

Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра Российской академии наук

На правах рукописи

ХВОСТЕНКО ОЛЬГА ГРИГОРЬЕВНА

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ  
ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ

Специальность 01.04.17 – «Химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

УФА

2005

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. ....	6
Список сокращений . . . . .	13
Глава I. ПРОБЛЕМЫ ОТНЕСЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ПИКОВ ИЗ МАСС-СПЕКТРОВ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ . . .	15
§ 1.1. Классификация резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов . . . . .	16
§ 1.2. Правила образования отрицательных ионов . . . . .	20
§ 1.3. Сколько резонансов формы может быть у молекулы метана? . . . . .	23
§ 1.4. «Лишние» резонансы формы в производных этилена и бензола . . . . .	25
§ 1.5. Проблема отсутствия корреляции $PC_1$ и вакантной $MO - \pi^*_{C=C}$ . . . . .	29
§ 1.6. «Мощность заряда» атома NaI . . . . .	34
§ 1.7. «Геометрические факторы» в теории возмущений . . . . .	36
§ 1.8. Нарушения принципа сохранения симметрии состояния при диссоциации отрицательных молекулярных ионов . .	38
Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ . . . . .	43
§ 2.1. Масс-спектрометр для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами . . . . .	43
§ 2.2. Основные принципы фотоэлектронной спектроскопии . .	49
§ 2.3. Теорема Купманса . . . . .	51
§ 2.4. Фотоэлектронный спектрометр ЭС 3201. . . . .	52
§ 2.5. Основные принципы УФ спектроскопии поглощения. Закон Бугера-Ламберта-Берра . . . . .	55
§ 2.6. Спектрофотометр SPECORD UV-VIS . . . . .	56
§ 2.7. Влияние растворителя на спектр поглощения . . . . .	59

§ 2.8.	Квантово-химические расчеты . . . . .	61
Глава III.	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЯХ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ . . . . .	63
§ 3.1.	Зависимость энергий электронно-возбужденных резонансов от энергий молекулярных орбиталей в ртутно-органических соединениях . . . . .	63
§ 3.2.	Связь электронно-возбужденных резонансов с занятыми молекулярными орбиталями по данным МСОИ РЗЭ и ФЭС . . . . .	74
§ 3.3.	Конформеры в диазобициклогексанах . . . . .	75
§ 3.4.	Следствия из корреляции между резонансными состояниями отрицательных молекулярных ионов и молекулярными орбиталями . . . . .	84
Глава IV.	УФ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И МЕЖБОЛОЧЕЧНЫЕ РЕЗОНАНСЫ . . . . .	86
§ 4.1.	Взаимосвязь электронно-возбужденных синглетов из УФ спектров и резонансных пиков из МСОИ . . . . .	86
§ 4.2.	Интерпретация корреляции между электронно- возбужденными синглетами и резонансными состояниями отрицательных молекулярных ионов . . . . .	88
§ 4.3.	Теоретическое обоснование межоболочечного резонанса в многоатомных молекулах . . . . .	91
§ 4.4.	Межоболочечные резонансы в бензодиазепинах . . . . .	93
§ 4.5.	Последствия открытия межоболочечных резонансов в многоатомных молекулах . . . . .	96
Глава V.	ПРИМЕНЕНИЕ ФЭС ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СИНГЛЕТОВ . . . . .	99
§ 5.1.	Три полосы УФ оптического поглощения в бензоле и его производных. . . . .	101

§ 5.2.	Классическое отнесение бензольных УФ полос . . . . .	103
§ 5.3.	Проблемы отнесения бензольных УФ полос . . . . .	108
§ 5.4.	Влияние заместителей на электронные переходы . . . . .	113
§ 5.5.	Фотоэлектронная спектроскопия замещенных бензола . .	116
§ 5.6.	Связь между электронно-возбужденными синглетами и молекулярными орбиталями в замещенных бензола . . . .	136
§ 5.7.	Бензодиазепины. Электронное строение молекул основного состояния. . . . .	143
§ 5.8.	Связь между электронно-возбужденными синглетами и молекулярными орбиталями в бензодиазепинах . . . . .	156
Глава VI.	<b>ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АРАКТЕРИСТИК С МЕХАНИЗМОМ НЕЙРОАКТИВНОСТИ (обзор) . . . .</b>	<b>166</b>
§ 6.1.	Электронное строение и биологическая активность молекул наркотиков. . . . .	167
§ 6.2.	Нарушения корреляций между молекулярными параметрами и транквилизирующими свойствами бензодиазепинов . . . . .	169
§ 6.3.	Количественные соотношения структура-активность . . .	172
§ 6.4.	От спектральной характеристики к молекулярному механизму биологической активности . . . . .	174
Глава VII.	<b>МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ . . . . .</b>	<b>186</b>
§ 7.1.	Смещение в область высоких энергий резонансных пиков неактивных бензодиазепинов . . . . .	177
§ 7.2.	Конформеры бензодиазепинов. . . . .	188
§ 7.3.	Взаимосвязь активности бензодиазепинов с энергиями электронно-возбужденных синглетов нейтральной молекулы. . . . .	194
§ 7.4.	Электронные переходы и нейроактивность . . . . .	200

Глава VIII.	СИНГЛЕТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕЙРОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ДИНАМИКА СЕЛЕКТИВНОГО ИОННОГО ТРАНСПОРТА ЧЕРЕЗ БИОМЕМБРАНУ . . .	202
§ 8.1.	Источник энергии электронного возбуждения молекул в области рецепторов и ионных каналов . . . . .	202
§ 8.2.	Ионные каналы биомембраны, селективный ионный фильтр, модель Мак-Киннона . . . . .	204
§ 8.3.	Механизм проводимости в модели Мак-Киннона. . . . .	209
§ 8.4.	Недостатки модели Мак-Киннона. . . . .	211
§ 8.5.	Электронное возбуждение как механизм селективного ионного фильтра. . . . .	216
§ 8.6.	Проницаемость каналов, энергии ионизации атомов металлов и полосы поглощения ароматических аминокислот . . . . .	218
§ 8.7.	K,Na-насос и постоянство скорости ионного транспорта через каналы мембраны . . . . .	221
§ 8.8.	К вопросу о механизме действия эндогенных лигандов, взаимодействующих с ионными каналами . . . . .	223
§ 8.9.	Типы рецепторов . . . . .	226
§ 8.10.	УФ спектры поглощения нейроактивных лекарственных соединений . . . . .	228
	Заключение . . . . .	241
	Выводы . . . . .	247
	Список литературы . . . . .	249
	Приложение . . . . .	275

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Образование отрицательных ионов (ОИ) важно для многих областей естествознания – физики, химии, биологии, в частности физико-химии атмосферы, горения и взрыва, газового разряда, астрофизики, радиационной химии, для изучения механизмов химических реакций, создания сильноточных источников ОИ, газовых диэлектриков и лазеров, новых материалов, в структурно-аналитических исследованиях (анализ смесей, обнаружение следовых количеств вещества), в плазменной обработке материалов и многих других. Процессы, происходящие при столкновениях электронов низких энергий (0 – 10 эВ) с многоатомными молекулами, многообразны и имеют ряд особенностей, самая, по-видимому, яркая из которых заключается в существовании резонансов, с временами жизни гораздо большими, чем характерное время одного колебания ядер. Речь может идти о долгоживущих отрицательных молекулярных ионах (ОМИ) с электронным и колебательным возбуждением и об их распаде с диссоциацией (диссоциативный захват электронов) или без такового (автоотщепление электрона). Детальное исследование таких процессов резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами, механизмов, управляющих этими процессами, особенно актуально для физики возбужденных состояний и для решения ряда прикладных задач, таких, как поиск взаимосвязи «структура – свойство», при изучении молекул биологически активных соединений, электронного переноса в биохимических процессах.

Среди методов исследования газофазных ОИ своей информативностью выделяется разработанный в академических учреждениях г. Уфы метод масс-спектрометрии (МС) ОИ РЗЭ, который позволяет записывать трехмерные спектры ОИ с анализом ионов не только по массовым числам, но и по энергии электронов. В этих спектрах резонансные пики на кривых эффективного выхода фрагментарных ОИ соответствуют определенным

резонансам и спектроскопическим состояниям ОМИ, в которых отражаются как механизмы захвата электронов, так и строение самих молекул, и которые в конечном счете во многом определяют пути диссоциации ОМИ по тем или иным каналам. Можно сказать, что спектроскопическое состояние ОМИ является базовой характеристикой спектра РЗЭ, и его установление – самый первоначальный вопрос, требующий своего решения при изучении образования и распада ОИ молекул. В связи с этим основная часть настоящей работы была посвящена поиску путей определения механизмов захвата электронов молекулами в экспериментально наблюдаемых резонансных пиках и установлению спектроскопических состояний соответствующих ОМИ, образующихся в этих резонансах, а также использованию полученных результатов для решения некоторых прикладных задач на конкретных рядах органических соединений.

Решение главной задачи по отнесению резонансов к определенному механизму захвата электронов и установлению спектроскопических состояний ОМИ одному методу МСОИ РЗЭ непосильно, в связи с чем в работе были привлечены еще два: фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия оптического поглощения. Использование этих двух «дополнительных» методов повлекло за собой необходимость решать еще одну проблему – поиска взаимосвязи между спектральными характеристиками ФЭС и УФ спектроскопии, что также оказалось весьма актуальным, причем, не только для изучения механизмов захвата электронов молекулами и установления электронных конфигураций ОМИ, но и для исследования электронно-возбужденных состояний нейтральных молекул.

**Цель работы** – экспериментальное исследование процессов РЗЭ молекулами, фотоионизации и электронного возбуждения молекул разных классов соединений с целью поиска взаимосвязи между энергетическими характеристиками этих процессов и установления механизмов РЗЭ,

определения спектроскопических состояний ОМИ и возбужденных синглетов нейтральных молекул; использование полученных результатов для выявления параметров молекулярного строения, связанных с биологической активностью и аномальной реакционной способностью некоторых соединений, а также – в аналитических целях.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в том, что впервые была обнаружена взаимосвязь между энергиями резонансов из спектров РЗЭ и занятых МО (ЗМО) из ФЭ спектров этих же соединений, которая позволила понять, каковы механизмы процессов РЗЭ молекулами, наблюдаемых в эксперименте, и что собой представляют спектроскопические состояния соответствующих ОМИ. Установлено, что наблюдавшаяся ранее другими авторами корреляция по энергии резонансов и электронно-возбужденных синглетов нейтральных молекул из УФ спектров, имеет место в соединениях, изученных в настоящей работе, и указывает на то, что резонансы, доминирующие в спектрах РЗЭ, являются межоболочечными, известными ранее для атома *He*. Впервые выявлена взаимосвязь между электронно-возбужденными синглетами и МО, которая была ожидаема ввиду установления двух других корреляций: «РЗЭ+ФЭС» и «РЗЭ+УФ» и которая придала законченную форму комплексу трех методов: «РЗЭ+УФ+ФЭС». Впервые были экспериментально зарегистрированы четыре пика долгоживущих ОМИ при энергиях вплоть до  $\sim 5$  эВ. Обнаружена ярко выраженная корреляция в ряду бензодиазепинов между биологической активностью и резонансными пиками из масс-спектров ОИ РЗЭ этих соединений, что в итоге привело к выводу о существенной роли электронных факторов в лиганд-рецепторных взаимодействиях, об участии электронного возбуждения в биологическом механизме действия нейроактивных соединений и в процессах селективного ионного транспорта через биомембрану. Впервые предложено объяснение фактам, хорошо известным из физиологии: о постоянстве ионного транспорта через биомембрану и ее



равенстве величине  $10^8$  катионов/сек, ключевой роли *Tur* в селективности калиевых каналов, способности  $K,Na$ -насоса продвигать катионы через ионный канал против поля и против градиента концентрации. Методом МСОИ РЗЭ подтверждена концепция академика А.Н. Несмеянова о наличии  $\sigma, \pi$ -сопряжения в некоторых ртутно-органических соединениях, предложена методика определения качественного и количественного состава примесей в нефтепродуктах на базе МСОИ РЗЭ, ФЭС и традиционной масс-спектрометрии положительных ионов (МСПИ).

**Научная и практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты составили основу метода отнесения резонансов из спектров РЗЭ, а также электронно-возбужденных синглетов из УФ спектров с использованием данных о МО, что имеет большое практическое значение для изучения электронного и пространственного строения молекул и выявления связи между молекулярными параметрами и различными макроскопическими свойствами соединений с целью установления механизмов, обеспечивающих эти свойства. Показано, что по данным ФЭС в сочетании с МСОИ РЗЭ и МСПИ возможно определение общего количества всех примесей, содержащихся в нефтепродукте, а в области биологических приложений полученные данные могут быть использованы для скрининга высокоэффективных лекарственных средств.

**Основные положения, выносимые на защиту:** существование взаимосвязи между энергиями резонансных состояний ОМИ и молекулярных орбиталей; доминирующая роль межоболочечных резонансов для молекул известных транквилизаторах бензодиазепинов (БД) и в других соединениях; наличие  $\sigma, \pi$ -сопряжения в некоторых ртутно-органических соединениях по данным МСОИ РЗЭ; существование явной зависимости энергий электронно-возбужденных синглетных состояний нейтральных молекул от энергий молекулярных орбиталей; альтернативное отнесение полос оптического

поглощения бензола и его производных на основе данных о молекулярных орбиталях; возможность применения МСОИ РЗЭ, традиционной МСПИ и ФЭС для определения примесей в нефтепродуктах; установление спектроскопических состояний возбужденных синглетов в БД; концепция ключевой роли электронных факторов в биологических механизмах действия нейроактивных молекул, присоединяющихся в области ионных каналов и рецепторов, и в механизме функционирования селективного ионного фильтра; объяснение постоянства скорости ионного транспорта через биомембрану и ее равенства величине  $10^8$  катионов/сек, ключевой роли *Tyr* в селективности калиевых каналов, свойства K,Na-насоса продвигать катионы против поля и градиента концентрации;.

**Личный вклад автора** состоит в том, что ему принадлежит: формулировка проблемы интерпретации резонансов и задачи поиска молекулярных параметров, связанных со свойствами биологической активности соответствующих соединений; способ решения методом МСОИ РЗЭ задачи, поставленной А.Н. Несмеяновым, по выявлению  $\sigma, \pi$ -сопряжения в некоторых ртутноорганических соединениях; идея применения в аналитических исследованиях нефти ФЭС и МСПИ, в дополнение к МСОИ РЗЭ; установление связи «РЗЭ+ФЭС»; качественное объяснение корреляции «РЗЭ+УФ»; экспериментальное обнаружение долгоживущих ОМИ в четырех резонансных пиках с энергиями до 5 эВ; обнаружение взаимосвязи между активностью и энергиями резонансов в бензодиазепинах с ее последующей интерпретацией. Под руководством автора была найдена связь «УФ+ФЭС» и проведено отнесение на базе этого результата УФ спектров бензола и его производных, а также – бензодиазепинов. Лично автором получены более сотни масс-спектров ОИ РЗЭ, часть использованных в работе ФЭ- и УФ-спектров и написаны 22 из 26 статей, опубликованных по теме диссертации в центральной реферируемой печати.

**Апробация работы** была осуществлена на таких форумах, как IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии (Сумы, 1986), IV Soviet-Switz. Sympos. Biological membranes: structure and functions (Kiev, 3-6 March 1987), Синтез, фармакология, и клинические аспекты новых психотропных и сердечно-сосудистых средств (Волгоград, 24-26 мая, 1989), International Mass Spectrometry Conference, 13<sup>th</sup> (Budapest, Hungary, August 1994), International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup> (Tampere, Finland, August 1997), Всероссийская научная конференция “Физика конденсированного состояния” (Стерлитамак, 22-25 сент. 1997), Региональная конференция "Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах" (Уфа, 25-26 ноября, 1999), 15<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference (Barcelona, 27 August - 1 st September 2000), Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2000, Яльчик-2002), International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms (Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland, 7-12 July, 2002), Второй Международный Семинар-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Москва, Звенигород, 4 – 7 октября, 2004).

**Публикации.** Список публикаций по теме диссертации содержит 45 наименований, в том числе 26 статей в центральных российских и зарубежных реферируемых журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем (помимо приложения) – 274 стр., включая 67 рисунков и 16 таблиц. Библиографический список представлен 341 ссылкой.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проводится литературный обзор основных положений о резонансных процессах захвата электронов молекулами и существующих подходов к отнесению резонансных пиков из МСОИ РЗЭ.

**Во второй главе** рассматривается методика получения масс-спектров ОИ РЗЭ, ФЭ спектров и УФ спектров оптического поглощения.

**В третьей главе** приведены результаты исследований взаимосвязи между энергиями резонансов из МСОИ РЗЭ и молекулярных орбиталей из ФЭС.

**В четвертой главе** описаны результаты изучения взаимосвязи между энергиями резонансов из МСОИ РЗЭ и электронно-возбужденных синглетов из УФС, основы для отнесения резонансов к межоболочечным.

**В пятой главе** рассмотрена связь между синглетными электронно-возбужденными состояниями нейтральной молекулы из УФС и молекулярными орбиталями из ФЭС.

**В шестой главе** дан литературный обзор по проблеме поиска взаимосвязи между строением молекулы и ее биологической активностью.

**В седьмой главе** приведена корреляция между энергиями резонансных состояний из МСОИ РЗЭ бензодиазепинов и биологической активностью этих соединений.

**В восьмой главе** на основе результатов по изучению бензодиазепинов методами МСОИ РЗЭ, УФС и ФЭС, а также ряда лекарственных средств методом УФС предложена модель селективного ионного фильтра, управляющего ионным транспортом через биомембрану и механизм действия нейроактивных соединений, включающие в себя электронные факторы.

**В заключении и выводах** кратко сформулированы полученные результаты.

### Используемые сокращения

А	величина фармакологической активности
АО	атомная орбита
БД	бензодиазепин
ВЗМО	высшая ЗМО
ВМО	вакантная МО
ВПЗ	внутримолекулярный перенос заряда
ДГ	дiazобикаклогексан (ы)
ДМА	диметоксиамин
ЗБ	замещенные бензола
ЗМО	занятая МО
КВФР	колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс
КССА (QSAR)	количественные соотношения структура-активность (quantitative structure-activity relationships)
КЭВ	кривая эффективного выхода
ЛС	лекарственное средство
ММВ	межмолекулярное взаимодействие
Модель МК	модель Мак-Киннона
МО	молекулярная орбиталь
МР	межоболочечный резонанс
МРец	метаботропный рецептор
МСОИ	масс спектрометрия отрицательных ионов
МЭО	метод электронного облака
НВМО	низшая ВМО

ОИ	отрицательный ион (ы)
ОМИ	отрицательный молекулярный ион (ы)
РЗЭ	резонансный захват электрона
РС	резонансное состояние
РСА	рентгено-структурный анализ
РФ	резонанс формы
СИФ	селективный ионный фильтр
СПЭ	спектроскопия проходящих электронов
СХ	спектральная характеристика
ТВ	теория возмущений
УФС	ультрафиолетовая спектроскопия
ФОИ	фрагментарный отрицательный ион (ы)
ФЭС	фотоэлектронная спектроскопия
ЭВФР	электронно-возбужденный фешбаховский резонанс
ЭИ	энергия ионизации
ЕА	сродство к электрону молекулы в основном состоянии
ЕА*	сродство к электрону электронно-возбужденной молекулы
Hal	галоген
$I_{отн}$	относительная интенсивность
LGIC	ligand-gated ion channel (ионный канал, открываемый лигандом)
n-ACh	никотиновый ацетилхолиновый (рецептор)
Ph	фенил

## Глава I. ПРОБЛЕМЫ ОТНЕСЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ПИКОВ ИЗ МАСС-СПЕКТРОВ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ (обзор)

Спектральная картина, получаемая с помощью МСОИ, очень богата и многопланова. Она представлена, во-первых, серией резонансных пиков, формирующихся при резонансном захвате электрона (РЗЭ) молекулой в разных областях энергии добавочного электрона, и, во-вторых, – набором конкурирующих между собой каналов разрушения ОМИ, один из которых представляет собой процесс автоотщепления электрона (пункт 1 на Схеме 1), а остальные являются процессами диссоциации (пункты 2 – 5 на Схеме 1). Различные каналы диссоциации наблюдаются в резонансных пиках и реализуются в них с разными вероятностями, что отражает особенности молекулярного строения, в частности, – энергетику молекулы, от ее сродства к электрону до энергий разрыва связей. И в этом многообразии спектральных характеристик как раз и состоит одна из причин больших возможностей метода, хотя оно же, многообразие, и усложняет задачу

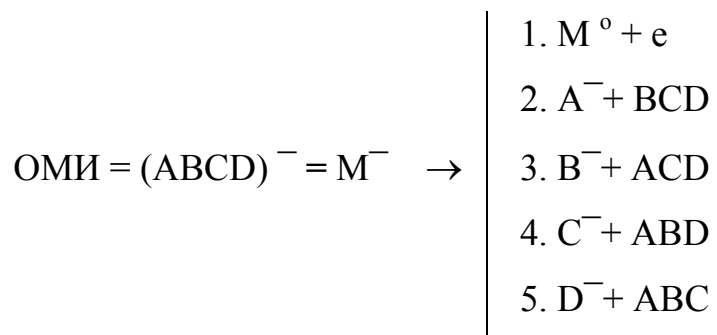


Схема 1

интерпретации масс-спектров РЗЭ. (Хотя следует отметить, что главная причина особых возможностей МСОИ состоит в том, что спектральные характеристики метода МСОИ связаны с элементарными актами взаимодействия молекулы и электрона, с резонансным характером этого взаимодействия, без наложения друг на друга нескольких процессов, что собственно и позволяет «протянуть нить» от спектральной характеристики к молекулярной.) И в данной области существует много проблем. Их

рассмотрению посвящена следующая часть Главы I. Но, прежде чем переходить к анализу имеющихся проблем, вначале требуется небольшое знакомство с общими принципами МСОИ и с теми сложившимися взглядами на процессы РЗЭ, которые доминируют в мировой литературе.

### **§ 1.1. Классификация резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов**

Одна из основных спектральных характеристик МСОИ, как это уже упоминалось выше, – резонансные пики. В масс-спектрах ОИ разных соединений они расположены определенным образом на шкале энергии электронов ( $E_{эл}$ ), в зависимости от соединения, и отражают процессы резонансного захвата электронов молекулами. При этом каждый пик представлен резонансным состоянием (РС) отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), образующихся при взаимодействии исследуемых молекул в газовой фазе с монокинетизированным пучком электронов, энергия которого варьируется в пределах 0–15 эВ [1]. В каждом резонансном пике ОМИ имеют какое-то одно, определенное спектроскопическое состояние, то есть определенную конфигурацию электронной оболочки со спаренными и неспаренными электронами, среди которых находится и добавочный электрон, захваченный молекулой. Электронная конфигурация ОМИ определяется, во-первых, механизмом захвата, которых существует несколько, и, во-вторых, конкретно теми МО, которые были задействованы в данном процессе. Произвести отнесение (интерпретацию) РС – значит определить спектроскопическое состояние ОМИ в каждом резонансном пике, или, что то же самое, определить, что происходило с электронной оболочкой молекулы в момент присоединения к ней добавочного электрона в данном резонансном пике: на какую ВМО произошел захват электрона и что происходило при этом с «собственными» электронами молекулы. Если энергии налетающего электрона было достаточно, его энергия могла быть затрачена на возбуждение одного из «собственных» электронов молекулы с



какой-то ЗМО на одну из ВМО. Произвести отнесение данного резонансного пика – значит определить, на каких МО в соответствующем ОМИ находятся электроны, спаренные и неспаренные.

Представления о том, каковы же именно механизмы резонансного захвата электронов молекулами и при каких характерных энергиях они реализуются на практике в спектрах РЗЭ различных соединений, были практически полностью заложены еще в 70-80 годы и прочно сохраняются в мировой литературе до сегодняшнего дня. Суть их состоит в следующем. Согласно общепринятым представлениям, все образующиеся РС делятся на три группы. К первым двум относятся РС, формирующиеся без возбуждения «собственного» электрона молекулы (Рис. 1а, 1б), а к третьей – те, образование которых сопровождается возбуждением электронной оболочки молекулы (Рис 1в). При этом РС первых двух групп имеют одно принципиальное отличие друг от друга. В первой из них захват электрона происходит на ВМО с отрицательной энергией:  $E(\text{ВМО}) < 0$ , а во второй – на ВМО с положительной:  $E(\text{ВМО}) > 0$ . Когда  $E(\text{ВМО}) < 0$ , энергия, равная  $|-E(\text{ВМО})|$  (энергия связи добавочного электрона с молекулой) выделяется при захвате и уходит на колебательное возбуждение образующегося ОМИ, и, соответственно, вертикальное сродство к электрону ( $E_{\text{A}_{\text{вер}}}$ ) молекулы ( $E_{\text{A}_{\text{вер}}} = |-E(\text{ВМО})|$ ) положительно ( $E_{\text{A}_{\text{вер}}} > 0$ ). РС относится в этом случае к типу колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса (КВФР) [4-7] (Рис. 1а). Если же  $E(\text{ВМО}) > 0$ , (такая ВМО есть ни что иное, как виртуальный уровень, «утопленный» в сплошной спектр несвязанных состояний),  $E_{\text{A}_{\text{вер}}} < 0$  ( $E_{\text{A}_{\text{вер}}} = -E(\text{ВМО})$ ), а РС относится к типу резонанса формы (РФ) [8-13] (Рис. 1). Электрон тогда задерживается на дискретном уровне с положительной энергией

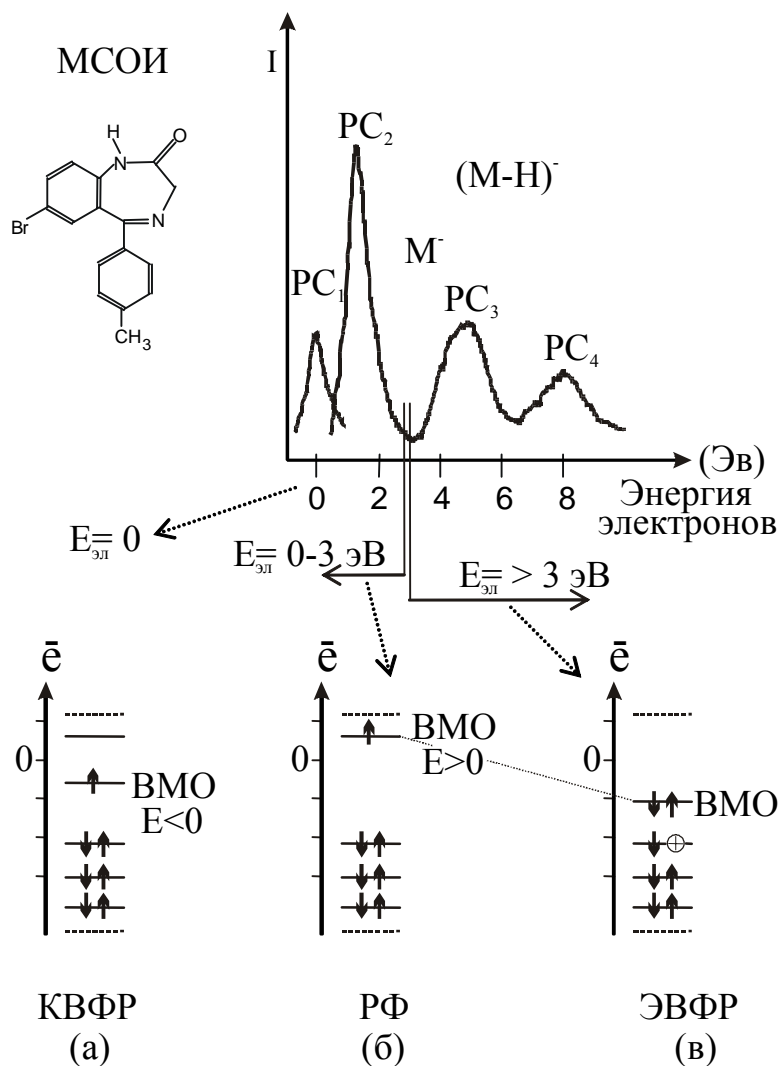


Рис. 1. Общепринятая классификация резонансных состояний (РС) отрицательных молекулярных ионов, регистрируемых методом МСОИ, и их характерные области энергии на примере кривых эффективного выхода ионов  $M^-$  и  $(M-H)^-$  из масс-спектра ОИ одного из представителей ряда БД ( $R^1=Br$ ,  $R^2=p-CH_3$ ).

благодаря тому, что этот уровень отделен от сплошного спектра барьером, сформированным комбинацией сил: поляризационных, обменных и центробежной, а также кулоновских сил отталкивания и притяжения. Поскольку в приближении замороженного остова (электронного), что, как правило, выполняется [14], энергия ВМО есть ни что иное, как энергия помещенного на нее электрона, то для захвата электрона на такую ВМО, обладающую некоторой положительной энергией, необходимо, чтобы

налетающий электрон имел строго такую же энергию (кинетическую), какую имеет ВМО. Или, другими словами, соответствующий РФ будет наблюдаться именно в том положении на шкале электронной энергии, где  $E_{эл} = E(\text{ВМО})$ . Например, если в результате решения уравнения Шредингера было установлено  $E(\text{ВМО}) = 1.3 \text{ эВ}$ , то и РФ, связанный с захватом электрона на эту ВМО должен наблюдаться в масс-спектре ОИ именно при  $E_{эл} = 1.3 \text{ эВ}$ . И еще одну особенность РФ следует отметить. Поскольку захват электрона может происходить только на дискретный уровень энергии, пусть и виртуальный, с положительной энергией, то и общее число РФ у данной молекулы не может превышать число ВМО, которые у нее имеются. А это число равно числу химических связей в молекуле. Например, у молекулы метана всего четыре связи (четыре  $\sigma$ -связи С-Н), и поэтому у нее может быть только четыре РФ, но не больше. То же самое число связей, четыре, имеется и у галогенметанов, поскольку неподеленные пары электронов атомов Hal ( $n_{\text{Hal}}$ ) не образуют химических связей, и, следовательно, не имеют отражения среди ВМО. Таким образом, и у любого галогенметана может быть максимум четыре РФ. У молекулы этилена связей шесть (четыре С-Н, одна  $\sigma$ -С-С и одна  $\pi$ -С-С). Соответственно, и РФ она может иметь не больше шести.

Образование РС третьей группы сопровождается электронным возбуждением молекулы и называется электронно-возбужденным фешбаховским резонансом (ЭВФР), (рис. 1в) [15-18]. Материнским состоянием для ЭВФР является триплет нейтральной молекулы, соответственно два спаренных электрона (добавочный и «собственный», возбужденный) находятся на одной и той же ВМО, удерживаются на ней за счет кулоновского притяжения к положительной электронной вакансии (дырке), образовавшейся на ЗМО в результате удаления с нее электрона. Положение о ЭВФР возникло ввиду распространенного явления, когда в МСОИ практически всех соединений, изученных этим методом, как

правило, наблюдаются серии резонансных пиков в области электронного возбуждения нейтральных молекул. Отсюда же было выведено и некое эмпирическое правило, что  $E_{A_{\text{вер}}}$  электронно-возбужденной молекулы ( $E_{A_{\text{вер}}}^*$ ) невелико (так как РС по энергии близки к синглетам и триплетам нейтральной молекулы), составляя  $\leq 0,5$  эВ. Более того, отсюда же следовал и вывод о существовании РФ. И это очень понятно. Ведь если ЭВФР расположены в области возбужденных состояний нейтральной молекулы (4 эВ и выше), то те, что ниже, не связаны с электронным возбуждением и потому не могут быть ничем иным, как РФ. Именно отсюда проистекает и общепринятое разделение РС разных классов по разным областям шкалы  $E_{\text{эл}}$  (как это показано на рис. 1): все РС, которые регистрируются при  $E_{\text{эл}} > 3$  эВ, могут быть как ЭВФР, так и РФ, а все РС, наблюдаемые при  $E_{\text{эл}} < 3$  эВ, могут быть только РФ.

## § 1.2. Правила образования отрицательных ионов

Вторая важная характеристика метода МСОИ - фрагментарные отрицательные ионы (ФОИ). На Схеме 2 они обозначены как  $A^-$ ,  $B^-$ ,  $C^-$  и  $D^-$ . Они образуются в результате диссоциации ОМИ на ФОИ и на нейтральный осколок (BCD, ACD, ABD и ABC на Схеме 1). А поскольку ОМИ образуются только в резонансных пиках, то и ФОИ регистрируются там же (и, конечно, только там). И более того, если процесс РЗЭ исследуется методом МСОИ (есть и другие, не масс-спектрометрические методы, хотя и не такие информативные, поскольку там регистрируются только  $M^-$  без данных об их диссоциации), то при  $E_{\text{эл}} > 0$  только наличие ФОИ выявляет сам факт резонансного захвата в данной области шкалы (поскольку масс-спектрометрически сами ОМИ при  $E_{\text{эл}} > 0$  не регистрируются (из-за слишком малого времени жизни), и их образование обнаруживается только по пикам ФОИ. Наконец, еще одна особенность образования ФОИ: каждое спектроскопическое состояние ОМИ предопределяет определенные пути

диссоциации. Таких путей, каналов диссоциации, конкурирующих между собой, может быть несколько, как было обозначено на Схеме 1. И каждое РС, представленное ОМИ одного определенного типа, характеризуется своим специфическим набором ФОИ. И в этом различии, в частности, также заложены фундаментальные характеристики исследуемой молекулы. Но чтобы получить доступ к таковым, необходимо знать, от чего зависят пути диссоциации ОМИ, приводящие к образованию тех или иных фрагментарных ОИ. Принципы, которые управляют процессами диссоциации ОМИ, во многом известны, они называются «Правилами образования отрицательных ионов», были получены В.И. Хвостенко и сформулированы им в работе [19]:

- 1. ФОИ образуются только из таких фрагментов, для которых  $E_A > 0$ .*
- 2. При диссоциации ОМИ образуются только такие ФОИ, которые вместе с нейтральным осколком имеют ту же симметрию состояния, которую имел ОМИ.*
- 3. Диссоциация ОМИ происходит только прямым разрывом связей, поскольку для перегруппировочных процессов не хватает времени из-за конкуренции со стороны автоотщепления электрона.*
- 4. Наиболее вероятны ФОИ, образующиеся без колебательного возбуждения. Ликвидация колебательного возбуждения происходит за счет расходования излишка энергии, имеющегося в данном канале диссоциации, на отщепление от ОМИ какого-нибудь дополнительного фрагмента, такого, например, как молекула  $H_2$ .*

Эти правила, описывающие законы образования ФОИ при РЗЭ молекулами, основаны на специфике физических процессов распада квазистационарного состояния системы молекула – электрон (ОМИ) и вместе с принципами формирования РС составляют основу МСОИ, позволяющую изучать как сами физические процессы, ответственные за тот

или иной конкретный вид масс-спектра, так и особенности строения и свойств изучаемых молекул.

Среди вышеприведенных правил, возможно, самым интересным и спорным является правило сохранения симметрии состояния ОМИ. Все исследовательские группы, работающие в области РЗЭ, за исключением некоторых членов группы В.И. Хвостенко и, видимо, одного зарубежного автора – Л. Христофору (L. Christophorou) придерживаются точки зрения, что при диссоциации ОМИ симметрия состояния не сохраняется. В то же время, из нижеследующего можно видеть, что это расхождение, так же, как и ряд других, имеют, скорее всего, единый источник, связанный с трудностями и вытекающими из них разногласиями в интерпретации резонансной картины МСОИ. Если ОМИ, образующимся в данном РС приписывать одну электронную конфигурацию и, соответственно, одну симметрию, то тогда получится нарушение симметрии состояния ОМИ при его диссоциации по данному каналу. А если ОМИ этого же РС приписать другую электронную конфигурацию и, следовательно, другую симметрию, получится, что та же самая диссоциация происходит с сохранением симметрии. То есть, все упирается в интерпретацию РС, в вопрос, каково же на самом деле спектроскопическое состояние ОМИ в данном РС, т.е., по какому механизму и с участием каких именно МО осуществлялся в данном случае захват электрона молекулой. Есть несколько возможностей, чтобы попытаться прояснить эту сложную проблему. И они связаны с тем, что у каждого механизма захвата есть свои признаки, проверяя наличие которых можно делать определенные выводы. В частности, РФ имеет следующие признаки: число РФ в данной молекуле не должны превышать числа ее валентных ВМО. Помимо того, РФ должен коррелировать по энергии в ряду соединений с той ВМО, к которой он приписан (в то время как ЭВФР должен коррелировать с материнским триплетом). Ниже, на примере хорошо изученных, можно сказать, «расхожих» объектов, приведен краткий

обзор фактов, показывающих, насколько отнесение РС из спектров РЗЭ разных соединений соответствует или не соответствует перечисленным признакам.

### § 1.3. Сколько резонансов формы может быть у молекулы метана?

Среди множества химических соединений есть три-четыре класса, которые можно назвать «модельными» объектами для исследований процессов РЗЭ, ввиду того, что они достаточно просты и хорошо изучены. Они удобны, например, с точки зрения оценки энергий их ВМО, что является главным опорным пунктом в отнесении РС к РФ. Одним из таких классов являются галогенметаны.

Наиболее информативными среди галогенметанов являются те, у которых все четыре атома Н, или почти все атомы Н замещены на атомы Hal. Такие галогенметаны дают богатую резонансную картину в области  $E_{эл} < 3$  эВ [20-29]. Как уже было отмечено выше, согласно общепринятым представлениям, образующиеся в этой области РС являются РФ, и это вполне согласуется с наличием в полностью замещенных галогенметанах четырех низкоэнергетичных разрыхляющих ВМО  $\sigma$ -типа, локализованных на связях C-Hal ( $\sigma^*_{C-Hal}$ ), куда может захватываться электрон. И поэтому естественно, что все низкоэнергетичные РС, наблюдаемые в галогенметанах при надтепловых энергиях электронов, были отнесены к РФ с захватом электрона на  $\sigma^*_{C-Hal}$ . А для того, чтобы число РФ в данном соединении не превышало четырех, т.е., числа ВМО, все резонансные пики из спектров, полученных разными методами для данного соединения, были объединены в четыре группы. При этом учитывалось, что некоторые ВМО у высокосимметричных галогенметанов вырождены и тогда число РФ у таких представителей ряда должно быть меньше четырех. Каждая объединенная группа пиков была приписана одному РС, и каждое из них в одном соединении было соотнесено с аналогичным РС в других. В итоге должна

была получиться стройная картина в расположении РФ на шкале энергии: по числу ВМО в каждом соединении, и в соответствии со сдвигами ВМО на шкале энергии в ряду. Однако таковая не получилась из-за того, что практически во всех изученных представителях ряда были обнаружены «лишние» пики, которые было невозможно присоединить ни к одной из групп. А если их принять за отдельные РС, то тогда общее число РС в области  $E_{эл} < 3$  эВ становилось больше числа ВМО в данной молекуле. А это означало бы, что часть низкоэнергетичных РС следует отнести к ЭВФР с очень большим по величине  $E_{A_{вер}}^*$ , достигающим 5 эВ. Тогда, чтобы обосновать отнесение всех РС в галогенметанах к РФ, в разных работах было выдвинуто несколько концепций, в которых делалась попытка объяснить лишние РС каким-либо эффектом. Во-первых, предполагались экспериментальные ошибки при регистрации РС одним из применявшихся методов, а именно, в данном случае – методом электронного облака (МЭО). Однако, проверка методики МЭО, проведенная в работе [30], показала достоверность данных, полученных этим методом. Затем была выдвинута концепция «двоящегося РС» [23, 24]. Ее суть заключается в том, что два РС – нулевое и соседнее ( $PC_0$  и  $PC_1$ ) представляют собой одно и то же электронное состояние  $M^-$  с одним неспаренным электроном на низшей ВМО. Но  $PC_0$  является КВФР, а  $PC_1$  – РФ. Это возможно, когда кривая потенциальной энергии  $M^-$  в области франк-кондоновского вертикального перехода лежит выше кривой нейтральной молекулы  $M^0$ , но на краю нулевого колебательного уровня пересекает ее (рис. 2, точка “с”). Тогда из центра этого уровня переход  $M^0 \rightarrow M^-$  происходит при  $E_{эл} > 0$  по механизму РФ, а на краю колебательного уровня при  $E_{эл} = 0$  по механизму КВФР. Однако, в данном случае эта концепция была неприменима, потому что в галогенметанах  $PC_0$  наблюдались не строго при нулевой энергии, и потому они сами являются РФ. И тогда второй пик невозможно приписать еще одному РФ того же самого спектроскопического состояния. Кроме того,



теоретическое обоснование концепции, проведенное в работах [31, 32], было выполнено некорректно, так как для этого было использовано полуклассическое приближение О'Мэлли [33], неприменимое к нулевым РС.

#### § 1.4. «Лишние» резонансы формы в производных этилена и бензола

Аналогичное явление «лишних» РС наблюдается не только в замещенных метана, но и во всех других рядах модельных соединений, в частности, в замещенных этилена. Случай производных этилена особенно важен, поскольку молекулы этих соединений являются наиболее удобными с точки зрения изучения классического РФ с захватом электрона на  $\pi^*_{C=C}$ . Именно к такому РФ приписывается первое РС в самом этилене ( $PC_1$ ), которое регистрируется методом спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) при  $E_{эл} = 1.78$  эВ [10, 32, 34, 35]. Его относят к РФ основного состояния по той причине, что оно считается самым низкоэнергетичным в этилене. С другой стороны, в более ранних работах приводились данные о существовании в этилене более низколежащего РС:  $PC_0$  при  $E_{эл} = 0.2$  эВ и, соответственно, отмечалась возможность интерпретации  $PC_0$  как РФ ( $\pi^*_{C=C}$ ) [15]. Однако же, в дальнейшем  $PC_0$  этилена нигде больше не упоминалось и в итоге окончательно утвердилась точка зрения, что  $PC_1$  является самым низкоэнергетичным и потому его следует приписывать РФ ( $\pi^*_{C=C}$ ). Проблемы возникли при обращении к ряду аналогов. В метил- и галогензамещенных этилена также наблюдается РС, регистрируемое примерно в той же энергетической области, что и  $PC_1$  этилена (при  $E_{эл} \approx 1 - 1.5$  эВ), которое всеми авторами (или почти всеми) было приписано к тому же РФ ( $\pi^*_{C=C}$ ) основного состояния [32, 36-40]. И, в то же время, во многих Cl- и F-замещенных этилена методом МСОИ регистрируются  $PC_0$ , лежащие ниже по энергии, чем  $PC_1$ , в полной аналогии с галогенметанами [41-43].

$PC_0$  нельзя объединить с  $PC_1$  в один резонансный пик, так как оба они проявляются в виде двух отдельных состояний на одной и той же кривой эффективного выхода (КЭВ) ФОИ (в данном случае, как правило, это – ионы  $Cl^-$ ), откуда следует, что  $PC_0$  является «лишним» с точки зрения интерпретации  $PC_1$  как РФ основного состояния ОМИ. Чтобы преодолеть это противоречие, в работах [31,32]  $PC_0$  было объяснено с позиций

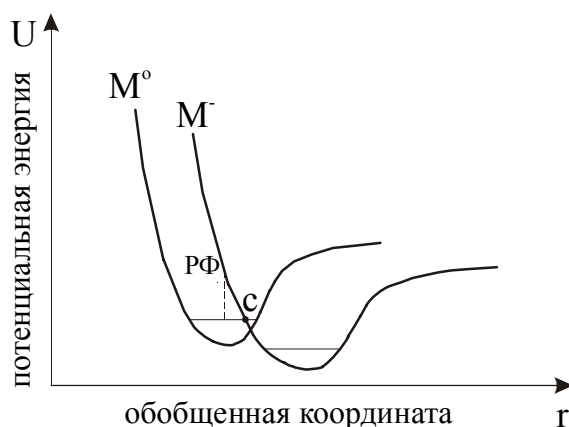


Рис. 2. Взаимное расположение кривых потенциальной энергии нейтральной молекулы ( $M^0$ ) и отрицательного молекулярного иона ( $M^-$ ) в случае раздвоения резонансного пика основного состояния  $M^-$ .

концепции «двоящегося  $PC$ », которая была применена для случая галогенметанов, хотя и здесь она также неприменима, как и  $PC_0$  в случае галогенэтиленов, поскольку и здесь  $PC_0$  занимает ненулевое положение на шкале энергии. Причем, в галогенэтиленах отличие от нуля довольно существенно и составляет 0.2-0.6 эВ [40]. Интересно отметить, что это обстоятельство, видимо, не прошло мимо внимания исследователей, поскольку в работе [32], например, ненулевое положение на шкале  $PC_0$  обсуждалось и высказывалось мнение, что значения  $E(PC_0)$  в спектрах [42] получены со сдвигом шкалы, и что на самом деле они расположены строго при нуле. Однако, против того говорит факт регистрации в тех же спектрах [42] ОМИ, которые имеют там, как им и положено, строго нулевую энергию. И если бы там действительно имел место сдвиг шкалы, то тогда и ОМИ были бы сдвинуты от нуля. Но, поскольку, такого явления не наблюдалось, значит экспериментальной ошибки в работе [42] нет, и проблема  $PC_0$  осталась нерешенной. Еще одна попытка преодолеть трудности, связанные с  $PC_0$  в галогенэтиленах, была предпринята в работах

[43, 44], где РС<sub>0</sub> в С1-этилене было отнесено к РФ с захватом электрона на ВМО  $\sigma^*_{C-Cl}$ . Но это противоречит известному из расчетов порядку следования ВМО.

Среди всего множества работ, посвященных резонансному захвату в различных гомологических рядах модельных соединений, была только одна, где все проблемы решались кардинально, – за счет отказа от общепринятого подхода к отнесению всех низкоэнергетичных РС исключительно только к РФ. Это – работа [42]. В ней были исследованы процессы РЗЭ в двух рядах соединений: С1-этилены и С1-этаны. Было установлено, что масс-спектры РЗЭ обоих рядов в области 0–2 эВ характеризуются примерно одинаковой картиной расположения РС на шкале энергии электронов. И у обоих рядов в этой области наблюдается по пять РС, энергии каждого из которых отличаются в С1-этиленах и С1-этанах не более, чем на 0.1 эВ. А поскольку С1-этаны не имеют двойной связи и  $\pi$ -орбиталей, был сделан вывод, что и в С1-этиленах все пять РС (в том числе и РС<sub>1</sub>) не связаны с  $\pi$ -орбиталями (ни с ЗМО, ни с ВМО). В работе [42] было отмечено также, что расположение РС на шкале энергии подобно положениям  $n_{Cl}$  из ФЭС С1-этиленов, и, следовательно, образование этих РС связано с  $n_{Cl}$ . В то же время, хорошо известно, что неподеленные пары электронов не имеют отражения среди ВМО, откуда следует единственно возможный вывод, что рассматриваемые РС являются ЭВФР, причем,  $n_{Cl} \rightarrow \sigma^*$  типа. И это означало ни что иное, что в области  $E_{эл} < 3$  эВ, в которую традиционно принято помещать только РФ, на самом деле могут формироваться и ЭВФР. И эта точка зрения авторов работы [42] (несмотря на то, что она не была высказана прямо) была прочно обоснована. Однако во многих последующих работах других авторов она подвергалась активной критике, но не за саму интерпретацию (которая вообще не упоминалась), а за различные несущественные детали, которые не имеют отношения к сути дела. Точно также и в дальнейшем мнение авторов работы [88] не имело никакого продолжения или развития.

Проблема «лишних» РС имеет место и в производных бензола. Считается, что первое РС ( $PC_1$ ) в бензоле наблюдается при  $E_{эл} \approx 1$  эВ, с небольшим разбросом по энергии в разных работах от  $E_{эл} = 1.09$  до 1.36 эВ [5, 10, 32, 45-65]. И поскольку оно считается первым, его относят к РФ с захватом на вырожденную НВМО симметрии  $e_{2U}$ . Но, в то же время, точно также, как и в других модельных соединениях, в бензоле обнаруживается  $PC_0$ , лежащее ниже по энергии, чем  $PC_1$ . Это  $PC_0$  зарегистрировано при  $E \sim 0$  с помощью МЭО при сверхвысоком давлении газа-носителя, к которому примешаны исследуемые молекулы бензола [47, 52, 59]. Здесь происхождение «лишнего»  $PC_0$  объясняют адиабатическим переходом  $M^0 \rightarrow M^-$ , что можно понимать единственным образом: под влиянием высокого давления геометрия бензольной молекулы искажается, причем в сторону геометрии отрицательного иона (рис. 3), и поэтому энергетическое расстояние «по вертикали» между кривыми Морзе молекулы ( $M^0_2$ ) и ОМИ ( $M^-$ ) уменьшается (короткая вертикальная стрелка на рис. 3), по сравнению с аналогичным энергетическим расстоянием в обычных условиях (длинная стрелка).

Чисто теоретически такая ситуация, наверное, возможна, но практически вряд ли она реализуется, поскольку для этого связи молекулы должны были бы удлиниться под влиянием высокого давления, как это имеет место в ОМИ. В то же время, на самом деле они скорее укоротятся. И тогда кривая потенциальной энергии (Морзе) молекулы в состоянии  $M^0_2$  должна была бы, наоборот, еще более удалиться (сдвинуться влево на рис. 3) от кривой  $M^-$ , а не приближаться к ней. Еще одна неясность в этой гипотезе. Если это было бы действительно всего лишь смещение  $PC_1$  к нулю из-за давления, то тогда самого  $PC_1$  при его обычной энергии в  $\sim 1$  эВ в этом же спектре МЭО не должно было бы быть. И тогда отсутствие  $PC_1$  на его «обычном» месте шкалы при  $E \sim 1$  эВ было бы однозначным доказательством справедливости выдвинутой концепции. Но об этом

невозможно судить, потому, что в работах [47, 52, 59] спектр в области 1 эВ не показан. А вообще, сомнения должен вызывать уже сам тот факт, что для

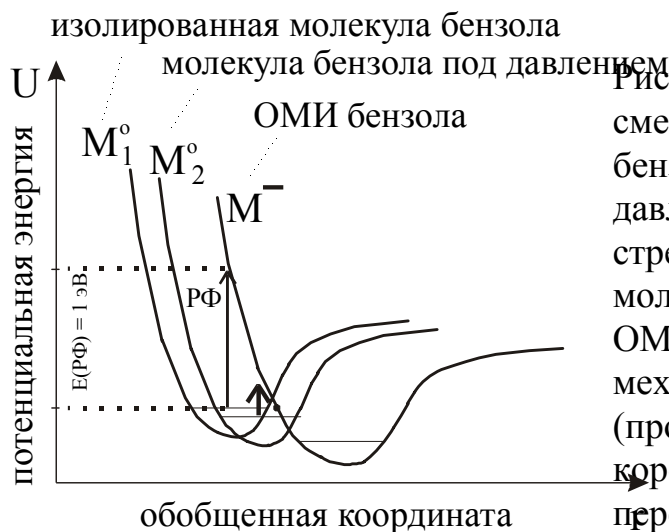


Рис. 3. Гипотетическое ([47,52,59]) смещение кривой Морзе молекулы бензола под воздействием высокого давления. Длинная вертикальная стрелка – переход изолированной молекулы от нейтрального состояния к ОМИ, при захвате электрона по механизму резонанса формы (РФ), (процесс в обычных условиях); короткая вертикальная стрелка – тот же переход в условиях высокого давления (меньшая длина стрелки соответствует меньшей энергии перехода).

одного и того же явления «лишних РС» в разных классах соединений выдвигаются разные объяснения. Уже одно только это могло бы настораживать, даже если бы все выдвигаемые объяснения были бы безукоризненны с теоретической точки зрения, чего, конечно, не наблюдается. И в заключение этого небольшого экскурса в проблему «лишних» РС, следует отметить также, что таковые имеются и у замещенных бензола.

### § 1.5. Проблема отсутствия корреляции РС<sub>1</sub> и НВМО π\*<sub>C=C</sub>

Дальнейшее расширение числа изученных объектов, которое осуществлялось в 70-80 годы, все более увеличивало количество неразрешенных проблем, и не только за счет «лишних» РС, но также при рассмотрении другой характеристики РФ – необходимой корреляции по энергии в ряду между РС, отнесенным к РФ, и той ВМО, к которой приписано данное РС. Поскольку в приближении замороженного остова  $E(\text{РФ}) = E(\text{ВМО})$ , сдвиги РФ на шкале энергии при переходе от одного соединения ряда к другому должны повторять смещения соответствующей

ВМО. Конечно, в идеале следовало бы просто сравнивать энергию РФ в данном соединении с энергией соответствующей ВМО. Но, поскольку не существует никаких других методов определения значений  $E(\text{ВМО})$ , кроме квантово-химических расчетов, с результатами которых всегда можно поспорить ввиду приближенности расчетных методов, определяют относительные изменения величин  $E(\text{ВМО})$  в ряду соединений с помощью теории возмущений (ТВ). Применение ТВ позволяет получить в случае некоторых гомологических рядов однозначные результаты. Наиболее ясно проблему корреляции по энергии в ряду между РС, отнесенным к РФ, и ВМО, к которой это РС приписано, можно видеть на примере самых простых  $\pi$ -систем, каковыми являются все те же этилен и его замещенные, исследуя наличие требуемой корреляции между РС<sub>1</sub>, отнесенным к РФ с захватом электрона на единственную в этих молекула вакантную МО  $\pi$ -типа, то есть, - на НВМО  $\pi^*_{\text{C=C}}$ . Также удобными объектами для изучения аналогичной корреляции являются бензол и его замещенные. И, хотя случай замещенных бензола несколько более сложен из-за того, что у них имеется две низколежащие  $\pi^*$ -ВМО, в принципе, все, что изложено ниже о проблемах корреляции между РС<sub>1</sub> и НВМО  $\pi^*_{\text{C=C}}$  на примере производных этилена, в той же степени относится и к производным бензола.

Среди замещенных этилена есть два ряда, где результаты применения ТВ однозначны:

- 1) моно-Hal-этилены (где Hal = F или Cl, или Br, или I);
- 2) F-этилены с разным числом атомов F в структуре молекулы, от моно-F-этилена до тетра-F- этилена.

Но, прежде чем обратиться к этим двум рядам, сначала следует отметить случай Cl-этиленов, которые представляют собой пример согласия между отнесением РС<sub>1</sub> к РФ основного состояния с захватом электрона на НВМО  $\pi^*_{\text{C=C}}$  и характером смещений по энергии в ряду этой орбитали. И хотя для этого ряда нет абсолютной однозначности в результатах

применения ТВ для определения характера этих смещений, таковой определяется, видимо, однозначно на основе квантово-химических расчетов. Все они показывают стабилизацию (уменьшение энергии) НВМО  $\pi^*_{C=C}$  в ряду при последовательном хлорировании. И то же самое, то есть стабилизация наблюдается в отношении РС<sub>1</sub>:  $E(РС_1) = 1.28; 0.76; 1.11; 0.8; 0.59$  и  $0.3$  эВ в Сl-этилене; 1,1-ди-Сl-этилене; 1,2-ди-Сl-этилене-цис; 1,2-ди-Сl-этилене-транс; три-Сl-этилене и тетра-Сl-этилене, соответственно [38, 41, 43, 44]. Таким образом, в ряду Сl-этиленов можно видеть, что корреляция по энергии между РС, отнесенным к РФ и той ВМО, к которой он приписан, существует. Такая же ожидаемая корреляция имеет место и во всех других рядах Сl-замещенных соединений других классов, то есть в таких рядах, когда увеличивается число атомов Сl в структуре молекулы, например, в Сl-бензолах [57], в Сl-алкилэтенах и этинах [66], в Сl-алканах [67]. (В последнем случае РС относят к РФ с захватом электрона на разрыхляющие ВМО  $\sigma^*$ -типа).

В то же время, в двух других «модельных» рядах (Hal- и F-этиленов приведенных выше) ситуация не столь оптимистична, поскольку там ТВ дает однозначные результаты по оценке характера изменений в ряду  $E(\text{НВМО } \pi^*_{C=C})$  и при этом не показывает корреляции между РС<sub>1</sub> и НВМО  $\pi^*_{C=C}$ , противореча тем самым отнесению РС<sub>1</sub> к РФ основного состояния с захватом электрона на НВМО  $\pi^*_{C=C}$ .

В случае F-этиленов, для определения характера смещения НВМО  $\pi^*_{C=C}$  в ряду, ТВ применяется следующим образом. В этих молекулах при последовательном фторировании, то есть при увеличении в ряду соединений числа атомов F в структуре молекулы, суммарный индуктивный эффект от них, стабилизирующий  $\pi^*_{C=C}$ , возрастает. Но при этом в том же ряду возрастает также и резонансное взаимодействие орбитали  $\pi^*_{C=C}$  с неподеленными парами  $\pi$ -типа атомов F ( $n_F$ ), которое, напротив, дестабилизирует ее. И результирующая будет зависеть от того, какой из двух

эффектов увеличивается в ряду быстрее. Определить это можно по характеру смещения ЗМО  $\pi_{C=C}$ . Из данных ФЭС хорошо известно, что  $E(\pi_{C=C})$  в ряду F-этиленов практически сохраняется. А это означает, что для ЗМО  $\pi_{C=C}$  оба эффекта уравнивают друг друга. И если учесть, что резонансный эффект для ВМО заведомо меньше, чем для ЗМО, то можно заключить, что в случае  $\pi^*_{C=C}$  равновесие нарушится в пользу индуктивного. То есть, вакантная  $\pi^*_{C=C}$  в ряду F-этиленов, с возрастанием числа атомов F в структуре молекулы, стабилизуется (смещается в область меньших энергий). Этот вывод, полученный с помощью ТВ, подтверждается, конечно, и любыми квантово-химическими расчетами, выполненными, в частности, автором настоящей работы как разными полуэмпирическими методами (MNDO, AM1, PM3), так и ab initio в базисе 6-31G\*\*. В то же время,  $PC_1$  в этом ряду, наоборот, дестабилизуется:  $E(PC_1) = 1.91; 2.39; 2.18; 1.84; 2.45$  и  $3.0$  эВ во F-этилене; 1,1-ди-F-этилене; 1,2-ди-F-этилене-цис; 1,2-ди-F-этилене-транс; три-F-этилене и тетра-F-этилене, соответственно [36, 38]. И если по сравнению с  $\pi^*_{C=C}$   $PC_1$  ведет себя противоположным образом, то по отношению к другой молекулярной характеристике, которая не должна быть связана с  $PC_1$ , если оно – РФ, это поведение как раз адекватно: смещения  $PC_1$  в ряду F-этиленов точно повторяет смещения в ряду триплета  $T_1$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), известного из работы [68]. (Такая же корреляция с триплетом, помимо корреляции с НВМО  $\pi^*_{C=C}$ , имеет место и у Cl-этиленов). Очевидно, что наблюдаемые закономерности противоречат отнесению  $PC_1$  к РФ основного состояния и говорят о том, что оно является скорее ЭВФР, чем РФ.

С однозначным результатом ТВ применяется и для моно-Hal-этиленов  $H_2C=CHR$ , где  $R = F, Cl, Br, I$ . Применим ее сначала для случая замещения атома F на атом Cl. Индуктивный эффект, воздействующий на  $\pi^*_{C=C}$ , в этом случае уменьшится, поскольку у атома Cl он меньше, чем у атома F. В



результате этого уменьшения НВМО  $\pi^*_{C=C}$  должна дестабилизироваться. В то же время резонансное взаимодействие  $\pi^*_{C=C}$  с неподеленной парой  $n_{Hal}$  увеличится, так как  $n_{Cl}$  по энергии ближе к  $\pi^*_{C=C}$ , чем  $n_F$ . Это еще больше дестабилизирует  $\pi^*_{C=C}$ . Таким образом, изменения обоих эффектов по своему воздействию на  $\pi^*_{C=C}$  направлено в одну сторону, и можно утверждать, что замена атома F в структуре молекулы на атом Cl заведомо приведет к дестабилизации орбитали  $\pi^*_{C=C}$ . Совершенно аналогичная картина имеет место и при последующих заменах – атома Cl на атом Br и атома Br на атом I, поскольку каждый следующий атом обладает меньшим индуктивным и большим резонансным эффектом, чем предыдущий. Таким образом,  $\pi^*_{C=C}$  в ряду от F- к I-этилену дестабилизуется. Тем не менее, для  $PC_1$  в данном ряду наблюдается обратная закономерность:  $E(PC_1) = 1.91, 1.29, 1.16$  и  $1.05$  эВ во F-, Cl-, Br- и I-этилене, соответственно [32]. Отсюда видно, что ожидаемая корреляция между  $PC_1$ , отнесенным к РФ основного состояния с захватом на разрыхляющую ВМО  $\pi^*_{C=C}$ , и самой этой орбиталью отсутствует.

Ниже описаны те попытки, которые предпринимались для того, чтобы преодолеть все эти трудности, оставаясь на позициях РФ, разными авторами, еще в те годы, когда происходило становление основных практически общепризнанных и до настоящего времени принципов РЗЭ (в 70-80 годы).

### § 1.6. «Мощность заряда» атома Hal

Для того, чтобы объяснить отсутствие корреляции по энергии между  $PC_1$  и  $\pi^*_{C=C}$  в моно-Hal-этиленах и в моно- и ди-пара-Hal-бензолах (где атом Hal последовательно, от молекулы к молекуле ряда меняется:  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ ), в работах [32, 60] была выдвинута концепция «мощности заряда» атома Hal («capacity of charge»). Но эту попытку трудно назвать успешной,

поскольку введение такого нового теоретического понятия в описание атома не согласуется с базовыми положениями ТВ. Предложенная концепция сводится к тому, что индуктивный эффект атома Hal обусловлен не электроотрицательностью атома, как это принято считать, а той «легкостью», с которой его неподеленная пара делокализуется в  $\pi$ -систему молекулы, то есть, «мощностью заряда». В результате делокализации ядро атома Hal «оголяется», возрастает эффективный положительный заряд атома и, следовательно, увеличивается его индуктивный эффект. А поскольку каждый следующий атом в ряду F, Cl, Br, I в большей степени обладает этим свойством, чем предыдущий, индуктивный эффект растет от F к I. И тогда в ряду от F- к I-этилену изменения двух эффектов (индуктивного и резонансного) становятся противоположно направленными, и какой из них преобладает, неизвестно. Можно предположить, что таковым является индуктивный, и тем самым прийти к выводу о стабилизации ВМО  $\pi^*_{C=C}$  в данном ряду.

Однако, предложенная концепция с теоретической точки зрения совершенно неправомерна, и представляет собой пример характерной ошибки, из тех, которые часто допускают, когда рассматривают квантово-механические явления. Эту ошибку можно назвать «нанизыванием эффекта на эффект». Действительно, приведенные рассуждения можно продолжить: «после» того, как увеличится эффективный положительный заряд атома, к нему «снова» притянутся электроны  $\pi$ -системы, в результате чего заряд «опять» уменьшится. И «после» этого электроны «снова» делокализуются в  $\pi$ -систему, из-за того, что эффективный положительный заряд ядра «снова» уменьшится. И т.д., и т.д. На самом же деле здесь вообще не требуется никаких «теоретических» рассуждений, поскольку характер изменений индуктивного эффекта атомов Hal в ряду от F к I можно определить из ФЭ спектров моно- и ди-пара-Hal-бензолов, приведенных в тех же работах [32, 60]. Вторая энергия ионизации ( $ЭИ_2$ ) из ФЭ спектров этих соединений

соответствует  $\pi$ -ЗМО симметрии  $a_2$  точечной группы  $C_{2v}$ . В то же время, ни одна из неподеленных пар атомов Hal ( $n_{Hal}$ ) не взаимодействует с  $\pi(a_2)$  по резонансному механизму, поскольку обе они имеют другую симметрию: одна –  $b_1$  и другая –  $b_2$ . А это означает, что смещение  $\pi(a_2)$  на шкале энергии в данных двух рядах Hal-бензолов целиком определяется только изменениями индуктивного эффекта атома Hal. И  $\pi(a_2)$  дестабилизуется в ряду от F к I-замещенным молекулам, в полном соответствии с хорошо известными базовыми принципами применения ТВ в ФЭС, которые ясно говорят о том, что индуктивный эффект галогенов уменьшается в ряду от F к I. В работе [60] упоминалась о возможности оценки изменений индуктивного эффекта в ряду по характеру сдвигов на шкале энергии ЗМО  $\pi(a_2)$  галогенбензолов, но таковая не была проведена авторами из-за их ошибочного мнения, что обе высшие бензольные  $\pi$ -ЗМО (как  $\pi(b_1)$ , так и  $\pi(a_2)$ ) взаимодействуют с  $n_{Hal}$  по резонансному механизму, который по этой причине якобы маскирует индуктивный эффект, не позволяя выделить его в чистом виде.

Других объяснений отсутствия корреляции между  $PC_1$  и  $\pi^*_{C=C}$  в галогенэтиленах и галогенбензолах предложено не было. Поэтому проблема остается нерешенной до сих пор.

### § 1.7. «Геометрические факторы» в теории возмущений

Попытка согласовать дестабилизацию  $PC_1$  в ряду F-этиленов с его отнесением к РФ с захватом электрона на ВМО  $\pi^*_{C=C}$ , предпринятая в работе [36], на выводы которой впоследствии часто ссылались другие авторы [10, 27, 31, 37, 38, 69, 70], также неубедительна. В работе [36] была выдвинута идея, что  $E(\pi^*_{C=C})$  при фторировании не уменьшается, как на то указывает

теория возмущений и квантово-химические расчеты, а увеличивается, и тем самым все-таки коррелирует с увеличением  $E(PC_1)$ , вопреки «первому впечатлению». Однако, для того, чтобы это увеличение  $E(\pi^*_{C=C})$  «получить», авторам [36] пришлось изменить (как и авторам концепции «мощности заряда») фундаментальные принципы ТВ. И если в вышеописанном случае были выдвинуты «новые» способы оценки одного из двух эффектов, используемого ТВ, – индуктивного, то здесь было сделано другое: кроме известных двух эффектов теории возмущений – индуктивного и резонансного, в нее был введен третий эффект: «геометрические факторы», а именно, изменение геометрии молекулы при замещении. «Основанием» авторам послужил известный факт, что связь  $C=C$  при фторировании молекулы этилена укорачивается. А в то же время, в качестве общего рассуждения часто звучит также, что укорочение связи соответствует стабилизации орбитали, ее обеспечивающей, в данном случае - ЗМО  $\pi_{C=C}$ . И тогда, суммируя эти два положения, авторы получили следующее: когда в структуре молекулы появляется еще один атом F, связь укорачивается, а значит, ЗМО  $\pi_{C=C}$  стабилизуется. А тогда «зеркальное отражение» этой ЗМО, т.е. ВМО  $\pi^*_{C=C}$  дестабилизуется. И эта дестабилизация ВМО  $\pi^*_{C=C}$  по величине оказывается больше, чем ее стабилизация от суммарного воздействия индуктивного и резонансного эффектов. Поэтому в итоге наблюдается рост энергии  $\pi^*_{C=C}$  при последовательном фторировании в ряду F-этиленов.

Однако, в приведенном рассуждении содержится та же ошибка «нанизывания эффекта на эффект». Действительно, продолжая это рассуждение, получим: когда связь  $C=C$  укоротилась в результате замещения молекулы атомом F, ЗМО  $\pi_{C=C}$  стабилизировалась, но уменьшение энергии ЗМО приводит, как известно, к укорочению соответствующей связи. Значит, связь  $C=C$  укоротится «еще раз», и т.д., вплоть до полного «схлопывания» двух атомов углерода. Путаница, которая возникает в данном случае, обусловлена

тем, что авторы [36] переставили местами причину и следствие. Исходным положением предложенной концепции является тезис о том, что энергия орбиталей зависит от геометрии молекулы. На самом же деле, наоборот: геометрия зависит от энергий орбиталей. Ядра движутся в электронном поле, и их равновесные положения устанавливаются в зависимости от структуры этого поля, то есть от вида и энергий МО. А когда вводится заместитель (еще один атом F, например), электроны этого заместителя вступают во взаимодействие с электронной оболочкой молекулы, изменяют ее, изменяются МО, то есть изменяется поле, и в результате ядра приобретают новые равновесные положения. При этом взаимодействие орбиталей молекулы и заместителя, если его рассматривать на языке ТВ, описывается только двумя эффектами – индуктивным и резонансным, и введение в ТВ еще одного эффекта, названного в работе [36] «геометрическими факторами», неправомерно. Интересно отметить, что ошибочное представление о том, что энергии МО зависят от геометрии молекулы, предопределило способ проведения квантово-химических расчетов в работе [36]. Они были выполнены в неоптимизированной геометрии, специально подобранной так, чтобы получить нужную дестабилизацию в ряду  $\pi^*_{C=C}$ . Понятно, что в расчетах, выполненных таким способом, всегда можно получить все что угодно, любой желаемый результат. Расчеты этих молекул, проведенные автором настоящей работы с оптимизацией геометрии по полной энергии, показали, например, в методе MNDO стабилизацию  $\pi^*_{C=C}$  от этилена к тетра-*F*-этилену на 2.6 эВ, как и следовало ожидать, в полном соответствии с результатами ТВ. Критерием качества расчетов обычно служит то, насколько хорошо они воспроизводят энергии ЗМО, известные из ФЭС. В данном случае этот критерий был выполнен.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что результаты исследования гомологических рядов галоген-замещенных соединений не соответствуют интерпретации  $PC_1$  как РФ. А тот факт, что во *F*- и *Cl*-

этиленах  $PC_1$  демонстрирует совершенно нежелательную корреляцию в ряду по энергии с триплетом  $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=C}$ , еще более усугубляет положение, поскольку этим свойством обладают электронно-возбужденные резонансы.

### § 1.8. Нарушения принципа сохранения симметрии состояния при диссоциации отрицательных молекулярных ионов

Как уже упоминалось выше, еще одна проблема, обусловленная отношением низкоэнергетичных РС (0–3 эВ) к РФ, состоит в постоянном нарушении принципа сохранения симметрии состояния ОМИ при диссоциации, выполнение которого было доказано В.И.Хвостенко (впервые на примере диметилсульфида [71]; в дальнейшем этот принцип был включен в число «Правил образования отрицательных ионов» [19]). И этот принцип можно было бы, по аналогии с оптической спектроскопией, назвать *Правилами отбора*, поскольку он указывает, какие из нескольких возможных путей диссоциации ОМИ будут наиболее вероятными. Однако, несмотря на установление этого принципа, в научной литературе никакой реакции на этот результат не последовало. Между тем, если этот результат учитывать, то тогда следовало бы признать, что все то отнесение низкоэнергетичных РС к РФ, которое принято делать, неверно, поскольку при таком отнесении во всех этих РС диссоциация ОМИ происходит с нарушением симметрии состояния. Например, в молекуле Cl-этилена (как и везде в остальных, рассмотренных выше соединениях и рядах, в том числе и во всех Cl-этиленах) в  $PC_1$ , регистрируемом при 1.28 эВ, который приписывают к РФ с захватом электрона на  $\pi^*_{C=C}$ , наблюдается пик ионов  $Cl^-$  с газокинетическими сечениями ( $\sigma \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ ) [9, 33, 41, 43]. По симметрии образование ионов  $Cl^-$  в этом РФ запрещено. И запрет возникает по следующим причинам. Действительно, симметрия состояния ОМИ в этом РФ –  $A''$  (группа  $C_S$ ), поскольку здесь ОМИ имеет один неспаренный электрон на  $\pi^*_{C=C}$ , а эта орбиталь является антисимметричной. (Последнее

обусловлено тем, что она меняет свой знак при отражении в плоскости симметрии молекулы.) В то же время, прямое произведение неприводимых представлений электронных состояний обоих продуктов диссоциации полносимметрично. Состояние иона  $\text{Cl}^-$  полносимметрично ( $A'$ ) потому, что он не имеет неспаренных электронов. А состояние второго продукта диссоциации – радикала  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^\bullet$  – полносимметрично потому, что он хоть и имеет неспаренный электрон, но таковой находится на полносимметричной ЗМО. Она представляет собой ЗМО  $\sigma_{\text{C-Cl}}$ , которая лежит в плоскости симметрии молекулы и не меняет свой знак при отражении в ней. В итоге:

$$A'(\text{Cl}^-) \times A'(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^\bullet) = A'(\text{продуктов}); A'(\text{продуктов}) \neq A''(\text{ОМИ})$$

Аналогичная ситуация имеет место в замещенных бензола, классическим примером чему может служить  $\text{Cl}$ -бензол. У него первое РС ( $\text{PC}_1$ ) при 0.77 эВ [56] относят к РФ с захватом электрона на НВМО  $\pi^*$ -типа симметрии  $b_1$ . Значит, симметрия электронного состояния такого ОМИ –  $B_1$ . А оба продукта – ион  $\text{Cl}^-$  и радикал  $\text{Ph}^\bullet$  полносимметричны ( $A_1$ ), так же, как в случае  $\text{Cl}$ -этилена. Поэтому и здесь мы имеем:

$$A_1(\text{Cl}^-) \times A_1(\text{Ph}^\bullet) = A_1(\text{продуктов}); A_1(\text{продуктов}) \neq B_1(\text{ОМИ})$$

На то, что симметрия состояния ОМИ  $\text{Cl}$ -бензола не сохраняется в процессе диссоциации, исследователи обратили внимание еще до работы В.И. Хвостенко. И для решения проблемы К. Коулсоном была предложена концепция [72], которая сводится к тому, что симметрия ОМИ не является строго  $B_1$ , так как его идеально плоская геометрия нарушается за счет колебаний, в результате чего происходит смешение двух состояний ( $B_1$  и  $A_1$ ). ОМИ из состояния  $B_1$  переходит в состояние  $A_1$ , поскольку кривые потенциальной энергии этих двух состояний пересекаются в области возбужденных колебательных уровней ОМИ. И запрет по симметрии снимается, так как диссоциация может осуществиться из состояния  $A_1$ . Эта концепция широко принята на сегодняшний день и ее постоянно цитируют.

Она, наверное, могла быть справедливой, учитывая известный факт: «все что в квантовой механике запрещено, в конце концов бывает разрешено». И только одно здесь плохо вяжется с запрещенными переходами – слишком большие сечения диссоциации и интенсивности пиков ионов  $\text{Cl}^-$ . Хотя и с этим как-то можно было бы, наверное, примириться, если бы не вмешивался еще один неприятный факт, который эту концепцию подрывает под самый корень. Во всех рядах Cl-содержащих соединений (как и содержащих другие атомы Hal), кроме первого РС<sub>1</sub>, относимого к РФ с захватом электрона на ВМО  $\pi^*_{\text{C}=\text{C}}$ , где наблюдается интенсивный пик ионов  $\text{Cl}^-$ , есть второе РС (РС<sub>2</sub>) (в Cl-этилене  $E(\text{РС}_2) = 2.9 \text{ эВ}$  [41, 43]), которое при этом общепринятом подходе невозможно отнести к чему либо иному, кроме как к РФ с захватом электрона на ВМО  $\sigma^*_{\text{C}-\text{Cl}}$ . И в этом РС<sub>2</sub>, если его отнесение верно, образование ионов  $\text{Cl}^-$  как раз разрешено. Однако же там этот процесс не реализуется. И если наличие запрещенного канала диссоциации, что имеет место в РС<sub>1</sub>, еще можно как-то объяснить, то понять, почему отсутствует разрешенный процесс (в РС<sub>2</sub>), видимо, невозможно. Скорее всего, именно этим обусловлен тот факт, что, насколько известно автору, никто вообще никогда не обращался к этой проблеме, хотя о РС<sub>2</sub> и об отсутствии там диссоциации ОМИ широко известно, просто как об экспериментальном факте, который можно видеть в любой статье, посвященной Hal-содержащим соединениям.

Вышеизложенное показывает, что с отнесением конкретных РС, регистрируемых в различных спектрах РЗЭ разных соединений, связано целое нагромождение неразрешимых противоречий. И по мере накопления экспериментальных данных в этой области в течение многих лет количество противоречий постоянно росло, с каждым из которых исследователям приходилось бороться, выдвигая одну гипотезу за другой.

В завершение этой части обзора, посвященной отнесению РС, нужно отметить, что на таких же позициях находится еще один автор, зарубежный,



а именно вышеупомянутый Л. Христофору со своей группой. Несмотря на то, что он нигде и никогда прямо не формулировал свое несогласие с РФ, о его отрицательном отношении к РФ можно судить по многим косвенным признакам. Кроме той знаменитой работы [42], где была показана аналогия процессов РЗЭ в С1-этанах и С1-этиленах, чем была сильно подорвана концепция РФ в С1-этиленах, о многом говорит и то, что эти авторы и в настоящее время, например, никогда не говорят о РФ, то есть, в их статья никогда не встречается этот термин. Кроме того, в настоящее время они либо занимаются КВФР при  $E = 0$ , отнесение которых не вызывает особых разногласий [73], либо, сталкиваясь с процессами РЗЭ при  $E_{эл} > 0$ , говорят уклончиво о захвате электрона на ВМО, не употребляя при этом термин «РФ», что обязательно сделали бы любые другие авторы. Между тем, простое упоминание о ВМО можно понимать двояко, учитывая, что захват электрона на ВМО происходит не только в РФ, но также и в ЭВФР. Такую двусмысленность в формулировках можно видеть, например, в работе [74], где авторами рассматривалось влияние температуры на сечения захвата низкоэнергетичных электронов (0 – 1 эВ) молекулами  $SF_6$ ,  $c-C_4F_6$  и  $C_6F_6$ , изученными с помощью МЭО. При обсуждении результатов авторы работы [74] упомянули о двух резонансных пиках в  $C_6F_6$  (при 0 и при 0.73 эВ) и отметили, что они образованы захватом электрона на две низшие  $\pi^*$  ВМО (где низшая дважды вырождена), но, тем не менее, не назвали механизм захвата как РФ. Еще одна сфера РЗЭ, где можно не обсуждать механизм захвата, которым отдает дань группа Л. Христофору, посвящена изучению самих процессов как таковых – взаимодействия медленных электронов (электронных реакций) с различными субстанциями: с плотными газами, жидкостями, молекулярными пленками на холодных поверхностях, кластерами и смесями [75, 76]. А в работе [76] авторы очень подробно обрисовывают некоторые принципы РЗЭ, но только не с точки зрения механизма захвата, а с точки зрения классификации упругого и неупругого

рассеяния. При этом и здесь даже само понятие «механизм захвата» ни разу не упоминается.

Таким образом, из всего вышесказанного можно видеть, что слишком большое количество проблем, связанных с интерпретацией РС из МСОИ, вынуждает с осторожностью подходить к применению общепризнанных подходов, поскольку в случае вкравшихся ошибок неудача может последовать и в попытке решения прикладных задач методом МСОИ. Поэтому в последующих главах настоящей работы представлены некоторые результаты, которые, возможно, позволяют разрешить проблемы, описанные в настоящем обзоре. Они же были использованы для решения задачи поиска связи «строение молекулы – биологическая активность». Но прежде чем переходить к прикладным аспектам настоящей работы, необходимо вначале представить результаты, посвященные чисто спектральной задаче отнесения РС, которая решалась с использованием двух других методов: ФЭС и УФС.

## Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой главе дано краткое описание физических основ и приборной техники трех экспериментальных методов, использованных в работе (МСОИ, ФЭС и УФС), а также применявшихся методов квантово-химических расчетов. Однако, поскольку физические принципы МСОИ были подробно представлены в Главе I, здесь соответствующая часть, касающаяся этого метода опущена, и сразу представлена характеристика масс-спектрометра ОИ, который был создан в течение многолетних усилий научным коллективом под руководством В.И. Хвостенко.

### § 2.1. Масс-спектрометр для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами

Прибор, который был использован в настоящей работе для получения масс-спектров ОИ РЗЭ, был создан группой В.А. Мазунова [77-82] в результате переоборудования промышленного масс-спектрометра статического типа МИ 1201. Изменения и дополнения, внесенные в конструкцию последнего, были продиктованы необходимостью перехода с регистрации положительных ионов в режиме электронного удара ( $E_{эл} = 70$  эВ), как то было предусмотрено в промышленном варианте, на регистрацию отрицательных ионов и на создание монокинетизированного пучка медленных электронов, взаимодействующих с молекулами исследуемого вещества в газовой фазе с энергией, варьируемой в интервале 0 – 15 эВ.

Блок-схема переоборудованного прибора приведена на рис. 4.

Применение метода разности задерживающих потенциалов позволяет монохроматизировать электроны до ширины на полувысоте до 0.1 эВ. Размеры ионизационной камеры (5) также существенны для получения узкого распределения электронов по энергиям и не превышает 7-8 мм. Детали ионного источника 2 – 6 подвергаются чернению для того, чтобы предотвращать появление рассеянных электронов, отсутствие которых

проверяется в процессе эксперимента «скавенжер-техники» с помощью реперного газа  $SF_6$ . Выталкивающий электрод 4 оказывает влияние на эффективность сбора отрицательных ионов и распределение электронов по энергиям.

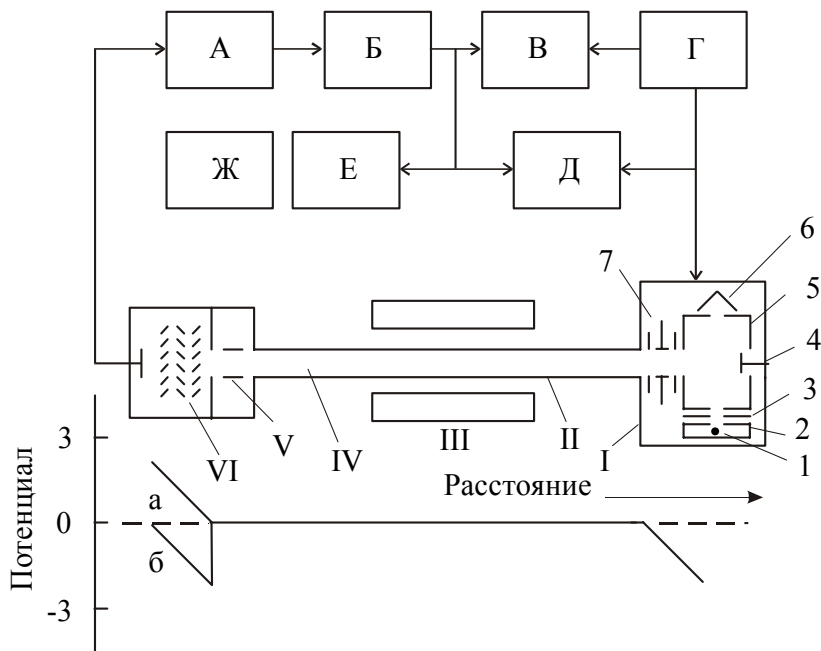


Рис. 4. Блок-схема масс-спектрометра, переоборудованного для регистрации отрицательных ионов в режиме РЗЭ. А – усилитель постоянного тока, Б – модулятор, В – двухкоординатный самописец, Г – блок развертки энергии электронов, Д – осциллограф, Е – КСП-4, Ж – блок питания отклоняющей системы; I – ионный источник (1- катод, 2 и 3 – диафрагмы, 4 – выталкивающий электрод, 5 – камера ионизации, 6 – приемник электронов, 7 – линзы ионной оптики: вытягивающий, фокусирующий и корректирующий электроды), II – камера анализатора, III – магнит анализатора, IV – область дрейфа ионов, V – отклоняющие пластины, VI – ВЭУ.

Одной из основных частей вновь созданной системы является ионный источник (I на рис. 4), в котором, помимо камеры ионизации 5, встроена конструкция, формирующая электронный луч с монокинетизированными медленными электронами. Ее элементом является катод (1), выполненный из вольфрама, который при нагревании от специального источника питания эммитирует в вакуум поток электронов. Две диафрагмы (2 и 3) с круглыми отверстиями, первая из которых – катодная коробка, находящиеся под

специально подобранными потенциалами, позволяют получить оптимальный электронный ток ( $\sim 1$  мкА) и вносят вклад в настройку ширины распределения электронов по энергии. Настройка электронного тракта ионного источника представляет собой сложную процедуру, так как на распределение электронов по энергии влияет несколько параметров, и осуществляется за счет контроля формы КЭВ реперного газа SF<sub>6</sub>, молекулы которого захватывают электроны практически нулевой энергии (собственная ширина резонанса составляет 0.002 эВ [83]).

1 Развертка по энергии электронного луча может осуществляться в приборе как вручную, так и в автоматическом режиме. Задающий энергию потенциал изменяется от  $\sim -1.5$  эВ, так как максимум КЭВ (а тем более потенциалы появления ионов, образующихся захватом тепловых электронов) может располагаться в отрицательной (по вольтметру) области. Поскольку камера 5 находится под потенциалом  $-5$  кВ, то для подачи потенциала развертки на двухкоординатный самописец используется схема, предложенная в [84].

Калибровка шкалы энергии электронов производится по максимумам КЭВ нескольких реперных пиков. Идеальным вариантом, страхующим от ошибок в масштабе и линейности шкалы можно считать калибровку по трем реперным пикам: SF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0 эВ) из SF<sub>6</sub>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (5.6 эВ) из NH<sub>3</sub> и Ph<sup>-</sup> (8 эВ) из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Многоатомные молекулы большинства соединений образуют отрицательные ионы с гораздо меньшими сечениями, чем  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>. Поэтому их невозможно регистрировать непосредственно коллектором, в связи с чем необходимо применение вторичного электронного умножителя (ВЭУ). С этой целью используются как правило жалюзные ВЭУ-2А с коэффициентом усиления до  $10^6$ , что позволяет регистрировать ионные токи до  $10^{-18}$  А.

Большинство фрагментарных ионов, образующихся по конкурирующим каналам диссоциации ОМИ за счет статистического распределения энергии по его колебательным степеням свободы [85], являются «вечноживущими». Но среди ОИ есть и такие, которые

нестабильны относительно выброса добавочного электрона (некоторые фрагментарные и все ОМИ), в результате чего образуется нейтральная компонента пучка, которая не имеет места в случае традиционной масс-спектрометрии положительных ионов. Поэтому в конструкции модифицированного прибора предусмотрены отклоняющие пластины V, установленные перед ВЭУ, что позволяет из общего пучка, прошедшего анализатор и содержащего как сами ОИ, так и нейтральную компоненту, выделить и измерить последнюю за счет того, что при подаче на пластины потенциала заряженная компонента – ОИ отклоняются из общего пучка и не попадают на первый динод ВЭУ. Тогда, получив таким образом величины ионного тока ( $I^-$ ) и тока нейтральной компоненты ( $I^0$ ), можно вычислить время жизни ОИ относительно автоотщепления электрона по формуле:

$$\tau = [t / \ln (1 + k_1 I^0 / k_2 I^-)] (M_x / M)^{1/2},$$

где  $t$  и  $M$  – время пролета области дрейфа и массовое число  $SF_6^-$ ,  $M_x$  – массовое число ОИ, а  $I^-$  – разность полного тока (без подачи потенциала на отклоняющие пластины) и тока нейтралей (с подачей такового). Из альтернативных подключений ВЭУ, в зависимости от того, заземлен первый или последний динод (а и б на рис. 4), предпочтителен первый. В этом случае ионы и нейтральные частицы, образующиеся в области дрейфа (IV), попадают на ВЭУ с одинаковой энергией, и коэффициенты вторичной эмиссии для них тогда оказываются близки ( $k_1 \approx k_2$ ). Когда же  $k_1 \neq k_2$ , сначала вычисляется отношение  $k_1/k_2$  для ионов репера, и только затем определяется  $\tau$  исследуемых ионов. При выборе реперного соединения также может возникнуть ошибка в определении  $\tau$  исследуемых ионов, поскольку  $\tau$  репера может быть известно неточно. Например, во многих работах ранее при выборе в качестве репера  $SF_6$  было использовано значение  $\tau(SF_6^-) = 68$  мкс. Однако, в дальнейших исследованиях было показано, что  $\tau(SF_6^-)$  зависит от условий эксперимента (видимо, от температуры стенок ионизационной камеры) и меняется от 50 до 140 мкс [86]. То есть, при обычных условиях

ионного источника процесс автоотщепления характеризуется, видимо, суммой экспонент. Поэтому измеренные с использованием репера величины  $\tau$  представляют собой достаточно хорошую оценку для сравнения относительных изменений этой величины, например, в ряду соединений, но являются, в то же время, грубым приближением к истинному времени жизни отрицательных ионов.

Интересно отметить, что абсолютные измерения величин  $\tau$  можно проводить, если осуществлять регистрацию в режиме счета импульсов ( $k_1 \approx k_2$ ). Границы измеряемых величин определяются, с одной стороны, временем пролета ионов через камеру анализатора П, а с другой – динамическим диапазоном регистрирующей схемы и рассеянием ионного пучка на молекулах остаточного газа. При заземленном первом диноде ВЭУ вся система регистрации находится под потенциалом первого динода, электрометрический вывод из вакуума делается с охранным кольцом, а в тракте предварительного усиления применяется двойное экранирование. Для вывода сигнала при записи масс-спектра или КЭВ ионов в этом случае требуется отделить его от высокого напряжения, что осуществляется применением модулятора.

Еще одна особенность МСОИ связана с тем, что молекулярные и многие фрагментарные ОИ являются временно живущими относительно автоотщепления электрона, то есть спонтанно выбрасывают лишний электрон. Нейтральные частицы, возникшие в результате этого выброса, находясь в поле анализирующего магнита, выбывают из пучка и обнаруживаются исключительно в области больших массовых чисел сплошным фоном. Такой эффект появления «хвоста» массового пика нейтральной компоненты может привести к кажущемуся ухудшению разрешающей способности прибора при работе с молекулярными ионами полиизотопных больших молекул, если величина  $\tau$  близка к  $10^{-5}$  с. По этой причине нельзя проводить прецизионные изотопные исследования с

нестабильными относительно выброса электрона отрицательными ионами, так как более  $10^{-4}$  ионного пучка смещается за счет сдвига нейтралей к смежным большим массовым числам.

Из других особенностей работы в резонансном режиме можно отметить также малолинейчатость масс-спектров ОИ и возникающую в связи с этим проблему калибровки шкалы по массовым числам. Эта проблема решается обычно двумя путями: либо осуществляется «связка» ( $m_1/m_2 = U_2/U_1$ , где  $U$  – ускоряющее напряжение;  $\Delta U < 1$  кВ), либо производится напуск реперных веществ.

Переоборудованный таким образом масс-спектрометр позволяет работать в режиме регистрации отрицательных ионов, образующихся при резонансных процессах. Сечение образования этих ионов  $10^{-20}$  см<sup>2</sup> и выше, т.е. позволяет исследовать многоатомные молекулы практически любых органических и элементоорганических соединений, не нарушая ни одну из основных характеристик прибора. При записи КЭВ ионов используется ток проходящих ионизационную камеру электронов  $10^{-6} - 10^{-5}$  А, при этом ширина распределения электронов на полувысоте составляет 0.3 – 0.4 эВ. Положения максимумов КЭВ определяется с точностью 0.1 эВ, а измерение  $\tau$  возможно в пределах  $10^{-6} - 10^{-2}$  с. Близко расположенные РС ОИ можно разрешить по энергии, сравнивая КЭВ ионов и нейтральных частиц, а положение максимумов при этом определить с точностью не хуже 0.2 эВ.

И последнее: напуск твердых веществ производился с помощью прямого ввода, имеющего прогрев ампулы с веществом, позволяющего напускать труднолетучие соединения с температурой возгонки в вакууме вплоть до 250° С. Одновременно в конструкции ионного источника предусмотрен другой прогрев – автономный прогрев камеры ионизации, способной выдерживать температуры примерно этой же величины, что позволяет исследовать температурную зависимость масс-спектра ОИ и формы КЭВ.



## § 2.2. Основные принципы фотоэлектронной спектроскопии

Физические принципы фотоэлектронной спектроскопии подробно изложены в ряде обзоров и монографий [87-92]. Рассмотрим их здесь в кратком виде.

В основе ФЭС свободных молекул лежит взаимодействие электромагнитного излучения определенной энергии с веществом, в результате которого наиболее вероятным процессом является ионизация молекул. Для процесса ионизации свободной невозбужденной молекулы закон сохранения энергии можно записать в виде следующего уравнения:

$$h\nu = I_i + E_k + K,$$

где  $h\nu$  – энергия кванта ионизирующего излучения,  $I_i$  – энергия связи электрона на  $i$  – орбитали (которая равна экспериментальной величине ЭИ),  $E_k$  – кинетическая энергия выбитых электронов,  $K$  – слагаемое, включающее в себя энергии колебательного и вращательного возбуждения положительного иона, а также его кинетическую энергию. Поскольку величина  $K$  на несколько порядков меньше величин  $I_i$  и  $E_k$  то в реальном эксперименте ее значением можно пренебречь. Характеристическое время фотоионизации ( $10^{-18}$  с) много меньше периода колебаний ядер ( $10^{-12} - 10^{-10}$  с), поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что удаление электрона при этом процессе происходит мгновенно при фиксированном ядерном остове, т. е. выполняется принцип Франка-Кондона.

Из уравнения  $h\nu = I_i + E_k + K$  следует, что при заданной энергии ионизирующих фотонов, каждая группа электронов с данной кинетической энергией  $E_k$ , соответствует процессу ионизации молекулы, когда удаляется электрон с определенной ЗМО<sub>*i*</sub> и при этом затрачивается энергия, равная  $I_i$  (или ЭИ<sub>*i*</sub>). В результате фотоионизации ион может образовываться в различных колебательных состояниях, каждому из которых соответствует своя ЭИ. Из всех таких процессов наиболее вероятным является вертикальный переход между кривыми Морзе молекулы и положительного

иона. Поэтому в ФЭ спектре вертикальной ЭИ соответствует положение максимума полосы фотоионизации. А переход между нулевыми колебательными уровнями исходной молекулы и иона соответствует адиабатической ЭИ, которая отвечает "началу" полосы.

Интерпретация ФЭ спектров, как правило, основывается на теореме Купманса [93], устанавливающей связь между энергиями полосы фотоионизации и соответствующей ЗМО. Из этой теоремы следует, что энергия ЗМО в приближении Хартри-Фока равна ЭИ электрона с этой орбитали, взятой с противоположным знаком:  $\varepsilon_i = -I_i$ . Необходимо подчеркнуть, что в теореме Купманса должны сравниваться вертикальные ЭИ, так как она предполагает, что геометрия молекулы и ее волновые функции при ионизации не изменяются [94].

В настоящее время для исследования электронного строения молекул используются две основные разновидности метода. Для измерения ЭИ валентных орбиталей используются источники света с излучением в области энергий вакуумного ультрафиолета (10 - 50 эВ). Этот метод называют ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопией. Для измерения энергий связи внутренних электронов молекулы используется более жесткое излучение (в рентгеновской области спектра). Такой метод называется рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией или электронной спектроскопией для химического анализа. В настоящих исследованиях был использован первый из вышеупомянутых методов, поэтому под термином ФЭС, в дальнейшем, будем понимать ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию.

При интерпретации ФЭ спектров используются следующие приемы [89]: сопоставление экспериментальных ЭИ с расчетными энергиями ЗМО; анализ колебательной структуры и формы полосы в спектре; построение корреляций ЭИ молекул с ЭИ атомов и групп атомов; рассмотрение индуктивного и мезомерного эффектов заместителей; учет зависимости

интенсивностей полос от типа и вырождения орбиталей; сопоставление спектров исследуемого соединения и его перфторированного аналога; сопоставление интенсивностей полос при изменении энергии ионизирующего излучения; применение ФЭС в комплексе с электронной спектроскопией пеннинг-ионизации [95].

### § 2.3. Теорема Купманса

Теорема Купманса широко используется для интерпретации ФЭ спектров молекул. Вместе с тем, необходимо отметить, что в общем случае МО положительного иона, образовавшегося в результате фотоионизации, могут значительно отличаться от орбиталей нейтральной молекулы. В ряде случаев исследования электронной структуры методом ФЭС показали, что теорема Купманса является слишком грубым приближением [96]. Приближение Купманса предполагает, что в процессе ионизации как ядерная, так и электронная конфигурации не претерпевают изменения. Это в значительной степени верно для ядер, движение которых достаточно медленно по сравнению со временем электронного перехода, однако электроны могут претерпевать значительные перестройки из-за образовавшейся вакансии. Этот эффект называется релаксацией (реорганизацией) электронов и оценивается энергией релаксации  $E_{рел.}$  Релаксация электронной оболочки, вызванная удалением одного электрона снижает ЭИ). Кроме того, выполнение этого соотношения может осложняться тем, что фотоионизация, изменяя число электронов в молекуле, может заметно изменять величину межэлектронных эффектов и, прежде всего, величину корреляционной энергии  $E_{кор}$ , непосредственно зависимой от числа парных взаимодействий. При этом  $E_{кор}$ , наоборот, увеличивает ЭИ. Тогда, с учетом поправок на энергии корреляции и релаксации можно записать:  $I_i = -\varepsilon_i + E_{кор} - E_{рел.}$  Величина энергии релаксации обсуждалась многими авторами [90, 97, 98]. Как показано в [92], энергия релаксации для

атомов увеличивается слева направо в ряду Периодической системы и имеет меньшие значения для делокализованных орбиталей, чем для локализованных при прочих равных условиях. Она также значительно увеличивается для внутренних электронных уровней и может достигать 10 эВ. Но в большинстве случаев для внешних валентных электронов  $E_{кор} \approx E_{рел}$ , поэтому эффекты корреляции и релаксации электронов компенсируют друг друга и теорема Купманса выполняется.

#### § 2.4. Фотоэлектронный спектрометр ЭС 3201

Электронный спектрометр ЭС 3201 для исследования структуры веществ в газовой фазе с ионизацией вакуумным ультрафиолетовым излучением предназначен для определения первых и более высоких адиабатических и вертикальных ЭИ. Прибор может быть использован также для анализа смесей газов и паров, идентификации и анализа компонент смесей, молекулы которых имеют различную структуру заполненных валентных МО и для определения содержания различных изомеров.

Действие электронного спектрометра основано на пространственном разделении электронов, выбиваемых из исследуемого вещества под действием вакуумного ультрафиолета, в электростатическом поле сферического конденсатора. Электронно-оптическая система спектрометра (рис. 5) состоит из трехэлектродной осесимметричной линзы (4), собственно энергоанализатора (6), в электрическом поле которого происходит разделение электронов по энергиям, и электронного умножителя (12), осуществляющего детектирование анализируемых электронов. Электронно-оптическая система спектрометра работает в режиме торможения электронов до заданной энергии анализатора. Анализатор может быть настроен на пропускание электронов с энергиями 2, 5, 10 или 20 эВ. Разделение электронов по энергиям и их фокусировка осуществляются в условиях высокого вакуума. Образование электронов исследуемого вещества

происходит в ионизационной камере (3) в результате взаимодействия пробы (2) с вакуумным ультрафиолетовым излучением (1). Для замедления и транспортировки полученных электронов используется трехэлектродная электронно-оптическая линза (4). Сформированный ею пучок поступает через входную щель (5) в энергоанализатор (6). Последний образован двумя

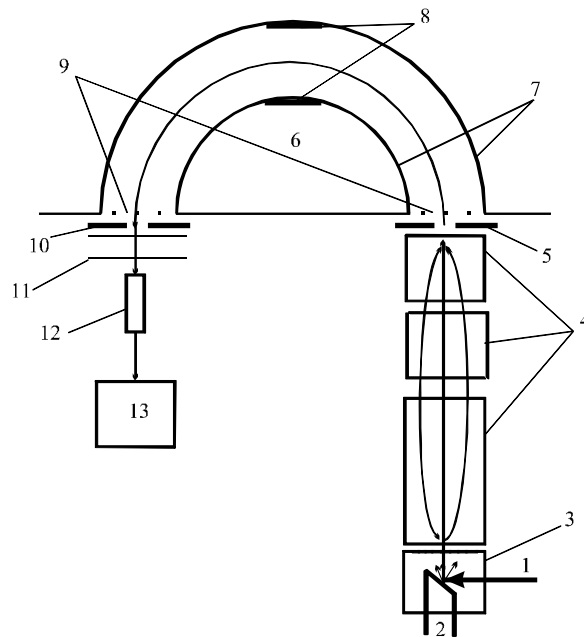


Рис.5. Электронно-оптическая схема электронного спектрометра ЭС 3201: 1 – вакуумное ультрафиолетовое излучение; 2 – исследуемый образец; 3 – ионизирующая камера; 4 – электроды электронной линзы; 5 – входная щель в энергоанализатор; 6 – энергоанализатор; 7 – основные электроды; 8 – дополнительные электроды; 9 – корректирующие электроды; 10 – выходная щель из энергоанализатора; 11 – сетка ускоряющая; 12 – электронный умножитель; 13 – счетчик импульсов, связанный с ЭВМ.

сферическими электродами, ограниченными в плоскости дисперсии углом  $180^{\circ}$  и в перпендикулярной плоскости углом  $90^{\circ}$ . Основная фокусировка электронов осуществляется основными электродами (7). Для улучшения фокусирующих свойств энергоанализатора в середине основных полусфер сделаны углубления, в которые вводятся изолированные дополнительные электроды (8). На входе в энергоанализатор и выходе из него для уменьшения влияния краевых полей на траектории движения электронов в плоскости фокусировки устанавливаются корректирующие электроды (9).

После прохождения энергоанализатора электроны попадают в поле ускоряющей сетки (11), а затем в электронный умножитель (12). Усиленный сигнал из электронного умножителя передается через согласующее устройство к счетчику импульсов (13), связанному с ЭВМ. В качестве электронного умножителя, осуществляющего детектирование анализируемых электронов по энергиям, используется умножитель ВЭУ-6 с непрерывно распределенными диодами. Напряжение развертки подается на ионизационную камеру ступенчато по командам ЭВМ с помощью цифрового генератора. Накопление сигнала в памяти ЭВМ производится синхронно со ступенчатой разверткой спектра. Накапливаемый спектр отображается на экране ЭВМ. Введение исследуемого вещества в электронный спектрометр производится через различные системы ввода. Для ввода газов и паров жидкостей используется система прямого ввода пробы. В случае работы с легколетучими жидкостями напуск пробы производится из внешней ампулы, а в случае труднолетучих жидкостей проба вводится через вакуумный шлюз непосредственно в ионизационную камеру в ампуле-испарителе, прогреваемой до температуры  $\sim 200^{\circ}$  С. Для калибровки электронных спектров исследуемого вещества служит система напуска реперных газов, позволяющая напускать реперные газы в камеру энергоанализатора во время анализа. В качестве реперного газа используется аргон (реперные пики 15,76 и 15,94 эВ). В качестве источника ультрафиолетового излучения (1), ионизирующего исследуемое вещество, используется проточная газоразрядная лампа постоянного тока, которая в условиях тлеющего разряда при низком давлении в гелии генерирует почти монохроматическое излучение с энергией 21,21 эВ. Вакуумная система прибора имеет две ступени дифференциальной откачки. Первая ступень откачки осуществляется форвакуумными насосами, создающие давление  $\sim 1$  Па. Вторая ступень откачки, обеспечивающая давление в энергоанализаторе и гелиоразрядной лампе  $\sim 2,6 \cdot 10^{-5}$  Па, выполняется диффузионными парортутными насосами.

Гелиоразрядная лампа и диффузионные парортутные насосы охлаждаются с помощью системы водяного охлаждения.

## § 2.5. Основные принципы УФ спектроскопии поглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Измерение интенсивности в электронных спектрах поглощения в видимой и УФ области основывается на сравнении интенсивностей падающего на вещество  $I_0$  и проходящего через него  $I$  потоков света. Отношение интенсивностей этих потоков называется пропусканием исследуемого образца  $T$ :  $T = I / I_0$ . Наиболее распространенной и удобной мерой поглощения в настоящее время является десятичный логарифм обратного пропускания. Эту величину принято называть оптической плотностью  $D$ , измеряется она в белах (Б):  $lg(I_0/I) = D$ . Стоит отметить, что в англоязычной литературе для  $lg(I_0/I)$  принято обозначение буквой  $A$ , от слова absorbance. В немецкой литературе часто оптическая плотность обозначается буквой  $E$  и называется экстинкцией (extinction – устар.). Согласно закону Бугера-Ламберта доля энергии, поглощаемой при прохождении потока света через исследуемый образец, связана с толщиной поглощающего слоя  $l$ :  $lg(I_0/I) = al$ . А. Бер установил, что во многих случаях показатель поглощения  $a$  пропорционален концентрации молекул  $c$  в растворе:  $a = Kc$ . Поэтому на практике для характеристики интенсивности электронных спектров используют объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера, записанного в логарифмической форме:  $D = \epsilon cl$ , где  $\epsilon$  – молярный показатель поглощения, называемый также молярным коэффициентом экстинкции или погашения. В системе СИ  $\epsilon$  измеряется в м<sup>2</sup>/моль. Но исторически сложилось так, что на практике часто концентрацию выражают в моль/л, толщину поглощающего слоя – в см, тогда  $\epsilon$  имеет размерность л / (моль·см). При сравнении значений  $\epsilon$ , полученных из разных литературных источников и выраженных в различных единицах, следует учитывать

соотношение между ними:  $\varepsilon$  (м<sup>2</sup>/моль) = 0,1 $\varepsilon$  [л / (моль·см)]. Показатель поглощения характеризует эффективное сечение молекулы при взаимодействии с фотоном. Помимо молярного показателя поглощения, в литературе используются также удельный ( $K$ ) и молекулярный ( $\sigma$ ) показатели поглощения:  $K = D / c'l$ ,  $\sigma = D / Nl$ , где  $c'$  – концентрация раствора в г/л, а  $N$  – число молекул поглощающего вещества в единице объема. Молярный коэффициент поглощения связан с теоретически рассчитываемой характеристикой интенсивности перехода – силой осциллятора (1.3.5):  $f = 4.31 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\omega) d\omega$ . Или, с учетом хаотического распределения линейных осцилляторов в поглощающей среде:  $f = 1.3 \cdot 10^{-8} \int \varepsilon(\omega) d\omega$ , где  $\omega$  – волновое число.

## § 2.6. Спектрофотометр SPECORD UV-VIS

Прибор SPECORD UV-VIS представляет собой регистрирующий двухлучевой спектрофотометр для измерения поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Он служит для регистрации оптической плотности  $D$  в зависимости от волнового числа  $\omega$  (см<sup>-1</sup>) =  $10^7 / \lambda$  (нм). Оптическая схема прибора представлена на рис. 6. Как можно видеть из него, свет от источника (лампа 1 или 2) в монохроматоре (состоящем из узлов 6-9) разлагается на спектр. Используемый для измерения пропускания монохроматический компонент излучения направляется через выходную щель (10) монохроматора на фотометрическое устройство, где он преобразуется модулятором (13) в прерывистый поток, который благодаря вращающемуся полукруглому зеркалу (14) попеременно проходит через сравнительный (18) и исследуемый (19) образцы. На детектор излучения (23) в виде фотоумножителя, следовательно, попадают ослабленные световые потоки сравнения и измерения, соответственно. Таким образом, на выходе фотоумножителя получают чередующиеся аналоговые электрические



сигналы, соответствующие световым потокам сравнения и измерения. После достаточного усиления в предусилителе оба сигнала разделяются и

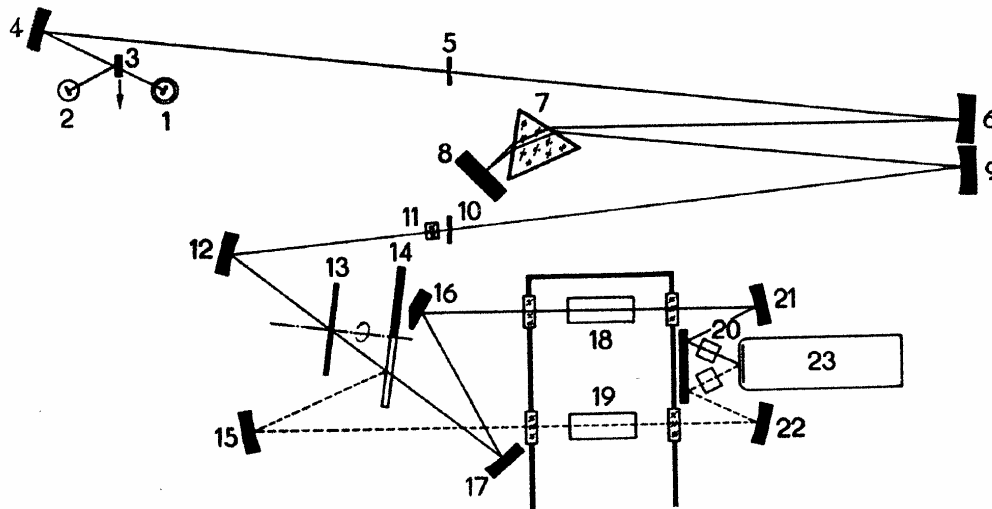


Рис.6. Оптическая схема спектрофотометра SPECORD UV-VIS: 1– дейтериевая лампа; 2 – лампа накаливания; 3 – зеркало для смены ламп; 4 – торическое зеркало; 5 – входная щель; 6, 9 – зеркала Эберта; 7 – призма из синтетического кварца; 8 – зеркало Литтрова; 10 – выходная щель; 11 – цилиндрическая линза; 12 – торическое зеркало; 13 – модуляторный диск; 14 – поворотное зеркало; 15, 17 – сферические зеркала; 16 – плоское зеркало; 18 – кювета канала сравнения; 19 – кювета канала измерения; 20 – кювета для рассеивающих проб; 21, 22 – вогнутые зеркала; 23 – фотоумножитель.

одновременно выпрямляются электронным демодулятором. Полученные в результате разделения сигналов измерения и сравнения аналоговые постоянные напряжения подаются на электрическую схему деления. Результат регистрируется листовым самописцем. Спектрофотометр оснащен двумя источниками излучения. Дейтериевая лампа (1) эмитирует сплошной спектр в ультрафиолетовой области. Ее диапазон применимости лежит в пределах от 6,7 эВ до 3,5 эВ (от  $54000\text{ см}^{-1}$  до  $28000\text{ см}^{-1}$ ). Лампа накаливания (2) в 30 Вт испускает непрерывный спектр высокой интенсивности в области видимого света. Она служит источником излучения в диапазоне от 3,8 эВ до 1,6 эВ ( $30800\text{ см}^{-1}$  –  $12500\text{ см}^{-1}$ ). Тороидальное зеркало (4) отображает источники излучения в плоскости входной щели (5) монохроматора. Смена излучения осуществляется путем автоматического включения плоского

зеркала (3) в ход лучей во время перехода от УФ диапазона к видимому. Монохроматор выделяет из непрерывного спектра источника излучения необходимый для измерения монохроматический свет. Проходящий через входную щель (5) пучок лучей попадает на вогнутое зеркало (6), которое проецирует лежащую в его фокальной плоскости входную щель в бесконечность, направляя на призму (7) пучок параллельных лучей. Призма, изготовленная из синтетического кварца, разлагает падающий свет вследствие зависимости показателя преломления от волнового числа в спектр. После отражения от зеркала Литтрова (8) излучение второй раз проходит через призму, благодаря чему достигается удвоенное значение дисперсии. Вогнутое зеркало (9) фокусирует монохроматические пучки параллельных лучей в плоскости выходной щели (10). Изменение волнового числа осуществляется путем вращения зеркала Литтрова (8) вокруг оси, параллельной преломляющему ребру призмы. Выходная щель монохроматора отображается тороидальным зеркалом (12) в плоскости вращающегося диска модулятора (13), преобразовывающего постоянный поток монохроматического света в прерывистый поток с частотой 400 Гц. Этот прерывистый световой поток попеременно направляется вращающимся полукруглым зеркалом (14) по пути измерения (в случае отклонения вращающимся зеркалом) и сравнения (в случае прямого прохождения). Частота чередования пучков измерения и сравнения равна 25 Гц. В моменты переключения непрозрачный интервал модуляторного диска (13) перекрывает ход лучей, обеспечивая таким образом разделение сигналов сравнения и измерения в ходе их дальнейшего электронного преобразования.

### **§ 2.7. Влияние растворителя на спектр поглощения**

Если молекулы исследуемого соединения окружены молекулами растворителя, то энергия и интенсивность полос в спектре поглощения этого

соединения изменяются по сравнению с его спектром в газовой фазе. Это обусловлено взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества. За счет этого межмолекулярного взаимодействия (ММВ) энергия молекулы растворенного вещества понижается. Но поскольку в различных стационарных состояниях молекула имеет различные физические характеристики (форму, дипольный момент), энергия ММВ, зависящая от этих характеристик, будет различной для каждого из состояний молекулы (основного и возбужденных). Следовательно, энергия каждого состояния при переходе от газа к раствору понижается по-разному, что приводит к изменению энергии переходов. Кроме этого, при переходе молекулы в возбужденное состояние, происходит перемещение заряда, в результате чего создается дипольный момент. Энергия создания такого диполя зависит от диэлектрической постоянной окружающей среды и меняется при переходе от вакуума к конденсированной среде, приводя к смещению полосы. Это смещение, называемое динамическим или поляризационным сдвигом, присутствует всегда, даже если энергия ММВ не меняется при возбуждении молекулы.

При исследовании смещения полос необходимо также учитывать возникновение так называемых франк-кондовских состояний. Поглощающая свет молекула находится в равновесии с окружающими ее молекулами растворителя, распределенными вокруг в соответствии с минимумом энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий, определяемой значением дипольного момента и поляризуемости изучаемой молекулы. Перемещение и переориентация окружающих молекул происходит за время, сравнимое с периодом вращательного движения молекул ( $10^{-11} \div 10^{-13}$  с). Электронный переход происходит за  $10^{-15} \div 10^{-16}$  с. Следовательно, молекула в возбужденном состоянии с изменившимися параметрами (дипольным моментом и структурой) находится в прежнем окружении молекул растворителя, обусловленном параметрами невозбужденной молекулы. Это

неравновесное состояние, в котором оказалась молекула сразу же после поглощения кванта имеет более высокую энергию, чем равновесное возбужденное состояние этой же молекулы, и называется франко-кондовским состоянием. Это аналогично тому, что в соответствии с принципом Франка-Кондона в результате электронного перехода молекула попадает в состояние, не соответствующее равновесному расположению ядер. Вследствие образования франко-кондовских состояний энергия возбуждения становится больше, чем при равновесных конфигурациях, а энергия испускания из этого возбужденного состояния становится меньше. Поэтому положение полос в спектре поглощения, полученного в растворе, изменяется по сравнению с их положением в спектре, полученным в газовой фазе, и при этом также не соответствует их положению в спектре испускания. Полосы в спектрах испускания смещаются в область меньших энергий.

Наиболее полное теоретическое рассмотрение влияния растворителя на положение, интенсивность и форму полос рассмотрено в работах Бахшиева [88]. Ограничимся кратким качественным рассмотрением влияния растворителя на спектры поглощения, необходимым для практического применения. Спектры поглощения в неполярных растворителях (в частности в n-углеводородах), как правило, сохраняют большинство характерных черт спектров в газовой фазе; положение и интенсивность максимумов поглощения изменяется незначительно. Полярные растворители вызывают заметно больший сдвиг полос спектра и размытие колебательной структуры. Характер влияния растворителя на положение и вид электронных полос зависит от природы перехода, обуславливающего соответствующую полосу. При замене неполярного растворителя полярным полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов обычно смещаются в область больших длин волн, хотя это выполняется не всегда. Например, для  $L_b$  полосы бензола, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, при замене неполярного растворителя полярным наблюдается синий

(гипсохромный) сдвиг: энергия  $L_b$  полосы бензола в октане – 4.79 эВ, в метаноле – 4.91 эВ, в воде – 4.93 эВ.

Полосы, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$  переходам в полярных растворителях смещаются в область меньших длин волн (больших энергий). Это объясняется стабилизацией неподеленной электронной пары, т.е. понижением  $n$ -орбитали в основном электронном состоянии из-за сольватации или, в частности, при образовании водородной связи с молекулами растворителя. Подобное влияние растворителя можно проиллюстрировать на примере ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ : полоса  $n \rightarrow \pi^*$  перехода смещается от 4.44 эВ в гексане до 4.48 эВ в хлороформе, 4.56 эВ в этаноле, 4.59 эВ в метаноле и 4.69 эВ в воде. Этот эффект, называемый иногда “сольватационным смещением”, является одним из удобных признаков различия природы электронного перехода у наблюдаемых полос.

Е. Косовер [99] предложил в качестве эмпирической меры полярности растворителя принять энергию перехода в ккал / моль ( $Z$ -величина), взяв за стандарт высокочувствительную к влиянию растворителя полосу поглощения соответствующую переходу с переносом заряда в комплексе иодид-1-этил-4-карбоксиметоксипиридиния (табл.1).

## § 2.8. Квантово-химические расчеты

В настоящей работе квантово-химические расчеты были выполнены с применением пакета программ HyperChem7. Для расчетов электронного строения основного состояния молекул в газовой фазе применялись полуэмпирические методы квантово-химических расчетов MNDO, AM1, PM3, MNDO/d, а также метод *ab initio* с базисами Minimal (STO-3G), Small (3-21G) и Medium (6-31G<sup>\*</sup>). Для расчетов электронных спектров синглетно-возбужденных молекул применялись методы MNDO/d и *Ab Initio* с базисами Small (3-21G) и Medium (6-31G<sup>\*</sup>). При этом сначала производилась оптимизация геометрии молекулы по полной энергии, а затем расчет

возбужденных состояний. При расчетах возбужденных состояний молекул учитывалось конфигурационное взаимодействие, в расчет которого включались от 5 ЗМО и 5 ВМО до 9 ЗМО и 9 ВМО, в зависимости от числа исследуемых электронных переходов.

Таблица 1

Значения энергий перехода с переносом заряда в комплексе иодид-1-этил-4-карбоксиметоксипиридиния.  $Z$  – энергия перехода в ккал/моль;  $E$  – энергия перехода в эВ;  $\Delta E$  – смещение энергии перехода в растворителе относительно ее энергии в изооктане

Растворитель	$Z$	$E$	$\Delta E$
Изооктан	60,1	2,61	0
Пиридин	64,0	2,78	0,17
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	64,2	2,79	0,18
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	65,7	2,85	0,24
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	68,5	2,97	0,36
$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	71,1	3,08	0,47
$\text{CH}_3\text{CN}$	71,3	3,09	0,48
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	79,6	3,45	0,84
$\text{H}_2\text{NCHO}$	83,3	3,61	1,00
$\text{CH}_3\text{OH}$	83,6	3,63	1,02
$\text{H}_2\text{O}$	94,6	4,10	1,49

### **Глава III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЯХ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ**

#### **§ 3.1. Зависимость энергий электронно-возбужденных резонансов от энергий молекулярных орбиталей в ртутно-органических соединениях**

Один из важнейших аспектов в процедуре интерпретации резонансной картины МСОИ, использованных в настоящей работе, базируется на идее, выдвинутой ранее В.И. Хвостенко в качестве главного стратегического пути развития метода МСОИ и заключающейся в том, что для установления природы РС, регистрируемых в спектрах РЗЭ (в частности, в МСОИ), необходимо отталкиваться от данных о молекулярных орбиталях исследуемых соединений.

Идея В.И. Хвостенко была основана на вполне понятном соображении, что, поскольку и захват добавочного электрона происходит на одну из ВМО в любом РС, и возбуждение «собственного» электрона молекулы в ЭВФР связано с определенными ЗМО и ВМО, характеристики РС, в частности, его энергия, должны зависеть от характера этих орбиталей и их энергий. И потому должна существовать связь между энергиями МО исследуемого соединения, задействованными в РС, и положениями этих РС на шкале электронной энергии. И в качестве первого примера справедливости этой идеи и ее практической пользы при решении проблем классической химии, в данном случае – проблемы аномальной реакционной способности ртутноорганических соединений – послужило исследование этих объектов методом МСОИ.

Изученные соединения были интересны тем, что в них наблюдались необычные химические свойства, характерные скорее для ароматических соединений (высокая лабильность связи углерод – металл и протекание отдельных реакций с переносом реакционного центра на кислород), которые

академик А.Н. Несмеянов объяснял наличием в молекулах этих веществ сопряжения между  $\sigma$  (Hg–C) связью и  $\pi$ -связью C=C или C=O группы, то есть эффектом  $\sigma, \pi$  – сопряжения [100, 101]. При этом было особо отмечено, что выпадение части ртутноорганических соединений из общей закономерности связано с пространственными ограничениями этого эффекта, то есть с конформацией молекул, которая в некоторых молекулах приводит к ортогональному пространственному расположению соответствующих  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, что и препятствует сопряжению. Препятствия возникают и эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения исключается в такой конформации, когда  $\sigma$  (Hg–C) связь лежит в узловой плоскости  $\pi$ -системы. Эти пространственно-геометрические обстоятельства послужили краеугольным камнем в работах группы А.Н. Несмеянова по исследованию эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения в ртутноорганических соединениях [100, 101 и др.], которые были построены на сопоставлении различных экспериментальных, спектральных данных двух групп исследуемых соединений – одной, где конформация допускает сопряжение, и второй, где не допускает. И они же, те же самые пространственно-геометрические факторы, послужили основой для изучения означенной проблемы методом МСОИ РЗЭ [102].

Хорошо известно, что сопряжение между МО возможно, если они достаточно близки друг к другу по энергии и имеют одну симметрию (либо одинаково ориентированы пространственно, если молекула не имеет симметрии). И тогда они могут взаимодействовать между собой, что собственно и является проявлением сопряжения между ними. В то же время, наличие взаимодействия между двумя МО должно привести к смещению каждой из них на шкале энергии: взаимодействующие орбитали раздвигаются. А отсюда следует, что изучая разницу в положениях на шкале энергии МО двух групп соединений, можно установить, имеется ли общее отличие в величинах  $E(\text{МО})$  первой группы от второй. Будучи обнаруженным, такое отличие означало бы наличие взаимодействия МО

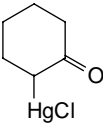
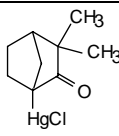
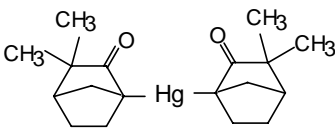
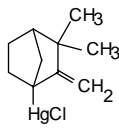
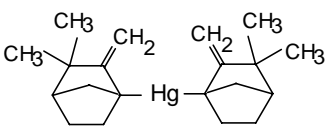


межу собой в молекулах первой группы, и, тем самым, подтвердило бы существование эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения в этих соединениях, позволяя указать на него как на причину их аномальных химических свойств. А поскольку МСОИ РЗЭ как раз и имеет необходимую характеристику – энергию РС, зависящую от МО, она, следовательно, и была признана одним из тех методов, с помощью которого возможно выявить смещения интересующих нас МО: по резонансной картине, по смещениям РС.

Таким образом, руководствуясь этими соображениями, исследование эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения в ртутноорганических соединениях методом МСОИ РЗЭ было выполнено на сопоставлении масс-спектров ОИ РЗЭ двух групп представителей ряда: в одной из которых  $\sigma, \pi$  – сопряжение по геометрии возможно (таблица 2, группа А), а в другой оно заведомо отсутствует (таблица 2, группа Б).

Полученные масс-спектры ОИ РЗЭ соединений I-IX (рис. 7 и 8) характеризуются четырьмя резонансными областями захвата электрона на шкале  $E_{эл}$ : первая ( $PC_0$ ) реализуется при  $E_{эл} = 0$  эВ (не показана на рис. 7 и 8), вторая ( $PC_1$ ) – при  $E_{эл} = 3 - 4$  эВ, третья ( $PC_2$ ) – при  $E_{эл} = 5 - 6$  эВ, и еще одна ( $PC_3$ ) – при  $E_{эл} = 7 - 8$  эВ. Указанные РС представлены тремя каналами диссоциации в разных сочетаниях и с различными интенсивностями:  $Cl^-$ ,  $(HgCl)^-$  и  $(M-HgCl)^-$ . Там же, на рис. 7 и 8 для каждого соединения приведена кривая полного ионного тока (пунктир) всех фрагментарных ионов соответствующего масс-спектра ОИ РЗЭ, полученная суммированием КЭВ всех фрагментарных ионов. Кривая полного ионного тока, обозначенная на рис. 7 и 8 как  $\sum I_k$ , отражает сами резонансные процессы захвата электрона молекулой при разных  $E_{эл}$  как таковые, описывает формирование самого «исходного» ОМИ. Неточность такого описания, то есть неполное

Группа А: ртутьсодержащие соединения, конформация которых допускает сопряжение между  $\pi$ -МО двойной связи  $C=O$  или  $C=C$  и  $\sigma$ -МО связи  $C-Hg$  (соединения I-V); группа Б: представители ряда, где сопряжение невозможно ввиду расположения связи  $C-Hg$  в узловой плоскости двойной связи (соединения VI-IX).

Группа А ( $\sigma, \pi$ – сопряжение возможно)		
	$\alpha$ -хлор-ртутициклогексанон	I
$HC(=O)-CH_2-HgCl$	хлорртутиацетальдегид	II
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-HgCl$	1-хлорртути-2-бутанон	III
$Hg-[CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2]_2$	1-ртути-бис-(2-бутанон)	IV
$CH_2=CH-CH_2-HgCl$	аллилртутихлорид	V
Группа Б ( $\sigma, \pi$ – сопряжение невозможно)		
	$\alpha$ -хлор-ртутикамфенилон	VI
	$\alpha$ -ртути-бис-камфенилон	VII
	$\alpha$ -хлор-ртутикамфен	VIII
	$\alpha$ -ртути-бис-камфен	IX

совпадение кривой  $\Sigma I_k$  с истинной кривой образования ОМИ, обусловлено только тем, что кривая  $\Sigma I_k$  не учитывает ту компоненту функции ОМИ ( $E_{эл}$ ), которая соответствует ОМИ, разрушенным за счет автоотщепления

электрона. Поскольку в пределах данного резонанса доля этих ОМИ возрастает с ростом  $E_{эл}$ , то максимум кривой  $\Sigma I_k$ , по сравнению с истинной

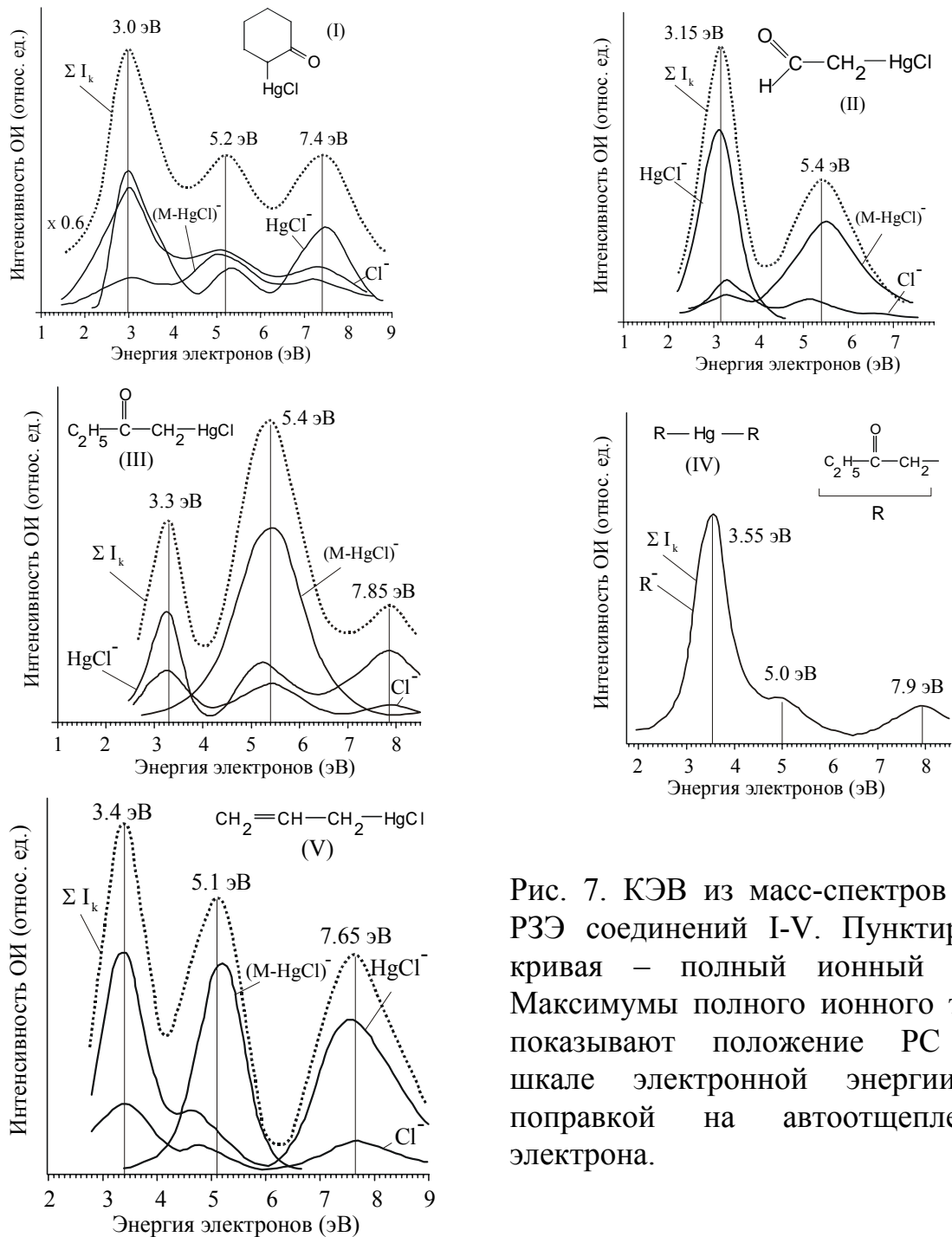


Рис. 7. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ соединений I-V. Пунктирная кривая – полный ионный ток. Максимумы полного ионного тока показывают положение РС на шкале электронной энергии с поправкой на автоотщепление электрона.

кривой ОМИ, должен быть несколько смещен влево (в сторону меньших энергий). Но это – систематическая ошибка, которая не должна повлиять на результаты анализа резонансной картины, поскольку таковой базируется на сравнении относительных смещений РС на шкале энергии.

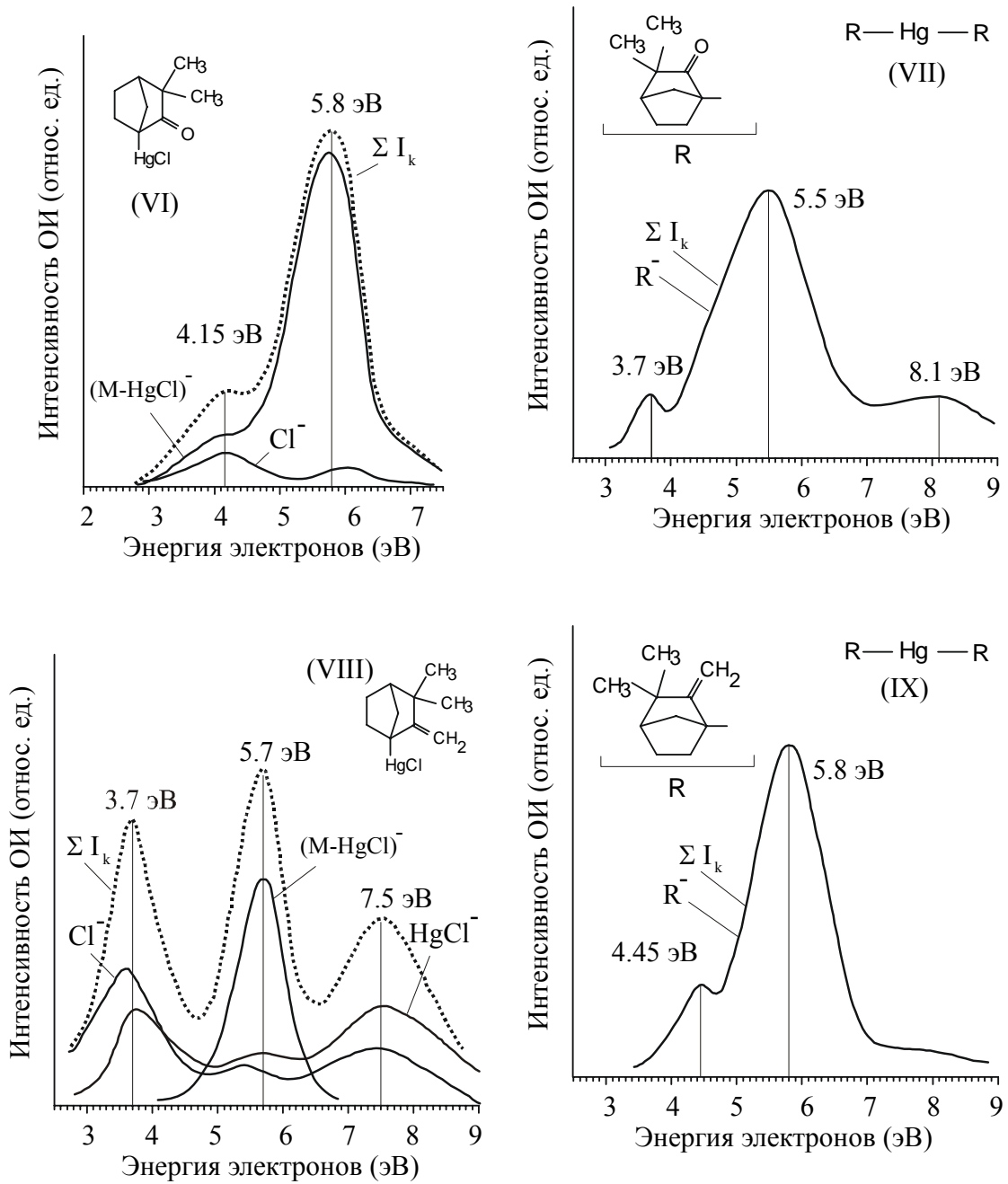


Рис. 8. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ соединений VI-IX. Пунктирная кривая – полный ионный ток. Максимумы полного ионного тока показывают положение РС на шкале электронной энергии с поправкой на автоотщепление электрона.

Из [рис. 7](#) и [8](#), а также из [рис 9](#), где энергии РС из соединений I – IX приведены в виде корреляционной диаграммы уровней, видно, что положения максимумов РС<sub>1</sub> и РС<sub>2</sub> для соединений группы А, то есть тех, в молекулах которых возможно  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжение, лежат левее на шкале

энергии электронов, чем положения аналогичных максимумов для соединений группы Б. Для группы А, например,  $E(PC_1) \approx 3.5 - 3.7$  эВ и  $E(PC_2) \approx 5 - 5.4$  эВ, в то время как для группы Б  $E(PC_1) \approx 3.7 - 4.5$  эВ и  $E(PC_2) \approx 5.5 - 5.8$  эВ. (Но, в то же время, следует отметить, что в случае  $PC_3$  аналогичной закономерности не наблюдается.) Это означает, что

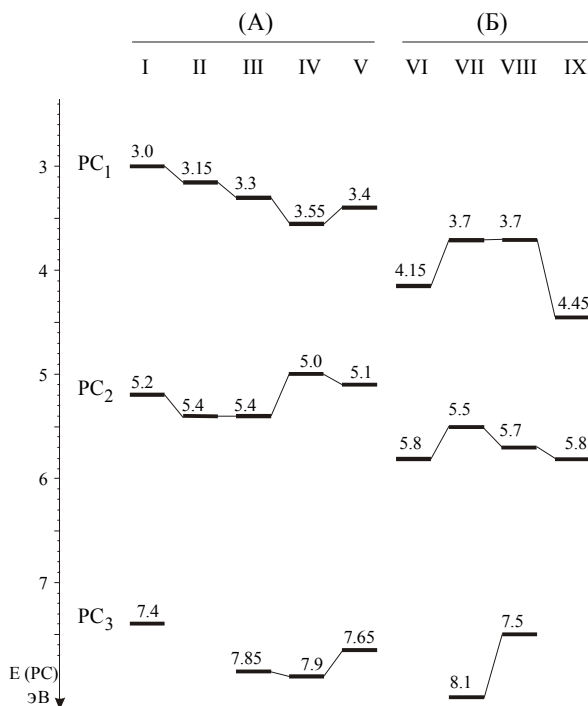


Рис. 9. Положения на шкале энергии РС из масс-спектров ОИ РЗЭ ртутьсодержащих соединений: группы А, где возможно  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжение, и группы Б, где  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжение невозможно в силу особенностей пространственного строения молекул.

энергетическое расстояние между ЗМО и ВМО, связанными с  $PC_1$  и  $PC_2$ , в молекулах группы А, по-видимому, меньше, чем то же самое расстояние в группе Б. То есть отсюда видно, что наблюдаемое на  $PC_1$  и  $PC_2$  явление согласуется с предполагаемой картиной смещения МО под влиянием  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения в молекулах группы А.

И эта же картина подтверждается результатами квантово-химических расчетов молекул ртутноорганических соединений изученного ряда, выполненных методом MNDO/d (рис. 10). Выбор метода MNDO/d был обусловлен в данном случае тем, что именно он обеспечивает наилучшее воспроизведение экспериментальных значений  $E(ЗМО)$ , которые известны

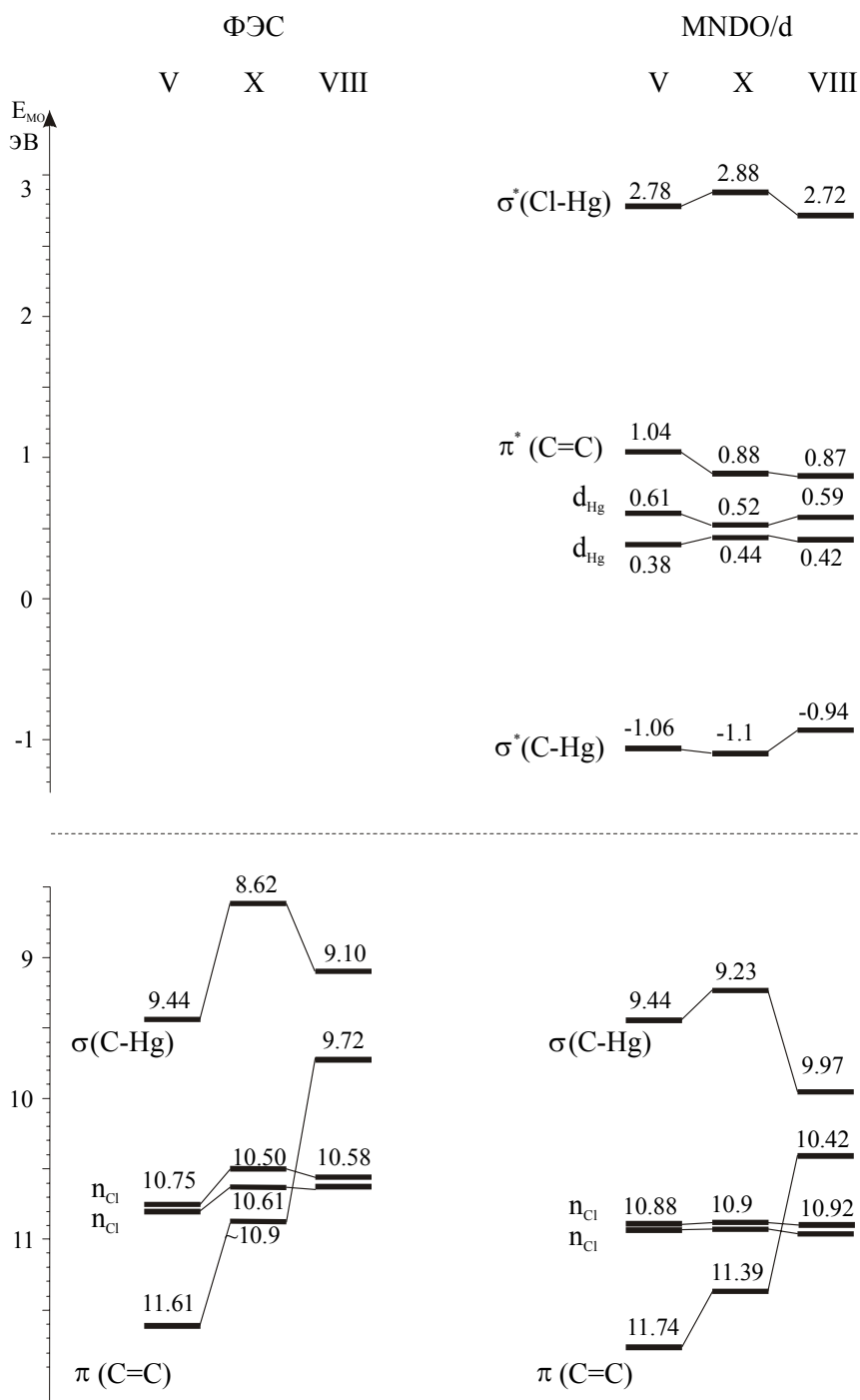


Рис. 10. Энергии ионизации из фотоэлектронных спектров и молекулярные орбитали из расчетов MNDO/d ртутноорганических соединений V, X и VIII;

структурная формула соединения X: C1=CCCCC1CH2HgCl

из ФЭС для многих представителей данного класса, в том числе и для двух, изученных в настоящей работе методом МС ОИ РЗЭ (аллилмеркурхлорида (V) и  $\alpha$ -Cl-меркуркамфена (VIII), [таблица 2](#)). Соответствие между ФЭС и

расчетами MNDO/d на примере трех представителей ряда (V, X и VIII, из которых соединение X не было изучено с помощью МС ОИ, но которое удобно для проводимого сравнения) видно, что расчет повторяет не только качественную картину взаимодействия МО в этих молекулах, но также и количественные характеристики взаимодействия, близко отражая абсолютные экспериментальные значения  $E$  (ЗМО), известные для них как ЭИ из ФЭС. Таким образом, из **рис. 10** также видно, что две ЗМО, способные вступать в  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжение, а именно  $\sigma$  (Hg-C)  $\pi$  (C=C), в молекулах V и X, где сопряжение возможно по геометрии, значительно раздвинуты на шкале энергии, вступая во взаимодействие друг с другом, в то время как в молекуле VIII, где сопряжение между ними невозможно, они сближены. РС<sub>1</sub> и РС<sub>2</sub> из МСОИ отражают это взаимодействие потому, что оба они, будучи электронно-возбужденными резонансами, связаны с высшей ЗМО, каковой является в данном случае  $\sigma$  (Hg-C). И поэтому смещение орбитали  $\sigma$  (Hg-C) в область меньших энергий (дестабилизация) при наличии указанного  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения, действительно должно приводить к подобному же смещению РС. Все это также хорошо иллюстрируется квантово-химическими расчетами электронных спектров нейтральной молекулы, а именно – синглетных электронно-возбужденных состояний. В **таблице 3** и на **рис. 11** приведены данные такого расчета для аллилмеркурхлорида V. В **таблице 3** можно видеть полную картину синглетных электронно-возбужденных состояний аллилмеркурхлорида, где наиболее интенсивные выделены жирным шрифтом. Они же, наиболее интенсивные показаны на **рис. 11**, в нижней его части, для сравнения с резонансной картиной, которая приведена в верхней части **рис. 11**.

Из **рис. 11** видно соответствие в расположении на шкале энергии резонансных пиков из масс-спектров ОИ и наиболее интенсивных расчетных синглетов, откуда можно заключить, что материнским состоянием для РС<sub>1</sub>

Электронные переходы в синглетные возбужденные состояния молекулы аллилмеркурхлорида (соединение V) по данным расчета электронного спектра методом MNDO/d.

№ (S)	$\lambda$ (nm)	Сила осц.	E (эВ)	ЗМО $\rightarrow$ ВМО
<b>S<sub>1</sub></b>	<b>333.73</b>	<b>0.307</b>	<b>3.71</b>	<b><math>\sigma</math> (C-Hg) <math>\rightarrow</math> <math>\sigma^*</math> (C-Hg)</b>
S <sub>2</sub>	268.84	0.002	4.61	$n^1$ (Cl) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C-Hg)
S <sub>3</sub>	268.61	0.011	4.62	$n^2$ (Cl) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C-Hg)
<b>S<sub>4</sub></b>	<b>246.31</b>	<b>0.150</b>	<b>5.03</b>	<b><math>\sigma</math> (C-Hg) <math>\rightarrow</math> <math>d^1</math> (Hg)</b>
<b>S<sub>5</sub></b>	<b>231.1</b>	<b>0.322</b>	<b>5.36</b>	<b><math>\sigma</math> (C-Hg) <math>\rightarrow</math> <math>d^2</math> (Hg)</b>
<b>S<sub>6</sub></b>	<b>218.83</b>	<b>0.165</b>	<b>5.67</b>	<b><math>\sigma</math> (C-Hg) <math>\rightarrow</math> <math>\pi^*</math> (C=C)</b>
<b>S<sub>7</sub></b>	<b>203.7</b>	<b>0.255</b>	<b>6.09</b>	<b><math>\pi</math> (C=C) <math>\rightarrow</math> <math>\sigma^*</math> (C-Hg)</b>
S <sub>8</sub>	189.26	0.002	6.55	$n^1$ (Cl) $\rightarrow$ $d^1$ (Hg)
S <sub>9</sub>	185.87	0.013	6.67	$n$ (Cl) $\rightarrow$ $d$ (Hg)
S <sub>10</sub>	183.89	0.0	6.74	$n$ (Cl) $\rightarrow$ $d$ (Hg)
S <sub>11</sub>	167.99	0.047	7.38	$\pi$ (C=C) $\rightarrow$ $d^2$ (Hg) $\pi$ (C=C) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C=C)
<b>S<sub>12</sub></b>	<b>164.48</b>	<b>1.217</b>	<b>7.54</b>	<b><math>n</math> (Cl) <math>\rightarrow</math> <math>d</math> (Hg)</b> <b><math>n</math> (Cl) <math>\rightarrow</math> <math>d</math> (Hg)</b>

является S<sub>1</sub>, для PC<sub>2</sub>, которое имеет скорее всего несколько компонентов, – группа синглетов S<sub>4</sub> – S<sub>7</sub>, а для PC<sub>3</sub> – синглет S<sub>12</sub>. Это соответствие картины PC и S, во-первых, показывает справедливость интерпретации PC<sub>1</sub>, PC<sub>2</sub> и PC<sub>3</sub> как электронно-возбужденных резонансов, а, во-вторых, дает ответ на



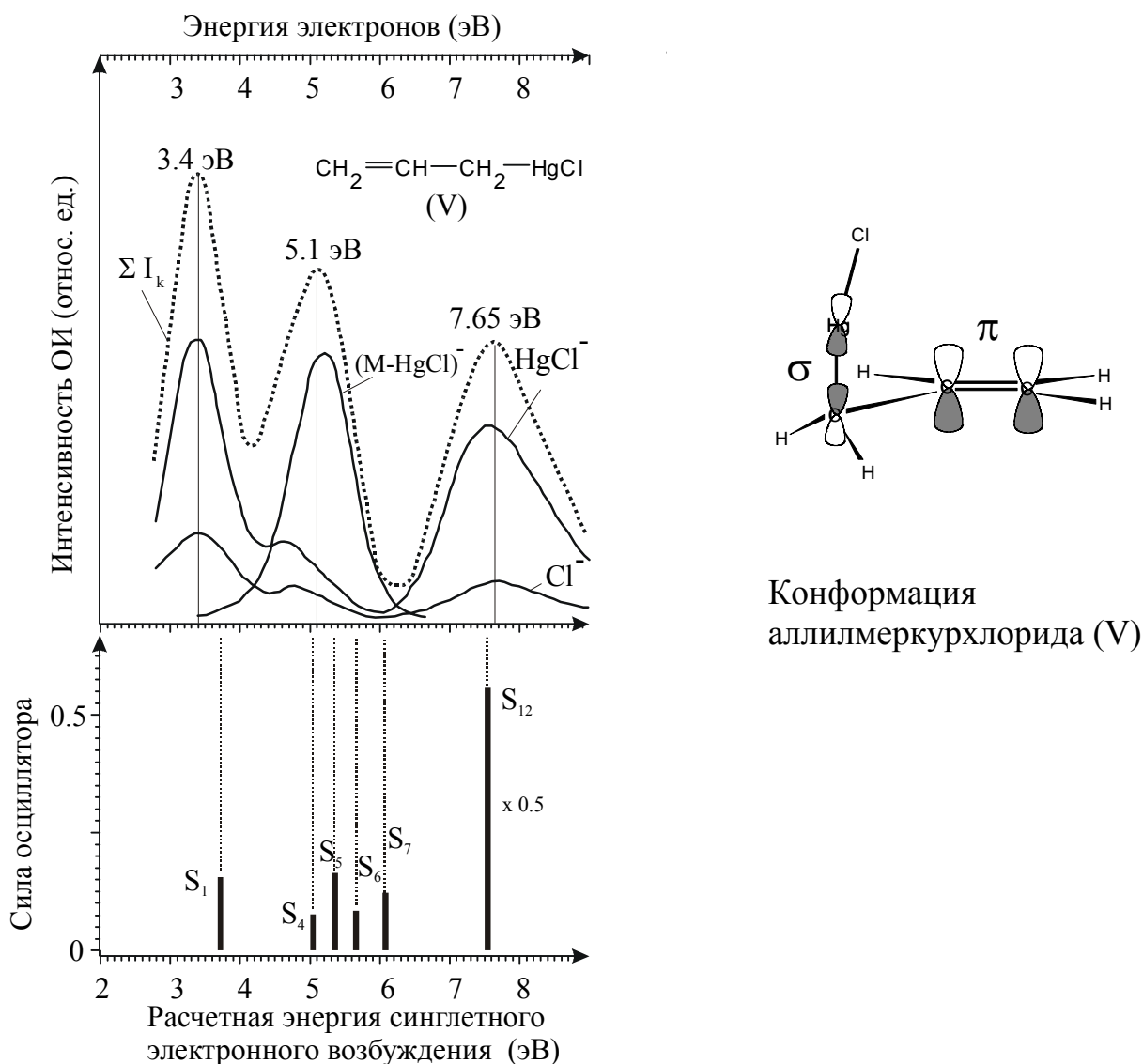


Рис. 11. Сопоставление энергий РС из масс-спектра РЗЭ аллилмеркурхлорида (соединение V) с энергиями возбужденных синглетов из расчета MNDO/d электронного спектра молекулы V. Справа - конформация молекулы V, полученная оптимизацией геометрии по минимуму полной энергии методом MNDO/d, откуда видно подобие в пространственном расположении  $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$  и  $\pi(\text{C}=\text{C})$ , позволяющее реализоваться  $\sigma, \pi$ -сопряжению.

вопрос, с какими именно МО связаны РС. Из [таблицы 3](#) видно, что  $S_1$ , в частности, связан с  $\sigma(\text{Hg}-\text{C})$ , а значит и  $\text{PC}_1$  связан с этой же МО. Значит, действительно закономерно, что именно  $S_1$ , а вместе с ним и  $\text{PC}_1$  смещаются на шкале энергии вслед за  $\sigma(\text{Hg}-\text{C})$  в тех соединениях, где наблюдается  $\sigma, \pi$ -сопряжение. То же самое можно сказать и в отношении  $\text{PC}_2$ , материнские

синглеты которого (за исключением последнего) также связаны с высшей  $\sigma$  (Hg-C).

И, наконец, интересно отметить, что синглет  $S_{12}$ , который является материнским для  $PC_3$  не имеет отношения к рассматриваемым МО, и, соответственно,  $PC_3$ , как уже было отмечено выше, не участвует в наблюдаемых закономерностях, то есть, не смещается в одной группе соединений по сравнению с другой.

Таким образом, можно заключить, что предположения о наличии  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения в некоторых ртутноорганических соединениях, обладающих аномальными химическими свойствами, полностью подтверждается данными МСОИ РЗЭ [102]. Кроме того, полученные данные указывают на то, что рассмотренные РС, с одной стороны, имеют электронно-возбужденные синглеты в качестве материнских состояний и, с другой, что энергии РС тесно связаны с энергиями МО.

### § 3.2. Связь электронно-возбужденных резонансов с занятыми молекулярными орбиталями по данным МСОИ РЗЭ и ФЭС

На примере diazobicyclohexanes (ДГ), в результате комплексного исследования этих соединений методами МСОИ РЗЭ и ФЭС было обнаружено, что РС, которые наблюдаются в масс-спектрах ОИ РЗЭ (таблица 1 Приложения), расположены на шкале энергии практически так же, как расположены на шкале ЗМО из ФЭ спектра этого же соединения [103]. Закономерность можно выразить как  $\Delta E(PC) \approx \Delta E(ЗМО)$ , где  $\Delta E(PC)$  – энергетические расстояния между РС из масс-спектра ОИ РЗЭ, а  $\Delta E(ЗМО)$  – то же между занятыми МО из ФЭ спектра. В графическом виде обнаруженное явление показано на рис. 12-15. На рис. 15 представлен диметоксиамин (ДМА), где имеет место такая же связь между ФЭ- и масс-спектром ОИ РЗЭ, как и в случае ДГ [104]. В полном объеме масс-спектр ОИ ДМА приведен в табл. 2 Приложения.

Интересно отметить, что аналогичная картина по принципу  $\Delta E(PC) \approx \Delta E(ZMO)$  наблюдалась ранее другими авторами в ароматических углеводородах [10, 38, 69] и объяснялась тем, что соответствующие PC образуются по механизму РФ с захватом добавочного электрона на низшие  $\pi^*$ - ВМО, которые являются «зеркальным отражением» высших  $\pi$  - ЗМО. Однако, у молекул ДГ и ДМА высшими ЗМО являются  $n$  гетероатомов, не имеющие отражения среди ВМО. Поэтому в случае ДГ и ДМА найденную взаимосвязь ФЭ- и масс-спектров ОИ РЗЭ в принципе невозможно интерпретировать так, как это сделано в работах [10, 38, 69], относя наблюдаемые PC к типу РФ. В случае ДГ и ДМА равенство  $\Delta E(PC) \approx \Delta E(ZMO)$  может означать только то, что в масс-спектре ОИ РЗЭ формируется серия PC, образующихся при возбуждении электрона последовательно с нескольких ЗМО, начиная с высшей, на одну и ту же ВМО, с захватом добавочного также на одну и ту же ВМО.

Таким образом, обнаруженная в настоящей работе закономерность указывает на то, что в случае ДГ и ДМА электронная конфигурация на ВМО во всех PC данной серии одинакова, в то время как на ЗМО PC имеют электронную вакансию (положительно заряженную «дырку») на разных ЗМО (рис. 16, 17). В то же время, из всех вышеприведенных спектров видно также, что в каждом соединении наблюдается две такие серии. А значит, они отличаются друг от друга электронной конфигурацией на ВМО, что отражено на рисунках 16 и 17.

### § 3.3. Конформеры в диазобициклогексанах

На рис. 12 и 13, где представлены ДГ<sup>1</sup> и ДГ<sup>2</sup>, некоторые уровни энергии ЗМО обозначены пунктирными линиями. Они соответствуют конформационным плечам и максимумам, которые проявляются на кривых фотоионизации этих соединений. И, согласно общей картине  $\Delta E(PC) \approx \Delta E(ZMO)$ , в масс-спектрах ОИ этих соединений также имеются плечи или

максимумы на КЭВ различных фрагментарных ионов, которые соответствуют конформационным особенностям ФЭ спектра. Вопрос о том, каковы же именно конформеры ДГ<sup>1</sup> и ДГ<sup>2</sup>, решается при сравнении этих

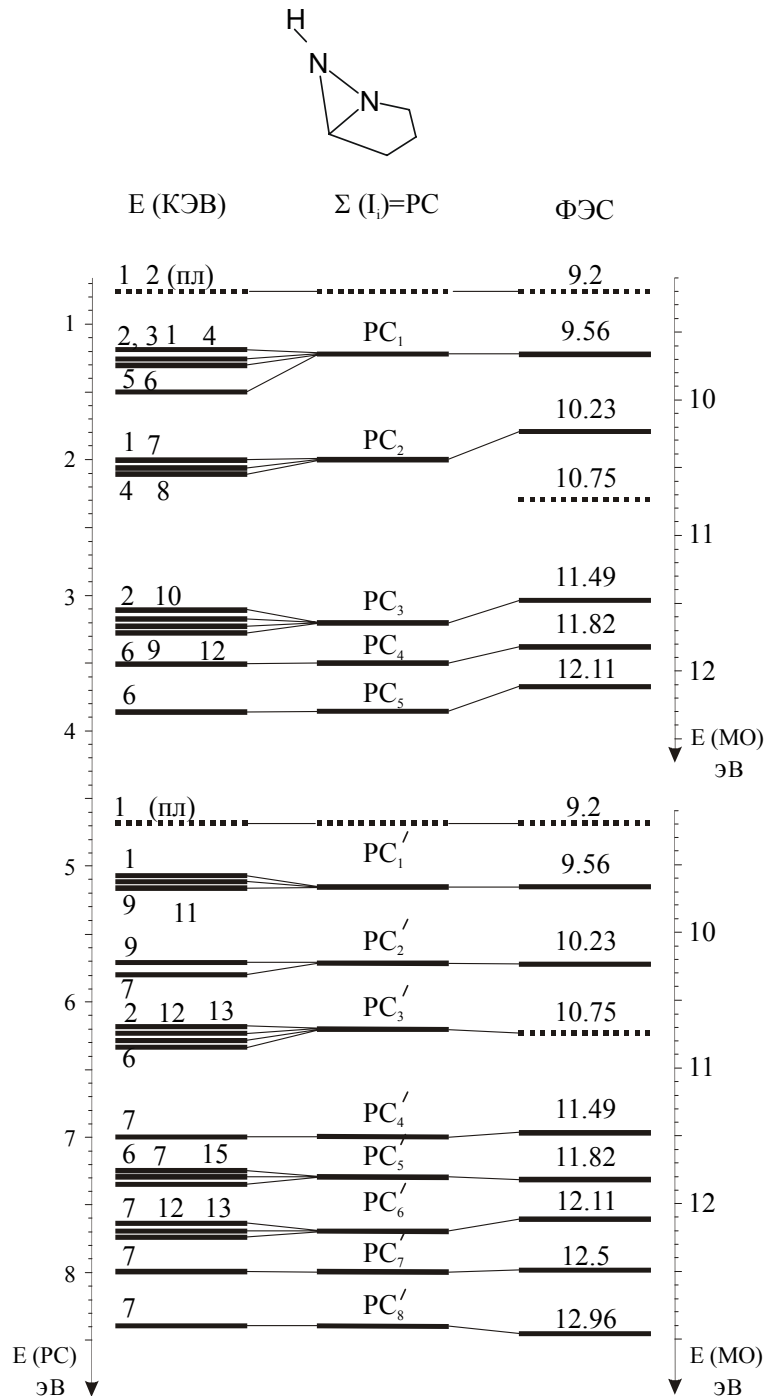


Рис. 12. Положения на шкале энергии максимумов КЭВ фрагментарных ионов из масс-спектра ОИ РЗЭ, максимумов полного ионного тока  $\Sigma(I_i)$  и занятых МО из ФЭ спектра ДГ<sup>1</sup>. Цифры в левом столбце – номера каналов диссоциации из таблицы 1 Приложения.

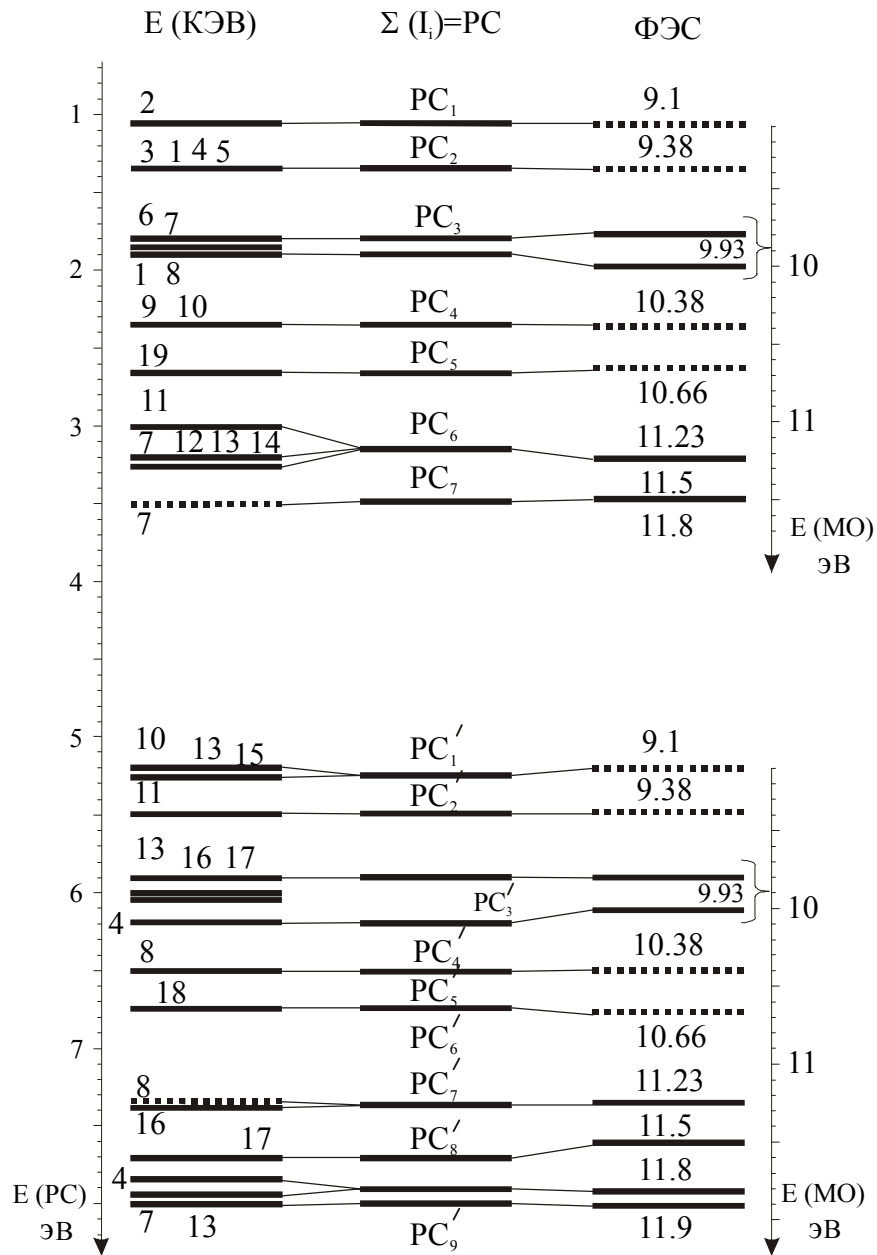
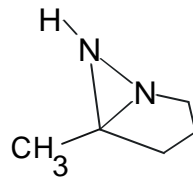


Рис. 13. Положения на шкале энергии максимумов КЭВ фрагментарных ионов из масс-спектра ОИ РЗЭ, максимумов полного ионного тока  $\Sigma(I_i)$  и занятых МО из ФЭ спектра ДГ<sup>2</sup>. Цифры в левом столбце – номера каналов диссоциации из таблицы 1 Приложения.

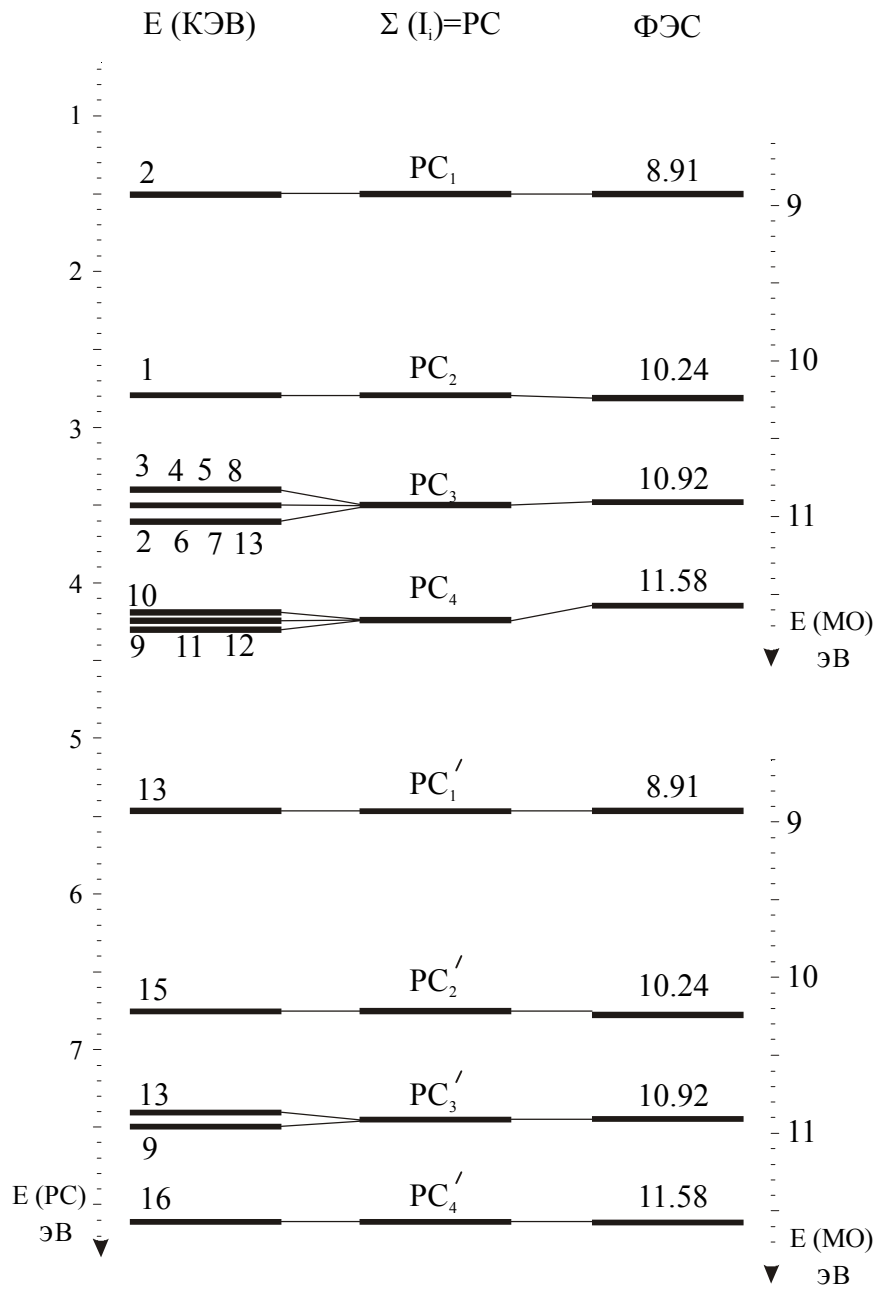
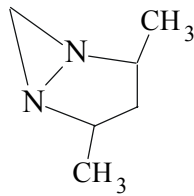


Рис. 14. Положения на шкале энергии максимумов КЭВ фрагментарных ионов из масс-спектра ОИ РЗЭ, максимумов полного ионного тока  $\Sigma(I_i)$  и занятых МО из ФЭ спектра ДГ<sup>3</sup>. Цифры в левом столбце – номера каналов диссоциации из таблицы 1 Приложения.

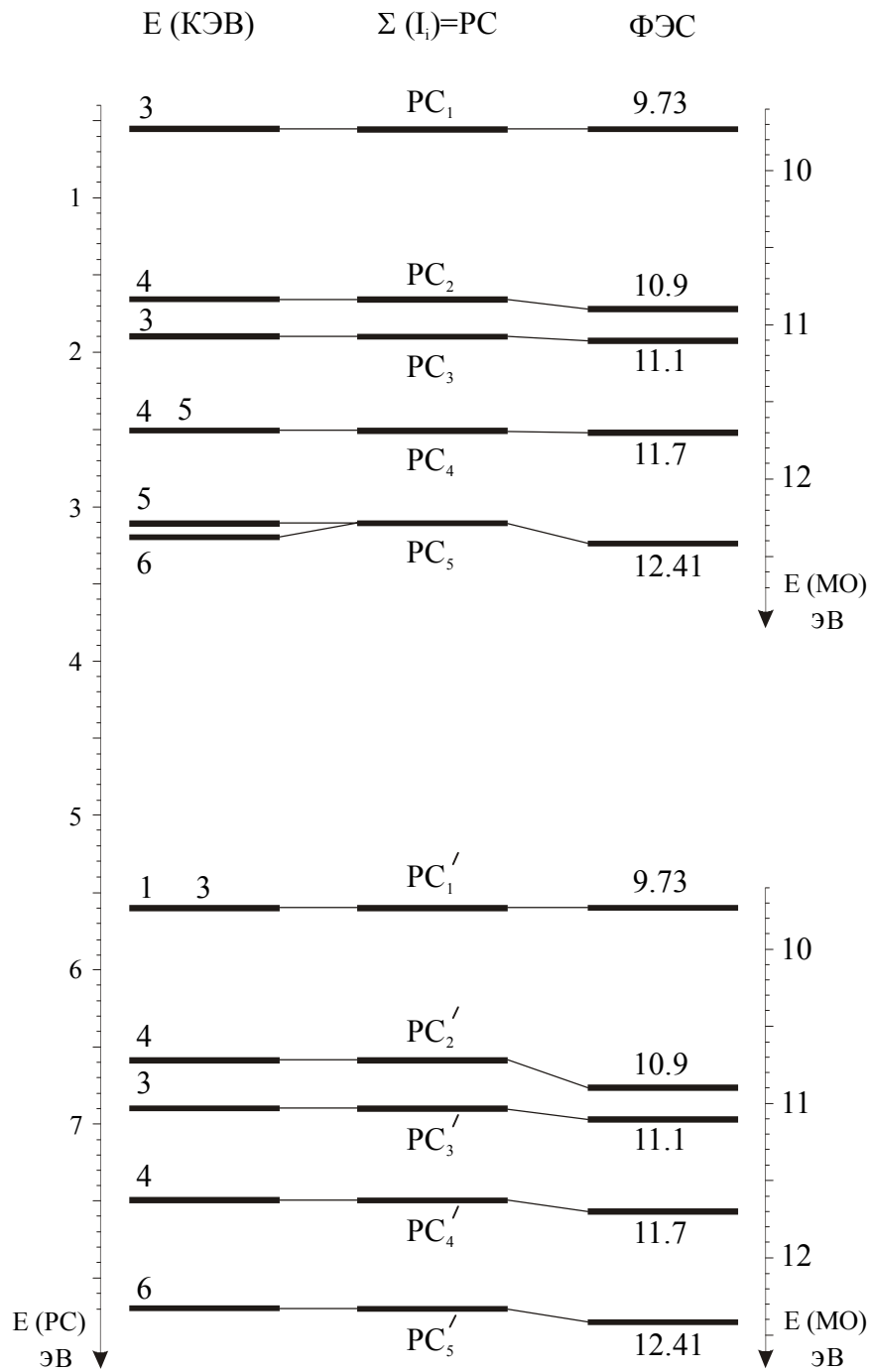
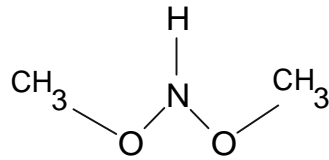


Рис. 15. Положения на шкале энергии максимумов КЭВ фрагментарных ионов из масс-спектра ОИ РЗЭ, максимумов полного ионного тока  $\Sigma(I_i)$  и занятых МО из ФЭ спектра диметоксиамина (ДМА). Цифры в левом столбце – номера каналов диссоциации из таблицы 1 Приложения.

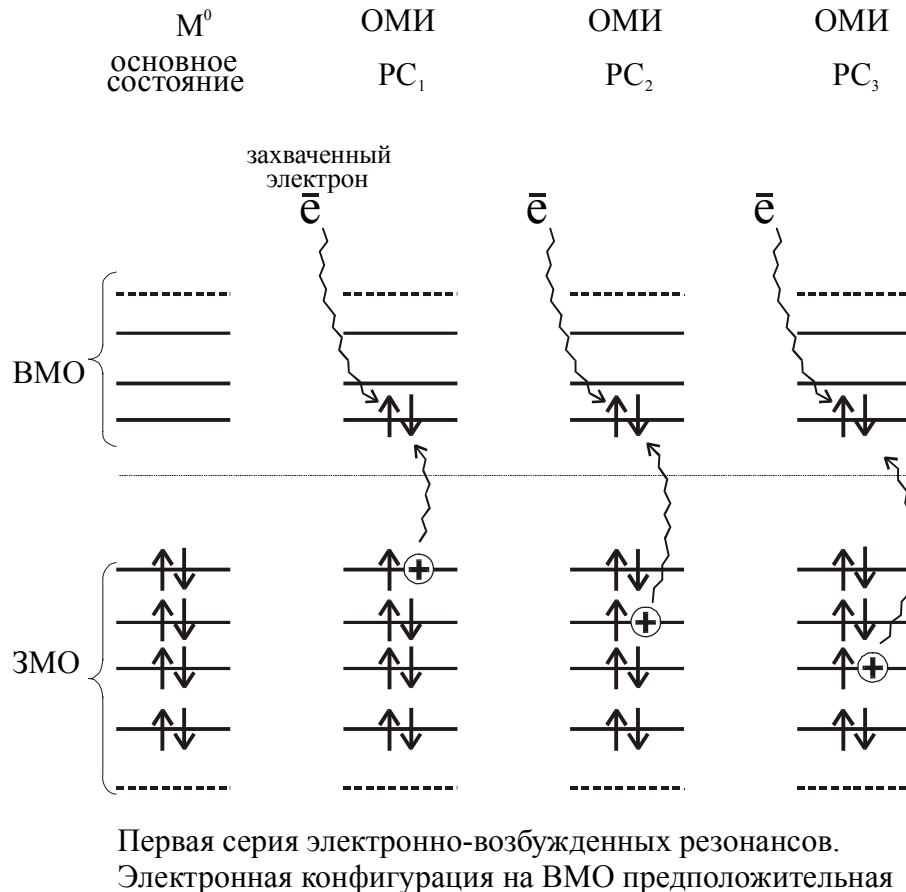
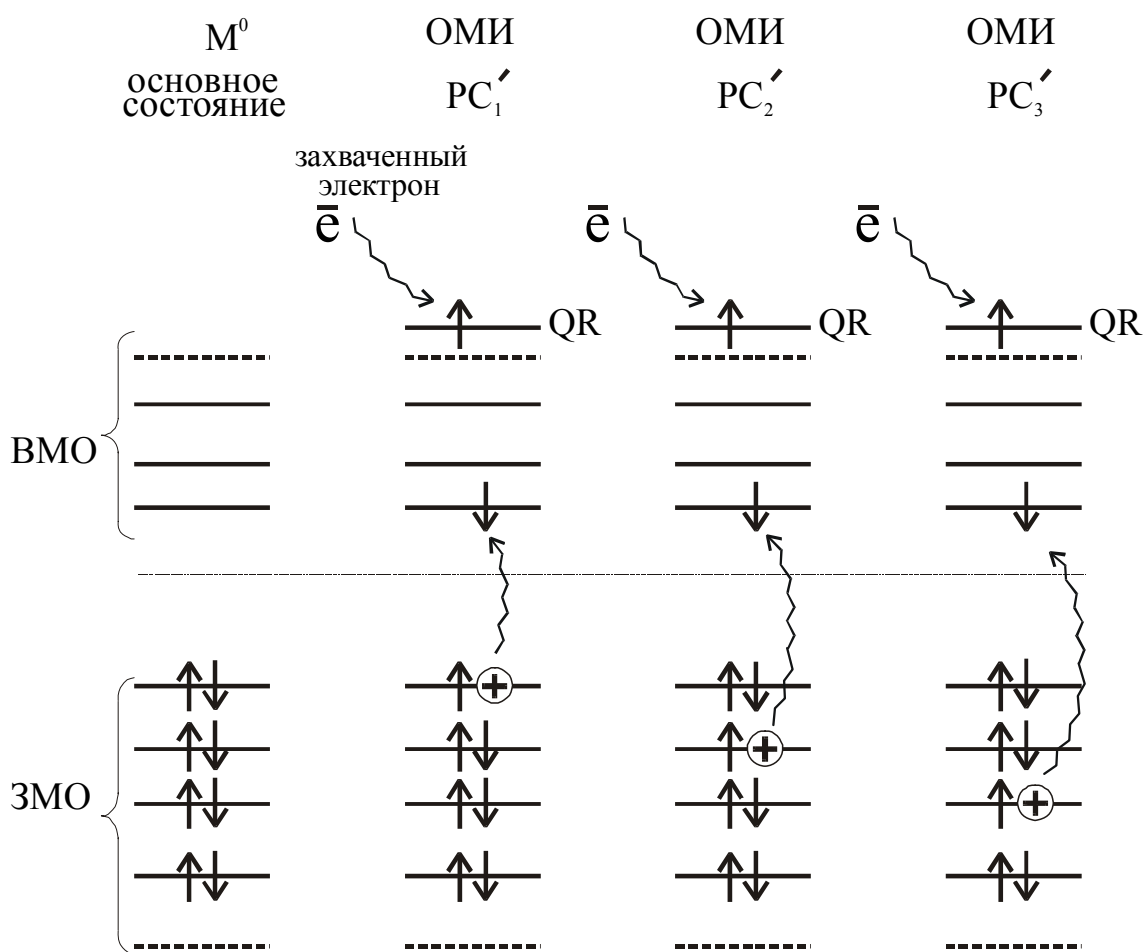


Рис. 16. Схематическое изображение электронных конфигураций ОМИ, образованных в первой (при  $E_{эл} < 3$  эВ) серии электронно-возбужденных РС при последовательном возбуждении электрона с нескольких ЗМО на одну и ту же ВМО во всех РС и с захватом добавочного электрона также на одну и ту же ВМО.

соединений с  $ДГ^3$  и на базе квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии по полной энергии. Из характера ФЭ спектров изученных ДГ следует, что у  $ДГ^3$  нет такой ярко выраженной конформационной картины, как у  $ДГ^1$  и  $ДГ^2$ . А это значит, что конформеры в  $ДГ^1$  и  $ДГ^2$  обусловлены, скорее всего, двумя неэквивалентными положениями атома Н на азоте в вершине трехчленного цикла, поскольку при повороте атома Н во второе положение  $n_N$  «вершинного» атома N разворачивается на  $110^\circ$ . Очевидно, что такой поворот оказывает сильное влияние на угол между двумя  $n_N$  и возможность сопряжения между ними, что должно приводить к сильному



изменению в их взаимодействии друг с другом и, соответственно, - к появлению «плеч» на кривой фотоионизации, отделенных от ее основных максимумов значительными энергетическими интервалами. Это действительно подтверждается расчетами молекул ДГ<sup>1</sup> и ДГ<sup>2</sup> как полуэмпирическими методами (MNDO, AM1, PM3), так и *ab initio*, выполненными в базисе 6-31G\* (рис. 18 и 19). Из рис 18 и 19 видно, что ЭИ двух высших ЗМО, каковыми являются разрыхляющая и связывающая комбинации двух  $n_N$ , в значительной степени раздвигаются в конформации



Вторая серия электронно-возбужденных резонансов.  
Электронная конфигурация на VMO inter-shell резонансов

Рис. 17. Схематическое изображение электронных конфигураций ОМИ, образованных во второй (при  $E_{эл} > 3$  эВ) серии электронно-возбужденных РС, которые являются, как показано в дальнейшем, внутриоболочечными резонансами.

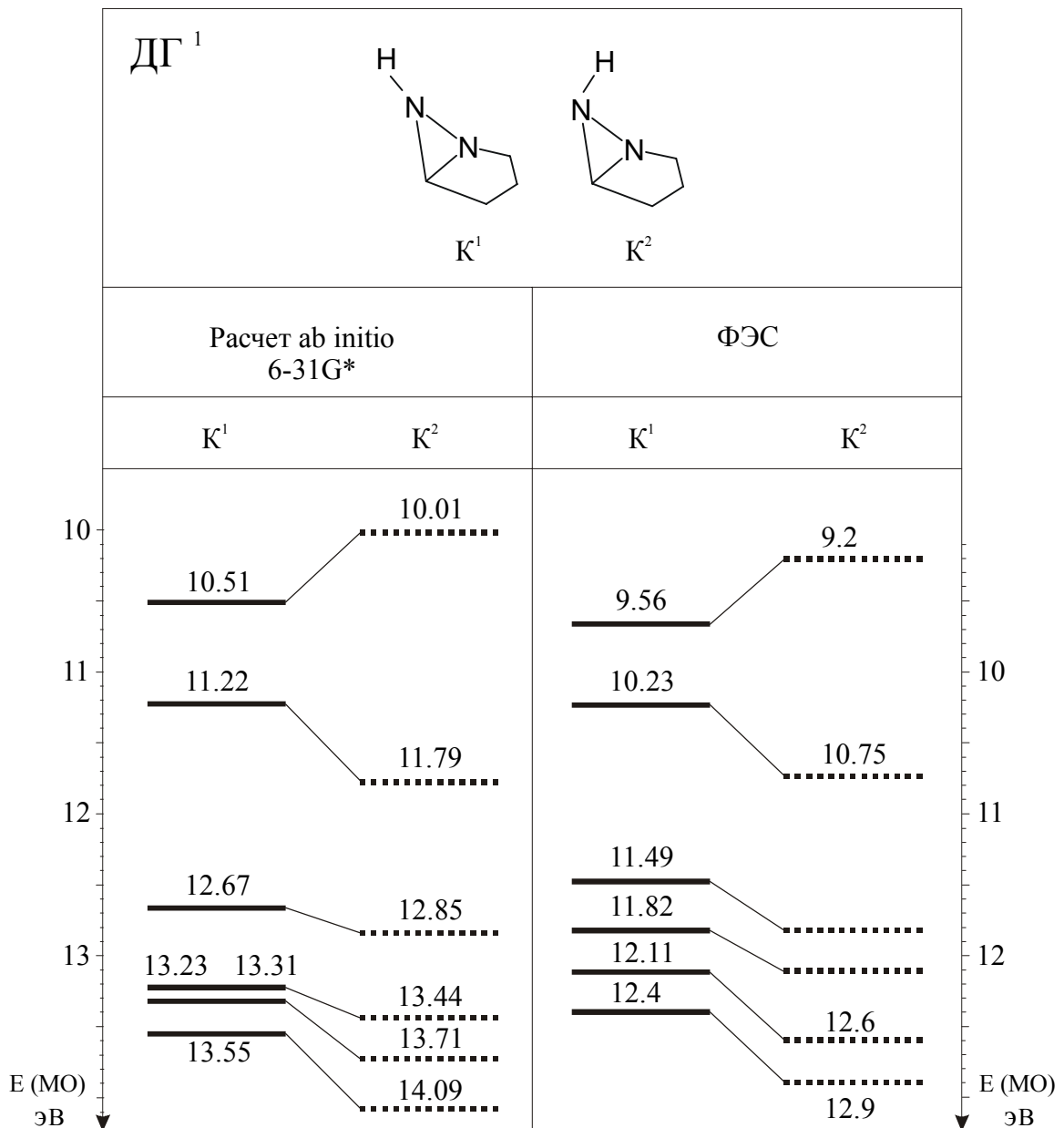


Рис. 18. Уровни энергий МО молекулы ДГ<sup>1</sup> в двух конформациях, отличающихся пространственным положением атома Н около азота в вершине трехчленного цикла. Слева – МО из расчета ab initio в базисе 6-31G\*, справа – из ФЭ спектров.

K<sup>2</sup>, что вызвано увеличением перекрывания между ними, по сравнению с K<sup>1</sup>. Расчеты согласуются также и с количественными характеристиками K<sup>1</sup> и K<sup>2</sup>, вытекающими из ФЭ спектров. Из спектральных данных следует, что, во-первых, K<sup>1</sup> и K<sup>2</sup> сопоставимы по количеству, и, во-вторых, K<sup>1</sup> энергетически более выгоден, чем K<sup>2</sup>. То же самое дают расчеты: полная энергия (E<sub>полн</sub>) для ДГ<sup>1</sup> в разных конформациях составляет: E<sub>полн</sub>(K<sup>1</sup>) = -7214.55 эВ; E<sub>полн</sub>(K<sup>2</sup>) = -

7214.24 эВ. Для  $ДГ^2$  аналогичные значения следующие:  $E_{\text{полн}}(K^1) = -8277.65$  эВ;  $E_{\text{полн}}(K^2) = -8277.37$  эВ.

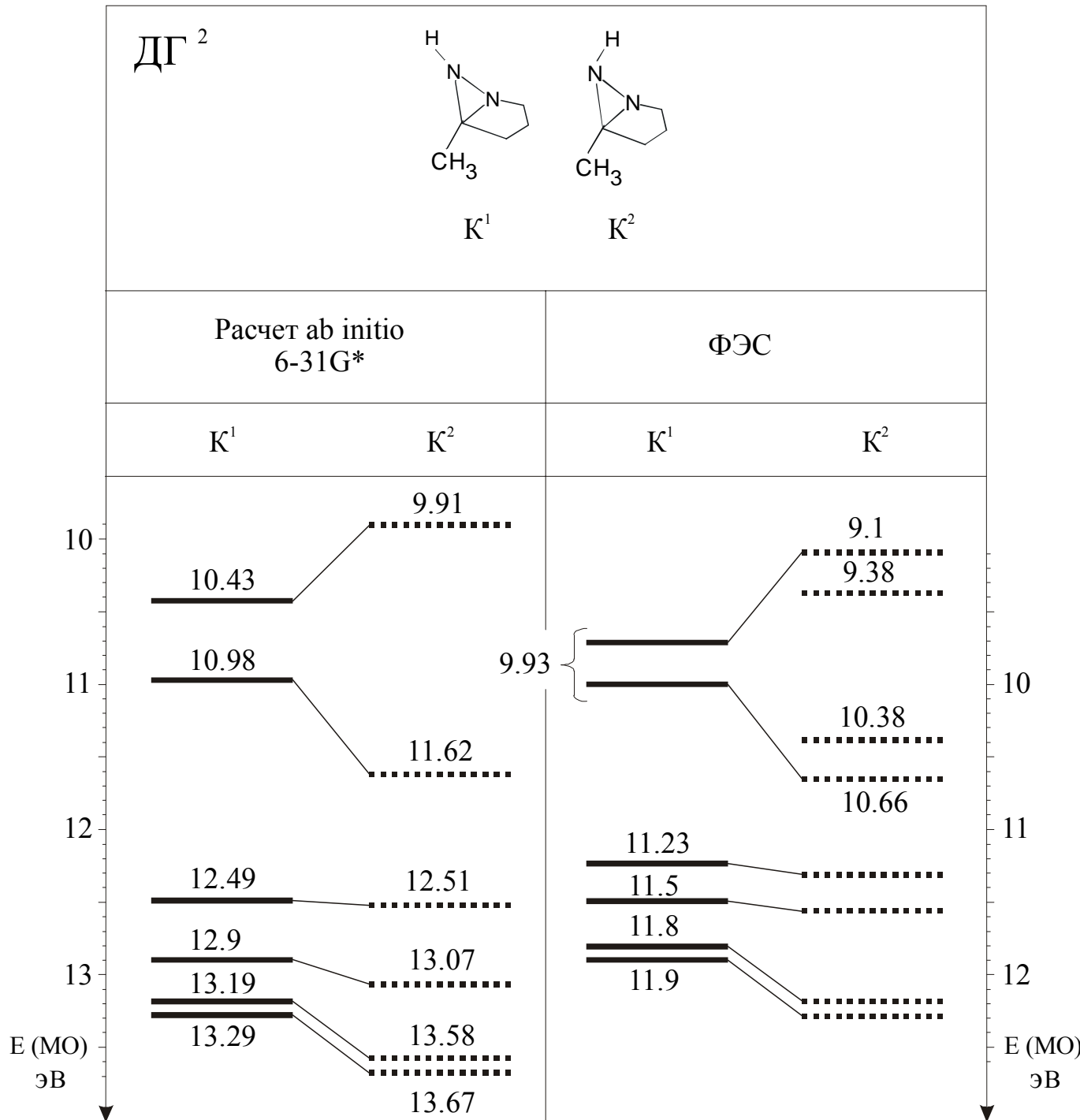


Рис. 19. Уровни энергий МО молекулы  $ДГ^2$  в двух конформациях, отличающихся пространственным положением атома Н около азота в вершине трехчленного цикла. Слева – МО из расчета ab initio в базисе 6-31G\*, справа – из ФЭ спектров.

### § 3.4. Следствия из корреляции между резонансными состояниями отрицательных молекулярных ионов и молекулярными орбиталями

Явление, впервые наблюдавшееся в ряду ДГ, не является чем-то исключительным, а имеет широкое распространение. Многими авторами уфимской группы в дальнейшем было показано, что соединения самых разных классов демонстрируют такую же взаимосвязь между энергиями РС и ЭИ по принципу  $\Delta E(\text{РС}) \approx \Delta E(\text{ЗМО})$  [105-111]. И обнаружение этой взаимосвязи имеет ряд следствий. Главное из них состоит в том, что указанное совпадение по принципу  $\Delta E(\text{РС}) \approx \Delta E(\text{ЗМО})$  показывает свойство резонансных процессов захвата электронов молекулами формировать серии ЭВФР, связанные последовательно с сериями ЗМО, с одинаковой в данной серии электронной конфигурацией на ВМО. Из соответствующего отнесения РС вытекает также выполнение принципа орбитальной корреляции [104, 112], которое представляет собой правило отбора, причем еще более жесткое, чем ранее показанное правило сохранения симметрии состояния при диссоциации ОМИ [71]. Еще одно следствие состоит в том, что корреляция  $\Delta E(\text{РС}) \approx \Delta E(\text{ЗМО})$  ЭВФР наблюдаются в области  $E_{\text{эл}} < 3$  эВ, т.е., в той области электронной энергии, которая традиционно всегда приписывалась только РФ, в то время как эта корреляция указывает на электронно-возбужденные резонансы. Следует отметить, что возможность образования там таковых подтверждается также обнаружением в этой низкоэнергетичной области долгоживущих ( $\tau > 10^{-6}$  с) ОМИ [113-118], что дает основания приписывать их к электронно-возбужденным, учитывая, что для РФ характерно значительно меньшие времена жизни ОМИ ( $\tau \sim 10^{-15}$  с). И еще одним следствием является вывод о возможности корреляции по энергии между МО и синглетными (S) электронно-возбужденными состояниями нейтральных молекул, регистрируемыми в УФ спектрах оптического поглощения (а также - методом потери энергии). Такой вывод напрашивается

по следующим причинам. Ранее, на основе корреляции по энергии между РС и S (обозначим ее условно: «РС+S»), обнаруживаемой неоднократно и в разное время независимо друг от друга многими авторами (например, [119-121], М. Аллан [частное сообщение]) было показано [122], что практически все РС, формирующие масс-спектр ОИ РЗЭ, являются межоболочечными резонансами (МР), для которых возбужденные синглеты являются материнскими состояниями (см. выше пример ртутно-органических соединений). И, поскольку эти резонансы обнаруживают корреляцию по энергии между РС и МО, которую условно обозначим: «РС+МО», то, очевидно, что тогда и для материнских синглетов должна иметь место определенная корреляция: «S+МО». И такая взаимосвязь «S+МО» действительно была выявлена (см. Главу IV). Она имеет решающее значение для двух методов: 1) для УФС, так как служит дополнением к квантово-химическим расчетам электронных спектров, благодаря чему позволяет производить отнесение возбужденных синглетов, регистрируемых этим методом, к электронным переходам определенного типа и определять тем самым спектроскопические состояния этих синглетов; 2) для МСОИ РЗЭ, так как установление спектроскопических состояний материнских синглетов равносильно установлению спектроскопических состояний РС, формирующих масс-спектр ОИ РЗЭ. Однако, прежде, чем перейти к описанию корреляции «S+МО», необходимо сначала более подробно остановиться на природе МР и на корреляции «РС+S», которая, с одной стороны, послужила источником открытия МР, а с другой, в совокупности с корреляцией «РС+МО», привела к предположению о существовании связи «S+МО».

## Глава IV. УФ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И МЕЖБОЛОЧЕЧНЫЕ РЕЗОНАНСЫ

### § 4.1. Взаимосвязь электронно-возбужденных синглетов из УФ спектров и резонансных пиков из МСОИ

До того, как были обнаружены межбололочные резонансы в многоатомных молекулах, считалось, что при захвате электрона молекулой может существовать только один тип резонанса, сопровождающийся электронным возбуждением ее оболочки: ЭВФР, который характеризуется двумя спаренными электронами на ВМО. Один из них – “собственный” электрон молекулы, перешедший с одной из ЗМО на данную ВМО, а другой электрон – захваченный (рис. 20). И материнским состоянием для такого

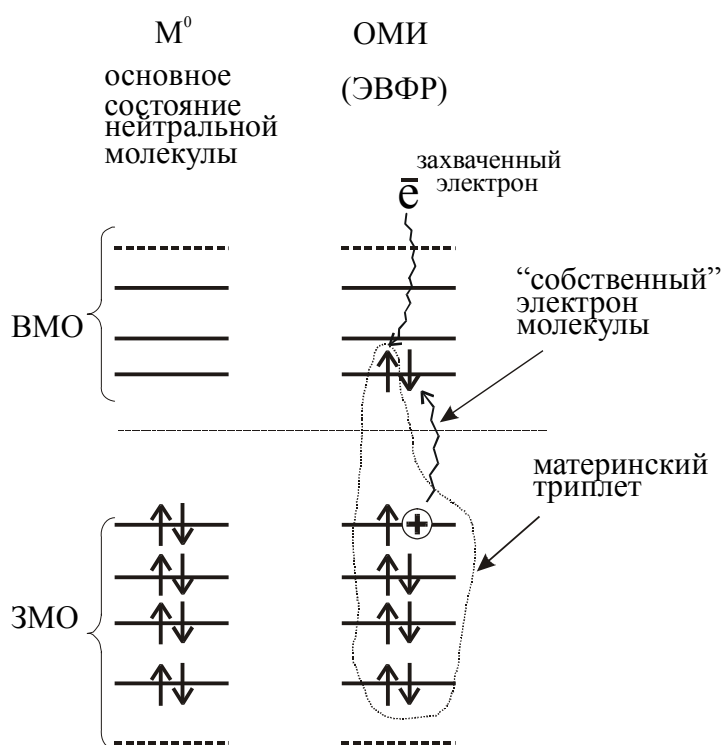
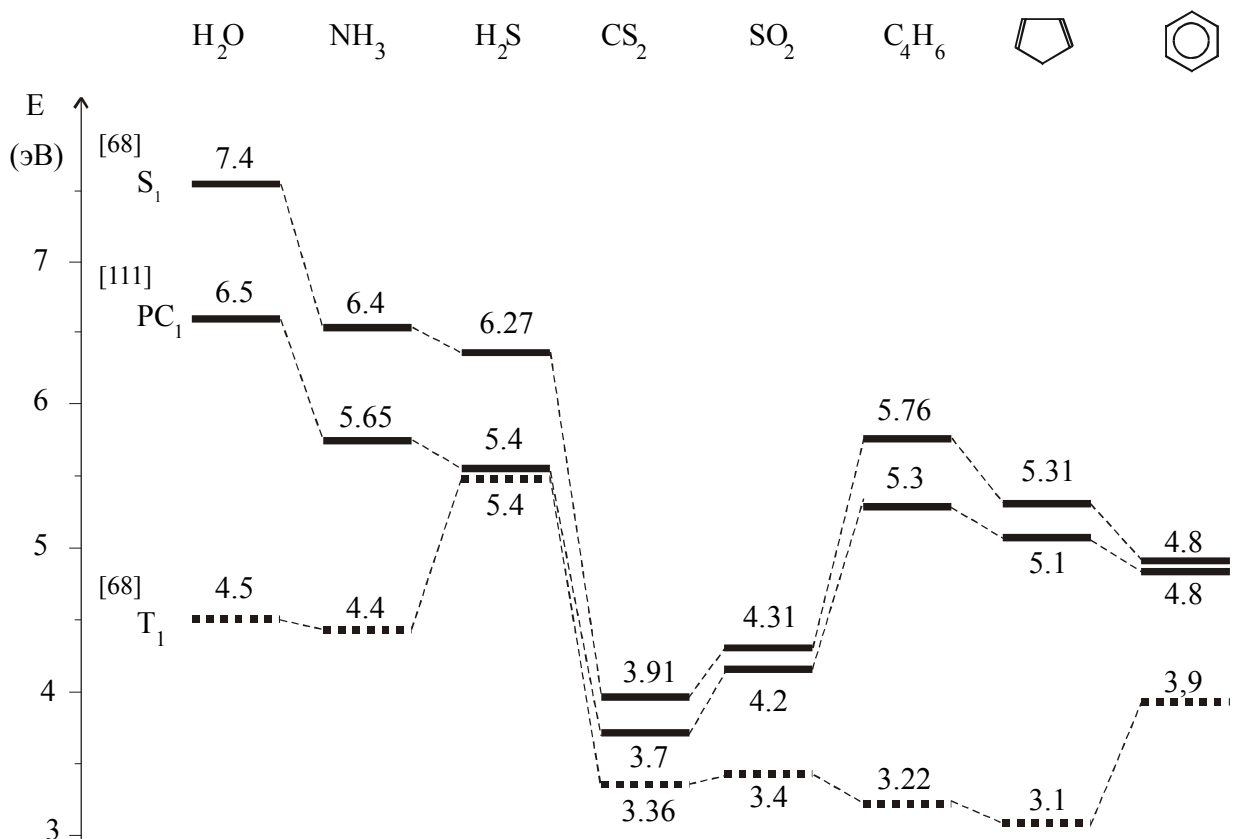


Рис. 20. Схематическое изображение электронно-возбужденного фешбаховского резонанса (ЭВФР), образующегося при захвате электрона молекулой.

электронно-возбужденного резонанса является триплет нейтральной молекулы, как меньший по энергии из двух возможных – синглета и триплета. Кроме того, такой резонанс, называемый ЭВФР, должен по энергии лежать ниже, чем его метеринский триплет, поскольку только в этом случае добавочный электрон окажется в связанном состоянии. И тем более, конечно, такой ЭВФР должен лежать намного ниже, чем аналогичный синглет, так как последний имеет энергию, как правило, заведомо



**Рис. 21.** Корреляция первого высокоэнергетического (в области энергий электронного возбуждения нейтральных молекул) резонансного состояния (PC<sub>1</sub>) из спектров резонансного захвата электронов молекулами с первым синглетом (S<sub>1</sub>). Первый триплет (T<sub>1</sub>) обозначенный жирными пунктирными линиями, не коррелирует с PC<sub>1</sub>.

большую, чем у триплета. И, в то же время, было обнаружено [119-121], что резонансы, образующиеся в области электронного возбуждения нейтральной молекулы, демонстрируют ясно выраженную, четкую корреляцию по энергии

с синглетами, но вовсе не с триплетами. И более того, они не только не коррелируют с триплетами, но и лежат по энергии выше них. Причем, обнаруженная корреляция резонансов с синглетами имеет глобальный характер, охватывая все молекулы, от самых сложных, многоатомных, до самых простых, практически не имея никаких исключений. Небольшая подборка примеров тому приведена на **рис. 21**. (Данные по РС, S и T взяты из работ **[123]** и **[68]**.) Очевидно, что все это противоречит предполагаемой природе указанных резонансов как ЭВФР и заставляет иначе взглянуть на некоторые устоявшиеся представления о механизмах захвата электронов молекулами.

#### **§ 4.2. Интерпретация корреляции между электронно-возбужденными синглетами и резонансными состояниями отрицательных молекулярных ионов**

Из корреляции РС с синглетами следует вывод **[122]**, что материнскими состояниями для РС являются именно синглеты. Но это возможно только в том случае, если в электронной конфигурации соответствующего ОМИ отсутствует триплет  $T_1$ , так как он предопределил бы энергетику процесса захвата, то есть, его присутствие привело бы к корреляции РС с триплетами. И, в то же время, в электронной конфигурации ОМИ присутствует конфигурация возбужденного синглета нейтральной молекулы  $S_1$ . То есть, все это означает, что налетающий электрон возбуждает молекулярный синглет  $S_1$  и захватывается сам не на ту же самую ВМО, на которую произошло возбуждение, а на другую ВМО. И, кроме того, эта вторая ВМО должна быть достаточно высоколежащей, достаточно близкой к сплошному спектру, поскольку только в этом случае энергия связи добавочного электрона ( $EA^*$ ) будет достаточно малой, РС и S будут близки друг к другу по энергии и тем самым будет обеспечено наличие корреляции РС и синглетов S. Описанная ситуация в расположении двух ВМО представлена на



рис. 22, где вторая ВМО, принимающая добавочный электрон, обозначена как «квази-ридберговская».

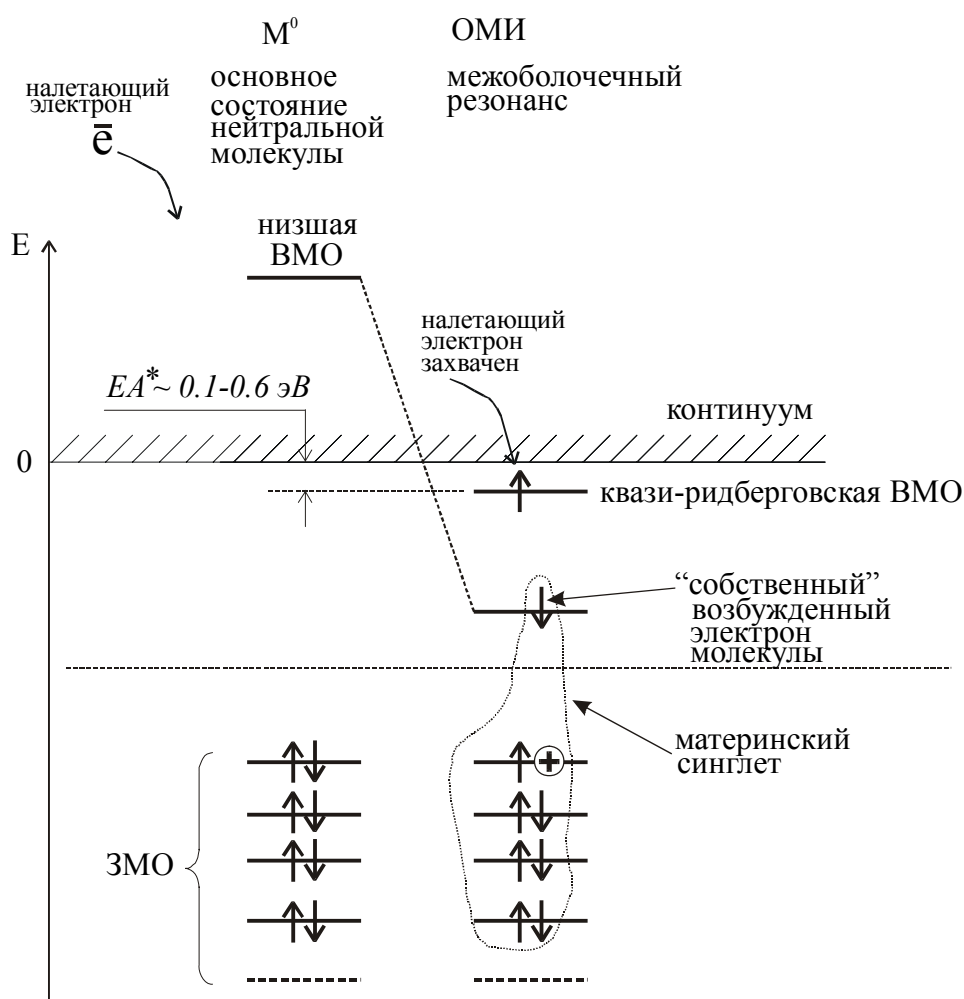


Рис. 22. Электронная конфигурация межоболочечного резонанса.  $EA^*$  - сродство к электрону электронно-возбужденной молекулы.

Почему же корреляцию РС и S поначалу никто не мог объяснить? Причина тому была в устоявшемся мнении, что электронно-возбужденная молекула не создает около себя дискретных уровней энергии в области связанных состояний, на один из которых мог бы присоединиться добавочный электрон, поскольку она, хоть и является электронно-возбужденной, остается нейтральной. (Только заряженный объект, например, положительный молекулярный ион (имеющий положительно заряженную

«дырку» в электронной оболочке), создает систему бесконечного числа связанных дискретных ридберговских уровней энергии, сходящихся к сплошному спектру. И поэтому добавочный электрон, потеряв свою кинетическую энергию на возбуждение молекулы, может присоединиться только на ту же самую ВМО, на которую произошло возбуждение. Потому, что только в этом случае он будет «видеть» положительно заряженную «дырку» в электронной оболочке молекулы, точно также, как ее «видит» и возбужденный электрон. И только таким образом, оба они (возбужденный и добавочный) окажутся в связанном состоянии. А сам РС будет называться тогда ЭВФР. То есть, другими словами, считалось, что при электронном возбуждении молекулы, обусловленном налетающим электроном, при захвате последнего может формироваться только ЭВФР. Однако, эту точку зрения пришлось изменить, когда была обнаружена и осмыслена корреляция РС и S. Стало очевидно, что на самом деле электрон захватывается на другую ВМО, а не на ту же самую, на которую происходит возбуждение «собственного» электрона молекулы. В то же время, несмотря на то, что качественное объяснение корреляции «РС+S» было найдено [122], проблема происхождения второй ВМО в многоатомных молекулах, принимающей добавочный электрон, по-прежнему оставалась невыясненной. Решил ее В.И. Хвостенко [122], который показал, что механизм формирования такой ВМО существует, аналогичный таковому в атоме He [124, 125], где существует РС, когда налетающий электрон возбуждает синглет, а сам захватывается на связанный уровень энергии, называемый «квази-ридберговской» атомной орбитой, при том, что сам резонанс называется: «inter-shell resonance» («межоболочечный резонанс» (MP)). Также и в многоатомных молекулах: ввиду того, что она имеет сложное пространственное строение, при возбуждении ее электронной оболочки полного экранирования положительной «дырки» возбужденным электроном не происходит. Частично «дырка» все же «видна» налетающему электрону, в результате чего

он имеет возможность «притянуться» к ней, оказавшись в связанном состоянии. Выявив аналогию между случаем атома He и многоатомными молекулами и распространив разработанный ранее другими авторами для He теоретический аппарат МР на многоатомные молекулы, В.И.Хвостенко тем самым фактически «узаконил» качественную концепцию о присоединении добавочного электрона на вторую ВМО, подведя прочный фундамент под новые представления о захвате электрона многоатомными молекулами.

### § 4.3. Теоретическое обоснование межоболочечного резонанса в многоатомных молекулах

Таким образом, теоретический аппарат МР в многоатомных молекулах [122, 119-121] базируется на известных данных для высоко-возбужденных отрицательных ионов  $\text{He}^-$ , которые образуются в резонансах двух типов: во внутриоболочечном и в межоболочечном (обозначенном выше как «МР») [124, 125]. При этом, электронная конфигурация первых трех РС при возбуждении «собственного» электрона атома He на орбиту с главным квантовым числом  $n = 3$  представляет собой:  $(1s, 3s^2)^2 S$ ,  $(1s, 3s, 3p)^2 P$ ,  $(1s, 3s, 3d)^2 D$  и относится к типу внутриоболочечного резонанса, а еще один резонанс, являющийся МР имеет конфигурацию:  $(1s, 3s, \check{s})^2 S$ , где  $\check{s}$  представляет собой полносимметричную орбиту со слабосвязанным электроном, сформированную поляризационным потенциалом атома He, находящегося в состоянии высоковозбужденного синглета  $(1s, 3s)^1 S$ . Аналогичные резонансы наблюдаются в гелии и при более высоких возбуждениях на уровни энергии с  $n = 4 - 7$  [125].

В случае МР связь добавочного электрона с возбужденным синглетом атома He обеспечивается поляризационным полем  $V(r)$  последнего:

$$V(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{\alpha e^2}{r^4} \quad (3.1)$$

где  $\mu$  – приведенная масса электрона,  $\alpha$  – поляризуемость атома He в возбужденном синглетном состоянии,  $r$  – расстояние добавочного электрона до центра поляризованной системы. При  $l \neq 0$  и больших  $r$ ,  $V(r) > 0$ , и, следовательно, связанных состояний для добавочного электрона не имеется. В этом случае центробежное отталкивание, соответствующее первому слагаемому выражения (3.1), препятствует их возникновению. И поэтому захват электрона может происходить только на полносимметричную  $s$ -орбиту (когда  $l = 0$  и, соответственно, первое слагаемое обращается в нуль, оставляя только отрицательный член выражения).

В то же время, как было отмечено в работе [120], в молекулах, по данным работ [126, 127], в отличие от атомов, обычно существует постоянный дипольный момент. И даже если его нет у молекулы основного состояния, таковой может возникнуть при электронном возбуждении. Тогда потенциалу  $V(r)$  добавляется дополнительный член и выражение (3.1) приобретает вид:

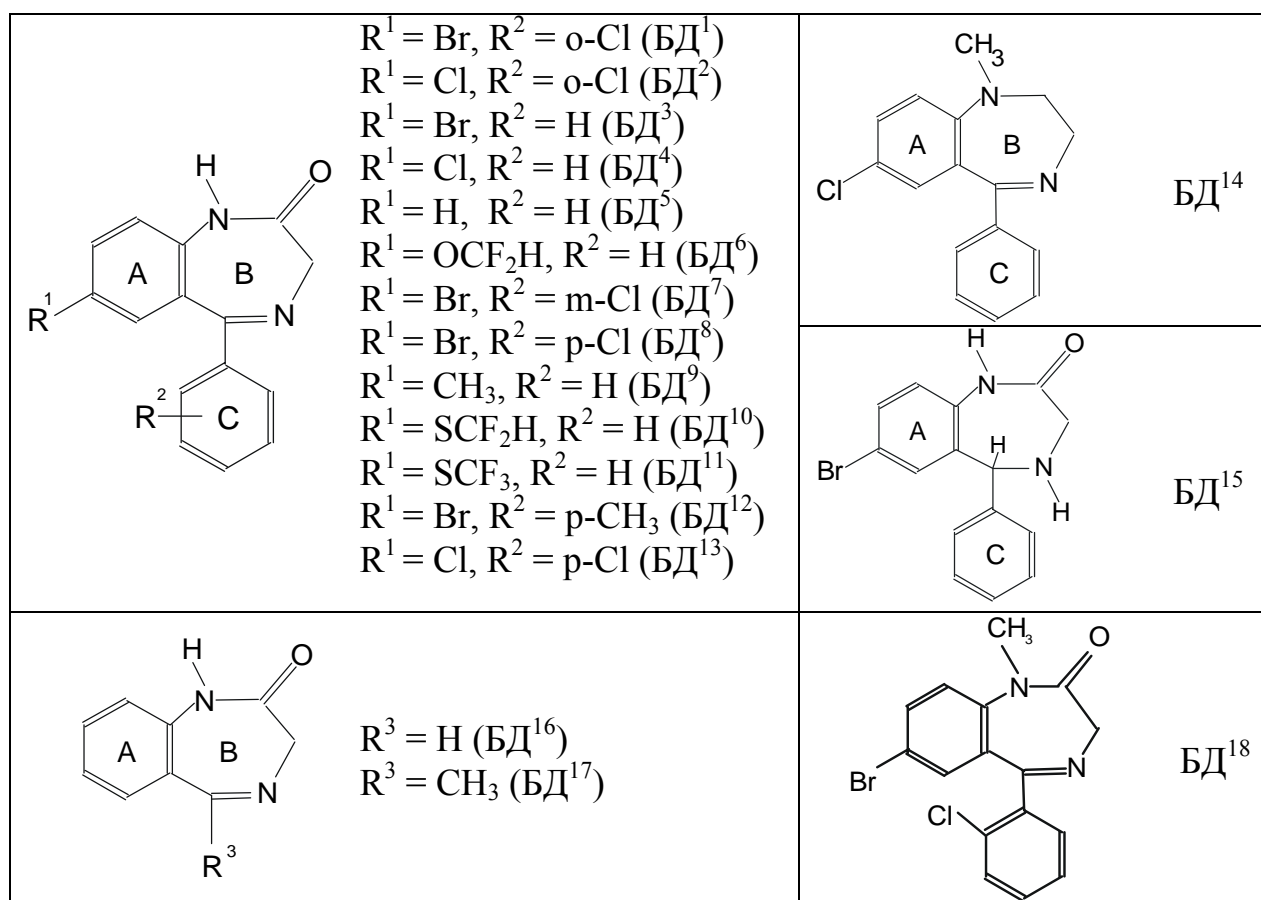
$$V(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{\alpha e^2}{r^4} - \frac{e(\vec{P} \cdot \vec{r})}{|\vec{r}|^3} \quad (3.2)$$

где вектор  $P$  – дипольный момент синглетно-возбужденной молекулы. Оценки всех величин выражения (3.2), проведенные Крауфордом ([116,117]), показали, что когда у молекулы  $P > 1.625$  Д, то поле диполя формирует  $s$ -уровень в области связанных состояний, а когда  $P \geq 9.638$  Д, то, кроме  $s$ -, так же и квазиридберговский  $p$ -уровень.

В заключение общего описания МР, следует еще отметить также, что качественную концепцию об ОМИ с двумя неспаренными электронами на двух разных ВМО [122] и теоретический подход, разработанный В.И. Хвостенко для обоснования этой концепции, были использованы и творчески развиты также и другими авторами, при изучении ими резонансного захвата молекулами различных сложных органических соединений [120,121].

### § 4.4. Межоболочечные резонансы в бензодиазепинах

Одним из первых примеров образования МР послужили, по-видимому, бензодиазепины (БД) – соединения, хорошо известные как биологически активные вещества, действующие на центральную нервную систему в качестве транквилизаторов и широко применяемые в фармакологической практике [128-130 и др.]. Структурные формулы БД, изученных в настоящей работе методами МСОИ РЗЭ и УФС, приведены на **Схеме 2**.



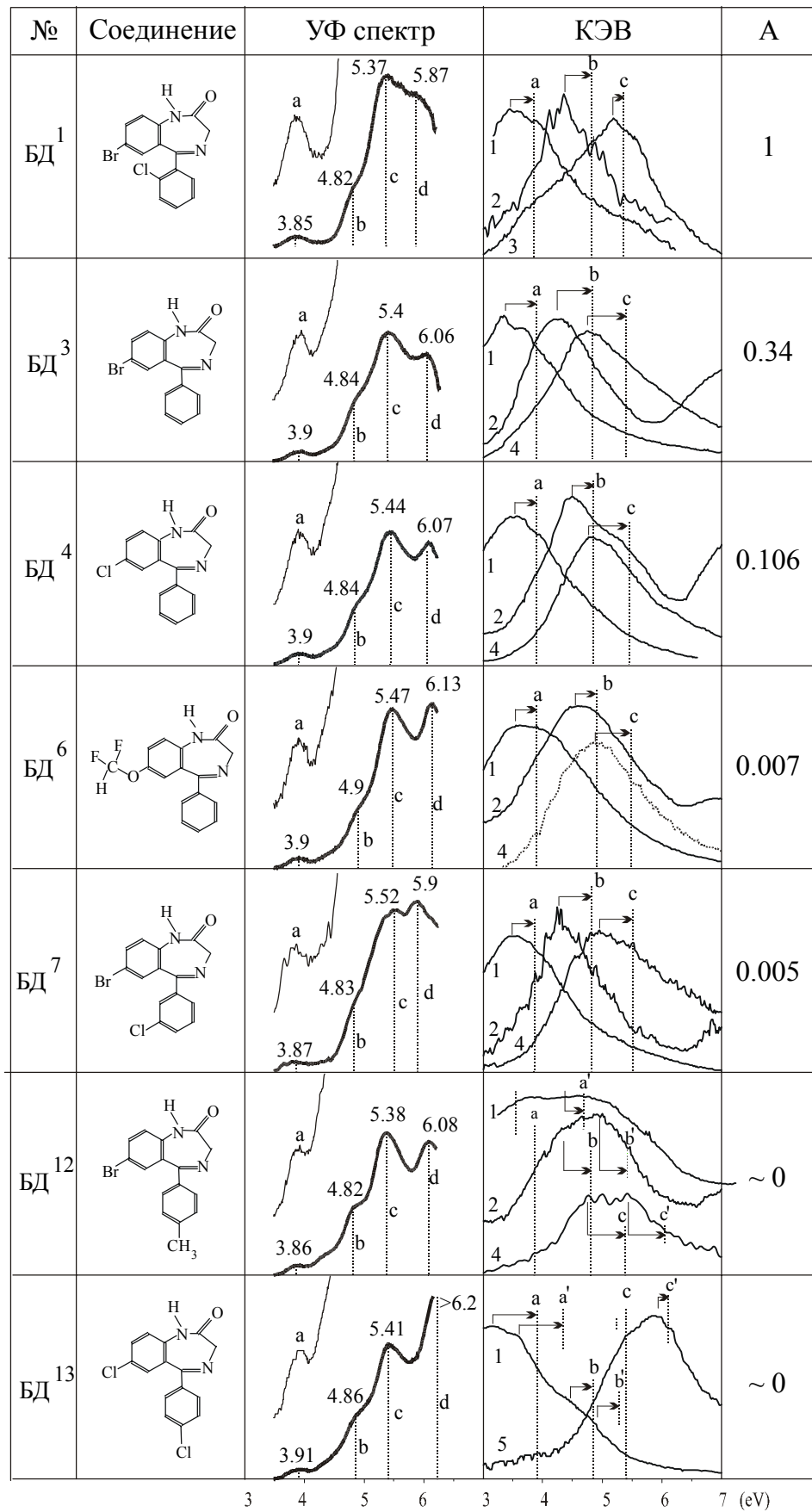
**Схема 2.**

Пример МР в БД интересен по многим направлениям: с точки зрения выяснения молекулярного механизма биологического действия БД, а также в связи с отнесением возбужденных S, отнесением РС, регистрируемых в масс-спектрах ОИ РЗЭ БД, и с точки зрения изучения электронного строения молекул БД основного состояния. Но, прежде чем обратиться к этим

следствиям, необходимо представить саму корреляцию «РС+S», наблюдаемую в БД.

На **рис. 23** показаны УФ спектры оптического поглощения и КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ ряда БД, откуда видно, что максимумы КЭВ, характеризующие положение на шкале энергии РС, расположены на шкале энергии несколько ниже по энергии, чем максимумы полос фотопоглощения, соответствующие синглетным переходам в молекуле, на характерную величину  $\sim 0.5$  эВ. (На **рис 23**, в колонке «КЭВ» пунктиром обозначены положения на шкале энергии максимумов синглетов из УФ спектров, те же самые максимумы, что приведены и в колонке «УФ спектр».) Из **рис. 23** видно, что около каждого синглета из УФ спектров БД, начиная с первого -  $S_1$ , соответствующего полосе **а** (см. колонку «УФ спектр» на **рис. 23**), со стороны меньших энергий имеется РС из масс-спектра ОИ РЗЭ этого же БД. То есть РС, регистрируемые в БД методом МС ОИ РЗЭ «жмутся» по энергии к синглетам – полосам из УФ спектров поглощения этих же соединений. То есть, здесь имеет место та самая корреляция РС+S, которая была подробно описана выше и которая позволяет отнести указанные РС к типу МР. Следует отметить, что аналогичная картина имеет место для всех изученных БД. А на **рис. 23**, с целью упрощения рисунка, приведены не все КЭВ данного масс-спектра ОИ РЗЭ. Полный набор таковых, так же, как и табличное представление масс-спектров изученных БД, даны в Приложении.

Таким образом, обнаруженная в БД взаимосвязь РС+S показывает, что РС БД в данной области электронной энергии ( $E_{эл} > 3$  эВ) имеют электронно-возбужденные синглеты в качестве материнских состояний и являются, таким образом, МР.



**Рис. 23.** УФ спектры и кривые эффективного выхода (КЭВ) из масс-спектров ОИ РЗЭ ряда бензодиазепинов. А – уровень активности (относ. ед.)

#### § 4.5. Последствия открытия межоболочечных резонансов

## В многоатомных молекулах

Из отнесения РС в области синглетного электронного возбуждения нейтральных молекул, в частности – БД, к типу МР вытекают важные следствия. Одно из них, подробно рассмотренное ниже в главах VII и VIII, существенно для решения проблемы биологической активности самих БД и других психотропных соединений, участвующих в области лиганд-рецепторных взаимодействий, а также для более глубокого понимания естественных биологических процессов, формирующих нервный импульс и протекающих при селективном ионном транспорте через биомембрану. Другое относится к чисто спектральным вопросам, к физике молекул, и приводит к дальнейшему развитию взглядов на механизмы резонансного захвата электронов молекулами, электронного возбуждения нейтральных молекул и на соотношение трех физических методов: МС ОИ РЗЭ, УФС и ФЭС.

### Следствие 1.

Из обнаружения МР следует *предположение о возможной связи «S+МО» (или «УФС+ФЭС»)*, то есть синглетов нейтральной молекулы с молекулярными орбиталями. Действительно, после обнаружения МР стало ясно, что именно они участвуют в корреляции с ФЭС по принципу  $\Delta E(РС) \approx \Delta E(ЗМО)$ . Но отсюда следует, что раз для РС существует связь с МО, то и для материнских синглетов должна быть какая-то связь с МО. Хотя, в то же время, вся практика УФС ничего не говорит о наличии такой связи. Более того, вышла работа, где было показано практически отсутствие связи между УФС и ФЭС [131]. Следует отметить, что и В.И. Хвостенко считал, что корреляция «РС+МО» (по принципу  $\Delta E(РС) \approx \Delta E(ЗМО)$ ) каким-то образом обеспечивается добавочным электроном ОМИ, и потому связь с МО



существует только для резонансов, регистрируемых методами РЗЭ, в то время как в нейтральной молекуле таковой, по-видимому, не имеется.

### **Следствие 2.**

Отнесение РС, наблюдаемых в области электронного возбуждения нейтральных молекул, к типу МР, но не ЭВФР, *ставит под сомнение существование РФ*. Действительно, как уже упоминалось выше, до обнаружения МР в многоатомных молекулах, считалось, что электронно-возбужденным может быть только ЭВФР. И поэтому РС, регистрируемые в области электронного возбуждения нейтральных молекул, то есть при  $E_{эл} > 3$  эВ, были совершенно закономерно отнесены к ЭВФР. Но из-за этого неизбежно вставал вопрос о том, какова же тогда природа другой группы РС, наблюдаемой также у многих соединений в области энергий ниже электронного возбуждения, но выше нуля (рис. 1,  $E_{эл} \approx 0 - 3$  эВ)? Ведь если электронно-возбужденные резонансы бывают только одного типа и к этому типу уже отнесена группа РС при  $E_{эл} > 3$  эВ, то, значит, другая группа РС никак не может относиться к электронно-возбужденным резонансам. И, следовательно, захват электрона молекулой и образование ОМИ в этой, другой группе РС происходит без электронного возбуждения молекулярной оболочки. И таким образом возникла необходимость создания теории РФ, когда электрон присоединяется к молекуле без возбуждения ее электрона, но при этом – на ВМО с положительной энергией, находящейся в области несвязанных состояний. Очевидно, что после открытия МР, когда выяснилось, что ЭВФР является не единственным типом электронно-возбужденного резонанса, такая жесткая «необходимость» в РФ исчезает. А если учесть к тому же и большое число противоречий, связанных с РФ, описанных выше, в главе I, то отнесение РС второй группы (при  $E_{эл} \approx 0 - 3$  эВ) к РФ становится более чем сомнительным. К тому же заключению приводит и описанная выше взаимосвязь  $\Delta E(РС) \approx \Delta E(ЗМО)$ , указывающая

на РС как на электронно-возбужденные, когда эта взаимосвязь наблюдается в области  $E_{эл} \approx 0 - 3$  эВ. Нельзя не вспомнить также и работу Л. Христофору [42], где пять РС в области  $E_{эл} \approx 0 - 2$  эВ были отнесены к электронно-возбужденным РС.

### Следствие 3.

И еще один результат «появления» МР в масс-спектрах ОИ РЗЭ связан с тем, что приписывание РС БД к типу МР привело к совершенно неожиданным результатам при решении задачи *о механизме биологической активности БД*, так же, как и других подобных соединений, действующих на нервную систему. А дальнейшая разработка этих результатов вывела на обобщения, касающиеся естественных процессов в живом организме (протекающих без вмешательства экзогенных лигандов, взаимодействующих с синаптическими рецепторами) по переносу ионов через биомембрану, процессов селективного ионного транспорта.

В том, что касается Следствия 2, то в настоящей работе не проводилась работа по решению этой проблемы. Поэтому вопрос о существовании РФ, вопрос истинного отнесения низколежащих РС в области  $E_{эл} \approx 0 - 3$  эВ, пока не имеет конструктивного решения. Что же касается Следствий 1 и 3, то этим двум направлениям были посвящены большие усилия. Результаты нашли свое отражение в следующих главах: в Главе V (Следствие 1 – связь УФС и ФЭС) и в Главах VI-VIII – биологические приложения).

## Глава V. ПРИМЕНЕНИЕ ФЭС ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СИНГЛЕТОВ

Проблема взаимосвязи между спектральными характеристиками двух методов: УФС и ФЭС, или, другими словами, между электронно-возбужденными синглетами нейтральных молекул и их МО, рассмотренная здесь, в главе V и пришедшая для автора настоящей работы из исследований механизмов формирования РС, обнаруживаемых методом МСОИ РЗЭ, затрагивает прежде всего давно сложившийся и хорошо известный метод УФС. И поэтому в данной главе необходимо временно отвлечься от МСОИ РЗЭ и сопутствующих ей вопросов и полностью посвятить все внимание УФС, ее особенностям, характерным приемам интерпретации спектров, ее достижениям и проблемам, и в итоге – вопросу о том, каким именно образом информация о МО может повлиять на сложившиеся представления в области УФС, что может она добавить полезного к ним и какие проблемы решить. Что и было сделано в главе V. При этом, в процессе реализации намеченного плана учитывалось, что идея о применении информации о МО для интерпретации УФ спектров сама по себе далеко не нова, и что она высказывалась и ранее, (конечно, безотносительно к МСОИ РЗЭ), в частности, еще в 70-х годах М. Орчиным и Г. Джаффе [132]. Она также иногда используется и современными авторами, работающими в области УФС, когда они обращаются к МО, производя отнесение полос из полученных ими УФ спектров поглощения. Однако, систематического использования данных о МО при отнесении УФ спектров до сих пор пока еще не проводилось, в связи с чем в этом вопросе имеется много перспективного для самой УФС, много нереализованных возможностей.

Итак, УФС – электронная спектроскопия оптического поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях, по-прежнему, как и ранее в течение многих десятилетий, является основным экспериментальным методом

регистрации синглетных переходов, важным методом исследования структуры различных химических соединений [133, 134], дипольных моментов и колебаний возбужденных молекул [135-136], электронного строения [139, 140] различных соединений. Она применяется в аналитических целях [141] и для решения многих других задач, зачастую в комплексе с другими методами, и конечно, не только вместе с МС ОИ РЗЭ, что является достаточно недавним достижением, но и с такими методами, как флюоресценция [133, 142], фосфоресценция [138, 143], инфракрасная (ИК) спектроскопия [144, 145], спектроскопия комбинационного рассеяния [146, 147]. До сих пор продолжается также и процесс дальнейшего накопления экспериментальных данных по УФ спектроскопии различных классов соединений [148-150]. Сразу необходимо отметить, что среди таковых наиважнейшими были и остаются бензол и его производные, поскольку они, с одной стороны, являются модельными при изучении подавляющего большинства практически значимых классов соединений, а с другой – именно они составляют наибольшую трудность в вопросах отнесения УФ полос поглощения. Хотя интерпретации УФ спектров бензола и его производных было посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ, до сих пор в этой области существуют сложные проблемы. К числу таковых относится многое, например, тот факт, что иногда разные авторы относят одни и те же УФ полосы из соответствующих спектров к различным синглетным переходам, выделяют различное число переходов в одной и той же полосе. Зачастую бывает так, что предлагаемое отнесение УФ полос не в состоянии объяснить характер изменений УФ спектров в ряду соединений и т.д. Поэтому, очевидно, что привнесение новых подходов в эту область, основанное на изучении взаимосвязи между электронно-возбужденными синглетами нейтральных молекул и МО, может оказаться достаточно полезным. В случае обнаружения такой взаимосвязи УФС могла бы получить дополнительный инструмент отнесения полос УФ

спектра к определенным синглетным переходам, то есть к определенным парам (ЗМО-ВМО) молекулярных орбиталей: к ЗМО, с которой произошло возбуждение электрона молекулы, и к ВМО, на которую электрон перешел. В настоящее время УФ спектры интерпретируются на основе различных эмпирических закономерностей, накопленных за долгие годы развития УФС, но главным образом – на основе квантово-химических расчетов электронных спектров. Ценность дополнительного инструмента отнесения УФ спектров, который можно назвать «орбитальным подходом», могла бы состоять в том, что он базировался бы на независимых данных, поскольку информация, по крайней мере об одном члене пары – о ЗМО, поступает из независимого источника – из другого экспериментального метода, каковым является ФЭС. Конечно, при этом сведения о ВМО можно взять только из тех же квантово-химических расчетов. Но и здесь имеется некоторое преимущество перед расчетами электронных спектров, поскольку последние содержат в себе большее число всяческих приближений и потому могут в итоге давать ошибку большую, чем ошибка при нахождении орбитальных энергий. И, конечно, точное установление спектроскопических состояний синглетно-возбужденной молекулы имело бы значение не только для УФС, но для МС ОИ РЗЭ, так как оно автоматически повлекло бы за собой точное установление спектроскопических состояний ОМИ, являющихся МР и составляющих основу резонансного захвата электронов молекулами. Как уже упоминалось выше, оно существенно и в биологических приложениях, что также рассмотрено ниже.

### **§ 5.1. Три полосы УФ оптического поглощения в бензоле и его производных**

Бензол в ближней УФ области поглощения (180-270 нм) имеет три хорошо известные полосы (рис.23): при 4,8 эВ (260 нм) – слабую по интенсивности полосу ( $f=0,0014$ ) с хорошо разрешенной колебательной

структурой, при 6,2 эВ (205 нм) – более интенсивную ( $f=0,09$ ) и при 6,8 эВ (185 нм) – очень интенсивную ( $f=0,9$ ) [151]. Эти три полосы практически сохраняются в УФ спектрах простых замещенных бензола как по интенсивности, так и по своему расположению на шкале энергии.

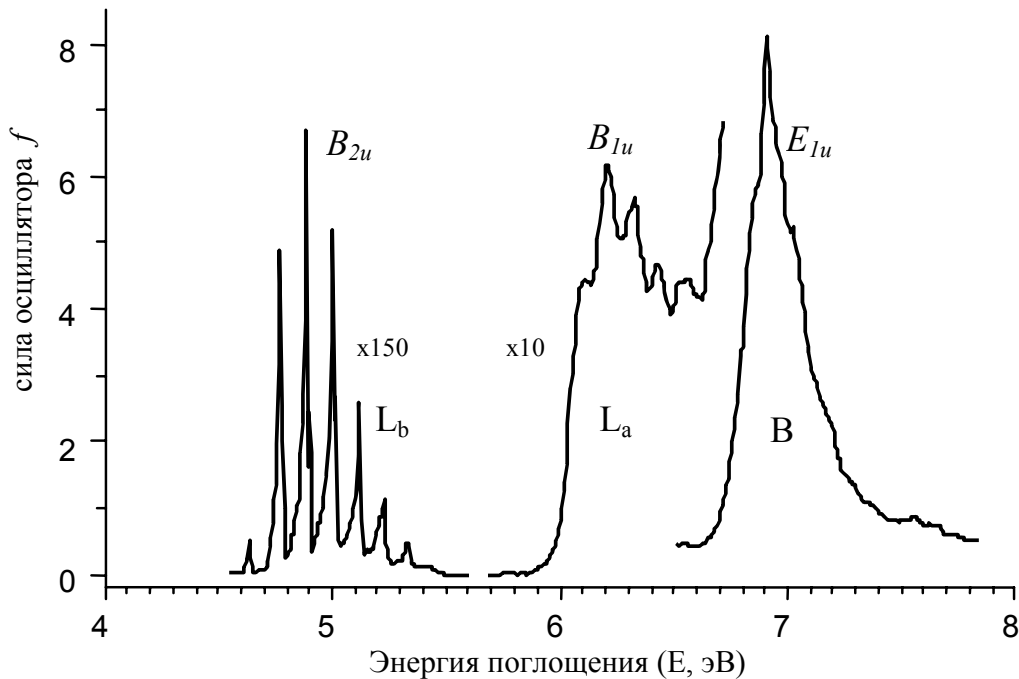


Рис. 23. Три УФ-полосы поглощения бензола ( $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$ ) и их классическая интерпретация [141];  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  и  $E_{1u}$  – симметрия состояния электронно-возбужденного синглета молекулы бензола, соответствующего данной полосе, согласно общепринятому отнесению полос.

В литературе встречаются разные обозначения УФ полос поглощения бензола. Так, в некоторых работах полосу при 4,8 эВ называют вторичной, а полосу при 6,2 эВ первичной [152, 153]. В других первую из них – бензольной ( $B$ ), а вторую – сопряженной ( $K$ ) полосой [154, 155]. Иногда их обозначают как  $C$ ,  $B$  и  $A$ , соответственно [156-158]. В работе [159], где были исследованы полициклические ароматические соединения, эти полосы обозначаются как  $\alpha$ ,  $\rho$  (пара) и  $\beta$ . Но наибольшего распространения в современной УФ спектроскопии получили обозначения бензольных полос,

введенных Ф.А. Матсеном [160] и Д. Платтом [161,162]. Ф.А. Матсен предложил называть бензольные полосы в соответствии с симметрией возбужденных состояний, приписываемых им. Такой подход, с одной стороны, позволяет сразу характеризовать электронный переход, приписываемый этой полосе. Но, с другой стороны, является не совсем удобным. Так как, во-первых, при рассмотрении замещенных бензола симметрия молекул понижается и такое обозначение уже не характеризует возбужденное состояние молекулы, а, во-вторых, в полосе могут находиться более одного перехода с различными симметриями конечных состояний. Поэтому в настоящей работе при рассмотрении полос поглощения использованы обозначения, введенные Д. Платтом:  $L_b$ ,  $L_a$  и  $V$ , как это показано на рис. 23.

## § 5.2. Классическое отнесение бензольных УФ полос

Первые, самые длинноволновые (низкоэнергетичные) синглетные электронно-возбужденные переходы в молекуле бензола, к которым авторы относят три рассматриваемые полосы, формируются следующим образом. В молекуле бензола, которая является высокосимметричной молекулой и относится к точечной группе симметрии  $D_{6h}$ , есть только одна высоколежащая ЗМО и одна низколежащая ВМО. Обе они  $\pi$ -типа и обе дважды вырождены. Таковыми являются  $\pi$ -ЗМО симметрии  $e_{1g}$  и  $\pi^*$ -ВМО симметрии  $e_{2u}$ . Переход электрона между ними соответствуют  $\pi - \pi^*$  переходу, для которого симметрия конечного состояния синглетно-возбужденной молекулы будет определяться прямым произведением неприводимых представлений [ $e_{1g} \times e_{2u}$ ] тех двух МО, на которых находятся неспаренные электроны в электронно-возбужденной молекуле. Но в группе симметрии  $D_{6h}$  это прямое произведение [ $e_{1g} \times e_{2u}$ ] распадается на три неприводимых представления  $B_{2u} + B_{1u} + E_{1u}$ , и поэтому мы имеем:

$$[e_{1g} \times e_{2u}] = B_{2u} + B_{1u} + E_{1u} \quad (5.1)$$

Это означает, что при вышеупомянутом переходе электрона возможны три разных состояния возбужденной молекулы, одно из которых ( $E_{1u}$ ) дважды вырождено. (То есть на самом деле, их как бы четыре, но два имеют одинаковую энергию). И еще одна особенность этих трех состояний состоит в том, что первые два запрещены по симметрии. Это обусловлено тем, что основное электронное состояние молекулы принадлежит к симметрии  $A_{1g}$ . А на основании правил отбора [163-166] по симметрии бесколебательный электронный переход  $A_{1g} \rightarrow G_j$  разрешен только тогда, когда прямое произведение  $A_{1g} \times \Gamma_{\mu(i)} \times G_j$  является полносимметричным ( $A_{1g}$ ), т.е.:

$$[A_{1g} \times \Gamma_{\mu(i)} \times G_j] \propto A_{1g}, \quad (5.2)$$

где  $G_j$  – симметрия возбужденного состояния молекулы, а  $\Gamma_{\mu(i)}$  – неприводимые представления, по которым преобразуются проекции вектора электрического дипольного момента  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  и  $\mu_z$ . Из (5.2) следует, что бесколебательный электронный переход будет разрешен, если

$$[\Gamma_{\mu(i)} \times G_j] \propto A_{1g}. \quad (5.3)$$

В свою очередь, требование (5.3) выполнится, если оба члена:  $\Gamma_{\mu(i)}$  и  $G_j$  будут одной симметрии (только тогда их прямое произведение даст  $A_{1g}$ ). При этом известно, что  $\Gamma_{\mu(x,y)} = E_{1u}$ , а  $\Gamma_{\mu(z)} = A_{2u}$  [167, 168]. Поэтому только тогда, когда конечное состояние  $G_j$  будет иметь симметрию либо  $E_{1u}$ , либо  $A_{2u}$ , переход в это конечное состояние будет разрешен. Но среди трех симметрий конечного возбужденного состояния молекулы бензола (см. уравнение (5.1)) нет состояния  $A_{2u}$ . И поэтому остается только одно –  $E_{1u}$ , в связи с чем мы и получаем, что в молекуле бензола разрешен единственный бесколебательный электронный переход, поляризованный в плоскости молекулы  $xu$ , то есть, переход из основного состояния  $A_{1g}$  в возбужденное дважды вырожденное состояние  $E_{1u}$  ( $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ ). Оба других перехода, соответствующие двум оставшимся состояниям в сумме (5.1), а именно  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$ :  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  и  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  запрещены.



Однако, хорошо известно также, что запреты по симметрии могут сниматься в результате вибронного взаимодействия. При наличии вибронного взаимодействия (смещения ядерных и электронных волновых функций) переход называется электронно-колебательным, который разрешен при условии, когда прямое произведение четырех неприводимых представлений является полносимметричным :

$$[A_{1g} \times \Gamma_{\mu(i)} \times \Gamma_j \times \Gamma_v] \propto A_{1g}, \quad (5.4)$$

где  $\Gamma_v$  – симметрия ядерных колебаний.

I. Из (5.4) для электронного перехода в состояние  $B_{1u}$  ( $\Gamma_j = B_{1u}$ ) получаем:

1) при условии, что  $\Gamma_{\mu(x,y)} = E_{1u}$ :

$$[A_{1g} \times \Gamma_{\mu(x,y)} \times \Gamma_j \times \Gamma_v] = [A_{1g} \times E_{1u} \times B_{1u} \times \Gamma_v] \propto A_{1g},$$

что возможно, если  $\Gamma_v = [E_{1u} \times B_{1u}] = E_{2g}$ . И таким образом, можно окончательно записать:

$$\Gamma_v = E_{2g} \quad (5.5)$$

2) при условии, что  $\Gamma_{\mu(z)} = A_{2u}$ :

$$[A_{1g} \times \Gamma_{\mu(z)} \times \Gamma_j \times \Gamma_v] = [A_{1g} \times A_{2u} \times B_{1u} \times \Gamma_v] \propto A_{1g},$$

что может быть, только если  $\Gamma_v = [A_{2u} \times B_{1u}] = B_{2g}$ .

То есть, для другой проекции операторы дипольного момента можно записать:

$$\Gamma_v = B_{2g} \quad (5.6)$$

Отсюда видно, что в УФ спектре бензола не будет чисто электронной 0-0 полосы, но могут присутствовать 0-1 переходы вместе с комбинирующими с ними прогрессиями полносимметричных колебаний, обязанные своим происхождением сочетанию чисто электронного перехода с колебаниями симметрии  $E_{2g}$  и  $B_{2g}$ . Первый переход при этом будет поляризован в плоскости молекулы, второй – перпендикулярно ей.

II. Из (5.4) для электронного перехода в состояние  $B_{2u}$  ( $\Gamma_j = B_{2u}$ ) аналогичным образом получаем:

$$\Gamma_v = [E_{1u} \times B_{2u}] = E_{2g} \quad (5.7)$$

при поляризации перехода в плоскости молекулы и

$$\Gamma_v = [A_{2u} \times B_{2u}] = B_{1g} \quad (5.8)$$

при поляризации перехода вдоль оси z.

Так как в молекуле бензола отсутствуют колебания симметрии  $B_{1g}$ , то в спектре возможно появление 0-1 перехода (и комбинации с ним), в результате взаимодействия электронного перехода и колебаний симметрии  $E_{2g}$ . Этот переход будет поляризован в плоскости молекулы.

Первые расчеты низших возбужденных  $\pi$ -состояний бензола и его замещенных методом молекулярных орбиталей в приближении Гайтлера-Лондона произвел А. Скляр [169] в 1937 году. Он получил три возбужденных состояния молекулы бензола. Два из них - запрещенные и одно, дважды вырожденное – разрешенное. В то время, в ближней УФ области поглощения было известно две полосы – при 4,8 эВ и 6,2 эВ (то есть,  $L_b$  и  $L_a$  полосы). Поэтому он предположил, что слабо интенсивная  $L_b$  полоса при 260 нм (4,8 эВ) относится к запрещенному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, а  $L_a$  полоса при 205 нм (6,2 эВ) к разрешенному дважды вырожденному  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу, так как ее интенсивность соответствует интенсивности разрешенного перехода. В следующей работе, используя усовершенствованный метод расчета (антисимметричные молекулярные орбитали), М. Гопперт-Майер и А. Скляр показали, что  $\pi$ -электронные переходы с высшей ЗМО  $\pi(e_{1g})$  на низшую ВМО  $\pi^*(e_{2u})$  приводят к трем, вышеописанным возбужденным состояниям  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  и  $E_{1u}$  [170]. При этом, электронные переходы из основного состояния  $A_{1g}$  в возбужденные  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$ , являются запрещенными, а переход в дважды вырожденное состояние  $E_{1u}$  – разрешенным. Возбужденные состояния  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  в расчетах получились при меньших энергиях (5,0 и 5,8 эВ), а состояние  $E_{1u}$  при более высокой энергии (8,0 эВ). Аналогичные результаты получил и Р. Малликен [161] с помощью метода ЛКАО. К этому времени уже было известно о существовании третьей, самой

интенсивной полосы в УФ спектре бензола при 6,8 эВ. Поэтому авторы [170] предположительно отнесли эти три состояния к наблюдавшимся в ближней УФ области поглощения трем полосам бензола  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$ , соответственно (рис.23). При этом, они отказались от более раннего предположения о том, что полоса при 6,2 эВ относится к разрешенному переходу, и отнесли эту полосу к запрещенному переходу в состояние  $B_{1u}$ . Дальнейшее исследование колебательной структуры  $L_b$  полосы показали [172], что запрет по симметрии для перехода  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  снимается колебанием типа  $E_g^+$  ( $E_{2g}$ ), имеющего в этом возбужденном состоянии частоту  $520 \text{ см}^{-1}$ .

Бензольные полосы  $L_a$  и  $B$  были исследованы Г. Нордхаймом, Х. Шпонером и Е. Теллером [173]. Они рассмотрели симметрии возможных  $\pi \rightarrow \pi^*$  вибронных переходов в бензоле и пришли к выводу что скорее всего полосе  $B$  соответствует разрешенный переход  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ . Для полосы  $L_a$  по мнению авторов было возможно два случая: во-первых, ей может соответствовать запрещенный по симметрии переход  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ , который разрешается в результате взаимодействия с колебаниями типа  $E_g^+$  и, во-вторых, – смесь перехода с разрешенным переходом  $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ , в результате его взаимодействия с колебаниями типа  $B_{2g}$ . Авторы склонились к первому варианту, основываясь на том факте, что в  $L_a$  полосе есть колебательные прогрессии  $965$  и  $160 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые для длинноволновой  $L_b$  полосы. Отличие интенсивностей двух запрещенных переходов  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  и  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  в 10 раз авторы пытались объяснить тем, что переход  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  находится близко по энергии к разрешенному переходу  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ . Однако, Крэйг получил, что в бензоле, вторым по энергии состоянием после  $B_{2u}$  следует не  $B_{1u}$ , а вырожденное состояние  $E_{2g}$ , но Т. Данн и К. Ингольд методом от противного показали, несостоятельность такого предположения [174]. Тем не менее, прямого доказательства, что полоса  $L_a$  соответствует переходу  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ , получить никому не удалось.

С течением времени, в литературе окончательно утвердилось это отнесение бензольных УФ полос, проведенное ранними авторами, которое суммировано на рис. 23. И, в то же время, дальнейшее накопление экспериментальных фактов породило ряд проблем, связанных с этим классическим отнесением. Ниже таковые вкратце описаны.

### § 5.3. Проблемы классического отнесения бензольных УФ полос

#### *а) Отсутствие роста интенсивности полосы при снятии запрета по симметрии*

Как уже упоминалось выше, три бензольные полосы  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$  наблюдаются и в замещенных бензола. Но в замещенных бензола симметрия молекул понижается и переходы, соответствующие запрещенным по симметрии бензольным переходам  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  становятся разрешенными. При этом интенсивность этих переходов должна увеличиваться, что и наблюдается для  $L_b$  полосы [175], интенсивность которой в замещенных бензола возрастает по сравнению с бензолом в несколько раз. В то же время, интенсивность  $L_a$  полосы в замещенных бензола, которой в бензоле, согласно классическому отнесению, соответствует запрещенный по симметрии переход в состояние  $B_{1u}$ , возрастает незначительно по сравнению с бензолом [176]. А во фторбензолах, например, как это отмечают авторы [178] интенсивность  $L_a$  полосы даже уменьшается. Такое же падение интенсивности  $L_a$  полосы имеет место для фенола [152, 177, 179], анизола [180] и некоторых других замещенных бензола [152]. Очевидно, что этот факт противоречит отнесению полосы  $L_a$  к запрещенному переходу в бензоле.

#### *б) Отсутствие расщепления полосы B при снятии вырождения с МО*

Полоса В в бензоле, согласно классическому отнесению, соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу из основного состояния в разрешенное по симметрии дважды вырожденное состояние  $E_{1u}$ . В замещенных бензола вырождение снимается и полоса В должна расщепиться на две. И здесь имеется еще одно противоречие, с которым сталкивается общепринятое отнесение бензольных УФ полос, поскольку такого расщепления, как правило, не наблюдается [178, 174, 181] даже в спектрах таких соединений, в которых происходит сильное расщепление как занятых, так и вакантных  $\pi$ -МО, например, в нитробензоле [182]. А. Боловинос с соавторами, в работе по исследованию метилзамещенных бензола выделяют расщепление В полосы в УФ спектрах поглощения ксилена и 1,2,4-триметилбензола [183]. Наибольшее расщепление наблюдается для *пара*-ксилена. Но при этом, как отмечают сами авторы, такое расщепление не наблюдается в УФ спектрах *мета*-ксилена и 1,2,4-триметилбензола, полученных в Кг матрицах.

*в) Более высокая энергия триплетта по сравнению с аналогичным синглетом*

Имеется еще одно очень принципиальное несоответствие в интерпретации трех бензольных полос, которое можно видеть при сопоставлении энергий синглетов и триплетов. При их классическом отнесении триплетное состояние Т ( ${}^3B_{2u}$ ) оказывается с большей энергией – 5,56 эВ, чем энергия соответствующего ему синглетного состояния S ( ${}^1B_{2u}$ ) – 4,8 эВ [184,185], что противоречит общеизвестному факту о заведомо меньшей энергии триплетта, по сравнению с аналогичным синглетом, на удвоенную величину обменного интеграла [186]:

$$E(S) = \Delta\varepsilon - J_{iv} + 2K_{iv} \quad (5.9)$$

$$E(T) = \Delta\varepsilon - J_{iv} \quad (5.10)$$

Следует отметить, что никто из авторов нигде не упоминал это несоответствие и, соответственно, не предлагал возможные его объяснения.

г) «Лишние» полосы в УФ спектрах

Еще одно противоречие, возникающее при интерпретации УФ спектров замещенных бензола, связаны с тем, что различные авторы при отнесении полос выделяют различное число переходов в одних и тех же полосах. Согласно классическому отнесению УФ полос бензола,  $L_b$  и  $L_a$  полосам соответствуют по одному запрещенному переходу –  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$ , соответственно). Эти переходы присутствуют и в замещенных бензола, где они становятся разрешенными. Соответственно, и в УФ спектрах замещенных бензола полосы  $L_b$  и  $L_a$  должны быть одиночными [181, 187]. В то же время, в ряде работ авторы отмечают, что в УФ спектрах ди-замещенных бензола полоса  $L_a$  является двойной [152, 153]. Такое же раздвоение УФ полос наблюдалось различными авторами для *орто*- и *мета*-изомеров фенола [175], анизола [179], галоген замещенных бензола [188, 189] и нитробензолов [190]. При этом авторы объясняют двойной характер  $L_a$  полосы взаимодействием двух заместителей и соотносят один синглет  $L_a$  полосы с одним заместителем, а другой синглет – с другим заместителем. В УФ спектрах паразамещенных бензола эти же авторы полосу  $L_a$  отмечают как одиночную. Но при этом, как указывают они же, такое рассмотрение может быть неверно. Поскольку, например, в УФ спектрах *пара*-нитроанизола и *пара*-нитрофенола в воде полоса  $L_a$  имеет двойной характер [190]. Авторы отмечают возможность смещения в область  $L_a$  полосы более коротковолновой полосы В. Однако, интенсивность рассматриваемой полосы ниже интенсивности, которая соответствует полосе В, что исключает возможность рассмотрения второй части полосы  $L_a$  как слившейся с ней полосы В.

Появление нитрогруппы в качестве заместителя в молекуле бензола приводит к сильному изменению характера спектра (рис.24). Интенсивность длинноволновой  $L_b$  полосы (4,75 эВ) сильно увеличивается по сравнению с ее

интенсивностью в других замещенных бензола и становится сопоставимой с интенсивностью  $L_a$  полосы. Объяснение такой высокой интенсивности этой полосы вызвало много споров. Л. Доуб с Д. Ванденбелтом [152, 153] и В. Форбес [191, 192] отнесли эту полосу к переходу, аналогичному для  $L_b$  бензольной полосы, смещенной в длинноволновую область. А. Вензелт интерпретировал эту полосу, опираясь на ее интенсивность, как сильно смещенную  $L_a$  бензольную полосу [183].

С. Нагакура и А. Танака на основе простых квантово-механических расчетов предположили, что длинноволновой полосе в УФ спектре нитробензола соответствует переход с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) [194, 195], то есть переход с высшей ЗМО, где электронная плотность сконцентрирована преимущественно на бензольном кольце, на низшую ВМО, на которой электронная плотность сконцентрирована в основном на нитрогруппе. В следующей работе авторы, решая проблему отнесения полос УФ спектра нитробензола, показали, что полоса при 240 нм (5,17 эВ) в газовой фазе действительно является полосой с ВПЗ [182]. Они получили УФ спектры нитробензола в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью и обнаружили, что полоса при 5,17 эВ сильно сдвигается в полярном растворителе в область больших длин волн (до 4,75 эВ). Это означает, что переход, соответствующий этой полосе сильно полярный, с большим дипольным моментом, т. е. является переходом с переносом заряда. Отнесение этого перехода к переходу с ВПЗ подтверждает и тот факт, что электрический дипольный момент для этого перехода направлен перпендикулярно оси молекулы. Такое направление электрического дипольного момента, согласно теоретическому рассмотрению авторов, соответствует его направлению для перехода с ВПЗ. Для дальнейшего доказательства они сравнили УФ спектры поглощения нитробензола и нитромезитилена. В нитромезитилене нитрогруппа окружена двумя метильными группами, расположенными в *орто*-положении. Поэтому,

вследствие взаимодействия нитрогруппы с метильными группами, последняя повернута относительно плоскости бензольного кольца на  $66,4^{\circ}$  (по данным рентгеновской кристаллографии). В результате этого взаимодействие между МО бензольного кольца и нитрогруппы будет ослаблено, что должно привести к понижению интенсивности перехода между указанными орбиталями, что действительно наблюдается для перехода с ВПЗ в нитромезитиле.

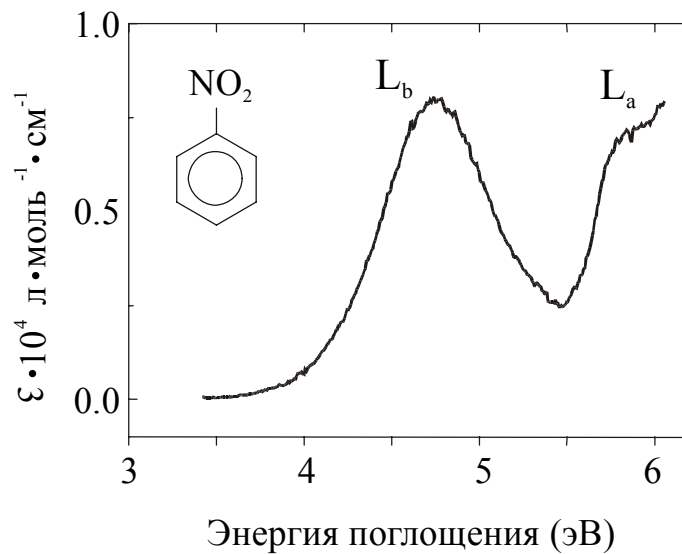


Рис.24. Ультрафиолетовый спектр поглощения нитробензола, полученный в растворе этанола.  $L_b$ ,  $L_a$  –УФ полосы.

Переход, соответствующий бензольному переходу  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ , они соотнесли с длинноволновой слабоинтенсивной полосой при 4,11 эВ. Полоса  $L_a$ , согласно выполненным авторами расчетам, включает в себя три различных перехода: один при 5,8 эВ, и два – при 6,09 эВ. Один из них – при 6,09 эВ имеет колебательную структуру, схожую с колебательной прогрессией бензольной полосы  $L_a$ . Поэтому соответствующая полоса была соотнесена с переходом, аналогичным бензольному  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ . Две остальные полосы авторы оставили без пояснения.

С. Миллефиори с соавторами, при исследовании нитроанилинов, также отнесли интенсивную длинноволновую полосу к переходу с ВПЗ [196]. Но Д.



Каувлей и Л. Сутклифе при исследовании УФ спектров поглощения хлорнитробензолов отнесли полосу при 250 нм (4,75 эВ в нитробензоле) к переходу, аналогичному бензольному  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  [197], считая, что этот переход сопровождается переносом заряда, т.е. объединив два разных перехода (согласно С. Нагакуре) в один. В более поздней теоретической работе по исследованию структуры возбужденных молекул, Е. Малар и К. Джаг, на основе расчетов электронных спектров полуэмпирическим методом SINDO1, отнесли полосу УФ спектра поглощения нитробензола при 4,11 эВ к  $\sigma \rightarrow \pi^*$  переходу, а полосу при 4,75 эВ – к переходу  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  [198].

#### § 5.4. Влияние заместителей на электронные переходы

УФ полосы в спектрах поглощения имеют две основные характеристики: положение на шкале энергии и интенсивность. Исследования влияния заместителей на интенсивность бензольной УФ  $L_b$  полосы впервые были проведены А. Склярком [175]. В частности, он рассчитал, например, изменения интенсивности  $L_b$  полосы для фторфенола, толуола, фенола и анилина на основе рассмотрения миграции электронов с бензольного кольца на заместитель и в обратном направлении. На основе выполненных расчетов, он предположил, что интенсивность  $L_b$  полосы в замещенных бензола зависит от энергии ионизации (ЭИ) замещающего радикала. Но дальнейший эксперимент показал, что эта корреляция во многих случаях не выполняется. Ф. Матсен с соавторами [199-203] на основе теории молекулярных орбиталей и теории возмущения рассчитали величины смещения 0-0 перехода полосы  $L_b$  и изменения ее интенсивности для ряда замещенных бензола. Д. Платт для характеристики изменений интенсивности и смещений  $L_b$  полосы на шкале энергии при введении в молекулу заместителей ввел понятие «спектроскопический момент» [154], который по его теории представляет собой квадратный корень из величины роста

показателя поглощения полосы при замещении и измеряется в  $(\text{см}\cdot\text{моль}/\text{л})^{1/2}$ . На основе таблицы спектроскопических моментов для большого числа различных производных бензола он сформулировал ряд закономерностей изменения интенсивностей и смещения УФ полос в замещенных бензола. Однако эти правила не выполняются для заместителей, сильно взаимодействующих с бензольным кольцом (например,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$  и др.). Влияние замещения на бензольную полосу  $L_a$  было исследовано Л. Доубом и Д. Ванденбельтом [152,153]. Они разделили заместители, оказывающие влияние на  $L_a$  полосу, на две группы – отдающие электроны бензольному кольцу и оттягивающие электроны от кольца и попытались скоррелировать это свойство заместителя с длиной волны перехода. Они исследовали также вопрос о влиянии различных комбинаций этих групп в *пара*-дизамещенных бензола на смещение максимума  $L_a$  полосы. По их мнению, если обе замещающие группы бензольного кольца являются по природе донорами или акцепторами электронов, то наблюдаемое смещение полосы в область больших длин волн мало и подобно смещению, имеющему место для большинства монозамещенных бензола. Однако если один заместитель является донором, а другой акцептором, то происходит сильное батохромное смещение. В качестве примера приводится *пара*-нитроанилин, где, по их мнению, полоса  $L_a$  сдвигается до 381 нм (3,25 эВ). Влияние заместителей на смещение полос, по мнению авторов, зависит от взаимодействия замещающей группы с бензольным кольцом, т. е. от того, притягивает или отталкивает электроны замещающая группа атомов. При этом они считают, что природа смещения УФ полос поглощения бензола при замещении, скорее всего, связана с мезомерным эффектом. В то же время, предложенная авторами теория для объяснения сдвигов полос имеет ряд недостатков. Как отмечают сами авторы, она плохо выполняется для заместителей в *орто*- и *пара*-положениях, а группа  $\text{NO}_2$  совсем выпадает из полученной корреляции. Само разделение заместителей на акцепторы и доноры является достаточно

условным. Поскольку, например, галогены в одних соединениях могут проявлять слабые донорные свойства, а в других – проявлять себя как слабые акцепторы. Доказательство сильного смещения  $L_a$  полосы в *пара*-нитроанилине и подобных молекулах с донорным и акцепторным заместителями не является верным, так как в дальнейшем было показано в работе [182], что полоса при 3,25 эВ не является смещенной  $L_a$  полосой, а представляет собой  $L_b$  полосу. Сложившийся подход и далее оставался в рамках чисто эмпирических закономерностей (Л. Гудмен и Г. Шуль [204], Д. Петрушка [205]). Е. Каулес вывел эмпирические правила и нашел эмпирические поправки для предсказания длины волны  $L_a$  полосы в замещенных бензола. Он рассмотрел 536 замещенных бензола с акцепторными заместителями [206] и 424 – с донорными заместителями [207]. В.А. Коптюг и Н.Ф. Салахутдинов попытались объединить предложенные ранее концепции корреляционных соотношений и индуктивно-мезомерного влияния заместителей на положение полос в электронных спектрах [208], рассчитывая энергии электронных переходов в спектрах поглощения производных бензола на основе мезомерного и индуктивного параметров заместителей. Однако, как и в предыдущих случаях, найденные закономерности для одних соединений часто нарушались для других. В настоящей работе предпринята попытка, на примере замещенных бензола, обратиться к этим же проблемам на строгом квантово-механическом языке («орбитальном») что описано в последующих параграфах. Однако, очевидно, что применение орбитального подхода с использованием данных ФЭС к интерпретации УФ спектров требует поначалу тщательного анализа самих ФЭ спектров этих соединений. Поэтому еще одно отступление сделано далее о ФЭ спектрах бензола и его замещенных.

## § 5.5. Фотоэлектронная спектроскопия замещенных бензола

Поскольку производные бензола применяются в самых различных областях и являются в связи с этим важнейшими объектами, их электронное строение основного состояния было широко изучено методом ФЭС в течение нескольких последних десятилетий, начиная еще с 60-х годов [209-215], в результате чего была получена достаточно ясная картина характера и порядка следования нескольких высших ЗМО исследованных молекул. Но как и в любой другой области, здесь также возникли и определенные трудности в интерпретации спектров и остались отдельные нерешенные вопросы. В частности, пока еще остаются неясными моменты, связанные, главным образом, с глубоколежащими молекулярными орбиталями. Отнесение полос фотоионизации, соответствующих глубоколежащим уровням энергии производных бензола, во многих случаях либо не проводилось, либо было выполнено с получением противоречивых результатов среди разных авторов. В случае некоторых представителей ряда трудности возникали в отношении даже уже при отнесении третьей ЗМО, а для *para*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH и *para*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, например, интерпретация ФЭ спектра была произведена только для двух высших ЗМО [214]. В связи с этим, в настоящей работе получены и интерпретированы ФЭ спектры одиннадцати замещенных бензола [216-218] и для них установлены порядок следования и характер нескольких (до семи) высших ЗМО, с учетом известных данных о ранее изученных представителях ряда и с применением квантово-химических расчетов *ab initio*, MNDO/d, AM1, PM3, MNDO. Изученные здесь замещенные бензола (ЗБ) были разбиты на три группы, которые рассмотрены поочередно.

I. Галогензамещенные фенола: *para* - X C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> OH, где  
 X = Cl (ЗБ<sup>1</sup>); X = Br (ЗБ<sup>2</sup>); X = I (ЗБ<sup>3</sup>).

ФЭ спектры замещенных бензола ЗБ<sup>1-3</sup> были записаны в интервале энергий 8 – 13.5 эВ и приведены на рис. 25; там же пронумерованы

отдельные пики ФЭ полос, каждый из которых соответствует ЗМО. Соответствующие величины ЭИ представлены в виде диаграммы на рис. 26.

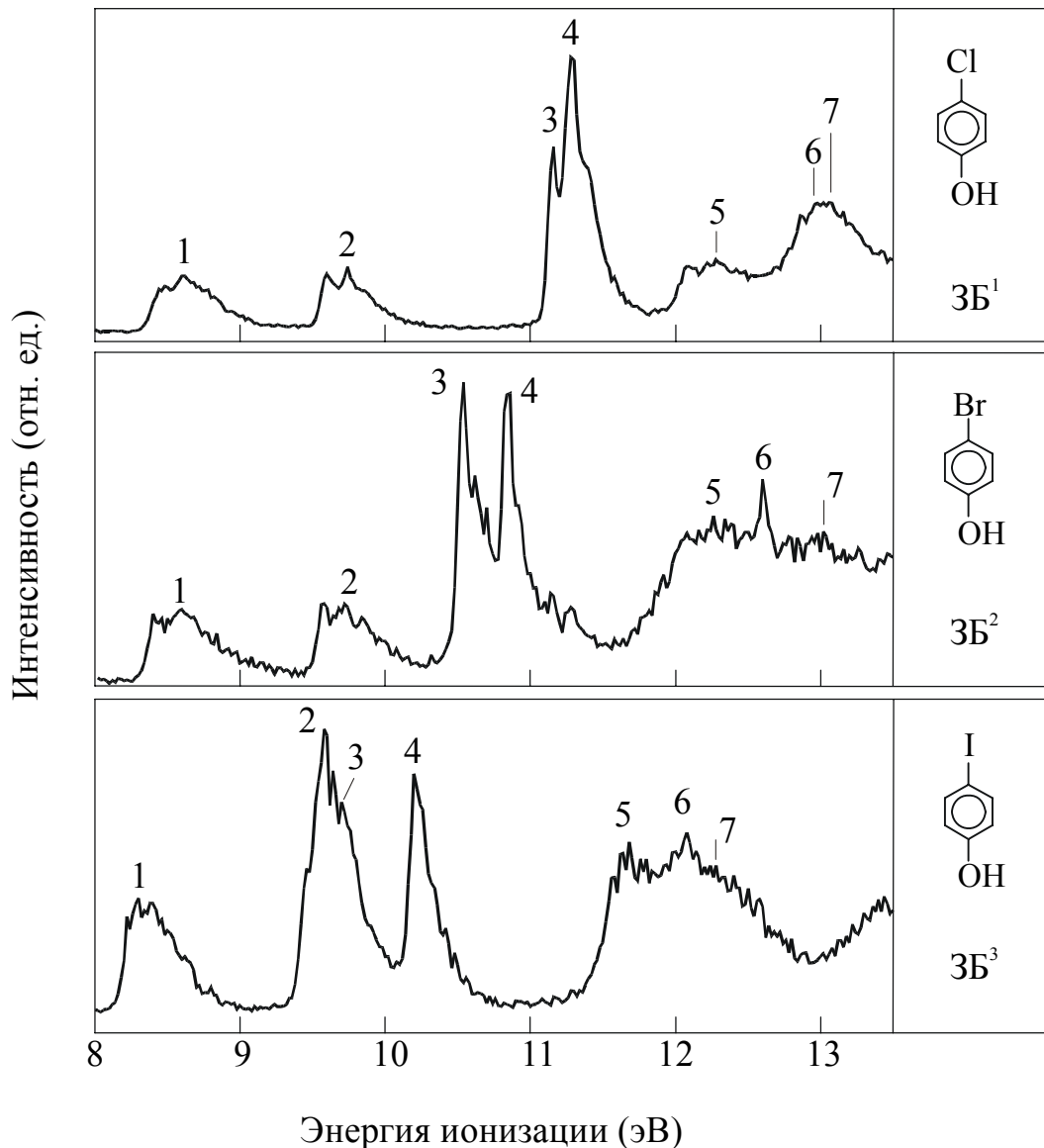


Рис. 25. Фотоэлектронные спектры трех замещенных бензола (ЗБ<sup>1-3</sup>): *para*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, *para*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, *para*-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH.

В левой части диаграммы на рис. 26 показан вид ЗМО молекулы ЗБ<sup>1</sup>. ЗМО молекул ЗБ<sup>2</sup> и ЗБ<sup>3</sup> подобен таковому ЗБ<sup>1</sup>. Рядом с изображениями ЗМО даны обозначения их симметрии (в группе C<sub>2v</sub>). Хотя молекулы ЗБ<sup>1-3</sup> имеют на самом деле более низкую симметрию (из-за группы OH), рассмотрение их в приближенной симметрии группы C<sub>2v</sub> является удобным приемом, который не приводит к искажению полученных результатов. На рис. 27 показана корреляционная диаграмма вертикальных ЭИ молекулы ЗБ<sup>1</sup> для

сопоставления с энергиями ионизации ранее изученных молекул  $C_6H_5Cl$  [215] и  $C_6H_5OH$  [210]. Отнесение первых четырех полос фотоионизации из спектров соединений группы *para*-Hal $C_6H_4OH$  к определенным ЗМО не

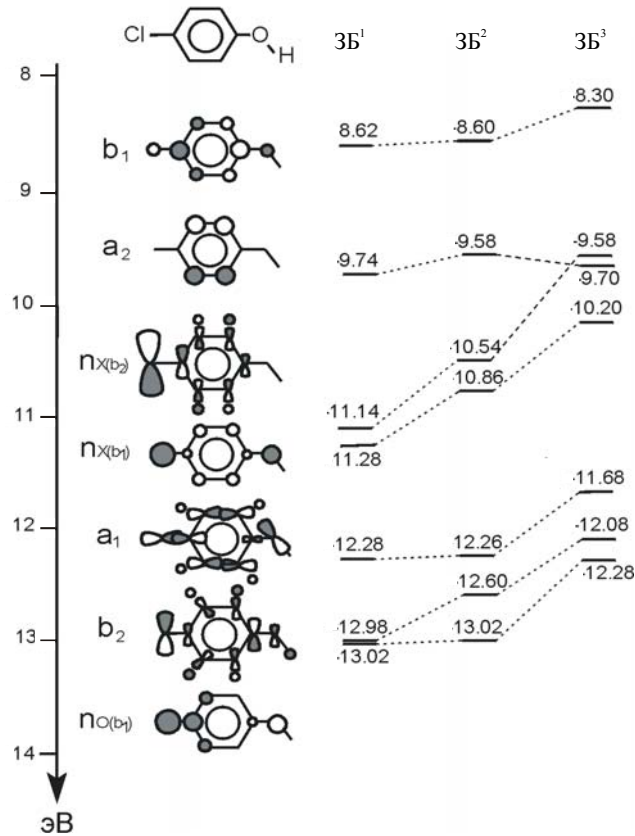


Рис. 26. Энергии ионизации (ЭИ) из ФЭ спектров, соответствующие энергиям ЗМО, замещенных бензола: *para*-Cl $C_6H_4OH$ , *para*-Br $C_6H_4OH$ , *para*-I $C_6H_4OH$  (ЗБ<sup>1-3</sup>).

вызывает затруднений. Первая из них соответствует высшей ЗМО (ЗМО<sub>1</sub>), которая представляет собой разрыхляющую комбинацию π-орбитали симметрии b<sub>1</sub> бензольного кольца и неподеленных пар (n) атомов Hal и O с преимущественной локализацией на бензольном кольце. Ниже она обозначена как π<sup>1</sup>(b<sub>1</sub>). (Здесь и далее при обозначении характера данной ЗМО верхний индекс означает порядковый номер орбитали, в отличие от нижнего, указывающего на ее симметрию.) Вторая орбиталь (ЗМО<sub>2</sub>) молекул ЗБ<sup>1</sup> и ЗБ<sup>2</sup> есть ни что иное, как π<sup>2</sup>(a<sub>2</sub>) бензольного кольца, а третья и четвертая орбитали (ЗМО<sub>3</sub> и ЗМО<sub>4</sub>) представляют собой n – орбитали атома галогена:

$n_{\text{Hal}}^3(b_2)$  и  $n_{\text{Hal}}^4(b_1)$ , соответственно. Последняя из перечисленных разрыхляющая комбинация глубоколежащей  $\pi(b_1)$  бензольного кольца,  $n_{\text{Hal}}$  и  $n_{\text{O}}$ , с преимущественной локализацией электронной плотности на атоме Hal. У молекулы  $\text{ЗБ}^3$  порядок следования второй и третьей ЗМО изменяется. Здесь  $\text{ЗМО}_2$  представляет собой неподеленную пару атома I, то есть  $n_1$  симметрии  $b_2$ . Ниже она обозначена как  $n_{\text{I}}^2(b_2)$ , а  $\text{ЗМО}_3$  – это  $\pi^3(a_2)$ . Вывод о том, что порядок следования  $n_{\text{Hal}}(b_2)$  и  $\pi(a_2)$  у молекулы  $\text{ЗБ}^3$  меняется по сравнению с таковым у молекул  $\text{ЗБ}^1$  и  $\text{ЗБ}^2$ , сделан главным образом по форме второй полосы из ФЭ спектра соединения  $\text{ЗБ}^3$  (соответствующей  $\text{ЗМО}_2$  и  $\text{ЗМО}_3$ ), где первый пик (ЭИ = 9.58 эВ) имеет узкую, характерную для неподеленных пар, форму (рис. 25), и, следовательно, был приписан к  $n_1(b_2)$ . Указанный порядок следования ЗМО подтверждается расчетом MNDO/d (рис. 28).

Для отнесения более глубоколежащих полос фотоионизации (ЭИ  $\approx$  11-13 эВ) к определенным ЗМО была произведена оценка количества ЗМО, которым соответствуют эти полосы, путем соотнесения «площади под пиком» в рассматриваемой области спектра с площадью под пиком хорошо разрешенных по энергии первых полос. Так, в спектре соединения I отношение интегральной интенсивности полосы в области 12.3 эВ к средней интенсивности полосы (усредненной по первым двум полосам) составляет 0.95, а для полосы в области 13 эВ – 2.04. Отсюда следует, что полосы в энергетической области 12 – 13.5 эВ необходимо отнести к ионизации трех ЗМО. Порядок следования трех вышеупомянутых ЗМО был определен на основе сопоставления их с соответствующими ЗМО молекул  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 27). В результате взаимодействия ЗМО  $n_{\text{O}}(b_1)$  с  $n_{\text{Cl}}(b_1)$  первая стабилизируется, а  $n_{\text{Cl}}(b_1)$  дестабилизуется. Дестабилизация  $n_{\text{Cl}}(b_1)$  приводит к дестабилизации  $\pi^1(b_1)$ . Бензольная орбиталь  $\sigma(b_2)$  молекулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в результате взаимодействия ее с  $\sigma(b_2)$  молекулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  приобретает вклад от

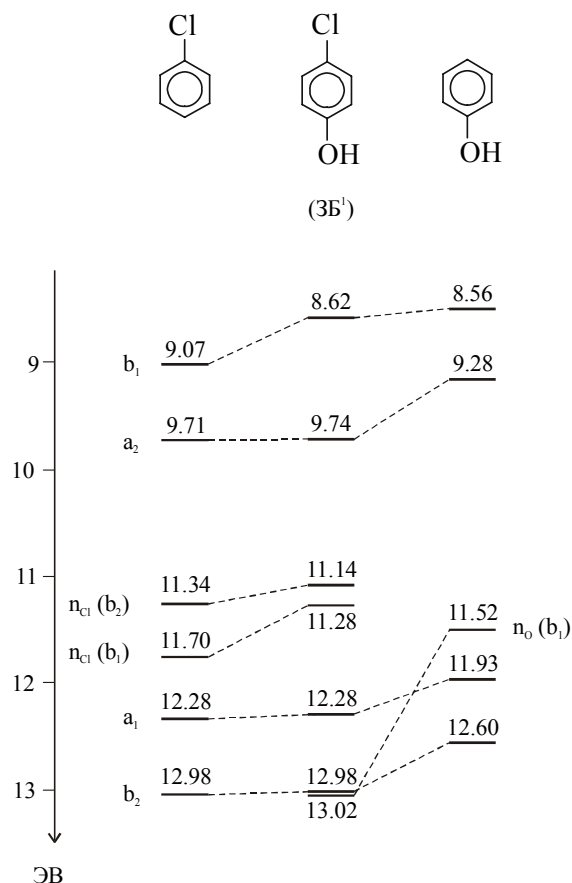


Рис. 27. Корреляционная диаграмма положений на шкале энергии ЗМО для  $C_6H_5Cl$ , *para*- $ClC_6H_4OH$  (ЗБ<sup>1</sup>) и  $C_6H_5OH$ .

орбитали  $n_{Cl}(b_2)$ . Вследствие этого, орбитали  $\sigma^6(b_2)$  и  $n_{Cl}(b_2)$  взаимодействуют, что приводит к стабилизации первой и дестабилизации последней. Указанный порядок ЗМО подтверждается теорией возмущений при рассмотрении этих орбиталей в ряду соединений I-III (рис. 26). Стабилизирующее влияние индуктивных эффектов атомов Cl и Br на ЗМО в молекулах ЗБ<sup>1</sup> и ЗБ<sup>2</sup> отличаются незначительно, что хорошо видно по сдвигу орбитали  $\pi^2(a_2)$ , которая не взаимодействует с другими орбиталями.



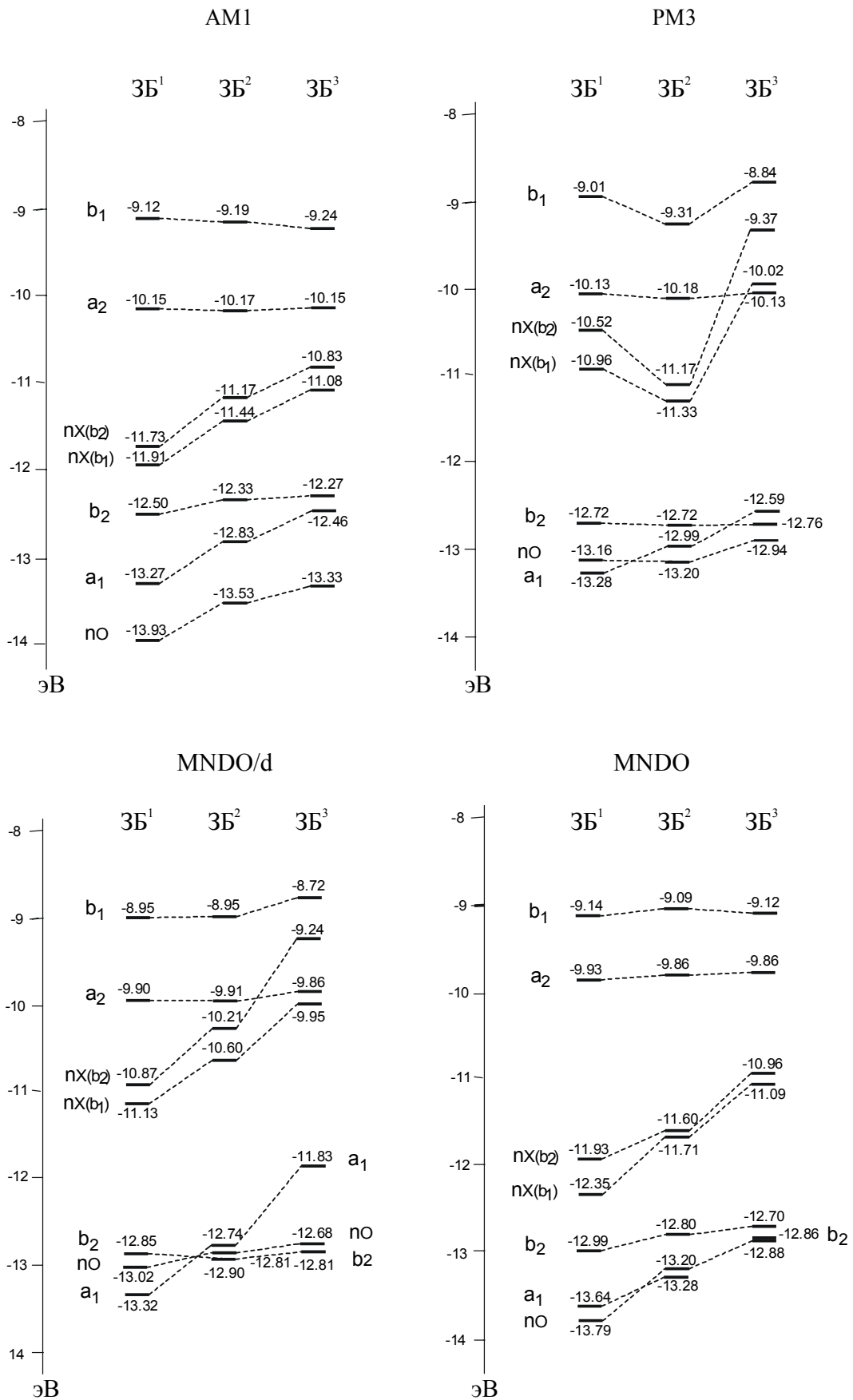


Рис. 28. Корреляционные диаграммы для энергий ЗМО молекул группы *para*-Hal-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH из расчетов AM1, PM3, MNDO, MNDO/d.

Тот же незначительный сдвиг в этих соединениях виден и для орбитали  $\sigma^5(a_1)$ , которая слабо взаимодействует с более глуболежащими орбиталями симметрии  $\sigma(a_1)$ . В то же время орбитали  $n_x(b_2)$  сильно смещены по шкале энергии. Подобное смещение наблюдается и для орбитали  $\sigma^6(b_2)$ , которая взаимодействует с  $n_x(b_2)$ .

В работе было использовано несколько расчетных методов для оценки наилучшего соответствия результатов расчета ЗМО с экспериментальными величинами ЭИ. Для каждого из них была построена корреляционная диаграмма расчетных уровней энергии молекул группы *para*-HalC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (рис. 28). Из рисунка видно, что для ЗБ<sup>1-3</sup> правильный порядок высших четырех ЗМО дает только метод MNDO/d, в то же время правильный порядок следующих трех ЗМО получен только для ЗБ<sup>3</sup>, и только методом РМЗ. В целом, ни один из методов не дает правильного порядка всех ЗМО. Для количественной оценки соответствия результатов расчетов экспериментальным ЭИ, были вычислены соответствующие коэффициенты корреляции ( $r$ ) (табл. 3), откуда видно, что средний коэффициент  $r$  для всей

Таблица 3

Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между энергиями ЗМО, полученными различными методами квантово-химических расчетов, с экспериментальными вертикальными энергиями ионизации молекул ЗБ<sup>1-3</sup>,  $R$  – коэффициент корреляции, общий для всей группы ЗБ<sup>1-3</sup>.

Метод расчета	$r$			
	ЗБ <sup>1</sup>	ЗБ <sup>2</sup>	ЗБ <sup>3</sup>	R
AM1	0.958	0.982	0.970	0.967
PM3	0.945	0.992	0.976	0.962
MNDO	0.965	0.981	0.964	0.966
MNDO/d	0.964	0.979	0.978	0.973

группы наибольший для метода MNDO/d. Это означает, что расположение ЗМО на шкале энергии, рассчитанных методом MNDO/d, наиболее близко к расположению экспериментальных ЭИ.

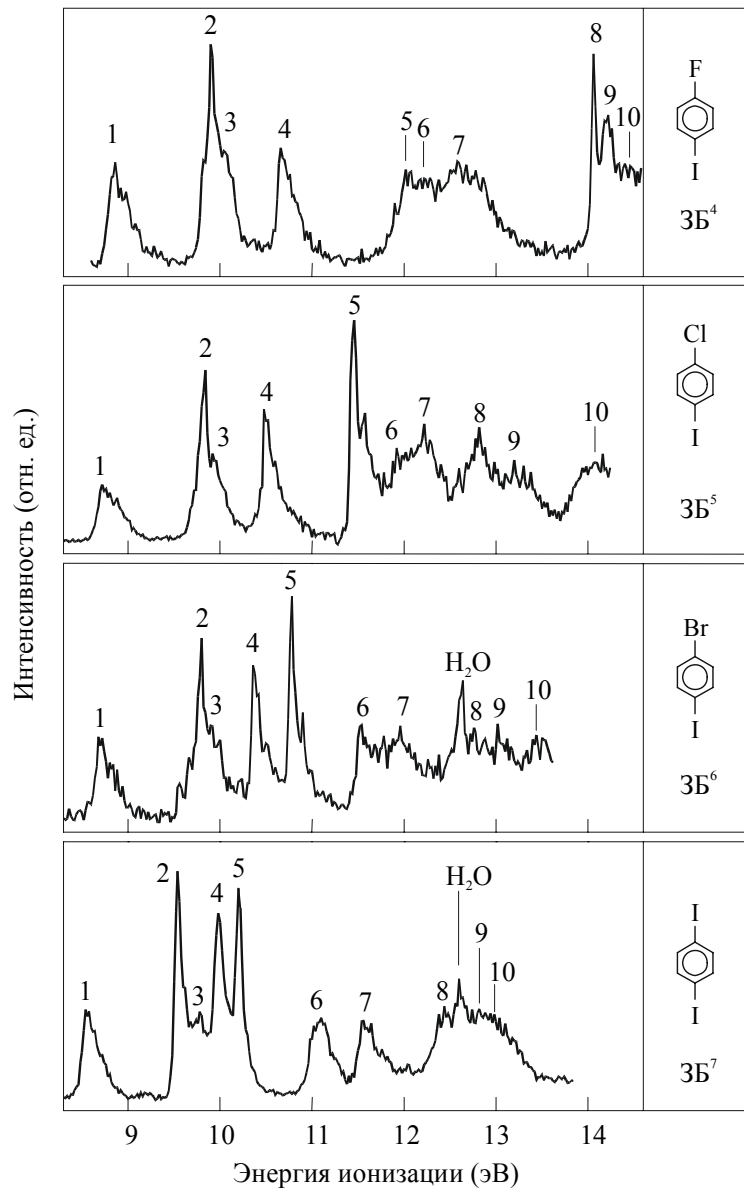
В целом расположение ЗМО в молекулах подобно расположению таковых в ряду  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$  и  $C_6H_5I$  [215]. Для всей группы соединений хорошо видна относительная дестабилизация ЗМО в ряду изученных соединений при уменьшении электроотрицательности заместителя – атома галогена (Cl, Br, I). Но при этом, по сравнению с рядом монозамещенных бензола, наблюдается дестабилизация некоторых ЗМО. Для ЗМО<sub>1</sub>  $\pi^1(b_1)$  она составляет в среднем 0.54 эВ, для неподеленных пар галогенов  $n^3_{Cl}(b_2)$  – 0.2 эВ,  $n^4_{Cl}(b_1)$  – 0.42 эВ,  $n^3_{Br}(b_2)$  – 0.1 эВ,  $n^4_{Br}(b_1)$  – 0.37 эВ,  $n^2_I(b_2)$  – 0.18 эВ и  $n^4_I(b_1)$  – 0.33 эВ, что обусловлено взаимодействием перечисленных ЗМО с более глуболежащими орбиталями второго заместителя – группы OH (с  $n_O$  и  $\sigma_{OH}$ ).

II. Дигалогензамещенные бензола: *para*-X  $C_6H_4I$ , где

X = F (ЗБ<sup>4</sup>); X = Cl (ЗБ<sup>5</sup>); X = Br (ЗБ<sup>6</sup>); X = I (ЗБ<sup>7</sup>).

ФЭ спектры соединений ЗБ<sup>4-7</sup> представлены на рис.29. Корреляционная диаграмма соответствующих ЗМО показана на рис.30. В левой части диаграммы приведен вид ЗМО молекулы ЗБ<sup>6</sup> из расчета MNDO. Характер ЗМО других молекул ряда подобен. Рядом с изображениями ЗМО даны обозначения их симметрии (в группе  $C_{2v}$ ). На рис.31 приведены уровни вертикальных ЭИ более простых молекул ( $C_6H_5I$  и  $C_6H_5Cl$ ) из работы [215], с соответствующим отнесением их к ЗМО, для сопоставления с величинами ЭИ и их отнесением, полученными в настоящей работе для *n*-Cl $C_6H_4I$ . Из рис. 31 видно, что появление атома Cl в *para*-положении в молекуле  $C_6H_5I$  приводит к увеличению суммарного индуктивного эффекта, действующего на энергии ЗМО молекулы. Это увеличение суммарного индуктивного

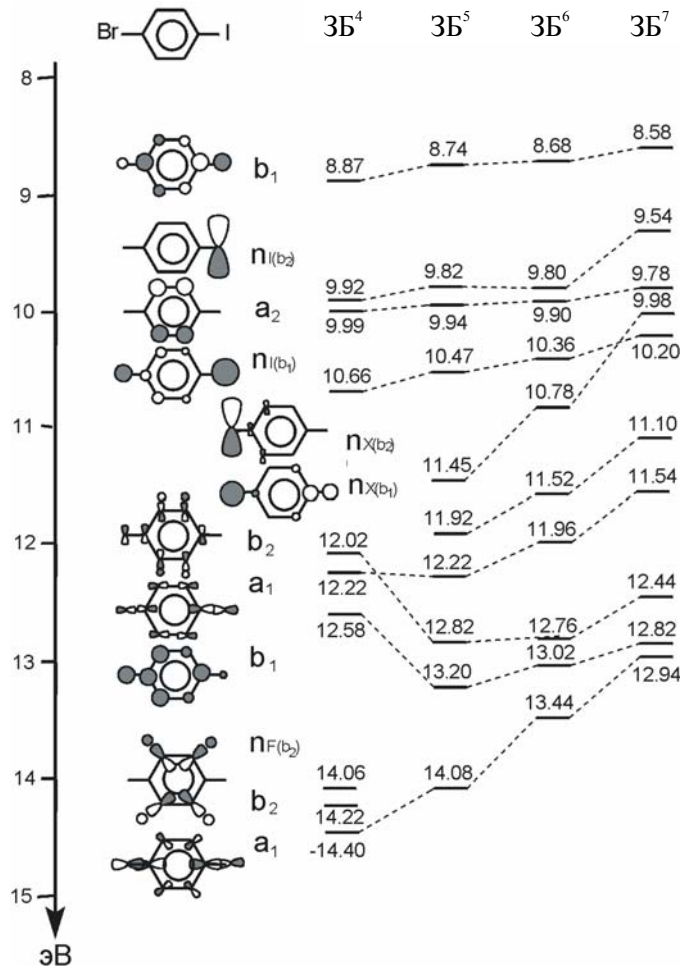
эффекта в молекуле  $n\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{I}$  проявляется в «чистом виде» в виде стабилизации ЗМО  $\pi(a_2)$  на 0,42 эВ, которая является единственной, не



**Рис.29.** Фотоэлектронные спектры ЗБ<sup>4</sup>-ЗБ<sup>7</sup>.

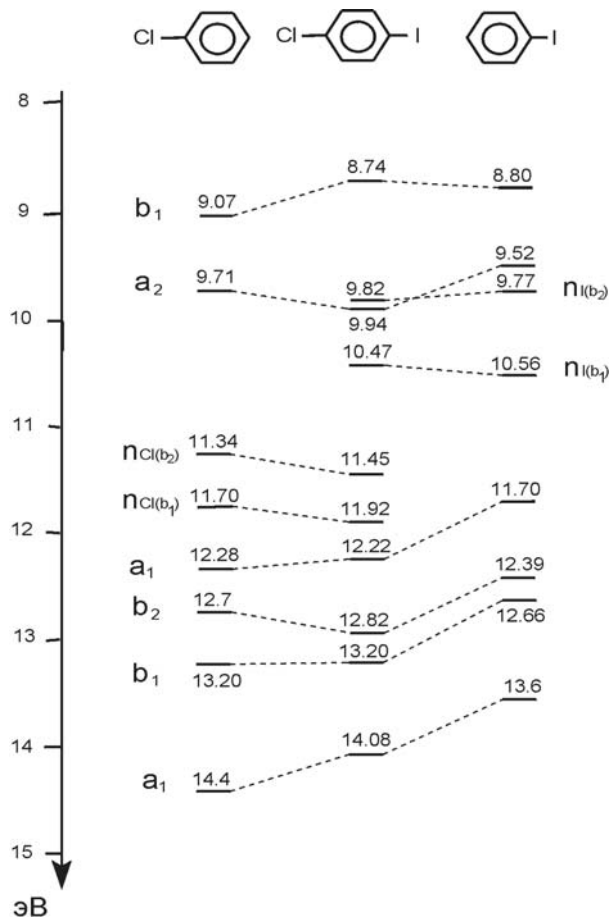
подверженной мезомерному эффекту со стороны МО заместителей Cl и I. Поэтому ее стабилизация в молекуле  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{I}$  по сравнению с ее энергией в молекуле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  обусловлена только индуктивным эффектом от атома Cl (для бензола он равен 0,47 эВ). Взаимодействие неподеленной пары атома I симметрии  $b_1$  ( $n_I(b_1)$ ) и высшей МО бензольного кольца  $\pi(b_1)$  с неподеленной парой атома Cl симметрии  $b_1$  ( $n_{\text{Cl}}(b_1)$ ) в молекуле  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{I}$  приводит к дестабилизации их энергий по сравнению с положением энергий

аналогичных ЗМО в молекуле  $C_6H_5I$ . Это же взаимодействие является причиной стабилизации  $n_{Cl}(b_1)$  в молекуле  $n-C_6H_4I$  сравнительно с  $C_6H_5Cl$ . Взаимное «отталкивание»  $n_I(b_2)$  и  $n_{Cl}(b_2)$  обуславливает стабилизацию



**Рис.30.** Корреляционная диаграмма для энергий ЗМО из ФЭ спектров ЗБ<sup>4</sup> (I), ЗБ<sup>5</sup> (II), ЗБ<sup>6</sup> (III) и ЗБ<sup>7</sup> (IV).

последней по сравнению с ее положением на шкале энергии в молекуле  $C_6H_5Cl$ . Дестабилизации энергии  $n_I(b_2)$  в молекуле  $n-C_6H_4I$  по сравнению с молекулой  $C_6H_5I$ , вследствие взаимодействия ее с  $n_{Cl}(b_2)$ , не наблюдается. Потому, наряду с указанным мезомерным эффектом, на нее действует индуктивный эффект от атома Cl и он в данном случае преобладает. Уменьшение ЭИ ЗМО симметрии  $a_1$  в молекуле  $n-C_6H_4I$  по сравнению с их ЭИ в молекуле  $C_6H_5Cl$  является следствием их взаимодействия с появившейся более глуболежащей орбиталью  $\sigma_{C-Cl}(a_1)$ .



**Рис.31.** Корреляционная диаграмма вертикальных энергий ионизации молекул  $C_6H_5Cl$ ,  $n-ClC_6H_4I$ ,  $C_6H_5I$ .

Таким образом, использование известных данных по моногалогензамещенным бензола позволили произвести отнесение ЭИ молекул ЗБ<sup>4</sup>-ЗБ<sup>7</sup> к соответствующим ЗМО, которое представлено на диаграмме **рис.30**. Из нее видно, что на характер первых четырех ЗМО изученных молекул сильное влияние оказывает присутствие атома I. Это выражается, во-первых, в появлении в этой области двух новых ЗМО –  $n_I(b_2)$  и  $n_I(b_1)$ , а, во-вторых, в дестабилизации, по сравнению с моногалогензамещенными бензола, высшей ЗМО, которая является разрыхляющей комбинацией  $\pi(b_1)$  бензольного кольца с  $n_I(b_1)$  и  $n_X(b_1)$  другого галогена. Ее дестабилизация, как было отмечено выше, обусловлена взаимодействием с неподеленной парой второго заместителя, то есть с

орбиталью  $\pi(b_1)$ . При этом в  $\pi(b_1)$  большой вклад вносит  $\pi_1(b_1)$ . Это хорошо видно на рис.29 по форме узких пиков 1 и по виду соответствующей высшей ЗМО на рис. 30. Для всех соединений рассматриваемого ряда, так же как и для представителей ряда моногалогензамещенных бензола [213,215] и галогензамещенных фенола, наблюдается относительная дестабилизация ЗМО в ряду соединений с  $R = F, Cl, Br$  и  $I$  вследствие уменьшения электроотрицательности заместителя. И только у  $ZB^4$  данная закономерность нарушается вследствие того, что  $\pi_F(b_2)$  и  $\pi_F(b_1)$  «выталкивают» ЗМО  $\sigma(b_2)$  и глубоколежащую бензольную  $\pi(b_1)$  в область меньших ЭИ, изменяя порядок расположения глубоколежащих ЗМО, начиная с пятой ЗМО. Следует также отметить, что значения ЭИ  $\pi_1(b_2)$  и  $\pi_1(b_1)$ , локализованных на втором заместителе  $I$ , у  $ZB^4 - ZB^7$ , практически не изменяются, что также хорошо видно на рис.29 (пики 2 и 4).

Данные настоящей работы по  $ZB^7$  хорошо согласуются с полученными ранее [219] как по экспериментальным значениям ЭИ, так и по результатам отнесения соответствующих полос к определенным ЗМО. Ниже приведены величины ЭИ из ФЭ спектра, полученного в настоящей работе (эВ); в скобках для сравнения указаны аналогичные данные работы [219]: 8,58 (8,6); 9,54 (9,58); 9,78 (9,7); 9,98 (10,01); 10,20 (10,24); 11,10 (11,13); 11,54 (11,58); 12,44 (12,6); 12,82 (13,07); 12,94 (13,07); 14,54 (14,41).

Для количественной оценки соответствия результатов расчета ЗМО различными методами с экспериментальными ЭИ были вычислены коэффициенты корреляции ( $r$ ) соотнесения экспериментальных и расчетных данных (табл.4). Из таблицы видно, что средний коэффициент  $r$  для всей группы наибольший для метода MNDO, тогда как для ряда галогензамещенных фенола – методом MNDO/d. Это отличие обусловлено завышением влияния  $d$  орбиталей при расчете молекулы  $ZB^7$  методом MNDO/d.

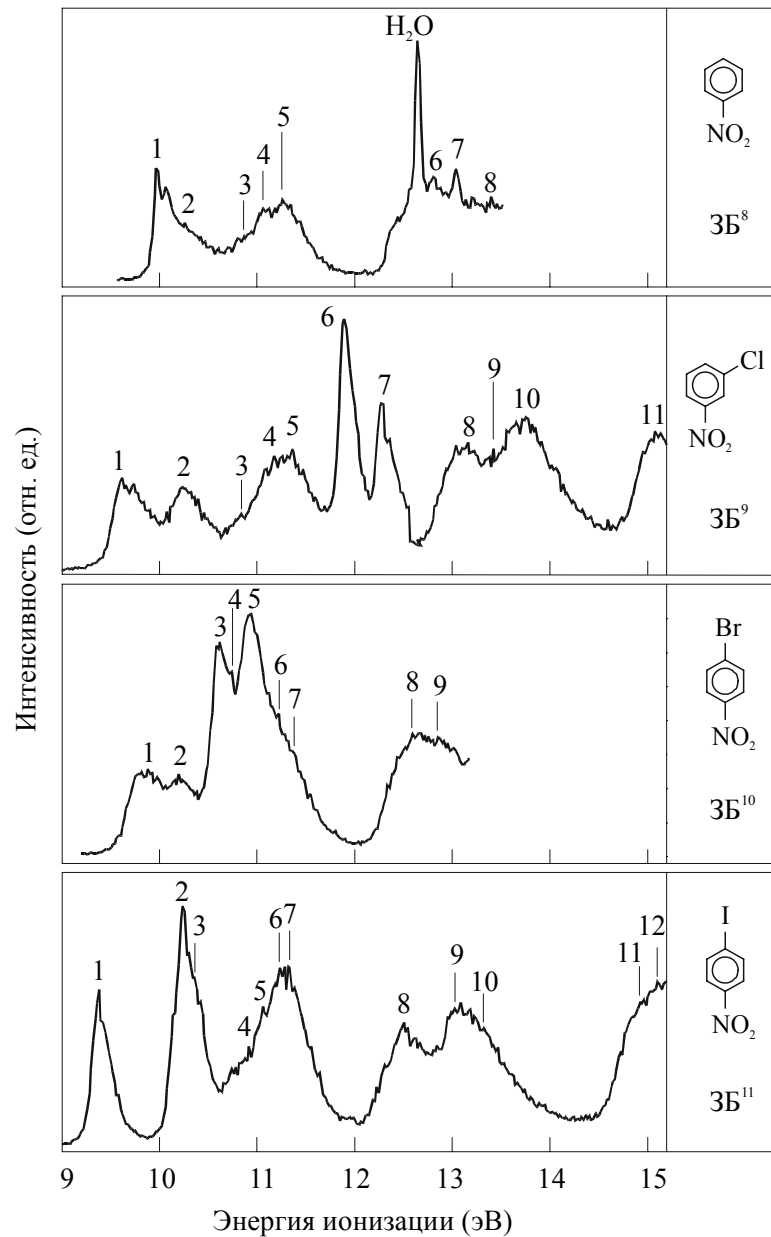
Коэффициенты корреляции энергий ионизации, полученных различными методами квантово-химических расчетов, с экспериментальными вертикальными энергиями ионизации для молекул ЗБ<sup>4</sup>-ЗБ<sup>7</sup>, R – общий коэффициент корреляции энергий ионизации для всей группы соединений.

Метод расчета	Коэффициент корреляции (r)				
	ЗБ <sup>4</sup>	ЗБ <sup>5</sup>	ЗБ <sup>6</sup>	ЗБ <sup>7</sup>	R
AM1	0,986	0,963	0,957	0,957	0,967
PM3	0,981	0,971	0,986	0,970	0,974
MNDO	0,989	0,979	0,973	0,970	0,980
MNDO/d	0,987	0,982	0,980	0,959	0,978

**III.** Галогензамещенные нитробензола: X C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, где X = H (ЗБ<sup>8</sup>); X = *мета*-Cl (ЗБ<sup>5</sup>); X = *пара*-Br (ЗБ<sup>6</sup>); X = *пара*-I (ЗБ<sup>7</sup>). ФЭ спектры соединений ЗБ<sup>8</sup>-ЗБ<sup>11</sup> представлены на [рис. 32](#). Корреляционная диаграмма экспериментальных уровней энергии, соответствующих ЗМО, показана на [рис.33](#). В правой части диаграммы приведен вид ЗМО молекулы ЗБ<sup>10</sup> из расчета MNDO/d. Характер ЗМО молекул ЗБ<sup>8</sup>, ЗБ<sup>9</sup> и ЗБ<sup>11</sup> подобен. Рядом с изображениями ЗМО даны обозначения их симметрии (в группе C<sub>2v</sub>). При описании ЗМО *мета*-замещенной молекулы ЗБ<sup>9</sup> в точечной группе C<sub>2v</sub> за главную ось симметрии была принята ось, проходящая через атом Cl (исключение составляют ЗМО группы NO<sub>2</sub> (третья–пятая ЗМО, считая с высшей (ЗМО<sub>3</sub>-ЗМО<sub>5</sub>), для которых главная ось проходит через атом N). На [рис.34](#) приведены уровни вертикальных ЭИ молекул C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> [220, 221] и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl [215], с соответствующим отнесением их к ЗМО, для сопоставления с величинами ЭИ молекулы *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, изученной в настоящей работе. Кроме того, в данном случае может быть полезен дополнительный анализ спектра нитробензола (ЗБ<sup>8</sup>), так как, несмотря на то, что ему был посвящен

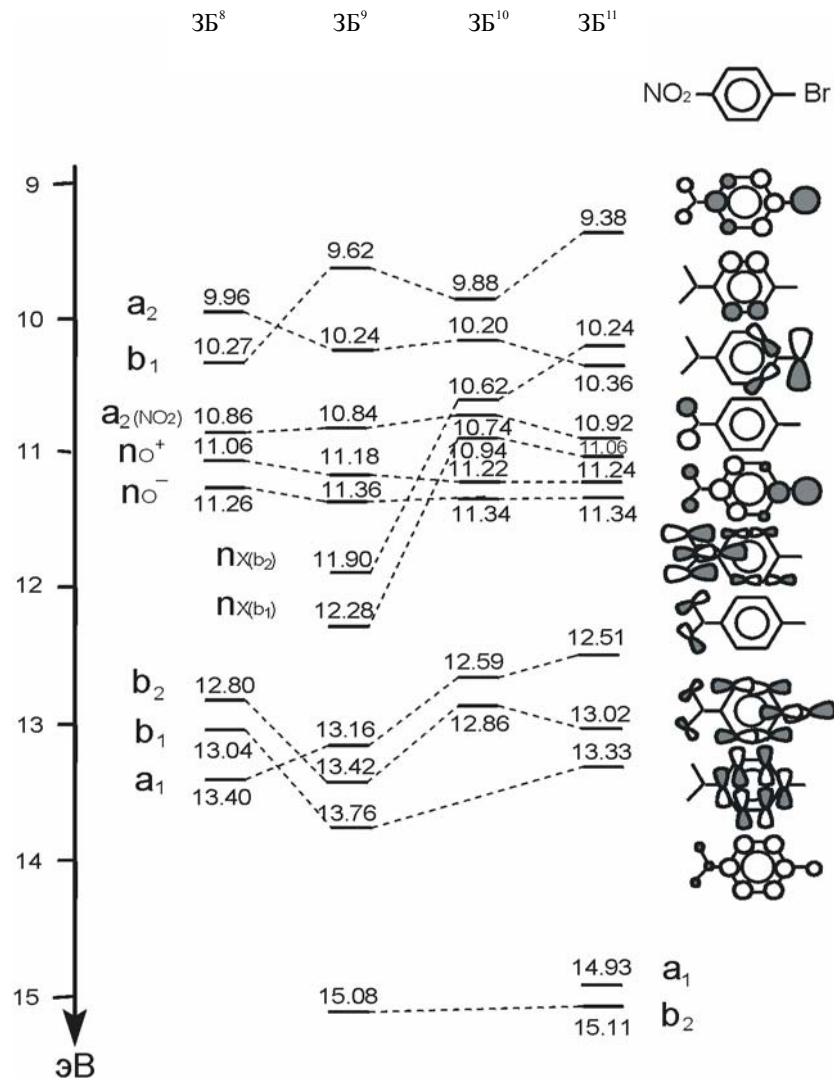


ряд работ [220, 222-225], результаты были противоречивыми. В области 9,5-12 эВ ФЭ спектра нитробензола разные авторы выделяют различное



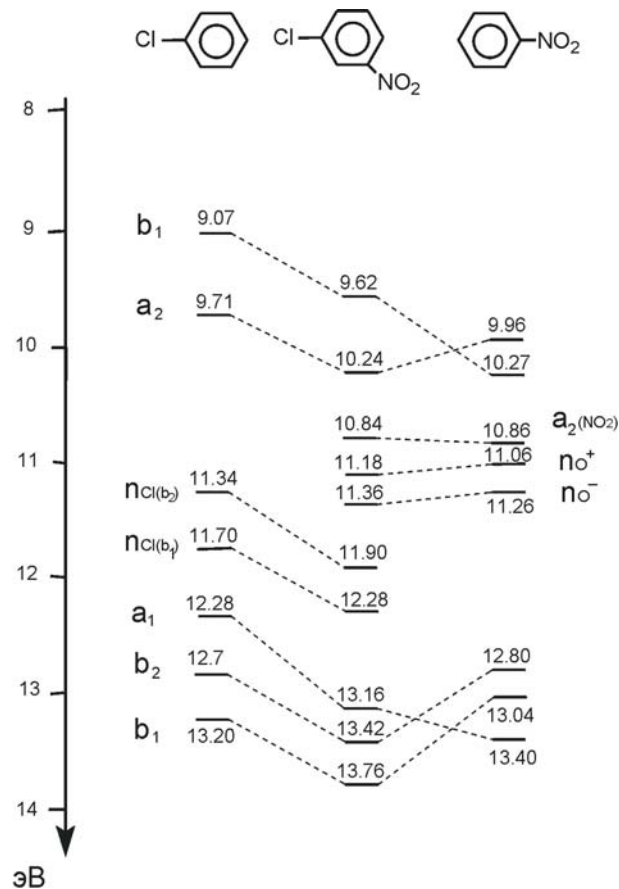
**Рис.32.** Фотоэлектронные спектры соединений ЗБ<sup>8</sup>-ЗБ<sup>11</sup>.

количество ЗМО. Авторы работ [223-225] выделяют четыре ЗМО в этой области энергии, а авторы работ [220, 222] – пять. Для проверки этих данных были выполнены квантово-химические расчеты электронного строения молекулы нитробензола методами PM3, AM1, MNDO и MNDO/d, которые



**Рис. 33.** Корреляционная диаграмма энергий ЗМО из ФЭ спектров 3B<sup>8-11</sup>.

показали, что в области ЭИ = 9,5 – 12 эВ расположено пять ЗМО. Кроме того, в разных работах по-разному определяется положение на шкале энергии ЗМО<sub>2</sub>: 10,35 эВ [220, 223, 224] и 10,42 эВ [222, 225]. Такое расхождение при определении положения пика ЗМО<sub>2</sub> нитробензола на шкале энергии объясняется сложной формой первой полосы этого спектра в области ЭИ ≈ 9,5 – 0,5 эВ (рис.32). Разложение этой полосы на гауссианы показало, что положение максимума ЗМО<sub>2</sub> в нитробензоле наиболее вероятно при 10,27 эВ. Квантово-химические расчеты молекулы нитробензола методами PM3, MNDO и MNDO/d указывают, что порядок следования ЗМО<sub>1</sub> - ЗМО<sub>5</sub> в нитробензоле (рис.33) соответствует таковому,



**Рис. 34.** Корреляционная диаграмма для энергий ЗМО из ФЭ спектров  $C_6H_5Cl$ , *meta*- $ClC_6H_4NO_2$  и  $C_6H_5NO_2$ .

полученному в работах [220, 222]. Более глуболежащие ЗМО молекулы нитробензола были изучены в работах [222, 224], однако, в интерпретации ФЭ спектра, предложенной в этих работах, имеется несоответствие между характером полос и их отнесением. В частности, сравнивая площадь полосы в области 12 – 13,5 эВ с площадью полосы в области 10,6 – 12 эВ, которой соответствует три ЗМО, получаем, что отношение этих площадей равно 1,2. Это свидетельствует о том, что область 12 – 13,5 эВ также соответствует трем ЗМО. В то же время, по результатам работ [222, 224], данная область фотоионизации соответствует только двум ЗМО. Наличие в области 12 – 13,5 эВ трех ЗМО подтверждается квантово-химическими расчетами, произведенными в этой работе и результатами [220]. По расчетам ЗМО<sub>6</sub>

представляет собой  $\sigma$ -орбиталь бензольного кольца симметрии  $b_2 - \sigma(b_2)$  (рис.33);  $ZMO_7$  – связывающую комбинацию глубоколежащей орбитали  $\pi(b_1)$  бензольного кольца и  $\pi(b_1)$  орбиталей атомов N и O –  $\pi(b_1)$ ;  $ZMO_8$  – разрыхляющую комбинацию  $\sigma(a_1)$  бензольного кольца и  $\sigma(a_1)$   $NO_2$  группы –  $\sigma(a_1)$ . Таким образом, дополнительный анализ ФЭ спектра нитробензола позволил уточнить порядок и энергии  $ZMO$  нитробензола, что, в свою очередь, позволяет провести отнесение ЭИ галогензамещенных нитробензола к соответствующим  $ZMO$ , представленных на рис. 34. Из него видно, что появление атома галогена в молекуле нитробензола увеличивает суммарный индуктивный эффект заместителей. Это увеличение видно, в частности, по стабилизации энергии  $ZMO_2 - \pi(a_2)$  в молекуле *мета*- $ClC_6H_5NO_2$ , по сравнению с ее энергией в молекулах  $C_6H_5Cl$  и  $C_6H_5NO_2$ . Увеличение суммарного индуктивного эффекта заместителей можно видеть и по «поведению»  $n_{Cl}(b_1)$  и  $n_{Cl}(b_2)$ . С другой стороны, их стабилизация в молекуле *мета*- $ClC_6H_5NO_2$  по сравнению с молекулой  $C_6H_5Cl$ , обусловлена дополнительным индуктивным эффектом группы  $NO_2$ . Взаимодействие  $n_{Cl}(b_1)$  с ВЗМО  $\pi(b_1)$  в молекуле *м*- $ClC_6H_5NO_2$  приводит к дестабилизации последней и изменению порядка следования  $ZMO_1$  и  $ZMO_2$  по сравнению с  $C_6H_5NO_2$ . Дестабилизация орбитали  $\sigma(a_1)$  в молекуле *м*- $ClC_6H_5NO_2$ , по сравнению с аналогичной  $ZMO$  в молекуле  $C_6H_5NO_2$ , объясняется ее взаимодействием с появившейся в молекуле *м*- $ClC_6H_5NO_2$  более глубоколежащей орбиталью  $\sigma_{C-Cl}(a_1)$ .  $ZMO_3 - ZMO_5$ , локализованные преимущественно на  $NO_2$  группе, подвержены влиянию двух противоположно направленных эффектов: индуктивного и мезомерного. Действия этих эффектов на  $ZMO_3 - ZMO_5$  компенсируют друг друга, в результате чего положения на шкале энергии этих орбиталей практически не изменяется. Полученное отнесение позволяет произвести отнесение к соответствующим  $ZMO$  ЭИ молекул  $ZB^8 - ZB^{11}$ , что показано на диаграмме рис. 33. Из диаграммы видно, что для данной группы соединений, также как

и для рассмотренных ранее групп *para*-галогензамещенных фенола и *para*-дигалогензамещенных бензола, наблюдается относительная дестабилизация ЗМО бензольного кольца в ряду соединений с  $X=Cl$ ,  $Br$  и  $I$  вследствие уменьшения индуктивного эффекта заместителя  $X=Hal$ . Стабилизация  $\sigma(b_2)$  и  $\pi(b_1)$  у молекулы  $ZB^9$  по сравнению с  $ZB^8$  обусловлена индуктивным эффектом от атома  $Cl$  и, дополнительно, взаимодействием с  $p$ -орбиталями атома  $Cl$ . Более высокая энергия ЗМО высших  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца  $\pi(b_1)$  и  $\pi(a_2)$  молекулы  $ZB^9$ , по сравнению с энергиями этих же ЗМО в молекулах  $ZB^{10}$  и  $ZB^{11}$ , обусловлена *meta*-положением атома  $Cl$ . Для  $ZB^{11}$  имеет место резонансное взаимодействие  $n(b_2)$ -орбиталей атома  $I$   $n_1(b_2)$  с  $\sigma(b_2)$ , что приводит к стабилизации последней. Следует отметить, что замена одного атома галогена на другой в ряду соединений  $NO_2C_6H_4Hal$  мало изменяет положение ЗМО группы  $NO_2$  ( $\pi_{NO_2}(a_2)$ ,  $n_o^+$ ,  $n_o^-$ ) на шкале энергии (рис.33). То есть, как было отмечено выше, влияние индуктивного эффекта, создаваемого атомом  $Hal$  на ЗМО группы  $NO_2$  компенсируется мезомерными эффектами, создаваемыми другими орбиталями той же симметрии. По форме пика 1 для  $ZB^{11}$  на рис.32 можно видеть, что высшая ЗМО  $\pi(b_1)$ , являющаяся разрыхляющей комбинацией  $\pi$ -орбитали бензольного кольца и  $p$ -орбитали атома  $I$ , приобретает характер  $p$ -орбитали атома  $I$ . Соответственно, ЗМО<sub>5</sub>, являющаяся связывающей комбинацией орбиталей  $n_1(b_1)+\pi(b_1)$ , становится более локализованной на бензольном кольце. Указанное перераспределение электронной плотности в разной степени характерно для всех рассмотренных йодсодержащих замещенных бензола (см. спектры соединений  $ZB^4$ - $ZB^7$ ).

Для количественной оценки соответствия результатов расчета ЗМО различными методами с экспериментальными ЭИ были вычислены коэффициенты корреляции ( $r$ ) соотношения экспериментальных и расчетных данных (табл. 5). Из таблицы 5 видно, что для рассматриваемых соединений, так же как и для *para*-галогензамещенных фенола ( $ZB^1 - ZB^3$ ), положение ЗМО на шкале энергии, рассчитанных методом MNDO/d, более близко к

экспериментальным ЭИ. Стоит также отметить, что для соединения ЗБ<sup>8</sup>, в молекулах которого отсутствуют атомы Hal, методы MNDO и MNDO/d дают одинаковые (с точностью до тысячных эВ) энергии ЗМО. Общая диаграмма уровней энергии изученных дигалогензамещенных бензола (*para*-галогензамещенные фенола ЗБ<sup>1</sup> – ЗБ<sup>3</sup>, *para*-дигалогензамещенные бензола ЗБ<sup>4</sup>-ЗБ<sup>7</sup> и галогензамещенные нитробензола ЗБ<sup>8</sup> – ЗБ<sup>11</sup>) представлена на **рис.35**. Из этой диаграммы хорошо видна закономерность, общая для всех трех групп галогенобензолов: с уменьшением в ряду соединений индуктивных констант заместителя X=Hal (F>Cl>Br>I) происходит дестабилизация практически всех ЗМО. Можно отметить также закономерность в изменениях энергий ЗМО изученных молекул, по сравнению с моногалогенбензолами, в зависимости от второго заместителя: X=OH (ЗБ<sup>1</sup> – ЗБ<sup>3</sup>) дестабилизирует ЗМО, X=I и NO<sub>2</sub> (ЗБ<sup>4</sup> – ЗБ<sup>7</sup> и ЗБ<sup>8</sup> – ЗБ<sup>11</sup>) стабилизируют их, причем в случае X=NO<sub>2</sub> из-за высокой электроотрицательности этого заместителя стабилизация самая значительная. Что касается расчетов, то для ЗБ<sup>1</sup> – ЗБ<sup>3</sup> и ЗБ<sup>8</sup> – ЗБ<sup>11</sup> энергии экспериментальных ЭИ хорошо отражает MNDO/d, а для ЗБ<sup>4</sup> – ЗБ<sup>7</sup> – MNDO.

Таким образом, проведенная интерпретация ФЭ спектров одиннадцати замещенных бензола, включая глубоколежащие (13,5 – 15 эВ) ЗМО изученных молекул, выполненная на основе сравнения площадей под пиками, квантово-химических расчетов и сопоставления с ранее изученными монозамещенными бензола, позволила получить достаточно полное представление об электронном строении основного состояния этих молекул и тем самым создать основу для использования полученных данных при решении следующей, более сложной задачи – изучения электронного строения возбужденного состояния молекул рассматриваемого класса с использованием данных о МО.

#### Таблица 5

Коэффициенты корреляции энергий ионизации, полученные различными

методами квантово-химических расчетов, с экспериментальными вертикальными энергиями ионизации для молекул ЗБ<sup>8</sup> – ЗБ<sup>11</sup>, R – общий коэффициент корреляции энергий ионизации для всей группы соединений.

Метод расчета	Коэффициент корреляции (r)				
	ЗБ <sup>8</sup>	ЗБ <sup>9</sup>	ЗБ <sup>10</sup>	ЗБ <sup>11</sup>	R
AM1	0,949	0,978	0,938	0,974	0,961
PM3	0,982	0,936	0,977	0,973	0,948
MNDO	0,998	0,995	0,938	0,983	0,979
MNDO/d	0,998	0,968	0,995	0,987	0,987

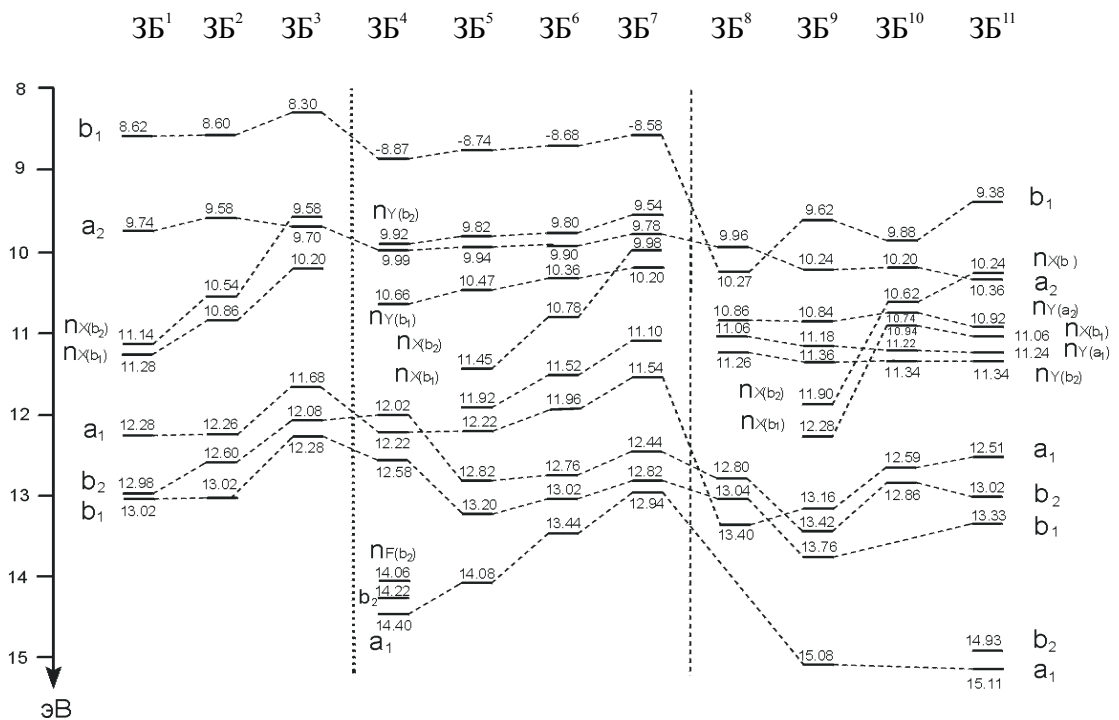


Рис. 35. Корреляционная диаграмма вертикальных энергий ионизации молекул ЗБ<sup>1</sup> – ЗБ<sup>11</sup>.

### § 5.6. Связь между электронно-возбужденными синглетами и молекулярными орбиталями в замещенных бензола

Связь между синглетными переходами и МО в настоящей работе ([226-230]) была изучена для бензола и следующих его моно- и ди-пара-замещенных: R = Cl (ЗБ<sup>12</sup>); R = OH (ЗБ<sup>13</sup>); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Cl (ЗБ<sup>14</sup>); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br (ЗБ<sup>15</sup>); R = F (ЗБ<sup>16</sup>); R = Br (ЗБ<sup>17</sup>); R = I (ЗБ<sup>18</sup>); R = CH<sub>3</sub> (ЗБ<sup>19</sup>); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = F (ЗБ<sup>20</sup>); R<sup>1</sup> = F, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (ЗБ<sup>21</sup>); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (ЗБ<sup>22</sup>); R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (ЗБ<sup>23</sup>); R = OCH<sub>3</sub> (ЗБ<sup>24</sup>); R = CH<sub>2</sub>Cl (ЗБ<sup>25</sup>); R = CHCl<sub>2</sub> (ЗБ<sup>26</sup>) и R = CCl<sub>3</sub> (ЗБ<sup>27</sup>), для которых предполагались минимальные изменения в ряду суммы ( $-J_{iv} + 2K_{iv}$ ), ввиду принадлежности всех молекул к одной группе симметрии (C<sub>2v</sub>), и для которых имеются как ФЭ спектры для определения E(ЗМО) [213–215, 231], так и УФ спектры в газовой фазе [181], позволяющие исключить влияние растворителя.

Для того, чтобы применить «орбитальное приближение» к изученным соединениям, были вычислены коэффициенты корреляции (КК) в указанном ряду между энергиями полос L<sub>a</sub>, L<sub>b</sub> и В из УФ спектров бензола (рис. 36) и его производных ЗБ<sup>12-27</sup> и величинами Δε различными пар ЗМО-ВМО. Величина Δε = ε<sub>v</sub> – ε<sub>l</sub>, где ε<sub>l</sub> представляет собой энергию ионизации (ЭИ) из ФЭ спектра данного соединения, а ε<sub>v</sub> – энергия ВМО, полученная с помощью расчетов ab initio B3LYP/CEP-121G или MNDO/d данной молекулы. Эти методы были выбраны по той причине, что они наилучшим образом воспроизводят ФЭ спектры изученных соединений среди многих других расчетных методов, проверенных нами. И, поскольку расчет хорошо воспроизводит ЗМО, он должен также адекватно отражать и ВМО. Энергии полос L<sub>a</sub>, L<sub>b</sub> и В были взяты из УФ спектров, полученных, как уже было упомянуто выше, в газовой фазе [181]. В итоге были выявлены корреляции между энергиями полос L<sub>a</sub>, L<sub>b</sub> и В и величинами Δε определенных пар ЗМО-ВМО (рис. 38, табл. 6). Было обнаружено, что полоса L<sub>b</sub> коррелирует в ряду ЗБ<sup>12-1-27</sup> наилучшим образом с Δε [π(b<sub>1</sub>) – π\*(b<sub>1</sub>)] (КК = **0.76** в табл. 6), полоса L<sub>a</sub> – с Δε [π(a<sub>2</sub>) – π\*(b<sub>1</sub>)] (КК = **0.74**), а полоса В – с Δε [σ(a<sub>1</sub>) – σ\*(b<sub>2</sub>)] (КК = **0.81**) (рис. 38, табл. 6).



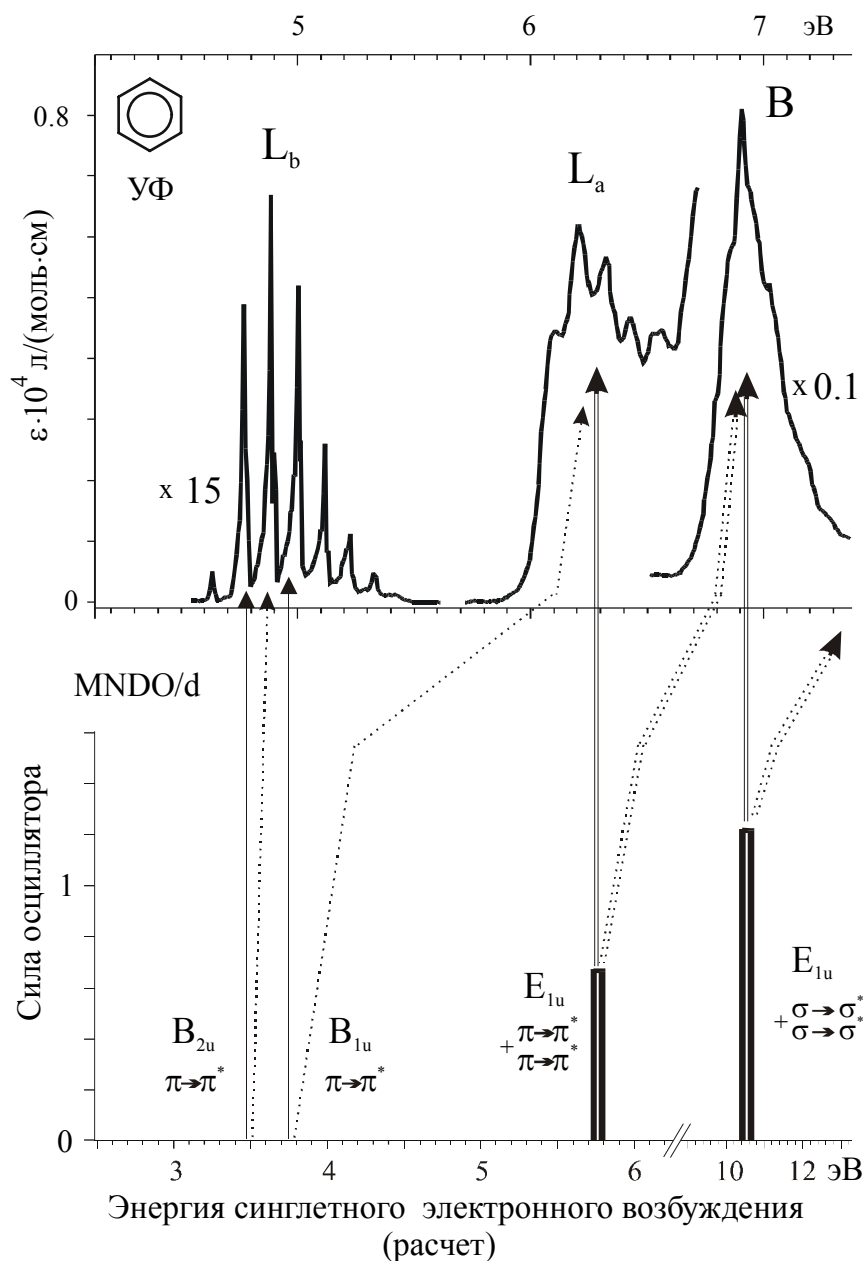
Таблица 6

Коэффициенты корреляции (КК) между энергиями полос  $L_b$ ,  $L_a$  and  $B$  и энергетическими расстояниями между различными ЗМО и ВМО ( $\Delta\varepsilon$ ) в ряду замещенных бензола ЗБ<sup>12-27</sup>. Энергии ВМО были взяты в данном случае из расчетов MNDO/d/, энергии ЗМО – из ФЭ спектров [213 – 215, 231].

ЗМО-ВМО	$L_b$	$L_a$	$B$
$\Delta\varepsilon_1 [\pi(b_1)-\pi^*(b_1)]$	<b>0.76</b>	0.43	0.59
$\Delta\varepsilon_2 [\pi(b_1)-\pi^*(a_2)]$	<b>0.71</b>	0.19	0.54
$\Delta\varepsilon_3 [\pi(a_2)-\pi^*(b_1)]$	0.42	<b>0.74</b>	0.68
$\Delta\varepsilon_4 [\pi(a_2)-\pi^*(a_2)]$	0.72	<b>0.61</b>	0.70
$\Delta\varepsilon_5 [\sigma(b_2)-\sigma^*(b_2)]$	0.16	-0.24	0.08
$\Delta\varepsilon_6 [\sigma(b_2)-\sigma^*(a_1)]$	-0.04	-0.15	0.07
$\Delta\varepsilon_7 [\sigma(a_1)-\sigma^*(b_2)]$	0.19	0.62	<b>0.81</b>
$\Delta\varepsilon_8 [\sigma(a_1)-\sigma^*(a_1)]$	0.02	0.63	<b>0.77</b>

Это означает, что в полосе  $L_b$  доминирует по интенсивности переход  $\pi(b_1) \rightarrow \pi^*(b_1)$ , в полосе  $L_a$  –  $\pi(a_2) \rightarrow \pi^*(b_1)$ , а в полосе  $B$  –  $\sigma(a_1) \rightarrow \sigma^*(b_2)$ . Принадлежность полосы  $B$  к  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходу говорит о том, что все четыре первые  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода замещенных бензола находятся в полосах  $L_b$  и  $L_a$ , и, возможно, каждая из них содержит по два перехода. УФ спектры ЗБ<sup>12-15</sup>, полученные в настоящей работе (SPECORD UV VIS, растворитель – гексан; рис. 37, левый столбец), и все расчеты электронных спектров (как ab initio, так и полуэмпирические, например, MNDO/d, выполненные с учетом конфигурационного взаимодействия (5 ВМО + 5 ЗМО, рис. 37, правый столбец) подтверждают это: полоса  $L_a$  в УФ спектрах III и IV имеет «плечо», то есть форму двойной полосы, а четыре расчетных  $\pi \rightarrow \pi^*$  синглета  ${}^{\text{cal}}S_1 - {}^{\text{cal}}S_4$  группируются в двух парах близко расположенных переходов, причем, с тем

Энергия синглетного электронного возбуждения  
(эксперимент)



**Рис. 36.** УФ спектр поглощения в газовой фазе [181] и расчет методом MNDO/d с учетом конфигурационного взаимодействия (5 ЗМО + 5 ВМО) электронного спектра бензола. Сплошные вертикальные стрелки -отнесение полос  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$ , полученное в настоящей работе, пунктирные стрелки – традиционное отнесение.

же распределением интенсивностей, что и в УФ спектрах. Одна пара –  ${}^{\text{cal}}S_1 \pi(b_1) \rightarrow \pi^*(b_1) ({}^1A_1)$  и  ${}^{\text{cal}}S_2 \pi(b_1) \rightarrow \pi^*(a_2) ({}^1B_2)$  – соответствует слабой полосе  $L_b$ , а другая пара –  ${}^{\text{cal}}S_3 \pi(a_2) \rightarrow \pi^*(b_1) ({}^1B_2)$  и  ${}^{\text{cal}}S_4 \pi(a_2) \rightarrow \pi^*(a_2) ({}^1A_1)$  – интенсивной полосе  $L_a$ . Следующая группа высокоинтенсивных расчетных переходов

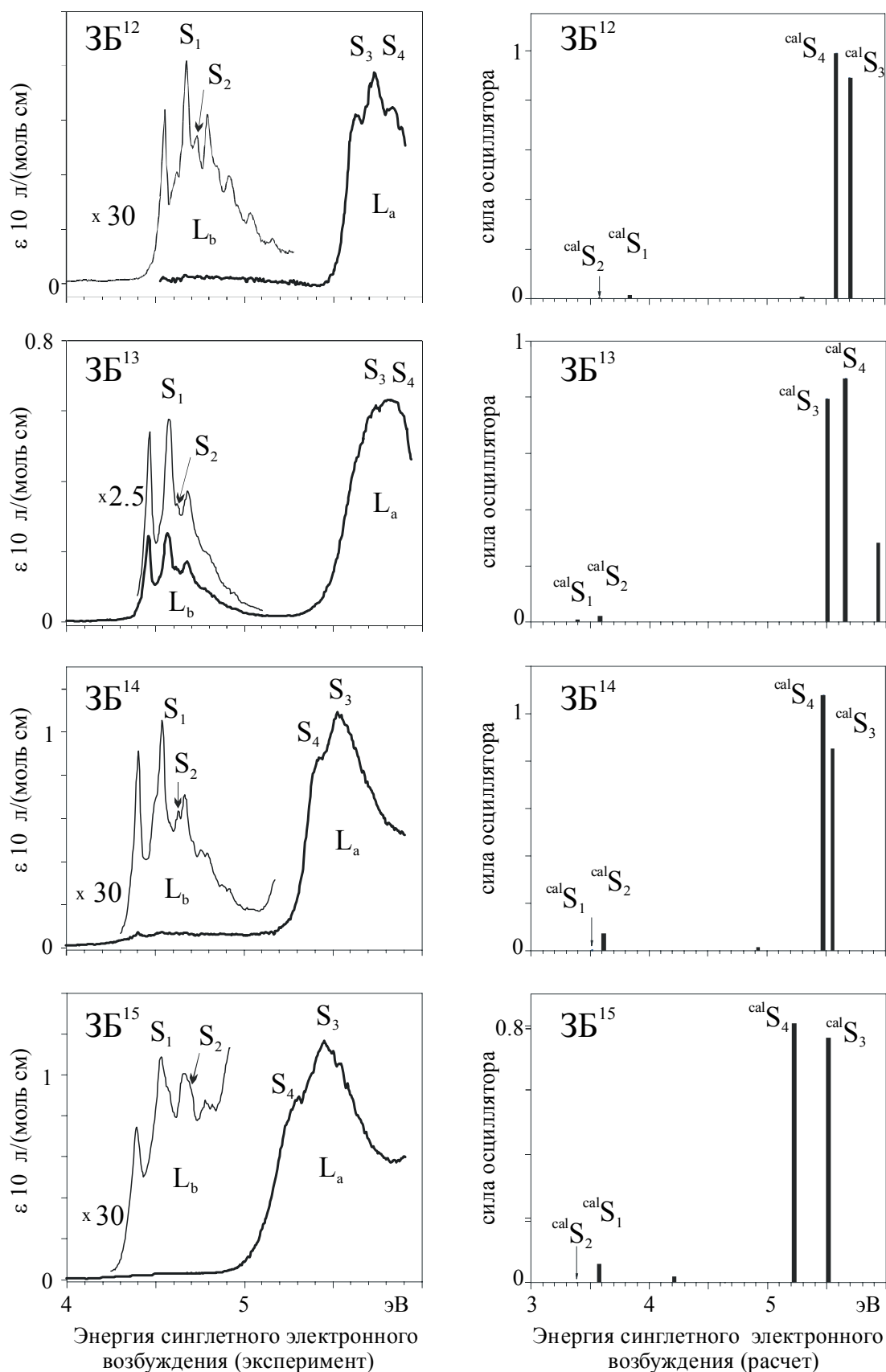
естественным образом приписывается к полосе В и содержит четыре расчетных  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  перехода, среди которых выделяется по интенсивности  $\sigma(a_1) \rightarrow \sigma^*(b_2)$ . И это именно тот тип перехода, который был соотнесен с полосой В согласно корреляции. Таким образом, в настоящей работе было получено отнесение УФ полос производных бензола (таблица 7, см. данные для полос  $L_b$  и  $L_a$  из спектров соединений ЗБ<sup>12-15</sup>). Отсюда же автоматически вытекает интерпретация УФ спектра самого бензола (рис. 36 сплошные вертикальные стрелки), в котором, согласно соотношениям неприводимых представлений групп  $C_{2v}$  и  $D_{6h}$ , два перехода полосы  $L_b$  соответствуют двум запрещенным  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам  ${}^1B_{1U}$  и  ${}^1B_{2U}$ ; два перехода полосы  $L_a$  – разрешенному, дважды вырожденному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу  ${}^1E_{1U}$ , а четыре  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  перехода полосы В – трем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходам  ${}^1B_{2U}$ ,  ${}^1B_{1U}$  и  ${}^1E_{2U}$ , где первые два запрещены, а третий разрешен.

Это отнесение не совпадает с традиционным, но снимает ряд проблем. Как уже упоминалось выше, считается (рис. 36, пунктирные стрелки), что в бензоле полоса  $L_b$  – запрещенный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход  ${}^1B_{2U}$ , полоса  $L_a$  – запрещенный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход  ${}^1B_{1U}$ , а полоса В – разрешенный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход  ${}^1E_{1U}$ . Отсюда, то есть из классической интерпретации полос следует в частности, что полоса  $L_a$  должна быть одиночной. Однако, в действительности во многих бензолах (так же, как в ЗБ<sup>14</sup> и ЗБ<sup>15</sup>, см. рис. 37) она имеет форму двойной полосы.

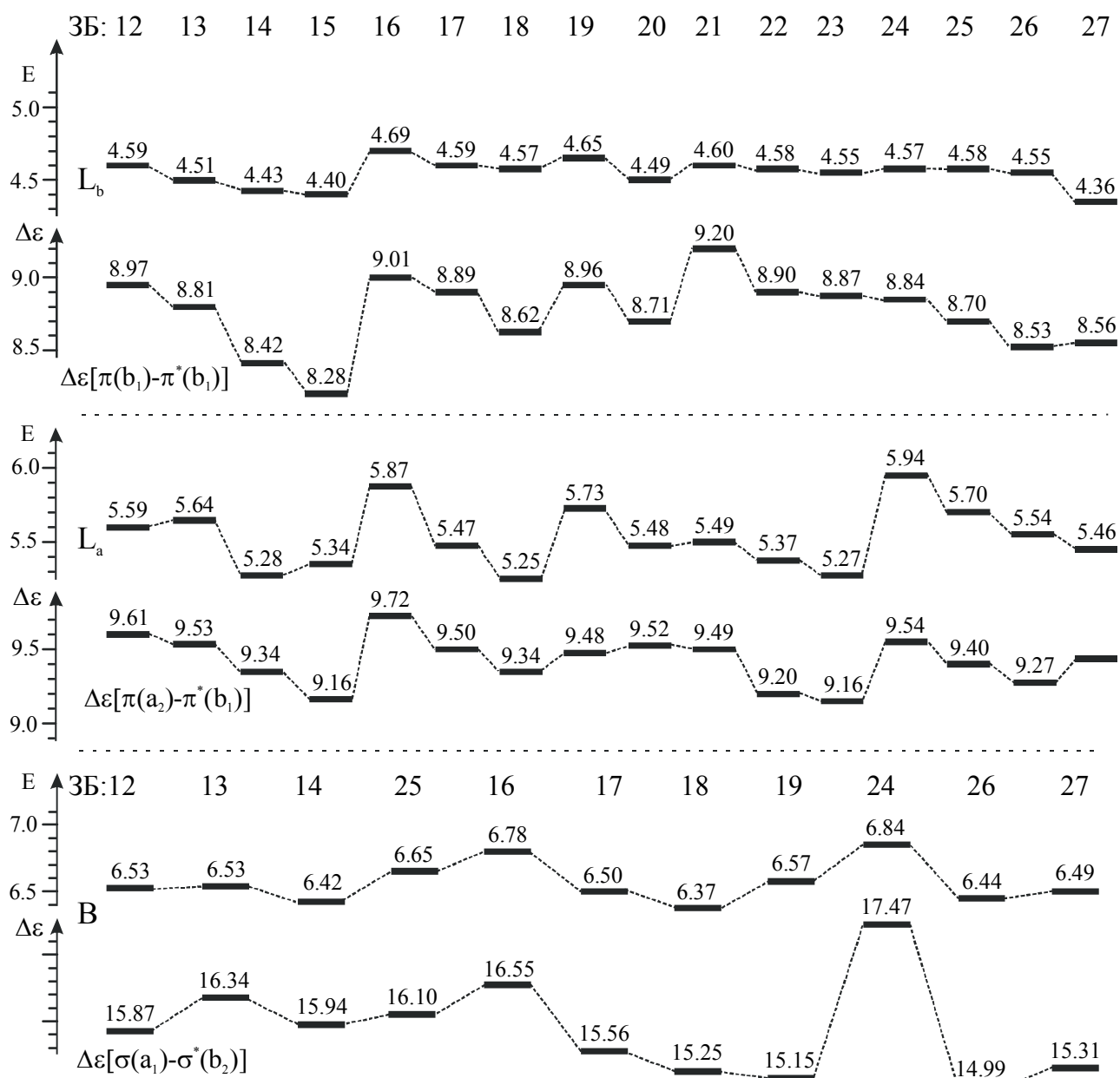
Кроме того, из общих теоретических выкладок следует, что запрещенный бензольный переход  ${}^1B_{1U}$  в производных бензола становится разрешенным. А к нему приписана в классической интерпретации полоса  $L_a$ . Значит, интенсивность этой полосы должна возрастать в замещенных соединениях, по сравнению с бензолом. Однако, этого не происходит (см., например,  $\epsilon$  полосы  $L_a$  на рис. 36 и 37). И интересно отметить то, что нигде не было предложено никакого объяснения этому явлению, равно, как и явлению двойного характера полосы  $L_a$  во многих замещенных представителях ряда.

В новой интерпретации указанных противоречий нет, поскольку полоса  $L_a$  производных бензола отнесена теперь к двум переходам, а значит, она и должна быть двойной. А в бензоле она отнесена к разрешенному переходу, в связи с чем ее интенсивность и не должна возрастать при замещении. Ликвидируются и другие проблемы, такие как отсутствие ожидаемого [190] расщепления полосы В при том же замещении ввиду понижения симметрии молекулы и снятия вырождения с перехода  ${}^1E_{1U}$ , соотнесенного в классической интерпретации с полосой В. И еще целый пакет проблем общепринятого отнесения также ликвидируется автоматически с точки зрения предложенного здесь: в частности, «исчезает» более высокоэнергетичное положение в спектрах потери энергии триплета  ${}^3B_{2U}$ , по сравнению с синглетом  ${}^1B_{2U}$  [184, 185].

Таким образом, заключая эту часть, можно отметить, что в результате использования орбитального подхода в процессе интерпретации УФ спектров оптического поглощения бензола и его замещенных, использования информации о МО, когда энергии ЗМО были взяты из фотоэлектронных спектров, а ВМО – из расчетов, установлено, что в гомологическом ряду производных бензола, энергетические расстояния («щели») между определенными парами ЗМО и ВМО коррелируют с энергиями определенных синглетных электронных переходов, регистрируемых в УФ спектрах этих соединений. Найденная корреляция, с учетом результатов квантово-химических расчетов электронных спектров, предопределяет отнесение этих переходов к соответствующим орбитальным парам, откуда следует интерпретация УФ спектров бензолов, отличная от традиционной. И при этом предложенная интерпретация, с одной стороны, не порождает никаких противоречий или неувязок, а с другой, решает ряд известных проблем, порожденных общепринятым отнесением.



**Рис. 37.** УФ спектры поглощения и расчеты методом MNDO/d, с учетом конфигурационного взаимодействия (7 ЗМО + 7 ВМО), электронных спектров Cl-бензола (I), фенола (II), *para*-Cl<sub>2</sub>-бензола (III) и *para*-Br<sub>2</sub>-бензола (IV).



**Рис. 38.** Корреляционные диаграммы энергий полос  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$  из УФ спектров поглощения в газовой фазе производных бензола ЗБ<sup>12-27</sup> и энергетических расстояний ( $\Delta\varepsilon$ ) между занятыми и вакантными молекулярными орбиталями соответствующих молекул.

Таблица 7

Отнесение синглетных переходов ( $S_1 - S_4$ ), соответствующих полосам  $L_b$  и  $L_a$  из УФ спектров поглощения соединений  $3B^{12-15}$ , к определенным парам занятых и вакантных молекулярных орбиталей (ЗМО-ВМО) (настоящая работа).  $A_1$  и  $B_2$  – симметрия соответствующих состояний электронно-возбужденной молекулы;  $\lambda$ ,  $E$  и  $\varepsilon$  – длина волны, энергия и молярный коэффициент экстинкции максимума полосы, соответственно.

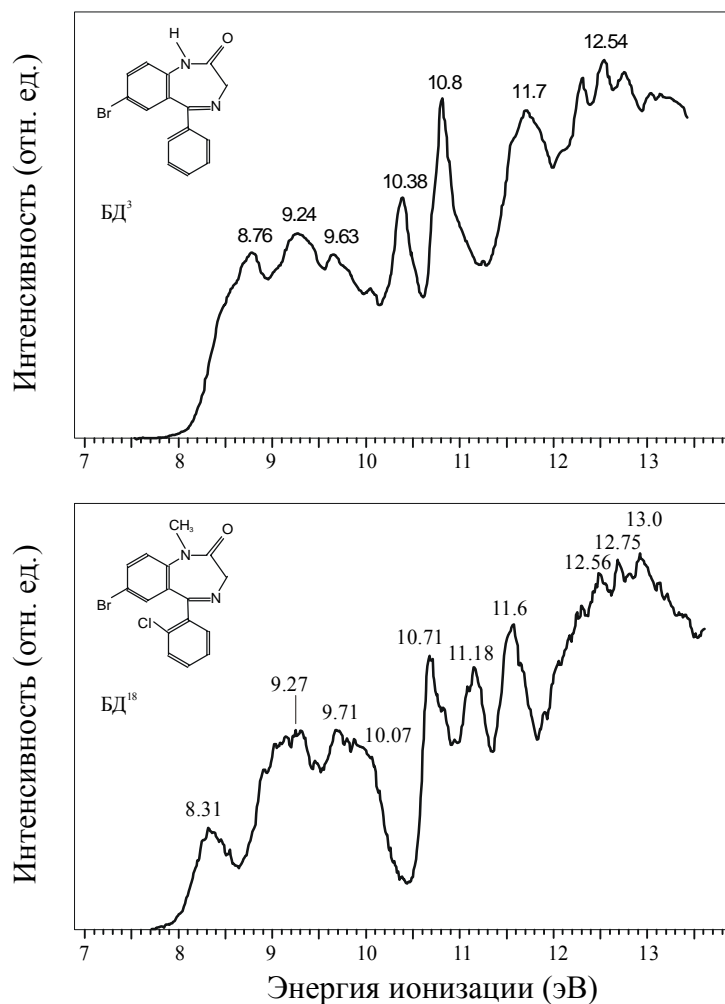
№	Полоса	$\lambda$ (нм)	$E$ (эВ)	$\varepsilon$ л/моль·см	ЗМО-ВМО	Синглет; симметрия состояния	$\lambda$ (нм)	$E$ (эВ)
$3B^{12}$	$L_b$	265.3	4.67	26	$\pi(b_1) - \pi^*(b_1)$	$S_1(A_1)$	265.3	4.67
					$\pi(b_1) - \pi^*(a_2)$	$S_2(B_2)$	261.7	4.74
	$L_a$	216.4	5.73	770	$\pi(a_2) - \pi^*(b_1)$	$S_3(B_2)$	~216.4	~5.73
					$\pi(a_2) - \pi^*(a_2)$	$S_4(A_1)$	~216.4	~5.73
$3B^{13}$	$L_b$	270.3	4.59	250	$\pi(b_1) - \pi^*(b_1)$	$S_1(A_1)$	270.3	4.59
					$\pi(b_1) - \pi^*(a_2)$	$S_2(B_2)$	267.4	4.64
	$L_a$	212.8	5.83	630	$\pi(a_2) - \pi^*(b_1)$	$S_3(B_2)$	~212.8	~5.83
					$\pi(a_2) - \pi^*(a_2)$	$S_4(A_1)$	~212.8	~5.83
$3B^{14}$	$L_b$	273.4	4.54	40	$\pi(b_1) - \pi^*(b_1)$	$S_1(A_1)$	273.4	4.54
					$\pi(b_1) - \pi^*(a_2)$	$S_2(B_2)$	268.2	4.62
	$L_a$	224.2	5.53	1100	$\pi(a_2) - \pi^*(b_1)$	$S_3(B_2)$	224.2	5.53
					$\pi(a_2) - \pi^*(a_2)$	$S_4(A_1)$	~229.6	~5.40
$3B^{15}$	$L_b$	273.7	4.53	36	$\pi(b_1) - \pi^*(b_1)$	$S_1(A_1)$	273.7	4.53
					$\pi(b_1) - \pi^*(a_2)$	$S_2(B_2)$	263.2	4.71
	$L_a$	227.7	5.45	1180	$\pi(a_2) - \pi^*(b_1)$	$S_3(B_2)$	227.7	5.45
					$\pi(a_2) - \pi^*(a_2)$	$S_4(A_1)$	~233.9	~5.3

### § 5.7. Бензодиазепины. Электронное строение молекул основного состояния

Один из наиболее ярких примеров существования связи между энергиями МО и энергиями синглетных переходов представляет собой случай БД. Но прежде, чем обратиться к этому примеру, необходимо, как и в случае вышерассмотренных простых замещенных бензола, уделить сначала внимание

ФЭ спектрам БД и их интерпретации, поскольку таковая составляет фундамент всех дальнейших построений в области УФ спектроскопии БД.

На **рис. 39** показаны ФЭ спектры двух представителей ряда БД, изученного методом ФЭС в настоящей работе. Первый из них (БД<sup>3</sup>) является



**Рис. 39.** Фотоэлектронные спектры БД<sup>3</sup> и БД<sup>18</sup> ( $t=150^{\circ}-180^{\circ}\text{C}$ ).

достаточно типичным, а второй отличается, в частности, по форме первой полосы (8 – 10.5 эВ) и приведен для сравнения с обычным спектром, для выявления тех ЗМО, которые смещаются на шкале энергии под влиянием заместителей. Из рис. 39 видно, что в БД<sup>18</sup> на 0.45 эВ дестабилизирована высшая ЗМО, и на 0.31 эВ – более глуболежащая ЗМО, которая характеризуется в БД<sup>3</sup> величиной ЭИ = 10.38 эВ и в БД<sup>18</sup> вливается в более низкоэнергетичную полосу в область ЭИ ~ 10.7 эВ. В то же время хорошо известно, что Cl не



приводит к такой значительной дестабилизации МО, и, следовательно, причиной сдвига обеих ЗМО является другой заместитель, отличающий БД<sup>3</sup> и БД<sup>18</sup>, а именно – группа CH<sub>3</sub> на атоме N<sup>1</sup>. Отсюда можно сделать первый предварительный вывод о природе двух рассматриваемых ЗМО: очевидно, что таковыми являются разрыхляющая (высшая ЗМО) и связывающая (более глуболежащая ЗМО) комбинации  $\pi$ -орбитали бензольного ядра А (см. структурные формулы БД в § 4.4) приближенной симметрии  $b_1$  ( $\pi(b_1)$ ) и неподеленной пары электронов ( $n$ ) атома N<sup>1</sup> ( $n_{N^1}$ ). Детальный анализ ФЭ спектров ряда БД, изученных в настоящей работе, проведенный на основе квантово-химических расчетов и с привлечением теории возмущений, полностью подтверждает этот вывод, равно как позволяет получить в целом интерпретацию ФЭ спектров изученных БД [232-234]. Для этого, помимо вышеперечисленных в § 4.4, методом ФЭС были дополнительно изучены также следующие представители ряда БД:

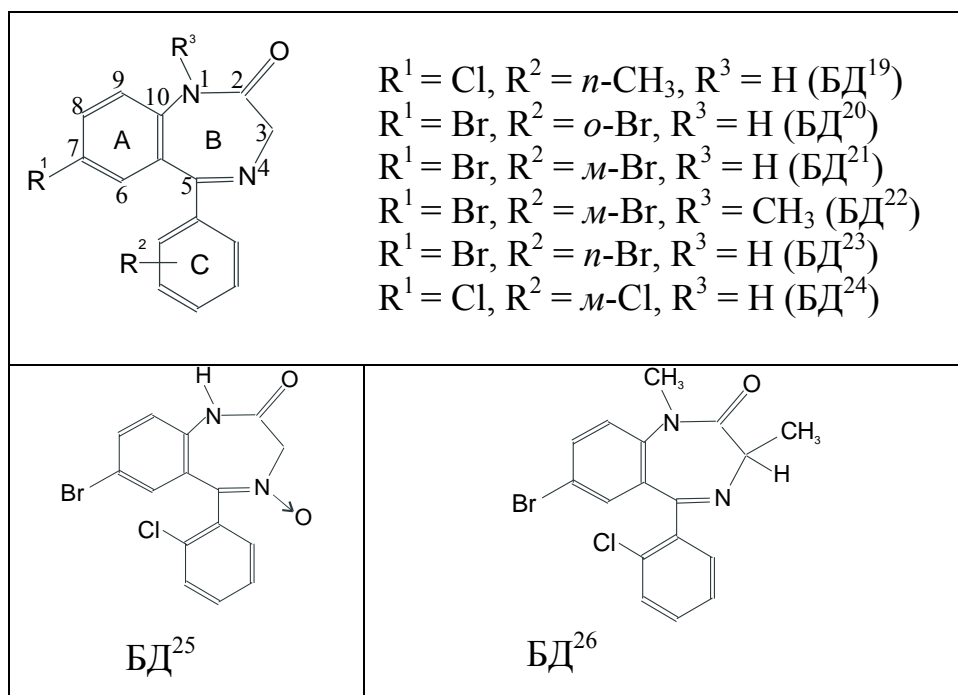
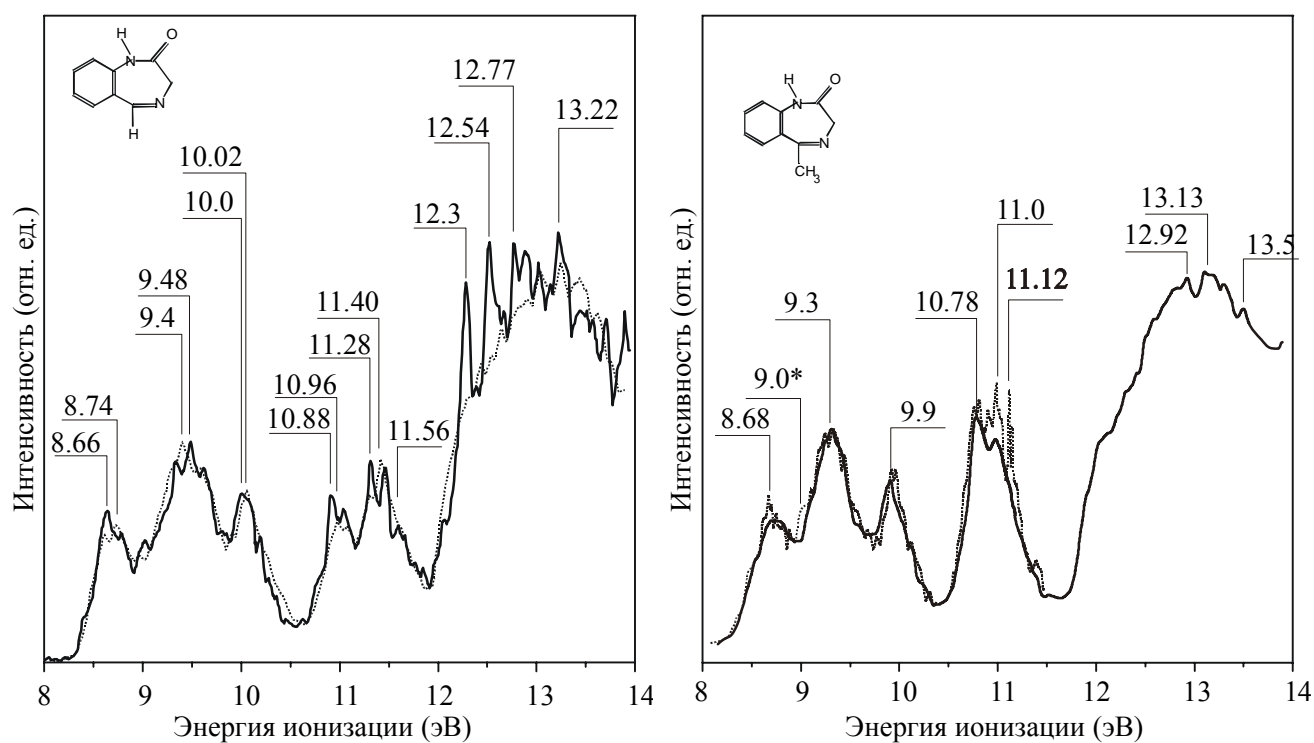


Схема 3.

В соответствии со структурными особенностями (см. схемы 2 и 3), БД<sup>1-26</sup> можно условно разбить на четыре ряда. Первый из них представлен БД<sup>16,17,5</sup> с разными заместителями в положении 5: H, CH<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; второй ряд – БД<sup>3-5,9</sup> с

одинаковыми заместителями в положении 5 ( $C_6H_5$ ), но с разными  $R^1 = H, CH_3, Br, Cl$ ; третий ряд – БД<sup>4,14,2,24,13</sup>, которые имеют одинаковые заместители  $R^1 = Cl$  и четвертый ряд – БД<sup>3,15,19,1,18,20-23</sup> с одинаковыми  $R^1 = Br$ .

Наиболее простыми представителями первого ряда, которые служат своего рода модельными соединениями, являются БД<sup>16,17</sup> (рис. 40). Спектр БД<sup>16</sup> достаточно прост, в области 8–10.5 эВ в нем наблюдаются три, а в области 10.5 – 12 эВ – две хорошо разрешенные полосы. Их интегральные интенсивности относительно третьей, наиболее разрешенной полосы ( $ЭИ_3 = 10$  эВ), составляют 1:1.96:1:0.8:1.4, откуда следует, что полосы рассматриваемой энергетической области необходимо отнести к ионизации шести ЗМО.



**Рис. 40.** ФЭ спектры БД<sup>16,17</sup>, записанные при разных температурах камеры ионизации (сплошная линия –  $t \approx 115^\circ C$ ; пунктир –  $t \approx 140^\circ C$ ).

Действительно, по оценке возможного количества ЗМО в этих полосах, основанной на сравнении с ФЭ спектрами простых молекул (анилина, *транс*-метилимина, ацетальдегида и ацетона [209,210]) в данной области энергии следует ожидать ионизацию шести ЗМО. Это – полосы, соответствующие ионизации двух  $\pi$ -ЗМО бензола типа  $b_1$  и  $a_2$ , неподеленных электронных пар

атомов азота  $N^1$  и  $N^4$  и кислорода  $n_N^1$ ,  $n_N^4$ ,  $n_O$ , а также ЗМО  $\pi$ -типа связи  $C=N$ . По результатам квантово-химических расчетов молекул БД<sup>16,17</sup>, выполненных методом MNDO с оптимизацией геометрических параметров для конформации псевдованны, выявлена следующая последовательность ЗМО. Высшая ЗМО – орбиталь  $\pi$ -типа, представляющая собой разрыхляющую комбинацию  $\pi$ -орбитали приближенной (локальной) симметрии  $b_1^A$  (верхний индекс означает локализацию ЗМО на кольце А) и  $n_N^1$ , то есть,  $b_1^A - n_N^1$  (ось локальной симметрии проходит через атомы  $C^7 - C^{10}$ , см. нумерацию атомов на схеме 3), характеризуется самой низкой энергией. Следующая по энергии ЗМО –  $a_2$  – также  $\pi$ -типа, локализованная, как и предыдущая, на кольце А. Она имеет узловую плоскость, проходящую через атомы  $C^7 - C^{10}$ . Далее по порядку в сторону увеличения энергии следуют  $n_N^4$ ,  $n_O$ ,  $n_N^1 + b_1^A$  (последняя в большей степени локализована на  $n_N^1$ ) и  $\pi_{C=N}$ .

Экспериментальные значения ЭИ молекул БД, изученных методом ФЭС, приведены в табл. 8, которая позволяет сравнивать изменения ФЭ спектров разных представителей ряда. А именно, изменение ФЭ спектра БД<sup>5</sup> по сравнению со спектрами БД<sup>16,17</sup> связано с появлением дополнительных полос в областях 8 – 10 эВ и 11 – 21 эВ. Сравнение отношений интегральных интенсивностей полос в данном ряду указывает на добавление в область 8 – 10 эВ ФЭ спектра БД<sup>5</sup> двух полос, относящихся к ионизации  $\pi$ -ЗМО кольца С ( $b_1^C$  и  $a_2^C$ ). В области 11 – 12 эВ появляется полоса ЭИ = 11.62 эВ, хорошо коррелирующая с полосами при ЭИ = 11.49 и 11.38 эВ из бензола и толуола, соответственно, и несколько стабилизированная по сравнению с бензольной за счет индуктивного эффекта от группы  $C=N$ .

При рассмотрении второго ряда выделяются главные тенденции

Таблица 8

Экспериментальные энергии ионизации (ЭИ, эВ) из ФЭ спектров бензодиазепинов (БД); отнесение ЭИ БД к определенным занятым молекулярным орбиталям.

БД	$b_1^A - n_N^1$ ( $\pi$ -ЗМО)	$b_1^C$ ( $\pi$ -ЗМО)	$a_2^C$ ( $\pi$ -ЗМО)	$a_2^A$ ( $\pi$ -ЗМО)	$n_N^4$	$n_O$	$n_N^1 + b_1^A$	$\pi_{C=N}$	$n_{Br}^A$	$n_{Br}^C$	$n_{Cl}^A$	$n_{Cl}^C$
1	8.46	9.0	9.3	9.3	9.74	9.91	10.38	-	10.79	-	-	11.24
2	8.51	9.1	9.24	9.24	9.74	10.0	10.59	11.1	-	-	11.48	11.3
3	8.51	8.76	9.23	9.4	9.66	10.03	10.38	11.0	10.8	-	-	-
4	8.6	8.81	9.31	9.31	9.7	10.02	10.61	11.2	-	-	11.5	-
5	8.66	8.66	9.23	9.23	9.51	9.82	10.8	11.02	-	-	-	-
9	8.39	8.65	9.23	9.23	9.5	9.68	10.46	10.91	-	-	-	-
13	8.6	8.72	9.3	9.58	9.8	10.03	10.59	11.0	-	-	11.51	11.27
14	7.59	8.56	9.22	9.4	9.6	-	10.48	11.18	-	-	11.18	-
15	8.17	9.0	9.2	9.6	9.33	10.47	10.1	-	10.47	-	-	-
16	8.47	-	-	9.4	9.6	10.02	10.92	11.42	-	-	-	-
17	8.63	-	-	9.28	9.28	9.89	10.8	10.98	-	-	-	-
18	8.31	8.9	9.1	9.3	9.68	9.9	9.9	-	10.71	-	-	11.17
19	8.47	8.57	9.2	9.3	9.52	9.95	10.37	-	10.76	-	-	-
20	8.46	9.0	9.18	9.38	9.66	9.96	10.34	-	10.78	10.62	-	-
21	8.36	8.78	9.1	9.34	9.75	10.06	10.57	-	10.84	10.57	-	-
22	8.36	8.8	9.14	9.14	9.7	9.86	10.18	-	10.83	10.62	-	-
23	8.5	8.72	9.32	9.32	9.61	10.1	10.3	-	10.88	10.6	-	-
24	8.6	8.8	9.18	9.18	9.84	10.15	10.62	11.1	-	-	11.53	11.3
25	8.0	9.0	9.0	9.2	-	9.7 NO 10.08	10.46	-	10.8	-	-	11.23
26	8.3	8.9	9.0	9.16	9.62	9.8	9.97	-	10.7	-	-	11.17

изменений спектров в результате замещения около атома С<sup>7</sup>. Можно заметить, что в рассматриваемой области энергии всего лишь две ЗМО испытывают дестабилизацию по отношению к незамещенной молекуле БД<sup>5</sup>. В соответствии с классическими представлениями о сопряжении такая дестабилизация может быть результатом взаимодействия орбиталей р-типа заместителей СН<sub>3</sub> и атомов галогенов с π-ЗМО  $b_1^A-n_N^1$  и  $n_N^1+b_1^A$ . В ФЭ спектрах это отражается в появлении плеча со стороны низких ЭИ в первых полосах (соответствующие значения ЭИ равны 8.39, 8.51 и 8.6 эВ) и в смещении полосы ЭИ = 10.8 эВ в незамещенной молекуле БД<sup>5</sup> в область меньших ЭИ = 10.46, 10.38 и 10.61 эВ для БД с R<sup>1</sup> = СН<sub>3</sub>, Вг и Сl, соответственно. При этом орбиталь  $n_N^1+b_1^A$  дестабилизуется в большей степени, чем высшая ЗМО  $b_1^A-n_N^1$ , что в рамках теории возмущений объясняется меньшей разностью энергий исходных орбиталей для связывающей комбинации  $n_N^1+b_1^A$ . Действительно, пренебрегая различием в электронных плотностях на взаимодействующих центрах и разницей в резонансных интегралах, для относительных изменений π-ЗМО  $b_1^A-n_N^1$  и  $n_N^1+b_1^A$  при замещении получим:  $\delta E [b_1^A] / \delta E [n_N^1] = \Delta E [n_N^1] / \Delta E [b_1^A]$ , где  $\delta E [b_1^A]$  и  $\delta E [n_N^1]$  – изменения энергий π-ЗМО, обусловленные сопряжением с заместителем, а  $\Delta E [n_N^1]$  и  $\Delta E [b_1^A]$  – разность энергий исходных орбиталей. Если принять для р-АО группы СН<sub>3</sub> E = 14.1 эВ, что соответствует ЭИ σ-ЗМО связи С-Н в метане, и для атомов Вг и Сl – первые ЭИ [209], то для изменения энергии орбитали  $\pi_{C=N}$  при замещении атома Н на группу СН<sub>3</sub> в БД<sup>17</sup> и аналогичного изменения  $n_N^1+b_1^A$  в БД<sup>9</sup>, по сравнению с БД<sup>5</sup>, имеем: E = 11.48 и 12.97 эВ,  $\Delta E [\pi_{C=N}] = 14.1 - 11.42 = 2.68$  эВ,  $\Delta E [n_N^1] \leq 14.1 - 10.8 = 3.3$  эВ и  $\Delta E [\pi_{C=N}] / \Delta E [n_N^1] = 2.68 / 3.3 = 0.81$ ; экспериментальный сдвиг  $\Delta E [\pi_{C=N}] = 11.42 - 10.98 = 0.44$  эВ. Следовательно, в БД<sup>9</sup> можно ожидать аналогичный сдвиг  $n_N^1+b_1^A$  по сравнению с БД<sup>5</sup> на  $0.44 \cdot 0.81 = 0.36$ , то есть, ЭИ<sub>расч</sub> = 10.8 – 0.36 эВ, в то время как ЭИ<sub>эксп</sub> – 10.46 эВ. Используя аналогичный подход для оценки изменения ЭИ π-ЗМО в БД<sup>9</sup>, получим: ЭИ<sub>расч</sub> = 8.45 эВ, при том, что ЭИ<sub>эксп</sub> = 8.39 эВ. Такая же оценка для БД<sup>3,4</sup> с заместителями Вг и Сl, отдельно для

каждого соединения дает:  $\text{ЭИ}_{\text{расч}} = 10.6 \text{ эВ}$  ( $\text{ЭИ}_{\text{эксп}} = 10.61 \text{ эВ}$ ),  $\text{ЭИ}_{\text{расч}} = 8.52 \text{ эВ}$  ( $\text{ЭИ}_{\text{эксп}} = 8.51 \text{ эВ}$ ),  $\text{ЭИ}_{\text{расч}} = 8.57 \text{ эВ}$  ( $\text{ЭИ}_{\text{эксп}} = 8.6 \text{ эВ}$ ), то есть достаточно хорошее согласие с экспериментом. Как видно из табл. 8, остальные ЭИ либо практически не меняются, либо возрастают в ряду  $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$ , в соответствии с увеличением индуктивных констант этих заместителей. Полоса, отнесенная к ионизации  $\pi(b_1^C)$ , для которой в незамещенной молекуле  $\text{ЭИ} = 8.66 \text{ эВ}$ , испытывает небольшой сдвиг в область высоких ЭИ при переходе от  $\text{БД}^9$  к  $\text{БД}^{3,4}$ , то есть основной вклад в изменение энергии данной ЗМО вносит индуктивный эффект от  $\text{R}^1$ , существенно ослабленный пространственной удаленностью его от кольца  $\text{C}$  и локализованностью  $\pi(b_1^C)$  на кольце  $\text{C}$ . В ФЭ спектре  $\text{БД}^3$  орбитали  $n_{\text{Br}}$  локальной симметрии  $b_2$  соответствует характерная узкая полоса с вертикальной  $\text{ЭИ} = 10.8 \text{ эВ}$ , которая наложилась на полосу орбитали  $\pi_{\text{C=N}}$  (слабовыраженный максимум при  $\sim 11.0 \text{ эВ}$ ). Помимо этого, появляется еще одна полоса с  $\text{ЭИ} = 11.77 \text{ эВ}$ , которая соответствует ионизации  $\pi$ -ЗМО, преимущественно локализованной на атоме  $\text{Br}$  и смешанной с  $b_1^A$ - $n_{\text{N}}^1$  и  $n_{\text{N}}^1 + b_1^A$ . Причем, ее стабилизация, если за исходную величину принять энергию  $n_{\text{Br}}$  симметрии  $b_2$  ( $\text{ЭИ} = 10.8 \text{ эВ}$ ), значительна и составляет  $0.97 \text{ эВ}$  (в  $\text{Br}$ -бензоле эта величина равна  $0.57 \text{ эВ}$ ). Интересно отметить, что приведенные величины больше соответствующих значений в бензольных аналогах как раз на величину дестабилизации  $n_{\text{N}}^1 + b_1^A$ . Действительно, в  $\text{БД}^3$  эта величина составляет  $0.97 - 0.42 = 0.55 \text{ эВ}$  (в  $\text{Br}$ -бензоле –  $0.57 \text{ эВ}$ ) и в  $\text{БД}^4$  –  $0.58 - 0.19 = 0.39 \text{ эВ}$  (в  $\text{Cl}$ -бензоле –  $0.37 \text{ эВ}$ ).

Таким образом, анализ ФЭ спектров соединений второго ряда показал, что основное влияние заместителей у атома  $\text{C}^7$  проявляется на  $\pi$ -ЗМО  $b_1^A$ - $n_{\text{N}}^1$  и  $n_{\text{N}}^1 + b_1^A$ , на остальные ЗМО это влияние ослаблено и имеет, главным образом, индуктивную природу.

Переходя к рассмотрению третьего ряда, следует отметить, что исходным соединением для него является  $\text{БД}^4$ . Особенности ФЭ спектров этого ряда наблюдаются в области низких ЭИ. Наиболее ярко это проявляется в в спектре

БД<sup>2</sup>, где атом N на кольце C в *орто*-положении замещен на атом Cl. В области 8.5 эВ ФЭ спектра БД<sup>4</sup> имеется лишь одиночная полоса и изменяется отношение интегральных интенсивностей. Это явление имеет место благодаря так называемому *орто*-эффекту, который в ФЭ спектре проявляется как сдвиг в область больших энергий орбитали  $\pi(b_1^C)$ . Здесь имеются стерические препятствия у атома *орто*-Cl и бензольного кольца A из-за их пространственной сближенности, что приводит к взаимодействию через пространство  $\pi$ -орбиталей двух бензольных колец:  $b_1^A-n_N^1$  и  $b_1^C-n_{Cl}$  и, как следствие – к дополнительному (по сравнению с «обычными» БД) повороту кольца C. В итоге  $\pi$ -система кольца C выходит из сопряжения с  $\pi_{C=N}$  и  $b_1^C-n_{Cl}$  стабилизируется до  $\sim 9.1$  эВ, то есть, примерно на  $9.1 - 8.81 = 0.29$  эВ. При этом имеет место небольшая дестабилизация  $\pi_{C=N}$  на 0.1 эВ.

Полосы в области больших значений ЭИ в рассматриваемом ряду БД<sup>4,2,24,13</sup> не претерпевают сколько-нибудь значительных сдвигов, что вполне согласуется с их отнесением.

В БД<sup>2,24,13</sup>, содержащих атом Cl в кольце C, на фоне интенсивного пика  $n_{Cl}$  кольца A имеется плечо в *орто*-изомере, слабо выраженный пик в *мета*- и хорошо разрешенный характерный узкий пик в *пара*-изомере, который очевидно относится к ионизации  $n_{Cl}$  атома Cl кольца C и имеет приближенную симметрию  $b_2$ . Квантово-химические расчеты этих молекул неплохо воспроизводят эту тенденцию. Так, разность энергий орбиталей  $n_{Cl}$  колец A и C для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомера по расчетам составляет 0.26, 0.37 и 0,39 эВ, соответственно.

В третий ряд – БД<sup>4,14,2,24,13</sup> входит БД<sup>14</sup>, структурной особенностью которого является отсутствие карбонильного кислорода, а также наличие метильной группы у атома N<sup>1</sup>. Оба отмеченных фактора, особенно первый, приводят к существенным изменениям в ФЭ спектре БД<sup>14</sup> по сравнению с другими представителями ряда. Наблюдается дестабилизация всех полос в области 7 – 12 эВ, вплоть до полосы  $n_{Cl}$ , из которых наиболее значительно

дестабилизуется первая полоса, приблизительно на 1 эВ по сравнению с БД<sup>4</sup>. Квантово-химические расчеты удовлетворительно передают эти изменения.

Таким образом, анализ ФЭ спектров БД третьего ряда показывает, что в целом ФЭ спектры интерпретируются предложенным порядком уровней. Наличие атома Cl в кольце C приводит к появлению дополнительной плосы ионизации ЗМО  $n^{Cl}$ , ЭИ которой ниже, чем ЭИ  $n^{Cl}$  кольца A, разница ЭИ этих ЗМО увеличивается в ряду *орто*- < *мета*- < *пара*-; в БД<sup>2</sup> наблюдается *орто*-эффект; удаление карбонильного кислорода приводит к дестабилизации уровней, что главным образом обусловлено снятием отрицательного индуктивного эффекта со стороны группы C=O.

Обращаясь к четвертому ряду, можно видеть, что практически все изменения в ФЭ спектрах БД<sup>3,15,19,1,18,20-23</sup> объясняются с позиций предложенной интерпретации. В БД<sup>1,18,25,26,20</sup>, так же, как и в 7-Cl-бензодиазепине (БД<sup>2</sup>), имеет место *орто*-эффект, который проявляется в их ФЭ спектрах аналогичным образом, то есть в стабилизации  $\pi$ -ЗМО  $b_1^C$ . Дополнительные особенности возникают в ФЭ спектре БД<sup>25</sup>, которые обусловлены наличием нитронной группы N→O, что приводит к дестабилизации  $b_1^A-n_N^1$  по сравнению с другими *орто*-изомерами. Это объясняется появлением сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода  $\pi$ -типа с орбиталями  $\pi_{C=N}$  и  $b_1^A-n_N^1$ . Кроме этого, в рассматриваемой области ЭИ исчезает полоса ионизации  $n_N^4$  и появляется полоса  $n_O$  нитронного кислорода.

Особый интерес представляют ФЭ спектры БД<sup>18</sup> и БД<sup>26</sup>, в которых атом H при атоме азота N<sup>1</sup> замещен CH<sub>3</sub> группой. Такое замещение приводит к сдвигу полосы, соответствующей ЗМО  $n_N^1+b_1^A$ , в область низких ЭИ, то есть в молекулах БД<sup>18,26</sup> имеет место значительная дестабилизация орбитали  $n_N^1+b_1^A$ , на 0.4 – 0.5 эВ большая, чем для  $b_1^A-n_N^1$  (0.15 эВ). Это обусловлено не только различием в  $\Delta E$  исходных орбиталей, но и разницей во вкладах от подходящей АО атома N<sup>1</sup> в соответствующие МО. Использование вышеприведенной схемы для оценки относительных сдвигов приводит к величине отношения  $\pi$ -



электронной плотности на  $N^1$  в следующем значении:  $a^2(b_1^A) / a^2(n_{N^1}) = 0.47$ ; соответствующая величина, взятая из расчета молекулы БД<sup>5</sup> равна 0.54.

Замена азометинового азота  $N^4$  на аминный в дигидропроизводном БД<sup>15</sup> приводит к дестабилизации  $b_1^A-n_{N^1}$  и стабилизации  $b_1^C$  по сравнению с БД<sup>3</sup>, что хорошо воспроизводится квантово-химическим расчетом модельной молекулы с  $R^1 = Cl$ .

В БД<sup>20-23</sup> с атомом Br в различных положениях на кольце С наблюдаются аналогичные тенденции в изменениях ФЭ спектров в ряду, если сравнивать его с БД<sup>2,24,13</sup> с атомом Cl. Однако, в отличие от Cl-замещенных, в Br-содержащих БД<sup>20,21,23</sup> разность ЭИ между  $n_{Br}$   $b_2$  типа колец А и С уже заметна для *мета*-изомера (0.16, 0.27 и 0.28, соответственно), что проявляется в хорошем разрешении соответствующих пиков в спектре. Энергия ионизации  $n_{Br}$  кольца С здесь также ниже, чем кольца А, как и для Cl-производных.

Замещение атома Н у атома  $C^3$  группой  $CH_3$  не приводит к существенным изменениям в ФЭ спектре, наблюдается лишь небольшая дестабилизация второй широкой полосы (БД<sup>26,18</sup>).

Вышеприведенное детальное рассмотрение ФЭ спектров БД было проведено с позиций предположения, что эти спектры соответствуют определенной конформации семичленного гетероцикла молекулы БД, а именно – псевдованне, которая известна для БД из данных рентгеноструктурного анализа. И то хорошее согласие между собой всех особенностей предложенной интерпретации, которое можно видеть в итоге, говорит о том, что это предположение в основном справедливо. То есть в рассмотренных ФЭ спектрах БД, записанных при достаточно высоких температурах образца (150°-180° С) в них действительно доминирует псевдованна. Но, в то же время, в рассмотренных ФЭ спектрах БД имеется ряд факторов, не имеющих объяснения в рамках обычных подходов к интерпретации ФЭ спектров. Среди таковых можно отметить, в частности, присутствие в ФЭ спектре БД<sup>16</sup> пика, интегральная интенсивность которого составляет 60% от следующего по энергии пика в области 10.5 – 12 эВ (рис. 40), отнесенных к ионизации  $n_{N^1}$  и

$\pi_{C=N}$ , соответственно, а также значительные колебания относительной интегральной интенсивности полосы  $\nu_N^1$  в спектрах ряда БД, что имеет ту же природу. Очевидно, что эти особенности указывают на присутствии в изученных БД второго конформера, который характеризуется МО, смещенными на шкале энергии, по сравнению с МО псевдованны, и который также вносит свой вклад в полосы спектра области 8 – 12 эВ. В итоге мы как бы имеем наложение двух разных спектров, что и приводит к искажению нормального соотношения интегральных интенсивностей между полосами. Ниже показано, что этот второй конформер действительно имеется, и что именно он ответственен за значительные отличия в уровне биологической активности разных представителей ряда БД. И более того, он представляет собой второй конформер того же семичленного гетероцикла – псевдокресло (а не связан с возможным существованием второго минимума при разных поворотах вокруг С-С связи бензольного кольца С, как это можно было бы предположить). Этот результат был получен впервые методом МС ОИ РЗЭ и в дальнейшем был прямо подтвержден методом ИК спектроскопии [230]. Что же касается ФЭС, то существенную помощь в проведении конформационного анализа БД с помощью именно ФЭС могло бы оказать полномасштабное изучение температурной зависимости ФЭ спектров БД, когда спектр данного вещества записывается при разных температурах исследуемых молекул, причем по возможности с максимально возможной разницей в этих температурах. Но в случае БД такая задача сталкивается с препятствиями технического характера, обусловленными высокой температурой испарения образца ( $t_{исп}$ ), в результате чего попытки записать спектр, например, при более низкой температуре, по сравнению с  $t_{исп}$ , стенок ионизационной камеры и анализатора ( $t_{анал}$ ) (которая собственно и является непосредственно «температурой исследуемых молекул в момент записи спектра») приводит к осаждению исследуемого вещества на этих холодных стенках ионизационной камеры и анализатора и к критическому снижению упругости паров вещества, что уже не позволяет произвести запись спектра с хорошей статистикой. А попытки прогевать анализатор и

ионизационную камеру до более высоких температур ( $t_{\text{анал}} > t_{\text{исп}}$ ), то есть, до  $\sim 180^\circ \text{C}$  и выше в случае БД, сталкиваются с ухудшением при таких температурах работы самого прибора, в увеличении вероятности появления нелинейности шкалы из-за температурного искажения геометрии анализатора, а также в в усилении шумового фона умножителя. В то же время, несмотря на все эти трудности, определенные усилия по получению температурной зависимости ФЭ спектров БД все же были сделаны. Были получены некоторые данные для случая, когда  $t_{\text{анал}} < t_{\text{исп}}$ , при температурах  $t_{\text{анал}} \sim 25^\circ \text{C}$ , хотя и недостаточно качественные по причине плохой статистики, а также при  $t_{\text{анал}} > t_{\text{исп}}$ , хотя в этом случае разница температур была невелика по вышеприведенным причинам. Пример последнего можно видеть на **рис. 40**, где приведены ФЭ спектры БД<sup>16,17</sup>, записанные не только в «нормальных» условиях, когда  $t_{\text{анал}} = t_{\text{исп}}$  ( $\sim 115^\circ \text{C}$ ), но и при  $t_{\text{анал}} > t_{\text{исп}}$ , когда  $t_{\text{анал}} \sim 140^\circ \text{C}$ . Из **рис. 40** видно, что, несмотря на незначительный температурный интервал ( $140 - 115 = 25^\circ \text{C}$ ), при повышении температуры исследуемого образца (пунктирные линии на **рис. 40**) в ФЭ спектре некоторые пики возрастают, а другие падают по интенсивности, то есть меняется соотношение интенсивностей между полосами, что указывает на сдвиг количественного соотношения между двумя конформерами БД. А тот факт, что обе молекулы не имеют в своей структуре бензольного кольца С, говорит о том, что второй конформер БД связан не с кольцом С, а с семичленным гетероциклом (кольцом В) [234]. Более подробно вопрос о пространственном строении молекулы БД будет затронут ниже, а до этого необходимо завершить рассмотрение связи МО и синглетных переходов для случая БД, что представлено далее, в § 5.8.

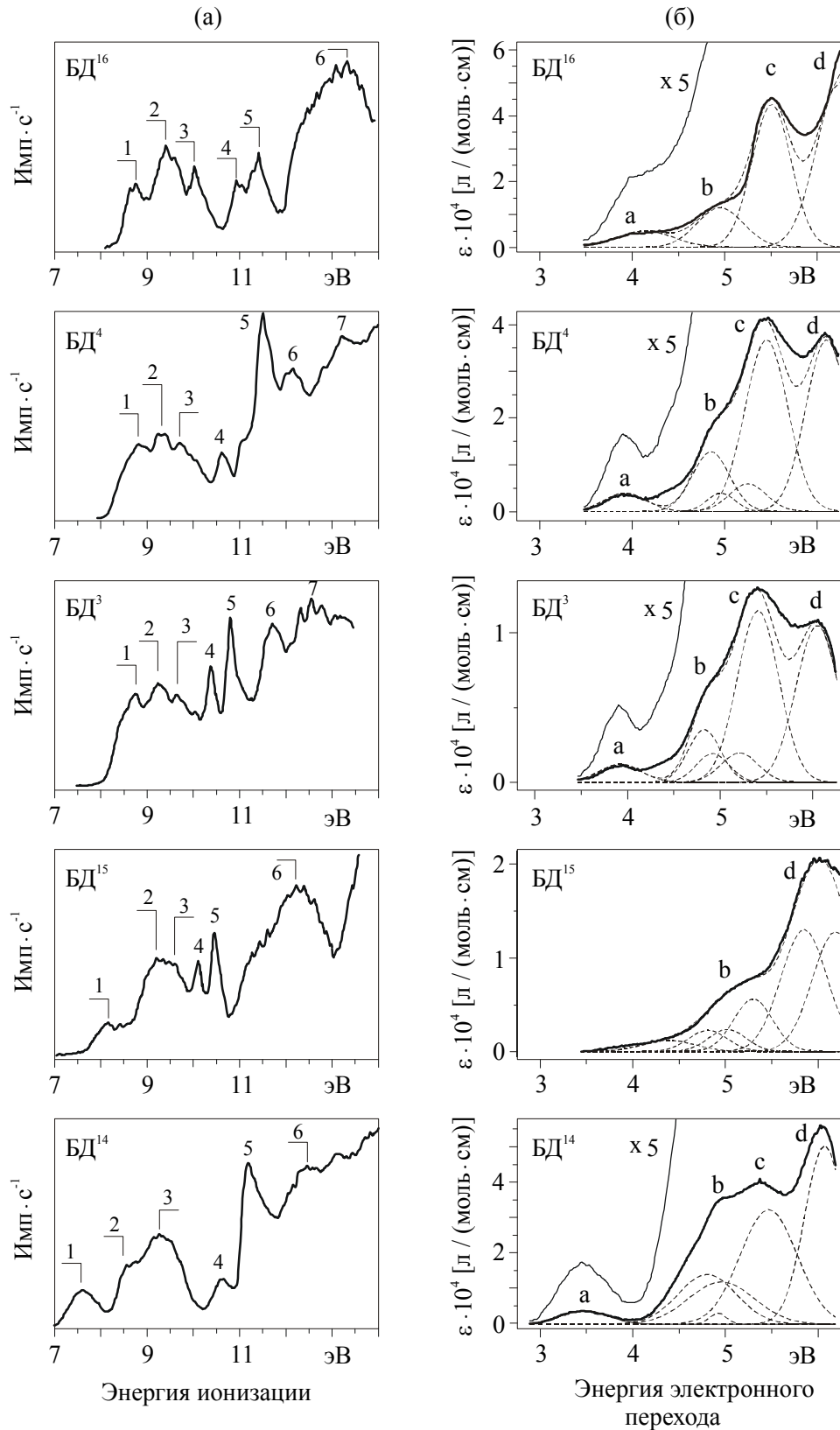
### § 5.8. Связь между электронно-возбужденными синглетами и молекулярными орбиталями в бензодиазепинах

Результаты отнесения УФ спектров БД на основе данных ФЭС этих же соединений опубликованы в работе [236], где энергии ЗМО были взяты из ФЭ спектров, энергии ВМО – из расчетов MNDO/d и энергии синглетов – из УФ спектров. Кроме того, были использованы расчеты непосредственно самих электронных спектров БД, проведенные также методом MNDO/d. Для выполнения задачи отнесения УФ спектров с использованием данных о МО были выбраны БД<sup>3,4,14-16</sup>, поскольку именно в этом ряду наблюдаются ярко выраженные отличия в ФЭ спектрах, сопровождающиеся такими же значительными отличиями в УФ спектрах поглощения, что дает базу для сопоставления спектров обоих типов, выявления взаимосвязи между энергиями МО и синглетных переходов и в конечном счете – для решения поставленной задачи.

ФЭ и УФ спектры БД<sup>3,4,14-16</sup> представлены на рис. 41; отнесение ФЭ полос к определенным ЗМО, рассмотренное в предыдущем параграфе – в табл. 8, энергии УФ полос – в табл. 9, энергии соответствующих синглетов, полученных в результате разложения УФ полос на гауссианы – на рис. 42а, отнесение этих синглетов к определенным парам ЗМО-ВМО – на рис. 43.

Там же, на рис. 43 приведены  $\pi$ -орбитали изученных молекул, где энергии ЗМО взяты из ФЭ спектров ( $E(\text{ЗМО}) = -\text{ЭИ}$ ), а вид ЗМО, ВМО и энергии последних – из расчетов MNDO/d.

Полуэмпирический метод MNDO/d был использован в данном случае ввиду того, что среди многих других (MNDO, AM1, PM3, MINDO/3 и ab initio с различными базисами) наилучшим образом воспроизводит всю совокупность экспериментальных данных, как тенденции в изменениях ЭИ в ряду соединений, так и особенности электронных спектров БД.



**Рис. 41.** Фотоэлектронные спектры (а) и УФ спектры поглощения (б) БД<sup>3,4,14-16</sup>. УФ спектры приведены вместе с их разложением на составляющие (на гауссианы – пунктирные линии).

Из данных, приведенных на **рис. 41** и в **табл. 8**, видно, что МО БД<sup>15</sup>, у которого отсутствует двойная связь C=N, и БД<sup>14</sup>, у которого нет группы CO, резко отличаются от орбиталей типичных БД, представителями которых являются БД<sup>3,4,16</sup>. А именно, высшая ЗМО БД<sup>14</sup>, представляющая собой  $\pi$  орбиталь приближенной симметрии  $b_1$  (группы  $C_{2V}$ ) бензольного кольца А ( $\pi_A(b_1)$ ) сильно дестабилизирована до ЭИ ( $\pi_A(b_1)$ ) = 7.59 эВ. По сравнению с обычными для БД значениями ЭИ ( $\pi_A(b_1)$ )  $\approx$  8.6 эВ эта величина в 7.59 эВ отличается очень значительно, практически на 1 эВ. Указанная дестабилизация  $\pi_A(b_1)$  в БД<sup>14</sup> обусловлена ее взаимодействием с неподеленной парой атома азота  $N^1$  ( $n_N^1$ ), которая в БД<sup>14</sup> также сильно смещена до ЭИ ( $n_N^1$ ) = 9.64 эВ, по сравнению с обычными значениями ЭИ ( $n_N^1$ )  $\approx$  10.6 эВ. А у молекулы БД<sup>15</sup> отсутствие двойной связи приводит к ярко выраженным изменениям среди низших ВМО. В обычных БД двойная связь C=N дает две  $\pi$  орбитали: глубоколежащую ЗМО  $\pi_{C=N}$  (**табл. 8**) и низколежащую ВМО, разрыхляющую  $\pi^*_{C=N}$  (**рис. 43**). И во всех обычных БД, там, где есть двойная связь C=N и, соответственно, орбиталь  $\pi^*_{C=N}$ , имеется взаимодействие между  $\pi^*_{C=N}$  и низшей ВМО, каковой является  $\pi_A^*(a_2)$ , что смещает последнюю «вниз» по шкале энергии, то есть, в область меньших энергий. В молекуле БД<sup>15</sup>, где этого взаимодействия нет,  $\pi_A^*(a_2)$  сильно дестабилизирована по сравнению со своим обычным положением на шкале энергии, а это, в свою очередь, резко увеличивает энергетическое расстояние между ней ( $\pi_A^*(a_2)$ ) и занятыми молекулярными орбиталями. Очевидно, что в случае электронного перехода с одной из этих ЗМО на  $\pi_A^*(a_2)$  энергия такого перехода также, скорее всего, должна возрасти.

Обращаясь теперь к УФ спектрам соединений БД<sup>3,4,14-16</sup> (**рис. 41 б; табл. 10**), можно видеть, что БД<sup>14,15</sup> здесь также отличаются от обычных БД. А именно, в БД<sup>15</sup> исчезают (или сдвигаются в синюю область) полоса **а**, которая регистрируется обычно при  $\sim$  320 нм (3.9 эВ), как и самая интенсивная «обычная» бензодиазепиновая УФ полоса **с** при  $\sim$  230 нм (5,39 эВ). А в БД<sup>14</sup>

полоса **a** претерпевает сильное красное смещение до 360.05 нм (3.47 эВ) и меняется соотношение интенсивностей полос **c** и **b** в пользу последней.

Сопоставляя особенности ФЭ и УФ спектров БД<sup>14</sup> и БД<sup>15</sup>, и учитывая результаты расчетов электронных спектров изученных соединений, можно определить те пары ЗМО-ВМО, с которыми связаны синглетные переходы в БД.

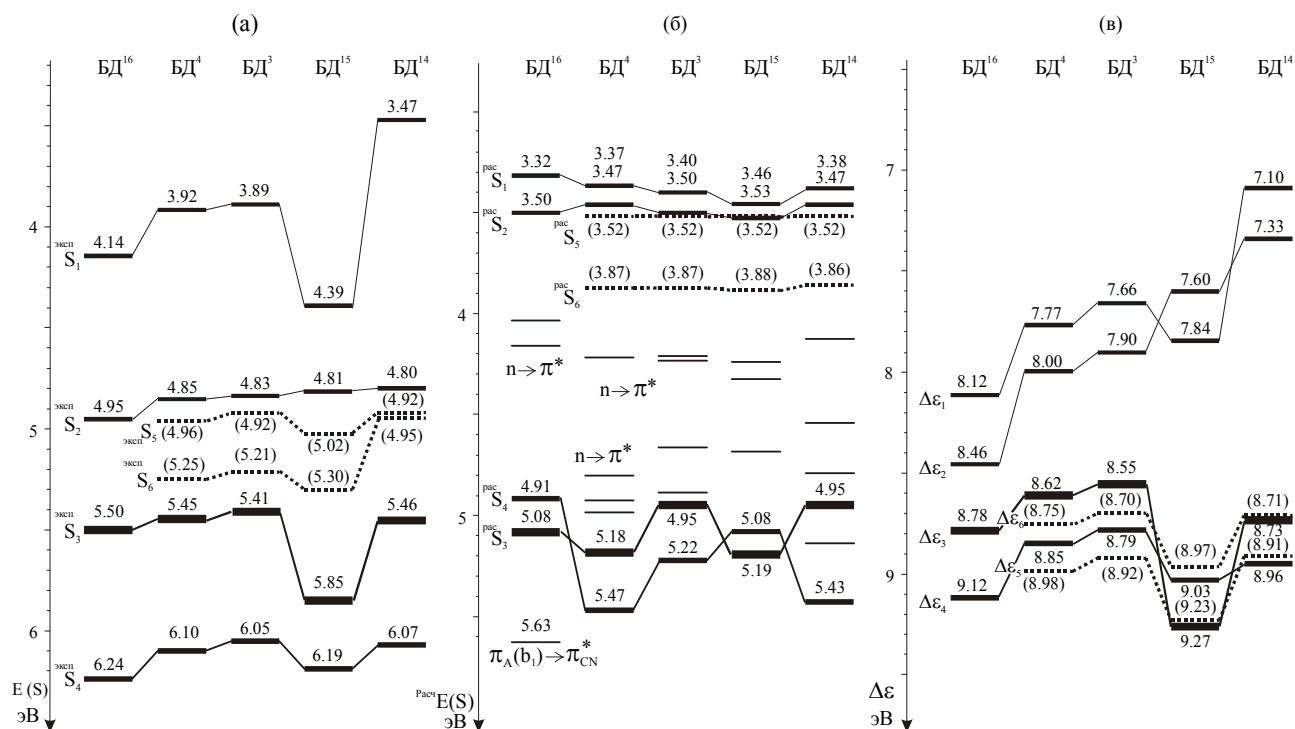
Таблица 9

Экспериментальные данные из УФ спектров поглощения БД<sup>3,4,14-16</sup> (см. также рис. 41 б); **a**, **b**, **c** и **d** - обозначения полос из из УФ спектров;  $\lambda$  - длина волны максимума полосы (верхние цифры);  $\epsilon$  - молярный коэффициент экстинкции (нижние цифры в скобках, которые следует умножать на коэффициент  $10^4$ ).

УФ полоса	Соединение				
	БД <sup>16</sup>	БД <sup>4</sup>	БД <sup>3</sup>	БД <sup>15</sup>	БД <sup>14</sup>
	$\lambda$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^4$ , л/моль·см)				
<b>a</b>	310.25 (1.4)	318.21 (0.3)	318.21 (0.09)	-	360.05 (0.4)
<b>b</b>	250.71 (2.0)	252.75 (2.0)	256.39 (0.65)	239.09 (0.6)	251.11 (3.64)
<b>c</b>	225.64 (4.5)	228.12 (4.1)	229.81 (1.31)	-	231.03 (4.0)
<b>d</b>	>200 (>5.53)	204.45 (3.78)	204.78 (1.07)	213.2 (2.1)	205.9 (5.68)

Переход, соответствующий **a** полосе ( $S_1$ ) испытывает сильное красное смещение в БД<sup>14</sup> вслед за дестабилизацией высшей ЗМО:  $\pi_A(b_1)$ . Отсюда следует, что  $S_1$  связан с  $\pi_A(b_1)$ . С другой стороны,  $S_1$  исчезает из своей характерной области в БД<sup>15</sup>, не имеющей орбитали  $\pi^*_{CN}$ . Значит, он связан либо с самой  $\pi^*_{CN}$ , либо с низшей УМО,  $\pi^*_A(a_2)$ , которая дестабилизуется при отсутствии  $\pi^*_{CN}$ . В последнем случае переход  $S_1$  не «исчезает», а смещается в синнюю область, вливаясь в полосу **b**. Квантовохимические расчеты электронных спектров изученных соединений (рис. 42 б) указывают на вторую

альтернативу. Как видно из **рис. 42 б**, в расчете электронного спектра БД<sup>16</sup>, выполненном методом MNDO/d с учетом шести ЗМО и шести ВМО, синглетный переход  $\pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_{CN}$  является восьмым по счету (при 5.63 эВ) среди синглетов, в то время как расчетный переход с высшей ЗМО на низшую ВМО,  $\pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_A(a_2)$  является первым (при 3.32 эВ).



**Рис. 42.** (а) – Экспериментальные энергии синглетных переходов из разложения на гауссианы УФ спектров БД<sup>3,4,14-16</sup>; (б) – расчетные энергии этих же переходов (из расчетов электронных спектров изученных молекул методом MNDO/d); (с) – энергетические щели между различными ВМО и ЗМО; величина щели:  $\Delta\epsilon_k = \text{расч.} E(\text{ВМО}_m) - (-\text{ЭИ}_n)$ . Соответствие между индексами k около символов  $\Delta\epsilon$  и определенными парами ВМО–ЗМО можно видеть на **рис. 43** и в **табл. 10**.

Таким образом, на основании этих расчетных данных (приведенных на **рис. 42 б**) можно прийти к выводу, что S<sub>1</sub> связан именно с низшей ВМО и, следовательно, представляет собой переход  $\pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_A(a_2)$ . Полученное отнесение возбужденного синглита S<sub>1</sub>, так же как и других экспериментальных синглетов из УФ спектров БД, показаны на **рис. 43** вертикальными стрелками.

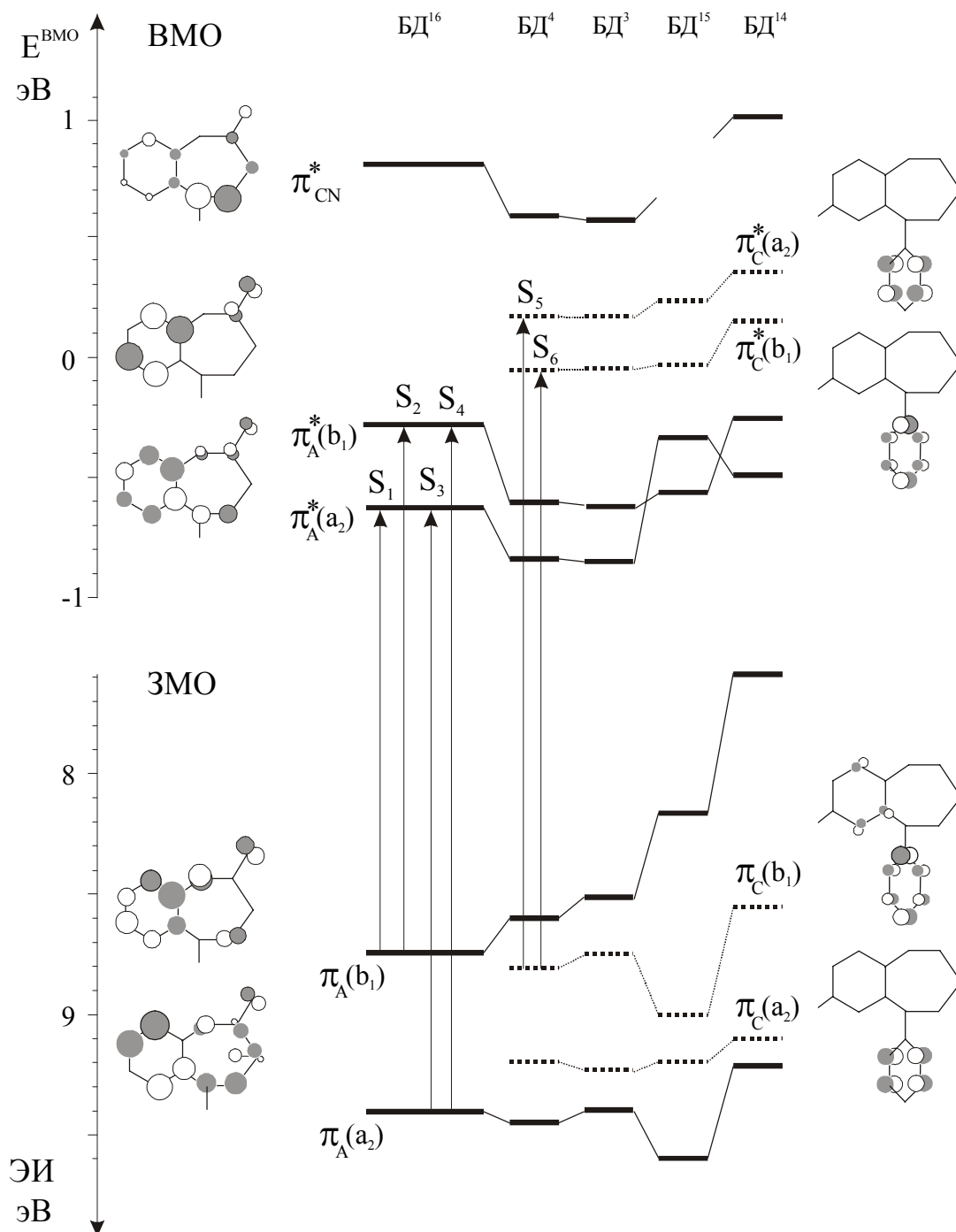
Полоса с (S<sub>3</sub>), как было отмечено выше, также «исчезает» в спектре БД<sup>15</sup> (одновременно с исчезновением  $\pi^*_{CN}$ ). Поэтому к S<sub>3</sub> применимо все сказанное по отношению к S<sub>1</sub>. Следовательно, S<sub>3</sub> также связан с  $\pi^*_A(a_2)$ . Тогда остается



только определить, какая ЗМО задействована в  $S_3$ . Очевидно, что это может быть только  $\pi$ -орбиталь, поскольку переход  $S_3$  очень интенсивен, и, кроме того, эта орбиталь не может принадлежать бензольному кольцу С, поскольку полоса **c** имеется в УФ спектре соединения БД<sup>16</sup>, где нет кольца С. В то же время, она не может принадлежать и семичленному гетероциклу (кольцу В), поскольку обе его  $\pi$ -орбитали –  $\pi_{CN}$  и  $\pi_{CO}$  – лежат слишком глубоко, чтобы давать переходы в рассматриваемой области, что отражают и расчеты. Единственной ЗМО, удовлетворяющей всем условиям, является  $\pi_A(a_2)$ . Таким образом,  $S_3$  представляет собой переход  $\pi_A(a_2) \rightarrow \pi^*_A(a_2)$ .

Полученное отнесение  $S_1$  (полоса **a**) и  $S_3$  (полоса **c**) к двум переходам с двух высших ЗМО на одну и ту же низшую ВМО позволяют достаточно однозначно интерпретировать синглеты  $S_2$  (полоса **b**) и  $S_4$  (полоса **d**) как два перехода с этих же двух ЗМО, но только уже на вторую ВМО:  $S_2 = \pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_A(b_1)$ ;  $S_4 = \pi_A(a_2) \rightarrow \pi^*_A(b_1)$ , что подтверждается и расчетами. На **рис. 43 б** приведены расчетные (MNDO/d) энергии синглетов (<sup>рас</sup>S) для всех пяти изученных молекул. Сами синглеты там (и далее везде в тексте) обозначены как <sup>рас</sup>S<sub>1</sub>, <sup>рас</sup>S<sub>2</sub> и т.д., где нижний индекс имеет то же самое значение, что и у экспериментальных синглетов ( $S_1$ ,  $S_2$  и т. д) и обозначают определенную пару ЗМО-ВМО. Это показано на **рис. 42** вертикальными стрелками. А именно, индекс «1» указывает на переход между парой  $\pi_A(b_1)$ - $\pi^*_A(a_2)$ , или, другими словами  $S_1 = \pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_A(a_2)$ , а индекс «2» означает переход the  $\pi_A(b_1) \rightarrow \pi^*_A(b_1)$  и т.д. На **рис. 43-а** даны энергии экспериментальных синглетов, полученные из разложения УФ спектров БД<sup>3,4,14-16</sup> на гауссианы. (Само разложение можно видеть на рис. 41 б.) (Толщина линий на **рис. 42** пропорциональна интенсивности.) Сравнивая два раздела **рис. 42** – синглеты <sup>рас</sup>S из расчетов электронных спектров **(б)** и реальные синглеты из эксперимента **(а)**, можно видеть, что расчеты в некоторых случаях путают порядок следования синглетов ( $S_3$  и  $S_4$  в БД<sup>16</sup> и БД<sup>15</sup>) и не слишком хорошо отражают характер смещений каждого синглета по шкале в ряду БД, но в целом

согласуются с интерпретацией, выполненной на основе орбитального подхода, с привлечением данных ФЭС.



**Рис. 43.** Высшие  $\pi$ -ЗМО и низшие  $\pi$ -ВМО молекул  $\text{BD}^{3,4,14-16}$ ;  $[E(\text{ЗМО}) = -\text{ЭИ}]$ ; Величины  $E(\text{ВМО})$  и состав орбиталей – из расчетов MNDO/d; Вертикальные стрелки указывают отнесение каждого экспериментального синглета ( $S_1$ ,  $S_2$  и т.д.) к определенной паре ЗМО–ВМО.

Расчеты были использованы для отнесения S-переходов кольца С. Обращаясь вновь к **рис. 41** и сравнивая УФ спектры  $\text{BD}^3$  и  $\text{BD}^4$ , содержащих в

своей структуре кольцо С, с УФ спектром БД<sup>16</sup>, не имеющего такового, можно видеть, что в УФ спектрах БД<sup>3</sup> и БД<sup>4</sup> относительные интенсивности полос **b** и **c** больше, чем в спектре соединения I. Отсюда следует, что кольцо С вносит в полосы **b** и **c** по крайней мере по одному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу. В то же время, можно отметить, что рост относительных интенсивностей полос **b** и **c** у соединений II и III, по сравнению с I, не очень велик. Это означает, что переходы кольца С, слабоинтенсивны, а значит, их скорее всего только два, так как в замещенных бензола имеется только два слабоинтенсивных перехода, ведущих свое происхождение от запрещенных бензольных переходов симметрии  $B_{2U}$  и  $B_{1U}$ . В группе симметрии  $C_{2V}$  они трансформируются в состояния  $B_2$  и  $A_1$ , соответственно. Вывод наложении двух синглетов кольца С полностью подтверждается расчетами электронных спектров. Из [рис. 42](#) видно, что кольцо С действительно вносит в рассматриваемую область два  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода  ${}^{rac}S_5$  и  ${}^{rac}S_6$  (пунктирные линии). Причем оба они слабоинтенсивны и расположены на шкале энергии именно в том порядке, как было установлено выше для всех рассмотренных синглетов:  ${}^{rac}S_5$  (менее интенсивный из двух) сближен с  ${}^{rac}S_2$  (согласно выводу о вкладе перехода от кольца С в полосу **b**), а  ${}^{rac}S_6$  (более интенсивный) лежит между  ${}^{rac}S_5$  и  ${}^{rac}S_3$ , что согласуется с вышесказанным о вкладе  $S_6$  в полосу **c**. ( $S_6$  претерпевает красное смещение в БД<sup>14</sup>, уходя из полосы **c** и вливаясь в полосу **b**, увеличивая относительную интенсивность последней). Таким образом, в данном случае результаты расчета можно взять за основу и записать:  $S_5 = \pi_C(b_1) \rightarrow \pi^*_C(a_2)$  (состояние  $B_2$ ), и  $S_6 = \pi_C(b_1) \rightarrow \pi^*_C(b_1)$  (состояние  $A_1$ ). Это отнесение также показано на [рис. 43](#) вертикальными стрелками. Что же касается переходов кольца С с его второй ЗМО,  $\pi_C(a_2)$ , то они расположены, очевидно, значительно выше по энергии, чем  $S_3$  и  $S_4$ , за пределами видимости прибора, что подтверждается как вышеописанным рассмотрением изменений относительных интенсивностей УФ полос в спектрах БД<sup>3,4,14-16</sup>, так и расчетами электронных спектров соответствующих молекул.

Выше было произведено отнесение S-переходов в БД на основе качественной корреляции между МО и S-переходами. Но эту же корреляцию можно представить и в количественном виде, т.е. как корреляцию между экспериментальными величинами  $E(S)$  и соответствующими  $\Delta\varepsilon$ , что и было сделано в настоящей работе по аналогии с вышеописанным отнесением бензольных переходов. При этом были использованы значения  $E(S)$  из разложения УФ спектров на Гауссианы, и значения  $\Delta\varepsilon$ , взятые как разности:  $E(\text{ВМО}) - (-\text{ЭИ})$ .

Таблица 10

Коэффициенты корреляции (КК) экспериментальных энергий синглетов  $E(S)$  в БД<sup>3,4,14-16</sup> с энергетическими щелями  $\Delta\varepsilon$  между членами различных пар ЗМО-ВМО. Величины  $E(S)$  и  $\Delta\varepsilon_k$ , использованные для вычислений КК, можно видеть на рис 42а и 42с, соответственно (как цифры над горизонтальными линиями).

ЗМО-ВМО	Обозн. энерг. интервала («щели»)	$E(S_1)$	$E(S_2)$	$E(S_3)$	$E(S_4)$
$\pi_A(b_1) - \pi^*_A(a_2)$	$\Delta\varepsilon_1$	<b>0.84</b>	0.74	0.27	0.75
$\pi_A(b_1) - \pi^*_A(b_1)$	$\Delta\varepsilon_2$	0.43	<b>0.93</b>	-0.26	0.54
$\pi_A(a_2) - \pi^*_A(a_2)$	$\Delta\varepsilon_3$	0.67	-0.18	<b>0.99</b>	0.60
$\pi_A(a_2) - \pi^*_A(b_1)$	$\Delta\varepsilon_4$	0.41	0.32	0.49	<b>0.89</b>
$\pi_A(b_1) - \pi^*_A(a_2)$	${}^{\text{pac}}E(S_1)$	0.32	-0.78	0.70	-0.18
$\pi_A(b_1) - \pi^*_A(b_1)$	${}^{\text{pac}}E(S_2)$	<b>0.84</b>	0.03	<b>0.79</b>	0.55
$\pi_A(a_2) - \pi^*_A(a_2)$	${}^{\text{pac}}E(S_3)$	0.54	<b>0.16</b>	0.61	<b>0.56</b>
$\pi_A(a_2) - \pi^*_A(b_1)$	${}^{\text{pac}}E(S_4)$	-0.71	-0.63	-0.41	-0.81

Для наглядности величины  $\Delta\varepsilon$  для тех пар ЗМО – ВМО, которые по отнесению на основе орбитального подхода связаны с  $S^{1-6}$ , приведены на **рис. 42-с**. И если сравнивать эти величины  $\Delta\varepsilon$  с экспериментальными синглетами раздела «а» **рис. 42** и их отнесением (что выражается в значении индекса около значка S), то можно видеть, что соответствующие друг другу, согласно нашей интерпретации,  $E(S)$  и  $\Delta\varepsilon$  повторяют друг друга в своих сдвигах на шкале

энергии в ряду изученных соединений. И, наконец, для более точного и объективного описания наблюдаемой закономерности, были вычислены коэффициенты корреляции (КК) между разными членами ряда  $E(S_n)$  и ряда  $\Delta\varepsilon_m$ . Результаты приведены в табл. 10 (верхняя часть), откуда видно, что КК максимальны именно для тех пар  $E(S_k)$  и  $\Delta\varepsilon_k$ , которые, согласно нашему отнесению, связаны между собой (цифры в табл. 10, выделенные жирным шрифтом и подчеркнутые). Там же, в табл. 10 представлены коэффициенты корреляции экспериментальных величин  $E(S)$  с величинами  ${}^{\text{рас}}E(S)$ , откуда видно, что в данном случае аналогичной закономерности не наблюдается.

Таким образом, из всего вышеизложенного можно заключить, что для надежной интерпретации УФ спектров оптимальным способом достижения надежных результатов является сочетание двух независимых подходов: расчетов электронных спектров и анализ данных об орбитальном строении исследуемых молекул, полученных, по возможности, с помощью ФЭС. С другой стороны, точное установление природы синглетных переходов, реализуемых в молекулах, очень важно, так как возбужденные состояния молекул играют огромную роль во многих явлениях, протекающих с их участием, – и в химических реакциях, и в биологических процессах, в спектроскопии, в технологии и т.д. Один из аспектов роли электронно-возбужденных состояний молекулярных систем выявился в настоящей работе при решении проблемы поиска взаимосвязи строения и физико-химических свойств молекул с механизмом их биологической активности, при решении этой проблемы методом МСОИ РЗЭ с последующим привлечением других физических спектральных методов, таких как ФЭС и УФ спектроскопия.

## **Глава VI. ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК С МЕХАНИЗМОМ НЕЙРОАКТИВНОСТИ (обзор)**

В биологических процессах клеточной мембраны участвует много разных соединений, молекулы которых взаимодействуют с ее рецепторами и ионными каналами. Все эти взаимодействия приводят к тому или иному влиянию на нервную клетку, так как вмешиваются в естественный процесс формирования и передачи нервного импульса. В силу того и соединения, осуществляющие эти взаимодействия, обладают определенной фармакологической активностью, связанную с воздействием на нервную систему как положительным, так и негативным. Среди них есть транквилизаторы, анальгетики, снотворные, антидепрессанты, наркотики, антиконвульсанты и, наоборот, – конвульсанты, возбуждающие вещества, и многие другие. Когда они присоединяются в местах связывания на рецепторах и в ионных каналах биомембраны и производят свой эффект, то они сохраняют при этом неизменной свою химическую структуру. Их называют «лигандами», и они бывают как экзогенными (привнесенными извне), типа ксенобиотиков диоксинов или благотворных лекарственных анальгетиков, так и эндогенными (синтезируемыми в самом организме), типа известных нейромедиаторов адреналина или гистамина. Молекулы-лиганды могут блокировать, а могут и, наоборот, активизировать рецепторы и каналы, управляя тем самым ионными потоками через мембрану и оказывая, в результате, влияние на процесс селективного ионного транспорта через нее. Все это составляет причины того, что именно эти соединения всегда были предметом пристального внимания многих исследователей. При этом авторы работ, посвященных таким соединениям, не только пытались понять молекулярные механизмы их биологического действия, но и использовали их также в качестве инструмента, «прощупывающего» натуральные, природные биологические процессы, протекающие в биомембране, то есть, такие, которые осуществляются и без участия экзогенных лигандов, каковым

является, например, тот же селективный ионный транспорт. И поэтому часть нижеприведенного обзора литературы, относящегося к проблеме поиска взаимосвязи «структура-активность», сконцентрирована именно на таких нейроактивных веществах.

### **§ 6.1. Электронное строение и биологическая активность молекул наркотиков**

Одной из наиболее фундаментальных характеристик строения молекул, которая могла бы обнаружить, по мнению многих авторов, связь с механизмом нейроактивности соответствующих соединений, является электронное строение молекулы основного состояния. И это мнение было вполне оправдано, поскольку строение электронной оболочки молекулы определяет все остальное: и конформацию молекулы, и ее реакционную способность, и множество других параметров, таких как энергии и порядки связей, дипольный момент, сродство к электрону, распределение заряда по разным атомам и группам, кулоновские и обменные взаимодействия, поляризуемость, вероятности электронных переходов, переходы с переносом заряда, и так далее, и так далее. С этих позиций исходили, например, авторы, посвятившие свои исследования галлюциногенам – производным фенециламина, триптамина (включая LSD) и фенотиазина (в том числе известному в психиатрии аминазину). Поначалу для этих соединений методами квантовой химии было обнаружено, что они характеризуются необычайно высокоэнергетичной высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), что было увязано с их биологической активностью [237]. А в дальнейшем был выявлен и еще ряд аналогичных корреляций между расчетными энергиями ВЗМО и фармакологической активностью, измеренной различными способами – тестами [238–240]. В итоге, эти корреляции были интерпретированы в предположении, что нейроактивная молекула действует как донор электрона в молекулярном

комплексе с переносом заряда, который она образует с частью рецептора в месте связывания [241]. (Роль энергии ВЗМО молекулы - донора в таком комплексе хорошо известна из теоретических посылок [242].) Следующий, закономерный этап этого направления состоял в том, что наличие корреляций между расчетными энергиями ВЗМО и активностью указанных соединений были проверены экспериментально, методом ФЭС [243, 244]. И тут исследователей постигли первые разочарования, поскольку данные ФЭС, хотя и подтвердили ожидаемую закономерность для некоторых фенециламинов и триптаминов, но, строго говоря, ожидаемой корреляции в полном объеме не выявили. Было показано, что взаимосвязь между  $E(\text{ВЗМО})$  и активностью имеет место только в половине случаев. В то же время, было получено и нечто неожиданное: для некоторых групп соединений обнаружилась корреляция активности не с первой энергией ионизации ( $\text{ЭИ}_1$ ) т.е. с  $E(\text{ВЗМО})$ , а со второй ( $\text{ЭИ}_2$ ). А дальнейшее расширение объектов исследований с использованием методом ФЭС этими же авторами на замещенные фенотиазина показали вообще полное отсутствие каких-либо корреляций между  $E(\text{ВЗМО})$  и активностью [244]. То же самое было получено и для усредненных значений ЭИ, с учетом более глуболежащих ЗМО. Последнее повторилось и в случае опиатных наркотиков, изученных методом ФЭС, для которых был сделан вывод о большей значимости для их активности скорее химической структуры, чем электронной [245]. Таким образом, в итоге был получен двойственный вывод: с одной стороны, многое говорило о том, что существует определенная связь между энергиями МО нейроактивных соединений, а с другой, постоянные нарушения ожидаемых корреляций заставляли сомневаться в существовании такой связи. Чтобы преодолеть эту трудность, были сделаны попытки объяснить нарушения наложением других молекулярных механизмов, таких, как липофильность молекулы - лиганда (ее способности проникать в липидный слой мембраны для обеспечения



возможности дальнейшего присоединения к находящемуся там рецептору) и «прочность» самого связывания молекулы с рецептором, обусловленная пространственным соответствием лиганда и места связывания на рецепторе (по хорошо известному принципу «ключ-замок»), которая может быть различной для разных представителей ряда, и тем самым по-разному влиять на скорость последующей дезактивации рецептора [246, 247]. Однако, суммируя результаты, полученные за многие годы по вопросу «прочности» связывания молекулы с рецептором, при исследовании констант ингибирования, а также – конформационных факторов, то есть пространственного соответствия по принципу «ключ-замок», можно сказать, что и здесь результаты были неоднозначными, поскольку эти молекулярные характеристики также не обнаружили устойчивой связи с уровнем активности. В частности, при исследовании конформационных факторов, в одних случаях выявлялась связь активности с конформацией молекулы (эфедрин [248]), а в других – нет (трициклические антидепрессанты [249]).

## **§ 6.2. Нарушения корреляций между молекулярными параметрами и транквилизирующими свойствами бензодиазепинов**

Таким образом, первый этап поисков связи «структура-активность» привел к двойственным результатам, когда наблюдались короткие корреляции между самыми разными характеристиками молекулярного строения и активностью. Короткие – значит, выполняющиеся лишь для небольшого числа представителей ряда. Характерной иллюстрацией этой неоднозначности могут служить хорошо известные транквилизаторы класса бензодиазепинов (БД), которые были интенсивно изучены в 70-80 годы [250–252], и которые широко используются в медицинской практике благодаря целому спектру ценных фармакологических свойств [253–256]. Первой составила проблему сама химическая структура БД: вначале была

отмечена зависимость противосудорожной активности этих соединений (по тесту антагонизма с коразолом) от наличия в положении 7 в качестве заместителя электроотрицательной группы  $R^1$  [257–260]. Но в дальнейшем у вновь синтезированных представителей ряда с еще более электроотрицательными заместителями  $R^1 = \text{SCHF}_2$  и  $\text{SO}_2\text{CHF}_2$  было обнаружено, что соответствующие соединения практически не обладают активностью [261]. Аналогичная ситуация сложилась и в отношении конформации БД. Здесь также вначале, по данным рентгено-структурного анализа, была обозначена связь геометрии молекул БД с их противосудорожной активностью на том основании, что по пространственному расположению различных групп атомов семичленного гетероцикла они имеют определенное сходство с другими антиконвульсантами, такими, как гидантоны и барбитураты [262, 263]. Однако, впоследствии были получены сведения, противоречащие этому положению. Было показано, что два представителя ряда БД, не обладающие активностью, имеют точно такие же геометрические параметры семичленного цикла (в конформации псевдованны) как и высокоактивные диазепам ( $R^1 = \text{Cl}$ ;  $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ), нитразепам ( $R^1 = \text{NO}_2$ ;  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ) и оксазепам ( $R^1 = \text{Cl}$ ;  $R^4 = \text{OH}$ ;  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ) [264, 265]. То же самое можно сказать и по поводу другого характерного показателя пространственного строения молекулы БД: угла кручения ( $\varphi$ ) бензольного кольца в положении 5. При исследовании *орто*-изомеров с  $R^2 = \text{орто-Cl}$  и *орто*-Br было отмечено, что угол  $\varphi$  у них отличается от такового в других БД на  $\sim 20^\circ$ . А поскольку и активность *орто*-изомера на порядки больше, чем активность остальных БД, то отсюда напрашивался вывод о связи этого геометрического параметра с активностью. Но и это тоже не подтвердилось, поскольку никакой корреляции между указанным углом  $\varphi$  и величиной  $A$  не было обнаружено в ряду БД, не имеющих *орто*-заместителя на кольце Ph<sup>5</sup> [256]. Одновременно было установлено, что к БД рецепторам

присоединяются не только сами молекулы БД, но и другие лиганды с совершенно иной химической структурой, о сходстве геометрии которых с геометрией БД говорить было бы сложно. И при этом одни из них в результате присоединения оказывают действие, подобное таковому БД, в то время как другие, наоборот, противоположное [266]. Эти данные также с трудом укладывались в представления о решающей роли геометрии в лиганд-рецепторных взаимодействиях и в концепцию «ключ-замок» применительно к БД. Совокупность подобных фактов заставила авторов работ [266, 267] разрабатывать положение о разных местах связывания на одном и том же БД-рецепторе, используя при этом еще и понятие так называемой «внутренней» активности, а авторов работы [268] выдвинуть предположение о возможном существовании еще одного конформера (псевдокресла) семичленного гетероцикла БД. (Предположение о псевдокресле БД в дальнейшем полностью подтвердилось результатами настоящей работы, хотя это, тем не менее, не привело к полному решению проблемы.) А авторов работ [264, 265] все это привело к выводу, что стерическое подобие участников лиганд-рецепторного взаимодействия вообще не является необходимым условием подобия же в фармакологических свойствах, которые зависят, по их мнению, от большого числа других, кроме геометрии, «известных и неизвестных факторов».

Комментируя точку зрения о множественности факторов, определяющих уровень активности А в данном ряду соединений, которая стала очень распространенной в последние годы, следует отметить, что при всей ее кажущейся безукоризненности, она тоже не подтверждается фактами. Например, когда в БД было установлено нарушение корреляции величины А с электроотрицательностью заместителя  $R^1$ , это нарушение предположительно пытались объяснить возможным метаболизмом данного БД [261]. Но экспериментальная проверка показала, что метаболиты в данном случае не образуются. И точно также не были найдены какие-либо

другие эффекты, которые как-то принципиально отличали бы неактивных представителей ряда от активных. Таким образом, можно предположить, что на самом деле, возможно, справедлива другая интерпретация постоянных нарушений поначалу наблюдаемых корреляций между молекулярными параметрами и активностью: что искомый параметр, от которого напрямую зависит механизм активности, просто не был найден.

Электронные характеристики строения молекулы БД, такие как МО, дипольные моменты, заряды на атомах и некоторые другие, конечно, также рассматривались с точки зрения их возможной взаимосвязи с активностью, но с тем же негативным результатом. Были найдены на одних членах ряда БД, но затем опровергнуты на других его членах короткие корреляции противосудорожной активности с дипольными моментами молекул [269], что, как казалось поначалу, хорошо согласуется с аналогичными корреляциями, обнаруженными ранее в некоторых других нейроактивных соединениях [270–272]. То же относится к расчетным энергиям МО, распределению зарядов на атомах молекулы БД [273], а также гидрофобности и электрофильности различных ее частей [274, 275]. В одних случаях корреляция наблюдалась, а в других – нет.

### § 6.3. Количественные соотношения «структура-активность»

Неизбежность, с которой всякий раз обрывались найденные поначалу корреляции между различными параметрами молекулярного строения и нейроактивностью, что, очевидно, можно расценивать как серию неудач в попытках найти молекулярный параметр, связанный с механизмом активности, привел в итоге к пессимистическому взгляду, из которого вытекало, что искомого параметра, связанного с механизмом активности, не существует, что привело в итоге к постепенному отказу от дальнейших попыток найти этот «главный» параметр. И тогда начал складываться

несколько другой подход к исследованию проблемы «структура-активность», когда взаимосвязь устанавливается между макроскопическим свойством вещества (в том числе – биологической активностью) и всеми доступными физико-химическими характеристиками его молекул, как чисто феноменологическое описание, без каких-либо попыток связать характеристику, коррелирующую с активностью, с молекулярным механизмом таковой. Этот подход, получивший название «quantitative structure-activity relationships» (QSAR) – «количественные соотношения структура-активность» (КССА), основан на применении современной вычислительной техники для математического описания различных структурных элементов и физико-химических характеристик активной молекулы, с последующим количественным коррелированием их с активностью в ряду аналогов [276–278]. Много таких исследований было проведено и для БД [279–281]. В настоящее время QSAR представляет собой развитую научную область и поставляет ценную информацию, необходимую для решения многих задач биологии, экологии, химии, в частности, для скрининга новых лекарственных препаратов [282]. И в то же время, всегда остается актуальным и прежнее направление – поиск молекулярных характеристик, напрямую связанных с биологическим механизмом, которое может получить «второе дыхание», если для его разработки использовать новый, нетрадиционный для данной области метод, каковым является МСОИ, применяемый в комплексе с двумя «обслуживающими» его спектроскопиями: ФЭС и УФС.

#### **§ 6.4. От спектральной характеристики к молекулярному механизму биологической активности**

Во всем вышеизложенном, где рассматривался вопрос о поисках с помощью физических методов молекулярных характеристик, связанных с механизмом активности, остался в стороне вопрос о том, каким образом,

применяя экспериментальный физический (спектральный) метод, можно получить сведения о характеристиках строения самой молекулы, безотносительно к каким-либо спектрам. Очевидно, что поначалу могут быть получены только спектральные характеристики, а молекулярные из них надо еще извлечь. Таким образом, стратегия выполнения всей задачи по выявлению с помощью экспериментального физического метода искомой молекулярной характеристики, связанной с механизмом активности, содержит четыре этапа (Схема 4).

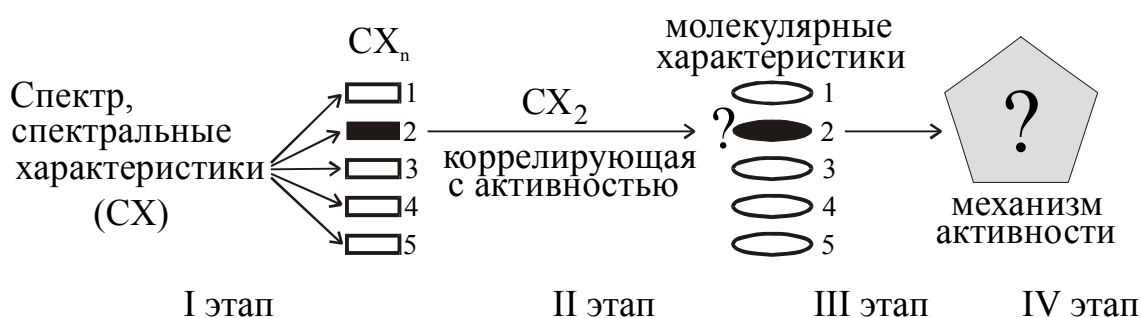


Схема 4

Первый этап состоит в том, чтобы получить спектры соединений исследуемого ряда, для которого численный (или хотя бы качественный) «ряд активности» известен. Затем, на втором этапе необходимо определить, имеется ли в полученных спектрах, среди различных спектральных характеристик ( $CX_n$ , где  $n=1,2,3,\dots$  означает несколько спектральных характеристик на **схеме 4**) такая, которая коррелировала бы в ряду соединений с величиной активности. И если таковая найдется ( $CX_2$  на **схеме 4**), наступит третий этап, когда надо определить, какая же характеристика самой молекулы «прячется» под этой спектральной. И уже в завершение всей программы, на четвертом этапе, можно попытаться определить, опираясь на найденную молекулярную характеристику, каким должен быть

молекулярный механизм активности, если он зависит от этой характеристики молекулы.

Самым сложным, наверное, является третий этап, когда по особенностям данной спектральной характеристики необходимо установить тот параметр самой молекулы, который ответственен за эту особенность спектра. Решить эту задачу означает провести интерпретацию полученных спектров. И для этого требуется весь арсенал применяемого физического метода, вся его теоретическая база, методика и знания о физических процессах, лежащих в основе его спектральной картины, все, что было накоплено за годы его существования и развития. Трудоемкость этой процедуры очевидна для любого физического метода, и том числе – для МСОИ. И в полном объеме все эти трудности были налицо в работе, которая была посвящена поиску молекулярной характеристики, связанной с биологическим механизмом действия бензодиазепинов, в работе, выполнявшейся на первом этапе с помощью МСОИ РЗЭ. И хотя в дальнейшем логика работы привела к использованию других спектроскопий, основная тяжесть этих трудностей легла именно на МСОИ РЗЭ, которая и принесла первые фундаментальные результаты, положившие основу всему остальному в этой работе. Краткому описанию результатов по БД, полученных с помощью МСОИ РЗЭ посвящена следующая глава.

## Глава VII. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

Как было упомянуто выше, пример БД интересен по многим направлениям. В частности, в предыдущих разделах настоящей работы было показано, что основной тип РС, наблюдаемых в БД методом МСОИ РЗЭ в области электронного возбуждения, относится к межоболочечному резонансу, когда материнскими состояниями для РС являются возбужденные синглеты нейтральной молекулы, регистрируемые, в частности, в УФ спектрах поглощения. А применение ФЭС в процессе интерпретации УФ спектров БД позволило, в свою очередь, установить спектроскопические состояния этих синглетов [236]. Однако, до сих пор ничего не говорилось о том, какое отношение рассмотренные спектральные характеристики имеют к вопросу о механизме биологического действия БД, то есть к проблеме, описанной в предыдущей главе (VI), – проблеме поиска молекулярных параметров (через спектральные характеристики, согласно этапу 2 на схеме 4), связанных с биологической активностью этих соединений. В то же время, спектры БД, полученные в настоящей работе, имеют прямое отношение к решению поставленной «биологической» задачи, поскольку в них наблюдается ярко выраженная взаимосвязь между спектральными характеристиками и активностью (чего ранее, при использовании других физических методов, в случае БД никогда не наблюдалось). И в наиболее явном виде эта взаимосвязь проявляется именно в масс-спектрах ОИ РЗЭ, где она, собственно, и была впервые замечена [283–293]. Интересно отметить, что в дальнейшем, вслед за МСОИ РЗЭ, корреляция спектральных особенностей с активностью в ряду БД была выявлена и в ФЭ спектрах этих соединений, и в УФС, и в ИК спектрах. Но открыла этот ряд именно МСОИ РЗЭ. Ниже описано, в чем состоит обнаруженная взаимосвязь.



### § 7.1. Смещение в область высоких энергий резонансных пиков неактивных бензодиазепинов

Для удобства рассмотрения масс-спектров ОИ РЗЭ БД с позиций проблемы «строение молекулы – активность» БД, изученные методом МСОИ РЗЭ, были разбиты на две группы. Способ разбиения был обусловлен сходством каналов диссоциации в пределах данной группы, что позволяет сравнивать резонансную картину в ряду. Первая группа БД характеризуется  $R^1 = \text{Br}$  (схема 2) и представляет собой БД<sup>1,3,7,8,12</sup>. Масс-спектры ОИ РЗЭ первой группы представлены в табл. 11, где даны каналы диссоциации, относительные интенсивности ( $I_{\text{отн}}$ ) пиков ионов,  $E_{\text{эл}}$ , соответствующие максимумам КЭВ, и величина фармакологической активности (А) для каждого БД в относительных единицах, где за единицу принята активность БД<sup>1</sup>.

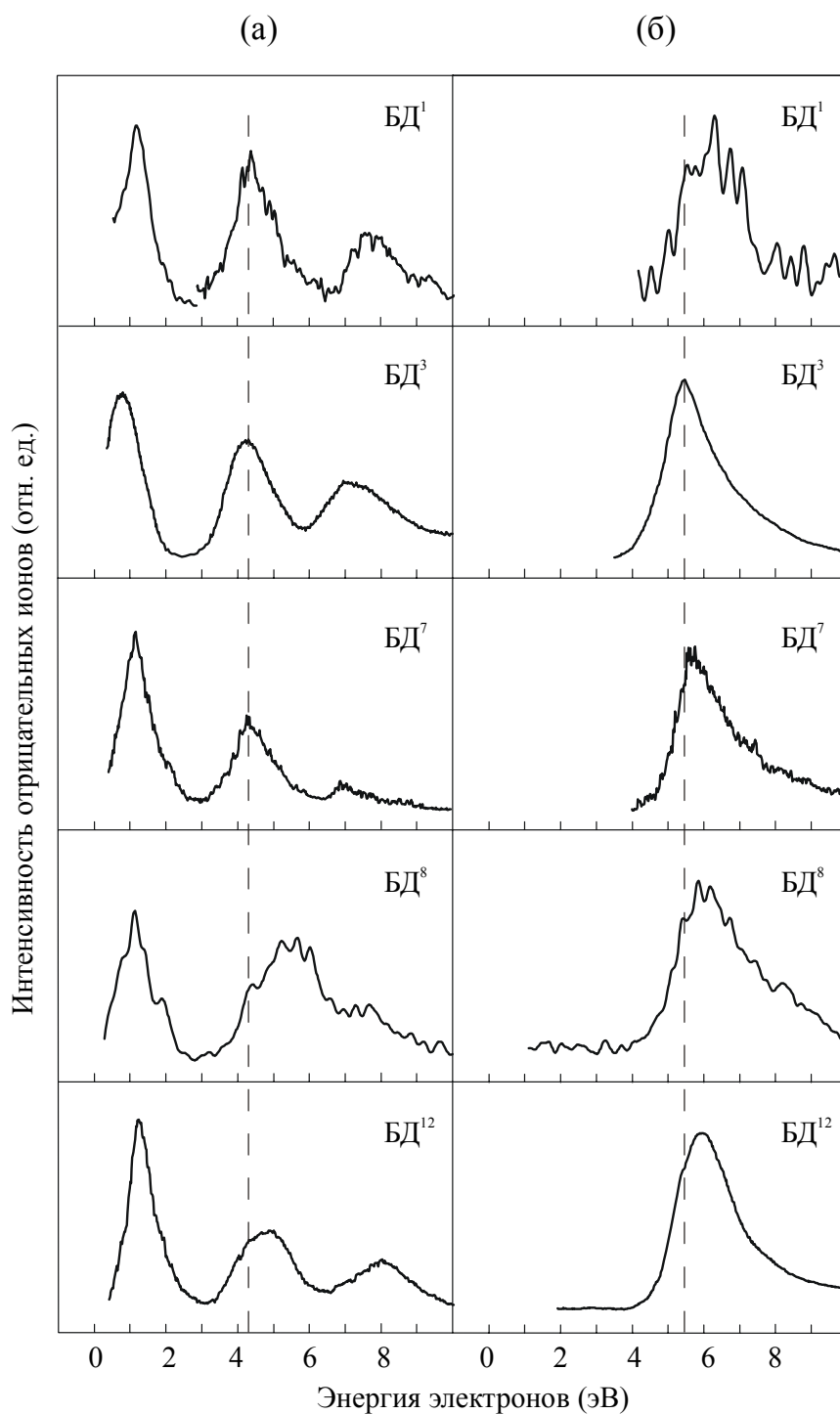
Таблица 11

Масс-спектры ОИ РЗЭ и величины активности (А, относ. ед.) БД<sup>1,3,7,8,12</sup>; цифры без скобок – относительные интенсивности ( $I_{\text{отн}}$ , %) ионов данного канала диссоциации; цифры в скобках –  $E_{\text{эл}}$  – энергии максимумов пиков КЭВ (эВ).

Соединение	БД <sup>1</sup>	БД <sup>3</sup>	БД <sup>7</sup>	БД <sup>8</sup>	БД <sup>2</sup>
А	1	0.34	0.005	0.003	≥ 0
Канал диссоциации	$I_{\text{отн}}$ (%); $E_{\text{эл}}$ (эВ)				
M <sup>-</sup>	10 <sup>5</sup> (0)	4,2 · 10 <sup>4</sup> (0)	2,1 · 10 <sup>4</sup> (0)	8,5 · 10 <sup>5</sup> (0)	13100 (0)
(M-H) <sup>-</sup>	1130 (1.15) 330 (4.3) 167 (7.6)	75 (0.9) 56 (4.2) 37 (7.0)	87 (1.15) 43 (4.3) 13 (7,05)	108 (1.15) 86 (5.4) 46 (7.8)	100 (1.2) 50 (5.0) 31 (8.05)
(M-14) <sup>-</sup>	-	-	-	260 (0) 23 (5.3)	-
(M-NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	-	-	260 (0) 103 (4.9)	-
(M-COH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	9 · 10 <sup>3</sup> (0)	-	-	0.8 · 10 <sup>3</sup> (0)	0.9 · 10 <sup>3</sup> (0)

(M-COH) -	100 (6.15)	100 (5.45)	100 (5.7)	100 (5.9)	100 (5.95)
(M-Cl) -	-	-	6 (0.65) 6 (3.2) 23 (6.15)	138 (0) 6 (3.3) 46 (5.7)	-
(M-HCl) -	$2 \cdot 10^7$ (0) 250 (5.15) 180 (7.1)	-	43 (0.6) 74 (3.2)	140 (0) 77 (5.05)	-
(M-Cl COH) -	-	-	35 (4.8)	61 (0) 31 (5.1)	-
(M-Br) -	1270 (0.1) 367 (5.3)	50 (0) 412 (4.75)	122 (0.05) 335 (5.2)	6850 (0) 770 (5.3)	254 (5.4)
(M-HBr) -	667 (0.1) 500 (5.2)	50 (0) 275 (3.35)	-	$2 \cdot 10^4$ (0) 815 (3.9)	-
(M-Br COH) -	-	31 (0) 62 (4.8)	96 (5)	260 (0.05) 77 (5.4)	12 (0.05) 11(4.8-5.5)
(M-Br COH NH) -	-	37 (4.8)	13 (0) 56 (5.4)	27700 (0.1) 60 (5.5)	4 (0.15) 31 (5.5)
(M-HBrHCl) -	334 (0.35) 267 (3.7)	-	11 (4.3)	-	-
(M-BrClCH) -	300 (0.75) 400 (3.95)	-	-	-	-
(M- HBr HCl COH) -	234 (5.55)	-	-	-	-
Br -	$30 \cdot 10^5$ (0.1) $3 \cdot 10^4$ (3.55)	$8,5 \cdot 10^5$ (0) $1,2 \cdot 10^4$ (3.3)	$1,2 \cdot 10^5$ (0.2) $0,4 \cdot 10^4$ (3.5)	$30 \cdot 10^5$ (0.1) $1,5 \cdot 10^4$ (3.9)	$10,5 \cdot 10^5$ (0.25) $0,08 \cdot 10^4$ (4.35)
Cl -	$57 \cdot 10^4$ (0) 3300 (4.2) 3200 (5.95) 2670 (7.7)	-	$0,2 \cdot 10^4$ (0.8) 1300 (3.9) 1520 (7)	104 (0.1) $1,7 \cdot 10^4$ (1.0) $8,5 \cdot 10^3$ (~ 4.5)	-
(OCN) -	$6 \cdot 10^3$ (0.1) 2330 (7.35)	-	-	-	-
(Cl H Br) -	$3 \cdot 10^4$ (0)	-	-	-	-
(Cl Br) -	$7 \cdot 10^3$ (0)	-	-	-	-

КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ, приведенных в табл. 11, можно видеть на рис. 44-48. Соединения в табл. 11 и на рис. 44– 48 расположены в порядке

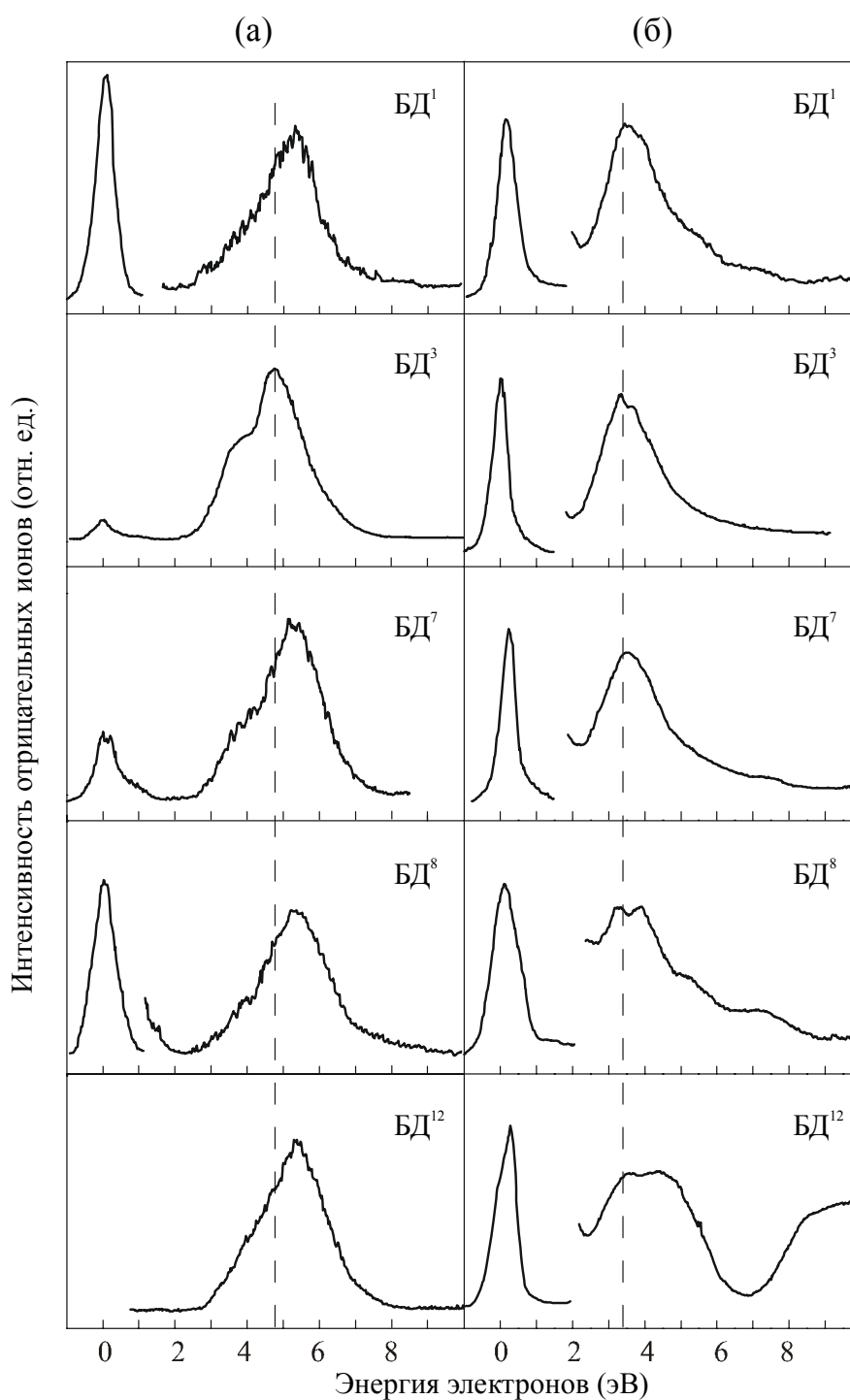


**Рис. 44.** Кривые эффективного выхода ионов  $(M-H)^-$  (а); кривые эффективного выхода ионов  $(M-COH)^-$  (б) из масс-спектров ОИ РЗЭ  $BD^{1,3,7,8,12}$ ; соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.

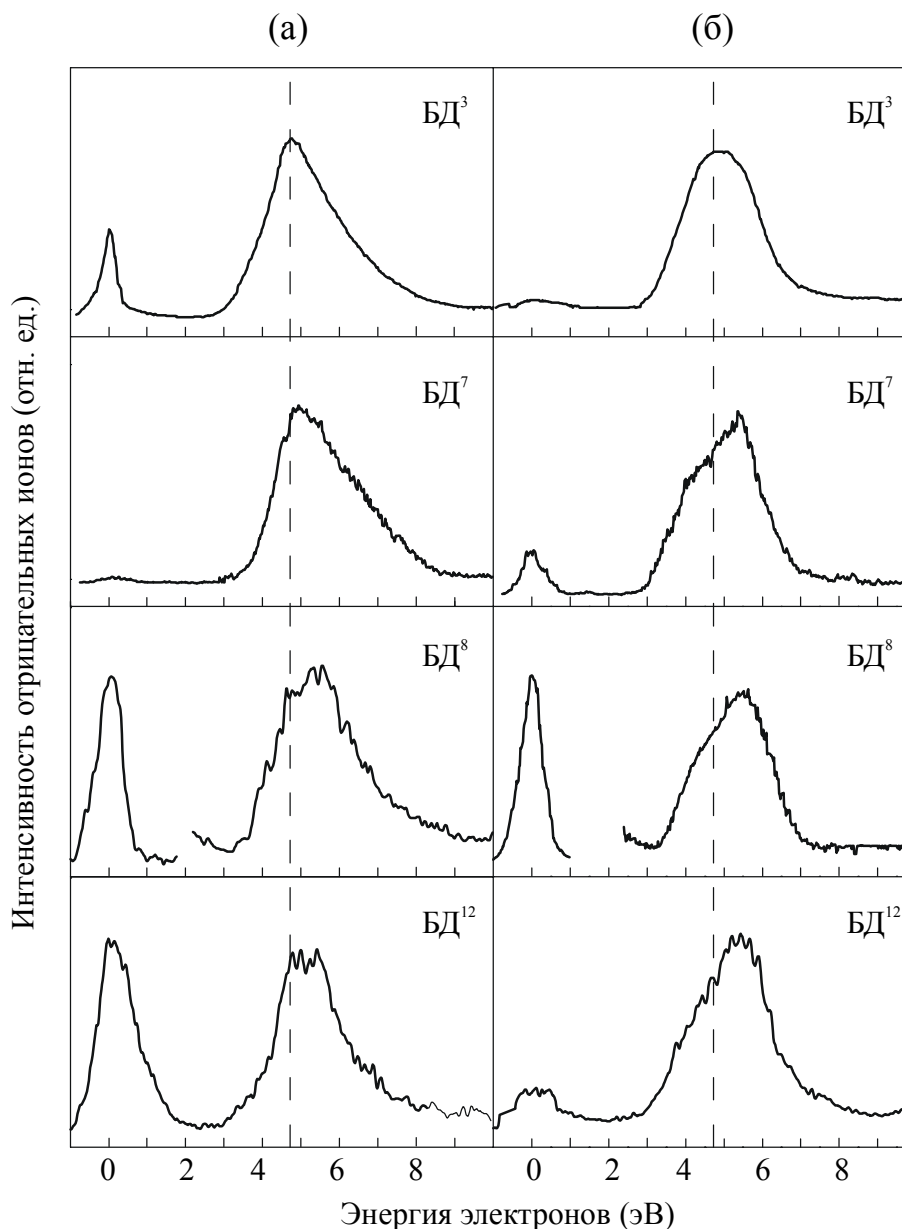
убывания величины активности (А) для того, чтобы можно было легко видеть корреляцию в ряду БД между величиной А и спектральными характеристиками. Наиболее информативной с этой точки зрения, или,

точнее, – наиболее наглядной, в масс-спектрах ОИ РЗЭ БД является область  $E_{эл} > 3$  эВ, которая соответствует, как было показано выше, межоболочечным резонансам (МР). Первым (т.е., самым низкоэнергетичным) РС у БД<sup>1,3,7,8,12</sup> в области  $E_{эл} > 3$  эВ является РС, представленное пиком ионов  $Vg^-$  при  $E_{эл} \approx 3.3$  эВ (рис. 45). Сравнение КЭВ ионов  $Vg^-$  для разных БД с разным уровнем активности показывает, что КЭВ меняет свою форму, уширяется в ряду одновременно с падением величины  $A$  (сверху вниз по колонке рисунка). Это означает, что в наименее активных БД (т.е. – БД<sup>8,12</sup>) при  $E_{эл} \approx 3.9-4.3$  эВ появляется явно выраженный второй максимум, сдвинутый от первого (при  $E_{эл} \approx 3.3$  эВ) в сторону более высоких энергий (дестабилизированный), и он становится все более интенсивным, по мере падения активности БД в ряду, то есть наблюдается корреляция между активностью БД и формой КЭВ. В случае  $Vg^-$  корреляция наиболее заметна ввиду того, что пики ионов  $Vg^-$  в спектре в сотни раз более интенсивны, чем остальные (табл. 11). Но на самом деле такая же корреляция, когда в неактивных БД появляется второй, более высокоэнергетичный максимум на КЭВ, имеет место и для всех других ионов (табл. 11). Зачастую второй максимум в неактивных БД более интенсивен, чем первый, в результате чего все выглядит как сильная дестабилизация максимума КЭВ в этих соединениях. Например, максимум КЭВ ионов  $(M-NCI)^-$  в активном БД<sup>7</sup> расположен при  $E_{эл} = 3.2$  эВ, в то время как у неактивного БД<sup>12</sup> – при  $E_{эл} = 5.05$  эВ (рис. 47 б). Максимум КЭВ ионов  $(M-N)^-$  в активных БД<sup>1,3,7</sup> локализован при  $E_{эл} = 4.3$  эВ, а в неактивных БД<sup>8,12</sup> – при  $E_{эл} = 5.4$  эВ, соответственно (рис. 44 а). Или, максимум КЭВ ионов  $(M-BrCON)^-$  дестабилизуется в ряду БД одновременно с падением их активности и локализуется при  $E_{эл} = 4.8; 5.0; 5.4$  и  $5.5$  эВ в БД<sup>3,7,8,12</sup>, соответственно (рис. 46 а). Таким образом, мы видим, что наблюдается связь между активностью БД и определенной спектральной характеристикой из МСОИ РЗЭ: снижение уровня активности в ряду БД сопровождается дестабилизацией максимумов

КЭВ. Есть только один случай, когда корреляция неизменно нарушается: при  $E_{эл} \sim 5$  эВ и выше из нее выпадает *орто*-изомер БД<sup>1</sup>.



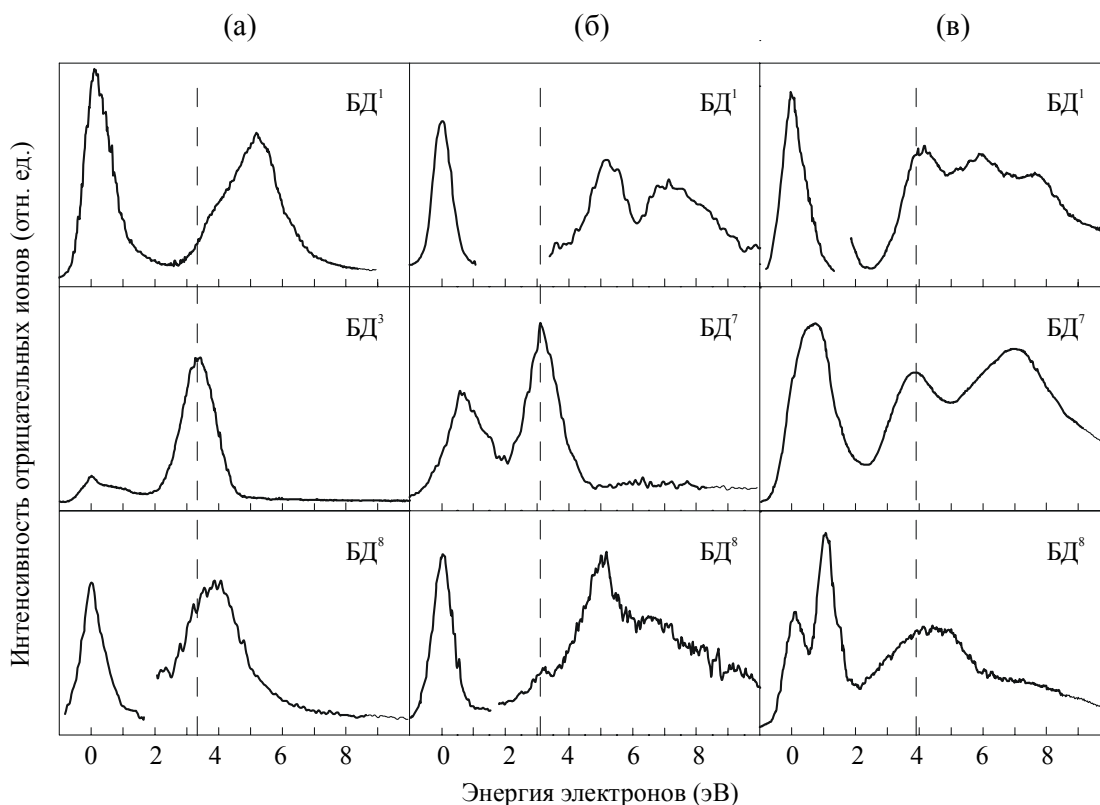
**Рис. 45.** Кривые эффективного выхода ионов  $(M-Br)^-$  (а); кривые эффективного выхода ионов  $Br^-$  (б) из масс-спектров ОИ РЗЭ БД<sup>1,3,7,8,12</sup>; соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.



**Рис. 46.** Кривые эффективного выхода ионов  $(M-Br\ COH)^-$  (а); кривые эффективного выхода ионов  $(M-Br\ COH\ NH)^-$  (б) из масс-спектров ОИ РЗЭ  $БД^{3,7,8,12}$  (в масс-спектре  $БД^1$  эти каналы диссоциации отсутствуют); соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.

Из **рис. 44-48** и **табл. 11** видно также, что максимумы и плечи КЭВ разных каналов в ряду БД часто близки по энергии, т.е., очевидно, что они характеризуют одно РС. И поэтому такие КЭВ можно сгруппировать по энергиям  $E_{эл}$  (не учитывая  $БД^1$ ). Тем самым, по максимумам этих КЭВ можно «собрать» величины  $E_{эл}$ , при которых происходит образование самих РС (**табл. 12**) и заключить следующее, еще более уточнив наблюдаемую

корреляцию спектра с активностью: в активных БД максимумы РС располагаются при  $\sim 3.3$ , 4.0, 4.8 и 5.4 эВ, а в неактивных те же самые РС – при  $\sim (4.0 - 4.5)$ ,  $(5.0 - 5.5)$ , 5.6 и 6.0 эВ. То есть, первый РС дестабилизируется



**Рис. 47.** Кривые эффективного выхода ионов  $(M-HBr)^-$  из масс-спектров ОИ РЗЭ БД<sup>1,3,8</sup> (а) (в БД<sup>7,12</sup> этот канал диссоциации отсутствует); кривые эффективного выхода ионов  $(M-HCl)^-$  из БД<sup>1,7,8</sup> (б) (в БД<sup>3,12</sup> канал отсутствует); кривые эффективного выхода ионов  $Cl^-$  из БД<sup>1,7,8</sup> (с) (в БД<sup>3,12</sup> канал отсутствует); соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.

от 3.3 эВ в активных БД до  $\sim (4.0 - 4.5)$  эВ в неактивных; второй от 4.0 эВ до  $(5.0-5.5)$  эВ и т.д, и, следовательно, дестабилизация РС в неактивных БД очень значительна и достигает величин порядка 0.6-1.5 эВ. Вся описанная картина наблюдается и для второй группы: БД<sup>1,3-6,13,16</sup>, что можно видеть из соответствующих масс-спектров ОИ РЗЭ, представленных в табл. 13 и рис. 49. (Там же, в табл. 13 указаны и величины биологической активности (А) каждого соединения по тесту антагонизма с коразолом относительно БД<sup>1</sup>.)

БД<sup>1,3-6,13,16</sup> характеризуется значительным разнообразием процессов фрагментации ионов  $M^-$ , и в их масс-спектрах ОИ РЗЭ имеется только два типа ионов, общие для большинства из них:  $(M-H)^-$  и  $(M-SOH)^-$ . Поэтому на рис. 49 для иллюстрации описанной выше корреляции с активностью представлены КЭВ именно этих ионов. Из рис. 49 видно, что максимумы КЭВ, расположенные в области  $E_{эл} \approx 3 - 6$  eV и соответствующие МР по мере уменьшения активности в ряду (сверху вниз по столбцу) дестабилизируются, также, как это происходит и в случае БД первой группы.

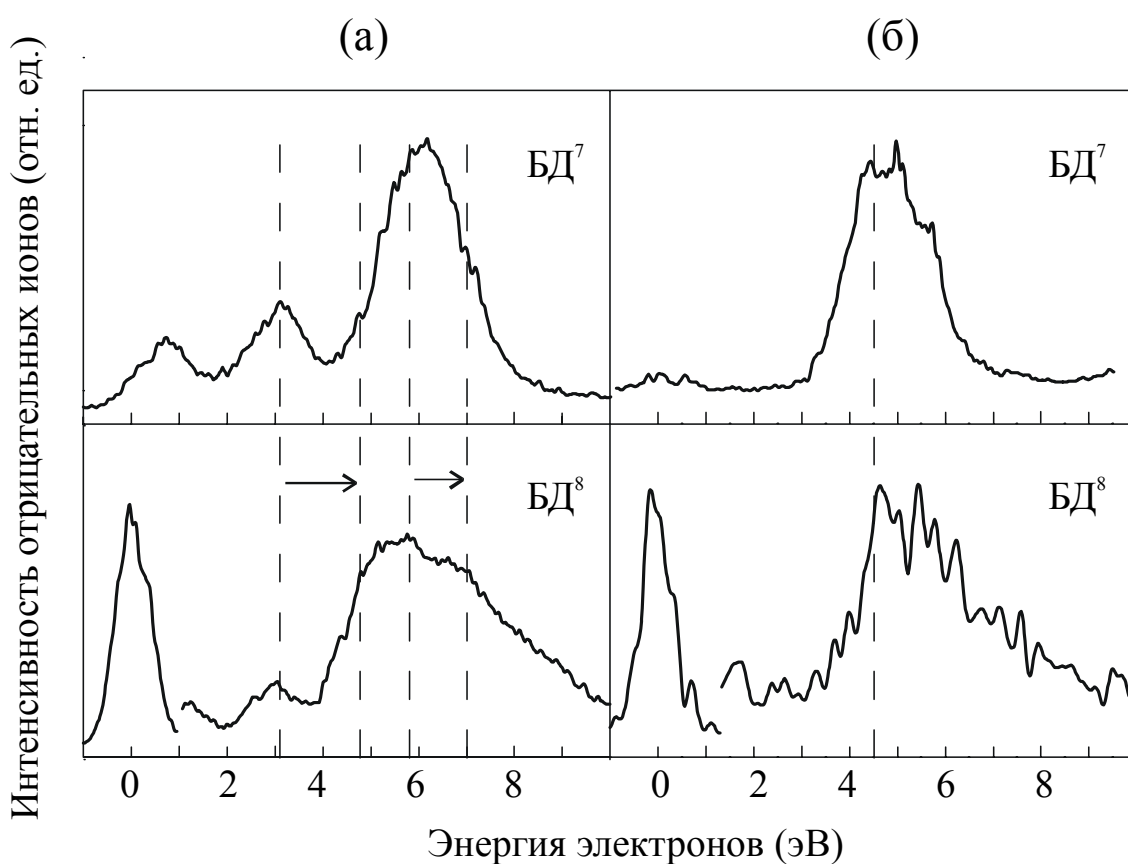
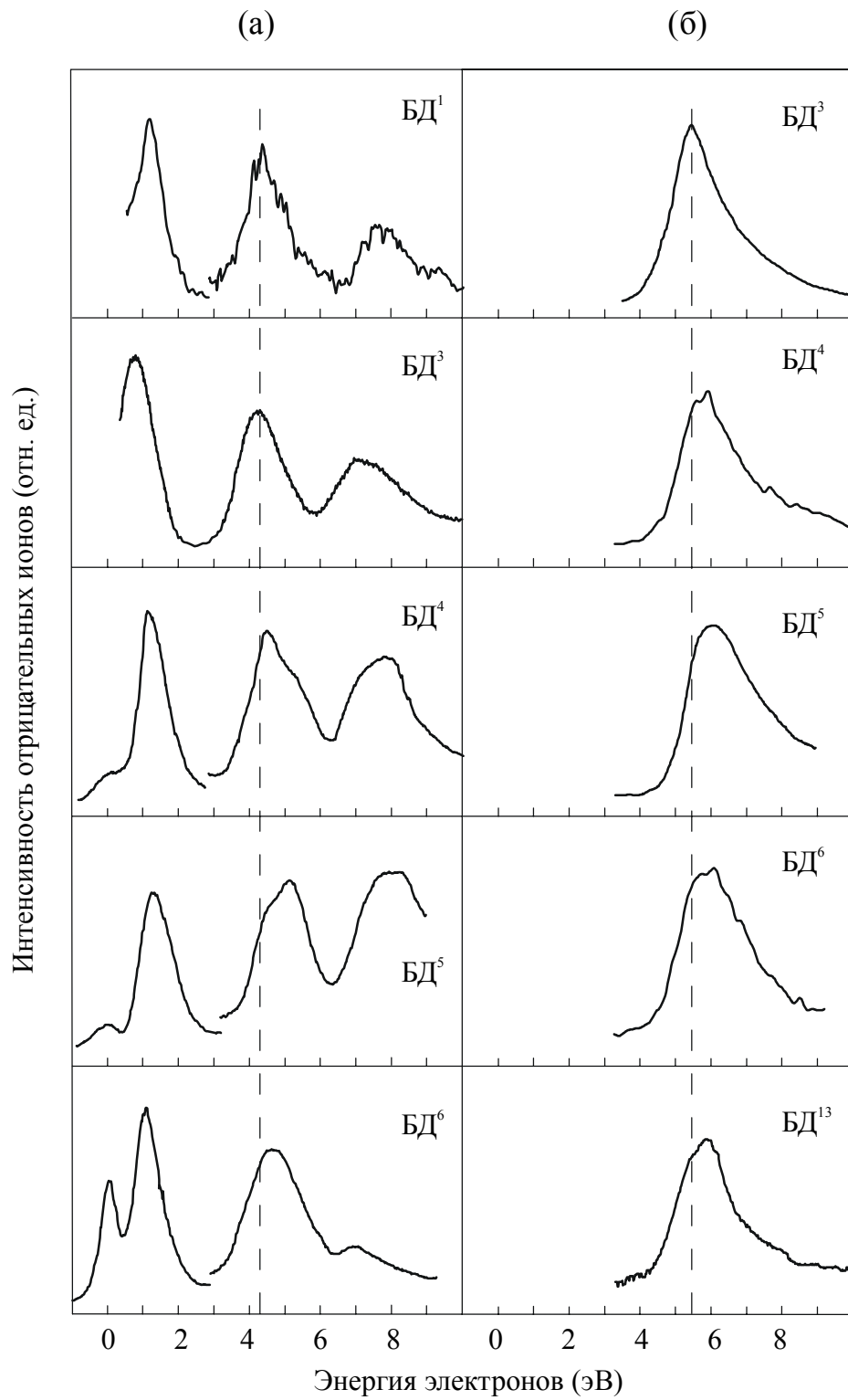


Рис. 48. Кривые эффективного выхода ионов  $(M-Cl)^-$  (а); кривые эффективного выхода ионов  $(M-Cl SOH)^-$  (б) из масс-спектров ОИ РЗЭ БД<sup>7,8</sup> (в масс-спектрах БД<sup>1,3,12</sup> эти каналы диссоциации отсутствуют); соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.





**Рис. 49.** Кривые эффективного выхода ионов  $(M-H)^-$  (а); кривые эффективного выхода ионов  $(M-COH)^-$  (б) из масс-спектров ОИ РЗЭ  $BD^{1,3-6,13}$ ; соединения расположены в порядке убывания активности сверху вниз.

Таблица 12

Характерные энергии подобных РС в активных и неактивных БД. В левой колонке приведены каналы диссоциации, по которым идентифицировано данное РС.

Канал диссоциации	E <sub>эл</sub> (эВ)	
	Активные БД	Неактивные БД
Br <sup>-</sup> (M-HCl) <sup>-</sup> (M-HBr) <sup>-</sup>	3 – 3,3	4,0 – 4.5
Cl <sup>-</sup> (M-H) <sup>-</sup> (M-Br) <sup>-</sup> (sh.) (M-Cl COH) <sup>-</sup> (M-Br COH NH) <sup>-</sup>	4.0	5.0-5.5
(M-Br) <sup>-</sup> (M-Br COH) <sup>-</sup>	4.8	5.6
(M-COH) <sup>-</sup>	5.4	6.0

Таблица 13

Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов БД<sup>2,4,5,9,13</sup>; I<sub>отн</sub> – относительная интенсивность ионов (%); в скобках – E<sub>эл</sub> – энергия максимума КЭВ (эВ).

Соединение	БД <sup>2</sup>	БД <sup>4</sup>	БД <sup>5</sup>	БД <sup>9</sup>	БД <sup>13</sup>
Активность (относ. ед.)	0.5	0.106	0.09	0.002	~ 0
Канал диссоциации	I <sub>отн</sub> (E <sub>эл</sub> )				
M <sup>-</sup>	120 (0)	12,5 · 10 <sup>4</sup> (0)	1,2 · 10 <sup>3</sup> (0)	5,7 · 10 <sup>3</sup> (0)	10,5 · 10 <sup>3</sup> (0)
(M-H) <sup>-</sup>	112 (1.15) 50 (4.2) 20 (7.3)	99 (1.15) 50 (4.5) 37 (7.9)	110 (1.3) 82 (5.1) 88 (~ 8)	120 (1.65) 140 (5.5) 167 (8.9)	-
(M-NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	-	23 (0) 0.6 (1.2 – 1.8) 0.5 (5)	-	-
(M-COH) <sup>-</sup>	200 (0.4) 100 (5.45)	38 (0.1) 100 (5.9)	100 (5.9)	100 (6.6)	500 (0) 100 (5.9)
(M-COH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	-	0.4 (0)	228 (0)	3750 (0)

$(M-R^1)_- + (M-R^2)_-$	$62.5 \cdot 10^4$ (0.1) $3.3 \cdot 10^3$ (3.5)				325 (0.25) 275 (3-3.5) 125 (6.6)
$(M-R^1)_-$	see $(M-R^1)_-$ $+(M-R^2)_-$	50 (1.35) 275 (3.6) 50 (6.5 - 6.8)		-	see $(M-R^1)_-$ $+(M-R^2)_-$
$(M-HR^1)_-$ $+$ $(M-HR^2)_-$	$15 \cdot 10^5$ (0) 2940 (3.5) 5590 (7) 5600 (8.8- 0.1)				1800 (0.25) 1500 (3.25)
$(M-HR^1)_-$	See $(M-HR^1)_-$ $+$ $(M-HR^2)_-$	150 (1.1) 1250 (3.5)		110 (0) 27 (3.85)	See $(M-HR^1)_-$ $+$ $(M-HR^2)_-$
$(M-R^1 CO)_-$	87 (0) 375 (5.25)	375 (4.65)			-
$(M-HR^1 CO)_-$	-	812 (4.8)			-
$(M-R^2)_-$	See $(M-R^1)_-$ $+(M-R^2)_-$				See $(M-R^1)_-$ $+(M-R^2)_-$
$(M-HR^2)_-$	See $(M-HR^1)_-$ $+$ $(M-HR^2)_-$				See $(M-HR^1)_-$ $+$ $(M-HR^2)_-$
$(M-HR^2 H)_-$	$7.1 \cdot 10^3$ (3.5)				-
$(M-HR^2 CO)_-$	138 (0.1) 525 (5.25)				-
$(M-HR^2 COH)$	425 (0.1) 500 (5.2)				-
$(M-HR^2 COH_2)$	210 (6.0)				-
$(M-R^1 HR^2)_-$	1750 (0) 4250 (0.7) 4625 (3.5) 375 (6.5)				-
$(M-HR^1 HR^2)_-$	7500 (0) 2000 (0.7) 7920 (3.45)				-
$(M-HR^1 HR^2 CO)_-$	95 (0.6) 275 (5.25)				-
$(M-HR^1 HR^2 COH)_-$	175 (0.6) 575 (5.3)				-
$(M-R^1 COH)$	-	75 (4.35)			-

$\text{NH}^-$					
$(\text{M-COH NH})^-$	-	-	$\begin{matrix} 9 (6.4) \\ 8 (8.2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 15 (\sim 6.5) \\ 11 (9 - \\ 10) \end{matrix}$	-
$(\text{M-CO CH}_2 \\ \text{Ph})^-$	-	-	$\begin{matrix} \sim 5 (6.5) \\ -7.5) \end{matrix}$	0.25 (7.2)	-
$(\text{R}^1)^-$	$(\text{R}^1)^- \overset{\text{See}}{+} (\text{R}^2)$	$\begin{matrix} 15400 (0.8) \\ 7925 (3.5) \end{matrix}$		-	$(\text{R}^1)^- \overset{\text{See}}{+} (\text{R}^2)$
$(\text{R}^1)^- + (\text{R}^2)^-$	$\begin{matrix} 17 \cdot 10^4 (0) \\ 37 \cdot 10^3 (3.6) \end{matrix}$				$\begin{matrix} 7 \cdot 10^3 (0.35) \\ 1575 (3.2) \end{matrix}$

Таким образом, при исследовании БД, первые два этапа задачи «строение молекулы – активность» (согласно схеме 4 из § 6.4) выполнены. То есть, во-первых, получены спектры, и, во-вторых, среди спектральных характеристик найдена та, которая коррелирует с величиной активности изученных соединений. Теперь на повестку дня выходит третий этап: установление того параметра строения самой молекулы, который порождает эту спектральную особенность.

## § 7.2. Конформеры бензодиазепинов

Дестабилизация максимумов КЭВ на шкале энергии в неактивных БД обусловлена расщеплением в них максимума КЭВ на два с преобладанием в этих соединениях по интенсивности второго максимума. Задача состоит в том, чтобы определить, чем вызвано это расщепление. В принципе можно было бы предположить два альтернативных объяснения этого явления. Первое: расщепление, например, пика ионов  $\text{Vg}^-$  на два максимума могло быть обусловлено расщеплением по энергии в неактивных БД двух РС, которые в активных БД вырождены по энергии. Второе – наличием в БД двух неэквивалентных конформеров, один из которых активен ( $\text{C}^1$ ), а другой ( $\text{C}^2$ ) – нет, причем, в этом случае одно и то же РС должно иметь в  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  разные энергии: в активном конформере – меньшую, а в неактивном – большую. И,

таким образом, первый, меньший по энергии максимум КЭВ в спектре, должен относиться к первому конформеру –  $C^1$ , а второй, более высокоэнергетичный, – ко второму,  $C^2$ . И в каждом БД тогда имеется смесь двух конформеров в определенном количественном соотношении, и если доля второго, неактивного конформера  $C^2$  в БД достаточно велика, этот БД оказывается неактивным. Из двух альтернатив в настоящей работе была выбрана вторая по нескольким причинам. Кроме того, что за нее говорит наличие аналогичного второго максимума на других КЭВ, основным доказательством «конформационной» версии была температурная зависимость КЭВ (Приложение). В отношении КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ БД были проведены многочисленные исследования Т-зависимости, которые показали, что соотношение разных максимумов КЭВ меняется при изменении температуры образца. Этот факт указывает на то, что у молекулы БД действительно имеется два неэквивалентных в смысле электронного строения конформера, отделенных друг от друга небольшим барьером и находящихся в динамическом равновесии друг с другом.

Основанием для изучения температурных эффектов в подобных случаях служит хорошо известный факт [294], что если у молекулы имеется несколько конформеров, находящихся в динамическом равновесии, количественное соотношение ( $N_1/N_2$ ) любых двух из них (независимо от их общего числа), определяется по формуле:

$$N_1/N_2 = e^{-\Delta E/kT},$$

где  $\Delta E = E_1 - E_2$  – разница полных энергий двух конформеров,  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Согласно уравнению, при повышении температуры молекулы доля менее устойчивой формы должна возрасти. Соответственно, должна возрасти и относительная интенсивность спектрального пика этого менее устойчивого конформера, в данном случае – интенсивность пика РС, в результате чего при повышении температуры образца будет наблюдаться, изменение формы «суммарной» КЭВ.

(«Суммарной» – значит происходящей от наложения двух КЭВ от двух разных конформеров.) Аналогичная T-зависимость была подробно исследована и обнаружена с теми же результатами также для ФЭ спектров БД и для УФ спектров [не опубликовано].

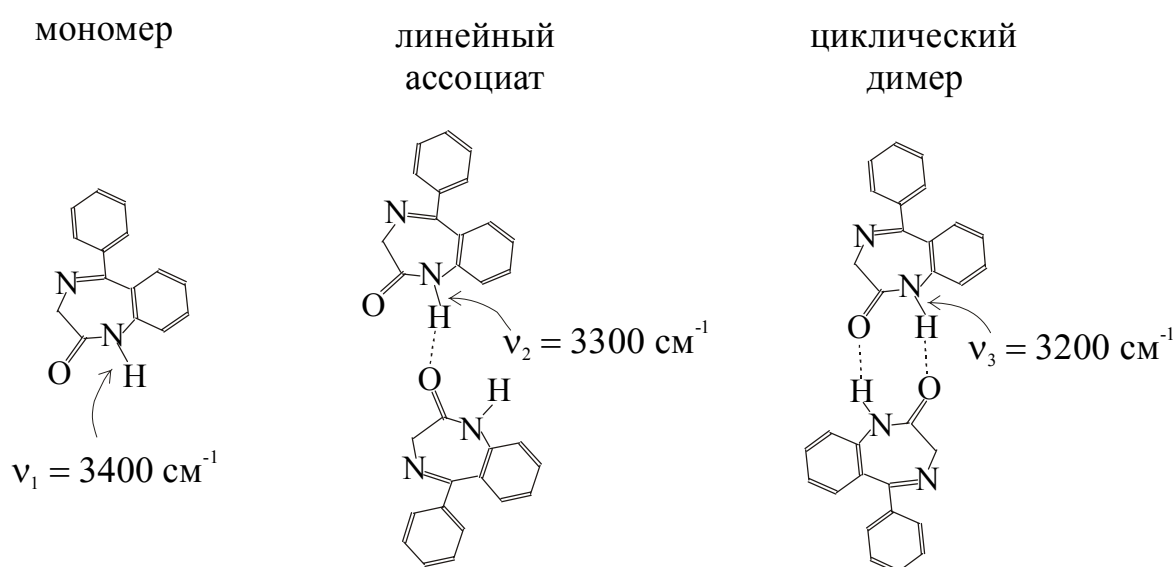
Учитывая известный факт участия молекулы БД в процессе инверсии семичленного гетероцикла [256], из T-зависимости спектров БД следует, что  $C^1$  и  $C^2$  реализуются в процессе инверсии и являются, по-видимому, ничем иным, как псевдованной, которая характеризуется, как известно, *цис*-положением N-H и C=O групп ( $C^1$ ) и псевдокреслом с *транс*-положением этих групп ( $C^2$ ).



Оба конформера найдены в квантово-химических расчетах, выполненных разными методами, как *ab initio*, так и различными полуэмпирическими (MNDO, AM1, PM3), как равновесные геометрии с минимумом на кривой полной энергии.

С другой стороны, из самого факта T-зависимости спектров БД на самом деле еще не следует с абсолютной однозначностью, что  $C^1$  и  $C^2$  – действительно конформеры семичленного гетероцикла, а не связаны с другой возможностью конформационных превращений молекулы БД: с разными равновесными положениями угла кручения вокруг C-C связи бензольного кольца С. Доказательства того, что  $C^1$  и  $C^2$  – конформеры именно семичленного гетероцикла были получены двумя путями. Во-первых, была исследована T-зависимость спектров (МСОИ РЗЭ, ФЭС и УФ) БД<sup>16,17</sup>, не содержащих в своей структуре бензольного кольца С, которая также была установлена. И, во-вторых, тому были получены прямые доказательства И.А. Прокопенко методом ИК-спектроскопии [295], откуда, по наличию

соответствующих частот колебаний N-H связи, следует, что в растворах БД, помимо мономеров и линейных ассоциатов, образуются и циклические димеры (рис. 50). Последние могут образоваться только при *цис*-положении N-H и C=O групп, то есть, только в конформации *псевдованны*  $C^1$ , и именно это обстоятельство выявило, во-первых, присутствие у молекул БД обеих конформаций семичленника, и, во вторых, четкую связь между этими конформациями и активностью БД. Было обнаружено, что в ИК спектрах всего имеющегося ряда БД наблюдается закономерность: чем меньше активность соединения, тем меньше в ИК спектре интенсивность полосы циклического димера. А это означает, что чем меньше активность БД, тем меньше у него *псевдованны*  $C^1$ .



**Рис. 50.** Формы ассоциатов БД в растворах. Частоты колебаний связи N-H в молекуле БД, находящейся в форме мономера, линейного ассоциата и циклического димера по данным ИК спектроскопии [285].

И это, конечно, означает также, что чем меньше активность БД, тем больше, соответственно, доля *псевдокресла*. Тем самым была доказана справедливость вообще всей концепции, полученной первоначально из МСОИ РЗЭ БД [283–293], что в БД имеется два неэквивалентных

конформера семичленного гетероцикла, один из которых – *псевдованна* ( $C^1$ ), а второй – *псевдокресло* ( $C^2$ ), что активным является только *псевдованна*, *псевдокресло* же активностью не обладает, и поэтому чем больше у данного БД количественная доля *псевдокресла*, тем меньше активность БД, вплоть до полной ее потери.

Обобщая это рассмотрение, можно подвести некоторый итог, что проведенный третий этап решения задачи «строение молекулы – активность» привел к установлению молекулярного параметра, связанного с той спектральной характеристикой, которая коррелирует с активностью (т.е. с дестабилизацией РС в неактивных БД). И таковым молекулярным параметром оказалась конформация. Результат полностью соответствует всем общепринятым представлениям о роли конформации в механизме связывания подобных молекул с рецептором (по хорошо известному принципу «ключ – замок»), и потому он, казалось бы, должен был бы поставить точку в решении проблемы «строение молекулы – активность» для БД. Однако, дальнейший анализ ситуации с конформерами БД привел к определенным сомнениям. Таковые заключаются в следующем. Во-первых, нет количественной корреляции между соотношением  $N(C^1)/N(C^2)$  и активностью БД. Действительно, в неактивном БД<sup>12</sup>, например, количества  $C^1$  и  $C^2$  сопоставимы:  $N(C^1)/N(C^2) \approx 1$ , а значит, у БД<sup>12</sup> псевдованны только вполовину меньше, чем, например, у высокоактивного БД<sup>3</sup>, где ванна по количеству полностью доминирует. Но активность БД<sup>12</sup> никак не в два раза меньше, чем активность БД<sup>3</sup>, – она просто вообще отсутствует. Есть и другие неясные моменты, например, тот факт, что очень разные по своему пространственному строению активные молекулы, принадлежащие к разным классам соединений, легко связываются с одним и тем же рецептором (в том числе с бензодиазепиновым) и проявляют при этом высокую активность, которая, получается, мало зависит от их пространственного строения, в то же время, молекулы с очень близкими конформациями (как, например,  $C^1$  и  $C^2$

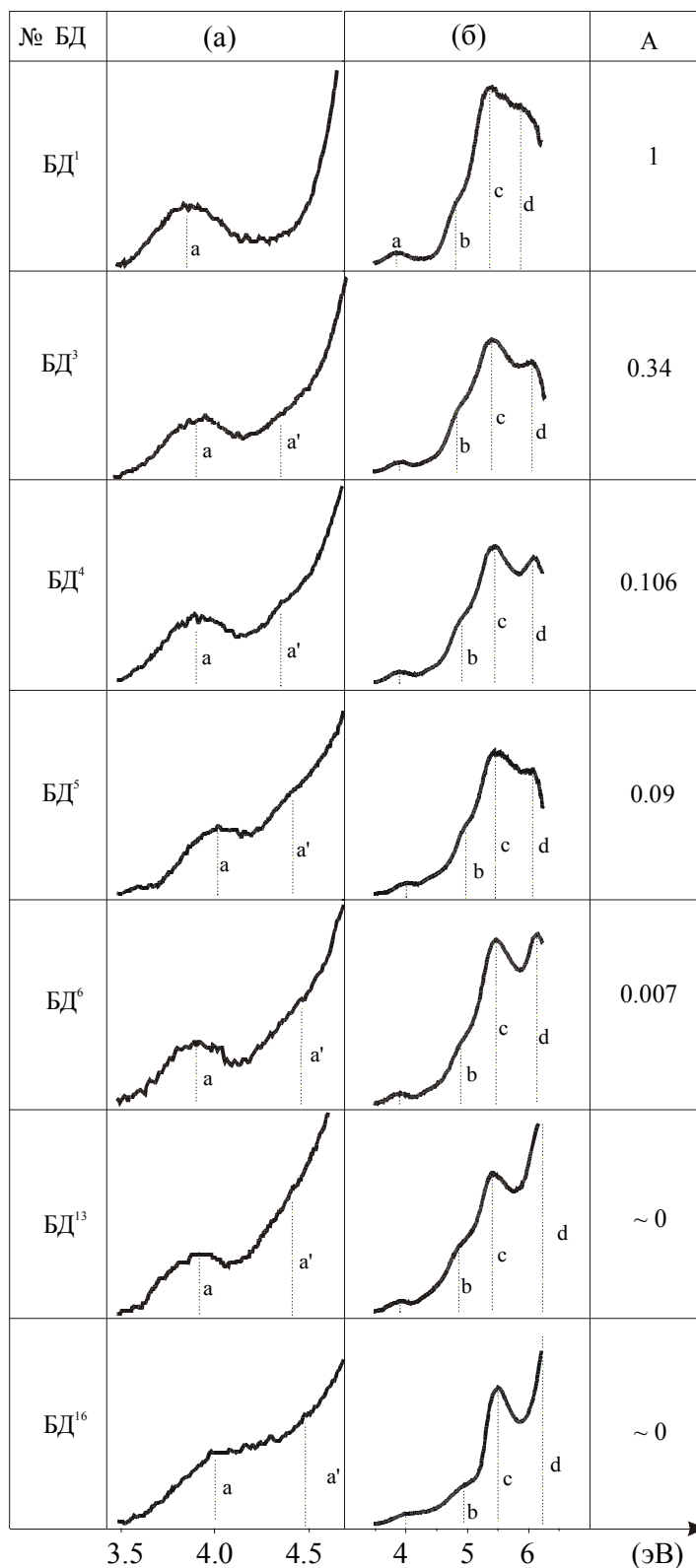


молекулы БД) очень сильно отличаются по активности. И это заставляет предположить, что пространственное строение молекулы, возможно, является не единственным свойством биологически активной молекулы, определяющим молекулярный механизм ее действия. Очевидно, есть еще одно такое свойство, которое, помимо пространственного строения молекулы, также существенно для механизма активности. Таковым может быть только электронное строение молекулы. На этом основании, с целью выявления такого электронного фактора, определяющего, наряду с конформацией, механизм действия молекулы БД, было обращено внимание на то, что с выделенной спектральной характеристикой (дестабилизацией РС), кроме конформации, связана еще одна молекулярная характеристика, а именно – энергия электронного перехода в молекуле БД. Поскольку ранее было установлено, что рассмотренные РС относятся к МР, у которых материнскими являются электронно-возбужденные синглетные состояния нейтральной молекулы, то эта интерпретация РС позволяет сформулировать, что дестабилизация РС в неактивных БД означает ни что иное, как аналогичную дестабилизацию в неактивных БД электронно-возбужденных синглетов. Конечно, именно изменение конформации молекулы БД от  $S^1$  к  $S^2$  приводит к этой дестабилизации, но, взглянув на ситуацию несколько иначе, можно заметить, что эту дестабилизацию можно рассматривать не просто лишь как признак второго конформера, а как самостоятельный фактор, имеющий собственное значение для механизма активности, для которого конформация – всего лишь обстоятельство, обеспечивающее эту самую дестабилизацию. Или, другими словами, конформация играет не главную роль, а подчиненную: она имеет значение, но лишь в качестве того фактора, который обеспечивает основное свойство молекулы, непосредственно влияющее на механизм активности – на энергии электронных переходов. И если это так, то тогда, очевидно, на первый план во всей работе выходит УФ спектроскопия, поскольку она непосредственно регистрирует электронные

переходы. А в самих УФ спектрах, например, тех же БД, должна повторяться корреляция, аналогичная той, что наблюдается в МСОИ РЗЭ, между активностью и теперь уже синглетами (S) нейтральной молекулы. Рассмотрение УФ спектров БД с этих позиций, приведенное в следующем параграфе, полностью подтверждает выдвинутые предположения. В УФ спектрах БД, что показано в следующем параграфе, ясно видна аналогичная взаимосвязь энергий переходов (определяемых конформацией) и активностью БД [296]. Но, кроме того, в подтверждение всей предложенной концепции о роли электронных переходов в механизме нейроактивности, из анализа УФ спектров БД следуют и некоторые другие выводы, касающиеся процессов, протекающих в самой биомембране в области ионных каналов и рецепторов, что также изложено в последующих разделах.

### § 7.3. Взаимосвязь активности бензодиазепинов с энергиями электронно-возбужденных синглетов нейтральной молекулы

УФ спектры БД<sup>1,3-6,13,16</sup> представлены на рис. 51 и в табл. 14 [296]. Энергии полос фотопоглощения в табл. 14 даны как в нм, так и в эВ, а на рис. 51 использована шкала в эВ. Представление УФ спектров в эВ было продиктовано необходимостью их сопоставления с масс-спектами ОИ РЗЭ. БД на рис. 51, как обычно, расположены по порядку убывания активности (сверху вниз по колонке). Из рис. 51 видно, что УФ спектры изученных соединений состоят из нескольких полос, обозначенных как **a**, **b**, **c** и **d**, и по мере уменьшения активности в ряду БД наблюдается тенденция роста относительных интенсивностей ( $I_{отн}$ ) более высокоэнергетичных полос. В его



**Рис. 51.** УФ спектры БД<sup>1,3-6,13,16</sup>; колонка (а) – длинноволновая часть спектра в увеличенном масштабе. БД расположены в порядке убывания активности сверху вниз.

длинноволновой части, которая представлена в увеличенном масштабе в колонке (a) рисунка 51, справа от первой полосы a можно видеть «плечо» a', которое становится все более интенсивным по мере падения активности в ряду. Аналогичная закономерность проявляется также на полосе d (рис. 50, колонка «б»), которая у активных БД<sup>1,3-5</sup> по интенсивности меньше, чем полоса c, и заметно превышает ее у неактивных ВД<sup>6,13,16</sup>. Количественное выражение описанного явления дано в табл. 14 (колонка «I<sub>отн</sub>»), где приведены интенсивности каждой полосы по отношению к «предыдущей» т.е. – к более длинноволновой: a'/a, b/a, c/b и d/c. Из табл. 14 можно видеть, что отношения a'/a, c/b и d/c увеличиваются в ряду от БД<sup>1</sup> к БД<sup>13</sup>, что соответствует росту величин I<sub>отн</sub> высокоэнергетических полос по отношению к низкоэнергетическим. И хотя отношение b/a не проявляет четко выраженной закономерности, что объяснено ниже, можно заключить, что в УФ спектрах БД имеется корреляция с активностью того же типа, что и в МСОИ РЗЭ, когда падение активности в ряду БД сопровождается смещением интенсивностей полос в сторону больших энергий.

Таблица 14

Энергии (эВ и нм) полос фотопоглощения a, a', b, c и d УФ спектров БД<sup>1,3-6,13,16</sup> (рис. 50); I<sub>отн</sub> - относительные интенсивности полос.

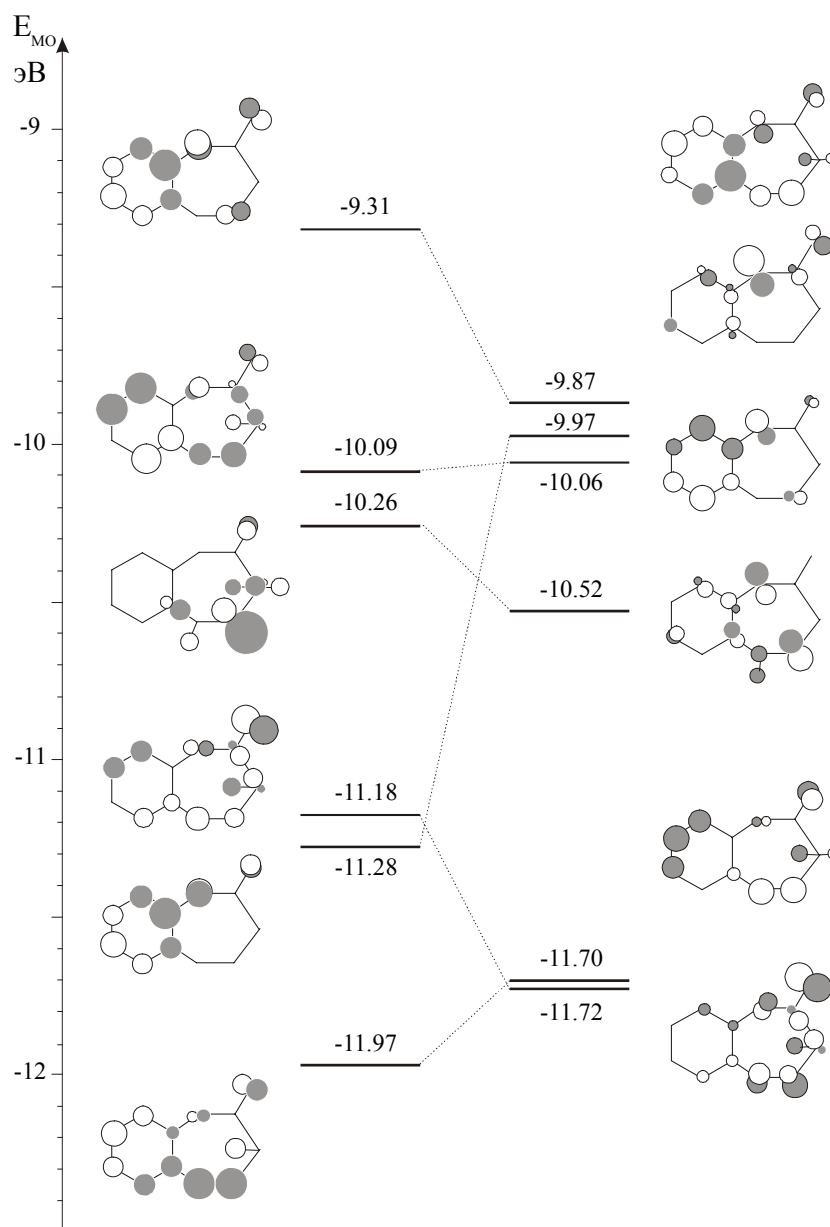
Band	ВД	E (eV)	E (nm)	I <sub>rel</sub>	
a	I	3.85	322.34	-	
	II	3.9	318.21	-	
	III	3.9	318.21	-	
	IV	4.02	308.71	-	
	V	3.9	318.21	-	
	VI	3.91	317.39	-	
	VII	4.0	310.25	-	
					a'/a
	I	-	-	-	0.0
	II	4.35	285.29	285.29	1.0
III	4.35	285.29	285.29	1.2	

<b>a'</b>	IV	4.42	280.77	1.6
	V	4.45	278.88	1.7
	VI	4.41	281.40	2.1
	VII	4.48	277.01	1.1
				<b>b/a</b>
<b>b</b>	I	4.82	257.47	6.8
	II	4.84	256.40	6.7
	III	4.91	252.75	5.6
	IV	4.98	249.20	5.4
	V	4.9	253.26	6.5
	VI	4.86	255.35	6.1
	VII	4.95	250.71	3.9
				<b>c/b</b>
<b>c</b>	I	5.37	231.10	2.73
	II	5.4	229.81	2.01
	III	5.44	228.12	2.10
	IV	5.47	226.87	2.20
	V	5.47	226.87	2.46
	VI	5.41	229.39	2.14
	VII	5.5	225.64	3,35
				<b>d/c</b>
<b>d</b>	I	5.87	211.41	0.89
	II	6.06	204.78	0.83
	III	6.07	204.45	0.90
	IV	6.08	204.11	0.91
	V	6.13	202.45	1.03
	VI	> 6.21	< 200	>1.46
	VII	> 6.21	< 200	>1.27

Наблюдаемая в УФ спектрах БД корреляция спектральных характеристик с активностью, так же, как и в случае МСОИ РЗЭ хорошо вписывается в концепцию двух конформеров молекулы БД – *псевдованны*  $C^1$  и *псевдокресла*  $C^2$ , а сам УФ спектр данного БД, аналогично масс-спектру ОИ РЗЭ, представляет собой, таким образом, сумму двух спектров, происходящих от двух разных конформеров:  $C^1$  и  $C^2$ . При этом, как на то указывают результаты квантово-химических расчетов электронных спектров,

несколько первых синглетных переходов в  $S^2$  сильно дестабилизированы, по сравнению с аналогичными переходами в  $S^1$ . Поэтому и наблюдается такое явление, когда увеличение вклада  $S^2$  в суммарный УФ спектр приводит к «перекачке» спектральной интенсивности в сторону больших энергий, в коротковолновую область. А поскольку  $S^2$  не обладает активностью, то в результате наблюдается корреляция по принципу: чем меньше активность БД, тем больше относительные интенсивности высокоэнергетичных, коротковолновых полос УФ спектров. Что касается соотношения  $\mathbf{b}/\mathbf{a}$ , то оно несколько выпадает из закономерности ввиду того, что в полосу  $\mathbf{b}$  «вливаются» пики от обоих конформеров.

Причина дестабилизации синглетных переходов в  $S^2$  обусловлена стабилизацией в конформере  $S^2$  высшей ЗМО (рис. 52), с которой, по результатам отнесения синглетных переходов из УФ спектров БД (§ 5.8, рис. 43) связаны два самых низкоэнергетичных перехода в молекуле ВД ( $S_1$  и  $S_3$ , рис. 43). Выше (§ 5.7) было показано, что высшая ЗМО в БД представляет собой  $\pi$ -орбиталь бензольного кольца А приближенной симметрии  $b_1$  (рис. 52). На рис. 52 и далее в тексте она обозначена как  $\pi (b_1^A)$ . В конформере  $S^1$  группы NH и CO находятся в *цис*-положении относительно друг друга, связь N-H лежит почти в плоскости кольца А, неподеленная пара электронов атома N амидной группы ( $n_N^1$ ) в результате находится в сопряжении с  $\pi$ -системой бензольного ядра А. Поэтому там орбиталь  $\pi(b_1^A)$  взаимодействует с  $n_N^1$  и дестабилизуется. В конформере  $S^2$  группа NH находится в *транс*-положении по отношению к группе CO и в силу этого расположена почти перпендикулярно к плоскости кольца А. Поэтому там  $n_N^1$  лежит практически в плоскости бензольного кольца А и, следовательно, с орбиталью  $\pi (b_1^A)$  не взаимодействует. Это приводит к тому, что в  $S^2$  орбиталь  $\pi (b_1^A)$  сильно стабилизирована, по сравнению с ее положением в  $S^1$ . Как видно из рис. 52, эта стабилизация в расчете РМЗ, например, составляет 0.56 eV. Именно эта



**Рис. 52.** Молекулярные орбитали БД<sup>16</sup> в конформациях псевдованны (слева) и псевдокресла (справа) из расчета РМЗ.

стабилизация высшей ЗМОл ( $b_1^A$ ), обусловленная выходом из сопряжения с  $n_N^1$ , и приводит к таким грандиозным изменениям в спектрах БД, как МС ОИРЗЭ, УФ-, а также ФЭ-спектрах, при увеличении доли в данном БД конформации псевдокресла. Надо заметить, что данные по T-зависимости ФЭС БД [не опубликовано], наряду с аналогичными данными по МСОИ РЗЭ и УФ, дают основания полагать, что и вторая  $\pi$ -ЗМО:  $\pi$  ( $a_2^A$ ) тоже значительно стабилизируется в  $C^2$ , что не отражает расчет. Поэтому все

синглеты и РС, связанные с ней, также резко «уходят» в *псевдокресле* в область больших энергий.

Интересно отметить, что пространственное строение остова семичленного гетероцикла *псевдованны* БД мало чем отличается от такового *псевдокресла*, и наиболее заметным отличием между ними является положение амидной группы. В то же время, по своему электронному строению  $S^1$  и  $S^2$  отличаются кардинально. И если учесть, что также кардинально они отличаются друг от друга и по уровню активности, то связь активности именно с электронными факторами кажется очень вероятной.

#### § 7.4. Электронные переходы и нейроактивность

Таким образом, предполагается, что молекулярный механизм биологической активности БД связан с синглетными электронными переходами определенных энергий. И если в каком-то БД эти энергии резко смещены на шкале энергии (в  $S^2$ ), то такой БД активностью не обладает. И тогда логически следует из сказанного, что и сама ванна БД может иметь несколько отличающуюся в ряду активность: если в ней самой будет смещение энергий переходов. Но, ввиду того, что в *псевдованне* такое смещение, как правило, невелико, то и активность она полностью не потеряет, а только несколько изменится ее величина. Из **табл. 14** можно видеть, что такая закономерность действительно имеется, так как энергии полос, принадлежащих  $S^1$  (**a** и **b**) слегка дестабилизируются по мере падения активности в ряду БД. И даже более того, полосы **c** и **d**, имеющие вклады от обоих конформеров, подчиняются такой же закономерности. Таким образом, можно заключить, что активность молекулы ВД, видимо, действительно зависит от энергий ее электронных переходов. Сами же энергии зависят, в свою очередь, от двух факторов. Первый из них сильный – конформация. Он значительно смещает энергии переходов в конформере  $S^2$  так, что последний



вообще теряет активность. И второй фактор более слабый – влияние заместителей в активном конформере  $S^1$ . Энергии переходов в  $S^1$  изменяются в ряду БД незначительно, сохраняя активность молекулы, но все же оказывая определенное воздействие на ее величину. В итоге активность данного представителя ряда ВД является результатом наложения этих двух факторов: количественного соотношения  $S^1$  и  $S^2$  и энергий переходов в  $S^1$ .

Полученные выводы о связи синглетных электронных переходах в БД с величиной их активности приводит к ряду предположений: во-первых, о механизме биологического действия самих БД и других подобных им нейроактивных соединений; и, во-вторых, о некоторых естественных процессах, протекающих в области биомембраны на молекулярном уровне, с в которые «вмешиваются» молекулы таких экзогенных лигандов, как БД. Рассмотрению этих вопросов посвящена следующая глава.

## Глава VIII. СИНГЛЕТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕЙРОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ДИНАМИКА СЕЛЕКТИВНОГО ИОННОГО ТРАНСПОРТА ЧЕРЕЗ БИОМЕМБРАНУ

Из вышеприведенного анализа данных по БД вытекает гипотеза, что электронные переходы определенных энергий в молекулах БД задействованы в механизме их биологического действия. Но она имеет смысл только в том случае, если ответить на вопрос, каким образом механизм биологической активности молекулы БД может зависеть от величин энергии ее электронного возбуждения, а также, откуда в организме может взяться источник энергии для такого процесса?

### § 8.1. Источник энергии электронного возбуждения молекул в области рецепторов и ионных каналов

Источник энергии, достаточной для электронного возбуждения молекулы, в организме в принципе существует. Он обнаруживается [296], если обратиться вновь к УФ спектрам БД (табл. 14) и сравнить их с табл. 15, где приведены литературные данные об атомах металлов (Mt) [297], которые, как известно, имеются в организме, обеспечивая формирование и передачу нервного импульса в процессе селективного ионного транспорта через мембрану нервной клетки (где главными действующими элементами являются катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ) [304–306]. Сравнение показывает, что энергии синглетных переходов из УФ спектров БД близки по величине к энергиям ионизации атомов Me ( $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$ ), представленных в табл. 15. А именно: полоса **a** ( $\sim 3.9 \text{ eV}$ ) близка к ЭИ атома Cs ( $\text{ЭИ}_{\text{Cs}} = 3.89 \text{ eV}$ ); полоса **a'** ( $\sim 4.35 \text{ eV}$ ) – к ЭИ атома K ( $\text{ЭИ}_{\text{K}} = 4.34 \text{ eV}$ ) и Rb ( $\text{ЭИ}_{\text{Rb}} = 4.18 \text{ eV}$ ); полоса **b** – к  $\text{ЭИ}_{\text{Na}}$  ( $\text{ЭИ}_{\text{Na}} = 5.14 \text{ eV}$ ); полоса **c** ( $\sim 5.4 \text{ eV}$ ) – к ЭИ атома Li ( $\text{ЭИ}_{\text{Li}} = 5.39 \text{ eV}$ ); полоса **d** ( $\sim 6.1 \text{ eV}$ ) – к ЭИ атома Tl ( $\text{ЭИ}_{\text{Tl}} = 6.11 \text{ eV}$ ). Очевидно, что в случае присоединения электрона к катиону  $\text{Mt}^+$  выделится квант энергии, равный по величине  $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$ . Он же равен энергии электронного перехода молекулы БД и

потому способен перевести ее (или любую другую молекулу, имеющую соответствующий переход) в электронно-возбужденное состояние.

Таблица 15

Литературные [287] данные об атомах и катионах металлов (Mt); R (Mt) – радиусы атомов (Å); R(Mt<sup>+</sup>) – радиусы катионов (Å); ЭО – электроотрицательность (по Поллингу); ЭИ<sub>Mt</sub> – энергия ионизации атома Mt (эВ); P<sub>Na</sub> – проницаемость натриевых каналов для катиона Mt<sup>+</sup>; P<sub>K</sub> – то же для калиевых каналов.

Mt	R (Mt)	R (Mt <sup>+</sup> )	ЭО	ЭИ <sub>Mt</sub>	P <sub>Na</sub>	P <sub>K</sub>
Li	1.55	0.6	1	5.39	1.1	0.018
Na	1.89	0.95	0.91	5.14	1	0.01
K	2.36	1.33	0.81	4.34	0.083	1
Rb	2.48	1.48	0.80	4.18	0.025	0.91
Cs	2.68	1.69	0.72	3.89	0.016	< 0.91
Tl	1.71	?	1.1	6.11	0.33	2.3

Таким образом, возможный источник энергии, необходимой для электронного возбуждения молекулы БД, установлен. Но, с другой стороны, электронное возбуждение может быть элементом механизма биологического действия БД, скорее всего, только в том случае, если и сам естественный механизм формирования и передачи нервного импульса содержит аналогичный процесс, то есть, включает в себя электронное возбуждение молекул-«участников», причем с теми же энергиями, а значит, и с теми же источниками энергии. Ниже описана соответствующая гипотеза, однако, прежде, чем перейти к ней, необходимо сначала представить краткую информацию о том, что известно в наше время об упомянутых «участниках» этого естественного биологического процесса и о «сцене», где разворачиваются события.

## § 8.2. Ионные каналы биомембраны, селективный ионный фильтр, модель Мак-Киннона

Хорошо известно, что в основе механизма функционирования нервной системы лежит способность нервных клеток продуцировать и передавать электрические сигналы [298, 304–307]. Вся эта деятельность базируется на том, что, во-первых, мембрана живой клетки поляризована (в состоянии покоя разность потенциалов между ее внешней и внутренней сторонами составляет  $\sim 70$  мВ). И, во-вторых, – на том, что этот потенциал время от времени меняется за счет того, что различные ионы, в том числе, катионы основных металлов  $K^+$  и  $Na^+$  проходят через мембрану внутрь или наружу клетки по различным ионным каналам, которых имеется огромное разнообразие, в процессе так называемого селективного ионного транспорта через биомембрану.

Сам же ионный канал представляет собой конгломерат белковых молекул-спиралей, пронизывающих мембрану (которая, в свою очередь, представляет собой липидный бислой) от ее наружной до внутренней стороны. Белковые спирали составлены из определенных последовательностей аминокислотных остатков (АКО). Конгломерат состоит из отдельных субъединиц (в ряде случаев одинаковой конструкции), которые расположены достаточно близко друг к другу и между которыми имеется щель, проход, соединяющий внутриклеточное и внеклеточное пространство. Этот проход и представляет собой канал или, как его иногда еще называют – пору.

Поляризация мембраны обусловлена следующими причинами. С одной стороны, внутриклеточная плазма содержит большое число заряженных частиц, как катионов, главным образом,  $K^+$ , так и анионов. И в «исходном положении», то есть, когда клетка не поляризована, количество катионов и анионов внутри нее равно, и, соответственно, и суммарный заряд внутриклеточной плазмы равен нулю. Но, с другой, в мембране имеются

особые селективные калиевые каналы (K-каналы), по которым внутриклеточные катионы  $K^+$  частично выходят наружу из клетки, во внеклеточную плазму. При этом анионы по этим каналам из клетки выйти не могут. Выход катионов  $K^+$  происходит под давлением градиента их концентрации и продолжается до тех пор, пока это давление не уравновесится возникающим внутри клетки общим отрицательным зарядом и не наступит равновесие. Внутренняя сторона мембраны (равно как и внутриклеточное содержимое) приобретает отрицательный заряд, и между двумя сторонами мембраны (внутренней и внешней) появляется разность потенциалов, равная  $\sim 70$  мВ.

Однако, установившееся равновесие вскоре будет нарушено. Причина в том, что, помимо K-каналов, в мембране имеются и другие, в том числе – натриевые (Na-каналы), такие, например, которые пропускают катионы  $Na^+$  внутрь клетки из внеклеточной плазмы (где катионы  $Na^+$  доминируют). В отличие от K-каналов, они большую часть времени закрыты, но иногда, под воздействием различных факторов они могут открываться. И тогда  $Na^+$  по ним очень быстро и в больших количествах «врывается» в клетку. В результате мембрана деполяризуется, продуцируется так называемый «потенциал действия», за открытие которого Ходжкин и Хаксли [304–306] получили в 1956 г. Нобелевскую премию, и который собственно и является механизмом формирования нервного импульса. Нервный импульс имеет определенную протяженность во времени, но в какой-то момент он завершается и все участники событий должны вернуться в свое исходное положение. В частности, для восстановления исходного состояния клетки и ее мембраны, после завершения потенциала действия включается так называемый  $K,Na$ -насос, который закачивает (уже по другим K-каналам) катионы  $K^+$  обратно внутрь клетки, а катионы  $Na^+$  (также по другим каналам) выкачивает из клетки наружу. Причем, оба ионных тока в течение всего интервала времени работы  $K,Na$ -насоса текут против градиента концентрации катионов, а

каждый из них в определенные моменты – также еще и против поля мембраны.

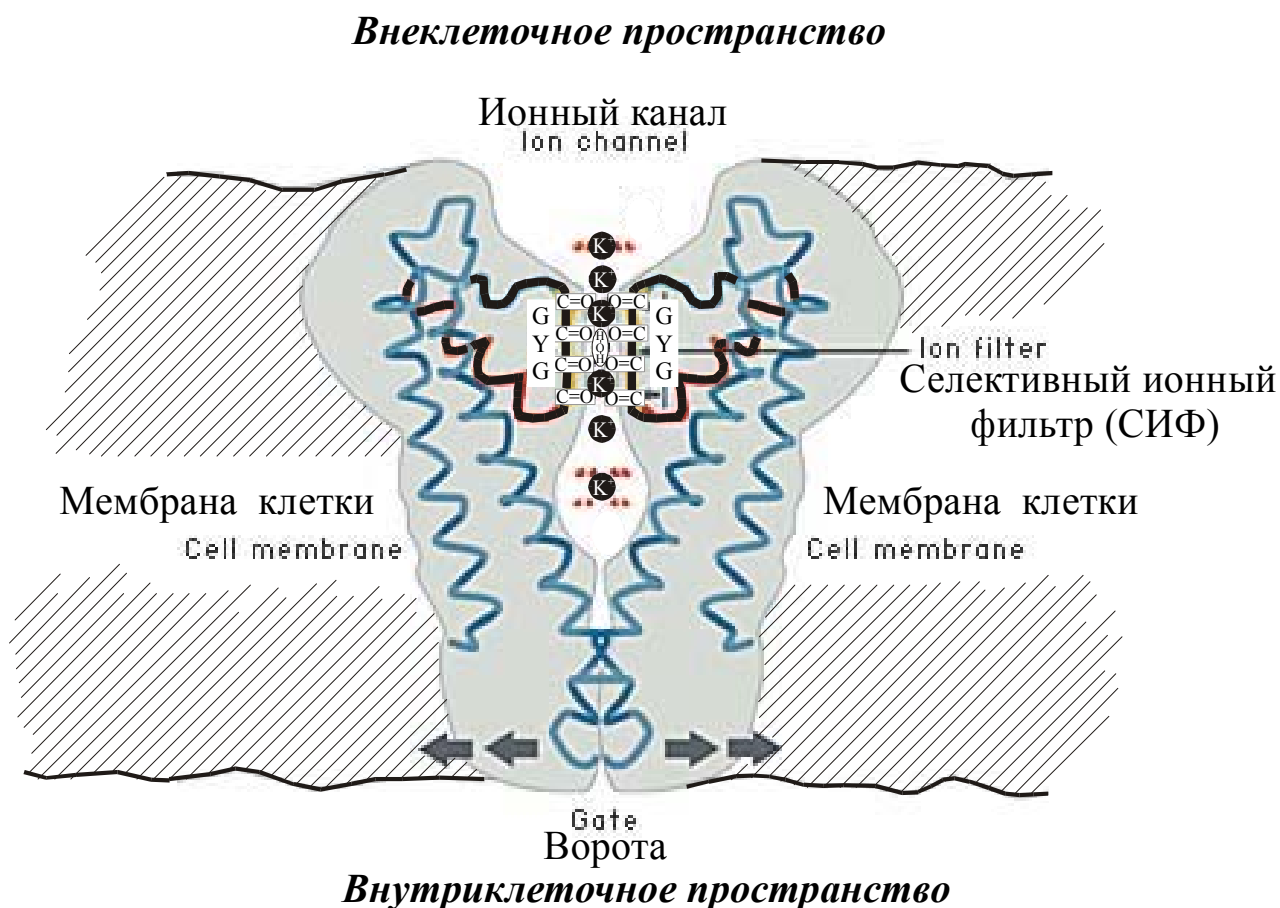
Из приведенного краткого описания видно, что основным инструментом осуществления нервного импульса, функционирования нервной системы является способность ионных каналов к селективному отбору. И в настоящее время также хорошо известно, что избирательность каждого ионного канала обеспечивается присутствием в нем так называемого селективного ионного фильтра (СИФ), «встроенного» в определенном месте внутри поры. Именно СИФ является главным элементом, управляющим ионным транспортом через мембрану клетки.

Для того, чтобы познакомиться с самыми последними достижениями в вопросе об устройстве СИФ и о механизме его действия, имеет смысл в первую очередь обратиться к работам Мак-Киннона [309–323], поскольку в 2003 г. они были отмечены Нобелевской премией именно за концепцию механизма действия СИФ.

Атомная модель Мак-Киннона (модель МК), предложенная им на примере потенциал-зависимого KcsA K-канала для объяснения принципа действия СИФ [309–323] построена на данных рентгено-структурного анализа (РСА) о пространственном строении и аминокислотном составе этого ионного канала, а также на экспериментах по изучению его проводимости при разных концентрациях  $K^+$  и разных потенциалах на мембране. В области изучения строения ионных каналов методом РСА, в том числе и K-каналов, в течение многих лет работало большое число исследовательских групп, и работы Мак-Киннона не являются пионерскими в этой области. Однако, во-первых, он и его группа внесли весомый вклад именно в эти разработки, и, во-вторых, Мак-Киннон выдвинул кроме того свою концепцию СИФ, которая была признана Нобелевским комитетом как наиболее убедительная из множества других, предлагавшихся в разное время многими авторами.

Модель МК вкратце описана ниже, вместе с небольшой информацией о строении потенциал-зависимого калиевого ионного канала.

На **рис. 53** в разрезе по центральной оси канала-поры представлено схематическое (но отражающее пропорции) изображение потенциал-зависимого KcsA K-канала, взятое из работ Мак-Киннона, в том числе,



**Рис. 53.** Потенциал-зависимый калиевый ионный канал и модель селективного ионного фильтра Мак-Киннона [309–311] (Рисунок взят из работы [309] и незначительно отредактирован в соответствии с деталями этой работы.

например, приведенное в ссылке [309]. На рисунке видны две одинаковые пептидные  $\alpha$ -субъединицы (сплошное серое затемнение на **рис. 53**), внедренные в липидный слой мембраны (заштрихованная область на **рис. 53**) и образующие канал-пору общей длины  $\sim 40$  Å. На самом же деле  $\alpha$ -

субъединиц четыре, т.е., как и все потенциал-зависимые каналы, данный является тетрамером. И канал-пора формируется по вертикали в центре между четырьмя одинаковыми по своему аминокислотному и пространственному строению  $\alpha$ -субъединицами. В нижней части канала обозначена особая пептидная конструкция, называемая воротами, которая управляется заряженными фрагментами (не нарисовано) сегмента S6 P-региона – сенсорами (в количестве четырех в K-канале). Под влиянием перепада потенциала на мембране сенсоры приходят в движение и тем самым открывают ворота. Открывается ионный канал, в результате чего катионы  $K^+$ , находящиеся в большой концентрации внутри клетки ( $\geq 100$  мМоль/л, в отличие от малой концентрации катионов  $K^+$  вне клетки  $\leq 5$  мМоль/л) начинают поступать в канал-пору. В середине поры канал уширяется, образуя округлую емкость (cavity)  $\sim 10$  Å в диаметре, в которой находится 50 молекул воды, а затем, ближе к наружной стороне мембраны сужается до радиуса  $\sim 5$  Å. Эта суженная часть и представляет собой фильтр.

Характеристики СИФ всех K-каналов таковы, что он пропускает катионы большого радиуса ( $K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$ ), но практически не пропускает катионы маленьких радиусов ( $Na^+$  и  $Li^+$ ) (табл. 15). При этом ионы проходят фильтр с огромной скоростью в  $10^8$  катионов/сек., которая не зависит от внешних обстоятельств – ни от величины мембранного потенциала, ни от конструкции канала, которых, как уже упоминалось, имеется огромное разнообразие. (Стоит отметить, что та же цифра в  $10^8$  катионов/сек. характеризует и все Na-каналы.) Длина СИФ от cavity до внешней стороны мембраны составляет  $\sim 12$  Å и сформирована следующими АКО: TVGYG (треонин – валин – глицин – тирозин – глицин). Эта последовательность сохраняется почти во всех K-каналах. И хотя T и V в некоторых каналах может иногда заменяться на другие АКО, последовательность GYG сохраняется строго. Данные РСА по строению канала показывают, что в процессе переноса катиона через фильтр, в его канале, на расстоянии 7.5 Å друг от друга и разделенные одной



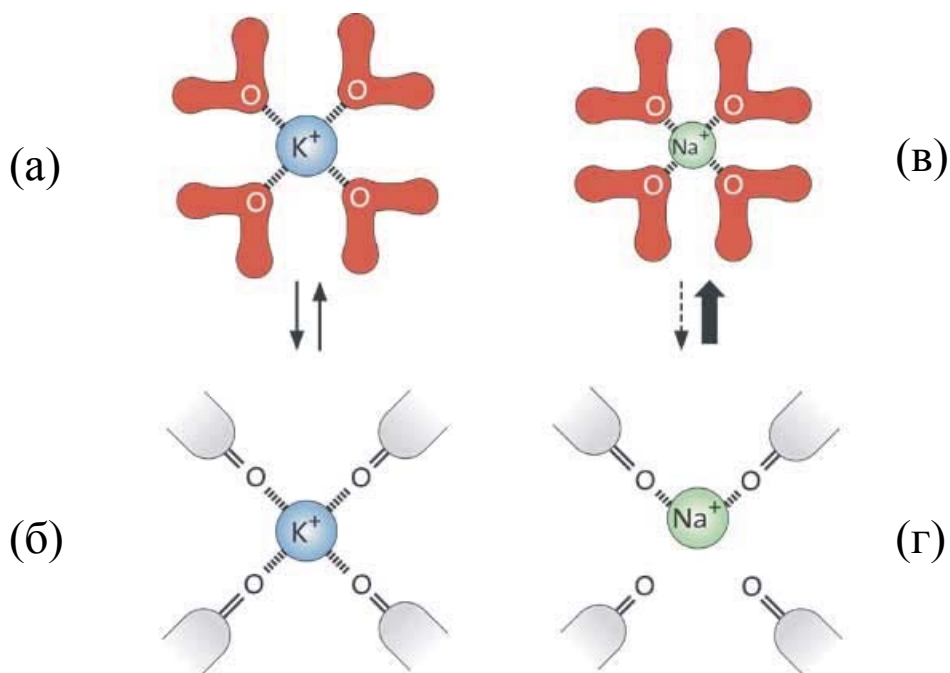
молекулой воды находятся два катиона  $K^+$ . И еще третий катион  $K^+$ , окруженный сольватной оболочкой из молекул воды, - в центре внутренней cavity (концентрация катионов  $K^+ = 2$  мМоль/л) (рис. 53).

Кроме того, что касается конструкции самого канала, Мак-Киннон считает (хотя, как отмечают авторы [309], это прямо не доказано данными РСА из-за недостаточного разрешения приборной техники), что от каждой последовательности TVGYG  $\alpha$ -субъединицы внутрь поры СИФ выступает по пять атомов О: по четыре от карбонильных  $C=O$  групп и по одному от карбоксильной группы, на внутреннем конце канала СИФ (рис. 53). Причем, четыре атома О от однотипных  $C=O$  групп оказываются сближенными на одном уровне, образуя карэ (рис. 54 б). И таких карэ получается пять, так как каждая субъединица поставляет в канал фильтра, как уже говорилось, пять атомов О. В итоге пять карэ создают своеобразный «слоеный пирог», где имеется 4 места связывания для катиона, каждое из которых находится между двумя карэ. Такова «сцена», на которой разворачиваются события, обеспечивающие селективность ионного транспорта через К-канал. Каковы же эти события-процессы?

### § 8.3. Механизм проводимости в модели Мак-Киннона

В модели МК события описываются следующим образом. Когда сольватированный катион стремится занять первое на своем пути в начале фильтра место связывания между двумя карэ, восемь атомов О от этих двух карэ точно попадают на те места, которые в сольватной оболочке катиона занимают восемь атомов О от четырех молекул воды сольватной оболочки. И это оказывается возможным, потому что расстояния между катионом  $K^+$  и атомами О в двух карэ, расположенных одно над другим – сверху и снизу от катиона – такое же (от 2.7 Å до 3.08 Å [313]), как и между катионом  $K^+$  и атомами О в молекулах воды его сольватной оболочки (рис. 54 а). В то же

время, аналогичные расстояния в случае катиона  $\text{Na}^+$  не соответствуют друг другу: расстояния между катионом  $\text{Na}^+$  и атомами О его сольватной оболочки (рис. 54 в) меньше, чем те характерные расстояния 2.7 – 3.08 Å, которые существуют в фильтре. И эти различия в возможности координации атомами О фильтра двух катионов разных металлов имеют решающее



**Рис. 54.** Модель селективного ионного фильтра Мак-Киннона [309–311]. Координация катиона  $\text{K}^+$  атомами кислорода молекулами воды сольватной оболочки (а) и атомами кислорода карбонильных групп фильтра (б); то же для случая катионов  $\text{Na}^+$  (в) и (г), соответственно (Рис. из работы [311]).

значение, так как при подходе сольватированного катиона  $\text{K}^+$  к месту связывания атомы О фильтра замещают атомы О воды сольватной оболочки катиона, чем разрушают таковую, тогда как в случае  $\text{Na}^+$  – нет. А поскольку известно как экспериментальный факт, что катионы проходят через фильтр именно без сольватной оболочки, то это замещение в случае  $\text{K}^+$  и является причиной, почему катионы  $\text{K}^+$ , в отличие от  $\text{Na}^+$ , в дальнейшем получают возможность пройти через фильтр. Именно в этом и состоит причина селективных свойств фильтра ионного канала. После потери сольватной

оболочки в первом на своем пути месте связывания, «оголенный» катион  $K^+$  переходит затем к следующему месту связывания между двумя другими карэ, после чего в итоге выходит из фильтра во внеклеточную плазму.

Еще одна особенность, отмеченная в модели МК, состоит в том, что аминокислотный остов фильтра имеет разные конформации, в зависимости от активного или неактивного состояния канала, связанного с величинами концентрации  $K^+$  [313].

Другой важный вопрос, который неизбежно встает в рамках любой модели СИФ, в том числе и модели МК – вопрос о силах, продвигающих катион  $K^+$  по фильтру. Здесь концепция модели проста: один из двух катионов  $K^+$ , находящихся в фильтре, тот, который ближе к внеклеточному концу поры, выталкивается наружу третьим катионом  $K^+$ , бывшим до этого в центре внутренней cavity, но подошедшим в какой-то момент ко входу поры [312]. То есть, другими словами, продвижение катионов через фильтр в модели МК обусловлено электростатической силой кулоновского отталкивания зарядов  $K^+$  между собой, тех катионов, которые находятся в канале.

#### § 8.4 Недостатки модели Мак-Киннона

1. Группы CO в GYG не выстраиваются одна над другой ни в одной конформации этой аминокислотной последовательности. Очень вероятно, что более близкими к истине являются результаты ранней работы Мак-Киннона [324], где конструкция фильтра представлена только четырьмя карбонильными группами, когда последовательность GYG от каждой порообразующей  $\alpha$ -субъединицы образует острую петлю, направленную внутрь поры, где на самом ее острие выступает карбонильный кислород, в результате чего создается самая узкая часть канала в виде такого «одинокого» карэ. Интересно отметить, что именно такую конформацию для

GYG дает квантово-химический расчет с оптимизацией геометрии по полной энергии (рис.55a), где исходно была заложена  $\alpha$ -спираль данной последовательности, именно та, которая реализуется в действительности по общеизвестным данным РСА ионных каналов, в том числе, и по данным самого Мак-Киннона. И если соединить четыре таких оптимизированных спирали GYG (пока без оптимизации геометрии по полной энергии), можно наглядно представить себе, как выглядит самая узкая часть фильтра (рис. 55 б), которое, очевидно, в литературе называют «кольцом селективности» [325, 326] и которое, вместе с тирозином (Y) обеспечивает функции СИФ.

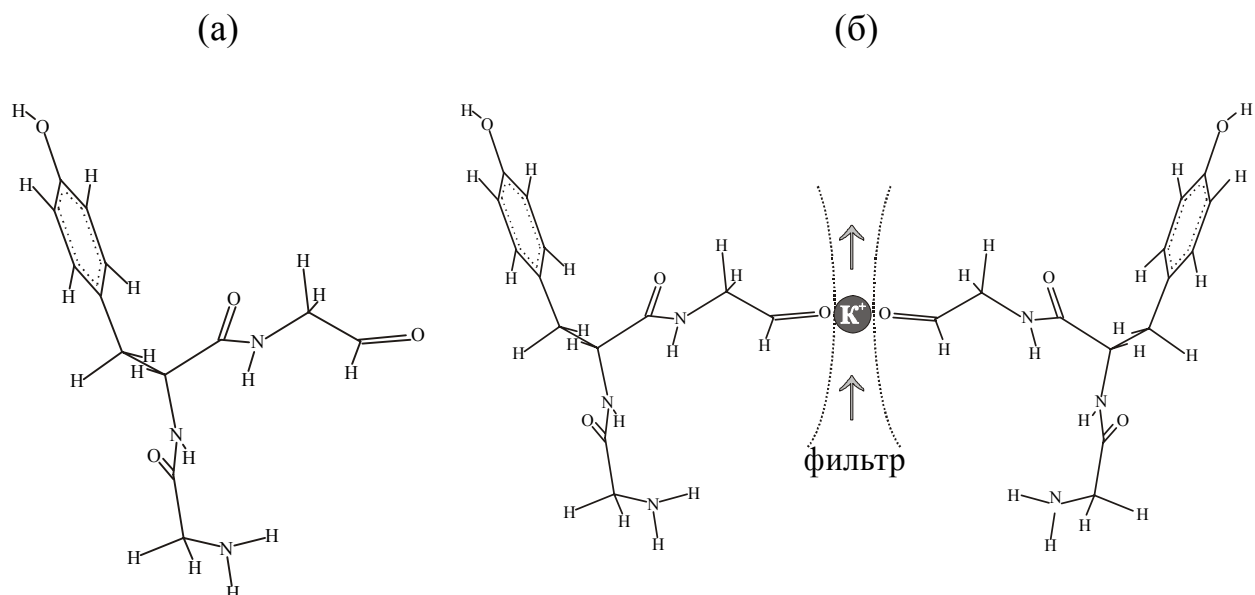


Рис. 55. (а) – оптимизированная по полной энергии  $\alpha$ -конформация аминокислотной последовательности GYG; (б) – предполагаемый вид в разрезе GYG-части фильтра К-канала, альтернативный модели МК.

2. Но если такую оптимизацию провести, со всей очевидностью встанет проблема, что ни четыре атома О карбонильных групп, ни, тем более восемь (и даже два) от четырех  $\alpha$ -субъединиц никак не могут находиться в фильтре на таком же расстоянии друг от друга, как атомы О молекул воды сольватной оболочки катиона  $K^+$ , так как они заряжены отрицательно и отталкиваются друг от друга. Они не могут сами по себе «добровольно» сблизиться так, чтобы образовать вышеописанные карэ именно с этими

точными размерами. И если учесть этот факт, который подтверждается, конечно, и квантово-химическими расчетами, тогда вся модель МК лишается своего главного базиса. В то же время, модель, казалось бы, можно было бы и «спасти», если учесть некоторые другие данные самого Мак-Киннона, полученные в работе [303]. Там было показано, что последовательности АКО фильтра могут находиться в разных конформациях, в зависимости от активного или неактивного состояния канала, связанного с концентрацией  $K^+$ . Возможно, что вышеописанных карэ в фильтре действительно изначально и не существует, и атомы О карбонильных групп в отсутствие катиона разведены друг от друга в разные стороны, именно так, как им то предписывает закон Кулона (получится первая конформация фильтра). Но когда там появляется катион  $K^+$ , он притягивает к себе атомы О карбонильных групп, в результате чего они объединяются вокруг него и подстраиваются под него (вытеснив при этом молекулы воды сольватной оболочки катиона, согласно модели), и в итоге формируется карэ (вторая конформация фильтра). Если все так и происходит, то тогда действительно, фильтр будет иметь одну конформацию, когда канал закрыт, при отсутствии катионов  $K^+$  в фильтре, и другую, когда канал открыт и катионы  $K^+$  имеются в фильтре. Противоречие разрешилось. Но тут же оно порождает другое: если исходной заготовки для приема катиона  $K^+$  из атомов О в фильтре нет, и комплекс с карбонильными атомами О образуется и подстраивается только под подошедший к ним катион  $K^+$ , то тогда почему аналогичный комплекс не может точно так же образоваться и подстроиться, когда в К-канале к карбонильным группам фильтра подходит катион  $Na^+$ ?

3. В модели МК неоднократно повторяется, что транспорт катионов происходит «без затрат энергии». Конечно, это, наверное, просто неточно выраженная мысль. Очевидно, авторы подразумевали «без затрат» – только в области СИФ (12 Å). Это можно понимать так, как если бы система

колебалась в области потенциальной ямы, имеющей плоское дно достаточной протяженности (в  $12 \text{ \AA}$ ) по координате поры. И действительно, если обратиться к другим разделам модели [309, 313], там ясно сказано, что выталкивается катион, ближайший к выходу, из фильтра наружу клетки за счет того, что с другого конца фильтра в него входит третий катион  $K^+$ . То есть, в модели МК, силой, проталкивающей катион через канал, является сила электростатического отталкивания между проходящим катионом и катионами, входящими в канал со стороны внутриклеточного пространства. На первый взгляд, в этом механизме нет ничего невозможного. Но, дело в том, что он противоречит фундаментальным экспериментальным фактам. Первое – скорость прохождения катионов через фильтр не зависит от потенциала на мембране. Этот факт установлен самим Мак-Кинноном с сотр. [312], на основе проведенных экспериментов по измерению проводимости канала в зависимости от разности потенциалов на мембране. В статье [312] сказано (стр. 39, левая колонка, третий абзац сверху):

*“Сравнение данных по проводимости через канал в бислое со структурными данными по каналам в кристалле приводит к важному предположению: что распределение ионов в фильтре, в местах связывания, измеренное в отсутствие движущей силы (при равновесии в кристалле), соответствует токам, измеренным в присутствии движущей силы (т.е., при наличии напряжения, пересекающего бислой). Слабая зависимость проводимости  $Rb^+$  и  $K^+$  от напряжения (то как функция напряжения) доказывает это предположение. То есть, что проводимость, измеренная при 180 мВ, является, в пределах небольших отклонений, равной проводимости, экстраполированной к 0 мВ, где распределение ионов в поре должно приближаться к равновесному распределению. Значит, главное свойство кривой зависимости проводимости от концентрации для K-канала, включая KcsA, являются практически одинаковыми около 0 мВ и при 200 мВ, причем, для обоих ионов:  $K^+$  и  $Rb^+$ .”*

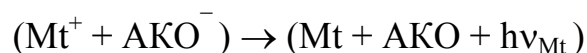
Интересно отметить, что авторы не сомневаются в том, что движущая сила ионного тока, проходящего через фильтр и в итоге через весь канал – разность потенциалов на мембране. Однако, это противоречит факту, который они же сами отмечают, что проводимость канала не зависит от разности потенциалов на мембране. По-видимому, из этой независимости можно сделать только один вывод, что движущей силой, продвигающей катион по каналу является другая сила, а не кулоновская сила электростатического поля мембраны. О том, что движущая сила имеет другую природу, не зависящую от таких внешних обстоятельств, как поле мембраны, говорит и другой вышеупомянутый факт, факт постоянства скорости ионного транспорта через любой канал, составляющей  $10^8$  катионов/сек, причем, постоянна и для одного, данного канала в течение всего интервала времени, пока он открыт и пока по нему идет ионный ток. Сюда же относится и то, что модель МК нельзя применить для K,Na-насоса, который, как уже упоминалось, качает катионы против градиента поля и градиента концентрации. Отсюда со всей очевидностью следует, что движущую силу, проталкивающую катион через фильтр, следует искать в механизме самого фильтра.

4. В модели МК нет роли ароматических колец, в то время как их решающее значение для селективности любого канала общеизвестно [327,328]. Один из самых фундаментальных экспериментальных фактов состоит в том, что тирозин (Y) обязательно присутствует в области фильтра любого K-канала и является главным элементом его селективности, поскольку его замещение на любой другой АКО приводит к потере K-каналом его селективности, его способности пропускать избирательно только катионы  $K^+$ . (Замещение других АКО не приводит к потере каналом селективных свойств.) Из всего вышеизложенного видно, что модель МК никак не объясняет причины такой значимости именно тирозина в свойствах K-канала. Равно, как она не может объяснить и другой фундаментальный

факт: постоянство скорости прохождения катионов через канал, причем не только через данный, при разных условиях, но и вообще любой K-канал, и любой Na-канал. В то же время, в модели, предложенной в настоящей работе и основанной на результатах исследований БД, из которых следует гипотеза о присутствии электронного возбуждения в процессе селективного ионного транспорта, все известные фундаментальные факты имеют естественное объяснение.

### § 8.5. Электронное возбуждение как механизм селективного ионного фильтра

По гипотезе, предложенной в настоящей работе [299–303], селективный ионный фильтр, управляющий ионным транспортом через биомембрану, функционирует за счет того, что при прохождении через него катиона  $Mt^+$  последний образует комплекс с переносом заряда с отрицательно заряженным АКО фильтра:  $(Mt^+ + AKO^-)$ , в результате чего отрицательный заряд переносится на катион  $Mt^+$  и выделяется квант энергии  $h\nu_{Mt} = ЭИ_{Mt}$ :



В то же время, у фильтра имеется также и другой АКО, с ароматическим кольцом ( $AKO^{Ph}$ ) (в калиевом канале это – тирозин Y) у которого есть синглетный электронный переход S с той же самой энергией  $E_S(AKO^{Ph})$ , что и энергия ионизации данного атома металла ( $ЭИ_{Me}$ ) (и, соответственно, – энергия выделившегося кванта  $h\nu_{Mt}$ ). Тогда  $AKO^{Ph}$  поглотит выделившийся квант энергии  $h\nu_{Mt}$  посредством *резонансного безизлучательного* механизма передачи энергии, перейдя в электронно-возбужденное состояние. А в области комплекса, тем временем, произойдут изменения. Во-первых, от катиона отвалится его сольватная оболочка, поскольку теперь это уже не катион, а нейтральный атом. А, во-вторых, ввиду изменения его электронной конфигурации, начнутся геометрические



изменения. Молекулярный комплекс вместе с атомом Me начнет менять свое пространственное положение, без вмешательства каких-либо еще внешних сил. Фрагменты фильтра вместе с Mt повернутся, протолкнув Mt через фильтр. Очевидно, что это и будет тот «насильственный» механизм, двигатель, который обеспечивает проталкивание атома металла Mt через фильтр, в том числе и против поля, и против градиента концентрации. Дальнейшие события должны быть обусловлены ограниченным временем жизни электронно-возбужденного состояния АКО<sup>Ph</sup>. Поэтому через какое-то время АКО<sup>Ph</sup> вернется в основное электронное состояние, отдав квант энергии  $h\nu_{Mt}$  обратно на атом Mt. В результате электрон от атома Mt (который теперь находится уже по другую сторону фильтра) отщепится, вернувшись на прежнее место, на ту АКО, где он был изначально. В результате атом металла снова станет катионом  $Mt^+$ , который, оказавшись теперь на другой стороне фильтра во внешней cavity, заполненной водой, тут же будет облеплен новой сольватной оболочкой. АКО снова станет отрицательно заряженной:  $АКО^-$  и вернется в свое исходное пространственное положение, готовая принять следующий катион  $Mt^+$ . Очевидно, что весь описанный процесс возможен только в том случае, если АКО имеет электронный переход, совпадающий по энергии с величиной  $ЭИ_{Mt}$  данного атома металла, что, по-видимому, и привносит свой вклад в селективность ионного фильтра. А что касается соотношения предложенной концепции и модели МК, то они, очевидно, являются просто взаимодополняющими. То есть, сначала, согласно модели МК, образуется комплекс  $(Mt^+ + АКО^-)$ , а затем, согласно предложенной концепции, комплекс эволюционирует, вовлекая в процесс еще и ароматический АКО<sup>Ph</sup> и только затем завершая свой цикл по транспортировке катиона через фильтр.

Отметим, что описанная в полном объеме концепция (модель МК+электронное возбуждение) находится, в отличие от самой модели МК, в полном согласии со всеми известными фундаментальными фактами,

касающимися прохождения катионов через канал, и не сталкивается с непреодолимыми проблемами чисто *физического* характера. Ниже дан краткий перечень тех фундаментальных экспериментальных данных, известных из области физиологии и касающихся ионного транспорта через ионные каналы клеточной мембраны, которые до сих пор не имеют объяснения, и которые легко интерпретируются с позиций предложенной здесь концепции селективного ионного фильтра.

### **§ 8.6. Проницаемость каналов, энергии ионизации атомов металлов и полосы поглощения ароматических аминокислот**

Предложенная концепция соответствует данным по проницаемости ионных каналов для разных металлов и величинам  $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$  этих металлов (табл. 15). Из предложенного механизма вытекает, что когда два атома с одинаковой вероятностью проходят через один и тот же канал, они должны иметь равные величины ЭИ. Из табл. 15 видно, что это действительно так: атомы Li и Na близки по величинам ЭИ (5.39 и 5.14 эВ, соответственно) и они имеют примерно равные проницаемости через оба главных мембранных канала (1.1 и 1.0 через Na-канал; 0.018 и 0.01 через K-канал, соответственно). Величины ЭИ атомов K и Rb также близки друг к другу 4.34 и 4.18 эВ, соответственно) и они имеют равные проницаемости через оба канала (1.0 и 0.91 для K-канала; 0.083 и 0.025 для Na-канала). Но при этом два атома металла с разными ЭИ также способны проходить через один и тот же канал, если в УФ спектре поглощения  $\text{АКО}^{\text{Ph}}$  имеются обе полосы, близкие по энергии к величинам ЭИ обоих атомов. Например, катион  $\text{Tl}^+$  легко проходит через K-канал (легче, чем сам катион  $\text{K}^+$  в 2.3 раза, см. табл. 15). Следовательно, согласно этой концепции в УФ спектре  $\text{АКО}^{\text{Ph}}$  фильтра K-канала должна быть полоса поглощения с энергией, близкой не только к  $\text{ЭИ}_{\text{K}}$  (4.34 эВ или 286 нм) но и к  $\text{ЭИ}_{\text{Tl}}$  (6.1 эВ или 203.3 нм). И действительно, у

тирозина, играющего роль АКО<sup>Ph</sup> в К-канале, действительно имеются оба требуемых перехода (рис. 56, полосы b и d) близкие по энергии к ЭИ<sub>К</sub> и ЭИ<sub>Кl</sub> (рис. 56). В то же время тирозин не поглощает в области ЭИ<sub>Na</sub>, в связи с чем он не может принимать участие в переносе через фильтр катиона Na<sup>+</sup>.

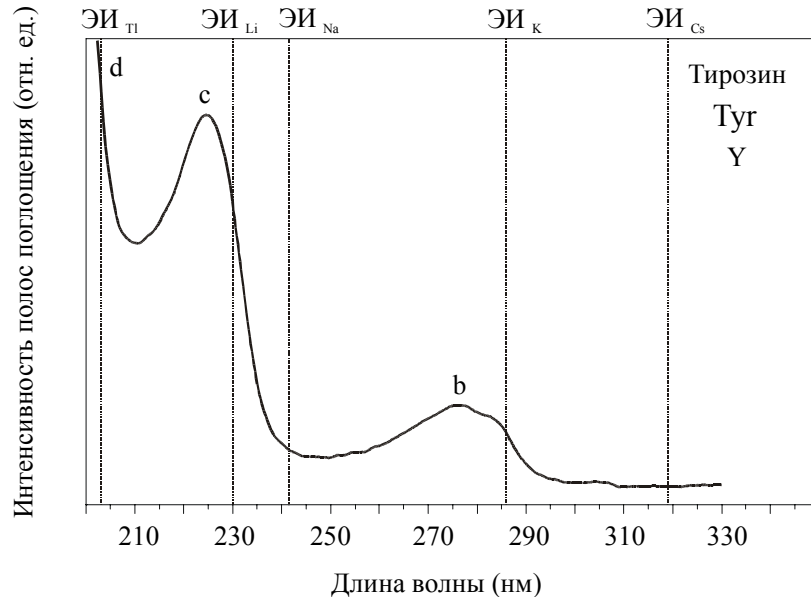
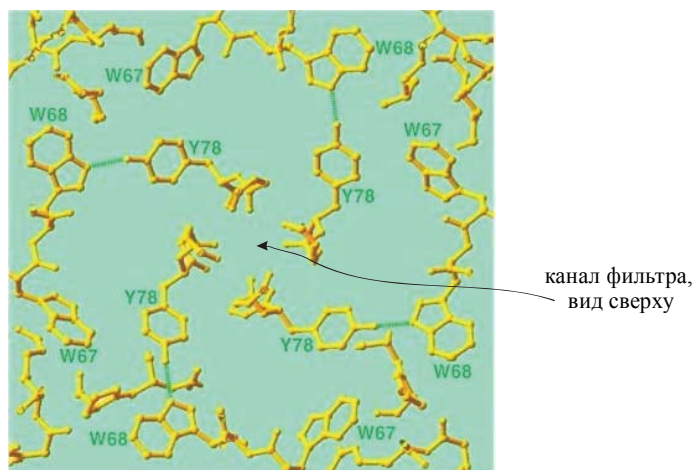
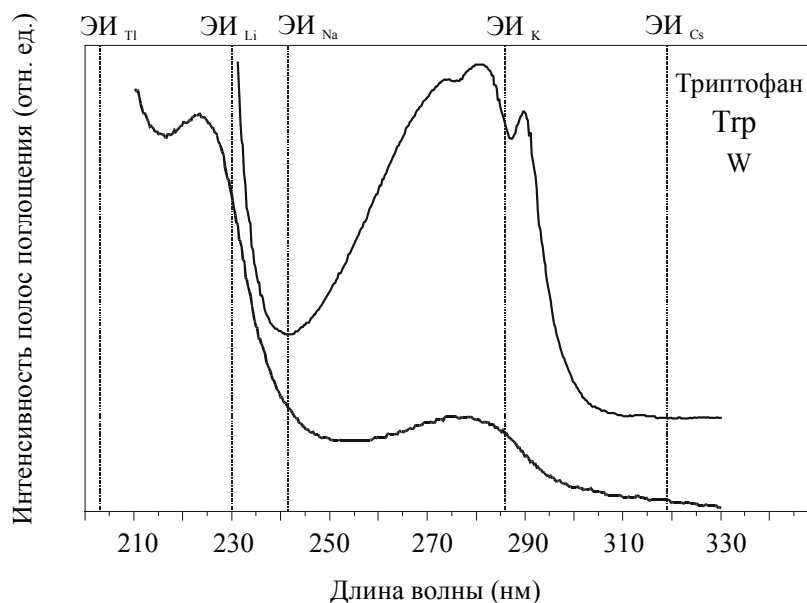


Рис. 56. УФ спектр поглощения тирозина; растворитель — этанол.

Интересно отметить, что в области фильтра К-канала имеется массив аминокислотных ароматических колец, охватывающих область фильтра как манжета [309], но только тирозина (Y) и триптофана (W) (рис. 57), оба из которых имеют первую полосу, близкую по энергии к ЭИ<sub>К</sub> (рис. 56 и 58), но не имеют полос, близких по энергии к ЭИ<sub>Na</sub>. В то же время, среди всех



**Рис. 57.** Ароматические кольца, окружающие фильтр в К-канале; Изображение взято с Fig. 8 из работы [309]. Y-тирозин; W – триптофан; цифры рядом с символами АКО – положения данного АКО в последовательности, образующей Р-регион  $\alpha$ -субъединицы К-канала.



**Рис. 58.** УФ спектр поглощения триптофана, растворитель – горячий этанол. триптофана, у фенилаланина есть УФ полоса поглощения, близкая, если не к

существующих аминокислот есть еще только одна, содержащая в своей структуре ароматическое кольцо – фенилаланин (*F*). Но фенилаланин отсутствует в окружении фильтра К-канала. И с точки зрения предложенной здесь концепции это закономерно, потому что, в отличие от тирозина и

$\text{ЭИ}_{\text{Na}}$ , то к одной из полос излучения атома Na, составляющей 4.8 эВ (241.2 нм) (рис. 59). И если бы фенилаланин был в фильтре K-канала, последний потерял бы свою селективность, пропуская наряду с катионами  $\text{K}^+$  также и катионы  $\text{Na}^+$ . В то же время, в фильтрообразующих последовательностях Na-канала от четырех субъединиц: 1) *QDF*, 2) *GEW*, 3) *FKG*, 4) *SAG* [329] есть два фенилаланина (*F*), что еще раз подтверждает справедливость предложенной концепции, поскольку их присутствие в фильтре Na-канала должно обеспечивать прохождение через него натрия.

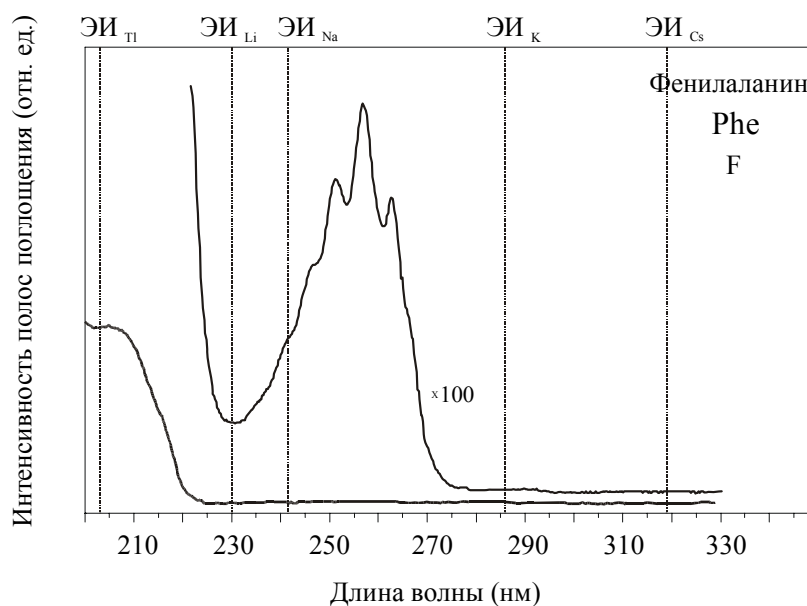


Рис. 59. УФ спектр поглощения фенилаланина; растворитель – этанол .

### § 8.7. K,Na-насос и постоянство скорости ионного транспорта через каналы мембраны

Механизм действия селективного ионного фильтра, включающий в себя электронные факторы, такие как перенос заряда и электронное возбуждение участников событий, – единственный, способный объяснить, почему производительность этого механизма не зависит ни от пространственного строения канала, ни от быстро меняющихся внешних по отношению к фильтру условий, таких, как разность потенциалов на мембране

и концентрация ионов. Эта независимость проявляется в двух эффектах: позволяет фильтру закачивать катионы против поля и градиента концентрации и работать с постоянной скоростью. С точки зрения предложенной гипотезы оба этих явления являются неотъемлемой чертой механизма действия фильтра, поскольку в данном случае движущая сила проталкивания катионов через фильтр является прямым следствием внутренних свойств молекулярного комплекса, образующегося в области фильтра, а не внешних сил, вроде потенциала на мембране. (Последний играет только ту роль, что воздействует на ворота канала.) Когда мы начинаем учитывать внутренние свойства комплекса АКО+M<sup>+</sup> и его эволюцию, описываемые квантовой механикой, в механизме фильтра появляется необходимая динамика. Недостатком же всех других моделей является то, что они учитывают только электростатику взаимодействий. Отсюда и статичность моделей и невозможность понять динамические характеристики фильтра. Одна из них, как уже говорилось, – способность фильтра работать против внешних сил, что происходит в К,Na-насосе, а другая – постоянство скорости прохождения катионов через фильтр.

Известно, что селективный ионный фильтр, входящий в конструкцию ионного канала клеточной мембраны, пропускает ионы со скоростью около 100 миллионов ( $10^8$ ) ионов в секунду. Это относится к одновалентным катионам металлов M<sup>+</sup>, таким как, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и др (скорость прохождения двухвалентных меньше). Известно также и то, что ионы проходят через фильтр в счетном режиме, то есть, по одному, и что скорость эта всегда одинакова для всех каналов, независимо от их строения, которое отличается, надо отметить, большим разнообразием. Она не зависит также и от направления движения ионов (внутрь клетки или наружу). Последнее особенно удивительно, поскольку это означает, что через одни каналы ионы идут вдоль электростатического поля мембраны и градиента концентрации, а через другие – против поля и одновременно против градиента концентрации

(при работе K,Na- насоса). Тем не менее, и в этом случае скорость та же самая. И, несмотря на то, что описанные явления широко известны и хорошо изучены, до сих пор пока еще нигде не было выдвинуто никаких, даже самых гипотетических предположений, которые хоть как-то объясняли бы эти фундаментальные факты. А из механизма, предложенного здесь, видно, что *лимитирующей стадией одного акта* проталкивания катиона через фильтр является ни что иное, как *время жизни электронно-возбужденного состояния*  $AKO^{Ph}$ . А оно составляет, как известно, характерную величину в  $10^{-8}$  сек. Следовательно, в течение одной секунды АК может перейти в электронно-возбужденное состояние и вернуться в основное  $10^8$  раз, то есть, именно столько раз, сколько катионов  $Mt^+$  проходит, по известным данным, через фильтр за одну секунду. И очевидно также, что при таком механизме [330, 331] скорость прохождения катионов через канал действительно будет всегда одинаковой и не будет зависеть ни от деталей пространственного строения поры, ни от вида катиона, ни от направления его движения.

### **§ 8.8. К вопросу о механизме действия эндогенных лигандов, взаимодействующих с ионными каналами**

Возвращаясь к механизму действия активной молекулы, такой, как БД, можно заключить, что с точки зрения нашей концепции она блокирует канал за счет того, что присоединяется в области фильтра и образует надмолекулярную структуру с  $AKO^{Ph}$ . А поскольку активная молекула обладает электронным переходом, близким по энергии к переходу группы  $AKO^{Ph}$ , она может перехватить квант энергии, который возвращается от  $AKO^{Ph}$  на атом  $Mt$ . Последний, уже прошедший к этому времени фильтр, не получит квант, останется нейтральной частицей и не будет далее двигаться вдоль канала, как это было бы в естественных условиях. Канал будет заблокирован и появится соответствующий фармакологический эффект. Что касается молекулы БД, то она проявит те или иные фармакологические

свойства в зависимости от того, какие каналы она блокирует. А это зависит, в свою очередь, от того, какие полосы доминируют в ее УФ спектре. Обращаясь вновь к УФ спектрам БД и учитывая характер корреляции этих спектров с активностью, можно видеть, что молекула БД наиболее активна, когда в ее УФ спектре доминируют полосы, близкие по энергии к ЭИ атомов Cs, Na и Li (**a** и **c**), и неактивна, если в ее УФ спектре становятся более интенсивными, за счет дестабилизации переходов в псевдокресле, полосы, близкие к IE атомов K, Rb и Tl (**a'** и **d**). Но, как уже было упомянуто выше (табл. 15), катионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  проходят через натриевый канал. Значит, молекула БД в первом случае блокирует именно натриевый канал. А блокирование такового препятствует проникновению катионов  $\text{Na}^+$  внутрь клетки, что приводит к подавлению процесса передачи нервного импульса и к успокаивающему воздействию на нервную систему. То есть, молекула БД проявит в этом случае свойство транквилизатора и попадет в число активных. И, напротив, катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Tl}^+$  проходят через калиевый канал. Поэтому, если молекула БД, имеет в своем УФ спектре полосы, близких к ЭИ (K, Rb и Tl), то она блокирует калиевый канал. И тогда в момент реализации потенциала действия при передаче нервного импульса появится препятствие для выхода катионов  $\text{K}^+$  из клетки. При этом клетка деполяризуется, а это приводит к открыванию потенциал-зависимых Na-каналов, к модуляции потенциала действия и формированию нервного импульса. Возникнет возбуждающий эффект. Молекула БД потеряет тогда свойства транквилизатора и ее активность уменьшится. В сумме ее итоговая активность сформируется как результат наложения двух противоположных эффектов – торможения и возбуждения.

В главе VIII не затрагивался большой отдельный вопрос о транспорте через мембрану анионов, такого же важного для деятельности нейрона, как и транспорт катионов, например, о транспорте анионов  $\text{Cl}^-$  через «ligand gated ion channels» (LGIC), открываемые эндогенным лигандом: gamma-



aminobutyric acid (GABA) [332]. При присоединении GABA к этому рецептору-каналу, последний открывается и начинает закачивать внутрь клетки анионы  $\text{Cl}^-$  (кстати, тоже против поля и против градиента концентрации, поскольку внутри клетки концентрация анионов  $\text{Cl}^-$  больше, чем снаружи, и заряжена внутриклеточная плазма отрицательно). В результате происходит гиперполяризация клетки, повышающая порог ее возбудимости, чем обеспечивается транквилизирующий эффект. Считается, что БД именно так и действует, играя ту же роль, что и GABA [333]. Она присоединяется к рецептору-каналу, он открывается и анионы  $\text{Cl}^-$  по нему проходят в клетку, чем и обусловлены свойства БД как транквилизаторов. Однако, несмотря на то, что этот механизм не был рассмотрен выше, он, тем не менее, не противоречит предложенной здесь концепции, так как этот механизм может существовать наряду с вышеописанным, когда БД воздействует на катионный транспорт. И все дело в том, что, помимо рассмотренных, у БД есть еще одна полоса поглощения: первая, при 320 нм (3.87 эВ), которая близка по энергии к величине сродства к электрону атома  $\text{Cl}$ . В то же время, вышеизложенная концепция катионного транспорта, включающая в себя процесс электронного возбуждения, может быть развита применительно к транспорту анионов: если слабосвязанный электрон присоединится к атому  $\text{Cl}$ , то также выделится энергия, способная поглотиться молекулой БД. Тогда молекула БД вполне может взаимодействовать не только с  $\text{K}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -каналами, но и с хлорными, согласно общепринятому взгляду. В этом случае она имела бы комплексный механизм действия за счет своего воздействия как на анионный, так и на катионный транспорт.

Выводы, полученные относительно механизма действия БД, предполагают, что аналогичный механизм действия должен быть и у других веществ, действующих на нервную систему при присоединении их к ионным каналам. И у всех них должны быть соответствующие полосы поглощения.

если вещество обладает действием за счет присоединения его молекул к Na-каналам, то в его УФ спектре должна быть Na-полоса поглощения. Если же известно, что вещество обладает нейроактивностью за счет присоединения его молекул к K-каналам, у него должна быть K-полоса. С другой стороны, не для всех нейроактивных соединений имеются такие точные данные, особенно, когда известно, что они связываются с метаболотропными рецепторами, которые сами каналами не являются, но сопряжены с таковыми, среди которых есть и Na-, и K-каналы и которые к тому же могут не только блокироваться присоединением нейроактивной молекулы-лиганда, но и открываться. И тогда можно ориентироваться лишь на то, что у таких нейроактивных соединений должна быть хотя бы одна из полос поглощения: либо Na-, либо K- (либо обе). Чтобы проверить, выполняется ли это правило, ряд таких нейроактивных соединений, – от экотоксикантов до лекарственных веществ – были изучены в настоящей работе методом УФ спектроскопии поглощения и было получено следующее.

### **§ 8.9. Типы рецепторов**

Хорошо известно, что воздействие многих нейроактивных веществ на нервную систему обусловлено присоединением их молекул не только к потенциал-зависимым Na- и K-каналам, но и к различным рецепторам, также встроенным в мембрану нейрона. Главной особенностью рецепторов является то, что, в отличие от потенциал-зависимых и некоторых других (например, механо-чувствительных) каналов, в естественных условиях (в отсутствие привнесенных извне биологически активных молекул) они активизируются за счет присоединения к ним специальных молекул, синтезируемых в самом организме и называемых эндогенными нейромедиаторами. К таковым относятся, например, вышеупомянутая ГАВА, адреналин, гистамин, дофамин и многие другие. И хотя, с точки

зрения предложенной здесь концепции, акт присоединения является еще недостаточным событием для достижения биологического эффекта, он представляет собой, очевидно, необходимое условие всех дальнейших процессов, связанных с электронными взаимодействиями участников событий. (Электронные факторы могут иметь значение и для самого акта присоединения, как было показано ранее автором настоящей работы при исследовании методом МСОИ РЗЭ антидепрессанта пиразидола и его аналогов, где была обозначена возможная роль в механизме присоединения двух  $n_N$  шестичленного гетероцикла [334].)

Рецепторы бывают двух типов. К первому относятся те, что сами являются ионными каналами, вышеупомянутые LGIC. Помимо хлорного GABA-рецептора-канала, среди LGIC есть и ряд других, наиболее изученным из которых является катионный никотиновый ацетилхолиновый (n-ACh) рецептор, неселективный относительно  $Na^+$  и  $K^+$ , роль которого заключается в пропуске обоих катионов внутрь клетки извне [335]. Он активируется в результате присоединения к нему двух катионов эндогенного нейромедиатора ацетилхолина. В основном через него происходит закачка катионов  $Na^+$ , поскольку  $Na^+$  доминирует во внеклеточной среде. Когда активная молекула лекарства присоединяется к n-ACh-LGIC, в зависимости от ее класса, канал либо блокируется, либо открывается. Результат – транквилизирующий эффект или, наоборот, возбуждающий. Если LGIC анионный, например, хлорный, связанный с GABA, и молекула лекарственного средства (ЛС) его открывает, эффект будет транквилизирующим (как это считается в случае БД). А если она его блокирует, эффект будет возбуждающий.

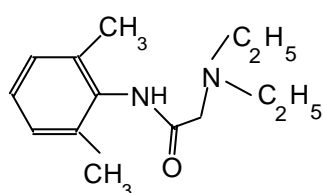
Второй тип рецепторов – метаботропные (МРец), такие, которые сами каналом не являются, но открывают или закрывают в результате своей активации различные ионные каналы, сопряженные с данным рецептором. В зависимости типа МРец и канала ( $K^-$  или  $Na^-$ , «внутри» или «наружу»), а

также от того, открывается канал или закрывается, будет произведен либо возбуждающий эффект, либо тормозящий. А молекулы экзогенных лигандов, в том числе лекарств, оказывают свое воздействие в результате того, что присоединяются к МРец и вмешиваются в естественные процессы. Причем, присоединяются они по-разному: 1) в том же месте связывания, что и естественный эндогенный нейромедиатор; при этом они либо активируют рецептор, подобно самому эндогенному лиганду (активаторы рецептора или «агонисты»), либо блокируют его (конкурентные блокаторы или «антагонисты») подавляя функцию данного МРец; 2) в области какого-либо ионного канала, сопряженного с данным рецептором (неконкурентный активатор – агонист или неконкурентный блокатор – антагонист). В случае (2) фармакологический эффект также может быть самым разнообразным (транквилизация или возбуждение), в зависимости от типа канала и от того, открывает его или блокирует активная молекула.

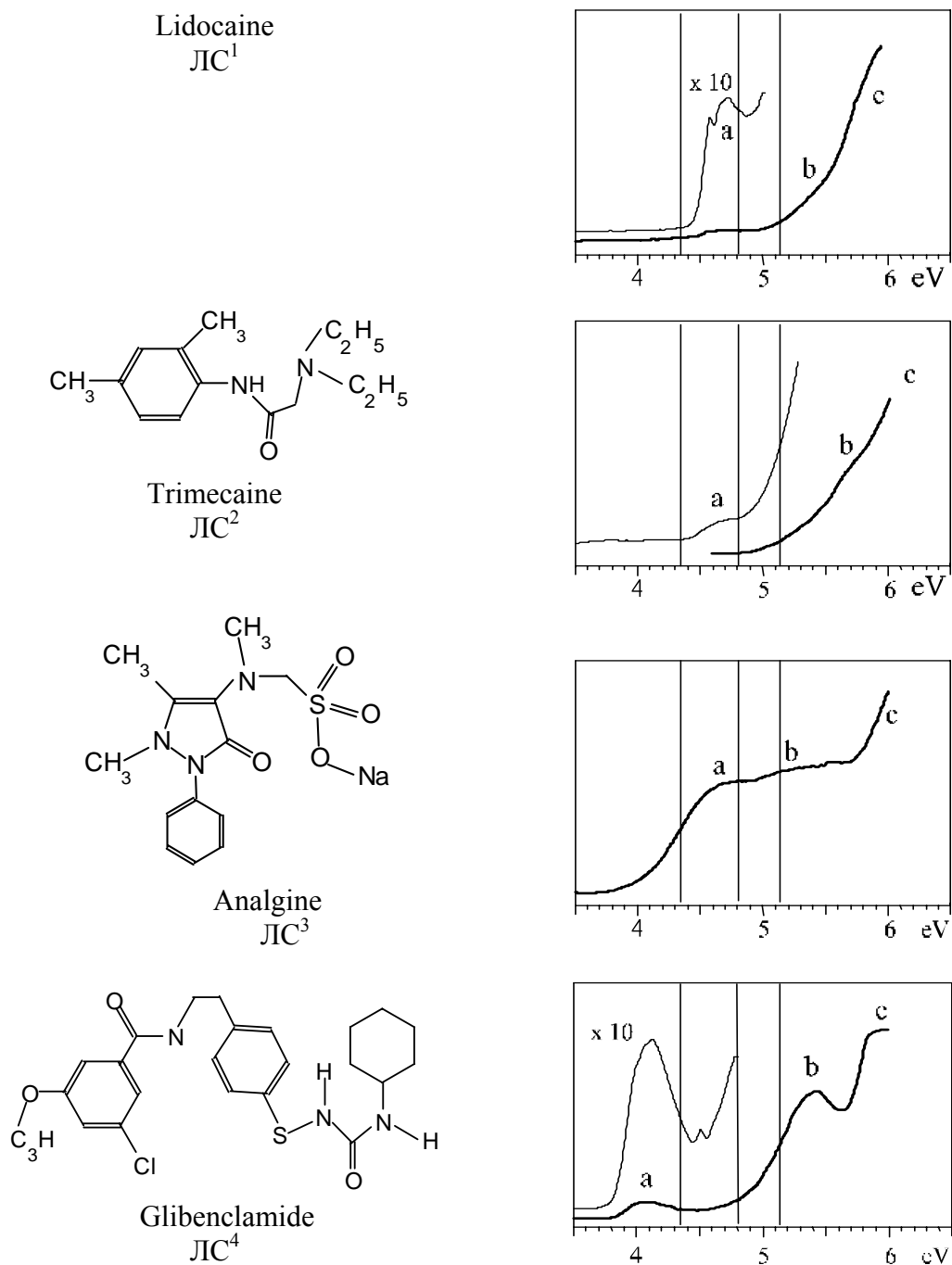
Ниже кратко рассмотрен вопрос о возможной роли электронного возбуждения в процессе биологического действия изученных здесь методом УФС лекарственных нейроактивных соединений с учетом выше-перечисленных особенностей их взаимодействия с каналами и рецепторами разных типов.

### § 8.10. УФ спектры поглощения некоторых нейроактивных лекарственных соединений

На рис. 60 – 66 и в табл. 16 представлены УФ спектры 28 лекарственных средств (ЛС), изученных в настоящей работе и применяемых в фармакологической практике в качестве ЛС, обладающих определенным



ЭИ<sub>к</sub>    ЭИ<sub>Na</sub>



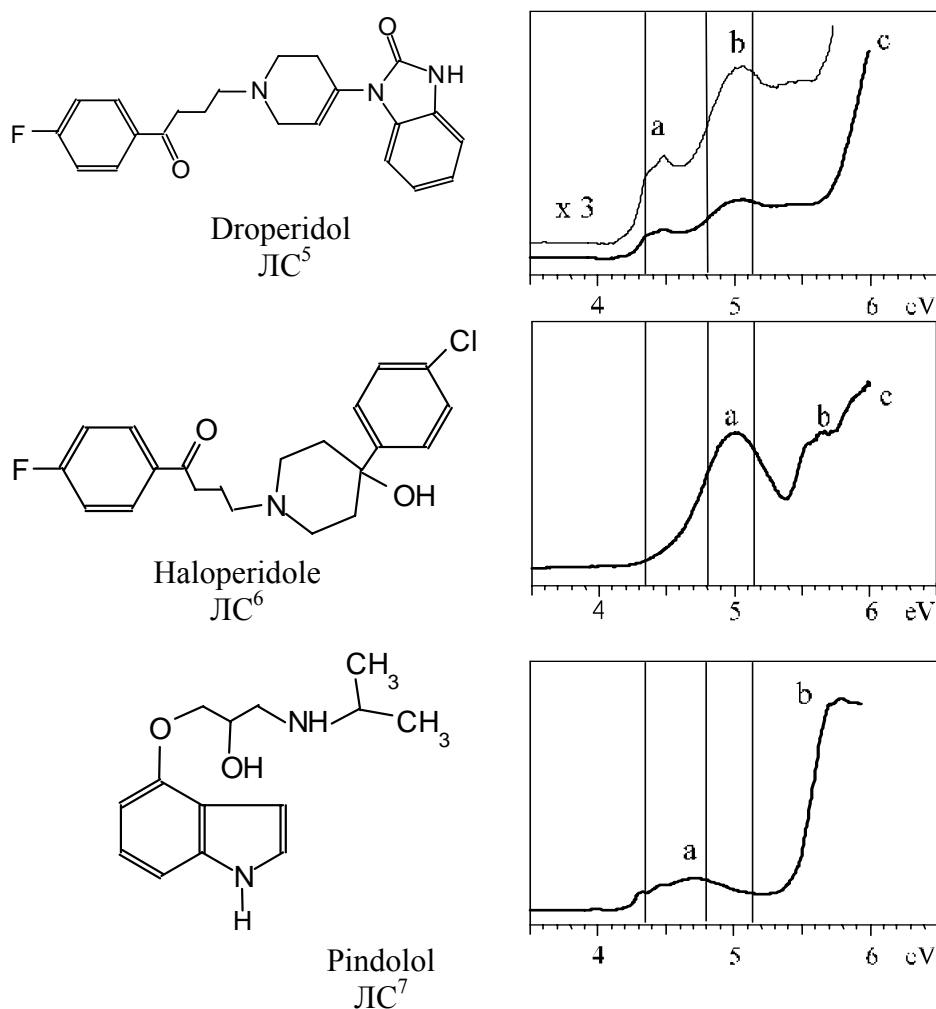
**Рис. 60.** УФ спектры поглощения потенциал-зависимых Na-каналов (ЛС<sup>1-3</sup>) и калиевых каналов (ЛС<sup>4</sup>).

воздействием на нервную систему, и о которых в некоторых случаях есть данные о том, с какими каналами или рецепторами-мишенями они взаимодействуют [336]. УФ спектры ЛС<sup>1-28</sup> были получены на спектрофотометре SPECORD UV VIS в интервале длин волн 355–200 нм; растворитель – вода.

Из **рис. 60 – 66** можно видеть, что в УФ спектрах всех изученных нейроактивных лекарственных веществ имеется по меньшей мере одна из полос, близких к величинам  $\text{ЭИ}_{\text{Na}} = 5,14 \text{ eV}$  (или сдвинутая к характерному значению  $\varepsilon_{\text{tr}} \approx 4.8 \text{ eV}$ ) или  $\text{ЭИ}_{\text{K}} = 4.34 \text{ eV}$ . То есть, в принципе, ожидаемое явление наблюдается во всем изученном ряду. Как уже было упомянуто выше, блокада потенциал-зависимых Na-каналов «внутри» приводит к успокаивающему эффекту, а K-каналов «наружу» – к возбуждающему. И поэтому, если исходить из рассматриваемой концепции, у транквилизаторов, механизм действия которых связан с блокадой Na каналов, должен быть переход  $\varepsilon_{\text{tr}} \approx \text{ЭИ}_{\text{Na}}$ , а у стимуляторов нервной системы, блокирующих K-каналы, – переход  $\varepsilon_{\text{tr}} \approx \text{ЭИ}_{\text{K}}$ . Обращаясь к **рис. 60**, можно видеть, что это наблюдается. То, что у первого и третьего из них имеется также и K-полоса, действительно так. В работе **[337]** было показано, что молекула лидокаина ( $\text{ЛС}^1$ ) действует за счет того, что блокирует потенциал-зависимые Na каналы в мембране нейрона. И при этом она действительно имеет переход  $\varepsilon_{\text{tr}} \approx \text{ЭИ}_{\text{Na}} \approx 4.8 \text{ eV}$ . То же самое справедливо и для тримекаина ( $\text{ЛС}^2$ ), поскольку он является аналогом лидокаина. Глибенкламид ( $\text{ЛС}^4$ ), напротив, является блокатором K-каналов **[336]** и, соответственно, в его УФ спектре регистрируется интенсивная полоса, близкая по энергии к величине  $\text{ЭИ}_{\text{K}}$ .

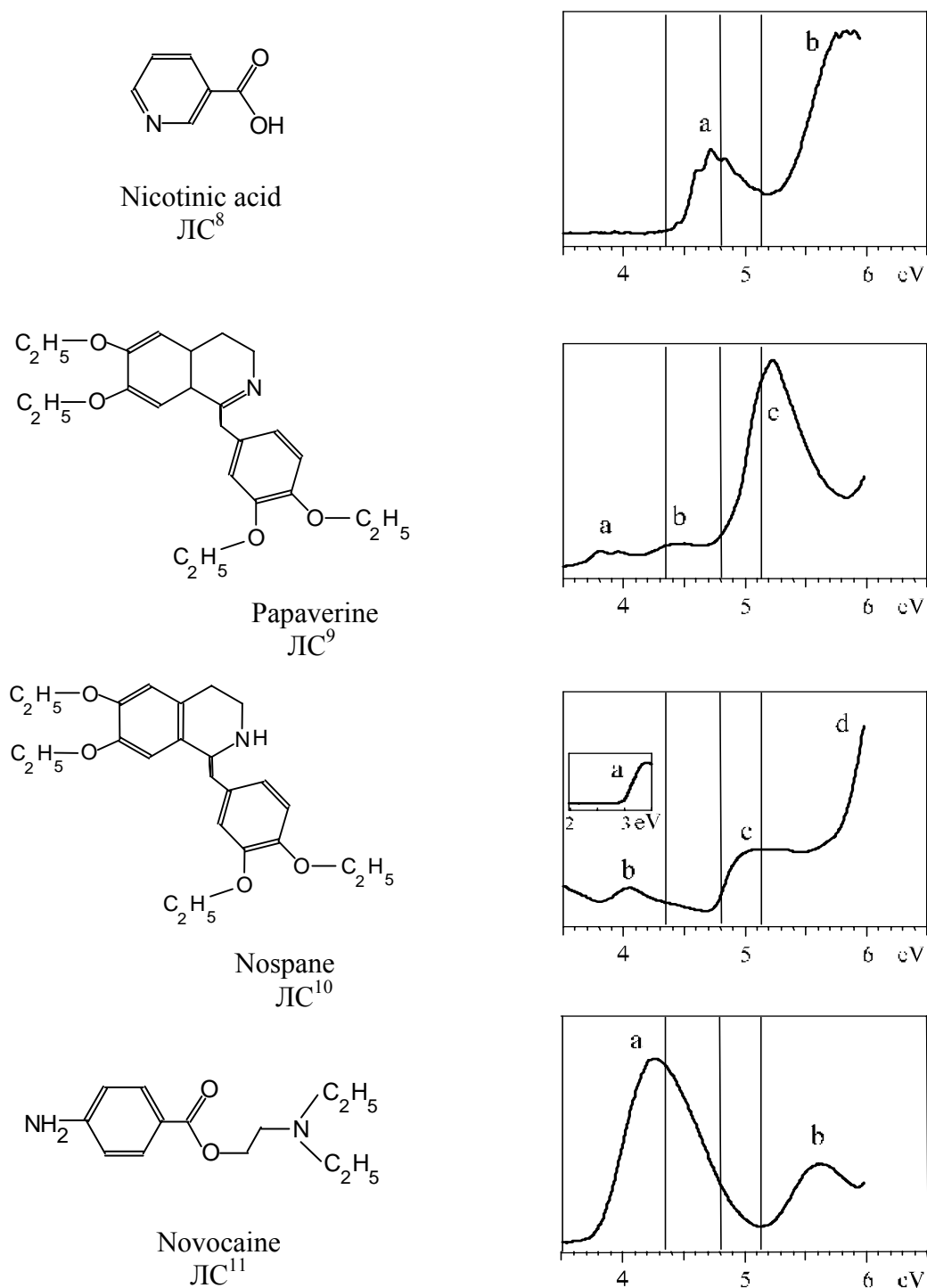
На **рис. 61** представлены неконкурентные блокаторы ( $\text{ЛС}^{5-7}$ ) адреналиновых метаболитных рецепторов, которые блокируют сопряженные с этим МРец каналы. Среди таковых центральное место занимают Na-каналы «внутри», и поэтому, согласно концепции о роли электронного возбуждения,  $\text{ЛС}^{5-7}$  должны иметь Na-полосу, что и наблюдается. Соединения  $\text{ЛС}^{8-11}$  (**рис. 62**) взаимодействуют с n-ACh рецептором. Его активизирует никотиновая кислота  $\text{ЛС}^8$ , а остальные вещества ( $\text{ЛС}^{9-11}$ ) блокируют. В любом случае – и в случае активизации, и в случае блокады вещество должно иметь, согласно обсуждаемой концепции полосу, близкую к ЭИ проходящих через канал металлов. А поскольку канал

неселективен относительно  $K^+$  и  $Na^+$ , молекуле ЛС для осуществления своего действия можно иметь любую из двух полос:  $Na$ - или  $K$ -. Действительно, никотиновая кислота, папаверин и ношпа имеют  $Na$ -полосу, а новокаин –  $K$ -полосу.



**Рис. 61.** УФ спектры поглощения неконкурентных блокаторов адреналиновых метаботропных рецепторов.

Соединения ЛС<sup>12,14-17</sup> известны как активаторы (агонисты) адреналиновых МР (рис. 63, 64). Поэтому закономерно, что среди них – нейромедиатор данного МРец – адреналин (ЛС<sup>14</sup>). Присоединение любого из них к адреналиновому МРец в том же месте связывания, где присоединяется

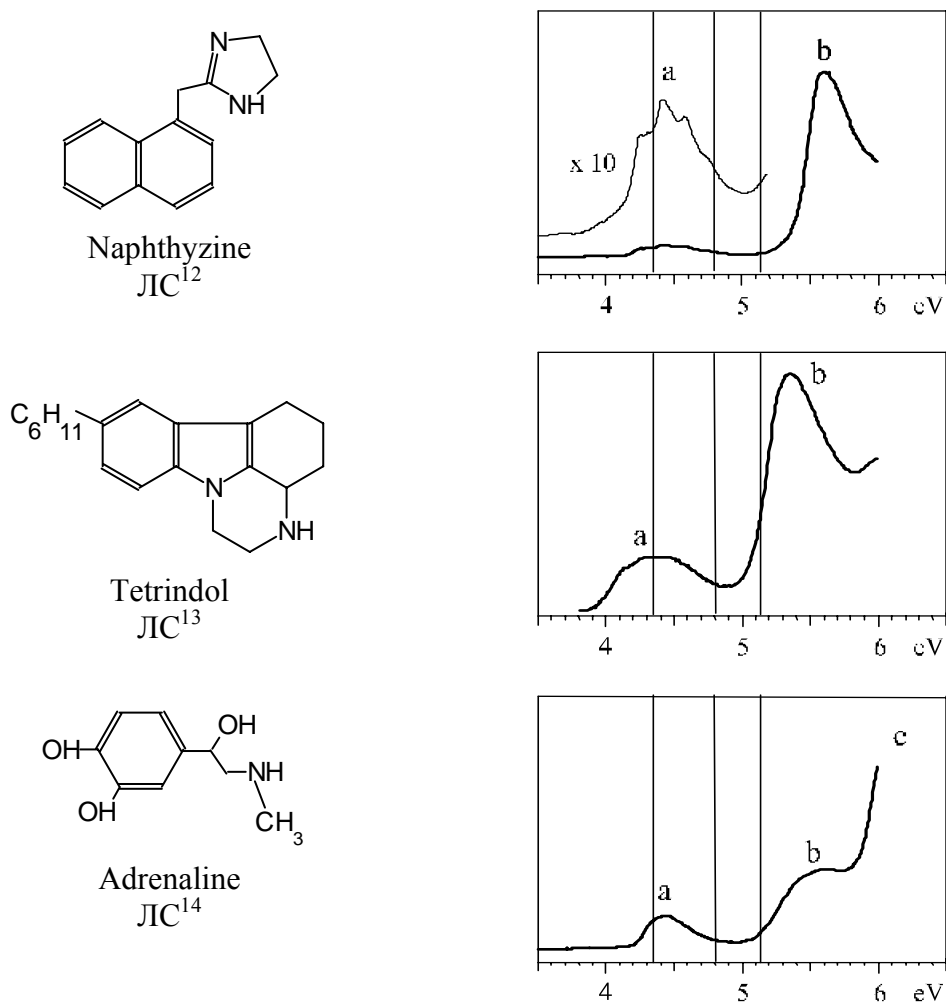


**Рис. 62.** УФ спектры поглощения активаторов (LC<sup>8</sup>) и блокаторов (LC<sup>9-11</sup>) никотиновых ацетилхолиновых рецепторов.

сам адреналин, приводит к активированию рецептора, с последующим открыванием сопряженных Na-каналов и возбуждающим эффектом. Но, как уже упоминалось выше, МРец не является ионным каналом, и ионный ток по нему не течет. Поэтому, с точки зрения обсуждаемой концепции, эти



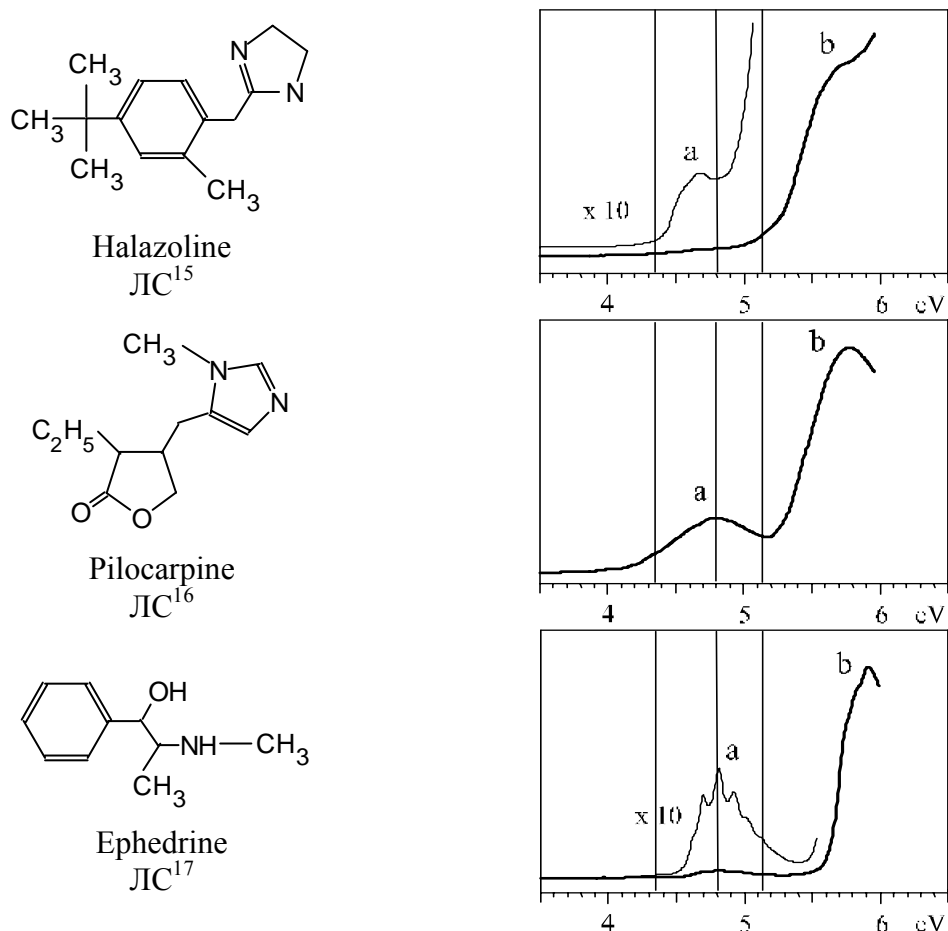
молекулы, присоединяющиеся непосредственно к самому рецептору (а не каналу), казалось бы, и не должны иметь какую-либо полосу, близкую к  $ЭI_{Na}$  или  $ЭI_K$ . Но они, тем не менее, имеют. Причем, в группе ЛС<sup>12-17</sup> присутствуют обе полосы: у ЛС<sup>12-14</sup> К-полоса, а у ЛС<sup>15-17</sup> – Na-. Отсюда следует, что, возможно, процесс активации МРец (где до сих пор нет полной ясности) обусловлен «закачиванием» катионов во внутреннюю область рецептора (причем, любых,  $Na^+$  или  $K^+$ ) по тому же механизму, что и «закачивание» катионов в ионный канал. В этом случае ток через рецептор, конечно, не пойдет, но внутри него накопится заряд. А последствия такого накапливания, очевидно, должны быть очень значительными, то есть полностью соответствующими тем многочисленным и «взрывным» последствиям для внутриклеточных процессов, к которым приводит, как известно, активация МРец. Это – сильные возмущения всей конструкции рецептора, его геометрическая трансформация, отделение друг от друга больших пептидных спиралей, отделение от рецептора на другом его (внутриклеточном) конце G-протеина с последующей диссоциацией такового на отдельные субъединицы и т.д. [338]. Механизм действия конкурентных антагонистов МРец (рис. 65, 66), с точки зрения концепции, повторяет один элемент механизма агонистов, а именно – переход в электронно-возбужденное состояние любой из двух характерных энергий. Поэтому у них могут быть и Na-полоса, и K-полоса. Но у ЛС, представленных на рис. 65 и 66, доминирует Na-полоса. И она иногда очень интенсивна у наиболее сильных средств, поскольку, согласно концепции, чем больше вероятность перехода, тем более вероятна блокада МРец. Действительно, из табл. 16 и рис. 65, 66 видно, что чем больше коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ ) полосы из УФ спектра данного лекарственного средства,



**Рис.63.** УФ спектры поглощения активаторов адрено-метаботропных рецепторов (кроме LC<sup>13</sup>).

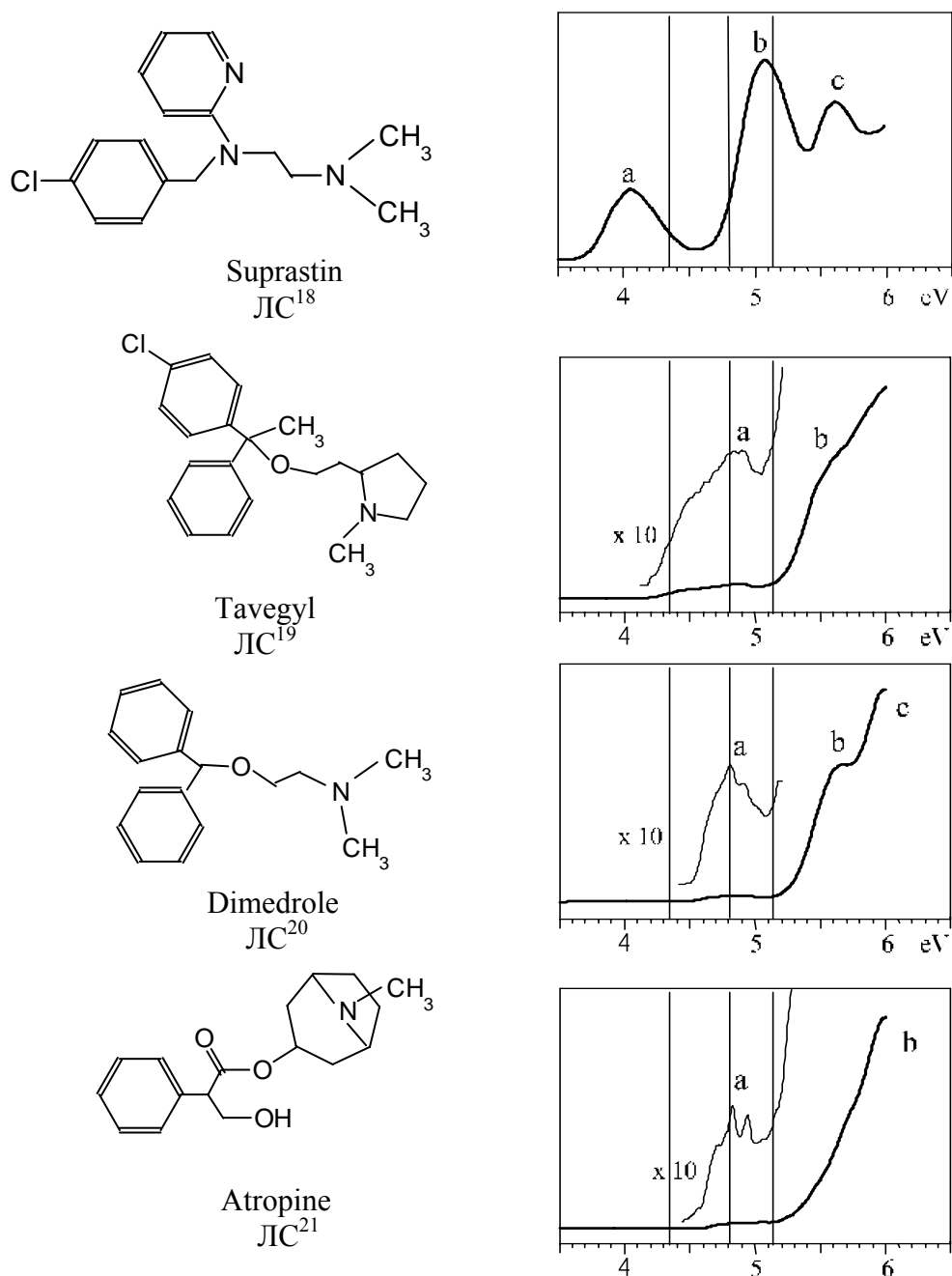
тем он является более сильным блокаторм. Например, величина  $\epsilon$  Na-полосы из УФ спектра аминазина (LC<sup>23</sup>) составляет  $6.4 \cdot 10^4$  л/моль·см (рис. 65, табл. 16), а у димедрола (LC<sup>20</sup>) эта же величина равна только  $0.1 \cdot 10^4$  л/моль·см (рис. 64, табл. 16), в полном соответствии с тем, что аминазин является более сильнодействующим средством, чем димедрол. Аналогичная зависимость имеет место и в ряду аналогов: супрастина (LC<sup>18</sup>), тавегила (LC<sup>19</sup>) и димедрола (LC<sup>20</sup>) (рис. 65, табл. 16). Супрастин и тавегил являются более мощными блокатормами гистаминных рецепторов, чем димедрол. И, соответственно,  $\epsilon$  Na-полосы супрастина (LC<sup>18</sup>) составляет  $0.4 \cdot 10^4$  л/моль·см,

а тавегила –  $0.35 \cdot 10^4$  л/моль·см, что примерно в четыре раза больше, чем аналогичная величина у димедрола.



**Рис. 64.** УФ спектры поглощения активаторов адрено-метаботропных рецепторов.

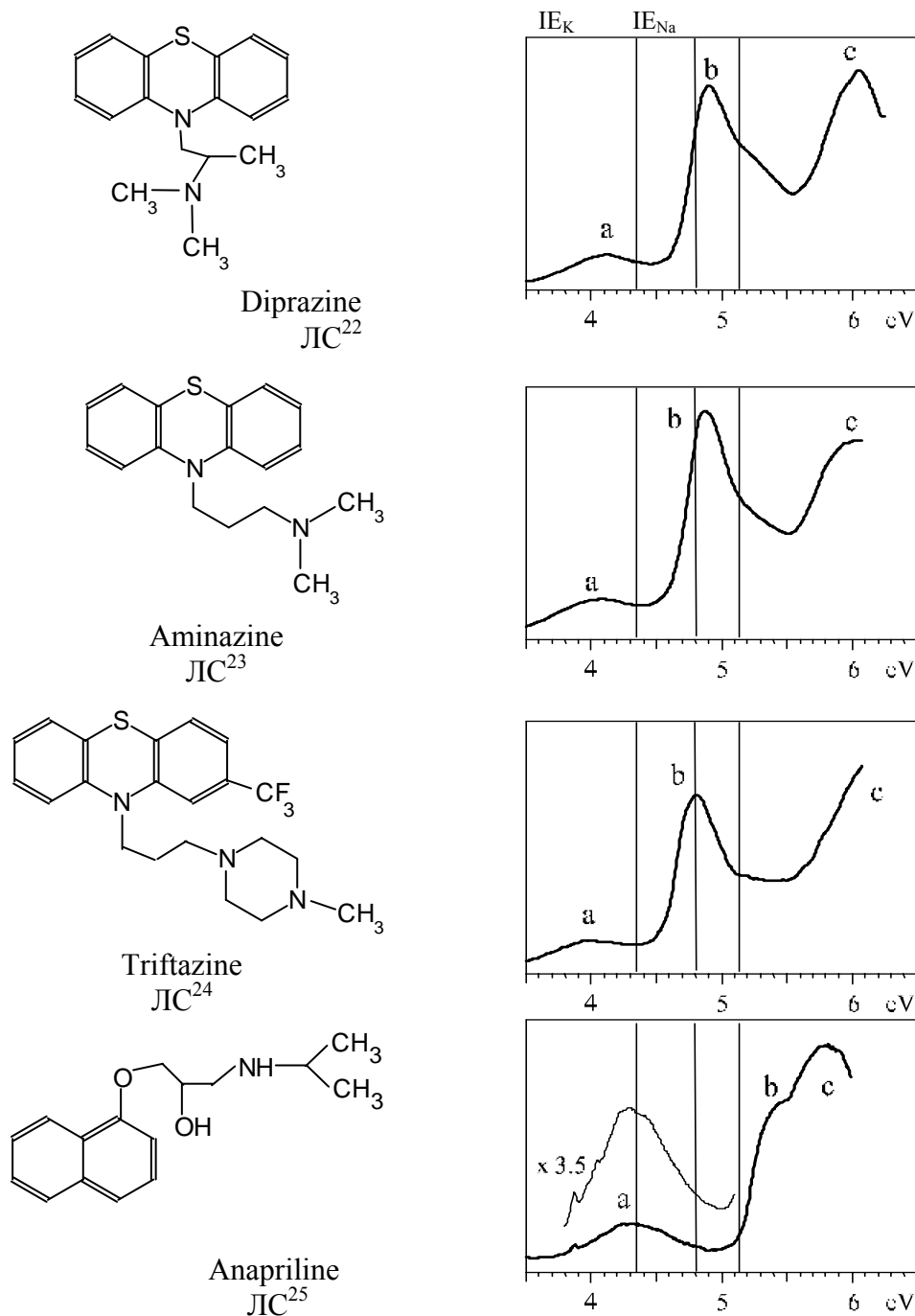
Из описанного механизма вытекает также, что вероятность акта блокады больше, если молекула блокатора имеет переход  $\varepsilon_{tr} \approx \text{ЭИ}_{\text{Na}}$ , поскольку катионов  $\text{Na}^+$  с наружной стороны мембраны значительно больше, чем катионов  $\text{K}^+$ . По-видимому, именно поэтому самые сильные конкурентные антагонисты-блокаторы МРец, такие как дипразин, аминазин и трифтазин имеют в своих УФ спектрах интенсивные Na-полосы с



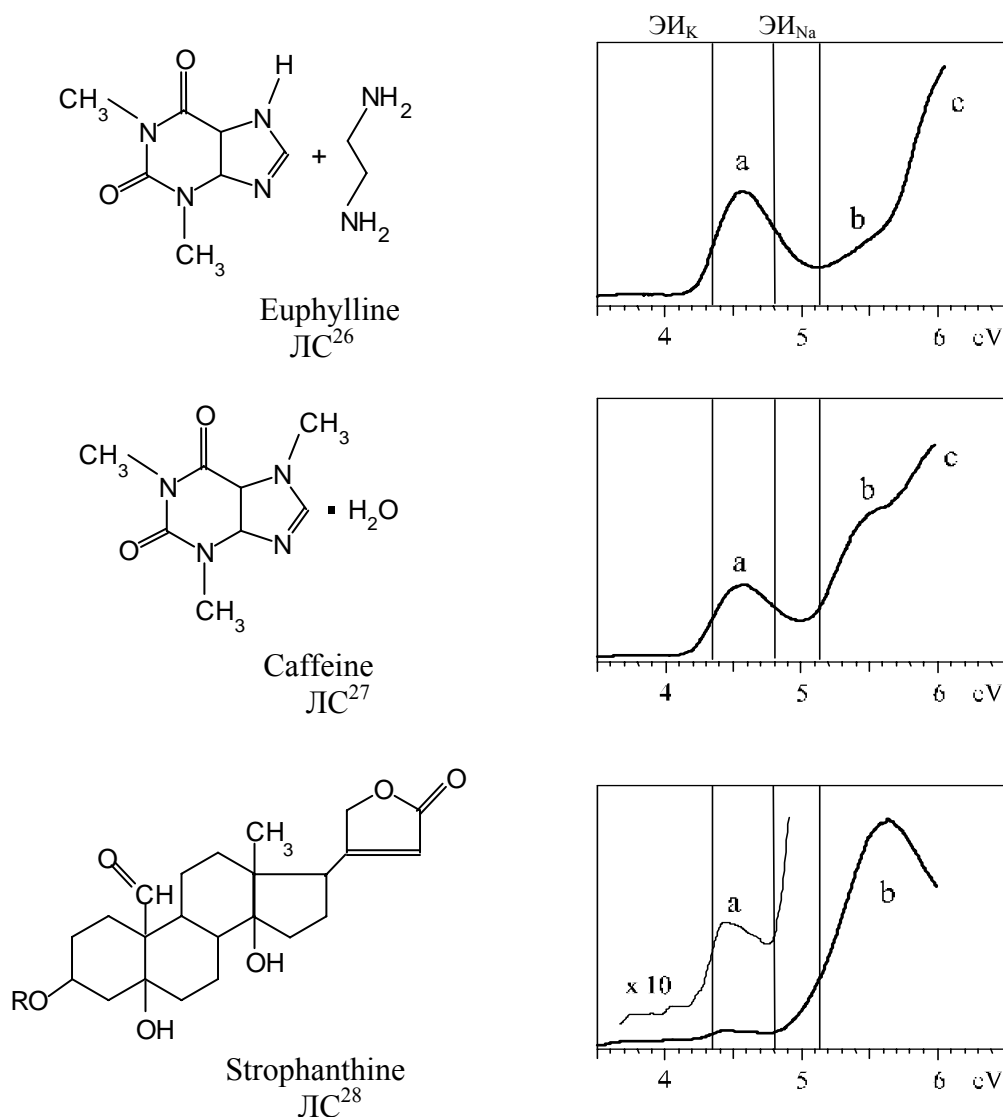
**Рис. 65.** УФ спектры поглощения конкурентных блокаторов-антагонистов гистаминовых (ЛС<sup>18-20</sup>) и мускаринового Асh (ЛС<sup>21</sup>) метаботропных рецепторов.

коэффициентами экстинкции от  $6.4 \cdot 10^4$  л/моль·см у дипразина до  $4.9 \cdot 10^4$  л/моль·см у трифтазина. В то же время, следует заметить, что и К-полоса также может обеспечить большую вероятность акта конкурентной блокады МРец, если она достаточно интенсивна, несмотря на меньшее количество катионов  $K^+$  во внеклеточном пространстве. Этот случай иллюстрирует

анаприлин (рис. 66). Он является сильным лекарственным средством, и при этом величина  $\epsilon$  К-полосы из его УФ спектра достаточно велика и составляет  $4.9 \cdot 10^4$  л/моль·см.



**Рис. 66.** УФ спектры поглощения конкурентных блокаторов-антагонистов метаботропных рецепторов: ЛС<sup>22</sup> – гистаминовых, ЛС<sup>23-25</sup> – адрено-рецепторов, ЛС<sup>25</sup> –  $\beta$ -адрено.



**Рис. 67.** УФ спектры поглощения блокаторов аденозиновых рецепторов.

И, наконец, первая полоса из УФ спектров эуфилина, кофеина и строфантина попадает между энергиями Na- и K-полос (рис. 67). И с этой точки зрения они не дают хорошего наглядного подтверждения концепции. Но все же они также и не опровергают ее, поскольку полоса имеется, и, возможно, в реальных условиях аденозинового МРец, который они блокируют [336], она может смещаться в ту или иную сторону, сблизившись с одной из величин: ЭИ<sub>Na</sub> или ЭИ<sub>к</sub>.

УФ спектры поглощения лекарственных средств ЛС<sup>1-28</sup>; **a**, **b** и **c** – полосы поглощения;  $\lambda$  - длина волны в максимуме полосы (нм); E – энергия полосы (эВ);  $\varepsilon$  - молярный коэффициент экстинкции (л/моль·см).

Полоса	<b>a</b>			<b>b</b>			<b>c</b>			
	Соед.	$\lambda$	E	$\varepsilon$ (x 10 <sup>4</sup> )	$\lambda$	E	$\varepsilon$ (x 10 <sup>4</sup> )	$\lambda$	E	$\varepsilon$ (x 10 <sup>4</sup> )
ЛС <sup>1</sup>		263	4.71	0.11	231.8	5.35	0.33	210	5.9	1.08
ЛС <sup>2</sup>		264	4.7	0.10	219	5.66	1.44	> 207	> 6.0	> 3.03
ЛС <sup>3</sup>		265.5	4.67	0.19	241.7	5.13	0.22	> 207	> 6.0	> 0.40
ЛС <sup>4</sup>		303	4.09	-	228	5.44	-	~ 210	~ 5.9	-
ЛС <sup>5</sup>		277.5	4.47	0.89	245	5.06	1.71	> 207	> 6.0	> 6.23
ЛС <sup>6</sup>		247.5	5.01	0.82	220	5.64	0.82	> 207	> 6.0	> 1.05
ЛС <sup>7</sup>		266	4.66	0.36	214	5.79	0.91	-	-	-
ЛС <sup>8</sup>		262.5	4.72	0.43	212.6	5.83	1.1	-	-	-
ЛС <sup>9</sup>		325.7	3.81	1.28	280.4	4.42	1.74	237.6	5.22	12.79
ЛС <sup>10</sup>		362.5	3.42	0.43	306.2	4.05	0.38	244	5.08	0.72
ЛС <sup>11</sup>		290	4.28	1.25	220.6	5.62	0.56	-	-	-
ЛС <sup>12</sup>		281	4.42	1.6	222	5.58	10.4	-	-	-
ЛС <sup>13</sup>		281	4.42	0.73	231.2	5.36	3.12	-	-	-
ЛС <sup>14</sup>		280	4.43	0.32	223	5.56	0.72	> 207	> 6.0	> 1.86
ЛС <sup>15</sup>		264.5	4.69	0.41	218	5.69	1.72	> 207	> 6.0	> 1.97
ЛС <sup>16</sup>		256	4.84	0.40	214	5.79	1.48	-	-	-
ЛС <sup>17</sup>		256.4	4.84	1.88	208	5.96	26.25	-	-	-
ЛС <sup>18</sup>		306	4.05	0.19	244	5.08	0.40	222.1	5.58	0.34
ЛС <sup>19</sup>		257	4.82	0.35	~ 221	~ 5.6	~ 3.5	> 207	> 6.0	> 7
ЛС <sup>20</sup>		257.6	4.81	0.1	218	5.69	1.64	> 207	> 6.0	> 2.62
ЛС <sup>21</sup>		256	4.84	0.04	> 207	> 6.0	> 0.74	-	-	-
ЛС <sup>22</sup>		302.5	4.1	1.18	252.5	4.91	6.86	> 207	> 6.0	> 7.09
ЛС <sup>23</sup>		304	4.08	1.12	254.7	4.87	6.44	~ 207	~ 6.0	~ 5.66
ЛС <sup>24</sup>		307	4.04	1.11	258	4.8	4.72	> 207	> 6.0	> 5.42
ЛС <sup>25</sup>		288	4.31	4.88	230	5.39	3.38	213	5.82	4.94
ЛС <sup>26</sup>		272.5	4.55	3.47	~ 228	~ 5.44	~ 1.69	> 207	> 6.0	> 7.50
ЛС <sup>27</sup>		271.4	4.57	0.9	~ 227	~ 5.45	~ 1.46	> 207	> 6.0	> 2.57
ЛС <sup>28</sup>		280.5	4.42	0.07	220	5.64	1.25	-	-	-

Таким образом, можно заключить: гипотеза об участии электронного возбуждения в процессе ионного транспорта через мембрану подтверждается

по данным УФС ряда лекарственных средств, изученных в настоящей работе. Энергии электронных переходов в ЛС близки, как и ожидалось, к величинам  $\text{ЭИ}_{\text{Na}}$  или  $\text{ЭИ}_{\text{K}}$ , на основании чего выдвинуто также и предположение о том, что селективный ионный фильтр ионного канала, «ворота» лиганд-активируемого ионного канала и структура, активирующая метаботропный рецептор функционируют по одному и тому же механизму, который включает в себя процессы электронного возбуждения.

И, заключая последнюю главу настоящей работы, касающуюся прикладных исследований с применением комплекса методов во главе с МСОИ РЗЭ, можно отметить также, что аналогичный комплекс может успешно применяться и в другой области, с целью аналитических исследований сложных смесей, таких, как продукты нефтехимического производства, с тем отличием, что там необходимость решать поставленные задачи потребовали несколько иного сочетания методов. Это – МС ОИ РЗЭ, ФЭС и традиционная МС положительных ионов. Их применение при исследовании легких фракций нефтяного крекинга позволило определить состав примесей нефтепродукта на уровне индивидуальных соединений [339-341].



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного материала можно заключить, во-первых, что между энергетическими характеристиками резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), полученных методом МСОИ РЗЭ, электронно-возбужденными синглетами (S) нейтральных молекул, регистрируемых в УФ спектрах, и молекулярными орбиталями (МО) из ФЭС существует взаимосвязь, которая была выявлена в виде корреляций между спектральными характеристиками этих трех методов и которая позволяет устанавливать природу физических процессов, формирующих резонансные пики в МСОИ и полосы поглощения в УФ спектрах.

Первая из выявленных корреляций [103] относится к МСОИ РЗЭ и ФЭС (обозначим ее условно как «РЗЭ+ФЭС») и указывает на то, что в масс-спектрах ОИ наблюдаются серии электронно-возбужденных резонансов, с одинаковой конфигурацией на вакантных МО, но с «дыркой» на разных занятых МО, следующих одна за другой, начиная с высшей. Т.е., для соседних резонансов и соседних занятых МО наблюдается примерное равенство:  $\Delta E (PC) \approx \Delta E (ЗМО)$ , где PC – резонансное состояние из МСОИ, а ЗМО – занятая МО. Этому принципу подчиняются резонансные пики во всем диапазоне резонансного захвата электронов молекулами (0-15 эВ), в том числе и в области электронного возбуждения нейтральной молекулы (при  $E > 3$  эВ). Корреляция показала, какие резонансы формируют масс-спектр ОИ, и позволила устанавливать электронную конфигурацию на занятых МО в соответствующих ОМИ. Однако, в то же время, она ничего не говорит об электронной конфигурации на вакантных, кроме того, что она одинакова у всех резонансов данной серии.

Вторая корреляция, обнаруженная независимо от первой, связала МСОИ РЗЭ и УФС («РЗЭ+УФ»). Было выявлено, что резонансы из МСОИ, которые подчиняются принципу  $\Delta E (PC) \approx \Delta E (ЗМО)$ , коррелируют по

энергии в ряду соединений с электронно-возбужденными синглетами из УФС. А интерпретация найденной взаимосвязи привела к выводу, что те же самые синглеты, которые образуют УФ спектр, фактически реализуются и в МСОИ РЗЭ, с той только разницей, что в МСОИ РЗЭ к электронно-возбужденному синглету добавляется электрон [120-122]. Причем, он добавляется не на ту же самую вакантную МО, на которую произошло возбуждение «собственного» электрона молекулы в синглете, а на высоколежащую квазиридберговскую вакантную МО, близкую к сплошному спектру. В результате в ОМИ сохраняется электронная конфигурация синглета, который выступает, таким образом, как материнское состояние для ОМИ. Резонансный пик при этом на шкале энергии в масс-спектре ОИ жмется к тому значению, которое имеет синглет в УФ спектре, а в ряду соединений наблюдается корреляция по энергии между резонансом из МСОИ и синглетом из УФС. В целом полученные результаты вывели на новый уровень понимания того, что формирует резонансную картину масс-спектра ОИ, понимания того, что главный резонансный процесс, определяющий захват электрона молекулой, формирует ОМИ с тремя неспаренными электронами. Ранее это казалось совершенно немыслимым, так как считалось, что электронно-возбужденные резонансы могут быть только фешбаховскими [15-18], с одним неспаренным электроном в ОМИ на занятой МО и двумя спаренными на вакантной. И хотя такой тип резонанса с тремя неспаренными электронами был известен ранее как «inter-shell resonance» – «межоболочечный резонанс», это относилось только к атому He [154, 125]. Теперь же его роль была установлена в отношении молекул, что подвело под МСОИ РЗЭ прочный фундамент, открыв путь для отнесения резонансных пиков, регистрируемых в масс-спектре ОИ РЗЭ, установления спектроскопических состояний ОМИ. В частности, была почти решена задача об электронной конфигурации ОМИ на вакантных МО. «Почти» – потому, что теперь, чтобы ее окончательно решить, оставалось лишь

определить электронную конфигурацию в материнском синглете из УФС. Тем самым был открыт также и путь для наиболее эффективного применения метода при изучении различных молекулярных свойств.

В то же время, открылись и новые проблемы, как прямое следствие одновременного существования двух независимых корреляций: «РЗЭ+ФЭС» и «РЗЭ+УФ». Если резонансы коррелируют с МО, а их материнскими состояниям являются синглеты из УФ спектров, значит, очень вероятно и существование более или менее явной взаимосвязи «УФ+ФЭС». Отсюда последовала новая задача, нацеленная на выяснение, действительно ли существует ли такая связь, что можно было решить анализируя одновременно и ФЭ-, и УФ-спектры одних и тех же соединений и учитывая, что МО оказали уже неоценимую помощь в отнесении «дочерних» резонансов (на основе первой корреляции «РЗЭ+ФЭС»). При этом параллельно решалась и задача по определению электронной конфигурации синглетов, регистрируемых методом УФС, на основе «орбитального подхода», то есть, с использованием данных по МО при анализе УФ спектров.

Совместный анализ данных УФС и ФЭС одних и тех же соединений с привлечением квантово-химических расчетов как самих электронных спектров, так и молекул, откуда были взяты необходимые сведения о вакантных МО, принес положительный результат. Было показано [226-230], что связь «УФ+ФЭС», которую в 70-х годах предсказывали еще Орчин и Джаффе [132] существует. Ее обнаружение привело к новому отнесению УФ полос поглощения в бензоле и его замещенных. Было показано, что каждая из бензольных УФ полос  $L_b$  и  $L_a$  соответствует двум  $\pi \rightarrow \pi^*$ , а полоса В – четырем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходам. Тем самым, в частности, было найдено решение некоторых известных проблем: отсутствие роста интенсивности (в ряду соединений) полосы  $L_b$  и расщепления полосы В при снятии запрета по симметрии. Был объяснен двойной характер полосы  $L_b$  и более высоко-

энергетичное положение на шкале энергии триплета  $^3B_{2U}$ , регистрируемое методом потери энергии [184,185], по сравнению с аналогичным синглетом  $^1B_{2U}$  (регистрируемым как в УФ спектрах поглощения, так и в тех же спектрах потери энергии). Производные бензола – не единственный ряд, где выявлена связь УФС+ФЭС. В ярко-выраженной форме она наблюдается также в бензодиазепинах (БД), на основе чего там также были установлены спектроскопические состояния возбужденных синглетов [236]. А если говорить вообще, то выявление связи между энергетическими характеристиками возбужденных синглетов и молекулярных орбиталей привело к тому, что «круг» замкнулся и три спектроскопии: МСОИ РЗЭ, УФС и ФЭС приобрели черты достаточно законченного комплекса методов.

Из приведенного материала можно заключить также и следующее. Среди практических задач, решавшихся с помощью вышеописанного комплекса методов, центральное место заняла проблема молекулярного механизма действия биологически активных психотропных соединений, а самым удачным объектом исследований послужили БД, известные как транквилизаторы, широко применяемые в фармакологической практике [256]. В них обнаружилась ярко-выраженная корреляция между уровнем активности в ряду БД и энергиями резонансов из масс-спектров ОИ РЗЭ этих соединений: в неактивных БД резонансы оказались смещенными в сторону больших энергий (дестабилизированы), иногда на очень значительные величины: вплоть до 1.5 эВ [283-293]. Но для того, чтобы понять смысл этой корреляции, то есть определить, какая молекулярная характеристика ответственна за эту корреляцию, а следовательно – за молекулярный механизм биологической активности БД, понадобился как раз тот самый комплекс методов, о котором шла речь выше. В выполненной работе были промежуточные результаты, когда было установлено, что стабилизация РС в БД обусловлена присутствием второго конформера семичленного гетероцикла молекулы БД, псевдокресла, который, во-первых, неактивен и,

во-вторых, характеризуется более высокоэнергетичными РС, чем основной конформер, активная псевдованна. В дальнейшем подтверждения тому находились во всех спектрах БД, например, в ФЭ-спектрах [232, 233]. Одним из наиболее значимых был результат Прокопенко, который в ИК-спектрах БД нашел [235] прямое доказательство всей концепции, полученной первоначально на основе МСОИ РЗЭ. И, тем не менее, результат о наличии в БД двух неэквивалентных конформеров семичленного гетероцикла, принципиально отличающихся по величине активности, что, казалось бы, давало исчерпывающее объяснение сильным колебаниям уровня активности в ряду БД, не смотря на всю его адекватность общепринятым представлениям, был, тем не менее, только промежуточным. Окончательный (в рамках этой работы) был найден только тогда, когда к БД была в полном объеме применена концепция межоболочечных резонансов (МР) [296]. Из-за того, что была установлена связь синглетных электронных переходов с МСОИ РЗЭ, в процессе работы по биологической активности в поле зрения попали электронно-возбужденные синглеты нейтральной молекулы, в результате чего было замечено совпадение их энергий с энергиями ионизации атомов металлов, таких, как К и Na, непосредственно задействованных в формировании и передаче нервного импульса, и была выдвинута гипотеза о роли электронного возбуждения в механизме биологической активности этих соединений. Конечно, указанное совпадение было не единственной причиной искать молекулярный параметр, связанный с механизмом активности, среди электронных эффектов. Основная состояла в том, что в ряду БД отсутствовало какое-либо соответствие между величиной активности БД и количественным соотношением псевдокресла и псевдованны. Кроме того, чисто конформационный подход к механизму активности казался неубедительным, поскольку порождал вопросы. Например, понятно, что молекула с неподходящей конформацией не присоединяется в месте связывания на рецепторе и потому неактивна. Но

почему активна та, что присоединяется? Общепринятое представление, что одна молекула присоединившись к пептидной спирали, состоящей из сотен аминокислотных групп, может кардинально повлиять на пространственное строение всей спирали вызывает недоверие, и, конечно, не подтверждается ни одним расчетом. Другое дело – электронные эффекты. Они способны произвести самые сильные возмущения всей системы, именно те, которые и наблюдаются, поскольку там в событиях участвуют заряженные частицы и энергии, сопоставимые с энергиями электронного возбуждения. В итоге, гипотеза, построенная с учетом таких сильных электронных взаимодействий дала принципиальное объяснение целому ряду фундаментальных явлений, которые ранее никак не объяснялись. Это – работа  $K,Na$ -насоса против поля и градиента концентрации катионов; ключевая роль Туг в селективности калиевых каналов; независимость скорости ионного транспорта через мембрану от потенциала на ней; постоянство этой скорости независимо от типа канала; величина этой скорости, составляющая  $10^8$  катионов/сек [299-303,330,331].

В настоящей работе МСОИ РЗЭ в сочетании с другими методами была использована также в некоторых других работах прикладного характера: в аналитических исследованиях нефти [339-341] и в установлении [102] связи аномальных химических свойств ртутно-органических соединений с наличием  $\sigma, \pi$ -сопряжения в соответствующих молекулах, согласно идее, ранее выдвинутой академиком А.Н. Несмеяновым [100,101].

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружена взаимосвязь между энергиями резонансных пиков отрицательных ионов из спектров резонансного захвата электронов молекулами и молекулярных орбиталей из фотоэлектронных спектров, суть которой состоит в том, что резонансные пики образуют серии, повторяющиеся в данном соединении по своему расположению на шкале энергии расположение молекулярных орбиталей:  $\Delta E(\text{Рез}) \approx \Delta E(\text{МО})$ . Эта связь впервые позволила проводить отнесение резонансных пиков сразу во всей энергетической области спектра резонансного захвата электронов молекулами и показала, что в этих спектрах доминируют резонансные пики, образующиеся по механизму электронно-возбужденных резонансов.
2. Установлено, что взаимосвязь между энергиями резонансных пиков из спектров резонансного захвата электронов молекулами и электронно-возбужденных синглетов нейтральных молекул из УФ спектров имеет место во всех соединениях, изученных в настоящей работе, и указывает на эти резонансы как межоболочечные. Выдвинута концепция о доминирующем характере указанного механизма не только в области энергий электронного возбуждения нейтральных молекул, но и в области надтепловых энергий электронов.
3. Выявлена взаимосвязь между энергиями синглетных электронных переходов из УФ спектров и молекулярных орбиталей из фотоэлектронных спектров. На ее основе получено альтернативное отнесение УФ полос поглощения замещенных бензола. Показано, что каждая из полос:  $L_b$  и  $L_a$  соответствует двум  $\pi \rightarrow \pi^*$ , а полоса В – четырем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходам. Отсюда найдено решение проблем, известных в УФ спектроскопии замещенных бензола: отсутствия роста интенсивности полосы  $L_b$  при снятии запрета по симметрии; отсутствия расщепления полосы В при снятии вырождения и расщепления  $\pi$ -орбиталей; двойного

характера полосы  $L_b$ ; более высокой энергии триплета  ${}^3B_{2U}$  по сравнению с синглетом  ${}^1B_{2U}$ . На базе найденной взаимосвязи между энергиями возбужденных синглетов и молекулярных орбиталей в бензодиазепинах установлены спектроскопические состояния электронно-возбужденных синглетных состояний этих молекул.

4. Обнаружена корреляция в ряду бензодиазепинов между их биологической активностью и энергиями резонансов из масс-спектров ОИ РЗЭ, выражающаяся в том, что в неактивных представителях ряда все резонансы области электронного возбуждения нейтральных молекул стабилизированы. Исходя из результатов по отнесению этих резонансов к межоболочечным сделан вывод об участии электронного возбуждения в механизме действия нейроактивной молекулы и селективного ионного фильтра, который управляет ионным транспортом через биомембрану, и о двоякой роли конформации в лиганд-рецепторных взаимодействиях, когда роль геометрии участников такого взаимодействия сводится к обеспечению не только их пространственного соответствия, но также – необходимых значений параметров их электронных оболочек.
5. На основе предложенной модели селективного ионного фильтра дано объяснение общеизвестным фактам: постоянству скорости ионного транспорта через биомембрану, ее равенству величине  $10^8$  катионов/сек, ключевой роль тирозина в селективности калиевых каналов, способности катионов в  $K,Na$ -насосе и анионов  $Cl^-$  в хлорных каналах продвигаться против поля и против градиента концентрации.
6. Разработан метод определения состава и количества примесей в нефтепродуктах на базе комплекса трех методов: масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами, фотоэлектронной спектроскопии и традиционной масс-спектрометрии положительных ионов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. – М.: Наука, 1981. – 159 с.
2. *Рао Ч.Н.Р.* Электронные спектры в химии. – М.: Мир, 1969. – 111 с.
3. *Вилесов Ф.И., Клейменов В.И., Чижов Ю.В.* Фотоэлектронная спектроскопия. – Сб.: Успехи фотоники, Изд. ЛГУ, 1971, вып. 2. - с.3-40.
4. *Hadjiantoniou A., Cristophorou L.G., Carter J.G.* Long-lived parent negative ions formed via nuclear-excited Feshbach resonances. Part 1 – benzene derivatives. // *J. Chem. Soc., Farad Trans. II.* – 1973. – V. 69. – P.1691-1703.
5. *Cristophorou L.G., Hadjiantoniou A., Carter J.G.* Long-lived parent negative ions formed via nuclear-excited Feshbach resonances. Part 3 - variation of the autodetachment lifetime with incident electron energy. // *J. Chem. Soc., Farad Trans. II.* – 1973. – V. 69. – P.1713-1722.
6. *Cristophorou L.G.* The lifetime of metastable ions. // *Adv. Electron. And Electron Phys.* – 1978. – V. 46. – P.55-129.
7. *Leber E., Barsotti S., Fabricant I.I., Weber J.M., Ruf M.-W., Hotop H.* Vibrational Feshbach resonances in electron attachment to carbon dioxide clusters. // *Eur. Phys. J.* – 2000. – V. 12. – P.125-131.
8. *Schultz G.J.* Resonances in electron impact on diatomic molecules. // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – V. 45. – P.423-486.
9. *Berman M., Domcke W.* Projection - operator calculation for shape resonances: a new method based on the many-body optical potential approach. // *Phys. Rev. A.* – 1984. – V. 295. – P.2485-2495.
10. *Jordan K.D., Burrow P.D.* Temporary anion states of polyatomic hydrocarbons. // *Chem. Rev.* – 1987. – V. 87. – P.557-558.
11. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* Прилипание электрона к свободным и связанным молекулам. // *Успехи физических наук.* – 1998. – Т. 168, № 7. – С.731-766.
12. *Burrow P.D., Gallup G.A., Fabricant I.I., Jordan K.D.* Dissociative attachment studies of halogen-containing molecules: problems, applications and challenges. // *Aust. J. Phys.* – 1996. – V. 49. – P.403-423.
13. *Giese R.W.* Electron-capture mass-spectrometry: recent advances. // *J. Chromatography A.* – 2000. – V. 87. – P.557-558.
14. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983. – 461с.
15. *Feshbach H.* Unified theory of nuclear reactions. // *Ann. Of Phys.* – 1958. – V. 5. – P.357-390.

16. *Bardsley J.N., Mandl F.* Resonant scattering of electrons by molecules. // Rept Progr. Phys. – 1968. – V. 31. – P.471-531.
17. *Taylor H.S., Nazarov G.V., Golembievski A.* Qualitative aspects in electron-atom and electron-molecule scattering, excitation and reactions. // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P.2872-2888.
18. *Laramée J., Cody R.B., Deinzer M.L.* Discrete energy electron capture negative ion mass spectrometry. // Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.). – 2000. – P.11651-11679.
19. *Хвостенко В.И., Рафиков С.Р.* Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами. // Докл.АН СССР–1975.–Т.220.–С.892-894.
20. *Christophorou L.G., Mc Corcle D.L., Pittman D.* Electron attachment to  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  and  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  below  $\sim 2$  eV. // J.Chem.Phys.–1974.–V.60.–P.1183-1184.
21. *Verhaart G.J., Van Der Hart W.J., Brongersma H.H.* Low energy electron impact on chlorofluoromethanes and  $\text{CF}_4$  resonances, dissociative attachment and excitation. // Chem Phys. – 1978. – V. 34. – P.161-167.
22. *Illenberger E., Scheunemann H.-U., Baumgartel H.* Negative ion formation in  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{CFCl}_3$  following low-energy (0-10 eV) impact with near monoenergetic electrons. // Chem. Phys. – 1979. – V. 37. – P.21-31.
23. *Chutjian A., Alajajian S.H., Ajello J.M., Orient O.J.* S-wave threshold in electron attachment: results in  $2\text{-C}_4\text{F}_6$  and  $\text{CFCl}_3$  at ultra-low electron energies. // J. Phys. B: At Molec. Phys. – 1984. – V. 17. – P.745-750.
24. *Chutjian A., Alajajian S.H., Ajello J.M., Orient O.J.* S-wave threshold in electron attachment: observation and cross section in  $\text{CCl}_4$  and  $\text{SF}_6$  at ultra-low electron energies. // Phys Rev. A – 1985. – V. 31. – P.2885-2892.
25. *Wilde R.S., Gallup G.A., Fabricant I.I.* Comparative studies of dissociative attachment to methyl halides. // J. Phys. B: At Molec. Phys. – 2000. – V. 33. – P.5479-5492.
26. *Skalny J.D., Matejcik S., Mikoviny T., Mark T.D.* Effect of temperature on dissociative electron attachment to  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . // Int. J. Mass Spectrom. – 2003. – V. 223-224. – P.217-227.
27. *Jones R.K.* Absolute total cross section for the scattering of low energy electrons by  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CClF}_3$  and  $\text{CF}_4$ . // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84. – P.813-819.
28. *Olthoff J.K., Moore J.H., Tossel J.A.* Electron attachment by chloro and bromomethanes. // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 85. – P.249-254.
29. *Cicman P., Pelc A., Sailer W., Matejcik S., Scheier P., Mark T.D.* Dissociative electron attachment to  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . // Chem. Phys. Let. – 003.–V.371.–P.231-237.

30. *Mc Corcle D.L., Christodoulides A.A., Christophorou L.G., Szamrej J.* Electron attachment to chlorofluoromethanes using the electron swarm method // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – P.4049-4062.
31. *Illenberger E., Baumgartel H.* Electron-attachment spectroscopy: formation and dissociation of negative ions in the fluorochloroethylenes. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1984. – V. 33. – P.123-139.
32. *Olthoff J.K., Tossel J.A., Moore J.H.* Electron attachment by haloalkenes and halobenzenes. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P.5627-5634.
33. *O'Malley T.F.* Theory of dissociative attachment. // *Phys.Rev.*–1966.– V.150. – P.14-29.
34. *Burrow P.D., Jordan K.D.* On electron affinities of ethylene and 1,3-butadiene. // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – V. 36. – P.594-598.
35. *Van Veen E.H.* Low-energy electron-impact spectroscopy on ethylene. // *Chem Phys. Lett.* – 1976. – V. 41. – P.540-543.
36. *Chiu N.S., Burrow P.D.* Temporary anions of the fluoroethylenes. // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – V. 68. – P.121-126.
37. *Jordan K.D., Burrow P.D.* Temporary negative ions of methyl-substituted ethylenes: trends in the electron affinities, ionization potentials, and excitation energies. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P.6882-6883.
38. *Burrow P.D., Modelli A., Chiu N.S.* Temporary  $\Sigma$  and  $\Pi$  anions of the chloroethylenes and fluoroethylenes. // *Chem. Phys. Lett.*–1981.– V.82.– P.270-276.
39. *Heni M., Illenberger E.* The stability of the bifluoride ion  $(\text{HF}_2)^-$  in the gas phase. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P.6056-6057.
40. *Heni M., Illenberger E.* The unimolecular decomposition of the fluoroethylene radical anions formed by electron attachment. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1985. – V. 41. – P.453-466.
41. *Kaufel R., Illenberger E., Baumgartel H.* Formation and dissociation of the of the chloroethylene anions. // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 106. – P.342-346.
42. *Jonson J.P., Christophorou L.G., Carter J.G.* Fragmentation of aliphatic chlorocarbons under low-energy ( $\leq 10$  eV) electron impact. // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 57. – P.2196-2215.
43. *Dressler R., Allan M., Haselbach P.* Symmetry control in bond cleavage processes: dissociative electron attachment to unsaturated halocarbons. // *Chimia* – 1985. – V. 39. – P.385-389.
44. *Desai D.E., Wentworth W.E.* Thermal electron attachment to chloro- and bromoethylenes. The determination of a new electron capture mechanism. // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 93. – P.285-290.

45. *Christophorou L.G., Compton R.N., Hurst G.S., Reinhardt P.W.* Dissociative electron capture by benzene derivatives. // *J.Chem.Phys.*—1966.—V.45.—P.536-547.
46. *Naff W.T., Compton R.N.* Attachment of electrons to substituted benzenes. // *J. Chem. Phys.* — 1971. — V. 54. — P.212-222.
47. *Christophorou L.G., Goans R.E.* Low-energy (< 1 eV) electron attachment to molecules in very-high pressure gases: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>\*. // *J. Chem. Phys.* — 1974. — V. 60. — P.4244-4250.
48. *Christophorou L.G., Mc Corkle D.L., Carter J.G.* Compound-negative-ion-resonant states and threshold-electron excitation spectra of monosubstituted benzene derivatives. // *J. Chem. Phys.* — 1974. — V. 60. — P.3779-3786.
49. *Mathur D., Hasted J.B.* Resonant scattering of slow electrons from benzene and substituted benzene molecules. // *J. Phys. B.: At. Molec. Phys.* — 1976. — V. 9. — P.31-37.
50. *Gant K.S., Christophorou L.G.* Attachment of slow electrons to hexafluorobenzene. // *J. Chem. Phys.* — 1976. — V. 65. — P.2977-2981.
51. *Jordan K.D., Michejda J.A., Burrow P.D.* Electron transmission studies of the negative ion states of substituted benzenes in the gase phase. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1976. — V. 98. — P.7189-7191.
52. *Christophorou L.G., Grant M.W., Mc Corkle D.L.* Interactions of slow electrons with benzene and benzene derivatives. // *Adv. Chem. Phys.* — 1977. — V. 35. — P.413-520.
53. *Frazier J.R., Christophorou L.G., Carter J.G. Scheinler H.C.* Low-energy electron interactions with organic molecules: negative ion states of fluorobenzenes. // *J. Chem. Phys.* — 1978. — V. 69. — P.3807-3818.
54. *Burrow P.D., Ashe A.J., Bellville D.J., Jordan K.D.* Temporary anion states of phosphabenzene, arsabenzene and stibabenzene. Trends in the  $\pi$  and  $\pi^*$  orbital energies. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1982. — V. 104. — P.425-429.
55. *Fenzlaff H.-P., Illenberger E.* Low-energy electron impact on benzene and fluorobenzenes. Formation and dissociation of negative ions. // *Int. J. Mass Spectr. and Ion Proc.* — 1984. — V. 59. — P.185-202.
56. *Milhaud J.* Dissociative electron attachment to monohalogenated benzenes. // *Chem Phys. Lett.* — 1985. — V. 118. — P.167-173.
57. *Burrow P.D., Modelli A., Jordan K.D.* Temporary anion states of the chlorobenzenes. // *Chem. Phys. Lett.* — 1986. — V. 132. — P.441-447.
58. *Chao J.S.-Y., Jordan K.D.* Use of X $\alpha$  method for the characterization of temporary ions of benzene and substituted benzenes. // *J. Chem. Phys.* — 1987. — V. 91. — P.5578-5582.

59. *Christophorou L.G.*, Electron attachment to molecules in dense gases (quaziliquids). // *Chem. Rev.* – 1976. – V. 76. – P.409-423.
60. *Giordan J.C., Moore J.H., Tossel J.A.* Anion states of para-disubstituted benzenes: 1,4-dihalobenzenes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P.7397-7399.
61. *Chen C.S., Feng T.-H., Chao J.S.-Y.* Stabilized Koopman's theorem calculations on the  $\pi^*$  temporary anion states of benzene and substituted benzenes. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P.8629-8632.
62. *Bean G.P.* An AM1 MO study of bond dissociation energies in substituted benzene and toluene derivatives relative to the principle of maximum hardness. // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54. – P.15445-15456.
63. *Shimamori H., Sunagawa T. Ogawa Y., Tatsumi Y.* Low-energy electron attachment to  $C_6F_5X$  ( $X=F, Cl, Br, \text{ and } I$ ). // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 227. – P.609-616.
64. *Shimamori H., Sunagawa T. Ogawa Y., Tatsumi Y.* Low-energy electron attachment to  $C_6F_5X$  ( $X=Cl, Br, \text{ and } I$ ). // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 232. – P.115-120.
65. *Modelli A., Venuti M.* Temporary  $\pi^*$  and  $\sigma^*$  anions and dissociative electron attachment in chlorobenzene and related molecules. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 105. – P.5836-5841.
66. *Modelli A.* Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloroderivatives. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P.2923-2930.
67. *Aflatooni K., Burrow P. D.* Total cross sections for dissociative electron attachment in dichloroalkanes and selected polychloroalkanes: The correlation with vertical attachment energies. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P.1455-1466.
68. *Kuperman A., Flicker W.M., Mosher O.A.* Electronic spectroscopy of polyatomic molecules by low-energy, variable-angle electron impact. // *Chem. Rev.* – 1979. – V. 79. – P.77-90.
69. *Jordan K.D.* Recent development in electron-molecule scattering. // *Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chem. Sympos.* – 1981. – V. 15. – P.331-340.
70. *Paddon-Row M.N., Rondan N.G., Houk K.N., Jordan K.D.* Geometries of the radical anions of ethylene, fluoroethylene, 1,1-difluoroethylene, and tetrafluoroethylene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P.1143-1145.
71. *Хвостенко В.И., Аминева И.Х., Фурлей И.И.* Масс-спектры отрицательных ионов диалкилсульфидов // *ТЭХ* – 1973. – Т. 9, вып. 1. – С.99-104.
72. *Clarke D.D., Coulson C.A.* The dissociative break-down of negative ions // *J. Chem. Soc.* – 1969. – ser A. – № T-1. – P.169-178.

73. *Datskos P.G., Carter J.G., Christophorou L.G.* Photodetachment of  $\text{SF}_6^-$ . // *Chem Phys. Lett.* – 1995. – V. 239. – P.38-43.
74. *Christophorou L.G., Datskos P.G.* Effect of temperature on the formation and autodestruction of parent anions. // *Intern. J. Mass Spectr. Ion Proc.* – 1995. – V. 149. – P.59-77.
75. *Christophorou L.G., Olthoff J.K.* Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. // *Applied Surface Science* – 1995. – V. 192. – P.309-326.
76. *Wang Y., Christophorou L.G., Olthoff J.K., Verbrugge J.K.* Electron drift and attachment in  $\text{CHF}_3$  and its mixtures with argon. // *Chem Phys. Lett.* – 1999. – V. 304. – P.303-308.
77. *Мазунов В.А., Васильев Ю.В., Муфтахов М.В.* Репер для калибровки шкалы энергии при масс-спектрометрии резонансного захвата электронов. // *Приборы и техника эксперимента.* – 1991. – № 2. – С.136-137.
78. *Мазунов В.А., Васильев Ю.В., Муфтахов М.В., Хвостенко В.И.* Воспроизводимость результатов масс-спектрометрического анализа с резонансным захватом электронов. // *Журн. Аналитич. Химии.* – 1989. – Т. 44. – № 11. – С.1989-1994.
79. *Мазунов В.А., Васильев Ю.В., Муфтахов М.В., Туктаров Р.Ф.* О диапазоне энергии диссоциативного захвата электронов молекулами карбониллов металлов. // *Химия высоких энергий.* – 1988. – Т. 22. – № 2. – С. 179-180.
80. *Мазунов В.А., Муфтахов М.В., Хвостенко В.И.* Измерение полного тока отрицательных ионов на масс-спектрометре МИ-1201. // *Приборы и техника эксперимента.* – 1985. – № 4. – С.170-173.
81. *Мазунов В.А., Фурлей И.И., Фалько В.С., Хвостенко В.И.* Запись кривых ионизации в масс-спектре. // *Приборы и техника эксперимента.* – 1974. – № 1. – С.249.
82. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фалько В.С., Хвостенко О.Г., Чанбарисов В.Ш.* Долгоживущие молекулярные анионы. Масс-спектрометрическое исследование недиссоциативного захвата электронов нетепловых энергий. // *Хим. Физ.* – 1982. – №. 7. – С.915-921.
83. *Naff W.T., Cooper C.D., Compton R.N.* Transient negative-ion states in alicyclic and aromatic fluorocarbon molecules. // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V.49. – P.2784-2788.
84. *Мазунов В.А., Фурлей И.И., Фалько В.С., Хвостенко В.И.* Запись кривых ионизации в масс-спектрометре. // *Приборы и техн. эксперим.* – 1974. – №. 1. – С.249-254.

85. Грушина О.Г., Фурлей И.И., Хвостенко В.И. Образование отрицательных ионов молекулами 1,3-дифенилизоксазола, 1,3-дифенил-2-хлоризоксазола и диметилсульфида. // Теор. Экспер. Хим. – 1977. – Т. 14, №. 4. – С.534-540.
86. Stock M.G. et al. // Dynamic mass spectrometry. London.– 1976. –V. 4. – P.-197-202.
87. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Наука, 1987. – 247 с.
88. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. – Л.: Наука, 1972. – 264 с.
89. Вовна В.И., Вилесов Ф.И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул, структура и взаимодействие молекулярных орбиталей. – Успехи фотоники.Л.:Изд-во Ленингр. Универс.,1975.– С.3-149.
90. Бейкер А., Беттеридж Д. Фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Мир, 1975.– 200 с.
91. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. – М.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
92. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. – М.: Наука, 1987. – 347 с.
93. Koopmans T. Distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of atom // Physica. – 1933. – V. 1, № 2. – P.104-113.
94. Bodor N., Dewar M.J.S., Worley S.D. PE spectra of molecules. III. IP's calculated by the MINDO SCF MO method // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, № 1. – P.19-24.
95. Fujisawa S., Ohno K., Masuda S., Harada Y. Penning ionization electron spectroscopy of monohalogenbenzenes: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108, № 21. – P.6505-6511.
96. Fenske R.F. Molecular orbital theory, chemical bonding and photoelectron spectroscopy for transition metal complexes // Prog. Inorg. Chem. – 1976. – № 21. – P.179-208.
97. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1972. – 590 с.
98. Cederbaum L.S., Hohlneicher G., Niessen W. On the breakdown of the Koopmans' theorem for nitrogen // J. Chem. Phys. Letters. – 1973. – V.18. – P.503-508.
99. Kosower E.M. The effect of solvent on spectra. I. A new empirical measure of solvent polarity: Z - Values // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V.80, № 13. – P.3253-3260.

100. *Несмеянов А.Н., Блинова В.А., Федоров Л.А., Федин Э.И., Крицкая И.И.* К вопросу о стереохимии  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения. // Докл. АН СССР – 1975. – Т. 220. – С.1336-1340.
101. *Несмеянов А.Н., Блинова В.А., Федоров Л.А., Федин Э.И., Крицкая И.И.* Изучение эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения в молекулах меркурированных альдегидов и кетонов методами колебательной (к.р.) спектроскопии и полярографии. // Докл. АН СССР – 1975. – Т. 224. – С.1085-1088.
102. *Несмеянов А.Н., Хвостенко В.И., Некрасов Ю.С., Крицкая И.И., Хвостенко О.Г., Толстиков Г.А.* Изучение эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения в молекулах некоторых ртутноорганических соединений методом масс-спектрометрии отрицательных ионов. // Докл. АН СССР – 1978. – Т. 241. – С.869-872.
103. *Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л., Хвостенко В.И., Денисенко С.Н., Шустов Г.В., Костяновский Р.Г.* Электронные состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов. // Хим. Физ. – № 10 – 1985. – С. 1366-1373.
104. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Толстиков Г.А.* Спектроскопические состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов диметоксиамина. // Докл. АН СССР – 1986. – Т. 291. – С.1171-11877.
105. *Погуляй А.В., Хвостенко В.И., Калашников С.М., Мавлютов Р.Ф., Имашев У.Б.* Электронное строение отрицательных ионов монотиокарбонатов // Изв. АН СССР, сер.хим.–1987.–№ 10.–С.2198-2202.
106. *Воробьев А.С., Фурлей И.И., Султанов А.Ш., Хвостенко В.И., Леплянин Г.В., Держинский А.Р., Толстиков Г.А.* Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов и фотоэлектронная спектроскопия молекул окиси этилена, этиленсульфида и их производных. // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1989. – № 7. – С.1518-1525.
107. *Васильев Ю.В., Мазунов В.А.* О возможности электронного возбуждения в процесс резонансного захвата тепловых электронов молекулами // Докл. АН СССР – 1990. – Т. 315. – С.637-641.
108. *Бурмистров Е.А., Фурлей И.И., Султанов А.Ш., Толстиков Г.А.* Резонансный захват электронов и фотоэлектронная спектроскопия молекул замещенных анизолов и тиоанизолов // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1990. – № 5. – С.1042-1048.
109. *V.I. Khvostenko, A.V. Pogulay* New interpretation algorithm for molecular negative ion resonance states. // Organic Mass Spectrom. – 1992. – V. 27. – P.681-685.
110. *M.V. Muftakhov, N.L. Asfandiarov, V.I. Khvostenko* Resonant dissociative attachment of electrons to molecules of five-membered heterocyclic



- compounds and lactams. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1994. – V. 69. – P.165-175.
111. *A.V. Pogulya, M.V. Muftakhov, V.I. Khvostenko* An alternative interpretation of  $CS_2^-$  Resonant states. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1994. – V. 70. – P.95-101.
112. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л.* Орбитальная корреляция при диссоциации отрицательных молекулярных ионов. // IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии: 1986 г. - Сумы, сек. 5, Тез. Докл. - С.30-31.
113. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Мазунов В.А.* Образование долгоживущих отрицательных молекулярных ионов молекулами фенилимида пиромеллитовой кислоты. // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1977. – № 3. – С.717.
114. *Васильев Ю.В., Мазунов В.А.* О возможности электронного возбуждения в процессе резонансного захвата тепловых электронов молекулами. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 315. – № 3. – С.637-641.
115. *Васильев Ю.В., Мазунов В.А.* О механизме недиссоциативного захвата электронов молекулами в двух областях энергии с образованием долгоживущих отрицательных ионов. // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 51. – № 3. – С. 129-131.
116. *Васильев Ю.В., Мазунов В.А.* Резонансный захват электронов молекулами замещенных азобензола. // Хим. Физика. – 1990. – Т. 10. – № 2. – С.170-178.
117. *Vasilev Yu.V., Mazunov V.A., Nazirov E.R.* Resonance electron capture mass spectra of azobenzene and its monosubstituted derivatives. // Org. Mass Spectrom. – 1991. – V. 26. – P.739-741.
118. *Муфтахов М.В., Мазунов В.А., Хвостенко В.И.* Низкоэнергетичные резонансные состояния при захвате электронов молекулами пятичленных гетероциклов и циклопентадиена. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 2. – С.925-927
119. *Воробьев А.С., Фурлей И.И., Хвостенко В.И., Султанов А.Ш.* Механизм образования высокоэнергетичных резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов при взаимодействии электронов с молекулами // Хим. Высок. Энергий – 1989. – Т. 23. – № 4. – С.368-370.
120. *Воробьев А.С.* Резонансный захват электронов молекулами в области энергий ультрафиолетового оптического возбуждения. // Кандидатская диссертация, Казань. – 1990. – 110 с.
121. *Фурлей И.И.* Резонансный захват электронов молекулами органических соединений // Диссертация на соискание ученой степени доктора

химических наук в форме научного доклада, Уфа, Институт химии Уральское отделение, Башкирский научный центр АН СССР.–1990.–46 с.

122. *Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S., Khvostenko O.G.* Inter-shell resonances in the interactions of electrons and polyatomic molecules. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1990. – V. 23. – P.1975-1977.
123. *Мазунов В.А., Юмагузин Т.Х., Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов: метод и ретроспективный обзор. – Уфа: БФАН СССР, 1987. – 219 с.
124. *Nesbet R.K.* Resonances, cusp effects and virtual state in e – He scattering near the n = 3 thresholds. // *J. Phys. B: Atom and Molec. Phys.* – 1978. – V. 11. – № 1. – P. L21-25.
125. *Buckman S.J., Hammond P., Read P.H., King G.C.* Highly-excited double Rydberg states of He<sup>-</sup>. // *J. Phys. B: Atom and Molec. Phys.* – 1983. – V. 16. – № 21. – P. 4039-4047.
126. *Crawford O.H.* Negative ions of polar molecules. // *Mol. Phys.* – 1971. – V. 20. – № 4. – P. 581-591.
127. *Crawford O.H.* Symmetry of negative ions of polar molecules. // *Mol. Phys.* – 1973. – V. 26. – № 1. – P. 139-143.
128. *Ashton H.* Toxicity and adverse consequences of benzodiazepine use. // *Psychiatric Annals* – 1995. – V. 25. – P. 158-165.
129. *Bixler E.O., Kales A., Brubaker B.H., Kales J.D.* Adverse reactions to benzodiazepine hypnotics : Spontaneous reporting system. // *Pharmacology* – 1987. – V. 35. – P. 286-300.
130. *Abernethy D.R., Greenblatt D.J., Ochs H.R., Shader R.I.* Benzodiazepine drug-drug interactions commonly occurring in clinical practice. // *Curr. Med. Res. Opin.* – 1984. – V. 80. – P. 80-93.
131. *Турчанинов В.К., Мотвиенко Э.А., Ларина Л.И., Шулунова А.М., Байкалова Л.В., Лопырев В.А.* Исследование бензимидазолов. Сообщение 8. Связь УФ- и фотоэлектронных спектров. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1993. – № 10. – С.1761-1766.
132. Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. – М.: Мир, 1969. – 111с.
133. *Mishra S.K., Shukla M.K., Mishra P.C.* Electronic spectra of adenine and 2-aminopurine: an ab initio study of energy level diagrams of different tautomers in gas phase and aqueous solution. // *Spectrochim. Acta Part A* – 2000. – V. 56. – № 7. – P.1355-1384.
134. *Lu L., Lachicotte R.J., Penner T.L., Perlstein J., Whitten D.G.* Exciton and charge-transfer interactions in nonconjugated merocyanine dye dimers: novel solvatochromic behavior for tethered bichromophores and excimers. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – № 36. – P.8146-8156.

135. *Lewis F.D., Weigel W.* Excited state properties of donor-acceptor substituted trans-stilbenes: the meta-amino effect. // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V. 104. – № 34. – P.8146-8153.
136. *Prabhurashi L.S., Narayanan Kutty D.K., Bhide A.S.* Excited state dipole moments of some monosubstituted benzenes from solvent effect on electronic absorption spectra. // *Spectrochim. Acta Part A* – 1983 – V.39. – № 8. – P.663-668.
137. *Bondoc E., Sakurai S., Morris K., Chiang W.Y., Laane J.* Fluorescence and electronic absorption spectra of phthalan: two-dimensional vibrational potential energy surface for the ring-puckering and flapping in the  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) state. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – № 15. – P.6700-6706.
138. *Medhi R.N., Barman R., Medhi K.C., Jois S.S.* Ultraviolet absorption and vibrational spectra of 2-fluoro-5-bromopyridine. // *Spectrochim. Acta Part A* – 2000. – V. 56. – № 8. – P.1523-1532.
139. *Muguruma C., Koga N., Hatanaka Y., El-Sayed I., Mikami M., Tanaka M.* Theoretical study of ultraviolet absorption spectra of tetra- and pentacoordinate silicon compounds. // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V.104. – № 21. – P.4928-4935.
140. *Tykwinski R.R., Hilger A., Diederich F., Luethi H.P., Seiler P., Gramlich V., Gisselbrecht J.P., Boudon C., Gross M.* Donor-acceptor-functionalized tetraethynylethenes with nitrothienyl substituents: structure-property relationships. // *Helv. Chim. Acta* – 2000. – V. 83. – № 7. – P.1484-1508.
141. *Lagesson-Andrasko L., Lagesson V., Andrasko J.* The use of gas-phase UV spectra in the 168 - 330 nm wavelength region for analytical purposes. 1. Qualitative measurements. // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70. – № 5. – P.819-826.
142. *Fabian W.M.F., Niederreiter K.S., Uray G., Stadlbauer W.* Substituent effects on absorption and fluorescence spectra of carbostyrils. // *J. Mol. Struct.* – 1999. – V. 477. – № 1-3. – P.209-220.
143. *Cai Z.L., Reimers J.R.* The low-lying excited states of pyridine. // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V. 104. – № 36. – P.8389-8408.
144. *Radziszewski J.G.* Electronic absorption spectrum of phenyl radical. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 301. – № 5-6. – P.565-570.
145. *Sogoshi N., Kato Y., Wakabayashi T., Momose T., Tam S., DeRose M.E., Fajardo M.E.* High-resolution infrared absorption spectroscopy of C60 molecules and clusters in parahydrogen solids. // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V. 104. – № 16. – P.3733-3742.
146. *Woywod C., Livingood W.C., Frederick J.H.*  $S_1$ - $S_2$  vibronic coupling in trans-1,3,5-hexatriene. II. Theoretical investigation of absorption and resonance Raman spectra. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – № 2. – P. 626-640.

147. *Kushto G.P., Jagodzinski P.W.* Formation of a ground state twisted-internal-charge-transfer conformer of 4-(dimethylamino)benzaldehyde. // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 516. – № 2-3. – P.215-224.
148. *Takaoka K., Maeda S., Miura H., Otsuka T., Endo K., Pun Chong D.* Theoretical valence photoelectron and UV-visible absorption spectra of four stable conductive molecules obtained by MO calculations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – № 1. – P.43-52.
149. *Ahmed M., Khan Z.H.* Electronic absorption spectra of benzoquinone and its hydroxy substituents and effect of solvents on their spectra. // *Spectrochim. Acta Part A* – 2000. – V. 56. – № 5. – P.965-982.
150. *Ciesielski W., Koziol J., Tomasik P.* Substituent effect on transitions in the UV-absorption spectra of 2,4- and 2,6-disubstituted pyridines. // *Pol. J. Chem.* – 1999. – V. 73. – № 8. – P.1333-1338.
151. *Pantos E., Philis J., Bolovinos A.* The extinction coefficient of benzene vapor in the region 4.6 to 36 eV. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – V. 72. – № 1. – P.36-43.
152. *Doub L., Vandenberg J.M.* The ultraviolet absorption spectra of simple unsaturated compounds. I. Mono- and p-disubstituted benzene derivatives. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V.69. – № 11. – P. 2714-2723.
153. *Doub L., Vandenberg J.M.* The ultraviolet absorption spectra of simple unsaturated compounds. II. m- and o-Disubstituted benzene derivatives. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V.71. – № 7. – P. 2414-2420.
154. Рао Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. – М.: Мир, 1964. – 264 с.
155. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. – М.: ИЛ, – 1957. – 387 с.
156. *Moser C.M., Kohlenberg A.I.* The ultra-violet absorption spectra of some benzoic acids with electron-repelling substituents // *J. Chem. Soc.* – 1958. – V. 3. – P. 804-809.
157. *Forbes W.F., Muller W.A.* Light absorption studies. Part III. Structure and light absorption of trisubstituted benzene derivatives // *Can. J. Chem.* – 1956. – V. 34. – № 9. – P. 1340-1346.
158. *Forbes W.F., Muller W.A., Ralph A.S., Templeton J.F.* Light absorption studies. Part VIII. The secondary band of acetophenones and benzoic acids in ultraviolet spectra // *Can. J. Chem.* – 1957. – V. 35. – № 9. – P. 1049-1059.
159. Клэр Э. Полициклические углеводороды: В 2 т. – М.: Химия, – Т. 1-2.
160. *Матсен Ф.А.* Применение теории электронных спектров. // *Применение спектроскопии в химии.* – М.: ИЛ, 1959. – С. 528–589.
161. *Platt J.R.* Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 17. – № 5. – P.484-495.

162. *Klevens H.B., Platt J.R.* Spectral resemblances of cata-condensed hydrocarbons. // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 17. – № 5. – P.470-481.
163. *Герцберг Г.* Спектры и строение простых свободных радикалов. – М.: Мир, 1974. – 208 с.
164. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. – М.: Мир, 1969. – 772 с.
165. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. – М.: Мир, 1981. – 451 с.
166. *Грибов Л.А.* Введение в молекулярную спектроскопию. – М.: Наука, 1976. – 400 с.
167. *Хохитрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии. – М.: Мир, 1968. – 384 с.
168. *Броуде В.Л.* Спектральные исследования бензола. // *УФН* – 1961. – Т. 74, вып. 4. – С.577-608.
169. *Sklar A.L.* Theory of color of organic compounds. // *J. Chem. Phys.* – 1937. – V. 5. – № 9. – P.669-681.
170. *Goepfert-Mayer M., Sklar A.L.* Calculation of the lower excited levels of benzene. // *J. Chem. Phys.* – 1938. – V. 6. – № 10. – P.645-652.
171. *Mulliken R.S.* Intensities of electronic transitions in molecular spectra. V. Benzene. // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – № 5. – P.353-356.
172. *Sponer H., Nordheim G., Sklar A.L., Teller E.* Analysis of the near ultraviolet electronic transition of benzene. // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – № 4. – P.207-220.
173. *Nordheim G., Sponer H., Teller E.* Note on the ultraviolet absorption systems of benzene vapor. // *J. Chem. Phys.* – 1940. – V. 8. – № 6. – P.455-458.
174. *Dunn T.M., Ingold C.K.* Symmetry of the second excited singlet state of benzene. // *Nature.* – 1955. – V.176. – № 4471. – P.65-68.
175. *Sklar A.L.* The near ultraviolet absorption of substituted benzenes. // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – № 11. – P.984-993.
176. *Platt J.R., Klevens H.B.* Absolute absorption Intensities of alkylbenzenes in the 2250-1700 Å. region. // *Chem. Rev.* – 1948. – V. 41. – № 2. – P.301-310.
177. *Platt J.R.* Isoconjugate spectra and variconjugate sequences. // *J. Chem. Phys.* – 1951. – V. 19. – № 1. – P.101-118.
178. *Philis J., Bolovinos A., Andritsopoulos G., Pantos E., Tsekeris P.* A comparison of the absorption spectra of the fluorobenzenes and benzene in region 4.5-9.5 eV. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1981. – V. 14. – № 19. – P.3621-3635.

179. *Dearden J.C., Forbes W.F.* Light absorption studies. Part XIV. The ultraviolet absorption spectra of phenols. // *Can. J. Chem.* – 1959. – V. 37. – № 8. – P.1294-1304.
180. *Dearden J.C., Forbes W.F.* Light absorption studies Part XV. The ultraviolet absorption spectra of anisoles. // *Can. J. Chem.* – 1959. – V. 37. – № 8. – P.1305-1314.
181. *Petruska J.* Changes in the electronic transitions of aromatic hydrocarbons on chemical substitution. II. Application of perturbation theory for substituted-benzene spectra. // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 34. – № 4. – P.1120-1136.
182. *Nagakura S., Kojima M., Maruyama Y.* Electronic spectra and electronic structures of nitrobenzene and nitromesitylene. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1964. – V. 13. – P.174-192.
183. *Bolovinos A., Philis J., Pantos E., Tsekeis P., Andritsopoulos L.* The methylbenzenes vis-à-vis benzene. Comparison of their spectra in the valence-shell transition region. // *J. Mol. Spectr.* – 1982. – V. 94. – № 1. – P.55-68.
184. *Allan M.* Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1989. – V. 48 – P.219-351.
185. *Wilden D.G., Comer J.* High resolution electron studies of electric dipole-forbidden states of benzene. // *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* – 1980. – V. 13. – № 3 – P.627-640.
186. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983. – 461с.
187. *Rao R., Aralakkanavar M.R., Rao K.S., Shashidar M.A.* Infrared and electronic absorption spectra of some trisubstituted benzenes. // *Spectrochim. Acta* – 1989. – V. 45A. – № 2. – P.103-116
188. *Forbes W.F.* Light absorption studies. Part XVI. The Ultraviolet absorption spectra of fluorobenzene. // *Can. J. Chem.*–1959.–V.37.–№12.– P.1977-1985.
189. *Forbes W.F.* Light absorption studies Part XVII. The ultraviolet absorption spectra of chlorobenzene. // *Can. J. Chem.*–1960.–V.38.–№ 7. – P.1104-1112.
190. *Prabhurashi L.S., Kunte S.S.* Solvent effect on electronic absorption spectra of nitrochlorobenzenes, nitrophenols and nitroanilines – I. Studies in nonpolar solvents. // *Spectrochim. Acta* – 1986. – V. 42A. – № 4. – P.435-444.
191. *Forbes W.F.* Light absorption studies. Part XI. Electronic absorption spectra of nitrobenzenes. // *Can. J. Chem.* – 1958. – V. 36. –№ 10. – P.1350-1361.
192. *Forbes W.F., Leckie I.R.* Light absorption studies Part XIII. The electronic absorption spectra of ring-substituted anilines. // *Can. J. Chem.* – 1958. – V. 36. – № 10. – P.1371-1380.
193. *Wenzel A.* On the absorption of nitrobenzene. // *J. Chem. Phys.* – 1954. – V. 22. –№ 9. – P.1623-1624.

194. *Nagakura S., Tanaka J.* The Relation between energy levels of substituent groups and electron migration effects in some monosubstituted benzenes. // *J. Chem. Phys.* – 1954. – V. 22. – № 2. – P.236-240.
195. *Nagakura S.* *Intramolecular* Charge transfer spectra observed with some compounds containing the nitro or the carbonil group. // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23. – № 8. – P.1441-1445.
196. *Millefiori S., Favini G., Millefiori A., Grasso D.* Electronic spectra and structure of nitroanilines. // *Spectrochim. Acta*–1977.–V. 33A.–№ 1.–P.21-27.
197. *Cowley D.J., Sutcliffe L.H.* Ultraviolet spectra of chloronitrobenzenes in tetrahydrofuran and cyclohexane. // *Spectrochim. Acta* – 1969. – V. 25A. – № 15. – P.989-997.
198. *Malar E.J.P., Jug K.* Structure and properties of excited states of benzene and some monosubstituted benzenes. // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – № 16. – P.3508-3516.
199. *Matsen F.A.* Molecular orbital theory and spectra of monosubstituted Benzenes I. The resonance effect. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V.72. – № 11. – P.5243-5248.
200. *Robertson W.W., Matsen F.A.* Molecular orbital theory and spectra of monosubstituted benzenes II. Thiofenol. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V.72. – № 11. – P.5248-5250.
201. *Robertson W.W., Matsen F.A.* Molecular orbital theory and spectra of monosubstituted benzenes III. Compounds of the type  $(C_6H_5)_2X$ . // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V.72. – № 11. – P.5250-5252.
202. *Music J.F., Matsen F.A.* Molecular orbital theory and spectra of monosubstituted benzenes V. Styrene, phenilacetylene and phenylcyclopropane. // *J. Am. Chem. Soc.*–1950.–V.72.– № 11.–P.5256-5259.
203. *Robertson W.W., Matsen F.A.* Molecular orbital theory and spectra of monosubstituted benzenes IV. The phenyl halides and the inductive effect. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V.72. – № 11. – P.5252-5256.
204. *Goodman L., Shull H.* Substituted benzene spectra. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – № 6. – P.1388-1400.
205. *Petruska J.* Changes in the electronic transitions of aromatic hydrocarbons on chemical substitution. I. Perturbation theory for substituted cyclic polyenes. // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 34. – № 4. – P.1111-1120.
206. *Cowles E.J.* Empirical correlation in ultraviolet spectra of substituted benzenes. 1. Compounds with electron-withdrawing “parent groups”. // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – № 8. – P.1336-1340.

207. *Cowles E.J.* Empirical correlation in ultraviolet spectra of substituted benzenes. 2. Compounds with electron-releasing "parent groups". // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – № 3. – P.657-660.
208. *Коптюг В.А., Салахутдинов Н.Ф.* Зависимость электронных эффектов заместителей в  $\pi$ -системах от характера  $\pi$ -молекулярных орбиталей IX. Простая схема расчета энергий электронных переходов в спектрах поглощения производных бензола. // *Ж.ОрХ* – 1986. – Т. 22. – вып. 10. – С.2029-2041.
209. *Вовна В.И., Вилесов Ф.И.* Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул, структура и взаимодействие молекулярных орбиталей. – Успехи фотоники. Л.: Изд-во Ленинградск. Универс., 1975. – 149 с.
210. *Вовна В.И.* Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Наука. 1991. – 247 с.
211. *Бейкер А., Беттеридж Д.* Фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Мир, 1975. – 200 с.
212. *Карлсон Т.* Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. – М.: Машиностр., 1981. – 431 с.
213. *Fujisawa S., Ohno K., Masuda S., Harada Y.* Penning ionization electron spectroscopy of monohalogenbenzenes:  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ , and  $C_6H_5I$ . // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – № 21. – P.6505-6511.
214. *Baker A.D., May D.R., Turner D.W.* Molecular photoelectron spectroscopy. Part VII. The vertical ionisation potentials of benzene and some of its monosubstituted and 1,4-disubstituted derivatives. // *J. Chem. Soc. (B)* – 1968. – № 1. – P.22-34.
215. *Potts A.W., Lyus M.L., Lee E.P.F., Fattahallah G.H.* High resolution ultraviolet spectra of  $C_6H_5X$  and *p*- $C_6H_4X_2$  where X = Cl, Br or I. // *J. C. S. Faraday Trans. II* – 1980. – V. 76. – № 5. – P.556-570.
216. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. I. Галогензамещенные фенола. // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. – 61. – 2000. – С.882-891 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/061.pdf>
217. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. II. Дигалогензамещенные бензола. // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. – 77. – 2000. – С. 1067-1074 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/077.pdf>
218. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. III. Галогензамещенные нитробензола. *Электронный журнал "Исследовано в России"*. – 93. – 2000. – С.1276-1286 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/093.pdf>



219. *Ajo D., Tondello E., Marcuzzi F., Modena G. A.* Comparative UV vapor-phase photoelectron study of substituted styrenes and phenylacetylenes. // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1989. – V. 19. – № 4. – P.683-694.
220. *Katsumata S., Shiromaru H., Mitani K.* Photoelectron angular distribution and assignments of photoelectron spectra of nitrogen dioxide, nitromethane and nitrobenzene. // *Chem. Phys.* – 1982. – V. 69. – P. 423-431.
221. *Юматов В.Д., Мурхатанов В.В., Салахутдинов Н.Ф., Окторуб А.В., Мазалов Л.Н., Логунова Л.Г., Коптюг В.А., Фурин Г.Г.* Изучение электронного строения молекул замещенных бензолов методом рентгеновской спектроскопии. I. Нитробензол. // *Журн. структур. Химии* – 1987. – Т. 28. – № 5. – С.73-80.
222. *Khail O.S., Meeks J.L., McGlynn S.P.* Electronic spectroscopy of highly polar aromatics. VII. Photoelectron spectra of nitroanilines. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – V.95. – № 18. – P.5876-5880.
223. *Khail O.S., Meeks J.L., McGlynn S.P.* Electronic Spectroscopy of Highly Polar Aromatics. VII. Photoelectron Spectra of Nitroanilines. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – V.95. – № 18. – P.5876-5880.
224. *Rabalais J.W.* Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Electronic Structure of Nitromethane and Nitrobenzene. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V.57. – P.960-967.
225. *Egdell R., Green J.C., Rao C.N.R.* Photoelectron Spectra of Substituted Benzenes. // *Chem. Phys. Let.* – 1975. – V. 33. – № 3. – P.600-607.
226. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е., Джемилев У.М.* Первый пример применения фотоэлектронной спектроскопии для интерпретации УФ спектров поглощения бензолов. // *Докл. АН.* – 2003. – Т. 389. – № 6. – С.772-776.
227. *Khvostenko O.G., Tzeplin E.E., Dzhemilev U.M.* First Example of Application of Photoelectron Spectroscopy to Interpretation of the UV Absorption Spectra of Benzenes. // *Doklady Chemistry.* – 2003 – V. 389. – № 4-6. – P. 101.
228. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А.* Проблема глубоколежащих молекулярных орбиталей в замещенных бензола. // Региональная конференция "Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах", Уфа, 25-26 ноября, 1999, Сборник научных трудов, Т. 3. – 1999. – С. 89-91.
229. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.* Взаимосвязь электронно-возбужденных синглетных состояний в замещенных бензола с энергиями ионизации соответствующих молекул, Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. – Уфа – 2002. – Т.2. – Вып. 9. – С. 238-241.
230. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* Электронное строение возбужденных состояний некоторых замещенных бензола. //

Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике. Тезисы докладов. Уфа: РИО БашГУ – 2004. – С. 100.

231. *Kishimoto N., Furuhashi M., Ohno K.* Penning ionization of substituted benzenes (aniline, phenol and thiophenol) by collision with He\*(2<sup>3</sup>S) metastable atoms // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2000. – V. 113. – № 1. – P.35-48.
232. *Зыков Б.Г., Хвостенко О.Г., Хвостенко В.И., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Андронати С.А.* Фотоэлектронные спектры 1,4-бензодиазепинов. // *Изв. АН, сер. хим.* –1993. –№ 9. – С.1583-1587.
233. *Zykov B.G., Khvostenko O.G., Khvostenko V.I., Prokopenko I.A., Yavorskii A.S., Andronati S.A.* Photoelectron spectra of 1,4-benzodiazepines. *Rus. Chem. Bul.* – 1993. – V. 42. – № 9. – P.1517-1521.
234. *Андронати С.А, Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Фалько В.С., Зыков Б.Г., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Лукин В.Г.* Особенности конформационной лабильности 1,4-бензодиазепин-2-онов. // *Докл. АН СССР.* –1989. – Т. 305. –№ 1. – С.99-102.
235. *Прокопенко И.А.* Структура, геометрия и сродство к бензодиазепиновым рецепторам 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов. // *Диссертация, Физико-химический институт им.А.В. Богатского, Одесса.*–1989.–143 с.
236. *Khvostenko O.G., Tzeplin E.E., Lomakin G.S.* Assignment of benzodiazepine UV absorption spectra by the use of photoelectron spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 355. –№ 5-6. – P.457-464.
237. *Karremans G., Isenberg I., Szent-Gyorgyi A.* // *Science* – 1959. – V. 130. – P.1191-1196.
238. *Snyder S.H., Merrill C.R.* // *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* – 1965. –V. 54. – P.258-263.
239. *Snyder S.H., Merrill C.R.* Amines and schizophrenia. – N.Y.: Pergamon Press, 1967. – 229 p.
240. *Snyder S.H.* Molecular orbital studies in chemical pharmacology. – W. Berlin: Springer-Verlag, 1970. – 238 p.
241. *Shulgin A.T.* Psychotomimetic drugs. // *Proc. Workshop.* – 1970. – P.21-28.
242. *Mulliken R.S., Person W.B.* Molecular complexes. – N.Y.: Wiley-Interscience, 1969. – 243 p.
243. *Domelsmith L.N., Munchausen L.L., Houk K.N.* Photoelectron spectra of psychotropic drugs. 1. Phenethylamines, tryptamines, and LSD. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P.4311-4321.

244. *Domelsmith L.N., Munchausen L.L., Houk K.N.* Photoelectron spectra of psychotropic drugs. 2. Phenothiazine and related tranquilizers. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99 – P.6506-6514.
245. *Klasinc L., Ruscic B., Sabljic A., Trinajstic N.* Application of photoelectron spectroscopy to biologically active molecules and their constituent part. 6. Opiate narcotics. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – P.7482-7477.
246. *Johnson C.L., Kang S., Green J.P.* LSD - A total study. N.Y.: Westburg, 1975. – 244 p.
247. *Brimblecombe R.W., Pinder R.M.* Hallucinogenic agents. – Bristol, Great Britain: Wright-Scientifica, 1975. – 98 p.
248. *Hearn R.A., Freeman G.R., Bugg C.E.* Conformational and phosphate binding properties of phenylethanamines. Crystal structure of ephedrine monohydrogen phosphate monohydrate. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95. – P.7150-7154.
249. *Дашевский В.Г.* Конформация семичленного цикла и биологическая активность трициклических антидепрессантов. // *Хим. фарм. Ж.* – 1981. – Т. 15 – С.10-14.
250. *Vida J.A., Gerry E.H.* Cyclic ureides. // *Anticonvulsants.* – 1977. – P.151-291.
251. *Close W.J., Spielman M.A.* Anticonvulsant drugs. // *Med. Chem.* – 1961. – V. 5. – P.341-349.
252. *Cammerman A., Cammerman N.* Stereochemical similarities in chemically different antiepileptic drugs. // *Adv.Neurol.* – 1980. – V. 27. – P.223-231.
253. *Banziger R.F.* Anticonvulsant properties of chlorodiazepoxide, diazepam and certain other 1,4-benzodiazepines. // *Arch. Int. Pharmacodyn.* – 1965. – V. 154. – P.131-136.
254. *Swinyard E.A., Castellion A.W.* Anticonvulsant properties of some benzodiazepines. // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1966. – V. 151. – P.369-375.
255. *Swinyard E.A., Brown W.C., Goodman L.S.* Comparative assays of antiepileptic drugs in mice and rats. // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1952. – V. 106. – P.319-330.
256. *Богатский А.В., Андронати С.А., Головенко Н.Я.* Транквилизаторы. – Киев: Наукова думка, 1980. – 279 с.
257. *Randall L.O., Schallek W., Sternbach L.H., Ning R.Y.* Chemistry and pharmacology of the 1,4-benzodiazepines. // *Med. Chem.* – 1974. – V. 3. – P.175-281.
258. *Sternbach L.H.* Chemistry of 1,4-benzodiazepines and some aspects of the structure-activity relationship. // *The Benzodiazepines.* – 1973. – P.1-26.

259. *Sternbach L.H.* 1,4-benzodiazepines. Chemistry and some aspects of the structure-activity relationship. // *Angew. Chem.* – 1971. – V. 10. – P.34-43.
260. *Вихляев Ю.И., Клыгуль Т.А., Богатский А.В.* Физиологически активные вещества. – Киев: Наукова думка, 1971, вып. 3. – С.265-279.
261. *Андронати С.А., Гордийчук Г.Н., Головенко Н.Я., Жилина З.И., Воронина Т.А., Ягупольский Л.М.* Метаболизм 7-дифторметилтио-5-фенил-1,2-дигидро-1,4-бензодиазепин-2-она. // *Хим. Фарм. Ж.* – 1981. – Т. 15. – С. 28-31.
262. *Camerman A., Camerman N.* // *Science.* – 1970. – V. 168. – P.1457-1458.
263. *Camerman A., Camerman N.* Molecular and quantum pharmacology. – Dordrecht: Reidel, 1974. – 228 p.
264. *Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A.* 7-Nitro-1,3-dihydro-5-phenyl-2H-1,4-benzodiazepin-2-one (Nitrazepam). // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V. B33, part 8. – P.2664-2667.
265. *Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A.* 7-Chloro-1,3-dihydro-3-hydroxy-5-phenyl-2H-1,4-benzodiazepin-2-one (Oxazepam). // *Acta Crystallogr.* – 1978. – V. B 37, part 9. – P.2826-2829.
266. *Borea A.P., Gilli G., Bertolasi V., Ferretti V.* Stereochemical features controlling binding and intrinsic activity properties of benzodiazepine-receptor ligands. // *Mol. Pharmacol.* – 1987. – V. 31. – P.334-344.
267. *Crippen G.M.* Distance geometry analysis of the benzodiazepine binding site. // *Mol. Pharmacol.* – 1982. – V. 22. – P.11-19.
268. *Bandoli G., Clemente D.A.* Crystal, molecular, and electronic structure of an antianxiety agent: 7-Chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-3-hydroxy-1,4-benzodiazepin-2-one. // *J. Chem. Soc. Perkin II* – 1976. – P.413-418.
269. *Blair T., Webb G.A.* Electronic factors in the structure-activity relationship of some 1,4-benzodiazepines-2-ones. // *J. Med. Chem.* – 1977. – V. 20. – P.1206-1210.
270. *Lien E.J.* Structure-activity correlations for anticonvulsant drugs. // *J. Med. Chem.* – 1970. – V. 13. – P.1189-1191.
271. *Lien E.J., Liao R.C.H., Shinouda H.G.* Quantitative structure-activity relationships and dipole moments of anticonvulsant and CNS depressants. // *J. Pharm. Sci.* – 1979. – V. 68. – P.463-465.
272. *Lien E.J., Tong G.L., Chou J.T., Lien E.J.* Structural requirements for centrally acting drugs. // *J. Pharm. Sci.* – 1973. – V. 62. – P.246-250.
273. *Lucek R.W., Garland W.A., Diarman W.* CNDO/2 molecular orbital study of selected 1,3-dihydro-5-phenyl-1,4-benzodiazepin-2-ones. // *Fed. Proc.* – 1982. – V. 38. – P.541.

274. *Camerman A., Camerman N.* Stereochemical basis of anticonvulsant drug action. II. Molecular structure of diazepam. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94. – P.268-272.
275. *Camerman A., Camerman N.* On the crystallography and stereochemistry of antiepileptic drugs. // *Acta Crystallogr.*–1981.–V. B37, part 6.– P.1677-1679.
276. *Deschamps J.R., George C., Flippen-Anderson J.L.* The relationship between structure and activity among opoid peptides. // *Lett. Peptide Sci.*– 1998.–V.5. – P.337-340.
277. *Tamiz A.P., Whittemore E.R., Woodward R.M., Upasani R.B., Keana J.F.W.* Structure-activity relationship for a series of 2-substituted 1,2,3,4-tetrahydro-9H-pyrido[3,4-B]indoles: potent subtype-selective inhibitors of N-methyl-D-aspartate receptors. // *Bioorg. Med. Chem. Let.*–1999.–V.9.– P.1567-1572.
278. *Crofton K.M.* A structure-activity relationship for neurotoxicity of triazole fungicides. // *Toxicol. Let.* –1996. – V. 84.. – P.155-159.
279. *Clopman G., Contreras R.* Use of artificial intelligence in structure-activity correlations of anticonvulsant drugs. // *Mol. Pharm.* – 1985. – V. 27.–P.86-93.
280. *Gupta S.P., Paleti A.* Quantitative structure-activity relationship studies on some nonbenzodiazepine series of compounds acting at the benzodiazepine receptor. // *Bioorg. Med. Chem.* – 1998. – V. 6. – P.2213-2218.
281. *Savini L., Massarelli P., Nencini C., Pellerano C., Biggio G., Maciocco A., Tuligi G., Carrieri A., Cinone N., Carotti A.* High affinity central benzodiazepine receptor ligands: synthesis and structure-activity relationship studies of a new series of pyrazolo[4,3-C]quinolin-3-ones. // *Bioorg. Med. Chem.* – 1998. – V. 6. – P.389-339.
282. *Thanikaivelan P., Subramanian V., Rao J.R., Nair B.U.* Application of quantum chemical description in quantitative structure activity and structure property relationships. // *Chem. Phys. Let.* – 2000. – V. 323. – P.59-70.
283. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Ломакин Г.С., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А., Андронати С.А., Яворский А.С., Якубовская Л.Н., Воронина Т.Н.* Спектроскопические состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов. Сообщение 3. Исследование 1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1987. – № 6. – С. 1277-1282.
284. *Андронати С.А., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Хвостенко О.Г., Болдескул И.Е.* Пространственное строение 1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов. // *Докл. АН УССР, сер. В.* – 1988. – № 1.– С.33-35.
285. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Мазунов В.А., Яворский А.С., Прокопенко И.А., Андронати С.А.* Интерпретация электронно-возбужденных фешбаховских резонансов, наблюдаемых при захвате электронов молекулами. // *Докл. АН СССР.*–1990.–Т.315.–№2.–С.420-424.

286. *Khvostenko O.G., Yrullina Z. Sh., Vorob'ev A.S.* Correlation between biological activity and energies of electronic transitions in benzodiazepines. Negative ion mass spectrometry study of Br-substituted derivatives. // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* – 1998 – V. 12. – P.1839-1844.
287. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Зыков Б.Г., Фалько В.С., Хвостенко О.Г.* Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов и фотоэлектронная спектроскопия. // АН СССР, Башкирский филиал, Отдел физики и математики, Уфа. – 1983. – 111 с.
288. *Andronati S.A., Voronina T.A., Khvostenko V.I., Yavorsky A.S., Khvostenko O.G.* Structural functional study of some ligands of benzodiazepine receptors. // IV Soviet-Swtz. Sympos. Biological membranes: structure and functions. Kiev, 3-6 March. – Book of Abstracts. – 1987. – P.16.
289. *Андронати С.А., Воронина Т.А., Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Ломакин Г.С., Яворский А.С.* О влиянии структурных и конформационных факторов на свойства 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов. // Сборник трудов: Молекулярные основы действия психотропных средств. – Москва. – 1986. – С.66-75.
290. *Прокопенко И.А., Яворский А.С., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Воронина Т.Н., Андронати С.А.* Конформационная и психотропная активность 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов. // Синтез, фармакология, и клинические аспекты новых психотропных и сердечно-сосудистых средств. Тез. Докл. – Волгоград. – 24-26 мая, 1989. – С.46.
291. *Khvostenko O.G., Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S.* Correlation between biological activity and structure of some molecules. // International Mass Spectrometry Conference, 13<sup>th</sup>, Budapest, Hungary, August. – Book of Abstracts. – 1994. – P.25.
292. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M.* Ortho-Effect and activity of Benzodiazepines by MS NIREC. // International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup>, Tampere, Finland, August. – Book of Abstracts. – 1997. – P.241.
293. *Khvostenko O.G. Tzeplin E.E.*, Molecular orbitals for studies of electronically excited states, International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms, Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland, 7-12 July, 2002. Book of Abstracts. – 2002. – P. 66.
294. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. – М.: Наука, 1982. – 169 с.
295. *Прокопенко И.Ф.* Структура, геометрия и сродство к бензодиазепиновым рецепторам 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов. // Дисертация. – Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса. – 1989. – 143 с.

296. *Khvostenko O.G., Yrullina Z. Sh., Shishlov N.M., Rusin V.E.* Correlation between Biological Activity and Energies of Electronic Transitions in Benzodiazepines. Negative Ion Mass Spectrometry and Ultraviolet Absorption Spectroscopy Study of Some Derivatives. // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* – V. 13. – is. 12. – 1999. – P.1091-1097.
297. *Ленский А.С.* Введение в биоорганическую и биофизическую химию. – М.: Высшая школа, 1989. – 256 с.
298. *Hucho F.* Neurochemistry. Fundamentals and Concepts. М.: Mir, 1990.–383с.
299. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M., Fokin A.I., Shvedov V.I., Fedotova O.A.* Electronic Excitation as a Mechanism of the Ion Selectivity Filter. // *Spectrochimica Acta Part A: Biomol. Spectr.* – V 56. – is. 7. – 2000. – P.1423-1432.
300. *Хвостенко О.Г.* Электронное возбуждение как механизм селективного ионного фильтра в биомембране на основе исследований спектральными методами. // Региональная конференция "Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах". – Уфа, 25-26 ноября. – Сборник научных трудов. – 1999. –Т. 3. – С.86-88.
301. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M., Shvedov V.I.* NI Mass spectrometry and electronic excitation in membrane channels. // 15<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Barcelona, 27 August - 1 st September. Book of Abstracts. – 2000. – P.187.
302. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е.* Электронные переходы и биологическая активность. Механизм селективного ионного фильтра. // Всероссийская конференция "Яльчик-2000", сборник тезисов "Структура и динамика молекулярных систем". – 2000. – С.41.
303. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е.* Электронные переходы и биологическая активность. Механизм селективного ионного фильтра. // Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2000". – Сборник статей. – 2000. – С.153-156.
304. *Hodgkin A.L., Huxley A.F.* Action potentials recorded from inside a nerve fibre. // *Nature.* – 1939. – V. 144. – P.710-711.
305. *Hodgkin A.L., Katz B.* The effect of sodium ions on the electrical activity of the giant axon of the squid. // *J. Physiol. (Lond.)* . – 1949. – V. 108, P.37-77.
306. *Hodgkin A.L., Huxley A.F.* A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. // *J. Physiol. (Lond.)*. – 1952. – V. 117. – P.500-544.
307. *Armstrong C.M., Hille B.* Voltage-gated ion channels and electrical excitability. // *Neuron.* – V. 20. – 1998. – P.371-380.

308. *Park C-S, MacKinnon R.* Divalent cation selectivity in a cyclic nucleotide-gated ion channel. // *Biochemistry*. – 1995. – V. 34 (41). – P.13328-13333.
309. *Doyle D., Cabral J., Pfuetzner R., Kuo A., Gulbis J., Cohen S., Chait B., MacKinnon R.* The structure of the potassium channel: molecular basis of K<sup>+</sup> conduction and sensitivity. // *Science*. – 1998. – V. 280. – P.69-77.
310. *Cabral J.H.M., MacKinnon R.* Structure and function of the K<sup>+</sup> channel pore. // *Biophys. J.* – 1999. – V. 76. – №1. – P.A384.
311. *MacKinnon R.* Mechanism of ion conduction and selectivity in K channels. // *J. Gen Physiol.* . – 2000. – V. 116 (1) . – P.6A.
312. *Morais-Cabral J.H., Zhou Y.F., MacKinnon R.* Energetic optimization of ion conduction rate by the K<sup>+</sup> selective filter. // *Nature*. – 2001.– V.414.– P.37-42.
313. *Zhou Y.F., Morais-Cabral J.H., Kaufman A., MacKinnon R.* Chemistry of ion coordination and hydration revealed by a K<sup>+</sup> channel-Fab complex at 2.0 Å resolution. // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P.43-48.
314. *Jiang Y., Lee A., Chan J., Cadene M., Chait B.T., MacKinnon R.* Crystal structure and mechanism of a calcium-gated potassium channel. // *Nature*. – 2002. – V. 417. – P.515-522.
315. *Dutzler R., Campbell E.B., Cadene M., Chait B.T., MacKinnon R.* X-ray structure of a ClC chloride channel at 3.0 Å reveals the molecular basis of anion selectivity. // *Nature*. – 2002. – V. 415. – P.287-294.
316. *Jiang Y., Lee A., Chan J., Cadene M., Chait B.T., MacKinnon R.* The open pore conformation of potassium channels. // *Nature*. – 2002. – V. 417. – P.523-526.
317. *Yifrach O., MacKinnon R.* Energetics of pore opening in a voltage-gated K<sup>+</sup> channel. // *Cell*. – 2002. – V. 111. – №2. – P.231-239.
318. *Nishida M., MacKinnon R.* Structural basis of inward rectification: cytoplasmic pore of the G protein-gated inward rectifier GIRK1 at 1.8 Å resolution. // *Cell*. – 2002. – V. 111. – P.957-965.
319. *Dutzler R., Campbell E.B., MacKinnon R.* Gating the selectivity filter in ClC chloride channels. // *Science*. – 2003. – V. 300. – P.108-112.
320. *Jiang Y.X., Ruta V., Chen J.Y., Lee A., MacKinnon R.* The principle of gating charge movement in a voltage-dependent K<sup>+</sup> channel. // *Nature*. – 2003. – V. 423. – P.42-48.
321. *Miyazawa A., Fujiyoshi Y., Unwin N.* Structure and gating mechanism of the acetylcholine receptor pore. // *Nature*. – 2003. – V. 424. – P.949-955.
322. *Dutzler R., Campbell E.B., MacKinnon R.* Structural basis for ion conduction and gating in ClC chloride channels. // *J. Gen. Physiol.* – 2003. – V. 122. – №1. – P.1A-2A.



323. *MacKinnon R.* The atomic structure and function of ion channels. // *FASEB J.* – 2003. – V. 17. – №4. – P.A1.
324. *Heginbotham L., Lu Z., Abramson T., MacKinnon R.* Mutations of the K<sup>+</sup> channel signature sequence. // *Biophys. J.* – 1994. – V. 66. – P.1061-1067.
325. *Imoto K., Busch C., Sakmann B., Mishina M., Konno T., Nakai J., Bujo H., Mori Y., Fukuda K., Numa S.* Rings of negatively charged amino acids determine the acetylcholine receptor channel conductance. // *Nature.* – V. 335. – P.645-648
326. *Schlief T., Schenher R., Imoto K., Heinemann S.H.* Pore properties of rat brain II sodium channels mutated in the selectivity filter domain. // *Europ. Biophys. J.* – V. 25. – iss. 2. – 1996. – P.75-91.
327. *Kumpf R.A., Dougherty D.A.* A mechanism for ion selectivity in potassium channels: computational studies of cation- $\pi$  interactions. // *Science.* – 1993.- V. 261. – P.1708-1710.
328. *Kerr I.D., Sansom M.S.P.* Cation selectivity in ion channels. // *Nature.* – 1995. – V. 373. – P.112.
329. *Schlief T., Schonherr R., Imoto K., Heinemann S.H.* Pore properties of rat brain II sodium mutated in the selectivity filter domain. // *Europ. Biophys. J.* – 1996. – iss. 2. – V. 25. – P.75-91.
330. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е., Муслимова А.Ф.* К вопросу о скорости ионного транспорта через каналы биомембраны. // *Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей.* – Уфа, 2002. – Т.2. – Вып. 9. – С. 225-228.
331. *Хвостенко О.Г., Круглов Э.А., Кузнецов В.В.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов и динамика селективного ионного транспорта через биомембрану. // *Второй Международный Семинар-школа “Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии”, Москва, ИЭПХФ РАН, 4 – 7 октября, 2004, Материалы, с. 121.*
332. *Barnard E.A.* Receptor classes and the transmitter-gated ion channels. // *TIBS.* – 1992. – V. – 17. – P.368-374.
333. *Casalotti S.O., Stephenson F.A., Barnard E.A.* Separate subunits for agonist and benzodiazepine binding in the gamma-aminobutyric acid A receptor oligomer. // *J. Biol. Chem.* – 1986. – V. 261. – P.15013-15016.
334. *Хвостенко О.Г., Хвостенко В.И., Ермаков А.И., Москети К.В., Шведов В.И., Алтухова Л.Б., Андреева Н.И., Романова О.Б., Гринев А.Н.* Взаимосвязь биологической активности со структурой молекул некоторых производных пиперазино [1,2-а]индола - аналогов психотропного препарата пиразидола. // *Хим. Фарм. Журн.* – 1983. – № 10. – С.1215-1222.

335. *Aprison M.H., Galvez-Ruano E., Lipkowitz K.B.* Comparison of binding mechanisms at cholinergic, serotonergic, glycinergic and GABAergic receptors. // *J. Neurosci. Res.* – 1996. – V. 43. – P. 127-136.
336. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. – М.: «Новая Волна», 2000. – Т. 1, 2. – 539, 608 с.
337. *Salazar B.C., Castillo C., Dhaz M.E., Recio-Pinto E.* Multiple open channel states revealed by lidocaine and QX-314 on rat brain voltage dependent sodium channels. // *J. Gen. Physiol.* – 1996. – V. 107. – P.743-754.
338. *Neer E.J., Clapham D.E.* Roles of G protein subunits in transmembrane signaling. // *Nature.* – 1988. – V. 333. – P.129-134.
339. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Шерешовец В.Г., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. S-оксиды тиофенов. // *Журн. Аналит. Химии.* – 1998. – № 6. – Т. 53. – С.658-662.
340. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Везиров Р.Р., Хайрудинов И.Р., Туктаров Р.Ф., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. Определение полисульфидов. // *Журн. Аналит. химии.* – 1998. – № 8. – Т. 53. – С.886-890.
341. *Khvostenko O.G., Lukin V.G., Mazunov V.A., Imashev U.B.* Determination of Sulphur Compounds in Oil by MS NIREC. International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup>, Tampere, Finland, Book of Abstracts, p. 125, 1997.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Масс-спектры ОИ резонансного захвата электронов диазобикалогексанов ( $\text{ДГ}^1 - \text{ДГ}^6$ );  $I_{\text{отн}}$  – относительная интенсивность ионов (%); в скобках –  $E_{\text{эл}}$  – энергия максимума КЭВ (эВ); \* - «плечо» на КЭВ.

Канал диссоциации		$I_{\text{отн}}$ ( $E_{\text{эл}}$ )
$\text{ДГ}^1$		
1.	(M-H) <sup>-</sup>	<b>100</b> (1.25); 70 (2.0)*; 50 (5.0)
2.	(CN) <sup>-</sup>	120 (1.2); 40 (3.2); 40 (6.25)
3.	(C <sub>2</sub> NH) <sup>-</sup> (CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.7 (1.2)
4.	(N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	3 (1.3); 6.5 (2.1)
5.	(CNH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	5 (1.5)
6.	(CN <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	1.3 (1.5); 0.5 (3.2); 0.5 (3.85); 2.4 (6.25); 1.9 (7.3)
7.	(C <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0.5 (2.0); 0.45 (5.8); 0.3 (7); 0.4 (7.3); 0.5 (7.7); 0.6 (8); 0.7 (8.4)
8.	(M-5H) <sup>-</sup>	1 (2.1)
9.	(NH) <sup>-</sup>	24 (3.2); 10 (5.1); 10 (5.75)
10.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	20 (3.2)
11.	(NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	220 (5.15); 0.6 (8.9)
12.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	0.2 (3.5); 2.6 (6.2); 2.2 (7.7)
13.	(C <sub>2</sub> NH) <sup>-</sup> (CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.3 (6.25); 0.6 (7.7)
15.	(C <sub>4</sub> H) <sup>-</sup>	0.4 (7.3)
$\text{ДГ}^2$		
1.	(M-CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	80 (1.35) *; <b>100</b> (1.9)
2.	(CNH) <sup>-</sup>	7.2 (1.1)
3.	(CN) <sup>-</sup>	117 (1.35)
4.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	1 (1.35); 2 (6.2); 3 (7.8)
5.	(C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>-</sup>	0.15 (1.35); 0.6 (8.25)
6.	(C <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	2.4 (1.8); 1.6 (8.7)
7.	(C <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0.67 (1.85); 0.7 (3.2); 0.6* (3.5); 0.67 (7.95)
8.	(C <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	3 (1.9); 12.3 (6.5); 10* (7.3)
9.	(M-16) <sup>-</sup>	4.5 (2.35)

10.	(M-H) <sup>-</sup>	1.8 (2.35); 16.5 (5.2)
11.	(NH) <sup>-</sup>	13 (3.0); 3.2 (5.45)
12.	(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>-</sup>	6.5 (3.2)
13.	(C <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0.4 (3.2); 2.7 (5.25); 3.3 (5.9) ; 1 (8)
14.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	4 (3.25)
15.	(NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	60 (5.25)
16.	(C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1 (6); 0.7 (7.4)
17.	(C <sub>3</sub> NH <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	0.35 (6); 0.7 (7.7)
18.	(C <sub>4</sub> NH <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	3.2 (6.75)
19.	(M-26) <sup>-</sup>	0.8 (2.65)
ДГ <sup>-3</sup>		
1.	(M-H) <sup>-</sup>	30* (1.5); 80* (2.25); <b>100</b> (2.8)
2.	(CN) <sup>-</sup>	10 (1.5); 2.1 (3.6)
3.	(CN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	5.5 (3.4)
4.	(M-43) <sup>-</sup>	8.3 (3.5)
5.	(M-5H) <sup>-</sup>	8 (3.5)
6.	(M-3H) <sup>-</sup>	4.5 (3.6)
7.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	3.5 (3.6)
8.	(CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	3.6 (3.5)
9.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.18 (4.25); 0.18 (7.5)
10.	(M-19) <sup>-</sup>	0.8 (4.2)
11.	(M-33) <sup>-</sup>	0.7 (4.3)
12.	(C <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0.3 (4.25)
13.	(M-45) <sup>-</sup>	0.13 (3.6); 0.9 (5.5); 0.7 (7.4)
14.	(M-42) <sup>-</sup>	0.2 (4.9)
15.	(NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.8 (5.65); 1.6 (6.75)
16.	(C <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.2 (8.1)
17.	(CN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0.6 (8.7)

ДГ <sup>4</sup>		
1.	(M-H) <sup>-</sup>	<b>100</b> (1.9)
2.	(CN) <sup>-</sup>	2.7 (1.3); 8 (3.75); 0.9 (7.6)
3.	(CNH) <sup>-</sup>	1.2 (1.3); 2.7 (4.7)
4.	(CN <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> ; (C <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.45 (2.8); 0.35 (3.9); 0.35 (6.7)
5.	(M-3H) <sup>-</sup>	62 (3.2)
6.	(M-2H) <sup>-</sup>	6 (3.2)
7.	(M-28) <sup>-</sup>	0.2 (3.2) 0.4 (4.4)
8.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	9 (3.65)
9.	(M-30) <sup>-</sup>	0.6 (3.6)
10.	(M-5H) <sup>-</sup>	9 (3.75)
11.	(C <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	1 (3.95)
12.	(CH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.6 (5.25)
13.	(C <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	50 (5.5); 50 (6.05)
14.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	3 (6.9)
ДГ <sup>5</sup>		
1.	(M-H) <sup>-</sup>	<b>100</b> (2.7)
2.	(CN) <sup>-</sup>	0.8* (1.25); 0.9 (1.7); 0.8 (4.0) ; 0.7 (7.75)
3.	(C <sub>4</sub> NH) <sup>-</sup>	0.3 (1.75); 0.17 (5.3)
4.	(M-CH) <sup>-</sup>	14.8 (2.7)
5.	(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	1 (3)
6.	(M-3H) <sup>-</sup>	14.3 (3.65)
7.	(M-CH <sub>3</sub> 2H) <sup>-</sup>	2 (3.75)
8.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	2 (3.8)
9.	(M-30) <sup>-</sup> (C <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.07 (3.6-4.3); 0.6 (8.7)
10.	(C <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.8 (3.8)
11.	(M-CH <sub>3</sub> 4H) <sup>-</sup>	0.12 (4.3)
12.	(M-46) <sup>-</sup> (M-5H) <sup>-</sup>	0.05 (4.2); 0.7 ( )

13.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	0.1 (3.75); 0.1 (4.3); 0.2 (6.75); 0.3 (7.1); 0.4 (7.65)
14.	(C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>-</sup>	0.16 (5.3)
15.	(M-42) <sup>-</sup>	0.03 (5.6)
16.	(C <sub>5</sub> H) <sup>-</sup>	0.02 (5.65)
17.	(C <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.4 (8.3)
18.	(C <sub>3</sub> NH <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	0.1 (8.3); 0.1 (8.7)
ДГ <sup>6</sup>		
1.	(M-H) <sup>-</sup>	<b>100</b> (2.85); 90* (3.4)
2.	(M-H) <sup>0</sup>	0.3 (3.4)
3.	(CN) <sup>-</sup>	0.45* (1.75); 0.5 (2.2); 0.6 (4.0)
4.	(CN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	9 (3.55)
5.	(M-31) <sup>-</sup>	0.25 (3.55)
6.	(M-43) <sup>-</sup>	8.7 (3.85)
7.	(C <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.4 (3.85)
8.	(M-3H) <sup>-</sup>	3.9 (3.85)
9.	(CN <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	3.4 (4.95)
10.	(M-5H) <sup>-</sup>	0.15 (4.05)
11.	(CNH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0.1 (4); 0.1 (4.6); 0.2 (8.5)
12.	(M-CH <sub>3</sub> 2H) <sup>-</sup>	4.6 (4.15)
13.	(M-CH <sub>3</sub> 4H) <sup>-</sup>	0.45 (4.5)
14.	(M-2CH <sub>3</sub> 3H) <sup>-</sup>	0.27 (4.7)
15.	(M-42) <sup>-</sup>	0.21 (5.6)
16.	(M-45) <sup>-</sup>	0.02 (8.5)
17.	(M-28) <sup>-</sup>	0.03 (8.5)

Таблица 2

Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов диметоксиамины (ДМА); I<sub>отн</sub> – относительная интенсивность ионов (%); в скобках – E<sub>эл</sub> – энергия максимума КЭВ (эВ); \* – «плечо» на КЭВ.

	Канал диссоциации	I <sub>отн</sub> (E <sub>эл</sub> )
1.	(M-O) <sup>-</sup> (M-NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	240 (0.1); 11.2 (5.6)

2.	$(\text{NO}_2)^-$ $(\text{NH}_2\text{COCH}_3)^-$	41 (0.2)
3.	$(\text{OCH}_3)^-$	82 (0.55); 27.3 (1.9); 27.3 (2.2); 14 (5.6); 12 (6.9)
4.	$(\text{CN})^-$	5 (1.65); 2* (2.5); 4.5* (6.6); 6.4 (7.5)
5.	$(\text{C}_2\text{NH}_2)^-$	45* (2.5); <b>100</b> (3.1)
6.	$(\text{C}_2\text{NH})^-$	1.3 (3.2); 2 (8.2)

Таблица 3

Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов БД<sup>4</sup>, записанный при разных температурах камеры ионизации;  $I_{\text{отн}}$  – относительная интенсивность ионов (%); в скобках –  $E_{\text{эл}}$  – энергия максимума КЭВ (эВ).

Канал диссоциации	m/z	t ° (C)	$I_{\text{отн}}$ ( $E_{\text{эл}}$ )
$\text{M}^-$		55	$10^4$ (0)
		180	$10^3$ (0)
$(\text{M-H})^-$	269	55	8 (1.15) 4 (4.5) 3 (~ 7.9)
		180	11 (1.4) 2 (4.5) 3 (7.5 – 7.9)
$(\text{M-COH})^-$	241	55	3 (0.1) 8 (5.9)
		180	6 (0) 11 (~ 5.8)
$(\text{M-Cl})^-$	235	55	4 (1.35) 22 (3.6) 4 (6.5 – 6.8)
		180	34 (0.9) 21 (3.3) 11 (6.75)
$(\text{M-HCl})^-$	234	55	12 (1.1) 100 (3.5)
		180	166 (0.9) 100 (3.3)
$(\text{M-Cl CO})^-$	207	55	30 (4.65)
		180	4 (~ 0.8) 77 (4.35)
$(\text{M-HCl CO})^-$	206	55	65 (4.8)
		180	151 (4.45)
$(\text{M-HClCONH})^-$	191	55	6 (4.35)
		180	17 (4.15)
$\text{Cl}^-$	35	55	1232 (0.8) 634 (3.5)
		180	14923 (0.4) 1261 (3.75)



Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов БД<sup>16</sup>, записанный при разных температурах камеры ионизации; I<sub>отн</sub> – относительная интенсивность ионов (%); в скобках – E<sub>эл</sub> – энергия максимума КЭВ (эВ).

Канал диссоциации	m/z	t ° (C)	I <sub>отн</sub> (E <sub>эл</sub> )				
(M-H) <sup>-</sup>	159	50	262 (1.45)	66 (4.3)	60 (7.65)		
		95	211 (1.45)	43 (4.3)	37 (7.8)		
		110	212 (1.5)	33 (4.15 – 4.45)	40 (7.8)		
		130	186 (1.5)	23 (4.25)	23 (7.8)		
		150	204 (1.6)	21 (4.35)	26 (7.9)		
		170	245 (1.6)	17 (4.25)	20 (7.9 - 8.25)		
		190	243 (1.65)	23 (4.05)	25 (7.9)		
		(M-CO) <sup>-</sup>	132	50	90 (5.45)		
95	78 (5.5)						
110	60 (5.55)						
130	77 (5.55)						
150	56 (5.5)						
170	59 (5.5)						
190	9 (0.6 – 1.8)			65 (5.55)			
(M-COH) <sup>-</sup>	131	50	100 (5.7)				
		95	100 (5.6)				
		110	100 (5.6)				
		130	100 (5.7)				
		150	100 (5.7)				
		170	18 (~0.2)	100 (5.7)			
		190	~22 (0.2 – 0.5)	100 (5.8)			
(M-CO-CH <sub>2</sub> -H) <sup>-</sup>	117	50	42 (5.2)	43 (7.8)			
		95	39 (5.2)	35 (7.9)			
		110	-				
		130	44 (5.1)	31 (7.75)			
		150	48 (5.1)	33 (7.8)			
		170	58 (5.2)	29 (7.8)			
		190	67 (5.2)	31 (7.9)			
(M-COH-NH) <sup>-</sup>	116	50	42 (5.2)	35 (8.3)			
		95	13 (5.2)	9 (8.35)			
		110	-				
		130	14 (5.1)	8 (8.3)			
		150	16 (5)	7 (7.8)			
		170	21 (5)				
		190	6 (1.5)	29 (5)	9 (8 – 8.7)		
O=C=N <sup>-</sup>	42	50	~1 (0.1 - 2)	10 (5.4)	5 (7.7)	5 (9.4)	
		95	~3 (0.1 - 2)	11 (5.05)	6 (7.5 – 9.5)		
		110	11 (0.4)	14 (1.1 – 2.2)	11 (5.05)	6 (7.4 – 8.1)	5 (~9.5)
		130	~4 (0.1 - 2)	10 (5)			
		150	12 (1.5)	6 (5)			
		170	56 (0.45)	53 (1.4)	26 (4.7)	13 (~8.2)	
		190	240 (0.8 2.1)		210 (5.05)		
O=C=HC <sup>-</sup>	41	50	3 (5)	3 (9.4)			
		95	3 (5.15)	2 (~9)			
		110	2 (4.6)	2 (5.2)	2 (8.5)		
		130	2 (5.1)		2 (8.8)		

	150	3 (5.4)	3 (8.5 – 9.5)
	170	18 (5.2)	16 (8.4 – 8.8)
	190	30 (4.9)	

Таблица 5

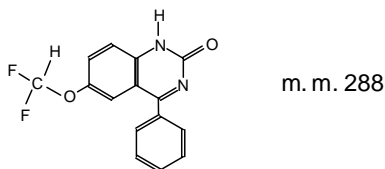
Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов БД<sup>17</sup>, записанный при разных температурах камеры ионизации;  $I_{\text{отн}}$  – относительная интенсивность ионов (%); в скобках –  $E_{\text{эл}}$  – энергия максимума КЭВ (эВ).

Канал диссоциации	m/z	t ° (C)	$I_{\text{отн}}$ ( $E_{\text{эл}}$ )
(M-H) <sup>-</sup>	173	50 125 150 200	645 (1.5) 270 (5.3) 164 (~ 8) 581 (1.5) 136 (5.05) 96 (7.8 - 8.15) 493 (1.55) 96 (5.15) 94 (8) 521 (1.65) 72 (5.1) 80 (7.95)
(M-CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	159	50 125 150 200	4 (4.25) 0.6 (0.2) 5 (3.9) 0.6 (0.4) 0.8 (1.7) 3 (4.35) 1 (0.5) 2.7 (1.6) 3 (4) 1 (8 - 8.7)
(M-CH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (M-NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	158	50 125 150 200	0.3 (0 - 0.3) 0.4 (1.7) 0.4 (4.6) 1 (5.5) 1.5 (6.6) 2 (8.2) 2.5 (9.6) 0.6 (0) 1.9 (1.5) 3 (8.35) 3.3 (0.3) 1.3 (1.6) 1 (4.4) 2 (6) 3 (8.4) 1.6 (0.25) 2.7 (1.6) 3 (6.1) 5 (8.4) 4 (9.5)
(M-OH) <sup>-</sup>	157	200	1 (0.5) 1.9 (6.75) 3 (8.25) 3.3 (9.05) 2.7 (9.5)
(M-CO) <sup>-</sup>	146	50 125 150 200	80 (5.6) 39 (8.1) 71 (5.55) 28 (~ 8.3) 54 (5.6) 20 (~ 8.3)
(M-COH) <sup>-</sup>	145	50 125 150 200	100 (5.85) 73 (8.45) 100 (5.75) 62 (8.15) 100 (5.8) 59 (8.4) 100 (5.75) 46 (8.35)
(M-CH <sub>3</sub> NH) <sup>-</sup> (M-COH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	144	50 125 150 200	3 (~5.8) 10 (9.35) 2.5 (0) 2 (5.9) 8 (8.6 – 9.5) 3.5 (0.2) 5 (5.85) 11 (9.1) 1 (1.4) 5 (5.8) 12 (9.35)
(M-COH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	143	50 125 150 200	32 (9.35) 35 (8.95) 36 (9.1) 44 (9.0)
(M-COCH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	132	50 125 150 200	12 (4.65) 20 (4.65) 14 (4.6) 18 (4.5)
(M-COH NH) <sup>-</sup>	130	50 125	12 (5.65) 16 (8.8) 22 (6.1) 25 (8.7)

		150 200	17 (5.9) 25 (5.2)	17 (8.5) 21 (8.7)
(M-CO CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	117	50 125 150 200	84 (5) 130 (4.75) 121 (5) 181 (4.8 – 5.05)	
O = C = N <sup>-</sup>	42	50 125 150 200	3 (2.3) 13 (1.9) 21 (1.9) 38 (1.9)	8 (5.7) 14 (5.2) 16 (5.8) 24 (5.2)
O = C = HC <sup>-</sup>	41	50 125 150 200	2 (4.75) 5 (4.5) 6 (4.45) 5 (4.7)	8 (8.9) 13 (8.55) 16 (9.1) 21 (~8.6) 4 (8.9) 4 (9.4)

Таблица 6

Масс-спектр ОИ резонансного захвата электронов хиназолина, записанный при разных температурах камеры ионизации; I<sub>отн</sub> – относительная интенсивность ионов (%); в скобках – E<sub>эл</sub> – энергия максимума КЭВ (эВ).



Канал диссоциации	m/z	t <sup>o</sup> (C)	I <sub>отн</sub> (E <sub>эл</sub> )
M <sup>-</sup>	288	50 155 190	3500 (0.2) 3000 (0.2) 1850 (0.2)
(M-H) <sup>-</sup>	287	50 155 190	9 (1.05)      1.6 (~ 4.3)      4 (5.75) 10 (1.1)      2 (~ 4.3)      3 (5.65) 1.5 (0.8 – 1.1)      0.3 (4 – 6)
(M-OCF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	220	50 155 190	16 (0.85)      100 (2.7) 155 (0.7)      100 (2.75) 167 (0.6)      100 (2.8)
(OCF <sub>2</sub> H) <sup>-</sup>	67	50 155 190	18 (2.85) 11 (0.75)      18 (2.85) 29 (0.6)      31 (2.85)
(FHF) <sup>-</sup>	39	50 155 190	24 (3) 10 (0.75)      27 (3) 19 (0.4)      5 (~ 4)      3 (7)
F <sup>-</sup>	19	50 155 190	Не наблюдается 0.2 (3.3) 2 (3.0)      0.4 ( 6.45)

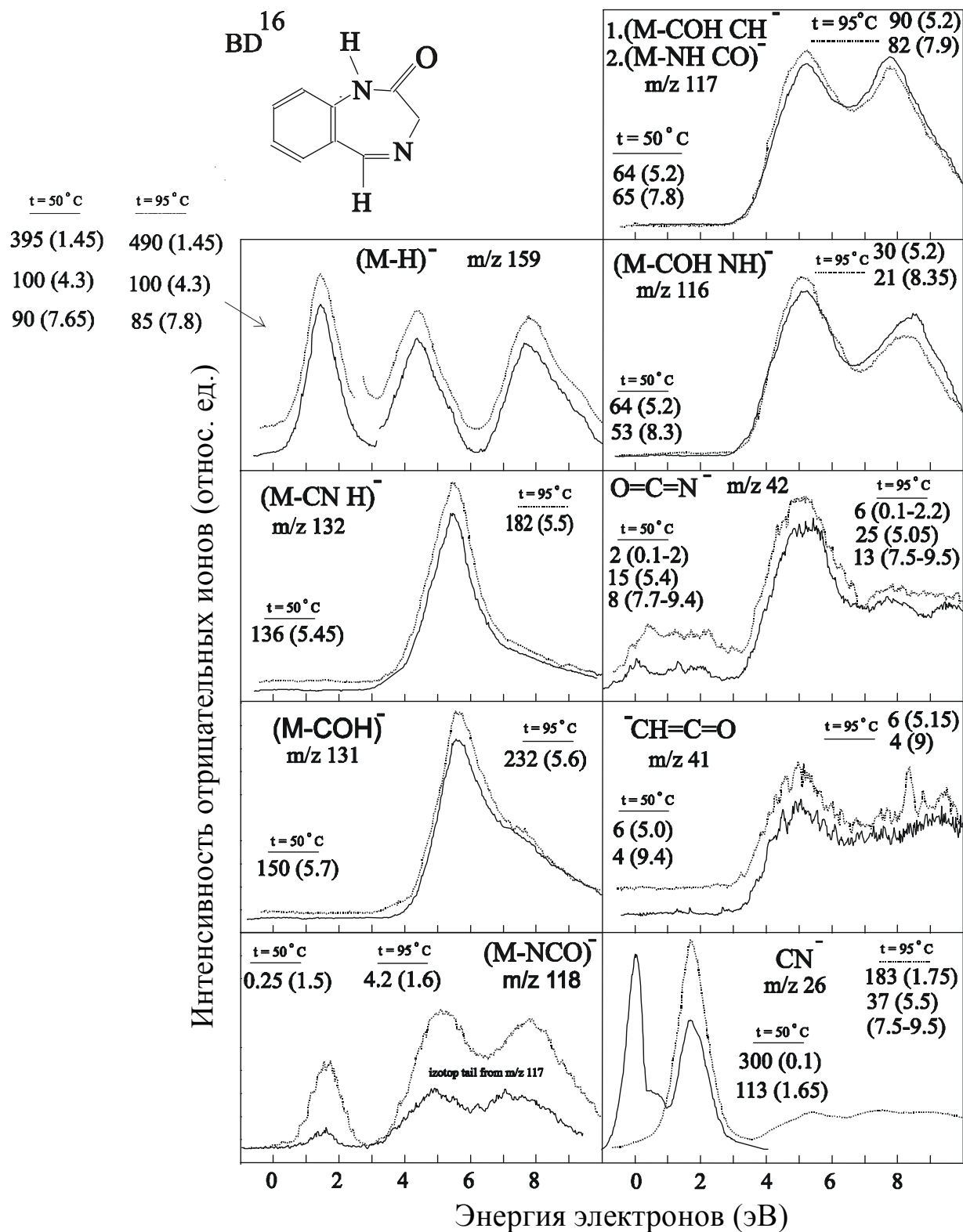


Рис. 1. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>16</sup>, записанного при температурах камеры ионизации 50° С и 95° С. Аналогичные данные, полученные при других температурах, - в табл. 3 Приложения.

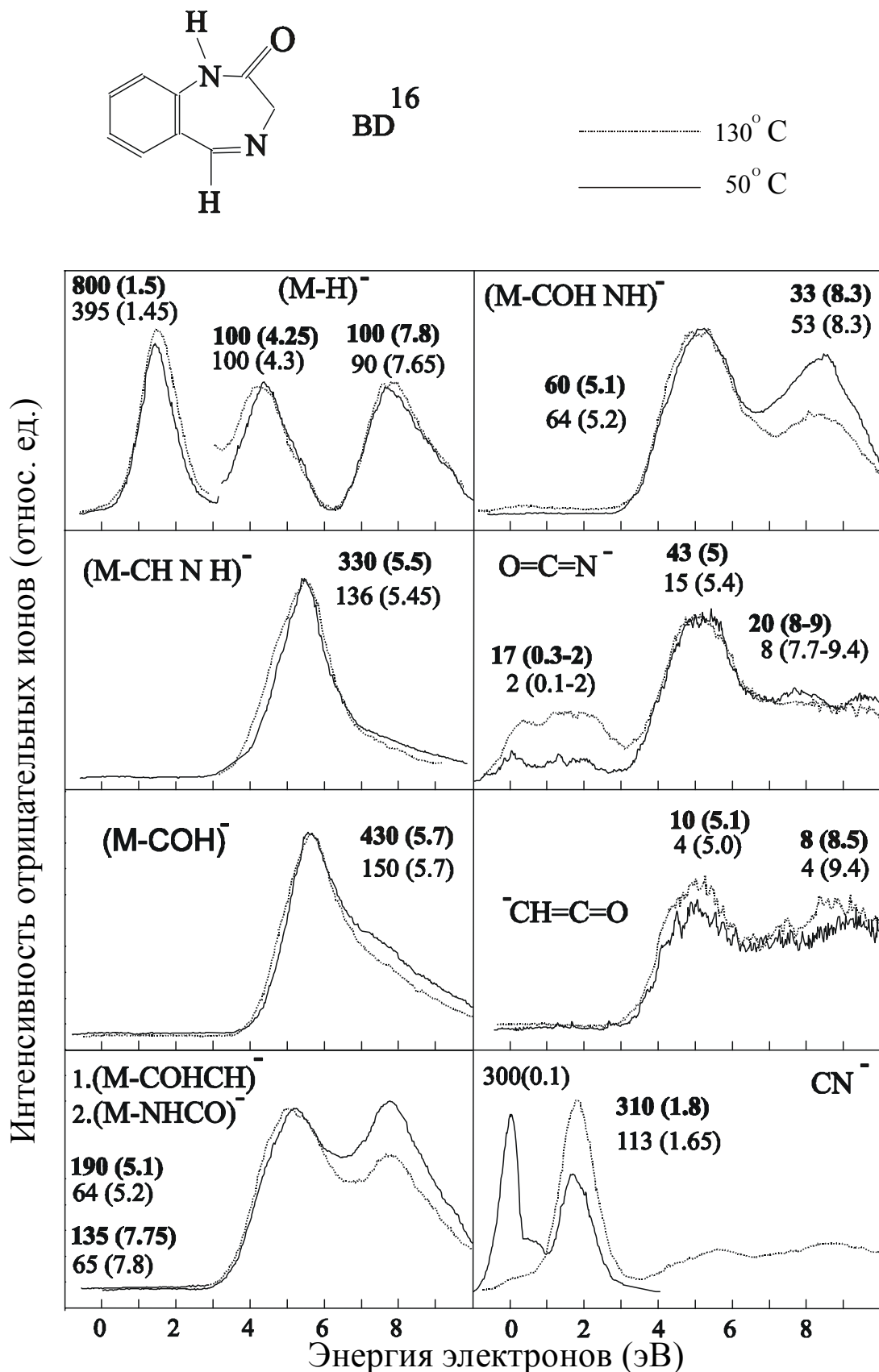


Рис. 2. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ  $\text{BD}^{16}$ , записанного при температурах камеры ионизации  $50^\circ\text{C}$  и  $130^\circ\text{C}$ .

Аналогичные данные, полученные при других температурах, - в табл. 3 Приложения.

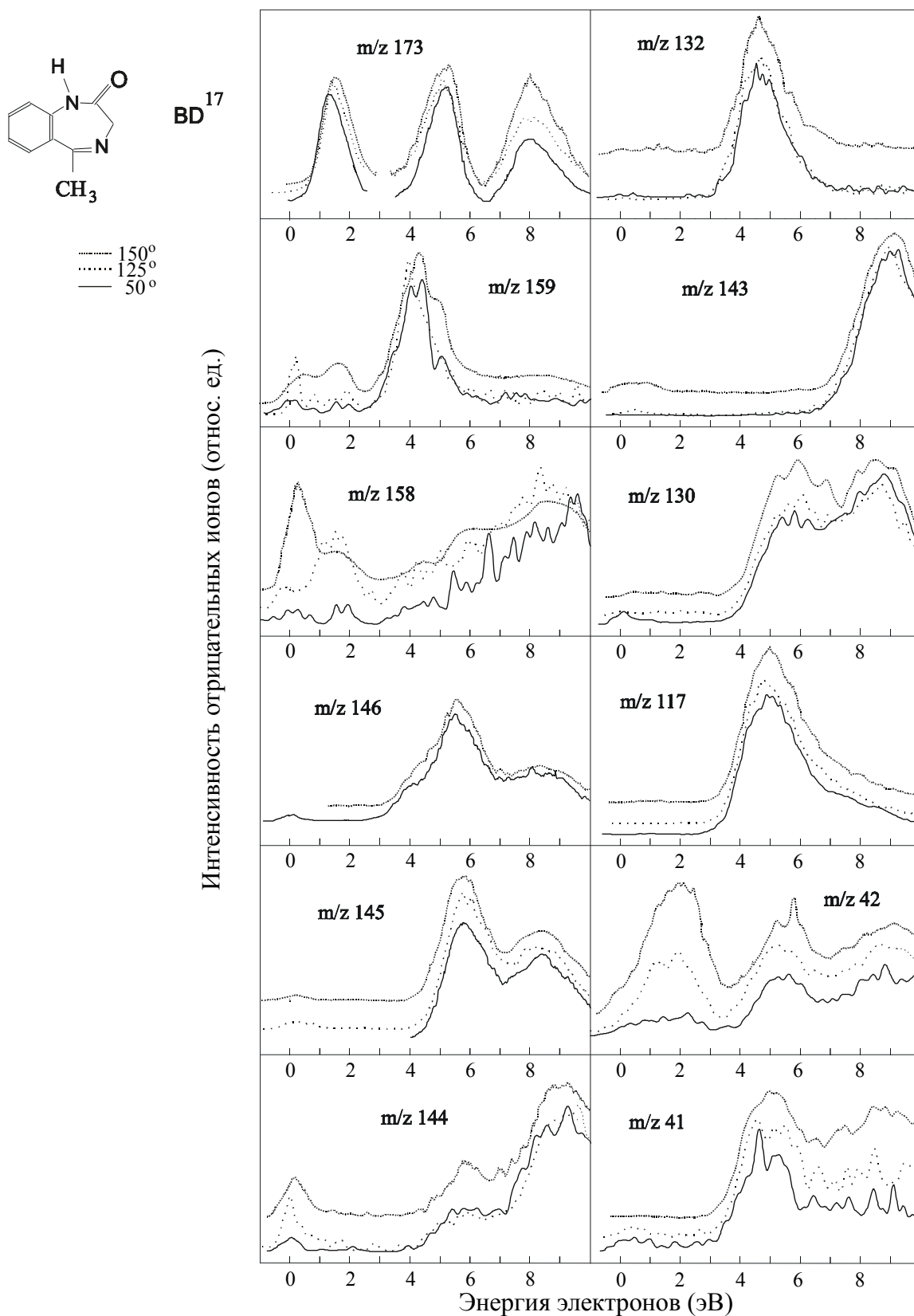


Рис. 3. КЭВ из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>17</sup>, записанного при температурах камеры ионизации 50° С, 125° С и 150° С. Относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ), соответствующие этим и другим температурам, даны в табл.4 Приложения.

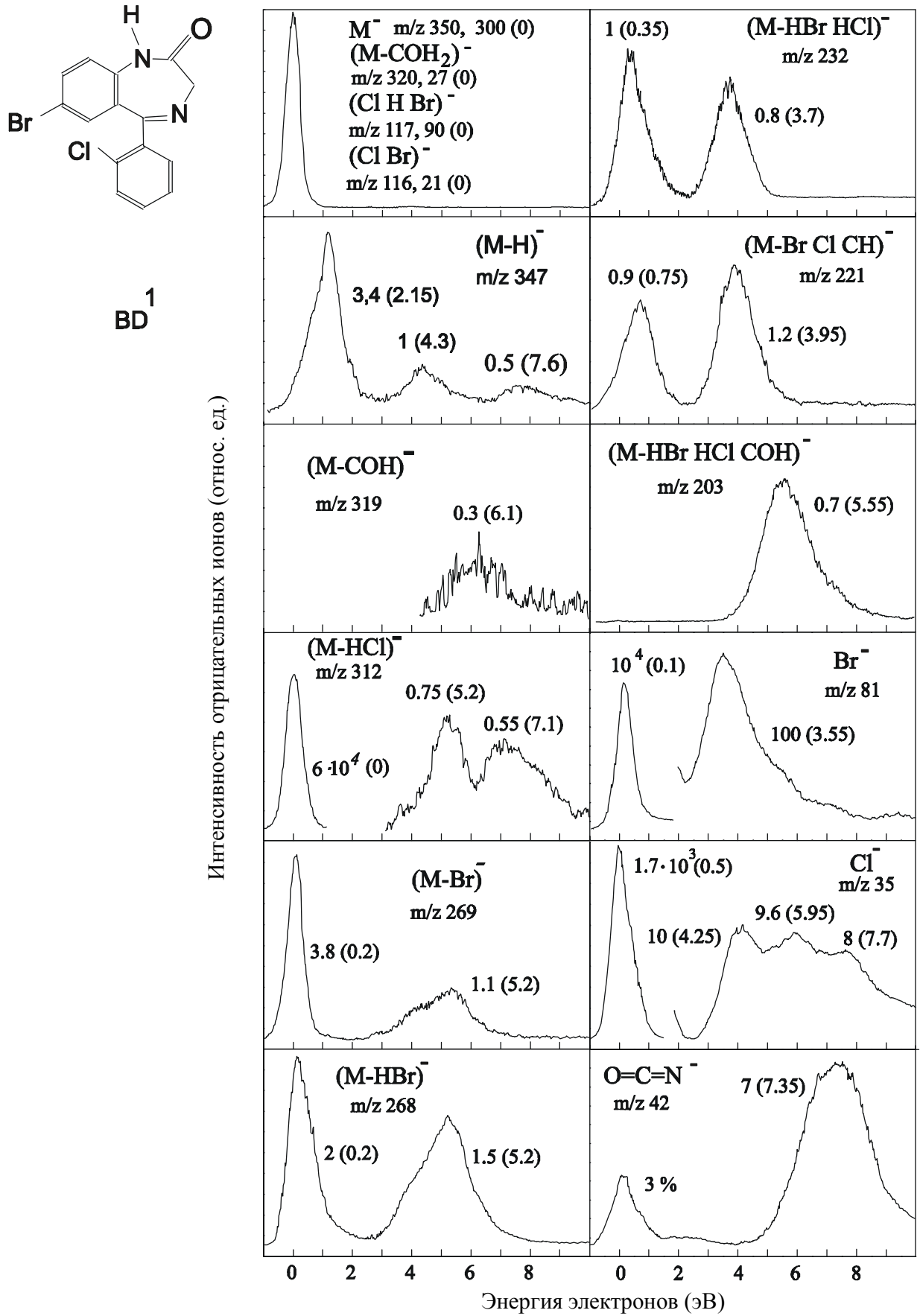


Рис. 4. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>1</sup>.

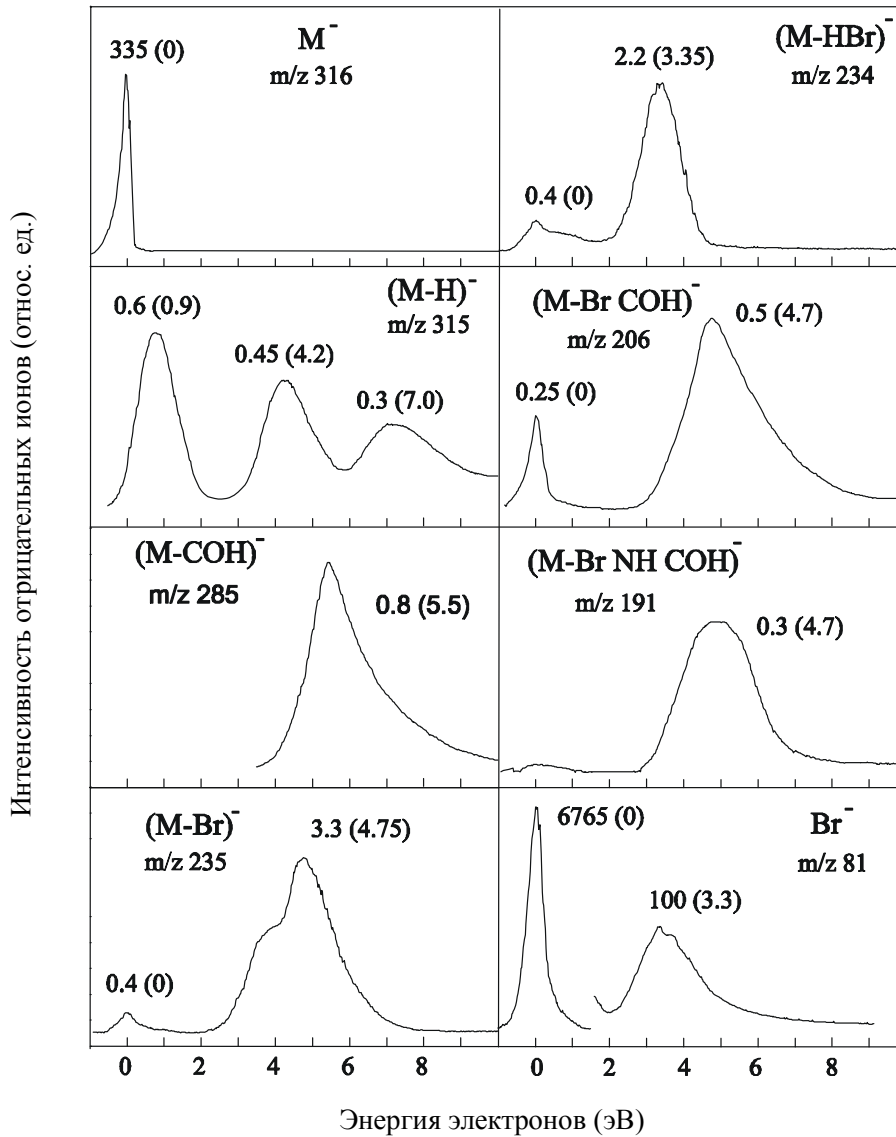
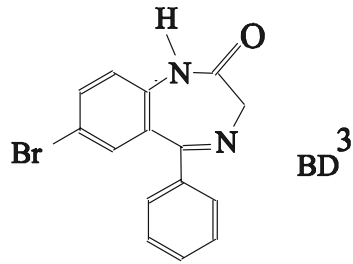


Рис. 5. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>3</sup>.



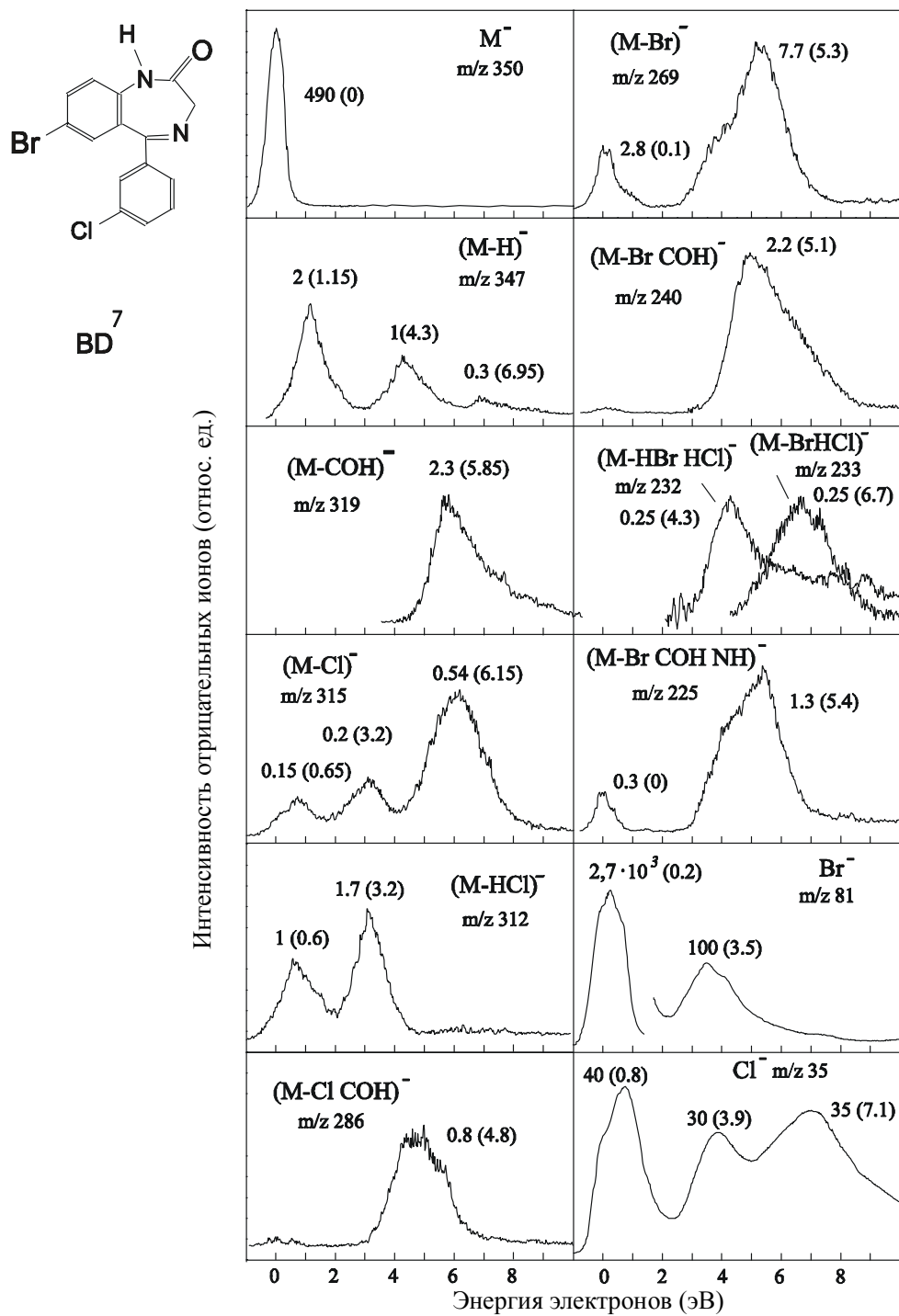


Рис. 6. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>7</sup>.

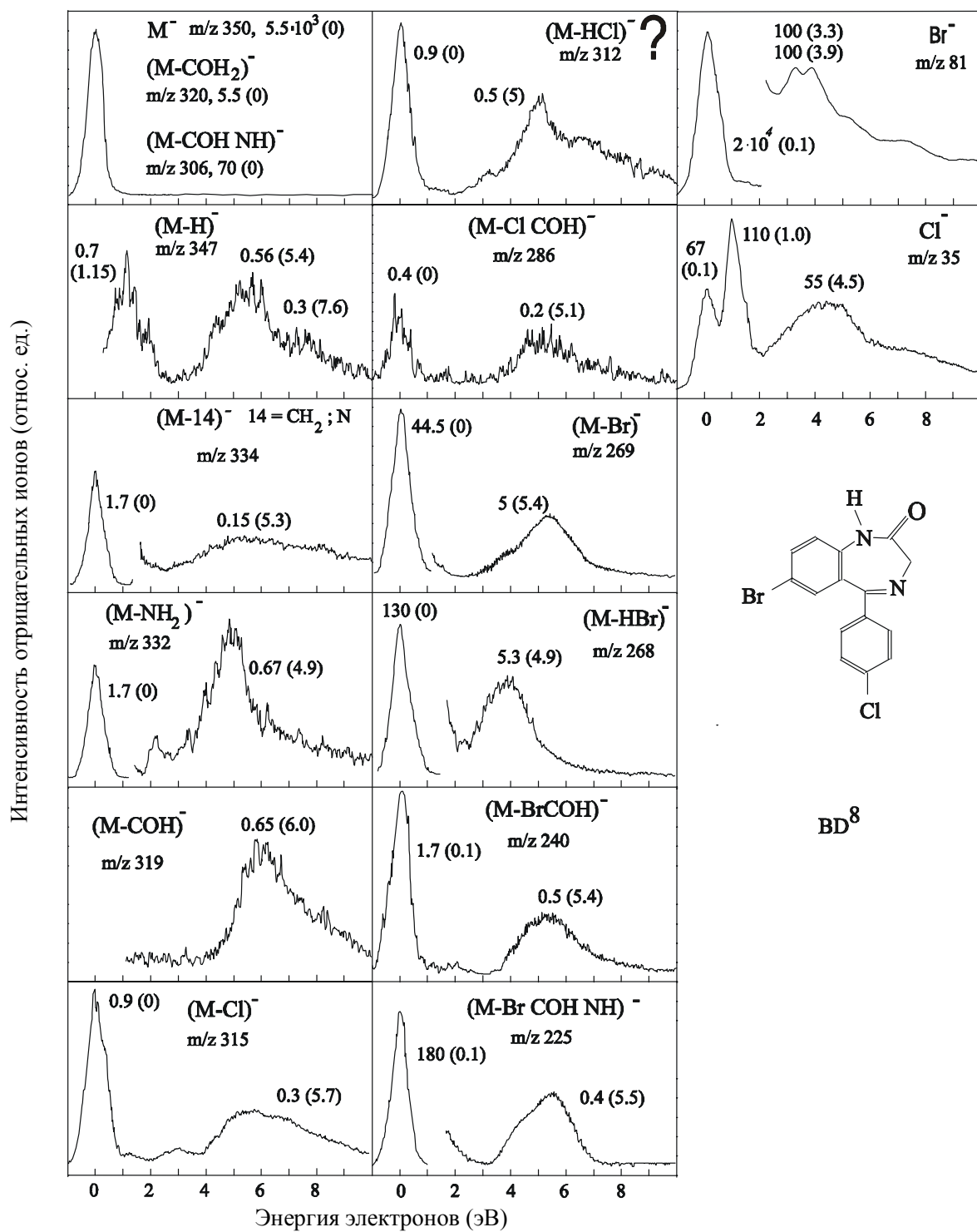


Рис. 7. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>8</sup>.

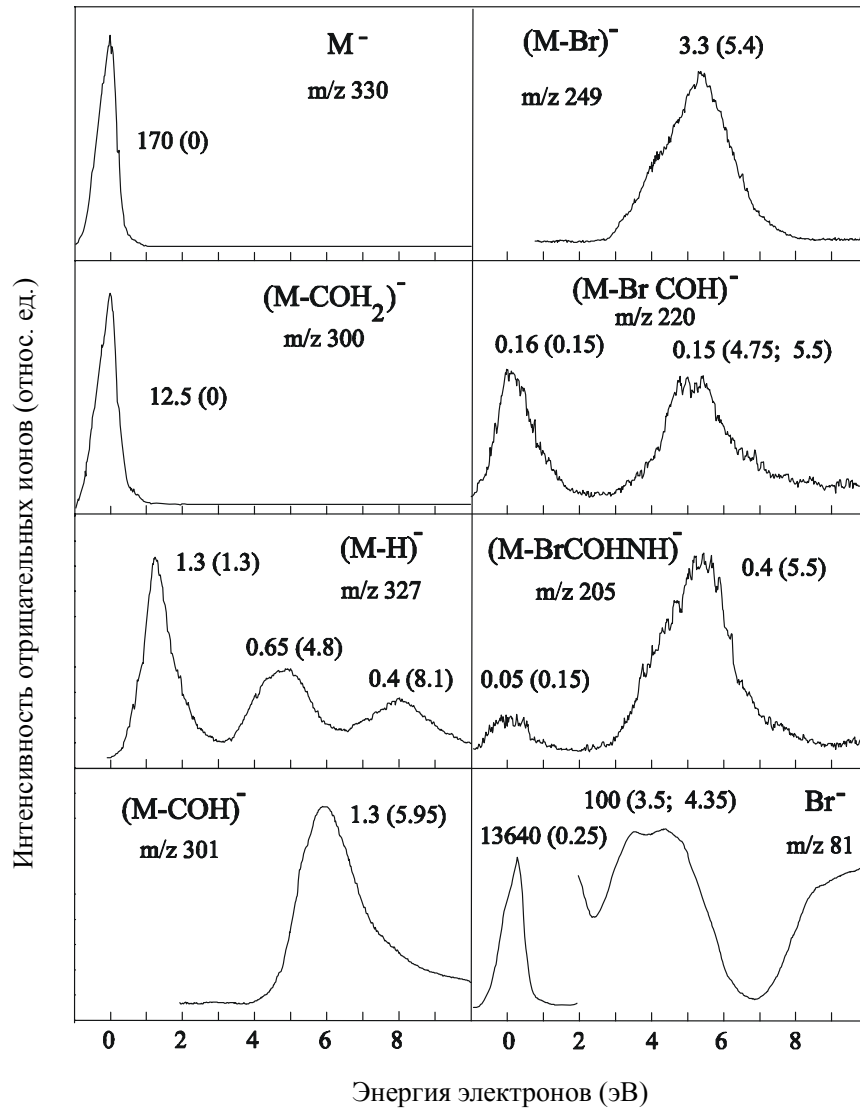
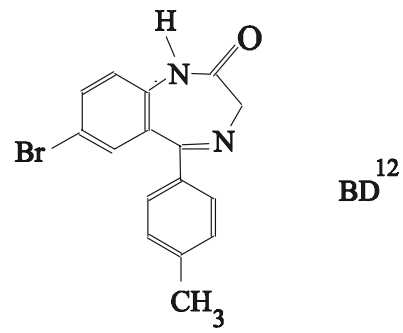
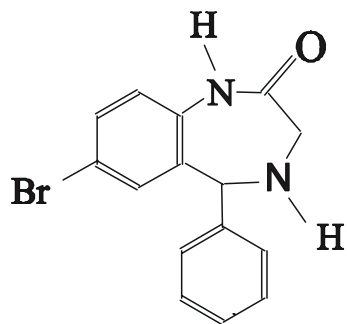


Рис. 8. КЭВ<sub>2</sub>, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ БД<sup>12</sup>.

15  
BD

Интенсивность отрицательных ионов (относ. ед.)

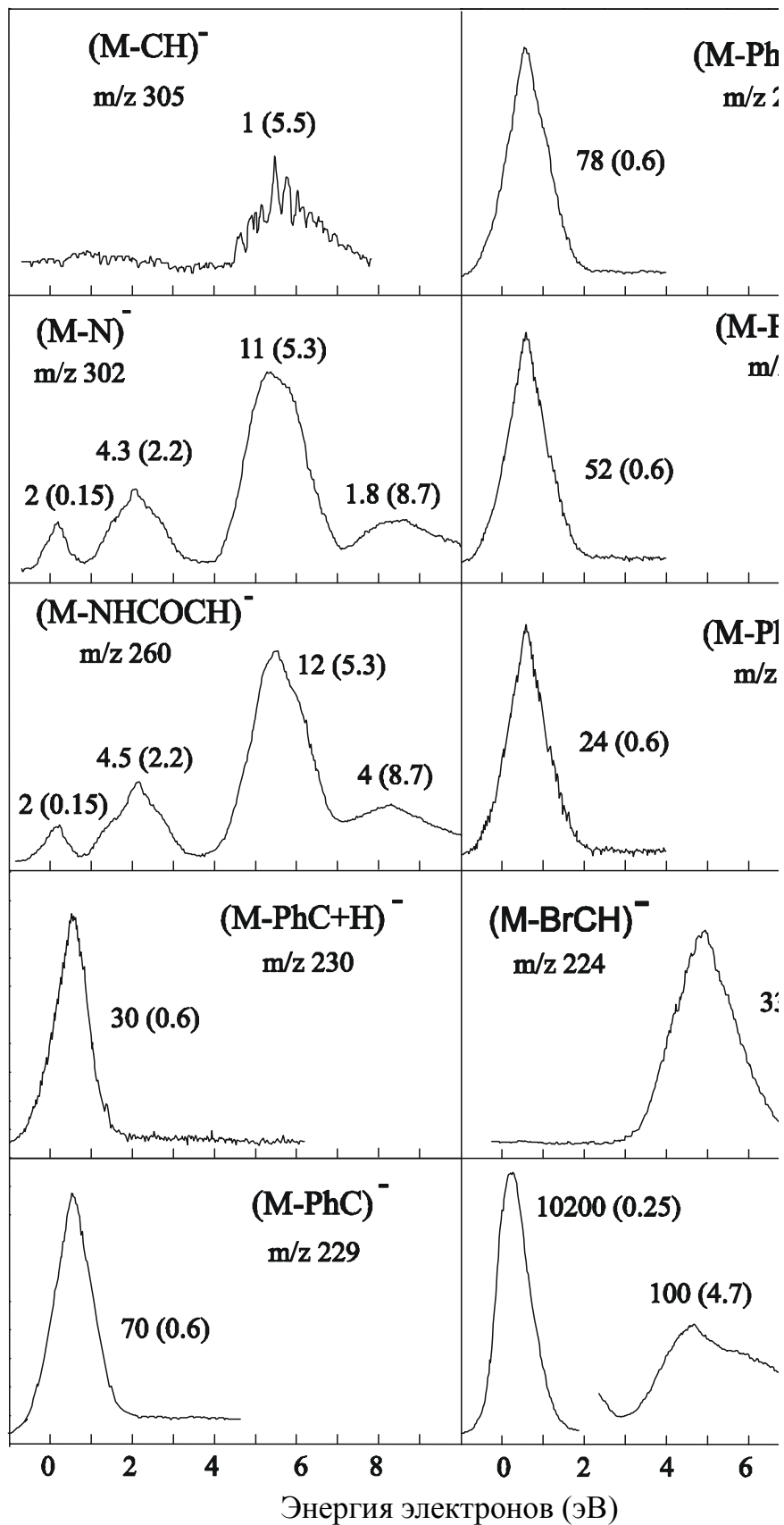


Рис. 9. КЭВ, относительные интенсивности ОИ и максимумы КЭВ (эВ) из масс-спектра ОИ РЭЭ БД<sup>15</sup>.

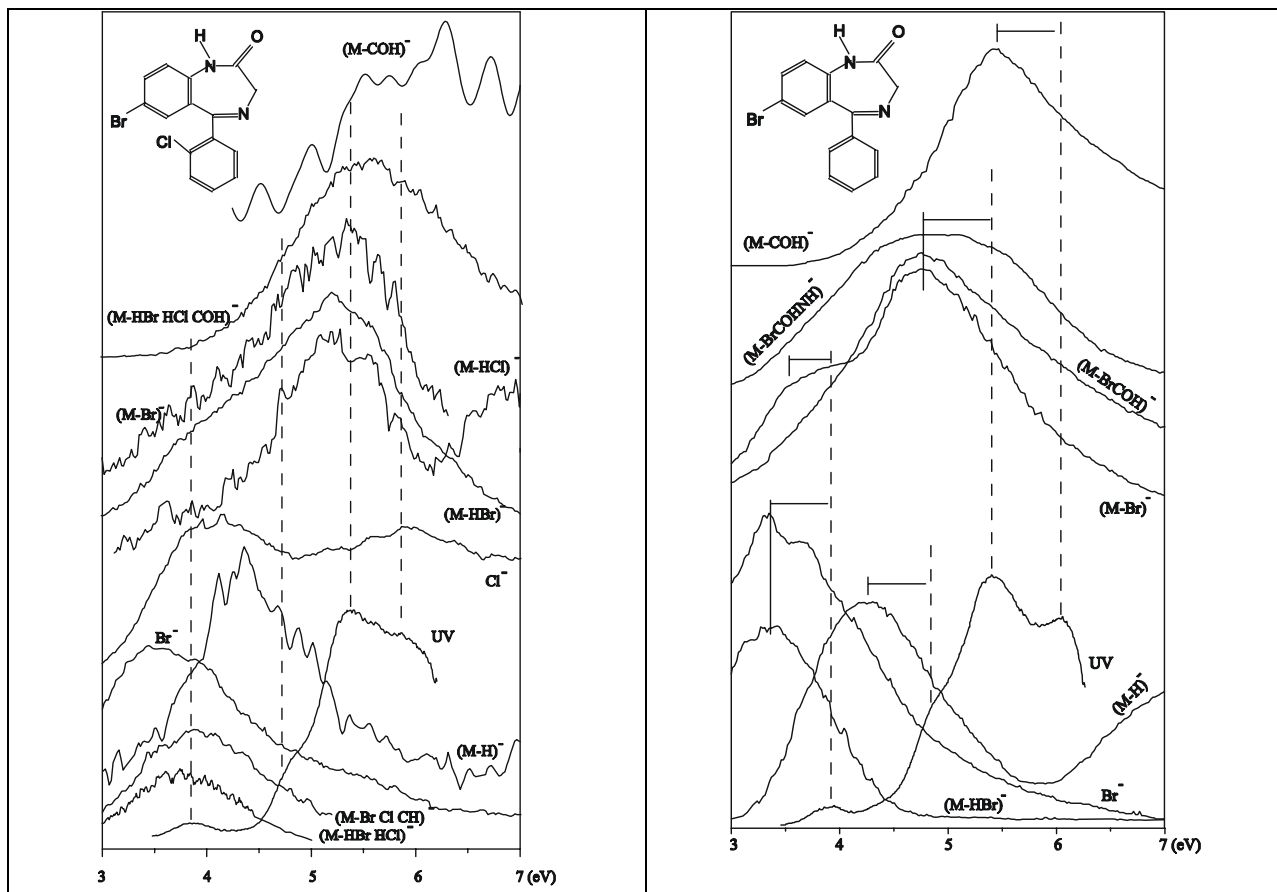


Рис. 10. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ и УФ спектр фотопоглощения БД<sup>1,3</sup>.

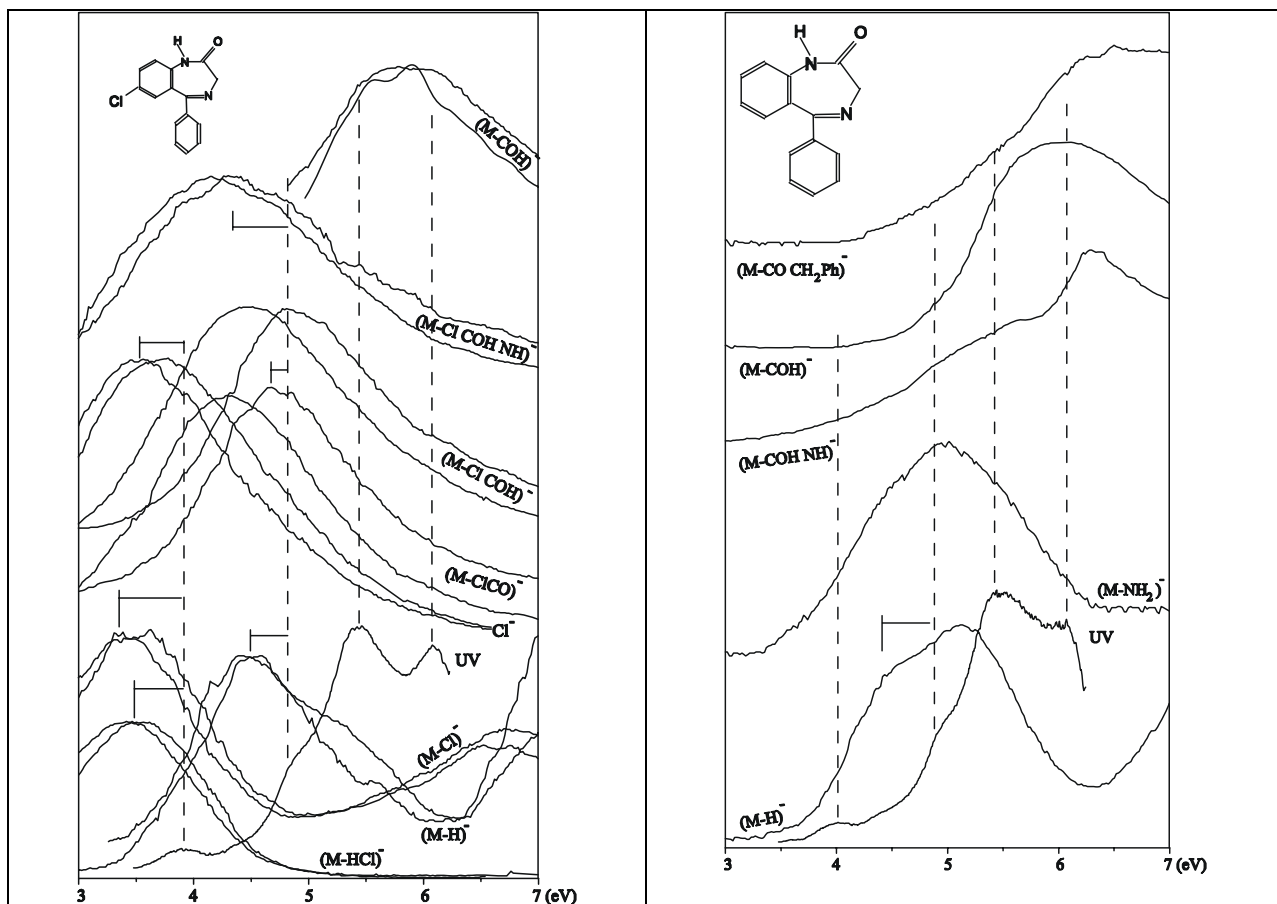
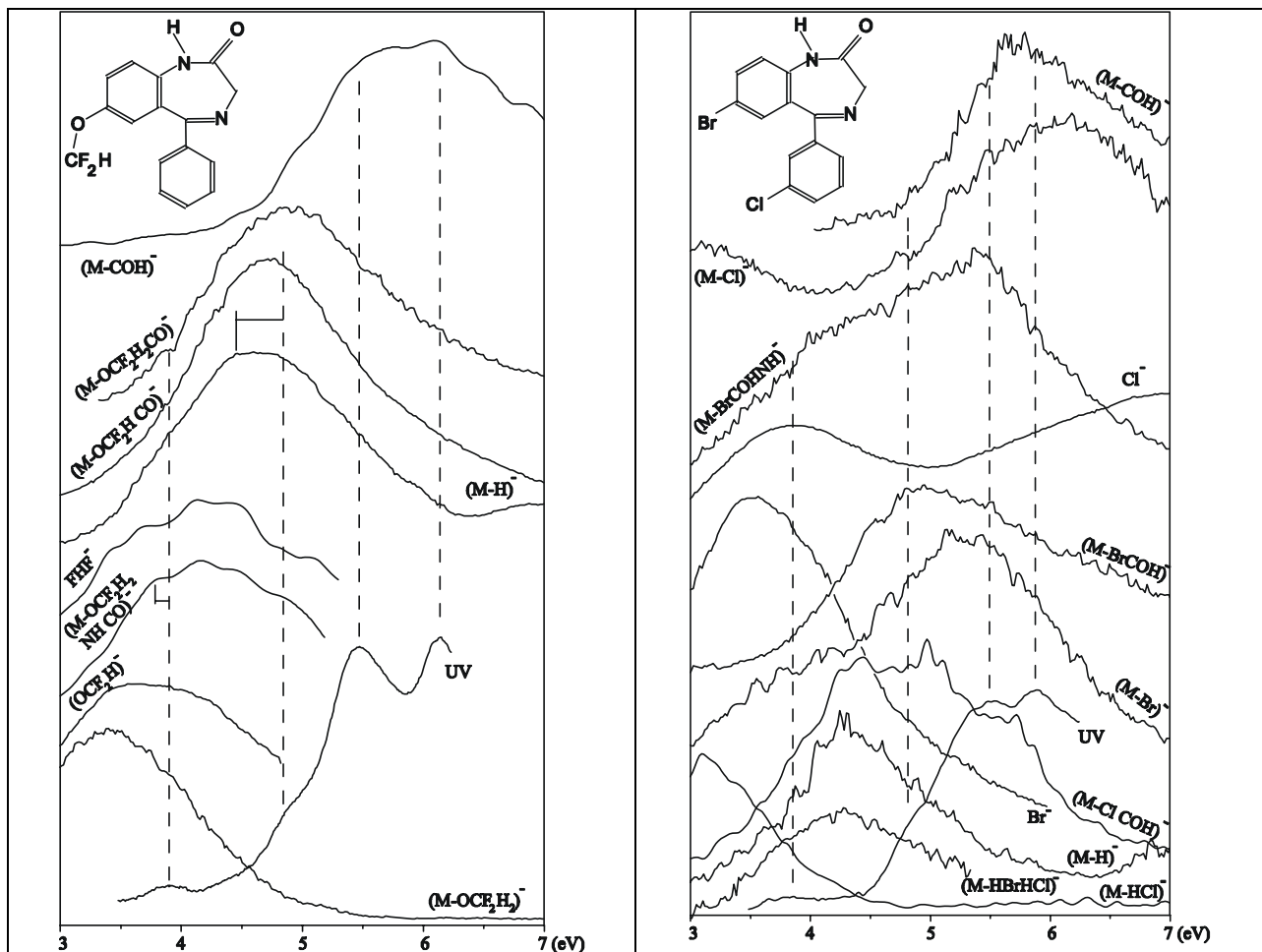
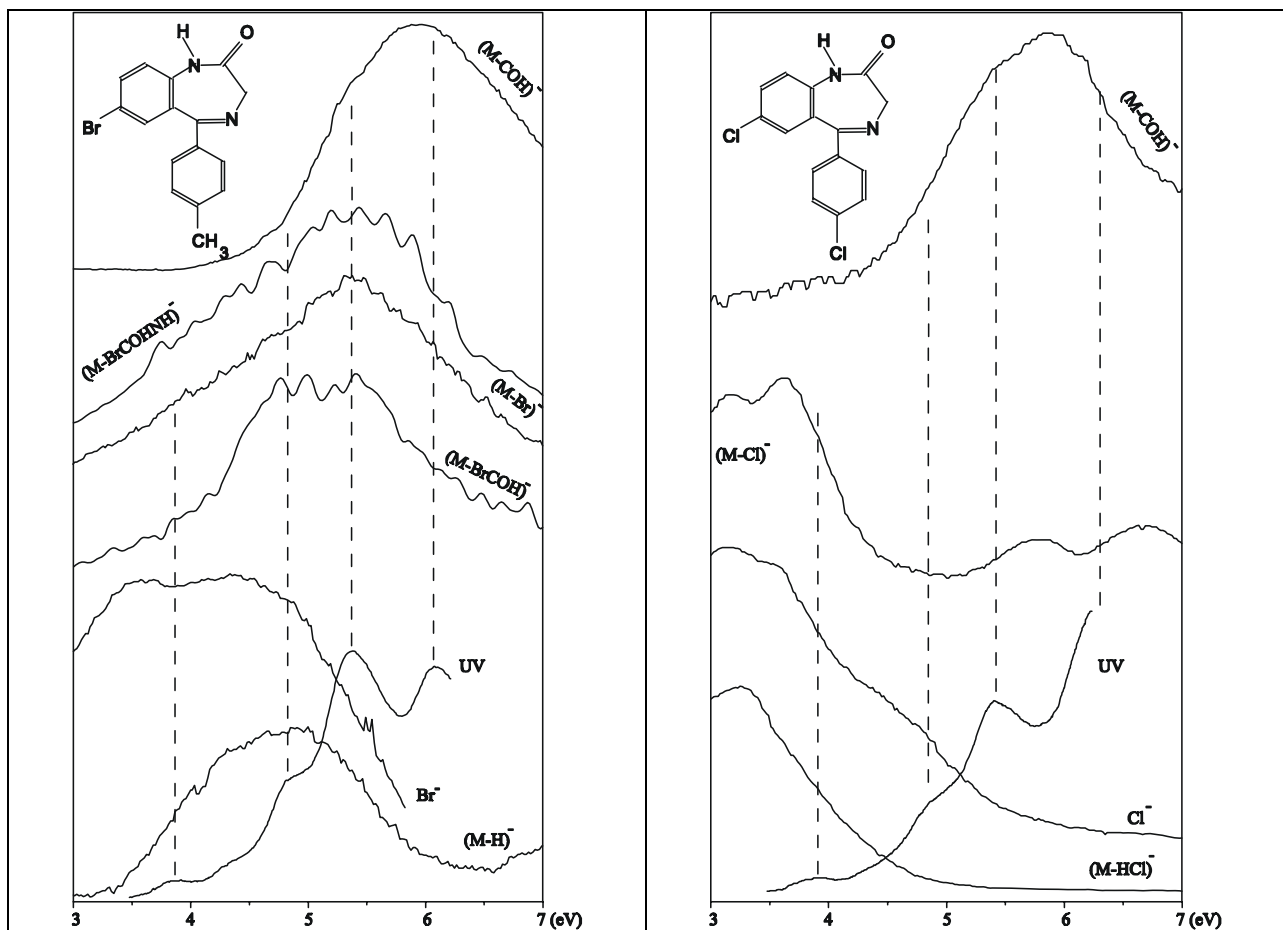


Рис. 11. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ и УФ спектры БД<sup>4,5</sup>.

Рис. 12. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ и УФ спектры БД<sup>6,7</sup>.Рис. 13. КЭВ из масс-спектров ОИ РЗЭ и УФ спектры БД<sup>12,13</sup>.

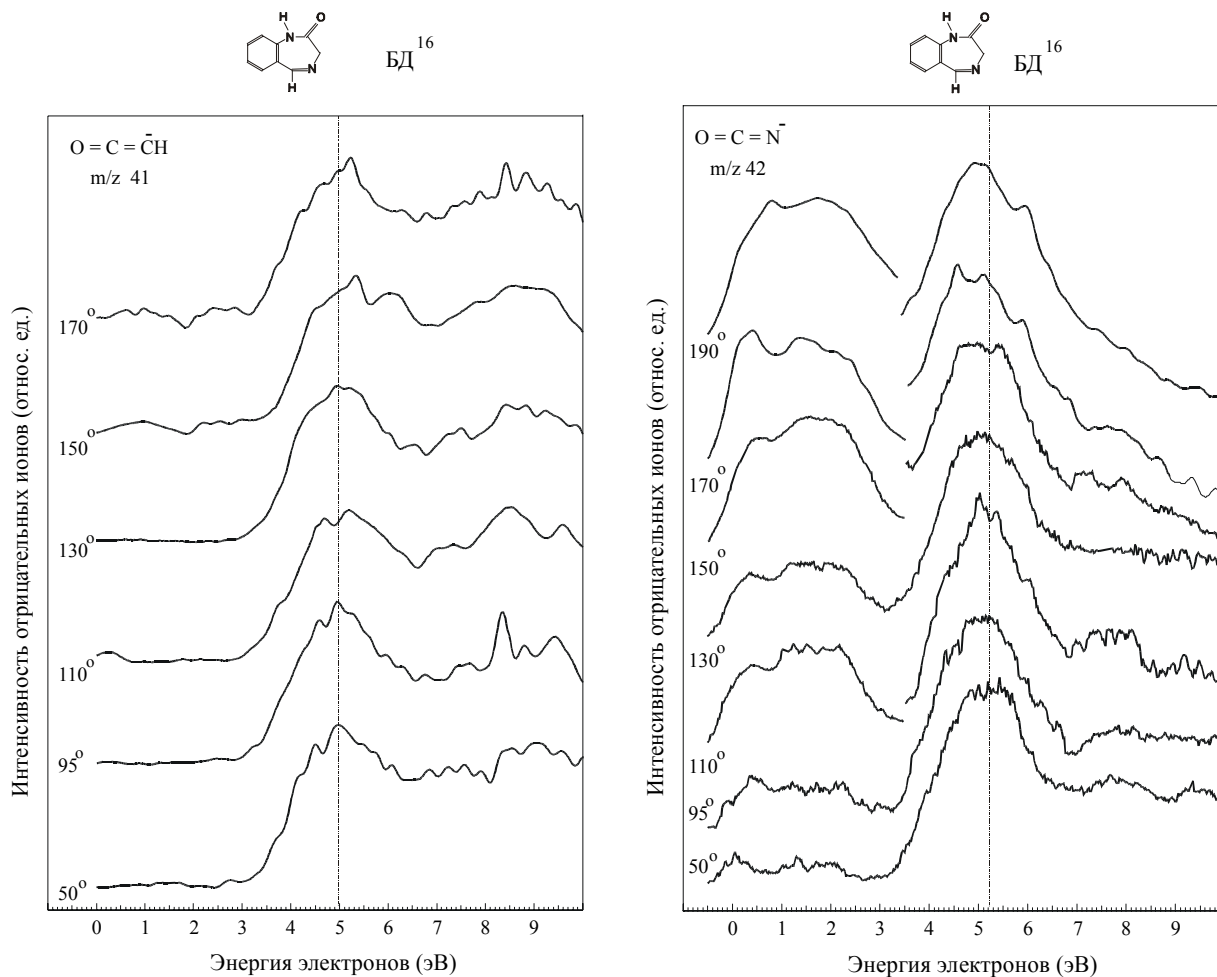


Рис. 14. КЭВ  $m/z$  41 и 42 из МСОИ БД<sup>16</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

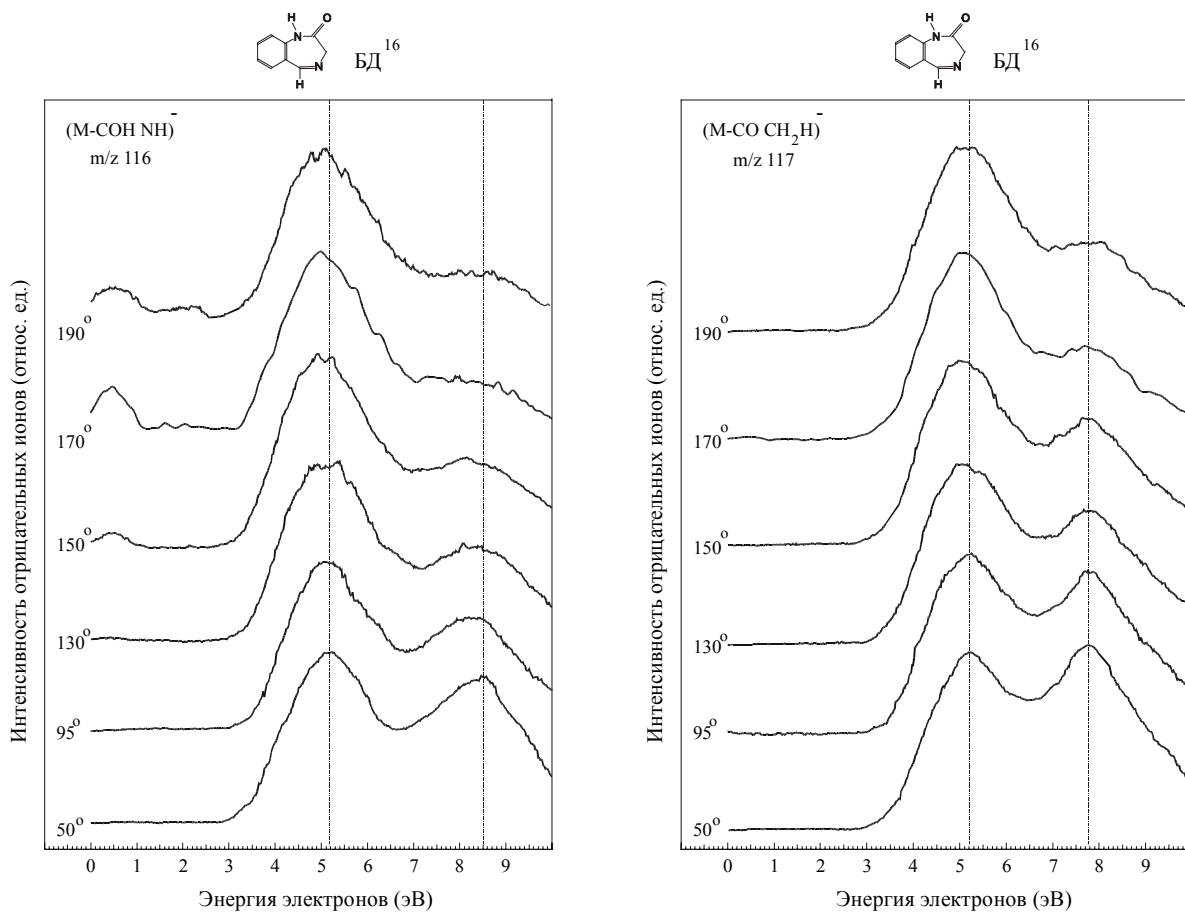


Рис. 15. КЭВ  $m/z$  116, 117 из МСОИ БД<sup>16</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

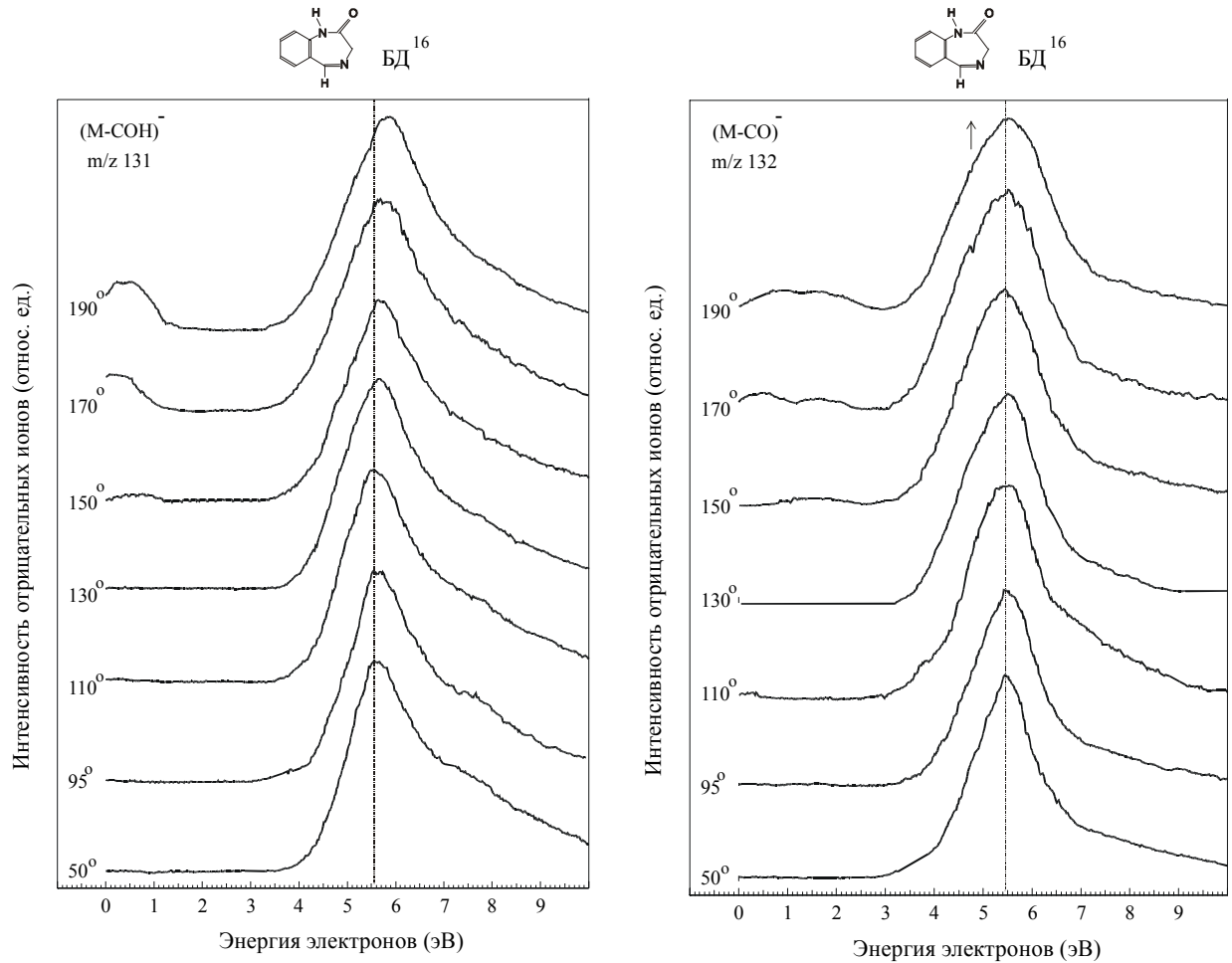


Рис. 16. КЭВ  $m/z$  131,132 из МСОИ БД<sup>16</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

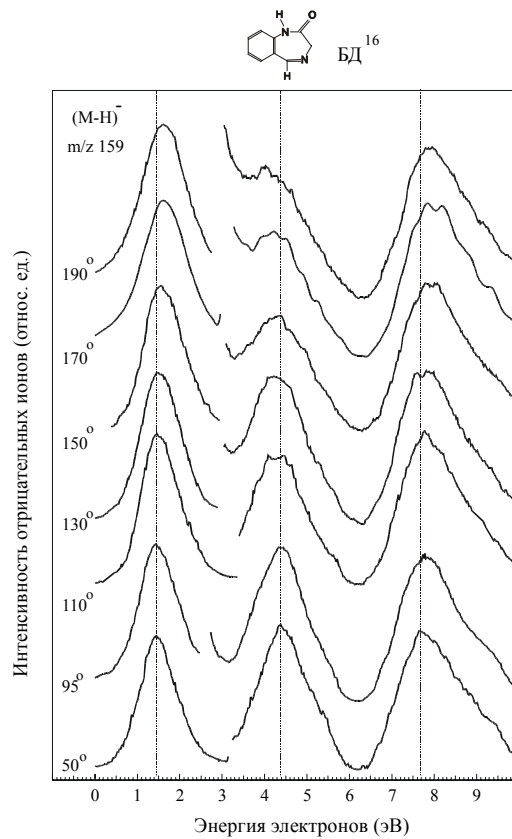


Рис. 17. КЭВ  $m/z$  159 из МСОИ РЗЭ БД<sup>16</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.



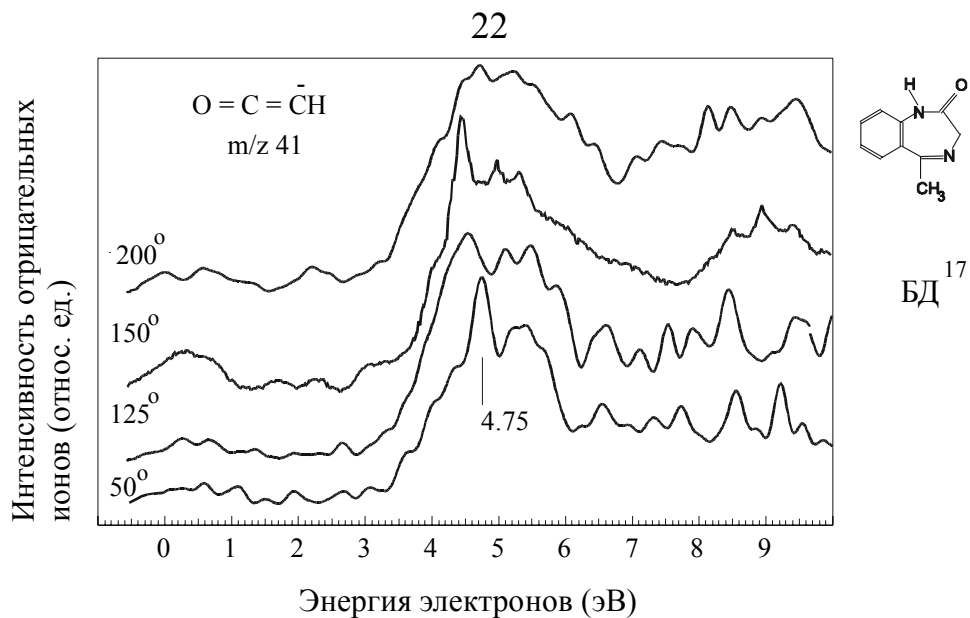


Рис. 18. КЭВ  $m/z$  41 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

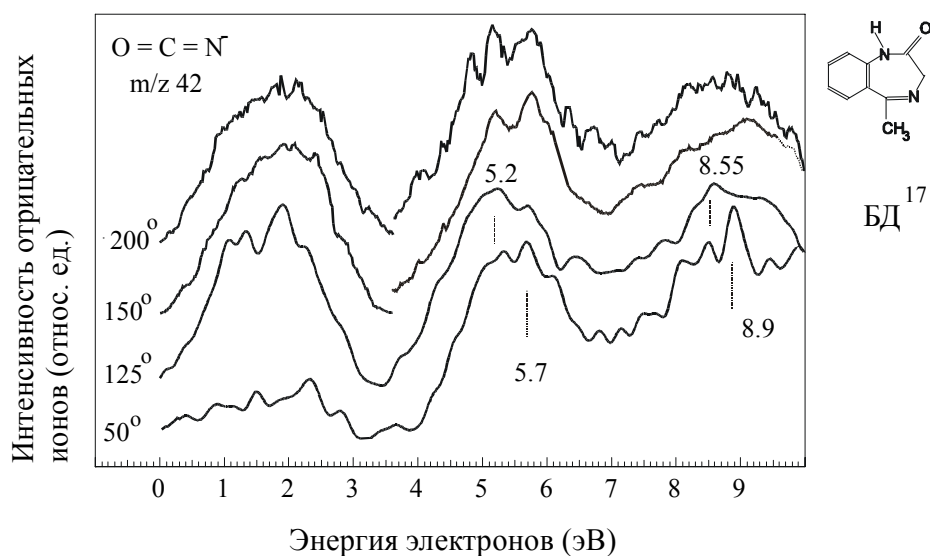


Рис. 19. КЭВ  $m/z$  42 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

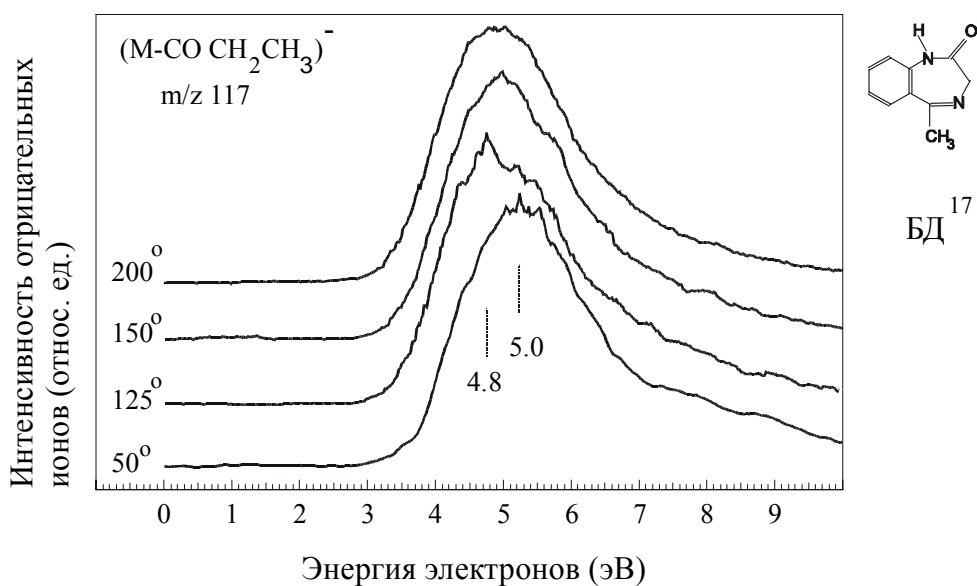


Рис. 20. КЭВ  $m/z$  117 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

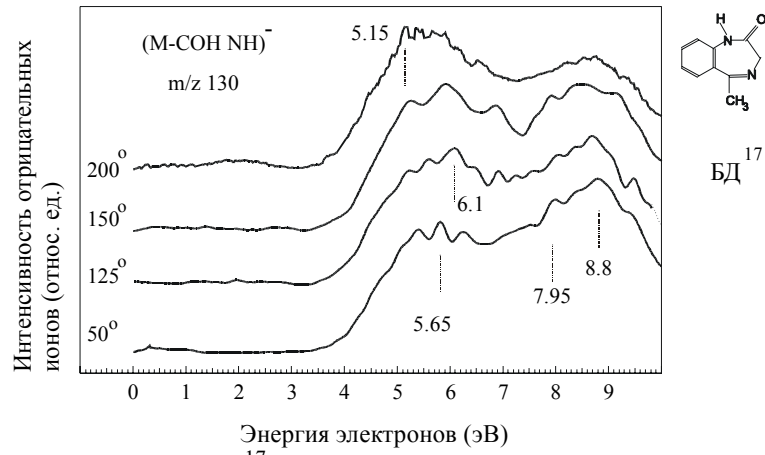


Рис. 21. КЭВ  $m/z$  130 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.

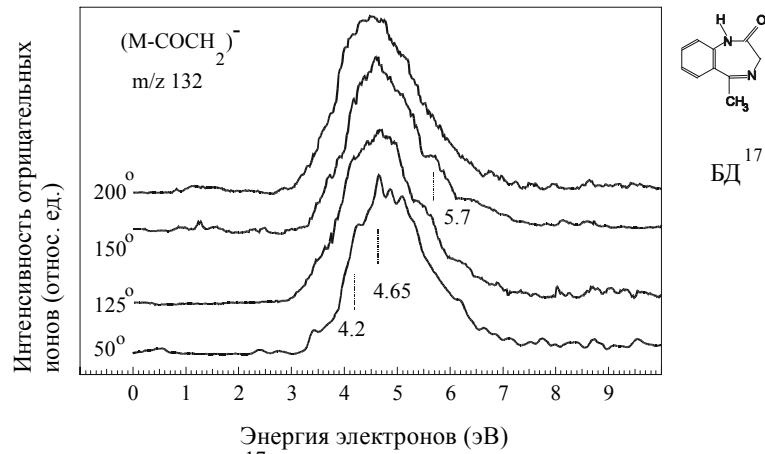


Рис. 22. КЭВ  $m/z$  132 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.

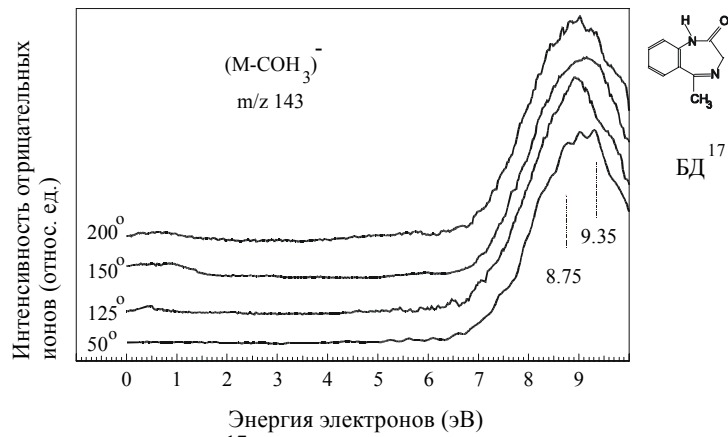


Рис. 23. КЭВ  $m/z$  143 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.

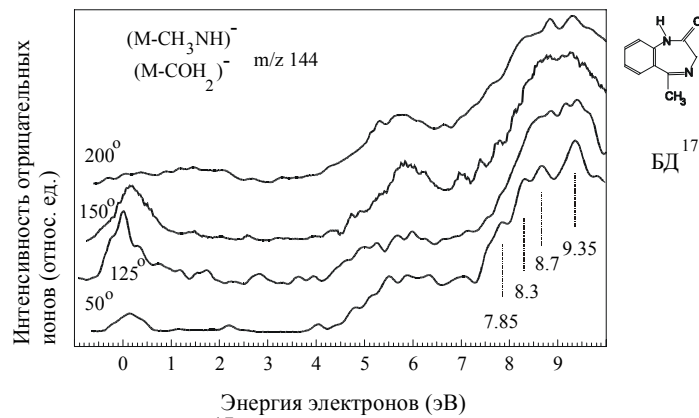
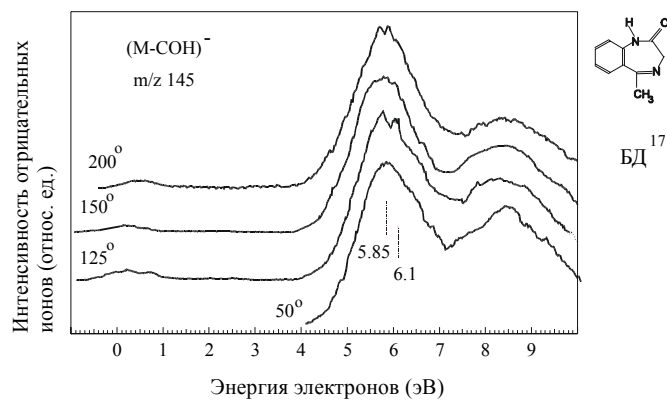
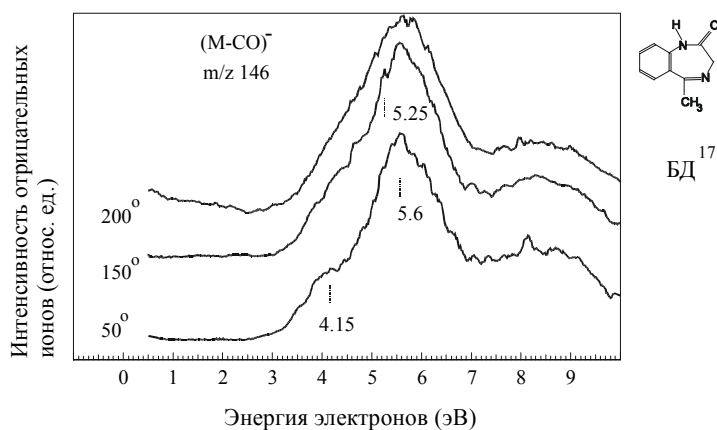
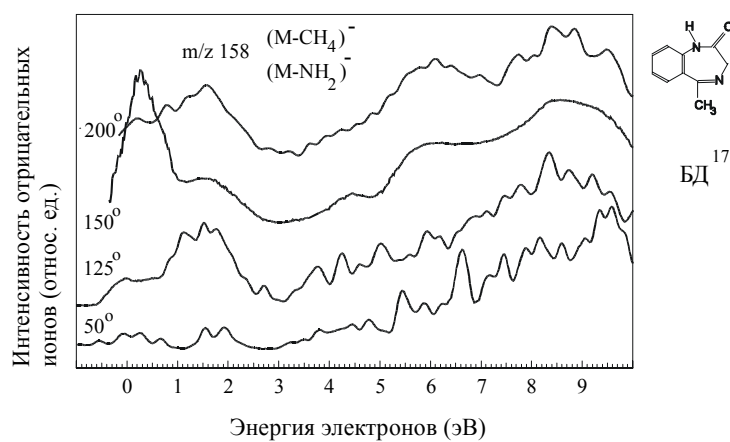
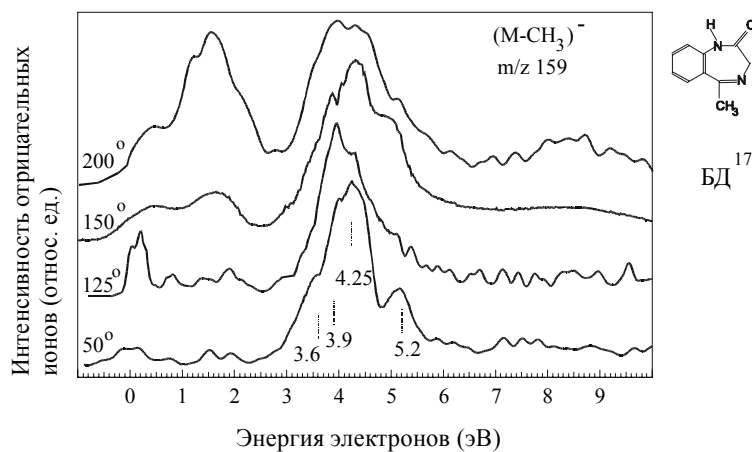


Рис. 24. КЭВ  $m/z$  144 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.

Рис. 25. КЭВ m/z 145 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.Рис. 26. КЭВ m/z 146 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.Рис. 27. КЭВ m/z 158 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.Рис. 28. КЭВ m/z 159 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных Т камеры ионизации.

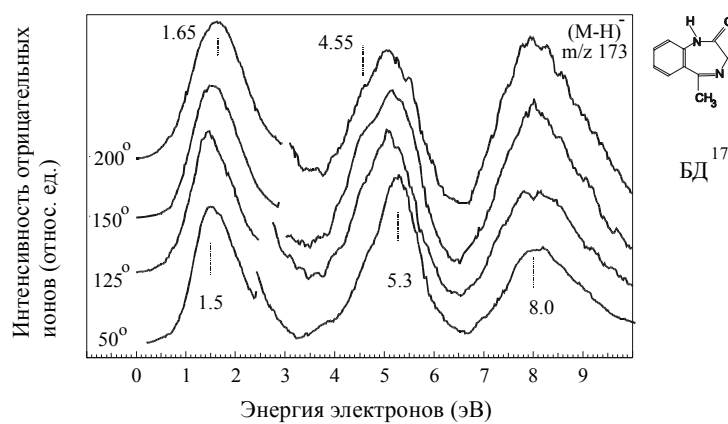


Рис. 29. КЭВ  $m/z$  173 из МСОИ БД<sup>17</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

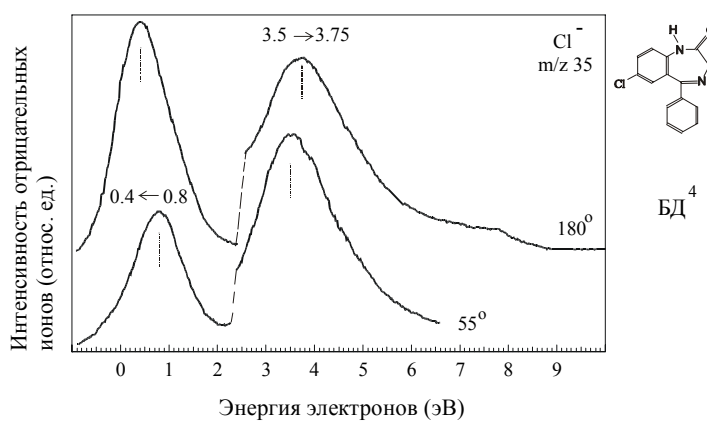


Рис. 30. КЭВ  $m/z$  35 из МСОИ БД<sup>4</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

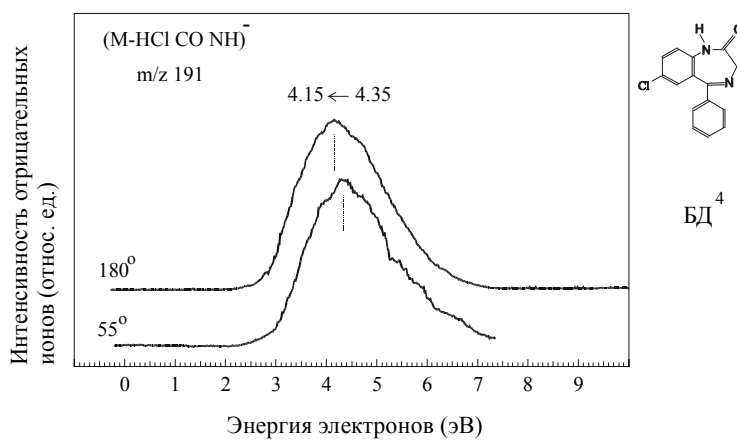


Рис. 31. КЭВ  $m/z$  191 из МСОИ БД<sup>4</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

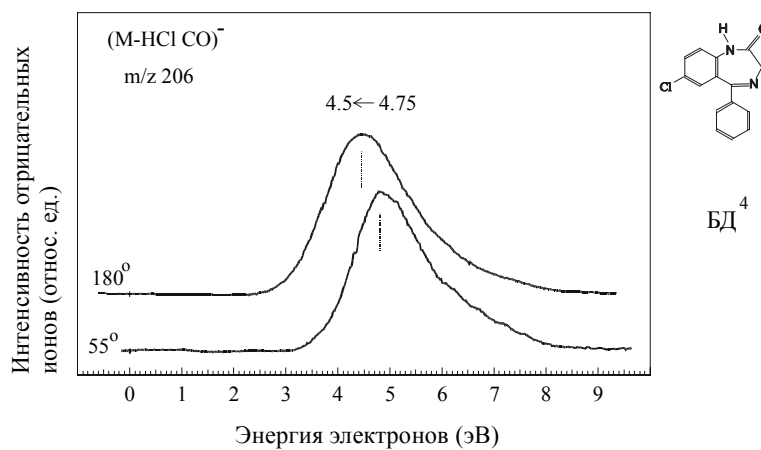


Рис. 32. КЭВ  $m/z$  206 из МСОИ БД<sup>4</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

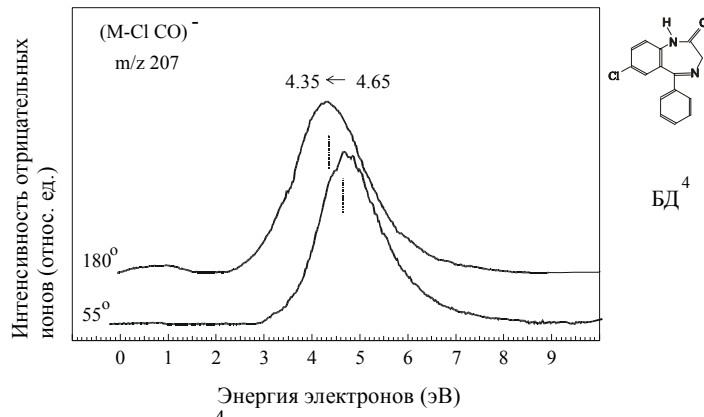


Рис. 33. КЭВ  $m/z$  207 из МСОИ  $BD^4$  при разных  $T$  камеры ионизации.

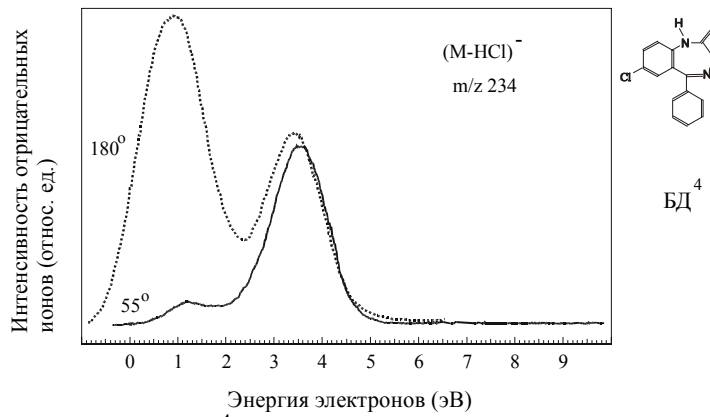


Рис. 34. КЭВ  $m/z$  234 из МСОИ  $BD^4$  при разных  $T$  камеры ионизации.

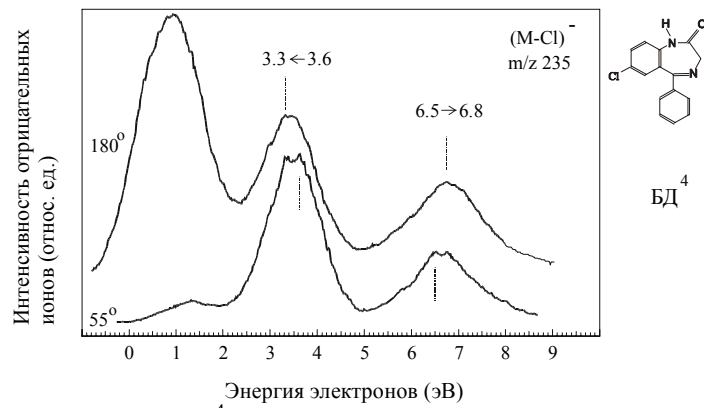


Рис. 35. КЭВ  $m/z$  235 из МСОИ  $BD^4$  при разных  $T$  камеры ионизации.

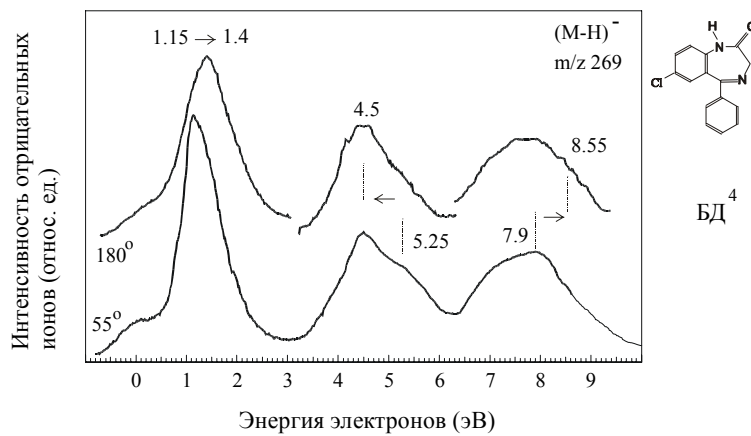


Рис. 36. КЭВ  $m/z$  269 из МСОИ  $BD^4$  при разных  $T$  камеры ионизации

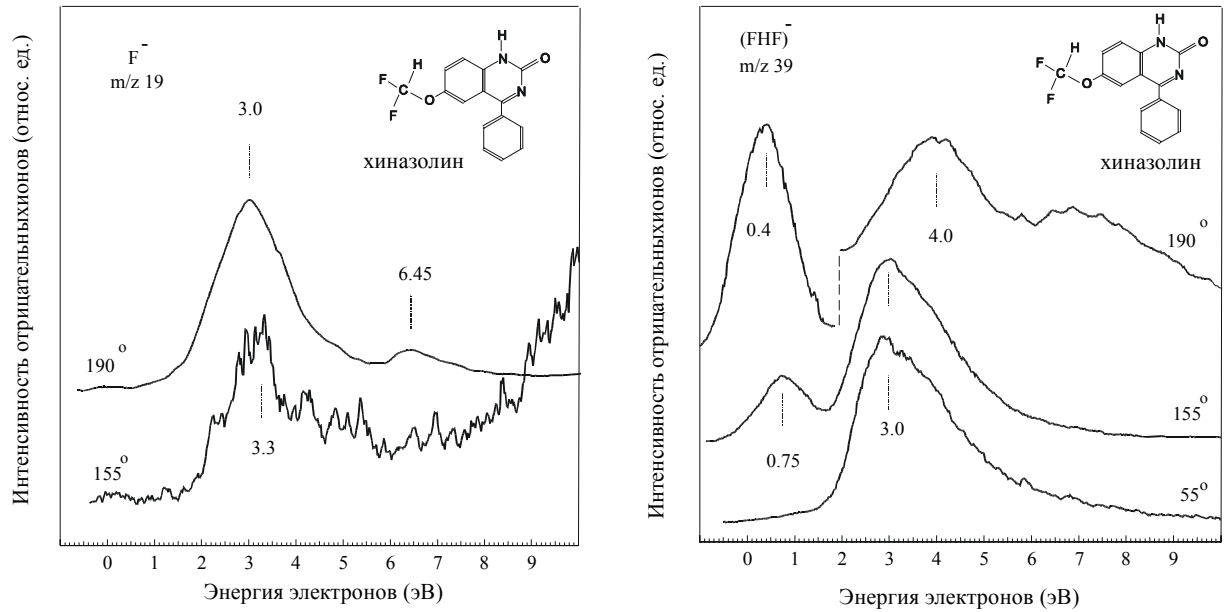


Рис. 37. КЭВ  $m/z$  19,39 из МСОИ хинозаолина при разных  $T$ .

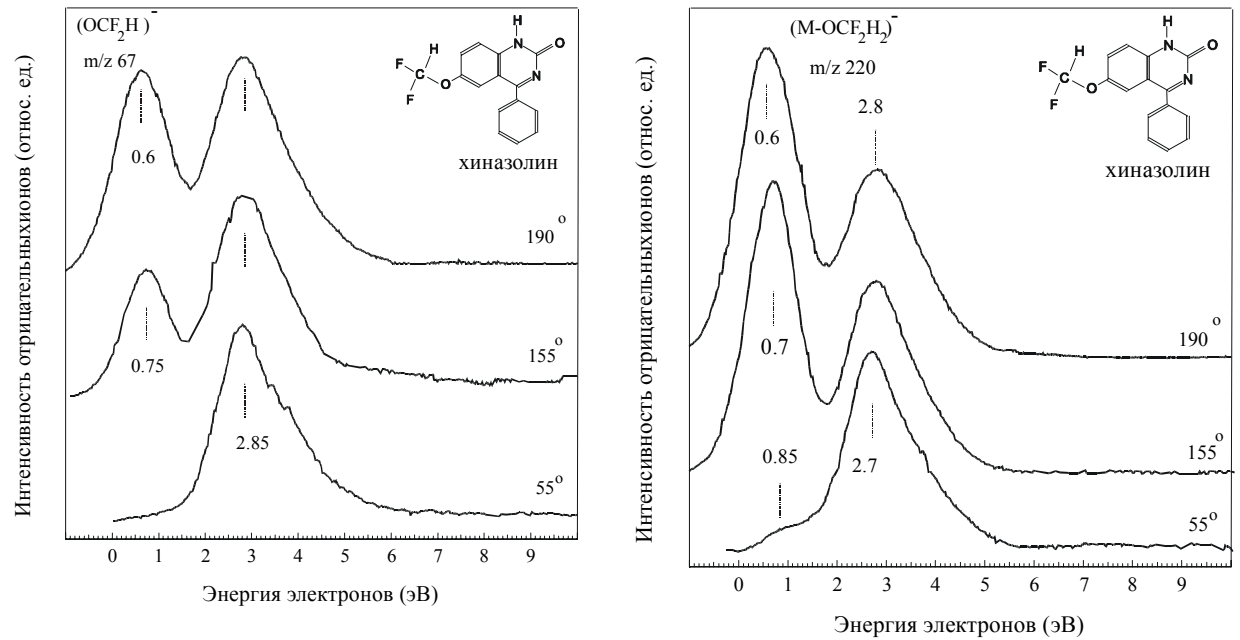


Рис. 38. КЭВ  $m/z$  67,220 из МСОИ хинозаолина при разных  $T$ .

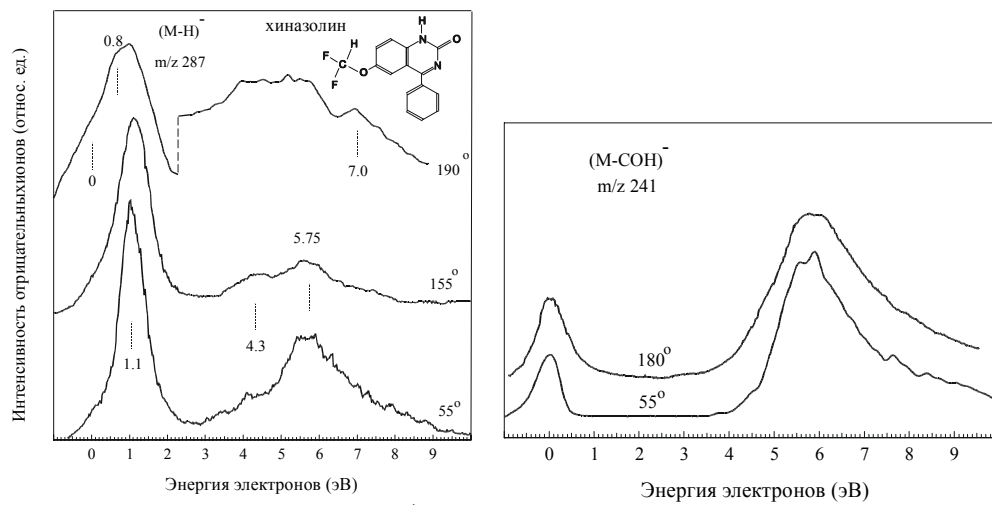


Рис. 39. КЭВ  $m/z$  287, 241 из МСОИ БД<sup>4</sup> при разных  $T$  камеры ионизации.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Образование отрицательных ионов (ОИ) важно для многих областей естествознания – физики, химии, биологии, в частности физико-химии атмосферы, горения и взрыва, газового разряда, астрофизики, радиационной химии, для изучения механизмов химических реакций, создания сильноточных источников ОИ, газовых диэлектриков и лазеров, новых материалов, в структурно-аналитических исследованиях (анализ смесей, обнаружение следовых количеств вещества), в плазменной обработке материалов и многих других. Процессы, происходящие при столкновениях электронов низких энергий (0 – 10 эВ) с многоатомными молекулами, многообразны и имеют ряд особенностей, самая, по-видимому, яркая из которых заключается в существовании резонансов, с временами жизни гораздо большими, чем характерное время одного колебания ядер. Речь может идти о долгоживущих отрицательных молекулярных ионах (ОМИ) с электронным и колебательным возбуждением и об их распаде с диссоциацией (диссоциативный захват электронов) или без такового (автоотщепление электрона). Детальное исследование таких процессов резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами, механизмов, управляющих этими процессами, особенно актуально для физики возбужденных состояний и для решения ряда прикладных задач, таких, как поиск взаимосвязи «структура – свойство», при изучении молекул биологически активных соединений, электронного переноса в биохимических процессах.

Среди методов исследования газозависимых ОИ своей информативностью выделяется разработанный в академических учреждениях г. Уфы метод масс-спектрометрии (МС) ОИ РЗЭ, который позволяет записывать трехмерные спектры ОИ с анализом ионов не только по массовым числам, но и по энергии электронов. В этих спектрах резонансные пики на кривых эффективного выхода фрагментарных ОИ соответствуют определенным резонансам и спектроскопическим состояниям ОМИ, в которых отражаются как механизмы захвата электронов, так и строение самих молекул, и которые в конечном счете во многом определяют пути диссоциации ОМИ по тем или иным каналам. Можно сказать, что спектроскопическое состояние ОМИ является базовой характеристикой спектра РЗЭ, и его установление – самый первоначальный вопрос, требующий своего решения при изучении образования и распада ОИ молекул. В связи с этим основная часть настоящей работы была посвящена поиску путей определения механизмов захвата электронов молекулами в экспериментально наблюдаемых резонансных пиках и установлению спектроскопических состояний соответствующих ОМИ, образующихся в этих резонансах, а также использованию полученных результатов для решения некоторых прикладных задач на конкретных рядах органических соединений.

Решение главной задачи по отнесению резонансов к определенному механизму захвата электронов и установлению спектроскопических состояний ОМИ одному методу МСОИ РЗЭ непосильно, в связи с чем в работе были привлечены еще два метода: фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия оптического поглощения. Использование этих двух «дополнительных» методов повлекло за собой необходимость решать еще одну проблему – поиска взаимосвязи между спектральными характеристиками ФЭС и УФ-спектроскопии, что также оказалось весьма актуальным, причем, не только для изучения механизмов захвата электронов молекулами и установления электронных конфигураций ОМИ, но и для исследования электронно-возбужденных состояний нейтральных молекул.

**Цель работы** – экспериментальное исследование процессов РЗЭ молекулами, фотоионизации и электронного возбуждения молекул разных классов соединений с целью поиска взаимосвязи между энергетическими характеристиками этих процессов и установления механизмов РЗЭ, определения спектроскопических состояний ОМИ и возбужденных синглетов нейтральных молекул; использование полученных результатов для выявления параметров молекулярного строения, связанных с биологической активностью и аномальной реакционной способностью некоторых соединений, а также – в аналитических целях.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в том, что впервые была обнаружена взаимосвязь между энергиями резонансов из спектров РЗЭ и занятых МО (ЗМО) из ФЭ спектров этих же соединений, которая позволила понять, каковы механизмы процессов РЗЭ молекулами, наблюдаемых в эксперименте, и что собой представляют спектроскопические состояния соответствующих ОМИ. Установлено, что наблюдавшаяся ранее другими авторами корреляция по энергии резонансов и электронно-возбужденных синглетов нейтральных молекул из УФ спектров, имеет место в соединениях, изученных в настоящей работе, и указывает на то, что резонансы, доминирующие в спектрах РЗЭ, являются межоболочечными, известными ранее для атома *He*. Впервые выявлена взаимосвязь между электронно-возбужденными синглетами и МО, которая была ожидаема, ввиду установления двух вышеупомянутых корреляций: «РЗЭ+ФЭС» и «РЗЭ+УФ», и которая придала законченную форму комплексу трех методов: «РЗЭ+УФ+ФЭС». Впервые были зарегистрированы четыре пика долгоживущих ОМИ при энергиях вплоть до  $\sim 5$  эВ. Обнаружена ярко выраженная взаимосвязь в ряду бензодиазепинов между биологической активностью и энергиями резонансных пиков из масс-спектров ОИ РЗЭ этих соединений, что в итоге привело к выводу о существенной роли электронных факторов в лиганд-рецепторных взаимодействиях, об участии электронного возбуждения в биологическом механизме действия нейроактивных



соединений и в процессах селективного ионного транспорта через биомембрану. Впервые предложено объяснение фактам, хорошо известным из физиологии: о постоянстве ионного транспорта через биомембрану и ее равенстве величине  $10^8$  катионов/сек, ключевой роли *Tyr* в селективности калиевых каналов, способности K, Na-насоса продвигать катионы через ионный канал против поля и против градиента концентрации. Методом МСОИ РЗЭ подтверждена концепция академика А.Н. Несмеянова о наличии  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения в некоторых ртутно-органических соединениях, предложена методика определения качественного и количественного состава примесей в нефтепродуктах на базе МСОИ РЗЭ, ФЭС и традиционной масс-спектрометрии положительных ионов (МСПИ).

**Научная и практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты составили основу метода отнесения резонансов из спектров РЗЭ, а также электронно-возбужденных синглетов из УФ-спектров с использованием данных о МО, что имеет большое практическое значение для изучения электронного и пространственного строения молекул и выявления связи между молекулярными параметрами и различными макроскопическими свойствами соединений с целью установления механизмов, обеспечивающих эти свойства. Показано, что по данным ФЭС в сочетании с МСОИ РЗЭ и МСПИ возможно определение общего количества всех примесей, содержащихся в нефтепродукте. В области биологических приложений полученные данные могут быть использованы для скрининга высокоэффективных лекарственных средств.

**Основные положения, выносимые на защиту:** существование взаимосвязи между энергиями резонансных состояний ОМИ и молекулярных орбиталей; доминирующая роль межоболочечных резонансов для молекул известных транквилизаторов бензодиазепинов (БД) и других соединений; наличие  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения в некоторых ртутно-органических соединениях по данным МСОИ РЗЭ; существование явной зависимости энергий электронно-возбужденных синглетных состояний нейтральных молекул от энергий молекулярных орбиталей; альтернативное отнесение полос оптического поглощения бензола и его производных на основе данных о молекулярных орбиталях; возможность применения МСОИ РЗЭ, традиционной МСПИ и ФЭС для определения примесей в нефтепродуктах; установление спектроскопических состояний возбужденных синглетов в БД; концепция ключевой роли электронных факторов в биологических механизмах действия нейроактивных молекул, присоединяющихся в области ионных каналов и рецепторов, и в механизме функционирования селективного ионного фильтра; объяснение постоянства скорости ионного транспорта через биомембрану и ее равенства величине  $10^8$  катионов/сек, объяснение ключевой роли *Tyr* в селективности калиевых каналов и свойства K, Na-насоса продвигать катионы против поля и градиента концентрации.

**Личный вклад автора** состоит в том, что ему принадлежит: формулировка проблемы интерпретации резонансов; постановка задачи поиска (на базе МСОИ РЗЭ) молекулярных параметров, связанных со свойствами биологической активности соединений; установление связи «РЗЭ+ФЭС»; качественное объяснение корреляции «РЗЭ+УФ»; решение методом МСОИ РЗЭ проблемы, сформулированной А.Н. Несмеяновым, по выявлению  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения в ртутноорганических соединениях; идея совместного применения в аналитических исследованиях нефти ФЭС, МСПИ и МСОИ РЗЭ; обнаружение долгоживущих ОМИ в четырех резонансных пиках с энергиями до 5 эВ; обнаружение взаимосвязи между активностью и энергиями резонансов в бензодиазепинах с ее последующей интерпретацией. Под руководством автора найдена связь «УФ+ФЭС» и на основе полученных результатов проведено отнесение УФ спектров бензола, его производных и бензодиазепинов. Лично автором получены более сотни масс-спектров ОИ РЗЭ, часть использованных в работе ФЭ- и УФ- спектров и написаны 22 из 26 статей, опубликованных по теме диссертации в центральной реферируемой печати.

**Апробация работы** была осуществлена на таких форумах, как IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии (Сумы, 1986), IV Soviet-Switz. Sympos. Biological membranes: structure and functions (Kiev, 3-6 March 1987), Синтез, фармакология, и клинические аспекты новых психотропных и сердечно-сосудистых средств (Волгоград, 24-26 мая, 1989), International Mass Spectrometry Conference, 13<sup>th</sup> (Budapest, Hungary, August 1994), International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup> (Tampere, Finland, August 1997), Всероссийская научная конференция «Физика конденсированного состояния» (Стерлитамак, 22-25 сент. 1997), Региональная конференция «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах» (Уфа, 25-26 ноября, 1999), 15<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference (Barcelona, 27 August – 1 st September 2000), Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2000, Яльчик-2002), International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms (Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland, 7-12 July, 2002), Второй Международный Семинар-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Москва, Звенигород, 4-7 октября, 2004).

**Публикации.** Список публикаций по теме диссертации содержит 45 наименований, в том числе 26 статей в центральных российских и зарубежных реферируемых журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем (помимо приложения) – 274 стр., включая 67 рисунков и 16 таблиц. Библиографический список представлен 341 ссылкой.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### § 1. Общепринятая классификация резонансных состояний. Постановка задачи

В мировой литературе к началу 70-х было разработано теоретическое описание возможных механизмов РЗЭ. Таковыми являются (рис. 1) два одночастичных резонанса, когда при захвате добавочного электрона молекулой ее «собственные» электроны не возбуждаются, а добавочный присоединяется на одну из вакантных МО (ВМО). Один из них – колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс (КВФР), наблюдаемый при  $E_{эл} \approx 0$ , когда  $E(\text{ВМО}) < 0$ . Второй – резонанс формы (РФ) при  $0 < E_{эл} < 3$  эВ, когда  $E(\text{ВМО}) > 0$ . (Добавочный электрон удерживается около молекулы за счет барьера, отделяющего ВМО от сплошного спектра.) Материнским состоянием для ОМИ в КВФР и РФ является основное состояние нейтральной молекулы, а РФ должен коррелировать по энергии в гомологическом ряду с той ВМО, на которую произошел захват добавочного электрона. И еще один тип резонанса – электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР), когда захват электрона на одну из вакантных МО (ВМО) сопровождается одновременным возбуждением «собственного» электрона молекулы на ту же самую ВМО. Его образование предполагается при  $E_{эл} > 3$  эВ, в области энергий электронного возбуждения нейтральных молекул, а материнских состояний у него два: триплет и электронно-возбужденный синглет молекулы (ввиду неразличимости двух электронов на ВМО). В ряду соединений ЭВФР должен коррелировать по энергии с материнским триплетом. Критерием отнесения наблюдаемого в спектре резонансного

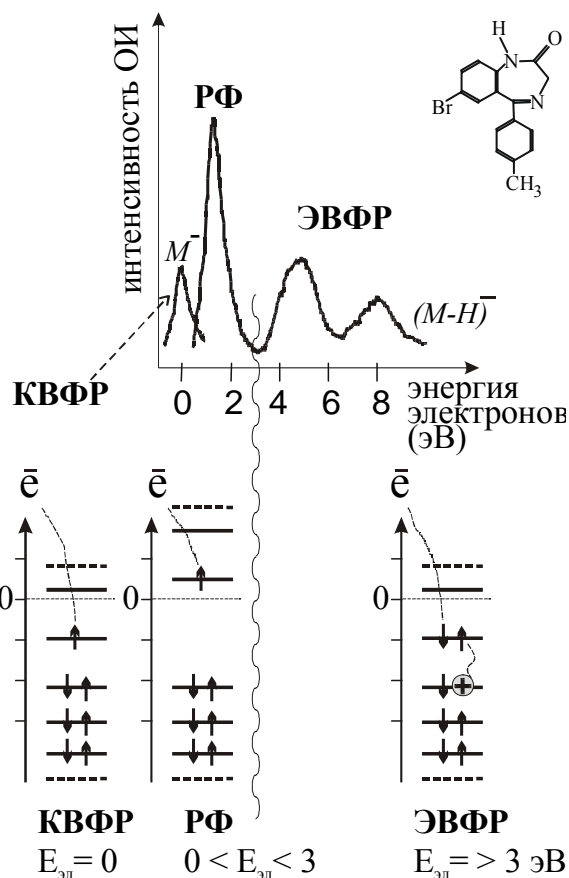


Рис. 1. Общепринятая классификация резонансов на примере кривых эффективного выхода (КЭВ) ионов  $M^-$  и  $(M-H)^-$  из масс-спектра ОИ РЗЭ одного из представителей ряда бензодиазепинов.

пики к одному из трех вышеперечисленных механизмов всегда служила только энергия резонанса, что же касается состояний ОМИ, то попытки их установления в области  $E_{эл} > 0$  делались лишь для РФ, на основе «привязки» неспаренного добавочного электрона к различным ВМО. В области  $E_{эл} > 3$  эВ, приписываемой ЭВФР, установление спектроскопических состояний ОМИ, как правило, вообще не проводилось, ввиду слишком большого числа возможных вариантов.

В то же время, по мере накопления в мировой литературе экспериментального материала по РЗЭ молекулами разных классов, особенно в той части, которая считалась наилучшим образом отработанной, а именно, в отношении РФ, начали скапливаться проблемы. В *Hal*-метанах, у молекул которых имеется всего четыре ВМО, и, следовательно, возможны не более четырех РФ, в области  $E_{эл} < 3$  эВ были зарегистрированы пять и даже более «резонансов формы». «Лишние» резонансы обнаружились и в производных этилена и бензола. Оказалось, что во всех этих, можно сказать, модельных рядах отсутствует корреляция по энергии между резонансами, отнесенными к РФ, и соответствующими ВМО, но при этом наблюдается корреляция этих резонансов с электронно-возбужденными состояниями нейтральных молекул, что характерно для электронно-возбужденных резонансов. К тому же во всех РФ имеет место нарушение правила сохранения симметрии состояния при диссоциации ОМИ, справедливость которого была в свое время показана В.И. Хвостенко на примере диметилсульфида. И если нарушение этого правила в одном РФ объяснялось колебательным возбуждением ОМИ, разрушающим симметрию молекулы и тем самым снимающим запрет на его диссоциацию по запрещенному каналу, то отсутствие этой же самой диссоциации в другом, следующем по энергии РФ в том же самом спектре, где она разрешена и по симметрии, и по энергии, вообще никак не объяснялось. Можно полагать, что результаты настоящей работы, изложенные ниже, позволят продвинуться в разрешении этих и других подобных проблем, имеющих в области исследований процессов РЗЭ.

Масс-спектры ОИ РЗЭ, использованные в настоящей работе, были получены на приборе, созданном группой В.А. Мазунова при модернизации промышленного масс-спектрометра статического типа МИ 1201 для перехода с регистрации положительных ионов в режиме электронного удара ( $E_{эл} = 70$  эВ) на регистрацию ОИ в режиме резонансного захвата. В модернизированном приборе формируется пучок монокинетизированных медленных электронов, взаимодействующих с молекулами в газовой фазе, с разверткой электронной энергии ( $E_{эл}$ ) в интервале 0 – 15 эВ. Распределение электронов по энергиям контролируется по форме кривых эффективного выхода (КЭВ) ионов  $SF_6^-$  из  $SF_6$ , калибровка шкалы энергии электронов производится по максимумам КЭВ  $SF_6^-$  (0 эВ),  $NH_2^-$  (5.6 эВ) из  $NH_3$  и  $Ph^-$  (8 эВ) из  $C_6H_6$ . Для регистрации ОИ использовался жалюзный ВЭУ-2А с

коэффициентом усиления до  $10^6$ , что позволяло регистрировать ионные токи до  $10^{-18}$  А. ФЭ спектры были получены на электронном спектрометре ЭС 3201, где источником ультрафиолетового излучения служит гелиевая лампа, генерирующая монохроматическое излучение энергии  $h\nu = 21,21$  эВ. Выбитые с разных ЗМО электроны разделяются по кинетическим энергиям  $E_k$  с помощью анализатора. Величина  $E_k$  входит в уравнение:  $h\nu = \text{ЭИ}_k + E_k$ , где  $\text{ЭИ}_k$  – энергия ионизации, равная, согласно теореме Купманса, искомой энергии ЗМО<sub>k</sub>, взятой с противоположным знаком:  $\text{ЭИ}_k = -E(\text{ЗМО}_k)$ . УФ спектры записаны на спектрофотометре SPECORD UV-VIS, представляющем собой двухлучевой прибор для измерения оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в пределах 6,7 – 3,5 эВ ( $54000 - 28000 \text{ см}^{-1}$ ) и 3,8 – 1,6 эВ ( $30800 - 12500 \text{ см}^{-1}$ ). Квантово-химические расчеты выполнены с применением пакета программ HyperChem7, методами MNDO, AM1, PM3, MNDO/d, а также *ab initio* с базисами Minimal (STO-3G), Small (3-21G) и Medium (6-31G\*).

## § 2. Взаимосвязь между энергиями резонансов и занятых молекулярных орбиталей

Первое существенное продвижение в проблеме отнесения резонансов, наблюдаемых в спектрах РЗЭ, состоялось благодаря практической реализации автором настоящей работы стратегической идеи В.И. Хвостенко о том, что решить задачу установления механизмов захвата электронов молекулами и спектроскопических состояний ОМИ можно, если опираться на получаемую из фотоэлектронной спектроскопии информацию о молекулярных орбиталях исследуемых соединений. При выполнении этой программы автором была обнаружена неожиданная по своему характеру взаимосвязь «РЗЭ+ФЭС» – связь между энергиями резонансов, регистрируемых в масс-спектрах ОИ РЗЭ, и энергиями молекулярных орбиталей, полученными по данным ФЭС этих же соединений. (В дальнейшем аналогичная взаимосвязь наблюдалась и другими авторами уфимской группы практически во всех изученных соединениях.) Пример обнаруженной корреляции показан на рис. 2, откуда видно, что в одном из членов ряда diazobicyclohexanes расположение резонансов на шкале энергии повторяет расположение ЗМО по принципу:  $\Delta E(\text{Рез}) \approx \Delta E(\text{МО})$ . Это явление можно интерпретировать единственным образом, а именно, что указанные резонансы являются электронно-возбужденными и возбуждение собственного электрона молекулы в момент захвата в них происходит с разных ЗМО на одну и ту же ВМО, с захватом добавочного электрона также на одну и ту же ВМО. То есть ОМИ во всех резонансах серии имеют положительно заряженную «дырку» на разных ЗМО и, в то же время, одинаковую электронную конфигурацию на ВМО (рис. 3). Причем, и здесь, и во многих других соединениях имеется две такие серии: одна в области  $E_{\text{эл}} \approx$

1.5 – 4.5 эВ (которая всегда традиционно приписывалась РФ), а другая при  $E_{эл} \approx 5.5 - 8$  эВ (рис. 2). Очевидно, что две эти серии отличаются друг от друга электронной конфигурацией на ВМО, а первая серия еще раз указывает на способность электронно-возбужденных резонансов формироваться в области низких энергий. Как было показано в дальнейшем Ю.В. Васильевым

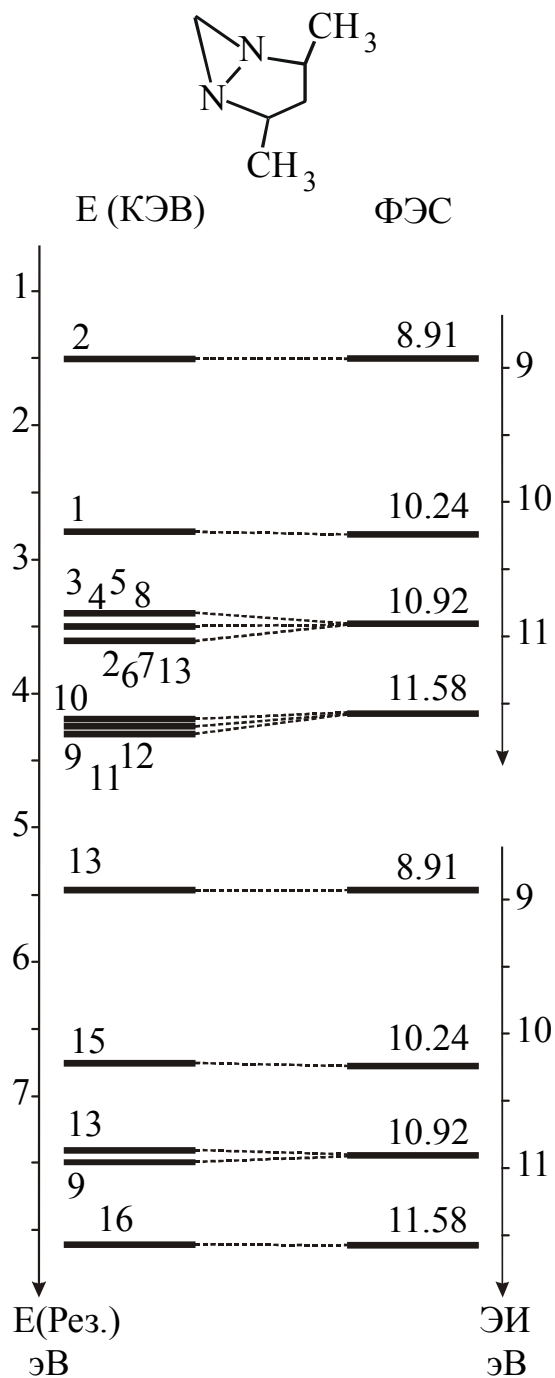


Рис. 2. Положения на шкале энергии резонансов (по максимумам КЭВ) из масс-спектра ОИ РЗЭ и занятых молекулярных орбиталей из ФЭ спектра одного из представителей ряда diazобикаклогексанов; цифры в левом столбце – номера каналов диссоциации.

и В.А. Мазуновым, – вплоть до тепловых. Обнаруженная взаимосвязь «РЗЭ+ФЭС» дала обзорную картину процессов РЗЭ сразу по всему диапазону электронной энергии, выявила такую их особенность, как образование серий резонансов, охарактеризовала эти резонансы как электронно-возбужденные и позволила определить электронные конфигурации ОМИ на ЗМО, предоставив также определенные сведения о расположении электронов на ВМО. Т.е., можно сказать, она принципиально изменила всю ситуацию в области интерпретации резонансов, наблюдаемых в спектрах РЗЭ. Но, в то же время, она не дала полного, исчерпывающего описания спектроскопических состояний ОМИ, поскольку осталась неизвестной электронная конфигурация на ВМО. И, хотя таковая и была

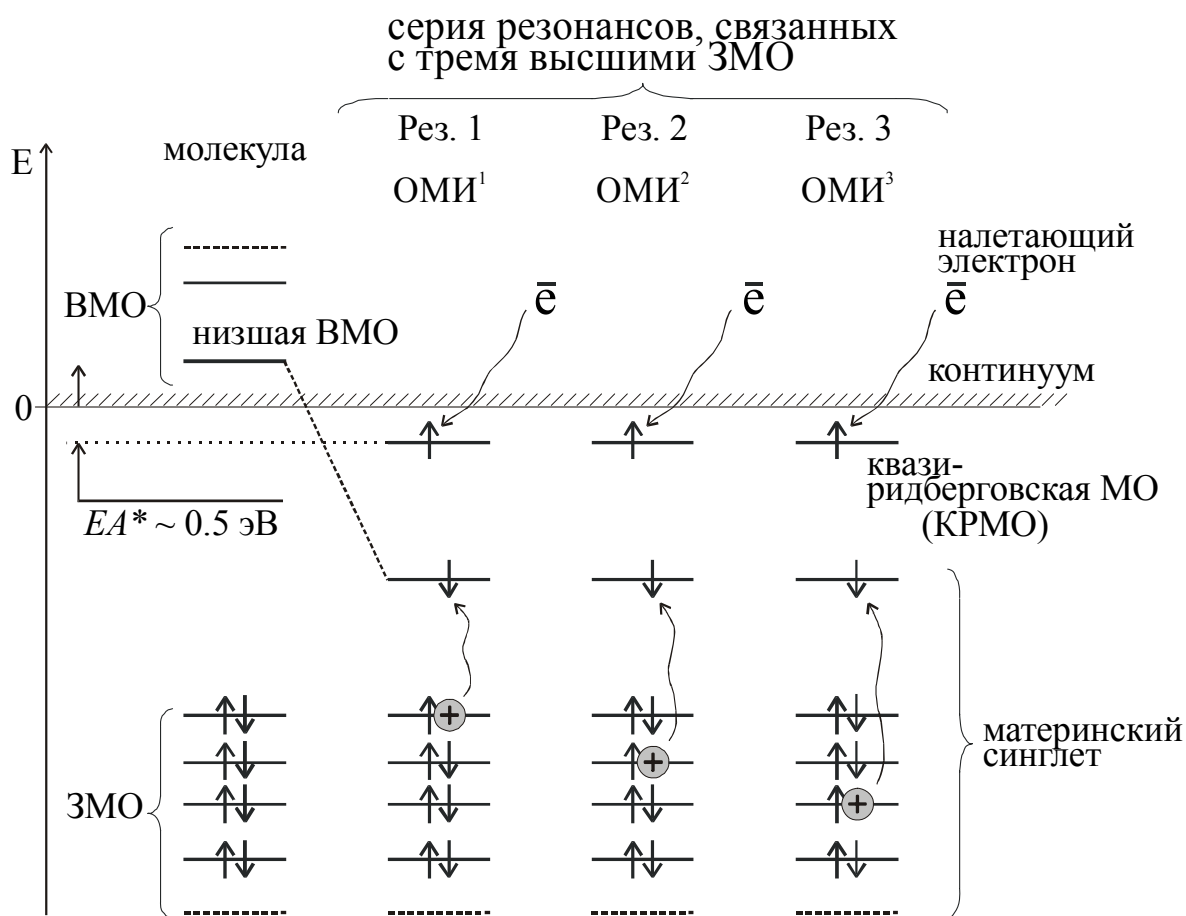


Рис. 3. Серия электронно-возбужденных резонансов, образующихся при возбуждении электрона с нескольких (в данном случае – трех) высших занятых молекулярных орбиталей на одну и ту же вакантную. Электронная конфигурация на вакантных молекулярных орбиталях соответствует межоболочечному резонансу.  $EA^*$  – сродство к электрону электронно-возбужденной молекулы.

установлена как одинаковая у всех членов данной серии, ее конкретное содержание осталось «за кадром». Недостающая информация была получена

после того, как была обнаружена еще одна корреляция: «РЗЭ+УФ» – корреляция по энергии в ряду соединений между резонансами и электронно-возбужденными синглетами, регистрируемыми методом УФ спектроскопии оптического поглощения (а также в спектрах потери энергии (loss-energy)). Корреляция указывает на то, что соответствующие резонансы являются межоболочечными.

### § 3. Межоболочечные резонансы

Таким образом, следующий шаг в установлении механизмов захвата электронов молекулами и определения спектроскопических состояний ОМИ был сделан благодаря открытию межоболочечных резонансов (МР) научным коллективом, в состав которого входил и автор настоящей работы. В истоках этого открытия лежало то, что сначала разными исследователями в разное время и независимо друг от друга (уфимская группа: В.И. Хвостенко и И.И. Фурлей в 70-е годы; независимо от них А.С. Воробьев в конце 80-х; независимо от них М. Allan – Фрибургский университет, Швейцария, 80-е годы) обнаруживали, что резонансы, регистрируемые в области электронного

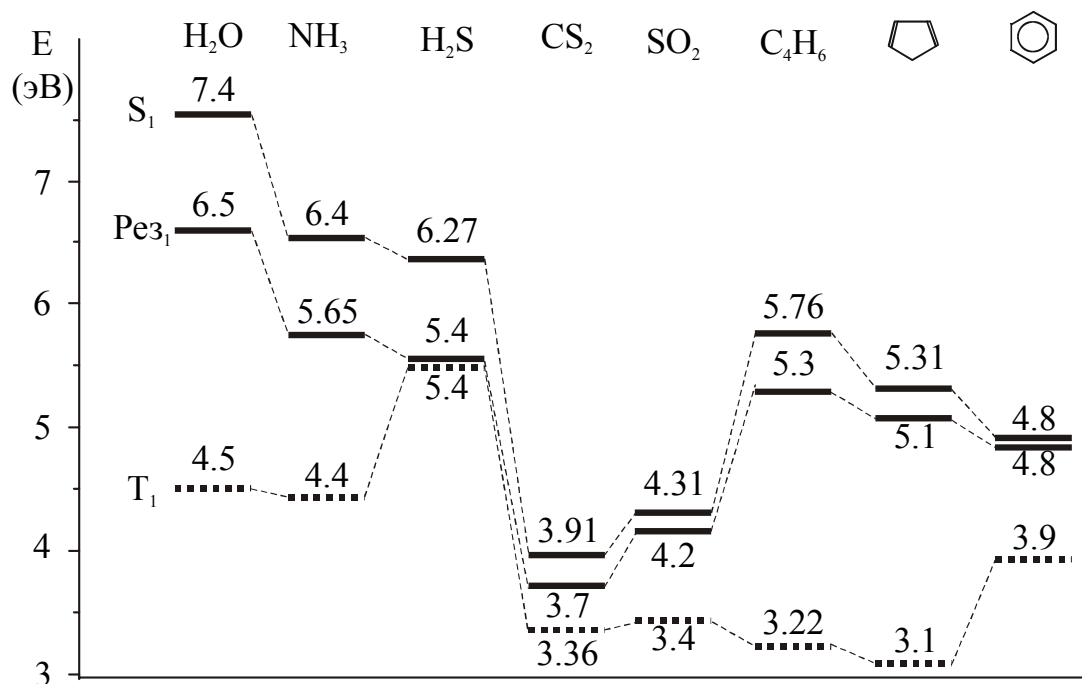
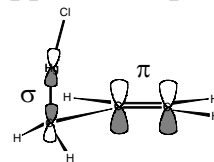


Рис. 4. Корреляция первого резонанса ( $Rez_1$ ) в некоторых соединениях с первым электронно-возбужденным синглетным состоянием ( $S_1$ ). Триплет ( $T_1$ ) не коррелирует с  $Rez_1$ .

возбуждения нейтральных молекул (при  $E_{эл} > 3$  эВ), которым всегда приписывался механизм ЭВФР и которые, следовательно, должны были бы коррелировать в ряду соединений по энергии с триплетами, на самом деле коррелируют с синглетами (причем везде, во всех без исключения



соединениях, как это было понято впоследствии). Пример этой корреляции приведен на рис. 4 (данные – из диссертаций И.И. Фурляя и А.С. Воробьева). Аналогичная зависимость имеет место и во всех соединениях, изученных в настоящей работе: в бензодиазепинах, замещенных бензола, пиперазино[1,2-а]индолах, ртутно-органических соединениях, различных экотоксикантах, лекарственных веществах и других (рис. 5, 6). Из корреляции резонансов с



синглетами следует, что эти резонансы являются электронно-возбужденными, но не относятся к типу ЭВФР, ввиду того, что в электронной конфигурации соответствующих ОМИ триплет очевидно отсутствует. В то же время в ней присутствует возбужденный синглет. Это может быть только в том случае, если в момент захвата налетающий электрон возбуждает синглет  $S$  и присоединяется не на ту же самую ВМО, на которую произошло возбуждение, как это имеет место в ЭВФР, а на другую. Причем, эта другая ВМО должна быть высоколежащей, близкой к сплошному спектру, поскольку только в этом случае энергия связи добавочного электрона ( $EA^*$ ) будет достаточно малой, так, чтобы резонанс и материнский синглет были близки друг к другу по энергии, обеспечивая тем самым корреляцию резонанса с синглетом в ряду соединений. Эта ситуация показана на рис. 3, где вторая ВМО, принимающая добавочный электрон, обозначена как квазиридберговская МО (КРМО).

Полученный результат заставил иначе взглянуть на весь процесс РЗЭ и в том числе на все теоретические представления о механизмах захвата электронов молекулами. Как уже было упомянуто выше, согласно традиционным представлениям о характере электронно-возбужденного резонанса, таковым мог быть только резонанс с двумя спаренными электронами на ВМО (ЭВФР). И такой взгляд имел

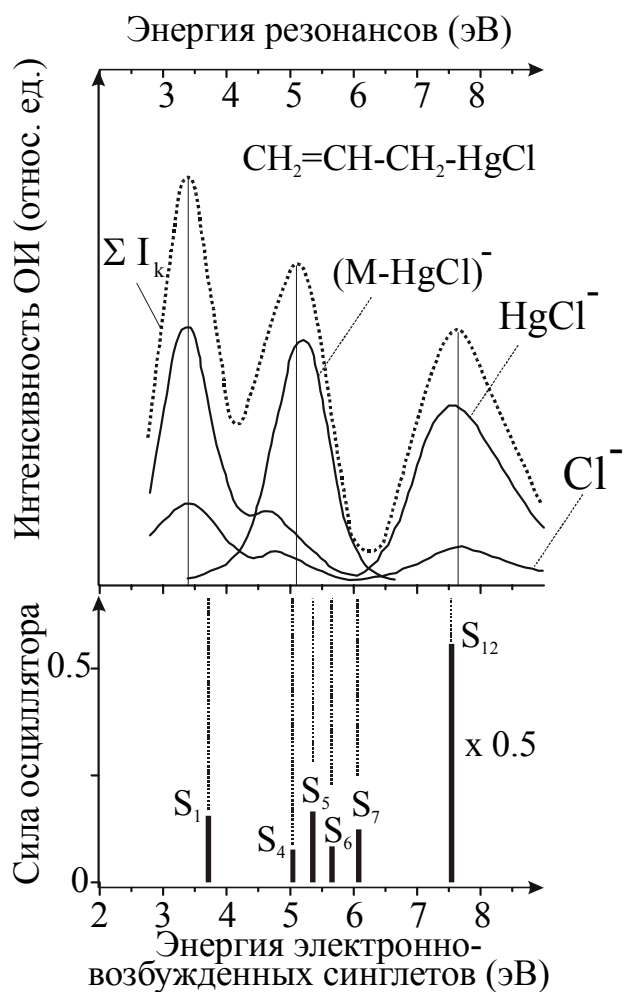


Рис. 5. Сопоставление резонансной картины масс-спектра ОИ РЗЭ аллилмеркурхлорида с электронно-возбужденными синглетами (расчет MNDO/d).

основания. Считалось, что два электрона – возбужденный и захваченный не могут находиться на разных ВМО потому, что положительно заряженная «дырка» не «видна» внешнему из двух электронов ВМО, поскольку она экранируется для него другим (возбужденным) электроном, находящимся на более низколежащей ВМО. И поэтому внешний (захваченный) электрон окажется в несвязанном состоянии и не сможет удерживаться около молекулы. И, тем не менее, корреляция «РЗЭ+УФ» неоспоримо указывала на то, что уровень с отрицательной энергией, способный удерживать добавочный электрон в поле возбужденного синглета, существует. Справедливость этого тезиса впоследствии обосновал В.И. Хвостенко, который показал, что при возбуждении электронной оболочки молекулы в момент захвата электрона в синглетное состояние полного экранирования положительной «дырки» возбужденным электроном не происходит, благодаря дипольному моменту молекулы, и потому связь добавочного электрона с возбужденным синглетом существует и обеспечивается поляризационным полем  $V(r)$  последнего:

$$V(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{\alpha e^2}{r^4},$$

где  $\mu$  – приведенная масса электрона,  $\alpha$  – поляризуемость молекулы в возбужденном синглетном состоянии,  $r$  – расстояние добавочного электрона до центра поляризованной системы. Тем самым была «узаконена» выдвинутая автором настоящей работы качественная концепция о присоединении добавочного электрона на вторую ВМО. При этом И.И. Фурлей и А.С. Воробьев сделали еще один крупный шаг, показав, что в области  $E_{эл} > 3$  эВ именно МР образуют те самые, вышеописанные серии электронно-возбужденных резонансов, связанных с ЗМО по принципу  $\Delta E(Рез) \approx \Delta E(МО)$  (рис. 3). Таким образом, был завершен большой этап в изучении законов РЗЭ. Стало ясно, что большая часть энергетической шкалы РЗЭ занята МР, а не ЭВФР. И, помимо других следствий, вытекающих из этого вывода, на повестку дня встал вопрос о том, образуются ли вообще ЭВФР, и если образуются, то при каких энергиях? Возможно, они занимают область  $E_{эл} < 3$  эВ, которая традиционно приписывается РФ. Но доказательств тому пока нет, поскольку в результате открытия МР стало ясно, что электронно-возбужденных резонансов может быть несколько типов. В частности, В.А. Мазуновым с сотр. в дальнейшем было выдвинуто предположение о том, что, кроме МР и ЭВФР возможны: еще один межоболочечный, но с возбуждением материнского триплета (а не синглета) и межоболочечный «синглетный», но смещенный в область низких энергий за счет стабилизации КРМО в результате ее взаимодействия с валентной ВМО. И какой из них формирует область РЗЭ  $E_{эл} < 3$  эВ, еще предстоит

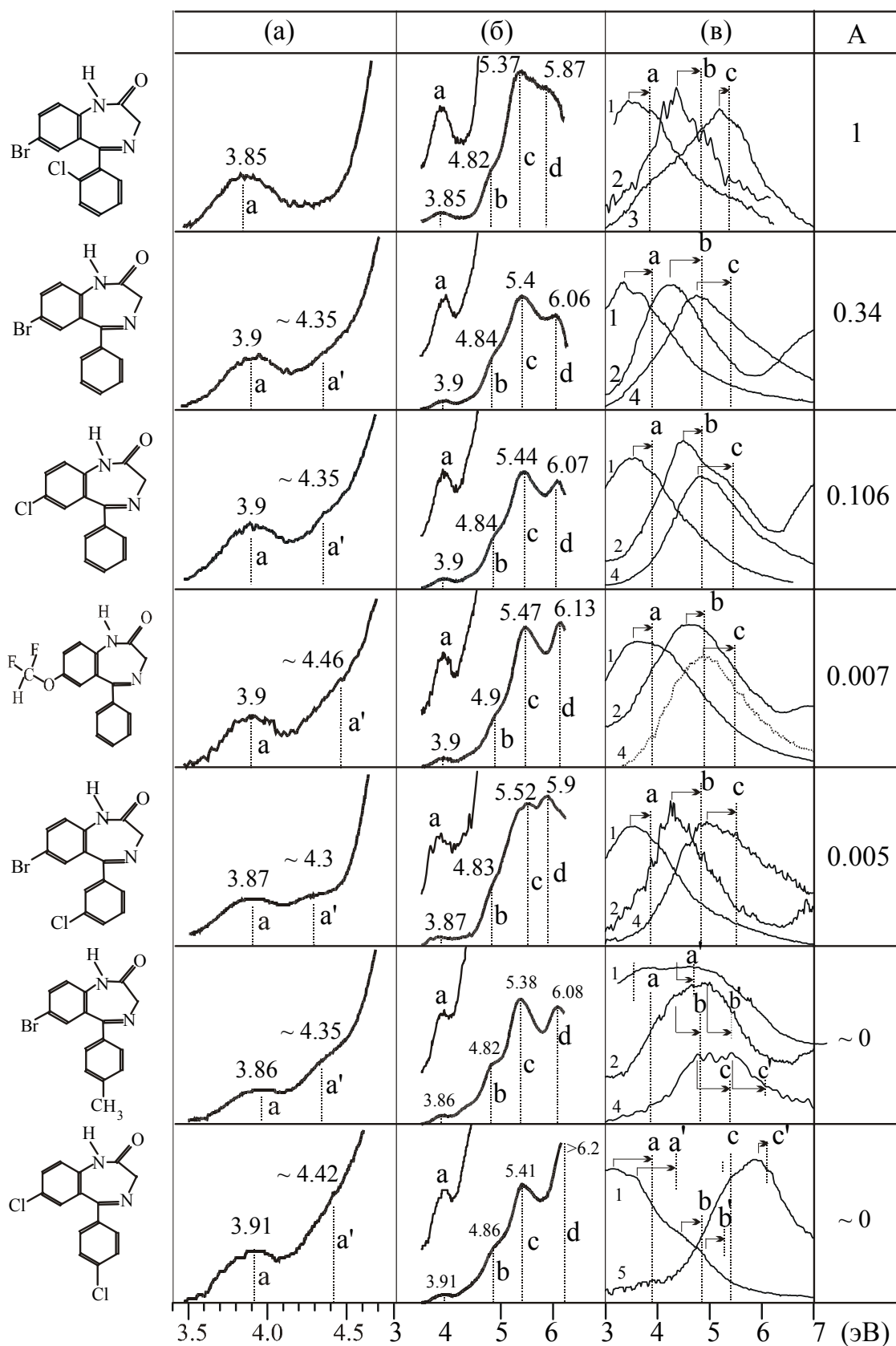


Рис. 6. (а), (б) – УФ спектры и (в) – КЭВ фрагментарных отрицательных ионов бензодиазепинов (цифры около КЭВ – номера каналов диссоциации). А – уровень транквилизирующей (противосудорожной) активности бензодиазепина по тесту антагонизма с коразолом (относ. ед.).

выяснить. Интересно отметить, что в случае принятия одного из этих механизмов «исчезают» все вышеописанные проблемы низкоэнергетичной области РЗЭ: нарушение симметрии, «лишние» резонансы, отсутствие корреляции в ряду между «РФ» и соответствующей ВМО. А нежелательная корреляция «РФ» с электронно-возбужденными состояниями нейтральных молекул приобретает законный статус, как и связь низкоэнергетичных резонансов с ЗМО по принципу  $\Delta E(\text{Рез}) \approx \Delta E(\text{МО})$ .

#### § 4. Связь между синглетными электронными переходами и молекулярными орбиталями

Из факта существования двух корреляций: «РЗЭ+ФЭС» и «РЗЭ+УФ» следует, что должна существовать и взаимосвязь «УФ+ФЭС». В случае ее установления она сыграла бы важную роль для двух методов: 1) для УФ-спектроскопии, так как послужила бы дополнительным инструментом отнесения УФ полос поглощения, установления спектроскопических состояний возбужденных синглетов нейтральных молекул (в дополнение к квантово-химическим расчетам электронных спектров); 2) для МСОИ РЗЭ, так как указанные синглеты являются материнскими для резонансов, формирующих спектр РЗЭ, и потому установление спектроскопических состояний первых равносильно установлению спектроскопических состояний вторых. В настоящей работе был проведен поиск взаимосвязи «УФ+ФЭС» на примере производных бензола разных классов и с учетом следующих теоретических соображений.

Известно, что энергия перехода молекулы в синглетное электронно-возбужденное состояние определяется выражением:  $E(S) = \Delta \varepsilon - J_{iv} + 2K_{iv}$ , где  $\Delta \varepsilon$  – разница энергий участвующих в переходе ЗМО и ВМО, а  $J_{iv}$  и  $K_{iv}$  – кулоновский и обменный интегралы взаимодействия двух электронов  $i$ ,  $v$ . Отсюда видно, что при небольших изменениях в ряду соединений члена  $(-J_{iv} + 2K_{iv})$  величины  $E(S)$  и  $\Delta \varepsilon$  могут коррелировать между собой. И тогда, при обнаружении в исследуемом ряду такой корреляции можно определить, какая именно пара ЗМО-ВМО задействована в данном переходе, т.е. какова электронная конфигурация соответствующего возбужденного состояния молекулы. Минимальные изменения в ряду суммы  $(-J_{iv} + 2K_{iv})$  были предположены для моно- и ди-пара-замещенных бензола, ввиду принадлежности этих молекул к одной группе симметрии ( $C_{2v}$ ). Для них была исследована связь между энергиями полос УФ поглощения  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$  (рис. 7) и различными парами ЗМО-ВМО из числа  $\pi$ - и  $\sigma$ -МО.  $E(\text{ЗМО})$  были взяты из ФЭ спектров, а  $E(\text{ВМО})$  – из расчетов MNDO/d. Было обнаружено, что полоса  $L_b$  коррелирует в ряду с  $\Delta \varepsilon [\pi(b_1) - \pi^*(b_1)]$ , полоса  $L_a$  – с  $\Delta \varepsilon [\pi(a_2) - \pi^*(b_1)]$ , а полоса  $B$  – с  $\Delta \varepsilon [\sigma(a_1) - \sigma^*(b_2)]$  (Табл. 1). Это означает, что в полосе  $L_b$  доминирует по интенсивности переход  $\pi(b_1) \rightarrow \pi^*(b_1)$ , в полосе  $L_a$  –

переход  $\pi(a_2) \rightarrow \pi^*(b_1)$ , а в полосе В – переход  $\sigma(a_1) \rightarrow \sigma^*(b_2)$ . Принадлежность полосы В к переходу  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  говорит о том, что все четыре  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода замещенных бензола находятся в полосах  $L_b$  и  $L_a$ , и каждая из них содержит по два таких. Результат подтверждается всеми расчетами электронных спектров. Отсюда же вытекает интерпретация УФ спектра бензола (рис. 7, сплошные вертикальные стрелки), в котором, согласно соотношениям неприводимых представлений групп  $C_{2v}$  и  $D_{6h}$ , два перехода полосы  $L_b$  соответствуют двум запрещенным переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$  симметрии  ${}^1B_{1U}$  и  ${}^1B_{2U}$ , два перехода полосы  $L_a$  – разрешенному, дважды вырожденному переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  симметрии  ${}^1E_{1U}$ , а четыре перехода  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  полосы В – трем переходам  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  симметрии  ${}^1B_{2U}$ ,  ${}^1B_{1U}$  и  ${}^1E_{2U}$ , где первые два запрещены, а третий разрешен.

Таблица 1

Коэффициенты корреляции между энергиями УФ полос поглощения  $L_b$ ,  $L_a$  и В и энергетическими расстояниями между различными ЗМО и ВМО ( $\Delta\varepsilon$ ) в ряду замещенных бензола.

ЗМО-ВМО	$L_b$	$L_a$	В
$\Delta\varepsilon_1 [\pi(b_1)-\pi^*(b_1)]$	<b><u>0.76</u></b>	0.43	0.59
$\Delta\varepsilon_2 [\pi(b_1)-\pi^*(a_2)]$	<b>0.71</b>	0.19	0.54
$\Delta\varepsilon_3 [\pi(a_2)-\pi^*(b_1)]$	0.42	<b><u>0.74</u></b>	0.68
$\Delta\varepsilon_4 [\pi(a_2)-\pi^*(a_2)]$	0.72	<b>0.61</b>	0.70
$\Delta\varepsilon_5 [\sigma(b_2)-\sigma^*(b_2)]$	0.16	-0.24	0.08
$\Delta\varepsilon_6 [\sigma(b_2)-\sigma^*(a_1)]$	-0.04	-0.15	0.07
$\Delta\varepsilon_7 [\sigma(a_1)-\sigma^*(b_2)]$	0.19	0.62	<b><u>0.81</u></b>
$\Delta\varepsilon_8 [\sigma(a_1)-\sigma^*(a_1)]$	0.02	0.63	<b>0.77</b>

Отнесение, полученное в настоящей работе, не совпадает с традиционным, но снимает ряд проблем. Считается, что в бензоле полоса  $L_b$  – запрещенный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  симметрии  ${}^1B_{2U}$ , полоса  $L_a$  – запрещенный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  симметрии  ${}^1B_{1U}$ , а полоса В – разрешенный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  симметрии  ${}^1E_{1U}$  (рис. 7, пунктирные стрелки). Отсюда следует, в частности, что полоса  $L_a$  (как и  $L_b$ ) должна быть одиночной. Однако, в действительности во многих бензолах она имеет форму двойной полосы. Кроме того, запрещенный бензольный переход  ${}^1B_{1U}$ , приписанный полосе  $L_a$ , в

производных бензола становится разрешенным, в результате чего интенсивность этой полосы там должна возрастать. Однако, этого не происходит. В новой интерпретации этих противоречий нет, поскольку в производных бензола полоса  $L_a$  отнесена теперь к двум переходам, а значит, она там и должна быть двойной. В бензоле она отнесена к разрешенному переходу, в связи с чем ее интенсивность и не должна возрастать при понижении симметрии, вызванным замещением. Ликвидируются и другие проблемы, такие как отсутствие ожидаемого расщепления полосы В при расщеплении  $\pi$ -МО или более высокоэнергетичное положение в спектре потери энергии бензольного триплетта  ${}^3B_{2u}$ , по сравнению с синглетом  ${}^1B_{2u}$ .

Энергия синглетного электронного возбуждения (эксперимент)

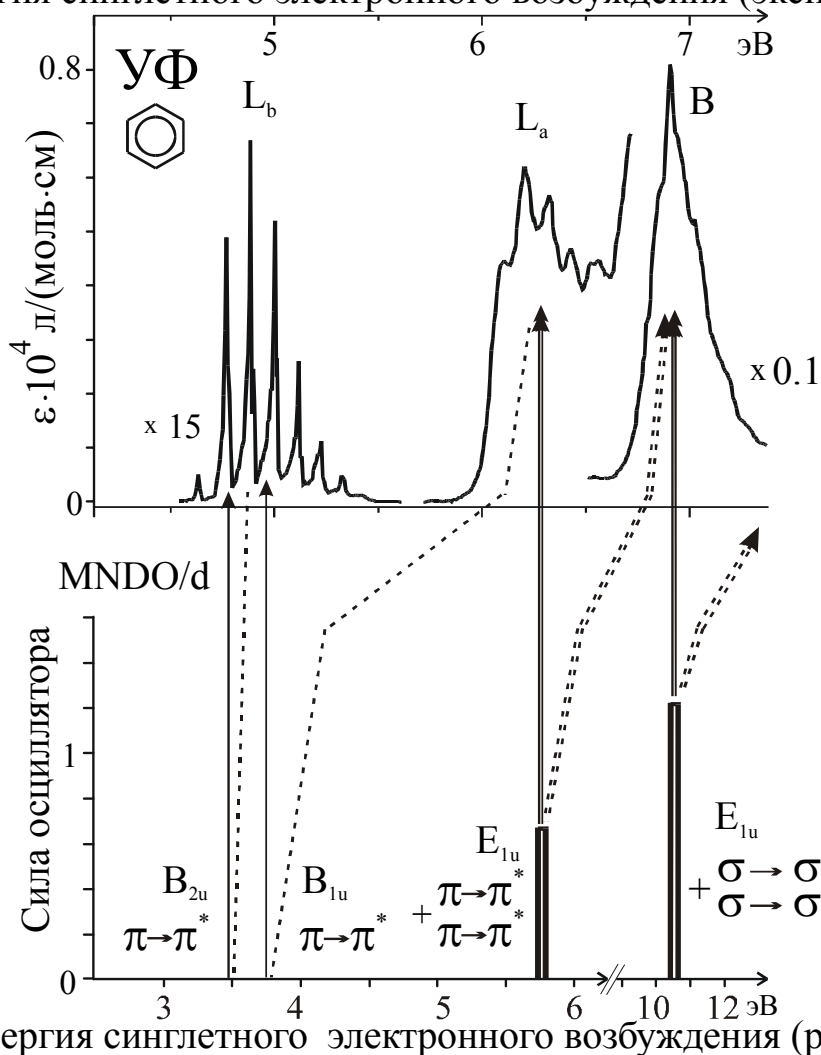


Рис. 7. УФ-спектр поглощения в газовой фазе и расчет методом MNDO/d с учетом конфигурационного взаимодействия (5 ЗМО + 5 ВМО) электронного спектра бензола. Сплошные вертикальные стрелки – отнесение полос  $L_b$ ,  $L_a$  и  $B$ , полученное в настоящей работе, пунктирные стрелки – традиционное отнесение.

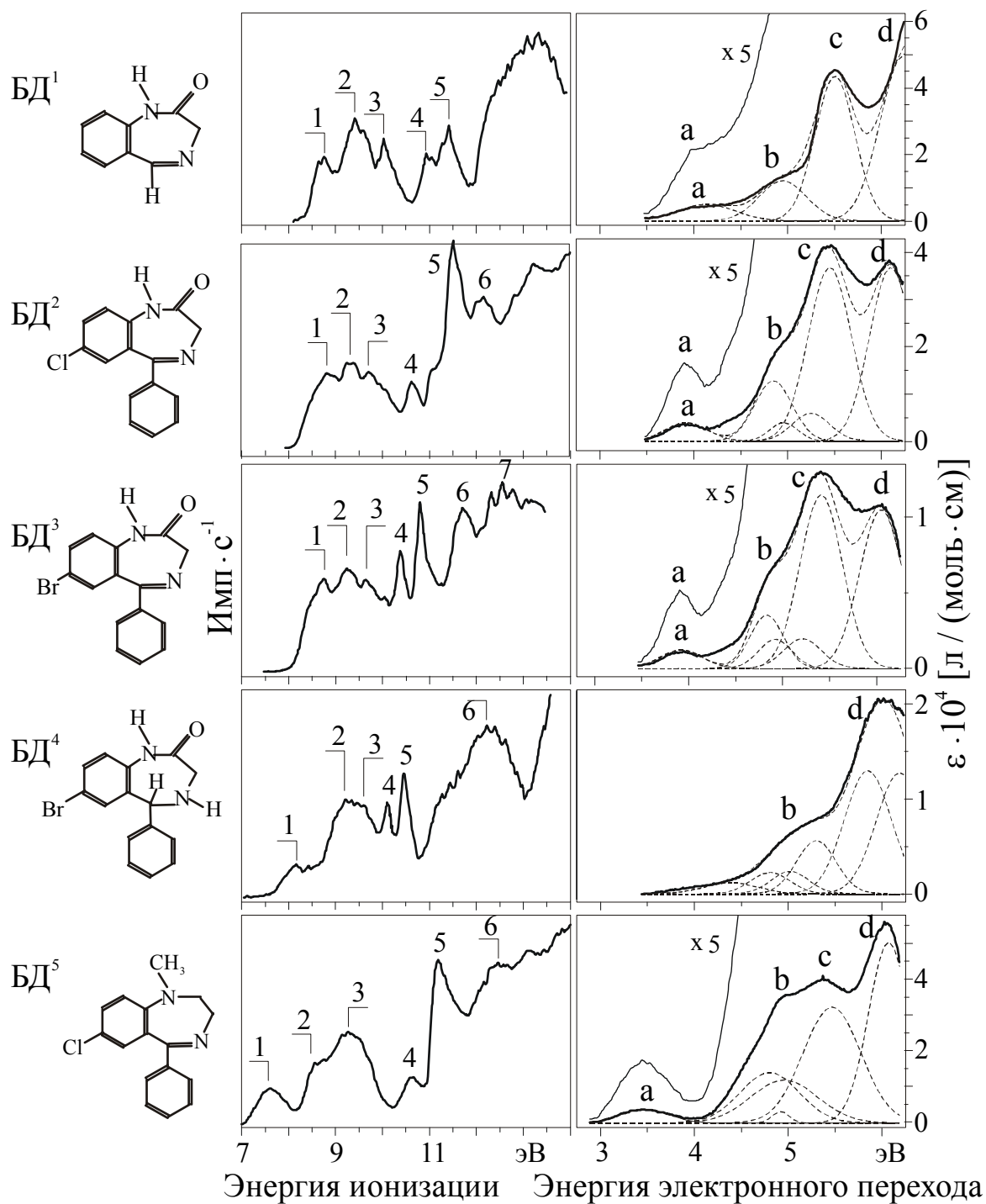


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры (левая колонка) и УФ спектры поглощения (правая колонка) некоторых представителей ряда бензодиазепинов (БД<sup>1-5</sup>). УФ спектры приведены вместе с разложением полос поглощения на составляющие, соответствующие отдельным электронным переходам (гауссианы – пунктирные линии).

Аналогичный анализ зависимости энергий синглетных переходов от энергий МО был проведен также для бензодиазепинов, где эта зависимость

особенно наглядна (рис. 8), ввиду того, что энергии синглетных переходов и ЗМО в некоторых БД изменяются очень значительно, причем – согласованно друг с другом. Например, из рис. 8 видно, что у БД<sup>5</sup> высшая ЗМО –  $\pi$ -орбиталь приближенной симметрии  $b_1$  (группы  $C_{2v}$ ) конденсированного бензольного кольца А ( $\pi_A(b_1)$ ) сильно дестабилизирована до ЭИ ( $\pi_A(b_1)$ ) = 7.59 эВ (что обусловлено ее взаимодействием с неподеленной парой атома азота  $N^1$  ( $n_{N^1}$ ), которая в БД<sup>5</sup> смещена, по сравнению с обычными значениями (~ 10.6 эВ), до ЭИ ( $n_{N^1}$ ) = 9.64 эВ) и, соответственно, полоса **a** из УФ спектра БД<sup>5</sup> также значительно дестабилизирована до 360.05 нм (3.47 эВ). Это означает, что электронный переход полосы **a** ( $S_1$ ) связан с высшей ЗМО  $\pi_A(b_1)$ . В то же время, в БД<sup>4</sup>, где отсутствует двойная связь C=N и, соответственно нет ВМО  $\pi_{C=N}^*$ , которая стабилизирует низшую ВМО  $\pi_A^*(a_2)$ , полоса **a** «исчезает» из своей характерной области. Отсюда следует, что синглет  $S_1$  связан с низшей ВМО  $\pi_A^*(a_2)$ . Последнее относится и к полосе **c** ( $S_3$ ), которая точно также «исчезает» в БД<sup>4</sup>. Проводя аналогичный анализ далее и привлекая квантово-химические расчеты электронных спектров БД, оказалось возможным провести полную интерпретацию УФ спектров этих соединений.

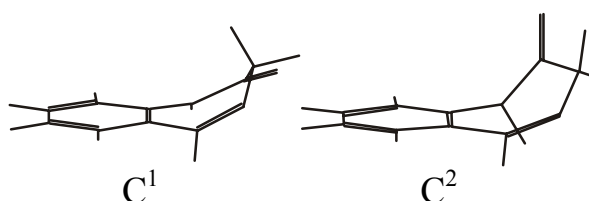
Вышеизложенные результаты оказались востребованными в прикладных разработках. Таковых было несколько. Помимо изучения проблемы  $\sigma, \pi$ -сопряжения, комплекс методов во главе с МСОИ РЗЭ, был использован для аналитических исследований легких фракций нефтяного крекинга, что позволило определить состав примесей нефтепродукта на уровне индивидуальных соединений. Но наиболее интересным для автора настоящей работы было изучение проблемы «строение молекулы – биологическая активность».

## § 5. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов и биологическая активность бензодиазепинов

Выше было показано, что резонансы, наблюдаемые в БД в области  $E_{эл} > 3$  эВ, являются МР. Этот результат сыграл центральную роль в решении задачи установления молекулярных параметров БД, связанных с их биологической активностью транквилизаторов. Исходной точкой послужило обнаружение в БД ярко выраженной взаимосвязи между уровнем активности и энергиями МР. (В дальнейшем аналогичная связь спектральных характеристик с активностью была выявлена также в ФЭ-, УФ- и ИК-спектрах этих соединений.) В случае МСОИ РЗЭ она заключается в том, что в неактивных БД все МР сильно стабилизированы. Пример приведен на рис. 9. Из дальнейших исследований, в частности, – температурной зависимости КЭВ, было получено, что причиной стабилизации МР в неактивных БД является наличие у молекулы БД двух конформеров семичленного гетероцикла, находящихся в динамическом равновесии: *псевдованны* ( $C^1$ ) и



*псевдокресла* ( $C^2$ ). И каждая КЭВ, представляющая определенный резонанс, является суммой двух одноптипных КЭВ, одна из которых происходит от  $C^1$ , а другая – от  $C^2$ . В то же время, по данным квантово-химических расчетов и ФЭС резонансы в  $C^2$  стабилизированы, по сравнению с  $C^1$ , и поэтому, чем больше в данном БД доля конформера  $C^2$ , тем более стабилизирован максимум КЭВ. С другой стороны, конформер  $C^1$ , очевидно, обладает активностью, а  $C^2$  – нет, в результате чего итоговый уровень активности данного БД определяется соотношением у него  $C^1/C^2$ , что и приводит в конце концов к закономерности: чем меньше активность БД, тем сильнее тенденция к стабилизации резонансов.



Полученный результат о существовании двух конформеров молекулы БД на первый взгляд полностью объясняет причины колебаний уровня активности в ряду этих соединений, с точки зрения известной концепции «ключ – замок». Эта концепция заключается в том, что когда геометрия активной молекулы хорошо вписывается в пространственное строение места связывания на рецепторе, молекула прочно присоединяется там и потому действует, активизируя или блокируя рецептор. И, наоборот, неподходящая геометрия не позволяет ей присоединиться, в результате чего молекула не проявляет активности. Однако, анализ спектров БД показывает, что этот простой геометрический подход не решает проблему сильных колебаний уровня активности в ряду БД, когда у некоторых представителей ряда активность падает до нуля, при том, что доля активной *псевдованны* у него далеко не нулевая и составляет в общем динамическом равновесии конформеров вполне заметную величину, вплоть до 50 %. Т.е. с одной стороны, имеется явная связь между наличием в БД второго неактивного конформера и падением активности БД, а, с другой, – нет количественной корреляции между величиной  $C^1/C^2$  и уровнем А. Отсюда в настоящей работе был сделан вывод, что не только пространственное строение молекулы БД является фактором, определяющим механизм ее биологической активности, но также и электронное. Это значит, что у каких-то БД сама *псевдованна* малоактивна, в силу особенностей своего электронного строения в данном представителе ряда. И тогда даже при достаточно большой доле *псевдованны* у данного БД, соединение, тем не менее, может оказаться совершенно неактивным. То есть, помимо геометрического, имеется и некий электронный параметр молекулы БД, связанный с механизмом ее активности. Искомый электронный параметр обнаруживается в тех же спектрах БД, где он

выступает в виде энергий резонансов. А в явном виде он появляется, когда от спектральной характеристики, то есть от резонанса, мы, через интерпретацию этих резонансов, переходим к молекулярной характеристике. А поскольку они были отнесены к межоболочечным, то есть к таким, которые связаны с электронно-возбужденными синглетами нейтральной молекулы, то именно эти возбужденные синглеты (точнее – их энергии) нейтральных молекул БД были определены как молекулярный параметр, задействованный в биологическом механизме действия этих соединений.

Следующий шаг состоял в решении вопроса: каким должен быть этот механизм, и откуда в организме может взяться источник энергии для перехода молекулы БД в электронно-возбужденное состояние? Ответ на него был найден в УФ-спектрах БД.

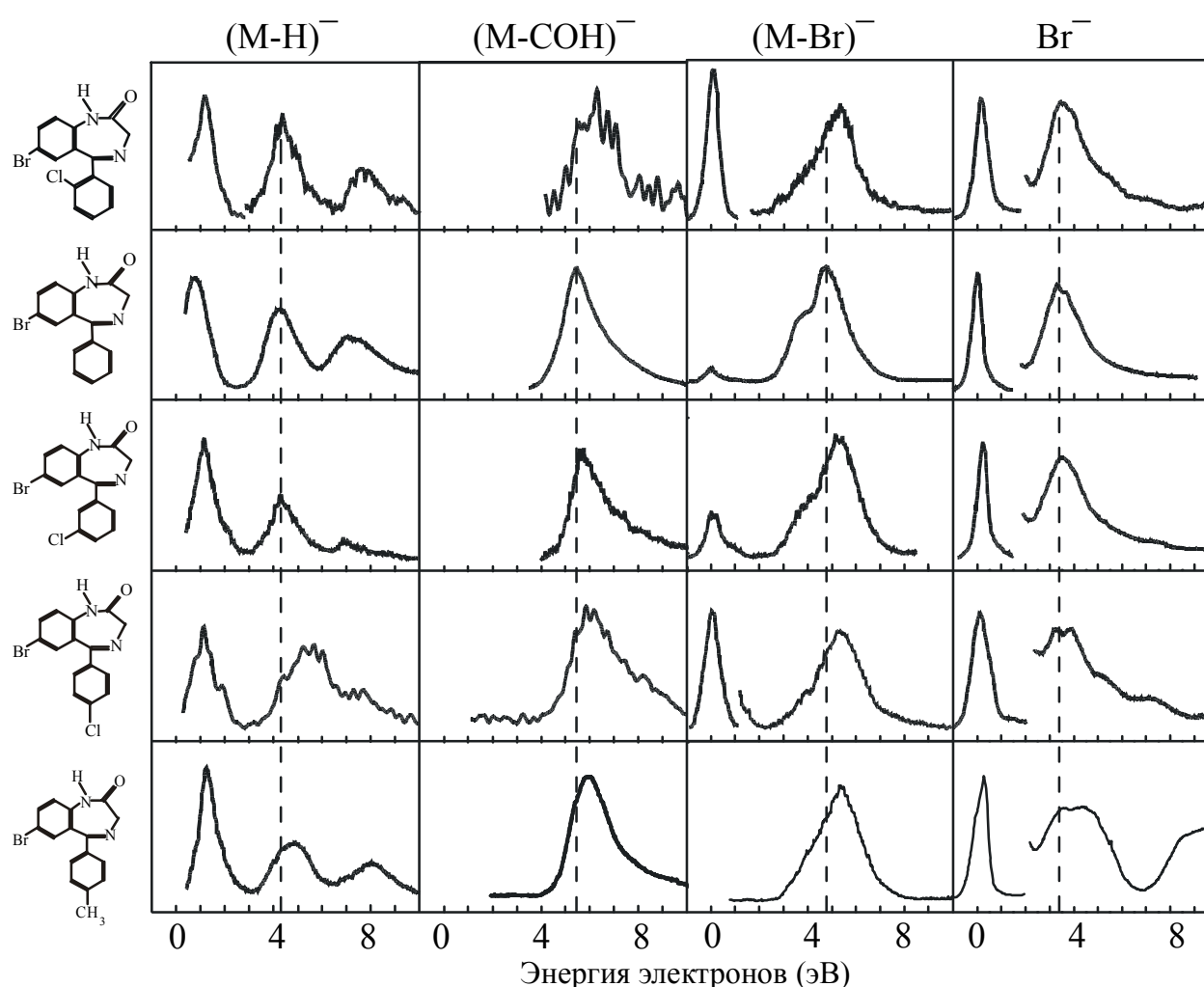


Рис. 9. Кривые эффективного выхода из масс-спектров ОИ РЗЭ бензодиазепинов. Соединения расположены в порядке убывания уровня противосудорожной активности (по тесту антагонизма с коразолом) сверху вниз по столбцу.

## § 6. Электронное возбуждение как механизм биологического действия нейрореактивных молекул и селективного ионного фильтра

Обращаясь вновь к УФ спектрам БД (рис. 6), можно видеть, что энергии синглетных переходов в этих соединениях близки по величине к энергиям ионизации атомов металлов ( $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$ ), которые в процессе селективного транспорта их катионов через мембрану нервной клетки участвуют в формировании и передаче нервного импульса. Основными среди них являются, как известно,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Из рис. 6 видно, что полоса **a** из УФ спектров БД ( $\sim 3.9$  эВ) близка к ЭИ атома Cs ( $\text{ЭИ}_{\text{Cs}} = 3.89$  эВ); полоса **a'** ( $\sim 4.35$  эВ), которая соответствует тому же переходу, что и полоса **a**, но относится к псевдокреслу  $\text{C}^2$ , близка к ЭИ атома K ( $\text{ЭИ}_{\text{K}} = 4.34$  эВ) и Rb ( $\text{ЭИ}_{\text{Rb}} = 4.18$  эВ); полоса **b** – к  $\text{ЭИ}_{\text{Na}}$  ( $\text{ЭИ}_{\text{Na}} = 5.14$  эВ); полоса **c** ( $\sim 5.4$  эВ) – к ЭИ атома Li ( $\text{ЭИ}_{\text{Li}} = 5.39$  эВ); полоса **d** ( $\sim 6.1$  эВ) – к ЭИ атома Tl ( $\text{ЭИ}_{\text{Tl}} = 6.11$  эВ). Это означает, что в случае присоединения электрона к катиону  $\text{Mt}^+$  (Mt – атом металла) выделится квант энергии, равный по величине  $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$ . А поскольку он равен также и энергии электронного перехода молекулы БД, то, следовательно, способен перевести ее в электронно-возбужденное состояние. Отсюда следует, что тогда и сам естественный процесс формирования и передачи нервного импульса должен включать в себя электронное возбуждение, с теми же величинами энергии и источниками. На основе этих соображений в настоящей работе была построена концепция механизма действия нейрореактивной молекулы (действующей за счет присоединения к рецептору или ионному каналу) и селективного ионного фильтра (СИФ), функционирующего, как известно, в ионных каналах мембраны и управляющего селективным ионным транспортом через нее.

По гипотезе, предложенной в настоящей работе, СИФ функционирует за счет того, что при прохождении через него катиона  $\text{Mt}^+$  последний образует комплекс с переносом заряда с отрицательно заряженными аминокислотными остатками (АКО) фильтра, которые, согласно известным данным, входят в конструкцию СИФ, носят название «кольца селективности» и представляют собой несколько групп  $(\text{C}=\text{O})_m^-$ , несущих на себе избыточный отрицательный заряд. Таким образом, сформировавшийся комплекс можно обозначить как  $[(\text{C}=\text{O})_m^- + \text{Mt}^+]$ . Отрицательный заряд с кольца селективности  $(\text{C}=\text{O})_m^-$  переносится на катион  $\text{Mt}^+$ , в результате чего выделяется квант энергии  $h\nu = \text{ЭИ}_{\text{Mt}}$ . В то же время, у фильтра есть еще один АКО, содержащий в своей структуре ароматическое кольцо ( $\text{АКО}^{\text{Ph}}$ ), у которого имеется синглетный электронный переход S, близкий по энергии к величине  $\text{ЭИ}_{\text{Mt}}$  (где Mt – именно тот металл, который проходит через данный канал) и, соответственно, – к величине  $E(h\nu)$  выделенного кванта  $h\nu$ . Тогда  $\text{АКО}^{\text{Ph}}$  поглотит квант  $h\nu$  посредством резонансного безизлучательного механизма передачи энергии, перейдя в электронно-возбужденное состояние.

В области же комплекса  $[(C=O)_m^- + Mt^+]$  тем временем произойдут изменения: от катиона отделится его сольватная оболочка, поскольку теперь это уже не катион, а нейтральный атом, и начнется пространственная трансформация комплекса по причине изменения его электронного состояния. И именно это изменение геометрии комплекса приведет к проталкиванию атома Mt через фильтр на другую его сторону. Но, с другой стороны, время жизни электронно-возбужденного состояния любой молекулы, в том числе и  $AKO^{Ph}$ , ограничено. Поэтому через какое-то время  $AKO^{Ph}$  вернется в свое основное электронное состояние, отдав квант энергии  $h\nu$  обратно на атом Mt. В результате электрон от атома Mt отщепится, вернувшись на группы  $(C=O)_m$  кольца селективности, где он был изначально, а атом Mt, будучи теперь уже по другую сторону фильтра, снова станет катионом  $Mt^+$ . В результате он опять приобретет сольватную оболочку, и цикл по продвижению катиона через СИФ будет завершен. При этом группа  $(C=O)_m$  снова станет отрицательно заряженным фрагментом  $(C=O)_m^-$  и вернется в свое исходное пространственное положение, готовая принять следующий катион  $Mt^+$ .

Из предложенной гипотезы вытекает ряд следствий, в частности, что катионы тех металлов, которые имеют близкие по величине значения  $\text{ЭИ}_{Mt}$  должны иметь также и близкие значения проницаемостей через данный канал. И это действительно выполняется: величины  $\text{ЭИ}_{Mt}$  атомов Li и Na близки друг к другу (5.39 эВ и 5.14 эВ), и их катионы имеют примерно равные проницаемости через оба главных мембранных канала (1.1 и 1.0 через Na-канал; 0.018 и 0.01 через K-канал, соответственно). Величины  $\text{ЭИ}_{Mt}$  атомов K и Rb также близки друг к другу (4.34 эВ и 4.18 эВ) и соответствующие катионы имеют близкие проницаемости через оба канала (1.0 и 0.91 для K-канала; 0.083 и 0.025 для Na-канала). Еще одно следствие заключается в том, что тот  $AKO^{Ph}$ , который по известным данным играет ключевую роль в обеспечении селективности канала, должен иметь УФ полосу, близкую по энергии к  $\text{ЭИ}_{Mt}$  того металла, катион которого проходит через этот канал. И это тоже выполняется: во всех K-каналах основным элементом селективности (по общеизвестным данным) является тирозин (*Tyr*), и действительно, первая УФ полоса у него ( $E = 4.47$  эВ) близка к  $\text{ЭИ}_K = 4.34$  эВ. В Na-каналах эту роль играет, как известно, фенилаланин (*Phe*). И у него первая полоса ( $E = 4.82$  эВ) хоть и сдвинута от  $\text{ЭИ}_{Na} = 5.14$  эВ, но имеет колебательный квант, равный этой величине. Предложенный механизм объясняет также и другие основные особенности ионного транспорта через мембрану, такие, например, как способность фильтра продвигать ионы против градиента их концентрации и против поля одновременно, что происходит в K, Na-насосе и в хлорных каналах. С точки зрения этого механизма становится понятным, почему транспорт катионов через фильтр происходит в счетном режиме, почему эта скорость постоянна и при этом равна величине именно  $10^8$  катионов/сек, вне зависимости от типа канала и

его строения, от потенциала на мембране или каких-либо других внешних факторов. В частности, скорость в  $10^8$  катионов/сек объясняется тем, что лимитирующей стадией одного акта проталкивания катиона через фильтр является время жизни электронно-возбужденного состояния АКО<sup>Ph</sup>. А оно составляет хорошо известную для возбужденных состояний характерную величину в  $10^{-8}$  сек. Следовательно, в течение одной секунды АКО<sup>Ph</sup> может перейти в электронно-возбужденное состояние и вернуться в основное  $10^8$  раз, то есть именно столько раз, сколько катионов  $Mt^+$  проходит через фильтр за одну секунду. Очевидно, что при таком механизме скорость прохождения катионов через фильтр действительно будет всегда одной и той же. Другие известные особенности ионного транспорта через мембрану также согласуются с концепцией. Что же касается механизма действия нейроактивной молекулы, то она, с точки зрения предложенной гипотезы, проявляет свою активность за счет того, что, присоединяясь в канале в области фильтра и образуя надмолекулярную структуру с АКО<sup>Ph</sup>, перехватывает квант энергии  $h\nu = ЭИ_{Mt}$ , нарушая тем самым естественный ход событий. Но для этого она должна иметь УФ полосу поглощения той же самой энергии, которую имеет АКО<sup>Ph</sup> фильтра, и близкую к  $ЭИ_{Mt}$ , что и наблюдается, как это было показано в настоящей работе, и не только на примере БД, но и на примере большого ряда нейроактивных лекарственных средств, применяемых в фармакологической практике.

В 2003 году за работы по исследованию К-каналов методом рентгено-структурного анализа была присуждена нобелевская премия Р. Мак-Киннону. Им были получены уникальные данные о пространственном и аминокислотном строении различных К-каналов, взаимном расположении четырех  $\alpha$ -субъединиц, образующих канал, детальные сведения о пространственном расположении и аминокислотном составе различных пептидных фрагментов, выстилающих пору, о количестве молекул воды, находящихся в двух «cavity» канала, о числе катионов  $K^+$ , одновременно находящихся в фильтре и расстояниях между ними. Там же описаны и детали конструкции СИФ, основным элементом которого является, как уже было сказано выше, кольцо селективности, состоящее из групп  $(C=O)_m^-$ , принадлежащих последовательности *GYG* (*Gly-Tyr-Gly*) и соседних АКО (рис. 10).

Также Р. Мак-Кинноном была выдвинута концепция функционирования СИФ. Его идея состоит в том, что дискриминация катионов  $K^+$  и  $Na^+$  в фильтре данного канала происходит за счет следующих эффектов: когда катион, окруженный сольватной оболочкой воды  $[Mt^{++}(H_2O)_n]$ , присоединяется к СО-группам кольца селективности  $(C=O)_m^-$  фильтра, образуется комплекс  $(C=O)_m^- + [Mt^{++}(H_2O)_n]$  (почти тот же самый, что был обозначен выше, но только с добавлением к катиону молекул воды сольватной оболочки). А далее в игру вступают геометрические факторы, а именно, соответствие размеров кольца селективности  $(C=O)_m^-$  и радиуса

сольватированного катиона  $Mt^{+}(H_2O)_n$ . Если необходимое соответствие имеется, то тогда атомы O групп C=O кольца селективности вытесняют атомы O молекул воды сольватной оболочки катиона. В результате сольватная оболочка разрушается и катион проходит через фильтр (например,  $K^{+}$  в калиевом канале). И наоборот, если соответствия нет (например, в случае катиона  $Na^{+}$  в калиевом канале), то вытеснения атомов O сольватной оболочки атомами O кольца селективности не происходит, оболочка не разрушается, и катион через фильтр пройти не может.

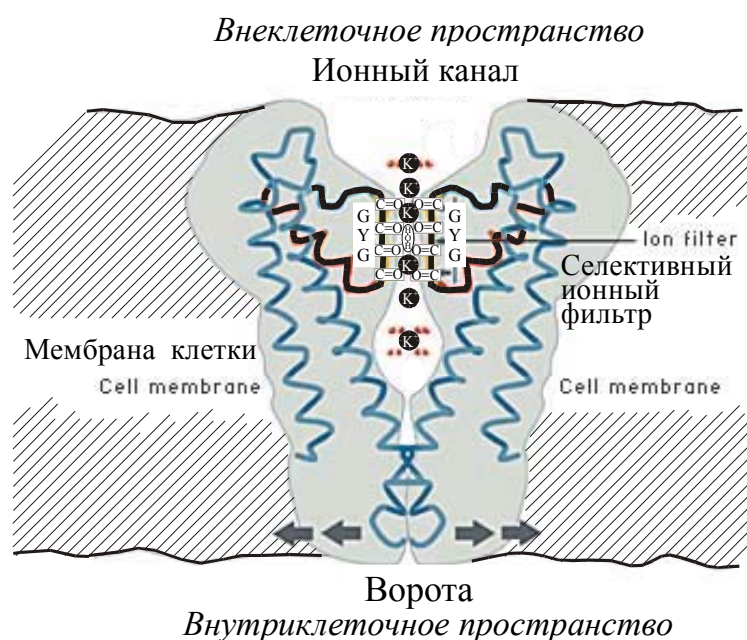


Рис. 10. Потенциал-зависимый калиевый канал и селективный ионный фильтр Мак-Киннона.

Отсюда видно, что главным элементом модели Р. Мак-Киннона является вышеупомянутая геометрическая концепция «ключ – замок». Каким же образом соотносится с ней гипотеза, предложенная в настоящей работе? Видимо, они являются взаимодополняющими. С одной стороны, данные Мак-Киннона о строении К-канала и его идея о геометрическом соответствии участников взаимодействия по принципу «ключ – замок» составляют необходимый исходный базис, опираясь на который можно далее исследовать электронные взаимодействия в образующемся комплексе и эволюцию такового. А с другой, при дальнейшем развитии модели СИФ электронные эффекты, рассмотренные в настоящей работе, также, видимо, должны учитываться, поскольку только они позволяют объяснить вышеупомянутые фундаментальные особенности ионного транспорта через мембрану, такие, как постоянство скорости прохождения ионов через фильтр или ключевая роль *Tyr* в селективности К-каналов, не нашедшие своего объяснения в рамках в концепции Мак-Киннона.

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружена взаимосвязь между энергиями резонансных пиков отрицательных ионов из спектров резонансного захвата электронов молекулами и молекулярных орбиталей из фотоэлектронных спектров, суть которой состоит в том, что резонансные пики образуют серии, повторяющиеся в данном соединении по своему расположению на шкале энергии расположение молекулярных орбиталей:  $\Delta E(\text{Рез}) \approx \Delta E(\text{МО})$ . Эта связь впервые позволила проводить отнесение резонансных пиков сразу во всей энергетической области спектра резонансного захвата электронов молекулами и показала, что в этих спектрах доминируют резонансные пики, образующиеся по механизму электронно-возбужденных резонансов.
2. Установлено, что взаимосвязь между энергиями резонансных пиков из спектров резонансного захвата электронов молекулами и электронно-возбужденных синглетов нейтральных молекул из УФ спектров имеет место во всех соединениях, изученных в настоящей работе, и указывает на эти резонансы как межоболочечные. Выдвинута концепция о доминирующем характере указанного механизма не только в области энергий электронного возбуждения нейтральных молекул, но и в области надтепловых энергий электронов.
3. Выявлена взаимосвязь между энергиями синглетных электронных переходов из УФ спектров и молекулярных орбиталей из фотоэлектронных спектров. На ее основе получено альтернативное отнесение УФ-полос поглощения замещенных бензола. Показано, что каждая из полос:  $L_b$  и  $L_a$  соответствует двум  $\pi \rightarrow \pi^*$ , а полоса  $B$  – четырем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходам. Отсюда найдено решение проблем, известных в УФ-спектроскопии замещенных бензола: отсутствия роста интенсивности полосы  $L_b$  при снятии запрета по симметрии; отсутствия расщепления полосы  $B$  при снятии вырождения и расщепления  $\pi$ -орбиталей; двойного характера полосы  $L_b$ ; более высокой энергии триплета  ${}^3B_{2U}$  по сравнению с синглетом  ${}^1B_{2U}$ . На базе найденной взаимосвязи между энергиями возбужденных синглетов и молекулярных орбиталей в бензодиазепинах установлены спектроскопические состояния электронно-возбужденных синглетных состояний этих молекул.
4. Обнаружена корреляция в ряду бензодиазепинов между их биологической активностью и энергиями резонансов из масс-спектров ОИ РЗЭ, выражающаяся в том, что в неактивных представителях ряда все резонансы области электронного возбуждения нейтральных молекул стабилизированы. Исходя из результатов по отнесению этих резонансов к межоболочечным сделан вывод об участии электронного возбуждения в механизме действия нейроактивной молекулы и селективного ионного

фильтра, который управляет ионным транспортом через биомембрану, и о двойной роли конформации в лиганд-рецепторных взаимодействиях, когда роль геометрии участников такого взаимодействия сводится к обеспечению не только их пространственного соответствия, но также – необходимых значений параметров их электронных оболочек.

5. На основе предложенной модели селективного ионного фильтра дано объяснение общеизвестным фактам: постоянству скорости ионного транспорта через биомембрану, ее равенству величине  $10^8$  катионов/сек, ключевой роль тирозина в селективности калиевых каналов, способности катионов в K, Na-насосе и анионов  $Cl^-$  в хлорных каналах продвигаться против поля и против градиента концентрации.
6. Разработан метод определения состава и количества примесей в нефтепродуктах на базе комплекса трех методов: масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами, фотоэлектронной спектроскопии и традиционной масс-спектрометрии положительных ионов.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. *Грушина О.Г., Фурлей И.И., Хвостенко В.И.* Образование отрицательных ионов молекулами 1,3-дифенилизоксазола, 1,3-дифенил-2-хлоризоксазола и диметилсульфида // Теор. Экспер. Хим. – 1977. – Т.14, № 4. – С.534-540.
2. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Мазунов В.А.* Образование долгоживущих отрицательных молекулярных ионов молекулами фенилимида пиромеллитовой кислоты // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1977, № 3. – С.717.
3. *Несмеянов А.Н., Хвостенко В.И., Некрасов Ю.С., Крицкая И.И., Хвостенко О.Г., Толстиков Г.А.* Изучение эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$  – сопряжения в молекулах некоторых ртутноорганических соединений методом масс-спектрометрии отрицательных ионов // Докл. АН СССР – 1978. – Т. 241. – С.869-872.
4. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фалько В.С., Хвостенко О.Г., Чанбарисов В.Ш.* Долгоживущие молекулярные анионы. Масс-спектрометрическое исследование недиссоциативного захвата электронов нетепловых энергий // Хим. Физ. – 1982, № 7. – С.915-921.



5. *Хвостенко О.Г., Хвостенко В.И., Ермаков А.И., Москети К.В., Шведов В.И., Алтухова Л.Б., Андреева Н.И., Романова О.Б., Гринев А.Н.* Взаимосвязь биологической активности со структурой молекул некоторых производных пиперазино [1,2-а]индола-аналогов психотропного препарата пиразидола // *Хим. Фарм. Журн.* – 1983, № 10. – С.1215-1222.
6. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Зыков Б.Г., Фалько В.С., Хвостенко О.Г.* Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов и фотоэлектронная спектроскопия // *АН СССР, Башкирский филиал, Отдел физики и математики, Уфа.* – 1983. – 111 с.
7. *Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л., Хвостенко В.И., Денисенко С.Н., Шустов Г.В., Костяновский Р.Г.* Электронные состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов // *Хим. Физ.* – 1985. – № 10. – С.1366-1373.
8. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Толстиков Г.А.* Спектроскопические состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов диметоксиамин // *Докл. АН СССР.* – 1986. – Т. 291. – С.1171-11877.
9. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л.* Орбитальная корреляция при диссоциации отрицательных молекулярных ионов // *IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии: 1986. – Сумы, сек. 5, Тез. докл.* – С.30-31.
10. *Андронати С.А., Воронина Т.А., Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Ломакин Г.С., Яворский А.С.* О влиянии структурных и конформационных факторов на свойства 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов // *Сборник трудов: Молекулярные основы действия психотропных средств.* – Москва. – 1986. – С.66-75.
11. *Ермаков А.И., Хвостенко О.Г., Воронин В.Г., Сорокин А.А., Асфандиаров Н.Л., Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов 8-оксихинолина // *Журн. Орг. Хим.* – 1986. – Т. – 22, № 11. – С.2382-2386.
12. *Andronati S.A., Voronina T.A., Khvostenko V.I., Yavorsky A.S., Khvostenko O.G.* Structural functional study of some ligands of benzodiazepine receptors // *IV Soviet-Swtz.Sympos.Biological membranes: structure and functions. Kiev, 3-6 March.* – Book of Abstracts. – 1987. – P.16.

13. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Ломакин Г.С., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А., Андронати С.А., Яворский А.С., Якубовская Л.Н., Воронина Т.Н.* Спектроскопические состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов. Сообщение 3. Исследование 1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов // Изв. АН СССР, сер.хим. – 1987, № 6. – С.1277-1282.
14. *Андронати С.А., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Хвостенко О.Г., Болдескул И.Е.* Пространственное строение 1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов // Докл. АН УССР, сер. В. – 1988, № 1. – С. 33-35.
15. *Андронати С.А., Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Фалько В.С., Зыков Б.Г., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Лукин В.Г.* Особенности конформационной лабильности 1,4-бенздиазепин-2-онов // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 1. – С.99-102.
16. *Прокопенко И.А., Яворский А.С., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Воронина Т.Н., Андронати С.А.* Конформационная и психотропная активность 1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов // Синтез, фармакология, и клинические аспекты новых психотропных и сердечно-сосудистых средств. Тез. Докл. – Волгоград. – 24-26 мая, 1989. – С.46.
17. *Хвостенко В.И., Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Мазунов В.А., Яворский А.С., Прокопенко И.А., Андронати С.А.* Интерпретация электронно-возбужденных фешбаховских резонансов, наблюдаемых при захвате электронов молекулами // Докл. АН СССР. – 1990. – Т.315, № 2. – С.420-424.
18. *Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S., Khvostenko O.G.* Inter-shell resonances in the interactions of electrons and polyatomic molecules // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1990. – V. 23. – P.1975-1977.
19. *Зыков Б.Г., Хвостенко О.Г., Хвостенко В.И., Прокопенко И.А., Яворский А.С., Андронати С.А.* Фотоэлектронные спектры 1,4-бензодиазепинов // Изв. АН, сер. хим. – 1993, № 9. – С.1583-1587.
20. *Zykov B.G., Khvostenko O.G., Khvostenko V.I., Prokopenko I.A., Yavorskii A.S., Andronati S.A.* Photoelectron spectra of 1,4-benzodiazepines // Rus. Chem. Bul. – 1993. –V. 42, № 9. – P.1517-1521.
21. *Khvostenko O.G., Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S.* Correlation between biological activity and structure of some molecules // International Mass Spectrometry Conference, 13<sup>th</sup>, Budapest, Hungary, August. –Book of Abstracts. – 1994. –P.25.

22. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M.* Ortho-Effect and activity of Benzodiazepines by MS NIREC // International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup>, Tampere, Finland, August. – Book of Abstracts. – 1997. – P.241.
23. *Khvostenko O.G., Lukin V.G. Mazunov V.A., Imashev U.B.* Determination of Sulphur Compounds in Oil by MS NIREC // International Mass Spectrometry Conference, 14<sup>th</sup>, Tampere, Finland, 1997, Book of Abstracts, p. 125.
24. *Мазунов В.А., Васильев Ю.В., Муфтахов М.В., Хвостенко О.Г., Фалько В.С.* Масс-спектрометр в режиме резонансного захвата электронов – лаборатория для фундаментальных и прикладных исследований многоатомных молекул органических соединений // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования под ред. В.П.Савиных, В.В.Вишневого. Москва. – 1997. – Вып.2. – С.50-52.
25. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Везиров Р.Р., Хайрудинов И.Р., Туктаров Р.Ф., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. Определение полисульфидов // Журн. Аналит. химии. – 1998, № 8. – Т. 53. – С.886-890.
26. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Шерешовец В.Г., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. S-оксиды тиофенов // Журн. Аналит. Химии. – 1998, № 6. – Т. 53. – С.658-662.
27. *Khvostenko O.G., Yrullina Z. Sh., Vorob'ev A.S.* Correlation between biological activity and energies of electronic tranzitions in benzodiazepines. Negative ion mass spectrometry study of Br-substituted derivatives // Rapid Comm. Mass Spectrom. – 1998. – V.12. – P.1839-1844.
28. *Khvostenko O.G., Yrullina Z. Sh., Shishlov N.M., Rusin V.E.* Correlation between Biological Activity and Energies of Electronic Tranzitions in Benzodiazepines. Negative Ion Mass Spectrometry and Ultraviolet Absorbtion Spectroscopy Study of Some Derivatives // Rapid Comm. Mass Spectrom.– V. 13, is. 12. – 1999. – P.1091-1097.
29. *Хвостенко О.Г.* Электронное возбуждение как механизм селективного ионного фильтра в биомембране на основе исследований спектральными методами // Региональная конференция «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах».–Уфа, 25-26 ноября. – Сборник научных трудов. – 1999. – Т. 3. – С.86-88.

30. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А.* Проблема глубоколежащих молекулярных орбиталей в замещенных бензола // Региональная конференция «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах», Уфа, 25-26 ноября, 1999, Сборник научных трудов, Т. 3. – 1999. – С.89-91.
31. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. I. Галогензамещенные фенола // Электронный журнал «Исследовано в России». – 61. – 2000. – С.882-891 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/061.pdf>
32. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г., Асфандиаров Н.Л., Мазунов В.А.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. II. Дигалогензамещенные бензола // Электронный журнал «Исследовано в России». – 77. – 2000. – С.1067-1074 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/077.pdf>
33. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.* Фотоэлектронные спектры производных бензола. III. Галогензамещенные нитробензола // Электронный журнал «Исследовано в России». – 93. – 2000. – С.1276-1286 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/093.pdf>
34. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M., Fokin A.I., Shvedov V.I., Fedotova O.A.* Electronic Excitation as a Mechanism of the Ion Selectivity Filter // Spectrochimica Acta Part A: Biomol. Spectr. – V 56, is. 7. – 2000. – P.1423-1432.
35. *Khvostenko O.G., Shishlov N.M., Shvedov V.I.* NI Mass spectrometry and electronic excitation in membrane channels // 15<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Barcelona, August – September. Book of Abstracts. – 2000. – P.187.
36. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е.* Электронные переходы и биологическая активность. Механизм селективного ионного фильтра // Всероссийская конференция «Яльчик-2000», сборник тезисов «Структура и динамика молекулярных систем». – 2000. – С.41.
37. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е.* Электронные переходы и биологическая активность. Механизм селективного ионного фильтра // Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик – 2000». – Сборник статей. – 2000. – С.153-156.
38. *Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.* Взаимосвязь электронно-возбужденных синглетных состояний в замещенных бензола с энергиями ионизации соответствующих молекул // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. – Уфа. – 2002. – Т.2, Вып. 9. – С.238-241.

39. *Khvostenko O.G., Tzeplin E.E., Lomakin G.S.* Assignment of benzodiazepine UV absorption spectra by the use of photoelectron spectroscopy // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V.355, № 5-6. – P.457-464.
40. *Khvostenko O.G., Tzeplin E.E.*, Molecular orbitals for studies of electronically excited states // International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms, Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland, 7–12 July, 2002. – Book of Abstracts. – 2002. – P.66.
41. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е., Муслимова А.Ф.* К вопросу о скорости ионного транспорта через каналы биомембраны // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. – Уфа, 2002. – Т.2, Вып. 9. – С. 7225-228.
42. *Хвостенко О.Г., Цеплин Е.Е., Джемилев У.М.* Первый пример применения фотоэлектронной спектроскопии для интерпретации УФ спектров поглощения бензолов // Докл. РАН. – 2003. – Т. 389, № 6. – С.772-776.
43. *Khvostenko O.G., Tzeplin E.E., Dzhemilev U.M.* First Example of Application of Photoelectron Spectroscopy to Interpretation of the UV Absorption Spectra of Benzenes // Doklady Chemistry. – 2003 – V. 389, № 4 – 6. – P. 101.
44. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* Электронное строение возбужденных состояний некоторых замещенных бензола // Региональная школа-конференция по математике и физике. Тезисы докладов. Уфа: РИО БашГУ – 2004. – С. 100.
45. *Хвостенко О.Г., Круглов Э.А., Кузнецов В.В.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов и динамика селективного ионного транспорта через биомембрану // Второй Международный Семинар-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», Москва, ИЭПХФ РАН, 4–7 октября, 2004, Материалы, с.121.