

УДК 539.196

С. А. ШАТОХИН

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ МОЛЕКУЛ ГИДРАЗИНА, МЕТИЛГИДРАЗИНОВ И ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОВ

Полуэмпирическим методом MNDO выполнены расчеты геометрии, зарядов на атомах и карт электростатического потенциала молекулы гидразина и ее метилзамещенных гомологов. Проведен анализ электроноакцепторной способности молекул в указанном ряду соединений. Показано, что наиболее активным комплексообразователем при взаимодействии с донором электронов является молекула метилгидразина. *Строение молекул; квантовохимические расчеты; распределение зарядов атомов*

Одним из основных факторов, определяющих поведение частиц в жидкой фазе, является величина и характер потенциала взаимодействия между ними. Поскольку это взаимодействие между молекулами на первых стадиях сближения имеет в основном электростатический характер, то достаточно ценная информация может быть получена из анализа карт распределения электростатического потенциала исследуемых соединений [1]. При этом между величиной электростатического потенциала изолированной молекулы в области предполагаемой связи с другими молекулами или ионами и энергией взаимодействия имеется определенная корреляция. Таким образом, расчет карт электростатического потенциала дает простой и эффективный способ для предсказания вероятной конфигурации образующихся комплексов [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты квантовохимических расчетов геометрии, зарядового распределения и электростатического поля молекул гидразина, метилгидразинов и диметилгидразинов. Использовался полуэмпирический метод MNDO со стандартной параметризацией [3]. Оптимизация геометрии и расчет карт электростатического потенциала проводились по разработанным ранее программам для расчета параметров потенциальной функции многоатомных молекул и комплексов [4].

Молекула гидразина принадлежит к точечной группе симметрии  $C_2$  и представляет собой две аминогруппы, повернутые вокруг

связи N–N примерно на угол  $90^\circ$  друг относительно друга (рис. 1) [5, 6].

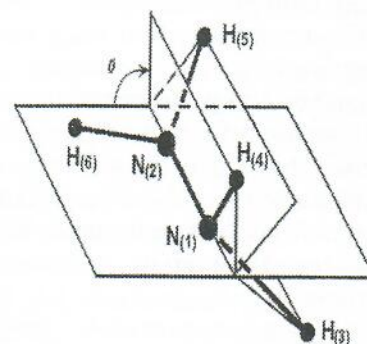
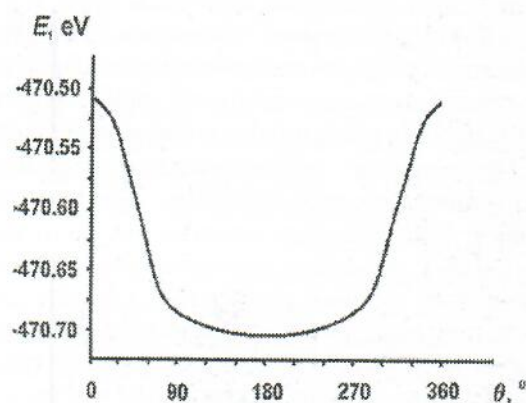


Рис. 1. Молекула гидразина

Рис. 2. Кривая зависимости энергии молекулы гидразина при внутреннем вращении группы  $NH_2$ 

Отметим, что ни один из полуэмпирических методов такой ориентации аминогрупп не дает. Проведенный нами расчет барьеров вращения группы  $NH_2$  вокруг оси молекулы

показал, что минимуму энергии отвечает поворот  $\text{NH}_2$ -группы на  $180^\circ$ . Высота барьера при этом составляет  $0,2 \text{ эВ}$ . Однако, как следует из приведенного на рис. 2 графика зависимости полной энергии от угла между группами  $\text{NH}_2$ , разница в энергиях для углов  $90^\circ$  и  $180^\circ$  составляет не более  $0,02 \text{ эВ}$ .

Пологая кривая вдоль «дна» потенциальной ямы свидетельствует о том, что метод MNDO описывает вращение аминогруппы в интервале от  $90^\circ$  до  $270^\circ$ , как практически свободное, и в этом смысле результаты квантовохимического расчета не входят в сильное противоречие с экспериментальными данными по геометрии молекулы гидразина. Таким образом, метод MNDO в какой-то мере учитывает наличие неподеленной пары у атома азота. Другие внутримолекулярные геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) метод MNDO воспроизводит вполне удовлетворительно как для молекулы гидразина, так и для метил- и диметилгидразинов [7, 8].

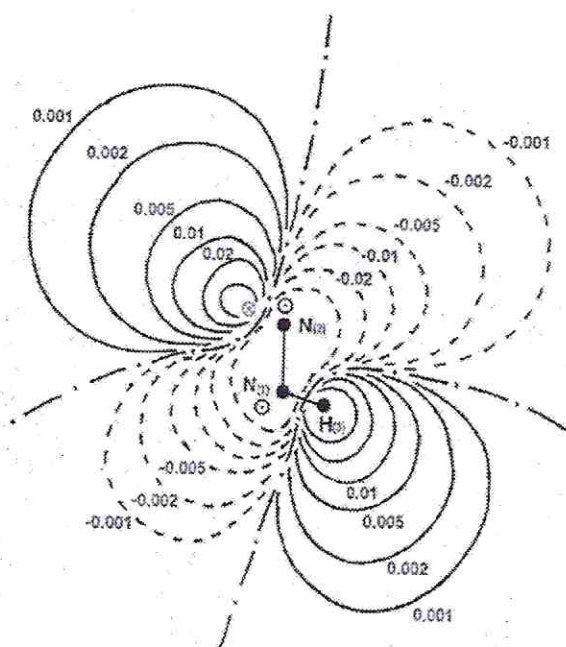


Рис. 3. Карты электростатического потенциала молекулы гидразина в плоскости связи  $\text{N}(1)\text{--H}(3)$

Метод MNDO достаточно хорошо описывает распределение электронной плотности молекулы гидразина. Так, рассчитанное значение дипольного момента составляет  $2,01D$ , тогда как экспериментальное значение  $1,90D$  [9]. Анализ зарядового распределения молекулы гидразина показывает, что заряды двух

атомов водорода каждой аминогруппы заметно различаются по величине. На атоме  $\text{H}(3)$  заряд равен  $0,123$ , а на атоме  $\text{H}(4)$  —  $0,079$  ед. заряда электрона. Заряд на атоме азота составляет  $-0,202$ .

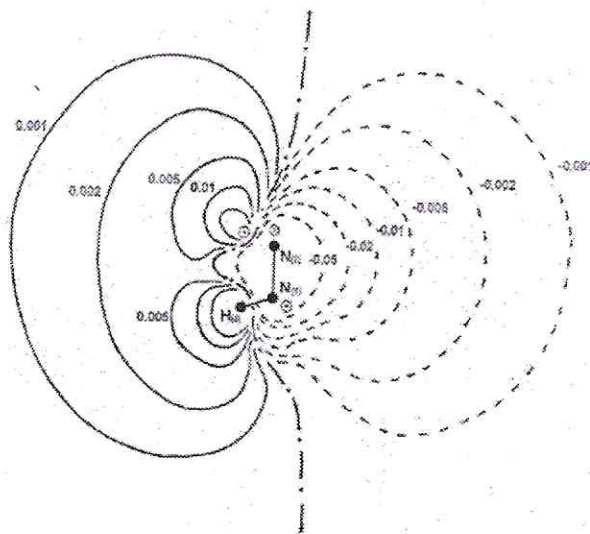


Рис. 4. Карты электростатического потенциала молекулы гидразина в плоскости связи  $\text{N}(1)\text{--H}(4)$

Таким образом, каждая связь  $\text{N--H}$  является полярной, при этом полярность одной из связей заметно больше. Данное обстоятельство наглядно отображено на картах электростатического потенциала молекулы гидразина, полученных в плоскостях, проходящих через атомы  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$ ,  $\text{H}(3)$  (рис. 3) и атомы  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$ ,  $\text{H}(4)$  (рис. 4). Так, величина положительного потенциала на расстоянии  $0,2 \text{ нм}$  (характерно для межмолекулярных связей) от атома водорода для связи  $\text{N}(1)\text{--H}(3)$  примерно в два раза больше, чем для связи  $\text{N}(1)\text{--H}(4)$ .

Принимая во внимание наличие корреляции между величиной электростатического потенциала изолированной молекулы и энергией связи при ее взаимодействиях с другими молекулами или ионами, можно предположить, что образование связи с одним из электронодоноров ( $\text{A}^{\delta-}$ ) наиболее предпочтительно через атом водорода связи  $\text{N}(1)\text{--H}(3)$ .

Характер распределения эквипотенциальных линий положительного потенциала в области каждой из связей  $\text{N--H}$  указывает на вероятность того, что водородный мостик  $\text{N--H} \dots (\text{A}^{\delta-})$  не будет линейным, так как направление, в котором градиент электростатического поля максимален, составляет  $150^\circ\text{--}160^\circ$  с линией связи  $\text{N--H}$  (см. рис. 3). Заметим, однако, что это чисто полевой эффект

и окончательное решение этого вопроса возможно только путем прямых квантовохимических расчетов сечений поверхности потенциальной энергии относительно координат межмолекулярной (или ион-молекулярной) связи, в которых автоматически учитывается строение и распределение зарядов молекулы электронодонора.

Наряду с областями, где потенциал электростатического поля имеет положительные значения, часть пространства вокруг молекулы гидразина охватывает область отрицательного потенциала. Так, например, в плоскости, в которой лежат атомы N(1), N(2), H(4) (см. рис. 4), электростатическое поле молекулы гидразина на расстояниях, превышающих 0,3 нм, имеет вид, характерный для диполя, ось которого перпендикулярна связи N–H. Если плоскость сечения эквипотенциальных поверхностей проходит через атомы N(1), N(2), H(3), то линии равного потенциала на тех же расстояниях напоминают поле квадруполь (рис. 3). Из сказанного следует, что существует принципиальная возможность образования молекулой гидразина межмолекулярной или ион-молекулярной связи не только с электронодонором, но и с электроакцептором. Это не исключает, в частности, возможности образования димера, если электроакцептором выступает один из атомов водорода другой молекулы гидразина. Принимая во внимание характер эквипотенциальных линий отрицательного потенциала, можно предсказать, что наиболее вероятным направлением взаимодействия с электроакцептором является прямая, проведенная примерно под углом  $110^\circ$  к связи N–H (см. рис. 3). Это соответствует области, которую обычно связывают с областью локализации неподеленной пары атома азота.

Гомологический ряд метилзамещенных гидразинов включает в себя четыре соединения [7, 8]: две молекулы метилгидразина ((I) — замещен атом H(5) и (II) — замещен атом H(6)) и две молекулы 1,2-диметилгидразина ((III) — замещены атомы H(4), H(6) и (IV) — замещены атомы H(3), H(6)). Анализируя зарядовое распределение в метилгидразинах, необходимо отметить, что заряды на атомах группы  $\text{NH}_2$ , оставшейся неизменной, практически совпадают с соответствующими значениями в молекуле гидразина. Таким образом, электронная конфигурация аминогруппы является достаточно замкнутой, и по этой причине все ее свойства полностью соответствуют тем, что были описаны для молекулы гидразина. Так, напри-

мер, характер эквипотенциальных линий положительного потенциала для молекулы метилгидразина (I) в области связи N(1)–H(3), рассчитанных в плоскости, где лежат атомы N(1), N(2), H(3) (рис. 5) соответствует картине, полученной для молекулы гидразина в той же плоскости (рис. 3).

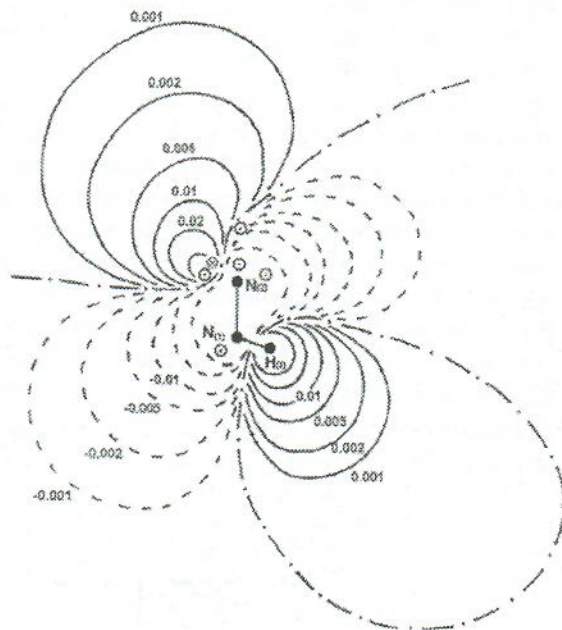


Рис. 5. Карта электростатического потенциала молекулы метилгидразина (I)

Совсем иная ситуация наблюдается в той группировке атомов, где произошло метилирование. Так, отрицательный заряд на атоме азота возрастает примерно на 10%, а положительный на атоме водорода — на 7% для обеих молекул метилгидразина. Таким образом, полярность соответствующих связей возрастает. Для анализа межчастичных взаимодействий важным является то, что полярность связи N(2)–H(6) молекулы гидразина (I) оказывается заметно выше, чем любой другой связи N–H, будь то молекула гидразина или другая молекула метилгидразина (II). Отмеченное обстоятельство отчетливо наблюдается на карте электростатического потенциала обсуждаемой молекулы метилгидразина (рис. 5), где области как положительного, так и отрицательного потенциала в окрестности связи N(2)–H(6) градиент потенциала заметно больше, чем для невозмущенной аминогруппы (ср. с рис. 3). В связи с этим взаимодействие молекулы метилгидразина (I) с другой молекулой или ионом может осуществляться как через атомы связи N(2)–H(6), так и, правда с несколько меньшей долей вероятности, через атомы

связи N(1)–H(3). В молекуле метилгидразина (II) активными центрами являются только атомы связи N(1)–H(3), полярность которой, как уже отмечалось, несколько меньше, и это дает основание предположить, что это соединение в целом будет обладать меньшей способностью к образованию межмолекулярных и ион-молекулярных комплексов.

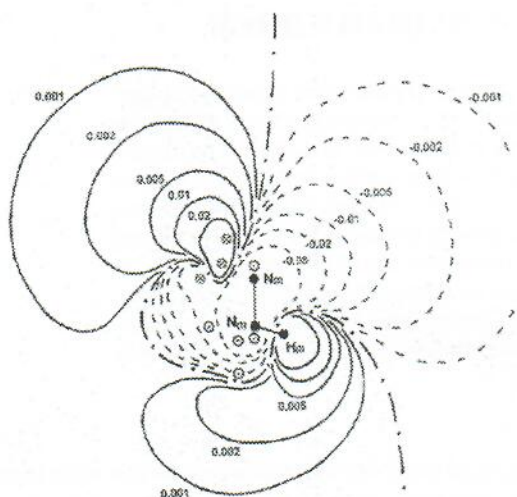


Рис. 6. Карта электростатического потенциала молекулы диметилгидразина (III)

В молекулах диметилгидразина замещены на метильные группы два атома водорода, относящиеся к разным аминогруппам. Причем имеются несимметричное (III) и симметричное (IV), принадлежащее к точечной группе  $C_2$ , соединения. Здесь с точки зрения перераспределения зарядов на атомах происходят те же процессы, что и в метилгидразинах. Это связано, как уже отмечалось, по-видимому, с тем, что электронное строение аминогруппы носит достаточно замкнутый характер. Так, влияние метильного замещения приводит к возрастанию полярности оставшихся неизменными связей N–H в тех же пропорциях, что и для метилгидразинов. Однако, в силу того, что эти связи в аминогруппе гидразинов неэквивалентны, несимметричная молекула диметилгидразина имеет одну связь (N(1)–H(3)) с высокой полярностью (такой же, как в молекуле метилгидразина (I)), а в симметричной молекуле полярность обеих связей N–H невелика, хотя и несколько выше, чем в аналогичном положении тех же связей в молекуле гидразина.

При сравнении карты электростатического потенциала несимметричной молекулы диметилгидразина (рис. 6) с аналогичными картами гидразина и метилгидразина обращает на себя внимание заметно большая область

отрицательного потенциала. Это может указывать на то, что молекула диметилгидразина в большей степени способна к образованию связи с акцепторами, чем с донорами электронов. Сравнительно большая область положительного потенциала в окрестности метильной группы не должна вводить в заблуждение, так как она обусловлена значительной величиной положительного заряда всей группы  $CH_3$ , который сосредоточен, в основном, на атоме углерода, тогда как заряды на атомах водорода метильной группы в 5–10 раз меньше, чем у атомов водорода в группе  $NH_2$ .

Полученные данные свидетельствуют, что наибольшей способностью к образованию межмолекулярных и ион-молекулярных комплексов с донорами электронов обладает молекула метилгидразина (I), затем следует молекула гидразина и, далее по убыванию, метилгидразин (II), диметилгидразин (III) и диметилгидразин (IV).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gribov L. A., Merzlyak T. T., Perelygin I. S. // J. Mol. Struct. 1980. V. 67. P. 1–6
2. Перельгин И. С., Шатохин С. А., Вишман Н. Г. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 139–142.
3. Dewar V. J. S., Thiel W. J. // Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1885–1891.
4. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 150–154.
5. Tsunkawa S. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41. P. 2077–2081.
6. Konata K., Fukuyama F., Kuchitsu K. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 602–605.
7. Murase N., Jamanoudu K., Kuchitsu K. // J. Mol. Struct. 1991. V. 242. P. 409–413.
8. Nakata M., Takeo H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 246–250.
9. Tables of Experimental Dipole Moments / A. L. McClellan, W. H. Freeman. San Francisco, Calif, 1963. 367 p.

#### ОБ АВТОРЕ



Шатохин Сергей Алексеевич, доцент каф. общей физики УГАТУ. Дипл. препод. физики (БГУ, 1974). Канд. физ.-мат. наук в обл. оптики (защ. в МГПИ им. В. И. Ленина, 1985). Исследования многоатомных молекул и комплексов.