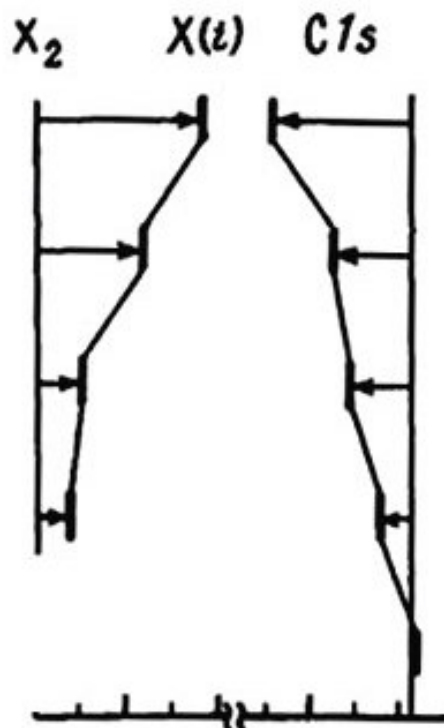


В. И. Вовна, И. С. Осьмушко

Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура органических соединений

Часть 3.
Галоидные производные
углеводородов

*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 3. Галоидные производные
углеводородов

Учебно-методическое пособие

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

Подписано в печать 08.11.2007
Формат 60×84 1/16. Усл.печ.л. 1,2. Уч.-изд.л. 1,3
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 3. Галоидные производные углеводородов

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 3. Галоидные производные углеводов: Учебно-методическое пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. 20 с.

Данное учебно-методическое пособие является третьей частью, посвященной результатам исследования электронной структуры органических соединений методом фотоэлектронной спектроскопии. Приведены данные по значениям энергии ионизации многих галоидных производных углеводов. 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. 8. Библиогр. 61 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. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ.....	3
2. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ.....	11
3. ГАЛОГЕНАЛКИНЫ.....	16
ЛИТЕРАТУРА.....	18

1. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

Результаты фотоэлектронных исследований электронной структуры галогенметанов, в том числе смешанных, нами детально обсуждались в монографиях [1, 2], в данном разделе мы остановимся на ФЭ данных для молекул средней симметрии C_{3v} вида CH_3X , CHX_3 и высокосимметричных тетрагалогенидов CX_4 .

Корреляция МО галогенметанов CH_3X ($X = F, Cl$) с орбиталями метильной группы и атомов галогенов представлена на рис. 1. Из пяти валентных орбиталей дважды вырожденные $1e$ и $2e$ при замещении атома фтора на хлор изменяют преимущественную локализацию. В связи с тем, что энергия $F2p$ уровня

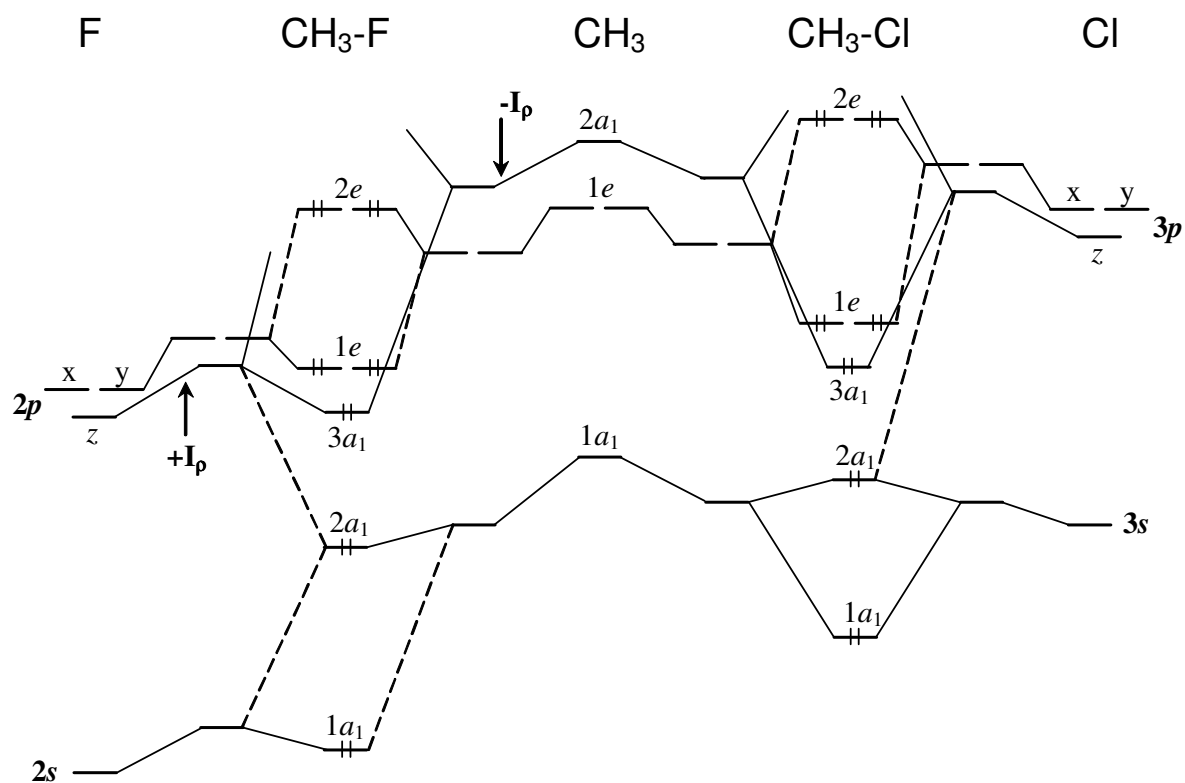


Рис. 1. Корреляция орбиталей CH_3F и CH_3Cl с орбиталями галогенов и метильной группы ($+I_p$ и $-I_p$ — положительный и отрицательный индуктивные эффекты)

ниже энергии С-Н-связывающей МО метильной группы, $1e$ -орбиталь локализована преимущественно на атоме фтора и вносит вклад в С-Ф-связывание. ВЗМО $2e$ — С-Н-связывающая псевдо- π -орбиталь CH_3 группы, имеет антисвязывающий вклад $2p$ -орбиталей фтора. В CH_3Cl локализация двух e -уровней обратная.

Из трех МО симметрии a_1 верхняя $3a_1$ является С-Х-связывающей по σ -типу, а две нижние имеют основной вклад от $2s$ или $3s$ АО углерода и галогенов.

ФЭ спектры трех соединений CH_3X , полученных с энергией фотонов ионизирующего излучения 21,2 эВ, представлены в [2], а спектры двух первых соединений ряда, полученных с использованием синхротронного источника излучения — на рис. 2. Значения энергий ионизации соединений CH_3X , CHX_3 и CX_4 приведены в табл. 1.

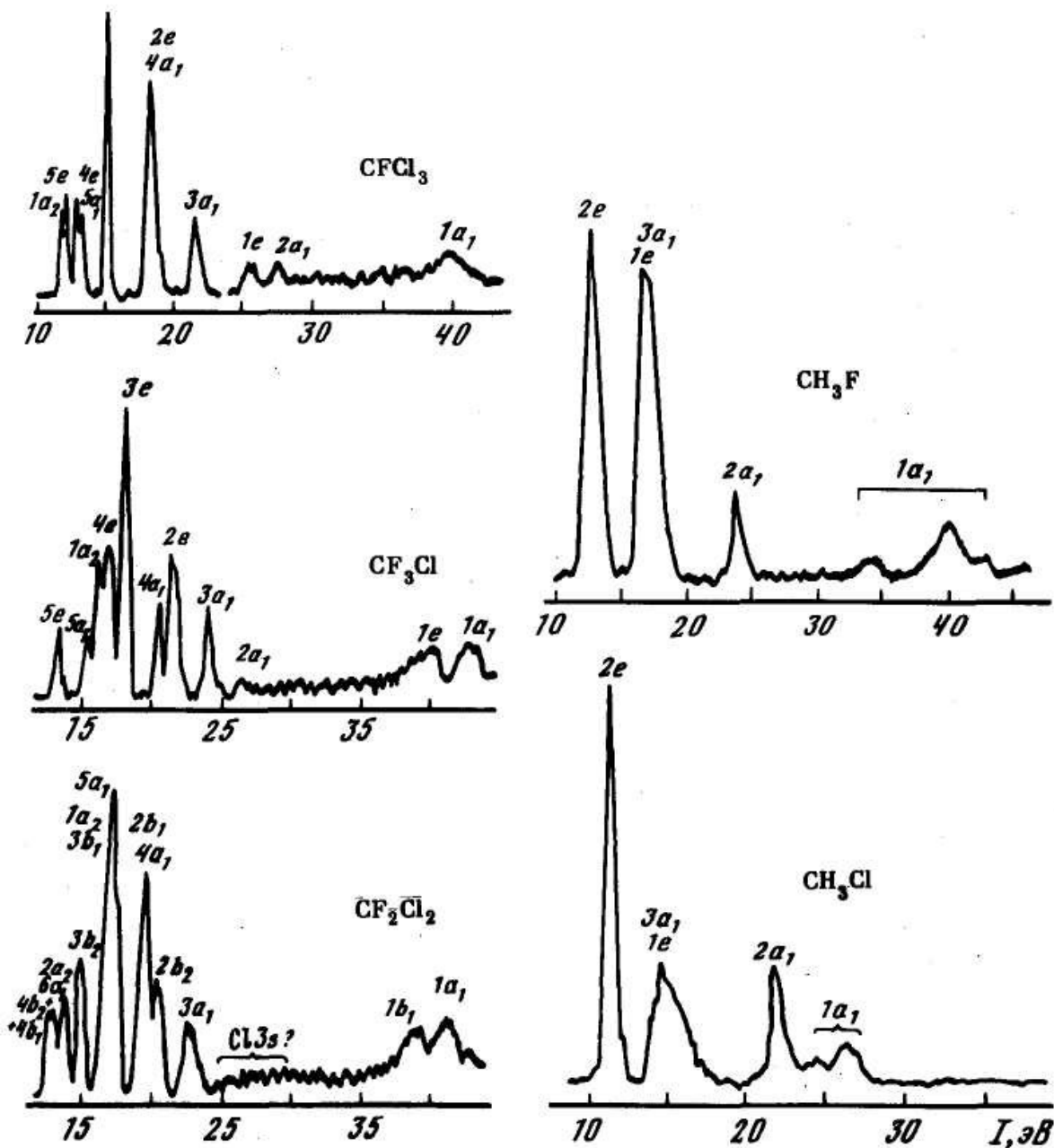


Рис. 2. ФЭ-спектры CH_3F , CH_3Cl ($h\nu = 115$ эВ) [3] и смешанных галогенидов ($h\nu = 80$ эВ) [4]

Диаграмма I_B для валентных и внутренних уровней CH_3X в сравнении с CH_3CH_3 , HX и X_2 (рис. 3) позволяет оценить относительный вклад, во-первых, индуктивного влияния атомов галогенов и, во-вторых, делокализации орбиталей CH_3 и X на энергии ионизации валентных уровней. Встречный сдвиг $\text{X}(i)$ - и $\text{C}(1s)$ -уровней хорошо согласуется с электроотрицательностью галогенов, возрастающей от I к F . Значения химических сдвигов внутренних уровней определены относительно $E_{\text{св}}$ $\text{C}1s$ молекулы этана и одного из внутренних уровней X_2 . В этих молекулах атомы X и метильные группы имеют нулевой эффективный заряд. Два глубоких валентных уровня $1a_1$ и $2a_1$ — это преимущественно $\text{X}ns$ и $\text{C}2s$ -электроны. «Отталкивание» этих уровней легко установить сопоставлением I_B со значениями $E_{\text{св}}$ остовных уровней. Действительно, несмотря на положительный заряд CH_3 -группы, значение $I_B(2a_1)$ ниже $\overline{I_B}(2s)$ этана для всех CH_3X , кроме $\text{X} = \text{F}$. Величину дестабилизации $2a_1$ -электронов, обусловленную $\text{X}ns$ - $\text{C}2s$ -смешиванием, можно оценить в $2,0 \pm 0,2$ эВ для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. $3a_1$ -Орбиталь, в основном, C-X -связывающая и в шкале энергии она находится между двумя e -МО.

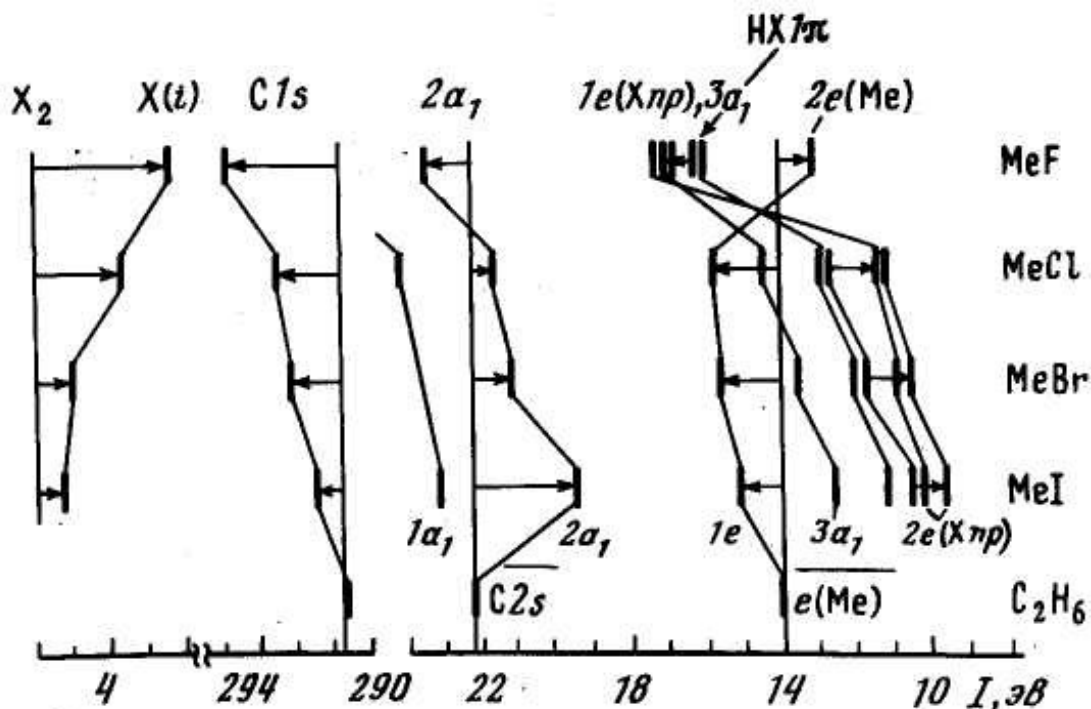


Рис. 3. Корреляция I_B валентных МО CH_3X в сравнении с $I(1\pi)$ HF , $\overline{I}(e)$ C_2H_6 и химические сдвиги остовных уровней $\text{C}(1s)$, $\text{X}(i)$ ($i = 1s$ для F , $2p_{3/2}$ для Cl , $3d_{5/2}$ для Br и I) [5, 6]

Частичное смешивание e -орбиталей X и CH_3 приводит к уменьшению примерно на 5% величины спин-орбитального расщепления $2e$ -МО в случае $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ и к сдвигу $2e(\text{CH}_3)$ -, $1e(\text{F}2p)$ -уровней, противоположному сдвигу $\text{C}1s$ и $\text{F}1s$.

Рассмотрим более детально влияние $\text{X}np$ - $e(\text{CH}_3)$ -взаимодействия на связывающий характер $1e$ - и $2e$ -электронов на примере CH_3F и CH_3Cl . Параметр $K_{\text{ст}}^{\text{F}}$

(см. раздел 1.4.3 в [2]), определенный по фтористому водороду, в CH_3F снижается на 3,0 эВ. Следовательно, $\text{F}2p-e(\text{CH}_3)$ -взаимодействие приводит к стабилизации $1e(\text{F}2p)$ -уровня на 2,4-3,0 эВ. Для атома хлора в CH_3Cl параметр K^{Cl} , напротив, выше $K_{\text{ст}}^{\text{Cl}}$ на 0,4 эВ, т.е. $2e(\text{Cl}3p)$ -электроны несут слабый анти-связывающий характер. Обращает на себя внимание большое различие в энергетическом проявлении $\text{F}2p-e(\text{CH}_3)$ - и $\text{Cl}3p-e(\text{CH}_3)$ -смешивания.

Связывающий характер МО галогенметанов можно уточнить из значений колебательных частот, установленных из ФЭ спектров в работе [7]. В первой полосе для CH_3F , кроме основной прогрессии деформационных колебаний $\nu_2(\text{CH}_3)$ с частотой 1360 см^{-1} , обнаружены колебания $\nu_3(\text{CF})$ и $\nu_6(\text{H}_3\text{C-F})$ с частотами 690 и 880 см^{-1} . Частота валентных колебаний $\nu_3(\text{CF})$ при удалении электрона из антисвязывающей орбитали $2e$ понижается на 34%, что на первый взгляд, противоречит закономерности в изменении частот колебаний при ионизации связывающих и антисвязывающих МО (см. разд. 1.1.2 в [2]). Объяснение обратного знака изменения прочности С-Ф-связи при $2e^{-1}$ -ионизации лежит в высокой полярности С-Ф-связей. Очевидно, в нижнем релаксированном состоянии CH_3F^+ отсутствует ионная составляющая С-Ф-связи. Как будет показано ниже, для многих соединений фтора ионизация формально несвязывающих $\text{F}2p$ -орбиталей ведет к диссоциации ионов. Снятие ионной составляющей С-Х-связей при удалении $2e(\text{X}np)$ -электронов ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) снижает частоты $\nu(\text{CX})$ соответственно на 13, 23 и 8% [7].

Позже в ряде теоретических работ А.Г. Фалалеева с сотрудниками [8-11] показано, что для молекул фторидов непереходных и переходных элементов при ионизации уровней, локализованных в силу симметрии на атомах фтора, имеет место диссоциация ионов с выбросом возбужденного атома фтора $\text{AF}_n^+ = \text{AF}_{n-1}^+ + \text{F}^*$.

Для молекулы CHF_3 из ФЭ спектров в работах [5, 12-14] получена следующая последовательность уровней: $1a_1(\text{F}2s) 1e(\text{F}2s) 2a_1(\text{C}2s) 2e(\text{CF}) \approx 3a_1(\text{HCF}) 3e(\text{F}2p) 4e(\text{F}2p) 1a_2(\text{F}2p) 4a_1(\text{CH})$.

Из четырех групповых несвязывающих орбиталей фтора a_1, a_2, e, e первая ($3a_1$) значительно смешивается с орбиталями $a_1(\text{F}2p_\sigma)$ и $a_1(\text{C-H})$, что придает ей связывающий характер и стабилизирует до 20,6 эВ. Как показано в работе [12], группу «чистых» $\text{F}2p$ -орбиталей a_2, e, e можно обнаружить в спектрах всех органических соединений, содержащих фрагмент CF_3 . В молекулах остальных тригалогенидов, в отличие от CHF_3 , верхние МО $3e, 4a_1, 4e$ и $1a_2$ локализованы на галогенах, за ними следуют связывающие МО $2e(\text{CX})$ и $3a_1(\text{CH})$. В молекулах смешанных галогенидов вида CX_3Y появляется дополнительная $e(\text{Y}np)$ -орбиталь, положение которой в шкале энергии определяется энергиями ионизации атомов X и Y . Электронная структура HCX_3 и YCX_3 по ФЭ данным, кроме цитируемых работ в табл. 1, изучалась в [15-19].

Таблица 1

Значения I_B для галогенметанов

МО	I_B -отнесение, эВ				
CH_3X [3, 6, 7]					
	F		Cl	Br	I
$2e, {}^2E_{3/2}$	12,53 13,04		11,289	10,543	9,540
${}^2E_{1/2}$			11,316	10,862	10,168
$3a_1$	16,3 17,2	13,8 14,4	13,0 13,5	11,95 12,5	
$1e$		15,4-16,0	14,5 15,0-15,7	13,9 14,7-15,4	
$2a_1$	23,4		21,7	21,2	19,5
$1a_1$	(38,3)* ¹		(26,3)		23,2
CX_3H [3, 4, 20, 21]					
	F		Cl	Br	
$a_1, \sigma(CH)$	14,80		16,96	15,81	
a_2, Xnp	15,5		11,48	10,47	
e, Xnp	16,2		11,91	10,81-10,95	
e, Xnp	17,24		12,85	11,72-11,88	
a_1, Xnp	19,84		12,01	11,28	
$e, \sigma(CX)$	19,84		15,99	14,71	
$a_1, \sigma(C2s)$	24,44		20,8	20,5	
$e, F2s$	39,15		-	-	
$a_1, F2s$	42,03		-	-	
CX_4 [5, 6, 13, 14, 22]					
	F		Cl	Br* ²	I* ²
$1t_1$	15,84 16,30		11,69	10,39	9,10
				10,48	9,19
				10,76	9,58
$3t_2$	17,17 17,49		12,44	11,07	9,78
				11,28	9,89
				11,73	10,76
$1e$	18,30 18,57		13,37	12,11	10,75
				12,24	
$2t_2$	21,70 22,1		16,6	15,1	13,09
					13,45
$2a_1$	25,1		19,9	19,5	-
$1t_2$	40,3		25,5	-	-
$1a_1$	43,8		-	-	-

*¹ Менее интенсивные полосы сателлитов при 31,9 и 40,4 эВ для CH_3F и 24,3 эВ для CH_3Cl [3].

*² Расщепление вырожденных состояний вследствие спин-орбитального и электронно-колебательного взаимодействий.

Электронная структура молекул тетрагалогенидов CX_4 ($X = F, Cl, Br, I$) имеет вид: $1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e^4 3t_2^6 1t_1^6$. Два нижних уровня — Xnp_π электроны, а три верхних — несвязывающие Xnp_π . Основной вклад в связывание C-X вносят электронные уровни $2a_1$ ($C2s-Xnp_\sigma$ -перекрывание) и $2t_2$ ($C2p-Xnp_\sigma$ -перекрывание). В ФЭ спектрах CF_4 [5, 13, 14, 19] и CCl_4 [6, 23] три верхние несвязывающие МО дают близкие полосы в области 16-19 (F) и 11-14 эВ (Cl)

(табл. 1). В спектре тетрафторида полоса в интервале энергий ионизации от 21,7 до 22,5 эВ, соответствующая состояниям иона с вакансией на связывающей МО $2t_2$, содержит прогрессию валентных колебаний C-F, частота которых снижена в сравнении с молекулой CF_4 на 30% [24]. Примечательно отсутствие колебательной структуры полос (переход в диссоциативное состояние) двух нижних состояний $CF_4^+ \tilde{X}^2T_1$ и \tilde{A}^2T_2 , соответствующих удалению электронов из несвязывающих МО. Как показал анализ колебательной структуры ФЭ полос высших фторидов [1], характерным свойством этих соединений является диссоциация ионов с вакансиями на групповых орбиталях фтора, тогда как удаление электронов из A-F-связывающих МО диссоциацию не вызывает. Причина этой закономерности, необычной для ковалентных соединений, во-первых, в высокой степени ионности связей фтора, во-вторых, в зависимости релаксации от локализации орбитали, теряющей электрон.

В иодидах и бромиды спин-орбитальное и вибронное взаимодействия приводят к усложнению спектров в области ионизации $1t_{1-}$, $3t_{2-}$ и $1e$ -уровней. В двойных точечных группах t -уровни расщепляются на дублеты: $t_1 \rightarrow E_{1/2} + G_{3/2}$; $t_2 \rightarrow E_{5/2} + G_{3/2}$. Вырожденные состояния $G_{3/2}$ далее расщепляются вследствие электронно-колебательного взаимодействия (табл. 1). Теоретическое и экспериментальное ФЭС исследования величин расщепления и последовательности уровней для «тяжелых» галогенидов выполнено в работах [17, 25].

Для внутренних валентных уровней определение энергий ионизации затрудняется как интенсивной сателлитной структурой, так и низким сечением ионизации для ns -электронов «тяжелых» галогенов [1]. Рассмотрим взаимодействие $C2s-Xns$ на примере фторметанов, для которых известны значения I_b для $1a_{1-}$, $2a_{1-}$ орбиталей (табл. 1) и E_{cb} для $1s$ -электронов (см. приложение в [2]). Замещение атомов водорода на фтор в ряду $CH_{4-n}F_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) вызывает последовательное возрастание энергии ионизации $1s$ - и $2s$ -электронов атомов углерода и фтора, но амплитуда изменения из-за F2s-C2s-взаимодействия различная (табл. 2). Для учета влияния индуктивного эффекта на $I_b(2s)$ введем параметр K' , равный разности энергий связи $1s$ - и $2s$ -электронов. Стандартные значения K'_C и K'_F определим по данным для CH_4 и HF . Как показано в табл. 2, замещение H на F ведет к возрастанию параметра K'_C на 2,2-2,4 эВ, что свидетельствует о «выталкивании» $2a_1(C2s)$ -электронов более глубокими F2s-электронами.

Таблица 2

Положение максимумов полос $1a_1(F2s)$, $2a_1(C2s)$ -электронов и параметры $K' = E_{cb}(1s) - I_b(2s)$ для фторметанов (эВ)

Молекула	$1a_1$	$2a_1$	K'_C	$\Delta K'_C$	K'_F	$\Delta K'_F$
HF, CH_4	39,6	22,9	267,9		654,7	
CH_3F	38,4	23,4	270,3	2,4	654,5	-0,2
CH_2F_2	40,1	23,9	272,5	4,6	653,5	-1,2
CHF_3	42,0	24,4	274,8	6,9	652,6	-2,1
CF_4	43,8	25,1	276,9	9,0	651,8	-2,9

Примечание. Значения E_{cb} для остовных электронов см. приложение в [2].

Изменение параметра K'_F имеет противоположный знак, но делокализация $1a_1$ -МО по всем атомам фтора делает $|\Delta K_F|$ менее значительным. Следовательно, сопоставление энергий ионизации $2s$ - и $1s$ -электронов наглядно показывает «отталкивание» $F2s$ - и $C2s$ -уровней во фторметанах.

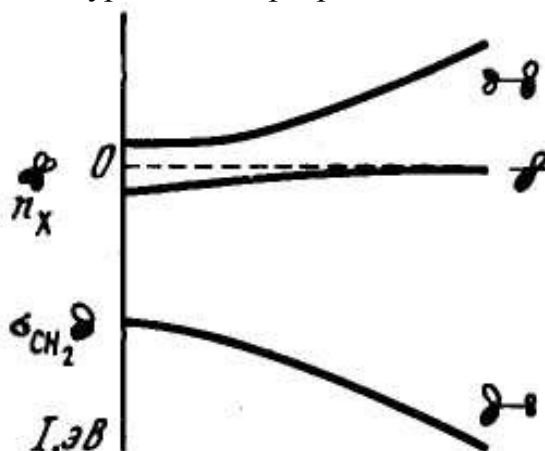


Рис. 4. Корреляционная диаграмма для энергии орбиталей в низкосимметричных галогеналканах

В галогенидах C_2H_5X и последующих членах ряда $C_nH_{2n+1}X$ ($X = Cl, Br, I$) две Xnp -электронные пары имеют симметрию a' и a'' , поэтому расщепление энергии двух n -орбиталей определяется наложением n - σ -смешивания и спин-орбитального взаимодействия второго порядка (рис. 4) [18, 26]. Для линейных галогеналканов в ФЭ спектрах наблюдается незначительное ($< 10\%$) понижение $\Delta I(n)$ и уширение колебательного контура при увеличении длины цепи. Следовательно, для этих соединений цилиндрическая симметрия атома галогена нарушается незначительно и спин-орбитальное расщепление доминирует (табл. 3) [26-30]. Однако, если одна из двух орбиталей сильно смешивается с σ -остовом, то $n(a')$ - $\sigma(a')$ -взаимодействие дает основной вклад в $\Delta I(n)$ (рис. 4). Например, для i - C_3H_7Br $\Delta I(n) = 0,29$ эВ, а для бромциклопропана $\Delta I(n) = 0,75$ эВ [26]. Третья полоса в ФЭ спектрах $C_nH_{2n+1}X$ обусловлена σ -электронами, вносящими основной вклад в C-X-связывание [28].

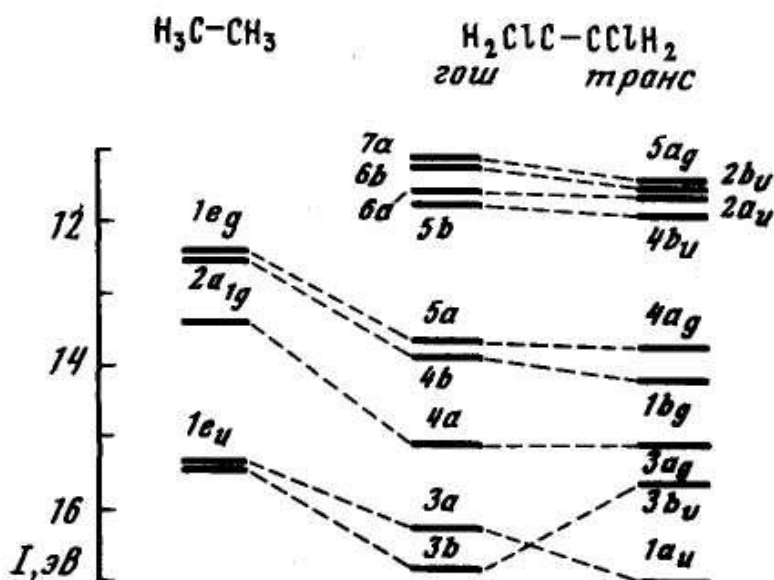
В 1,2-дигалогеналканах (за исключением фторидов) четыре верхние уровни в первом приближении представляют собой связывающие и анти-связывающие комбинации Xnp_x, Xnp_y -орбиталей двух атомов. Относительный вклад взаимодействий «через пространство», «через связи» и спин-орбитального в расщепление энергии n -орбиталей на примере CH_2X-CH_2X, CF_2X-CF_2X и CH_2Cl-CH_2Br исследован в работах [31-36]. В *транс*-конфигурации $C_2H_4Br_2$ эффективность взаимодействия $Br4p$ -электронов «через пространство» составляет приблизительно 0,01 эВ, а взаимодействие «через связи» одного порядка со спин-орбитальным (0,33 эВ), поэтому в ФЭ-спектре имеются четыре полосы n_{Br} -электронов. С увеличением в $Br(CH_2)_nBr$ длины углеводородной цепи эффективность взаимодействия «через связи» становится сравнимой с полушириной ФЭ полос, и в спектрах наблюдается только две полосы [37].

Таблица 3

Вертикальные энергии ионизации галогеналканов

Соединение	$I_{\text{в}}$ -отнесение, эВ	Литература
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	12,4-3a''; 12,9-7a'; 14,0-6a'; 14,5-2a''; 16,0-5a'; 17,1-1a''; 4a'; 21,0-3a'; 24,6-2a'	[5, 38]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{F}$	11,96-a'; 12,4-a''; 12,9-a''; 13,5-a'; 14,15-(n _F); 15,16-(n _F); 15,92-a'; 17,15-a''	[38]
C_2F_6	14,6-a _{1g} (CC); 15,8-16,8-n _F ; 17-18-n _F	[39]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	11,06-n _{Cl} ; 13,0-a'; 13,5-a''; 14,35-a'; 15,6-a''; 16,35-a'	[27]
CH_3CCl_3	11,25-a ₂ ; 11,58-a ₁ , e; 12,50; 14,06; 14,42; 15,76; 16,44	[27]
CCl_3CCl_3	11,22; 11,37; 11,79; 12,38; 12,49; 12,77; 13,19; 15,52; 16,91	[27]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	10,28-n _{Br} ; 10,60-n _{Br} ; 12,44-a'(σ _{CBr}); 13,20-a''; 14,25-a'; 15,40-a''; 16,2-a'	[40]
<i>транс</i> - $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	10,58-2a _u , 5a _g ; 10,94-2b _g ; 11,03-4b _u ; 12,59-4a _g ; 13,75-1b _g ; 14,35-3a _g ; 14,82-3b _u ; 16,70-1a _u	[31]
<i>гош</i> - $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	10,44-b; 10,66-a; 10,87-b; 11,10-a; 12,25-b; 13,35-a; 14,43-a; 15,79-a; 16,24-b	[31]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	9,35-a''; 9,93-a'; 11,6-a'; 12,9-a'; 13,7-a''; 14,9-a'; 15,9-a''	[28]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	9,26-a'; 9,83-a''; 11,4-a'; 12,3-a'; 12,9-a'; 13,5-a''; 13,8-a'; 14,4-a'; 15,9-a''	[28]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	9,23-a'; 9,79-a''; 11,27-a'; 11,8-a'; 12,3-a'	[28]
CF_3CCl_3	11,79-a ₂ ; 12,34-a ₁ , e; 13,26-e; 15,55-e(CCl); 15,85-a ₂ ; 16,72-e; 17,44-e; 19,17-a ₁ (σ); 20,80-a ₁ , e; 21,70-a ₁ (C2s); 24,5-a ₁ (C2s)	[12]

Удаление F2p-электрона из молекул всех фторалканов приводит к заметному изменению геометрии ядерной конфигурации или к диссоциации иона, поэтому в ФЭ спектрах *n*-орбитали фтора дают широкие полосы в области 15-17,5 эВ. В работе [39] из ФЭ спектров $\text{C}_2\text{H}_{6-n}\text{F}_n$ ($n = 1, 2, 3, 6$) показано, что, если при $n = 1$

Рис. 5. Корреляция $I_{\text{в}}$ C_2H_6 , *транс*- и *гош*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [33]

ВЗМО является С-Н-связывающей (генеалогически связана с e_g -МО этана), то в остальных соединениях ВЗМО коррелирует с С-С-связывающей МО $2a_{1g}$ этана. Авторы работ [31, 36] методом высокотемпературной ФЭ спектроскопии *гош*- и *транс*-конформеров $\text{XC}_2\text{H}_4\text{X}$ показали, что, несмотря на незначительное различие в полных энергиях двух конформеров (например, 0,05 эВ для $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), значения $I_{\text{в}}$ могут отличаться примерно на 1 эВ (рис. 5).

2. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ

Исследования методом ФЭ спектроскопии ряда молекул галогенэтиленов $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{X}_n$ ($n = 1 \div 4$) позволило впервые изучить Xnp - π -сопряжение (мезомерный эффект) на одноэлектронном уровне, разделив влияние на энергию уровней индуктивного и мезомерного эффектов. ФЭ спектры фторэтиленов исследованы в работах [6, 41-44]. Приведенное в табл. 4 отнесение $I_{\text{в}}$ обосновано в [43] хорошим совпадением рассчитанных $I_{\text{в}}$ с экспериментальными значениями и закономерностями в ФЭ спектрах галогенэтиленов. Примечательной особенностью ряда фторэтиленов является слабая зависимость $I_{\text{в}}(\pi_{\text{CC}})$ от числа атомов фтора при значительной стабилизации верхних σ -уровней (перфторэффект). Авторы работы [43] обратили внимание на то, что только в случае 1,1-дифторэтилена верхняя σ -орбиталь не носит признаков неподделанных $\text{F}2p$ -орбиталей. В остальных фторэтиленах верхняя σ -МО — групповая $\text{F}2p$ -орбиталь, частично делокализованная на углеводородный фрагмент.

Таблица 4

Значения $I_{\text{в}}$ для галогеналкенов

Соединение	$I_{\text{в}}$ -отнесение, эВ	Литература
	10,37 10,57- $2a''$; 13,80- $7a'$ (F); 14,56- a' ; 16,76- a' , $1a''$ (F); 17,97- a' ; 24,5- $2a'$; (27,6)-КВ; (39,7)- $1a'$ ($\text{F}2s$)	[42-44]
	10,29 10,70- $2b_1(\pi)$; 14,06 14,9- $4b_2$; 15,8- $5a_1$ (F); 16,1- $3b_2$ (F); $1a_2(\pi_{\text{F}})$; 18,2- $4a_1$, $1b_1(\pi_{\text{F}})$; 19,7- $2b_2$; 21,5- $3a_1$; 25,2- $2a_1$; (40,0)- $1b_2$; (41,5)- $1a_1$	[42, 43]
	10,23 10,62- $2b_1(\pi)$; 13,79 14,0- $5a_1$ (F); 14,9- $4b_2$ (F); 16,2- $1a_2(\pi_{\text{F}})$; 17,1- $3b_2$, $1b_1(\pi_{\text{F}})$; 18,8- $4a_1$, $3a_1$; 20,9- $2b_2$; 25,2- $2a_1$	[43]
	10,21 10,63- $2a_{\text{CC}}(\pi)$; 13,51 14,0- $5a_g$ (F); 15,1- $4b_u$ (F); 16,3- $1b_g(\pi_{\text{F}})$; 17,0- $4a_g$, $1a_u(\pi_{\text{F}})$; 18,8- $3a_g$, $3b_u$; 20,9- $2b_u$; 25,2- $2a_g$; (39,9)- $1a_g$, $1b_u$	[42, 43]
	10,14 10,62- $4a''$; 14,7-14,9- a'' (F); 16,0- a' (F); 16,5- a'' (F); 16,8- a' , a'' ; 18,0- a' ; 18,7- a'' ; 20,1- a' , a' ; 21,9- a' ; 25,8- $4a'$; (40,4)- $\text{F}2s$	[42, 43]
	10,14 10,69- $2b_{2u}(\pi)$; 15,9- $3b_{2g}$ (F); 16,6- $4a_g$, $3b_{1u}$, $1a_u(\pi)$, $1b_{3g}(\pi_{\text{F}})$; 17,6- $3b_{3u}$ (F); 18,2- $1b_{1g}(\pi_{\text{F}})$; 19,19 19,4- $2b_{2g}$, $1b_{2u}(\pi)$; 21,0- $2b_{1u}$, $3a_g$; 22,5- $2b_{3u}$; 26,3- $2a_g$	[43]
	10,00 10,2- $2a''(\pi-3p)$; 11,7- $7a'$ (Cl); 13,2- $1a''(3p+\pi)$; 13,6- a' ; 15,4- a' ; 16,3- a' ; 18,76 19,0- a' ; 23,0- $2a'$	[6]

Таблица 4 (продолжение)

Соединение	I_{ν} -отнесение, эВ	Литература
	9,83 9,99-2b ₁ ; 11,69-4b ₂ ; 12,20-1a ₂ ; 12,54-5a ₁ ; 13,8-3b ₂ ; 14,22-1b ₁ (π); 15,93-4a ₁ ; 16,25-2b ₂ ; 18,51-3a ₁ ; 23-2a ₁ ; 25,2-1b ₂ ; 28,7-1a ₁	[6, 45]
	9,65 9,8-2a _u ; 11,9-4b ₂ ; 12,0-5a ₁ ; 12,6-1a ₂ (π); 13,9-1b ₁ (π); 14,2-3b ₂ ; 15,8-4a ₁ ; 16,8-3a ₁ ; 19,0-2b ₂ ; 22,5-2a ₁ ; 25,4-1b ₂ ; 27,6-1a ₁	[6]
	9,64 9,8-2a _{1u} ; 11,9-5a _g ; 12,1-4b _u ; 12,7-1b _g ; 13,9-1a _u ; 14,2-4a _g ; 16,3-3a _g , 3b _u ; 19,0 19,2-2b _u ; 22,5-2a _g ; 25,6-1b _u ; 27,1-1a _g	[6]
	9,34 9,5-2b _{2u} ; 11,4-3b _{2g} ; 12,2; 12,4; 12,5; 12,7; 12,8-1a _u , 3b _{1u} , 1b _{3g} , 3b _{3u} , 4a _g ; 13,5-1b _{1g} ; 14,7-2b _{2g} ; 15,1-1b _{2u} ; 16,7-2b _{1u} , 3a _g ; 18,3-2b _{3u} (C2s); (22,4)-2a _g (C2s); (26,5-28)-Cl3s	[6, 42]
	9,83 9,9-2a''(π -4p); 10,9-a'(Br); 12,3-a''(4p+ π); 13,0-a'; 15,0-a'; 16,0-a'; 18,9-a'; 23,9-2a'	[6]
	9,63 9,78-2b ₁ (π -4p); 10,73-4b ₂ (Br); 11,2-1a ₂ (Br); 11,65-5a ₁ (Br); 13,0-3b ₂ ; 13,3-1b ₁ (4p+ π); 15,2-4a ₁ ; 16,0-2b ₂ ; 18,2-3a ₁ ; 22,7-2a ₁	[6]
	9,55-2a _u ; 11,04-5a _g , 4b _u ; 11,57-1b _g ; 12,90-1a _u ; 13,3-4a _g ; 15,50-3b _u , 3a _g ; 18,4-2b _u	[43]
	9,10 9,26-2b _{2u} ; 10,22-3b _{2g} ; 11,02-1a _u ; 11,31-3b _{3u} ; 11,47-1b _{3g} , 3b _{1u} ; 11,91-4a _g ; 12,25-1b _{1g} ; 13,18-2b _{2g} ; 13,89-1b _{2u} ; 15,56-2b _{1g} , 3a _g ; 17,5-2b _{3u} ; 21,7-2a _g	[46]
	9,35-2a''(5p- π); 10,08-7a'(5p); 11,55-1a''(π +5p); 12,25-a'(CI); 14,5-a'(CH); 15,6-a'(CH); 18,3-3a'(C2s)	[47]
	8,94-4b ₂ (I); 9,60-2b ₁ (5p- π); 10,11-1a ₂ (I); 10,55-5a ₁ (I); 11,75-3b ₂ (CI); 12,20-1b ₁ (π +5p); 13,65-4a ₁ ; 15,65-3a ₁ ; 17,5-2b ₂	[47]
	8,92-2a _u (5p- π); 9,86-5a _g (I); 10,11-4b _u (I); 10,45-1b _g (I); 11,85; 12,15-4a _g , 1a _u ; 14,4-3b _u ; 15,3-3a _g ; 18,3-2b _u	[47]
	8,65-3b _{2g} ; 8,82-2b _{2u} ; 9,58-1a _u ; 10,08-3b _{3u} ; 10,21-1b _{3g} ; 10,33-3b _{1u} ; 10,58-1b _{1g} ; 10,92-4a _g ; 11,72-2b _{2g} ; 12,62-1b _{2u} ; 14,00-2b _{1u} , 3a _g ; 15,80-2b _{3g}	[48]
	11,4- π ; 13,5; 15,1; 15,6; 16,3; 16,9; 18,2; 18,6; 20,0	[49]
	8,98 9,38- π ₂ ; 11,55 12,04- π ₁ ; 13,5 14,5; 15,3	[50]
	9,5 10,4- π ₂ ; 11,4- π ₁ ; 14,0 14,45	[50]

Примечание. В скобках приведены значения, оцененные из опубликованных в работе [42] спектров.

Электронная структура хлор- и бромэтиленов методом ФЭС исследована, например, в работах [6, 42, 45, 46, 51], иодэтиленов — в [47, 48] и в цитируемых там работах. Закономерности в значениях I_B Xnp - и π_{CC} -электронов (табл. 4) принято объяснять наложением индуктивного и мезомерного эффектов. Как показано на рис. 6, перенос электронной плотности по σ -связям $H_2C=CH \rightarrow X$ сближает уровни π - и Xnp -электронов.

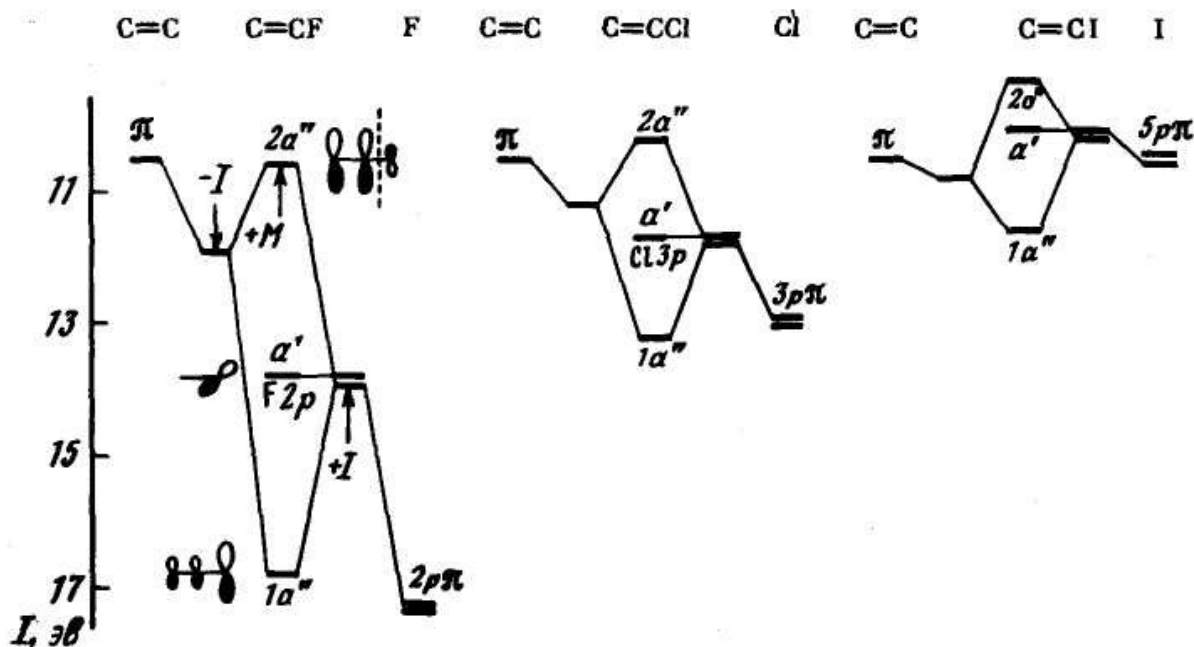


Рис. 6. n - π -Взаимодействие в $H_2C=CHX$ ($X = F, Cl, I$)

Величину сдвига уровней вследствие индуктивного эффекта можно оценить из химических сдвигов внутренних уровней (см. приложение в [2]). В купмансовском приближении и в предположении незначительного $a'(n_X)-a'(\sigma)$ -смешивания сдвиг $Xnpa'$ -уровня относительно $\overline{I(X_2\pi)}$ определяется индуктивным эффектом. Две орбитали π -типа $1a''$ и $2a''$ представляют собой соответственно связывающую и антисвязывающую комбинации π_{CC} и $Xnpa''$ -орбиталей. При $X = F, Cl$ ВЗМО $2a''$ локализована преимущественно на C-C-связи, а для иодэтилена диаграмма на рис. 6 предсказывает обратную локализацию. В ФЭ спектрах $H_2C=CHX$ ($X = Cl, Br, I$), полученных с излучениями He(I) и He(II), полоса $Xnpa'$ -электронов обнаруживается по узкому колебательному контуру и падению интенсивности в He(II)-спектре (рис. 7). Преобладающий вклад $Cl3p$ -АО в $1a''$ -МО подтверждается относительным понижением площади полосы 3 в сравнении с полосой 2. При $X = Br$ уже нельзя одну из двух a'' -орбиталей отнести к галогену. Авторы работы [47] две первые узкие полосы в спектре $H_2C=CHI$ отнесли к $I5p$ -электронам, но в [43] на корреляционной диаграмме для ряда C_2H_3X атому иода приписаны I_2 и I_3 .

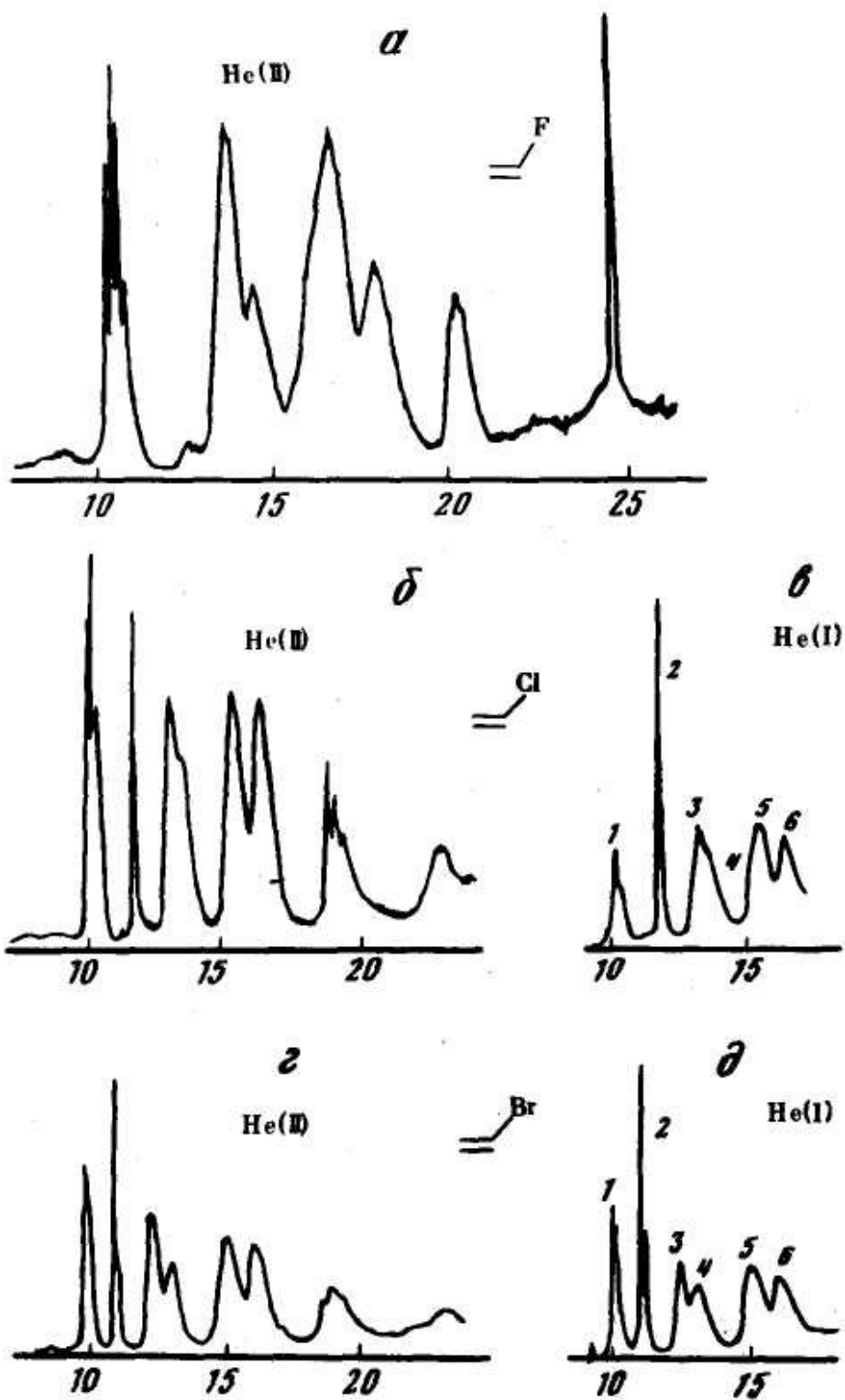


Рис. 7. ФЭ спектры C_2H_3F (а), C_2H_3Cl (б, в), C_2H_3Br (г, д)

Колебательная структура первой ФЭ полосы, характеризующая связывающий характер ВЗМО, приведена в табл. 5. Поскольку 2π -орбиталь имеет узловую поверхность на С-Х-связи, $\nu(C-X)$ — частота при удалении 2π -электрона возрастает, а $\nu(C=C)$ падает.

Таблица 5

Значения частот $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}-\text{X})$ для $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ и $(\text{C}_2\text{H}_3\text{X})^+$ в основных состояниях

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$	F	Cl	Br	I
$\text{M}\tilde{\text{X}}$				
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1654	1608	1596	1581
$\nu(\text{C}-\text{X})$	1156	720	601	-
$\text{M}^+\tilde{\text{X}}$				
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1570	1290	1290	1140
$\nu(\text{C}-\text{X})$	1300	800	650	320

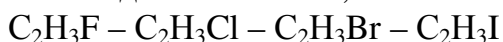
Для оценки спектроскопического проявления мезомерного эффекта во фтор- и хлорэтенах сопоставим значения $I_{\text{B}}(\pi_{\text{CC}})$ и $I_{\text{B}}(\text{X}np)$ со значениями $E_{\text{св}}$ остовных электронов (см. приложение в [2]). Для учета изменения потенциала на атомах воспользуемся параметрами K_{C} , K_{F} и K_{Cl} (табл. 6). При замещении одного и четырех атомов водорода в H_2CCH_2 на фтор $I_{\text{B}}(\pi_{\text{CC}})$ изменяется соответственно на 0,06 и 0,28 эВ, хотя сдвиг $\text{C}1s$ -уровней в C_2F_4 достигает 5,7 эВ. Положительные значения ΔK_{C} дают верхний предел спектроскопического проявления $\text{X}np$ - π_{CC} -взаимодействия. Как следует из приведенных в табл. 6 примеров, мезомерный сдвиг π_{CC} -уровня в хлорэтенах на 20-30% ниже.

Таблица 6

Значения I_{B} для π -, n_{X} -электронов и параметра K_{C} , определенного как разность энергий остовных и валентных электронов

Молекула	π_{CC}	K_{C}	ΔK_{C}	$\text{X}np_{\pi}$
HF				16,1
H_2CCH_2	10,51	280,3		
H_2CCFH	10,57	(281,6)	1,3	16,76
F_2CCF_2	10,79	285,7	5,4	16,6
				19,4
HCl				12,8
H_2CCHCl	10,2	281,4	1,1	13,2
Cl_2CCCl_2	9,5	284,1	3,8	12,7
				15,1

Необходимо отметить, что величину дестабилизации ВЗМО в ряду:



(см. табл. 4) нельзя отождествлять с величиной мезомерного эффекта галогена как мерой переноса $\text{X}np$ -электронов в π -систему [52]. Понижение $I_{\text{B}}(\pi_{\text{CC}})$ в данном ряду в значительной степени определяется энергией ионизации $\text{X}np$ -оболочки.

В аллилгалогенидах CH_2 -группа нарушает $\text{X}np$ - π -сопряжение, поэтому расщепление уровней галогена определяется в основном спин-орбитальным взаимодействием. Однако взаимодействие «через пространство» одной из двух $\text{X}np$ -орбиталей в *gosh*-форме $\text{H}_2\text{CCHCH}_2\text{X}$ с винильным фрагментом вносит дополнительный вклад в $\Delta I(\text{X}np)$ [28].

3. ГАЛОГЕНАЛКИНЫ

Эффективность сопряжения π -систем связей $C\equiv C$ и заместителей X, Y в линейных молекулах $X(C\equiv C)_nY$ ($n = 1, 2$) исследована методом УФЭС в работах Хейлброннера с сотрудниками [53-56] и методами УФЭС в сочетании с эмиссионной спектроскопией катионов в работах [57-59].

Таблица 7

Значения I_B для галогенацетиленов и галогендиацетиленов

Соединение	I_B -отнесение, эВ								Литература
	$2\pi_{3/2}$	$2\pi_{1/2}$	$1\pi_{3/2}$	$1\pi_{1/2}$	4σ	3σ	2σ		
$HC\equiv CX$									
F	11,26	11,50	18,0		18,0	21,2	24,3		[53, 60]
Cl	10,58	10,60	13,87	13,92	16,76	18,1			[53, 58]
Br	10,31	11,44	12,86	13,06	15,99	17,6			[53, 58]
I	9,71	10,11	11,87	12,12	14,86	17,4			[53, 58]
$XC\equiv CX$	$2\pi_{(u)3/2}$	$2\pi_{(u)1/2}$	$1\pi_{(g)3/2}$	$1\pi_{(g)1/2}$	$1\pi_{(u)}$	$3\sigma_{(g)}$	$2\sigma_{(u)}$		
F	11,18	11,6		17,7	18,5	20,6	21,7		[60]
Cl	10,05	10,09	13,37	13,44	14,45	16,76	17,81		[54, 57]
Br	9,67	9,86	12,12	12,42	13,31	15,64	16,90		[54, 57]
I	9,03	9,47	10,63	11,24	12,17	14,22	15,48		[54, 57]
					12,38				
$H-(C\equiv C)_2X$	$3\pi_{3/2}$	$3\pi_{1/2}$	$2\pi_{3/2}$	$2\pi_{1/2}$	$1\pi_{3/2}$	$1\pi_{1/2}$	6σ	5σ	
F	10,10	10,25	12,65	12,76	17,7		17,7	19,5	[60]
Cl	9,72		12,15		14,07		16,82	17,37	[55]
Br	9,59	9,67	11,85	11,96	13,20	13,30	16,10	16,99	[55]
I	9,24	9,49	11,05	11,42	12,6		14,90	17,0	[55]
$X(C\equiv C)_2X$	$2\pi_{(g)3/2,1/2}$	$2\pi_{(u)3/2,1/2}$	$1\pi_{(g)3/2,1/2}$	$1\pi_{(u)3/2,1/2}$	$4\sigma_{(g)}$	$2\sigma_{(u)}$			
F	10,05	12,68							[60]
	10,35	12,9	17,9	18,1	19,3	20,7			
Cl	9,42	11,74	13,75	14,14	16,85	17,28			[55, 59]
		11,76							
Br	9,18	11,22	12,63	13,27	15,85	16,20			[55, 59]
	9,31	11,40	12,85	13,36					
I	8,76	10,25	11,40	12,5	14,60	14,90			[55, 59]
	9,05	10,78	11,79	12,61					

Степень смешивания π_{CC} - и Xnp -орбиталей легко установить из величины спин-орбитального расщепления $^2\Pi_{3/2,1/2}$ -состояний. Например, для $XC\equiv CX$ π -МО можно представить в виде

$$\varphi(1\pi_u) = a\varphi(\pi_{CC}) + b/\sqrt{2}[\varphi(Xnp) + \varphi(Xnp)]$$

$$\varphi(2\pi_u) = b\varphi(\pi_{CC}) - a/\sqrt{2}[\varphi(Xnp) + \varphi(Xnp)]$$

$$\varphi(1\pi_g) = 1/\sqrt{2}[\varphi(Xnp) - \varphi(Xnp)]$$

Поскольку $\zeta(\pi_{CC}) \ll \zeta(X)$, спин-орбитальное расщепление трех ${}^2\Pi$ состояний определяется $\phi(Xnp)$ электронами [53, 54]:

$$\Delta E(1^2\Pi_u) = b^2\zeta(X); \Delta E(2^2\Pi_u) = a^2\zeta(X); \Delta E(2^2\Pi_g) = \zeta(X)$$

Следовательно, отношение a^2/b^2 дает степень p - π -смешивания (в приближении ТК). Из приведенных в табл. 7 данных легко установить вклад Xnp -орбиталей в моно- и дигалогенацетиленях. Погрешность определения из эксперимента a^2 и b^2 уменьшается при переходе от хлоридов (20%) к иодидам (5%). По данным [57, 58], в 2π -орбиталь $\text{HC}\equiv\text{CX}$ вклад Xnp составляет 25% (Cl), 40% (Br), 60% (I); в $2\pi_u$ -орбиталь $\text{XC}\equiv\text{CX}$ — 50% (Cl), 57% (Br), 66% (I). Узловые характеристики четырех π -МО и ФЭ спектр для $\text{I}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{I}$ приведены на рис. 8. Локализация МО на атомах иода равна: $1\pi_u$ — 17%, $1\pi_g$ — 59%, $2\pi_u$ — 80%, $2\pi_g$ — 44%.

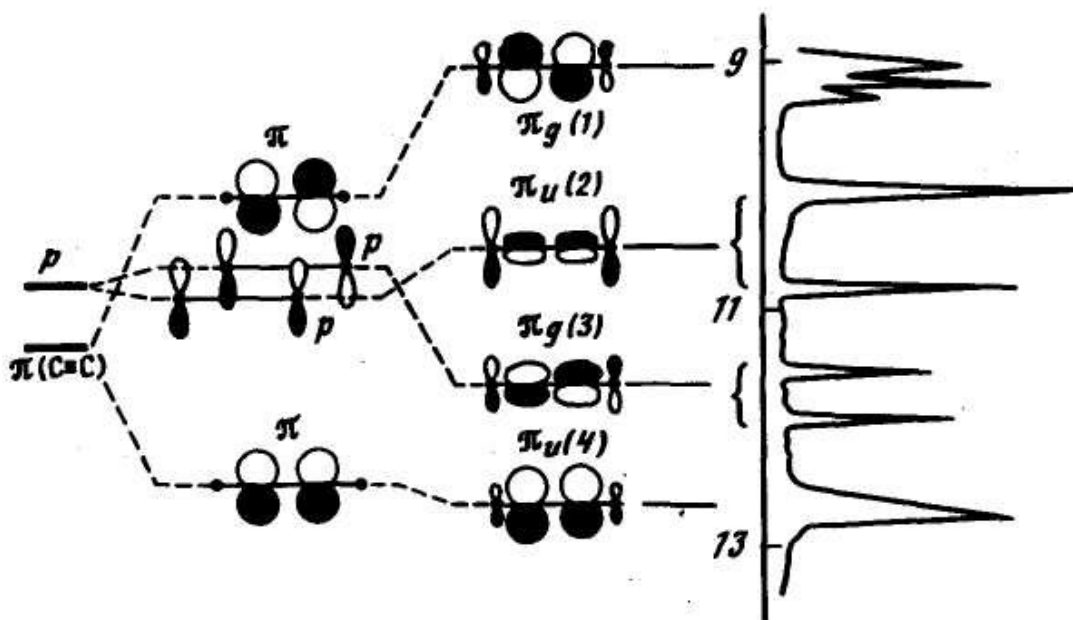


Рис. 8. Корреляционная диаграмма и ФЭ-спектры C_4I_2 [55]

Таблица 8

Изменение колебательных частот (см^{-1}) и межатомных расстояний (Å) при ионизации $\text{HC}\equiv\text{CX}$ [61]

X	Молекула		\tilde{X} -состояние иона				\tilde{A} -состояние иона		
	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\Delta R(\text{CC})$	$\Delta R(\text{CX})$	ν_{CX}	$\Delta R(\text{CC})$	$\Delta R(\text{CX})$
F	2255	1055	2180	1210	0,053	-0,062			
Cl	2110	756	2040	900	0,026	-0,067	560	0,029	0,129
Br	2085	618	1880	640			560	0,028	0,154
I	2075	490	1850	560	0,025	-0,078	420	0,017	

Колебательная структура ФЭ полос π -орбиталей хорошо согласуется с узловыми характеристиками и распределением электронной плотности МО. Для галогенацетиленов удаление 1π -электрона ведет к ослаблению $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\text{C}-\text{X}$ -связей, а при удалении электрона с 2π -орбитали, имеющей узел на $\text{C}-\text{X}$ -связи, последняя укорачивается [61] (табл. 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. - М.: Наука, - 1987. - 347 с.
2. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. - М.: Наука, 1991. - 247 с.
3. Novak I., Bensen J.M., Potts A.W. // J. Electron Spectrosc. - 1986. - Vol. 41, N 3/4. - P. 225-233.
4. Potts A.W., Novak I., Quinn F. et al. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. - 1985. - Vol. 18, N 15. - P. 3177-3185.
5. Bieri G., Asbrink L., Niessen W. von // Ibid. - 1981. - Vol. 23, N 2/3. - P. 281-322.
6. Niessen W. von, Asbrink L., Bieri G. // Ibid. - 1982. - Vol. 26, N 2. - P. 173-201.
7. Karlsson L., Jadrny R., Mattsson L. et al. // Phys. scr. - 1977. - Vol. 16, N 5/6. - P. 225-234.
8. Фалалеев А.Г., Андреев В.А., Вовна В.И. // Теор. и exper. химия. - 1990. - № 6. - С. 729-732.
9. Вовна В.И., Фалалеев А.Г., Андреев В.А. // Теор. и exper. химия. - 1991. - Т. 27, № 6. - С. 4.
10. Falaleyev A.G., Andreyev V.A., Vovna V.I. // Int. J. Quant. Chem. - 1992. - V. 3. - P. 573-578.
11. Фалалеев А.Г., Вовна В.И. // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67, вып.5. - С. 987-989.
12. Cvitas T., Novak I., Klasinc L. // Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. - 1987, N 21. - P. 737-742.
13. Brundle C.R., Robin M.B., Bash H. // J. Chem. Phys. - 1970. - Vol. 53, N 6. - P. 2196-2213.
14. Banna M.S., Shirley D.A. // Chem. Phys. Lett. - 1975. - Vol. 33, N 3. - P. 441-446.
15. Cvitas T., Gusten H., Klasinc L. et al. // Z. Naturforsch. A. - 1977. - Bd. 32, N 12. - S. 1528-1532.
16. Manne R., Wittel K., Mohanty B.J. // Mol. Phys. - 1975. - Vol. 29, N 2. - P. 485-500.
17. Cradock S., Ebsworth E.A.V., Whiteford R.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1973. - N 22. - P. 2401-2404.
18. Chau F.T., Mc Dowell C.A. // J. Electron Spectrosc. - 1975. - Vol. 6, N 5. - P. 357-363, 365-376.
19. Carlson T.A., Fahlman A., Svensson W.A. et al // J. Chem. Phys. - 1984. - Vol. 81, N 9. - P. 3828-3834.
20. Jadrny R., Karlsson L., Mattsson L., Siegbahn K. // Phys. scr. - 1977. - Vol. 16, N 5/6. - P. 235-241.
21. Cvitas T., Klasinc L., Novak I., Gusten H. // Int. J. Quant. Chem. Symp. - 1980. - N 14. - P. 305-313.
22. Jonkers G., Lange C.A. de, Snijders. J.G. // Chem. Phys. - 1982. - Vol. 69, N 1/2. - P. 109-114.
23. Egdell R.G., Fragala I.L., Orchard A.F. // J. Electron Spectrosc. - 1979. - Vol. 17, N4. - P. 267-273.
24. Novak I., Cvitas T., Klasinc L., Gusten H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. - 1981. - Vol. 77, N 11. - P. 2049-2058.
25. Novak I., Vancik H. // J. Electron Spectrosc. - 1981. - Vol. 24, N 3. - P. 289-292.

26. Wittell K., Bock H. In the chemistry of halides, pseudo-halides and azines. / Ed. S. Patai. - 1983. - Pt. 1. - P. 1500-1604.
27. Katsumata S., Kimura K. // J. Electron Spectrosc. - 1975. - Vol. 6, N 4. - P. 309-319.
28. Boschi R.A.A., Salahub D.R. // Can. J. Chem. - 1974. - Vol. 52, N 8. - P. 1217-1228.
29. Dromey R.G., Peel J.B. // J. Mol. Struct. - 1974. - Vol. 23, N 1. - P. 53-64.
30. Abeywickrema R.S., Della E.W., Pigou P.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. - 1984. - Vol. 106, N24. - P. 7321-7327.
31. Gan T.H., Peel J.B., Willett G.D. // J. Mol. Struct. - 1978. - Vol. 44, N 2. - P. 211-216.
32. Bischof P., Heilbronner E. // Helv. Chim. Acta. - 1970. - Vol. 53, N 7. - P. 1677-1682.
33. Gan T.H., Peel J.B., Willett G.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. - 1977. - Vol. 73, N 7. - P. 965-972.
34. Doucet J., Sauvageau P. // J. Chem. Phys. - 1975. - Vol. 62, N 2. - P. 355-359.
35. Chau F.T., Mc Dowell C.A. // J. Phys. Chem. - 1976. - Vol. 80, N 26. - P. 2923-2928.
36. Carnovale F., Gan T.H., Peel J.B. // J. Electron Spectrosc. - 1979. - Vol. 16, N 1/2. - P. 87-96.
37. Gounelle J., Menard C., Pechine J.M. et al. // J. Electron Spectrosc. - 1975. - Vol. 7, N 3. - P. 247-256.
38. Yamazaki T., Katsumata S., Kimura K. // J. Electron Spectrosc. - 1973. - Vol. 2, N 4. - P. 335-340.
39. Sauvageau P., Doucet J., Gilbert R., Sandorfy C. // J. Chem. Phys. - 1974. - Vol. 61, N 1. - P. 391-395.
40. Kimura K., Katsumata S., Achiba Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1973. - Vol. 46, N 2. - P. 373-380.
41. 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.
42. Potts A.W., Benson J.M., Novak I., Svensson W.A. // Chem. Phys. - 1987. - Vol. 115, N 2. - P. 253-260.
43. Bieri G., Niessen W. von, Asbrink L., Svensson A. // Chem. Phys. - 1981. - Vol. 60, N 1. - P. 61-79.
44. Reinde D. von, Baumgartel H., Cvitas T. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1974. - Bd. 78, N 11. - S. 1145-1146.
45. Bunzli J.C., Frost D.C., Herring F.G., Mc Dowell C.A. // J. Electron Spectrosc. - 1976. - Vol. 9, N 4. - P. 289-305.
46. Potts A.W., Novak I., Lyus M.L. // Ibid. - 1983. - Vol. 31, N 1. - P. 57-62.
47. Wittell K., Bock H., Manne R. // Tetrahedron. - 1974. - Vol. 30, N 5. - P. 651-658.
48. Jonkers G., Van der Kerk S.M., Mooyman R. et al. // Chem. Phys. - 1982. - Vol. 69, N1/2. - P. 115-119.
49. Grant J.L., Hale P.D., Stair P.C. // J. Electron Spectrosc. - 1986. - Vol. 40, N 3. - P. 271-284.
50. Brundle C.R., Robin M.B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1970. - Vol. 92, N 19. - P. 5550-5555.
51. Ohno K., Imai K., Harada Y. // J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - Vol. 107, N 26. - P. 8078-8082.
52. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. - М.: Мир, 1973. - 1055 с.
53. Haink N.J., Heilbronner E., Hornung V., Kloster-Jensen E. // Ibid. - 1970. - Vol. 53, N 5. - P. 1073-1083.

54. Heilbronner E., Hornung V., Kloster-Jensen E. // *Ibid.* - N. 2. - P. 331-346.
55. Heilbronner E., Hornung V., Maier J.P., Kloster-Jensen E. // *Ibid.* - 1974. - Vol. 96, N 13. - P. 4262.
56. Bieri G., Heilbronner E., Hornung V. et al. // *Chem. Phys.* - 1979. - Vol. 36, N 1. - P. 1-14.
57. Allan M., Kloster-Jensen E., Maier J.P. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II.* - 1977. - Vol. 73, N 10. - P. 1406-1416.
58. Allan M., Kloster-Jensen E., Maier J.P. // *Ibid.* - P. 1417-1424.
59. Allan M., Kloster-Jensen E., Maier J.P., Marthaler O. // *J. Electron Spectrosc.* - 1978. - Vol. 14, N 5. - P. 359-370.
60. Bieri G., Schmeher A., Asbrink L, Jonsson M. // *Chem. Phys.* - 1980. - Vol. 49, N 2. - P. 213-224.
61. Heilbronner E., Muszkat K.A., Schaublin J. // *Helv. Chim. Acta.* - 1971. - Vol. 54, N 1. - P. 58-76.

Содержание

1. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ	3
2. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ	11
3. ГАЛОГЕНАЛКИНЫ	16
ЛИТЕРАТУРА	18