

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

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В МАСС-СПЕКТРАХ *n*-АЛКЕНОВ

Silvia RANG, A.-M. MÜRRISEPP, O. EISEN. MÕNED SEADUSPÄRASUSED n-ALKEENIDE MASSI-SPEKTRITES

Silvia RANG, A.-M. MÜRRISEPP, O. EISEN. SOME REGULARITIES IN THE MASS SPECTRA OF n-ALKENES

В масс-спектрах *n*-алкенов C₈—C₁₄ доминируют пики гомологических рядов алкеновых (перегруппировочных), алкенильных и алкильных ионов типа (C_{*n*}H_{2*n*})⁺; (C_{*n*}H_{2*n*-1})⁺ и (C_{*n*}H_{2*n*+1})⁺ с массовыми числами 42, 56, 70 и т. д. (Σ 42), 41, 55, 69 и т. д. (Σ 41) и 43, 57, 71 и т. д. (Σ 43) [1-3].

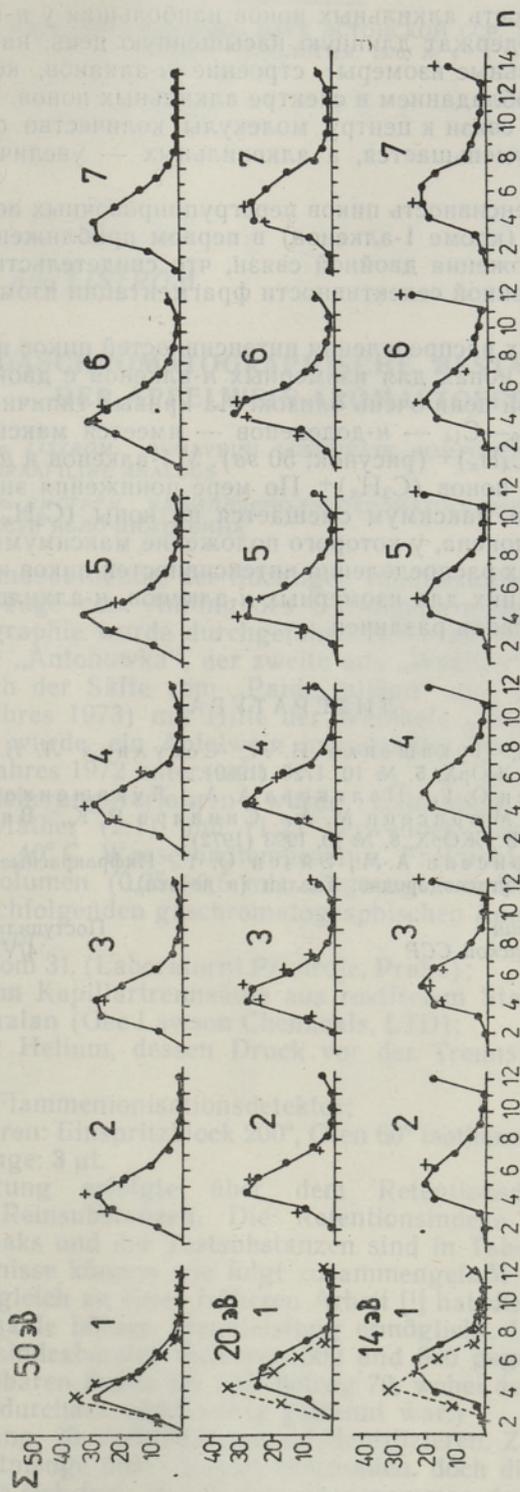
Их относительная распространенность определяется в основном энергией ионизирующих электронов, а в меньшей мере длиной углеродной цепи и положением двойной связи.

При 50 эв в спектрах преобладают пики ионов типа (C_{*n*}H_{2*n*-1})⁺, составляющие около 40% от полного ионного тока. При понижении энергии ионизирующих электронов от 50 до 14 эв количество алкильных и алкенильных ионов уменьшается, а перегруппировочных — возрастает от 20—30 до 40—60%, т. е. примерно в 2 раза (таблица).

Удлинение углеродной цепи благоприятствует возникновению алкильных ионов, причем количество перегруппировочных ионов уменьшается, а алкенильных (в ряду *n*-алкенов C₁₀—C₁₄) — практически не изменяется.

Суммы интенсивностей характеристических пиков в масс-спектрах *n*-деценов, *n*-додеценов и *n*-тетрадеценов

Соединение	50 эв			14 эв		
	Σ 41	Σ 42	Σ 43	Σ 41	Σ 42	Σ 43
1-Децен	33	24	17	34	41	14
2-Децены	34—35	27—28	16—17	25—26	55—56	11—12
3-Децены	40	28—29	13—14	25—27	55—57	10—11
4-, 5-Децены	42	27—29	10	28	52—54	10—11
1-Додецен	36	22	20	32	43	15
2-Додецены	34—35	25	19—20	26	50	15—16
3-Додецены	38—40	24—26	15—17	26	51—52	14—15
4-, 5-, 6-Додецены	38—41	24—26	13—17	26—28	51—53	13—15
1-Тетрадецен	37	19	23	35	35	17
2-Тетрадецены	38	20	20	31—32	38	16
3-Тетрадецены	41	20	17	31	38	15—16
4-, 5-, 6-, 7-Тетрадецены	37—41	16—21	16—19	27—32	34—47	14—18



Распределение интенсивностей пиков ионов по числу атомов углерода в масс-спектрах *n*-1-, *n*-2-, *n*-3-, *n*-4-, *n*-5- и *n*-6-додеканов (1—6) и 7-тетрадеканов (7) при 14, 20 и 50 эв. 1-додекан и *cis*-изомеры (●); *trans*-изомеры (×); 7-додекан (×—×).

Распространенность алкильных ионов наибольшая у *n*-1-алкенов, молекулы которых содержат длинную насыщенную цепь, напоминая этим (больше, чем остальные изомеры) строение *n*-алканов, которые также распадаются с преобладанием в спектре алкильных ионов. По мере передвижения двойной связи к центру молекулы количество образующихся алкильных ионов уменьшается, а алкенильных — увеличивается (таблица).

Суммарная интенсивность пиков перегруппировочных ионов для позиционных изомеров (кроме 1-алкенов) в первом приближении одинакова независимо от положения двойной связи, что свидетельствует об отсутствии резко выраженной селективности фрагментации изомерных *n*-алкенов.

Характер кривых распределения интенсивностей пиков ионов по числу атомов углерода в ионах для изомерных *n*-алкенов с двойной связью в середине углеродной цепи очень близок. На кривых типичных представителей *n*-алкенов C_{10} — C_{14} — *n*-додеценов — имеется максимум, соответствующий ионам $(C_4H_x)^+$ (рисунок; 50 эв). У 1-алкенов и *n*-алканов максимум находится у ионов $(C_3H_x)^+$. По мере понижения энергии ионизирующих электронов максимум смещается на ионы $(C_5H_x)^+$ и $(C_6H_x)^+$, за исключением 4-нонена, у которого положение максимума не меняется.

Характер кривых распределения интенсивностей пиков ионов по числу атомов углерода в них для изомерных *n*-алкенов, *n*-алкилциклопентанов и *n*-алкилциклогексанов различен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полякова А. А., Лукашенко И. М., Сосулина Л. Н., Ранг С. А., Эйзен О. Г., ЖОрХ, 5, № 10, 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, № 10, 1993 (1972).
3. Ранг С. А., Мюрисепп А.-М., Эйзен О. Г., Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов, Таллин (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/VII 1975