
ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛИ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

М.І. МИКИТА, Л.Г. РОМАНОВА, А.М. ЗАВІЛОПУЛО, О.Б. ШПЕНИК

УДК 543.51:537.56/.57;
537.591.8
©2011

Інститут електронної фізики НАН України
(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017)

Проведено мас-спектрометричні дослідження виходу позитивних іонів, утворених внаслідок іонізації електронним ударом молекули етиленгліколю в газовій фазі. З кривих ефективності іонізації отримано енергію іонізації молекули і енергії появи основних фрагментних іонів. Експериментально визначено значення енергії іонізації для молекули $C_2H_6O_2$, яке становить $10,21 \pm 0,25$ еВ. Для основних фрагментних іонів з $m/z = 31$, 33 і 29 експериментально знайдені значення енергій появи становлять $11,13 \pm 0,25$, $10,56 \pm 0,25$ і $17,79 \pm 0,25$ еВ відповідно.

1. Вступ

Великий інтерес до вивчення процесів взаємодії повільних електронів з молекулами спиртів викликаний, насамперед, їх широким промисловим використанням. Крім того, відкриття таких молекул у міжзоряному просторі і в атмосферах планет [1–3] викликає зацікавлення з точки зору фундаментальної науки в питаннях походження і радіаційної стійкості органічних речовин, а також важливістю цих процесів для розуміння радіаційного пошкодження біологічних об'єктів [4]. Найбільша кількість досліджень [5, 6] процесів взаємодії електронів з молекулами спиртів стосується метанолу (CH_3OH), етанолу (C_2H_5OH), пропанолу (C_3H_7OH), бутанолу (C_4H_9OH) і ацильного спирту (C_3H_5OH). Дисоціативну іонізацію спиртів під дією електронного удару детально вивчали в роботах [7, 8]. Для всіх досліджуваних спиртів спостерігали такі групи іонних фрагментів H_y , CH_y , C_xH_y , CH_yO і C_xH_yO , де x і y можуть мати різні значення.

У даній роботі представлено результати мас-спектрометричного дослідження процесів дисоціативної іонізації молекули етиленгліколю повільними електронами. Незважаючи на досить велике про-

мислове значення цього представника двохатомних спиртів, серед робіт по вивченню взаємодії електронів різних енергій з молекулами спиртів практично відсутні роботи з дослідження молекули етиленгліколю методом мас-спектрометрії електронного удару – найбільш поширеного методу іонізації в сучасних мас-спектрометрах. Основними перевагами цього методу є надійність і універсальність. Крім того, в існуючих комп'ютерних бібліотеках мас-спектрів (Wiley і NIST) наводяться в ролі рекомендованих спектри, отримані під дією електронного удару.

2. Експеримент

Експеримент виконано на установці з безмасляною відкачкою залишкових газів. Як аналітичний прилад використано монопольний мас-спектрометр МХ-7304А [9] з цифровою індикацією масового числа і інтенсивності піків утворених іонів, режимами ручної, циклічної і програмної розгортки спектра мас і енергій іонізуючих електронів. Детальніший опис експерименту можна знайти в [10], а в цій роботі лише зупинимось на його основних моментах. Пучок досліджуваних молекул формувався за допомогою багатоканального джерела ефузійного типу, яке забезпечувало концентрацію молекул в області взаємодії з пучком електронів в межах 10^{10} – 10^{11} cm^{-3} . Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації електронного струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією при струмах 0,5–1,5 мА і розкидом по енергіях $\Delta E = 500$ меВ. Калібрування шкали мас проведено на пучках Ar і Xe, а шкали енергій електронного пучка – за початковою ділянкою перерізу іонізації атома Kr. На основі експериментально виміряних залежностей пе-

перізу іонізації від енергії іонізуючих електронів було визначено енергії появи основних фрагментів молекули етиленгліколю. Експеримент складався з двох частин: у першій – проведено вимірювання мас-спектрів в діапазоні мас 0–80 а.о.м. при енергіях іонізації $E_i = 20\text{--}100$ еВ, у другій – досліджено енергетичні залежності відносних перерізів дисоціативної іонізації в діапазоні енергій іонізуючих електронів 5–40 еВ.

3. Обговорення результатів

При іонізації молекули етиленгліколю ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) електронами утворюється певна кількість позитивних іонів, яка зростає зі збільшенням енергії іонізуючих електронів. На рис. 1 показано мас-спектри позитивних іонів, які було отримано при різних енергіях електронів. Як видно з рисунка, спостерігається зміна глибини фрагментації вихідної молекули, яка суттєво залежить від енергії бомбардуючих електронів. Так, при енергії іонізуючих електронів 30 еВ (рис. 1, *a*) у спектрі найбільшу інтенсивність мають два піки, що відповідають іонам-фрагментам з $m/z = 31$ і $m/z = 33$, інші фрагментні іони мають інтенсивність меншу за 3% від інтенсивності основного піка $m/z = 31$. Це дозволяє зробити висновок, що найбільш ефективними каналами фрагментації молекули $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ є канали з утворенням іонів з $m/z = 31$ і $m/z = 33$. У мас-спектрі при енергії електронів $E_i = 70$ еВ (див. рис. 1, *c*) спостерігається збільшення інтенсивності піків, що відповідають різним іонам-фрагментам. Збільшення внутрішньої енергії молекулярного іона приводить до ускладнення мас-спектра і появи фрагментів, утворених як за рахунок його прямого розпаду, так і в результаті дисоціації первинних уламків з надлишковою енергією, тобто вторинної дисоціації. Зауважимо, що цей мас-спектр (рис. 1, *c*) є подібним до стандартного мас-спектра NIST [11].

Зупинимось більш детально на описі процесу фрагментації. Як відомо з [12], характер фрагментації спиртів під дією електронів зумовлений локалізацією катіон-радикального центра на гетероатомі. Наявність гідроксильної групи приводить до зниження енергії іонізації таких сполук порівняно з алканами з такою ж довжиною вуглецевого скелета, при цьому зменшується інтенсивність піка молекулярного іона M^+ (для прикладу можна порівняти енергії іонізації M^+ етану ($E_i = 11,52 \pm 0,04$ еВ), етилового спирту ($E_i = 10,48 \pm 0,07$ еВ) і етиленгліколю ($E_i = 10,16$ еВ) [11].

Нами виміряно енергії появи ($E_{\text{ар}}$) основних іонів, що утворюються внаслідок дисоціативної іонізації мо-

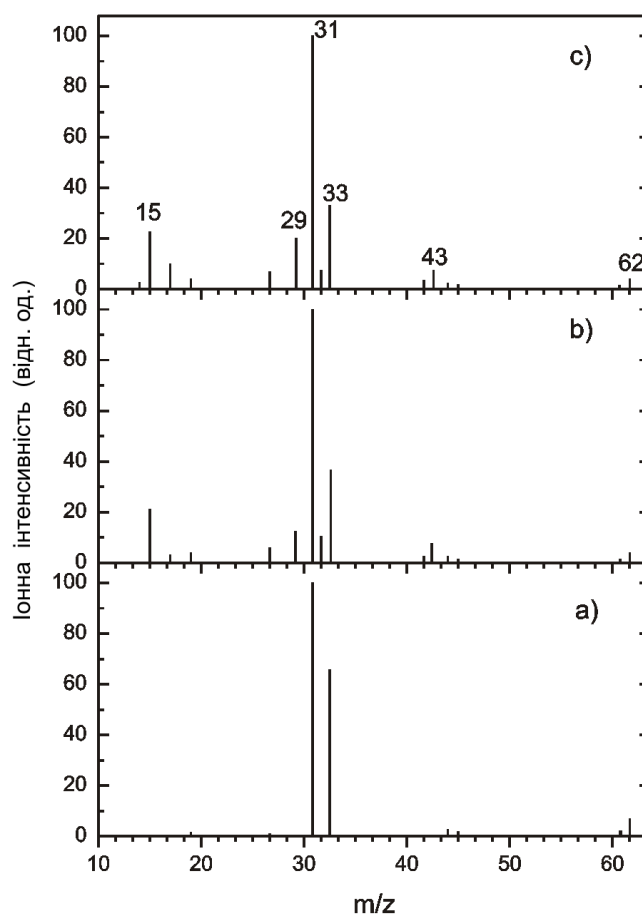


Рис. 1. Мас-спектри молекули етиленгліколю при енергії іонізуючих електронів: *a* – 30 еВ; *b* – 50 еВ; *c* – 70 еВ; температура джерела молекул 350 К

лекули етиленгліколю, з відношенням маси до заряду (m/z) 62, 44, 43, 33, 31 і 29, які підсумовані у таблиці. На рис. 2 наведено функції дисоціативної іонізації для основних фрагментів досліджуваної молекули, за якими при використанні методики, розробленої і запропонованої в роботах групи Т. Мерка [16], було визначено енергії появи даних фрагментів.

Розглянемо імовірні схеми утворення основних фрагментів молекули етиленгліколю під дією електронного удару, а також експериментально визначені енергії появи їх у спектрі.

Область молекулярного іона – $m/z = 62$. У мас-спектрі етиленгліколю, виміряному при енергії іонізуючих електронів 50 еВ (рис. 1, *b*), інтенсивність піка молекулярного іона M^+ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2^+$, $m/z = 62$) дуже слабка і становить лише 4 % від найінтенсивнішого піка у мас-спектрі, який належить іону CH_3O^+ з

Коротка характеристика фрагментів молекули етиленгліколю у мас-спектрі

Брутто-формула фрагментного іона	Молекулярна маса фрагментного іона, m/z	Відносна інтенсивність у спектрі, %, при $E_i = 50$ eV	E_{ap} , eV (наші дані)	E_{ap} , eV NIST [11]
CH_3^+	15	22,5	$16,04 \pm 0,25$	
CHO^+	29	13,4	$17,79 \pm 0,25$	
CH_3O^+	31	100	$13,25 \pm 0,25$	$12,5 \pm 0,15$
CH_5O^+	33	36,6	$10,56 \pm 0,25$	$11,12 \pm 0,05$
$C_2H_3O^+$	43	9,3	$12,17 \pm 0,25$	
$C_2H_4O^+$	44	3,4	$15,49 \pm 0,25$	
$C_2H_5O^+$	45	5,9	$12,41 \pm 0,25$	
$C_2H_6O_2^+$	62	4	$10,21 \pm 0,25$	

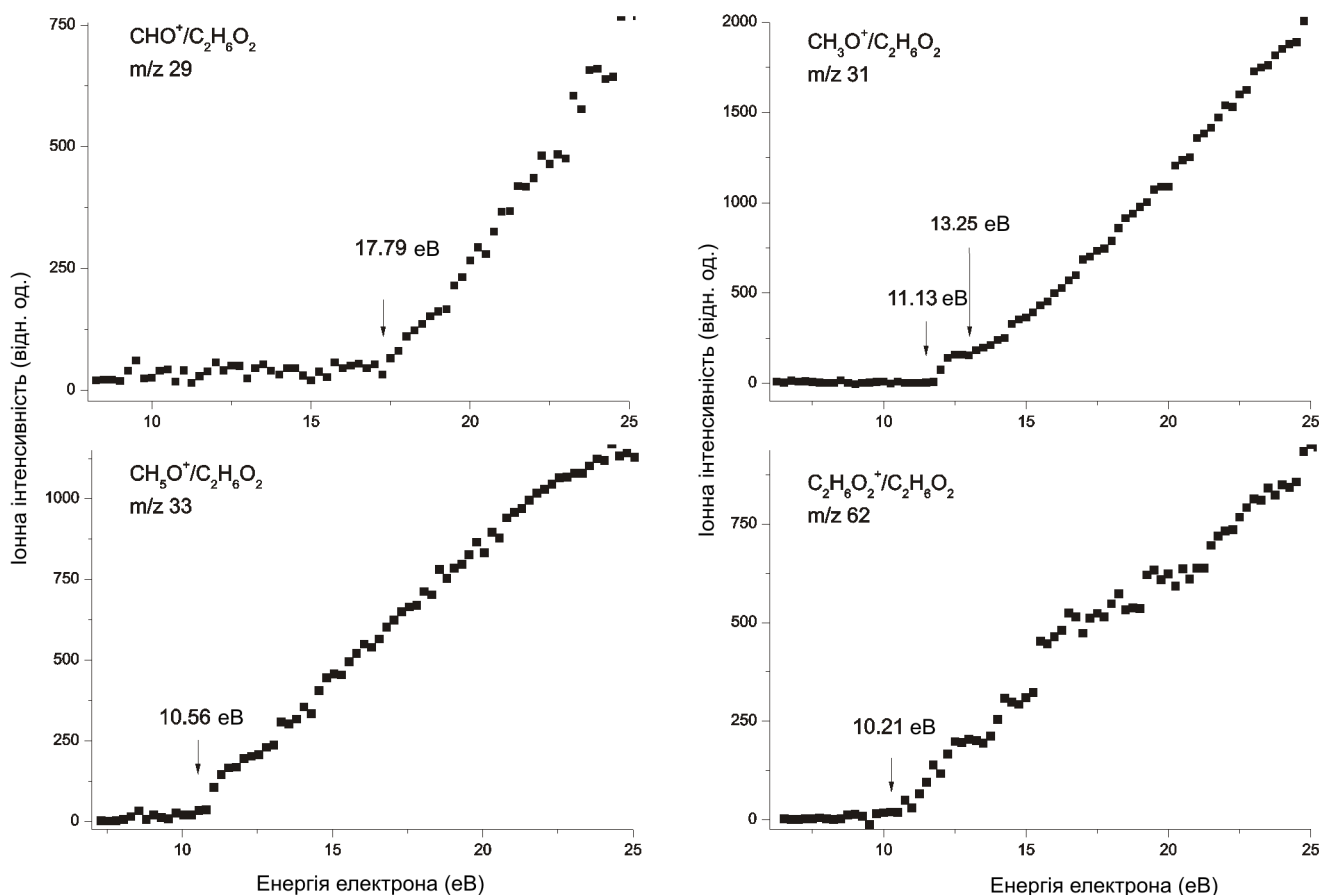


Рис. 2. Криві ефективності іонізації для молекулярного і фрагментних іонів молекули етиленгліколю у припороговій області енергій (стрілками відображено енергії їх появи)

$m/z = 31$. Така слабка інтенсивність піка M^+ зумовлена його нестабільністю, що приводить до його дисоціації. Відомо, що перший потенціал іонізації у молекулах спиртів зумовлений елімінацією n -електрона атома кисню [17], тобто нестабільність M^+ етиленгліколю, яка відображається низькою інтенсивністю даного піка у мас-спектрі, викликана процесами фрагментації, ініційованими іонізованою гідроксильною

групою. Енергія іонізації молекули етиленгліколю за нашими розрахунками становить $10,21 \pm 0,25$ eV (див. табл. 1). Слід відзначити, що у випадку спиртів утворення міжмолекулярного водневого зв'язку може привести до появи в спектрі піків іонів MH^+ [17], інтенсивність яких перевищує інтенсивність першого ізотопного піка $[M+1]^+$. У наших спектрах іони MH^+ не спостерігалися, таким чином міжмолеку-

лярний водневий зв'язок не впливає на отримані в умовах нашого експерименту результати. Фрагмент з $m/z = 61$ відповідає відриву атома водню від молекулярного іона. Слабка інтенсивність сигналу цього іона у мас-спектрі не дає можливості визначити енергію його появи.

Група іонів з $m/z = 43, 44, 45$. Ця група фрагментів у спектрі відповідає такому важливому напрямку розпаду молекулярного іона етиленгліколю, як елімінація молекули води і гідроксилу: $[M-H_2O]^+$, $m/z = 44$; $[M-OH]^+$, $m/z = 45$. Елімінація молекули води може відбуватися з захопленням водню ($[M-H_2O-H]^+$, $m/z = 43$) [13], причому атом водню може захоплюватися з найрізноманітніших положень, що розглядається як трансформація $M^{+\cdot}$ до розпаду [11]. Нами було визначено енергії появи іонів-фрагментів $[C_2H_3O]^+$ і $[C_2H_4O]^+$, які становлять $E_{ар} = 12,17 \pm 0,25$ еВ ($m/z = 43$) і $E_{ар} = 15,49 \pm 0,25$ еВ ($m/z = 44$) відповідно. Фрагмент з $m/z = 45$, який відповідає відриву гідроксильної групи від молекулярного іона, має слабку інтенсивність сигналу у мас-спектрі, що не дає можливості визначити енергію його появи. Пік іона $[C_2H_3O]^+$, який відповідає відщепленню $[H_2O + H]^+$ від материнської молекули, у цій групі іонів має найбільшу інтенсивність і найменший поріг появи, таким чином, простий розрив зв'язку між атомом вуглецю і гідроксильною групою в молекулі етиленгліколю є менш імовірним каналом фрагментації, ніж більш складний процес, який супроводжується переміщенням атомів водню до катіонного центру молекулярного іона. Таке явище може бути пов'язане зі стійкістю продуктів дисоціації, що утворюються. На наш погляд, менше значення $E_{ар}$ у цій групі іонів відповідає утворенню відносно стійкого радикала гідроксонію H_3O^{\cdot} , а більше – відщепленню від вихідної молекули двох радикалів H^{\cdot} і OH^{\cdot} , а не утворенню H_2O .

CH_5O^+ ($m/z = 33$). Ідентифікація піка з такою цілочисельною масою викликає деякі складнощі, оскільки існують два ізобарні іони, які можуть утворитися з вихідної молекули: це іон гідропероксирадикала $[HO_2]^+$ з молекулярною масою 33,0067 а.о.м. і протонований іон метанолу $[CH_5O]^+$ з масою 33,0493 а.о.м. [11]. Пік іона такого складу з часом життя 10^{-11} с було зафіксовано при дисоціативній іонізації молекули ізобутанолу в роботі [15] і ідентифіковано як протонований іон метанолу. Визначити брутто-формулу іона з $m/z = 33$ допомагає аналіз його першого ізотопного піка. За сумою інкрементів інтенсивностей ізотопних піків атомів, які

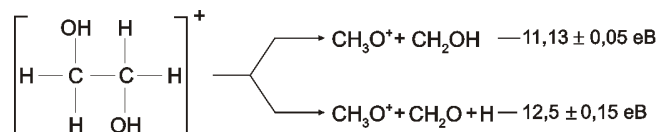


Рис. 3. Схема фрагментації молекулярного іона молекули етиленгліколю

входять до обох сполук, розраховано інтенсивність першого ізотопного піка ($m/z = 34$), яка становить 1,6% для CH_5O і 0,816% для HO_2 . Співвідношення інтенсивностей піків з масами 33 і 34 у спектрі [11] становить 100:1,4, тобто у межах похибки $\pm 0,1\%$ іон з масою 33 а.о.м. у спектрі етиленгліколю має брутто-формулу $[CH_5O]^+$. Таким чином, наявність у спектрі піка з $m/z = 33$ $[CH_5O]^+$, з енергією появи $E_{ар} = 10,56 \pm 0,25$ еВ, є результатом процесів розриву зв'язку C-C вуглецевого скелета молекули та перегрупування і міграції атомів водню.

CH_3O^+ ($m/z = 31$). Пік у спектрі, який відповідає даній масі, є найінтенсивнішим. Утворення оксонієвого іона $CH_2=O^{\cdot+}$ ($m/z = 31$) є основним дисоціативним процесом при фрагментації всіх аліфатичних спиртів [12], включаючи етиленгліколь, і відповідає β -розриву (по відношенню до гетероатома) зв'язку C-C, що може бути наслідком локалізації заряду на атомі кисню. Енергія появи іона, який відповідає даній масі, становить $E_{ар} = 11,13 \pm 0,25$ еВ. У випадку етиленгліколю дисоціація цього зв'язку може відбуватися за двома каналами з утворенням різних продуктів (див. рис. 3), що відображається зломом на кривій ефективності іонізації для іона CH_3O^+ і, відповідно, різними порогами появи цього іона.

CHO^+ ($m/z = 29$). Пік іона CHO^+ з $m/z = 29$ відповідає втраті молекулярним іоном фрагмента (фрагментів) з масою 33 а.о.м., при цьому еліминуватися може як цілий фрагмент CH_5O , так одночасно і окремі частки, наприклад, $CH_3 + H_2O$, $CH_2 + H_3O$, що відображається неоднорідністю функції ефективності іонізації при утворенні іона CHO^+ . Енергія появи даного іона становить $17,79 \pm 0,25$ еВ. Враховуючи той факт, що утворення більшої кількості фрагментів потребує більших енергетичних затрат, поріг появи даного іона відповідає відщепленню фрагмента CH_5O , тобто іон CHO^+ є комплементарним до іона CH_5O^+ , $m/z = 33$. Оскільки $E_{ар}$ для CH_5O^+ суттєво нижча, порівняно з $E_{ар} CHO^+$ (див. табл. 1), а енергетичні затрати на розрив зв'язків і перегрупування атомів при утворенні комплементарних фра-

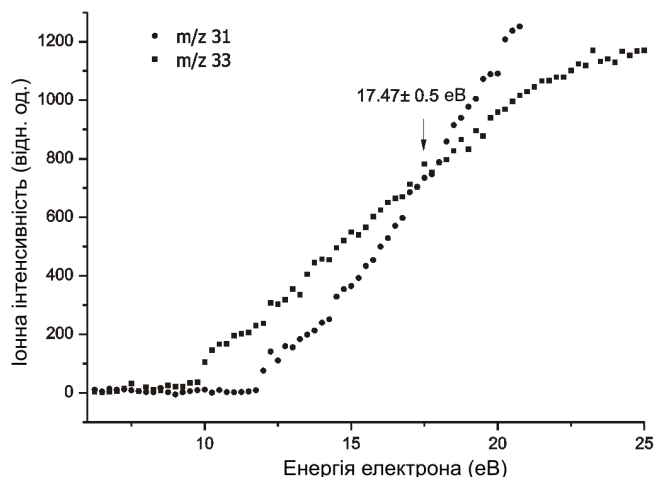


Рис. 4. Припорогові ділянки функцій ефективності іонізації для іонів CH_5O^+ ($m/z = 31$) і CH_3O^+ ($m/z = 33$)

гментів ідентичні, то різниця в енергії появи цих іонів відповідає різниці в енергії іонізації відповідних фрагментів і становить $7,23 \pm 0,5$ еВ. Співвідношення піків цих іонів у мас-спектрі свідчить також про кращу стабілізацію заряду іоном з більшою масою.

CH_3^+ ($m/z = 15$). При фрагментації під дією електронів аліфатичних спиртів дегідратації зазнає не тільки M^+ , але й фрагментні іони, які містять гідроксильну групу. На наш погляд, саме такий процес приводить до появи у спектрі етиленгліколю піка з $m/z = 15$ (CH_3^+), який, найбільш імовірно, утворюється внаслідок дегідратації фрагментного іона CH_5O^+ . Іон, що відповідає цій масі має енергію появи $E_{\text{ар}} = 16,04 \pm 0,25$ еВ.

Цікавою є поведінка припорогових ділянок функцій ефективності іонізації для іонів CH_5O^+ і CH_3O^+ (рис. 4), піки яких є домінуючими у мас-спектрах при енергіях іонізуючих електронів 30–70 еВ (рис. 1). Значення $E_{\text{ар}}$ для цих іонів становлять $10,56 \pm 0,25$ і $11,13 \pm 0,25$ еВ відповідно. Тобто, простий розрив зв'язку C–C з утворенням іона-фрагмента CH_3O^+ при низькому рівні надлишкової енергії молекулярного іона виявляється менш енергетично вигідним, ніж складний процес перегрупування атомів водню і дисоціація того ж зв'язку при утворенні іона-фрагмента CH_5O^+ . Збільшення внутрішньої залишкової енергії молекулярного іона приводить до перерозподілу конкуруючих каналів фрагментації і при 17,47 еВ простий розрив зв'язку C–C без перегрупування атомів стає основним каналом дисоціативної іонізації досліджуваної молекули.

4. Висновки

У даній роботі представлено комплексні мас-спектрометричні дослідження процесів дисоціативної іонізації молекули етиленгліколю під дією електронного удару, які дозволили глибше зрозуміти механізми взаємодії повільних електронів з цією молекулою. Для більшості фрагментних іонів запропоновано можливі шляхи їх утворення і визначено енергії їх появи.

Загальною закономірністю процесу дисоціативної іонізації для молекули етиленгліколю, як і для раніше досліджених нами молекул метанолу, етанолу і бутанолу [8], є наявність іонних фрагментів CH_3^+ і CH_3O^+ , але спостерігаються певні відмінності. Так, порівняння інтенсивностей піків іонів з $m/z = 43$ –45 у мас-спектрі і отриманих значень порогів появи цих фрагментів дозволило зробити висновки про неефективність найбільш простого каналу фрагментації молекулярного іона для більшості спиртів – відщеплення групи –ОН. Натомість для молекулярного іона етиленгліколю реалізується більш складний процес, який супроводжується переміщенням атомів водню до катіонного центру цього іона.

Ще однією особливістю є те, що при енергіях іонізуючих електронів від порога до $17,47 \pm 0,50$ еВ у молекулярному іоні спостерігаються предисоціативні процеси перегрупування і основним каналом його дисоціації є утворення іона CH_5O^+ та нейтрального фрагмента СНО. Збільшення кінетичної енергії електронів приводить до інверсії каналів, що ведуть до появи іонів CH_3O^+ і CH_5O^+ , які мають найбільшу інтенсивність піків у мас-спектрі. Таким чином, простий розрив зв'язку C–C з утворенням іона-фрагмента CH_3O^+ стає домінуючим шляхом фрагментації молекули $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

1. G.M. Keating, R.W. Shorthill, H. Masursky, and L.S. Eason, *Adv. Space Res.* **7**, 10 (1987).
2. J. Kissel and F.R. Kruger, *Adv. Space Res.* **15**, 59 (1995).
3. L.J. Allamandola, in *Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules*, edited by D.K. Bohma, H. Hebst, N. Kaifu, and S. Saito (Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1992).
4. D. Bouchiha, J.D. Gorfinkel, L.G. Caron, and L. Sanche, *J. Phys. B* **40**, 1259 (2007).
5. L.G. Christophorou and J.K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 267 (2000).

6. J.E. Hudson, M.L. Hamilton, C. Vallance, and P.W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3162 (2003).
7. R. Rejoub, C.D. Morton, B.G. Lindsay, and R.F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **118**, 1756 (2003).
8. A.N. Zaviropulo, F.F. Chipev, and L.M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Methods B* **233**, 302 (2005).
9. *Монопольный масс-спектрометр МХ-7304А. Описание и инструкция по эксплуатации* (SELM, Сумы, 2002).
10. А.Н. Завилопуло, А.В. Снегурский, Е.Э. Контрош и др., *Письма в ЖТФ* **22**, 3 (1996).
11. NIST Standard Reference Database, <http://www.webook.nist.gov>.
12. В.Г. Заикин, А.В. Варламов, А.И. Микая, Н.С. Простаков, *Основы масс-спектрометрии органических соединений*, (МАИК "Наука/Интерпериодика", Москва, 2001).
13. Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая, *Масс-спектрометрия органических соединений* (Химия, Москва, 1986).
14. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds* (Holden-Day Inc., San Francisco, 1967).
15. Guo Chun-Xiao, Hou Dong-Yan, Liu Shu-Ying, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **7**, 420 (1991).
16. T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres *et al.*, *J. Phys. B* **33**, 4263 (2000).
17. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии* (БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва, 2003).

Одержано 24.05.10

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

М.И. Микита, Л.Г. Романова, А.Н. Завилопуло, О.В. Шпенник

Р е з ю м е

Проведены масс-спектрометрические исследования выхода положительных ионов, образованных вследствие ионизации электронным ударом молекул этиленгликоля в газовой фазе. Из кривых эффективности ионизации получены энергия ионизации молекулы и энергии появления основных фрагментных ионов. Экспериментально полученное значение энергии ионизации для молекулы $C_2H_6O_2$ составляет $10,21 \pm 0,25$ эВ. Для основных фрагментных ионов с $m/z = 31, 33$, и 29 экспериментально полученные значения энергий появления составляют $11,13 \pm 0,25$, $10,56 \pm 0,25$ и $17,79 \pm 0,25$ эВ соответственно.

ELECTRON IMPACT IONIZATION OF ETHYLENE GLYCOL MOLECULE

M.I. Mykyta, L.G. Romanova, A.N. Zaviropulo, O.V. Shpenik

Institute of Electron Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (21, Universitets'ka Str., Uzhgorod 88017)

S u m m a r y

Mass spectrometric studies of the positive ion yield due to the electron impact ionization of ethylene glycol molecules in the gas phase have been carried out. The ionization energy of a molecule and the energies of appearance of basic fragment ions have been obtained based on the ionization efficiency curves. The value of the ionization energy for a $C_2H_6O_2$ molecule has been determined experimentally to be (10.21 ± 0.25) eV. The experimental values of the energies of appearance for the basic fragment ions with $m/z = 31, 33$, and 29 have been found to be (11.13 ± 0.25) , (10.56 ± 0.25) , and (17.79 ± 0.25) eV, respectively.