

УДК 547.741

© 1991 г.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Тахистов В. В., Родин А. А., Максимова Б. Н.

Обобщены закономерности формирования масс-спектров галогенсодержащих соединений. Рассмотрены все типы процессов с участием галогенов; материал представлен по типам фрагментации.

Библиография — 192 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2143
II. Масс-спектрометрия электронного удара	2143
III. Масс-спектрометрия отрицательных ионов	2155
IV. Масс-спектрометрия химической ионизации и других методов ионизации	2157
V. Аналитические аспекты масс-спектрометрии галогенсодержащих соединений	2160

I. ВВЕДЕНИЕ

Галогенсодержащие соединения часто (за исключением чисто лабораторных синтетических объектов) находятся в составе сложных смесей, поэтому их идентификация и определение их структуры, в основном, проводятся методами масс-спектрометрии, как наиболее информативными и особо эффективными в сочетании с хроматографическими методами разделения. Отсюда очевидна необходимость выявления общих закономерностей формирования масс-спектров галогенсодержащих соединений. Эти сведения, как правило, разбросаны по многочисленным статьям, за исключением публикаций [1–7], в которых рассмотрена лишь незначительная часть проблем, связанных с интерпретацией масс-спектров галогенсодержащих органических соединений.

В обзоре в отличие от традиционных подходов рассматриваются не классы галогенсодержащих соединений, а все типы процессов с участием галогенов.

Представление материалов по типам фрагментации позволило авторам рассмотреть термохимический подход к интерпретации масс-спектров. Этот подход проводится через всю статью как при рассмотрении простого разрыва связи, так и при анализе интенсивностей пиков молекулярных ионов, в том числе приемов стабилизации молекулярного иона. Источником органических соединений в объектах окружающей среды, как сейчас установлено, является, в основном, человеческая деятельность, а также в существенно меньшей степени природные хлор-, бром- и иодсодержащие соединения растительного (включая нефть) и животного происхождения, поэтому мы считаем необходимым рассмотреть в отдельной главе аналитические аспекты масс-спектрометрии галогенсодержащих соединений.

II. МАСС-СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

1. Положительные ионы

Одно из направлений фрагментации органических моногалогенсодержащих соединений RCH_2X под действием электронного удара (ЭУ) приводит к ионам типа $\overset{+}{\text{CH}_2}-\overset{+}{\text{X}} \leftrightarrow \text{CH}_2-\overset{+}{\text{X}}$, так же как и с другими электроно-

Таблица 1

Термохимические характеристики (в эВ) процессов фрагментации этилгалогенидов C_2H_5X ($C_2H_5^+ + X$; $\dot{C}H_2X + CH_3$; $CH_3\dot{C}HX + H$; $C_2H_4^+ + HX$)

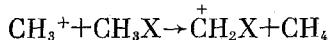
Соединение (M)	ПИ(M)		ПП		E _{кр}		ПИ		ПП		E _{кр}	
	$C_2H_5^+$		$\dot{C}H_2X$		$CH_3\dot{C}HX$		$C_2H_4^+$					
C_2H_5F	12,0	12,89	0,89	12,84	0,84	11,99	0	10,93	0	10,93	0	0
C_2H_5Cl	11,0	11,78	0,78	12,51	1,51	11,97	0,97	11,25	0,25	11,25	0,25	0,25
C_2H_5Br	10,3	11,17	0,87	12,40	2,10	11,95	1,65	11,32	1,02	11,32	1,02	1,02
C_2H_5I	9,34	10,56	1,22	12,31	2,97	12,24	2,90	11,42	1,22	11,42	1,22	1,22

Таблица 2

Интенсивности пиков характеристических ионов в масс-спектрах C_2H_5X при 70 эВ (в % от полного ионного тока) [9]

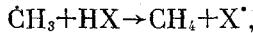
Соединение	M^+	$C_2H_5^+$	$CH_3\dot{C}HX$	$\dot{C}H_2X$	$C_2H_4^+$
C_2H_5F	5,8	4,1	50,8	13,6	3,4
C_2H_5Cl	28,8	15,7	1,7	7,6	21,4
C_2H_5Br	49,6	15,6	0,75	2,5	8,9
C_2H_5I	54,0	19,2	0,32	1,0	4,4

донорными группами (алкил, OR, SR, NH₂, CH=CH₂, Ph и т. д.). Сравнение тепловых эффектов Q изодесмической [4, 8] реакции



дает следующий ряд стабильности этих ионов по сравнению с катионом CH_3^+ (ккал/моль): $CH_3^+ (0)$, $\dot{C}H_2F (25)$, $\dot{C}H_2Cl (31)$, $\dot{C}H_2Br (35)$, $\dot{C}H_2I (35)$, $\dot{C}H_2CH=CH_2 (59)$, $\dot{C}H_2OH (65)$, $\dot{C}H_2SH (69)$, $\dot{C}H_2NH_2 (96)$.

Это означает, что по своим донорным свойствам галогены уступают другим группировкам, а стабилизирующая способность галогенов увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I$. Галогены способны отщепляться в виде свободных радикалов X^+ , при этом тепловой эффект Q (ккал/моль) изодесмической реакции

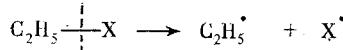


отражающий относительную термодинамическую стабильность X^+ уменьшается в ряду $I^+ (33,5) > Br^+ (17) > Cl^+ (1,6) > F^+ (-31,5)$ [4]. Поэтому можно ожидать интенсивного отщепления X^+ лишь для I⁺ и Br⁺. Наряду с дегалоидированием для галогенсодержащих соединений характерен также процесс дегидрогалоидирования с отщеплением молекулы HX.

В табл. 1 приведены рассчитанные [4] термохимические характеристики процессов простого разрыва связи и выделения HX для молекулы C_2H_5X , и в табл. 2 – интенсивности пиков соответствующих ионов [9]. Значения энталпий образования молекул, ионов и радикалов взяты из монографии [4], а величины потенциалов ионизации (ПИ) – из справочника [10] ($E_{cr} = PI - PI$ – это критическая энергия или энергия активации процесса диссоциации молекулярного иона $[C_2H_5X]^+$ (ПИ – потенциал появления осколочного иона).

Критические энергии для отрыва X – вопреки ожиданию – оказались близкими для всех галогенов (0,78–1,22 эВ). Это объясняется тем, что

если при гомолитическом разрыве связи по прямому процессу



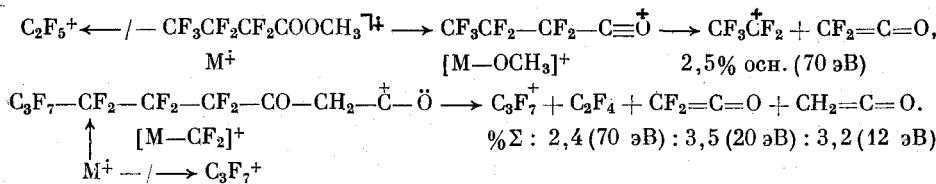
прочность связи с X уменьшается в ряду F, Cl, Br, I благодаря тому, что увеличивается стабильность X^\cdot в этом же направлении, то при электронном ударе диссоциирует не исходная молекула, а молекулярный ион; в последнем же (из-за роста ПИ в ряду $\text{RI} \rightarrow \text{RBr} \rightarrow \text{RCl} \rightarrow \text{RF}$) падает значение E_{kp} в указанном ряду, хотя абсолютное значение ПИ при полном соответствии с процессами гомолитического разрыва связи, растет от I к F.

Конкурирующие процессы фрагментации с образованием CH_3CHX и CH_2X могут протекать только во фторорганических соединениях (ПИ для обоих процессов близки), тогда как при $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ его ПИ и E_{kp} существенно выше, чем для процессов отрыва X: поэтому в масс-спектрах моногалогенпроизводных алифатического ряда наблюдаются интенсивные пики ионов CH_2F^+ и RCHF^+ и слабые пики остальных ионов CH_2X^+ и RCHX^+ . Рассмотренными процессами, к которым можно лишь добавить процессы выделения из карбоциклических и гетероциклических соединений нейтральных ($\text{XC}=\text{CH}$ – из галогенбензолов: $\text{XCH}=\text{CHR}$, $\text{H}(\text{X})\text{C}=\text{O}$; $\text{XC}=\text{N}$), либо заряженных ($\text{X}=\text{O}$ – в ряду двухзамещенных фуранов) фрагментов цикла, ограничиваются процессы простого разрыва связи с учетом одного атома галогена. Их можно распространить на любые классы соединений [1, 4].

В соединениях, содержащих помимо галогенов другие заместители, первичные процессы фрагментации (а именно они являются определяющими для установления структуры исходной молекулы, если она неизвестна) направляются этими заместителями (особенно это относится к фтор- и хлорсодержащим соединениям), но и здесь – на глубоких стадиях фрагментации – участие галогенов обязательно проявится, прежде всего в отщеплении HX и наличием соответствующим этим процессам пиков метастабильных ионов.

Рассмотрим поведение под электронным ударом полигалогенсодержащих соединений в процессах простого разрыва связи. В системах, имеющих пергалогенсодержащие группировки CCl_3- , $\text{CBr}_3-\text{CBr}_2-$, $-\text{CCl}_2-$ (перфторалкильные группы см. ниже), благодаря повышению ПИ молекулы и уменьшению прочности связи происходит интенсивное отщепление Cl или Br (полиодсодержащие соединения практически не изучались) [4, 11]. Среди перфторалкильных ионов единственными интенсивными, как правило, бывают лишь ионы CF_3^+ . Если в ряду алкилкатионов их стабильность растет в ряду $\text{CH}_3^+ < \text{C}_2\text{H}_5^+ < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+ < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, то для перфторалкилкатионов устойчивость падает в аналогичном ряду $\text{CF}_3^+ > \text{CF}_3\text{CF}_2^+ > \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+ > (\text{CF}_3)_2\text{CF}^+ > (\text{CF}_3)_3\text{C}^+$, что связано с наличием у катионного центра мощных электронакцепторных групп CF_3 . Это следует также из сравнения ПИ соответствующих свободных радикалов R_F^\cdot (эВ): $\text{CF}_3(8,9)$; $\text{C}_2\text{F}_5(9,1)$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(9,2)$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(9,5)$ и $(\text{CF}_3)_3\text{C}(10,2)$ [12]. Столь высокие значения ПИ приводят к тому, что в функциональных соединениях, например $\text{RCOCH}_2\text{COR}_F$ при разрыве связи $\text{C}-\text{R}_F$ заряд остается всегда на фрагменте, не содержащем R_F , последний уходит в виде свободного радикала. В перфторалкилсодержащих соединениях, прежде всего перфторалканах, перфторалкилперфторциклоалканах, фторированных эфирах, перфторалкил-1,3-дикетонах и других наблюдается пик иона CF_3^+ с массой 69. Другие ионы-гомологи, как правило, не дают интенсивных пиков. Тем не менее в масс-спектрах некоторых соединений появляются пики ионов 119^+ или 169^+ (C_2F_5^+ и C_3F_7^+ соответственно). Мы объясняем это образование R_F^+ на глубоких стадиях фрагментации M^+ в паре с очень

стабильными нейтральными молекулами, компенсирующими неустойчивость R_F^+ [12]:



Стабильность нейтральных фрагментов и отсутствие более выгодных каналов фрагментации объясняет появление интенсивных пиков ионов с акцепторными группами $(CF_3)_2\overset{+}{CCl}$ (100%) из $(CF_3)_2CClSO_2Cl$ и $(CF_3)_2\overset{+}{CH}$ (100%) из $(CF_3)_2CHSO_2OH/H_2O$ [13].

Процессы простого разрыва связи имеют самое непосредственное отношение к такой важной характеристике вещества и его масс-спектра как интенсивность пика молекулярного иона. Именно значение критической энергии E_{kp} для наиболее выгодного процесса простого разрыва связи определяет интенсивность пика M^+ (см. табл. 2). Значение E_{kp} определяется двумя величинами: ПП и ПИ. Отсутствие пиков ионов M^+ в масс-спектрах во многих полифтор-, хлор- и бромсодержащих соединениях объясняется, прежде всего, высокими значениями ПИ, поскольку галогенсодержащие группировки, включающие мощные акцепторные атомы галогенов (особенно F и Cl) повышают ПИ, и, как следствие, понижают E_{kp} . Если K_{kp} равно 0, т. е. термохимический порог образования осколочного иона, получающегося в процессе простого разрыва связи, совпадает или лежит ниже ПИ молекулы, то любой M^+ немедленно распадается и поэтому не регистрируется. Примеры соединений, в основном фторсодержащих, которые не дают пика M^+ , приведены в табл. 3. Диагностика молекулярного иона, как следует из данных табл. 3, возможна по первому осколочному иону (по массе), как правило $[M-F]^+$, но этот путь не всегда надежен. Целесообразно сменить способ ионизации, прежде всего использовать химическую ионизацию (см. ниже).

Еще один прием для получения пика M^+ – это химическая модификация. Введение группировки, которая имеет существенно более низкий ПИ, чем не модифицированная молекула, создает новое направление фрагментации с E_{kp} , отличной от 0, что позволяет генерировать пик M^+ . Этот прием сравнительно редко может быть применен к галогенпроизводным, тем не менее такие примеры есть. При электрохимическом фторировании хлорангидридов кислот получают фторангидриды кислот с фторированной цепью (или чаще – смесь кислот). Поскольку ни они, ни метиловые, ни триметилсилиловые эфиры, в которых принято превращать реакционную смесь F-ангидридов, не дают пиков M^+ , то целесообразно вводить эту смесь в реакцию с фенолами или нафтолами [4, 11]: ариловые эфиры фторированных кислот дают пики M^+ . Например, пик M^+ в $C_2F_5COOCH_3$ практически отсутствует (0,07 % осн. при 12 эВ), пик M^+ в $C_2F_5COOSi(CH_3)_3$ не проявляется, тогда как пик M^+ $C_2F_5COOC_6H_5$ составляет 25 и 100% при 70 и 20 эВ соответственно [11].

В качестве группировки, понижающей ПИ молекулы и стабилизующей M^+ может служить атом иода, а в соединениях с акцепторными группами, даже и атом брома. Так, пик M^+ отсутствует в масс-спектре $RCF_2OCF_2CF_2 \cdot SO_2F$ ($R=C_2H_5$) и появляется (0,4%) при $R=(CH_2)_4I$ [23]. В соединениях $CH_2=CHCF_2R$, где $R=-CF_2CH=CH_2$, $-CF_2CH_2CH_2C_2F_5$ и $-CF_2CHICH_2 \cdot C_2F_5$ интенсивность пика M^+ составляет 0; 2,9 и 33% соответственно [29].

Таблица 3

Галогенсодержащие соединения, не имеющие пика молекулярного иона
[4, 9, 11, 13—28]

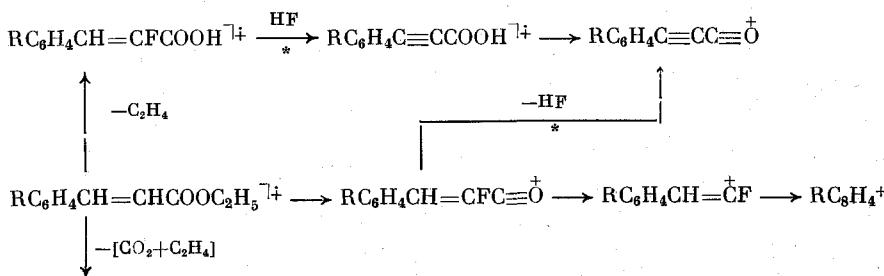
Соединение	Ион с наибольшим m/z	Соединение	Ион с наибольшим m/z
CF_4	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	CF_2OOCOO	$\text{M}-\text{CO}_2^{\top+}$
1,3,5,7-(CF_3) ₄ -адамантан	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{C}(\text{NF}_2)_4$	$\text{M}-\text{NF}_2^{\top+}$
$\text{R}_F(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{R}'_F$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NF}_2)_2$	$\text{M}-\text{NF}_2^{\top+}$
$(\text{R}_F, \text{R}'_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5)$		$\text{F}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}_2$	$\text{M}-\text{NF}_2^{\top+}$
$\text{CF}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5^{\top+}$	$\text{F}_2\text{NC}(\text{F})\text{N}=\text{N}$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
$\text{F}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5^{\top+}$	$\text{F}_2\text{CN}(\text{F})\text{NF}$	$\text{M}-\text{NF}^{\top+}$
$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{H}-\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{F}_4^{\ddagger}$
$\text{CF}_3\text{CF}-\text{CF}_2$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{F}-\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{O}$	$\text{M}-\text{NO}^{\top+}$
$\diagup \text{O} \diagdown$		$\text{R}_F(\text{N}_F)\text{COF}$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
$\text{RCOOCF}(\text{CF}_3)_2$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}=\text{N}$	$\text{M}-\text{N}^{\top+}$
$(\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5)$		$\text{F}_2\text{NCF}_2\text{NCF}(\text{NF}_2)\text{NF}$	$\text{M}-\text{N}_2\text{F}_4^{\top+}$
$\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CF}_2)_n\text{COCH}_3$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{F}_2\text{NCF}_2\text{FC}-\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
$(n = 6-9)$		NH	
$\text{FC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{F}$	$\text{CF}_2=\text{O}^{\ddagger}$	$\text{F}_2\text{NC}(\text{F})\text{CF}(\text{NF}_2)\text{NN}=\text{CFNF}_2$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
$(\text{CF}_3\text{OO})_2\text{C}=\text{O}$	$\text{CF}_3\text{OOC}\equiv\text{O}^+$	$\text{F}_2\text{CCF}_2\text{NFCF}_2\text{NF}$	$\text{M}-\text{CF}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	SF_6	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	CF_3SF_3	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$(\text{CF}_3)_3\text{CHSO}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}(\text{CF}_3)_2$)	$(\text{M}+\text{H}^{\top+})^*$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$		$\text{M}-\text{OCF}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{M}-\text{H}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}-\text{CH}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}-\text{CH}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}-\text{CH}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}-\text{CH}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CHF}_2\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}-\text{CH}_3^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOCH}_3$	$\text{M}-\text{HF}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{SF}_5\text{N}=\text{CFC}_2\text{F}_5$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NN}=\text{S}(\text{CF}_3)_2$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{FSO}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OSO}_2\text{F}$	$\text{M}-\text{SO}_3\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OSO}_2\text{F}$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3\text{OSO}_2\text{F}$	$\text{M}-\text{Cl}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{Cl}$	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$
	$\text{M}-\text{F}^{\top+}$	$\text{CF}_3\text{N}(\text{CHCl}_2)_2$	$\text{M}-\text{Cl}^{\top+}$

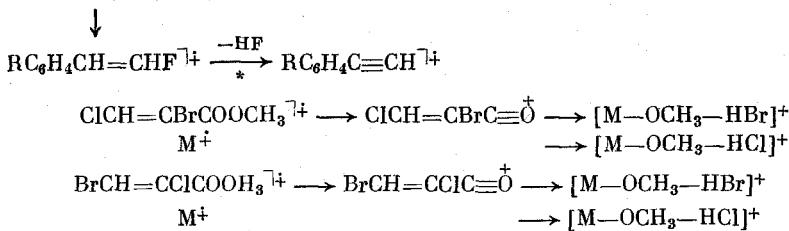
Таблица 3 (окончание)

Соединение	Ион с наибольшим m/z	Соединение	Ион с наибольшим m/z
$(CF_3)_2NCHCl_2$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$	$CF_3CON=S(F)CF_3$	$M-F_2 \bar{\cdot}^+$
CCl_3CCl_3	$M-Cl \bar{\cdot}^+$	$C_2F_5N=S(F_3)N(CH_3)_2$	$M-F_2 \bar{\cdot}^+$
$CCl_3C \equiv N$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$	$C_2F_5N=S(Cl)CF_3$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$
$C_2H_5CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$	$M-F-HF \bar{\cdot}^+$	$(CF_3)_2CFN=S(Cl)CF_3$	$M-F \bar{\cdot}^+$
$R_FSF_2R_F$	$M-F \bar{\cdot}^+$	$Cl(CH_2)_5Cl$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$
$CF_3SO_2CF_3$	$M-CF_3 \bar{\cdot}^+$	$CFCl_3$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$
$R_FSO_2OSO_2R_F$ ($R_F = CF_3, C_2F_5$)	$R_FSO_3 \bar{\cdot}^+$	C_2F_5Cl	$M-F \bar{\cdot}^+$
	$M-O \bar{\cdot}^+$	$ClC(F)N=N$	$M-N \bar{\cdot}^+$
$(CF_3)_2CClSO_2Cl$	$M-O \bar{\cdot}^+$	$CCl_3COOC_2H_5$	$M-H \bar{\cdot}^+$
$CF_3SN=C(Cl)SSCF_3$	$M-O \bar{\cdot}^+$	$ClCH_2COOSi(CH_3)_3$	$M-CH_3 \bar{\cdot}^+$
$R_F S(O)N(CH_3)SCCl_3$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$	RSO_2Cl (R-алкил, CH_3SO_2)	$M-Cl \bar{\cdot}^+$
$CF_3S(F)=NCF(CF_3)_2$	CF_3SS^+	$\overline{SF_2C(F)ClSF_2CFX}$ ($X=F, Cl$)	$M-F \bar{\cdot}^+$
$(CF_3)_2CFS(F)=NCOCF_3$	$M-Cl \bar{\cdot}^+$	$3-Br-Ad-COOCH_3$	$M-Br \bar{\cdot}^+$
$CF_3S(F)=NCOCF_3$	$M-F_2 \bar{\cdot}^+$	$(CH_3)_3CBr$	$M-Me \bar{\cdot}^+$
SF_5CHRSO_2F ($R = H, COOCH_2CF_3$)	$M-CF_3 \bar{\cdot}^+$	CF_3NCF_2NBr	$M-Br \bar{\cdot}^+$
	$M-F_2 \bar{\cdot}^+$	$CF_2=NCF_2CF_2Br$	$M-CF_2N \bar{\cdot}^+$
	$M-F \bar{\cdot}^+$	$F_5SN=CBr$	$M-F \bar{\cdot}^+$
	$M-F \bar{\cdot}^+$	$TeF_5N=CBr_2$	$M-Br \bar{\cdot}^+$
	$M-F \bar{\cdot}^+$	$Ph_2CBrCOCH_2Br$	$M-Br \bar{\cdot}^+$
	$M-F \bar{\cdot}^+$	$(CF_3)_2CFO(CF_3)_4Br$	$M-F \bar{\cdot}^+$

* В масс-спектре ЭУ.

Процессы водородных перегруппировок для галогенсодержащих группировок достаточно однотипны, они фактически включают один тип процесса — это выделение HX . Данные табл. 1 (см. выше) однозначно показывают, что выделение HF исключительно выгодно; $E_{\text{кр}}$ для этого процесса в $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ равна 0, но истинный термохимический порог образования $[\text{M}-\text{HF}]^+$ лежит даже ниже (на 1,1 эВ) ПИ молекулы. Процесс всегда сопровождается появлением пика соответствующего метастабильного иона, что позволяет (при отсутствии пика M^+) выйти на массовое число молекулярного иона. Во фтор- и хлор- (в меньшей степени бромсодержащих) соединениях выделение HX обязательно происходит и на глубоких стадиях фрагментации, даже если атом галогена находится в «прочном» положении (при ароматическом кольце или при кратной связи). Например [30, 31]:

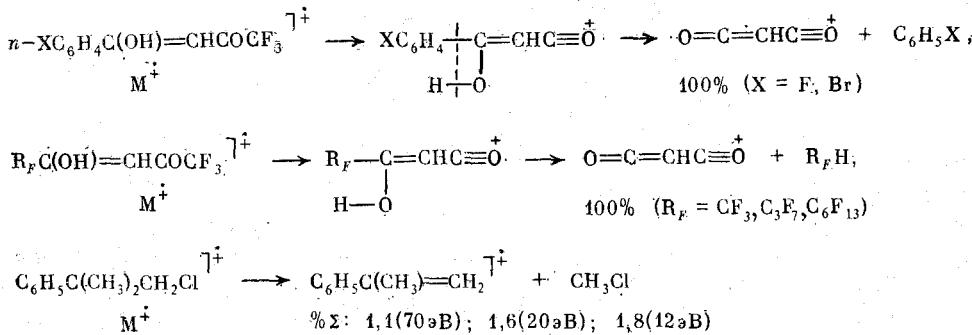




В последние годы обнаружены и тщательно изучаются (в том числе определяются механизмы образования и термохимические характеристики) катион-радикалы с разделенными катионными и радикальными центрами, так называемые «дистонические» (distonic) ионы [4], например, $\text{CH}_3\overset{+}{\text{X}}\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\overset{+}{\text{X}}\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [32], $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CHXH}}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [33], $\text{CH}_3\overset{+}{\text{XH}}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) [34]. Появление иона $\text{I}^{\cdot+}$ (наряду с $\text{CH}_3^{\cdot+}$) в масс-спектре CH_3I , можно также, на наш взгляд, объяснить участием в процессе иона $\text{CH}_2\overset{+}{\text{IH}}$, не прибегая, как это делают авторы [35], к предположению об изолированных состояниях $\text{M}^{\cdot+}$. Сдвиг к фтору с образованием необычного иона HFCHFCl наблюдал Сейбл [36].

Методом нейтрализации-реионизации (повторной ионизации) таких ионов удалось доказать существование в масс-спектрометре незаряженных частиц $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}}-\text{Cl}-\text{H}$, $\text{CH}_2\overset{+}{\text{CH}_2}\text{ClH}$, $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}_2}-\text{Br}-\text{H}$ и $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}}-\text{Br}-\text{H}$ [37]. Попытка зафиксировать нейтральные CH_2XH ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) не увенчалась успехом [34].

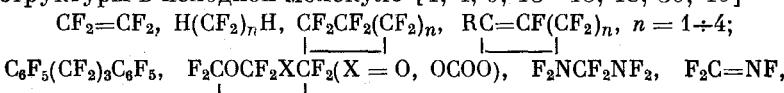
Помимо выделенных HX в некоторых случаях наблюдается отщепление RH , где R – галогенсодержащие группировки [12, 38]:

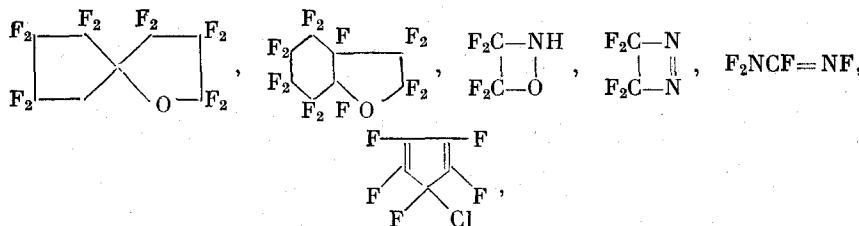


В целом роль водородных перегруппировок при фрагментации галогенсодержащих соединений, за исключением выделения HX , невелика.

2. Скелетные перегруппировки

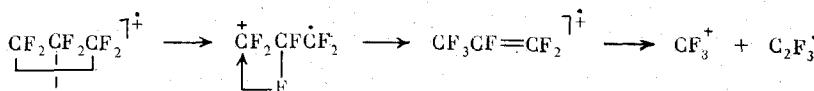
Скелетные перегруппировки в ряду галогенсодержащих соединений под действием ЭУ имеют широкое распространение. Мы рассмотрим лишь перегруппировки с прямым участием галогенов и галогенсодержащих групп. Знание их необходимо для правильного определения структуры соединений, если она неизвестна. Так, в масс-спектрах многих соединений наблюдается интенсивный пик иона $\text{CF}_3^{\cdot+}$ при отсутствии такого фрагмента структуры в исходной молекуле [4, 4, 9, 13–15, 18, 39, 40]



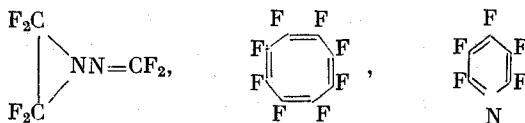


$(F_2N)_3CNCO$, $SF_5NHCOCF_2CF_2COOH$, $CF_2=NCF_2CF_2Br$.

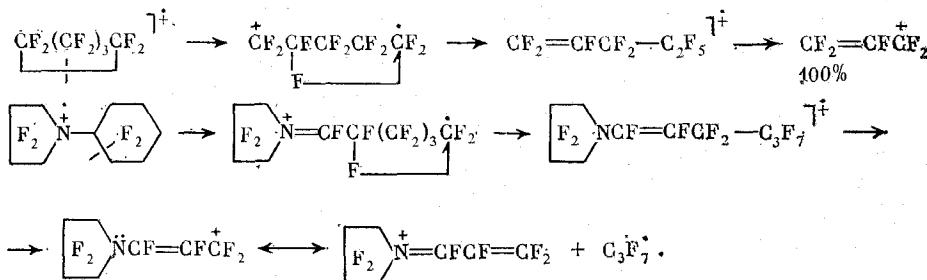
Ион CF_3^+ образуется в циклических соединениях после раскрытия цикла (а в ациклических во фрагментном ионе) путем миграции атома (или атомов) F к катионному или радикальному центру. Например:



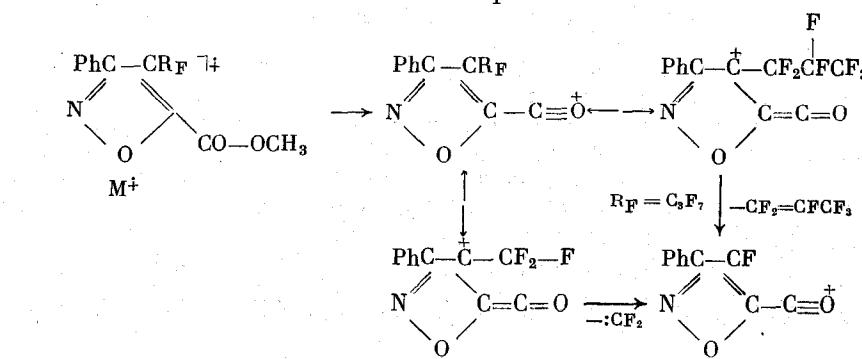
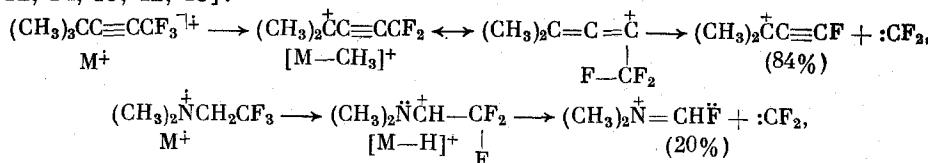
Аналогично получается и ион $M-CF_3^+$, например, в соединениях [9, 14]:



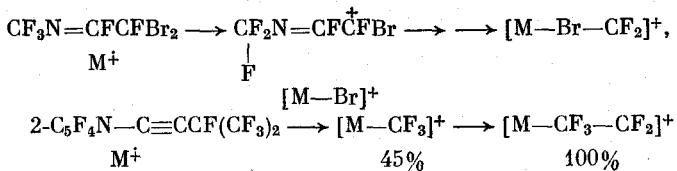
По той же схеме происходит образование перфтораллильного катиона в циклических соединениях [9, 41]:



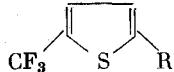
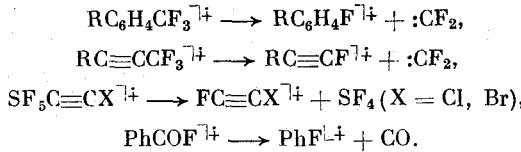
Атом F может мигрировать к C-атому, при котором нет атомов фтора [12, 14, 18, 42, 43]:



$R_F=CF_3$,



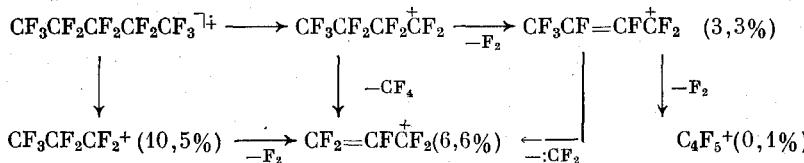
Атом фтора может мигрировать к π -системе в катион-радикале, в частности, в молекулярном ионе [9, 44, 45]:



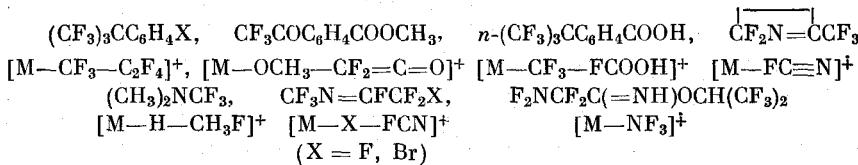
$[\text{M}-\text{CF}_2]^+$: 50% ($\text{R} = \text{H}$); 43% (CF_3); 32% ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Однако такой процесс происходит не при любых R. Например, в $RC_6H_4\cdot CF_3$ ($R=COOH_4$) идет отрыв OCH_3 , а не CF_2 [46]; в $RC\equivCCF_3$ миграция F идет при $R=C(CH_3)_3$, но не при $R=Si(CH_3)_3$ или $Ge(CH_3)_3$ [42]. Правда, в осколочных ионах в $M-OCH_3^{1+}$ и в $M-CH_3^{1+}$, соответственно, выделение CF_2 имеет место [42, 46].

В перфторуглеродах, поскольку ионы R_F^+ неустойчивы (кроме CF_3^+), идет образование стабильных ионов аллильного типа, для получения последних в системе происходит скелетная перегруппировка с образованием F_2 , CF_4 и др. [9]:

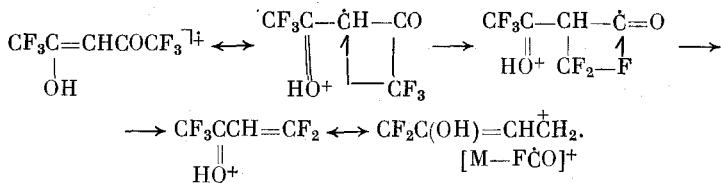


Отметим выделение и других F-содержащих нейтральных молекул [12, 14, 18, 20, 46]:

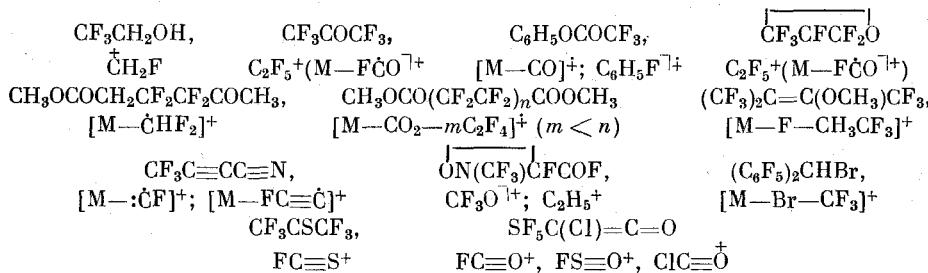


Движущей силой всех таких процессов является не только образование стабильных (с низкими энタルпиями образования) F-содержащих нейтральных молекул или дифторкарбена, но и превращение — в результате перегруппировки — мощных акцепторных (дестабилизирующих положительно заряженную систему) заместителей (CF_3 , R_F , CF_3CO , $-\text{CF}_2-$) в донорные группировки, когда атом (или атомы) F оказываются либо при катионном центре, либо при π -системе, сопряженной с таким центром. Это особенно наглядно проявляется в ароматических системах с несколькими заместителями, когда в результате сложнейшей перестройки (включающей расширение цикла) осколочного иона на последней стадии образуются F-замещенные аналоги иона тропилия C_7H_7^+ [12, 46] (табл. 4). Интен-

сивное отщепление F из группы CF_3 при ароматической гетероциклической системе скорее всего также проходит с расширением цикла как и в CH_3 -аналоге [47]. Так, трудно объяснить высокую интенсивность пика иона $\text{M}-\text{CF}_3^{1+}$ или, возможно, $\text{M}-\text{F}-\text{CF}_2^{1+}$ (87%) при фрагментации 2,5-ди(трифторметил)тиофена [45]. Приведем пример сложной скелетной перегруппировки с редким случаем миграции CF_3 к радикальному центру [39, 48]:



Приведем примеры сложных скелетных перегруппировок с участием атомов F или фторированных групп с невыясненным механизмом. Знание подобных, а также рассмотренных выше перегруппировок полезно для интерпретации масс-спектра как с известной, так и с неизвестной структурой, чтобы исключить возможные подозрения на наличие примесей: такое подозрение всегда возникает, если не удается объяснить появление того или иного необычного иона [1, 9, 11, 14, 49]:



Сложными скелетными перегруппировками должно сопровождаться образование в масс-спектрах полихлорполибромдibenзодиоксинов и -фуранов ионов $\text{M}-\text{COX}^{1+}$, а также $\text{M}-2\text{COX}^{1+}$ (диоксины) и $\text{M}-\text{COX}-\text{X}_2^{1+}$ (фураны), где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ [50]. Необычные ионы $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5^{1+}$ возникают при фрагментации $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ [23] и TeBr_2^{1+} из $\text{F}_5\text{TeN}=\text{CBr}_2$ [21]. Высокую интенсивность пика $\text{M}-\text{CF}_3^{1+}$ и $\text{M}-\text{I}^{1+}$ (100% при 12 эВ) в масс-спектрах соответственно $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CI}$ [42] мы объясняем изомеризацией их молекулярных ионов в изомерные циклопропенильные катион-радикалы [51], поскольку простой разрыв связи с образованием этинильных катионов очевидно невыгоден. Отмечено выделение CH_3Cl при фрагментации молекулярных ионов $\text{o}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{Cl}_4\text{OC}_6\text{Cl}_5$ [52] и Cl_2 при фрагментации $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ [53] и изомеров C_6Cl_8 [54].

Особенно интенсивно протекает миграция F в элементо- и металлоорганических соединениях. Движущей силой таких процессов является образование связи элемент — фтор или металл — фтор, так как изомерные исходным молекулярным ионам катион-радикалы, фрагментные катионы, радикалы и нейтральные молекулы, содержащие F при элементе или металле, обладают крайне низкими энталпиями образования. Так, если замена CH_3 на F в неопентане, т. е. $(\text{CH}_3)_4\text{C} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CF}$ понижает энталпию образования молекулы всего на 8 ккал/моль, то аналогичная замена в Si-аналоге, т. е. $(\text{CH}_3)_4\text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ дает выигрыш 56 (!) ккал/моль. Такая же замена CH_3 на другие галогены, т. е. $(\text{CH}_3)_4\text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ дает понижение энталпии образования на 42 (Cl), 40 (Br) и 35 (I) ккал/моль соответственно [4, 12]. Из этих наблюдений можно сделать несколько выво-

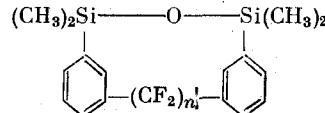
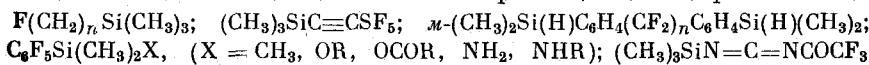
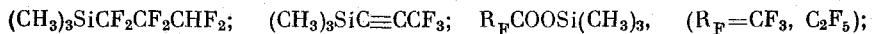
Таблица 4

Интенсивность пиков ионов с предполагаемой структурой замещенных ионов тронилля при 70, 20 и 12 эВ (в % Σ_{29})

Соединение	Нейтраль	Ион	70 эВ	20 эВ	12 эВ
<i>n</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃	OCH ₃ +CO	C ₇ H ₄ F ₃ ⁺	19	8,2	0,31
	COOH	C ₈ H ₆ F ₃ ⁺	0,23	0,51	1,2
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COOCH ₃	OCH ₃ +CO	C ₇ H ₄ F ₃ ⁺	20	13	12
	F	CH ₃ OOC-C ₇ H ₄ F ₂ ⁺	1,6	1,0	—
<i>n</i> -C ₂ F ₅ C ₆ H ₄ COOCH ₃	OCH ₃ +CO	C ₈ H ₄ F ₅ ⁺	4,6	5,2	—
	OCH ₃ +CO+CF ₂	C ₇ H ₄ F ₃ ⁺	17	4,9	0,55
	CF ₃	CH ₃ OOC-C ₇ H ₄ F ₂ ⁺	2,9	2,6	1,1
<i>n</i> -C ₃ F ₇ C ₆ H ₄ COOCH ₃	OCH ₃ +CO	C ₉ H ₄ F ₇ ⁺	3,8	2,2	4,9
	C ₂ F ₅	CH ₃ OOC-C ₇ H ₄ F ₂ ⁺	11	24	15
	OCH ₃ +CO+C ₂ F ₄	C ₇ H ₄ F ₃ ⁺	11	1,5	0,49
	OCH ₃ +CO+CF ₂	C ₈ H ₄ F ₅ ⁺	2,4	0,78	—
<i>n</i> -(CF ₃) ₃ CC ₆ H ₄ COOH	CF ₃ +C ₂ F ₄	HOOC-C ₇ H ₄ F ₂ ⁺	2,0	0,53	—
	COOH+CF ₄	CF ₂ =CF-C ₇ H ₄ F ₂ ⁺	6,3	5,3	0,46
	CF ₃ +CF ₂	HOOC-C ₈ H ₄ F ₄ ⁺	2,0	0,53	—
<i>m</i> -CF ₃ CH ₂ C ₆ H ₄ Br	Br	C ₈ H ₆ F ₃ ⁺	2,4	2,0	2,1
	Br+CF ₂	C ₇ H ₆ F ⁺	5,3	2,4	—
<i>m</i> -CF ₃ CH ₂ C ₆ H ₄ COOH	CO+OH	C ₈ H ₆ F ₃ ⁺	2,1	0,39	—
	CO+OH+CF ₂	C ₇ H ₆ F ⁺	7,0	—	—
<i>n</i> -(CF ₃) ₃ CCH ₂ C ₆ H ₄ COOCH ₃	OCH ₃ +C ₄ F ₈ +CO	C ₇ H ₆ F ⁺	16	13	0,10

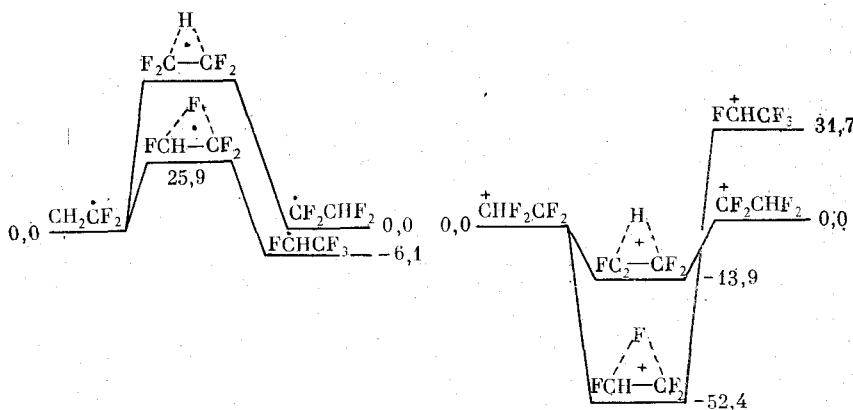
дов: 1) движущей силой перегруппировки является не лучшая стабилизация заряда на атоме элемента по сравнению с С-атомом, а образование существенно более стабильного скелета иона (радикала, нейтральной молекулы); 2) миграция галогена к элементу (металлу) будет происходить как в катион-радикале (прежде всего в молекулярном ионе), так и в катионе; 3) миграционная способность атома F выше чем других галогенов.

Интересно, что размеры переходного состояния для миграции галогенов как в катионе, так и в радикальной части катион-радикала не имеют принципиального значения. Так, с одной стороны, атом галогена «находит» атом элемента на любом удалении друг от друга. Например, ион $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+X$ ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) в $X-(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ образуется при $n=2 \div 11$, хотя и с разными интенсивностями для разных X при разных n [55]. Ион $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+\text{F}$ ($m/z 77$) образуется при фрагментации соединений практически любого строения [1, 11, 14, 42, 44, 56]:



В масс-спектре $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ наблюдаются пики ионов $\text{F}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ [57], а в масс-спектре $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$ пики ионов $[\text{M}-\text{SiF}_3]^+$ и SiF_3^+ [58].

С другой стороны, миграция F через трехчленное переходное состояние (1,2-сдвиг) оказывается более выгодной, чем аналогичный H-сдвиг, что следует из квантовохимических расчетов [59] для углеродных аналогов (энталпии образования — в ккал/моль):

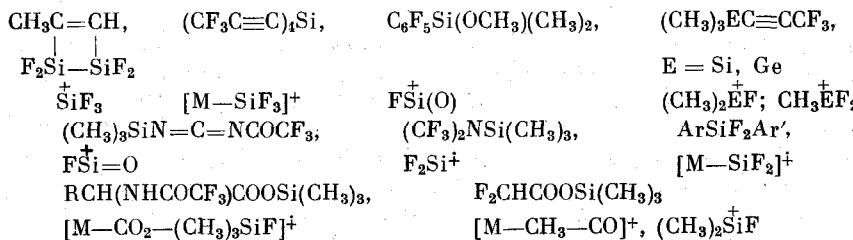


Отметим очевидную выгодность трехчленного переходного состояния для сдвига F в катионе, хотя на наш взгляд, цитированные значения слишком оптимистичны (особенно, -52.4 ккал/моль). По другим данным [60] циклический изомер



оказывается более ($X=Cl, Br, I$), а для $X=F$ ненамного менее стабилен своего открытого изомера XCH_2CH_2 .

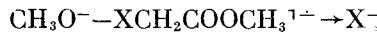
В масс-спектрах соединений, содержащих одновременно атомы Si и F наблюдаются пики и других типов перегруппировочных ионов [1, 11, 14, 42, 61]:



Многочисленные примеры миграции F (в том числе многократной) к атомам элементов и металлов, содержащих фторированные радикалы или лиганды, приведены в монографиях [1, 62]. Поскольку интерес к изучению таких соединений не ослабевает, то продолжают появляться новые работы по масс-спектрам, например хелатов фторированных дикетонов ZrR_4 ($R=R'COCHCOR''$, где $R'=Ar, CH_3$; $R''=CHF_2, CF_3, C_2F_5, C_3F_7$) [63], в которых наблюдаются пики ионов, получаемых при F-сдвиге к металлу. Процессы миграции других атомов галогенов к элементам и металлам также происходят под ЭУ [1, 62] (также см. выше для Si-атома). Помимо процессов общей с F-содержащими соединениями для Br-содержащих соединений может наблюдаться процесс миграции CH_2Br (в силу меньшей электроотрицательности Br) [42]. Отметим работы, в которых наблюдалась миграция к Si-атому хлора: [1, 10] (триметилсилиловые эфиры хлорсодержащих кислот); [64, 65] (триметил- и *трит*-бутилдиметилсилиловые эфиры хлорсодержащих спиртов); [61] (выделение $SiCl_2$ в соединениях $ArSiCl_2Ar'$).

III. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Закономерности фрагментации органических соединений при диссоциативном захвате электронов (ДЗЭ) с образованием отрицательных ионов подробно рассмотрены в монографиях [4, 66, 67]. В них значительное внимание уделено и галогенсодержащим соединениям. Вышел каталог масс-спектров ДЗЭ, к сожалению, в депонированном варианте [68]. Поэтому кратко рассмотрим лишь общие закономерности фрагментации анионов и анион-радикалов. Большие значения сродства к электрону (EA) атомов галогена — 3,448(F); 3,614(Cl); 3,37(Br) и 3,059(I) [4] приводят к появлению интенсивных пиков ионов X^- , при этом процессы образования других стабильных анионов подавляются [11]:

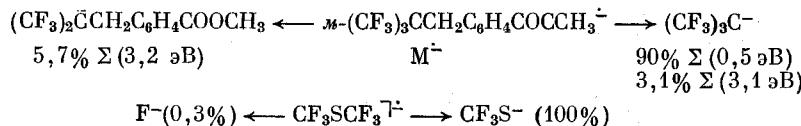


$X=Cl$	0,38% Σ (6,6 эВ) ¹	M^- (нет)	Cl^- 99,2% Σ (0,3 эВ)
$X=Br$	3,50% Σ (5,5 эВ)	XCH_2COO^-	Br^- 92,4% Σ (0 эВ)
$X=I$	0,0004% Σ (4,0 эВ)	Cl^- 0,18% Σ (1,6 эВ)	I^- 84,7% Σ (0,2 эВ)
		Br^- 0,04% Σ (1,5 эВ)	
		I 0%	

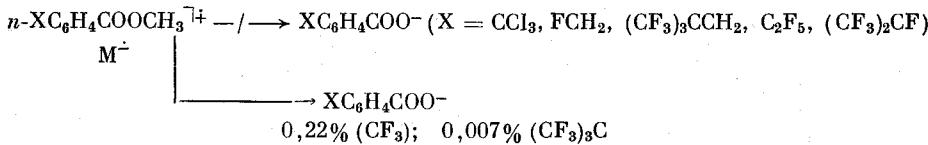
Из других галогенсодержащих ионов, дающих интенсивные пики, отметим $(CF_3)_3C^-$, $(CF_3)_2\bar{C}R^-$; $C_6F_5^-$, CF_3O^- , CF_3S^- [46, 67, 69] ($EA=4,1; 3,3$;

¹ Здесь и далее в скобках указано положение максимума резонанса (т. е. максимума на кривой эффективности ионизации) в эВ; интенсивность измерена в этом максимуме.

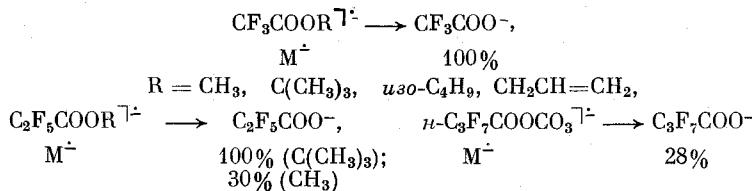
2,9 эВ для $(CF_3)_3C$; $(CF_3)_2CH$ и $(CF_3)_2CF$, соответственно [4, 67]:



Однако высокие значения электроотрицательности радикалов и, как следствие, высокая термодинамическая стабильность соответствующих им анионов не всегда определяют направление фрагментации. Так, несмотря на ЕА для F^- , близкое к ЕА других галогенов, интенсивности пиков ионов F^- невелики по сравнению с другими галогенами: например, вклад иона F^- в спектр XCH_2COOCH_3 составляет 15% по сравнению с 99,92 и 85% Σ для Cl^- , Br^- и I^- соответственно. Аналогично, несмотря на наличие многих атомов F и вариантов образования F^- в C_2F_5CN и μ - C_3F_7CN , интенсивность его пиков в нескольких резонансных состояниях <0,5%, тогда как основным ионом является $-C\equiv N$ [70], хотя значения ЕА для F^- и $C\equiv N$ близки: 3,45 и 3,82 эВ соответственно [4]. Другой, пока труднообъяснимый, факт: несмотря на высокое значение ЕА=3,4 эВ для $C_6H_5COO^-$ [4] и, очевидно, еще большее значение ЕА для $XC_6H_4COO^-$ с электроноакцепторными X, интенсивности пиков ионов $XC_6H_4COO^-$ необычайно малы или такие ионы вообще не образуются [46]:



Правда, в алифатическом ряду интенсивности пиков галогеналканкарбоксилатных ионов высоки [6] ($EA = 4,5$ эВ для CF_3COO^- [4]):



Отметим, что атомы галогена, находящиеся непосредственно при анионном центре, стабилизируют последний по индуктивному эффекту и дестабилизируют по механизму сопряжения, в результате интенсивности пиков C_2F_5^- , CF_3^- , F_2CH^- , FCH_2^- невелики: EA соответствующих им радикалов равны 1,92; 1,74; 0,7; 0,11 эВ [4]. В силу лучшей чем F поляризуемости других галогенов, увеличивается EA у CH_2X , CHX_2 и CX_3 (X=Cl, Br, I) и растет интенсивность пиков соответствующих им ионов [1, 10]. Из процессов простого разрыва связи отметим выделение фрагмента цикла $\text{CF}_2 = \text{O}$ при фрагментации изомерных перфтор-2-пропилтетрагидропирана и перфтор-2-бутилтетрагидрофурана [71].

В отличие от ранее высказанного мнения [66], что перегруппировочные процессы малохарактерны для масс-спектров ДЗЭ, в последние годы в работах по отрицательным ионам, образующимся из эфиров галогеналканкарбоновых и галогеналкилбензойных кислот [4, 11, 12, 46] показано, что разнообразные перегруппировочные процессы часто являются доминирующими при фрагментации анионов. В этих работах приведены многочисленные примеры перегруппировок как сходных с таковыми для положительных ионов, так и характерных только для анионов и анион-радикалов. Например, в масс-спектрах ряда RCOOCH_3 вместо пика иона RCOO^- (ко-

торый имеет малую или среднюю интенсивность), появляется интенсивный пик иона $M-HF^{1+}$: 100% ($R=FCH_2$, C_2F_5 , $\mu-C_4F_9$, $\mu-FCH_2C_6H_4$, $n-(CF_3)_2CFC_6H_4$). Аналогичный ион $M-RF^{1+}$ наблюдается при фрагментации CF_3COOR' : 3,3% ($R'=CH_3$), 3,2% ($CH_2CH(CH_3)_2$), 12% ($C(CH_3)_3$), 16% ($CH_2C=CH$), 44% (C_6H_5), 100% ($Si(CH_3)_3$). В указанных работах впервые установлены факты многих скрытых перегруппировочных процессов. Например, в соединениях $R_F C(R_F')FCOOCH_3$ имеется пик иона $M-OCH_3^{1+}$, которому приписывается структура стабильного перегруппировочного иона $R_F C(R_F')-CFO$, а не малостабильного изомера $R_F C(R_F')\cdot(F)-\bar{C}=O$ [4, 11, 12].

Отметим образование перегруппировочных ионов CF_3^- и F_2^{1+} при фрагментации перфторциклогексана [72], CF_3O^- из перфтор-2-пропилтетрагидропирана и перфтор-2-бутилтетрагидрофурана [71], Cl^- из циклических перхлоруглеродов [73].

Таким образом, при изучении новых галогенсодержащих соединений, следует ожидать появления пиков перегруппировочных ионов с участием галогенов в их масс-спектрах ДЗЭ.

Из рассмотренных работ [4, 11, 46] следует еще один важный вывод. Если для большинства органических соединений, содержащих функциональные группы или кратные связи C—C (включая ароматические системы), но не содержащих галогенов, характерным является наличие достаточно интенсивного пика иона $M-H^{1+}$, что позволяет определять молекулярный ион анализируемого соединения и его брутто-формулу (по изотопным пикам), то для галогенсодержащих соединений картина совершенно иная. То, что в ряду $RCOOCH_3$ (где R — галогеналкил) отсутствует пик M^+ — это обычный факт. Но необычным является отсутствие пика $M-H^{1+}$ (особенно странное при наличии подвижного H) при $R=FCH_2$, ICH_2 , $CHCl_2$, CCl_3 , C_2F_5 , цикло- C_6F_{11} , CF_3CH_2 , CF_3CHF , $(CF_3)_3CCH_2$, $(CF_3)_2CF$, $\mu-C_3F_7$, $\mu-C_4F_9$, $(CF_3)_3C$ и в то же время его наличие в малоотличающихся от указанных выше соединениях при $R=ClCH_2$, $BrCH_2$, $(CF_3)_2CH$. В ароматических соединениях при наличии акцепторных групп, как правило, имеются пики молекулярных ионов [4, 66], однако галогенсодержащие заместители и здесь вносят корректику: так интенсивность пика M^+ в $n-CF_3CF_2CF_2C_6H_4COOCH_3$ составляет 100%, а его изомера $n-(CF_3)_2CFC_6H_4COOCH_3$ — 0,03% (т. е. последний можно просто не заметить, приняв за фоновый пик) [46]. Этот пример указывает и на большую специфичность масс-спектров ДЗЭ, правда трудно предсказуемую. Отсутствуют пики M^+ и $M-H^{1+}$ в масс-спектрах $RC_6H_4COOCH_3$ ($R=n-$ и $m-(CF_3)_3CCH_2$), слаб пик M^+ (0,7%) в масс-спектре $n-(CF_3)_3CCH_2COOCH_3$, а $M-H^{1+}$ — отсутствует [46]. Эти факты надо иметь в виду при анализе масс-спектров ДЗЭ неизвестных соединений.

IV. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ И ДРУГИХ МЕТОДОВ ИОНИЗАЦИИ

Продолжая предыдущий раздел, начнем рассмотрение спектров химической ионизации (ХИ) с отрицательных ионов. В условиях ХИ ароматические соединения дают интенсивные пики молекулярных ионов M^+ при малой глубине их фрагментации, а для соединений, не содержащих системы сопряженных связей наблюдаются пики ионов $M-H^{1+}$. В качестве рабочего газа для ХИ часто берут метан, но в некоторых случаях применяют смеси с галогенсодержащими веществами, например, $CH_3OH+CHCl_3$ [74], $CH_4+CH_2Cl_2$ [75], NF_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Br [76]. При таких условиях ионизации изучены масс-спектры и условия оптимального детектирования серии пентафторфенильных соединений C_6F_5R ($R=CH_3$, F, OH, OCH_3 , NH_2 , SH, $OCOCH_3$, CHO, NO_2 , CN) [77], пентафторбензоильных производных аминокислот [78], хлор- и фторэтиленов [79, 80], пентафторпропионатов про-

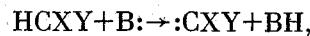
изводных гидроксиламина [81], трифторацетильных производных полигидроксиламинов [82], хлорглюкуронидов [83], галогенсодержащих производных дипептидов и их метаболитов [84], производных α , β -дифторкоричной кислоты [85]. Химическая ионизация с отрицательными ионами дает высокую селективность (для изомеров) и очень высокую чувствительность для полигалогенсодержащих соединений. Это используется, например, для количественных определений (после разделения ГЖХ) полихлорполибромдибензодиоксинов и -фуранов по ионам M^+ и Br^- [48].

Масс-спектры химической ионизации положительных ионов используют для установления молекулярной формулы анализируемого соединения, не дающего пика M^+ в масс-спектре ЭУ. Этим целям служит ион $M+H^{1+}$, который образуется в соединениях, содержащих группировки, к которым может присоединиться протон π -системы (ароматические соединения, алкены, алкины), карбонилсодержащие группы (кетоны/альдегиды, кислоты и их производные), группировки с координационными связями (NO_2 , $-C\equiv N\overset{+}{\rightarrow} O$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, SO_2OR , N_3 , $-P(O)_2OR$). Так, при отсутствии пика M^+ при ЭУ, наблюдается пик $M+H^{1+}$ при ХИ соединения $CF_3(CF_2)_2CF(CF_3)COOC_2H_5$ [86], $CF_5N(Cl)C_2F_5$ и $SF_5N=CFC_2F_5$ [27], $FO_2S(CF_2)_2O(CF_2)_2R$ [87], $F_5EN=CBr_2(E=S, Te)$ [21], $CF_3O(CF_2)_2\cdot O(CF_2)_2SO_2F$ [88]. Масс-спектры $RSF_5(R$ – фторированные группировки с $-SO_2-$ -фрагментом), полученные в условиях ХИ, изучены в работе [19]. При ХИ соединения $C_2H_5(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_2F$ ион $[M+H]^+$ не проявляется, вместо него замечен $M-F^{1+}$ [23]. Наряду с образованием $M+H^{1+}$ при фрагментации $(CF_3)_3COH$ и $C_4F_9CF(CF_2)_3O$ регистрируются ионы $M+F^{1+}$ [28]. Недостатком является то, что определение элементов структуры в условиях ХИ (если соединение неизвестно) либо не осуществимо, либо спектры ХИ несут незначительную информацию о структуре. Причина состоит в том, что общие закономерности фрагментации так называемых псевдомолекулярных ионов, например $M+H^{1+}$ и уж тем более $M+X^{1+}$ (или $M+X^{1-}$), еще не установлены, а предложены лишь эмпирические правила образования положительных ионов, образующихся при ХИ отдельных хотя и многих классов органических соединений [89]. Кроме того, при протонировании соединений с несколькими «центрами» возможного присоединения протона (или другого иона) получается как бы смесь продуктов (с неизвестным относительным содержанием каждого из них), каждый из которых распадается по своим каналам. Поэтому структурный анализ галогенсодержащих соединений можно по-прежнему (несмотря на появление новых способов и приемов ионизации) проводить методом традиционного электронного удара. В этой связи отметим другие методы и приемы. Так, детектирование отрицательных ионов возможно в процессе термораспылительной ионизации в жидкостных хромато-масс-спектрометрах, используемых при анализе нелетучих или термически неустойчивых соединений, например некоторых пестицидов [90–92]. Процесс образования анионов регулируется с помощью добавок галогенсодержащих веществ к элюенту. Например, введение в него всего 0,1–1% хлорацетонитрила заметно повышает чувствительность детектирования фенолов за счет образования ионов $M+Cl^{1-}$.

Для анализа нелетучих (в обычных условиях под ЭУ) соединений, например органических солей галогенводородных кислот [92] или некоторых пестицидов [94] можно использовать десорбцию с поверхности в сильном электрическом поле, в том числе в сочетании с разделением смесей на жидкостном хроматографе [95]. Один из широко применяемых методов для анализа неустойчивых, малолетучих соединений – это бомбардировка быстрыми атомами, использованная, в частности, для изучения фторалкилсульфонатов [96], метаболитов 2-хлор-N-изоцапропилаценилида [97], ион-

доксамовой кислоты и ее диметилового эфира [98], галогенидов некоторых элементов IV группы [99], комплексов с тетрабутиламмонийфторидом [100]. В условиях активации соударениями положительных ионов получены масс-спектры дигалогенметанов [101], а для отрицательных ионов масс-спектры хлордibenзодиоксинов [102]. В последней работе изучены как низко-, так и высокознергетические процессы при соударении с кислородом.

В условиях фотоионизации получены и интерпретированы масс-спектры галогенметанов [103], 1,1-дифторэтана [104], 1,1-дихлордифторэтилена [105], фторэтиленов [106], производных 5-фторурацила [107]. В основном же метод фотоионизационной масс-спектрометрии используется для получения термохимических характеристик молекул (в том числе и галогенпроизводных) потенциалов ионизации (ПИ) и, что особенно ценно, потенциалов появления (ПП) фрагментных ионов; из ПП вычисляются энталпии образования галогенсодержащих ионов, радикалов (карбенов) и нейтральных молекул. В последние годы в газовой фазе изучаются различные реакции переноса частиц, прежде всего H^+ , а также CH_3^+ , Cl^- и других методами масс-спектрометрии высокого давления [108] и ион-циклотронного резонанса [109]. Эти методы, наряду с фотоионизационной масс-спектрометрией, цепны для определения энталпий образования, ионов, радикалов, карбенов, нейтральных молекул. Без знания последних невозможно термохимическое описание процессов ионизации, изомеризации и фрагментации галогенсодержащих соединений под электронным ударом, в условиях химической ионизации и т. д. Без них затруднена рациональная интерпретация масс-спектра, представление схем и механизмов распада. Обладая знанием термохимических величин, можно предсказывать направление изомеризации и фрагментации молекулярных и осколочных ионов. Дадим краткий обзор источников сведений по термохимическим характеристикам галогенсодержащих соединений и их фрагментов. Значения энталпий образования галогенсодержащих молекул имеются в справочных изданиях [110, 111], обзоре [112], монографиях [4, 113]. Значения ПИ молекул, содержащих галогены, помещены в справочные издания [10, 114, 115], обзоры [116, 117], отдельные публикации [12, 118, 119]. В работе [120] даны вычисленные значения ПИ, ЕА и энталпий образования всех изомерных от тетра- до октахлордibenзодиоксинов и -фуранов. Экспериментальные значения энергий образования (PI_2) двухзарядных ионов 9 галогенметанов и 6 галогенэтанов, которые могут получаться не только в мас-спектрометре, но и выше озонаового слоя над землей, получены в работах [121, 122]. В монографии [4] представлены сведения по энталпиям образования галогенсодержащих ионов и значения сродства к электрону для 24 галогенсодержащих радикалов. В следующих работах приводятся данные по энталпиям образования галогенсодержащих ионов: галогенацильных ионов [123], 20 новых фторсодержащих ионов [124], трифтораллильных ионов [125], трифторбензениевые ионов [126]. Значения сродства к протону (РА) для многих галогенсодержащих молекул и вычисленных из РА значений теплот образование ионов $M+H^+$ даны в работе [127]. Выведены корреляции РА молекул с их адиабатическими ПИ [119], что позволяет получать значения энталпий образования ионов $M+H^+$ из ПИ галогенсодержащих молекул. Значения кислотности галогенсодержащих молекул, из которых в комбинации с теплотами образования соответствующих радикалов (см. ниже) можно вычислить теплоты образования анионов, представлены в работах [128–134]. Значения сродства к электрону галогенсодержащих молекул, необходимых для расчета энталпий образования анион-радикалов приводятся в работах [131, 135]. Отметим работу [136], в которой изучалась реакция



где В – основание, X и Y=F и Cl; работу [137], в которой для определения энталпии образования $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$ использовался перенос Cl^- . В публикациях [138, 139] получены значения сродства к протону 10 галогенсодержащих (F, Cl, CF_3) стиролов и α -метилстиролов соответственно. В работе [140] получены значения сродства к CH_3^+ для ряда галогенсодержащих молекул.

Значения энталпии образования галогенсодержащих свободных радикалов (образующихся в паре с катионами и анионами в масс-спектрометре) даны в работах [4, 141–144]. В изданиях [4, 141, 142] приведены значения энергий гомолитического разрыва связи, из которых можно получить дополнительные сведения об энталпиях образования свободных радикалов. В работе [4] даны сведения по энталпиям образования всех галогенсодержащих карбенов: CXY и $:\text{CHX}$, а также малых молекул и свободных радикалов, представляющих интерес именно для масс-спектрометрии.

V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Распространенность галогенсодержащих соединений постоянно увеличивается. Среди соединений, загрязнения которых носят уже глобальный (всеземной) характер, на первом месте стоят галогенорганические соединения (фреоны, пестициды, полигалогендифенилы, -дibenзодиоксины, -дibenзофураны). Из 230 летучих органических соединений, найденных в атмосфере над лесным массивом, 18 галогенсодержащих соединений [145]. Их находят практически в любом живом организме в любом уголке Земли. Отсюда настоятельная потребность в идентификации или установлении структуры новых соединений, содержащих галогены. Поэтому целесообразно представить перечень литературы последних лет, в которой рассмотрены и масс-спектры (мы не касаемся вопросов определения ароматических хлорсодержащих соединений методами масс-спектрометрии, подробно рассмотренных в обзорах [148, 149]).

Для соединений ряда бензола получены масс-спектры полизамещенных бензолов в Br , CF_3 , $\text{CF}=\text{CCl}_2$ [150], галогензамещенных стильбенов [151], ароматических сульфонов с фрагментами цепи – CHF и – CF_2 – [152], бензолов с $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{X}-$, O- или NR-группами [153], 10 фенилсодержащих β -F-аминов [154], найденного в биологических объектах (tris-*n*-хлорфенил) метанола [155], новых природных гексазамещенных дихлорбензолов [156], S- и Cl-содержащих продуктов биотрансформации гексахлорбензола [157], метаболитов хлорпрофама (3-Cl-анилина и 3,3'-дихлоразобензола) [158], 86 метил-(полихлордифенил)сульфонов [159], *n*-метилтиоперхлорстирола (продукта метаболизма перхлорстирола мидиями) [160], новых хлорсодержащих ароматических соединений (анилинов, бензонитрилов, бензофенонов, флуоренонов, ксантен-9-онов), найденных при сжигании бытовых отходов [161], метил-(полихлорфенил)сульфонов (продуктов метаболизма полихлор- и полихлорнитробензолов огородными растениями) [162], полихлоркумолов [163, 164], α -метилстиролов [163], этиловых эфиров изомерных хлорфенилпропионатов и -бутиратов [165], фторбромбензоциклоанонов [166].

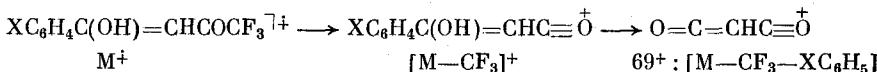
Для гетероциклических соединений отметим работы по масс-спектрам 2-R-замещенных фуранов, тиофенов, пирролов, а также бензолов ($\text{R} = -(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ $n=4, 6, 8$) [167], фуранов и тиофенов, содержащих группы CF_3 и $\text{CF}=\text{CCl}_2$ [45]; 2,5-дифтор-2,5-ди(трифторметил)-2,5-дигидрофурана и -тиофена [45]; 3-хлор-4-дихлорметил-6-окси-2(5H)фурана и 2-хлор-3-дихлорметил-4-кето-бутен-2-овой кислоты, получаемых при хлорировании природных и сточных вод [168], 18 смешанных хлор/бромдибензодиоксинов и 18 – фуранов [50]; 3-метокси-2,6-дихлордибензодиоксина (метилированного продукта метаболизма 2,5-дихлордибензодиоксина

«золотой рыбкой») [169]; бромзамещенных нитропиридинов и их окисей [170], имидазолов с RC_6F_4 -группами [171], хинокалинов с $(CH_3)_2CF$ - и $C_2H_5(CH_3)C(F)$ -группами [172], F- и CF_3 -содержащих *спиро*-3-индолинов [173], перфторалкилсorbitана, -изосорбida и изоманнида (масс-спектры ЭУ и ХИ) [174], продуктов электрохимического фторирования N-циклоалкилпиролидинов и -пиридинов [175], перфторбициклических аминов и аминов кислот [176], 1,2-диазацикlopентадиенов с изомерными фторбутильными группами [177]. В обзоре по синтезу гетероциклических соединений с F- и CF_3 -группами в ядре также можно найти ссылки на работы по их масс-спектрам [178].

Для алифатического ряда изучены масс-спектры β -кетоэфиров с перфторалкильными группами и F-атомом в положении 3 [179, 180], 3-замещенных этиловых эфиров трифторметилакетоуксусной кислоты [181], их производных, а также кетонов $CF_3COCH(R)(R')$ [181, 182], аминов с CF_3CH_2 -группой и их Cl- и Br-производных [183], ω -Cl-перфторацил(амино)этиленов [184], полиазотсодержащих соединений с F_2NCF_2 -группой [20], теломеров хлорфторпропионилфторидов с окисью тексафтотропена [185], перфторакрилата 1-адамантанола [186], пентаметил-5-X-цикlopентадиенов (X=Cl, Br, I) [187], галогензамещенных тиоэфиров [188].

Сохраняют ценность, как источники информации по масс-спектрам галогенсодержащих соединений, справочные издания [9, 14].

В заключение рассмотрим некоторые аспекты применения масс-спектрометрии галогенсодержащих соединений. Большинство приборов высокого разрешения снабжено ЭВМ, с помощью которых и рассчитываются брутто-формулы ионов. На наш взгляд, с некоторыми данными, получаемыми таким образом, надо быть осторожными, так как возможны ошибки. Так, анализируя данные работы [189] мы обратили внимание, что машина, настроенная на F-содержащие ионы при анализе соединения цикло- $C_6F_{11}CF_2COOCH_3$, иону $M-47^{1+}$ вместо $M-F-CO^{1+}$ (последний типичен для F- и CO-содержащих соединений) или $C_8H_8F_{12}O^+$ выдала формулу $C_8F_{13}^+$ с выделением немыслимого фрагмента CH_3OO (авторы эту ошибку не заметили). В масс-спектрах дикетонов с CF_3 -группой, например, $XC_6H_4COCH_2COCF_3$, $CH_3COCH_2COCF_3$, $R_FCOCH_2COCF_3$ появляется интенсивный пик иона с m/z 69, которому как машина, так и оператор (после определения вручную точного значения масс-иона) при хорошем разрешении 10–12 тыс без сомнения приписывают формулу CF_3^+ . Однако на самом деле это ион с брутто-формулой $C_3HO_2^+$, для отличия которого от CF_3^+ требуется лучшее разрешение (около 15–18 тыс), а фрагмент CF_3 уходит в первичном процессе [12]:



Отсюда следует очевидное требование более внимательного отношения к данным, поставляемым ЭВМ.

Некоторые аспекты анализа галогенсодержащих соединений рассмотрены выше. В дополнение можно заметить, что галогены оказались удачными элементами для определения их с помощью брутто-формулы соединений и установления, какой именно галоген имеется в молекуле. Наличие атомов Cl и Br в любом количестве и сочетании легко устанавливается по характерным изотопным картинкам (например, см. [4]). Поскольку у большинства F-содержащих соединений несколько или много атомов F (фторированная цепь, группы R_F , SF_5 , C_6F_5 , несколько групп CF_3 , NF_2 , OCF_3 , SCF_3 и др.), то о наличии фтора, который является моноизотопным, можно судить по слабой интенсивности изотопного (от ^{13}C) пика иона рядом с любым пиком в больших массах. Такое же занижение, имея в виду

большую атомную массу (127), дает и иод. В литературе описаны примеры трудностей, а порой, и невозможности различения изомеров фторированных соединений, получаемых в одном процессе (например, при электрохимическом фторировании). Так, по масс-спектру ЭУ неразличимы изомеры цикло- $C_6F_{11}CF_2COOCH_3$ и цикло- $C_5F_9CF_2CF_2COOCH_3$ или цикло- $C_5F_9-C_4F_9$ и цикло- $C_6F_{11}-C_5F_9$ [189]. В то же время удается различить изомеры по расположению и геометрические изомеры $CICH = C(Br)COOCH_3$ и $BrCH = C(Cl)COOCH_3$ [24]; в масс-спектрах ДЗЭ (в отличие от ЭУ) оказались хорошо различимыми изомерами $n-CF_3CF_2CF_2C_6H_4COOCH_3$ и $n-(CF_3)_2CFC_6H_4COOCH_3$ [46].

Галогены могут использоваться для анализа других соединений. Так, для ряда арильных (обычно фенильных) групп в различных положениях используют «метку» фтором или хлором в виде группы XC_6H_4 или $X_2C_6H_3$ ($3,5-Cl_2C_6H_3-$), поскольку направление фрагментации при замене C_6H_5- на эти группы не меняется и эти галогены не вносят новых каналов распада молекулярных и первичных (вторичных) ионов (их влияние начинает сказываться лишь на глубоких стадиях фрагментации). Группа $Si(CH_3)_2CH_2Cl$ используется в масс-спектрометрии для «защиты» гидроксилсодержащих соединений; она более удачна, чем традиционная — $Si(CH_3)_3$. Хотя в модифицированном соединении пик M^+ , как и в исходном HO -содержащем соединении, не появляется, но зато самым большим по массе ионом (и существенно более интенсивным, чем $M-CH_3^{1+}$ в $(CH_3)_3Si$ -производных) является ион $M-CH_2Cl^{1+}$ [4]. Эта же группа помогает различать и стереоизомеры.

Ценными защитными группировками в сложных молекулах биохимического происхождения являются CF_3CO- , C_2F_5CO- , C_3F_7CO -группы. Замена ими окси-групп позволяет резко увеличить молекулярную массу анализируемого соединения и сместить пики характеристических масс ионов в область высоких масс, тем самым устранив влияние примесей, растворителя, метаболитов, особенно, если анализ проводится из биологической жидкости (кровь, моча, плазма). Хотя M^+ , естественно, в таких системах не проявляется, но зато появляется характерный набор $M-R_FCOOH^{1+}$, например $M-CF_3COOH^{1+}$ (или $M-114^{1+}$), $M-2CF_3COOH^{1+}$ (или $M-228^{1+}$) и т. д.

Обзор методов введения CF_3CO -группы, в том числе с использованием нового удобного для этих целей реагента, 2-трифторацетоксициридина, рассмотрен в работе [190]. Масс-спектры C_3F_7CO -замещенных аминов описаны в публикации [191].

Масс-спектрометрия является универсальным методом обнаружения элемента в образце даже при наличии в последнем любых других элементов в силу неповторимости изотопного состава каждого из них. Проблема лишь в получении летучих форм элементов. Универсальным, доступным по синтезу классом металлоорганических соединений, пригодным для анализа методами масс-спектрометрии являются комплексы металлов с фторированными кетонами, прежде всего с $CF_3COCH_3COCH_3$ и $CF_3COCH_2-COCH_2(CH_3)_3$ [4]. Известны летучие хелаты около 60 элементов периодической системы, в том числе (в виде двойных солей с редкоземельными элементами) даже с «неудобными» элементами I группы. Набор других галогенсодержащих дикетонов, их серосодержащих аналогов рассмотрен в работе [4]. Способы модификации соединений в формы, удобные для масс-спектрометрического анализа, помимо [4], описаны также в монографии [192].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тахистов В. В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Л.: ЛГУ; 1977. 267 с.

2. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
3. Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
4. Тахистов В. В. Органическая масс-спектрометрия. Л.: Наука, 1990. 222 с.
5. Application of Mass Spectrometry to Trace Analysis/Ed. S. Facchetti. Amsterdam: Elsevier, 1982. 321 р.
6. Масс-спектрометрические характеристики органических и элементоорганических соединений/Под ред. Г. А. Толстикова. Уфа: Изд-во БФАН СССР, 1987. 149 с.
7. Гидаспов Б. В., Зенкевич И. Г., Родин А. А.// Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1409.
8. Radom L., Pople J. A., Schleyer P. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5935.
9. Atlas of Mass Spectral Data/Eds F. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty. 1969. V. 1-3. 2265 р.
10. Гуревич Л. В., Каракецев Г. В., Кондратьев В. Н. и др.// Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
11. Пашина Т. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1983. 243 с.
12. Тахистов В. В. Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ, 1989. 280 с.
13. Hartwig U., Rall K., Sundermeyer W.// Chem. Ber. 1990. B. 123. S. 598.
14. Gmelin Handbuch der anorganische Chemie. 1978. B. 5.
15. Abe T., Baba H., Hayashi E., Nagase S.// J. Fluor. Chem. 1987. V. 23. P. 123.
16. Elsäser A., Sundermeyer W., Stevenson D. S.// Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 416.
17. Stahl I., Mews R., Glemser O.// Zeitschr. Naturf. 1978. B. 17b. S. 1417.
18. Bauknight C. W., DesMarteau D. D.// J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4443.
19. Terjeson R. J., Mohtasham J., Gard G. L.// Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2916.
20. John E. O., Shreeve J. M.// Ibid. 1988. V. 27. P. 3100.
21. Thrasher J. S.// Angew. Chem. 1989. B. 101. S. 1284.
22. Olah G. A., Waber T., Faroog O.// J. Fluor. Chem. 1989. V. 43. P. 235.
23. Chen L. F., Mohtasham J., Gard G. L.// J. Fluor. Chem. 1989. V. 43. P. 329.
24. Hoffmann R., London A. G.// Org. Mass Spectrom. 1976. V. 11. P. 1077.
25. Henn R., Sundermeyer W., Witz M., Pritzkow H.// J. Fluor. Chem. 1989. V. 45. P. 225.
26. Abe T., Hayashi E.// Ibid. 1989. V. 45. P. 293.
27. Nielsen J. B., Thrasher J. S.// Ibid. 1990. V. 48. P. 407.
28. Huang S., Tuinman A.// Org. Mass Spectrom. 1990. V. 25. P. 225.
29. Santoro E., Piccardi P.// Ibid. 1973. V. 7. P. 123.
30. Dass C., Robinson C. N., Pflug J. L., Desiderio D. M.// Ibid. 1988. V. 24. P. 853.
31. Korhonen J. O. O.// Ibid. 1988. V. 23. P. 751.
32. Apelöig Y., Ciommer B., Frenking G. et al.// J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2186.
33. Holmes J. L., Burgers P. C., Terlouw J. K. et al.// Org. Mass Spectrom. 1983. V. 18. P. 208.
34. Hop C. E. C. A., Bordas-Nagy J., Holmes J. L., Terlouw J. K.// Ibid. 1988. V. 23. P. 155.
35. Weber R., Levsen K., Burgers P. C., Terlouw J. K.// Ibid. 1981. V. 16. P. 514.
36. Seibl J.// Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1986. V. 68. P. 243.
37. Blanchette M. C., Holmes J. L., Lossing F. P.// Org. Mass Spectrom. 1987. V. 22. P. 701.
38. Сирецкая Т. В., Иванов А. И., Мухин В. Ю., Тахистов В. В.// Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений. Л.: ЛГУ, 1983. С. 136.
39. Ishikata T., Shinjo H., Inoue G., Ando T.// J. Fluor. Chem. 1983. V. 22. P. 1.
40. Thrasher S., Howell J. L., Clifford A. F.// Ibid. 1984. V. 24. P. 431.
41. Ono T., Inoue Y., Arakawa Y. et al.// Ibid. 1989. V. 43. P. 67.
42. Хлебникова Н. С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1981.
43. Fu G.-X., Zhen J.-H., Shen Y.-C.// Acta Chim. Sinica. 1986. V. 44. P. 1067.
44. Wessel J., Hartl H., Seppelt K.// Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 453.
45. Niskida M., Tujii S., Aoki T., Hayakawa Y.// J. Fluor. Chem. 1990. V. 46. P. 445.
46. Косниковская О. С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1977. 196 с.
47. Орлов В. М., Криворучко А. А., Тахистов В. В.// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 4. С. 905.
48. Сирецкая Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1985. 192 с.
49. Bittner J., Seppelt K.// Chem. Ber. 1990. B. 123. S. 2187.
50. Busner H.-R.// Chemosphere. 1987. V. 16. P. 713.
51. Орлов В. М., Боганов А. М., Сирецкая Т. В., Тахистов Т. В.// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 12. С. 2795.
52. Deinzer M., Lamberton J., Griffin D., Miller T.// Biomed. Mass Spectrom. 1978. V. 5. P. 566.
53. Safe S., Hutzinger O.// J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. P. 686.
54. Lifshitz C., Peres T., Kababia S., Agranat I.// Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1988. V. 82. P. 101.
55. White E., McCloskey I. A.// J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 4241.

56. Cotter J. L. // Org. Mass Spectrom. 1972. V. 6. P. 425.
57. Francis A. I., Morgan E. D., Poole C. F. // Org. Mass Spectrom. 1978. V. 13. P. 671.
58. Schrieke R. R., West B. O. // Austral. J. Chem. 1969. V. 22. P. 49.
59. Kotaka M., Sato S., Shimokoshi K. // J. Fluor. Chem. 1988. V. 41. P. 371.
60. Кобрин Л. С., Костюк В. Н. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 114.
61. Бочарев В. Н., Поливанов А. Н., Слюсаренко Т. Ф. и др. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 824.
62. Litzow W. R., Spalding T. R. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1973. 384 p.
63. Haworth D. T., Kunz J. C., Das M. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 42. P. 287.
64. Hill S. T., Morofoff M. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1441.
65. Зенкевич И. Г., Другов М. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. № 2. С. 226.
66. Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Химия, 1981. 159 с.
67. Мазунов В. А., Юмагузин Т. Х., Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов: метод и ретроспективный обзор. Уфа: БФАН СССР, 1987. 219 с.
68. Мазунов В. А., Муфтахов М. В., Васильев Ю. В. и др. Масс-спектрометрия захвата вторичных электронов. Метод и атлас спектров. Уфа, 1986. 237 с. Рук. деп. в ВИНИТИ. № 630-В86.
69. Spyrou S. M., Hunter S. R., Christophorou L. G. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4481.
70. Thynne J. C., MacNeil K. A. G. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1975. V. 18. P. 73.
71. Hoene J., Hickam W. H. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 876.
72. Harland P. W., Thynne J. C. J. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1972. V. 10. P. 11.
73. Chen A. F. T., Brown C. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5565.
74. Das K. G., Peddy A. M., Mallain M., Madhusudanan F. K. // Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 677.
75. Deng Y., Peng R. // Org. Chem. (Japan). 1985. № 3. P. 254.
76. Dillow G. W., Gregor J. K. // Org. Mass Spectrom. 1988. V. 23. P. 777.
77. Gregor J. K., Guilhaus M. // J. Fluor. Chem. 1983. V. 23. P. 549.
78. Netting A. G., Duffield A. M. // Biomed. Mass Spectrom. 1985. V. 12. P. 668.
79. Kaufel R., Illenberger E., Baumgaertel H. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 342.
80. Illenberger E., Baumgaertel H., Suezer S. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1984. V. 33. P. 123.
81. Low G. K., Duffield A. M. // Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 595.
82. Turk J., Wolf B. A., Modaniel M. L. // Biomed. Environ. Mass Spectrom. 1986. V. 13. P. 234.
83. Wickramanyake P. P., Deinzer M. L., Burlingame A. L. // Biomed. Mass Spectrom. 1985. V. 12. P. 127.
84. Параженко А. И., Некрасов Ю. С., Мазунов В. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1307.
85. Hashimoto S., Sakurai E., Mizobushi M. et al. // Biomed. Mass Spectrom. 1982. V. 9. P. 546.
86. Chen Q.-Y., Zhu S.-Z. // Acta Chim. Sinica. 1984. V. 42. P. 541.
87. Chen Q.-Y., Chen I.-G. // Юцзи Хуаское (кит.). 1990. Т. 10. С. 179.
88. Montasham J., Brennen M., Yu Z. et al. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 43. P. 349.
89. Каденцев В. И. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1989. 509 с.
90. Neumann K. G., Beer F., Weiss H. // Microchim. Acta. 1983. V. 1. P. 95.
91. Parker C. E., Smith R. W., Gaskell S. J. et al. // Analyt. Chem. 1986. V. 58. P. 1661.
92. Parker C. E., Jamaguchi K., Harvan D. L. et al. // J. Chromatogr. 1985. V. 319. P. 273.
93. Мильман Б. Л. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1933.
94. Головатый В. Г., Клисенко М. А., Демченко В. Ф. и др. // Тез. V Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений. М., 1984. С. 248.
95. Watts C. D., Srathorne B., Fielding M. et al. // Anal. Org. Micropollutants Water. Proc. III Eur. Symp. Oslo, 1983. P. 120.
96. Lyon P. A., Tomer K. B., Gross M. L. // Analyt. Chem. 1985. V. 57. P. 2984.
97. Larsen G. L., Ryhage R. // Xenobiotica. 1982. V. 12. P. 855.
98. Pitre D., Grandi M., Traldi P. et al. // Arch. Pharm. 1984. V. 317. P. 1037.
99. Milcher J. M., Falcher A. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2308.
100. Clark I. H., Owen N. D. S., Duke C. V. A., Miller I. M. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 44. P. 413.
101. Bortolini O., Maccioni A. M., Seraglia R., Traldi P. // Org. Mass Spectrom. 1990. V. 25. P. 247.
102. Kostianen R., Auriola S. // Org. Mass Spectrom. V. 25. P. 225.
103. Wang F., Cheng Y., Leroi D. E. // Vac. Ultraviolet Radiat. Phys., Proc. VII Int. Conf. Jerusalem, 1983. P. 210.

104. Heinis I., Boerlin K., Junger M. et al. // Chem. Phys. 1985. V. 95. P. 235.
105. Rademann K., Jochims H. W., Baumgartel H. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3459.
106. Beckman H. O., Braun W., Jochims U. W. et al. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 124. P. 499.
107. Орлов В. М., Пустобаев В. Н., Михайлов С. Н. и др. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. С. 528.
108. Walder R., Franklin J. L. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1980. V. 36. P. 85.
109. Леман Т., Берси М. Спектрометрия ионного циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980.
110. Cox J. D., Pilcher D. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.: Acad. Press, 1970.
111. Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P. Thermochemical Data of Organic Compounds. II Ed. L. Chapman and Hall, 1986.
112. Колесов В. П., Папина Т. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 754.
113. Френкель М. Л., Кабо Г. Я., Роганов Г. Н. Термодинамические характеристики реакций изомеризации. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1988.
114. Rosenstock H. M., Draxl K., Steiner B. W. et al. // J. Phys. Ref. Data. 1977. V. 6. Suppl. 1.
115. Levin R. R., Lias S. G. // Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971–1981. Washington: National Bureau of Standards Ed., 1982.
116. Акопян М. У., Головин А. В., Родин А. А., Сергеев Ю. Л. // Успехи химии. 1989. Т. 57. С. 1297.
117. Фурин Г. Г., Зубарев А. В., Мазалов Л. Н., Юматов В. Д. // Электронная структура фторорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1989.
118. Traeger J. C. // Org. Mass Spectrom. 1989. V. 24. P. 559.
119. Мельдер У. Х. Дис. ... канд. хим. наук. Тарту: Тарт. ГУ, 1984, 190 с.
120. Koester C. J., Hites R. A. // Chemosphere. 1988. V. 17. P. 2355.
121. Griffiths W., Harris F. M. // Org. Mass Spectrom. 1989. V. 24. P. 323.
122. Griffiths W. I., Harris F. M. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 45. P. 187.
123. Holmes J. L., Dakubu M. // Org. Mass Spectrom. 1989. V. 24. P. 559.
124. Stams D. A., Thomas T. D., MacLaren D. C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1427.
125. McAllister M., Tidwell T. T., Peterson M. R., Csizmadia I. G. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. P. 575.
126. Hrušák I. // Org. Mass Spectrom. 1990. V. 25. P. 503.
127. Lias S. G., Liebman I. F., Levin R. D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 695.
128. Yamdagni R., Kebarle P. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 861.
129. Kebarle P. // Ibid. 1978. V. 56. P. 1.
130. Bartmess J. E., Scott J. A., Molver R. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6047.
131. Ausloos P., Lias S. Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions. Dordrecht etc.: Reidel Publ., 1987.
132. Taft R. W., Bordwell F. G. // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 463.
133. Taft R. W., Koppel I. A., Topsom R. D., Anvia F. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2517.
134. Graul S. T., Squires R. R. // Ibid. 1990. V. 112. P. 2547.
135. Grimsrud E. P., Caldwell G., Chowdhury S., Kebarle S. // Ibid. 1985. V. 107. P. 4627.
136. Lias S. G., Karpas Z., Liebman J. F. // Ibid. 1985. V. 107. P. 6089.
137. Mishima M., Arima K., Usui S. et al. // Chem. Lett. 1987. N 8. P. 951.
138. Mishima M., Usui S., Fujio M., Tsuno Y. // Nippon Kagaku Kaishi. 1989. N 8. P. 1269.
139. Mishima M., Usui S., Inoue H. et al. // Ibid. 1989. N 8. P. 1240.
140. McMahon T. B., Heinis T., Nicol G. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7591.
141. McMillen D. F., Golden D. M. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
142. Handbook of Chemistry and Physics. 1983–1984/Ed. R. C. Weast. Cleveland. CRC Press, 1985.
143. Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А. // В Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987. С. 5.
144. Holmes J. L., Lossing F. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7343.
145. Helming D., Miller J., Klein W. // Chemosphere. 1989. V. 19. P. 1399.
146. Mahle N. H., Shadoff L. A. // Biomed. Environ. Mass Spectrom. 1982. V. 9. P. 45.
147. Clement R. E., Tosine H. M. // Mass Spectrometry Rev. 1988. V. 7. P. 593.
148. Матрос Ю. Ш., Носков А. С. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1700.
149. Федоров Л. А., Мясоедов Б. Ф. // Там же. 1990 Т. 59. С. 1818.
150. Nishida M., Hosokawa K., Ueda T. et al. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 43. P. 35.
151. Wyrykiewicz E., Prukala W., Grzesiak I. // Org. Mass Spectrom. 1990. V. 25. P. 181.

152. *Stahley G. P.* // *Ibid.* 1989. V. 43. P. 53.
153. *Kuwabara M., Yamashita M., Fukunishi K. et al.* // *Chem. Express* 1988. V. 46. P. 547.
154. *Toulgou C., Chaabouni M. M., Baklouti A.* // *J. Fluor. Chem.* 1990. V. 46. P. 385.
155. *Walker W., Risebrough R. W., Jarman W. M. et al.* // *Chemosphere*. 1989. V. 18. P. 1910.
156. *Kameoka H., Sagara K., Miyazawa M.* // *Chem. Express*. 1987. V. 2. P. 409.
157. *Bauer I., Weigelt S., Ernst W.* // *Chemosphere*. 1989. V. 19. P. 1701.
158. *Worobey B. L., Sun W.-F.* // *Ibid.* 1987. V. 16. P. 1457.
159. *Haraguchi K., Kuroki H., Masuda Y.* // *Ibid.* V. 16. P. 2299.
160. *Bauer I., Weber K., Ernst W., Weigelt V.* // *Ibid.* 1989. V. 18. P. 1573.
161. *Janssens J. J., Schepens P. J. C.* // *Ibid.* 1989. V. 18. P. 1431.
162. *Bergman A., Blomkvist G., Orn U.* // *Ibid.* 1988. V. 17. P. 717.
163. *Kuokkanen T., Autio P.* // *Ibid.* 1989. V. 18. P. 1921.
164. *Kuokkanen T.* // *Ibid.* 1989. V. 19. P. 1349.
165. *Piccolo O., Azzena U., Mellon g. et al.* // *J. Org. Chem.* 1991. V. 45. P. 183.
166. *Šket B., Zupančič N., Zuran M.* // *J. Fluor. Chem.* 1989. V. 45. P. 313.
167. *Zhon Q.-L., Huang Y.-Z.* // *Ibid.* 1989. V. 43. P. 385.
168. *Backlund P., Kronberg L., Tikkanen L.* // *Chemosphere*. 1988. V. 17. P. 1329.
169. *Sijm D. T. H. M., Opperhuizen A.* // *Ibid.* 1988. V. 17. P. 83.
170. *Arakawa S., Yeda N., Hata K., Nakashima R.* // *Chem. Express*. 1988. V. 3. P. 627.
171. *Fujii S., Maki Y., Kimoto H.* // *J. Fluor. Chem.* 1989. V. 43. P. 134.
172. *Remli M., Ayi A. I., Guedi R.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 15.
173. *Joshi K. C., Dandia A., Sanan S.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 59.
174. *Zarif L., Greiner J., Reiss J. G.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 73.
175. *Ono T., Inoue Y., Arakawa Y. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 43. P. 67.
176. *Hayashi E., Soeda M., Okazaki H., Abe T.* // *Chem. Express*. 1988. V. 3. P. 371.
177. *Baklouti A., Hedhi A.* // *J. Fluor. Chem.* 1989. V. 45. P. 155.
178. *Tanaka K.* // *J. Synth. Org. Chem. (Japan)*. 1990. V. 48. P. 16.
179. *Thenappan A., Burton D. I.* // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 273.
180. *Iznaden M., Protella C.* // *Ibid.* 1989. V. 43. P. 105.
181. *Aubert C., Begue J.-P., Charpentier-Morize M. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 361.
182. *Aubert C., Begue J.-P., Charpentier-Morize M. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 377.
183. *Burger H., Krumm B., Pawelke G.* // *Ibid.* 1989. V. 44. P. 147.
184. *Zhou Q.-L., Huang Y.-Z.* // *Acta. Chim. Sinica*. 1989. V. 47. P. 926.
185. *Kvicala J., Paleta O., Dedeck V.* // *J. Fluor. Chem.* 1990. V. 41. P. 441.
186. *Paleta O., Stepan L., Vodicka L.* // *Ibid.* 1990. V. 47. P. 435.
187. *Judzi P., Schwartzen K.-H., Mix A.* // *Chem. Ber.* 1990. B. 123. S. 837.
188. *Carretero M. C., Carretero I. C., Ruano I. L. G., Martinez M. C.* // *Org. Mass Spectrom.* 1990. V. 25. P. 339.
189. *Hudlicky M., Glass T. E.* // *J. Fluor. Chem.* 1983. V. 23. P. 15.
190. *Koemi T., Morita T., Jamanaka S., Kitajima H.* // *Chem. Express*. 1986. V. 1. P. 539.
191. *Микая А. И., Иванов А. В., Заикин В. Г.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. № 9. С. 2015.
192. *Заикин В. Г., Микая А. И.* Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений. М.: Наука, 1987.

Ленинградский государственный
университет,
Государственный институт прикладной
химии, Ленинград