

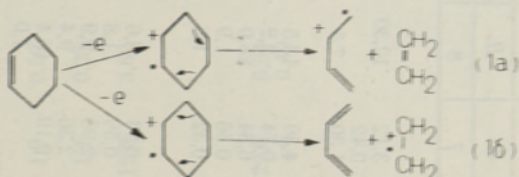
Сильвия РАНГ, А. ТАЛВАРИ, М. МЮРИСЕПП, М. ЛИЙТМАА

## МАСС-СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 1. *n*-Алкилциклогексены

Изучению масс-спектров циклогексеновых углеводородов посвящен ряд работ [1-11]. В 1962 г. К. Биман [1, 12] сформулировал правило ретродиенового распада (РДА) циклогексенового кольца на моноолефин и диолефин, зарядовое состояние которых определяется энергетикой процессов образования соответствующих промежуточных радикал-катионов [2, 13, 14]. Реакция РДА является основной тогда, когда отсутствуют энергетически более выгодные пути распада.

В случае циклогексена энергетические факторы благоприятствуют образованию бутадиенового радикал-катиона  $(C_4H_6)^+$  с  $m/e$  54 и элиминированию этилена согласно реакции (1a):



Доля ионов  $(C_4H_6)^+$  с  $m/e$  54, образующихся при фрагментации циклогексена, составляет 16% от полного ионного тока ( $\Sigma_{41}$ ) [2], а ионы с  $m/e$  28, которые могут возникать в результате реакции (1b) и других реакций распада, составляют лишь 1,6%. Образование масс-спектров метилциклогексенов частично объясняется реакцией РДА, предположив возможность перемещения двойной связи в молекулярном ионе [2, 4, 6, 13]. Высокая интенсивность пика  $(C_4H_6)^+$  ионов в масс-спектре 4-метил-1-циклогексена ( $\sim 17\%$  от полного ионного тока ( $\Sigma_{41}$ ) [2]) по сравнению с 1- и 3-изомерами характеризуется чрезвычайно высокой стабильностью промежуточного (исходного для него) радикал-катиона, снижающего энергию активации реакции его образования.

Различия в интенсивностях линий этого иона показывают, что несмотря на значительную миграцию двойной связи в молекулярном ионе [13] до фрагментации равновесие между изомерными структурами не устанавливается. Из значительной распространенности ионов, образующихся в результате реакции РДА изомеризованного молекулярного иона, сле-

Таблица 1

## Масс-спектры 1-н-алкил-1-циклогексенов при 50 эв

m/e	Цикло- гексен	Боковая цепь														
		Метил		Этил		н-Пропил		н-Бутил		н-Пентил		н-Гексил		н-Гептил		
		B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
26	29	0,70	1,2	0,26					1,1	0,19	1,1	0,19			1,1	0,20
27	19,3	4,67	16,8	3,81	10,3	3,12	12,30	2,84	17,9	3,00	13,5	2,34	12,6	2,17	10,3	1,80
28	5,2	1,26	2,6	0,60	1,4	0,42			1,9	0,32	1,5	0,26	4,9	0,85	1,15	0,26
29	2,8	0,68	7,1	1,62	4,3	1,30	7,5	1,72	12,9	2,16	15,8	2,74	13,9	2,39	14,6	2,56
38	2,8	0,68	1,5	0,33												
39	33,7	8,17	26,1	5,92	14,2	4,30	13,5	3,13	18,8	3,16	14,2	2,46	10,5	1,81	9,1	1,59
40	4,8	1,16	6,2	1,41	2,4	0,74	2,2	0,52	3,6	0,61	2,6	0,46	2,1	0,36	1,9	0,34
41	37,9	9,19	17,4	3,95	22,6	6,84	25,0	5,76	41,4	6,95	37,1	6,43	36,7	6,32	38,3	6,71
42	3,0	0,73	2,8	0,64	1,9	0,56	1,9	0,44	3,1	0,52	2,8	0,49	3,7	0,64	3,5	0,62
43					1,0	0,32	1,8	0,40	5,4	0,91	6,3	1,10	12,6	2,17	13,9	2,42
44													1,6	0,28		
50	4,6	1,11	1,9	0,44												
51	7,9	1,91	5,6	1,27	3,1	0,94	3,6	0,82	3,6	0,61	2,5	0,44			1,2	0,21
52	4,4	1,06	2,9	0,66	1,9	0,59	1,8	0,41	2,9	0,49	2,1	0,37	1,2	0,21	1,2	0,21
53	12,2	2,97	19,1	4,34	9,7	2,95	9,9	2,29	16,3	2,74	12,3	2,13	10,1	1,74	10,7	1,87
54	77,3	18,73	16,4	3,74	7,8	2,36	9,4	2,18	13,9	2,33	11,9	2,06	10,1	1,74	10,7	1,87
55	5,8	1,41	30,4	6,91	7,2	2,19	16,4	3,79	29,1	4,89	24,1	4,18	24,7	4,26	27,8	4,87
56			1,7	0,40			1,0	0,22	2,3	0,39	2,1	0,37	2,6	0,44	3,3	0,57
57									1,3	0,22	1,4	0,25	5,5	0,94	3,9	0,68
63	1,2	0,30	1,6	0,35												
65	3,3	0,79	5,0	1,13	3,3	1,00	4,1	0,94	6,4	1,08	5,5	0,96	3,9	0,67	4,2	0,73
66	2,5	0,60	4,3	0,99	2,2	0,66	2,5	0,59	5,4	0,91	4,7	0,82	4,1	0,70	4,7	0,83
67	100,0	24,24	44,3	10,07	34,3	10,38	47,6	11,00	67,9	11,40	65,7	11,38	57,6	9,93	45,7	8,00
68	5,6	1,36	38,2	8,69	8,1	2,44	12,8	2,96	21,3	3,57	19,0	3,29	16,4	2,82	18,6	3,26
69			2,1	0,49	5,6	1,69	2,2	0,52	3,3	0,55	5,5	0,96	5,5	0,94	5,9	1,04
70											1,2	0,20			1,1	0,20
77	5,4	1,31	6,8	1,55	4,6	1,38	8,4	1,94	10,4	1,75	8,3	1,44	6,7	1,16	6,7	1,18



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
78	2,2	0,53	1,7	0,40	1,2	0,35	1,7	0,39	2,6	0,43	2,1	0,37	1,7	0,30	1,9	0,34
79	6,4	1,56	13,0	2,96	12,0	3,62	13,5	3,13	19,3	3,24	16,6	2,88	14,7	2,53	17,4	3,05
80	1,1	0,28	2,0	0,46	4,6	1,40	5,7	1,32	8,4	1,41	7,5	1,30	7,6	1,30	7,5	1,32
81	11,2	2,72	100,0	22,72	100,0	30,29	100,0	23,10	100,0	16,80	100,0	17,32	100,0	17,24	100,0	17,51
82	40,9	9,92	6,2	1,41	17,1	5,19	42,9	9,90	28,2	4,74	26,3	4,56	30,3	5,22	27,8	4,87
83	2,8	0,68					3,8	0,88	2,8	0,48	3,1	0,54	5,5	0,94	5,5	0,97
91			2,5	0,57	1,9	0,59	3,1	0,71	5,1	0,85	7,1	1,23	3,8	0,66	4,0	0,71
92											2,4	0,42				
93			1,1	0,25	1,1	0,35	3,1	0,71	4,3	0,73	4,7	0,82	5,0	0,87	5,5	0,97
94							1,0	0,24	1,7	0,28	2,1	0,37	2,2	0,38	2,6	0,46
95			6,2	1,41	12,0	3,62	29,2	6,75	24,7	4,15	26,3	4,56	27,1	4,67	26,3	4,61
96			36,4	8,29			7,1	1,65	47,0	7,89	54,3	9,41	60,0	10,34	60,0	10,50
97			2,6	0,60					5,0	0,83	9,1	1,58	13,4	2,32	16,3	2,84
98															1,6	0,27
108							3,1	0,71	13,4	2,24	14,6	2,53	18,1	3,11	15,0	2,63
109									2,7	0,46	2,6	0,45	2,7	0,47	3,1	0,55
110					22,6	6,84										
111					1,6	0,49										
123																
124																
125																
137																
138									23,2	3,91					1,1	0,19
139									2,6	0,43						
152															1,0	0,18
153											20,3	3,51				
166											3,0	0,53	18,5	3,18		
167													2,2	0,38		
180															15,4	2,70
181															2,0	0,35

Примечание. Здесь и далее  $B$  и  $\Sigma$  — относительная интенсивность пика в процентах от интенсивности максимального пика и от полного ионного тока (начиная с пиков с  $m/e$  12) соответственно. Приведены пики с интенсивностью более 1% к максимальному.

Таблица 2

Масс-спектры 3-*n*-алкил-1-циклогексенов при 50 эВ

<i>m/e</i>	Боковая цепь														
	Метил			Этил			<i>n</i> -Пропил			<i>n</i> -Бутил			<i>n</i> -Пентил		
	<i>B</i>		$\Sigma$	<i>B</i>		$\Sigma$	<i>B</i>		$\Sigma$	<i>B</i>		$\Sigma$	<i>B</i>		$\Sigma$
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
26	1,0	0,24	1,0	0,29	10,8	2,59	1,3	0,28	10,1	2,35	5,4	1,28	8,3	1,88	
27	16,1	4,02	15,0	4,13			14,3	3,05	4,5	1,04	4,7	1,13	1,7	0,39	
28	1,2	0,29	2,7	0,74	5,6	1,33	4,7	1,00	11,2	2,61	6,5	1,54	12,0	2,72	
29	6,4	1,61	6,5	1,79			11,8	2,52							
38	1,1	0,28													
39	26,2	6,56	17,1	4,72	15,6	3,73	14,9	3,19	11,2	2,61	6,3	1,50	6,9	1,57	
40	5,0	1,24	2,5	0,70	2,4	0,58	2,1	0,45	1,6	0,37			1,2	0,28	
41	16,9	4,23	27,2	7,52	25,7	6,16	30,8	6,60	29,1	6,78	27,8	6,64	28,6	6,48	
42	2,1	0,53	2,2	0,59	2,4	0,58	1,9	0,40	2,4	0,56	2,1	0,51	3,1	0,71	
43			1,8	0,49	2,9	0,70	4,4	0,94	6,7	1,56	8,4	1,99	11,4	2,59	
44			1,1	0,30											
50	1,6	0,41	1,0	0,29											
51	5,2	1,31	3,9	1,07	2,9	0,70	2,0	0,44	1,3	0,31					
52	2,9	0,73	2,2	0,59	1,7	0,41	1,5	0,33	1,2	0,27					
53	17,8	4,44	12,8	3,54	12,2	2,92	13,6	2,92	10,6	2,48	7,8	1,86	8,1	1,85	
54	18,6	4,66	8,0	2,21	11,5	2,76	10,9	2,35	10,1	2,35	7,9	1,87	8,6	1,94	
55	27,9	6,98	7,5	2,06	14,2	3,41	17,1	3,67	14,0	3,26	14,0	3,33	15,4	3,50	
56	1,3	0,32	1,3	0,35	1,2	0,28	1,5	0,33	1,3	0,29	1,6	0,37	2,3	0,52	
57			4,0	1,12	1,3	0,32	2,0	0,43	1,0	0,22	1,3	0,30	4,5	1,02	
63	1,1	0,28													
65	4,1	1,02	4,0	1,12	4,1	0,98	3,8	0,82	3,7	0,87	2,1	0,51	2,6	0,59	
66	3,8	0,95	3,1	0,85	2,9	0,70	3,4	0,73	3,6	0,83	2,7	0,63	3,3	0,75	
67	34,7	8,68	28,8	7,96	29,1	6,97	32,8	7,03	36,2	8,42	34,3	8,19	34,8	7,87	



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
68	31,3	7,83	8,5	2,36	10,1	2,43	11,8	2,53	10,6	2,48	9,3	2,22	10,9	2,46
69	1,5	0,37	5,5	1,52	2,7	0,64	3,0	0,65	3,9	0,91	3,4	0,81	4,0	0,90
70					2,7	0,64	3,8	0,82						
77	6,4	1,61	7,5	2,06	7,0	1,68	7,5	1,60	6,7	1,56	4,9	1,16	5,2	1,18
78	1,4	0,35	1,8	0,50	1,7	0,41	1,7	0,36	1,5	0,34	1,2	0,29	1,3	0,30
79	13,5	3,39	18,2	5,01	20,3	4,86	20,2	4,34	19,0	4,43	17,6	4,20	16,0	3,63
80	2,0	0,51	5,8	1,61	6,5	1,56	6,7	1,44	7,3	1,70	7,8	1,87	7,5	1,69
81	100,0	25,03	100,0	27,59	100,0	23,97	100,0	21,43	100,0	23,28	100,0	23,87	100,0	22,64
82	5,5	1,39	18,2	5,01	42,2	10,11	33,2	7,12	26,9	6,26	26,5	6,33	29,7	6,73
83			1,3	0,35	4,6	1,10	4,8	1,02	2,0	0,48	3,3	0,78	4,3	0,98
91	1,5	0,37	2,1	0,57	2,9	0,70	2,8	0,60	2,3	0,54	3,5	0,84	1,7	0,38
92											2,5	0,60		
93					2,4	0,58	3,0	0,65	1,6	0,37	1,1	0,27	1,8	0,41
94							1,2	0,27	1,2	0,27	1,8	0,43	1,5	0,34
95	5,5	1,39	8,5	2,36	20,3	4,86	16,0	3,42	15,1	3,52	13,9	3,32	13,7	3,11
96	28,7	7,20	1,6	0,43	8,1	1,95	29,2	6,25	38,3	8,92	48,3	11,53	50,0	11,32
97	1,9	0,49	1,2	0,34	7,0	1,68	12,4	2,66	6,2	1,43	9,3	2,23	10,9	2,46
98							1,2	0,27						
109			1,4	0,40	2,2	0,52	3,4	0,74	5,6	1,30	6,9	1,65	6,2	1,41
110			16,6	4,57			1,7	0,37	1,3	0,31	1,4	0,34	1,5	0,34
111			1,3	0,35			1,2	0,26						
123					1,1	0,26								
124					13,5	3,24								
125					1,2	0,30								
137														
138														
139														
152														
166														
167														
180									10,1	2,35	9,1	2,17	7,5	1,69
											1,4	0,34		

Таблица 3

Масс-спектры 4-*n*-алкил-1-циклогексенов при 50 эВ

<i>m/e</i>	Боковая цепь							
	Метил		Этил		<i>n</i> -Пропил		<i>n</i> -Бутил	
	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$
26	1,3	0,29			1,0	0,15	2,5	0,33
27	18,3	4,04	15,4	3,71	16,0	2,48	21,8	3,08
28	2,2	0,48	1,5	0,37	1,3	0,20	5,3	0,75
29	6,7	1,47	8,85	2,14	8,6	1,33	17,8	2,52
38	1,5	0,33						
39	37,8	8,34	21,5	5,19	24,0	3,72	26,4	3,73
40	3,9	0,85	2,5	0,60	3,5	0,54	3,4	0,48
41	20,0	4,42	31,8	7,67	39,1	6,06	48,8	6,90
42	3,1	0,69	1,5	0,37	9,5	1,48	7,4	1,05
43			1,2	0,30	2,3	0,36	11,2	1,59
50	2,1	0,46			1,3	0,21		
51	5,2	1,15	3,4	0,82	4,8	0,74	3,2	0,45
52	2,8	0,61	2,1	0,51	3,2	0,49	2,4	0,34
53	16,1	3,55	13,8	3,33	16,9	2,62	19,1	2,71
54	65,8	14,53	47,3	11,41	86,1	13,35	70,7	10,01
55	35,4	7,80	12,6	3,04	32,9	5,10	46,3	6,56
56	1,7	0,38	2,7	0,66	2,1	0,33	8,6	1,21
57					1,1	0,16	1,2	0,17
63	1,3	0,29						
65	4,1	0,91	3,5	0,84	4,8	0,74	5,6	0,79
66	2,9	0,64	3,0	0,72	4,8	0,74	6,8	0,96
67	29,3	6,46	27,5	6,64	47,1	7,30	53,7	7,59
68	22,6	5,00	12,6	3,04	18,7	2,89	19,8	2,80
69	1,2	0,27	10,4	2,52	6,0	0,94	5,4	0,76
70					2,1	0,33		
77	5,9	1,31	6,8	1,63	10,8	1,67	11,2	1,59
78	1,4	0,31	1,5	0,35	6,0	0,94	3,0	0,42
79	10,9	2,40	15,0	3,63	21,3	3,31	24,4	3,45
80	1,6	0,34	4,8	1,15	7,9	1,23	9,9	1,40
81	100,0	22,06	100,0	24,13	100,0	15,50	100,0	14,15
82	4,8	1,07	18,4	4,45	75,0	11,63	38,2	5,41
83					8,6	1,33	5,2	0,74
91	1,7	0,38	1,5	0,37	2,5	0,39	3,0	0,42
93					1,8	0,28	1,5	0,22
94					3,2	0,49	1,0	0,15
95	4,1	0,91	12,6	3,04	24,9	3,86	19,1	2,71
96	30,5	6,72	1,1	0,26	10,2	1,58	53,7	7,59
97	1,9	0,43					6,6	0,93
109					3,8	0,59	8,0	1,13
110			19,1	4,61			4,6	0,65
111			1,4	0,33				
124					22,2	3,45		
125					2,1	0,33		
138							18,5	2,61
139							1,7	0,24

дует, что реакции миграции двойной связи и распада по РДА имеют примерно одинаковую скорость [13].

Реакция РДА имеет второстепенное значение при фрагментации циклогексена и метилциклогексенов, основной реакцией распада которых является отрыв метильного радикала от молекулярного иона с образованием ионов  $(C_5H_7)^+$  (*m/e* 67) и  $(C_6H_9)^+$  (*m/e* 81). Механизм образования указанных ионов состоит в разрыве  $\beta$ -C—C-связи цикла с миграцией атома водорода [2, 4]. Ионы  $(C_5H_7)^+$  из метилциклогексенов образуются путем отрыва этильного радикала от молекулярного иона по аналогич-



Таблица 4

Масс-спектры *n*-алкилциклогексанов при 50 эв

<i>m/e</i>	Циклогексан		Боковая цепь							
			Метил		Этил		<i>n</i> -Бутил		<i>n</i> -Гексил	
	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$
26	1,6	0,40	1,9	0,40			1,2	0,32		
27	16,0	3,91	14,2	3,08	9,1	2,50	6,9	1,89	5,4	1,44
28	2,1	0,51	1,1	0,24	1,4	0,38	1,2	0,34	1,3	0,34
29	8,5	2,08	10,9	2,37	8,2	2,26	8,9	2,42	8,8	2,34
32	1,0	0,26								
38	1,1	0,28								
39	18,0	4,39	15,9	3,43	9,9	2,74	6,4	1,74	4,6	1,23
40	4,4	1,07	3,1	0,67	1,7	0,46	1,2	0,33	1,4	0,37
41	53,3	13,04	41,3	8,92	34,5	9,53	26,5	7,24	24,9	6,65
42	26,1	6,39	26,8	5,80	7,8	2,15	5,2	1,42	4,2	1,12
43	13,7	3,36	6,7	1,44	6,5	1,79	7,3	2,00	11,5	3,07
50	1,0	0,24								
51	2,0	0,48	1,5	0,32	1,0	0,27				
52	1,0	0,24								
53	3,7	0,91	4,4	0,96	3,4	0,94	2,9	0,78	2,3	0,62
54	6,1	1,48	5,0	1,07	4,7	1,31	5,4	1,47	5,4	1,44
55	31,3	7,67	71,4	15,43	64,0	17,69	57,1	15,62	50,0	13,34
56	100,0	24,46	25,7	5,56	9,3	2,56	9,8	2,68	8,8	2,34
57	5,4	1,32	4,1	0,69	1,4	0,37	2,8	0,77	5,6	1,49
67	2,6	0,64	3,9	0,85	8,6	2,38	11,5	3,16	12,8	3,41
68	1,6	0,39	8,2	1,77	2,0	0,56	2,9	0,80	3,2	0,85
69	19,9	4,86	19,7	4,26	7,1	1,97	7,7	2,10	9,6	2,56
70	1,3	0,32	19,2	4,14	2,6	0,73	4,2	1,16	3,8	1,01
71			1,1	0,23					1,5	0,41
81			1,5	0,32	1,8	0,51	2,3	0,62	2,7	0,73
82			12,6	2,72	38,6	10,68	57,1	15,62	64,8	17,30
83	4,1	1,00	100,0	21,61	100,0	27,64	100,0	27,34	100,0	26,69
84	69,7	17,05	5,8	1,26	6,9	1,91	7,3	2,00	10,2	2,72
85	4,7	1,14							1,2	0,32
91					1,2	0,34				
96									1,0	0,27
97			2,1	0,44			2,5	0,69	4,0	1,07
98			41,3	8,92					1,2	0,32
99			3,0	0,64						
111									1,0	0,26
112					18,6	5,15				
113					1,5	0,41				
140							14,8	4,04		
141							1,5	0,42		
168									11,5	3,07
169									1,4	0,38

ному механизму. Альтернативный путь — отрыв этильного радикала от молекулярного иона этилциклопентена (изомеризованного метилциклогексена) — маловероятен [4]. Для 3-метил-1-циклогексена возможен также разрыв  $\alpha$ -C—C-связи по отношению к циклу [2].

При диссоциации 1-алкил-1-циклогексенов с более длинными заместителями (*n*-бутил ... *n*-гексил и изопентил) основной первичной реакцией распада служит перегруппировка Мак Лафферти [7, 9].

Из изложенного выше следует, что поведение простых монозамещенных циклогексеновых углеводов при электронном ударе изучено сравнительно мало. Из изомерных соединений спектры получены лишь для метил-, этил- и фенилциклогексенов [15, 16]. Отсутствие систематических данных о масс-спектрах высших изомеров этого класса — серьезное



препятствие при их идентификации и анализе. Поэтому в ходе изучения физико-химических свойств монозамещенных циклогексенов [18, 19] нами исследовались и их масс-спектры. В настоящем сообщении рассматриваются основные закономерности распада 1-, 3- и 4-метил ... *n*-бутил-, 1- и 3-*n*-бутил ... *n*-гептил-1-циклогексенов под действием электронного удара при энергиях ионизирующих электронов 10—50 эв. Для сравнения приводятся масс-спектры соответствующих *n*-алкилциклогексанов. Интенсивности линий ионов в тексте приведены в процентах от полного ионного тока (если не указано иначе).

### Обсуждение результатов

#### Схема распада, влияние энергии ионизирующих электронов

Масс-спектры изомерных *n*-алкилциклогексенов весьма сходны, как это выясняется из приведенных в табл. 1—6 данных. Из количественных различий в масс-спектрах изомеров следует, что в процессах изомеризации молекулярных ионов равновесия между изомерными структурами не достигается.

Масс-спектры *n*-бутилциклогексенов (рис. 1) являются типичными примерами спектров высококипящих ( $>C_9$ ) членов этого гомологического ряда, первичный распад которых по  $\beta$ -связи (к циклу), сопровождаемый перегруппировкой водорода, ведет к образованию ионов с  $m/e$  96 (реакция  $\beta \sim H$  на рис. 2). Эта реакция соответствует перегруппировке Мак Лафферти для 1-изомеров [7, 9]. Образование ионов с  $m/e$  96 из молекулярного иона подтверждается метастабильными переходами для *n*-пентил ... *n*-гептилциклогексенов (табл. 7). По мере удлинения боковой цепи вероятность протекания реакции  $\beta \sim H$  увеличивается. Подобная закономерность отмечена ранее для *n*-алкилбензолов, *n*-алкилнафталинов и замещенных *n*-алкилбензолов [19, 20].

Значительной интенсивностью в низковольтных (12—14 эв) спектрах обладают линии ионов с массой 81 и 82, что соответствует у 3-изомеров разрыву  $\beta$ -связи (к двойной), который у них протекает с несколько большей вероятностью, чем у 1-изомеров. Пик с  $m/e$  82, вероятно, соответствует иону Мак Лафферти для 3-изомеров. Молекулы 3- и 4-изомеров подвергаются более глубокому распаду и интенсивность пиков с  $m/e$  81, 82 и 96 в спектрах при 14 эв выше (примерно в 1,2—1,5 раза; для сравнения используются интенсивности моноизотопных линий соединений  $>C_9$ ), а относительная интенсивность молекулярного иона ниже в 1,5—1,7 раза, чем у 1-изомеров.

Подобные отличия в распространенностях ионов с  $m/e$  81 и 82 изомерных соединений наблюдаются и при 20 и 50 эв.

Ионы  $(C_6H_9)^+$  с  $m/e$  81 могут образовываться в результате разрыва  $\alpha$ -связи по отношению к циклу (реакция  $\alpha - H$  на рис. 2), для которой метастабильные ионы обнаружены лишь у метил- и этилциклогексенов, или из ионов с  $m/e$  96 вследствие отрыва метильной группы, что подтверждается метастабильным пиком для всех исследованных соединений (табл. 7). Возможный механизм образования перегруппировочных ионов  $(C_6H_{10})^+$  с  $m/e$  82 (табл. 7) заключается в разрыве  $\alpha$ -связи по отношению к циклу с миграцией водорода (реакция  $\alpha \sim H$  на рис. 2).

С увеличением числа атомов углерода в боковой цепи от трех до четырех при 14 эв в масс-спектрах наблюдаются некоторые изменения. У *n*-пропилциклогексенов преобладает разрыв  $\alpha$ -связи по отношению к циклу с перегруппировкой водорода, в результате чего образуются ионы  $(C_6H_{10})^+$  с  $m/e$  82 (рис. 1). Из-за присутствия менее подвижного первич-



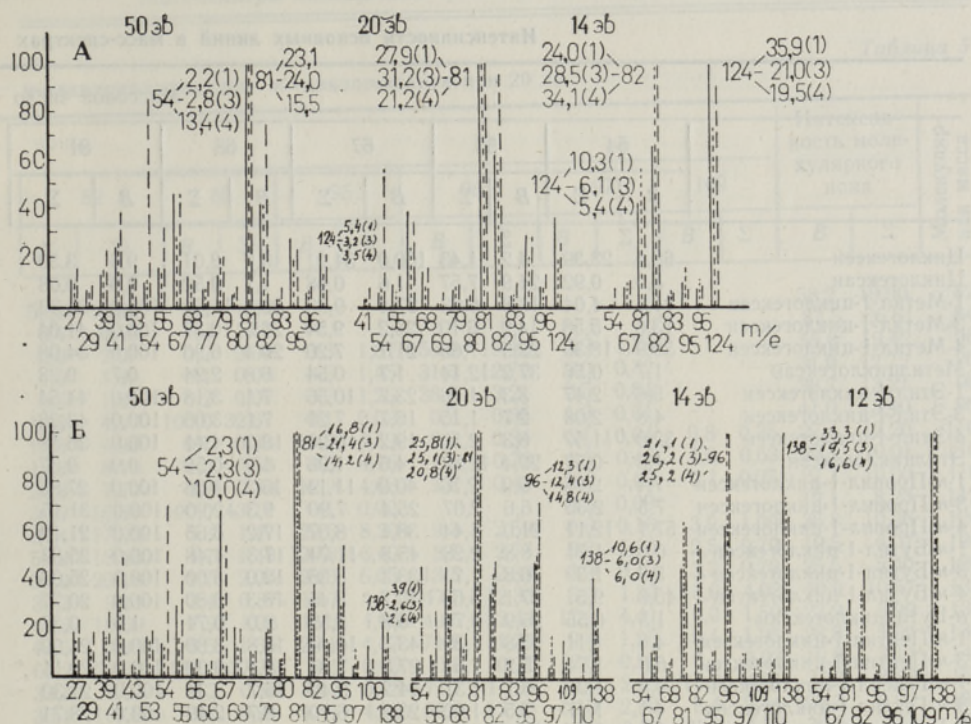


Рис. 1. Более интенсивные пики (5% от максимального) в масс-спектрах *n*-пропил- (А) и *n*-бутилциклогексенов (Б) при энергиях ионизирующих электронов 12, 14, 20 и 50 эВ. — 1-изомеры (1), ..... 3-изомеры (3) и ..... 4-изомеры (4). Поперечные линии — данные [9] для 1-*n*-бутил-1-циклогексена. Цифры за массовыми числами показывают интенсивность пика ионов от полного ионного тока ( $\Sigma_{12}$ ).

ного атома водорода в  $\gamma$ -положении по отношению к циклу образование перегруппировочных ионов с  $m/e$  96 здесь затруднено. Первичным актом распада метил- и этилциклогексенов является отрыв заместителя и образование ионов с  $m/e$  81.

Отрыв одной метильной или метиленовой группы от молекулярного иона соединений  $\geq C_{10}$  протекает с весьма малой вероятностью.

В спектрах, полученных при 20–50 эВ, для всех изомеров максимальны распространены ионы ( $C_6H_9$ )<sup>+</sup> с  $m/e$  81, формально образующиеся путем разрыва  $\alpha$ -связи по отношению к циклу (реакция  $\alpha$ -р на рис. 2). Сравнительно высокой интенсивностью при 50 эВ обладают линии с  $m/e$  41, 54 (4-изомер), 67, 82, 95 (1-изомер), 96, 109 и пики молекулярных ионов. Представленная на рис. 2 схема распада молекулярных ионов *n*-алкилциклогексенов  $>C_8$ , естественно, не охватывает всей совокупности процессов распада ввиду их чрезвычайной сложности. Можно предположить, что ионы с  $m/e$  67 образуются главным образом путем отрыва этилена, метильного и этильного радикала от ионов с  $m/e$  95, 82, 96 и отрыва пропилена от ионов с  $m/e$  109.

Ионы с  $m/e$  39, 41, 53 и 55 образуются согласно реакциям, приведенным в табл. 7, II. По пикам метастабильных ионов установлено элиминирование водорода от осколочных ионов (табл. 7, I).

Для циклогексеновых углеводов  $>C_9$  вероятность протекания характерных реакций распада убывает в следующем порядке (табл. 8): 1- и 3-изомеры при 50 эВ —  $\alpha$ -р (14–23%)  $>$   $\beta$ -Н (6–12%)  $>$   $\alpha$ -Н



## Интенсивности основных линий в масс-спектрах

Массовое число

	54		55		67		68		81	
	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$
Циклогексен	68,4	23,39	4,2	1,43	100,0	34,21	5,9	2,01	9,6	3,30
Циклогексан	3,0	0,92	24,9	7,57	1,6	0,48	1,7	0,52	0,3	0,08
1-Метил-1-циклогексен	11,5	4,04	18,8	6,63	27,4	9,66	32,8	11,60	100,0	35,30
3-Метил-1-циклогексен	13,6	5,58	14,9	6,10	23,2	9,54	26,5	10,87	100,0	41,04
4-Метил-1-циклогексен	53,9	18,36	22,5	7,68	21,1	7,20	20,4	6,96	100,0	34,08
Метилциклогексан	1,7	0,56	37,2	12,14	1,7	0,54	6,8	2,24	0,7	0,23
1-Этил-1-циклогексен	5,6	2,47	3,3	1,46	23,7	10,56	7,1	3,18	100,0	44,54
3-Этил-1-циклогексен	4,8	2,08	2,7	1,15	16,7	7,21	7,1	3,06	100,0	43,22
4-Этил-1-циклогексен	32,0	11,57	6,3	2,30	19,2	6,94	12,2	4,41	100,0	36,18
Этилциклогексан	1,3	0,57	29,4	12,67	4,5	1,96	1,2	0,52	0,9	0,37
1- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	7,4	2,06	9,9	2,76	40,0	11,14	15,3	4,26	100,0	27,85
3- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	7,5	2,35	6,6	2,07	25,4	7,90	9,3	2,90	100,0	31,15
4- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	57,1	12,11	21,0	4,44	38,1	8,07	17,2	3,65	100,0	21,19
1- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	6,6	1,71	8,8	2,28	45,5	11,74	17,3	4,48	100,0	25,83
3- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	5,8	1,39	6,8	1,71	33,3	8,35	12,0	3,00	100,0	25,06
4- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	45,8	9,51	27,1	5,63	40,7	8,45	18,3	3,80	100,0	20,77
<i>n</i> -Бутилциклогексан	1,5	0,55	25,9	9,78	6,8	2,59	2,0	0,74	1,0	0,37
1- <i>n</i> -Пентил-1-циклогексен	4,6	1,11	5,8	1,39	43,3	10,44	15,8	3,80	100,0	24,09
3- <i>n</i> -Пентил-1-циклогексен	6,0	1,74	5,2	1,51	27,3	7,94	10,4	3,02	100,0	29,11
1- <i>n</i> -Гексил-1-циклогексен	4,8	1,02	6,1	1,31	44,2	9,42	15,7	3,34	100,0	21,30
3- <i>n</i> -Гексил-1-циклогексен	4,1	1,17	3,5	1,00	23,3	6,70	8,7	2,49	100,0	28,71
<i>n</i> -Гексилциклогексан	1,4	0,51	15,1	5,59	6,6	2,43	2,0	0,73	1,0	0,39
1- <i>n</i> -Гептил-1-циклогексен	4,9	1,11	8,1	1,85	35,3	8,02	13,0	2,96	88,2	20,06
3- <i>n</i> -Гептил-1-циклогексен	4,7	1,19	4,8	1,22	26,2	6,68	10,9	2,79	100,0	25,53

(5—7%)  $\geq$  РДА (2—5%); 4-изомеры —  $\alpha$ -р (14%)  $\geq$  РДА (13%)  $>$   $\beta$ -Н (8%)  $\geq$   $\alpha$ -Н (5%); при 14 эв —  $\beta$ -Н (21—33%)  $>$   $\alpha$ -р (12—17%)  $\approx$   $\alpha$ -Н (8—14%)  $\geq$  РДА (для 1- и 3-изомеров до 1—2%, для 4-изомеров — 7%).

При увеличении энергии ионизирующих электронов в масс-спектрах наблюдаются следующие закономерности (рис. 3):

1) интенсивность пика молекулярного иона уменьшается по экспоненциальному закону;

2) кривые изменения токов осколочных ионов с  $m/e$  96, 82, 107, 81, 67 и 54 (4-изомер) имеют максимумы при 12—16, 13—18 и 16—20, 22, 25—35 эв соответственно;

3) интенсивность ионов с  $m/e$  27, 29, 41, 53, 54 (1- и 3-изомеры), 55 и др. монотонно увеличивается или достигает постоянного значения при 20—30 эв.

## Влияние длины и положения заместителя на масс-спектры

**а. Молекулярные ионы.** Циклогексан и циклогексен характеризуются сравнительно высокой устойчивостью молекулярных ионов при 50 эв (соответственно 17,1 и 9,9%). Введение *n*-алкильного заместителя в шестичленный цикл увеличивает вероятность распада молекулы. На рис. 4 изображено изменение интенсивности молекулярного иона ( $W_m$ ) в зависимости от числа атомов углерода в боковой цепи ( $n_c$ ). Видно, что удлинение боковой цепи от 1 до 6 ведет к уменьшению  $W_m$  примерно в три раза. Для соединений с длиной боковой цепи  $C_4$ — $C_7$  с увеличением  $n_c$



Таблица 5

н-алкилциклогексенов и -циклогексанов при 20 эв

иона												Интенсивность молекулярного иона		Молекулярная масса
82		83		95		96		97		109				
B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	
58,2	19,90	3,9	1,34									58,2	19,90	
0,4	0,13	4,6	1,41									87,5	26,61	
5,9	2,07	0,2	0,07	5,3	1,87	55,0	19,42	3,9	1,38			55,0	19,42	
4,6	1,89	0,1	0,06	3,5	1,45	31,0	12,72	2,0	0,82			31,0	12,72	
5,5	1,87	0,2	0,07	3,7	1,26	38,7	13,21	2,5	0,84			38,7	13,21	
12,8	4,19	100,0	32,67	0,1	0,02	0,2	0,05	1,9	0,61			41,0	13,40	
15,6	6,93	0,7	0,33	10,3	4,59	0,8	0,34	0,1	0,04	0,8	0,35	27,4	12,20	
18,8	8,10	1,2	0,53	9,6	4,16	1,8	0,78	1,1	0,48	1,5	0,63	23,2	10,01	
21,3	7,70	0,9	0,34	12,9	4,68	1,2	0,43	0,1	0,02	0,7	0,27	27,7	10,00	
38,9	16,81	100,0	43,17	0,1	0,02			0,2	0,09			19,1	8,23	
64,4	17,93	5,3	1,47	29,5	8,20	9,3	2,59	0,6	0,16	3,9	1,09	36,8	10,26	
59,2	18,43	4,7	1,48	20,8	6,49	8,7	2,76	5,8	1,79	2,5	0,79	19,5	6,07	
95,2	20,18	9,7	2,06	28,6	6,05	13,5	2,86	0,9	0,19	3,7	0,79	25,5	5,40	
35,3	9,11	3,4	0,87	16,7	4,31	47,7	12,33	5,0	1,30	15,6	4,02	40,9	10,57	
42,6	10,69	7,9	1,98	16,2	4,06	49,6	12,44	17,6	4,41	6,0	1,50	23,9	5,99	
47,5	9,86	6,5	1,35	20,1	4,17	71,2	14,79	9,4	1,95	9,4	1,95	28,8	5,99	
65,2	24,62	100,0	37,75	0,1	0,05	0,5	0,17	2,6	0,98	0,1	0,03	19,0	7,17	
33,3	8,03	3,2	0,78	21,5	5,18	71,7	17,26	12,0	2,89	16,7	4,01	36,7	8,83	
36,4	10,59	3,1	0,91	17,1	4,99	59,1	17,20	10,0	2,90	8,4	2,44	20,3	5,92	
36,5	7,78	5,9	1,25	20,7	4,42	94,2	20,07	17,7	3,77	21,3	4,53	36,5	7,78	
32,8	9,40	4,5	1,28	14,6	4,20	72,4	20,79	12,5	3,58	8,7	2,49	17,9	5,14	
79,2	29,28	100,0	36,98	0,2	0,07	1,0	0,36	3,7	1,39	0,1	0,05	13,7	5,07	
31,4	7,13	5,7	1,30	22,7	5,16	100,0	22,73	23,2	5,28	18,1	4,11	27,3	6,22	
43,1	11,00	5,8	1,47	15,0	3,82	86,2	21,99	19,0	4,86	10,1	2,58	15,8	4,03	

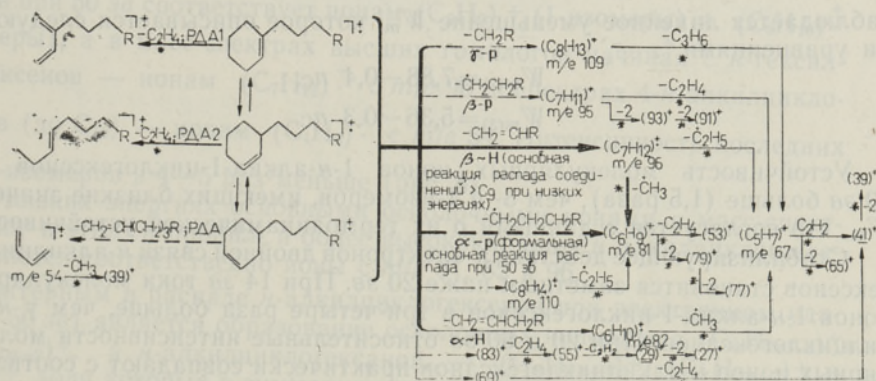


Рис. 2. Вероятная схема распада молекул *n*-алкилциклогексенов ( $n \geq 3$ ) под действием электронного удара.  $R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$ . Пунктир — реакции распада, не подтвержденные метастабильными переходами; звездочки — реакции, подтвержденные метастабильными ионами для большинства исследованных соединений.  $\alpha$ -р,  $\beta$ -р,  $\gamma$ -р разрывы  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -связей относительно цикла;  $\alpha \sim N$ ,  $\beta \sim N$  — разрывы  $\alpha$ - или  $\beta$ -связей относительно цикла соответственно с перегруппировкой водорода; РДА 1 — ретродиеновый распад для 1-изомера и РДА 2 — для 3-изомера. Кажущиеся массы метастабильных ионов для реакции РДА,  $\alpha \sim N$  и  $\beta \sim N$  приведены в табл. 7. Механизм реакций образования ионов с  $m/e$  83, 69 и 110 не установлен.



Интенсивности основных линий в масс-спектрах *n*-алкилциклогексенов

	Массовое число иона									
	54		55		67		68		81	
	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$
Циклогексен *	57,8	20,04	3,4	1,17	100,0	34,65	5,8	2,00	8,7	3,00
Циклогексан	2,2	0,81	13,6	5,03	0,9	0,33	1,6	0,60	0,2	0,06
1-Метил-1-циклогексен	2,1	1,13	1,8	1,00	4,7	2,61	8,9	4,91	48,7	26,93
3-Метил-1-циклогексен	3,4	1,50	2,9	1,27	6,7	2,96	13,1	5,78	81,8	36,22
4-Метил-1-циклогексен	11,3	4,56	4,4	1,75	7,8	3,16	14,1	5,68	90,9	36,60
Метилциклогексан	1,3	0,47	18,5	6,87	1,1	0,40	6,9	2,57	0,5	0,18
1-Этил-1-циклогексен	1,5	0,62	0,6	0,24	7,9	3,28	4,7	1,96	78,8	32,84
3-Этил-1-циклогексен	2,1	0,70	0,7	0,23	8,2	2,74	6,9	2,30	100,0	33,47
4-Этил-1-циклогексен	13,3	4,21	2,2	0,69	9,7	3,06	10,9	3,45	100,0	31,63
Этилциклогексан	0,8	0,37	17,0	7,58	4,1	1,82	1,2	0,52	0,7	0,30
1- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	1,6	0,57	0,9	0,33	9,2	3,29	4,4	1,60	43,6	15,67
3- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	2,0	0,56	1,2	0,33	10,3	2,94	5,7	1,61	57,1	16,27
4- <i>n</i> -Пропил-1-циклогексен	8,5	2,90	2,4	0,82	11,6	3,95	5,8	1,98	46,4	15,81
1- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	0,7	0,24	0,5	0,18	11,1	3,70	4,5	1,50	45,4	15,12
3- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	1,7	0,45	1,2	0,32	13,6	3,56	5,5	1,45	64,0	16,76
4- <i>n</i> -Бутил-1-циклогексен	14,6	3,68	6,0	1,50	18,4	4,63	8,0	2,0	60,7	15,28
<i>n</i> -Бутилциклогексан	1,1	0,42	12,6	4,87	5,5	2,12	1,8	0,68	0,8	0,29
1- <i>n</i> -Пентил-1-циклогексен	3,5	0,99	3,1	0,88	11,8	3,37	4,4	1,26	45,1	12,86
3- <i>n</i> -Пентил-1-циклогексен	1,4	0,39	1,2	0,34	13,2	3,67	5,3	1,48	61,0	17,05
1- <i>n</i> -Гексил-1-циклогексен	1,8	0,44	0,9	0,22	10,2	2,46	10,0	2,41	49,8	12,03
3- <i>n</i> -Гексил-1-циклогексен	0,8	0,25	0,6	0,17	8,9	2,64	2,9	0,85	52,3	15,58
<i>n</i> -Гексилциклогексан	1,1	0,39	7,9	2,87	5,1	1,85	1,7	0,63	0,9	0,34
1- <i>n</i> -Гептил-1-циклогексен	0,9	0,28	0,9	0,26	10,0	2,98	3,8	1,14	39,5	11,78
3- <i>n</i> -Гептил-1-циклогексен	1,0	0,34	0,6	0,21	8,2	2,69	3,2	1,05	45,7	14,79

\* При 15 эв.

наблюдается линейное уменьшение  $W_m$ , которое описывается следующими уравнениями \*:

$$W_{m(1)} = 7,88 - 0,4 \text{ пс}, \quad (1)$$

$$W_{m(3)} = 5,36 - 0,3 \text{ пс}. \quad (2)$$

Устойчивость молекулярных ионов 1-*n*-алкил-1-циклогексенов при 50 эв больше (1,5 раза), чем 3- и 4-изомеров, имеющих близкие значения  $W_m$ , что согласуется с данными о их термодинамической устойчивости.

Стабилизирующее действие  $\pi$ -электронов двойной связи *n*-алкилциклогексенов становится заметным ниже 20 эв. При 14 эв токи молекулярных ионов 1-*n*-алкил-1-циклогексенов в три-четыре раза больше, чем у *n*-алкилциклогексанов. При 20 и 50 эв относительные интенсивности молекулярных ионов *n*-алкилциклогексанов практически совпадают с соответствующими значениями *n*-алкилциклогексенов.

**б. Осколочные ионы и характерные суммы.** Для изомерных циклогексенов кривые изменения интенсивности максимальной линии с  $m/e$  81 в зависимости от длины боковой цепи имеют близкий характер (рис. 5). При 50 эв у 3-изомеров вероятность образования ионов  $(C_6H_9)^+$ , которая практически не изменяется при удлинении боковой цепи от  $C_5$  до  $C_7$ , в 1,3 раза больше, а у 4-изомеров в 2 раза меньше, чем у 1-изомеров.

\* Уравнения описывают изменение  $W_m$  в случае, если интенсивность выражена в процентах от полного ионного тока. Когда интенсивность выражена в процентах от максимальной линии, действительны уравнения  $I_{m(1)} = 48,33 - 2,52 \text{ пс}$  для 1-изомеров и  $I_{m(3)} = 25,98 - 1,42 \text{ пс}$  для 3-изомеров.



Таблица 6

и -циклогексанов при 14 эв

82		83		95		96		97		109		Интенсивность молекулярного иона	
<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$	<i>B</i>	$\Sigma$
87,7	30,39	6,0	2,08									87,7	30,39
0,5	0,19	3,7	1,38									100,0	36,98
3,1	1,69	0,1	0,07	1,5	0,83	100,0	55,27	6,9	3,83			100,0	55,27
4,4	1,93	0,2	0,07	2,2	0,96	100,0	44,27	6,1	2,70			100,0	44,27
5,2	2,10	0,3	0,11	2,4	0,95	100,0	40,26	7,0	2,80			100,0	40,26
14,5	5,38	100,0	37,09	0,1	0,02	0,2	0,08	1,7	0,64			50,2	18,63
15,7	6,56	0,9	0,38	8,9	3,69	0,7	0,31	0,1	0,03	0,7	0,29	100,0	41,68
28,0	9,36	1,9	0,64	11,7	3,90	2,7	0,90	1,9	0,64	3,6	1,20	96,2	32,18
32,7	10,34	2,0	0,63	17,4	5,51	2,5	0,80	0,2	0,07	0,9	0,30	100,0	31,63
49,2	21,98	100,0	44,68	0,1	0,02	0,1	0,02	0,3	0,12			23,2	10,36
66,7	23,96	5,0	1,80	16,5	5,93	8,2	2,96	0,6	0,22	2,8	1,00	100,0	35,94
100,0	28,47	7,7	2,20	17,0	4,84	12,4	3,52	8,8	2,49	3,2	0,91	73,8	21,02
100,0	34,06	7,7	2,53	15,3	5,21	11,5	3,91	0,8	0,29	2,6	0,89	57,1	19,46
30,9	10,29	2,1	0,70	5,9	1,95	63,3	21,05	6,0	1,98	4,5	1,49	100,0	33,28
54,1	14,17	4,2	1,11	10,1	2,65	100,0	26,18	10,3	2,70	5,8	1,52	74,5	19,51
53,6	13,49	5,4	1,36	11,9	3,00	100,0	25,17	9,7	2,45	8,2	2,06	66,1	16,63
77,8	30,10	100,0	38,70	0,1	0,04	0,5	0,21	2,7	1,04	0,1	0,02	23,5	9,11
26,9	7,65	2,7	0,76	6,9	1,98	75,5	21,52	12,9	3,67	9,1	2,58	100,0	28,50
51,1	14,28	3,9	1,10	8,5	2,39	100,0	27,94	12,0	3,36	5,6	1,57	61,5	17,19
41,5	10,02	2,9	1,53	5,3	1,28	100,0	24,12	20,7	5,01	14,7	3,56	96,8	23,38
41,4	12,34	3,4	1,03	7,1	2,13	100,0	29,80	18,7	5,56	7,1	2,13	50,0	14,90
92,3	33,52	100,0	36,31	0,2	0,06	1,1	0,39	4,0	1,44	0,1	0,04	19,0	6,89
25,3	7,55	3,5	1,03	6,0	1,79	100,0	29,85	20,2	6,04	10,1	3,02	71,2	21,24
40,0	13,10	3,7	1,20	5,5	1,81	100,0	32,75	19,9	6,52	5,9	1,92	38,6	12,63

Второй по интенсивности пик в масс-спектрах 1- и 3-*n*-алкил-1-циклогексенов при 50 эв соответствует ионам  $(C_5H_7)^+$  (1-изомеры) и  $(C_6H_{10})^+$  (3-изомеры), а в масс-спектрах высших гомологов начиная с *n*-гексилциклогексенов — ионам  $(C_7H_{12})^+$  с  $m/e$  96, в спектрах 4-*n*-алкилциклогексенов (до  $C_{10}$ ) — ионам  $(C_4H_6)^+$  с  $m/e$  54. Интенсивность последних у 1- и 3-изомеров в 4—5 раз меньше (рис. 6).

При низких энергиях основными осколочными ионами в масс-спектрах метил- и этил-, *n*-пропил- и более высококипящих *n*-алкилциклогексенов являются соответственно ионы с  $m/e$  81, 82 и 96.

Характерным в распаде *n*-алкилциклогексенов при электронном ударе (20—50 эв) является образование осколочных ионов типа  $(C_nH_{2n-3})^+$  и  $(C_nH_{2n-2})^+$ , а *n*-алкилциклогексанов —  $(C_nH_{2n-1})^+$ ,  $(C_nH_{2n-2})^+$  и  $(C_nH_{2n})^+$ , доли которых в суммарном ионном токе при 50 эв составляют 33—36% ( $\Sigma 67$ ), 23—25 ( $\Sigma 54$ ), 51 ( $\Sigma 41$ ), 20 ( $\Sigma 54$ ) и 11% ( $\Sigma 42$ ). Вероятность возникновения ионов  $(C_nH_{2n-1})^+$  у *n*-алкилциклогексанов в 4 раза больше по сравнению с соответствующими *n*-алкилциклогексенами. Вероятность образования алкильных ионов в рядах *n*-алкилциклогексанов и -гексенов ( $\Sigma 43$ ) увеличивается от 2,7 до 5,9 и от 0,1 до 3,9% при удлинении боковой цепи от  $C_1$  до  $C_6$ .

Распределение интенсивностей по числу атомов углерода в ионах изображено на рис. 7. Основная доля в полном ионном токе при 20—50 эв падает на ионы  $(C_5H_x)^+$  —  $(C_7H_x)^+$  в случае 1- и 3-*n*-алкил-1-циклогексенов, на ионы  $(C_4H_x)^+$  —  $(C_7H_x)^+$  в случае 4-*n*-алкил-1-циклогексенов



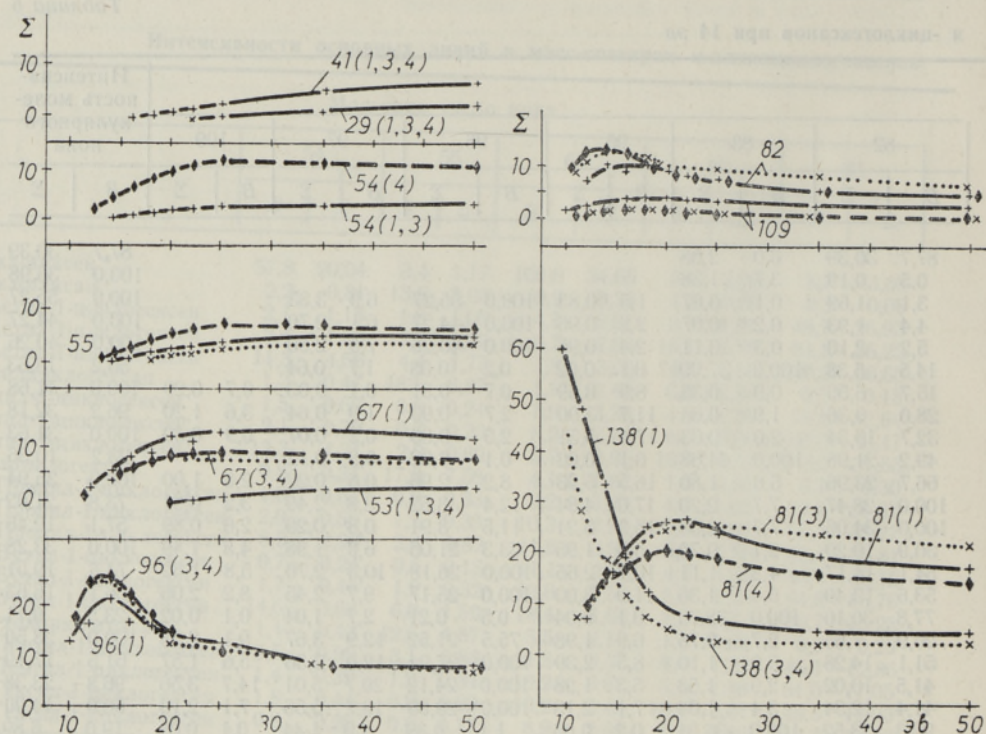


Рис. 3. Влияние энергии ионизирующих электронов на вероятность образования ионов в масс-спектрах *n*-бутилциклогексенов. — 1-*n*-бутил-, - - - 3-*n*-бутил- и — · — 4-*n*-бутил-1-циклогексены. Цифры обозначают массовые числа осколочных ионов. В скобках — положение боковой цепи.

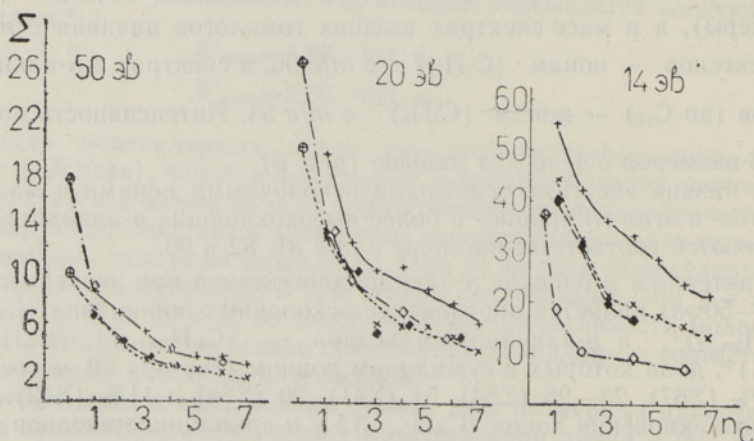


Рис. 4. Зависимость стабильности молекулярных ионов от числа атомов углерода в боковой цепи  $n_C$  для *n*-алкилциклогексенов при 14, 20 и 50 эв. Обозначения см. на рис. 3.  
—  $\diamond$  — *n*-алкилциклогексаны.

и на ионы  $(C_4H_x)^+ - (C_6H_x)^+$  в ряду *n*-алкилциклогексанов. Общим для всех, кроме циклогексана, циклогексена и 4-метил-1-циклогексена, является преобладание ионов с шестью атомами углерода.



Таблица 7

Метастабильные ионы в масс-спектрах *n*-алкилциклогексенов

$m^*$		$m_p^*$	Переход	$m^*$	$m_p^*$	Переход	Тип реакции (рис. 2)	Линейный ион	Боковая цепь и ее положение																		
									Метил	Этил			<i>n</i> -Пропил			<i>n</i> -Бутил			<i>n</i> -Пентил			<i>n</i> -Гексил			<i>n</i> -Гептил		
									1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	1	3	1	3	
I	25,1	29 <sup>+</sup> =27 <sup>+</sup> +2	13,8	25,1	53 <sup>+</sup> =27 <sup>+</sup> +26	$\alpha \sim H$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	37,1	41 <sup>+</sup> =39 <sup>+</sup> +2	15,3	37,1	55 <sup>+</sup> =29 <sup>+</sup> +26																						
	39,1	43 <sup>+</sup> =41 <sup>+</sup> +2	24,4	39,1	69 <sup>+</sup> =41 <sup>+</sup> +28																						
	41,1	45 <sup>+</sup> =43 <sup>+</sup> +2	25,1	41,1	67 <sup>+</sup> =41 <sup>+</sup> +26																						
	63,1	67 <sup>+</sup> =65 <sup>+</sup> +2	27,7	63,1	55 <sup>+</sup> =39 <sup>+</sup> +16	$\alpha \sim H$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	75,0	79 <sup>+</sup> =77 <sup>+</sup> +2	28,2	75,0	54 <sup>+</sup> =39 <sup>+</sup> +15																						
	77,1	81 <sup>+</sup> =79 <sup>+</sup> +2		77,1																							
	89,0	93 <sup>+</sup> =91 <sup>+</sup> +2	34,7	89,0	81 <sup>+</sup> =53 <sup>+</sup> +28			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	91,0	95 <sup>+</sup> =93 <sup>+</sup> +2	36,5	91,0	83 <sup>+</sup> =55 <sup>+</sup> +28	$\alpha \sim H$																					
			41,2		109 <sup>+</sup> =67 <sup>+</sup> +42																						
			44,2		152 <sup>+</sup> =82 <sup>+</sup> +70																						
			46,8		96 <sup>+</sup> =67 <sup>+</sup> +29																						
			47,3		95 <sup>+</sup> =67 <sup>+</sup> +28	$\alpha \sim H$																					
			48,7		138 <sup>+</sup> =82 <sup>+</sup> +56																						
			51,3		180 <sup>+</sup> =96 <sup>+</sup> +84																						
			54,2		124 <sup>+</sup> =82 <sup>+</sup> +42																						
			54,7		82 <sup>+</sup> =67 <sup>+</sup> +15	$\beta \sim H$																					
			55,5		166 <sup>+</sup> =96 <sup>+</sup> +70		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
			(14—20 эв)																								
			59,7		110 <sup>+</sup> =81 <sup>+</sup> +29																						
			60,6		152 <sup>+</sup> =96 <sup>+</sup> +56	$\beta \sim H$																					
			61,1		110 <sup>+</sup> =82 <sup>+</sup> +28		РДА 1 и 2																				
			68,3		96 <sup>+</sup> =81 <sup>+</sup> +15																						
			87,7		138 <sup>+</sup> =110 <sup>+</sup> +28		РДА 1 и 2	+																			
			101,2		152 <sup>+</sup> =124 <sup>+</sup> +28	$\beta \sim H$																					
			105,8		180 <sup>+</sup> =138 <sup>+</sup> +42		РДА 1 и 2																				
			114,7		166 <sup>+</sup> =138 <sup>+</sup> +28		РДА 1 и 2																				
			128,4		180 <sup>+</sup> =152 <sup>+</sup> +28		РДА 1 и 2																				

$m^*$  — обнаружено в спектре.  
 $m_p^*$  — рассчитано.

$m^*$  — обнаружено в спектре.  
 $m_p^*$  — рассчитано.

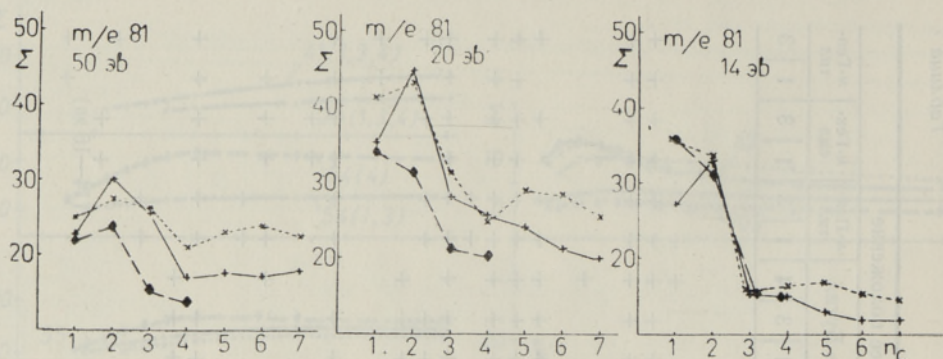


Рис. 5. Зависимость интенсивности ионов  $(C_6H_9)^+$  с  $m/e$  81 от числа атомов углерода в боковой цепи при 14, 20 и 50 эв. Обозначения см. на рис. 3.

**Идентификация изомеров.** На основании установленных количественных различий составлена схема идентификации изомерных  $n$ -алкилциклогексенов  $>C_8$  при энергии ионизирующих электронов 50 эв (интенсивности линий выражены в процентах к основной линии).

$$\begin{array}{l}
 m/e \ 81 \rightarrow m/e \ 54 - \\
 100\%
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \rightarrow 70-90\% \\
 \quad 4\text{-изомер} \\
 \\
 \rightarrow 8-14\% \\
 \quad \rightarrow 1\text{- и } 3\text{-изомер}
 \end{array}
 \right.
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \rightarrow I_m = 15-23\% \quad I_{81}/I_m = 4,3-6,5 \\
 \quad I_{81}/I_{67} = 1,5-2,2 \quad \Sigma C_6/\Sigma C_m = 6,6-9,5^* \\
 \quad \quad \quad 1\text{-изомер} \\
 \\
 \rightarrow I_m = 7-14\% \quad I_{81}/I_m = 7,4-13,3 \\
 \quad I_{81}/I_{67} = 2,8-3,4 \quad \Sigma C_6/\Sigma C_m = 10,8-19,2^* \\
 \quad \quad \quad 3\text{-изомер}
 \end{array}
 \right.$$

Большая устойчивость молекулярных ионов 1-изомеров становится более заметной при низких энергиях ионизирующих электронов.

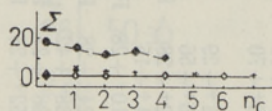


Рис. 6. Зависимость интенсивности ионов  $(C_4H_6)^+$  с  $m/e$  54 от числа атомов углерода в боковой цепи при 50 эв. Обозначения см. на рис. 3 и 4.

## Выводы

На основании исследованных масс-спектров при энергиях ионизирующих электронов 10—50 эв установлены основные закономерности распада  $n$ -алкилциклогексенов.

\*  $\Sigma C_m$  — сумма интенсивностей линий ионов с числом атомов углерода, равным числу атомов углерода в молекуле.

Рис. 7. Распределение интенсивностей по числу атомов углерода в ионах  $n_i$ .  
 — 1- $n$ -алкил-, - - - - 3- $n$ -алкил- и — 4- $n$ -алкил-1-циклогексены,  
 x — алкилциклогексаны. A — циклогексен (●) и циклогексан (x).  
 Заместители: 1 — метил, 2 — этил, 3 —  $n$ -пропил,  
 4 —  $n$ -бутил, 5 —  $n$ -пентил, 6 —  $n$ -гексил, 7 —  $n$ -гептил.



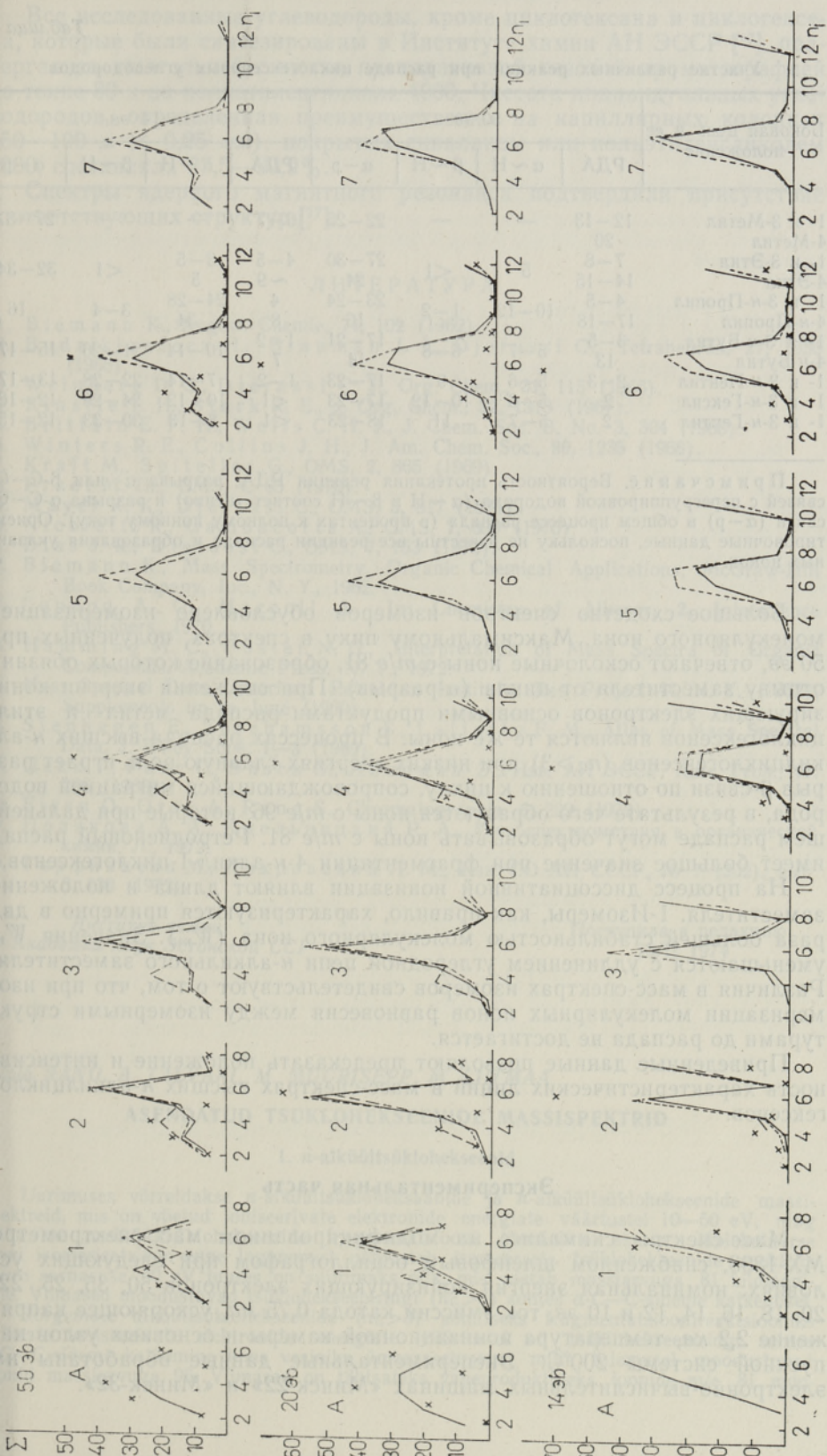


Таблица 8

Участие различных реакций при распаде циклогексеновых углеводов

Боковая цепь и ее положение	50 эв				14 эв			
	РДА	$\alpha \sim \text{H}$	$\beta \sim \text{H}$	$\alpha - \text{p}$	РДА	$\alpha \sim \text{H}$	$\beta \sim \text{H}$	$\alpha - \text{p}$
1- и 3-Метил	12-13	—	—	22-25	6-7	—	—	27-37
4-Метил	20							
1- и 3-Этил	7-8	5	<1	27-30	4-5	3-5	<1	32-34
4-Этил	14-15			24	~9	5		
1- и 3- <i>n</i> -Пропил	4-5	10-12	1-2	23-24	4	24-28	3-4	16
4- <i>n</i> -Пропил	17-18			16	8	34		
1- и 3- <i>n</i> -Бутил	3-5	5-7	6-8	17-21	1-2	10-14	21-26	15-17
4- <i>n</i> -Бутил	13			14	7			
1- и 3- <i>n</i> -Пентил	2-3	5-6	9	17-23	1-2	7-14	22-28	13-17
1- и 3- <i>n</i> -Гексил	2	5-6	10-12	17-23	<1	10-12	24-29	12-16
1- и 3- <i>n</i> -Гептил	2	5-7	11	18-23	<1	8-13	30-33	12-15

Примечание. Вероятность протекания реакции РДА, разрыва  $\alpha$ - или  $\beta$ -C—C-связей с перегруппировкой водорода ( $\alpha \sim \text{H}$  и  $\beta \sim \text{H}$  соответственно) и разрыва  $\alpha$ -C—C-связи ( $\alpha - \text{p}$ ) в общем процессе распада (в процентах к полному ионному току). Ориентировочные данные, поскольку не известны все реакции распада и образования указанных ионов.

Большое сходство спектров изомеров обусловлено изомеризацией молекулярного иона. Максимальному пику в спектрах, полученных при 50 эв, отвечают осколочные ионы с  $m/e$  81, образование которых обязано отрыву заместителя от цикла ( $\alpha$ -разрыв). При снижении энергии ионизирующих электронов основными продуктами распада метил- и этил-циклогексенов являются те же ионы. В процессах распада высших *n*-алкилциклогексенов ( $n_c > 3$ ) при низких энергиях главную роль играет разрыв  $\beta$ -связи по отношению к циклу, сопровождающийся миграцией водорода, в результате чего образуются ионы с  $m/e$  96, которые при дальнейшем распаде могут образовывать ионы с  $m/e$  81. Ретродиеновый распад имеет большое значение при фрагментации 4-*n*-алкил-1-циклогексенов.

На процесс диссоциативной ионизации влияют длина и положение заместителя. 1-Изомеры, как правило, характеризуются примерно в два раза большей стабильностью молекулярного иона ( $W_m$ ). Значения  $W_m$  уменьшаются с удлинением углеродной цепи *n*-алкильного заместителя. Различия в масс-спектрах изомеров свидетельствуют о том, что при изомеризации молекулярных ионов равновесия между изомерными структурами до распада не достигается.

Приведенные данные позволяют предсказать положение и интенсивность характеристических линий в масс-спектрах высших *n*-алкилциклогексенов.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры снимались на модифицированном масс-спектрометре МХ-1303, снабженном шлейфовым осциллографом при следующих условиях: номинальная энергия ионизирующих электронов 50, 35, 25, 22, 20, 18, 16, 14, 12 и 10 эв, ток эмиссии катода 0,75 *ма*, ускоряющее напряжение 2,2 *кв*, температура ионизационной камеры и основных узлов напускной системы 200°C. Экспериментальные данные обработаны на электронно-вычислительных машинах «Минск-22» и «Минск-32».



Все исследованные углеводороды, кроме циклогексана и циклогексена, которые были синтезированы в Институте химии АН ЭССР [17], подвергались тщательной очистке препаративной газовой хроматографией на твине 80 и на полиэтиленгликоле 4000. Чистота индивидуальных углеводов, определенная преимущественно на капиллярных колонках (50—100 м × 0,25 мм), покрытых скваланом или полиэтиленгликолем 4000, составляла 97,5—99,9%.

Спектры ядерного магнитного резонанса подтвердили присутствие соответствующих структур [17].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Biemann K., *Angew. Chemie*, **74**, 102 (1962).
2. Budzikiewicz H., Brauman J. I., Djerassi C., *Tetrahedron*, **21**, 1855 (1965).
3. Weinberg D. S., Djerassi C. J., *Org. Chem.*, **31**, 115 (1966).
4. Kinstle T. H., Stark R. E., *J. Org. Chem.*, **32**, 1318 (1967).
5. Brittain E. F. H., Wells C. H. J., *J. Chem. Soc. B*, No. 3, 304 (1968).
6. Winters R. E., Collins J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1235 (1968).
7. Kraft M., Spitteller G., *OMS*, **2**, 865 (1969).
8. Praet M.-Th., *OMS*, **4**, 65 (1970).
9. Mayer K. K., Djerassi C., *OMS*, **5**, 817 (1971).
10. Nicoletti R., Gambacorta A., *OMS*, **7**, 699 (1973).
11. Dias J. R., Djerassi C., *OMS*, **7**, 753 (1973).
12. Biemann K., *Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications*, McGraw-Hill Book Company, Inc., N. Y., 1962.
13. London A. G., Maccoll A., In: *Chemistry of Alkenes*, **2**, Interscience Publishers, 1970.
14. Hamming M. C., Foster N. G., *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Academic Press, N. Y., 1972.
15. *Mass Spectral Data*, American Petroleum Institute, Res. Project 44, N. Y. (1952), Supplements up to June (1960).
16. Stenhagen E., Abrahamsson S., Lafferty F. M., *Atlas of Mass Spectral Data*, J. Wiley Sons, 1—3 (1969).
17. Пехк Т., Ранг С., Эйзен О., Липпмаа Э., *Изв. АН ЭССР. Хим. Геол.*, **17**, 296 (1968).
18. Eisen O., Orav A., Rang S., *Chromatographia*, **5**, 229 (1972).
19. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., *Масс-спектрометрия в органической химии*, Л., 1972.
20. Горфинкель М., Покровский Л. М., *Изв. СО АН СССР*, № 7 (202), вып. 3, 130 (1972).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
13/II 1974

Silvia RANG, A. TALVARI, M. MÜURISEPP, M. LIITMAA

## ASENDATUD TSÜKLOHEKSEENIDE MASSISPEKTRID

### 1. *n*-alküülsükloheksenid

Uurimuses võrreldakse *n*-alküülsükloheksaanide ja *n*-alküülsükloheksenide massispektreid, mis on võetud ioniseerivate elektronide energiate väärtustel 10—50 eV, ning esitatakse *n*-alküülsükloheksenide fragmentatsiooni tõenäoline skeem. Molekulaarse iooni isomerisatsioon enne lagunemist põhjustab isomeersete tsükloheksenide spektrite suure sarnasuse. 50 eV juures on suurimaks piik, mis vastab massiarvuga 81 kildioonidele. Viimased moodustuvad tsüklohekseniringi ( $n_C > 3$ ) suhtes  $\alpha$ -C—C-sideme katkemisel. Kõrgemate alküülsükloheksenide ( $n_C > 3$ ) põhiliseks fragmentatsioonireaktsiooniks väikeste ioniseerivate elektronide energiate väärtustel on tsüklohekseniringi suhtes  $\beta$ -C—C-sideme katkemine koos vesiniku ümberasetusega, mille tulemusel moodustuvad ioonid massiarvuga 96. Viimased on tähtsateks vaheproduktideks ioonide  $m/e$  81 moo-



dustumisel. Lühike kõrvalahel ( $n_C < 3$ ) eraldub vahetult molekulaarsest ioonist. Retro-Diels-Alderi reaktsioonil on suur tähtsus 4-*n*-alküül-1-tsüklohekseenide lagunemisel.

Dissotsiatiivset ionisatsiooni mõjutavad kõrvalahela pikkus ja asend. Kõrvalahela pikenedes väheneb molekulaarse iooni stabiilsus. Isomeerete molekulide põhilised lagunemisreaktsioonid on samad, erinevad on molekulaarse ja mõnede kildioonide intensiivsused. 1-isomeeride ( $> C_9$ ) molekulaarse iooni stabiilsus on ligikaudu 2 korda suurem kui 3- ja 4-isomeeridel. Viimastele on iseloomulik massiarvuga 54 piikide suur intensiivsus. Erinevused piikide intensiivsuses näitavad, et molekulaarsete ioonide isomerisatsioonil ei saavutata isomeerete struktuuride vahel tasakaalu.

Massispektrites avastatud kvantitatiivsete erinevuste põhjal on esitatud isomeerete *n*-alküültsüklohekseenide identifitseerimise skeem.

Nende tulemuste alusel on võimalik ennustada kõrgemate *n*-alküültsüklohekseenide massispektreid.

Silvia RANG, A. TALVARI, M. MÜURISEPP, M. LIITMAA

## MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED CYCLOHEXENES

### 1. *n*-Alkylcyclohexenes

Mass spectra of *n*-alkylcyclohexanes and *n*-alkylcyclohexenes have been studied at 10–50 eV. A general fragmentation scheme for *n*-alkylcyclohexenes is given.

The molecular ions of *n*-alkylcyclohexenes undergo isomerization before fragmentation. As a result, nearly identical mass spectra of isomers are observed. At 50 eV the base peak corresponds to ions with  $m/e$  81, formed by the cleavage of the  $\alpha$ -C—C-bond in respect to the cycle. The principal fragmentation reaction of higher ( $> C_9$ ) homologs at low energies of ionizing electrons is the cleavage of the  $\beta$ -C—C-bond in respect to the cycle, along with a rearrangement of hydrogen and formation of ions with  $m/e$  96. These ions are important intermediates in the formation of ions with  $m/e$  81. Short alkyl groups in a side chain ( $n_C < 3$ ) eliminate directly from the molecular ion. The Retro-Diels-Alder reaction is of importance for the 4-*n*-alkyl-1-cyclohexenes.

The length and the position of the side chain both affect the fragmentation process. The stability of the molecular ion decreases with the lengthening of the side chain. The main degradation paths of isomeric molecules are similar, but the intensities of the molecular and some fragment ions depend on the position of the side chain. The stability of the molecular ions of 1-isomers ( $> C_9$ ) are about 2 times higher as compared with 3- and 4-isomers. The differences in intensities, determined obviously by the thermodynamical stability of isomers, show that no equilibrium between the isomeric structures formed by isomerization of the molecular ion, is reached before fragmentation.

On the ground of quantitative differences found in the mass spectra, the scheme for the identification of isomeric compounds  $> C_8$  is given.

The results enable to predict mass spectra of higher *n*-alkylcyclohexenes.