

В. И. ХВОСТЕНКО, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ ДИССОЦИАТИВНОМ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ МНОГОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Общезвестно, что центральной проблемой традиционной масс-спектрометрии положительных ионов является проблема классификации масс-спектров с целью объединения большого количества конкретной информации в форму, удобную для практического использования масс-спектров при идентификации соединений и установлении структуры молекул (¹). Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов (д.з.э.) молекулами для структурных и аналитических определений выдвигает аналогичную проблему и в масс-спектрометрии отрицательных ионов.

В настоящее время изучен диссоциативный захват электронов молекулами ~200—250 органических соединений (²⁻¹⁵), что неизмеримо меньше количества соединений, масс-спектры положительных ионов которых известны. Но даже такой, сравнительно небольшой объем информации позволяет сформулировать общие правила образования осколочных отрицательных ионов при захвате электронов многоатомными молекулами и выявить некоторые общие закономерности.

В настоящей работе сформулированы четыре правила, проиллюстрированные конкретными примерами из работ (²⁻¹⁵), а также некоторыми новыми данными.

1. В отличие от процессов образования положительных ионов, когда любой осколок (фрагмент) молекулы может нести положительный заряд, при образовании отрицательных ионов добавочный электрон удерживается только такими фрагментами, которые обладают положительным средством к электрону. Например, в азотсодержащих соединениях исключены процессы образования ионов N^- , так как средство к электрону у атома азота отрицательное, не происходит по этой же причине образования ионов $C_2H_5^-$. По-видимому, в полиенах отсутствие процессов образования отрицательных ионов γ -разрывом относительно двойной связи (⁴) объясняется отрицательными средствами к электрону радикалов строения $C_nH_{2n}-CH_2-CH_2$.

Можно утверждать, что при прочих равных условиях сечение образования тех осколочных ионов больше, у которых больше величина средства к электрону.

Большие сечения образования ионов галогенов, галогенсодержащих фрагментов, ионов CN^- и т. д. иллюстрируют сформулированное положение.

2. Распад каждого резонансного состояния происходит только с образованием таких продуктов, симметрия электронных состояний которых коррелирует с симметрией электронного состояния материнского молекулярного иона (с симметрией резонанса). Иными словами, произведение неприводимых представлений группы симметрии, по которым преобразуются электронные состояния продуктов диссоциации, должно соответствовать (с учетом изменения симметрии системы при диссоциации) неприводимому представлению группы симметрии молекулярного отрицательного иона.

Например, несмотря на большее сродство к электрону радикала $\text{SCH}_3\cdot$, чем радикала $\text{CN}_3\cdot$, во втором пике диметилсульфида ионы SCH_3^- не наблюдаются, происходит образование разрешенных по симметрии ионов CH_3^- и S^- (¹⁰).

Это правило является общим для всех процессов мономолекулярного распада, который проходит без влияния внешних сил, в том числе и для распада молекулярных положительных ионов. Но при образовании положительных осколочных ионов существует целый набор возбужденных состояний молекулярных материнских ионов, так что применение правил, связанных с симметрией начального состояния, бессмысленно. При д.з.э. молекулами образуется вполне определенное состояние молекулярного иона, многоканальный распад которого подчиняется сформулированному правилу.

3. Сравнительно малое время жизни молекулярных отрицательных ионов (10^{-14} — 10^{-15} сек.) относительно автоотщепления электрона ограничивает возможные процессы перегруппировок связей с миграцией атомов и групп атомов. Конкуренция процесса автоотщепления электрона «подавляет» процессы диссоциации, требующие сравнительно большого времени: диссоциация молекулярных ионов с образованием отрицательных осколочных ионов происходит преимущественно прямым разрывом связей.

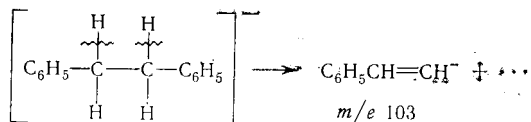
При образовании отрицательных ионов происходят процессы перегруппировок связей и миграций атомов, но основные линии в масс-спектрах д.з.э. объясняются образованием ионов прямым разрывом связей (², ⁴⁻⁶).

Если время жизни относительно выброса электрона велико (в молекулярном ионе), тогда интенсивность линий перегруппировочных ионов возрастает, увеличивается число наблюдаемых отрицательных ионов, образующихся перегруппировками связей. В масс-спектре д.з.э. иминоксильного радикала и некоторых соединений с O—O-связями линии перегруппировочных ионов играют заметную роль, что объясняется большим временем жизни молекулярного отрицательного иона относительно автоотщепления электрона, образующего колебательно-возбужденным фешбаховским резонансом (¹³).

4. Конечное время жизни осколочных отрицательных ионов относительно выброса электрона и зависимость времени жизни ионов от их энергии внутреннего (колебательного) возбуждения накладывает еще одно ограничение на возможные процессы образования регистрируемых отрицательных ионов — наблюдаются только такие осколочные отрицательные ионы, время жизни которых $\tau > 10^{-6}$ сек.

Образование осколочных отрицательных ионов происходит диссоциацией молекулярных ионов по таким направлениям, при которых осколочные ионы получают энергию возбуждения ниже определенной (для каждого иона) величины.

Например, в дифенилэтане (⁸) в области электронно-возбужденных фешбаховских резонансов в поле ридберговских состояний молекулы образуются ионы m/e 103:



В дифенилэтане $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ в этой же резонансной области



захвата электронов образования ионов m/e 103 не происходит, хотя на образование этих ионов нет никаких запретов и достаточно разрыва одной

C—C-связи. Наблюдаются ионы m/e 101 — $C_6H_5-C\equiv C^-$, образующиеся отрывом еще двух атомов водорода, что уменьшает энергию возбуждения иона.

Иллюстрацией этому правилу могут служить рассмотренные процессы образования ионов m/e 91 из алкилбензолов (¹⁵), а также предпочтительное образование ионов $\left(\begin{array}{c} S=C-C'' \\ | \\ H \end{array} \right)^-$ перед ионами структуры $(S-C\equiv CH)^-$ в тиофене (⁶).

Следствием сформулированных правил является характеристичность масс-спектров отрицательных ионов д.з.э., так как образование осколочных ионов определяется строением молекулы, свойствами ее электронной оболочки. Информация о свойствах молекул, которую содержат масс-спектры д.з.э., специфична, т. е. не может быть получена ни из масс-спектров положительных ионов, ни из других спектральных данных. Это обстоятельство позволяет надеяться, что область практического применения масс-спектров д.з.э. будет расширяться по мере увеличения наших знаний о процессах образования отрицательных ионов.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
30 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Бенгли, Р. Джонстон, В кн.: Методы и достижения в физико-органической химии, М., 1973, стр. 9. ² В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, Теоретич. и эксп. хим., т. 4, 816 (1968). ³ В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей и др., ДАН, т. 189, 817 (1969). ⁴ В. И. Хвостенко, В. П. Юрьев и др., ДАН, т. 202, 861 (1972). ⁵ В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, И. Х. Аминев, Хим. высоких энергий, т. 3, 502 (1969). ⁶ И. И. Фурлей, Канд. дисс., Уфа, 1970. ⁷ Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков и др., ДАН, т. 207, 905 (1972). ⁸ И. Х. Аминев, В. И. Хвостенко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1885 (1973). ⁹ А. Ш. Сулганов, Н. Н. Новицкая и др., ДАН, т. 211, 866 (1973). ¹⁰ В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев, И. И. Фурлей, Теоретич. и эксп. хим., т. 9, 99 (1973). ¹¹ В. И. Хвостенко, И. Х. Аминев и др., там же, т. 9, 519 (1973). ¹² В. И. Хвостенко, В. А. Мазунов и др., ЖОХ, т. 1, 146 (1974). ¹³ Р. Г. Костяновский, В. И. Хвостенко и др., Изв. АН СССР, сер. хим. № 3, 584 (1974). ¹⁴ В. С. Фалько, У. М. Джемилев и др., Хим. гетероциклич. соед., № 5, 661 (1974). ¹⁵ В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей и др., ДАН, т. 213, 1364 (1973).