

УДК 545.85

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*B. И. Хвостенко, Г. А. Толстиков*

Рассмотрены экспериментальные работы по диссоциативному захвату электронов молекулами органических соединений. Обсуждены основные процессы, происходящие при взаимодействии органических молекул с электронами. Особое внимание уделено характеристики масс-спектров. Показано, что масс-спектрометрия отрицательных ионов не только дополняет традиционную масс-спектрометрию, но и позволяет решать ряд новых задач.

Библиография — 100 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	251
II. Процессы образования отрицательных ионов. Резонансы в сечениях рассеяния электронов на молекулах	252
III. Диссоциативный захват электронов молекулами органических соединений	256
IV. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов для решения некоторых специальных задач	275

### I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы образования отрицательных ионов при электронно-молекулярном взаимодействии исследованы в меньшей степени, чем процессы образования положительных ионов, хотя экспериментальное изучение захвата электронов молекулами с масс-спектрометрической регистрацией отрицательных ионов было начато еще в 30-е годы одновременно с изучением образования положительных ионов. Это обусловлено отсутствием надежных методик масс-спектрометрического исследования отрицательных ионов и экспериментальными трудностями при работе с отрицательными ионами. Однако установление способности отрицательных ионов возбуждать при резонансном упругом и неупругом рассеянии электронов колебательные и вращательные уровни молекул в радиационно-индуцированных реакциях привело к увеличению в последнее время числа работ, посвященных процессам образования отрицательных ионов.

В общем направлении изучения отрицательных ионов заметна тенденция к усложнению объектов исследования. Если в 50-е годы изучали почти исключительно простые двухатомные и трехатомные молекулы, то в настоящее время все большее внимание уделяется сложным молекулам, в том числе молекулам органических соединений. Намечается также возможность использования масс-спектров отрицательных ионов для решения структурных и аналитических задач органической химии.

Успехи теоретического рассмотрения резонансов при электронно-молекулярном взаимодействии<sup>1-6</sup>, а также развитие спектрометрии электронного удара<sup>7</sup> повысили интерес к процессам захвата электронов

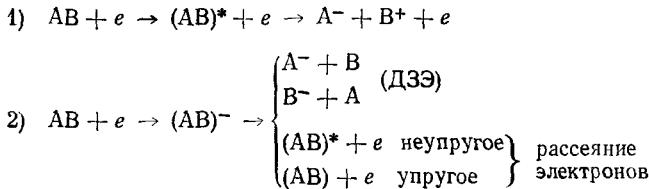
молекулами с образованием отрицательных ионов. С другой стороны, прогресс техники эксперимента способствовал разработке более совершенных методов исследования отрицательных ионов. Применение методов монохроматизации электронов<sup>8, 9</sup>, повышение чувствительности регистрирующей аппаратуры, разработка объективных методов калибровки шкалы энергии электронов<sup>10, 11</sup> позволило получать надежные и воспроизводимые данные по потенциалам появления отрицательных ионов, по эффективному выходу ионов при электронно-молекулярном взаимодействии.

В последнее время вышло несколько монографий<sup>12-15</sup> и обзоров<sup>16, 17</sup>, широко освещающих проблемы изучения отрицательных ионов. Однако органическим соединениям в них уделено не так уж много места, хотя масс-спектрометрия отрицательных ионов органических соединений признается перспективным и важным направлением.

Настоящий обзор рассматривает работы по диссоциативному захвату электронов (ДЗЭ) молекулами органических соединений с образованием отрицательных ионов. В обзор не включается большая группа работ по масс-спектрометрии отрицательных ионов<sup>18-25</sup>, в которых копируется техника эксперимента традиционной масс-спектрометрии положительных ионов. Признавая важность указанных работ, нельзя не отметить, что неоднозначность интерпретации процессов, приводящих к образованию отрицательных ионов в этих случаях, снижает теоретическое значение результатов и препятствует их практическому использованию.

## II. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ. РЕЗОНАНСЫ В СЕЧЕНИЯХ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ

Основные процессы образования отрицательных ионов в условиях однократных столкновений могут быть изображены схемами:



Первый процесс — диссоциация молекулы, возбужденной электронным ударом, на два разнополярных осколка. При этом характер зависимости эффективного выхода ионов от энергии электронов такой же, как для образования положительных ионов, т. е. плавное возрастание выхода ионов с ростом энергии электронов от порога появления ионов до максимума (при энергии электронов в 3—4 раза превышающей энергию порога) и затем медленное уменьшение выхода.

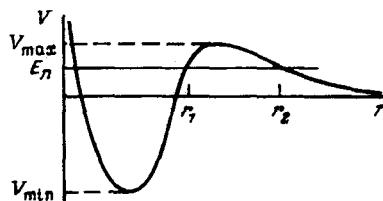
Второй процесс — захват электрона молекулой с образованием коротковившего молекулярного отрицательного иона ( $AB^-$ ) — процесс резонансный, происходящий в узкой (0,01—2 эв) области энергии электронов. Молекулярный ион, если позволяет закон сохранения энергии, может диссоциировать на осколочные отрицательные ионы, т. е. происходит диссоциативный захват электронов (ДЗЭ). Если диссоциация невозможна, то существование молекулярного отрицательного иона заканчивается выбросом электрона (автоионизацией), причем наблюдает-

ся резонансное упругое или неупругое рассеяние электронов\*. Независимо от того, осуществляется ли диссоциация молекулярного отрицательного иона (процесс ДЗЭ) или нет, автоионизация (автоотщепление электрона) происходит всегда, составляя в первом случае конкуренцию процессу ДЗЭ. Среднее время жизни молекулярного отрицательного иона относительно автоионизации  $\tau$  является характеристикой процесса захвата электрона молекулой.

Временная связь молекулы с электроном может осуществляться по следующему механизму: при ударе электрон теряет свою энергию на электронное возбуждение молекулы-мишени и сам оказывается в связанном состоянии с отрицательной энергией относительно возбужденного состояния мишени. Электрон не может отщепиться, пока молекула остается в возбужденном состоянии; время существования резонансного состояния относительно велико —  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  сек. Такие резонансы получили в литературе название электронно-возбужденных фешбаховских резонансов<sup>4</sup>.

Существует еще один механизм образования временно существующих отрицательных ионов без обязательного возбуждения молекулы-мишени — это так называемые резонансы формы (одночастичный резонанс, если захват электрона происходит без возбуждения молекулы, и электронно-возбужденный резонанс формы). При резонансе формы связь электрона с молекулой возникает из-за совместного действия поляризационных и обменных сил притяжения электрона к молекуле и центробежной силы отталкивания при наличии момента количества движения относительно мишени у налетающего электрона. Электрон

Рис. 1. Типичный потенциал взаимодействия электрона и молекулы (атома) в случае резонанса формы.  $E_n$  — энергия захватываемого электрона;  $r_2-r_1$  — область эффективного действия барьера



может быть захвачен на квазидискретный уровень потенциальной ямы (рис. 1), отделенной от сплошного спектра центробежным барьером. Обратный выброс электрона происходит за счет туннелирования через барьер.

В отличие от фешбаховских резонансов материнское состояние мишени имеет меньшую энергию и нет энергетического запрета для выброса электрона с переходом молекулы в материнское (для данного резонанса) состояние. Время жизни относительно автоотщепления электрона для резонансов формы определяется шириной центробежного барьера и глубиной квазидискретного уровня, и составляет  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  сек.

\* Обращаясь снова к работам по масс-спектрометрии отрицательных ионов, копирующих технику получения масс-спектров положительных ионов (фиксированная энергия электронов 50—70 эв, отсутствие контроля за распределением электронов по энергиям в ионном источнике), заметим, что в этих условиях отрицательные ионы образуются за счет двух процессов — ДЗЭ молекулами и диссоциации молекул на ионную пару. Диссоциативный захват происходит при встрече с электронами, потерявшими часть своей энергии при столкновениях со стенками камеры ионизации и электронами вторичной электронной эмиссии. Относительный вклад каждого из этих двух процессов в ток ионов зависит от конструкции камеры ионизации, ее материала, т. е. от условий эксперимента, трудно поддающихся стандартизации. Этим объясняется плохая воспроизводимость получаемых таким образом масс-спектров отрицательных ионов<sup>18, 19, 20</sup>.

Так называемый колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс связан с захватом электрона на колебательно-возбужденные уровни молекулярного иона. Если молекула обладает положительным сродством к электрону, то основное состояние молекулярного отрицательного иона расположено ниже основного состояния молекулы. Однако колебательная энергия отрицательного иона может превышать энергию сродства молекулы к электрону, и колебательные уровни иона будут располагаться выше основного состояния молекулы. В этом случае может происходить захват электрона с положительной энергией на колебательно-возбужденные уровни иона. Кинетическая энергия электрона прямо (без электронного возбуждения) переходит в движение ядер иона. Колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс связан с нарушением принципа Борна — Оппенгеймера<sup>4</sup>. Время жизни относительно автотионизации молекулярных отрицательных ионов, образованных при таком резонансе, в многоатомных молекулах чрезвычайно велико и достигает нескольких десятков микросекунд<sup>15, 16</sup>.

При колебательно-возбужденном фешбаховском резонансе автотионизации отрицательного иона может помешать изменение конфигурации молекулы при ее превращении в ион. Должно пройти достаточно много времени, прежде чем конфигурация системы молекула — электрон придет в прежнее (до захвата электрона) или близкое к нему состояние, из которого возможна автотионизация.

Процесс ДЗЭ, таким образом, можно рассматривать проходящим в два этапа: захват электрона молекулой с образованием молекулярного отрицательного иона (с характерной для данного процесса величиной  $\tau_a$ ) и диссоциация по возможным каналам распада. Согласно О'Мэли<sup>3</sup>, эффективное сечение образования отрицательных ионов при ДЗЭ двухатомными молекулами выражается формулой:

$$\sigma = e^{-\rho} C \frac{\Gamma_a}{\Gamma_d} \exp \left[ \frac{1/2 \Gamma_a^2 (E - E_0)^2}{1/4 \Gamma_d^2} \right]; \quad \rho \approx \frac{\tau_d}{\tau_a},$$

где  $\Gamma_a$  — так называемая автотионизационная ширина резонанса, связанная со средним временем жизни относительно автотионизации соотношением  $\Gamma_a = \hbar/\tau_a$ ;  $\Gamma_d$  — наблюданная экспериментально ширина на полуысоте пика эффективного выхода отрицательных ионов;  $\tau_d$  — среднее время диссоциации молекулярного иона на осколочный отрицательный ион и нейтральный атом (радикал);  $E$  — энергия электрона,  $E_0$  — характерная для данного процесса энергия (близкая к энергии, соответствующей максимуму выхода ионов);  $\hbar$  — постоянная Планка.

Эту формулу можно записать в виде:  $\sigma = \sigma_0 e^{-\rho}$ , где  $\sigma_0$  — сечение захвата электрона молекулой,  $e^{-\rho}$  — вероятность диссоциации на отрицательный ион и нейтральный осколок. Член  $e^{-\rho}$  называют фактором выживания, так как он определяет ту часть молекулярных ионов, которая избежала автотионизации и диссоциировала с образованием стабильных (для данного эксперимента) отрицательных ионов. Зависимость  $\tau_d$  от приведенной массы разлетающихся при диссоциации осколков может быть причиной так называемого изотопного эффекта при измерении сечения образования отрицательных ионов<sup>3, 27</sup>. Однако величина  $\Gamma_d$  также зависит от приведенной массы, и изменение сечения образования ионов при изотопном замещении определяется не только фактором выживания<sup>3, 28, 29</sup>.

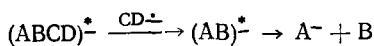
Согласно О'Мэли<sup>3</sup>, рассматриваемая формула для  $\sigma$  применима и к многоатомным молекулам, если относить все величины, входящие в нее, к отдельным нормальным колебаниям молекулы. Следствием мно-

гоканального распада многоатомных молекулярных отрицательных ионов является образование ионов с различными значениями  $m/e$  в одной резонансной области энергии электронов. При этом положения максимумов выхода отдельных ионов на шкале энергии электрона ( $E_{\max}$ ), оставаясь в пределах одной резонансной области, не совпадают друг с другом и с энергией электронов, отвечающей максимуму процесса образования молекулярного материнского иона. Из формулы О'Мэли:

$$E_{\max} = E_0 - \frac{1}{8} \Gamma_d^2 \left( \frac{d\rho}{dE} + \frac{1}{E} \right); \quad \frac{d\rho}{dE} > 0$$

следует, что  $E_{\max}$  для каждого канала образования осколочного иона зависит от величины  $d\rho/dE$ , которая в свою очередь определяется направлением диссоциации молекулярного иона ( $\rho = \tau_d/\tau_a$ ).

Другой причиной различия в значениях  $E_{\max}$  осколочных ионов может быть образование ионов с различными значениями  $m/e$  при последовательном распаде типа:



Ионы  $AB^-$  образуются в колебательно-возбужденном состоянии; часть ионов, у которых энергия возбуждения превышает энергию связи А—В, диссоциирует на А<sup>-</sup> и В. При увеличении энергии захваченного электрона (в пределах области резонанса) увеличивается число ионов  $AB^-$ , способных диссоциировать, т. е. максимум выхода ионов А<sup>-</sup> будет смещен относительно максимума выхода ионов  $AB^-$  в сторону больших энергий электронов. Иллюстрацией этому могут служить кривые эффективного выхода ионов  $SC_3H_7^-$  и S<sup>-</sup> из диметилсульфида<sup>30</sup> (рис. 2);

ионы S<sup>-</sup> образуются, по-видимому, при распаде возбужденных ионов  $SC_3H_7^-$ . (Повышение температуры в камере ионизации, как и следовало ожидать, увеличивает выход ионов S<sup>-</sup>).

В связи с этим уместно рассмотреть энергетический баланс реакции ДЗЭ:



Пусть П. П. (A<sup>-</sup>) — потенциал появления ионов А<sup>-</sup>, D(AB) — энергия диссоциации А—В, EA(A) — энергия электронного сродства атома (радикала) А. Тогда:

$$\text{П. П. (A}^-) = D(\text{AB}) + EA(\text{A}) + \varepsilon_{\tau} + \varepsilon_{\nu}$$

где  $\varepsilon_{\tau}$  — трансляционная энергия продуктов реакции,  $\varepsilon_{\nu}$  — энергия внутреннего возбуждения осколков.

(Аналогично для B<sup>-</sup>: П. П. (B<sup>-</sup>) = D(AB) + EA(B) +  $\varepsilon_{\tau}' + \varepsilon_{\nu}'$ ).

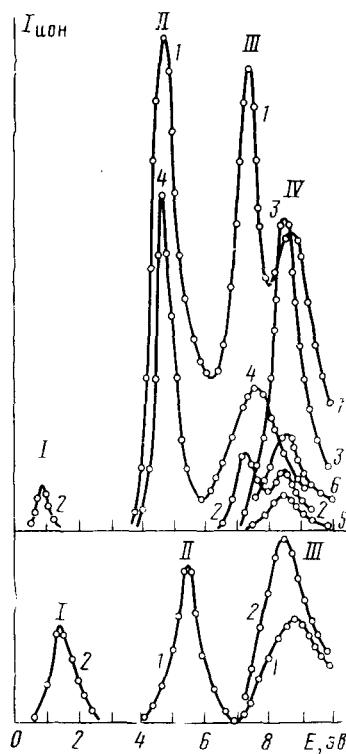


Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов: вверху — диметилсульфид: 1 — S<sup>-</sup>, 2 —  $\text{SCH}_3^-$ , 3 —  $\text{SCH}_2^-$ , 4 —  $\text{CH}_3^-$ , 5 —  $\text{CH}_2^-$ , 6 —  $\text{SH}^-$ ; внизу — диизопропилсульфид: 1 — S<sup>-</sup>, 2 —  $\text{SC}_3\text{H}_7^-$

В цикле работ Франклина и др.<sup>31-33</sup> получена формула, связывающая среднюю трансляционную энергию  $\bar{e}_t$  с избыточной энергией  $e^*$  (энергией, превышающей порог реакции ДЗЭ;  $e^* = e_t + e_b$ ) и с числом колебательных степеней свободы молекулы  $N$ :  $\bar{e}_t = \frac{e^*}{\alpha N}$ , где  $\alpha$  — полуэмпирический параметр, равный для процессов ДЗЭ — 0,42.

Основными экспериментальными методами изучения резонансов при рассеянии электронов молекулами являются в настоящее время спектроскопия электронного удара (СЭУ) и масс-спектрометическое исследование резонансных процессов образования отрицательных ионов.

Для СЭУ характерна сравнительно высокая разрешающая способность по энергии, что обеспечивает точное определение положения резонансных уровней, возможность регистрировать короткоживущие молекулярные отрицательные ионы. Разнообразие экспериментальных методов в СЭУ (каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки) можно рассматривать как достоинство, позволяющее гибко подходить к решению нужной задачи. Информацию об энергетических уровнях атомов или молекул получают из анализа изменений импульса и энергии электронов при однократных столкновениях электронов первичного пучка с атомами или молекулами. (См. обзор по СЭУ)<sup>7</sup>.

Масс-спектрометрия отрицательных ионов в методическом отношении более стабильна — жесткие требования масс-спектрометрии не позволяют широко варьировать конструкцию ионного источника и условия проведения эксперимента. Однако анализ осколочных ионов по массам и отсутствие фона потенциального рассеяния (регистрируются только резонансные процессы) дает возможность исследовать резонансные явления при взаимодействии электронов со сложными молекулами, которые для методов СЭУ пока недоступны.

Методика масс-спектрометрических исследований описывалась неоднократно в обзорных статьях и монографиях<sup>12-17, 34</sup>. Масс-спектрометрическое изучение процессов ДЗЭ регистрацией отрицательных ионов проводится на тех же приборах (статических или время-пролетных), которые используются в обычной масс-спектрометрии. Конечно, кроме простого обращения полей (электрического и магнитного) при переходе на регистрацию ионов другого знака для исследования ДЗЭ требуются некоторые изменения в конструкции ионного источника (в основном связанные с необходимостью монохроматизации пучка электронов и калибровки шкалы энергии электронов), повышенные требования предъявляются и к чувствительности прибора. Однако технически перестройка серийных масс-спектрометров в приборы, пригодные для исследования ДЗЭ молекулами с образованием отрицательных ионов, в настоящее время не является сложной задачей<sup>11, 35, 36</sup>.

### III. ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассматриваемые в настоящем разделе экспериментальные работы по ДЗЭ молекулами органических соединений не все равнозначны по используемой технике эксперимента. В работах разных авторов различаются чувствительности приборов; применены разные рефереры для калибровки шкалы энергии электронов; по-видимому, распределение электронов по энергиям не строго одинаковое. В некоторых работах основное внимание уделяли измерению потенциалов появления отрицательных ионов и не определяли положения максимумов выхода ионов на шкале энергии электронов; в других работах не измеряли эффектив-

ность выхода ионов<sup>37, 38</sup>. Однако, несмотря на различия в технике эксперимента, приводимые в настоящем разделе данные, полученные в разных работах, сопоставимы друг с другом. Существующие расхождения ( $\pm 0,2$ — $0,3$  эв для положений резонансных пиков на энергетической шкале,  $\pm 20\%$  для относительных интенсивностей ионов) не столь существенны, чтобы поддержать бытущее мнение о плохой воспроизведимости данных по ДЗЭ молекулами (ср. результаты работ<sup>39</sup> и<sup>40</sup>, а также<sup>41</sup> и<sup>42</sup>).

### 1. Алканы

Исследованию ДЗЭ молекулами алканов посвящен ряд работ<sup>37, 38, 43, 45</sup>. Для метана найдено два пика образования ионов с потенциалами появления (П.П.) 8,3 эв ( $\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ) и 9,3—9,6 эв ( $\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ). Два пика отмечены в этане (П.П. 8,3 и 9,2 эв), тогда как в спектрах пропана, *n*-бутана и изобутилана наблюдался один резонансный пик выхода ионов с П.П. 7,6—7,8; 7,8 и 7,4—7,5 эв соответственно<sup>39</sup>. Наибольшая вероятность образования отмечается у ионов  $\text{H}^-$  ( $\sigma \sim 10^{-19} \text{ см}^2$ ). Сравнительно большое сечение образования было отмечено для ионов  $\text{CH}_2^-$  ( $\sigma \sim 10^{-19} \text{ см}^2$ ) и  $\text{CH}_3^-$  ( $\sigma \sim 10^{-20} \text{ см}^2$ ) из метана,  $\text{CH}_2^-$  из этана и  $\text{CH}_3^-$  — из пропана и изобутилана ( $\sigma \sim 10^{-20} \text{ см}^2$ ). Сечение образования ионов  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^-$ ,  $\text{CH}_4^-$  имеет порядок  $10^{-21}$ — $10^{-22} \text{ см}^2$ <sup>39</sup>.

В спектре тетрадейтерометана вероятность образования ионов  $\text{D}^-$  увеличивается, а ионов  $\text{CD}_2^-$  уменьшается по сравнению с аналогичными процессами в молекуле метана<sup>45, 46</sup>, отношение сечения образования  $\sigma(\text{H}^-) : \sigma(\text{D}^-) = 0,8$  и  $\sigma(\text{CH}_2^-) : \sigma(\text{CD}_2^-) = 25$ .

### 2. Олефины, полиены, ацетилены

Кривые эффективного выхода (КЭВ) отрицательных ионов, полученные при взаимодействии электронов с молекулами этилена, пропилена и изобутилена<sup>38</sup>, свидетельствуют о существовании двух резонансных пиков захвата электронов в области энергии электронов 7—13 эв. Сечение образования ионов не превышает  $10^{-19} \text{ см}^2$  в этилене и изобутилене и  $10^{-20} \text{ см}^2$  — в пропилене и 1-бутене (табл. 1). Энергия возбуж-

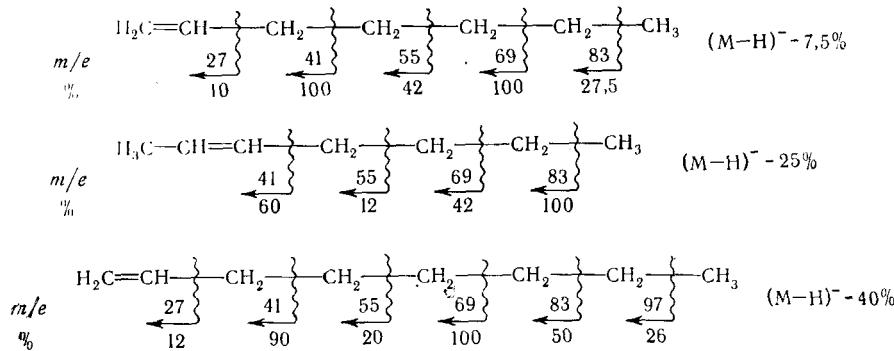
ТАБЛИЦА 1  
Потенциалы появления ионов (П. П.) и их интенсивности\*

Этилен			Пропен			Изо-бутилен		
ион	интенсивность	П. П. $\pm 0,3$ , эв	ион	интенсивность	П. П. $\pm 0,3$ , эв	ион	интенсивность	П. П. $\pm 0,3$ , эв
$\text{H}^-$	430	7,6; 9,7	$\text{H}^-$	325	7,7	$\text{H}^-$	585	7,8
$\text{CH}_2^-$	174	7,3; 8,7	$\text{CH}_2^-$	48	6,1; 7,3; 7,8	$\text{CH}_2^-$	43,5	7,9
$\text{CH}_2^-$	131	8,8	$\text{CH}_2^-$	20	—	$\text{CH}_2^-$	130	7,8
$\text{C}_2^-$	60	10,4	$\text{C}_2\text{H}_3^-$	77	2,6; 6,3; 7,6	$\text{CH}_3^-$	57,5	7,4
$\text{C}_2\text{H}^-$	520	7,4; 10,0	$\text{C}_2\text{H}_3^-$	18	—	$\text{C}_3\text{H}_3^-$	58	5,8; 7,6
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	19,8	—	$\text{C}_3\text{H}_3^-$	250	5,9; 7,6	—	—	—

\* Интенсивности, равной 1, соответствует  $\sigma = 10^{-22} \text{ см}^2$ .

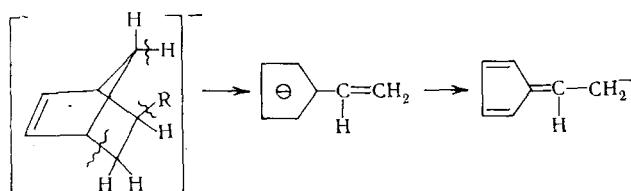
дения первого ридберговского состояния ( ${}^1B_{3u}$ ) молекулы этилена равна 7,25 эв<sup>47</sup>, причем пики отрицательных ионов ДЗЭ в этилене можно отнести к распаду ионов  $C_2H_4^-$ , которые образуются по механизму фешбаховских резонансов ридберговских состояний молекул. Низшее состояние иона  $C_2H_4^-$ , зарегистрированное методом спектроскопии проходящих электронов, ответственно за пик резонансного рассеяния электронов с максимумом при 1,76 эв<sup>48</sup>. Распад молекулярного иона, находящегося в этом состоянии, проходит без диссоциации на осколочные ионы. В пропилене зарегистрирован небольшой пик ионов  $C_2H^-$  (сечение  $10^{-21} \text{ см}^2$ ) с максимумом при 3,8 эв<sup>39</sup>.

Масс-спектры ДЗЭ гептена-1, гептена-2 и октена-1 приведены ниже в виде схем распада молекулярных отрицательных ионов с указанием относительных интенсивностей в максимумах эффективного выхода ионов при энергии электронов  $\sim 8$  эв:



Как видно, образование ионов обусловлено разрывом связей C—C с присоединением электрона к фрагменту, содержащему двойную связь. Однако абсолютное значение сечений образования ионов невелико ( $\sim 10^{-21} \text{ см}^2$ )<sup>49</sup>.

Исследование спектров 6-замещенных производных бицикло[2,2,1]-гептена показало, что наиболее простые спектры имеют сам норборнен и 6-метилнорборнен<sup>50, 51</sup>, в спектрах которых наблюдается три резонансных пика образования цикlopентадиенильного аниона  $C_5H_5^-$  и по одному пику ионов  $C_7H_7^-$ ,  $C_6H_3^-$  и  $(M-H)^-$ . Образование иона  $C_5H_5^-$  можно объяснить ретро-диеновым распадом, тогда как ион  $C_7H_7^-$  образуется при одновременном разрыве связей C—H и C—C по следующей схеме

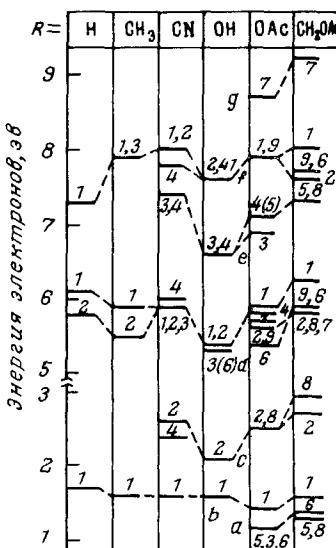


Самый низкоэнергетичный процесс выхода ионов  $C_5H_5^-$  при 1,6—1,7 эв соответствует захвату электрона на первую вакантную  $\pi^*$ -орбиталь. Второй максимум при 5,6—5,8 эв можно отнести к фешбаховскому резонансу в поле первого триплетного состояния молекул, третий пик при 7,2—7,3 эв обусловлен фешбаховским резонансом с возбуждением ридберговских состояний молекулы. Как видно из рис. 3, положение мак-

симумов выхода ионов изменяется в зависимости от заместителя. Например, наблюдаемые при низкой энергии пики ионов с  $m/e$  59,43 (уровни  $a$ ) присутствуют в спектрах молекул, содержащих группировку  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ .

Под уровнем  $a$  понимается одночастичный резонанс с участием низшей незанятой орбитали, локализованной на ацетоксильной группе. Уровни  $c$  и  $e$  можно отнести к захвату электрона с  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  возбуждением — они наблюдаются в том случае, когда заме-

Рис. 3. Положения максимумов эффективного выхода отрицательных ионов на шкале энергии электронов при взаимодействии электронов с молекулами норборнена и  $\beta$ -замещенных норборнена. 1— $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , 2— $(\text{M} - \text{H})^-$ , 3— $\text{RC}_2\text{H}_2^-$ , 4— $\text{R}^-$ , 5— $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$ , 6— $\text{COCH}_3^-$ , 7— $\text{C}_2\text{HO}^-$ , 8— $(\text{M}-\text{Ac})$ , 9— $(\text{M}-\text{OAc})$



ститель содержит гетероатом с неподеленной парой электронов. Таким образом, данные по фрагментации молекулярных отрицательных ионов дополняются спектральной характеристикой молекулы в широком диапазоне энергии.

Молекулы полиенов 3-метил-1,4,6-гептатриена, 1,3,7-октатриена, 4-метил-2,5,7-нонатриена, 3-метил-1,4,8,10-ундекатетраена и 3,8-диметил-1,4,6,9-декатетраена образуют отрицательные ионы при взаимодействии с медленными электронами, причем существуют три области энергии электронов, где осуществляется захват электронов с последующей диссоциацией молекулярного отрицательного иона<sup>52, 53</sup>. Первые две области, соответствующие максимумам эффективного выхода ионов при 2,5 и 6 эВ, состоят из трех массовых линий  $\text{C}_2\text{H}^-$  ( $m/e$  25),  $(\text{M}-\text{H})^-$  и  $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3)^-$ , тогда как в третьей области, где максимумы эффективного выхода группируются около 8 эВ, масс-спектр состоит из шести линий. Эффективное сечение образования ионов, соответствующее максимальной интенсивности,  $\sim 10^{-20} \text{ см}^2$ .

Характерным является то обстоятельство, что отрицательные ионы образуются преимущественно простым разрывом связей без перегруппировок, присущих распаду положительных ионов. Благодаря этому резко различаются спектры структурных изомеров. Это видно на примере масс-спектров 3-метил-1,4,6-гептатриена и 1,3,7-октатриена, представленных в табл. 2.

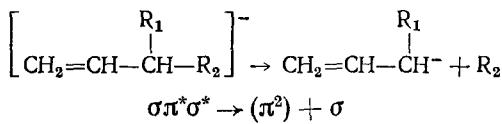
Образование отрицательных ионов было интерпретировано как  $\sigma-\pi^*$ -возбуждение с захватом дополнительного электрона на  $\sigma^*$ -разрыхляющую орбиталь. При этом происходит  $\beta$ -разрыв относительно двойной связи с сохранением отрицательного заряда на фрагменте. Два электрона

ТАБЛИЦА 2

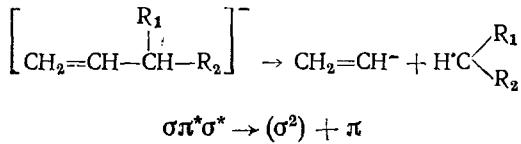
Значения  $m/e$  и относительные интенсивности (в % от  $I_{\max}$ ) в масс-спектрах отрицательных ионов 3-метил-1,4,6-гептатриена и 1,3,7-октатриена

$m/e$	107	81	67	55	53	51	41	27	25
3-Метил-1,4,6-гептатриен	28	76	—	42	100	80	14	57	80
1,3,7-Октатриен	15	—	100	—	40	13	20	—	20

$\sigma^*$ - и  $\pi^*$ -орбиталей образуют новую ( $\pi$ )<sup>2</sup>-орбиталь отрицательного иона, электрон  $\sigma$ -орбитали становится  $\sigma$ -электроном нейтрального фрагмента:



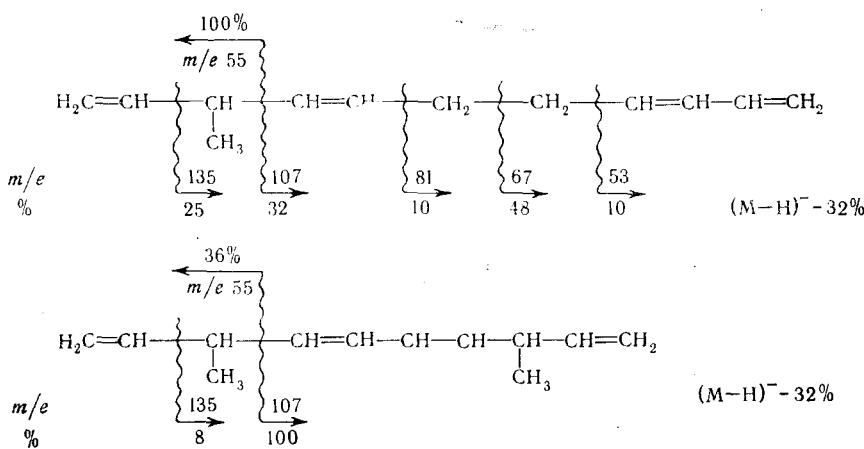
В спектре 3-метил-1,4,6-гептатриена такому процессу соответствуют ионы с  $m/e$  81 и 55, а в спектре 1,3,7-октатриена — ионы с  $m/e$  41 и 67. Состояние  $\sigma^*\sigma^*$  молекулярного отрицательного иона может привести к  $\alpha$ -разрыву. При этом отрицательный заряд будет сосредоточен на фрагменте с двойной связью:



Такому разрыву в спектрах 3-метил-1,4,6-гептатриена и 1,3,7-октатриена отвечают интенсивные ионы с  $m/e$  53. Кроме ионов, образующихся в результате  $\alpha$ - и  $\beta$ -разрывов, имеются ионы с  $m/e$  107 ( $M-\text{H}$ )<sup>-</sup> и ионы с  $m/e$  51 ( $C_4H_5^-$ ) и 25 ( $C_2H^-$ ), возникающие в результате диссоциации связи C—C с отрывом двух атомов водорода. Интенсивность перегруппировочного пика с  $m/e$  41 в спектре 3-метил-1,4,6-гептатриена невелика. В спектре метилгептатриена отсутствует пик с  $m/e$  67, имеющий значительную интенсивность в спектре октатриена, тогда как в спектре последнего нет пика с  $m/e$  55. Соответствующие ионы не могут образоваться простым разрывом связей C—C. Отсутствие в спектре октатриена пика с  $m/e$  81 объясняется тем, что этот фрагмент не может образоваться ни при  $\alpha$ -, ни при  $\beta$ -разрыве. Для этого нужен либо  $\gamma$ -разрыв, либо  $\alpha$ -разрыв с передачей дополнительного электрона фрагменту ' $\text{CHR}_1-\text{R}_2$ ', чего, очевидно, не происходит.

При ДЗЭ молекулами 3-метил-1,4,8,10-ундекатетраена и 3,7-диметил-1,4,6,9-декатетраена наблюдаются три резонансных лика выхода ионов. Их масс-спектры можно представить в виде схемы  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов с указанием массового числа и относительной интенсивности (% от  $I_{\max}$ ).

Характерной особенностью спектров отрицательных ионов полиенов является обязательное наличие фрагментов, содержащих нетронутую систему сопряженных двойных связей.



На рис. 4 показаны масс-спектры положительных и отрицательных ионов изомерных триенов. Весьма существенно, что незначительные различия в масс-спектрах положительных ионов изомеров не имеют наглядной связи со строением молекул. Вследствие этого отнести исследуемый объект к той или иной изомерной форме по его масс-спектрам невозможно. Напротив, масс-спектры отрицательных ионов ДЗЭ

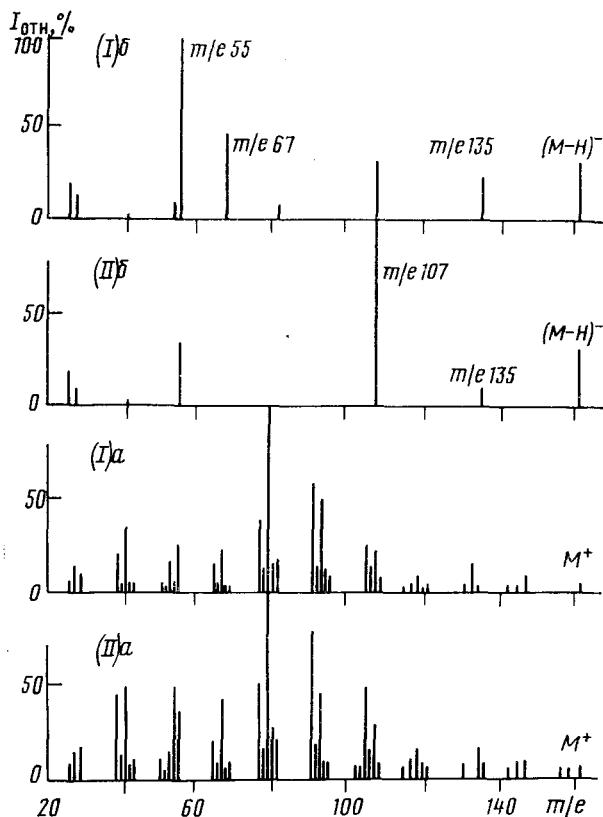


Рис. 4. Масс-спектры положительных (a) и отрицательных (b) ионов. (I) — 3-метилундекатетраен-1,4, 8,10; (II) — 3,8-диметилдекатетраен-1,4,6,9

полиенов позволяют построить структурную формулу без привлечения другой информации.

Из соединений с тройной связью исследованы лишь ацетилен и метилацетилен, в спектрах которых отмечено большое сечение образования ионов  $(M-H)^- \sim 10^{-18} \text{ см}^2$ <sup>37, 39, 44, 53, 54</sup>.

### 3. Бензол и его производные

По данным СЭУ<sup>48, 55, 56</sup>, захват электронов молекулами бензола на низшую незанятую  $\pi^*$ -орбиталь (одночастичный резонанс,  ${}^2E_{1u}$  состояние  $C_6H_6^-$ ) отмечается при энергии электронов 1,2—1,7 эВ (разные авторы дают отличающиеся друг от друга значения). Среднее время жизни ионов  $C_6H_6^- {}^2\Sigma_{1u}$  невелико ( $\tau < 10^{-6}$  сек), и ионы не фиксируются при масс-спектрометрическом исследовании бензола. Санч и Шульц<sup>48</sup> обнаружили еще один пик в спектре рассеяния электронов молекулами бензола в области 4—6 эВ и приписали его появление захвату электронов на  $b_{2g}$ -орбиталь молекулы. Отрицательные ионы в этой области энергии электронов не наблюдаются, хотя диссоциация  $C_6H_6^-$  с образованием, например, ионов  $C_6H_5^-$  энергетически возможна. Резонансные пики отрицательных ионов регистрируются при энергии электронов 7—12 эВ<sup>39, 40</sup>.

Как видно из табл. 3, основной процесс при ДЗЭ молекулами бен-

ТАБЛИЦА 3

Эффективный выход отрицательных ионов (в максимумах выхода ионов) \*<sup>40</sup>

Ионы	Бензол	Толуол	Этилбензол	Изопропилбензол	<i>n</i> -бутилбензол	Втор.-бутилбензол	Трет.-бутилбензол
$(M-H)^-$	100	46	24	23	41	22,2	15,7
$(M-2H)^-$	0,25	11	—	—	—	—	—
$(M-3H)^-$	1,1	0,3	2,0	—	2,0	—	—
$C_6H_5^-$	—	—	—	0,3	—	20	5,7
$C_6H_7^-$	—	—	—	4,6	2,2	—	0,3
$C_7H_7^-$	—	$(M-H)^-$	0,37	—	34	240	0,35
$C_6H_5^-$	$(M-H)^-$	0,9	6,7	21,6	6,1	15	70
$C_5H_5^-$	1,3	0,55	—	—	—	—	—
$C_4H_5^-$	7,8	0,74	—	—	—	—	—
$C_2H^-$	80	9,0	0,6	20,5	10,5	12	21
$C_1^-$	1,4	2,2	—	—	—	—	—
$CH_3^-$	—	—	—	—	—	—	52

\* Интенсивности, равной 1, соответствует  $\sigma = 10^{-21} \text{ см}^2$ .

зола — это отрыв атома водорода с локализацией электрона на фенильном радикале ( $\sigma \sim 10^{-19} \text{ см}^{-2}$ <sup>39</sup>). С близким сечением протекает процесс образования ионов  $C_2H^-$ , тогда как эффективный выход ионов  $C_2H_5^-$ ,  $C_4H_3$ ,  $C_2^-$  на порядок ниже.

Минимальная энергия, необходимая для протекания реакции  $C_6H_6 + e \rightarrow C_6H_5^- + H$ , равна 2,2 эВ, если принять энергию электронного сродства радикала  $C_6H_5^+$  равной 2,2 эВ<sup>57</sup>, а энергию разрыва C—H-связи в бензоле  $D(C_6H_6-H) = 4,4 \text{ эВ}$ <sup>58</sup>. В максимуме выхода ионов  $C_6H_5^-$  (8 эВ) избыточная энергия  $E^* = 5,8 \text{ эВ}$  распределяется на внутреннее возбуждение иона  $C_6H_5^-$  и на трансляционную энергию продуктов реакции.

По формуле Франклина  $\bar{\varepsilon}_c = 5,8 \text{ эв} / 0,42 \cdot 30 = 0,45 \text{ эв}$ , и, следовательно, полный запас колебательной энергии иона  $C_6H_5^- \sim 5,4 \text{ эв}$ , что на 3,2 эв превышает энергию электронного сродства  $C_6H_5$ . Даже рассматривая формулу Франклина как очень приближенную и неточную и имея в виду большую избыточную энергию процесса образования  $C_6H_5^-$ , можно прийти к выводу, что ионы  $C_6H_5^-$  образуются в автоионизационном состоянии, т. е. с запасом колебательной энергии, достаточной для отщепления электрона.

Прямое доказательство нестабильности ионов  $C_6H_5^-$  относительно выброса электрона получено в работе<sup>59, 60</sup>, в которой измерено среднее время жизни ионов  $C_6H_5^-$  из  $C_6H_6$  относительно автоионизации ( $\tau = 47 \pm 5 \text{ мксек}$ ), и  $\tau(C_6D_5^-)$  из  $C_6D_6$ , равное  $37 \pm 5 \text{ мксек}$ . Влияние изотопного замещения на величину  $\tau$  объясняется, по-видимому, изменением перекрывания атомных колебательных волновых функций иона и соответствующего нейтрального радикала при замене атомов водорода атомами дейтерия. Ионы  $C_2H^-$  оказались стабильными, что, впрочем, неудивительно, так как процесс их образования характеризуется меньшей избыточной энергией и часть колебательной энергии приходится на нейтральный осколок.

Получены два значения изотопного эффекта в сечении образования ионов  $C_6H_5^-$ :  $\sigma(C_6H_5^-)/\sigma(C_6D_5^-) = 1,18^{61}$  и  $\sigma(C_6H_5^-)/\sigma(C_6D_5^-) = 5,4^{59}$ . Причину такого резкого разногласия объяснить трудно, можно полагать, что последующие работы выявят источник такого несовпадения, далеко выходящего за пределы возможных ошибок эксперимента.

Образование отрицательных ионов алкилбензолами<sup>40</sup> происходит в той же области энергии электронов, что и в случае бензола, отмечается только небольшое (до 0,3 эв) смещение максимумов эффективного выхода в сторону больших энергий по сравнению с максимумами выхода ионов бензола. Для втор- и трет-бутилбензола максимальные пики в масс-спектре ДЗЭ отвечают ионам  $C_7H^-$  и  $C_6H_5^-$  соответственно. Для остальных исследованных алкилбензолов наиболее вероятно образование ионов  $(M-H)^-$ .

Наличие алкильного заместителя меняет пути распада молекулярного иона: так, ионы  $C_5H_5^-$ ,  $C_5H_4^-$ ,  $C_4H_5^-$ ,  $C_4H_2^-$  присутствуют только в масс-спектрах ДЗЭ бензола и толуола, а в алкилзамещенных бензола уменьшается сечение образования ионов  $(M-H)^-$  и  $C_2H^-$ , уменьшается полный ионный ток в максимуме эффективного выхода ионов. Последнее утверждение несправедливо для втор-бутилбензола, где полный ионный ток возрастает вследствие большого сечения образования ионов  $C_7H^-$ , в 2,1 раза превышающего сечение образования ионов  $(M-H)^-$  бензола.

ДЗЭ молекулами некоторых монозамещенных бензола изучен в<sup>51</sup>; сечения образования ионов ДЗЭ  $\sim 10^{-19} \text{ см}^2$ , основные процессы диссоциации молекулярного иона совпадают с процессами диссоциации в алкилбензолах.

В молекулах  $C_6H_5X$  и  $C_6H_4XY$ , где X и Y — заместители, обладающие большим сродством к электрону, эффективные сечения процессов ДЗЭ возрастают на 2—3 порядка, причем наблюдается несколько резонансных пиков захвата электронов. В молекулах  $C_6H_5X$  (X=Cl, Br) первый пик ДЗЭ с образованием ионов  $X^-$  расположен при 0,6 эв, в молекуле иодобензола захват тепловых электронов молекулами приводит к появлению ионов  $I^-$ <sup>62-64</sup>.

В нитробензоле регистрируется долгоживущий ( $\tau = 40 \text{ мксек}$ ) молекулярный отрицательный ион (энергия электронов  $\sim 0 \text{ эв}$ )<sup>5</sup>. Первый пик

в интервале энергии электронов 1—2 эв представлен ионами  $\text{NO}_2^-$  ( $\sigma \sim 2 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ ) и ионами  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  ( $\sigma \sim 10^{-19} \text{ см}^2$ )<sup>64, 65</sup>. С максимумом выхода при энергии электронов 4 эв происходит образование следующих ионов ( $\sigma, \text{ см}^2$ ):  $\text{NO}_2^-$  ( $2 \cdot 10^{-16}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$  ( $3 \cdot 10^{-19}$ );  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$  ( $2,5 \cdot 10^{-18}$ );  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  ( $1,2 \cdot 10^{-18}$ );  $\text{CN}^-$  ( $1,3 \cdot 10^{-18}$ );  $\text{NO}^-$  ( $6 \cdot 10^{-20}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-$  ( $1,2 \cdot 10^{-18}$ );  $m/e$  43, 42, 41 ( $10^{-18} \text{ см}^2$ ). Кроме того, с максимумом при 5 эв располагаются пики ионов  $\text{O}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$  и  $m/e$  92, а при 7 эв —  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$  и  $(\text{M}-\text{H})^-$  (сечение порядка  $10^{-19} \text{ см}^2$ ).

Два резонансных пика ионов  $\text{NO}_2^-$  наблюдали в орто- и мета-нитротолуолах<sup>64</sup>. Интересно, что в *o*-нитротолуоле интенсивности двух пиков  $\text{NO}_2^-$  равны, в *m*-нитротолуоле интенсивность первого пика с максимумом при 1,1 эв составляет 0,15 интенсивности второго (максимум ~3,3 эв). В орто-изомере уменьшается энергия резонансных состояний на 0,3 эв. Распад по двум каналам молекулярных ионов *m*-хлорнитробензола и *m*-иоднитробензола с выходом ионов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  отмечен в работе<sup>66</sup>. В бензонитриле кроме молекулярного иона ( $\tau \sim 5 \text{ мксек}$ ) наблюдаются ионы  $\text{CN}^-$  (два пика) и пики ионов  $\text{C}_6\text{H}_4^-$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}^-$ .

#### 4. Конденсированные ароматические углеводороды

В нафталине, флуорене, антрацене и фенантрене единственный фрагментный ион образуется в результате отрыва одного атома водорода от молекулярного отрицательного иона. Максимумы КЭВ ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  нафталина и флуорена совпадают с максимумом эффективного выхода ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  бензола, но процесс ДЗЭ происходит в более широком интервале энергии электронов, чем процесс образования ионов  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  у бензола. Взаимодействие электронов с молекулами флуорена дает еще один процесс образования ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  с максимумом при 1,6 эв. Авторы работы<sup>67</sup> считают, что этот процесс соответствует образованию флуоренил-аниона.

Интересен факт различия спектров ДЗЭ антрацена и фенантрена. На кривой эффективного выхода ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  антрацена наблюдается перегиб, который у фенантрена выражен слабее. Кроме того, в антрацене наблюдается недиссоциативный захват электронов (с энергией, близкой к нулю). В результате образуется молекулярный отрицательный ион антрацена с конечным временем жизни относительно автонионизации ( $\tau = 21 \text{ мксек}$ ).

Сечение образования ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  антрацена и фенантрена ~ $10^{-17} \text{ см}^2$ , сечение недиссоциативного захвата электрона молекулами антрацена составляет  $10^{-16} \text{ см}^2$ . Это различие открывает возможность с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов обнаруживать примесь (до 0,5%) антрацена в других соединениях, в том числе и в фенантрене.

#### 5. Циклопентадиен и металлоцены

Молекулы циклопентадиена при взаимодействии с электронами теряют атом водорода, превращаясь в устойчивый анион  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ . Максимум этого процесса расположен при энергии электронов 2,05 эв<sup>41</sup>. При 8 эв наблюдается еще один резонансный процесс, проходящий с образованием ионов  $\text{C}_5\text{H}_5$  (3,6%),  $\text{C}_5\text{H}_4^-$  (1,6%),  $\text{C}_5\text{H}_3^-$  (1,2%),  $\text{C}_3\text{H}_3^-$  (11%) и  $\text{C}_2\text{H}^-$  (20,5%). Интенсивность пика  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  при 2,05 эв достигает 100%<sup>41</sup>.

При ДЗЭ молекулами ферроцена кобальтоцена, манганоцена и никелоцена<sup>68</sup> ионы  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  образуются в области энергии электронов 0,5—

1,0 эв, причем поперечное сечение их образования изменяется в широких пределах. Наименьшее сечение ( $3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ ) имеют ферроцен и кобальтоцен, в 25 раз большее сечение имеет никелецен и промежуточное сечение у манганоцена. Эффективное сечение образования ионов  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  относительно мало, сечение образования ионов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^-$  (при 0,7 эв) составляет  $1,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , а сечение недиссоциативного захвата тепловых электронов с образованием ионов  $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^-$  составляет  $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ .

Изучен ДЗЭ дициклопентадиендихлоридов типа  $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ . Во всех случаях наблюдалось образование молекулярных ионов при захвате тепловых электронов, причем отмечается тем большая вероятность образования ионов, чем тяжелее металл, входящий в комплекс<sup>69</sup>.

## 6. Пятичленные гетероциклы

Молекулы пятичленных гетероциклов при взаимодействии с электронами образуют отрицательные ионы в двух областях энергии электронов, причем масс-спектр каждой области содержит относительно большое число массовых линий<sup>41, 70</sup>. Исключение составляет пиррол, у которого в первой, низкоэнергетичной области энергии электронов наблюдаются только ионы  $(M-H)^-$ . Как видно из табл. 4, во второй области

ТАБЛИЦА 4  
Эффективный выход отрицательных ионов в двух резонансных пиках  
селенофена, тиофена, фурана и пиррола \*<sup>28,70,41</sup>

$X =$ Ионы	Se 4,9—5,3 эв	S 5,3—5,7 эв	O 5,5 эв	Se(II) 7,8— —8,1 эв	S(II) 8,3— —8,5 эв	O(II) 9,8— —10 эв	NH(II) 8,9—10,2 эв
$\text{XC}_4\text{H}_5^-$	220	144	53	2,1	79	8,7	160
$\text{XC}_2\text{H}_5^-$	100	100	80	336	650	19,3	81,5
$\text{XH}^-$	195	157	0,1	63	136	0,2	—
$\text{X}^-$	320	130	—	2400	87	—	—
$\text{C}_4\text{H}_5^-$	0,4	14,4	10	61	150	3	—
$\text{C}_3\text{H}_5^-$	—	—	22,2	—	11,5	3,7	153
$\text{C}_2\text{H}_5^-$	5,5	8,5	18,7	83	100	2,5	—

\* Интенсивности, равной 1, соответствует  $\sigma = 10^{-21} \text{ см}^2$ .

энергии электронов по сравнению с первой отмечается более глубокая фрагментация молекулярных ионов, растут относительные вероятности образования ионов с малым значением  $m/e$  при уменьшении выхода ионов  $(M-H)^-$ . Изотопный эффект в сечении образования ионов  $(M-H)^-$  тиофена во втором резонансном пике равен 12,1, а в первом пике — 1,4. Состояния ионов  $(M-H)^-$  как первой, так и второй резонансной области автоионизационные:  $\tau(\text{SC}_4\text{H}_5^-) = 240$  и  $220 \text{ мксек}$  соответственно.

Различия процессов диссоциации молекулярных отрицательных ионов первой и второй областей захвата электронов рассмотрены в<sup>26</sup> на примере  $\alpha$ -дейтерированных молекул тиофена и селенофена. Оказалось, что ионы  $(M-H)^-$  первого пика образуются отрывом как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -атомов водорода, причем вероятность элиминирования из  $\beta$ -положения в 3 раза выше. В процессе образования ионов  $\text{C}_2\text{H}_5^-$  вероятность отрыва  $\beta$ -атома водорода также в 3 раза больше, чем отрыва  $\alpha$ -атома водорода.

В молекуле тиофена каналы распада молекулярного иона с образованием  $(M-H)^-$  и  $\text{SC}_2\text{H}_5^-$  независимы в том смысле, что нет распада  $(M-H)^- \rightarrow \text{SC}_2\text{H}_5^-$ . Наблюдается изотопный эффект в сечении образо-

вания ионов  $(M-H)^-$ , однако на выход ионов  $SC_2H^-$  дейтерированием молекулы почти не влияет<sup>59</sup>. Ионы  $SH^-$  образуются почти исключительно в результате миграции атомов водорода из  $\beta$ -положения. Во втором пике образованию ионов  $(M-H)^-$  и  $SC_2H^-$  также соответствуют два процесса, связанных с отрывом атомов водорода из  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений, однако по сравнению с первым пиком вероятности обоих процессов примерно одинаковы.

Распад молекулярных ионов алкилтиофенов первого пика (максимумы выхода ионов  $\sim 5$  эв) почти подобен распаду молекулярного иона первого пика тиофена. Замещение мало влияет на пути распада молекулярного иона. Например, отрыв алкильных радикалов из  $\beta$ -положения более вероятен, чем отрыв  $\alpha$ -заместителей, соотношения относительных вероятностей образования ионов  $(M-H)^-$ ,  $H^-$ ,  $C_2H^-$ , в  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкилзамещенных тиофенах качественно легко интерпретируются на основе соотношений вероятностей различных путей диссоциации молекуляр-

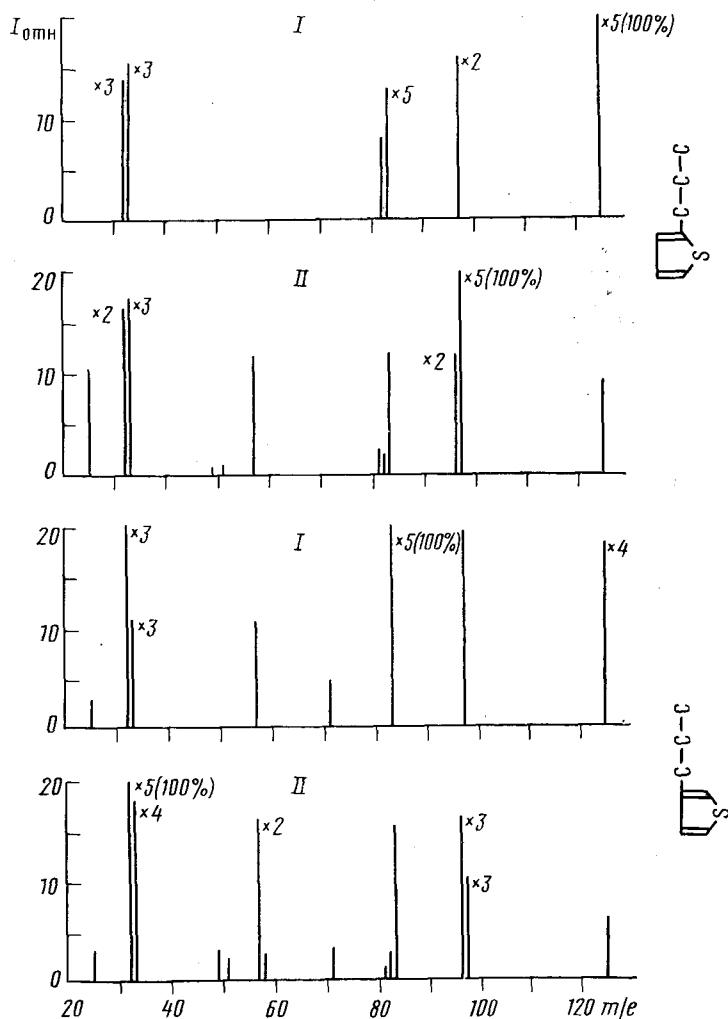
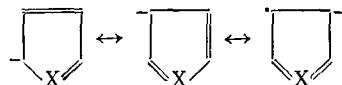


Рис. 5. Масс-спектры отрицательных ионов 2- и 3-пропилтиофена.  
I — первая область захвата электронов (энергия электронов  $\sim 5$  эв), II — вторая область, энергия электронов  $\sim 8$  эв

ногого иона тиофена. Во втором пике замещение оказывает более существенное влияние на распад молекулярных ионов, что проявляется в отсутствии соответствия вероятностей отдельных направлений диссоциации молекулярных ионов тиофена и алкилтиофенов (см. рис. 5).

Отмечая общее сходство процессов ДЗЭ молекулами пятичлененных гетероциклов, можно видеть, что наиболее близки процессы ДЗЭ молекулами селенофена и тиофена. В фуране отсутствует процесс образования ионов гетероатома ( $O^-$ ), хотя ионы  $O^-$  легко образуются при ДЗЭ кислородсодержащими соединениями, и интенсивность линии ионов  $OH^-$  невелика. Ионы  $NH^-$  в пирроле не наблюдаются вообще. Вакантные  $d$ -орбитали серы и селена позволяют в число структур молекулярного отрицательного иона включить структуры:



Эти структуры невозможны для фурана и пиррола. Вероятно, с ними связано образование ионов  $X^-$ ,  $XH^-$ ,  $XCH^-$ ,  $XC^-$ , которые характерны для тиофена и селенофена, но отсутствуют в спектрах ДЗЭ других пятичлененных гетероциклов.

Для индола и некоторых алкилиндолов ионы  $(M-H)^-$  единственные отрицательные ионы, которые удалось заметить. Распада бензольного кольца, как это было отмечено у конденсированных ароматических углеводородов, при захвате электронов не происходит. Максимумы эффективного выхода ионов  $(M-H)^-$  индола и 2,3,7- trimетилиндоля расположены при энергиях электронов 1,55 и 1,65 эВ соответственно. Введение заместителя к азоту, как, например в 1,2,3,7-тетраметилиндole и 1,7- trimетилениндole, ликвидирует этот низкоэнергетичный резонансный процесс образования ионов. На основании этого факта был сделан вывод <sup>11</sup>, что ионы  $(M-H)^-$  индола и 2,3,7-trиметилиндоля образуются в результате разрыва связи N—H.

## 7. Пиридины, N-окиси пиридинов

Рассеяние электронов молекулами пиридина выявляет два состояния короткоживущих молекулярных ионов при энергии электронов 1,2 и 1,6 эВ <sup>11</sup>, а по данным другой работы при 0,84 и 1,3 эВ <sup>56</sup>. Резонансы, по-видимому, относятся к типу одночастичных резонансов формы, соответствующих захвату электронов на вакантные  $\pi$ -орбитали молекулы. ДЗЭ молекулами пиридина и алкилпиридинов изучен в <sup>40</sup>; в отличие от бензола и алкилбензолов, два состояния молекулярных отрицательных ионов распадаются с образованием осколочных отрицательных ионов. Первый резонансный пик выхода ионов с максимумами выхода при  $\sim 4,5-4,6$  эВ представлен ионами  $NC_3^-$ ,  $C_2H^-$ ,  $C_2^-$  и в пиридine еще  $NC_5H_4^-$ . В масс-спектре второго пика (при  $\sim 8$  эВ) больше массовых линий, направления диссоциации соответствующего молекулярного иона во многом подобны направлениям диссоциации молекулярного иона бензола, отмечается только большая относительная вероятность образования ионов распадом кольца (ионов структур  $N^=CH-C\equiv CH$ ,  $N^=C=CH_2$ ).

Изотопный эффект в сечении образования ионов  $(M-H)^-$  пиридина во втором пике также близок к изотопному эффекту в бензоле  $\sigma(NC_5H_4^-)/\sigma(NC_5D_4^-)=6 \pm 0,5$ . В первом пике величина изотопного эффекта меньше ( $3,1 \pm 0,5$ ). Этот факт объясняется, по-видимому, меньшим средним временем жизни относительно автоионизации молекуляр-

ного иона пиридина при 8 эв, чем молекулярного иона пиридина при 4,5 эв энергии захватываемых электронов. Ионы  $(M-H)^-$  образуются в автоионизационном состоянии, причем  $\tau(NC_5H_4^-) = 60 \text{ мксек}$  (8 эв), а  $\tau(NC_5D_4^-) = 68 \text{ мксек}$  (8 эв), т. е. в противоположность случаю бензола отмечается возрастание  $\tau$  при дейтерозамещении<sup>60</sup>.

Авторами обзора<sup>72</sup> исследованы масс-спектры N-окисей пиридина и трех изомерных пиколинов. Атом кислорода оказывает существенное влияние на процессы диссоциативного захвата электронов, вызывая как появление новых возбужденных состояний молекулярных отрицательных ионов, так и изменение возможных каналов распада молекулярных ионов. По положению максимумов эффективного выхода ионов на шкале энергии электронов и по направлениям распада были выделены пять основных состояний возбужденных молекулярных ионов, обозначенные буквами  $a-e$ . Низкоэнергетическое состояние  $a$  представлено в спектре N-окиси пиридина линиями осколочных ионов  $(M-H)^-, NC_3H_3^-, NC_3H_2^-, NC_3^-$ . Относительные интенсивности пиков указанных ионов сравнительно невелики, а максимальная эффективность образования наблюдается при энергии электронов 0,2—0,5 эв.

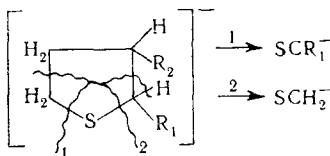
Распад молекулярных ионов состояния  $b$  сопровождается выбросом фрагмента  $C_2H_3$  (ионы  $m/e$  68). Максимум резонансного пика на кривой выхода ионов  $(M-C_2H_3)^-$  находится при 0,8 эв. Наиболее интенсивные пики в спектре N-окиси пиридина принадлежат ионам, образованным при диссоциации ионов состояния  $c$ , максимальный выход наблюдается при 3—3,2 эв. Распад молекулярных ионов этого состояния представлен пиками ионов  $(M-H)^-, (M-OH)^-, (M-OCH)^-, O^-$ ,  $OH^-$  и ионов с  $m/e$  64. Состояние  $d$  молекулярных ионов просматривается по кривым эффективного выхода ионов  $O^-$ , на которых имеются два плохо разрешенных пика. Первый из них (3,2 эв) соответствует состоянию  $c$ , второй (4 эв) свидетельствует о существовании еще одного состояния молекулярных ионов, распадающихся с выделением  $O^-$ . Распад молекулярных ионов высокоенергетического состояния  $e$  образует масс-спектр, богатый пиками, хотя относительные интенсивности их сравнительно невелики. Кроме чисто «пиридиновых» ионов  $NC_3H_2^-, NC_3H^-$ ,  $NC_2H_2^-, NC_2H^-$ ,  $C_2H^-$ , наблюдаются фрагменты  $(M-OH)^-, (M-CO)^-, (M-CO)^-, (M-CHO)^-, O^-$ ,  $OH^-$ , а также ионы с  $m/e$  41, 42, 49, 68, максимумы которых располагаются в области энергий электронов 8—9 эв. Замещение водорода метильной группой не вызывает образования новых состояний молекулярных отрицательных ионов. Происходит лишь некоторое перераспределение вероятностей различных каналов распада.

## 8. Сульфиды

Для рассматриваемых соединений определенный интерес представляет работа Санча и Шульца<sup>48</sup> по изучению молекул  $H_2S$  с помощью спектроскопии проходящих электронов. Согласно<sup>48</sup>, при энергии электронов 2 эв наблюдается резонанс формы (одночастичный резонанс), соответствующий захвату электронов молекулами  $H_2S$  на низшую незанятую орбиталь  $4a_1$ . Электронно-возбужденный фешбаховский резонанс с возбуждением электронов неподеленной пары атома серы происходит, когда энергия электронов достигает  $\sim 4$  эв, в области энергий электронов от 8 эв и выше обнаруживаются резонансные состояния  $H_2S^-$  с двумя ридберговскими электронами. Для таких состояний отрицательных ионов сверхматеринским состоянием является молекулярный положительный ион  $H_2S^+$ .

ДЗЭ молекулами большой группы алифатических сульфидов, дисульфидов и меркаптанов изучался в работах<sup>73-75</sup>. На рис. 2 представлены КЭВ отрицательных ионов диметилсульфида. Резонансные пики выхода ионов обозначены римскими цифрами в порядке возрастания энергии. Пик I представлен только ионами  $\text{SCH}_3^-$ , пик II — ионами  $\text{CH}_3^-$  и  $\text{S}^-$ . Если отнести пик I к одночастичному резонансу, а пик II — к электронно-возбужденному фешбаховскому резонансу с образованием молекулярного иона состояния  $(b_1)(b_1^+)^2 {}^2B_1$  (группа  $C_{2e}$ ,  $b_1$  — обиталь, занятая электронами неподеленной пары атома серы,  $a_1$  — первая вакантная орбиталь), то становится понятным отсутствие в пике II ионов  $\text{CH}_3^-$   $'A_1$ , так как ионы  $\text{SCH}_3^-$  (основное состояние  $'A$ , группа  $C_{3v}$ ) и радикал  $\text{CH}_3^-$  в основном состоянии  ${}^2A_{1g}$  не коррелируют с  $B_1$ -состоянием молекулярного иона. Пики (III) и (IV) диметилсульфида представлены ионами  $\text{S}^-$ ,  $\text{SCH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $(\text{M}-\text{H})^-$  и являются, по-видимому, результатом диссоциации резонансных состояний, соответствующих фешбаховским резонансом ридберговских состояний молекулы. В остальных исследованных диалкилсульфидах ДЗЭ происходит подобно ДЗЭ молекулами  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , только вместо пиков (III) и (IV) наблюдается один широкий резонансный пик (см. рис. 2).

В отличие от алифатических сульфидов масс-спектры отрицательных ионов ДЗЭ молекулами циклических сульфидов (тиофанов) содержат интенсивные линии ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$ ; относительный выход ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$  возрастает с ростом длины алкильного радикала. При энергии электронов 8 эв характерен распад по следующей схеме<sup>75</sup>:



Ионы, соответствующие одночастичному резонансу, не обнаружены, что вполне объясняется недостатком энергии для разрыва двух связей при добавлении электрона на разрыхляющую орбиталь S—C-связи.

Бензил- и фенилалкилсульфиды интересны тем, что в их структуру входит бензольное кольцо и связи S—C, так что ДЗЭ молекулами этих соединений можно сравнивать с аналогичными процессами в бензолах и алкилсульфидах. Изучен ДЗЭ молекулами метил-, этил- и пропилбензилсульфидов, а также молекулами метил-, этил-, пропил- и бутилфенилсульфидов<sup>51</sup>. В области энергии электронов 0—10 эв, как и в диалкилсульфидах, выделяются три пика ДЗЭ. Для бензилалкилсульфидов первый пик (одночастичный резонанс) характеризуется очень большим сечением образования ионов ( $\sigma \sim 10^{-15} \text{ см}^2$ ), во втором пике наблюдаются ионы  $\text{SR}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  (в бензилметилсульфиде) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ . Отсутствие ионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}^-$  во втором пике свидетельствует о том, что этот пик связан с возбуждением электронов неподеленной пары атома серы. Большое сечение образования ионов  $\text{SR}^-$  во втором пике ( $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ ) объясняется образованием бензильного радикала в состоянии  ${}^2B_1$ :  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SR})^- \xrightarrow{*} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 (\text{S}^-)$  ( ${}^2B_1$ ) +  $\text{SR}^-$  ( $'A_1$ ).

В третьем резонансном пике наблюдаются ионы  $(\text{M}-\text{H})^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{SR}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}^-$ .

Таким образом, бензольное кольцо в бензилалкилсульфидах не захватывает электроны, картина ДЗЭ целиком определяется молекуляр-

ными орбиталями связей S—C. По сравнению с диалкилсульфидами происходит увеличение сечений образования ионов. В фенилалкилсульфиках влияние бензольного кольца более существенно, поскольку наблюдаются процессы, характерные для ДЗЭ молекулами алкилбензолов (ионы  $C_2H^-$ ,  $C_4H^-$ ,  $C_5H_5S^-$ ,  $C_2H^-$  в третьем пике (рис. 6)).

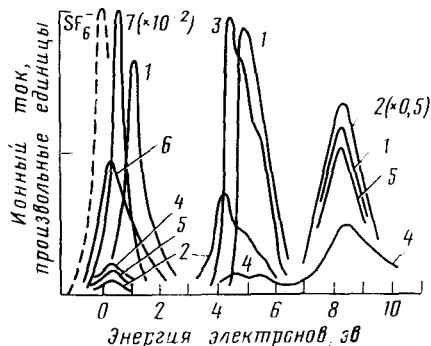


Рис. 6. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов. Метилфенилсульфид. 1— $S^-$ , 2— $SCH_3^-$ , 3— $CH_3^-$ , 4— $C_6H_5^-$ , 5— $SH^-$ , 6— $SC_2H^-$

Увеличение алкильного радикала делает масс-спектр ДЗЭ более «сульфидным». Так, в спектре бутилфенилсульфида только образование ионов  $C_2H^-$  указывает на наличие бензольного кольца. Остальные ионы образуются в результате процессов, аналогичных процессам фрагментации диалкил- и бензилалкилсульфидов.

Существование в фенилалкилсульфиках общей системы  $\pi$ -электронов кольца и электронов неподеленной пары атома серы во втором пике, как и следовало ожидать, приводит к появлению сложных по форме КЭВ ионов. Как видно из рис. 6, при этом происходит распад нескольких близко расположенных друг от друга состояний молекулярного иона, на КЭВ ионов появляются «горбы» и перегибы.

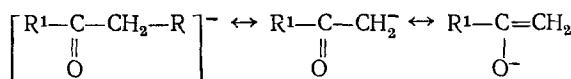
### 9. Карбонильные соединения

Изучение рассеяния моноэнергетических электронов на молекулах окси углерода показало существование нескольких фешбаховских резонансов в области энергии электронов 10—12,2 эВ<sup>76</sup> и одночастичного резонанса при 1,7 эВ<sup>77</sup>. Одночастичный резонанс наблюдался в ацетальдегиде (1,2 эВ), ацетоне (1,2 эВ), ацетофеноне (0,95 эВ), бензофеноне (0,75 эВ) и бензальдегиде (0,72 эВ)<sup>78</sup>. Одночастичный резонанс в ацетоне не сопровождается образованием отрицательных ионов. При взаимодействии молекул ацетона с электронами отрицательные ионы проявляются в виде широкого пика, образовавшегося в результате наложения нескольких резонансных пиков в интервале энергии электронов 7—11 эВ<sup>79, 80</sup>. В хлорацетоне образование ионов  $Cl^-$  энергетически возможно путем диссоциации одночастичного резонансного состояния. Максимум выхода ионов  $Cl^-$  расположен при 0,6 эВ.

Молекулы тексафторацетона образуют долгоживущие относительно автоионизации молекулярные отрицательные ионы ( $\tau > 10^{-6}$  сек) захватом тепловых электронов. Как видно, введение атомов фтора понижает энергию  $\pi$ -орбитали карбонильной группы настолько, что средство молекулы к электрону становится положительным.

Основными процессами возникновения отрицательных ионов в молекулах альдегидов и кетонов являются разрыв связи C—C в  $\beta$ -положении относительно карбонильной группы, а также образование ионов гомоло-

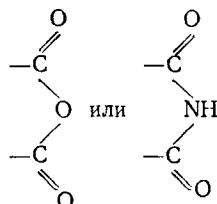
гического ряда типа  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{O}^- (m/e 41)$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}^- (m/e 55)$  и т. д.



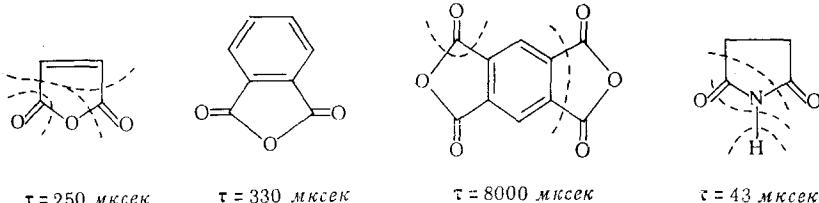
Кроме того, отмечено образование ионов  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  (с перегруппировкой связей), углеводородных ионов  $\text{CH}_2=\text{CH}^- (m/e 27)$  и ионов  $\text{R}^1-\text{CO}^-^{80}$ .

Купер и Комптон<sup>81</sup> в уксусном ангидриде и в перекиси ацетила наблюдали по два резонансных пика выхода ионов. Первый резонансный пик представлен ионами  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (максимум выхода ионов при ~1 эв для уксусного ангидрида и ~0 эв для перекиси ацетила), второй пик — ионами  $\text{CH}_3^-$  (максимум выхода при ~7 эв) и  $\text{O}^-$  (максимум при ~6,6 эв) соответственно.

В этой же работе исследован захват электронов молекулами, содержащими конфигурацию

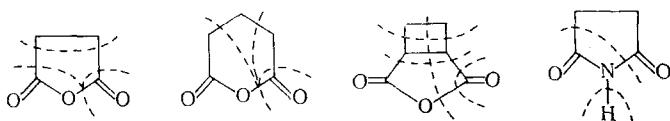


как часть пяти- или шестичленных колец. Для ненасыщенных соединений характерен захват тепловых электронов с образованием долгожи-



вущих молекулярных ионов. (Среднее время жизни относительно выбро-са электрона приведено выше под структурными формулами соответствующих молекул).

В насыщенных соединениях

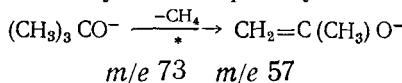


отмечается образование только короткоживущих молекулярных ионов.

Наиболее вероятным процессом диссоциации молекулярных отрица-тельных ионов для перечисленных соединений является выброс  $\text{CO}$  с образованием метастабильных относительного отщепления электрона ионов  $\text{RCO}_2^-*$ . Наблюдаются, кроме того, метастабильные относительно выброса электрона ионы  $\text{CO}_2^-*$ , а также ионы  $\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}^-$ ,  $\text{CO}^-$  и дру-гие, соответствующие распадам молекулярных ионов по направлениям, указанным пунктирными линиями на структурных формулах молекул. Исследовались также процессы ДЗЭ молекулами кетена<sup>82</sup> и формаль-дегида<sup>83</sup>.

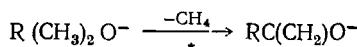
## 10. Перекиси

Масс-спектры *трет*-бутила и гидроперекиси *трет*-бутила почти идентичны<sup>84</sup>. В области энергии электронов 0—3 эв наблюдаются ионы  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$  (100%),  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^-$  (13%),  $\text{CH}_3^-$  (0,1%) и пик метастабильного иона, соответствующий переходу:

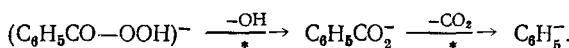


Авторы считают, что ионы с *m/e* 73 образуются прямым захватом электронов *трет*-бутоксильными радикалами, возникающими в ионизационной камере при термолизе соединений.

В работах<sup>85, 86</sup> исследовалася ДЗЭ молекулами  $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_{10}\text{H}_7$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$ . Основным процессом для всех исследованных соединений при захвате электронов низкой энергии является образование ионов  $(\text{M}-\text{OH})^-$ , причем ионы  $(\text{M}-\text{OH})^-$  образуются в автоионизационном, т. е. в возбужденном состоянии со средним временем жизни относительно автоотщепления электрона  $\sim 10^{-3}$  сек. В масс-спектрах имеется пик метастабильного иона, соответствующий переходу



а в масс-спектре  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{OH}$  наблюдаются переходы:



## 11. Нитросоединения, нитриты, нитрилы

Захват электронов молекулами нитрометана посвящено относительно большое количество работ<sup>65, 87—90</sup>. Согласно<sup>90</sup>, в нитрометане происходит образование шести резонансных состояний молекулярного отрицательного иона, которые диссоциируют с образованием осколочных отрицательных ионов. В табл. 5 приведены только ионы первичных

ТАБЛИЦА 5

**Отрицательные ионы из нитрометана. Относительная интенсивность ионов  $\text{NO}_2^-$  при 0,6 эв принята за 10 000**

Энергия электронов, эв	Ион	Относительная интенсивность	Энергия электронов, эв	Ион	Относительная интенсивность
0,6	$\text{NO}_2^-$	10 000	7,8—7,9 8,3	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	37,5
	$\text{CH}_2\text{NO}^-$	5		$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	25
	$\text{CNO}^-$	10		$\text{NO}^-$	2,5
	$\text{CN}^-$	10		$\text{CNO}^-$	10
	$\text{OH}^-$	50		$\text{OH}^-$	37,5
	$\text{CH}_3^-$	2,5		$\text{CN}^-$	10
3,7	$\text{O}^-$	250			
	$\text{OH}^-$	—			
5,6					

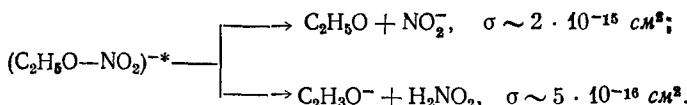
процессов захвата электронов, однако наряду с ними замечены ионы  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$  и  $\text{CHNO}_2^-$ , происходящие от вторичной реакции ионов  $\text{O}^-$  с молекулами нитрометана, а также ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_2\text{NO}^-$ , возникающие в результате ионно-молекулярной реакции с участием  $\text{NO}_2^-$ .

В нитроэтане<sup>65</sup> по сравнению с нитрометаном отмечается несколько меньший выход отрицательных ионов и максимумы КЭВ ионов свинуты

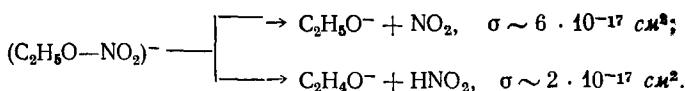
на несколько десятых электронвольта в сторону больших энергий.

Для нитритов <sup>65, 91</sup> характерно большое сечение образования ионов ( $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$ ) при захвате тепловых электронов по реакции:  $(\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O})^- \rightarrow \text{RO}^- + \text{NO}$  ( $\text{R}$  — алкильный радикал). Эффективное сечение процесса уменьшается с ростом алкильной цепи. Происходит также образование ионов  $\text{NO}^-$  и  $\text{NOH}^-$ .

В этилнитрате также легко разрывается связь  $\text{O}-\text{NO}_2$  при захвате молекулой электрона с энергией, близкой к нулю:



К процессу разрыва связи  $\text{O}-\text{NO}_2$  относят также реакции:



Были получены КЭВ ионов  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CHCN}^-$ ,  $\text{CHN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}^-$  из  $\text{CH}_3\text{CN}^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}^-$ <sup>38</sup>, зарегистрированы резонансные пики выхода отрицательных ионов и их относительная интенсивность при взаимодействии электронов с молекулами азобисизобутиронитрила <sup>92</sup> и цианнорборнена <sup>50</sup>.

## 12. Особенности образования отрицательных ионов

В заключение проведем общее сравнение масс-спектров ДЗЭ с масс-спектрами положительных ионов, отметив наиболее существенные особенности резонансных процессов.

Одной из характерных черт ДЗЭ молекулами является резкая зависимость эффективных сечений образования ионов от природы входящих в молекулу функциональных групп. Эффективные сечения образования ионов, например, в бензил- и фенилалкилсульфидах, нитратах и гидроперекисях достигают величины  $10^{-14}$ — $10^{-15} \text{ см}^2$  (колебательно-возбужденные фешбаховские резонансы и резонансы формы); в олефинах и алкилбензолах сечения образования отрицательных ионов не превышают величины  $10^{-19} \text{ см}^2$  (электронно-возбужденные фешбаховские резонансы) \*. В масс-спектрометрии положительных ионов таких резких скачков сечений полной ионизации не наблюдается.

В отличие от процессов образования положительных ионов, когда большинство осколков (фрагментов) молекулы может нести положительный заряд, добавочный электрон способны удерживать только такие фрагменты, у которых величина сродства к электрону является положительной величиной. Например, в азотсодержащих соединениях исключаются процессы образования ионов  $\text{N}^-$ , так как сродство к электрону у атома азота отрицательное; по-видимому, по этой же причине не происходит образования ионов  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ , хотя отрыв радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$  наблюдается при ДЗЭ молекулами, содержащими алкильные цепи. Несомненно, малое число линий в масс-спектрах ДЗЭ по сравнению с масс-спектрами положительных ионов во многом обусловлено тем, что не все возможные каналы распада молекулярного отрицательного иона приводят к фрагментам с положительным сродством к электрону. Однако

\* Различия эффективных сечений выхода ионов могут использоваться при решении некоторых задач определения микропримесей одного вещества в другом <sup>93</sup>.

существование нескольких резонансных состояний молекулярных ионов до некоторой степени компенсирует малолинейчатость масс-спектров ДЗЭ. Во многих случаях можно говорить о нескольких масс-спектрах ДЗЭ молекулами данного вещества по числу наблюдаемых резонансов.

Процессы ДЗЭ молекулами через электронно-возбужденные фешбаховские резонансы происходит обычно с большой избыточной энергией, что предполагает образование осколочных ионов в колебательно-возбужденных состояниях. При этом диссоциация молекулярных ионов протекает по таким направлениям, которые приводят к образованию осколочных ионов с энергией колебательного возбуждения меньше некоторой критической величины, так как большая энергия колебательного возбуждения осколочного иона может вызвать как его дальнейшую диссоциацию, так и выброс добавочного электрона за время  $\tau < 1 \text{ мксек}$  (ионы с  $\tau < 1 \text{ мксек}$  не регистрируются масс-спектрометром). Часто оказывается, что образование отрицательных ионов энергетически менее выгодных структур предпочтительнее именно вследствие меньшей энергии их колебательного возбуждения<sup>94</sup>. Отметим, что в масс-спектрометрии положительных ионов стабильность образующихся осколков играет важную роль в определении преимущественного направления диссоциации, причем под стабильностью продуктов распада понимают главным образом энергетически выгодные структуры иона и нейтральных фрагментов.

Конечное время жизни молекулярных отрицательных ионов относительно автоотщепления электрона накладывает ограничение на возможные процессы диссоциации молекулярных ионов. Это приводит к уменьшению вклада перегруппировочных процессов, для протекания которых требуется время, сравнимое со временем процесса автоотщепления электрона. Вследствие этого осколочные отрицательные ионы при ДЗЭ молекулами образуются почти исключительно при простом разрыве связей в молекулярном ионе<sup>86, 94, 95</sup>.

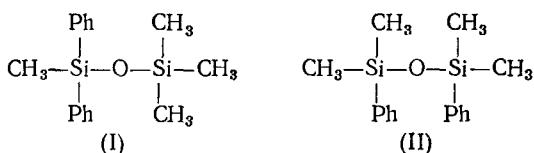
Масс-спектры ДЗЭ структурных изомеров поэтому резко отличаются друг от друга. В то же время из-за интенсивного протекания перегруппировочных процессов масс-спектры положительных ионов структурных изомеров либо полностью совпадают, либо различаются незначительно. (См., например, рис. 4 — масс-спектры ДЗЭ и масс-спектры положительных ионов полиенов, и рис. 5 — масс-спектры ДЗЭ двух изомеров пропилбензола). Приведем еще один пример, иллюстрирующий описываемую особенность масс-спектров ДЗЭ<sup>86</sup>.

В процессе работы по синтезу мономеров были получены два изомера с молекулярным весом 286, состав которых  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (определен по данным элементарного анализа, по инфракрасным спектрам и масс-спектрам положительных ионов). Однако масс-спектры положительных ионов ничего не говорят о структуре изомеров, так как для двух

ТАБЛИЦА 6  
Масс-спектры ДЗЭ изомеров (I) и (II)

$m/e$	Относительная интенсивность		$m/e$	Относительная интенсивность		$m/e$	Относительная интенсивность	
	I	II		I	II		I	II
285	100	8,0	211	13,0	—	135	—	2,0
269	25,0	6,0	207	60,0	100	89	32,0	5,0
213	13,0	—	151	—	7,5	73	16,0	2,4

выделенных образцов они оказались практически идентичными. Из масс-спектров ДЗЭ этих образцов (см. табл. 6) легко построить структуры молекул (I) и (II):



Высокая чувствительность масс-спектров ДЗЭ к изменению строения молекул следует из условий диссоциации материнского молекулярного иона. Поэтому можно считать, что идентификация структуры изомеров является возможной областью практического применения масс-спектрометрии ДЗЭ.

#### **IV. ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАДАЧ**

## 1. Регистрация свободных радикалов в газовой фазе

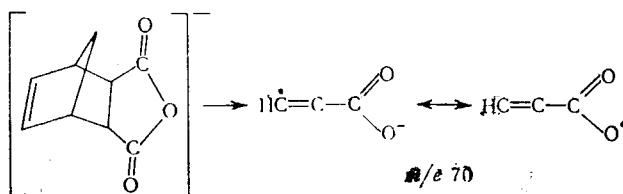
Иминоксильные радикалы (ди-*трет*-бутилиминоксил и 2,2,6,6-тетраметилпицеридиниминоксил-1) при захвате тепловых электронов образуют молекулярные отрицательные ионы с  $\tau = 16$  и 21 мксек соответственно, эффективное сечение процесса  $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ .

Масс-спектрометрия положительных ионов не позволяет регистрировать иминоксильные радикалы, так как в спектрах этих соединений отсутствуют характеристичные фрагменты, и при наличии примесей невозможно выделить спектр, отвечающий радикалу<sup>96</sup>. (Способ регистрации радикалов по спектрам ЭПР применим только для жидкой фазы.) Регистрация иминоксильных радикалов по пикам молекулярных отрицательных ионов свободна от проблемы «фона» и наложения пиков от примесей, так как вероятность совпадения резонансных пиков выхода ионов для радикала и молекул примеси с одновременным совпадением массовых чисел ионов очень мала<sup>92, 97</sup>.

## 2. Масс-спектрометрия ДЗЭ и стереоизомерия органических соединений

Исследование спектров эндо- и экзо-6-цианнорборненов и эндо- и экзо-норборнендикарбоновых кислот показало, что имеющиеся различия в спектрах могут быть использованы для идентификации стереоизомеров производных норборнена и родственных ему бициклических соединений.

Так, эффективный выход ионов  $m/e$  70 для эндо-норборнендикарбоновой кислоты достигает максимума при энергии электронов 6 эВ, а в экзо-изомере максимум расположен при 4,7 эВ. Это означает, что для обеих молекул существует два резонансных процесса образования ионов  $(\text{H}_2\text{H}_2\text{CO}_2)^-$  с  $m/e$  70 с максимумами выхода при 6 и 4,7 эВ, однако соотношения вероятностей этих процессов различны. Это же относится и к процессам образования ионов  $m/e$  52, 91, 103<sup>95</sup>.



Как известно<sup>98</sup>, эфедрин и  $\psi$ -эфедрин преимущественно существуют в виде конформеров (I) и (II) соответственно. Было показано<sup>99</sup>, что значительные отличия в относительных интенсивностях пиков ионов обоих изомеров наблюдаются только для некоторых массовых линий. На рис. 7 показана зависимость полных токов отрицательных ионов (I) и (II) от энергии электронов. Таким образом, стереохимические различия не приводят к появлению новых резонансных состояний системы молекула —

электрон. Однако изменяются абсолютные значения эффективного сечения захвата электронов во всех резонансных пиках, кроме второго, обусловленного ионами ( $M-H^-$ ).

В резонансных пиках 1 и 3 сечения образования отрицательных ионов эфедрина несколько ниже, а в пике 4 почти в два раза выше, чем в молекуле  $\psi$ -эфедрина.

Для эфедрина характерно увеличение относительной вероятности образования ионов  $m/e$  146, 133 и 117, тогда как в  $\psi$ -эфедрине возрастает

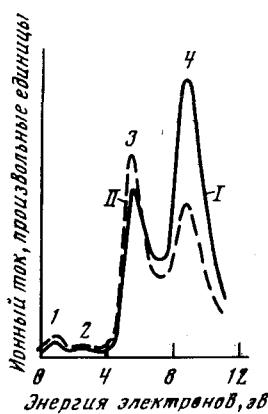
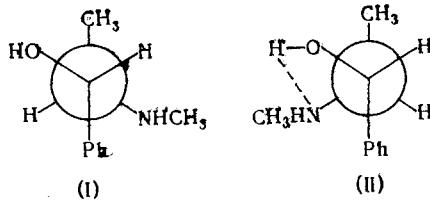


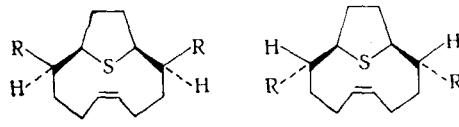
Рис. 7. Зависимость полного тока ионов от энергии электронов. (I) — эфедрин, (II) —  $\psi$ -эфедрин



доля ионов  $m/e$  17 и 30. Характер кривых эффективного выхода ионов для эфедрина и  $\psi$ -эфедрина резко отличается в области энергии электронов  $\sim 6,5$  эВ. Целый ряд других достаточно существенных различий спектров эфедрина и  $\psi$ -эфедрина рассмотрен в работе<sup>97</sup>. Следует отметить, что масс-спектры положительных ионов изомеров, полученные в стандартных условиях, практически идентичны.

При изучении стереохимии производных 13-тиабицикло [8.2.1]цикло-5-тридецена было показано, что при  $R=H$  не наблюдается появления новых по сравнению с диалкилифантами состояний молекулярного отрицательного иона. Введение двух ацетоксигрупп ( $R=OAc$ ) резко меняет картину. В частности, обнаруживаются ионы  $m/e$  119, которым можно приписать брутто-формулу  $(OCOCH_3)_2H^-$ . Поскольку в масс-спектре ДЗЭ отсутствуют пики метастабильных ионов и перегруппировочных ионов, был сделан вывод<sup>100</sup>, что время существования молекулярных отрицательных ионов в возбужденном состоянии невелико. С этой точки зрения образование ионов  $m/e$  119 свидетельствует о близости пространственного расположения ацетоксильных групп в молекуле диацетата тиабицикло. Заметим, что в спектрах тиабициклоанов ( $R=OCH_3, NO_2$ ) также обнаружаются ионы типа  $(R_2H)^-$ . Эти результаты послужили

одним из доказательств *цикло*-расположения заместителей в молекулах 2,9-дизамещенных производных 13-тиабицикло[8.2.1]-*цикло*-5-тридецена.



\*      \*

Приведенные в обзоре данные по масс-спектрам отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов молекулами органических соединений охватывают немногим больше сотни индивидуальных соединений, относящихся к 10—15 классам, что неизмеримо меньше данных по масс-спектрам положительных ионов. Поэтому неудивительно, что в настоящее время существует много нерешенных вопросов, касающихся механизма процессов диссоциации при захвате электронов молекулами. Необходимость дальнейших работ, затрагивающих такие проблемы, как, например, структура ионов и нейтральных осколков при ДЗЭ молекулами, внутренняя энергия возбуждения образующихся ионов, классификация резонансных состояний системы молекула — электрон, неоспорима.

Тем не менее, представленный материал, по нашему мнению, свидетельствует о том, что и сейчас можно говорить о масс-спектрометрии отрицательных ионов ДЗЭ как о методе, который может быть полезен при решении некоторых специфических задач в органической химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Taylor, G. V. Nazaroff, A. Golebiewski, J. Chem. Phys., 45, 2872 (1966).
2. J. N. Bardsley, A. Herzenberg, F. Mandl, Proc. Phys. Soc., 89, 305 (1966).
3. T. E. O'Malley, Phys. Rev., 150, 14 (1966).
4. J. N. Bardsley, F. Mandl, Rept. Progr. Phys., 31, 471 (1968).
5. M. Krauss, F. H. Mies, Phys. Rev., 1, 1592 (1970).
6. H. S. Taylor, Adv. in Chem. Phys., 18, 91 (1970).
7. S. Trajmar, J. K. Rice, A. Kupperman, Adv. in Chem. Phys., 18, 15 (1970).
8. R. E. Fox, W. M. Hickam, T. Kjeldaas, D. J. Grove, Phys. Rev., 84, 859 (1951).
9. Г. Клутье, Х. Шифф, Успехи масс-спектрометрии, ИЛ, 1963, стр. 467.
10. R. N. Compton, J. A. Stockdale, P. D. Reinhardt, Phys. Rev., 180, 111 (1969).
11. В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, Депонировано в ВИНИТИ, № 5188 — 72 Деп., Уфа (1972).
12. И. Мак-Даниэль, Процессы столкновений в ионизованных газах, «Мир», М., 1967.
13. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, Атомиздат, М., 1968.
14. C. E. Melton, Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions, Marcel Dekker, N.-Y., 1970.
15. L. G. Christophorou, Atomic and Molecular Radiation Physics, Wiley Interscience, London, 1971.
16. L. G. Christophorou, Radiation Chemie, Budapest, 1972, p. 123.
17. R. S. Berry, Chem. Rev., 69, 533 (1969).
18. R. T. Aplin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 87, 3180 (1965).
19. R. M. White, H. J. Skec, Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Phys., 3, 339 (1969).
20. W. W. Paudler, S. A. Humphrey, Org. Mass. Spectrom., 4, 513 (1970).
21. J. T. Larkins, M. Nicholson, F. E. Saafeld, Там же, 5, 265 (1971).
22. J. H. Bowie, B. Nussey, Там же, 6, 429 (1972).
23. R. G. Alexander, D. B. Bigley, J. F. J. Fodd, Там же, 7, 643 (1973).
24. A. J. Blackman, J. H. Bowie, Austr. Journ. Chem., 25, 1335 (1972).
25. M. V. Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümler, Elektroonenanlagerungs-Massenspektrographie organischen Substanzen, Springer-Verlag, Berlin, 1971.
26. И. И. Фурлей, Кандид. диссерт., Ин-т. химии БФАН ССР, Уфа, 1971.
27. Y. N. Demkov, Phys. Letters, 15, 235 (1965).
28. J. C. Y. Chen, J. L. Peacher, Phys. Rev., 163, 103 (1967).

29. F. Fiquet-Fayard, J. P. Ziesel, R. Azrai, J. Chiari J. Chem. Phys., 56, 2540 (1972).
30. В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев, И. И. Фурлей, Теор. и эксп. химия, 9, 99 (1973).
31. E. L. Spotz, W. A. Seitz, J. L. Franklin, J. Chem. Phys., 51, 5142 (1969).
32. J. J. De Corpo, J. L. Franklin, Там же, 54, 1885 (1971).
33. J. L. Franklin, P. W. Hiertl, D. A. Whan, Там же, 47, 3148 (1967).
34. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии, «Химия», Ленинград, 1972.
35. В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. эксп., 1969, № 4, 224.
36. В. А. Мазунов, И. И. Фурлей, В. С. Фалько, В. И. Хвостенко, Там же, 1974, № 1, 249.
37. R. Locht, Bull. Classe sci., acad. roy. Belg., 56, 788 (1970).
38. S. Tsuda, A. Yokohata, T. Umaba, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1486 (1971).
39. V. Trepka, H. Newert, Z. Naturforsch., 18, 1295 (1963).
40. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, И. Х. Аминев, Химия высоких энергий, 3, 502 (1969).
41. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, А. Н. Кост, В. А. Будылин, Л. Г. Юдин, ДАН, 189, 817 (1969).
42. A. di Domenico, P. W. Harland, J. L. Franklin, J. Chem. Phys., 56, 5299 (1972).
43. L. G. Smith, Phys. Rev., 51, 263 (1937).
44. R. Locht, Momigny, Chem. Phys. Letters, 6, 273 (1970).
45. T. E. Sharp, J. T. Dowell, J. Chem. Phys., 46, 1530 (1967).
46. T. F. O'Malley Там же, 47, 5457 (1967).
47. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
48. L. Sanche, G. J. Schulz, J. Chem. Phys., 58, 479 (1973).
49. И. Х. Аминев, Кандид. диссерт. Ин-т химии БФАН СССР, Уфа, 1971.
50. В. И. Хвостенко, В. С. Фалько, В. П. Юрьев, И. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, Тезисы докладов Сибирского совещания по спектроскопии, часть II, Иркутск, 1972, стр. 171.
51. В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев, В. С. Фалько, В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, Теор. и эксп. химия, 9, 519 (1973).
52. В. И. Хвостенко, В. П. Юрьев, И. Х. Аминев, Г. А. Толстиков, С. Р. Рафиков, ДАН, 202, 861 (1972).
53. D. Azria, F. Fiquet-Fayard, J. Phys. Paris, 33, 663 (1972).
54. T. Sugiura, T. Seguchi, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2992 (1967).
55. M. J. Hubin-Franskin, J. E. Collin, J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 5, 163 (1970).
56. M. N. Pisani, L. G. Christophorou, J. G. Carter, D. L. Mc. Corkle, J. Chem. Phys., 58, 2110 (1973).
57. A. F. Gaines, F. M. Page, Trans. Far. Soc., 59, 1266 (1963).
58. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, М., 1962.
59. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, И. Х. Аминев, В. А. Мазунов, Химия высоких энергий, 7, 537 (1973).
60. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, В. А. Мазунов, С. Р. Рафиков, ДАН, 213, 1364 (1973).
61. J. A. D. Stokdale, R. N. Compton, P. W. Reinhardt, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 4, 401 (1970).
62. J. A. D. Stokdale, G. S. Hurst, J. Chem. Phys., 41, 255 (1964).
63. W. E. Wenturth, R. S. Becker, R. Tung, J. Phys. Chem., 71, 1652 (1967).
64. L. G. Christophorou, R. N. Compton, G. S. Hurst, R. W. Reinhardt, J. Chem. Phys., 45, 536 (1966).
65. K. Jäger, A. Henglein, Z. Naturforsch., 22a, 700 (1967).
66. J. T. Naff, R. N. Compton, C. D. Cooper, J. Chem. Phys., 54, 212 (1971).
67. И. Х. Аминев, В. И. Хвостенко, В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1885.
68. G. M. Begun, R. N. Compton, J. Chem. Phys., 58, 2271 (1973).
69. J. J. Dillard, Inorg. Chem., 8, 2148 (1969).
70. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, Теор. и эксп. химия, 4, 816 (1968).
71. R. N. Huebner, R. N. Compton, H. S. Schweinler, Chem. Phys. Letters, 2, 407 (1968).
72. В. С. Фалько, У. М. Джемилев, В. И. Хвостенко, Г. А. Толстиков, ХГС, 1974, 661.
73. K. Jäger, A. Henglein, Z. Naturforsch., 21a, 1275 (1966).
74. В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев, И. И. Фурлей, Теор. и эксп. химия, 9, 99 (1973).
75. И. Х. Аминев, В. И. Хвостенко, ХГС, 1971, 1631.
76. J. Mazeau, F. Gresteau, G. Jokes, J. Reinhardt, R. J. Hall, J. Phys., B: Atom and Molec. Phys., 5, 1890 (1972).
77. G. J. Schulz, Phys. Rev., 135, A 988, 94 (1964).
78. W. T. Naff, R. N. Compton, C. D. Cooper, J. Chem. Phys., 57, 1303 (1972).
79. F. H. Dorman, Там же, 44, 3856 (1966).
80. И. Х. Аминев, В. И. Хвостенко, Деп. в ВИНИТИ, № 3642—71 Деп., Уфа (1971).

81. C. D. Cooper, R. N. Compton, J. Chem. Phys., 59, 3550 (1973).
82. J. E. Collin, R. Locht, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3, 465 (1970).
83. M. Tronc, R. Azria, C. r. Série C., 1972, 1459.
84. Р. Г. Костяновский, В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, А. П. Плешкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 584.
85. И. И. Фурлей, В. П. Юрьев, В. С. Фалько, В. И. Хвостенко, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, Изв. АН СССР, сер. хим. 1975, 1864.
86. В. И. Хвостенко, Докт. диссерт., Ин-т. химии БФАН СССР, Уфа, 1974.
87. A. Henglein, G. A. Muccini, J. Chem. Phys., 31, 1426 (1959).
88. S. Tsuda, A. Yokohata, M. Kawai, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 607 (1969).
89. S. Tsuda, A. A. Yokohata, M. Kawai, Там же, 42, 1515 (1969).
90. A. di Domenico, J. L. Franklin, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 9, 171 (1972).
91. Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, И. И. Фурлей, В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, А. М. Хатченко, ДАН, 207, 905 (1972).
92. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, В. А. Мазунов, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 680.
93. В. Д. Гришин, Тезисы докладов Второй Всесоюзной конф. по масс-спектрометрии, «Наука», Ленинград, 1974, стр. 277.
94. В. И. Хвостенко, С. Р. Рафиков, ДАН 220, 892 (1975).
95. В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев, В. С. Фалько, В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, Тезисы докладов Второй Всесоюзн. конф. по масс-спектрометрии, «Наука», Ленинград, 1974, стр. 148.
96. Р. Г. Костяновский, Х. Хафизов, ДАН, 168, 115 (1971).
97. Р. Г. Костяновский, В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, В. А. Мазунов, Х. Хафизов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1687.
98. T. Kaigawa, Bull. Soc. Chem. Japan, 29, 479 (1956).
99. В. И. Хвостенко, В. А. Мазунов, И. И. Фурлей, В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, ЖОХ, 44, 146 (1974).
100. А. Ш. Султанов, Н. Н. Новицкая, В. И. Хвостенко, Г. А. Толстиков, С. Р. Рафиков, ДАН, 211, 866 (1973).

Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа