

УДК 547.313 : 547.313.4 : 541.62

А. МЕТСАЛА, В. ЛОБАНОВ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ *цис*- и *транс*-ИЗОМЕРОВ 2-БУТЕНА И 3-ГЕКСЕНА ПРИ ИОНИЗАЦИИ

Интерпретация масс-спектров *цис*- и *транс*-изомерных олефинов является одним из фундаментальных вопросов в области масс-спектрометрии ненасыщенных углеводородов.

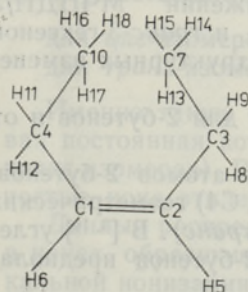
На основе результатов ранних работ [1] сложилось мнение, что большое сходство масс-спектров электронного удара *цис*- и *транс*-изомеров низкомолекулярных *n*-алкенов обусловлено уменьшением или даже исчезновением потенциального барьера *цис-транс*-изомеризации. Поскольку при ионизации преимущественно удаляется сравнительно слабосвязанный  $\pi$ -электрон, то предполагалось, что оставшаяся связь  $\sigma$ -образна и что энергия активации *цис-транс*-изомеризации молекулярного иона невелика [2]. Экспериментальные данные как будто подтвердили справедливость такого подхода [3-6].

В результате дальнейших экспериментальных исследований было установлено, что некоторые фрагментные ионы, возникающие из *цис*- и *транс*-2-бутенов, имеют разные потенциалы появления (напр., потенциал появления иона  $[C_3H_3]^+$  из *транс*-изомера на 0,31 эВ превышает соответствующую величину для *цис*-изомера [7]) и, следовательно, различное пространственное строение. Это, в свою очередь, позволяет предполагать наличие структурных различий и в исходных молекулярных ионах.

Однако в литературе отсутствуют систематизированные сведения о структурных изменениях, происходящих при ионизации в молекулах *цис*- и *транс*-2-бутенов [8]. Это и побудило нас предпринять теоретический анализ *цис*- и *транс*-изомерных олефинов. При этом целесообразно изучить в первую очередь симметричные небольшие молекулы, расчет структурных параметров которых связан с не очень огромной затратой машинного времени, но в то же время позволяет четко выявить основные закономерности.

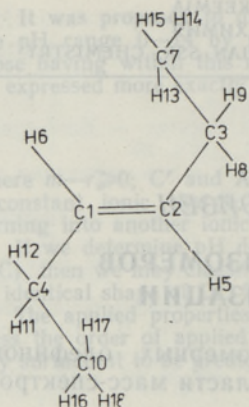
Таблица 1

Равновесное пространственное строение  
*цис*- и *транс*-3-гексенов и их молекулярных ионов  
 (длины связей, валентные углы, диэдрические углы, точечные группы симметрии и теплоты образования)



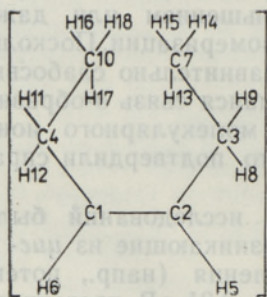
$C1C2=1,341 \text{ \AA}$ ,  $C2C3=1,489 \text{ \AA}$ ,  $C3C7=1,495 \text{ \AA}$ ,  
 $C1H6=1,118 \text{ \AA}$ ,  $C3H8=1,124 \text{ \AA}$ ,  $C7H14=1,111 \text{ \AA}$ ,  
 $C7H15=1,118 \text{ \AA}$ ;  $C1C2C3=143,6^\circ$ ,  $C1C2H5=110,8^\circ$ ,  
 $C7C3C2=127,8^\circ$ ,  $C3C7H15=115,6^\circ$ ,  $C2C3H9=137,8^\circ$ ;  
 $\sigma(C4C1C2C3)=0^\circ$ ;  
 $C_{2v}$ ,  $H_f=-40,04 \text{ кДж/моль}$ .





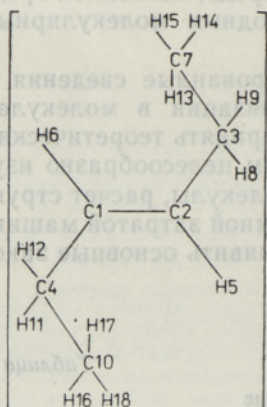
$C1C2=1,341 \text{ \AA}$ ,  $C2C3=1,491 \text{ \AA}$ ,  $C3C7=1,497 \text{ \AA}$ ,  
 $C1H6=1,114 \text{ \AA}$ ,  $C3H8=1,123 \text{ \AA}$ ,  $C7H14=1,111 \text{ \AA}$ ,  
 $C7H15=1,111 \text{ \AA}$ ;  $C1C2C3=134,6^\circ$ ,  $C1C2H5=116,3^\circ$ ,  
 $C7C3C2=124,3^\circ$ ,  $C3C7H15=115,1^\circ$ ,  $C2C3H9=106,3^\circ$ ;  
 $\sigma(C4C1C2C3)=0^\circ$ ;

$C_2$ ,  $H_f = -63,68 \text{ кДж/моль}$ .



$C1C2=1,393 \text{ \AA}$ ,  $C2C3=1,463 \text{ \AA}$ ,  $C3C7=1,497 \text{ \AA}$ ,  
 $C1H6=1,116 \text{ \AA}$ ,  $C3H8=1,133 \text{ \AA}$ ,  $C7H14=1,107 \text{ \AA}$ ,  
 $C7H15=1,109 \text{ \AA}$ ;  $C1C2C3=138,2^\circ$ ,  $C1C2H5=109,8^\circ$ ,  
 $C7C3C2=126,3^\circ$ ,  $C3C7H15=113,5^\circ$ ,  $C2C3H9=108,1^\circ$ ;  
 $\sigma(C4C1C2C3)=32,3^\circ$ ;

$C_2$ ,  $H_f = 764,64 \text{ кДж/моль}$ .



$C1C2=1,405 \text{ \AA}$ ,  $C2C3=1,460 \text{ \AA}$ ,  $C3C7=1,500 \text{ \AA}$ ,  
 $C1H6=1,113 \text{ \AA}$ ,  $C3H8=1,132 \text{ \AA}$ ,  $C7H14=1,109 \text{ \AA}$ ,  
 $C7H15=1,110 \text{ \AA}$ ;  $C1C2C3=133,8^\circ$ ,  $C1C2H5=113,3^\circ$ ,  
 $C7C3C2=125,9^\circ$ ,  $C3C7H15=113,6^\circ$ ,  $C2C3H9=107,1^\circ$ ;  
 $\sigma(C4C1C2C3)=151,1^\circ$ ;

$C_2$ ,  $H_f = 765,51 \text{ кДж/моль}$ .

Анализ результатов квантовохимического расчета молекулы и иона *цис*- и *транс*-2-бутаенов, полученных в приближении МЧПДП/3 (MINDO/3) [9], а также результатов расчета *цис*- и *транс*-3-гексенов (табл. 1) позволил установить основные тенденции структурных изменений при ионизации. Они следующие:

1. Увеличение длины П-связи от 1,34 до 1,40 Å для 2-бутаенов и от 1,34 до 1,39 Å для 3-гексенов.

2. Нарушение планарной структуры углеродных атомов 2-бутаенов. При этом изменение диэдрического угла  $\sigma$  (C1, C2, C3, C4) геометрических изомеров 2-бутаенов составляет  $33,5^\circ$  (*цис*) и  $32,5^\circ$  (*транс*). В [8, 10] углеродные остовы молекулярных ионов *цис*- и *транс*-2-бутаенов предполагаются планарными,



Изменение соответствующего угла для изомеров 3-гексена составляет  $32,3^\circ$  (*цис*) и  $28,9^\circ$  (*транс*). Из этого следует, что различие в конфигурациях *цис*- и *транс*-изомеров сохраняется и при переходе к молекулярным ионам. Изменение длин связей коррелирует с узловыми свойствами высших занятых молекулярных орбиталей соответствующих молекул (рис. 1).

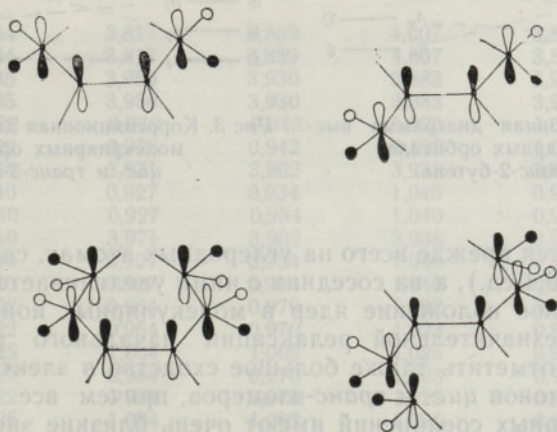


Рис. 1. Высшие занятые молекулярные орбитали *цис* и *транс*-2-бутинов и 3-гексенов.

Рассмотренные структурные изменения 2-бутинов и симметричных 3-гексенов можно объяснить эффектом Яна-Теллера второго порядка [11].

Согласно общему подходу, взаимодействие двух сравнительно близкорасположенных состояний ( $<4$  эВ) приводит к реализации нормальных колебаний, симметрия которых определяется прямым произведением неприводимых представлений этих состояний [11]. Данный принцип применим также к молекулярным орбиталям. Только при этом симметрия состояния определяется симметрией молекулярных орбиталей [12].

На рис. 2 и 3 представлены классификации молекулярных орбиталей изомерных 2-бутинов и 3-гексенов с помощью неприводимых представлений группы симметрии  $C_{2v}$  (для *цис*-изомеров) и  $C_{2h}$  (для *транс*-изомеров). В данном случае взаимодействующими оказываются однократно занятая молекулярная орбиталь  $B_1$  (для *транс*-изомеров  $A_u$ ) и высшая двукратно занятая молекулярная орбиталь  $B_2$  (для *транс*-изомеров  $A_g$ ), поскольку разность их энергий сравнительно невелика ( $\sim 1,4$  эВ). На основе этого можно определить переходную плотность преимущественного движения ядер:

$$\text{для } \textit{цис}\text{-изомеров: } B_2 \otimes B_1 = A_2,$$

$$\text{для } \textit{транс}\text{-изомеров: } A_g \otimes A_u = A_u.$$

Именно такую симметрию имеет крутильное колебание  $C=C$ , силовая постоянная которого уменьшается. ( $A_2$  для *цис*-изомеров и  $A_u$  для *транс*-изомеров). В связи с этим следует отметить аналогию с непланарностью иона этилена [13, 14].

Данные распределения заряда в исследованных молекулах, а также в ионах, образующихся из них в результате адиабатической и вертикальной ионизации (табл. 2, 3) указывают на то, что электронная плот-



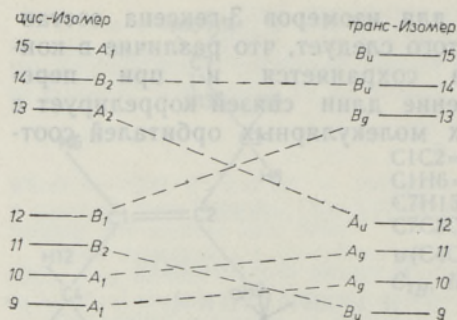


Рис. 2. Корреляционная диаграмма высших молекулярных орбиталей *цис*- и *транс*-2-бутена.

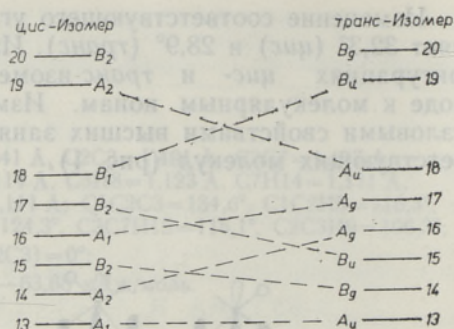


Рис. 3. Корреляционная диаграмма высших молекулярных орбиталей *цис*- и *транс*-3-гексена

ность уменьшается прежде всего на углеродных атомах, связанных двойной связью (на 0,4 ед.), а на соседних с ними увеличивается (на 0,2 ед.). Новое равновесное положение ядер в молекулярных ионах устанавливается после незначительной релаксации начального распределения заряда. Можно отметить также большое сходство в электронном строении молекул и ионов *цис*- и *транс*-изомеров, причем все молекулярные орбитали изомерных соединений имеют очень близкие энергии.

Результаты расчета параметров процесса ионизации с экспериментально полученными данными удовлетворительно согласуются между собой (табл. 4).

Ранее нам не удалось локализовать седловую точку *цис-транс*-изомеризации катионного радикала 2-бутена [9]. Чтобы установить истинную картину реакции изомеризации, обратимся к корреляционным диаграммам, учитывающим сохранение орбитальной симметрии [12]. Ядерные конфигурации *цис*- и *транс*-изомеров рассматриваемых молекул отвечают точечным группам симметрии  $C_{2v}$  и  $C_{2h}$  соответственно. Группой симметрии для молекулярных ионов является  $C_2$ , которая сохраняется и при изомеризации. Полная корреляционная диаграмма, установленная по рассчитанным молекулярным орбиталям, показана на рис. 2. Соответствующая диаграмма для 3-гексена показана на рис. 3.

Таблица 2

Распределение заряда в молекулах и ионах 2-бутенов, ед. электрона

Номер атома	<i>цис</i> -			<i>транс</i> -		
	Молекула	Ион		Молекула	Ион	
		+1 верт. ионизация	+1 адиаб. ионизация		+1 верт. ионизация	+1 адиаб. ионизация
1	4,000	3,702	3,801	4,000	3,781	3,797
2	4,000	3,702	3,801	4,000	3,781	3,797
3	3,903	4,007	3,994	3,901	4,007	3,995
4	3,903	4,007	3,994	3,901	4,007	3,995
5	1,017	0,959	0,940	1,018	0,965	0,948
6	1,017	0,959	0,940	1,018	0,965	0,948
7	1,030	0,962	0,952	1,029	0,956	0,948
8	1,030	0,962	0,952	1,029	0,956	0,948
9	1,025	0,895	0,907	1,026	0,895	0,905
10	1,025	0,895	0,906	1,026	0,895	0,906
11	1,025	0,895	0,906	1,026	0,895	0,906
12	1,025	0,895	0,907	1,026	0,895	0,905



Таблица 3

Распределение заряда в молекулах и ионах 3-гексенов, ед. электрона

Номер атома	цис-			транс-		
	Молекула	Ион		Молекула	Ион	
		+1 верт. ионизация	+1 адиаб. ионизация		+1 верт. ионизация	+1 адиаб. ионизация
1	4,004	3,817	3,839	4,007	3,809	3,826
2	4,004	3,817	3,839	4,007	3,809	3,826
3	3,885	3,950	3,930	3,883	3,937	3,940
4	3,885	3,950	3,930	3,883	3,937	3,940
5	1,022	0,978	0,942	1,020	1,001	0,960
6	1,022	0,978	0,942	1,020	1,001	0,960
7	3,940	3,971	3,962	3,938	3,974	3,995
8	1,040	0,927	0,934	1,040	0,929	0,930
9	1,040	0,927	0,934	1,040	0,929	0,930
10	3,940	3,971	3,962	3,938	3,974	3,955
11	1,040	0,927	0,934	1,040	0,929	0,930
12	1,040	0,927	0,934	1,040	0,929	0,930
13	1,022	0,964	0,970	1,023	0,964	0,970
14	1,022	0,964	0,970	1,023	0,964	0,970
15	1,025	1,004	1,002	1,025	0,995	0,999
16	1,022	0,964	0,970	1,023	0,964	0,970
17	1,022	0,964	0,970	1,023	0,964	0,970
18	1,025	1,004	1,002	1,025	0,995	0,999

При данной изомеризации надо скоррелировать только орбитали, симметричные или антисимметричные относительно главной оси поворота. Из рис. 2 видно, что связывающая орбиталь  $B_1$  цис-2-бутена коррелирует с разрыхляющей орбиталью  $B_g$  транс-изомера и, наоборот, связывающая орбиталь  $A_u$  транс-2-бутена коррелирует с разрыхляющей орбиталью  $A_2$  цис-изомера.

На рис. 4 представлена корреляционная диаграмма электронных состояний цис- и транс-изомеров 2-бутена и 3-гексена. В силу одинаковых свойств симметрии две гиперповерхности потенциальной энергии не пересекаются (сплошные линии). Пунктирные линии отвечают случаю, когда взаимодействие между состояниями с одинаковой симметрией не учитывается, что имеет место в нашей модели расчета (MINDO/3). Из данной корреляционной диаграммы вытекает, что цис-транс-изомеризация нейтральной молекулы 2-бутена затруднена из-за высокой энергии активации, обусловленной сохранением орбитальной симметрии.

Таблица 4

Физические свойства изомерных 2-бутенов и 3-гексенов, эВ

Параметр	2-Бутен		3-Гексен	
	цис-	транс-	цис-	транс-
Потенциал ионизации				
адиабатический	8,718	8,737	8,340	8,593
вертикальный	9,021	9,016	8,885	8,871
электронного удара	$9,0 \pm 0,15$ [15]	$9,1 \pm 0,15$ [15]		
спектроскопический	9,12 [16]	9,12 [16]	9,12 [16]	
Энергия высших занятых молекулярных орбиталей	9,460	9,456	9,386	9,399

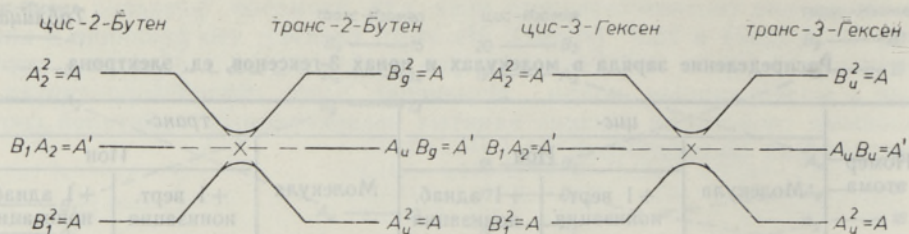


Рис. 4. Корреляционная диаграмма электронных состояний *цис*- и *транс*-изомеров 2-бутена и 3-гексена.

*Цис-транс*-изомеризация молекулярного иона 2-бутена оказывается энергетически невыгодной, поскольку *цис*-изомеру в основном состоянии соответствует *транс*-изомер в возбужденном состоянии и наоборот (рис. 5). Следовательно, данная реакция не может протекать на гиперповерхности потенциальной энергии основного состояния. При достаточно высокой энергии ионизации образуется смесь *цис*- и *транс*-изомерных алкенов в разных электронных состояниях.

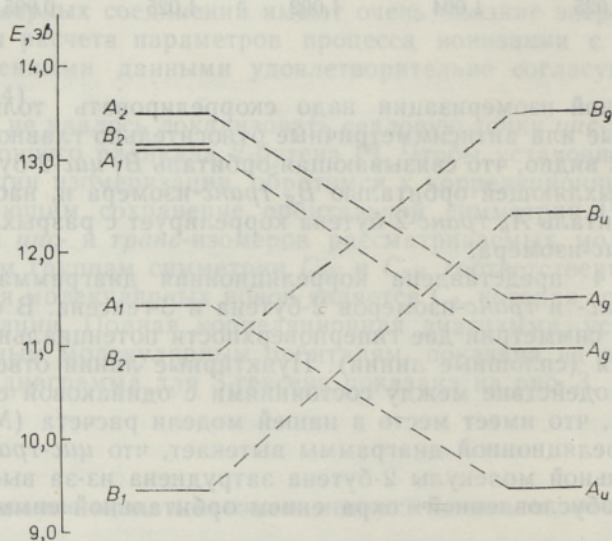


Рис. 5. Корреляционная диаграмма электронных состояний молекулярного иона *цис*- и *транс*-2-бутена.

Аналогичные рассуждения применимы также к молекуле и молекулярному иону 3-гексена (рис. 3 и 4).

Здесь уместно отметить, что переход между электронными состояниями с различной симметрией может быть осуществлен лишь с помощью электронно-колебательного или спин-орбитального взаимодействия.

Из полученных корреляционных диаграмм следует, что *цис-транс*-изомеризация двукратно заряженного молекулярного иона 2-бутена должна проходить беспрепятственно. Действительно, оптимизация пространственного строения этого иона приводит к структуре, диэдри-



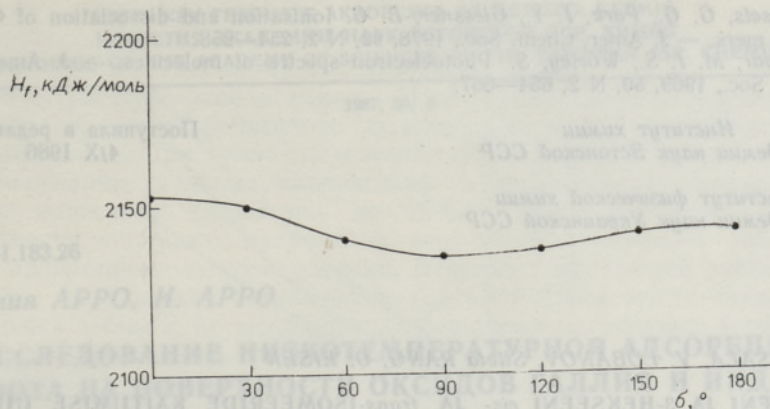


Рис. 6. Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции *цис-транс*-изомеризации двухзарядного иона 2-бутена.

ческий угол  $\sigma$  (C1, C2, C3, C4) которой равен  $90^\circ$  (рис. 6). У таких ионов различие в *цис*- и *транс*-конформациях исчезает.

В заключение отметим, что близость масс-спектров геометрически изомерных 2-бутинов и 3-гексенов обусловлена не уменьшением потенциального барьера изомеризации, а сходством их электронного строения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Catalog of Mass Spectral Data. Research Project 44. American Petroleum Institute. New York, 1956.
2. Biemann, K. Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. New York, 1962.
3. Leusen, K., Heimbrecht, J. Isomerisation of hydrocarbon ions. — Org. Mass. Spectrom., 1977, 12, N 3, 131—135.
4. Nishishita, T., Bockhoff, F. M., McLafferty, F. W. Structures and formation of  $(C_4H_8)^+$  ions. — Org. Mass. Spectrom., 1977, 12, N 1, 16—20.
5. Smith, G. A., Williams, D. H. Gas-phase isomerisation in ionradicals  $(C_4H_8)^+$  and  $(C_6H_{12})^+$ . — J. Chem. Soc. (B), 1970, N 8, 1259—1532.
6. Rang, S., Mürisepp, M., Liitmaa, M., Eisen, O. Field ionisation mass spectrometry of higher *n*-alkenes. — Org. Mass. Spectrom. 1978, 13, N 4, 181—184.
7. Ezzat, S. The study of *cis*- and *trans*-2-butene using mass spectrometry. — Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 1982, 91, N 4, 359—369.
8. Kalcher, J., Olbrich, G. Quantum chemical calculations on the structure and conformation of substituted ethylene radical cations and their ESR spectra. — J. Mol. Struct., 1983, 104, N 3/4, 341—351.
9. Метсала А., Лобанов В., Ранг С., Эйзен О. Теоретическая интерпретация масс-спектров электронного удара изомеров 2-бутена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 2, 114—120.
10. Van Velzen, P. N., van der Hart, W. J. Isomerisation of molecular ions of alkenes and cycloalkanes studied by photodissociation in an ICR spectrometer. — Chem. Phys., 1981, 61, N 3, 335—349.
11. Bader, R. F. Vibratonally induced perturbations in molecular electron distributions. — Can. J. Chem., 1962, 40, N 6, 1164—1175.
12. Pearson, R. Symmetry rules for predicting the course of chemical reactions. — Theor. Chim. Acta, 1970, 16, N 2, 107—110.
13. Köppel, H., Domcke, W., Lederbaum, L. S., von Niessen, W. Vibronic coupling effects in the photoelectron spectrum of ethylene. — J. Chem. Phys., 1978, 69, N 9, 4252—4263.
14. Belville, D. J., Bauld, N. L. Twisting in alkene ion radicals. — J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, N 1, 294—295.

15. Meisels, G. G., Park, J. Y., Giessner, B. G. Ionisation and dissociation of  $C_4H_8$  isomers. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, 92, N 2, 254—258.
16. Dewar, M. J. S., Worley, S. Photoelectron spectra of molecules. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, 50, N 2, 654—667.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
4/X 1986

Институт физической химии  
Академии наук Украинской ССР

A. METSALA, V. LOBANOV, Silvia RANG, O. EISEN

## 2-BUTEENI JA 3-HEKSEENI *cis*- JA *trans*-ISOMEERIDE KÄITUMISE UURIMINE IONISATSIOONIL

On uuritud teoreetiliselt 2-buteeni ja 3-hekseeni molekuli ja katiooni *cis-trans*-isomerisatsiooni, arvestades orbitaalse sümmeetria jäävust, ning leitud, et ionisatsioon ei soodusta isomerisatsiooni, kuna põhiolekus reagentide vastab ergastatud elektronseisundis isomerisatsiooniprodukt.

A. METSALA, V. LOBANOV, Silvia RANG, O. EISEN

## INVESTIGATION OF THE BEHAVIOUR OF *cis*- AND *trans*-ISOMERS OF 2-BUTENE AND 3-HEXENE BY IONIZATION

The *cis-trans* isomerization process in the molecule and cation of 2-butene and 3-hexene has been theoretically investigated considering the conservation of their orbital symmetry. It has been found that ionization does not favor isomerization because the reagent in its lowest electronic state correlates with the isomerization product in the excited state.