

А. ТАЛВАРИ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

### МАСС-СПЕКТРЫ 1- И 3-ФЕНИЛ-, 1- И 3-БЕНЗИЛ- 1-ЦИКЛОПЕНТЕНОВ И ФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАНА

A. TALVARI, SILVIA RANG, O. EISEN. 1- JA 3-FENÜÜL-, 1- JA 3-BENSÜÜL-1-TSÜKLOPENTEENIDE  
JA FENÜÜLTSÜKLOPENTAANI MASSISPEKTRID

A. TALVARI, SILVIA RANG, O. EISEN. MASS SPECTRA OF 1- AND 3-PHENYL-, 1- AND  
3-BENZYL-1-CYCLOPENTENES AND PHENYLCYCLOPENTANE

Ароматическое ядро, присоединенное к циклопентеновому или циклопентановому кольцу, значительно увеличивает устойчивость молекулы к электронному удару. Стабильность молекулярного иона ( $W_M$ ) 1-фенил-1-циклопентена в зависимости от энергии электронов в 2—4 раза выше (табл. 1), чем у соответствующего соединения с неразветвленным алкильным заместителем, т. е. 1-*n*-гексил-1-циклопентена [1]. Для 3-изомеров разница в значениях  $W_M$  увеличивается, их соотношение находится в пределах 5—15 (максимум соотношения при  $\sim 20$  эВ). Особенно заметно стабилизирующее действие фенильной группы в случае фенилциклопентана,  $W_M$  которого в 10—12 раз выше (табл. 1), чем у *n*-гексилциклопентана [1]. Влияние бензильного радикала на  $W_M$  меньше, хотя стабильность 1-бензил-1-циклопентена в 2—3 раза выше (табл. 2), чем у соответствующего *n*-гептилциклопентена [1].

Аналогично *n*-алкилциклопентанам значение  $W_M$  у 1-бензил-1-циклопентена выше, чем у 3-изомера. Подобная зависимость при низких энергиях ионизирующих электронов наблюдается и в случае 1- и 3-фенилциклопентенов (табл. 1).

Образовавшиеся в результате диссоциативной ионизации фенилциклопентенов и -циклопентана осколочные ионы в основном не характерны циклопентеновым и -пентановым углеводородам. Осколки с числом атомов углерода в ионе (*n*) 7...10 характеризуются в данном случае водородным дефицитом (число атомов водорода (*z*) в ионе общей формулы  $(C_nH_{2n+z})^+$  равно  $-7...-12$ ).

Распад молекулярных ионов фенилциклопентенов при низких энергиях ионизирующих электронов ведет к образованию преимущественно ионов  $(M-H)^+$  с *m/e* 143 и  $(M-CH_3)^+$  с *m/e* 129. По мере повышения энергии электронов увеличивается вероятность возникновения ионов  $(M-CH_4)^+$  и  $(M-C_2H_5)^+$ . Также увеличивается распространенность ионов  $(C_8H_8)^+$ ,  $(C_8H_7)^+$ ,  $(C_7H_7)^+$ ,  $(C_7H_8)^+$  и  $(C_5H_6)^+$  с *m/e* соответственно 104, 103, 91, 92, 66 (табл. 1).

В низковольтном масс-спектре фенилциклопентана преобладают ионы  $(C_{10}H_{11})^+$ ,  $(C_9H_9)^+$ ,  $(C_9H_{10})^+$  и  $(C_8H_8)^+$ . По мере увеличения энергии ионизирующих электронов начинают появляться и осколочные ионы  $(C_9H_8)^+$ ,  $(C_9H_7)^+$ ,  $(C_8H_9)^+$ ,  $(C_8H_7)^+$ ,  $(C_7H_8)^+$ ,  $(C_7H_7)^+$ ,  $(C_6H_5)^+$ ,  $(C_6H_6)^+$ ,

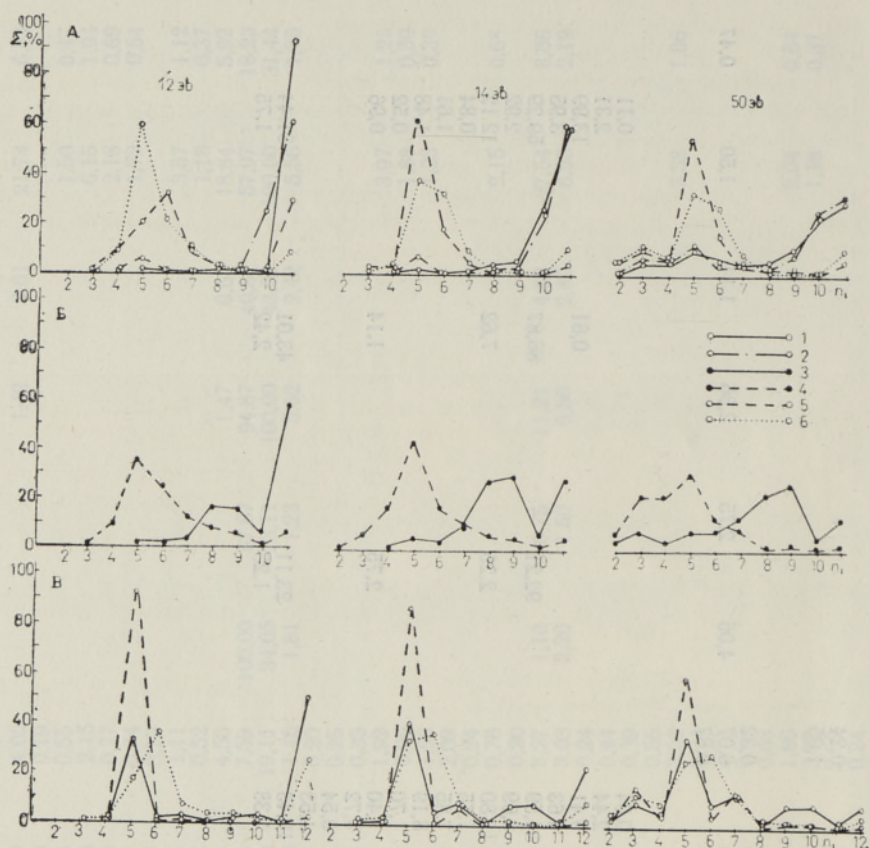


	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
77						17,93	2,42					13,80	2,09					15,54	2,51
78				0,93	0,39	7,26	0,98					6,37	0,97			3,91	0,83	17,48	2,82
79						1,59	0,22					1,29	0,20			1,04	0,22	3,45	0,56
86						1,04	0,14												
87						2,27	0,31					1,13	0,17						
88						1,65	0,22					0,90	0,14						
89						9,98	1,34					6,37	0,97					4,22	0,68
90						1,29	0,22					1,08	0,16					1,41	0,23
91				3,22	0,89	20,00	2,70	1,08	0,39	1,14	0,45	15,39	2,33	2,88	1,39	21,01	4,47	52,11	8,41
92				0,93	0,26	2,45	0,33					1,30	0,20	2,68	1,30	14,28	3,04	16,03	2,59
93																1,03	0,22	0,97	0,16
102				1,09	0,30	9,62	1,30					6,37	0,97			1,88	0,40	4,09	0,66
103				3,42	0,95	11,03	1,49	2,03	0,73	1,77	0,71	8,49	1,29	26,07	12,59	95,40	20,31	14,09	2,27
104		1,50	0,69	6,49	1,80	10,35	1,39					2,15	0,33	5,09	2,46	23,78	5,06	22,83	3,68
105				2,16	0,60	3,99	0,54									1,67	0,36	1,60	0,26
106																			
113						1,79	0,24					0,99	0,15						
114						2,27	0,31					1,35	0,20						
115				7,21	1,99	51,03	6,88	2,93	1,05	3,03	1,21	35,70	5,41			2,76	0,59	20,88	3,37
116				3,61	0,99	11,03	1,49	2,15	0,78	2,61	1,04	8,49	1,29			2,35	0,50	8,18	1,32
117		1,07	0,49	6,49	1,80	11,03	1,49	1,28	0,46	1,22	0,49	4,02	0,61	22,71	10,97	100,00	21,29	100,00	16,13
118				1,42	0,39	1,36	0,18							6,42	3,10	28,93	6,16	25,74	4,15
119																2,19	0,47	1,92	0,31
126						1,21	0,16					0,90	0,14						
127				3,61	0,99	13,10	1,77	1,79	0,65	1,73	0,69	11,68	1,77					1,30	0,21
128				15,68	4,34	54,00	7,28	7,29	2,63	7,47	2,99	50,53	7,66					4,15	0,67
129				65,79	18,22	92,00	12,40	53,23	19,18	46,05	18,42	91,67	13,90			2,14	0,46	3,45	0,56
130				7,57	2,10	10,34	1,39	5,97	2,15	5,29	2,12	9,55	1,45						
131		1,71	0,78	0,99	0,27	1,15	0,16							10,73	5,18	13,48	2,87	9,59	1,55
132																1,61	0,34		
139						2,81	0,38					2,12	0,32						
140						1,02	0,14												
141				1,85	0,51	12,34	1,66	1,02	0,37			11,15	1,69					0,97	0,16
142		2,90	1,33	5,05	1,40	7,62	1,03	4,42	1,59	2,78	1,11	5,84	0,89			1,77	0,38	1,85	0,30
143		41,45	18,98	86,84	24,04	76,00	10,24	50,00	18,02	37,02	14,81	75,00	11,37	3,43	1,66	4,02	0,86	1,92	0,31
144		100,00	45,79	100,00	27,69	100,00	13,48	100,00	36,03	100,00	40,00	100,00	15,16					3,77	0,61
145		43,18	19,78	15,68	4,34	11,62	1,57	17,30	6,23	12,14	4,86	11,15	1,69	1,58	0,76	5,32	1,13	3,77	0,61
146		18,46	8,46	6,13	1,70	3,99	0,54	0,99	0,36	0,61	0,25	2,65	0,40	100,00	48,30	95,48	20,33	56,34	9,09
147														11,51	5,56	15,85	3,38	6,52	1,05
148																0,96	0,21		



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
41				0,56	21,19	4,05			1,42	0,61	21,74	6,84
42					0,99	0,19						
50					2,88	0,55					1,50	0,47
51					11,26	2,15					6,15	1,94
52					4,03	0,77					2,18	0,69
53					3,87	0,74					1,72	0,54
62					0,99	0,19						
63					5,78	1,11					3,57	1,12
64					2,72	0,52					1,18	0,37
65			1,47	0,38	23,84	4,56			1,47	0,63	18,84	5,92
66	47,02	20,31	54,17	13,92	39,73	7,59		67,87	94,87	40,81	57,97	18,23
67	29,00	12,5	100,00	25,70	100,00	19,11	100,00	23,11	100,00	43,01	100,00	31,44
68	1,65	0,71	5,92	1,52	6,09	1,16	1,81	1,23	5,62	2,42	5,56	1,75
69			0,93	0,24	1,07	0,20						
75					1,32	0,25						
76					1,85	0,35					3,97	1,25
77					10,05	1,92					1,88	0,59
78			1,01	0,26	5,18	0,99					1,23	0,39
79			5,60	1,44	10,35	1,98						
80		1,78	12,45	3,20	10,96	2,09						
81			1,14	0,29	3,95	0,24						
89					3,95	0,76					2,15	0,68
90					1,07	0,20						
91	1,49	0,65	17,12	4,40	43,26	8,27			11,21	4,82	27,54	8,66
92	5,72	2,47	16,81	4,32	16,13	3,08	1,10	0,75	6,50	2,80	6,95	2,19
93			1,39	0,36	1,28	0,24	2,20	1,50				
102					2,30	0,44						
103					2,06	0,39						
104					2,88	0,55					3,38	1,06
115			2,36	0,61	15,83	3,03						
116			4,54	1,17	3,87	0,74						
117		3,02	21,67	5,57	19,43	3,71						
118	6,99		2,19	0,56	1,93	0,37						
127					3,54	0,68						
128			2,52	0,65	9,74	1,86						
129	4,34	1,88	15,26	3,92	17,35	3,32					2,04	0,64
130	4,55	1,97	13,08	3,36	10,96	2,09					1,18	0,37
131			1,47	0,38	1,28	0,24						
141					2,14	0,41						

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
142		2,75	1,19	6,85	1,76	1,28	0,24						
143						5,48	1,05						
144		1,12	0,48	2,36	0,61	1,69	0,32						
156		0,87	0,38	72,73	18,69	31,78	6,07						
157		100,00	43,19	9,65	2,48	4,57	0,87						
158		13,32	5,75					4,06	2,75	2,66	1,14	1,50	0,47
159		2,01	0,87	1,52	0,39								
160													
Σ C <sub>1</sub>					0,56	0,04							0,11
Σ C <sub>2</sub>						2,44							2,31
Σ C <sub>3</sub>						9,41							13,99
Σ C <sub>4</sub>						4,63							3,95
Σ C <sub>5</sub>						34,59		92,21					59,29
Σ C <sub>6</sub>		33,54		40,86		8,09							2,92
Σ C <sub>7</sub>		1,78		5,19		12,80		2,25					12,12
Σ C <sub>8</sub>		3,12		9,08		1,75							0,84
Σ C <sub>9</sub>		3,02		7,80		7,85							1,61
Σ C <sub>10</sub>		3,85		8,31		8,19							1,48
Σ C <sub>11</sub>		1,67		1,76		1,70							0,52
Σ C <sub>12</sub>		50,19		22,17		7,40		2,75				1,14	0,96
Σ C <sub>41</sub>						4,72							
Σ C <sub>42</sub>						0,54							
Σ C <sub>43</sub>						1,53							
Σ C <sub>67</sub>		12,52		25,99		19,43		23,11		43,01		31,44	
Σ C <sub>68</sub>		0,71		1,52		1,38		1,23		2,42		1,75	



Распределение интенсивностей по числу атомов углерода в ионах ( $n_i$ ) в масс-спектрах 1- и 3-фенил- и *n*-гексил-1-циклопентенов (А), фенил- и *n*-гексилциклопентанов (Б) и 1- и 3-бензил- и 1-*n*-гептил-1-циклопентанов (В) при 14, 20 и 50 эв.

1 — 1-фенил- и 1-бензил-1-циклопентены, 2 — 3-фенил- и 3-бензил-1-циклопентены, 3 — фенилциклопентан, 4 — гексилциклопентан, 5 — 1-*n*-гексил- и 1-*n*-гептил-1-циклопентены, 6 — 3-*n*-гексил-1-циклопентен.

$(C_5H_8)^+$ ,  $(C_5H_5)^+$  с  $m/e$  116, 115, 105, 103, 92, 91, 77, 78, 68, 65 соответственно. Ионы, содержащие 8—10 углеродных атомов, вероятно, образуются в результате разрыва С—С связей цикlopентенового (или цикlopентанового соответственно) кольца с перегруппировкой атома водорода.

Бензильный заместитель обуславливает появление ионов других типов в масс-спектре (табл. 2). В спектрах 1- и 3-бензил-1-циклопентенов преобладают ионы  $(C_5H_6)^+$  с  $m/e$  66 и  $(C_5H_7)^+$  с  $m/e$  67, образующиеся при разрыве  $\alpha$ -связи по отношению к цикlopентеновому кольцу. Как у алкилциклопентеновых углеводородов, так и у бензилциклопентенов относительные интенсивности этих ионов у 3-изомера значительно выше, чем у 1-изомера.

В масс-спектрах исследованных нами соединений имеются ионы  $(C_7H_7)^+$  с  $m/e$  91, которые могут иметь структуру ионов тропилия [2—4]. В случае бензилциклопентенов они могут образоваться при разрыве С—С связи между бензильным радикалом и цикlopентеновым кольцом. Ион тропилия является источником ионов с массами 39, 51 и 65 [5—7],

которые в масс-спектрах вышеназванных соединений имеют значительную относительную интенсивность (табл. 1 и 2).

Различия в механизме диссоциативной ионизации ароматических и неароматических циклопентеновых углеводородов отражаются и на кривых распределения интенсивностей (рисунок). Особенно четко проявляются они в случае фенилпроизводных. При удалении ароматического ядра от циклопентенового кольца (бензильный радикал) сохраняется характер кривой распределения, свойственный циклопентеновым углеводородам с неароматическим заместителем.

Масс-спектры снимались на масс-спектрометре МХ-1303 по методике, описанной в [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Талвари А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 307—315 (1974).
2. Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей, М., 1973.
3. Stevenson D. P., JACS, 80, 1571 (1958).
4. Meyerson S., McCollum J. D., Rylander P., JACS, 83, 1401 (1961).
5. Grubb H. M., Meyerson S., Mass Spectrometry of Organic Ions (F. M. McLafferty, ed.), Academic Press, New York, (1963).
6. Rinehart K. L., Buchholz A. C., Van Lear G. E., Contrill H. L., JACS, 90, 2983 (1968).
7. Rylander P., Meyerson S., J. Chem. Phys., 27, 9011 (1957).
8. Rang S., Talvari A., Eisen O., Eesti NSV TA Toimet., Keemia \* Geol., 23, 3—15 (1974).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
19/III 1974