

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

УДК 543.51:547.27

*Н. А. БЕКТЕНОВ, Е. Е. ЕРГОЖИН, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ,
С. Б. РЫСПАЕВА, К. М. КАЛМУРАТОВА, К. А. САДЫКОВ*

АО«Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ГЛИЦИДИЛСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

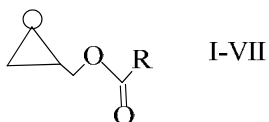
Аннотация. Рассмотрены масс-спектры глицидилацетата (I), глицидилакрилата (II), глицидилметакрилата (III), глицидилнеодеcanoата (IV), глицидил-*n*-трет.бутилбензоата (V), диглицидилизофталата (VI), и глицидилоктадеcanoата (VII). На основе анализа масс-спектров предложены схемы фрагментации молекулярных ионов вышеназванных глицидилсодержащих сложных эфиров (I–VII).

Молекулярные ионы очень неустойчивы, поэтому их пики в масс-спектре отсутствуют, за исключением глицидил-*n*-трет.бутилбензоата (V). Однако по интенсивным пикам, а также в области высоких массовых чисел по незначительным пикам в масс-спектрах вычислены молекулярные ионы.

Охарактеризованы и показаны особенности их фрагментации. Выявлены основные направления фрагментации МИ и характеристические ионы. Установлено, что природа радикала кислотной части эфиров (I–VII) сильно влияет на характер фрагментации.

Ключевые слова: масс-спектр, молекулярный ион, фрагментация, катион-радикал, карбокатионы, глицидилсодержащие эфиры.

Ранее, авторами [1, 2] получены и изучены физико-химические свойства комплексообразующих ионитов сложного состава на основе аллилглицидилового эфира [1], который используется на горнодобывающих предприятиях цветной металлургии для извлечения цинка из жидких природно-техногенных отходов, а также на основе сополимера глицидилметакрилата [2] для практического применения в области гидрометаллургии и электрохимической технологии. В связи с этим представляет интерес масс-спектрометрическое изучение глицидилсодержащих простых [3] и сложных эфиров. В работе рассмотрены масс-спектры некоторых глицидилсодержащих сложных эфиров (I–VII) [4], с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы радикалов в кислотной части.



где I: R=CH₃; II: R=-CH=CH₂; III: R=-C(CH₃)=CH₂;

IV: R=-C(C₂H₅)(CH₃)CH₂CH₂C(CH₃)CH₃; V: R=

VI: R=

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых глицидилсодержащих сложных эфиров

Соединения	Название	Масс-спектр: m/z (I _{отн.} %)
I	Глицидилацетат	M ⁺ 116(0,2), 115(0,6), 87(1,0), 86(4,0), 74(2,4), 73(3,6), 61(1,7), 57(1,0), 56(5,5), 55(1,0), 45(2,1), 44(5,5), 43(100), 42(3,5), 41(1,0), 40(1,6), 31(4,5), 29(6,0), 28(4,0), 27(5,0), 26(1,0).
II	Глицидилакрилат	M ⁺ 128 (отс.), 127(0,2), 98(0,6), 87(0,7), 73(2,0), 70(2,0), 57(1,0), 56(9,0), 55(100), 53(1,0), 45(2,0), 43(3,0), 42(2,0), 29(5,0), 28(1,5), 27(14,0), 26(3,0).
III	Глицидилметакрилат	M ⁺ 142 (отс.), 112(1,0), 97(1,5), 87(2,0), 86(1,5), 70(4,0), 69(100), 68(3), 57(2,5), 56(7,0), 55(2,0), 45(1,5), 43(3,0), 42(3,0), 41(63,0), 40(6,0), 39(22,5), 38(2,0), 31(12,0), 29(12,5), 28(4,0), 27(9,0), 26(1,5).
IV	Глицидилнеодеcanoат	M ⁺ 228 (отс.), 213(1,0), 185(0,1), 159(2,0), 158(17,0), 143(44,5), 127(10,0), 126(4,0), 125(1,5), 102(1,5), 97(2,0), 87(4,5), 86(1,0), 85(14,5), 84(100), 72(1,0), 71(17,0), 69(23,0), 67(1,0), 58(1,0), 57(18,0), 56(3,0), 55(16,0), 53(2,0), 45(1,0), 43(23,0), 41(14,5), 39(3,0), 31(4,0), 29(11,0), 27(5,0).
V	Глицидил-п-трет. бутилбензоат	235(1,5), M ⁺ 234 (9,2), 221(1,5), 220(14,5), 219(100), 206(1,0), 192(1,0), 191(9,5), 178(5,0), 164(2,0), 163(18,0), 162(5,0), 161(40,0), 147(1,0), 146(5,0), 145(8,5), 135(5,0), 133(2,0), 131(1,0), 119(3,0), 118(8,0), 117(5,0), 116(1,5), 115(5,0), 107(1,0), 105(1,0), 103(3,0), 102(1,0), 91(11,0), 90(2,0), 89(1,0), 79(2,0), 78(1,0), 77(5,0), 76(1,0), 72(2,0), 65(2,0), 63(1,0), 58(1,5), 57(4,0), 56(1,5), 55(2,0), 51(3,0), 50(1,0), 44(2,0), 43(2,0), 41(6,0), 39(3,0), 31(6,0), 29(9,5), 28(1,0), 27(4,0).
VI	Диглицидилизофталат	M ⁺ 278 (отс.), 277(0,2), 207(1,5), 206(12,5), 205(100), 204(2,0), 189(1,0), 178(1,0), 150(3,0), 149(32,0), 147(3,0), 132(1,0), 121(6,5), 119(1,0), 105(2,0), 104(11,0), 103(13,0), 93(1,0), 91(2,0), 87(1,0), 77(3,0), 76(17,0), 75(5,0), 74(1,5), 66(9,0), 65(7,0), 57(10,5), 56(4,5), 55(1,0), 52(1,0), 51(1,5), 50(5,0), 43(2,0), 39(1,5), 31(5,0), 29(7,0), 27(5,0).
VII	Глицидилдоктадеcanoат	342(1,0), 341(6,0), M ⁺ 340(15,0), 339(4,0), 325(1,0), 311(11,0), 309(1,0), 299(1,0), 298(7,0), 297(33,0), 291(1,0), 286(1,0), 285(10,5), 284(48,0), 283(8,0), 278(1,0), 270(1,0), 269(6,0), 268(7,0), 267(34,0), 266(11,0), 265(3,0), 264(3,0), 256(2,0), 255(11,5), 249(1,5), 248(1,5), 247(1,0), 242(5,0), 241(27,0), 238(1,5), 234(1,5), 228(3,0), 227(13,0), 225(1,5), 224(3,0), 223(2,0), 222(2,0), 214(1,0), 213(7,0), 211(2,0), 210(6,0), 209(1,5), 200(1,5), 199(10,0), 197(1,0), 196(2,5), 195(2,0), 193(1,0), 186(6,0), 185(43,0), 183(1,5), 182(2,0), 181(2,0), 180(1,5), 179(1,0), 172(4,0), 171(17,0), 169(2,0), 168(4,5), 167(3,0), 166(2,0), 165(1,5), 158(2,0), 157(5,0), 155(3,0), 154(9,0), 153(3,0), 152(2,0), 151(2,0), 149(2,0), 144(2,0), 143(13,0), 141(3,0), 140(4,5), 139(4,5), 138(2,0), 137(4,0), 136(1,0), 135(3,0), 131(1,0), 130(9,5), 129(100), 127(4,0), 126(6,0), 125(9,0), 124(3,0), 123(5,0), 122(1,0), 120(4,0), 118(1,0), 117(10), 116(93,0), 115(6,5), 114(1,0), 113(7,0), 112(24,0), 111(18,0), 110(4,5), 109(8,0), 108(1,0), 107(2,0), 102(1,5), 101(4,0), 100(3,0), 99(11,5), 98(71,0), 97(27,0), 96(8,0), 95(12,0), 94(2,0), 93(2,50), 88(3,50), 87(7,0), 86(2,0), 85(20,0), 84(27,0), 83(26,0), 82(7,0), 81(10,0), 79(2,0), 74(3,0), 73(23,0), 72(2,0), 71(26,00), 70(10,0), 69(25,0), 68(5,0), 67(7,5), 61(8,0), 60(14,0), 58(4,0), 57(58,0), 56(13,0), 55(40,0), 54(3,0), 45(2,0), 44(2,0), 43(49,0), 42(7,5), 41(29,0), 39(3,0), 31(2,5), 29(15,5), 28(4,0), 27(6,0).

В таблице 1 даны названия изученных глицидилсодержащих сложных эфиров (I–VII) и их масс-спектры (МС). В таблице 2 приведена стабильность МИ ($W_{\text{МИ}}$) к ионизации электронами (ИЭ) и характеристических фрагментных ионов (Φ_1 – Φ_7) от полного ионного тока. Видно, что пики МИ глицидилсодержащих сложных эфиров (I–VII) очень малы или совсем отсутствуют и их стабильность ($W_{\text{МИ}}$) к ионизации электронами (ИЭ) колеблется в пределах 0÷2,9%. Однако, об их молекулярной массе и составе можно судить по ряду характеристических ионов. Так, сложные эфиры (I–III) образуют типовые осколочные ионы $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$, $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}]^+$ (I), $[\text{C}\equiv\text{O}]^+$ (II), $[\text{C}\equiv\text{O}]^+$ (III); глицидилнеодеканоат (IV) имеют ионы $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$ и $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, а в случае диглицидилизофталата (VI) – $[\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}]^+$, $[\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}]^+$, которые характеризуют как кислотный, так и спиртовый состав изученных сложных эфиров. Среди рассматриваемых эфиров (I–VII) – глицидил-*n*-трет-бутилбензоат (V) и глицидилоктадеканоат (VII) при ИЭ дает в МС значительные пики МИ (таблица 1).

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ ($W_{\text{МИ}}$) и характеристичные ионы-фрагменты (Φ_1 – Φ_7) от полного ионного тока (I пит.в %) изученных глицидилсодержащих сложных эфиров (I–VII)

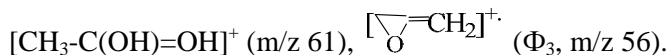
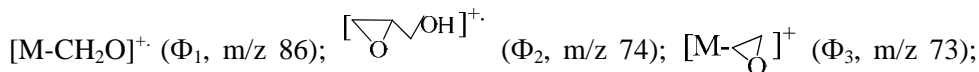
№ соединения	$W_{\text{МИ}}$	Φ_1 (m/z)	Φ_2 (m/z)	Φ_3 (m/z)	Φ_4 (m/z)	Φ_5 (m/z)	Φ_6 (m/z)	Φ_7 (m/z)
		Φ_1^1	Φ_2^1					
I	0,1	2,5(86)	1,9(74)	2,5(73)	3,8(56)	62,5(43)	3,1(31)	3,8(29)
II	–	0,7(98)	0,7(85)	1,3(73)	4,0(56)	66,7(55)	3,3(29)	9,3(27)
III	–	0,4(112)	0,4(87)	0,4(86)	2,6(56)	37,0(69)	23,3(41)	8,1(39)
IV	–	0,4(213)	5,2(158)	13,5 (143)	3,0(127)	30,3(84)	5,2(71)	6,8(69)
V	2,9	29,4(219)	2,8(191)	1,5(178)	5,3(163)	11,8(161)	1,5(195)	3,2(91)
VI	–	35,7(205)	11,5(149)	2,3(121)	4,0(104)	4,6(103)	6,1(76)	3,7(57)
VII	1,6	0,8(311),	3,4(284)	2,4(267)	3,0(185)	7,1(129)	6,6(116)	5,0(98)
		2,3(297)	1,9(241)					

В случае эфира (V) МИ легко отщепляет радикал CH_3 с образованием максимального пика иона Φ_1 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, m/z 219). Глицидилоктадеканоат (VII) содержит в МС очень много пиков, среди них интенсивные пики с m/z: 297, 284, 267, 241, 185, 129, 129, 116, которые отвечают характеристичным ионам Φ_1^1 , Φ_2^1 , Φ_3^1 , Φ_2^1 , Φ_4^1 , Φ_5^1 , Φ_6^1 (таблицы 1,2; схема 2) соответственно.

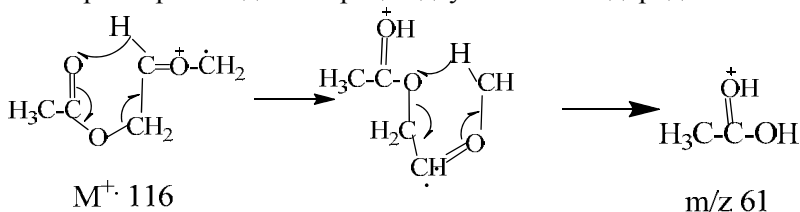
Глицидилацетат (I). Пик МИ в МС едва заметен (таблица 1). Однако о его молекулярной массе можно судить по ряду характеристических ионов.

Наиболее характерный распад МИ (I) представляет собой образование ацильного иона $^+\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ (Φ_5) с m/z 43, пик которого в МС самый максимальный (таблицы 1, 2; схема 1).

Заметную интенсивность в МС (I) имеют пики с m/z 115, 86, 74, 73, 56 – они обусловлены образованием важных для структурно-аналитических целей катионов, катион-радикалов и ионов оксония: $[\text{M}-\text{H}]^+$ (m/z 115),



Еще заметную интенсивность в МС имеют пики с m/z 87 и 61. Первый из них обусловлен ионами $[\text{M}-\text{HCO}]^+$, а второй вызван ионами, при образовании которых происходит миграция двух атомов водорода:

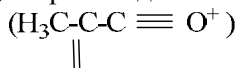


В области низких массовых чисел в МС (I) имеются небольшие пики ионов $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ (Φ_6 , m/z 31) и $[\text{HC}\equiv\text{O}]^+$ (m/z 29) (Φ_7).

Глицидилакрилат (II). В МС (II) МИ отсутствует. В области высоких массовых чисел в МС имеются малоинтенсивные пики с m/z 127, 98, 85, 73 и 70, отвечающие ионам $[\text{M}-\text{H}]^+$, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ и $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ соответственно. Эти ионы образуются по самым разнообразным механизмам и могут быть первичными, вторичными и третичными.

Самый максимальный пик в МС (II) отвечает оксониевому иону $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$ с m/z 55 и последующее его декарбонилирование до катиона $[\text{CH}_2=\text{CH}]^+$ с m/z 27 – второй по интенсивности (таблицы 1, 2; схема 1). Все фрагментные ионы легко объяснимы очевидными направлениями распада МИ этого соединения.

Глицидилметакрилат (III). В случае глицидилметакрилата (III) аналогично глицидилакрилату (II) происходит образование наиболее

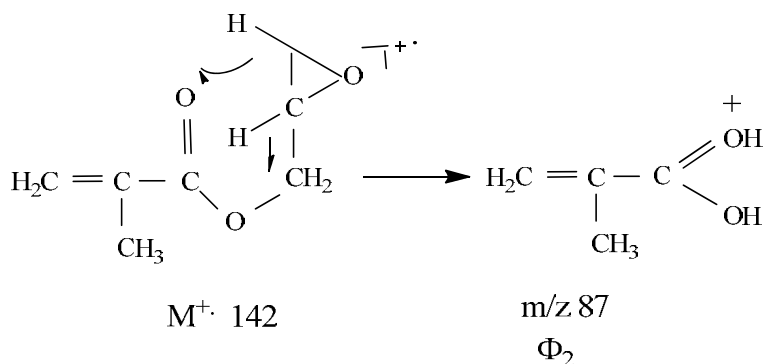


интенсивного оксониевого иона Φ_5 CH_2 с m/z 69 из МИ при разрыве ОС-О связи между кислотной и спиртовой части эфира. Далее из этого иона Φ_5 в результате декарбонилирования образуется катион Φ_6

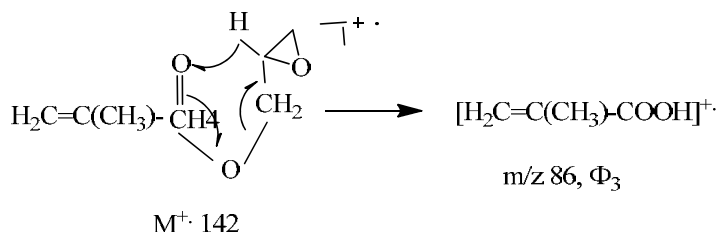


Следует сказать, что в МС (III) пик МИ отсутствует.

Однако МС в области высоких массовых чисел наблюдаются едва заметные пики с m/z 141, 112, 97, 87, 86, 84, отвечающие ионам $[M-H]^+$, $[M-CH_2O]^+$, (Φ_1) $[CH_2=C(CH_3)-C(OH)-OH]^+$ и $CH_2=C(CH_3)-C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ соответственно, но они очень полезны для идентификации. Следует подчеркнуть, что образования ионов Φ_2 , Φ_3 с m/z 87 и 86 связаны: в случае иона Φ_2 с m/z 87 перегруппировкой с миграцией двух H атомов:



В случае пика иона с m/z 86 с перегруппировкой Мак-Лафферти:



В результате этого процесса происходит образование катион-радикала метакриловой кислоты ($M^+ \cdot 86$)

Далее в МС имеются пики ионов $CH_2=C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \bar{1}^+ \cdot$ (m/z 56, Φ_4), $[C_3H_3]^+$ (m/z 39, Φ_7), $[CH_2OH]^+$ (m/z 31), $[HC \equiv O]^+$ (m/z 29) и $[C_2H_3]^+$ (m/z 27).

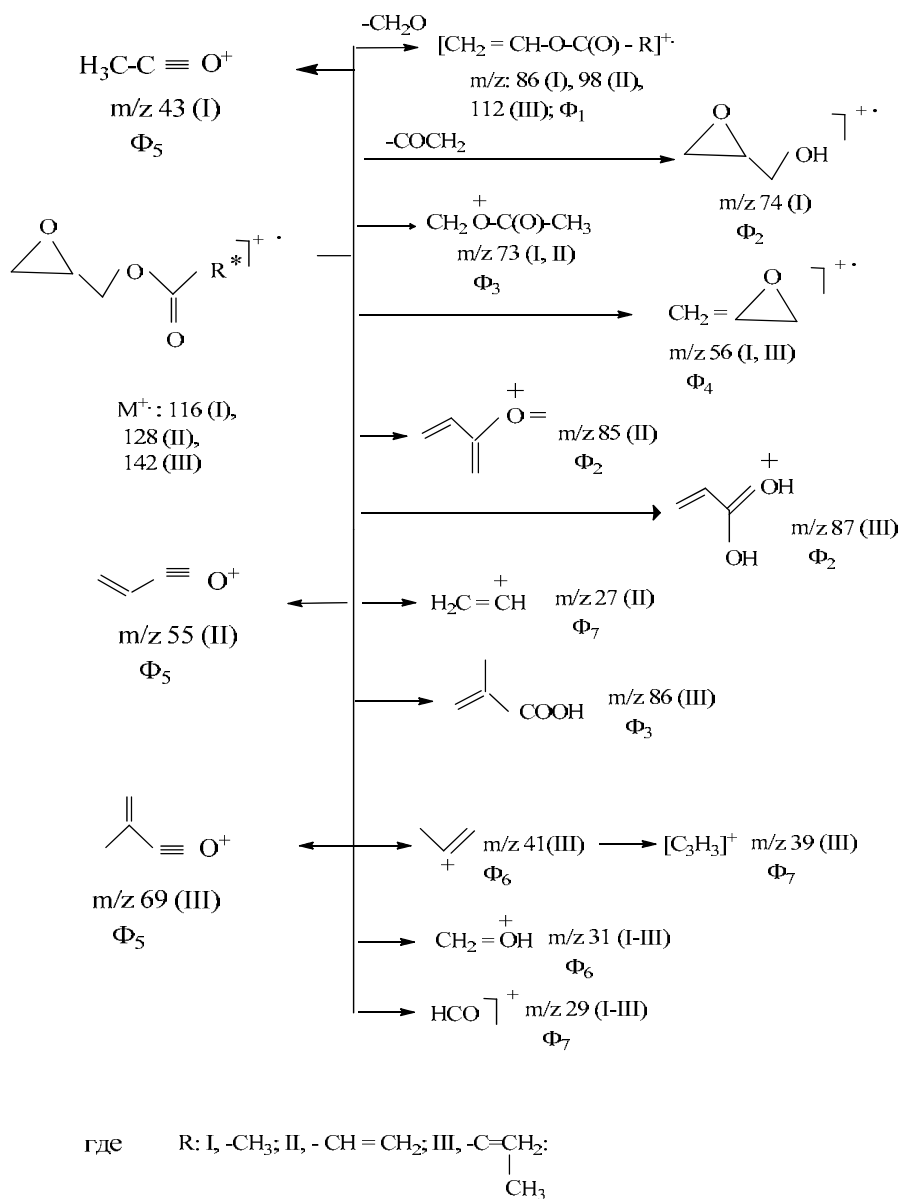
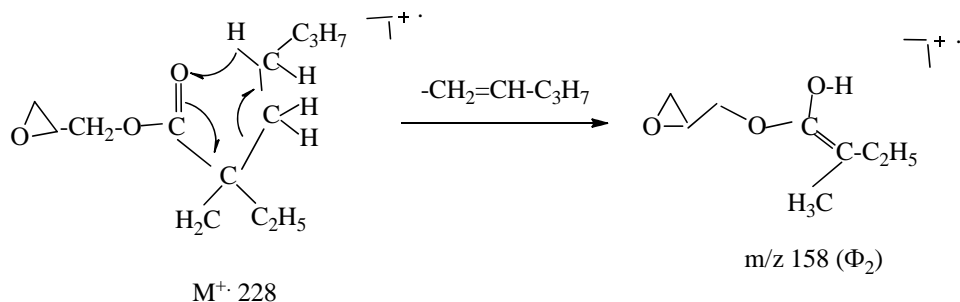


Схема 1 – Механизм фрагментации МИ глицидилацетата (I), глицидилакрилата (II) и глицидилметакрилата (III)

Глицидилнеодеканоат (IV). В МС (IV) отсутствует пик МИ и наблюдаются едва заметные пики ионов Φ_1 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, m/z 213) и $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ с m/z 185, которые характеризуют изоалкилкислотный состав сложного эфира. Важнейшее направление фрагментации МИ (IV) включает образование перегруппировочных ионов Φ_2 с m/z 158 по механизму,

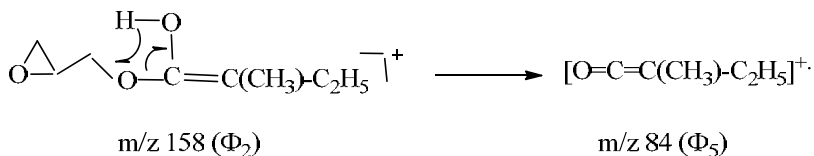
представленному на схеме через шестичленное переходное состояние (перегруппировка Мак-Лафферти):



Этот ион Φ_2 далее теряет метильный радикал с образованием иона Φ_3 с m/z 143, пик которого в МС интенсивный ($I = 44,5\%$, таблица 1). В МС (IV) далее присутствует значительный пик с m/z 127 вызван ионом при разрыве связи С-С между карбонилем и четвертичным атомом углерода в кислотной части сложного эфира с образованием карбокатиона 2,5-диметилгетила (Φ_4 схема 2).

Понятно, что при наличии в цепи четвертичного атома углерода процессы разрыва связи с образованием третичного катиона становятся особенно благоприятными [5].

Интересно, что в ионе $[\text{O}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (Φ_2 m/z 158) может происходить перегруппировка через четырехчленное состояние с элиминированием глицидола ($\text{O}-\text{C}-\text{OH}$), в результате чего образуется максимальный пик иона $[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}]^+$ (Φ_5 , m/z 84):



В области низких массовых чисел наблюдаются пики ионов алкановой (m/z : 29, 43, 57, 71) и алкеновой (m/z : 27, 41, 55, 69) гомологических серий, возникающих из ионов Φ_4 . Следует отметить, что эти ионы Φ_5 , Φ_6 и ионы с m/z 57, 55, 43, 41, 29, 27 образуются по самым разнообразным механизмом и могут быть первичными, вторичными и третичными.

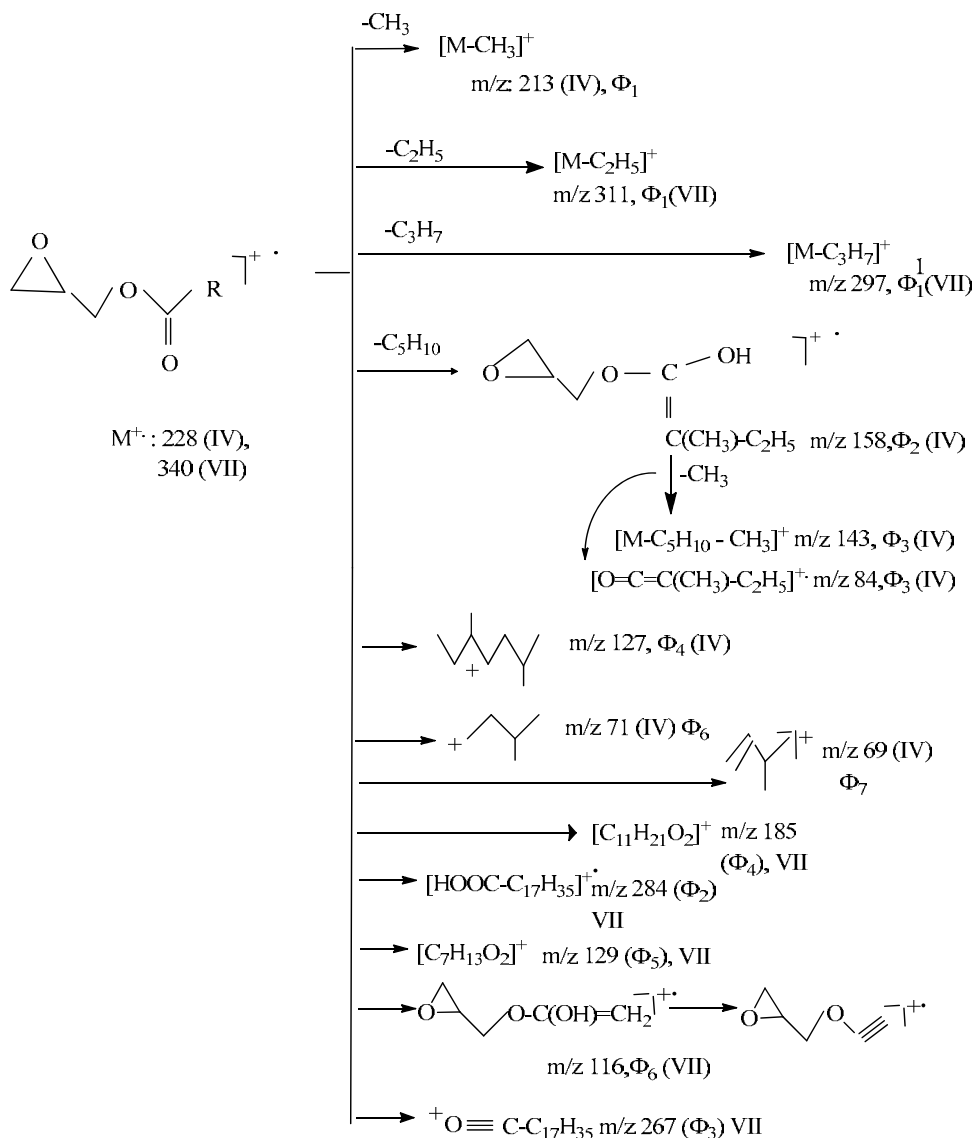
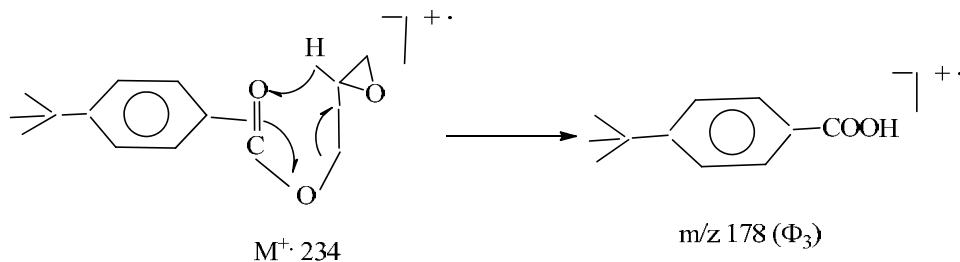


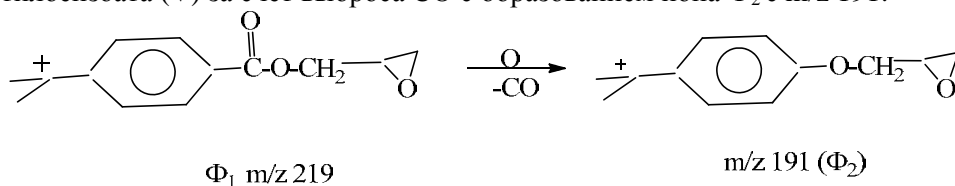
Схема 2 – Механизм фрагментации МИ глицидилнеодеканоата (IV) и глицидилоктадеканоата (VII)

Глицидил-*n*-третбутилбензоат (V). В отличие от сложных эфиров (I–IV) МС глицидил-*n*-трет.бутилбензоата (V) содержат заметный пик МИ (M^+ : 234, I = 9,2%). При наличии в цепи молекулы сложного эфира (V) четвертичного атома углерода процесс разрыва связей с образованием третичного карбокатиона становится особенно благоприятным [5], поэтому самый максимальный пик с m/z 219 отвечает иону Φ_1 при отрыве CH_3 радикала из трет.бутила молекулы V (схема 3).

Другое направление связано с перегруппировкой Мак-Лафферти с образованием катион-радикала *n*-трет.бутил-бензойной кислоты:



Скелетная перегруппировка реализуется в Φ_1 ($m/z 219$) из главного первоначального направлении фрагментации молекулы глицидил-*n*-трет.бутилбензоата (V) за счет выброса CO с образованием иона Φ_2 с $m/z 191$:

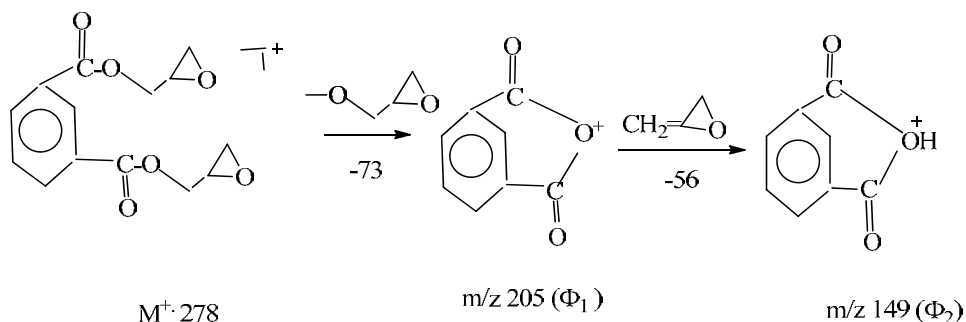


Ион Φ_2 ($m/z 191$) отщепляет молекулу CH_2O и превращается в ион Φ_5 с $m/z 161$ пик которого в МС второй по интенсивности. Катион-радикал *n*-третбутилбензойной кислоты (Φ_3 , $m/z 178$) выбрасывает радикалы CH_3 с образованием иона Φ_4 с $m/z 163$, который далее отщепляет молекулу воды ($m/z 145$), а также элиминирует молекулу оксида углерода (Φ_6 , $m/z 135$). Далее в МС (V) наблюдаются пики ионов Φ_7 с $m/z 91$ и катиона фенил с $m/z 77$, аналогично распаду *n*-третбутилбензойной кислоты [3].

Диглицидилизофталат (VI). МИ (VI) в МС отсутствует. Однако имеются в МС (VI) едва заметные пики ионов $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ с $m/z 248$ и $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ с $m/z 220$, подтверждающие наличие глицидилсодержащих фрагментов молекулы (VI, таблица 1, схема 3). Максимальный пик в МС (VI) обусловлен ионом $[\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]^+$ с $m/z 205$.

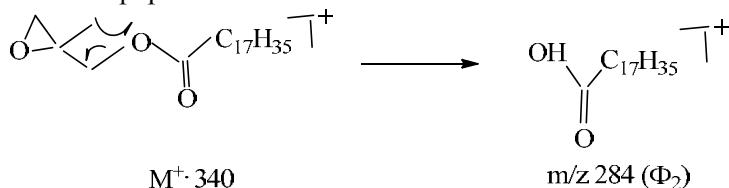
Далее этот стабильный ион Φ_1 ($m/z 205$) легко теряет $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ с образованием иона Φ_2 с $m/z 149$, который особенно характерен для соединений этого класса, в том числе диалкиловых эфиров орто-фталевой кислоты, важнейшей характеристикой спектра ионизации электронами (ИЭ) является доминирующий пик иона Φ_2 . Именно по этому пику фталаты можно легко детектировать в самых разнообразных смесях.

Образование этого иона Φ_2 ($m/z 149$) идет по механизму, представленному на схеме:



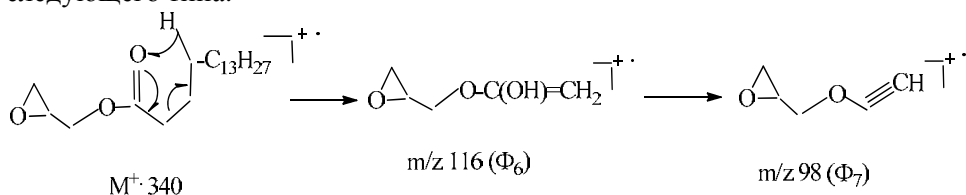
Глицидилоктадеканоат (VII). Особенности МС глицидилоктадеканоата (VII), в отличие от МС I-VI, является значительный пик МИ ($M^+ 340$, I = 15%) и много интенсивных пиков, за счет множества каналов фрагментации молекулы VII в связи с длинными алкильными цепями кислотной части сложного эфира. Разрывы С-С связей в алкильной цепочке приводят к появлению ионов характеристической гомологической серии с m/z : 325 ($[M-CH_3]^+$), 311 (Φ_1 , $[M-C_2H_5]^+$), 297 (Φ_1^1 , $[M-C_3H_7]^+$).

Далее МС наблюдается интенсивный пик с $m/z 284$ катион-радикала октадекановой кислоты Φ_2 при разрыве О-С связи с миграцией Н в спиртовой части эфира VII по схеме:



Дальнейший распад МИ приводит к интенсивному иону Φ_3 с $m/z 267$ при разрыве связи между карбонилем и кислородом (ОС-О-) спиртовой части эфира (VII) с образованием оксониевого иона $^+O \equiv C-C_{17}H_{35}$ (Φ_3 , $m/z 267$, таблицы 1, 2; схема 3).

В области с $m/z 255$ до $m/z 129$ наблюдаются в МС (VII) значительные и интенсивные ионы алкановой серии, отстоящие друг от друга на 14 единиц массы: $m/z 255$, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143 и 129, среди них ионы Φ_2^1 с $m/z 241$, Φ_4 с $m/z 185$ и Φ_5 ($m/z 129$) имеют пики интенсивность выше, чем вышеперечисленных, а ион Φ_5 с $m/z 129$ в МС (VII) самый максимальный. Второй по интенсивности пик с $m/z 116$ принадлежит к катион-радикалу Φ_6 , образование обусловлен перегруппировки Мак-Лафферти следующего типа:



Третья по интенсивности пик с m/z 98 относится к катион-радикалу Φ_7 при выброса молекулы воды из иона Φ_6 (m/z 116).

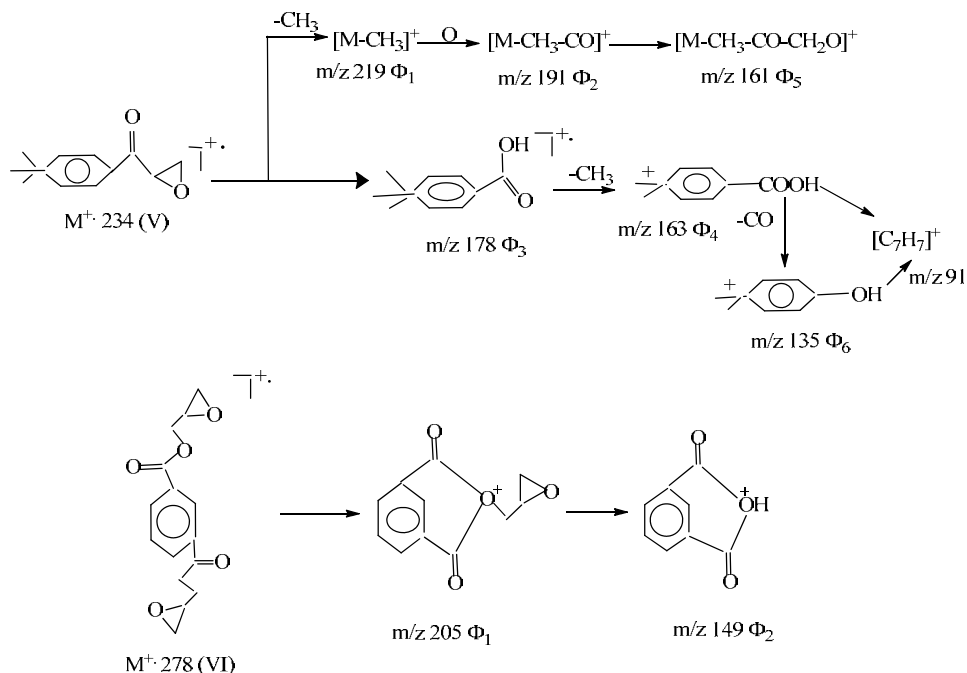


Схема 3 – Механизм фрагментации МИ глицидил-*n*-трет.бутилбензоата (V) и диглицидилизофталата (VI)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хакимболатова К.Х., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Серикбаева К.Т., Никитина А.И. Сорбция ионов цинка новым анионитом на основе глицидилпроизводного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 67-72.
- [2] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Садыков К.А., Рыспаева С.Б. Синтез и исследование комплексообразующих ионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 169-177.
- [3] Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Жумагалиев С.Ж., Калмуратова К.М., Рыспаева С.Б. Масс-спектры некоторых глицидиловых эфиров // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 2. – С. 353-387.
- [4] Mass-spectral Library // NIST – 2002.
- [5] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бинум, Лаборатория знаний, 2003. – С. 493.

REFERENCES

- [1] Khakimbolatova K.Kh., Yergozhin E.E., Chalov T.K., Serikbayeva K.T., Nikitina A.I. Sorbtsiya ionov tsinka novym anionitom na osnove glitsidilproizvodnogo benzilamina, allilglitsidilovogo efira i polietilenimina // Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana. 2017. N 1. P. 67-72.

[2] Yergozhin E.E., Bektenov N.A., Sadykov K.A., Ryspayeva S.B. Sintez i issledovaniye kompleksobrazuyushchikh ionitov na osnove sopolimerov epoksiakrilatov // Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana. 2017. N 1. P. 169-177.

[3] Bektenov NA, Ergozhin EE, Zhumagaliev S.Zh., Kalmuratova KM, Ryspaeva S.B. Mass spectra of some glycidyl ethers // Chemical Journal of Kazakhstan. 2017. N 2. P. 353-387.

[4] Mass-spectral Library // NIST – 2002.

[5] Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: Binom, Laboratory of Knowledge, 2003. P. 493.

Резюме

*Н. А. Бектенов, Е. Е. Ергожин, С. Ж. Жумағалиев,
С. Б. Рыспаева, К. М. Калмуратова, К. А. Садықов*

КЕЙБІР ГЛИЦИДИЛҚҰРАМДЫ КҮРДЕЛІ ЭФИРЛЕРДІҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ИОНДАРЫНЫҢ ФРАГМЕНТТЕЛУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ МЕН МАСС-СПЕКТРІ

Кейбір глицидилқұрамды күрделі эфирлердің масс-спектрлері қарастырылды. Зерттелген күрделі эфирлердің МИ фрагменттерінің ерекшеліктері анықталды. Электрондардың иондалуы әсерінен олардың ыдырау бағыттары сипатталды.

Иондар жалпы иондарынан тән иондар мен олардың қарқындылығы анықталды. Зерттелген эфирлердің молекулалық иондарының фрагменттелу бағыты молекуланың қышқыл бөлігіндегі радикалдардың табиғатына байланысты.

Түйін сөздер: масс-спектр, молекулалық ион, фрагментация, катион-радикал, карбкатиондар, глицидил.

Summary

*N. A. Bektenov, E. E. Ergozhin, S. Zh. Zhumagaliev,
S. B. Ryspayeva, K. M. Kalmuratova, K. A. Sadykov*

MASS SPECTRA AND FEATURES OF FRAGMENTATION OF MOLECULAR IONS OF SOME GLYCIDYL-CONTAINING ESTERS

Mass spectra of some of the glycidyl-containing slag esters are considered. The fragmentation of the fragmentary ester has been disclosed. They are directed by the ionization of the electrons.

Characteristic ions and their intensities are separated from full – odd ion current. It has been established that the fragmentation of molecular ions from the studied sieve extracts strongly exacerbates radicals from the acidic part of the molecule.

Keywords: mass spectrum, molecular ion, fragmentation, radical cation, carbocationions, glycidyl.