

УДК 537-36

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. ПОТАПОВ, О. А. ЮЖАКОВА

**ФОТОИОНИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПИРРОЛА
И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 27 X 1969)

Настоящая работа посвящена исследованию потенциалов ионизации пиррола и его метилпроизводных с целью получения сведений об энергиях и природе орбиталей основного состояния молекул. В работе рассмотрен

Таблица 1

Потенциалы появления молекулярных и осколочных ионов пиррола и его метилпроизводных

Соединение	Т. кип., °С (мм)	Потенциалы появления ионов, эв				Тип иона
Пиррол	129— —129,5	8,20±0,01 8,31±0,02	9,08±0,03	10,5±0,1	11,5±0,1	(C ₄ H ₅ N) ⁺
N-Метилпиррол	144	8,09±0,01 8,16±0,03	8,83±0,03	9,6±0,1	11,1±0,1 11,2±0,1	(C ₅ H ₇ N) ⁺ C ₆ H ₅ N ⁺
N-n-Бутилпиррол	51 (10)	7,87±0,02				(C ₈ H ₁₃ N) ⁺
2-Метилпиррол	70 (50)	7,78±0,01 7,88±0,02	8,88±0,03	10,2±0,1 10,25±0,1		(C ₅ H ₇ N) ⁺ C ₅ H ₆ N ⁺ (C ₅ H ₇ N) ⁺
3-Метилпиррол	66—67 (55)	7,90±0,02	8,62±0,03			(C ₅ H ₇ N) ⁺
2,4-Диметилпиррол	80—81 (50)	7,54±0,02 7,64±0,02	8,52±0,03	10,05±0,1 10,15±0,1		(C ₆ H ₉ N) ⁺ C ₆ H ₈ N ⁺

также вопрос о механизме распада возбужденных катион-радикалов некоторых метилпроизводных пиррола.

Определение потенциалов ионизации указанных соединений производилось на масс-спектрометре МХ-1311 из анализа кривых фотоионизации

Таблица 2

Величины изменений потенциалов ионизации метилпроизводных пиррола и распределение плотности π-электронов пиррола n_i

Атом, входящий в пятичленный цикл	π-Орбиталь 1a ₂		π-Орбиталь 2b ₁	
	ΔI _p , эв	n _i	ΔI _p , эв	n _i
N (2P _z)	0,11	—	0,25	0,76
C ₂ (2P _z) ± C ₅ (2P _z)	0,42	1,40	0,20	0,03
C ₃ (2P _z) ± C ₄ (2P _z)	0,80	0,60	0,46	1,21

молекул, снятых автоматически в режиме выпрямления спектра водородной лампы в диапазоне энергий фотонов 7 ÷ 12 эв (1). Напуск веществ в источник ионов осуществлялся при температуре 20°С; давление паров исследуемых соединений в ионизационной камере составляло порядка 10⁻⁴ мм рт. ст.

Взаимодействие неподеленной пары азота с π -электронами в молекуле пиррола приводит к разделению по энергии двух верхних молекулярных орбиталей π_3 и π_2 , обладающих симметрией A_2 и B_1 . На этом основании можно полагать, что электронная структура пиррола характеризуется тремя молекулярными орбиталями π_3 , π_2 и π_1 .

Потенциалы ионизации пиррола и его метилпроизводных, отвечающие удалению электронов с молекулярных орбиталей и образованию катион-радикалов в основном и в возбужденных электронных состояниях, были определены из кривых фотоионизации молекул, приведенных на рис. 1—3. Потенциалы появления ионов сведены в табл. 1.

Особенностью кривых фотоионизации исследуемых соединений является наличие резких подъемов у порогов ионизации, определяющих положение электронного $O-O$ -перехода, соответствующего первому адиабатическому потенциалу ионизации данной молекулы.

Первый потенциал ионизации пиррола, равный $8,20 \pm 0,01$ эв, соответствует отрыву электрона с верхней молекулярной π_3 -орбитали $1a_2$, имеющей на азоте в силу симметрии узел и максимум плотности электронов на атомах углерода, соседних с азотом. Второй потенциал ионизации равен $9,08$ эв и отвечает удалению электрона с молекулярной π_2 -орбитали $2b_1$, которая имеет максимум плотности электронов на атомах углерода, не связанных с азотом, и минимум — на атомах углерода, связанных с азотом,

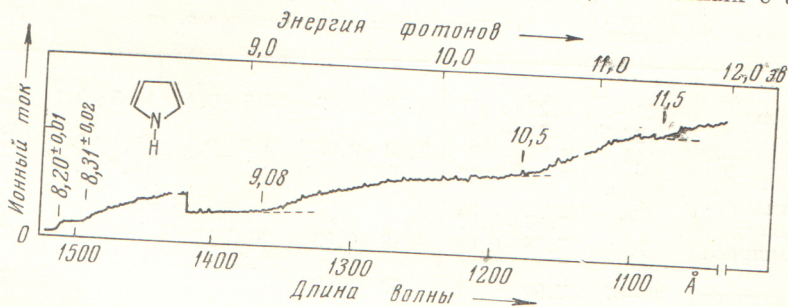


Рис. 1. Кривая фотоионизации пиррола

Значения первого и второго потенциалов ионизации пиррола, полученные в данной работе, хорошо согласуются с соответствующими значениями по фотоэлектронной спектроскопии — $8,22$ и $9,03$ эв⁽²⁾.

Сведения о характере верхних молекулярных орбиталей пиррола, с которых электроны удаляются при фотоионизации, могут быть получены из анализа потенциалов ионизации метилпроизводных пиррола. С этой целью нами проведено сопоставление изменений первого и второго потенциалов ионизации при замещении атома водорода на метильную группу в различных положениях с распределением плотности электронов на атомах азота и углерода пиррола для молекулярных орбиталей $1a_2$ и $2b_1$, полученным в работе⁽³⁾.

Как видно из табл. 2, наибольшее уменьшение первого потенциала ионизации на $0,42$ эв по сравнению с первым потенциалом ионизации пиррола наблюдается для 2-метилпиррола, т. е. при замещении атома водорода на метильную группу у соседнего с азотом атомом углерода, на котором π -орбиталь $1a_2$ имеет максимальную плотность электронов ($1,40$). Наименьшее изменение первого потенциала ионизации наблюдается при замещении водорода на метильную группу у азота, на котором π -орбиталь $1a_2$ имеет узел (*N*-метилпиррол). Естественно, что замещение атома водорода на *n*-бутиловый радикал не приводит к значительному понижению первого потенциала ионизации (*N*-*n*-бутилпиррол). Уменьшение потенциала ионизации в этом ряду можно связать с некоторой делокализацией π -орбитали $1a_2$ в направлении оси симметрии, а не с ее нарушением.

Между изменениями вторых потенциалов ионизации метилпроизводных пиррола и распределением n_i плотности электронов для π -орбитали $2e_1$ на атомах пиррола, у которых происходит замещение, также существует корреляция. Наибольшему уменьшению потенциала ионизации (3-метилпиррол) соответствует максимальная плотность электронов на атомах, у которых происходит замещение, наименьшему уменьшению потенциала ионизации (2-метилпиррол) — минимальная плотность (см. табл. 2).

Все это говорит о том, что энергии верхних молекулярных π -орбиталей, обладающих как A_2 -, так и B_1 -симметрией, при алкильном замещении атомов водорода пиррола изменяются в соответствии с эффектом сверхсопряжения.

В области первых потенциалов ионизации пиррола и его производных, как видно из рис. 1, 2 и 3, были обнаружены колебательные уровни возбуждения. Эти уровни возбуждения, энергии которых составляют $0,10 \div 0,11$ эв, отвечают деформационным скелетным колебаниям, которые возбуждаются в катион-радикалах молекул при удалении электрона с π -орбитали, обладающей A_2 -симметрией.

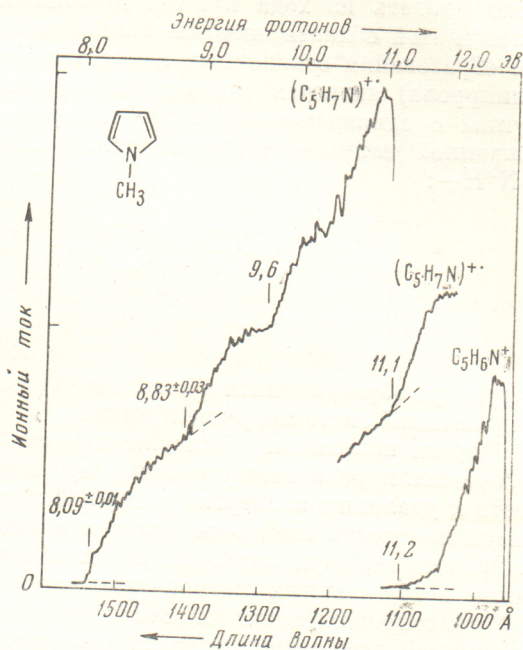


Рис. 2. Кривые появления ионов N-метилпиррола

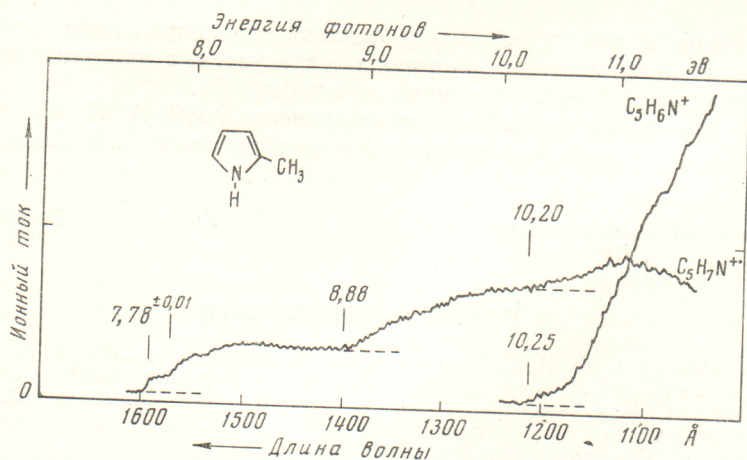
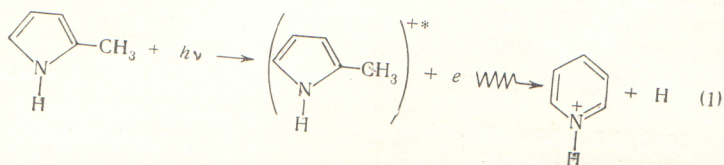


Рис. 3. Кривые появления ионов 2-метилпиррола

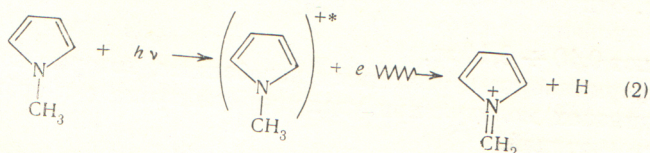
При энергиях ионизирующих фотонов, превышающих вторые потенциалы ионизации исследуемых соединений, были обнаружены две группы порогов фотоионизации. Первая относится к молекулам пиррола, 2-метилпиррола и 2,4-диметилпиррола и лежит в области энергий фотонов $10,5 - 10,05$ эв. Образование электронно-возбужденных катион-радикалов в этой области энергий, как следует из работы (2), можно связать с удалением

электрона с верхней σ -орбитали. Значительная часть образованных таким путем катион-радикалов 2-метилпиррола и 2,4-диметилпиррола распадается на осколочные ионы с массой, меньшей молекулярной на единицу. Это легко увидеть из хода кривых появления молекулярных и осколочных ионов в этой области энергий. Наиболее энергетически выгодным процессом образования осколочных ионов этого типа (например, в случае 2-метилпиррола) является процесс выделения атома водорода из метильной группы с одновременной перегруппировкой атомов промежуточной возбужденной частицы в шестичленный ион, содержащий в цикле группу $=N^+H-$:



Структура образующихся в реакции (1) ионов характеризуется стабильной сопряженной системой p -электронов.

Пороги ионизации, обнаруженные на кривых фотоионизации пиррола и N -метилпиррола соответственно при энергиях 11,5 и 11,1 эв, можно отнести к удалению электрона с нижней π -орбитали типа $1e_1$, имеющей максимум плотности электронов на атоме азота. Такое отнесение потенциалов ионизации молекул подтверждается тем, что для N -метилпиррола образование возбужденных катион-радикалов при энергии фотонов, большей 11,2 эв, сопровождается их распадом путем изменения исходной электронно-ядерной конфигурации с выделением атома водорода из метильной группы:



Заключение о структуре образующихся осколочных ионов при фотоионизации метилпроизводных пиррола согласуется с данными по масс-спектрам этих соединений, полученными в работе (4).

Авторы выражают глубокую признательность проф. А. И. Шатенштейну, М. В. Базилевскому за советы и интерес к работе и В. В. Сорокину за помощь.

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

Поступило
16 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов и др., Хим. высоких энергий, № 6 (1969).
- ² D. W. Turner, In: Advances in Physical Organic Chemistry, London, 1966, p. 32.
- ³ E. Clementi, H. Clementi, D. K. Devis, J. Chem. Phys., 46, 4724 (1967).
- ⁴ H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, San Francisco, 1964.