

УДК 541.14

**ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОТОИОНИЗАЦИИ
И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ**

В. К. Потапов

Настоящая статья посвящена обзору работ по первичным процессам фотоионизации и распада молекул и ионно-молекулярным реакциям в газовой фазе. В работе рассмотрен вопрос о характере возникающих при фотоионизации электронных и колебательных состояний и роли их в мономолекулярных и бимолекулярных реакциях органических соединений.

Для ионно-молекулярных реакций определены различные каналы образования вторичных продуктов. Приведены сведения об энергетике ионно-молекулярных реакций и сродства к протону молекул.

Библиография — 69 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1675
II. Фотоионизация и ионно-молекулярные реакции в простых молекулах и благородных газах	1676
III. Ионно-молекулярные реакции в насыщенных и ненасыщенных углеводородах	1682
IV. Фотоионизация и ионно-молекулярные реакции в кетонах и спиртах	1685
V. Ионно-молекулярные реакции в ароматических углеводородах	1693
VI. Сродство к протону молекул	1695

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы получила развитие новая область фотохимии органических соединений — фотохимия газовых ионов, посвященная исследованию элементарных процессов фотоионизации и ионно-молекулярных реакций (ИМР), протекающих с участием ионов, образующихся при фотоионизации.

Развитие и применение масс-спектрометрического метода фотоионизации¹⁻³ позволили получить информацию о возбужденных и электронных состояниях катион-радикалов и о роли этих состояний в реакциях мономолекулярного распада катион-радикалов на катионы и радикалы. Использование данных по потенциалам появления осколочных ионов дало возможность определить энергию образования катионов различного строения и уточнить значения энергий образования, полученные ранее методом электронного удара.

Полученные таким путем сведения об электронных состояниях и энергиях образования ионов позволили поставить вопрос об изучении механизма и путей протекания ИМР, играющих важную роль в химии высоких энергий и двухквантовой фотохимии органических соединений⁴.

Во-первых, это относится к выяснению роли возбуждения первичных ионов в ИМР с целью изучения механизма перераспределения энергии сталкивающихся частиц.

Во-вторых, для изучения механизма ИМР важно знать различные каналы образования вторичных ионов и радикалов как путем перехода атома водорода от различных групп молекулы к катион-радикалу, так и за счет участия в реакциях первичных осколочных ионов.

В-третьих, существенное значение имеет выяснение вопроса о том, как влияют на характер ИМР такие свойства молекул, как основность и поляризуемость.

В настоящем обзоре эти вопросы рассмотрены при обсуждении работ по фотоионизации и ионно-молекулярным реакциям, протекающим при фотоионизации простых молекул и органических соединений — насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических соединений с гетероатомами и ароматических углеводородов.

Исследованию ИМР электронным ударом посвящены обзоры⁵⁻⁷.

В обзоре⁵ рассмотрен вопрос об изучении ИМР так называемым методом «внутренней» ионизации молекул электронами (методом импульсного вытягивания ионов). Этот метод впервые разработали и применили Тальрозе и Франкевич для измерения констант скорости ИМР^{8, 9}, а также для определения сродства молекул к протону^{10, 11}. В последующих работах методика импульсного вытягивания ионов была с успехом использована в работах по изучению механизма ИМР, протекающих с участием тепловых ионов.

Важная информация об ИМР получена в результате применения методов, позволяющих определять кинетические энергии ионов — продуктов ИМР. Метод отклоняющего поля был использован для определения средних кинетических энергий вторичных ионов и позволил получить сведения о характере перераспределения энергии сталкивающихся частиц ИМР по внутренним и поступательным степеням свободы^{12, 13}. Измерение энергии продуктов ИМР путем определения изменения импульса вторичных ионов по сравнению с импульсом, который получает первичный ион при ионизации молекулы электроном, позволило получить сведения о механизме ИМР¹⁴.

Отметим, что в работах^{6, 7, 15} освещены и другие аспекты ИМР: зависимость сечений от кинетической энергии ионов, угловое распределение продуктов и др.

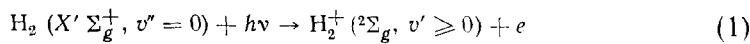
Теоретическое рассмотрение ИМР в простых системах проведено в работах по бимолекулярным газовым реакциям^{16, 17}. В работе¹⁶ показано, что ИМР идут двумя путями, а именно по механизму промежуточного комплекса и по прямому механизму: «срывом» иона от налетающей частицы или «подхватом» налетающим ионом нейтральной частицы.

II. ФОТОИОНИЗАЦИЯ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ ГАЗАХ

1. Водород

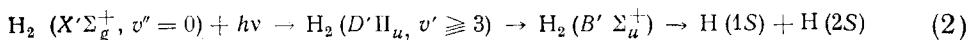
ИМР, протекающие при фотоионизации водорода, впервые были исследованы в работе³. Было показано, что образование вторичных ионов H_3^+ связано как с участием молекулярных ионов водорода H_2^+ , так и возбужденных атомов водорода.

Первичные молекулярные ионы водорода H_2^+ получались в различных колебательно-возбужденных состояниях при взаимодействии монохроматического излучения (разброс по энергии составлял $0,002 \div 0,05$ эв) с молекулами водорода (см. рис. 1)



Атомы водорода в возбужденном метастабильном состоянии $2S$ образовались в результате предиссоциации молекул водорода в электронно-

возбужденном состоянии $D'\Pi_u$:



Эта область предиссоциации молекул водорода сходится к порогу, равному 14,66 эв. У порога предиссоциации атомы водорода в $2S$ состоя-

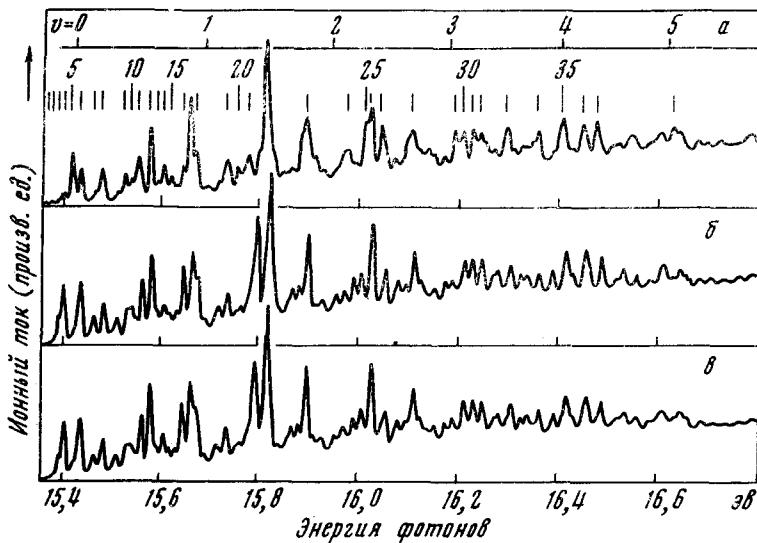
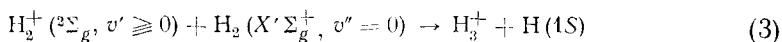


Рис. 1. Кривые появления ионов H_2^+ и H_3^+ , снятые при разрешении 0,4 Å: *a* — H_2^+ из обычного водорода, *b* — H_2^+ из пааводорода, *c* — H_3^+ из пааводорода

ни образуются с тепловой кинетической энергией, а при энергиях фотонов 14,77 и 15,01 эв наблюдается основной выход атомов водорода в $2S$ состоянии при дезактивации молекул водорода в колебательно-возбужденных состояниях $v=3$ и $v=4$ соответственно. Кинетические энергии метастабильных атомов водорода при энергиях фотонов 14,77 и 15,01 эв, как было показано в работе¹⁸, составляют значения 0,18 и 0,27 эв.

Сечение ИМР реакции, протекающей с участием молекулярных ионов водорода в основном и возбужденных колебательных состояниях (см. рис. 2)

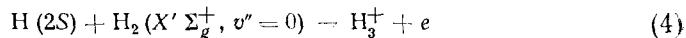


при увеличении энергии фотонов от потенциала ионизации водорода от 15,425 до 16,6 эв уменьшается на 15÷20%. Уменьшение сечения реакции (3) с ростом колебательного возбуждения молекулярных ионов H_2^+ , т. е. с увеличением колебательного квантового числа v от 0 до 5, наблюдается для кинетических энергий первичных ионов, меньших 2 эв (лабораторная система).

Исследования ИМР в водороде, выполненные на двойном масс-спектрометре¹⁹, показали, что образование ионов H_3^+ идет по двум каналам: как путем перехода протона, так и атома водорода. С увеличением кинетической энергии молекулярных ионов водорода от 1 эв и выше в образование вторичных ионов H_3^+ увеличивается вклад процесса, идущего

путем перехода атома водорода. При этих кинетических энергиях молекулярных ионов оба процесса идут по прямому механизму, так как их сечения не зависят от энергии колебательного возбуждения молекулярных ионов, а сечение процесса перехода протона даже увеличивается с ростом колебательного возбуждения ионов H_2^+ до 2 эв. При кинетических энергиях, близких к тепловым, существенный вклад в образование ионов H_3^+ вносит процесс перехода протона.

В области энергий фотонов до потенциала ионизации молекулы водорода образование ионов H_3^+ , как видно из рис. 2, связано с реакцией метастабильных атомов водорода с молекулами водорода:



Реакция (4) является экзотермической, так как у порога предиссоциации молекулы водорода 14,66 эв она идет с участием метастабильных атомов водорода, обладающих тепловыми скоростями. Этот факт дает основание определить теплоту образования ионов H_3^+

$$\Delta H_f [H_3^+] \leq \Delta H_f [H(2S)] = \\ = 12,455 \text{ эв}$$

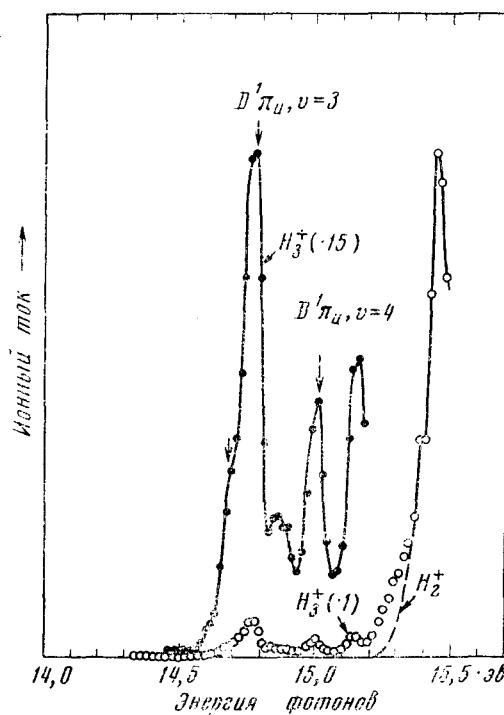
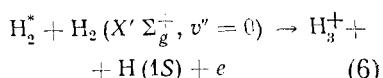
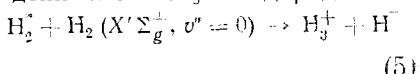


Рис. 2. Кривые появления ионов H_2^+ и H_3^+ в области хемиоинициации, снятые при разрешении 2,5 Å. Стрелкой показан порог диссоциации молекулы водорода 14,66 эв

что соответствует нижнему пределу сродства к протону молекулы водорода 3,396 эв.

При переходе к энергиям фотонов 14,77 и 15,01 эв, при которых метастабильные атомы водорода образуются с избыточной кинетической энергией, сечение реакции (4), как было показано в работе¹⁸, падает по закону v^{-n} , где v — скорость атома водорода, а $n=2-3$.

В области энергий фотонов от 15,20 эв до потенциала водорода 15,425 эв наблюдающееся увеличение выхода вторичных ионов H_3^+ следует отнести к реакциям, протекающим с участием электронно-возбужденных молекул водорода:



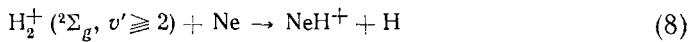
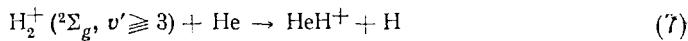
При этом необходимо отметить, что вклад реакции (4) в образование ионов H_3^+ в этой области энергий по вышеуказанной причине незначителен. Существенную роль в реакциях (5) и (6), как было показано в работе²⁰, играют высоковозбужденные долгоживущие состояния молекулы водорода с главным квантовым числом $n > 5$. Энергии таких состояний лежат в области, отстоящей от потенциала ионизации молекулы водорода на 0,1—0,2 эв.

2. Водород и благородные газы

Работы по ИМР, которые наблюдаются при ионизации молекул водорода и благородных газов электронным ударом, посвящены главным образом идентификации продуктов реакций и изучению зависимости их сечений от кинетической энергии сталкивающихся частиц²¹⁻²⁵.

ИМР, протекающие при фотоионизации молекул водорода и атомов гелия, неона и аргона и приводящие к образованию ионов HeH^+ , NeH^+ и ArH^+ , были исследованы в работе²⁶.

Показано, что образование ионов HeH^+ и NeH^+ связано с участием в ИМР тепловых молекулярных ионов водорода в колебательно-возбужденных состояниях:



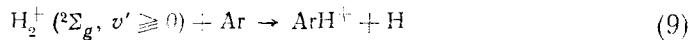
Реакции (7) и (8) наблюдаются при энергиях фотонов, больших 16,20 и 15,97 эВ, что отвечает образованию вторичных ионов HeH^+ и NeH^+ за счет колебательно-возбужденных ионов водорода H_2^+ с квантовыми числами $v \geq 3$ и $v \geq 2$ соответственно. В работе²⁶ было также показано, что сечения ИМР (7) и (8) растут с увеличением энергии колебательного возбуждения первичных ионов.

Образование ионов HeH^+ и NeH^+ наблюдается и с участием молекулярных ионов водорода в основном колебательном состоянии, но в этом случае ИМР идут с порогом по кинетической энергии исходных ионов H_2^+ ²⁷.

Исходя из изложенного здесь материала, можно сделать вывод, что ИМР, приводящие к образованию ионов HeH^+ и NeH^+ , идут через промежуточный «комплекс», обеспечивающий перераспределение внутренней и поступательной энергии сталкивающихся частиц. Необходимо отметить, что полученные в работах^{26, 27} сведения о роли возбужденных колебательных состояний молекул в ИМР, в водороде и благородных газах согласуются с данными вышеуказанных работ по электронному удару.

Исходя из наличия порогов реакций (7) и (8) по энергии фотонов, равным соответственно 16,20 и 15,97 эВ, можно определить сродство к протону гелия и неона. Для гелия эта величина составляет 1,835 эВ. Сродство к протону неона, определенное по порогу реакции (8), равно 2,08 эВ. Эта величина согласуется со значением сродства к протону $2,15 \pm 0,3$, полученным методом электронного удара²¹.

ИМР, приводящие к появлению ионов ArH^+ при фотоионизации водорода и аргона, являются экзотермическими, так как они идут с участием первичных ионов H_2^+ и Ar^+ как в основном, так и в возбужденном состоянии:



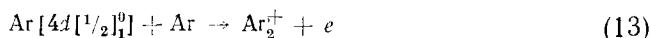
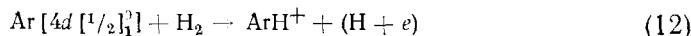
Сечение реакции (9) с увеличением энергии фотонов от потенциала ионизации водорода 15,425 эВ и выше практически не изменяется, т. е. не зависит от энергии колебательного возбуждения исходных молекулярных ионов водорода. Сечение реакции (10), идущей с участием ионов аргона в возбужденном ${}^2P_{1/2}$ состоянии, превышает сечение реакции (10)

для ионов аргона в основном состоянии $2P_{3/2}$. Эти результаты согласуются с теоретическими оценками констант скорости ИМР (10) ²⁸.

В работе ²⁶ было также показано, что образование ионов ArH^+ начинается до потенциалов ионизации молекулы водорода и атома аргона при энергии фотонов, превышающей порог предиссоциации молекулы водорода из $D' \Pi_u$ состояния — 14,66 эв, и поэтому может быть связано с реакцией метастабильных атомов водорода с атомом аргона:



Атомы аргона в электронно-возбужденном состоянии $4d[1/2]_1^0$ (14,71 эв) также могут вносить свой вклад в образование ионов ArH^+ и Ar_2^+ при столкновении с молекулами водорода и атомами аргона:



Нижний предел сродства к протону аргона, определенный из предположения, что реакция (11) идет с участием тепловых атомов водорода в $2S$ состоянии, составляет величину 3,397 эв.

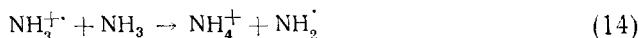
3. Аммиак и вода

Фотоионизация молекул аммиака характеризуется наличием структуры колебательных и автоионизационных уровней на кривой появления молекулярных ионов у первого потенциала ионизации, равного 10, 16 эв и соответствующего удалению электрона с $2P_{3/2}$ -орбитали неподеленной пары азота ²⁹⁻³¹.

Как видно из рис. 3, начальный участок кривой фотоионизации аммиака имеет ступенчатый характер, что свидетельствует о прямой ионизации молекул в этой области энергий фотонов. При энергиях фотонов 10,32 и 10,53 эв возбуждаются деформационные и валентные колебания катион-радикалов NH_3^+ ³⁰. Вклад автоионизационных состояний появляется при увеличении энергии фотонов.

Образование электронно-возбужденных состояний катион-радикалов аммиака наблюдается при более высоких энергиях фотонов 15,31 эв путем отрыва электрона с бли-орбитали ³².

ИМР в аммиаке были исследованы методом электронного удара в работах ^{10, 33, 34}. Так в работе ¹⁰ использованием импульсного метода вытягивания ионов было показано, что реакция образования ионов NH_4^+ идет с участием катион-радикалов с тепловыми скоростями, начиная от порога ионизации аммиака:



Методом фотоионизации было также показано, что потенциалы появления ионов NH_4^+ и NH_3^+ с высокой точностью (0,01 эв) совпадают между собой ^{30, 31}. Эти факты говорят о том, что реакция (14) протекает

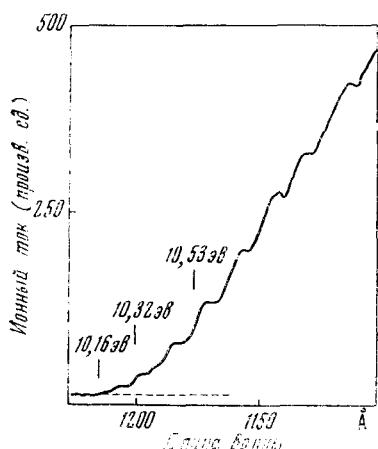


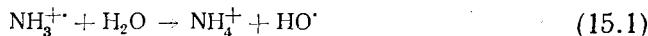
Рис. 3. Кривая фотонизации аммиака

с участием катион-радикалов $\text{NH}_3^{+}\cdot$ в основном и возбужденных колебательных состояниях.

С увеличением энергии фотонов от первого потенциала ионизации аммиака 10,16 эВ и выше на 1,4 эВ сечение ИМР (14) уменьшается примерно на 20 %. Это говорит о том, что выход ионов NH_4^+ в реакции (14) уменьшается с ростом колебательного возбуждения первичных катион-радикалов аммиака при изменении колебательного квантового числа от 0 до 9.

В работе³¹ было также показано, что изменение кинетической энергии первичных катион-радикалов $\text{NH}_3^{+}\cdot$ путем изменения градиента электрического поля вытягивания ионов из ионизационной камеры масс-спектрометра существенно не влияет на характер изменения сечения реакции (14) от внутренней энергии первичных катион-радикалов. Это позволило авторам работы³¹ сделать вывод, что реакция (14) идет через образование промежуточного «комплекса» в соответствии со статистической теорией ИМР³⁵. По этой теории реакция (14) у порога ионизации аммиака протекает только по одному направлению с образованием ионов NH_4^+ . С увеличением внутренней энергии первичных катион-радикалов $\text{NH}_3^{+}\cdot$ увеличивается вероятность обратной реакции, что и приводит, в конечном счете, к уменьшению выхода катионов NH_4^+ с ростом энергии фотонов.

В отличие от реакции (14) сечение реакции образования ионов NH_4^+ при взаимодействии катион-радикалов аммиака с молекулами воды, идущее путем перехода атома водорода, не зависит от энергии фотонов в области от потенциала ионизации и выше:



Другим каналом этой реакции является образование катионов H_3O^+ путем перехода протона от катион-радикала аммиака к молекуле воды:

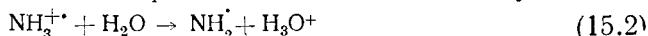


ТАБЛИЦА 1

Теплоты образования молекул, радикалов и ионов, используемые в термохимических расчетах

Частица	$\Delta H_f^{298^\circ\text{K}}$, эВ	Ссылки на литературу	Частица	$\Delta H_f^{298^\circ\text{K}}$, эВ	Ссылки на литературу
H	+2,26	37	CH_3OH	-2,08	41
NH_2	$+1,73 \pm 0,08$	38	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-2,44	41
NH_3	+0,48	39	CH_2O	-1,21	39
NH_4^+	+6,42	36	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	-1,72	41
OH^-	$+0,40 \pm 0,04$	38	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-2,24	39
H_2O	-2,51	39	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$	$+6,80 \pm 0,1$	2
H_3O^+	$+6,20 \pm 0,05$	36	CH_3COCH_3	-0,52	38
CH_3O	$+0,08 \pm 0,09$	38	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{O}}\text{H}$	-2,84	41
CH_3OH	$-0,35 \pm 0,13$	38	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	-3,24	41
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$-0,30 \pm 0,09$	38	C_6H_5	+3,12	38
CH_3CHOH	$-0,80 \pm 0,13$	38	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	+1,92	38
$\text{CH}_2=\text{OH}$	$+7,25 \pm 0,05$	40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_5$	+0,86	39
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}$	$+6,40 \pm 0,05$	40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	+0,52	39
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$+5,10 \pm 0,05$	40	$1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	+0,18	39
CH_3OH_2^+	$+6,00 \pm 0,13$	11	диен	+1,11	39
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$+5,05 \pm 0,4$	11	CH_3	+1,47	38

Тепловые эффекты экзотермических ИМР (14), (15.1) и (15.2), как показывает термохимический расчет, проведенный с использованием теплот образования катионов NH_4^+ и H_3O^{+36} (см. табл. 1), составляют величины 2,0; 1,3 и 0,2 эв соответственно. Из данных по теплотам образования катионов NH_4^+ и H_3O^+ были определены также величины сродства к протону амиака (9,0 эв) и воды (7,16 эв).

III. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

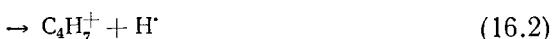
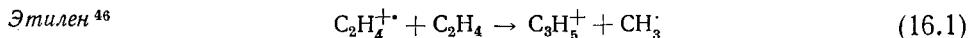
1. Олефины

Фотоионизация олефинов в области первого потенциала ионизации сопровождается образованием катион-радикалов в основном и возбужденных состояниях в результате отрыва электрона с верхней молекулярной орбитали π -типа, имеющей максимум плотности электронов на связи C—C. Взаимодействие π -электронов с электронами σ -орбиталей достаточно велико⁴².

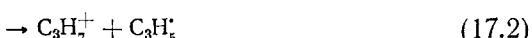
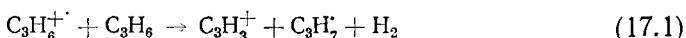
При фотоионизации этилена катион-радикалам у порога ионизации сообщаются деформационные и валентные колебания C—C-связи с частотой 440 и 1400 cm^{-1} соответственно⁴³. С увеличением энергии фотонов на 1÷2 эв происходит возбуждение колебаний C—H-связей и смешанных колебаний с более высокой частотой.

Полученные таким образом катион-радикалы обладают высокой реакционной способностью в ИМР, протекающих при фотолизе и радиолизе олефинов и ненасыщенных углеводородов.

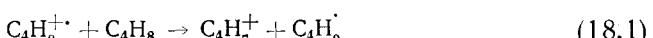
Для изучения ИМР в олефинах впервые масс-спектрометрический метод фотоионизации был применен в работах^{44, 45}. Это позволило определить различные пути образования вторичных продуктов ионов различного строения, радикалов и молекул при взаимодействии катион-радикалов и молекул данного олефина:



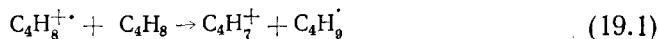
*Пропилен*⁴⁴



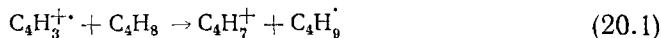
*Бутен-1*⁴⁵



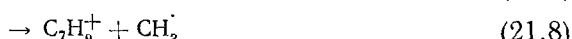
*Бутен-2*⁴⁵



*Изобутилен*⁴⁵



*Бутадиен 1,3*⁴⁴



ИМР, идущие при фотоионизации олефинов с участием катион-радикалов, можно разделить на три основных типа.

1. Реакции (18.1), (19.1), (20.1), (21.1), идущие путем перехода атома водорода от катион-радикала к молекуле олефина (бутен-1, бутен-2, изобутилен, бутадиен-1,3) и приводящие к образованию соответствующих катионов и алкильных радикалов.

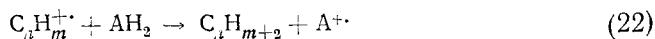
2. Реакции (17.2), (18.2), (19.2), (20.2) и (21.3), приводящие к образованию катионов с массой, большей молекулярной на единицу, и радикалов. В работе⁴⁷ было показано, что реакции этого типа в пропилене и бутадиене-1,3 идут путем перехода атома водорода от молекулы к катион-радикалу олефина.

3. Реакции, протекающие путем сложной перегруппировки атомов катион-радикала и молекулы за время столкновения. В первую очередь относится к образованию вторичных ионов и нейтральных частиц путем разрыва связей C—H и C—C в исходных частицах. Анализ распределения по скоростям продуктов ИМР в этилене показал, что реакции этого типа идут через промежуточный долгоживущий «комплекс», обеспечивающий перераспределение энергии сталкивающихся частиц между различными степенями свободы⁴⁶. Однако для реакций этого типа могут быть и исключения. Например, ИМР в бутадиене-1,3, приводящая к образованию ионов C_3H_3^+ и радикалов $\text{C}_5\text{H}_9^\cdot$, идет по прямому механизму.

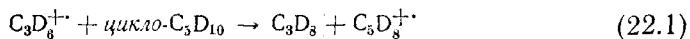
2. Насыщенные и ненасыщенные углеводороды

ИМР играют существенную роль при образовании вторичных продуктов при радиолизе и фотолизе насыщенных и ненасыщенных углеводородов в газовой фазе. Применение масс-спектрометрического метода фотоионизации позволило определить основные пути этих ИМР и получить сведения о характере их промежуточных состояний.

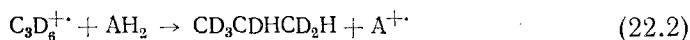
К первому типу ИМР относятся процессы переноса H_2^- от молекулы к катион-радикалу:



где AH_2 — молекула насыщенного углеводорода, $C_nH_m^{+ \cdot}$ — катион-радикал ненасыщенного углеводорода или циклопропана^{48, 49}. Примером такой ИМР, протекающей при радиолизе насыщенных углеводородов, является реакция между катион-радикалами пропилена, образующимися при распаде катион-радикалов циклопентана, с молекулами циклопентана⁵⁰:

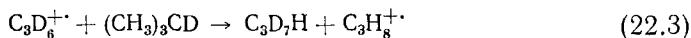


Наиболее систематические сведения о механизме ИМР, идущих при фотолизе пропилена и насыщенных углеводородов путем перехода H_2^- , были получены в работе⁵¹:

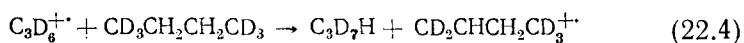


где AH_2 — молекула насыщенного углеводорода (циклоалканы, алканы нормального строения и разветвленные). Вклад в образование вторичных продуктов других ИМР был исключен, поскольку исследования проводили при энергии фотонов 10,0 эВ, меньшей потенциалов ионизации насыщенных углеводородов AH_2 .

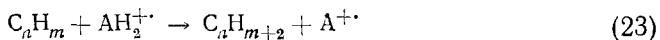
На примере ИМР, протекающей при фотоионизации пропилена и изобутана, видно, что она идет через такое промежуточное состояние, структура которого обеспечивает переход от молекулы изобутана к катион-радикалу пропилена частицы HD^- :



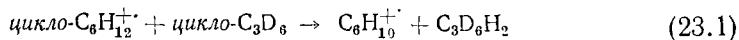
Такое промежуточное состояние, как было показано в работе⁵¹, обеспечивает переход атома водорода от группы CH_3 изобутана к центральному атому катион-радикала $C_3D_6^{+ \cdot}$ и образование молекулы пропана CD_3CDHCD_3 . Такая стереоспецифичность промежуточного состояния реакций этого типа проявляется и при взаимодействии катион-радикала пропилена с молекулами *n*-бутана:



Ко второму важному типу ИМР, протекающих при фотоионизации молекул смесей насыщенных и ненасыщенных углеводородов, относятся реакции перехода H_2^- ⁵⁰:

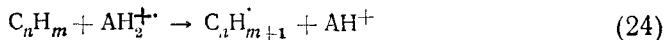


где C_nH_m — молекула циклопропана или ненасыщенного углеводорода, $AH_2^{+ \cdot}$ — катион-радикал насыщенного углеводорода. Такая реакция между катион-радикалом циклогексана и молекулой циклопропана



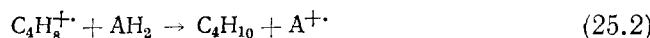
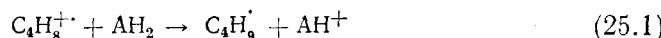
идет путем перехода H_2 от катион-радикала и присоединением к двум атомам углерода с одновременным раскрытием цикла, и образованием молекулы пропана $CD_2HCD_2CD_2H$.

Необходимо отметить, что у ИМР типа (23) существует конкурирующая реакция перехода атома водорода от катион-радикала к молекуле:



Идущие при высоком давлении ($g=20$ мм рт. ст.), ИМР, смеси циклобутана с насыщенными углеводородами, алифатическими аминами и другими соединениями, изучены методом фотоионизации в работе⁵².

В смеси циклобутана с алканами и циклоалканами обнаружены ИМР, протекающие по двум каналам: путем перехода H^- и H_2^- от молекулы AH_2 (алкан или циклоалкан) к катион-радикалу C_4H_8^+ , образованному при фотоионизации циклобутана ($h\nu \approx 10,3$ эв):



В этой работе были также обнаружены ИМР, идущие путем переноса заряда в смесях циклобутана с циклогексаном, trimетиламилом и окисью азота.

IV. ФОТОИОНИЗАЦИЯ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В КЕТОНАХ И СПИРТАХ

1. Спирты

Систематические исследования первичных процессов фотоионизации и распада алифатических спиртов впервые выполнены в работах^{40, 53}. Применение прецизионного метода фотоионизации дало возможность разрешить структуру электронных и колебательных уровней катион-радикалов на кривых фотоионизации спиртов, снятых автоматически на масс-спектрометре MX-1311¹, и определить энергию образования осколочных ионов различного строения.

Показано, что катион-радикалы этанола образуются в основном в возбужденном электронных состояниях при энергиях фотонов 10,49 и 11,6 эв, что отвечает удалению электрона с p ($2P_y$)-орбитали неподеленной пары электронов кислорода и с верхней σ -орбитали основного состояния соответственно⁴⁰.

Сведения о характере возбуждаемых при фотоионизации колебательных состояний катион-радикалов метанола и этанола получены в работе⁴⁰ методом автоматического дифференцирования начальных участков кривых фотоионизации. Колебательные спектры катион-радикалов метанола CD_3OH , CH_3OH и CH_3OD , показанные на рис. 4, характеризуются наличием двух основных полос. Первая полоса (0—0-переход) отвечает первому адабатическому потенциальному ионизации метанола, соответствующему удалению электрона от неподеленной пары кислорода. Вторую полосу (1900 cm^{-1}) можно отнести к возбуждению колебаний, связанных с $\text{C}-\text{O}$ -связью. Относительная интенсивность этих колебаний не меняется при замещении атома водорода на атом дейтерия в гидроксильной группе и увеличивается при замещении трех атомов водорода на атомы дейтерия в метильной группе. Для этанола вероятность образования колебатель-

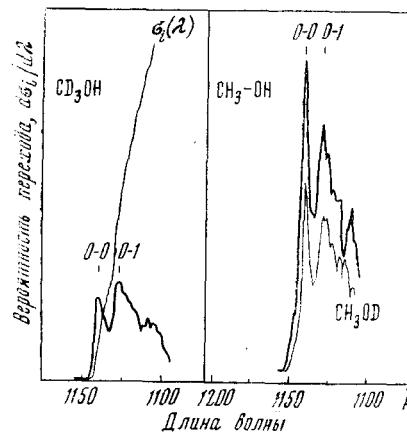
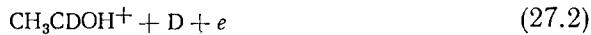
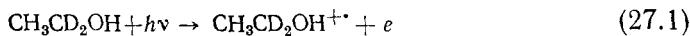
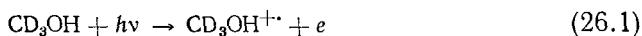


Рис. 4. Колебательные спектры катион-радикалов

но-возбужденных катион-радикалов по сравнению с выходом катион-радикалов в основном состоянии выше. Эти факты свидетельствуют об увеличении равновесного расстояния С—О-связи в катион-радикале при переходе от CH_3OH к CD_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Сведения о механизме распада катион-радикалов метанола и этанола при фотоионизации были получены в работе⁴⁰ из анализа малолинейчатых масс-спектров и потенциалов появления осколочных ионов дейтерированных соединений CD_3OH и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$:



Наиболее энергетически выгодными процессами распада, как видно из табл. 2, являются реакции распада разрывом связей С—Д и С—С колебательно-возбужденных катион-радикалов (26.2) и (27.2), полученных удалением электрона от неподеленной пары кислорода. Эти реакции идут через изменение исходной электронно-ядерной конфигурации катион-радикалов с образованием катионов $\text{CD}_2=\overset{+}{\text{OH}}$ и $\text{CH}_3\text{CD}=\overset{+}{\text{OH}}$. Образование ионов $(\text{CD}_3\text{O})^+$ из метанола наблюдается при энергии фотонов 12,0 эВ, превышающей на 0,4 эВ потенциал появления ионов $\text{CD}_2=\overset{+}{\text{OH}}$ из CD_3OH (реакция (26.2)), и с малым выходом. Ионы $(\text{CD}_3\text{O})^+$, образующиеся путем перегруппировки атомов водорода и дейтерия, имеют структуру типа $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{OH}}$, так как образование ионов CD_3O^+ прямым удалением электрона с σ -орбитали должно идти при более высоких энергиях.

Следует отметить, что, по данным работы⁵⁵, диссоциативная фотоионизация метанола в области энергий между первым и вторым потенциалами ионизации может идти и через автоионизационные состояния. Однако уже в случае этанола вклад автоионизационных состояний

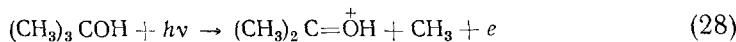
ТАБЛИЦА 2

Потенциалы появления ионов метанола и этанола

Соединение	<i>m/e</i>	Тип иона	Потенциал появления, эВ
CD_3OH	35	CD_3OH^+	$10,85 \pm 0,01$
	34	$(\text{CD}_3\text{O})^+$	$12,0 \pm 0,05$
	33	$\text{CD}_2=\overset{+}{\text{OH}}$	$11,6 \pm 0,05$
	48	$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}^+$	$10,49 \pm 0,01$ $11,6 \pm 0,1$
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$	46	$\text{CH}_3\text{CD}=\overset{+}{\text{OH}}$	$10,8 \pm 0,05$ $11,7 \pm 0,1$
	33	$\text{CD}_2=\overset{+}{\text{OH}}$	$11,2 \pm 0,05$
<i>tert.</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	59	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{OH}}$	$9,87 \pm 0,05$ $11,0 \pm 0,1$ $12,2 \pm 0,2$

в образование осколочных ионов незначителен. Выход ионов $(\text{CH}_3\text{CDOH})^+$ из этанола $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ при энергии фотонов 11,7 эВ, большей на 0,1 эВ второго потенциала ионизации, связан с распадом электронно-возбужденных катион-радикалов.

Особенностью фотоионизации *трет*-бутилалкана⁴⁰ является отсутствие в масс-спектрометре заметного выхода молекулярных ионов. Основным процессом диссоциации *трет*-бутилалкана является реакция образования катионов $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{OH}}$ и метильного радикала в области энергий от 9,87 эВ и выше:



Выход катионов $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{OH}}$ значительно увеличивается при энергиях 11,0 и 12,2 эВ, отвечающих второму и третьему потенциалам ионизации молекулы *трет*-бутилалкана.

ИМР, протекающие при фотоионизации метанола и этанола⁵⁴, являются экзотермическими реакциями, так как потенциалы появления вторичных катионов с точностью 0,02 эВ совпадают с первыми потенциалами ионизации метанола (10,85 эВ) и этанола (10,49 мэВ). Этот факт согласуется с данными по ИМР в спиртах, полученных методом электронного удара с применением импульсного вытягивания ионов¹¹.

Анализ изменения масс-спектров метанола (CD_3OH , CH_3OD) и этанола ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$, $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$) в зависимости от концентрации спирта в ионизационной камере и от энергии фотонов, проведенный в работе⁵⁴, позволил определить относительные сечения различных каналов ИМР как в метаноле, так и в этаноле.

Общей особенностью ИМР в спиртах, идущих с участием первичных катион-радикалов, как видно из табл. 3, является то, что с наибольшей вероятностью идут процессы (29.1) и (30.1) с образованием вторичных оксониевых катионов и алкилокси-радикалов CH_3O^+ и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{O}^+$ соответственно по сравнению с процессами (29.2) и (30.2) образования вто-

ТАБЛИЦА 3

Ионно-молекулярные реакции в метаноле и этаноле⁴⁶

Реакция	$-Q^{298^\circ\text{K}^*}$, эВ	Сечение** реакции
$\text{CH}_3\text{OD}^+ + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{OD}}_2 + \text{CH}_3\text{O}$ (29.1)	$0,6 \pm 0,1$	1,0
$\rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{ODH}} + \text{CH}_2\text{OD}$ (29.2)	$1,0 \pm 0,1$	0,6
$\text{CH}_2\overset{+}{\text{OD}} + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{OD}}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ (29.3)	$0,4 \pm 0,1$	2,7
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{CD}_2\text{OH}_2} + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{O}$ (30.1)	$0,9 \pm 0,4$	1,0
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{CD}_2\text{OHD}} + \text{CH}_3\text{CDOH}$ (30.2)	$1,2 \pm 0,4$	0,3
$\rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{CD}_2\text{OH}_2} + \text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ (30.3)	$1,2 \pm 0,4$	0,06
$\text{CD}_2\overset{+}{\text{OH}} + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{CD}_2\text{OH}_2} + \text{CD}_2\text{O}$ (30.5)	$0,8 \pm 0,4$	1,5
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{CDOH}} + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{CD}_2\text{OH}_2} + \text{CH}_3\text{CDO}$ (30.6)	$0,2 \pm 0,4$	

* Q — тепловой эффект ионно-молекулярной реакции.

** Указанные в таблице относительные сечения каналов реакций соответствуют значениям, приходящимся на одну разрываемую связь.

ричных катионов и метанольных и этанольных радикалов, несмотря на то, что последние процессы энергетически выгоднее. В этаноле наблюдается также процесс выхода оксониевых катионов и радикалов $\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$, который идет с еще меньшей вероятностью по сравнению с вышеуказанными.

Такая особенность протекания ИМР в спиртах по различным каналам с разной вероятностью определяется спецификой характерного для полярных молекул взаимодействия положительного иона с наведенным диполем молекулы. В данном случае такое взаимодействие катион-радикала с молекулой приводит к предварительному ориентированию молекулы относительно иона, что обеспечивает протекание ИМР путем передачи атома водорода (протона) от группы О—Н с максимальной вероятностью. Относительная вероятность протекания реакции по этому каналу по сравнению с вероятностью канала образования вторичных катионов и радикалов разрывом связи $\text{C}_\alpha-\text{H}$ в этаноле больше, чем в метаноле, что связано, по-видимому, с большей поляризацией этанола.

Как уже отмечалось выше, электронные состояния катион-радикалов метанола и этанола, образованные удалением электрона от неподеленной пары кислорода, характеризуются наличием свободной валентности, локализованной на его атомной орбите. Этим объясняется высокая реакционная способность катион-радикалов спиртов при распаде их на катионы типа $\text{CH}_2^+=\text{OH}^+$ (метанол) и $\text{CH}_2^+=\text{OH}^+$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ (этанол). Естественно, что эта особенность должна проявиться и в ИМР, протекающих с участием катион-радикалов метанола и этанола. По этой причине можно полагать, что процессы образования утяжеленных ионов и радикалов идут путем разрыва связи О—Н ($\text{C}-\text{H}$) в молекуле и присоединения атома водорода по свободной валентности катион-радикала. Это, конечно, не исключает того, что ИМР с участием катион-радикалов могут идти путем перехода протона, например от OH-группы катион-радикала к молекуле.

Сечения ИМР в метаноле и этаноле, протекающих с участием катион-радикалов, как было показано в работах^{30, 54}, вблизи первых потенциалов ионизации не зависят от энергии ионизирующих фотонов, а следовательно, и от колебательного возбуждения катион-радикалов, получаемого при фотоионизации (см. рис. 6). Для реакций (29.2) и (30.2), приводящих к выходу оксониевых ионов и метанольных этанольных радикалов, зависимость сечения от энергии фотонов сохраняется и при энергиях фотонов, превышающих второй потенциал ионизации этанола. Такой вид зависимости сечений ИМР от внутренней энергии катион-радикалов характерен для процессов перехода атома водорода.

Сечения ИМР, приводящих к образованию оксониевых ионов CH_3OD_2^+ из CH_3OD и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}_2^+$ из $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ начинают расти при энергиях фотонов, соответствующих потенциалам появления катионов $\text{CH}_2^+=\text{OD}^+$ (CH_3OD) и $\text{CH}_3\text{CD}=\text{OH}^+ (\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH})$. Этот факт свидетельствует об участии в ИМР катионов $\text{CH}_2^+=\text{OD}^+$, $\text{CH}_3\text{CD}=\text{OH}^+$ и CD_2OH^+ в реакциях (29.3), (30.4) и (30.5). Такой вывод согласуется с предположением об участии в ИМР осколочных ионов, образованных электронным ударом⁵⁶. Как видно из табл. 3, эти реакции являются экзотермическими и идут путем перехода протона от оксигруппы катиона к молекуле с образованием соответствующих вторичных оксониевых ионов и молекул формальдегида и ацетальдегида.

2. Кетоны

Характерной чертой электронного строения алифатических катионов является то, что верхний уровень основного состояния заселен неподделенной парой электронов кислорода⁵⁷. Такая особенность в электронном

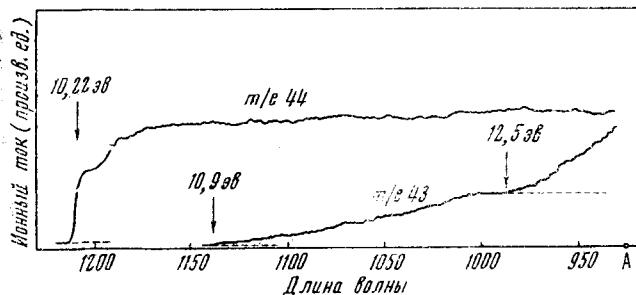


Рис. 5. Кривые появления молекулярных и осколочных ионов ацетальдегида

строении отчетливо проявляется в наличии на кривых фотоионизации ацетальдегида и ацетона (см., например, рис. 5) резких подъемов вблизи первых потенциалов ионизации, отвечающих образованию катион-радикалов в основном колебательном состоянии путем удаления электрона с $n(2P_y)$ -орбитали кислорода карбонильной группы². Электронные состояния образованных таким путем катион-радикалов характеризуются наличием свободной валентности гетероатома, локализованной на его атомной орбите.

Колебательные спектры катион-радикалов ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона и *n*-пропилметилкетона, полученные автоматическим дифференцированием начальных участков в кривых фотоионизации и приведенные на рис. 6, показывают положение 0—0-перехода, соответствующего адабатическому потенциалу ионизации, и 0—1-перехода, связанный с возбуждением колебаний С=О-связи в катион-радикале⁴⁰. Энергии этих колебаний составляют величину 0,14—0,15 эВ для всех вышеупомянутых кетонов. Такое отнесение колебательных полос катион-радикалов согласуется с данными работы⁵⁸, где было показано, что энергия колебания группы СО в кетонах, находящихся в электронно-возбужденных состояниях, составляет порядка 0,16 эВ. Относительная вероятность образования катион-радикалов кетонов в основном колебательном состоянии, образованных удалением электрона от неподделенной пары кислорода, максимальна и падает при переходе ацетальдегида к *n*-пропилметилкетону. Этот факт свидетельствует о том, что с ростом алифатической цепи увеличивается степень

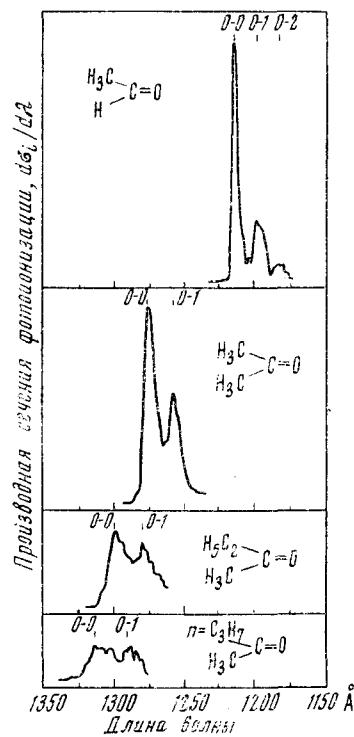
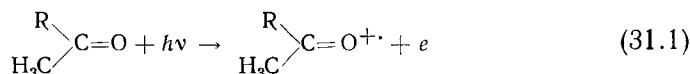


Рис. 6. Колебательные спектры катион-радикалов алифатических кетонов

изменения равновесного межъядерного расстояния C=O-связи катион-радикала по сравнению с равновесным межъядерным расстоянием молекул в основном состоянии. Это, естественно, проявляется в уменьшении относительной интенсивности электронного 0—0-перехода по сравнению с интенсивностью 0—1-полосы, отвечающей колебанию C=O-связи. Механизм взаимодействия электронов катион-радикала, приводящий к изменению расстояния и порядка связи, зависит от изменения степени перекрывания волновой функции неспаренного электрона неподеленной пары кислорода с волновыми функциями σ - и π -орбиталей при переходе от ацетальдегида к *n*-пропилкетону.

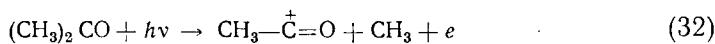
Уменьшение адабатических потенциалов ионизации кетонов этого ряда коррелируется с уменьшением порядка C=O-связи молекулы в основном состоянии и, как было показано в работе⁵⁹, связано с увеличением полярности этой связи (увеличением отрицательного заряда на кислороде).

При более высоких энергиях колебательного возбуждения, т. е. при энергиях ионизирующих фотонов 10,89 эв (ацетальдегид) и 10,42 эв (ацетон) взаимодействие неспаренного электрона кислорода с электронами σ -орбиталей приводит к изменению электронно-ядерной конфигурации катион-радикала в целом и распаду на ион CH₃—C=O⁺ и радикал R:



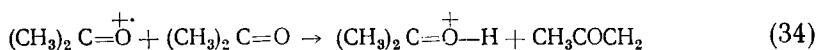
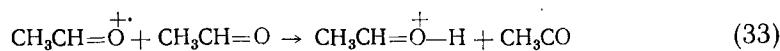
где R=H, CH₃.

В области энергий фотонов 11,7 эв на кривой появления осколочных ионов ацетона наблюдается заметное увеличение выхода ионов. Увеличение выхода ионов при этой энергии можно отнести за счет распада электронно-возбужденных катион-радикалов ацетона:

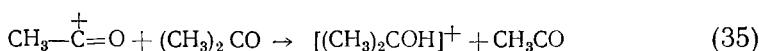


Образованные таким путем катионы имеют структуру, отличную от структуры CH₃—C≡O⁺ катионов, образующихся при распаде колебательно-возбужденных катион-радикалов по реакции (31.2). Для ацетальдегида образование осколочных ионов массы 43 таким путем идет при более высокой энергии — 12,5 эв, соответствующей второму потенциальному ионизации.

Было показано³⁰, что при повышенных давлениях паров ацетальдегида и ацетона в масс-спектрах этих соединений наблюдаются вторичные катионы, происхождение которых можно объяснить следующим образом. При столкновениях катион-радикалов с молекулами возникает обменное взаимодействие неспаренного электрона гетероатома с электронами C—H-связи молекулы, которое может сильно возрасти (при наличии необходимого перекрывания электронных оболочек сталкивающихся частиц) и привести к разрыву C—H и образованию новой связи в ионе



Тепловые эффекты экзотермических ИМР (33) и (34), идущих путем перехода атома водорода, определенные по теплотам образования участвующих в реакциях частиц, составляют значения $-0,87$ и $-0,75$ эв. Сечения реакций (33) и (34) в области энергий фотонов от первых потенциалов ионизации ацетальдегида (10,22 эв) и ацетона (9,71 эв) и выше не зависят от энергии фотонов. Увеличение выхода вторичных катионов, которое наблюдается, например, для ацетона при энергиях 11,7 эв, по-видимому, связано с участием катионов, образующихся при распаде молекулы по схеме (32):



Реакция (35) идет путем разрыва двух связей и образованием двух новых связей, причем процессы разрыва и образования связей происходят одновременно в одном акте за время столкновения, т. е. через промежуточный «комплекс». Катионы типа $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ не вносят вклада в образование вторичных катионов, так как ИМР с их участием, как следует из термохимического расчета, являются эндотермическими.

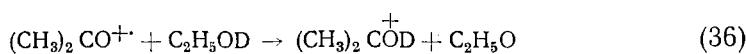
Знание теплот образования ионов $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{OH}}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{OH}}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{OH}}$, полученных методом фотоионизации⁴⁰, позволяет определить сродство к протону формальдегида $-7,4 \pm 0,05$ эв, ацетальдегида $-8,05 \pm 0,05$ эв и ацетона $-8,5 \pm 0,1$ эв.

Исследования процессов фотоионизации ацетона при давлении 10^{-3} — 10^{-2} мм рт. ст.⁶⁸ позволили обнаружить ионно-молекулярные реакции, приводящие к образованию с большим выходом ассоциированных ионов M_2^+ , $(\text{M}+1)\cdot\text{M}_n^+$, где $n=1,2,3$.

3. Кетоны и спирты

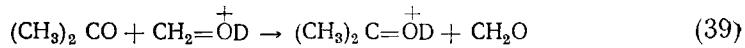
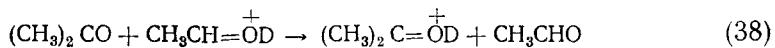
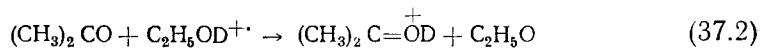
Изучение ИМР, которые идут при фотоионизации молекул смесей кетонов и спиртов, проведено в работе⁶⁰. Для идентификации различных каналов ИМР были использованы дейтерированные образцы ацетона и этанола.

Анализ масс-спектров молекул бинарных систем $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ и $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показал, что реакции с участием катион-радикалов ацетона и этанола протекают по следующим схемам:



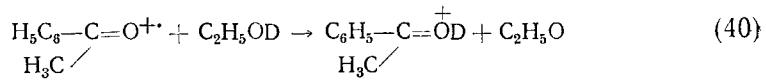
Образование стабильных ионов $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{OD}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHD}^+$ идет путем перехода атома дейтерия от молекул к катион-радикалам $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{\cdot+}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{\cdot+}$ в области энергий фотонов от потенциалов ионизации ацетона (9,71 эв) и этанола (10,49 эв) и выше. Тепловые эффекты этих экзотермических реакций (1) и (2), как показывает термохимический расчет, равны соответственно $-0,25$ и $-1,3$ мв.

В работе⁶⁰ также показано, что при энергиях фотонов, начиная от потенциала ионизации этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ (10,48 эв) и выше, наблюдается интенсивный выход ионов $(\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{C}}=\text{OD}$, что позволяет отнести их образование к реакциям молекулярных и осколочных ионов этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ с молекулами ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

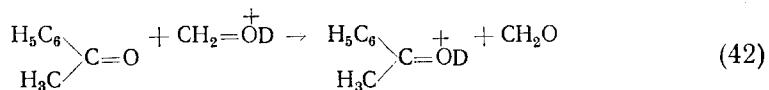
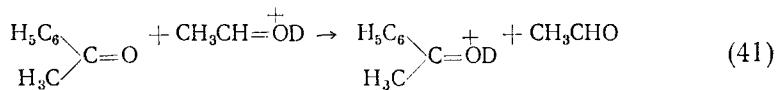


Реакции (37.2), (38), (39) являются экзотермическими (тепловые эффекты равны соответственно $-1,0$, $-0,48$, $1,13$ эв) и идут путем перехода дейтрона от ионов этанола к ацетону. Присоединение дейтрона идет в данном случае по неподеленной паре кислорода. Нейтральными продуктами этих реакций являются соответственно этоксильный радикал, ацетальдегид и формальдегид. Необходимо отметить, что основной вклад в выход реакций между ацетоном и этанолом, идущих путем переноса протона, вносят осколочные ионы этанола.

Реакции между ионами и молекулами ацетофенона и этанола также идут двумя путями. Взаимодействие катион-радикала ацетофенона с молекулами этанола сопровождается переходом атома дейтерия от этанола C_2H_5OD и присоединением его по свободной валентности кислорода к катион-радикалу ацетофенона:



Увеличение выхода вторичных ионов ацетофенона $C_6H_5\overset{+}{COD}CH_3$ в области энергий фотонов от $10,8$ эв и выше, по-видимому, связано с реакциями перехода дейтрона от осколочных ионов этанола к молекуле ацетофенона;

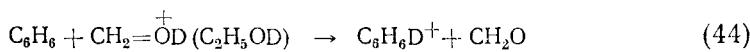
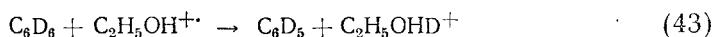


ИМР в кетонах и спиртах идут с участием катион-радикалов, образованных удалением электрона в верхней орбитали неподеленной пары гетероатома, и осколочных ионов. Реакции катион-радикалов с молекулами идут путем перехода атома водорода от молекулы к катион-радикалу. Присоединение атома водорода происходит к имеющему свободную валентность гетероатому без существенного изменения структуры катион-радикала, т. е. без полного перераспределения энергии сталкивающихся частиц по степеням свободы за время их взаимодействия. Это заключение подтверждается независимостью сечений этих ИМР от энергии возбуждения исходных катион-радикалов. Реакции осколочных ионов спиртов с молекулами спиртов и кетонов идут путем перехода протона от группы OH осколочного иона к молекуле. Необходимо при этом отметить, что процессы этого типа вносят основной вклад в образование вторичных продуктов ИМР в спиртах и кетонах.

V. ИОНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

В работах⁶¹⁻⁶³ по ИМР в ароматических углеводородах, выполненных методом электронного удара, показано, что реакции образования вторичных продуктов идут только с участием осколочных ионов, образующихся при ионизации молекул (бензол, толуол). Тот факт, что в этих работах не было обнаружено ИМР катион-радикалов с молекулами при отсутствии энергетического запрета, свидетельствует о пассивности электронных состояний катион-радикалов ароматических углеводородов, возникающих путем удаления электрона с π -орбитали основного состояния.

Вопрос о механизме ИМР, которые идут при фотоионизации молекул смесей «ароматический углеводород + спирт», был рассмотрен в работе⁶⁴. Для идентификации реакций между ионами и молекулами системы «бензол + этанол» были выбраны две пары смесей $C_6D_6 + C_2H_5OH$ и $C_6H_6 + C_2H_5OD$. Путем анализа изменения масс-спектра молекул смесей от энергии фотонов и концентрации компонент было показано, что ИМР в бензole и этаноле идут двумя путями (см. рис. 7, a):



Тепловой эффект экзотермической реакции (43), идущей путем перехода атома дейтерия от бензола к катион-радикалу с образованием фенильных радикалов, составляет 0,73 эв. Реакция (44) образования ка-

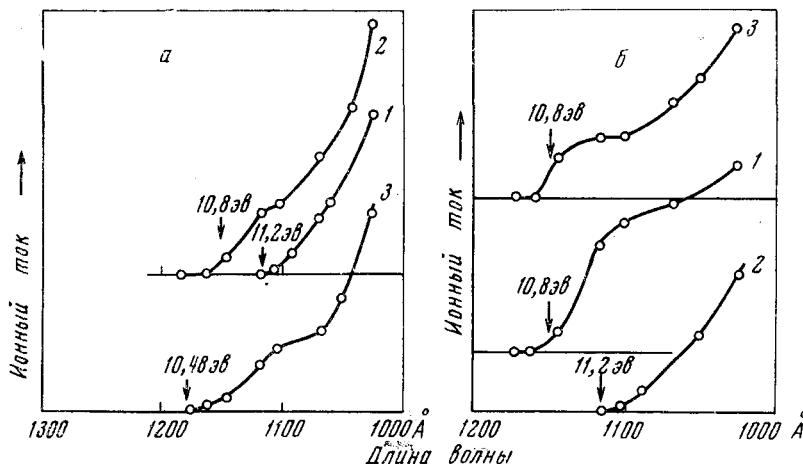
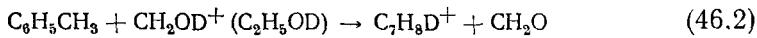
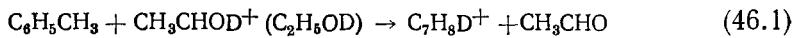
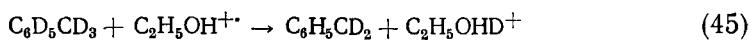


Рис. 7. a — Кривые появления вторичных ионов бензола $C_6H_6D^+$, (1), толуола $C_7H_8D^+$ (2) и *m*-ксилола $C_8H_{10}D^+$ (3); б — кривые появления первичных ионов этанола CH_3CHOD^+ (2), CH_3CHOD^+ (1) и вторичных ионов нафталина $C_{10}H_8D^+$ (3)

тионов бензола $C_6H_6D^+$ идет путем перехода дейтрона от оксигруппы катиона $CH_2=\overset{+}{OD}$. Об этом свидетельствует совпадение потенциалов появления катионов $C_6H_6D^+$ и $CH_2=\overset{+}{OD}$. Этот вывод согласуется с данными по реакции образования ионов $C_6H_7^+$ в бензole и этаноле, которая была обнаружена методом электронного удара при более высоких энергиях⁶⁵.

Из данных по потенциалам появления вторичных и первичных ионов следует, что между толуолом и этанолом: (смеси $C_6D_5CD_3 + C_2H_5OH$ и $C_6H_5CH_3 + C_2H_5OD$) идут три ИМР⁶⁴.

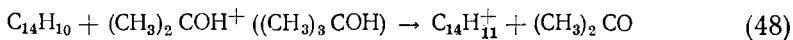
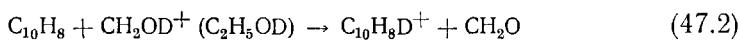
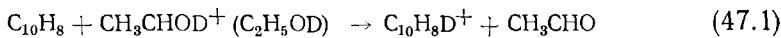


В отличие от реакций в бензоле и этаноле в системе «толуол + этанол» вторичные катионы $C_7H_8D^{+}$ образуются путем перехода дейтрона и от катионов CH_3CHOD^{+} , что следует из близости потенциалов появления катионов $C_7H_8D^{+}$ и CH_3CHOD^{+} . Сравнительная оценка тепловых эффектов ИМР в толуоле и этаноле показывает, что образование катионов $C_7H_8D^{+}$ возможно и за счет перехода дейтрона от катион-радикала $C_2H_5OD^{+}$. Однако выход этой реакции по сравнению с (46) и (47), по-видимому, значительно меньше.

В работе⁶⁴ обнаружены также ИМР в *m*-ксилоле и этаноле, идущие путем перехода протона от катион-радикала этанола и осколочных ионов вышеупомянутого типа.

На основании факта протекания экзотермических реакций (44) и (46) можно определить нижние пределы сродства к протону бензола и толуола: 7,44 и 8,05 эв. Полученное для бензола значение сродства к протону хорошо совпадает с величиной 7,46 эв, определенной в работе⁶⁴ методом фотоионизации по потенциальному появления иона $C_6H_7^{+}$ из 1,3-циклогексадиена.

В работе⁶⁶ были исследованы ИМР, протекающие при фотоионизации молекул смесей «нафталин + этанол» и «антрацен + трет.-бутанол». Было показано, что вторичные катионы нафтилина $C_{10}H_8D^{+}$ (см. рис. 7, б) и антрацена $C_{14}H_{11}^{+}$ образуются в реакциях путем перехода дейтрона (протона) от катионов спирта к молекулам ароматических углеводородов:



Нижние пределы сродства к протону нафтилина и антрацена, определенные по реакциям (47.1) и (48), равны соответственно 8,05 и 8,5 эв.

В работах^{64, 66} не были обнаружены ИМР, протекающие с участием катион-радикалов ароматических углеводородов (A) и приводящие к образованию катионов AH^{+} . Термохимический расчет показывает, что в бензоле и толуоле реакции этого типа являются эндотермическими. Однако, как уже упоминалось выше, несмотря на отсутствие энергетического запрета, бимолекулярные ИМР с участием катион-радикалов бензола и толуола также не идут^{61, 62}.

Низкая реакционная способность катион-радикалов ароматических углеводородов может определяться характером электронных состояний катион-радикалов, возникающих при фотоионизации путем удаления электрона с заполненных молекулярных π -орбиталей.

В работе⁶⁹ были обнаружены тримолекулярные ИМР, протекающие с участием молекулярных ионов бензола и приводящие к образованию ионов $C_{12}H_{12}^+$. Избыток энергии возбуждения «комплекса» в данном случае уносится третьим телом.

VI. СРОДСТВО К ПРОТОНУ

Данные по фотоионизации и ИМР позволили получить сведения о структурных особенностях молекул А, определяющих их способность образовывать стабильные катионы AH^+ путем присоединения протона. Стабильность катионов определяется величинами сродства к протону соединений, которые приведены в табл. 4.

Образование катионов AH^+ в алифатических соединениях, содержащих группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, происходит в результате присоединения протона к неподеленной паре электронов гетероатома. Стабильность катиона спирта возрастает при переходе от метанола к этанолу, т. е. при замещении атома водорода на метильную, приводящем к возрастанию плотности электронов на кислороде. Сродство к протону в данном случае возрастает с 7,8 эв (метанол) до 8,4 эв (этанол). Такой же характер изменения стабильности катионов наблюдается в ряду формальдегид, ацетальдегид и ацетон. Сродство к протону этих молекул растет от 7,4 до 8,5 эв по такой же причине.

В ароматических углеводородах стабильность образующихся в ИМР катионов растет с увеличением числа колец, т. е. с уменьшением энергии локализации, равной разности энергий π -электронных систем катиона AH^+ и молекулы А. Эта особенность отчетливо проявляется в ИМР в ароматических углеводородах и спиртах, приводящих к образованию катионов AH^+ в результате перехода протона, и позволяет сделать вывод, что присоединение протона к молекулам ароматических углеводородов происходит по механизму реакций электрофильного замещения. Это означает, что присоединение протона осуществляется к такому атому углерода, на котором имеется максимальная плотность π -электронов, и сопровождается образованием катионов AH^+ со структурой σ -комплекса.

ТАБЛИЦА 4

Сродство к протону атомов и молекул

Соединение	Сродство к протону, эв	Метод определения	Ссылки на литературу
H	2,70	Фотоионизация	3
H_2	3,40	Хемиоионизация	3
He	1,83	ИМР при фотоионизации	26
Ne	2,83	ИМР при фотонионизации	26
Ar	3,40	Хемиоионизация	26
NH_3	$9,0 \pm 0,05$	Электронный удар	36
H_2O	$7,16 \pm 0,05$	Электронный удар	36
CH_3OH	$7,8 \pm 0,13$	ИМР при электронном ударе	11
C_2H_5OH	$8,4 \pm 0,4$	ИМР при электронном ударе	11
CH_2O	$7,40 \pm 0,05$	Фотоионизация	60
CH_3CHO	$8,05 \pm 0,05$	Фотоионизация	60
$(CH_3)_2CO$	$8,5 \pm 0,05$	Фотоионизация	60
C_6H_6	$7,46 \pm 0,03$	Фотоионизация	64
$C_6H_5CH_3$	8,05	ИМР при фотоионизации	64
Нафталин	8,05	ИМР при фотоионизации	66
Антрацен	8,5	ИМР при фотоионизации	66

Высокая стабильность образованных в ИМР катионов AH^+ бензола, нафтилина и антрацена (сродство растет от 7,46 до 8,5 эв) определяется образованием новой бенз-связи и сильным поляризационным взаимодействием, величина которого растет с ростом числа π-электронов в ароматических углеводородах. Замещение атомов водорода в бензоле на такую электронно-донорную группу, как CH_3 , также приводит к увеличению стабильности катионов AH^+ .

Полученные сведения о стабильности катионов коррелируют с константами основности ароматических углеводородов⁶⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, М. С. Комаров, В. А. Павленко, В. К. Потапов, А. М. Шерешевский, Химия высоких энергий, 3, 483 (1969).
2. В. К. Потапов, А. Д. Филюгина, Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, ДАН, 180, 398 (1968).
3. W. A. Chupka, M. E. Russell, K. Refayue, J. Chem. Phys., 48, 1518 (1968).
4. X. С. Багдасарьян, ЖВХО им. Менделеева, 11, 216 (1967).
5. V. L. Talrose, G. V. Kagachevtsev, Adv. in Mass Spectrometry, The Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966, т. 4, стр. 211.
6. Ion-Molecule Reaction in the Gas Phase, Washington, Am. Chem. Soc., 1966.
7. J. H. Fettrell, T. O. Tiengman, в книге Fundamental Process of Radiations Chemistry, P. Ausloos, Ed., Intersci. Publ., N. Y., 1968.
8. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1351.
9. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ЖФХ, 34, 2709 (1960).
10. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ДАН, 111, 376 (1956).
11. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ЖФХ, 33, 1093 (1959).
12. Е. Л. Франкевич, Кандид. диссерт. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1957.
13. J. L. Franklin, M. A. Napey, J. Phys. Chem., 73, 2857 (1969).
14. Л. В. Сумин, М. В. Гурьев, ДАН, 193, 858 (1970).
15. Sixth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstracts of Papers. Massachusetts, U. S. A. July 28 — August 2, 1969.
16. Е. Е. Никитин, Усп. химии, 38, 1163 (1969).
17. Г. В. Каракацев, Химия высоких энергий, 4, 387 (1970).
18. F. J. Comes, U. Weppling, Naturforsch., 24a, 1227 (1969).
19. В. В. Иванов, В. А. Каминский, М. В. Тихомиров, Н. Н. Тунецкий, Химия высоких энергий, 3, 539 (1969).
20. С. Е. Куприянов, ЖЭТФ, 48, 467 (1965).
21. V. W. KauI, V. Lauterbach, R. Taubert, Naturforsch., 16a, 624 (1963).
22. M. W. Koch, L. Friedman, J. Chem. Phys., 38, 1115 (1963).
23. T. F. Morgan, L. Friedman, Там же, 39, 2491 (1963).
24. F. S. Klein, L. Friedman, Там же, 41, 1789 (1964).
25. L. Friedman, Adv. Chem. Ser., 58, 87 (1966).
26. W. A. Chupka, M. E. Russell, J. Chem. Phys., 49, 5426 (1968).
27. W. A. Chupka, J. Berkowitz, M. E. Russell, см.¹⁵, стр. 71.
28. G. Gioumoussi, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 29, 294 (1958).
29. K. Watanaabe, J. R. Mottl, Там же, 26, 1773 (1957).
30. В. К. Потапов, ДАН, 183, 386 (1968).
31. W. A. Chupka, M. E. Russell, J. Chem. Phys., 48, 1527 (1968).
32. D. C. Frost, C. A. McDowell, Canad. J. Chem., 36, 39 (1958).
33. L. M. Dorman, R. C. Noble, J. Phys. Chem., 63, 908 (1959).
34. G. A. W. Derwich, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 39, 1599 (1963).
35. J. C. Light, Там же, 40, 3231 (1964); J. C. Light, J. Lin, Там же, 43, 3209 (1965).
36. M. A. Napey, J. L. Franklin, J. Chem. Phys., 50, 2028 (1969).
37. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, М. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
38. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966).
39. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968.
40. В. К. Потапов, В. В. Сорокин, Химия высоких энергий, 4, 365 (1970).
41. R. R. Bergnecker, F. A. Long, J. Phys. Chem., 65, 1565 (1961).
42. M. J. S. Dewar, S. D. Worley, J. Chem. Phys. 50, 654 (1969).

43. R. Botter, V. H. Dibeler, J. A. Walker, H. M. Rosenstock, Там же, **45**, 1298 (1966).
44. I. Коупо, I. Отига, I. Танака, Там же, **44**, 3850 (1966).
45. I. Коупо, Там же, **45**, 706 (1966).
46. M. Duripr, J. Duripr, Adv. in Mass Spectrometry, Ed. E. Kendrick, London, 1968, т. 4, стр. 677.
47. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, **86**, 905 (1952).
48. G. Gerwich, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G. Volpi, J. Chem. Phys., **41**, 2998 (1964).
49. G. G. Meisels, Adv. Chem. Ser., **58**, 243 (1966).
50. R. D. Doerk, P. Ausloos, J. Chem. Phys., **44**, 1951 (1966).
51. R. Gorden, мл., P. Ausloos, Там же, **47**, 1799 (1967).
52. L. W. Sieek, S. K. Searks, P. Ausloos, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7627 (1969).
53. R. M. Refayе, W. A. Chipka, J. Chem. Phys., **48**, 5205 (1968).
54. В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН, **192**, 590 (1970).
55. В. Греин, V. Fuchs, P. Keeble, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., **6**, 279 (1971).
56. K. R. Rayn, L. L. Sieek, J. H. Futtrell, J. Chem. Phys., **41**, 111 (1964).
57. Ф. И. Вилесов, Усп. физ. наук, **31**, 667 (1963).
58. R. M. Hexter, J. Opt. Soc. Am., **53**, 703 (1963).
59. A. D. Walsh, Trans Faraday Soc., **42**, 56 (1946).
60. В. К. Потапов, В. В. Сорокин, Химия высоких энергий, **4**, 556 (1970).
61. Л. И. Вирин, Ф. А. Сафин, Р. В. Джагацпаниян, Там же, **I**, 417 (1967).
62. Л. И. Вирин, Ф. А. Сафин, Р. В. Джагацпаниян, Г. В. Мощарев, Там же, **3**, 23 (1969).
63. Ch. Lifshitz, B. G. Reuben, J. Chem. Phys., **50**, 951 (1969).
64. В. К. Потапов, В. В. Сорокин, Химия высоких энергий, **4**, 459 (1970).
65. H. D. Klotz, H. Drrost, W. Schulz, Ztschr. Physik. Chem., **237**, 305 (1968).
66. В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН, **195**, 616 (1970).
67. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М. 1969, стр. 257.
68. М. Е. Акопян, Ю. Л. Сергеев, Ф. И. Вилесов, Усп. фотоники, **2**, 75 (1971).
69. Ю. Л. Сергеев, М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, Теор. экспер. химия, **7**, 407 (1971).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва