

ОБЗОРЫ

УДК 54.061:54.022:543.544.45:543.51

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗВЕТВЛЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ СКЕЛЕТОМ. КРИТЕРИИ ВЫЯВЛЕНИЯ *трет*-БУТИЛЬНЫХ ГРУПП В СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛ

© 2009 И.Г. Зенкевич*

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

Статья поступила 24 ноября 2008 г.

Возможности предложенного ранее алгоритма совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных распространены на соединения с разветвленным углеродным скелетом, в частности, углеводороды, имеющие в составе молекул *трет*-бутильные группы. Получены оценки инкрементов хроматографических индексов удерживания гипотетического преобразования структуры $(\text{CH}_3)_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_3$ и установлены факторы, влияющие на их величину. Для выявления *трет*-бутильных групп в структуре молекул анализов рекомендовано несколько простейших масс-спектральных признаков, но одним из наиболее информативных критериев представляется оценка суммарного количества разветвлений углеродного скелета на основании гомологических инкрементов индексов удерживания. Показана высокая эффективность предлагаемого способа идентификации в условиях ограниченной аналитической и справочной информации.

Ключевые слова: органические соединения, структурные аналоги, *трет*-бутильная группа, масс-спектрометрия, газохроматографические индексы удерживания, идентификация.

В настоящее время можно считать общепризнанным, что хромато-масс-спектрометрия является одним из самых информативных аналитических методов для идентификации следовых количеств органических соединений в сложных смесях [1—4]. Он подразумевает возможность использования как масс-спектрометрической, так и хроматографической информации. Однако современная практика хромато-масс-спектрометрии в значительной степени ориентирована на ее масс-спектрометрическую составляющую. Основными причинами этого является доступность баз масс-спектров (Wiley, NIST), объективно большая информативность многомерных спектральных данных по сравнению с одномерными аналитическими параметрами, к которым относятся хроматографические индексы удерживания (ИУ), и, конечно же, некоторые сложившиеся стереотипы интерпретации результатов хромато-масс-спектрометрического анализа.

Между тем структурные факторы, которые определяют значительное сходство масс-спектров различных соединений и, следовательно, делают их непригодными для идентификации, хорошо известны [5]. В первую очередь это относится ко многим изомерам разных типов, хромато-спектральная идентификация которых без привлечения хроматографических параметров удерживания невозможна. Во всех гомологических рядах число изомеров быстро возрастает по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле (n), что, естественно, проявляется в ограничениях масс-спектрометрии при установлении структур высших гомологов. Например, в ряду алканов число изомеров $N(n)$ (без учета диастереомеров) составляет: 18 (8), 35 (9), 75 (10), 159 (11), 355 (12), ...; в ряду хлорциклогексанов (с учетом диастереомеров) оно равно: 1 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$), 7 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$), 12 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3$), 32 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4$), и т.д. Общее число конгенеров в группе

* E-mail: izenkevich@mail15.com

Индексы удерживания соединений, идентифицированных как 2,2,4,6,6-пентаметилгептан по данным различных литературных источников

Значение ИУ	Литература	Значение ИУ	Литература	Значение ИУ	Литература
980	[7]	990	[11]	994	[15]
990, 1003	[8]	994	[12]	1032	[16]
1067	[9]	1070	[13]	997	[17]
988, 990, 990, 992, 992, 994	[10]	997	[14]	943	[18]

полихлорированных бифенилов составляет 209, дибензо-*n*-диоксинов — 135, а полихлорированных гидроксифенилов — 839 [6]. Любые попытки идентификации индивидуальных изомеров при столь большом их числе на основании только масс-спектров неизбежно приводят либо к неопределенным, либо к ошибочным ответам. Для более наглядной иллюстрации этой особенности современной хромато-масс-спектрометрической идентификации целесообразно обратиться к конкретному примеру.

В составе эфирных масел некоторых растений был идентифицирован один из изомерных углеводородов $C_{12}H_{26}$, а именно 2,2,4,6,6-пентаметилгептан. Значения ИУ компонента, опознанного как этот углеводород, на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах содержатся в 12 публикациях 1971—2007 гг. и перечислены в табл. 1.

Большая часть данных соответствует среднему значению ИУ 992 ± 5 , следовательно, по критерию частоты определений именно его можно признать наиболее корректным. Вместе с тем, встречаются величины в интервале 1068 ± 2 и единичные значения 1032 и 943. Последнее из них примечательно тем, что оно приведено в статье 2007 г. без каких-либо попыток сопоставления с ранее полученными значениями ИУ. В известной степени это отражает труднодоступность хроматографической информации даже в современных условиях. Поскольку наблюдаемые различия существенно превышают стандартные отклонения ИУ для углеводородов, то можно утверждать, что компоненту с названием "2,2,4,6,6-пентаметилгептан" в цитированных работах соответствует, по меньшей мере, четыре разных соединения. Причиной этого, безусловно, следует считать сходство их масс-спектров, а также тот факт, что в современных базах (например, в базе Национального института стандартов и технологии, NIST, США [19]) приведены масс-спектры не всех 355 изомеров $C_{12}H_{26}$, а только их незначительной части, в том числе 2,2,4,6,6-пентаметилгептана, который и оказывается главным результатом явно ошибочной идентификации.

Представители многих аналитически важных групп органических соединений в дополнение к масс-спектрам охарактеризованы их газохроматографическими ИУ. Это, например, компоненты эфирных масел растений [20], лекарственные препараты и их метаболиты [21] и др. В 2005 г. база масс-спектров NIST была впервые дополнена информацией по индексам удерживания [19, 21]. Однако, в целом, число доступных справочных значений ИУ остается значительно меньшим, чем масс-спектров. Эта особенность современного информационного обеспечения в хромато-масс-спектрометрии объясняет актуальность разработки подходов к интерпретации результатов в отсутствие справочных данных. Один из таких подходов, разрабатываемый с 1996 г., основан на гипотетических преобразованиях структуры молекул неизвестных аналитов. Дальнейшему распространению его возможностей на соединения с разветвленным углеродным скелетом, в частности, содержащие в структуре молекул *трет*-бутильные группы, посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника данных по значениям газохроматографических индексов удерживания соединений различных классов на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах использована база данных автора. Ее принципиальное отличие от базы данных NIST

[19, 21] состоит в том, что для оптимизации практического использования все литературные и экспериментальные значения ИУ представлены в статистически обработанном виде (средние значения и соответствующие стандартные отклонения). База NIST в настоящее время включает литературные значения ИУ со ссылками на конкретные источники информации, но без какой-либо дополнительной обработки.

Образец 2,2,7,7-тетраметилоктана ($T_{\text{кип}} 184\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) любезно предоставлен Е.В. Елисеенковым (СПбГУ). Его газохроматографический анализ проводили на хроматографе Биохром-1 с ионизационно-пламенным детектором и кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м и внутренним диаметром 0,20 мм с неподвижной фазой OV-101 (толщина пленки 0,25 мкм) в режиме линейного программирования температуры от 60 до 240 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 6 град./мин. Температура испарителя 240 $^{\circ}\text{C}$, температура детектора 250 $^{\circ}\text{C}$. Газ-носитель азот, линейная скорость 21 см/с, деление потока 1:30. Для определения ИУ образцы дозировали совместно со смесью реперных *n*-алканов C_6 — C_9 (все гомологи), C_{11} , C_{13} , C_{15} и C_{17} (гомологи только с нечетным числом атомов углерода в молекуле). Параметры хроматографических пиков регистрировали интегратором TR 2213.

ОБСУЖДЕНИЕ

Алгоритм гипотетической трансформации структуры молекул неизвестных аналитов. Несмотря на широкое применение хромато-масс-спектрометрии в современной аналитической практике, примеры действительно совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических параметров остаются единичными [5, 23, 24]. База данных NIST [19] предполагает использование весьма эффективных алгоритмов масс-спектрометрической идентификации, тогда как значения ИУ рассматриваются как сугубо вспомогательные параметры для уточнения результатов.

Из практики интерпретации масс-спектров известно, что часто одних только масс-спектрометрических данных недостаточно для установления полной структуры молекул аналитов, но некоторые фрагменты структуры, обладающие наиболее характеристичными масс-спектрометрическими признаками, могут быть выявлены однозначно. Фактически, именно на этой особенности основано применение широко известных таблиц характеристических массовых чисел и их разностей [25]. К надежно опознаваемым фрагментам структуры относятся, например, бензильные группы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; m/z 91 и 65), бензоильные ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$; m/z 105 и 77), диэтиламинометильные [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2$, m/z 86 и 58], *O*-триметилсилильные [$(\text{CH}_3)_3\text{Si—O}$; m/z 73 и 75], полизотопные элементы (Cl, Br, Se и т.д.) и др.

Выявление подобных фрагментов (**K**, known) в структуре молекул неизвестных аналитов эквивалентно установлению так называемых фрагментарных формул (**U—K**), в которых **U** (unknown) — остающаяся неизвестной часть молекулы, которая может быть охарактеризована лишь на уровне брутто-формулы. Важно, что выявленные фрагменты структуры можно гипотетически заменить более простыми (**K** → **S** (simpler)) с соблюдением основных правил принципа структурной аналогии, в частности, нельзя изменять химическую природу соединения (варьировать функциональные группы), замещать сложные фрагменты структуры атомами водорода и т.д. Одним из наиболее универсальных преобразований такого типа оказывается замена перечисленных выше фрагментов структуры метильными группами (**K** → CH_3), а в рядах галогенпроизводных — замена более "экзотических" галогенов (F, Br, I) — атомами хлора, что переводит неизвестные аналиты в класс лучше охарактеризованных хлорпроизводных.

Подобные гипотетические преобразования структур молекул приводят к аналогам неизвестных аналитов с молекулярными массами, меньшими на величину $\Delta M = M(\text{UK}) - M(\text{US})$. Кроме того, если такие трансформации охарактеризованы соответствующими инкрементами газохроматографических индексов удерживания (ΔRI) на стандартных неподвижных фазах, то появляется возможность оценки индексов удерживания структурных аналогов $\text{RI}(\text{US}) \approx \text{RI}(\text{UK}) - \Delta\text{RI}$. В результате в дополнение к попыткам идентификации исходных неизвестных аналитов путем обращения к базам масс-спектрометрических и хроматографических справоч-

ных данных получаем возможность идентификации их более простых аналогов, что существенно увеличивает вероятность получения правильных ответов. Особенности и примеры применения такого алгоритма рассмотрены в работах [26—29].

Фактически такой подход является вариантом аддитивных схем оценки (ИУ). Однако от известных ранее примеров он отличается тем, что применяется не для оценки ИУ более сложных соединений по данным для простейших, а, наоборот, более простых структурных аналогов по значениям ИУ неизвестных аналитов. Ранее он был применен преимущественно к соединениям, содержащим гетероатомы, поскольку соответствующие фрагменты легко выявляются по масс-спектрометрическим признакам. Из углеводородных фрагментов было рассмотрено только преобразование $C_6H_5CH_2 \rightarrow CH_3$ ($\Delta M = -76$, $\Delta RI = -643 \pm 13$) [26]. Не менее интересной представляется характеристика его возможностей для идентификации сильно разветвленных углеводородов и их производных, содержащих *трет*-бутильные группы $(CH_3)_3C$ (*t*-Bu).

Сразу же следует отметить, что единого универсального признака наличия таких групп в структуре молекул, что является начальным условием применения характеризуемого алгоритма, нет. Несколько рассматриваемых ниже критериев относятся к разряду вероятностных, т.е. позволяют формулировать заключения вида "*трет*-бутильная группа может присутствовать". Интерпретация данных в подобных случаях представляет собой генерирование нескольких альтернативных гипотез о возможной структуре аналитов, их проверку и, при выявлении логических противоречий, отклонение части из них. Однако подобный вероятностный подход не следует считать принципиально новым в масс-спектрометрии, поскольку "классическая" интерпретация масс-спектров с использованием таблиц характеристических масс и разностей [25] также фактически является примером алгоритмов, основанных на сопоставлении альтернативных гипотез.

Критерии выявления *трет*-бутильных групп в структуре молекул. Из общих закономерностей диссоциативной ионизации органических соединений известно, что при наличии *трет*-бутильных групп в их структуре сигналы ионов $[C_4H_9]^+$ с m/z 57 достаточно часто максимальны в масс-спектрах. Это обусловлено тем, что энергия ионизации радикала $(CH_3)_3C^\bullet$ (6,9 эВ [5]) минимальна по сравнению с другими, что объясняет низкие энергии появления соответствующих ионов $[C_4H_9]^+$ и преобладание приводящих к их образованию процессов фрагментации. Однако при этом необходимо учитывать исключения из такой общей закономерности.

Во-первых, образование ионов $[C_4H_9]^+$ относится к преобладающим процессам только для соединений вида $(CH_3)_3C-X$, в которых фрагмент *t*-Bu не находится при кратных связях (в том числе, ароматических системах). Если это условие не выполняется, то главным первичным процессом фрагментации молекулярных ионов становится образование ионов $[M-CH_3]^+$, а указанные выше признаки групп *t*-Bu могут полностью отсутствовать, т.е. критерий $(m/z)^{100} = 57$ не является достаточным.

Во-вторых, используя любые справочные массивы масс-спектров (например, базу [19]), несложно установить, что сигналы с $m/z = 57$ максимальны не только в масс-спектрах многих соединений с *трет*-бутильными группами, но и их изомеров, содержащих как группы C_4H_9 иной структуры, так и алкильные заместители с большим числом атомов углерода. Таким образом, критерий $(m/z)^{100} = 57$ нельзя считать и необходимым. Тем не менее он может быть использован в качестве одной из альтернативных гипотез о наличии *t*-Bu групп в структуре молекул, причем для повышения информативности его целесообразно применять в несколько модифицированном виде. Известно [25], что одним из главных процессов вторичной фрагментации ионов $[C_4H_9]^+$ является образование ионов $[C_3H_5]^+$ с m/z 41, сигналы которых менее интенсивны, чем сигналы ионов $[C_4H_9]^+$:



На масс-спектрометрах с магнитными масс-анализаторами всегда регистрируются соответствующие этому процессу сигналы метастабильных ионов с $m^* \approx 29,5$.

В табл. 2, содержащей данные для расчета инкрементов хроматографических ИУ (см. далее), приведены значения относительной интенсивности сигналов с m/z 57 и 41 для соединений

Т а б л и ц а 2

Расчет инкрементов газохроматографических ИУ структурного преобразования $(\text{CH}_3)_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_3$ на основании данных для соединений некоторых классов, содержащих в составе молекул трет-бутильные группы

Соединения с трет-бутильными группами	Мол. масса	RI	Структурный аналог $(\text{CH}_3)_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_3$	RI	ΔRI	Масс-спектрометрические признаки
1	2	3	4	5	6	7
Алканы						
2,2-Диметилпропан	72	412	Этан	200	212	I: 2,4; II: 0,01
2,2-Диметилбутан	86	537	Пропан	300	237	I: 2,0; II: 0,78***
2,2-Диметилпентан	100	627	<i>n</i> -Бутан	400	227	I: 2,4; II: 0,33
2,2,3-Триметилбутан	100	640	Изобутан	366	274	I: 2,2; II: 0,30
2,2-Диметилгексан	114	721	<i>n</i> -Пентан	500	221	I: 2,1; II: 0,15
2,2,3-Триметилпентан	114	738	2-Метилбутан	474	264	I: 2,2; II: 0,14
2,2,4-Триметилпентан	114	691	2-Метилбутан	474	217	I: 4,7; II: 0,06
2,2,3,3-Тетраметилбутан	114	725	2,2-Диметилпропан	412	313	I: 3,5; II: 0,06
2,2-Диметилгептан	128	817	<i>n</i> -Гексан	600	217	I: 3,3; II: 0,20
2,2,3-Триметилгексан	128	822	2-Метилпентан	570	252	I: 3,2; II: 0,13
2,2,4-Триметилгексан	128	791	3-Метилпентан	584	207	I: 5,4; II: 0,19
2,2,5-Триметилгексан	128	779	2-Метилпентан	570	209	I: 5,7; II: 0,23
2,2,3,3-Тетраметилпентан	128	858	2,2-Диметилбутан	537	321	I: 2,4; II: 0,65***
2,2,3,4-Тетраметилпентан	128	823	2,3-Диметилбутан	568	255	I: 2,9; II: 0,28
2,2,4,4-Тетраметилпентан	128	775	2,2-Диметилбутан	537	238	I: 5,9; II: 0,04
			Пропан	300	2 × 238	
2,2-Диметил-3-этилпентан	128	825	3-Метилпентан	584	241	I: 2,5; II: 0,14
2,2-Диметилоктан	142	916	<i>n</i> -Гептан	700	216	I: 2,4; II: 0,39
2,2,3-Триметилгептан	142	919	2-Метилгексан	666	253	*
2,2,4-Триметилгептан	142	880	3-Метилгексан	676	204	I: 4,1; II: 0,27
2,2,5-Триметилгептан	142	880	3-Метилгексан	676	204	*
2,2,6-Триметилгептан	142	874	2-Метилгексан	666	208	*
2,2,3,3-Тетраметилгексан	142	934	2,2-Диметилпентан	627	307	I: 1,9; II: 0,75***
α -2,2,3,4-Тетраметилгексан	142	908	2,3-Диметилпентан	672	236	*
β -2,2,3,4-Тетраметилгексан	142	920	2,3-Диметилпентан	672	248	*
2,2,3,5-Тетраметилгексан	142	894	2,4-Диметилпентан	630	264	*
2,2,4,4-Тетраметилгексан	142	892	3,3-Диметилпентан	659	233	*
2,2,4,5-Тетраметилгексан	142	875	2,3-Диметилгексан	672	203	*
2,2,5,5-Тетраметилгексан	142	821	2,2-Диметилпентан	627	194	I: 2,6; II: 0,45
			<i>n</i> -Бутан	400	2 × 210	
2,2-Диметил-3-этилгексан	142	905	3-Метилгексан	676	229	*
2,2-Диметил-4-этилгексан	142	883	3-Этилпентан	687	196	I: 4,8; II: 0,24
2,2,4-Триметил-3-этилгексан	142	907	2,3-Диметилпентан	672	235	*
2,2,3-Триметил-3-этилпентан	142	973	3,3-Диметилпентан	659	314	*
Алкены						
3,3-Диметил-1-бутен	84	512	Пропен	287	225	**
4,4-Диметил-1-пентен	98	610	1-Бутен	387	223	I: 2,6; II: 0,01
(<i>Z</i>)-4,4-Диметил-2-пентен	98	642	(<i>Z</i>)-2-Бутен	418	224	**
(<i>E</i>)-4,4-Диметил-2-пентен	98	622	(<i>E</i>)-2-Бутен	407	215	**
2,3,3-Триметил-1-бутен	98	636	2-Метилпропен	388	248	**
5,5-Диметил-1-гексен	112	701	1-Пентен	488	213	I: 2,4; II: 0,08
(<i>Z</i>)-5,5-Диметил-2-гексен	112	722	(<i>Z</i>)-2-Пентен	513	209	I: 1,7; II: 0,01
(<i>E</i>)-5,5-Диметил-2-гексен	112	708	(<i>E</i>)-2-Пентен	507	201	I: 1,7; II: 0,01
(<i>Z</i>)-2,2-Диметил-3-гексен	112	718	(<i>Z</i>)-2-Пентен	513	205	**
(<i>E</i>)-2,2-Диметил-3-гексен	112	699	(<i>E</i>)-2-Пентен	507	192	**
2,4,4-Триметил-1-пентен	112	705	2-Метил-1-бутен	495	210	I: 3,2; II: 0,01
3,4,4-Триметил-1-пентен	112	704	3-Метил-1-бутен	455	249	*
3,3-Диметил-2-этил-1-бутен	112	736	2-Метил-1-бутен	495	241	**
3,5,5-Триметил-1-гексен	126	769	3-Метил-1-пентен	537	212	I: 3,1; II: 0,26
(<i>E</i>)-4,4-Диметил-3-этил-2-пентен	126	838	(<i>E</i>)-3-Метил-2-пентен	618	220	*

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
(E)-2,2,5-Триметил-3-гексен	126	767	(E)-4-Метил-2-пентен	568	199	*
(E)-2,2,5,5-Тетраметил-3-гексен	140	815	(E)-4,4-Диметил-2-пентен	622	193	I: 0,41****; II: 0,17
			(E)-2-Бутен	407	2 × 204	
Алкины						
4,4-Диметил-1-пентин	96	626	1-Бутин	416	210	**
4,4-Диметил-2-пентин	96	662	2-Бутин	466	194	*
Циклоалканы						
(1,1-Диметилэтил)циклопентан	126	881	Метилциклопентан	627	254	I: 2,4; II: 0,01
(1,1-Диметилэтил)циклогексан	140	990	Метилциклогексан	725	265	I: 2,9; II: 0,01
Арены						
(1,1-Диметилэтил)бензол	134	984	Толуол	760	224	**
1-Метил-2-(1,1-диметилэтил)бензол	148	1122	o-Ксилол	885	237	**
1-Метил-3-(1,1-диметилэтил)бензол	148	1071	m-Ксилол	865	206	**
1-Метил-4-(1,1-диметилэтил)бензол	148	1078	p-Ксилол	863	215	**
(2,2-Диметилпропил)бензол	148	1048	Этилбензол	854	194	I: 3,9; II: 0,02
(1,2,2-Триметилпропил)бензол	162	—	Кумол	914	—	I: 2,9; II: 0,02
1-(1,1-Диметилэтил)-2-этилбензол	162	1208	1-Метил-2-этилбензол	967	241	**
1-(1,1-Диметилэтил)-3-этилбензол	162	1159	1-Метил-3-этилбензол	950	209	**
1-(1,1-Диметилэтил)-4-этилбензол	162	1169	1-Метил-4-этилбензол	951	218	**
1,2-Диметил-3-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1211	1,2,3-Триметилбензол	1011	200	**
1,2-Диметил-4-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1191	1,2,4-Триметилбензол	984	207	**
1,3-Диметил-2-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1211	1,2,3-Триметилбензол	1011	200	**
1,3-Диметил-4-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1168	1,2,4-Триметилбензол	984	184	**
1,3-Диметил-5-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1157	1,3,5-Триметилбензол	963	194	**
1,4-Диметил-2-(1,1-диметил-этил)бензол	162	1176	1,2,4-Триметилбензол	984	192	**
1-Бутил-4-(1,1-диметилэтил)бензол	190	1345	1-Бутил-4-метилбензол	1138	207	**
1-(1-Метилпропил)-4-(1,1-диметил-этил)бензол	190	1291	1-Метил-4-(1-метилпропил)бензол	1101	190	**
1-(2-Метилпропил)-4-(1,1-диметил-этил)бензол	190	1291	1-Метил-4-(2-метилпропил)бензол	1102	189	**
1,4-бис-(1,1-Диметилэтил)бензол	190	1295	1-Метил-4-(1,1-диметилэтил)бензол	1078	217	**
			n-Ксилол	863	2 × 216	
1-(1,1-Диметилэтил)нафталин	184	1493	1-Метилнафталин	1292	201	**
2-(1,1-Диметилэтил)нафталин	184	1479	2-Метилнафталин	1285	194	
Алканали и алканоны						
2,2-Диметилпропаналь	86	589	Ацетальдегид	369	230	I: 1,2; II: 0,02
3,3-Диметилбутаналь	100	712	Пропаналь	479	233	*
3,3-Диметил-2-бутанон	100	705	Ацетон	472	233	I: 1,8; II: 0,04
4,4-Диметил-2-пентанон	114	786	2-Бутанон	578	208	I: 2,1; II: 0,17
2,2-Диметил-3-пентанон	114	798	2-Бутанон	578	220	I: 3,9; II: 0,10
2,2-Диметил-3-гексанон	128	890	2-Пентанон	670	220	I: 2,0; II: 0,58***
2,2-Диметил-3-гептанон	142	962	2-Гексанон	768	194	I: 2,7; II: 0,47
2,2,4,4-Тетраметил-3-пентанон	142	903	3,3-Диметил-2-бутанон	705	198	I: 5,3; II: 0,12
			Ацетон	472	2 × 216	
Простые эфиры						
(1,1-Диметилэтил)этиловый эфир	102	621	Метилэтиловый эфир	421	200	I: 1,3; II: 0,01
(1,1-диметилэтил)пропиловый эфир	116	703	Метилпропиловый эфир	509	194	*
(1,1-Диметилэтил)-1-метилэтиловый эфир	116	665	Метил-1-метилэтиловый эфир	488	177	I: 2,3; II: 0,01

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7
Сульфиды						
Метил-(1,1-диметилэтил)сульфид	104	710	Диметилсульфид	506	204	I: 1,3; II: 0,01
(1,1-Диметилэтил)этилсульфид	118	792	Метилэтилсульфид	605	187	I: 2,1; II: 0,02
Метил-(2,2-диметилпропил)сульфид	118	823	Метилэтилсульфид	605	218	*
(1,1-Диметилэтил)пропилсульфид	132	876	Метилпропилсульфид	702	174	I: 1,7; II: 0,01
Бутил-(1,1-диметилэтил)сульфид	146	975	Бутилметилсульфид	810	165	*
<i>бис</i> -(1,1-Диметилэтил)сульфид	146	882	Метил-(1,1-диметилэтил)сульфид	710	162	I: 3,8; II: 0,01
			Диметилсульфид	506	2 × 188	
Метил-(1,1-диметилэтил)дисульфид	136	930	Диметилдисульфид	730	200	I: 1,9; II: 0,01
<i>бис</i> -(1,1-Диметилэтил)дисульфид	178	1108	Метил-(1,1-диметилэтил)дисульфид	930	178	I: 5,3; II: 0,01
			Диметилдисульфид	730	2 × 189	
Алкилалканоаты						
1,1-Диметилэтилацетат	116	686	Метилацетат	510	176	I: 1,1; II: 0,01
1,1-Диметилэтилпропаноат	130	768	Метилпропаноат	616	152	I: 5,3; II: 0,01
Этил-2,2-диметилпропаноат	130	772	Этилацетат	602	170	I: 4,7; II: 0,14
Метил-3,3-диметилбутаноат	130	799	Метилпропаноат	616	183	I: 2,3; II: 0,28
Пропил-2,2-диметилпропаноат	144	863	Пропилацетат	692	171	I: 2,4; II: 0,18
(1-Метилэтил)-2,2-диметилпропаноат	144	810	(1-Метилэтил)ацетат	642	168	*
1,1-Диметилэтилбутаноат	144	880	Метилбутаноат	709	171	I: 2,0; II: 0,66***
Бутил-2,2-диметилпропаноат	158	963	Бутилацетат	794	169	I: 3,0; II: 0,13
Этил-2,3,3-триметилбутаноат	158	965	Этил-2-метилпропаноат	740	225	*
(2-Метилпропил)-2,2-диметилпропаноат	158	933	(2-Метилпропил)ацетат	757	176	I: 4,8; II: 0,41
1,1-Диметилпропилпентаноат	158	957	Метилпентаноат	807	150	I: 2,8; II: 0,29
Галогенпроизводные						
2-Метил-2-хлорпропан	92	540	Метилхлорид	332	208	I: 1,9; II: 0,01
2,2-Диметил-1-хлорпропан	106	654	Этилхлорид	430	214	I: 1,9; II: 0,01
2,2-Диметил-3-хлорбутан	120	752	2-Хлорпропан	496	256	*
2-Бром-2-метилбутан	136	615	Метилбромид	415	200	I: 1,7; II: 0,01
1-Бром-2,2-диметилпропан	150	734	Этилбромид	511	223	*
2-Йод-2-метилпропан	184	693	Метилйодид	515	178	I: 1,9; II: 0,12

* Масс-спектр соединения отсутствует в базе данных [19].

** Критерии I и II не применимы из-за иных закономерностей фрагментации.

*** Значения статистически значимо отличаются от средней величины 0,13±0,13 (критерий 3σ).

**** Критерий I не выполняется.

различных классов, содержащих группы *t*-Bu. Их среднее отношение составляет $2,9 \pm 1,5$. Если использовать этот критерий в форме неравенства $I(57)/I(41) > 1$, то оно выполняется для 60 из 62 соединений. При этом в масс-спектрах не должно присутствовать интенсивных сигналов той же гомологической группы $y = 1$ [5] с массовым числом более 57, т.е. с m/z 71, 85, 99 и т.д. Это условие позволяет если не исключить полностью, то хотя бы минимизировать возможность присутствия в молекуле алкильных групп с числом атомов углерода более четырех. В соединениях, содержащих *трет*-бутильные группы, отношение $\sum(y = 1, m/z > 57)/I(57)$ составляет $0,13 \pm 0,13$, но при этом пять из 62 приведенных в табл. 2 значений превышают 0,52, т.е. не соответствуют указанному интервалу по критерию 3σ.

Вторым возможным критерием выявления групп *t*-Bu можно считать анализ результатов идентификации неизвестных аналитов, полученных за счет обращения к базам масс-спектров (библиотечный поиск). На этом принципе основаны алгоритмы выявления крупных структурных фрагментов молекул, разрабатывавшиеся в НИЦ МС СО АН СССР в 1980-е гг. [30—33]

и позже воспроизведенные в базе данных NIST [34]. Оценка эффективности выявления групп *t*-Bu в рамках такого подхода в общем виде представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку перечни альтернативных ответов сильно зависят от вида конкретных масс-спектров.

В дополнение к перечисленным следует указать еще одну возможность оценки суммарной разветвленности молекул аналитов, которая, в том числе, может быть обусловлена и присутствием *трет*-бутильных групп.

Гомологические ИУ как критерий выявления *трет*-бутильных групп. Способ решения рассматриваемой задачи, основанный на использовании гомологических инкрементов аддитивных свойств, представляет собой еще один пример совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических параметров. Если в масс-спектрах регистрируются сигналы молекулярных ионов, то их массовые числа могут быть представлены в четырнадцатиричной системе счисления в виде $m/z \equiv y(\text{mod}14)$ или, эквивалентно, $m/z = 14x + y$. Суммирование интенсивностей всех сигналов масс-спектров с одинаковыми значениями y приводит к так называемым спектрам ионных серий [5]. Значения x можно сопоставлять со значениями других аддитивных свойств, в том числе индексов удерживания, в виде соответствующих гомологических инкрементов i_{RI} :

$$i_{RI} = RI - x\Delta RI(\text{CH}_2), \quad (1)$$

где $\Delta RI(\text{CH}_2)$ по определению равно 100.

Первоначально параметры i_{RI} предполагалось использовать на стадии групповой идентификации органических соединений [5], аналогично ранее рекомендованным разностям $M - MRI$, где MRI — так называемые молекулярные ИУ [24]. Однако и те, и другие оказались малоинформативными при решении подобных задач, поскольку их значения для изомеров сильно зависят от числа разветвлений углеродного скелета молекул, причем вариации, обусловленные влиянием этого структурного фактора, значительно превышают различия значений i_{RI} для соединений разных классов. Тем не менее как раз по этой причине гомологические инкременты ИУ могут быть рекомендованы именно для оценки степени разветвленности углеродного скелета молекул. Кроме того, они были использованы для выявления присутствия нескольких атомов фтора в полифторированных соединениях, обладающих аномальными хроматографическими свойствами [35].

Значения i_{RI} , вычисленные по данным табл. 2 для сильно разветвленных алканов с *трет*-бутильными группами в структуре молекул, варьируют в широком диапазоне, характеризуемом средним значением и стандартным отклонением -92 ± 30 ед. инд. Для их аналогов, не содержащих групп *t*-Bu, значение i_{RI} по данным той же табл. 2 составляет -23 ± 16 . Два указанных диапазона перекрываются в пределах удвоенных стандартных отклонений; это означает, что рассматриваемый критерий также не всегда может обеспечить получение однозначных ответов. Однако, если принять в качестве признака наличия в молекуле одной группы *t*-Bu некоторую среднюю величину между этими оценками, то ее можно использовать в качестве граничного значения, а сам критерий приобретает вид неравенства: если $i_{RI} < -50$, то изоалкан может содержать *трет*-бутильную группу, если же $i_{RI} > -50$, то принимается гипотеза об отсутствии такого фрагмента структуры. Проверка этого правила по данным табл. 2 для практических целей показала его достаточную надежность: из 33 изоалканов с группами *t*-Bu оно не соблюдается только для двух. В ряду алкенов этот критерий выполняется для всех 17 перечисленных соединений. Обратное же условие отсутствия групп *t*-Bu не выполняется лишь для одного изоалкана из 27.

Граничное значение $i_{RI} = -50$ справедливо только для рядов алканов и алкенов. В общем случае оно зависит от химической природы аналитов и для других рядов должно быть оценено независимо. Например, для алкиларенов получаем следующие средние значения i_{RI} :

<i>трет</i> -Бутильная группа присутствует	<i>трет</i> -Бутильная группа отсутствует
$+66 \pm 41$	$+156 \pm 36$

В качестве граничного значения для принятия или отклонения гипотезы о наличии в алкиларенах фрагмента структуры *t*-Bu можно принять +115; если $i_{RI} < +115$, то из 19 соединений

с *трет*-бутильными группами этому критерию не удовлетворяет только одно, а при $i_{RI} > +115$ из 19 аналогов, не имеющих таких групп, ему не соответствует три.

Наличие в молекулах изоалканов двух *трет*-бутильных групп проявляется в еще больших вариациях значений i_{RI} (для известных соединений от -72 до -279), однако если ограничиться только разветвленными алканами, молекулы которых содержат такие группы в стерически не затрудненных положениях, то для них можно использовать соответствующий критерий в форме $i_{RI} < -120$.

Если в масс-спектре характеризуемого соединения сигналы молекулярных ионов зарегистрировать не удалось, то непосредственно вычислить значения i_{RI} по соотношению (1) нельзя. Однако в этом случае решение задачи все равно остается возможным, но несколько усложняется, так как предполагает сопоставление нескольких альтернативных гипотез.

Расчет и интерпретация ИУ для преобразования структуры $(CH_3)_3C \rightarrow CH_3$. Таблица 2 включает значения ИУ для соединений нескольких гомологических рядов, имеющих *трет*-бутильные группы, в сравнении с данными для их структурных аналогов, содержащих метильные группы в эквивалентных положениях углеродного скелета молекул. Объем подобной таблицы может быть существенно увеличен, что недопустимо в рамках журнальной публикации и заставляет ограничиться только некоторыми наиболее подробно охарактеризованными классами веществ. Для сокращения таблицы все значения ИУ приведены без соответствующих стандартных отклонений.

Статистическая обработка представленных в табл. 2 значений ΔRI свидетельствует о необходимости их более детальной структурной дифференциации, прежде всего, в зависимости от наличия дополнительных разветвлений углеродного скелета молекул в α -положении к *трет*-бутильной группе. Такая зависимость отражает существенное влияние стерических факторов на внутримолекулярные колебательные и вращательные процессы. Эти эффекты проявляются как в температурах кипения стерически напряженных соединений, так и в изменяющихся симбатно с ними газохроматографических ИУ. Их учет возможен с помощью компьютерного моделирования таких внутримолекулярных процессов с использованием методов молекулярной динамики [36—38]. В рамках же рассматриваемой задачи при *a priori* неизвестной структуре молекул аналитов, влияние внутримолекулярных стерических факторов приводит к необходимости рассмотрения на стадии интерпретации данных нескольких альтернативных гипотез.

Структурные особенности соединений, содержащих <i>трет</i> -бутильные группы	Среднее значение $-\Delta RI \pm$ стандартное отклонение (число объектов)
Алканы, алкены и алкины, не имеющие разветвлений углеродного скелета в α -положениях к группе $(CH_3)_3C$	213 ± 13 (44)
Алканы и алкены, имеющие одно разветвление углеродного скелета в α -положениях к группе $(CH_3)_3C$ (в том числе циклоалканы)	252 ± 11 (16)
Алканы с двумя разветвлениями углеродного скелета в α -положениях к группе $(CH_3)_3C$	314 ± 6 (4)
Арены (исключая <i>орто</i> -замещенные)	202 ± 10 (20)
Алканоны и алканали	218 ± 12 (10)
Соединения с фрагментами структуры $(CH_3)_3-X$ [X — гетероатом (O, S)]	186 ± 13 (19)
Арилалканоаты	169 ± 10 (11)

Как следует из полученных оценок, наибольшее влияние на значения ΔRI оказывает именно наличие дополнительных заместителей в α -положении к варьируемому структурному фрагменту. Значением инкремента $-\Delta RI = 213 \pm 13$ характеризуются все алканы вида $RCH_2-C(CH_3)_3$, алкены $RR'C=CH-C(CH_3)_3$ и алкины $R-C\equiv C-C(CH_3)_3$. У алканов $RR'CH-C(CH_3)_3$ и циклоалканов величина $-\Delta RI$ увеличивается до 252 ± 11 . При этом интересно отметить, что для аренов

$\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ значение инкремента ближе не к циклоалканам, а к первой из перечисленных групп алканов (-202 ± 10). Это может быть связано с проявлением эффекта $\sigma-\pi$ -гиперконъюгации, приводящего к некоторому увеличению ИУ метиларенов по сравнению с их аддитивными оценками. Наличие двух заместителей в α -положении закономерно увеличивает значение $-\Delta\text{RI}$ до 314 ± 6 . Отсутствие атомов водорода в α -положении к группе $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в простых эфирах, сульфидах и дисульфидах еще более уменьшает величину $-\Delta\text{RI}$ до 186 ± 13 . И, наконец, наиболее необычными хроматографическими параметрами обладают алкилалканоаты, у которых значение $-\Delta\text{RI}$ статистически значимо отличается от всех остальных (169 ± 10). При этом положение *трет*-бутильного фрагмента структуры (в "карбоксильной" или "спиртовой" частях молекул сложных эфиров) оказывается несущественным.

Тот факт, что соединения разных рядов характеризуются различными значениями ΔRI , не препятствует применению рассматриваемого подхода, так как отнесение к соответствующему ряду может быть проведено по спектрам ионных серий [5]. Зависимость же этих величин от числа разветвлений углеродного скелета молекул в α -положении к группе *t*-Bu приводит к необходимости сопоставления нескольких альтернативных гипотез при интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных. Однако, как показывает рассмотрение различных примеров применения этого подхода (часть из них обсуждается ниже), необходимость сравнения нескольких альтернативных вариантов не является существенным ограничением в сравнении с преимуществами такого подхода. Гипотетическая трансформация структуры $(\text{CH}_3)_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_3$ фактически превращает исходные соединения в их аналоги с меньшим на 3 числом атомов углерода в молекуле по сравнению с исходными аналитами. Это означает необходимость выбора из существенно меньшего числа изомеров на стадии интерпретации данных. Например, при установлении строения углеводорода $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (355 структурных изомеров) предлагаемый подход позволяет использовать данные для углеводородов C_9H_{20} , имеющих "только" 35 изомеров, что также немало, но, тем не менее, в 10 раз меньше, чем для исходного объекта. В случае же алкилпроизводных $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{X}$ (507 структурных изомеров), то для их аналогов $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{X}$ сокращение числа изомеров еще больше (39), т.е. в 13 раз. Именно эта структурная особенность органических соединений и обуславливает эффективность применения предлагаемого подхода.

С учетом изложенного, общую схему интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных для соединений с разветвленным углеродным скелетом, предположительно содержащих *трет*-бутильные группы, можно представить следующим образом:

Исходная информация включает стандартные масс-спектры (ионизация электронным ударом) и ИУ, определенные на колонках со стандартными неполярными неподвижными фазами.

1. Уточнение гомологического ряда неизвестного соединения (возможно использование спектров ионных серий);
2. Оценка молекулярных масс аналитов в тех случаях, когда сигналы молекулярных ионов не зарегистрированы в масс-спектрах (возможно несколько альтернативных вариантов; для соединений с группами $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ вероятно присутствие слабых сигналов ионов $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$);
3. Расчет гомологических инкрементов индексов удерживания. Если их значения меньше предварительно вычисленных граничных значений этого параметра для соответствующих рядов, то может быть принята гипотеза о возможном наличии в молекулах *трет*-бутильных групп;
4. Дополнение критерия (п. 3) масс-спектрометрическими признаками возможного присутствия групп $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в структуре молекул;
5. Оценка индексов удерживания структурных аналогов идентифицируемых соединений по экспериментальным значениям их ИУ и инкрементам ΔRI гипотетической трансформации структуры $(\text{CH}_3)_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_3$ (возможно несколько альтернативных вариантов);
6. Идентификация структурных аналогов по значениям ИУ, проверка альтернативных гипотез, использованных для выбора значений ΔRI и исключение логически противоречивых из них.

Заключительный этап интерпретации данных требует дополнительных комментариев. Если данные для структурного аналога были получены с использованием значения инкремента $\Delta RI = -213 \pm 13$ (т.е. для соединений, не имеющих разветвлений углеродного скелета в α -положениях к фрагменту *t*-Bu), а полученное в результате значение ИУ соответствует, например, только изобутану $(CH_3)_3CH$ (все метильные группы находятся в α -положениях к третичному атому углерода), то такая гипотеза должна быть отклонена как логически противоречивая. Если же было использовано значение инкремента $\Delta RI = -314 \pm 6$, то в структурах полученных аналогов обязательно должны присутствовать фрагменты структуры $-C(CH_3)_3$, $-CR(CH_3)_2$ или $-CR_2CH_3$. Эта особенность рассматриваемого алгоритма означает, что на последнем этапе интерпретации данных бóльшая часть принятых ранее альтернативных гипотез может быть исключена. Естественно, что, как и в любом другом способе идентификации органических соединений, сохраняется возможность получения неоднозначных ответов.

Применение рассматриваемого способа может быть проиллюстрировано многочисленными примерами, число которых целесообразно ограничить двумя. Первый (простейший) из них отражает общую схему интерпретации данных разными способами.

Пример 1. Соединение с индексом удерживания 1054 ± 4 на стандартной неполярной фазе OV-101 имеет следующий масс-спектр ($m/z(I_{отн}, \%)$): 148(12), 133(10), 93(8), 92(100), 91(56), 65(11), 57(99), 41(25), 39(7), 29(13).

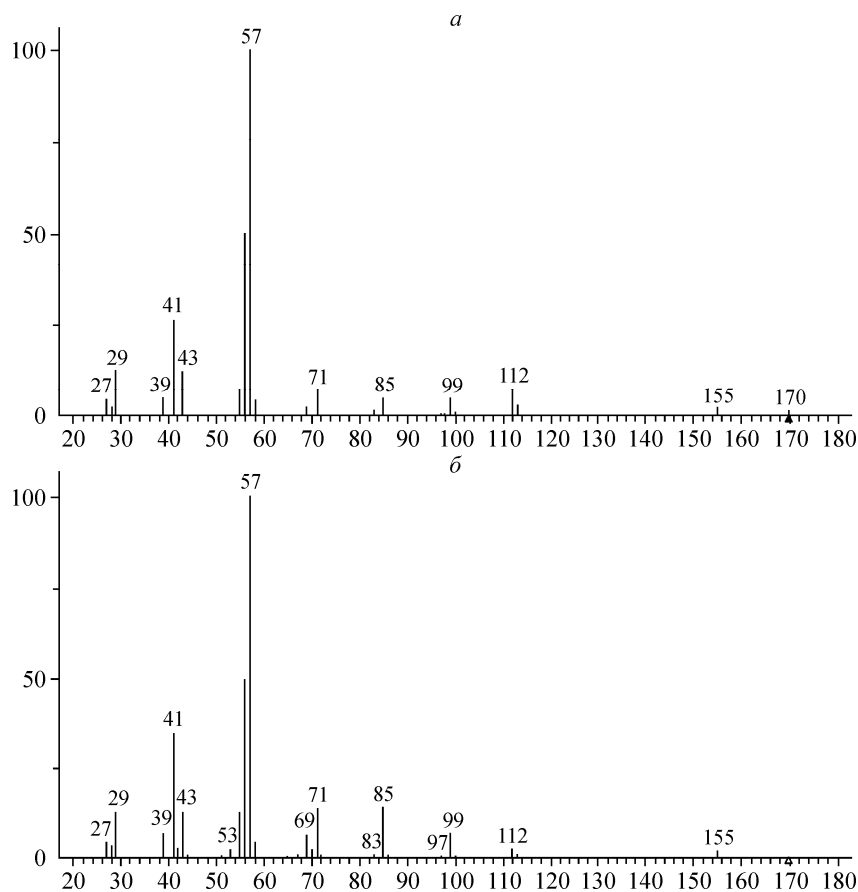
По спектру ионных серий это соединение может быть отнесено к гомологическому ряду алкиларенов. Признаками присутствия в молекуле *трет*-бутильной группы являются отношение интенсивностей сигналов с m/z 57 и 41 (4,0) и значение гомологического инкремента индекса удерживания ($i_{RI} = 1054 - 10 \times 10 = 54 < 115$). Кроме того, в спектре легко выявляются признаки бензильного фрагмента (m/z 91 и 65) [26]. Для установления структуры алкиларена $C_{11}H_{16}$ можно использовать гипотетическую трансформацию структуры $(CH_3)_3C \rightarrow CH_3$ ($\Delta RI = -213 \pm 13$), что приводит к алкиларену C_8H_{10} с ИУ 841 ± 14 . Из всех изомеров такое значение ИУ соответствует только этилбензолу (справочное значение 854 ± 9). Таким образом, исходное соединение имеет структуру (2,2-диметилпропил)бензола (неопентилбензол).

Иной способ решения задачи основан на использовании ранее охарактеризованного преобразования структуры $C_6H_5CH_2 \rightarrow CH_3$ ($\Delta RI = -643 \pm 13$) [27]. В результате получаем изоалкан C_5H_{12} с ИУ 411 ± 14 , которое соответствует ИУ только одного изомерного пентана — 2,2-диметилпропана (412 ± 12). "Восстановление" структурного фрагмента $C_6H_5CH_2$ в результате замены одной из метильных групп в такой молекуле также приводит к неопентилбензолу.

Второй значительно более сложный случай применения предлагаемого алгоритма интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных относится к рассмотренному во введении настоящей статьи примеру неоднозначной и явно ошибочной идентификации одного из изомерных углеводов $C_{12}H_{26}$.

Пример 2 (см. введение и табл. 1). Структура 2,2,4,6,6-пентаметилгептана была приписана четырем различным соединениям с ИУ 943 (I), 992 ± 5 (II), 1032 (III) и 1068 (IV). Необходимо установить, какой из этих вариантов является правильным и какова структура трех остальных ошибочно идентифицированных соединений. При этом в соответствии с современной практикой представления хромато-масс-спектрометрических данных масс-спектры компонентов не приведены ни в одной из 12 оригинальных публикаций, перечисленных в табл. 1. Автор настоящей работы принимает участие в создании хроматографического фрагмента базы данных NIST [19] и может отметить, что подобные проблемы, связанные с выявлением ошибочных литературных данных и их возможным исправлением, встречаются достаточно часто.

1. Основываясь на факте опознания всех четырех соединений как одного и того же изоалкана $C_{12}H_{26}$, можно вполне обоснованно предположить, что их масс-спектры достаточно близки между собой и согласуются с масс-спектром 2,2,4,6,6-пентаметилгептана (он известен и содержится в базе [19]). Следовательно, во всех случаях выполняются масс-спектрометрические признаки присутствия в молекулах *трет*-бутильных групп (см. рисунок).



Масс-спектры 2,2,4,6,6-пентаметилгептана (а) и 2,2,7,7-тетраметилоктана (б) для иллюстрации их практически полного совпадения (с разрешения С.Е. Стейна, директора базы [19])

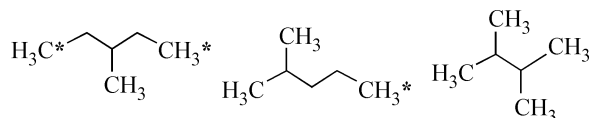
2. Если судить по известным масс-спектрам разветвленных алканов $C_{12}H_{26}$, то даже при отсутствии сигналов молекулярных ионов в них регистрируются сигналы ионов с m/z 155. Таким образом, можно высказать предположение, что молекулярные массы всех четырех рассматриваемых соединений не должны быть менее 170.

3. Если принять гипотезу о том, что $M = 170$, то значения гомологических инкрементов ИУ соединений I—IV составляют -267 (I), -208 (II), -168 (III) и -132 (IV). Все значения соответствуют критерию $i_{RI} < -120$, что подтверждает наличие двух *трет*-бутильных групп в структуре молекул. Однако первое из них (-267) имеет слишком большую отрицательную величину и представляется маловероятным. Следовательно, уже на этой стадии можно усомниться в корректности присваивания соединению I значения молекулярной массы 170.

4. Гипотетическая трансформация структуры $(CH_3)_3C \rightarrow CH_3$ характеризуется тремя различными значениями инкремента ΔRI в зависимости от числа разветвлений углеродного скелета молекул в α -положении к *трет*-бутильной группе. В результате для каждого из рассматриваемых углеводородов необходима проверка как минимум трех альтернативных гипотез. Если же учесть, что групп $C(CH_3)_3$ в рассматриваемых соединениях, по-видимому, две, то число бинарных комбинаций трех значений ΔRI приводит уже к шести вариантам интерпретации данных.

А. Рассмотрение данных целесообразно начать с соединения II, охарактеризованного наибольшим количеством значений ИУ в диапазоне 992 ± 5 . Двукратное вычитание инкремента (213 ± 13) из этого значения дает величину 566 ± 19 , которая соответствует справочным данным для 2-метилпентана (570 ± 1), 3-метилпентана (584 ± 2) и 2,3-диметилпентана (568 ± 3). Все перечисленные соединения являются изомерами C_6H_{14} , что подтверждает молекулярную формулу исходного соединения $C_{12}H_{26}$. Двукратное вычитание инкремента (213 ± 13) коррект-

но, если в структурах предполагаемых аналогов присутствуют две метильные группы, локализованные в положениях, не имеющих разветвлений при соседних с ними атомах углерода. Несложно заметить, что этому условию удовлетворяет только одна из предполагаемых структур аналогов, а именно 3-метилпентан:



Символом * отмечены метильные группы, не имеющие заместителей при соседних с ними атомах углерода.

Следовательно, только в этом случае использование значения инкремента $\Delta RI = -213 \pm 13$ корректно, а исходным соединением, соответствующим обратной двукратной замене $CH_3 \rightarrow C(CH_3)_3$, оказывается именно 2,2,4,6,6-пентаметилгептан. Следовательно, все остальные значения ИУ, отличные от 992 ± 5 , принадлежат другим соединениям.

Если в ходе оценки ИУ структурных аналогов II хотя бы одно из значений ΔRI заменить величиной (-252 ± 13) , то получаем:

$$(992 \pm 5) - (213 \pm 13) - (252 \pm 11) = (527 \pm 18).$$

Из изомерных углеводородов C_6H_{14} этой оценке соответствует только 2,2-диметилбутан (537 ± 3), в молекуле которого одна метильная группа не имеет заместителей у соседнего атома углерода, тогда как у второй их два. При такой структуре аналога комбинацию указанных двух значений инкремента использовать нельзя. К таким же противоречиям приводит использование сочетаний любых других значений ΔRI . Следовательно, структура исходного изомера $C_{12}H_{26}$ (II) установлена *однозначно*.

Б. Углеводород с ИУ 943 (I). Двукратное вычитание инкремента $\Delta RI = -213 \pm 13$ дает значение 517 ± 19 , которое не соответствует ни одному из изомерных углеводородов C_6H_{14} , но, вместо этого, согласуется с ИУ *n*-пентана (500 по определению). В таком случае исходное соединение представляет собой 2,2,6,6-тетраметилгептан, т.е. углеводород не $C_{12}H_{26}$, а $C_{11}H_{24}$, что вполне соответствует сомнениям в правильности определения его молекулярной массы исходя из чрезмерно большого отрицательного значения гомологического инкремента ИУ (см. выше). Однако в данном случае существует и другой вариант интерпретации данных, основанный на следующей оценке ИУ:

$$(943) - (213 \pm 13) - (252 \pm 11) = (478 \pm 17).$$

Полученное значение соответствует ИУ 2-метилбутана (474 ± 2), что приводит к иной структуре исходного разветвленного углеводорода $C_{11}H_{24}$, а именно 2,2,3,5,5-пентаметилгексану. Таким образом, если изоалкан с ИУ 943 содержит две *трет*-бутильные группы, то он может быть только 2,2,6,6-тетраметилгептаном или 2,2,3,5,5-пентаметилгексаном. В обоих случаях его отнесение к изоалканам $C_{12}H_{26}$ невозможно (исправлена ошибка идентификации, допущенная в оригинальной работе [18]). Иные комбинации значений ΔRI приводят к получению логически противоречивых вариантов интерпретации данных.

В. Углеводород с ИУ 1032 (III). Двукратное вычитание инкремента $\Delta RI = -213 \pm 13$ дает значение ИУ 606 ± 19 , что соответствует ИУ *n*-гексана (600 по определению). В таком случае структура исходного углеводорода представляет собой 2,2,7,7-тетраметилоктан. Экспериментально определение ИУ этого углеводорода на капиллярной колонке со стандартной неполярной неподвижной фазой OV-101 дает значение 1036 ± 2 и подтверждает правильность сделанных выводов.

В данном случае, как и в предыдущем, существует иной вариант интерпретации данных в соответствии со схемой:

$$(1032) - (213 \pm 13) - (252 \pm 11) = (567 \pm 17).$$

Значение 567 ± 17 соответствует ИУ 2-метилпентана (570 ± 2), а это означает, что исходный углеводород может иметь структуру 2,2,3,6,6-пентаметилгептана. Другие варианты интерпретации данных исключены. Таким образом, и это значение ИУ согласуется с двумя альтернативными вариантами структуры молекул.

Г. Углеводород с ИУ 1068 ± 2 (IV). Гипотеза о наличии в молекуле двух *трет*-бутильных групп, локализованных в положениях, не имеющих разветвлений у соседних с ними атомах углерода, оказывается некорректной, поскольку

$$(1068 \pm 2) - 2 \times (213 \pm 13) = (642 \pm 18),$$

а углеводородов C_6H_{14} с таким значением ИУ не существует. Однако структурный аналог с таким значением ИУ можно найти среди изомерных гептанов, а именно 3,3-диметилпентан. Это предположение позволяет предложить для исходного соединения структуру 2,2,4,4,6,6-гексаметилгептана (изомер $C_{13}H_{28}$ с молекулярной массой 184). Однако, как и в предыдущих случаях, целесообразно рассмотреть остальные варианты интерпретации исходного значения ИУ, а именно:

$$(1068 \pm 2) - (213 \pm 13) - (252 \pm 11) = (603 \pm 17),$$

$$(1068 \pm 2) - (213 \pm 13) - (314 \pm 6) = (541 \pm 14),$$

$$(1068 \pm 2) - (252 \pm 11) - (252 \pm 11) = (564 \pm 16).$$

Первое значение ИУ соответствует только *n*-гексану, в котором обе метильные группы не имеют заместителей при соседних атомах углерода, вследствие чего данная гипотеза отклоняется. Вторая из полученных оценок согласуется с ИУ 2,2-диметилбутана (537 ± 2), что приводит к структуре 2,2,3,3,5,5-гексаметилгексана. И, наконец, третье значение согласуется со структурой и индексом удерживания 2,3-диметилбутана (568 ± 3), что позволяет приписать исходному углеводороду кроме двух предыдущих еще и структуру 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексана. Таким образом, в последнем случае перечень вероятных ответов содержит три варианта.

Резюмируя результаты интерпретации всех значений ИУ, получаем:

ИУ углеводорода, опознанного как 2,2,4,6,6-пентаметилгексан (см. табл. 1)	Структуры углеводородов, которые согласуются с указанными значениями ИУ в соответствии с предлагаемым алгоритмом
943	2,2,6,6-Тетраметилгептан ($C_{11}H_{24}$) 2,2,3,5,5-Пентаметилгексан ($C_{11}H_{24}$)
992 ± 5	2,2,4,6,6-Пентаметилгептан (однозначно)
1032	2,2,7,7-Тетраметилоктан ($C_{12}H_{26}$) 2,2,3,6,6-Пентаметилгептан ($C_{12}H_{26}$)
1068 ± 2	2,2,4,4,6,6-Гексаметилгептан ($C_{13}H_{28}$) 2,2,3,3,5,5-Гексаметилгексан ($C_{12}H_{26}$) 2,2,3,4,5,5-Гексаметилгексан ($C_{12}H_{26}$)

Все перечисленные результаты фактически получены только за счет детального рассмотрения хроматографических параметров. Таким образом, применение рассматриваемого алгоритма совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных позволяет не только однозначно выбрать правильное значение ИУ из четырех альтернативных, но и проинтерпретировать все остальные в условиях не только ограниченной исходной информации, но и при полном отсутствии справочных данных.

Уточнение результатов идентификации изомеров $C_{12}H_{26}$ позволяет пересмотреть вывод о том, что в состав эфирных масел различных растений входит один и тот же углеводород — 2,2,4,6,6-пентаметилгептан (см. введение и табл. 1). Следует утверждать, что в них обнаруживаются разные углеводороды с сильно разветвленным углеродным скелетом.

Уникальные возможности установления структуры аналитов с использованием рассмотренного алгоритма позволяют утверждать, что его дальнейшее совершенствование и распро-

странение на другие выявляемые по масс-спектрам фрагменты структуры органических соединений, безусловно, целесообразны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-03-00980.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McMaster M.* GC/MS. A Practical User's Guide. – N. Y.: Wiley, 1998.
2. *Dass C.* Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. – N. Y.: Wiley-Intersci., 2007.
3. *De Hoffmann E., Stroobant V.* Mass Spectrometry. 3rd Edn. – N. Y.: Wiley, 2007.
4. *Watson J.T.* Introduction to Mass Spectrometry. Instrumentation, Application, and Strategies for Data Interpretation. 4th Edn. – N. Y.: Wiley, 2007.
5. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. – Л.: Химия, 1986.
6. *Zenkevich I.G., Moeder M., Koeller G., Schrader S.* // J. Chromatogr. A. – 2004. – **1025**. – P. 227 – 236.
7. *Louis R.* // Erdoel Kohle Erdgas Petrochem. – 1971. – **24**, N 2. – P. 88 – 94.
8. *Riedo F., Fritz D., Tarjan G., Kovats E.* // J. Chromatogr. – 1976. – **126**. – P. 63 – 83.
9. *Hayes P.C., Pitzer E.W.* // Ibid. – 1982. – **253**. – P. 179 – 198.
10. *Hayes P.C., Pitzer E.W.* // J. High Resolut. Chrom. Chrom. Commun. – 1985. – **8**. – P. 230 – 242.
11. *Dutoit J.* // J. Chromatogr. – 1991. – **555**. – P. 191 – 204.
12. *White C.M., Hackett J., Anderson P.R. et al.* // J. High Resolut. Chrom. Chrom. Commun. – 1992. – **15**. – P. 105 – 120.
13. *Ramarathnam N., Rubin L.J., Diosady L.L.* // J. Agr. Food Chem. – 1993. – **41**, N 6. – P. 939 – 945.
14. *Buchbauer G., Nikiforov A., Remberg B.* // Planta Med. – 1994. – **60**, N 2. – P. 181 – 183.
15. *Tirillini B., Verdelli G., Paolocci F. et al.* // Phytochem. – 2000. – **55**. – P. 983 – 985.
16. *Larrayoz P., Addis M., Gauch R., Bosset J.O.* // Int. Dairy J. – 2001. – **11**. – P. 911 – 926.
17. *Xu X., Van Stee L.L.R., Williams J. et al.* // Atmos. Chem. Phys. – 2003. – **3**. – P. 665 – 682.
18. *Povolo M., Contarini G., Mele M., Secchiari P.* // J. Dairy Sci. – 2007. – **90**. – P. 556 – 569.
19. NIST Standard Reference Database, N 69, June 2005. National Institute of Standards & Technol., Gaithersburg, MD, 20899. (<http://webbook.nist.gov>).
20. *Adams R.P.* Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography – Quadruple Mass Spectrometry / Carol Stream, Ill.: Allured Publ. Corp., 2001.
21. *Pfleger K., Maurer A.W.* Mass spectral and Gas Chromatographic Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites. 4th Edn. – N. Y.: Wiley, 2007.
22. *Babushok V.I., Linstrom P.J., Reed J.J. et al.* // J. Chromatogr. A. – 2007. – **1157**. – P. 414 – 421.
23. *Smith D.H., Achenbach M., Yeager W.I. et al.* // Anal. Chem. – 1977. – **49**. – P. 1623 – 1632.
24. *Piringer O., Jalobeanu M., Stanescu U.* // J. Chromatogr. – 1976. – **119**. – P. 423 – 444.
25. *Hamming M.C., Foster N.G.* Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. – N.Y.: Acad. Press, 1979.
26. *Зенкевич И.Г., Чупалов А.А.* // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 5. – С. 656 – 666.
27. *Zenkevich I.G.* // Chemometr. Intel. Lab. Systems. – 2004. – **72**. – P. 233 – 240.
28. *Зенкевич И.Г.* // Масс-спектрометрия. – 2004. – **1**, № 1. – С. 45 – 52.
29. *Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Радиков А.С.* // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, № 2. – С. 135 – 145.
30. *Lebedev K.S., Tormyshev V.M., Derendyaev B.G., Koptuyug V.A.* // Anal. Chim. Acta. – 1981. – **133**. – P. 517 – 525.
31. *Лебедев К.С., Дерендяев Б.Г., Пиоттук-Пелецкий В.Н., Коптюг В.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – № 2, вып. 1. – С. 105 – 114.
32. *Кирианский С.П., Лебедев К.С., Дерендяев Б.Г.* // Там же. – 1984. – № 2, вып. 1. – С. 97 – 102.
33. *Лебедев К.С., Кирианский С.П., Нехорошев С.А., Дерендяев Б.Г.* // Журн. аналит. химии. – 1987. – **42**, № 7. – С. 1320 – 1329.
34. *Stein S.E.* // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. – 1995. – **6**. – P. 644 – 649.
35. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н.* // Масс-спектрометрия. – 2006. – **3**, № 2. – С. 131 – 140.
36. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. – 1998. – **34**, № 10. – С. 1463 – 1470.
37. *Зенкевич И.Г.* // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, № 10. – С. 1091 – 1097.
38. *Зенкевич И.Г., Костииков Р.Р.* // Журн. орган. химии. – 2003. – **39**, № 8. – С. 1127 – 1133.