EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.04

УДК 543.51 : 547.514.71

А. ТАЛВАРИ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

МАСС-СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. 1- и 3-*н*-Алкил-1-циклопентены

В предыдущих сообщениях [1, 2] обсуждались результаты масс-спектрального анализа циклопентеновых углеводородов при 50 *эв*. В настоящей работе с целью установления основных закономерностей диссоциативной ионизации 1- и 3-*н*-алкил-1-циклопентенов C_6—C_{12}, обнаружения условий, соответствующих наибольшим различиям в масс-спектрах, и идентификации изомеров эти соединения изучены при различных значениях энергии ионизирующих электронов.

Для сравнения были исследованы соответствующие *н*-алкилциклопентаны. Масс-спектры снимались на масс-спектрометре МХ-1303 при температуре ионного источника и системы напуска 200° С и энергиях ионизирующих электронов 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 35, 50 *эв*. Методика описана ранее [1, 2]. Относительные интенсивности основных пиков в масс-спектрах *н*-алкилциклопентанов и *н*-алкилциклопентенов приведены в табл. 1 и 2, а характерные масс-спектры — на рис. 1 и 2, откуда видно, что наличие двойной связи в пятичленном цикле из-за стабилизирующего действия π-электронов значительно увеличивает устойчивость молекулы к воздействию электронного удара. Бóльшая стабильность циклопентенов к электронному удару по сравнению с соответствующими циклопентанами становится заметной при понижении энергии ионизирующих электронов. При 14 *эв* относительная интенсивность пика молекулярного иона циклопентана составляет 27,1%, а циклопентена — 55,4%. При 50 *эв* отношение их интенсивностей лишь 1,2 (рис. 1).

н-Алкильный заместитель у цикла, как правило, увеличивает вероятность распада молекулярного иона [3–5]. По мере удлинения боковой цепи относительные интенсивности линий молекулярных ионов (I_m) во всем диапазоне энергии электронов монотонно убывают. При малых энергиях электронов (14—20 *эв*) значение I_m у 1-замещенных циклопентенов в 3—8, а при 50 *эв* в 2—3 раза больше, чем у соответствующего циклопентана. На вероятность распада молекулы значительно влияет положение заместителя. При энергии бомбардирующих электронов 20 *эв* и больше относительные интенсивности ионов у 1- и 3-изомеров метил- и этилциклопентенов мало различаются, однако при 14 *эв* 1-изомеры в 1,2 раза устойчивее последних. При увеличении длины боковой цепи ($n_c \geqslant 3$; n_c — число атомов углерода в боковой цепи) 1-изомеры проявляют во всем интервале энергии ионизирующих электронов в 1,2—2 раза бóльшую стабильность, чем 3-изомеры, что находится в согласии с термодинамическими устойчивостями изомеров [6].

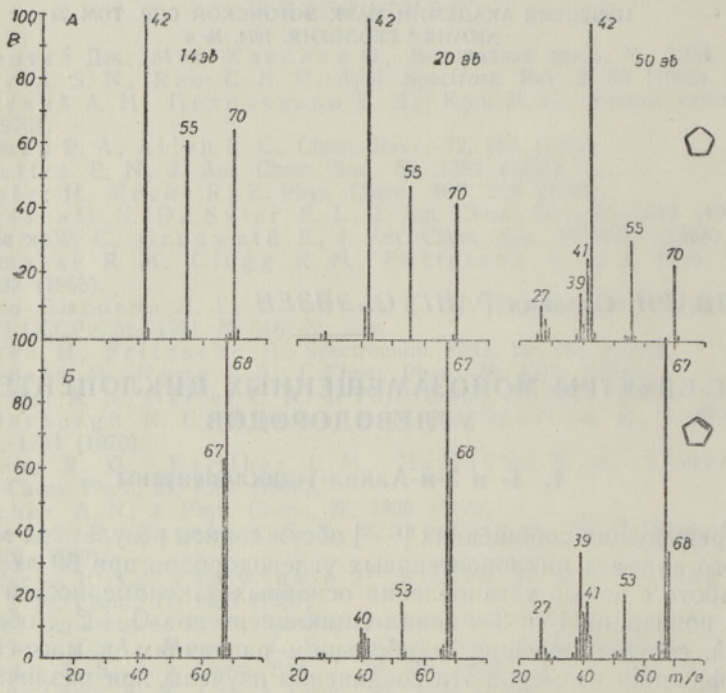

Рис. 1. Масс-спектры циклопентана (*А*) и циклопентена (*Б*) при энергиях ионизирующих электронов 14, 20 и 50 *эв*.

Для циклопентенов с короткой боковой цепью ($n_c \leqslant 3$) первичным процессом распада является разрыв α-связи (к циклу). Образование при этом ионов с *m/e* 67 (реакция α-р, рис. 3) подтверждается метастабильными переходами для метил- и этилциклопентенов (табл. 3). При разрыве β-связи (реакция β-р, рис. 3) образуются ионы с *m/e* 81, β-разрыв с миграцией водорода ведет к образованию осколков с *m/e* 82. В низковольтных масс-спектрах этил- и *н*-пропилциклопентенов рядом с ионами основного распада (*m/e* 67) имеются ионы с *m/e* 81, причем относительная интенсивность их значительно больше, чем у ионов с *m/e* 82 (при низких энергиях ионизирующих электронов в 2—3 раза больше; при повышении энергии электронов разность увеличивается; табл. 1). Это показывает, что рядом с α-разрывом в меньшей мере происходит β-разрыв — последний с миграцией водорода в случае *н*-пропилциклопентенов происходит незначительно (табл. 1). Начиная с *н*-бутилциклопентенов ($n_c \geqslant 4$), первичным процессом распада молекулярных ионов становится β-разрыв (к циклу) с миграцией водорода, в результате чего образуются ионы с *m/e* 82 (реакция $\beta \sim H$, рис. 3).

У 1-*н*-бутил-1-циклопентена интенсивность линии перегруппировочных ионов с *m/e* 82 в 6—8 раз больше соответствующей линии 1-*н*-пропил-1-циклопентена, что объясняется бóльшей подвижностью вторичного водорода в γ-положении первого соединения. Эта реакция соответствует, по-видимому, перегруппировке Мак-Лафферти для 1-изомеров [7, 8]. Она подтверждается метастабильными переходами для *н*-бутил-... ... *н*-гексилциклопентенов (табл. 2). Ионы с *m/e* 82 при 10 *эв* являются главными продуктами распада молекул *н*-алкилциклопентенов ($n_c \geqslant 4$) у обеих изомеров $I_m > I_{82} > I_{67}$. Преобладающее образование перегруппировочных ионов начиная с 14 *эв* свойственно только 1-изомерам,

Таблица 1

Интенсивность пиков ионов с *m/e* 67, 68, 81 и 82 в масс-спектрах *н*-алкилциклопентенов и с *m/e* 68, 69, 82 и 83 в масс-спектрах *н*-алкилциклопентанов при 14, 20 и 50 *эв*

Соединение	Массовое число иона																							
	67						68						81						82					
	Энергия ионизирующих электронов, *эв*																							
	14		20		50		14		20		50		14		20		50		14		20		50	
	B	Σ	*B*	Σ	*B*	Σ	*B*	Σ	*B*	Σ	*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	18	19	20	21	22	23	**24**	25
1-Метил-1-циклопентен	**98,44**	**41,15**	100,00	57,15	100,00	37,67	4,74	1,98	3,65	2,09	4,41	1,66	10,28	4,30	8,76	5,01	11,64	4,38	100,00	41,81	25,56	14,61	22,11	8,33
3-Метил-1-циклопентен	100,00	45,78	100,00	59,72	100,00	42,71	5,95	2,73	4,41	2,64	4,44	1,89	8,19	3,75	8,15	4,87	9,17	3,92	83,33	38,15	24,44	14,60	18,01	7,69
1-Этил-1-циклопентен	100,00	49,83	100,00	54,48	100,00	41,11	12,69	6,32	7,88	4,29	7,84	3,22	8,38	4,18	8,22	4,48	3,62							
3-Этил-1-циклопентен	100,00	60,57	100,00	65,87	100,00	50,90	6,20	3,76	5,20	3,42	5,96	2,98	3,76	2,27	3,40	2,24	3,59	1,83						
1-*н*-Пропил-1-циклопентен	81,82	31,42	100,00	47,57	100,00	35,46	11,14	4,28	12,07	5,74	10,97	3,89	14,44	5,54	19,31	9,19	20,17	7,15	8,25	3,17	4,99	2,38	4,55	1,61
3-*н*-Пропил-1-циклопентен	100,00	58,02	100,00	65,70	100,00	51,24	7,87	4,56	7,04	4,62	7,06	3,62	5,91	3,43	5,18	3,41	4,89	2,50	3,55	2,06	2,17	1,43	1,58	0,81
1-*н*-Бутил-1-циклопентен	96,77	28,40	100,00	45,23	100,00	34,13	9,00	2,64	8,63	3,90	8,09	2,76	7,92	2,32	14,1	5,90	15,02	5,13	58,76	17,24	31,25	14,14	21,32	7,28
3-*н*-Бутил-1-циклопентен	100,00	42,42	100,00	61,94	100,00	47,39	8,22	3,49	7,13	4,42	7,10	3,36	3,49	1,48	3,39	2,10	3,75	1,68	15,42	15,42	11,52	7,13	9,92	4,38
1-*н*-Пентил-1-циклопентен	97,80	23,92	100,00	33,95	100,00	28,32	10,58	2,58	10,20	3,46	9,41	2,67	13,87	3,39	17,26	5,86	19,32	5,47	83,78	20,47	44,71	15,18	27,78	7,78
3-*н*-Пентил-1-циклопентен	100,00	42,13	100,00	59,94	100,00	46,30	8,60	3,62	6,62	3,97	6,69	3,10	4,68	1,97	3,31	1,98	3,10	1,43	32,30	13,61	11,88	7,12	10,51	4,87
1-*н*-Гексил-1-циклопентен	59,40	15,42	100,00	30,43	100,00	24,93	8,03	2,07	12,20	2,87	11,60	3,05	7,10	1,83	14,70	4,48	24,40	5,42	90,30	23,44	68,80	20,92	44,60	10,68
3-*н*-Гексил-1-циклопентен	100,00	47,10	100,00	56,32	100,00	43,64	8,17	3,85	7,11	3,92	7,57	3,30	2,82	1,33	3,51	1,98	5,21	2,27	31,10	14,65	20,00	11,27	14,59	6,37
1-*н*-Гептил-1-циклопентен	49,84	13,58	100,00	26,75	100,00	23,28	4,23	1,89	12,39	3,32	11,62	2,71	7,33	2,03	15,88	4,25	22,86	5,32	100,00	27,20	88,76	23,75	52,81	12,30
1-*н*-Октил-1-циклопентен	42,20	10,82	92,05	22,63	100,00	19,80	6,40	1,64	12,40	3,05	12,20	2,42	7,00	1,78	14,80	3,65	25,30	5,01	100,00	25,64	100,00	24,60	60,80	12,03

	Массовое число иона																							
	68						69						82						83					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Метилциклопентан	4,01	1,92	3,01	1,36	2,64	0,86	41,86	20,08	32,14	14,48	27,63	8,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Этилциклопентан	100,00	26,24	81,98	16,89	67,80	10,45	87,50	22,96	100,00	20,61	100,00	15,42	—	—	—	—	—	—	11,96	3,14	9,58	1,97	7,85	1,21
н-Пропилциклопентан	100,00	18,70	83,72	15,37	72,55	9,66	95,00	17,76	100,00	18,35	100,00	13,72	14,58	2,73	11,03	2,02	9,28	1,27	53,33	9,97	46,51	8,54	37,26	5,11
н-Бутилциклопентан	100,00	18,21	95,75	14,29	82,35	10,03	66,67	12,14	100,00	14,92	100,00	12,18	28,65	5,22	20,72	3,09	13,64	1,66	50,00	9,10	48,94	7,30	37,77	4,60
н-Пентилциклопентан	100,00	18,14	100,00	13,38	98,69	10,69	57,14	10,37	97,56	13,05	100,00	10,85	34,82	6,32	31,45	4,21	19,23	2,09	54,29	9,85	63,42	8,48	47,60	5,18
н-Гексилциклопентан	100,00	17,07	100,00	15,73	75,00	9,16	55,56	9,49	96,97	15,25	100,00	12,21	40,51	6,92	25,76	4,05	18,97	2,32	51,85	8,85	50,00	7,86	43,33	5,29

Таблица 2

Интенсивность пиков ионов с *m/e* 95, 96 и M⁺ в масс-спектрах *н*-алкилциклопентенов и с *m/e* 84, 97, 98 и M⁺ в масс-спектрах *н*-алкилциклопентанов при 14, 20 и 50 *эв*

Соединение	Массовое число																		Интенсивность пика молекулярного иона						Молекулярная масса
	95						96						109												
	Энергия ионизирующих электронов, *эв*																								
	14		20		50		14		20		50		14		20		50		14		20		50		
	B	Σ	*B*	Σ	*B*		*B*	Σ	*B*	Σ	*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	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1-Метил-1-циклопентен																			100,00	41,81	25,56	14,61	22,11	8,33	82
3-Метил-1-циклопентен																			83,33	38,15	24,44	14,60	18,01	7,69	82
1-Этил-1-циклопентен	3,28	1,64	3,43	1,87	3,57	1,47	53,33	26,57	26,82	14,61	18,03	7,41	—	—	—	—	—	—	53,33	26,57	26,82	14,61	18,03	7,41	96
3-Этил-1-циклопентен	1,31	0,79	1,18	0,78	1,19	0,61	36,36	22,02	18,49	12,18	12,67	6,45	—	—	—	—	—	—	36,36	22,02	18,49	12,18	12,67	6,45	96
1-*н*-Пропил-1-циклопентен	6,60	2,53	5,40	2,57	5,89	2,09	1,03	0,40	—	—	—	—	1,29	0,49	—	—	—	—	100,00	28,40	22,93	10,91	16,29	5,78	110
3-*н*-Пропил-1-циклопентен	2,22	1,29	1,53	1,01	1,28	0,66	—	—	—	—	—	—	0,60	0,35	—	—	—	—	30,96	17,96	11,48	7,54	8,15	4,17	110
1-*н*-Бутил-1-циклопентен	21,89	6,42	15,20	6,88	13,00	4,44	5,11	1,50	2,05	0,93	1,44	0,49	0,88	0,26	0,48	0,20	0,36	0,12	100,00	29,34	17,25	7,80	14,59	4,98	124
3-*н*-Бутил-1-циклопентен	6,21	2,64	3,21	1,99	2,70	1,28	4,58	1,94	1,11	0,69	0,76	0,36	0,61	0,26	0,16	0,10	0,13	0,06	42,61	18,07	8,38	5,19	6,08	2,88	124
1-*н*-Пентил-1-циклопентен	24,49	5,98	20,39	6,92	15,85	4,49	11,05	2,70	5,03	1,71	3,36	0,95	3,17	0,78	1,94	0,66	1,59	0,45	100,00	24,43	25,33	8,60	16,35	4,63	138
3-*н*-Пентил-1-циклопентен	6,73	2,84	3,31	1,98	3,75	1,74	7,48	3,15	1,95	1,17	1,77	0,79	1,47	0,62	0,50	0,30	0,58	0,27	28,71	12,10	5,88	3,53	6,05	2,80	138
1-*н*-Гексил-1-циклопентен	19,90	5,18	25,10	7,65	20,50	5,12	14,40	3,74	6,10	1,87	3,70	0,93	5,40	1,40	4,10	1,24	2,90	0,71	100,00	25,95	31,3	9,51	13,10	3,27	152
3-*н*-Гексил-1-циклопентен	1,69	0,75	4,76	2,68	5,40	2,36	1,76	0,83	2,51	1,41	2,51	1,10	2,02	0,95	1,40	0,73	1,04	0,46	16,29	7,67	5,51	3,11	6,37	2,78	152
1-*н*-Гептил-1-циклопентен	15,46	4,22	24,02	6,42	20,54	4,78	6,61	2,11	6,11	1,64	3,98	0,92	5,60	1,53	4,75	1,27	3,11	0,72	84,98	23,02	30,22	8,05	12,01	2,80	166
1-*н*-Октил-1-циклопентен	15,90	4,07	28,64	7,04	26,60	5,27	9,40	2,42	9,02	2,21	5,90	1,16	2,90	0,75	1,50	0,36	2,70	0,53	67,90	17,42	26,20	6,45	11,90	2,34	180

Соединение	84						97						98						Интенсивность пика молекулярного иона						Молекулярная масса
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Метилциклопентан	16,04	7,69	10,47	4,72	9,92	3,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,04	7,69	10,47	4,72	9,92	3,22	84
Этилциклопентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,88	5,74	15,05	3,10	15,13	2,33	21,88	5,74	15,05	3,10	15,13	2,33	98
Пропилциклопентан	40,00	7,48	32,88	6,03	26,35	3,62	3,57	0,67	2,79	0,51	2,36	0,32	—	—	—	—	—	—	25,52	4,77	19,25	3,53	15,32	2,10	112
Бутилциклопентан	34,72	6,32	30,80	4,60	23,08	2,81	39,06	7,11	31,36	4,68	25,18	3,07	26,04	4,74	21,28	3,18	15,74	1,92	21,70	3,95	15,68	2,34	15,36	1,87	126
Пентилциклопентан	36,61	6,64	39,02	5,22	26,15	2,84	35,71	6,48	34,02	4,55	24,62	2,67	17,86	3,24	16,05	2,15	13,19	1,43	22,32	4,05	16,05	2,15	13,19	1,43	140
Гексилциклопентан	33,33	5,69	28,79	4,53	25,00	3,05	41,67	7,11	31,82	5,00	21,67	2,65	20,83	3,56	16,67	2,62	10,35	1,26	26,62	4,55	13,06	2,05	8,62	1,05	154

M⁺ — молекулярный ион

Метастабильные ионы в масс-спектрах *н*-алкилциклопентенов *Таблица 3*

m^*	m^*_p	Переход $A^+=B^++C$ **	m^*	m^*_p	Переход $A^+=B^++C$ **	Тип реакции	Циклопентен	Боковая цепь и ее положение											
								Метил		Этил		*н*-Пропил		*н*-Бутил		*н*-Пентил		*н*-Гексил	
								1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
25,2	25,14	29=27+2	36,2	36,00	124= 67+57	α-р		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
37,2	37,10	41=39+2	46,8	46,76	96= 67+29	α-р				12	12			+		16		+	
39,1	39,09	43=41+2	47,2	47,24	95= 67+28	α-р								16		16		+	
63,1	63,09	67=65+2	48,7	48,72	138= 82+56	β—H										16	12		
64,1	64,09	68=66+2	54,7	54,74	82= 67+15	α-р		12	12			12	16	12	12	12	12	12	12
75,1	75,05	79=77+2	55,4	55,42	81= 67+14	α-р							+	16		16			
77,1	77,05	81=79+2	59,6	59,65	110= 81+29	β-р							+					+	
89,1	89,04	93=91+2	60,6	60,63	152= 96+56	γ—H												12	12
91,1	91,04	95=93+2	61,1	61,13	110= 82+28	β—H							+						
			66,8	66,78	138= 96+42	γ—H										14			
			68,3	68,34	96= 81+15	β-р										+			
			71,3	71,32	124= 96+28	γ—H								+					
			99,6	99,53	152=123+29	δ-р													14
			101,1	101,16	152=124+28	δ—H												14	12
			15,3	15,28	55= 29+26							+	+	+	+				
			24,4	24,35	69= 41+28							+	+	+		+			
			25,1	25,09	67= 41+26		14	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
			27,6	27,65	55= 39+16		35												
			28,2	28,17	54= 39+15			+	+	+	+								
			30,6	30,56	55= 41+14											+			
			34,7	34,68	81= 53+28							+		+	+	+			
			36,6	36,45	80= 54+26						+			+		+		+	
			36,4	36,45	83= 55+28						+			+				+	
			37,4	37,35	81= 55+26			+		+		+	+	+	+	+	+	+	+
			40,7	40,71	69= 53+16					+				+					
			41,3	41,31	68= 53+15			+											
			45,4	45,38	96= 66+30					+	+								

Примечание. m^* — Обнаружен в масс-спектре.

m^*_p — Вычислен по формуле $m^*=\frac{m_2^2}{m_1}$, где m_2 — масса образованного иона, m_1 — масса исходного иона.

\+ — Метастабильные ионы в масс-спектрах, полученных при 35—50 *эв*.

Цифры — минимальные энергии электронов, ниже которых соответствующие метастабильные ионы не обнаружены.

** A^+ и B^+ — массовые числа исходного и образованного ионов.

C — массовое число нейтральной части.

Константы a и b уравнения $I_i = ae^{b \cdot n}$ для $н$-алкилциклопентенов и -пентанов при 50 и 14 эв *Таблица 4*

$C_nH_x^+$ m/e	$E_{эл}$: 50 эв			$E_{эл}$: 14 эв		
	1	2	3	1	2	3
$C_3H_3^+$ 39	$a=9{,}45$ $b=-0{,}18\pm0{,}06$	$a=78{,}21$ $b=-0{,}34\pm0{,}18$	$a=14{,}98$ $b=-0{,}18\pm0{,}06$	$I_i<1\%$	$I_i<1\%$	$I_i<1\%$
$C_3H_5^+$ 41	$a=10{,}82$ $b=-0{,}03\pm0{,}008$	$a=36{,}57$ $b=-0{,}17\pm0{,}08$	$a=22{,}34$ $b=-0{,}07\pm0{,}05$	$I_i<1\%$	$I_i<1\%$	$I_i<1\%$
$C_5H_7^+$ 67	$a=59{,}33$ $b=-0{,}12\pm0{,}02$	$a=63{,}45$ $b=-0{,}05\pm0{,}02$	$a=1{,}44$ $b=0{,}07\pm0{,}005$	$a=114{,}35$ $b=-0{,}16\pm0{,}02$	$a=124{,}71$ $b=-0{,}10\pm0{,}11$	$I_i=1-1{,}3$
$C_5H_8^{+\cdot}$ 68	$a=6{,}96$ $b=-0{,}08\pm0{,}01$	$a=4{,}94$ $b=-0{,}04\pm0{,}002$	$a=12{,}82$ $b=-0{,}03\pm0{,}02$	$a=10{,}49$ $b=-0{,}13\pm0{,}07$	$a=8{,}19$ $b=-0{,}08\pm0{,}05$	$a=23{,}77$ $b=-0{,}03\pm0{,}01$
$C_6H_9^+$ 81	$a=11{,}60$ $b=-0{,}07\pm0{,}03$	$a=8{,}34$ $b=-0{,}16\pm0{,}16$	$I_i=0{,}2-1$	$a=23{,}88$ $b=-0{,}19\pm0{,}06$	$a=40{,}62$ $b=-0{,}31\pm0{,}08$	$I_i<1\%$
$C_6H_{10}^{+\cdot}$ 82	$a=1{,}91$ $b=0{,}15\pm0{,}07$ $I_i=7-12{,}5$	$a=0{,}74$ $b=0{,}19\pm0{,}48$ $n=9\ldots20$ $I_i=4{,}5-6{,}5$	$a=0{,}29$ $b=0{,}19\pm0{,}06$	$a=5{,}52$ $b=0{,}13\pm0{,}05$	$a=8{,}94$ $b=0{,}05\pm0{,}01$	$a=1{,}47$ $b=0{,}14\pm0{,}10$
$C_7H_{11}^+$ 95	$a=1{,}13$ $b=0{,}13\pm0{,}11$	$a=0{,}03$ $b=0{,}41\pm0{,}26$ $I_i=0{,}7-2{,}5$	$I_i<1\%$	$a=13{,}74$ $b=-0{,}08\pm0{,}01$ $n=9{,}10\ldots20$ $I_i=6{,}5-5$	$I_i=2{,}6-0{,}8$	$I_i<1\%$
$C_7H_{12}^{+\cdot}$ 96	$I_i=0{,}2-1$	$I_i=0{,}2-1$	$I_i<1\%$	$a=0{,}43$ $b=0{,}15\pm0{,}14$ $n=9\ldots20$ $I_i=1{,}5-2$	$I_i=2-3$	$I_i<1\%$
M+	$a=24{,}99$ $b=-0{,}18\pm0{,}01$ $n=8\ldots20$	$a=10{,}40$ $b=-0{,}12\pm0{,}10$ $n=8\ldots20$	$a=7{,}84$ $b=-0{,}16\pm0{,}07$ $n=8\ldots20$	$a=315{,}05$ $b=-0{,}27\pm0{,}08$ $n=8\ldots20$	$a=232{,}65$ $b=-0{,}30\pm0{,}21$ $n=8\ldots20$	$a=7{,}01$ $b=-0{,}05\pm0{,}03$ $n=8\ldots20$
	$a=25{,}78$ $b=-0{,}18\pm0{,}01$ $n=6\ldots20$	$a=25{,}59$ $b=-0{,}22\pm0{,}08$ $n=6\ldots20$	$a=9{,}21$ $b=-0{,}18\pm0{,}02$ $n=6\ldots20$	$a=156{,}19$ $b=-0{,}20\pm0{,}06$ $n=6\ldots20$	$a=191{,}28$ $b=-0{,}28\pm0{,}08$ $n=6\ldots20$	$a=13{,}44$ $b=-0{,}11\pm0{,}07$ $n=6\ldots20$

1 — 1-$н$-алкилциклопентены, 2 — 3-$н$-алкилциклопентены, 3 — $н$-алкилциклопентаны, n — число атомов углерода в молекуле.

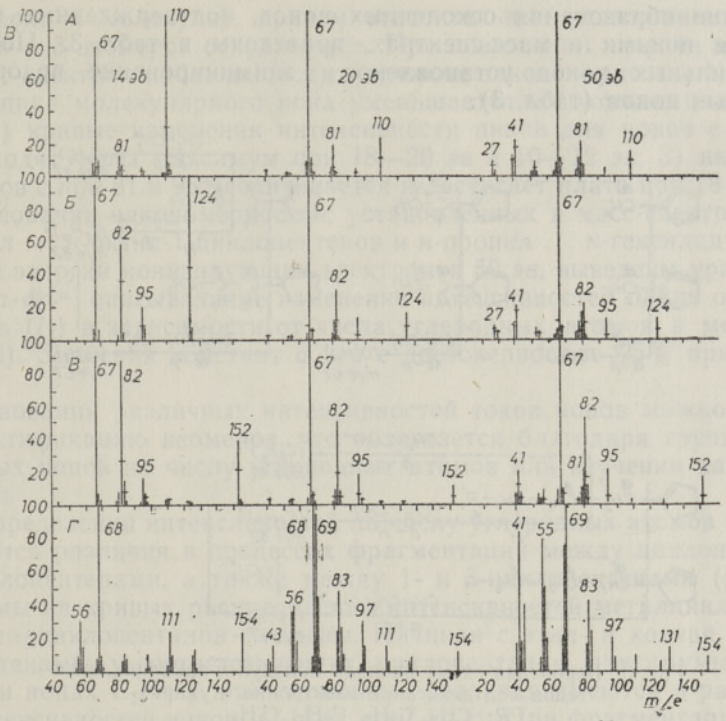

Рис. 2. Масс-спектры 1- и 3-*н*-пропил-(*А*), 1- и 3-*н*-бутил-(*Б*), 1- и 3-*н*-гексил-1-циклопентенов (*В*) и *н*-гексилциклопентана (*Г*) при энергиях ионизирующих электронов 14, 20 и 50 *эв*.

относительные интенсивности ионов с *m/e* 82 у 1-изомеров в 1,2—2 раза больше, чем у 3-изомеров (табл. 1). При удлинении боковой цепи интенсивность этих ионов увеличивается (табл. 1). Небольшое увеличение разрыва в боковых цепях по β-связи с миграцией водорода при удлинении алкильной цепи отмечена ранее также для алкилбензолов [9], алкилнафталинов и замещенных *н*-алкилбензолов [10].

При увеличении энергии ионизирующих электронов (начиная с 14 *эв*) максимальными в спектрах циклопентеновых и -пентановых углеводородов становятся соответственно линии ионов с *m/e* 67 и 69, обязанных отрыву заместителя от цикла (α-разрыв). Ионы $C_5H_7^+$ с *m/e* 67 имеют максимальную распространенность в масс-спектрах *н*-алкилциклопентенов при энергии ионизирующих электронов 18—20 *эв* (рис. 4), причем у 3-изомеров I_{67} в 1,2—1,5 раза больше, чем у 1-изомеров. Это может быть объяснено на основании общеизвестного эмпирического правила фрагментации по разрыву β-связи относительно двойной связи [11]. Образование ионов с *m/e* 81 и 82 связано с разрывом β-связи по отношению к двойной связи в молекуле 1-изомеров. Поэтому их интенсивности для 1-изомеров выше по сравнению с 3-замещенными циклопентенами. В последних ослаблена α-связь к циклу, которая соответствует β-связи по отношению к двойной связи и вероятность ее разрыва с образованием ионов с *m/e* 67 и 68 здесь больше, чем у 1-изомеров.

Из-за возможности перемещения двойной связи в молекулярных ионах циклопентенов специфичность распада изомеров проявляется слабо [12–15]. Количественные различия в спектрах 1- и 3-изомеров свидетельствуют о том, что при изомеризации молекулярных ионов не достигается равновесия между изомерными структурами до распада.

Реакции образования осколочных ионов, подтвержденные метастабильными ионами в масс-спектрах, приведены в табл. 3. По пикам метастабильных ионов установлено и элиминирование водорода от осколочных ионов (табл. 3).

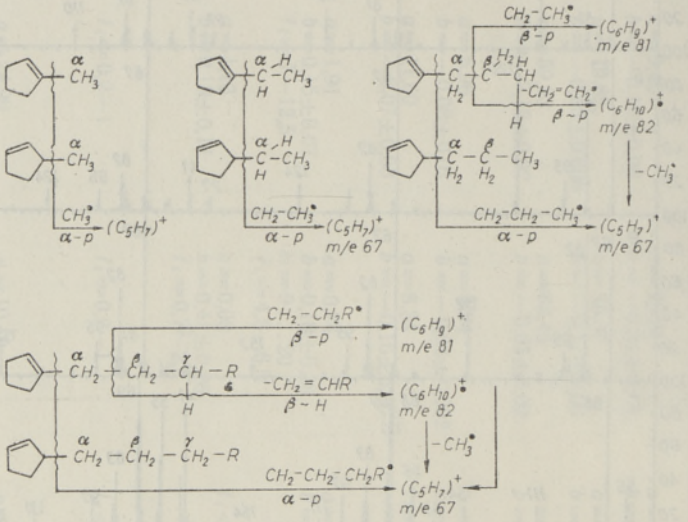

Рис. 3. Вероятная схема распада молекул *н*-алкилциклопентенов под действием электронного удара.
R: CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9.

α-p — разрыв α-связи относительно цикла,
β-p — разрыв β-связи относительно цикла,
β~H — разрыв β-связи относительно цикла с одновременной перегруппировкой водорода.

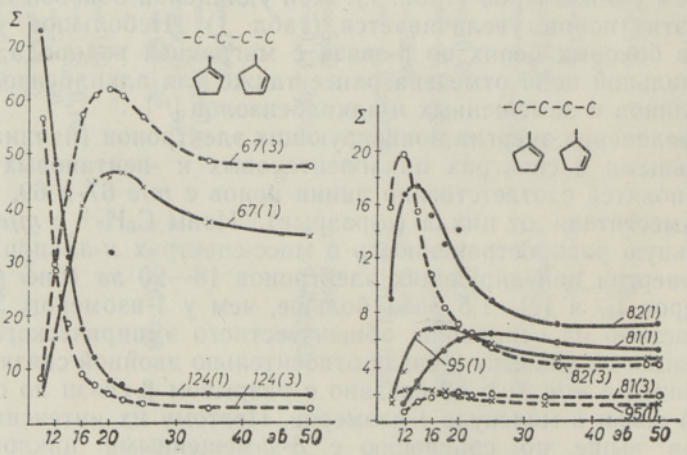

Рис. 4. Зависимость относительных интенсивностей пиков с *m/e* 67, 81, 82, 95 и 124 от энергии ионизирующих электронов в масс-спектрах 1- и 3-*н*-бутил-1-циклопентенов.
———— 1-изомеры (*1*), — — — — — 3-изомеры (*3*).

Приведенные на рис. 4 зависимости интенсивностей токов основных ионов от энергии ионизирующих электронов для 1- и 3-*н*-бутил-1-циклопентенов характерны для высших циклопентенов ($n>9$; n — число ато-

мов углерода в молекуле), причем относительные расположения кривых для 1- и 3-изомеров сохраняются. При повышении энергии электронов в масс-спектрах наблюдаются следующие закономерности: 1) интенсивность пика молекулярного иона уменьшается по экспоненциальному закону; 2) кривые изменения интенсивности пиков для ионов с *m/e* 67 и 82 проходят через максимум при 18—20 *эв* и 10—12 *эв*; 3) интенсивность ионов с *m/e* 81 и 95 увеличивается и достигает плато при 18—20 *эв*.

На основании закономерностей, установленных в масс-спектрах 1- и 3-*н*-пропил ... *н*-октил-1-циклопентенов и *н*-пропил ... *н*-гексилциклопентанов для энергии ионизирующих электронов 50 *эв*, выведены уравнения типа $I_i = a \cdot e^{b \cdot n}$, описывающие изменение интенсивностей пиков осколочных ионов (I_i) в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле ($n = 8-20$). Значения констант a и b с достоверностью 95% приведены в табл. 4.

На основании различных интенсивностей токов ионов можно проводить идентификацию изомеров, что облегчается благодаря группировке осколочных ионов по числу углеродных атомов или изучении характерных групп.

В распределении интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах проявляются различия в процессах фрагментаций между циклопентанами и циклопентенами, а также между 1- и 3-циклопентенами (рис. 5). Максимумы на кривых распределения интенсивностей метилциклопентенов и метилциклопентанов смещены. Начиная с этил- и кончая гексилциклопентенами, у соответствующих циклопентанов максимумы совпадают (при ионах $C_5H_x^+$) и значительные различия имеются в распределении интенсивностей ионов $(C_3H_x)^+$ и $(C_4H_x)^+$. При фрагментации *н*-алкилциклопентенов значительная часть образующихся ионов принадлежит к группам $(C_5H_x)^+ \ldots (C_7H_x)^+$, а у *н*-алкилциклопентанов — к $(C_3H_x)^+ \ldots (C_5H_x)^+$.

Основная часть из суммарного ионного тока 1- и 3-алкил-1-циклопентенов падает на долю осколочных ионов с брутто-формулой $(C_nH_{2n-3})^+$, образующих характерную сумму Σ 67, которая составляет 30—70%, а у

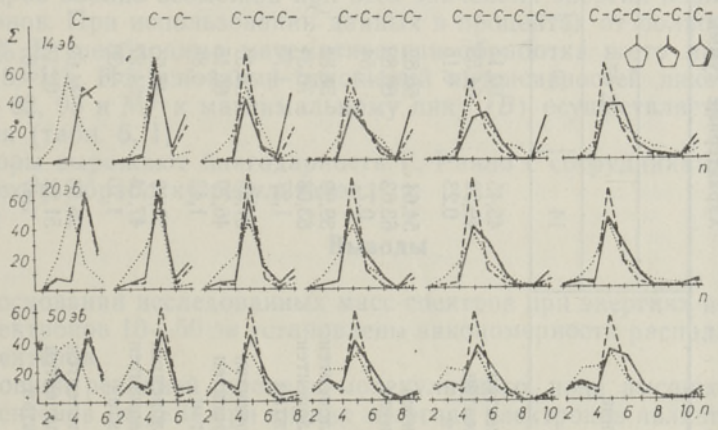

Рис. 5. Распределение интенсивностей в масс-спектрах 1- и 3-*н*-алкилциклопентенов и *н*-алкилциклопентанов C_6—C_{11} по числу атомов углерода в ионах при 14, 20 и 50 *эв*.

——— 1-*н*-алкил-1-циклопентены, — — — 3-*н*-алкил-1-циклопентены, ····· *н*-алкилциклопентаны.

C– ... C–C–C–C–C–C– метил- ... гексилрадикалы.

Таблица 5

Характерные суммы для *н*-алкилциклопентанов и *н*-алкилциклопентенов

Соединение	Энергия ионизирующих электронов, *эв*								
	Σ 67			Σ 68			Σ 41		
	14	20	50	14	20	50	14	20	50
1-Метил-1-циклопентен	45,45	62,16	42,05	43,79	16,70	9,99	3,55	6,03	8,96
3-Метил-1-циклопентен	49,52	64,59	46,62	40,87	17,23	9,59	3,80	6,36	9,33
Метилциклопентан	0,23	0,16	0,66	2,01	1,39	0,88	28,22	31,79	33,66
1-Этил-1-циклопентен	54,64	60,82	46,20	33,21	19,21	10,88	4,73	6,95	9,82
3-Этил-1-циклопентен	63,63	68,89	53,33	25,96	15,77	9,56	3,33	5,12	9,20
Этилциклопентан	0,77	1,54	2,17	26,76	17,09	10,54	29,43	35,61	40,02
1-*н*-Пропил-1-циклопентен	39,99	58,82	45,05	46,24	19,33	11,51	4,66	6,53	10,90
3-*н*-Пропил-1-циклопентен	63,08	70,34	54,55	24,86	13,79	8,79	2,99	4,94	10,19
н-Пропилциклопентан	1,27	1,75	2,43	21,59	17,50	11,30	34,42	38,57	39,70
1-*н*-Бутил-1-циклопентен	37,55	56,31	43,89	50,79	26,80	15,33	5,39	5,62	11,25
3-*н*-Бутил-1-циклопентен	46,79	66,15	50,55	38,92	17,43	10,98	4,35	4,51	10,61
н-Бутилциклопентан	1,43	1,86	3,07	24,77	18,07	11,40	31,78	38,04	40,71
1-*н*-Пентил-1-циклопентен	31,19	47,65	39,17	51,14	29,44	16,55	8,73	7,92	13,00
3-*н*-Пентил-1-циклопентен	47,74	64,27	49,17	33,57	16,16	11,22	5,76	4,71	11,83
н-Пентилциклопентан	1,70	2,30	3,29	26,80	18,84	13,40	32,79	38,24	40,16
1-*н*-Гексил-1-циклопентен	25,53	44,69	36,60	58,23	37,39	18,93	10,28	8,97	14,21
3-*н*-Гексил-1-циклопентен	51,22	62,14	49,16	29,20	19,70	14,18	5,80	5,29	9,52
н-Гексилциклопентан	1,47	2,07	3,75	26,74	21,22	12,24	33,48	39,44	42,14
1-*н*-Гептил-1-циклопентен	24,25	41,66	34,94	59,39	40,18	19,46	10,91	10,49	16,62
1-*н*-Октил-1-циклопентен	20,75	35,99	31,75	51,63	38,88	19,14	11,19	11,37	16,56

Таблица 6

Интенсивность пиков в масс-спектрах 1- и 3-замещенных циклопентенов C_9—C_{11}

	m/e ионов и характерные суммы	Энергия ионизирующих электронов, *эв*					
		14		20		50	
		1-изомер	3-изомер	1-изомер	3-изомер	1-изомер	3-изомер
I	M+	100	16—42	17—11	8—5	15—18	6—6,5
	95	19—24	2—7	15—20	3—5	13—22	3—5
	82	60—90	15—32	30—50	10—20	20—50	10—15
	81	8—14	3—5	9—19	3—5	15—21	4—5
	67	80—95	100	100	100	100	100
II	ΣC_5	16—34	53—60	40—53	60—74	33—41	55—59
	ΣC_6	23—32	19—22	23—30	11—18	20—28	10—16
	$\Sigma 67$	31—39	46—51	42—56	62—66	38—44	49—51
	$\Sigma 68$	51—47	29—39	26—30	16—20	15—22	11—14
	$\frac{\Sigma C_5}{\Sigma C_6}$	0,5—1,5	2,7—2,8	1,2—2,3	4—7	1,2—2,0	3,5—5,5
	$\frac{67}{81}$	6—12	21—36	6—9	28—31	5—7	20—33
	$\frac{82}{81}$	6—15	7—11	2,5—3,5	3,5—5,5	1,5—2,5	2,5—3,5
	M+	12—29	8—18	5—9	3—5	4,5—5	2,8—3,0

Примечание. I — интенсивности в % от максимального пика, II — интенсивности в % от полного ионного тока.

алкилциклопентанов лишь 0,2—3,5%. Напротив Σ 41 (ионы $(C_nH_{2n-1})^+$) у алкилциклопентанов составляет 30—40% от суммарного ионного тока, в то время как у *н*-алкилциклопентенов ее значение достигает 10% лишь при 50 *эв* (табл. 5).

В табл. 6 приведены масс-спектральные показатели изомерных циклопентеновых углеводородов, откуда следует, что идентификация 1- и 3-изомеров вполне возможна при всех значениях энергии ионизирующих электронов. При использовании данных в процентах от полного ионного тока (% Σ) необходима математическая обработка всего масс-спектра (табл. 6, II). На основании отношений интенсивностей пиков ионов с *m/e* 81, 82, 95 и M+ к максимальному пику (*B*) осуществляется идентификация (табл. 6, I).

Авторы выражают благодарность Г. Раяло с сотрудниками за математическую обработку результатов.

Выводы

На основании исследованных масс-спектров при энергиях ионизирующих электронов 10—50 *эв* установлены закономерности распада *н*-алкилциклопентенов.

Основной реакцией распада молекулярного иона высших *н*-алкилциклопентенов ($n_c \geqslant 3$) при низких энергиях электронов является разрыв β-связи относительно цикла с одновременной перегруппировкой водорода, в результате чего образуются ионы с *m/e* 82. При увеличении энергии бомбардирующих электронов перегруппировочные ионы подвергают дальнейшему распаду с преобладающим образованием ионов с *m/e* 67. Характерная линия в масс-спектрах циклопентеновых углеводородов с *m/e* 67 может образоваться при разрыве α-связи к циклу, причем

реакция этого разрыва преобладает в случае короткой алкильной цепи ($n_c<3$) и у 3-изомеров циклопентеновых углеводородов.

Значительное влияние на масс-спектр оказывает длина и положение заместителя. 1-Изомеры, как правило, обладают бóльшей устойчивостью к электронному удару, чем 3-изомеры. Стабильность молекулярного иона уменьшается при удлинении боковой цепи.

На основе данной работы можно предсказать положение и интенсивность характеристических линий в масс-спектрах *н*-алкилциклопентенов C_8—C_{15}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 3 (1974).
2. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 2 (1974).
3. Natalis P., Bull. Soc. chim. Belg., **66**, 26 (1957).
4. Natalis P., Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, **27**, 201 (1958).
5. Natalis P., Bull. Soc. chim. Belg., **69**, 224 (1960).
6. Laune I., Ind. Chim. Belge, **27**, 3, 245 (1962).
7. Mayer K. K., Djerassi C., OMS, **5**, 817 (1971).
8. Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей, М., 1973.
9. Горфинкель М. И., Покровский Л. М., Изв. СО АН СССР, 7 (202), вып. 3, 130 (1972).
10. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Масс-спектрометрия в органической химии, Л., 1972.
11. Stevenson D. P., JACS, **80**, 1571 (1958).
12. Harrison A. C., Honnen L. R., Dauben H. I., Lossing F. P., JACS, **82**, 5593 (1960).
13. Meyerson S., Newitt T. D., Rylander P. N., Adv. in Mass Spectrometry, Pergamon Press, **2**, 313 (1963).
14. Физер А., Физер М., Органическая химия, М., 1969.
15. Kraft M., Spiteller G., OMS, **2**, 865 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/III 1974

A. TALVARI, Silvia RANG, O. EISEN

MONOASENDUSEGA TSÜKLOPENTEENIDE MASSISPEKTRID

1. 1- ja 3-*n*-alküül-1-tsüklopenteenid

Võrreldakse *n*-alküültsüklopentaanide ja *n*-alküültsüklopenteenide massispektreid, mis on võetud, kasutades ioniseerivate elektronide energiat vahemikus 10—50 eV, ning esitatakse *n*-alküültsüklopenteenide fragmentatsiooni tõenäoline skeem.

Kõrgemate alküültsüklopenteenide (propüül ... heptüültsüklopenteenid) põhiline fragmentatsioonireaktsioon ioniseerivate elektronidega madala energia puhul seisneb selles, et tsüklopenteeniringi suhtes katkeb β-C—C-side koos vesiniku ümberasetumisega. Selle tulemusena moodustuvad ioonid massiarvuga 82. Viimased on tähtsateks vaheproduktideks ioonide m/e 67 moodustumisel. Lühike kõrvalahel (metüül, etüül) eraldub vahetult molekulaarsest ioonist.

Kõrvalahela pikkus ja asend mõjutavad dissotsiatiivset ionisatsiooni.

Massispektrites kindlaks tehtud kvantitatiivsete erinevuste põhjal on esitatud skeem, mis võimaldab identifitseerida isomeerseid *n*-alküültsüklopenteene. Tulemuste alusel on võimalik ennustada kõrgemate *n*-alküültsüklopenteenide (kuni C_{15}) massispektreid.

A. TALVARI, Silvia RANG, O. EISEN

MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED CYCLOPENTENES

1. 1- and 3-*n*-alkylcyclopentenes

Mass spectra of *n*-alkylcyclopentanes and *n*-alkylcyclopentenes have been studied at 10—50 eV, and a general fragmentation scheme is given.

The main primary fragmentation reaction of *n*-alkylcyclopentenes (*n*-propyl ... *n*-heptylcyclopentenes) is the cleavage of the β-C—C bond in respect to the cycle, with a

hydrogen rearrangement and formation of ions with m/e 82. These ions are important intermediate products in the formation of principal ions with ions m/e 67 at 50 eV. Short alkyl groups (methyl and ethyl) in the side chain eliminate directly from the molecular ion.

The length and position of the side chain both affect the fragmentation process.

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

The results enable to predict mass spectra of higher (up to C_{15}) *n*-alkylcyclopentenes.