

УДК 543.51

РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Микая А. И., Заикин В. Г.

Рассмотрены принципы высокоэффективного метода реакционной хромато-масс-спектрометрии, основанного на использовании химических превращений исследуемых образцов непосредственно в системе напуска хромато-масс-спектрометра. Показаны возможности метода при установлении структуры органических соединений, изучении механизмов диссоциативной ионизации, механизмов гетерогенно-катализитических реакций и исследовании высокомолекулярных соединений.

Библиография — 52 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1390
II. Принципы реакционной хромато-масс-спектрометрии	1391
III. Исследование структуры органических веществ	1392
IV. Исследование механизмов диссоциативной ионизации	1403
V. Изучение гетерогенных катализитических реакций	1403
VI. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия	1405

I. ВВЕДЕНИЕ

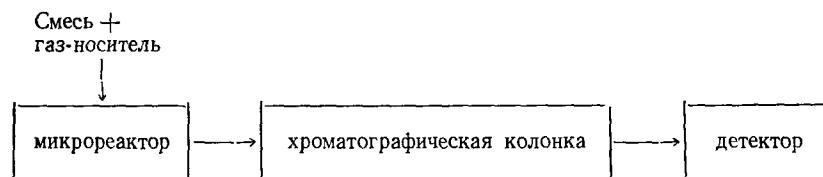
Предварительная химическая трансформация образцов является широко распространенным методическим приемом при масс-спектрометрическом исследовании органических соединений. Различные химические методы, главным образом методы дериватизации, используют в масс-спектрометрии для повышения летучести, термической и катализитической стабильности анализируемых веществ, улучшения хроматографических характеристик (при хромато-масс-спектрометрических исследованиях), получения дополнительной информации о структуре на основании масс-спектров продуктов превращения, увеличения чувствительности метода при селективном ионном детектировании [1, 2]. При масс-спектрометрическом исследовании высокомолекулярных соединений весьма эффективным является применение деградационных методов (гидролиз, пиролиз) [3, 4]. Большинство известных способов химической модификации основано на использовании реакций в растворах. Проведение таких реакций, осуществляемых в отдельных экспериментах, требует значительных затрат труда и времени на выделение и разделение продуктов. Во многих случаях в химических реакциях используют сравнительно большие (микрограммовые) количества образца. Однако гораздо более удобным способом химической трансформации является проведение газофазных реакций в микрореакционных системах, непосредственно включенных в систему напуска масс-спектрометра. В этом случае превращению могут быть подвергнуты субмикрограммовые количества образца, т. е. такие количества, которых достаточно для масс-спектрометрического анализа. Наиболее важным достоинством такой методики является возможность осуществления реакций непосредственно в ходе масс-спектрометрического исследования. Это создает основу для разработки экспрессных и высокоэффективных методов исследования, возможности которых еще больше возрастают при использовании хромато-масс-спектрометрии. Рассматриваемый метод носит название «реакционной хромато-масс-спектрометрии» [5], поскольку он предполагает проведение химических реакций непосредственно в системе напуска хромато-масс-спектрометра.

II. ПРИНЦИПЫ РЕАКЦИОННОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

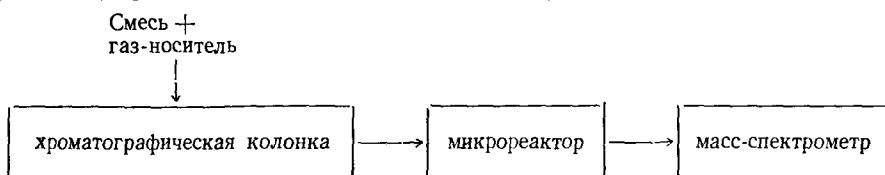
В методе реакционной хромато-масс-спектрометрии (РХМС) используют химическую модификацию анализируемых веществ или компонентов смесей непосредственно в системе напуска хромато-масс-спектрометра (в микрореакторах, реакционных или разделительных колонках). Это делается с целью изменения физико-химических свойств анализируемых веществ, получения на основании масс-спектров продуктов превращения дополнительной или новой информации о структуре исходных веществ, изучения механизмов диссоциативной ионизации, изучения направлений и механизмов газофазных реакций и т. п. Предшественником РХМС в какой-то мере можно считать известный метод реакционной газовой хроматографии (РГХ) [6], однако методу РХМС свойственны свои отличительные признаки и преимущества.

Прежде всего неодинакова ценность информации о структуре, которая может быть получена этими методами. Если РГХ предусматривает получение продуктов с известными хроматографическими характеристиками или создание из сложных смесей более простых путем «вычитания» отдельных компонентов, то метод РХМС предполагает направленное видоизменение веществ с целью получения соединений, масс-спектры которых дают дополнительную информацию о структуре исходных веществ. Важнейшим достоинством метода РХМС является возможность синтеза соединений, меченых стабильными изотопами (в частности, дейтерием), непосредственно в ходе анализа, что исключительно перспективно при изучении механизмов диссоциативной ионизации органических веществ и механизмов реакций. В случае РГХ такой возможности нет.

Чаще всего микрореакционную систему в РГХ помещают перед разделительной хроматографической колонкой:



Лишь при использовании методики вычитания или для повышения чувствительности анализа (если детектор нечувствителен к данному компоненту, но чувствителен к его производному), микрореактор в РГХ может быть помещен между колонкой и детектором. В отличие от этого микрореакционная система в РХМС преимущественно располагается между хроматографической колонкой и масс-спектрометром:



Принципиальной особенностью такой схемы является то, что химическое воздействие испытывает каждый компонент, элюированный после хроматографического разделения. Регистрируемая при этом хроматограмма характеризует исходную смесь (что обеспечивает возможность количественной оценки ее состава), тогда как масс-спектры отвечают продуктам, превращения (что используется для структурных отнесений). Это позволяет по отдельности проанализировать даже те изомерные соединения, которые при химической модификации дают идентичные структуры и, естественно, недоступны для анализа методом РГХ.

В некоторых случаях, например, при необходимости уменьшить посредством химического превращения полярность соединений или изучить механизм газофазного процесса, микрореактор в системе РХМС

целесообразно устанавливать перед разделительной колонкой. Так же устанавливают и «микрореактор вычитания», когда по тем или иным причинам возникает потребность в упрощении смеси [7]. Иногда, в частности при анализе индивидуальных веществ, разделительная колонка может быть вообще исключена, а микрореактор помещают между испарителем хроматографа и масс-спектрометром.

При исследовании методом РХМС, как и РГХ, очень важно правильно выбрать такие реакции, которые обеспечивают быстрое, количественное и селективное превращение анализируемых веществ. Правда, применительно к РХМС высокая селективность не всегда обязательна; ниже будет показано, что иногда протекание побочных реакций может способствовать определению структуры.

В методе РХМС, включающем газохроматографический ввод веществ, для химического превращения соединений используют газофазные каталитические реакции. Количество катализатора, требуемое для полного превращения соединений, в большей степени зависит от его дисперсности и необходимой длины реакционной зоны. Для подбора количества катализатора микрореактор помещают перед хроматографической колонкой и проводят несколько опытов, варьируя длину слоя катализатора и количество вводимого образца. Это позволяет также определять селективность процесса при различных температурах.

Как указывалось выше, химические превращения в РХМС могут осуществляться в микрореакторах, реакционных колонках или непосредственно в разделительной колонке. Удобный цельно металлический микрореактор для РХМС описан в [8]. В нем использовано минимальное количество вентилей, с помощью которых вещество в потоке газа-носителя может быть пропущено либо в обход зоны катализа (байпас), либо через слой катализатора. Система достаточно миниатюрна и может быть помещена внутри термостата хроматографа. Слой катализатора требуемой высоты размещается в патроне микрореактора между тампонами из стекловаты.

Используемые в РХМС реакционные колонки обычно представляют собой металлические или стеклянные трубы, помещенные непосредственно в термостат хроматографа. Такие колонки наполняют катализической насадкой или активным веществом, закрепленным на твердом носителе так же, как при изготовлении аналитических насадочных колонок.

Следует отметить, что метод РХМС не исключает необходимости проведения обычного масс- или хромато-масс-спектрометрического анализа исходных соединений. Наоборот, лишь комплексный анализ масс-спектров исходных веществ и продуктов их трансформации позволяет наиболее успешно решать структурно-аналитические задачи [9].

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Олефины

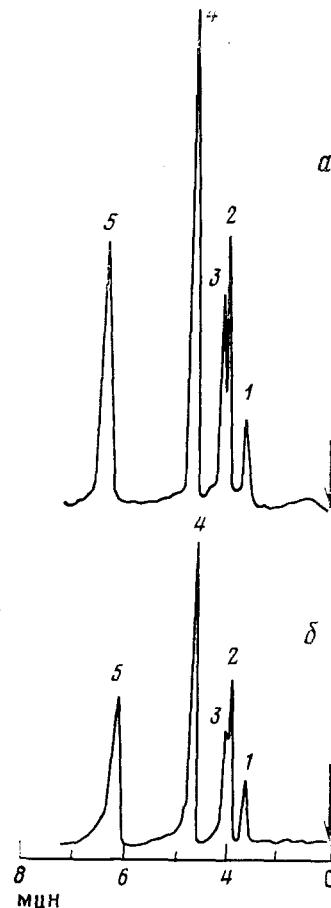
В общем случае при исследовании структуры олефинов возникает необходимость определения строения углеродного скелета, положения и геометрии двойной связи. Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом (ЭУ) мало информативна при решении этих вопросов вследствие преимущественной ионизации ненасыщенных молекул по двойной связи и «миграции» последней по цепи [10, 11]. Разработано много способов химической «фиксации» двойных связей, позволяющих по масс-спектрам продуктов определять их положение и иногда геометрию [2, 12]. Однако большинство таких способов трудоемки, не обеспечивают определения строения углеродного скелета и не пригодны для исследования смесей. Новые возможности для решения этих проблем открывает РХМС.

В основу определения строения углеродного скелета олефинов положен тот факт, что масс-спектры парафинов, в отличие от спектров нена-

сыщенных углеводородов, содержат много признаков, по которым можно судить о наличии и характере разветвлений в углеродной цепи. Кроме того, масс-спектры многих алканов известны, содержатся в библиотеках для ЭВМ и поэтому структура алканов может быть иногда установлена автоматически. Гидрирование олефинов может быть с успехом проведено в микрореакторе, расположенным в системе напуска хромато-масс-спектрометра, если в качестве газа-носителя использовать водород, который одновременно служит и реагентом. Эффективность такого приема была продемонстрирована на примере исследования смесей α -олефинов [13] и циклогексенолов [14]. Однако в этих работах данная методика была использована лишь для доказательства самого факта наличия двойной связи, а ее другие структурно-аналитические возможности не обсуждались. Более обстоятельно эти вопросы рассмотрены в работах [5, 15].

Для гидрирования олефинов в рамках метода РХМС можно использовать нанесенные Pt, Pd или Ni катализаторы. В работах [5, 15] для этих целей применяли катализаторы 1-2% Pt/хроматон и 1% Pd/пористое стекло, которые обеспечивали количественное гидрирование в диапазоне температур 50–250°C, не вызывая нежелательных реакций, в частности гидрогенолиза. Микрореактор гидрирования с равным успехом может быть установлен после как насадочной, так и капиллярной колонок, причем при правильно подобранных количестве катализатора и температуре реакции не наблюдается заметного ухудшения хроматографического разделения из-за возможной сорбции углеводородов на катализаторе (рисунок а, б). С использованием этой методики по массе молекулярных ионов (M^+) для каждого компонента смеси удается установить молекулярную массу, а по масс-спектрам продуктов гидрирования – строение углеродного скелета. Однако остается проблема определения положения двойной связи. Ее решение методом РХМС может быть осуществлено путем селективного дейтерирования олефинов по двойной связи с использованием дейтерия в качестве газа-носителя и реагента. Такой подход был детально исследован в работах [5, 16].

Как известно [17], гетерогенные катализаторы гидрирования на базе переходных металлов не обеспечивают селективного дейтерирования олефинов, поскольку как в жидкофазных, так и в газофазных процессах они вызывают интенсивный обмен на дейтерий атомов водорода субстрата. Однако такой обмен более интенсивно протекает при повышенных ($>150^\circ\text{C}$) температурах. В работах [5, 16] было показано, что снижение температуры реакции ниже 100°C при использовании катализаторов Pt/хроматон и Pd/пористое стекло существенно подавляет дейтерообмен. Для примера в табл. 1 приведен изотопный состав продуктов дейтерирования изомерных *n*-октенов. Как видно, в случае α -олефина дейтерообмен играет менее важную роль по сравнению с дейтерированием, чем в случае олефинов с внутренними двойными.



Хроматограмма исходной смеси алканов (а) и той же смеси после пропускания через микрореактор гидрирования, расположенный между колонкой и масс-спектрометром (б); 1 — 2,4,4-тритилен-1; 2 — 2-октен-1, 3 — октен-2, 4 — но-нен-1, 5 — децен-1 [15]

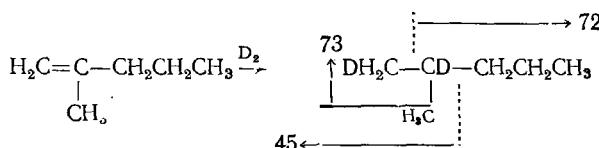
Таблица 1

Изотопное распределение (%) продуктов дейтерирования *n*-октенов на катализаторе Pd/пористое стекло (100° С) [16]

Исходный <i>n</i> -октен	<i>D_n</i> -Октан								
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	D ₉
Октен-1	6	34	22	14	10	6	5	3	—
Октен-2	4	20	15	15	12	8	8	6	6
Октен-4	3	20	13	10	9	9	9	8	7

ми связями. Этот факт можно использовать для различия олефинов с терминальным и внутренним положением двойной связи.

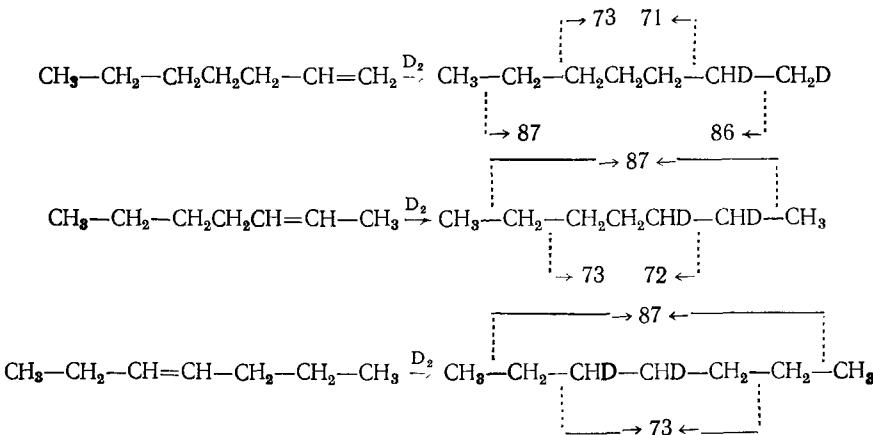
Дейтерообмен, сопровождающий присоединение дейтерия, уменьшается, если молекула содержит разветвление при атоме углерода у двойной связи. В результате повышается относительная доля вицинальных дидейтероалканов и тем самым облегчается определение положения дейтериевой метки и, следовательно, положения двойной связи в олефине. Например, в спектре продукта дейтерирования 2-метилпентена-1 присутствует дублет равновеликих пиков осколочных ионов $[M-\text{CH}_3]^+$ (*m/z* 73) и $[M-\text{CH}_2\text{D}]^+$ (*m/z* 72), а также интенсивный пик иона с *m/z* 45, что однозначно указывает на положение двойной связи [5]:



Последующим шагом в этих исследованиях явился поиск металлокомплексного катализатора, который мог бы быть использован в РХМС для селективного дейтерирования. Внимание было обращено на трис(трифенилfosфин) родийхлорид (катализатор Уилкинсона), который широко применяют для этих целей в гомогенных жидкофазных условиях [18]. Однако применение такого катализатора в РХМС требует его гетерогенизации. Ранее на базе катализатора Уилкинсона гетерогенные насадки были получены путем пропитки пористых носителей раствором $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ в сравнительно высококипящих жидкостях. Их использовали для газофазного гидрирования и гидроформилирования низших олефинов (этилен, пропилен) при 25° С [19]. Однако такие насадки непригодны для РХМС, так как выделяющийся растворитель попадает в масс-спектрометр, создавая сильный фон. Поэтому было предложено проводить гетерогенизацию путем нанесения этого катализатора, диспергированного в стационарной жидкой фазе (карбовакс 20 М), на хроматон [20]. Такая катализитическая система обеспечивала селективное дейтерирование высших алканов (до C_{12}) в газовой фазе при 50–80° С в условиях гетерогенного катализа. Колонку, заполненную катализатором на носителе, соединяли с масс-спектрометром и пропускали через нее субстрат в токе D_2 . Было показано [16, 21], что реакционная колонка соответствующей длины обеспечивает количественное дейтерирование моно- и дизамещенных олефинов с заместителями при двойной связи, причем масс-спектральный анализ подтверждает высокую изотопную чистоту образующихся вицинальных дидейтероалканов (>96%).

Для масс-спектрометрического определения положения метки в дидейтероалканах рекомендуется анализировать ионы, образующиеся при отщеплении от молекулярных ионов простейших алкильных радикалов на концах цепи или у мест разветвления. Ниже показано, как можно использовать сведения о массовых числах характеристических осколочных ионов изомерных дидейтерогептанов для определения положения

двойной связи:



Описанную методику можно использовать и для определения положения двойной связи в разветвленных алкенах. При исследовании смесей применяют следующий порядок расположения отдельных узлов:

Разделительная колонка → реакционная колонка → масс-спектрометр

Послеколоночное гидрирование в хромато-масс-спектрометре было предложено использовать для определения конфигурации 4-го центра в стереоизомерных 4-винил-*транс*-декагидрохинололах-4, получаемых по реакции Нормана в виде смесей. Возможность такого подхода связана с тем, что в масс-спектрах этильных аналогов наблюдаются интенсивные пики ионов $[M-C_2H_5]^+$, интенсивность которых зависит от конфигурации 4-го центра (легкость элиминирования заместителя C_2H_5 выше при его аксиальной ориентации), тогда как для их винильных аналогов образование ионов $[M-CH=CH_2]^+$ не характерно. Было показано [22], что при использовании катализатора 1-2% Pd/пористое стекло (150–200°C) и хроматографировании в токе H_2 каждый компонент смеси изомерных винильных спиртов количественно превращается в соответствующий этильный аналог с сохранением конфигурации. В регистрируемых при этом масс-спектрах последних проявляется та же стереоспецифичность фрагментации при ЭУ, которая наблюдается при напуске индивидуальных стереоизомеров 4-этилзамещенных спиртов через систему прямого ввода.

Послеколоночное гидрирование можно также проводить в трубке из водородопроницаемого сплава на основе Pt или Pd [23]. В этом случае после хроматографирования в токе водорода на стенках трубы происходит гидрирование, а водород в результате диффузии через стенки удаляется. Такая трубка может быть хорошим интерфейсом между хроматографом и масс-спектрометром.

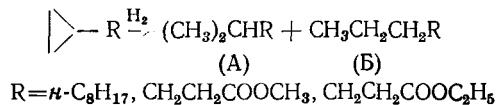
2. Алициклические соединения

Необходимость в разработке дополнительных методик, помогающих установлению структуры алициклических соединений, вызвана тем, что их масс-спектры часто похожи на спектры изомерных олефинов, не всегда содержат достоверные признаки, позволяющие различать конденсированные, мостиковые, спирановые и сочененные системы, а также дифференцировать циклопентановые и циклогексановые структуры.

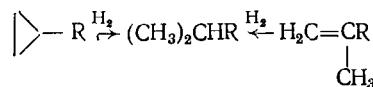
Циклические и олефиновые структуры можно различить, используя послеколоночное гидрирование, поскольку при этом изменяются только масс-спектры последних [5]. Такая методика, однако, неприменима к циклопропановым соединениям, которые в условиях гидрирования претерпевают раскрытие цикла с образованием алифатических продуктов. В связи с этим для циклопропановых соединений была разработана специальная методика, увеличивающая диагностические возможности мето-

да [24]. В основу методики положено использование реакции гидрогенизации, легко протекающей в газовой фазе в присутствии катализаторов Pt/хроматон, PtO₂, Pd/пористое стекло [25].

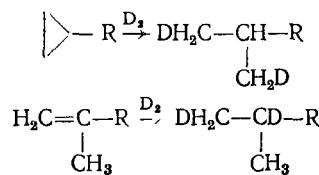
Было показано, что при гидрогенолизе моноалкилциклогептанов в этих условиях образуются смеси соединений с разветвленной (А) и линейной (Б) структурой, которые легко различаются масс-спектрометрически:



Независимо от температуры реакции (50–200° С) и природы заместителя R соотношение продуктов (А) и (Б) составляет 94:6. Этот факт имеет важное значение, поскольку позволяет располагать микрореактор между хроматографической колонкой и масс-спектрометром. Действительно, хотя регистрируемый масс-спектр представляет собой сумму спектров обоих продуктов, он в основном определяется структурой (А). Но здесь возникает новая проблема дифференциации циклопропановых соединений и изомерных им разветвленных олефинов, которые при взаимодействии с водородом образуют одинаковые продукты:



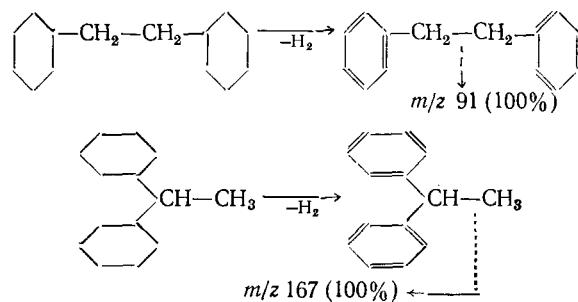
Эту задачу предложено решать путем использования дейтерия в качестве газа-носителя и реагента, поскольку при дейтерировании циклопропановых и непредельных соединений образуются продукты с разным положением метки, которое легко определяется по осколочным ионам в масс-спектрах:



Данная методика может оказаться исключительно эффективной при установлении строения циклопропановых соединений биологического происхождения [26].

Для исследования соединений, имеющих в своем составе пяти- и шестичленные структуры, было предложено использовать реакцию дегидрирования (Pt, C; 320° С) в микрореакторе, расположенному между хроматографической колонкой и масс-спектрометром [27]. В этом случае процесс проводят в токе газа-носителя, представляющего собой смесь 95% гелия и 5% водорода. На примере большого числа моно- и бициклических углеводородов с известными масс-спектральными характеристиками было показано [28], что входящие в состав смесей циклогексановые производные, не содержащие четвертичных атомов углерода, или соединения, в которых шестичленный цикл не входит в состав мостиковых структур, претерпевают дегидрирование с образованием соответствующих ароматических углеводородов. Пятичленные циклические производные в тех же условиях не подвергаются превращению. По масс-спектрам образующихся ароматических углеводородов удается определить количество шестичленных колец в исходной молекуле, а также некоторые элементы исходных структур. Наличие интенсивных пиков M^+ в масс-спектрах ароматических углеводородов позволяет уверенно определять молекулярную массу родительских алициклических соединений, спектры которых не содержат пиков M^+ . Характеристический распад ароматических углеводородов в результате бензильного разрыва под действием ЭУ позволяет обнаружить наличие разветвления α -углерод-

ного атома алкильного заместителя. В частности, этим методом легко различить 1,2- и 1,1-дициклогексилэтаны:

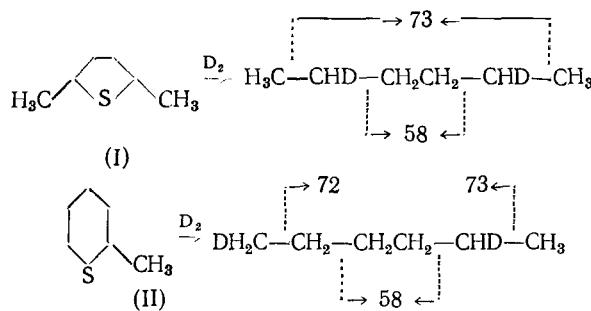


Строение полициклических углеводородов со сложенного типа также может быть установлено по достаточно характерным масс-спектрам продуктов дегидрирования [29, 30].

3. Циклические сульфиды

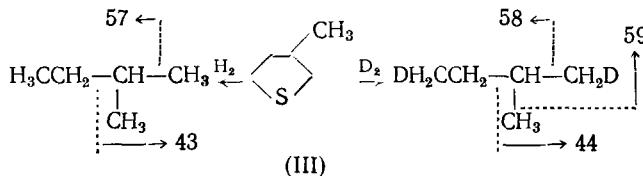
Применение метода РХМС для исследования структуры циклических сульфидов обусловлено низкой информативностью масс-спектрометрии ЭУ в отношении определения размера гетероцикла и положения заместителей в нем. Для более уверенного установления структуры моноциклических сульфидов в смесях предложено использовать параллельное гидро- и дейтеродесульфурирование компонентов смеси в микрореакторе, расположенному между хроматографической колонкой и масс-спектрометром [31]. Для проведения реакции можно было бы использовать $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, или скелетный никель, поскольку оба эти катализатора при 150—250°С осуществляют эффективное гидродесульфурирование в присутствии водорода. Однако при этих температурах в присутствии дейтерия происходит интенсивный дейтерообмен, а при более низких температурах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ становится неактивным. В то же время скелетный никель, закрепленный апиезоном на хроматоне, активен и при 20—80°С, и в то же время обеспечивает избирательное получение дидейтероуглеводородов (атомы дейтерия расположены у С-атомов, которые в исходных сульфидах были связаны с серой). Регистрируемые при этом масс-спектры легко интерпретируются и позволяют определять положение дейтериевой метки и, следовательно, размер гетероцикла. По этим спектрам, а также по спектрам алканов, образующихся при гидродесульфурировании, во многих случаях удается установить и положение заместителей.

Описанным методом легко различить, например, 2,5-диметилстилан (I) и 2-метилтиан (II), масс-спектры которых схожи. Хотя при гидродесульфурировании оба соединения дают α -гексан, замена H_2 на D_2 приводит к образованию дидейтерогексанов с разным положением метки, которое легко устанавливается масс-спектрометрически [31]:



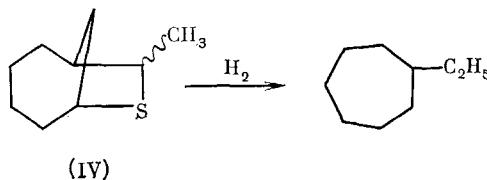
При исследовании структуры 3-метилтиолана (III) уже на стадии гидродесульфурирования удается доказать положение метильного заместителя, так как регистрируемый масс-спектр отвечает 2-метилбутану. В свою очередь, в спектре дидейтероуглеводорода имеется дублет рав-

новеликих пиков ионов $[M-\text{CH}_3]^+$ и $[M-\text{CH}_2\text{D}]^+$; это однозначно доказывает, что продукт превращения представляет собой 1,4-дидейтеро-2-метилбутан и, следовательно, исходный сульфид имеет структуру (III):

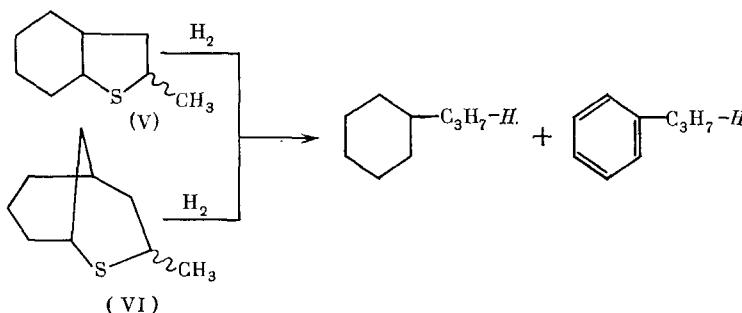


При исследовании полициклических сульфидов использование реакции дейтеродесульфурирования оказывается бесполезным, так как определить положение дейтериевой метки в образующихся нафтеновых углеводородах масс-спектрометрически невозможно. Тем не менее, и простое гидродесульфурирование может дать определенную информацию о строении полициклических сульфидов. В работе [32] таким способом изучали качественный состав смеси, содержащей структурные и геометрические изомеры метилзамещенных тиабициклоноанов. При этом был использован катализатор АП-56, обеспечивающий количественное гидродесульфурирование исследуемой смеси при 300–315° С. Микрореактор десульфурирования помещали между капиллярной колонкой и масс-спектрометром. В этом случае существовала опасность потери разделения элюируемых хроматографических зон даже при небольших сорбционных эффектах катализатора. Однако было показано, что при соответствующей толщине слоя катализатора практически не наблюдается ухудшение разделения компонентов, достигнутое с помощью капиллярной хроматографической колонки.

Результаты исследования позволили подтвердить наличие в смеси стереоизомерных 8-метил-7-тиабицикло [4.2.1] нонанов (IV), которые при гидродесульфурировании давали этилциклогептан:



Масс-спектры продуктов гидродесульфурирования 8-метил-7-тиабицикло [4.3.0] нонанов (V), являющихся компонентами смеси, слагаются из спектров ожидаемого продукта (*n*-пропилциклогексана) и *n*-пропилбензола:



Аналогичные масс-спектры зарегистрированы после прохождения через зону катализа миорных компонентов, для которых была предложена структура изомерных 7-метил-6-тиабицикло [3.3.1] нонанов (VI).

Хотя ароматизация циклогексановых углеводородов снижала селективность процесса и усложняла характер масс-спектров [32], последние нетрудно интерпретировать. Кроме того, этот факт можно использовать,

чтобы отличить тиацикланы с шестичленными карбоциклами от изомерных соединений с пяти- и семичленными карбоциклами. Немаловажной является и характеристичность масс-спектров ароматических углеводородов, что позволяет получать дополнительные сведения о природе и расположении заместителей в исходных сульфидах.

Приведенные в работе [32] результаты являются хорошей иллюстрацией того факта, что методом РХМС могут быть раздельно проанализированы даже те изомерные соединения, которые в ходе превращения дают идентичные продукты, что недоступно методу РГХ.

4. Спирты

Спирты, особенно алифатические, являются важнейшими продуктами лабораторного и промышленного синтеза, часто получаемыми в виде смесей. Разнообразные алициклические спирты (терпеновые, стероидные) выделяют из биологических объектов. Как сложность состава смесей, так и ограниченность доступного для исследования биологического материала позволяет рассматривать хромато-масс-спектрометрический метод как наиболее перспективный для их исследования. Однако масс-спектры самих спиртов дают недостаточно сведений (или совсем не дают) об их молекулярной массе, природе и характере углеродного скелета [12]. Поэтому для их исследования очень широко применяют методы дериватизации, основанные на жидкофазных реакциях [1, 2]. Хорошей альтернативой этим методам служит РХМС.

В основу комплексного метода РХМС, разработанного для исследования спиртов, положены следующие газофазные реакции.

1. Реакция дегидрирования (катализатор — порошкообразная медь; 320° С) [33, 34], проводимая в микрореакторе с использованием гелия в качестве газа-носителя. В этих условиях первичные и вторичные спирты количественно превращаются в альдегиды и кетоны соответственно, а третичные спирты не изменяются. Масс-спектры карбонильных соединений характеризуются наличием пиков M^+ , а также ацильных ионов RCO^+ и ионов, появляющихся в результате перегруппировки Мак-Лафферти.

2. Реакция обмена на дейтерий ёнолизуемых Н-атомов в альдегидах и кетонах, образующихся при дегидрировании первичных и вторичных спиртов. Реакция протекает при 20—300° С в реакционной колонке, содержащей хроматон, на которой нанесен диспергированный KOD в стационарной жидкой фазе SE-30 [35, 36]. Количество обмениваемых на дейтерий Н-атомов, соседних с карбонильной группой, определяется по сдвигу пика M^+ , пиков ацильных ионов и ионов, обусловленных перегруппировкой Мак-Лафферти.

3. Реакция дезоксигенирования спиртов до соответствующих углеводородов в присутствии плавленного железного катализатора (300—320° С) [37]. Реакция протекает в микрореакторе в присутствии водорода, который одновременно является и газом-носителем. Структуру углеводорода устанавливают по его масс-спектру путем сопоставления с данными библиотек масс-спектров, либо анализируя характеристический распад под ЭУ.

На основе указанных реакций разработаны различные системы, которые используют при анализе как индивидуальных спиртов (A—B), так и их смесей (Г—Е):

A — микрореактор дегидрирования

B — микрореактор дегидрирования → реакционная колонка

B — микрореактор дезоксигенирования

Г — разделительная колонка → микрореактор дегидрирования

Д — разделительная колонка → микрореактор дегидрирования → реакционная колонка

Е — разделительная колонка микрореактор дезоксигенирования

Все эти системы могут быть помещены в термостат хроматографа и подсоединены к входу масс-спектрометра [38].

Таблица 2

Информация о структуре спиртов, получаемая на разных этапах их исследования методом РХМС [38]

Применяемая реакция	Анализируемый продукт	Получаемая информация
Без реакции (байпас)	исходный спирт	получение ориентировочных сведений о молекулярной массе, природе спирта и положении ОН-группы
Дегидрирование спирта	карбонильное соединение	уверенное определение молекулярной массы; дифференциация первичных, вторичных и третичных спиртов и диалкиловых эфиров; определение положения ОН-группы; получение ориентировочных (иногда точных) сведений о характере разветвления у углеродных атомов в α -положении относительно карбонильной группы
Дейтерообмен продуктов дегидрирования	карбонильное соединение, меченое дейтерием	определение природы и характера замещения у углеродных атомов в α -положении относительно карбонильной группы
Дезоксигенирование спирта	углеводород	определение строения углеродного скелета спирта

При исследовании смесей анализ можно проводить в четыре стадии. Сначала регистрируют хроматограммы и масс-спектры отдельных компонентов исходной смеси, пропускаемых мимо реактора по байпасу. Три последующих этапа анализа включают хромато-масс-спектрометрическое исследование с использованием систем Γ , Δ и \mathcal{E} . На каждом этапе удается получить соответствующую информацию о строении отдельных элементов исследуемых спиртов, что в конечном итоге позволяет уверенно реконструировать структуры последних. В табл. 2 показано, какую информацию можно получить из масс-спектров алифатических спиртов и продуктов их превращений.

Следует отметить, что в ряде случаев нет необходимости проводить все этапы исследования, а достаточно использовать лишь некоторые из них. Так, при исследовании промышленных спиртов в работе [39] использованы лишь послеколоночное дегидрирование и доколоночное дезоксигенирование.

Метод РХМС с использованием указанных выше реакций очень полезен при определении структуры алициклических спиртов, масс-спектры которых мало характеристичны. В работе [40] возможности метода продемонстрированы на примере моно- и бициклических спиртов. Этим методом, в частности, удается легко дифференцировать 3,4-(VII) и 3,5-диметилциклогексанолы (VIII), а также получить сведения об их пространственном строении. При их дезоксигенировании были зарегистрированы масс-спектры *транс*-1,2-диметил и *цик*-1,3-диметилциклогексанов соответственно, что доказывает определенную пространственную ориентацию групп CH_3 в исходных молекулах.

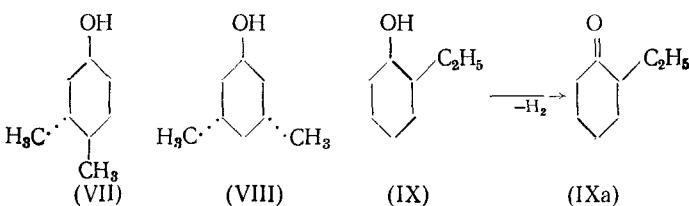
При использовании систем \mathcal{A} и \mathcal{B} для анализа обоих спиртов были зарегистрированы соответственно масс-спектры кетонов и их тетрадейтероаналогов. Это свидетельствует об отсутствии заместителей в α -положении относительно группы ОН. Тот факт, что в спектре кетона, полученного из одного спирта (VII) есть пики ионов $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}^+$ (m/z 69) и $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{O}^+$ (m/z 55), положение которых при использовании дейтерия (система \mathcal{B}), сдвигается к m/z 70 и 56 соответственно, а в спектре

Таблица 3

Состав продуктов каталитического превращения стероидных спиртов (Cu, 320° С, общая конверсия 100%) [41]

Исходный спирт	Продукт (содержание в %)
12 α - и 12 β -Гидроксипрегнаны (X)	12-оксипрегнан (100%)
Андростанол-3 β -он-17	андростандион-3,17 (100%)
Андростанол-17 β -он-3	андростандион-3,17 (100%)
Холестерин	3,5-холестадиен (20%), 4,6-холестадиенон-3 (70%), холестен-4-он-3 (10%)
6-Метилхолестерин	6-метил-3,5-холестадиен (18%), 6-метил-4,6-холестадиенон-3 (72%), 6-метилхолестен-4-он-3 (10%)
Прегнен-5-ол-3 β -он-20	3,5-прегнадиенон-20 (15%), 4,6-прегнадиенон-3,20 (78%), прегнен-4-дион-3,20 (7%)

кетона, полученного из другого спирта (VIII), имеется лишь пик первого иона с m/z 69, указывает на положение заместителей в этих циклогексанолах.



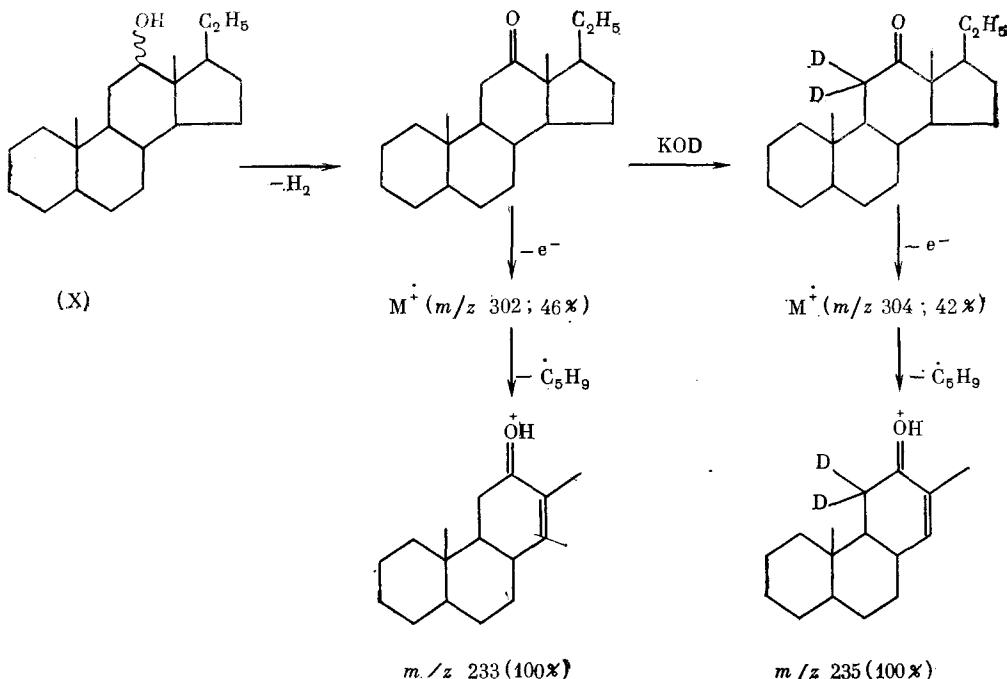
Уже простое дегидрирование 2-этилциклогексанола (IX) показывает, что в нем имеется группа C_2H_5 , которая находится в α -положении по отношению к карбонильной группе, так как масс-спектр кетона (IXa) содержит максимальный пик иона $[M - C_2H_4]^+$, появляющегося в результате перегруппировки Мак-Лафферти. Подтверждением этого служит и тот факт, что в кетоне (IXa) на дейтерий обменивается лишь три H -атома.

Проблема масс-спектрометрического определения положения ОН-группы довольно остро стоит в случае стероидных спиртов.

Некоторые возможности для исследования соединений такого типа открывает метод РХМС [41].

В табл. 3 приведены результаты исследования индивидуальных стероидных спиртов методом РХМС с использованием системы микрореактор дегидрирования → разделительная колонка. Во всех случаях спирты претерпевают количественное превращение. При этом насыщенные спирты (гидроксипрегнаны, андростанолоны) подвергались лишь дегидрированию с образованием соответствующих кетонов. В то же время из ненасыщенных спиртов (холестерин, 6-метилхолестерин, прегнен-5-ол-3 β -он-20) образовывались смеси, в которых ожидаемые кетоны составляли незначительную часть, а основная доля приходилась на продукты их дальнейшего дегидрирования, а также на продукты дегидратации спиртов.

Образование смесей продуктов, отмеченное для непредельных спиртов, в микрореакторе, расположеннном между разделительной колонкой и масс-спектрометром нежелательно, поскольку интерпретация масс-спектров неразделенной смеси вызывает затруднения. В то же время этот метод можно эффективно использовать в случае насыщенных спиртов. Например, при дегидрировании 12α - и 12β -гидроксипregnанов (X), масс-спектры которых исключительно нехарактеристичны, образуется один и тот же кетон (Xa), в масс-спектре которого интенсивный пик с m/z 233 характеризует 12-кетогруппу. Как и можно было ожидать, в этом кетоне на дейтерий обмениваются всего два атома водорода:



Применение хромато-масс-спектрометрии к исследованию смесей диолов и алcoxиспиртов ограничено из-за низкой летучести, плохих хроматографических свойств и низкой характеристичности масс-спектров. Непригодны в данном случае и описанные выше методики РХМС. В то же время определенные перспективы открывает превращение таких соединений в силиловые эфиры. С целью повышения экспрессности желательно получать силиловые эфиры не в отдельных экспериментах, а непосредственно в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа.

В работе [42] метод прямого силилирования в хроматографической колонке и последующего масс-спектрометрического анализа был с успехом применен к исследованию смеси алифатических диолов $HO(CH_2)_nOH$ ($n=4-10$), полученной синтетическим путем. В качестве силирующего агента использован N , O -бис (триметилсilyl) трифторацетамид (БСТФА) с 1%-ной добавкой $(CH_3)_3SiCl$. Агент добавляли сразу же после ввода реакционной смеси с интервалом 5 с. Объемное соотношение образца и БСТФА, составляющее $\sim 1:3$, обеспечивало количественное силилирование диолов. Были установлены масс-спектральные характеристики триметилсilyловых эфиров диолов. Была определена молекулярная масса диолов и установлен характер их спиртовых функций (первичные или вторичные). К сожалению, масс-спектры силиловых эфиров не обладают отличительными признаками, которые позволяют определять строение углеродного скелета диолов.

Аналогичный подход был использован при исследовании смесей алcoxиспиртов $RO(CH_2)_nOH$ ($R=CH_3$, $tr\betat=C_4H_9$) [43]. Показано, что для определения молекулярной массы метоксиалканолов по масс-спект-

рам их триметилсилиловых эфиров можно использовать пики ионов $[M-CH_3]^+$. В случае трет-бутоксиалканолов для этих целей могут служить пики ионов $[M-C_4H_9]^+$ и $[M-C_4H_9O]^+$.

Метод силилирования непосредственно в хроматографической колонке можно использовать и для исследования других гидроксилсодержащих соединений (углеводы, стероидные и терпеновые спирты, липидные диолы и триолы, кислоты).

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ

В масс-спектрометрии для изучения механизмов фрагментации органических соединений широко используют меченные дейтерием аналоги. Во всех известных примерах для получения таких производных использовали препаративные методы с выделением желаемых продуктов. Однако в некоторых случаях дейтерированные аналоги могут быть получены непосредственно в системе напуска масс-спектрометра без последующего выделения. Такой прием позволяет работать с субмикрограммовыми количествами вещества и резко сокращает время исследования. Естественно, что при этом допускается использование лишь тех методов дейтерирования, которые обеспечивают селективное введение метки в определенные положения молекулы. Этим требованиям удовлетворяет рассмотренный выше метод, в котором применяют реакционные колонки, содержащие KOD.

С помощью реакционной колонки, содержащей KOD диспергированный в стационарной жидкой фазе, на твердом носителе, в работе [36] были изучены механизмы фрагментации под действием ЭУ некоторых алифатических кетонов. В качестве исходных веществ использовали не сами кетоны, а соответствующие спирты, которые предварительно подвергали дегидрированию в микрореакторе, расположенному перед реакционной колонкой.

Реакционная колонка, содержащая диспергированный $(Ph_3P)_3RhCl$ в карбоваксе 20М на хроматоне и обеспечивающая селективное присоединение дейтерия по двойной связи олефинов в условиях катализа, была использована для изучения механизмов фрагментации циклобутановых углеводородов [44]. В качестве исходных субстратов применяли метилен-, винил- и пропиленциклобутаны. При пропускании их через указанную колонку в токе водорода или дейтерия образовывались, согласно масс-спектральным данным, соответствующие насыщенные углеводороды и их вицинальные дидейтерированные аналоги. Сопоставительный анализ масс-спектров позволил заключить, что M^+ алкилциклобутанов могут распадаться как из интактной циклической, так и нециклической формы. Распад первой из них обеспечивает характеристическое деление цикла «пополам» с отщеплением молекулы C_2H_4 . В то же время отщепление любого алкильного радикала происходит после изомеризации M^+ в нециклическую форму с открытой цепью. Полученные результаты свидетельствуют также о малой вероятности существования циклобутильного катиона в газовой фазе.

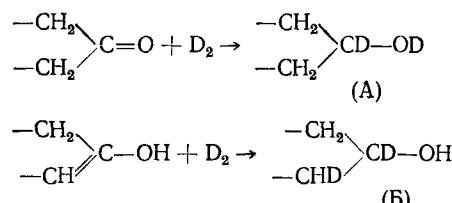
Аналогичным способом была изучена фрагментация 1,1-диметил-1-силацикlopентана, 1-метил-1-этил-1-силацикlobутана и этилтетраэтиксилана, которые наряду с соответствующими дидейтероаналогами были получены из 1,1-диметил-1-силацикlopентена-3, 1-метил-1-винил-1-силацикlobутана и винилтриэтиксилана соответственно [45].

V. ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

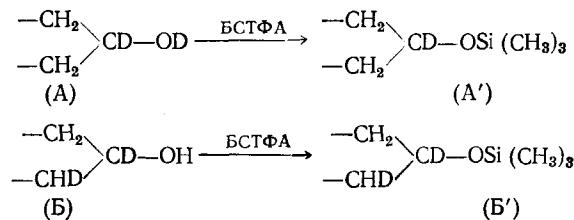
Использование микрореакционной техники и хромато-масс-спектрометрии открывает широкую перспективу для исследования направлений и механизмов гетерогенных катализитических реакций. Этим методом в ходе единого эксперимента можно проводить реакции, регистрировать хроматограмму смеси продуктов (которая используется для количественной оценки состава) и получить масс-спектры, обеспечивающие экспрессное установление структуры продуктов. Хотя при изучении катализитических реакций микрореакторы давно используются в сочетании с га-

зовой хроматографией, такой подход еще не нашел должного распространения в хромато-масс-спектрометрии, хотя он имеет одно существенное достоинство — позволяет проводить исследования с применением меченых соединений. Безусловный интерес представляет возможность изучения методом РХМС таких реакций как гидрирование, дегидрирование, гидрогенолиз, дезоксигенирование и др. с использованием дейтерия. Сейчас можно назвать лишь одну работу, где этот метод использован для установления механизма гетерогенно-катализитической реакции и где в полной мере проявились его достоинства. Речь идет об исследовании механизма гидрирования алициклических кетонов на плавленном железном катализаторе в системе импульсный микрореактор \rightarrow разделительная колонка \rightarrow масс-спектрометр [46].

Как известно, гидрирование карбонильных соединений может происходить путем присоединения водорода либо к карбонильной группе (кетонный механизм), либо по двойной связи соответствующего енола (енольный механизм). Если реакция проходит в атмосфере дейтерия, при реализации этих механизмов должны возникать соответственно изотопные формы спиртов (А) и (Б):



При прямом масс-спектрометрическом исследовании образующихся спиртов не удается надежно установить их изотопный состав из-за низкой интенсивности пиков M^+ , наличия пиков ионов $[M-H]^+$, а также обратного D/H-обмена активных атомов водорода в масс-спектрометре. Поэтому было предложено [46] использовать силилирование спиртов с помощью БСТФА непосредственно в разделительной колонке. В этом случае из спиртов (А) и (Б) образуются силиловые эфиры (А') и (Б') с разным числом D-атомов, что может быть легко определено масс-спектрометрически:



Для исследования описанным методом был изготовлен специальный реактор, содержащий дополнительный ввод для БСТФА; чтобы избежать отравления катализатора, силилирующий агент вводили в газовый поток после слоя катализатора перед входом в хроматографическую колонку.

В результате расчета изотопного состава силиловых эфиров спиртов с учетом изотопного состава непрореагировавшего кетона было установлено, что на указанном катализаторе гидрирование циклопентанона и циклогексанона в диапазоне температур 50–210°C с равной вероятностью протекает по енольному и кетонному механизмам.

Проводя подобные исследования, следует иметь в виду, что при хроматографировании различные изотопные формы могут элюироваться по-разному (формы, обогащенные дейтерием, элюируются легче), хотя в общем случае разделение хроматографической зоны не происходит. Для определения истинного изотопного состава в этом случае необходимо проводить многократное сканирование по мере элюирования вещества. Расчет в этом случае проводят с использованием суммарного масс-спектра.

VI. ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Комбинация пиролитических методов с хромато-масс-спектрометрией (ПХМС) может быть использована для разных целей. Прежде всего ПХМС является эффективным способом изучения механизмов термического разложения органических соединений [47, 48]. С точки зрения аналитических возможностей наибольший интерес представляет применение метода ПХМС к изучению структуры высокомолекулярных соединений. Для качественного анализа состава пиролизата метод ПХМС гораздо более эффективен, чем метод пиролитической масс-спектрометрии. Однако он не всегда пригоден для установления количественного состава, поскольку продукты пиролиза могут иметь низкую летучесть и не элюироваться из хроматографической колонки, либо обладать молекулярной массой, превышающей предел масс, детектируемых масс-спектрометром. Тем не менее в отдельных случаях этим методом может быть установлен как качественный, так и количественный состав пиролизата [49].

В ПХМС используют те же пиролизеры (по точке Кюри, филаментные, трубчатые), что в пиролитической масс-спектрометрии или пиролитической газовой хроматографии [3, 4].

В плане скорости анализа ПХМС уступает пиролитической масс-спектрометрии, однако уровень структурной информации, получаемой в первом случае несомненно гораздо выше. Установление структуры продуктов пиролиза, а на этом основании и строения высокомолекулярных соединений, может быть, очевидно, облегчено использованием дополнительных химических методов, рассмотренных выше.

Эффективность метода была продемонстрирована на примере исследования полихлоропрена, полизопрена, нитрила и других промышленных эластомеров [50]. При изучении этим методом сополимеров акрилонитрила и стирола с применением капиллярной колонки масс-спектрометрически были идентифицированы мономеры, димеры и тримеры [51]. Анализ полученных данных позволил судить о последовательности звеньев в таких полимерах.

Очень важная информация, имеющая как научное, так и практическое значение, была получена при исследовании методом ПХМС угля [52]. Среди продуктов пиролиза были идентифицированы различные предельные и непредельные углеводороды, ароматические углеводороды, фенолы.

Хотя метод пиролитической масс-спектрометрии широко применяется при исследовании биополимеров, работ по использованию для этой цели метода ПХМС фактически нет. Скорее всего это связано с высокой полярностью образующихся продуктов пиролиза, которые плохо элюируются при газо-хроматографическом разделении. Можно полагать, что использование внутриколоночной дериватизации сделает такие объекты доступными анализу также и методом ПХМС. Кроме того, для исследования биополимеров может оказаться перспективным метод ПХМС с использованием жидкостной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1984, с. 211.
2. Knapp D. Handbook of Analytical Derivatization Reactions. N. Y.: J. Wiley 1979, 741 р.
3. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980, с. 279.
4. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983, с. 248.
5. Микая А. И., Сметанин В. И., Заикин В. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 10, с. 2270.
6. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980, с. 256.
7. Prokopenko N. A., Rabinovich A. S., Dubrova N. A., Dementjeva M. I. J. Chromatogr., 1972, v. 69, p. 47.
8. Сметанин В. И., Микая А. И., Заикин В. Г. Завод. лаб., 1983, т. 49, с. 23.
9. Заикин В. Г. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 67.
10. Biemann K. Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. N. Y.: McGraw-Hill Book Comp., 1962, p. 37C.

11. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972, с. 367.
12. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
13. Teeter R. M., Spencer C. F., Green J. W., Smithson L. H. J. Amer. Oil Chem. Soc., 1966, v. 43, p. 82.
14. Issenberg P., Kobayashi A., Mysliwy T. J. J. Agr. and Food Chem., 1969, v. 17, p. 1377.
15. Микая А. И., Сметанин В. И., Медведкова Л. П., Заикин В. Г. В кн.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука, 1985, с. 41.
16. Zaikin V. G., Mikaya A. I. J. Chromatogr., 1984, v. 301, p. 77.
17. Бонд Дж. К., Уэллс П. Б. В кн.: Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1967, с. 351.
18. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976, с. 570.
19. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981, с. 53.
20. Mikaya A. I., Zaikin V. G., Vdovin V. M. J. Molec. Catal., 1985, v. 32, p. 353.
21. Микая А. И., Сметанин В. И., Заикин В. Г., Вдовин В. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1985, № 3, с. 581.
22. Микая А. И., Заикин В. Г., Ушакова Р. Л., Ухова Л. И., Марченко Н. Ф. Химия гетероциклических соедин., 1986, в печати.
23. Rinderknecht F., Wenger B. J. High Res. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1979, v. 2, p. 746.
24. Заикин В. Г., Микая А. И., Вдовин В. Г. Масс-спектрометрия малых циклов (C, Si, Ge). М.: Наука, 1983, с. 160.
25. Микая А. И., Медведкова Л. П., Заикин В. Г., Вдовин В. М., Камышова А. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, № 5, с. 1181.
26. Zaikin V. G., Mikaya A. I. Mass Spectrom. Revs., 1984, v. 3, p. 479.
27. Микая А. И., Медведкова Л. П., Заикин В. Г., Мусаев И. А., Курашова Э. Х., Санин П. И., Вдовин В. М. Нефтехимия, 1984, т. 24, с. 173.
28. Микая А. И., Мусаев И. А., Медведкова Л. П., Курашова Э. Х., Трусова Е. А., Заикин В. Г. Там же, 1983, т. 23, с. 291.
29. Микая А. И., Заикин В. Г., Финкельштейн Е. Ш., Вдовин В. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, № 10, с. 2221.
30. Микая А. И., Медведкова Л. П., Мусаев И. А., Курашова Э. Х., Заикин В. Г. Нефтехимия, 1985, т. 25, с. 579.
31. Mikaya A. I., Trusova E. A., Zaikin V. G., Volinsky N. P., Karaulova E. N., Gal'pern G. D. Org. Mass Spectrom., 1984, v. 19, p. 428.
32. Mikaya A. I., Trusova E. A., Zaikin V. G., Zegelman L. A., Urin A. B., Volinsky N. P. J. High Res. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1984, v. 7, p. 625.
33. Микая А. И. и др. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, № 6, с. 1436.
34. Mikaya A. I., Smetanin V. I., Zaikin V. G., Antonova A. V., Prostakov N. S. Org. Mass Spectrom., 1983, v. 18, p. 99.
35. Mikaya A. I., Zaikin V. G., Antonova A. V., Prostakov N. S. Ibid., 1984, v. 19, p. 521.
36. Микая А. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 4, с. 827.
37. Glebov L. S. et al. Tetrahedron Letters, 1985, № 28, p. 3373.
38. Заикин В. Г., Микая А. И., Антонова А. В. Нефтехимия, 1985, т. 25, с. 706.
39. Микая А. И., Антонова А. В. В кн.: Достижения в области физико-химических методов анализа и аналитический контроль производства. Тез. докл., Уфа, 1985, с. 3.
40. Микая А. И. и др. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 2597.
41. Микая А. И., Антонова А. В., Заикин В. Г., Простаков Н. С., Вульфсон Н. С., Торгов И. В. Докл. АН СССР, 1984, т. 279, с. 396.
42. Микая А. И., Антонова А. В., Заикин В. Г., Простаков Н. С., Румянцев В. Ю., Сливинский Е. В., Локтев С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 11, с. 2502.
43. Микая А. И., Антонова А. В., Заикин В. Г., Простаков Н. С., Румянцев В. Ю., Сливинский Е. В., Локтев С. М. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 653.
44. Микая А. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 10, с. 2405.
45. Mikaya A. I., Zaikin V. G., Ushakov N. V., Vdovin V. M. J. Organomet. Chem., 1985, v. 284, p. 5.
46. Glebov L. S., Mikaya A. I., Smetanin V. I., Zaikin V. G., Kliger G. A., Loktev S. M. J. Catal., 1985, v. 93, p. 75.
47. Gusevnikov L. E., Sokolova V. M., Volnina E. A., Zaikin V. G., Nametkin N. S., Voronkov M. G., Kirpichenko S. V., Keiko V. V. J. Organomet. Chem., 1981, v. 214, p. 145.
48. Chernishev E. A., Kuz'min O. V., Lebedev A. V., Zaikin V. G., Mikaya A. I. Ibid., 1985, v. 289, p. 231.
49. Shulter H.-R., Lattimer R. P. Mass Spectrom. Revs., 1984, v. 3, p. 231.
50. Wuepper J. L. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 997.
51. Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 353.
52. Van Grass G., de Leeuw J. W., Schenck P. A. In: Advances in Organic Geochemistry. N. Y.: Pergamon, 1980, p. 485.

Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева АН СССР,
Москва