

УДК 547.415.3+541.515+543.51

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. ПОТАПОВ, О. А. ЮЖАКОВА, Х. ХАФИЗОВ, Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ АЗИРИДИНОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 VII 1971)

В работе исследованы диссоциативная фотоионизация, ионно-молекулярные реакции и фрагментация под электронным ударом 1- и 2-метилазиридинов. Первый адиабатический потенциал ионизации этиленимина 9,31 эв (табл. 1) отвечает удалению электрона с верхней $8a'$ -орбитали основного состояния (⁶), а вертикальный лежит в области 9,6—9,8 эв (рис. 1), что согласуется с фотоэлектронными спектрами (9,8 эв) (⁶).

Т а б л и ц а 1

Соединение	Ион m/e	Продукты	Потенциал * появ- ления иона, эв	Теплота образова- ния ** оскольного иона при 298° К, эв
>NH (I)	43	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{+\bullet}$	$9,31 \pm 0,02$ $11,2 \pm 0,1$	+10,61
	42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+ + \text{H}$	$10,64 \pm 0,05$ $11,2$	+9,68
	28	$\text{CH}_2\text{N}^+ + \text{CH}_3$	$10,60 \pm 0,05$	+10,40
$\text{>N-CH}_3 \text{ (II)}$	57	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NCH}_3^{+\bullet}$	$8,69 \pm 0,02$	+9,73
	56	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+ + \text{H}$	$10,6 \pm 0,9$	
	42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+ + \text{CH}_3$	$9,87 \pm 0,05$	+9,47
$\text{CH}_3\text{->NH (III)}$	57	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}^{+\bullet}$	$9,13 \pm 0,04$ $11,0 \pm 0,1$	+10,17
	56	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+ + \text{H}$	$9,87 \pm 0,05$	+8,65
	42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+ + \text{CH}_3$	$9,94 \pm 0,05$	+9,54
	30	$\text{CH}_3\text{N}^+ + \text{C}_2\text{H}_3$	10,3	
	29	$\text{CH}_3\text{N}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	$10,50 \pm 0,1$	+11,2
	28	$\text{CH}_2\text{N}^+ + \text{C}_2\text{H}_5$	$10,25 \pm 0,1$	+10,2
$(\text{CH}_3)_2\text{->NH (IV)}$	71	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^{+\bullet}$	$8,90 \pm 0,03$ $10,9 \pm 0,1$	+9,70
	70	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+ + \text{H}$	$10,0 \pm 0,05$	+8,52
	56	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+ + \text{CH}_3$	$10,0 \pm 0,1$	+9,34
	30	$\text{CH}_3\text{N}^+ + \text{C}_3\text{H}_5$	$10,1 \pm 0,1$	
$\text{CH}_3\text{->N-CH}_3 \text{ (V)}$	71	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NCH}_3^{+\bullet}$	$8,49 \pm 0,02$	+9,30
	70	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+ + \text{H}$	$9,78 \pm 0,03$	+8,30
	56	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+ + \text{CH}_3$	$9,64 \pm 0,05$	+9,0
	43	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	$9,75 \pm 0,05$	+9,80
	42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+ + \text{C}_2\text{H}_5$	$9,80 \pm 0,05$	+9,50

* Потенциалы появления ионов были определены на масс-спектрометре МХ-1311 (⁹). Кинетические энергии продуктов диссоциативной фотоионизации определены методом отклоняющего поля (^{2, 3}). Средние кинетические энергии первичных ионов не превышали 0,1÷0,2 эв.

** Теплоты образования этиленимина и 1-метилазиридина, равные +1,3 и +1,04 эв соответственно, определены по теплотам сгорания и теплоте испарения —0,35 эв. Теплоты образования 2-метилазиридина, 2,2-диметилазиридина и 1,2-диметилазиридина (соответственно +1,04; +0,78 и +0,78 эв) рассчитаны по методу замещения (⁹). Для определения теплот образования оскольных ионов использованы следующие значения теплот образования при 298° К (⁶): $\Delta H_f(\text{H}) = +2,26$ эв; $\Delta H_f(\text{CH}_3) = +1,44$ эв; $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5) = +1,08$ эв; $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_3) = +2,82$ эв; $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4) = +0,54$ эв; $\Delta H_f(\text{C}_3\text{H}_5) = +1,3$ эв; $\Delta H_f(\text{изо-C}_3\text{H}_5) = +0,73$ эв.

Аддитивное изменение первого потенциала ионизации в ряду I — V означает, что максимум электронной плотности верхней $8a'$ -орбитали приходится на азот.

Увеличение выхода ионов при энергии 11,2 эв на кривой фотоионизации этиленими́на (см. рис. 1, 1) можно отнести к образованию электронно-возбужденных катион-радикалов путем отрыва электрона с $4a\sigma$ -орбитали (второй потенциал ионизации) в соответствии с расчетами методом с.с.п. (⁶, ⁷).

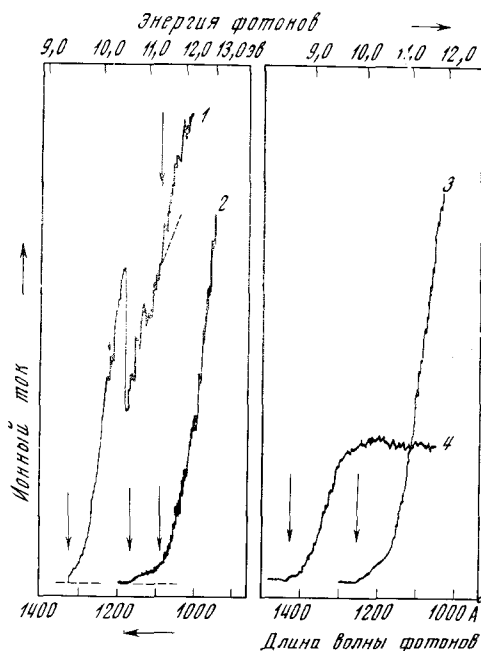
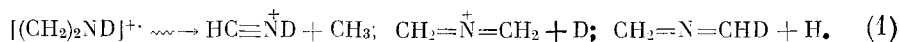


Рис. 1. Кривые появления ионов этиленими́на (1, 2) и 1-метилазириди́на (3, 4): 1 — $m/e = 43$; 2 — 42; 3 — 57; 4 — 42

Поскольку потенциалы появления ионов m/e 42 из этиленими́на и m/e 43 из 2,2-дидейтеро- и 1-дейтероазириди́нов одинаковы, схему распада можно представить следующим образом:



Образование осколочных ионов осуществляется как за счет энергии колебательного возбуждения, так за счет внутренней энергии напряжения цикла.

Значительное увеличение выхода ионов $C_2H_4N^+$ из I наблюдается при энергии фотонов выше второго потенциала ионизации 11,2 эв (рис. 1). Вероятность разрыва N—H-связи в три раза больше, чем C—H. Основная доля энергии диссоциации I с раскрытием цикла выделяется в виде внутренней энергии продуктов, поскольку избыточная кинетическая энергия ионов $CHNH^+$ и радикалов CH_3 при энергиях фотонов до и выше второго потенциала ионизации не превышает 0,03—0,05 эв.

Теплота образования ионов $C_2H_4N^+$ (табл. 1) практически не изменяется при переходе от этиленими́на к метилазириди́нам. Ионы этого типа имеют структуру $CH_2=N=CH_2$ или $CH_3-N\equiv CH$, так как соотношение энергий диссоциации связей C—N, C=N и $C\equiv N$ составляет 1 : 2 : 3 (⁹).

Ионы m/e 28 из I и III имеют общую структуру $CH\equiv NH$, поскольку энергии образования их близки (10,2 и 10,4 эв).

В случае V энергия образования иона m/e 43 составляет 9,8 эв и структуру его можно представить как $CH_2=N\overset{+}{H}-CH_2$. Энергия же образования молекулярного иона этиленими́на (m/e 43) на 0,8 эв выше, что близко к энергии напряжения 3-членного цикла. Таким образом, при энергиях фотонов от 9,31 до 10,60 эв молекулярный ион этиленими́на может существо-

Масс-спектры азиридинов при фотоионизации (Ф.

m/e	>NH		>ND		$\text{D}_2\text{>NH,}$	>N-CH_3	
	Ф. и.	Э. у.	Ф. и.	Э. у.	Ф. и.	Ф. и.	Э. у.
72							
71							
70							
68							
59							12
58							65
57						33	10
56						3	6
55							8
54							4
45				2	100		5
44		2	100	72	52		10
43	100	48	54	96	17		100
42	80	100	32	88		100	18
41		14		23			10
40		9		10			
39		2		7			
31							
30				5			18
29			20	100	4		12
28	22	64	2	37	6		44
27		4		9			22
26		2		3			8
18							
17							
16				9			2
15		12		18			54

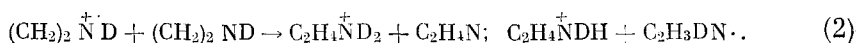
Таблица 2

п. при 12,08 эв) и электронном ударе (э. у. при 30 эв)

$\text{CH}_3-\text{>NH}$		$\text{CH}_3-\text{>ND,}$ э. у.	$(\text{CH}_3)_2\text{>NH}$		$(\text{CH}_3)_2\text{>ND,}$ э. у.	$\text{CH}_3-\text{>N-CH}_3$	
ф. и.	э. у.		ф. и.	э. у.		ф. и.	э. у.
				5	56		8
			83	72	52	30	74
			90	61	13	25	34
							4
		2					
	2	41			3		
64	37	76		8	78		8
100	50	24	100	100	17	100	100
	2	2		5	6		9
	1,5	1,5		7	3		12
				2	6	5	14
		11	7	13	50	13	20
18	13	10	10	58	38	12	86
	5	5		60	50		20
	3	2		14	11		4
	6	3		40	40		9
		25			100		
15	22	31	54	81	25		16
20	22	100		14	64		24
32	100	57	22	60	26		40
	13	17		17	19		16
	4	5					2
							4
							2
							1
	10						10

зовать в раскрытой форме в сильно колебательно-возбужденном состоянии. Раскрытая форма молекулярных ионов этиленимина, а также III и IV может образоваться при более высоких энергиях, о чем свидетельствует интенсивное увеличение выхода молекулярных ионов в области вторых потенциалов ионизации (рис. 1 табл. 1).

В случае этиленимина при энергии фотонов от 9,31 до 10,60 эв наблюдаются ионно-молекулярные реакции:



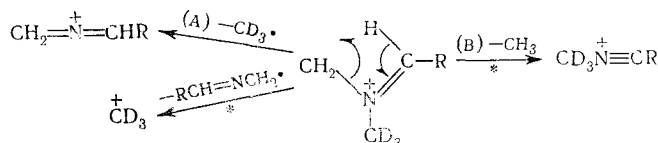
Вероятность образования ионов $\text{C}_2\text{H}_4 \dot{\text{N}}^+ \text{D}_2$ и радикалов $\text{C}_2\text{H}_4\text{N} \cdot$ в 8 раз больше, чем ионов $\text{C}_2\text{H}_4 \text{NDH}^+$ и радикалов $\text{C}_2\text{H}_3\text{DN} \cdot$, что не связано с изотопным эффектом.

При давлении 10^{-3} мм рт. ст. наблюдается образование ионов m/e 87 за счет ионно-молекулярной реакции:



Потенциал появления иона m/e 87 совпадает с потенциалом появления иона m/e 44 $(\text{CH}_2)_2 \text{NH}_2^+$ (9,31 эв). Для III с большим выходом осуществляются ионно-молекулярные реакции типа (2) и (3), а для II уменьшается выход ионно-молекулярной реакции типа (2) и отсутствует реакция типа (3).

Полученные данные подтверждают отсутствие аминной фрагментации азиридинов под электронным ударом, обнаруженное на примере II ⁽¹⁰⁾ и I, I — d_1 , III; III — d_1 , IV; IV — d_1 и 2,2,3,3-тетраметилазиридина ⁽¹¹⁾. Основные процессы диссоциации (табл. 2) из раскрытой формы молекулярного иона доказаны дейтерометрой:



В случае $\text{R}=\text{H}$ в основном осуществляется необычный разрыв (А), а при $\text{R}=\text{COOCH}_3$ — исключительно перегруппировка (В). Фрагментация N-ацилазиридинов из изомерной формы молекулярного иона (с раскрытием цикла) обсуждалась в ⁽¹²⁾.

Авторы приносят глубокую благодарность за советы и помощь проф. А. И. Шатенштейну, В. В. Сорокину, Ю. А. Лебедеву и Е. А. Мирошниченко.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
12 VII 1971

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов и др., Хим. высоких энергий, **3**, 483 (1969).
- ² Е. Л. Франкевич, Кандидатская диссертация, М., 1957. ³ Л. В. Сумин, Сборник лекций I Всесоюз. школы по электронным и атомным столкновениям, Харьков, 1969, стр. 76. ⁴ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Кнобель, Термохимия нитросоединений, «Наука», 1970. ⁵ J. L. Franklin, Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, Washington, 1969. ⁶ H. Basch, M. B. Roubin et al., J. Chem. Phys., **51**, 52 (1969).
- ⁷ R. Bonaccorsi, E. Serocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys., **52**, 5270 (1970).
- ⁸ В. К. Потапов, Л. И. Исаков, Хим. высоких энергий, **4**, 354 (1970). ⁹ Т. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, London, 1958. ¹⁰ Р. Г. Костяновский, В. В. Яшкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2363. ¹¹ Р. Г. Костяновский, Докторская диссертация, М., 1968. ¹² Т. З. Папоян, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2399.