

УДК 547.221 : 539.194

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Акопян М. Е., Головин А. В., Родин А. А., Сергеев Ю. Л.

Проведен анализ фотоэлектронных спектров фторорганических соединений. На основе экспериментальных данных и квантовохимических расчетов рассмотрено влияние фторзамещения на электронную структуру молекул. Приведена таблица энергий ионизации фторорганических веществ. Библиография — 170 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1297
II. Фторсодержащие алканы и галогеналканы	1298
III. Фторсодержащие алкены и галогеналкены	1301
IV. Фторсодержащие алкины и галогеналкины	1303
V. Фторированные ароматические соединения	1304
VI. Фторированные органические соединения, содержащие атомы азота, кислорода и серы	1306

I. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение фторорганических соединений в различных областях науки и техники определяет большой интерес химиков к изучению их электронной структуры и реакционной способности.

Наиболее распространенным методом получения информации об электронной структуре в настоящее время является фотоэлектронная спектроскопия молекул (ФЭС) [1—4], которая позволяет проводить прямое сопоставление с экспериментом различных квантовохимических моделей, используемых для расчета физико-химических характеристик молекул.

Целью настоящего обзора является анализ данных, полученных для фторорганических соединений методом ФЭС. Хотя существуют несколько (см., например, [2, 5]) обзоров общего характера и для отдельных классов соединений [6, 7], данные по фторорганическим веществам не систематизировались и не обсуждались. Можно отметить только две работы [8, 9], в которых без обсуждения приведены фотоэлектронные спектры (ФЭ-спектры) ряда фторсодержащих соединений и таблицы экспериментальных и рассчитанных значений энергий ионизации. В данном обзоре обсуждены результаты наиболее детальных исследований, которые естественно имеются только для не очень сложных молекул. Рассмотрены примеры применения фотоэлектронной спектроскопии для изучения корреляции между электронной структурой фторсодержащих молекул и их реакционной способностью. Для полного охвата работ по ФЭС фторорганических молекул в обзоре приведена таблица первых энергий ионизации молекул всех рассматриваемых классов соединений.

Информация, извлекаемая из ФЭС, строго говоря, относится не к нейтральной молекуле, а к соответствующему молекулярному катион-радикалу, ФЭС дает спектр энергетических состояний молекулярного иона. Однако для интерпретации фотоэлектронных спектров часто используют теорему Купманса, сопоставляя полосы ФЭ-спектров с определенной молекулярной орбиталью (МО) основного электронного состояния нейтральной молекулы. В этом приближении ФЭС дает энергии связи электронов на различных МО (энергии ионизации), а форма по-

лос спектра определяется характером локализации электрона на соответствующей МО (распределение электронной плотности).

Связь между энергией ионизации (ЭИ) и орбитальной энергией (ϵ_p) выражается уравнением:

$$\text{ЭИ} - (-\epsilon_p) = \Delta E_{\text{кор}} + \Delta E_{\text{реорг}}$$

где $\Delta E_{\text{кор}}$ — разности в корреляционной энергии иона и молекулы ($\Delta E_{\text{кор}} > 0$); $E_{\text{реорг}}$ — энергия реорганизации ($\Delta E_{\text{реорг}} < 0$) [2]. Для выполнения теоремы Купманса должно выполняться равенство $\Delta E_{\text{кор}} = -\Delta E_{\text{реорг}}$. Подробный анализ теоремы Купманса можно найти в монографиях [2, 4]. Квантовохимические расчеты, как неэмпирические, так и полуэмпирические, выполненные с использованием теоремы Купманса, иногда не дают удовлетворительного согласия с экспериментальными значениями ЭИ. Несмотря на это, концепция МО остается достаточно плодотворной как при анализе ФЭ-спектров, так и для изучения механизмов реакций и строения органических соединений [10].

В работе [11] введено понятие о средней взвешенной (по степени вырождения МО) энергии ионизации неподеленной пары электронов атомов галогенов, установлены линейные корреляции между энергиями ионизации валентных и внутренних электронов галогенов, которые предложено использовать при идентификации в ФЭС полос неподеленных пар. Авторы этой работы отмечают, что при установлении корреляций для фторсодержащих соединений имеются определенные трудности, связанные с необходимостью пересмотра имеющейся в литературе интерпретации ряда спектров. По-видимому, из-за сильной делокализации неподеленных пар электронов (НПЭ) атома фтора использовать предложенные корреляции надо с большой осторожностью.

II. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКАНЫ И ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

Самыми изученными из этого класса соединений являются фторированные галогенметаны [12—17]. Наиболее тщательным экспериментальным исследованием $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ остается работа [17], в которой получены ФЭ-спектры при возбуждении линиями HeI и HeII , сделан анализ колебательной структуры, проведено сопоставление со спектрами поглощения и данными фотоионизационной масс-спектрометрии, а также приведены расчеты электронной структуры в приближении Хартри — Фока. Работа включает и анализ ранее полученных теоретических и экспериментальных данных.

Замещение атома водорода на атом фтора значительно усложняет ФЭС как в результате увеличения числа валентных электронов, так и за счет снижения симметрии. Уже в ФЭ-спектре CH_3F вторая полоса является наложением двух неразрешенных полос. В [18] получены рентгеноэлектронные спектры в валентной области и с использованием рассчитанных интенсивностей индивидуальных полос проведено разложение сложных полос лоренцевой формы. Полученные значения вертикальных энергий ионизации (ЭИ) используются при сопоставлении теории и эксперимента. При этом следует иметь в виду, что из-за большого (0,16 эВ) шага при снятии ФЭ-спектров и низкого разрешения точность определения ЭИ невелика и, по-видимому, не превышает 0,2 эВ.

Несмотря на отмеченные трудности, интерпретацию ФЭС фторметанов можно считать достаточно надежной. Последовательность МО для этих молекул в порядке увеличения энергии ионизации представлена на рис. 1. Некоторая неопределенность остается в последовательности близко расположенных (области ЭИ 18,5—19,8 эВ) МО $1b_1$, $3a_1$ и $2b_2$ для CH_2F_2 . Мы привели последовательность, предложенную в [19], на основании расчетов в приближении $X\alpha$ с перекрывающимися сферами. В работах [9, 17, 18] получена другая последовательность в этой области энергий.

Природа большинства МО в $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ сложна из-за сильного перемешивания атомных орбиталей фтора с σ -орбиталями углерода. На осно-

вании результатов работы [19] в CH_2F_2 только МО $3b_2$ и $1a_2$ (ЭИ 15,2 и 15,6 эВ) можно считать локализованными на атомах фтора. Согласно [17], в CF_3H наиболее близка к неподеленной паре электронов фтора Мо $4e$ с ЭИ 17,2 эВ, в CF_4 — орбиталь $1e$ (ЭИ 18,5 эВ), а в CH_3F неподеленных пар электронов фтора в чистом виде не существует. Следует отметить, что различные методы расчета дают заметно отличающиеся

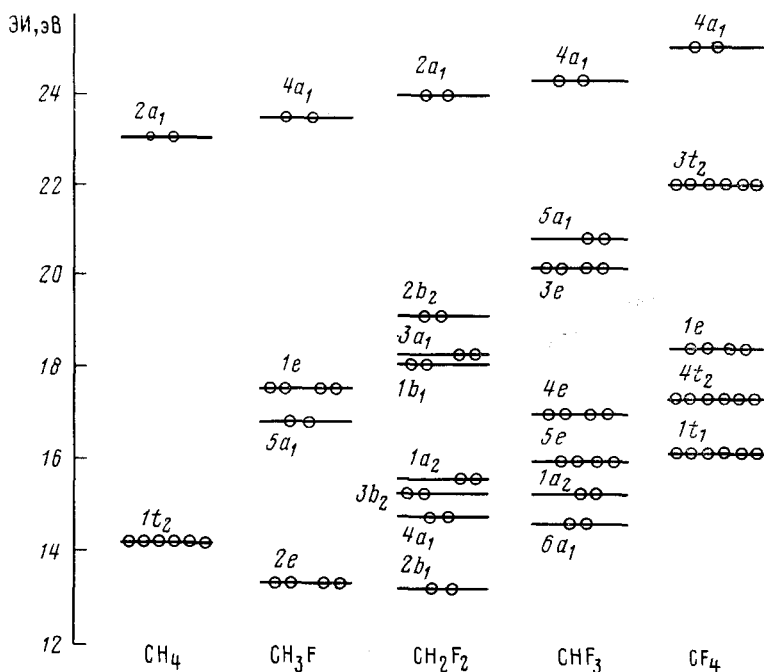


Рис. 1. Схема молекулярных орбиталей $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$

результаты по заселенностям МО [17, 19—21]. Однако ширина полос в ФЭС согласуется со значительной делокализацией неподеленных пар электронов фтора.

Особое значение при изучении реакционной способности имеет характер верхней занятой МО (ВЗМО). Для всех фторзамещенных метанов, кроме CF_4 , ВЗМО является связывающей относительно связи C—H и разрыхляющей относительно связи C—F [17]. В CF_4 ВЗМО связи C—F должна быть связывающей, так как удаление электрона с этой МО сопровождается диссоциацией молекулярного иона [22].

Фотоэлектронные спектры $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{F}$ приведены в [9, 23—25]. Из этих данных видно, что ВЗМО связи C—C алкилфторидов является связывающей. Первые вертикальные ЭИ уменьшаются по мере удлинения алкильной цепочки, но остаются на $\sim 0,4$ эВ выше ЭИ соответствующих алканов из-за высокой электроотрицательности атома F. Этот же эффект приводит к дальнейшему повышению ЭИ по мере увеличения числа атомов F в $\text{C}_2\text{H}_n\text{F}_{6-n}$ [25]. Однако спектры при этом усложняются настолько, что даже при $n=2$ удается выделить всего три полосы.

Введение в перфторметан одного атома галогена X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) снижает симметрию молекулы до C_{3v} и приводит к частичному снятию вырождения МО (рис. 2). В низкоэнергетической части ФЭС легко выделяются как по форме, так и характерному спин-орбитальному расщеплению полосы неподеленных пар атомов X, соответствующие удалению электрона с ВЗМО. Первые вертикальные ЭИ значительно уменьшаются в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (13,08; 12,12 и 10,45 эВ). За полосами n_X электронов следует полоса C—X связывающей МО с вертикальными ЭИ, равными 15,20; 14,28 и 11,18 эВ для Cl, Br и I соответственно. В области больших энергий ФЭ-спектры всех трех трифторметилгалогенов похожи [14, 15,

26—29]. Несмотря на большое количество полос удается разрешить все полосы, появление которых возможно вплоть до энергии 24 эВ. Анализ колебательной структуры, изменение интенсивностей полос при переходе от возбуждения линией HeI к возбуждению линией HeII, сопоставление со спектрами CF_4 и CF_3H позволило однозначно интерпретировать все полосы [15, 16]. Получена следующая последовательность МО:

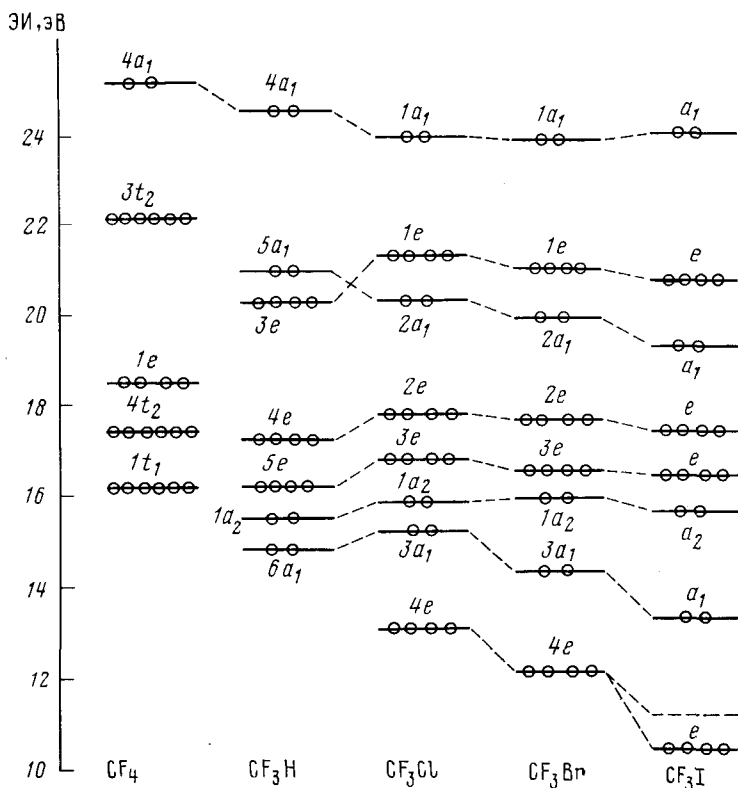


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей трифторметанов CF_3X , где $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$1a_1(\text{C}2s)$; $1e(\text{CF}_3)$; смешанные орбитали неподеленных пар атома F и связи C—F; $2a_1$, $2e$ и $3e$; $1a_2(\text{F})$; $3a_1(\text{C—X})$; $4e(\text{X})$. Расчеты методами РМХ и ППДП/2, выполненные для CF_3Cl и CF_3Br , дают обратную последовательность МО $1a_2$ и $3e$ [20].

Увеличение числа однотипных атомов X в $\text{CF}_{4-n}\text{X}_n$ приводит к дальнейшему снижению ЭИ и перераспределению интенсивности полос в ФЭ-спектрах между высокоэнергетической и низкоэнергетической частями, так как ЭИ других галогенов ниже ЭИ фтора. Для $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ и $n=1-3$ удалось выделить и идентифицировать практически все полосы колебаний валентных электронов [13—16, 27, 28]. Получена следующая последовательность МО: для CF_2X_2 — $3b_2$, $3b_1$, $2a_2$, $4a_1$, $2b_2$, $2b_1$, $1a_2$, $3a_1$, $1b_1$, $2a_1$, $1b_2$, $1a_1$; для CFX_3 — $1a_1$, $4e$, $3e$, $3a_1$, $2e$, $1e$, $2a_1$, $1a_1$. Верхние четыре МО являются МО неподеленных пар атома X. В полосах $(4e)^{-1}$ и $(3e)^{-1}$ ФЭС для CFBr_3 наблюдается спин-орбитальное расщепление. Последовательность МО неподеленных пар электронов атомов X в CF_2X_2 и CFX_3 отличается от последовательности МО в соответствующих X-производных метана, не содержащих F [12, 19, 30, 31]. Если повышение ЭИ при переходе от перфторированных галогенметанов к фторированным связывать с индукционным влиянием атома фтора, то величина индукционного эффекта оказывается разной для различных МО.

Получены и достаточно детально интерпретированы ФЭ-спектры ряда менее симметричных фторсодержащих галогенметанов: CHFC_2Cl , CHF_2Cl , CH_2FCI , CF_2BrCl [12—14, 26, 28]. Для первых трех

молекул ВЗМО хорошо описывается АО неподеленной пары электронов атома Cl, а в последней АО атома Br. Наиболее тщательные исследования как фторированных, так и не содержащих фтора галогенметанов проведены группой югославских спектроскопистов [12—16], которые специальное внимание уделили влиянию на спектры изменений энергии ионизирующего излучения (линии HeI и HeII). Ими установлено, что чувствительность полос с значительным вкладом от неподеленных пар электронов галогенов убывает в следующем ряду: $F \gg Br \approx I > Cl$. Эту закономерность полезно иметь в виду при выделении полос, отвечающих удалению электронов от различных атомов галогенов.

Постепенное фторирование этана приводит к стабилизации ВЗМО, имющей C—C-связывающий характер [9, 23, 25]. Достаточно полный анализ ФЭ-спектра выполнен только для C_2H_5F [9]. Полуэмпирические расчеты электронной структуры дают следующую последовательность МО: $3a''(CH)$, $10a'(Cl)$, $9a'(C-H)$, $2a'(F)$, $8a'(C-F)$, $1a''(F, C-H)$, $7a'(F)$, $6a'$, $5a'$ [41]. Однако наблюдаемые закономерности изменения первых ЭИ при последовательном фторировании метана и этана лучше согласуются, если поменять последовательность верхних двух заполненных МО.

Введение атомов Cl, Br, I в полностью или частично фторированный этан приводит к таким же изменениям в ФЭ-спектре [26, 32—34], как и рассмотренные выше для метана. Наиболее детально проанализированы спектры $(CF_2X)_2$, где $X=Cl, Br, I$ [32], но и в этом случае число идентифицированных полос заметно меньше ожидаемого даже при учете только валентных p -электронов атомов.

Анализ спектров галогенпроизводных этана осложняется тем, что образцы представляют собой смесь *гош*- и *транс*-изомеров. Только для $(CF_2I)_2$ [32] и CH_2FCH_2Br [33] в области спектров, соответствующей удалению одного из электронов неподеленных пар атомов I и Br, удалось выявить структуру, которая приписана ионизации отдельных изомеров. Для $(CF_2I)_2$ значение ЭИ оказалось на 0,1 эВ выше в случае *гош*-изомера, для CH_2FCH_2Br — на 0,2 эВ выше в случае *транс*-изомера. Более высокие значения ЭИ для *анти*-конформеров получены и для ряда монофтор-, монобромпроизводных пропана и бутана, а также для *транс*-1-бром-2-фторциклогексана [33]. Отнесение полос к различным конформерам авторы работ [32, 33] производили на основании полуэмпирических расчетов. В работе [33] учитывалось только взаимодействие через пространство, а в работе [32] — и через σ -связи. Возможно, с этим и связана разная последовательность ЭИ конформеров для производных этана, полученная в этих работах.

III. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ

Все исследования фторсодержащих молекул с изолированной двойной связью, выполненные методом ФЭС, касаются производных этилена $R^1R^2CCR^3R^4$ ($R^1, R^2, R^3, R^4=H, F, CF_3$). Первые ЭИ соответствуют удалению π -электронов двойной связи.

Для всех шести фторированных этиленов [35—38] получены ФЭ-спектры при возбуждении на линиях HeI и HeII, исследовано изменение параметра угловой анизотропии разлета фотоэлектронов для всех полос спектров в области до 20 эВ, выполнен анализ колебательной структуры полос [36, 38], проведены как эмпирические, так и неэмпирические, в том числе многочастичные, расчеты электронной структуры [35, 39]. Это позволило достаточно надежно интерпретировать спектры в области до 25 эВ с учетом всех валентных электронов, хотя при этом некоторые из ионизационных переходов оказываются случайно вырожденными по энергии.

Последовательное фторирование этилена практически не меняет энергии ВЗМО (вертикальные ЭИ составляют 10,38—10,69 эВ). Такое поведение может быть объяснено компенсацией индукционного влияния атомов F и взаимодействием через пространство между π -МО связи

(C=C) и АО неподеленных пар электронов фтора (n — π -сопряжение). Действительно, как квантовохимические расчеты [35], так и наблюдаемое изменение параметра угловой анизотропии [36] в ряду фторэтиленов свидетельствуют о заметном вкладе АО фтора в ВЗМО. Вторые ЭИ, соответствующие удалению σ -электронов, заметно увеличиваются при увеличении числа атомов F в замещенном этилене; например, в перфторэтилене вторая ЭИ на 3 эВ выше, чем в незамещенном этилене. Различное влияние замещения водорода фтором на энергии π - и σ -МО получило название перфторэффекта, причем фторирование этилена рассматривается как классический пример проявления перфторэффекта в плоских молекулах [3, 4, 38]. Однако более тщательное экспериментальное и теоретическое исследование [35, 39] показало, что сдвиги как σ -, так и π -МО сильно зависят от природы МО и могут меняться в широких пределах (см. ниже). Следует отметить почти полное совпадение ФЭ-спектров *цис*- и *транс*-1,2-дифторэтиленов, что хорошо согласуется с многочастичными расчетами этих молекул [35]. Полуэмпирические расчеты в приближении ППДП дают заметно отличающиеся схемы МО изомеров.

Полное фторирование пропилена, *цис*- и *транс*-бутенов-2 и 2,3-диметилбутена-2 увеличивает первые вертикальные ЭИ на 1,3—4,0 эВ [40—43]. Однако изменение ЭИ с изменением n в $C_2H_{4-n}(CF_3)_n$ носит нерегулярный характер и для его объяснения необходимы дальнейшие экспериментальные и особенно теоретические исследования электронной структуры. Из других фторпроизводных пропилена достаточно подробно исследован только 3-фторпропен, хотя полной интерпретации спектра не проведено [44—46]. Закономерности изменения первого потенциала ионизации в ряду C_3H_5X , где $X=F, Cl, Br, I$, рассматривались как первое полуколичественное доказательство существования «сверхсопряжения» [46].

Авторы работы [47] провели совместный эмпирический анализ ФЭ- и УФ-спектров поглощения хлорфторэтиленов. С помощью полученных экспериментальных значений величин, характеризующих последовательное замещение атомов водорода на атомы фтора или хлора, им удалось воспроизвести экспериментальные значения энергий высшей занятой и нижней свободной МО девяти хлорфторэтиленов [48, 49]. Введение атомов хлора или брома во фторированные этилены (спектры иодфторэтиленов не получены) приводит к заметному (на 0,3—1,0 эВ) уменьшению первых энергий ионизации, соответствующих удалению π -электронов [43, 47, 49], из-за эффекта n — π -сопряжения. Подробного количественного исследования этого эффекта для рассматриваемых соединений не приведено.

Второй характерной особенностью галогензамещенных фторэтиленов является присутствие в ФЭ-спектрах полос НПЭ атомов хлора и брома и полос связей C—X. Они появляются в области энергий (11—15 эВ), которая в спектре фторэтиленов свободна от полос и легко идентифицируется по их характерным признакам (см. выше).

Электронная структура аллена характеризуется наличием двух π -систем с взаимно перпендикулярными нодальными плоскостями. Соответствующие МО вырождены как в аллене, так и в перфтораллене, и являются ВЗМО [50, 51]. В отличие от фторированных этиленов наблюдается значительное (на 1,3 эВ) увеличение значения первой ЭИ, которое авторы работы [51] объяснили преобладанием эффектов отрицательного сверхсопряжения и индукционного эффекта над n — π -сопряжением.

В 1,1-дифтораллене вырождение π -МО снимается, так как по соображениям симметрии исключается n — π -сопряжение для π -МО, локализованной на связи C(2)=C(3), и сверхсопряжение для π -МО связи C(1)=C(2) [51]. В результате ВЗМО оказывается связывающая π -МО связи C(1)=C(2). Вторая π -МО связи C(2)=C(3) лежит на 1,5 эВ ниже. Неэквивалентность двух π -связей в 1,1-дифтораллене (связь C(1)=C(2) характеризуется избытком электронной плотности, а C(2)=C(3) — ее дефицитом по сравнению со связями в аллене и пер-

фтораллене) проявляется в химических превращениях 1,1-дифтораллена.

В тетрафторбутатриене все атомы фтора расположены в нодальной плоскости верхней заполненной π -МО связи $C(2)=C(3)$, энергия которой (9,3 эВ) не меняется по сравнению с бутатриеном (перфторэффект) [52]. Концевые локализованные π -МО, нодальная плоскость которых перпендикулярна плоскости, проходящей через атомы F, эффективно взаимодействуют с этими атомами по механизму сопряжения. С учетом π — π -сопряжения получаются делокализованные b_{3u} - и b_{2u} -МО с энергиями связи 12 и 12,5 эВ. Такая интерпретация спектра согласуется с квантовохимическими расчетами (см. [52] и ссылки в ней).

Фотоэлектронные спектры 1,1,4,4-тетрафтор- и перфторбутадиенов были использованы для идентификации последовательности заполненных МО в 1,3-бутадиене [53]. Предложенная на основании анализа спектров последовательность (... $1a_{u\pi}$ $7a_g\sigma$ $1b_{g\pi}$) согласуется с полуэмпирическими расчетами. Неэмпирические расчеты, а также выполненные позднее расчеты методом модифицированного нулевого дифференциального перекрывания, дают обратную последовательность МО $7a_g\sigma$ и $1b_{g\pi}$ [54]. Анализ ФЭ-спектров, а также спектров поглощения, позволил авторам [53] сделать вывод о том, что в тетрафторбутадиене углеродный скелет плоский, а перфторбутадиен характеризуется поворотом двух π -связей на угол 42° вокруг $C—C$ -связи.

Из циклических соединений с двойными связями отметим полностью фторированный бензол Дьюара (гексафтор[2,2,0]гекса-2,5-диен). В этом случае ФЭ-спектры фторированного соединения [55, 56] использованы для доказательства отсутствия взаимодействия между изолированными π -электронными системами.

IV. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКИНЫ И ГАЛОГЕНАЛКИНЫ

Небольшое число валентных электронов во фторированных ацетилене приводит к достаточно простым спектрам, которые надежно интерпретированы путем сравнения с квантовохимическими расчетами [57—59]. Показано, что ВЗМО является $C—C$ -связывающей МО π -типа с значительным вкладом антисвязывающей комбинации $2p\pi$ -АО фтора (рис. 3). Взаимная компенсация индукционного эффекта и эффекта n — π -сопряжения приводит к тому, что первая ЭИ ацетилена при фторировании изменяется не более, чем на 0,2 эВ (перфторэффект). Однако примерно такой же сдвиг наблюдается и для σ ($C—H$)-МО фторацетилена относительно центра тяжести двух аналогичных МО ацетилена, что не согласуется с простой трактовкой перфторэффекта. Для других фторированных алкинов спектры намного сложнее и их полный анализ не проведен [9, 60—63]. В этом случае ВЗМО является МО π -типа. Фторирование метильных групп в пропине и 2-бутине приводит к значительному (до 2,8 эВ в перфторбутине-2) увеличению первой ЭИ за счет индукционного влияния и отрицательного сверхсопряжения [51].

Подобные закономерности наблюдаются и в спектрах фторированных диалкинов с сопряженными π -системами [9, 57, 58, 60]: фторирование диацетилена не меняет энергии ВЗМО $\pi(C\equiv C)$ -типа, а замещение фтором атомов H в метильных группах пентадиена-1,3 и гексадиена-2,4 заметно увеличивает первую ЭИ молекул. В качестве примера резкого отклонения от обычного поведения σ -МО при фторировании отметим увеличение ЭИ для $\sigma(C—C)$ -электронов во фтор- и дифтордиацетилене по сравнению с незамещенной молекулой. Это объясняется взаимодействием $\sigma(C—C)$ -МО с орбиталями $\sigma(C—H)$ и $\sigma(C—F)$, первая из которых характеризуется меньшей, чем $\sigma(C—C)$, энергией связи, а вторая — большей [58].

В работе [61] опубликованы данные ФЭС соединений CF_3CCX , где $X=Cl, Br, I$. В первых полосах бром- и иодтрифторпропина наблюдается спин-орбитальное расщепление, величина которого совпадает с расщеплением для бром- и иодацетиленов [59] и несколько меньше рас-

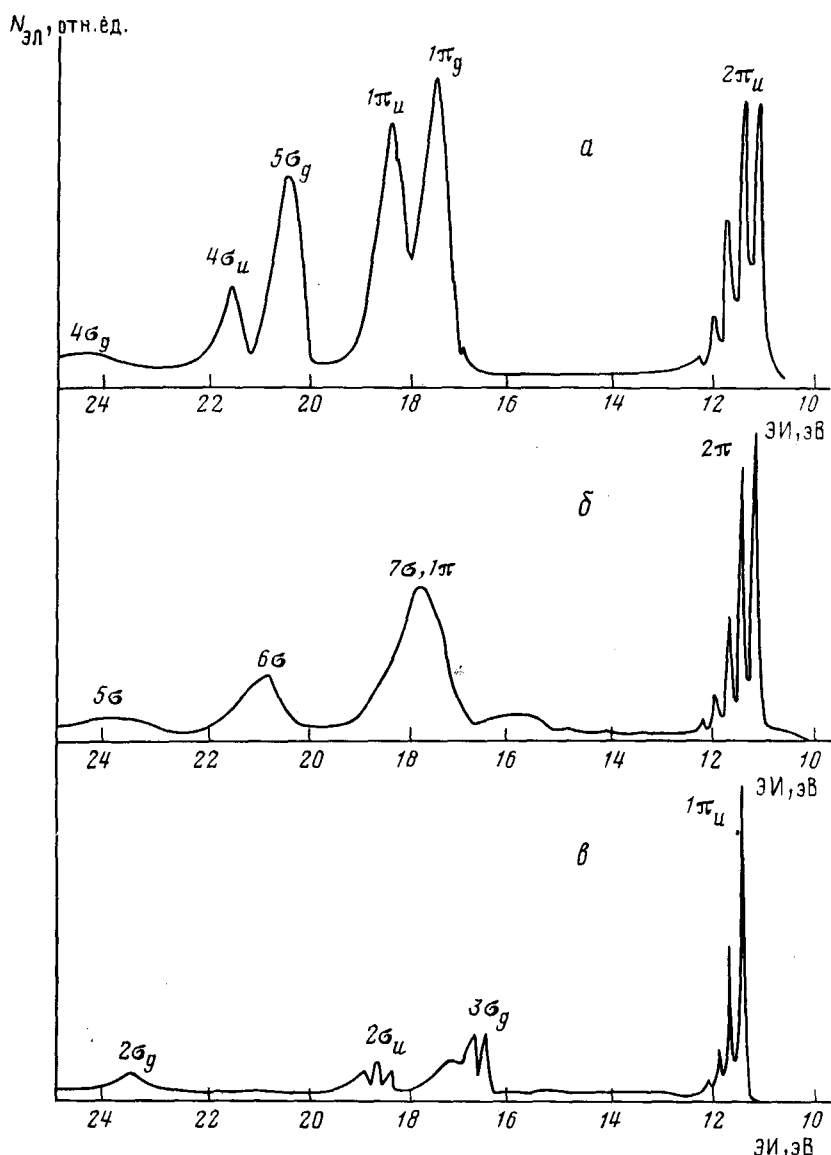


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры C_2F_2 (а), C_2FH (б) и C_2H_2 (в)

щепления в алкилгалогенидах. Это свидетельствует о значительном $n-\pi$ -сопряжении в CF_3CCl и CF_3CCBr . Хотя квантовохимических расчетов не проводилось, для этих двух молекул ВЗМО, по-видимому, является преимущественно np_x -АО. Для $X=Cl$ взаимодействие $\pi(C\equiv C)$ -МО с p_C -АО невелико и ВЗМО в этом случае является почти чистой $\pi(C\equiv C)$ -МО. Различный характер ВЗМО для $X=Cl$ и $X=Br$, I может сказаться на реакционной способности рассматриваемых молекул.

V. ФТОРИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фторпроизводные бензола изучены наиболее подробно: получены ФЭ-спектры при различных энергиях ионизирующего излучения [9, 39, 64—66], выполнен тщательный анализ колебательной структуры спектров [39], углового распределения разлета фотоэлектронов, удаляемых с различных МО [37], имеются многочисленные квантовохимические расчеты электронной структуры [9, 39, 54, 65, 67, 68]. В [9] приведены ФЭ-спектры при возбуждении линией HeII для всех фторпроизводных бензола, а также результаты квантовохимических расчетов с учетом

всех валентных электронов. В области энергий, меньших 25 эВ, фторбензол, согласно расчетам, имеет 16 МО. В ФЭ-спектрах удается разрешить только 11 полос. Для замещенных бензола с большим числом атомов фтора ситуация еще сложнее. Несмотря на это последовательности МО, приведенные в [9], достаточно надежны. В качестве примеров приведем рекомендуемые последовательности МО для фторбензола: $3b_{1\pi_{CC}}, 1a_{2\pi_{CC}}, 8b_2, 2b_{1\pi_{CC}}, 13a_1, 7b_2, 6b_2, 12a_1, 5b_2, 1b_{1\pi_F}, 11a_1, 10a_1, 4b_2, 9a_1, 8a_1, 3b_2, 7a_1, 6a_1$ и перфторбензола: $2e_{1g\pi_{CC}}, 2a_{2u\pi_{CC}}, 2b_{2u}, 6e_{2g}, 1a_{2g}, 6e_{1u}, 1b_{2g\pi_F}, 1e_{2u\pi_F}, 1e_{1g\pi_F}, 5e_{2g}, 1a_{2u\pi_F}, 5e_{1u}, 5a_{1g}, 1b_{2u}, 4b_{1u}, 4e_{2g}, 4e_{1u}, 4a_{1g}, 3b_{1u}, 3e_{2g}, 3e_{1u}, 3a_{1g}$.

Во всех фторбензолах ВЗМО является π -МО бензола, энергия связи которой несколько увеличивается при фторировании до максимального значения 9,90 эВ в гексафторбензоле. Однако изменения первых ЭИ при фторировании не могут быть объяснены на основе рассмотрения эффекта сопряжения и индукционного эффекта, а требуется проведение многочастичных расчетов [65]. Фторпроизводные толуола и ксилолов исследованы намного меньше [65, 66, 69, 70]. Подробный анализ ФЭС с использованием неэмпирических расчетов и изучение изменений интенсивностей полос в спектрах при возбуждении линиями HeI и HeII выполнен только для трех изомеров $C_6H_3F_3$ [65].

Получены и частично идентифицированы ФЭ-спектры ряда полностью фторированных конденсированных ароматических углеводородов [71], а также 9-фторантрацена [72]. Для девяти замещенных антраценов (в качестве заместителей, кроме фтора, использовались другие атомы галогенов, а также CN_3 , OSN_3 , CNO и др.) получено линейное соотношение между значениями первых энергий ионизации и константами Гаммета.

Сравнительный анализ ФЭ-спектров *орто*- и *мета*-замещенных бенз-норборнадиенов, проведенный в [73], свидетельствует о различной природе ВЗМО *о*- и *м*-фторбенз-норборнадиенов. С этим авторы [73] связывают различие в их фотохимической активности.

Одной из первых работ по использованию ФЭС для получения информации о геометрическом строении молекул является работа [74], в которой проведен анализ спектров замещенных (в том числе семи фторзамещенных) бифенилов. Разность между значениями первой и четвертой энергий ионизации использовалась для определения дицидрального угла между плоскостями двух фенильных групп на основе линейного соотношения: $\Delta E = A \cos \theta + B$, где θ — дицидральный угол, A и B — константы. В связи с предположением о том, что физиологическая активность некоторых производных бифенила (главным образом, хлорпроизводных) определяется степенью копланарности молекул, этот вопрос недавно снова рассмотрен [75] с привлечением новых электронографических и ФЭС-данных.

Введение в перфторбензол атомов хлора, брома и иода приводит к уже рассмотренным выше изменениям в ФЭ-спектрах: к расщеплению первой полосы из-за снятия вырождения ВЗМО e_{1g} с некоторым (до 0,5 эВ для атома иода) уменьшением первой ЭИ и к появлению полос неподеленных пар электронов галогена в области 11—12,5 эВ, которая в ФЭ-спектрах перфторбензола свободна от полос [8, 68, 76]. Последовательность первых пяти МО в C_6F_5X : $a_{2\pi}, b_{1\pi}, b_{2h_X}, b_{1\pi}$ (для $X = Cl - b_{1\pi}, b_{2h_{Cl}}$), π достаточно надежно установлена и подтверждена квантовохимическими расчетами [8, 68]. В [8] приведены также возбужденные линиями HeI и HeII ФЭ-спектры 52 фторированных соединений, содержащих более одного атома хлора или брома, а также типы симметрии верхних (до 6) МО, полученные на основании неэмпирических расчетов; анализ спектров пока не проведен. Для *м*-, *п*- и *о*-изомеров хлор- и бромпроизводных α, α, α -трифтортолуола ФЭ-спектры подобны и значения первых четырех ЭИ различных изомеров отличаются не более, чем на 0,15 эВ [7, 66]. Две первые полосы в спектрах отвечают удалению π -электронов, а две следующие — удалению электронов неподеленных пар хлора и брома.

VI. ФТОРИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГЕТЕРОАТОМАМИ АЗОТА, КИСЛОРОДА И СЕРЫ

Из азотсодержащих соединений довольно подробно исследованы фторзамещенные молекулы с CN-группой. В [77] приведены возбужденные линиями HeI и HeII ФЭ-спектры FCN и корреляционная диаграмма для первых четырех ЭИ XCN, где X=I, Br, Cl, F. Сравнение ФЭ-спектров более сложных молекул $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{CH}$ позволило провести отнесение полос в спектре $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{N}$ [62], которое нельзя считать однозначным в связи с тем, что ФЭ-спектр $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{N}$ довольно сложен из-за наложения полос тройной связи и неподеленной пары атома азота. Для более точной интерпретации спектра были проведены нэмпирические расчеты. В [61] приведены ФЭ-спектры, возбужденные линиями HeI и HeII, для ряда соединений вида $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, где X= CF_3 , F, Cl, Br, I. На рис. 4 приведена корреляционная диаграмма ЭИ цианацетиленов, на основе которой произведено отнесение полос ФЭС этих веществ. Для бром-, хлор- и иодцианацетиленов наблюдается сильное взаимодействие $1\pi_x$ - и $2\pi_x$ -орбиталей. Показано, что расчеты с использованием функций Грина значительно лучше предсказывают последовательность полос и тенденции в изменении ЭИ цианацетиленов, чем расчеты в приближении Купманса [61].

Сравнение углового распределения фотоэлектронов, образующихся при фотоионизации пиридина, пентафторпиридина и 2,6-лутидина линиями HeI, позволило уточнить отнесение полос ФЭ-спектра пиридина [78]. Так, первая полоса пиридина отнесена к $a_{1\pi}$ -МО, а пятая полоса соответствует низшей занятой $b_{1\pi}$ -МО. Параметр асимметрии углового распределения фотоэлектронов β для пентафторпиридина (в отличие от пиридина и 2,6-лутидина) практически не изменяется в пределах одной полосы и слабо отличается для различных полос: для 1—5 полос β равно 0,60; 0,68; 0,65; 0,55 и 0,34 соответственно.

В [79] проведено сравнение УФ-спектров поглощения и ФЭ-спектров для $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ и других углеводородов с азометиновой группой. Обнаружено, что фторзамещение приводит к существенному, более чем на 2 эВ, сдвигу n , π и первой σ энергий ионизации для $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ по сравнению с аналогичными углеводородами. В то же время сдвига $\pi^* \leftarrow n$ -полосы в спектрах поглощения соответствующих соединений практически не наблюдается.

Авторы работы [80] использовали измеренные методом ФЭС значения ЭИ фторзамещенных аминов для определения энергий гомолитической диссоциации протонированных молекул (В), а различие влияния алкильных и фторалкильных заместителей на электронную структуру аминов — для объяснения закономерностей изменения в значениях сродства к протону и D ($\text{В}^+ - \text{H}$) исследованных соединений.

Подробное исследование ФЭ-спектров бензонитрила, 1,2- и 1,4-дицианобензолов и их перфтораналогов проведено в [81]. Для отнесения полос использованы методы ППДП, ЧПДП и линейной комбинации орбиталей связей. Обнаружено, что для бензонитрила разница в изменении энергии σ - и π -орбиталей при перфторировании существенно больше, чем для 1,2- и 1,4-дицианобензолов. В [69] обнаружена и изучена флуоресценция ионов перфторбензонитрила; для бензонитрила флуоресценция не наблюдается. Различие объясняется тем, что перфторирование бензонитрила приводит к изменению порядка близлежащих γ^{-1} и π^{-1} (\bar{B} и \bar{C}) состояний катионов.

Исследование влияния положения фтора на ФЭС фторанилинов [65] показало, что полоса, соответствующая удалению электрона с $b_{1\pi}$ -МО с доминирующим вкладом n_N -АО, практически не меняет своего положения при фторировании в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях. В то же время ВЗМО преимущественно π -типа сдвигается при фторировании в области больших энергий, причем особенно сильно для *мета*-фторанилина.

Обычно увеличение числа атомов в соединении приводит к резкому усложнению ФЭ-спектра. Но для молекул с кратными связями и гетеро-

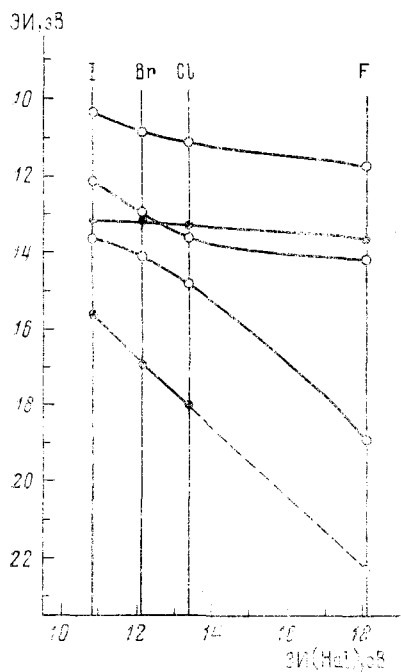


Рис. 4

Рис. 4. Корреляционная диаграмма энергий ионизации цианоацетиленов $X-C\equiv C-C\equiv N$ в зависимости от энергии ионизации атома галогена, $X=I, Br, Cl, F$

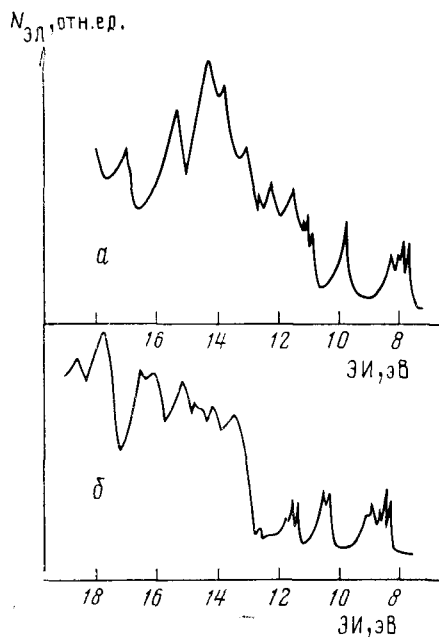


Рис. 5

Рис. 5. ФЭ-спектры индола (а) и тетрафториндола (б)

атомами первые полосы ФЭ-спектра нередко хорошо выделены. На рис. 5 представлены ФЭ-спектры индола и 4,5,6,7-тетрафториндола [82]. Фторирование приводит к сдвигу первых четырех полос на 0,72; 0,60; 0,56 и 0,44 эВ соответственно и к отделению четвертой полосы от остальной группы сильно перекрывающихся полос. В [83] представлены ФЭ-спектры диазанафталинов и их фторпроизводных. Для анализа использованы результаты квантовохимических расчетов расширенным методом Хюккеля. Попытки применить методы теории возмущений в рамках модели взаимодействия через связи между локализованными орбиталями неподеленных пар азота для описания расщепления МО с значительным вкладом n_N -АО для этого класса молекул оказались безуспешными.

Наиболее подробно из кислородфторсодержащих углеводородов исследованы карбонилсодержащие соединения. Первая и вторая полосы ФЭ-спектров замещенных альдегидов и кетонов обычно соответствуют неподеленной паре кислорода и π -орбитали $C=O$ -связи. В [84] проведен корреляционный анализ ФЭ-спектров H_2CO , $HFCO$ и F_2CO . Полосы в спектре $HFCO$ расположены посередине между соответствующими полосами H_2CO и F_2CO . Для карбонилгалогенидов $X_2C=O$ полоса неподеленной пары электронов кислорода сдвигается вверх в ряду $X=H, Br, Cl, F$. Первые ЭИ оксалилгалогенидов $(COX)_2$ соответствуют НПЭ атома кислорода и увеличиваются в ряду $X=Br, Cl, F$ [85]. Для $(COBr)_2$ и $(COCl)_2$ при 11,7 и 12,7 эВ наблюдаются группы из четырех острых пиков, соответствующих неподеленным парам Br и Cl . Для $(COF)_2$ такой резкой структурной группы не наблюдается. Из сравнения данных ФЭС, полуэмпирического ППДП расчета и исследования зависимости ФЭ-спектров от температуры сделан вывод о наличии у этих соединений двух изомеров. Сравнение ФЭ-спектров десяти фторхлорацетонов с полуэмпирическими расчетами методом ППДП/2 [86] позволило произвести отнесение полос ФЭ-спектров. Первая ЭИ во всех соединениях соответствует удалению одного электрона НПЭ кислорода. Вторая ЭИ для фторацетонов соответствует удалению электронов π -орбитали $C=O$ -связи,

а для фторхлорацетонов между этими двумя орбиталями находится несколько орбиталей, соответствующих НПЭ хлора.

Исследования возбужденных линий HeI ФЭ-спектров ряда фторэфиров [87] вида $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCHFCF_3$, где $n=1-4$ (фреоны Е-1, Е-2, Е-3, Е-4) показало, что они имеют ЭИ на 3,5 эВ выше, чем соответствующие обычные эфиры. Их вакуумные УФ-спектры поглощения начинаются при энергиях, больших 10 эВ. И фотоэлектронные и УФ-спектры сложны, что указывает на существование нескольких близко лежащих орбиталей НПЭ кислорода. Энергии ионизации, соответствующие неподеленным парам кислорода и C—C-орбитали, должны лежать близко друг к другу в области низких ЭИ. Остальные орбитали трудно идентифицировать из спектров, так как ФЭ-спектры этих соединений имеют непрерывный характер без ярко выраженных полос.

В [88, 89] проведен корреляционный анализ и сравнение с полуэмпирическими расчетами методами ППДП/2 и ППДП/С данных ФЭС *пара*-бензофенона и его фторзамещенных аналогов. Определены энергии МО для *пара*-бензофенона, которые убывают в ряду $n > n_+ > \pi_+ > \pi_-$, а для *пара*-перфторбензофенона — в ряду $n_+ > n_- > \pi_- > \pi_+$. Перфторэффект для этих соединений приводит к сдвигу *n*-орбиталей ~ 1 эВ; сдвиг π -орбиталей существенно меньше, чем *n*-орбиталей.

Для тиокарбонилфторсодержащих соединений, как и для карбонильных веществ, первые полосы ФЭ-спектров соответствуют НПЭ атома серы, с более низкой ЭИ, чем у кислорода, а вторые полосы соответствуют π -орбиталям C=S-связи. На основе корреляционного анализа проведено отнесение полос для ФЭ-спектров $F_3CS-C(S)-X$, где $X=F, Cl, CF_3$, в сравнении с ФЭ-спектрами галогенкарбонильных соединений [90]. Во всех рассмотренных соединениях только $F_2C=S$ испытывает сильную $\sigma-\pi$ -поляризацию. Обнаружено, что использование в качестве заместителя атома хлора или группы CF_3 приводит к одинаковым сдвигам полос ФЭ-спектров.

На основе анализа ФЭ-спектров сульфуранов CF_3SF_3 , $(CF_3)_2SF_2$, $(CF_3)_2S$ и других [91] найдена формула, связывающая значение первой ЭИ неподеленной пары электронов серы с суммой электроотрицательностей X_α заместителей: $ЭИ(n_s) = 0,73(\sum X_\alpha + 7,10)$ эВ. В [92] с помощью ФЭС исследованы внешние валентные уровни в фенильных и пентафторфенильных производных двухвалентной серы. Ранее для этих соединений методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии было установлено, что при переходе от фенильных к пентафторфенильным производным двухвалентной серы *Зр*-электроны выводятся из сопряжения с ароматической π -системой, образуя практически несвязывающий уровень. Это, на первый взгляд, должно способствовать реакциям, в которых атом серы выступает как донор π -электронов. Однако в действительности реакционная способность в таких реакциях соединений C_6F_5SX существенно ниже, чем их углеводородных аналогов. Отсутствие такого эффекта объясняется увеличением ЭИ в результате перфторэффекта.

Для нескольких групп соединений, содержащих кислород и серу, вида $X-C_6H_4-Y$, где X — галоген или другая группа, а Y — группа, содержащая серу или кислород, были проведены исследования влияния заместителей на ЭИ внешних занятых молекулярных орбиталей [93—95]. Для всех рядов соединений при замещении X фтором стабилизация ВЗМО была наибольшей.

При увеличении размеров молекулы интерпретация спектра обычно сильно усложняется из-за диффузности спектра и трудностей расчета многоэлектронных систем. Но в ряде случаев высокая симметрия молекул позволяет уменьшить эти трудности. Примером этого является сравнительное изучение ФЭ- и вакуумных УФ-спектров поглощения тетрафторфульвалена и родственных соединений, в том числе *тетраakis*-(CF_3)-тетрафторфульвалена [96], где использование простой теоретической модели и полуэмпирических расчетов позволило достаточно хорошо определить последовательность орбиталей в этих соединениях.

Потенциалы ионизации (ПИ) фторсодержащих углеводородов, определенные методом ФЭС

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
C_2F_2	$11,18 \pm 0,2$ а	[58]
»	11,60 в	[9]
C_4F_2	$10,05 \pm 0,02$ а	[58]
»	10,35 в	[9]
CF_4	$15,56 \pm 0,01$ а	[97]
»	$16,25 \pm 0,04$ в	[98]
C_2F_4	$10,12 \pm 0,01$ а	[40]
»	$10,56 \pm 0,02$ в	[36]
$CF_2=C=CF_2$	10,88 а	[5]
»	11,24 в	[50]
$CF_2=C=C=CF_2$	9,30 в	[50]
$CF_3C \equiv CC \equiv CF$	10,58 а	[9]
»	10,85 в	[9, 57]
C_2F_6	14,6 в	[25]
$CF_3CF=CF_2$ *	$10,60 \pm 0,03$ а	[40]
»	11,29 в	[43]
цикло- C_3F_6 *	$11,18 \pm 0,03$ а	[40]
$CF_2=CFCF=CF_2$	9,5 а	[53]
»	10,4 в	[53]
$CF_3C \equiv CCF_3$	$12,35 \pm 0,01$ а	[60]
$CF_3C \equiv C-C \equiv CCF_3$	$10,99 \pm 0,01$ а	[60]
Гексафторбензол	9,905 а	[9]
»	10,14 в	[68]
Гексафторбицикло[2,2,0]гекса-2,5-диен	10,4 в	[55]
»	$10,38 \pm 0,01$	[56]
C_3F_8	13,38 в	[99]
цис-2- C_4F_8	11,46 в	[42]
транс-2- C_4F_8	11,55 в	[42]
Октафтортолуол	$9,9 \pm 0,1$ а	[69]
Октафторнафталин	8,85 а	[100]
»	9,05 в	[100]
Октафтораценафтилен	$9,1 \pm 0,1$ в	[71]
Перфтор-пара-ксилол	$9,9 \pm 0,1$ а	[69]
Декафтор-1,1-бифенил	$9,40 \pm 0,02$ а	[74]
»	9,80 в	[74]
Декафторантрацен	$8,28 \pm 0,05$ а	[71]
Декафторфенантрен	$8,75 \pm 0,05$ а	[71]
»	8,9 в	[71]
Декафторпирен	$8,36 \pm 0,05$ а	[71]
$(CF_3)_2C=C(CF_3)_2$	12,61 в	[71]
$CF_2=CF(CF_2)_3CF_3$ *	$10,48 \pm 0,02$ а	[101]
$(CF_3)_2C=C=C(CF_3)_2$	12,28 в	[102]
C_2HF	$11,26 \pm 0,02$ а	[58]
»	11,50 в	[9]
CH_3F	$12,533 \pm 0,006$ а	[103]
»	$13,038 \pm 0,003$ в	[103]
C_2H_3F *	$10,363 \pm 0,015$ а	[104]
»	$10,56 \pm 0,02$ в	[36]
C_2H_5F	12,43 в	[105]
$CH_2FC \equiv CH$	10,95 в	[62]
$CH_2=CHCH_2F$	10,11 а	[44]
»	$10,38 \pm 0,02$ в	[45]
$(CH_2)_3CHF$ *	$11,05 \pm 0,02$ а	[106]
n- C_3H_7F	11,96 в	[23]
$CF \equiv CC \equiv CH$	$10,10 \pm 0,02$ а	[58]
»	10,25 в	[58]
C_6H_5F *	$9,200 \pm 0,005$ а	[40]
»	9,37 в	[24]
$C_6H_5CH_2F$ **	$9,12 \pm 0,02$ а	[107]
»	9,55 в	[108]
о-Фтортолуол **	$8,915 \pm 0,01$ а	[101, 107]
»	8,93 а	[65]
м-Фтортолуол **	$8,92 \pm 0,01$ а	[101, 107]
п-Фтортолуол **	$8,78 \pm 0,01$ а	[101, 107]
»	8,90 а	[65]
2-Фторадамантан	$9,46 \pm 0,05$ а	[109]
»	9,85 в	[109]
о-Фторнорборнадие	$8,66 \pm 0,05$ в	[73]
м-Фторнорборнадие	$8,62 \pm 0,05$ в	[73]
2-Фтор-1,1-бифенил	$8,20 \pm 0,02$ а	[74]

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
4-Фтор-1,1-бифенил	$8,00 \pm 0,02$	[74]
11-Фтор-1,6-метано[10]аннулен	8,10 в	[110]
9-Фторантрацен	$7,46 \pm 0,03$ в	[72]
2-Фторадамантан	9,86 в	[5]
»	$9,46 \pm 0,05$ а	[5, 109]
CH_2F_2	12,72 а	[5, 17]
»	13,29 б	[5]
CD_2F_2	12,79 а	[17]
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	$10,29 \pm 0,01$ а	[111]
»	$10,69 \pm 0,02$ в	[36]
цис- $\text{CHF}=\text{CHF}$	$10,23 \pm 0,02$ а	[37]
»	$10,44 \pm 0,02$ в	[36]
транс- $\text{CHF}=\text{CHF}$	$10,21 \pm 0,02$	[37]
»	$10,38 \pm 0,02$ в	[36]
CH_3CHF_2	$11,864 \pm 0,029$ а	[112]
»	12,8 в	[25]
$\text{CF}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	$9,79 \pm 0,03$ а	[51]
1,2-Дифторбензол **	9,30 а	[113]
»	$9,60 \pm 0,03$ в	[114]
1,3-Дифторбензол **	9,35 а	[113]
»	$9,60 \pm 0,03$ в	[114]
1,4-Дифторбензол **	9,18 а	[113]
»	9,4 в	[5]
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ *	$11,42 \pm 0,02$	[106]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2$	$9,45 \pm 0,02$ а	[107]
11,11-Дифтор-1,6-метано[10]аннулен	8,19 в	[110]
Диформетиленициклогексан	8,84 а	[115]
2,2'-Дифтор-1,1'-бифенил	$8,35 \pm 0,02$ а	[74]
»	8,85 в	[5]
3,3'-Дифтор-1,1'-бифенил	$8,35 \pm 0,02$ а	[74]
»	8,70 в	[5]
4,4'-Дифтор-1,1'-бифенил	$8,00 \pm 0,02$ а	[74]
»	8,38 в	[5]
CHF_3 *	$14,19 \pm 0,02$ а	[116]
»	14,8 в	[9]
C_2HF_3	$10,14 \pm 0,02$ а	[37]
»	$10,54 \pm 0,02$ в	[36]
CH_3CF_3	13,8 в	[25]
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	11,96 а	[61]
»	12,1 в	[9]
1,2,3-Трифторбензол	9,7 в	[9]
1,2,4-Трифторбензол **	$9,37 \pm 0,02$ а	[107, 117]
»	9,5 в	[9]
1,3,5-Трифторбензол	9,64 а	[37]
»	9,8 в	[9]
Триформетилбензол ***	$9,69 \pm 0,03$ а	[40]
»	9,90 в	[66]
1,3,5-Трифтор-2,4,6-триметилбензол	$8,76 \pm 0,02$ в	[69]
α, α, α -Триформетилциклогексан	$10,46 \pm 0,02$	[101]
$\text{CF}_2=\text{CHCN}=\text{CF}_2$	8,98 а	[53]
»	9,38 в	[53]
1,2,3,4-Тетрафторбензол	9,56 а	[64]
»	9,78 в	[37]
1,2,3,5-Тетрафторбензол	9,56 а	[64]
»	9,6 в	[9]
n-Фтор- α, α, α -трифтортолуол	$9,69 \pm 0,02$ а	[107]
1,2,4,5-Тетрафторбензол	9,36 а	[64]
»	9,5 в	[9]
1,2,4,5-Тетрафтор-2-метилбензол	$9,16 \pm 0,02$ а	[69]
Пентафторбензол **	9,82 а	[118]
»	9,64 а	[64]
»	9,90 в	[68]
Пентафторметилбензол	$9,4 \pm 0,1$ а	[69]
»	9,81 в	[68]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$9,18 \pm 0,02$	[119]
2,2,3,3,8,8,9,9-Октафтортрицикло[8,2,2,2]гексадека-4,6,10,12,13,15-гексан	8,90	[120]
CF_3Cl *	12,39 а	[121]
»	$12,60 \pm 0,02$ а	[116]

Таблица (продолжение)

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
CF_3Cl *	$13,08 \pm 0,01$ в	[27]
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ **	9,76 а	[47]
»	9,82 а	[63]
»	$10,24 \pm 0,01$ в	[49]
$\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCl}$	$11,14 \pm 0,02$ а	[61]
»	11,29 в	[61]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	12,96 в	[26]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$	$9,72 \pm 0,02$ а	[8]
»	9,94	[68]
CF_2Cl_2 *	11,75 а	[122]
»	$11,87 \pm 0,02$ а	[116]
»	12,24 в	[27]
$\text{CF}_2 = \text{CCl}_2$	9,62 а	[63]
» **	$9,69 \pm 0,01$ а	[123]
»	9,84 в	[137]
$\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CF}_2\text{Cl}$	12,47 в	[32]
»	12,85 в	[26]
$\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CClCF}_3$ *	$10,36 \pm 0,01$ а	[101]
»	$10,55 \pm 0,03$ в	[43]
CFCI_3	$11,46 \pm 0,02$ а	[116]
»	$11,76 \pm 0,01$ в	[27]
CF_3CCl_2 *	$11,78 \pm 0,03$ а	[101]
$\text{CFCI}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	12,05 в	[26]
1,3,5-Трихлор-2,4,6-трифторбензол	$9,48 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,68 \pm 0,02$ в	[8]
CH_2FCI	11,74	[28]
»	11,9 в	[5]
$\text{CH}_2 = \text{CFCI}$ **	9,97 а	[47]
1-Хлор-2-фторбензол	$9,18 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,37 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-3-фторбензол	$9,22 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,40 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-4-фторбензол	$9,24 \pm 0,02$ в	[8]
»	$9,03 \pm 0,02$ а	[8]
CHF_2Cl *	$12,28 \pm 0,02$ а	[116]
»	$12,56 \pm 0,05$ в	[12]
<i>транс</i> - $\text{CHF} = \text{CFCI}$	$9,83 \pm 0,02$ а	[48]
<i>цис</i> - $\text{CHF} = \text{CFCI}$	$9,86 \pm 0,02$ а	[48]
$\text{CF}_2 = \text{CHCl}$ **	9,76 а	[47]
»	9,84 а	[49]
»	$10,04 \pm 0,01$ в	[49]
$\text{CH}_2 = \text{CFCI}$	9,97	[47]
<i>цис</i> - $\text{CHCl} = \text{CHF}$	$9,87 \pm 0,01$	[48, 101]
<i>транс</i> - $\text{CHCl} = \text{CHF}$	$9,87 \pm 0,07$	[48, 101]
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	$11,93 \pm 0,01$ а	[101]
»	12,50 в	[26]
1-Хлор-2,4-дифторбензол	$9,17 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,35 \pm 0,05$ в	[8]
1-Хлор-3,5-дифторбензол	$9,40 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,66 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-2,6-дифторбензол	$9,37 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,53 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-2,5-дифторбензол	$9,19 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,40 \pm 0,05$ в	[8]
1-Хлор-3,4-дифторбензол	$9,24 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,40 \pm 0,05$ в	[8]
1-Хлор-2,3,4-трифторбензол	$9,42 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,59 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-2,4,5-трифторбензол	$9,27 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,40 \pm 0,05$ а	[8]
1-Хлор-2,3,6-трифторбензол	$9,39 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,60 \pm 0,02$ в	[8]
1-Хлор-2-трифторметилбензол	9,47 а	[7]
1-Хлор-3-трифторметилбензол	9,50 а	[7]
1-Хлор-4-трифторметилбензол	9,56 а	[7]
»	9,80 в	[66]
1-Хлор-2,3,5,6-тетрафторбензол	$9,58 \pm 0,02$	[8]
»	$10,05 \pm 0,05$ в	[8]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$10,84 \pm 0,02$ а	[101]

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
CHFCI_2 *	$11,75 \pm 0,02$ а	[116]
»	$11,92 \pm 0,05$ в	[12]
1,2-Дихлор-3-фторбензол	$9,29 \pm 0,02$ в	[8]
1,2-Дихлор-4-фторбензол	$9,16 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,31 \pm 0,02$ в	[8]
1,3-Дихлор-2-фторбензол	$9,32 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,32 \pm 0,02$ в	[8]
1,5-Дихлор-2-фторбензол	$9,39 \pm 0,02$ в	[8]
1,4-Дихлор-3-фторбензол	$9,09 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,28 \pm 0,02$ в	[8]
2,4-Дихлор-1-фторбензол	$9,12 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,31 \pm 0,02$ в	[8]
1,2-Дихлор-3,4-дифторбензол	$9,33 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,50 \pm 0,02$ в	[8]
1,3-Дихлор-2,4-дифторбензол	$9,27 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,50 \pm 0,05$ в	[8]
1,3-Дихлор-2,5-дифторбензол	$9,32 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,55 \pm 0,05$ в	[8]
1,4-Дихлор-2,5-дифторбензол	$9,17 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,37 \pm 0,02$ в	[8]
2,3-Дихлор-1,4-дифторбензол	$9,32 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,50 \pm 0,02$ в	[8]
$\text{CF}_2\text{ClCHFCI}$	$12,00$ в	[26]
2,4-Дихлор-1,3,5-трифторбензол	$9,37 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,57 \pm 0,02$ в	[8]
1,2,3-Трихлор-6-фторбензол	$9,20 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,37 \pm 0,02$ в	[8]
1,2,5-Трихлор-4-фторбензол	$9,16 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,31 \pm 0,02$ в	[8]
1,3,5-Трихлор-2-фторбензол	$9,23 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,50 \pm 0,02$ в	[8]
2,3,5-Трихлор-1-фторбензол	$9,24 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,40 \pm 0,02$ в	[8]
1,2,3,4-Тетрахлор-6-фторбензол	$9,20 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,34 \pm 0,02$ в	[8]
2,3,5,6-Тетрахлор-1-фторбензол	$9,19 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,37 \pm 0,02$ в	[8]
»	$9,34 \pm 0,02$ в	[8]
CF_3Br *	$11,76 \pm 0,02$ а	[116]
»	$12,12 \pm 0,02$ в	[29]
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$	$9,67$	[63]
»	$10,11 \pm 0,03$ в	[43]
$\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CBr}$	$10,81 \pm 0,02$ а	[61]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	$9,67 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,8$ в	[76]
CF_2Br_2 *	$10,98 \pm 0,02$ а	[116]
»	$11,17 \pm 0,05$	[13]
$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	$11,44 \pm 0,01$ в	[32]
1,2-Дибром-3,4,5,6-тетрафторбензол	$9,50 \pm 0,02$ в	[8]
1,3-Дибром-2,4,5,6-тетрафторбензол	$9,45 \pm 0,02$ в	[8]
1,4-Дибром-2,3,5,6-тетрафторбензол	$9,42 \pm 0,02$ в	[8]
CFBr_3	$10,67 \pm 0,01$ а	[101]
»	$10,70 \pm 0,05$	[13]
1,3,5-Трибром-2,4,6-трифторбензол	$9,33 \pm 0,02$ а	[8]
<i>цис</i> - $\text{CHF} = \text{CHBr}$	$9,75$ в	[43]
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$ (<i>гош</i>)	$10,57$ в	[33]
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	$10,77$ в	[33]
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$10,38$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Br}$ (<i>гош</i>)	$10,44$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	$10,61$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{Br}$ (<i>гош</i>)	$10,32$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	$10,49$ в	[33]
$(\text{CH}_3)_2\text{CFCH}_2\text{Br}$ (<i>гош</i>)	$10,28$ в	[33]
$(\text{CH}_3)_2\text{CFCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	$10,42$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$ (<i>эритро, гош</i>)	$10,19$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$ (<i>транс</i>)	$10,34$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$ (<i>трео, гош</i>)	$10,21$ в	[33]
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$ (<i>транс</i>)	$10,37$ в	[33]
1-Бром-2-фтор- <i>цис</i> -циклопентен	$10,10 \pm 0,02$	[124]

Таблица (продолжение)

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
1-Бром-2-фтор- <i>транс</i> -циклопентен	$10,25 \pm 0,02$	[124]
1-Бром-2-фторбензол	$9,11 \pm 0,02$ а	[8]
»	9,14 в	[7]
1-Бром-2-фторбензол	$9,11 \pm 0,02$ а	[8]
»	9,25 в	[7]
1-Бром-4-фторбензол	$9,02 \pm 0,02$ а	[8]
<i>цис</i> -1-Бром-2-фторциклогексан	$10,04 \pm 0,02$ в	[124]
<i>транс</i> -1-Бром-2-фторциклогексан	$10,18 \pm 0,02$ в	[124]
»	10,05 в	[33]
4-Бром-4'-фтор-1,1'-бифенил	$8,10 \pm 0,02$ а	[74]
»	8,40 в	[5]
1-Бром-2,4-дифторбензол	$9,16 \pm 0,02$ а	[8]
1-Бром-2,5-дифторбензол	$9,18 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,38 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-3,4-дифторбензол	$9,19 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,37 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-2,4,5-трифторбензол	$9,25 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,42 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-2,4,6-трифторбензол	$9,34 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-2-трифторметилбензол	9,38 а	[7]
1-Бром-3-трифторметилбензол	9,36 а	[7]
1-Бром-4-трифторметилбензол	9,48 а	[7]
»	9,55 в	[66]
1-Бром-2,3,4,6-тетрафторбензол	$9,50 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,67 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-2,3,4,5-тетрафторбензол	$9,46 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,55 \pm 0,02$ в	[8]
1-Бром-2,3,5,6-тетрафторбензол	$9,45 \pm 0,02$ в	[8]
»	$9,85 \pm 0,05$ в	[8]
2,4-Дибром-1-фторбензол	$9,05 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,18 \pm 0,02$ в	[8]
$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	$10,83 \pm 0,01$ а	[101]
»	$10,86 \pm 0,01$ в	[32]
$\text{CHFBrCH}_2\text{Br}$	$10,75 \pm 0,02$ а	[101]
1,2-Дибром-4,5-дифторбензол	$9,13 \pm 0,02$ а	[8]
»	$9,28 \pm 0,02$ в	[8]
1,4-Дибром-2,5-дифторбензол	$9,09 \pm 0,02$ в	[8]
$\text{CF}_2\text{BrC}^*\text{I}$	$11,21 \pm 0,02$ а	[116]
»	$11,51 \pm 0,05$ в	[13]
CF_3I	$10,32 \pm 0,03$ а	[125]
» *	$10,38 \pm 0,02$ а	[116]
»	$10,45 \pm 0,05$ в	[15]
$\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CI}$	$10,17 \pm 0,02$ а	[61]
$\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$	10,65 в	[34]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	9,54 в	[68]
»	9,84 в	[34]
$\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$ (<i>транс</i>)	$10,11 \pm 0,01$ в	[32]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ (<i>гош</i>)	$10,21 \pm 0,01$ в	[32]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}^{**}$	9,998 а	[126]
»	9,99 в	[34]
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$	$9,96 \pm 0,02$ а	[101]
FCN	$13,34 \pm 0,02$ а	[77]
»	13,65 в	[77]
CF_3CN	13,86 а	[127]
»	14,3 в	[127]
$\text{CF} \equiv \text{CCN}$	$11,51 \pm 0,02$ а	[15]
3,3-Дифтордиазирин	$11,2 \pm 0,05$	[100]
$\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCN}$	$12,00 \pm 0,002$ а	[15]
2,4,6-Трифтор-1,3,5-триазин	11,5 а	[100]
»	12,3 в	[127]
Тетрафторпиразин	10,37 в	[128]
Тетрафторпиридазин	11,15 в	[128]
Тетрафторпиримидин	10,82 в	[128]
3,4,5,6-Тетрафтор-1,2-дикарбонитрилбензол	10,60 в	[81]
2,3,5,6-Тетрафтор-1,4-дикарбонитробензол	10,65 в	[81]
Пентафторпиридин	10,08 а	[127]
»	10,3 в	[127]
Пентафторбензонитрил	10,1 а	[69]
»	10,45 в	[81]

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
<i>цис</i> -CF ₃ N=NCF ₃	10,5 а	[38]
<i>транс</i> -1,2-бис(Триформетил)фумаронитрил	11,85±0,05 в	[129]
Гексафторциннолин	9,66 в	[130]
2,3,4,5,6,7-Гексафтор-1,8-нафтгидрин	10,01 в	[83]
1,3,4,5,6,8-Гексафтор-2,7-нафтгидрин	9,50 в	[83]
Гексафторфалазин	9,90 в	[130]
Гексафторквинозаолин	9,43 в	[130]
Гексафторквиноксаолин	9,65 в	[130]
Гептафторизоквинолин	9,29 в	[131]
Гептафторквинолин	9,51 в	[131]
(C ₂ F ₅) ₃ N *	11,7 а	[56]
CH ₂ F—CN	12,67 в	[62]
2-Фторанилин *	7,95±0,02 а	[107]
»	8,18 в	[132]
3-Фторанилин *	7,90±0,02 а	[107]
»	8,32 в	[132]
4-Фторанилин *	7,82±0,02 а	[107]
»	8,18 в	[132]
2-Фторбензонитрил	9,78 в	[133]
3-Фторбензонитрил	9,79 в	[133]
4-Фторбензонитрил	9,74 в	[133]
2-Фторпиримидин	10,5 а	[128]
4-Фторквинозаолин	9,22 в	[83]
2-Фторквинозаолин	9,15 в	[83]
2,3-Дифторпиразин	10,35 в	[128]
2,6-Дифторпиразин	10,30 в	[128]
3,6-Дифторпиридазин	10,17 в	[128]
2,4-Дифторпиримидин	10,65 в	[128]
4,6-Дифторпиримидин	10,95 в	[128]
2,7-Дифторпиримидин-1,8-нафтгидрин	9,26 в	[83]
2,4-Дифторквинозаолин	9,30 в	[83]
2,3-Дифторквиноксаолин	9,30 в	[130]
2,6-Дифторфенилиминоимидазолин	8,12 в	[134]
4-(Триформетил)пирин	10,1 в	[135]
2,4,6-Трифторпиримидин	10,93 в	[128]
4,5,6,7-Тетрафтор-1Н-индол	8,30±0,015 в	[82]
1,3,6,8-Тетрафтор-2,7-нафтгидрин	9,55 в	[83]
5,6,7,8-Тетрафторквиноксаолин	9,50 в	[130]
2,3,4,5,6-Пентафторанилин	8,40±0,02 а	[136]
2-(Пентафторфенилимино)имидазолин	8,60 в	[134]
(CF ₃) ₂ C=NH	11,8 в	[79]
(CH ₃) ₂ NC(CF ₃)=C(CF ₃)H	8,22 а	[63]
C ₆ H ₅ N(CF ₃) ₂	10,0±0,03 а	[66]
F ₂ CO	13,04 а	[137]
»	13,6 в	[138]
(COF) ₂	12,20 а	[85]
»	12,58 в	[139]
CF ₃ OF	12,20 а	[5]
»	13,64 в	[5]
1,4-Дион-2,3,5,6-тетрафтор-2,5-циклогекса-диен	10,96±0,05 в	[88]
(CF ₃) ₂ CO	11,44 а	[38]
»	12,09±0,02 в	[86]
(CF ₃) ₂ CCO	10,67 а	[102]
Тетрафтор- <i>пара</i> -бензохинон	10,7 а	[127]
Диформалеиновый ангидрид	11,45 а	[127]
»	11,7 в	[127]
HFCO	12,37±0,02	[84]
»	12,55 в	[5]
CH ₃ CFO	11,51±0,02 а	[105]
CH ₃ COCH ₂ F	10,20±0,02 в	[86]
Форметилоксиран	10,78 в	[140]
CH ₂ FCN ₂ OCH ₃	10,18 в	[105]
2-Фторфенол	8,66±0,01 а	[101]
»	8,95 в	[141]
»	8,97±0,02 в	[142]
3-Фторфенол	8,99 в	[141]
»	9,05±0,02	[142]
4-Фторфенол	8,77 в	[141]

Таблица (продолжение)

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
4-Фторфенол	8,79±0,02 в	[142]
<i>para</i> -C ₆ H ₄ FC ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,09 а	[143]
C ₆ H ₅ COF *	9,78 а	[144]
<i>цис</i> -Метафторанизол ***	8,4134 а	[145]
<i>транс</i> -Метафторанизол ***	8,4673 а	[145]
2,4-Дифторфенол	8,98±0,02 в	[142]
2,5-Дифторфенол	9,10±0,02 в	[142]
3,5-Дифторфенол	9,04±0,02 в	[142]
CF ₃ CH ₂ OH	11,74 в	[5]
CH ₃ COCF ₃	10,67±0,01 а	[146]
»	11,00±0,02 в	[86]
2,3,4-Трифторфенол	9,19±0,02 в	[142]
2,4,5-Трифторфенол	9,10±0,02 в	[142]
CF ₃ COOH	11,46 а	[147]
»	12,00±0,03 в	[148]
»	12,06 в	[149]
CF ₃ COOCH ₃	11,31 а	[147]
»	11,6 в	[147]
HCOOCH ₂ CF ₃	11,31 а	[147]
C ₂ H ₅ OCOCF ₃ *	11,07±0,03 а	[150]
CF ₃ COOC ₂ H ₅	11,6 в	[147]
CH ₃ COOCH ₂ CF ₃	10,84 а	[147]
CF ₃ COCH ₂ COCH ₃	9,72 а	[5]
»	9,92±0,07 в	[151]
C ₆ H ₅ COCF ₃ *	9,72 а	[144]
»	9,92±0,07 в	[151]
C ₆ H ₅ COCF ₃ *	9,72 а	[144]
(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ COCF ₃	9,87±0,07 в	[151]
<i>изо</i> -C ₈ H ₇ COOH—CF ₃ COOH	10,7 в	[5]
<i>n</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,55 а	[143]
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,60 а	[143]
<i>p</i> -CF ₃ COC ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,64 а	[143]
<i>m</i> -CF ₃ CH ₂ C ₆ H ₄ COOCH ₃	9,26 а	[143]
(CHF ₂) ₂ CO	11,33±0,02 в	[36]
2,3,5,6-Тетрафторфенол	9,40±0,02 в	[142]
C ₂ F ₅ CH ₂ OH	11,67 в	[5]
C ₆ F ₅ OH	9,20±0,02 а	[152]
»	9,37±0,02 а	[102]
C ₆ F ₅ OCH ₃	9,10±0,02 а	[152]
CF ₃ CH(OH)CF ₃	12,23 в	[153]
Гексафторциклобутанол	11,2 а	[154]
CF ₃ CF ₂ CF ₂ OCHFCF ₃	12,6 а	[87]
<i>n</i> -C ₂ F ₅ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,66 а	[143]
<i>m</i> -C ₂ F ₅ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,67 а	[143]
(C ₂ H ₅ O) ₂ C=C=C(CF ₃) ₂	8,93 а	[102]
CF ₃ COOCH ₃	11,31 а	[147]
»	11,6 в	[147]
HCOOCH ₂ CF ₃	11,31 а	[147]
C ₂ H ₅ OCOCF ₃ *	11,07±0,03 а	[150]
CF ₃ COOC ₂ H ₅	11,6 в	[147]
CH ₃ COOCH ₂ CF ₃	10,84 а	[147]
CF ₃ COCH ₂ COCH ₃	9,72 а	[6]
»	9,92±0,07 в	[151]
C ₆ H ₅ COCF ₃ *	9,72 а	[144]
»	9,92±0,07 в	[151]
C ₆ H ₅ COCF ₃ *	9,72 а	[144]
(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ COCF ₃	9,87±0,07 в	[151]
<i>изо</i> -C ₈ H ₇ COO—CF ₃ COOH	10,7 в	[5]
<i>n</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,55 а	[143]
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,60 а	[143]
<i>p</i> -CF ₃ COC ₆ H ₄ COOCH ₃ *	9,64 а	[143]
<i>m</i> -CF ₃ CH ₂ C ₆ H ₄ COOCH ₃	9,26 а	[143]
(CHF ₂) ₂ CO	11,33±0,02 в	[86]
2,3,5,6-Тетрафторфенол	9,40±0,02 в	[142]
C ₂ F ₅ CH ₂ OH	11,67 в	[5]
C ₆ F ₅ OH	9,20±0,02 а	[152]
»	9,37±0,02 а	[102]
C ₆ F ₅ OCH ₃	9,10±0,02 а	[152]
CF ₃ CH(OH)CF ₃	12,23 в	[153]

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
Гексафторциклобутанон	11,2 а	[154]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_3$	12,6 а	[87]
<i>n</i> - $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,66 а	[143]
<i>m</i> - $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,67 а	[143]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ *	8,93 а	[102]
<i>n</i> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,59 а	[143]
<i>m</i> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,63 а	[143]
<i>n</i> -(CF_3) ₂ $\text{CFC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,60 а	[143]
$\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_3)_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ *	10,61±0,03 а	[150]
<i>n</i> -(CF_3) ₃ $\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,54 а	[143]
<i>m</i> -(CF_3) ₃ $\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,51 а	[143]
<i>n</i> -(CF_3) ₃ $\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,20 а	[143]
<i>m</i> -(CF_3) ₃ $\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ *	9,20 а	[143]
$\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$	12,78 в	[87]
$\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$	12,96 в	[87]
$\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_4\text{CHF}_2\text{CF}_3$	13,47 в	[87]
$\text{CClF}_2\text{COCF}_3$	11,71±0,02 в	[86]
$(\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{CO}$	10,71 в	[146]
$\text{CCl}_2\text{FCOCClF}_2$	11,21 в	[86]
$\text{CF}_3\text{COCCL}_3$	10,80±0,01 а	[146]
»	11,24 в	[86]
$\text{CClF}_2\text{COCHF}_2$	11,33±0,02 в	[86]
$\text{CH}_2\text{BrCOCF}_3$	10,92±0,02 в	[86]
CF_3NO	10,4±0,01 а	[155]
»	11,6±0,05 в	[156]
$(\text{CF}_3)_2\text{NO}$	10,7±0,1 в	[157]
<i>транс</i> - $\text{C}_4\text{F}_9\text{NO}$	8,55±0,01 а	[155]
4-Фторбензамид	9,50 в	[158]
<i>о</i> -Фторнитробензол	9,86 в	[159]
<i>м</i> -Фторнитробензол	9,88 а	[159]
»	10,08 в	[159]
<i>п</i> -Фторнитробензол	9,90 а	[159]
»	10,06 в	[159]
3,10-Диметил-7-фторбензоптеридин-2,4-(3Н, 10Н)-дион	8,51 в	[160]
CF_3CONH_2	10,8 а	[127]
»	11,3 в	[127]
4-(Триформетил)-1-оксидпиридин	8,90 в	[135]
2,2,2-Трифтор-N-фенилацетамид	8,93±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-N-2-метилфенилацетамид	8,84±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-N-3-метилфенилацетамид	8,73±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-N-4-метилфенилацетамид	8,61±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-N-2,3-диметилфенилацетамид	8,62±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-N-3,4-диметилфенилацетамид	8,51±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-2,4-диметилфенилацетамид	8,56±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-3,5-диметилфенилацетамид	8,59±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-2,5-диметилфенилацетамид	8,70±0,05 в	[161]
2,2,2-Трифтор-2,6-диметилфенилацетамид	8,99±0,05 в	[161]
5-Триформетилурацил	10,07 в	[162]
$\text{F}_2\text{C}=\text{S}$	10,45±0,01	[163]
»	10,64 в	[164]
CF_3SF_3	12,4 в	[91]
CF_3SCF_3	11,35 в	[91]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$	9,96 а	[102]
$(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$	12,1 в	[91]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{S}$	9,34 в	[92]
$\text{CF}_3\text{SC}(\text{F})=\text{S}$	10,12 в	[90]
$\text{F}_3\text{SCF}_2\text{SF}_3$	12,1 в	[91]
$(\text{CF}_3)_2\text{S}_3$	10,16 в	[5]
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$	9,25 в	[90]
$(\text{CF}_3)_2\text{S}_4$	9,75 в	[5]
$\text{C}_6\text{S}_4(\text{CF}_3)_4$	7,95 в	[165]
тетраakis-(CF_3)-Тетратиофульвален	7,95 а	[96]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$	9,50 в	[92]
$\text{CH}_2=\text{SF}_4$	10,65 в	[166]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_3$	9,16 в	[92]
5- <i>n</i> -Фторфенил-1,2-дитиол-3-тион	8,14 в	[167]
FCIClS	10,20 в	[164]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCI}$	9,73 в	[92]

Соединение	ПИ, эВ	Ссылки
$S=C(Cl)SCF_3$	9,57 в	[165]
$(CH_3)SO_2(F)$	12,53 в	[168]
»	12,61 в	[169]
$FC_6H_4CH=CHSO_2CH_3$	9,05	[169]
2-Сульфохлор-11,11-дифтор-1,6-метано[10]аннулен	8,90 в	[110]
10-[3(4-метил-1-пиперазинил)пропил]-2-(трифторметил)-10-Н-фенотиазин	$7,31 \pm 0,08$ в	

Обозначения. Потенциалы ионизации: а — адиабатический, в — вертикальный.

* Фотоионизационная масс-спектрометрия.

** Спектроскопический метод ионизации.

*** Многофотонная ионизация.

Значения первых адиабатических и вертикальных энергий ионизации для всех исследованных до 1985 г. фторсодержащих молекул рассмотренных в обзоре классов соединений приведены в таблице. Как правило, включено по одному наиболее надежному значению энергии ионизации для каждой молекулы. Погрешность значений приводится только в том случае, когда она приведена в оригинальных работах. В остальных случаях она может быть оценена как 0,1 эВ для значений с одной цифрой после запятой и 0,05 эВ — для значений с двумя значащими цифрами после запятой. Соединения расположены в таблице в порядке увеличения (начиная с их отсутствия) числа атомов S, O, N, I, Br, Cl, F, H и C.

* *
*

Таким образом, фторирование органических соединений приводит к увеличению энергии ионизации практически всех орбиталей. Этот эффект особенно велик для перфторуглеводородов и может быть использован для целенаправленного синтеза соединений с высокими потенциалами ионизации.

Обнаруженные закономерности в изменении энергии ионизации молекул при замене всех атомов водорода на фтор (перфторэффект) хотя и имеет ограниченную сферу действия, является эффективным методом распознавания характера МО для некоторых классов молекул. Так, замещение водорода фтором в плоской молекуле оказывает значительно более сильный стабилизирующий эффект на σ -МО, чем на π -МО. Этот эффект наиболее сильно выражен для неароматических углеводородов, в которых фторирование смещает π -МО на 0—0,5 эВ, а σ -МО на 2—3 эВ. Для ароматических соединений сдвиг π -орбиталей может быть несколько больше. На основе анализа большого числа ФЭ-спектров показано, что детальный анализ электронного механизма, приводящего в итоге к перфторэффекту, достаточно сложен. Это связано с тем, что при замене водорода фтором наблюдаются два конкурирующих влияния: большая электроотрицательность атомов фтора, приводящая в основном к поляризации σ -остова молекулы, и отталкивательное взаимодействие неподеленных пар электронов фтора с π -системой, с которой они связаны. При рассмотрении влияния перфторэффекта необходим учет симметрии молекулы.

Фотоэлектронные спектры фторорганических веществ сильно отличаются от спектров других галогензамещенных молекул. Это связано со следующими свойствами атома фтора, выделяющими его среди галогенов. Во-первых, связи C—F заметно короче, чем связи C—X, где X=Cl, Br, I. Если для оценки длин этих связей использовать суммы ковалентных радиусов атомов, то получаются значения 1,4; 1,7; 1,9; 2,1 Å для F, Cl, Br, I соответственно. Во-вторых, 2р-АО фтора характеризуется

меньшими размерами (менее диффузна), чем АО валентных *p*-электронов остальных галогенов. Такие свойства приводят к эффективному взаимодействию АО фтора с подходящими по симметрии и энергии МО связей С—С и С—Н и, следовательно, к заметной делокализации неподеленных пар фтора. Поэтому в ФЭ-спектрах фторорганических соединений отсутствуют узкие полосы, характерные для неподеленных пар других галогенов. В ряде случаев, вероятно, вообще нет смысла говорить о неподеленных парах фтора. Выделение соответствующих полос в ФЭ-спектре является очень сложной задачей, особенно если учесть и малое спин-орбитальное расщепление этих полос. Для других галогенов спин-орбитальное расщепление надежно проявляется в спектрах и является хорошим диагностическим признаком при идентификации полос, отвечающих удалению электронов неподеленных пар.

Еще одним важным отличием ФЭС фторорганических соединений от ФЭС других органических веществ является уменьшение частот соответствующих колебаний ионов при замене атомов водорода на фтор. Так, энергии колебательных квантов для валентных колебаний связей С—Н и С—F составляют ~ 3000 и 1300 см^{-1} соответственно. Такое резкое изменение частот может существенно изменить форму отдельных полос ФЭ-спектров, особенно в том случае, когда разрешена колебательная структура.

При сравнении энергий ионизации, полученных из ФЭ-спектров, с теоретическими расчетами предпочтение следует отдавать многочастичным расчетам энергий ионизации. Полуэмпирические расчеты могут в некоторых случаях давать заметно отличающиеся схемы расположения орбиталей, в особенности для различных изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилесов Ф. И., Клейменов В. И., Чижов Ю. В. // Успехи фотоники. Сб. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 3.
2. Вовна В. И., Вилесов Ф. И. // Успехи фотоники. Сб. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 3.
3. Бейкер А., Беттеридж Д. // Фотоэлектронная спектроскопия. М.: Мир, 1975. С. 92.
4. Карлсон Т. // Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.
5. Rao C. N. R., Basu P. K., Hegde M. A. // Appl. Spectrosc. Rev. 1979. V. 15. № 1. P. 1.
6. Травень В. Ф., Степанов Б. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 897.
7. Gounelle Y., Solgadi J. J. D., Botter R., Menes F. // J. Chim. Phys. 1975. V. 72. P. 1094.
8. Mohraz M., Maier J. P., Heilbronner E. et al. // J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1980. V. 19. P. 429.
9. Bieri G., Asbrink L., Niesson W. // Ibid. 1981. V. 23. P. 281.
10. Дьюар М., Догерти Р. // Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. С. 4.
11. Мельдер У. Х., Конпель И. А. // Реакц. способн. орган. соединений. 1983. Т. 20. Вып. 4/72. С. 474.
12. Novak I., Cvitas T., Klasinc L., Güsten H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 2049.
13. Cvitas T., Klasinc L., Novak I., Güsten H. // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 1980. V. 14. P. 305.
14. Doucet J., Gilbert R., Sauvageau P., Sandorfy C. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 366.
15. Cvitas T., Güsten H., Klasinc L. et al. // Z. Naturforsch. 1978. B. A32. S. 1528.
16. Cvitas T., Güsten H., Klasinc L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 2687.
17. Brundle C. R., Robin M. B., Rasch H. // Ibid. 1970. V. 53. P. 2196.
18. Banna M. S., Mills B. E., Davis D. W., Shirley D. A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4780.
19. Du Li, Ji-Kang Zhu, Inn-Qing Li, Yuh-Kang Pan // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1984. V. 34. P. 1.
20. Uehara Y., Saito N., Yonezawa T. // Chem. Lett. 1973. P. 495.
21. Chandra S. U., Basu P. K., Rao C. N. R. // J. Mol. Struct. 1982. V. 87. P. 19.
22. Simm J. G., Danby C. J., Eland J. H. D., Mansell P. I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 426.
23. Yamazaki T., Katsumata S., Kimura K. // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1973. V. 2. P. 335.
24. Kobayashi T. // Phys. Lett. 1978. V. 69A. P. 105.
25. Sauvageau P., Doucet J., Gilbert R., Sandorfy C. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 391.
26. Doucet J., Sauvageau P., Sandorfy C. // Ibid. 1975. V. 62. P. 355.

27. Jadrny R., Karlsson L., Mattsson L., Stegbahn K.//Phys. Scripta. 1977. V. 16. P. 235.
28. Doucet J., Sauvageau P., Sandorfy C.//J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 3708.
29. Craddock S., Ebsworth E. A. V., Whiteford R. A.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. V. 22. P. 2401.
30. Potts A. W., Lempka H. J., Streets D. G., Price W. C.//Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1970. V. A 268. P. 59.
31. Katsumata S., Kimura K.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 1342.
32. Chan F. T., McDowell C. A.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2923.
33. Gonnelle Y., Menard C., Pechine J. M. et al.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1975. V. 7. P. 247.
34. Boschi R. A., Salahub D. R.//Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1217.
35. Bieri G., Niessen W. V., Asbrink L., Svensson A.//Chem. Phys. 1981. V. 60. P. 61.
36. Sell J. A., Kupperman A.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 4703.
37. Sell J. A., Mintz D. M., Kupperman A.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58. P. 601.
38. Brundle C. R., Robin M. B., Knebler N. A., Basch H.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1451.
39. Dyke C. B., Yip K. L., Ceasar G. P. et al.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 256.
40. Bermann D. W., Bomse D. S., Beauchamp J. L.//Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V. 39. P. 263.
41. Freiser B. S., Beauchamp J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6260.
42. Robin M. B., Taylor G. N., Knebler N. A., Bach R. D.//J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 1049.
43. Wittel K., Bock H.//Chem. Ber. 1974. B. 107. S. 317.
44. Mines G. W., Thompson H. W.//Spectrochim. acta. 1973. V. 29 A. P. 1377.
45. Worrell C. W.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1974. V. 3. P. 359.
46. Schmidt H., Schweig A.//Angew. Chem. Int. Ed. 1973. V. 12. P. 307.
47. Scott J. D., Russell B. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2634.
48. Monigni J.//Nature. V. 199 P. 1179.
49. Lake R. F., Thompson H.//Proc. Roy. Soc. London. 1970. V. A 315. P. 323.
50. Thomas R. K., Thompson H.//Ibid. 1974. V. A 339. P. 29.
51. Domelsmith L. N., Houk K. N., Picdrahita C., Dolbier W. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6908.
52. Basch H., Bieri G., Heilbronner E., Jones T. B.//Helv. chim. acta. 1978. V. 61. P. 46.
53. Brundle C. R., Robin M. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5550.
54. Chiang H. J., Worley S. D.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1980. V. 21. P. 121.
55. Bieri G., Heilbronner E., Kobayashi T. et al.//Helv. chim. acta. 1976. V. 59. P. 2657.
56. Delwiche J. P., Praet M. Th., Hubin M. J., Schoos R. C. F.//Adv. Mass Spectrom. 1978. V. 7 A. P. 125.
57. Bieri G., Heilbronner E., Stadelmann J. P. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6832.
58. Bieri G., Schmelser A., Asbrink L., Jonsson M.//Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 213.
59. Haink H. I., Heilbronner E., Hornung V., Kloster-Jensen E.//Helv. chim. acta. 1970. V. 53. P. 1073.
60. Delwiche J. P., Praet M. Th., Caprace G. et al.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1977. V. 12. P. 395.
61. Bieri G., Heilbronner E., Hornung V. et al.//Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 1.
62. Botter R., Gonnelle Y., Henry Y. et al.//Electron Spectr. Rel. Phenom. 1977. V. 10. P. 393.
63. Gullen W. R., Frost D. C., Leeder W. R.//J. Fluorine Chem. 1971/72. V. 1. P. 227.
64. Streets D. G., Ceasar G. P.//Mol. Phys. 1973. V. 26. P. 1037.
65. Palmer M. H., Moyes W., Spiers M., Ridyard J. N. A.//J. Mol. Struct. 1978. V. 49. P. 105.
66. Baker A. D., May D. P., Turner D. W.//J. Chem. Soc. (B). 1968. P. 22.
67. Niessen W., Dierksen G. H. F., Cederbaum L. S.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 45. P. 295.
68. Trudell B. C., Price S. J. W.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 2256.
69. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M.//J. Chim. Phys. 1980. V. 77. P. 661.
70. Schmidt H., Schweig A.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 981.
71. Bastide J., Hall D., Heilbronner E. et al.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1979. V. 16. P. 205.
72. Klasinc L., Kovac B., Schoof S., Güsten H.//Croat. chem. acta. 1978. V. 51. P. 307.
73. Santiago C., McAlduff E. J., Houk K. N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6149.
74. Maier J. P., Turner D. W.//Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. P. 149.
75. Dynes J. J., Baudais F. L., Boyd R. K.//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1292.
76. Bieri G., Asbrink L., Niessen W.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1982. V. 27. P. 129.
77. Bieri G.//Phys. Lett. 1977. V. 46. P. 107.
78. Utsunomiya C., Kobayashi T., Nagakura S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 3482.
79. Vocelle D., Dargelos A., Pottier R., Sandorfy C.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2860.
80. Staley R. H., Taagepera M., Henderson W. G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 326.
81. Neizen J. N., DeLange C. A.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1978. V. 14. P. 187.
82. Güsten H., Klasinc L., Ruscic B.//Z. Naturforsch. 1976. B. 31 A. S. 1051.

83. Van den Ham D. M. W., Bearlage M., Van der Meer D., Feil D.//J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1975. V. 7. P. 33.
84. Wittel K.//Ibid. 1976. V. 8. P. 245.
85. Frost D. C., McDowell C. A., Pouzard G., Westwood N. P. C.//Ibid. 1977. V. 10. P. 273.
86. Yong V. Y., Cheng K. L.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 3187.
87. Hardin A. H., Sandorfy C.//J. Fluor. Chem. 1975. V. 5. P. 435.
88. Dougherty D., McGlynn S. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3234.
89. Bigelow R. W.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 5086.
90. Bock H., Wittel K., Haas A.//Z. anorg. allgem. Chem. 1974. V. 408. P. 107.
91. Cowley A. H., Lattman M., Walker M. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4074.
92. Зыков Б. Г., Круподер С. А., Доленко Г. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1271.
93. Cauletti C., Furlani C., Nicotra G. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 533.
94. Чмуртова Г. А., Втюрина Н. Н., Бок Г.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1138.
95. Gonbeau D., Guimon C., Deschamp J., Pfister-Guillouzo G.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1975. V. 6. P. 99.
96. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J. et al.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1218.
97. Cook G. E., Ching B. K.//J. Chem. Phys. 1965. P. 1794.
98. Jonas A. E., Schweitzer G. K., Grim F. A., Carlson T. A.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1972/73. V. 1. P. 29.
99. Dewar M. J. S., Worley S. D.//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 654.
100. Brundle C. R., Robin M. B., Knebler N. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1466.
101. Watanabe K., Nakayama T., Mottl J.//J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 1962. V. 2. P. 369.
102. Gleiter R., Saalfrank R. W., Paul W. et al.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 2888.
103. Karlsson L., Jadrny R., Mattsson L. et al.//Phys. Scripta. 1977. V. 16. P. 225.
104. Williamson A. D., Beauchamp J. L.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 3196.
105. Hoppiliard Y., Solgadi D.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 377.
106. Williamson A. D., LeBreton P. R., Beauchamp J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2705.
107. Bralsford R., Harris P. V., Price S. C.//Proc. Roy. Soc. (London). 1960. V. A258. P. 459.
108. Schmidt H., Schweig A.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 981.
109. Worley S. D., Mateescu G. D., McFarland C. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7580.
110. Andrea R. R., Cerfontain H., Lambrechts H. J. A. et al.//Ibid. 1984. V. 106. P. 2531.
111. Reinke D., Kraessig R., Baumgärtel H.//Z. Naturforsch. 1973. B. 28 A. S. 1021.
112. Heinis T., Bär R., Börlin R., Jungen M.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. P. 327.
113. Gilbert R., Sandorfy C.//Ibid. 1974. V. 27. P. 457.
114. Klessinger M.//Angew. Chem. Int. Ed. 1972. V. 11. P. 525.
115. Sarneel R.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 3241.
116. Wang F. Ch.-Yu., Leroy G. E.//VII Conf. «Vacuum Ultraviolet Radiation Physic», 1983. Bristol — Jerusalem, 1984. V. 6. P. 210.
117. Clark J. D., Frost D. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 244.
118. Smith D. R., Raymond J. W.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 12. P. 269.
119. Maier J. P., Turner D. W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 196.
120. Heilbronner E., Majer J. P.//Helv. chim. acta. 1974. V. 57. P. 151.
121. Ajello J. M., Huntress W. T., Rayermann P.//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 4746.
122. Jockims H. W., Lohr W., Baumgärtel H.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976. B. 80. S. 130.
123. Scott J. D., Russel B. R.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 9. P. 375.
124. Botter R., Menes F., Gounelle Y. et al.//Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 1973. V. 12. P. 188.
125. Berman D. W., Beauchamp J. L.//Ibid. 1981. V. 39. P. 47.
126. Boschi R. A., Salahub D. R.//Mol. Phys. 1972. V. 24. P. 735.
127. Asbrink L., Svensson A., Niessen W., Bieri G.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1981. V. 24. P. 293.
128. Van den Ham D. M. W., Van der Meer D., Feil D.//Ibid. 1974. V. 3. P. 479.
129. Houk K. N., Munchausen L. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 937.
130. Van den Ham D. M. W., Van der Meer D.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1973. V. 2. P. 247.
131. Van den Ham D. M. W., Van der Meer D.//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 15. P. 549.
132. Palmer M. H., Moyes W., Spiers M., Ridyard J. N. A.//J. Mol. Struct. 1979. V. 53. P. 235.
133. Palmer M. H., Moyes W., Spiers M.//Ibid. 1980. V. 62. P. 165.
134. De Jong A. P., Van Dam H.//J. Med. Chem. 1980. V. 23. P. 889.
135. Weiner M. A., Lattman M.//Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. P. 723.
136. Maier J. P., Turner D. W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 521.
137. Thomas R. K., Thompson H.//Proc. Roy. Soc. (London). 1972. V. A327. P. 13.
138. Johnson K. M., Powis I., Danby C. J.//Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 1979. V. 32. P. 1.

139. Piggelen H. U., Worrell O. W., Kelder J., Cerfontain H.//Spectroscopy Lett. 1978. V. 11. P. 32.
140. McAlduff E. J., Houk K. N.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 318.
141. Palmer M. H., Moyes W., Spiers M., Ridyard J. N. A.//J. Mol. Struct. 1979. V. 52. P. 293.
142. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1980. V. 19. P. 11.
143. Тахустов В. В., Соколова О. С., Орлов В. М.//Реакц. способн. орган. соединений. 1976. Т. 13. С. 457.
144. McLoughlin R. G., Traeger J. C.//Org. Mass Spectrom. 1979. V. 14. P. 434.
145. Oikaw A., Abe H.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 116. P. 50.
146. Cocksey B. I., Eland J. H. D., Danby C. J.//J. Chem. Soc. (B). 1971. P. 790.
147. Sweigart D. A., Turner D. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5592.
148. Thomas R. K.//Proc. Roy. Soc. (London). 1972. V. A 331. P. 249.
149. Cernovale F., Gau T. H., Peel J. B.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1980. V. 20. P. 53.
150. Вилесов Ф. И. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1966.
151. Evans S., Hamnett A., Orchard A. F., Lloyd D. R.//Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. V. 54. P. 227.
152. Maier J. P., Turner D. W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 521.
153. Robin M. B., Knebler N. A.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1972/73. V. 1. P. 13.
154. Gleiter R.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 2127.
155. Carmichael P. J., Gowenlock B. G., Johnson C. A. F.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. P. 1853.
156. Ernsting N. P., Pfab J., Green J. C., Romelt J.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1980. V. 76. P. 844.
157. Cornford A. B., Frost D. C., Herring F. G., McDowell C. A.//Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. V. 54. P. 56.
158. McAlduff E. J., Lynch B. M., Houk K. N.//Can. J. Chem. 1978. V. 58. P. 495.
159. Palmer M. H., Moyes W., Spiers M., Ridyard J. N. A.//J. Mol. Struct. 1979. V. 55. P. 243.
160. Eweg J. K., Muller F., Van Dam H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 51.
161. Szepes L., Distefano G., Pignataro S.//Ann. Chim. 1974. V. 64. P. 159.
162. Peng S., Lin J., Shamba M., LeBreton P. R.//Int. J. Quant. Chem. Quantum. Biol. Symp. 1978. P. 301.
163. Kroto H. W., Suffolk R. J.//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 17. P. 213.
164. Wittel K., Hass A., Bock H.//Chem. Ber. 1972 B. 105. S. 3865.
165. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J. et al.//Ber. Bunsenges. 1975. B. 79. S. 1218.
166. Bock H., Boggs J. E., Kleeman G. et al.//Angew. Chem. Int. Ed. 1970. V. 18. P. 944.
167. Gonbeau D., Guimon C., Deschamps J., Pfister-Guillouzo G.//J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1975. V. 6. 1975.
168. Solouki B., Bock H., Appel R.//Angew. Chem. Int. Ed. 1972. V. 11. P. 927.
169. Mines G. W., Thomas R. K., Thompson H.//Proc. Roy. Soc. (London). 1972. V. A329. P. 275.
170. Domelsmith L. N., Munchausen L. L., Houk K. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6506.

Ленинградский государственный университет
имени А. А. Жданова;

Государственный институт прикладной химии, Ленинград