

УДК 543.51+547

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПЕРЕГРУППИРОВКУ МАК-ЛАФФЕРТИ В СПЕКТРАХ *n*-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИХ МЕТИЛОВЫХ И 2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ.

Н.Д. Каграманов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: ndkagram@gmail.com

Аннотация: Причиной, стимулировавшей интерес к данной теме, стала проверка алгоритма, предложенного для фрагментации *n*-алканов, в условиях перегруппировочных процессов, происходящих в спектрах *n*-карбонových кислот их метиловых эфиров и 2,2,2-трифторэтиловых эфиров, представленных в библиотеках NIST. Анализом спектров гомологов кислот C₅-C₃₄, метиловых C₅-C₆₁ и трифторэтиловых эфиров C₆-C₂₂, подтверждено, что фрагментация их алкильной цепи, происходит без перегруппировок вплоть до иона [C₄H₇O₂]⁺ с *m/z* 87 в спектрах кислот, ионов [C₅H₉O₂]⁺ с *m/z* 101 и [C₆H₈F₃O₂]⁺ с *m/z* 169 в спектрах метиловых и трифторэтиловых эфиров. В отличие от предшествующих отрывов, отрыв этилена от ионов с *m/z* 87, *m/z* 101 и *m/z* 169 сопровождается возникновением двух ионов: перегруппировочного, и с потерей атома водорода, более стабильного, фрагментного перегруппировочного иона. Перегруппировочные ионы с *m/z* 61, 75 и 143 возникают из ионов 87, 101 и 169, в результате координационных взаимодействий кислорода карбонильной группы с двумя атомами водорода концевой этиленовой группы, распада переходного состояния с выбросом ацетилен и присоединением к новому иону двух атомов водорода. В спектрах карбонových кислот C₅-C₃₀ их метиловых и трифторэтиловых эфиров образуются пары ионов: CH₂=C(HO⁺H)(OH) с *m/z* 61 и ·CH₂C=(O⁺H)(OH) с *m/z* 60; CH₂=C(HO⁺H)(OCH₃) с *m/z* 75 и CH₂C=(O⁺H)(OCH₃) с *m/z* 74; CH₂=C(HO⁺H)(OCH₂CF₃) с *m/z* 143 и ·CH₂C=(O⁺H)(OCH₂CF₃) с *m/z* 142. Соотношение интенсивностей пиков перегруппировочных и фрагментных перегруппировочных ионов с *m/z* 61 и 60; 75 и 74; 143 и 142 возрастает при увеличении молекулярной массы гомолога, в результате снижения колебательного возбуждения M⁺.

Ключевые слова: перегруппировка Мак-Лафферти, масс-спектрометрия карбонových кислот, серии ионов.

Введение

Впервые о внутримолекулярных перегруппировках, происходящих при фотолизе диалкилкетонов: *n*-AmCOMe, *sec*-BuCOMe и *n*-PrCOMe с образованием смесей: ацетона и 1-бутена, EtCOMe и этилена, ацетона и этилена соответственно сообщалось в работе Никольсона А.Дж.С. [1].

Перегруппировка, известная как перегруппировка Мак-Лафферти, была обнаружена Фредом Уорреном Мак-Лафферти в масс-спектрах алифатических кетонов, карбоновых кислот, эфиров кислот и широкого круга соединений, содержащих ненасыщенные группы C=O, C=N, C=C, C=S, обладающих сильными электроноакцепторными свойствами [2]. В спектрах карбонильных соединений перегруппировка региоселективна. Её возможность зависит от наличия в цепи не менее трех последовательно соединенных групп CH₂, наличия в γ -положении, по отношению к кислороду карбонильной группы атома H, причем расстояние между атомами не должно превышать 0,18нм [3]. В масс-спектре *n*-бутановой кислоты C₃H₇-COOH перегруппировка молекулярного иона происходит с отрывом этилена, через шестичленное переходное состояние (Рис.1) [2].

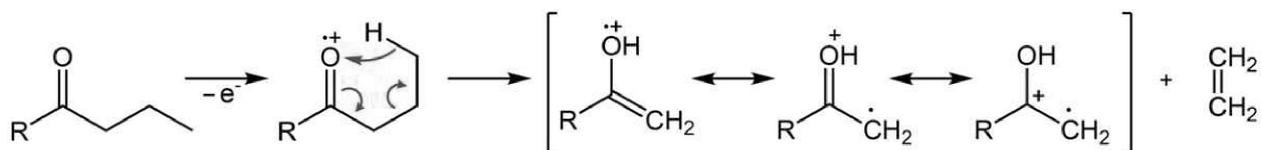


Рисунок 1. Схема перегруппировки Мак-Лафферти ($R=OH, OCH_3$)

Подтверждением перегруппировки является характерный базовый ион $\cdot CH_2C=(O^+H)(HO)$ с m/z 60, отличающийся от "ожидаемого" иона $^+M - \cdot C_2H_5 \rightarrow ^+CH_2C=O(HO)$ с m/z 59.

В спектрах C₅, валериановой и изовалериановой кислот, наряду с интенсивным пиком с m/z 60 образуется заметный пик двойной перегруппировки - двух атомов водорода, с m/z 61 [4,2]. Двойная перегруппировка отличается от перегруппировки одного атома водорода, тем, что вместо молекулы образуется радикал [2]. Если в перегруппировке бутановой кислоты с миграцией одного атома H и отрывом этилена участвует молекулярный ион, то в случае высших карбоновых кислот возникает неопределенность, от какого из углеродных атомов происходит отрыв одного или двух атома водорода и какой олефин при этом образуется. Отрывается ли водород, также как в бутановой кислоте, через шестичленное переходное состояние, или это происходит по механизму, включающему миграцию H-атомов из более далеких положений путем сдвига к карбонилу. Был сделан ряд

предположений о возникновении перегруппировочных ионов, массы которых соответствуют обычным ожидаемым ионам, но пики имеют повышенную интенсивность, указывающую на их высокую стабильность и, следовательно, возможность внутримолекулярной перегруппировки без изменения массы. «Начиная с нормальных кислот состава C_{10} в спектрах появляются гомологические ионы с m/z 129 $CH_2=CH-(CH_2)_3-C=O^+H(OH)$, которые, как и ионы $RCH=CR_1-C=O^+H(OH)$, возможно, являются следствием первоначального сдвига одного и того же атома водорода» [5]. Образование ионов, имеющих повышенную интенсивность, объяснялось неспецифическими миграциями водорода (тип Р), через переходные состояния, когда размер цикла переходного состояния не определен и не имеет существенного значения [6]. «В масс-спектрах метиловых эфиров длинноцепочечных карбоновых кислот $R(CH_2)_nCOOCH_3$ ($n>5$) наблюдаются интенсивные пики ионов-гомологов $^+(CH_2)_nCOOCH_3$. Наиболее интенсивный пик (>50%) дает ион с m/e 87 ($n=2$). Структура $^+CH_2CH_2COOCH_3$ никак не может объяснить столь высокой интенсивности. Было показано, что ион m/e 87, получается, по представленному ниже механизму путем первоначальной дальней миграции H-атома к карбонильной группе, последующей обратной миграции подвижного атома водорода из α -положения по отношению к карбометоксильной группе к образовавшемуся радикальному центру и, наконец, путем разрыва связи по типу B_1 (или A_2): (представлена схема). Ион с m/e 87 $^+CH_2CH=C(OH)OCH_3$, безусловно, стабильнее иона $^+CH_2CH_2COOCH_3$ » [6].

Сходная аргументация высокой интенсивности пиков ионов-гомологов, в спектрах метиловых эфиров карбоновых кислот (через каждые четыре метиленовых звена), схема образования (8.67а) и структура иона с m/z 87 $CH_2=CH-C=O^+H(OCH_3)$ представлены в монографии [7]. В отношении фрагментации n-карбоновых кислот в этом же обзоре, на стр.261, автор отмечает: «Чем длиннее алкильная цепь, тем выше интенсивность пика иона с m/z 61, образующегося при миграции к карбоксильной группе двух атомов водорода алкильной цепи» [7].

Обсуждаемые в настоящем сообщении вероятные схемы образования перегруппировочных ионов, а также причины повышенной интенсивности ионов-гомологов рассмотрены, исходя из подробного анализа спектров карбоновых кислот, их метиловых эфиров и 2,2,2-трифторэтиловых эфиров, выполненного, согласно алгоритму фрагментации n-алканов [8].

Фрагментация гомологов C_4 - C_{34} n-карбоновых кислот.

Анализом спектров n-алканов установлено, что их спектр является суммой двух главных, параллельно образующихся серий ионов, начинающихся с отрывов метильного и

этильного радикалов и последующих выбросов молекул этилена [8]. В Табл. 1 представлены: информативная часть спектра н-пентадекановой кислоты (NIST Library), а так же эмулированные по алгоритму н-алканов массовые числа ее спектра при отрывах $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Эмуляция спектра выполнена с целью подтверждения, что реальный спектр н-пентадекановой кислоты действительно представляет собой сумму двух, независимых серий ионов, позволяющих различить серию, в которой происходит перегруппировка с образованием ионов с m/z 61 и 60 и серию, в которой эти ионы не образуются.

Таблица 1. Табличный масс-спектр н-пентадекановой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ и массовые числа ее эмулированного спектра.

Масс-спектр $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$ [NIST Library]

45	60	61	73	87	101	115	129	143	157	171	185	199	213	227	242
11,6%	93,1%	22,8%	100%	21,8%	9,7%	14,5%	44,1%	16,4%	9,2%	8,1%	12,2%	18,6%	3,7%	0,1%	15,9% M

Массовые числа спектра н- $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$, эмулированного при первичном отрыве $\cdot\text{CH}_3$.

-1	-26	-28	-28	-28	-28	-28	-28	-15	Масса
- H	- HCCN	- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\cdot\text{CH}_3$	242					
60	61	87	115	143	171	199	227	m/z	

Массовые числа спектра н- $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$, эмулированного при первичном отрыве $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$

-28	-28	-28	-28	-28	-28	-29	Масса	
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\cdot\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$	242					
45	73	101	129	157	185	213	m/z	

Массовые числа спектра н-пентадекановой кислоты, эмулированного при отрывах CH_3 и $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

45	60	61	73	87	101	115	129	143	157	171	185	199	213	227	242
----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Сравнение масс-спектра н-пентадекановой кислоты с массовыми числами ее спектра, эмулированного по алгоритму параллельных первичных отрывов $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ с последующими выбросами этилена (Табл. 1.) подтверждает их полное совпадение и образование перегруппировочных ионов с m/z 61 и 60 только в одной из серий.

Представленные на Рис. 2 графики интенсивностей основных пиков масс-спектров гомологов C_2 - C_{30} н-карбоновых кислот иллюстрируют их зависимость от молекулярной массы 60-452 Да.

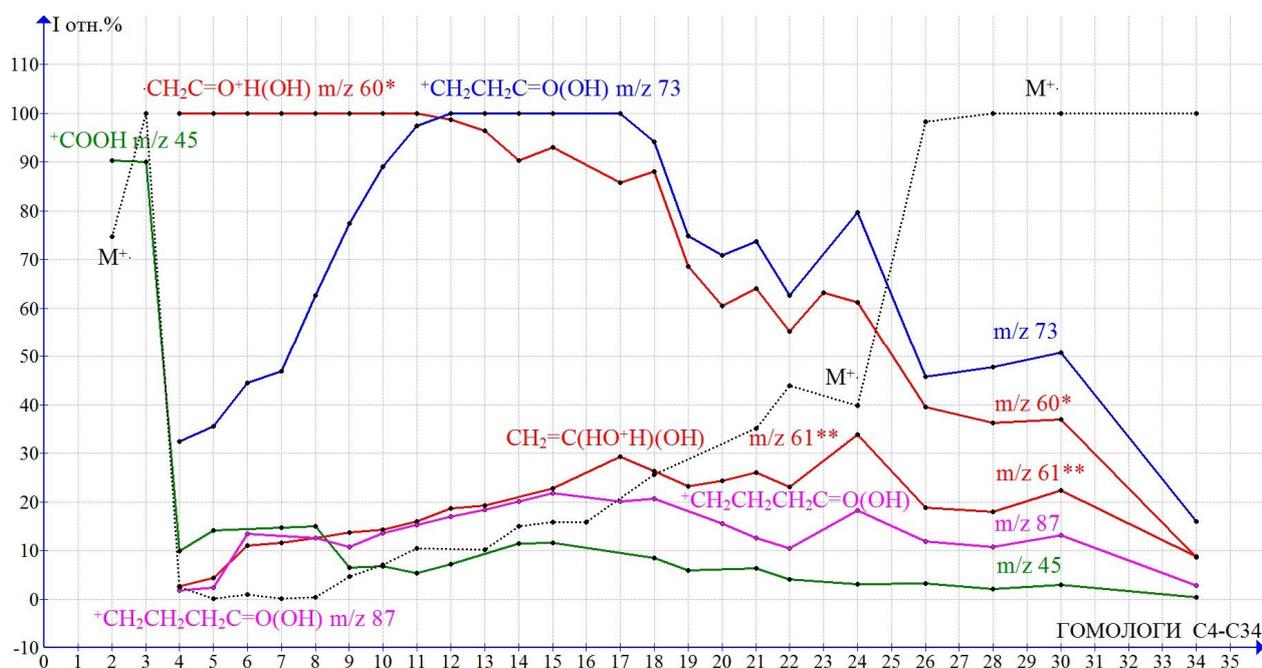


Рисунок 2. Зависимости интенсивностей (I отн.%) пиков ионов n -карбоновых кислот от их молекулярной массы.

Высокие интенсивности M^+ C_2 - C_3 75 и 100%, не связаны с перегруппировкой, а так же, как базовый молекулярный пик C_1 n -алканов, M^+ C_1 - C_2 n -алкилхлоридов и n -алкилбромидов [8,9] результат прочности структур первых гомологов и минимальной возможности фрагментации, по сравнению со структурами следующих гомологов и возможностями их фрагментаций. Причиной высокой интенсивности M^+ пиков кислот C_2 - C_3 является оптимальные соотношения масс их ацильной цепи и гидроксикарбонильной группы 1:3 и 1:1,6. Начиная с C_9 , происходит рост интенсивности M^+ в результате снижения колебательного возбуждения при увеличении молекулярной массы. Падение интенсивности пиков фрагментных ионов гомологов C_{17} - C_{34} вероятно результат увеличения дефицита энергии, необходимой для полноценной фрагментации M^+ .

Перегруппировка бутановой кислоты C_4 происходит через шестичленное переходное состояние молекулярного катион-радикала (Рис. 1) с миграцией одного атома водорода C_2H_5 группы к кислороду карбонила и выбросом молекулы этилена [2]. Наряду с базовым перегруппировочным ионом с m/z 60, в спектре присутствует ион с m/z 61 интенсивность пика которого 2,6 %, соответствует интенсивности изотопного пика C_{13} 2,36%. Еще одним процессом распада M^+ C_4 является отрыв $\cdot CH_3$, происходящий в неперегруппировочной серии, с образованием иона $+CH_2CH_2C=O(OH)$ m/z 73 32,4%, фрагментирующего с выбросом C_2H_4 и образованием иона $+COOH$. С увеличением молекулярной массы, в спектрах гомологов C_{11} - C_{17} пик 73 становится базовым, а в спектрах C_{18} - C_{34} интенсивность его начинает снижаться так же, как интенсивность перегруппировочного пика с m/z 60 (Рис. 2).

Высокая интенсивность пика иона с m/z 73 позволяла предполагать, что либо структура его не соответствует $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}(\text{OH})$ и за счет сдвига атома водорода ион перегруппировывается в $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}^+\text{H}(\text{OH})$, либо существует другая, альтернативная причина его высокой интенсивности.

У гомолога C_5 интенсивность пика с m/z 61 4,4%, что в два раза больше интенсивности изотопного пика C_{13} , а у гомолога C_{11} она уже 16%. В спектрах C_5 - C_{34} перегруппировочный ион с m/z 61 образуется из фрагментного иона с m/z 87 через переходное состояние с миграцией двух атомов водорода концевой этиленовой группы к карбонильному кислороду с выбросом молекулы ацетилена (Рис. 3).

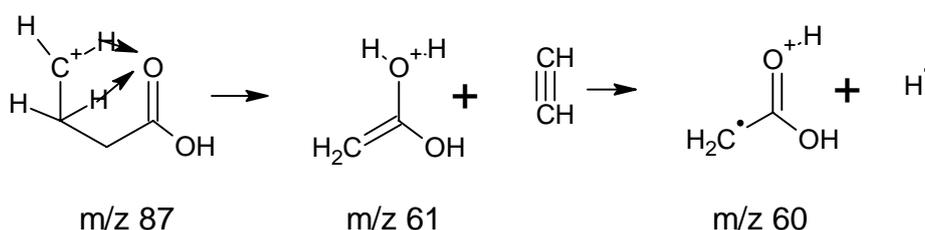


Рисунок 3. Схема образования перегруппировочного иона: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ с m/z 61 и его фрагментного перегруппировочного иона $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ с m/z 60.

Энергии отрыва этилена, ацетилена, винильного радикала и атомов Н от концевой этиленовой группы иона с m/z 87, можно приближенно оценить, сравнив значения стандартных энтальпий образования отрывааемых фрагментов (Таблица 2).

В спектре C_5 , прямое превращение иона с m/z 87 в перегруппировочный ион с m/z 60 возможно при миграции к кислороду карбонила одного атома водорода концевой этиленовой группы, с отрывом винильного радикала $\Delta H_f^0 = 70,5$ ккал/моль.

В масс-спектрах n -алканов одним из наиболее энергозатратных процессов является отрыв атомов водорода, энтальпия образования которого составляет $\Delta H_f^0 = 52,1$ ккал/моль.

Таблица 2. Энтальпии образования ΔH_f^0 [10^*].

	$\text{CH}_2=\text{HC}^\cdot$	C_2H_2	$\cdot\text{H}$	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8
ΔH_f^0 (г), 298К (ккал/моль)	70,5*	54,2 (спр.)	52,1*	12,5 (спр.)	4,88 (спр.)	-0,03 (спр.)

Для отрыва от этилена двух атомов водорода с образованием ацетилена необходимо затратить 54,2 ккал/моль, что почти совпадает с энтальпией образования атома водорода 52,1 ккал/моль. По сравнению с энтальпией этилена, заслуживает внимание минимальная величина энтальпии образования C_4H_8 .

Меняющееся при увеличении молекулярной массы гомологов соотношение интенсивностей пиков ионов с m/z 61 и 60, позволяет заключить, что прочности связей двух атомов водорода, координированных карбонильной группой, различаются. Ион с m/z 61 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}^+\text{H}_2(\text{OH})$, образующийся при отрыве ацетилена от иона $^+(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, менее стабилен, чем его фрагментный ион с m/z 60 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}^+\text{H}(\text{OH})$. Однако с увеличением молекулярной массы и снижением избыточного возбуждения интенсивность пика с m/z 61 увеличивается, и в спектре C_{34} интенсивности пиков с m/z 61 и 60 одинаковы.

На Рис.4 представлен масс-спектр пентадекановой кислоты и график двух главных серий ионов, с реальными интенсивностями пиков.

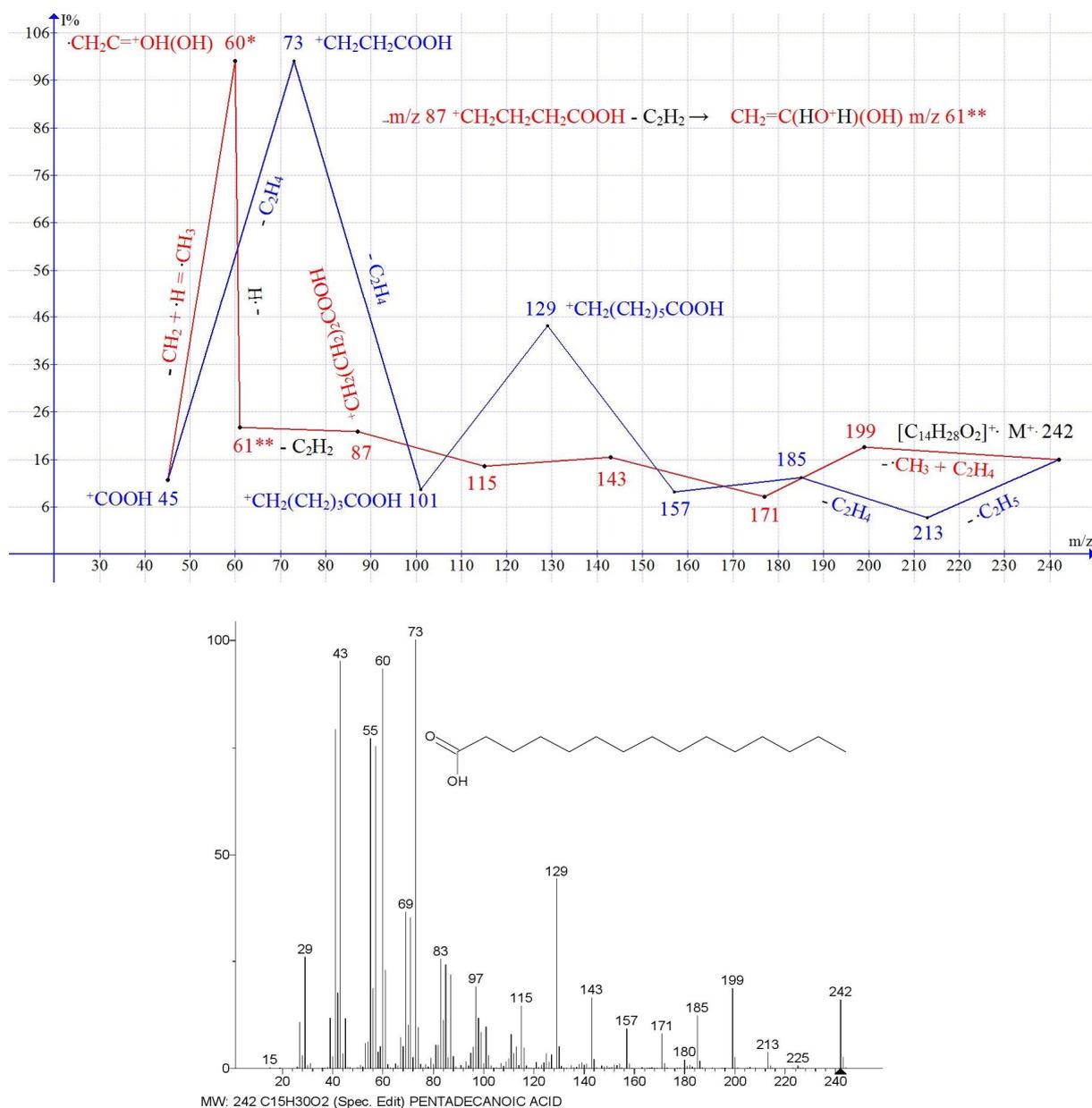


Рисунок 4. Масс-спектр пентадекановой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ и график двух серий ионов спектра с реальными интенсивностями пиков.

В серии, приводящей к перегруппировочным ионам с m/z 61 и 60 (Рис.4 сер. красного цвета), все предшествующие пики: 199, 171, 143, 115, 87, различающиеся на этиленовые группы, имеют близкую интенсивность, порядка 20%. В серии, приводящей к иону с m/z 73 (Рис.4 сер. синего цвета), пики с m/z 185, 129 и 73, различающиеся на бутиленовые группы, имеют более высокие интенсивности 12, 44 и 100%.

С ростом молекулярной массы гомологов, число интенсивных пиков, различающихся на группу C_4H_8 , увеличивается. В спектре C_{22} таких ионов пять: 297, 241, 185, 129 и 73. Исходя из повышенной интенсивности пиков, нет основания предполагать, что эти пять ионов являются перегруппировочными.

По сравнению с отрывами C_2H_4 , отрыв C_4H_8 приводит к удвоенному отводу избыточной энергии, а увеличение числа таких отрывов способствует большей стабилизации образующихся ионов и росту интенсивности их пиков. То есть, наряду с «медленной» (отрывы C_2H_4) перегруппировочной серией (Рис.4 сер. красного цвета) образуется «быстрая» (отрывы C_4H_8) неперегруппировочная серия (Рис.4 сер. синего цвета).

Фрагментация гомологов кислот с третичным атомом углерода в положении 3 (Рис. 5,6) происходит так же, как в спектрах n -карбоновых кислот с отрывом ацетилен и образованием двух перегруппировочных ионов с m/z 61 и 60. Однако в кислотах с третичным атомом углерода и двумя алкильными цепями число возможных отрывов C_4H_8 меньше, чем в n -карбоновых кислотах с тем же числом углеродных атомов, что вероятно является причиной снижения интенсивности пика с m/z 73.

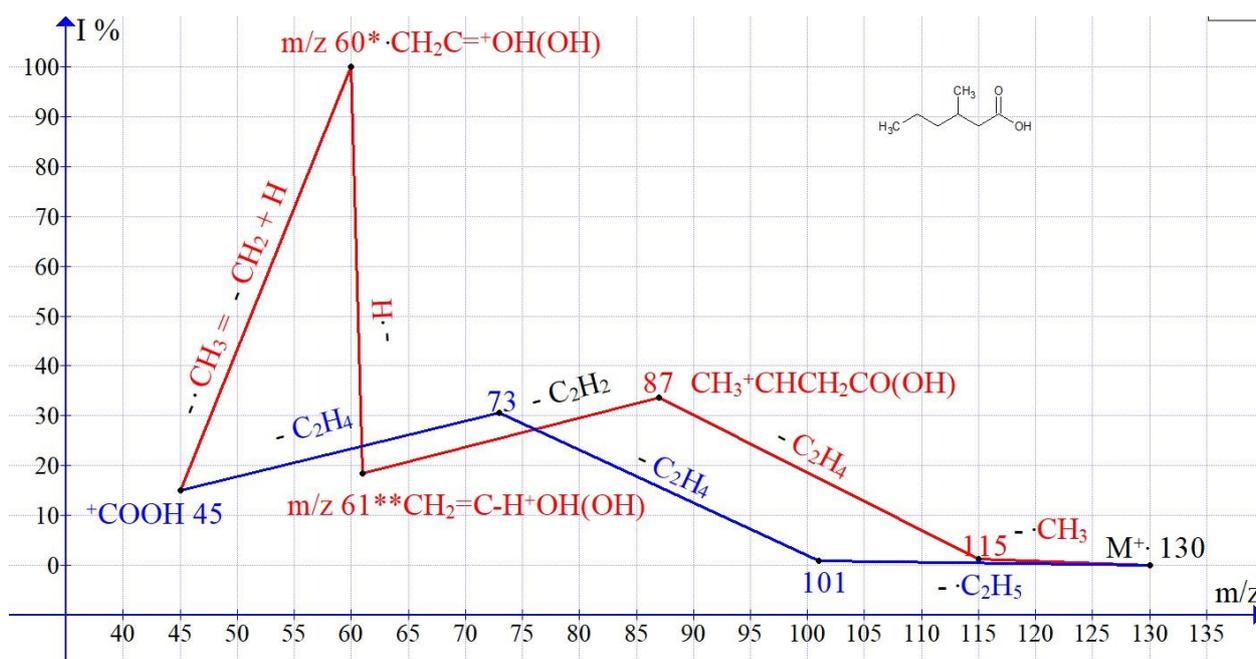


Рисунок 5. График двух серий ионов спектра $C_7H_{14}O_2$, с реальными интенсивностями пиков.

Более сложно происходит фрагментация 3-этилгептановой кислоты (Рис. 6).

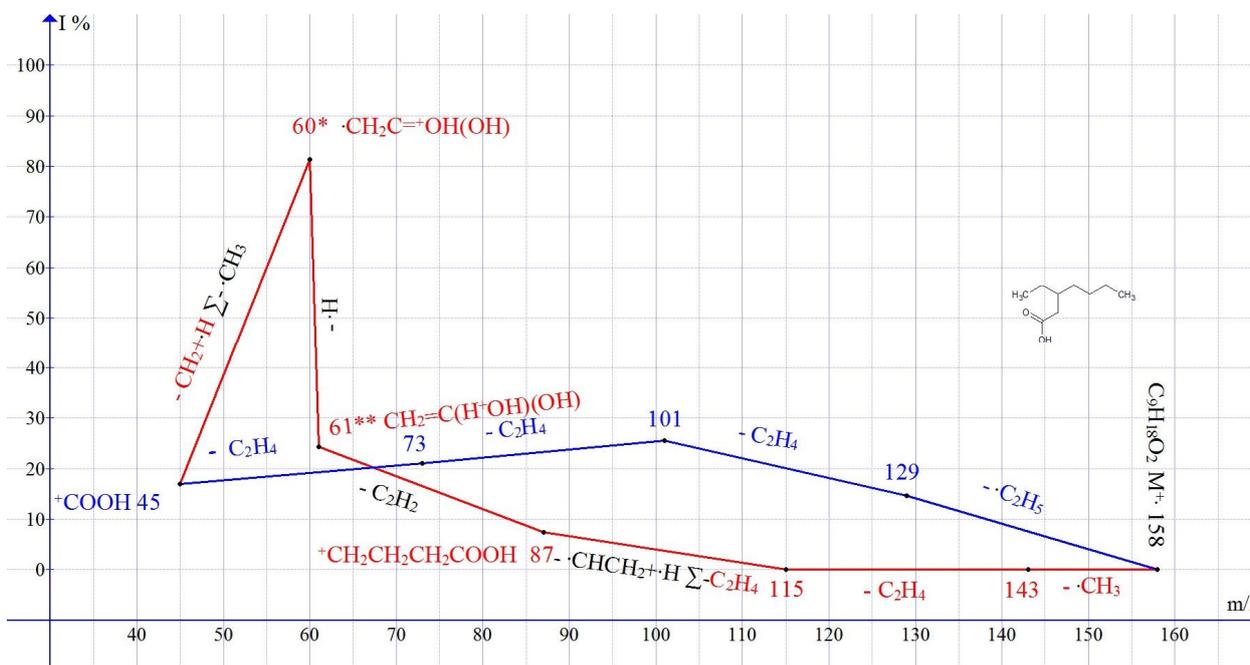


Рисунок 6. График двух серий ионов спектра $C_9H_{18}O_2$, с реальными интенсивностями пиков.

В спектре $C_9H_{18}O_2$ после отрыва (от цепи C_4) метильного радикала и молекулы этилена (Рис.6 сер. красного цвета) происходит выброс винильного радикала $\cdot CH-CH_2$, включающий третичный атом углерода. Это приводит к перестройке цепи и дополнительному отрыву атома водорода концевой метильной группы (что в сумме равнозначно отрыву этилена) с образованием иона $^+CH_2CH_2CH_2COOH$ с m/z 87. Ион с m/z 87 фрагментирует далее с образованием перегруппировочного иона с m/z 61 и его фрагментного иона с m/z 60.

Перегруппировки гомологов кислот с третичным атомом углерода в положении 2 (на примере $C_{20}H_{40}O_2$) затруднены отсутствием во втором положении стабилизирующей метиленовой группы. Перегруппировочная серия фрагментации $C_{20}H_{40}O_2$ (Рис.7 сер. красного цвета) начинается с отрыва радикала $\cdot C_2H_5$ от малой цепи C_8 . В результате двух последующих отрывов C_2H_4 образуется ион с m/z 227, фрагментирующий с отрывом винильного радикала и миграцией только одного атома водорода к карбонильной группе. Последующий распад перегруппировочного иона с m/z 200* с повторным выбросом винильного радикала из положений 2-3 и атома водорода, то есть молекулы этилена, приводит к иону с m/z 172. Далее происходит отрыв концевой группы $\cdot C_2H_5$, последующая этиленовая фрагментация с образованием иона с m/z 87 и отрыв винильного радикала с образованием перегруппировочного иона с m/z 60.

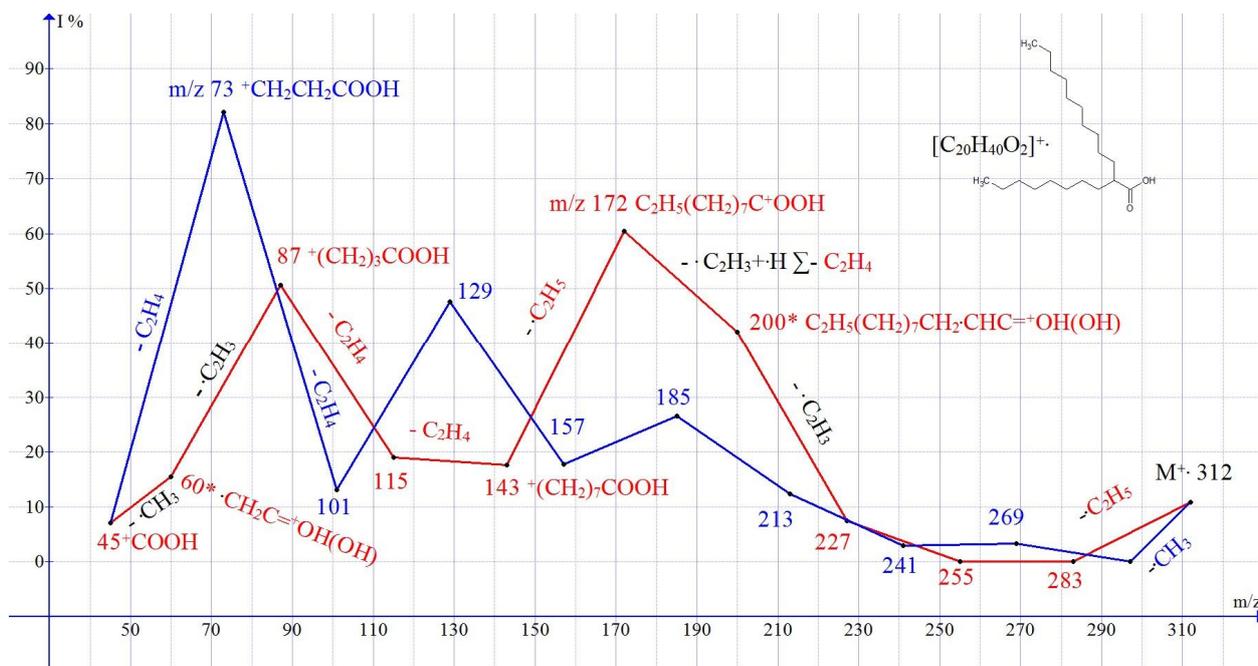


Рисунок 7. График двух серий ионов спектра $C_{20}H_{40}O_2$, с реальными интенсивностями пиков.

В неперегруппировочной серии (Рис. 7 сер. синего цвета) интенсивность пика иона с m/z 73 82%- результат 3-х отрывов C_4H_8 , с образованием возрастающих по интенсивности пиков с m/z 185, 129 и 73.

Таким образом, в спектрах карбоновых кислот образуются следующие перегруппировочные ионы:

- фрагментный перегруппировочный ион с m/z 60 $\cdot CH_2C=(O^+H)(OH)$ бутановой кислоты C_4 100%, образуется при отрыве одного атома водорода от этильной группы молекулярного иона $CH_3CH_2CH_2CO^+(OH)$ с выбросом этилена;
- фрагментный перегруппировочный ион с m/z 61 $CH_2=C(NO^+H)(OH)$ в спектрах гомологов C_5-C_{30} 7,4 - 22,0%, образуется при отрывах двух атомов водорода от концевой этиленовой группы фрагментного иона с m/z 87 $^+CH_2CH_2CH_2COOH$ с выбросом ацетилена;
- фрагментный перегруппировочный ион с m/z 60 $\cdot CH_2C=(O^+H)(OH)$ гомологов C_5-C_{30} 100-37%, образуется при отрыве одного атома водорода от перегруппировочного иона с m/z 61.

При фрагментации 3-этилгептановой кислоты C_7 ион с m/z 115, включающий третичный атом углерода, выбрасывает винильный радикал $\cdot CH-CH_2$. Это приводит к перестройке цепи и дополнительному отрыву атома водорода концевой метильной группы (что в сумме равнозначно отрыву этилена) с образованием иона $^+CH_2CH_2CH_2COOH$ с m/z 87.

При отрыве от иона с m/z 87 ацетилена возникает перегруппировочный ион с m/z 61 18.5% $CH_2=C(NO^+H)(OH)$.

Перегруппировки гомологов кислот с третичным атомом углерода в положении 2 (на примере $C_{20}H_{40}O_2$) затруднены отсутствием во втором положении стабилизирующей метиленовой группы. В результате двух отрывов C_2H_4 образуется ион с m/z 227, фрагментирующий, вместо выброса ацетилена, с отрывом винильного радикала и миграцией только одного атома водорода к карбонильной группе.

Фрагментация гомологов C_4 - C_{61} метиловых эфиров n -карбоновых кислот.

Перегруппировка Мак-Лафферти в спектре метилового эфира гомолога C_5 начинается с отрыва этилена от молекулярного иона $CH_3CH_2CH_2CO^+(OCH_3)$ (Рис. 8).

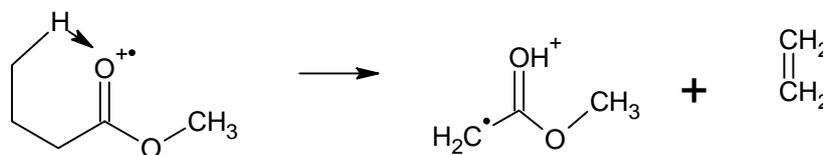


Рисунок 8. Схема образования перегруппировочного иона $C_3H_6O_2$ с m/z 74.

Если в спектре метилового эфира бутановой кислоты интенсивность пика иона с m/z 75 2.7% соответствует интенсивности изотопного пика C_{13} , то у гомологов C_{26} - C_{29} (Рис. 9) она возрастает до 37-48%. Рост интенсивности пика с m/z 75 подтверждает образование перегруппировочного иона с двумя координированными атомами водорода $CH_2=C(OH^+)(OCH_3)$ в результате выброса ацетилена ионом $^+CH_2CH_2CH_2COOCH_3$ с m/z 101.

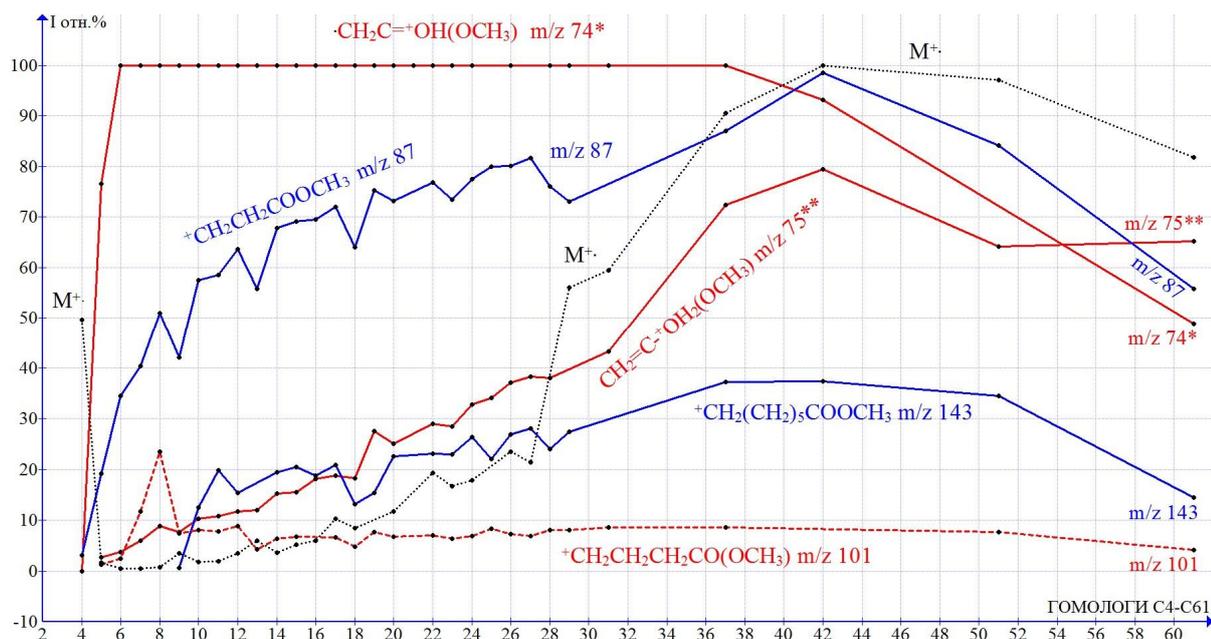


Рисунок 9. Зависимости интенсивностей (I отн.%) пиков ионов метиловых эфиров n -карбоновых кислот от их молекулярной массы.

При увеличении молекулярной массы гомологов наряду с ростом интенсивности пика перегруппировочного иона с m/z 75 происходит так же рост интенсивности молекулярного иона. Интенсивность пика иона с m/z 101, являющегося материнским ионом перегруппировочного иона с m/z 75 сохраняется постоянной, на уровне 8%.

На Рис. 10 представлен масс-спектр метилового эфира октакозановой кислоты и график двух серий ионов, с реальными интенсивностями пиков.

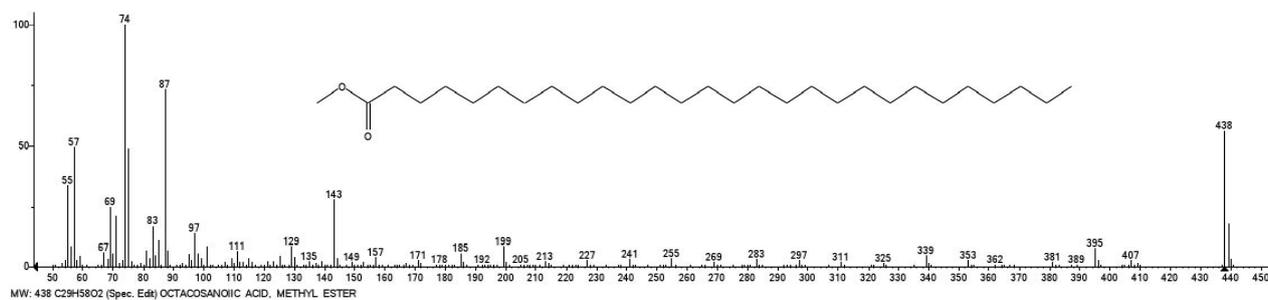
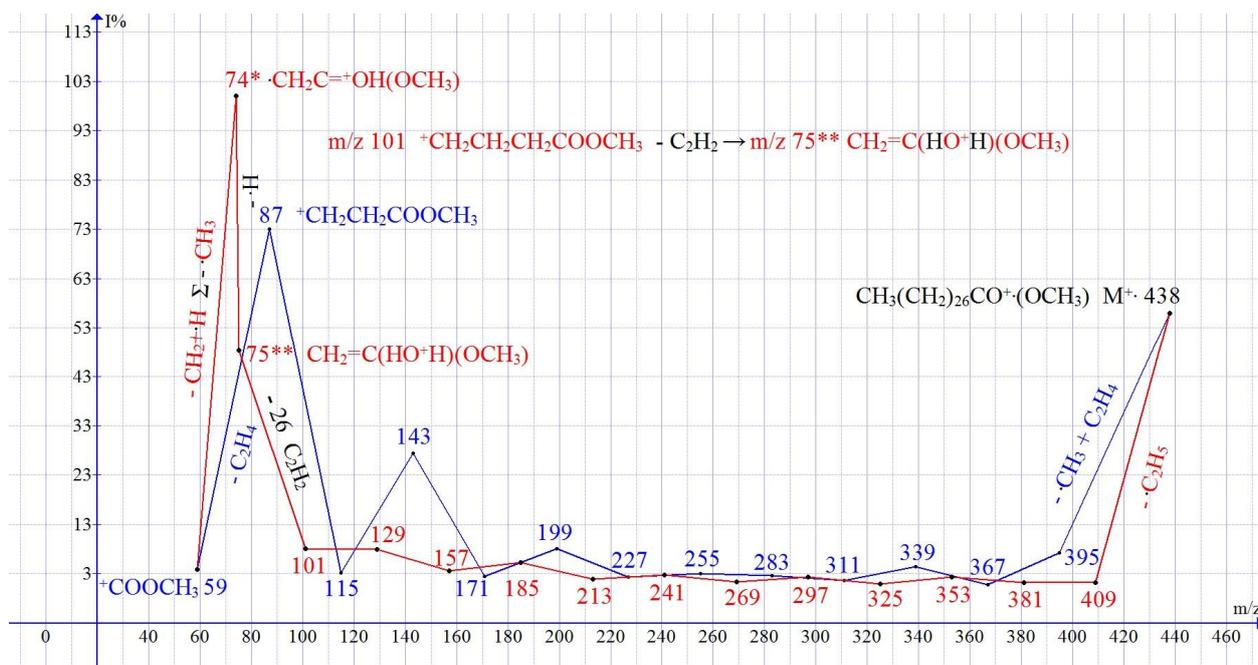


Рисунок 10. Масс-спектр метилового эфира октакозановой кислоты $C_{29}H_{58}O_2$ и график двух серий ионов спектра, с реальными интенсивностями пиков.

Фрагментация метиловых эфиров C_5 - C_{61} , как и фрагментация n -карбоновых кислот происходит с отрывом ацетилена и образованием перегруппировочного иона с m/z 75 и его фрагментного перегруппировочного иона с m/z 74.

Так же как в спектрах карбоновых кислот, в неперегруппировочной серии спектров метиловых эфиров (Рис.10 сер. синего цвета) происходит образование интенсивных ионов с m/z 87, 199 и 143, различающихся на C_4H_8 группу.

Фрагментация гомологов C₅-C₂₂ 2,2,2-трифторэтиловых эфиров n-карбоновых кислот.

Зависимости интенсивностей пиков ионов трифторэтиловых эфиров от их молекулярной массы (Рис. 11), отличаются от аналогичных зависимостей для n-карбоновых кислот (Рис. 2) и их метиловых эфиров (Рис. 9), тем, что имеют более пологий характер.

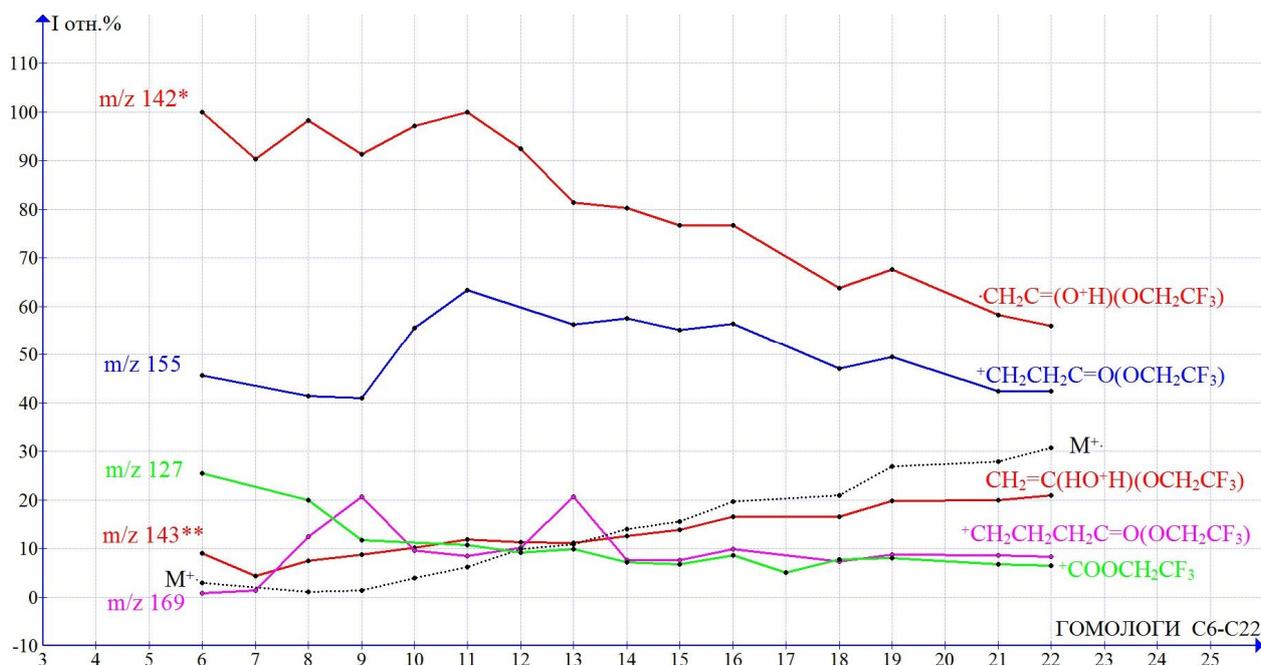


Рисунок 11. Зависимости интенсивностей (I отн.%) пиков ионов 2,2,2-трифторэтиловых эфиров n-карбоновых кислот от их молекулярной массы.

Это связано с тем, что с одной стороны диапазон представленных спектров гомологов трифторэтиловых эфиров существенно меньше, чем в случае карбоновых кислот. С другой стороны, поскольку масса трифторэтилового эфира на 82 Да (группу CHCF_3) больше массы n-карбоновой кислоты, вероятно, что увеличение масс гомологов на группы CH_2 в большей мере скажется на фрагментации n-карбоновых кислот, чем их трифторэтиловых эфиров.

На Рис. 12 представлен масс-спектр 2,2,2-трифторэтилового эфира эйкозановой кислоты и график двух серий ионов спектра, с реальными интенсивностями пиков.

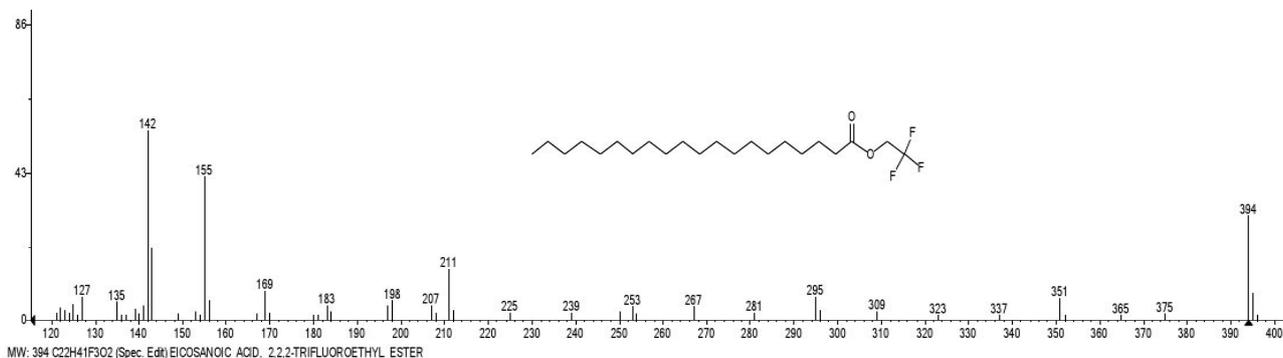
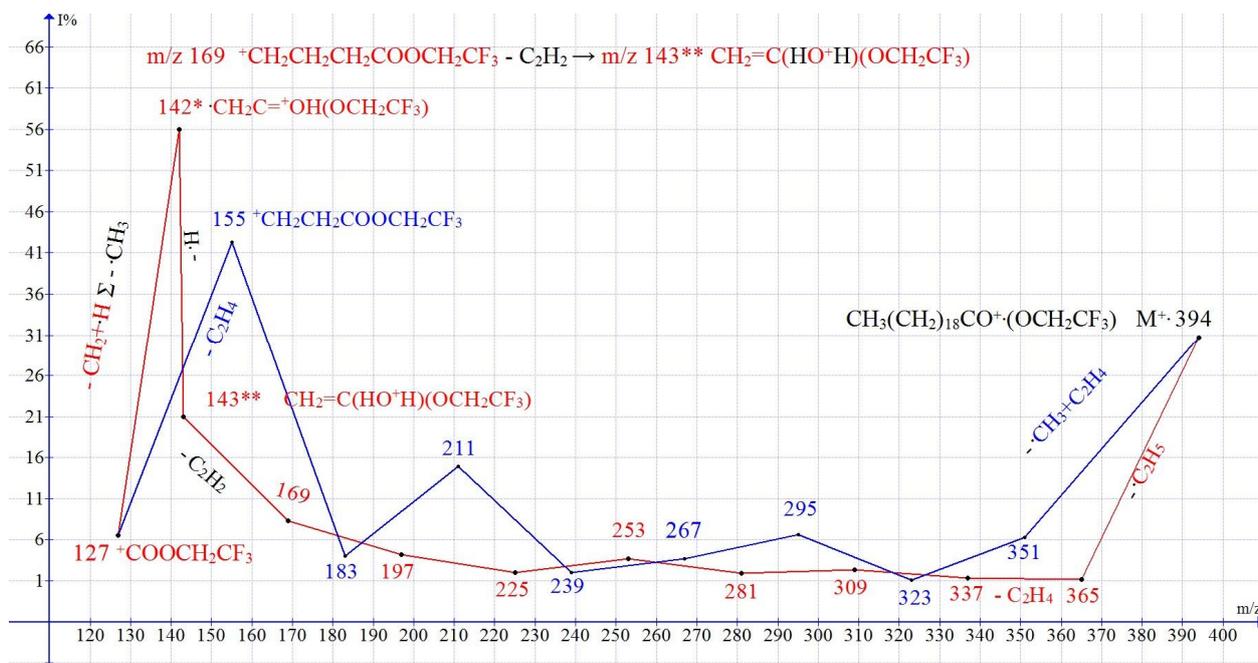


Рисунок 12. Масс-спектр 2,2,2- трифторэтилового эфира эйкозановой кислоты $C_{22}H_{41}F_3O_2$ и график двух серий ионов спектра, с реальными интенсивностями пиков.

В трифторэтиловых эфирах карбоновых кислот группа CF_3 , обладающая сильным электроноакцепторным свойством, отделена от карбонильной группы метиленовой группой и атомом кислорода, что исключает ее влияние на перегруппировку. В спектрах трифторэтиловых эфиров карбоновых кислот (Рис. 12) перегруппировки происходят такие же, как в спектрах кислот с отрывом ацетилен и образованием перегруппировочного иона с m/z 143 и его фрагментного иона с m/z 142.

В отличие от трифторэтиловых эфиров карбоновых кислот, в эфирах трифторуксусной кислоты группа CF_3 смещает на себя электронную плотность углеродного атома карбонильной группы, ослабляя соседнюю связь $CF_3C=O - OR$. Это ослабление связи вероятно и определяет состав перегруппировочного иона $CF_3HC=NO^+$ с m/z 99. Отрыва C_2H_2 от иона $CF_3C=OCH_2CH^+$ с m/z 141 не происходит, так как пик иона $CF_3C=O^+H(OH)$ с m/z 115 имеет минимальную интенсивность 0.9-0.3%.

На Рис. 13 представлены перегруппировочные процессы фрагментации, происходящие в масс-спектрах гомологов C₄, C₅ и C₉ эфиров трифторуксусной кислоты.

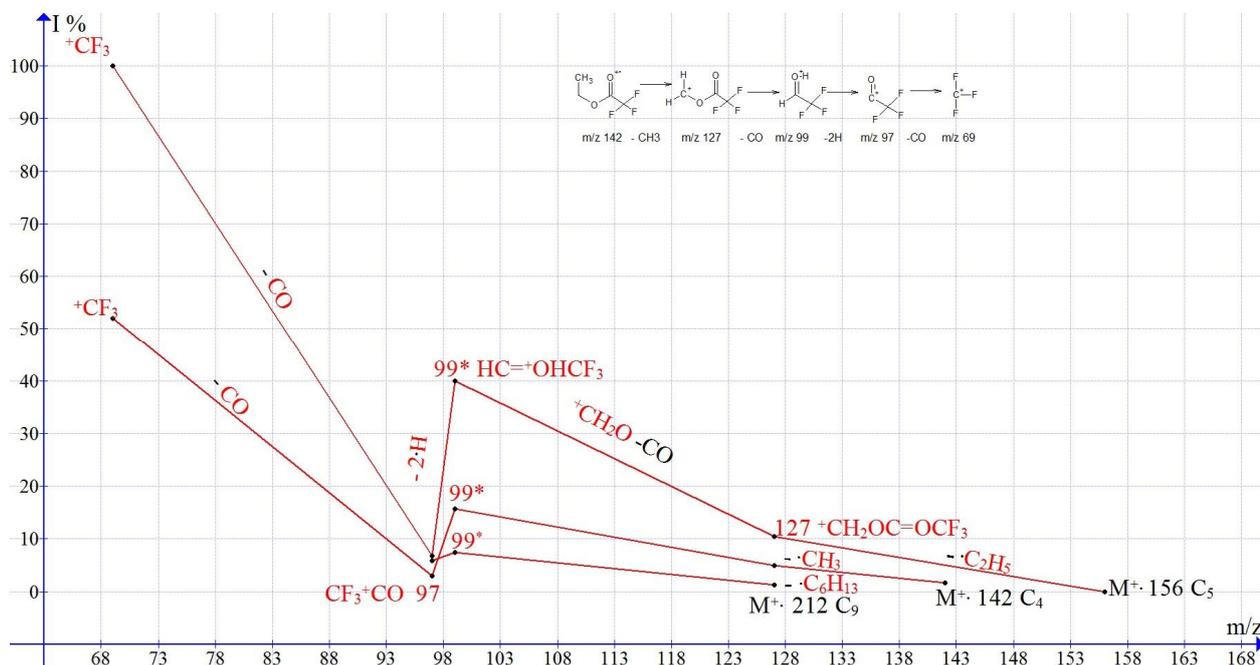


Рисунок 13. Перегруппировочные серии ионов масс-спектров C₄, C₅ и C₉ эфиров трифторуксусной кислоты с реальными интенсивностями пиков.

В масс-спектре гомолога C₁₁H₁₉F₃O₂ MW 240, масса алкильной цепи C₉H₁₉ =127, превышающую массу трифторуксусной кислоты 114, может быть причиной изменения фрагментации – прекращения перегруппировки с образованием ионов с m/z 127 CF₃COOCH₂⁺ и с m/z 99 CF₃ HC=O⁺H. В результате спектры гомологов C₁₁-C₂₂ MW 240-394 становятся спектрами олефиновых C_nH_{2n}, алкенильных ионов C_nH_{2n-1} и алкильных ионов C_nH_{2n+1}.

Выводы

Алгоритмом фрагментации, предложенным для n-алканов, успешно подтверждены последовательности образования и распада перегруппировочных ионов в спектрах гомологов n-карбоновых кислот, кислот с третичным углеродным атомом, метиловых и трифторэтиловых эфиров n-карбоновых кислот.

Ионами, фрагментирующими с перегруппировкой, являются:

- в n-карбоновых кислотах ⁺CH₂-CH₂-CH₂-COOH с m/z 87;
- в метиловых эфирах кислот ⁺CH₂-CH₂-CH₂-COOCH₃ с m/z 101;
- в трифторэтиловых эфирах ⁺CH₂-CH₂-CH₂-COOCH₂CF₃ с m/z 169;

В перегруппировках Мак-Лафферти атом кислорода карбонильной группы координирует два атома водорода концевых этиленовых групп ионов 87, 101 и 169, с выбросом молекулы ацетилена.

В результате образуются два иона: перегруппировочный и более стабильный фрагментный-перегруппировочный ион с потерей одного атома водорода:

- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{HO}^+\text{H})(\text{OH})$ с m/z 61 и $\cdot\text{CH}_2\text{C}=(\text{O}^+\text{H})(\text{OH})$ с m/z 60;
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{HO}^+\text{H})(\text{OCH}_3)$ с m/z 75 и $\cdot\text{CH}_2\text{C}=(\text{O}^+\text{H})(\text{OCH}_3)$ с m/z 74;
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{HO}^+\text{H})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ с m/z 143 и $\cdot\text{CH}_2\text{C}=(\text{O}^+\text{H})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ с m/z 142.

Соотношение интенсивностей пиков перегруппировочных и фрагментных ионов с m/z 61 и 60, 75 и 74, 143 и 142 возрастает при увеличении молекулярной массы гомолога, в результате снижения колебательного возбуждения M^+ .

Масс-спектры *n*-карбоновых кислот, их метиловых и трифторэтиловых эфиров представляют собой две независимых серии ионов: "быструю" неперегруппировочную серию, с преобладающими отрывами C_4H_8 и "медленную" перегруппировочную серию, с отрывами C_2H_4 .

Высокая интенсивность пиков ионов $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}(\text{OH})$ с m/z 73, $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}(\text{OCH}_3)$ с m/z 87 и $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ с m/z 155, образующихся в неперегруппировочных сериях - результат отрывов C_4H_8 , приводящих к удвоенному отводу избыточной энергии по сравнению с отрывами C_2H_4 , а увеличение числа таких отрывов к большей стабилизации образующихся ионов и росту их интенсивности.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Nicholson, A.J.C., Transaction of the Faraday Society, **1954**, 50, 1067.
2. McLafferty, Fred W., Anal.Chem., **1959**, 31, 82.
3. Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D.H. Mass Spectrometry of Organic Compounds. San Francisco, Holden-Day Inc., **1967**. 690 p.
4. Hupp, G.P., Stewart, D.W., J.Am. Chem. Soc. **1952**, 74, 4404.
5. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И., Масс-спектрометрия органических соединений. М., Химия, **1986**, 312 с., стр. 228.

6. Тахистов В.В., Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Ленинград, **1977**, 268 с., стр. 95-96.
7. Лебедев А.Т., Масс-спектрометрия в органической химии. Москва, «Бином, Лаборатория знаний», **2003**, 493 с., стр. 259-261.
8. Каграманов Н.Д., Fluorine notes, **2020**, 1(128), 3-4.
9. Каграманов Н.Д., Тютюнов А.А. Fluorine notes, **2019**, 5(126), 5-6.
10. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. Термохимическое описание изомеризации и фрагментации ионов и радикалов в газовой фазе. Ленинград, «Наука», **1990**, 221 с, стр.24-25.