

ФОРМИРОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2025 г. А. Г. Терентьев¹, А. В. Дудкин^{1,*}, Р. В. Хатымов¹, А. В. Дьячков¹, Н. В. Юдин¹, М. Д. Крыкин¹, Р. Е. Некрутенко¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: aleksvdud@gmail.com

Поступило в редакцию 5 декабря 2024 г.

После доработки 26 февраля 2025 г.

Принято к печати 28 февраля 2025 г.

С помощью газовой хромато-масс-спектрометрии исследованы хроматографическое разделение и процессы формирования масс-спектров положительных и отрицательных ионов шести изомеров тринитротолуола. Масс-спектры положительных ионов получены при электронной ионизации (70 эВ). Масс-спектры отрицательных ионов зарегистрированы в режиме резонансного захвата электронов при непрерывном сканировании энергии электронов в диапазоне 0–10 эВ. Разбор ионного состава масс-спектров положительных ионов показал, что большинство фрагментных ионов возникает вслед за миграцией бензильного атома водорода к смежной нитрогруппе с образованием ионов $[M - OH]^+$. Отрицательное ионообразование инициируется преимущественно нитро-нитритной перегруппировкой с последующим отщеплением NO- и NO₂-групп.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, изомеры тринитротолуола, положительные ионы, ионизация резонансным захватом электронов, отрицательные ионы, фрагментация тринитротолуола

DOI: 10.31857/S0044460X25010044, EDN: AHNFKL

ВВЕДЕНИЕ

Тринитротолуол относится к группе ароматических нитросоединений, которые широко используются в промышленных целях. При нитровании толуола до тринитротолуола образуется шесть структурных изомеров тринитротолуола (C₇H₅N₃O₆, M 227 а. е. м.), отличающихся взаимным расположением нитрогрупп. Из них только один изомер (2,4,6-тринитротолуол) используется в качестве взрывчатого вещества или добавок к взрывчатым веществам. Остальные пять несимметричных изомеров тринитротолуола по своим взрывчатым характеристикам близки к 2,4,6-тринитротолуолу, но отличаются от него более низкой химической

и термической стабильностью. Кроме того, они образуют с тринитротолуолом низкотемпературные эвтектические смеси (тротилое масло), которые ухудшают служебные качества тротила [1]. Тем самым, определение изомеров тринитротолуола в реакционной смеси остается актуальной задачей. Наиболее подходящим методом для этого является метод масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией [2, 3].

Масс-спектрометрическому исследованию тринитротолуола и его изомеров посвящено достаточно много работ [4–10]. В работе [4] авторами исследована фрагментация двух изомеров 2,4,6-тринитротолуола и 3,4,5-тринитротолуола при электронной ионизации.

Было показано, что практически весь масс-спектр положительных ионов 2,4,6-тринитротолуола формируется в результате последовательной фрагментации первично образующихся трех основных видов фрагментных ионов с массовыми числами 211, 210 и 209. В работе [5] с помощью тандемного масс-спектрометра проведены исследования фрагментации 2,4,6-тринитротолуола в двух режимах: при одностадийном сканировании образца и при сканировании после активации соударениями в ячейке. Фрагментация 2,4,6-тринитротолуола рассматривалась как последовательная потеря ионами с m/z 210 и 209 NO- и NO₂-групп. Необходимо отметить, что эти исследования были проведены в стандартном режиме электронной ионизации образца с энергией 70 эВ. В работе [6] авторами приведены табличные масс-спектры всех шести изомеров тринитротолуола, полученные при 75 эВ, но фрагментация этих соединений и происхождение ионов не рассматривались.

Для исследования тринитротолуола применялся и другой режим работы масс-спектрометра, а именно режим с использованием низких энергий ионизирующих электронов (0–10 эВ) с регистрацией отрицательных ионов [7–12]. Показаны преимущества и недостатки масс-спектрометрического анализа в этом режиме, переход в который обосновывался поиском более чувствительных методов обнаружения взрывчатых веществ. При этих энергиях происходит резонансный захват электронов молекулами, приводящий к образованию молекулярных и фрагментных отрицательных ионов [13]. В работе [7] представлен масс-спектр отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола, полученный при тепловой энергии электронов ≈ 0 эВ. В масс-спектре зарегистрирован пик молекулярных отрицательных ионов с m/z 227, а также интенсивные характеристичные пики ионов с m/z 210, 197 и 46. Изомер 2,4,6-тринитротолуола исследован также в работе [8], в которой при энергии электронов 0.06 эВ получен масс-спектр отрицательных ионов аналогичного состава. Полученные результаты позволили авторам прийти к выводу, что при должном развитии использованной в работе разновидности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов можно достичь рекордно низкого предела (фемтограммовых количеств) обнаружения взрывчатых веществ в сложных смесях. В другой работе [9] также получен масс-спектр отрицательных

ионов 2,4,6-тринитротолуола при тепловой энергии электронов. Кроме того, приведены профили (энергетические зависимости) выхода отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола в диапазоне энергий 0–14 эВ. Показано, что выход фрагментных ионов сконцентрирован в трех энергетических диапазонах энергии электронов: до 1, 3–4 и 6–8 эВ. Для изученного изомера тринитротолуола отличием его от других ароматических нитросоединений было наблюдение интенсивной фрагментации в пределах первого домена, что несколько неожиданно ввиду крайне низких энергий, нетипичных для возникновения диссоциативного распада.

Важно отметить хорошее сходство (воспроизводимость) масс-спектров отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола, полученных практически при одинаковой энергии электронов около 0 эВ, но на разных аналитических приборах. В то же время, при незначительном изменении энергии ионизирующих электронов масс-спектры отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола существенно отличаются между собой. Так, в наиболее ранней работе [10] приводились масс-спектры отрицательных ионов РЗЭ 2,4,6-тринитротолуола, полученные при энергиях 2 и 6 эВ, которые значительно отличались друг от друга. В работе [11] представлен масс-спектр отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола, полученный при фиксированной энергии 6 эВ. Последний также существенно отличается от спектров, записанных при тепловой энергии электронов. Указанная вариация масс-спектральных профилей, несомненно, обусловлена особенностями отрицательного ионообразования в процессах резонансного захвата электронов молекулами [3]. Действительно, последние происходят только в ограниченных, практически дискретных промежутках энергии электронов, лежащих в субионизационной области ниже 10–15 эВ. Узкие энергетические диапазоны эффективного захвата электронов молекулами определяются электронной структурой вакантных молекулярных орбиталей, к которым и присоединяются добавочные электроны (в том числе сопровождаясь электронным и колебательным возбуждением молекул), формируя временноживущие (метастабильные) молекулярные отрицательные ионы. Последние могут быть зарегистрированы масс-спектрометрически, если за время пролета до детектора ($\approx 10^{-5}$ с) не успеют выбросить лишний электрон (т. е. окажутся долго-

живущими относительно автоотщепления электрона) или распасться на фрагменты, отрицательно заряженный и нейтральный. При этом направление и интенсивность фрагментации временноживущих молекулярных отрицательных ионов подчиняются особым правилам отбора [14], гораздо более строгим, нежели для положительных ионов.

За исключением работы [6] с табличным представлением масс-спектров электронной ионизации при 75 эВ, в литературе не найдены источники, в которых для всех шести изомеров тринитротолуола приведен полный набор надежных масс-спектров положительных ионов, полученных в идентичных условиях, не говоря уже о масс-спектрах отрицательных ионов – ввиду малой распространенности методов масс-спектрометрии на отрицательных ионах. Целью настоящей работы являлось выявление особенностей масс-спектров изомеров тринитротолуола и сравнение путей положительного и отрицательного ионообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе получены хроматограммы по полному ионному току и масс-спектры всех шести изомеров тринитротолуола при различных энергиях ионизирующих электронов: при фиксированной 70 эВ – для положительных ионов, и в непрерывно сканируемом диапазоне низких энергий 0–10 эВ – для отрицательных. Последний способ записи был выбран для получения «интегральных» масс-спектров, которые бы содержали все возможные виды отрицательных ионов из данного соединения вне зависимости от резонансной (энергезависимой) природы их образования. Использовали специально разработанное устройство расширенного питания катода (для ионизации электронами низких энергий), реализованное на комплексе ГХ/масс-спектрометрии Хроматэк-Кристалл [15]. С точки зрения рутинного масс-спектрального анализа, для которого важна, прежде всего, распознаваемость соединений, этот способ записи масс-спектров отрицательных ионов ничем не отличается от записи масс-спектров положительных ионов, поскольку не требует трудоемкого поиска/подбора энергии наиболее интенсивного и представительного по ионному составу резонанса, как правило, индивидуального для каждого исследуемого соединения. Предлагаемый подход нацелен

на стандартизацию условий рутинного исследования масс-спектров отрицательных ионов всех химических соединений. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов изомеров тринитротолуола в электронном виде представлены в банке данных massbank [16].

Газохроматографическое разделение изомеров тринитротолуола. Хромато-масс-спектрометрические исследования изомеров тринитротолуола проводили как введением в хроматограф индивидуальных растворов изомеров в ацетонитриле (в соотношении 1 мг на 1 мл растворителя), так и эквимольной смеси, полученной смешением по 100 мкл этих индивидуальных растворов. В исследованиях индивидуальных проб определены времена хроматографического удерживания и сделан вывод о высокой чистоте образцов. При анализе смеси детектированием полного ионного тока все исследованные изомеры тринитротолуола газохроматографически хорошо разделяются, демонстрируя почти эквидистантные по времени удерживания пики, площадь и интенсивность которых в максимуме примерно пропорциональны концентрации введенной пробы (рис. 1).

Времена хроматографического удерживания и соответствующие им линейные индексы удерживания, зафиксированные в максимуме хроматографического пика при данном режиме хроматографирования, показаны в табл. 1.

Сравнивая структурные формулы молекул изомеров (см. рис. 2), можно обнаружить простую и наглядную закономерность: чем равномернее распределены нитро-заместители по периметру ароматического кольца, тем меньше хроматографическое время удерживания данной компоненты (табл. 1). Так, в молекуле 2,4,6-тринитротолуола нитрогруппы рассредоточены на бензольном кольце максимально симметрично, и время удерживания составляет наименьшую среди всех изомеров величину 15.21 мин, а в молекулах 2,3,4- и 3,4,5-тринитротолуола NO₂-группы максимально сгруппированы на одной половине кольца, и их времена удерживания самые большие, 16.55 и 17.16 мин соответственно. Времена выхода хроматографических пиков остальных изомеров принимают промежуточные значения в соответствии с плотностью расположения нитрогрупп по периметру кольца и их удаленностью от метильного заместителя.

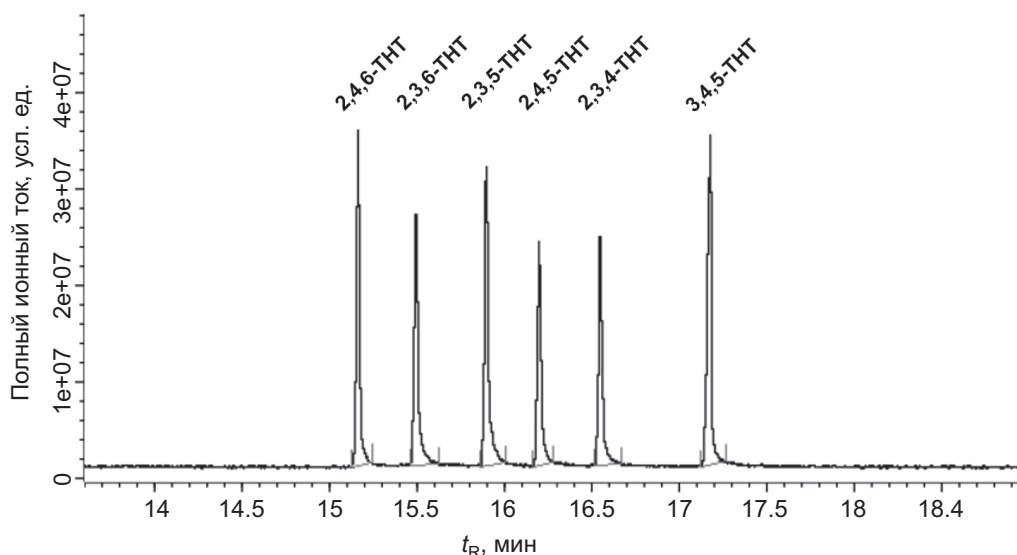


Рис. 1. Хроматограмма по полному ионному току изомеров тринитротолуола (ТНТ) при ионизации электронами с энергией 70 эВ.

Масс-спектры положительных ионов изомеров тринитротолуола при электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры положительных ионов изомеров тринитротолуола в порядке возрастания времен их хроматографического удерживания показаны на рис. 2а–е (верхние панели) вместе с масс-спектрами отрицательных ионов (нижние панели) для удобства дальнейшего сравнительного анализа.

В масс-спектрах пяти изомеров (рис. 2б–е, верхние панели) присутствует главный идентификационный признак — пик молекулярных ионов с m/z 227, в то время как для наиболее важного изомера 2,4,6-тринитротолуола он не обнаруживается (рис. 2а, верхняя панель). Это вряд ли обусловлено особыми условиями ионизации для этого изомера, поскольку, судя по нашим расчетам, его энергия ионизации не сильно отличается от остальных изомеров (см. табл. 1).

Таблица 1. Времена хроматографического удерживания изомеров тринитротолуола и некоторые параметры электронной структуры молекул по результатам квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-311+G (d,p).

Изомер тринитротолуола	t_R , мин	Линейный индекс удерживания	Термодинамическая стабильность, кДж/моль ^а	Энергия ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ
2,4,6-Тринитротолуол	15.21	1728	0	10.304 ^б	2.523 ^в
2,3,6-Тринитротолуол	15.49	1756	+25.7	10.163	2.844
2,3,5-Тринитротолуол	15.89	1793	+8.80	10.223	2.803
2,4,5-Тринитротолуол	16.20	1822	+16.80	10.235	2.882
2,3,4-Тринитротолуол	16.55	1856	+40.57	10.076	2.417
3,4,5-Тринитротолуол	17.16	1919	+34.42	10.071	2.443

^а Относительно расчетной величины полной энергии молекулы 2,4,6-тринитротолуола (–885.16797 Хартри), приведенной к нулю.

^б Экспериментальное значение энергии ионизации 10.59 эВ (NIST [17]).

^в Полученная для 2,4,6-тринитротолуола величина EA_a хорошо согласуется с расчетными результатами других методов функционала плотности из работы [18], хотя в ней сделаны ошибочные, на наш взгляд, корректировки, приведшие к неоправданно заниженной оценке $EA_a = 0.27$ эВ.

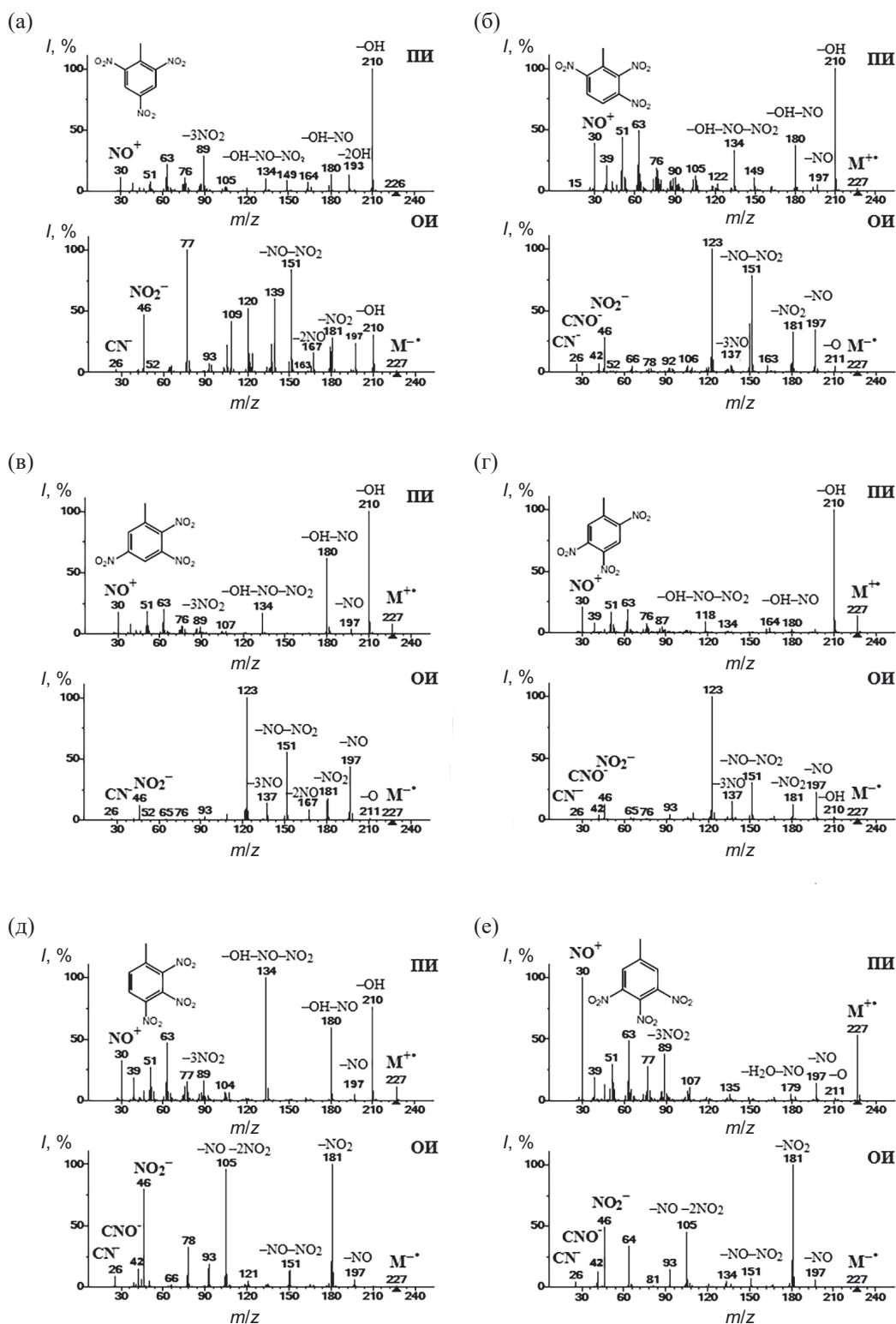


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов изомеров тринитротолуола при ионизации электронами с энергией 70 эВ (верхние панели) и интегральные масс-спектры отрицательных ионов, записанные при сканировании энергии электронов в диапазоне 0–10 эВ (нижние панели), зафиксированные в максимуме выхода хроматографических пиков соответствующих изомеров. Положение нитрогрупп: 2,4,6 (а), 2,3,6 (б), 2,3,5 (в), 2,4,5 (г), 2,3,4 (д), 3,4,5 (е).

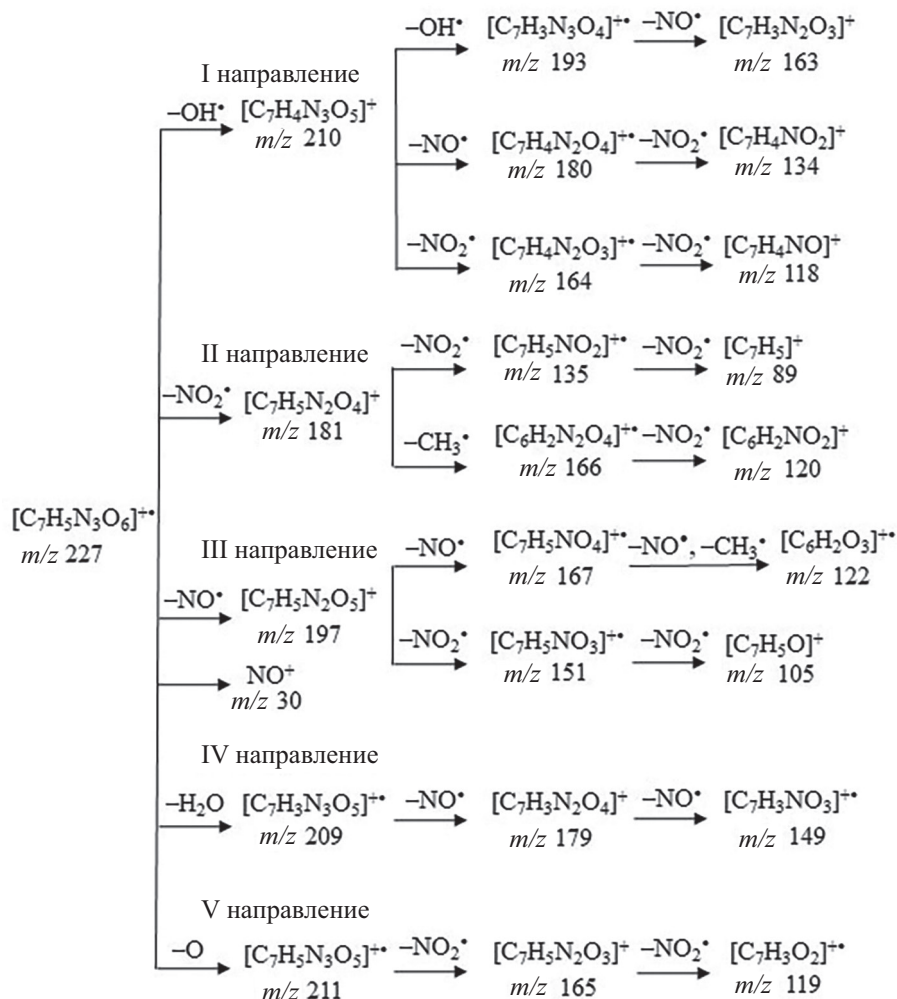


Рис. 3. Общая схема фрагментации молекулярных положительных ионов изомеров тринитротолуола при электронной ионизации.

Вероятно, причина кроется в низкой кинетической стабильности молекулярных положительных ионов этого соединения относительно диссоциативного распада. Сравнивая относительные интенсивности пиков молекулярных положительных ионов остальных изомеров тринитротолуола (рис. 2, верхние панели) можно обнаружить, что они возрастают в порядке появления изомеров на хроматограмме (рис. 1), и можно прийти к выводу, что в этом же порядке повышается устойчивость молекулярного ион-радикала в условиях электронной ионизации.

В то же время, 2,4,6-тринитротолуол, в структуре которого нитрогруппы максимально рассредоточены

по ароматическому кольцу, является самым стабильным среди всех изомеров с точки зрения термодинамики. Так, в табл. 1 в качестве подтверждения термодинамической стабильности представлены квантово-химически рассчитанные полные энергии для всех нейтральных молекул изомеров тринитротолуола, отложенные от низшей полной энергии, соответствующей изомеру 2,4,6-тринитротолуола. Наименее стабильными же оказываются изомеры 2,3,4- и 3,4,5-тринитротолуола (табл. 1), в молекулах которых занимающие смежные положения NO_2 -заместители максимально сближены, что, вероятно, приводит к повышению потенциальной

энергии молекулы за счет кулоновского взаимного отталкивания этих электрононасыщенных групп.

Наиболее интенсивными в масс-спектрах (за исключением 3,4,5-тринитротолуола) являются пики ионов $[M - OH]^+$ с m/z 210, которые образуются в результате миграции метильного (бензильного) H-атома к атомам кислорода смежной нитро-группы (*орто*-эффект). Отрыв перегруппировочного фрагмента OH^\bullet ранее был доказан [4] по наличию соответствующего пика метастабильных ионов. Дальнейший распад ионов $[M - OH]^+$ приводит к образованию целой серии ионов (см. направление I на схеме фрагментации, рис. 3), дополнительно подтверждающих структуру изомеров со смежным расположением метильной и нитрогрупп: $[M - OH - OH]^+$ с m/z 193 (двойной *орто*-эффект при наличии еще одной NO_2 -группы рядом с метильной, как в изомерах 2,3,6- и 2,4,6-тринитротолуола), интенсивных $[M - OH - NO]^+$ с m/z 180, $[M - OH - NO_2]^+$ с m/z 164, $[M - OH - NO - NO_2]^+$ с m/z 134 и других (рис. 3). Суммарный вклад фрагментных ионов из направления I в полный ионный ток в целом многократно превосходит остальные фрагментационные направления, что видно по диаграмме на рис. 4 (правая половина). Если отсутствие обсуждаемого направления последовательной фрагментации для 3,4,5-тринитротолуола вполне объяснимо взаимной удаленностью метильной и нитрогрупп (см. выше), то для изомера 2,4,5-тринитротолуола вопрос о почти полном подавлении перечисленных путей дальнейшей фрагментации ионов $[M - OH]^+$ остается открытым.

Исходя из обилия нитрогрупп в структурах молекул тринитротолуола, было бы ожидаемым наблюдение фрагментационных процессов, обусловленных отщеплением групп NO_2 . Действительно, пики ионов $[M - NO_2]^+$ ранее наблюдались для тринитробензола [19], с большой относительной интенсивностью для мононитротолуолов [11] и других нитроароматических соединений [20]. Однако, к удивлению, интенсивного образования ионов выбросом из $M^{+\bullet}$ одной или двух групп NO_2 (m/z 181 и 135 соответственно), не наблюдается, хотя для 3,4,5-тринитротолуола слабые признаки и просматриваются, а для 2,4,5- и 2,4,6-тринитротолуола выброс NO_2^\bullet сопровождается отщеплением OH -группы (пики с m/z 164) (рис. 2, верхние панели). В то же время в масс-спектрах наблюдаются

пики с m/z 89, отвечающие ионам $[M - 3NO_2]^+$, т. е. удалению всех нитрогрупп.

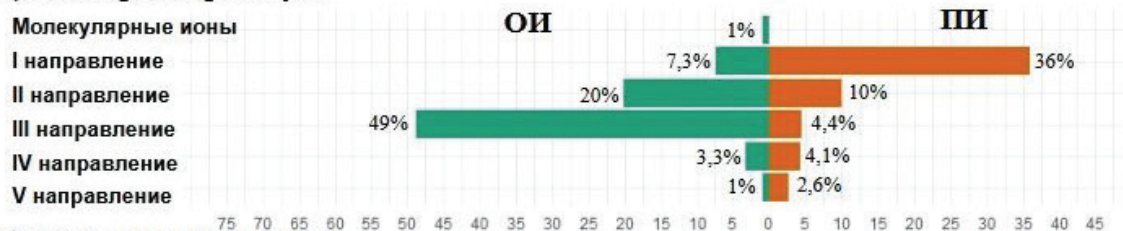
Характерным направлением фрагментации молекулярных и фрагментных положительных ионов нитроароматических соединений является отрыв нитроксильного фрагмента NO^\bullet в результате так называемой нитро-нитритной перегруппировки [20, 21]. Присутствие сравнительно интенсивного пика с m/z 197 свидетельствует о том, что подобная изомеризация с перемещением к бензольному кольцу атома кислорода NO_2 -группы на место атома азота может происходить в изомере 3,4,5-тринитротолуола (рис. 2е, верхняя панель), в котором другая характерная для тринитротолуола перегруппировка миграцией атома водорода затруднена [20]. Однако неопровержимым прямым доказательством протекания нитро-нитритных перегруппировок в молекулярных положительных ионах служат относительно интенсивные пики ионов NO^+ с m/z 30 (рис. 2, верхние панели). Для 3,4,5-тринитротолуола этот путь оказывается доминирующим (см. [4] и рис. 2е), поскольку, как указывалось выше, другой, вероятно, энергетически более предпочтительный путь отщепления OH -группы для этого изомера стерически затруднен. Последнее объясняет также отсутствие в масс-спектре этого изомера пика ионов $[M - OH - NO]^+$ с m/z 180, довольно интенсивное образование которых из других изомеров, очевидно, объясняется распадом (перегруппированных же) интермедиатов $[M - OH]^+$ посредством нитро-нитритных перегруппировок.

Исходя из анализа масс-спектров изомеров тринитротолуола (рис. 1а–е, верхние панели) представлена обобщенная схема их фрагментации (рис. 3). Обобщенная по всем изомерам тринитротолуола схема фрагментации молекулярных положительных ионов согласуется с основными выводами о фрагментации 2,4,6-тринитротолуола и 3,4,5-тринитротолуола, сделанными ранее в работах [4, 5].

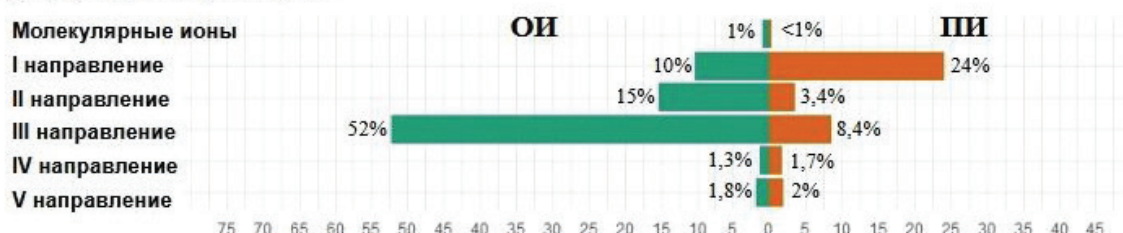
На схеме показаны только ионы, относительная интенсивность которых в масс-спектрах составляет более 1%. Также исключены ионы низких масс m/z , образующиеся в ходе фрагментации бензольного кольца, поскольку они не столь характеристичны для этой группы соединений.

Показанные на схеме рис. 3 ионы необязательно будут отражены в масс-спектрах у всех изомеров

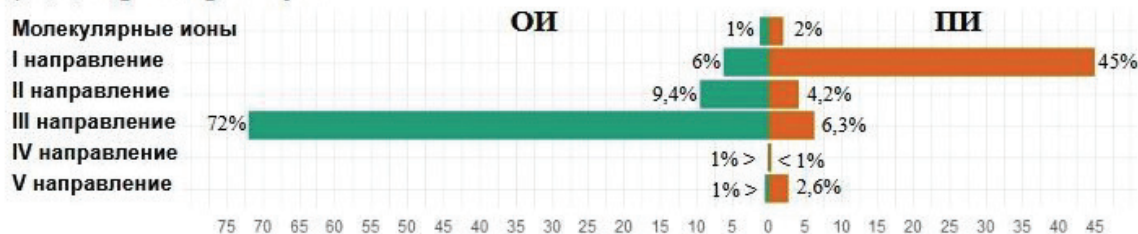
а) 2,4,6-тринитротолуол



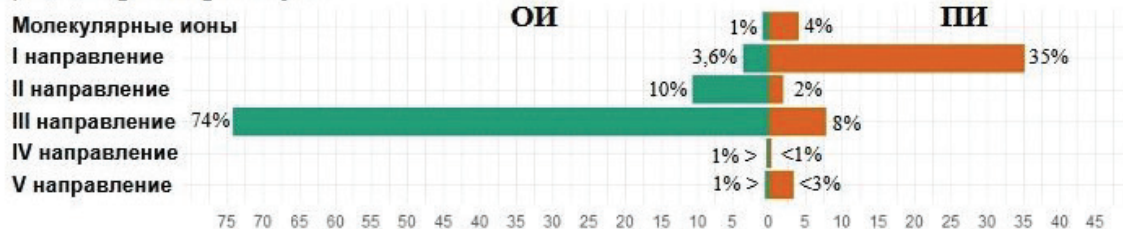
б) 2,3,6-тринитротолуол



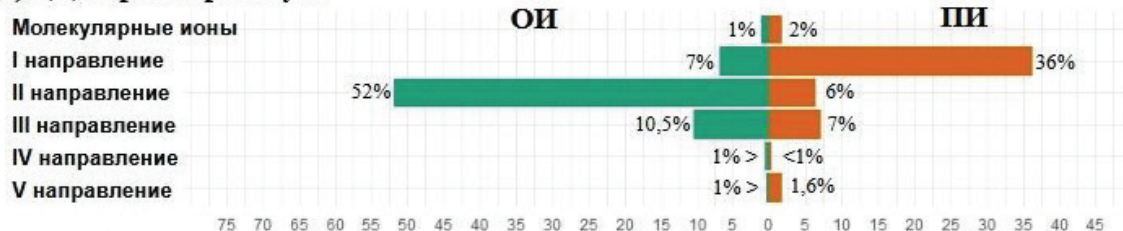
в) 2,3,5-тринитротолуол



г) 2,4,5-тринитротолуол



д) 2,3,4-тринитротолуол



е) 3,4,5-тринитротолуол

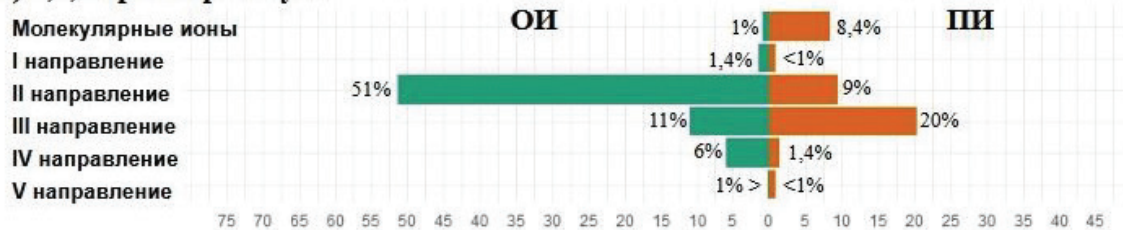


Рис. 4. Процентный вклад молекулярных и фрагментных положительных ионов и отрицательных ионов из отдельных направлений (см. рис. 3, 5) в полный ионный ток.

тринитротолуола. Для некоторых изомеров интенсивность образования определенных ионов может быть незначительна (<1%), как, например, обсуждавшееся полное отсутствие пика ионов $[M - OH]^+$ с m/z 210 в масс-спектре 3,4,5-тринитротолуола, либо же ионы могут быть нестабильными и не детектироваться масс-спектрометром, как, например, ионы $[M - NO_2]^+$ и $[M - 2NO_2]^+$, о существовании которых можно судить лишь косвенно.

Фрагментация молекулярных ионов на схеме распределена на пять направлений, наиболее общих для всего ряда изомеров. Первое направление – ионы, получающиеся в ходе фрагментации молекулярных положительных ионов при миграции атома водорода к соседним нитрогруппам с образованием ионов $[M - OH]^+$. Второе направление берет свое начало с выброса нитрогруппы, гипотетическое быстрое протекание которых обсуждалось выше. Третье направление объединяют ионы, образующиеся при фрагментации молекулярных ионов, изомеризовавшихся при нитро-нитритных перегруппировках в арилнитритные структуры. Также отдельно выделены четвертое и пятое направления, которые объединяют ионы, образующиеся после потери молекулярными ионами молекулы воды [4] и атома кислорода.

Судить о том, какое из вышеперечисленных направлений ионообразования вносит больший вклад в формирование масс-спектра того или иного изомера тринитротолуола позволяют оценки соотношений суммарной интенсивности пиков всех ионов из каждого направления к полному ионному току. Для их расчета были просуммированы абсолютные интенсивности ионов отдельно для каждого направления (с учетом их изотопных вкладов). Затем полученные суммы были разделены на суммарную абсолютную интенсивность всех ионов, составляющих масс-спектр каждого изомера. Полученные значения построены в виде столбчатой диаграммы на рис. 4 напротив аналогичной диаграммы для отрицательных ионов, фрагментация которых будет обсуждена ниже.

В масс-спектрах положительных ионов изомеров тринитротолуола хорошо просматривается зависимость интенсивности пика молекулярных ионов от количества нитрогрупп, находящихся в *орто*-положении к метильной группе. Эта зависимость в том или ином виде упоминалась и в других

работах [4–6, 20], и здесь мы приводим ее количественное значение (рис. 4). Интенсивность пика молекулярных ионов в изомерах тринитротолуола с двумя нитрогруппами у метильной группы очень мала: в спектре изомера 2,3,6-тринитротолуола меньше 1% и практически отсутствует в спектре 2,4,6-тринитротолуола. Если у метильной группы в *орто*-положении имеется только одна нитрогруппа (2,3,4-тринитротолуол, 2,3,5-тринитротолуол и 2,4,5-тринитротолуол), интенсивность пика M^{+} в спектре составляет уже от 2 до 4%. Пик будет иметь максимальную относительную интенсивность (в % к полному ионному току) в случае, когда рядом с метильной группой нет нитрогрупп (рис. 4е, изомер 3,4,5-тринитротолуола). Если исходить из того, что в масс-спектрах положительных ионов наблюдается та доля молекулярных ионов, которая не подверглась фрагментации, то можно прийти к выводу о большой роли в процессах фрагментации метильной группы: своим присутствием в смежном положении к нитрогруппам она существенно активизирует распад молекулярных положительных ионов.

Эта догадка подтверждается и по распределению суммарной интенсивности выхода фрагментных положительных ионов. Фрагментация молекулярных ионов, проходящая по первому направлению, вносит самый большой вклад в формирование масс-спектра у всех изомеров тринитротолуола с метильной группой, смежной к нитрогруппам. Стоит заметить, что в суммарную интенсивность направления I большую часть вносят сами ионы $[M - OH]^+$ (m/z 210), за исключением изомера 2,3,4-тринитротолуола, для которого более интенсивным является пик с m/z 134, происходящий из $[M - OH]^+$ и тоже отнесенный к этому же направлению фрагментации (рис. 3). Направление II имеет существенно меньшую суммарную интенсивность ионов и, соответственно, пики этих ионов в масс-спектре отражены не так явно, как ионы первого направления. При этом для изомера 3,4,5-тринитротолуола направление II превосходит направление I (рис. 4), а доминирующим является направление III, инициируемое нитро-нитритной перегруппировкой. Остальные два направления фрагментации имеют еще меньшие интенсивности и их вклад в масс-спектры всех изомеров тринитротолуола можно считать второстепенным.

Масс-спектры отрицательных ионов изомеров тринитротолуола при ионизации резонансным захватом электронов. На рис. 2а–е (нижние панели) показаны масс-спектры отрицательных ионов РЗЭ, записанные в максимуме выхода хроматографических пиков изомеров тринитротолуола в «интегральном» виде при быстрой вариации энергии электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ.

Судя по оценкам площадей под хроматографическими пиками каждого изомера тринитротолуола, полный ионный ток отрицательных ионов в среднем в 400 раз слабее тока положительных ионов. Однако, на фоне этого недостатка, достоинство масс-спектров отрицательных ионов заключается в другом: они отличаются низким шумом от вторичных ионов, которые в масс-спектрах положительных ионов обычно создают трудно устранимый сопутствующий фон (эффект матрицы) [22]. В газовой хроматографии фон в масс-спектрах положительных ионов обусловлен преимущественно ионизацией частиц испаряющейся из колонки фазы, постоянно поступающей в ионизационную камеру с потоком газа-носителя. При электронной ионизации положительные ионы образуют пары любых веществ без исключения, но далеко не все частицы способны образовать отрицательные ионы – только частицы с положительным электронным сродством [14]. Поэтому в масс-спектрах в режиме отрицательных ионов РЗЭ практически отсутствуют фоновые пики. Это позволяет обнаруживать и воспроизводить слабейшие пики отрицательных ионов с относительной интенсивностью <1%, и использовать их для изучения ионообразования наравне с более интенсивными пиками. Так, присутствие в масс-спектрах отрицательных ионов слабых, но хорошо различимых (фактически, на пустом фоне) пиков молекулярных отрицательных ионов $M^{\bullet-}$ с m/z 227 (рис. 2а–е, нижние панели) позволяет сделать важный вывод для молекул всех анализируемых изомеров тринитротолуола о положительной величине адиабатического сродства к электрону (EA_a). Действительно, нитробензол [23], некоторые его производные [24] и моонитротолуолы [25] образуют долгоживущие (масс-спектрометрически детектируемые) молекулярные отрицательных ионов, и всем им характерно положительное EA_a , составляющее не менее 0.9–1 эВ [17, 25]. Для молекул же тринитротолуола, несущих большее число электроноакцепторных нитрогрупп,

вполне естественно ожидать еще большей величины EA_a (квантово-химические оценки показывают EA_a не менее 2.4 эВ, табл. 1), а следовательно, и значительной интенсивности пиков $M^{\bullet-}$ вследствие большого времени жизни молекулярных отрицательных ионов относительно автоотщепления электрона [3] (последнее является функцией от EA_a [26, 27]).

Однако, вопреки ожиданиям, относительная интенсивность наблюдаемых в масс-спектрах тринитротолуола пиков $M^{\bullet-}$ мала ($\approx 1\%$, рис. 2). Причин этому видится две. Во-первых, интенсивная фрагментация, сокращающая число выживших до регистрации ионов $M^{\bullet-}$ (заметим, что в масс-спектрометрии положительных ионов для низкой интенсивности молекулярных пиков это является единственной причиной). Действительно, в работе [9] показано, что для 2,4,6-тринитротолуола РЗЭ сопровождается обильной фрагментацией даже при энергии электронов около 0 эВ. Нам известны и другие экспериментальные свидетельства, когда молекулы распадаются от простого «прилипания» электронов с тепловой энергией, не привносящих в молекулу практически никакой избыточной энергии [12, 28–32]. Однако же в работах [8, 9] в масс-спектрах 2,4,6-тринитротолуола пик $M^{\bullet-}$ наблюдался с большей относительной интенсивностью (около 5%), но при этом ионные источники были оснащены электронными монохроматорами, позволяющими получать узкое энергетическое разрешение электронного пучка вблизи начала шкалы энергии электронов, где и образуются долгоживущие молекулярные отрицательные ионы. В связи с этим, второй причиной крайне слабой интенсивности пиков $M^{\bullet-}$ в масс-спектрах может быть инструментальная: широкое распределение налетающих (ионизирующих) электронов, которое при свертке с собственно узким резонансным пиком $M^{\bullet-}$ приводит к сильному уширению последнего с одновременным понижением его максимальной интенсивности. В настоящих экспериментах этот фактор (назовем его недостаточной разрешающей способностью по энергиям) может быть усугублен тем, что при применяемом здесь быстром сканировании энергии электронов узкой области тепловой энергии уделяется слишком мало времени, чтобы успевало образоваться достаточно много долгоживущих молекулярных отрицательных ионов. Чтобы отвести подозрения в причастности этого инструментального фактора, мы в абсолютно идентичных

экспериментальных условиях записали масс-хроматограмму гексахлорбензола ($E_{A_a} \approx 1$ эВ [17]) и обнаружили интенсивный пик (набор пиков с характерным для хлористых соединений изотопным распределением) долгоживущих молекулярных отрицательных ионов, которые, согласно данным работы [33], образуются исключительно при тепловой энергии электронов. Таким образом, мы убедились в способности применяемого режима записи «интегральных» масс-спектров отрицательных ионов воспроизводить пики $M^{\bullet-}$, а также подтвердили актуальность вышеобозначенной первой причины низкой интенсивности этих пиков в масс-спектрах изомеров тринитротолуола.

Состав образующихся при РЗЭ отрицательных ионов во многом отличается от положительных ионов при электронной ионизации. Если в области высоких масс в масс-спектрах положительных ионов большинства изомеров тринитротолуола доминировали пики с m/z 210 $[M - OH]^+$ (рис. 2, верхние панели), то отрицательные ионы с аналогичным m/z наблюдаются только для 2,4,6-тринитротолуола (рис. 2а, нижняя панель). По соседству со слабыми пиками ионов с m/z 180, образующихся, по-видимому, аналогично положительным ионам перегруппировочным отрывом нейтральных фрагментов OH^{\bullet} и NO^{\bullet} , в масс-спектрах отрицательных ионов (рис. 2а–е, нижние панели) среди доминирующих наблюдаются пики отрицательных ионов $[M - NO_2]^-$ с m/z 181, отвечающие отрыву нитрогруппы, что было нехарактерно для положительного ионообразования (ср. рис. 2, верхние панели). Далее, вместо перегруппировки с миграцией атома водорода, для отрицательных ионов характерной, очевидно, является нитро-нитритная перегруппировка с последующим выбросом NO^{\bullet} , приводящая к продуктам фрагментации с оксианионной структурой [20].

Действительно, необычайно высокая энергетическая выгодность оксианионных структур перед карбанионными ранее неоднократно обосновывалась с помощью термодимических расчетов [21, 34–36]. Данное направление фрагментации ведет к интенсивному образованию целой серии ионов $[M - nNO]^-$ ($n = 1-3$) с m/z 197, 167 и 137, а также $[M - NO - NO_2]^-$ с m/z 151.

Пики ионов с m/z 123, являющиеся доминирующими в масс-спектрах отрицательных ионов изомеров

2,3,5-, 2,3,6- и 2,4,5-тринитротолуола, могут быть обусловлены распадом бензольного кольца вслед за той же серией нитро-нитритных перегруппировок, приводящих к структурам $[M - 2NO - CO_2]^-$ [9] или $[M - NO - NO_2 - CO]^-$. Стоит обратить внимание, что в спектрах отрицательных ионов изомеров 2,3,4- и 3,4,5-тринитротолуола нет этого пика, но присутствует другой характеристичный только для них пик с m/z 105.

В эту же канву нитро-нитритных перегруппировок укладываются и яркие отличительные особенности масс-спектра отрицательных ионов изомера 2,4,6-тринитротолуола. Как и ранее было установлено [11], базовым в нем является пик ионов с m/z 77 (рис. 1а, нижняя панель), который в масс-спектрах отрицательных ионов остальных изомеров не наблюдается (рис. 1б–е, нижние панели). К образованию этих ионов мы предполагаем причастность нитро-нитритной перегруппировки с дальнейшим каскадом распадов с отрывом нитрозо- и нитрогрупп и разрушением ароматического кольца: $[M - NO - 2NO_2 - CO]^-$. Хотя на возможность отрыва CO -группы в ходе нитро-нитритных превращений ранее указывалось в работе [21], идентификация структуры подобных продуктов глубокой фрагментации отрицательных ионов представляется нетривиальной задачей и требует отдельных экспериментальных исследований, например методами, примененными в работах [24, 31, 37].

Определенный интерес вызывает также появление в масс-спектре 2,4,6-тринитротолуола пика ионов $[M - 88]^-$ с m/z 139. Поскольку для других изомеров, в том числе 2,3,6-тринитротолуола, образование этих ионов не наблюдается, этот пик, наряду с пиками с m/z 77 и 210, можно считать характеристичным для 2,4,6-тринитротолуола, выделяющим его среди остальных изомеров. В работах [7, 10, 11] при нетепловых энергиях ионизирующих электронов ионы с m/z 139 так же были обнаружены, но вопрос об их составе и путях образования был оставлен открытым. По нашему мнению, они могут образоваться, опять же, в результате нитро-нитритной перегруппировки с сопутствующим распадом ароматического ядра, что может привести к распадам $[M - NO - CNO_2]^-$, $[M - CNO - NO_2]^-$ или, что предпочтительнее, $[M - 2NO - CO]^-$. Косвенным подтверждением этому может служить присутствие

пика ионов $[M - 88]^-$ в масс-спектре отрицательных ионов 1,3-динитробензола [11]. В этом соединении, как и в 2,4,6-тринитротолуоле, две уединенные нитрогруппы находятся в *мета*-положении друг к другу. В таком случае можно предположить, что для остальных изомеров тринитротолуола, в структуре которых у всех есть пара нитрогрупп в *орто*-положении, существуют другие, более предпочтительные направления фрагментации, поэтому подобный пик для них не наблюдается.

При фрагментации молекулярных положительных ионов заряженными преимущественно оказываются частицы с меньшей величиной энергии ионизации. В случае же распада отрицательных молекулярных ионов избыточный отрицательный заряд достается, как правило, частице, обладающей превосходящим электронным сродством. Именно это, в основном, и приводит к кардинальным различиям в составе ионов, наблюдающихся по масс-спектрам положительных ионов и отрицательных ионов. К примеру, в масс-спектрах отрицательных ионов тринитротолуола (рис. 2) в области низких масс наблюдаются пики CN^- (m/z 26), CNO^- или NCO^- (m/z 42) и довольно интенсивные пики ионов NO_2^- (m/z 46), что объяснимо большим сродством к электрону частиц CN , CNO и NO_2 (соответственно, около 3.9, 3.6 и 2.3 эВ [17]). Однако в масс-спектрах положительных ионов (рис. 2) пики с такими значениями m/z не наблюдаются, вероятно, из-за более предпочтительного образования других ионов в результате энергетически более выгодного перехода к ним положительного заряда, чем к этим частицам, обладающим чрезвычайно высокой энергией ионизации (для CN , CNO и NO_2 около 13.6, 11.76 и 9.6 эВ соответственно [27]). Вместо этого в масс-спектрах положительных ионов (рис. 2) наблюдаются интенсивные пики NO^+ (энергия ионизации NO равна примерно 9.2 эВ), в то время как в масс-спектрах отрицательных ионов пиков NO^- нет и быть не может – из-за практически нулевого электронного сродства $E_{A_e}(NO) = 0.026$ эВ [38].

Таким образом, характеристичные ионы в масс-спектрах отрицательных ионов, в основном, обусловлены (см. рис. 5) отщеплением $NO_2^{\cdot -}$ (ионы $[M - nNO_2]^-$ с m/z 181, 135) или NO_2^- (с m/z 46) в результате наиболее быстрого процесса простого разрыва связи, отщеплением NO -групп при обилии более долгих нитро-нитритных перегруппировок (ионы $[M - mNO]^-$ с m/z 197, 167, 137), либо обоих процес-

сов (ионы $[M - nNO - mNO_2]^-$ с m/z 151, 121, 105), в том числе с отрывом CO из ароматического кольца (ионы $[M - nNO - mNO_2 - CO]^-$ с m/z 77, 123, 139). Процессы, начинающиеся с миграции атома водорода к атому кислорода с отрывом гидроксильной группы и ответственные за образование характеристичных ионов с m/z 210, 180, 150 и др., наиболее ярко выражены у изомеров 2,4,6-тринитротолуола и, частично, 2,3,6-тринитротолуола, тоже содержащей две нитрогруппы, смежные с метильной.

Обобщая анализ масс-спектров отрицательных ионов, можно заключить, что они характеристичны и уникальны, позволяя идентифицировать каждый изомер тринитротолуола как по неповторимому набору содержащихся в них пиков, так и по их относительной интенсивности. Так, масс-спектр 2,4,6-тринитротолуола, как упоминалось выше, отличается от остальных целым рядом уникальных пиков. В то же время, можно заметить, что положение метильной группы по отношению к нитрогруппам в некоторых случаях не оказывает существенного влияния на формирование масс-спектров. Особенно это заметно при сравнении спектров в области высоких масс для 2,3,4-тринитротолуола и 3,4,5-тринитротолуола, в структуре которых нитрогруппы расположены подряд в *орто*-положениях: в ходе фрагментации этих пар изомеров образуются практически аналогичные ионы, отличающиеся только относительной интенсивностью. Однако различить эти изомеры позволяют уникальные пики в области низких масс с m/z 78 и 64 соответственно. Идентичная картина в области высоких масс наблюдается и для пары 2,3,5-тринитротолуола и 2,4,5-тринитротолуола, в молекулах которых порядок следования нитрогрупп описывается положениями *мета-орто*. Однако масс-спектр отрицательных ионов изомера 2,3,6-тринитротолуола с аналогичным порядком нитрогрупп, но с метильной группой, занимающей промежуток между парой *мета*-нитрогрупп, существенно отличается.

На рис. 5 предложена общая схема фрагментации молекулярных отрицательных ионов изомеров тринитротолуола согласно наблюдаемым пикам отрицательных ионов в интегральных масс-спектрах, в которой, как и для положительных ионов (рис. 3) выделены пять наиболее характерных направлений. На диаграмме рис. 4 для наглядности показаны значения суммарной интенсивности ионов

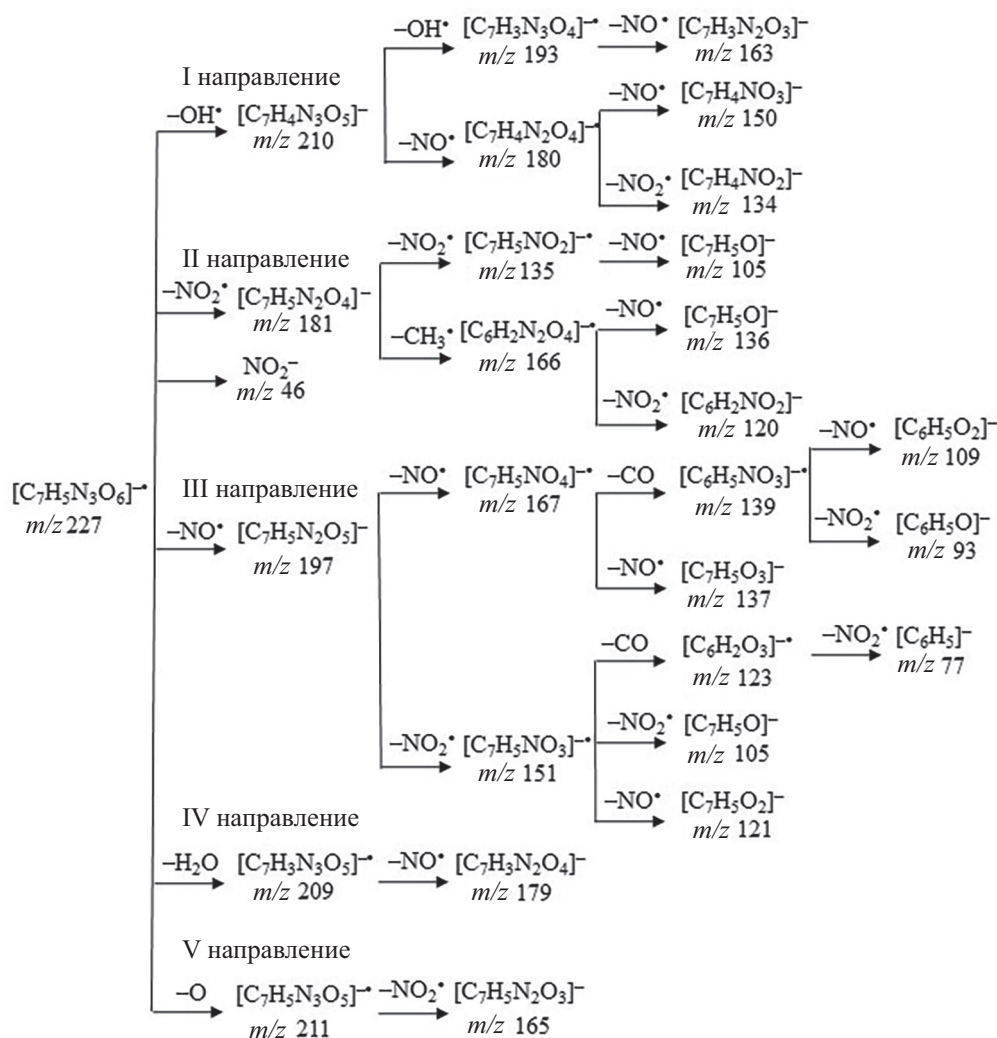


Рис. 5. Общая схема фрагментации молекулярных отрицательных ионов изомеров тринитротолуола, образующихся при варьируемой в диапазоне 0–10 эВ энергии электронов.

каждого направления фрагментации по отношению к полному току.

В отличие от масс-спектров, полученных при энергии ионизации 70 эВ, главными направлениями фрагментации изомеров тринитротолуола при низких энергиях электронов являются направления II и III, которые объединяют ионы, образующиеся в результате потери нитро- и нитрозогрупп. Как было отмечено выше, можно наблюдать значительное сходство в распределении суммарной интенсивности ионов для масс-спектров 2,3,4-тринитротолуола и 3,4,5-тринитротолуола, для которых нитро-нитритные

перегруппировки осложнены близким расположением нитрогрупп и поэтому доминирует отщепление нитрогрупп (направление II). Аналогично, сходство распределений ионов наблюдается и для фрагментации пар изомеров 2,3,5-тринитротолуола с 2,4,5-тринитротолуола и 2,4,6-тринитротолуола с 2,3,6-тринитротолуола, для которых лидирует направление III. Таким образом, распределение суммарной интенсивности ионов по направлениям фрагментации отражает как взаимное расположение нитрогрупп, так и влияние соседства последних с метильной группой.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии исследованы структурные изомеры тринитротолуола. В условиях газохроматографического анализа все шесть изомеров хорошо разделяются. При этом хроматографические времена удерживания следуют в порядке возрастания плотности расположения заместителей по периметру ароматического кольца.

В работе показано совместное применение двух различных взаимодополняющих друг друга масс-спектральных методов, реализованных в рамках серийного приборного комплекса газовой хромато-масс-спектрометрии, для решения исследовательских структурно-аналитических задач. Первый – стандартный и широко распространенный метод масс-спектрометрии положительных ионов с ионизацией электронами при энергии 70 эВ, второй – построенный на гораздо более редком способе генерации ионов отрицательного знака резонансным захватом электронов низких энергий. Запись масс-спектров отрицательных ионов производилась одновременно во всем интервале энергий электронов, характерных для резонансного захвата, в «интегральном» виде, что позволило нивелировать резонансную природу образования отрицательных ионов и свести трехмерное содержимое масс-спектров отрицательных ионов РЗЭ к привычному для традиционной масс-спектрометрии двумерному виду.

Для изомеров тринитротолуола выявлены общие черты и отличительные особенности формирования масс-спектров положительных и отрицательных ионов как в рамках каждого метода ионообразования, так и между ионами разного знака. Установлено, что масс-спектры обоих знаков характеристичны для всей группы соединений и, в то же время, в достаточной степени уникальны для идентификации индивидуальных изомеров.

Различия в ионном составе масс-спектров отрицательных ионов и положительных ионов могут быть использованы как комплементарная информация о структуре соединений и дополнительный инструмент для их идентификации в рутинном анализе. Так, при электронной ионизации изомеров тринитротолуола направление фрагментации молекулярных ионов определяется преимущественно положением

нитрогрупп относительно метильной группы и возможностью возникновения *орто*-эффекта. При резонансном же захвате электронов масс-спектры отрицательных ионов тринитротолуола формируются преимущественно за счет фрагментных ионов, образующихся отщеплением NO_2^- и NO -групп. Если первые подразумевают скоротечные процессы простого разрыва связи, то последние могут образоваться только благодаря изомеризации молекулярных отрицательных ионов (нитро-нитритной) перегруппировкой атомов в NO_2 -группах, т. е. в более долгих процессах, в целом несвойственных для (временноживущих) отрицательных ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы изомеров тринитротолуола получены на базе Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева следующими методами. 2,4,6-Тринитротолуол синтезировали нитрованием 2,4-динитротолуола серно-азотной нитрующей смесью с последующей очисткой перекристаллизацией из водной азотной кислоты и спирто-толуольной смеси [39]. 2,3,4-Тринитротолуол и 2,4,5-тринитротолуол получены нитрованием *m*-нитротолуола с последующим разделением дробной кристаллизацией из системы хлороформ–этанол. Нитрование *m*-нитротолуола до динитро- и тринитропроизводных проводили в тех же условиях, что и при синтезе 2,4,6-тринитротолуола. 2,3,5-Тринитротолуол синтезирован из 3,5-динитро-*o*-толуидина [40]. 2,3,6-Тринитротолуол синтезирован из 6-нитро-*o*-толуидина [41]. 3,4,5-Тринитротолуол синтезирован из 3,5-динитро-4-аминотолуола [42]. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли по температуре плавления в капилляре, методами ИК спектроскопии и хроматографическими методами.

Исследование изомеров тринитротолуола проводили с помощью газохроматографического масс-спектрометрического комплекса, в состав которого входили: газовый хроматограф Кристалл 5000.1, масс-спектрометр квадрупольного типа Кристалл, снабженный дополнительно устройством расширенного питания катода (для ионизации электронами низких энергий) [15]. Необходимость последнего объясняется тем, что в ионном источнике большинства масс-спектрометров по мере понижения энергии электронов ниже 20 эВ уменьшается и ток эмиссии электронов.

Тогда штатная система стабилизации электронного тока воспринимает это как сигнал к дополнительному нагреву катода для восстановления термоэмиссии, что часто приводит к перегоранию эмиттера электронов – проволочного вольфрамового катода. Устройство расширенного питания катода предназначено для работы ионного источника масс-спектрометра с низкими энергиями ионизирующих электронов при постоянном накале катода, сохраняя его целостность. Оно также позволяет проводить запись масс-спектра как при фиксированной энергии ионизирующих электронов в пределах диапазона от 0 до 10 эВ, так и при непрерывно варьирующейся энергии в пределах этого же диапазона (с частотой до 750 Гц). Условия газохроматографического анализа: капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной слоя неподвижной жидкой фазы – (5% фенил)метилполисилоксан – 0.25 мкм; скорость газа-носителя (гелий) – постоянная, 45 см/с; соотношение сброса в испарителе 1:20; температура испарителя – 250°C; температура интерфейса – 200°C; температура колонки – режим линейного программирования от 60°C до 320°C со скоростью 10 град/мин с выдержкой 1 мин при начальной температуре и 8 мин при конечной температуре; объем пробы – 1 мкл; концентрация исследуемых индивидуальных образцов в растворителе (ацетонитриле) – 1 мг в 1 мл. Запись масс-спектров производилась при температуре ионного источника 200°C со скоростью сканирования 1185 а. е. м./с в диапазоне массовых чисел m/z от 13 до 250, гарантированно охватывающем массы всех возможных ионов и обеспечивающем надежную идентификацию исследованных соединений.

Для расчета линейных индексов удерживания использовали смесь алканов C_8 – C_{40} в гексане (Restek 31080 Qualitative Retention Time Index Standard).

В отсутствие экспериментальных литературных данных, оценка адиабатических энергий ионизации и электронного сродства молекул изомеров тринитротолуола проводилась с помощью квантово-химических расчетов в пакете программ GAUSSIAN [43] по процедуре ΔSCF (т. е. по разности полных энергий геометрически оптимизированных нейтральных молекул и их положительно или отрицательно заряженных форм) с учетом энергии нулевых колебаний. Оптимизацию геометрии структур проводили с помощью метода теории функционала плотно-

сти B3LYP/6-311+G(d,p), который ранее хорошо зарекомендовал себя при оценках характеристик азот- и кислородсодержащих молекул и анионов [26, 28, 44, 45]. Для каждой оптимизированной структуры рассчитывалась колебательная задача для подтверждения соответствия полученных геометрических параметров молекул, отрицательных и положительных ионов равновесному состоянию (минимуму энергии). Выбор данного гибридного функционала в сочетании с валентно-расщепленным базисным набором атомных функций 6-311+G(d,p) качества «triple-zeta» обеспечивал близкие условия для расчета полной энергии как нейтральных молекул, так и отрицательных ионов, поскольку в него включены диффузные функции, необходимые для описания электронной плотности добавочного электрона вдали от атомных ядер. Кроме того, данный метод позволил получить адекватные результаты и при расчетах положительных ионов и энергии ионизации 2,4,6-тринитротолуола в работе [18].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Ю. И. Морозикю за плодотворное обсуждение и ценные рекомендации по содержанию статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 272 с.
2. Гладилевич В.Д., Подольская Е.П. // Научное приборостроение. 2010. Т. 20. № 4. С. 36.
3. Хатымов Р.В., Терентьев А.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 605; Khatymov R.V., Terentyev A.G. // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. N 4. P. 605. doi 10.1007/s11172-021-3132-4
4. Bulusu S., Axenrod T. // Organic Mass Spectrometry. 1979. Vol. 14. N 11. P. 585. doi https://doi.org/10.1002/oms.1210141103
5. Carper W.R., Dorey R.C., Tomer K.B., Crow F.W. // Organic Mass Spectrometry. 1984. Vol. 19. N 12. P. 623. doi https://doi.org/10.1002/oms.1210191207
6. Jenkins T.F., Murrmann R.P., Leggett D.C. // J. Chem. Eng. Data. 1973. Vol. 18. N 4. P. 438. doi 10.1021/je60059a036

7. Boumsellek S., Alajajian S.H., Chutjian A. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1992. Vol. 3. N 3. P. 243. doi 10.1016/1044-0305(92)87008-M
8. Correa S.N., Jesus M., Mina N., Castro M.E., Blanco A., Hernandez-Rivera S.P., Cody R.B., Laramée J.A. In: Proc. SPIE 5089 "Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VIII" (AeroSense, 2003). Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Orlando, 2003. P. 1001.
9. Sulzer P., Rondino F., Ptasinska S., Illenberger E., Märk T.D., Scheier P. // Int. J. Mass Spectr. 2008. Vol. 272. N 2. P. 149. doi 10.1016/j.ijms.2008.02.007
10. Yinon J., Boettger H.G., Weber W.P. // Anal. Chem. 1972. Vol. 44. N 13. P. 2235. doi 10.1021/ac60321a017
11. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 899; Terentyev A.G., Khatymov R.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 5. P. 899. doi 10.1007/s11172-020-2847-y
12. Laramée J.A., Mazurkiewicz P., Berkout V., Deinzer M.L. // Mass Spectrom. Rev. 1996. Vol. 15. N 1. P. 15. doi 10.1002/(sici)1098-2787(1996)15:1<15::aid-mas2>3.0.co;2-e
13. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 159 с.
14. Хвостенко В.И., Рафигов С.Р. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 4. С. 892.
15. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Мальцев А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 4. С. 12. doi 10.26896/1028-6861-2020-86-4-12-20
16. MassBank of North America (MoNA). <https://massbank.us/>
17. Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. doi 10.18434/T4D303
18. Cooper J.K., Grant C.D., Zhang J.Z. // Rep. Theor. Chem. 2012. Vol. 2012. N 1. P. 11. doi 10.2147/rtc.s36686
19. Meyerson S., Vander Haar R.W., Fields E.K. // J. Org. Chem. 1972. Vol. 37. N 25. P. 4114. doi 10.1021/jo00798a032
20. Хмельницкий Р.А., Терентьев П.Б. // Усп. хим. 1979. Т. 48. № 5. С. 854; Khmel'nitskii R.A., Terent'ev P.B. // Russ. Chem. Rev. 1979. Vol. 48. N 5. P. 463. doi 10.1070/RC1979v048n05ABEH002339
21. Тахистов В.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. СПб: Издательство "ВВМ", 2005. 344 с.
22. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды М.: Техносфера, 2013. 632 с.
23. Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Morré J., Barofsky D.F., Deinzer M.L., Gonin M., Egan T.F., Führer K. // Anal. Chem. 2003. Vol. 75. N 13. P. 3001. doi 10.1021/ac030019v
24. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Shchukin P.V., Pogulyay A.V., Mazunov V.A. // J. Mass Spectrom. 2010. Vol. 45. N 1. P. 82. doi 10.1002/jms.1693
25. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Modelli A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. Vol. 29. N 9. P. 910. doi 10.1002/rcm.7162
26. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Shchukin P.V., Khatymova L.Z., Pancras E., Terentyev A.G., Petrov N.I. // J. Chem. Phys. 2024. Vol. 160. N 12. P. 124310-1. doi 10.1063/5.0195316
27. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. N 5. P. 3073. doi 10.1039/C9CP05397B
28. Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Tuktarov R.F. // J. Chem. Phys. 2022. Vol. 156. N 10. P. 104304. doi 10.1063/5.0077009
29. Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.О., Рыбальченко И.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 11. С. 1855; Khatymov R.V., Ivanova M.V., Terentyev A.G., Rybal'chenko I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2596. doi 10.1134/s1070363215110158
30. Щукин П.В., Муфтахов М.В. // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 1. С. 59; Shchukin P.V., Muftakhov M.V. // J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 14. P. 1376. doi 10.1134/s1061934818140101
31. Щукин П.В., Муфтахов М.В., Хатымов Р.В. // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 3. С. 158.
32. Pshenichnyuk S.A., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. N 23. P. doi 10.1063/1.4727854
33. Goryunkov A.A., Asfandiarov N.L., Rakhmееv R.G., Markova A.V., Pshenichnyuk S.A., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S., Ioffe I.N. // ChemPhysChem. 2022. Vol. 23. N 10. P. e202200038. doi 10.1002/cphc.202200038
34. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А., Тахистов В.В., Пономарев Д.А. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 12. С. 42; Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A., Takhistov V.V., Ponomarev D.A. // Chem. Phys. Rep. 2001. Vol. 19. N 12. P. 2287.
35. Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1870; Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V., Mazunov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol. 52. N 9. P. 1974. doi 10.1023/B:RUCB.0000009641.29142.3c
36. Ponomarev D., Takhistov V. // J. Mol. Struct. 2006. Vol. 784. N 1. P. 198. doi 10.1016/j.molstruc.2005.07.035
37. Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Pogulyay A.V. // Int. J. Mass Spectr. 2008. Vol. 273. N 1. P. 1. doi 10.1016/j.ijms.2008.02.004
38. Arrington C.A., Dunning T.H., Woon D.E. // J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 111. N 44. P. doi 10.1021/jp075093m
39. Жилин В.Ф., Орлова Е.Ю., Щутов Г.М., Збарский В.Л., Рудаков Г.Ф., Веселова Е.В. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 239 с.

40. Korner G., Contardi A. // Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti. 1915. Vol. 24. N 1. P. 888.
41. Drew R.B. // J. Chem. Soc. Trans. 1920. Vol. 117. P. 876. doi 10.1039/CT9201700876
42. Fernandez J.E., Schwartz M.L. // J. Chem. Eng. 1970. Vol. 15. N 3. P. 462. doi 10.1021/je60046a028
43. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2013.
44. Muftakhov M.V., Shchukin P.V., Khatymov R.V. // Rad. Phys. Chem. 2021. Vol. 184. P. 109464. doi 10.1016/j.radphyschem.2021.109464
45. Khatymova L.Z., Lukin V.G., Tuimedov G.M., Khvostenko O.G. // High Energy Chem. 2019. Vol. 53. N 1. P. 58. doi 10.1134/s0018143919010053

Formation of Mass Spectra of Positive and Negative Ions of Trinitrotoluene Isomers under the Gas Chromatography Mass Spectrometry Conditions

A. G. Terentyev¹, A. V. Dudkin^{1,*}, R. V. Khatymov¹, A. V. Dyachkov¹, N. V. Yudin¹, M. D. Krykin¹, and R. E. Nekrutenko¹

¹ D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia
*e-mail: aleksvdud@gmail.com

Received December 5, 2024; revised February 26, 2025; accepted February 28, 2025

For the six isomers of trinitrotoluene the processes of chromatographic separation and formation of mass spectra of positive and negative ions have been studied by means of gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The mass spectra of positive ions were obtained under the standard electron ionization mode at 70 eV. The resonant electron capture negative ionization mass spectra were obtained in the regime of continuous rapid variation of electron energy in the low-energy range 0–10 eV. Analysis of the ionic composition of the positive ionization mass spectra showed that the most fragmentary ions originate from the migration of the methyl hydrogen atom toward an adjacent nitro group causing the formation of $[M - OH]^+$ ions. Negative ions formation, in contrast, proceeds predominantly via nitro-nitrite rearrangements followed by removal of NO- and/or NO₂-groups.

Keywords: mass spectrometry, gas chromatography, trinitrotoluene isomers, positive ions fragmentation, resonance electron capture ionization, negative ions