

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

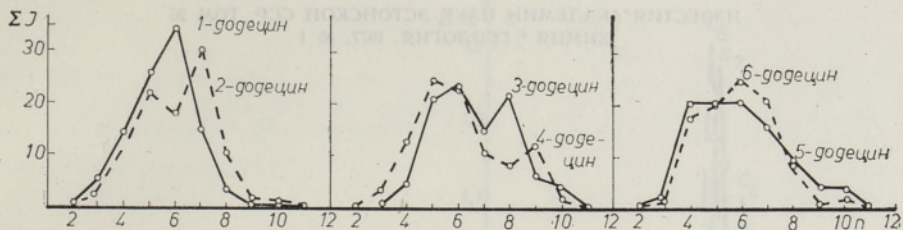
О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПАДА *n*-АЛКИНОВ  
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ УДАРЕА.-М. MURISEPP, Silvia RANG, O. EISEN. MÕNINGATEST ELEKTRONILÕOGI TOIMEL TEK-  
KIVA *n*-ALKÜÜNIDE FRAGMENTATSIOONI SEADUSPÄRASUSTESTА.-М. MURISEPP, Silvia RANG, O. EISEN. SOME REGULARITIES IN THE FRAGMENTATION  
OF *n*-ALKYNES UNDER ELECTRON IMPACT

Особенности распада органических соединений под действием электронного удара могут быть охарактеризованы типичными для данного гомологического ряда осколочными ионами, с одной стороны, и распределением интенсивностей по числу атомов углерода в ионах, с другой. В настоящей работе на основе систематического исследования масс-спектров индивидуальных соединений [1] рассматриваются закономерности изменения этих характеристик в зависимости от строения молекулы.

Для *n*-алкинов характерными являются гомологические ряды ионов  $(C_nH_{2n-3})^+$  и  $(C_nH_{2n-2})^+$  с массовыми числами 67, 81, 95 и т. д. и 68, 82, 96 и т. д. соответственно. Их суммарные интенсивности ( $\Sigma 67$  и  $\Sigma 68$ ) составляют 20—35 и 6—17% от полного ионного тока  $\Sigma I$  при 50 эВ (таблица). Значения  $\Sigma 67$  и  $\Sigma 68$  с увеличением числа атомов углерода в молекуле от 9 до 14 практически не меняются и мало зависят от положения тройной связи. При перемещении тройной связи от конца углеродной цепи в положение 3 значения  $\Sigma 67$  и  $\Sigma 68$  увеличиваются от 20—25 и 6—12% до 28—35 и 12—17% соответственно и находятся в пределах 27—32 ( $\Sigma 67$ ) и 9—14% ( $\Sigma 68$ ) при дальнейшем передвижении тройной связи к центру цепи. В случае распада молекулярных ионов *n*-алкинов при 50 эВ в заметных количествах образуются также алкильные (2—14%) и алкенильные (15—22%) ионы (таблица), которые являются характерными для *n*-алканов ( $\Sigma 43$ ) и моноолефиновых и нафтеновых углеводородов ( $\Sigma 41$ ) соответственно. Их суммарные интенсивности практически не зависят от длины углеродной цепи *n*-алкина. Значения  $\Sigma 43$

Характеристические суммы *n*-алкинов

|                   | 1-алкины  | 2-алкины  | 3-алкины  | 4-алкины  | 5-алкины  | 6-алкины  | 7-алкины |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 50 эВ $\Sigma 41$ | 20,0—22,4 | 16,8—20,2 | 15,3—22,7 | 14,4—19,4 | 15,3—19,2 | 17,6—19,8 | 20,5     |
| $\Sigma 43$       | 12,1—14,6 | 7,6—13,8  | 3,3—9,1   | 1,5—9,3   | 3,4—6,9   | 3,2—6,9   | 7,2      |
| $\Sigma 67$       | 20,3—25,4 | 20,1—28,1 | 27,9—35,1 | 26,5—36,9 | 28,6—32,0 | 31,1—31,6 | 29,3     |
| $\Sigma 68$       | 7,2—11,6  | 5,9—13,1  | 11,1—16,5 | 6,7—12,0  | 9,6—12,0  | 11,5—13,2 | 10,5     |
| 14 эВ $\Sigma 67$ | 39,1—44,3 | 39,5—58,2 | 39,5—55,5 | 44,2—63,2 | 42,1—47,6 | 44,4—45,6 | 34,2     |
| $\Sigma 68$       | 15,1—29,3 | 17,6—33,8 | 22,0—30,0 | 18,0—26,1 | 19,0—24,0 | 24,0—25,1 | 34,2     |



Распределение интенсивностей по числу атомов углерода в ионах для  $n$ -додецанов при 14 эв.

уменьшаются по мере перемещения тройной связи к центру цепи и для 1-алкинов  $C_{10}$ — $C_{14}$  равны 12—14%, а для 5-алкинов  $C_{10}$ — $C_{14}$  — 3—7%. Суммарная распространенность ионов типа  $(C_nH_{2n})^+$  в масс-спектрах  $n$ -алкинов составляет 2—7% от полного ионного тока.

Кривые распределения интенсивностей по числу атомов углерода в ионах ( $n$ ) (рисунок) отражают структурные особенности изомеров и позволяют определить положение тройной связи в молекуле. Общий вид этих кривых не меняется при изменении числа атомов углерода в молекуле от  $C_8$  до  $C_{14}$ . В качестве примера приведены кривые распределения  $n$ -додецанов при 14 эв, последняя является наиболее подходящей энергией идентификации изомеров. Видно, что при диссоциации 1-алкинов в наибольших количествах образуются ионы  $(C_6H_x)^+$ . При распаде 2-алкинов в наибольших количествах образуются ионы  $(C_5H_x)^+$  и  $(C_7H_x)^+$ . 3- и 4-изомеры имеют два максимума при  $(C_6H_x)^+$ ,  $(C_8H_x)^+$  и  $(C_5H_x)^+$ ,  $(C_9H_x)^+$  соответственно. Широкий максимум у 5-алкинов наблюдается при  $(C_4H_x)^+$ — $(C_6H_x)^+$ , а у 6-алкинов — при  $(C_6H_7)^+$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мюрисепп А.-М., Ранг С., Эйзен О., Диссоциативная ионизация  $n$ -алкинов. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 26, № 1, (1977).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
25/X 1975