

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

МАСС-СПЕКТРЫ *n*-АЛКЕНОВ C₁₀—C₁₄

В настоящей работе, являющейся продолжением [1-4], с целью выявления основных закономерностей диссоциативной ионизации высших *n*-алкенов при различных энергиях ионизирующих электронов изучены масс-спектры изомеров C₁₀—C₁₄.

Чистота индивидуальных соединений составляла 96,8—99,9%. Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 при температуре ионного источника и системы напуска 200°C и энергиях ионизирующих электронов 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 35 и 50 эв (додецены) и 10, 12, 14, 16, 20, 50 эв (остальные изомеры). Методика измерений описана в [2, 4]. Масс-спектры исследованных соединений опубликованы в [5].

Типичное распределение интенсивностей пиков ионов в масс-спектрах *n*-алкенов C₈—C₁₄ показано на примере *n*-додеценов (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что спектры позиционных изомеров сходны. Невысокая селективность распада по β-C—C-связи по отношению к двойной, что является характерным для многих изомерных олефинов, объясняется изомеризацией молекулярного иона [6-21]. Кроме перемешивания атомов водорода и углерода в процессе распада молекулярных ионов олефинов происходят скелетные перегруппировки, механизмы которых требуют дальнейшего исследования [17, 20, 21]. Эти особенности диссоциативной ионизации являются серьезной трудностью при интерпретации масс-спектров олефинов.

Как видно из рис. 1, спектры 1- и 3-алкенов отличаются от спектров остальных изомеров значениями относительных интенсивностей пиков осколочных ионов с *m/e* 41, 43 и 55.

Молекулы 1-алкенов (так же как и *n*-алканов) характеризуются сравнительно низкой устойчивостью к электронному удару, равной 0,1—1% при 50 эв. При перемещении двойной связи из положения 1 в положение 2 устойчивость молекулы (*W_M*) увеличивается в среднем в 6 раз (при 14 и 50 эв). Изомеры с двойной связью в середине углеродной цепи, начиная с 2-алкенов, имеют близкие значения *W_M*, которые при 50 эв уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в молекуле от 8 до 14 в 5—6 раз (от 4,5—5 до 0,7—1%; рис. 2), а при 14 эв ~ в 2 раза (от 17—20 до 7—11%). Большая стабильность изомеров с двойной связью в середине цепи свидетельствует о лучшей компенсации положительного заряда в молекулярном ионе за счет двух слабых электронодонорных групп у концов двойной связи.

Молекулярные ионы *транс*-изомеров несколько стабильнее по сравнению с ионами *цис*-изомеров. Однако эти различия находятся в пределах ошибок измерения.

Уменьшение энергии ионизирующих электронов от 50 до 14 эв увеличивает устойчивость молекул в 6—10 раз.

Масс-спектры *n*-алкенов с различным положением двойной связи отличаются друг от друга при 50 эв в основном распространенностью ионов

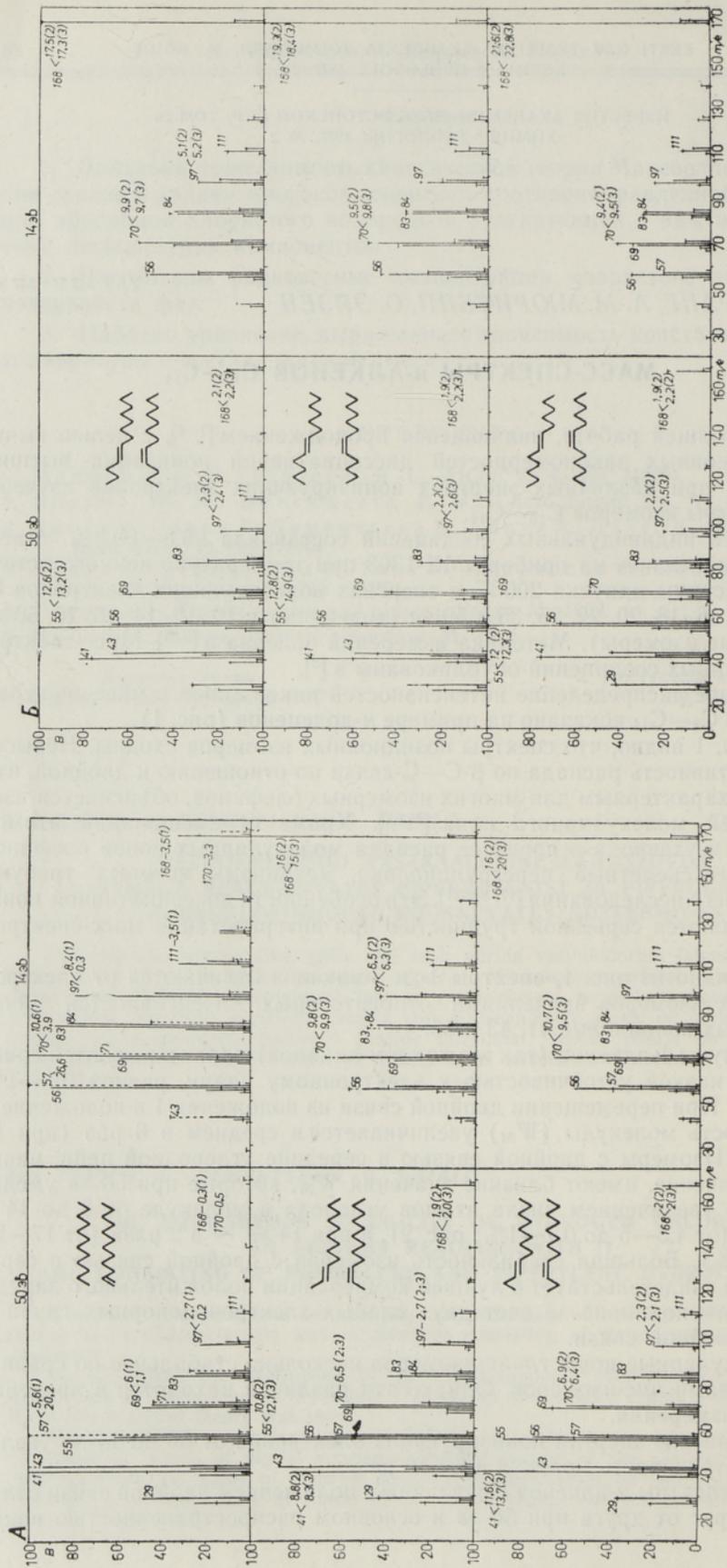
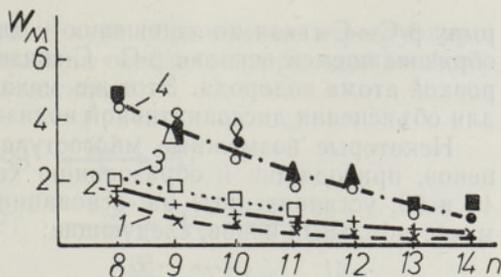


Рис. 1. Масс-спектры *n*-додекана и *n*-1, -2, -3, -4, -5, -6- (Б) додецен при 50 и 14 эв. Поперечные черточки и пунктиры — додекан и *транс*-изомеры. Цифры за массовыми числами показывают интенсивность пика от полного нонного тока, %. В скобках 1-изомер (1), *цис*- и *транс*-изомеры (2 и 3); додекан — без отметки.

Рис. 2. Устойчивость молекул *n*-алкенов к воздействию электронного удара в зависимости от числа атомов углерода в молекуле при 50 эв.

1 — 1-алкены; 2 — *n*-алканы; 3 — *n*-алкилциклопентаны; 4 — 2-, 3-, 4-, 5-, 6-алкены.



(C_nH_{2n+1})⁺ и (C_nH_{2n-1})⁺. Отношение суммарных интенсивностей Σ41/Σ43 является настолько характерным показателем,

что его можно использовать для определения положения кратной связи в молекуле *n*-алкенов C₈—C₁₀ (табл. 1), кроме 4- и 5-деценов. С увеличением числа атомов углерода в молекуле различия в спектрах и значениях Σ41/Σ43 уменьшаются, что затрудняет идентификацию изомеров выше C₁₀.

Таблица 1

Соотношение сумм Σ41/Σ43 для *n*-алкенов

Число атомов углерода в молекуле	Положение двойной связи												
	2		3		4		5		6		7		
	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	
8	1,75	4,54	4,66	5,65	6,09	7,06	7,53						
9	1,70	2,60	2,94	5,41	5,12	6,49	6,52						
10	1,93	2,20	2,05	2,93	3,04	4,19	4,44	4,53	4,84				
11	1,76	2,15	2,17	2,73	2,67	3,20	3,39	3,94	4,19				
12	1,91	1,70	1,85	2,21	2,43	2,43	2,57	2,87	3,04	3,22			
13	1,66	1,84	1,99	2,00	2,44	1,99		1,83	2,76	2,86			
14	1,80		1,94		2,34	1,97	2,50	1,96	2,55	2,42	2,65	2,28	2,22

Масс-спектры *цис*- и *транс*-изомеров не имеют заметных различий в интервале энергии ионизирующих электронов от 8 до 50 эв. Исследование 2-, 3- и 4-деценов и 2-, 3- и 4-ундеценов на приборе ЛКВ 9000 при комнатной температуре и низких энергиях ионизирующих электронов также не показало заметных различий между *цис*- и *транс*-изомерами в распределении интенсивностей пиков в масс-спектрах.* Наши результаты находятся в согласии с данными, полученными при исследовании *цис*- и *транс*-2-деценов [22].

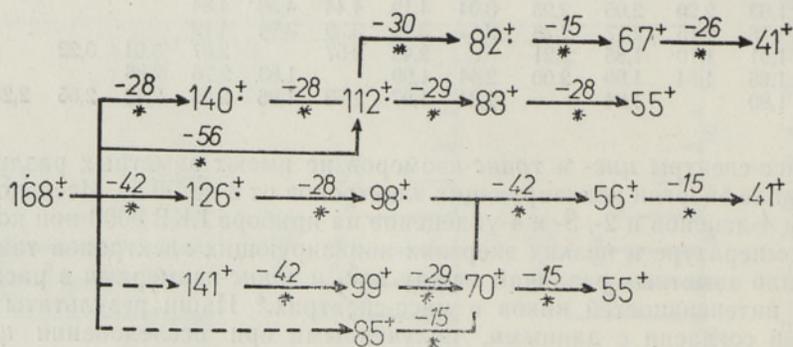
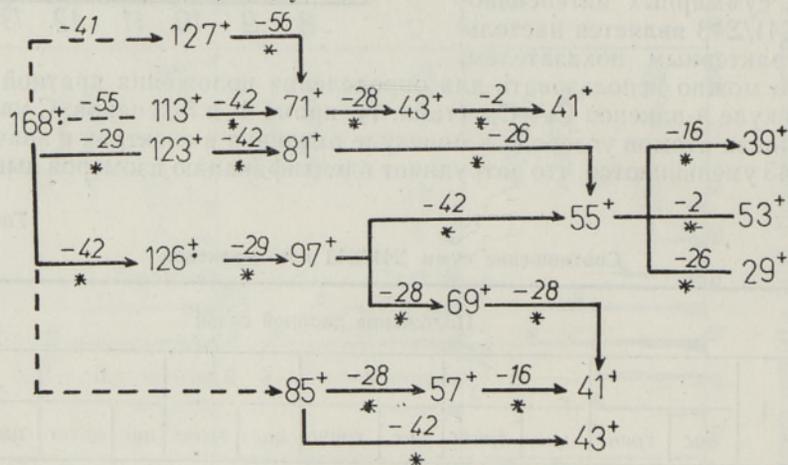
Основной путь распада возбужденных молекулярных ионов 1- и 2-алкенов при 50 эв соответствует разрыву β-связи по отношению к двойной, что ведет к образованию наиболее распространенных ионов (C₃H₅)⁺ и (C₄H₇)⁺ с *m/e* соответственно 41 и 55. Появление иона (C₃H₅)⁺ при диссоциативной ионизации 3-изомеров связано, по-видимому, с элиминированием этилена от осколочного иона (C₅H₉)⁺ с *m/e* 69, возникшего в результате разрыва β-C—C-связи по отношению к двойной. Ионы с *m/e* 69 образуются при распаде 3-изомеров в несколько больших количествах, чем при распаде других изомеров.

Образование ионов (C₄H₇)⁺ при фрагментации 4-, 5-, 6- и 7-алкенов при высоких энергиях ионизирующих электронов обязано, по-видимому, раз-

* Авторы приносят искреннюю благодарность сотрудникам Умеоского университета (Швеция) докторам Р. Густафссону, Г. Андрессону и А. Брудину за снятие спектров *цис*- и *транс*-изомеров *n*-ундеценов при температурах 25 и 160—170° и при энергиях ионизирующих электронов 12, 15, 20 и 70 эв.

рыву β -C—C-связи по отношению к двойной и последующему разрыву в образовавшемся осколке β -C—C-связи, что сопровождается перегруппировкой атома водорода. Этот же механизм предложен ранее Бенцом [11] для объяснения диссоциативной ионизации 4-нонена.

Некоторые возможные многоступенчатые процессы распада *n*-додецинов, приводящие к образованию характеристических ионов с m/e 41, 43 и 55, установленные на основании определения кажущейся массы метастабильных ионов, следующие:



Переходы метастабильных ионов показывают, что непосредственно от молекулярного иона могут отщепляться только алкильные радикалы или молекулы алкенов C_2 — C_4 . Образование ионов $(M-CH_x)^+$ протекает с весьма небольшой вероятностью.

При низких энергиях ионизирующих электронов преобладают процессы, приводящие к образованию перегруппировочных ионов с m/e 56, 70, 84 и алкенильных ионов с m/e 69, 83 и 97. Низковольтные спектры у изомерных *n*-алкенов очень близки. 1-Алкены отличаются низким значением W_M , основными в их низковольтных спектрах являются пики перегруппировочных ионов с m/e 56 или 70. У остальных изомеров при 14 эВ максимальным является пик молекулярного иона, за ним по интенсивности следуют пики ионов с m/e 56 и 70. Начиная с 4-изомеров ионы с m/e 56 образуются, вероятно, в результате двойного разрыва β -C—C-связи с перегруппировкой атомов водорода (двойной перегруппировкой

Мак Лаферти). Некоторые вероятные пути образования перегруппировочных ионов с *m/e* 56, установленные на основании переходов метастабильных ионов, для *n*-додеценов следующие:

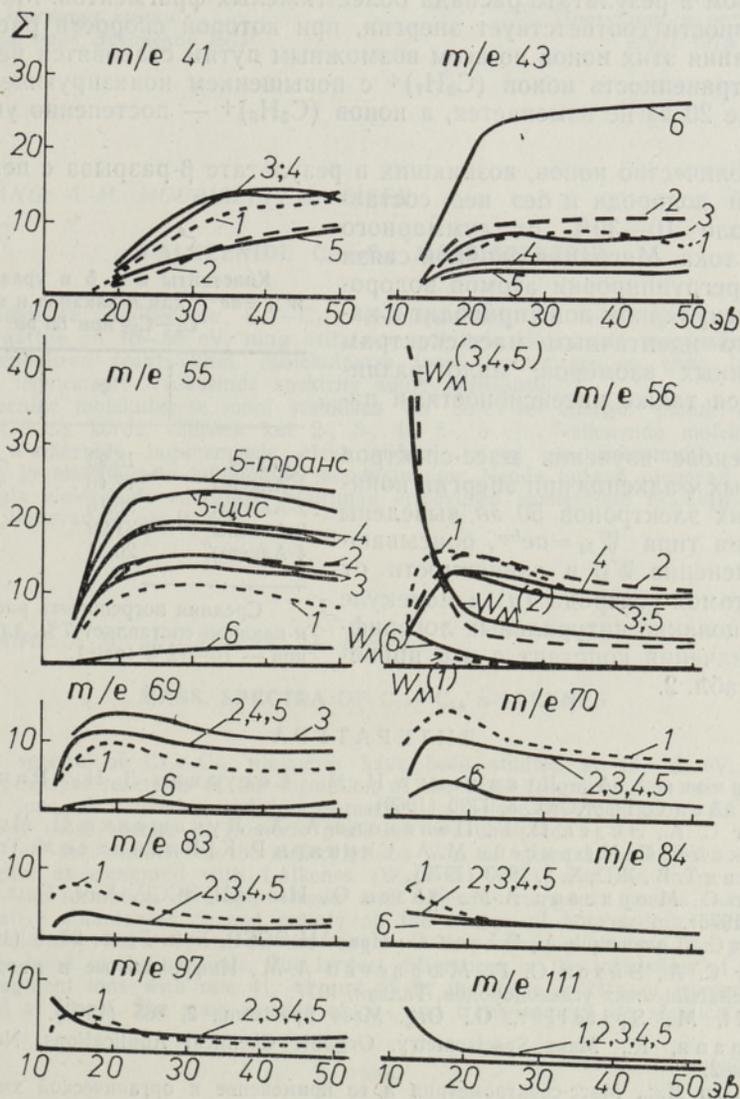
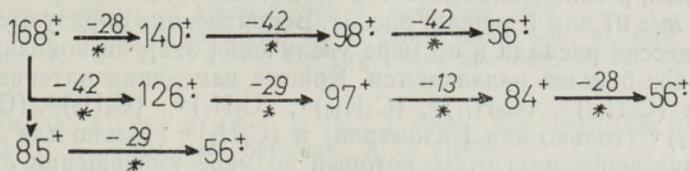


Рис. 3. Зависимость относительных интенсивностей пиков ионов и стабильности молекулярных ионов от энергии ионизирующих электронов в масс-спектрах *n*-деценев. 1—5 — положение двойной связи в молекуле, 6 — *n*-декан. Значения W_M для соответствующих соединений приведены в скобках (например, $W_M^{(2)}$, $W_M^{(3)}$).

По мере повышения энергии ионизации интенсивности пиков крупных осколочных ионов, например ионов $(C_8H_{15})^+$ с m/e 111 и $(C_7H_{13})^+$ с m/e 97, соответствующих отрыву этильной и пропильной групп от молекулярного иона n -деценов, а также значения W_M монотонно убывают (за исключением иона с m/e 97 для 1-децена; рис. 3). Вероятно, они образуются в первичных процессах распада и по мере увеличения энергии ионизирующих электронов все больше разлагаются. Кривые изменения интенсивностей пиков ионов $(C_6H_{12})^+$, $(C_6H_{11})^+$, $(C_5H_{10})^+$, $(C_5H_9)^+$, $(C_4H_8)^+$, $(C_4H_7)^+$, а также $(C_3H_7)^+$ (только для 1-изомеров) и $(C_3H_5)^+$ (только для 3-изомеров) проходят через максимум, который по мере уменьшения m/e иона смещается в сторону высоких энергий. По-видимому, эти ионы образуются в основном в результате распада более тяжелых фрагментов. Максимум интенсивности соответствует энергии, при которой скорости распада и образования этих ионов по всем возможным путям становятся равными. Распространенность ионов $(C_3H_7)^+$ с повышением ионизирующей энергии выше 20 эв не изменяется, а ионов $(C_3H_5)^+$ — постепенно увеличивается.

Количество ионов, возникших в результате β -разрыва с перегруппировкой водорода и без нее, составляет около 10—30% от суммарного ионного тока. Миграция двойной связи из-за перегруппировки атомов водорода в молекулярном ионе приводит к качественно идентичным масс-спектрам позиционных изомеров, мало различающимся также интенсивностями пиков.

На основе изучения масс-спектров изомерных n -алкенов при энергии ионизирующих электронов 50 эв выведены уравнения типа $W_M = ae^{bn}$, описывающие изменение W_M в зависимости от числа атомов углерода (n) в молекуле (e — основание натуральных логарифмов). Значения констант a и b приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы a и b в уравнении $W_M = ae^{bn}$ для n -алканов и n -алкенов C_8 — C_{12} при 50 эв

	a	b
Алканы	15,93	-0,2958
1-Алкены	17,46	-0,3402
2-Алкены	36,16	-0,2537
3-Алкены	31,99	-0,2426
4-Алкены	26,34	-0,2184

Средняя погрешность расчета для n -алканов составляет 7%, для n -алкенов — 10—12% (отн.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полякова А. А., Лукашенко И. М., Сосулина Л. Н., Ранг С. А., Эйзен О. Г., ЖОрХ, 5, 1720 (1969).
2. Ранг С. А., Эйзен О. Г., Полякова А. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С., Мюрисепп М. А., Синиярв Р. К., Вялиметс М. Т., Тинкмаа Т. В., ЖОрХ, 8, 1993 (1972).
3. Ранг С., Мюрисепп А.-М., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 25, 346 (1976).
4. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 3 (1974).
5. Ранг С. А., Эйзен О. Г., Мюрисепп А.-М., Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов. Таллин, 1977.
6. Kraft, M., Spitteller, G., Org. Mass Spectrom., 2, 865 (1969).
7. Biemann, K., Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. New York, 1962.
8. Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., 1964.
9. Spitteller, G., Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr., 1966.
10. Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, H. D., Mass Spectrometry of Organic Compounds. London, 1967.
11. Benz, W., Massenspektrometrie organischer Verbindungen. Leipzig, 1969.

12. Stevenson, D. P., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1571 (1958).
13. Millard, B. J., Shaw, D. F., J. Chem. Soc. (B), 664 (1966).
14. McFadden, W. H., J. Phys. Chem., **67**, 1074 (1963).
15. Smith, S. R., Schor, R., Norris, W. P., J. Phys. Chem., **69**, 1615 (1965).
16. Loudon, A. G., Maccoll, A., The Mass Spectrometry of the Double Bond in "The Chemistry of Alkenes". Vol. 2., New York, 1970.
17. Gerrard, A. F., Djerassi, C., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6808 (1969).
18. Mayer, K. K., Djerassi, C., Org. Mass Spectrom., **5**, 817 (1971).
19. Bursey, J. T., Bursey, M. M., Kingstone, D. G. I., Chem. Rev., **73**, 191 (1973).
20. Smith, G. A., Williams, D. H., J. Chem. Soc. (B), 1529 (1970).
21. Stefani, A., Org. Mass Spectrom., **7**, 17 (1973).
22. Johnson, B. M., Taylor, J. W., Internat. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **10**, 1—9 (1972/73).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/VII 1975

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

n-ALKEENIDE C₁₀—C₁₄ MASSISPEKTRID

Kirjeldatakse *n*-alkeenide C₁₀—C₁₄ massispektreid, kui ioniseerivate elektronide energia väärtus on 10—50 eV, ning esitatakse põhiliste kildioonide moodustumise peamiselt tõenäolised reaktsioonid. Molekulaarse iooni isomerisatsioon enne lagunemist põhjustab isomeersetes *n*-alkeenide spektrite suure sarnasuse.

1-alkeenide molekulaarse iooni stabiilsus on 50-eV-se energia puhul (0,1—1%) keskmiselt kuus korda väiksem kui 2-, 3-, 4-, 5-, 6- ja 7-alkeenide molekulaarsetel ioonidel. *n*-alkeenide lagunemisele elektronilöögi toimel on iseloomulik alküülsete, alkeensete ja alkenüülsete kildioonide moodustumine. Nende hulgas olenevad peamiselt ioniseerivate elektronide energiast. Suurimad erinevused isomeersetes *n*-alkeenide massispektris ilmnevad 50 eV juures.

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

MASS SPECTRA OF C₁₀—C₁₄ *n*-ALKENES

Mass spectra of C₁₀—C₁₄ *n*-alkenes have been studied at 10—50 eV, and the probable principal reactions of the formation of the basic fragment ions are given. The molecular ions of *n*-alkenes undergo isomerisation before fragmentation. As a result, very similar mass spectra of isomeric *n*-alkenes are observed.

At 50 eV the stability of the molecular ion W_M of internal *n*-alkenes is about six times higher as compared with 1-alkenes (W_M=0.1—1%). For the fragmentation of *n*-alkenes, the formation of alkyl, alkene and alkenyl fragment ions is characteristic. Their relative abundances depend mainly on the energy of bombarding electrons and to a considerably lesser extent on the length of the carbon chain and the position of the double bond in the molecule. The largest differences in the intensities of the peaks of the fragment ions with *m/e* 41, 43 and 55 in the mass spectra of isomeric *n*-alkenes reveal at 50 eV. The mass spectra of *cis*- and *trans*-isomers are identical.