

## Хроматомасс-спектрометрическая характеристика диэтилкеталей алифатических карбонильных соединений

**\*И.Г. Зенкевич, В.М. Лукина**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
Российская Федерация, 198504, С.-Петербург, Университетский просп., 26*

*\*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10 июля 2019 г., после исправления – 07 августа 2019 г.

Несколько (10) гомологов диэтилкеталей алифатических карбонильных соединений синтезированы из соответствующих карбонильных соединений и ортоэтилформиата в присутствии каталитических количеств серной кислоты или гидросульфата магния на силикагеле. Все продукты охарактеризованы масс-спектрами с ионизацией электронами и газохроматографическими индексами удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах. Из характеристик гомологических рядов определены разности индексов продуктов и исходных субстратов, составляющие для диэтилкеталей и этил-(1-алкениловых) эфиров  $266 \pm 26$  и  $99 \pm 20$  ед. индекса, соответственно. Такие параметры позволяют предсказывать положение пиков ранее не охарактеризованных соединений этих рядов по индексам удерживания исходных карбонильных соединений. Другой характеристикой гомологов, объединяющей их масс-спектрометрические и хроматографические параметры, являются гомологические инкременты индексов удерживания:  $i_{RI} = RI - 100x$ , где  $x = \text{int}(M/14)$ ,  $\text{int}$  – функция, обозначающая целую часть частного от деления молекулярного массового числа на 14, эквивалентная записи  $M = 14x + y$ ,  $y$  – номер гомологической группы соединения,  $y_M \equiv M(\text{mod}14)$ . Такие инкременты позволяют по хроматографическим данным оценивать молекулярные массы аналитов, не дающих в масс-спектрах надежно регистрируемых сигналов молекулярных ионов, а также контролировать результаты идентификации с целью предотвращения ошибок.

**Ключевые слова:** Диэтилкетали алифатических кетонов, этил-(1-алкениловые) эфиры, газовая хроматография, масс-спектрометрия, разности индексов удерживания диэтилкеталей и соответствующих кетонов, гомологические инкременты индексов удерживания.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 410-424

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.009

## Chromato-mass spectrometric characterization of diethyl ketals of aliphatic carbonyl compounds

**\*Igor G. Zenkevich, Valentina M. Lukina**

*St. Petersburg State University, Institute for Chemistry,  
Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Submitted 10 July 2019, received in revised form 07 August 2019

Some homologues of diethyl ketals of aliphatic carbonyl compounds were synthesized from the corresponding carbonyl compounds and ethyl orthoformate with the presence of catalytic amounts of sulfuric acid or magnesium hydrosulfate on the silica gel. All products were characterized with mass spectra (electron ionization) and GC retention indices (RI) on the standard non-polar polydimethyl siloxane stationary phases. As the parameters attributed not to the individual compounds, but to the homologous series, the retention indices differences between products and initial substrates were determined; they were  $266 \pm 26$  and  $99 \pm 20$  index units for diethyl ketals and ethyl (1-alkenyl) ethers respectively. These parameters allow predicting the positions of the chromatographic peaks of previously non-characterized compounds of these series using the RI values for the initial carbonyl compounds. Another variable for the homologues that unites the mass spectrometric and chromatographic parameters were the homologous increments of the retention

indices:  $i_{RI} = RI - 100x$ , where  $x = \text{int}(M/14)$ , and the function "int" means the integer part of the quotient from the division of the molecular mass number by 14, which is equivalent to  $M = 14x + y$ , where  $y$  is the number of homologous group of the compound,  $y_M \equiv M(\text{mod}14)$ . Such increments allow evaluating the molecular masses (for the compounds with low intensities of peaks of molecular ions) using chromatographic retention parameters, as well as controlling the identification results in order to prevent errors.

These division **Keywords**: Diethyl ketals of aliphatic ketones, ethyl-(1-alkenyl) ethers, gas chromatography, mass spectrometry, retention indices differences for diethyl ketals and corresponding ketones, homologous increments of retention indices.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин эффективности современной хромато-масс-спектрометрии как метода идентификации компонентов сложных смесей является наличие подробного и хорошо систематизированного информационного обеспечения. Например, база данных NIST (версия 2017 г.) [1] содержит масс-спектры ионизации электронами (ИЭ) 267376 соединений и газохроматографические индексы удерживания (RI) 99400 соединений на стандартных неполярных и полярных неподвижных фазах.

Дополнительную ценность такие базы представляют как источник информации как о не представленных в них отдельных соединениях, так и их об их совокупностях (гомологических рядах, совокупностях конгенеров, подгруппах изомеров и др.). Во многих случаях небезынтересным оказывается выявление причин отсутствия данных, основными из которых можно полагать следующие [2]:

- 1) Неочевидное практическое применение соединений, отсутствие сведений об их биологической активности, токсичности и т. д.;
- 2) Отсутствие в природных объектах;
- 3) Невозможность непосредственного хроматографического разделения [требуется получение производных (дериватизация)];
- 4) Нестабильность и/или высокая реакционная способность;
- 5) Сложности или неоднозначности синтеза;

6) Ошибочная идентификация, чаще всего обусловленная недостатком информационного обеспечения (т.н. ошибки II-го рода);

7) Большое число изомеров у высших гомологов.

Характеристика таких соединений параметрами, обеспечивающими их надежную хроматомасс-спектрометрическую идентификацию, представляется актуальной задачей. Анализ содержания базы [2] позволил выявить достаточно простые соединения, к моменту их рассмотрения практически не охарактеризованные ни масс-спектрами, ни хроматографическими индексами удерживания (RI), в том числе моноалкиловые эфиры дикарбоновых кислот [3], ди- и триалкилфосфиты [4, 5] и другие производные фосфорной кислоты [1]. Из других «проблемных» рядов интерес представляют такие производные карбонильных соединений (альдегидов RCHO и кетонов RR'CO) как ацетали  $[RCH(OR'')_2]$  и кетали  $[RR'C(OR'')_2]$ , из которых в синтетической и аналитической практике чаще всего встречаются диэтилацетали и -кетали ( $R'' = C_2H_5$ ). Ацетали алифатических альдегидов обнаружены в эфирных маслах многих растений и относятся к компонентам, определяющим запах многих фруктов, пищевых продуктов, алкогольных напитков и др. О частоте обнаружения диэтилацеталей в природных объектах можно судить по данным табл. 1, в которой приведены 36 ссылок только на работы, опубликованные после 1990 г.

**Таблица 1**

Обнаружение диэтилацеталей алифатических карбонильных соединений  $RCH(OC_2H_5)_2$  в различных объектах (ссылки)

**Table 1**

Revealing the diethyl acetals of aliphatic carbonyl compounds  $RCH(OC_2H_5)_2$  in various objects (references)

R в $RCH(OC_2H_5)_2$	Пищевые продукты	Алкогольные напитки	Овощи, фрукты, эфирные масла, ароматизаторы и др.
H		[29]	[13]
CH <sub>3</sub>	[7-10, 14, 20, 26]	[12, 16, 18, 19, 21, 24, 25, 29-31, 41]	[6, 13, 15, 17, 22, 23, 27, 28]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[32]	[18, 19, 29]	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		[29, 34]	[33, 35]
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		[20, 21, 24, 29]	[27]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		[29, 30, 34, 36]	
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[37]	[18, 20, 21, 24, 29, 30, 34, 36, 38]	[35, 39]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		[18, 21, 29, 30, 36, 38]	[39]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		[29]	

Таблица 2

Индексы удерживания охарактеризованных диэтилацеталей альдегидов на стандартных неполярных фазах [1]

Table 2

Retention indices of diethyl acetals of some aldehydes on standard non-polar stationary phases [1]

Исходный альдегид	RI [1]	RI диэтилацетала (N) [1]	DRI
Формальдегид	247 ± 9	646 ± 9 (5)	399
Ацетальдегид	369 ± 7	718 ± 4(17)	349
Пропаналь	479 ± 9	814 ± 2(6)	335
Бутаналь	580 ± 7	876 ± 6 (2)	296
Изобутаналь	544 ± 9	851 ± 12 (7)	307
Пентаналь	675 ± 4	998 ± 25 (2)	323
Изопентаналь	633 ± 5	950 ± 12 (7)	317
Гексаналь	776 ± 4	1086 ± 5 (8)	310
Акролеин	465 ± 3	773 ± 6(3)	308
Бензальдегид	933 ± 8	1246*	313
Среднее значение (без формальдегида), DRI ± s <sub>DRI</sub>			318 ± 16
Ацетон (для сравнения)	472 ± 12	742 ± 18	270

Примечание: \* – единичное справочное значение указано без стандартного отклонения.

При столь частом обнаружении диэтилацеталей неудивительно, что как их масс-спектры ионизации электронами [42, 43], так и газохроматографические индексы удерживания на стандартных неполярных и полярных неподвижных фазах, по крайней мере, простейших гомологов, известны и доступны в качестве справочных данных. Значения RI для простейших из них представлены в табл. 2. Кроме приведенных величин для стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фаз для них известны значения RI для стандартных полярных полиэтиленгликолевых фаз. Однако тем удивительнее, что для диэтилкеталей даже простейших кетонов ни масс-спектры, ни величины RI (за исключением простейшего диэтилкетала ацетона [2, 44]) не известны до настоящего времени.

Кетали алифатических карбонильных соединений до настоящего времени не были обнаружены в природных объектах (см. п. 2 из перечисленных выше причин отсутствия сведений в базах справочных данных). Однако существует некоторая вероятность, что одной из причин невозможности их идентификации является именно отсутствие справочных данных (п. 6 из перечисленных выше). Этот факт предопределяет необходимость хроматомасс-спектрометрической характеристики некоторого числа простейших гомологов диэтилкеталей масс-спектрами ИЭ и газохроматографическими индексами удерживания. При этом число таких гомологов может не быть чрезмерно большим<sup>1</sup>, но они должны представлять основные закономерности рассматриваемого ряда. Настоящая работа посвящена решению этой задачи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

<sup>1</sup> В работе [2] отмечено, что, например, для триалкилфосфатов, которые относят к достаточно подробно охарактеризованным рядам, известны значения RI всего шести гомологов [1].

**Взаимодействие алифатических карбонильных соединений с ортоэтилформиатом в условиях кислотного катализа.** Кетали и некоторые ацетали (для контроля) синтезировали взаимодействием 1 ммоль (от 57 до 157 мкл) карбонильных соединений («ч» или «для хроматографии») с 250 мкл (полуторакратный мольный избыток) ортоэтилформиата (Acros Organics, США, 98 %) без растворителя. После добавления каталитических количеств серной кислоты («х.ч.») (образцы для газохроматографического анализа) или 30 мг гидросульфата магния на силикагеле (образцы для хроматомасс-спектрометрического анализа) реакционные смеси перемешивали при комнатной температуре в течение пяти минут.

**Гидросульфат магния на силикагеле** готовили по модифицированной методике [45]: гидрат сульфата магния («Вектон», 2.253 г., 18.7 ммоль) в стеклянном стакане объемом 50 мл прокаливали при 200 °С до постоянной массы и при перемешивании стеклянной палочкой по каплям добавляли 1.91 г (18.7 ммоль) 96 % серной кислоты. Полученную твердую массу при периодическом перемешивании выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут. Добавляли 4.20 г силикагеля для колоночной хроматографии (фракция 0.063–0.200 мм) и перемешивали в течение 10 минут. Хранят в герметично закрывающейся таре.

**Для газохроматографического анализа** 100 мкл реакционной смеси разбавляли хлороформом («х.ч.») в 10 раз. Анализ проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и WCOT колонкой из плавленого кварца с неполярной полидиметилсилоксановой фазой ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Режим анализа: программирование температуры от 50 до 150 °С со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 180

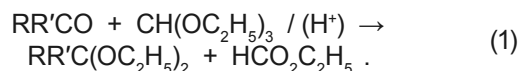
°С, температура детектора 200 °С, газ-носитель азот, объемная скорость 5.8 мл/мин (линейная скорость 45.5 см/с), деление потока 1 : 3, объем дозируемых проб 1.0 мкл. Для определения индексов удерживания в образцы добавляли смесь реперных *n*-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> с чётным числом атомов углерода в молекуле.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ** проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP-2010 SE с ИЭ с колонкой Optima1 длиной 25 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.35 мкм. Для анализа использовали 5 мкл реакционной смеси, разбавленные в 40 раз хлороформом («х.ч.»). Режим анализа: программирование температуры от 50 до 250 °С со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 180 °С, температура детектора 200 °С, газ-носитель гелий, расход 1.82 мл/мин (линейная скорость 53.6 см/с), деление потока 1 : 10, объем дозируемых проб 1.0 мкл. Температуры интерфейса и источника ионов 200 °С. Время перекрытия потока газа-носителя из хроматографической колонки в источник ионов («отсечка растворителя») 1.6 минуты. Для определения индексов удерживания в образцы добавляли смеси реперных *n*-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> с чётным числом атомов углерода в молекуле.

**Обработка результатов.** Компоненты реакционных смесей характеризовали линейными (газохроматографический анализ) и линейно-логарифмическими (хромато-масс-спектрометрический анализ) индексами удерживания с их последующим усреднением. Вычисление индексов и статистическую обработку данных проводили с использованием ПО Excel (Microsoft Office, 2010) и Origin (версия 4.2) и программы QBasic. Идентификацию известных компонентов реакционных смесей проводили сравнением их масс-спектров и индексов удерживания с данными базы NIST 2017 [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Общая характеристика реакционных смесей алифатических кетонов с ортоэтилформиатом.** Диэтилкетали карбонильных соединений (кетонов) получали их взаимодействием с ортоэтилформиатом:



Этилформиат – единственный побочный продукт этой реакции – не мешает определению целевых продуктов, так как его индекс удерживания (RI = 502 ± 7 [1]) меньше, чем у простейшего диэтилацетата формальдегида (646 ± 9, табл. 2). Ортоэтилформиат опознают по значению RI (872 ± 3), определенному предварительно на другой колонке с аналогичной неподвижной фазой (газохроматографический анализ). Во всех реакционных смесях обнаружен диэтилацеталь ацетальдегида с RI 723 ± 7 (справочное значение 716 ± 5), масс-спектр: 118(-) M, 103(25), 73(70). 45(100) и этанол (регистрируется только при газохроматографическом анализе).

Реакция (1) протекает в условиях кислого катализа. В качестве катализаторов сравнивали возможности использования различных кислот (серной, фосфорной, *p*-толуолсульфоновой, тетрафторборной) и гидросульфата магния на силикагеле. Катализ серной кислотой использован при получении образцов для газохроматографического анализа, однако они осмоляются при хранении и поэтому должны быть проанализированы в течение нескольких часов. Для хроматомасс-спектрометрического анализа использовали более стабильные образцы, полученные при катализе гидросульфатом магния на силикагеле [45]. Образование кеталей протекает в более жестких условиях, чем ацеталей, что объясняет необходимость применения различных катализаторов, например тозилата железа (III) [46].

В табл. 3 для компонентов реакционных смесей 10 алифатических кетонов с ортоэтилформиатом приведена подробная аналитическая информация:

**Таблица 3**

Газохроматографические параметры удерживания и масс-спектры ЭИ компонентов реакционных смесей алканонов с ортоэтилформиатом

**Table 3**

Gas chromatographic retention parameters and EI mass spectra of constituents of reaction mixtures of alkanones with ethyl orthoformate

Исходное карбонильное соединение (M)	$t_R$ , мин	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{\text{отн}} \geq 2\%$ )	Компонент (RI <sub>справ</sub> )
Ацетон (M = 58)	1.946	765 ± 3	132(-) M, 117(6), 89(4) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 88(4), 87(70) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 61(21) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 60(4), 59(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 58(5), 45(3), 43(20), 42(3), 41(5), 39(2).	Диэтилкеталь ацетона (742 ± 18)
2-Бутанон (M = 72)	3.063	857 ± 2	146(-) M, 131(3), 118(2), 117(31) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 103(3), 102(5), 101(75) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 100(16), 89(16) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 75(13), 74(5), 73(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 72(10), 71(9), 61(45) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 57(33), 56(5), 55(31), 54(2), 53(3), 46(4), 45(19), 44(4), 43(84), 42(6), 41(9), 39(6).	Диэтилацеталь 2-бутанона

Исходное карбонильное соединение (M)	$t_{R'}$ , мин	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{отн} \geq 2\%$ )	Компонент (RI <sub>справ</sub> )
Циклопентанон (M = 84)	1.863	764 ± 1	Идентифицирован по ИУ	Циклопентанон (764 ± 6)
	3.017	854	112(33) M, 111(8), 85(3), 84(34) [M – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 83(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 82(2), 69(3), 67(7), 66(3), 65(3), 57(4), 56(21), 55(41), 54(2), 53(4), 43(6), 42(6), 41(9), 40(2), 39(10).	1-Этоксциклопентен
	5.767	1002 ± 2	158(2) M, 130(7), 129(69) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 116(4), 115(5), 113(69) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 112(35), 111(8), 103(2), 102(3), 101(38) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 88(2), 86(5), 85(76) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 84(33), 83(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH], 82(2), 75(3), 74(10), 73(54) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 69(3), 68(3), 67(45), 66(3), 65(4), 60(4), 59(2), 58(2), 57(28), 56(24), 55(62), 54(2), 53(6), 51(2), 46(6), 45(23), 43(3), 42(9), 41(19), 40(3), 39(15).	Диэтилкеталь циклопентанона
2-Пентанон (M = 86)	2.075	783	114(29) M, 100(2), 99(26) [M – CH <sub>3</sub> ], 86(8), 85(4), 72(5), 71(100) [M – CH <sub>3</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 69(4), 67(5), 58(16), 55(8), 53(4), 45(3), 44(2), 43(61), 42(5), 41(16), 40(2), 39(9).	2-Этоксци-2-пентен, изомер № 1
	2.246	798	114(29) M, 100(2), 99(23) [M – CH <sub>3</sub> ], 86(5), 85(3), 72(4), 71(100) [M – CH <sub>3</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 69(4), 67(4), 58(13), 55(7), 53(4), 45(3), 44(2), 43(57), 42(5), 41(16), 40(2), 39(9).	2-Этоксци-2-пентен, изомер № 2
	2.279	800	114(6) M, 86(3), 85(50) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 84(12), 71(22), 70(15), 69(2), 58(2), 57(46) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 56(25), 55(13), 53(2), 44(4), 43(100), 42(14), 41(38), 40(2), 39(9).	2-Этоксци-1-пентен
	4.508	940 ± 1	160(-) M, 145(3), 118(4), 117(49) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 116(6), 115(83) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 114(17), 99(12), 90(2), 89(33) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 88(4), 87(65) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 86(20), 85(2), 72(2), 71(53), 70(2), 69(14), 67(4), 61(56) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 59(3), 58(69), 57(5), 55(10), 53(3), 46(8), 45(83), 44(4), 43(100), 42(14), 41(26), 40(4), 39(12).	Диэтилкеталь 2-пентанона
Циклогексанон (M = 98)	3.117	858 ± 1	Идентифицирован по ИУ	Циклогексанон (871 ± 7)
	5.138	970	127(6) 126(62) M, 125(9), 11(6), 99(4), 98(72) [M – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 97(65) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 94(4), 85(2), 84(3), 83(61) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 82(3), 81(8), 80(11), 79(15), 77(8), 71(7), 70(100) [M – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 69(28), 68(6), 67(20), 66(4), 65(3), 63(2), 59(2), 58(9), 57(4), 56(10), 55(75), 54(7), 53(11), 52(3), 51(5), 44(3), 43(60), 42(24), 41(61), 40(5), 39(28).	1-Этоксциклогексен
	8.092	1096 ± 2	172(7) M, 143(3), 130(9), 129(100) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 128(10), 127(91) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 126(5), 125(2), 116(5), 115(2), 102(3), 101(50) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 100(6), 99(75) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 98(6), 97(5), 89(6), 88(2), 87(4), 83(6), 82(5), 81(71), 80(2), 79(7), 77(2), 74(4), 73(73), 71(2), 70(10), 69(9), 67(4), 61(5), 60(7), 57(4), 56(4), 55(33), 54(2), 53(5), 45(8), 43(24), 42(5), 41(22), 40(4), 39(8).	Диэтилкеталь циклогексанона

Исходное карбонильное соединение (M)	$t_R$ , мин	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{отн} \geq 2\%$ )	Компонент (RI <sub>справ</sub> )
Пинаколин (M = 100)	6.254	1023 ± 2	174(0.7) M, 173(6), 159(2), 130(4), 129(56) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 121(2), 117(2), 116(31), 102(2), 101(34) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 100(2), 87(4), 86(3), 85(41), 84(7), 83(74), 82(22), 81(2), 79(2), 75(12), 74(17), 71(3), 70(2), 69(5), 68(2), 67(25), 65(5), 60(4), 59(100), 58(10), 57(54), 56(3), 55(37), 54(4), 53(5), 51(2), 47(20), 46(7), 45(19), 44(5), 43(42), 42(12), 41(43), 40(4), 39(21).	Диэтилкеталь пинаколина
2-Гептанон (M = 114)	3.179	865 ± 2	Идентифицирован по ИУ	Гептанон-2 (869 ± 4)
	4.658	948	142(11) M, 127(2), 113(2), 100(6), 99(52) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 86(12), 85(3), 72(6), 71(100) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 69(2), 58(18), 57(3), 56(3), 55(13), 53(3), 45(2), 43(44), 42(3), 41(12), 39(7).	2-Этокси-2-гептен, изомер № 1
	4.975	964	142(13) M, 113(2), 100(5), 99(51), 86(8), 72(6), 71(100), 58(13), 57(2), 56(2), 55(11), 53(3), 45(2), 43(36), 42(2), 41(8), 39(5).	2-Этокси-2-гептен, изомер № 2
	5.463	987	188(-) M, 173(3), 144(3), 143(30) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 142(9), 129(2), 117(43) [M – C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ], 116(3), 115(18), 113(4), 100(3), 99(45), 97(9), 89(17), 86(26), 85(2), 81(2), 73(2), 72(7), 71(69), 69(6), 61(37), 59(9), 58(100), 57(8), 56(4), 55(28), 53(5), 46(8), 45(28), 44(4), 43(94), 42(8), 41(18), 39(12).	2-Этокси-1-гептен
	8.971	1132 ± 2	142(8) M, 100(4), 99(30) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 87(2), 86(32), 85(2), 81(2), 72(5), 71(41), [M – C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ], 67(2), 59(5), 58(100), 57(7), 56(3), 55(12), 54(2), 53(3), 45(4), 44(2), 43(47), 42(7), 41(14), 40(2), 39(7).	Диэтилкеталь 2-гептанона
3-Гептанон (M = 114)	3.258	862 ± 2	Идентифицирован по ИУ	Гептанон-3 (866 ± 1)
	3.404	871 ± 2	Идентифицирован по ИУ	Этилортоформиат (872 ± 3)
	4.522	921	143(2), 142(16) M, 114(4), 113(48) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ], 100(2), 86(6), 85(100) [M – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ], 83(2), 72(4), 69(3), 67(5), 57(24) [M – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 56(3), 55(17), 53(3), 43(44), 42(2), 41(16), 39(6).	3-Этокси-3-гептен, изомер № 1
	4.729	941	143(3), 142(25) M, 114(4), 113(54), 100(10), 86(6), 85(100), 83(2), 72(28), 71(2), 69(4), 67(6), 58(2), 57(38), 56(6), 55(20), 54(2), 53(5), 45(2), 44(2), 43(61), 42(3), 41(21), 39(8).	3-Этокси-3-гептен, изомер № 2
	4.954	952	143(2), 142(19) M, 113(6), 101(2), 100(28) [M – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ], 85(18), 83(2), 73(5), 72(100) [M – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 71(5), 69(3), 62(5), 58(3), 57(66), 56(11), 55(17), 54(4), 53(8), 45(3), 44(2), 43(66), 42(4), 41(20), 39(8).	3-Этокси-2-гептен
	8.567	1109 ± 2	188(-) M, 160(3), 159(30), 144(10), 143(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 142(13), 132(8), 131(97) [M – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ], 116(5), 115(65) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 114(2), 113(26), 104(5), 103(86) [M – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 101(2), 100(16), 97(12), 86(3), 85(51) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 83(2), 76(3), 75(83) [M – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 74(2), 73(9), 72(51), 71(5), 69(7), 67(5), 60(2), 59(37), 58(31), 57(81), 56(10), 55(56), 54(3), 53(7), 46(5), 45(23), 33(3), 43(74), 42(6), 41(33), 40(2), 39(10).	Диэтилкеталь 3-гептанона

Исходное кар- бонильное со- единение (M)	$t_{R'}$ мин	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{отн} \geq 2\%$ )	Компонент (RI <sub>справ</sub> )
4-Гептанон (M = 114)	2.950	851 ± 2	Идентифицирован по ИУ	Гептанон-4 (855 ± 3)
	3.333	874 ± 2	Идентифицирован по ИУ	Ортоэтилформиат (872 ± 3)
	4.308	930	143(5), 142(36) <b>M</b> , 128(3), 127(32) [M – CH <sub>3</sub> ], 114(11), 113(4), 100(8), 99(100) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 87(3), 86(47), 83(3), 81(10), 79(4), 72(4), 71(69) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 70(4), 69(10), 68(2), 67(8), 65(2), 58(22), 57(50), 56(5), 55(30), 54(2), 53(6), 45(4), 44(3), 43(73), 42(7), 41(33), 40(2), 39(13).	4-Этокси-3-гептен, изомер № 1
	4.513	940	143(5), 142(72) <b>M</b> , 128(2), 127(46), 114(9), 113(3), 100(6), 99(100), 87(3), 86(75), 85(2), 83(3), 81(15), 79(2), 72(5), 71(92), 70(6), 69(8), 68(2), 67(11), 65(2), 58(22), 57(33), 56(3), 55(19), 54(2), 53(7), 45(5), 44(4), 43(100), 42(7), 41(37), 40(3), 39(12).	4-Этокси-3-гептен, изомер № 2
	8.037	1090 ± 2	188(-) <b>M</b> , 146(6), 145(76) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ], 144(7), 143(72) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 142(35) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH], 128(2), 127(30), 118(2), 117(30) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 116(4), 115(48) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 114(8), 113(3), 100(6), 99(85) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH], 97(6), 90(4), 89(98) [M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 87(3), 86(47) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 85(2), 83(2), 81(9), 79(4), 73(19), 72(3), 71(77), 70(5), 69(12), 68(2), 67(9), 65(2), 60(2), 59(11), 58(23), 57(51), 56(7), 55(66), 54(2), 53(7), 46(8), 45(30), 44(4), 43(100), 42(10), 41(43), 40(3), 39(14).	Диэтилкеталь 4-геп- танона
2-Октанон (M = 128)	5.188	968 ± 1	Идентифицирован по ИУ	Октанон-2 (971 ± 4)
	6.929	1050 ± 3	156(15) <b>M</b> , 141(2), 127(2), 114(2), 113(6), 100(6), 99(62) [M – C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ], 95(2), 87(3), 86(45), 85(3), 81(2), 72(6), 71(71), 70(2), 69(6), 68(2), 67(4), 59(6), 58(100), 57(7), 56(2), 55(11), 54(2), 53(4), 45(6), 44(2), 43(71), 42(12), 41(28), 40(3), 39(10).	2-Этокси-2-октен, изомер № 1
	7.196	1061 ± 3	113(4), 112(17) <b>M</b> , 97(9), 85(3), 84(25), 83(48), 82(12), 73(8), 72(2), 71(26), 70(66), 69(34), 68(6), 67(4), 58(4), 57(27), 56(44), 55(56), 54(4), 53(3), 46(2), 45(100), 44(9), 43(53), 42(29), 41(55), 40(3), 39(12).	Не идентифициро- ван
	7.225	1062 ± 3	156(10) <b>M</b> , 113(5), 100(6), 99(67), 86(14), 85(3), 72(6), 71(100), 70(2), 69(4), 68(2), 67(2), 58(20), 57(4), 56(3), 55(10), 53(3), 45(4), 44(2), 43(41), 42(3), 41(13), 39(6).	2-Этокси-2-октен, изомер № 2
	7.804	1085 ± 3	157(2), 156(14) <b>M</b> , 113(4), 100(5), 99(62), 86(10), 85(2), 72(6), 71(100), 69(4), 67(2), 58(13), 57(2), 55(8), 53(3), 45(2), 43(39), 42(3), 41(12), 39(6).	2-Этокси-1-октен
	11.563	1225 ± 2	202(-) <b>M</b> , 187(2), 158(3), 157(39) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 156(12), 141(2), 131(4), 129(14), 118(4), 117(63) [M – C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ], 114(2), 113(6), 111(2), 100(6), 99(70), 89(21) [M – C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 87(3), 86(35), 85(5), 83(2), 81(2), 73(2), 72(7), 71(90), 70(2), 69(30), 68(2), 67(4), 61(46), 59(8), 58(100), 57(11), 56(4), 55(22), 54(2), 53(5), 46(6), 45(27), 44(4), 43(88), 42(10), 41(27), 40(2), 39(9).	Диэтилкеталь 2-ок- танона

Исходное карбонильное соединение ( <i>M</i> )	$t_R$ , мин	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{отн} \geq 2\%$ )	Компонент (RI <sub>справ</sub> )
Ацетоуксусный эфир ( <i>M</i> = 130)	3.479	880 ± 1	130(15) <b>M</b> , 115(4), 102(13), 88(16), 87(14), 86(2), 85(29), 84(16), 73(2), 71(2), 70(4), 69(22), 61(4), 60(9), 58(4), 56(2), 45(4), 44(4), 43(100), 42(13), 41(3), 39(3).	Таутомер ацетоуксусного эфира № 1
	3.971	909 ± 1	130(7) <b>M</b> , 115(2), 102(6), 88(21), 87(4), 85(14), 84(3), 70(4), 69(4), 61(5), 60(12), 58(3), 45(4), 44(3), 43(100), 42(12), 41(2).	Таутомер ацетоуксусного эфира № 2
	8.513	1112	158(15) <b>M</b> , 143(13), 130(7), 129(3), 115(22), 114(5), 113(73) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 112(17), 102(10), 99(70), 88(8), 87(26), 86(13), 85(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – CO], 84(46), 73(2), 71(4), 70(5), 69(44), 68(9), 67(2), 61(2), 59(2), 58(18), 56(5), 55(3), 45(12), 44(4), 43(80), 42(9), 41(10), 40(6), 39(12).	Этил 3-этокси-2-бутеноат
	10.313	1178 ± 2	204(<0.1) <b>M</b> , 189(3), 161(2), 160(7), 159(80) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 158(2), 133(2), 132(3), 131(52) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 118(2), 117(39) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – CH <sub>2</sub> CO], 115(13), 113(5), 103(29), 102(2), 89(23), 88(6), 87(5), 86(6), 85(84), 84(6), 73(3), 69(3), 61(52), 60(4), 59(2), 58(16), 57(4), 56(3), 47(2), 45(12), 44(3), 43(100), 42(8), 41(5), 40(2), 39(4).	Диэтилкеталь ацетоуксусного эфира
<i>p</i> -Толуиловый альдегид ( <i>M</i> = 120) (для сравнения)	6.992	1049 ± 3	Идентифицирован по ИУ	<i>p</i> -Толуиловый альдегид (1069 ± 10)
	13.842	1311 ± 3	194(0.7) <b>M</b> , 151(11), 149(100) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O], 122(5), 121(63) [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], 120(4), 119(13), 103(3), 94(3), 93(36), 92(3), 91(25), 89(2), 78(2), 77(11), 75(5), 65(8), 63(2), 51(2), 47(5), 41(2), 39(4).	Диэтилкеталь <i>p</i> -толуилового альдегида

времена удерживания, индексы удерживания на стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе, масс-спектры ИЭ и результаты их идентификации. Компоненты некоторых реакционных смесей (например, 4-метил-2-пентанона) охарактеризованы значениями RI, определенными в результате только газохроматографического анализа (см. далее). В перечень объектов дополнительно включены ароматический альдегид (4-метилбензальдегид) и эфир кетокарбоновой кислоты (этил-3-кетобутаноат).

Диэтилкетали характеризуются низкими интенсивностями пиков молекулярных ионов. Для основных сигналов в масс-спектрах продуктов указано их отнесение.

Регистрация масс-спектров ИЭ и определение индексов удерживания на стандартных неподвижных фазах составляют основу хроматомасс-спектрометрической характеристики аналитов. На основании этих данных вычисляют различные дополнительные параметры, повышающие эффективность идентификации, в том числе разности индексов удерживания продуктов и исходных субстратов и гомологические инкременты индексов удерживания.

**Разности индексов удерживания продуктов и исходных соединений.** Если соединение **A** в результате взаимодействия с общим реагентом **R**

образует продукт **B**, то этот процесс может быть охарактеризован разностью индексов удерживания соединений (**B** – **A**):

$$DRI = RI(B) - RI(A) . \quad (2)$$

Среднее значение величины DRI для серии структурных аналогов представляет собой хроматографический эквивалент трансформации структур молекул в рассматриваемой реакции [47]. Соответствующие этому соотношению разности RI диэтилкеталей и исходных кетонов приведены в табл. 4 и характеризуются неплохой воспроизводимостью (266 ± 26). Наибольшими отклонениями от типичных для диэтилкеталей значений закономерно отличаются простейший гомолог (диэтилкеталь ацетона) и производное 3,3-диметил-2-бутанона (пинаколина) – 3,3-диметил-2,2-диэтоксипутан (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. В молекуле диэтилкеталей пинаколина из-за стерических взаимодействий заместителей при двух четвертичных атомах углерода в вицинальном положении затруднено внутреннее вращение, что приводит к увеличению величины DRI до 330. Исключение этих двух особых случаев из массива данных приводит к гораздо более воспроизводимому среднему значению 258 ± 17, стандартное отклонение которого соответствует разбросу данных для других органических реакций [47].



Таблица 4

Разности индексов удерживания диэтилкеталей и исходных алканонов, DRI

Table 4

Diethyl ketals and the initial alkanones retention indices differences, DRI

Исходный кетон	M	RI	RI диэтилкетала	RI(ГХ)	DRI
Ацетон	58	471 ± 3	765 ± 3	760 ± 3	294
2-Бутанон	72	575 ± 3	857 ± 2	860 ± 4	285
2-Пентанон	86	667 ± 5	940 ± 1	940 ± 1	273
4-Метил-2-пентанон	100	722 ± 2	-	991 ± 4	269
3,3-Диметил-2-бутанон	100	693 ± 2	1023 ± 2	1023 ± 1	330
2-Гептанон	114	865 ± 2*	1132 ± 2	1130 ± 1	267
3-Гептанон	114	862 ± 2*	1109 ± 2	1111 ± 1	247
4-Гептанон	114	851 ± 2*	1090 ± 2	1090 ± 7	239
2-Октанон	128	968 ± 1*	1225 ± 2	1217 ± 10	247
Этил 3-кетобутаноат	130	907 ± 2	1178 ± 2	-	271
4-Метилбензальдегид (для сравнения)	120	1049 ± 3*	1311 ± 3	1316 ± 2	262
Циклопентанон	84	764 ± 1*	1002 ± 2	1001 ± 7	238
Циклогексанон	98	858 ± 1*	1096 ± 2	1098 ± 3	238
Среднее значение DRI					266 ± 26

Примечание: \* – отмеченные значения RI определены для исходных компонентов в тех же самых реакционных смесях; остальные – справочные данные [1].

Важно отметить, что величина  $\langle DRI \rangle = 258 \pm 17$  для диэтилкеталей достаточно заметно отличается от среднего значения  $\langle DRI \rangle = 318 \pm 16$  для диэтилацеталей альдегидов (табл. 2). Это означает, что по величине «смещения» индексов удерживания продуктов относительно исходных субстратов при необходимости можно отличать альдегиды от кетонов.

Ценность использования величин  $\langle DRI \rangle$  в аналитической практике состоит в упрощении выявления целевых продуктов в реакционных смесях сложного состава на основании значений RI исходных субстратов. В нашем случае это потребовалось, например, в случае этилацетоацетата ( $RI = 907 \pm 2$ ), масс-спектр которого сложен для интерпретации. Ожидаемое значение RI диэтилкетала составляет  $(907 + 266 \pm 26) \approx (1173 \pm 26)$ . В этот диапазон попадает величина RI только одного компонента, а именно  $(1178 \pm 2)$ , масс-спектр которого согласуется с закономерностями фрагментации диэтилкеталей в условиях ИЭ.

Табл. 4 дополнительно включает сравнение значений RI, определенных в ходе как хромато-масс-спектрометрического (с использованием колонки Optima 1), так и газохроматографического анализа (колонка ВРХ-1). Среднее значение их разности (с учетом знака) составляет всего  $(+1 \pm 6)$ , что подтверждает возможность однозначного соотнесения пиков на разных хроматограммах по значениям RI.

**Гомологические инкременты индексов удерживания.** Одновременная регистрация масс-спектров и определение газохроматографических индексов удерживания позволяет характеризовать аналиты объединенными хромато-масс-спектрометрическими параметрами, в частности, гомологическими инкрементами индексов удерживания  $i_{RI}$  [48]:

$$i_{RI} = RI - 100x, \quad (3)$$

где  $x = \text{int}(M/14)$ ,  $\text{int}$  – функция, обозначающая целую часть частного от деления молекулярного массового числа на 14, эквивалентная записи  $M = 14x + y$ ,  $y_M$  – номер гомологической группы соединения,  $y_M \equiv M(\text{mod}14)$ , 100 – инкремент гомологической разности  $\text{CH}_2$  [48].

Исходные алканоны с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  относятся к гомологической группе  $y_M = 2$ , а образующиеся из них диэтилкетали ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ ) – к гомологической группе  $y_M = 6$ .

Значениями  $i_{RI}$  можно характеризовать как отдельные соединения, так и, после усреднения данных для конкретных гомологов, соответствующие гомологические ряды. При этом гомологи, молекулы которых содержат разветвления углеродного скелета (изоалкильные фрагменты), имеют меньшие значения  $i_{RI}$ , которые нецелесообразно усреднять вместе с данными для гомологов с *n*-алкильными фрагментами. Значения  $i_{RI}$  для диэтилкеталей алканонов и нескольких их аналогов приведены в табл. 5; среднее значение  $i_{RI}$  для этого ряда составляет  $(-166 \pm 22)$ .

Одно из наиболее важных практических применений концепции гомологических инкрементов индексов удерживания – возможность оценки молекулярных массовых чисел соединений, не дающих в масс-спектрах ИЭ надежно регистрируемых сигналов молекулярных ионов на основании следующего соотношения [4, 5]:

$$M \approx 0.14(RI - i_{RI}) + y. \quad (4)$$

Важно, что полученные значения *M* необходимо округлять не до ближайших целых чисел, а до ближайших целых чисел, сравнимых с  $y_M$

Таблица 5

Гомологические инкременты индексов удерживания диэтилкеталей алканонов ( $y_M = 6$ )

Table 5

Homologous increments of the alkanones diethyl ketals ( $y_M = 6$ ) retention indices

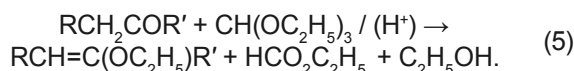
Исходный кетон	$M$ диэтилкетала	RI диэтилкетала	$i_{RI}$	Структурные особенности
Ацетон	132	$765 \pm 3$	-135	-
2-Бутанон	146	$857 \pm 2$	-143	-
2-Пентанон	160	$940 \pm 1$	-160	-
4-Метил-2-пентанон	174	$994 \pm 8$	-206	Одно разветвление углеродного скелета
3,3-Диметил-2-бутанон	174	$1023 \pm 2$	-177	Два разветвления, вицинальные четвертичные атомы углерода
2-Гептанон	188	$1132 \pm 2$	-168	-
3-Гептанон	188	$1109 \pm 2$	-191	-
4-Гептанон	188	$1090 \pm 2$	-190	-
2-Октанон	202	$1225 \pm 2$	-175	-
Циклопентанон	158	$1002 \pm 2$	-98	Один цикл, $y_M = 4$
Циклогексанон	172	$1096 \pm 2$	-104	Один цикл, $y_M = 4$
Этил 3-кетобуаноат	204	$1178 \pm 2$	-222	Другой ряд, $y_M = 8$
4-Метилбензальдегид (для сравнения)	194	$1311 \pm 3$	+11	Другой ряд, $y_M = 12$
Среднее значение $i_{RI}$ (без структурных особенностей)				$-166 \pm 22$

по модулю 14, или, в символике теории вычетов,  $M \equiv y \pmod{14}$ . Примеры оценки молекулярных масс по соотношению (4) для соединений разных классов приведены в публикациях [4, 5], поэтому для диэтилкеталей можно ограничиться только одним примером (диэтилкеталь 2-октанона с  $RI = 1225$ ):

$$M \approx 0.14(1225 + 166 \pm 22) + 6 \approx (200.7 \pm 3.1) \rightarrow 202 \equiv 6 \pmod{14}.$$

**Образование этил-1-алкениловых эфиров и их характеристика.** Диэтилкетали – не единственные продукты взаимодействия алканонов с ортоэтилформиатом. На рисунке приведен фрагмент хроматограммы 3-гептанона с  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,

на котором кроме пика диэтилкетала с временем удерживания около 8.5 минут в интервале времен удерживания 4.5 – 5.0 минут присутствуют еще три пика, сравнимые с ним по интенсивностям. Анализ литературных данных [43, 46] позволяет заключить, что такими компонентами реакционных смесей с меньшими параметрами удерживания могут быть только этил-(1-алкениловые) эфиры (эфиры енолов):



Рассмотрение содержания базы [2] показывает, что подобные алкил(алкениловые) эфиры (гомологическая группа  $y_M = 2$ ) также относятся к

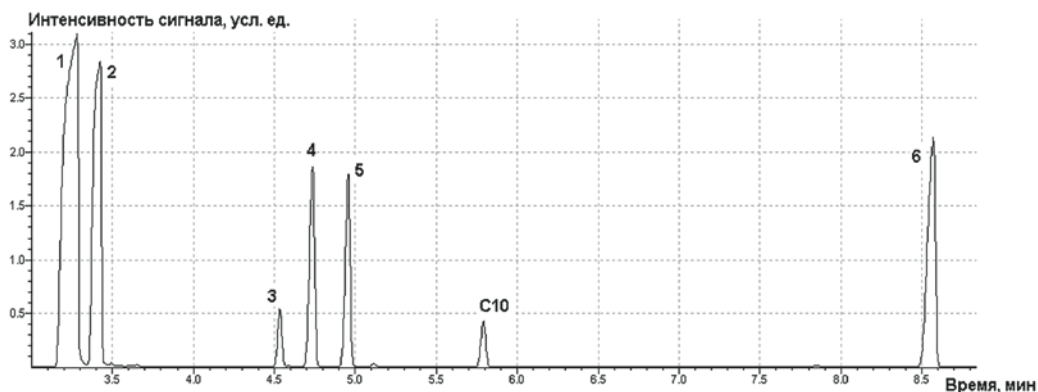
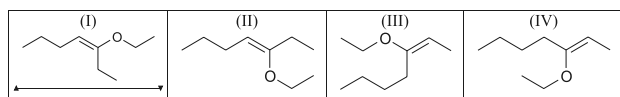


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы реакционной смеси 3-гептанона с ортоэтилформиатом: 1 – 3-гептанон, 2 – ортоэтилформиат, 3 – этиловый эфир енола 3-гептанона (изомер № 1), 4 – этиловый эфир енола 3-гептанона (изомер № 2), 5 – этиловый эфир енола 3-гептанона (изомер № 3), 6 – диэтилкеталь 3-гептанона, C10 – реперный компонент ( $n$ -декан).

Fig. 1. Fragment of the reaction mixture chromatogram of 3-heptanone with ethyl orthoformate: 1 – 3-heptanone, 2 – ethyl orthoformate, 3 – 3-heptanone enol ethyl ether (isomer no. 1), 4 – 3-heptanone enol ethyl ether (isomer no. 2), 5 – 3-heptanone enol ethyl ether (isomer no. 3), 6 – 3-heptanone diethyl ketal, C10 – reference  $n$ -alkane.

соединениям, неудовлетворительно охарактеризованным аналитическими параметрами для хромато-масс-спектрометрической идентификации. База [2] содержит значения RI только этилвинилового ( $497 \pm 2$ ), бутилвинилового ( $691 \pm 4$ ) и изобутилвинилового ( $655$ ) эфиров (число масс-спектров, особенно метилалкениловых эфиров, несколько больше). К отмеченным выше (для диэтилкеталей) причинам этого добавляется п.5 (сложности и неоднозначности синтеза), что заставляет решать эту задачу без выделения таких эфиров из реакционных смесей.

Наличие р-р-сопряженной системы  $>C=C-O$  объясняет достаточно заметные интенсивности сигналов молекулярных ионов в масс-спектрах ИЭ виниловых эфиров (табл. 3). При наличии в молекуле кетона двух неэквивалентных заместителей  $RCH_2$  и  $R\phi$  возможно образование двух структурных изомеров эфиров енолов, каждый из которых может соответствовать одному или двум р-диастереомерам. Так, из 3-гептанона в иллюстрируемом Рисунком примере возможно образование четырех этиловых эфиров енолов: (*E*)-этил-(1-этил-1-пентенилового) эфира (I), (*Z*)-этил-(1-этил-1-пентенилового) эфира (II), (*E*)-этил-(1-бутил-1-этенилового) эфира (III) и (*Z*)-этил-(1-бутил-1-этенилового) эфира (IV):



Как следует из данных табл. 3, в группе хроматографических пиков, соответствующих этил-(1-алкениловым) эфирам, два первых по порядку элюирования пика имеют практически идентичные масс-спектры (следовательно, принадлежат  $\pi$ -диастереомерам), тогда как третий от них заметно отличается (структурный изомер). Следовательно, первым двум компонентам можно приписать структуры (I) и (II), а третьему – (III) и/или (IV), поскольку наибольшей вероятностью хроматографического разделения характеризуются  $\pi$ -диастереомеры, молекулы которых содержат наибольшие заместители при двойных связях  $C=C$ . Поэтому для изомеров (III) и (IV), имеющих при этой связи метильную группу, вероятность совпадения параметров удерживания максимальна и они могут регистрироваться в виде неразделенных сигналов.

При использовании в качестве катализатора серной кислоты соотношения площадей хроматографических пиков изомерных этил-(1-алкениловых) эфиров отличаются от их соотношений в случае бисульфата магния на силикагеле. По этой причине более детальную интерпретацию относительных количеств таких изомеров мы считаем некорректной.

В табл. 6 для всех обнаруженных этиловых эфиров енолов кетонов приведены различия их индексов удерживания относительно исходных кетонов, характеризующиеся столь же хорошей воспроизводимостью (среднее значение

**Таблица 6**

Сравнение хроматографических и хроматомасс-спектрометрических параметров этиловых эфиров енольных форм кетонов

**Table 6**

Comparison of the chromatographic and the chromato-mass spectrometric parameters of ketone enols ethyl ethers

Исходный кетон	RI	RI этиловых эфиров енолов	RI(ГХ)	$\Delta RI$	$i_{RI}$	
Ацетон	$471 \pm 3$	$573 \pm 10^*$	-	102	-23	
2-Пентанон	$667 \pm 5$	783 (№ 1)	$756 \pm 3$	116	-17	
		798 (№ 2)	-	131	-2	
		800 (№ 3)	-	133	0	
4-Метил-2-пентанон	$722 \pm 2$	-	$809 \pm 4$	87	-91	
		2-Гептанон	948 (№ 1)	$949 \pm 1$	83	-52
		964 (№ 2)	$964 \pm 1$	99	-36	
3-Гептанон	$862 \pm 2$	987 (№ 3)	-	122	-13	
		921 (№ 1)	-	59	-79**	
		941 (№ 2)	$952 \pm 2$	79	-59	
4-Гептанон	$851 \pm 2$	952(№ 3)	$962 \pm 2$	90	-48	
		930 (№ 1)	$930 \pm 1$	79	-70	
		940 (№ 2)	$942 \pm 1$	89	-60	
2-Октанон	$968 \pm 1$	1050 (№ 1)	$1048 \pm 2$	82	-50	
		1061 (№ 2)	$1060 \pm 2$	93	-39	
		1085 (№ 3)	-	117	-15	
Этил 3-кетобутаноат	$907 \pm 2$	1112	-	105	+12**	
Циклопентанон	$764 \pm 1$	854	$861 \pm 2$	90	+54**	
Циклогексанон	$858 \pm 1$	980	$973 \pm 1$	122	+80**	
Общие средние значения (за исключением **)				$99 \pm 20$	$-37 \pm 25$	

Примечания: \* – оценка по величине нормальной температуры кипения; \*\* – величины, не учитываемые при вычислении среднего значения.

<DRI> =  $90 \pm 22$ ), как и значения DRI для диэтилкеталей (табл. 4), даже несмотря на то, что они могут относиться к нескольким изомерам.

Как и в случае диэтилкеталей, значения RI определенные на разных колонках с неподвижными фазами идентичной химической природы (полидиметилсилоксаны) статистически значимо не отличаются друг от друга: по данным табл. 6 среднее значений разностей RI составляет ( $0 \pm 10$  ед. инд.).

Кроме значений DRI, табл. 6 включает гомологические инкременты индексов удерживания, среднее значение которых для этиловых эфиров енолов характеризуется такой же воспроизводимостью ( $\langle i_{RI} \rangle = -37 \pm 25$ ), как и для диэтилкеталей ( $\langle i_{RI} \rangle = -166 \pm 22$ , табл. 5). Закономерно не соответствуют этому среднему значения  $i_{RI}$  для изомеров, имеющих дополнительные разветвления углеродного скелета (4-метил-2-пентанон), циклы ( $+67 \pm 18$ ) и соединений других рядов (этилацетоацетат). В целом же можно отметить, что значительно раньше элюируемые относительно диэтилкеталей (<DRI> =  $266 \pm 26$ ) этиловые эфиры енолов кетонов (<DRI> =  $99 \pm 20$ ), по сравнению с ними являются менее полярными. Это следует из меньшей величины  $\langle i_{RI} \rangle = -37 \pm 25$  (ср. с  $\langle i_{RI} \rangle = -166 \pm 22$ ), так как такие гомологические инкременты индексов удерживания рекомендованы в качестве критерия полярности органических соединений [49].

Использование гомологических инкрементов индексов удерживания является одним из самых простых, надежных и экспрессных способов предотвращения ошибок результатов идентификации. Так, например, в реакционной смеси 2-бутанона ( $M = 72$ ) с  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  перед диэтилкеталем зарегистрирован пик с временем удерживания ( $t_R$ ) 1.975 минуты,  $M = 100$  ( $y_M = 2$ ), и  $RI = 774 \pm 1$ , молекулярная масса которого соответствует ожидаемой для этилового эфира енольной формы 2-бутанона. Однако значение ( $i_{RI}$ ) для этого компонента равно  $774 - 7 \times 100 = +74$ , что совершенно не соответствует величине ( $-37 \pm 25$ ) для алкил-(1-алкениловых) эфиров. В результате последующей детальной идентификации оказалось, что этот компонент представляет собой примесь 2-гексанона в 2-бутаноне.

Второй пример – природа примеси с  $t_R$  4.554 минуты,  $M = 128$  ( $y_M = 2$ ) и  $RI = 943$  в реакционной смеси пинаколины с ортоэтилформиатом. Этот компонент идентифицировать не удалось, однако по значению  $i_{RI}$   $943 - 9 \times 100 = +43$  можно однозначно утверждать, что он не является эфиром енола, который в этой реакционной смеси не был обнаружен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, хроматомасс-спектрометрическая характеристика такой подгруппы гомологов как диэтилкетали алифатических кетонов осуществлена в результате регистрации масс-спектров и определения хроматографических индексов удерживания всего 10 представителей этой группы

непосредственно в реакционных смесях алканонов с ортоэтилформиатом. Характеристика этой группы средним значением разности индексов удерживания диэтилкеталей и исходных карбонильных соединений упрощает выявление на хроматограммах пиков как диэтилкеталей, так и образующихся параллельно с ними этил-(1-алкениловых) эфиров. Использование гомологических инкрементов индексов удерживания позволяет по хроматографическим данным оценивать молекулярные массы компонентов, не дающих в масс-спектрах ИЭ сигналов молекулярных ионов, а также предотвращать ошибки идентификации.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-001512а) с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Current work was carried out with RFBR financial support (grant No. 18-03-00151a) and with the use of the "Chemistry" Resource Educational Centre equipment at the Institute for Chemistry of St. Petersburg State University. The authors are grateful to the staff of this Center for assistance.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: июль 2019 г.).
2. Зенкевич И.Г., Носова В.Э. Газохроматографические индексы удерживания в хроматомасс-спектрометрической идентификации алкилдиалхлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов и их тиоаналогов // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16, № 1. С. 58-72.
3. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Хроматографическая и хромато-масс-спектральная характеристика моноэфиров дикарбоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 12. С. 1296-1307.
4. Зенкевич И.Г., Носова В.Э. Хромато-масс-спектрометрическая характеристика диалкилфосфитов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 12. С. 906-921.
5. Зенкевич И.Г., Носова В.Э. Особенности обнаружения триалкилфосфитов в составе реакционных смесей и их хроматомасс-спектрометрическая характеристика // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15, № 2. С. 119-131.
6. Идентификация летучих компонентов ароматизатора с запахом курицы методами хромато-масс- и ИК-Фурье спектроскопии / Т.А. Мишарина [и др.] // Журн. аналит. хим. 1991. Т. 46, № 8. С. 1187-1193.
7. Мишарина Т.А., Головня Р.В., Чарномский В.В. Газохроматографическое и хромато-масс-спектрометрическое изучение летучих компонентов вареного мяса креветки *Funchalia woodwardi* и краба *Geryon maritae* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 7. С. 1421-1429.

8. Neutral volatile compounds in the raw milks from different species / L. Moio [et al.] // *J. Dairy Res.* 1993. V. 60, № 2. P. 199-213.
9. Volatile compounds in generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution / T.-H. Yu [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1994. V. 42, № 1. P. 146-153.
10. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/L-cysteine Maillard model systems / K. Umamo [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1995. V. 43, № 8. P. 2212-2218.
11. Odorous constituents of ovine milk in relationship to diet. L. Moio [et al.] // *J. Dairy Sci.* 1996. V. 79, № 8. P. 1322-1331.
12. Guth H. Identification of character impact odorants of different white wine varieties // *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45, № 8. P. 3022-3026.
13. Volatile organic compound emission from flowers of the most occurring and economically important species of fruit trees / R. Barakdi [et al.] // *Phys. Chem. Earth.* 1999. V. 24, № 6. P. 729-732.
14. Castration and slaughter age effects on panel assessment and aroma compounds of the mestico goat meat / M.S. Madruga [et al.] // *Meat. Sci.* 2000. V. 56, № 2. P. 117-125.
15. Jordan M.J., Goodner K.L., Shaw P.E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow paddon fruit (*Passiflora edulis* Sims F. *Flavicarpa* degnar) by GC-MS and GC/O // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50, № 6. P. 1523-1528.
16. Lee S.-J., Noble A.C. Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51, № 27. P. 8036-8044.
17. Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava puree (*Psidium guajava* L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O / M.J. Jordan [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51, № 5. P. 1421-1426.
18. Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled calvados. 2. Identification of volatile compounds and key odorants / J. Ledauphin [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51, № 2. P. 433-442.
19. Fritsch H.T., Schieberle P. Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53, № 19. P. 7544-7551.
20. Fan W., Qian M.C. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography – olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese “Yanghe Daqu” liquors. *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53, № 20, P. 7931-7938.
21. Fan W., Qian M.C. Characterization of aroma compounds of Chinese wuliangye and jiannanchun liquors by aroma extract dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54, № 7. P. 2695-2704.
22. Chen H.-C., Sheu M.-J., Wu C.-M. Characterization of volatiles in guava (*Psidium guajava* L. cv. Chung-Shan-Yueh-Pa) fruit from Taiwan // *J. Food Drug. Anal.* 2006. V. 14, № 4. P. 398-402.
23. Characterization of cachaca and rum aroma / M.D.C.A. de Souza [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54, № 2. P. 485-488.
24. Fan W., Qian M.C. Identification of aroma compounds in Chinese “Yanghe Daqu” liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry // *Flavour Fragr. J.* 2006. V. 21, № 2. P. 333-342.
25. Xu Y., Fan W., Qian M.C. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction // *J. Agric. Food Chem.* 2007. V. 55, № 8. P. 3051-3057.
26. Defining the typical aroma of sherry vinegar: sensory and chemical approach / R.M. Callejon [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56, № 17. P. 8086-8095.
27. A new approach to estimate the in-mouth release characteristics of odorants in chewing gum / K. Kumazawa [et al.] // *Food Sci. Technol. Res.* 2008. V. 14, № 3. P. 269-276.
28. Forero M.D., Quijano C.E., Pino J.A. Volatile compounds of Chile pepper (*Capsicum annum* L. var. *glabriusculum*) at two ripening stages // *Flavour Fragr. J.* 2008. V. 24, № 1. P. 25-30.
29. Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO brandy / Y. Zhao [et al.] // *Chinese J. Chromatogr.* 2008. V. 26, № 2. P. 212-222.
30. Application of alternative technologies for elimination of artificial colorings in alcoholic beverages produced by *Citrus medica* and potential impact on human health / K.-D. Prompoma [et al.] // *Food Nutrition Sci.* 2012. V. 3, № 7. P. 959-969.
31. Influence of geographic origin on the sensory characteristics and wine composition of *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from Australia (Suppl.) / A.L. Robinson [et al.] // *Amer. J. Enol. Vitic.* 2012. V. 64, № 4. P. 467-476.
32. Composition of Australian honey extractives. 1. Norisoprenoids, monoterpenes, and other natural volatiles from blue gum (*Eucalyptus leucoxylon*) and yellow box (*Eucalyptus melliodora*) honeys / B.R. D'Arcy [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45, № 5. P. 1834-1843.
33. Korany K., Mednyanszky Zs., Amtmann M. Preliminary results of a recognition method visualizing the aroma and fragrance features // *Acta Aliment.* 2000. V. 29, № 2. P. 187-198.
34. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled calvados and cognac using preparative separation coupled with gas chromatography – mass spectrometry / J. Ledauphin [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52, № 16. P. 5124-5134.
35. Volatile compounds in Spanish paprika / J. Mateo [et al.] // *J. Food Comp. Anal.* 1997. V. 10, № 3. P. 225-232.
36. Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) analysis / J. Bosch-Fuste [et al.] // *Food Chem.* 2007. V. 105, № 1. P. 428-435.
37. Mateo J., Zumalacarregui J.M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening // *Meat Sci.* 1996. V. 44, № 4. P. 255-273.
38. Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS and sensory evaluations / G. Ferrari [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52, № 18. P. 5670-5676.
39. Research advances on the essential oils from leaves of *Eucalyptus* / Y. Tian [et al.] // *Food Fermentation Ind. (Chinese).* 2007. V. 33, № 10. P. 143-147.
40. Profile of volatile compounds in 11 brandies by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry / Y. Zhao [et al.] // *J. Food Sci.* 2009. V. 74, № 2. P. c90-c99.
41. In-depth search focused on furans, lactones, volatile phenols, and acetals as potential age markers of Madeira wines by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with solid phase microextraction / R. Perestrelo [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2011. V. 59, № 7. P. 3186–3204.
42. Correlations and anomalies in mass spectra: acetals / W.H. McFadden [et al.] // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 6. P. 1031-1037.
43. Mass-spectrometry of long-chain aliphatic aldehydes, dimethyl acetals, and alk-1-enyl ethers / K. Christiansen [et al.] // *Lipids.* 1969. V. 4, № 6. P. 421-427.

44. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник. М.: Изд. стандартов. 1978. 192 с.
45. Jafari F., Khodabakhshi S. Mg(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> as a highly efficient catalyst for the green preparation of 2-aryl-1,3-dioxolanes / dioxanes and linear acetals // *Org. Chem. Internat.* 2012. Article ID 475301. 5 p.
46. Mansilla H., Afonso M.M. Iron (III) tosylate in the preparation of dimethyl and diethyl acetals from ketones and b-ke-to enol ethers from cyclic b-diketones // *Synth. Comm.* 2008. V. 38, P. 2607-2618.
47. Зенкевич И.Г. Хроматографическая характеристика органических реакций на основе аддитивности изменения газохроматографических параметров удерживания реагентов и продуктов // *Журн. орг. химии.* 1992. Т. 29, Вып. 9. С. 1827-1840.
48. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
49. Зенкевич И.Г. Гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания как характеристика полярности органических соединений // *Журн. общей химии.* 2019. Т. 89, № 3. С. 331-341.

## REFERENCES

1. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: July 2019).
2. Zenkevich I.G., Nosova V.E. Gas chromatographic retention indices in chromatographic - mass spectrometric identification of alkyl dichlorophosphates, dialkyl chlorophosphates, and their thioanalogues. *Mass Spectrometry*, 2019, vol. 16, no. 1, pp. 58-72 (In Russian). doi: 10.25703/MS.2019.16.18.
3. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. Chromatographic and chromatographic characterization of dicarboxylic acid monoesters. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*, 2016, vol. 71, no. 12, pp. 1204-1214. doi: 10.1134/S106193481612011X.
4. Zenkevich I.G., Nosova V.E. Characterization of dialkyl phosphites by gas chromatography – mass spectrometry. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*, 2018, vol. 73, no. 12, pp. 906-921. doi: 10.1134/S1061934818090150.
5. Zenkevich I.G., Nosova V.E. Features of revealing trialkyl phosphites in reaction mixtures and their GC-MS characterization. *Mass Spectrometry*, 2018, vol. 15, no. 2, pp. 119-131 (In Russian). doi: 10.25703/MS.2018.15.27.
6. Misharina T.A., Aerov A.F., Golovnya R.V., Kalugina V.I., Rogovskaya L.V., Vysotskaya L.E., Shevtsov V.K. Identification of volatile components of an aromatizer with a chicken odor by chromatography - mass spectrometry and chromatography – Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*, 1991, vol. 46, no. 8, pp. 1187-1193.
7. Misharina T.A., Golovnya R.V., Charnomskii V.V. Volatile components of boiled shrimp *Funchalia woodwardi* and crab *Geryon maritae*. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*, 1991, vol. 46, no. 7, pp. 1421-1429.
8. Moio L., Dekimpe J., Etievant P., Addeo F. Neutral volatile compounds in the raw milks from different species. *J. Dairy Res.*, 1993, vol. 60, no. 2, pp. 199-213. doi: 10.1017/S0022029900027515.
9. Yu T.-H., Wu C.-M., Rosen R.T., Hartman T.G., Ho, C.-T. Volatile compounds in generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution. *J. Agric. Food Chem.*, 1994, vol. 42, no. 1, pp. 146-153. doi: 10.1021/jf00037a026.
10. Umano K., Hagi Y., Nakahara K., Shyoji A., Shibamoto T. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/L-cysteine Maillard model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, vol. 43, no. 8, pp. 2212-2218. doi: 10.1021/jf00056a046.
11. Moio L., Rillo L., Ledda A., Addeo F. Odorous constituents of ovine milk in relationship to diet. *J. Dairy Sci.*, 1996, vol. 79, no. 8, pp. 1322-1331. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(96)76488-3.
12. Guth H. Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 8, pp. 3022-3026. doi: 10.1021/jf9608433.
13. Baraldi R., Rapparini F., Rossi F., Latella A., Ciccio-li P. Volatile organic compound emission from flowers of the most occurring and economically important species of fruit trees. *Phys. Chem. Earth*, 1999, vol. 24, no. 6, pp. 729-732. doi: 10.1016/S1464-1909(99)0073-8.
14. Madruga M.S., Arruda S.G.B., Narain N., Souza J.G. Castration and slaughter age effects on panel assessment and aroma compounds of the mestizo goat meat. *Meat. Sci.*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 117-125. doi: 10.1016/S0309-1740(00)00025-5.
15. Jordan M.J., Goodner K.L., Shaw P.E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow paddion fruit (*Passiflora edulis* Sims F. *Flavicarpa degner*) by GC-MS and GC/O. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1523-1528. doi: 10.1021/jf011077p.
16. Lee S.-J., Noble A.C. Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 27, pp. 8036-8044. doi: 10.1021/jf034747v.
17. Jordan M.J., Margaria C.A., Shaw P.E., Goodner K.L. Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava puree (*Psidium guajava* L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 5, pp. 1421-1426. doi: 10.1021/jf020785l.
18. Ledauphin J., Guichard H., Saint-Clair J.-F., Picoche B., Barillier D. Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled calvados. 2. Identification of volatile compounds and key odorants. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 2, pp. 433-442. doi: 10.1021/jf020373e.
19. Fritsch H.T., Schieberle P. Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, vol. 53, no. 19, pp. 7544-7551. doi: 10.1021/jf051167k.
20. Fan W., Qian M.C. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography – olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese “Yanghe Daqu” liquors. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, vol. 53, no. 20, pp. 7931-7938. doi: 10.1021/jf051011k.
21. Fan W., Qian M.C. Characterization of aroma compounds of Chinese wuliangye and jiannanchun liquors by aroma extract dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, vol. 54, no. 7, pp. 2695-2704. doi: 10.1021/jf052635t.
22. Chen H.-C., Sheu M.-J., Wu C.-M. Characterization of volatiles in guava (*Psidium guajava* L. cv. Chung-Shan-Yueh-Pa) fruit from Taiwan. *J. Food Drug Anal.*, 2006, vol. 14, no. 4, pp. 398-402.
23. de Souza M.D.C.A., Vasquez P., del Mastro N.L., Acree T.E., Lavin E.H. Characterization of cachaca and rum aroma. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, vol. 54, no. 2, pp. 485-488. doi: 10.1021/jf0511190.
24. Fan W., Qian M.C. Identification of aroma compounds in Chinese “Yanghe Daqu” liquor by normal phase chromatography

fractionation followed by gas chromatography/olfactometry. *Flavour Fragr. J.*, 2006, vol. 21, no. 2, pp. 333-342. doi: 10.1002/ffj.1621.

25. Xu Y., Fan W., Qian M.C. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, vol. 55, no. 8, pp. 3051-3057. doi: 10.1021/jf0631732.

26. Callejon R.M., Morales M.L., Ferreira A.C.S., Troncoso A.M. Defining the typical aroma of sherry vinegar: sensory and chemical approach. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, no. 17, pp. 8086-8095. doi: 10.1021/jf800903n.

27. Kumazawa K., Itobe T., Nishimura O., Hamaguchi T. A new approach to estimate the in-mouth release characteristics of odorants in chewing gum. *Food Sci. Technol. Res.*, 2008, vol. 14, no. 3, pp. 269-276. doi: 10.3136/fstr.14.269.

28. Forero M.D., Quijano C.E., Pino J.A. Volatile compounds of Chile pepper (*Capsicum annuum* L. var. *glabriusculum*) at two ripening stages. *Flavour Fragr. J.*, 2008, vol. 24, no. 1, pp. 25-30. doi: 10.1002/ffj.1913.

29. Zhao Y., Li J., Xu Y., Duan H., Fan W., Zhao G. Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO brandy. *Chinese J. Chromatogr.*, 2008, vol. 26, no. 2, pp. 212-222. doi: 10.1016/S1872-2059(08)60014-0.

30. Prompona K.-D., Kandyli P., Tsakiris A., Kanellaki M., Kourkoutas Y. Application of alternative technologies for elimination of artificial colorings in alcoholic beverages produced by *Citrus medica* and potential impact on human health. *Food Nutrition Sci.*, 2012, vol. 3, no. 7, pp. 959-969. doi: 10.4236/fns.2012.37127.

31. Robinson A.L., Adams D.O., Boss P.K., Heymann H., Solomon P.S., Trengove R.D. Influence of geographic origin on the sensory characteristics and wine composition of *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from Australia (Suppl.). *Amer. J. Enol. Vitic.*, 2012, vol. 64, no. 4, pp. 467-476. doi: 10.5344/ajev.2012.12023.

32. D'Arcy B.R., Rintoul G.B., Rowland C.Y., Blackman A.J. Composition of Australian honey extractives. 1. Norisoprenoids, monoterpenes, and other natural volatiles from blue gum (*Eucalyptus leucoxylon*) and yellow box (*Eucalyptus melliodora*) honeys. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 5, pp. 1834-1843. doi: 10.1021/jf960625.

33. Korany K., Mednyanszky Zs., Amtmann M. Preliminary results of a recognition method visualizing the aroma and fragrance features. *Acta Aliment.*, 2000, vol. 29, no. 2, pp. 187-198. doi: 10.1556/Aalim.29.2000.2.9.

34. Ledauphin J., Saint-Clair J.-F., Labanguie O., Guichard H., Fournier N., Guichard E., Barillier D. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled calvados and cognac using preparative separation coupled with gas chromatography – mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, no. 16, pp. 5124-5134. doi: 10.1021/jf040052y.

35. Mateo J., Aguirrezabal M., Dominguez C., Zumalacarregui J.M. Volatile compounds in Spanish paprika. *J. Food Comp. Anal.*, 1997, vol. 10, no. 3, pp. 225-232. doi: 10.1006/jfca.1997.0535.

36. Bosch-Fuste J., Riu-Aumatell M., Guadayol J.M., Caixach J., Lopez-Tamames E., Buxaderas S. Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and

gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) analysis. *Food Chem.*, 2007, vol. 105, no. 1, pp. 428-435. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.12.053.

37. Mateo J., Zumalacarregui J.M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. *Meat Sci.*, 1996, vol. 44, no. 4, pp. 255-273. doi: 10.1016/S0309-1740(96)00028-9.

38. Ferrari G., Lablanquie O., Cantagrel R., Ledauphin J., Payot T., Fournier N., Guichard E. Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS and sensory evaluations. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, no. 18, pp. 5670-5676. doi: 10.1021/jf049512d.

39. Tian Y., Zhang X., Huang T., Zou K., Zhou J. Research advances on the essential oils from leaves of *Eucalyptus*. *Food Fermentation Ind. (Chinese)*, 2007, vol. 33, no. 10, pp. 143-147.

40. Zhao Y., Xu Y., Li J., Fan W., Jiang W. Profile of volatile compounds in 11 brandies by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry. *J. Food Sci.*, 2009, vol. 74, no. 2, pp. c90-c99. doi: 10.1111/j.1750-3841.2008.01029.x.

41. Perestrelo R., Barros A.S., Camara J.S., Rocha S.M. In-depth search focused on furans, lactones, volatile phenols, and acetals as potential age markers of Madeira wines by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, vol. 59, no. 7, pp. 3186-3204. doi: 10.1021/jf104219t.

42. McFadden W.H., Wasserman J., Corse J., Lundin R.E., Teranishi R. Correlations and anomalies in mass spectra: acetals. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 6, pp. 1031-1037. doi: 10.1021/ac60212a024.

43. Christiansen K., Mahadevan V., Viswanathan C.V., Holman R.T. Mass-spectrometry of long-chain aliphatic aldehydes, dimethyl acetals, and alk-1-enyl ethers. *Lipids*, 1969, vol. 4, no. 6, pp. 421-427.

44. Bogoslovskii Yu.N., Anvaer B.I., Vigdergauz M.S. Chromatographic invariants in gas chromatography. Hydrocarbons and Oxygen-containing compounds. Reference book. Moscow: Standards Publ. House, 1978. 192 p.

45. Jafari F., Khodabakhshi S.  $Mg(HSO_4)_2 / SiO_2$  as a highly efficient catalyst for the green preparation of 2-aryl-1,3-dioxolanes / dioxanes and linear acetals. *Org. Chem. Internat.*, 2012, Article ID 475301, 5 p. doi: 10.1155/2012/475301.

46. Mansilla H., Afonso M.M. Iron (III) tosylate in the preparation of dimethyl and diethyl acetals from ketones and  $\beta$ -keto enol ethers from cyclic  $\beta$ -diketones. *Synth. Commun.*, 2008, vol. 38, pp. 2607-2618. doi: 10.1080/00397910802219361.

47. Zenkevich I.G. Chromatographic characterization of organic reactions using additivity of variations of chromatographic parameters of reagents and products. *Russ. J. Org. Chem.*, 1992, vol. 29, no. 9, pp. 1829-1840 (In Russian).

48. Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Interpretation of mass spectra of organic compounds. Leningrad: Khimia Publ. House, 1986. 176 p.

49. Zenkevich I.G. Homologous increments of gas chromatographic retention indices as characteristics of organic substances polarity. *Rus. J. General Chem.*, 2019, vol. 89, no. 3, pp. 369-377. doi: 10.1134/S1070363219030010.