

УДК 543.515/547.21+547.5+547.6

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Головкина Л. С., Русинов Г. В., Петров Ал. А.

Рассмотрен распад под действием электронного удара насыщенных ациклических и циклических (моно-, би-, три-, тетра-, пента-, гекса-) углеводородов конденсированного, мостикового и сочлененного типов строения. Обсуждены механизмы реакций, закономерности распада, обусловленные структурными и стереохимическими факторами, возможности идентификации углеводородов на основании анализа их масс-спектров.

Библиография — 204 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1493
II. Алканы	1493
III. Моноциклические углеводороды	1495
IV. Бициклические углеводороды	1501
V. Трициклические углеводороды	1509
VI. Углеводороды с четырьмя и более циклами в молекуле	1513

I. ВВЕДЕНИЕ

Основой становления масс-спектрометрии как аналитического метода явилось успешное ее применение в качественном и количественном анализе углеводородных смесей, в частности, нефти и продуктов ее переработки, а также продуктов нефтехимического и органического синтеза. Дальнейший этап развития этого метода определился комплексным использованием высокоэффективных способов разделения смесей и автоматизации процесса обработки масс-спектра, что привело к разработке принципиально новых масс-спектральных методов анализа.

Высокая информативность и чувствительность, быстрота и точность определений сделали хромато-масс-спектрометрию незаменимой при анализе углеводородов и их смесей. Успехи в этой области базируются на систематическом изучении особенностей масс-спектрального распада индивидуальных углеводородов. В отличие от функциональных соединений, где гетероатом, как правило, является местом предпочтительной локализации заряда, и тем самым определяет преимущественность разрыва определенной связи, для молекулы углеводорода трудно выделить такой определяющий фактор, т. е. трудно интерполировать масс-спектр даже в пределах узкой группы соединений. Малая степень предсказуемости масс-спектров углеводородов (за исключением *n*-алканов), когда появление даже одного несвязанного взаимодействия может привести к существенным изменениям в спектре, очень большое число изомерных и стереоизомерных структур, монотонность изменения их масс-спектров и связанная с этим трудность машинного поиска при идентификации обуславливают необходимость детального изучения и периодической систематизации масс-спектров углеводородов, а также анализа и обобщения постоянно обновляющейся и расширяющейся информации в этой области.

Предлагаемый ниже обзор посвящен особенностям распада насыщенных углеводородов под действием электронного удара.

II. АЛКАНЫ

Алканы составляют значительную часть нефтей, и их масс-спектры описаны наиболее детально [1—7]. Спектры неразветвленных нормальных алканов очень схожи между собой. Кривая распределения интенсивностей пиков в их спектрах (рис. 1) плавно спадает от максимума в об-

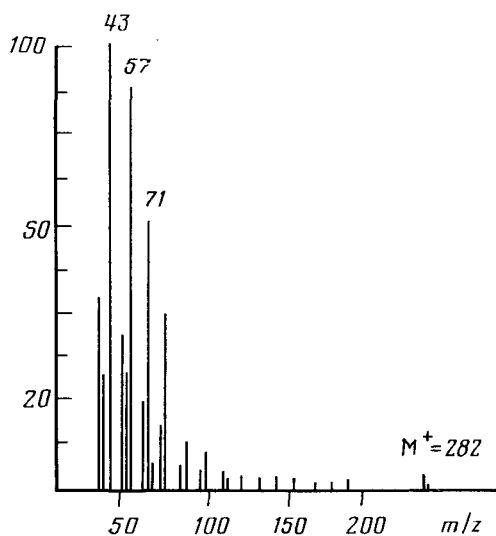


Рис. 1

Рис. 1. Масс-спектр *n*-эйкозана [41]

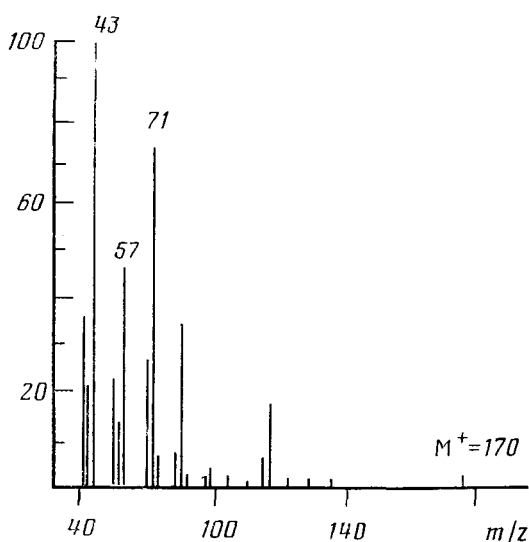


Рис. 2

Рис. 2. Масс-спектр 4,7-диметилдекана [2]

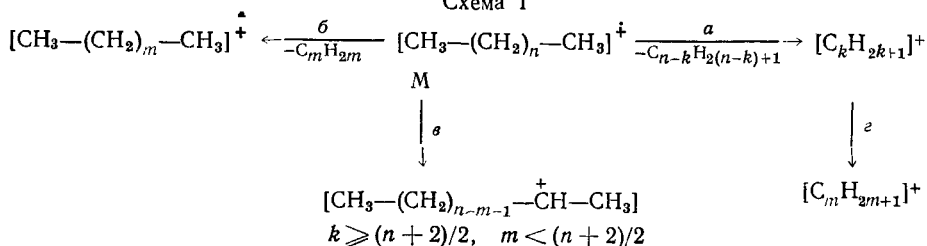
ласти массовых чисел 43, 57, 71 к пику молекулярного иона (МИ). Появление максимума в любом месте этой кривой означает наличие разветвления в молекуле алкана (рис. 2). Указанные особенности масс-спектров нормальных и замещенных в различных положениях алканов (в том числе и изопреноидных) используются в аналитических целях [8—13], хотя информация, полученная при рассмотрении масс-спектра, недостаточно специфична для полной идентификации любого алкана.

Интенсивность пика МИ *n*-алканов незначительна и экспоненциально уменьшается с увеличением молекулярной массы алкана [14]. Интенсивность пика МИ разветвленных алканов зависит от числа и взаимного расположения метильных групп и уменьшается с увеличением степени разветвленности [1, 8, 14].

Строению и механизму распада молекулярного и фрагментных ионов *n*-алканов посвящен целый ряд работ (в том числе и обзоры) [9, 15—29], включающих анализ масс-спектров *n*-алканов, меченных ^2H [15, 17—19] и ^{13}C [20—23], термохимических данных для молекулярного и фрагментных ионов [24, 25], низкотемпературных спектров [29], кривых эффективности ионизации [5], реакций, протекающих при столкновении с газом [16, 23] и т. д. Этот анализ позволил сделать вывод о том, что реагирующая конфигурация МИ в значительной степени сохраняет структуру нейтральной молекулы, тогда как фрагментные ионы разлагаются через сложные скелетные перегруппировки, что объясняет наблюдаемую потерю идентичности пиков меченых атомов в ряду масс-спектров низких *n*-алканов [15].

Образование алкильных ионов $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ происходит с наибольшей вероятностью при простом разрыве $\text{C}-\text{C}$ -связей в МИ (схема 1, путь *a*). Этот процесс наиболее предпочтителен при образовании больших ионов ($k \geq (n+2)/2$) [9, 15, 20].

Схема 1



Изучение масс-спектров широкого ряда *n*-алканов показало, что существует зависимость между интенсивностью пика алкильного иона C_nH_{2n+1} , числом С-атомов в молекулярном (*n*) и фрагментарном (*k*) ионах [9, 15]. Образование малых алкильных ионов идет, как показало изучение метастабильных переходов, кривых эффективности ионизации [5] и сравнение низкотемпературных масс-спектров, полученных при высоких (70 эВ) и низких энергиях ионизации [29], в основном, за счет вторичных процессов, т. е. за счет разложения более тяжелых первичных алкильных ионов (схема 1, путь *г*). Те немногие ионы, которые образуются непосредственно из МИ, образуются из центральной его части (схема 1, пути *б* и *в*) при неспецифическом разрыве С—С-связей с рекомбинацией терминальных метильных групп [15, 20]. Вклад этого пути увеличивается с ростом длины цепи.

Вероятность потери метильного радикала мала и уменьшается с ростом длины цепи *n*-алкана [22]. Уход групп CH_3 идет в высокой степени неспецифично: образование $[M-CH_3]^+$ связано с элиминированием как терминальных С-атомов (путь *а*), так и С-атомов центральной части молекулы (путь *в*) [22]. Образование нечетно-электронных ионов связано с протеканием процессов перегруппировки Н-атомов [28] или групп CH_3 [18].

III. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

1. Незамещенные моноциклические углеводороды

Масс-спектры незамещенных моноциклических углеводородов общей

формулы $(CH_2)_n$ известны для соединений с $n=3\div 14$ и 24 [2, 30—41].

Характер изменения интенсивности пиков МИ в ряду циклоалканов C_3 — C_{14} описывается кривой [30], имеющей максимумы в областях $n=3, 6$ и 13 и четкий минимум в области $n=9, 10$. Молекулярный ион циклопропана самый устойчивый в ряду циклоалканов, и его интенсивность максимальная в спектре. Отличительная особенность этого спектра — наличие в нем пика иона $[M-3H]^+$ [2, 32], высокая интенсивность которого объясняется ароматическим характером образующегося циклопропенильного катиона $[C_3H_3]^+$ [33].

Исследование механизмов фрагментации циклоалканов с помощью дейтерированных аналогов [34, 35], измерение потенциалов ионизации и теплот образования их молекулярных ионов [36, 37], а также изучение кинетики изомеризации МИ [38, 39] показали, что в условиях электронного удара МИ циклоалканов с трех-пятичленными циклами претерпевают интенсивную изомеризацию в ион линейной структуры, тогда как МИ углеводородов с шести-восьмичленными циклами преимущественно сохраняют циклическое строение.

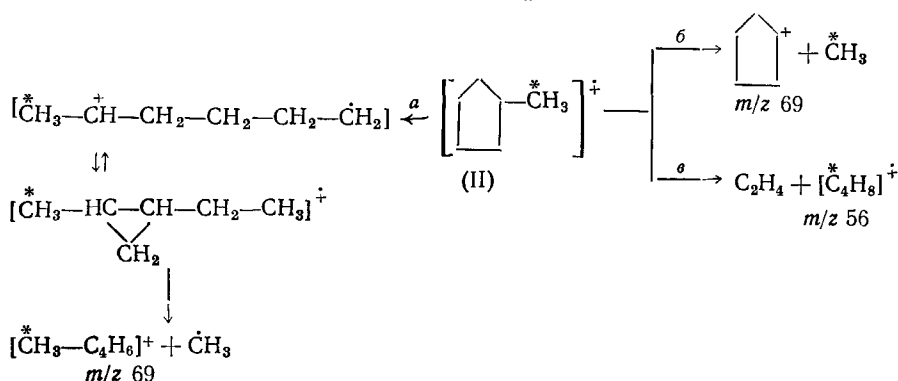
Несмотря на различное строение МИ углеводородов, отличающихся размером кольца, масс-спектры соединений с четырех-восьмичленными циклами во многом схожи. Для них характерен интенсивный пик иона $[M-CH_3]^+$, а максимальным в их спектрах является пик одного из нечетно-электронных ионов (m/z 56, 70 и т. д.) [2, 30, 40]. Увеличение размера цикла заметно меняет картину распада МИ, и спектр углеводорода, содержащего более восьми углеродных атомов в молекуле, по своему характеру становится подобным спектру соответствующего алкана: устойчивость МИ невелика, а в спектре преобладают пики четно-электронных ионов (m/z 57, 71 и т. д.) [2, 30, 31]. Как исключение следует отметить значительную интенсивность пика МИ в спектре циклотетракозана [41].

2. Монозамещенные моноциклические углеводороды

Введение метильного заместителя в молекулу циклоалкана не снимает различий, отмеченных в строении молекулярного иона незамещенных углеводородов. Было высказано предположение [40, 42—44], что в

процессе ионизации МИ метилциклопропана (I) и метилциклопентана (II) разрывается эндоциклическая связь, соседняя с метильной группой, и после миграции протона образуется ион алкена нормального строения (ион *n*-бутилена для (I) и ион *n*-гексена для (II)). Для метилциклопропана этот вывод был подтвержден идентичностью спектров (I) и его ациклических изомеров [42]. Анализ спектров дейтерированных по всем положениям и меченных ^{13}C аналогов метилциклопентана (II) и метилциклогексана (III) позволил провести детальное исследование всех возможных путей образования фрагментарных ионов (схема 2; звездочкой отмечен изотоп ^{13}C), а также оценить вклад каждого пути в общую интенсивность пика иона данной массы [43–46].

Схема 2

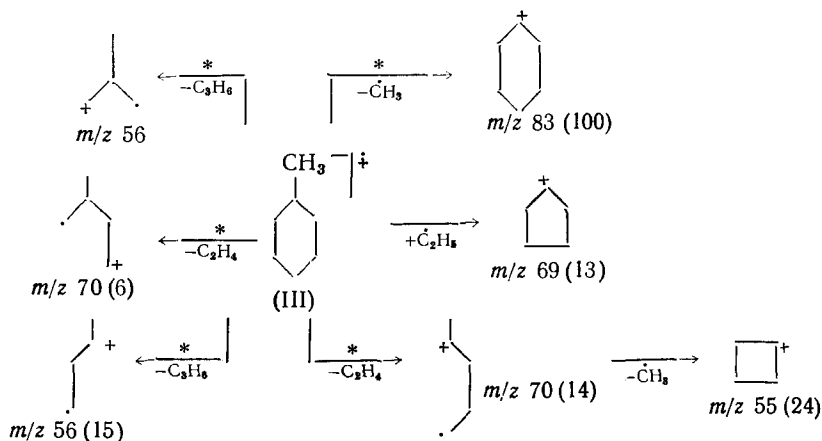


Полученные для (II) данные свидетельствуют о более вероятном протекании распада молекулярного иона по пути *a* [43–44].

Другим интенсивным процессом распада молекулы (II) является элиминирование этилена из МИ. Изучение масс-спектров дейтерированных аналогов (II) показало [45], что выброс молекулы C_2H_4 происходит в основном из циклической части МИ (схема 2, путь *e*).

Для метилциклогексана, МИ которого сохраняет преимущественно циклическое строение, отрыв метильной группы происходит только из боковой цепи [45]. Представленная ниже схема 3¹ — обобщенный результат проведенного исследования, которое показало [46], что более 90% первичных фрагментных ионов образуется при разрыве $\text{C}-\text{C}$ -связи у третичного атома углерода МИ (в скобках приведена относительная интенсивность пика в %)

Схема 3



¹ На схеме 3 и далее знаком * обозначено присутствие пика метастабильного иона (МСП).

Для метилциклопентана и метилциклооктана получено соотношение $I_{[M]^+}/I_{[M-CH_3]^+} < 1$, как и в случае (II) и (III). При дальнейшем увеличении цикла величина пика $[M-CH_3]^+$ резко падает, а в спектрах метилциклодекана, метилциклододекана и метилциклотетракозана пика этого иона не наблюдается [2, 41].

Для этил- и пропилпроизводных циклопропана и цикlopentана также отмечается существование изомерной линейной формы МИ [45—47], хотя, как показано для этилциклопентана [45], ослабление связи между кольцом и заместителем делает оба процесса отрыва заместителя от МИ (пути *a* и *b* на схеме 2) равновероятными. Интенсивность пика МИ в спектрах моноалкилциклопентанов ($Alk = n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, трет-Bu , $n\text{-C}_3\text{H}_{11}$, $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19})_2$) и циклогексанов ($Alk = \text{C}_2\text{H}_5$ — $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, изо-Pr , втор-Bu , изо-Bu , трет-Bu) [48] сильно колеблется в зависимости от длины и строения замещающего радикала [48, 49]. Максимальный пик в спектрах моноалкилмоноциклов — пик иона $[M-R]^+$. Ему сопутствует интенсивный пик иона $[M-RH]^+$. Эта пара пиков (m/z 83, 82 — для алкилциклогексанов, m/z 69, 68 — для алкилциклопентанов) используется для качественного и количественного анализов этих двух типов углеводородов в смесях [50—55]. В литературе имеются также сведения о масс-спектрах алкилциклогексанов и алкилциклопентанов, полученных при различных энергиях ионизирующих электронов [50, 51, 56].

3. Полизамещенные моноциклические углеводороды

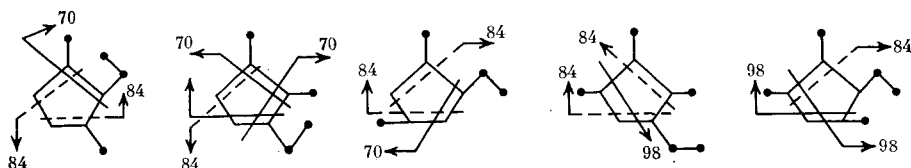
В ряду полизамещенных моноциклов наиболее детально изучены алкилциклопентаны (АЦП) и алкилциклогексаны (АЦГ). Анализ масс-спектров структурных и пространственных изомеров позволил выявить влияние размера цикла, числа, природы и взаимного расположения заместителей в молекуле на механизм распада МИ [57—68].

Увеличение количества метильных групп в молекуле метилциклоалкана, как правило, снижает величину пика иона $[M-CH_3]^+$ и повышает интенсивность пиков ионов, образующихся при распаде цикла, но мало влияет на устойчивость МИ [68] (табл. 1). Появление в молекуле более устойчивого радикала (R) приводит к падению интенсивности пика МИ и возрастанию интенсивности пика иона $[M-R]^+$.

Молекулярные ионы углеводородов ряда цикlopentана, молекула которых содержит более напряженное по сравнению с циклогексанами кольцо, распадается равновероятно по двум конкурентным направлениям: 1) отрыв алкильного заместителя R от молекулярного иона с последующим распадом образовавшегося иона $[M-R]^+$; 2) распад циклической части молекулы. При этом распад циклической части приводит в основном к образованию нечетно-электронных ионов (см. схему 2, путь *в*).

Масс-спектры структурных изомеров диалкилциклопентанов различаются лишь интенсивностью пиков ионов M^+ и $[M-RH]^+$ первый пик выше в спектрах 1,2-, второй — в спектрах 1,3-замещенных [49, 65].

Различия в спектрах структурных изомеров три- [57] и тетраалкилциклопентанов [58] выражаются в основном в различной интенсивности пиков ионов с m/z 70, 84, 98, образующихся при распаде циклической части молекулы.



В отличие от алкилциклопентанов, распад циклической части молекулы алкилциклогексанов протекает лишь для структур, имеющих викально расположенные метильные группы в молекуле. При этом образу-

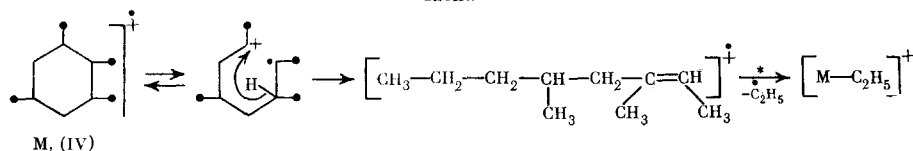
Интенсивность пиков ионов M^+ и $[M-R]^+$ в масс-спектрах алкилциклопентанов (АЦП) и алкилциклогексанов (АЦГ) [68]

N	$I[M]^+$		$I[M-CH_3]^+$		$I[M-C_2H_5]^+$	
	АЦП	АЦГ	АЦП	АЦГ	АЦП	АЦГ
1	3,0-0	9,2-0,3	9,5	22,5	16,2	27,3
2	3,7-0,6	6,3-0,3	4,7-2,5	26,8-13,1	18,2-13,0	31,7-26,6
3	3,1-1,2	6,4-1,1	2,6-0,9	24,0-3,5	11,8-2,4	24,5-14,0
4	2,3-0,1	5,4-3,4	0,7-0,2	16,8-0,7	8,3-1,3	—
5	3,2-0,6	4,9-2,4	1,5-0,2	9,2-0,5	—	—
6	—	5,8-2,1	—	8,5-0	—	—
гем	2,4-0,1	2,8-0	15,0-3,0	31,6-5,5	—	30,9-18,0

Примечания: $R=CH_3$ для метилзамещенных и $R=C_2H_5$ для этил- и метилэтилзамещенных; N — количество заместителей в молекуле. Здесь и далее интенсивности пиков приводятся в % от полного ионного тока.

ются как нечетно-электронные (например, $[M-C_2H_4]^+$, $[M-C_3H_6]^+$), так и четно-электронные (например, $[M-C_2H_5]^+$) ионы. Появление последних объясняется распадом изомерной линейной формы МИ, образование которой инициируется наличием вицинальных заместителей [60, 67, 68]. Этим же объясняется появление пика иона $[M-C_2H_5]^+$ в спектрах углеводородов с МИ (IV), не имеющих незамещенного диметиленового звена, элиминирование которого вместе с протоном могло бы также привести к образованию иона $[M-C_2H_5]^+$ (схема 4) [60].

Схема 4



Дополнительным доводом в пользу существования изомерной формы МИ служит отсутствие корреляции между устойчивостью МИ и относительной устойчивостью² в рядах пространственных изомеров, а также наличие такой корреляции для первичных ионов, образующихся при конкурентных процессах распада изомерных форм МИ [60].

В ряду структурных изомеров ди-, три- и тетраметилциклогексанов интенсивность пиков ионов, образующихся при распаде циклической части молекулы ($[M-C_2H_5]^+$ и $[M-C_3H_6]^+$), возрастает, а интенсивность конкурентно образующегося иона $[M-CH_3]^+$ падает с уменьшением устойчивости изомера [60]. Для 1,3- и 1,4-диметил- и 1,3,5-триметилциклогексанов, не имеющих вицинальных метильных групп в молекуле, распад МИ протекает лишь по первому направлению. Для них характерна максимальная в ряду структурных изомеров интенсивность пика иона $[M-CH_3]^+$.

Количественные различия в спектрах структурных изомеров ди-, три- и тетраметилциклогексанов, отражающие вклад того или иного направления распада МИ, дают возможность на основании предложенных критериев идентифицировать каждый изомер, за исключением 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов (табл. 2) [68].

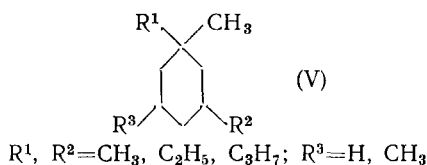
Для циклогексанов, имеющих заместитель R, отличный от метильного, распад МИ протекает в основном по первому направлению. Различия в спектрах этих структур связаны с интенсивностью только пиков ионов M^+ , $[M-R]^+$ и $[M-RH]^+$ и диагностического значения, как правило, не имеют [60]. Однако положение радикала R в молекуле геминально-за-

² Здесь и далее имеется в виду термодинамическая устойчивость (ΔH).

Диагностические признаки в масс-спектрах структурных изомеров
ди-, три- и тетраметилзамещенных циклогексанов

Ди-	I_{70}/I_{86}	Три-	I_{84}/I_{93}	I_{97}	Тетра-	I_{98}/I_{97}	I_{88}/I_{97}
1,2-	≥ 1	1,2,3-	< 1	8,6—2,2	1,2,4,5-	> 1	> 1
1,3-	< 1	1,2,4-	> 1	5,0—1,2	1,2,3,5-	< 1	≤ 1
1,4-	< 1	1,3,5-	< 1	0,7—0,5	1,2,3,4-	< 1	≥ 1

мещенных циклогексанов (V) легко определяется масс-спектрально [2, 68]. Спектры гемипальце замещенных циклопентанов изучены мало [2].



Проведенное систематическое исследование масс-спектров моноциклических углеводородов показало отсутствие возможности однозначного отнесения углеводорода к ряду циклопентана или циклогексана на основании одного характеристического признака. Однако при наличии в молекуле хотя бы одного метильного заместителя это можно сделать по совокупности признаков, предложенных в табл. 3. Эти же данные позволяют сделать вывод о количестве заместителей в цикле (N).

Наличие двух и более заместителей в цикле означает возможность существования стереоизомеров. При этом в случае соединений, не содержащих гетероатомов, влияние стереоструктуры на распад молекулы может оказаться очень значительным и в ряде случаев [68] перекрывать

ТАБЛИЦА 3

Диагностические признаки в масс-спектрах углеводородов ряда циклопентана и циклогексана и значения m/z пика с максимальной интенсивностью

Циклопентаны			Циклогексаны	
N	(m/z)	Диагностические признаки	(m/z)	Диагностические признаки
C_9H_{18} (M=126)				
1	69	Интенсивные пики ионов с m/z 68, 69	83	Интенсивные пики ионов с m/z 82, 83
2	83, 55	Интенсивные пики ионов с m/z 83, 55; $I_{97} < 2$	97, 55	Интенсивные пики ионов с m/z 97, 55
3	55, 56, 70	$I_{97} = 2,4 \div 11,8$	69	Интенсивные пики ионов с m/z 69, 111*
4	84, 69, 70, 98	$I_{97} \leq 1,5; I_{111} < 1$	—	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (M=140)				
1	69	Интенсивные пики ионов с m/z 68, 69	83	Интенсивные пики ионов с m/z 82, 83
2	—	—	97, 55	Интенсивные пики ионов с m/z 97, 55; отсутствие пиков ионов с m/z 70, 84
3	97, 55	$I_{84} = 3,5 \div 3,8; I_{70} = 8,7 \div 9,6$	69	Интенсивные пики ионов с m/z 69, 111; $I_{97} > I_{98}; I_{125} < 1^{**}$
4	69, 98	$I_{98} \gg I_{97}; I_{125} < 1$	69	$I_{125} = 2,0 \div 12,2$
5	84	—	—	—

* Исключение составляет спектр 1,2,3-триметилциклогексана; но для него, в отличие от триалкилциклопентанов, $I_{83} > I_{84}$.

** Исключение составляет спектр 1,2-диметил-4-этилциклогексана. Его спектр схож со спектрами ряда стереоизомеров тетраметилциклогексана.

эффект структурной изомерии. Такое влияние естественно, если принять во внимание отсутствие места предпочтительной локализации заряда в молекуле насыщенного углеводорода — фактора, как правило, имеющего определяющее значение при распаде гетероатомных соединений. Таким образом, только энергетическое состояние молекул изомерных углеводородов, обусловленное количеством несвязанных взаимодействий, определяет их масс-спектральные свойства.

Идея взаимосвязи относительной устойчивости стереоизомеров и различий в их спектрах была выдвинута Биманном еще в 1962 г. [69] и затем развита в ряде работ Натали с сотр. [70—74]. Впоследствии Мейерсон [75] связал эти различия не с термодинамической устойчивостью изомера — фактором, существенным при распределении изомеров в условиях равновесия, а с термохимической устойчивостью, т. е. с энтальпией основных состояний ионов, определяющей легкость реакций фрагментации. Этот вывод находится в соответствии со значениями энергии ионизации (ЭИ) и энергии появления (ЭП) [71, 76].

Измерения, выполненные с помощью фотоионизации в ряду 1,2-диметилциклопентанов и циклогексанов, показали [71], что ЭИ стереоизомеров не различаются, тогда как ЭП ионов $[M-CH_3]^+$ (для диметилциклопентанов также ионов $[M-C_2H_4]^+$, $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_3H_5]^+$ и $[M-C_3H_6]^+$) при переходе от *цис*- к *транс*-изомеру меняются на 0,1 эВ. В каждом случае в пределах ошибки опыта это различие равно по величине (но противоположно по знаку) различию между теплотами образования стереоизомеров. Несколько отличные величины, но имеющие тот же характер изменения в зависимости от взаимного расположения заместителей, были получены для стереоизомеров 1,2-диметилциклогексана другими методами [77, 78].

Взаимосвязь стереохимии молекулы и особенностей ее распада под действием электронного удара детально и систематически прослежена на примере практически всех стереоизомеров в рядах полиметилциклопентанов и циклогексанов [2—5, 49, 57—68]. Характер изменения количественных характеристик спектра сохраняется таким же, как и в рядах структурных изомеров: интенсивность пиков ионов $[M-R]^+$ максимальна в спектре наиболее термохимически устойчивого изомера и снижается с падением устойчивости в ряду стереоизомеров; параллельно возрастает интенсивность пиков ионов, образующихся при распаде циклической части молекулы.

Различия в количественных характеристиках спектров стереоизомеров тем больше, чем значительнее различие в устойчивости их молекул. В ряде случаев эти различия имеют диагностическое значение [57—60]. Спектры стереоизомеров, близких по устойчивости, практически идентичны.

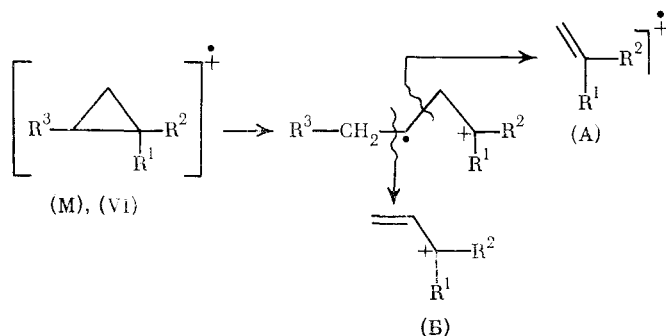
Сведения о распаде под действием электронного удара замещенных циклоалканов C_nH_{2n} , где $n \neq 5, 6$, ограничиваются данными, касающимися алкилциклопропанов. В спектрах геминально ($R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$), и вицинально ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$) замещенных диметилциклопропанов (VI) [32] максимален пик иона $[M-CH_3]^+$. Отсутствие заметных различий в их спектрах авторы [32] связывают с псевдоэтиленовым характером связей в циклопропановом кольце. В пользу этого предположения свидетельствует и большое количество пиков двухзарядных ионов [69].

Масс-спектры изомерных циклопропанов, отличающихся длиной алкильных заместителей R^1 и R^2 (т. е. положением циклопропанового кольца в алифатической цепи) также оказались схожи между собой [79]. Отсутствие различий в спектрах диалкилциклопропанов (VI) и соответствующих олефинов (отличие лишь в устойчивости МИ) свидетельствует о возможности изомеризации МИ соединений (VI) в ион линейной структуры.

Отличительная особенность спектров углеводородов (VI) — наличие в них интенсивных пиков ионов, образующихся при разрыве C—C-связей кольца у одного атома углерода (ионы типа (А) и (Б), схема 5).

Пики ионов (А) и (Б) характеризуются максимальными интенсивностями в большинстве спектров [79].

Схема 5



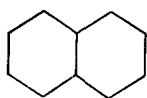
Анализ спектров дейтерированных аналогов (VI) позволил сделать вывод о том, что при образовании ионов (А) и (Б) происходит ионизация наиболее замещенной циклопропановой связи с локализацией положительного заряда на наиболее замещенном углеродном атоме [79].

IV. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

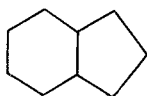
1. Углеводороды с конденсированным типом сочленения колец

а) Незамещенные углеводороды

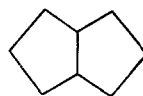
В ряду соединений этого типа основное внимание уделено масс-спектрам углеводородов, состоящих из пяти- и/или шестичленных колец, принадлежащих к рядам бицикло[4,4,0]декана (VII), бицикло[4,3,0]нонана (VIII) и бицикло[3,3,0]октана (IX) [2, 31, 80—86]. Приведены также данные о спектрах углеводородов с циклопропановым (X) и циклобутановым (XI) кольцами [86—93].



(VII)



(VIII)



(IX)

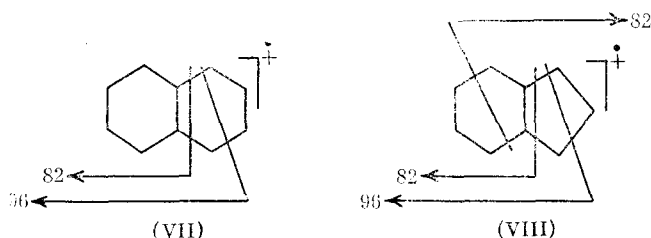
Устойчивость МИ рассматриваемых бициклоалканов падает в ряду (VII) > (VIII) > (IX), симбатно увеличению напряженности молекул [80—82]. В отличие от спектров незамещенных моноциклических углеводородов, пик иона $[M-CH_3]^+$ в спектрах (VII)—(IX) малоинтенсивен. В случае (VIII) и (IX) отрыв от молекулярного иона фрагмента, содержащего два углеродных атома происходит в основном в виде молекулы этилена. Для (VII) этот процесс не характерен. На соотношение ионов $[M-C_3H_6]^+$ и $[M-C_3H_7]^+$ влияет количество метиленовых звеньев в кольце. Так, наличие в молекуле только циклопентановых колец в (IX) приводит к предпочтительному элиминированию трехуглеродного фрагмента в виде пропильного радикала; интенсивность пика иона $[M-C_3H_7]^+$ становится максимальной³, намного большей, чем интенсивность пика иона $[M-C_3H_6]^+$. В случае углеводорода (VII), имеющего только циклогексановые кольца, с большей вероятностью происходит элиминирование молекулы пропилена и соотношение интенсивностей указанных пиков меняется ($I_{[M-C_3H_6]^+} > I_{[M-C_3H_7]^+}$). В случае же молекулы (VIII), состоящей из пяти- и шестичленных колец, пики ионов $[M-C_3H_6]^+$ и $[M-C_3H_7]^+$ (m/z 82 и 81 соответственно) близки по ин-

³ Возможен двухступенчатый путь образования иона $[M-C_3H_7]^+$ — из иона $[M-C_2H_4]^+$ или из иона $[M-CH_3]^+$.

тенсивности, а величина их соотношения зависит от типа сочленения колец: $I_{82} > I_{81}$ для *транс*-(VIII), для *цис*-(VIII) — наоборот.

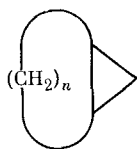
Различия в термохимической устойчивости *цис*- и *транс*-изомеров (VII) и (VIII) ((IX) существует только в виде *цис*-изомера [94]) отчетливо отражаются в их спектрах [80—84]. Так, в спектрах более устойчивых *транс*-изомеров (VII) и (VIII) наблюдается значительно большая интенсивность пика МИ и меньшая интенсивность пиков первичных ионов по сравнению со спектрами *цис*-изомеров. С уменьшением энергии ионизирующих электронов указанные различия становятся более значительными.

Интересные результаты дало сравнение ЭИ и ЭП для *цис*- и *транс*-изомеров. Значения ЭИ молекулярных ионов для обоих изомеров оказались одинаковыми, тогда как ЭП одних ионов (m/z 96, 82) выше в случае *транс*-изомеров, других же (m/z 95, 68, 67) — в случае *цис*-изомеров. Измеренные с высокой степенью точности ЭП могут быть использованы при определении различий в энтальпиях образования *цис*- и *транс*-изомеров (VII) и (VIII) [95]. При этом различие между ΔH стереоизомеров должно количественно коррелировать с различиями в ЭП лишь тех ионов, которые образуются из МИ в одну стадию в результате простого разрыва связей. С этой точки зрения наибольший интерес представляют ионы с m/z 96 и 82:



Равенство разности значений ЭП и ΔH для стереоизомеров (VII) и (VIII) наблюдается только для иона с m/z 96. Отсутствие такой четкой количественной корреляции для иона с m/z 82 может быть связано с различием путей его образования при распаде стереоизомеров, а для других ионов — с их перегруппировочным характером (m/z 109, 95, 81) или с многостадийным характером их образования (m/z 67, 68) [95].

Различия в спектрах углеводов типа (X) связаны с размером полиметиленового кольца [87—91].

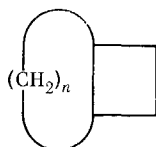


(X); $n = 3 \div 10$

Устойчивость МИ падает от 11 до 0,5% с увеличением размера этого кольца от $n=3$ до $n=8$, а далее незначительно возрастает. Распад МИ углеводов (X) происходит за счет одновременного протекания двух процессов — сужения полиметиленового и раскрытия циклопропанового колец [87]. Интенсивность пика иона $[M-CH_2]^+$ максимальна в спектре бицикло[3,1,0]гексана и уменьшается с увеличением размера большего цикла. Сравнение спектров (X) и их галогенпроизводных позволяет предположить [87], что отрывающийся от МИ метильный радикал включает в себя метиленовое звено трехчленного цикла. Максимальной интенсивностью в большинстве спектров обладает пик иона $C_5H_7^+$ с m/z 67.

Бицикло[$n,2,0$]алканы (XI) характеризуются малой устойчивостью МИ (1,6—0,2%), причем, в отличие от бицикло[$n,1,0$]алканов (X), устой-

чивость их МИ не зависит от размера большего цикла молекулы [92, 93].



(XI); $n = 2 \div 6$

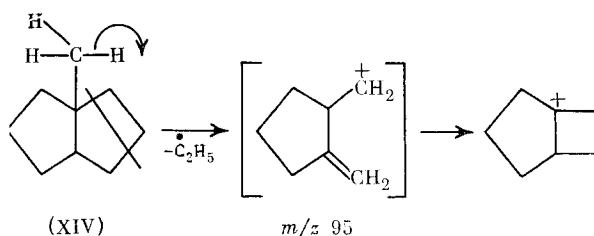
Интенсивность же пика иона $[M-CH_3]^+$ падает с увеличением этого цикла. Распад МИ бициклоалканов (XI) протекает с преимущественным расщеплением C—C-связей циклобутанового кольца, а интенсивность пика иона $[M-C_2H_4]^+$, образующегося в результате этого процесса, максимальна в большинстве спектров.

б) Монозамещенные углеводороды

В литературе описаны масс-спектры большого числа структурных и пространственных изомеров метил (VII)—(IX) [65, 85, 86, 96, 97]. Обнаружено, что МИ метилбицикло[4,4,0]деканов (XII) более устойчивы к электронному удару, чем МИ метилбицикло[4,3,0]нонанов (XIII) и метилбицикло[3,3,0]октанов (XIV). В рядах структурных изомеров (XIII) и (XIV) наибольшая устойчивость МИ наблюдается при ангулярном расположении метильной группы [85, 86]. Спектр ангулярно замещенного (XII) в литературе не описан.

Введение метильной группы в молекулу незамещенных углеводородов (VII)—(IX) не приводит к существенным изменениям в интенсивности пика МИ. Интенсивность пика иона $[M-CH_3]^+$ в спектрах (XII)—(XIV) возрастает по сравнению с наблюдаемой в спектрах (VII)—(IX) (исключение составляет 7-метилбицикло[4,3,0]нонан). При этом интенсивность пика $[M-CH_3]^+$ сильно меняется в зависимости и от положения заместителя, и от стереохимии молекулы.

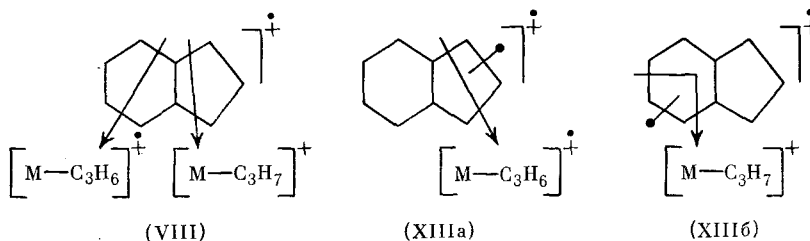
Отрыв от МИ фрагмента, состоящего из двух атомов углерода, в случае углеводородов (XIII)—(XIV) происходит в основном, как и у незамещенных структур, в виде молекулы этилена. Энергетическую выгоду от элиминирования этильного радикала для ангулярно замещенных структур авторы [85, 86] объясняют удобным для миграции протона расположением метильной группы:



Для (XII) отрыв от молекулярного иона двухуглеродного фрагмента не характерен.

Основные направления фрагментации МИ метилбициклоалканов (XII)—(XIV) связаны с разрывом связи у третичных (четвертичных) углеродных атомов [85, 86, 96]. В спектрах (XII) наиболее интенсивны пики ионов $[M-C_4H_8]^+$, $[M-C_4H_9]^+$ и $[M-C_5H_{10}]^+$, $[M-C_5H_{11}]^+$, а для (XIII)—(XIV)— $[M-C_3H_6]^+$ и $[M-C_3H_7]^+$. При этом соотношение интенсивностей пиков последних зависит от расположения метильной группы в циклопентановом или циклогексановом кольце молекулы: для структур с заместителем в циклопентановом кольце (XIIIa) предпочтительнее элиминируется молекула пропилена, наличие же заместителя в циклогексановом кольце (XIIIб) способствует выбросу пропильного ра-

дикала из МИ⁴. Как следствие, соотношение $I_{[M-C_3H_6]^+} / I_{[M-C_3H_7]^+}$ становится диагностическим: для (XIIIa) оно больше 1, для (XIIIб) — меньше 1.



Различия в спектрах *цис*- и *транс*-изомеров (XII) — (XIV) коррелируют с их относительной устойчивостью [85, 86, 96]. Так, в случае более устойчивого стереоизомера бициклоалкана образуется и более устойчивый МИ. Отрыв метильного заместителя от МИ протекает, как правило, также интенсивнее в случае более устойчивого стереоизомера, тогда как увеличение напряжения в молекуле приводит к возрастанию доли конкурентного разрыва связей цикла. Попытка объяснить эти различия для стереоизомеров (XII) как следствие более интенсивного распада иона $[M-CH_3]^+$ в случае менее устойчивого изомера [65] кажется малообоснованной, так как различие в энтальпиях стереоизомеров влияет главным образом на скорости протекания первичных, а не вторичных, процессов распада МИ [98], причем тех, в результате которых может реализоваться избыток внутренней энергии, свойственный менее стабильному изомеру. Обсуждаемые особенности скорее являются следствием различий в энергетике конкурентных реакций распада МИ. Для менее стабильного изомера с аксиальной метильной группой легче реализуется менее энергоемкое разрушение циклической системы, в случае же более устойчивых стереоизомеров с экваториальным заместителем повышается вероятность разрыва экзоциклической связи, в результате чего в его спектре повышается интенсивность пика иона $[M-CH_3]^+$. Если бы процесс отрыва радикала был энергетически более выгоден, нежели распад цикла, пик иона $[M-R]^+$ в спектре стабильного изомера имел бы большую интенсивность.

С целью подтверждения данного предположения были исследованы масс-спектры этилбицикло[4,4,0]деканов [98], поскольку энергия разрыва экзоциклической связи $C-C_2H_5$ значительно ниже, чем связи $C-CH_3$. Действительно, интенсивность пика иона $[M-C_2H_5]^+$ в спектрах этилбицикло[4,4,0]деканов много выше интенсивности пика иона $[M-CH_3]^+$ в спектрах (XII), а различия в их величинах в спектрах стереоизомеров, как и следовало ожидать, уменьшились. Тем не менее, этот пик по-прежнему остается более интенсивным в спектре стереоизомера с экваториальной этильной группой.

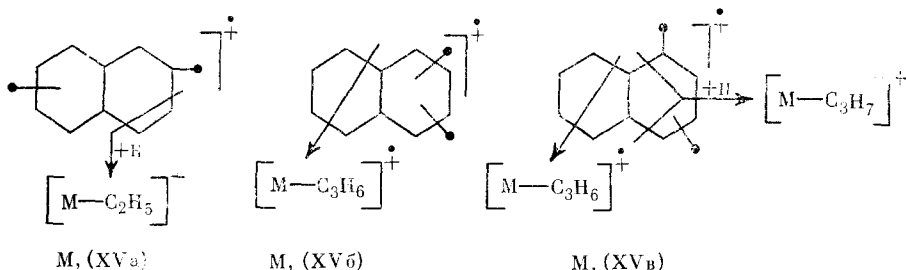
Измерение ЭИ и ЭП ионов 2- и 3-метилбицикло[4,4,0]декана с *транс*-сочленением циклов также не внесло ясности в данный вопрос [97].

в) Дизамещенные углеводороды

Спектры диметилбициклоалканов детально изучены лишь в случае (VII) [99—101]. Кроме того описаны спектры 7,7-, 7,9- и 1,9-диметил- (VIII) [85, 102] и 1,2-, 1,3-, 2,4- и 3,7-диметил- (IX) [86]. Устойчивость МИ ангулярно замещенных диметилбициклоалканов выше устойчивости МИ всех метилзамещенных (XII) — (XIV), а для остальных диметилпроизводных она ниже, чем для (XII) — (XIV). Интенсивность пика иона $[M-CH_3]^+$ изменяется в широких пределах. Наличие геминальной группировки приводит к резкому возрастанию интенсивности этого пика (за исключением 7,7-диметилбицикло[4,3,0]нонана), тогда как ангулярное положение одной из метильных групп мало влияет на ее величину.

⁴ Для незамещенных структур наблюдалась обратная зависимость в соотношении интенсивностей этих пиков при распаде колец в (VIII).

Распад циклической системы происходит преимущественно путем разрыва связей у третичных и четвертичных атомов углерода. Отрыв от МИ диметилбицикло[4,4,0]декана (XV) двухуглеродного фрагмента происходит в основном в виде радикала из замещенного кольца молекулы, и интенсивность пика иона $[M-C_2H_5]^+$ наибольшая в спектрах структур типа (XVa), имеющих для этого благоприятное расположение заместителей. В масс-спектрах же ангулярно и геминально замещенных соединений (XV) пик иона $[M-C_2H_5]^+$ практически отсутствует.



Ионы состава C_9 присутствуют в спектрах всех диметилбицикло[4,4,0]деканов. Для структур типа (XVб), имеющих оба заместителя в одном кольце, интенсивность пиков этих ионов сравнительно невелика, причем для иона $[M-C_3H_6]^+$ она несколько больше, чем для иона $[M-C_3H_7]^+$, так же как и в спектрах незамещенного (VII). Предполагают [100], что образование иона $[M-C_3H_6]^+$ связано с расщеплением незамещенного кольца. В пользу такого предположения свидетельствует высокая интенсивность пика иона $[M-C_3H_7]^+$ по сравнению с пиком иона $[M-C_3H_6]^+$ в спектрах 2,4- и 2,5-диметилбицикло[4,4,0]деканов (XVв), также имеющих одно незамещенное кольцо, но благоприятное для отщепления фрагментов C_3H_6 и C_3H_7 расположение метильных групп во втором кольце.

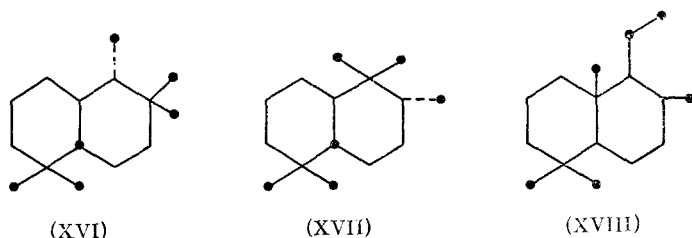
Наиболее интенсивно для углеводородов (XV) протекает образование ионов состава C_8 (m/z 109, 110) и C_7 (m/z 95, 96); соответствующие им пики, как правило, имеют максимальную интенсивность в спектрах. Исключение составляют геминально замещенные структуры в спектрах которых преобладает пик иона $[M-CH_3]^+$. Структуры типа (XVб) отличаются высокой интенсивностью пиков ионов $[M-C_4H_9]^+$ по сравнению с пиками ионов $[M-C_4H_8]^+$ ($I_{109} \gg I_{110}$). Для углеводородов с иным расположением метильных групп в молекуле соотношение этих пиков резко меняется на обратное ($I_{109} \leq I_{110}$). Пики ионов состава C_7 имеют высокую интенсивность в спектрах всех структурных изомеров, за исключением 2,5-диметилбицикло[4,4,0]декана, для которого образование их в одну стадию невозможно без скелетной перегруппировки [99].

Вследствие ограниченного числа спектров диметил-(VIII) и диметил-(IX) выделить какие-либо групповые признаки структурных изомеров затруднительно [82, 85]. Можно лишь отметить, что по соотношению интенсивностей пиков ионов $[M-C_3H_7]^+$ (m/z 95) и $[M-C_3H_6]^+$ (m/z 96) в спектрах диметил-(IX) можно судить о наличии или отсутствии ангулярной метильной группы в молекуле: $I_{95}/I_{96} > 1$ для 1,2- и 1,3-диметил-(IX) и $I_{95}/I_{96} < 1$ при отсутствии заместителя у C(1).

В ряду рассмотренных стереоизомеров диметилбициклоалканов наблюдается та же зависимость интенсивности МИ от устойчивости молекулы, что и в случае монозамещенных структур: в масс-спектре менее пространственно затрудненного стереоизомера пики ионов M^+ и $[M-CH_3]^+$, как правило, более интенсивны по сравнению с наблюдаемыми в спектрах более затрудненного изомера. При этом различия в интенсивностях пиков первичных ионов в ряду стереоизомеров для некоторых углеводородов оказываются достаточно значительными, чтобы использовать их в диагностических целях [85, 86, 99—102].

г) Полиалкилзамещенные углеводороды

Масс-спектры соединений, имеющих более двух заместителей в молекуле, известны лишь для самой устойчивой системы бицикло[4,4,0]декана — (XV) — (XVII) [103—105].

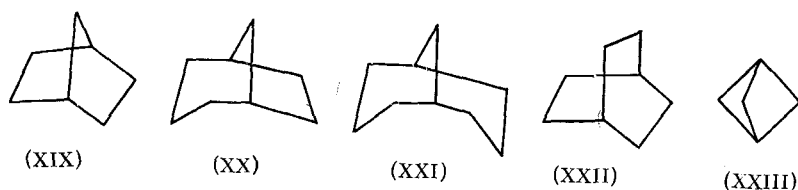


Различие в положении геминальной и метильной группировок в молекулах структурных изомеров (XVI) и (XVII) не влияет на характер распада их молекулярных ионов — спектры (XVI) и (XVII) оказались схожи между собой [103]: оба характеризуются малоинтенсивным пиком молекулярного иона (m/z 208) и максимальной интенсивностью пика иона $[M-CH_3]^+$. Фрагменты, соответствующие отрыву двух и трех атомов углерода от молекулярного иона, отсутствуют. Несмотря на наличие геминальной группировки в молекуле (XVIII), его масс-спектр характеризуется незначительным пиком иона $[M-CH_3]^+$ и интенсивным пиком МИ (m/z 222) [105]. Интенсивность пика иона $[M-C_2H_5]^+$ также велика, а максимальной интенсивностью обладает пик иона с m/z 123.

2. Углеводороды с мостиковым типом сочленения колец

а) Незамещенные углеводороды

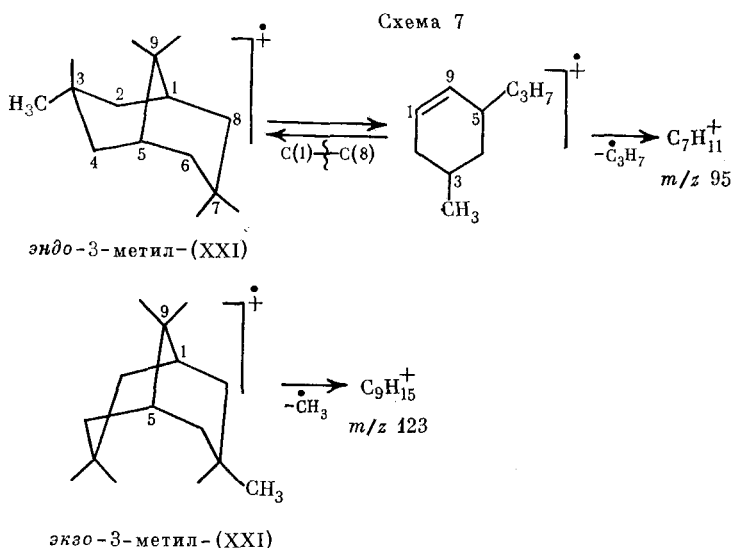
Подавляющее большинство масс-спектров, приведенных в литературе [91, 106—119], относится к углеводородам, состоящим из пяти-шести-членных циклов (XIX) — (XXII). Исключение составляет лишь бицикло [1,1,1]пентан (XXIII) [120], масс-спектр которого, помимо пика МИ с максимальной интенсивностью, содержит интенсивный пик иона $[M-H]^+$. На основании изучения распада дейтерированного аналога (XXIII) был сделан вывод, что элиминирование водорода происходит не только из метиленового, но и из метинового звена. Интенсивность пиков остальных фрагментных ионов мала.



Устойчивость МИ и иона $[M-CH_3]^+$ в спектрах незамещенных бициклоалканов (XIX) — (XXII) изменяется в широких пределах (табл. 4) [106, 108, 117, 119]. Молекула углеводорода (XIX) испытывает сильное напряжение, возникающее вследствие искажения угла $C(1)-C(7)-C(4)$ ($\sim 90^\circ$), и значительного «питчеровского» взаимодействия между атомами водорода ($C(2)$, $C(3)$ и $C(5)$, $C(6)$), свойственного шести-членному кольцу в конформации «ванна». В условиях электронного удара эти затруднения инициируют образование изомерных форм молекулярного иона (M_2 и M_3 , схема 6), дальнейший распад которых приводит к образованию интенсивных пиков $[M-CH_3]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$ (максимальный пик) [117, 118]. Распад формы M_1 приводит к возникновению интенсивного пика иона $[M-C_2H_5]^+$.

замещенных в ангулярном положении. Вследствие высокой степени симметрии молекулы углеводорода (XXII) его монозамещенные производные пространственных изомеров не имеют. Stereoхимические особенности молекулы находят свое отражение в спектрах стереоизомеров, значительно различающихся по термохимической устойчивости. Особенно наглядны эти различия в спектрах *экзо*- и *эндо*-изомеров 3-метил- (XXI) [119]. Молекула (XXI) существует в конформации «кресло—кресло». Эта конформация имеет сильное транс-аннулярное взаимодействие аксиальных атомов водорода при C(3) и C(7), и поэтому дополнительные взаимодействия в молекуле, возникающие при введении заместителей (в частности, взаимодействие 3-*эндо*-метильной группы с атомом водорода при C(7) в молекуле 3-метилзамещенных), заставляют одно из колец принять конформацию «ванна».

Таким образом, распад МИ *эндо*-эпимера определяется снятием «бушпритных» взаимодействий, что осуществляется, по мнению авторов [119], интенсивным образованием изомерной моноциклической формы МИ. Последующий распад этой формы дает ион с m/z 95, интенсивность пика которого максимальна в спектре. Основное направление распада *экзо*-эпимера — элиминирование метильной группы. Пик иона $[M-CH_3]^+$ в его спектре имеет максимальную интенсивность (схема 7).

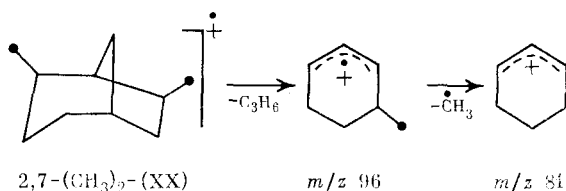


в) Дизамещенные углеводороды

Введение второй метильной группы в молекулы (XIX) — (XX) и (XXII) несколько снижает устойчивость МИ [106, 108, 117]. В случае (XXI) она практически не меняется [119]. В изменении же интенсивности пика иона $[M-CH_3]^+$ и соотношения $I_{[M]^+}/I_{[M-CH_3]^+}$ в ряду структурных изомеров не наблюдается какой-либо закономерности. Наиболее интенсивны в спектрах диметил- (XIX) — (XXI) пики ионов $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_3H_7]^+$, $[M-C_4H_9]^+$, один из которых и обладает максимальной интенсивностью. Анализ приведенных в литературе масс-спектров структурных изомеров не позволяет сделать однозначных выводов о структурных элементах молекулы (таких как строение бициклического скелета, замещение в одном или разных кольцах, вицинальное, геминальное расположение метильных групп).

Несколько, однако, выделяются спектры углеводородов (XIX) и (XX), замещенных в ангулярном положении. Они, как правило, характеризуются значительным преобладанием одного (1,2-, 1,6-, 1,7-диметил- (XX), 1,4-диметил- (XIX)) или двух (1,3-, 1,4-, 1,5-диметил- (XX), 1,2-, 1,3-диметил- (XIX)) направлений распада за счет предпочтительного разрыва связи у четвертичного атома углерода. При этом интенсивность

пиков остальных ионов не превышает 25% от интенсивности основного пика. Исключение составляет 1,8-диметил-(XX), для которого вследствие большого напряжения молекулы характерен интенсивный распад молекулярного иона в одинаковой степени по всем направлениям. Для остальных диметилпроизводных углеводорода (XX), имеющих по три третичных атома углерода, фрагментация молекулярного иона протекает равновероятно по нескольким путям, причем, по мнению авторов работы [106], метильные заместители сохраняются в заряженных фрагментах, и последующий отрыв этих заместителей приводит к образованию интенсивных вторичных ионов.



В рядах пространственных изомеров диметилбициклооктанов в спектре самого устойчивого стереоизомера каждой структуры наблюдаются и самые интенсивные пики ионов M^+ и $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. В остальных спектрах стереоизомеров очень близки [106, 108, 117—119].

3. Прочие бициклические системы

а) Спирановые углеводороды

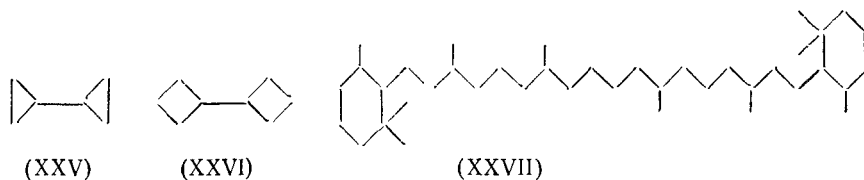
Спиропентан (XXIV) — единственный из представителей этого класса, для которого описан масс-спектр [2, 121].



Интересно, что в спектре (XXIV), снятом при 70 эВ, максимальной интенсивностью обладает пик иона $(\text{M}-\text{H})^+$, а при 15 эВ — пик иона $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4)^+$. Пик иона $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ в обоих спектрах малоинтенсивен.

б) Углеводороды с сочлененными кольцами

Масс-спектры углеводородов этого класса изучены слабо [89, 122—125].

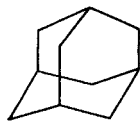


Для соединений (XXV)—(XXVII) пик M^+ незначителен. Максимальный пик в случае дициклопропила (XXV) [89] и дициклобутила (XXVI) [122] (ионы $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ и $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$) соответствует иону, который образуется при разрыве *эндо*-циклических связей у третичного углеродного атома. В спектре пергидро- β -каротина (XXVII) максимальную интенсивность имеет пик вторичного иона с m/z 69 [123—125]. Высота пика иона $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ значительна (90% от максимальной) только в спектре (XXV).

V. ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

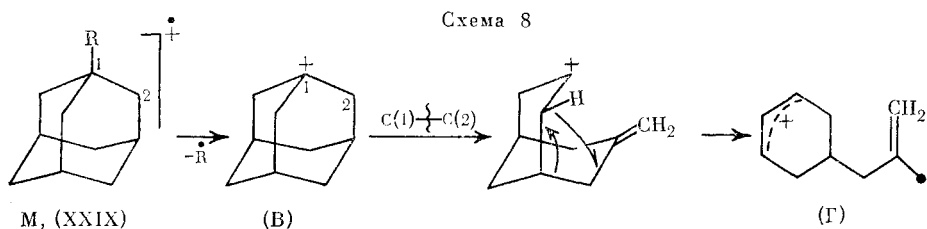
Наибольшее количество работ по масс-спектрометрии трициклических углеводородов посвящено соединениям ряда адамантана. Сам адамантан (XXVIII) первым среди трициклических углеводородов был

идентифицирован в нефтях; углеводородам ряда адамантана уделяется большое внимание в химии нефти [126]. Система адамантана наиболее устойчива среди трициклических систем, что связано с отсутствием в ней всяких внутренних напряжений, так как все три кольца имеют конформацию «кресло». В спектре (XXVIII) пик МИ обладает максимальной интенсивностью. Наиболее выгодный процесс распада МИ адамантана — элиминирование из него фрагментов, содержащих три и четыре атома углерода, однако интенсивность пиков образующихся при этом ионов не превышает 50% от максимальной [127].



(XXVIII)

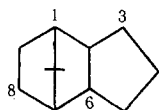
Распад МИ алкиладамантанов, независимо от энергии ионизирующих электронов, приводит к образованию иона адамантила $C_{10}H_{15}^+$ с m/z 135 (схема 8, ион (В)) в случае моноалкил- (XXIX) [128—132] или его гомологов в случае полиалкиладамантанов [132—134]. Пики этих ионов обладают максимальной интенсивностью. Есть предположение [130, 133], что ион (В) не сохраняет трициклического строения с положительным зарядом на атоме углерода в голове моста, а претерпевает интенсивную перестройку в циклический аллильный ион (Г), что и объясняет его большую устойчивость.



Рассмотрение масс-спектров 1- и 2-алкиладамантанов показало значительное уменьшение устойчивости МИ при увеличении длины замещающего радикала [128, 129, 132], причем при одинаковой длине замещающего радикала стабильность МИ выше у 2-замещенных структур, чем у 1-замещенных. Это приводит к тому, что отношение $I_{[M]}^+/I_{[M-R]}^+$ можно использовать в качестве критерия при определении положения заместителя в адамантановом ядре: для 2-замещенных оно в 5—7 раз выше, чем для 1-замещенных.

Увеличение числа заместителей в молекуле адамантана приводит к падению устойчивости МИ и возрастанию интенсивности пика иона $[M-R]^+$ [129, 132, 133]. В отличие от спектров монометиладамантанов, в случае три- и тетразамещенных появляются пики ионов $[M-C_2H_5]^+$, что, по мнению авторов [129], свидетельствует о дополнительном отщеплении осколка CH_2 от другой метильной группы. Интенсивность пика указанного иона растет с увеличением числа метильных групп в молекуле.

Помимо масс-спектра адамантана, детально изучен спектр изомерного ему трицикло[5,2,1,0^{2,6}]декана (XXX) и его метил- и этилпроизводных [135, 136], для которых измерены ЭИ [137].

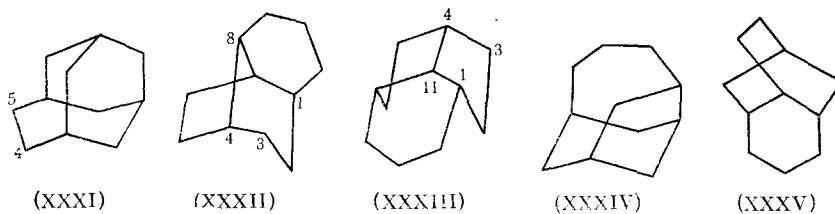


(XXX)

Максимальную интенсивность в спектрах *экзо*- и *эндо*-изомеров (XXX) имеет пик иона $[M-C_3H_5]^+$ с m/z 95, образующийся при отрыве фрагмента $CH_2=CH-CH_2$ от МИ.

Введение в молекулу (XXX) заместителя (изучены 3-, 4-, 8- и 10-метилзамещенные) приводит к падению устойчивости МИ. Интенсивность же пика иона $[M-C_3H_5]^+$ возрастает по сравнению с отмеченной для незамещенной структуры. Пик иона $[M-C_2H_5]^+$ имеет максимальную интенсивность лишь в спектре 10-метилтрицикло [5,2,1,0^{2,6}]декана. По-видимому, в этом соединении он образуется по механизму, аналогичному описанному для 7-замещенных бицикло [2,2,1]гептанов [118]. Во всех остальных спектрах максимальными интенсивностями обладают пики вторичных ионов [135, 136].

Что касается трициклических углеводородов состава $C_{11}H_{18}$ (трициклоундеканов), то в литературе имеются данные для довольно большого числа структур [138—145], многие из которых идентифицированы в нефтях [146]. Масс-спектр гомоадамантиана (XXXI) схож со спектром адамантана — пик МИ более чем в два раза интенсивнее остальных пиков спектра [138]. Основное различие между спектрами (XXVIII) и (XXXI) связано с присутствием в последнем интенсивного пика иона $[M-C_3H_5]^+$. Как показали спектры углеводорода, меченого ¹³C [139], каждый атом диметиленового моста С(4)—С(5) принимает участие в процессе отрыва метильной группы от МИ на ~25%.



Максимальная интенсивность пика МИ наблюдается в спектре трицикло[5,4,0,0^{4,8}]ундекана (XXXII) [140], однако для него характерна высокая интенсивность и основных фрагментных ионов. Распад МИ трицикло[5,3,1,0^{4,11}]ундекана (XXXIII) протекает с преимущественным выбором молекулы этилена [140]. Молекула 4-гомопротоадамантиана (XXXIV), содержащая циклогептановое кольцо, под действием электронного удара распадается по многим направлениям [141]. Максимальной интенсивностью обладает в его спектре пик вторичного иона $[C_6H_7]^+$ с m/z 79.

Наиболее интересен среди углеводородов состава $C_{11}H_{18}$ трицикло[5,3,1,0^{3,8}]ундекан — гомоизотвистан (XXXV) [142—144]. Этот углеводород, единственный из изученных трициклоундеканов, образован лишь шестичленными циклами, и валентные углы в его молекуле совершенно не искажены. Особенности строения гомоизотвистана находят свое отражение в высокой термической устойчивости [104] и большой интенсивности пика МИ в его спектре, почти в два раза превышающей интенсивность остальных пиков. Максимальная интенсивность пика МИ сохраняется и в спектре 1-метилтрицикло[5,3,1,0^{3,8}]ундекана [145], что не характерно для метилзамещенных насыщенных углеводородов.

Систематическое масс-спектральное исследование ряда незамещенных трициклоундеканов [144] и трициклододеканов [147], образованных пяти- и шестичленными циклами, показало возможность идентификации структурных, а в ряде случаев и пространственных изомеров. Изучены масс-спектры трицикло[6,3,0,0^{2,6}]- (XXXVI), -[6,2,1,0^{2,7}]- (XXXVII), -[5,2,2,0^{2,6}]- (XXXVIII), -[5,3,1,0^{2,6}]- (XXXIX), -[6,2,1,0^{2,6}]- (XL), -[5,3,1,0^{3,7}]- (XLI), -[6,2,1,0^{1,6}]- (XLII), -[5,2,2,0^{1,5}]- (XLIII), -[6,3,0,0^{1,5}]- (XLIV) ундеканов и трицикло[7,3,0,0^{3,8}]- (XLV), -[7,2,1,0^{2,7}]- (XLVI),

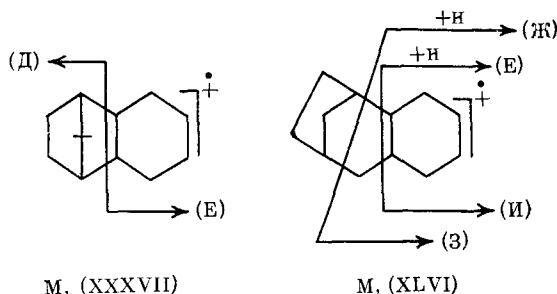
-[6,3,1,0^{2,6}]- (XLVII), -[6,2,2,0^{2,7}]- (XLVIII), -[6,3,1,0^{4,12}]- (XLIX),
 -[7,2,1,0^{1,6}]- (L), -[6,3,1,0^{1,6}]- (LI), -[6,3,1,0^{1,5}]- (LII), -[5,3,1,1^{4,11}]- (LIII) до-
 деканов.

Устойчивость МИ изученных трицикланов изменяется в широких пределах (1,8÷13,3%); она тем ниже, чем больше в молекуле цикlopentanовых колец. Масс-спектры всех трицикланов содержат пики ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$, причем интенсивность последнего особенно высока в спектрах соединений, содержащих диметиленовый мостик. Отрыв от МИ трехуглеродного фрагмента протекает интенсивно лишь при распаде трициклодodeканов.

Все изученные углеводороды (XXXV) — (LIII) можно разделить на две группы в соответствии с отсутствием (1 группа) или наличием (2 группа) в их молекуле общего для всех трех циклов атома углерода. Количественные различия в спектрах углеводородов 1 и 2 групп отражают принципиальное различие в путях распада их МИ.

Для трициклоундеканов первое существенное различие заключается в интенсивности пика иона $C_5H_7^+$ с m/z 67 (ион (Д), схема 9), которая в спектрах углеводородов 1 группы (XXXVI) — (XL) более, чем в два раза выше, чем в спектрах соединений 2 группы (XLI) — (XLIV). Это связано, по-видимому, с тем, что для образования иона (Д) в случае (XXXVI) — (XL) требуется разрыв двух С—С-связей (схема 9, слева), а в случае (XLI) — (XLIV) — трех таких связей, что менее вероятно.

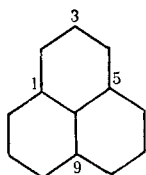
Схема 9



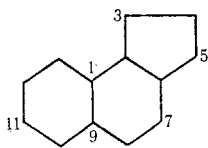
Второе различие — отсутствие в спектрах углеводородов 2 группы пика иона $C_6H_{11}^+$ с m/z 83 (ион (Е)). В случае углеводородов 1 группы этот ион образуется непосредственно из молекулярного иона. В углеводородах 2 группы для его образования, помимо разрыва С—С-связей, требуется миграция как минимум одного атома водорода к фрагменту C_6 . Невозможность такой миграции по стерическим или иным причинам, видимо, и приводит к отсутствию в спектрах углеводородов 2 группы пика иона (Е).

В случае трициклодodeканов спектры углеводородов 1 группы (XLV) — (XLVIII) содержат интенсивные пики ионов $C_6H_{11}^+$ (m/z 83), $C_7H_{13}^+$ (m/z 97), $C_7H_{12}^+$ (m/z 96) и $C_6H_{10}^+$ (m/z 82) (ионы (Е), (Ж), (З), (И) схема 9, справа), тогда как в спектрах углеводородов 2 группы первые два пика отсутствуют, а интенсивность двух последних незначительна. Указанные различия связаны с невозможностью образования этих ионов при простом разрыве двух связей в молекуле углеводородов 2 группы. Образование их при разрыве трех связей, во-первых, менее выгодно энергетически, а во-вторых, требует миграции по меньшей мере одного атома водорода.

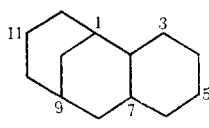
Масс-спектры трициклических углеводородов состава $C_{13}H_{22}$ получены для трицикло[7,3,1,0^{5,13}]- (LIV) [107], трицикло[7,4,0,0^{2,6}]- (LV) [148] и трицикло[7,3,1,0^{2,7}]тридеканов (LVI) [149], а также для 1,2-тетраметилен-спиро-[4,4]нонана (LVII) [148].



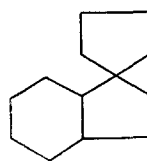
(LIV)



(LV)



(LVI)



(LVII)

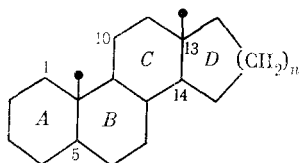
Интенсивность пика МИ первых трех соединений велика, тогда как величина пиков ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$ незначительна. Основным направлением распада МИ (LIV) — (LVIII) является отрыв фрагментов, содержащих три атома углерода (в спектрах (LV) пик иона $[M-C_3H_7]^+$ имеет максимальную интенсивность). Масс-спектр углеводорода (LVII) характеризуется высокой интенсивностью пика иона $[M-C_4H_9]^+$, намного превышающей наблюдаемую для остальных пиков спектра.

VI. УГЛЕВОДОРОДЫ С ЧЕТЫРЬМЯ И БОЛЕЕ ЦИКЛАМИ В МОЛЕКУЛЕ

Распад молекулы полициклического соединения этого типа в условиях электронного удара наиболее детально рассмотрен для углеводородов стероидного и тритерпеноидного типов, что объясняется, в первую очередь, их широкой распространенностью в природе и той важной ролью, которую они играют в решении различных геохимических задач [150].

1. Тетрациклические углеводороды стероидного типа

Обширные экспериментальные данные, полученные при масс-спектрометрическом исследовании углеводородов (LVIII) — (LXI) с помощью меченных ^{13}C и дейтерированных аналогов, дали возможность представить основные пути распада МИ, механизм образования и строение основных фрагментных ионов, а также определить тип сочленения колец *A/B* и *C/D* в молекулах соединения (LXI) [151—156].



(LVIII)

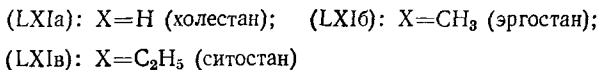
(LVIIIa): $n=0$ (*D*-норандростан); (LVIIIб): $n=1$ (андростан);

(LVIIIв): $n=2$ (*D*-гомоандростан); (LVIIIг): $n=3$ (*D*-бис-гомоандростан)

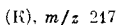
Основное направление распада незамещенной структуры (LVIII) определяется строением кольца *D* [41, 151, 153]. Пик МИ интенсивен в спектрах всех соединений, за исключением (LVIIIa). Интенсивность пика иона $[M-CH_3]^+$ в спектрах (LVIIIa,в,г) составляет около половины от максимальной, а в спектре (LVIIIб) этот пик — основной.

Распад циклической части молекулы (LVIII) происходит с преимущественным разрывом C—C-связей в кольцах *A* и *D*. Исследования дейтерированных аналогов показали [41, 151], что для (LVIIIб) распад кольца *A* преобладает над распадом кольца *D*, тогда как для (LVIIIa,г) — наоборот. В случае (LVIIIa,в,г) это приводит к преимущественному образованию ионов с m/z 217 и 218 [(*K*) и (*L*), схема 10], а для (LVIIIб) — ионов с m/z 203 и 204.

ионов с m/z 217 и 218 имеют максимальную интенсивность⁵.

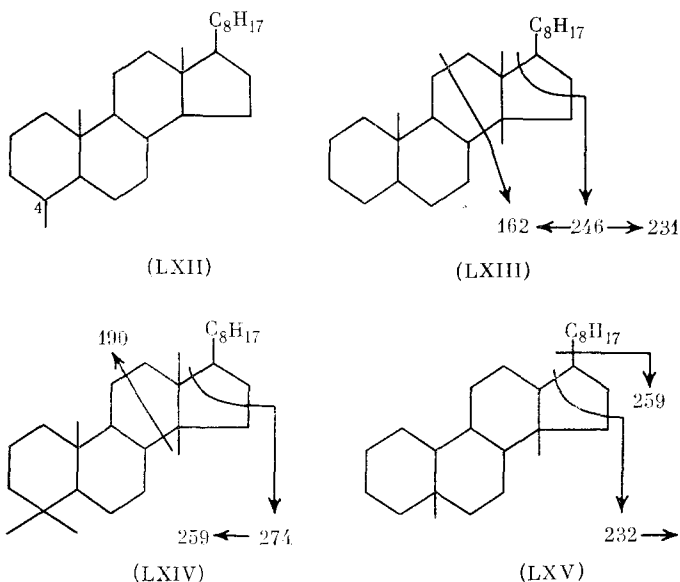


Попытки определения структуры этих ионов предпринимались неоднократно [158, 159], однако лишь анализ спектров дейтерированных соединений дал возможность представить схему образования и строения этих ионов (схема 10) [151, 157].



Помимо рассмотренных углеводов (LVIII)—(LXI), были изучены спектры большой группы соединений, сохраняющих скелет молекулы холестерина (LXI), но имеющих метильные группы в иных положениях молекулы.

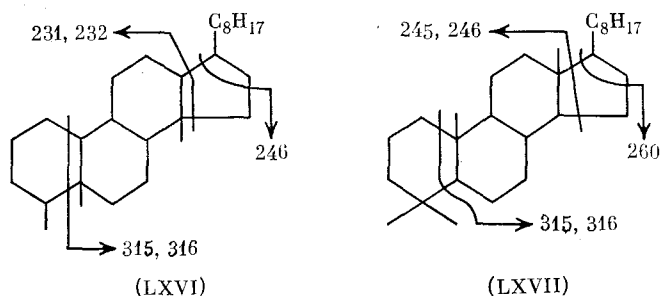
1514



Изучение путей фрагментации 4α -метилхолестана (LXII) показало [172—174], что появление дополнительного заместителя в кольце А не меняет основных направлений распада молекулярного иона, свойственных стеранам, а лишь сдвигает массовые числа фрагментных ионов, включающих кольцо А, на 14 а. е. м. в сторону увеличения.

Наличие же заместителя у С(14) в случае 14α -метилхолестана (LXIII) и ланостана (LXIV) [172] приводит к существенному изменению картины распада МИ. Изучение путей фрагментации (LXIII) и (LXIV) с помощью дейтерированных аналогов показало [175], что ион с максимальной интенсивностью пика в их спектрах (с m/z 231 для (LXIII) и m/z 259 для (LXIV)) образуется не из МИ, как и в случае холестерина, а из фрагментных ионов.

Масс-спектры стереоизомеров перегруппированного холестерина (LXV) характеризуются высокой интенсивностью пиков ионов с m/z 189 и 259 [176]. Метильная группа в положении С(5) в молекуле (LXV) не только сдвигает на 14 а. е. м. массовое число фрагментов, содержащих кольцо А, как в случае (LXII), но и резко изменяет количественную картину спектра [174]. Характерная особенность спектров перегруппированных 4-метилхолестанов (LXVI)—наличие интенсивных пиков ионов с m/z 315 и 316, образующихся при деструкции кольца А. Параллельно, как и в случае (LXV), идет распад кольца D с образованием ионов с m/z 232, 231 и 246.

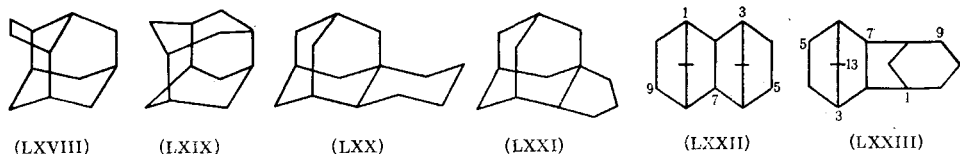


Распад 4,4-диметилхолестанов (LXVII) под действием электронного удара подобен распаду холестеранов [175]. Массовое число ионов, включающих кольцо А, сдвигается на 28 а. е. м. по сравнению с соответствующими пиками в спектре (LXI). Ионы, не включающие кольца А, имеют то же массовое число, что и в (LXIa). Для углеводов (LXV)—

(LXVII), как и в случае холестерина, возможно масс-спектральное определение типа сочленения колец *A/B* и *C/D* [174, 176].

2. Прочие тетрациклические углеводороды

Молекулу тетрацикло[6,3,1,0^{2,6},0^{5,10}]додекана (LXVIII) можно рассматривать как молекулу адамантана, имеющего этановый мостик в положении 2,5.



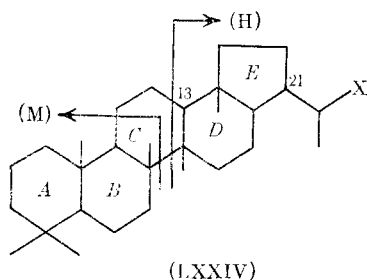
Это изменение в структуре адамантана не приводит к изменению в распаде его МИ [177]. Максимальной интенсивностью в спектре (LXVIII) обладает также пик МИ, а пик иона $[M-C_2H_5]^+$ незначителен. Замена диметиленового мостика метиленовым, как в случае тетрацикло[5,3,1,1^{2,6},0^{4,9}]додекана, также практически не отражается на характере фрагментации МИ, и спектр (LXIX) сохраняет особенности, присущие спектру адамантана [178].

Интенсивность пика МИ остается максимальной и в спектрах углеводородов (LXX) и (LXXI) [179]. Однако устойчивость этого иона значительно падает по сравнению с его устойчивостью в спектре адамантана.

Распад молекул тетрацикло[6,2,1,0^{2,7},1^{3,6}]додекана (LXXII) и тетрацикло[6,3,1,0^{2,7},1^{3,6}]тридекана (LXXIII) протекает с образованием ионов M^+ , $[M-C_2H_4]^+$, $[M-C_2H_5]^+$ и $[M-C_3H_7]^+$, которым соответствуют интенсивные пики [180]. Максимальную интенсивность в спектрах (LXXII) и (LXXIII) имеют пики вторичных ионов (m/z 80, 121 для (LXXII) и m/z 41 для (LXXIII)).

3. Пентациклические углеводороды тритерпанового ряда

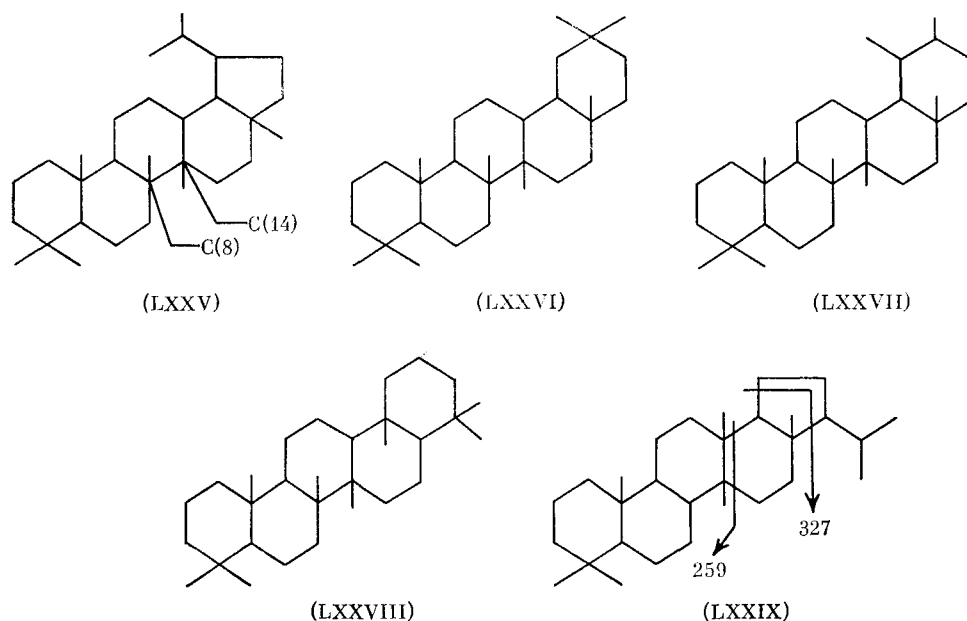
Исследование фрагментации углеводородов тритерпанового ряда (LXXIV) (ряда гопана) под действием электронного удара показало [172, 181, 182], что она протекает с преимущественным образованием ионов двух типов — (M) и (H).



(LXXIVa): $X=H$ (аднантан); (LXXIVb): $X=CH_3$ (гопан);
(LXXIVв): $X=C_2H_5$ (гомогопан)

В случае гопана эти ионы имеют равные массы (m/z 191). Наличие в спектрах пентациклических углеводородов пиков ионов (M) и (H), интенсивность которых намного превышает интенсивность остальных пиков спектра (пики иона M^+ и $[M-CH_3]^+$, как правило, неинтенсивны) широко используются для идентификации соединений «ряда гопана» в нефтях [152, 183—193]. Соотношение же интенсивностей этих пиков является диагностическим для типа сочленения колец *D/E*—для *транс*-сочленения $I_{(M)}/I_{(H)} > 1$, для *цис*-<1.

Изменение положения радикала в кольце *E* в молекуле гопана не приводит к каким-либо изменениям в спектре (LXXV) [181, 183, 184].

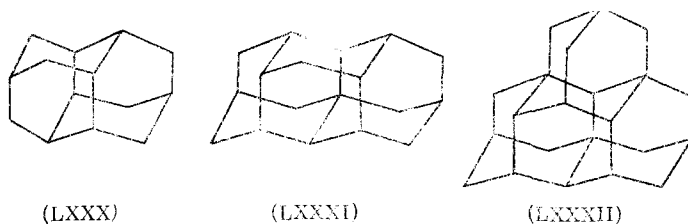


Разрыв связи C(8)—C(14) остается основным и для соединений с шестичленным кольцом *E* (олеанан (LXXVI), урсан (LXXVII) и гамма-церан (LXXVIII)) [181, 185], сохраняющих метильные группы при C(8) и C(14).

Перенос метильной группы из положения C(8) в положение C(13) в структурах типа (LXXIX) приводит к резкому падению интенсивности пика иона с m/z 191 [172, 181]. При этом появляются интенсивные пики ионов с m/z 259 и 327, отсутствующие в спектрах (LXXIV)—(LXXIX), а также резко возрастают интенсивности пиков в области низких значений масс, которые и становятся максимальными (m/z 69, 81, 109).

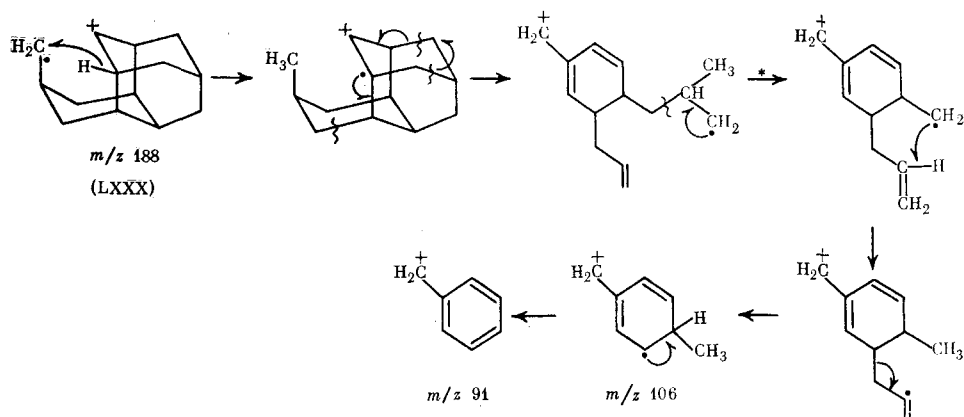
4. Прочие углеводороды с пятью и более циклами в молекуле

Детально изучены полициклические углеводороды, имеющие адамантаноподобные структуры (LXXX)—(LXXXII). Их спектры, подобно спектру адамантана, характеризуются максимальной интенсивностью пика молекулярного иона [193—200].



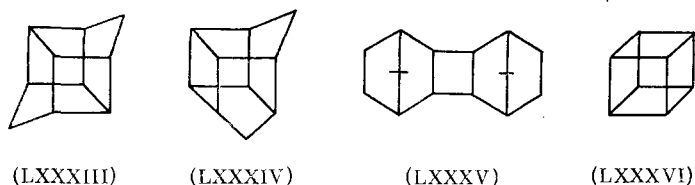
В спектре диамантана (LXXX) интенсивность пика МИ максимальна, она почти в пять раз выше интенсивности любого другого пика [194, 195]. Изучение имеющихся в спектре (LXXX) МСП показало [196], что следующий по величине ион с m/z 91 не является первичным, а образуется в результате многоступенчатого распада МИ и имеет, по-видимому, строение фенилалкил-катиона (схема 11).

Схема 11



В спектрах 1-, 3- и 4-метилдиамантанов сохраняется описанная ранее для алкиладамантанов закономерность в распаде МИ [197, 198]. При этом отношение $I_{[M]^+}/I_{[M-CH_3]^+}$ также можно использовать для определения положения метильной группы в диамантановом ядре: оно больше для 3-, чем для 1- и 4-метилдиамантанов.

Для двух пентациклических углеводородов — пентацикло[5,3,0,0^{2,6},0^{3,9},0^{4,8}]- (LXXXIII) и пентацикло[5,3,0,0^{2,6},0^{3,9},0^{5,8}]деканов (LXXXIV) характерен распад МИ на два симметричных фрагмента с разрывом связей в циклобутановых кольцах [201]. Образующийся при этом ион циклопентандиеновой структуры (m/z 66) обладает максимальной интенсивностью в случае обоих соединений, которая намного выше, чем для остальных пиков спектра (более 50% от полного ионного тока).



Возможность симметричного расщепления молекулы на два фрагмента с равной массой (с m/z 91) обсуждалась также в связи с диссоциацией пентацикло[8,2,1,1^{4,7},0^{2,9},0^{3,3}]тетрадекана (LXXXV) [202]. Однако рассмотрение метастабильных переходов и спектров дейтерированных аналогов показало, что ион $C_7H_7^+$ с m/z 91 образуется в результате последовательного выброса из МИ и фрагментов состава C_2 и C_5 [202]. При этом ион не сохраняет норборнановую структуру, а изомеризуется в ион тропиля.

Интересным оказался спектр «кубана» (LXXXVI) — гексациклического углеводорода с четырьмя атомами углерода в кольцах [203]. Максимальную интенсивность в нем имеет пик иона $(M-H)^+$ (это ранее наблюдалось лишь в спектре *спиро*-пентана [121]).

Масс-спектральное изучение сочлененных производных адамантана, которые содержат два адамантильных радикала — диадамантилов ($R-Ad-Ad-R$) и диадамантилэтанов ($-Ad-CH_2-CH_2-Ad$) — показало [204], что для диадамантилэтанов характерен разрыв связи между адамантильным остатком Ad и углеродной цепью с образованием иона $[M-AdH]^+$, с интенсивным пиком, тогда как в случае диадамантилов наиболее интенсивный пик спектра соответствует разрыву связи между адамантильными остатками (ион $[RAd]^+$). Отмеченные различия сохраняются и для алкилпроизводных этих структур.

В заключение следует еще раз отметить, что особенности распада насыщенных углеводородов под воздействием электронного удара, от-

меченные в настоящем обзоре, заставляют с большой осторожностью подходить к интерпретации масс-спектров и идентификации по ним представителей этого класса соединений. Имеющиеся в нашем распоряжении сведения не дают нам возможности сделать однозначные выводы об отдельных структурных элементах молекулы, таких как наличие (или отсутствие) заместителя, четвертичного или третичного атомов углерода; мостиковый, конденсированный или сочлененный тип соединения колец в молекуле полициклического углеводорода. Решение этих вопросов пока возможно только в ряде случаев и в пределах систематически изученных групп соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейнон Д. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964.
2. Atlas of Mass Spectral Data/Ed. by E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty. New York: Intersci. Publ., 1969.
3. Schug J. C. J. Phys. Chem., 1963, v. 38, p. 2610.
4. Meyerson S., Nevitt T. S., Rylander P. W. Adv. Mass Spectrom., 1959, v. 1, p. 313.
5. Meyerson S. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2181.
6. Сосулина Л. Н., Полякова А. А., Розенберг Л. М., Ушакова И. Б., Унгер Ф. Г. Ж. орган. химии, 1969, т. 5, с. 1897.
7. Jones B. E., Abbey L. E., Chatham H. L., Honner A. W., Teleshefsky L. A., Burgess E. M. Org. Mass Spectrom., 1982, v. 17, p. 10.
8. Herzschuh R., Hein W. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 933.
9. Полякова А. А. В кн.: Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М.: Недра, 1973, с. 30.
10. Scammells D. V., Huckmott B. Org. Mass Spectrom., 1976, v. 11, p. 901.
11. Herzschuh R., Hein W. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 326.
12. Herzschuh R., Hein W. Ibid., 1977, B. 319, S. 627.
13. Herzschuh R., Hein W. Ibid., 1978, B. 320, S. 223.
14. Гурьев М. В. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 475.
15. Leusen L., Heimbrecht H., Shaw G. J., Milne G. V. A. Org. Mass Spectrom., 1977, v. 12, p. 663.
16. Leusen L., Heimbrecht H. Ibid., 1977, v. 12, p. 131.
17. Wolhoff P., Holmess Y. L. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7346.
18. Wendelboe J., Bowen R. D., Williams D. H. Ibid., 1981, v. 103, p. 2339.
19. Holmes J. L., Burgers P. C., Lousuf M., Mollah A., Wolhoff P. Ibid., 1982, v. 104, p. 2879.
20. Holmes J. L., Wolhoff P., Rye R. T. Chem. Commun., 1979, p. 544.
21. Lavanchy A., Hourier R., Gaumann T. Org. Mass Spectrom., 1978, v. 13, p. 410.
22. Lavanchy A., Hourier R., Gaumann T. Ibid., 1979, v. 14, p. 79.
23. Brenton A. G., Porter C. J., Howe I., Beynon D. H. Adv. Mass Spectrom., 1980, v. 8A, p. 573.
24. Maccole A. Org. Mass Spectrom., 1982, v. 17, p. 1.
25. Wolhoff P., Holmes J. L., Rye R. T. Adv. Mass Spectrom., 1980, v. 8A, p. 651.
26. Bursey J. T., Bursey M. M., Kingston D. G. I. Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 191.
27. Howe I. Org. Mass Spectrom., 1975, v. 10, p. 767.
28. Bursey M. M. Mass Spectrom. Rev., 1982, v. 1, p. 3.
29. Spiteller F., Eggers S., Spiteller G. Monatsh., Chem., 1964, B. 95, S. 1740.
30. Herzschuh R., Epsch K. J. prakt. Chem., 1980, Bd. 322, S. 21.
31. Херцшю Р., Энн К., Граефе Ю. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 396.
32. Natalis P., Laune J. Bull. Soc. Chim. Belg., 1964, v. 73, p. 944.
33. Rothgery E. F., Holt R. J., McGee H. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4971.
34. Field F. H. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1734.
35. Laune J. Ind. Chim. Belg., 1962, v. 27, p. 245.
36. Harrison A. G., Honnen L. R., Dauben H. J., Lossing F. P. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5593.
37. Pottier R. F., Harrison A. G., Lossing F. P. Ibid., 1961, v. 83, p. 3204.
38. Falick A. M., Burlingame A. L. Ibid., 1975, v. 97, p. 1525.
39. Borchers F., Leusen K., Schwarz H., Wesdemiotis C., Wolfschütz R. Ibid., 1977, v. 99, p. 1716.
40. Meisels G. G., Park J. Y., Giessner B. G. Ibid., 1970, v. 92, p. 254.
41. Bergström S., Ryhage R., Stenhagen E. Svesnk. Kemisk. Tidskrift., 1961, v. 73, p. 566.
42. Lorquet J.-C. Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1958, v. 27, p. 161.
43. Stevenson D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1571.
44. Meyerson S. Appl. Spectr., 1968, v. 22, p. 30.
45. Meyerson S., Nevitt T. D., Rylander P. N. Adv. Mass Spectrom., 1963, v. 2, p. 313.
46. Amir-Ebrahimi V., Gault F. G. Org. Mass Spectrom., 1975, v. 10, p. 711.
47. Leusen K. Ibid., 1975, v. 10, p. 55.
48. Русинова Г. В., Головкина Л. С., Берман С. С., Петров Ал. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1816.
49. Головкина Л. С., Русинова Г. В., Петров Ал. А. Там же, 1979, с. 68.
50. Rubinstein I., Strausz O. P. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 1387.

51. *Johnes R. B., Belsky T., McCarthy E. D., Burlingame A. L., Haug P., Schwes H. K., Richter W., Calvin M.* Ibid., 1966, v. 30, p. 1191.
52. *Hood A., Clerc R. J., O'Neal M. J.* J. Inst. Petrol., 1959, v. 45, p. 168.
53. *Levy E. J., Doyle R. R., Brown R. A., Melpolder F. W.* Analyt. Chem., 1961, v. 33, p. 698.
54. *Nagy B., Gagnon G. C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, v. 23, p. 155.
55. *Hoeben W. V., Haug P., Burlingame A. L., Calvin M.* Nature, 1966, v. 211, p. 1361.
56. *Талвари А. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Таллин: Институт химии АН Эст. ССР, 1976. 178 с.
57. *Головкина Л. С., Русинова Г. В., Петров Ал. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 73.
58. *Русинова Г. В., Головкина Л. С., Арефьев О. А., Петров Ал. А.* Там же, 1981, с. 1806.
59. *Головкина Л. С., Русинова Г. В., Берман С. С., Петров Ал. А.* Там же, 1981, с. 703.
60. *Головкина Л. С., Русинова Г. В., Берман С. С., Петров Ал. А.* Там же, 1981, с. 2044.
61. *Herzschuh R.* Z. Chem. 1982, B. 22, S. 264.
62. *Herzschuh R., Sicker A.* Ibid., 1981, B. 21, S. 409.
63. *Herzschuh R., Mann G., Werner H.* Org. Mass Spectrom., 1981, v. 16, p. 542.
64. *Herzschuh R., Mann G.* In: Sborn. Vysoké Skoly Chem. Technol. Praha, 1974; Technol. Paliv. D-42, 1980, p. 189.
65. *Meyerson S., Weitkamp A. W.* Org. Mass Spectrom., 1969, v. 2, p. 603.
66. *Воробьева Н. С., Земскова Э. К., Петров Ал. А.* Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 484.
67. *Herzschuh R., Mann G., Werner H., Mende E.* Org. Mass Spectrom., 1981, v. 16, p. 358.
68. *Русинова Г. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: Институт нефтехимического синтеза АН СССР, 1983.
69. *Biemann K.* Mass Spectrometry. Organic Chemical Application New York: McGraw-Hill, 1962.
70. *Natalis P.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1960, v. 69, p. 519.
71. *D'Or L., Momigny J., Natalis P.* Adv. Mass Spectrom., 1963, v. 2, p. 370.
72. *Natalis P.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1964, v. 73, p. 560.
73. *Natalis P.* Ibid., 1963, v. 72, p. 416.
74. *Natalis P.* Ibid., 1966, v. 75, p. 668.
75. *Meyerson S., Weitkamp A. W.* Org. Mass Spectrom., 1968, v. 1, p. 659.
76. *Natalis P., Momigny J.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1957, v. 66, p. 26.
77. *Natalis P.* Ibid., 1964, v. 73, p. 961.
78. *Lageot C.* Org. Mass Spectrom., 1971, v. 5, p. 839.
79. *Dias Y. R., Djerassi C.* Ibid., 1973, v. 7, p. 753.
80. *Natalis P.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1963, v. 72, p. 264.
81. *Natalis P.* Ibid., 1963, v. 72, p. 374.
82. *Herzschuh R., Mann G.* J. prakt. Chem., 1980, B. 322, S. 450.
83. *Natalis P.* Nature, 1963, v. 197, p. 284.
84. *Natalis P.* Ibid., 1963, v. 200, p. 881.
85. *Денисов Ю. В., Соколова И. М., Петров Ал. А.* Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 491.
86. *Денисов Ю. В., Воробьева Н. С., Петров Ал. А.* Там же, 1977, т. 17, с. 656.
87. *Агавелян Э. С., Мальцев А. К., Нефедов О. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 91.
88. *Herzschuh R., Epsch K.* J. prakt. Chem., 1980, B. 322, S. 28.
89. *Winter R. E., Collins J. H.* Org. Mass Spectrom., 1969, v. 2, p. 299.
90. *Wolkoff P., Holmes J. L.* Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 348.
91. *Winter R. E., Collins J. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1235.
92. *Herzschuh R., Epsch K.* J. prakt. Chem., 1980, B. 322, S. 37.
93. *Steel C., Zand R., Hurwitz P., Cohen S. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 679.
94. *Петров Ал. А.* Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981.
95. *Микая А. И., Заикин В. Г.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1286.
96. *Лукашенко И. М., Бродский Е. С., Мусаев И. А., Курашева Э. Х., Лебедевская В. Г., Санин П. И.* Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 163.
97. *Zaikin V. G., Mусаев I. A., Kurashova E.* Kh. Org. Mass Spectrom., 1978, v. 13, p. 685.
98. *Заикин В. Г., Сметанин В. И., Мусаев И. А., Курашева Э. Х., Санин П. И.* Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 339.
99. *Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Мусаев И. А., Курашева Э. Х., Санин П. И.* Там же, 1976, т. 16, с. 13.
100. *Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Мусаев И. А., Курашева Э. Х., Санин П. И.* Там же, 1977, т. 17, с. 339.
101. *Курашева Э. Х., Мусаев И. А., Заикин В. Г., Новикова В. Н., Санин П. И.* Там же, 1978, т. 18, с. 3.
102. *Соколова И. М., Матвеева И. А., Пехк Т. И., Петров Ал. А.* Там же, 1979, т. 19, с. 163.
103. *Каграманови Г. Р., Пустильникова С. Д., Пехк Т. И., Денисов Ю. В., Петров Ал. А.* Там же, 1976, т. 16, с. 18.
104. *Bendoraitis J. G.* In: Advances in Organic Geochemistry, Actes du VI Congrès International de Géochimie Organique, 1973, Paris: Technip., 1974, p. 209.
105. *Воробьева Н. С., Земскова Э. К., Петров Ал. А.* Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 855.

106. Денисов Ю. В., Матвеева И. А., Соколова И. М., Петров Ал. А. Там же, 1977, т. 17, с. 352.
107. Федорова М. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Институт нефтехимического синтеза АН СССР, 1974.
108. Денисов Ю. В., Гервиц Э. С., Соколова И. М., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 186.
109. Thomas A. F., Willhalm B. Helv. Chim. Acta, 1964, v. 47, p. 475.
110. Филиппов В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1970. 211 с.
111. Степанов Ф. Н., Мартынова Э. Н., Зосим Л. А., Юрченко А. Г., Краснощек А. П. Ж. орган. химии, 1971, т. 7, с. 2516.
112. Чижов О. С., Карпенко Н. Ф., Юрченко А. Г., Баклан В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 711.
113. Goto T., Tatematsu A., Hata Y., Maneyuki R., Tanida H., Tori K. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2213.
114. Dixon J. R., James G. J., Morris I. G. J. Chem. Eng. Data, 1975, v. 20, p. 125.
115. Nicoletti R., Gambacorta A. Org. Mass Spectrom., 1973, v. 7, p. 699.
116. Dixon J. R., James G. J., Morris I. G. J. Chem. Eng. Data, 1976, v. 21, p. 389.
117. Матвеева И. М., Соколова И. М., Головкина Л. С., Беликова Н. А., Русинова Г. В., Коваленко Л. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 319.
118. Русинова Г. В., Матвеева И. А., Соколова И. М., Головкина Л. С., Беликова Н. А. Там же, 1981, с. 313.
119. Golovkina L. S., Rusinova G. V., Matveeva I. A., Gervitz E. S., Petrov A. A. Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 629.
120. Wiberg K. B., Connor D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4437.
121. Holmes J. L. Org. Mass Spectrom., 1974, v. 8, p. 247.
122. Финкельштейн Е. Ш., Стрельчик Б. С., Заикин В. Г., Вдовин В. М. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 667.
123. Eglinton G., Maxwell J. R., Murphy Sister M. T. J., Henderson W., Douraghi-Zaden K. In: Ann. Metting Geol. Soc. Am., San Francisco, 1966, p. 59.
124. Murphy Sister M. T. J., McCormick A., Eglinton G. Science, 1967, v. 157, p. 1040.
125. Anders D. E., Robinson W. E. Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 661.
126. Mair B. J., Shamaingar M., Krouskop N. C., Rossini F. D. Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 2082.
127. Fort R. C., Schleyer R. V. R. Chem. Rev., 1964, v. 64, p. 277.
128. Полякова А. А., Храмова Э. В., Багрий Е. И., Цицугина Н. Н., Лукашенко И. М., Фрид Т. Ю., Санин П. И. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 9.
129. Федорова М. С., Денисов Ю. В., Черняк Н. Я. Там же, 1973, т. 13, с. 631.
130. Dolejšek, Hala S., Haniš V., Landa S. Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 435.
131. Hall G. G. Bull. Soc. Chim. Belg., 1964, v. 73, p. 305.
132. Багрий Е. И., Соловьев В. Н., Заикин В. Г., Санин П. И. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 88.
133. Слободин Я. М., Ковязин В. Е., Ошueva Н. А., Попов Г. З., Тахистов В. В. In: Sborn. Vysoké Skoly Chem. Technol. Praha, 1974; Technol. Paliv. D-30, p. 73.
134. Warren R. W., Schneider A., Janoski E. J. Appl. Spectr., 1968, v. 22, p. 115.
135. Денисов Ю. В., Федорова М. С., Черняк Н. Я. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 169.
136. Inman R. C., Servé M. R. P. Org. Mass Spectrom., 1982, v. 17, p. 220.
137. Федорова М. С., Денисов Ю. В., Потапов В. К. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2667.
138. Yurchenko A. G., Stepanov F. N., Isaeva S. S., Zolotarev B. M., Kadentsev V. I., Chizhov O. S. Org. Mass. Spectrom., 1970, v. 3, p. 1401.
139. Leller K.-P., Berger S. Ibid., 1976, v. 11, p. 1313.
140. Inamoto Y., Takaishi N., Fujikura Y., Aigami K., Tsuchihashi K. Chem. Letters, 1976, p. 631.
141. Takaishi N., Inamoto Y., Aigami K., Fujikura Y., Osawa E., Kawanisi M., Katsushita T. J. Org. Chem. 1977, v. 42, p. 2041.
142. Takaishi N., Inamoto Y., Aigami K., Tsuchihashi K., Ikeda H. Synth. Commun., 1974, v. 4, p. 225.
143. Воробьева Н. С., Арефьев О. А., Пехк Е. И., Денисов Ю. В., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 659.
144. Головкина Л. С., Воробьева Н. С., Петров Ал. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 591.
145. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пехк Т. И., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 22.
146. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. Там же, 1979, т. 19, с. 3.
147. Головкина Л. С., Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1808.
148. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 496.
149. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пехк Т. И., Петров Ал. А. Там же, 1981, т. 21, с. 651.
150. Петров Ал. А., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каграманова Р. Г. Там же, 1976, т. 16, с. 411.
151. Eadon G., Popov S., Djerassi C. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1282.
152. Budzikiewicz H. N., Djerassi C. Ibid., 1962, v. 84, p. 1430.
153. Tökés L., Djerassi C. Ibid., 1969, v. 91, p. 5017.
154. Mulheirn L. J., Ryback G. Chem. Commun., 1974, p. 886.

155. Yamamoto M., Hirota K. Koenshu-Iyo Masu Kenkyukai, 1977, v. 2, p. 89.
156. Tókés L., Amos B. A. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 4421.
157. Tokés L., Jones G., Djerassi C. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5465.
158. Reed R. I. J. Chem. Soc., 1958, v. 10, p. 3432.
159. Ryhage R., Stenhagen E. J. Lipid Research., 1960, v. 1, p. 361.
160. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каюкова Г. П., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 182.
161. Seifert W. K., Gallegos E. J., Teeter R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5880.
162. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каюкова Г. П., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 26.
163. Burlingame A. L., Haug P., Belsky T., Calvin M. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1965, v. 54, p. 1406.
164. Gallegos E. J. Analyt. Chem., 1975, v. 47, p. 1524.
165. Ниязов Б. Г., Айдогдыев А., Сергиенко С. Р., Полякова А. А. Изв. АН Турк. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1979, № 1, с. 113.
166. Henderson W., Wollrab V., Eglinton G. Chem. Communus, 1968, p. 710.
167. Дидидзе А. В., Пустильникова С. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 336.
168. Wardrop A. M. K., Brooks P. W., Humberston M. J., Maxwell J. R. Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, p. 499.
169. Mulheirn L. J., Ryback G. In: Advances in Organic Geochemistry. Actes du VII Congrès International de Géochimie Organique, 1975, Madrid: Enadimsa, 1977, p. 173.
170. Gallegos E. J. Analyt. Chem., 1971, v. 43, p. 1511.
171. Anderson P. C., Gardner P. M., Whitehead E. V. Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, p. 1304.
172. Kimble B. J., и др. Chem. Geol., 1974, v. 14, p. 173.
173. Kimble B. J., Maxwell J. R., Philp R. P., Eglinton G., Albrecht P., Ensminger A., Arpino P., Ourisson G. Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, v. 38, p. 1165.
174. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Головкина Л. С., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 483.
175. Muccino R. R., Djerassi C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 556.
176. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Головкина Л. С., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 183.
177. Von D., Hala S., Landa S. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 1060.
178. Tobler H., Klaus R. O., Ganter C. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 1455.
179. Берман С. С., Денисов Ю. В., Мураховская А. С., Степанянц Г. У., Петров Ал. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 3.
180. Берман С. С., и др. Там же, 1975, т. 15, с. 795.
181. Henderson W., Wollrab V., Eglinton G. In: Advances in Organic Geochemistry. Proc. IV Int. Meeting on Organic Geochemistry, 1968. Oxford — Braunschweig: Pergamon Press, 1969, p. 181.
182. Whitehead E. V. In: Advances in Organic Geochemistry. Actes du VI Congrès International de Géochimie Organique, 1973, Paris: Technip., 1974, p. 225.
183. Hills I. R., Whitehead E. V. Nature, 1966, v. 209, p. 977.
184. Douglas A. G., и др., Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, p. 579.
185. Budzikiewicz H., Wilson J. M., Djerassi C. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3688.
186. Seifert W. K., Moldowan J. M. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 77.
187. Arpino P., Albrecht P., Ourisson G. In: Advances in Organic Geochemistry. Proc. V Int. Meeting on Organic Geochemistry, 1971. New York: Pergamon Press, 1972, p. 173.
188. Ensminger A., Dorsselaer A., Spyckerelle C., Albrecht P., Ourisson G. In: Advances in Organic Geochemistry, 1973, Paris: Technip., 1974, p. 245.
189. Danieli N., Gil-Av. E., Louis M. Nature, 1968, v. 217, p. 730.
190. Ушакова Н. Б., и др. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 635.
191. Bieri R. H., Cueman M. K., Smith C. L. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1978, v. 5, p. 293.
192. Ekweozor C. M., и др. Chem. Geol., 1979, v. 27, p. 11.
193. Ekweozor C. M., и др., Ibid., 1979, v. 27, p. 29.
194. Cupas C., Schleyer P., Precker D. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 917.
195. Gund T. M., и др., J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2977.
196. Waltman R. S., Ling A. C. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 2189.
197. Kuraš M., Hala S. J. Chromatogr., 1970, v. 51, p. 45.
198. Мутера И. In: Sborn. Vysoké Skoly. Chem. Technol. Praha, 1974; Technol. Paliiv., D-30, p. 175.
199. Williams V. Z., и др. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3862.
200. Schleyer P., Osawa E., Drew M. Ibid., 1968, v. 90, p. 5034.
201. Dilling W. L., Dilling M. L. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 1225.
202. Meisels G. G., Arnold D. R. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3061.
203. Kybett B. D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D. W., Margarave J. L., Franklin J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 626.
204. Карпенко Н. Ф., Чижов О. С., Новиков С. С., Юрченко А. Г., Суховерхов В. Д., Смирнова Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 439.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых, Москва