

А.-М. МЮРИСЕПП, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

УДК 543.51 : 547.314

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ *n*-АЛКИНОВ

В гомологическом ряду *n*-алкинов ранее исследованы масс-спектры изомеров до C_{10} , а также некоторых высших *n*-алкинов [1-5]. Установлено, что в сложном процессе их распада протекает изомеризация молекулярного иона. Перемешивание атомов водорода играет важную роль в ионах, возникших в результате многоступенчатого разложения [1-6].

В настоящей работе с целью выявления закономерностей диссоциативной ионизации молекул высших ацетиленовых углеводородов изучались электронноударные масс-спектры *n*-алкинов C_{11} — C_{14} . С целью проверки экспериментальной техники нами повторно исследовались *n*-алкины C_8 — C_{10} . Полученные результаты хорошо согласовались с литературными данными [1-3, 5, 7].

Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 при температуре ионизационной камеры и системы напуска $200^\circ C$ и энергиях ионизирующих электронов 50, 20, 14, 12 и 10 эв. Масс-спектры *n*-алкинов C_{11} — C_{14} приведены в табл. 1 и 2.

Молекулы *n*-алкинов характеризуются слабой устойчивостью к воздействию электронного удара. При 50 эв стабильность молекулярного иона (W_M) у 1-ундецина и 1-додецина примерно в 100 раз ниже, чем у соответствующих нормальных 1-алкенов. По мере перемещения тройной связи к центру углеродной цепи стабильность молекул *n*-алкинов к электронному удару увеличивается.

Распад молекулярных ионов с отщеплением алкильных групп или молекул алкенов ведет к образованию двух характеристических серий осколочных ионов с общей формулой $(C_n H_{2n-3})^+$ с m/e 67, 81, 95 и т. д. и $(C_n H_{2n-2})^+$ с m/e 68, 82 и т. д. Суммарная интенсивность пиков ионов первой серии ($\Sigma 67$) составляет 20—50% от суммарного ионного тока, а ионов второй серии ($\Sigma 68$) — 10—20% (при 50 эв).

Основными продуктами первичного распада 1-, 2-, 3- и 4-алкинов являются ионы с m/e 81, 95, 109 и 123 соответственно. Пик иона с m/e 123 у 4-изомера при 14 эв не преобладает в спектре, при снижении энергии ионизирующих электронов до 10 эв он становится максимальным. Эти ионы возникают, вероятно, по механизму, предложенному ранее для диссоциативной ионизации октинов, нонинов и децинов [1].

Суть предложенного механизма заключается в разрыве ϵ -углерод—углеродной связи и в образовании ионов с шестичленной циклической структурой (рис. 1). Разрывы, приводящие к образованию пятичленных циклов с m/e 67 у 1-алкинов, m/e 81 у 2-алкинов, m/e 95 у 3-алкинов и m/e 109 у 4-алкинов, вероятно, не являются основными. Эти ионы явля-

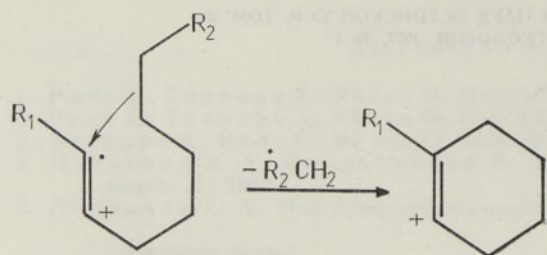


Рис. 1. Механизм образования иона с шестичленной циклической структурой.

Начиная с 4-изомеров характерными являются ионы, которые образуются при формальном α -отрыве алкильного заместителя. При энергии ионизирующих электронов 14 эв пики этих ионов с m/e 67 и 81 являются максимальными соответственно в спектрах 4- и 5-изомеров. Равная вероятность разрыва двух α -связей при распаде симметричных молекул 6-додецина и 7-тетрадецина приводит к значительному выходу осколков с m/e 95 и 109.

Радикальному отщеплению алкильной группы отвечают и ионы, образующиеся при β -разрыве. При энергии ионизирующих электронов 14 эв у 3-изомеров β -разрыву соответствует ион с m/e 67 (интенсивность 95% от максимального пика), у 4-изомера — ион с m/e 81, у 5- и 6-изомеров — ионы с m/e 95 и 109.

Возникновение перегруппировочных ионов с m/e 82, 96, 110 соответственно в спектрах *n*-1-, -2- и -3-алкинов связано с 1,8-миграцией атома водорода, протекающей с образованием восьмичленных промежуточных циклических структур, что впервые было показано Луфтманном и Шпителлером [3]. Эта реакция протекает только при наличии в молекуле достаточно длинной ($\geq C_9$) цепи алкильного заместителя. В спектрах *n*-1- и -2-додецинов этой реакции соответствуют максимальные пики перегруппировочных ионов, в спектрах 3- и 4-изомеров эти ионы с m/e соответственно 110 и 124 по интенсивности значительно слабее.

Характерной особенностью спектров 5- и 6-алкинов является большая распространенность ионов с m/e 54, обязанных двукратной перегруппировке Мак-Лафферти (рис. 2). Из-за наличия первичного водородного атома в γ -положении (в пропильной группе) у 4-изомеров данная реакция протекает со значительно меньшей вероятностью.

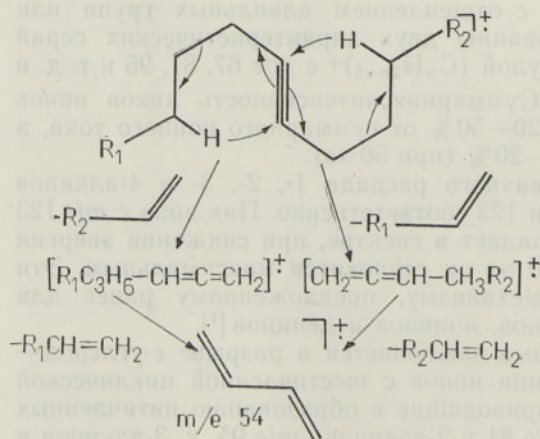


Рис. 2. Механизм образования иона с m/e 54.

ются вторичными, так как образуются в основном из других осколочных ионов. Ионы с m/e 95, 109, 123 и 137 соответственно у 1-, 2-, 3- и 4-алкинов, отвечающие образованию семичленного цикла, по своей интенсивности значительно слабее, чем соответствующие ионы с шестичленным циклом.

Осколочные перегруппировочные ионы в спектрах 6-додецина и 7-тетрадецина соответственно с m/e 82 и 96 отвечают формальному разрыву тройной связи и элиминированию атома водорода.

На основании проведенного исследования установлены количественные зависимости интенсивностей пиков некоторых характери-

стических ионов от числа атомов углерода в молекуле в виде уравнений типа $I = ae^{bn}$ (значения констант a и b приведены в табл. 3).

Влияние энергии ионизирующих электронов на процесс диссоциативной ионизации *n*-алкинов исследовалось более подробно на примере *n*-додецинов. По изменению интенсивности пика в зависимости от энергии ионизирующих электронов ионы, образующиеся при распаде *n*-алкинов, можно разделить на три группы (рис. 3):

1. Ионы, количество которых при понижении энергии ионизирующих электронов ниже 20 эв резко увеличивается. К этой группе принадлежат:

- а) молекулярный ион (рис. 3А),
- б) ионы первичного распада 1-, 2-, 3- и 4-изомеров с m/e соответственно 81 (рис. 3Б), 95, 109 и 123, обладающие, по-видимому, шестичленной циклической структурой,
- в) ионы, образующиеся в результате 1,8-миграции атома водорода и разрыва ϵ -связи в молекулах 1-, 2-, 3- и 4-изомеров с m/e 82 (рис. 3В), 96, 110, 124,
- г) ионы с m/e 82 и 96, отвечающие формальному разрыву тройной связи в центре симметричной молекулы (C_{12} и C_{14}) с потерей атома водорода (рис. 3В).

2. Вторичные осколочные ионы с m/e 54, 67, 81 и 95 (кривая изменения их относительных интенсивностей проходит через максимум при 14–35 эв (рис. 3Б, 3В)).

3. Ионы с m/e 27, 29, 39, 41 и 43, интенсивность пиков которых увеличивается с ростом энергии ионизирующих электронов.

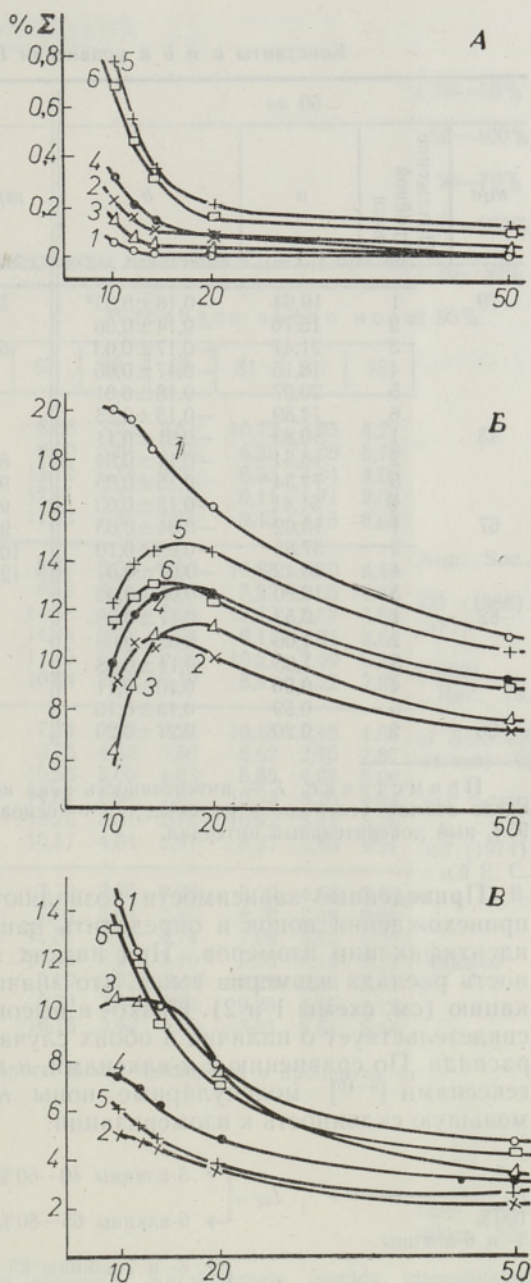


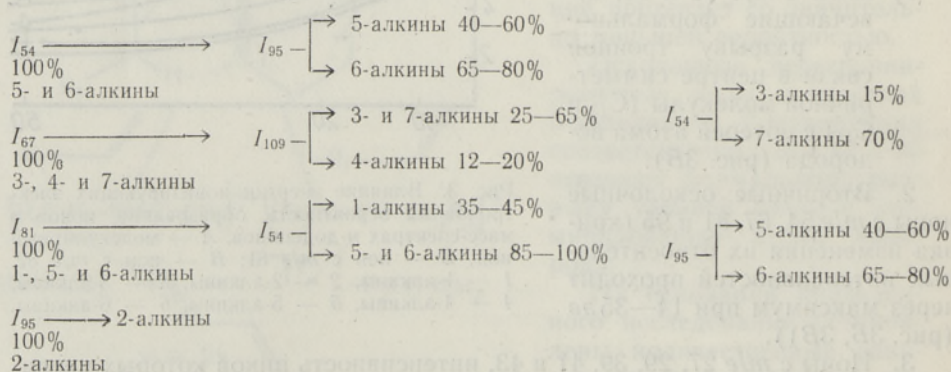
Рис. 3. Влияние энергии ионизирующих электронов на вероятность образования ионов в масс-спектрах *n*-додецинов. А — молекулярный ион; Б — ион с m/e 81; В — ион с m/e 82. 1 — 1-алкины, 2 — 2-алкины, 3 — 3-алкины, 4 — 4-алкины, 5 — 5-алкины, 6 — 6-алкины.

Константы a и b в уравнении $I = ae^{b \cdot n}$ для n -алкинов

50 эв				14 эв			
m/e	Положение тройной связи	a	b	m/e	Положение тройной связи	a	b
39	1	19,64	$-0,16 \pm 0,03^*$	54	2	61,55	$-0,24 \pm 0,69$
	2	15,76	$-0,14 \pm 0,06$		5	177,72	$-0,20 \pm 0,08$
	3	21,47	$-0,17 \pm 0,03$	67	1	31,09	$-0,09 \pm 0,04$
	4	18,15	$-0,17 \pm 0,05$		2	18,11	$-0,10 \pm 0,08$
	5	20,97	$-0,18 \pm 0,01$		3	67,96	$-0,14 \pm 0,06$
	6	14,89	$-0,15 \pm 0,28$		4	82,88	$-0,13 \pm 0,02$
43	1	10,83	$-0,01 \pm 0,11$	5	19,24	$-0,05 \pm 0,11$	
	2	16,34	$-0,11 \pm 0,04$	82	1	0,89	$+0,20 \pm 0,03$
	5	74,34	$-0,15 \pm 0,05$		95	2	32,78
67	6	51,41	$-0,13 \pm 0,03$	96	6	73,96	$-0,14 \pm 0,68$
	1	13,02	$-0,04 \pm 0,05$	96	2	0,15	$+0,33 \pm 0,16$
	3	37,83	$-0,09 \pm 0,10$	109	3	76,98	$-0,14 \pm 0,18$
	4	38,42	$-0,07 \pm 0,04$	123	4	83,83	$-0,19 \pm 0,18$
82	5	19,90	$-0,05 \pm 0,06$				
	1	0,53	$0,17 \pm 0,08$				
	2	1,06	$0,06 \pm 0,06$				
	3	1,05	$0,11 \pm 0,08$				
	4	0,90	$0,10 \pm 0,11$				
96	5	0,59	$0,13 \pm 0,16$				
	2	0,20	$0,21 \pm 0,20$				

Примечание. I — интенсивность пика иона от полного ионного тока, %; n — число атомов углерода в молекуле; e — основание натуральных логарифмов; * — 95%-ный доверительный интервал.

Приведенные зависимости позволяют сделать некоторые выводы о происхождении ионов и определить наиболее подходящие условия для идентификации изомеров. При низких энергиях электронов селективность распада изомеров выше, что значительно облегчает их идентификацию (см. схемы 1 и 2). Низко- и высоковольтные спектры сходны, что свидетельствует о наличии в обоих случаях общих основных механизмов распада. По сравнению с n -алкенами, n -алкил-циклопентенами и -циклогексенами [8–10] молекулярные ионы n -алкинов имеют значительно меньшую склонность к изомеризации.

Схема 1. Идентификация изомерных n -алкинов C_{10} – C_{14} при 50 эв.

Масс-спектры *n*-алкинов C₁₁—C₁₄ при 14 эв

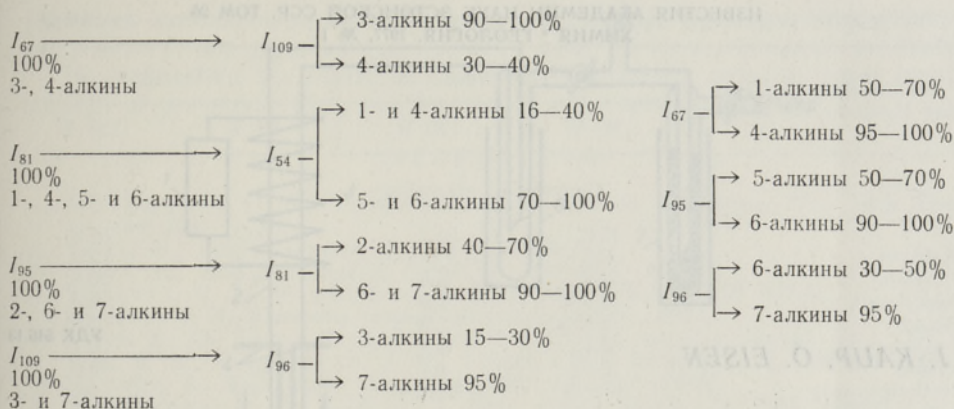
Положе- ние трой- ной связи	Массовое число иона																									
	54	55	56	57	67	68	69	81	82	83	95	96	97	109	110	123	124	137	138	151	152	165	166	180	194	
Ундецины	1	6,51	5,92	2,25	2,96	12,13	5,71	5,61	19,37	8,29	1,74	8,29	2,96	0,80	2,25	0,46	0,29									0,002
	2	2,73	3,72	0,68	0,79	6,45	7,69	2,00	11,17	5,21	0,79	22,63	7,94	1,43	15,39	2,85	2,18	0,38								0,04
	3	0,99	3,91	0,96	0,58	14,76	9,95	3,55	9,27	6,98	1,70	7,55	2,13	0,26	13,73	5,33	6,86	0,80								0,12
	4	5,00	2,88	0,42	0,25	19,25	3,28	2,07	18,82	4,39	1,13	6,19	5,72	0,69	12,39	3,70	10,96	1,19								0,28
	5	17,39	6,60	0,89	0,59	10,80	5,17	1,97	14,39	6,90	0,77	12,60	4,65	0,95	4,14	2,28	2,48	0,42								0,81
Додецины	1	5,57	3,89	1,97	2,44	11,55	5,44	5,31	18,47	10,22	3,58	8,49	4,51		2,80	0,65	0,38									0,01
	2	4,34	3,72	1,07	1,78	5,34	9,31	5,21	10,42	4,47	1,19	20,51	8,06		6,82	2,68	0,74	0,54	0,89							0,12
	3	0,86	2,70	0,48	0,71	11,56	5,90	2,08	10,82	10,33	1,45	9,10	4,18		13,77	7,13	4,67	1,75	3,81	0,52	0,19					0,04
	4	5,41	4,19	0,97	1,72	16,07	3,38	2,05	12,54	6,22	2,16	5,95	3,38		5,00	2,45	8,52	2,92	1,94	0,27	0,41					0,15
	5	14,76	4,92	0,64	0,42	11,00	5,25	3,06	14,28	4,92	1,00	8,86	5,75		6,40	2,66	3,06	1,09	3,59	0,50						0,36
	6	11,97	4,15	0,76	0,72	9,42	5,59	4,79	12,96	9,57	1,64	14,81	4,95		5,11	2,80	0,97	0,54	1,77	0,28	0,40					0,30
Тридецины	1	5,07	3,81	1,81	3,17	10,51	5,76	3,81	17,08	11,03	4,17	7,97	5,89		2,90	0,91	0,48									0,01
	2	3,74	2,88	1,45	2,21	5,84	7,79	4,41	10,30	5,47	2,59	14,75	6,68		5,29	2,21	0,67	0,31			0,36				0,05	
	3	1,40	3,53	1,87	1,87	9,94	7,23	5,92	7,83	8,44	2,39	8,74	2,91		11,15	5,12	2,39	1,21			1,57	0,22			0,07	
	4	3,93	3,55	0,48	0,70	14,21	2,30	1,44	14,21	9,11	2,06	7,65	6,56		4,89	2,11	8,38	4,41			0,67	0,15	0,25			0,10
	5	13,71	5,45	0,86	0,57	10,73	4,73	3,19	15,49	6,85	2,06	8,65	4,93		3,39	3,19	0,19	1,19			0,61					0,6
	6	10,9	3,76	0,62	0,71	10,31	5,79	5,08	12,37	7,07	2,24	11,78	5,60		7,07	2,54	1,29	0,85			1,93	0,28	0,14			0,19
Тетрадецины	1	3,09	1,57	0,96	1,34	9,07	4,65	2,33	18,61	14,12	3,76	8,19	7,74		2,97	1,28	0,67	0,47	0,21							0,01
	2	1,90	1,07	0,58	0,81	4,57	7,76	2,41	10,55	6,86	2,92	19,89	13,26		7,74	4,57	1,30	0,65	0,34	0,25	0,21	0,31	0,46		0,04	
	3	1,46	2,06	0,62	1,15	9,41	7,67	4,65	8,13	10,05	3,39	9,62	3,56		12,40	6,19	2,95	1,36	0,38	0,50	0,56	0,35	1,28		0,13	
	4	5,03	3,20	0,59	1,11	13,25	2,63	3,65	11,92	7,99	2,49	7,88	5,82		5,14	2,37	5,94	3,54	1,89	1,11	1,89	0,48	0,34			0,17
	5	9,97	4,89	0,80	1,21	8,20	3,74	2,45	13,52	7,49	1,76	9,08	5,81		2,98	2,14	2,83	2,06	4,81	2,06	0,84	0,42	0,54			0,16
	6	8,81	3,46	0,72	0,73	8,81	4,94	4,10	12,29	8,60	3,25	11,27	4,94		5,16	3,46	3,18	1,21	1,25	0,41	1,80	0,89	0,53			0,23
	7	4,73	1,28	0,31	0,48	7,84	4,36	3,49	10,21	6,85	3,08	11,08	10,70		10,58	4,48	2,59	1,52	0,97	0,52	1,02	0,33	2,6			0,19

Примечание: Интенсивности основных линий (>5% от максимального пика) приведены в процентах от полного ионного тока

Масс-спектры *n*-алкинов C₁₁—C₁₄ при 50 эв

Положе- ние трой- ной связи	Массовое число иона																													
	27	28	39	41	42	43	53	54	55	56	57	67	68	69	81	82	95	96	109	110	123	124	137	138	151	152	166	180	194	
Ундецины	1	3,70	4,97	3,23	9,38	1,96	9,01	1,85	4,50	7,62	2,08	3,81	8,66	3,23	3,81	10,72	3,93	4,27	1,39	1,03	0,20	0,12								0,01
	2	4,90	4,76	4,01	9,81	1,52	4,89	3,89	4,14	7,52	1,25	2,41	8,00	5,01	1,95	6,52	1,98	8,72	2,21	2,26	0,76	0,58		0,12						0,01
	3	3,19	3,63	3,34	9,42	1,31	6,38	2,45	1,31	6,09	1,22	0,76	14,72	6,24	2,61	6,53	3,34	4,06	0,92	5,80	2,07	2,76	0,30							0,05
	4	4,30	4,71	3,46	8,80	1,27	4,50	3,14	4,82	6,28	0,66	0,32	17,91	2,51	1,79	9,11	1,71	2,62	1,35	3,25	0,83	2,30	0,26							0,06
	5	3,78	4,03	2,77	7,44	0,89	2,40	2,65	13,89	7,81	1,06	0,77	11,33	3,53	1,51	9,45	3,15	6,68	1,89	1,89	0,89	0,95	0,16	0,17						0,30
Додецины	1	3,09	4,57	2,69	8,87	1,75	9,81	1,75	4,30	6,99	2,15	2,96	8,47	3,36	3,90	10,88	4,70	4,43	2,02	1,34	0,27	0,17								0,001
	2	3,20	3,79	2,37	7,59	1,42	6,16	2,85	4,51	6,76	1,54	2,61	6,16	6,16	4,15	7,23	2,25	10,66	3,20	3,20	1,12	0,33	0,12	0,35						0,04
	3	3,28	4,56	3,19	10,30	1,34	4,46	2,55	1,53	6,87	0,96	2,00	14,53	4,65	2,28	7,13	3,37	4,56	1,20	4,10	1,41	1,03	0,36	0,79						0,02
	4	3,16	3,89	2,31	7,77	1,34	6,20	2,19	4,86	6,80	1,34	1,82	14,44	2,43	1,94	9,11	3,04	3,64	1,46	2,07	0,92	2,92	0,97	0,66		0,17				0,05
	5	3,23	3,23	2,35	7,19	1,19	4,55	2,35	11,91	7,19	0,83	0,53	11,15	3,67	2,29	10,27	2,49	5,13	2,35	2,93	1,03	1,19	0,40	1,31	0,17					0,12
	6	3,01	4,94	2,22	7,35	0,86	2,03	2,16	11,20	6,99	1,05	1,17	10,84	2,97	3,49	8,91	4,22	7,95	1,93	2,38	0,97	0,36	0,17	0,56		0,13				0,10
Тридецины	1	2,83	4,64	2,26	8,24	1,78	9,40	1,57	4,12	7,91	2,16	4,12	7,34	3,22	3,22	10,18	5,15	4,38	2,65	1,36	0,42	0,21								0,005
	2	3,12	4,25	2,62	7,62	1,59	8,00	2,16	3,75	6,25	1,79	2,75	5,75	4,50	3,50	6,62	2,75	7,87	3,00	2,50	0,91	0,29	0,12		0,10	0,14				0,02
	3	2,67	4,20	2,30	9,16	1,53	5,72	1,82	1,79	6,37	1,96	2,37	10,56	5,09	4,83	5,85	4,07	5,09	1,31	5,00	1,96	0,89	0,45	0,31	0,16	0,57				0,03
	4	3,12	4,68	2,34	8,73	1,06	3,90	2,45	4,57	7,36	0,88	1,70	14,87	1,94	1,67	10,35	3,23	4,24	1,85	1,85	0,57	2,12	0,94	0,97	0,25	0,16				0,02
	5	3,00	3,31	1,94	6,62	0,97	5,14	2,08	11,25	7,08	1,17	0,76	10,26	3,31	2,74	10,92	3,31	5,36	2,13	1,64	1,25	1,88	0,46	1,27	0,59	0,22				0,07
	6	2,87	4,83	1,97	7,31	1,02	3,91	2,01	9,92	6,65	0,92	0,93	10,57	4,04	3,91	8,87	3,65	6,91	2,48	3,26	1,01	0,53	0,30	0,32		0,69				0,07
Тетрадецины	1	2,47	4,58	2,20	9,56	1,74	8,76	1,57	3,39	7,17	1,83	3,66	7,70	2,75	2,93	9,29	4,56	3,66	2,29	1,18	0,40	0,22	0,12							0,003
	2	3,04	4,51	2,25	9,05	1,35	7,04	2,86	3,56	6,54	1,21	2,52	7,04	5,64	2,86	6,79	2,69	9,31	3,21	2,95	1,07	0,40	0,16	0,09						0,01
	3	1,27	3,75	1,90	2,62	4,31	5,87	1,67	1,86	6,04	1,13	1,90	11,51	5,65	4,14	7,08	5,52	6,21	1,73	6,21	2,59	1,31	0,54	0,16	0,19	0,22				0,05
	4	2,31	3,79	1,62	7,14	1,05	4,69	1,85	4,91	6,47	0,95	1,85	13,48	2,23	3,46	9,59	4,15	5,13	2,54	2,62	1,05	2,39	1,30	0,69	0,40	0,65				0,05
	5	2,55	3,47	1,64	6,40	0,98	4,44	1,82	9,34	7,76	1,15	1,88	9,00	2,92	2,43	10,22	3,83	5,82	2,55	1,70	0,90	1,22	0,82	1,76	0,75	0,31				0,06
	6	2,40	4,31	1,62	6,95	0,96	4,67	1,68	8,69	6,95	1,20	1,21	9,73	3,84	3,66	9,38	4,55	7,12	2,28	2,70	1,44	1,34	0,46	0,49	0,17	0,65				0,08
	7	2,98	4,77	2,09	8,21	1,39	6,04	2,09	7,30	6,26	0,71	0,76	10,16	3,43	3,50	8,21	2,61	5,44	2,68	3,58	0,96	0,77	0,33	0,39	0,12	0,21				0,04

Примечание. Интенсивности основных линий (>5% от максимального пика) приведены в процентах от полного ионного тока.

Схема 2. Идентификация изомерных *n*-алкинов C_{10} — C_{14} при 14 эв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodgate, P. D., Mayer, K. K., Djerassi, C., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 3115 (1972).
2. Dolejšek, Z., Hanuš, V., Vokač, K., Adv. Mass Spectrom., **3**, 503 (1966).
3. Luftmann, H., Spiteller, G., Org. Mass Spectrom., **5**, 1073 (1971).
4. Reed, R. J., Rev. Port Quim., **14**, 43 (1972).
5. Rondeau, R. E., Harrah, L. A., J. Chem. Eng. Data, **13**, 109 (1968).
6. Bursey, J. T., Bursey, M. M., Kingston, D. G. I., Chem. Rev., **73**, 191 (1973).
7. Kendall, R. F., Eccleston, B. H., Mass and Infrared Spectra of Selected Unsaturated Hydrocarbons and Oxygenates, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1965.
8. Ранг С., Мюрисепп А. М., Талвари А., Лийтмаа М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **24**, № 2, 95 (1975).
9. Талвари А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, № 4, 307 (1974).
10. Ранг С., Эйзен О., Полякова А. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С., Мюрисепп М. А., Синиярв Р. К., Вялиметс М. Т., Тийкмаа Т. В., ЖОРХ, **8**, № 10, 1993 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/V 1975

A.-M. MUURISEPP, Silvia RANG, O. EISEN

n-ALKÜÜNIDE DISSOTSIAATIIVNE IONISATSIION

Uurimuses võrreldakse *n*-alküünide C_{11} — C_{14} massispektreid ja esitatakse nende fragmentatsiooni seaduspärasused ioniseerivate elektronide energia vahemikus 10—50 eV.

Isomeersete alküünide spektrid on sarnased. Karaktersete ionide intensiivsuste sõltuvus kolmiksideme asukohast molekulis võimaldab nende ühendite identifitseerimist.

A.-M. MUURISEPP, Sylvia RANG, O. EISEN

DISSOCIATIVE IONIZATION OF *n*-ALKYNES

Mass spectra of *n*-alkynes C_{11} — C_{14} have been investigated at 10—50 eV and correlated with the structure of molecules.

The mass spectra of positional isomers are similar, but differences in characteristic ion intensities enable their identification on the ground of their mass spectra.