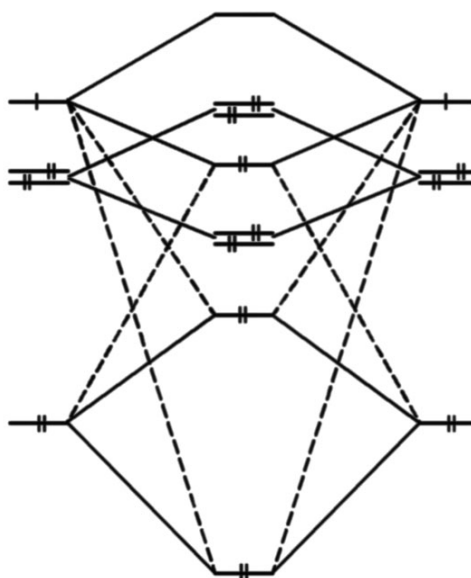


В. И. Вовна, И. С. Осьмушко

Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура органических соединений

Часть 2.
Алифатические
и алициклические
углеводороды

*Учебно-методическое
пособие*



Владивосток
2007

Учебное издание

Вовна Виталий Иванович, докт. хим. наук, профессор
Осьмушко Иван Сергеевич, канд. физ.-мат. наук

Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура
органических соединений.

Часть 2. Алифатические и алициклические
углеводороды

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции
Компьютерный набор и верстка Осьмушко И. С.

Подписано в печать 01.10.2007
Формат 60×84 1/16. Усл.печ.л. 1,63. Уч.-изд.л. 1,60
Тираж 50 экз.

Издательство Дальневосточного университета
690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27

Отпечатано в Открытом университете ДВГУ
690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27

Министерство образования и науки Российской Федерации
Дальневосточный государственный университет

В. И. Вовна, И. С. Осьмушко

**Фотоэлектронная спектроскопия
и электронная структура
органических соединений**

Часть 2. Алифатические и алициклические
углеводороды

Учебно-методическое пособие

Владивосток
Издательство Дальневосточного университета
2007

УДК 539.18
ББК 22.344
В 61

Рецензент

И. Б. Львов, канд. хим. наук, доцент кафедры технологий открытого образования ТИДОТ ДВГУ

Вовна В. И., Осьмушко И. С.

В 61 Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура органических соединений. Часть 2. Алифатические и алициклические углеводороды: Учебно-методическое пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. 28 с.

Данное учебно-методическое пособие является второй частью, посвященной результатам исследования электронной структуры органических соединений методом фотоэлектронной спектроскопии. Приведены данные по значениям энергии ионизации многих насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Основное внимание уделено интерпретации и обсуждению природы полос фотоэлектронных спектров представленных соединений.

Предназначено для студентов, аспирантов и всех исследователей, изучающих метод фотоэлектронной спектроскопии и его применение в изучении электронной структуры.

Ил. 9. Библиогр. 121 наим.

В $\frac{1704050000}{180(03) - 2007}$

ББК 22.344

Подготовлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-33168).

© Вовна В.И., Осьмушко И.С., 2007

Содержание

1. АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ	3
2. АЛКЕНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ	10
3. АЛКИНЫ.....	20
ЛИТЕРАТУРА.....	24

1. АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Как отмечалось в предисловии, для насыщенных углеводородов традиционный метод оптической спектроскопии не позволяет получить информацию и структуре σ -орбиталей, что не способствовало применению метода многоцентровым МО для описания электронной структуры этого класса соединений. Метод УФЭС позволил впервые определить энергию связи всех валентных электронов молекул, переходящих в газовую фазу без разложения.

В ФЭ-спектре CH_4 — одной из ключевых молекул в теории химической связи — орбиталю $1t_2$ ($\text{C}2p\text{-H}1s$ -связывание) и $1a_1$ ($\text{C}2s - \text{H}1s$ -связывание) соответствуют две системы полос (табл. 1) [1]. Ян-теллеровское расщепление состояния $\text{CH}_4^+ \ ^2T_2$ обусловило появление в первой полосе трех максимумов при 13,5; 14,5 и 15,0 эВ, колебательная структура которых детально исследована в [2]. В расчетной работе [3] в качестве нижних состояний CH_4^+ определены 2B_1 (C_{2v}) и 2A_1 (C_{3v}). Анализ колебательной структуры полос показал, что удаление электрона с верхней орбитали $1t_2$ приводит к снижению частоты полностью симметричного валентного колебания ν_1 на 40%, а с более глубокой МО s -типа $1a_1$ — на 26%.

Таблица 1

Значения I_B для алканов и циклоалканов




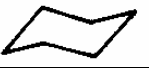


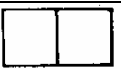


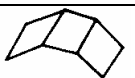
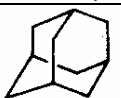



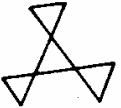
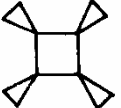
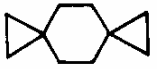
Соединение	I_B -отнесение, эВ	Литература
CH_4	12,51* 13,5-14,5-15- t_2 ; 22,39 22,91- a_1	[2, 4]
C_2H_6	11,57 12,00-12,72- e_g ; 13,6- a_{1g} ; 15,0-15,8- e_u ; 20,16- a_g ; 20,48- $1a_{2u}$; 23,9- $1a_{1g}$	[5, 6]
C_3H_8	10,9 11,51- b_1 ; 12,14- a_1 ; 12,6- b_2 ; 13,53- $1a_2$; 14,2- b_2 ; 15,33- a_1 ; 15,85- $1b_1$; 19,5- a_1 ; 22,1- $1b_2$; 24,7- $1a_1$	[5, 7]
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	10,6 11,09- a_g ; 11,66- b_g ; 12,3- a_u ; 12,74- a_g ; 13,2- b_u ; 14,2- b_u ; 14,59- b_g , a_g ; 15,99- a_u ; 18,80- b_u ; 20,7- a_g ; 23,0- b_u ; 24,7- a_g	[4, 7]
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	10,3 11,13- a_1 ; 11,7-12,1- e ; 12,85- a_2 ; 13,52-13,91- e ; 14,86-15,3- e ; 15,95- a_1 ; 18,37- a_1 ; 21,9- e ; 24,8- a_1	[4, 7]
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	10,93; 11,5; 11,5; 12,1; (12,8); 13,3; 13,9; (14,4); 15,03; (15,5); 16,15; 18,74- a_1 ; 19,9- b_2 ; 21,7- a_1 ; 23,7- b_2 ; 24,8- a_1	[4, 7]
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	10,89-11,39-11,86- $3t_2$; 12,61-12,88-13,14- $1t_1'$; 13,94-14,29- $1e$; 15,21-15,55-15,83- $2t_2$; 17,77- $2a_1$; 21,9- $1t_2$; 25,1- $1a_1$	[7, 8]
	10,60-11,30- e' ; 13,00- e'' ; 15,71- a_1' ; 16,75- a_2'' ; 19,5- e' ; 26,5- a_1'	[4, 9]
	10,75-11,3- e_u ; 11,7- b_{1u} ; 12,52- b_{1g} ; 13,33-13,58- e_g ; 15,9- a_{1g} ; 18,25- b_{1g} ; 21,0- e_u ; 26,5- a_{1g}	[4, 10]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	I_B -отнесение, эВ	Литература
	11,01-11,39- e_1' (CH ₂); 11,82- e_1' (CC); 12,0- e_2'' (CC); 14,21- e_1'' (CH ₂); 15,96- a_1' (CH ₂); 16,5- a_2'' (CC); 18,29- e_2' ; 22,2- e_1'	[4, 7]
	10,32-10,93- e_g ; 11,38- a_{1g} ; 11,90- a_{2u} ; 12,94- a_{1u} , e_u ; 14,62- e_g , a_{2u} ; 16,15- a_{1g} ; 18,06- a_{2u} ; 19,49- e_g ; 23,1- e_u ; 25,7- a_{1g}	[4, 7]
	8,7 9,25- a_1 ; 11,5- a_2 , b_2 ; 13,00- b_1 ; 14,50- a_1 , b_2 ; 17,05- b_1	[11]
	9,66; 9,8; 10,05- b_g , b_g , a_g , a_g ; 10,4	[12]
	9,0 9,6- a_2 ; 10,2- b_1 ; 10,8- a_1 ; 11,5- a_2 ; 12,3- b_2 ; 13,2÷14,0; 15,1; (15,5); 16,6- b_2 ; 19,3- a_2 ; 19,9- a_1 ; 21,5- b_1 ; 23,4- b_2	[13]
	9,74-3 a_1' ; 11,3-1 e'' ; 12,6-3 e' ; 13,4-1 a_2' ; 15,7-2 e'	[14]
	9,23- a_u ; 9,66- b_u ; 10,47	[15]
	9,18- b_2 ; 9,91- a_2 ; 10,37	[15]
	9,28-9,95-5 t_2 ; 10,93-2 e ; 11,38-2 t_1 ; 12,96-4 t_2 ; 13,55-1 t_1 ; 14,87-15,15-3 t_2 ; 15,47-3 a_1 ; 17,07-2 a_1 ; 18,67-2 t_2 ; 20,89-1 e ; 23,59-1 t_2	[16, 17]
	9,1-9,6-9,9-2 t_{2g} , 1 t_{2u} ; 13,75-1 e_g ; 14,3-2 t_{1u} ; 15,6-1 a_{2u} ; 17,6-2 a_{1g} ; 18,5-1 t_{2g} ; 22,1-1 t_{1u}	[18]
	9,73-3 b_2 ; 10,4-10,9-3 e ; 12,25-1 a_2 ; 12,85-3 a_1 ; 13,1-1 b_1 ; 15,8-16,0-2 e' ; 16,2-2 b_2	[19]
	9,66- b_1 ; 10,2- a_1 ; 10,95- b_2 ; 12,1- b_1 , b_2 ; 12,5- b_2 , a_2 ; 13,5- a_2 , a_1 ; 15,9- b_2 , b_1 , a_1 ; 17,4- a_1	[20]
	9,12-9,32-3 e'' ; 9,52-10,02-5 e' ; 11,02-4 a_1' ; 12,22-3 a_1' ; 12,7-2 e'' ; 13,0-4 e' ; 13,3-1 a_2'' ; 15,0	[21]
	8,22-2 b_{2u} ; 9,21-9,42-5 e_u ; 10,12-10,32-3 e_g ; 10,91-2 b_{1g} ; 11,21-4 a_{1g} ; 12,14; 14,8	[21]
	9,17- a_g ; 9,91- b_u ; 10,18- a_g ; 10,58- b_u ; 11,61; 11,92	[22]

* Здесь и далее полужирным шрифтом указаны значения адиабатической энергии ионизации I_a

Обращает, на себя внимание большое различие в значениях адиабатических энергий ионизации для $1a_1$ - и $1t_2$ -уровней (см. табл. 1), превышающее разность энергий ионизации (5,3 эВ) для $2s$ - и $2p$ -уровней [23]. Этот экспериментальный факт подтверждает представление МО $1a_1$ и $1t_2$ как линейных комбинаций соответственно $2s$ - и $2p$ -АО углерода с $1s$, хотя при описании химических связей и геометрии алканов широко распространено приближение sp^3 -гибридных МО. Как известно, процедура построения эквивалентных локализованных МО

из канонических приводит к sp -гибридам. Поскольку «истинные» одноэлектронные уровни, наблюдаемые в ФЭ-спектрах, из-за симметрии ψ -функций не могут быть гибридными, представление об sp^3 -гибридизации в CH_4 и других алканах можно рассматривать как подтверждение участия в химических связях $2s$ -электронов.

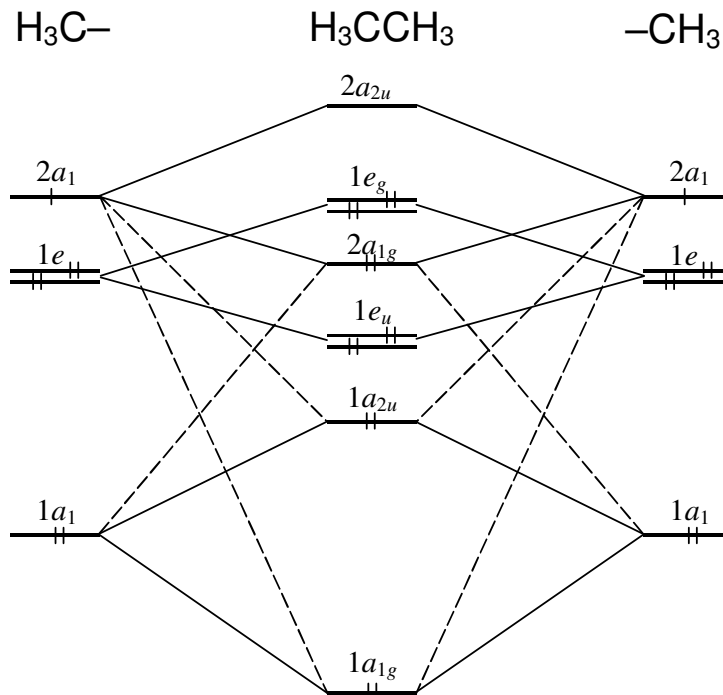


Рис. 1. Корреляция орбиталей этана и метильных групп

Электронная конфигурация молекулы этана C_2H_6 в соответствии с корреляционной диаграммой (рис. 1) имеет вид $1a_{1g}^2 1a_{2u}^2 1e_u^4 2a_{1g}^2 1e_g^4$. Рассматривая МО молекулы $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ как линейные комбинации двух метильных групп, легко определить, что уровни $1a_{1g}$, $2a_{1g}$ и $1e$ — С-С и С-Н-связывающие, а уровни $2a_{2u}$, $1e_g$ — С-С-антисвязывающие и С-Н-связывающие. Вследствие ян-теллеровского расщепления состояний 2E_g и 2E_u две верхние орбитали $2a_{1g}$ и $1e_g$ в ФЭ-спектре дают три близкие полосы (рис. 2, табл. 1).

Колебательная структура полосы при 20,5 эВ (2580 и 1130 см^{-1}) авторами работы [6] отнесена к полностью симметричным валентным колебаниям $\nu_1(\text{CH})$ и $\nu_3(\text{CC})$. Противоположный вклад a_{2u} -электронов в С-С- и С-Н-связывание подтверждается изменениями ν_1 и ν_3 — первая понижается, а вторая увеличивается на 11%.

Электронная структура алифатических алканов от C_3 до C_6 методом ФЭС исследована в работах [4, 5, 7, 8, 13, 24, 25-29], а также в ряде других, ссылки на которые можно найти, например, в работах [7, 27, 30]. В ФЭ-спектрах молекул $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ можно выделить две области: область ионизации МО p -типа (10-16 эВ) и область ионизации МО s -типа (17-26 эВ) (см. рис. 2). Следовательно, смеси-

вание $C2s$ - и $C2p$ -орбиталей в канонических МО алканов, разрешенное в отличие от CH_4 симметрией, незначительное.

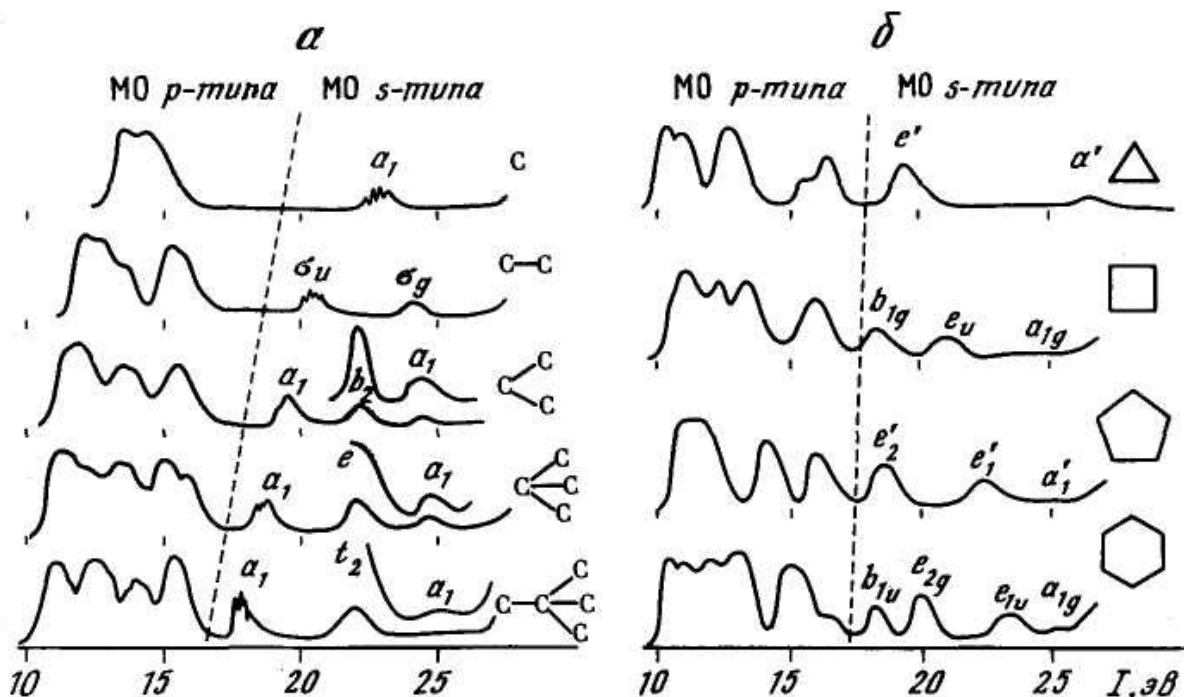


Рис. 2. ФЭ-спектры алканов (а) и циклоалканов (б), полученные с излучением $He(II)$ [24]

В молекуле пропана последовательность орбитальных энергий ионизации для уровней p -типа по результатам последних экспериментальных и теоретических исследований [5, 7] имеет вид

$$\dots 1b_1 \geq 3a_1 > 2b_2 > 1a_2 > 3b_2 \geq 4a_1 > 2b_1.$$

В работе [13] уровни $3b_2$ и $2b_1$ инвертированы. Три орбитали $1b_2$, $1a_2$ и $2b_1$ являются С-Н-связывающими, а остальные вносят вклад в С-С- и С-Н-связывание. С увеличением плотности уровней p -типа происходит перекрывание ФЭ-полос (см. рис. 2) и уже для гексана не представляется возможным определить значения I_B для всех 13 уровней в области 10-16 эВ.

В высокосимметричной молекуле $C(CH_3)_4$ всего четыре МО p -типа: $2t_2$, $1t_1(CH)$, $1e(CH)$ и $3t_2$. Показанное в табл. 2 расщепление вырожденных уровней обусловлено ян-теллеровским эффектом [8]. В первых работах по ФЭС $C(CH_3)_4$ принималось, что ВЗМО $3t_2$ преимущественно СН-связывающая, а в С-С-связывание основной вклад дает $2t_2$ МО. Однако из относительной интенсивности полос в пеннинговских спектрах ряда $\Xi(CH_3)_4$ ($\Xi = C, Si, Cl, Sn, Pb$) авторы работы [31] пришли к выводу о преимущественной локализации ВЗМО на фрагменте CC_4 .

Орбитали s -типа можно разделить на С-С-связывающие, С-С-антисвязывающие и несвязывающие (рис. 3). Отсутствие заметного смешивания s - и p -орбиталей углерода позволило для расчета $I_B(s)$ успешно использовать простой метод Хюккеля [4, 24]. Вклады $H1s$ - и $C2p$ -орбиталей в МО s -типа проявляются в отклонении рассчитанных значений I_B от экспериментальных

для некоторых молекул. Показателем относительного вклада в МО s -типа $C2p$ - и $H1s$ -орбиталей служит среднее значение $\overline{I_B(s)}$. «Отталкивание» уровней равной симметрии вследствие $C2p$ - $C2s$ -смешивания приводит к стабилизации s -уровней, а понижение в C_nH_{2n+2} отношения $(2n+2)/n$ от 4 в CH_4 до предельного значения 2 при $n \rightarrow \infty$ вызывает сдвиг $\overline{I_B(s)}$ в противоположную сторону. Экспериментально наблюдаемое снижение $\overline{I(s)}$ от 22,9 до 21,7 эВ (см. рис. 3) свидетельствует о преобладании второго фактора. Изменение энергии релаксации только частично ($\leq 0,5$ эВ) отвечает за понижение $\overline{I(s)}$ [32]. Следовательно, в алканах замещение водорода на углеводородную группу заметно не нарушает локальную тетраэдрическую симметрию для углерода, при которой s - p -гибридизация запрещена.

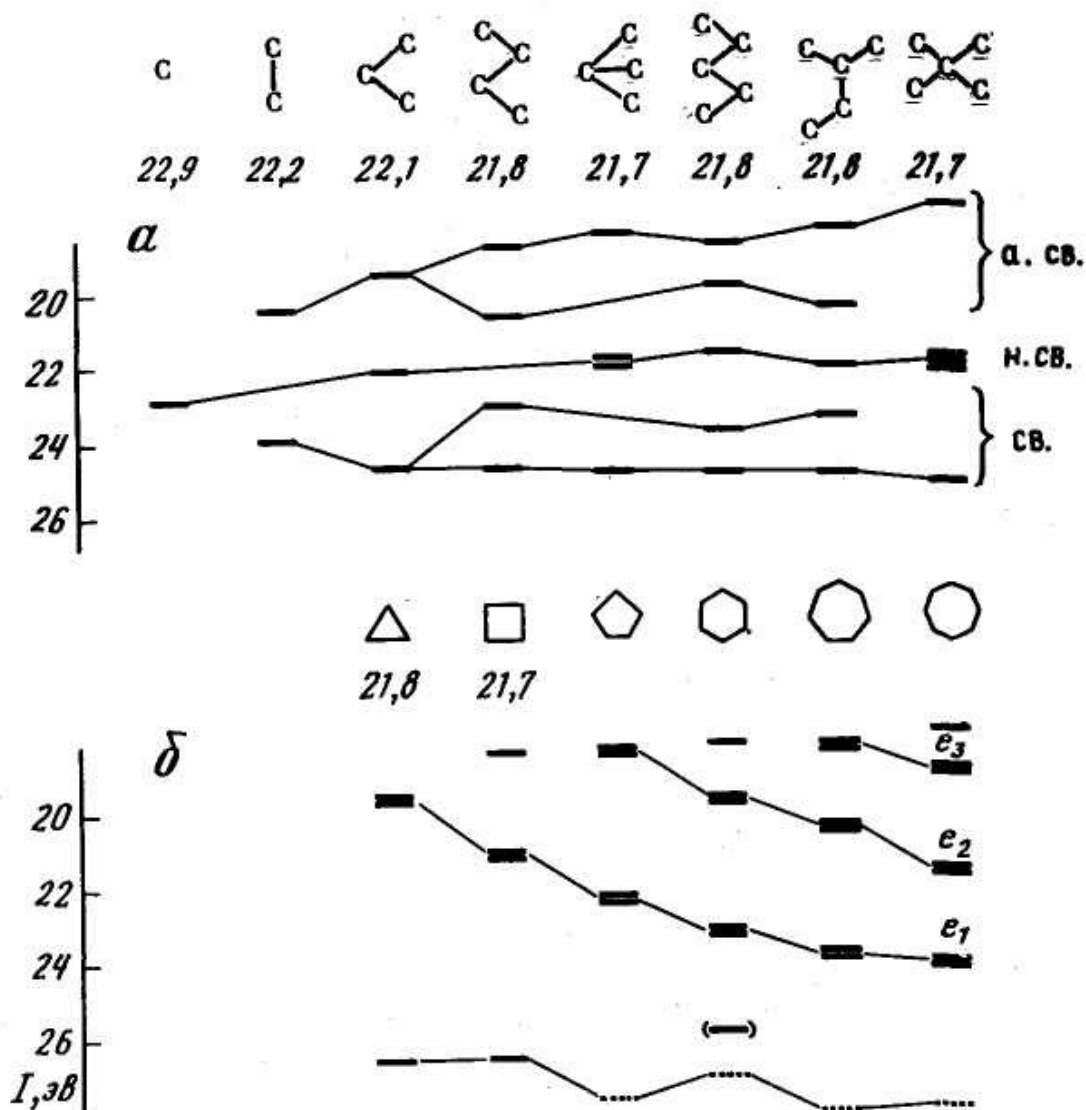


Рис. 3. Корреляция I_B для орбиталей s -типа алканов (а) и циклоалканов (б)

В работе [32] показано, что с увеличением длины цепочки линейных алканов МО s -типа образуют две группы близких уровней (связывающих и антисвязывающих)

вающих). В РЭ- и ФЭ-спектрах высших алканов и полимеров в области ионизации $C2s$ -электронов двум группам уровней отвечают две интенсивные полосы с $\Delta I(s) = 5,6$ эВ.

Значения $\overline{I_B}(s)$ для циклоалканов в пределах экспериментальной погрешности измерения ($\pm 0,1$ эВ) совпадают со значениями $\overline{I_B}(s)$ для алканов с открытой цепью, но ширина зоны на 1,5-2,0 эВ выше, и распределение уровней по энергии имеет другой вид [4, 25] (рис. 3). Вырожденные МО e_1, e_2, e_3 содержат соответственно по 1, 2, 3 и т.д. узловых поверхностей.

Структура МО p -типа методом ФЭС изучена в работах [7, 9, 10, 12, 13, 33-36]. Сопоставление значений I_B для циклоалканов (табл. 1) со значениями I_B для соответствующих линейных алканов показало, что только для $(CH_2)_3$ имеет место заметная дестабилизация ВЗМО (0,9 эВ). Для $(CH_2)_4$ и $(CH_2)_5$ значения первых I_B отличаются от соответствующих значений линейных алканов не более чем на 0,1 эВ.

Среди работ по ФЭС полициклических углеводородов большой удельный вес имеют исследования взаимодействия верхних σ -орбиталей (орбиталей Уолша) циклопропановых фрагментов с орбиталями заместителей или с π -МО. Поэтому рассмотрим более подробно МО циклопропана.

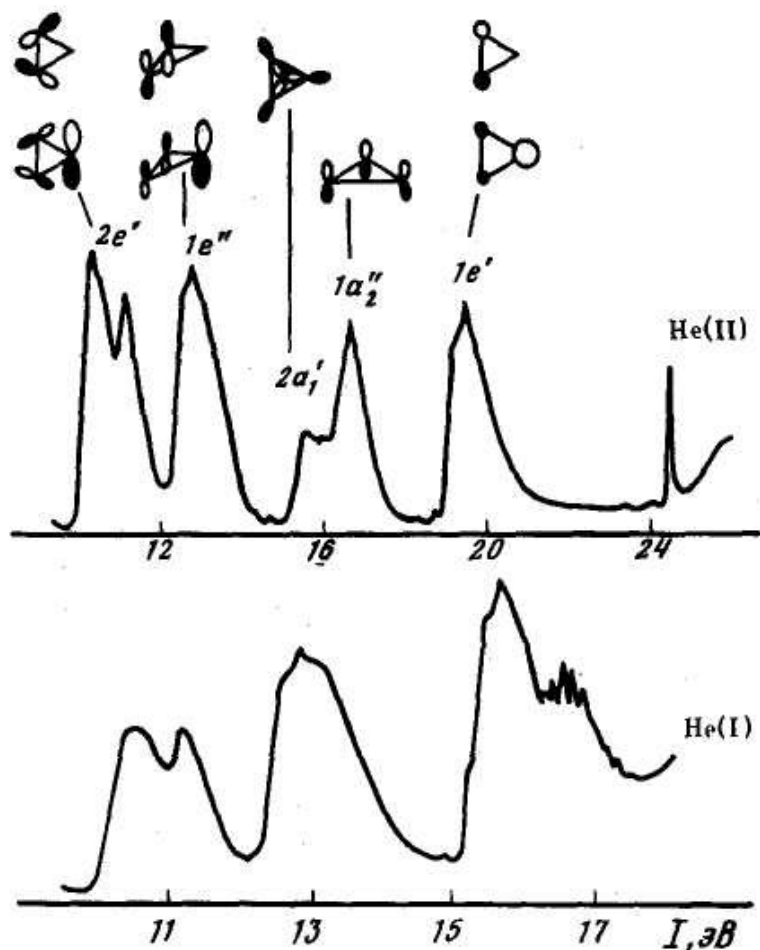


Рис. 4. ФЭ-спектры циклопропана и форма МО

Результаты работ [7, 9] по ФЭС циклопропана показали электронную конфигурацию $(1a'_1)^2(1e')^4(1a''_2)^2(2a'_1)^2(1e'')^4(2e')^4$. ФЭ-спектр C_3H_6 и узловые характеристики верхних МО показаны на рис. 4. При удалении электрона из верхней $\sigma(C-C)$ -связывающей орбитали наблюдается значительное (0,7 эВ) ян-теллеровское расщепление ${}^2E'$ -состояния. Для $C-H$ -связывающей МО π -типа $1e''$ расщепление незначительное, так как в ФЭ-спектре не наблюдается двух максимумов. Относительное положение кривых потенциальной энергии 2A_1 - и 2B_2 -состояний $C_3H_6^+$, на которые расщепляется $\tilde{X}{}^2E'$ вследствие электронно-колебательного взаимодействия, показано на рис. 5.

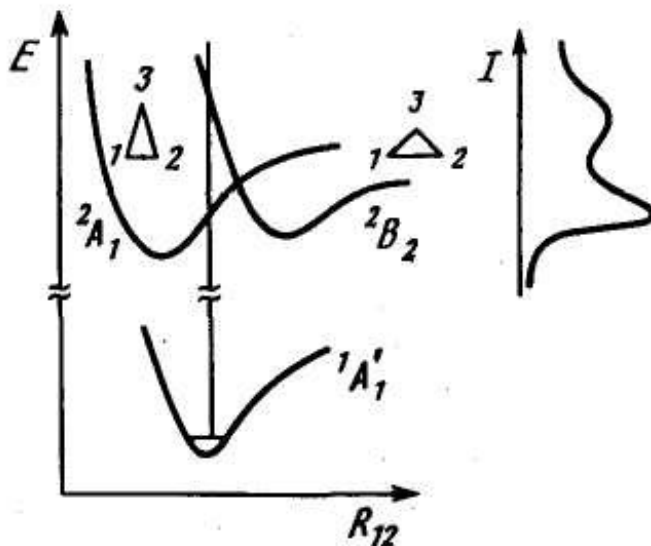


Рис. 5. Ян-теллеровское расщепление состояний $C_3H_6^+$ при ионизации $2e'$ -орбитали [12]

Для молекулы циклобутана $(CH_2)_4$ в [10] и в более ранних работах, ссылки на которые можно найти в обзоре [12], получена последовательность уровней:

$$1a_{1g} > 1e_u > 1b_{1g} > 2a_{1g} > 1e_g > 2b_{1g} > 1b_{1u} > 2e_u.$$

Ян-теллеровское расщепление нижнего ионного состояния 2E_u 0,55 эВ лишь незначительно уступает расщеплению двух ВЗМО в замещенных циклобутанах (табл. 1).

Из многочисленных работ по ФЭС би- и полициклических алканов в табл. 1 приведены данные из работ [11-18, 36] только для наиболее простых или характерных соединений. Более полная подборка значений I_v для углеводородов, содержащих малые циклы, опубликована в работе [12]. Электронная структура и ФЭ-спектры циклоалканов обсуждаются также в [19, 37-42]. Показано, что в молекулах циклоалканов, содержащих циклопропановые фрагменты, верхние МО могут быть представлены в виде комбинации орбиталей Уолша фрагментов [12, 40].

Авторы работы [14] обратили внимание на аномально низкий для алканов связывающий характер ВЗМО [1.1.1]пропелана (C_5H_8). Для этой орбитали ($3a'_1$) адиабатический переход совпадает с вертикальным. Для высокосимметричной

каркасной молекулы адамантана $C_{10}H_{16}$ было предложено несколько вариантов отнесения ФЭ-полос [16, 17, 42]; нам представляется обоснованной идентификация спектра в работе [16].

Для молекулы кубана C_8H_8 рассчитанные в [18, 41] энергии ионизации хорошо согласуются с ФЭ-спектром. Четыре нижние МО s -типа $1a_{1g}$, $1t_{1u}$, $1t_{2g}$, $2a_{1g}$ вносят вклад в С-С- и С-Н-связывание. Из пяти МО p -типа две ($2t_{1u}$, $2t_{2g}$) также С-С- и С-Н-связывающие, $1a_{2u}$ — С-Н-связывающая, а $1e_g$ и $1t_{2u}$ локализованы на С-С-связях [40, 43].

2. АЛКЕНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ

Для молекулы простейшего непредельного углеводорода этилена симметрию и связывающий характер МО можно установить из корреляционной диаграммы орбиталей C_2H_4 и двух фрагментов CH_2 (рис. 6). Две нижние $1a_1$ -орбитали s -типа метиленовых фрагментов коррелируют с двумя шестицентро-

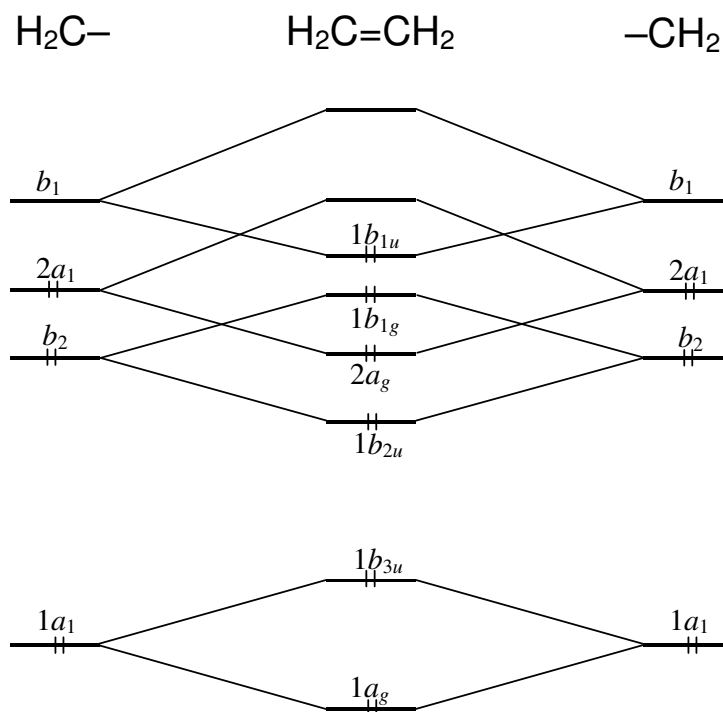


Рис. 6. Корреляция орбиталей этилена и групп CH_2

выми МО этилена $1a_g$ и $1b_{3u}$, а орбитали $2a_1$, определяющие величину угла НСН, формируют С-С-связывающую по σ -типу МО $2a_g$. Две С-Н-связывающие орбитали b_2 в молекуле этилена формируют С-Н-связывающие МО $1b_{2u}$ и $1b_{1g}$, первая при этом вносит положительный вклад в С-С-связывание, а вторая – отрицательный. Верхняя π -связывающая МО имеет симметрию b_{1u} . Более детальный анализ заселенностей АО и заселенность перекрытия связей С-С и С-Н по результатам неэмпирического расчета приведен в табл. 2.

Таблица 2

Заселенности орбитальные и перекрывания для H₂C=CH₂ [44]

МО	H1s	C2s	C2p _x	C2p _y	C2p _z	C-C	C-H
1b _{1u}	0	0	0,980	0	0	0,562	0
1b _{1g}	0,268	0	0	0,437	0	-0,186	0,249
2a _g	0,140	0,004	0	0	0,706	0,326	0,110
1b _{2u}	0,212	0	0	0,569	0	0,153	0,167
1b _{3u}	0,201	0,439	0	0	0,150	-0,167	0,234
1a _g	0,068	0,780	0	0	0,069	0,543	0,075

Приведенное в таблице 3 отнесение энергий ионизации к электронным уровням H₂CCH₂ установлено однозначно в многочисленных экспериментальных [5, 7, 10, 12, 17, 18, 45-47] и расчетных работах [44, 48, 49]. Шести многоцентровых МО (рис. 6) в ФЭ спектре соответствуют шесть полос в интервале энергии от 10,5 до 24 эВ. Колебательная структура трех полос, соответствующих удалению электронов из МО 1b_{2u}(π), 2a_g и 1b_{1u}, приведена на рис. 7.

Таблица 3

Значения I_v для алифатических алкенов












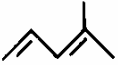

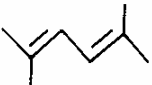





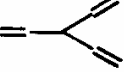

Соединение	I _v -отнесение, эВ	Литература
H ₂ C=CH ₂	10,514 10,514-1b _{1u} ; 12,431 12,79-1b _{1g} ; 14,43 14,84-2a _g ; 15,74 16,02-1b _{2u} 18,7 19,1-1b _{3u} ; 22,8 23,5-1a _g	[44-46]
D ₂ C=CD ₂	10,526 10,56; 12,468 12,83; 14,39 14,87; 15,65 16,00	[45, 46]
	9,72 9,88-2a''; 12,31; 13,23; 14,48; 14,8-1a''; 15,90; 18,30; 21,88; 24,16	[47, 50]
	9,77-3a''; 11,8; 12,3; 13,2 13,6-2a', 2a''; 14,8; 15,1; 16,0-1a''; 18,2; 20,5; 22,8	[13, 51]
	9,24 -2b ₁ ; 11,8-4b ₂ ; 12,90-5a ₁ , 1a ₂ ; 13,6-3b ₂ ; 15,2-4a ₁ , 2b ₂ , 1b ₁ ; 17,3-3a ₁ ; 21,5-2a ₁ ; 22,2-1b ₂	[13]
	9,12 -2b ₁ ; 11,7-4b ₂ ; 12,7-5a ₁ ; 13,5-3b ₂ ; 14,1-1a ₂ , 4a ₁ ; 14,5-1b ₁ ; 16,1-3a ₁ ; 17,5-2b ₂ ; 21,2-2a ₁ ; 22,9-1b ₂	[13]
	9,12 -2a _u ; 11,8-5a _g ; 12,7-4a _g ; 13,1-4b _u ; 14,0-1b _g ; 14,5-3b _u ; 15,0-1a _u , 3a _g ; 17,9-2b _u ; 20,9-2a _g ; 23,1-1b _u	[13]
	8,68 8,86-4a''; 11,35-a''; 12,55-a'; 12,90-a'; 13,6-3a'', 2a'', 7a'; 14,73-a'; 15,60-1a''; 16,83-5a'; 20,4-a'; 22,2-a'; 23,0-2a'	[13, 49]
	8,27 -2b _{3u} ; 11,0-3b _{3g} ; 12,2-4a _g ;... 19,8-2a _g ; 21,5-1b _{3g} ; 22,2-1b _{2u} ; 23,4-1b _{1u}	[13]
	9,03 -π ₂ , ² B _g ; 11,5-π ₁ , ² A _u ; 12,2-a _g ; 13,4- ² A _u ⁺ ; 13,4-b _u ; 13,9-a _g ; 15,5-a _g , b _u ; 18,1-b _u ; 19,2-a _g ; 22,6-b _u ; 24,8-a _g	[5, 52]
	8,67 -a''; 11,10-a''; 11,7; 12,8; 13,2; 13,9; 14,9-a'', a'; 15,9; 17,3-5a'; 18,9-4a'; 21,6-3a'; 22,9-2a'	[13]
	8,85 -a''; 10,9-a''; 11,9; 12,9; 13,4; 13,9; 15-a''; 15,3; 15,7; 17,2-5a'; 19,1-4a'; 22,0-3a'; 22,7-2a'	[13]
	8,62 -2b _g ; 10,2-2a _u ; 11,3-7a _g ;... 18,8-3a _g ; 21,8-2a _g , 2b _u ; 23,3-1b _u	[13]

Таблица 3 (продолжение)

	8,28- a'' ; 10,8- a'' ; 11,4... 17,1; 18,2; 21,2; 22,0	[13, 53]
	8,09- $2b_g$; 10,6- $2a_u$; 11,7;... 17,8- $3b_u$; 18,0- $3a_g$; 20,8- $2b_u$; 22,5- $2a_g$, $1b_u$	[13, 53]
	7,83- $3b_g$; 10,12- $3a_u$; 11,0	[53]
	8,29- π_3 , 2A_u ; 10,26- π_2 , $2B_g^-$; 11,6- $7a_g$, $2B_g^+$; 11,9- π_1 , $2A_u$; 12,6- $6b_u$; 13,3- a_g ; 13,9- a_g ; 14,5- b_u ; 15,2- b_u ; 15,9- a_g ; 17,9- a_g ; 18,1- b_u ; 19,3- b_u ; 22,1- $2a_g$; 23,5- $1b_u$	[13, 52, 54]
	8,32- $2b_1$; 10,27- $1a_2$; 11,5- $6b_2$; 11,9- $1b_1$; 12,6- $7a_1$; 13,4- $6a_1$; 13,5- $5b_2$; 14,5- $4b_2$; 15,2- $5a_1$; 16,0- $4a_1$; 17,2- $3b_2$; 18,6- $3a_1$; 19,1- $2b_2$; 22,1- $2a_1$; 23,5- $1b_2$	[13, 54]
	7,79- π_4 , 2B_g ; 9,45 9,61- π_3 , ${}^2A_u^-$; 10,7- $2A_u^+$; 10,73 10,89- π_2 , $2B_g$; 11,7- σ , $2A_g$; 12,0- π_1 , $2B_g$	[54, 55]
	9,62- π_2 ; 10,12- π_1 ; 12,0; 12,5; 13,4; 14,4; 14,6; 15,5; 16,0; 18,1- $3a_1$; 18,6- $2b_2$; 21,5- $2a_1$; 23,1- $1b_2$	[13]
	9,55- π_2 , 9,95- π_1	[56]
	9,5- $a(\pi)$; 9,7-10,2- $e(\pi)$; 11,5- σ	[57]
	9,4-9,8- $e(\pi)$; 9,6- $a_2(\pi)$; 10,2- $b_2(\pi)$; 11,4- σ	[57]

Как известно, связывающий характер орбитали, из которой удаляется электрон, можно оценить по изменению частот нормальных колебаний. Колебательную структуру имеют четыре первые полосы (рис. 7), но идентификация структуры в терминах мод нормальных колебаний оказалась возможной только для \tilde{X} - и \tilde{C} -состояний. Противоречивость анализа колебательной структуры C_2H_4 и его дейтерированных аналогов [7, 44-46, 58] объясняется сильными неадиабатическими эффектами для состояний \tilde{A} и \tilde{B} и, в меньшей степени, для \tilde{X} и \tilde{C} (смешивание волновых функций состояний \tilde{X} и \tilde{A} , \tilde{B} и \tilde{C}), что показано в расчетных работах Цедербаума с сотрудниками [59-61]. В первой полосе наряду с прогрессиями частот ν_2 и ν_3 обнаружено сильное возбуждение обертона торсионного колебания $\nu_4(a_u)$ (рис. 7). Из анализа структуры первой полосы установлено, что удаление π -электрона нарушает плоскую структуру ядерного остова, в равновесном состоянии иона торсионный угол между CH_2 -плоскостями составляет $25-27^\circ$ [62, 63] и барьер инверсии $450 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ [62]. Частоты нормальных колебаний для $C_2H_4^+$, полученные из спектра C_2H_4 , записанного с целью достижения высокого разрешения (90 см^{-1}) в режиме сверхзвукового молекулярного пучка, приведены в табл. 4 вместе с данными для C_2D_4 .

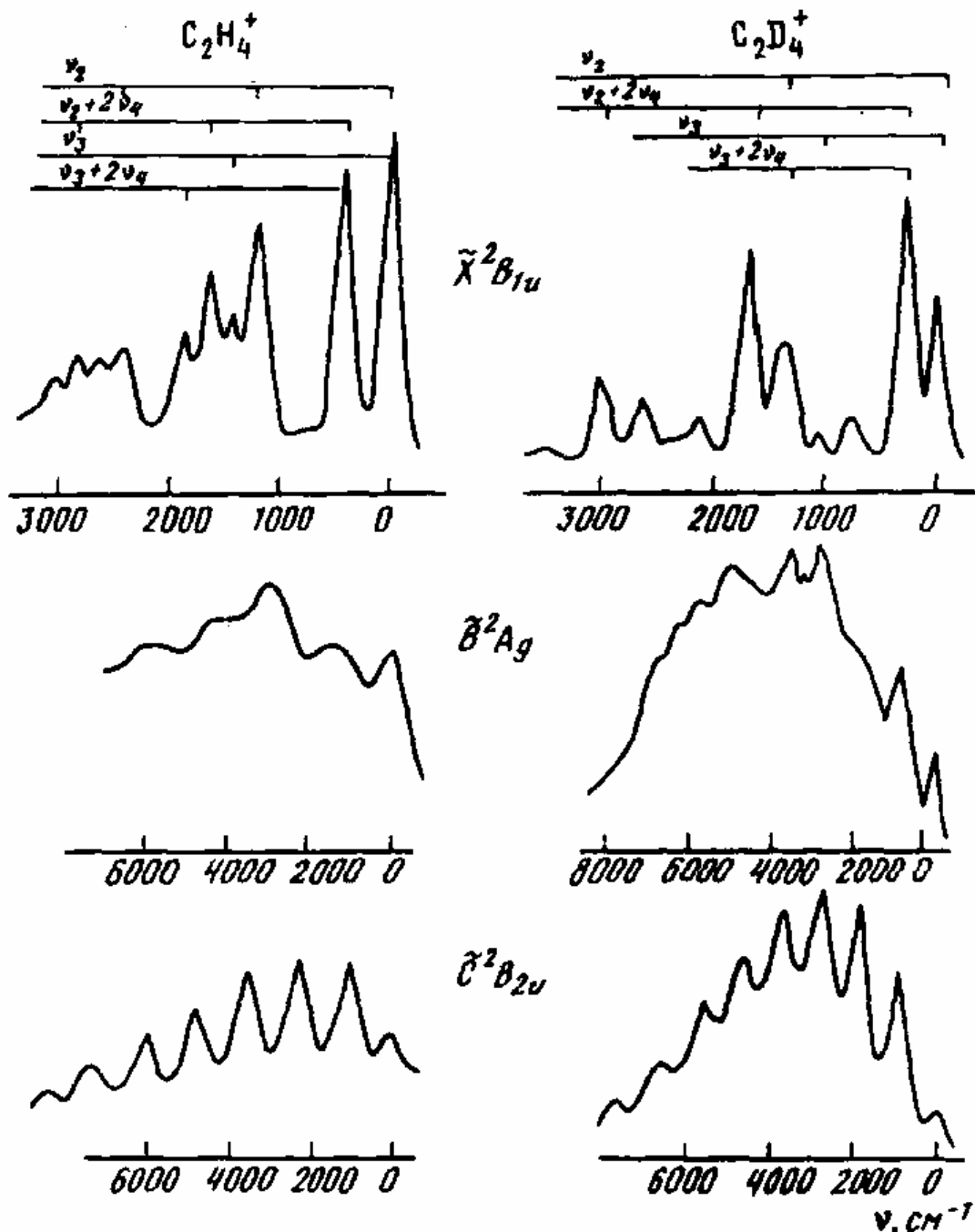


Рис. 7. Колебательная структура ФЭ-полос для $C_2H_4^+$ и $C_2D_4^+$ [46, 58]

Аномальный изотопный сдвиг частот ν_2 и ν_3 в состояниях $C_2H_4^+ \tilde{X}$ и $C_2D_4^+ \tilde{X}$ объяснен резонансом Ферми для ν_2 и ν_3 в случае $C_2H_4^+ \tilde{X}$. Отнесение длинной колебательной прогрессии состояния $\tilde{C} B_{2u}$ в работах [46, 58, 62] противоречивое, изотопный сдвиг частоты согласуется с отнесением прогрессии к ν_3 - или $2\nu_4$ -колебаниям [46]. Сопоставив рассчитанные в работе [44] заселенности перекрытия для МО $1b_{2u}$ и $1b_{1u}$ (см. табл. 2) с колебательной структурой соответствующих фотоионизационных полос, легко заметить более сложный харак-

тер изменения конфигурации ядер в ионе в сравнении с ожидаемым из связывающего характера МО.

Таблица 4

Колебательные частоты для C_2H_4 и C_2D_4 (cm^{-1}) в основном и ионизированном состояниях [46, 62]

ν_i	$C_2H_4 \tilde{X}$	$C_2H_4^+ \tilde{X}$	$C_2H_4^+ \tilde{C}$	$C_2D_4 \tilde{X}$	$C_2D_4^+ \tilde{X}$	$C_2D_4^+ \tilde{C}$
$\nu_2(C=C)$	1630	1260	1245	1518	1340	900
$\nu_3(НСН)$	1342	1494	–	945	1050	950
$\nu_4(торс.)$	1023	438*	–	726	270*	–

* Обертон $2\nu_4$.

При исследовании ФЭ-спектров алкилэтиленов основное внимание обращается на проявление в спектрах π - σ (СН)-сопряжения (сверхсопряжение) [50, 64-67]. В табл. 3 приведены данные для наиболее простых алифатических алкенов с одной кратной связью. Последовательное замещение винильных водородов на метильные группы приводит к понижению $I_B(\pi)$ на $0,5 \pm 0,1$ эВ на одну CH_3 -группу вследствие сверхсопряжения. Основной вклад сверхсопряжения в $\Delta I(\pi)$ подтверждается значениями $E_{св}(C1s)$ для $H_2C=CH_2$ и $H_2C=CHCH_3$, отличающимися только на 0,14 эВ (см. Приложение в [1]). Связывающий характер частично делокализованной π -орбитали проявляется в колебательной структуре первой полосы. В случае пропена ($H_2C=CHCH_3$) частота $\nu(C=C)$ понижается, а частота деформационных колебаний CH_3 -группы увеличивается [64].

Последовательность орбитальных I_B для молекулы *транс*-бутадиена в купмансовском приближении имеет вид [5, 13, 68-70]

$$1a_g > 1b_u > 2a_g > 2b_u > 3b_u \sim 3a_g > 4a_g > 4b_u > 5a_g > 1a_u > 1b_g.$$

Четыре нижние орбитали s -типа дают среднее значение $I_B = 21,2$ эВ, что на 0,6 эВ ниже соответствующего значения для бутана (меньший С-Н-связывающий вклад $H1s$). В то же время увеличение порядка С-С-связей привело к возрастанию величины расщепления s -уровней от 5,9 в C_4H_{10} до 6,7 эВ (см. табл. 1, 3). Два первых потенциала ионизации соответствуют $\pi_2(1b_g)$ - и $\pi_1(1a_u)$ -орбиталам. Для верхней МО $1b_g$ вертикальный переход совпадает с адиабатическим, что характерно для слабосвязывающих π -орбиталей (колебательные частоты в первой полосе 1520, 1180 и 500 cm^{-1} [5]). Из последующих членов ряда линейных алкенов $H(CH=CH)_nH$ изучена структура π -МО *цис*- и *транс*-гексатриена [13, 53], *транс*-октатетраена [52]. Расщепление энергии ионизации π -уровней возрастает от 2,5 эВ ($n = 2$) до 3,6 эВ ($n = 3$) и 4,2 эВ ($n = 4$) (табл. 3). В двух последних соединениях верхняя σ -МО лежит выше π_1 -уровня.

Приведенная в табл. 3 идентификация I_B предполагает выполнимость одно-электронной картины ионизации для всех МО. Однако в последние годы в ряде работ методом ССП X-Ф КВ показано, что в плоских молекулах с сопряженными двойными связями уже для первого возбужденного состояния имеет место значительное (4 : 1 по неэмпирическому расчету для C_4H_{10} [64]) смешивание купмансовского и некупмансовского состояний [64, 71-74] (см. разд. 1.2.2

в [1]). В результате такого смешивания состояний одно- и двухэлектронного возбуждений нарушается однозначное соответствие между I_2 , I_3 и т.д. и занятыми π -МО полиенов. Например, в случае C_4H_{10} конфигурации π -электронов π_1^1 , π_2^2 2A_u и π_1^2 , π_2^0 , π_3^1 2A_u имеют близкие энергии, смешиваясь, порождают нижнее ${}^2A_u^-$ и верхнее ${}^2A_u^+$ состояния (расщепление 1,88 эВ [54]). ${}^2A_u^-$ -состояние содержит большой вклад первой конфигурации.

Данные из ФЭ-спектров алкилпроизводных алифатических алкенов с $n = 2, 3$ опубликованы в работах [13, 53, 70, 75-77]. Наглядное доказательство решающей роли σ - π -сопряжения в дестабилизации π -уровней дают ФЭ-спектры метилбутадиенов. CH_3 -группы в положениях 1,4 и 2,3 в равной степени понижают $I_B(\pi)$, однако величина $\Delta I_B(\pi)$ сильно зависит от положения заместителя (рис. 8). Как показали Хейлброннер с сотрудниками [53], последний эффект объясняется наложением двух факторов: а) различного вклада $C2p$ -орбиталей в π_1 и π_2 -МО; б) перекрыванием псевдо- π -орбиталей CH_3 -групп в положениях 2 и 3 не только с $C2p$ -орбиталью ближайшего атома, но и атомов второй кратной связи. Второй фактор усиливает возмущение π_1 -орбитали и ослабляет для π_2 . Большое различие в сдвигах $I_B(\pi_1)$ и $I_B(\pi_2)$ для соединений X и XI подтверждает решающую роль сверхсопряжения во влиянии CH_3 -групп на значения $I_B(\pi)$.

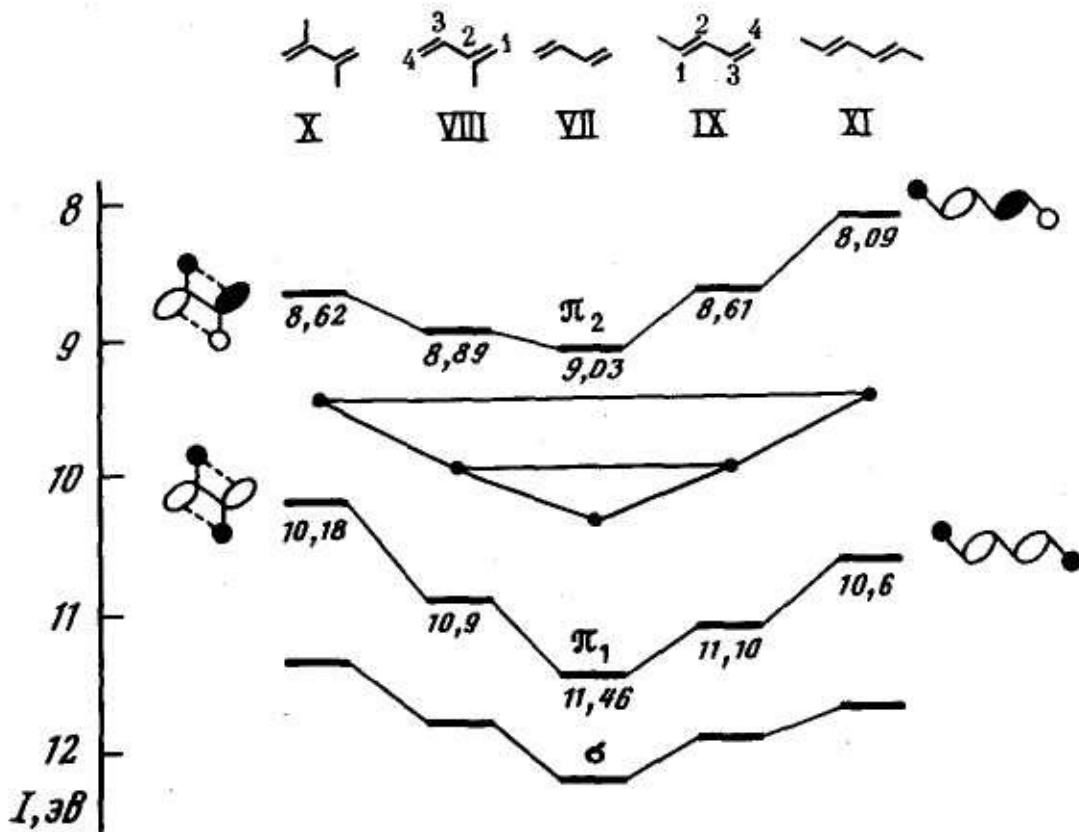
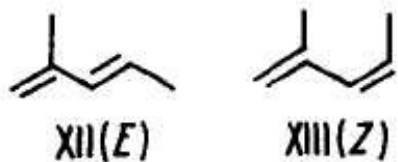


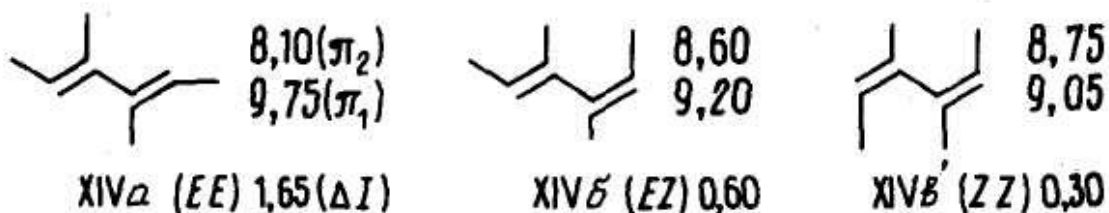
Рис. 8. Влияние сверхсопряжения на $\overline{I(\pi)}$ метилбутадиенов

Величина $\Delta I(\pi)$ в алкилбутадиенах зависит не только от эффективности π - σ -сопряжения, но и от некопланарности бутадиенового фрагмента. Как показано в работе [75], величина $\Delta I(\pi)$ для двух конформеров 2-метил-пентадиена-1,3 составляет 2,04 (XII) и 1,55 эВ (XIII).



В газовой фазе доминирует скрученный конформер Z.

В случае 1,2,3,4-тетраметилбутадиена в конфигурациях *EZ* и *ZZ* (XIVб, XIVв) пространственные факторы нарушают коллинеарность двух кратных связей. Из простого соотношения для энергий π -уровней $I(\pi_{1,2}) = I(\pi) \pm B_{\pi\pi} \cos \varphi$ авторы работы [77] определили угол для трех конфигураций XIV.



Значения I_b для некоторых циклоалкенов с *экзо*- и *эндо*-кратными связями приведены в табл. 5. ФЭ-спектры соединений $C=C-(CH_2)_n$ ($n = 1 \div 8$) исследованы в работах [7, 13, 66, 78]. Немонотонность в изменении энергии верхней σ -МО в четырех первых соединениях (10,95; 11,04; 11,6; 10,7...) объяснена в работе [79] напряжением σ -связей в малых циклах. В циклических диенах значение $\bar{I}_b(\pi)$ с увеличением числа метиленовых групп монотонно понижается от 9,65 до 9,36 эВ [80]. Величина $\Delta I(\pi)$ принимает значения от 2,50 эВ ($n = 2$) до 1,32 эВ ($n = 4$) вследствие изменения угла φ между узловыми плоскостями двойных связей.

Таблица 5

Значения I_b для циклоалкенов и метиленициклоалкенов

Соединение	I_b -отнесение, эВ	Литература
	9,67 9,82-2b ₁ ; 10,95-2b ₂ ; 12,59-4a ₁ ; 14,95-1b ₁ ; 16,68-3a ₁ ; 18,28-1b ₂ ; 19,51-2a ₁	[66]
	9,42-b ₁ ; 10,02-b ₂ ; 11,60-b ₁ ; 12,25-a ₁ ; 13,27-a ₁	[34]
	8,58-b ₁ ; 9,30-b ₂ ; 10,76-b ₁ ; 11,85-a ₁	[34]
	9,42 9,59-2b ₁ ; 11,04-3b ₂ ; 11,80-5a ₁ ; 12,84-1a ₂ ; 13,40-4a ₁ ; 15,54-1b ₁ ; 16,44-3a ₁ ; 17,2-2b ₂ ; 20,7-1b ₂	[66]
	8,24-b _{2g} (π); 11,5-b _{2u} ; 12,2-b _{1u} (π); 13,4-b _{3u} ; 14,0-a _g	[81]

Таблица 5 (продолжение)










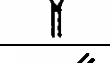





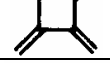
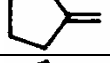
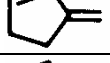
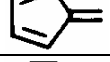
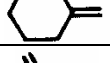







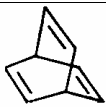
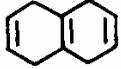
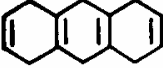
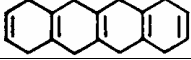
	9,03 9,20- a' (π); 11,6- a'' ; 12,0- a' ; 12,2- a'' ; 12,6- a' ; 13,08- a' ; 14- a'' ; 15,8- a' ; 16,1- a' ; 17,3- a'' ; 19,0- a' ; 22,0- a' , a'' ; 26,0- a'	[47, 66]
	8,57 - a_2 ; 10,72- b_1 (π); 12,3- b_2 ; 12,6- a_1 ; 13,2- a_1 ; 13,8- b_2 ; 14,8- b_1 ; 16,4- a_1 ; 17,5- b_2 ; 18,4- a_1 ; 22,0- a_1 ; 22,3- b_2 ; 26- a_1	[5, 82]
	8,94 9,11- π ; 10,7; 11,3; 11,7; 12,8; 13,2; 13,2; 13,8; 14,5; 15,2; 16,3; 16,7; 19,3; 19,8; 22,8; 23,5	[13, 47]
	8,82 - $2b_{1u}$; 9,88- $1b_{3g}$; 11,0 ; 12,0; 12,0; 13,3; 13,7; 13,7; 14,7; 16,6; 16,6; 18,6; 20,2; 23,0	[13]
	8,81- $1b_{1u}$; 9,32- b_{3g} ; 10,25; 11,10; 11,94; 13,49	[22]
	8,25 - $2a_2$; 10,7- $2b_1$; 11,3; 11,8; 12,7; (13,0); 13,5; 14,0; 14,9; 16,4; 16,4; 18,8; 19,9; 23,1; 23,9	[13]
	8,8 8,98- π ; 9,8 10,50; 11,78	[83]
	8,0 8,42- a_1 (π); 9,4 9,78- e (π); 10,7; 11,15- b_2 (π); 11,55- b_1 ; 12,6- e ; 14,7-15,3- b_2 , a_1 , e , a_2 ; 16,5- a_1 ; 18,0- e	[80, 83]
	9,57- $2b_1$; 10,47- $3b_2$; 11,35- $5a_1$; 13,08- $1a_2$; 14,52- $2b_2$; 15,75- $4a_1$; 16,0- $1b_1$; 17,45- $3a_1$; 19,72- $1b_2$; 22,2- $2a_1$	[66]
	8,94- e'' (π); 10,7-11,5- e' ; 13,0- a'' (π)	[84]
	9,35- $3b_1$; 10,93- $4b_2$; 11,7- $6a_1$; 12,2- $3b_2$; 12,7- $2b_1$; 13,5- $1a_2$; 14,5- $2b_2$; 15,7- $5a_1$, $1b_1$; 17,0- $4a_1$; 19,5- $3a_1$; 21,4- $1b_2$	[66]
	9,08- $2b_{1u}$ (π); 9,94- $1b_{3g}$ (π); 11,0- $3b_{3u}$; 11,4- $2b_{1g}$; 12,4- $3b_{2u}$; 13,5- $1b_{2g}$; 14,2- $2b_{3u}$; 15,1-15,5- $1b_{1u}$, $1b_{1g}$, $4a_g$; 17,1- $3a_g$; 17,4- $2b_{2u}$; 21,5- $1b_{3u}$; 22,0- $2a_g$	[85]
	8,66- $2a_2$; 10,62- $2b_2$; 11,2- $7a_1$; 11,7- $5b_1$; 12,1- $6a_1$; 12,9- a_2 ; 13,9- b_1 ; 15,0; 15,3; 15,3-15,6- a_1 , b_2 , a_1	[85]
	8,80- b_1 (π); 9,44- a_2 (π); 11,5- a_1 ; 12,3- b_2 ; 13,3- b_1 (π), a_1 ; 14,1- b_2 ; 15,2- a_1 ; 15,9- b_1	[86]
	8,35- b_{1u} (π); 9,67- e_g (π); 11,0- b_{1g} ; 11,9-12,6- e_u ; 13,1- a_{2u} (π)	[87]
	9,14- b (π); 11,1- b ; 11,44- a ; 11,9- b ; 12,2-12,6- a , a ; 13,4- b ; 14,1- b ; 14,5- a ; 15,8- a , b ; 17,1- a ; 18,86- b ; 20,5- $3a$; 22,7- $1b$	[66]
	8,40- a'' ; 10,85- a'' ; 11,6- a'	[88]
	8,36 8,55- $1a_2$; 9,54- $2b_1$; 12,1- b_2 (σ); 12,8- $1b_1$, a_1 ; 13,6- b_2 , a_1	[13]
	9,13- π ; 10,64- σ	[89]
	9,27- π_2 ; 9,49- π_1 ; 11,0- σ	[89]

Таблица 5 (продолжение)

	8,92- π_2 ; 9,85- π_1 ; 10,98- σ	[89]
	9,00- π_3 ; 9,21- π_2 ; 10,13- π_1 ; 11,28- σ	[89]
	7,70- $a_2(\pi_4)$; 9,6- ${}^2B_1(KB)$; 10,05- $a_2(\pi_3)$; 10,49- $b_1(\pi_2)$; 11,44- $a_1(\sigma)$; 12,14- $b_2(\sigma)$; 13,0- $b_1(\pi_1)$	[90]
	7,87- ${}^2B_{2u}$; 9,7- ${}^2B_{1g}$; ${}^2B_{2g}(KB)$; 11,4	[91]
	8,96- $a_g(\pi^+)$; 9,93- b_u ; 10,13- $b_u(\pi^-)$; 10,57- a_u ; 11,6- a_u	[92]
	9,05- π ; 10,03; 12,64; 14,90; 15,73; 16,68; 18,50	[93]
	8,87- $b_2(\pi)$; 9,45- $a_1(\pi)$; 10,42; 11,05; 12,61; 13,16	[93]
	8,23- $a'_2(\pi)$; 9,45 9,65- $a_1(\pi)$ -10,02- $e'(\pi)$; 11,25- e'' ; 11,9- a' ; 13,2; 13,9; 14,7	[94]
	8,27- b_{1u} ; 9,03- b_{3g} ; 9,60- b_{1u} ; 10,35- $b_{1g}(\sigma)$; 11,35; 12,35	[95]
	8,16- b_{1u} ; 8,55- b_{3g} ; 9,15- b_{1u} ; 9,50- b_{3g} ; 9,98- $b_{1g}(\sigma)$; 11,15	[95]
	8,14- b_{1u} ; 8,55- b_{3g} , b_{1u} ; 9,25- b_{3g} ; 9,5- b_{1u} ; 9,8- $b_{1g}(\sigma)$; 10,9	[95]

Наглядный пример влияния геометрии двойных связей на величину $\Delta I(\pi)$ дают октатетраен (XV) и его гидрированные производные (XVI-XXI), исследованные методом ФЭС в работе [83]. С увеличением в цикле числа сопряженных связей (XV-XVIII) расщепление π -уровней возрастает до 2,72 эВ, а значение $\overline{I(\pi)}$ изменяется от 9,0 до 9,8 эВ (рис. 9). Рост $\overline{I(\pi)}$ при увеличении степени ненасыщенности наблюдается для всех углеводородов и вызван понижением электронной плотности на атомах углерода и ослаблением эффекта сверхсопряжения. Из величины $\Delta I(\pi)$ авторы работы [83] получили для соединений XV-XVII значения φ , равные 59, 53 и 59° соответственно. В соединениях XVII, XIX-XX, XVI, XXI значения $I(\pi)$ зависят от положения двойных связей и геометрии циклов. Перекрытие полос двух изолированных π -орбиталей соединения XX свидетельствует о компенсации взаимодействий «через пространство» и «через связи», что возможно только при конформации «лодки». В соединениях XIX и XVII в результате взаимодействия «через пространство» величина $\Delta I(\pi)$ увеличивается до 0,66 и 1,32 эВ соответственно. Добавление в XXI третьей π -связи ведет не к росту, а к снижению величины $\Delta I(\pi)$ до 0,94 эВ вследствие геометрических факторов (угол увеличивается до 69°).

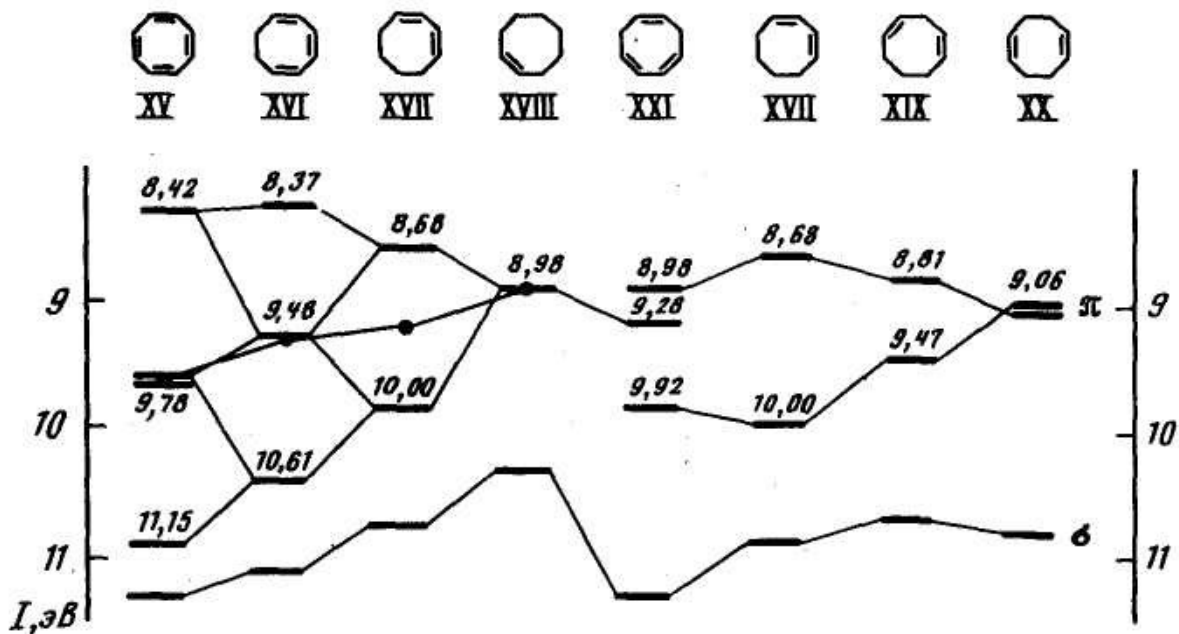










Рис. 9. Корреляция $I_b(\pi)$ циклооктатетраена и его гидрированных производных

Сравнительный анализ электронного строения *эндо*- и *экзо*-циклоалкенов по результатам ФЭС опубликован в работе [89]. В менее стабильных *экзо*-алкенах значение $I(\pi)$ ниже, причем разность последовательно уменьшается от 0,25 эВ для трехчленных циклов до 0,02 эВ для шестичленных (см. табл. 5). Авторы работы [89] объяснили различие в $I(\pi)$ более существенным вкладом сверхсопряжения в *эндо*-циклоалкенах. В *экзо*-диеновых соединениях с сопряженными связями стерические факторы препятствуют делокализации π -электронов, что проявляется в аномально низкой величине $\Delta I(\pi)$. Например, в 1,2-диметиленциклогексане $\Delta I(\pi) = 0,9$ эВ, а в циклогексадиене — 2,5 эВ (табл. 5).

Таблица 6

Средние значения ($\overline{I_b(\pi)}$) и величины расщепления ($\Delta I(\pi)$) для π -уровней (эВ)

Параметр	$n = 3$				$n = 4$			
								
$\overline{I_b(\pi)}$	10,15	10,16	10,27	10,30	10,07	(9,78)	10,20	10,30
$\Delta I_b(\pi)$	3,6	3,1	4,1	4,2	4,2	(2,7)	4,7	5,3

Из серии $[n]$ радиаленов методом ФЭС изучено строение $[3]$ радиалена [84] и $[4]$ радиалена [87], что позволяет сопоставить значения $I(\pi)$ для непредельных углеводородов с четырьмя топологиями кратных связей: линейных C_nH_{n+2} , циклических C_nH_n , $[n]$ радиаленов C_nH_n и циклоалкенов с *эндо*- и *экзо*- π -связями. Значения $\overline{I(\pi)}$ для всех представленных в табл. 6 соединений (кроме циклооктатетраена) лежат в пределах $10,2 \pm 0,1$ эВ, наибольшее расщепление значений энергии π -уровней имеют радиалены и молекулы с разветвленной цепью.

Аномальное значение $\overline{I(\pi)}$ и чрезвычайно низкая величина $\Delta I_B(\pi)$ для C_8H_8 объясняется неплоской конформацией молекул, при которой π - π -взаимодействие ослаблено, π - σ -смешивание «выталкивает» π -уровни.

По-видимому, нарушение одноэлектронной картины ионизации для линейных алкенов [52, 73], фульвена и *o*-хинодиметана [72, 90, 91, 96, 97] не влияет заметно на значения $\overline{I(\pi)}$.

Таблица 7

Значения I_B для углеводородов с кумулированными двойными связями

Соединение	I_B отнесение, эВ	Литература
	9,62 10,07-10,64-2e; 14,1 14,9-1e; 15,5-2b ₂ ; 17,4-2a ₁ ; 22,0-1b ₂ ; 24,4-1a ₁	[13, 98]
	9,33-a''(π_2); 10,06-a'(π_1)	[13, 98]
	9,13- π_2 ; 9,65- π_1 ; 12,7; 13,0; 13,7; 14,2; 14,6; 15,7; 16,6	[13, 98]
	8,47- π_2 ; 8,96- π_1	[98]
	9,15-1b _{3g} ; 9,98-2b _{3u} ; 11,70-1b _{2u} ; 14,2-1b _{2g} ; 15,0-1b _{3u} ; 15,5-3a _g ; 16,5-2b _{1u} ; 20,6-2a _g ; 23,0-1b _{1u}	[13, 99]
	8,67-9,2-3e; 11,8-2e; 14,6-1e; 15,8-3b ₂	[13, 100]

Последовательность орбитальных I_B для простейшей молекулы с кумулированными двойными связями — аллена $H_2C=C=CH_2$, по результатам ФЭС [98, 101, 102] имеет вид $2e < 1e \leq 2b_2 < 2a_1 < 1b_2 < 1a_1$ (табл. 7). МО $2e$ — вырожденная пара акопланарных π -орбиталей с заметным вкладом $\sigma(CH_2)$ -связывающих, ян-теллеровское расщепление составляет 0,57 эВ [98]. Следующая орбиталь $1e$ локализована преимущественно на CH_2 -группах. Орбиталь $2b_2$ — C-C-связывающая *p*-типа, а три последних — *s*-типа.

3. АЛКИНЫ

Электронная конфигурация молекулы ацетилена (этина), по данным квантовохимических расчетов и ФЭ-спектроскопии [7, 13, 103-105], имеет вид $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4$. Верхняя вырожденная π -орбиталь, формально несущая двукратное связывание, в ФЭ-спектре дает полосу, колебательная структура которой характерна для слабосвязывающей МО. Частота $\nu(C\equiv C)$ при удалении π -электрона понижается на 8%, а $2\sigma_g$ -электрона — на 13% (табл. 8) [104]. В состоянии иона с вакансией на $1\sigma_u$ -орбитали в соответствии со связывающим характером МО частота $\nu_1(CH)$ понижается на 47%, а $\nu_2(C\equiv C)$ увеличивается на 13%. Значения I_B для двух МО *s*-типа близки к соответствующим значениям C_2H_6 и C_2H_4 (табл. 9 и 10). В спектрах C_2H_2 и C_2D_2 , полученных с высоким разрешением в режиме сверхзвуковой струи [104], обнаружено возбуждение деформационных колебаний (см. табл. 8).

Таблица 8

Энергии ионизации (эВ) и частоты нормальных колебаний (см^{-1}) для C_2H_2 и C_2D_2 [104]

Состояние	I_a	I_b^*	$\nu_1(\text{CH})$	$\nu_2(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu_4(\text{деф.})$	$\nu_5(\text{деф.})$
$\text{C}_2\text{H}_2 \tilde{X} \Sigma_g^+$	—	—	3399	1982	608	729
$\text{C}_2\text{H}_2^+ \tilde{X}^2\Pi_u$	11,403	11,403		1829	837	
\tilde{A}^2A_g	16,297	16,48 (0,0,0,3,0)	2530	1730	492	605
$\tilde{B}^2\Sigma_u^+$	18,391	18,70 (0,1,0,0,0)	1815	2500	—	—
$\text{C}_2\text{D}_2 \tilde{X}^1\Sigma_g^+$	—	—	2700	1762	505	539
$\text{C}_2\text{D}_2^+ \tilde{X}^2\Pi_u$	11,405	11,405	2572	1651	702	
\tilde{A}^2A_g	16,35	16,69 (0,1,0,4,0)	2280	1450	339	516
$\tilde{B}^2\Sigma_u^+$	18,427	18,9 (1,1,0,0,0)	1475	2275	—	—

* Положение полосы максимально заселенного уровня (определено по приведенным в работе [104] спектрам), в скобках указан этот уровень.

ФЭ спектры ди- и триацетиленов, опубликованные в работах [5, 13, 105-107] и в цитируемых там работах, позволили сопоставить структуру π - и внутренних s -орбиталей для линейных алканов, алкенов и алкинов (табл. 9, 10). При анализе в приближении ТК ФЭ спектров непредельных углеводородов успешно

Таблица 9

Значения I_b для алкинов

Соединение	I_b -отнесение, эВ	Литература
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	11,403 - π_u ; 16,375- $2\sigma_g$; 18,404 18,73- $1\sigma_u$; 23,5- $1\sigma_g$	[5, 13]
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	10,36 - $2e$; 13,91 14,6- $1e$; 14,9 15,4- a_1 ; 17,4- a_1 ; 22,4- a_1 ; 23,9- $1a_1$	[5, 13]
$\text{HC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$	10,18 - a'' ; 10,3- a' ; 12,07 12,8; 13,4; 14,2; 15,8; 15,8; 17,2; 20,9; 22,9- $2a'$	[13, 103]
$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	9,92 - π ; 11,4 11,7; 13,4 ...; 19,3	[13, 103]
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	9,59 9,79- $2e_u$; 13,42 14,1- $3a_1$; 14,5- $1e_g$; 14,9- $1e_u$; 16,1- $2a_{2u}$; 21,1- $2a_{1g}$; 22,9- $1a_{2u}$; 25,0- $1a_{1g}$	[5]
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	10,17 -10,30- π_g ; 12,62-12,71- π_u ; 16,6 17,0- $3\sigma_g$; 17,5- $2\sigma_u$; 20,0- $2\sigma_g$; 23,3- $1\sigma_u$; 25,0- $1\sigma_g$	[5, 105]
$\equiv \text{---} \equiv \text{---}$	9,51 - $3e$; 12,02- $2e$; 14,6- a_1 ; 15,5- $1e$; 16,8- a_1 ; 19,2- a_1 ; 22,7- $3a_1$	[13]
$\text{---} \equiv \text{---} \equiv \text{---}$	8,92 9,08- $2e_g$; 11,48- $2e_u$; 13,7 14,3- $1e_g$; 14,5- $1e_u$; 15,2- $4a_{1g}$; 15,7- $3a_{2u}$; 18,6- $3a_{1g}$; 21,7- $2a_{2u}$; 23,0- $2a_{1g}$; 24,8- $1a_{2u}$	[5]
$\equiv \text{---} \equiv \text{---} \equiv$	9,50 9,63- $2\pi_u$; 11,55 11,64- $1\pi_g$; 12,89 12,97- $1\pi_u$; 16,8- $4\sigma_g$; 17,1- $3\sigma_u$; 18,9- $3\sigma_g$; 20,3- $2\sigma_u$; 22,8- $2\sigma_g$; 23,5- $1\sigma_u$; 24,8- $1\sigma_g$	[5, 13]
$\text{---} \equiv \text{---} \equiv \text{---} \equiv$	8,60- $3e_u$; 10,63- $2e_g$; 12,10- $2e_u$	[108]

Таблица 9 (продолжение)

	10,15 10,27-2b ₁ (π''); 10,50-4b ₂ (π''); 11,02-5a ₁ (π'); 1a ₂ (π''); 15,5-1b ₁ ; 4a ₁ ,...; 17,5-3a ₁ ; 18,0-2b ₂ ; 22,6-2a ₁	[13, 107]
	9,58-π ₃ ''; 10,58-π ₂ '; 12,00-π ₁ ''; 13,2-σ	[107]
	8,50 8,71-a _u (π''); 9,97-b _u (π'); 10,72 11,0-b _g (π''); 12,01-a _u (π''); 12,95-a _g ; 13,25-b _u ; 14,95-a _g ; b _u ; 16,05-a _g	[107]
	9,07-a _u (π''); 10,55-a _g (π'); 10,85-b _u (π'); 11,18-b _g (π''); 12,43-a _u (π''); 13,75-a _g ; 15,75-a _g ; b _u ; 16,4-a _g	[107]
	9,10-b ₁ (π''); 10,54-a ₁ (π'); 10,78-b ₂ (π'); 11,10-a ₂ (π''); 12,39-b ₁ (π'); 13,74-b ₂ ; 15,70-a ₁ , a ₁ ; 16,4-b ₂	[107]

используется модель ЛКСО (линейная комбинация связевых орбиталей). Кулоновские (A_d, A_l) и резонансные (B_d, B_l) интегралы для двойных и тройных связей, полученные из абсолютных значений $I_B(\pi)$ и величины расщепления π -уровней, позволяют с точностью $\sim 0,2$ эВ рассчитать $I_B(\pi)$ [107]

$$A_d = \langle \pi_d | H | \pi_d \rangle = -10,1 \text{ эВ}, \quad \langle \pi_l | H | \pi_l \rangle = -11,4 \text{ эВ},$$

$$B_{dd} = \langle \pi_d | H | \pi_{d'} \rangle \cong B.$$

Несмотря на приближенный характер равенства $I_B = -E$ и многоэлектронные эффекты для внутренних электронов, приведенные в табл. 10 данные для $\Delta I_B(s)$, $\overline{I_B(s)}$ углеводородов двух рядов хорошо согласуются с изменением порядка С-С-связи: а) рост $\Delta I(s)$ от 3,4 до 4,8 эВ в ряду С-С, С=С, С \equiv С и от 5,9 до 7,5 эВ в ряду (С-С)₂, (С=С)₂, (С \equiv С)₂ определяется, в основном, сокращением С-С-расстояния; б) понижение $\overline{I(s)}$ с увеличением степени ненасыщенности связано с понижением вклада $n1s$ -орбиталей, т.е. со снижением С-Н-связывающего характера, противоположный сдвиг $E_{CB}(C1s)$ обусловлен изменением эффективного заряда углерода [109]; в) s - p -смешивание, наиболее эффективное в линейных молекулах, проявляется в нарушении линейной зависимости $\overline{I_B(s)}$ от числа атомов Н в случае С₂- и нарушении монотонности для С₄-углеводородов.

Таблица 10

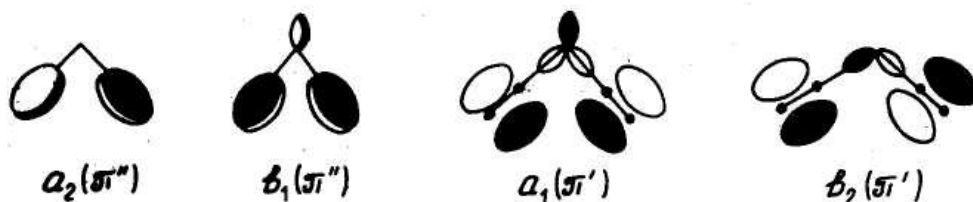
Данные для $E_{CB}(C1s)$ и валентных МО π - и s -типов

Параметр	H ₃ C-CH ₃	H ₂ C=CH ₂	HC \equiv CH	(H ₃ C-CH ₂) ₂	(H ₂ C=CH) ₂	(HC \equiv C) ₂
$\overline{I_B(\pi)}$		10,51	11,40		10,26	11,40
$\Delta I_B(\pi)$					2,47	2,55
$\overline{I_B(s)}$	22,2	21,3	21,1	21,6	21,2	21,4
$\Delta I_B(s)$	3,4	4,4	4,8	5,9	6,7	7,5
$E_{CB}(C1s)$	290,7	290,8	291,1	290,5		

Орбитальные энергии ионизации для некоторых алкилацетиленов, исследованных в [103, 110-112] и цитируемых там работах, приведены в табл. 9.

В молекуле пропина «отталкивание» $2e(\pi)$ - и $1e(\text{Me})$ -орбиталей ($\text{Me} = \text{CH}_3$), обусловленное π - σ -сверхсопряжением, дестабилизирует $e(\pi)$ на 1,04 эВ и стабилизирует $e(\text{Me})$ на 0,7 эВ (относительно $I_{\text{в}}(\pi)$ в C_2H_6). Незначительный вклад индуктивного эффекта в дестабилизацию π -уровня подтверждается химическим сдвигом $\text{C}1s$ -уровней. Преобладающий вклад сверхсопряжения в сдвиг $I(\pi)$ объясняет нарушение корреляции $I_{\text{в}}(\pi)$ с константами Тафта σ^* [103]. В диметилдиацетилене дестабилизация π_1 (1,14 эВ) и π_2 (1,25 эВ) отражает вклады $\text{C}2p$ -орбиталей крайних атомов в π_1 и π_2 , но для других алкильных групп сдвиги двух π -уровней близки [111, 113].

В алкадиинах с изолированными кратными связями прямое перекрывание π -орбиталей и взаимодействие «через связи» вызывают расщепление π -орбиталей на 0,5-1,0 эВ [107, 114]. Четыре π -орбитали в пентадиине-1,3 могут быть представлены в следующем виде:



Взаимодействие «через пространство» приводит к последовательности уровней $a_1 > b_1 > a_2 > b_2$, но π - σ -смешивание дестабилизирует $b_1(\pi')$, $a_1(\pi')$ и, в меньшей степени, $b_2(\pi')$, что изменяет последовательность $I_{\text{в}}(\pi)$ (табл. 9). Колебательный контур ФЭ полос несет информацию о степени делокализации π -электронов [107, 114]. Расщепление π -уровней в циклических алкадиинах изучено, например, в работах [115-117], электронное строение $[n]$ перициклинов ($n = 3 \div 6$) рассмотрено в [118, 119].

В углеводородах, содержащих сопряженные двойную и тройную связи, характер и энергии ионизации трех π -уровней легко установить по параметрам A_d , A_t , B_{dt} (см. выше). Поскольку A_t на 1,3 эВ выше параметра A_d , ВЗМО в $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — это связывающая комбинация π_d и π_t с преобладающим вкладом π_d ; третий заполненный уровень π_1 , по данным ФЭС [107, 120, 121], — связывающий для всех $\text{C}-\text{C}$ -связей. Второй уровень (π') вследствие взаимодействия с σ -орбиталями, дестабилизирован на $\sim 0,8$ эВ [107] (см. табл. 9). Структура π -уровней сопряженных связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ (*цис*- и *транс*-) исследована теоретически и методом ФЭС в [107], значения $I_{\text{в}}$ и отнесения приведены в табл. 9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. - М.: Наука, 1991. - 247 с.
2. Rabalais J.W., Bergmark T., Werme L.O. et al. // *Phys. scr.* - 1971. - Vol. 3, N 1. - P. 13-18.
3. Takeshita K. // *J. Chem. Phys.* - 1987. - Vol. 86, N 1. - P. 329-338.
4. Potts A.W., Streets D.G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II.* - 1974. - Vol. 70, N 5. - P. 875-884.
5. Bieri G., Asbrink L. // *J. Electron Spectrosc.* - 1980. - Vol. 20, N 1/2. - P. 149-167.
6. Rabalais J.W., Katrib A. // *Mol. Phys.* - 1974. - Vol. 27, N 4. - P.923-931.
7. Kimura K., Katsumata S., Ashiba Y. et al. *Handbook of He(I) photoelectron spectra of fundamental organic molecules.* - Tokyo: Jap. Sci. Soc. press. Halsted press, 1981. - 274 P.
8. Jones J.E., Schweitzer G.K., Grimm F.A. // *J. Electron Spectrosc.* - 1972. - Vol. 1, N 1. - P. 29-66.
9. Keller P.R., Taylor J.W., Carlson T.A. et al. // *Chem. Phys.* - 1985. - Vol. 99, N 2. - P. 317-321.
10. Bruckmann P., Klessinger M. // *Chem. Ber.* - 1978. - Bd. 111, N 3. - S. 944-957.
11. Bombach R., Dannacher J., Stadelmann J.-P., Neier R. // *Helv. chim. acta.* - 1983. - Vol. 66, N 2. - P. 701-717.
12. Gleiter R. // *Top. Curr. Chem.* - 1979. - Vol. 86. - P. 197-285.
13. Bieri G., Burger F., Heilbronner E., Maier J.P. // *Helv. chim. acta.* - 1977. - Vol. 60, N 7. - P. 2213-2233.
14. Honegger E., Huber H., Heilbronner E. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1985. - Vol. 107, N 24. - P. 7172-7174.
15. Gleiter R., Heilbronner E., Hekman M., Martin H.-D. // *Chem. Ber.* - 1973. - Bd. 106, N 1. - S. 28-34.
16. Kovac B., Klasinc L. // *Croat. chem. acta.* - 1978. - Vol. 51, N 1. - P.54-74.
17. Boschi R., Schmidt W., Suffolk R.J. et al. // *J. Electron Spectrosc.* - 1973. - Vol. 2, N 4. - P. 377-380.
18. Bischof P., Eaton P.E., Heilbronner E. et al. // *Helv. chim. acta.* - 1978. - Vol. 61, N 2. - P. 547-557.
19. Gleiter R., Krennrich G., Brinker U.H. // *J. Org. Chem.* - 1986. - Vol. 51, N 15. - P. 2899-2901.
20. Hemmersbach P., Klessinger M. // *Tetrahedron.* - 1980. - Vol. 36, N 10. - P: 1337-1343.
21. Gleiter R., Haider R., Conia J.-M. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Communs.* - 1979. - N 3. - P. 130-132.
22. Asmus P., Klessinger M., Meyer L.-U., Meijere A. // *Tetrahedron. Lett.* - 1975. - N 6. - P. 381-384.
23. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. - М.: Наука, 1987. - 347 с.
24. Potts A.W., Williams T.A., Price W.C. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* - 1972. - Vol. 54. - P. 104-115.
25. Heilbronner E., Maier J.P. // *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications / Ed. C.R. Brundle, A.D. Baker.* - L.: Acad. press, 1977. - Vol. 1. - P. 205-292.
26. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнс, Дж. Вэнник, В. Декейсер; Пер. с англ. под ред. В.И. Раховского. - М.: Мир, 1981. - 467 с.

27. Rabalais J.W. Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy. - N.Y.: Wiley, 1977. - 454 p.
28. Murrell J.N., Schmidt W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. - 1972. - Vol. 68, N 10. - P. 1709-1718.
29. Shiromaru H., Katsumata S. // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1984. - Vol. 57, N 12. - P. 3543-3551.
30. Rao C.N.R., Basu P.K., Hegre M.S. // Appl. Spectrosc. Rev. - 1979. - Vol. 15, N 1. - P. 1-193.
31. Aoyama M., Masuda S., Ohno K. et al. // J. Phys. Chem. - 1989. - Vol. 93, N 5. - P. 1800-1805.
32. Pireaux J.J., Svensson S., Basilier E. et al. // Phys. Rev. A. - 1976. - Vol. 14, N 6. - P. 2133-2145.
33. Lindholm E., Fridh C., Asbrink L. // Faraday Discuss. Chem. Soc. - 1972. - Vol. 54. - P. 127-138.
34. Племенков В.В., Виллем Я.Я., Виллем Н.В. и др. // Журн. общ. химии. - 1981. - Т. 51, №9. - С. 2076-2080.
35. Bischof P., Gleiter R., De Meijere A., Meyer L.-H. // Helv. chim. acta. - 1974. - Vol. 57, N 6. - P. 1519-1533.
36. Spanget-Larsen J., Gleiter R., Gubernator K. et al. // J. Org. Chem. - 1982. - Vol. 47, N 16. - P. 3082-3089.
37. Bischof P., Gleiter R., Taylor R.T. et al. // J. Org. Chem. - 1978. - Vol. 43, N 12. - P. 2391-2396.
38. Чуйко В.А., Манулов Э.П., Чижов Ю.В., Тимошенко М.М. // Химия природ. соединений. - 1985. - № 5. - С. 639-644.
39. Lehn J.M., Wipff G. // Theor. chim. acta. - 1977. - Vol. 33, N 1. - P. 43-50.
40. Bischof P., Bohm M., Gleiter R. et al. // J. Org. Chem. - 1978. - Vol. 43, N 12. - P. 2387-2390.
41. Schulman J.M., Fischer C.R., Solomon P., Venanzi T.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - Vol. 100, N 10. - P. 2949-2953.
42. Worley S.A. // J. Electron Spectrosc. - 1975. - Vol. 6, N 2. - P. 157-161.
43. Honegger E., Heilbronner E., Urbanek T., Martin H.-D. // Helv. chim. acta. - 1985. - Vol. 68, N 1. - P. 23-38.
44. Brundle C.R., Robin M.B., Kuebler N.A., Bosch H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - Vol. 94, N 5. - P. 1451-1465.
45. Carlier J., Better R. // Ibid. - 1979. - Vol. 17, N 2. - P. 91-99.
46. Cvitas T., Klasinc L. // Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. - 1984. - N 18. - P. 537-546.
47. Streets D.G., Potts A.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. - 1974. - Vol. 70, N 9. - P. 1505-1515.
48. Keller P.R., Taylor J.W., Carlson T.A. et al. // J. Electron Spectrosc. - 1984. - Vol. 33, N 4. - P. 333-345.
49. Mintz D.M., Kuppermann A. // Ibid. - 1979. - Vol. 71, N 8. - P. 3499-3513.
50. Kimira K., Katsumata S., Yamazaki T., Wakabayashi H. // J. Electron Spectrosc. - 1975. - Vol. 6, N1. - P. 41-52.
51. Krause D.A., Taylor J.W., Fenske R.F. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - Vol. 100, N1. - P. 718-723.
52. Jones T.B., Maier J.P. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. - 1979. - Vol. 31, N 3. - P. 287-291.

53. Beez M., Bieri G., Bock H., Heilbronner E. // *Helv. chim. acta.* - 1973. - Vol. 56, N 3. - P. 1028-1046.
54. Bally T., Nitsche S., Roth K., Haselbach E. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1984. - Vol. 106, N 14. - P. 3927-3933.
55. Mains G.J., George P., Bock G.W. et al. // *J. Mol. Struct.* - 1977. - Vol. 41, N 1. - P. 87-98.
56. Schweig A., Weidner U., Berger J.G. et al. // *Tetrahedron Lett.* - 1973. - N 8. - P. 557-560.
57. Gleiter R., Haider R., Bischof P., Lindner H.-J. // *Chem. Ber.* - 1983. - Bd. 116, N 11. - S. 3736-3743.
58. Cvitas T., Gusten H., Klasinc L. // *J. Chem. Phys.* - 1979. - Vol. 70, N 1. - P. 57-60.
59. Koppel H., Domcke W., Cederbaum L.S., Niessen W. von // *J. Chem. Phys.* - 1978. - Vol. 69, N 9. - P. 4252-4263.
60. Koppel H., Cederbaum L.S., Domcke W., Niessen W. von // *Ibid.* - 1982. - Vol. 77, N 8. - P. 2014-2022.
61. Koppel H., Cederbaum L.S., Domcke W. // *Chem. Phys. Lett.* - 1984. - Vol. 110, N 5. - P. 469-473.
62. Pollard J.E., Trevor D.J., Reutt J.E. et al. // *J. Chem. Phys.* - 1984. - Vol. 81, N 12. Pt. 1. - P. 5302-5309.
63. Carlier J., Botter R. // *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol.* - 1984. - Vol. 81, N 6. - P. 371-380.
64. Katrib A., Rabalais J.W. // *J. Phys. Chem.* - 1973. - Vol. 77, N 19. - P. 2358-2363.
65. Masclet P., Grosjean D., Mouvier G., Dubois J. // *Ibid.* - 1973. - Vol. 2, N 3. - P. 225-237.
66. Wiberg K.B., Ellison G.B., Wendoloski J.J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1976. - Vol. 98, N 23. - P. 7179-7182.
67. Grant J.L., Hale P.D., Stair P.C. // *J. Electron Spectrosc.* - 1986. - Vol. 40, N 3. - P. 271-284.
68. Asbrink L., Fridh C., Lindholm E. // *Chem. Phys. Lett.* - 1977. - Vol. 52, N 1. - P. 63-68, 69-71.
69. Worley S.D., Webb T.R. // *J. Organometal. Chem.* - 1979. - Vol. 168, N 1. - P. C16-C20.
70. Chiang H.J., Worley S.D. // *J. Electron Spectrosc.* - 1980. - Vol. 21, N 2. - P. 121-134.
71. Bigelow R.W. // *Chem. Phys.* - 1983. - Vol. 80, N 1/2. - P. 45-62.
72. Schulz R., Schweig A., Zittlau W. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1983. - Vol. 105, N 10. - P. 2980-2984.
73. Schulz R., Schweig A., Zittlau W. // *Chem. Phys. Lett.* - 1984. - Vol. 106, N 5. - P. 467-471.
74. Bigelow R.W. // *J. Mol. Struct. Theochem.* - 1986. - Vol. 137, N 1/2. - P. 113-120.
75. Werstiuk N.H., Timmins G. // *Can. J. Chem.* - 1988. - Vol. 66, N 11. - P. 2954-2956.
76. Mollere P.D., Houk K.N., Bomse D.S., Morton T.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1976. - Vol. 98, N 16. - P. 4732-4736.
77. Honegger E., Zhong-Zhi Y., Heilbronner E. et al. // *Helv. chim. acta.* - 1984 - Vol. 67, N 3. - P. 640-653.
78. Wiberg K.B., Ellison G.B., Brundle C.R., Kuebler N.A. // *Chem. Phys. Lett.* - 1976. - Vol. 41, N 1. - P. 37-38.
79. Clary D.C., Lewis A.A., Morland D. et al. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II.* - 1974. - Vol. 70, N 12. - P. 1889-1894.
80. Palmer M.H. // *J. Mol. Struct.* - 1988. - Vol. 178. - P. 79-87.

81. Kreile J., Munzel N., Schkeig A., Specht H. // *Ibid.* - 1986. - Vol. 124, N 2. - P. 140-146.
82. Derrick P.J., Lindholm E., Edqvist O. et al. // *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.* - 1971. - Vol. 6, N 3/4. - P. 203-215.
83. Batich C., Bischof P., Heilbronner E. // *J. Electron Spectrosc.* - 1973. - Vol. 1, N 4. - P. 333-334.
84. Bally T., Haselbach E. // *Helv. Chim. Acta.* - 1978. - Vol. 61, N 2. - P. 754-761.
85. Hemmersbach P., Klessinger M., Bruckmann P. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1978. - Vol. 100, N 20. - P. 6344-6347.
86. Blickle P., Hopf H., Bloch M., Jones T.B. // *Chem. Ber.* - 1979. - Bd. 112, N 11. - S. 3691-3702.
87. Bally T., Buser V., Haselbach E. // *Helv. Chim. Acta.* - 1978. - Vol. 61, N 1. - P. 38-45.
88. Brogli F., Clark P.A., Heilbronner E., Neuenschwander M. // *Angew. Chem.: Int. Ed.* - 1973. - Vol. 12, N 5. - P. 422-423.
89. Asmus P., Klessinger M. // *Tetrahedron.* - 1974. - Vol. 30, N 15. - P. 2477-2483.
90. Krelle J., Munzel N., Schulz R., Schweig A. // *Chem. Phys. Lett.* - 1984. - Vol. 108, N 6. - P. 609-612.
91. Koenig T., Southworth S. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1977. - Vol. 99, N 8. - P. 2807-2809.
92. Spanget-Larsen J., Gleiter R., Paquette L.A. et al. // *Theor. Chim. Acta.* - 1978. - Vol. 50, N2. - P. 145-158.
93. Bischof P., Hashmall P., Heilbronner E., Hornung V. // *Helv. Chim. Acta.* - 1969. - Vol. 52, N 6. - P. 1745-1749.
94. Haselbach E., Heilbronner E., Schrober G. // *Helv. Chim. Acta.* - 1971. - Vol. 54, N 1. - P. 153-162.
95. Heilbronner E., Brogli F., Vogel E. // *J. Electron Spectrosc.* - 1976. - Vol. 9, N 3. - P. 227-239.
96. Spanget-Lorsen J. // *Croat. Chem. Acta.* - 1984. - Vol. 57, N 5. - P. 991-1010.
97. Bigelow R.W. // *Chem. Phys. Lett.* - 1983. - Vol. 100, N 5. - P. 445-449.
98. Brogli F., Crandall J.K., Heilbronner E. et al. // *J. Electron Spectrosc.* - 1973. - Vol. 2, N 6. - P. 455-465.
99. Brogli F, Heilbronner E., Kloster-Jensen E. et al. // *Chem. Phys.* - 1974. - Vol. 4, N1. - P. 107-119.
100. Bieri G., Dill J.D., Heilbronner E. et al. // *Helv. Chim. Acta.* - 1977. - Vol. 60, N 2. - P. 629-637.
101. Turner D.W., Baker C, Baker A.P., Brundle C.R. *Molecular photoelectron spectroscopy.* - L.: Wiley-Intersci., 1970. - 386 p.
102. Runge W. // *The chemistry of the aliens.* - L.; N.Y.: Acad. press, 1982. - Vol. 3. - P. 777-873.
103. Carlier P., Dubois J.E., Masclet P., Mouvier G. // *J. Electron. Spectrosc.* - 1975. - Vol. 7, N 1. - P. 55-67.
104. Reutt J.E., Wang L.S., Pollard J.E. et al. // *J. Chem. Phys.* - 1986. - Vol. 84, N 6. - P. 3022-3031.
105. Bieri G., Schmelzer A., Asbrink L, Jonsson M. // *Chem. Phys.* - 1980. - Vol. 49, N 2. - P. 213-224.
106. Bieri G., Heilbronner E, Jones T.B. et al. // *Phys. Scr.* - 1977. - Vol. 16, N 5/6. - P. 202-210.
107. Brogli F, Heilbronner E., Wirz J., Kloster-Jensen E. // *Ibid.* - 1975. - Vol. 58, N 8. - P. 2520-2545.

108. Brogli F., Heilbronner E., Hornung V., Kloster-Jensen E. // *Ibid.* - 1973. - Vol. 56, N 7. - P. 2171-2178.
109. Jolly W.L., Bomben K.D., Eyermann C.J. // *Atomic Data and Nucl. Data Tabl.* - 1984. - Vol. 31. - P. 433-493.
110. Niessen W. von, Cederbaum L.S., Schirmer J. et al. // *J. Electron Spectrosc.* - 1982. - Vol. 28, N 1. - P. 45-78.
111. Heilbronner E., Jones T.B., Maier J.P. // *Helv. Chim. Acta.* - 1977. - Vol. 60, N 5. - P. 1697-1700.
112. Andreocci M.V., Bitchev P., Carusi P., Furlani A. // *J. Electron Spectrosc.* - 1979. - Vol. 16, N 1. - P. 25-34.
113. Heilbronner E., Jones T.B., Kloster-Jensen E., Maier J.P. // *Helv. Chim. Acta.* - 1978. - Vol. 61, N 6. - P. 2040-2046.
114. Nagy-Felsobuki E, Peel J.B., Willett G.D. // *Chem. Phys. Lett.* - 1979. - Vol. 68, N 2/3. - P. 523-526.
115. Bieri G., Heilbronner E., Kloster-Jensen E. et al. // *Helv. Chim. Acta.* - 1974. - Vol. 57, N 5. - P. 1265-1283.
116. Gleiter R., Karcher M., Schafer W. // *Tetrahedron Lett.* - 1985. - Vol. 26, N 13. - P. 1635-1638.
117. Santiago C., Houk K.N., De Cicco G.J., Scott I.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1978. - Vol. 100, N 3. - P. 692-696.
118. Houk K.N., Strozier R.W., Santiago C. et al. // *Ibid.* - 1979. - Vol. - 101, N 18. - P. 5183-5185.
119. Houk K.N., Scott L.T., Rondan N.G. et al. // *Ibid.* - 1985. - Vol. 107, N 23. - P. 6556-6562.
120. Hoorn M.D. van // *J. Electron Spectrosc.* - 1975. - Vol. 6, N 1. - P. 65-69.
121. Carlier P., Mouvier G., Mesnard D., Miginiac L. // *Ibid.* - 1979. - Vol. 16, N 2. - P. 147-167.