

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

04.03.01 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Медицинская и фармацевтическая химия»

(наименование(профиль)/специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Масс-спектрометрия сопряженных ениновых кетонов

Студент

А.С.Свечникова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

А.А.Голованов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Н.В. Яценко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

04.03.01 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Медицинская и фармацевтическая химия»

(наименование(профиль)/специализации)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ Остапенко Г.И.

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Свечниковой Анастасии Сергеевне

1. Тема: Масс-спектрометрия сопряженных ениновых кетонов
2. Срок сдачи студентом готовой бакалаврской работы 30.06.2017 г.
3. Исходные данные к работе: масс-спектры винилацетиленовых кетонов, литературные источники
4. Содержание выпускной квалификационной работы:
 - 4.1 Теоретическая часть. Метод масс-спектрометрии. Масс-спектры кетонов.
 - 4.2 Экспериментальная часть. Общий анализ данных масс-спектрометров линейно- и кросс-сопряженных ениновых кетонов. Влияние заместителей. Подробный анализ масс-спектров.
5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала:
 - 5.1. Структурные формулы исследованных соединений, схемы масс-спектрометрического распада ениновых кетонов
 - 5.2. Таблицы с экспериментальными данными
 - 5.3. Презентация
6. Аннотация на английском языке (консультант по разделу к.ф.н. Н.В.Ященко).
7. Дата выдачи задания на выполнение бакалаврской работы 17.10.2016 г.

Руководитель

А.А.Голованов

(И. О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

А.С.Свечникова

(И. О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ Остапенко Г.И.

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Свечниковой Анастасии Сергеевны

по теме: Масс-спектрометрия сопряженных ениновых кетонов

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Подбор литературных источников и написание раздела «Литературный обзор», «Литература»	15.03.2017	15.03.2017	Выполнено	
Расшифровка масс-спектров сопряженных ениновых кетонов	21.04.2017	21.04.2017	Выполнено	
Написание раздела «Экспериментальная часть»	06.05.2017	06.05.2017	Выполнено	
Написание раздела «Результаты и обсуждения»	15.05.2017	15.05.2017	Выполнено	
Написание раздела «Аннотация» на английском языке	11.05.2017	11.05.2017	Выполнено	

Написание разделов «Аннотация», «Введение», «Заключение»	22.05.2017	22.05.2017	Выполнено	
Верстка работы	02.06.2017	02.06.2017	Выполнено	
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	07.06.2017. 16.06.2017 г.	07.06.2017 16.06.2017 г.	Выполнено	
Предварительная защита	21-22.06.2017	22.06.2017	Выполнено	
Оформление работы, создание презентации, подготовка устного доклада	21-28.06.2017	26.06.2017	Выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

А.А.Голованов

(И.О. Фамилия)

Задание принял к
исполнению

(подпись)

А.С.Свечникова

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврская работа изложена на 53 страницах, содержит 50 рисунков, 14 таблиц. Список литературы включает в себя 50 литературных источников, в том числе 9 иностранных.

Целью работы является изучение масс-спектров сопряженных ениновых кетонов, полученных при помощи метода масс-спектрометрии электронного удара, а так же нахождение особенностей и сходств во фрагментации данных соединений.

Объектом исследования в настоящей работе является группа линейно- и кросс-сопряженных ениновых кетонов различного строения.

В литературном обзоре представлена информация об основах метода масс-спектрометрии, видах ионизации, а так же особенностях масс-спектров различных кетонов.

В экспериментальной части приводятся условия снятия масс-спектров, а так же полученные числовые значения.

Найдены основные пути фрагментации винилацетиленовых кетонов, особенности и сходства их разложения при помощи электрической ионизации. Определено, что масс-спектры, полученные данным методом, обладают не только молекулярными ионами, но и большим количеством осколочных ионов, которые позволяют более подробно ознакомиться со структурой соединения.

В обсуждении результатов приводятся значения основных пиков, присутствующих в спектре, а так же схемы фрагментации исследуемых соединений.

ABSTRACT

This diploma paper is devoted to the method of mass spectrometry.

The aim of the work is to collect information on the mechanism of fragmentation of enone ketones.

The object of the work is a group of vinyl acetylene ketones having different structures and different substitutes.

The subject of the diploma paper is the determination of the ways of fragmentation of enone ketones by mass spectrometry and the determination of regularities in the decay of a molecule.

The diploma paper consists of an explanatory note, introduction, including figures, tables, the list of references including foreign sources and appendices.

In the first part of the diploma paper, we conducted an analysis of previously published scientific literature on the topic of our study. We first discuss the classification and basis of the mass spectrometry method.

In the experimental part, we described the methods and conditions of the experiment. We also report the results of experiments conducted to study the ways of fragmentation of enone ketones. We show similarities and features in the decay of a molecule into parts in the mass spectrometry method.

The results of the study are decoded mass spectra of enone ketones. In this regard, we can conclude about the molecular mass of matter and structure.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Метод масс-спектрометрии.....	11
1.1.1 Типы ионов в спектре	11
1.1.2 Методы ионизации образца	12
1.1.2.1 Электронная ионизация (ЭИ)	12
1.1.2.2 Химическая ионизация (ХИ)	12
1.1.2.3 Химическая ионизация отрицательных ионов (ХИОИ)	13
1.1.2.4 Фотоионизация (ФИ)	13
1.1.2.5 Полевая ионизация (ПИ)	14
1.1.2.6 Полевая десорбция (ПД)	14
1.1.2.7 Бомбардировка быстрыми атомами (ББА).....	15
1.1.2.8 Матричная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ)	16
1.2 Масс-спектрометрия кетонов.....	16
1.2.1 Ациклические кетоны.....	17
1.2.2 Ациклические и алициклические дикетоны.....	18
1.2.3 Ароматические кетоны	21
1.2.4 Ненасыщенные кетоны	21
1.2.5 Соединения, содержащие кетогруппу	22
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	24
2.1 Общий анализ данных масс-спектрометров линейно- и кросс- сопряженных ениновых кетонов	24
2.2 Влияние заместителей.....	26
2.3 Подробный анализ масс-спектров	27
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	36
3.1 Синтез винилацетиленовых кетонов	36

3.2	Снятие масс-спектров	37
3.3	Характеристики масс-спектров.....	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		48
ЛИТЕРАТУРА.....		49

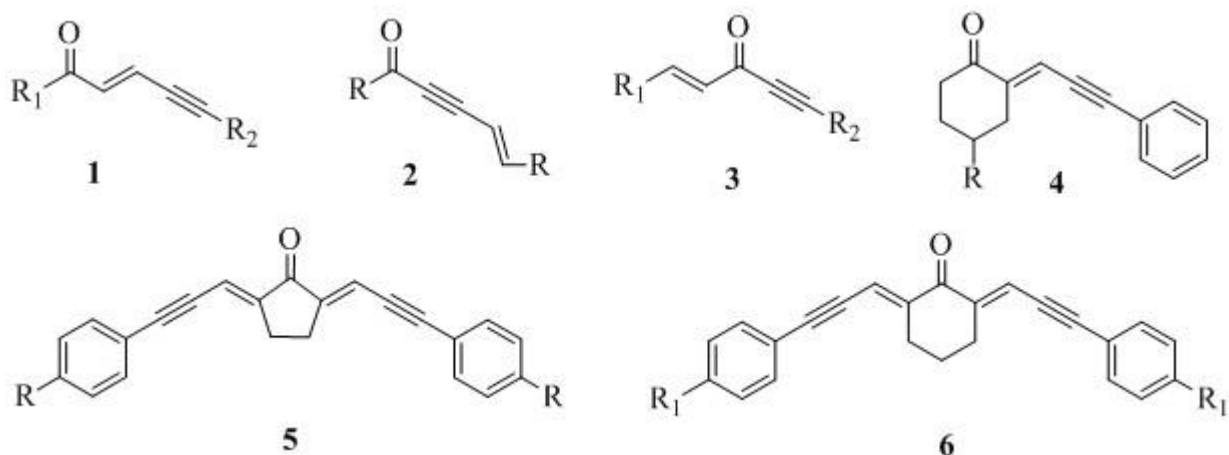
ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия является аналитическим методом, который позволяет точно измерить молекулярные массы различных соединений, путем превращения их в заряженные ионы. По данным масс-спектра можно судить о размере и структуре заместителей, что трудно установить другими методами. Этот способ характеризуется высокой точностью и чувствительностью. Для анализа достаточно даже одного зептомоля вещества (10^{-21} моль).

Кроме того, масс-спектрометрия позволяет исследовать динамику реакции и химию ионов, предоставляет данные о физических свойствах, таких как энергия ионизации, энтальпия реакции, энергии протона и ионов и т. д. Анализ вещества также происходит достаточно быстро и определяется лишь временем удерживания компонентов в режиме хроматомасс-спектрометрии. Таким образом, масс-спектрометрия, вероятно, является наиболее универсальной и всеобъемлющей методикой анализа.

Разнообразие методов ионизации и видов оборудования позволяет применять масс-спектрометрию для решения различных задач. Метод применяется в физике, химии, медицинской химии и фармацевтике, геологии, космохимии, ядерной науке, материаловедении, археологии, нефтяной промышленности, судебной медицине и экологии. В последние годы метод стал особо широко применим для анализа белков, пептидов и углеводов, ДНК, а так же других высокомолекулярных веществ и различных биологически активных молекул.

В данной работе рассматривались линейно- (1-2, 4, в том числе и симметричные 5-6) и кросс-сопряженные (3) ениновые кетоны. Это органические соединения, имеющие в своем составе карбонильную группу ($C=O$), этиленовую ($C\equiv C$) и ацетиленовую ($C=C$) связь. Такие кетоны так же называют винилацетиленовыми кетонами (ВАК). Функциональные группы могут иметь разное расположение, относительно друг друга.



Не смотря на то, что ВАК являются многофункциональным классом соединений (за счет наличия нескольких активных функциональных фрагментов), их свойства и реакционная способность изучены мало. Поэтому изучение масс-спектров линейных и кросс-сопряженных ениновых кетонов является актуальным вопросом.

Целью работы является систематизация данных, полученных при расшифровке масс-спектров ениновых кетонов, а так же нахождение особенностей и сходств во фрагментации исследуемых в данной работе соединений.

В задачи работы входило:

1. Изучить соответствующую литературу по теме исследования.
2. Изучить процесс снятия масс-спектров.
3. Провести анализ масс-спектров.
4. Определить преимущественные пути фрагментации ениновых кетонов, а так же характерные пики, которые дают эти соединения.
5. Проанализировать полученные результаты. Найти закономерности, особенности и сходства в масс-спектрах линейных и кросс-сопряженных ениновых кетонов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – это физико-химический метод анализа вещества, установления его структуры с помощью перевода молекул в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образовавшихся ионов[1]. Первые масс-спектры были получены в 1912 г. английским ученым Дж. Дж. Томсоном. Он ионизировал молекулы фосгена, кислорода, азота, углекислого и угарного газов [2].

1.1.1 Типы ионов в спектре

Масс-спектр – это графическое представление фрагментации исследуемой молекулы. На оси ординат отмечают значения интенсивности ионного тока, а по оси абсцисс – отношение массы к заряду (m/z).

Масс-спектр содержит несколько видов ионов. M^{+} – молекулярный ион. Он является первым ионом в спектре и численно равен молекулярной массе соединения, из которой вычли массу одного электрона [3].

При распаде M^{+} появляются фрагментационные и перегруппировочные ионы, которые дают информацию о структуре исследуемого образца [4]. Также в масс-спектре электронного удара можно обнаружить метастабильные ионы. Такие ионы обладают достаточной устойчивостью, чтобы покинуть камеру, но распадаются по пути к коллектору [5]. Их образование можно представить уравнением(1):



где m_1^{+} - родительский ион; m_2^{+} - дочерний ион, образующийся при распаде; m_3^0 – нейтральная частица.

Наличие двузарядных ионов позволяет судить об ароматичности соединений и отношению к π -донорным или π -акцепторным системам.

1.1.2 Методы ионизации образца

В масс-спектре мы можем видеть только заряженные ионы, а так же катион-радикалы. Незаряженные радикалы регистрироваться не будут [6]. По этой причине, после ввода исследуемого образца в прибор необходимо ионизировать молекулы. В настоящее время существует множество методов ионизации, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Применение какого-то конкретного метода определяется целью исследования. Кратко рассмотрим некоторые из методов.

1.1.2.1 Электронная ионизация (ЭИ)

ЭИ является самым старым и, тем не менее, самым распространенным методом ионизации молекул. Суть метода состоит в том, что электрон, движущийся рядом с молекулой, возбуждает ее электронную оболочку. Электроны, находящиеся в молекуле, поднимаются на вышеразположенные орбитали и покидают их [7]. Так образуется ионизированная частица, которая является M^{+} в масс-спектре. Этот процесс можно представить уравнением (2):



где M – исходная молекула исследуемого вещества;

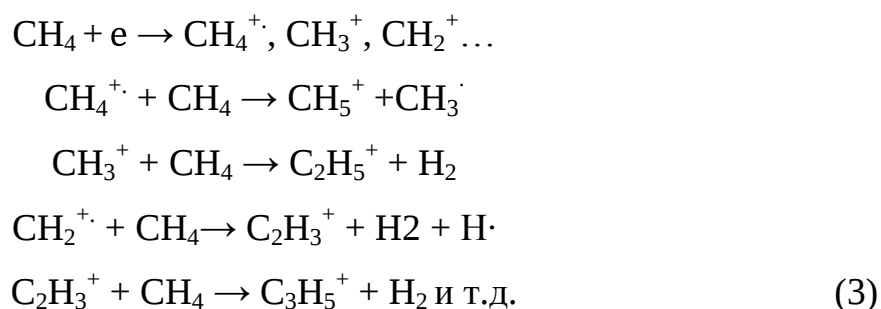
При снятии масс-спектров используют электроны с энергией 70 эВ [8]. Именно эта энергия отвечает за стабильность спектра и высокую эффективность ионизации.

1.1.2.2 Химическая ионизация (ХИ)

Еще один распространенный метод, который отличается от ЭИ тем, что ионизация происходит не в вакууме, а в токе газа-реагента (обычно это метан или азот). Сначала электронным ударом ионизируется газ-реагент, а после он

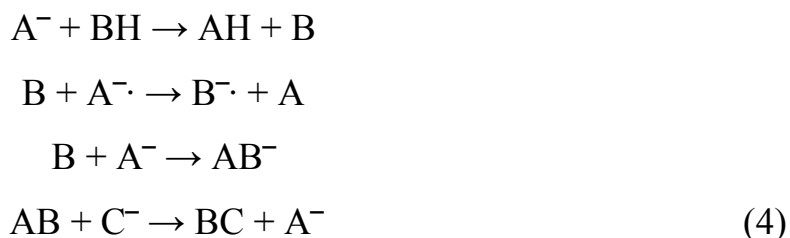
передает свой заряд молекулам анализируемого вещества [9]. Электроны имеют энергию ионизации 5 эВ, поэтому масс-спектр имеет небогатое содержание пиков. Иногда масс-спектр может состоять только из M^{+} .

Если использовать в качестве газа-реагента CH_4 [10], то в ионном источнике будут протекать следующие реакции (3):



1.1.2.3 Химическая ионизация отрицательных ионов (ХИОИ)

Из молекулы газа-реагента так же могут образовываться и отрицательные ионы [11]. Этот процесс характеризуется уравнениями (4):



1.1.2.4 Фотоионизация (ФИ)

Конструкция источника ФИ аналогична конструкции, используемой в ЭИ, за исключением того, что вместо электронного пучка используется пучок фотонов. Большинство органических соединений требуют энергии 8-10 эВ для удаления электрона с самой высокой занимаемой молекулярной орбитали (ВЗМО) [12]. Поэтому пучок фотонов обычно получают из источника излучения вакуумного ультрафиолета (ВУФ), такого как дейтериевая лампа или лампа Крэкимера [13]. Так как исследователь сам

выбирает фотоны требуемой длины волны, энергия которых точно известна, то степень фрагментации можно контролировать.

1.1.2.5 Полевая ионизация (ПИ)

Полевая ионизация происходит, когда молекулы анализируемого вещества, находящиеся в газовой фазе попадают в сильное электрическое поле. Поле искажает электронное облако вокруг молекулы образца и уменьшает барьер, мешающий удалению электрона.

Ионный источник состоит из анода (эмиттера) и катода. Эмиттерный электрод представляет собой острый предмет из рения или вольфрама (лезвие бритвы или тонкая проволока), и размещен примерно на расстоянии 1 мм от катода [14]. Поле создается путем приложения высокого потенциала (от 10 до 20 кВ) к кончику эмиттерного электрода. Молекула анализируемого вещества, находящаяся в газовой фазе, пролетая рядом с эмиттером, подвергается воздействию поля и ионизируется.

1.1.2.6 Полевая десорбция (ПД)

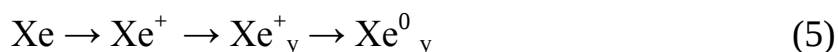
Метод полностью идентичен ПИ, но в этом случае раствор анализируемого вещества нанесен на сам эмиттер путем упаривания. После испарения растворителя эмиттер помещается в источник ионов.

Образование отрицательных ионов требует захвата электрона молекулой образца из отрицательно заряженного эмиттера. Поскольку в ионизированной молекуле почти отсутствует колебательное возбуждение, фрагментация едва обнаруживается. Таким образом, ПД в основном применяется для определения молекулярной массы нелетучих соединений, таких как углеводы, пептиды, металлоорганические соединения, сахарные фрагменты и промышленные полимеры. Примером применения метода ПД является работа [15], в которой проводился масс-спектрометрический анализ молекул C₆₀ и дистиллята сырой нефти.

1.1.2.7 Бомбардировка быстрыми атомами (ББА)

В работе [16] вкратце рассмотрено применение масс-спектрометрии с ББА. В этом методе образец сначала растворяют в полярной, относительно менее летучей и инертной жидкой матрице (например, глицерине). Далее и смесь «образец-матрица» бомбардируется пучком высокоэнергетических атомов или ионов. Для масс-спектров характерно наличие четноэлектронных ионов MH^+ и $[M-H]^+$, а не M^+ и M^- [17]. На начальных этапах развития в качестве первичного пучка использовался пучок высокоэнергетических атомов аргона. Позже было обнаружено, что образование вторичных ионов столь же эффективно, когда смесь «образец-матрица» бомбардируется пучком ионов [18].

Фрагментация происходит согласно уравнению (5):



где He_m – исходный атом; He_m^+ – ионизированный атом; He_y^+ – ионизированный ускоренный атом; He_y^0 – незаряженная частица.

Источником первичного пучка являются атомы ксенона, который обеспечивает лучшую чувствительность. Атомы ксенона ионизируются в при столкновении с электронами, а после ускоряются до требуемого потенциала (от 2 до 10 кВ). Затем быстро движущиеся ионы He^+ нейтрализуются в плотном облаке избыточных нейтральных газовых атомов, чтобы создать непрерывный поток атомов ксенона с высокой поступательной энергией. Любые остаточные незаряженные ионы дефлектированы с положительным потенциалом на пластину дефлектора.

Данный метод применяется для анализа липидов [19], полимеров [20], а так же для определения состава атмосферных аэрозолей и компонентов, растворенных в атмосферной воде (облака, туманы, туманы и т. д.) [21].

1.1.2.8 Матричная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ)

Метод МАЛДИ кардинально изменил подходы к изучению крупных молекул с массами, превышающими 200 кДа. Метод является очень чувствительным и позволяет работать с гетерогенными образцами. Ионизация происходит при воздействии импульсами лазерного излучения на матрицу с исследуемым образцом [22]. Матрица передает энергию лазера молекулам анализируемого вещества. Проба ионизируется и переводится в газовую фазу [23]. Матрица может быть как органического, так и неорганического происхождения [24].

Источник ионизации - импульсные лазеры. Под действием облучения из пробы (твёрдая смесь исследуемого образца и матрицы) в виде микрочастиц выбрасываются нейтральные частицы, которые распадаются и образуют заряженные ионы [25]. Для масс-спектров характерны пики MH^+ и аддукты с катионами щелочных металлов $[M+Na]^+$ и $[M+K]^+$, которые более высокую интенсивность.

Метод МАЛДИ используется для анализа пептидов [26], а так же в фармацевтическом анализе [27]. Так в работе [28] МАЛДИ-масс-спектрометрический анализ использовался для идентификации возбудителей чумы и холеры.

Так же данный метод ионизации применяется в биологии и медицине для выявления молекул в биологическом материале: сыворотке крови, моче, слюне, цереброспинальной жидкости, слезах, фрагментах тканей [29].

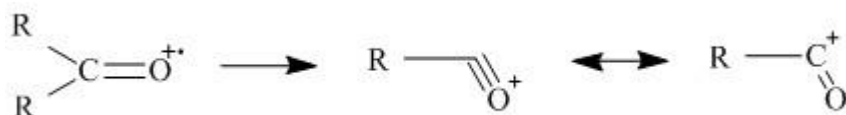
1.2 Масс-спектрометрия кетонов

Сами пики в масс-спектрах кетонов можно назвать, скорее малоинтенсивными, нежели выраженными [30]. В некоторых случаях возможно образование иона $[M+1]^+$, который образуется за счет ионно-молекулярных процессов.

1.2.1 Ациклические кетоны

Разрыв по α -связи встречается преимущественно у кетонов, чем у альдегидов. При таком разрыве отщепившимся фрагментом является массивная алкильная группа (схема 1).

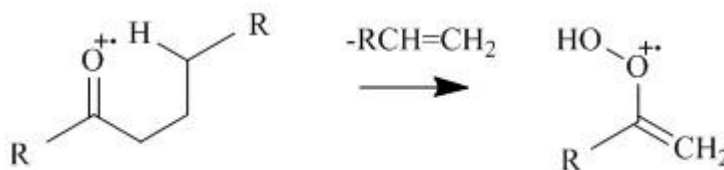
Схема 1



Так в масс-спектрах можно заметить пик с m/z 43, что соответствует структуре $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^+$ [31].

В том случае, если алкильная цепь содержит три или более атомов углерода, то происходит разрыв β -связи, с дальнейшей перегруппировкой с участием атома водорода. γ -атом водорода мигрирует к фрагменту, имеющий положительный заряд. На масс-спектре появляется пик с m/z 59, который соответствует перегруппировочному иону. Этот пик является очень интенсивным и образуется вследствие двойной перегруппировки Мак-Лафферти (схема 2).

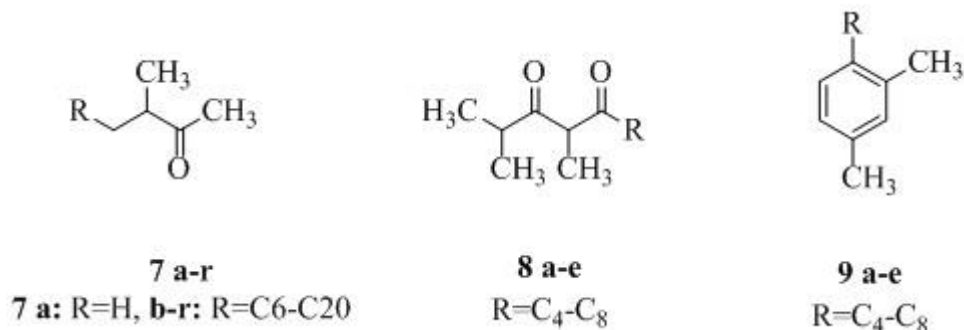
Схема 2



Обычно в масс-спектрах кетонов присутствует три перегруппировочных пика, имеющих четные массы. В случае отсутствия α -разветвления в обеих алкильных группах, один из перегруппировочных пиков будет соответствовать иону с массой 58 [32]. Массы двух оставшихся пика отвечают за определение величины алкильных радикалов.

Вероятность разрыва связи, находящейся в γ -положении к карбонильной группе, гораздо выше, чем вероятность разрыва β -связи [33].

Смесь кетонов, как экстрагент переходных металлов, была исследована [33] методом хромато-масс-спектрометрии. В состав смеси входили соединения кетоны **7** (где C₆-C₂₀ – алкил), непредельные дикетоны **8** (где C₄-C₈ – алкил), а так же примесь ароматических углеводородов **9** (где C₄-C₈ – алкил).



Было выяснено, что сначала происходит отрыв алкильных радикалов и отщепление нейтральных частиц пропилена и CO₂. в масс-спектрах были обнаружены следующие интенсивные пики: CH₃-C≡O⁺ (m/z=43), CH₂=C⁺=O (m/z=55), CH₂=C(CH₃)C≡O⁺ (m/z=69).

Масштабное исследование масс-спектров 42 кетонов было проведено американскими учеными [34]. Изучению подвергались соединения с молекулярным весом от 58 (2-пропанон) до 198 (2-тридеканон). Основные пики образуются вследствие расщепления связей по обе стороны от карбоксильной группы. Потеря меньшей углеводородной группы R₁ приводит к образованию в спектре первого пика, после молекулярного. Потеря R₂ влечет за собой образование пика с интенсивностью 40% (для метилового, этилового, н-пропилового и бутилового типов).

1.2.2 Ациклические и алициклические дикетоны

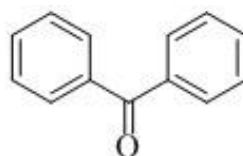
Масс-спектр симметричных алифатических α-дикетонов RCO-COR (где R= CH₃, н- C₃H₇, н-C₄H₉, *трет*-C₄H₉) прост и обусловлен разрывом связи C—C между карбонильными группами.

Ацильные ионы, которые образуются при разрыве связи, могут и дальше терять СО-группу. В этом случае перегруппировка Мак-Лафферти почти не наблюдается [35].

Если алкильные радикалы имеют нормальное строение и содержат менее пяти атомов углерода, то максимальный пик в спектре будет соответствовать иону, образовавшемуся в результате разрыва связи С-С, находящейся между карбонильными группами. Если радикал будет состоять из пяти и более атомов углерода, то максимальный пик отвечает за фрагмент $C_3H_7^+$ с m/z 43 [31]. Если в кетон имеет разветвленную структуру, то максимальный пик будет определяться соответствующим катионом разветвленного остатка.

Если энергия ионизирующих электронов будет равна 15 эВ, то максимальным на спектре будет пик, соответствующий структуре $R-C\equiv O^+$. Далее возможен распад фрагмента с удалением СО.

Наличие ароматического кольца приводит к усложнению распада [31]. Например, по масс-спектру 1,2-дифенилкетона **10** можно судить о наличии скелетных перегруппировок типа $ABC^+ \rightarrow AC^+ + B$.

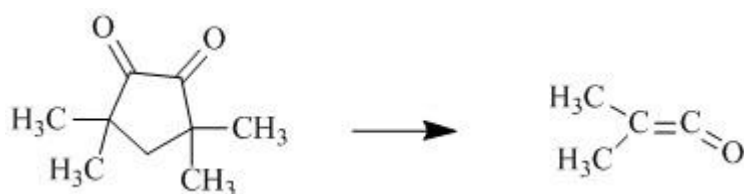


10

В масс-спектре так же будет наблюдаться распад, идущий в два этапа: $M^+ \rightarrow (M-CHO)^+ \rightarrow (M-2CHO)^+$ [36]. Образуется бифениленовый ион-радикал с m/z 152 [37].

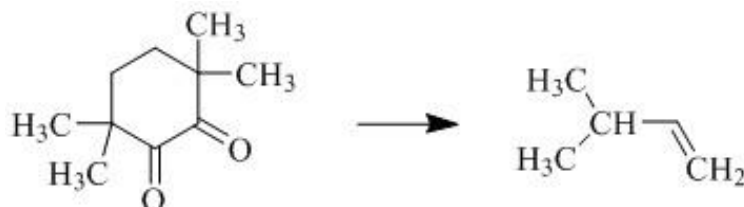
Результат фрагментации моноциклических α -дикетонов зависит от количества атомов углерода в кольце. В случае пятичленных дикетонов распад можно представить схемой 3 [38]:

Схема 3:



Шестичленные дикетоны будут распадаться по схеме 4 [38]:

Схема 4:



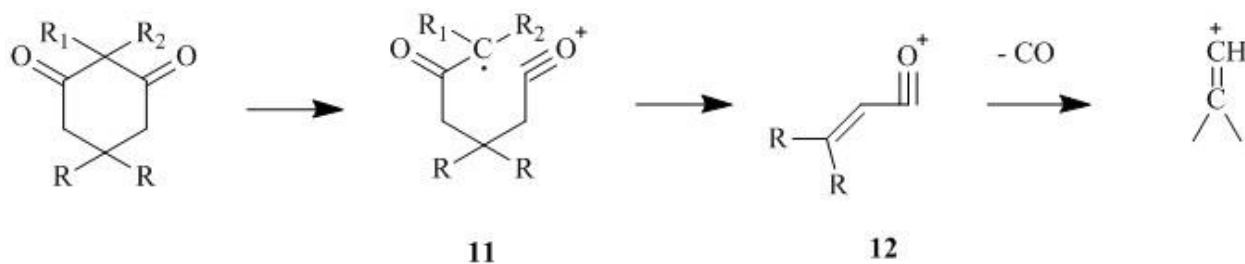
Дальнейшая фрагментация будет происходить с отщеплением CO- и CH_3 -групп.

Рассматривая масс-спектры β -дикетонов, можно заметить, что они аналогичны масс-спектрам многофункциональных кетонов. Наиболее интенсивные пики образуются вследствие элиминирования C-алкильной цепочки в виде нейтрального олефина [39]. Это и есть перегруппировка Мак-Лафферти. Образуется ион с m/z 100. Также может элиминироваться кетен, который в итоге преобразуется в енол.

Авторы статьи [40] изучили зависимость интенсивности пика от степени замещенности. У незамещенных бета-дикетонов интенсивность пика составляла 5%. В случае монозамещенных кетонов наблюдался пик с интенсивностью 30%. А максимальная интенсивность, 50-100%, была замечена у дизамещенных соединений.

Так же в работе [41] была изучена фрагментация циклических β -дикетонов. Было выяснено, что они распадаются по схеме 5 с образованием иона **11**, который распадается и образует ион **12**. Этот ион и будет максимальным в спектре циклических β -дикетонов. При дальнейшем отрыве CO, образуются малоинтенсивные пики с m/z 27 ($\text{R}=\text{H}$) и 55 ($\text{R}=\text{CH}_3$).

Схема 5:



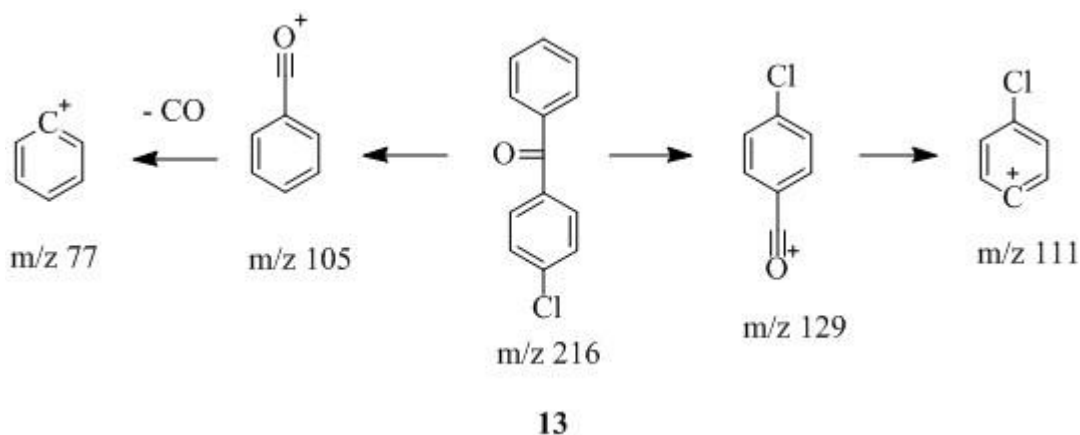
1.2.3 Ароматические кетоны

Распад происходит аналогично ароматическим альдегидам. Молекулярный ион, а так же другие пики, лежащие в его области, представляют собой интенсивный пик. Вначале распад происходит по α -механизму, и образуется бензоильный ион $\text{PhC}=\text{O}$ (m/z 105) [42]. При последующем декарбонилировании появляется фенильный ион, имеющий пик меньшей интенсивности.

Масс-спектр содержит серию фрагментов ароматических углеводородов C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...) [43].

На схема 6 показывает пути фрагментации, на примере *n*-хлорбензофенона **13**.

Схема 6:



1.2.4 Ненасыщенные кетоны

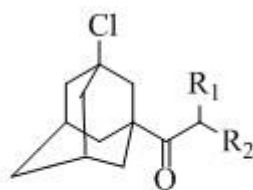
Ненасыщенные кетоны имеют интенсивный пик молекулярного иона. Основное направление фрагментации – разрыв связи, следующей за

карбонильной группой с насыщенной стороны. После чего ацильный ион $R_1-C\equiv O^+$ теряет CO. Перегруппировка Мак-Лафферти не происходит [44].

1.2.5 Соединения, содержащие кетогруппу

Рассмотрим так же пути фрагментации различных соединений, имеющих в своем составе карбоксильную группу.

В работе [45] были получены 3-хлорадамант-1-илалкилкетоны **14** - соединения, содержащие две функциональные группы – галоген и карбонильную группу. В масс-спектре соединения **14a** максимальный пик имел m/z 227. Так же наблюдались пики $[M-Cl]^+$ (m/z 191), 3-хлорадамантильного иона (m/z 169), и характерный пик с m/z 133, соответствующий дизамещенному фрагменту адамантана.

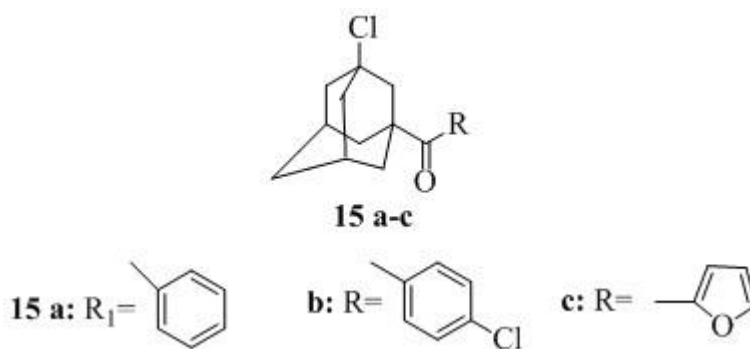


14

14 a: $R_1=H$, $R_2=CH_3$

Исследования были продолжены, и в работе [46] были рассмотрены вещества с более объемными заместителями. В случае соединения **15 a** масс-спектр будет состоять из фрагментов: $[M]^+$ (m/z 274), $[M-Cl]^+$ (m/z 239), $[ClAdCO]^+$ (m/z 197), $[ClAd]^+$ (m/z 169), $[Ad]^+$ (m/z 134), $[PhCO]^+$ (m/z 105), $[Ph]^+$ (m/z 77).

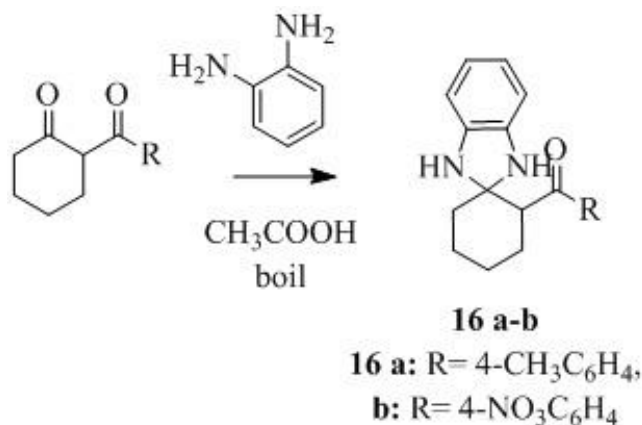
Масс-спектр 3-Хлорадамант-1-ил-(4-хлор)фенилкетона **15 b** содержит пики $[M]^+$ (m/z 310), $[M-Cl]^+$ (m/z 273), $[Cl_3AdCO]^+$ (m/z 197), $[ClAd]^+$ (m/z 169), $[ClPhCO]^+$ (m/z 139), $[Ad]^+$ (m/z 133). А масс-спектр соединения **15 c** 3-Хлорадамант-1-ил-2-фурилкетон будет состоять из пиков $[M]^+$ (m/z 264), $[M-Cl]^+$ (m/z 229), $[ClAd]^+$ (m/z 169), $[Ad]^+$ (m/z 133), $[FuCO]^+$ (m/z 95) и $[Fu]^+$ (m/z 67).



В ранее упоминаемой работе [36] были так же рассмотрены масс-спектры ароматических кетонов. Масс-спектры трех ароматических кетона (пропилбензил, изопропилбензил и фенилметил) имели пики, возникающие в результате фрагментации карбонильной группы, сходной с фрагментацией в алифатических кетонах. Выраженные пики возникают при потере следующих фрагментов: 28, 29, 42 и 43.

В результате изучения свойств бициклических 1,3-дикетонов и их производных [47] по схеме 7 были получены соединения **16 a-b**.

Схема 7



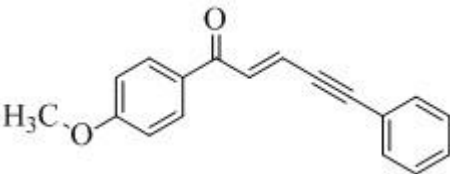
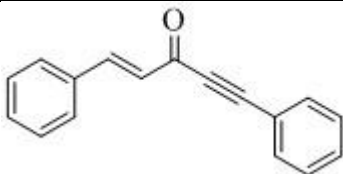
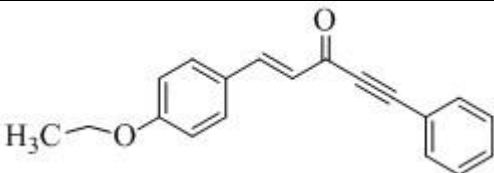
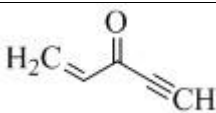
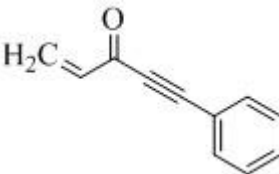
В масс-спектре соединения **16 a** наблюдается пик молекулярного иона m/z 306, а так же более интенсивный пик, $[\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{Ar}]^+$ (m/z 187). Спектр соединения **16 b** содержит пики M^+ (m/z 337) и $[\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{Ar}]^+$ (m/z 187).

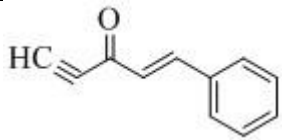
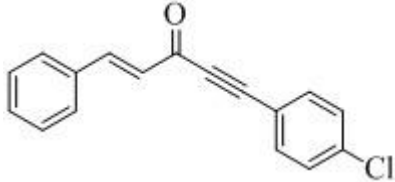
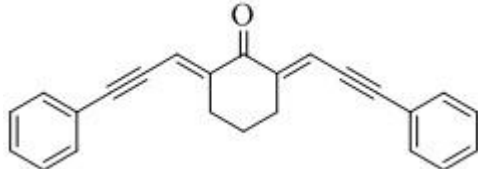
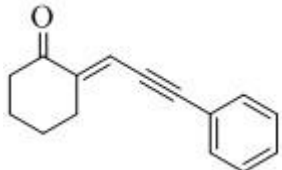
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Общий анализ данных масс-спектрометров линейно- и кросс-сопряженных ениновых кетонов

Обычно кетоны характеризуются высокими показателями пиков молекулярного иона, по сравнению с аминами, эфирами, карбоновыми кислотами и альдегидами [45]. Однако результаты анализа масс-спектров ениновых кетонов показали, что большинство исследованных соединений имеют пики средней интенсивности ($I=40-75\%$), что говорит о неустойчивости этих фрагментов. Однако в исследовании участвовало несколько веществ, чьи M^+ обладали высокой интенсивностью (таблица 1).

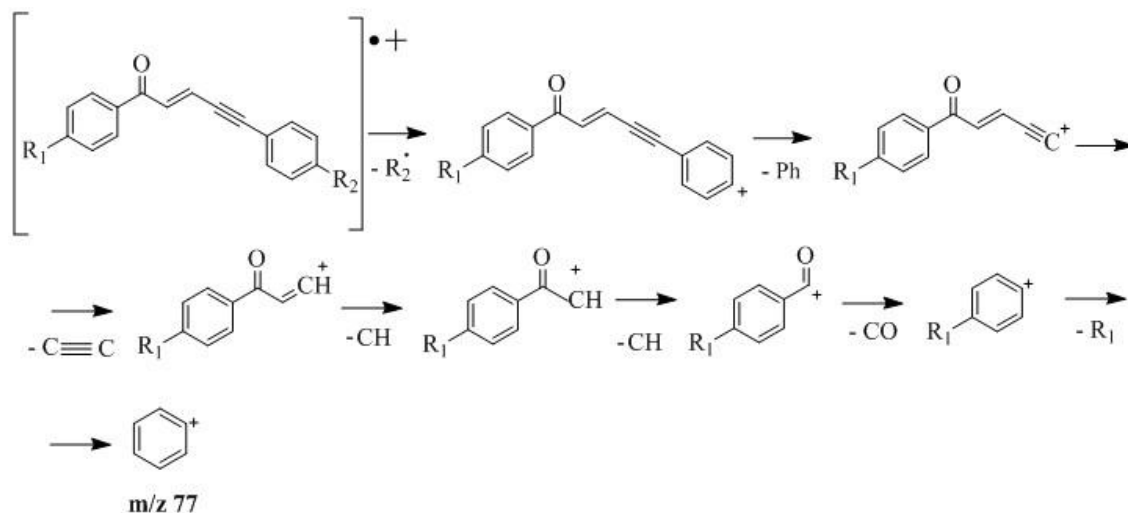
Таблица 1 - значения пиков молекулярного иона некоторых винилацетиленовых кетонов.

Соединение	Название	$I_{M^+} (\%)$
17 f		100.0
18 a		77.3
18 f		95.2
20 a		82.1
20 b		93.2

21		100.0
22		265.3
26		100.0
27 a		100.0

Было обнаружено, что в спектрах большинства исследуемых веществ нечетноэлектронные ионы преобладают над четноэлектронными, что говорит об их малой стабильности. Образование нечетноэлектронных ионов происходит вследствие перегруппировок с миграцией атомов водорода (например перегруппировка Мак-Лафферти). В то время, как образование четноэлектронного иона происходит за счет простого разрыва связей.

Масс-спектрометрическое исследование поведения линейно- и кросс-сопряженных ениновых кетонов под электронным ударом показывает, что на первой стадии фрагментации происходит отрыв более объемного заместителя, например R_2 (в соединениях **17 h-i**). В этом случае, далее последовательно отсоединяются бензильный катион, винилацетиленовый фрагмент, карбонильная группа. В спектре остается наиболее выраженный пик m/z 77, соответствующий фенильному катиону (схема 8).



Когда $R_1=R_2$ (**17 g**), фрагментация начинается с отрыва R_2 и идет аналогично предыдущему случаю.

Если более объемным будет заместитель R_1 , то распад молекулы будет начинаться с него. А далее согласно первому случаю, но в противоположенном порядке.

2.2 Влияние заместителей

Сравнивая масс-спектры замещенных и незамещенных ениновых кетонов можно сделать вывод, что заместители сильно влияют на интенсивность пика. Так акцепторные группы снижают, а донорные повышают интенсивность пика молекулярного иона. Поскольку первичные катион-радикалы в момент своего возникновения сохраняют структуру исходной молекулы, то она и предопределяет устойчивость молекулярных ионов и интенсивности соответствующих им пиков в масс-спектрах.

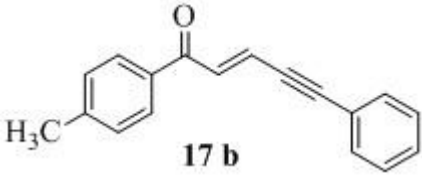
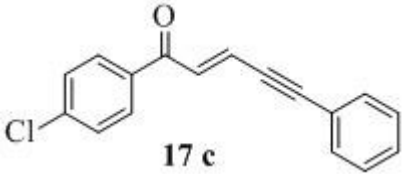
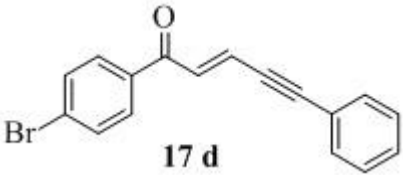
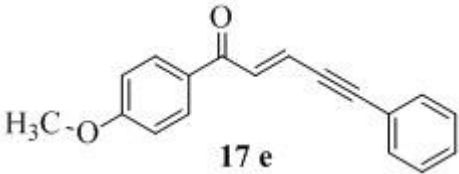
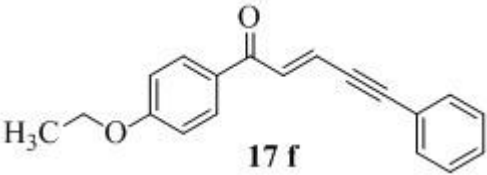
За счет электронодонорных метильных и метокси-групп (например, как в соединении **17 b**) происходит удлинение системы сопряжения в молекуле, что способствует делокализации заряда в молекулярных ионах и приводит к увеличению их стабильности. Электроноакцепторные группы, например атомы брома или хлора (как в соединении **17 c**), хотя и проявляют +М-эффект, но он слабее –I-эффекта. В итоге для бром- или хлорзамещенных

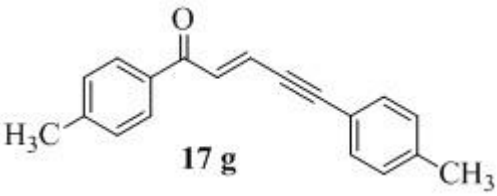
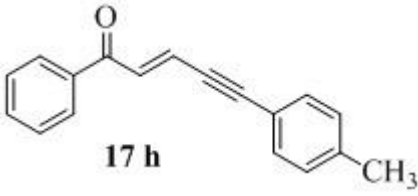
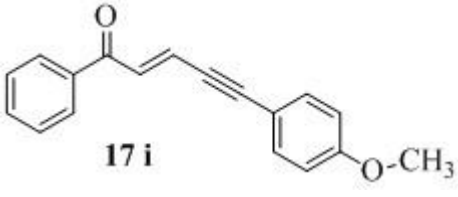
кетонов значения стабильности молекулы к электронному удару ниже, чем для соответствующих незамещенных. Присутствие в молекуле нитро-группы ведет к резкой дестабилизации молекулярного иона.

2.3 Подробный анализ масс-спектров

В результате проведенного масс-спектрометрического анализа сопряженных ениновых кетонов **17 a-i** в масс-спектре каждого были обнаружены следующие ионы: $[\text{Ph}^+]$ m/z 77, $[\text{PhC}\equiv\text{C}^+]$ m/z 101-102, $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})^+]$ m/z 127, $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{CO}^+]$ m/z 155, $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4^+]$ m/z 231-232. В соединениях **17 b-i** так же распознаны фрагменты, содержащие заместители R_1 и R_2 (таблица 1).

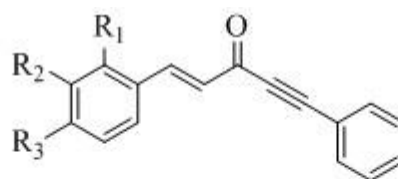
Таблица 2- фрагменты масс-спектра соединений **17 b-i**

Соединение	Фрагмент	m/z
 17 b	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	245
 17 c	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$	265
 17 d	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^+$	311
 17 e	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$	261
 17 f	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3^+$	275

 17 g	$\text{CH}_3\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	259
 17 h	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	245
 17 i	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$	261

Исследованные соединения характеризуются невысокой интенсивностью пиков молекулярных ионов. Самый выраженный пик в спектре имеет m/z 77(95-100%). Однако соединения **17 b,f** имеют интенсивность этого пика около 70%, а в соединении **17 g** он совсем отсутствует.

В случае соединений **18 a-g** одним из отличий масс-спектров соединений является то, что фрагмент $[\text{Ph}^+]$ представлен ионом с m/z 75. В спектре так же присутствуют пики $[\text{PhC}\equiv\text{C}^+]$ m/z 102, $[\text{PhC}\equiv\text{CCO}^+]$ m/z 129, $[\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph}^+]$ m/z 231.

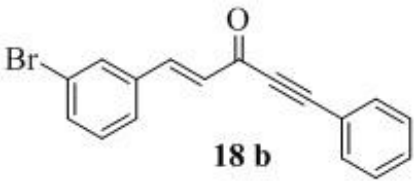
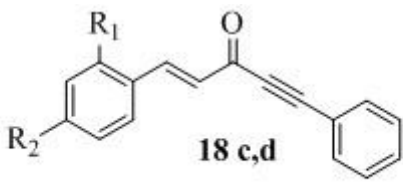
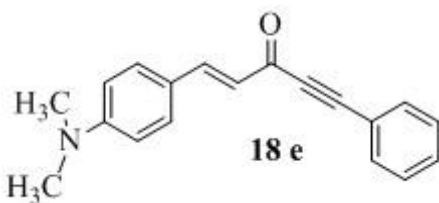
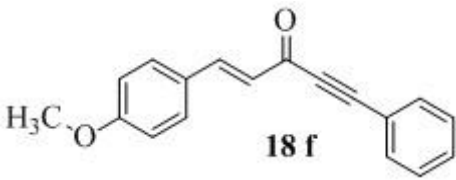
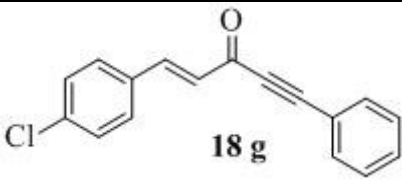


18 a-g

18 a: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$, **b:** $R_1 = \text{Br}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$, **c:** $R_1 = \text{NO}_2$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$,
d: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{NO}_2$, **e:** $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$,
f: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{OCH}_3$, **g:** $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{Cl}$.

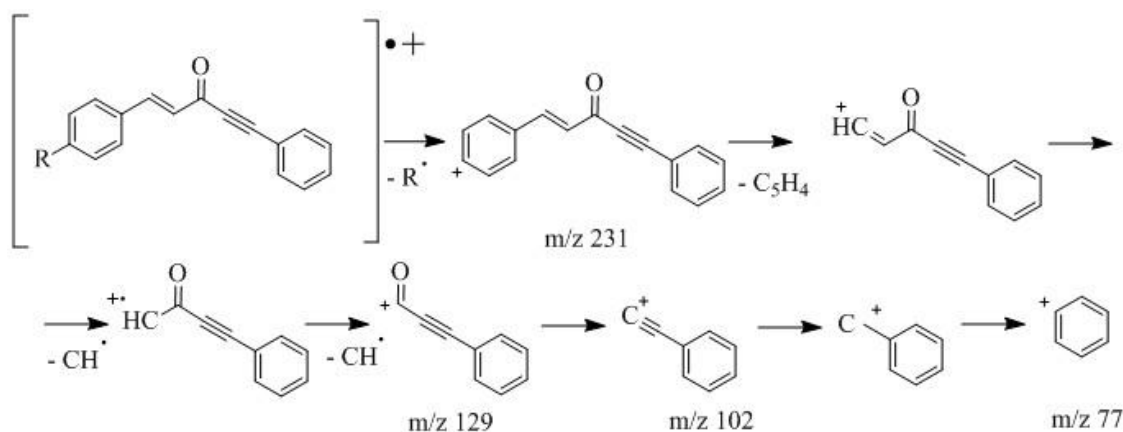
В соединениях **18 b-g** так же распознаны фрагменты, содержащие заместители R_1 , R_2 и R_3 , и фрагменты, соответствующие разрыву связи внутри молекулы (таблица 3).

Таблица 3- фрагменты масс-спектра соединений **18 b-g**

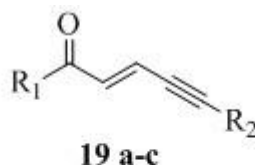
Соединение	Фрагмент	<i>m/z</i>
 18 b	$\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhBr}^+$	310
 18 c,d c: $\text{R}_1 = \text{NO}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$, d: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{NO}_2$.	PhC $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhN}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhNO}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhNO}_2^+$	89 230 246 262 276
 18 e	$\text{PhC}\equiv\text{CC}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhN}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhNCH}_3^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph N}(\text{CH}_3)_2^+$	115 246 258 275
 18 f	PhC $\text{PhC}\equiv\text{CCOCH}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhO}^+$ $\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{PhOCH}_3^+$	89 219 247 261
 18 g	$\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COPhCl}^+$	265

Фрагментация молекулы происходит по схеме 9:

Схема 9



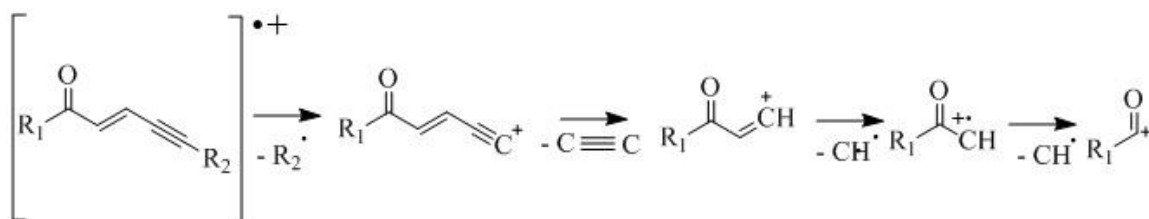
Соединения **19 а-с** имеют различные заместители с обеих сторон, поэтому их масс-спектры не имеют сходных значений m/z .



19 а: $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{Br}$, **б:** $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$,
с: $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$.

Во всех соединениях фрагментация начинается со стороны ацетиленовой группы (схема 10).

Схема 10

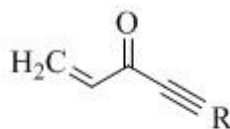


В масс-спектре (E)-6-бромгекс-3-ен-5-ин-2-она **19 а** отсутствует пик молекулярного иона. Вообще спектр этого соединения мало информативен. Можно определить только два фрагмента - $[\text{BrC}^+]$ m/z 91(33.9), и $[\text{Br}^+]$ m/z 79(46.7). Как мы видим, наличие Br в молекуле уменьшает интенсивность пика, а, следовательно, и стабильность иона.

В свою очередь, масс-спектр (Е)-6-фенилгекс-3-ен-5-ин-2-она **19 b** содержит большее количество фрагментационных ионов. Средней интенсивностью обладает молекулярный ион $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COCH}_3]^+$ с m/z 169 (62.8). Так же определяются ионы $[\text{Ph}^+]$ m/z 77 (62.8), $[\text{PhC}^+]$ 101(8.4), $[\text{PhC}\equiv\text{CCH}^+]$ 115(5.5), $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{C}^+]$ 127(83.5) и $[\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{CO}^+]$ 142(19.8).

В случае (Е)-1-(4-хлорфенил)нон-2-ен-4-ин-1-она **19 c** в масс-спектре наблюдаются пики: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COPhCl}^+]$ 247(6.5), $[\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{COPhCl}^+]$ 204(17.2), $[(\text{CH}=\text{CH})\text{COPhCl}^+]$ 166(13.5), $[\text{CHCOPhCl}^+]$ 154(23.1), $[\text{COPhCl}^+]$ 141(33.0), $[\text{PhCl}^+]$ 113(30.2), и $[\text{Ph}^+]$ 75(58.4), большинство из которых обладает высокими значениями интенсивности.

В соединении пент-1-ен-4-ин-3-он **20 a** фрагментация происходит только с образованием двух фрагментов: молекулярного иона $[\text{CH}_2\text{CHCOC}\equiv\text{CH}^+]$ 80(82.1) и $[\text{COC}\equiv\text{CH}^+]$ 53(100.0).

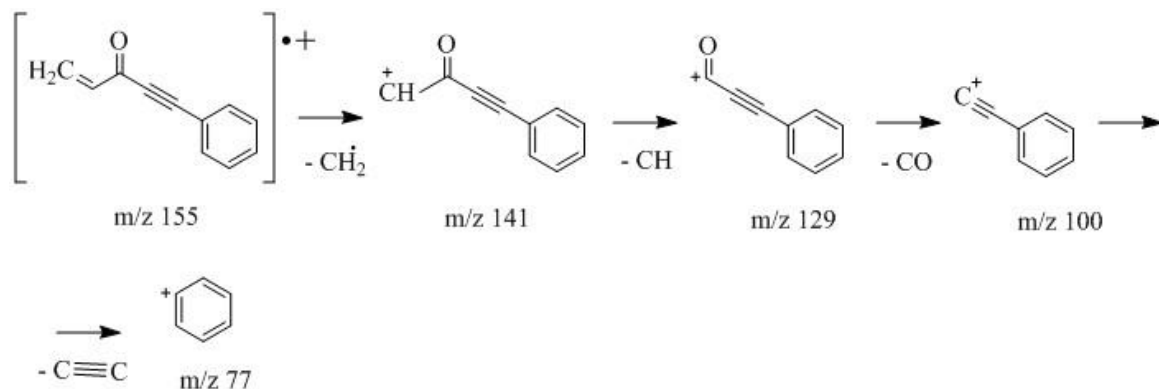


20 a-b

20 a: R = CH, **b:** R = CPh

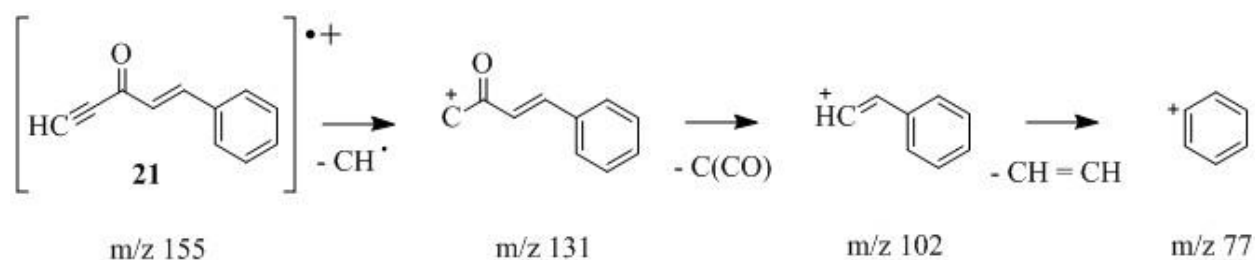
А 5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он **20 b** распадается по схеме 11:

Схема 11



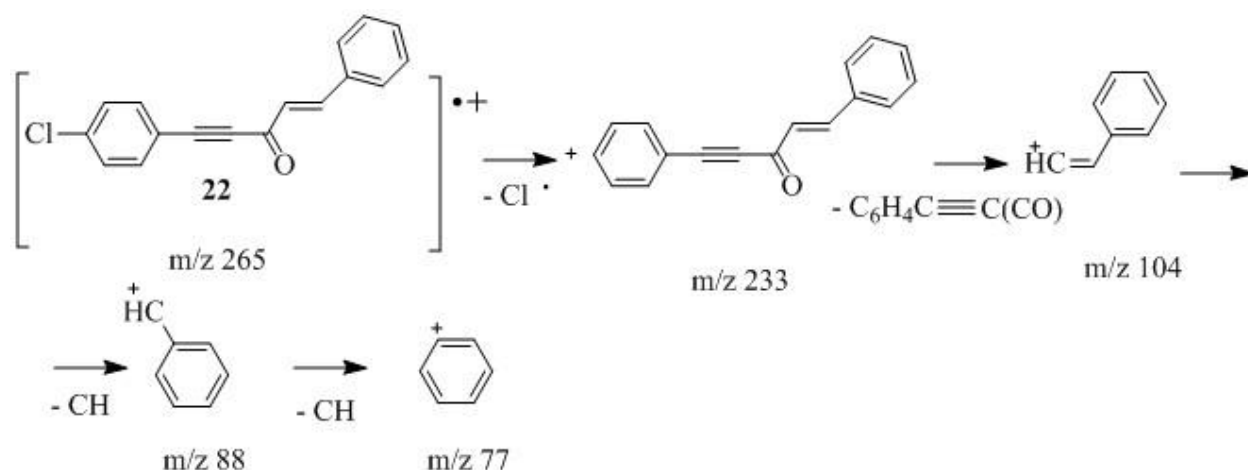
Масс-спектр (Е)-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она **21** обладает пиками с низкой интенсивностью (не более 40%), однако исключение составляет молекулярный ион $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})\text{COC}\equiv\text{CH}^+]$ с m/z 155(100.0). Помимо него в спектре содержатся ионы $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})\text{CO}^+]$ 131(36.8), $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})^+]$ 102(20.9) и $[\text{Ph}^+]$ 77(28.1). Распад происходит согласно схеме 12:

Схема 12



В случае 1-(4-хлорфенил)-5-фенилпент-1-ин-3-она **22** фрагментация (схема 10) начинается с отрыва хлора и образованием иона $[\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph}^+]$ с m/z 230(100.0). В спектре мы так же можем наблюдать ион с m/z 103(9.4), что соответствует фрагменту $[(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph}^+]$. Далее образуются осколки $[(\text{CH}=\text{CH})\text{Ph}^+]$ m/z 88(15.4) и $[\text{Ph}^+]$ m/z 77(28.1) малой интенсивности.

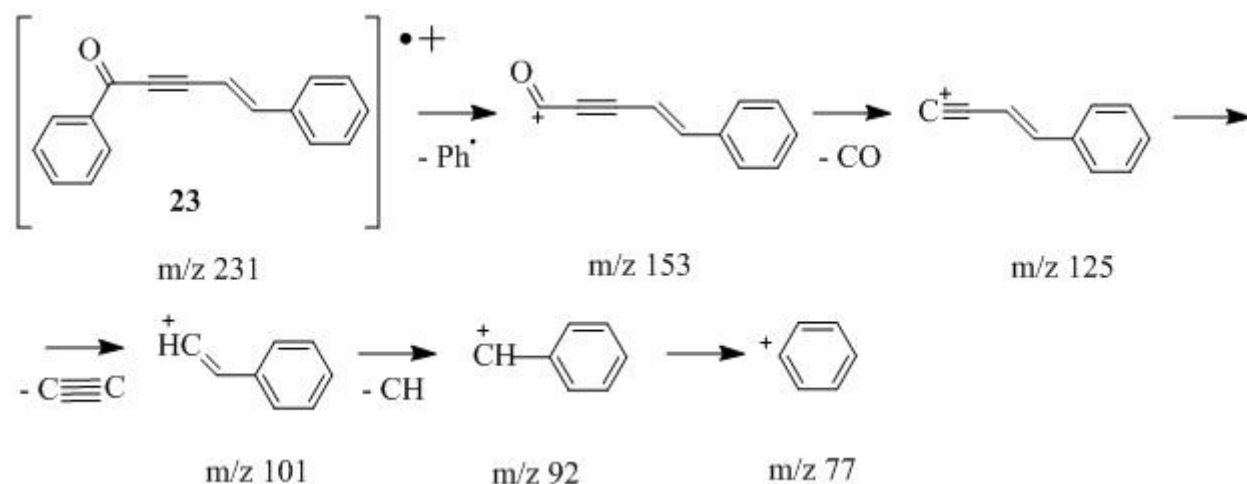
Схема 13



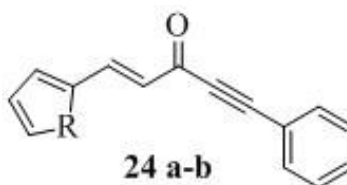
(Е)-1,5-дифенилпент-4-ен-2-ин-1-он **23** содержит в своей структуре два фенильных кольца и больше никаких заместителей. В этом случае фрагментация может начаться с одинаковой вероятностью с любой стороны.

Судя по масс-спектру, в первую очередь образуется фрагмент $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})\text{C}\equiv\text{C}^+]$ m/z 125(52.8). Далее происходит отрыв ацетиленового фрагмента и образуется ион $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})^+]$ m/z 101(27.5). После чего последовательно отрываются группы CH с образованием максимального пика $[\text{Ph}^+]$ m/z 77(100.0). Молекулярный ион, как и в большинстве исследуемых соединений имеет низкую интенсивность (20.8). Возможная схема фрагментации представлена ниже (схема 11).

Схема 14

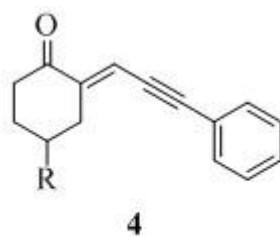


При наличии в молекуле гетероциклической системы, фрагментация начинается именно с нее.



24 a: R = O, **b:** R = S

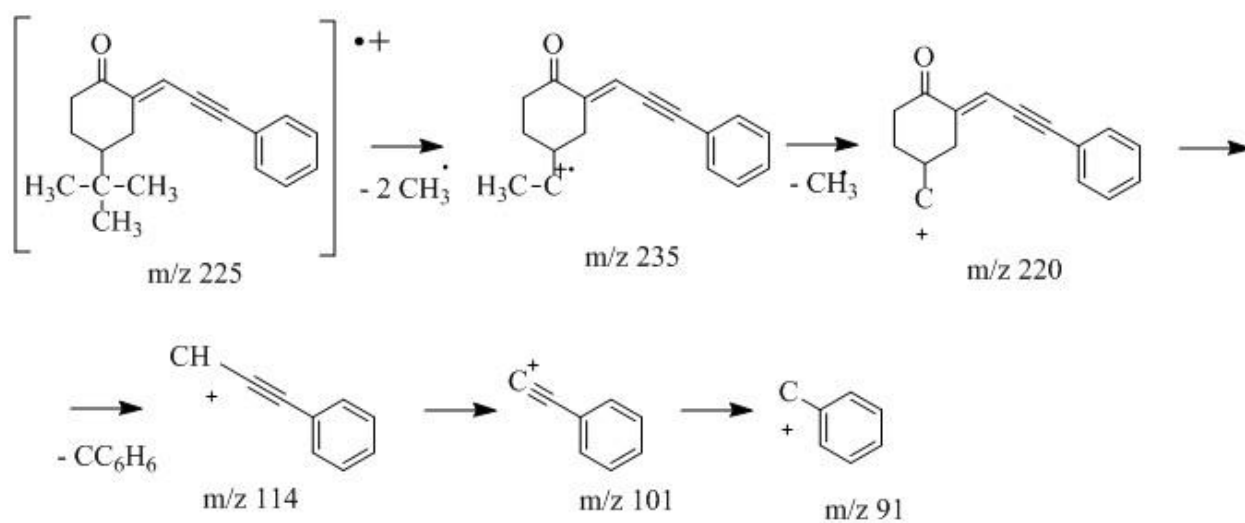
Так в (E)-1-(фуран-2-ил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оне **24 a** на первой стадии фрагментации происходит раскрытие фуранового цикла и отщепляется кислород с образованием иона $[\text{PhC}\equiv\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]$ m/z 205(6.7). Далее происходит постепенный распад цикла, а так же последовательное отщепление двух группировок CH . В результате в масс-спектре регистрируется пик $[\text{PhC}\equiv\text{CCO}^+]$ m/z 129(39.4). Так же идентифицируются пики с m/z 101(15.7) и 75(42.3), что соответствует ионам



4 a: R = H, **b:** R = *t*-Bu

Распад **4 b** можно представить схемой 12. В данном случае, фрагментационный путь начинается с отрыва *t*-Bu.

Схема 15

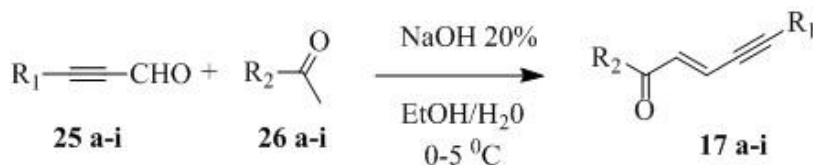


3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез винилацетиленовых кетонов

(Е)-1,5-дифенилпент-2-ен-4-ин-1-оны (**17 a-i**) (общая методика).

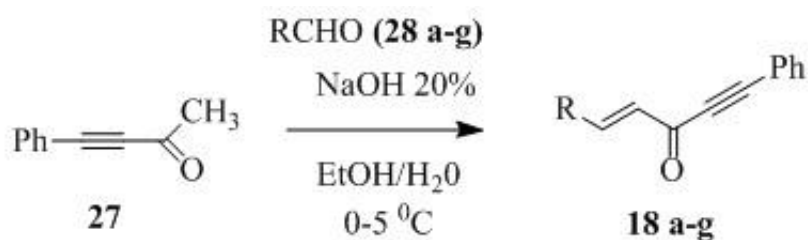
К охлажденному (0 °С) раствору 0.01 моль 1-арилэтанона **26** и 0.01 моль 3-арилпроп-2-иналя **25** в 25 мл 50%-ного водного EtOH добавляют по каплям при перемешивании 0.8 мл 20%-ного водного раствора NaOH. К выпавшему осадку добавляют еще 0.6 мл раствора NaOH и оставляют реакционную смесь на 10 ч. при комнатной температуре, после чего осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного 20%-ного водного раствора EtOH и перекристаллизовывают из 70–80%-ного водного EtOH [49].



25 a-f: $R_1 = C_6H_5$, **g-h**: $R_1 = 4-Me-C_6H_4$, **i**: $R_1 = 4-OMe-C_6H_4$,
26 a: $R_2 = C_6H_5$, **b**: $R_2 = 4-Me-C_6H_4$, **c**: $R_2 = 4-Cl-C_6H_4$, **d**: $R_2 = 4-Br-C_6H_4$, **e**: $R_2 = 4-MeO-C_6H_4$,
f: $R_2 = 4-BuO-C_6H_4$, **g**: $R_2 = CH_3$, **h-i**: $R_2 = H$
17 a: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5$, **b**: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = 4-Me-C_6H_4$, **c**: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = 4-Cl-C_6H_4$,
d: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = 4-Br-C_6H_4$, **e**: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = 4-OMe-C_6H_4$, **f**: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = 4-OBu-C_6H_4$,
g: $R_1 = R_2 = 4-Me-C_6H_4$, **h**: $R_1 = 4-Me-C_6H_4$, $R_2 = C_6H_5$, **i**: $R_1 = 4-OMe-C_6H_4$, $R_2 = C_6H_5$

1,5-Диарилпент-1-ен-4-ин-3-оны (**18 a-g**) (общая методика).

К эмульсии 0.63 моль 4-фенилбут-3-ин-2-она **27** и 0.63 моль ароматического альдегида **28** в 60 мл 50% этанола при перемешивании и охлаждении льдом (0–5 °С) добавляют по каплям 3 мл 20% NaOH. После выпадения кристаллов добавляют еще 2 мл раствора NaOH и перемешивают реакционную смесь еще 30 мин. Полученные кристаллы фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из водного EtOH [50].



18, 28 a: R = C₆H₅, **b:** R = 3-Br-C₆H₄, **c:** R = 2-NO₂-C₆H₄,
d: R = 2-NO₂-C₆H₄, **e:** R = 4-N(CH₃)₂-C₆H₄,
f: R = 4-MeO-C₆H₄, **g:** R = 4-Cl-C₆H₄

Другие соединения, используемые в масс-спектрометрическом исследовании, получали аналогично.

3.2 Снятие масс-спектров

В работе использовали растворы линейно- и кросс-сопряженных ениновых кетонов. Твердые кетоны предварительно растворяли в ацетоне, а жидкие снимались чистыми. Масс-спектры электронного удара были зарегистрированы на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QR2010Ultra, имеющим квадрупольный масс-селективный детектор.

Ввод пробы объемом 0,2 мкл осуществляли в режиме с делением потока 1/20-1/500. Температура испарителя составляла 300°C. Разделение исследуемых соединений осуществляли на капиллярной колонке Restek RTX-5MS 30м. Температуру термостата колонок изменяли по следующей программе: 50°C в течение 2 мин; нагрев со скоростью 50°C/мин до 300°C; температура переходной линии 250°C.

В качестве газа носителя использовали гелий (скорость 1,5 мл/мин). Температура источника ионов составляла 200°C. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Диапазон сканируемых значений m/z составлял 30–400 Да.

Выделение масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения GCMS Analysis. Обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения GCMS Postrun Analysis.

3.3 Характеристики масс-спектров

Характеристики масс-спектров исследованных соединений представлены в таблицах 4-12 (приведены значения интенсивностей пиков более 5% от максимального и отношением m/z более 50).

Таблица 4 – масс-спектральные характеристики соединений **17 a-i** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	17 a	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$	50(11.5), 51(40.4), 63(7.4), 74(13.0), 75(14.2), 76(13.2), 77(100.0), 78(7.5), 87(5.8), 89(6.2), 101(21.0), 102(33.8), 105(17.5), 126(28.5), 127(32.4), 178(8.7), 202(37.2), 203(58.8), 204(16.5), 168(41.0), 169(52.3), 233(9.4).
2	17 b	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$	50(31.9), 51(6.1), 62(9.9), 63(32.0), 64(32.0), 65(79.1), 74(20.2), 75(24.1), 76(15.9), 77(63.5), 86(6.7), 87(11.4), 89(23.9), 90(9.5), 91(100.0), 92(7.8), 98(8.3), 99(6.9), 100(6.8), 101(24.9), 102(9.1), 115(17.2), 116(38.5), 119(23.8), 126(52.7), 127(42.1), 115(17.2), 116(38.5), 144(7.3), 155(6.8), 189 (7.2), 191(5.6), 192(8.8), 202(46.2), 203(38.9), 204(6.1), 215(9.9), 217 (16.4), 218(6.9), 231(30.4), 232(5.7), 245(17.6), 246(46.2), 247 (8.5).
3	17 c	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}$	50(32.9), 51(40.4), 62(8.9), 63(17.7), 74(38.4), 77(100.0), 85(8.6), 86(9.8), 87(17.2), 88(10.1), 98(11.9), 99(9.8), 100(11.96), 101(46.3), 102(30.6), 111(83.6), 112(6.6),

			113(27.6), 126(56.1), 127(51.9), 128(5.8), 136(26.7), 138(9.4), 139(26.1), 141(7.6), 200(7.9), 201(9.9), 202(68.6), 203(32.7), 212(10.3), 231(93.8), 232(17.1), 266(11.2).
4	17 d	$C_{17}H_{11}BrO$	50(59.7), 51(42.2), 62(13.1), 63(22.9), 74(56.9), 75(95.3), 76(90.7), 77(95.8), 86(13.1), 87(20.5), 88(11.5), 98(16.2), 99(12.9), 100(15.2), 101(62.9), 102(29.6), 125(6.1), 126(82.8), 127(59.6), 128(6.9), 155(50.9), 156.9(40.5), 176(7.3), 1180(10.6), 182(8.8), 183(10.0), 185(8.9), 200(12.1), 201(13.0), 202(85.4), 203(33.3), 231(100.0), 232(19.3), 256(5.1).
5	17 e	$C_{18}H_{14}O_2$	50(16.6), 51(23.9), 62(8.6), 63(37.3), 64(35.9), 65(7.2), 74(18.7), 75(21.9), 76(19.5), 77(100.0), 78(9.9), 87(9.8), 92(53.6), 98(6.64), 99(5.7), 100(5.5), 101(17.6), 102(6.7), 107(13.4), 117(5.4), 126(45.9), 127(29.3), 132(32.0), 262(32.9), 263(5.8), 135(23.1), 165(16.6), 189(26.3), 190(15.7), 191(26.2), 193(5.1), 201(6.1), 202(8.9), 203(6.7), 218(8.1), 219(11.9), 231(7.1), 247(19.8).
6	17 f	$C_{19}H_{16}O_2$	50(16.6), 51(26.7), 62(7.5), 63(30.8), 64(14.3), 65(86.5), 66(8.5), 74(18.9), 75(26.2), 76(25.4), 77(72.7), 87(11.1), 88(7.1), 89(10.9), 92(9.4), 93(55.0), 94(9.1), 98(6.9), 99(6.7), 100(7.7), 101(35.3), 102(9.6), 110(6.3), 115(9.0), 118(62.9), 121(62.3), 122(6.1), 126(64.5), 127(64.0), 139(7.9), 146(20.2), 149(7.74), 152(8.35), 155(10.13), 163(9.24), 164(7.3), 165(40.2), 166(6.1), 189(66.5), 190(31.9), 191(40.9), 194(15.3),

			201(17.5), 202(22.9), 203(14.7), 218(13.5), 219(62.9), 220(30.5), 231(17.7), 247(98.6), 248(31.8), 276(100.0), 277(18.3).
7	17 g	$C_{19}H_{16}O$	50(7.0), 51(16.5), 62(8.3), 63(31.7), 64(7.4), 65(77.2), 66(5.3), 74(7.8), 75(9.9), 76(5.28), 77(5.8), 87(9.1), 88(5.0), 89(37.4), 90(11.5), 91(100.0), 92(8.1), 102(5.0), 113(9.7), 114(8.9), 115(85.0), 116(41.8), 119(24.9), 126(10.5), 139(70.2), 140(15.3), 141(9.7), 202(22.7), 203(6.4), 206(5.8), 215(15.0), 216(10.6), 217(17.6), 231(5.9), 245(23.4), 259(5.8), 260(31.1), 261(6.3)
8	17 h	$C_{18}H_{14}O$	50(14.5), 51(50.4), 62(5.7), 63(16.2), 65(11.8), 74(9.7), 75(10.6), 76(8.2), 77(100.0), 78(9.6), 87(8.0), 89(13.4), 91(8.9), 105(21.6), 113(7.2), 115(63.3), 116(34.1), 126(8.8), 139(52.2), 140(9.8), 141(7.1), 202(22.6), 203(20.3), 215(5.1), 217(8.8), 231(11.5), 245(6.9), 246(20.9).
9	17 i	$C_{18}H_{14}O_2$	50 (12.5), 51(43.6), 62(8.8), 63(13.5), 74(9.0), 75(10.4), 76(7.7), 77(100.0), 78(8.9), 86(7.7), 87(14.1), 88(17.9), 89(6.8), 105(24.1), 113(26.6), 114(31.1), 115(6.0), 117(5.4), 126(6.1), 127(6.3), 128(7.5), 132(41.9), 141(10.8), 142(13.9), 157(7.2), 165(11.2), 189(20.6), 190(12.9), 191(19.7), 202(5.8), 203(5.9), 218(6.9), 219(11.2), 245(14.5), 261(5.2), 262(39.2), 263(7.6).

Таблица 5 – масс-спектральные характеристики соединений **18 a-g** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	18 a	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$	50(38.0), 51(94.6), 52(18.5), 62(14.4), 63(30.0), 74(48.0), 75(100.0), 76(51.8), 77(97.2), 78(10.2), 86(5.9), 87(8.9), 88(8.1), 89(12.8), 98(11.7), 99(6.3), 100(7.1), 101(54.0), 102(99.9), 103(21.5), 126(14.4), 129(95.7), 130(10.2), 150(5.7), 176(6.1), 200(6.1), 201(8.5), 202(60.1), 203(63.9), 204(27.0), 231(77.3), 232(28.6)
2	18 b	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}$	50(25.7), 51(39.9), 52(8.1), 62(9.4), 63(16.7), 74(35.5), 75(87.2), 76(37.9), 77(17.3), 87(6.7), 88(10.3), 98(8.6), 99(5.9), 100(10.2), 101(71.6), 102(75.2), 103(6.2), 126(8.8), 129(85.4), 130(8.6), 150(6.0), 176(6.7), 200(14.6), 201(15.9), 202(100.0), 203(49.2), 204(6.8), 231(34.4), 232(6.6), 309(11.8), 310(8.1), 311(13.2), 312(7.9).
3	18 c	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	50(11.5), 51(19.3), 2(5.3), 62(5.5), 63(13.5), 65(7.6), 74(14.3), 75(32.4), 76(16.7), 77(14.8), 89(10.0), 92(5.9), 101(17.7), 102(18.2), 129(100.0), 130(9.7), 231(10.3).
4	18 d	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	50(23.1), 51(31.1), 52(9.9), 62(8.1), 63(19.6), 74(26.4), 75(57.1), 76(32.2), 77(15.6), 87(5.8), 89(10.5), 101(34.5), 102(53.1), 117(7.1), 129(100.0), 130(9.1), 165(5.6), 189(7.5), 200(5.9), 201(8.6), 202(40.1), 203(15.7), 230(7.1), 231(6.1), 277(6.7).
5	18 e	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)$	50(10.8), 51(29.1), 63(16.5), 74(18.5), 75(55.7), 76(20.3), 77(40.3), 78(9.6), 89(12.6), 91(9.5), 101(47.9), 102(37.7), 103(18.4), 104(10.9), 105(8.5), 115(14.8), 116(10.2),

			118(8.9), 119(8.7), 122(6.4), 123(12.3), 126(5.1), 127(5.2), 128(16.6), 129(100.0), 130(30.5), 131(12.5), 144(58.9), 145(46.8), 146(12.5), 189(7.9), 191(5.2), 201(6.9), 202(43.4), 203(32.0), 204(14.1), 215(5.4), 217(7.1), 220(6.4), 221(7.7), 230(6.3), 231(20.1), 232(9.0), 246(37.0), 247(14.3), 258(5.5), 274(33.3), 275(69.2), 276(13.6).
6	18 f	$C_{18}H_{14}O_2$	50(17.4), 51(40.7), 62(14.7), 63(50.6), 64(21.3), 65(8.5), 74(25.7), 75(72.4), 76(21.2), 77(44.4), 78(6.4), 77(7.6), 87(8.2), 88(7.9), 89(75.2), 90(31.8), 92(18.1), 95(9.4), 98(6.6), 100(5.9), 101(42.4), 102(43.1), 103(11.2), 117(23.0), 118(13.9), 126(10.5), 129(100.0), 130(10.1), 132(35.9), 133(8.7), 139(10.5), 152(8.9), 163(11.1), 164(7.9), 165(39.6), 166(5.9), 176(5.9), 189(76.3), 190(39.3), 191(79.4), 192(12.1), 201(24.8), 202(29.9), 203(16.7), 218(22.3), 219(22.5), 231(25.6), 234(13.4), 247(13.8), 261(95.2).
7	18 g	$C_{17}H_{11}ClO$	50(23.3), 51(42.5), 52(7.1), 62(9.2), 63(15.7), 74(36.3), 75(100.0), 77(16.7), 87(7.2), 88(8.9), 98(9.1), 99(7.3), 100(11.1), 101(78.0), 102(56.4), 111(7.4), 126(7.6), 129(75.6), 130(7.4), 136(20.3), 137(5.1), 138(8.4), 200(9.3), 201(9.9), 202(65.4), 203(32.2), 231(21.1), 265(26.8), 266(11.1), 267(10.1).

Таблица 6 – масс-спектральные характеристики соединений **19 а-с** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	19 а	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BrO}$	50(5.5), 51(16.2), 52(6.9), 53(8.3), 55(19.9), 63(16.6), 64(8.5), 65(49.9), 66(5.2), 67(6.0), 77(35.1), 87(7.8), 79(46.7), 80(6.6), 91(33.9), 92(11.7), 93(14.8), 95(10.6), 105(7.5), 108(61.9), 108(35.2), 121(48.2), 122(15.9), 135(83.3), 136 (8.0), 149(5.2), 150(49.3), 151(6.0).
2	19 b	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	51(11.5), 63(15.9), 74(7.5), 75(9.1), 76(5.7), 77(26.8), 101(8.4), 115(5.5), 126(21.1), 127(83.5), 128(9.9), 141(14.4), 142(19.8), 155(100.0), 156(11.8), 169(13.7), 170(62.8), 171(7.8).
3	19 с	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClO}$	50(39.7), 51(15.9), 61(6.8), 62(7.1), 63(11.1), 73(9.1), 74(27.8), 75(60.9), 76(16.3), 85(8.2), 111(65.2), 113(20.4), 139(100.0), 140(7.5), 141(33.0), 154(23.1), 157(7.5), 168(13.5), 204(17.2), 247(6.5).

Таблица 7 – масс-спектральные характеристики соединений **20 а-b** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	17 а	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$	50(15.8), 51(16.9), 52(97.3), 53(100.0), 54(6.9), 55(6.1), 61(5.2), 80(82.1).
2	17 b	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$	51(15.5), 74(12.6), 75(33.0), 76(6.4), 77(7.6), 101(21.2), 102(15.4), 127(8.1), 128(46.4), 129(100), 130(19.8), 155(93.2).

Таблица 7 – масс-спектральные характеристики соединения **21** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$	51(19.3), 53(9.8), 63(5.6), 76(6.8), 77(28.1), 78(6.6), 102(20.9), 103(9.4), 126(5.9), 127(24.7), 128(36.8), 155(100), 156(56.5), 157(6.2), 163(41.3), 202(95.1), 231(100.0), 238(20.6), 240(6.9), 265(87.9).

Таблица 9 – масс-спектральные характеристики соединения **22** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}$	51(19.3), 53(9.8), 63(5.6), 76(6.8), 77(28.1), 78(6.6), 102(20.9), 103(9.4), 126(5.9), 127(24.7), 128(36.8), 155(100), 156(56.5), 157(6.2), 163(41.3), 165(13.3), 200(9.7), 201(12.9), 202(95.1), 203(51.7), 231(100.0), 232(17.1), 238(20.6), 265(87.9).

Таблица 10 – масс-спектральные характеристики соединения **23** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$	50(26.8), 51(72.7), 52(7.2), 53(8.4), 62(7.2), 63(16.3), 74(19.0), 75(25.2), 76(24.3), 77(100.0), 78(9.9), 87(7.9), 89(10.2), 98(6.3), 101(27.5), 102(10.9), 105(15.9), 126(37.5), 127(52.8), 128(7.2), 155(6.3), 202(42.5), 203(43.0), 204(20.2), 231(20.8), 232(13.9).

Таблица 11 – масс-спектральные характеристики соединений **24 a-b** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	24 a	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$	50(11.6), 51(23.5), 62(13.4), 63(36.4), 64(13.9), 65(23.4), 74(22.3), 75(42.3), 77(11.5), 92(10.6), 101(15.7), 115(8.0), 126(7.5), 129(39.4), 139(22.7), 163(7.5), 164(12.3), 165(100.0), 166(24.5), 168(6.7), 194(9.7), 205(6.7), 221(22.3), 222(12.5).
2	24 b	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{SO}$	50(29.7), 51(57.3), 52(8.8), 57(11.8), 58(23.2), 61(7.6), 62(20.1), 63(38.7), 64(5.6), 64.9(53.1), 67(36.5), 67(5.7), 74(51.4), 75(100.0), 76(20.4), 77(25.8), 81(5.9), 82(18.8), 83(7.3), 101(35.7), 102(23.8), 104(9.6), 108(40.2), 109(17.7), 126(17.3), 129(83.3), 139(15.7), 152(11.8), 163(9.5), 164(8.9), 165(57.2), 165.6(9.2), 178(6.3), 184(17.6), 208(31.2), 209(41.4), 210(92.8), 211(14.9), 237(21.3).

Таблица 12 – масс-спектральные характеристики соединения **4 a-b** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	4 a	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$	63(7.9), 67(15.7), 76(12.3), 77(11.8), 89(8.8), 91(11.6), 102(5.8), 115(29.7), 127(11.6), 139(19.4), 141(38.1), 154(40.5), 165(17.3), 182(32.0), 210(100.0).

2	4 b	$C_{19}H_{22}O$	51(8.9), 53(10.1), 55(30.6), 57(100.0), 63(6.8), 77(11.2), 83(14.9), 91(6.5), 102(5.9), 115(29.8), 127(12.4), 139(45.6), 140(15.4), 141(16.2), 152(27.5), 153(15.9), 165(32.1), 178(11.6), 195(11.6), 209(12.4), 238(6.2), 265(38.8).
---	-----	-----------------	---

Таблица 13 – масс-спектральные характеристики соединения **5 a-b** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %)
1	5 a	$C_{23}H_{16}O$	51(7.5), 63(14.9), 77(14.6), 87(11.3), 88(11.4), 89(12.5), 102(7.4), 113(19.4), 114(27.5), 115(23.2), 126(16.8), 138(8.2), 139(100.0), 140(23.2), 141(8.1), 152(10.9), 153(9.9), 202(13.5), 203(6.8), 252(6.8), 265(6.7), 307(7.5), 308(28.9), 308.9(6.7).
2	5 b	$C_{25}H_{20}O$	50(12.6), 51(26.9), 62(13.4), 63(36.8), 64(10.8), 65(13.9), 74(16.7), 75(19.4), 76(26.6), 77(27.2), 78(10.9), 86(11.1), 87(17.8), 88(5.8), 89(25.8), 91(13.8), 101(7.5), 102(22.2), 113(9.4), 115(38.9), 126(18.8), 127(30.6), 128(36.9), 139(59.9), 140(9.7), 141(14.1), 152(89.3), 153(94.7), 154(79.1), 155(12.2), 165(100.0), 168(23.9), 181(18.0), 208(10.6), 221(7.4), 233(12.5), 245(19.4), 257(22.8), 269(278.8), 281(8.0), 293(8.5), 305(13.5), 317(25.0), 335(54.1).

Таблица 14 – масс-спектральные характеристики соединения **6** (ЭИ, 70 эВ)

№ п/п	Брутто-формула	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$	51(17.0), 52(5.6), 62(9.1), 63(25.8), 64(5.6), 65(10.6), 74(10.1), 75(14.7), 76(16.7), 77(42.8), 78(15.4), 86(6.9), 87(10.2), 88(17.9), 89(26.9), 102(23.5), 115(64.6), 126(38.4), 139(100.0), 140(21.8), 152(52.7), 165(13.5), 178(19.7), 189(10.5), 202(17.1), 215(33.0), 252(12.0), 265(28.9), 278(17.0), 294(26.5), 295(6.0), 321(65.0).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследования было обнаружено, что масс-спектры сопряженных ениновых кетонов имеют большое содержание осколочных ионов, преимущественно нечетноэлектронных.

2. Пик молекулярного иона обладает невысокой интенсивностью, что говорит об их невысокой стабильности.

3. Акцепторные заместители снижают интенсивность пика молекулярного иона, а донорные – повышают.

4. На первой стадии фрагментации происходит отрыв наиболее объемного заместителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Короткова, Е. И. Физико-химические методы исследования и анализа / Е. И. Короткова, Т. М. Гиндуллина, Н. М. Дубова // Изд-во Томского политех. ун-та. — 2011. — С.59.
2. Храмов, Ю. А. Физики: Биографический справочник / Ю.А. Храмов // М.: Наука. —1983. — С. 263.
3. Травень, В. Ф. Органическая химия / В.Ф.Травень // М.: Академкнига. — 2004. — Т.1. С.564.
4. Клюев, Н.А. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений / Н.А. Клюев, Е.С. Бродский // Рос. хим. ж-л. — 2002. — Т. 1056, № 4. — С. 57-63.
5. Казгов, М.А. Интерпретация масс-спектров метабильных ионов / М.А. Казгов, Б.А. Калинин, П.В. Волобуев // Изд-во Уральск.фед.ун-та. — 2009. — Т.13. С.199-202.
6. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин // СПб.: СПбГЛТА. —2007. — 54 С.
7. Нефедов, А.А. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения / А.А. Нефедов // Изд-во Новосиб. гос. ун-та. — 2012. — С.36.
9. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев // М. : Техносфера. — 2015. — С. 28.
10. Джонстон, Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков / Р. Джонстон, Р // М.: Мир. — 1975. — С. 236.
11. Борисов, Р.С. Методы ионизации в масс-спектрометрии / Р.С. Борисов, В.Г. Заикин, А.В. Варламов // М.: РУДН. — 2014. —43 С.
12. Винарский, В. А. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ / В. А. Винарский, Р. А. Юрченко// Минск: БГУ.—2013. —С. 40.

13. Herzeler, H. Photon impact studies of molecules with a mass spectrometer / H. Herzeler, M. G. Inghram, J. D. Morrison // J. Chem. Phys. —1958. —Vol.28, № 76. —P.1182-11193.
14. Лаваньини, И. Количественные методы в масс-спектрометрии / И. Лаваньини, Ф. Маньо, Р. Сералья // М. : Техносфера. —2008. —176 С.
15. Schaub, T. M. High-resolution field desorption/ionization FT ICR mass analysis of nonpolar molecules / T.M. Schaub, C.L. Hendrickson, K.Qian, // Anal. Chem. — 2003.— №75. —P.2172–2176 .
16. Pronchev, G.B. Fast atom bombardment mass spectrometry in heterogeneous atmospheric chemistry / G.B. Pronchev, I.A. Korobeinikova, A.N. Yermakov // European Journal of Mass Spectrometry. —2002. —№8. —P.131-138.
17. Лебедев, А.Т. Основы масс-спектрометрии белков и пептидов / А.Т. Лебедев, К.А. Артеменко, Т.Ю. Самгина // М.: Техносфера. — 2012. – 176 С.
18. Сильверстейн, Р. Методы в химии: Спектрофотометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл // М.: БИНОМ. —2011. — 557 С.
19. Misharin, S.A. Dissociation of peptide ions with fast atom bombardment in a quadrupole ion trap / S. Misharin, O. Silivra, F. Kjeldsen // Rapid Communications in Mass Spectrom. —2005. —Vol.19, №15. —2163-2171.
20. Борисов, Р.С. Дериватизация масс-спектрометрическим при исследовании синтетических полимеров / Р.С. Борисов, В.Г. Заикин // Масс-спектрометрия. — 2010. —Т.7. —№2. С.88-100.
21. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А.Т. Лебедев // М.: Техносфера. — 2013. – 632 С.
22. Писарев, Д. И. Масс-спектрометрия: история и перспективы использования / Д.И. Писарев, О.О. Новиков, Д.А. Фадеева, Е.Т. Жиликова // Молодой ученый. — 2012. — №10. — С. 99-104.
23. Knochenmuss, R. The matrix sup-pression effect and ionization mechanisms in matrix-assisted laser desorption/ionization / R. Knochenmuss, F. Dubois, M.J.

- Dale // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* —1997. —Vol.10, №7. —P. 2163-2171.
24. Tholey, A. Ionic (liquid) matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry-applications and perspectives//A.Tholey, E. Heinzle // *Analyt. Bioanal. Chem.* —2006. — Vol.386, №1. —P.24–37.
25. Knochenmuss, R. Quantitative model of ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization / R. Knochenmuss // *J. Mass Spectrom.* – 2002. – №37. – С. 867.
26. Conrotto, P. Proteomic approaches in biological and medical sciences: principles and applications / P. Conrotto, S. Souchelnytskyi // *Exp. Oncol.* —2008. — Vol.3, №30. —P. 171–180.
27. Писарев, Д.И. Опыт использования метода МАЛДИ в фармацевтическом анализе / Д.И. Писарев, О.О. Новиков, Г.В. Васильев // *Научные ведомости Белгородского гос.ун-та.* —2012.—Vol.18, № 10. —P. 57–68.
28. Афанасьев М.В. МАЛДИ масс-спектрометрический анализ для идентификации возбудителей чумы, холеры и туляремии / М.В. Афанасьев, Л.В. Миронова, С.В. Балахонов // *Молекулярная генетика, микробиология и вирусология.* — 2015. — Т. 33, №2. — С. 36-44.
29. Marvina L. F. Matrix-assisted laser desorption ionization/time-of-flight mass spectrometry for clinical diagnosis / L.F. Marvina, M.A. Robertsb , L.B. Fay // *Clinica Chimica Acta.* — 2003. №337. — С. 11-21.
30. Казицына Л.Л. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и МАСС-спектроскопии в органической химии / Л.Ф. Казицына, Н.Б. Куплетская // *Изд-во Моск. ун-та.* — 1979. — С.149.
31. Полякова, А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А.Хмельницкий // *Л.: Химия.* —1972. — С. 172.
32. Быков, А.В. Физические методы исследования / А.В. Быков, Г.Н. Демиденко // *Тверь: ТГТУ.*—2010. — С. 160.
33. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Т. Моррил, Г. Басслер // *М.: Мир.* — 1977. – С. 64.

34. Иофе, Б.В. Физические методы определения строения органических соединений / Б.В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин // Изд-во Ленингр. ун-та.—1976. — С. 344.
35. Бейнон, Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Дж. Бейнон // М.: Мир.— 1964. — С. 233.
36. Смесь кетонов, включающая непредельные кетоны в качестве экстрагента технеция: пат. 2088568 Рос. Федерация: С07С49/203, С22В3/26 / Нехорошев В.П., Госсен Л.П., Туров Ю.П., Меркулов В.Г.; заявитель и патентообладатель Томс.гос.ун-т .— №2000131736/09 ; заявл. 24.02.1992 ; опубл. 27.08.1997.
37. Sharkey, A.G. Mass Spectra of Ketones / A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel // J. Article Analytical Chem. – 1956. – №28. – С. 934-940.
38. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая // М.: Химия.— 1986. – С. 11.
39. Зык, Н.В. Ароматичность и ароматические углеводороды / Н.В. Зыков // М.: КолосС.— 2005. – С. 48.
40. Репкин, Н.М. Идентификация продуктов термического разложения некоторых алкилбифенилов / Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова, Ю.А. Дружинина // Известия высш. уч. заведений. —2012.—Т.55, № 11. —С. 21–25.
41. Шокова, Э.А. 1,3-дикетоны: Синтез и свойства / Э.А. Шокова, Дж.К. Ким, В.В.Ковалев // Изд-во Моск.гос.ун-та им. М.В.Ломоносова. — 2014. — С.149.
42. Заикин В.Г. Основы масс-спектрометрии органических соединений / В.Г. Заикин // М.: МАИК Наука/Интерпериодика. — 2001. — С.286.
43. Золоторева, Н.В. β -Дикетоны и их производные в золь–гель-процессах / Н.В. Золоторева, В.В. Семенов // Russian Chem. Reviews.— 2013. №10. – С. 964-987.
44. Будзинкевич, Г. Интерпретация масс-спектров органических соединений / Г. Будзинкевич, К. Джерасси, Д. Уильямса //М.: Мир.— 1966. – С. 124.

45. Преч, Э. Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер // М.: Мир.— 2009. —С. 138.
46. Бутов, Г.М. Способ получения 3-хлорадамант-1-илалкилкетонов / Г. М. Бутов, С.В. Дьяконов, Г.Ю. Паршин // Известия ВолгГТУ.—2009. — №2 — С.40–42.
47. Бутов Г.М. О взаимодействии хлорангидридов ароматических карбоновых кислот с 1,3-дегидроадамантаном / Г.М. Бутов, В.М. Мохов, С.В. Дьяконов // Известия ВолгГТУ.—2011. — №8. — С.158-167.
48. Пантюхин А.А. Синтез, свойства и биологическая активность бициклических 1,3-дикетонов и их производных: Дисс. ... канд. фарм. наук.: 2015 / Пантюхин Алексей Александрович; Дисс. ...— Пермь, 2015.
49. Бекин В.В. Строение, свойства и Adp-реакции 1,5-диарилпентен-2-ин-4-онов-1: Дисс. ... канд. хим. наук.: 2013 / Бекин Вадим Владимирович; Дисс. ...— Самара, 2013.
50. Голованов А.А., Латыпова Д.Р., Бекин В.В., Писарева В.С., Вологжанина А.В., Докичев В.А. ЖОрХ.—2013. —№49. —1282.