

В. И. ХВОСТЕНКО, В. П. ЮРЬЕВ, И. Х. АМИНЕВ, Г. А. ТОЛСТИКОВ,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Известно, что при распаде молекулярных ионов полиенов большую роль играют процессы перегруппировки связей углеродного скелета (^{1, 2}). Вследствие этого масс-спектры положительных ионов полиенов различного строения настолько близки, что решение структурных задач затруднено.

Мы установили, что масс-спектры отрицательных ионов полиенов содержат более ценную информацию, позволяющую коррелировать масс-спектры и структуру молекулы. С этой целью было проведено сравнительное исследование масс-спектров положительных (а) и отрицательных (б) ионов 3-метилгептатриена-1,4,6 (I), октатриена-1,3,7 (II), 4-метилнонатриена-2,5,7 (III), 3-метилдудекатетрасна-1,4,8,10 (IV), 3,8-диметилдекатетрасна-1,4,6,9 (V) и 4,8-диметилтридекатетрасна-1,5,9,11 (VI). Спектры положительных ионов регистрировались на приборе МХ-13-06 в стандартных условиях в ионном источнике, спектры отрицательных ионов получены на модифицированном приборе МХ-13-03 (³). Интенсивность пиков молекулярных ионов в масс-спектрах положительных ионов составляет не более 8% от максимального пика в соединениях I и II и не более 3—4% в спектрах остальных полиенов. Пики перегруппировочного иона $C_6H_5^+$ (m/e 77) (интенсивность 40—50%) наблюдается в спектрах всех углеводородов. Остальные интенсивные пики (более 10% от максимального) соответствуют ионам, подчиняющимся эмпирическим формулам $C_nH_n^+$, $C_nH_{n+2}^+$ при нечетном n и $C_nH_{n+1}^+$, $C_nH_{n+3}^+$ при четном n (m/e 27, 29, 39, 41, 53, 55 и т. д.). В эту серию входят такие пики максимальной интенсивности, как m/e 55 в спектре I, m/e 41 в спектре VI (простой разрыв связи C—C) и m/e 79 в спектрах II, V, VI, m/e 93 в спектре III (разрыв связи C—C с потерей двух атомов водорода).

Молекулы полиенов (I—IV) образуют отрицательные ионы при взаимодействии с медленными электронами, причем существуют три области энергии электронов, где осуществляется захват электронов с последующей диссоциацией молекулярного отрицательного иона. Если первые области энергии электронов (максимумы эффективного выхода ионов 2,5 и ~6 эв) состоят из трех массовых линий C_2H^- (m/e 25), $(M-H)^-$ и $(M-C_2H_5)^-$, то в третьей высокоэнергетичной резонансной области, где максимумы эффективного выхода группируются около значения 8 эв, масс-спектр состоит из 6—8 линий.

Масс-спектры отрицательных ионов 3-метилгептатриена 1,4,6 (I) октатриена 1,3,7 (II) (процент от максимальной интенсивности в спектре) имеют следующие значения:

m/e	207	81	67	55	53	51	41	27	25
I	28	76	—	42	100	80	14	57	80
II	15	—	100	—	40	13	20	—	20

Как видно из приведенных данных, в соединениях I и II отрицательные ионы образуются преимущественно простым разрывом связи без перегруппировок, характерных для распада положительных ионов. Обращает на себя внимание резкое различие спектров структурных изомеров.

Образование отрицательных ионов можно интерпретировать как $\sigma - \pi^*$ -возбуждение с захватом дополнительного электрона на σ^* -разрыхляющую орбиталь. При этом происходит β -разрыв относительно двойной связи с сохранением отрицательного заряда на фрагменте. Таким образом, два элект-

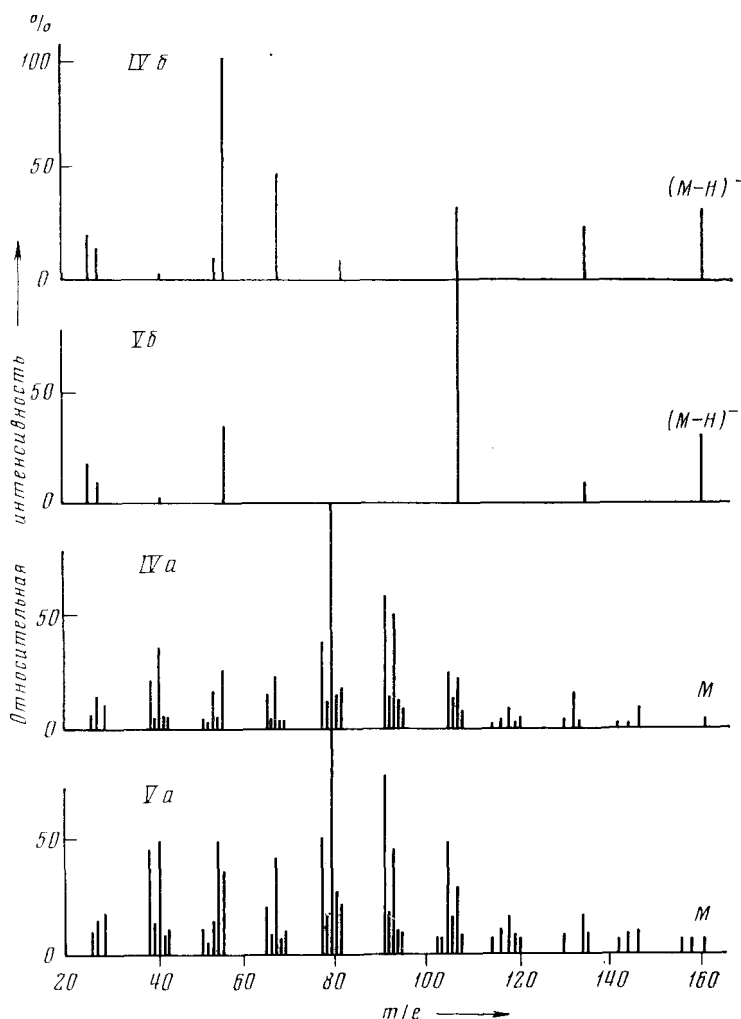
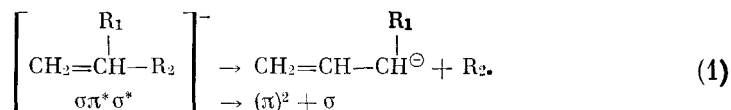


Рис. 1. Масс-спектры положительных (а) и отрицательных (б) ионов 3-метилундекатетраена-1,4,8,10 (IV) и 3,8-диметилдекатетраена-1,4,6,9 (V)

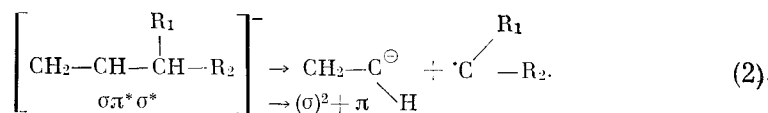
рона σ -орбитали и π^* -орбитали образуют новую $(\pi)^2$ -орбиталь отрицательного иона, электрон σ -орбитали становится σ -электроном нейтрального фрагмента.



В масс-спектре 3-метилгептатриена-1,4,6 такому процессу соответствуют ионы m/e 81 и 55, а в спектре октатриена-1,3,7 — ионы m/e 41 и 67.

Состояние $\sigma\pi^*\sigma^*$ -молекулярного отрицательного иона может привести к диссоциации с α -разрывом. При этом отрицательный заряд будет сосредото-

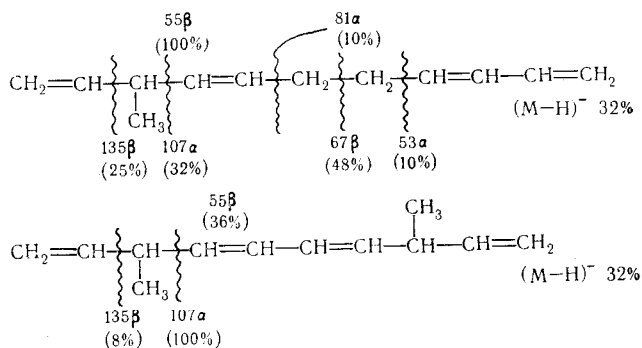
точен на фрагменте с двойной связью



В масс-спектре I α -разрыву соответствуют интенсивные ионы m/e 53 и 27, а в спектре октатриена-1,3,7 — ион m/e 53.

Кроме ионов, образующихся по механизму α - и β -разрывов, в спектрах триенов (I и II) имеются ионы m/e 107 (обрыв одного атома водорода), ионы m/e 51 (C_4H_3^-), 25 (C_2H^-), возникающие в результате диссоциации связи C—C отрывом еще двух атомов водорода. В спектре I наблюдается перегруппировочный ион m/e 41, однако интенсивность его пика невелика. В масс-спектре I отсутствует максимальный в спектре II пик m/e 67, тогда как в спектре II нет интенсивного в I пика m/e 55. Соответствующие ионы не могут образоваться простым разрывом связей C—C. Отсутствие в спектре II пика m/e 81 легко объясняется тем, что этот фрагмент не может быть образован ни α -, ни β -разрывами. Для этого нужен либо γ -разрыв, либо α -разрыв по схеме (2) с передачей дополнительного электрона фрагменту $\text{CHR}_1 - \text{R}_2$, чего, очевидно, не происходит.

Масс-спектры отрицательных ионов тетраенов (IV и V) представлены в виде схемы α - и β -распадов с указанием массового числа и относительной интенсивности.



Характерной особенностью спектров отрицательных ионов соединений I, II, IV и V является обязательное наличие фрагмента, содержащего не-тронутую сопряженную систему двойных связей.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, М., 1964, стр. 344. ² А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Введение в масс-спектрометрию органических соединений, М.—Л., 1966, стр. 61. ³ В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. эксп., № 4, 223 (1969).