

УДК 543.51+547

## ПРИМЕРЫ И ПРИЧИНЫ БЕЗПИКОВЫХ ЗОН В МАСС-СПЕКТРАХ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ ЛИНЕЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Д. Каграманов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.*

*\*e-mail: [ndkagram@gmail.com](mailto:ndkagram@gmail.com)*

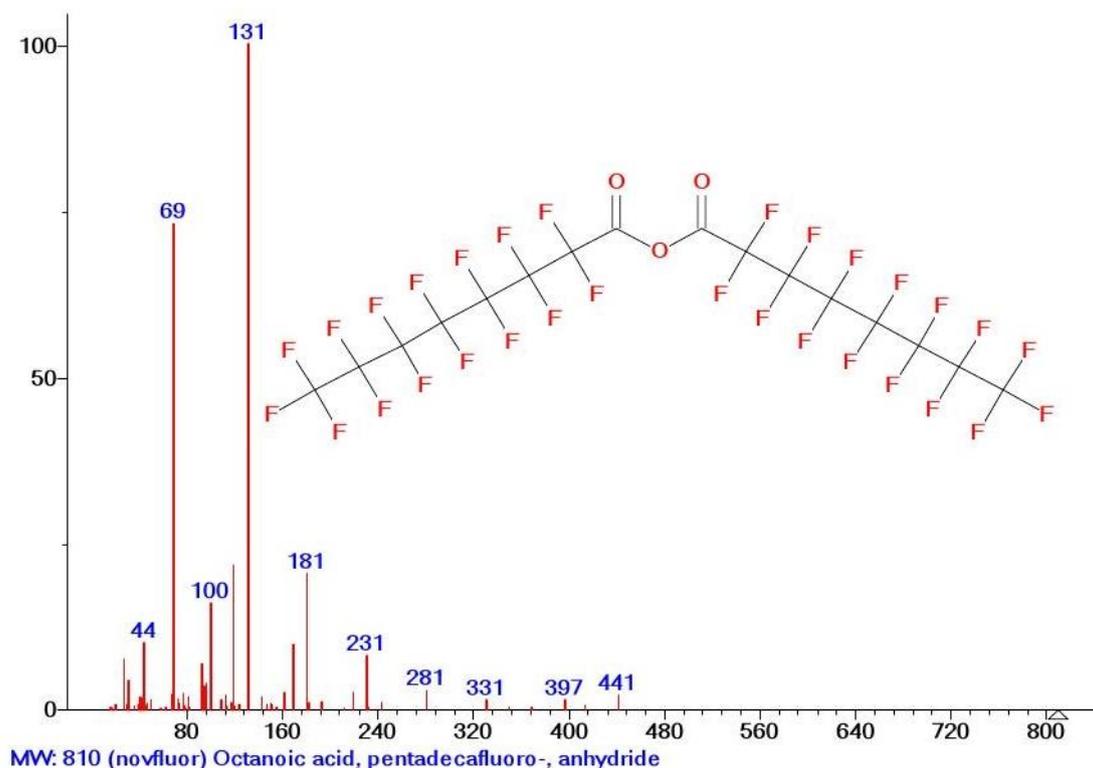
**Аннотация:** В настоящем сообщении представлены примеры масс-спектров линейных соединений из библиотек NIST, содержащих безпиковые зоны (б/п зоны) в начале цепи, когда происходит отрыв менее или более  $1/2M$  вместе с молекулярным ионом или в середине цепи, когда  $^{+}M$  сохраняется. Б/п зоны, как правило образуются и возрастают пропорционально молекулярным массам гомологов. Б/п зоны в начале спектра, характерны для спектров линейных симметричных соединений, с регулярным, но неоднородным строением цепи, когда из-за распада  $M/2$  или близкого к  $M/2$  отрывается часть цепи и возникает первый фрагментный ион спектра. В спектрах гомологов этиленгликолей бис-трифторацетатов  $C_8-C_{30}$  масса отрываемого радикала и соответственно б/п зона увеличивается с 63 а.е.м. до 377 а.е.м., (от 21% до 48%  $M$ ). В спектрах ангидридов линейных перфторалкильных кислот  $C_6F_{10}O_3-C_{16}F_{30}O_3$  из-за центральной группы  $O=COC=O$ , нарушающей однородность цепи образуется б/п зона. В спектрах линейных  $n$ -алканов и  $n$ -перфторалканов б/п зоны отсутствуют, поскольку их линейные цепи однородны. Наиболее интересны случаи возникновения больших б/п зон в середине спектров высших гомологов  $n$ -карбоновых кислот, их метиловых, этиловых, а также пропиловых эфиров с массами от 700-1000 а.е.м. Следует отметить, что в спектрах  $n$ -карбоновых кислот с молекулярными массами до 700 а.е.м. б/п зоны отсутствуют. Возникновение б/п зон при увеличении молекулярного веса кислоты  $>700$  а.е.м., по-видимому, результат энергетического конфликта двух противоположных фрагментаций: фрагментации карбоксильной группы с энергетически приемлемой углеводородной частью цепи и молекулярного иона с энергетически неприемлемой углеводородной группой. Причиной конфликта, вероятно, является дефицит энергии возбуждения, недостаточной для последовательной фрагментации всей цепи  $^{+}M$ .

Вместо последовательной фрагментации происходит более экономичный разрыв цепи, с выбросом значительной части цепи вместе с  $^+M$  без фрагментации, с минимальным *запасом* энергии. Оставшийся фрагмент спектра с карбоксильной или эфирной группой приобретает энергию меньшую, чем если бы он приобрел её непосредственно в результате ионизации своего молекулярного иона. При возникновении безпиковой зоны легких, регистрируемый фрагмент спектра, как правило, сохраняет свою исходную функциональную группу и свой новый молекулярный ион. Однако, из-за недостатка энергии возбуждения интенсивности пиков фрагмента, характерных для кислоты или эфира, отличаются от интенсивностей пиков этого соединения, полученных непосредственно, при ионизации его родного молекулярного иона.

**Ключевые слова:** безпиковые зоны масс-спектров, б/п зоны в середине спектров, спектры высших гомологов карбоновых кислот, спектры эфиров карбоновых кислот с массами 700-1000 а.е.м.

**Примеры нарушения однородности цепи в спектре ангидрида пентадекафтороктановой кислоты и взаимного противодействия двух стабилизирующих терминальных групп в спектрах полиэтиленгликолей бис-трифторацетатов.**

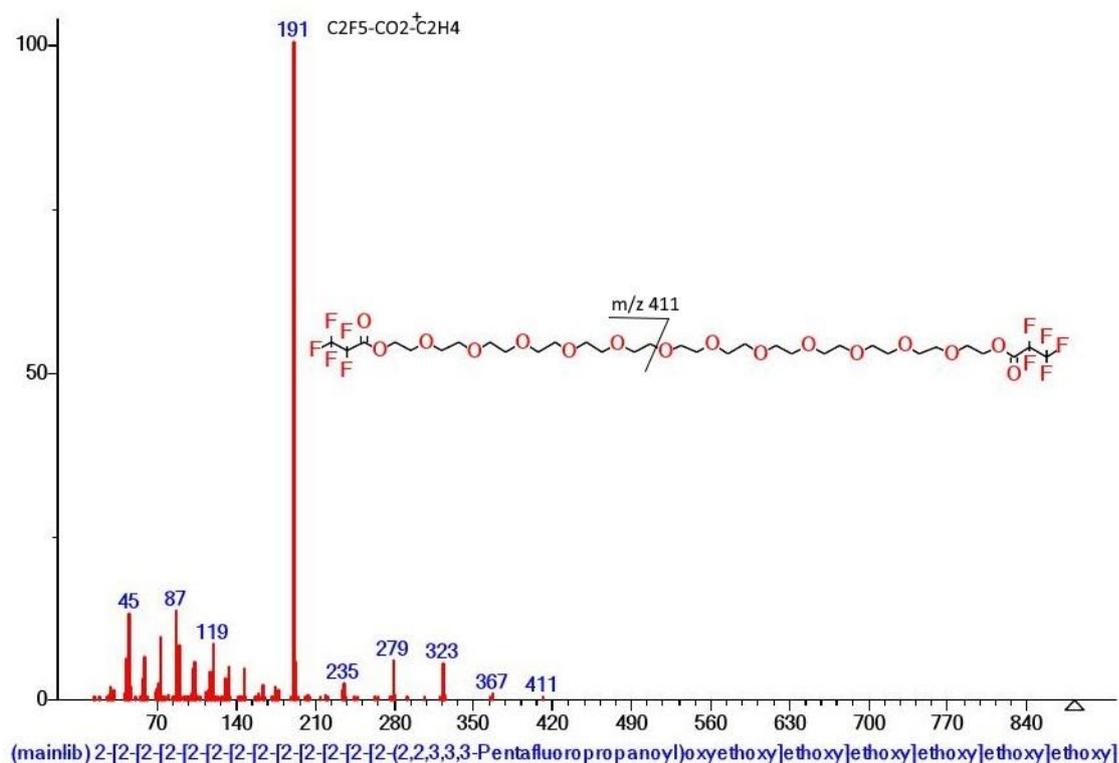
Наиболее очевидным примером нарушения однородности перфторалкильной цепи является масс-спектр ангидрида пентадекафтороктановой кислоты (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Масс-спектр ангидрида пентадекафтороктановой кислоты MW: 810  $C_{16}F_{30}O_3$   
MW: 810 NIST#: 73744 ID#: 142932 DB: mainlib

Из-за нарушения перфторалкильной цепи (Рисунок 1) группой (O=C-O-C=O) первый фрагментный пик масс-спектра ангидрида пентадекафтороктановой кислоты с  $m/z$  441 возникает в результате отрыва радикала  $\cdot C_7F_{15}$  с массой (-369 а.е.м.).

Другим примером возникновения большой безпиковой области спектра «без видимых на то причин» является масс-спектр полиэтиленгликоля бис-пентафторацетата (Рисунок 2).

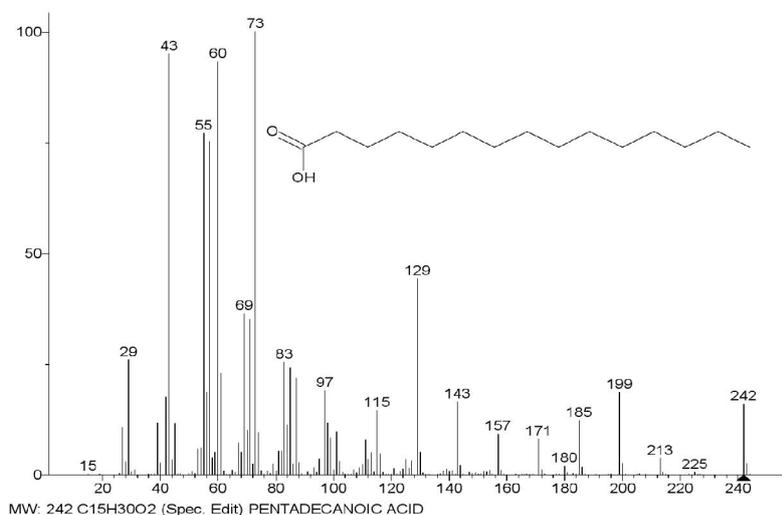
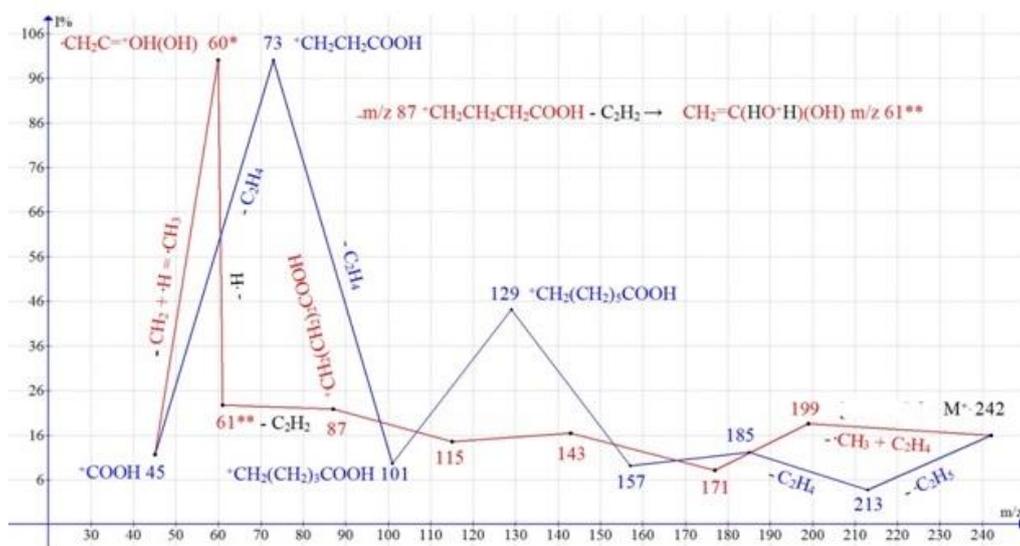


**Рисунок 2.** Масс-спектр полиэтиленгликоля бис-пентафторацетата MW: 882 NIST#: 351990 ID#: 221406 DB: mainlib.

В результате ионизации больше половины молекулярного катион-радикала, а именно 471 а.е.м. ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OC}=\text{OC}_2\text{F}_5$ ) отрывается в виде радикала. В ходе отрыва возникает ион  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-C}=\text{OO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2^+\text{CH}_2$  с  $m/z$  411 (0,1%). После пяти последовательных выбросов  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (-220) образуется базовый ион масс-спектра, с  $m/z$  191  $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}=\text{OO}-\text{CH}_2^+\text{CH}_2$ . Его базовая интенсивность- результат координационного взаимодействия атома кислорода карбонильной группы с атомом водорода терминальной метиленовой группы, упрочняющего ион с  $m/z$  191. Аналогичное упрочнение цепи с  $m/z$  471 противоположной терминальной группой  $\text{C}=\text{O}$  приводит к отрыву цепи, в виде радикала. То есть упрочняющие координационные связи атомов кислорода терминальных карбонильных групп, с атомами водорода метиленовых групп цепи направлены противоположно друг другу. С увеличением молекулярного веса гомологов полиэтиленгликолей бис-пентафторфцетатов б/п область их спектров увеличивается.

### Безпиковые зоны в спектрах высших гомологов n-карбоновых кислот.

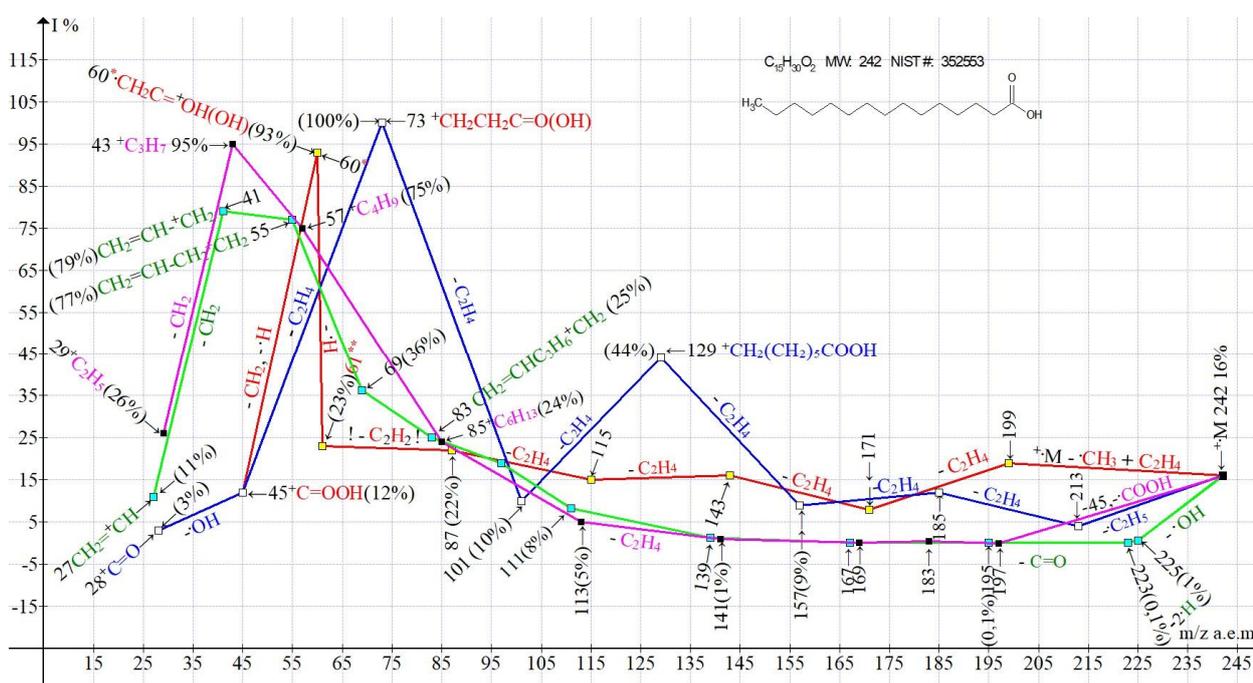
Ранее, в работе, посвященной перегруппировкам Мак-Лафферти [1] в масс-спектрах гомологов n-карбоновых кислот C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, были установлены две главные карбоксильные ионные серии их спектра [2]. Так в спектре пентадекановой кислоты C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> MW:242 NIST#: 352553 ID#: 47430 DB: mainlib (Рисунок 3) после первичного отрыва радикала ·CH<sub>3</sub>, молекулы этилена и последующих отрывов этилена возникает первая главная ионная серия, отмеченная красным цветом. Она завершается двумя перегруппировочными карбоксильными ионами: дважды протонированным ионом CH<sub>2</sub>=C-O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>(OH) с m/z 61(23%), а также интенсивным протонированным ионом ·CH<sub>2</sub>-C=O<sup>+</sup>H(OH) с m/z 60 (93%) (Рисунок 3). Двойное протонирование иона с m/z 59 с образованием иона с m/z 61 происходит за счет отрыва от иона с m/z 87 молекулы ацетилен (вместо молекулы этилена).



**Рисунок 3.** Масс-спектр пентадекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$  MW:242 NIST#: 352553 ID#: 47430 DB:mainlib; и графики двух серий ионов ее спектра, с реальными интенсивностями пиков.

Отмеченная синим цветом вторая ионная серия (Рисунок 3) возникает в результате первичного отрыва этильного радикала и последующих выбросов этилена. Она завершается базовым, непротонированным фрагментным ионом  $^+CH_2CH_2COOH$  с  $m/z$  73 (100%). Таким образом, в спектре  $C_{15}H_{30}O_2$  перегруппировочный и не перегруппировочный процессы фрагментации, сохраняющие карбоксильную группу происходят с одинаковой или близкой эффективностью.

В спектре пентадекановой кислоты помимо этих двух ионных серий, с отрывами метильного, а также этильного радикала (Рисунок 3) происходят еще две ионные серии, разрушающие карбоксильную группу. Они начинаются от противоположной терминальной группы, а именно от карбоксильной группы (Рисунок 4).

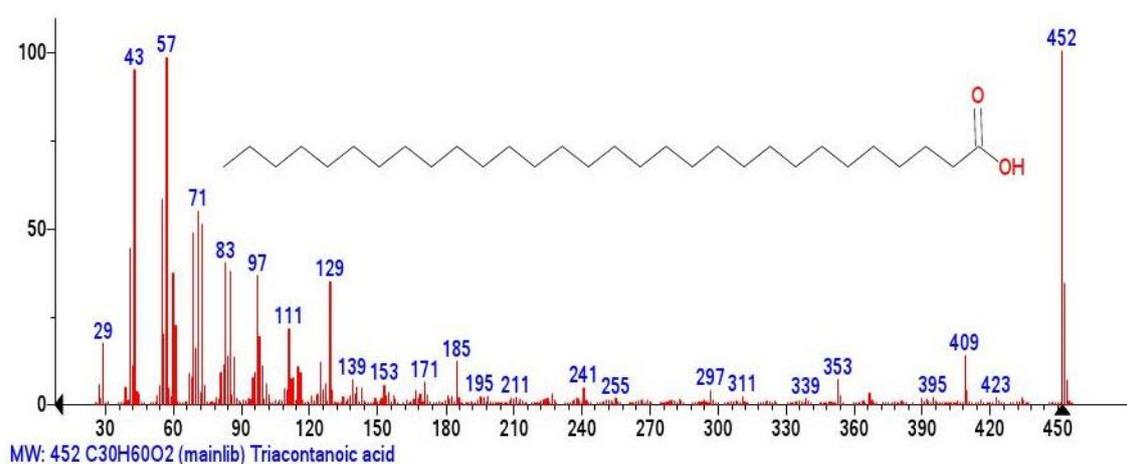


**Рисунок 4.** Две пары конкурирующих ионных серии (две карбоксильных и две алкильных) масс-спектра пентадекановой кислоты.

При отрыве всей карбоксильной группы ( $^+M-COOH$  M-45) возникает, отмеченная фиолетовым цветом, алкильная ионная серия, завершающаяся интенсивным пиком с  $m/z$  43  $^+C_3H_7$  (95%). Второй вариант отрыва карбоксильной группы (светло-зеленая серия) происходит в три этапа. Сначала отрывается гидроксильный радикал, затем следует отрыв двух атомов водорода от противоположной терминальной группы  $C_2H_5$  с образованием

стабилизирующей терминальной аллильной группы ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). Затем происходит выброс  $\text{C}=\text{O}$ , с образованием аллильной ионной серии с интенсивным пиком ( $m/z$  41  $^+\text{C}_3\text{H}_5$  79%). В спектре пентадекановой кислоты две эти пары конкурирующих ионных серий от двух разных терминальных групп происходят с одинаковой или близкой эффективностью.

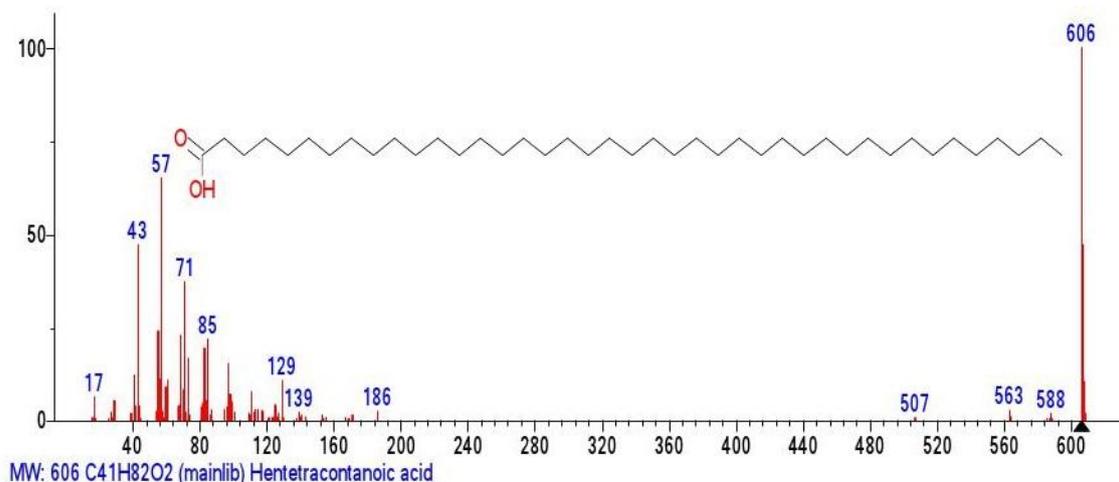
С увеличением молекулярного веса гомологов карбоновых кислот в диапазоне масс MW: 172  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  – 452  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$  происходит снижение интенсивности пиков карбоксильных ионов, как перегруппировочных с  $m/z$  61 и  $m/z$  60, так и неперегруппировочного иона с  $m/z$  73 (Рисунок 5).



**Рисунок 5.** Масс-спектр триаконтановой кислоты  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$  MW:452 [NIST#](#):228020 [ID#](#): 304389 [DB](#): mainlib.

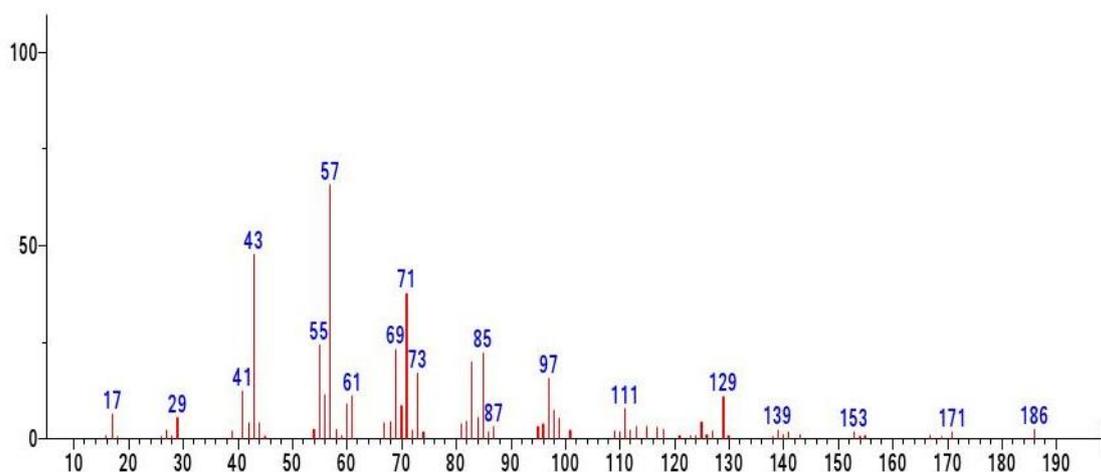
Базовым пиком спектра (Рисунок 5) становится пик молекулярного иона, а самым интенсивным фрагментным пиком - пик алкильного иона с  $m/z$  57  $^+\text{C}_4\text{H}_9$  (98%). Интенсивности других алкильных пиков с  $m/z$  29, 43  $^+\text{C}_3\text{H}_7$ , 71  $^+\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 85  $^+\text{C}_6\text{H}_{13}$  также возрастают. Интенсивности главных карбоксильных пиков с  $m/z$  61(22%),  $m/z$  60(39%),  $m/z$  73(51%) снижаются, а интенсивности карбоксильных пиков середины масс-спектра, приобретают минимальные интенсивности. При дальнейшем увеличении молекулярного веса гомологов карбоновых кислот в средней части их спектров возникают обширные безпиковые области.

Примером таких спектров может служить масс-спектр гентетраконтановой кислоты (Рисунок 6). Пик молекулярного иона - базовый, но он как-то не очень склонен к фрагментации.

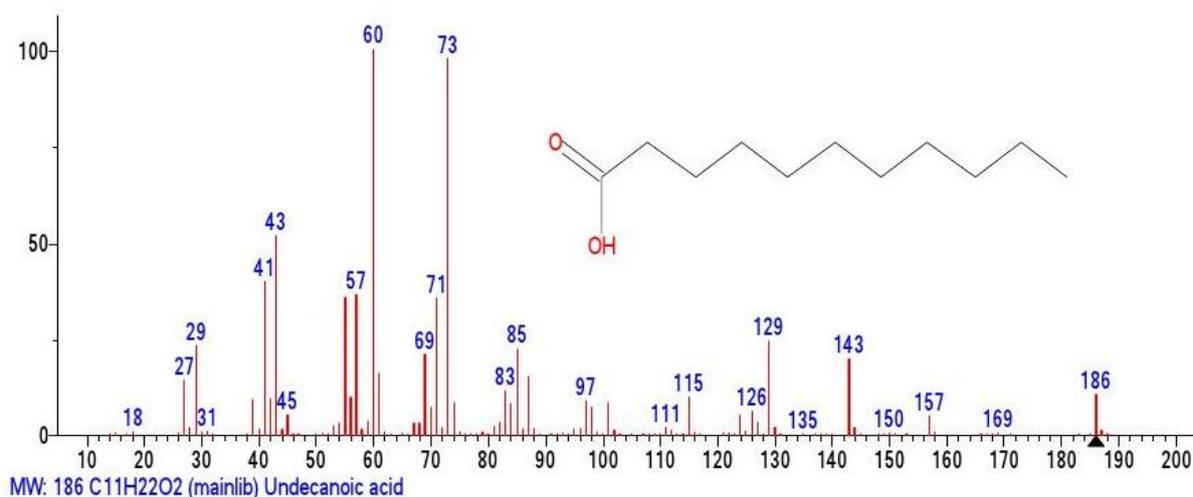


**Рисунок 6.** Масс-спектр гентетраконтановой кислоты C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub> MW:606 NIST#:33413 ID#: 242137 DB: mainlib.

Первый фрагментный пик масс-спектра (Рисунок 6) с  $m/z$  588 соответствует отрыву H<sub>2</sub>O от карбоксильной группы с образованием терминальной группы O=C=CH-. Два следующих отрыва: M -43 (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) с  $m/z$  563 и M -99 (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)= $m/z$  507) происходят в алкильной серии ионов, от противоположной терминальной группы. После отрыва M -99 вплоть до иона с  $m/z$  186 возникает безпиковая зона 507 -186=321, которую можно интерпретировать как результат отрыва аллильного радикала ·CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>CH=CH<sub>2</sub> с  $m/z$  321. Судя по фрагментации 186 -171=15 (-CH<sub>3</sub>), катион-радикал с  $m/z$  186, вероятно, молекулярный ион C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, напоминающий <sup>+</sup>M ундекановой кислоты или ее изомера.



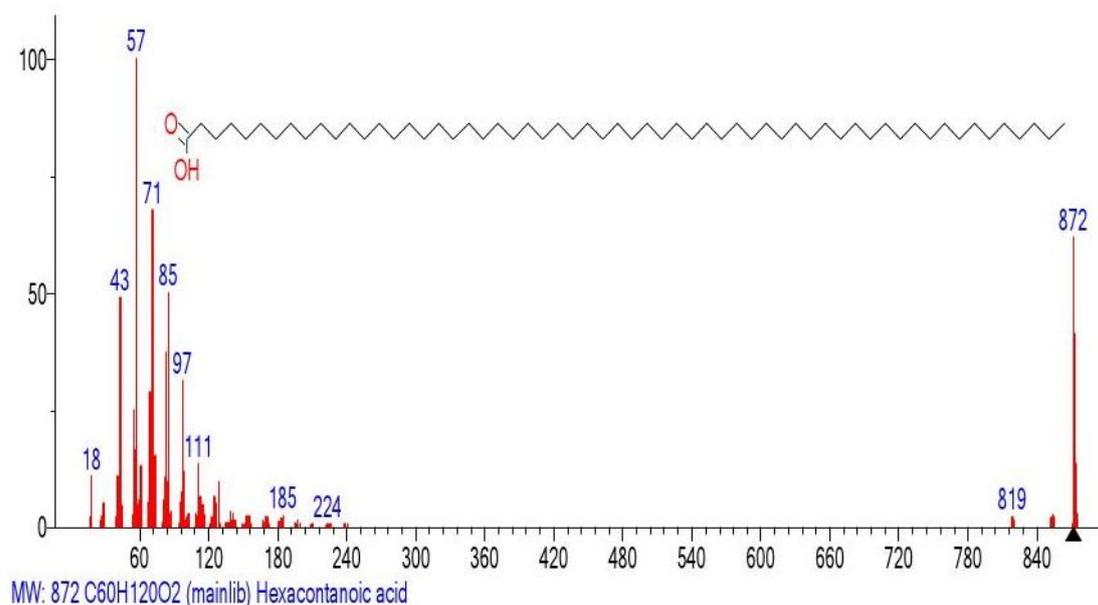
**Рисунок 7.** Масс-спектр фрагмента C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> MW:186, эмулированного из масс-спектра гентетраконтановой кислоты C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub> (Рисунок 6).



**Рисунок 8.** Масс-спектр ундекановой кислоты C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> MW:186 NIST#: 229862 ID#:35951 DB:mainlib.

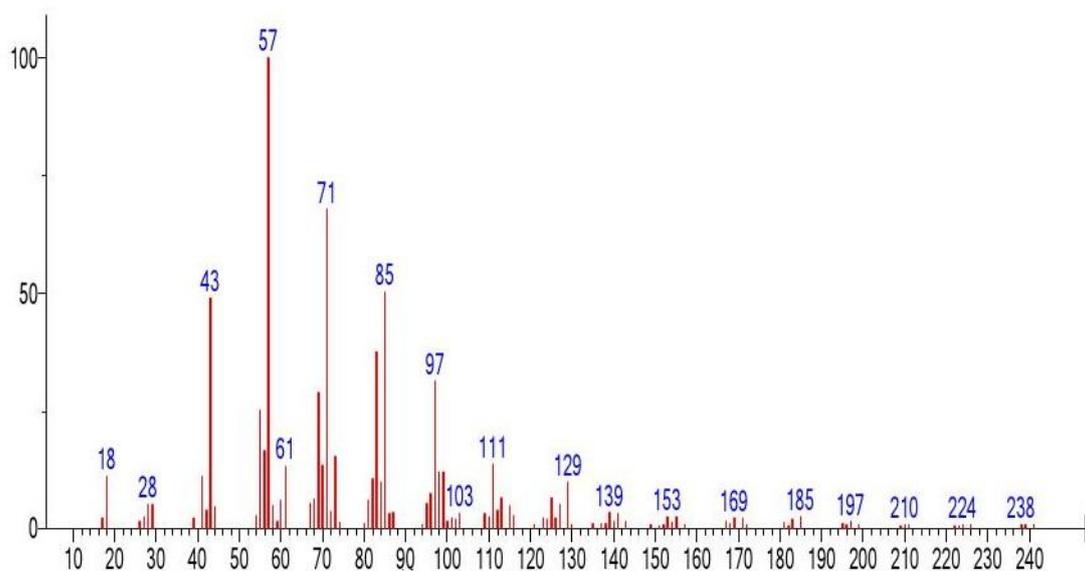
Сравнение эмулированного фрагмента C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (Рисунок 7) с заведомым масс-спектром ундекановой кислоты (Рисунок 8) позволяет заключить, что хотя интенсивности пиков спектра фрагмента отличаются от интенсивностей спектра ундекановой кислоты, представленного на Рисунке 8, фрагмент Рисунка 7 содержит все характерные пики ундекановой кислоты.

В масс-спектре ундекановой кислоты (Рисунок 8), также как и в спектре пентадекановой кислоты C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> двумя характерными и наиболее интенсивными пиками являются пики, содержащие карбоксильную группу. Это перегруппировочный базовый пик иона с m/z 60 ·CH<sub>2</sub>C(NO<sup>+</sup>H)(OH) (100%) и неперегруппировочный пик с m/z 73 <sup>+</sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH (98%). В масс-спектре фрагмента (Рисунок 7), эмулированного из спектра C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub>, интенсивности пиков с m/z 60 и m/z 73 составляют только 14% и 26%. Это результат конкуренции двух типов фрагментаций при увеличении молекулярного веса карбоновых кислот. Результат снижения интенсивностей карбоксильных ионов и роста интенсивностей алкильных ионов, происходящий при увеличении молекулярного веса карбоновых кислот, в частности гентетрактановой кислоты. В масс-спектре (Рисунок 7) наиболее интенсивными пиками становятся пики алкильных ионов с m/z 43 (72%) <sup>+</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, m/z 57 (100%) <sup>+</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и m/z 71 (57%) <sup>+</sup>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/3,26.

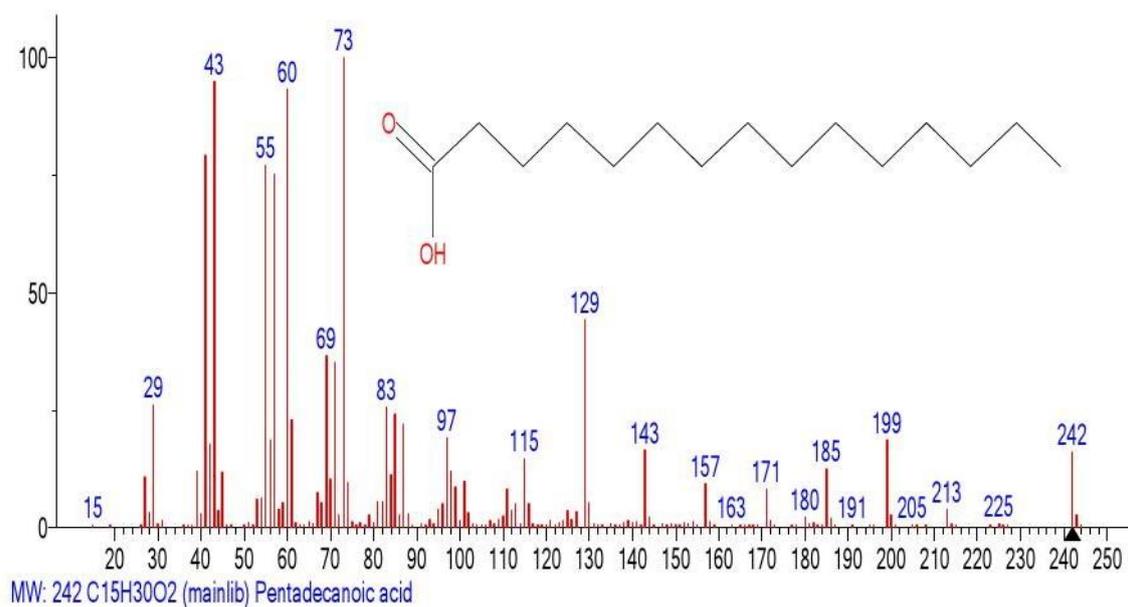


**Рисунок 9.** Масс-спектр гексаконтановой кислоты  $C_{60}H_{120}O_2$  MW: 872  
NIST#: 33414 ID#: 29367 DB :mainlib.

В масс-спектре (Рисунок 9), базовым пиком спектра становится пик алкильного иона с  $m/z$  57, а интенсивность молекулярного пика понижается до 62%. Безпиковая зона между пиком 819 и первым заметным пиком спектра составляет  $819 - 241 = 578$  а.е.м.. Если не считать первичного отрыва молекулы воды  $872 - 854 = 18$ , и последующего выброса  $872 - 819 = 53$  а.е.м., а исходить из первичного отрыва  $^+M$   $872 - 241 = 631$  а.е.м., до первого заметного фрагментного пика спектра с  $m/z$  241, то суммарное значение выбрасываемой массы радикала составит 631 а.е.м.. Выброс в 631 а.е.м. можно интерпретировать как отрыв метильного радикала  $631 - CH_3 (-15) = 616$ , и последующий выброс двадцати двух молекул этилена  $22(C_2H_4) = 616$ . В результате возникает катион-радикал с  $m/z$  242  $^+C_{15}H_{30}O_2$ .



**Рисунок 10.** Масс-спектр  $C_{15}H_{30}O_2$ , эмулированный из спектра гексаконтановой кислоты  $C_{60}H_{120}O_2$  MW: 872 (Рисунок 9).

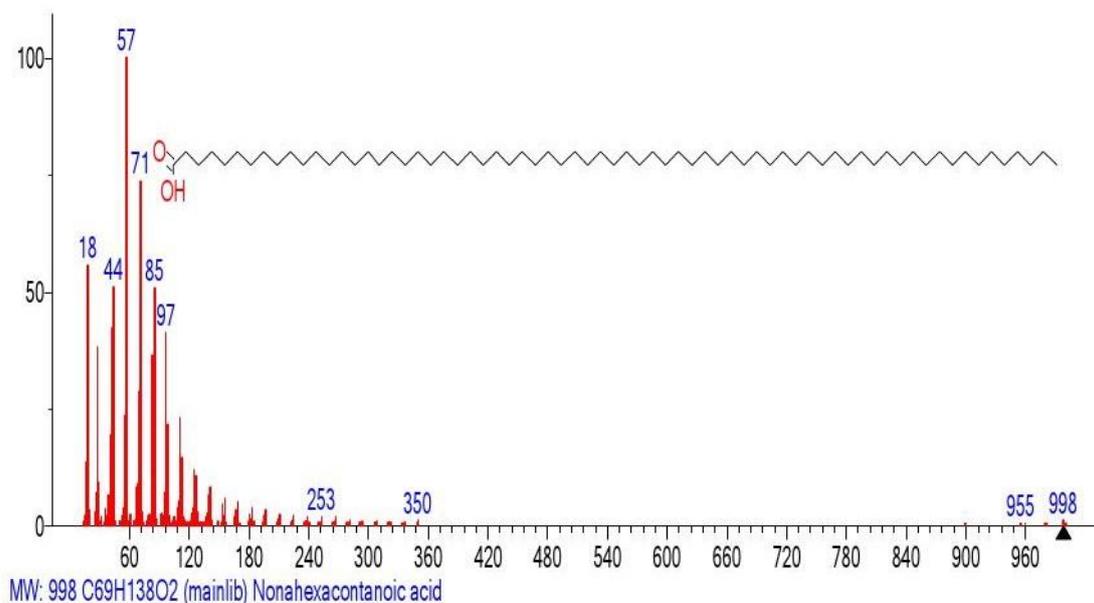


**Рисунок 11.** Масс-спектр пентодекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$  MW:242 NIST#: 352553 ID#: 47430 DB: mainlib.

В спектре фрагмента (Рисунок 10), эмулированного из масс-спектра гексаконтановой кислоты (Рисунок 9), присутствие заметного перегруппировочного пика с  $m/z$  61  $CH_2=C(NO^+H)(OH)$ , его фрагментного иона  $\cdot CH_2-C=O^+H(OH)$ , с  $m/z$  60, а также неперегруппировочного пика  $^+CH_2CH_2COOH$  с  $m/z$  73 подтверждает наличие в нем карбонильной группы. Интенсивности этих пиков в эмулированном спектре (Рисунок 10.) существенно ниже чем в спектре пентодекановой кислоты (Рисунок 11), поскольку этот

фрагмент спектра возник в результате выброса значительной безпиковой зоны в 578 а.е.м. масс-спектра гексаконтановой кислоты  $C_{60}H_{120}O_2$ . Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/3,6.

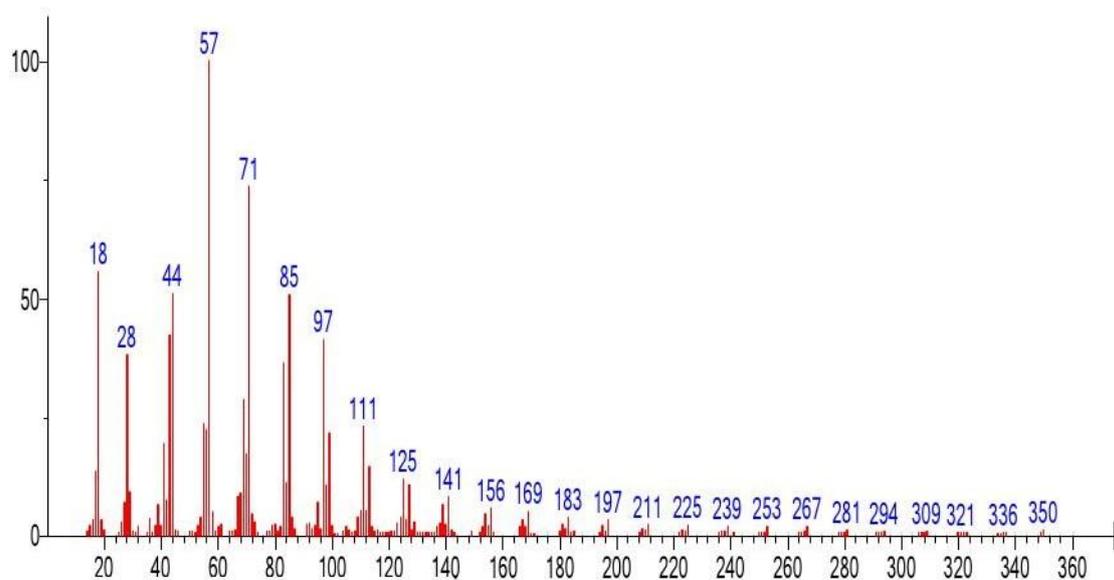
На Рисунке 12 представлен масс-спектр нонагексаконтановой кислоты  $C_{69}H_{138}O_2$  MW: 998.



**Рисунок 12.** Масс-спектр нонагексаконтановой кислоты  $C_{69}H_{138}O_2$  MW: 998  
*ID#:* 28967 *DB:* mainlib.

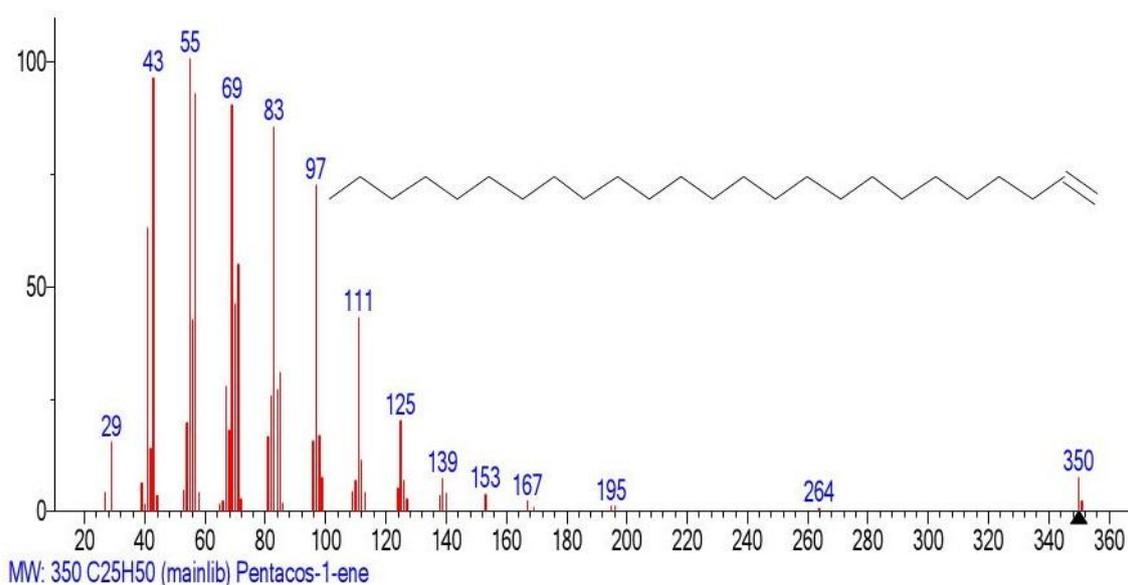
В отличие от масс-спектра гентетраконтановой кислоты  $C_{41}H_{82}O_2$  (Рисунок 6), с базовым молекулярным ионом MW:606, интенсивность пика молекулярного иона  $C_{69}H_{138}O_2$  MW: 998 (Рисунок 12), только 1%. Столь низкая интенсивность молекулярного иона подтверждает его нестабильность. Он фрагментирует как с отрывом молекулы  $H_2O$  и атома H, так и с выбросом радикала  $\cdot C_3H_7$  ( $M - 955 = 43$ ).

После отрыва радикала  $\cdot C_3H_7$  (-43) происходит выброс большой безпиковой зоны  ${}^+M$  955 - 605 = 350 ( $25 CH_2$ ). Выброс приводит к образованию нового молекулярного иона с  $m/z$  350. На Рисунке 13 представлен фрагмент масс-спектра, эмулированного из масс-спектра (Рисунок 12) с  $m/z$  350.



**Рисунок 13.** Фрагмент спектра, эмулированный из масс-спектра нонагексаконтановой кислоты (Рисунок 12).

Поиск масс-спектра с молекулярным ионом 350 в базе данных NIST20 завершается несколькими вариантами совпадений, лучшим из которых является масс-спектр пентакоз-1-ена. На Рисунке 14 представлен библиотечный масс-спектр пентакоз-1-ена.



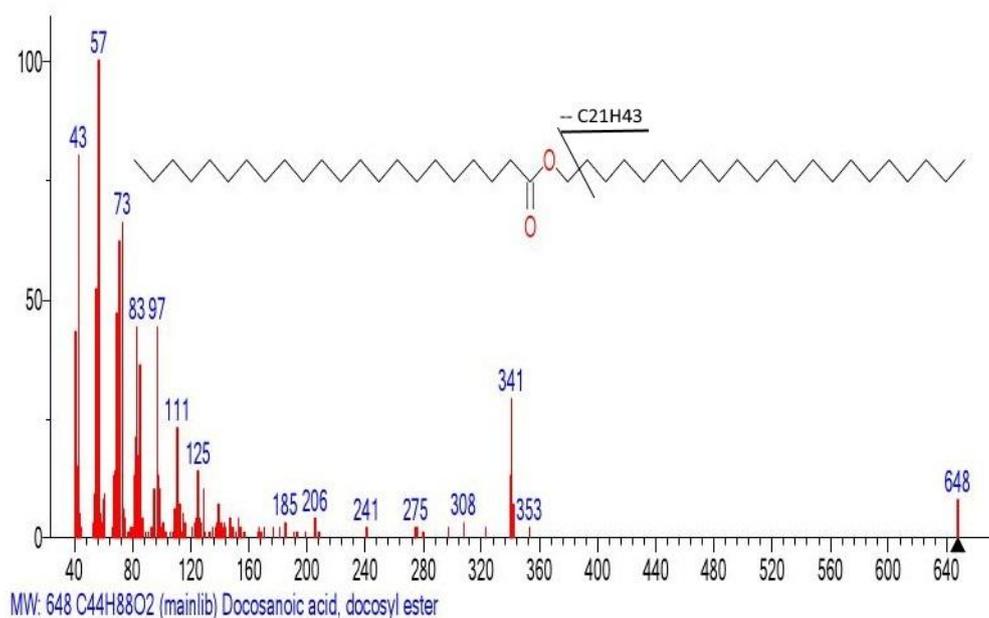
**Рисунок 14.** Масс-спектр пентакоз-1-ена C<sub>25</sub>H<sub>50</sub> MW:350 NIST#:412723 ID#: 22772 DB: mainlib.

Фрагмент спектра, эмулированный из масс-спектра кислоты (Рисунок 13) и заведомый масс-спектр (Рисунок 14.) пентакоз-1-ена различаются только интенсивностями соответствующих пиков.

В отличие от двух относительно стабильных кислот - гентетраоктановой кислоты  $C_{41}H_{82}O_2$  MW:606 (100%) (Рисунок 6) и гексаконтановой  $C_{60}H_{120}O_2$  MW: 872(62%) (Рисунок 9), сохраняющих при фрагментации свои карбоксильные группы) и выбрасывающих аллильный радикал с  $m/z$  321 и соответственно алкильный радикал с  $m/z$  631, нестабильная нонагексаконтановая кислота  $C_{69}H_{138}O_2$  MW: 998 (1%) в качестве катион-радикала выбрасывает кислоту  $C_{44}H_{88}O_2$  648 а.е.м. То есть, у нестабильной кислоты  $C_{69}H_{138}O_2$  MW: 998 (1%) меняется фрагментация. В базе данных NIST20 нет кислоты  $C_{44}H_{88}O_2$  648 а.е.м., а есть докозиловый эфир докозановой кислоты. Возможно, что именно таким образом происходит перегруппировочная стабилизация этой кислоты. Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/2,85.

### Безпиковые зоны в спектрах гомологов эфиров *n*-карбоновых кислот

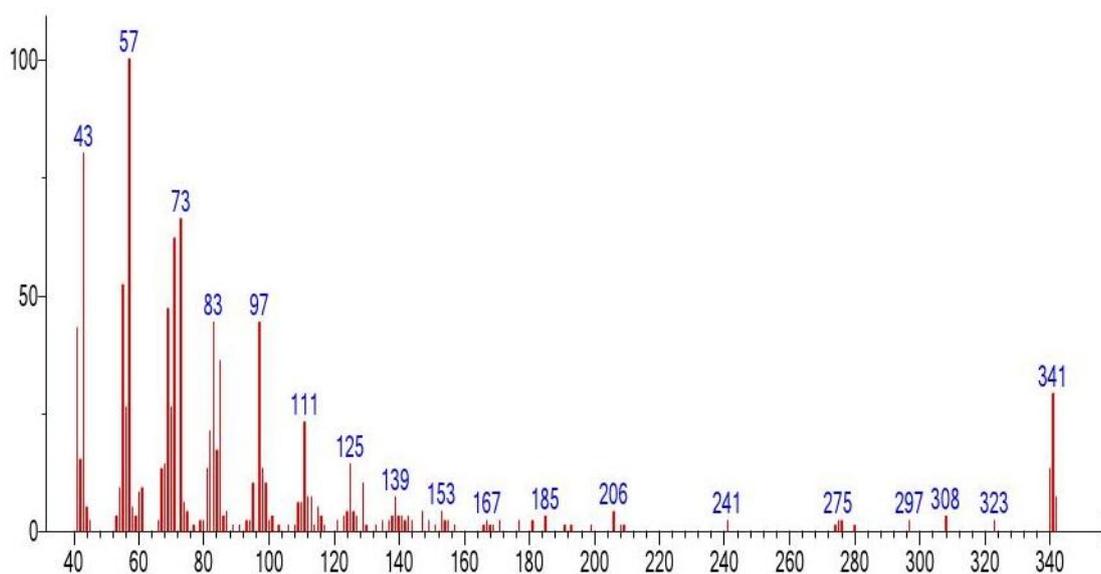
Одним из примеров безпиковой зоны в масс-спектрах эфиров карбоновых кислот, который, вероятно, следует рассматривать также как пример нарушения однородности алкильной цепи, является масс-спектр докозилового эфира докозановой кислоты (Рисунок 15).



**Рисунок 15.** Масс-спектр докозилового эфира докозановой кислоты MW:648  $C_{44}H_{88}O_2$   
NIST#: 72791 ID#: 28082 DB: mainlib.

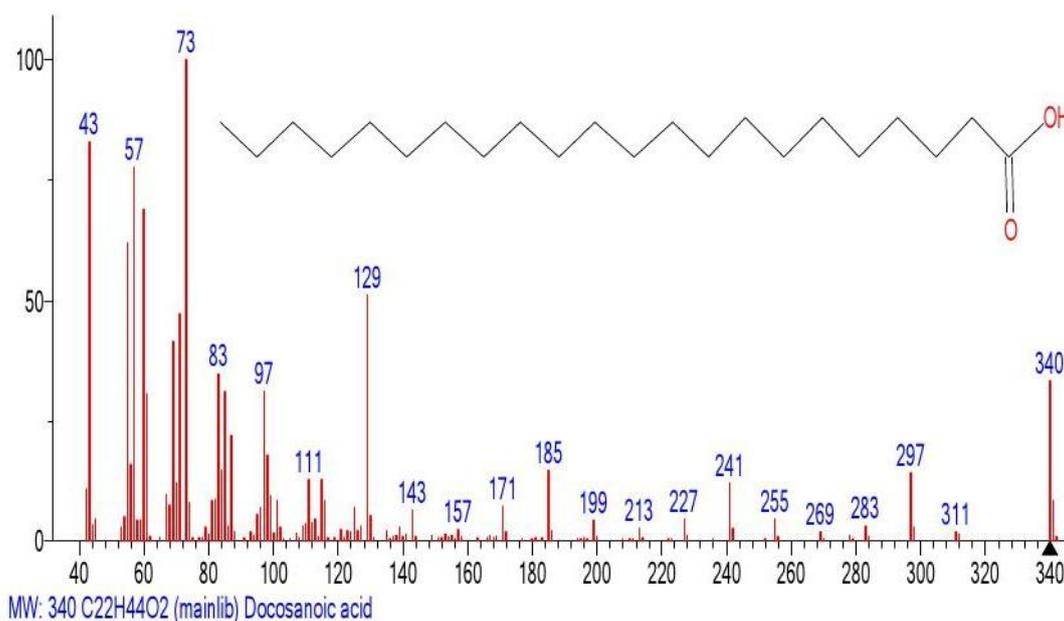
Первый фрагментный ион масс-спектра (Рисунок 15) с  $m/z$  353 соответствует отрыву радикала  $\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{43}$  ( $648 - 295 = 353$  а.е.м.). Последующий выброс атома углерода приводит к образованию стабильного дважды протонированного иона (перегруппировка Мак-Лафферти) с  $m/z$  341  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{C}(=\text{O}^+\text{H})(\text{OH})$ .

На Рисунке 16 представлен фрагмент масс-спектра кислоты, эмульгированный из спектра эфира (Рисунок 15).



**Рисунок 16** Перегруппировочный, протонированный молекулярный ион докозановой кислоты  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$  MW:340  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{C}(=\text{O}^+\text{H})(\text{OH})$ , эмульгированный из масс-спектра  $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_2$  (Рисунок 15).

На Рисунке 17 представлен реальный масс-спектр докозановой кислоты  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ .

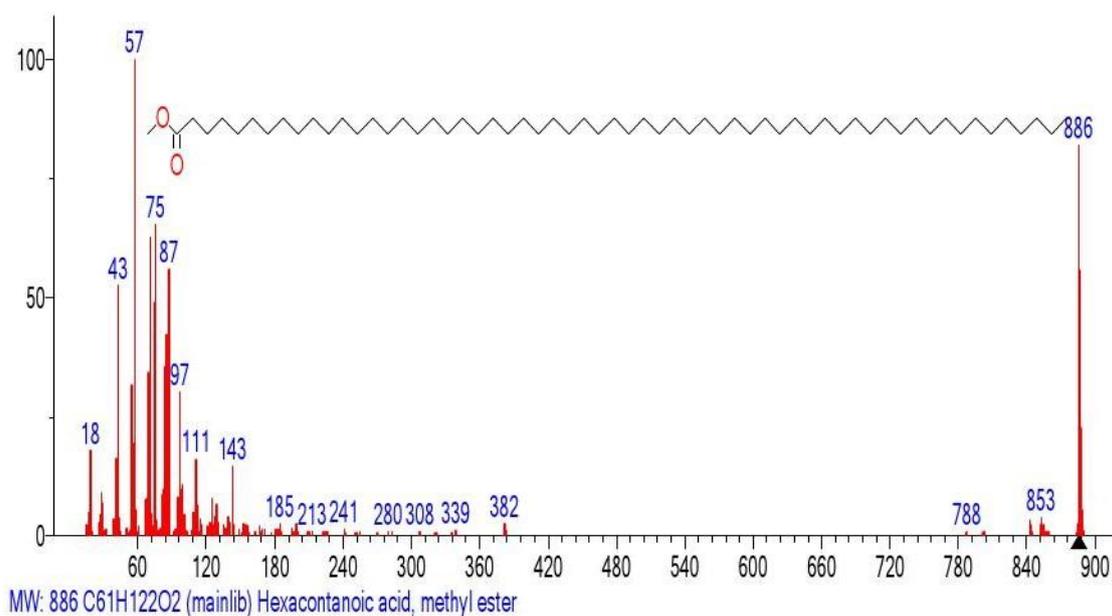


**Рисунок 17.** Масс-спектр докозановой кислоты  $C_{22}H_{44}O_2$  MW:340 NIST#: 379420 ID#: 47422 DB: mainlib.

В масс-спектре (Рисунок 16), эмулированном из спектра  $C_{44}H_{88}O_2$  (Рисунок 15) присутствует интенсивный пик иона с  $m/z$  73<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (66%) и перегруппировочный пик иона с  $m/z$  61 CH<sub>2</sub>=C-O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>(OH) (6%).

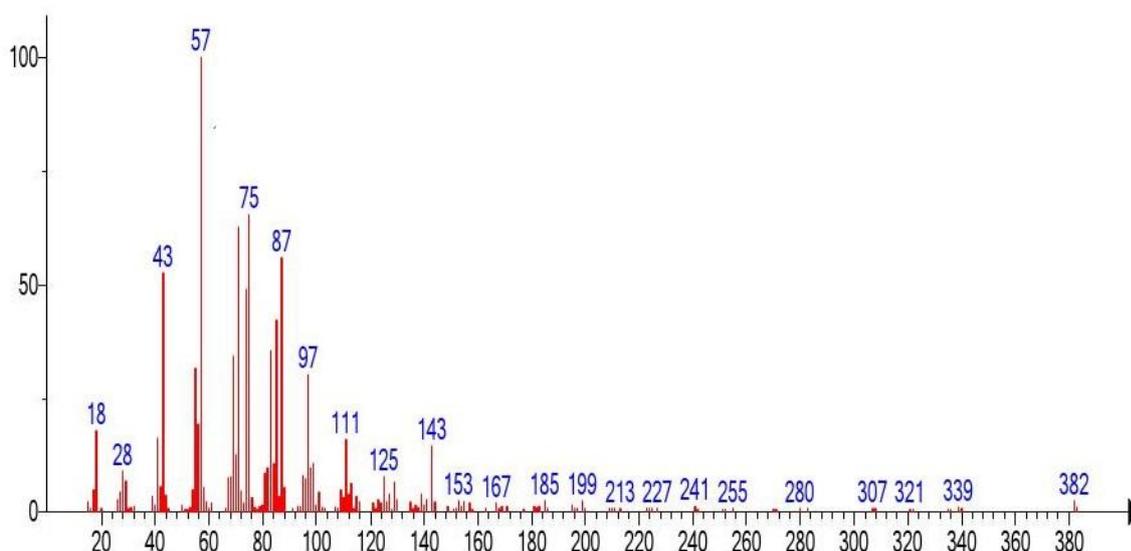
Реальный масс-спектр докозановой кислоты  $C_{22}H_{44}O_2$ , представленный на Рисунке 17, узнаваем в масс-спектре докозилового эфира докозановой кислоты (Рисунок 15), хотя молекулярная масса эфира в 1,9 раза больше массы докозановой кислоты. В спектре на Рисунке 17 базовым пиком является пик с  $m/z$  73, а интенсивности пиков с  $m/z$  60 и  $m/z$  61 равны соответственно (69%) и (31%). Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/1,9.

На Рисунке 18 представлен масс-спектр метилового эфира гексаконтановой кислоты.

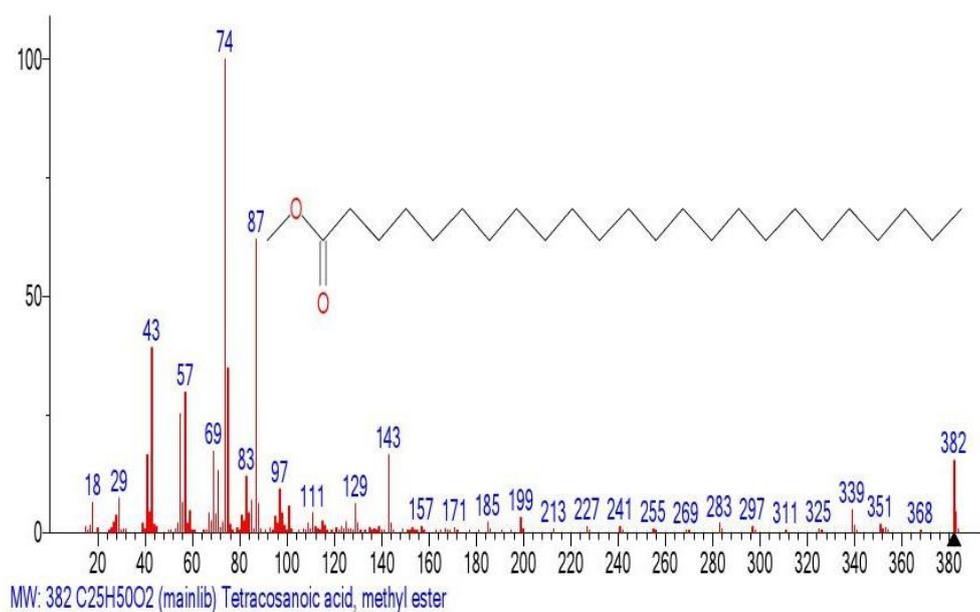


**Рисунок 18.** Масс-спектр метилового эфира гексаконтановой кислоты C<sub>61</sub>H<sub>122</sub>O<sub>2</sub> MW:886  
NIST#: 33419 ID#: 32084 DB: mainlib.

Первый фрагментный ион масс-спектра с  $m/z$  855 (-31) соответствует отрыву радикала  $\text{CH}_3\text{O}$ . Следующий фрагментный ион с  $m/z$  843 соответствует отрыву (-43) радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$  от противоположной терминальной группы молекулярного иона. Следующий фрагментный ион с  $m/z$  788 соответствует отрыву массы (-98 а.е.м. =  $-7\text{CH}_2$ ), а фрагментный ион с  $m/z$  787 отрыву радикала  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_2$ . Границей безпиковой зоны является фрагментный ион с  $m/z$  382  $^+\text{M}$   $886 - 382 = 504$ , соответствующий отрыву молекулы олефина -  $36 \text{ CH}_2$ , или  $-18 \text{ C}_2\text{H}_4$ . Таким образом, масс-спектр фрагмента (Рисунок 18) с  $m/z$  382 соответствует метилому эфиру  $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$  C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> MW: 382. На Рисунке 19 представлен масс-спектр фрагмента с  $m/z$  382, эмулированный из масс-спектра метилового эфира гексаконтановой кислоты (Рисунок 18).



**Рисунок 19.** Масс-спектр фрагмента  $C_{25}H_{50}O_2$ , эмулированного из масс-спектра  $C_{61}H_{122}O_2$  (Рисунок 18).

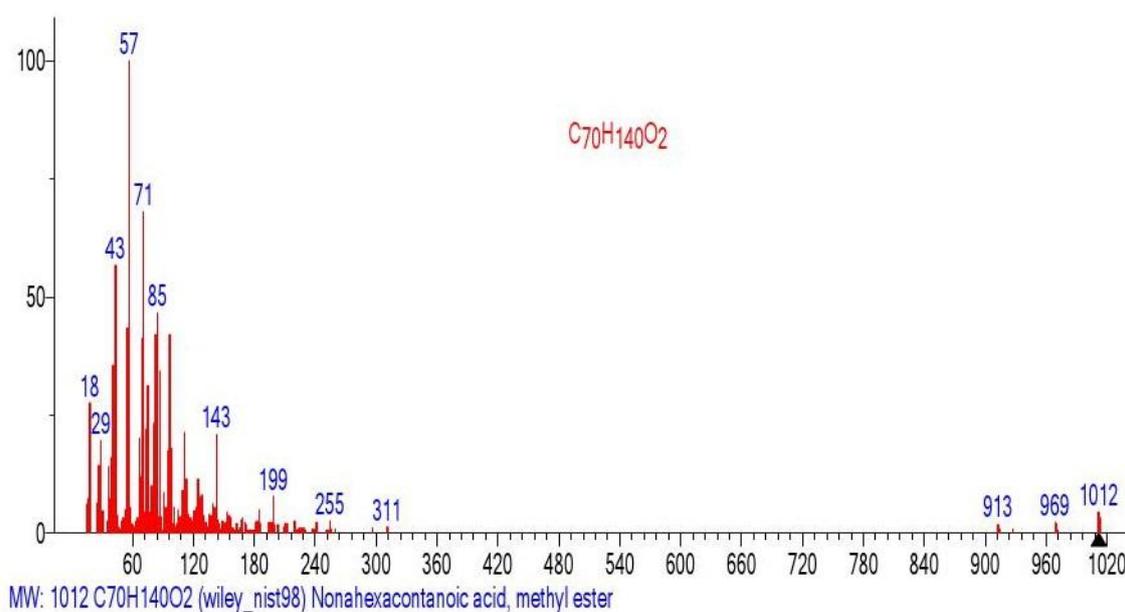


**Рисунок 20.** Масс-спектр метилового эфира тетракозановой кислоты  $C_{25}H_{50}O_2$  MW:382 NIST#: 68657 ID#: 56282 DB: mainlib.

Масс-спектр фрагмента (Рисунок 19), эмулированного из спектра  $C_{61}H_{122}O_2$  (Рисунок 18) и библиотечный спектр (Рисунок 20) различаются, хотя имеют сходные фрагментные ионы. Различие их заключается в том, что базовым пиком в эмулированном спектре (Рисунок 19) является пик алкильного иона с  $m/z$  57  $^+C_4H_9$ , тогда как в реальном масс-спектре метилового эфира тетракозановой кислоты (Рисунок 20) базовым является перегруппировочный протонированный пик с  $m/z$  74  $CH_3O(HO)C=CH_2$ . Интенсивность пика

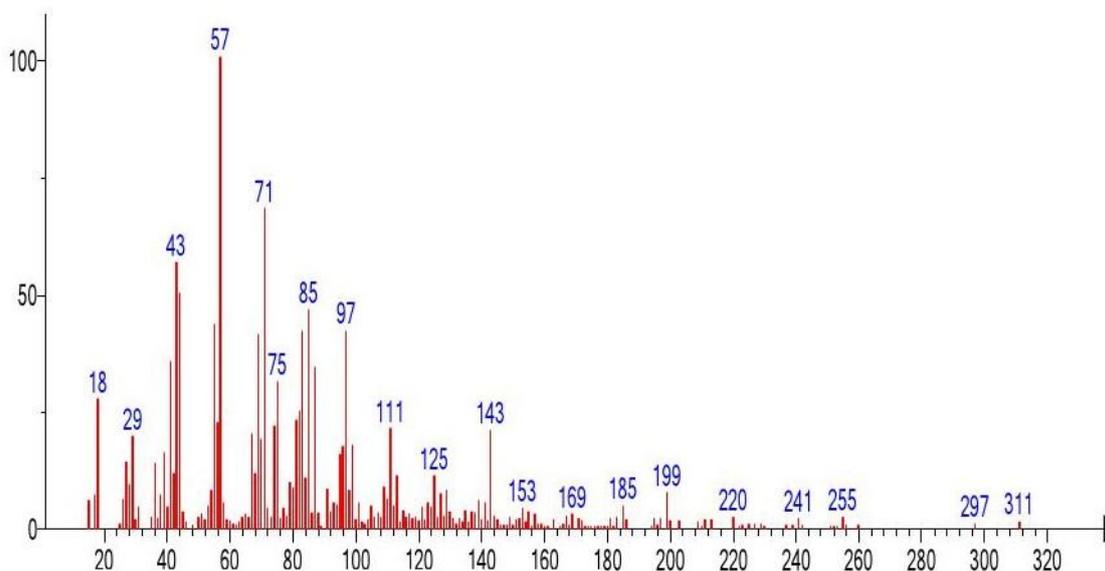
дважды протонированного иона с  $m/z$  75  $\text{CH}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O}^+)\text{C}=\text{CH}_2$  (Рисунок 17) 20 35%. В спектре фрагмента (Рисунок 19) интенсивности пиков с  $m/z$  75(65%) и 74(49%) также достаточно высокие. Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/2,32.

На Рисунке 21 представлен масс-спектр метилового эфира нонагексаконтановой кислоты  $\text{C}_{70}\text{H}_{140}\text{O}_2$  MW: 1012.

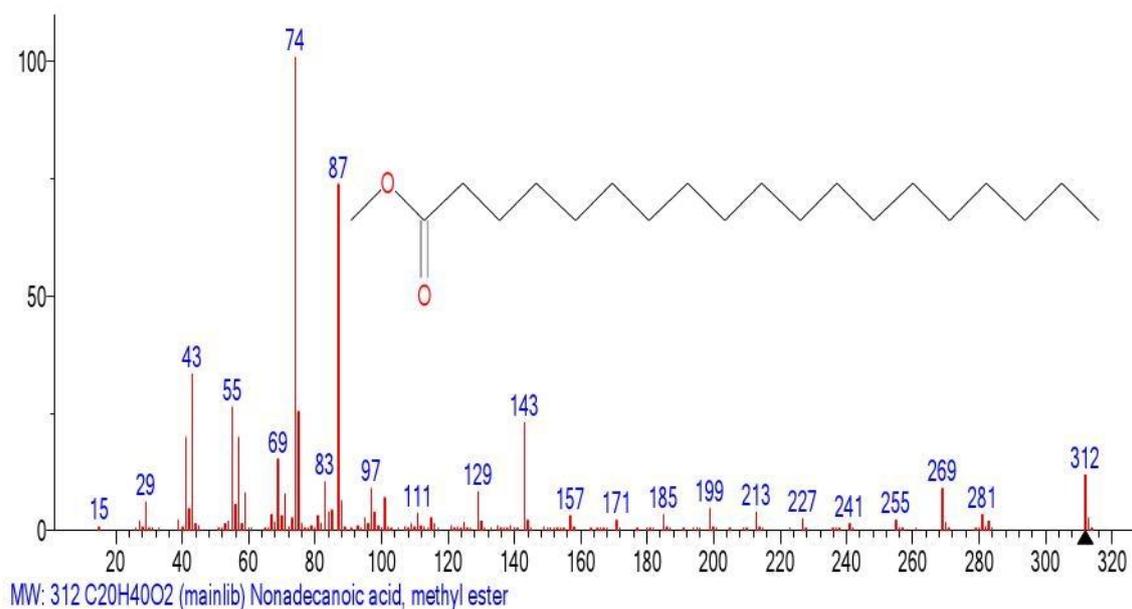


**Рисунок 21.** Масс-спектр метилового эфира нонагексаконтановой кислоты  $\text{C}_{70}\text{H}_{140}\text{O}_2$   
MW:1012 ID#: 391535 DB: wiley\_nist98.

В отличие от масс-спектра метилового эфира гексаконтановой кислоты  $\text{C}_{61}\text{H}_{122}\text{O}_2$  (Рисунок 18) с базовым пиком молекулярного катион-радикала ( $m/z$  886), в спектре метилового эфира нонагексаконтановой кислоты (Рисунок 21.)  $\text{C}_{70}\text{H}_{140}\text{O}_2$  интенсивность пика с  $m/z$  1012 молекулярного иона только 4,1%. Первым фрагментным пиком масс-спектра является пик с  $m/z$  969 (M-43), соответствующий отрыву радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$  от алкильной терминальной группы. Второй фрагментный пик с  $m/z$  913  $969 - 913 = 56$  ( $-\text{C}_2\text{H}_4$ ) соответствует отрыву молекулы этилена. Безпиковая зона масс-спектра между пиком с  $m/z$  969 и пиком с  $m/z$  311 составляет 658 а.е.м., или 47 групп  $\text{CH}_2$ . На Рисунке 22 представлен масс-спектр фрагмента с  $m/z$  311, эмулированный из масс-спектра метилового эфира нонагексаконтановой кислоты (Рисунок 21).



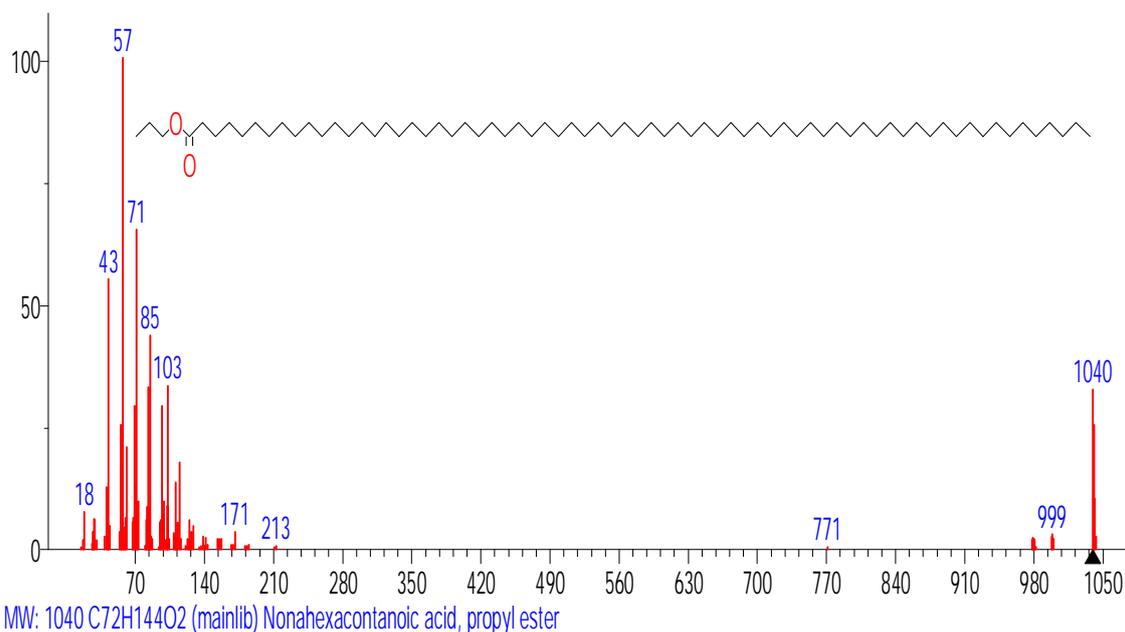
**Рисунок 22.** Масс-спектр фрагмента с  $m/z$  311, эмулированный из масс-спектра нонагексаконтановой кислоты  $C_{70}H_{140}O_2$  (Рисунок 21).



**Рисунок 23.** Масс-спектр метилового эфира нонадекановой кислоты  $C_{20}H_{40}O_2$  MW:312 NIST#: 352589 ID#: 56264 DB: mainlib.

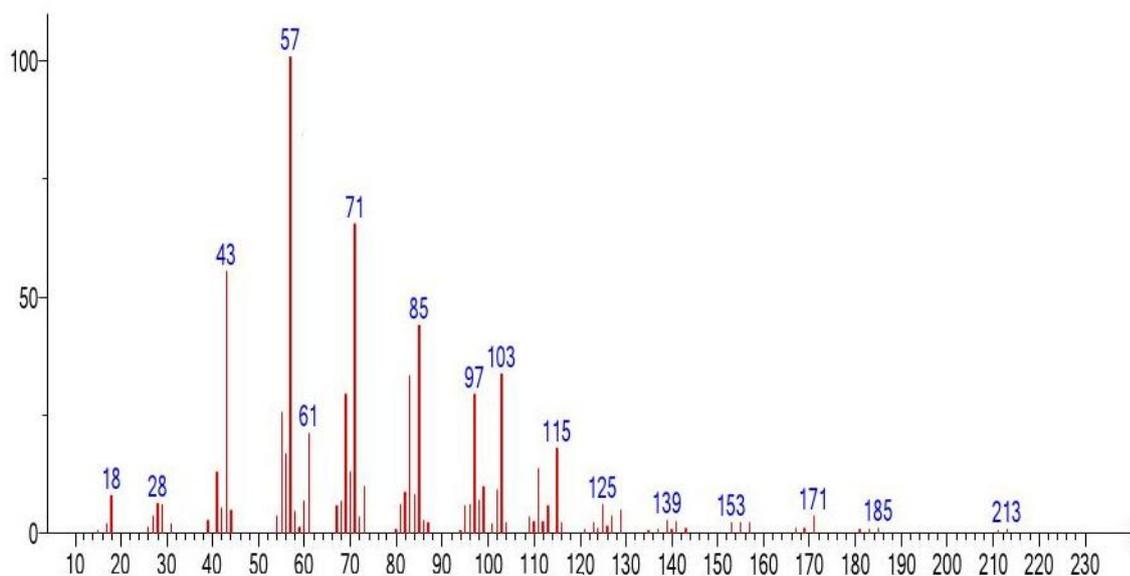
Масс-спектр фрагмента (Рисунок 22), эмулированного из спектра  $C_{61}H_{122}O_2$  (Рисунок 21) и библиотечный спектр (Рисунок 23) различаются и имеют минимальное сходство. Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет 1/3,24.

На Рисунке 24 представлен масс-спектр пропилового эфира нонагексаконтановой кислоты  $C_{72}H_{144}O_2$  MW: 1040.

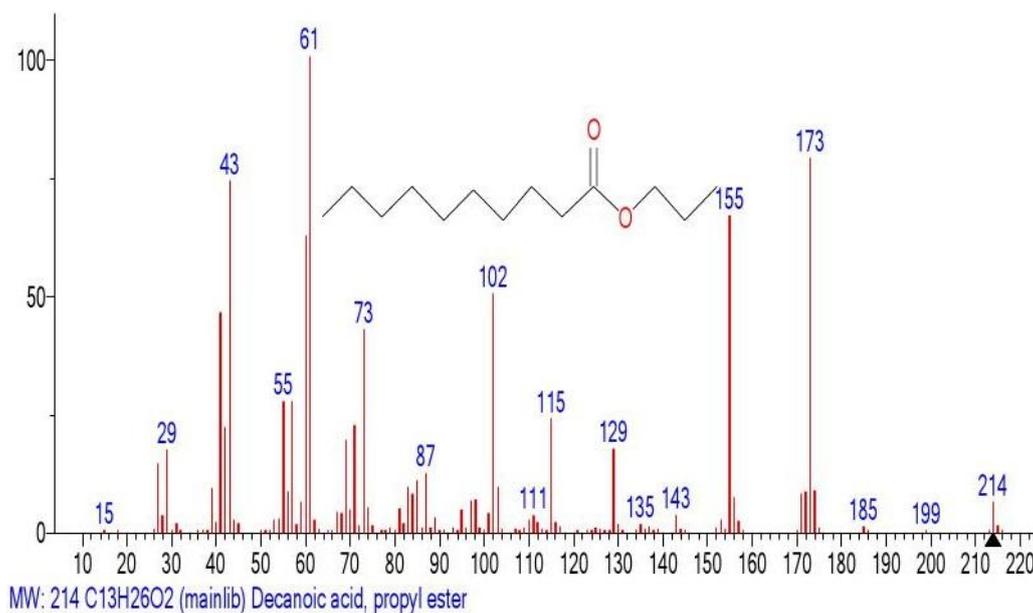


**Рисунок 24.** Масс-спектр пропилового эфира нонагексаконтановой кислоты C<sub>72</sub>H<sub>144</sub>O<sub>2</sub>  
 MW: 1040 [NIST#](#): 33424 [ID#](#): 29089 [DB](#): mainlib.

Первый отрыв  $M\ 1040 - 998 = 42$  соответствует отрыву молекулы C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, вероятно от эфирной пропильной группы с образованием молекулярного иона кислоты с  $m/z\ 998$  C<sub>69</sub>H<sub>138</sub>O<sub>2</sub>. Следующий отрыв  $998 - 980 = 18$  соответствует отрыву молекулы воды с образованием концевой терминальной группы O=C=CH- с MW=980. Последующий выброс атома водорода стабилизирует терминальную группу O=C=CH=CH-  $m/z\ 979$ . Слабый пик с  $m/z\ 771$  образуется вероятно в другой серии ионов при отрыве от молекулярного иона радикала C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub> эфирной группы (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCOC<sub>13</sub>H<sub>26</sub>) с образованием иона с  $m/z\ 771$  <sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>54</sub>CH<sub>3</sub>. Отрыв  $1040 - 827 (-29C_2H_4)CH_3 = 213$  завершается образованием иона с  $m/z\ 213$  C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OC(=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>.



**Рисунок 25.** Фрагмент масс-спектра пропилового эфира декановой кислоты, эмулированный из масс-спектра (Рисунок 24).



**Рисунок 26.** Масс-спектр пропилового эфира декановой кислоты [MW: 214](#) [NIST#: 229582](#)  
[ID#: 36409](#) [DB: mainlib](#).

Масс-спектр пропилового эфира декановой кислоты (Рисунок 26) и масс-спектр фрагмента эмулированного из спектра пропилового эфира нонагексаконтановой кислоты (Рисунок 25) различаются, хотя фрагмент спектра (Рисунок 25) все же сохраняет следы присутствия карбоксильной группы.

По-видимому, именно в результате слишком большой выбрасываемой массы и очень большой безпиковой зоны  $1040-214=826$  а.е.м. фрагмент масс-спектра с  $m/z$  213 сохраняет следы присутствия карбоксильной группы.

Соотношение информативной части спектра к молекулярному весу гомолога составляет  $1/4,86$ .

### Заключение

Из-за больших безпиковых зон в спектрах высших линейных карбоновых кислот и их эфиров представить процесс их фрагментации двумя парами противоположных ионных серий, происходящих в спектрах низших гомологов, как это было сделано в спектре пентадекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$  MW:242 невозможно.

Фрагментацию высших гомологов можно представить двумя противоположными ионными сериями, начинающихся от разных терминальных групп. Безпиковая зона спектра возникает в результате двух серий фрагментации  $^+M$ . Первая серия - это спектр молекулярного иона с несколькими фрагментными ионами распада карбоксильной группы, в частности с отрывом воды. Вторая серия - это спектр без молекулярного иона. Это спектр небольшого, завершающего фрагмента молекулы, сохраняющего слабые пики, подтверждающие признаки кислоты или эфира.

Вероятно, что именно за счет безпиковой зоны, возникающей путем отрыва значительной части цепи вместе с молекулярным ионом без фрагментации, экономится или сохраняется энергия возбуждения для оставшегося фрагмента цепи. Альтернативная схема фрагментации с двумя синхронными разрывами цепи и выбросом всей центральной зоны спектра представляется маловероятной. С увеличением молекулярной массы гомолога различие между спектром фрагмента, эмулированным из масс-спектра кислоты или ее эфира и заведомым масс-спектром кислоты (или ее эфира) увеличивается. Однако, именно за счет увеличения выбрасываемой массы цепи и очень большой безпиковой зоны завершающий фрагмент спектра, как правило все же сохраняет следы присутствия в нем карбоксильной группы.

### Благодарности

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

**Список литературы**

1. McLafferty, Fred W., *Anal.Chem.*, **1959**, 31, 82.
2. Каграманов Н.Д., Новый взгляд на перегруппировку Мак-Лафферти в спектрах н-карбоновых кислот, их метиловых эфиров и 2,2,2-трифторэтиловых эфиров, *Fluorine notes*, **2020**, 5(132), 3-4.