

УДК 547.561 : 547.52 : 547.7

## ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*B. K. Потапов*

В обзоре рассматривается наличие связи между потенциалами ароматических и гетероциклических соединений и их электронным строением. На основе анализа потенциалов ионизации изучается характер орбиталей основного состояния молекул различного строения. Показано, какое влияние оказывают заместители на положение электронных уровней ароматических соединений.

Библиография — 57 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2078
II. Потенциалы ионизации ароматических углеводородов . . . . .	2079
III. Потенциалы ионизации ароматических соединений с гетероатомами . . . . .	2083

### I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы возросло значение работ по фотоионизации органических соединений в газовой фазе, посвященных изучению электронного строения молекул и механизма их распада при ионизации. Достигнутые в этой области успехи обязаны успешному развитию техники прецизионного определения адиабатических потенциалов ионизации (п. и.) методом фотоионизации.

В настоящее время этот метод развит и применен для определения потенциалов ионизации молекул в работах советских и зарубежных авторов<sup>1-9</sup>. Ценные сведения о верхних п. и. ароматических соединений были получены методом фотоэлектронной спектроскопии<sup>10-12</sup>.

К настоящему времени известны п. и. большого числа ароматических соединений и гетероциклических соединений, содержащих группы  $\begin{array}{c} >N-, >C=O, -O- \text{ и } -S- \end{array}$  в различных положениях. Однако эти сведения не систематизированы, что затрудняет выявление характерных свойств строения органических соединений.

Ароматические соединения с точки зрения электронного строения и степени влияния на систему  $\pi$ -электронов природы хромофорных групп и заместителей целесообразно разделить на три основные группы:

1. Ароматические углеводороды с верхним  $\pi$ -электронным уровнем основного состояния.

2. Ароматические соединения, в которых гетероатомы поставляют в систему  $\pi$ -электронов два  $p$ -электрона неподеленной пары: а) соединения с хромофорной группой вне цикла (анилин, фенол и др.); б) гетероциклические соединения, содержащие группы  $\begin{array}{c} -N\backslash, -O-, -S- \end{array}$  (пиррол, фуран и др.).

3. Ароматические соединения, в которых гетероатомы поставляют в систему  $\pi$ -электронов по одному  $p$ -электрону: а) азотсодержащие гетероциклические соединения (пиридин и др.); б) ароматические соединения с карбонильной группой (хиноны).

Такая классификация ароматических и гетероциклических соединений на основе анализа их п. и. позволяет получить сведения об энергиях и природе молекулярных и атомных орбиталей молекул.

Настоящий обзор посвящен изучению электронного строения ароматических соединений вышеупомянутых типов по п. и., отвечающих удалению электронов с различных орбиталей основного состояния, и влиянию заместителей и гетероатомов на природу и положение π-орбиталей.

## II. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Электронная структура ароматических полициклических углеводородов характеризуется стабильной системой π-электронов, обеспечивающей высокую энергетическую стабильность молекул этого типа в фотохимических и радиационно-химических реакциях. Так, масс-спектры бензола и нафталина имеют относительно малый выход осколочных ионов, образованных разрывом кольца. Реакционная способность ароматических полициклических соединений в фотохимических реакциях определяется природой возбужденных электронных ( $\pi\pi^*$ )-состояний. Вследствие делокализации электронов на π-орбиталях как основного, так и электронно-возбужденного состояния, возникшие валентности являются общемолекулярными, что определяет относительную пассивность ( $\pi\pi^*$ )-состояний к межмолекулярным взаимодействиям и малую фотохимическую активность полициклических углеводородов<sup>13</sup>.

Точные значения первых п. и. ароматических углеводородов были получены методом фотоионизации главным образом за последние несколько

ТАБЛИЦА I  
Первые потенциалы ионизации ароматических углеводородов

Соединение	Фотоионизация	Потенциалы ионизации, эВ							
		Ссылки на литературу	Спектроскопия	Ссылки на литературу	Фотоэлект. спектроскопия	Ссылки на литературу	Элект. удар	Ссылки на литературу	Расчет
Бензол	$9,246 \pm 0,005$	9	9,247	16	9,24	11	—	—	—
<i>o</i> -Ксиол	$8,56 \pm 0,01$	7	—	—	—	—	—	—	—
<i>m</i> -Ксиол	$8,57 \pm 0,01$	7	—	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Ксиол	$8,44 \pm 0,01$	7	—	—	—	—	—	—	—
Нафталин	$8,12 \pm 0,01$ $8,14 \pm 0,02$	7 18	8,13	19,20	8,12	15	—	—	8,12
α-Метилнафталин	$7,96 \pm 0,01$	7	—	—	—	—	—	—	8,28
β-Метилнафталин	$7,96 \pm 0,01$	7	—	—	—	—	—	—	—
Антрацен	$7,38 \pm 0,03$ 7,41 7,3	28 18 23	7,41	18	—	—	—	—	7,38 7,3 22
Фенантрен	7,75	18	7,69	18	—	—	—	—	7,96 8,02 25 21
Азулен	$7,41 \pm 0,01$	18,26	7,41	18	7,42	15	—	—	—
Инден	—	—	—	—	8,13	15	—	—	—
Бифенилен	—	—	—	—	—	—	$7,95 \pm 0,3$	15	—
Бифенил	$8,27 \pm 0,01$	7	7,7	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Терфенил	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Толуол	$8,82 \pm 0,01$	6	—	18	—	—	9,40	27	—
Дифенилметан	—	—	—	—	—	—	8,95	27	—
Трифенилметан	—	—	—	—	—	—	8,80	27	—
Нафтацен	$6,88 \pm 0,03$	28	—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 2

## Первые и верхние потенциалы ионизации ароматических соединений

Соединение	Потенциалы ионизации, эв				Ссылки на литературу
Бензол	9,24	11,48	14,0	16,83	11
Нафталин	8,42	8,90	10,0	10,85	15
Инден	8,43	8,95	10,29	11,58	15
Азулен	7,42	8,49	9,91	10,85	15
Антрацен	7,41	9,25			18
Фенантрен	7,75	9,35			18
Бифенил	8,20	9,08	9,70	11,02	15

ко лет (см. табл. 1). Верхние п. и., отвечающие энергиям удаления электронов с различных внутренних заполненных орбиталей, были определены из спектров фотоэлектронов молекул (см. табл. 2).

Первые п. и. полициклических углеводорофов (бензол, нафталин, антрацен) уменьшаются с ростом числа π-электронов в молекуле, что связано с уменьшением энергии верхней заполненной π-орбитали вследствие увеличения энергии сопряжения. Из теории метода МОХ следует, что энергия верхней заполненной π-орбитали линейно связана с первым п. и. данной молекулы<sup>1,14</sup>. В соответствии с этим первый п. и. можно представить следующим образом:

$$I_p = -(a + m_i \beta)$$

где  $a$  — кулоновский интеграл,  $\beta$  — резонансный интеграл,  $m_i$  — коэффициент энергии  $i$ -й молекулярной орбитали.

Это уравнение имеет вид  $I_p = 5,78 + m_i \cdot 3,75$  и удовлетворительно выполняется для полициклических углеводородов.

В работе<sup>15</sup> было показано, что между верхними п. и. молекулы ароматических углеводородов и энергиями заполненных π-орбиталей основного состояния также существует корреляция в нулевом хюккелевском приближении.

Так, для п. и. и энергий π-орбиталей бензола, индена, азулена и бифенилена справедлива линейная зависимость:

$$I_p^j = 6,22 + (2,77 \pm 0,15) m_j, \text{ эв},$$

где  $m_j$  — коэффициент энергии  $j$ -й π-орбитали основного состояния данной молекулы.

Величина резонансного интеграла  $\beta = 2,77 \pm 0,15$  эв находится в соответствии с оценками, полученными по потенциалам ионизации. Это уравнение было использовано для оценки п. и. изученных соединений и дало удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными, приведенными в табл. 2. Естественно, что такое рассмотрение имеет значение для определения последовательности и характера верхних и нижних π-орбиталей основного состояния данной молекулы.

П. и. бензола впервые были определены Эльсаидом и Каши из УФ-спектров поглощения по пределам сходимости ридберговских серий<sup>16</sup>. Первый и второй потенциалы ионизации, равные 9,247 и 11,489 эв, были отнесены к удалению электронов с π-орбиталей. Серия Ридберга, сходящаяся к 16,84 эв и представляющая колебательную прогрессию с частотой  $900 \text{ см}^{-1}$ , была отнесена к отрыву электрона с бсс-орбитали. П. и. бензола, определенные из спектра фотоэлектронов, снятого при высоком

разрешении<sup>11</sup>, с высокой точностью совпали с соответствующими спектроскопическими значениями (см. рис. 1 и табл. 2). Структура колебательных уровней, сходящихся к третьему п. и., также представляет собой прогрессию: 17,31; 17,19; 17,06; 16,94; 16,83 эв. Результаты этих двух работ, а также новые исследования фотоионизации бензола<sup>4,5</sup> (см. рис. 2) позволили установить, что первый и второй п. и. бензола, равные соответственно 9,246 и 11,489 эв, отвечают энергиям удаления электрона с п.

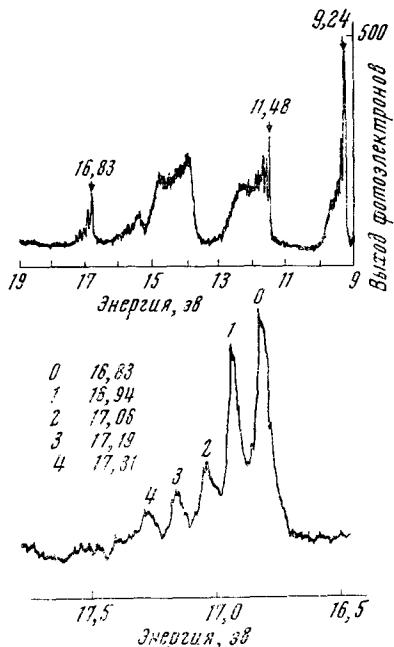


Рис. 1. Спектр фотоэлектронов бензола при высоком разрешении

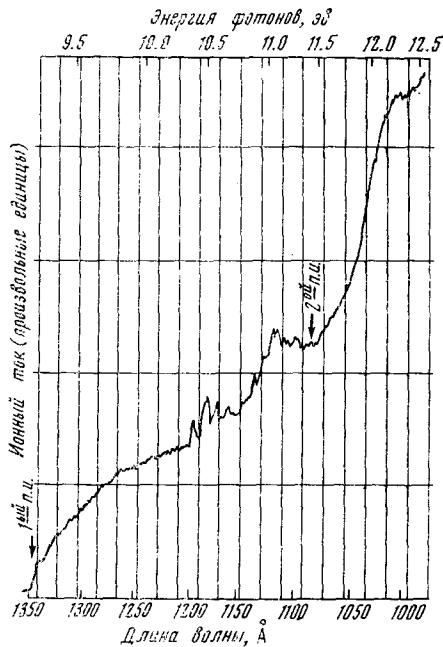


Рис. 2. Кривая фотоионизации бензола, снятая на масс-спектрометре MX-1311

орбиталей основного состояния, а п. и. 16,83 эв — удалению электрона с  $\sigma_{cc}$ -орбитали. Порог фотоионизации при 14 эв (см. спектр фотоэлектронов на рис. 1), по-видимому, связан также с отрывом электрона с  $\sigma$ -орбитали, так как при энергии 13,8 эв, по данным фотоионизации бензола, наблюдается образование осколочных ионов  $C_6H_5^+$ <sup>5</sup>.

Необходимо отметить, что проведенные в работе<sup>29</sup> расчеты методом ССП МО молекулы бензола дали завышенные значения энергии для верхней  $\sigma_{1g}$ -орбитали. Это было причиной неправильного отнесения порога ионизации, связанного с удалением электрона с этой  $\sigma$ -орбитали, в ряде экспериментальных исследований потенциалов ионизации бензола до появления работ по фотоионизации<sup>4,5</sup> и фотоэлектронным спектрам<sup>11</sup>.

На кривой фотоионизации бензола вблизи первого п. и. были обнаружены изломы при энергиях  $9,33 \pm 0,01$  и  $9,42 \pm 0,01$  эв, связанные с колебательным возбуждением второго обертона симметричных колебаний  $v_{18}$  ( $670 \div 690 \text{ см}^{-1}$ ) молекуллярного иона в ридберговской серии, сходящейся к первому п. и.<sup>5,30</sup>.

П. и. антрацена и фенантрена были определены из электронных спектров поглощения в работе<sup>18</sup> по пределам сходимости серий Ридберга. Там же методом фотоионизации для нафтилина, антрацена, фенантрена и азулена были определены первые п. и., значения которых совпали со спек-

троскопическими. Из кривых фотоионизации антрацена и фенантрена, приведенных на рис. 3, видно, что обнаруженные вблизи первых п. и. колебательные уровни возбуждения молекулярных ионов размыты, что затрудняет их отнесение.

Для полициклических углеводородов в области между первым и вторым п. и. на кривых фотоионизации обнаружены полосы поглощения, сходящиеся ко второму п. и. Наиболее четкая структура максимумов наблюдается для бензола в области энергий 10,4—11,2 эв (см. рис. 2) (пер-

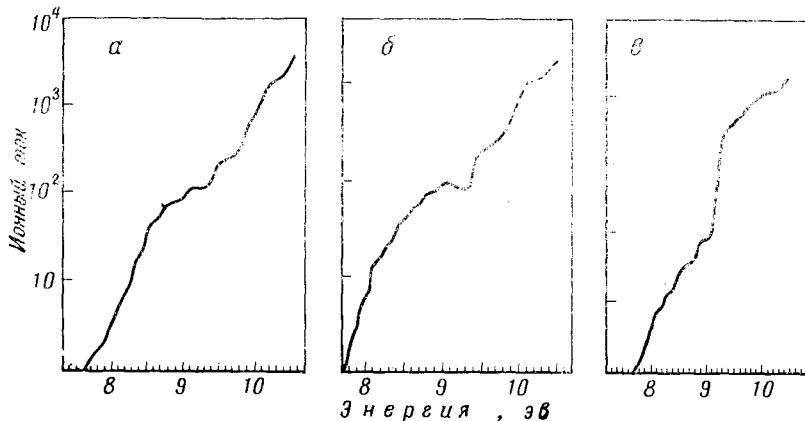


Рис. 3. Кривые фотоионизации антрацена (a), фенантрена (b) и фентиазина (c)

вые четыре максимума составляют колебательную прогрессию с частотой 0,09 эв), что может быть объяснено преионизацией с ридберговских молекулярных состояний, сходящихся ко второму п. и. бензола, соответствующему удалению электрона с  $\pi$ -орбитали  $1b_1$  (уровень  $a_{2u}$ )<sup>5</sup>. Колебательная структура преионизационных полос толуола не разрешена. Положение первой полосы толуола совпадает с положением размытой полосы поглощения паров толуола, обусловленной возбуждением электронов с нижней  $\pi_1$ -орбитали<sup>31</sup>.

Для антрацена и фенантрена были обнаружены преионизационные полосы при энергиях 9,1 и 9,0 эв, сходящиеся ко вторым п. и. этих молекул, равным 9,25 и 9,35 эв<sup>18</sup>. Следует отметить, что для фенантрена и азулена преионизационные уровни являются предиссоциационными.

П. и. бензола, бифенила и *p*-терфенила, соответствующие отрыву электрона с верхних  $\pi$ -орбиталей этих молекул, уменьшаются с ростом числа фенильных колец в цепочке, что, по-видимому, связано с уменьшением энергии верхних заполненных  $\pi$ -орбиталей для этого ряда соединений вследствие наличия сопряжения между  $\pi$ -электронами фенильных групп. Этот вывод подтверждается тем, что полоса ( $\pi\pi^*$ )-электронного перехода смещается в область длинных волн на  $2200 \text{ см}^{-1}$  при добавлении фенильной группы<sup>32</sup>.

Характерные особенности электронного строения фенильных производных метана (толуол, дифенилметан и трифенилметан) проявляются в том, что п. и. этих молекул мало отличаются друг от друга<sup>27</sup>. Незначительное снижение в этом ряду энергии отрыва электронов с верхних заполненных  $\pi$ -орбиталей свидетельствует о слабом взаимодействии  $\pi$ -электронов фенильных колец вследствие их некопланарности. Эта особенность электронного строения проявляется и при распаде фенильных производных метана. Так, например, распад трифенилметана при ионизации идет с изменением исходной тетраэдрической конфигурации молекулы и с образованием стабильного иона  $(C_6H_5)_3C^+$  плоской конфигурации.

### III. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

#### 1. Производные бензола

Замещение атома водорода в бензоле хромофорными группами может привести к изменению характера и положения верхних электронных уровней основного состояния молекул. Включение неподеленной пары электронов гетероатома электронодонородного заместителя в систему  $\pi$ -электронов бензола приводит к снятию вырождения верхнего  $e_{1g}$ -уровня и разделению по энергиям  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей.  $\pi_3$ -Орбиталь (симметрия  $B_1$ ) имеет на атоме углерода максимум электронной плотности, а

ТАБЛИЦА 3

Вертикальные потенциалы ионизации производных бензола по Турнеру 11

Название соединения	Потенциалы ионизации, эв		$I_{\pi_2} - I_{\pi_3}$	Потенциал ионизации, эв
	$\pi_3$	$\pi_2$		
Бензол	—	9,40	—	11,5
Толуол	8,9	—	9,13	0,2
Фенол	8,75	—	9,45	0,70
Анизол	8,54	—	9,37	0,83
<i>Tret</i> -бутоксибензол	8,75	—	9,33	0,58
$\alpha, \alpha, \alpha$ -Трифторанизол	—	10,00	—	—
$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -пентафтормифенол	—	9,97	—	—
Хлорфенол	8,69	—	9,75	1,07
<i>p</i> -Хлор- <i>трет</i> -бутоксибензол	8,72	—	9,76	1,04
<i>p</i> -Бромбензол	8,52	—	9,60	1,08
<i>p</i> -Броманизол	8,49	—	9,65	1,16
<i>p</i> -Диметоксибензол	7,90	—	9,19	1,29
<i>p</i> -Метоксибензальдегид	8,87	—	9,77	0,90
Анилин	8,04	—	9,11	1,07
N-Метиланилин	7,73	—	9,03	1,30
N, N-Диметиланилин	7,51	—	9,03	1,52
N, N-Диэтиланилин	7,51	—	9,11	1,60
Трифтор-N-диметиланилин	—	10,00	—	—
<i>p</i> -Хлоранилин	8,18	—	9,51	1,33
<i>p</i> -Толуидин	7,78	—	9,02	1,24
<i>p</i> -N, N-Диметилтолуидин	7,48	—	9,06	1,58
Фторбензол	9,5	—	9,86	—
Хлорбензол	9,31	—	9,71	—
Бромбензол	9,25	—	9,78	—
Иодбензол	8,78	—	9,75	—
$\alpha, \alpha, \alpha$ -Трифтортолуол	—	9,90	—	11,9
Нитрозобензол	—	9,97	—	—
Нитробензол	—	10,26	—	—
Бензонитрил	—	10,02	—	0,2
Бензальдегид	—	9,80	—	—
<i>p</i> -Дифторбензол	9,50	—	10,24	0,74
<i>p</i> -Фторхлорбензол	9,26	—	10,07	0,81
<i>p</i> -Дихлорбензол	9,47	—	9,57	0,67
<i>p</i> -Хлорметилбензол	8,90	—	9,57	0,67
<i>p</i> -Хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтортолуол	9,80	—	10,19	0,39
<i>p</i> -Хлорнитробензол	9,99	—	10,46	0,45
<i>p</i> -Хлорнитрозобензол	9,74	—	10,27	0,53
<i>p</i> -Хлорбензальдегид	9,59	—	9,88	0,29
<i>p</i> -Хлорбромбензол	9,04	—	9,96	0,92
<i>p</i> -Дихлорбензол	8,97	—	9,95	0,98
<i>p</i> -Бромтолуол	8,71	—	9,45	0,74
<i>p</i> -Бром- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтортолуол	9,55	—	10,02	0,47
<i>p</i> -Бромбензонитрил	9,54	—	10,41	0,87
<i>p</i> -Ксиол	8,71	—	9,21	0,50

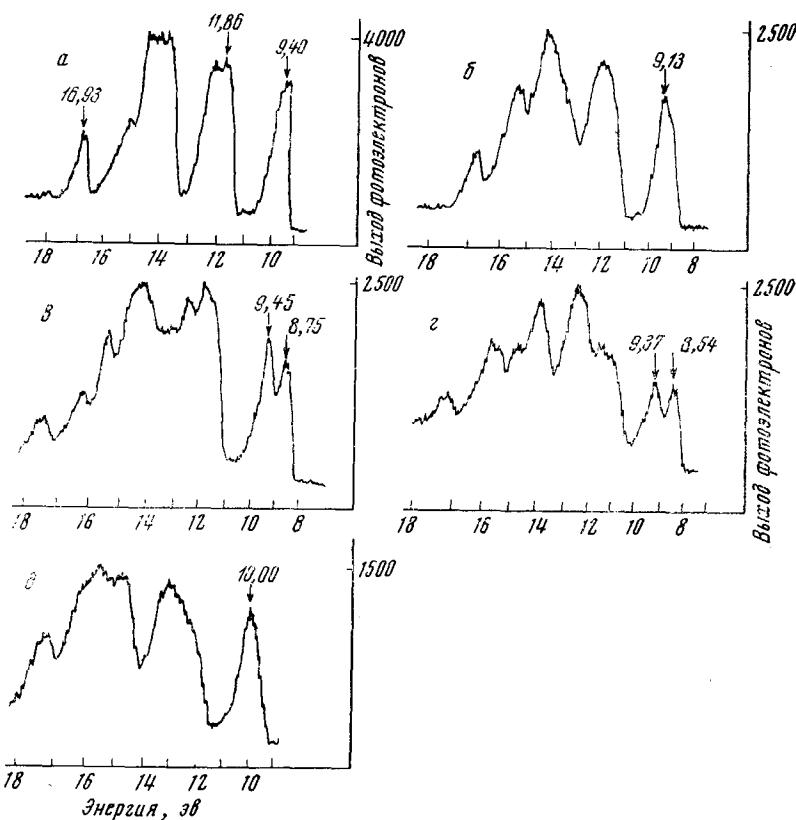


Рис. 4. Спектры фотоэлектронов бензола (а), толуола (б), фенола (в), анизола (г) и  $C_6H_5OCF_3$  (д)

$\pi_2$ -орбиталь (симметрия  $A_2$ ) — узел. Анализ спектров фотоэлектронов моно- и паразамещенных бензола, проведенный в работе<sup>11</sup>, показывает, что полоса при 9,40 эВ, соответствующая первому вертикальному потенциалу ионизации бензола, уширяется при замещении атома водорода или раздваивается (см. табл. 3).

Для толуола наблюдается размытие полосы, соответствующей первому п. и. Разделение по энергии  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -уровней, по-видимому, достаточно мало и не может быть определено из спектра фотоэлектронов. Такой же вывод следует и из анализа начального участка кривой фотоионизации толуола<sup>5</sup>.

В ароматических эфирах  $C_6H_5OR$ , в которых неподеленная пара электронов кислорода сопряжена с  $\pi$ -электронами фенильной группы, наблюдается разделение  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей для фенола на 0,70 эВ и на 0,83 эВ для анизола. В трет.-бутоксибензоле  $C_6H_5OC(CH_3)_3$  это разделение меньше. Из спектров фотоэлектронов фенилалкилэфиров (см. рис. 4 и табл. 3) следует, что второй п. и. практически не меняется, а первый уменьшается при замещении. Этот факт позволяет сделать вывод, что замещение водорода алкильными группами приводит к уменьшению энергии  $\pi_3$ -орбитали, обладающей симметрией  $B_1$ , а энергия  $\pi_2$ -орбитали симметрии  $A_2$  при этом практически не меняется. По этой причине первые п. и. фенилалкилэфиров (табл. 4) отвечают удалению электрона с верхних  $\pi_3$ -орбиталей типа  $B_1$  и уменьшаются в ряду фенол, анизол, фенетол, а вторые

п. и. — удалению электрона с  $\pi_2$ -орбиталей типа  $A_2$ . При переходе к бензилметиловому эфиру, в котором сопряжение между неподеленной парой  $p$ -электронов кислорода и  $\pi$ -электронами фенильной группы нарушено, первый п. и. возрастает по сравнению с фенилалкилэфирами.

В спектрах фотоэлектронов трифторметилфенилэфира и пентафторэтилфенилэфира не наблюдается расщепления первой ионизационной полосы из-за нарушения сопряжения между электронами неподеленной пары кислорода и  $\pi$ -электронами фенильной группы. Это может быть связано с сильным индукционным эффектом атомов фтора, приводящим к изменению природы неподеленной пары кислорода и увеличению энергии верхнего  $\pi$ -уровня.

Вышеприведенные особенности электронного строения молекул фенилалкилэфиров хорошо иллюстрируются положением верхних электронных  $\pi$ -уровней основного состояния, приведенных на рис. 5.

Для паразамещенных бензолов, содержащих группу  $-\text{OR}$ , разделение  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей по энергии хотя и достаточно велико (1,0—1,2 эв), изучение их характера требует более детального рассмотрения спектров фотоэлектронов и потенциалов фотоионизации молекул.

П. и. анилина и его производных, приведенные в табл. 4, впервые были определены в работах Вилесова и сотр.<sup>17, 37, 38</sup> и отнесены к удалению электронов с  $\pi$ -орбиталей. В этих работах было также показано, что вблизи порога кривые фотоионизации размыты, а вероятность образования молекулярных ионов в основном колебательном состоянии мала.

Замещение атома водорода на аминную группу приводит к значительному разделению  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей, главным образом за счет уменьшения энергии  $\pi_3$ -орбиталей типа  $B_1$ , имеющих максимум плотности электронов в точке замещения. Величина этого расщепления для анилина равна 1,07 эв и при последовательном замещении атомов водорода в

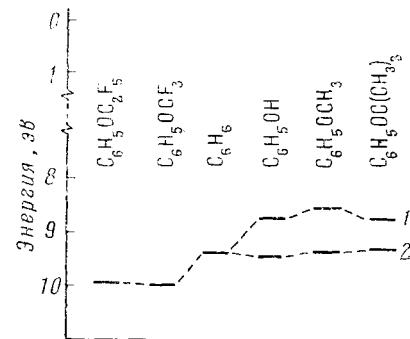


Рис. 5. Положение верхних электронных  $\pi$ -уровней основного состояния фенилалкилэфиров. 1 —  $\pi_3$  (симметрия  $B_1$ ); 2 —  $\pi_2$  (симметрия  $A_2$ )

ТАБЛИЦА 4  
Первые адиабатические потенциалы фотоионизации ароматических соединений, содержащих группы  $-\text{N}^{\langle\langle}\text{—O—}$  и  $-\text{S—}$  вне цикла

Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу	Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу
Анилин	7,70±0,02	7	$\alpha$ -Нафтиламин	7,30±0,03	28
N-Метиланилин	7,34±0,03	17	$\beta$ -Нафтиламин	7,25±0,03	28
N,N-Диметиланилин	7,14±0,03	17	Дифениламин	7,25±0,03	35
Бензиламин	8,64±0,03	17	Трифениламин	6,86±0,03	35
<i>m</i> -Толуидин	7,50±0,03	17	Фенол	8,50±0,01	7
N,N,N',N'-Тетраметил фенилендинимин	6,18±0,05	33	Анисол	8,22±0,02	7
<i>o</i> -Фторанилин	7,95±0,02	34	Фенетол	8,13±0,02	7
<i>m</i> -Фторанилин	7,90±0,02	34	Бензилметиловый эфир	8,85±0,03	36
<i>p</i> -Фторанилин	7,82±0,02	34	<i>o</i> -Фторфенол	8,66±0,01	7
			Фенилмеркаптан	8,33±0,01	7

аминной группе на  $\text{CH}_3$ -группы составляет 1,3 эв для N-метиланилина и 1,52 эв для N,N-диметиланилина (см. табл. 3 и рис. 6).

Вторые п. и. анилина и его производных, связанные с удалением электронов с  $\pi_2$ -орбиталей типа  $A_2$ , имеющих в точке замещения узел электронной плотности, остаются практически постоянными.

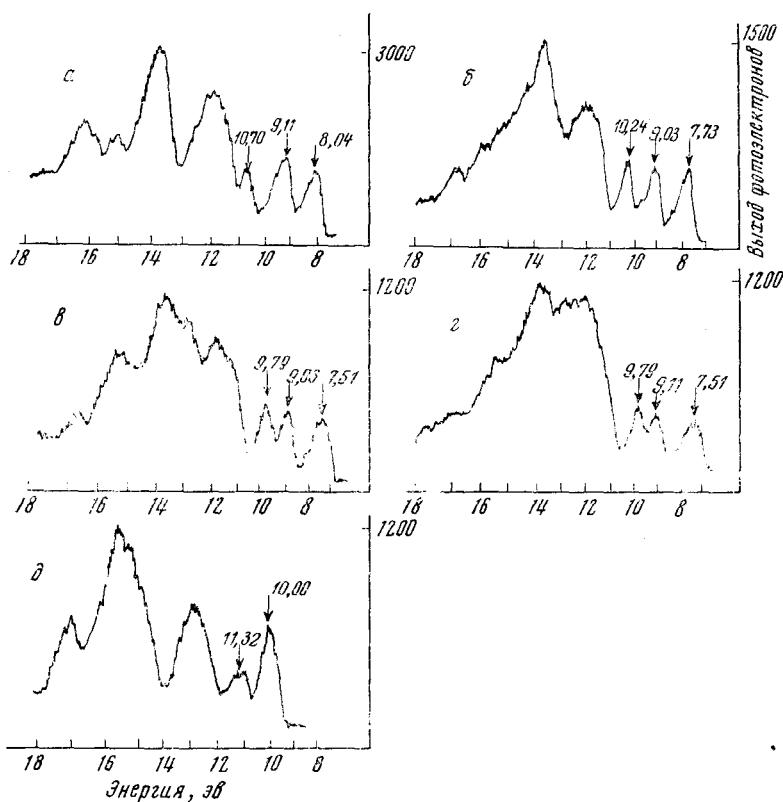


Рис. 6. Спектры фотоэлектронов анилина (а), N-метиланилина (б), N,N-диметиланилина (в), N,N-диэтиланилина (г),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CF}_3)_2$  (д)

Замещение атомов водорода в алкильных группах на атомы фтора ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CF}_3)_2$ ) приводит к нарушению сопряжения неподеленной пары электронов азота с  $\pi$ -электронами фенильной группы и смещению первой ионизационной полосы в область больших энергий. Отсутствие сопряжения между неподеленной парой электронов азота и  $\pi$ -электронами фенильной группы в бензиламине также приводит к повышению его первого п. и. по сравнению с анилином и его производными. Интересно отметить, что для бензиламина при энергии фотонов, превышающей 9,5 эв, наблюдаются процессы распада с отрывом атома водорода из метиленовой группы, связанные с ионизацией в результате удаления электрона с орбитали неподеленной пары аминной группы<sup>37</sup>.

Из спектра фотоэлектронов анилина, показанного на рис. 6, следует также, что третий п. и. 10,70 эв (вертикальный) отвечает отрыву электрона с  $\pi$ -орбитали, имеющей максимум электронной плотности на азоте. Третий п. и. анилина (адиабатический), определенный из кривой фотоионизации, равен 10,2 эв<sup>37</sup>. Интересно сопоставить изменение третьего

(вертикального) п. и. анилина по мере замещения атома водорода в аминной группе с первыми п. и. алифатических аминов:

$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
10,16 эв	9,18 эв	8,36 эв	10,70 эв	10,24 эв	9,79 эв

На рис. 7 приведено положение верхних заполненных электронных уровней анилина и его производных, показывающее, что расщепление  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей увеличивается по мере замещения атомов водорода в аминной группе алкильными группами за счет уменьшения энергии  $\pi_3$ -орбитали симметрии  $B_1$ . При этом энергия  $\pi_2$ -орбитали симметрии  $A_2$  для всех производных анилина практически не меняется. Характер изменения энергии  $\pi(2p_z)$ -орбитали, связанной с неподеленной  $2p_z$ -парой электронов азота, такой же как и для  $\pi_3$ -орбитали.

Из анализа спектров фотоэлектронов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  следует, что первая ионизационная полоса не расщепляется и смещается в область больших энергий (п. и. этих молекул превосходят п. и. бензола). Это можно связать с переносом заряда с бензольного кольца на заместитель за счет индукционного эффекта ( $\text{CF}_3$ ) и отрицательного мезомерного эффекта ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ).

П. и. моно- и паразамещенных бензола, соответствующие удалению электрона с нижних  $\pi_1$ -орбиталей, аналогичных  $\pi_1(a_{2u})$ -орбитали бензола, как правило, превосходят второй п. и. бензола 11,49 эв<sup>11</sup>. Наиболее четко это проявляется на примере галоидопроизводных бензола, причем правило аддитивности наиболее удовлетворительно выполняется при введении заместителей в положения 1 и 4 (табл. 3).

Изменение потенциалов ионизации, связанных с удалением электрона с  $\sigma_{\text{CC}}$ -орбиталей, можно проследить на примере галоидопроизводных бензола. Так, п. и., отвечающий отрыву электрона с  $\sigma_{\text{CC}}$ -орбитали при замещении водорода на фтор, изменяется с 16,83 на 17,4 эв, а при замещении на хлор и бром — на 16,7 и 17,0 эв соответственно.

Проведенный анализ электронного строения производных бензола на основе потенциалов фотоионизации подтверждается и теоретическими расчетами. В работе<sup>39</sup> расчет методом Паризера — Парра — Попла показал, что в анилине несвязывающие электроны азота сопряжены с  $\pi$ -электронами фенильного кольца. Верхние заполненные  $\pi$ -орбитали анилина  $3b_1$  и  $1a_2$  по своим электронным конфигурациям близки к соответствующим верхним  $\pi$ -орбиталям бензола  $2b_1$  и  $1a_2$ , а нижняя  $\pi$ -орбиталь  $1b_1$  анилина — нижней  $\pi$ -орбитали  $1b_1$  бензола.  $\pi$ -Орбиталь анилина  $2b_1$ , лежащая между  $1a_2$ - и  $1b_1$ -орбиталями, имеет максимум плотности электронов на азоте.

Замещение атомов водорода в аминной группе анилина на фенил приводит к снижению первых п. и. до значений 7,25 эв (дифениламин) и 6,68 эв (трифениламин)<sup>35</sup>. Этот факт можно связать с уменьшением энер-

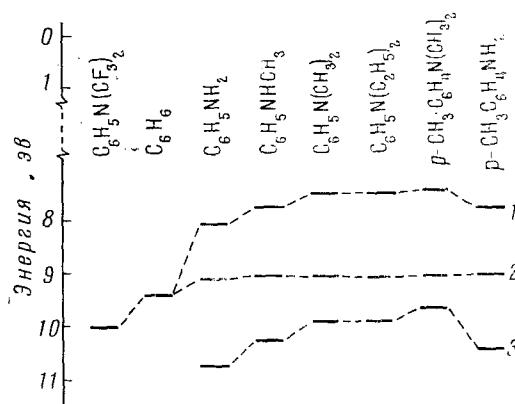


Рис. 7. Положение верхних электронных  $\pi$ -уровней анилина и его производных. 1 —  $\pi_3$  (симметрия  $B_1$ ); 2 —  $\pi_2$  (симметрия  $A_2$ ); 3 —  $\pi 2p_z$  ( $-\text{N} \leftarrow$ )

гий верхних  $\pi$ -орбиталей вследствие наличия сопряжения между фенильными кольцами через неподеленную пару азота. Расчет методом МО ЛКАО показал, что такие соединения, как дифениламин, имеют единую систему  $\pi$ -электронов<sup>40</sup>. Наличие сопряжения между неподеленной парой азота и  $\pi$ -электронной системой ароматического радикала в  $\alpha$ -нафтиламине и  $\beta$ -нафтиламине также приводит к уменьшению энергий верхних  $\pi$ -орбиталей, а следовательно, и потенциалов ионизации.

## 2. Азотсодержащие гетероциклические соединения

П. и. азинов были исследованы в работах по фотоионизации<sup>7,41</sup> и фотоэлектронной спектроскопии<sup>9, 15, 42, 43</sup> (см. табл. 5, 6).

Сведения о природе и энергиях  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей, с которых электроны удаляются при ионизации, могут быть получены из сопоставления экспериментальных значений п. и. с результатами расчета волновых функций и энергий азабензолов и азанафтальинов<sup>42, 44, 45</sup>.

В работе<sup>42</sup> было показано, что энергии верхних  $\pi$ -орбиталей основного состояния для бензола, пиридина и пиразина одинаковы, а для пиридина и пиридазина выше по сравнению с ними на 0,4 эв. Энергия  $n$ -ор-

ТАБЛИЦА 5

Первые адиабатические потенциалы азотсодержащих гетероциклических соединений

Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу	Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу
Бензол	9,246 ± 0,005	9	Фталазин	8,68	42*
Пиридин	9,32 ± 0,03	7	Антрацен	7,41	18
Пиразин	9,29 ± 0,01	41	Акридин	7,78 ± 0,03	28
Пиримидин	9,35 ± 0,01	41	Феназин	8,4	23
Пиридазин	8,90	42*	2-Метилпиридин	9,02 ± 0,03	7
Нафталин	8,14 ± 0,02	43	3-Метилпиридин	9,04 ± 0,03	7
Хинолин	8,62 ± 0,01	41	4-Метилпиридин	9,04 ± 0,03	7
Изохинолин	8,55 ± 0,02	41	2,3-Диметилпиридин	8,85 ± 0,02	7
Хиноксалин	9,02 ± 0,01	41	2,4-Диметилпиридин	8,85 ± 0,02	7
Хиназолин	9,02	42*	2,6-Диметилпиридин	8,85 ± 0,02	7
Циннолин	8,51	42*			

\* Потенциалы ионизации определены методом фотоэлектронной спектроскопии.

ТАБЛИЦА 6

Первые и верхние потенциалы ионизации гетероциклических соединений<sup>42</sup>

Соединение	Потенциалы ионизации, эв							
	9,31	(9,51)	10,45	12,30	—	13,83	(13,38)	14,78
Пиридин	9,36	(9,51)	10,15	11,14	11,73	13,13	16,0	16,60
Пиразин	9,42	(9,64)	10,39	11,06	13,62	(13,82)	15,56	16,75
Пиримидин	8,90	(9,22)	10,53	11,16	13,63	(13,83)	15,70	16,64
Пиридазин	8,62	9,07	10,64	11,42	13,07	(13,65)	15,05	16,20
Хинолин	8,54	9,24	10,50	11,60	(12,54)	(13,26)	15,98	16,69
Изохинолин	8,99	10,72	11,58	(12,32)	(13,98)	15,30	16,21	17,07
Хиноксалин	9,05	9,74	10,72	11,26	12,02	(13,78)	16,28	17,23
Хиназолин	8,51	9,03	9,75	10,83	12,04	12,46	13,85	16,16
Фталазин	8,68	9,17	9,68	10,77	12,07	(12,58)	14,09	15,23
Пиррол <sup>10</sup>	8,22	—	9,03	12,38	14,23	17,08	—	—
Фуран <sup>10</sup>	8,77	—	10,21	12,62	—	—	—	—

битали неподеленной пары азота не меняется в ряду пиридин, пиразин, пиридин и уменьшается для пиридазина вследствие сильного кулоновского взаимодействия между электронами двух неподеленных пар азота. Исходя из этого первые адабатические п. и. пиридина и пиразина, равные соответственно 9,31 и 9,36 эв (см. табл. 5), были отнесены к удалению электрона с  $\pi$ -орбитали, а первые п. и. пиридинида и пиридазина — к удалению электрона с  $n$ -орбитали неподеленной пары азота.

Расчет энергий заполненных орбиталей пиридина, пиразина и пиридинида, выполненный более точным методом ССП МО<sup>42</sup>, подтвердил такое отнесение первых п. и. азабензолов и показал также, что энергии  $n$ -орбиталей азота пиридина и пиразина незначительно (на 0,01—0,1 эв) превышают энергию верхних  $\pi$ -орбиталей. Это позволяет отнести вторые п. и. пиридина и пиразина, каждый из которых равен 9,51 эв, к отрыву электрона с орбитали неподеленной пары азота. Анализ п. и. азабензолов позволяет также на основе расчета энергий орбиталей методом ССП МО интерпретировать верхние п. и. пиридина. Так, порог ионизации при 10,45 эв может быть связан с удалением электрона с  $\pi$ -орбитали  $2b_1$  или с верхней  $\sigma$ -орбитали. Такое отнесение п. и. пиридина не было сделано в более ранних работах по фотоэлектронной спектроскопии<sup>10</sup> и ридберговским спектрам поглощения<sup>16</sup>, поскольку в этих работах не был обнаружен второй п. и., равный 9,51 эв.

Сведения о характере  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей основного состояния пиридина и пиразина были получены путем расчета всех волновых функций молекул методом ССП МО<sup>44, 45</sup>, в основу которого было положено построение специальных функций Гаусса.

Было показано, что верхняя  $\pi$ -орбита  $1a_2$  пиридина имеет на азоте узел и одинаковое распределение зарядов на атомах углерода. Такой характер верхней  $\pi$ -орбитали  $1a_2$  отчетливо проявляется в близости первых адабатических п. и. пиридина и бензола, а также в том, что замещение атома водорода на метильную группу в пиридине в различных положениях приводит к уменьшению первого п. и. практически на одну и ту же величину. Так, например, п. и. метилзамещенных пиридина лежат в пределах 9,02—9,04 эв. Наконец, необходимо отметить, что между первыми п. и. производных пиридина и первыми п. и. соответствующих производных бензола существует линейная зависимость<sup>10</sup>. Такая корреляция является еще одним из доказательств того, что первый п. и. пиридина отвечает удалению электрона с верхней  $\pi$ -орбитали, обладающей симметрией  $A_2$ . Замещение атомов водорода на алкильные группы вследствие индукционного эффекта приводит к уменьшению энергии  $\pi$ -орбиталей.

В работах<sup>44, 45</sup> были также получены сведения о природе орбиталей неподеленных пар азота пиридина и пиразина. Орбита  $11a_1$  частично (на 0,6 единиц заряда) делокализована на атомах углерода и водорода. Неподеленные пары азота пиразина неравноценны по энергии и по характеру. Верхняя  $n$ -орбита  $11a$  делокализована так же, как в пиридине, а нижняя  $10a_1$  делокализована слабо. Определение относительного положения по энергии этой орбитали потребует в дальнейшем детального рассмотрения спектра фотоэлектронов и кривой фотоионизации пиразина.

Интерпретация п. и. азанафталинов была осуществлена на основе теории возмущения первого порядка путем эмпирического подбора поправок для энергий орбиталей по первым п. и. нафталина, хинолина и изохинолина, полученных из спектров фотоэлектронов этих соединений<sup>42</sup>. Было показано, что первые п. и. хинолина, изохинолина, хиноксалина и хиназина отвечают удалению электрона с верхней  $\pi$ -орбитали, а первые п. и. фталазина и циннолина — с верхней  $n$ -орбитали неподелен-

ной пары азота. Этот вывод согласуется с данными по фотоионизации хинолина, изохинолина, хиноксалина, фталазина и циннолина<sup>41</sup>.

В работе<sup>41</sup> на кривых фотоионизации пиразина и пиридина вблизи первого п. и. была обнаружена структура колебательных уровней, которые были отнесены к плоским колебаниям молекулярного иона (по аналогии с соответствующими колебаниями этих молекул в основном состоянии)<sup>46, 47</sup>. Однако эти данные требуют уточнения, поскольку первый и второй п. и. азабензолов, соответствующие удалению электрона с  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей, близки друг к другу.

П. и. акридина и феназина, связанные с удалением электрона с  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей, были получены из электронных спектров поглощения комплексов этих соединений с иодом и хлоранилом<sup>23, 24, 48</sup>. Акридин и феназин являются  $n$ -донорами по отношению к иоду и  $\pi$ -донорами по отношению к хлоранилу. Вычисленные из спектров поглощения п. и., отвечающие удалению электрона с верхних заполненных  $\pi$ -орбиталей, равны 7,9 и 8,4 эв соответственно.

Интересно отметить, что между п. и. пиридина, хинолина и акридина и энергиями триплетных  $\pi$ ,  $\pi^*$ - и  $n$ ,  $\pi^*$ -уровней существует корреляция. Так, например, энергия возбужденного триплетного  $n$ ,  $\pi^*$ -уровня пиридина превышает на 0,3 эв энергию нижнего триплетного  $\pi$ ,  $\pi^*$ -уровня<sup>49, 50</sup>, а второй п. и. пиридина, соответствующий отрыву электрона с  $n$ -орбитали азота, превышает на 0,2 эв первый, соответствующий удалению электрона с верхней  $\pi$ -орбитали  $1a_2$ . Однако такой корреляции нет между п. и. и энергиями возбужденных синглетных уровней азинов этого типа, поскольку энергия  $n$ ,  $\pi^*$ -уровня даже меньше энергии  $\pi$ ,  $\pi^*$ -уровня. Такое расхождение в энергиях ионизации возбуждения связано с тем, что энергия  $\pi$ ,  $\pi^*$ -уровня превышает энергию  $n$ ,  $\pi^*$ -уровня всего на 0,45 эв, в то время как величина синглетно-триплетного расщепления  $\pi$ ,  $\pi^*$ -уровня пиридина составляет 1,1 эв и больше синглетно-триплетного расщепления  $n$ ,  $\pi^*$ -уровня на 0,75 эв.

ТАБЛИЦА 7

Первые потенциалы фотоионизации ароматических соединений, содержащих группы  $>\text{N}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $>\text{C=O}$

Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу	Соединение	Потенциал ионизации, эв	Ссылки на литературу
<i>p</i> -Бензохинон	9,95	12	Пиррол	$8,20 \pm 0,01$	7,56
9, 10-антрахинон	$9,34 \pm 0,03$	28		8,22	$10^{**}$
—	9,55	51***	N-метилпиррол	$8,09 \pm 0,01$	56
Флуаренон	9,42	51***	N- <i>n</i> -бутилпиррол	$7,87 \pm 0,02$	56
Бензальдегид	$9,55 \pm 0,03$	28	2-Метилпиррол	$7,78 \pm 0,1$	56
	9,53 $\pm 0,03$	7	3-Метилпиррол	$7,90 \pm 0,02$	56
Ацетофенон	$9,27 \pm 0,03$	7	2,4-Диметилпиррол	$7,54 \pm 0,02$	56
Акрилон	$7,60 \pm 0,03$	6	Фуран	$8,89 \pm 0,01$	7
N-метилакрилон	$7,53 \pm 0,03$	6	2-Метилфуран	$8,39 \pm 0,01$	7
N-этилакрилон	$7,49 \pm 0,03$	6	Фурфурол	$9,21 \pm 0,01$	7
N-фенилакрилон	$7,46 \pm 0,03$	6	Тиофен	$8,86 \pm 0,01$	7
Фентиазин	7,7	21	2-Хлортиофен	$8,86 \pm 0,01$	7
	7,62	18*	2-Бромтиофен	$8,63 \pm 0,01$	7
9,10-дигидроакридин	$7,24 \pm 0,03$	6			

\* Спектроскопия.

\*\* Фотоэлектронная спектроскопия.

\*\*\* Электронный удар.

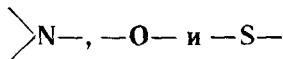
### 3. Соединения с карбонильной группой

Первые п. и. ароматических соединений, содержащих карбонильную группу, были определены в работах<sup>7, 12, 28, 51</sup> (см. табл. 7).

В работе<sup>51</sup> было показано, что первый п. и. 9,10-антрахинона 9,55 эв отвечает удалению электрона с орбитали неподеленной пары кислорода, а второй (10,24 эв) — с  $\pi$ -орбитали. Энергия синглетного  $\pi, \pi^*$ -уровня 9,10-антрахинона больше энергии  $n, \pi^*$ -уровня на величину, близкую к разности между вторым и первым п. и. Подобная корреляция существует также между п. и. 9,10-антрахинона и энергиями триплетных  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -уровней<sup>52</sup>. Такое отнесение п. и. согласуется с расчетом молекулы 9,10-антрахинона по методу Паризера — Парра — Попла<sup>53</sup>.

Из работы<sup>53</sup> также следует, что первые п. и. *p*-бензохинона 9,95 эв и бензальдегида 9,55 эв отвечают отрыву электрона с орбитали неподеленной пары электронов кислорода карбонильной группы. Эта интерпретация п. и. находится в соответствии с положением нижних электронных синглетных и триплетных уровней *p*-бензохинона и бензальдегида<sup>54</sup>.

### 4. Гетероциклические соединения, содержащие группы



Неподеленная пара электронов гетероатома (азота, кислорода или серы) в соединениях этого типа включена в систему  $\pi$ -электронов молекулы, что приводит к изменению характера  $\pi$ -орбиталей основного состояния и значительному расщеплению верхних  $\pi$ -уровней молекул.

Вопрос о природе и относительном расположении электронных уровней пиррола, фурана и тиофена до появления работ по фотоионизации и фотоэлектронной спектроскопии<sup>10</sup> долго оставался нерешенным.

Первые п. и. пиррола, фурана и тиофена (см. табл. 7) были определены методом фотоионизации и отнесены к удалению электронов с  $\pi$ -орбиталей<sup>7</sup>. Верхние п. и. пиррола и фурана впервые исследованы Турнером<sup>10</sup> (табл. 6).

Взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота с  $\pi$ -электронами в молекуле пиррола достаточно велико, что приводит к снятию вырождения  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей и разделению их по энергии на 0,8 эв (табл. 2). На этом основании можно считать, что система  $\pi$ -электронов пиррола представляет собой три заполненных  $\pi$ -орбитали  $1a_2$ ,  $2b_1$  и  $1b_1$ . Первый и второй п. и. пиррола, равные 8,22 и 9,03 эв, соответствуют удалению электронов с  $1a_2$ - и  $2b_1$ -орбит.

Сведения о природе  $\pi$ -орбиталей пиррола, с которых электроны удаляются при ионизации, и распределении плотности электронов на атомах углерода, водорода и азота были получены из данных расчета всех волновых функций пиррола методом ССП МО<sup>55</sup>.

Распределение плотности  $\pi$ -электронов пиррола

Атом, входящий в пятичленный цикл	$\pi$ -Орбита́ль $1a_2$	$\pi$ -Орбита́ль $2b_1$	$\pi$ -Орбита́ль $1b_1$
N ( $2 p_z$ )	—	0,76	0,9
C <sub>2</sub> ( $2 p_z$ ) $\pm$ C <sub>5</sub> ( $2 p_z$ )	1,40	0,03	0,72
C <sub>3</sub> ( $2 p_z$ ) $\pm$ C <sub>4</sub> ( $2 p_z$ )	0,60	1,21	0,38

Верхняя  $\pi$ -орбиталь  $1a_2$ , энергия которой соответствует первому п. и., имеет на азоте узел и максимум электронной плотности на соседних с азотом атомах углерода (1,40). Вторая  $\pi$ -орбиталь  $1b_1$  имеет узел электронной плотности между азотом и центром молекулы с максимумом плотности электронов на атомах углерода, не связанных с азотом, и минимум — на азоте. Нижняя  $\pi$ -орбиталь  $1b_1$  пиррола охватывает весь скелет молекулы и имеет максимум плотности электронов на азоте. Из анализа волновых функций также следует, что в природе 0,34 единицы заряда азот «теряет» от  $\pi$ -орбитали, а «приобретает» 0,75 единицы заряда от  $\sigma$ -орбитали. Тригональная гибридизация в пирроле заметно изменена для азота ( $s^{1,37} p^{2,38}$ ), но для углерода практически остается неизменной ( $s^{1,06} p^{2,10}$ ).

Интересно сопоставить данные по распределению электронной плотности в пирроле с величинами изменения первого п. и., отвечающего удалению электрона с  $1a_2$ -орбитали, при замещении атома водорода на метильную группу в различных положениях, полученными в работе<sup>56</sup>. Как видно из табл. 7, наибольшее уменьшение первого п. и. (на 0,42 эв по сравнению с первым п. и. пиррола) наблюдается для 2-метилпиррола, т. е. при замещении атома водорода на метильную группу у соседнего с азотом атома углерода, на котором  $\pi$ -орбиталь  $1a_2$  имеет максимальную плотность электронов. Наименьшее изменение первого п. и. наблюдается при замещении водорода на метильную группу у азота, на котором  $\pi$ -орбиталь  $1a_2$  имеет узел ( $N$ -метилпиррол). Естественно, что замещение атома водорода на *n*-бутильный радикал не приводит к значительному понижению первого п. и. ( $N$ -*n*-бутилпиррол).

В фуране разделение энергии  $\pi_3$  и  $\pi_2$ -орбиталей еще больше, чем в пирроле (1,44 эв) (табл. 6). Энергия неподеленной пары кислорода, не участвующей в сопряжении с системой  $\pi$ -электронов, превышает энергию верхних  $\pi$ -орбиталей<sup>10</sup>.

Ранее отмечалось, что особенностью электронного строения антрахинона является то, что верхний уровень основного состояния заселен неподеленной парой электронов кислорода карбонильной группы<sup>51</sup>. Однако природа и относительное расположение электронных *n*- и  $\pi$ -уровней основного состояния существенно изменяются при введении в сопряженную систему аминной группы, что имеет место в случае акридона и его производных. Из электронных спектров акридона и его производных следует, что первая длинноволновая полоса поглощения этих соединений отвечает электронному ( $\pi\pi^*$ )-переходу и что неподеленная пара электронов аминной группы участвует в обменном взаимодействии с электронами  $\pi$ -орбиталей<sup>57</sup>.

Первые п. и. молекул акридона,  $N$ -метилакридона,  $N$ -этилакридона,  $N$ -фенилакридона (табл. 7) лежат в интервале энергий 7,6–7,46 эв и соответствуют энергиям удаления электронов с верхних  $\pi$ -орбиталей. Действительно, обменное взаимодействие неподеленной пары электронов азота с  $\pi$ -электронами молекулы приводит к значительному (по сравнению с антрахиноном) повышению верхнего  $\pi$ -уровня акридона и его производных, т. е. к снижению п. и. Необходимо учесть, что энергия несвязывающей орбитали кислорода карбонильной группы мало меняется при изменении размеров и характера системы  $\pi$ -электронов.

Незначительное изменение первых п. и. в этом ряду свидетельствует о том, что положение верхнего  $\pi$ -уровня при этом мало изменяется. Тот факт, что п. и.  $N$ -фенилакридона близок к п. и. производных акридона, в свою очередь, говорит о том, что фенильная группа находится вне плоскости молекулы.

В случае 9,10-дигидроакридина, в котором отсутствует карбонильная группа, удаление электрона с верхней  $\pi$ -орбитали требует несколько меньшей энергии ( $0,2 \pm 0,3$  эв) по сравнению с N-алкилпроизводными акридона. Близость значений потенциала ионизации 9,10-дигидроакридина к п. и. дифениламина<sup>35</sup> свидетельствует об изоэлектронности систем  $\pi$ -электронов этих молекул.

К этому типу гетероциклических соединений, в которых гетероатом поставляет в систему  $\pi$ -электронов два несвязывающих электрона, следует отнести и фентиазин, первый п. и. которого также связан с удалением электрона с верхней  $\pi$ -орбитали<sup>11</sup>. Особенностью кривой фотоионизации фентиазина при более высоких энергиях является наличие кругого подъема в области 9,15 эв, соответствующего второму п. и. молекулы.

\* \* \*

Таким образом, проведенный анализ п. и. ароматических соединений позволяет сделать определенные выводы относительно характера и положения электронных уровней молекул, с которых электроны удаляются при ионизации.

Электронное строение ароматических соединений, содержащих вне цикла гетероатомы, неподеленная пара которых включена в систему  $\pi$ -электронов (анилин и его производные, фенилалкилэфиры) характеризуется наличием четырех  $\pi$ -орбиталей. Верхние  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбитали соединений этого типа разделены по энергии (по сравнению с бензолом) главным образом за счет уменьшения энергии  $\pi_3$ -орбитали симметрии  $B_1$  (рис. 6 и 7). Характер масс-спектров этих соединений показывает их относительную стабильность при ионизации. Однако в тех случаях, когда сопряжение между неподеленной парой электронов гетероатома и  $\pi$ -электронами фенильной группы мало (например, в бензиламине), стабильность молекул падает вследствие появления процессов распада молекулы на ионы и радикалы.

Особенностью строения гетероциклических соединений, в  $\pi$ -электронную систему которых включена неподеленная пара электронов (пиррол, фуран), является то, что верхний электронный уровень основного состояния этого типа молекул соответствует  $\pi$ -орбитали симметрии  $A_2$ , имеющей узел на гетероатоме. Такой характер верхних  $\pi$ -орбиталей наиболее четко проявляется в изменении первых п. и. пиррола и его производных.

Потенциалы ионизации азотсодержащих гетероциклических соединений (азинов), в которых гетероатомы поставляют в систему  $\pi$ -электронов по одному  $p$ -электрону, соответствуют удалению электронов с верхних  $\pi$ -орбиталей. Исключение составляют пиримидин, пиридазин, фталазин и циннолин, первые п. и. которых отвечают отрыву электрона с орбиталей неподеленной пары азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Вилесов. Усп. физ. наук, **81**, 669 (1963).
2. Ф. И. Вилесов, М. Е. Акопян, В. И. Клейменов, ПТЭ, 1963, № 6, 150.
3. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, ЖФХ, **40**, 125 (1966).
4. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, М. С. Комаров, В. А. Павленко, В. К. Потапов, А. М. Шерешевский, Хим. выс. энергий, **3**, 483 (1969).
5. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, Там же, **2**, 107 (1968).
6. В. К. Потапов, А. Д. Филюгина, Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, ДАН, **180**, 398 (1968).

7. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, **1**, 2, 369 (1962).
8. V. H. Dibeler and R. M. Reese, J. Res. Nat. Bur. Stand., **68A**, 409 (1961).
9. B. Вгем, Naturforsch., **21a**, 196 (1966).
10. D. W. Turner, в кн. Advances in Physical Organic Chemistry, Ed. Gold, Academic Press, L., 1966, стр. 32—71.
11. A. D. Baker, D. P. May, D. W. Turner, J. Chem. Soc., (B), **1968**, 22.
12. M. J. S. Dewar, S. D. Worley, J. Chem. Phys., **50**, 654 (1969).
13. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, В. К. Потапов, ЖФХ, **40**, 192 (1966).
14. Э. Страйтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
15. J. H. Eland and C. J. Danby, Naturforsch., **23a**, 355 (1968).
16. M. A. El-Sayed, M. Kasha, V. Tanaka, J. Chem. Phys., **34**, 334 (1961).
17. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН, **115**, 744 (1957).
18. T. Kitagawa, J. Mol. Spectr., **26**, 1 (1968).
19. L. Pariser, J. Chem. Phys., **24**, 250 (1956).
20. L. Pariser, Там же, **25**, 1112 (1956).
21. F. A. Matsen, Там же, **24**, 602 (1956).
22. J. A. Popple, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
23. M. A. El-Beyoni and O. S. Khalil, J. Chem. Phys., **47**, 4863 (1967).
24. W. L. Petricolas, J. Chem. Phys., **26**, 429 (1957).
25. J. R. Hoyland, L. Goodman, Там же, **36**, 12 (1962).
26. T. Kitagawa, H. Inokuchi, K. Kodera, J. Mol. Spectr., **21**, 267 (1966).
27. В. К. Потапов, Д. Н. Шигорин, А. Д. Филюгина, В. В. Сорокин, ЖФХ, **40**, 2332 (1966).
28. Ф. И. Вилесов, ДАН, **132**, 632 (1960).
29. J. M. Schulman, J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys., **34**, 596 (1956).
30. P. G. Wilkinson, Canad. J. Phys., **34**, 596 (1956).
31. V. J. Hammond, W. C. Price, J. P. Teegean, A. I. Walsh, Disc. Faraday Soc., **1950**, № 9, 53.
32. Т. Н. Болотникова, Г. В. Гобов, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 683 (1963).
33. Ф. И. Вилесов, Фотоионизация органических молекул, Докт. диссерт. ЛГУ, 1967 г.
34. R. Brafsford, P. V. Harris, W. C. Price, Proc. Roy. Soc., **258A**, 459 (1960).
35. Ф. И. Вилесов, В. М. Зайцев, ДАН, **154**, 886 (1964).
36. K. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).
37. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, ДАН, **158**, 1386 (1964).
38. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, Там же, **140**, 1037 (1961).
39. I. Fischer-Hjalmars, Arkiv Fusik, **21**, 123 (1962).
40. Л. И. Лагутская, В. И. Данилова, Ж. структ. химии, **6**, 591 (1965).
41. A. J. Gench, M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **48**, 3469 (1968).
42. M. J. S. Dewar and A. P. Marchand, Там же, **51**, 263 (1969).
43. D. W. Turner, Tetrahedron Letters, **35**, 3419 (1967).
44. E. Clementi, J. Chem. Phys., **46**, 4731 (1967).
45. E. Clementi, Там же, **46**, 4737 (1967).
46. J. A. Merritt, K. K. Innes, Spectrochim. acta, **9**, 113 (1957).
47. R. C. Lord, A. L. Marston, F. A. Miller, Там же, **9**, 113 (1957).
48. S. N. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller, F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2900 (1953).
49. Р. Н. Нурмухаметов, Усп. химии, **26**, 1629 (1967).
50. M. Kasha, Disc. Faraday Soc., **9**, 14 (1950).
51. Д. Н. Шигорин, В. К. Потапов, ДАН, **161**, 406 (1965).
52. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Л. Ш. Тушишвили, Н. С. Докунишин, Изв. АН СССР, сер. физ., **34**, 1343 (1970).
53. T. G. Edwards, R. Grinter, Mol. Spectr., **15**, 349 (1968).
54. S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the triplet state. Prentice — Hall, Inc., New Jersey, 1969.
55. E. Clementi, H. Clementi, D. K. Davis, J. chem. Phys., **46**, 4724 (1967).
56. В. К. Потапов, О. А. Южакова, ДАН, **192**, 131 (1970).
57. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Л. А. Милешина, Г. А. Озерова, ЖФХ, **40**, 2206 (1966).

Научно-исследов.  
Физико-химический ин-т  
им. Л. Я. Карпова