

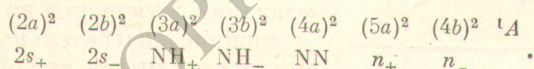
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРАЗИНА И РЯДА
ЕГО АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ

В. И. Вовна, Ф. И. Вилесов и С. Н. Лопатин

Получены фотоэлектронные спектры гидразина и восьми его алкилпроизводных и определены вертикальные потенциалы ионизации молекул. Проведена интерпретация полученных результатов.

Первые и более высокие потенциалы ионизации (I_p) молекул, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), позволяют оценить взаимодействие и степень локализации электронных пар в молекулах. Как известно, если пренебречь реорганизацией орбиталей при ионизации и различием в корреляционной энергии молекулы и иона, то значение вертикального I_p с обратным знаком равно энергии соответствующей МО (теорема Купманса). В этом приближении два первые вертикальные I_p в гидразинах дают энергии орбиталей «неподеленных» электронных пар $n_+ \rightarrow n_+ + n_-$ и $n_- \rightarrow n_- - n_+$, где n_+ и n_- — электронные пары двух атомов азота. В зависимости от степени перекрытия этих АО энергии орбиталей n_+ и n_- будут отличаться на большую или меньшую величину. Хаселбаш с сотрудниками [1] из ФЭ спектра $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ получили расщепление энергии двух «неподеленных» пар, равным 3.3 ± 0.2 эв.

По результатам микроволновой спектроскопии и электронной дифракции [2] молекула N_2H_4 в основном состоянии имеет гош-форму с углом между гранями $\sim 90^\circ$. Приняв $\theta < 90^\circ$, электронную конфигурацию молекулы N_2H_4 можно записать в виде



Под каждой МО указан ее характер. Для величины расщепления энергии «неподеленных» пар полуэмпирическим расчетом получены значения 0.22 эв для $\theta = 90^\circ$ и 2.23 эв для $\theta = 0^\circ$ [3]. В случае алкилгидразинов нам известна только одна работа для $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ [4], в которой квантовохимическим расчетом получено, что в основном состоянии молекула $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ имеет гош-форму с углом между гранями 70° . Следовательно, в этой молекуле расщепление уровней энергии «неподеленных» пар должно быть больше, чем в N_2H_4 .

В данной работе обсуждаются ФЭ спектры гидразина и восьми его алкилпроизводных (табл. 1), полученные на ФЭ спектрометре при ионизации молекул в газовой фазе резонансной линией гелия 584 \AA (21.22 эв). Фотоэлектронный спектрометр и методика получения спектров описаны в работах [5, 6].

ФЭ спектры всех исследованных гидразинов (см. рисунок) в области низких энергий содержат две характерные полосы, соответствующие орбиталам n_+ и n_- . Перекрытие полос от большого числа МО в алкилпроизводных гидразина, за исключением метилгидразинов, делает невозможным интерпретацию всех наблюдаемых в спектрах полос.

Пороги ФЭ полос и вертикальные I_p орбиталей n_+ и n_- гидразинов (в эв)

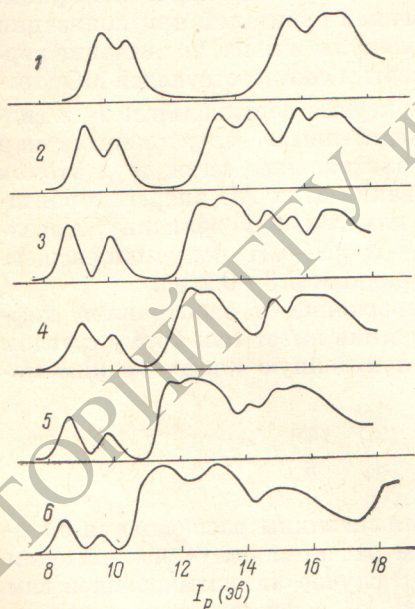
№ п/п	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NNH}_2$	$I_p(n_-)$			$I_p(n_+)$		$\Delta n = I_p(n_+) - I_p(n_-)$
		[°]	порог	верти- кальные	порог	верти- кальные	
1	$R_1=R_2=H$	8.36	8.98	9.93	(10.1)	10.70	0.77
2	$R_1=H; R_2=CH_3$	7.67	8.40	9.30	(9.6)	10.24	0.94
3	$R_1=H; R_2=C_2H_5$	—	8.12	9.15	(9.5)	10.08	0.93
4	$R_1=H; R_2=(CH_3)_2CH$	—	8.42	9.07	(9.4)	9.98	0.91
5	$R_1=R_2=CH_3$	—	8.05	8.80	9.49	10.04	1.24
6	$R_1=CH_3; R_2=n-C_4H_9$	7.51	7.82	8.62	9.22	9.86	1.24
7	$R_1=R_2=C_2H_5$	—	7.96	8.60	9.20	9.82	1.22
8	$R_1=R_2=n-C_4H_9$	7.47	7.75	8.45	9.04	9.66	1.21
9	$R_1=R_2=i-C_4H_9$	—	7.73	8.38	9.08	9.58	1.20

Энергетические пороги первых двух фотоэлектронных полос и вертикальные потенциалы ионизации электронов из n_+ и n_- МО приведены в табл. 1. Погрешность в определении вертикальных I_p не превышает 0.02 эв. Перекрытие полос в спектрах N_2H_4 и его монозамещенных (соединения 2, 3 и 4) не позволяет точно определить начала вторых полос.

Приведенные в скобках значения надо рассматривать как верхние их границы. Воспроизводимость положения порогов полос в диалкилгидразах 0.05 эв.

Из табл. 1 видно, что пороги первых фотоэлектронных полос, полученные в данной работе, на 0.3–0.7 эв превышают потенциалы ионизации соответствующих соединений, полученные ранее в нашей лаборатории методом фотоионизации (ФИ) в масс-спектрометре [7]. На наш взгляд, возможны два объяснения такого расхождения.

Вследствие сильного изменения равновесных межъядерных расстояний при удалении электронов из орбиталей n_+ и n_- нижние колебательные уровни ионов могут находиться вне франк-кондоновских переходов и заселяться очень слабо. В этом случае вследствие большей чувствительности метод ФИ будет давать меньшие значения I_p . Не исключено, что в заселенность нижних колебательных уровней ионов при изменении энергии квантов ионизирующего излучения (метод ФИ) вносят вклад автоионизационные переходы, что исключено в методе ФЭС при ионизации излучением



ФЭ спектры гидразинов.

1 — N_2H_4 , 2 — CH_3NHNH_2 , 3 — $(CH_3)_2NNH_2$, 4 — $C_2H_5NHNH_2$, 5 — $(C_2H_5)_2NNH_2$, 6 — $(n-C_4H_9)_2NNH_2$.

линии 584.3 Å. При таком объяснении расхождения остается неясным, почему в гидразах так сильно меняются равновесные расстояния при ионизации МО n_- , тогда как для основного состояния NH_3^+ ФЭ спектр дает заметное заселение нулевого колебательного уровня, а для метиламинов адиабатические I_p , полученные методом ФЭС [8], превышают ФИ значения не более, чем на 0.1 эв [9].

Не исключено, что низкие значения потенциалов появления ионов в работе [7] обусловлены той частью молекул, в которых орбитали n_1 и n_2 сильно перекрываются в результате вращения групп NR_2 относительно

связи N—N. Для $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ в работе [4] получено, что при комнатной температуре 25% молекул имеют транс-форму. Но, как следует из ФЭ спектра, это число явно завышено, так как в противном случае в спектре должны наблюдаться две дополнительные полосы.

В табл. 1 в правом столбце приведены разности значений двух вертикальных I_p , отражающие расщепление уровней энергии «неподеленных» пар в молекулах гидразинов, Δn . Величина расщепления для N_2H_4 0.77 эв указывает на заметное перекрытие орбиталей n_1 и n_2 . Ожидалось, что с увеличением индуктивного эффекта заместителя в ряду алкильных групп Δn будет расти. ФЭ спектры показали, что в пределах погрешности измерений для всех монозамещенных расщепление постоянно и равно 0.93 эв, для дизамещенных эта величина равна 1.22 эв. Этот интересный результат позволяет сделать вывод, что эффекты индуктивный и сверхсопряжения действуют равным образом на орбитали n_+ и n_- , т. е. электронная плотность в этих МО распределена приблизительно поровну между двумя атомами азота, а увеличение Δn от 0.77 эв в N_2H_4 до 1.22 эв в диалкилгидразинах связано только с изменением геометрии молекул. Как уже отмечалось, для $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ в работе [4] для угла получено значение 70° .

В настоящей работе орбитали n_1 и n_2 , как общепринято, называются «неподеленными» электронными парами. Другое известное обозначение орбиталей такого рода — «несвязывающие» — в данном случае заведомо неверно, так как форма ФЭ полос указывает на сильное изменение геометрии остова молекулы при ионизации. Обозначение «неподеленная» электронная пара, возникшее в методе локализованных связей, в гидразинах, как и в аминах, также не соответствует действительности, поскольку в аммиаке верхняя заполненная орбиталь $3a_1$ является комбинацией $2p_z$ АО и групповой орбитали атомов Н симметрии a_1 .

Т а б л и ц а 2
Высшие вертикальные I_p N_2H_4 и метилгидразинов (в эв)

N_2H_4	CH_3NHNH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	Преимущественная локализация орбиталей
	13.44	12.73	} CH_3
	14.38	13.45	
	—	(13.9)	
	—	14.80	
15.62	15.80	15.57	} N—N
16.8	(16.5)	(16.5)	
17.3	(17.1)	(16.9)	

В ФЭ спектре гидразина, кроме полос МО n_- и n_+ , присутствуют три полосы с максимумами при 15.62, 16.8 и 17.3 эв (табл. 2). Две последние полосы естественно отнести к NH-связывающим орбиталям $3a$ и $3b$. Третий вертикальный потенциал ионизации молекулы гидразина обусловлен N—N-связывающей орбиталью $4a$. В недавно опубликованной работе [10] для N_2H_4 принято $\theta > 90^\circ$, в результате чего порядок орбиталей $5a$ и $4b$ обратный.

В ФЭ спектре метилгидразина две дополнительные полосы при 13.44 и 14.38 эв отнесены к орбиталям, локализованным преимущественно на метильной группе. Разность между данными двумя I_p , равная 0.94 эв, указывает на эффект сверхсопряжения. В диметилгидразине двум группам CH_3 соответствуют четыре полосы при 12.73, 13.45, 13.95 и 14.80 эв. Потенциалы ионизации N—H- и N—N-связывающих орбиталей при метилировании гидразина меняются незначительно.

В заключение авторы выражают благодарность Б. В. Иоффе за любезно предоставленные синтезированные соединения.

Литература

- [1] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Horgung. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8**, 878, 1969.
- [2] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [3] H. Yamabe, H. Kato, T. Yonizawa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 22, 1971.
- [4] M. Graffenil, J. F. Labarre, L. Laibovici, E. Taillandier. *J. Mol. Struct.*, **15**, 367, 1973.
- [5] Ф. И. Вилесов, С. Н. Лопатин. *ЖТФ*, **42**, 176, 1972.
- [6] В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Р. Петцольд, Ф. И. Вилесов, М. Е. Акопян. *Опт. и спектр.*, **34**, 468, 1973.
- [7] М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **27**, 1083, 1963.
- [8] В. И. Вовна, Ф. И. Вилесов. *Опт. и спектр.*, **36**, 436, 1974.
- [9] Ф. И. Вилесов. Сб. «Успехи фотоники», вып. 1, 19. Изд. ЛГУ, 1969.
- [10] K. Osafune, S. Katsumata, K. Kimura. *Chem. Phys. Letters*, **19**, 369, 1973.

Поступило в Редакцию 18 июня 1973 г.
