

М. М. АЛЕКСАНКИН, В. В. ЛОБАНОВ, Ю. А. КРУГЛЯК

ДИССОЦИАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 I 1975)

Диссоциация в электрическом поле, в отличие от масс-спектрометрии электронного удара, позволяет изучать очень быстрые распады и превращения, происходящие сразу же после ионизации молекулы в ионном источнике ⁽¹⁾. Вся информация о таких процессах получается в виде масс-спектров исследуемых соединений. Интерпретация таких спектров крайне затруднена из-за наличия разного рода побочных эффектов, которые по интенсивности воздействия на молекулу сравнимы с влиянием внешнего электрического поля ⁽²⁾. Поэтому важно выделить эффекты, связанные только с наличием поля. Такое рассмот-

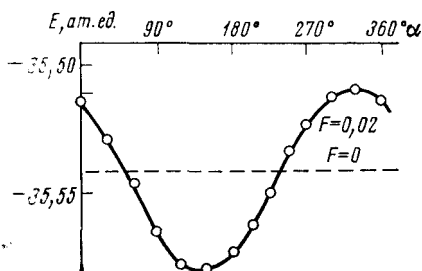


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость полной энергии молекулы ацетальдегида от угла между вектором электрического поля и связью C_1-C_2

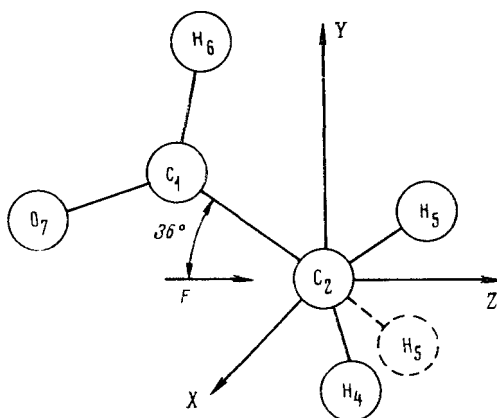


Рис. 2

Рис. 2. Нумерация атомов в молекуле ацетальдегида и ее ориентация во внешнем электрическом поле, отвечающая минимуму полной энергии

рение можно провести при помощи современных полуэмпирических методов квантовой химии.

С целью выяснения возможных путей фрагментации молекулярного положительного иона во внешнем электрическом поле исследовалось поведение молекулы ацетальдегида (А) до и после ее ионизации. Расчеты проводились методом ПИДП ^(2, 3) с учетом внешнего электрического поля в гамильтониане молекулы ⁽⁴⁾. При попадании молекулы в такое поле изменяется ее электронная структура и ее пространственное строение. Оптимальная конформация молекулы А в поле и вне его находилась методом прямого поиска экстремума Хука и Дживса ⁽⁵⁾, хорошо зарекомендовавшим себя при решении различных задач, предполагающих поиск минимума на сложной многомерной поверхности ⁽⁶⁻⁸⁾.

При наложении поля молекула предварительно ориентировалась по отношению к его вектору под углом, отвечающим минимуму полной энергии, рассчитанной при оптимальном пространственном строении в нулевом поле. Для определения этого угла проводился ряд независимых расчетов

при различных его значениях между вектором поля и связью C_1-C_2 . Результаты этих расчетов приведены на рис. 1. Нумерация атомов и полученная ориентация молекулы в поле даны на рис. 2.

Окончательные результаты расчета пространственного строения молекулы А в полях различной напряженности представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что наложение внешних однородных полей указанной напря-

Таблица 1

Межатомные расстояния, углы между связями и энергия молекулы ацетальдегида в свободном состоянии и в электрических полях различной напряженности *

Свойство	F=0 конформация		F≠0 оптимизированные конформации		
	эксперим.	оптимал.	F=0,010 **	F=0,020	F=0,025
R(C—C), Å	1,5005	1,448	1,441	1,435	1,431
R(C—O), Å	1,2155	1,260	1,264	1,267	1,268
R(C—H), Å	1,0860	1,118	1,120	1,121	1,122
R(C—H), Å	1,114	1,121	1,119	1,117	1,116
∠CCO	123°55'	124°46'	126°16'	126°34'	127°39'
∠CCH ₆	117°30'	118°28'	116°49'	114°24'	112°52'
∠H ₃ C ₂ H ₄	108°16'	106°00'	105°50'	105°40'	105°35'
—E, ат.ед.	35,54111	35,55840	35,57964	35,60481	35,61889

* R(C₂—H₃) = R(C₂—H₄) = R(C₂—H₅); ∠H₃C₂H₄ = ∠H₃C₂H₅ = ∠H₄C₂H₅; ∠CCH₃ = ∠CCH₄ = ∠CCH₅.

** Значение напряженности поля дано в атомных единицах: 1 ат. ед. = 5,1436·10⁹ в/см.

женности приводит к незначительному искажению пространственного строения молекулы. Так, связи C—C и C₁—H₆ с ростом поля укорачиваются, а связи C—O и C—H метильной группы удлиняются. Это можно объяснить, исходя из распределения зарядов в молекуле (см. табл. 2) и ее ориентации в поле. Связь C₁—C₂ при оптимальной ориентации молекулы расположена относительно поля так, что со стороны поля на атом C₁, несущий значительный положительный заряд, действуют силы, смещающие их друг к другу, что и приводит к ее укорачиванию. Точно так же объясняется и уменьшение длины связи C₄—C₆. Расположение связей C—O и C—H метильной группы и заряды на этих атомах способствуют их удлинению.

Таблица 2

Таблица 3

Распределение заряда в молекуле ацетальдегида при наличии электрического поля и при его отсутствии

Разности Δ_{AB} двухцентровых вкладов E_{AB} при переходе от молекулы А к ее положительному иону А⁺

Атом	F = 0 конформация		F ≠ 0 оптимизированные конформации		
	эксперим.	оптимал.	F = 0,010	F = 0,020	F = 0,025
C ₁	0,251	0,244	0,264	0,284	0,294
C ₂	—0,068	—0,055	—0,068	—0,086	—0,096
H ₃	0,038	0,040	0,048	0,059	0,064
H ₄	0,017	0,015	0,031	0,046	0,055
H ₅	—0,042	—0,036	—0,038	—0,039	—0,040
O	—0,233	—0,248	—0,285	—0,323	—0,341

Δ_{AB}	F = 0 конформация		F ≠ 0 оптимизированные конформации		
	эксперим.	оптимал.	F = 0,010	F = 0,020	F = 0,025
C—C	—0,005	—0,026	—0,031	—0,036	—0,033
C—O	—0,126	—0,158	—0,163	—0,173	—0,186
C ₁ —H ₄	—0,066	—0,058	—0,059	—0,061	—0,064
C ₂ —H ₃	—0,016	—0,020	—0,022	—0,024	—0,025
C ₂ —H ₅	0,000	0,000	—0,001	—0,0,3	—0,004

После ионизации молекул прочности всех связей в образовавшемся ионе изменяются в результате перераспределения оставшихся электронов. О характере и степени такого изменения можно судить по знаку и величине разности Δ_{AB} двухцентровых вкладов E_{AB} (³) от связи между атомами А и В в полную энергию молекулы и иона. Данные табл. 3, в которой приве-

лены значения разностей $\Delta_{AB} = E_{AB}^{\text{мол}} - E_{AB}^{\text{ион}}$, указывают на ослабление всех связей при переходе от молекулы А к ее положительному иону (A^+).

При расчете электронной структуры и физических свойств иона A^+ пространственное строение его в полях различной напряженности предполагается таким же, как и у исходной молекулы. Ориентация иона A^+ в поле,

рассчитанная в системе центра масс, совпадает с ориентацией породившей его молекулы.

Из данных табл. 3 видно, что в наибольшей степени при ионизации молекулы А ослабляется связь С—О, однако, так как эта связь двойная, то вероятность ее разрыва по сравнению с остальными связями мала. Из ординарных связей в наибольшей степени ослабляется связь C_1-C_6 , причем абсолютное значение величины $\Delta_{C_1H_6}$ по мере роста поля увеличивается. Следовательно, можно предположить, что ее разрыв в ионе A^+ наиболее вероятен. При разрыве этой связи возможно образование как положительно-го иона $(CH_3CO)^+$, так и нейтрального радикала такого же состава. Для выяснения характера образующихся осколков проведены две серии расчетов. В первой при сохранении первоначальной ориентации иона A^+ исследуемая связь постепенно удлинялась, во второй — увеличивалась z -проекция этой связи, т. е. атом водорода отводился от иона по направлению поля. Результаты расчетов, приведенные на рис. 3, показывают, что продуктами диссоциации этой связи независимо от приложенного поля являются атом водорода и ион $(CH_3CO)^+$.

В соответствии с вышесказанным следует ожидать, что при распаде иона A^+ в поле наиболее интенсивной среди линий осколков должна быть линия иона $(M-I)^+$. Однако в экспериментальном масс-спектре эта линия отсутствует. Это связано с тем, что электрическое поле способствует диссоциации тех связей, которые ориентированы параллельно его вектору или близки к такому расположению. Связь C_1-H_6 в ионе A^+ при его оптимальной ориентации почти перпендикулярна вектору поля и не испытывает его влияния. В отсутствие поля она может диссоциировать, давая в спектре линию, отвечающую потере атома водорода метастабильным ионом. Такая линия имеется в спектрах многих альдегидов но она, как правило, малонинтенсивна и появляется при больших полях.

Величина Δ_{CC} и ее знак указывают на то, что связь С—С при ионизации также ослабляется и способна к разрыву. Из рис. 4 видно, что в данном случае характер продуктов диссоциации зависит от напряженности внешнего электрического поля. При слабых полях связь С—С разрывается с образованием нейтрального метильного радикала и иона CHO^+ . Наложение доста-

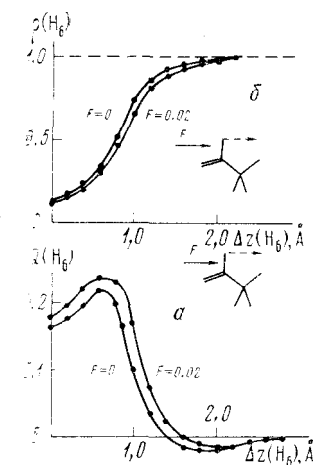


Рис. 3. Изменение заряда $\rho(H_6)$ (а) и спиновой плотности $\rho(H_6)$ (б) в зависимости от удлинения z -проекции связи C_1-H_6 в ионе A^+ при наличии и отсутствии внешнего электрического поля

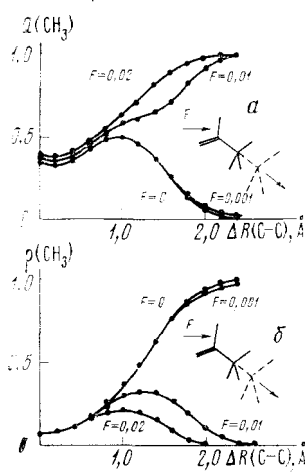


Рис. 4. Изменение заряда (а) и спиновой плотности (б) группы CH_3 в зависимости от удлинения данной связи С—С в ионе A^+ при отсутствии электрического поля и в полях различной напряженности

точно сильных полей приводит к концентрации положительного заряда на другой части иона A^+ , расположенной дальше от источника положительного электричества, т. е. на группе CH_3 .

Экспериментальный полевой масс-спектр ацетальдегида содержит, помимо линии молекулярного иона, линии, отвечающие осколочным ионам с массовыми числами 15 и 49,1 а.е.м. Интенсивность линии иона 15 а.е.м., обусловленного фрагментом CH_3 , растет с полем. Это объясняется рассмотренной выше локализацией положительного заряда на метильной группе при диссоциации связи $\text{C}-\text{C}$ в электрическом поле. Метастабильный пик 49,1 а.е.м. обусловлен осколком с истинным массовым числом 29 а.е.м., т. е. ионом CHO^+ , который образуется при разрыве связи в бесполом просторанстве. Расчет подтверждает, что связь $\text{C}-\text{C}$ при $F=0$ диссоциирует на ион CHO^+ и нейтральный радикал CH_3 . Отсюда видно, что внешнее электрическое поле, помимо главной функции, состоящей в ионизации молекулы, существенным образом влияет на формирование масс-спектра.

Углерод-водородные связи группы CH_3 также ослабевают при ионизации молекулы А, особенно связь C_2-H_5 , расположенная в плоскости тяжелых атомов. Изменение заряда атома водорода $Q(\text{H}_5)$ от $\Delta R(\text{C}_2-\text{H}_5)$ качественно такое же, как при диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы. Зависимость спиновой плотности на атоме водорода $\rho(\text{H}_5)$ от удлинения связи C_2-H_5 существенно иная, чем в выше рассмотренных случаях. При небольших отклонениях длины связи от равновесного значения (до 0,6 Å) $\rho(\text{H}_5)$ практически равно нулю при всех значениях полей. Однако дальнейшее незначительное увеличение $R(\text{C}_2-\text{H}_5)$ приводит к очень существенному изменению $\rho(\text{H}_5)$, причем знак спиновой плотности на удаляемом атоме водорода зависит от наличия или отсутствия внешнего и электрического поля. Такое скачкообразное изменение спиновой плотности, очевидно, можно объяснить тем, что при увеличении длины связи C_2-H_5 на 0,6–0,9 Å по сравнению с равновесным значением связь, с химической точки зрения, перестает существовать, т. е. происходит ее разрыв и неспаренный электрон локализуется на одном из осколков, в данном случае на атоме водорода.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского и
Институт теоретической физики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
8 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. M. Falick, P. J. Derrick, A. L. Burlingame, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., v. 12, 401 (1973).
- ² H. D. Beckey, Field Ionization Mass Spectrometry, Berlin, 1971.
- ³ J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Orbital Theory, N. Y., 1970.
- ⁴ V. V. Lobanov, M. M. Aleksankin, Yu. A. Kryglyak, Quantum-chemical Investigation of Molecule and Ion Behaviour in an Electric Field. II Acetaldehyde. Preprint 15E Inst. for Theor. Phys. Acad. of Sci. of the Ukr. SSR, Kiev, 1974.
- ⁵ R. Hook, T. A. Jeeves, J. Assoc. Computing Mach., v. 8, 212 (1961).
- ⁶ М. Д. Долгушин, Н. С. Яценко, Ю. А. Кругляк, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 528 (1971).
- ⁷ И. И. Украинский, Ю. А. Кругляк, В сб.: Строение молекул и квантовая химия, Киев, 1970, стр. 36.
- ⁸ Yu. I. Gorlov, I. I. Ukrainsky, V. V. Penkovsky, Theor. chim. acta, v. 34, 31 (1974).