

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»

**2 (70)**

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА, Е. А. ТУСУПКАЛИЕВ,  
С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, М. Н. БАИМБЕТОВ, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

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

## ИЗУЧЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МОНОМЕРОВ – НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТЕНА

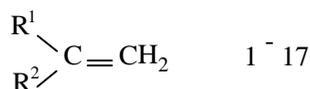
**Аннотация.** Изучены масс-спектры наиболее важных мономеров – некоторых производных этена. Проведен сравнительный анализ 17 масс-спектров некоторых производных этена (1-17). Охарактеризованы и показаны особенности фрагментации их молекулярных ионов. Этенилсодержащих алифатических мономерах (1-17) наблюдается характеристические ионы «алкеновой серии»  $[C_nH_{2n-1}]^+$ , т.е.  $m/z$ : 27, 41, 55, 69, 83.

Кроме них наблюдаются пики нечетноэлектронных фрагментов  $([C_nH_{2n}]^+)$  с  $m/z$ : 42, 56, 70, 84. Стабильность молекулярных ионов (1,7) к ионизации электронами колеблется в пределах 2,6-44,3% с увеличением углеродной цепи алкильной части мономеров уменьшается интенсивность молекулярных ионов и соответственно стабильность молекулярных ионов. Введением фенила или циано в молекулу этена сохраняется стабильность молекулярных ионов на уровне  $\sim 30\%$ .

**Ключевые слова:** масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, катион-радикал, метилакрилат, метилметакрилат.

В настоящее время масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений и синтетических полимеров привлекают внимание исследователей во всем мире. В связи с этим большой научный интерес вызывает масс-спектрометрическое изучение наиболее важных этенилсодержащих мономеров.

Целью данной работы является сравнительная характеристика масс-спектров некоторых широко используемых этенилсодержащих мономеров.



$R^1 = R^2 = -H$  (1);  $R^1 = -H, R^2 = -CH_3$  (2);  $R^1 = -H, R^2 = -C_2H_5$  (3);

$R^1 = -H, R^2 = -CH(CH_3)_2$  (4);  $R^1 = -H, R^2 = -CH_2-CH(CH_3)_2$  (5);

$R^1 = -H, R^2 = -H, R^2 = -C_4H_9$  (6);  $R^1 = -H, R^2 = -C_6H_{13}$  (7);

$R^1 = -H, R^2 = -C_6H_5$  (8);  $R^1 = -H, R^2 = -CN$  (9);  $R^1 = -H, R^2 = -CO$  (10);

$R^1 = -H, R^2 = -C(O)NH_2$  (11);  $R^1 = -H, R^2 = -COOH$  (12);

$R^1 = -H, R^2 = -C(O)OCH_3$  (13);  $R^1 = -CH_3, R^2 = -C(O)OCH_3$  (14);

$R^1 = -H, R^2 = -OC(O)CH_3$  (15);  $R^1 = -H, R^2 = -C(O)OC_4H_9$  (16);

$R^1 = -CH_3, R^2 = -C(O)OC_4H_9$  (17)

В связи с этим нами рассмотрены 17 масс-спектров некоторых производных этена (1-17) [1].

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых этинилсодержащих мономеров

Номер мономера	Название	Масс-спектр: $M^+$ ; $m/z$ ( $I_{отн}$ ,%)
1	Этен	29(2), $M^+$ 28 (100), 27(62), 26(53), 25(8), 24(2), 14(2), 13(1)
2	Пропен	43(2), $M^+$ 42(70), 41(100), 40(29), 39(72,5), 38(19,5), 37(13), 36(2), 28(1,5), 27(39), 26(10,5), 25(2), 19(2), 15(5,5), 14(3,5), 1(3)
3	1-Бутен	57(1,5), $M^+$ 56(39), 55(18), 54(2,5), 53(5,5), 52(1), 51(4), 50(5), 49(1,5), 42(3), 41(100), 40(6), 39(34), 38(4), 37(2,5), 29(12,5), 28(27), 27(25), 25(1), 15(2)
4	3-Метил-бутен-1	71(1,5), $M^+$ 70(27,5), 69(2,5), 67(1), 56(4,5), 55(100), 54(3), 53(8,5), 52(1), 51(3,5), 50(2), 43(3,5), 42(27,5), 41(21,5), 40(4), 39(26,5), 38(2,5), 37(1), 29(26), 28(5), 27(29,5), 26(3,5), 15(5)
5	4-Метил-пентен-1	85(1), $M^+$ 84(11,5), 70(1), 69(17), 67(2), 57(2), 56(49,5), 55(8,5), 54(1), 53(2,5), 51(1), 50(1), 44(3), 43(100), 42(31), 41(68), 40(3,5), 39(20), 38(2), 29(4), 28(1), 27(20,5), 26(1), 15(1,5)
6	1-Гексен	85(2), $M^+$ 84(29), 70(1,5), 69(24), 67(2), 57(6), 56(100), 55(64), 54(5), 53(6,5), 52(1), 51(3), 50(2), 44(2), 43(58,5), 42(72), 41(95), 40(6), 39(31), 38(2), 29(18,5), 28(5,5), 27(32), 26(2), 15(1)
7	1-Октен	113(2), $M^+$ 112(19,5), 85(2), 84(22), 83(33,5), 82(6), 71(12), 70(85,5), 69(44), 68(7), 67(6), 57(18,5), 56(86,5), 55(99), 54(8,5), 53(7,5), 51(2), 44(3), 43(100), 42(66), 41(81,5), 40(4,5), 39(28), 29(35), 28(5), 27(25)
8	Этинилбензол	105(9), $M^+$ 104(100), 103(48,5), 102(8,5), 89(2), 79(3), 78(46,5), 77(22), 76(5), 75(4), 74(6), 63(8), 62(3), 52(9), 51(27), 50(13,5), 39(7), 38(2), 27(2)
9	Этилицианид	54(3,5), $M^+$ 53(100), 52(72), 51(28), 50(5,5), 39(1,5), 38(4), 37(3), 28(3), 27(13), 26(83,5), 25(5)
10	2-Пропеналь	57(4), $M^+$ 56(100), 55(72), 53(11), 52(4), 41(2), 40(2), 39(10), 38(15), 37(18), 36(7), 29(56), 28(53), 27(95), 26(73), 25(18), 24(4), 16(3), 14(5), 13(2)
11	2-Пропенамид	72(5), $M^+$ 71(100), 70(4), 56(2), 55(72,5), 54(3), 53(6), 52(5), 51(3), 45(5), 44(100), 43(27), 42(2), 41(2), 40(2), 30(13), 29(2), 28(18), 27(94), 26(27), 25(5), 17(6,5), 16(5)
12	2-Пропеновая кислота	73(4), $M^+$ 72(100), 71(5), 56(3), 55(88), 54(3), 53(8), 52(1,5), 46(2,5), 45(39), 44(19,5), 43(8), 42(1,5), 41(1,5), 29(4,5), 28(8,5), 27(55,5), 26(28,5), 25(5)
13	Метил-пропеноат	$M^+$ 86(1,5), 85(14,5), 68(2,5), 59(5), 58(9,5), 57(2), 56(4), 55(100), 53(3), 43(3), 42(10), 31(3), 29(3,5), 27(22,5), 26(6), 15(2,5)
14	Метил-метакрилат	101(2), $M^+$ 100(37), 99(19), 85(8), 82(4), 70(4,5), 69(89), 68(2), 59(11), 56(4), 55(7), 53(2,5), 45(2,5), 43(2,5), 42(6), 41(100), 40(11,5), 39(51), 38(8), 37(3,5), 29(5), 27(2)
15	Этилацетат	$M^+$ 86(6,5), 44(5), 43(100), 42(6,5), 29(2), 28(1), 27(6,5), 26(2), 15(11), 14(2,5)
16	n-Бутил-пропеноат	$M^+$ 128(отсут.), 99(1,5), 85(4), 74(1,5), 73(42,5), 70(1,5), 69(2), 68(1,5), 57(6), 56(54), 55(100), 43(3), 42(1), 41(14), 39(3), 31(1,5), 29(7,5), 28(3,5), 27(17), 26(2)
17	n-Бутил-метакрилат	$M^+$ 142(0,1), 113(2), 100(1), 99(2), 88(4,5), 87(86), 86(4), 74(1,5), 73(1), 71(1), 70(6,5), 69(100), 68(2,5), 59(5,5), 58(1), 57(8), 56(51), 55(10), 53(1,5), 45(2), 43(4,5), 42(4,5), 41(70,5), 40(6), 39(27), 38(2), 31(1), 29(13), 28(3,5), 27(7), 26(1)

Полные масс-спектры ионизации электронами (ИЭ) всех исследуемых соединений (1-17) приведены в таблице 1. Стабильность молекулярных ионов ( $W_{MI}$ ) к ИЭ основных характеристических фрагментных ионов от полного ионного тока приведены в таблице 2, а также индекс удерживания (RI). Интенсивность пиков МИ изученных мономеров колеблется в пределах  $6,5 \div 100\%$  за исключениями метилпропеноата (13)  $M^+ 86$ ,  $I_{отн} = 1,5\%$ , н-бутилпропеноат (17)  $M^+ 142$ ,  $I_{отн} = 0,1\%$ , (таблица 1). Стабильность МИ ( $W_{MI}$ ) к ИЭ изученных мономеров (1-17) варьируются в пределах  $0,02 \div 44,3\%$  (таблица 2).

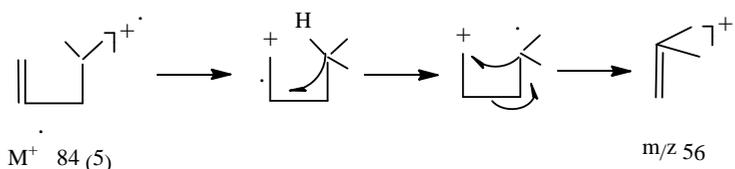
Таблица 2 – Стабильность МИ к ИЭ ( $W_{MI}$ ) и интенсивность характеристических фрагментных ионов ( $F_1-F_7$ ) от полного ионного тока ( $J_{пит}$ , в %) некоторых мономеров (производные этена) и индекс удерживания (RI)

Но- мер соед.	$W_{MI}$ в %	m/z ( $J_{пит}$ , в %)							RI
		$F_1/F'_1$	$F_2$	$F_3/F'_3$	$F_4/F'_4$	$F_5/F'_5$	$F_6/F'_6$	$F_7/F'_7$	
1	44,3	–	–	–	–	–	–	27(27,0)/ 26 (23,0)	164
2	18,9	–	–	–	–	41(25,3)/ 39(19,0)	–	27(10,2)/ 26(2,7)	283
3	13,3	–	–	55(5,9)	–	41(25,3)/ 39(11,1)	29(4,1)/ 28(8,8)	27(8,2)/ 26 (2,6)	388
4	9,35	–	–	55(32,25)	42(8,85)	41(6,9)/ 39(8,5)	29(8,4)/ 28(1,3)	27(9,5)	445
5	3,3	–	69(4,7)	55(2,3)/ 56(13,75)	43(27,75)/ 42(8,6)	41(18,9)/ 39(5,55)	29(1,1)	27(5,7)	547
6	5,4	–	69(4,2)	55(11,1)/ 56(17,4)	43(10,2)/ 42(12,5)	41(16,5)/ 39(5,4)	29(3,2)/ 28(0,9)	27(5,5)	588
7	2,6	83(4)/ 84(2,7)	69(5,3)/ 70(10,4)	55(12)/ 56(10,5)	43(12,2)/ 42(8)	41(9,9)/ 39(3,4)	29(4,2)/ 28(0,6)	27(3)	785
8	32,0	103(14,2)	102(2,5)	78(13,6)	77(6,4)	51(7,9)/ 39(2,0)	–	27(0,6)	870
9	31,5	52(21,8)	51(8,5)	–	–	–	–	27(3,9)/ 26 (25,3)	496
10	18,5	55(12,8)	–	–	–	39(1,8)	29(10)/ 28(9,5)	27(16,9 /26 (13)	470
11	19,2	55(14)	–	44(19,2)	43(5,2)	–	28(3,4)	27(18)/ 26(5,2)	1943
12	25,6	55(22,5)	45(10)	44(5)	43(2)	–	29(1,1)/ 28(2,1)	27(14,2/ 26 (7,3)	1638
13	0,75	85(7,25)	55(50)	58(9,5)	42(5)	–	–	27(11,25)	591
14	9,75	99(4,75)	69(22,25)	–	–	41(25)/ 39(12,75)	29(1,25)	–	672
15	4,5	43(68,9)	–	–	–	–	–	27(4,5)/ 15 (7,6)	845
16	–	85(1,5)	73(15,7)	56(20)	55(37)	41(5,2)/ 39(1,1)	29(2,8)	27(6,2)	875
17	–	87(20)	69(23,25)	56(11,8)	55(2,3)	41(16,4)/ 39(6,3)	29(3)	27(1,6)	964

Основные пики в масс-спектрах алифатических мономеров (1-7) принадлежат ионам «алкеновой серии» с общей формулой  $[C_nH_{2n-1}]^+$  (m/z: 27, 41, 55, 69, 83, 97), образование их связаны элиминированием радикалов H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  из МИ. Кроме них наблюдаются пики нечетноэлектронных фрагментов

( $[C_nH_{2n}^{1+}]$ ) с  $m/z$ : 42, 56, 70, 84 (4-7), идентичных МИ низших членов (2-6). Масс-спектры алифатических этинилсодержащих мономеров (1-7) содержат пик МИ различной интенсивности, которая уменьшается с увеличением длины или с появлением разветвлений углеводородной цепи в молекуле [2, 3].

В отличие от 3-метил-бутена-1 (4) у 4-метилпентена-1 (5) появляются каналы распада, приводящие к образованию наиболее интенсивного карбкатиона изопропила  $HC^+(CH_3)_2$  с  $m/z$  43 ( $F_4$ ) и интенсивного нечетно-электронного фрагмента с  $m/z$  56 ( $F'_3$ , таблицы 1, 2; схема 1), образование которого происходит по-видимому за счет перегруппировки с миграции водорода с C4 ко второму атому C2, где находится неспаренный электрон с последующим отщеплением молекулы этена.



Гексен-1 (6), являющийся изомером 4-метилпентена-1 (5) в какой-то мере фрагментируется подобно последнему, то есть сначала теряет из МИ ( $M^+ 84$ ) радикала  $CH_3$  ( $F_2$ ,  $m/z$  69), молекулу  $C_2H_4$  ( $F_3$ ,  $m/z$  56). Однако для гексена-1 (6) характерно отщепление алкильного радикала с выбросом этильного радикала с образованием карбкатиона  $C_4H_7^{1+}$  с  $m/z$  55. Октен-1 (7) под действием ИЭ распадаются аналогично гексену-1 (6). Однако наблюдается весьма существенное различие в относительной интенсивности основных характеристических фрагментов (таблицы 1, 2).

Таким образом в масс-спектрах этинилсодержащих мономеров (1-7) доминируют пики ионов «алкеновой серии» характерные для алкенов[5].

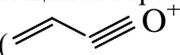
Введение фенильного радикала в молекулу этена приводит к появлению максимального пика МИ ( $M^+ 104$ ) этилбензола (8), распад которого незначителен.

Два первичных акта фрагментации этилбензола (8) связаны с параллельным элиминированием H и  $C_2H_2$  с образованием карбкатиона  $F_1$  ( $[M-H]^+$ ,  $m/z$  103) и катион-радикала бензола  $F_3$  ( $m/z$  78). Далее интенсивный ион  $F_3$  ( $m/z$  78) ведет себя как МИ бензола ( $m/z$ : 77, 51, 50, 39). Для этилцианида (9) характерно легкое образование ионов  $[M-H]^+$  ( $F_1$ ,  $m/z$  52) и  $[M-H_2]^+$  ( $F_2$ ,  $m/z$  51) аналогично этену (1) из стабильного МИ ( $M^+ 53$ ,  $W_{MI}=31,5\%$ ).

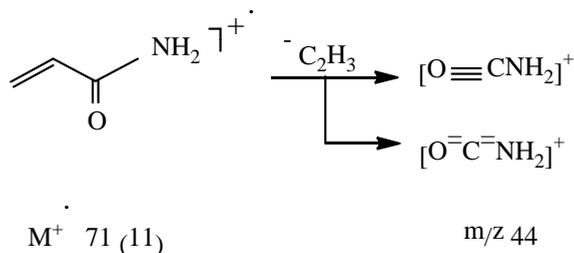
Второй по интенсивности пик фрагментации  $F_6$  с  $m/z$  26, вероятно отвечают ионам  $[C_2H_2]^+$  и  $[CN]^+$ . Однако, циано являясь электроноакцептором с индукционным (-I) и мезомерным (-M) эффектами у катионного центра дестабилизируют карбкатионы, и образованием таких катионов ( $[CN]^+$ ) в процессе фрагментации становится маловероятным. Этил (-HC=CH<sub>2</sub>) являясь электронодонором с индукционным (-I) и мезомерным (+M) эффектами будут повышать стабильность иона ( $[HC=CH]^+$ ).

Замена циано в этенилцианиде (9) на альдегидную группу резко меняет картину масс-спектра [4].

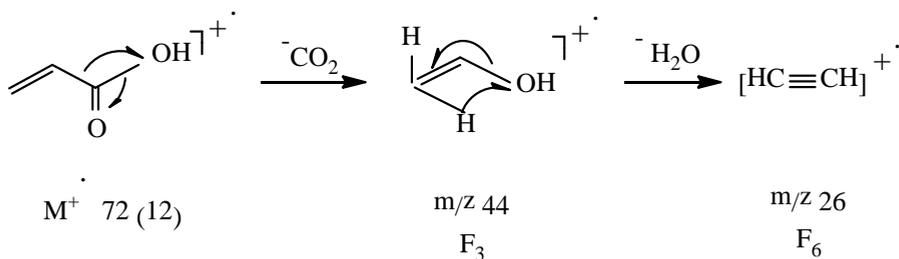
Стабильность МИ ( $M^+$  56,  $W_{MI}=18,5\%$ , таблицы 1, 2) падает, несмотря на максимальную интенсивность его пика в масс-спектре, за счет увеличения каналов распада молекулы пропеналя-2 (10), с образованием интенсивных характеристических ионов:  $[M-H]^+$  ( $m/z$  55),  $[HCO]^+$  ( $m/z$  29),  $[CO]^+$  ( $m/z$  28),  $[CH_2=CH]^+$  ( $m/z$  27) и  $[C_2H_2]^+$  ( $m/z$  26).

В результате  $\alpha$ -разрыва из МИ ( $M^+$  56) пропеналя-2 (10) возникает ацильный ион  $F_1$  ( $m/z$  55), который далее легко теряет молекулу CO с образованием алкенильного иона  $F_7$  с  $m/z$  27. Введение амина в молекулу пропеналя-2 (10) приводит к некоторым новым направлениям фрагментации, хотя процесс сопровождающийся образованием ионов типа Б-1 ( $\alpha$ -разрыв) [5] сохраняет свое значение (,  $m/z$  55).

Отличительной особенностью масс-спектра 2-пропенамида (11) является максимальный пик иона  $F_3$  с  $m/z$  44, который является наиболее характерным в результате  $\alpha$ -разрыва:



При переходе к 2-пропеновой кислоте (акриловая кислота) (12), наблюдаются некоторые изменения в характере фрагментации МИ ( $M^+$  72). Стабильный МИ (12), основной распад которого связан с последовательным выбросом частиц  $\cdot OH$ , CO (пики ионов  $F_1$  с  $m/z$  55, 88%;  $F_7$  с  $m/z$  27, 55%). Менее выражено образование ионов  $F_2$  и  $F_3$  ( $[COOH]^+$ ,  $m/z$  45;  $[HO-CH=CH_2]^+$  или  $[CO_2]^+$ ,  $m/z$  44). Значительные пики с  $m/z$  44 и 26, которые обусловлены ионами  $F_3$  и  $F_6$ , по-видимому, имеющих структуру этенола и этина, в результате последовательных выбросов из МИ (12) частиц CO и  $H_2O$  за счет скелетных перегруппировок:

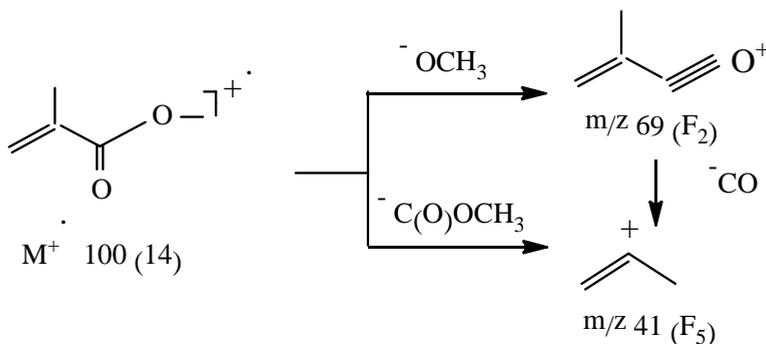


Напротив, в масс-спектре метилового эфира 2-пропеновой кислоты (13) пик МИ ( $M^+$  86) практически отсутствует, но имеются довольно заметные пики фрагментов  $[M-H]^+$  ( $F_1$ ,  $m/z$  85),  $[M-H_2O]^+$  ( $F_5$ ,  $m/z$  68) и  $[M-CO]^+$  ( $F_3$ ,  $m/z$  58), которые могут быть характеристичными ионами (схема 4).

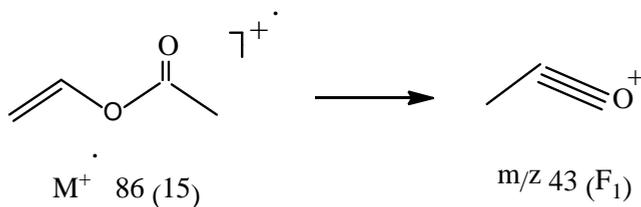
Самый максимальный пик в масс-спектре метилакрилата (13) отвечает ацильным ионам  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  с  $m/z$  55, аналогично мономерам 10÷12.

Введение метильного радикала в этенильную часть молекулы метилакрилата (13) резко увеличивает интенсивность пика МИ ( $M^+$  100) метилметакрилата (14) и облегчает разрыв С-С связи между 2-метилэтином и сложноэфирной части молекулы (14).

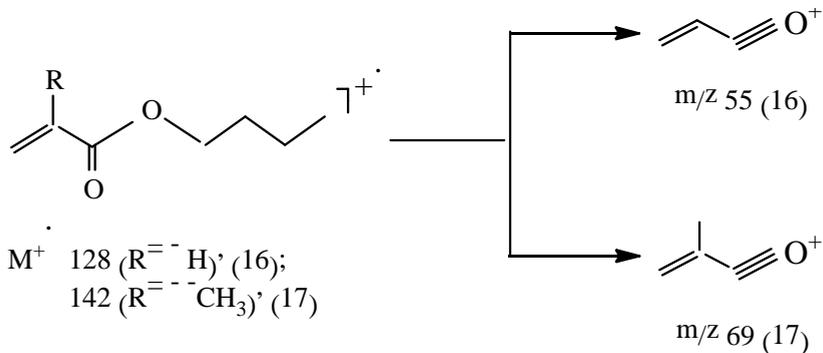
Такой процесс в МИ (14) приводит к очень стабильному иону  $\text{H}_2\text{C}^+=\text{CH}^-\text{CH}_3$  с  $m/z$  41 ( $F_5$ , таблица 2). Возникновение его ( $F_5$ ,  $m/z$  41) в масс-спектре 14 может быть объяснено следующей схемой реакции распада МИ (14):



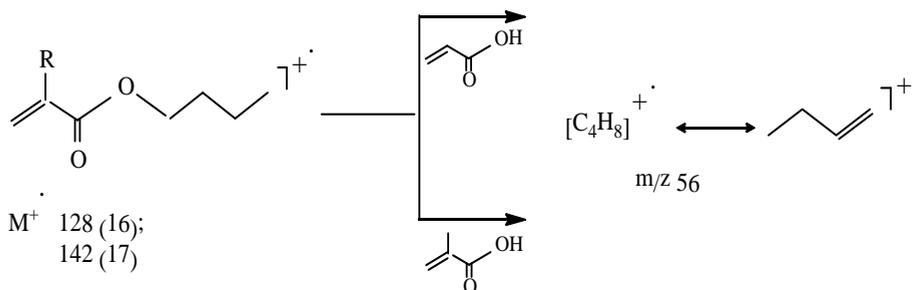
Для данного соединения (14) характерно также расщепление связей (O)C-O (между карбонилем и метокси) с образованием второй по стабильности оксониевых ионов  $F_2$  с  $m/z$  69. В масс-спектре метилметакрилата (14) существенны также пики ионов:  $[M-H]^+$  ( $m/z$  99),  $[M-H_3]^+$  ( $m/z$  85) и  $[M-H_2O]^+$  ( $m/z$  82, таблица 1). Своеобразный характер фрагментации под действием ИЭ демонстрирует этилацетат (15). Единственный путь распада этилацетата (15) связан с разрывом сложноэфирной связи с локализацией заряда на ацильном фрагменте  $F_1$  ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ) с  $m/z$  43 (100%) является доминирующим.



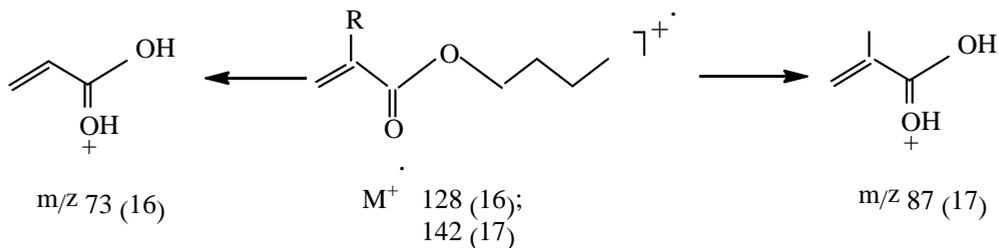
В ряду н-бутиловых эфиров акриловых (16) и метакриловых кислот (17) наиболее интенсивные пики в масс-спектрах отвечают ацильным катионам, образованным в результате  $\alpha$ -разрыва.



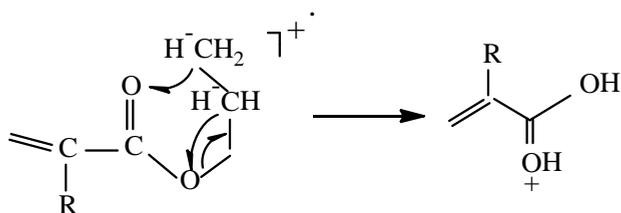
Существенное значение приобретают также выброс из МИ (16, 17) молекулы кислот:



В отличие от метиловых эфиров (13, 14) новые направления фрагментации таких соединений (16, 17) состоят в образовании протонированного иона кислоты:



В результате миграции двух атомов водорода через циклическое переходное состояние.



**Этен (1).** Масс-спектр этена (1) содержит три интенсивных пиков: молекулярного иона (МИ) с  $M^+$  28, этенила  $[C_2H_3]^+$  с  $m/z$  27 и этина  $[C_2H_2]^+$  с  $m/z$  26 (табл.1). Стабильность МИ к ионизации электронами (ИЭ) самый высокий ( $W_{MI}=44,3\%$ , табл. 2). Наряду с основными пиками  $M^+$  28,  $m/z$  27 и  $m/z$  26 масс-спектр этена содержит незначительные пики с  $m/z$  25, 24 и 14 (таблица 1, схема 1).

**Пропен-1 (2).** Введение метильного радикала в молекулу этена (1) не оказывает существенного влияния на фрагментацию МИ ( $M^+$  42) пропена-1 (2). Однако, в отличие от масс-спектра этена (1) наибольшую интенсивность в данном случае имеет не МИ ( $M^+$  42), а фрагментный ион  $[M-H]^+$  с  $m/z$  41 ( $F_5$ , таблицы 1, 2), образующийся в результате  $\alpha$ -разрыва связи и приводит к  $CH_2^+CH=CH_2$  (схема 1). Далее МИ и фрагментный ион ( $[M-H]^+$ ,  $F_5$ ) элиминирует нейтральную молекулу  $H_2$  с образованием ионов  $[M-H_2]^+$  ( $m/z$  40) и  $[M-H-H_2]^+$  ( $m/z$  39,  $F_5$ ). В масс-спектре еще имеется интенсивный пик иона ( $[M-CH_3]^+$ ,  $m/z$  27,  $F_7$ ), образование которого происходит за счет отрыва метильного радикала из МИ (2). Следует отметить, что в масс-спектре пропена (2) наблюдается пики заметной интенсивности с  $m/z$ : 38, 37 и 26 и незначительные пики с  $m/z$ : 36, 25, 20, 19, 15, 14 и 1 (табл. 1).

**Бутен-1 (3).** Замена метила на этильную группу в молекуле пропена (2) приводит к уменьшению интенсивности МИ ( $M^+$  56). Для фрагментации бутена-1 (3) характерны два направления (схема 1), обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра (таблицы 1, 2). Наиболее важным является  $\alpha$ -разрыв, т.е. элиминирование метильного радикала из МИ (3) от  $\alpha$ -С атома.

Такой процесс приводит к максимальному пику иона  $\text{CH}_2^+=CH-CH_2$  с  $m/z$  41 ( $F_5$ ). Второе направление фрагментации связано с разрывами 2С–3С связи «пополам» молекулы бутена-1 (3) с миграцией атома Н и образованием катион-радикала этена с  $m/z$  28 ( $F_6$ ). Начальный распад МИ (3) обусловлен выбросом  $\cdot H$  с образованием карбкатиона с  $m/z$  55 ( $F_3$ , схема 1). Масс-спектр бутена (3) еще содержит значительные пики с  $m/z$  31, 29, 27 и незначительные пики с  $m/z$  53, 50, 40, 38, 26, 15 (таблица 1).

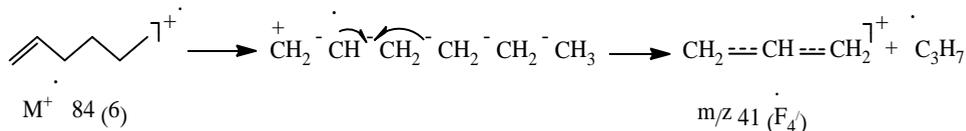
**3-Метилбутен-1 (4).** Введение в молекулу бутена-1 (3) метильного радикала резко меняет картину масс-спектра и оказывает сильное влияние на характер фрагментации МВ (4). В противоположность бутену-1 (3) 3-метилбутен-1 (4) содержит в масс-спектре максимальный пик иона

[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> с m/z 55 (F<sub>3</sub>, таблицы 1, 2). Однако образование иона F<sub>2</sub> с m/z 55 происходит аналогично распаду бутена-1 (3) при элиминировании метильного радикала (F<sub>4</sub>, с m/z 41). Другое направление фрагментации МИ (M<sup>+</sup> 70) связано с разрывом связи 2С-3С с переносом водорода и образованием катион-радикала пропена F<sub>4</sub> с m/z 42 (схема 1). В масс-спектре метилбутена (4) еще имеются значительные пики с m/z: 39, 29, 27 и незначительные пики с m/z: 53, 51, 40, 28, 15.

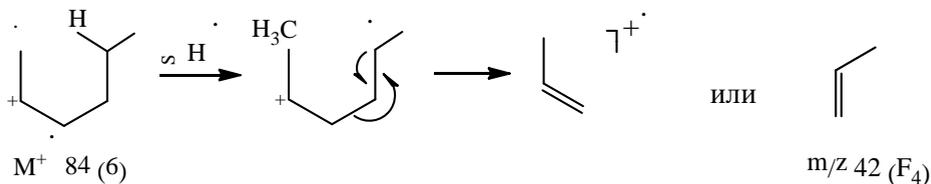
**4-метилпентен-1 (5).** В случае 4-метилпентен-1 (5) МИ (M<sup>+</sup> 84) распадается по трем направлениям. Первое направление фрагментации приводит к образованию карбкатиона F<sub>2</sub> с m/z 69 за счет элиминирования СН<sub>3</sub> радикала из МИ (5) (таблицы 1, 2; схема 1). Второе направление фрагментации связано с отщеплением молекулы этена с образованием катион-радикала метилпропена (F<sub>3</sub>, m/z 56). Третье направление реакции распада МИ (5) связано разрывом 3С-4С связи с образованием карбкатиона C<sup>+</sup>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> изопропила (F<sub>5</sub>) с m/z 43 и карбкатиона C<sup>+</sup>H<sub>2</sub>-HC=CH<sub>2</sub> пропенила с m/z 41 (F<sub>4</sub>).

Следует отметить, что ион F<sub>4</sub>' (m/z 41), может образоваться из первичного фрагмента F<sub>2</sub> (m/z 69) при выбросе C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (схема 1). В масс-спектре алкена (5), кроме описанных пиков, наблюдаются значительные m/z: 42, 39, 29 и незначительные пики с m/z: 67, 55, 53, 40, 29 (таблица 1).

**Гексен-1 (6).** С увеличением длины углеродных цепей молекулы увеличивается количество разрывов С-С связи с последующим отщеплением алкильных радикалов (-СН<sub>3</sub>, -С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, -С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>) и образованием карбкатионов с m/z: 69, 55, 41, 27. Образование ионов ([C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>]<sup>+</sup>) «алкеновой серии» обусловлены алкильным распадом, приводящим к образованию устойчивых алкильных катионов, благодаря резонансной стабилизации:



Перегруппировки, приводящие к возникновению нечетноэлектронным фрагментам ([C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>]<sup>+</sup>), как правило, не селективны. Однако заметную роль играет процесс, протекающий через шестичленное переходное состояние:



МИ гексена-1 (6) аналогично изомеру (5) распадается по трем направлениям. Однако, можно отметить некоторые отличительные особенности. Так, для гексена-1 (6) образование иона F<sub>3</sub> с m/z 56 протекает с максимальной

вероятностью ( $I_{\text{отн.}}=100\%$ , таблицы 1, 2), а также наблюдается выброс этильного радикала с образованием интенсивного иона  $F_3^+$  с  $m/z$  55 (схема 1).

**Октен-1 (7).** В масс-спектре наблюдается значительный пик МИ ( $M^+$  112). Масс-спектр характеризуется гомологическими сериями ионов: алкановой ( $[C_nH_{2n+1}]^+$ ) и алкеновой ( $[C_nH_{2n-1}]^+$ ), т.е.  $m/z$ : 29, 43, 57, 71, 85... и  $m/z$ : 27, 41, 55, 69, 83... соответственно.

Однако, в отличие от алканов, интенсивности пиков второй серии алкенов намного выше, чем первый. Пики нечетноэлектронных ионов ( $[C_nH_{2n}]^+$ ) имеют повышенную интенсивность:  $F_1$  с  $m/z$  84,  $F_2$  с  $m/z$  70 и  $F_3$  с  $m/z$  56 (таблицы 1, 2).

Возникновения их происходит за счет перегруппировочных процессов, инициированные зарядом с миграцией гидрид иона и элиминированием этена ( $F_1$ ,  $m/z$  84), пропена ( $F_2$ ,  $m/z$  70) и бутена ( $F_3$ ,  $m/z$  56).

Таким образом, основные процессы фрагментации МИ этинилсодержащих алифатических мономеров (1-7) могут быть отражены следующей схемой 1.

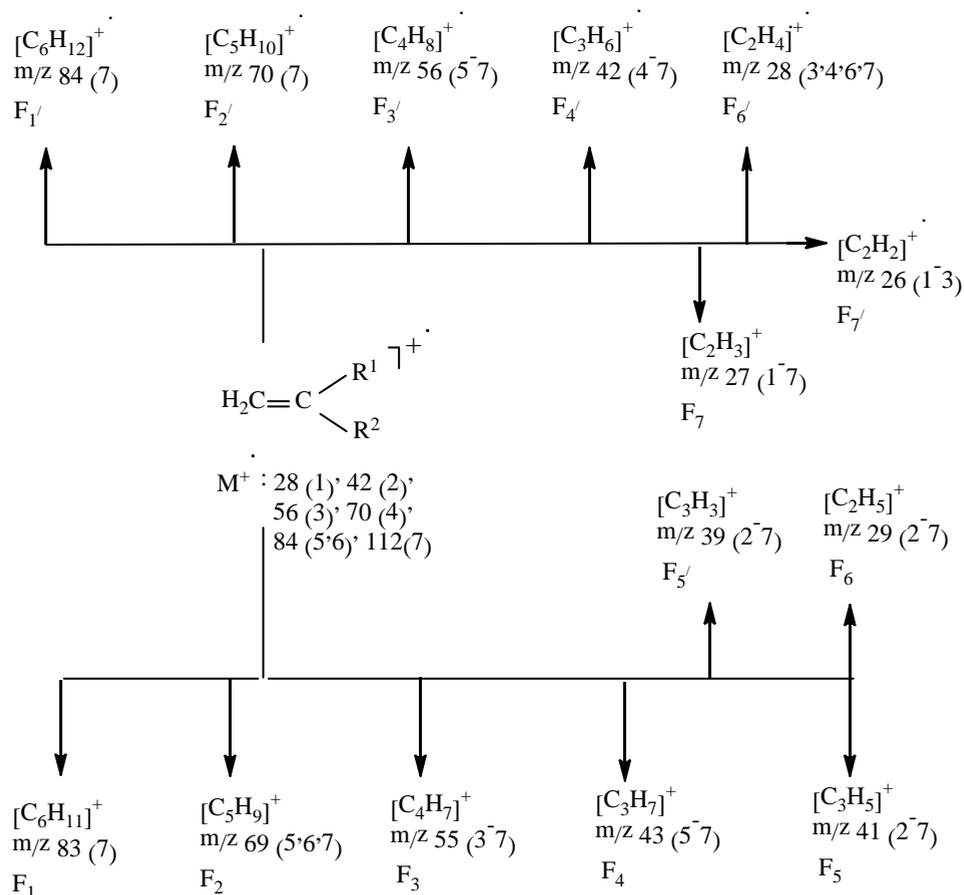


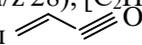
Схема 1 – Фрагментация МИ этинилсодержащих алифатических мономеров (1-7)



**2-Пропеналь (10).** Пик МИ ( $M^+$  56) в масс-спектре самый максимальный, а второй по интенсивности пик с  $m/z$  27 отвечает выбросу СНО из МИ (10).

Введение альдегидной группы в молекулу этена (1), участвующая в  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжении, проявляя  $-M$ -эффект и при этом являясь электроноакцептором, облегчает разрыв С-С связи между  $H_2C=CH$  и СНО фрагментами молекулы пропенала (10).

Распад довольно стабильного МИ ( $W_{MI}=18,5\%$ , таблица 2) связан с последовательным выбросом Н-атома ( $\alpha$ -разрыв) и СО, и приводит к очень интенсивному иону  $F_7$  ( $[CH_2=CH]^+$ ,  $m/z$  27).

Другие интенсивные пики в масс-спектре пропенала (10) отвечают ионам,  $[M-H]^+$  ( $F_1$ ,  $m/z$  55),  $[HCO]^+$  ( $F_5$ ,  $m/z$  29),  $[CO]^+$  ( $F_5'$ ,  $m/z$  28),  $[C_2H_2]^+$  ( $F_6$ ,  $m/z$  26). В результате  $\alpha$ -разрывов возникают ацильные ионы  с  $m/z$  55 ( $F_1$ ), которые далее легко теряют молекулу СО с образованием этенильного катиона  $H_2C=C^+H$  с  $m/z$  27 ( $F_7$ ). В масс-спектре 2-пропенала (10) наблюдаются заметные пики с  $m/z$ : 53, 52, 40, 39, 38, 37, 36, 25, 24, 16, 14 (таблица 1, схема 2).

**2-Пропенамид (11).** Введение в молекулу 2-пропенала (10) аминогруппы не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра. Однако, обуславливает два основных направления фрагментации МИ (11), обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра (схема 3). Основное направление фрагментации, аналогично пропеналу (10) связано с образованием ацильного  $F_1$  с  $m/z$  55 при элиминировании аминогруппы. Наиболее характерным направлением фрагментации является  $\alpha$ -разрыв с образованием иона  $F_2$  с  $m/z$  44 (схема 3), пик которого в масс-спектре самый максимальный (таблицы 1, 2).

Далее ион  $F_1$  ( $m/z$  55) легко теряет молекулу СО с образованием иона  $F_7$  с  $m/z$  27, аналогично пропеналу (10). Следует отметить, что для амида (11) не характерно образование иона  $[M-H]^+$ , т.е. выброс Н-атома, как это легко наблюдалось в случае пропенала (10).

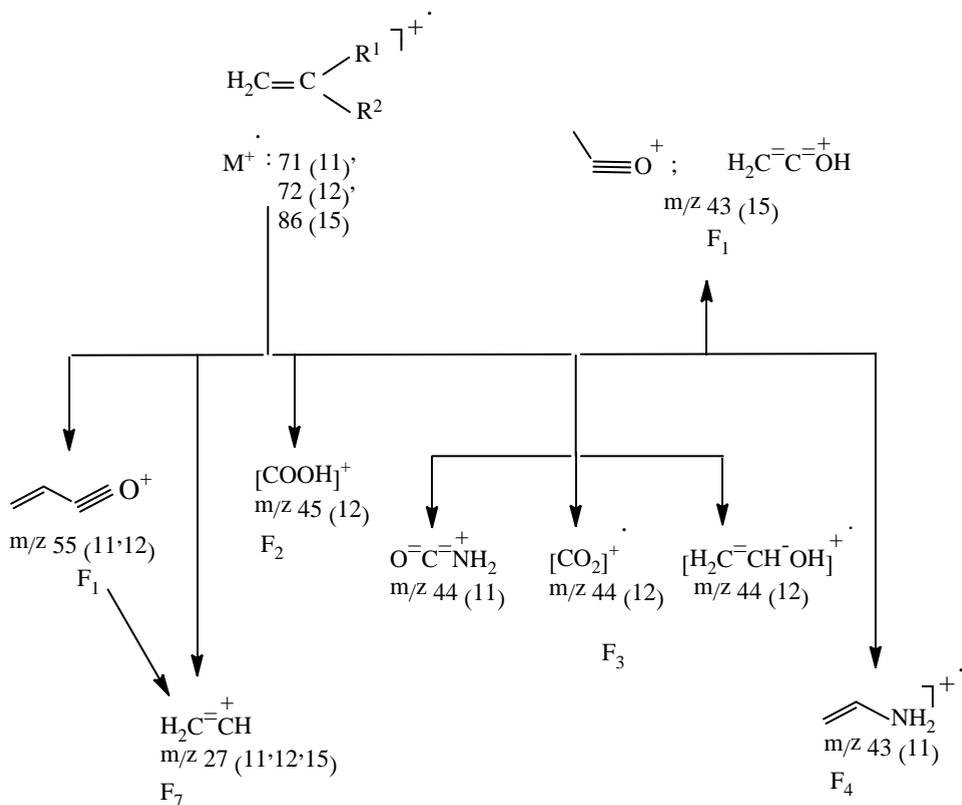


Схема 3 – Фрагментация МИ пропенамида (11), пропеновой кислоты (12) и этилацетата (15)

**2-Пропеновая кислота (12).** При переходе к ненасыщенным алифатическим кислотам, т.е. к 2-пропеновой кислоте, не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра (таблица 1). Кислота (12) обладает стабильным МИ ( $\text{M}^+$  72) -  $W_{\text{МИ}}=25,6\%$ , (таблица 2), основной распад которого связан с последовательным выбросом частиц  $\cdot\text{OH}$  ( $\text{F}_1$ ,  $m/z$  55) и  $\text{CO}$  ( $\text{F}_7$ ,  $m/z$  27, схема 3).

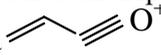
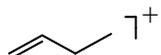
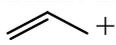
Менее выражено элиминирование из МИ радикала  $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  с образованием иона  $\text{F}_1$  с  $m/z$  45. Еще менее выражено элиминирование из МИ молекулы  $\text{CO}$  за счет скелетной перегруппировки с образованием катион-радикала этенола ( $\text{F}_3$ ,  $m/z$  44) с последующим отщеплением молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{F}_6$ ,  $m/z$  26).

**Метилпропеноат (13).** Следует особо подчеркнуть, что в отличие от пропеновой кислоты (12) в масс-спектре метилпропеноата (13) МИ едва заметен (таблица 1). Основным направлением фрагментации МИ эфира (13) является последовательное элиминирование водорода ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ,  $m/z$  55,  $\text{F}_1$ ),

$\text{CH}_2\text{O}$  ( $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ ,  $m/z$  55,  $F_2$ ) и  $\text{CO}$  ( $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ ,  $m/z$  27,  $F_7$ ). Вторым направлением является выброс молекулы  $\text{CO}$ , за счет скелетной перегруппировки с образованием катион-радикала  $F_3$  простого эфира с  $m/z$  58 (схема 4).

**Метил-2-метилпропеноат (14).** Интересно отметить, что введение метильного радикала в молекулу 2-метилпропеноата (13) повышает интенсивность пика МИ (14) и резко повышается его стабильность к действию ИЭ ( $W_{\text{МИ}}=9,75\%$ , таблицы 1, 2). Основное направление фрагментации МИ (14) связано с выбросом  $\cdot\text{H}$  ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ,  $m/z$  99,  $F_1$ ), который далее теряет группу  $\text{CH}_2\text{O}$ , превращаясь в стабильный ион  $F_2$  с  $m/z$  69 и последующее элиминирование молекулы  $\text{CO}$  приводит к образованию иона  $F_4$  с  $m/z$  41 с самой максимальной интенсивностью (таблица 1).

**Этенилэтаноеат (15).** Отличительной особенностью масс-спектра этенилэтаноеата (15) является малая интенсивность пика МИ ( $M^+$  86) и единственным процессом фрагментации его, приводящим к максимальному пику ( $F_1$ ,  $m/z$  43) в масс-спектре разрыв  $\text{O}-\text{C}(\text{O})$  связи («пополам» молекулы, схема 3).

**н-Бутилпропеноат (16).** Молекулярный ион эфира (16) к ИЭ не устойчив, поэтому пик МИ в масс-спектре отсутствует. В масс-спектре имеется максимальный пик иона  с ( $m/z$  55,  $F_3$ ), два интенсивных пиков фрагментных ионов с  $m/z$  73 и  с  $m/z$  56 и два заметных пиков ионов  с  $m/z$  41 и  $\text{CH}_2=\text{C}^+\text{H}$  с  $m/z$  27 и, наконец, три незначительных пиков с  $m/z$ : 113, 99, 85. Образование этих ионов представлены на схеме 4.

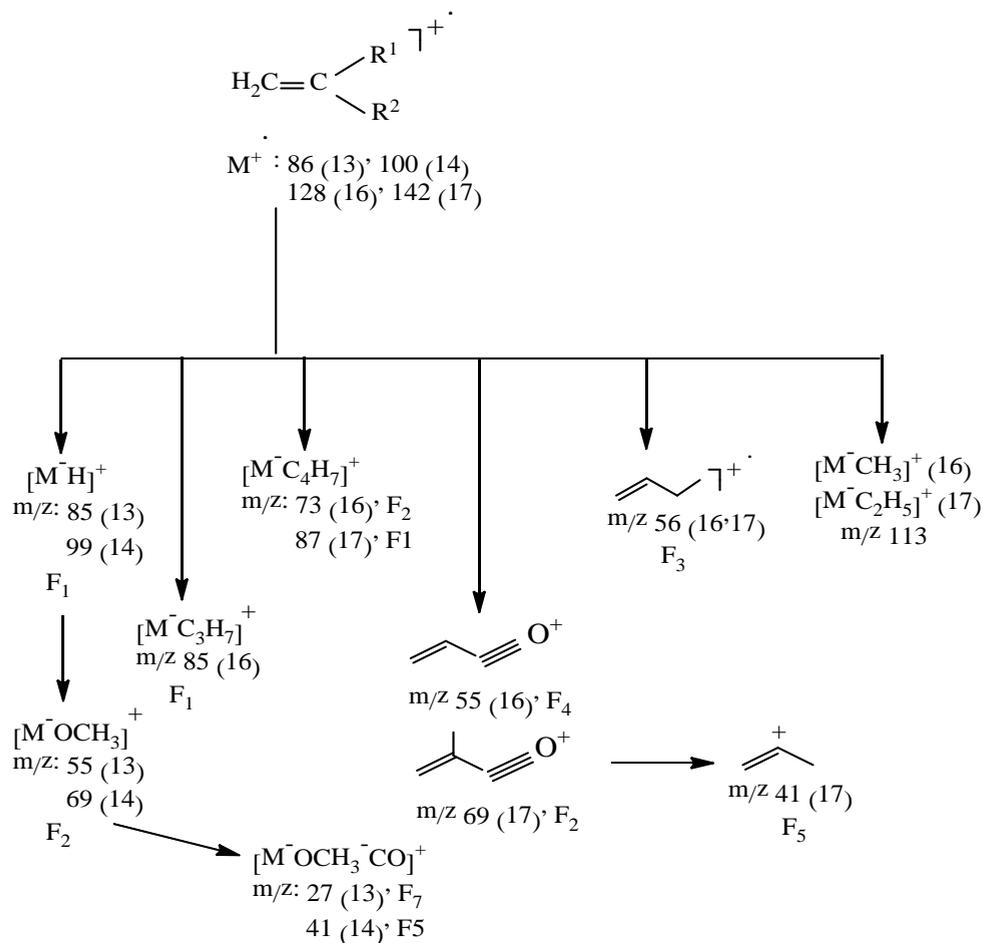


Схема 4 – Фрагментация МИ метилпропеноата (13), метилметакрилата (14), н-бутилпропеноата (16) и н-бутилметакрилата (17)

**н-Бутил 2-метилпропеноат (17).** Максимальный пик в масс-спектре обусловлен ацильным ионом  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{O}^+$  с m/z 69 (F<sub>2</sub>), аналогично иону  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  с m/z 55 в случае н-бутилпропеноата (16). Второй по интенсивности пик (m/z 87) обусловлен ионом  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OH})_2^+$  с m/z 87 (F<sub>1</sub>), аналогично иону  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})_2^+$  с m/z 73 н-бутилпропеноата (16). Ионы (F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub>) с m/z 56 и 41 представлены в масс-спектре интенсивными пиками. Образование указанных ионов (F<sub>1</sub>-F<sub>4</sub>) отражены на схеме 4.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] NIST MS Search. 2012. V.2.2.  
 [2] Hoekman S.K. Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions // J. Chromatogr. 1993. Vol. 639. P. 239-253.  
 [3] Sojak L., Addova G., Kubinec R., Kraus A., Hu G. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of all acyclic C5-C7 alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalane stationary phases // J. Chromatogr. 2002. Vol. A. 947. P. 103-117.  
 [4] Helmig D., Pollock W., Greenberg J., Zimmerman P. Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii // J. Geophys. Res. 1996. 101 (P9). P. 14697-14710.  
 [5] Вульфсон Н.С., Зайкин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

## REFERENCES

- [1] NIST MS Search. 2012. V.2.2.  
 [2] Hoekman S.K. Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions // J. Chromatogr. 1993. Vol. 639. P. 239-253.  
 [3] Sojak L., Addova G., Kubinec R., Kraus A., Hu G. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of all acyclic C5-C7 alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalane stationary phases // J. Chromatogr. 2002. Vol. A. 947. P.103-117.  
 [4] Helmig D., Pollock W., Greenberg J., Zimmerman P. Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii // J. Geophys. Res. 1996. 101 (P9). P. 14697-14710.  
 [5] Vulfson N.S., Zaykin V.G., Mikaya A.I. Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy. M.: Himiya, 1986. 312 s.

## Резюме

*К. Х. Хакимболатова, Е. А. Тусупкалиев,  
 С. Ж. Жумағалиев, М. Н. Баимбетов, Ж. Н. Қайнарбаева*

ЕҢ МАҢЫЗДЫ МОНОМЕРЛЕР – КЕЙБІР ЭТЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ  
 МАСС-СПЕКТРЛЕРІНІҢ ЗЕРТТЕУІ

Ең маңызды мономерлер – кейбір этен туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың сараптамасы келтірілген. Зерттелуге алынған масс-спектрлер талқыланып мономерлердің молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері көрсетілген.

**Түйін сөздер:** масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, катион-радикал, метилакрилат, метилметакрилат.

## Summary

*K. Kh. Khakimbolatova, E. A. Tusupkaliev,  
 S. J. Jumagaliev, M. N. Baimbetov, J. N. Kaynarbaeva*

STUDYING OF MASS SPECTRA OF THE MOST IMPORTANT MONOMERS –  
 SOME ETHENE DERIVATIVES

The mass spectra of the most important monomers, some derivatives of ethene, were studied. The fragmentation features of their molecular ions are characterized and shown.

**Key words:** mass spectrum, fragmentation, molecular ion, radical cation, methyl acrylate, methyl methacrylate.