

УДК 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТР В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

P. I. Рид

1. Теория и конструкция

Рассмотрим положительную частицу с зарядом e и массой m , образовавшуюся в однородном положительном электрическом поле с общим падением напряжения V , в котором она ускоряется в соответствии с уравнением (1), где v есть скорость рассматриваемой частицы.

$$eV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1)$$

Такая частица, проходя через магнитное поле с напряженностью B будет отклоняться от прямолинейного движения в соответствии с уравнением (2)

$$\frac{mv}{R} = Be, \quad (2)$$

где символы имеют их обычное значение и R есть радиус кривизны траектории частицы с массой m . Исключая v из двух уравнений, получаем масс-спектрометрическое уравнение (3).

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2V}. \quad (3)$$

Из этих уравнений следует, что траектории ионов разных масс неодинаковы и что поэтому первичная группа ионов разных масс может быть разделена на пучки ионов с одинаковым отношением массы к заряду (m/e). Изучая эти пучки можно определить число образовавшихся ионов с тем или иным отношением m/e .

В то время как этот частный аспект предмета не будет далее рассматриваться сколь-нибудь серьезной степени, необходимо отметить, что, поскольку образовавшиеся ионы имеют разные скорости в зависимости от отношения массы к заряду, поскольку нет необходимости для достижения разделения масс ставить на пути ионов отклоняющий магнит. При условии, если рассматриваемые ионы образуются одновременно и затем движутся в пространстве, свободном от полей, можно определить массы ионов регистрируя время их пролета через определенное расстояние — дрейфовую трубку.

Обозначим через t_1 и t_2 измеренные времена пролета двух однозарядных ионов с массами m_1 и m_2 через одно и то же расстояние; тогда

$$t_1/t_2 = (m_1/m_2)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

откуда следует, что если одна из масс известна, то другую можно подсчитать.

* Quart. Revs., 20, 527 (1966), перев. с англ. Р. В. Кудрявцева.

Если рассмотрение приборов ограничить приборами с отклоняющим магнитом, то нужно обсудить два типа конструкций.

Приборы, в которых положительные ионы образуются и выталкиваются своего рода электростатическими линзами и затем проходят через поле действия секторного магнита есть масс-спектрометры с простой фокусировкой. Эти приборы были созданы для решения проблем, в которых относительные количества заряженных частиц, ионов, были столь же важны как и измерения масс. Сообщают о создании больших приборов этого типа, в которых ускоряющее напряжение может изменяться от 40 до 100 кВ; напряженность магнитного поля от 500 до 1600 гаусс и которые имеют радиус кривизны траектории $\sim 277 \text{ см}^1$. Разрешение ионов в этом приборе равно приблизительно 1 части на 9000 у основания пика. Сканирование может осуществляться либо за счет изменения ускоряющего напряжения, либо за счет изменения магнитного поля, то-есть имеется возможность как электростатического, так и магнитного сканирования; электростатическое сканирование должно применяться при точном измерении масс.

Последние разработки конструкции масс-спектрометров преследовали цель расширить область их применения, улучшить удобство работы с ними и увеличить точность. Это было достигнуто введением второго электростатического секторного поля для уничтожения некоторых aberrаций, обсуждаемых ниже. Ионы, образующиеся обычно в результате неупругих соударений исследуемого вещества с электронами, имеющими энергию 50—70 еВ, попадают после выталкивания из ионного источника сначала в электростатический селектор и сужаются в узкий пучок проходя через щель. Щель сконструирована таким образом, что нужные ионы проходят через нее, в то время как ионы, имеющие скорость больше или меньше той, которая соответствует их массам, отбрасываются. Ионы, прошедшие сквозь щель, попадают в поле секторного магнита, где они разделяются на ионные пучки, гомогенные с точки зрения отношения массы к заряду. Следует отметить, что дисперсия ионов возникает только в магнитном поле и увеличивается по мере увеличения радиуса траектории ионов. Это, в свою очередь, требует повышения ускоряющего напряжения и более мощных магнитов. В имеющихся в продаже приборах с двойной фокусировкой ускоряющее напряжение достигает 8 кВ, а магниты создают поля до 2500 эрстед. Эффективное разрешение приборов с двойной фокусировкой, имеющих такие характеристики, значительно превосходит разрешение коммерческих масс-спектрометров с простой фокусировкой, в которых ускоряющее напряжение достигает 2—4 кВ, а магнитное поле 12 000 эрстед. Имеются два основных варианта приборов с двойной фокусировкой, хотя существуют и другие конструкции. Эти два варианта по именам их создателей известны как приборы Нира — Джонсона и Маттауха — Херцога. В то время как конструкции этих приборов отличаются лишь расположением электростатического и магнитного полей, влияние, оказываемое этим на свойства приборов, весьма значительно и необходимые дополнительные приспособления сильно отличаются друг от друга. Эти различия вызваны прежде всего природой плоскости изображения.

В геометрии Нира — Джонсона (рис. 1) плоскость изображения, то-есть поверхность, на которой фокусируются каждый из нескольких ионных пучков, разделенных в магнитном поле, представляет собой коническую поверхность, параболоидальную в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В соответствии с этим необходимо либо построить детектор, действующий на всей этой довольно сложной поверхности, или, что более практически, измерять все ионные пучки в одной точке.

Этот последний способ и применяется на практике. Разделенные ионные пучки фокусируются на щели (выходной щели), за которой расположен детектор. Для того чтобы подвести разные ионные пучки к щели, необходимо сканирование либо за счет изменения ускоряющего напряжения, либо магнитного поля; и в том и в другом случаях ионы регистрируются последовательно. Количество каждого из присутствующих ионов обычно регистрируется с помощью подходящего электронного устройства.

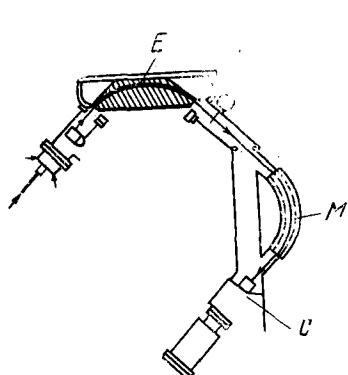


Рис. 1. E — электростатический селектор, M — магнитный сектор, C — коллектор

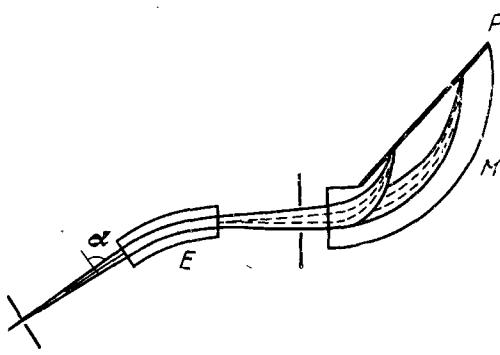


Рис. 2. E — электростатический селектор, M — магнитный сектор, P — фотографическая пластина, α — угловое рассеяние

В геометрии Маттауха — Херцога (фиг. 2) разделенные ионные пучки фокусируются на плоскости. Детектором в этом случае может быть фотографическая пластина, которая зарегистрирует все ионные пучки одновременно. Каждая конструкция имеет свои собственные особенности и преимущества и может быть более полезна в тех или иных конкретных обстоятельствах. Так, например, прибор Нира — Джонсона гораздо легче поддается фокусировке, а способ детектирования позволяет легко и точно определять относительные количества ионов. Прибор Маттауха — Херцога фокусируется труднее, а относительные количества ионов не так просто определить с помощью фотопластинки. С другой стороны, так как все ионы регистрируются одновременно, их можно получать в искровом источнике или путем ионизации полем, хотя в этих случаях концентрация ионов может заметно колебаться в ходе опыта.

Однако главная цель создания приборов с двойной фокусировкой состоит в увеличении разрешения масс-спектрометра за счет исключения aberrаций.

2. Аберрации и разрешающая сила

В конструкции масс-спектрометра наибольшее значение имеют два типа aberrаций — отклонение ионов от прямолинейного пути по основной оси (α) и разброс по скоростям (β).

Рассмотрим ион с массой m , движущийся вдоль оптической оси со скоростью v . Здесь же находится и второй ион с той же самой массой, но со скоростью $v(1+\beta)$ и с угловым отклонением α , таким что $\alpha, \beta \ll 1$. Второй из этих ионов попадет на плоскость изображения на расстоянии X от оптической оси, где X можно выразить через степенной ряд α и β :

сумма aberrаций за счет отклонения от оси и разброса по скоростям

$$X(\alpha, \beta) = C_1\alpha + C_2\beta + C_{1,1}\alpha^2 + C_{1,2}\alpha\beta + C_{2,2}\beta^2 + \dots$$

Коэффициенты C_1 , C_2 и т. д. представляют собой функцию параметров прибора и поэтому безразмерны. При правильном выборе параметров при конструировании рассматриваемого масс-спектрометра с двойной фокусировкой можно сделать $C_1 = C_2 = 0$, что является первостепенным требованием для прибора с двойной фокусировкой. Можно достичь и того, что один из оставшихся коэффициентов тоже будет равен нулю; это зависит от геометрии прибора. Именно эти коррекции позволяют применять искровые источники (по крайней мере в одном приборе) и позволяют определять массы с большой точностью.

Мы упомянули о разрешающей силе или разрешении масс-спектрометра, но не дали формального определения. Различные фирмы несколько по-разному определяют разрешение, но есть смысл пользоваться определением, принятым в Великобритании. Два соседних ионных пика одинаковой высоты считаются разрешенными, если они перекрывают друг друга не более чем на 10% высоты пика. Конечно при этом не имеется в виду, что ионы, неразрешенные в соответствии с этим определением, бесполезны в органических применениях масс-спектрометра; часто бывает достаточно, чтобы вершины двух пиков лишь можно было различить.

В масс-спектрометрах с двойной фокусировкой и их применении необходимо учитывать не только разрешение масс-спектрометра, но и диапазон масс. Так, один из коммерческих масс-спектрометров с двойной фокусировкой имеет диапазон масс ~ 1000 при ускоряющем напряжении 8 кВ. Разрешение в этом диапазоне составляет 5 частей в 10^5 . Если ускоряющее напряжение снизить до 2 кВ, то диапазон расширится приблизительно до 32 000, а разрешение будет теперь 2—3 единицы в верхней части диапазона масс и в этом отношении описываемый прибор имеет превосходные качества.

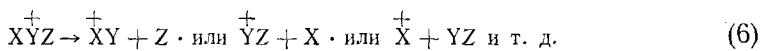
3. Другие методы

В то время как в большинстве исследований масс-спектров органических соединений ионы получались электронной бомбардировкой и разделялись в приборах с отклоняющими магнитами, существуют и другие методы, важность которых растет. Времяпролетный метод (стр. 2209) послужил основой для создания высококачественного масс-спектрометра, получившего широкое применение в химии; в продаже имеется несколько таких приборов для органического анализа (см. 2, стр. 1, 37, 61).

С большим успехом в приборах с двойной фокусировкой был применен источник с ионизацией полем, с помощью которого было проведено много анализов органических соединений (см. 2, стр. 93). Главной особенностью получаемых при этом спектров, по-видимому, следует считать их простоту. Спектр состоит в основном из пиков молекулярных ионов и иногда отдельных осколочных ионов, которые в случае углеводородов соответствуют иону $(M-29)^+$. Простота спектра мешает их применению для определения строения молекулярного иона. С другой стороны, такой метод позволяет получить молекулярный ион в тех случаях, когда при бомбардировке электронами этот ион отсутствует. Процессы соударения ионов и молекул в данной статье не рассматриваются; обсуждение этого вопроса дано в ссылке³.

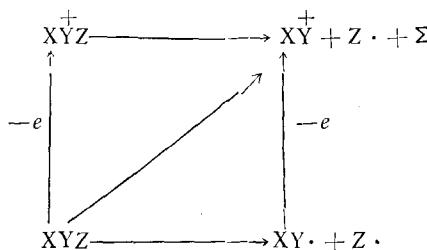
4. Происхождение спектров

Общепринятый взгляд на происхождение спектров может быть изображен следующим образом:



Совокупность всех ионов, образовавшихся при электронном ударе из исходного вещества (XYZ) представляет собой спектр, который известен также как осколочный спектр. Этот осколочный спектр будет содержать все возможные комбинации ионов, как это показано выше и, кроме того, он будет содержать ионы типа XZ , которые могут возникнуть лишь в процессе перегруппировки, так как в исходном веществе оба элемента этого иона были связаны с Y , но не друг с другом. Наличие подобных перегруппировок — одна из проблем, чрезвычайно усложняющих простую интерпретацию процессов ионизации и фрагментации. Эти перегруппировки служат серьезным препятствием для определения строения исходного вещества на основе его масс-спектра.

Если рассмотреть энергию, применяемые для ионизации (обычно 50—70 eV), становится ясно, что они значительно превосходят минимально необходимую энергию. Энергетические соотношения, о которых идет речь в вышеприведенных уравнениях 5 и 6, могут быть проиллюстрированы циклом Борна — Хабера



где буквы имеют их обычное значение, а Σ представляет избыток энергии. Таким образом, минимальная энергия есть сумма потенциала ионизации (П. И.) радикала $XY\cdot$, энергии диссоциации связи D ($XY-Z$) и Σ . Последний член представляет собой избыток энергии, которая может быть передана в процессе ионизации и в кинетическом столкновении. Однако дальнейшее обсуждение этого вопроса будет опущено³.

Вообще потенциал ионизации редко превосходит 10 eV, а энергия диссоциации связей 5 eV так что, поскольку Σ обычно значительно меньше, то немонократизованный электронный луч имеет более чем трехкратный избыток энергии; следует учитывать возможность образования как дважды, так и трижды ионизированных молекул.

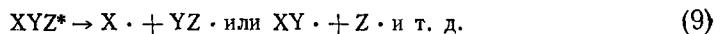
Имеется много доказательств образования многократно заряженных ионов (см.², стр. 1, 37, 61 и ⁴), хотя ими обычно пренебрегают при формальном изложении теории происхождения масс-спектров. Практическая причина этого состоит в том, что кроме небольших различий в деталях осколочный спектр большинства соединений, исследованных в настоящее время, очень мало зависит от энергии ионизирующего напряжения в диапазоне от 20 до 100 eV. Теория говорит, что многократно заряженные ионы должны разлетаться в стороны с большой скоростью и должны обладать энергией и скоростью значительно превосходящими

те, которые требуются по уравнениям (1), (2) и (3). Такие ионы быстро дискриминируются в масс-спектрометрах как с простой, так и с двойной фокусировкой. В соответствии с этим они не вносят заметного вклада в масс-спектр. Тем не менее большинство авторитетов считают, что многократно заряженные ионы существуют и что они, вероятно, составляют $\sim 10\%$ всех образовавшихся ионов.

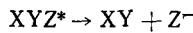
Третий источник возникновения ионов мало обсуждался ранее, если не пренебрегался полностью при рассмотрении масс-спектров органических соединений; есть возможность образования ионов путем предварительной ионизации или предварительной диссоциации⁴. Можно представить себе, что взаимодействие электрона с молекулой может не приводить прямо к образованию иона, к прямой ионизации, а приведет к нейтральной возбужденной молекуле:



При этом постулируется, что энергия, придаваемая молекуле больше или равна потенциалу ионизации, так что возбужденная молекула может последовательно подвергаться превращениям по схеме:



Очевидно, что существует и много других возможностей, но ссылка на них будет дана в свое время⁴. Другой тип реакции



не рассматривался, так как, по существующим данным, он не имеет значения⁴.

Предполагается, что основное различие между такой непрямой ионизацией и прямой, заключается лишь в скорости ионизации⁵, однако это различие может играть большую роль в понимании масс-спектров. Гораздо более важен вопрос о том в какой степени непрямая ионизация может конкурировать с прямой. Этой проблемой занимались сравнительно мало, но из имеющихся данных можно прийти к поразительному выводу, что оба процесса одинаково важны⁴, что, между прочим, указывает на опасность создания детального механизма происхождения спектров в то время как первичные процессы ионизации все еще недостаточно осмыслены.

Таким образом, суммируя вышесказанное, существуют три пути образования ионов: 1) процесс прямой ионизации, 2) диссоциация многократно заряженных ионов и 3) непрямая ионизация.

5. Метастабильные ионы

Можно предположить что при определении строения органических соединений на основании их осколочных спектров идентификация метастабильных ионов может иметь еще большее значение, чем в настоящее время, хотя это и не так существенно. Обычный масс-спектр представляет собой набор ионов, полученный из исходного вещества. Эти ионы имеют различные концентрации и в то время как мы можем теперь определить их точные массы и химический состав, не всегда оказывается возможным определить соотношение между ними. Идентификация метастабильных ионов возмещает этот недостаток, так как величина m/e

для такого иона находится в прямой зависимости от первичного и вторичного ионов:

$$m^* = m_2^2/m_1 \quad (11)$$

где m^* — масса метастабильного иона, а m_1 и m_2 — массы первичного и вторичного ионов, соответственно⁶. Ясно, что так как $m_1 - m_2 = n$, то можно определить массу и состав теряющегося нейтрального фрагмента.

Метастабильные ионы легко узнать по характерной форме (рис. 3) их масс-спектра, а также потому, что их отношение массы к заряду редко бывает целочисленным. Более того, их свойства сильно зависят от геометрии применяемого прибора. Так как детальное обсуждение уведет нас слишком далеко в сторону, можно привести лишь два аргумента в пользу приборов секторного типа.

Пики метастабильных ионов в этом случае: 1) однородны и симметричны по форме; 2) они появляются при точной номинальной массе в соответствии с формулой (11) по крайней мере с точностью до 0,1 единицы массы. Считается, что эти свойства связаны с диссоциацией ионов, происходящей в пространстве, свободном от полей и присущим приборам секторного типа. В приборах типа Демпстера, не имеющих зоны, свободной от полей, тоже образуются метастабильные ионы, хотя и в малых концентрациях; другие различия описаны в оригинальной литературе⁶.

Это соотношение не имеет смысла, если диссоциация сопровождается высвобождением внутренней энергии². Применяя обычную ньютонаскую динамику, получим уравнение, учитывающее сохранение энергии и момента:

$$\frac{T}{V} = \frac{1}{4} \cdot \frac{m_2}{m_1 - m_2} \cdot h^2 \quad (12)$$

где T — энергия процесса в электронвольтах, V — падение напряжения в электрическом поле, m_1 и m_2 имеют их обычное значение и h — относительная полуширина ионного пика, равная $\delta m^*/m^*$, где $m^* = m_2^2/m_1 \cdot (1+h)$.

Трудность при анализе метастабильных ионов, образующихся в приборах с магнитным отклонением, состоит в том, что имеется мало данных для определения какой ион является первичным и какой — вторичным. Поэтому интересно упомянуть о природе метастабильных спектров, полученных на приборе фирмы Бендикус времепролетного типа. Так как ионы, покинувшие ионный источник движутся прямолинейно, то ясно, что, при условии если первичный и вторичный ионы, а также нейтральная частица продолжают двигаться с той же скоростью, то они попадут на коллектор одновременно. А при условии, что нейтральная частица имеет несколько электронвольт избыточной энергии, она тоже будет зарегистрирована детектором. Таким образом, если диссоциация происходит не слишком далеко от коллектора и сохранение момента

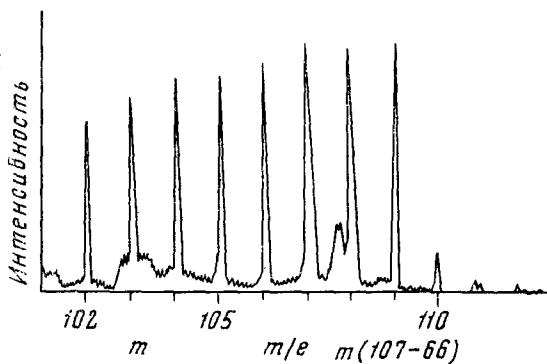
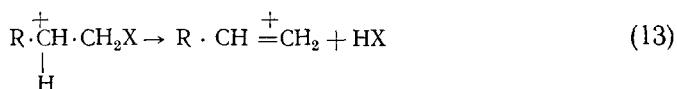


Рис. 3. m — метастабильный ион

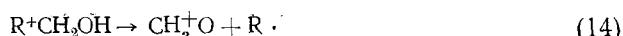
не всегда строго соблюдается, то величина зарегистрированного ионного пика будет вдвое больше и следовательно, удельный вес данного иона будет казаться больше, чем, если бы этот ион не распадался. Три частицы могут быть разделены введением на их пути недалеко от коллектора замедляющего потенциала. При условии, что этот потенциалзначае невелик, он не будет оказывать влияния на нейтральную частицу, первичный молекулярный ион будет замедляться лишь в очень малой степени, а замедление вторичного иона будет значительным, так как он имеет небольшую массу. Таким образом может быть определена природа вторичного иона. При применении большего замедляющего потенциала можно замедлить и идентифицировать первичный молекулярный ион и полностью определить, таким образом, природу метастабильного иона⁷.

6. Перегруппировка

Как уже упоминалось (стр. 2213), одна из трудностей при анализе спектров возникает из-за присутствия ионов, являющихся конечными продуктами процессов перегруппировки. Эта интересная, но трудная область была предметом глубокого и детального изучения с целью создания широко применимых теоретических концепций, пригодных для многих классов соединений^{3, 8-10}. Такие концепции хорошо обоснованы и одного примера будет достаточно; во многих веществах происходит разрыв β-связи с одновременной миграцией атома водорода, например



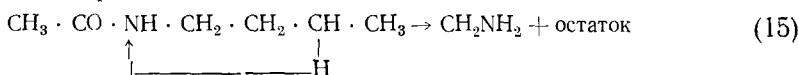
где X=—CHO; —CN; —CONH₂; —CO₂CH₂ и т. д. Пожалуй, стоит отметить, отсутствие надежных доказательств, что образующийся ион имеет олефиновую, как это показано, а не циклическую структуру. Одним необходимым, но, вероятно, недостаточным условием протекания перегруппировки является образование термодинамически очень устойчивого иона. Присутствие иона *m/e*=31 (CH₃⁺O) в масс-спектре спирта не обязательно означает, что спирт был первичным [уравнение (14)] поскольку, благодаря его стабильности он может образоваться с по-



мощью самых разнообразных перегруппировок⁸⁻¹⁰. Известны и другие необходимые условия для протекания перегруппировок, включающие энергию диссоциации разрывающейся связи и стабильность нейтральных фрагментов.

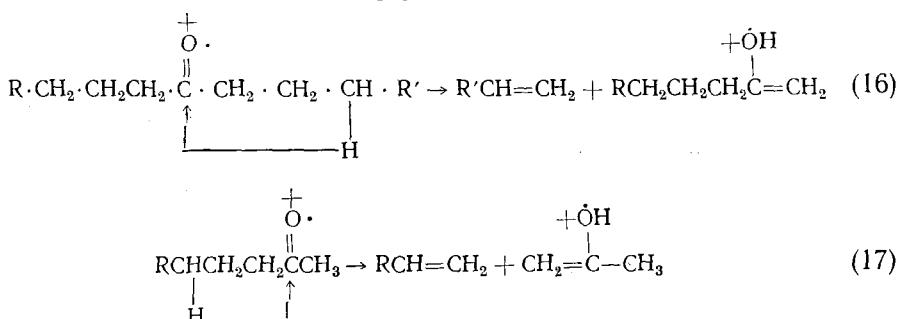
Сообщается об исчерпывающей классификации, где проведено различие между общими и специфическими перегруппировками^{3, 8, 10}. Под общей перегруппировкой имеется в виду такая фрагментация, где, после отрыва части иона, например, X в уравнении (13), идет перенос атома водорода (в данном случае с образованием HX), который не происходит из какой-нибудь данной метиленовой группы в системе. Такие общие перегруппировки встречаются при фрагментации гидридов и 5-α-андростан-3-она¹¹. Специфические перегруппировки, как видно из их названия, предполагают, что мигрирующий атом водорода отрывается исключительно или преимущественно от одного атома углерода в молекуле. Например по масс-спектру N-бутилацетамида можно обнаружить специфическую миграцию атома водорода при образовании иона

$\text{CH}_2=\text{NH}_2$ [уравнение (15)]. Кстати, тот же самый ион является основным пиком всех первичных аминов:



Конечно, при разложении данного молекулярного иона могут прогектировать как специфические, так и неспецифические перегруппировки, как это происходит, например, в случае α , β -ненасыщенных 3-кетостероидов. Это наблюдение, несомненно, вполне оправдывает дальнейшие исследования и в этом направлении уже проведена большая работа; в частности было обнаружено, что для протекания специфической перегруппировки важна геометрия системы. В результате этих экспериментов был сделан вывод, что для специфической миграции атома водорода критическое расстояние $d < 1,8 \text{ \AA}$, по крайней мере для изученных кетостероидов. Это пространственное условие интересно отражается на общей природе механизма рассматриваемого процесса. Имеется все растущее число доказательств, свидетельствующих, что даже простые ионы, возникающие при электронном ударе углеводородной молекулы, не имеют того строения, которое им интуитивно приписывается, а объединенные теоретические представления подтверждают общую миграцию атомов водорода⁶. Наличие специфической перегруппировки могло бы поэтому указывать на дальнейший процесс ионизации, отличающийся от прямого пути. Достаточные доказательства этому отсутствуют. По-видимому, придется подождать демонстрации изотопных эффектов. Интересная проблема возникает в случае соединений, которые могут претерпевать две водородные перегруппировки. В ряду распадов, показанных на схеме 1, за реакцией (16) следует (17) или наоборот. Данная реакция тщательно изучалась из-за большого интереса к пути распада и из-за

Схема 1



процессов перегруппировки. Предполагается, что первая перегруппировка (если она происходит) является специфичной, а вторая — общей*. Так как вторая ступень относится к дальнейшему распаду иона, в то время как первая может быть непрямым процессом, исключительно важно было бы получить четкое экспериментальное доказательство, которое однако пока отсутствует.

В то время как много внимания уделялось перегруппировкам в процессах фрагментации, пока что удивительно мало внимания было уделено возможности перегруппировки первичного молекулярного иона.

* Примечание автора, сделанное после сдачи статьи в печать: начало изучения этой проблемы показывает, что она более сложна, чем здесь предполагается (J. D'egassu и другие, J. Am. Chem. Soc., 87, 5747, 5752 (1965); Tetrahedron, 22, 1291 (1966)).

Для выбора между молекулами и радикалами была проведена работа по изотопному замещению, но систематические исследования только начинаются^{12, 13}. Уже проведена большая работа по замещению дейтерия на водород и, будучи ценным для раскрытия неизвестных ранее процессов, этот вид замещения, пожалуй, не следует считать наиболее перспективным. Вообще во многих аспектах масс-спектрометрии очень мало известно о каких бы то ни было правилах выбора, которые могут действовать при образовании фрагментов ионов.

То же самое можно сказать и о влиянии локальных энергетических изменений в молекулярном ионе на характер его расщепления. Однако сравнительно большие изменения в энергии связей, вызываемые замещением водорода на дейтерий, видимо, могут оказывать гораздо более серьезное влияние на характер фрагментации, чем замена углерода-12 на углерод-13 или азота-14 на азот-15. К сожалению, эти последние замены, будучи более желательными, к тому же обычно и более трудно сделать. Из очень немногих опубликованных работ, видимо, следует, что камfen не перегруппировывается в сколь-нибудь значительной степени при электронном ударе

и что ион $C_7H_7^+$, полученный из толуола или изомерных ксилолов, перегруппировывается в циклогептатриенильный ион.

Исходя из термохимических данных, бензол при электронном ударе¹⁴ должен образовывать частицы с раскрытием цикла, что и происходит на самом деле (см. таблицу).

Очевидно, желательны дальнейшие работы такого типа для определения строения первичного иона, ибо вряд ли кто-нибудь станет отрицать, что эти проблемы, касающиеся первичных процессов образования масс-спектра, должны быть решены до проведения детального и систематического анализа с приемлемой надеждой на успех.

7. Температурные эффекты

Другой причиной вариаций масс-спектров, несомненно, являются температурные эффекты. Многое в этом явлении было установлено путем тщательных экспериментов и общие проблемы имеют удовлетворительное объяснение, однако их часто игнорируют. Изменения температуры могут вызывать изменения в исследуемом веществе. Может происходить дегидратация спиртов в системе напуска с образованием олефинов, и полученный спектр будет спектром олефина, а не исходного вещества. Есть два пути предотвращения этого: 1) проведение эксперимента при более низкой температуре, когда дегидратация может и не происходить и 2) химическая модификация вещества с защитой термически нестойкой группы; в данном случае получение простого метилического эфира.

Температурные изменения анализируемого образца влияют также и на характер расщепления. С ростом температуры уменьшаются интен-

<i>m/e</i>	Бензол	
	интенсивность пика, %	Вероятное строение
39	13,5	$H_2C:C:CH^+$
50	16,8	$HC:C\cdot C:CH^+$
51	20,1	$H_2C:CH\cdot C:C^+$
52	18,9	$H_2C:CH\cdot C:CH^+$
63	2,92	
73	1,42	
74	4,70	
76	6,22	
77	13,8	$H_2C:CH\cdot CH:CH\cdot C:S^+$
78	100,0	$H_2C:CH\cdot CH:CH\cdot C:CH^+$
79	6,51	

сивности всех ионов в спектре, причем больше всего уменьшается интенсивность молекулярного иона; могут изменяться и относительные интенсивности различных осколочных ионов.

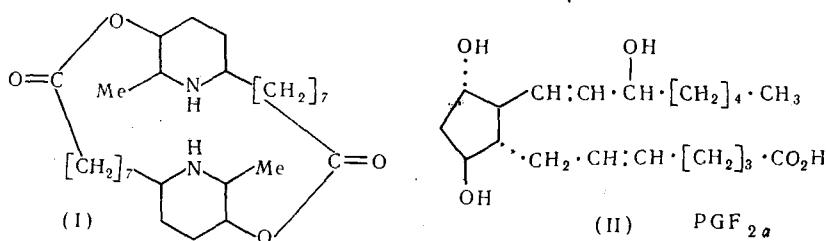
Кроме этих контролируемых изменений температуры образца, такие изменения могут происходить и на нагреваемой вольфрамовой или рениевой ленте, служащей источником электронов. В течение нескольких часов температура раскаленной нити может меняться на 20° и, так как иногда бывает достаточно изменения температуры на 5° для полного изменения масс-спектра, то обычно чрезвычайно важно осуществлять температурный контроль нити накала и области источника.

8. Определение строения

Со всеми трудностями и недостатками, описанными выше, возможность широкого использования масс-спектрометра для изучения органических соединений должна казаться сомнительной. Однако это не так и масс-спектрометрический метод широко применяется^{8-10, 15}. Очевидно, что очень полезно было бы иметь такой центр, где хранились бы все известные спектры и куда можно было бы посыпать неизвестные спектры для идентификации. Учитывая особенности существующих различных приборов, этот центр успешно мог бы и сам снимать спектры. Для новых соединений в настоящее время существуют и другие методы, где масс-спектрометр используется совместно с методом ЯМР или ИК спектрометрией. Однако одним из величайших преимуществ масс-спектрометрической техники все еще остается очень высокая чувствительность. Даже при образовании ионов путем электронной бомбардировки можно проанализировать $\sim 0,1 \mu\text{g}$ вещества; в подобных методах эффективность соударений меньше, чем 1 на 1×10^5 . При работе со столь малыми количествами имеет смысл рассматривать только масс-спектрометрические методы анализа; напомним для начала, что в настоящее время масс-спектрометр слеп к тонкостям стереохимии отдельного углеродного атома, это является следствием того факта, что все виды ионизирующей радиации, до сих пор применявшиеся для получения масс-спектров, поляризованы в плоскости.

Изучение корреляции представляет собой наиболее популярный метод структурного анализа, который в рамках вышеизложенной дискуссии более точно следует называть определением строения молекулярного иона⁸⁻¹⁰. В современных широких исследованиях строения органических соединений методами масс-спектрометрии было разработано несколько вариантов простого сравнительного метода. Эти варианты можно вкратце охарактеризовать следующим образом: 1) прямое использование масс-спектра, 2) определение положения функциональной группы в молекуле путем масс-спектрометрического анализа, 3) сравнение масс-спектров родственных соединений, 4) химическое изменение вещества перед масс-спектрометрическим исследованием и 5) использование масс-спектрометрии совместно с данными ЯМР.

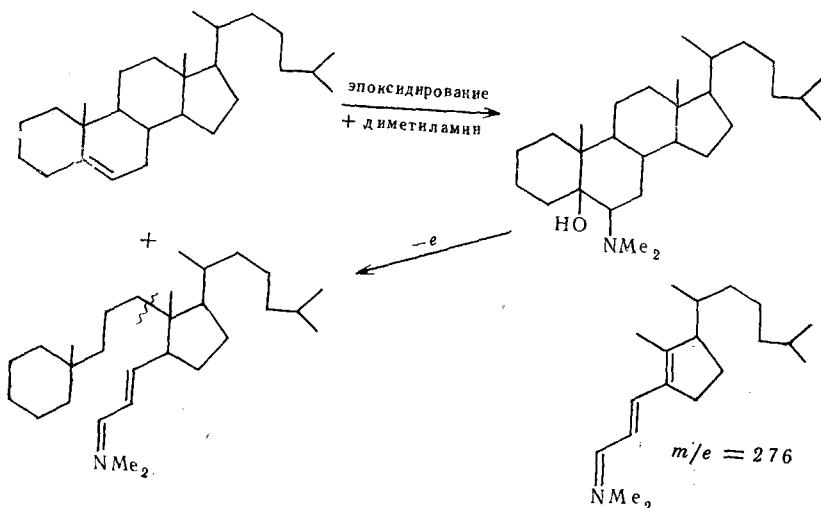
Примером, в котором масс-спектр позволяет получить простой иубедительный результат может служить повторное определение строения карпаина¹⁵. На основании химических данных, была предложена вероятная формула карпаина, но с помощью масс-спектрометрического метода было показано, что это вещество имеет удвоенный молекулярный вес, по сравнению с предполагавшимся ранее. Это, наряду с детальными данными о строении, полученными на основании осколочного спектра подтверждает структуру (I):



Определение положения функциональной группы (в данном случае двойной связи) изучением корреляции было проведено среди большого числа дитерпенов. Было обнаружено два типа реакций. Распад молекулярного иона Δ^8 -ненасыщенного соединения²⁶ происходит за счет разрыва аллильных углерод-углеродных связей при $C_{(6)}-C_{(7)}$ и $C_{(9)}-C_{(10)}$. Предполагается, что распад ионов Δ^7 -соединения происходит с реакцией, обратной реакции Дильса—Альдера¹⁶⁻¹⁷. Аналогичное объяснение было выдвинуто и для объяснения образования основных ионов в ряду хромонов¹⁶⁻¹⁷.

Было использовано близкое сходство между масс-спектрами производного простагландина и такого же производного неизвестного мягкого мышечного стимулянта, извлеченного из менструальной жидкости¹⁸. Сравнивались триметиловые простые эфиры сложных метиловых эфиров двух соединений. Оба спектра очень похожи друг на друга, причем главное различие между ними состоит в том, что вещество, выделенное из менструальной жидкости имеет на два атома водорода меньше, чем производное простагландина, а также в том, что в первом случае молекулярный ион имел большую интенсивность. Это свидетельствует о более стабильной молекулярной структуре, что, наряду с детальным рассмотрением осколочного спектра, подтверждает структуру (II).

Способ химической модификации исследуемых веществ нашел изящное применение в серии статей, посвященных главным образом стероидам и близким структурам. Функциональная группа (опять двойная связь) изменяется, что приводит к системе, легко распадающейся при электронном ударе. Можно привести интересный и поучительный пример: двойная связь превращается в эпоксид, реагирующий затем с диметиламином с образованием аминоспирта. Теоретически такие соединения могут расщепляться по одному из двух путей, однако практически реализуется лишь тот путь, который включает разрыв между гидроксильной и диметиламинной системами. Это позволяет определить положение двойной связи как это показано для Δ^5 -холестена на схеме 2.



Описаны и многие другие виды замещений¹⁹.

Простым примером, в котором объединяется информация, полученная при масс-спектрометрическом исследовании, и при изучении методом ЯМР, служит определение строения лохнерицина и лохнеринина²⁰. Это, пожалуй, наиболее современная комбинация физических методов и она широко применялась многими авторами.

Масс-спектрометрический метод нашел прекрасное применение во многих областях органической химии не только для разумного объяснения распада известных молекул, но также и для выяснения природы неизвестных веществ^{21–23}. Некоторые допущения метода не очень хорошо обоснованы, в частности это относится к локализации заряда. Накопленные данные говорят о том, что орбита, с которой удаляется электрон при образовании первичного молекулярного иона, делокализована, то есть положительный заряд распределен по всей молекуле. Если это так, то можно сделать интуитивное возражение, что поскольку уменьшение электронной плотности в любой данной точке столь мало, то свойства, связанные с нейтральной молекулой должны как бы «просвечивать».

Соответственно этому при работе с большими молекулами, а иногда и с углеводородами умеренного размера можно ожидать, что поведение первичного молекулярного иона будет напоминать поведение нейтральной частицы в высокотемпературных реакциях и этому есть некоторые доказательства. С другой стороны, по мере уменьшения размера молекул (но не до самого низкого предела) влияние удаления электрона с делокализованной орбиты может изменить поведение молекулярного иона. Это приводит к заключению, подтвержденному экспериментально, что осколочные спектры больших молекул часто легче интерпретировать, чем осколочные спектры молекул умеренного размера. Поскольку можно считать, что даже в ионе алкана положительный заряд делокализован, то представления, согласно которым тем или иным фрагментам в спектре приписываются некоторые свойства молекул, никогда не бывают полностью правильными или полностью ошибочными. Разумность аргументации зависит от частной проблемы, а ее правильность или ошибочность зачастую оценивается лишь после опыта.

Хотя справедливо положение, что интенсивность пика зависит от температуры, это не распространяется на массу, которая не зависит от температуры. Применение масс-спектрометров с двойной фокусировкой направило внимание на создание масс-спектра, основанного на составе всех осколочных ионов, а не на некоторых умозрительных структурах и известных интенсивностях пиков: в настоящее время в этом типе анализа большое значение имеет создание атомных «карт»²⁴. Знание возможного состава ионов оказывает огромную помощь в определении вероятного соотношения между различными осколочными ионами, но порядок образования этих осколков из первичного молекулярного иона дает важнейшую информацию, необходимую для реконструкции молекулы. Этому способствует наличие метастабильных ионов, которые подтверждают соотношения между осколками, а также тот факт, что при определенных условиях масса метастабильного иона может быть определена с достаточной точностью, чтобы можно было установить состав распавшегося фрагмента. Тем не менее вызывает сожаление, что интенсивности пиков, полученных таким кропотливым трудом затем столь часто игнорируются.

9. Другие инструментальные методы

Разработана весьма перспективная методика, которая делает возможным провести параллель между образовавшимися ионами и электронами, выделяющимися при этом²⁵. Эта методика интересна в своей

теперешней форме (несмотря на довольно низкое разрешение), так как ее можно считать свободной от большинства уже обсуждавшихся недостатков; потенциально она может стать очень полезной для получения прямого экспериментального доказательства порядка фрагментации, приводящей к образованию осколочного спектра.

Другим направлением является систематическое изучение спектров отрицательных ионов, возникающих при присоединении электрона. Процессы присоединения электронов изучены сравнительно мало главным образом потому, что органические соединения не очень склонны присоединять электроны, а также из-за приборных трудностей. Поэтому работа в этом направлении ведется лишь в одной-двух лабораториях, которые сообщают об интересных и даже поразительных результатах.

Для успешного присоединения электронов и образования отрицательных молекулярных ионов, по-видимому, необходимы электроны низких энергий. Следовательно, эти ионы получают лишь небольшую избыточную энергию, что согласуется с (ограниченным) наблюдением о незначительной фрагментации отрицательных ионов. Было проведено несколько систематических исследований и можно считать типичным поведение 3-β-ацетоксихолена-5²⁶. Спектр состоит из ионов имеющих $m/e = 367, 385, 427, 428$ и 429 . Среди этих ионов ион с $m/e = 427$ соответствует молекулярному иону без одного атома водорода (обычный процесс), а наличие изотопов приводит к ионам с $m/e = 428$ и 429 . Потеря первичным молекулярным ионом уксусной кислоты дает ион с $m/e = 367$, который по-видимому, также относится к холестадиену-3,5, как ион с $m/e = 427$ к исходному ацетоксипроизводному. Остается добавить, что ион с $m/e = 385$ образуется, как считают, из примеси холестерина.

Ясно, что спектр отрицательных ионов много проще, чем спектр, образованный положительными ионами. Тем не менее при образовании отрицательных ионов тоже могут встречаться трудности, причем наиболее обычная из них состоит в присоединении к иону атомов или групп, что приводит, в свою очередь, к образованию стабильных анионов; такими адендами часто бывают кислород или гидроксильная группа.

Следует упомянуть и еще об одном преимуществе спектров отрицательных ионов. Образование этих ионов, по-видимому, не связано с миграцией водорода, столь характерной для положительных ионов³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Advances in Mass Spectrometry, ed. J. D. Waldron, Pergamon Press, London, 1959, стр. 1.
2. Mass Spectrometry, A NATO Advanced Study Institute, ed. R. I. Reed, Academic Press, London, 1965.
3. Mass Spectrometry of Organic Ions, ed. F. W. McLafferty, Academic Press, N. Y., 1963, стр. 1, 65.
4. R. L. Platzman, Vortex, **23**, 372 (1962).
5. J. C. Nicholson, J. Chem. Phys., **39**, 954 (1963).
6. F. H. Field, J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, Academic Press, N. Y., 1957.
7. R. E. Ferguson, K. E. McCulloch, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys., **42**, 100 (1965).
8. J. H. Вейнап, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam.
9. F. W. McLafferty, Determination of Organic Structures by Physical Methods, ed. F. C. Nachod, W. D. Phillips, Academic Press, N. Y., 1962.
10. R. I. Reed, Ion Production by Electron Impact, Academic Press, London, 1962.
11. C. Djerasi и другие, J. Am. Chem. Soc., **85**, 941, 1528, 2470 (1963); **86**, 2825, 2837 (1964); **87**, 580, 817 (1965).
12. L. Friedman, A. P. Wolf, Там же, **80**, 2424 (1958).

13. R. I. Reed, Application of Mass Spectrometry to Organic Chemistry, Academic Press, London, 1966, стр. 120.
14. J. Momigny, L. Brakier, L. D'Or, Bull. Classe Sci., Acad. roy. Belg., **48**, 1002 (1962).
15. M. Spiteller-Friedman, G. Spiteller, Monatsh., **95**, 1234 (1964).
16. C. Enzell, R. Ryhage, Arkiv Kemi, **23**, 367 (1965).
17. M. M. Badawi, T. A. Bryce, M. B. Favez, R. I. Reed, Chem. a. Ind., **1966**, 498.
18. E. Clayton, H. C. Hill, R. I. Reed, Advances in Mass Spectrometry, v. III ed. W. Mead, Inst. of Petroleum, London, 1966, стр. 669.
19. H. Audier, M. Fetizon, W. Vetter и другие, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1324, 1971, 2827; **1964**, 415.
20. B. K. Moza, J. Trojanek, A. K. Bose, K. G. Das, P. Funke, Lloydia, **27**, 416 (1964).
21. K. Biemann, Mass Spectrometry, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
22. H. Budzikiewicz, C. Djerasi, D. H. Williams, Interpretation of Mass Spectra of organic Compounds, Holden-Day Inc., San-Francisco, 1964.
23. Structure Elucidation of Natural Products by Mass-Spectrometry, v. 1, Alkaloids; v. 2 Steroids, Triterpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes, Holden-Day Inc., San-Francisco, 1964.
24. K. Biemann, P. Bommer, A. I. Burlingame, W. J. McMurray, Tetrahedron Letters, **1963**, 1969.
25. K. E. McCulloh, T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Phys. Chem., **42**, 3501 (1965).
26. M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmler, K. Shreiber, Experientia, **19**, 178 (1963).