

Сильвия РАНГ, М. МЮРИСЕПП, О. ЭЙЗЕН

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ НОНЕНОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЭНЕРГИЯХ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Silvia RANG, M. MUURISEPP, O. EISEN. NORMAALSETE NONEENIDE DISSOTSIAATIVNE IONISATSIION IONISEERIVATE ELEKTRONIDE ENERGIA MITMESUGUSTE VÄARTUSTE PUHUL

Silvia RANG, M. MUURISEPP, O. EISEN. DISSOCIATIVE IONIZATION OF NORMAL NONENES UNDER ELECTRON IMPACT AT VARIOUS ENERGIES OF BOMBARDING ELECTRONS

Ранее нами исследованы масс-спектры *n*-ноненов при 50 эв [1]. В настоящей работе с целью выявить влияние энергии ионизирующих электронов (E_e) на диссоциативную ионизацию и обнаружить условия, соответствующие наибольшим различиям в масс-спектрах изомеров, эти же соединения изучены в диапазоне E_e 10—50 эв. Масс-спектры снимались на масс-спектрометре MX-1303 при температуре системы напуска и ионного источника 200°С, токе эмиссии электронов 0,75 мА и ускоряющем напряжении 2,2 кВ. Интенсивности основных линий в масс-спектрах *n*-ноненов при 50, 20 и 14 эв приведены в таблице. Выясняется, что устойчивость молекулы к электронному удару (W_M)* возрастает в 5—7 раз при перемещении двойной связи из положения 1 в положение 2. 2-, 3- и 4-Нонены имеют близкие значения W_M , что свидетельствует о большей степени стабилизации молекулярного иона за счет двух слабых электронодонорных групп у обоих концов двойной связи. Доля ионов, возникающих на основании известных механизмов распада (α -, β - и γ -разрывы, β -разрыв с перегруппировкой водорода [2, 3]), составляет 30—50% от суммарного ионного тока. Миграция двойной связи в молекулярных ионах приводит к качественно идентичным масс-спектрам изомеров, мало различающимся и по распределению интенсивностей пиков.

Распространенность характеристических ионов типа $(C_nH_{2n-1})^+$, $(C_nH_{2n})^+$ и $(C_nH_{2n+1})^+$ определяется положением двойной связи и энергией ионизирующих электронов (рисунок). При низких энергиях (ниже 18 эв) преобладают процессы, приводящие к образованию перегруппировочных ионов с m/e 56, 70 и 84, относительные количества которых снижаются по мере передвижения двойной связи к центру цепи. Одновременно происходит отрыв этильного и пропильного радикалов от молекулярного иона с возникновением ионов с m/e 97 и 83. По мере повышения E_e общая распространенность перегруппировочных ионов типа $(C_nH_{2n})^+$ ($\Sigma 42$) снижается, а ионов $(C_nH_{2n-1})^+$ ($\Sigma 41$) и $(C_nH_{2n+1})^+$ ($\Sigma 43$) увеличивается и достигает максимального значения при 20—30 эв. Суммарная интенсивность пиков ионов типа $(C_nH_{2n-1})^+$, $(C_nH_{2n})^+$

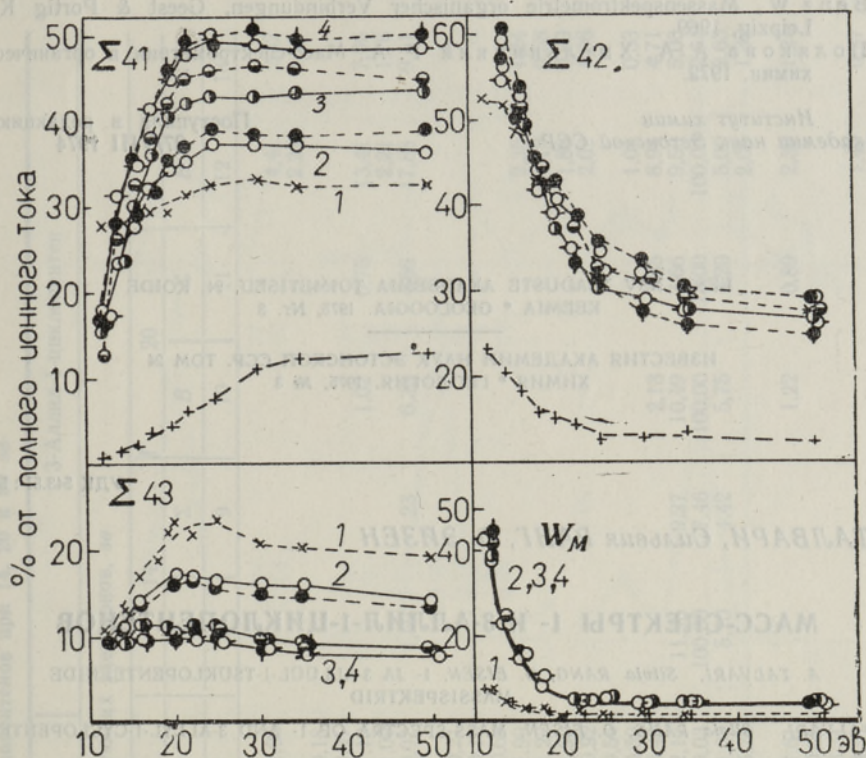
* $W_M = \frac{I_M}{\Sigma I} \cdot 100$, где I_M — интенсивность пика молекулярного иона, ΣI — полный ионный ток.

Интенсивности пиков основных ионов в масс-спектрах *n*-ноненов при 50, 20 и 14 эв

m/e	Энергия ионизирующего электронов, эв	1-Нонен		цис-2		транс-2		цис-3		транс-3		цис-4		транс-4	
		<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ	<i>B</i>	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
41	50	81,3	12,14	65,9	10,31	60,7	10,80	90,9	15,47	100,0	16,45	57,3	14,19	56,3	14,59
	20	19,5	3,79	26,8	4,33	21,2	3,85	38,1	7,31	42,2	7,46	22,1	5,70	18,2	4,92
	14	1,6	0,30	1,5	0,33	1,4	0,32	2,3	0,54	2,2	0,53	4,9	1,11	1,5	0,36
42	50	38,1	5,70	35,9	5,61	29,6	5,25	29,2	4,96	37,5	6,17	19,4	4,81	18,3	4,74
	20	29,7	5,79	41,0	6,61	36,0	6,54	35,7	6,80	38,4	6,80	25,9	6,67	20,7	5,58
	14	15,4	2,88	12,4	2,72	11,2	2,58	8,8	2,06	11,1	2,64	14,9	3,39	10,1	2,39
43	50	100,0	14,95	64,6	10,10	53,6	9,53	24,9	4,23	30,2	4,97	17,4	4,32	17,0	4,41
	20	90,5	17,63	71,7	11,58	56,1	10,20	27,7	5,27	30,9	5,47	20,9	5,37	16,4	4,43
	14	31,4	5,90	14,4	3,17	14,1	3,25	7,4	1,73	8,2	1,96	11,8	2,70	7,8	1,85
55	50	72,9	10,90	100,0	15,64	100,0	17,78	100,0	17,01	95,8	15,77	100,0	24,78	100,0	25,94
	20	55,7	10,85	100,0	16,15	100,0	18,17	100,0	19,05	100,0	17,70	100,0	25,73	100,0	27,05
	14	28,5	5,35	26,8	5,90	28,8	6,62	31,4	7,33	32,0	7,64	50,0	11,38	46,8	11,05
56	50	86,7	12,95	64,1	10,03	57,1	10,16	54,6	9,28	56,3	9,26	38,8	9,62	35,4	9,19
	20	100,0	19,48	100,0	16,15	84,2	15,30	67,8	12,92	76,7	13,59	52,1	13,40	54,7	14,80
	14	100,0	18,78	56,9	12,49	53,7	12,36	47,1	10,99	50,0	11,94	46,7	10,62	53,2	12,56

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
69	50	32,5	4,85	36,6	5,73	32,0	5,69	40,9	6,96	52,1	8,57	20,8	5,16	19,4	5,02
	20	39,4	7,67	47,1	7,61	38,6	7,01	43,7	8,33	59,9	10,61	27,8	7,16	24,9	6,72
	14	40,9	7,69	27,3	6,01	22,9	5,27	25,8	6,02	32,0	7,64	26,8	6,09	25,2	5,95
70	50	33,2	4,96	41,0	6,41	34,3	6,10	36,4	6,19	39,6	6,51	22,6	5,60	20,6	5,34
	20	41,6	8,10	60,4	9,76	52,6	9,56	44,6	8,50	53,4	9,45	34,2	8,79	32,2	8,72
	14	66,7	12,52	58,8	12,93	55,5	12,78	52,9	12,36	56,0	13,38	45,0	10,24	46,8	11,05
83	50	16,8	2,50	13,2	2,06	11,8	2,09	12,4	2,12	12,2	2,01	9,5	2,36	9,4	2,45
	20	19,3	3,76	19,1	3,08	16,9	3,08	17,2	3,28	18,4	3,26	13,3	3,42	14,0	3,79
	14	37,3	7,00	20,6	4,54	19,0	4,37	20,6	4,82	18,9	4,53	21,5	4,89	23,5	5,55
84	50	14,8	2,22	15,4	2,40	13,9	2,47	11,6	1,97	11,5	1,89	7,1	1,77	7,0	1,82
	20	23,8	4,63	22,6	3,65	19,3	3,51	14,8	2,82	17,1	3,03	11,3	2,92	10,5	2,83
	14	52,8	9,91	29,4	6,46	31,5	7,24	23,2	5,42	24,2	5,78	20,6	4,69	23,5	5,55
97	50	12,4	1,86	14,1	2,21	13,0	2,32	11,2	1,90	10,4	1,71	7,1	1,76	6,4	1,66
	20	15,6	3,04	20,1	3,25	16,7	3,03	13,5	2,58	15,8	2,80	10,7	2,75	10,1	2,71
	14	39,5	7,41	29,4	6,46	28,7	6,60	20,1	4,70	22,6	5,41	33,3	7,59	21,3	5,03
126	50	4,3	0,64	24,9	3,89	23,6	4,19	21,9	3,72	20,8	3,43	15,1	3,73	13,2	3,42
	20	6,1	1,20	38,9	6,28	36,8	6,69	28,6	5,44	37,5	6,63	25,3	6,51	24,3	6,56
	14	20,5	3,84	100,0	21,97	100,0	23,01	100,0	23,35	100,0	23,89	100,0	22,76	100,0	23,62
Σ41/Σ43	50	1,70		2,60		2,94		5,41			5,12	6,49		6,52	
	20	1,24		2,00		2,23		3,73			3,72	4,26		4,65	
	14	2,09		2,16		2,10		2,58			2,76	3,32		3,02	

Примечание. В — интенсивность пика от интенсивности максимального пика, %; Σ — интенсивность пика от суммы интенсивностей всех пиков, %; подчеркнуты и жирным шрифтом — пики ионов, соответствующие β-разрыву с перегруппировкой водорода и без нее.



Влияние энергии ионизирующих электронов на устойчивость молекулы W_M и суммарные интенсивности характеристических ионов $(C_nH_{2n-1})^+$ ($\Sigma 41$), $(C_nH_{2n})^+$ ($\Sigma 42$), $(C_nH_{2n+1})^+$ ($\Sigma 43$) в масс-спектрах n -нонен.

+ — n -нонен, \times — 1-нонен, \bigcirc \bullet — цис-2- и транс-2-, \bullet \bullet — цис-3- и транс-3-, \bigcirc \bullet — цис-4- и транс-4-нонен. 1 — 1-нонен, 2 — 2-нонен, 3 — 3-нонен, 4 — 4-нонен.

и $(C_nH_{2n+1})^+$ при 14 эВ составляет 20—30, 50—60 и 10—15%, при 50 эВ — 30—50, 25—30 и 7—20% от полного ионного тока. При понижении E_e , как и при 50 эВ [1], $\Sigma 41$ увеличивается и $\Sigma 43$ уменьшается с перемещением двойной связи к центру цепи, $\Sigma 42$ является максимальной у 2-изомеров.

Наибольшие количественные различия между масс-спектрами 2-, 3- и 4-нонен имеют при 50 эВ ($\Sigma 41/\Sigma 43$ в таблице). По сравнению с 4-ноненами 2-изомеры характеризуются большей распространенностью ионов $(C_3H_7)^+$, а 3-изомеры — ионов $(C_3H_5)^+$. 1-Нонен по сравнению с остальными изомерами характеризуется низким значением W_M и большей распространенностью ионов $(C_4H_8)^+$ при низких E_e и ионов $(C_3H_7)^+$ при 20—50 эВ. Незначительные количественные различия между масс-спектрами цис- и транс-изомеров во всем диапазоне E_e не позволяют проводить их идентификацию по масс-спектрам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С. А., Эйзен О. Г., Полякова А. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С., Мюрисепп М. А., Синиярв Р. К., Вялиметс М. Т., Тиикмаа Т. В., ЖОРХ, 10, 1993 (1972).