

УДК 543.51 : 547.21 : 547.538 : 547.31

МАСС-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий и А. А. Петров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1671
II. Парафиновые углеводороды	1673
III. Нафтеновые углеводороды	1677
IV. Моноолефиновые углеводороды	1679
V. Ненасыщенные углеводороды C_nH_{2n-2}	1683
1. 2,3- и 3,4-Диеновые углеводороды	1683
2. Сопряженные диены	1686
VI. Ненасыщенные углеводороды C_nH_{2n-4}	1686
VII. Углеводороды общей формулы C_nH_{2n-6}	1690
1. 1,5-Несопряженные диины	1691
2. 2,4-Сопряженные диины	1692
3. Алкенилвинилацетилены	1692
4. Алкилбензолы	1694

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о структуре молекул органических соединений в значительной мере связаны с изучением их физических свойств: спектров поглощения во всех областях от ультрафиолетовой до микроволновой, дипольных моментов, атомной и электронной поляризации и др. За последние два десятилетия успешно развивается новая область исследования органических соединений — молекулярная масс-спектрометрия, рассматривающая взаимодействие молекул с электронами. Совокупность относительных вероятностей образования различных ионов, возникающих при бомбардировке молекулы медленными (20—70 eV) электронами, характеризует ее стабильность и, что особенно важно для химика-органика, ее структуру, так как возможный разрыв тех или иных связей зависит прежде всего от распределения электронной плотности.

Образование масс-спектров обычно рассматривается с позиций принципа Франка — Кондона¹, согласно которому первым актом при любом неупругом соударении электрона с молекулой является ее электронное возбуждение, происходящее за время электронного перехода при неизменном расстоянии между ядрами. При неупругом столкновении ионизирующего электрона с молекулой отрывается один из валентных электронов и образуется молекулярный ион, отвечающий молекулярному весу и эмпирической формуле соединения. В ионном источнике масс-спектрометра электроны, воздействующие на молекулу, обладают обычно энергией в несколько десятков электронвольт, поэтому при бомбардировке многоатомных молекул, наряду с ионизацией, происходит распад молекулярных ионов с разрывом связей C—C и C—H и образованием осколочных ионов, которые, в свою очередь, также могут распадаться. Совокупность этих процессов обуславливает сложность и многолинейчатость масс-спектров многоатомных молекул.

Устойчивость органических молекул к электронному удару характеризуется вероятностью разложения молекулярных ионов² W_z и определяется соотношением количества молекулярного ($I_{\text{мол}}$) и осколочных ($\Sigma I_{\text{оск}}$) ионов: $W_z = \Sigma I_{\text{оск}} / (I_{\text{мол}} + \Sigma I_{\text{оск}})$. Величина $W_m = (1 - W_z)$ определяет устойчивость молекулы к электронному удару.

Это соотношение, в свою очередь, отражает скорость разложения молекулярного иона; поскольку промежуток времени между образованием ионов и их регистрацией обычно составляет 10^{-5} сек., то отсутствие в масс-спектре пиков молекулярных ионов свидетельствует о малой продолжительности их жизни. Скорость разложения молекулярного иона есть функция энергии, полученной ионом при его образовании; при снижении энергии ионизирующих электронов до величины, близкой к потенциалу ионизации молекулы, количество молекулярных ионов по отношению к осколочным возрастает.

Ионизируемость молекул и радикалов, образующихся при разрыве химических связей, характеризуется так называемой полной ионизацией, представляющей собой количество ионов, образуемых единицей количества вещества³. Она определяется суммой интенсивностей всех пиков в спектре, умноженной на коэффициент чувствительности максимального пика; последний выражается в единицах ионного тока, отнесенного к единице давления.

Наряду с ионами, образующимися при простом разрыве связей, в масс-спектрах почти всех молекул, содержащих более двух углеродных атомов, присутствуют ионы, возникновение которых связано с перегруппировкой атомов в момент диссоциации. Особенно часто наблюдаются перегруппировки с миграцией атома водорода⁴. Энергия активации процессов перегруппировки в ионах невелика и соизмерима с энергией активации перегруппировок в нейтральных молекулах, следовательно, перегруппировки в молекулярном ионе протекают сравнительно легко⁵. В случае углеводородов разница в энергиях активации различных перегруппировок очень мала, поэтому конкурирующие реакции приводят к образованию разнообразных осколков.

Несмотря на то, что число углеродных и водородных атомов в ионе легко может быть установлено, вопрос о том, какой из водородных атомов перешел в данный осколок, может быть решен только путем исследования масс-спектров изотопически «меченых» соединений^{6,7}. Сведения о структуре ионизированных осколков могут быть получены также на основании измерения энергетики протекающих реакций и исследования метастабильных переходов.

Все ионы, образующиеся в первичном акте взаимодействия электронов с молекулой*, могут быть подразделены на три группы: стабильные — с энергией возбуждения, недостаточной для их разложения до регистрации; нестабильные — с энергией, достаточной для разложения их до того, как они покинут камеру, и метастабильные — с промежуточной по величине энергией⁸. Последние, распадаясь после ускорения (но до отклонения магнитным полем), обычно фокусируются с возникновением так называемых «ложных» пиков, отвечающих ионам с «нецелочисленной» массой. Зависимость между кажущейся массой метастабильного иона m^* , массой исходного иона до диссоциации m_0 и массой осколочного иона m выражается как $m^* = m^2/m_0$. Метастабильные ионы

* К первичным процессам относится также процесс захвата электрона и образование отрицательных ионов. Однако, поскольку для углеводородов эти процессы являются нетипичными, мы на них не останавливаемся.

являются «свидетелями» той или иной стадии процесса распада и с их помощью можно решить вопрос о вероятных направлениях диссоциативной ионизации.

На распределение интенсивностей в масс-спектрах, среди других факторов влияет температура. Повышение температуры газа увеличивает колебательную энергию молекул и тем самым изменяет вероятность образования различных ионов в масс-спектре исследуемого вещества. Наиболее надежные исследования температурной зависимости масс-спектров⁹⁻¹² позволяют сделать вывод о различном изменении интенсивностей пиков различных ионов. Интенсивность пика молекулярного иона всегда падает с ростом температуры; пики осколочных ионов могут либо расти, либо уменьшаться, или проходить через максимум; интенсивность пиков ионов, характеризующих конечные продукты диссоциативной ионизации, растет с повышением температуры. Величина полной ионизации мало зависит или вовсе не зависит от изменения температуры.

Многообразие явлений, происходящих при взаимодействии сложных молекул с электронами, не ограничивается перечисленными выше. Мы считали целесообразным обсуждение лишь тех явлений и характеристик, которые в наибольшей степени отражают специфику процессов диссоциативной ионизации.

При рассмотрении современного состояния теории молекулярной масс-спектрометрии с позиции химика-органика приходится учитывать, что в настоящее время ни одно из существующих воззрений не позволяет количественно предсказать распределение интенсивностей в масс-спектре сложного органического соединения известной формулы. Поэтому, наряду с работами в области создания количественной теории образования масс-спектров на базе исследования первичных и вторичных актов процесса ионизации сложных молекул, необходимы исследования по установлению корреляций между структурой органических соединений и их масс-спектрами. Изучение закономерностей в масс-спектрах органических соединений, связи между строением и распределением интенсивностей приближает нас к решению проблемы определения структуры по данным масс-спектрометрического анализа. Установление различного рода эмпирических правил создает базу для развития методов идентификации, качественного и количественного анализа.

Методы молекулярной масс-спектрометрии находят широкое применение для исследования различных классов органических соединений, но наиболее широкое аналитическое использование они нашли в области углеводов. Однако, несмотря на большое число опубликованных работ, до настоящего времени отсутствовало систематическое обобщение закономерностей в масс-спектрах углеводов различной степени ненасыщенности. В данной статье мы пытаемся в некоторой мере восполнить этот пробел.

II. ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах парафиновых углеводов отвечают ионам с нечетным массовым числом¹³ и четным числом электронов $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_4H_9^+$ и т. п. Отсутствие в молекулах парафинов группировок, устойчивых к электронному удару или вызывающих значительное ослабление определенных ординарных связей, затрудняет установление корреляций; преимущественное направление распада выявляется обычно лишь при наличии в молекуле разветвлений.

Блум, Моллер и сотрудники¹⁴, а также Моллер, Вильямсон и другие¹⁵ исследовали масс-спектры изомеров октана и нонана и распространили полученные ими закономерности на все парафиновые углеводороды. Они показали, что наиболее вероятны процессы образования осколочных ионов $C_3H_7^+$ и $C_4H_9^+$. Молекулы с этильными, пропильными и изопропильными радикалами легко отщепляют их: возникает ион, соответствующий массе оставшейся части молекулы. Углеводороды с концевым третичным бутильным радикалом в большинстве случаев дают сходные спектры, причем максимальный пик соответствует иону $C_4H_9^+$.

Конфигурация углеродных атомов в углеводородных ионах во многих случаях может быть определена на основании рассмотрения энергетики процесса¹⁶, без использования меченых соединений. Исследование потенциалов появления * ионов $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$ и $C_5H_{11}^+$ в масс-спектрах нормальных парафиновых углеводородов¹⁷ C_5H_{12} и C_8H_{18} показало, что пропильные, бутильные и амильные ионы имеют вторичную структуру, тогда как образующиеся наряду с ними свободные радикалы обычно имеют первичную структуру и лишь иногда вторичную. Устойчивость иона $C_3H_7^+$, в значительных количествах встречающегося в масс-спектрах всех парафиновых углеводородов, по-видимому, связана с его циклопропенильной структурой, т. е. с наличием протонированного циклопропанового кольца¹⁸. Этот вывод получил дополнительное обоснование в работе Стивенсона⁷, который установил, что в масс-спектрах пропана-1-С¹³ и пропана-2-С¹³ относительные интенсивности пиков осколочных ионов $C_1H_x^+$ и $C_2H_x^+$ одинаковы, что указывает на равноценность углеродных атомов в молекулярном ионе $C_3H_8^+$, из которого образуются эти осколки. Арч¹⁹ также показал, что при ионизации электронным ударом происходит изменение симметрии нейтральной молекулы.

Из 80 масс-спектров алициклических углеводородов C_2-C_{12} , приведенных в каталоге Американского нефтяного института²⁰, только в двух случаях (для этана и 3,4-диметилгексана) наблюдалось образование более интенсивных пиков осколочных ионов с нечетным числом электронов $C_3H_4^+$ и $C_4H_8^+$. Интенсивные пики ионов $C_nH_{2n}^+$, образование которых было связано с отщеплением радикалов с третичными атомами углерода и миграцией водорода, наблюдались также в масс-спектрах некоторых додеканов²¹.

Образование перегруппировочных ионов в общем не типично для парафиновых углеводородов, однако в некоторых случаях, например при диссоциативной ионизации неогексана, образование ионов $C_3H_7^+$ должно включать разрыв двух С—С связей и миграцию водородного атома. Эти же соображения справедливы и для иона $C_2H_5^+$ в спектре изобутана $(CH_3)_3CH$ ²². Анализ масс-спектров дейтерированных углеводородов также свидетельствует о наличии процессов миграции. Так, например, в масс-спектре 1,1,1-тридейтерозтана¹⁷ присутствуют ионы $(CH_2D)^+$ и $(CHD_2)^+$.

Для объяснения специфичности распада сложных молекул, в том числе молекул углеводородов, было предложено несколько гипотез. По-

* Адиабатический потенциал ионизации молекулы или атома теоретически определяется как энергия, необходимая для удаления электрона от нейтральной частицы в основном состоянии, с образованием молекулярного или атомного иона также в основном состоянии. Потенциал ионизации, определяемый методом электронного удара, в большинстве случаев представляет собой так называемый вертикальный потенциал, который больше адиабатического на величину энергии колебательного возбуждения иона, вследствие различия равновесных расстояний между ядрами в молекуле и молекулярном ионе. Термин «потенциал появления» применим к тем случаям образования ионов, когда наряду с ионизацией наблюдается и диссоциация; потенциал появления отвечает минимальной энергии возникновения осколочных ионов.

пытка решения этой проблемы на основании представления о различной электронной плотности отдельных связей²³ привела к противоречию с экспериментально наблюдаемым распределением интенсивностей, особенно для ионов C_3 и C_4 из молекул с длинными цепями^{24, 25}. Не были получены положительные результаты и при использовании для расчета масс-спектров энергий связей в исходной молекуле: не удавалось объяснить появление очень больших пиков, отвечающих ионам с малым числом углеродных атомов^{26, 27}.

Квазиравновесная теория масс-спектров^{28, 29} позволяет вычислить распределение интенсивностей в масс-спектре парафиновых углеводородов, содержащих не более 5 углеродных атомов. Удовлетворительные результаты были получены при расчете масс-спектров низкомолекулярных эфиров, спиртов и др.³⁰⁻³⁴. При исследовании больших молекул наблюдалось несоответствие между теорией и экспериментом, особенно в области низких энергий ионизирующих электронов, когда большая часть осколков образуется при прямой диссоциации электронным ударом. Для выяснения факторов, вызывающих аномальный, с точки зрения статистической теории, распад молекул при электронном ударе, использовались в качестве модели нормальные парафиновые углеводороды $C_n H_{2n+2}$ от C_6 до C_{30} ³⁵. Обработка их масс-спектров показала, что выход тяжелых ионов (с числом атомов углерода в ионе $m \geq 15$) не зависит от m и n , а определяется только $(n-m)$, т. е. размером нейтрального осколка. Для малых m (3—15) выход ионов зависит как от n , так и от m .

Рассмотрение масс-спектра меченого парафинового углеводорода $CD_3-(CH_2)_{24}-CD_3$ привело Рихаге и сотрудников³⁵ к выводу об образовании осколочных ионов из средней части насыщенной цепи, так как осколочные ионы C_2-C_5 не содержали дейтерия. Теоретическое исследование диссоциации молекулярных ионов n -парафиновых углеводородов показало³⁷, что осколочные ионы образуются в результате конкурирующих последовательных актов распада, причем каждый ион распадается таким образом, что не образуется заряженных осколков с числом углеродных атомов меньше половины исходного.

Гурьев, Тихомиров и Туницкий^{38, 39}, основываясь на изучении масс-спектра n -нонана-5- C^{13} , высказали предположение, что осколочные ионы образуются в результате «выпадения» заряженной части молекулы в области удара электрона, причем разрыв связей $C-C$ происходит на равных расстояниях от точки удара. В каждой точке столкновения проявляется полный набор вероятностей масс-спектров бесконечно большой молекулы (независимо от истинного размера), причем если разрыв одной из связей должен произойти «за пределами» молекулы, то рвется лишь одна связь и образуется осколок меньшего размера. Потапов, Васильев и Туницкий^{40, 41}, изучая кривые вероятностей появления различных ионов, позволяющие судить о механизмах их образования, показали, что образование ионов $C_n H_{2n+1}^+$ из n -октана и n -нонана, происходит при простом разрыве одной $C-C$ -связи на ион и радикал. Образование ионов, сопровождающееся возникновением большого числа нейтральных осколков, энергетически менее выгодно. Рассмотрение механизма образования ионов $C_n H_{2n}^+$, в частности ионов $C_3 H_6^+$, привело к заключению об одновременном разрыве двух $C-C$ -связей и соединении концевых частей углеводородной цепи в одновременном акте. Сопоставление масс-спектров, полученных при электронных и ионных столкновениях⁴², привело к выводу о том, что диссоциация ионов происходит через некоторое время после момента возбуждения, а относи-

тельные вероятности распада незначительно зависят от массы и типа нейтральной частицы, с которой происходит соударение⁴³.

Для выяснения роли различных механизмов образования наиболее распространенных ионов $C_3H_7^+$ и $C_4H_9^+$ в масс-спектрах длинноцепочечных парафиновых углеводородов Бейнон и сотрудники⁴⁴ исследовали *n*-эйкозан-4-С¹³ и *n*-гептадекан-1-С¹³ и рассмотрели степень обогащения осколочных ионов тяжелым углеродом. Учитывались следующие гипотетические пути образования ионов: 1) простой разрыв одной углерод-углеродной связи в молекулярном ионе с образованием иона и нейтрального осколка; 2) перегруппировка молекулярного иона в протонированную кольцевую структуру; 3) полное «разрыхление» углеродного скелета до образования осколков; 4) вырывание любого данного числа соседних углеродных атомов из (линейного) молекулярного иона; 5) распад молекулярного иона при простом разрыве углерод-углеродной связи с последующей перегруппировкой осколочного иона в кольцевую структуру и дальнейшей фрагментацией по схеме (2); 6) простой разрыв связи с последующим отрывом осколков C_2H_4 .

Справедливость высказанных гипотез проверяли сопоставлением вычисленной и экспериментальной кривых, выражающих соотношение немеченых и меченых осколочных ионов с различным числом углеродных атомов. Полученные результаты показали, что ионы с малым числом углеродных атомов чаще всего не образуются при простом разрыве углеродной цепи. С другой стороны, для более высоких масс характерен разрыв одной С—С-связи. Дальнейший распад происходит в основном с последовательным отрывом ионов C_2 . Предположение об образовании кольцевой структуры непосредственно из молекулярного иона не соответствует экспериментальным данным, полученным для тяжелых осколков. Наилучшее совпадение между экспериментальной и вычисленной кривой наблюдалось для механизма (5). При этом предполагалось, учитывая стерические факторы, что циклы обычно содержат 5 или 6 углеродных атомов.

Специфичность диссоциативной ионизации парафиновых углеводородов с нормальной или не слишком разветвленной цепью находит свое отражение в характере кривой распределения: максимум соответствует ионам $C_3H_7^+$, которые образуются с наибольшей вероятностью независимо от длины цепи парафиновых углеводородов (рис. 1). При появлении в цепи четвертичных углеродных атомов появляется второй максимум. Так, при исследовании масс-спектров изомерных тетрадеканов^{45, 46} с различным положением боковой метильной группы было установлено, что вторые максимумы появляются благодаря разрыву связи у третичного атома углерода.

Глубина распада молекулы парафинового углеводорода при взаимодействии ее с ионизирующими электронами зависит от разветвленности углеродного скелета: Блум, Моллер и сотрудники¹⁴, проанализировав спектры 18 изомеров октана, установили, что наиболее интенсивный пик молекулярных ионов наблюдается в масс-спектре изомера нормального строения. Аналогичная картина наблюдалась при рассмотрении спектров тетрадеканов^{45, 46} и гексадеканов⁴⁷. С увеличением молекулярного веса интенсивность пика молекулярных ионов падает, причем для разветвленных парафиновых углеводородов этот процесс идет значительно быстрее, чем для изомеров нормального строения. Для углеводородов C_6 — C_{12} интенсивности пиков молекулярных ионов, за некоторым исключением составляют 3—6% от максимального. Дальнейшее увеличение молекулярного веса приводит практически к полному исчезновению пиков молекулярных ионов в спектрах парафиновых угле-

водородов разветвленного строения⁴⁸. Гурьев⁴⁹ рассмотрел масс-спектры и *n*-парафиновых углеводородов и показал, что зависимость доли молекулярных ионов от размеров молекулы хорошо описывается экспонентой. Полякова, Хмельницкий и Медведев⁵⁰ исследовали масс-спектры *n*-парафиновых углеводородов, снятые на различных приборах. Было установлено, что коэффициенты чувствительности пиков молеку-

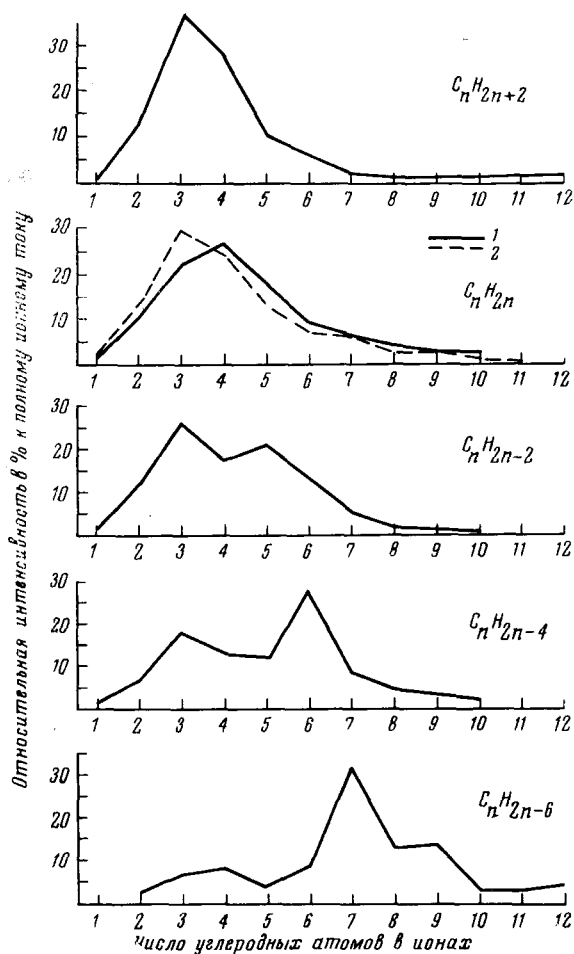


Рис. 1. Кривые распределения интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах для различных групп углеводородов: 1 — нафтеновые, 2 — моноолефиновые

лярных ионов во всех случаях являются функцией молекулярного веса. Однако характер этой зависимости, описываемой интерполяционной формулой, несколько изменяется при переходе от одного прибора к другому.

III. НАФТЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Процесс диссоциативной ионизации нафтеновых углеводородов во многом аналогичен процессам, наблюдавшимся при взаимодействии с электронами молекулы парафиновых углеводородов.

Нафтеновые углеводороды в отличие от парафиновых, обладают интенсивными пиками молекулярных ионов; для изомеров C_6 — C_{11} сред-

нее значение интенсивности молекулярных пиков равно 18,5% от максимального. Стабильность к электронному удару нафтеновых углеводородов выше парафиновых и меняется не так резко с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Однако углеводороды, объединяемые эмпирической формулой C_nH_{2n} , обладают различной стабильностью к электронному удару. На рис. 2 приведены величины интенсивностей пиков молекулярных ионов по отношению к полному ионному току в масс-спектрах моноолефиновых и нафтеновых углеводородов с пятичленным

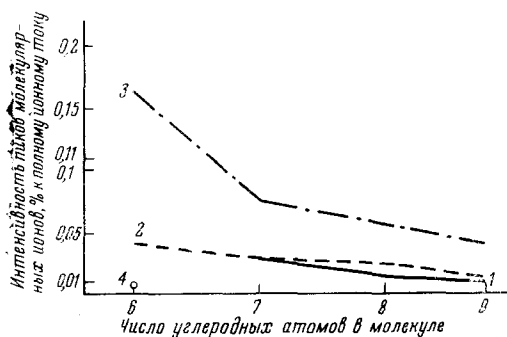


Рис. 2. Устойчивость молекулярных ионов $C_nH_{2n}^+$ к электронному удару: 1 — моноолефины, 2 — пятичленные нафтены, 3 — шестичленные нафтены, 4 — этилциклобутан

и шестичленным кольцом. Глубина распада моноолефиновых и циклопентановых углеводородов характеризуется весьма близкими значениями (кривые 1 и 2), тогда как данные по стабильности циклогексановых углеводородов (кривая 3) свидетельствуют об их значительно большей устойчивости по отношению к электронному удару.

Можно установить некоторые качественные зависимости между строением исходной молекулы и интенсивностью пиков молекулярных ионов в масс-спектрах нефтяных углеводородов: 1) молекулярные пики углеводородов с пятичленным кольцом, как правило, менее интенсивны, чем соответствующие пики нафтенов с шестичленным циклом; 2) гемзамещенные углеводороды обладают наименьшими молекулярными пиками; 3) углеводороды с разветвленным радикалом, присоединенным к кольцу за некоторыми исключениями, обладают меньшим молекулярным пиком, чем углеводороды с неразветвленным радикалом с тем же числом углеродных атомов.

Диссоциативная ионизация нафтеновых углеводородов характеризуется значительно большей (по сравнению с парафиновыми углеводородами) вероятностью процессов миграции атома водорода. В результате возникают так называемые «псевдомолекулярные» осколочные ионы, обладающие той же массой, что и истинные молекулярные ионы более низкомолекулярного гомолога.

Исследование масс-спектров пятичленных нафтеновых углеводородов, проведенное Стивенсом⁵¹, показало, что под действием электронного удара происходит перегруппировка возбужденного молекулярного иона в соответствующий ион олефина, который претерпевает дальнейшую диссоциацию. Так, например, при диссоциации метилциклопентана, меченного C^{13} , непосредственно метильная группа не отрывается, а протекает ряд последовательных реакций разложения, приводящих к образованию метильных и других более тяжелых осколочных ионов. Энергетические расчеты также свидетельствуют о том, что ионы $C_5H_9^+$, образующиеся при распаде циклопентановых углеводородов, соответствуют олефиновым с некоторым избытком энергии возбуждения⁵². При анализе масс-спектров меченых циклогексана, метилциклогексана, этилциклопентана и метилциклопентана⁵³ было установлено, что для метилциклопентана атом C^{13} с равной вероятностью может принадлежать ионам $C_5H_9^+$ и CH_3^+ ; следовательно, при ионизации происходит разрыв кольца у заместителя с последующей диссоциацией открытой цепи.

В метилциклогексане отрыв группы CH_3 происходит только в боковой цепи. Отрыв группы CH_3 и C_2H_5 от молекулярных ионов этилциклопентана и метилциклопентана происходит из боковой цепи только частично. Отрыв группы C_2H_4 происходит главным образом из кольца (в случае метилциклогексана и метилциклопентана) и исключительно из кольца (в случае этилциклопентана). Значения теплот образования ионов $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ из циклогексана и метилциклогексана с несомненностью доказывают, что при диссоциативной ионизации углеводородов этого типа образуется ион, имеющий циклическую, а не олефиновую структуру, как это было в случае циклопентановых углеводородов. Наблюдаемые различия в поведении циклопентановых и циклогексановых углеводородов при электронном ударе согласуются со стереохимией алициклических соединений⁵⁴. Присутствие в масс-спектре циклобутана ионов CH_3^+ также указывает на возможность изомеризации молекулярного иона в структуру типа $(\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)^+$ ⁵⁵, ее образование связано с расщеплением цикла и миграцией атома водорода к одному из конечных углеродных атомов. Вероятность этого процесса подтверждается исследованием дейтерированного циклобутана. Изомеризация молекулярного иона нафтеновых углеводородов конкурирует с процессом разрыва двух связей в нафтеновом кольце и образованием стабильного радикала или молекулы, а возможно и с процессом отрыва радикала, присоединенного к кольцу. Вероятность этих процессов зависит от структуры кольца и характера заместителя⁵⁶⁻⁵⁸.

Влияние стереоизомерии^{59, 60} на распределение интенсивностей в масс-спектрах было обнаружено при исследовании 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов. Спектры *цис*- и *транс*-изомеров существенно различались по количеству ионов $(M^*-15)^+$. Так, вероятность отрыва метильной группы от 1,2-диметилциклогексана была на 35% больше для *транс*-изомеров; от 1,3-диметилциклогексана — на 20% больше для *цис*-изомера; от 1,4-диметилциклогексана — на 7% больше для *транс*-изомера.

Особенности молекулярной структуры нафтеновых углеводородов находят также свое отражение в кривых распределения интенсивностей ионов по числу углеродных атомов⁶¹. При диссоциативной ионизации пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов образуется примерно равное количество ионов C_3H_x^+ и C_4H_x^+ , но существенно разное количество ионов C_5H_x^+ . Циклопентановые углеводороды образуют их в 2—2,4 раза больше по сравнению с циклогексановыми.

IV. МОНООЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Интерпретация масс-спектров моноолефиновых углеводородов весьма сложна. Если вероятность распада парафиновых углеводородов определяется в основном величиной молекулы и характером разветвления, то на направление диссоциативной ионизации моноолефиновых углеводородов влияет положение двойной связи и взаимодействие ее с нуклеофильными метильными группами.

Повышенная стабильность по отношению к электронному удару молекул моноолефиновых углеводородов в сравнении с парафиновыми приводит к тому, что в масс-спектрах моноолефинов молекулярным

* M — здесь и далее — масса молекулярного иона.

ионам соответствуют достаточно интенсивные пики. Их величины (для углеводов $C_6—C_{12}$), как правило, колеблются между 20 и 30% от максимального пика и иногда даже превышают 40%; лишь небольшое число изомеров имеет пики молекулярных ионов интенсивностью меньше 10% от максимального.

Наиболее интенсивные пики осколочных ионов в спектре моноолефиновых углеводов образуются, как правило, при разрыве β -связи по отношению к двойной. Вероятность этого процесса возрастает при наличии одной или двух метильных групп у атома углерода в α -положении к двойной связи и миграции атома водорода. С этим процессом конкурирует разрыв α -связи (по отношению к двойной), часто сопровождающийся миграцией атома водорода. Двойная связь, находящаяся ближе к центру молекулы, в большей степени подвержена распаду⁶². Однако и в данном случае наблюдается также и распад по β -связи, т. е. возможны оба направления, и преимущественное протекание одного из них определяется наличием (и положением) или отсутствием разветвления.

При диссоциативной ионизации моноолефинов большое значение приобретает миграция водорода, в результате которой образуются «псевдомолекулярные» ионы, идентичные молекулярным ионам низших членов гомологического ряда.

Типично также образование ионов $(M - 15)^+$, особенно в тех случаях, когда метильная группа расположена в β -положении к кратной связи. Так, в спектре 4-метилпентена-2 этот процесс приводит к образованию интенсивного пика $C_5H_9^+$ (91,3% от максимального). Вероятность отрыва метильного радикала увеличивается при наличии нескольких метильных групп в β -положении к двойной связи.

Интенсивность пиков ионов, связанных с разрывом β -связи, зависит в значительной степени от структуры алкильного радикала и может быть в некоторых случаях оценена количественно. Результаты расчетов, представленные на графике (рис. 3), показывают, что вероятность образования ионов с массой 57 возрастает примерно в 6 раз при переходе от нормального к третичному бутильному радикалу. Если бутильный радикал находится в α -положении к двойной связи интенсивность пика ионов с $M - 57$ резко уменьшается. Однако, как и в случае разрыва β -связи, наибольшей интенсивностью обладает пик ионов, соответствующих заряженному радикалу с третичным углеродным атомом.

Для углеводов, содержащих пропильную и изопропильную группы, устанавливаются (правда, менее четко) такие же закономерности. Максимальные пики, соответствующие отрыву и образованию иона $C_3H_7^+$, связаны со структурой, содержащей этот ион в β -положении к двойной связи. Зависимость интенсивности ионов с $M - 43$ от структуры пропильного радикала и его положения по отношению к двойной связи иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 3. В рассмотрение не включены 1-алкены нормального строения, образующие осколки «парафинового типа» в значительном количестве и, в частности, осколки, соответствующие ионам с массой 43.

Селективность диссоциативной ионизации моноолефиновых углеводов находит свое отражение не только в преимущественном образовании ионов $C_nH_{2n-1}^+$, но и в распределении интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах. Характер кривых распределения связан с различием в молекулярном строении изомеров и зависит от положения двойной связи и структуры углеродного скелета⁶³. Алкены с нормальным строением углеродной

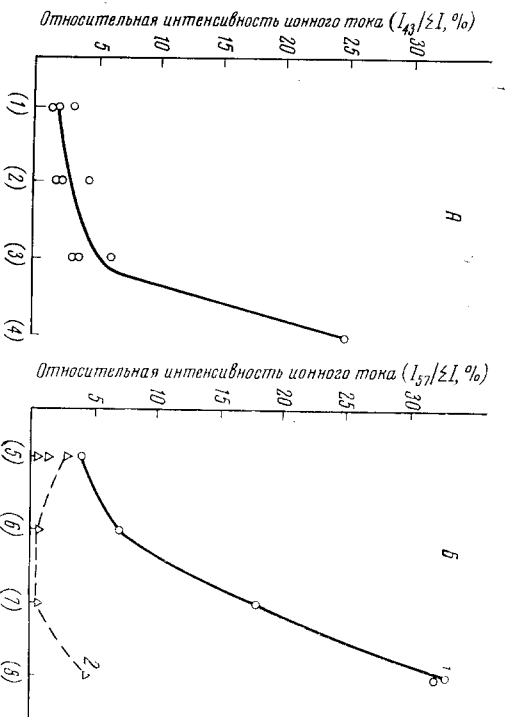


Рис. 3. Влияние структуры и положения алкильного радикала на интенсивность образования ионов с массой 43 (A) и 57 (B); 1 — разрыв β -связи, 2 — разрыв α -связи

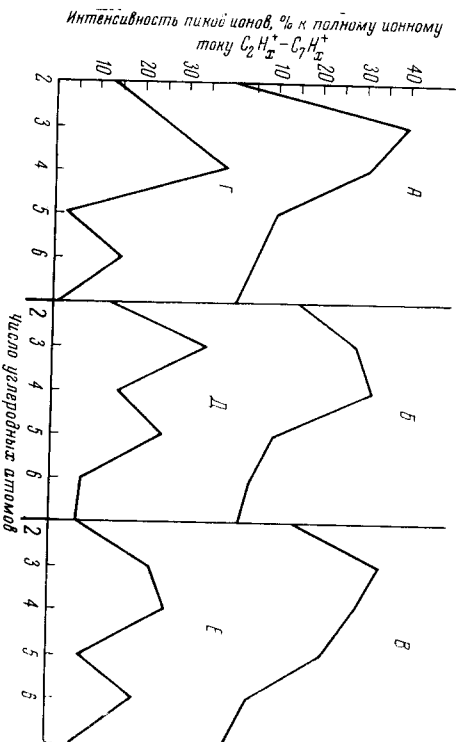
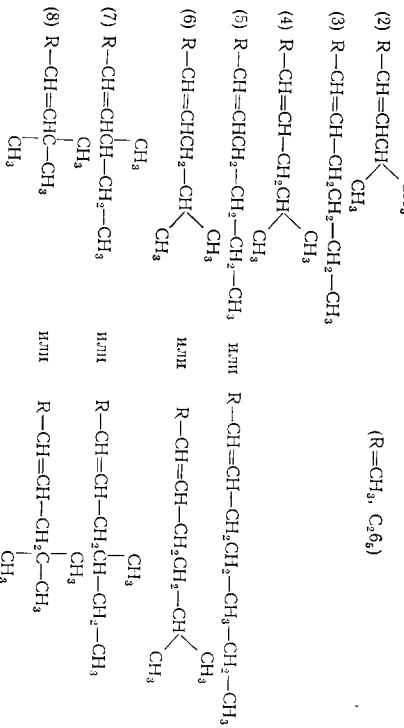


Рис. 4. Распределение интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах для различных типов моноолефиновых углеводородов

цепи (рис. 4) имеют на кривой распределения один максимум, соответствующий ионам $C_3H_x^+$ для 1-и 3-алкенов и ионам $C_4H_x^+$ для 2-и 4-алкенов. По мере увеличения степени разветвления углеродного скелета форма кривой распределения изменяется: для моно- и диалкилзамещенных 1-алкенов характерно образование примерно равных количеств ионов $C_3H_x^+$, $C_4H_x^+$ и $C_5H_x^+$ (рис. 4, В). На кривых распределения для триметил-1-алкенов, кроме максимума для ионов $C_4H_x^+$, появляется второй, соответствующий ионам $C_6H_x^+$. Для монометил-2-(3)-алкенов характерны два максимума: $C_3H_x^+$ и $C_5H_x^+$. Для диметил- и триметил-2-алкенов максимумы соответствуют ионам $C_4H_x^+$ и $C_6H_x^+$.

Долгое время принято было считать, что геометрическая изомерия моноолефиновых углеводородов не влияет на характер масс-спектра^{64, 65}. Более поздние работы показали возможность идентификации *цис*- и *транс*-бутиленов⁶⁶. При исследовании геометрических изомеров было установлено, что по мере уменьшения энергии ионизирующих электронов различие в масс-спектрах изомеров становится более заметным⁶⁷, так как вблизи порога ионизации избыточная внутренняя энергия, которой обладают *цис*-изомеры по сравнению с *транс*-формами, облегчает диссоциацию. Это обстоятельство подтверждается значениями потенциалов ионизации, которые для *транс*-изомеров ниже, чем для *цис*-изомеров⁶⁸. Аналогичные выводы следуют и из работы Натали⁶⁹, который показал, что при электронной бомбардировке моноолефинов типа $R-CH=CHR'$, где R и R' — метильный, этильный, вторичный пропильный и трет-бутильный радикалы, отношение интенсивностей пиков молекулярных ионов *транс*- и *цис*-изомеров по мере увеличения радикала возрастает. Наблюдаемый эффект связан с освобождением при ионизации *цис*-изомера с большим алкильным радикалом избыточной энергии, что способствует более быстрому распаду образующегося иона.

Арбузов, Ефремов и Тальрозе⁷⁰ исследовали масс-спектры окиси Δ^3 -карена (α - и β -формы), окиси камфена и окиси β -пинена при энергии ионизирующих электронов 50 и 9 eV и показали, что стереоизомерия существенно влияет на пути диссоциативной ионизации этих молекул, изменяя вероятность даже весьма «энергоемких» процессов.

Авторами на масс-спектрометре типа MX1304 было проведено исследование масс-спектров *цис*- и *транс*-изомеров 2 пентена; при 70 eV кривые распределения для обоих изомеров практически идентичны; при 20 eV количество ионов, содержащих 5 атомов углерода для *транс*-пентена-2 примерно на 20% больше, чем для *цис*-пентена-2, что позволяет идентифицировать эти изомеры.

Вопросу вероятности разрыва связи C—H посвящены работы^{71, 72}. При ионизации этилена монохроматизированными электронами наблюдается образование ионов $C_2H_3^+$; значительный выход ионов в этом процессе обусловлен сравнительно низким потенциалом ионизации радикала C_2H_3 —9,55 eV. Исследование масс-спектров молекул пропилена и его дейтерированных производных CH_2CHCH_3 , CH_3CDCH_2 , CH_3CHCD_2 и CD_3CHCH_2 показало, что ионы $C_3H_3^+$ с равной вероятностью образуются из пропилена и CH_3CDCH_2 . Таким образом, в процессе диссоциативной ионизации происходит разрыв связи C—H (или C—D) у центрального углеродного атома. С целью выяснения механизма диссоциативной ионизации этилена исследовали его масс-спектры при энергиях электронов в диапазоне 10—70 eV; аналогичному рассмотрению подвергался и тетрафторэтилен⁷³. Предполагается, что ряд особенностей в масс-спектрах может быть объяснен различным распределением заряда в молекулярных ионах.

V. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C_nH_{2n-2}

Все углеводороды этой группы, имеющие нормально построенный углеродный скелет, легко ионизируются при электронном ударе. Несколько более стабильны сопряженные диеновые углеводороды. Мало зависит от взаимного расположения кратных связей и полная ионизация: различные изомеры образуют приблизительно одинаковое количество ионов, приходящихся на единицу количества вещества¹⁴.

Значительно большее влияние на характер распределения интенсивностей ионов в масс-спектре оказывает структура углеродного скелета в сочетании с положением кратных связей.

1. 2,3- и 3,4-диеновые углеводороды

В масс-спектрах диенов-3,4 (октадиен-3,4, 7-метил-октадиен-3,4, декадиен-3,4⁷⁴) наибольшую интенсивность имеет пик ионов $C_5H_7^+$, образующихся при разрыве α -связи по отношению к алленовой группировке, сопровождающемся отщеплением большего радикала. Наряду с этим происходит распад возбужденного молекулярного иона, одновременно по двум $—C—C—$ связям с образованием ионов $C_3H_x^+$. Среди ионов этого типа наибольшую интенсивность имеют ионы $C_3H_3^+$ и $C_3H_5^+$, т. е. такие, которым можно приписать сопряженную или циклопропенильную структуру²².

Общий характер масс-спектров 2,3-диенов аналогичен наблюдаемому для 3,4-диенов; кривая распределения интенсивности по числу углеродных атомов в ионах также имеет два максимума, соответствующих ионам $C_3H_x^+$ и $C_5H_x^+$. Однако максимальную интенсивность в спектре имеет не пик ионов $C_5H_7^+$, а пик ионов $C_5H_8^+$, образующийся при распаде молекулярного иона по β -связи, сопровождающемся миграцией водорода.

Некоторые сведения о механизме образования наиболее интенсивных ионов в спектре можно получить на основе рассмотрения кривых эффективности ионизации*. Кривые вероятности появления ионов с массой 67, имеющих максимальную интенсивность в спектре 3,4-диенов, показывают, что изменение интенсивности ионного тока в зависимости от величины энергии ионизирующих электронов может быть представлено практически одной общей кривой⁷⁴. Это свидетельствует, по-видимому, об одинаковом механизме образования этого иона из различных 3,4-диенов. Для октадиена-3,4, 7-метилоктадиена-3,4 и декадиена-3,4 значения потенциалов появления лежат в пределах 11,6—11,9 eV. Потенциалы появления ионов массой 68, отвечающих максимальным пикам в спектрах октадиена-2, 3 и 7-метилоктадиена-2,3 равны 9,2 и 9,9 eV соответственно. Потенциалы появления ионов с массой 67 значительно выше и составляют 13,8 и 12,7 eV⁷⁴. Ионам $C_5H_8^+$, образующимся при разрыве β -связи, сопровождающемся миграцией водорода, можно, по-видимому, приписать структуру 1,3-пентадиена. Это предположение подтверждается значением теплот образования молекулярного иона 1,3-пентадиена и ионов $C_3H_3^-$, которые составляют 9,64 и 9,68 eV соответственно.

Масс-спектр 7,7-диметилоктадиена-3,4⁷⁴ резко отличается от спектров других представителей этого ряда: на его кривой распределения интенсив-

* При определении на масс-спектрометре потенциалов ионизации и появления регистрируют изменение ионного тока в зависимости от энергии ионизирующих электронов. При этом получается так называемая кривая эффективности или вероятности ионизации, по которой тем или иным методом определяют потенциал ионизации.

ностей по числу углеродных атомов в ионах имеется только один максимум, соответствующий ионам $C_4H_9^+$. Максимальную интенсивность имеет пик осколочных ионов $C_4H_9^+$. Объяснение аномальной диссоциации 7,7-диметилоктадиена-3,4 следует, вероятно, искать в способности различных атомных группировок по-разному влиять на распределение электронной плотности в молекуле. Легкость образования иона $C_4H_9^+$ может быть следствием поляризации С—С-связи при взаимодействии с электронами молекулы, содержащей третичный бутильный радикал. Образование иона третичного бутила энергетически выгодно, так как соответствующая реакция разложения

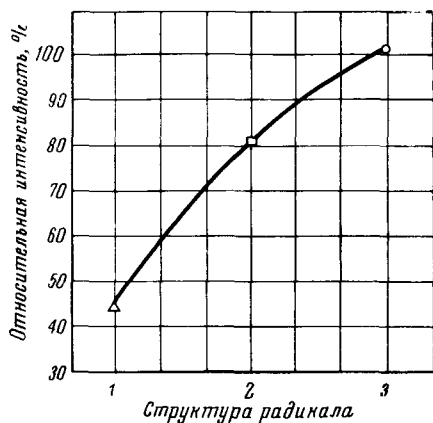


Рис. 5. Вероятность распада β -связи в диеновых углеводородах-3,4: 1 — нормального строения, 2 — *изо*-строения, 3 — третичный

исходного молекулярного иона является либо экзотермической, либо термонеutralной. Подобная специфичность распада 7,7-диметилоктадиена-3,4 согласуется с известной закономерностью⁷⁵, согласно которой интенсивность отрыва алкильных групп при электронном ударе линейно возрастает в ряду нормальная, *изо*- и третичная алкильная группа. Эту тенденцию, более отчетливо выраженную в соединениях с постоянным диполем, можно проследить и в ряду 3,4-диенов. При распаде β -связи в 7,7-диметилоктадиене-3,4 образуются ионы $C_4H_9^+$. При разрыве этой же связи в 7-метил-*н*-октадиене-3,4 ионы $C_3H_8^+$ и $C_2H_7^+$ соответственно. Изменение вероятности распада при переходе от радикала нормального строения к третичному алкилу иллюстрируется графиком (рис. 5). Ион $C_4H_9^+$, имеющий наибольшую вероятность

образования в масс-спектре 7,7-диметилоктадиена-3,4, характеризуется наименьшим потенциалом появления 11,7 eV по сравнению с ионами $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ и $C_5H_8^+$, для которых эти величины составляли 15,0, 13,5 и 12,6 eV соответственно.

Исследование масс-спектров 2,2-диметилдекадиена-3,4, 2,2,7,7-тетраметилоктадиена-3,4, 7,7-диметилоктадиена-3,4, и 4,4-диметилпентена-1 позволило уяснить влияние структуры бутильного радикала, расположенного у β -атома углерода на процессы диссоциативной ионизации⁷⁶. В масс-спектрах указанных углеводородов большую интенсивность имеют пики ионов, образующихся при распаде молекулярного иона на бутильный радикал и осколочный ион, содержащий кратные связи. Для 2,2-диметилдекадиена-3,4 и 2,2,7,7-тетраметилоктадиена-3,4 это — ионы $C_4H_9^+$ и $C_8H_{13}^+$, для 7,7-диметилоктадиена-3,4 — $C_4H_9^+$ и $C_6H_9^+$, а для 4,4-диметилпентена-1 — $C_4H_9^+$ и $C_3H_7^+$. Ион $C_4H_9^+$ соответствует, по-видимому, бутильному радикалу, находящемуся в β -положении к двойной связи. Вероятность образования этого иона, определяемая структурой радикала, может быть охарактеризована отношением высоты пика ионов $C_4H_9^+$ к полному ионному току и зависимостью этой величины от относительного веса третичного бутильного радикала в молекуле (рис. 6). Интенсивность образования иона $C_4H_9^+$ есть линейная функция относительного веса *трет*-бутильного радикала (находящегося в β -положении к кратной связи) в молекуле. Обращает на себя внимание тот факт, что этой зависимости подчиняются и моноолефиновые

углеводороды (точка 4 на рис. 6). Вероятность нахождения положительного заряда на одном из двух осколков, образующихся при распаде молекулярного иона, определяется структурой бутильного радикала. Чем больше относительный вес третичного бутильного радикала, тем интенсивнее пик

иона $C_4H_9^+$ по сравнению с ионом $(M-57)^+$. Таким образом, для 2,2,7,7-тетраметилоктадиена-3,4 и 7,7-диметилоктадиена-3,4 процесс диссоциативной ионизации протекает преимущественно в направлении разрыва по β -связи между трет.-бутильным радикалом и алленовой группировкой с образованием ионов $C_4H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ и $C_6H_9^+$ соответственно. Последние два служат, по-видимому, источником образования ионов с массами 95, 81, 67, 39, вследствие отщепления метиленовых радикалов. В масс-спектре 2,2-диметилдекадиена-3,4 процессы последовательного распада, наряду с процессами

перегруппировки, играют значительно более существенную роль по сравнению с разрывом по связи $C_4H_9-C_8H_{13}$. Весьма интенсивны пики перегруппировочных ионов, имеющих эмпирическую формулу C_nH_{2n-2} : ионы $C_3H_8^+$, $C_6H_{10}^+$ и $C_8H_{14}^+$, стабилизирующиеся с миграцией водорода. При снижении энергии ионизирующих электронов от 70 до 20 эВ значительно возрастает селективность распада и несколько изменяется количественное соотношение характеристических ионов. В масс-спектре 2,2-диметилдекадиена-3,4 при энергии электронов 70 эВ вероятность нахождения положительного заряда на ионах $C_4H_9^+$ была в 2,6 раза больше, чем на ионах $C_8H_{13}^+$. При 50 эВ эти величины становятся достаточно близкими, а при 20 эВ интенсивность ионов $C_8H_{13}^+$ становится в 1,6 раза больше по сравнению с ионами $C_4H_9^+$. Для 2,2,7,7-тетраметилоктадиена-3,4 уменьшение энергии ионизирующих электронов от 70 до 30 эВ приводит к относительному возрастанию количества ионов $C_8H_{13}^+$ по сравнению с ионами $C_4H_9^+$, однако интенсивность последних меняется сравнительно мало.

Заключение о структуре ионов $C_4H_9^+$, образующихся при диссоциативной ионизации β -связи 2,2-диметилдекадиена-3,4 и 2,2,7,7-тетраметилоктадиена-3,4, может быть сделано путем сравнения теплот их образования⁷⁶. Ионы $C_4H_9^+$ должны, по-видимому, обладать различной структурой, тогда как радикалы C_8H_{13} , вероятно, идентичны.

Теплоты образования* ионов $C_8H_{13}^+$ составляли 9,10 и 9,00 эВ. Это позволило предположить, что и радикалы C_8H_{13} , возникающие при образовании ионов $C_4H_9^+$, имеют одинаковые теплоты образования. Исходя из этого,

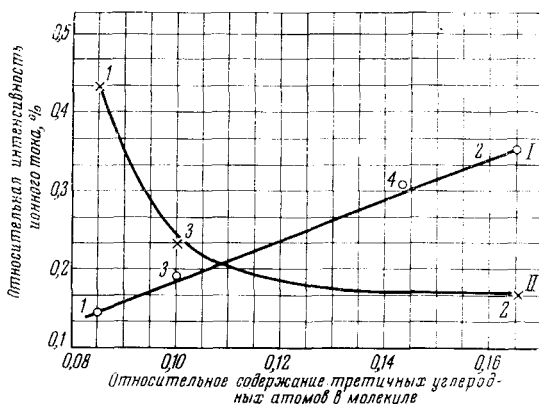


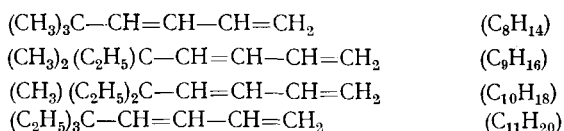
Рис. 6. Зависимость между структурой бутильного радикала и вероятностью образования ионов $C_4H_9^+$. I — $I_{57}/\Sigma I$; II — $I_{57}/I(M=57)$. 1 — 2,2-Диметилдекадиен-3,4, 2 — 2,2,7,7-тетраметилоктадиен-3,4; 3 — 7,7-диметилоктадиен-3,4; 4 — диметилпентен-1

* Теплоты образования алленовых углеводородов были рассчитаны на основании аддитивности термодинамических функций структурных группировок, составляющих молекулу⁷⁷.

оказалось возможным оценить разницу в теплотах образования ионов $C_4H_9^+$, которая составила 0,55 eV. Аналогичная разница в теплотах образования наблюдалась для ионов $C_4H_9^+$, возникающих в процессе диссоциативной ионизации изо-и *n*-бутанов, равная 0,56 eV⁷⁸. По наличию этой разницы можно сделать заключение, что структура образующихся при электронном ударе ионов $C_4H_9^+$ так же отличается друг от друга, как и структура радикалов C_4H_9 , входящих в состав исследуемых молекул.

2. Сопряженные диены

Сопряженные диеновые углеводороды с нормальной и малоразветвленной цепочкой углеродных атомов при электронном ударе ведут себя аналогично алкенам и образуют преимущественно ионы $C_3H_5^+$ и $C_5H_7^+$. Иной характер имеют масс-спектры сопряженных диеновых углеводородов с *трет.*-алкильным радикалом у двойной связи⁷⁹, таких, как:



В рассматриваемом ряду соединений устойчивость к электронному удару падает с возрастанием молекулярного веса: интенсивность пика молекулярного иона уменьшается в пять раз с увеличением числа углеродных атомов в молекуле от 8 до 11. Полная ионизация также представляет собой функцию молекулярного веса и возрастает от 1,18 для углеводорода C_8H_{14} , до 2,74 для $C_{11}H_{20}$ *. Аналогичная зависимость наблюдалась и для углеводородов других типов⁸⁰.

Основные направления распада молекулярных ионов являются общими для исследованных углеводородов, однако интенсивность осколочных ионов зависит от соотношения метильных и этильных групп около четвертичного углеродного атома. В процессе диссоциативной ионизации происходит последовательно отщепление алкильных и алкенильных радикалов, либо молекул этилена. Вначале, по-видимому, происходит отрыв от молекулярного иона метильного (для углеводорода C_8H_{14}) и этильного радикала (для остальных). В масс-спектрах углеводородов C_8H_{14} , C_9H_{16} и $C_{10}H_{18}$ максимальную интенсивность имеют пики ионов с массами 95, 109, 123, т. е. $(M-15)^+$ и $(M-29)^+$. Указанные ионы могут, в свою очередь, распадаться с образованием более мелких осколков. При диссоциации $C_{11}H_{20}^+$ отщепляется этильный радикал и образуется ион с массой 123, дальнейший распад которого дает ион с массой 81, отвечающий максимальному пику в спектре. Схема, приведенная на рис. 7, иллюстрирует предполагаемые направления диссоциативной ионизации. Последовательность реакций распада подтверждается наличием метастабильных ионов.

VI. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ $C_n H_{2n-4}$

К этому гомологическому ряду относятся ениновые и триеновые углеводороды, содержащие сопряженные и несопряженные кратные связи^{81, 82}.

Первый член ряда енинов — винилацетилен характеризуется высокой устойчивостью по отношению к электронному удару. В его масс-спектре

* Полная ионизация определялась по отношению к бензолу.

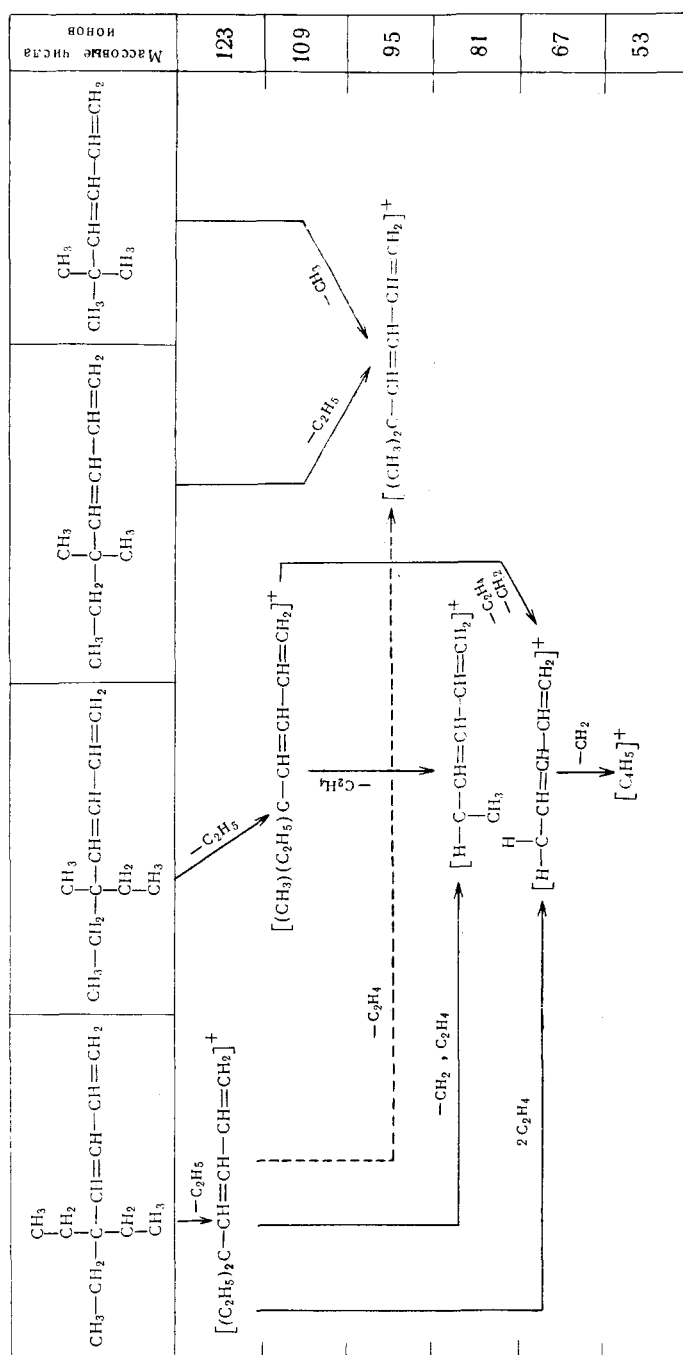
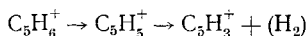


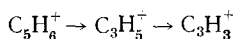
Рис. 7. Схема диссоциативной ионизации диеновых углеводородов с третичным алкильным радикалом у кратной связи. Пунктиром указаны направления распада, не подтвержденные метастабильными переходами. Цифры отвечают массам осколочных ионов

максимальную интенсивность имеет пик молекулярного иона. Наиболее распространенные осколочные ионы образуются при разрыве связи С—Н. Осколочные ионы, возникшие при распаде по углерод-углеродным связям, для винилацетилена не характерны. Заметный распад по этой связи имеет место только в случае образования иона с массой 26.

Введение в молекулу винилацетилена метильного радикала (в любое положение) несколько снижает стабильность молекулярного иона, однако он по-прежнему имеет максимальную интенсивность. Так, вероятность распада винилацетилена составляет 60, и для метилвинилацетилена, изопропенил- и *n*-пропенилацетилена — 80%. Разрыв молекулы по связи C—H имеет у всех изомеров сравнительно высокую и примерно равную вероятность, по-видимому, вследствие образования устойчивых (благодаря сопряжению) ионов с массой 65. Углеводороды с нормальной цепью отличаются от изопропенилацетилена значительно большей интенсивностью пика ионов с массой 63. Эти ионы, возможно, возникают по схеме:



Распад молекулы по связи между метильным радикалом и винилацетиленовой системой происходит незначительно (15—25%) для всех изомеров, кроме пропиналацетилена. В спектрах всех изомеров весьма интенсивен ион с массой 39, обязанный своим появлением разрыву простой C—C-связи и потере водорода:



Ион $C_3H_3^+$ мог также возникнуть при распаде молекулы по тройной связи, но появление его в спектре изомера с разветвленной цепью, а также в спектрах пиперилена и изопрена свидетельствует о большей справедливости первого предположения. Из рассмотрения спектров метильных производных винилацетиленов следует, что на стабильность молекулярного иона больше всего влияет введение метильного радикала со стороны тройной связи.

Исследование масс-спектров более высокомолекулярных алкильных производных винилацетилена (пентен-1-ин-3, гексен-1-ин-3, октен-1-ин-3 и децен-1-ин-3) показывает⁸², что по мере увеличения радикала интенсивность пика молекулярного иона снижается до 1,9% (в спектре децен-1-ин-1), а вероятность распада возрастает до 99,5%. Для всех исследованных представителей алкилвинилацетиленов характерно преимущественное образование двух типов ионов $C_3H_3^+$ и $C_6H_5^+$, которым соответствуют два максимума на кривых распределения ионов по числу углеродных атомов. Механизм возникновения ионов $C_3H_3^+$, по-видимому, различен: в винилметилацетилене ион с массой 39 возникает при простом разрыве C—C-связи, в случае же других гомологов его образование сопряжено с разрывом других углерод-углеродных связей, различной прочности и с миграцией водорода. Это предположение подтверждается значениями потенциала появления иона $C_3H_3^+$ ⁸², который находится в прямой зависимости от размеров алкильного радикала и изменяется от 13,0 у винилметилацетилена до 18,4 В у винилгексилацетилена. Значительное распространение в масс-спектрах винилалкилацетиленов имеют также ионы типа $C_nH_{2n-5}^+$, $C_nH_{2n-7}^+$, $C_nH_{2n-4}^+$. Последние возникают в результате перегруппировочных процессов с миграцией водорода. Специфика диссоциации, обусловленная наличием в молекуле сопряженных связей, приводит к тому, что в молекулах высших гомологов винилалкилацетиленов наименее прочной по отношению к электронному удару оказывается γ -углерод-углеродная связь (по отношению к сопряженной системе). При термических превращениях наименее прочна β -связь.

Введение в молекулу ениновых углеводородов в качестве заместителя у кратных связей *трет*-бутильного радикала (углеводороды 2,2-диметилгексен-5-ин-3, 2-*трет*-бутилбутен-1-ин-3, 2,2,5-триметилгексен-5-ин-3, 2,2-диметил-

Определенные выводы о реакционной способности органических соединений можно сделать на основании сопоставления величин ионизационных потенциалов молекулярных ионов. Наиболее трудно ионизируются винилацетилен (9,9 eV) и изопропенилацетилен (10,1 eV). Удлинение нормальной цепи углеводорода со стороны тройной связи ведет к снижению потенциала ионизации до 9,4 eV (винилметилацетилен), а со стороны двойной — до 8,5 eV (пропенилацетилен). Таким образом, потенциалы ионизации молекулярных ионов изменяются в зависимости от положения метильной группы. Эти данные интересно было бы сопоставить с данными по кинетике реакций винилацетиленов, проходящих по ионному механизму. Однако сведения такого рода в литературе отсутствуют.

VII. УГЛЕВОДОРОДЫ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ C_nH_{2n-6}

Эта группа включает углеводороды с открытой цепью, содержащие сопряженные и несопряженные кратные связи, циклические диены с ненасыщенным алкильным радикалом в боковой цепи, бензол и его гомологи.

Обычно изомерные углеводороды характеризуются близким распределением интенсивностей в масс-спектрах. Однако в спектрах начальных представителей гомологических рядов высоконепредельных углеводородов, таких как C_nH_{2n-6} обнаруживаются значительные отличия, связанные со строением⁸⁹. Прежде всего оказывается различной стабильность молекулы к электронному удару, как это, например, было и в случае изомерных ениновых углеводородов C_6H_6 . В масс-спектрах гексадиена-1,3, гексадиена-2,4 гексадиена-1,5-ина-3 и бензола относительная устойчивость молекулы так же, как и полный ионный ток, сильно зависит от строения исходного углеводорода C_6H_6 . Наибольшей устойчивостью обладает молекула бензола. Этилдиацетилен на 200% менее устойчив по сравнению с бензолом и на 30% по сравнению с изомерным диметилдиацетиленом. Однако во всех четырех случаях пик молекулярного иона является максимальным в спектре.

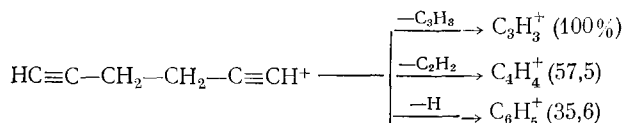
Для всех исследованных углеводородов C_6H_6 на кривой распределения ионов по числу углеродных атомов⁸⁹ наблюдаются два максимума, отвечающие ионам $C_6H_x^+$ и ионам $C_4H_x^+$. В группу ионов $C_6H_x^+$ кроме молекулярных ионов входят также осколочные ионы от $(M-1)^+$ до $(M-5)^+$. Ионы $(M-1)^+$ и $(M-4)^+$ наиболее интенсивны в спектре этилдиацетилена. В группу $C_4H_x^+$ попадают ионы, образовавшиеся из молекулярного путем отрыва двух углеродных атомов, и различного количества атомов водорода. Большинство ионов этой группы являются перегруппировочными и образуются с разрывом более чем одной C—C-связи.

Процесс отрыва при электронном ударе одного углеродного атома с образованием ионов $C_5H_x^+$ характерен только для этилдиацетилена. Наибольшей интенсивностью в этой группе обладает пик перегруппировочных ионов с массой 64, отвечающих по эмпирической формуле метилдиацетилену. Способность молекулярного иона этилдиацетилена диссоциировать с образованием ионов $C_5H_x^+$, по-видимому, связана с тем, что это единственный углеводород из рассматриваемых, который может дать осколки с разрывом (наименее устойчивой) β -связи по отношению к сопряженной системе.

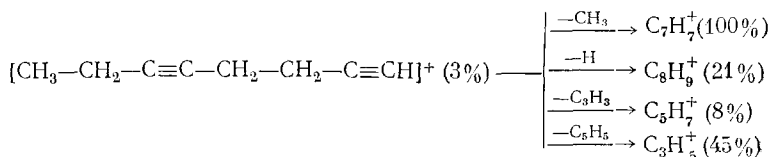
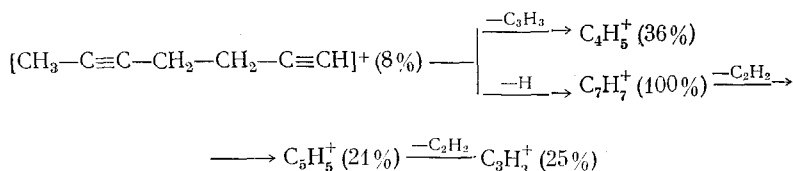
Снижение энергии ионизирующих электронов существенно сказывается на распределении интенсивностей лишь при энергиях ниже 30 eV. Вблизи порога ионизации различия в спектрах этилдиацетилена, дивинилацетилена и бензола нивелируются. Определение потенциалов ионизации для этилдиацетилена и дивинилацетилена и сравнение их с данными для бензола показало, что все эти величины близки между собой.

1. 1,5-Несопряженные диины-1,5

Отсутствие сопряжения обуславливает сравнительно низкую устойчивость к электронному удару гексадина-1,5, гептадина-1,5 и октадина-1,5⁹⁰. Основное направление распада — образование осколочных ионов путем расщепления молекулярного иона по β-связям по отношению к ацетиленовой группировке может быть описано следующими схемами:



В масс-спектрах метил-и этилдипропаргила максимальную интенсивность имеют пики осколочных ионов C_7H_7^+ . Пики молекулярных ионов невелики (8,2 и 2,6% по отношению к максимальному). Ионы C_7H_7^+ , по-видимому, возникают путем разрыва внешней β-связи с отщеплением водорода или метильного радикала. Возможно, что эти ионы имеют циклическую, «тропилиевую» структуру. Далее они распадаются по обычной схеме (с отщеплением молекул ацетилена). В этом отношении масс-спектры 1,5-диinov очень сходны со спектрами изомерных углеводов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ с сопряженными кратными связями.

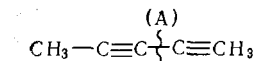


Распад молекулярных ионов углеводов метил-и этилдипропаргила по внутренней β-связи, если и наблюдается, то в незначительной степени. В спектре метилдипропаргила имеется пик иона C_4H_5^+ , который мог возникнуть именно таким путем, однако наличие пика метастабильного иона с массой 30,8 (0,2%) свидетельствует о том, что этот ион, по крайней мере частично, образуется по реакции $\text{C}_7\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$. Относительное содержание аналогичного иона (C_5H_5^+) в спектре этилдипропаргила невелико. Ион C_5H_5^+ в спектре этилдипропаргила образуется преимущественно путем перехода $\text{C}_8\text{H}_9^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5^+$, о чем свидетельствует метастабильный ион с массой 40,3. Вследствие этих реакций на кривых распределения интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах возникают три максимума для гексадина-1,5, отвечающие ионам C_3H_3^+ , C_4H_4^+ и C_6H_6^+ , два максимума для гептадина-1,5 (C_4H_4^+ и C_7H_7^+) и три максимума для октадина-1,5 (C_3H_3^+ , C_5H_5^+ и C_7H_7^+). Особенностью спектров 1,5-диinov является меньшая интенсивность перегруппировочных ионов по сравнению с изомерами с сопряженными связями.

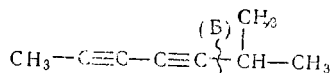
2. 2,4-Сопряженные диины

Влияние сопряжения на поведение молекул при электронном ударе можно проследить на масс-спектрах 2,4-диновых углеводородов ⁹¹, а также алкенилвинилацетиленов ⁹². Выше было показано, что в спектре гексадина-2,4, как и в спектрах остальных изомеров, максимальную интенсивность имеет пик молекулярного иона, который по своей стабильности уступает лишь иону бензола. Для 6-метил- и 6,6-диметилгептадина-3,4 процессы разложения молекулярного иона начинают играть значительно большую роль: устойчивость к электронному удару монотонно снижается от 30,9% у гексадина-2,4 до 5,9 у 6,6-диметилгептадина-2,4. Разнообразие процессов диссоциативной ионизации находит отражение в распределении интенсивностей. Кривая распределения интенсивностей ионов по числу углеродных атомов имеет два максимума, отвечающих ионам $C_4H_x^+$ и $C_6H_x^+$. Для углеводородов C_8H_{10} и C_9H_{12} максимумы соответственно сдвинуты на один углеродный атом.

Обращает на себя внимание сравнительно малое количество ионов $C_3H_3^+$, свидетельствующее о том, что разрыв центральной связи (А), в гексадине-2,4 протекает с вероятностью 3,7%:



В спектрах гомологов гексадина-2,4 ион $C_3H_3^+$ может образоваться и другим путем, с разрывом по связи (В) и отрывом атомов водорода от пропильного радикала.



Следствием этого процесса является некоторое увеличение вероятности образования иона $C_3H_3^+$; интенсивность пика ионов с массой 39 становится равной 7,9% по отношению к полному ионному току. В спектре 6,6-диметилгептадина-2,4 количество ионов $C_3H_3^+$ по отношению к полному ионному току такое же — 7,4%. Отрыв метильной группы, необходимый для осуществления этого процесса не встречает затруднений, поскольку он связан с разрывом β-углерод-углеродной связи по отношению к кратной.

Весьма затруднительно интерпретировать механизм образования ионов $C_4H_x^+$, которые, вероятно, возникают при отрыве двух метильных радикалов и миграции атомов водорода к осколку с сопряженными связями. Ионы $C_5H_x^+$ и $C_7H_x^+$, $C_6H_x^+$ и $C_8H_x^+$ также, по-видимому, образуются в процессах глубокой изомеризации. Вероятно, на первой стадии происходит разрыв β-связи по отношению к тройной и отрыв от молекулярного иона метильной группы из изопропильного или *трет*-бутильного радикала, с образованием ионов $C_7H_x^+$ и $C_8H_x^+$.

3. Алкенилвинилацетилены

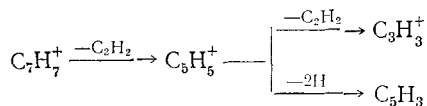
Масс-спектры изомерных алкенилвинилацетиленов C_7H_8 , пропенил-, изопропенил- и аллилвинилацетилена, характеризуются аналогичным распределением интенсивностей ⁹². Максимальному пику отвечают ионы $C_7H_7^+$; в зна-

чительном количестве образуются также ионы с массами 65 и 63. Вероятность распада W_z молекулярных ионов зависит от структуры алкенильного радикала (рис. 8). Наиболее устойчив по отношению к электронному удару изопропенилвинилацетилен ($W_M = 16, 4\%$). Интенсивность пика ионов $C_7H_7^+$ равна 18,3%, общее количество осколочных ионов — 84,6%. Несколько более глубокому превращению подвергается молекулярный ион аллилвинилацетилена ($W_z = 81,2\%$); количество ионов $C_7H_7^+$ — 32,1%. Из трех исследованных изомеров *n*-пропенилвинилацетилен претерпевает наиболее глубокий распад ($W_z = 92,3\%$), а количество ионов с массами 91 и 65 в 1,9 и 2,4 раза больше, чем в случае изопропенилвинилацетилена.

Кротилвинилацетилен и изомерный ему аллилизопропенилацетилен в основном диссоциируют аналогично углеводородам C_7H_8 ; максимальную интенсивность в их спектрах имеет пик иона $C_7H_7^+$, стабильность молекулы иона составляет соответственно 9,8 и 7,7%.

Сопоставление масс-спектров диениновых углеводородов со спектрами ароматических углеводородов, циклогептадиена^{84, 87}, а также вилилалкилацетиленов⁸¹, не только указывает на определенные аналогии в распределении интенсивностей ионов в спектрах, но и позволяет предположить существование общего механизма образования отдельных типичных ионов. По-видимому, во многих случаях при наличии 7 и более углеродных атомов в молекуле углеводорода происходит перегруппировка углеродного скелета в семичленный цикл, причем этот возбужденный ион служит основным источником образования других осколочных ионов.

Можно предположить, что при диссоциативной ионизации диениновых углеводородов образующийся ион $C_7H_7^+$ приобретает структуру иона тропилия, который затем может расщепляться по схеме:



Поскольку все семь углеродных атомов иона тропилия равноценны, то отщепление ацетилена может осуществляться несколькими путями, что значительно увеличивает вероятность этого процесса. Указанная схема распада иона $C_7H_7^+$, образуемого диениновыми углеводородами C_7H_8 и C_8H_{10} , подтверждается присутствием в их спектрах метастабильного иона с массой 46,6 (интенсивность 0,5%).

При переходе к высшим членам ряда общая схема диссоциативной ионизации несколько усложняется (рис. 9). На первой стадии распада отрывается метильная группа и образуется наиболее интенсивный пик в спектре (ион $C_8H_9^+$). При этом положение метильной группы не оказывает существен-

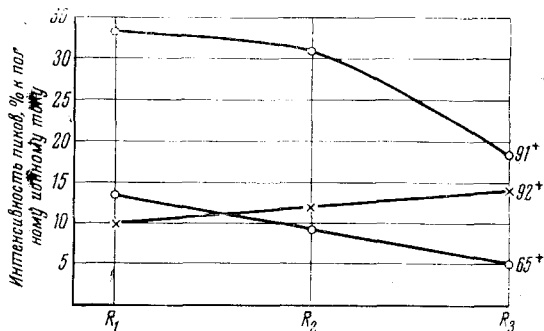


Рис. 8. Влияние структуры алкенильного радикала на вероятность образования молекулярного и осколочных ионов: $R_1 = (CH_3-CH=CH^-)$; $R_2 = (CH_2=CH_2-CH_2^-)$; $R_3 = (-C=CH_2)$



ного влияния на интенсивность пика этих ионов. Другие осколочные ионы образуются, по-видимому, вследствие отрыва молекул ацетилена, метиленовых групп и молекулярного водорода от иона $C_8H_9^+$.

То обстоятельство, что образование осколочных ионов в масс-спектрах диениновых углеводородов C_7-C_9 протекает по общему механизму, позволяет предположить, что и в процессе диссоциации иона $C_8H_8^+$ происходит

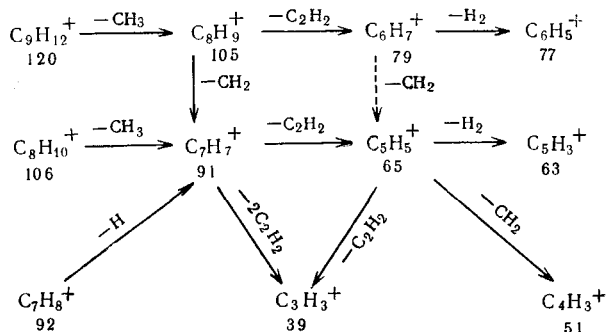


Рис. 9. Схема диссоциативной ионизации диениновых углеводородов

перестройка его углеродного скелета с образованием семичленного цикла. Эти выводы хорошо согласуются с данными, полученными на основании исследования масс-спектра тетрагидронафталина⁹³, в спектре которого ионы $C_8H_8^+$ и $C_7H_7^+$ образуются из молекулярного $C_{10}H_{12}^+$ с отщеплением C_2H_4 и C_3H_5 соответственно. Ионам $C_8H_8^+$ и $C_7H_7^+$ может быть приписана циклическая структура: первому — циклооктатетраена, второму — тропилия.

Циклическая структура ионов в газовой фазе, в частности иона тропилия, позволяет объяснить отсутствие существенного различия в масс-спектрах изомеров диениновых углеводородов и их аналогии с масс-спектрами соединений других углеводородных групп, алкилбензолов, циклогептатрена, стиrolа, а также некоторых неуглеводородных соединений.

4. Алкилбензолы

Наиболее отчетливо влияние эффекта сопряжения на диссоциативную ионизацию можно наблюдать в случае бензола и его гомологов.

Бензол и его гомологи характеризуются значительной устойчивостью по отношению к электронному удару; эта величина, составляющая 33% для бензола, несколько снижается по мере увеличения молекулярного веса, однако сохраняется достаточно большой, в среднем ~10% от полного ионного тока.

Основное направление диссоциации большинства алкилбензолов это разрыв связи в β -положении по отношению к бензольному кольцу. Процесс включает отрыв атома водорода от толуола или алкильного радикала для других гомологов, с образованием фенилалкильного иона. Иногда разрыв по β -связи сопровождается миграцией водорода с образованием алкилбензольного иона и олефина.

Направления распада молекулы алкилбензола, при прочих равных

условиях, связаны с количеством и длиной алкильных радикалов, присоединенных к бензольному ядру⁸⁴. Среди продуктов диссоциации моноалкилбензолов наибольшее количество приходится на долю ионов, образующихся при разрыве боковой цепи по β -связи. Количество и длина заместителей у α -атома углерода также определяют характер распределения интенсивностей.

Основные направления распада были рассмотрены⁸⁴ на примере алкилбензолов, имеющих структуру PhC(X)(Y)Z . Если X и $Y = \text{H}$, а Z больше, чем метильная группа, то разрыв связи $Y-\text{C}$ сопровождается миграцией водорода к иону, содержащему кольцо. Вероятность этой миграции, измеряемая отношением высот пиков ионов с массами 91 и 92, возрастает с увеличением длины цепи. Если $X = \text{H}$, а Y и Z — радикалы больше метильного, то появляются заметные пики, соответствующие разрыву отдельных связей и в случае радикалов нормального строения интенсивность этих пиков прямо пропорциональна числу углеродных атомов в потерянных группах. Если X и Y — метильные, а Z — любая алкильная группа, то наблюдаются значительные пики ионов с массой 91.

Вероятность диссоциации α -связи также изменяется в зависимости от замещающих групп у α -углеродного атома. Разветвление у α -углеродного атома благоприятствует разрыву по α -связи.

Райландер и Мейерсон⁸⁵, а также Гануш⁸⁷ установили, что образование наиболее интенсивных ионов в масс-спектрах алкилбензолов связано не только с миграцией водорода, но во многих случаях с перестройкой углеродного скелета. Детальное исследование масс-спектров дейтерированных толуолов показывает, что с равной вероятностью от молекулы может оторваться любой из водородных атомов. Это заставляет предположить перегруппировку углеродного скелета молекулярного иона, при которой все углеродные атомы становятся равноценными^{94, 95}. Различные, до сих пор необъяснимые явления, наблюдавшиеся при взаимодействии алкилбензолов с электронами, становятся понятными, если допустить, что один из наиболее интенсивных ионов C_7H_7^+ в их спектрах в процессе диссоциативной ионизации изомеризуется в ион тропилия, обладающий высокой устойчивостью⁹⁶. Указанная гипотеза объясняет стабилизацию фенильного иона при введении первого метильного радикала в бензол перегруппировкой бензольного иона в симметричный устойчивый ион тропилия. Введение второй метильной группы, ничего не меняя в основной структуре иона, не сказывается на его стабильности. Существование иона тропилия объясняет также идентичное распределение интенсивностей в масс-спектрах *o*-, *m*- и *p*-изомеров диалкилбензолов.

При диссоциации полиалкилбензолов наибольшее количество ионов также образуется за счет разрыва β -связи (за исключением тех случаев, когда боковыми цепями являются метильные или этильные группы). С увеличением числа боковых цепей возрастает число связей, а следовательно, число возможных характеристических пиков. Разрыв по β -связи в одних цепях и по α -связи — в других может привести к заметному образованию пика ионов с массой 91. Исключение представляют диалкилбензолы, у которых обе группы больше, чем метильные. Процесс диссоциации происходит преимущественно по центру главной боковой цепи наиболее длинной и наиболее разветвленной у α -углеродного атома. Если все боковые цепи короткие (например, метильные), то разрыв по α -связи преобладает над распадом по β -связи. Максимальный пик для полиметилбензолов обычно соответствует ионам $(M - 15)^+$. В случае полиэтилбензолов, наблюдаются зависящие от строения два конкурирующих процесса, приводящие к образованию примерно равных количеств ионов $(M - 15)^+$ и $(M - 20)^+$.

Изомерные полиалкилбензолы, отличающиеся только положением боковых цепей в кольце, обычно имеют аналогичные спектры. Распределение интенсивностей ионов, получаемое при электронной бомбардировке, не дает достаточно оснований для того, чтобы различать орто-, пара- и мета-положения.

Несмотря на некоторые различия в поведении полиалкилбензолов, в их масс-спектрах наблюдается много общего, в частности, преимущественное образование ионов с массами 77, 78, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, 147, 148, 161, 162. На долю этих ионов приходится в среднем 60% от полного ионного тока. В спектрах всех полиалкилбензолов встречаются ионы с массами 77, 78, 79, а также ионы 91, 92, 93, 105, 106, 107, вследствие разрыва боковых цепей по α - и β -связям. Пики указанных ионов наиболее специфичны для установления связи между структурой и спектрами. Исследование масс-спектров 34 алкилбензолов, содержащих до 24 атомов углерода в боковой цепи, позволило разработать стройную систему их идентификации⁸⁴.

Мы не останавливаемся на рассмотрении полициклических ароматических углеводородов. Следует лишь отметить, что по мере увеличения количества конденсированных колец в молекуле, возрастает устойчивость к электронному удару и W_M является прямой функцией отношения концентрации атомов углерода и водорода в соединениях различной степени цикличности⁹⁷.

* * *

Рассмотрение масс-спектров углеводородов различных гомологических рядов показало, что с увеличением степени ненасыщенности наблюдается тенденция к стабилизации крупных осколочных ионов, находящая свое отражение в характере распределения интенсивных ионов по числу углеродных атомов (рис. 1)⁹⁸. Кривая распределения парафиновых и моноолефиновых углеводородов имеет один отчетливо выраженный максимум, соответствующий ионам $C_3H_x^+$. Исследование масс-спектров парафиновых и 1-олефиновых углеводородов нормального строения, проведенное Когесхоллом⁹⁹, также показало, что количество ионов, содержащих одинаковое число углеродных атомов (m), отнесенное к полному ионному току, имеет максимум в области $m=3-4$. При этом максимум на кривой для олефинов сдвинут в области несколько больших m .

На кривой распределения для углеводородов C_nH_{2n-2} появляется еще один максимум, соответствующий ионам $C_5H_x^+$. Для ениновых углеводородов (C_nH_{2n-4}) второй максимум смещен в сторону ионов более тяжелых масс — $C_6H_x^+$. В спектрах алкенилвинилцетиленовых (C_nH_{2n-6}) углеводородов значительной интенсивностью обладают ионы $C_7H_x^+$. Это стремление к уменьшению образования ионов со сравнительно малыми массами по мере увеличения степени ненасыщенности углеводородов иллюстрируется рис. 10.

Подобная тенденция типична не только для углеводородов, но наблюдалась также в ряду циклических фторсодержащих соединений¹⁰⁰.

Наблюдаемое смещение максимумов на кривых распределения в сторону более тяжелых ионов находится, по-видимому, в связи с возможностью стабилизации последних в виде сопряженных или циклических структур и, несомненно, связано с процессами перегруппировки⁹⁸. В образовании первого максимума, соответствующего ионам $C_3H_x^+$, основная роль принадлежит ионам $C_3H_3^+$. В образовании второго максимума в спектрах углеводородов C_nH_{2n-2} , соответствующего ионам $C_5H_x^+$, основная роль принадлежит ионам $C_5H_5^+$, $C_5H_7^+$ и $C_5H_9^+$. При диссоциативной ионизации 3,4-диенов ион $C_5H_7^+$

может приобрести устойчивую структуру циклопентильного иона, а в случае 2,3-диенов стабилизироваться с переходом водорода в виде иона $C_5H_8^+$. Об общности процессов, приводящих к образованию ионов $C_3H_7^+$ и $C_5H_8^+$, можно судить по кривым эффективности ионизации ⁷⁴.

Ионы $C_6H_x^+$ в масс-спектрах углеводородов C_nH_{2n-4} состоят главным образом из ионов $C_6H_5^+$ и ионов $C_6H_7^+$. Эти же ионы характерны для первых членов гомологических рядов углеводородов общей формулы C_nH_{2n-6} .

Представление о структуре ионов $C_6H_x^+$ можно попытаться получить, исходя из рассмотрения масс-спектров бензола и его изомеров с открытой цепью ^{89,90,101}. Измерение потенциалов появления осколочных ионов и вычисление энтальпии их образования свидетельствует об изомеризации возбужденного молекулярного иона бензола в структуру типа $(CH_2=CH-CH=CH-CH=CH)^+$. Теплота изомеризации соответствует возбужденному электронному состоянию иона бензола (10,3eV), обнаруженному методом фотоионизации. Молекулярный ион $C_6H_6^+$, имеющий линейную структуру с сопряженной системой кратких связей, в свою очередь, диссоциирует с образованием осколочных ионов $C_6H_5^+$, $C_6H_4^+$ в основном состоянии также построенных линейно. Высокая степень ненасыщенности ионов $C_6H_6^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_4^+$ обуславливает значительную вероятность процессов миграции водорода и образование ионов $C_6H_7^+$, количество которых в спектрах винилалкилацетиленов достигает 30—40% от полного ионного тока. Вероятно, аналогичные процессы являются причиной образования ионов с массами 77, 78 и 79 в масс-спектрах некоторых алкилбензолов ¹⁰².

Диенины и изомерные им алкилбензолы характеризуются обычными для высоконепредельных соединений максимумами на кривых распределения, соответствующими ионам $C_3H_3^+$ и $C_5H_5^+$; кроме того, изомерные углеводороды C_7H_8 и C_8H_{10} , так же как и толуол, этилбензол и ксилол имеют третий максимум для ионов $C_7H_7^+$. Для углеводородов C_9H_{12} он сдвинут в сторону более тяжелых ионов $C_8H_8^+$.

Для уточнения представлений о структуре перегруппировочных ионов, возникающих в процессе диссоциативной ионизации сильно ненасыщенных соединений, авторы определяли потенциалы появления ионов $C_3H_3^+$, $C_5H_5^+$, $C_7H_7^+$ из алкил- и алкенилвинилацетиленов. В комбинации с известными теплотами образования молекул это позволило произвести расчет теплот образования ионов, сделать выбор между различными возможными структурами ионов и установить механизм их образования. Теплоты образования ионов $C_3H_3^+$, полученных из различных углеводородов, имеют близкие величины порядка 292—294 ккал/моль; не исключена возможность, что ионы $C_3H_3^+$ приобретает циклическую структуру, которая может быть им приписана как квазиароматическим системам ⁹⁵. Полученные значения теплот образования ионов $C_7H_7^+$ в пределах ошибки определения совпадают с теплотой образования тропилия — 238—240 ккал/моль ⁸⁶, что, несомненно, указывает на их циклическую структуру.

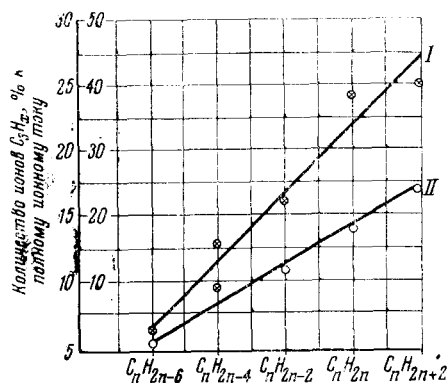
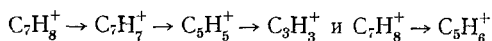


Рис. 10. Селективность диссоциации разных типов углеводородов C_8 (I) и C_{10} (II)

Исследование масс-спектров толуола и изомерных ему циклогептатриена, спиро (2,4)-гептадиена-1,3 бицикло-[2, 2, 1]-гептадиена-2,5¹⁰³, циклогептадиена-7¹⁰⁴ показало, что, во всех случаях при диссоциативной ионизации в качестве промежуточной возбужденной частицы возникает ион тропилия $C_7H_7^+$, из которого образуются другие осколочные ионы:



Циклическая структура ионов в газовой фазе, в частности иона тропилия и его гомологов, позволяет объяснить отсутствие существенного различия в масс-спектрах изомеров диениновых углеводородов и их аналогии с масс-спектрами алкилбензолов, циклогептатриена, а также некоторых неуглеводородных соединений.

Проведенное рассмотрение масс-спектров углеводородов, содержащих различное количество кратных связей в молекуле, свидетельствует о том, что количество ионов, обязанных своим возникновением перегруппировкам, возрастает по мере накопления в молекуле кратных связей^{98, 105}. Иными словами, перегруппировочные ионы в масс-спектрах углеводородов становятся специфическими признаками степени ненасыщенности и могут быть использованы для идентификации, качественного и количественного анализа углеводородов.

В непосредственной связи со структурой углеводородов и степенью их ненасыщенности находится такая характеристика как полная ионизация, позволяющая количественно оценивать процессы взаимодействия ионизирующих электронов с молекулами. Накопление экспериментальных данных с очевидностью доказывает, что попытка выразить относительное сечение ионизации молекул как сумму сечений атомов не отражает реально существующей ситуации.

Проведенные исследования показали, что для многих типов углеводородов, обладающих сильно разветвленным углеродным скелетом и содержащих кратные связи, характерны значительные различия в величинах полной ионизации для различных изомеров, что обусловлено, вероятно, резкими изменениями распределения электронной плотности в их молекулах. Так, при рассмотрении изомерных диеновых углеводородов наблюдались значения полной ионизации (по отношению к бензолу), приведенные в табл. 1.

ТАБЛИЦА 4

C_8H_{14}	Полная ионизация	$C_{10}H_{18}$	Полная ионизация
$(CH_3)_3C'-CH=CH-CH=CH_2$	1,18	$H_2C-H_2C-HC=C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	1,81
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1,40	$H_3C-CH_2-HC=C=CH-CH_3-C(CH_3)_2$	1,81
$H_3C-HC=C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	1,87	$CH_3(C_2H_5)_2C-CH=CH-CH=CH_2$	2,19

Далее не всегда существует также прямая зависимость полной ионизации от молекулярного веса. В гомологическом ряду алкилбензолов полная ионизация есть линейная функция числа углеродных атомов в молекуле, а для 1,5-диенов наблюдается обратная зависимость, что иллюстрируется данными табл. 2.

В настоящее время не представляется возможным объяснить эти явления и проблема ждет своего решения.

Установление эмпирических зависимостей между структурой молекулы и ее масс-спектром приводит к выяснению общих закономерностей, управляющих процессами диссоциативной ионизации. Несмотря на то, что все еще отсутствует аппарат, который позволил бы количественно рассчитать масс-спектр индивидуального соединения, имеются предположения для вычисления количественных признаков, общих для типов соединений. С этих позиций весьма плодотворным оказалось использование кривых распределения интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах. Поскольку положение максимумов на кривых определяется величиной z в формуле C_nH_{2n+z} , то возможно установить состав гомологических рядов ионов, специфичных для углеводородных групп, спектры которых неизвестны¹⁰⁸. С другой стороны, кривые отражают особенности молекулярной структуры изомеров, что было положено в основу создания методики раздельного определения циклопентановых и циклогексановых углеводородов в сложных смесях и идентификации типов моноолефиновых углеводородов^{61, 63}.

Математическая обработка функциональной зависимости величины характеристической интенсивности от степени ненасыщенности различных типов углеводородов позволила вычислить соответствующие масс-спектрометрические коэффициенты для нафтеновых углеводородов с различным содержанием конденсированных колец в молекуле. Благодаря этому отсутствие экспериментальных калибровочных коэффициентов не было препятствием для разработки методики определения парафиновых и нафтеновых углеводородов, присутствующих в высококипящих нефтяных фракциях^{107, 108}.

Корреляции в масс-спектрах углеводородов нашли также применение в созданном Тальрозе и соавторами новом методе анализа — хромато-масс-спектрометрии^{109–115}.

Авторы исследовали вопрос о минимуме масс-спектральной информации, необходимой для однозначной идентификации индивидуальных соединений. Было показано, что любое индивидуальное соединение, поступающее из хроматографа в масс-спектрометр, с большой степенью надежности может быть идентифицировано, если известны два типа отношений масс-спектральных пиков в диапазоне массовых чисел 39–45. Это позволило применить в хроматомасс-спектрометрии масс-спектрометр с небольшой дисперсией и разрешающей способностью. Авторами разработаны методики хроматомасс-спектрометрического анализа углеводородов и их производных.

ТАБЛИЦА 2

Число атомов углерода в молекуле	Полная ионизация	
	алкилбензолы	1,5-Диниовые углеводороды
6	1	1
7	1,4	0,92
8	1,8	0,78

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Месси, Е. Бархон, Электронные и ионные столкновения, М., ИЛ, 1958.
2. M. Pahl, Naturforsch., **96**, 418 (1954).
3. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 546 (1956).
4. F. W. McLafferty, Anal. Chem., **31**, 82 (1959).
5. Ф. Мак-Лафферти, В сб. Успехи масс-спектрометрии, М., ИЛ, 1963, стр. 349.
6. D. O. Shissler, S. O. Thompson, J. Turkevitch, Disc. Faraday Soc., **10**, 46 (1951).

7. D. P. Stevenson, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 867 (1953).
8. G. A. Muccini, W. H. Hamill, R. Barker, *J. Phys. Chem.*, **68**, 261 (1964).
9. Г. Д. Танцырев, В. Л. Тальрозе, *ДАН*, **117**, 802 (1957).
10. H. Ehrhard, O. Osberhaus, *Naturforsch.*, **13a**, 16 (1958).
11. Ehrhard, O. Osberhaus, Там же, **15a**, 575 (1960).
12. A. Cassuto, *Adv. in Mass-Spectrom*, Pergamon Press, 1963, т. 2, стр. 296.
13. L. Friedman, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3344 (1954).
14. E. G. Bloom, F. L. Mohler, J. H. Lengel, C. E. Wise, *J. Res. NBS*, **41**, 129 (1948).
15. F. L. Mohler, L. Williamson, C. E. Wise, E. J. Wells, H. M. Dean, E. G. Bloom, Там же, **44**, 291 (1950).
16. P. N. Rylander, S. Meyerson, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1116 (1957).
17. D. P. Stevenson, Там же, **19**, 17 (1951).
18. P. N. Rylander, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5799 (1956).
19. D. S. Urch, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3460.
20. American Petroleum Institute, Research Project 44, Mass-Spectral Data, N. Y., (1962).
21. Л. С. Полак, Р. А. Хмельницкий, Н. Я. Черняк, *Нефтехимия*, **2**, 9 (1962).
22. A. Langer, *J. Phys. a. Colloid. Chem.*, **54**, 618 (1950).
23. J. Lennard-Jones, G. G. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 581 (1952).
24. N. D. Coggeshall, *J. Chem., Phys.*, **30**, 595 (1959).
25. W. M. Fairbairn, *Nature*, **186**, 151 (1960).
26. Г. Р. Лестер. В сб. Успехи масс-спектрометрии, М., ИЛ, 1963, стр. 283.
27. K. Fuchi, K. Hirota, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **80**, 1202 (1959).
28. H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 667 (1952).
29. M. Kraus, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, **5**, 241 (1955).
30. J. Collin, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, **25**, 520 (1956).
31. L. Friedman, F. A. Long, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **27**, 613 (1957).
32. L. Friedman, F. A. Long, M. Wolfsberg, Там же, **30**, 1605 (1959).
33. A. B. King, F. A. Long, Там же, **29**, 374 (1958).
34. J. H. Beynon, G. R. Lester, A. E. Williams, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1861 (1959).
35. N. D. Coggeshall, Там же, **33**, 1247 (1960).
36. N. Dihn-Nguyen, R. Ryhage, S. Stållberg-Stenhagen, E. Stenhagen, *Arkiv kemi*, **18**, 393 (1962).
37. J. C. Schug, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2610 (1963).
38. М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, *ЖФХ*, **32**, 2847 (1958).
39. М. В. Гурьев, *ДАН*, **136**, 856 (1961).
40. В. К. Потапов, В. Г. Васильев, Н. Н. Туницкий. В сб. Проблемы физической химии, Госхимиздат, М., 1959, вып. 2, стр. 146.
41. В. К. Потапов, В. Г. Васильев, Н. Н. Туницкий, *ДАН*, **126**, 612 (1952).
42. С. Е. Куприянов, *ЖФХ*, **36**, 218 (1962).
43. С. Е. Куприянов. В сб. Проблемы физ. химии, Госхимиздат, М., 1963, вып. 3, стр. 78.
44. J. H. Beynon, R. A. Saunders, D. Torham, A. E. Williams, *J. Phys. Chem.*, **65**, 114 (1961).
45. Т. В. Дьякова, Ал. А. Петров, Л. С. Полак, Н. Я. Черняк, *Нефтехимия*, **3**, 169 (1963).
46. Л. С. Полак, Н. Я. Черняк. Тр. совещ. по физ. методам исслед. органич. соед. и хим. процессов. Изд. «Илим», Фрунзе, 1964, стр. 242.
47. J. P. Wibaut, H. Brand, *Rec. trav. Chem., Pays-Bas*, **80**, 97 (1961).
48. М. О'Нил, П. Худ, Р. Клерк, М. Андр, С. Ханнс, IV Международн. нефтяной конгресс, Гостехиздат, 1956, т. VI, стр. 298.
49. М. В. Гурьев, *ЖФХ*, **34**, № 2, 475 (1960).
50. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Ф. А. Медведев, *Нефтехимия*, **5**, 154 (1965).
51. D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1571 (1958).
52. A. G. Harrison, L. R. Honnen, H. J. Dauben, F. P. Lossing, Там же, **82**, 5592 (1960).
53. S. Meyerson, D. Nevitt, P. N. Rylander, *Advances in Mass-Spectrometry*, Pergamon Press, 1963, т. 2, стр. 313.
54. Е. Мюллер. Новые воззрения в органической химии, М., ИЛ, 1960.
55. J. Laune, *Ind. Chim. Belge*, **1962**, 245.
56. P. Natalis, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 26 (1957).

57. P. Natalis, Bull. Soc. roy. Sci. Liege, **27**, 201 (1958).
58. P. Natalis, Там же, **29**, 94 (1960).
59. P. Natalis, Bull. Soc. Chim. Belg., **69**, 519 (1960).
60. P. Natalis, Там же, **66**, 5 (1957).
61. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, ЖПХ, **34**, 1569 (1961).
62. M. Magat, Disc. Faraday Soc., **1951**, 113.
63. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, ЖОХ, **31**, 4060 (1961).
64. H. W. Washburn, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 74 (1945).
65. A. K. Brewer, V. H. Dibeler, J. Res. NBS, **35**, 125 (1945).
66. К. И. Зимина, А. А. Полякова, Н. С. Совина, Ж. неорг. химии, **1**, 1264 (1956).
67. L. D'Or, J. Momigny, P. Natalis, Adv. in Mass Spectr., Pergamon Press, 1963, т. 2, стр. 370.
68. J. Callin, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2064 (1959).
69. P. Natalis, Nature, **197**, 73 (1963).
70. Б. А. Арбузов, Ю. Я. Ефимов, В. Л. Тальрозе, ДАН, **158**, 872 (1964).
71. J. Collin, Bull. Soc. Chim. Belg., **71**, 15 (1962).
72. W. H. McFadden, J. Phys. Chem., **67**, 1074 (1963).
73. Ф. Н. Челобов, С. С. Дубов, М. В. Тихомиров, ЖФХ, **37**, 1500 (1963).
74. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, ЖОХ, **30**, 2977 (1960).
75. Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, «Мир», 1964.
76. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 2518 (1963).
77. M. Sonders, C. S. Matthew, C. O. Hurd, Ind. Eng. Chem., **41**, 1048 (1949).
78. F. H. Field, E. I. Franklin, Electron Impact Phenomenon, N. Y., 1958.
79. А. А. Полякова, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 1415 (1962).
80. G. F. Crable, N. D. Coggeshall, Anal. Chem., **30**, 310 (1958).
81. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, ЖОХ, **30**, 912 (1960).
82. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, ДАН, **127**, 386 (1959).
83. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол. **4**, 321 (1961).
84. S. Meyerson, Appl. Spectr., **9**, 122 (1955).
85. S. Meyerson, P. N. Rylander, J. Phys. Chem., **62**, 2 (1958).
86. S. Meyerson, P. N. Rylander, J. Chem. Phys., **27**, 901 (1957).
87. V. Hanuš, Nature, **184**, 1796 (1959).
88. V. Hanuš, Z. Dolejšek, Kernenergie, **3**, 836 (1960).
89. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1484 (1964).
90. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 3296 (1964).
91. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров, ЖОрХ, **1**, 818 (1965).
92. А. А. Полякова, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 3515 (1961).
93. Z. Keski, C. H. Winkel, Nucleonika, **8**, № 12, 117 (1963).
94. S. Meyerson, P. N. Rylander, E. L. Elie, J. D. McCollum, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2606 (1959).
95. P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, Там же, **79**, 842 (1957).
96. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, Ж. ВХО им. Менделеева, **7**, 282 (1962).
97. J. E. Collin, Bull. Soc. Chim. Belg., **72**, 38 (1963).
98. А. А. Полякова, К. И. Зимина, Р. А. Хмельницкий, Всес. совещ. по орган. анализу, 1961 г. Тр. комиссии по аналит. химии, М., Изд. АН СССР, 1963, т. XIII, стр. 495.
99. N. D. Coggeshall, J. Phys. Chem., **67**, 183 (1963).
100. J. R. Mayer, J. Appl. Chem., **11**, 141 (1961).
101. J. Momigny, L. Brakier, L. D'Or, Bull. Sci. Acad. roy. Belg., **48**, 1002 (1962).
102. S. Meyerson, P. N. Rylander, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1058 (1957).
103. S. Meyerson, J. D. McCollum, P. N. Rylander, Там же, **83**, 1401 (1961).
104. S. Meyerson, Там же, **85**, 3340 (1963).
105. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров, Тр. совещ. по физ. методам исслед. органич. соед. и хим. процессов. «Илим», Фрунзе, 1964, стр. 229.
106. Р. А. Хмельницкий, К. И. Зимина, А. А. Полякова, Химия и технол. топлив и масел, 1961, № 6, 55.

107. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Ф. А. Медведев, Там же, 1965, 8.
108. И. А. Михайлов, А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Н. П. Изюмова, Ф. А. Медведев, М. М. Чернышева, Там же, 1964, № 12, 15.
109. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. Д. Гришин, Авт. свид. СССР № 261-753509 (1961).
110. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, Авт. свид. СССР № 144639 (1961).
111. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, Авт. свид. СССР № 145058 (1961).
112. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, Л. А. Кибалко, Авт. свид. СССР № 262-753432 (1961).
113. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, В. Д. Гришин, Л. А. Кибалко. Франц. пат. 1367641 (1964).
114. В. Л. Тальрозе, В. В. Разников, Г. Д. Танцырев, ДАН, 159, 182 (1964).
115. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, Ж. анал. химии, 20, 103 (1965).

Всес. н.-и. ин-т
по переработке нефти,
Москва,
Ленинградский технологический ин-т
им. Ленсовета
