

Н. С. ВУЛЬФСОН  
В. Г. ЗАЙКИН  
А. И. МИКАЯ

**МАСС –  
СПЕКТРОМЕТРИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**



МОСКВА  
ХИМИЯ  
1986

Рецензенты: докт. хим. наук, проф. *О. С. Чижов*, докт. хим. наук, проф. *А. А. Полякова*

УДК 543.51

**Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И.**

Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. 312 с.

Рассмотрены общие и специфические направления распада органических молекул под действием электронного удара. Приведены наиболее важные масс-спектральные характеристики самых различных типов органических соединений (не содержащих и содержащих функциональные группы), используемые при структурных исследованиях. Включает большой объем справочного материала, касающегося масс-спектров конкретных соединений.

Предназначена научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся синтезом, превращениями, анализом и исследованием органических и биоорганических веществ. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов химических и химико-технологических вузов.

Табл. 12. Ил. 12. Библиогр. список: 534 назв.

**НИКОЛАЙ СИГИЗМУНДОВИЧ ВУЛЬФСОН**  
**ВЛАДИМИР ГЕОРГИЕВИЧ ЗАИКИН**  
**АНЗОР ИВАНОВИЧ МИКАЯ**

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ**  
**ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Редактор *В. И. Козлова*  
Художественный редактор *К. К. Федоров*  
Художник *А. А. Пашков*  
Технический редактор *С. Ю. Титова*  
Корректор *Н. А. Иванова*

ИБ № 1888

Сдано в набор 16.07.85. Подп. в печ. 20.11.85. Т. 18979. Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага кн.-журнальная. Гарн. «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 19,50. Усл. кр.-отт. 19,50. Уч.-изд л. 20,18. Тираж 3700 экз. Заказ № 1235. Цена 3 р. 40 к. Изд. № 2863.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».  
107076, Москва, ул. Стромынка, д. 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

В 1803000000—001  
050(01)—86 1—86

© Издательство «Химия», 1986 г.

Введение . . . . .	8
<b>Глава 1. Масс-спектрометрические закономерности . . . . .</b>	<b>10</b>
1.1. Типы ионов, регистрируемых в масс-спектрах . . . . .	10
1.1.1. Молекулярные ионы . . . . .	10
1.1.2. Осколочные ионы . . . . .	11
1.1.3. Метастабильные ионы . . . . .	11
1.1.4. Многозарядные ионы . . . . .	12
1.2. Некоторые масс-спектрометрические правила . . . . .	12
1.2.1. «Азотное» правило . . . . .	12
1.2.2. «Четно-электронное» правило . . . . .	12
1.2.3. Правило Стивенсона — Одье . . . . .	12
1.2.4. Затрудненный разрыв связей, прилежащих к ненасыщенным системам . . . . .	13
1.3. Основные типы реакций распада органических соединений под ЭУ . . . . .	13
1.3.1. Простой разрыв связей . . . . .	13
1.3.2. Перегруппировочные процессы . . . . .	18
<b>Глава 2. Углеводороды . . . . .</b>	<b>28</b>
2.1. Алифатические углеводороды . . . . .	28
2.1.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины) . . . . .	28
2.1.2. Ненасыщенные алифатические углеводороды . . . . .	30
2.2. Алициклические углеводороды . . . . .	33
2.2.1. Насыщенные алициклические углеводороды . . . . .	33
2.2.2. Ненасыщенные алициклические углеводороды . . . . .	37
2.3. Ароматические углеводороды . . . . .	38
2.3.1. Алкилбензолы, полифенилы, полифенилалканы . . . . .	38
2.3.2. Алкенил- и алкинилбензолы . . . . .	40
2.3.3. Полностью ароматические конденсированные углеводороды . . . . .	42
2.3.4. Нафтоароматические углеводороды . . . . .	42
2.3.5. Соли в ряду ароматических соединений . . . . .	44
<b>Глава 3. Гетероциклические соединения, не содержащие функциональных заместителей . . . . .</b>	<b>45</b>
3.1. Азотсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	45
3.1.1. Насыщенные азотсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	45
3.1.2. Ненасыщенные азотсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	58
3.2. Кислородсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	85
3.2.1. Насыщенные кислородсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	85
3.2.2. Ненасыщенные кислородсодержащие гетероциклические соединения . . . . .	92
3.2.3. Пирролиновые соли . . . . .	98
3.3. Серосодержащие гетероциклические соединения . . . . .	98
3.3.1. Насыщенные серосодержащие гетероциклические соединения . . . . .	98
3.3.2. Ненасыщенные серосодержащие гетероциклические соединения . . . . .	105
3.3.3. Соли в ряду серосодержащих гетероциклических соединений . . . . .	106
3.4. Гетероциклические соединения с различными гетероатомами в одном кольце . . . . .	107

Глава 4	Галогенсодержащие соединения	116
4 1	Алифатические галогенсодержащие соединения	116
4 2	Алициклические галогенсодержащие соединения	122
4 3	Ароматические галогенсодержащие соединения	124
4 4	Гетероциклические галогенсодержащие соединения	126
Глава 5	Соединения с азотсодержащей функциональной группой	128
5 1	Амины	128
5 1 1	Алифатические амины	128
5 1 2	Циклоалкиламины	130
5 1 3	Ароматические амины	131
5 1 4	Гетероциклические амины	133
5 2	Производные аминов	136
5 2 1	Четвертичные соли аминов	136
5 2 2	N Оксиды и N оксильные радикалы	139
5 2 3	Бетаны	141
5 2 4	Нитрозамины	144
5 3	Нитросоединения	145
5 3 1	Алифатические нитросоединения	145
5 3 2	Алициклические нитросоединения	145
5 3 3	Ароматические нитросоединения	146
5 3 4	Гетероциклические нитросоединения	148
5 3 5	Нитрамины	150
5 4	Цианиды	151
5 5	Изоцианиды	153
5 6	Изоцианаты и изотиоцианаты	153
5 7	Цианаты и тиоцианаты	155
5 8	Азосоединения	155
5 9	Азоксисоединения	156
5 10	Триазены	156
5 11	Гидроксиламины, гидроксамовые кислоты	157
5 12	Гидразины	158
5 13	Нитрозосоединения	159
5 14	Эфиры азотистой кислоты	160
5 15	Эфиры азотной кислоты	160
5 16	Диазосоединения	160
5 17	Азиды	161
Глава 6	Спирты и их производные	162
6 1	Алифатические спирты	162
6 2	Алициклические спирты	167
6 3	Ароматические спирты	173
6 4	Гетероциклические спирты	176
6 5	Производные спиртов	179
6 5 1	Простые эфиры	179
6 5 2	Ацетали и кетали	189
6 5 3	Ортоэфиры	192
6 5 4	Силиловые эфиры спиртов	193
6 5 5	Эфиры борной и бороновых кислот	195
6 6	Гидропероксиды пероксиды озониды	196
Глава 7	Альдегиды, кетоны и их производные	197
7 1	Альдегиды	197
7 1 1	Алифатические альдегиды	197
7 1 2	Алициклические альдегиды	199
7 1 3	Ароматические альдегиды	199
7 1 4	Гетероциклические альдегиды	199
7 2	Ациклические кетоны	199

7 3	Ациклические ди и поликетоны	205
7 4	Карбоциклические кетоны (цикланоны)	206
7 5	Ароматические кетоны	211
7 5 1	Тропоны	211
7 5 2	Хиноны	211
7 6	Гетероциклические кетоны	213
7 6 1	Соединения с карбонильной группой в азотсодержащем гетероциклическом кольце	213
7 6 2	Соединения с карбонильной группой в кислородсодержащем кольце	217
7 6 3	Соединения с карбонильной группой в серосодержащем гетероциклическом кольце	220
7 6 4	Соединения с карбонильной группой в цикле с разными гетероатомами	220
7 7	Оксимы и O метилтоксимы	221
7 8	Азотины и нитроны	222
7 9	Гидразоны и азины	223
7 10	Семикарбазоны и тиосемикарбазоны	225

Глава 8	Кислоты и их производные	226
8 1	Карбоновые кислоты	226
8 1 1	Алифатические карбоновые кислоты	227
8 1 2	Циклоалканкарбоновые кислоты	231
8 1 3	Ароматические кислоты	232
8 1 4	Гетероциклические кислоты	235
8 2	Сложные эфиры	237
8 2 1	Сложные эфиры алифатических кислот	237
8 2 2	Сложные эфиры алициклических кислот	244
8 2 3	Сложные эфиры ароматических кислот	245
8 2 4	Сложные эфиры гетероциклических кислот	248
8 3	Амиды кислот	252
8 3 1	Амиды алифатических кислот	252
8 3 2	Амиды алициклических кислот	256
8 3 3	Амиды ароматических кислот	256
8 3 4	Амиды гетероциклических кислот	257
8 3 5	Гидразиды карбоновых кислот	258
8 4	Имиды карбоновых кислот	259
8 5	Ангидриды кислот	261
8 6	Производные угольной кислоты	261
8 6 1	Карбонаты	261
8 6 2	Карбоаматы	263
8 6 3	Производные мочевины	264

Глава 9	Соединения с функциональными группами, содержащими серу	266
9 1	Тиоэфиры	266
9 2	Сульфиды	268
9 2 1	Диалкилсульфиды	268
9 2 2	Алкил(циклоалкил) и дициклоалкилсульфиды	269
9 2 3	Алкил(арил) циклоалкил(арил) и диарилсульфиды	270
9 2 4	Гетероциклические сульфиды	270
9 3	Дисульфиды	271
9 4	Сульфоксиды	272
9 4 1	Алифатические сульфоксиды	272
9 4 2	Ароматические сульфоксиды	273
9 4 3	S Оксиды гетероциклических соединений	273
9 5	Сульфоны	275
9 5 1	Алифатические сульфоны	275
9 5 2	Ароматические сульфоны	275
9 5 3	Дисульфоны	277



Масс-спектрометрия является одним из наиболее бурно развивающихся, эффективных экспрессных методов анализа и установления строения как индивидуальных органических соединений, синтетических, природных, так и их смесей. Благодаря своей исключительно высокой чувствительности и возможности использования в комбинации с газовой и жидкостной высокоэффективной хроматографией этот метод широко применяется в органической, биологической, физической, аналитической, медицинской химии, в нефтехимии, фармакологии, токсикологии, охране окружающей среды, судебно-медицинской экспертизе и в контроле производства.

Одним из способов установления строения исследуемого соединения этим методом является автоматическое сравнение зарегистрированного спектра с банком спектров, введенных в память ЭВМ. Однако это осуществимо только в том случае, если в данном банке имеется спектр именно этого вещества. Поэтому данный способ не пригоден для установления строения совершенно новых, синтезируемых или выделяемых из природных источников, соединений. В последнее время делаются попытки использовать ЭВМ для автоматической интерпретации спектров по специальным программам, в основу которых положены общие и специфические закономерности фрагментации органических соединений. Однако и этот способ не совершенен и в лучшем случае лишь помогает «ручной» интерпретации спектров, которой пользуются все исследователи. Для успешной интерпретации масс-спектра требуется знание как общих, так и частных масс-спектральных характеристик органических соединений различных классов, изложенных в специальных монографиях. Однако в отечественной литературе особенно в последние годы этим вопросам уделялось мало внимания. Да и последние зарубежные монографии такого типа опубликованы более 15 лет назад и на русский язык не переводились. За последние годы накоплен большой экспериментальный материал, разбросанный во многих специальных и часто малодоступных периодических изданиях, который нигде не обобщался. Данная книга имеет целью хотя бы частично восполнить этот существенный пробел.

В книге рассмотрены масс-спектральные характеристики, полученные только с использованием электронного удара (ЭУ), — метода, разработанного наиболее полно и чаще всего применяемого в исследовательской практике. Основной упор сделан на рассмотрение спектральных характеристик, необходимых для интерпретации полученных экспериментальных данных. Успешное применение масс-спектрометрии для установления строения органических соединений основано на использовании эмпирических правил и закономерностей, полученных при

исследовании большого числа соединений, относящихся к различным структурным классам. Для описания процессов фрагментации под электронным ударом используются привычные для химиков-органиков представления о структурах ионах (часто с указанной локализацией заряда) и механизмы их образования, хотя использование таких представлений не вполне правомерно, так как ионы в масс-спектрометре существуют в различных труднопредсказуемых колебательно- и электронно-возбужденных состояниях. Вполне достоверно устанавливается лишь элементный состав ионов (по данным масс-спектров высокого разрешения) и тот фрагмент исходной молекулы, который включен в конкретный ион (с использованием меченых аналогов или серии гомологических ионов). Что касается изображения механизмов распада, то они, как правило, умозрительны и обычно не отражают истинных процессов, протекающих в масс-спектрометре [1]. Однако в качестве рабочего метода изображение процессов фрагментации с использованием структур ионов и механизмов их превращений является наиболее рациональным, так как выявляет те элементы структуры исходной молекулы, которые включены в ион, и отражает возможные перегруппировки (скелетные и водородные), особенно если они подтверждены спектрами меченых соединений.

Часто место локализации заряда в молекулярном или осколочных ионах неизвестно. В этих случаях целесообразно структуру иона изображать в скобках, вынося заряд за них, не забывая при этом указывать, четное или нечетное число электронов содержит ион. Иногда все же можно пользоваться концепцией, согласно которой заряд в молекулярном ионе распределяется по всей молекуле со статистическим максимумом в месте наименьшей энергии ионизации, и фиксировать его в этом месте.

В первой главе книги изложены основные масс-спектральные принципы, понятия и правила, а также классификация наиболее типичные закономерности диссоциативной ионизации. В последующих двух главах коротко рассмотрены данные о распадах углеводородов и незамещенных гетероциклов, являющихся основными скелетными типами органических соединений, а в последующих главах — данные о распадах их монофункциональных производных. В последней главе рассмотрены характеристики распада некоторых важных полифункциональных производных, причем особое внимание уделено специфическим направлениям распада, обусловленным взаимным влиянием различных функциональных групп.

В книге совсем не освещены проявления стереоизомерии в масс-спектрах, поскольку этот вопрос требует специального рассмотрения. Учитывая, что недавно вышла книга, посвященная масс-спектрометрии малых циклов (В. Г. Заикин, А. И. Микая, В. М. Вдовин, М., Наука, 1983), этот класс соединений рассмотрен очень кратко.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Первичным результатом взаимодействия пучка ионизирующих электронов с молекулой, протекающего за  $10^{-15}$ — $10^{-17}$  с, является ионизация, т. е. удаление электрона с молекулярной орбитали и образование нечетно-электронного ион-радикала  $M^+$ . Обычно в масс-спектрометрии ионизация осуществляется при энергии электронов 70 эВ. Образующиеся в этих условиях  $M^+$  имеют различную избыточную энергию и находятся в различных электронно- и колебательно-возбужденных состояниях. Если избыток внутренней энергии в  $M^+$  достаточен для разрыва межатомных связей, происходит его распад с образованием осколочных ионов и нейтральных частиц.

### 1.1. ТИПЫ ИОНОВ, РЕГИСТРИРУЕМЫХ В МАСС-СПЕКТРАХ

#### 1.1.1. Молекулярные ионы ( $M^+$ )

Ионы  $M^+$ , которые имеют время жизни около  $10^{-5}$  с, регистрируются в масс-спектре. Массовое число  $M^+$  ( $m/z$ ) равно молекулярной массе соединения. Интенсивность пиков ионов зависит от стабильности  $M^+$  и варьируется в широких пределах. Наибольшей стабильностью обладают  $M^+$  соединений, имеющих сопряженные  $\pi$ -электронные системы. Если пик  $M^+$  отсутствует в спектре, снятом при 70 эВ, его обычно не удается зафиксировать и в спектре, снятом при более низких значениях ионизирующего напряжения. В этом случае определить молекулярную массу иногда можно и в результате частичной интерпретации масс-спектра в области высоких массовых чисел.

Иногда, в случае эфиров, аминов, нитрилов и некоторых других соединений, образующих малостабильные  $M^+$ ; целесообразно повысить давление образца в ионном источнике, что приводит к появлению в спектре пика иона  $[M+1]^+$ . Возрастание интенсивности этого пика при повышении давления по сравнению с интенсивностью пика предполагаемого  $M^+$  доказывает, что последний действительно относится к молекулярному иону.

Массовое число пика  $M^+$  в масс-спектрах низкого и среднего разрешения имеет целочисленное значение, поэтому оно дает возможность определить лишь молекулярную массу соединения в расчете на наиболее распространенные изотопы входящих в молекулу элементов. Применяя масс-спектрометрию высокого разрешения, массовое число  $M^+$ , равно как и осколочных ионов, можно определять с точностью до 0,001 а.е.м. и выше, что позволяет устанавливать элементный состав этих ионов.

Таблица 1.1. Распространенность в природе некоторых элементов

Элемент	Изотоп (распространенность в природе, %)
Водород	$^1\text{H}$ (99,985); $^2\text{H}$ (0,015)
Углерод	$^{12}\text{C}$ (98,893); $^{13}\text{C}$ (1,107)
Азот	$^{14}\text{N}$ (99,634); $^{15}\text{N}$ (0,366)
Кислород	$^{16}\text{O}$ (99,759); $^{17}\text{O}$ (0,037); $^{18}\text{O}$ (0,204)
Кремний	$^{28}\text{Si}$ (92,21); $^{29}\text{Si}$ (4,70); $^{30}\text{Si}$ (3,09)
Сера	$^{32}\text{S}$ (95,0); $^{33}\text{S}$ (0,75); $^{34}\text{S}$ (4,22); $^{36}\text{S}$ (0,02)
Фтор	$^{19}\text{F}$ (100)
Хлор	$^{35}\text{Cl}$ (75,77); $^{37}\text{Cl}$ (24,23)
Бром	$^{79}\text{Br}$ (50,537); $^{81}\text{Br}$ (49,463)
Иод	$^{127}\text{I}$ (100)

В масс-спектрах органических соединений наблюдаются также пики ионов  $[M+1]^+$  и  $[M+2]^+$ , хотя и значительно менее интенсивные. Однако и их интенсивность в сравнении с интенсивностью пиков  $M^+$  отражает элементный состав вещества. В спектрах серо- и кремнийсодержащих соединений интенсивность пиков  $[M+2]^+$  приближается к интенсивности пиков  $[M+1]^+$ , так как S и Si имеют заметную распространенность более тяжелых изотопов  $^{34}\text{S}$  и  $^{30}\text{Si}$  (табл. 1.1) [3].

#### 1.1.2. Осколочные ионы

Осколочные ионы образуются либо в результате простого гетеро- или гомолитического разрыва связей, либо в результате перегруппировочных процессов. О наиболее распространенных реакциях распада, ведущих к таким ионам, см. в разд. 1.3.

#### 1.1.3. Метастабильные ионы

Основные ионы, обуславливающие масс-спектр соединения, возникают непосредственно в ионизационной камере, откуда они за время  $10^{-6}$  с поступают в бесполеовое пространство между ионным источником и магнитным анализатором. Если ион распадается не в ионизационной камере, а в этом пространстве, то возникают так называемые метастабильные ионы. Эти вновь возникшие ионы отличаются по скорости от тех, что образовались в ионизационной камере, а в масс-спектре они проявляются в виде диффузных пиков, форма которых резко отличается от формы пиков основных ионов. Массовые числа таких диффузных пиков, измеренные в максимуме их интенсивности, обычно имеют дробные значения. Если массовое число  $m^*$  диффузного пика удовлетворяет уравнению  $m^* = m_2^2/m_1$  (где  $m_1$  — более тяжелый ион, а  $m_2$  — менее тяжелый ион), то это означает, что осколочный ион с массой  $m_2$  образуется при распаде иона с массой  $m_1$ .

#### 1.1.4. Многозарядные ионы

Наряду с пиками обычных, однозарядных ионов, в масс-спектрах иногда встречаются малоинтенсивные пики двух- и даже трехзарядных ионов, обусловленных элиминированием в процессе ионизации двух или трех электронов. Наиболее часто многозарядные ионы наблюдаются в спектрах ароматических соединений, особенно многоядерных.

### 1.2. НЕКОТОРЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА

#### 1.2.1. «Азотное» правило

Большинство встречающихся в органических соединениях элементов имеют либо четную массу основных изотопов и четные валентности (C, O, S, Si, Ge, Pb и др.), либо нечетную массу и нечетные валентности (H, F, Cl, Br, I, As, Sb и др.). Поэтому  $M^{+}$  соединений, составленных из любых комбинаций этих элементов, имеют четную массу. Только азот имеет четную массу и нечетную валентность. Поэтому соединения, содержащие в молекуле нечетное число атомов азота, имеют нечетное массовое число  $M^{+}$ ; а соединения с четным числом N-атомов имеют четное массовое число  $M^{+}$ . В этом случае и осколочные ионы имеют четную или нечетную массу в зависимости от числа входящих в их состав атомов N и числа связей, разрывающихся при их образовании.

#### 1.2.2. «Четно-электронное» правило

При объяснении или предсказании масс-спектрометрического поведения органических молекул часто пользуются так называемым «четно-электронным» правилом, заключающимся в том, что ион-радикалы (нечетное число электронов) могут элиминировать или радикалы, или четно-электронные нейтральные молекулы, тогда как ионы (четное число электронов) могут терять лишь нейтральные четно-электронные частицы, но не радикалы:

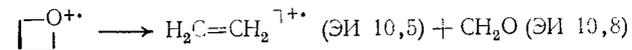


Хотя эти закономерности являются довольно общими, все же встречаются случаи, когда они не выполняются [4]. Одним из таких исключений является распад полигалогенидов путем последовательного выброса атомов галогена.

#### 1.2.3. Правило Стивенсона — Ожье

Впервые это правило было установлено для алканов, а позднее распространено и на более сложные органические молекулы [5]. Оно заключается в том, что при распаде молекул под

действием ЭУ положительный заряд локализуется на фрагменте, обладающем наименьшей энергией ионизации (ЭИ), например:



#### 1.2.4. Затрудненный разрыв связей, прилежащих к ненасыщенным системам

Разрыв связей, прилежащих к винильной, этинильной или арильной группам, обычно затруднен вследствие очень низкой стабильности образующихся ненасыщенных ионов или радикалов. В спектрах алифатических олефинов и ацетиленовых соединений (см. гл. 2) имеются пики ионов, формально отвечающих разрыву C—C-связей около двойной или тройной связи. Однако на самом деле их возникновение обусловлено сложными перегруппировками молекул под действием ЭУ, сопровождающимися миграцией кратных связей.

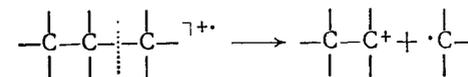
### 1.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ЭУ

Первая классификация основных реакций распада органических соединений под ЭУ была предложена Биманном [3], позднее Бенцом [6] и сравнительно недавно Тахистовым [7], сильно развившим ее. В данной главе рассматриваются наиболее общие типы реакций, которые необходимы для понимания материала, изложенного в последующих главах.

#### 1.3.1. Простой разрыв связей

К этому типу реакций распада относятся те, которые протекают с разрывом одной или двух связей C—C или C—X (где X=H или любой другой атом или группа) и не сопровождаются миграцией атомов водорода или групп атомов. Одновременный разрыв трех или более связей маловероятен.

##### Тип А-1. Отщепление алкильного радикала

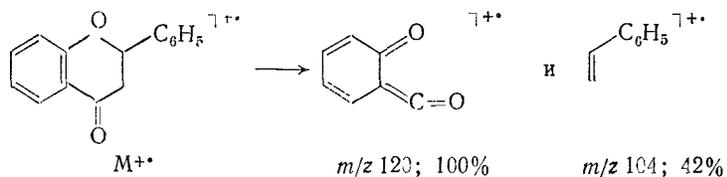


Наиболее отчетливо этот тип распада проявляется в спектрах алканов. Основное число образующихся ионов имеет состав  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^{+}$ . Однако в результате разрыва типа А-1 могут возникнуть лишь ионы с большой массой. Образование низкомолекулярных гомологов, пики которых наиболее интенсивны в спектрах высших алканов, является следствием перегруппировочных процессов. В случае изоалканов связи у мест развет-



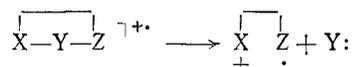


локализоваться как на диеновом, так и на диенофильном фрагменте:



### Тип В-2. Распад с выбросом частиц карбенового типа

Данный тип реакций может быть изображен следующей общей схемой:



Образующийся после выброса частицы Y открытоцепной ион-радикал может вновь циклизироваться, и тогда этот процесс следует уже рассматривать как скелетную перегруппировку. Однако сам процесс элиминирования нейтрального осколка должен быть отнесен к реакциям простого разрыва.

Элиминирование нестабильного карбена :CH<sub>2</sub> является процессом энергетически невыгодным на любой стадии распада. Поэтому появление в масс-спектрах пика, отличающегося от пика предполагаемого M<sup>+</sup> на 14 массовых единиц, чаще всего указывает на наличие в исследуемом веществе примеси или на неправильную идентификацию M<sup>+</sup>, который может отсутствовать.

Замещенные карбены более стабильны и иногда могут элиминироваться при распаде M<sup>+</sup> [8].

Возможно, что выброс CO из хинонов и некоторых гетероциклических кетонов также относится к типу В-2.

### 1.3.2. Перегруппировочные процессы

Распады, включающие миграцию H-атомов или целых групп атомов от одной части молекулы к другой, весьма частое явление в масс-спектрометрии. Даже многие процессы, которые на первый взгляд кажутся следствием простого разрыва, при более детальном исследовании оказываются перегруппировочными. Перегруппировки нередко протекают достаточно специфично и не только не затрудняют интерпретацию масс-спектров, но в ряде случаев облегчают ее.

В общем случае к перегруппировочным процессам относятся те реакции, которые сопровождаются разрывом связей исходной молекулы и образованием новых связей, ей не присущих. В зависимости от характера мигрирующих групп выделяют водородные (типы Н) и скелетные перегруппировки (типы С).

### ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ МИГРАЦИЮ АТОМОВ ВОДОРОДА

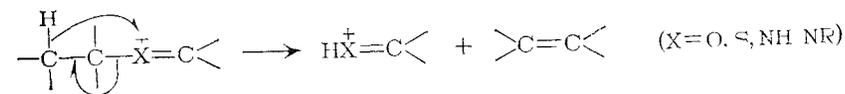
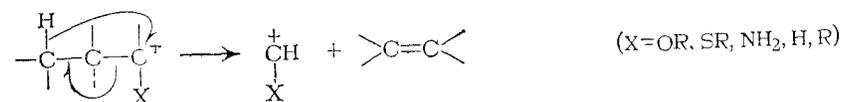
Сюда относятся те реакции распада M<sup>+</sup> и осколочных ионов, которые наряду с разрывом связей скелета включают разрыв связей X—H и образование новых связей Y—H (где X и Y — любые элементы).

#### Тип Н-1. Миграция атомов водорода через четырехчленное переходное состояние

Этот тип перегруппировок чаще всего протекает в осколочных ионах. Обычно атом H мигрирует к катионному центру от β-углеродного атома через четырехчленное переходное состояние:



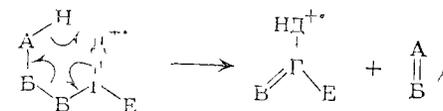
К данной группе перегруппировок относятся реакции, описанные Биманном [3]:



Перегруппировки Н-1 характерны для распада ониевого иона, образованного по механизму типа В, а также ионов, возникающих при простых разрывах типа А. Они могут протекать, если элиминирующаяся частица содержит не менее двух С-атомов.

#### Тип Н-2. Миграция атома водорода через шестичленное переходное состояние (перегруппировка Мак-Лафферти)

Миграция H-атома через шестичленное переходное состояние, сопровождающаяся выделением нейтральной молекулы, — одна из наиболее распространенных масс-спектрометрических перегруппировок. Впервые эта перегруппировка была изучена на примере карбонильных соединений Мак-Лафферти [9], имя которого ей присвоено.

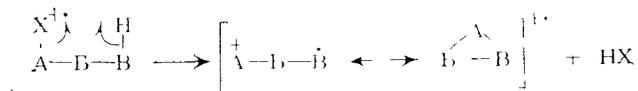


Впоследствии было установлено, что атомы А—Е могут быть самыми различными. Так, перегруппировка Мак-Лафферти может протекать в альдегидах, кетонах, кислотах, сложных эфирах, амидах, тиокетонах и тиоэфирах, оксимах, гидразонах, азометинах, сульфидах, нитрилах и других соединениях, в которых характер и расположение групп, участвующих в перегруппировке, удовлетворяет следующим условиям: 1) наличие кратной связи между атомами Г и Д; 2) наличие не менее трех последовательно соединенных атомов в цепи и 3) присутствие атома Н в  $\gamma$ -положении относительно ненасыщенной группы Г=Д. С использованием дейтероаналогов было показано, что перегруппировка типа Н-2 исключительно региоселективна.

Легкость протекания перегруппировки Мак-Лафферти сильно зависит от расстояния между непредельной группой и Н-атомом в  $\gamma$ -положении. Было установлено [9], что это расстояние не должно превышать 0,18 нм.

#### Тип Н-3. Выброс нейтральной молекулы НХ при участии атомов водорода из различных положений

Этот тип распада преимущественно определяется природой элиминирующейся группы Х и в общем виде может быть представлен схемой



Механизм подобного распада может быть как синхронным, так и ступенчатым. В первом случае возможно возникновение циклической структуры иона, тогда как во втором наиболее вероятно нециклическая форма [6].

Группа Х может иметь различную природу. Это прежде всего функциональные группы (ОН, ОР, SH, SR, NR<sub>2</sub>, OCOR, CN), а также атомы (галоген, Н) и др. Склонность к элиминированию в виде нейтральной молекулы НХ тем больше, чем выше сродство к электрону группы Х. Положение атома водорода, элиминирующего в составе НХ, можно определить изучением распада дейтероаналогов.

**Выброс Н<sub>2</sub>О.** Аليفатические и алициклические спирты легко дегидратируются под ЭУ. При этом характерное для реакций в растворах или пиролиза 1,2-отщепление элементов воды в масс-спектрометрии встречается редко. Установлено [10], что М<sup>+</sup> высших алифатических спиртов выбрасывают молекулу воды главным образом с участием Н-атома из положения 4 ( $\approx 90\%$ ). При дегидратации М<sup>+</sup> алициклических спиртов с незакрепленной конформацией (например, циклогексанола) атом водорода уходит из положений 3 и 4 с соотношением вероятностей 0,7 : 1 или 0,5 : 1. Для сложных алициклических спиртов отщепление Н<sub>2</sub>О протекает с участием Н-атома, который наибо-

лее выгодно расположен относительно группы ОН. Это объясняет высокую стереоспецифичность распада эимерных спиртов. Возможно, что минимальное расстояние между водородом и гидроксидом, требуемое для осуществления дегидратации, то же самое, что и для перегруппировки Мак-Лафферти, т. е. 0,18 нм. В случае циклических спиртов с закрепленной конформацией на таком расстоянии находится водород от гидроксида при их *цис*-1,3-расположении, поэтому в данном случае осуществляется стереоспецифическое 1,3-элиминирование воды [11]. В процессе дегидратации М<sup>+</sup> циклических диолов и полиолов вместе с одной группой ОН может уходить Н-атом из другой.

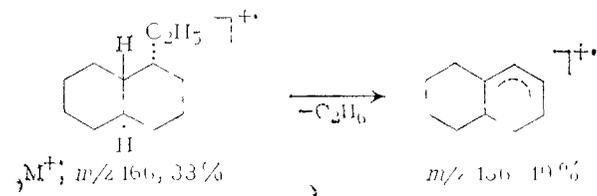
**Выброс СН<sub>3</sub>СООН.** Это процесс особенно легко протекает в М<sup>+</sup> ацетатов алифатических и алициклических спиртов. Для первых характерно 1,2- и 1,3-*цис*-элиминирование молекулы СН<sub>3</sub>СООН, тогда как для вторых — чаще 1,2-элиминирование [9]. В последнем случае, очевидно, имеет место перегруппировка Мак-Лафферти с локализацией заряда на углеводородном фрагменте.

**Выброс СН<sub>3</sub>ОН.** В ряду метоксициклогексанов выброс молекулы СН<sub>3</sub>ОН из М<sup>+</sup> на 66% осуществляется по механизму 1,3-элиминирования [12].

**Выброс Н<sub>2</sub>S.** Элиминирование Н<sub>2</sub>S из М<sup>+</sup> алкилмеркаптанов протекает по механизму 1,4- и 1,3-отщепления в соотношении 6 : 4 [9].

**Выброс галогенидов водорода.** Из М<sup>+</sup> алкилхлоридов, алкилбромидов и циклоалкилхлоридов молекула ННal выбрасывается преимущественно по механизму 1,3-элиминирования [9]. Для М<sup>+</sup> алкилнафтоенов образуются довольно интенсивные пики. Для 1-фторбутанов наиболее вероятны 1,3- и 1,4-механизмы в соотношении 31 : 39, а для 1-фторгексана — 1,4- и 1,5-механизмы в соотношении 21 : 84 [13].

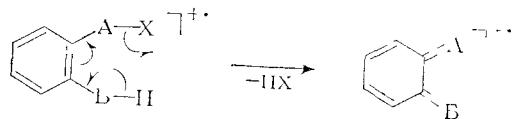
В распаде типа Н-3 могут участвовать также алкильные, циклоалкильные и арильные группы. Например, при распаде М<sup>+</sup> алкилнафтоенов образуются довольно интенсивные пики ионов [М-алкан]<sup>+</sup>. Источник элиминирующегося атома Н в этих реакциях обычно не установлен [14]:



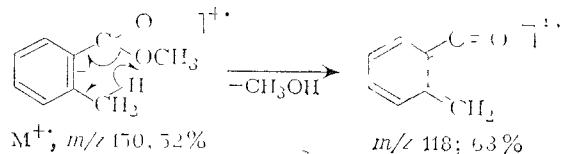
#### Тип Н-4. Выброс нейтральной молекулы НХ или радикала НУ за счет «орто-эффекта»

К этому типу распада мы относим все реакции элиминирования молекул НХ или радикалов НУ, которые реализуются вследствие *орто*-расположения их элементов. Одной из распро-

страненных разновидностей данной реакции является согласованный выброс молекулы  $HX$  через шестичленное переходное состояние:

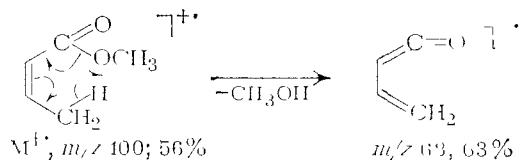


Примером распада такого типа может служить выброс молекулы метанола из  $M^+$  метилового эфира *о*-толуиловой кислоты:



Пики образующихся таким образом ионов имеют значительную интенсивность, тогда как для соответствующих *мета*- и *пара*-изомеров они обычно малы или отсутствуют.

Частным случаем, аналогичным *орто*-эффекту, можно считать и распад производных *цис*-олефинов, например метилового эфира *цис*-кротоновой кислоты,  $M^+$  которого теряет молекулу  $CH_3OH$  по аналогичному механизму [3]:

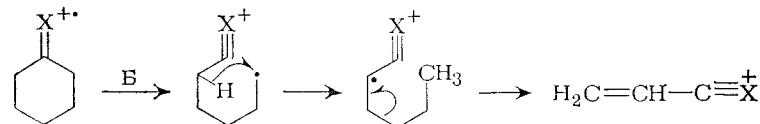


#### Тип Н-5. Миграция атома водорода в циклических соединениях после первичного размыкания цикла

Этот тип фрагментации характерен для карбо- и гетероциклических соединений, в  $M^+$  которых на первом этапе распада происходит простой разрыв цикла около атома, на котором локализован заряд, в результате чего происходит разделение катионного и радикального центров. Сдвиг  $H$ -атома может проходить через переходные состояния различных размеров. Образующиеся ионы энергетически выгодны, так как заряд в них делокализуется либо за счет аллильной двойной связи, либо за счет системы сопряженных связей.

Очень часто распад типа Н-5 встречается в циклических соединениях, содержащих группы, способные инициировать пер-

вичное расщепление цикла по типу Б, например:



Перегруппировка типа Н-5 является довольно общим свойством гетероалициклических соединений:



Наряду с рассмотренными выше типами миграций атомов водорода под ЭУ происходят и другие перегруппировки, которые не удается строго систематизировать. Это объясняется частотой неспецифических перемещений  $H$ -атомов в условиях масс-спектрометрирования. Нередки случаи двукратных, а также встречных перегруппировок. Особенно частыми являются хаотические сдвиги  $H$ -атомов (рандомизация), которые могут протекать уже в  $M^+$ .

#### СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

К скелетным перегруппировкам относятся такие реакции распада, которые сопровождаются образованием новых связей, не присущих исходному распадающему иону:  $A-B-V^{\gamma+} \rightarrow A-B^{\gamma+} + B$  (где  $A$ ,  $B$  и  $V$  — не  $H$ -атомы). Существенным отличием скелетных перегруппировок от миграций  $H$ -атомов является то, что для них более характерны четырехцентровые механизмы.

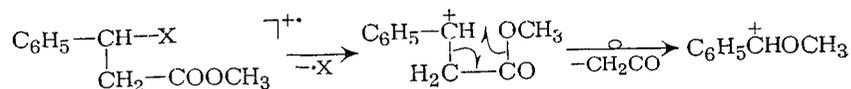
Попытки классификации скелетных перегруппировок предпринимались неоднократно [7, 15—17], однако все выделенные типы не только не охватывают большого многообразия скелетных перегруппировок, но и не всегда пригодны для целей предсказания структур.

#### Тип С-1. Миграция к катионному центру с выбросом нейтральной молекулы

В эту группу включены скелетные перегруппировки в осколочных ионах, в которых со значительной долей вероятности заряд можно фиксировать на углеродном атоме:

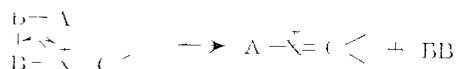


Перегруппировки такого рода наиболее характерны для фрагментов, в которых катионный центр стабилизирован арильной группой. Например, для производных β-фенилпропионовой кислоты после выброса группы X (X=Br, COOCH<sub>3</sub>) из бензильного положения происходит миграция группы CH<sub>3</sub>O к катионному центру и элиминируется молекула кетена:

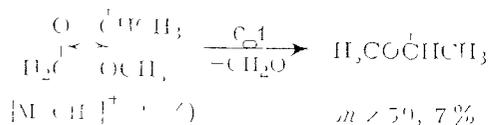
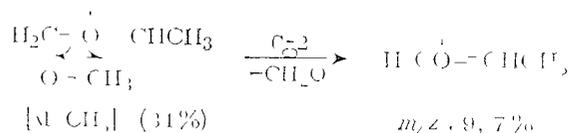


### Тип С-2. Миграция к катионному центру на гетероатоме с выбросом нейтральной молекулы

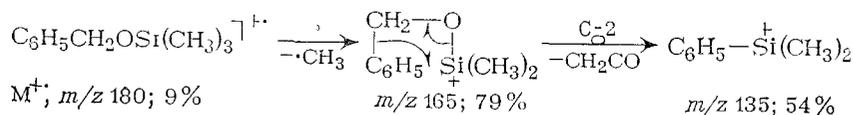
Этот тип перегруппировок аналогичен типу С-1, но подразумевает миграцию к катионному центру на гетероатоме:



Разделение перегруппировок на типы С-1 и С-2 условно. С помощью меченых соединений было показано [18], что выброс молекулы формальдегида из ионов [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, образующихся при распаде М<sup>+</sup> метоксиметилизопропилового эфира, идет по обоим типам:



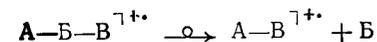
Скелетные перегруппировки типа С-2 особенно часто встречаются в ряду силиловых эфиров:



### Тип С-3. Согласованная перегруппировка в ион-радикале с элиминированием нейтральной молекулы

К этому типу отнесены многочисленные скелетные перегруппировки в ион-радикалах, в которых трудно установить локализацию положительного заряда и радикала. В общем виде их

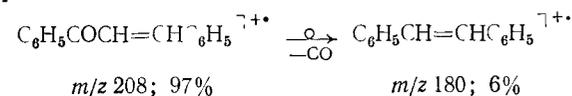
можно представить схемой



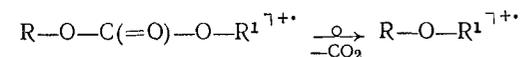
К перегруппировкам типа С-3 относятся реакции элиминирования СО из М<sup>+</sup> циклических кетонов, лактонов, лактамов, когда в возникающих ионах образуется новая связь. В противном случае их следует относить к простому разрыву типа В-2.

Примерами скелетных перегруппировок этого типа являются: а) последовательный двукратный выброс групп СО из М<sup>+</sup> антрахинона;

б) выброс СО из М<sup>+</sup> халкона:



в) перегруппировка в карбонатах, сопровождающаяся выбросом СО<sub>2</sub>:

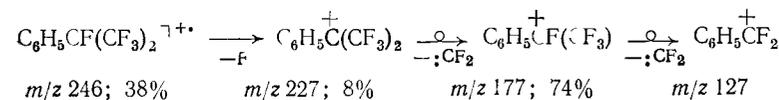


Однако последняя реакция протекает лишь тогда, когда хотя бы одна из групп —R или R<sup>1</sup>— является арильной.

### Тип С-4. Скелетные перегруппировки с элиминированием радикалов или карбенов

Выделение этого типа скелетных перегруппировок в значительной мере условно. Очень трудно изобразить какую-либо более или менее общую схему таких процессов. В эту группу входят, в частности, перегруппировки, связанные с элиминированием дигалогенкарбенов [8].

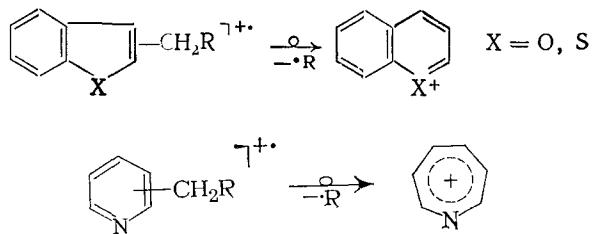
Высокая стабильность дифторкарбена стимулирует его легкий выброс на различных стадиях распада фторалкилароматических соединений [19]:



### Тип С-5. 1,2-Миграция алкильных и арильных групп к атому углерода (включая расширение цикла)

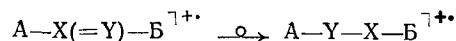
Рассмотренный выше бензильный разрыв в алкилбензолах является простым (тип А-4), но если данный процесс сопряжен с расширением цикла до тропиллинового, то его следует рассматривать как скелетную перегруппировку типа С-5. Расширение цикла в процессе разрыва, родственного бензильному, имеет

место также в случае производных гетероароматических соединений [9]:



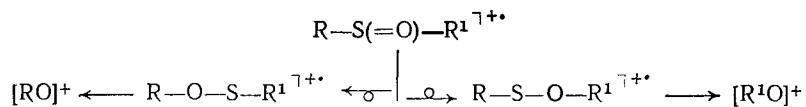
Тип С-6. 1,2-Миграция алкильной или арильной группы к гетероатому

В общем виде перегруппировку такого типа можно представить следующим образом:



В этом случае перегруппировка предшествует распаду  $M^{\cdot+}$ , и ее наличие свидетельствует лишь возникновение ионов с новыми, не присущими исходной молекуле связями. Чаще всего элемент Y является кислородом, а заместители A и (или) B — насыщенными или арильными группами.

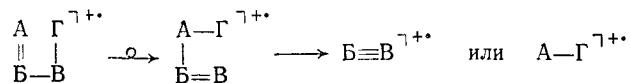
Типичным примером перегруппировки типа С-6 может служить изомеризация  $M^{\cdot+}$  сульфоксидов и сульфонов в сульфинаты и сульфенаты [9]. Признаком перегруппировки является обнаружение в соответствующих спектрах ионов типа  $[RO]^+$  и  $[R^1O]^+$ :



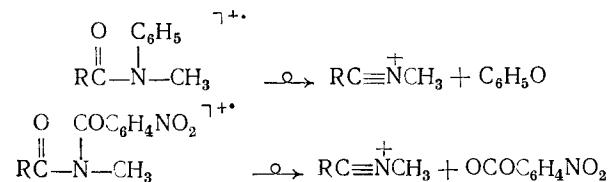
Образование ароксид-катионов  $[ArO]^+$  в результате выброса NO из нитроароматических соединений также может быть лишь следствием перегруппировки по типу С-6.

Тип С-7. Электроциклические и квазитермические перегруппировки

Этот тип скелетных перегруппировок предложен Бентли и Джонстоном [20] для объяснения поведения при ЭУ ион-радикалов, содержащих сопряженные  $\pi$ -системы. Была выведена формальная четырехцентровая схема, которая в ряде случаев аналогична обратным термическим перегруппировкам:

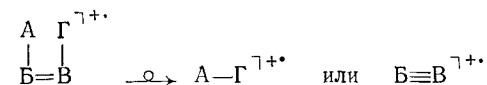


Этой схемой описывается миграция фенильной группы от азота к кислороду в ариламидах кислот и арильной группы в имидах:



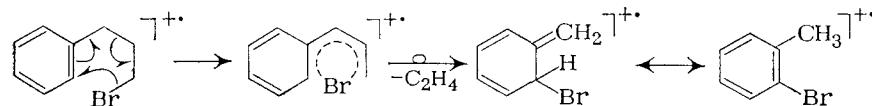
По-видимому, в указанной выше схеме группа A может быть любой группировкой, имеющей  $p_{\pi}$ -орбиталь (метиленовой, арильной, арильной, тропиловой и др.).

Четырехцентровая схема была предложена и для описания перегруппировок, в которых все четыре группы (A, B, B и Г) имеют  $p_{\pi}$ -орбиталь [20]:

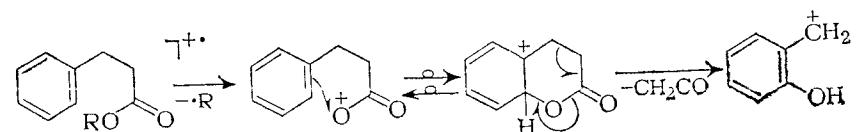


Тип С-8. Скелетные перегруппировки как следствие анхимерного влияния

К этому типу перегруппировок относится прежде всего распад соединений, в которых функциональные группы отделены алкильной цепочкой от арильного заместителя. Анхимерное участие последнего, сопровождающееся образованием новой связи между гетероатомом и углеродом арильного кольца, подразумевают по той причине, что в родственных соединениях, не содержащих арильной группы, соответствующих реакций не обнаруживают. В эту группу перегруппировок можно включить реакции внутримолекулярного ароматического замещения [16]. Например, элиминирование молекулы этилена из  $M^{\cdot+}$   $\gamma$ -фенилпропила сопряжено с миграцией Br-атома к бензольному кольцу [21]:

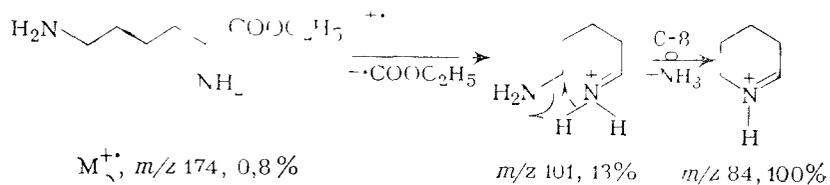


На примере эфиров  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты была впервые изучена кислородная перегруппировка [22], также относящаяся к типу С-8, как это следует из приведенной схемы:



Позднее [23], правда, было показано, что О-атом мигрирует к бензильному С-атому.

В случае этилового эфира лизина образование циклического иона, а следовательно, реализацию скелетной перегруппировки типа С-8 можно предполагать при выбросе молекулы NH<sub>3</sub> из ионов [M—COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> [24]:



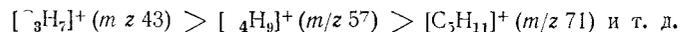
## ГЛАВА 2

### УГЛЕВОДОРОДЫ

#### 2.1. АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

##### 2.1.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Предельные алифатические углеводороды довольно легко распознаются по масс-спектру, так как уже массовое число пика M<sup>+</sup> позволяет определить брутто-формулу исследуемого вещества (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>). Характерной особенностью масс-спектров n-алканов является сравнительно небольшая интенсивность пика M<sup>+</sup> и присутствие пиков гомологических ионов состава [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup>, которые распределяются по интенсивностям в следующем ряду:



Суммарная интенсивность пиков этих ионов используется для определения группового состава парафинов в нафтенно-парафиновых фракциях нефти [25].

Ионы [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup> могут образовываться как в результате простого гомолитического разрыва любых С—С-связей по типу А-1, так и в результате сложных перегруппировочных процессов. Следует отметить, что отщепление от M<sup>+</sup> концевой СН<sub>3</sub>-группы в случае n-алканов происходит слабо.

Введение одной и тем более двух алкильных групп к одному из внутренних С-атомов заметно ослабляет прилежащие связи, облегчая их разрыв под ЭУ. Стабильность образующихся при этом карбокатионов возрастает в ряду [CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> < [RCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> < [R<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> < [R<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>; соответственно возрастает интенсивность

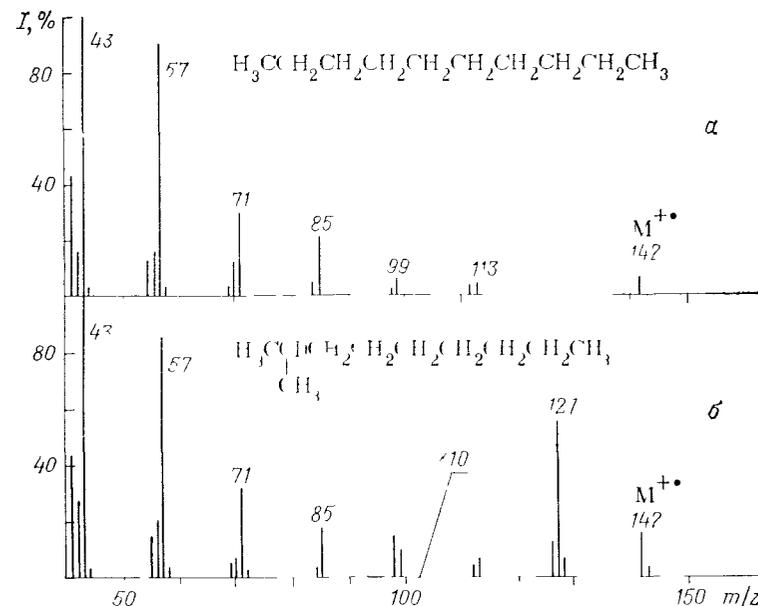


Рис. 1. Масс спектры (70 эВ) n-декана (а), 2-метилнонана (б)

пиков ионов такого типа, а монотонность спектра, отмеченная для n-алканов, нарушается (ср. рис. 1, а, б). Для разветвленных алканов характерно резкое снижение интенсивности пика M<sup>+</sup> и появление пиков ионов [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, особенно заметных, когда заместитель находится у второго от конца атома С (см. рис. 1, б).

Ионы [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup> могут в дальнейшем распадаться в результате разрыва типа А-2, приводящего к выбросу нейтральной молекулы олефина и образованию низших гомологов ионов [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup>. Кроме того, ионы [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup> способны терять один или два атома водорода, что приводит к образованию ион-радикала [C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>]<sup>+</sup> или иона [C<sub>2</sub>H<sub>2n-1</sub>]<sup>+</sup> соответственно. Пики ион-радикалов [C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>]<sup>+</sup> сравнительно интенсивны при больших значениях n, а пики ионов [C<sub>2</sub>H<sub>2n-1</sub>]<sup>+</sup> наиболее интенсивны при n=3 и 4. В спектрах разветвленных алканов пики ион-радикалов [C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>]<sup>+</sup> бывают интенсивнее пиков ионов [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup> с тем же значением n.

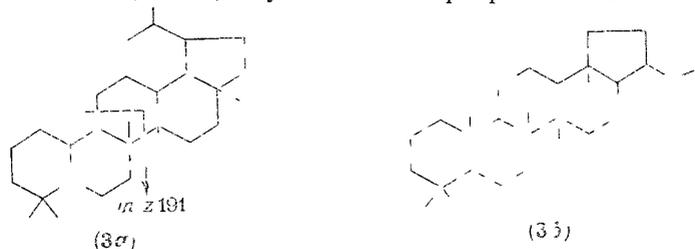
Несмотря на значительные количественные различия в спектрах нормальных и разветвленных алифатических углеводородов, масс-спектрометрически однозначно определить структуру разветвления. Некоторые отличия были обнаружены, например, в спектрах монометилалканов с различным положением СН<sub>3</sub>-группы [26]. Так, при изменении n от 11 до 20 отношение



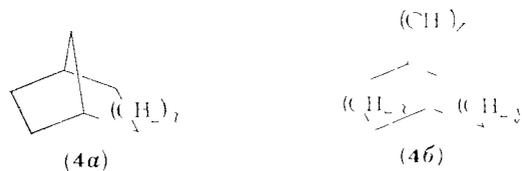




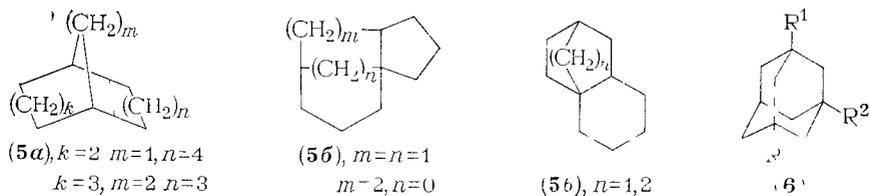
Пентациклические тритерпаны имеют также довольно характерные масс-спектры. Им свойственны интенсивные пики  $m/z$ , простейший распад которых связан с выбросом заместителей. Так, в случае лупана (**3а**) из  $M^{+\cdot}$  теряются радикалы  $CH_3$  ( $m/z$  397) и *изо*- $C_3H_7$  ( $m/z$  369). По масс-спектру определить положение заместителей практически невозможно. Например, спектр лупана (**3а**) подобен спектру изомерного ему гопана (**3б**). Максимальную интенсивность в спектрах тритерпанов имеют пики с  $m/z$  191, обусловленные разрывом связей кольца С:



Мостиковые углеводороды по масс-спектральным свойствам очень близки конденсированным соединениям. Во всех случаях удается определить природу алкильных заместителей, но не всегда их расположение. В спектрах бицикло[2.1.1]alkanов (**4а**), т. е. содержащих пятичленный цикл, максимальную интенсивность, как правило, имеют ионы циклопентила ( $m/z$  67 для соединений без заместителей в пятичленном кольце). В случае других бицикло[*x.y.z*]alkanов (**4б**) такой характеристичности нет [38]:



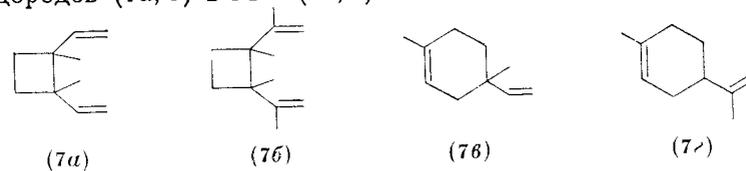
Достаточно надежные количественные различия были найдены в масс-спектрах изомерных трициклоундеканов [39]. Для углеводородов, не имеющих общего для трех циклов атома С (например, **5а**), интенсивность пиков ионов  $[C_5H_7]^+$  ( $m/z$  67) почти в 2 раза выше, чем для их изомеров типа (**5б, в**). Кроме того, в спектрах веществ типа (**5б, в**) совсем отсутствует пик иона с  $m/z$  83 ( $[C_6H_{11}]^+$ ), имеющий заметную интенсивность в спектрах соединений типа (**5а**):



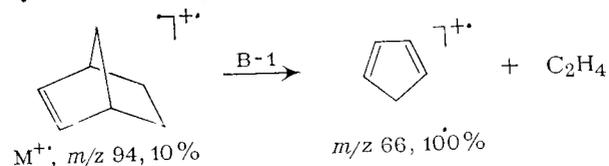
Масс-спектры адамантана и гомоадамантана [40] содержат максимальные пики  $M^{+\cdot}$  и средней интенсивности пики с  $m/z$  67, 79, 93, 107. Введение алкильной группы в положение 1 или 2 молекулы адамантана резко снижает интенсивность пика  $M^{+\cdot}$ ; основным в спектре становится пик адамантильного катиона  $[M-алкил]^+$  [41], а пики указанных выше осколочных ионов становятся незначительными. Для полиалкиладамантанов (**6**) максимальную интенсивность имеет пик иона  $[M-алкил]^+$ , который связан с выбросом более тяжелого заместителя. Последующий выброс других заместителей происходит в незначительной степени. Характер разветвления в боковой цепи алкиладамантанов определить не удается, так как заместитель не подвергается расщеплению. Заместитель с двойной связью в  $\alpha, \beta$ -положении относительно адамантанового ядра элиминируется с трудом [42].

## 2.2.2. Ненасыщенные алициклические углеводороды

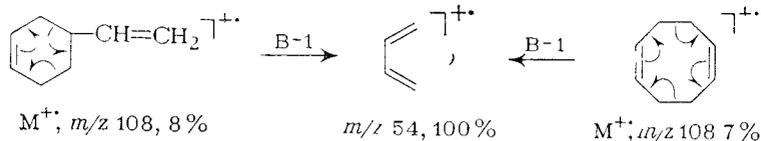
Склонность двойных связей к «миграции» при действии ЭУ, ведущей к нивелировке масс-спектров изомеров по положению двойных связей, наблюдается и в случае циклических углеводородов. В некоторых случаях двойная связь в боковой цепи способствует коренной перестройке  $M^{+\cdot}$  и приводит к появлению таких направлений распада, которые, казалось бы, не должны быть свойственны исходной молекуле. Например, масс-спектры дивинилдиметил- (**7а**) и дипропенилциклобутанов (**7б**) очень похожи на спектры алкенилциклогексанов (**7в, г**). Причем как те, так и другие наряду с пиками, характерными для распада циклобутанового кольца «пополам» (ионы  $[M-28]^+$  и с  $m/z$  68), содержат пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$  и  $[M-C_3H_6]^+$ . Очевидно, что под ЭУ происходит частичная изомеризация  $M^{+\cdot}$  углеводородов (**7а, б**) в  $M^{+\cdot}$  (**7в, г**):



При рассмотрении фрагментации ненасыщенных циклических углеводородов нужно всегда принимать во внимание возможность распада по ретродиеновому типу. Иногда он приводит к довольно интенсивным и весьма характеристичным пикам в спектрах. Например, в масс-спектре норборнена пик с  $m/z$  66, обусловленный ретродиеновой реакцией, максимальный



Этот же тип распада приводит к интенсивным пикам с  $m/z$  54 в масс-спектрах 4-винилциклогексена и 1,5-октадиена:



### 2.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Характер фрагментации ароматических углеводородов определяется способностью ароматического ядра стабилизировать заряд вследствие преимущественной ионизации за счет удаления  $\pi$ -электронов. Масс-спектры ароматических углеводородов по своему виду коренным образом отличаются от спектров алифатических и алициклических углеводородов. Они обычно содержат незначительное число интенсивных характеристических пиков. Это очень важно, поскольку иногда только одно массовое число пика  $M^+$  не позволяет отнести соединение к тому или иному классу. Например, молекулярную массу 128 имеет не только нафталин ( $C_{10}H_8$ ), но и изомерные нонаны ( $C_9H_{20}$ ). Однако вследствие высокой устойчивости ароматической системы нафталина в его масс-спектре максимальным является пик  $M^+$ ; тогда как в спектре нонанов пик  $M^+$  незначителен, но весьма интенсивны пики фрагментных ионов.

#### 2.3.1. Алкилбензолы, полифенилы, полифенилалканы

При распаде незамещенного бензола при ЭУ лишь в незначительной степени образуются ионы  $[C_3H_3]^+$  ( $m/z$  39),  $[C_4H_2]^{++}$  ( $m/z$  50),  $[C_4H_3]^+$  ( $m/z$  51),  $[C_4H_4]^{++}$  ( $m/z$  52), которые, однако, вряд ли можно считать характеристичными для производных бензола. Для алкилбензолов основные направления фрагментации связаны с простым разрывом связей типа А-4 либо с перегруппировочными процессами типа Н-1:

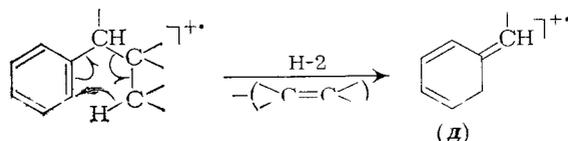
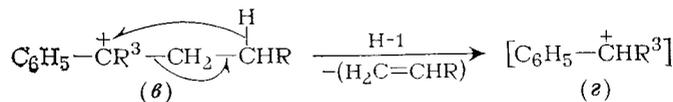
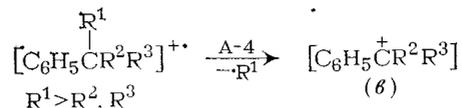


Таблица 21 Характеристические пики в масс-спектрах (70 эВ) моноалкилбензолов  $C_6H_5CRR^1R^2$  [43] (интенсивности в % от интенсивности максимального пика)\*

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Интенсивности (в %) пиков ионов при $m/z$											
			91	92	105	106	119	120	133	134	148	162		
$CH_3$	H	H	100	9	7	<b>33</b>	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_2H_5$	H	H	100	[11]	4	—	—	<b>24</b>	—	—	—	—	—	—
$C_4H_9$	H	H	100	[68]	18	3	2	—	1	—	—	<b>26</b>	—	—
$C(C_2H_5)_3^{**}$	H	H	34	[73]	2	—	—	—	8	—	—	<b>10</b>	—	—
$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	65	[100]	13	2	—	—	—	—	—	<b>20</b>	—	—
$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	46	4	—	—	—	<b>100</b>	9	—	—	<b>26</b>	—	—
$C_3H_7$	$C_2H_5$	H	(100)	8	2	—	—	21	3	14	—	—	—	<b>11</b>

\* В таблице числа, выделенные полужирным шрифтом относятся к  $M^+$  числа в квадратных скобках, выделенные курсивом и в круглых скобках относятся соответственно к ионам, образующимся при распаде типа Н-2 и Н-1.

\*\* Максимальный пик с  $m/z$  57 обусловлен ионами  $\{(CH_3)_3C\}^+$

Первые два процесса приводят к гомологичным ионам с нечетной массой 91, 105, 119 и т. д., которые являются диагностически важными для алкилбензолов и входят в характеристические суммы, используемые при структурно-групповом анализе [25]. Распад типа Н-2 приводит к «псевдомолекулярным» ионам с четной массой 92 и реже 106, 120, которые по массовому числу отвечают  $M^+$  нижних гомологов алкилбензолов.

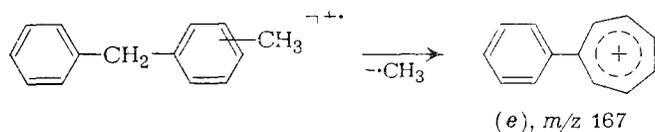
Пики ионов (в) имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах, если сами эти ионы не претерпевают дальнейшего распада по типу Н-1 или если невыгодна перегруппировка типа Н-2. При наличии у  $\alpha$ -С-атома трех различных заместителей выбрасывается преимущественно наиболее тяжелый из них. Перегруппировка Н-1 в ионе (в) может реализоваться, если заместитель у  $\alpha$ -С-атома содержит не менее двух атомов углерода. Перегруппировка Н-2 легче всего протекает в  $M^+$  соединений, которые имеют разветвление у  $\beta$ - или  $\gamma$ -С-атомов боковой цепи, но она становится также заметной для  $n$ -алкилбензолов с длинной цепью (начиная от  $n$ -бутилбензола). Наличие разветвления у  $\alpha$ -С-атома облегчает бензильный разрыв, но затрудняет перегруппировку Н-2. Все сказанное можно проиллюстрировать данными масс-спектров моноалкилбензолов, приведенными в табл. 21.

Основные закономерности, отмеченные для моноалкилбензолов, наблюдаются и в случае полиалкилзамещенных. Для полиметилбензолов основной процесс фрагментации связан с выбросом из  $M^+$  радикала  $CH_3$ . Интересно, что в масс-спектре 1,2-диэтилбензола максимальным является пик иона  $[M-C_2H_5]^+$ .

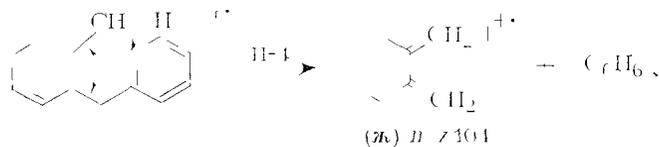
Распад под действием ЭУ полифенилалканов подчиняется тем же закономерностям, что и фрагментация моно- и полиалкилбензолов. Выгодность разрыва типа А-4 приводит к коренным различиям в масс-спектрах 1,2- и 1,1-дифенилэтанов.

Из-за трудности разрыва связи  $C_{\text{фенил}}-C_{\text{метил}}$  выброс радикала  $C_6H_5$  из  $M^{+\cdot}$  дифенил- и трифенилметана осуществляется в незначительной степени. В то же время  $M^{+\cdot}$  легко теряют атом H, а образующиеся ионы  $[M-H]^+$  способны выбрасывать 1 и 2 атома водорода. Характер распада углеводородов, содержащих трифенилметильную (тритильную) группировку, довольно специфичен [44]. В масс-спектрах всех соединений  $(C_6H_5)_3C-R$  [ $R=CH_3, CH_2CH=CH_2, CH_2C_6H_5, C(CH_3)_3$  или цикло- $C_6H_{11}$ ] основной пик с  $m/z$  243 обусловлен разрывом связи  $C-R$  с образованием иона  $[(C_6H_5)_3C]^+$ . Пики  $M^{+\cdot}$  в этих спектрах крайне малы или вовсе отсутствуют. Интересно, что ион с  $m/z$  243 является максимальным и в спектре тетрафенилметана, хотя  $M^{+\cdot}$  и обладает высокой стабильностью.

Молекулярные ионы метилзамещенных дифенилметанов, содержащих  $CH_3$ -группу в *мета*- или *пара*-положении, способны, подобно ксилолам, легко терять метильный радикал, поскольку в данном случае возникает стабильный фенилтропилиевый катион (e):



От фрагментации этих соединений принципиальным образом отличается распад *орто*-метилдифенилметана. *орто*-Положение  $CH_3$ -группы в данном случае стимулирует водородную перегруппировку типа H-4, сопровождающуюся выбросом молекулы бензола и образованием стабильного иона (ж):



Углеводороды ряда бифенила ведут себя при ЭУ подобно алкилбензолам. Молекулярный ион самого бифенила очень стабилен. Наиболее заметный распад его сопровождается выбросом одного, двух и трех атомов водорода, а также молекул  $C_2H_2$  или молекулы бензола. Масс-спектры метилбифенилов довольно сильно напоминают спектр изомерного дифенилметана и содержат наиболее интенсивные пики ионов  $M^{+\cdot}$  и  $[M-H]^+$ .

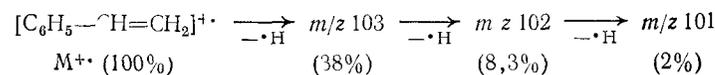
### 2.3.2. Алкенил- и алкинилбензолы

Простейший представитель этого типа углеводородов — стирол обладает очень стабильным  $M^{+\cdot}$ , основной распад которого

Таблица 2.2 Характеристические пики в масс-спектрах (70 эВ) 1-Фенилгептенов (интенсивности в % от интенсивности максимального пика)

Соединение	Интенсивность (в %) пиков ионов при $m/z$					
	156 ( $M^{+\cdot}$ )	117	115	104	92	91
1-Фенилгептен 1	31	100	27	83	5	24
1-Фенилгептен 2	49	94	14	100	10	67
1-Фенилгептен 3	10	5	—	24	13	100
1-Фенилгептен 4	15	14	—	100	37	55
1-Фенилгептен 5	27	38	3	100	28	88

связан с выбросом нескольких атомов водорода



Разрыв связи  $C_{\text{фенил}}-C_{\text{винил}}$  энергетически крайне невыгоден, поэтому пики ионов  $[C_6H_5]^+$  и  $[C_6H_6]^+$  имеют сравнительно небольшую интенсивность (17 и 32% соответственно).

Изомерные монометилстиролы и аллилбензолы по характеру масс-спектров очень похожи на инданы. Здесь мы лишь отметим, что типичная фрагментация метилстиролов обусловлена последовательным выбросом из  $M^{+\cdot}$  трех H-атомов и радикала  $CH_3$ .

Как и в алифатических олефиновых углеводородах, двойная связь в алкенилбензолах способна «мигрировать» под действием ЭУ. Поэтому масс-спектры изомеров в данном ряду качественно сходны, хотя количественные различия порой бывают исключительно велики. На примере изомерных фенилгептенов можно видеть, что относительные интенсивности характеристических пиков ионов  $[M-C_4H_9]^+$  ( $m/z$  117),  $[M-C_4H_9-H_2]^+$  ( $m/z$  115),  $[M-C_5H_{10}]^{+\cdot}$  ( $m/z$  104),  $[C_7H_8]^{+\cdot}$  ( $m/z$  92) и  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91) сильно зависят от структуры (табл. 2.2) [45].

Полифенилалкены, имеющие высокосопреженную систему, характеризуются интенсивными пиками  $M^{+\cdot}$ , распад которых крайне ограничен. Например, в масс-спектре *транс*-стильбена пик  $M^{+\cdot}$  является максимальным, а среди фрагментных ионов заметны лишь те, которые отвечают выбросу атомов водорода, радикала  $CH_3$  и молекулы бензола.

Для алкильных производных бензола нельзя привести каких-либо надежных признаков, пригодных при установлении структуры. Изомерные этинилтолуолы, например, по масс-спектрометрическому поведению идентичны индену, а изомерные фенилбутины — метилиндену и дигидронафталину. Дифенилацетилен содержит в масс-спектре основной пик  $M^{+\cdot}$ , который в заметном количестве способен выбрасывать один или два H-атома, а также осколки  $C_2H_2$  и  $C_3H_3$ .

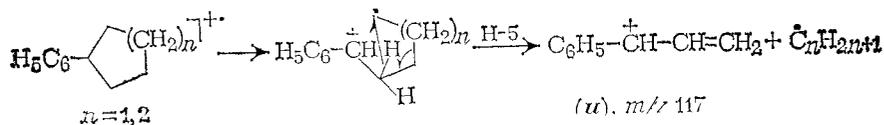
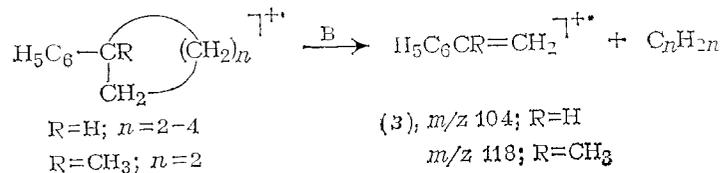
### 2.3.3. Полностью ароматические конденсированные углеводороды

Конденсированные ароматические углеводороды по характеру распада при ЭУ близки бензолам. Обладая высокосопреженной системой, незамещенные углеводороды этого ряда имеют исключительно стабильные  $M^{+\cdot}$ , пики которых максимальны в спектрах. Доля  $M^{+\cdot}$  в полном ионном токе возрастает по мере накопления ароматических циклов в молекуле, например, в ряду бензол < нафталин < антрацен < фенантрен < пирен < хризен [27]. Среди имеющихся, но маловыгодных направлений распада полициклических ароматических углеводородов можно отметить выброс одного и двух H-атомов, а также элиминирование частиц  $C_2H_2$  и  $C_3H_3$ . Особенностью масс-спектров таких соединений является наличие пиков многозарядных, преимущественно двухзарядных ионов.

Основные направления фрагментации алкилзамещенных конденсированных ароматических соединений подобны распаду алкилбензолов, т. е. обусловлены расщеплением алкильных групп в результате процессов А-4, Н-1 и Н-2. В масс-спектрах таких соединений можно встретить пики, обусловленные расщеплением не только  $\beta$ -, но и  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и других связей С—С. Например, в спектре 9-н-бутилнафталина наблюдаются малоинтенсивные пики ионов  $[M-CH_3]^+$  (2%) и  $[M-C_2H_5]^+$  (5%).

### 2.3.4. Нафтеноароматические углеводороды

**Арилциклоалканы.** В характере масс-спектров моноциклоалкилбензолов и изомерных им алкенилбензолов много общего. Однако при необходимости эти соединения можно легко различить, используя простое гидрирование. Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах циклоалкилбензолов обусловлены двумя типами распада, а именно простым разрывом двух связей С—С (тип В) и перегруппировочным процессом Н-5 [46]:

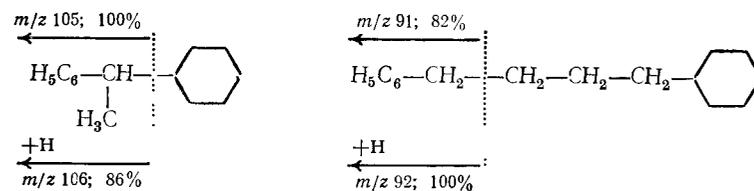


Пик иона (3), который, очевидно, имеет структуру ион-радикала стирола, в случае фенилциклобутанов обычно максима-

лен, а для других фенилциклоалканов является одним из наиболее интенсивных. Перегруппировка, ведущая к иону (и), естественно не может реализоваться в случае фенилциклобутанов, но легко протекает в  $M^{+\cdot}$  циклопентил- и циклогексилбензолах.

Несмотря на то, что адамантовый скелет характеризуется высокой стабильностью, его расщепление при распаде  $M^{+\cdot}$  1-ариладамантанов (арил = фенил, полиметилфенил, нафтил) осуществляется довольно легко [47]. В отличие от 1-моноалкиладамантанов эти соединения обладают очень стабильным  $M^{+\cdot}$ ; для них малохарактерен разрыв связи  $C_{\text{адам}}-C_{\text{фенил}}$  с образованием адамантильного катиона ( $m/z$  135), пик которого является основным в спектрах моноалкиладамантанов. Среди фрагментов, возникающих при распаде 1-ариладамантанов, наиболее значительны  $[M-C_4H_9]^+$ ,  $[M-C_3H_7]^+$ ,  $[M-C_7H_{10}]^{+\cdot}$  и  $[M-ArC_2H_5]^+$ .

**Арил(циклоалкил)алканы.** Соединения, в которых фенильная и циклоалкильная группы разделены углеводородной цепочкой, по своим масс-спектральным свойствам похожи на алкилбензолы с разветвленными алкильными заместителями, т. е. претерпевают перегруппировку типа Н-2 предпочтительнее, чем разрыв А-4. Наличие разветвления у  $\alpha$ -С-атома относительно арильной группы, однако, облегчает последний процесс:



**Конденсированные нафтеноароматические углеводороды.** К простейшим представителям этого типа соединений относятся бензоциклобутен, индан и тетралин. Масс-спектр первого из них подобен спектру изомерного стирола и характеризуется пиками ионов  $M^{+\cdot}$  (100%),  $[M-H]^+$  (50%),  $[M-2H]^{+\cdot}$  (8%),  $[M-C_2H_2]^{+\cdot}$  (50%) и  $[C_6H_5]^+$  (18%).

Фрагментация индана обусловлена последовательным элиминированием трех H-атомов и частицы  $C_2H_3$ . Пики образующихся при этом ионов имеют значительную интенсивность. Однако все эти характеристические пики с довольно близкими интенсивностями присущи масс-спектрам изомерных алкенилбензолов, например метилстиролов и фенилпропенов (табл. 2.3).

Масс-спектры монометилинданов уже меньше похожи на спектры изомерных им диметилстиролов (см. табл. 2.3). Если в последнем случае пики ионов  $M^{+\cdot}$  и  $[M-CH_3]^+$  близки по интенсивности, то в ряду метилинданов пики ионов  $[M-CH_3]^+$  всегда значительно выше пиков  $M^{+\cdot}$ .

Изомеры положения в ряду метилинданов масс-спектрометрически не всегда могут быть идентифицированы. Если заведо-

Таблица 23 Данные масс-спектров (70 эВ) некоторых инданов, стиролов и тетралинов (интенсивности в % от интенсивности максимального пика) [43]

Соединение	Интенсивность (в %) пиков ионов при $m/z$										
	41	103	104	115	116	117	118	131	132	146	
Индан	12	5	—	28	—	100	70*	—	—	—	
2-Метилстирол	24	13	—	54	8	100	77	—	—	—	
3-Метилстирол	33	13	—	10	9	89	100	—	—	—	
3-Фенилпропен	31	0	—	33	15	100	76	—	—	—	
1-Метилиндан	15	2	1	24	5	100	8	10	24	—	
5-Метилиндан	14	—	2	23	10	100	8	26	43	—	
2,6-Диметилстирол	25	1	2	39	17	100	11	30	93	—	
Тетралин	53	9	100	11	5	13	1	11	43	—	
1,1-Диметилиндан	15	2	—	12	7	1	—	100	10	14	
4,7-Диметилиндан	10	2	—	14	6	3	2	100	10	35	
1-Метилтетралин	21	5	8	16	8	15	18	100	10	30	
2-Метилтетралин	4	5	100	1	4	10	7	19	2	46	

\* Числа, выделенные полужирным шрифтом, соответствуют молекулярным ионам.

мо известно, что алкильная группа расположена в нафтеновом кольце индана, то по соотношению интенсивностей пиков ионов  $[M - \text{алкил}]^+ / M^+$  иногда можно определить ее положение [48]. Например, это соотношение для 1- и 2-метилинданов равно 4,1 и 1,4; для 1- и 2-этилинданов — 6,2 и 1,6; для 1,1- и 2,2-диметилинданов — 4,8 и 1,9 соответственно.

Тетралин по характеру распада резко отличается от изомерных метилинданов. В его масс-спектре максимальным является пик иона с  $m/z$  104, совершенно не характерный для метилинданов. Этот ион в принципе может возникать по механизму В-1. Однако в ряде работ было показано, что молекула  $C_{10}H_8$ , выделяемая из  $M^+$  при образовании этого иона, более вероятно содержит атомы С-1 и С-2.

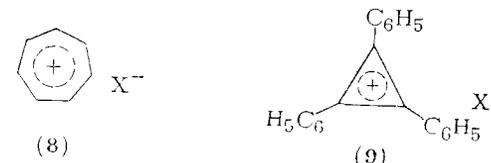
Изомеры по положению алкильной группы в гидрированном кольце тетралина масс-спектрометрически различаются легко. Для спектров 1-замещенных характерен максимальный пик иона  $[M - \text{алкил}]^+$ , соответствующий выбросу заместителя в виде радикала, тогда как для многих 2-монозамещенных тетралинов основным в спектре является пик иона с  $m/z$  104, а пик иона  $[M - \text{алкил}]^+$  имеет незначительную интенсивность.

### 2.3.5. Соли в ряду ароматических соединений

Солеобразные ароматические вещества обычно обладают очень низкой упругостью пара, поэтому их масс-спектры удается зарегистрировать лишь при довольно высокой температуре в системе напуска. При этом, как правило, фиксируются не сами соли, а лишь продукты их термического разложения.

В галогенидах тропилия (8,  $X = Cl, Br, I$ ) при пиролизе в системе напуска происходит одноэлектронное восстановление ка-

тионной части и в газовой фазе оказываются свободные радикалы [49]. Поэтому масс-спектры этих соединений очень просты и содержат основной и максимальный по массовому числу пик тропилиевого катиона ( $m/z$  91). В масс-спектре борфтората тропилия (8,  $X = BF_4$ ) основным также является пик с  $m/z$  91. Однако в данном случае появляются довольно интенсивные пики с  $m/z$  109 и 110, соответствующие ионам  $[C_7H_6F]^-$  и  $[C_7H_7F]^+$ . В противоположность борфторату гексахлорфосфат тропилия не содержит в спектре пиков в области выше  $m/z$  91. Для борфтората тритила ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> характерны пики ионов  $[(C_6H_5)_3C]^+$  ( $m/z$  243; 19,2%),  $[(C_6H_5)_3CF]^+$  ( $m/z$  262; 59,6%) и с  $m/z$  185 (100%) и 165 (70,3%), причем два последних обусловлены последовательным выбросом из иона  $[(C_6H_5)_3CF]^+$  радикала  $C_6H_5$  и молекулы HF:



Хотя основной пик с  $m/z$  267 в масс-спектрах галогенидов 1,2,3-трифенилциклопропена (9,  $X = Cl, Br, I$ ) и соответствует катионной части молекулы, при нагревании в системе напуска масс-спектрометра эти соединения изомеризуются в ковалентные аддукты катиона с анионом галогена [50], а не претерпевают восстановления до свободных радикалов.

В масс-спектре борфтората (9,  $X = BF_4$ ) максимальным оказывается пик иона с  $m/z$  286  $[(C_6H_5)_3C_3F]^+$ , но пик с  $m/z$  267 также присутствует. Особенностью масс-спектров соединений (9) является наличие пиков ионов с  $m/z$  534, отвечающих димерной форме катионной части.

## ГЛАВА 3

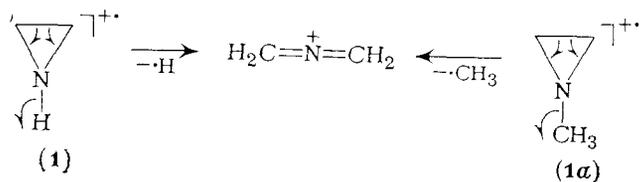
### ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

#### 3.1. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

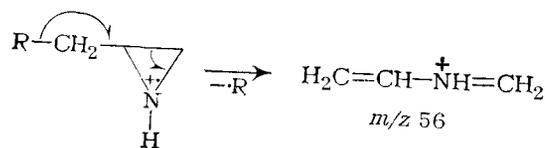
##### 3.1.1. Насыщенные азотсодержащие гетероциклические соединения

**Азиридины.** В отличие от циклоалкиламинов с ненапряженными кольцами, которым свойственно расщепление  $C_\alpha - C_\beta$ -связи относительно азота (тип В), в азиридинах наблюдается склонность к расщеплению  $C-N$ -связи, причем основные процессы их фрагментации происходят в раскрытой форме  $M^+$ .

Наиболее интенсивные пики в масс-спектре этиленимина (1) соответствуют ионам  $M^{+\cdot}$  (68%),  $[M-H]^+$  (100%),  $[M-CH_3]^+$  (79%) и  $[CH_3]^+$  (35%). Спектры алкилазиридинов сильно различаются в зависимости от положения заместителей лишь для низших членов ряда. Например, для 1-метилазиридина (1a) максимальным в спектре является пик иона  $[M-CH_3]^+$ , а для 2-метилазиридина (1б) — пик иона  $[M-C_2H_5]^+$ , образованного последовательным выбросом H-атома и  $C_2H_4$ . Кроме того, во втором случае пик  $[M-H]^+$  интенсивнее пика  $M^{+\cdot}$ ; тогда как в первом он почти отсутствует. Эти различия могут быть объяснены с учетом того, что в данных соединениях разрыв связей N—C и N—H превалирует над расщеплением  $\alpha$ -C—C-связей относительно азота:



Частично по той же причине в спектре 2-метилазиридина (1б) большую интенсивность имеет пик иона  $[M-H]^+$ . Однако в данном случае немаловажным является выброс H-атома из  $CH_3$ -группы [51]. Аналогичный процесс, ведущий к основному иону с  $m/z$  56, крайне выгоден для других 2-алкилазиридинов:



Для высших 2-алкилазиридинов существенную роль при распаде также играют  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и  $\omega$ -разрывы, причем пики, соответствующие  $\gamma$ -разрыву, обычно очень интенсивны (рис. 2, б).

Масс-спектры 1-алкилазиридинов мало отличаются от спектров 2-изомеров. Стоит лишь заметить, что распад таких соединений включает простые разрывы C—C-связей в заместителе, среди которых выделяется расщепление  $\alpha$ -связи (рис. 2, а).

Выгодность разрыва C—N-связи в азиридинах является причиной коренных различий между масс-спектрами 1- (2а) и 2-бензилазиридинов (2б) [52]. Расщепление N—C<sub>бензил</sub>-связи, сопровождающееся локализацией заряда как на азотсодержащем фрагменте с  $m/z$  42  $[M-C_6H_5CH_2]^+$  так и на бензильном  $[C_6H_5CH_2]^+$ , приводит к максимальным пикам в спектре 1-бензилазиридина. В противоположность этому для 2-бензил-

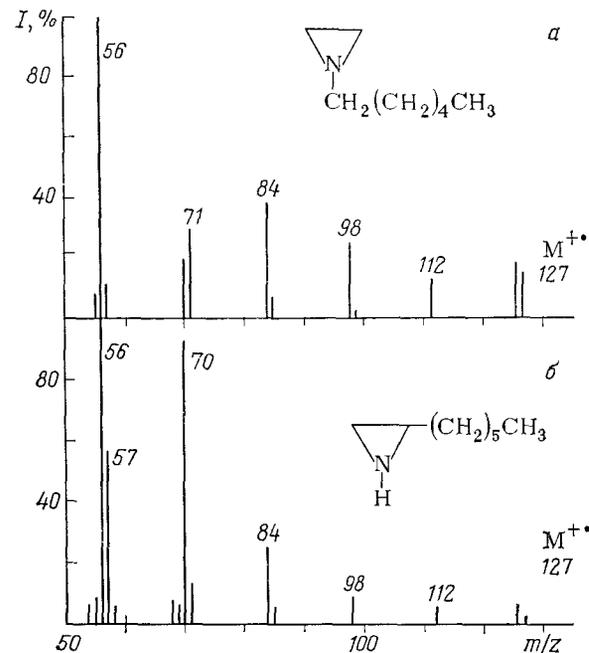
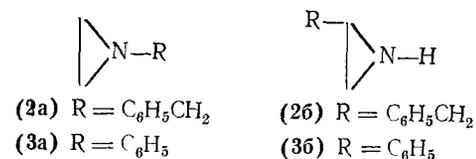


Рис. 2. Масс-спектры (70 эВ) 1-*n*-гексилазиридина (а), 2-*n*-гексилазиридина (б).

азидина (2б) пик с  $m/z$  91 является максимальным, а пик с  $m/z$  42 не превышает 20%:



Масс-спектры изомерных фенилазиридинов (3а, б) также сильно различаются. Для 3б максимальным является пик иона  $[M-H]^+$ , а для 3а — пик перегруппировочного иона с  $m/z$  91  $[C_7H_7]^+$  [52].

**Азетидины.** В отличие от азиридинов основной распад азетидинов обусловлен аминной фрагментацией (тип Б) [53]. Для самого азетидина и его N-незамещенных аналогов ион  $[M-H]^+$  образуется за счет выброса атома водорода от  $\alpha$ -C-атома. Характерное расщепление четырехчленного цикла азетидина «пополам» приводит к ионам с  $m/z$  28  $[C_2H_4]^{+\cdot}$  и 29  $[CH_2=NH]^{+\cdot}$ . Еще один интенсивный пик с  $m/z$  30 в спектре азетидина вызван азотсодержащим ионом  $CH_2=NH_2^+$ . Основные направления распада 2-замещенных азетидинов могут быть представлены сле-



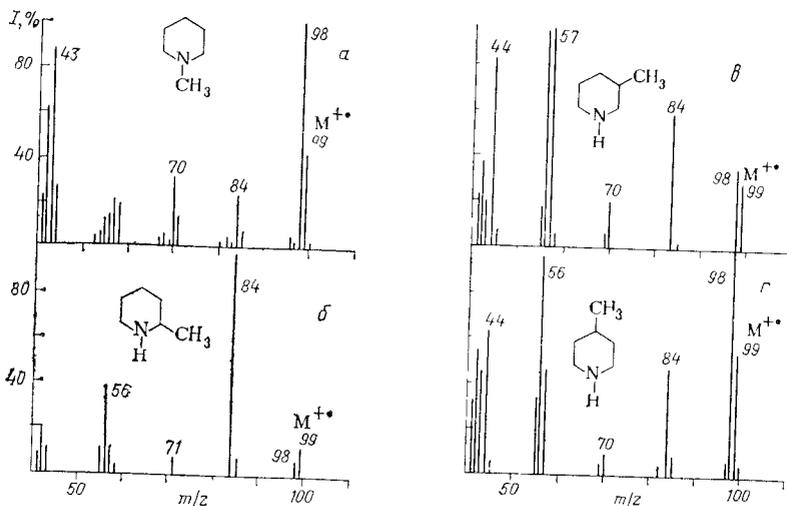
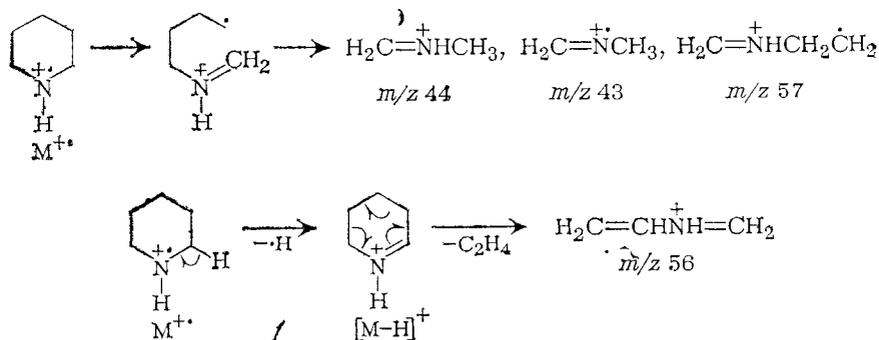


Рис. 3. Масс спектры (70 эВ) 1-метилпиперидина (а), 2-метилпиперидина (б), 3-метилпиперидина (в), 4-метилпиперидина (г).

ся водородными перегруппировками [51]:

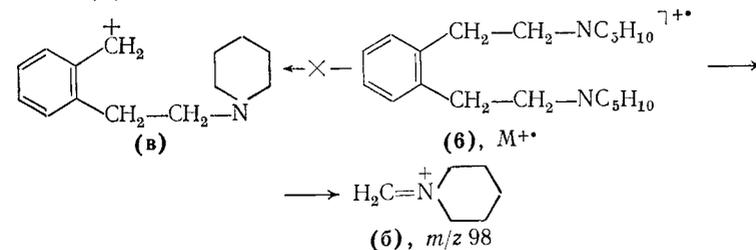


В случае четырех изомеров метилпиперидина (рис. 3, а—г) особенно резко выделяется масс-спектр 2-метилпиперидина. Основным в нем является пик иона  $[M-CH_3]^+$ , имеющего аммониевую структуру, а пик  $M^{+\bullet}$  малоинтенсивен. С удалением метильной группы от азота вероятность ее отрыва сильно уменьшается. Вместе с тем возрастают интенсивности пиков  $M^{+\bullet}$  и фрагментов, обусловленных расщеплением цикла [51].

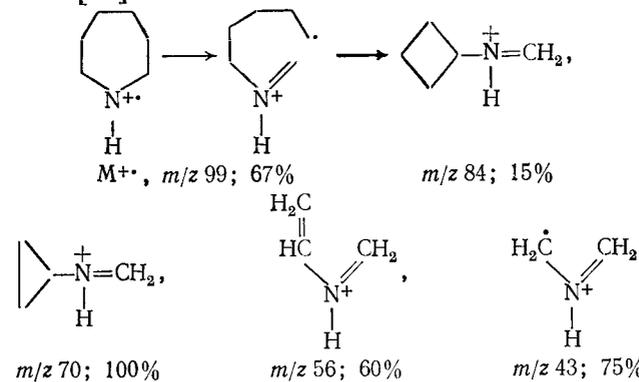
Следует отметить, что как отщепление заместителя из положения 2, так и расщепление N-алкильной группы по связям  $C_\alpha-C_\beta$  в соответственно замещенных пиперидина будет столь же характерным, как и в случае пирролидинов. Важно, однако, подчеркнуть, что из-за общности основных путей распада и идентичности элементного состава алкилпиперидины и

алкилпирролидины не всегда можно различить масс-спектрометрическим методом.

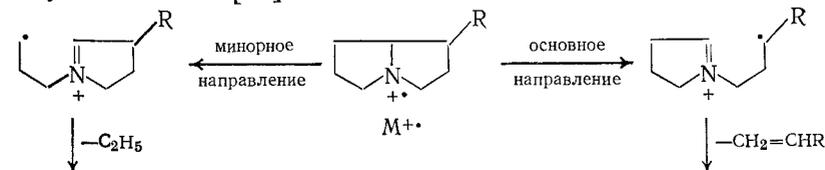
Склонность к образованию аммониевых ионов настолько высока, что при разрыве C—C-связи, соединяющей бензольное и пиперидиновое кольца в  $\beta,\beta'$ -бис(N-пиперидил)-*o*-диэтилбензоле (6), заряд локализуется практически только на пиперидиновом фрагменте (6). Альтернативное образование бензильного катиона (в) в данном случае не характерно [56]:

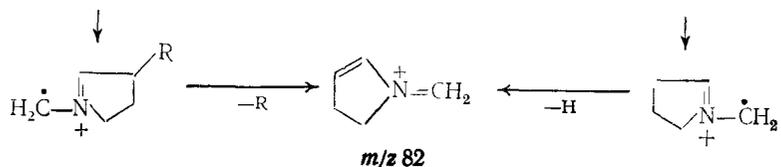


**Гексаметиленимины.** По характеру распада эти соединения близки пиперидинам и пирролидинам. Так, основным в масс-спектре N-этилгексаметиленимина является пик иона  $[M-CH_3]^+$ , обусловленный разрывом C—C-связи в заместителе, а остальные пики малоинтенсивны. В самом гексаметиленимине распад начинается, очевидно, с первоначального разрыва связи C-2—C-3 и заканчивается выбросом различных углеводородных радикалов и молекул, включающим водородные перегруппировки [51]:

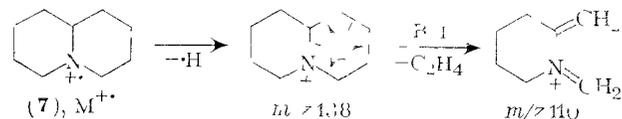


**Пирролидины.** Основные направления распада пирролидинов начинаются с разрыва C—C-связей, прилегающих к месту сочленения [51]:

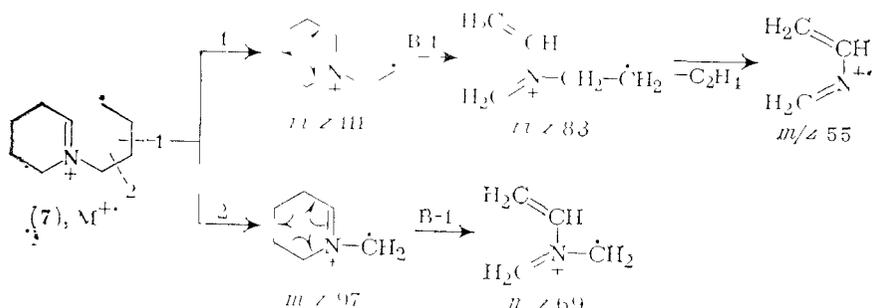




**Хинолизидины.** Максимальный пик в масс-спектре хинолизидина (7) соответствует иону  $[M-H]^+$ , а пик  $M^{+\cdot}$  почти в два раза менее интенсивен. При образовании первого иона атом водорода преимущественно уходит из ангулярного положения, причем ретродиеновый распад в возникающем ионе приводит к стабильному фрагменту с  $m/z$  110 [57]:

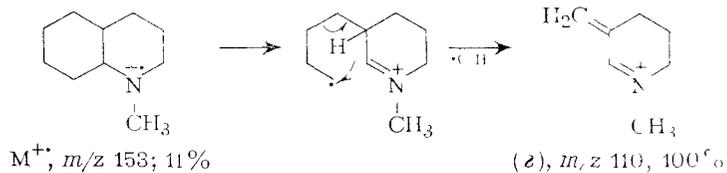


Фрагментация  $M^{+\cdot}$  хинолизидина может начинаться и с разрыва C—C-связи в месте сочленения, после чего могут рваться и другие связи:



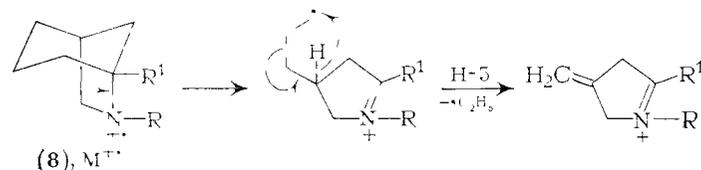
Большинство из этих ионов, а также их аналогов, отличающихся на одну масс. ед., следует считать характерными для хинолизидиновой системы, поскольку они присутствуют в масс-спектрах всех производных хинолизидина [57].

**Декагидрохинолины.** Пики  $M^{+\cdot}$  в масс-спектрах производных декагидрохинолина имеют заметную интенсивность. Основной распад их скелета связан с расщеплением карбоциклического кольца в результате процесса типа H-5 [58]. Для N-метилдекагидрохинолина распад приводит к иону  $[M-43]^+$  ( $\epsilon$ ,  $m/z$  110):

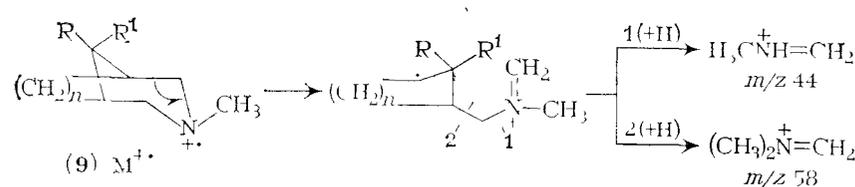


Данная реакция является очень выгодной и может заметно подавляться лишь при наличии в молекуле пергидрохинолина легко отщепляющихся заместителей. Если заместители находятся в гетероциклическом кольце, то их выброс и расщепление регулируются теми же правилами, что и для пирролидинов и пиперидинов.

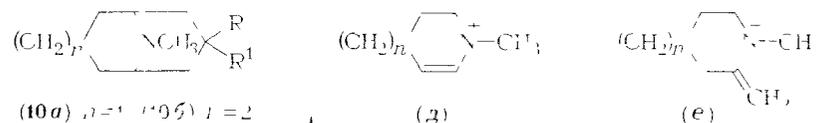
**Азабициклоалканы.** Как и для декагидрохинолинов, в случае 6-азабицикло[3.2.1]октанов (8) основной реакцией распада является расщепление углеводородного цикла по механизму типа H-5, приводящее к максимальным пикам в масс-спектрах [59]. Поэтому по виду масс-спектров соединения типа (8) трудно отличить от декагидрохинолинов:



По характеру фрагментации азабициклоалканы типа (9) резко отличаются от предыдущих. Образование основных фрагментов в данном случае может быть представлено следующей схемой [60]:



Оба указанных иона в значительной мере образуются при распаде 9-азабицикло[3.3.1]нонанов (10a) и 8-азабицикло[3.2.1]октанов (10б) [60]. Однако в данных случаях характеристическими следует считать ионы (д) и (е), образование которых для рассматриваемых соединений легко объяснимо:



Основные направления распада 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов (11) [61] подобны наблюдающимся для азабициклоалканов (9). В частности, в спектрах всех соединений (11), содержащих хотя бы одну N—CH<sub>3</sub>-группу, присутствуют максимальные пики ионов  $(CH_3)_2N^+=CH_2$  ( $m/z$  58). Для соединения с мо-

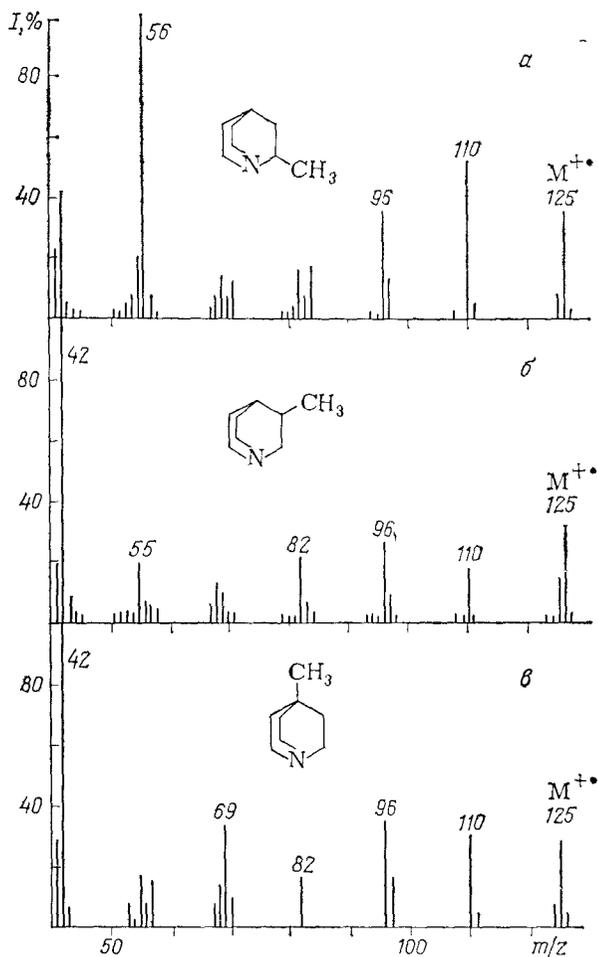
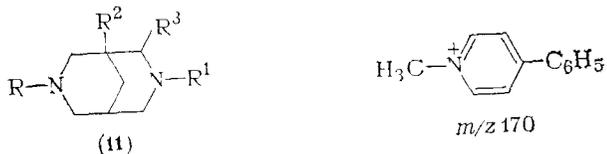


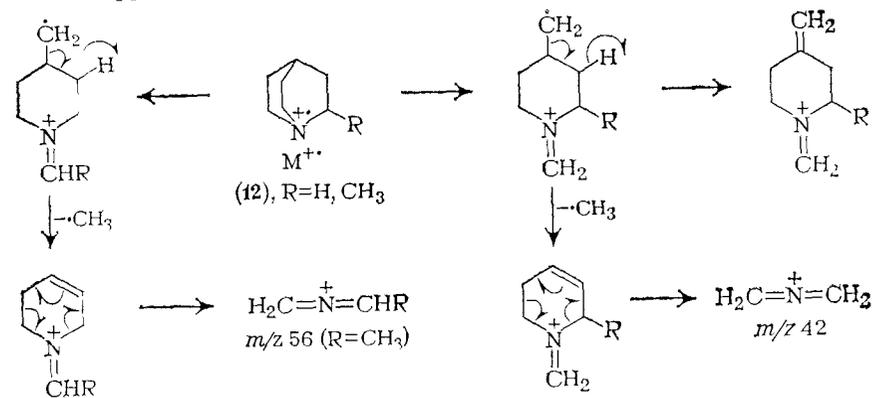
Рис. 4. Масс-спектры (70 эВ) 2-метилхинуклидина (а), 3-метилхинуклидина (б), 4-метилхинуклидина (в).

стиком фенильным заместителем и N-CH<sub>3</sub>-группой характерны очень интенсивные пики иона с  $m/z$  170:

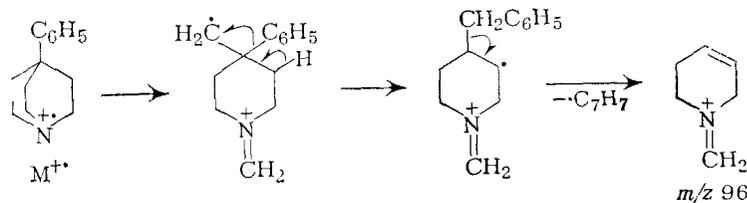


**Хинуклидины.** Пики  $M^{+\bullet}$  у алкилхинуклидинов довольно интенсивны и сильно возрастают в случае фенилпроизводных. Наиболее выгодный первичный процесс расщепления хинуклидинового скелета заключается в разрыве  $\alpha$ -C—C-связи относи-

тельно азота. Такой изомеризованный  $M^{+\bullet}$ , имеющий аммониевую структуру, очевидно, является родоначальником всех основных осколочных ионов [62]. В масс-спектрах незамещенного хинуклидина (12, R=H), а также 3- и 4-метил (или фенил) хинуклидинов максимальными или одними из наиболее интенсивных являются пики с  $m/z$  42 (рис. 4, б, в). В случае 2-метилхинуклидина (12, R=CH<sub>3</sub>) этот пик малоинтенсивен, а максимален пик с  $m/z$  56 (рис. 4, а). Такое различие между спектрами изомерных хинуклидинов хорошо согласуется с предложенной схемой фрагментации:



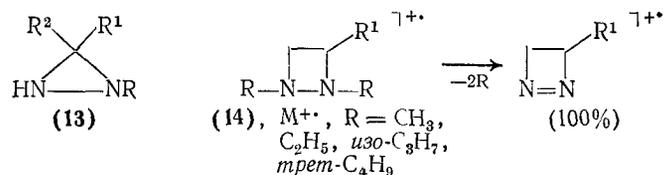
Следует обратить внимание на резкое различие в масс-спектрах изомерных фенилхинуклидинов [62]. В случае 3-фенилпроизводного очень интенсивен пик с  $m/z$  104, очевидно соответствующий ион-радикалу стирола. Этот пик, являющийся характеристичным для фенилциклоалканов, практически отсутствует в спектре 4-фенилхинуклидина, который, в свою очередь, содержит основной пик иона  $[M-C_7H_7]^+$  ( $m/z$  96). Образование такого иона из соединения, не содержащего бензильного заместителя, требует сложной скелетной перегруппировки, которая, возможно, включает 1,2-сдвиг фенильной группы:



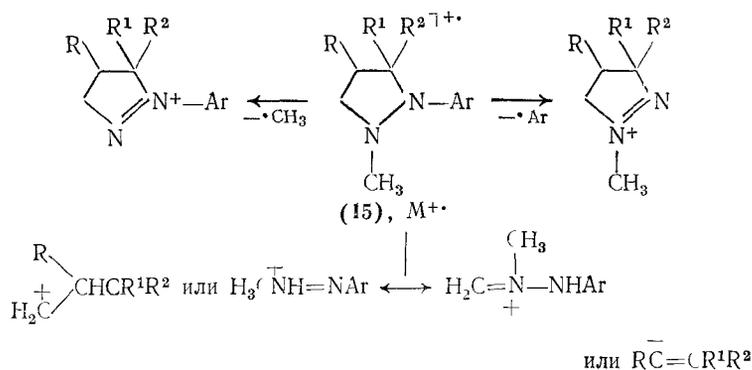
**1,2-Диазациклоалканы.** Пики  $M^{+\bullet}$  в масс-спектрах алкилзамещенных диазиридинов (13) составляют доли или несколько процентов от максимального. Лишь наличие карбоциклического или арильного заместителя несколько стабилизирует  $M^{+\bullet}$  [63]. По аналогии с азиридинами можно предполагать, что распад

диазиридинов происходит в раскрытой форме  $M^{+\cdot}$ . Наличие сравнительно малоинтенсивных пиков ионов  $[M-C_3H_7]^+$  и  $[M-C_2H_5]^+$  в масс-спектрах 3-метил-3-изопропил-диазиридина (13;  $R=H$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=изо-C_3H_7$ ) и 3,3-диэтилдиазиридина (13;  $R=H$ ,  $R=R^2=C_2H_5$ ) может быть доказательством того, что заместители целиком практически не отщепляются. В то же время они способны расщепляться с выбросом алкильного радикала.

Стабильность  $M^{+\cdot}$  1,2-дiazетидинов может варьироваться в больших пределах в зависимости от природы и расположения заместителей [64]. Наиболее характерный распад 1,2-диалкил-1,2-дiazетидинов (14) связан с последовательным выбросом обоих заместителей от азота в виде радикалов, что приводит к самым интенсивным пикам в спектрах:

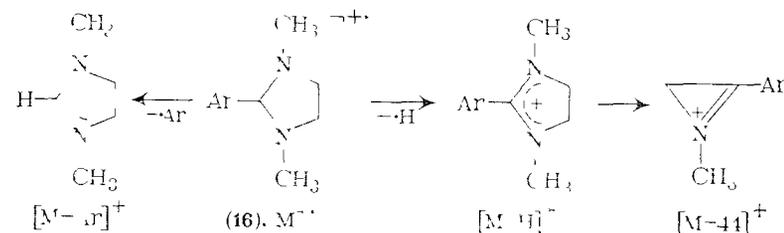


1-Арил-2-метилпиразолидинам (15) свойственны довольно стабильные  $M^{+\cdot}$ ; пики которых часто бывают максимальными в спектрах [65]. Ниже приведены пути распада, которые можно считать характеристичными для данного типа соединений:

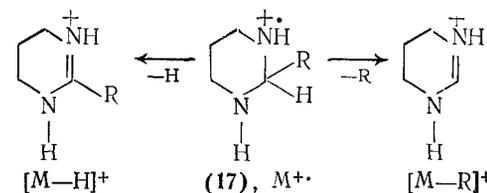


**Имидазолидины.** Пики  $M^{+\cdot}$  в масс-спектрах 2-арил-N,N'-диметил-1,3-имидазолидинов (16) по интенсивности составляют 10—20% от максимального. Основной распад  $M^{+\cdot}$  связан с выбросом H-атома и арильного заместителя, причем последний процесс приводит к наиболее стабильным ионам. Среди других существенных направлений распада нужно отметить образование иона  $[M-44]^+$ , а также ионов  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91) и

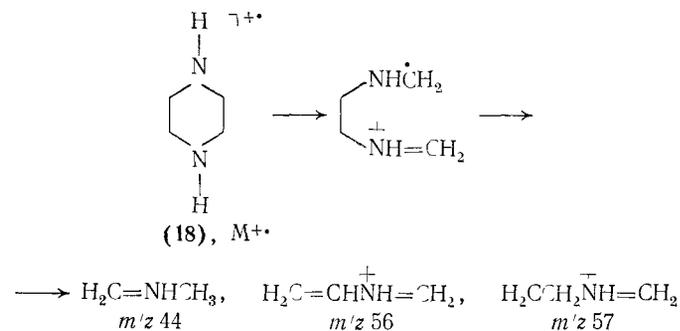
$CH_2=N^+=CH_2$  ( $m/z$  42) [66]:



**Гексагидропиримидины.** Для 2-алкилгексагидропиримидинов (17) крайне выгоден выброс алкильного заместителя из  $M^{+\cdot}$ . Этот процесс существенно затрудняет элиминирование атома водорода, хотя пик иона  $[M-H]^+$  всегда интенсивнее пика  $M^{+\cdot}$  [51]:

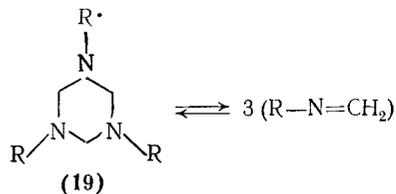


**Пиперазины.** Фрагментация пиперазина (18) и его производных может быть объяснена на основе тех же принципов, которые отмечались для пирролидинов и пиперидинов. Простейшие первичные акты распада связаны с выбросом H-атома или алкильной группы, если таковая присутствует у соседнего с азотом C-атома. За расщеплением связи C—C, которое сопровождается изомеризацией  $M^{+\cdot}$  в аммониевую форму, может следовать разрыв связей C—C или C—N, иногда сопряженный с миграцией или элиминированием атома водорода [51]:



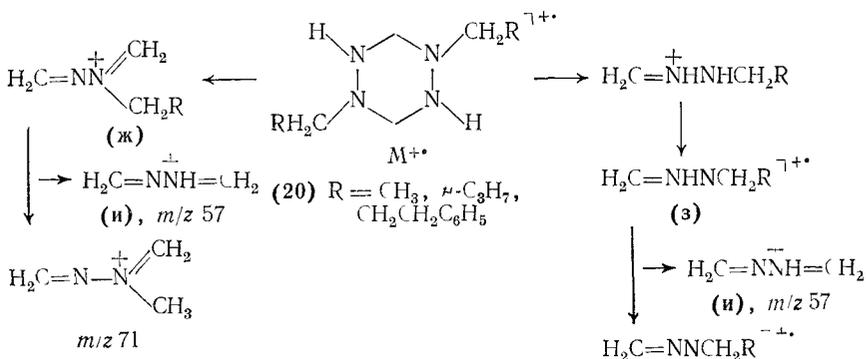
**Гексагидро-сим-триазины (19)** термически довольно нестабильны и при пониженном давлении в системе напуска масс-

спектрометра существенно деполимеризуются, что усложняет картину масс-спектра [51]:



Молекулярные ионы неразложившихся (19) способны легко терять атом водорода, причем по интенсивности пик иона  $[M-H]^+$  выше пика  $M^+$ . Из  $M^+$  всех N-алкилпроизводных (алкил  $\geq C_2H_5$ ) алкильная группа теряется целиком в виде олефина.

**Гексагидро-1,2,4,5-тетразины.** Масс-спектры 1,4-диалкилгексагидро-1,2,4,5-тетразинов (20) содержат характеристичный набор пиков [67]. Интенсивность пиков  $M^+$  резко уменьшается при увеличении длины алкильного заместителя. Образование наиболее важных ионов может быть представлено следующей схемой:



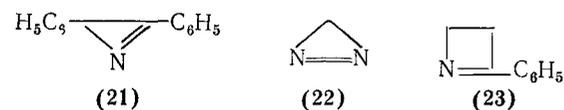
Интенсивности пиков ионов (з) и ионов, образующихся из последних, сильно возрастают при увеличении температуры системы напуска, что свидетельствует о частичном термическом разложении неизошированных молекул. Масс-спектры соединений (20) в области между пиками ионов  $M^+$  и (ж) не содержат других пиков. Обычно для низших членов ряда максимальной интенсивностью обладает пик иона (ж), а для высших — иона (и).

### 3.1.2. Ненасыщенные азотсодержащие гетероциклические соединения

**Азирины.** Масс-спектр 2,3-дифенил-2Н-азирина (21) характеризуется интенсивным пиком  $M^+$ , основное направление распада которого обусловлено выбросом  $H_2CN$ , что в резуль-

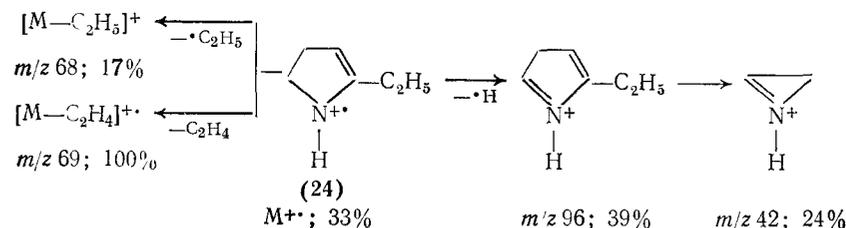
тате скелетной перегруппировки приводит к флуоренил-катиону с  $m/z$  165 [67].

**Диазирины.** Максимальный пик в спектре диазирина (22) соответствует иону  $[M-N_2]^+$ . Заметную интенсивность имеют также пики  $M^+$  и иона  $[M-H]^+$  [68]:



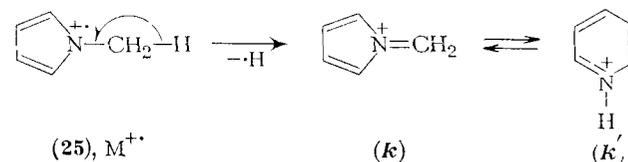
**Азетины.** Масс-спектр 2-фенилазетина-1 (23) содержит более интенсивные пики  $M^+$  и ионов  $[M-C_2H_4]^+$  (100%),  $[M-CH_2CN]^+$  и  $[M-C_2H_4-CN]^+$  [53].

**Пирролины.** Фрагментация 2-алкил- $\Delta^1$ -пирролинов происходит как за счет выброса заместителей, так и за счет расщепления кольца [69]. Наиболее характерные направления распада этих соединений можно показать на примере 2-этил- $\Delta^1$ -пирролина (24):



**Пирролы.** Масс-спектр самого пиррола [51] содержит максимальный пик  $M^+$  и лишь четыре значительных пика с интенсивностью выше 50%, соответствующих ионам  $[C_2H_3N]^+$  ( $m/z$  41),  $[C_3H_4]^+$  и  $[C_2H_2N]^+$  ( $m/z$  40),  $[C_3H_3]^+$  ( $m/z$  39) и  $CH \equiv \bar{N}H$  ( $m/z$  28).

Пики тех же ионов или их гомологов наблюдаются и в масс-спектре N-метилпиррола (25), основной распад которого связан с элиминированием H-атома из N- $CH_3$ -группы. Ион  $[M-H]^+$  может иметь структуру иона азафульвена (к) или протонированного пиридиния (к')

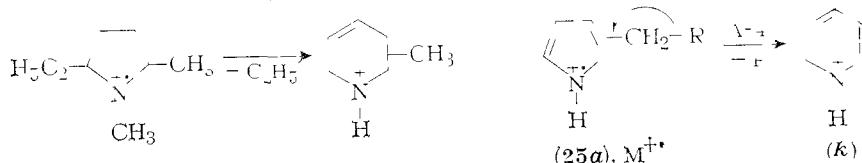


Один из характерных процессов распада высших N-алкилпирролов состоит в разрыве  $C_\alpha-C_\beta$ -связи в заместителе и образовании иона (к). Однако более выгоден разрыв этой же связи, сопряженный с миграцией H-атома к заряженному фрагменту (ион  $к+H$ ):

Таблица 3.1. Данные масс-спектров (70 эВ) замещенных пирролов

Заместитель	Интенсивность (в %) пиков ионов					
	M <sup>+</sup>	[M-H] <sup>+</sup>	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>	[R] <sup>+</sup>	[M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
1-CH <sub>3</sub>	100	66	—	—	—	—
2-CH <sub>3</sub>	76	100	—	—	—	—
3-CH <sub>3</sub>	72	100	—	—	—	—
1-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	2	60	100	10	—
2-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53	4	100	24	—	—
3-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58	9	100	23	—	—
1-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	6	—	—	100	1
2-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	92	—	—	8	100
3-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	67	—	—	5	91

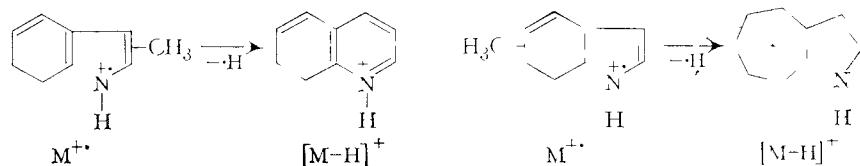
При переходе к С-алкилпирролам ситуация несколько изменяется. Некоторые 1,2-диметил-5-алкилпирролы способны терять заместитель из положения 5. Не исключено, что движущей силой этого процесса является возможность стабилизации иона за счет расширения цикла:



Максимальную интенсивность в спектрах 2- и 3-алкилпирролов (25а) имеют пики ионов (κ'), в результате чего эти изомеры масс-спектрометрическим методом не различаются. Данные спектров некоторых 1-, 2- и 3-алкилпирролов приведены в табл. 3.1.

**Индолы.** Производные индола при ЭУ ведут себя аналогично замещенным бензолам. Масс-спектр самого индола в качестве максимального содержит пик M<sup>+</sup>; малохарактерный распад которого включает последовательное элиминирование HCN и H, а также HCN, H и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [51].

Типичный распад С-алкилиндолов состоит в разрыве заместителя по механизму А-4. Поэтому в спектрах почти всех моно- и полиметиллиндолов максимальными являются пики ионов [M-H]<sup>+</sup> [70]:



Если в спектрах монометиллиндолов отсутствуют пики ионов [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, то для полиметиллиндолов они становятся заметными, хотя никогда не бывают максимальными. Было отме-

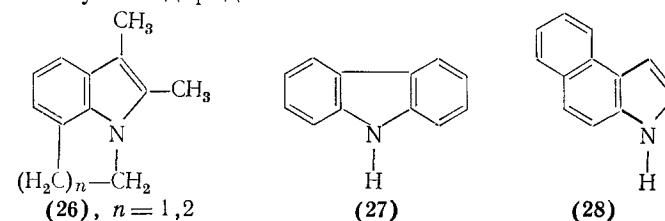
чено [70], что интенсивность этих пиков линейно возрастает с увеличением числа метильных заместителей в индоле.

Индолы с более длинными алкильными группами распадаются в результате разрыва С<sub>α</sub>-С<sub>β</sub>-связи в заместителе (разрыв типа Б для N-алкилпроизводных и типа А-4 для С-алкилпроизводных). Пики соответствующих ионов обычно максимальны в спектрах. Например, в спектрах 3-н-, втор- и трет-бутил-индолов максимальные пики отвечают ионам [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> соответственно. Если в молекуле имеется вторая длинная алкильная группа, то она далее выбрасывается либо целиком в виде олефина, либо частично путем разрыва С<sub>α</sub>-С<sub>β</sub>-связи с миграцией Н-атома к заряженному осколку.

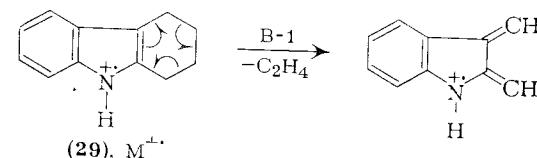
Масс-спектры изомерных 1-, 2- и 3-фенилиндолов практически идентичны и наряду с максимальными пиками M<sup>+</sup> содержат довольно интенсивные пики ионов [M-H]<sup>+</sup>, [M-HCN]<sup>+</sup> и [M-CH<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>. По характеру распада 1-бензиллиндолы аналогичны 1-бензилпирролам; их масс-спектры содержат максимальный пик иона [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (m/z 91).

Появление дополнительного насыщенного цикла в 1,7-ди- и три-метиллиндолох (26) не только стабилизирует M<sup>+</sup>, но и увеличивает вероятность его дегидрирования путем последовательной потери нескольких атомов водорода. Во всем остальном распад таких соединений подобен распаду простых индолов [71].

**Карбазолы и бенз[с]индолы.** Карбазол (27) и бенз[с]индол [28] имеют довольно сходные масс-спектры, содержащие максимальные пики M<sup>+</sup> и довольно интенсивные пики ионов [M-HCN]<sup>+</sup> и [M-H<sub>2</sub>CN]<sup>+</sup>. Фрагментация алкильных производных этих соединений аналогична распаду индолов и ароматических углеводородов:

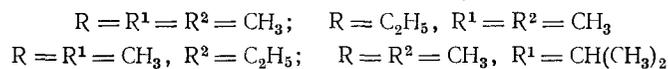
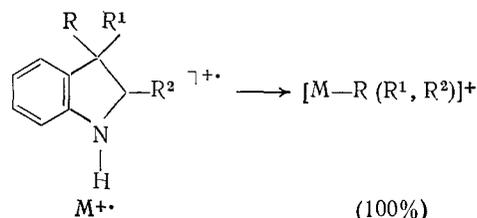


**Тетрагидрокарбазолы.** Тетрагидрокарбазол (29) и его замещенные при ЭУ претерпевают ретродиеновый распад. Пики возникающих ионов наряду с пиками M<sup>+</sup> наиболее интенсивны в спектрах 1-, 4- и 6-метилпроизводных [72]:

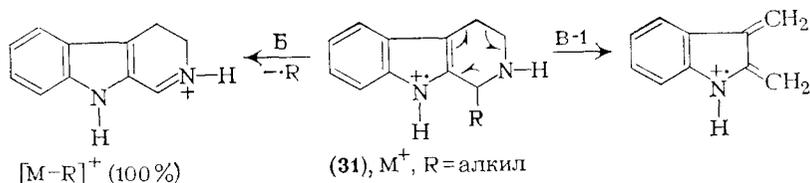
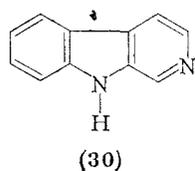


В случае 1- и 7-фенил-, а также 1-бензилтетрагидрокарболов пики аналогичных ионов менее интенсивны. Им всегда сопутствуют близкие по интенсивности пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$ .

**2,3-Дигидроиндолы.** Распад 2,3-диалкилпроизводных 2,3-дигидроиндола начинается с интенсивного выброса наиболее тяжелой алкильной группы из положений 2 или 3 с образованием аммониевых или бензильных ионов, которые способны далее легко терять метильный радикал из соседнего положения, что, очевидно, приводит к ион-радикалу индола [73].

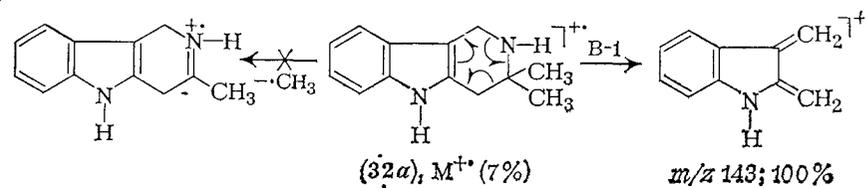


**Бета-карболины.** Ароматический характер  $\beta$ -карболина (30) определяет высокую стабильность его  $M^{+\bullet}$ , который лишь в незначительной степени последовательно теряет две молекулы HCN [51]. В случае 1-алкил-1,2,3,4-тетрагидро- $\beta$ -карболинов (31) пик  $M^{+\bullet}$  сравнительно малоинтенсивен, а основной пик отвечает выбросу заместителя из положения 1 с образованием аммониевого иона. Ретродиеновый распад в гидрированном кольце протекает лишь незначительно, причем за ним следует выброс атома водорода, а также  $C_2H_2$  и HCN [51]:

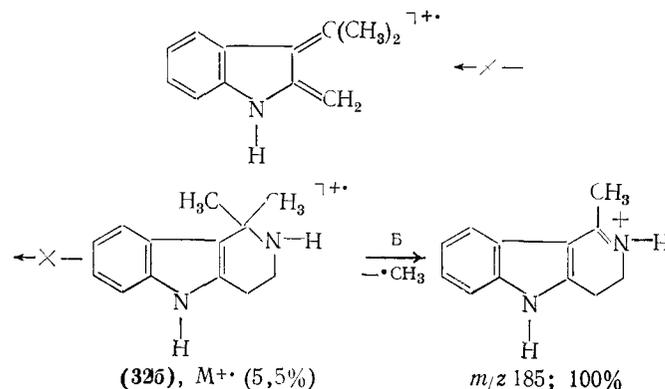


**1,2,3,4-Тетрагидро- $\gamma$ -карболины.** Фрагментация алкилзамещенных 1,2,3,4-тетрагидро- $\gamma$ -карболинов сильно зависит от расположения заместителей в гидрированном кольце [74]. У соединения (32а) радикал  $CH_3$  практически не выбрасывается из

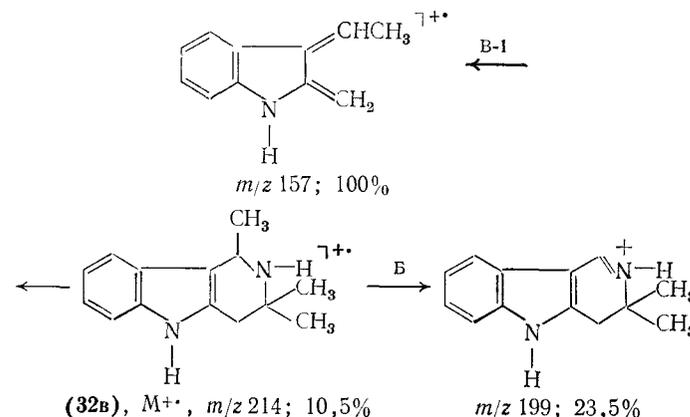
$M^{+\bullet}$ , а доминирующим является распад В-1:



В противоположность этому для 4,4-диметилпроизводного (32б) основным является отрыв радикала  $CH_3$  и полностью ингибируется ретродиеновый распад:



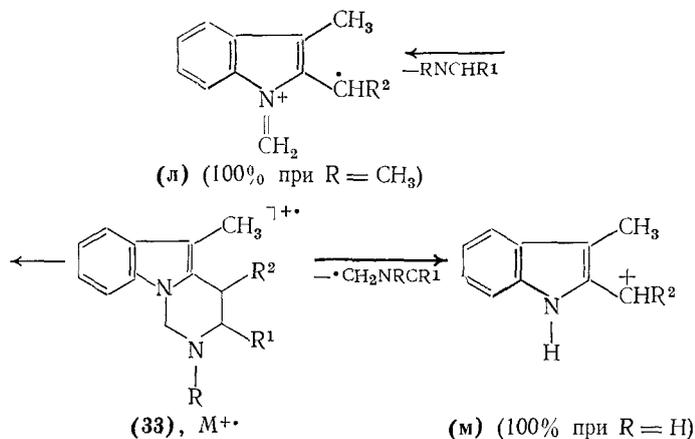
В случае 2,2,4-триметилпроизводного (32в) возможны как отрыв  $CH_3$ -группы (очевидно, из положения 4), так и реакция В-1:



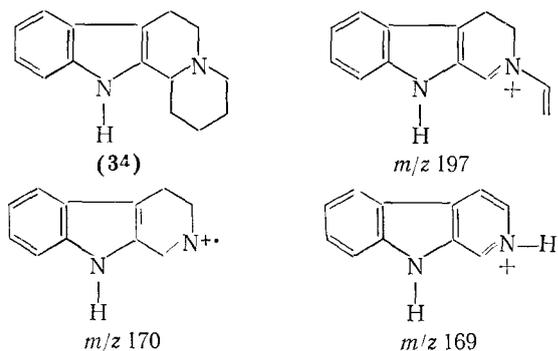
Сильное различие в легкости элиминирования  $CH_3$ -заместителя из положений 2 и 4 связано, очевидно, с тем, что при образовании иона  $[M-CH_3]^+$  из 4-метилпроизводных (32а, в) увеличивается система сопряжения двойных связей. Такая возмож-

ность отсутствует в случае 2-метилтетрагидро- $\gamma$ -карболинов, что и предопределяет успех конкурирующей ретродиеновой реакции

**2,3,4,5-Тетрагидропиримидо[3,4-*a*]индолы (33)** Эти соединения характеризуются довольно устойчивыми  $M^{+\cdot}$ , основной распад которых приводит к ионам (л) и (м) [75]. Легкость протекания двух этих процессов зависит от наличия или отсутствия алкильной группы при N-3:

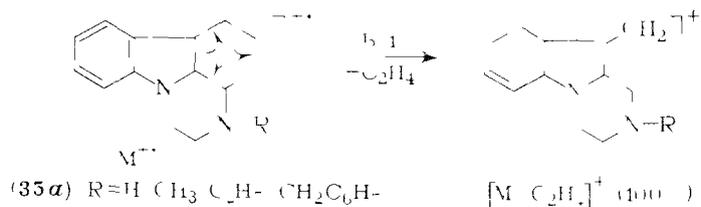


**Индоло[2,3-*a*]хинолизидин (34)** [76] содержит в масс-спектре основной пик иона  $[M-H]^+$ , который образуется при выбросе атома водорода из положений 12в, 7,4 и 6. Значительную интенсивность (20—30%) в спектре имеют пики ионов с  $m/z$  197, 170 и 169, возникающих в результате расщепления полностью насыщенного кольца:

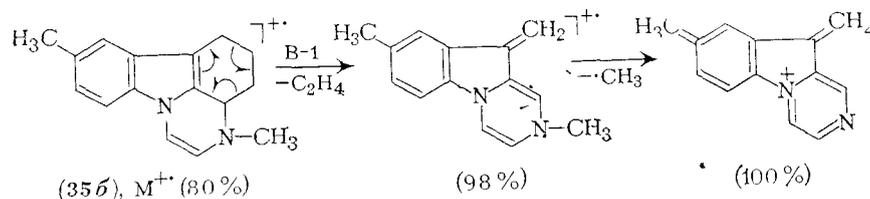


**Пиразино- и пиперазиноиндолы.** Основное направление фрагментации пиразиноиндолов (35, а, б) связано с ретродиеновой реакцией в карбоциклическом кольце и приводит к максимальным пикам ионов  $[M-C_2H_4]^+$  [77]. Последующий распад этих ионов в значительной степени обусловлен элиминирова-

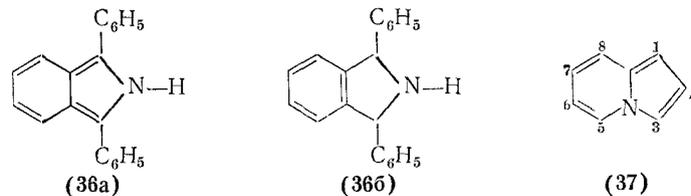
нием Н-атома либо заместителя при азоте, если таковой имеется.



Возможность ароматизации пиразинового цикла в случае соединения (35б) стимулирует легкий выброс радикала  $CH_3$  из иона  $[M-C_2H_4]^+$ :

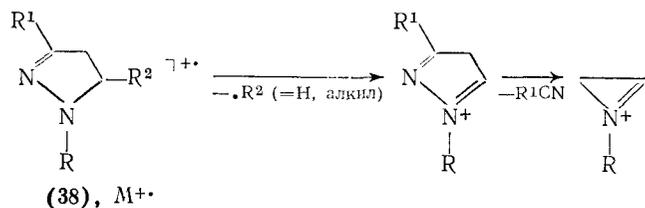


**Изоиндолы [78].** Масс-спектр 1,3-дифенилизониндола (36а) при максимальном пике  $M^{+\cdot}$  содержит лишь два заметных пика с  $m/z$  190  $[M-C_6H_5]^+$  ( $\approx 10\%$ ) и 165 (флуоренилкатнион;  $\approx 26\%$ ). Молекулярный ион 1,3-дифенилизониндолина (36б) менее устойчив (26%) и распадается путем выброса Н-атома или  $C_6H_5$  (пики этих ионов составляют 47 и 100% соответственно). Ион  $[M-C_6H_5]^+$  способен далее терять  $HCNH$  и  $C_6H_6$ .



**Индолизины.** Сам индолизин (37) характеризуется исключительно стабильным  $M^{+\cdot}$ , который с трудом теряет  $HCN$ ,  $H_2CN$  и  $HCN+C_2H_2$  (соответствующие три пика имеют интенсивности 38, 28 и 36%). Простейшие моно- и диметилиндолизины [79] очень легко теряют атом водорода преимущественно из  $CH_3$ -группы (пики ионов  $M^{+\cdot}$  и  $[M-H]^+$  обычно максимальны и почти равновелики). Для диметилпроизводных, особенно содержащих оба заместителя в пятичленном цикле, характерны значительные пики ионов  $[M-CH_3]^+$  (40—80%). Очень устойчивый  $M^{+\cdot}$  2-фенилтиндозина способен терять подряд два атома водорода, причем после выброса каждого из этих атомов элиминировается  $HCN$  [80].

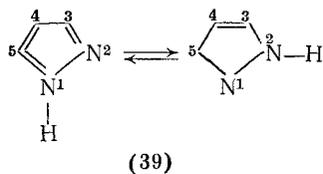
**Пиразолины.** Алкилзамещенные 2-пиразолины (38) при ЭУ претерпевают две последовательные реакции фрагментации [81]:



Вследствие этого масс-спектры изомерных 3- и 5-алкилпиразолинов коренным образом различаются. По той же причине резко различаются и спектры 3- и 5-фенилпиразолинов.

Диарилпиразолины слабо подвержены распаду при ЭУ [82]. Среди значительных, кроме максимального пика  $M^+$ , в масс-спектре 1,3-дифенилпиразолина можно отметить пики с  $m/z$  77  $[C_6H_5]^+$ , 91  $[C_7H_7]^+$ , 103  $[C_6H_5CN]^+$ , 104  $[C_6H_5C\equiv NH]^+$ , 117  $[C_8H_7N]^+$  и  $[C_9H_9]^+$ , 3:2). Ионы с  $m/z$  103 и 104 не содержат атомов  $N_2$  и  $C_3$  с заместителем и, значит, образуются при разрыве связей  $N-N$  и  $C-3-C-4$ .

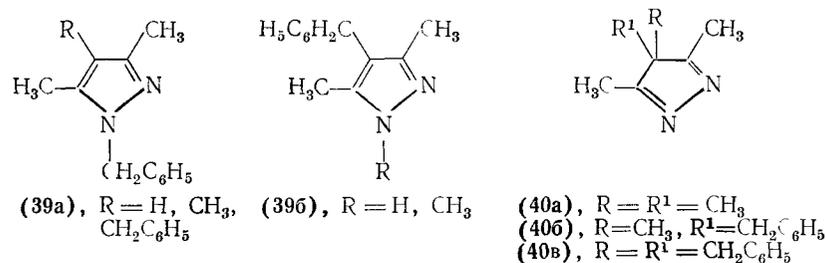
**Пиразолы.** Незамещенный пиразол (39) обладает очень стабильным молекулярным ионом, распад которого незначителен [27]. Два первичных акта фрагментации пиразола связаны с параллельным элиминированием  $H$  и  $HCN$ . Оба эти процесса протекают за счет эквивалентных положений 3 и 5. Далее ион  $[M-H]^+$  теряет молекулу  $N_2$  и  $H$ -атом, а также  $HCN$  и два  $H$ -атома. Ион  $[M-HCN]^+$  может в различной последовательности терять атом и молекулу водорода:



Для монозамещенных пиразолов возможно существование только трех изомеров положения. Масс-спектры 1- и 3(5)-метилпиразолов различаются лишь количественно. В обоих масс-спектрах вторым по интенсивности после пика  $M^+$  является пик иона  $[M-H]^+$ , который возникает за счет  $CH_3$ -группы. Дальнейший распад ионов  $[M-H]^+$  в обоих случаях включает параллельное элиминирование  $N_2$ ,  $CH_2CN$  и  $HCN$ .

Для диметилпиразолов устойчивость  $M^+$  уменьшается в ряду  $1,5 > 1,3 > 3,5 > 1,4$  производных. Для дифенилпиразолов стабильность молекулярных ионов изменяется несколько иначе, а именно  $1,4 > 1,3 > 3,5 > 1,5$ . Монофенилпроизводные более устойчивы к ЭУ, если заместитель находится у  $C$ -атома.

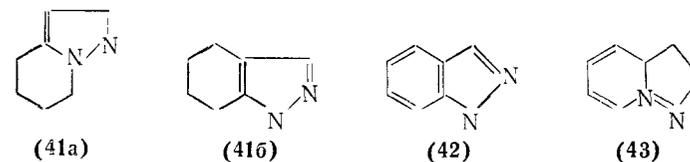
Характер масс-спектров метилбензилпиразолов сильно зависит от положения бензильной группы. При наличии бензильной группы в положении 2 (соединения 39а) максимальным в спектре является ион  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91). Если бензильная группа находится в положении 4 (соединения 39б), то максимальным в спектре становится пик иона  $[M-C_6H_5]^+$ . Различие в относительных интенсивностях пиков ионов  $[C_7H_7]^+$  и  $[M-C_6H_5]^+$  настолько велико, что его можно с уверенностью использовать для дифференциации изомеров:



Изопиразолы имеют менее устойчивую электронную систему. Первый акт распада 3,4,4,5-тетраметилизопиразола (40а) связан с заметным выбросом радикала  $CH_3$ . Дальнейший распад образующегося иона включает выброс  $N_2$  и углеводородных частиц, что приводит к основному иону  $[C_3H_6]^+$  с  $m/z$  42. Спектры бензилопиразолов (40б, в) содержат максимальные пики ионов  $[C_7H_7]^+$  и значительные пики ионов  $[M-H]^+$ ,  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-C_6H_5]^+$ .

Основной распад 1,5-тетраметилпиразола (41а) связан с последовательным выбросом четырех атомов водорода (максимальный пик в этой серии отвечает иону  $[M-3H]^+$ ). Из гидрированного кольца  $M^+$  соединения (41а) в незначительной степени могут теряться частицы  $C_2H_4$  или  $C_2H_3$ . В отличие от  $M^+$  пиразола (41а) молекулярный ион 3,4(4,5)-тетраметилпиразола (41б) очень слабо дегидрируется, зато основной процесс, ведущий к максимальному пику в спектре, связан с выбросом  $C_2H_4$ , очевидно, в результате ретродиеновой реакции [27].

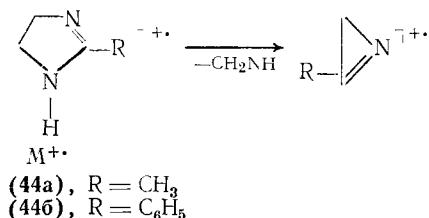
В спектре индазола (42) содержится максимальный пик  $M^+$ , а также заметные пики ионов  $[M-HCN]^+$  (25%),  $[M-2HCN]^+$  (11%) и  $[M-HCN-H_2CN]^+$  (11%) [43]. Пиразол[1,5-а]пиридин (43), являющийся изомером индазола, проявляет более интенсивный и характеристический распад при ЭУ [27]:



Хотя максимальный пик в спектре (43) также соответствует  $M^{+\cdot}$ ; практически равновелик ему пик с  $m/z$  78 [ $C_5H_4N$ ] $^+$ , обусловленный выбросом  $C_2H_2N$ . Молекулярный ион соединения (43) в заметной степени может последовательно выбрасывать две молекулы HCN и молекулу  $C_2H_2$ .

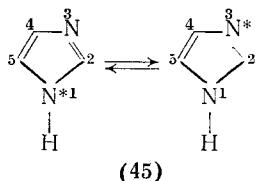
Введение  $CH_3$ -группы в пятичленное кольцо пиразолопиридина приводит к появлению интенсивного пика иона  $[M-H]^+$ , возникающего за счет  $CH_3$ -группы. Ион  $[M-CH_3]^+$  приобретает большое значение в масс-спектре 2-метилпроизводного.

**Имидазолины.** В масс-спектрах алкил- и арилзамещенных имидазолинов пики  $M^{+\cdot}$  интенсивны. Основной распад 2-метил- (44a) и 2-фенилимидазолинов (44б) связан с выбросом  $CH_2NH$  из  $M^{+\cdot}$ , что приводит к максимальным пикам в спектрах [51]:



Для соединения (44б) нужно отметить еще довольно заметный распад, ведущий к ионам  $C_6H_5C\equiv N^+$  ( $m/z$  104; 25%) и  $[C_6H_5]^+$  ( $m/z$  77; 45%).

**Имидазолы.** Имидазол (45) по характеру масс-спектра резко отличается от изомерного ему пиразола. В его спектре наблюдается максимальный пик  $M^{+\cdot}$  и вдвое менее интенсивный пик иона  $[M-HCN]^+$ . Пики ионов  $[M-H]^+$  и  $[M-H_2CN]^+$  имеют интенсивность 10—15% [27]:

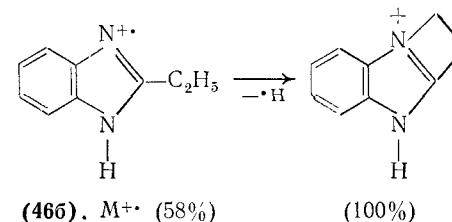
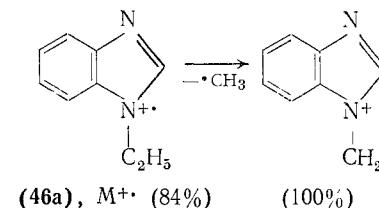


Значительный выброс HCN из  $M^{+\cdot}$  1- и 2-метилимидазолов осуществляется за счет положений 2,3 и 1,5 соответственно. Масс-спектры всех метилимидазолов содержат интенсивные пики ионов  $[M-H]^+$  и  $[M-H_2CN]^+$ .

1,4-Дифенилимидазол обладает очень устойчивым  $M^{+\cdot}$ , который распадается с выбросом частицы  $C_6H_5CN$  либо с последовательным элиминированием двух молекул HCN и атома водорода [83].

Ароматичность системы бензимидазола определяет высокую стабильность его молекулярного иона. Образование ионов  $[M-HCN]^+$  (27%),  $[M-2HCN]^+$  (15%) и  $[M-HCN-H_2CN]^+$

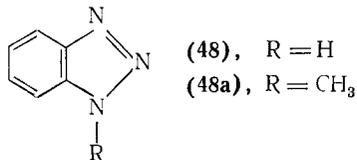
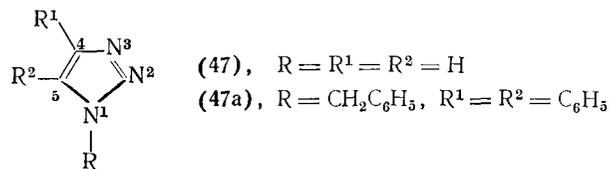
(16%) наиболее заметно в случае самого бензимидазола [27]. Аналогичные направления распада характерны для 1- и 2-метил-, а также 1,2-диметилбензимидазолов, хотя здесь существенную роль начинает играть выброс H-атома из  $M^{+\cdot}$ ; а для 1,2-диметилпроизводного — еще и элиминирование радикала  $CH_3$ . Масс-спектры изомерных 1- (46a) и 2-этилбензимидазолов (46б) различаются довольно сильно: для первого максимальный пик отвечает иону  $[M-CH_3]^+$ , а для второго — иону  $[M-H]^+$  [84]:



**1,2,3-Триазолы.** Незамещенный 1,2,3-триазол (47) имеет довольно бедный масс-спектр [85], содержащий максимальный пик  $M^{+\cdot}$  и вдвое менее интенсивный пик иона  $[M-HCN]^+$ . Минорный распад этих ионов обусловлен потерей атома N и молекулы  $N_2$  соответственно. Особенностью распада ди- и трифенил-1,2,3-триазолов является элиминирование  $N_2$  из  $M^{+\cdot}$  [86]. Однако легкость этого процесса сильно зависит от положения арильных групп. Например, в случае 1,4-дифенил- и 1,4,5-трифенил-1,2,3-триазолов ион  $[M-N_2]^+$  — один из наиболее интенсивных в масс-спектрах, а интенсивность пика  $M^{+\cdot}$  снижена до нескольких процентов. Для 1,5-дифенилпроизводного пик  $M^{+\cdot}$  более интенсивен, хотя пик иона  $[M-N_2]^+$  все же выше него. В отличие от них  $M^{+\cdot}$  4,5-дифенилзамещенного очень стабилен и с трудом не только выбрасывает  $N_2$ , но и так же трудно распадается по другим направлениям. Ион  $[M-N_2]^+$  у всех полифенилтриазолов довольно легко теряет HCN+H,  $C_6H_5$  и  $C_6H_5CN$ . Для всех фенильных производных характерно наличие интенсивного пика флуоренил-катиона ( $m/z$  165).

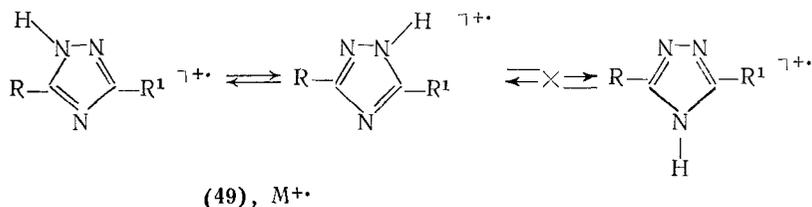
В отличие от родственных трифенилпроизводных 1-бензил-4,5-дифенильный аналог (47a) с трудом теряет  $N_2$ , а максимальные

пики в спектре соответствуют ионам  $[M-N_2-C_6H_5CH_2]^+$  и  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91):



1,2,3-Бензотриазол (48), обладая стабильным  $M^{+\cdot}$  (100%), легко теряет  $N_2$  (пик иона  $[M-N_2]^+$  составляет 86%). Последующий выброс HCN приводит к иону с  $m/z$  64 (76%) [87]. Молекулярный ион 1-метил-1,2,3-бензотриазола (48a) может терять как  $N_2$ , так и  $N_2CH_3$ , а возникающие ионы выбрасывают HCN. Первоначальный выброс  $N_2$ , и особенно  $N_2C_2H_2$ , является типичным для  $M^{+\cdot}$  1-винил-1,2,3-бензотриазола [87].

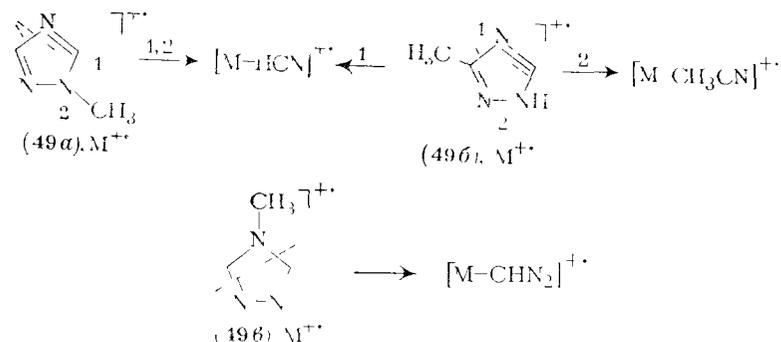
**1,2,4-Триазолы.** Масс-спектр 1H-1,2,4-триазола (49) подобен спектру 1,2,3-триазола. На основании данных масс-спектров дейтероаналогов 1,2,4-триазола, а также некоторых его производных было заключено [88], что в газовой фазе  $M^{+\cdot}$  этих соединений существуют в двух несимметричных таутомерных формах из трех возможных:



Распад производных 1,2,4-триазола протекает в основном путем элиминирования HCN или RCN по различным механизмам, причем ни в одном случае не происходит отщепления молекулы  $N_2$ .

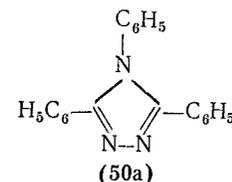
Масс-спектры изомерных 1- (49a), 3- (49б) и 4-метил-1,2,4-триазолов (49в) различаются очень резко [88]. Для (49a), кроме максимального пика  $M^{+\cdot}$ , характерны лишь пики ионов  $[M-HCN]^+$  ( $m/z$  56; 55%) и  $[M-HCN-H_2CN]^+$  ( $m/z$  28; 42%). Молекулярный ион (100%) 3-метилзамещенного (49б) распадается в основном тремя путями: путем выброса HCN ( $m/z$  56; 34%), а также  $CHN_2$  и  $CH_3CN$  в соотношении 1:1 (оба процесса ведут к иону с массой 42; 43%). Элиминирова-

ния HCN из  $M^{+\cdot}$  для (49в) не происходит, а основной процесс, ведущий к иону с  $m/z$  42 (86%), включает выброс  $CHN_2$ :

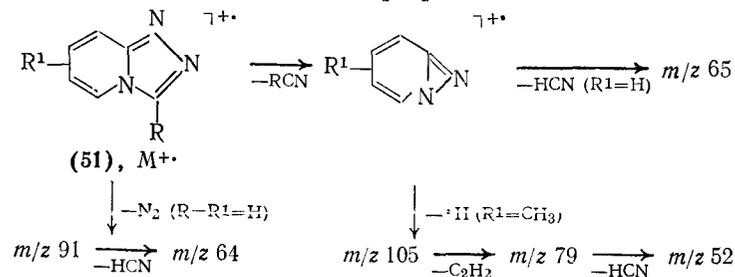


Распад циклической системы этильных аналогов соединений (49a—в) протекает подобным же образом. Однако в зависимости от положения заместителя для трех изомеров наблюдается различие в легкости элиминирования H-атома. Если в спектре 3-этил-1,2,4-триазола пик иона  $[M-H]^+$  максимальный, то в случаях 1- и 4-этилпроизводных он очень мал или отсутствует совсем. В масс-спектрах 3-алкил-1,2,4-триазолов (алкил-*n*- $C_3H_7$ , *изо*- $C_4H_9$ ) основной пик отвечает иону  $[M-(алкил-H)]^+$ , а для 3-изопропильного производного — иону  $[M-CH_3]^+$  [89].

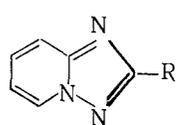
Для 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола (50a) характерно двукратное элиминирование молекул  $C_6H_5CN$ . Интенсивности ионов  $[M-C_6H_5CN]^+$  и  $[M-2C_6H_5CN]^+$  составляет 26 и 25% от интенсивности максимального пика  $M^{+\cdot}$ . В данном случае очень интенсивен (70%) пик иона  $[M-H]^+$  [90]:



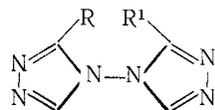
В общем виде распад под ЭУ триазоло[4,3-*a*]пиридинов (51) можно представить схемой [91]:



Фрагментация триазоло[1,5-*a*]пиридинов (52) носит несколько иной характер. Из  $M^{+\cdot}$  2-метилпроизводного (52,  $R=CH_3$ ) могут последовательно теряться две молекулы HCN либо  $CH_3CN$  и HCN. Ступенчатый выброс  $C_6H_5CN$  и HCN, а также CN и  $C_6H_5CN$  из  $M^{+\cdot}$  2-фенилпроизводного (52,  $R=C_6H_5$ ), однако, не приводит к значительным пикам в масс-спектре.

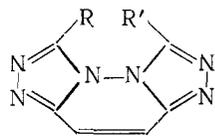


(52)



(53),

R и/или  $R^1 = C_6H_5$ ,  
 $n-C_6H_4$



(54),

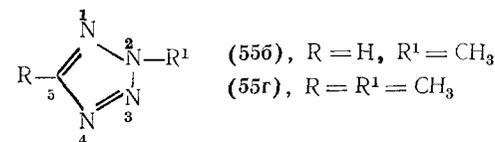
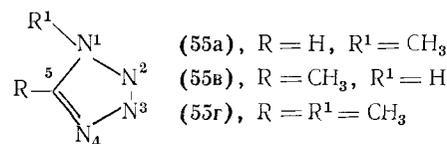
R и/или  $R^1 = C_6H_5$ ,  
 $n-C_6H_4$

В случае арильных производных 4,4-битриазолиллов (53) и бис(5-триазоло[4,3-*b*; 3',4'-*f*]пиразолинов) (54) основные пики в спектрах отвечают ионам арилнитрилов ( $[RCN]^{+\cdot}$  или  $[R^1CN]^{+\cdot}$ ) [92].

**Тетразолы.** Спектр незамещенного тетразола содержит малоинтенсивный пик  $M^{+\cdot}$ , а также пики ионов  $[M-N_2]^{+\cdot}$  (100%),  $[M-N_3]^{+\cdot}$  (60%),  $[M-HCN]^{+\cdot}$ ,  $[M-HCN-N]^{+\cdot}$  и  $[M-HN_3]^{+\cdot}$  [93].

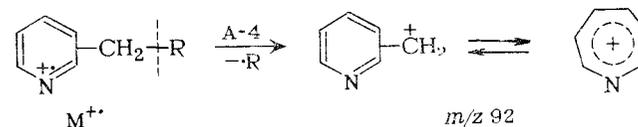
Результаты исследования моно- и диметилтетразолов позволили выявить принципиальное различие в характере распада 1- и 2-метилзамещенных. Среди 1- (55а), 2- (55б) и 5-метилтетразолов (55в) наиболее интенсивный пик  $M^{+\cdot}$  имеет 1-метилзамещенный (55а). Его основной распад, ведущий к максимальному и второму по величине пикам, связан с последовательным выбросом из  $M^{+\cdot}$  частиц  $HN_2$  и HCN. 2-Метилтетразол (55б) ведет себя под действием ЭУ совсем по-другому. Прежде всего, в его масс-спектре совсем нет пика  $M^{+\cdot}$ ; но неожиданно присутствует пик иона  $[M+H]^{+\cdot}$ . Молекулярный ион этого изомера легко теряет  $N_2$  (ион с массой 56), а затем  $H_2CN$  (ион с  $m/z$  28). Для 5-метилтетразола (55в) пик иона  $[M-N_2]^{+\cdot}$  ( $m/z$  56) является максимальным, а пик иона  $[M-HN_2]^{+\cdot}$  ( $m/z$  55) составляет 20%. Распад иона  $[M-N_2]^{+\cdot}$  обусловлен выбросом  $HN_2$  (ион с  $m/z$  27) и  $C_2H_3$  (ион с  $m/z$  29) [93]. Распад 1,5-диметилтетразола (55г) в принципе аналогичен фрагментации 1-метилпроизводного (55а): здесь также легко образуется ион  $[M-HN_2]^{+\cdot}$  ( $m/z$  69, 100%), из которого теряется HCN (пик с  $m/z$  42). В спектре, кроме того, значительную интенсивность имеет пик иона  $[M-N_3]^{+\cdot}$  ( $m/z$  56). Подобно 2-метилтетразолу его 2,5-диметильный аналог (55д) содержит в масс-спектре вместо пика  $M^{+\cdot}$  пик иона  $[M+H]^{+\cdot}$ , а также

пики ионов  $[M-N_2]^{+\cdot}$  ( $m/z$  70) и  $[M-N_2-H_2CN]^{+\cdot}$  ( $m/z$  42):

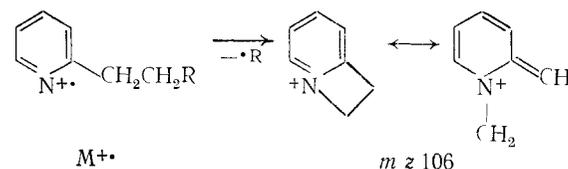


**Пиридины.** Пиридин характеризуется очень стабильным  $M^{+\cdot}$ ; наиболее заметный распад которого связан лишь с элиминированием HCN.

Изомерные алкилпиридины претерпевают три основных типа фрагментации. Один из них аналогичен фрагментации алкилбензолов и обусловлен разрывом типа А-4. Пики соответствующих ионов обычно максимальны в масс-спектрах 3-алкилпиридинов, менее интенсивны в спектрах 4-алкилпиридинов и совсем малы для 2-алкилзамещенных. Это согласуется с тем фактом, что электронная плотность в положении 3 пиридинового ядра является наибольшей [9]:

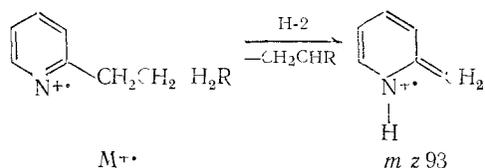


Другой путь распада, обусловленный простым разрывом связи  $C_\beta-C_\gamma$  (или  $C_\beta-H$ ) ( $\gamma$ -разрыв), особенно характерен для пиридинов, содержащих алкильную группу в положении 2, и менее выражен для 3- и 4-алкилпроизводных:



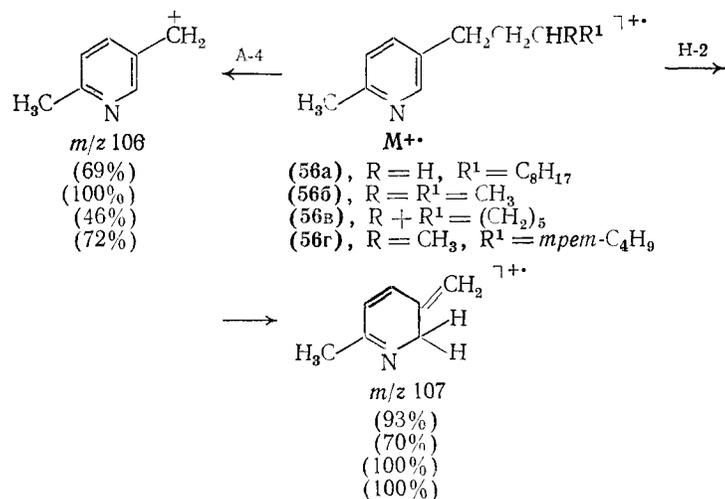
Если алкильная группа в положении 2 пиридина имеет три и более С-атома в цепи, то в  $M^{+\cdot}$  легко реализуется перегруппировка Мак-Лафферти (тип Н-2). Эта реакция может существенно ингибировать предыдущий распад. Вероятность протекания перегруппировки несколько меньше в случае 4-алкил-

производных и совсем мала для пиридинов, содержащих алкильную цепь в положении 3:



Для иллюстрации общности описанных реакций фрагментации применительно к *n*-алкилпиридинам в табл. 3.2 приведены данные масс-спектров изомерных метил-, этил- и *n*-бутилпиридинов.

Как и в случае алкилбензолов, для алкилпиридинов с более длинной или разветвленной цепью перегруппировка Мак-Лафферти может существенно конкурировать с разрывом А-4. Это особенно хорошо видно на примере 3-алкилпиридинов (56а—г) [94], для которых, как было сказано выше, должен быть характерен именно последний процесс. Оказывается, что для соединений (56а, в, г), содержащих либо длинную, либо разветвленную алкильную группу в положении 3, пики, обусловленные простым разрывом, менее интенсивны, нежели пики, обусловленные перегруппировкой Мак-Лафферти. Лишь для (56б) наблюдается обратная картина:

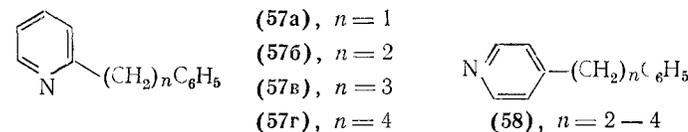


В случае  $\alpha,\omega$ -арилпиридилалканов в принципе можно ожидать конкуренции между реакциями, связанными с локализацией заряда на пиридил- и арилсодержащем фрагментах. С этой точки зрения может быть объяснен, например, распад фенил-(2-пиридил)-алканов (57а—г) [95]. Соединение (57а) подобно дифенилметану в основном теряет Н-атом из  $M^+$ . Два практически равновеликих пика с  $m/z$  91 (42%) и 106 (44%)

Таблица 3.2. Данные масс-спектров моноалкилпиридинов (приведены значения  $m/z$ ; в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика)

Заместитель	$M^+$	Тип разрыва		
		А-4	$\gamma$ -разрыв	Н-2
2-СН <sub>3</sub>	93(100)	92(18)	—	—
3-СН <sub>3</sub>	93(100)	92(37)	—	—
4-СН <sub>3</sub>	93(100)	92(20)	—	—
2-С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	107(42)	92(2)	106(100)	—
3-С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	107(84)	92(100)	106(44)	—
4-С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	107(100)	92(48)	106(84)	—
2- <i>n</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	135(3)	92(12)	106(33)	93(100)
3- <i>n</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	135(3)	92(100)	106(13)	93(84)
4- <i>n</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	135(4)	92(12)	106(10)	93(100)

в случае (57б) обусловлены бензильным разрывом и соответственно типичным для 2-алкилпиридинов  $\gamma$ -разрывом. Наличие основного пика с  $m/z$  93 в масс-спектрах соединений (57в, г) обусловлено перегруппировкой Мак-Лафферти, характерной для 2-алкилпиридинов; в данном случае пики ионов  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91) сравнительно малоинтенсивны. Для фенил-(4-пиридил)-алканов (58) более выгодным оказывается бензильный разрыв с образованием тропилиевых ионов [96]:



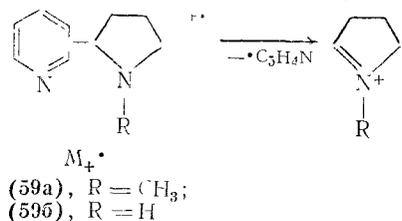
При сравнении масс-спектров 2-бензилпиридина (57а) и его 3- и 4-бензил-изомеров видно, что с удалением заместителя от N-атома относительная интенсивность пика иона  $[M-H]^+$  падает, но увеличивается интенсивность пика ионов  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91) [97].

Монофенилпиридины характеризуются очень стабильными  $M^+$  распад которых в основном связан с выбросом Н-атома и в меньшей степени — молекулы HCN. По мере удаления фенильного заместителя от атома азота интенсивность пика иона  $[M-H]^+$  падает от 83 до 33% [98]. В масс-спектрах полифенилпиридинов, кроме пиков  $M^+$  и иона  $[M-H]^+$ , заметной интенсивностью обладают лишь пики ионов  $[M-C_6H_5]^+$  и  $[M-C_6H_5-HCN]^+$ .

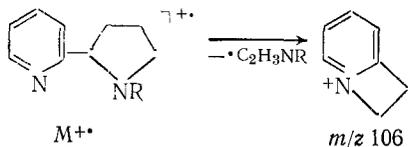
Типичные для фенилпиридинов ионы  $[M-H]^+$  довольно часто встречаются и в случае алкилзамещенных арилпиридинов. Что касается расщепления алкильных заместителей в таких соединениях, то оно не всегда подчиняется тем закономерностям, которые были отмечены для алкилпроизводных [99]. Например, распад (А 4) этильной группы в положении 3 с выбросом радикала СН<sub>3</sub> наблюдается лишь для 3,5-диэтил-4-фенил- и 3-этил-6-фенилпиридинов и практически совершенно отсутству-

ет в случае 3,5-диэтил-2-фенилпиридина. Очевидно, наличие 2-фенильного заместителя изменяет распределение электронной плотности в пиридиновом ядре. Что касается 2,6-диэтил-4-фенилпиридина, то здесь  $\beta$ -разрыв закономерен отсутствует.

Интересен распад изомерных никотинов (59a) и норникотинов (59б) [100], сильно зависящий от положения пирролидинового заместителя. Общим для всех трех изомеров в обоих рядах является элиминирование пиридинового ядра с образованием стабильных аммониевых ионов. Эти пики максимальны в масс-спектрах соединений с пирролидиновой группой в положениях 3 и 4 и вторые по высоте в спектрах из 2-изомеров:



3-Никотинам свойственны интенсивные пики ионов [M—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, которые незначительны в случае их 2- и 4-изомеров. Максимальную интенсивность в масс-спектрах 2-никотинов имеет пик иона с  $m/z$  106, который практически отсутствует в спектрах 3- и 4-изомеров:



**Хинолины.** Масс-спектры хинолина, его моно- и диметилпроизводных отражают ароматичность их бициклической системы: пики  $M^+\cdot$  имеют максимальную интенсивность, а пики фрагментных ионов незначительны. В случае незамещенного хинолина интенсивностью около 10—20% обладают лишь пики, обусловленные последовательным выбросом HCN и двух молекул C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, т. е. фрагментов, характерных для N-гетероароматических соединений и ароматических углеводородов. Те же осколки в случае моно- и диметилхинолинов выбрасываются как из  $M^+\cdot$ , так и из ионов [M—H]<sup>+</sup> [51]. Для диметилхинолинов заметную интенсивность имеют пики ионов [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, которые особенно велики, если обе метильные группы находятся в бензольном кольце.

Характер расщепления алкильных групп, расположенных в гетероциклическом кольце хинолина, определяется теми же принципами, что и для аналогичных пиридинов. Действительно, как видно из табл. 3.3, для 2-алкилхинолинов характерны либо  $\gamma$ -разрыв, либо перегруппировка Мак-Лафферти (Н-2), для 3-алкилхинолинов —  $\beta$ -разрыв (А-4). Все эти реакции

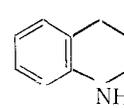
Таблица 3.3. Данные масс-спектров некоторых моноалкилзамещенных хинолинов (приведены значения  $m/z$ ; в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика)

Заместитель	$M^+\cdot$	Тип разрыва		
		А-4	$\gamma$ -разрыв	Н-2
3- <i>n</i> -Пропил	171 (34)	142 (100)	156 (1,5)	—
4- <i>n</i> -Пропил	171 (100)	142 (100)	156 (36)	143 (73)
8- <i>n</i> -Пропил	171 (40)	142 (25)	156 (100)	143 (48)
2-Изопропил	171 (36)	150 (100)	170 (25)	—
2- <i>n</i> -Бутил	185 (1,5)	—	156 (19)	143 (100)
6- <i>n</i> -Бутил	185 (32)	142 (100)	156 (5)	143 (73)
7- <i>n</i> -Бутил	185 (34)	142 (78)	156 (5)	143 (100)
4-Изобутил	185 (53)	142 (13)	170 (6)	143 (100)
2-(3,3-Диметилбутил)	213 (7,5)	—	156 (100)	143 (21)

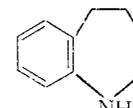
могут протекать и в случае 4-алкилхинолинов, но их конкурентоспособность определяется природой заместителя (например, в случае 4-этилхинолина реализуется как  $\beta$ -, так и  $\gamma$ -разрыв, а для 4-изобутилхинолина доминирует разрыв Н-2).

Расщепление алкильной группы, расположенной в бензольном кольце хинолина (положения 6 и 7), протекает так же, как и в случае алкилбензолов. Лишь для 8-алкилхинолинов наблюдается дополнительный  $\gamma$ -распад, инициируемый атомом азота.

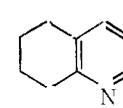
В масс-спектре 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (60) пик иона [M—H]<sup>+</sup> максимальный; заметной интенсивностью обладают также пики, обусловленные выбросом CH<sub>3</sub>-радикала из  $M^+\cdot$  и иона [M—H]<sup>+</sup> [101]. Спектр тетрагидро-5Н-бензазепина (61) более сложен: наряду с пиками  $M^+\cdot$ ; ионов [M—H]<sup>+</sup> и [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> он содержит максимальный пик иона [M—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> [101]. Распад 5,6,7,8-тетрагидрохинолина (62) интересен тем, что из его  $M^+\cdot$  теряется C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, очевидно, в результате ретродиеновой реакции:



(60)



(61)

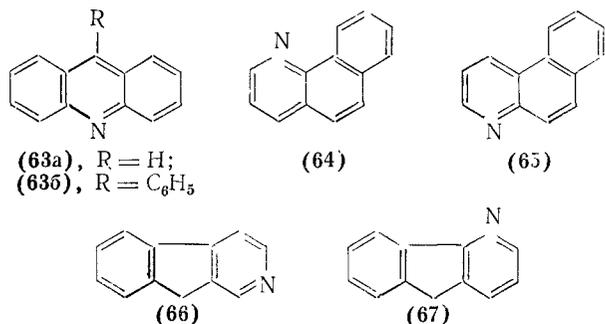


(62)

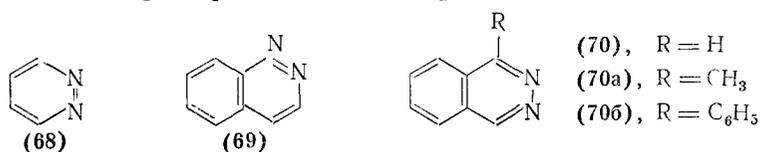
**Изохинолины.** По характеру фрагментации изохинолины и его 1- и 3-метилпроизводные настолько близки их хинолиновым аналогам, что масс-спектрометрически эти два ряда соединений различить невозможно. Изомерные изохинолины, содержащие алкильную группу в положениях 1 и 3, претерпевают один основной тип распада, а именно перегруппировку Мак-Лафферти [51].

Высокая стабильность  $M^+\cdot$  и распад, типичный для скелета ароматических углеводородов и N-гетероароматических соединений, обнаружены в случае дихинолинов с различными местами соединения циклов [102], акридина (63a) [103], 9-фенилак-

ридина (63б) [104], 4- (64) и 1-азафенаптренов (65) [105], 2- (66) [106] и 4-азафлуоренов (67) [107].



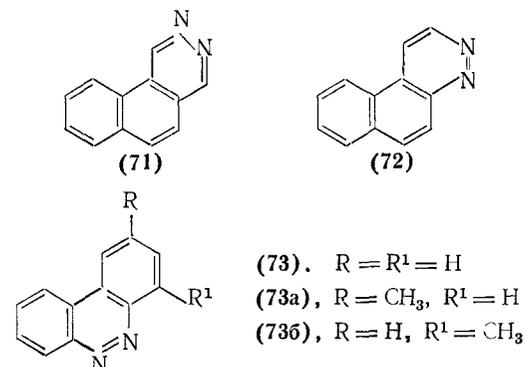
**Пиридазины, циннолины, фталазины.** Масс-спектр пиридазина (68) содержит пик M<sup>+</sup>, а также пики с m/z 56 (ионы [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [M—CH<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> в соотношении 73,5:26,5), 51 [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и 50 [C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [51]. Очень стабильный M<sup>+</sup> циннолина (69) легко теряет N<sub>2</sub>, а образующийся ион [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z 102; 68%) последовательно выбрасывает C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H либо две молекулы C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. В случае 4-метил- и 3,4-диметилциннолинов после элиминирования N<sub>2</sub> из M<sup>+</sup> (100%) следует выброс одного или двух H-атомов. Пик M<sup>+</sup> в спектре 3-метил-4-этилциннолина также максимален, а пик иона [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> незначителен. Высокую интенсивность в данном случае имеют пики ионов [M—N<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [M—N<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>—H]<sup>+</sup>:



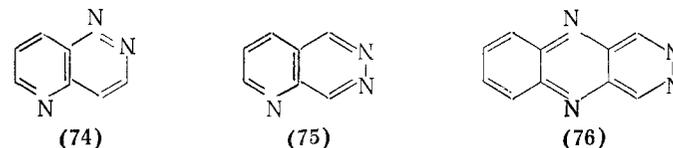
Фталазин (70), его 1-метил- (70а) и 1-фенилпроизводные (70б) обладают очень стабильными M<sup>+</sup>. Выброс N<sub>2</sub> из M<sup>+</sup> в более или менее заметной степени происходит лишь для незамещенного фталазина; M<sup>+</sup> также легко теряет две молекулы HCN и затем C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Молекулярный ион метилфталазина (70а) совсем не способен элиминировать N<sub>2</sub>, а наиболее заметные процессы его распада обусловлены выбросом N<sub>2</sub>H и последовательным отщеплением HCN, CH<sub>3</sub>CN и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>H и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Склонность к элиминированию N<sub>2</sub> из M<sup>+</sup> возрастает в ряду бензо[f]фталазин (71) < бензо[f]циннолин (72) < бензо[c]циннолин (73) (для первых двух соединений пики ионов [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> составляют 24,7 и 77,6% от максимального пика M<sup>+</sup> [108]; для (73) максимальным является пик иона [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, а пик M<sup>+</sup> иона составляет 67%). Значительную интенсивность в масс-спектрах соединений (71) и (72) имеют пики ионов [M—N<sub>2</sub>—H]<sup>+</sup> и [M—N<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (или [M—2HCN]<sup>+</sup>). Пик иона [M—N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> значителен (43%) и в

идентичных спектрах 2- (73а) и 4-метилбензо[c]циннолинов (73б), для которых, однако, характерен максимальный пик флуоренилкатиона (m/z 165) [109]:



Основной распад 5-азаиннолина (74) и его 3-, 4-, 6-, 7- и 8-метилпроизводных [110] начинается с выброса N<sub>2</sub> и продолжается путем элиминирования H-атома либо HCN и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. В случае пиридо[2,3-d]пиридазина (75) последовательный выброс N<sub>2</sub> и HCN из M<sup>+</sup> незначителен, а основным является трехкратное отщепление HCN [111]. В спектре хиноксазино[2,3-d]пиридазина (76) второй по интенсивности после M<sup>+</sup> пик (≈ 85%) отвечает иону [M—2HCN]<sup>+</sup>, который теряет еще одну молекулу HCN, а затем C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [111]:



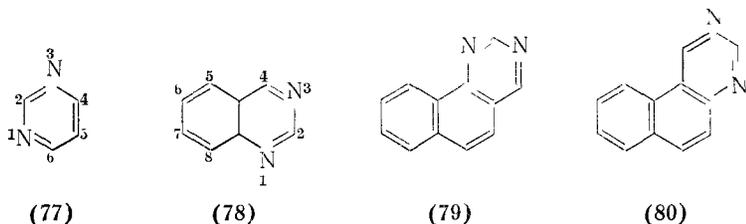
**Пиримидины и бензопиримидины (хиназолины).** Масс-спектр пиримидина (77) довольно резко отличается от спектра изомерного пиридазина и содержит три основных пика с интенсивностью от 80 до 100%, отвечающие ионам M<sup>+</sup>; [M—HCN]<sup>+</sup> и [M—2HCN]<sup>+</sup>. Несколько меньшую интенсивность имеют пики ионов [M—HCN—H]<sup>+</sup> и [M—HCN—2H]<sup>+</sup>. Выброс HCN из M<sup>+</sup> типичен для 2- и 4-метилпиримидинов. Ион [M—HCN]<sup>+</sup> далее незначительно распадается путем выброса CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, HCN и H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H [112]. Молекулярные ионы изомерных диметилпиримидинов начинают распадаться путем выброса HCN или CH<sub>3</sub>CN. Первый из образующихся ионов теряет далее CH<sub>3</sub>CN и H, CH<sub>3</sub>CCN или CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а второй — незамещенные аналоги этих частиц. В масс-спектрах изомерных диметилпиримидинов наблюдаются существенные различия в интенсивностях пиков (табл. 3.4) [113].

В масс-спектрах фенилзамещенных пиримидинов пики M<sup>+</sup> всегда максимальны. Наиболее значительные пики с m/z 129

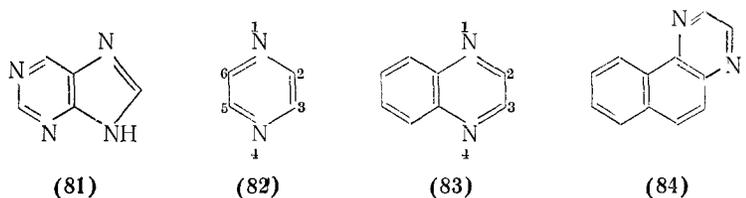
Таблица 3.4. Данные масс-спектров диметилпиримидинов

Положение CH <sub>3</sub> групп	Интенсивность (в %) пиков ионов при <i>m/z</i>										
	108 M <sup>+</sup>	107	93	81	67	66	52	42	41	10	39
2,5	43	—	1	8	1	—	3	100	12	10	25
2,4	100	16	25	11	57	18	27	46	70	84	74
4,5	100	25	10	8	10	10	16	23	12	28	40
4,6	100	17	8	27	8	19	5	44	14	36	52

и 102 в случае 6-фенилпиримидина отвечают ионам [M—HCN]<sup>+</sup> и [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CH]<sup>+</sup>. Выброс HCN из M<sup>+</sup> является важным процессом распада 4-метил-6-фенилпиримидина, но совершенно не характерен для 4-метил-2-фенил- и 2-метил-6-фенилпиримидинов [112].



Распад бензопиримидина (78) и его гомологов с CH<sub>3</sub>-группой в бензольном ядре обусловлен двукратным выбросом HCN из M<sup>+</sup>. Для 2- и 4-метилбензопиримидинов рядом с последовательным элиминированием HCN и CH<sub>3</sub>CN возможен первоначальный выброс CH<sub>3</sub>-радикала. Двукратный выброс HCN из M<sup>+</sup> приводит к значительным пикам в спектрах бензо[*h*]хино-золина (79), бензо[*f*]хинозолина (80) и пурина (81) [51].

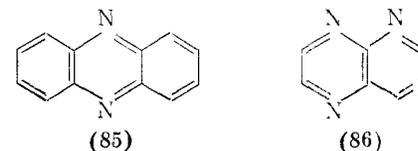


**Пиразины.** Масс-спектр незамещенного пиразина (82) не описан. Известный спектр 2-метилпиразина [51] показывает, что распад этого соединения включает последовательный выброс HCN и CH<sub>3</sub>CN в различном порядке. Масс-спектры 2,5- и 2,6-диметилпиразинов содержат основные пики M<sup>+</sup>; малоинтенсивные пики ионов [M—HCN]<sup>+</sup> и [M—CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup> и очень интенсивные (≈80%) пики с *m/z* 42 [CH<sub>3</sub>C≡NH]. В отличие от них для 2,3-диметилпиразина характерен менее интенсивный пик M<sup>+</sup> (44%) и максимальный пик с *m/z* 67 [M—CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup> [113].

Основной распад при ЭУ хиноксалина (83) и бензо[*f*]хиноксалина (84) [108] обусловлен последовательным выбросом двух молекул HCN из M<sup>+</sup>.

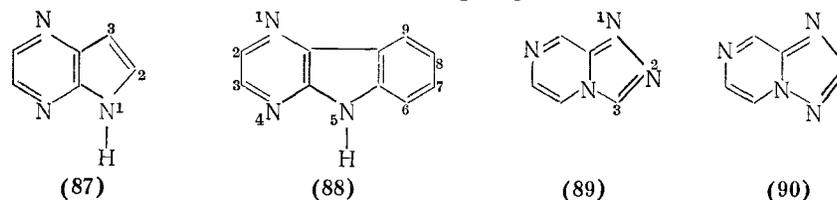
Дибензпиразин (феназин) (85) слабо распадается под ЭУ. Заметной интенсивностью в его масс-спектре обладают пики с *m/z* 152 [M—HCN—H]<sup>+</sup> и 153 (ионы [M—HCN]<sup>+</sup> и [M—C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Для 1-метилфеназина характерны интенсивные пики ионов [M—H]<sup>+</sup> и [M—2H]<sup>+</sup>.

Незамещенный птеридин (86) под ЭУ способен последовательно терять две молекулы HCN. В случае 2-метилптеридина наблюдается ступенчатый выброс HCN и CH<sub>3</sub>CN, в результате чего полностью разрушается пиримидиновое ядро. Если CH<sub>3</sub>-группы находятся в пиразиновом цикле, то выброс HCN и CH<sub>3</sub>CN происходит в результате расщепления именно данного цикла.



Масс-спектры пирроло[2,3-*g*]пиразина (87), его фенил- и метилфенилпроизводных содержат максимальные пики M<sup>+</sup>; а также пики ионов [M—H]<sup>+</sup> и [M—HCN]<sup>+</sup> [114].

Распад M<sup>+</sup> 5H-пиразино[2,3-*g*]индола (88) включает незначительное элиминирование H и HCN, тогда как в случае его 6,7,8,9-тетрагидропроизводного реализуется ретродиеновая реакция в углеводородном цикле [114].

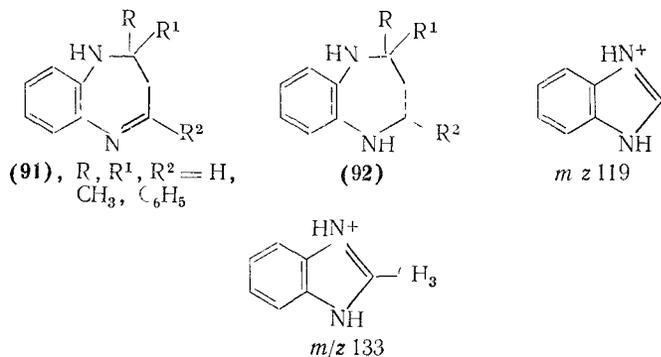


Молекулярный ион 5-триазоло[4,3-*a*]пиразина (89) заметно теряет N<sub>2</sub>, а затем HCN. Для более лабильных 3-метил(этил)-производных характерно последовательное элиминирование RCN и HCN, а также RCN и H. Фенильные производные соединения (89) способны выбрасывать C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN из M<sup>+</sup>; если хотя бы одна C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группа расположена у С-3. При наличии дополнительных фенильных заместителей в пиразиновом кольце возможен последующий выброс C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN [115].

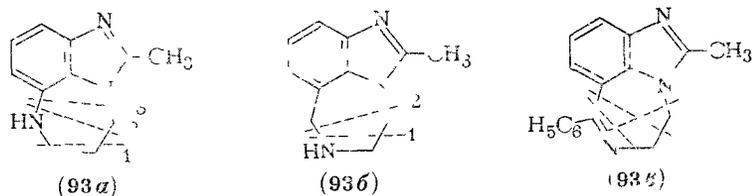
Молекулярный ион 5-триазоло[1,5-*a*]пиразина (90) не способен терять N<sub>2</sub>, но в незначительной степени выбрасывает две молекулы HCN. Введение метильных заместителей в любое из колец стимулирует выброс CH<sub>3</sub>CN, а затем H-атома [115].

Фрагментация дигидро-1,5-бензодиазепинов (91) осуществляется по двум направлениям: прямой выброс из  $M^{+\cdot}$  олефина  $RR^1C=CH_2$ ; последовательный выброс радикала R или  $R^1$  и частицы  $C_2HR^1$  (соответственно  $C_2HR$ ) [116].

Масс-спектры тетрагидро-1,5-бензодиазепинов (92) содержат значительные пики  $M^{+\cdot}$ ; а также пики ионов  $[M-CH_3]^+$ , если хотя бы один из заместителей (R,  $R^1$ ,  $R^2$ ) является метильным. Значительную, а иногда и максимальную интенсивность в спектрах незамещенного диазепина (92), его моно-, ди- и триметилпроизводных имеют пики с  $m/z$  119 и 133 [116]:



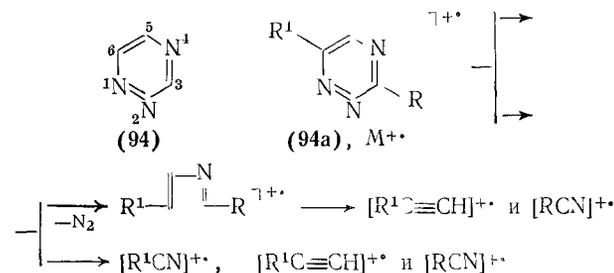
Основные направления фрагментации 4,5,6,7-тетрагидроимидазо[1,5,4-*e*]бензодиазепина-1,5 (93а) обусловлены расщеплением гидрированного цикла в результате разрыва (1) могут последовательно элиминироваться  $C_2H_4$  и H; разрыв 2 сопровождается выбросом  $C_2H_5N$  или  $C_3H_6N$ ; разрыв 3 приводит к отщеплению частиц  $C_2H_3N$  и  $C_2H_4N$  [117]



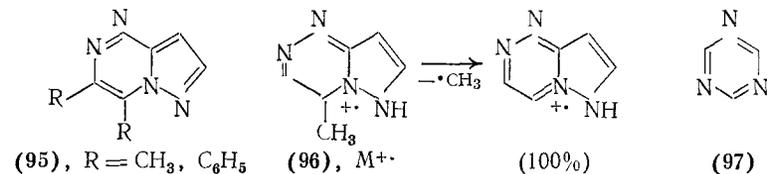
Для 4,5,6,7-тетрагидроимидазо[4,5,1-*jk*]бензодиазепина (93б) особенно характерны два типа расщепления разрыв 1 сопряжен с выбросом  $CH_2N$  и  $CH_2NH$ , а разрыв 2 — с выбросом  $C_2H_3N$  и  $C_2H_4N$ . Фрагментация 7-фенил-4,5-дигидро[4,5,1-*jk*]бензодиазепина-1,4 (93в) менее выражена и также проявляется в расщеплении диазепинового цикла [117].

**Триазины.** Поскольку в 1,2,4-триазине (94) два атома N расположены рядом, его преимущественный распад обусловлен отщеплением  $N_2$ , причем заряд локализуется как на фрагменте  $[N_2]^+$  ( $m/z$  28; 100%), так и на  $[C_3H_3N]^+$  ( $m/z$  53, 50%).

Последний ион при выбросе HCN превращается в ион  $[C_2H_2]^+$  (64%) [51].

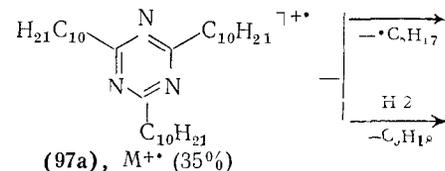


В масс-спектрах 3,6-диарил-1,2,4-триазинов (94а) максимальную интенсивность имеет пик иона  $[C_2H_2]^+$ . Основной распад этих соединений может начинаться с выброса  $N_2$ . Последующее расщепление C—N-связи в ионе  $[M-N_2]^+$  приводит к ион-радикалу замещенного ацетилена и нитрида. Образование ионов той же структуры возможно и при прямой диссоциации  $M^{+\cdot}$  [118]. Возможность расщепления связей N-2—C-3 и C-4—N-5 с образованием ион-радикалов замещенных ацетиленов является одним из важных направлений фрагментации 3,4-диметил- и 3,4-дифенилпиразоло[3,2-*c*]триазинов (95). В случае 3,4-диметил-4,6-дигидропиразоло[3,2-*c*]триазина (96) основной распад закономерно обусловлен выбросом радикала  $CH_3$ , ведущим к аммониевому иону [119]:



В отличие от 1,2,4-триазина его 1,3,5-изомер (97) под ЭУ не выбрасывает  $N_2$ , а расщепляется путем последовательного выброса HCN и H (пики ионов  $[M-HCN]^+$  и  $[M-HCN-H]^+$  составляют 70 и 19% от максимального пика  $M^{+\cdot}$ ). Выброс второй молекулы HCN из иона  $[M-HCN]^+$  приводит к ион-радикалу  $[HCN]^+$  ( $m/z$  27; 56%) [51].

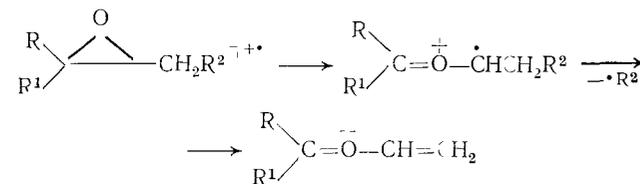
Фрагментация 2,4,6-триалкил-1,3,5-триазинов (97а) напоминает распад алкилпиридинов и алкилхинолинов, содержащих заместители в  $\alpha$ -положении относительно азота [120].



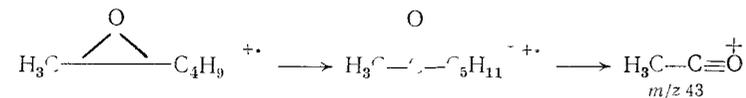
## 3.2.1. Насыщенные кислородсодержащие гетероциклические соединения

**Оксираны (эпоксиды).** Масс-спектр незамещенного оксирана (этиленоксида) содержит значительный пик  $M^{+\cdot}$ , а также два интенсивных пика ионов  $HC\equiv O^+$  (100%) и  $[CH_3]^+$ . Предполагается, что образование этих осколочных ионов может быть следствием изомеризации молекулярного иона в ион-радикал ацетальдегида. Однако ответственными за распад эпоксидов являются не только подобные перегруппировки, но и другие реакции, отражающие специфику оксиранового цикла. В общем случае фрагментация алифатических эпоксидов очень сложна и весьма чувствительна к изменению структуры [51].

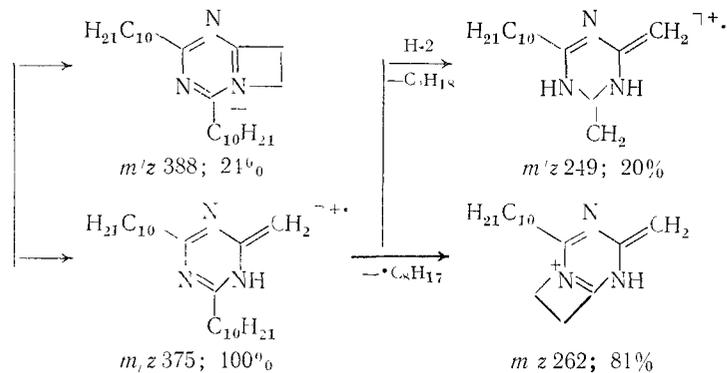
Возникновение некоторых пиков в масс-спектрах эпоксидов можно было бы объяснить  $\beta$ -разрывом, сопровождающимся выбросом алкильного заместителя и образованием оксониевых ионов. Однако интерпретация масс-спектров эпоксидов с точки зрения  $\beta$ -разрыва не всегда дает хорошие результаты. Например, в случае 3,4-эпоксигептана, содержащего этильный и пропильный заместители в оксирановом цикле, при  $\beta$ -разрыве должны выбрасываться радикалы  $C_2H_5$  и  $C_3H_7$ , причем интенсивность пика иона  $[M-C_3H_7]^+$  ( $m/z$  71) должна быть больше, чем пика иона  $[M-C_2H_5]^+$  ( $m/z$  85). На самом же деле картина обратная. Молекулярные ионы эпоксидов могут существовать в открытоцепной форме, которая обуславливает разрыв  $C-O$  связи заместителя:



Известно, что эпоксиды при пиролизе и фотолизе легко перегруппировываются в карбонильные соединения. Можно было ожидать, что подобные изомеризации эпоксидов будут протекать и под ЭУ. Однако, судя по масс-спектрам, в случае малозамещенных и терминальных эпоксидов такая предварительная изомеризация  $M^{+\cdot}$  не играет существенной роли, но для замещенных эпоксидов она может быть заметной:

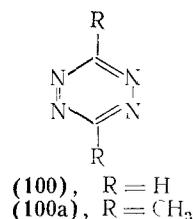
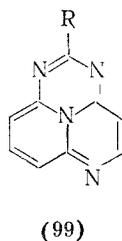
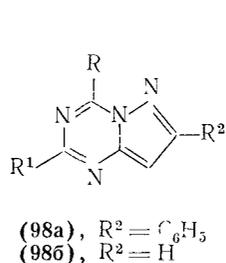


Предполагается, что некоторые ионы с четной массой в случае эпоксидов образуются в процессе перегруппировок



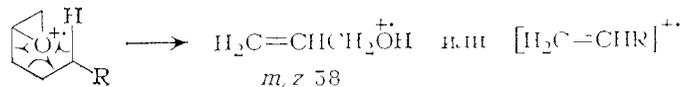
Пиразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазины (98a, б) обладают очень стабильными  $M^+$  пиками которых почти всегда максимальны в спектрах. Для них характерно образование ионов  $[M-RCN]^+$  и  $[C_9H_6]^+$ . В случае соединений (98б, R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) легко образуется только первый ион  $[M-CH_3CN]^+$ . Если в триазиновом кольце содержится *n*-пропильный заместитель (98a, R=*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>), то вместо первого иона образуется ион  $[M-C_2H_4]^+$  (распад H-2). Следует заметить, что ни в одном из этих случаев из  $M^{+\cdot}$  не элиминируется молекула R<sup>1</sup>CN [121].

Для 1,3,6-триазапикал[3,3]азинов (99), содержащих заместитель в положении 2, наряду с основными пиками  $M^{+\cdot}$  характерны значительные пики ионов  $[M-RCN]^+$  и  $[M-RCN-HCN]^+$  [122].

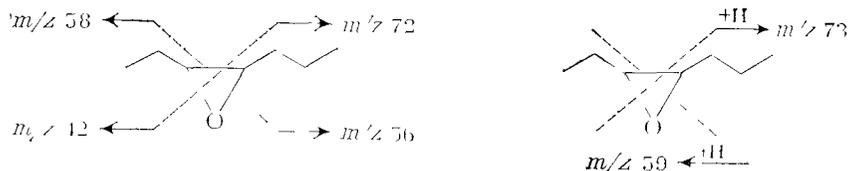


**Тетразины.** Одно- и двукратный выброс N<sub>2</sub> из  $M^{+\cdot}$  тетразина (100) и его 3,6-диметильного производного (100a) является характерным их свойством. Однако в масс-спектрах этих соединений максимальную интенсивность имеют пики ионов  $RC\equiv\dot{N}$ . Общим для тетразинов является распад, ведущий к значительным пикам ионов  $[RCN]^+$  ( $m/z$  27 при R=H; 41 при R=CH<sub>3</sub>) [123].

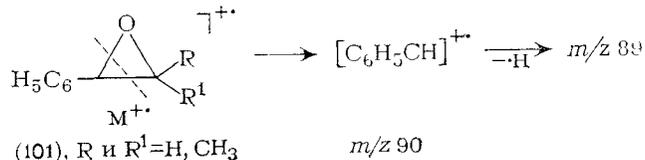
Мак-Лафферти, протекающих в неизомеризованных  $M^{+\cdot}$ :



Происхождение некоторых ионов в случае эпоксидов связывают с трансаннулярными разрывами, которые проходят без переноса водорода или сопряжены с ним. Оба этих типа трансаннулярных разрывов формально изображены на примере 3,4-эпоксигептана:



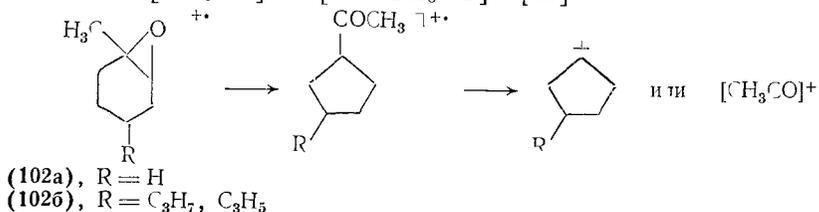
Основные направления фрагментации фенилзамещенных оксиранов можно связать с трансаннулярными разрывами, а также с изомеризацией под ЭУ в карбонильные производные. Например, в случае монофенилоксиранов (101) один из основных пиков с  $m/z$  90 может быть объяснен трансаннулярным разрывом:



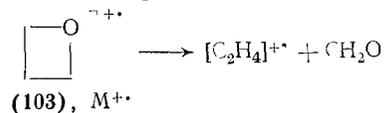
С другой стороны, возникновение ионов  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  и  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ , пики которых очень интенсивны, например, в масс-спектрах 1-фенил-1,2-эпоксипропанов (101, R=H, CH<sub>3</sub>), может быть следствием предварительной перегруппировки  $M^{+\cdot}$  в карбонильное производное.

Фрагментация алициклических эпоксидов очень сложна и, очевидно, осуществляется в результате сложных перегруппировок  $M^{+\cdot}$ . В случае 1,2-циклогексепоксида основной первичный распад ведет к образованию иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , который способен терять молекулу CO.

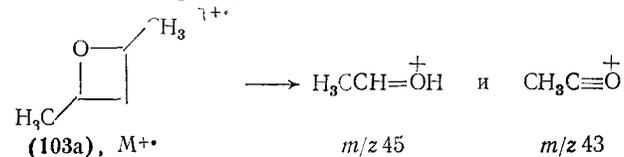
Для алициклических соединений, содержащих метилоксирановый цикл (102а, б), весьма характерным является образование ионов  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$  [51]:



**Оксетаны.** Основным направлением фрагментации оксетанов является расщепление цикла «пополам». Данный распад может быть простым или сопровождаться миграцией H-атома. При разрыве «пополам» самого оксетана (103) в принципе могут образовываться ион-радикалы этилена и формальдегида. Однако заряд преимущественно фиксируется на этиленовом фрагменте, что согласуется с правилом Стивенсона — Оуде:



В случае *транс*-2,4-диметил-оксетана (103а) и 2,3,4-триметил-оксетана максимальные пики с  $m/z$  42 и 56 соответственно отвечают ион-радикалам пропилена (энергия ионизации 9,8 эВ) и бутена-2 (энергия ионизации 7,7 эВ), тогда как интенсивность пика иона ацетальдегида с  $m/z$  44 (энергия ионизации 10,2 эВ) составляет 3—5%. Нужно отметить, что в масс-спектре 2,4-диметил-оксетана (103а), кроме названных, присутствуют также пики с  $m/z$  43 и 45, возникновение которых связано с миграцией H-атомов [124]:



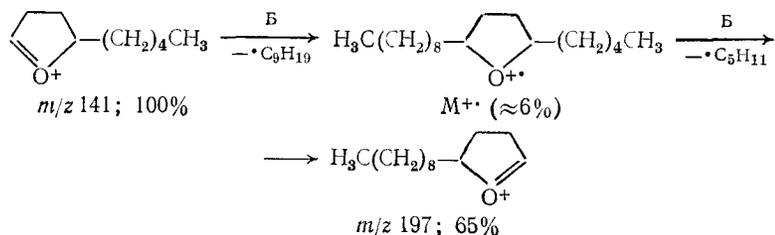
Корреляция относительных интенсивностей пиков «половинных» ионов с их сравнительными величинами энергий ионизации наблюдается и в случае 2-фенилоксиетана. В его спектре пики ионов  $[\text{C}_2\text{H}_4]^{\cdot+}$  и  $[\text{CH}_2\text{O}]^{\cdot+}$ , имеющих наибольшие энергии ионизации, незначительны. Среди двух других пиков, отвечающих «половинным» ионам  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^{\cdot+}$  ( $m/z$  106) и  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2]^{\cdot+}$  ( $m/z$  104), более интенсивен второй, что соответствует меньшей энергии ионизации молекулы стирола [125].

Для фенилзамещенных оксетанов наряду с «половинными» ионами, образованными в результате простого разрыва, довольно заметны перегруппировочные ионы, возникающие в процессе тех же разрывов, но с миграцией H-атома к O-содержащему заряженному фрагменту.

**Тетрагидрофураны.** Масс-спектр тетрагидрофурана содержит значительный пик  $M^{+\cdot}$  и почти равновеликий ему пик иона  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , который на 70% образуется за счет выброса H-атома из  $\alpha$ -положения. Максимальный пик с  $m/z$  42 отвечает углеродородному иону  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ , который при выбросе H-атома переходит в ион с  $m/z$  41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  [51].

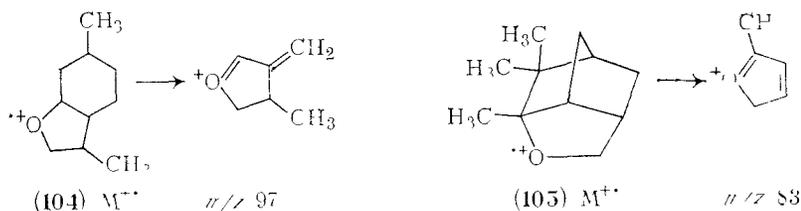
Основное направление распада 2-алкилтетрагидрофуранов связано с выбросом заместителя в виде радикала и образованием оксониевых ионов. Пики этих ионов — максимальные в

масс-спектрах. Обычно легкий отрыв этого заместителя сильно ингибирует процессы, связанные с разрушением цикла, и резко снижает стабильность  $M^{+\cdot}$ . Для 2,5-диалкилтетрагидрофуранов обычно характерны два интенсивных пика, обусловленных выбросом обоих заместителей, причем более тяжелый тергается легче:

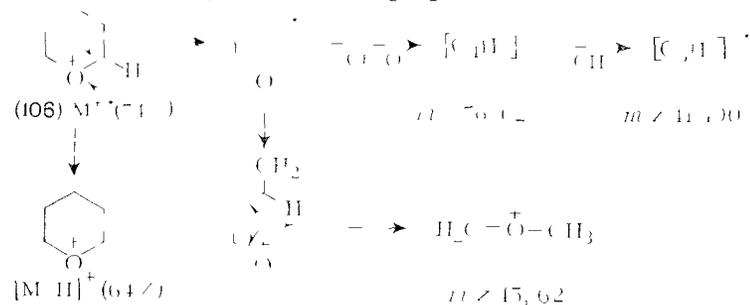


Арильный заместитель из положения 2 тетрагидрофурана обычно не отщепляется, а основной распад 2-арилтетрагидрофуранов связан с расщеплением гетероциклического кольца.

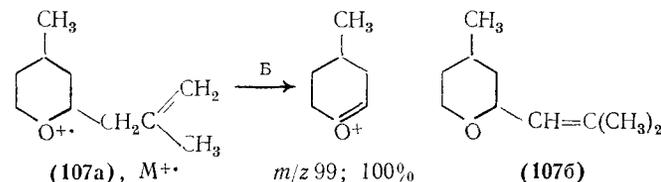
Первоначальное расщепление  $C_\alpha-C_\beta$ -связи относительно кислорода служит движущей силой образования характеристичных фрагментов в случае полициклических соединений, содержащих тетрагидрофурановое кольцо. С этого начинается, например, распад тетрагидроментофуранов (104) и тетрагидроноборнанофуранов (105), ведущий к максимальным ионам с  $m/z$  97 и 83 соответственно [51]:



**Тетрагидропираны.** Распад при ЭУ незамещенного тетрагидропирана (106) более сложен, чем распад тетрагидрофурана, хотя и имеет ряд общих черт. Направления распада этого соединения, ведущие к наиболее интенсивным пикам в спектре, приведены на следующей схеме [51]

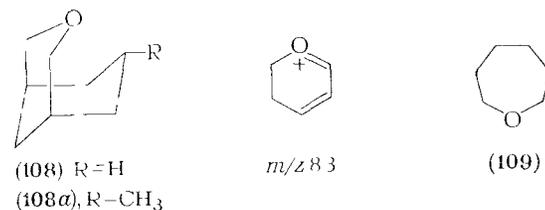


Так же как в тетрагидрофуранах, выброс заместителя из положения 2 с образованием оксониевого иона является основным направлением фрагментации 2-замещенных тетрагидропиранов. Например, в масс-спектре 2-изобутил-4-метилтетрагидропирана (107a) максимальным является пик иона с  $m/z$  99, образованного по такому механизму [3]:



В масс-спектре соединения (107b), изомерного (107a), пик с  $m/z$  99 очень мал, поскольку разрыв винильной связи невыгоден. В то же время здесь максимальным оказывается пик иона  $[M-CH_3]^+$ .

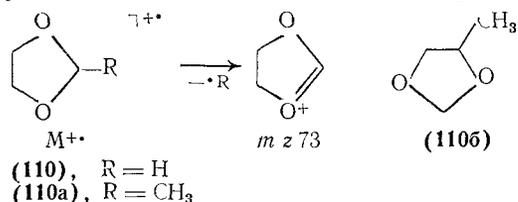
Фрагментация 3-оксабицикло[3.3.1]нонанов протекает путем расщепления как гетероциклического, так и карбоциклического ядра [126]. В масс-спектре незамещенного 3-оксабицикло[3.3.1]нонана (108) максимальный пик отвечает  $M^{+\cdot}$ , который может распадаться с выбросом  $CH_3O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3OCH_2$ . Эти же частицы выбрасываются и при распаде 7-метилпроизводного (108a). Однако в данном случае наиболее выгодный процесс, ведущий к максимальному пику с  $m/z$  83, заключается в элиминировании радикала  $C_4H_9$ . Более тяжелый заместитель (*изо*- $C_3H_7$ , *трет*- $C_4H_9$ ) в положении 7 очень легко элиминируется из  $M^{+\cdot}$  целиком в виде радикала.



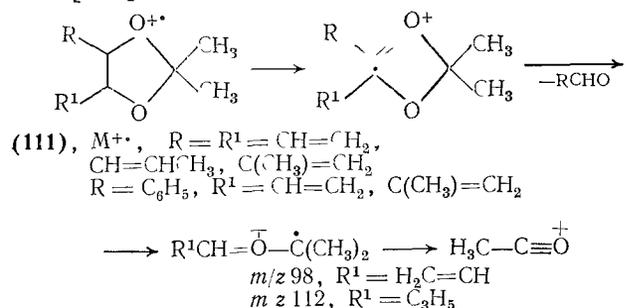
**Гексаметиленоксид (109)** имеет нехарактеристический масс-спектр [51], который содержит сравнительно малоинтенсивные пики  $M^{+\cdot}$  (20%) и ионов  $[M-H_2O]^+$ ,  $[M-CH_2O]^+$ . Максимальную интенсивность в спектре имеет пик иона  $[C_3H_5]^+$  ( $m/z$  42).

**1,3-Диоксоланы.** Отличительной особенностью масс-спектров 1,3-диоксоланов является крайне малая интенсивность пика  $M^{+\cdot}$ . Даже в спектре незамещенного 1,3-диоксолана (110) этот пик практически отсутствует, а максимальным по массовому числу оказывается пик иона  $[M-H]^+$ , который образуется исключительно при выбросе H-атома из положения 2 [127]. Среди других направлений распада 1,3-диоксолана можно отметить выброс из  $M^{+\cdot}$  частиц  $CH_2O$  и  $CHO$ . Алкильные

заместители из положения 2 диоксолана выбрасываются гораздо легче, чем из других положений. Поэтому масс-спектры 2-метил-1,3-диоксолана (**110а**) и его 4-метилзамещенного изомера (**110б**) резко различаются. В первом максимальную высоту имеет пик иона  $[M-CH_3]^+$ , который малоинтенсивен ( $\approx 10\%$ ) в спектре второго, содержащего максимальный по массе и второй по интенсивности пик иона  $[M-H]^+$ :



В ряду 2,2-диалкил-1,3-диоксоланов  $M^{+\cdot}$  могут легко терять любой из алкильных заместителей с вероятностью, коррелирующей с относительной стабильностью элиминирующихся радикалов. Фрагментация 2,2-диметил-1,3-диоксоланов, содержащих ненасыщенные заместители в положениях 4 и 5 (**111**), обусловлена легким выбросом CH<sub>3</sub> (пик иона  $[M-CH_3]^+$  имеет максимальное массовое число в спектрах), а также следующими процессами [128]:



**1,3-Диоксаны.** Пики  $M^{+\cdot}$  в масс-спектрах 1,3-диоксана и его алкилпроизводных очень малы или вовсе отсутствуют. Максимальную интенсивность в случае незамещенного 1,3-диоксана имеет пик иона  $[M-H]^+$ , образование которого целиком вызвано элиминированием H-атома из положения 2 [127].

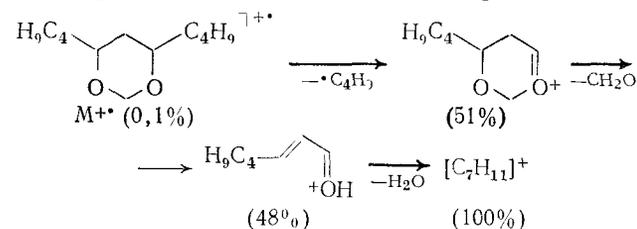
Распад метилпроизводных 1,3-диоксана сильно зависит от положения заместителей [129]. Устойчивость  $M^{+\cdot}$  4,6-диметил- (**112а**), 2,4,6-триметил- (**112б**) и 2,2,4,6-тетраметил-1,3-диоксанов (**112в**) настолько низка, что их пики совсем отсутствуют в масс-спектрах. У этих соединений наибольший по массовому числу ион образуется при выбросе H-атома (для **112а, б**) или CH<sub>3</sub>-группы (для **112в**) из положения 2 (табл. 3.5). Если в этом положении находится одна CH<sub>3</sub>-группа (например, **112б**), то радикал CH<sub>3</sub> теряется намного легче, чем H-атом.

Таблица 35 Данные масс-спектров (15 эВ) 1,3-диоксанов (**112а—в**) (приведены значения  $m/z$ ; в скобках — интенсивности пиков ионов в % от интенсивности максимального пика)

Соединение	Ионы					
	$[M-H]^+$	$[M-CH_3]^+$	$[M-CH_2O]^+$	$[M-CHCHO]^+$	$[C_6H_9]^+$	$CH_2CR=OH^+$
(112а)	113(76)	99(15)	84(87)	—	69(40)	—
(112б)	127(17)	113(100)	—	84(13)	69(66)	45(74)
(112в)	—	127(100)	—	—	69(57)	59(65)

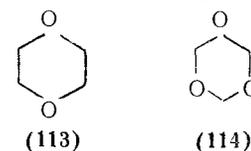
Для 2,2-диметилпроизводного (**112в**) также возможен выброс из  $M^{+\cdot}$  радикала CH<sub>3</sub>. Судя по низкой интенсивности пика иона  $[M-CH_3]^+$  в спектре 4,6-диметилпроизводного (**112а**), элиминирование метильного радикала из положения 4 очень невыгодно. Особенностью распада данного соединения является легкий выброс молекулы формальдегида из  $M^{+\cdot}$ .

Более длинные алкильные заместители легко выбрасываются из  $M^{+\cdot}$ , даже если они расположены в положениях 4 и 6 1,3-диоксана. Образующиеся при этом ионы способны последовательно терять CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, например [130]:



**1,4-Диоксаны.** В отличие от 1,3-диоксана его 1,4-изомер (**113**) лишь в незначительной степени теряет H-атом из  $M^{+\cdot}$ . Доминирующим процессом является двукратный выброс молекулы CH<sub>2</sub>O, ведущий к максимальному пику ( $m/z$  28). В этом случае возможен также последовательный выброс CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и H. У 2-*n*-октил-1,4-диоксана элиминирование *n*-октильного радикала из  $M^{+\cdot}$  приводит к основному пику в спектре [51].

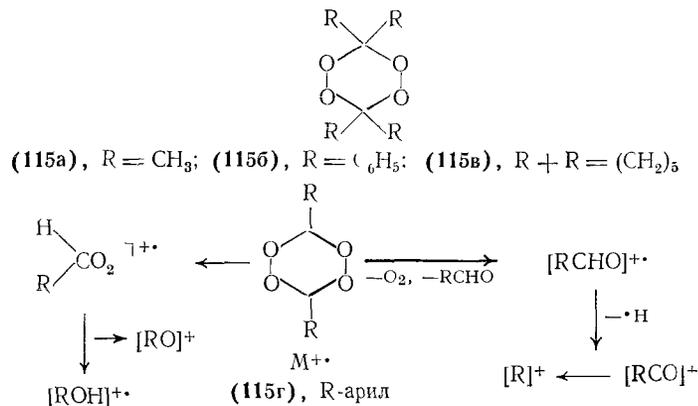
**1,3,5-Триоксан** (**114**) под действием ЭУ легко теряет H-атом, и пик иона  $[M-H]^+$  в его спектре значительно интенсивнее пика  $M^{+\cdot}$  (29% против 1,3%). Первая стадия расщепления цикла в данном случае состоит в элиминировании CHO, после чего теряется CH<sub>2</sub>O либо CH<sub>2</sub>OH и H [51].



**1,2,4,5-Тетроксаны.** Эти соединения очень чувствительны к термическому воздействию, поэтому их масс-спектры лучше всего снимать при использовании прямого ввода. Как правило,

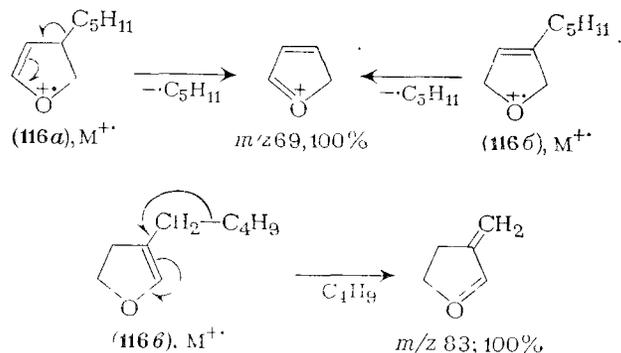
в спектрах 1,2,4,5-тетроксанов отсутствуют пики  $M^+$ . Наибольшее массовое число в спектре 3,3,6,6-тетраметил-1,2,4,5-тетроксана (**115а**) имеет пик с  $m/z$  101, который, очевидно, обусловлен выбросом из  $M^+$   $O_2$  и  $CH_3$ . Последующий распад данного иона приводит к максимальному пику с  $m/z$  43 [ $CH_3CO$ ].

В масс-спектре дипероксида бензофенона (**115б**) пик с максимальным массовым числом  $m/z$  182 отвечает ион-радикалу  $[(C_6H_5)_2CO]^+$ , который при последовательном выбросе  $C_6H_5$  и  $CO$  переходит в ион  $[C_6H_5CO]^+$  (100%) и  $[C_6H_5]^+$  ( $\approx 80\%$ ). Образование ион-радикала циклогексаона оказывается определяющим направлением распада дипероксида (**115в**) [131]. Общими для 3,6-диарил-1,2,4,5-тетроксанов (**115г**) являются два основных пути распада, изображенные на схеме [131]:

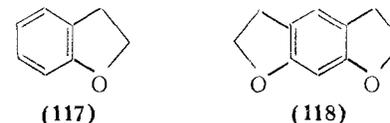


### 3.2.2. Ненасыщенные кислородсодержащие гетероциклические соединения

**Дигидрофураны и дигидробензофураны.** Характер расщепления заместителя в алкилдигидрофуранах зависит от его расположения относительно двойной связи. Из трех изомерных пентилдигидрофуранов (**116а—в**) два (**116а, б**) легко элиминируют радикал  $C_5H_{11}$  из  $M^+$ ; изомер (**116в**) способен выбрасывать только  $C_4H_9$  [51]:



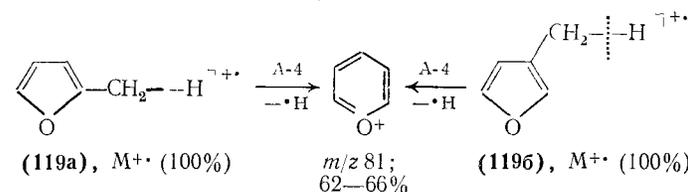
Дигидробензофуран (кумаран) (**117**) характеризуется очень стабильным  $M^+$  (100%), который может последовательно терять атом водорода и  $CO$  либо  $C_2H_4$  и  $CO$  [132]. Алкильная группа в положении 2 дигидробензофуранового цикла способна легко отщепляться с образованием осониевого иона.



В масс-спектре дигидрофурано[3,2-*f*]кумарана (**118**) пик  $M^+$  максимален. Близок к нему по интенсивности пик иона  $[M-H]^+$  (77%). Характерный распад этого соединения при ЭУ состоит в интенсивном разрушении гетероциклических колец путем трехкратного выброса частиц с массой 28 из ионов  $M^+$  и  $[M-H]^+$  [132].

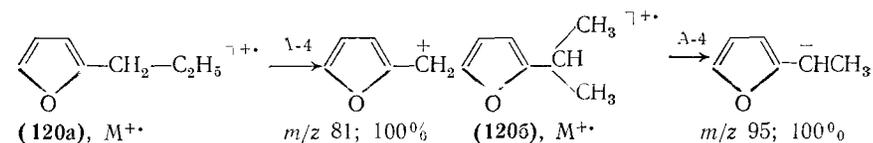
**Фураны и бензофураны.** Фуран и его производные при ЭУ ведут себя подобно ароматическим углеводородам. Пик  $M^+$  в масс-спектре незамещенного фурана второй по интенсивности, а максимальный пик с  $m/z$  39 отвечает выбросу  $CHO$  из  $M^+$ .

Молекулярные ионы монометилфуранов способны элиминировать  $CHO$  и  $CH_3CO$ , причем заряд может фиксироваться и на ацильном фрагменте  $[CH_3CO]^+$  ( $m/z$  43). Значительную интенсивность в спектрах 2- и 3-метилфуранов (**119а, б**) имеют также пики ионов  $[M-H]^+$  [51]:



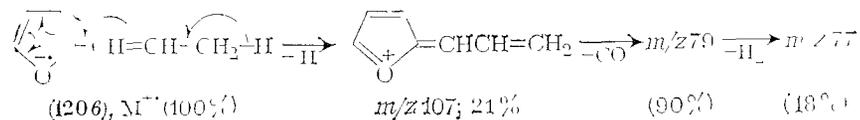
Для ди- и полиметилпроизводных становится значительным пик иона  $[M-CH_3]^+$ . Такое поведение полиметилфуранов напоминает фрагментацию ксилолов и полиметилбензолов и связано с возможностью расширения фуранового цикла до пирилевого.

Для высших алкилфуранов разрыв А-4 становится доминирующим процессом, подавляющим распад цикла. Он в равной степени протекает как для 2-, так и для 3-алкилфуранов, которые, следовательно, масс-спектрометрическим методом различить трудно. В то же время этот распад позволяет дифференцировать изомеры типа (**120а, б**):

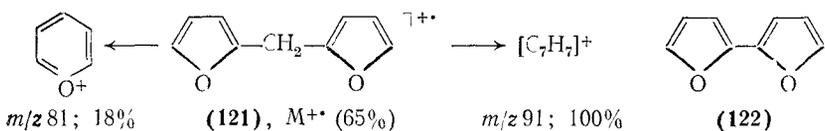


Если боковая цепь в фуране является пропильной или более длинной, то существенную роль начинает играть перегруппировка Мак-Лафферти.

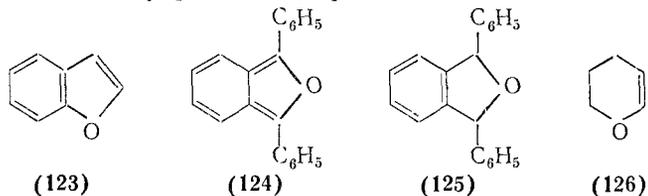
Алкенилфураны, в которых двойная связь находится в сопряжении с фурановым кольцом, не претерпевают указанные распады. Для них наиболее важными становятся процессы, сопровождающиеся расщеплением цикла. Так, для 2-винил- и 3-фенилфуранов основной реакцией является выброс из  $M^+$  частицы  $CHO$ . В случае 2-пропенилфурана (120в) заметным становится элиминирование H-атома, за чем следует потеря  $CO$  и  $H_2$ :



В дифурилметане (121) основным фрагментационным процессом оказывается выброс  $CO$  и  $CHO$ , приводящий к тропиловому иону [3]:



В масс-спектре 2,2-бифурана (122) наряду с максимальным пиком  $M^+$  присутствует значительный пик с  $m/z$  78 [ $C_6H_6$ ] $^+$ , обусловленный двукратным выбросом  $CO$ .



Высокая стабильность  $M^+$ ; пик которого доминирует в спектре, характерна для бензофурана (123). Дублет пиков ионов [ $M-CO$ ] $^+$  и [ $M-HCO$ ] $^+$  всегда присутствует в масс-спектрах бензофурана (123) [133] и родственных соединений (дифензофуран, нафто[2,1-*b*]фуран, бензодифуран).

Распад алкилзамещенных бензофуранов подчиняется тем же закономерностям, что и алкилфуранов.

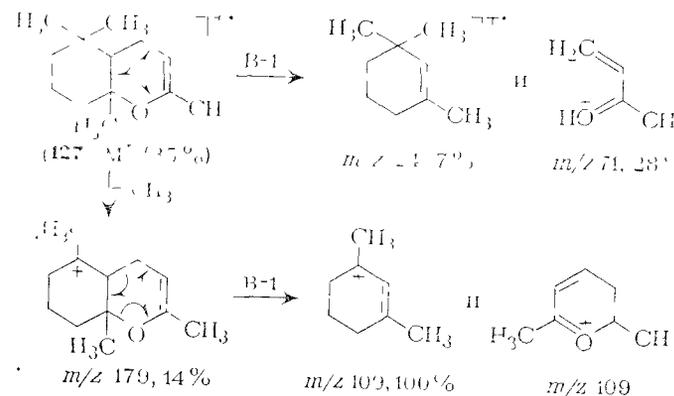
Арилбензофураны, содержащие ароматические заместители в положении 2 или 3, имеют очень устойчивые  $M^+$ ; заметный распад которых осуществляется лишь при выбросе  $CHO$  [134].

Дифенилизобензофуран (124) имеет очень стабильный  $M^+$ ; который в незначительной степени распадается путем элиминирования  $CO$ ,  $C_6H_5$  и  $CO_2$ . В противоположность ему дифенилфталан (125) малоустойчив при ЭУ и при распаде обра-

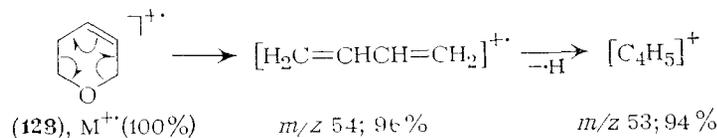
зует ионы [ $C_6H_5CO$ ] $^+$  (100%), [ $M-C_6H_5$ ] $^+$  (60%) и с  $m/z$  165 (флуоренилкатион, 49%) [78].

**Дигидропираны.** В масс-спектре незамещенного  $\Delta^2$ -дигидропирана (126) содержатся интенсивные пики ионов  $M^+$  и [ $M-H$ ] $^+$ , а максимальную интенсивность имеет пик с  $m/z$  55 [ $M-CHO$ ] $^+$ . Ожидаемый ретродиеновый распад протекает в данном случае очень слабо.

Полизамещенные  $\Delta^2$ -дигидропираны подвергаются ретродиеновому распаду более энергично. В случае 2,5,5,1а-тетраметил-1а,4а,5,6,7,8-гексагидро- $\gamma$ -хромена (127), например эта реакция может проходить как в  $M^+$ , так и в фрагментных ионах [135]:

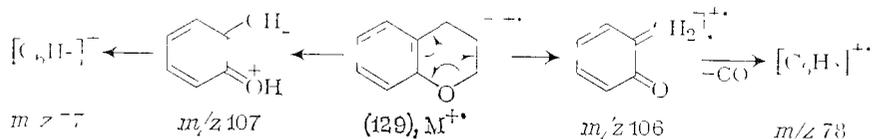


Фрагментация  $\Delta^3$ -дигидропирана (128) и его 4-метилпроизводного определяется в основном склонностью  $M^+$  к ретродиеновому распаду и к отщеплению H-атома из положения 2 [136]:



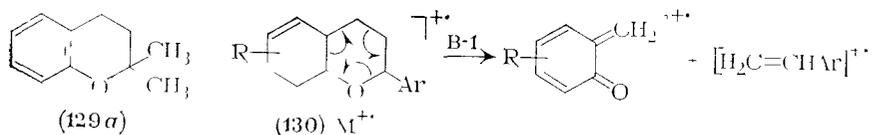
**Хроманы.** Незамещенный хроман (129) обладает очень стабильным  $M^+$ ; распад которого протекает в незначительной степени. Одно из заметных направлений фрагментации обусловлено последовательным элиминированием из  $M^+$  радикала  $CH_3$  и  $CO$ . Ретродиеновая реакция играет существенную роль в слабом распаде хромана. Она протекает путем простого разрыва либо включает миграцию H-атома к диеновому осколку,

причем оба образующихся иона способны терять молекулу CO [51]:



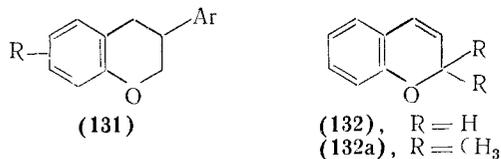
Молекулярный ион 2,2-диметилхромана (129a) гораздо менее устойчив. Ожидаемый выброс из  $M^{\bullet+}$  радикала  $CH_3$  с образованием оксониевого иона имеет место, однако наиболее характерен в данном случае ретродиеновый распад, сопряженный со сдвигом H-атома и приводящий к максимальному пику иона  $[M-C_4H_7]^+$  [137].

Флаваны (130) претерпевают преимущественно ретродиеновый распад:



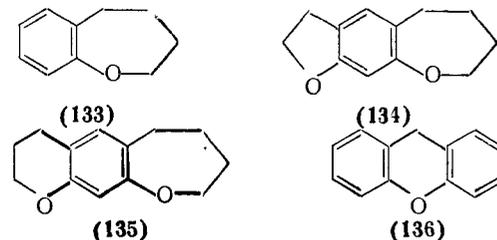
Для объяснения очень важного направления фрагментации, приводящего к ионам  $[ArCH_2]^+$  и  $[M-ArCH_2]^+$ , можно предположить сужение гетероциклического кольца флаванов [137].

Ретродиеновый распад, свойственный флаванам, характерен и для изофлаванов (131) [138]. Дополнительная двойная связь в гетероциклическом кольце хроменов сильно активирует связи у атома С-2. Поэтому в масс-спектре хромена (132) пик иона  $[M-H]^+$  значительно выше пика иона  $M^{\bullet+}$ . Последний становится совсем незначительным в случае 2,2-диметилхромена (132a), поскольку здесь исключительно легко образуется ион  $[M-CH_3]^+$ :

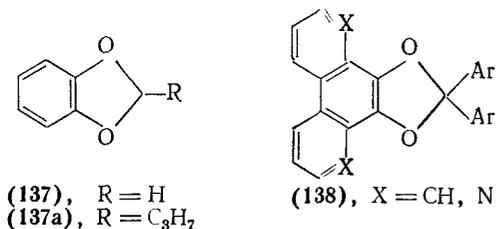


Наиболее интенсивные пики в масс-спектре гомохромана (133) отвечают  $M^{\bullet+}$ ; ионам  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-C_2H_5]^+$ ,  $[M-C_3H_5]^+$  и  $[C_7H_7]^{\bullet+}$ . Фрагментация дигидрофурано[3,2-*h*]-гомохромана (134) и дигидропирано[3,2-*h*]-гомохромана (135) включает многократный последовательный выброс частиц с массой 28 из ионов  $M^{\bullet+}$  и  $[M-H]^+$  [132].

Ксантен (136) характеризуется очень интенсивными пиками  $M^{\bullet+}$  и иона  $[M-H]^+$ .



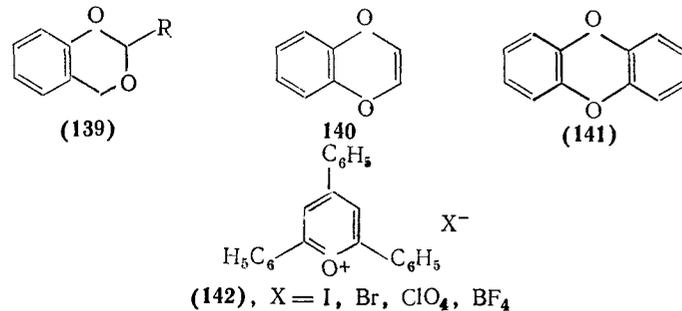
1,3-Диоксолы. В масс-спектре незамещенного 1,3-бензодиоксола (137) максимальным является пик иона  $[M-H]^+$ , образующегося при выбросе атома водорода из положения 2. Для 2-*n*-пропилдиоксола (137a) закономерен выброс радикала  $C_3H_7$  из  $M^{\bullet+}$ .



2,2-Диарилбензодиоксолы типа (138) при ЭУ легко выбрасывают аромильный радикал. Ионы  $[M-ArCO]^+$  или  $[ArCO]^+$  проявляются в масс-спектрах в виде наиболее интенсивных пиков [139].

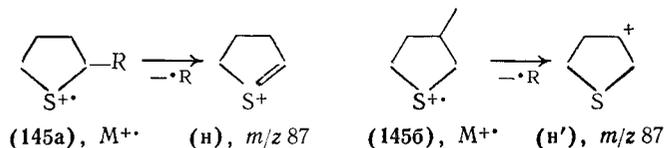
1,3-Бензодиоксаны. Основное направление распада этого типа соединений (139) обусловлено ретродиеновой реакцией, за которой следует интенсивный выброс молекулы CO. Пики этих ионов оказываются либо максимальными, либо наиболее интенсивными в спектрах. Интересно, что пики, соответствующие выбросу заместителя R, имеют небольшую интенсивность [140].

Бенз-1,4-диоксаны. Очень стабильные  $M^{\bullet+}$  бензо-1,4-диоксана (140) и дибензо-1,4-диоксана (141) распадаются в незначительной степени путем последовательного выброса двух молекул CO либо CHO и CO [141].

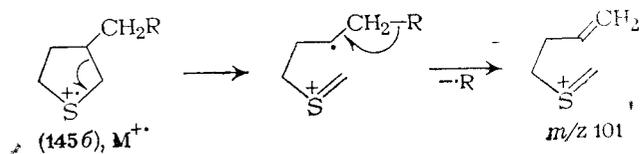




поскольку ониевый ион должен иметь менее выгодную структуру ( $\sigma'$ ) [143]:

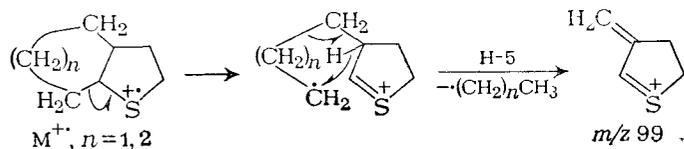


Вследствие этого в спектрах 3-алкилтиолонов (145б) пики  $M^{+\bullet}$ , а также ионов, обусловленных размыканием цикла, значительно интенсивнее, чем в спектрах 2-алкилпроизводных [143]. Основным направлением распада 3-алкилтиолонов, приводящим к максимальным пикам в спектрах, является выброс алкильного заместителя не целиком, а частично, с сохранением одной группы  $\text{CH}_2$  в составе заряженного фрагмента, возможно, по следующему механизму:



Различие в распаде 2- и 3-алкилтиолонов хорошо видно при сравнении масс-спектров изомерных *n*-гексильных производных (рис. 5).

Характер распада под ЭУ бициклических соединений, содержащих тиолоновый цикл, зависит от типа системы и расположения атома серы. У конденсированных и мостиковых тиобифидиолонов, содержащих атом серы рядом с местом сочленения, основным процессом фрагментации является перегруппировка H-5:



Если атом серы удален от места сочленения циклов, то доминирующей реакцией фрагментации становится выброс частицы  $\text{CH}_3\text{S}$ .

**Тианы.** Незамещенный тиан имеет сложный спектр, содержащий интенсивные пики  $M^{+\bullet}$  и ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{S}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ ,  $[\text{CH}_2=\text{S}]^+$ ,  $[\text{CHS}]^+$ .

Изомерные метилтианы отличаются легкостью выброса радикала  $\text{CH}_3$  из  $M^{+\bullet}$ : отношение интенсивностей пиков ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ :  $M^{+\bullet}$  систематически падает при переходе от 2- к 3- и 4-метилпроизводным (1,9; 1,3 и 0,95 соответственно).

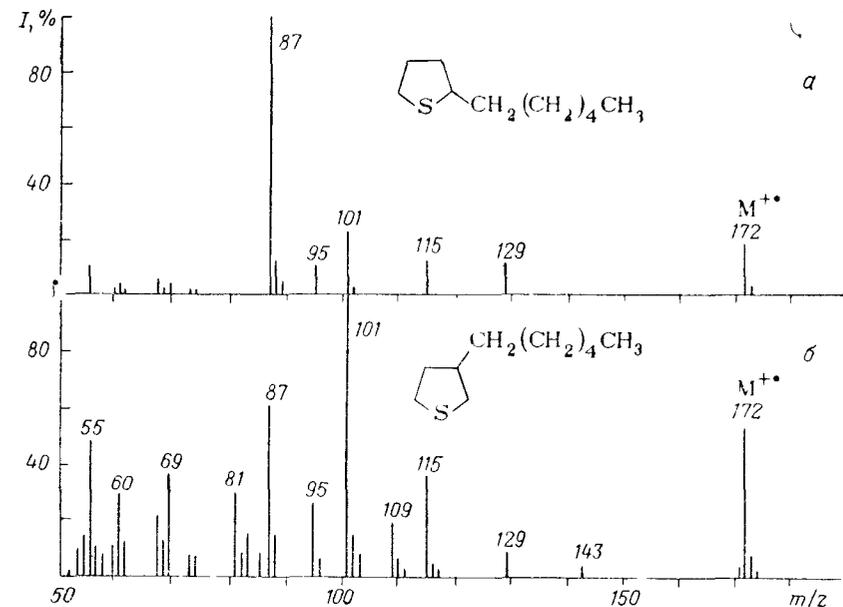
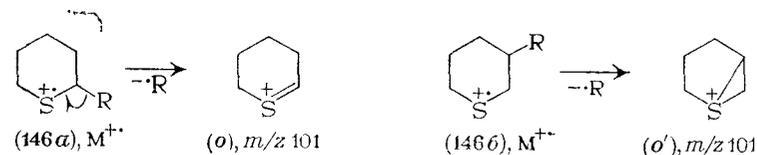


Рис. 5. Масс-спектры (70 эВ) 2-*n*-гексилтиолона (а), 3-*n*-гексилтиолона (б).

В ряду высших алкилтиолонов интенсивность пика  $M^{+\bullet}$  возрастает с удалением заместителя от гетероатома. В случае 2- (146а) и 3-алкилпроизводных (146б) заместитель преимущественно элиминируется целиком и пики соответствующих ионов являются максимальными в спектрах. Однако если за меру легкости протекания этой реакции принять отношение интенсивностей пиков ионов  $[\text{M-алкил}]^+/M^{+\bullet}$ , то видно, что она более выгодна для 2-алкилтиолонов, которые способны образовывать стабильный ониевый ион ( $\sigma$ ). В случае 3-алкилтиолонов (146б) должна получаться менее выгодная структура ониевого катиона ( $\sigma'$ ):



Образование ониевого иона ( $\sigma''$ ) в результате выброса всей алкильной группы из  $M^{+\bullet}$  4-алкилтиолонов (146в) еще менее выгодно, и здесь основным является элиминирование части алкильного заместителя (ион n) [143]. Указанные отличия в масс-спектрах изомерных алкилтиолонов хорошо иллюстрируются

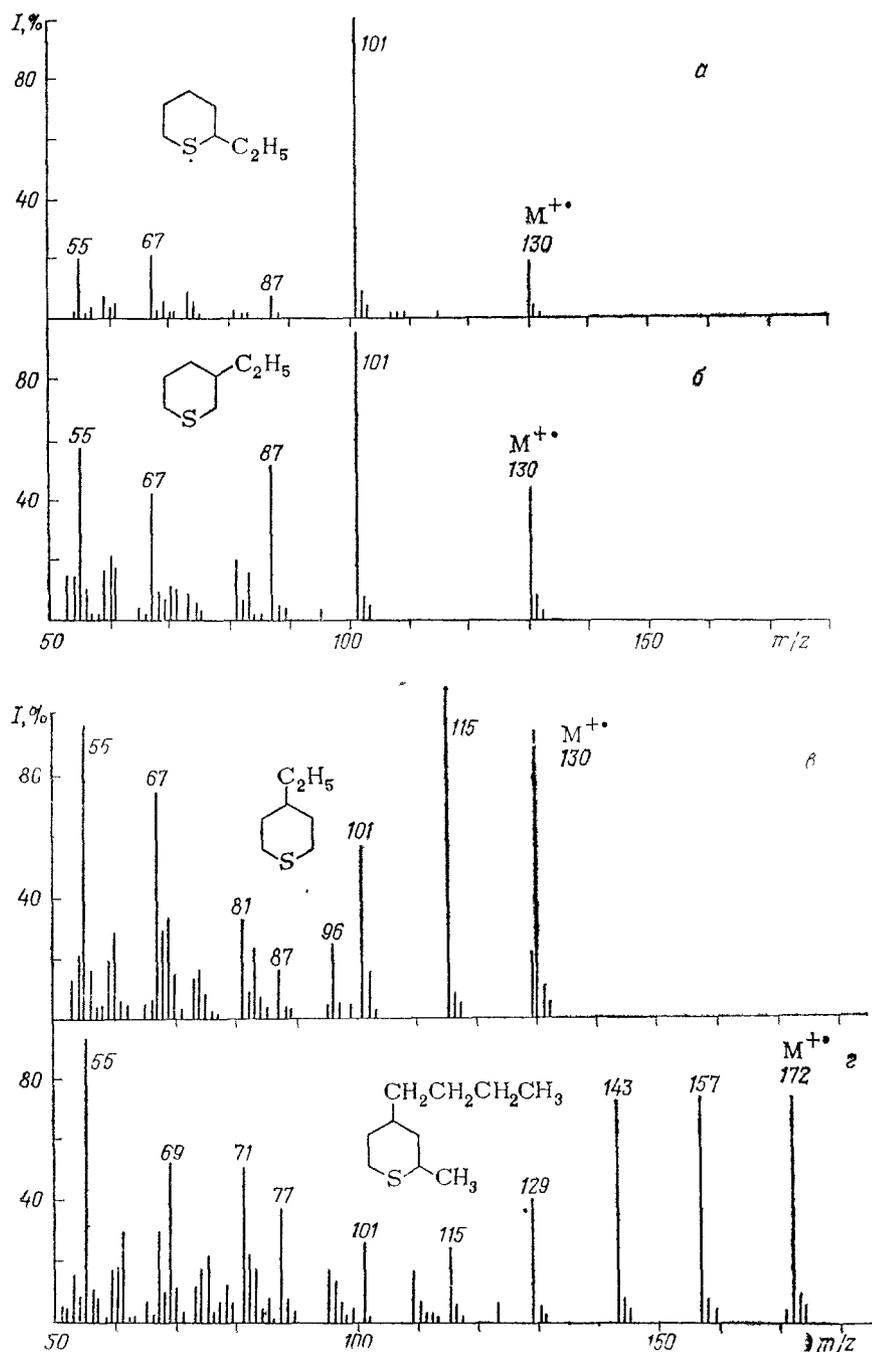
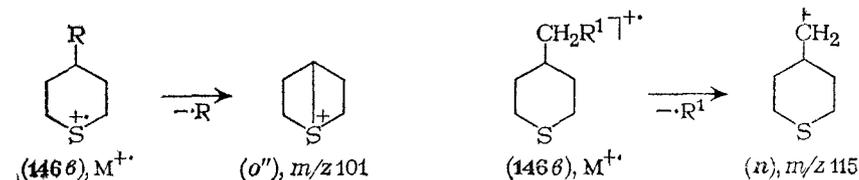
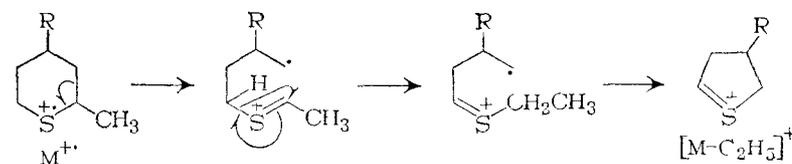


Рис. 6. Масс-спектры (70 эВ) 2-этилтиана (а), 3-этилтиана, (б) 4-этилтиана (в), *цис*-2-метил-4-*n*-бутилтиана (г).

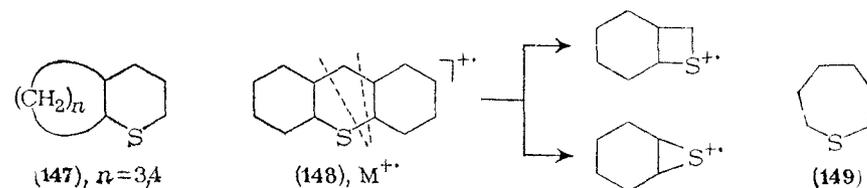
спектрами этилпроизводных (рис. 6, а—в).



Одним из основных в спектрах 2-метил-4-алкилпроизводных является пик иона  $[M-CH_3]^+$ , связанный с выбросом 2- $CH_3$ -группы. Алкильный радикал в положении 4, как и для 4-моноалкилтианов, выбрасывается целиком в меньшей степени, чем частично (рис. 6, г). Для этих соединений, однако, необычно большую интенсивность имеют пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$ , которые могут образовываться следующим образом [144]:

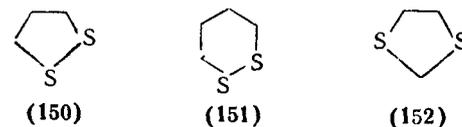


Основное направление распада би- (147) и трициклических (148) тиациклов связано с выбросом частиц  $HS$ ,  $H_2S$ , радикалов  $C_nH_{2n-1}$  ( $n=1-4$ ) и молекул  $C_nH_{2n}$  ( $n=3,4$ ). Очень характерен здесь распад типа Н-5, а при наличии 2- $CH_3$ -группы и выброс этого заместителя. Для трициклических тиациклов (148) характерно расщепление гетероциклического кольца с образованием серосодержащих ионов [145]:



Гексаметиленсульфид (149) имеет очень сложный масс-спектр, который в области  $m/z$  ниже максимального пика с  $m/z$  87 (ион  $[M-C_2H_5]^+$ ) идентичен спектру тиациклогексана [51].

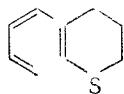
**1,2-Дитиациклоалканы.** 1,2-Дитиациклопентан (150) под ЭУ легко теряет  $C_2H_4$  и  $S_2$ , а 1,2-дитиациклогексан (151) — частицу  $HS_2$  [51].



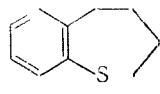


Следует отметить, что максимальную интенсивность в спектрах 1,2,3,4-тетрагидродибензотиофенов (161) имеют пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$ , обусловленных ретродиеновой реакцией в гидрированном кольце [51]

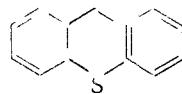
**Тиокроманы и тиоксангены.** Пики  $M^+$  максимальны в спектрах тиокромана (162) и его гомолога — тетрагидрофур-тиепина (163). В первом случае интенсивны также пики ионов  $[M-CH_2]^+$ ,  $[M-C_2H_2]^+$  и  $[M-C_2H_5]^+$ , а во втором —  $[M-C_6H_5]^+$ ,  $[M-C_2H_5]^+$  и  $[M-C_3H_7]^+$  [101]



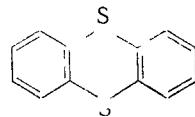
(162)



(163)



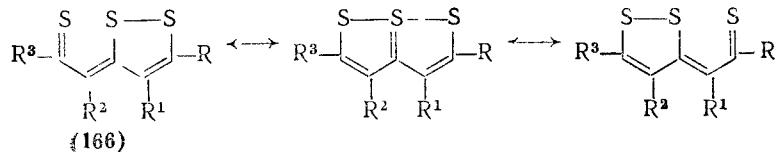
(164)



(165)

Тиоксантен (164) наряду с максимальными пиками  $M^+$  и иона  $[M-H]^+$  содержит заметные пики ионов  $[M-S]^+$  и  $[M-CS]^+$  [138]. Тиантрен (165) способен под ЭУ терять S, CS или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S.

**1,6-бис(2-Тригетилгалсчи.** Этот класс соединений (166) интересен тем, что один из атомов серы в их молекулах находится в трехвалентном состоянии. Предполагается, что данные соединения могут существовать в виде следующих резонансных структур



(166)

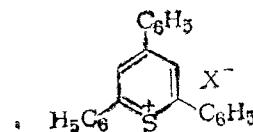
Большинство соединений этого типа с метильными или фенильными заместителями [154] имеет стабильные  $M^+$ , пики которых доминируют в спектрах. В случае метилзамещенных, кроме того, присутствуют интенсивные пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-SH]^+$ . Практически для всех моно и дифенилпроизводных характерен выброс из  $M^+$  радикала  $C_6H_5$ . Значительную, а иногда и максимальную интенсивность в спектрах имеют пики ионов  $[C_6H_5CS]^+$  ( $m/z$  121), если хотя бы одна фенильная группа находится рядом с атомом серы

### 3.3.3. Соли в ряду серосодержащих гетероциклических соединений

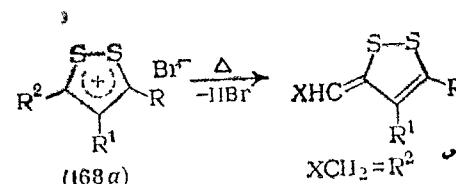
Соли трифенилтиопирилия (167, X=I, Br, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>) ведут себя в условиях масс-спектрометрирования аналогично их кислородным аналогам (142) [142]

По своему поведению при съемке масс-спектров бромиды дитиолилия могут быть разделены на две группы (168a) и (168b) [155]. Соли первой группы в системе напуска масс-

спектрометра подвергаются термическому разложению с элиминированием молекулы HBr. Максимальные по массовому числу пики в спектрах этих соединений отвечают молекулярным ионам 1,2-дитиолов:



(167)

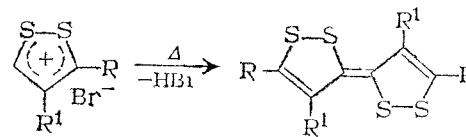


(168a)

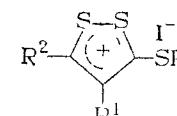
R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

В масс-спектрах этих соединений обязательно присутствуют интенсивные пики ионов  $[HBr]^+$ , а также пики, обусловленные разрывами связей в заместителях R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>. Очень интенсивны в масс-спектре соединений (168a) пики, обусловленные выбросом радикалов C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> из  $M^+$  нейтральных 1,2-дитиолов.

Группа солей (168b) при термолитзе в системе напуска также отщепляет HBr, но органическими продуктами разложения является тетраиофульены. Поэтому максимальные по массовому числу ионы в таких масс-спектрах гораздо больше массы исходных катионов:



(168b), R и R<sup>1</sup>=H и/или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



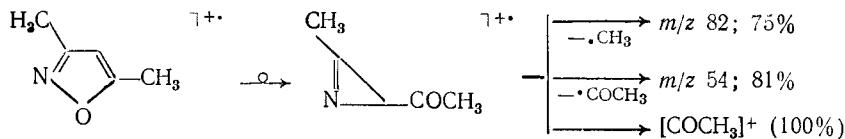
(169)

Иодиды 3-алкилтио- и 3-арилтио-1,2-дитиолилия (169) в системе напуска масс-спектрометра пиролизуются с образованием 1,2-дитиолильных радикалов, которые стабилизируются путем выброса H-атома или тиоалкильной группы. Пики  $M^+$  указанных нейтральных соединений, а также ионов  $[HI]^+$  и алкилиодидов типичны для масс-спектров этих соединений [156].

### 3.4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ В ОДНОМ КОЛЬЦЕ

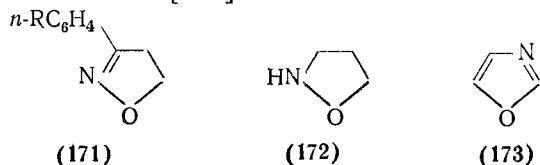
**Изоксазолы.** Характер фрагментации изоксазолов определяется высокой лабильностью N—O-связи и склонностью этих соединений к изомеризации при ЭУ. По аналогии с фотохимическими превращениями изоксазолы в условиях масс-спектрометрирования возможно, изомеризуются в азирины, а затем в оксазолы. Масс-спектр 3,5-диметилизоксазола (170) легко интерпретируется, если считать, что его молекулярный ион су-

ществует в азириновой форме [51]:



(170),  $M^{+\cdot}$  ( $\approx 60\%$ )

Наиболее интенсивные пики с  $m/z$  105  $[C_6H_5CO]^+$  и 77  $[C_6H_5]^+$  в масс-спектрах 3,5-дифенилизоксазола и его 4-метилпроизводного также связаны с изомеризацией  $M^{+\cdot}$  в азириновую структуру [157]. Для несимметричных 3,5-диариллизоксазолов максимальную интенсивность имеет пик иона  $[ArCO]^+$ , образованного за счет заместителя в положении 5. Пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  ( $m/z$  105) и  $[C_6H_5]^+$  ( $m/z$  77) имеют наибольшую интенсивность, если хотя бы один фенильный заместитель находится в положении 5 [158].



Несколько особую фрагментацию под ЭУ имеет 3,5-диметил-4-бензиллизоксазол, очень устойчивый  $M^{+\cdot}$  которого способен терять  $CH_2CO$  либо  $H$  и  $CH_2CO$ , а также образовывать ионы  $[C_7H_7]^+$  и  $[C_6H_5]^+$ .

3-Арил-2-изоксазолины (171) имеют очень устойчивые  $M^{+\cdot}$ , пики которых доминируют в спектрах. Для этих соединений отмечено образование ионов  $[M-C_2H_4]^+$ ,  $[M-CH_2O]^+$  и  $[M-NO]^+$  [159].

Наиболее интенсивные пики в масс-спектре изоксазолидина (172) отвечают  $M^{+\cdot}$  и ионам  $[M-H]^+$ ,  $[CH_2=NOH]^+$  ( $m/z$  45; 100%) и  $[C_2H_4]^+$  ( $m/z$  28) [160].

**Оксазолы.** В масс-спектре оксазола (173) наблюдается максимальный пик  $M^{+\cdot}$  и триплет пиков с  $m/z$  40, 41 и 42 интенсивностью менее 30%, которые отвечают ионам  $[M-CHO]^+$ ,  $[M-CO]^+$  и  $[M-HCN]^+$  соответственно [51]. Спектры диметиллизоксазолов также имеют максимальные пики  $M^{+\cdot}$  и заметные пики ионов  $[M-H]^+$ , но в отличие от других диметилароматических соединений содержат очень малоинтенсивные пики ионов  $[M-CH_3]^+$ .

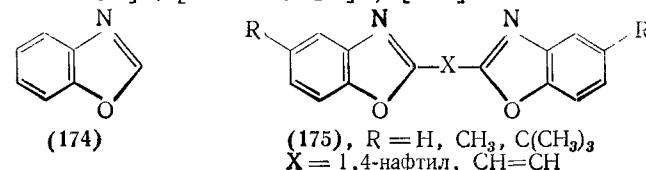
Основные направления диссоциативной ионизации высших алкилоксазолов аналогичны наблюдавшимся в случае ароматических азотсодержащих гетероциклов (пиридины, хинолины) и характеризуются  $\gamma$ -разрывом и распадами типа А-4 и Н-2. Различия в относительных интенсивностях соответствующих ионов зависит от взаимного расположения алкильной группы и N-атома. Перегруппировка Н-2 наиболее выгодна для изомеров, в которых алкильная (алкил  $\geq C_3H_7$ ) группа находится ря-

дом с азотом. Для 5-*n*-алкилоксазола с удалением от атома азота алкильного заместителя преобладает разрыв А-4.

Фрагментация 2- и 4-фенилоксазолов связана с последовательным выбросом из  $M^{+\cdot}$  частиц  $CO$ ,  $HCN$ ,  $H$  и  $C_2H_2$ . Ступенчатое элиминирование  $CO$  и  $HCN$  из  $M^{+\cdot}$  4,5-дифенилоксазола приводит к значительному пику флуоренилкатиона с  $m/z$  165, который оказывается максимальным. Аналогичное направление распада наблюдается и в случае любых 4-арилоксазолов [161].

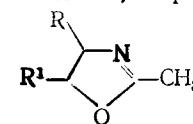
Бензоксазол (174) также обладает очень стабильным  $M^{+\cdot}$ , наиболее заметный распад которого связан с параллельным выбросом  $CO$  и  $HCN$  [162].

В спектрах бисбензоксазольных производных типа (175) особенно заметен разрыв связей  $O-C-2$  и  $N-C_{фенил}$ , который сопровождается локализацией разряда как на левой (ионы  $[RC_6H_4O]^+$ ,  $[RC_6H_5O]^+$ ), так и на правой части молекул (ионы  $[M-RC_6H_3O]^+$ ,  $[M-RC_6H_2O]^+$ ) [163].



(174)

(175),  $R = H, CH_3, C(CH_3)_3$   
 $X = 1,4\text{-нафтил}, CH=CH$

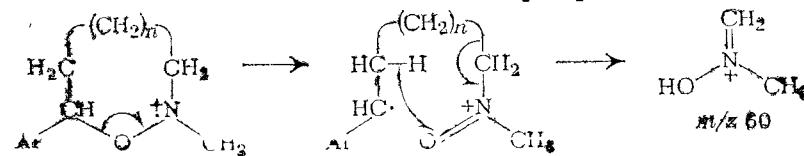


(176a),  $R = CH_3, R^1 = CH_3$

(176b),  $R = H, R^1 = CH_3$

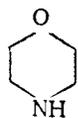
**$\Delta^2$ -Оксазолины.** Изомерные 2,4- (176a) и 2,5-диметил- $\Delta^2$ -оксазолины (176b) имеют нестабильные  $M^{+\cdot}$ . В масс-спектре второго доминирует пик с  $m/z$  56  $[M-CH_3CO]^+$ , очень мал пик иона  $[M-CH_3]^+$  и заметен пик с  $m/z$  43. В случае 2,4-диметилпроизводного максимальным является пик с  $m/z$  42  $[CH_3C \equiv NH]$ , но довольно интенсивны пики ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-CH_2O]^+$ ,  $[M-CH_2O-H]^+$  и  $[M-CH_3CO]^+$  [164].

**1,2-Оксазины, 1,2-оксазепины и 1,2-оксазоцины.** Молекулярные ионы арилпроизводных 1,2-оксазинов (177), 1,2-оксазепинов (178) и 1,2-оксазоцина (179) имеют малую стабильность. Их основной распад, включающий селективную миграцию водорода, приводит к ионам с массой 60, пики которых максимальны в спектрах всех этих соединений [165]:

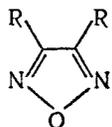


(177),  $n=4$ ; (178),  $n=2$ ; (179),  $n=3$

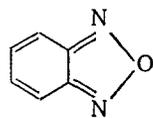
**Морфолины.** Локализация заряда на N-атоме инициирует разрыв соседних  $C_{\alpha}-H$  или  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -связей в морфолине (180). В первом случае образуется ион  $[M-H]^+$  (34%), а во втором — открытоцепной аммониевый  $M^+$ ; который способен легко терять  $CH_2O$ , затем  $C_2H_4$ . Аналогичным образом можно интерпретировать фрагментацию N-метил- и N-этилморфолинов [51].



(180)



(181), R = H  
(181a), R =  $CH_3$   
(181b), R =  $C_6H_5$

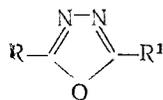


(182)

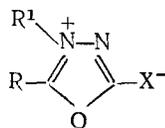
**1,2,5-Оксадиазолы (фуразаны).** Основной распад  $M^+$  незамещенного 1,2,5-оксадиазола (181) определяется выбросом HCN и NO. Для диметил-оксадиазола (181a) образование иона  $[M-NO]^+$  не характерно, тогда как ион  $[M-CH_3CN]^+$  имеет пик большой интенсивности (72%) [51].

В случае дифенилфуразана (181b) наибольшую интенсивность имеют пики ионов  $[M-NO]^+$ ,  $[M-C_6H_5CN]^+$ ,  $[M-NO-C_6H_5CN]^+$  и  $[M-C_6H_5CN-CO]^+$ . Распад  $M^+$  бензофуразана (182) начинается с интенсивного выброса NO, после чего следует элиминирование HCN,  $C_2H_2$  или  $HC_2CN$  [166].

**1,3,4-Оксадиазолы.** В отличие от фуразана незамещенный 1,3,4-оксадиазол (183) имеет очень стабильный  $M^+$ ; распад которого в значительной степени осуществляется путем выброса CO (пик с  $m/z$  42; 69%). Элиминирование HCN в данном случае существенной роли не играет [51]. Основной распад 2,5-дифенил-оксадиазола (183a) приводит к иону  $[C_6H_5CO]^+$  (100%) и флуоренилкатиону с  $m/z$  165 (53%).



(183), R =  $R^1 = H$   
(183a), R =  $R^1 = C_6H_5$   
(183b), R =  $2-C_3H_4N$ ,  $R^1 = CH_3$



(184), R =  $R^1 = C_6H_5$   
R =  $CH_3$ ,  $R^1 = C_6H_5$

X = O, S

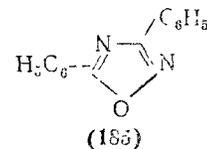
В случае 5-метил-2-(2-пиридил)-1,3,4-оксадиазола (183b) с большой вероятностью образуются ионы  $[C_5H_4N]^+$ ,  $[C_6H_5N]^+$ ,  $[M-CH_3CO]^+$ ; тогда как интенсивность пиков ароматических ионов  $[C_5H_4NCO]^+$  незначительна [167].

Мезоионные соединения в ряду 1,3,4-оксадиазола (184) образуют малостабильные  $M^+$ ; которые распадаются в резуль-

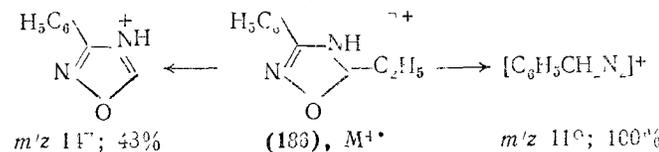
тате разрыва связей 2—3 и 1—5 с образованием ионов  $[R^1N=NCO]^+$ ,  $[R^1CO]^+$  и  $[R^1N]^+$  [168].

**1,2,4-Оксадиазолы.** 3,5-Дифенил-1,2,4-оксадиазол (185) под ЭУ претерпевает реакцию, обратную 1,3-диполярному присоединению, которая приводит к ионам  $[C_6H_5CNO]^+$  и  $[C_6H_5CN]^+$  [169].

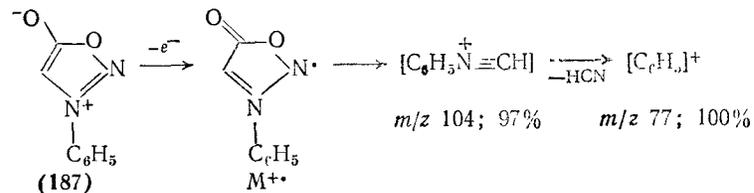
Основные направления фрагментации  $\Delta^2$ -1,2,4-оксадиазолинов можно представить на примере 5-этил-3-фенилпроизводного (186) [170]:



(185)



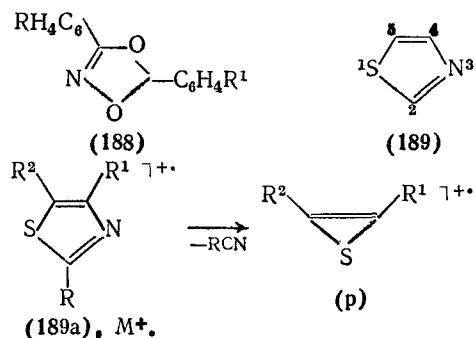
**1,2,3-Оксадиазолы.** К этому типу соединений относятся бензидиноны (187). Их основной распад под ЭУ связан со ступенчатым или согласованным выбросом частиц NO и CO. Конечный ион теряет молекулу HCN [171]:



**1,3,4-Диоксазолы.** Одно из главных направлений фрагментации 2,5-диарил-1,3,4-диоксазолов (188) связано с реакцией, обратной 1,3-диполярному циклоприсоединению. Поэтому в масс-спектрах большинства этих соединений максимальную интенсивность имеют пики ионов  $[RC_6H_4CNO]^+$ ; очень интенсивны также пики ионов  $[R^1C_6H_4CHO]^+$ ,  $[RC_6H_4CO]^+$  и  $[R^1C_6H_4CO]^+$  [172].

**Тиазолы.** Для незамещенного тиазола (189), который образует очень стабильный  $M^+$ ; наиболее характерен разрыв связей 1—2 и 3—4 с элиминированием HCN. Основные направления фрагментации моно- и полиалкилтиазолов (189a) определяются разрывом тех же связей, а также расщеплением связей в заместителях, что и обеспечивает резкие количественные различия в спектрах изомеров положения [173]. Разрыв связей 1—2 и 3—4 с элиминированием HCN или алкилнитрила приводит к ионам, пики которых являются максимальными или одними из основных, если заместители  $R^1$  и  $R^2$  равны H или  $CH_3$ . Если

одна из этих групп более длинная, чем  $\text{CH}_3$ , то пики ионов (p) могут быть малоинтенсивными



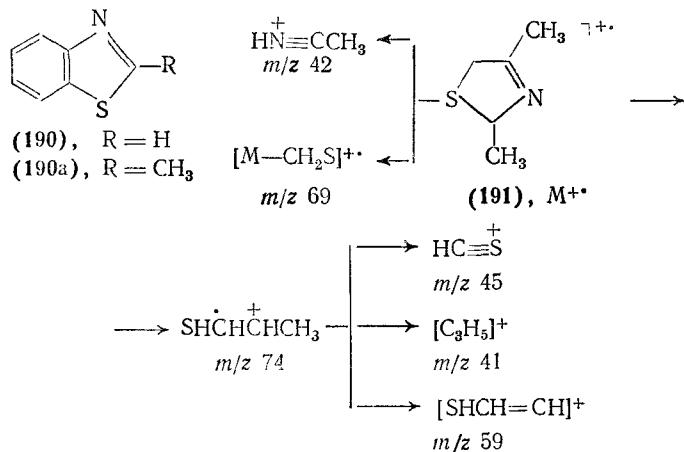
Ионы p далее стабилизируются в результате  $\beta$ -разрыва в заместителе и элиминирования атома H или  $\text{CH}_3$ -группы.

Фрагментация этильного заместителя осуществляется путем  $\beta$ -разрыва (выброс радикала  $\text{CH}_3$ ) или  $\gamma$ -разрыва (выброс H-атома), однако их легкость зависит от положения группы  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Если она находится рядом с атомом азота (в положении 2 или 4), то преобладает  $\gamma$ -разрыв, а если она расположена у атома C-5, то доминирующим становится  $\beta$ -разрыв.

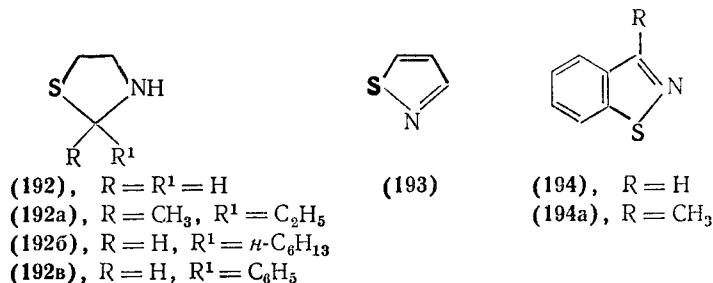
У 2-арилтиазолов разрыв связей 1—2 и 3—4 с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте также является одним из важных процессов. Однако в данном случае заряд может оставаться и на фрагментах  $[\text{ArCN}]^{+\cdot}$  и  $[\text{ArCNH}]^+$  [174].

В масс-спектре бензотиазола (190) максимальную интенсивность имеют пики  $\text{M}^{+\cdot}$  и заметен пик иона  $[\text{M}-\text{HCN}]^{+\cdot}$  (11%). При распаде  $\text{M}^{+\cdot}$  2-метилбензотиазола (190a) вместо HCN, естественно, выбрасывается  $\text{CH}_3\text{CN}$  [175].

**2-Тиазолины.** Характер фрагментации этого типа соединений представлен на примере 2,4-диметил- $\Delta^2$ -тиазолина (191) [176]:



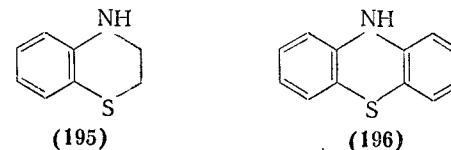
**Тиазолидины.** Незамещенный тиазолидин (192) обладает очень стабильным  $\text{M}^{+\cdot}$  (100%), который при распаде образует ионы  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (36%),  $[\text{M}-\text{SCH}_2]^+$  (53%) и  $[\text{M}-\text{SCH}_3]^+$  (27%). При переходе к 2-этил-2-метил- (192a) и 2-*n*-гексил-производным (192б) устойчивость  $\text{M}^{+\cdot}$  резко падает вследствие легкого выброса алкильного заместителя от C-2. Выброс радикала  $\text{C}_6\text{H}_5$  из положения 2 соединения (192в) затруднен. Среди других фрагментов, характерных для тиазолидинов (192a—в), примечательны  $[\text{M}-\text{SCH}_2]^+$ ,  $[\text{M}-\text{SCH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{SCRR}^1]^+$  и  $[\text{M}-\text{SCRR}^1\text{H}]^+$  [177].



**Изотиазолы.** Масс-спектр изотиазола (193) подобен спектру тиазола и характеризуется двумя наиболее интенсивными пиками  $\text{M}^{+\cdot}$  (100%) и иона  $[\text{M}-\text{HCN}]^{+\cdot}$  (59%). Предполагается, что тиазол и изотиазол под ЭУ изомеризуются в общую реакционную структуру [178].

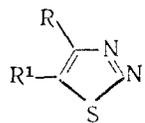
Бензизотиазол (194) обладает очень стабильным  $\text{M}^{+\cdot}$ , который в заметной степени разлагается лишь с образованием ионов  $[\text{M}-\text{HCN}]^{+\cdot}$ ;  $[\text{M}-\text{CS}]^+$  и  $[\text{M}-\text{HCN}-\text{C}_3\text{H}_3]^+$ . Молекулярный ион 3-метилбензизотиазола (194a) способен выбрасывать  $\text{CH}_3\text{CN}$  вместо HCN [179].

**1,4-Тиазины.** Распад  $\text{M}^{+\cdot}$ , 3,4-дигидро-1H-бензтиазина (195) довольно беден, хотя в масс-спектре присутствует пик иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , по интенсивности приближающийся к пику иона  $\text{M}^{+\cdot}$  [101]. Ядро фенотиазина (196) разрушается в незначительной степени. В случае N-алкилфенотиазинов значительную роль играет расщепление  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связи заместителя.

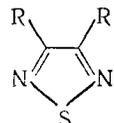


**1,2,3-Тиадазолы.** Пики  $\text{M}^{+\cdot}$  в масс-спектрах этих соединений малоинтенсивны. Основной распад незамещенного 1,2,3-тиадазола (197) связан с выбросом  $\text{N}_2$ . Пики ионов  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  имеют максимальную интенсивность и в масс-спектрах фенилпроизводных 1,2,3-тиадазола (197a). В последнем случае значительной интенсивностью обладают пики ионов  $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CS}]^+$ .

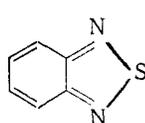
и  $[M-N_2-CS-H]^+$ . Фрагментация 5-метил-1,2,3-тиадиазола (197б) также начинается с выброса  $N_2$ , а образующийся ион далее теряет H-атом и затем  $C_2H_2$  либо только SH [180].



(197), R = R<sup>1</sup> = H  
(197a), R и/или R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
(197б), R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>



(198), R = H  
(198a), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

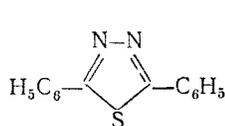


(199)

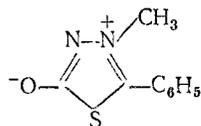
**1,5,7-Триадиазолы.** Очень стабильный M<sup>+</sup> незамещенного 1,2,5-триадиола (198) распадается путем двукратного выброса HCN. В случае 3,4-дифенилпроизводного (198a) выброс C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN и M<sup>+</sup> приводит к максимальному пику, который сопровождается малыми пиками ионов  $[M-C_6H_5CN-S]^+$  и  $[M-C_6H_5CN-CNS]^+$ .

Максимальный ион бензо-1,2,5-триадиола (199) с трудом термически теряет HCN, HS и NS [166].

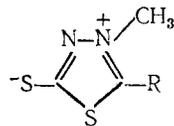
**1,3,4-Триадиазолы.** В масс-спектре 2,5-дифенил-1,3,4-триадиола (200) и M<sup>+</sup> максимален, но интенсивны пики ионов  $[M-C_6H_5CN]^+$  (74%) и  $[M-N_2C_7H_5]^+$  (23%) [90].



(200)



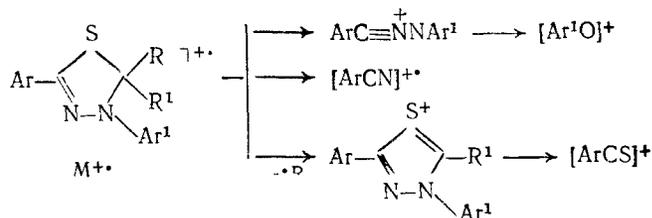
(201)



(202), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Мезионные соединения в этом ряду (201) под действием ЭУ способны легко распадаться с образованием очень стабильных ионов  $[RCS]^+$ . Для сернистых аналогов (202) наиболее характерно образование ионов  $[M-RCS]^+$ , хотя заряд в заметной степени может локализоваться на осколке  $[RCS]^+$  [168].

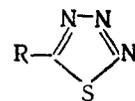
**1,3,4-Триадиазолины.** Стабильность M<sup>+</sup> наименьшая у 1,3,4-триадиазолинов с алкильными группами у насыщенного С-атома, например (203, R = R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Основные направления распада, типичные для данного класса соединений, представлены на следующей схеме [181]:



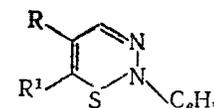
(203), R и R<sup>1</sup> = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Для соединений с Ar = Ar<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> характерным является образование ионов  $[C_6H_5CN]^+$ ,  $[C_6H_5CNH]^+$  и  $[RR^1C=N]^+$ .

**1,2,3,4-Тиатриазолы.** Для 1,2,3,4-тиатриазолов наблюдается аналогия между термическим распадом и фрагментацией при ЭУ. В масс-спектрах 5-арилтиатриазолов (204) пики M<sup>+</sup> малоинтенсивны, равно как и пики ионов  $[M-N_2]^+$ . Последние ионы при элиминировании атома S легко переходят в очень стабильные ионы  $[M-N_2-S]^+$ , пики которых являются максимальными [182].



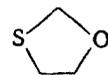
(204), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



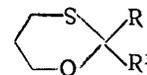
(205), R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

**1,2,3-Триадиазины.** 2-Арил-1,2,3-триадиазины (205) термически нестабильны и уже в системе напуска масс-спектрометра частично разлагаются. В их масс-спектрах отсутствуют пики M<sup>+</sup>, а максимальные по массе пики отвечают ионам  $[M-S]^+$ , дальнейший характеристический распад которых заключается в выбросе HCN или последовательно H-атома и HCN [183].

**1,3-Оксатиоланы, 1,3-оксатианы и 1,4-оксатианы.** При фрагментации 1,3-оксатиолана (206) заряд остается преимущественно на серосодержащих фрагментах, поэтому в спектрах наибольшую интенсивность имеют пики ионов  $[M-CH_2O]^+$  (100%),  $[M-CH_2O-H]^+$  (45%) и  $[CHS]^+$  (54%).



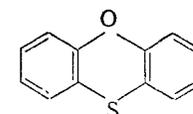
(206)



(207), R = R<sup>1</sup> = H  
(207a), R = H, R<sup>1</sup> = алкил



(208)



(209)

Аналогично в спектрах незамещенного 1,3-оксатиана (207) и его 2-алкилпроизводных (207a) наиболее интенсивные пики отвечают серосодержащим ионам. Интересно, что для этих соединений в отличие от 1,3-диоксанов не характерно элиминирование H-атома из положения 2.

Спектры 1,3-оксатианов довольно богаты интенсивными пиками, большинство из которых обусловлено расщеплением кольца. В работе [184] выделено несколько типов расщепления цикла, которые в случае незамещенного 1,3-оксатиана (207) приводят к интенсивным пикам ионов  $[C_3H_5S]^+$ ,  $[C_2H_5S]^+$ ,  $[C_3H_7S]^+$ ,  $[C_2H_4OS]^+$ ,  $[C_2H_4S]^+$ ,  $[CH_3S]^+$ ,  $[CH_2S]^+$  и  $[CHS]^+$ . В случае 2-замещенных 1,3-оксатианов (207a), не содержащих других заместителей, максимальную интенсивность, как правило, имеют пики ионов  $[M-алкил]^+$ .

Стабильность M<sup>+</sup> 1,4-оксатиана (208) значительно ниже, чем 1,4-диоксана и 1,4-дитиана. Наиболее значительные по ин-

тенсивности пик в спектрах 1,4-оксатиана отвечают ионам  $[M-CH_2O]^+$ ,  $[M-C_2H_3O]^+$  и  $[CH_2S]^+$  (100%). В противоположность этому  $M^+$  феноксатиана (209) очень стабилен. Его наиболее заметный распад связан с параллельным выбросом CO, CHO и S [141].

## ГЛАВА 4

### ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Известно, что фтор и иод являются практически моноизотопными, тогда как хлор и бром существуют в виде двух стабильных изотопов, распространенных в природе в соотношении  $^{35}Cl : ^{37}Cl \approx 3 : 1$  и  $^{79}Br : ^{81}Br \approx 1 : 1$ . Поэтому все ионы, содержащие наряду с обычными элементами (C, H, N, O, S) хлор и бром, проявляются в масс-спектре в виде двух и более пиков, различающихся на две массовые единицы. Пик в мультиплете с наименьшим массовым числом отвечает ионам, содержащим обычные элементы, а также изотопы  $^{35}Cl$  или  $^{79}Br$ . Относительная высота пиков с массовым числом  $n$ ,  $n+2$ ,  $n+4$  и г. д. определяется природой и числом атомов данных галогенов, содержащихся в ионе (рис. 7).

#### 4.1. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее общими направлениями распада алифатических моногалогенидов являются выброс атома галогена X и молекул галогенводорода HX. Поэтому в их масс-спектрах значительная часть пиков приходится на долю углеводородных ионов. Однако в ряде случаев очень интенсивными являются пики осколочных галогенсодержащих ионов [9].

В ряду 1-*n*-алкилгалогенидов с любой длиной алкильной цепи пики  $M^+$  возрастают по мере увеличения электроотрицательности галогена ( $F < Cl < Br < I$ ). В этом же ряду увеличивается вероятность выброса атома галогена из  $M^+$  (разрыв типа A-5). Для низших производных (например, этилгалогенидов) пики ионов  $[M-X]^+$  наблюдаются начиная с хлорпроизводного, но в случае более тяжелых галогенидов они имеют заметную интенсивность лишь при  $X=Br$  и  $I$ . Исключение составляют 1-*n*-алкилбромиды с алифатической цепью от  $C_6$  до  $C_{18}$ , в спектрах которых пики ионов  $[M-Br]^+$  очень малы из-за возможности протекания других реакций распада. Интересно, что при переходе от хлоридов к бромидам и иодидам вероятность образования ионов  $[X]^+$  также возрастает, причем пики иона  $[I]^+$  весьма характерны.

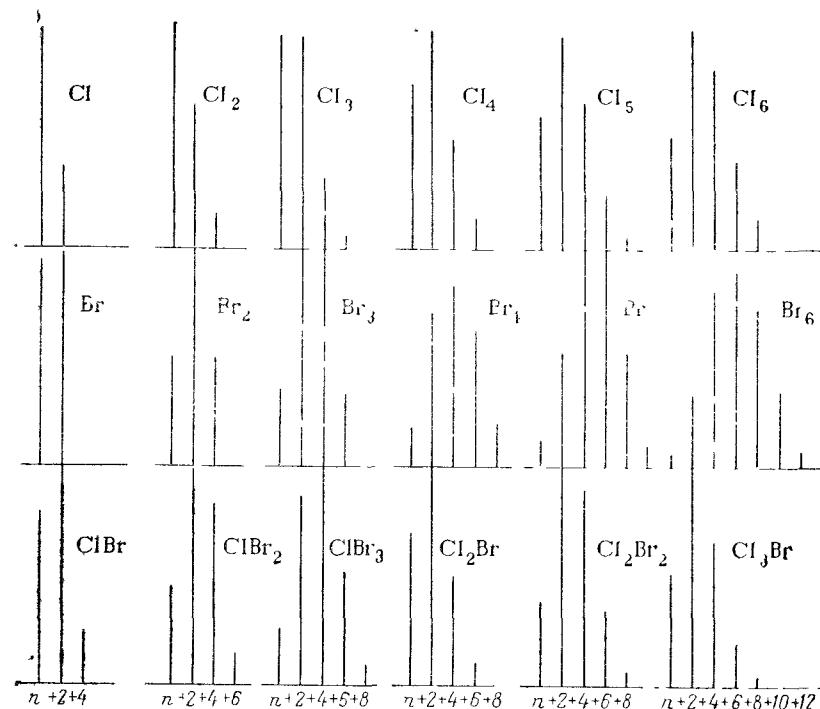
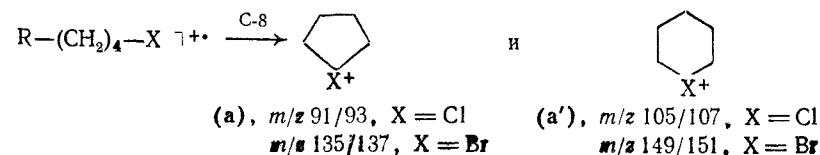


Рис. 7. Мультиплеты пиков галогенсодержащих ионов.

Легкость элиминирования HX из  $M^+$  меняется в обратном порядке и наиболее высока в случае хлоридов и особенно фторидов.

Низкомолекулярным бромидам и иодидам свойственно образование ионов  $[M-H_2X]^+$ , которые могут быть следствием дегидрирования ионов  $[M-X]^+$ , весьма характеристичных для таких соединений.

Очень важной особенностью распада 1-*n*-алкилхлоридов и бромидов с длиной цепи от  $C_6$  до  $C_{18}$  является образование галоневых ионов состава  $[C_4H_8X]^+$  [9]. Пики этих ионов (a) в случае фторидов имеют низкую интенсивность и практически совсем отсутствуют в спектрах иодидов. Галониевые ионы с пятичленной структурой (a) термодинамически более выгодны, чем их шестичленные аналоги (a'). Поэтому пики последних в масс-спектрах хлоридов и бромидов гораздо менее интенсивны, чем пики ионов (a):



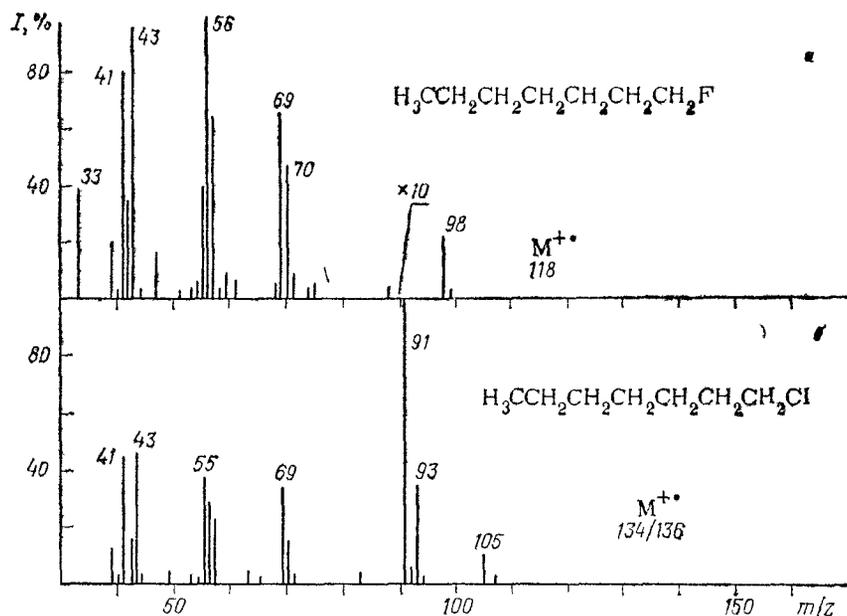


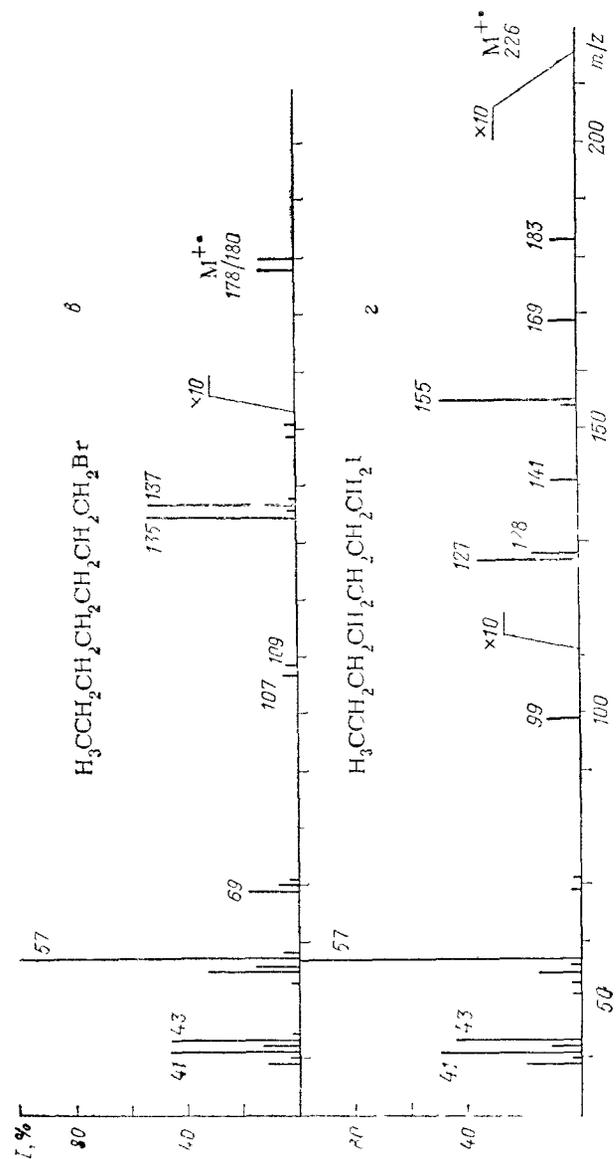
Рис. 8. Масс-спектры (70 эВ) 1-гептилфторида (а), 1-гептилхлорида (б), 1-гептилбромида (в), 1-гептилиодида (г).

В принципе ионизация под электронным ударом алкилгалогенидов может осуществляться за счет удаления электрона от гетероатома, что может инициировать расщепление заместителя по  $C_\alpha-C_\beta$ -связи относительно галогена:  $R-CH_2-\overset{+}{X} \rightarrow H_2C=\overset{+}{X}$ . Однако такой распад заметен лишь в случае 1-фторалканов.

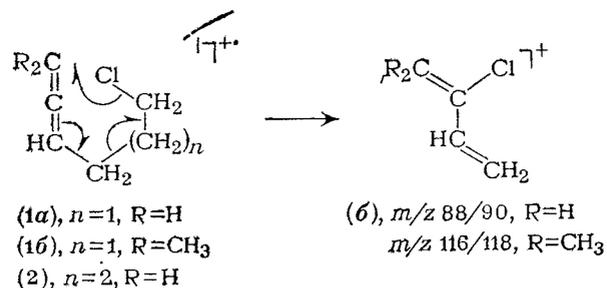
Кроме пиков ионов  $[M-X]^+$  и  $[M-NX]^+$ , в масс-спектрах моногалогидалканов наблюдаются пики и других интенсивных углеводородных фрагментов состава  $[C_nH_{2n-1}]^+$ ,  $[C_nH_{2n}]^+$  и  $[C_nH_{2n+1}]^+$  в основном при  $n=3, 4, 5$ . Влияние природы галогена на характер фрагментации можно проследить при сравнении масс-спектров 1-*n*-гептилгалогенидов (рис. 8) [43].

Закономерности, отмеченные для 1-*n*-алкилгалогенидов, нарушаются, если атом галогена перемещается ко вторичному углероду. Так, для 2-*n*-гептилхлорида значительным становится элиминирование HCl, а для 2- и 3-*n*-гептилбромида — выброс атома Br из  $M^+$ . В этих случаях пики ионов типа (а) невелики. Характер распада алкилгалогенидов с разветвленной цепью в значительной мере определяется расположением атома галогена. Если Cl-атом находится у третичного атома углерода, то его отщепление от  $M^+$  превалирует над выбросом HCl.

Наличие непредельной цепи в алифатическом моногалогениде может привести к специфическим направлениям фрагментации. Например, в  $M^+$  алленовых монохлоридов (1) и (2) до-



вольно легко реализуется перегруппировка с миграцией Cl-атома [185]:



Пик иона (б) максимален в спектре хлорида (1a). В случае соединений (1б) и (2) наибольшую интенсивность имеют пики углеводородных фрагментов с  $m/z$  82 и 54 соответственно, возникновение которых связано с подобной перегруппировкой, но включающей миграцию H-атома.

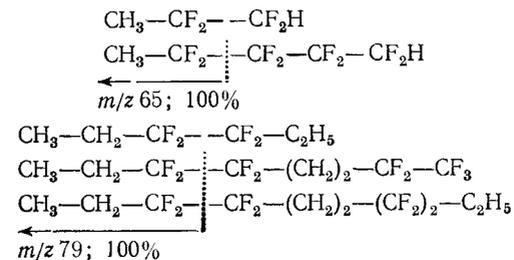
Аналогичные направления распада наблюдаются и в случае ацетиленовых галогенидов  $HC\equiv C(CH_2)_4X$  ( $X=Cl, Br$ ) [185]. Пики  $M^{+\cdot}$  максимальны в спектрах ацетиленовых моногалогенидов  $XC\equiv CH$  и дигалогенидов  $XC\equiv CX$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). Распад данных соединений в незначительной степени осуществляется путем разрыва связи  $C-X$ , причем заряд для хлоридов и бромидов преимущественно локализуется на ненасыщенном фрагменте, тогда как для иодидов — на атоме I [186].

Масс-спектры перфторпарафинов обычно не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ . Максимальными же по массовому числу всегда являются пики ионов  $[M-F]^+$ , которые можно использовать для установления молекулярной массы. В случае частично фторированных углеводородов может присутствовать и пик иона  $[M-HF]^+$ . Для большинства перфторпарафинов наиболее интенсивный пик в спектре отвечает иону  $[CF_3]^+$  ( $m/z$  69), который может быть основным также в случае частично фторированных соединений, содержащих концевую группу  $CF_3$ .

Характер расщепления цепи в перфторалканах отличается от такового для углеводородов. Так, в спектрах фторпроизводных максимальными являются пики ионов  $[CF_3]^+$ , а не ионов состава  $[C_nF_{2n+1}]^+$  ( $n=3, 4, 5$ ), углеводородные фрагменты которых наиболее интенсивны в случае алканов. Для перфторпарафинов в группах ионов состава  $C_n$  наибольшей интенсивностью обладают ионы  $[C_nF_{2n+1}]^+$ . Это не относится к первому фрагментному иону, образующемуся при выбросе из  $M^{+\cdot}$  одного углеродного звена: в случае перфторалканов данный ион имеет состав  $[C_nF_{2n-1}]^+$ . Например, в спектре перфторгептана наибольшую интенсивность в группе пиков ионов состава  $C_6$  имеет пик иона  $[C_6F_{11}]^+$ , но уже в следующей группе пиков, отвечающих ионам с пятью C-атомами, доминирует пик иона

$[C_5F_{11}]^+$ . Этот факт можно использовать для установления молекулярной массы перфторалканов [27].

Очень четкая зависимость характера распада под ЭУ от структуры наблюдается в случае частично фторированных углеводородов [187]. Несмотря на то, что энергия разрыва  $C-C$ -связи возрастает в ряду  $CH_3-CH_3 < CF_3-CF_3 < CF_3-CH_3$ , наиболее выгодный распад этих соединений происходит по связи  $CF_2-CF_2$ , если она находится в  $\beta$ -положении относительно алкильной группы, стабилизирующей катион благодаря индукционному эффекту:



Общим направлением распада крайне нестабильных  $M^{+\cdot}$  алифатических полихлоридов является первоначальное элиминирование Cl-атома или HCl, после чего следует выброс HCl и Cl соответственно. По «изотопному профилю» пиков  $M^{+\cdot}$ , если они присутствуют, или первых фрагментов ионов можно установить элементный состав полихлоридов. Определить же расположение атомов хлора в молекуле по масс-спектру не всегда возможно.

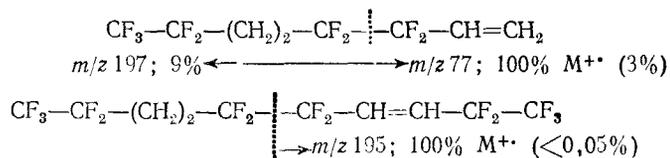
Первичным актом распада  $M^{+\cdot}$  соединений с концевой группой  $CCl_3$  является выброс атома хлора, после чего следует одно- или двукратное элиминирование молекул HCl. Полихлориды, не содержащие такой группировки, начинают распадаться путем выброса HCl, причем ионы  $[M-HCl]^+$  далее могут терять атом хлора. Кроме того, в спектрах соединений, имеющих группу  $CCl_3$ , всегда интенсивны пики ионов  $[CCl_3]^+$  и иногда  $[M-CCl_3]^+$ . Следует заметить, что хлоруглеводороды термически довольно нестабильны и могут подвергаться дегидрохлорированию в системе напуска и ионном источнике масс-спектрометра [27].

Ненасыщенные алифатические полигалогениды обладают более стабильными  $M^{+\cdot}$ , чем их насыщенные аналоги. Например, в масс-спектрах моно-, ди-, три- и тетрафторэтиленов пики  $M^{+\cdot}$  почти всегда (кроме  $CF_2=CF_2$ ) имеют максимальную интенсивность. Первичный распад этих соединений обычно связан с выбросом F-атома, а в случае дифторидов — еще и HF.

Масс-спектры фторхлорэтиленов ( $CClF=CH_2$ ,  $CClF=CHF$ ,  $CClF=CF_2$  и  $CClF=CClF$ ), как правило, содержат максимальные пики  $M^{+\cdot}$ , первичный распад которых осуществляется пу-

тем выброса Cl- или F-атомов с вероятностью, коррелирующей с энергиями диссоциации связей C—Cl или C—F [188].

Основное направление распада частично фторированных олефинов определяется преимущественно разрывом β-C—C-связи относительно центра ненасыщенности, причем заряд предпочтительно остается на фрагменте, обеспечивающем его большую стабилизацию [187]:



Расщепление β-C—C-связи является довольно характерным процессом и для трихлоролефинов типа Cl<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>Cl, первичные акты распада которых могут быть обусловлены выбросом HCl или Cl. Интенсивные пики ионов [Cl<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> можно использовать для установления наличия в молекуле концевой дихлорэтиленовой группировки [27].

#### 4.2. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

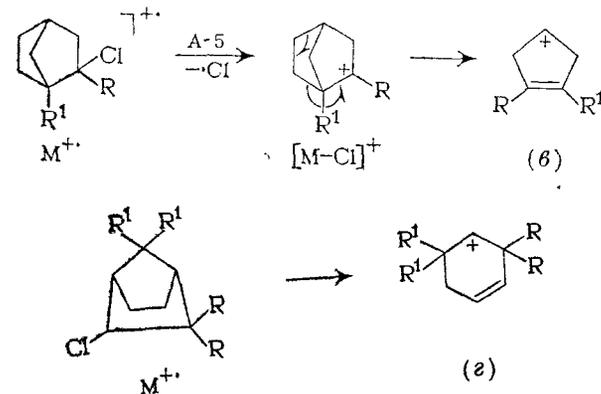
Циклогексаны, содержащие трифторметильный или перфторалкильный заместитель, характеризуются максимальной интенсивностью пиков ионов [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Как и для перфторалканов, наиболее тяжелый из осколочных ионов в случае перфторалкилциклогексанов имеет состав [C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>], если молекула содержит n+1 углеродных атомов [27].

Наличие атома хлора в боковой цепи алкилциклогексанов обуславливает выброс HCl из M<sup>+</sup>, причем дальнейший распад образующихся ионов аналогичен фрагментации соответствующих ненасыщенных соединений. Хлорметильный заместитель очень легко выбрасывается из M<sup>+</sup>, образуя наиболее интенсивные ионы. Однако и в этом случае элиминирование HCl является существенным процессом [27].

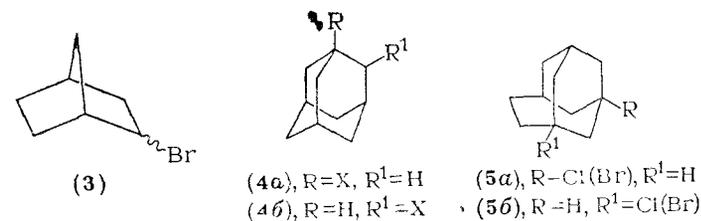
По характеру фрагментации алициклические соединения, содержащие атомы галогена у кольца, не всегда легко отличить от изомерных им соединений с галогенированной боковой цепью. Например, в спектре незамещенного перфторциклогексана всегда присутствуют значительные пики перегруппировочных ионов [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, типичных для соединений с концевой группой CF<sub>3</sub>. Для частично фторированных циклогексанов также интенсивны пики ионов [CF<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>.

Циклогексаны, содержащие атомы хлора у цикла, подвергаются легкому дегидрохлорированию под ЭУ. Некоторые специфические особенности распада, однако, не всегда позволяют отличить их от изомерных соединений с атомами хлора в боковой цепи [27].

Масс-спектры замещенных 2-норборнилхлоридов содержат довольно заметные пики M<sup>+</sup>. В зависимости от степени замещения M<sup>+</sup> могут терять Cl или HCl. Наиболее интенсивны в этих спектрах пики углеводородных ионов, причем максимальную интенсивность иногда имеют пики циклопентильных (в) или циклогексильных катионов (г), которые могут образовываться из ионов [M—Cl]<sup>+</sup> или M<sup>+</sup> [189]:

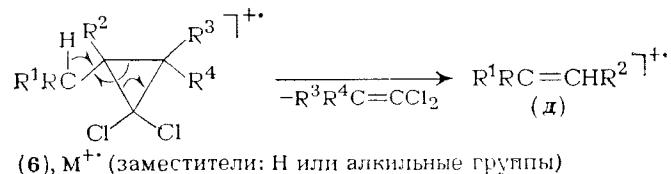


В случае бромидов ряда норборнана основным процессом распада является выброс Br-атома из M<sup>+</sup>. Интересно, что для стереоизомерных 2-норборнилбромидов (3) отношение интенсивностей пиков ионов ([M—Br]<sup>+</sup>/[M]<sup>+</sup><sub>экзо</sub>)/([M—Br]<sup>+</sup>/[M]<sup>+</sup><sub>эндо</sub>) по значению близко соотношению констант скорости сольволиза этих соединений и равно 10 как при ЭУ, так и при фотоионизации [190].



Характер основного распада моногалогенадамантанов обусловлен положением атома галогена. Для 1-галогензамещенных (4а) максимальную интенсивность имеет пик иона [M—X]<sup>+</sup> [191], тогда как для их 2-изомеров (4б)—пик иона [M—HX]<sup>+</sup> [192]. Очень важное различие в характере диссоциативной ионизации наблюдается в случае 1- и 3-галогенгомоадамантанов (5а, б) [40]. 1-Хлор(бром)гомоадамантаны (5а) легко теряют атом галогена, что приводит к максимальному пику в спектрах с m/z 149. Тот же пик является одним из основных и в спектрах 3-хлор(бром)гомоадамантанов (5б). Однако здесь сравнимую или большую интенсивность имеют пики с m/z 135, отвечающие выбросу CH<sub>2</sub>X из M<sup>+</sup>.

Специфический распад под ЭУ имеют галогенпроизводные циклопропана. Так, для многих алкилзамещенных 1,1-дихлорциклопропанов (6) максимальные пики отвечают углеводородным ионам типа (д). У несимметрично замещенных 1,1-дихлорциклопропанов распад, приводящий к ионам (д) может осуществляться за счет любого заместителя. Эту особенность фрагментации 1,1-дихлорциклопропанов предлагается использовать для определения положения двойной связи в олефинах, которые легко можно превратить в производные с 1,1-дихлорциклопропановым кольцом путем присоединения дихлоркарбена [35].

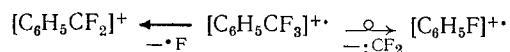


В случае гем-дибром-гем-дихлорпроизводных обнаружено селективное первичное элиминирование частицы  $:CBr_2$ . Выброс  $:CF_2$  и  $:CClBr$  оказался малопродуктивным. В зависимости от числа атомов фтора в молекуле и независимо от их расположения масс-спектры фторциклопропанов могут содержать интенсивные пики ионов  $[CF]^+$ ,  $[CHF_2]^+$  и  $[CF_3]^+$  [35].

#### 4.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Масс-спектры бензилгалогенидов  $C_6H_5CH_2X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) очень просты и содержат наряду со сравнительно малоинтенсивными пиками  $M^{+\cdot}$  максимальные пики ионов  $[C_7H_7]^+$ . Выброс Cl-атома из  $M^{+\cdot}$  является основным процессом распада и для замещенных бензилхлоридов  $RC_6H_4CH_2Cl$  ( $R=m$ - и  $n$ - $CH_3$ ,  $n$ -трет- $C_4H_9$ ) [193]. Эта реакция, родственная бензильному разрыву, может превалировать над истинным распадом А-4. Например, в спектре 2,4,6-три(изопропил)бензилхлорида максимальный пик иона  $[M-Cl]^+$  почти в 5 раз выше пика иона  $[M-CH_3]^+$ , образованного в результате бензильного разрыва.

Трифторметилбензол и некоторые его производные  $RC_6H_4CF_3$  ( $R=F, Cl, NH_2, OH$ ) имеют очень стабильные  $M^{+\cdot}$ , которые элиминируют F-атом не столь интенсивно, как другие бензилгалогениды. Принципиально новым в данном случае является перегруппировочный процесс с отщеплением дифторкарбена [194]:

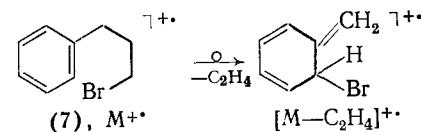


Если из  $M^{+\cdot}$  трифторметилбензола радикал  $CF_3$  выбрасывается с трудом, то для  $n$ - $CH_3C_6H_4CF_3$  — это основной процесс.

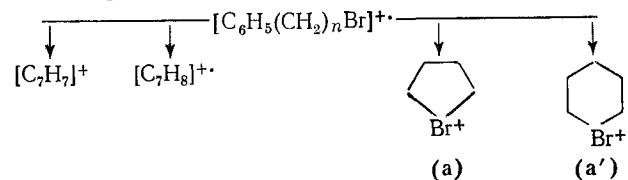
Фрагментация ароматических соединений, содержащих атом галогена в более длинной алкильной цепи, подчиняется преимущественно правилам, характерным для алкилбензолов: основ-

ными процессами являются распады типа А-4 и Н-2. Аналогичный бензальгалогенидам выброс атома галогена из  $M^{+\cdot}$  является существенным путем распада лишь алкилбензолов, содержащих атом галогена у  $\alpha$ -С-атома. При удалении галогена от бензольного кольца вероятность выброса атома галогена уменьшается. Для  $\beta$ -фенилэтилгалогенидов этот процесс еще значителен, причем легкость отщепления уменьшается в ряду  $I > Br > Cl$ , тогда как вероятность разрыва А-4, сопровождающегося выбросом  $CH_2X$ , уменьшается в ряду  $CH_2Cl > CH_2Br > CH_2I$  [195].

Молекулярный ион  $\gamma$ -фенилпропилбромид (7) выбрасывает Br в незначительной степени. Максимальный пик с  $m/z$  91  $[C_7H_7]^+$  и в данном спектре отвечает разрыву А-4; около 17% от него составляет пик с  $m/z$  92  $[C_7H_8]^+$ . Важной особенностью распада бромид (7) является заметный выброс из  $M^{+\cdot}$  молекулы  $C_2H_4$ , очевидно, вследствие перегруппировочного процесса С-8 (соответствующий пик составляет около 1%) [21]:



Дальнейшее увеличение расстояния между атомом брома и фенильным ядром увеличивает вероятность протекания перегруппировки Н-2 по сравнению с разрывом А-4. Одновременно появляется возможность для образования пятичленных (а) или шестичленных бромониевых ионов (а') [196]:



Выброс  $CF_3$ -группы в результате бензильного разрыва в  $M^{+\cdot}$  соединений  $RC_6H_4C(CF_3)_3$  не обязательно приводит к максимальному иону, так как образующиеся ионы способны легко терять HF и  $CF_2$ . В зависимости от природы и расположения радикала R максимальным может быть любой из ионов  $M^{+\cdot}$ ,  $[M-CF_3]^+$  и  $[M-CF_3-HF]^+$  [197].

Молекулярные ионы ароматических соединений, содержащих Cl-, Br- или I-атом у цикла, легко теряют атом галогена. Пики ионов  $[M-X]^+$  могут иметь максимальную интенсивность в спектрах соединений, молекулы которых не содержат группировок (например, алкильных групп, более тяжелых, чем метильная), способных к легкому расщеплению. Например, этот пик максимален в спектре монобромбензола и второй по интенсивности после пика  $M^{+\cdot}$  в спектрах монохлор- и иодбензолов.

В то же время в спектре 4-этилхлорбензола пик иона  $[M-CH_3]^+$  (разрыв А-4) максимален, а пик иона  $[M-Cl]^+$  составляет всего 48%. Пики ионов  $[M-Cl]^+$  максимальны в спектрах изомерных хлортолуолов, ди-, три- и тетрахлортолуолов [198], а пик иона  $[M-Br]^+$  — в спектрах изомерных бромтолуолов [193]. Иодтолуолы и иодксилолы имеют более стабильные  $M^+$ , поэтому пики ионов  $[M-I]^+$  — вторые по интенсивности в спектрах. Моногалогенбифенилы имеют очень стабильные  $M^+$ , которые могут терять атом Х и молекулу НХ. Для изомерных хлор-, бром- и иодбифенилов соотношения интенсивностей пиков ионов  $[M]^+ / [M-X]^+ / [M-NX]^+$  составляют в среднем 100 : 12 : 27, 100 : 16 : 50 и 100 : 23 : 41 соответственно [199].

Незамещенные полифторбензолы имеют очень стабильные  $M^+$ , наиболее заметная фрагментация которых связана с отщеплением  $CF_2H$  для дифторбензолов,  $CF_3$  и  $CF_2H$  — для тетрафторбензолов,  $CF_3$  и  $CF$  — для пентафторбензола,  $F$ ,  $CF$  и  $CF_3$  — для гексафторбензола [200]. Фторбензолы, содержащие нефторированную боковую цепь, под ЭУ распадаются преимущественно путем разрыва А-4. В случае пентафтортолуола  $C_6F_5CH_3$  из  $M^+$  достаточно легко удаляются F-атом и  $CF_2$ , но для тетрафтортолуола возможен выброс лишь F-атома. Наиболее интенсивные пики в спектре перфтортолуола отвечают ионам  $M^+$ ,  $[M-F]^+$  (100%),  $[M-CF_2]^+$ ,  $[M-CF_3]^+$  и  $[M-CF_3-CF_2]^+$ .

Моно-, ди- и трихлорфторбензолы имеют очень стабильные  $M^+$ , которые в незначительной степени теряют Cl-атом, а затем группу  $CF_2$  [201]. Та же последовательность выброса атома галогена и  $CF_2$  наблюдается и в случае монобром- и моноиодфторбензолов. Последовательное элиминирование двух атомов брома типично для распада дибромфторбензолов.

#### 4.4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

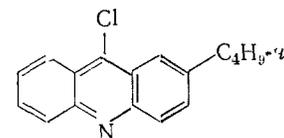
Характер распада соединений, содержащих атомы галогена у гетероциклического кольца, определяется размером и степенью насыщенности цикла, природой галогена и его положением относительно гетероатома.

Перфторпиримидин имеет очень стабильный  $M^+$ , который может распадаться при выбросе частиц F, CF, CFN,  $CF_2$ ,  $CF_3$ . Хлорфторпиримидины начинают распадаться путем одно- или двукратного выброса атомов хлора. Лишь из образующихся ионов могут теряться частицы  $CF_2$  [201].

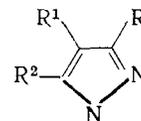
Фрагментация 2-алкилзамещенных 9-хлоракридинов (8) аналогична распаду хлорзамещенных алкилбензолов. Здесь также основным процессом является разрыв А-4, за которым следует элиминирование атома хлора [103]. Если алкильная группа находится в положении 4, то выбросу Cl-атома предшествует перегруппировка Н-2.

Атом галогена практически не элиминируется из стабильных  $M^+$  4-хлор(бром)пиразолов (9а), которые могут терять лишь

две молекулы HCN. В то же время 3,4-дибром- (9б) и 3,4,5-трибромпиразолы (9в) довольно легко выбрасывают из  $M^+$  два атома брома, а затем последовательно две молекулы HCN [202].



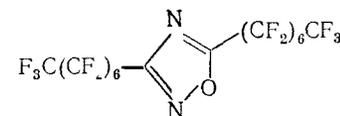
(8)



(9а), R = R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup> = Br(Cl)

(9б), R = R<sup>1</sup> = Br, R<sup>2</sup> = H

(9в), R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br



(10)

Молекулярные ионы хлор- и хлорфторсодержащих пиримидинов, пиразинов и симм-триазинов очень устойчивы и имеют максимальные пики в спектрах [203]. Перхлор- и трихлорфторпиримидины под ЭУ довольно легко теряют Cl-атомы, а затем молекулу ClCN. По мере увеличения числа F-атомов вероятность этих процессов уменьшается и появляется возможность элиминирования F-атома из  $M^+$ . Для перфторпиримидина значительными становятся пики ионов  $[M-F]^+$ ,  $[M-CF]^+$ ,  $[M-CNF]^+$ ,  $[CF]^+$ . Несколько отличается фрагментация 3,6-дихлорпиразина,  $M^+$  которого не способен отщеплять Cl-атом, но первоначально теряет HCN и H и уже затем атом хлора. Распад три- и дихлор(фтор)-симм-триазинов осуществляется путем выброса атома галогена и галогенидана в различной последовательности.

Соединения, содержащие атом галогена у гетероароматического кольца или в боковой цепи последнего, ведут себя под ЭУ аналогично ароматическим галогенидам. Например, пики с  $m/z$  128, обусловленные разрывами А-4 в  $M^+$ , составляют 74 и 100% в масс-спектрах 2-пентафторэтил- и 2-гептафторпропилпиримидинов соответственно. Бензильный разрыв приводит к максимальному пику с  $m/z$  487 в спектре 3,5-ди(перфторгептил)-1,2,4-оксадиазола (10) [204].

СОЕДИНЕНИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

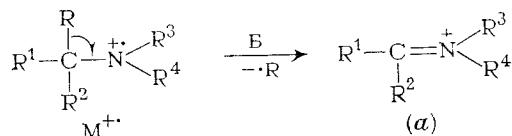
5.1. АМИНЫ

5.1.1. Алифатические амины

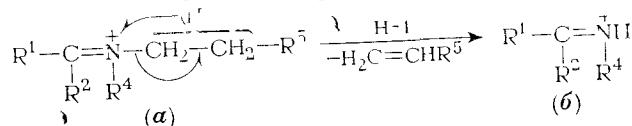
Обычно считают, что локализация катион-радикального центра на азоте инициирует простые разрывы связей C—C рядом с гетероатомом, что приводит к стабильным аммониевым ионам. Нужно, однако, помнить, что именно высокая устойчивость последних ионов является движущей силой распада, а не локализация заряда в M<sup>+</sup> на азоте, так как ионизация осуществляется за счет удаления электрона с делокализованной молекулярной орбитали.

В случае алифатических аминов могут протекать два основных процесса фрагментации, обеспечивающие высокую характерность масс-спектров [9]:

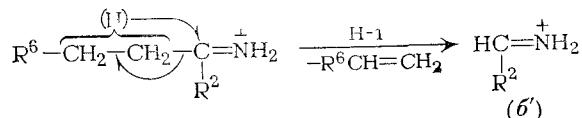
1. Элиминирование заместителя от α-С-атома в M<sup>+</sup> с образованием аммониевых ионов (а):



2. Перегруппировочный процесс в ионах (а) с миграцией H-атома к азоту и выбросом олефина:



Аналогичный процесс в ионах (а), образованных из первичных аминов, приводит к ионам (б’):

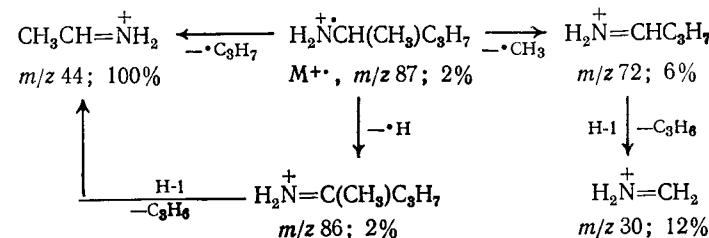


Легкость протекания этих реакций дестабилизирует M<sup>+</sup>, пики которых имеют заметную интенсивность лишь в спектрах простейших аминов. При увеличении молекулярной массы амина или появлении разветвления у α-С-атома пики M<sup>+</sup> сильно уменьшаются по интенсивности и могут совсем исчезнуть.

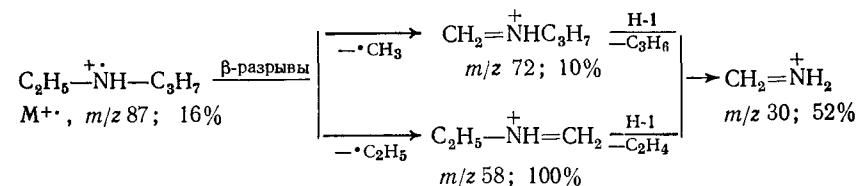
Максимальный пик в спектрах 1-*n*-алкиламинов всегда отвечает иону (а) (CH<sub>2</sub>=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; *m/z* 30). Для метиламина он образу-

ется при отщеплении H-атома, а в остальных случаях — алкильной группы. Пик иона [M—H]<sup>+</sup> может иметь заметную интенсивность и в спектрах высших аминов.

Разветвление цепи у α-С-атома относительно азота обеспечивает возможность появления нескольких β-разрывов:



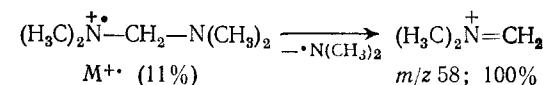
Для несимметричных диалкиламинов возможны два β-разрыва с потерей различных алкильных радикалов, после чего протекают перегруппировочные реакции, связанные с выбросом олефинов:



В случае триалкиламинов β-разрывы могут происходить во всех трех алкильных группах. При этом наибольшую интенсивность имеет пик того иона, при образовании которого элиминируется больший радикал.

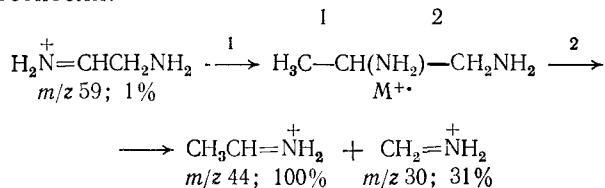
Амины, содержащие α, β-ненасыщенные алкильные группы, образуют более стабильные M<sup>+</sup>, очевидно, вследствие сопряжения неспаренного электрона на азоте с непредельным заместителем. По этой же причине в таких соединениях уменьшается вероятность β-разрыва, хотя он всегда имеет место. В спектрах ненасыщенных аминов легко заметить пики, обусловленные разрывом связи N—C.

Алифатические диамины под ЭУ распадаются по тем же законам, что и моноамины. Пики M<sup>+</sup> в их спектрах обычно малоинтенсивны или совсем отсутствуют. В случае тетраметилдиаминотетана β-разрыв, ведущий к аммониевому иону типа (а), требует расщепления связи N—C. Однако соответствующий пик максимален в спектре [205]:



Аналогичный максимальный пик в спектре (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> обусловлен нормальным разрывом

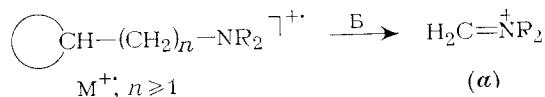
связи С—С. Диссоциация связи С-1—С-2 в 1,2-диаминопропане приводит к двум аммониевым ионам с  $m/z$  44 и 30, причем первый более стабилен вследствие индукционного влияния метильного заместителя:



Хотя  $\alpha$ ,  $\omega$ -диаминоалканы распадаются при ЭУ подобно моноаминам, их масс-спектрам присущи некоторые специфические особенности. Часто вместо пиков  $M^+$  они содержат пики  $[M+H]^+$ , обусловленные межмолекулярным протонированием. Другой особенностью этих спектров является наличие заметных пиков, отвечающих выбросу из  $M^+$  частиц  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_3$  (и в меньшей степени  $\text{NH}_4$ ).

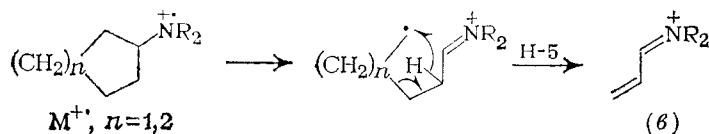
### 5.1.2. Циклоалкиламины

Амины, в молекулах которых N-атом непосредственно не связан с циклоалкильной группой, ведут себя при ЭУ подобно алифатическим производным, и для них основным процессом является  $\beta$ -разрыв с образованием ионов типа (а).



$\beta$ -Разрыв может иметь место и в углеводородном заместителе диалкиламиногруппы, причем вероятность его протекания тем выше, чем тяжелее элиминирующийся радикал.

Ситуация резко меняется в случае циклоалкиламинов, в которых аминогруппа присоединена к циклу. Основным  $\beta$ -разрывом в  $M^+$  таких соединений оказывается расщепление прилежащей к азоту связи С—С цикла, что сопровождается образованием изомеризованного  $M^+$ . Стабилизация последнего осуществляется путем дальнейшего распада в результате перегруппировки типа Н-5. Пики возникающих ионов (в) обычно наиболее интенсивны в спектрах:



В некоторых полициклических соединениях возможна и двукратная перегруппировка, которая приводит к высокосопреж-

ным аммониевым ионам. Вероятность этих процессов определяется положением аминогруппы в цикле и возможностью реализации соответствующих согласованных механизмов.

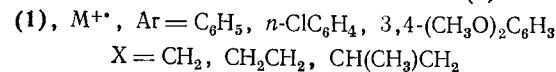
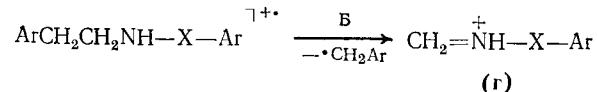
### 5.1.3. Ароматические амины

Простейший представитель этого типа соединений — бензил-амин содержит в спектре наиболее интенсивные пики ионов  $M^+$  и  $[M-H]^+$  и средней интенсивности пик иона  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}_2$  (21—38%). Введение алкильных групп к атому азота уменьшает интенсивность пиков  $M^+$  и  $[M-H]^+$  и облегчает разрыв  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}$ -связи. Такой процесс в  $M^+$  N-этил- и N,N-диметилбензиламина приводит к очень стабильным ионам  $\text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{RR}^1$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$ ), распад которых лишь в случае N-этилпроизводного сопровождается выбросом молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Для данных соединений характерно также расщепление связей  $\text{CH}_2\text{—N}$  с образованием ионов  $[\text{NRR}^1]^+$  ( $m/z$  44) и  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .

Тритиламины  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNHR}$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) характеризуются довольно нестабильными  $M^+$ . Их масс-спектры содержат очень интенсивные, порой максимальные пики ионов  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$  ( $m/z$  243). Интересно, что в случае N-этилпроизводного совершенно не наблюдается «аминная» фрагментация, но легко образуется ион  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}]^+$ . В то же время для N-бензильного производного основным является пик аммониевого иона  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}=\text{CH}_2$  [44].

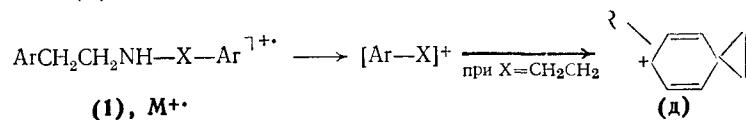
Фрагментация  $\alpha$ ,  $\omega$ -фенилалкиламинов  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  обусловлена как разрывом типа А-4, ведущим к ионам  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , так и  $\beta$ -разрывом с образованием ионов  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ . Соотношение вероятностей этих двух конкурирующих реакций зависит от расстояния между  $\text{NH}_2$ -группой и бензольным кольцом. Особенностью фрагментации этих соединений является элиминирование из  $M^+$  частиц  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4$ , чего не наблюдалось в случае алифатических моноаминов [206].

Несколько неожиданная картина фрагментации наблюдается в случае N-аралкилпроизводных  $\beta$ -фенилэтиламина (1). Их масс-спектры практически не содержат пиков  $M^+$  и, как правило, имеют по два очень интенсивных пика. Один из них обусловлен ионом (г), возникающим в результате  $\beta$ -разрыва:



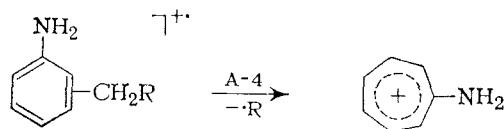
Другой пик соответствует разрыву связи С—N с локализацией заряда на безазотном фрагменте. Этот тип распада кажется естественным для соединений с  $\text{X}=\text{CH}_2$ , поскольку при этом

возникает трипилиевый ион. Однако он реализуется и в  $M^{+\cdot}$  соединений с  $X=CH_2CH_2$  и  $CH(CH_3)CH_2$  и, возможно, приводит к ионам (д):

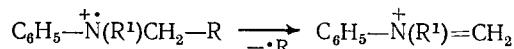


Масс-спектр анилина очень прост. Он содержит максимальный пик  $M^{+\cdot}$  и составляющий около 11% от него пик иона  $[M-H]^+$ . Наиболее заметный распад  $M^{+\cdot}$  связан с выбросом HCN (или HNC) и  $H_2CN$ . Для диариламинов ( $Ag$  = фенил, нафтил, антрил, хризенил и др.) характерен последовательный выброс трех атомов H из  $M^{+\cdot}$  [207].

C-Алкиланилины распадаются при ЭУ аналогично алкилбензолам — основным является бензильный разрыв, ведущий к максимальному пику:

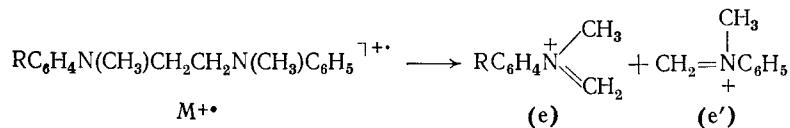


N-Алкиланилины под ЭУ претерпевают  $\beta$ -разрыв в алкильной группе с образованием аммониевых ионов:



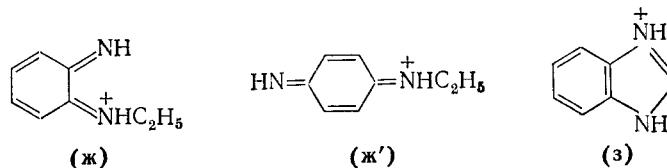
Распад этих ионов, как и для алифатических третичных аминов, сопровождается элиминированием заместителя  $R^1 \geq C_2H_5$  в виде олефина.

$\beta$ -Разрыв алифатической связи C—C является практически единственным процессом распада  $M^{+\cdot}$  N,N-диарилэтилендиаминов. Заряд при этом может локализоваться как на левой (е), так и правой части (е')



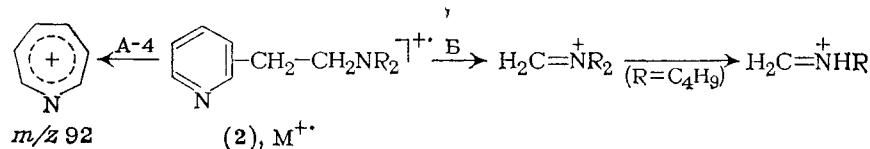
Распад при ЭУ N-алкилпроизводных *o*-, *m*- и *n*-фенилендиаминов более специфичен [209]. Всем N,N'-диэтилпроизводным свойствен  $\beta$ -разрыв с выбросом радикала  $CH_3$  и образованием аммониевых ионов ( $m/z$  149). Однако пики последних максимальны лишь в спектрах *m*- и *n*-изомеров. В случае *o*- и *n*-изомеров  $M^{+\cdot}$  легко выбрасывают радикал  $C_2H_5$ , поскольку образующиеся ионы ( $m/z$  135) могут иметь хинониминные структуры (ж) и (ж')

присутствует очень интенсивный пик с  $m/z$  119, который может отвечать стабильному бициклическому иону (з).

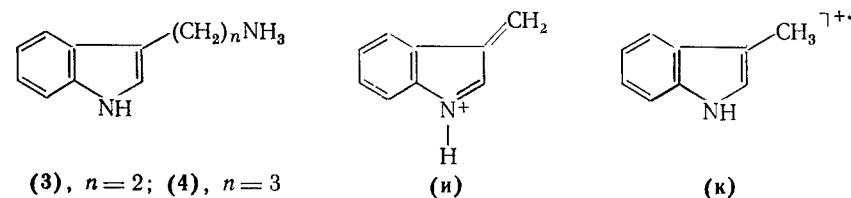


#### 5.1.4. Гетероциклические амины

Гетероароматические соединения с аминогруппой в боковой цепи во многом ведут себя аналогично соответствующим бензольным производным. Например, основной распад 2- и 4-пиридилэтиламина (2) [210] обусловлен разрывом мостиковой связи C—C с образованием либо аммониевых, либо азатропилиевых ионов. Пики первых обычно наиболее интенсивны в спектрах, но резко уменьшаются, порой до полного исчезновения, по мере удлинения R, способного выбрасываться из ионов в виде олефинов:

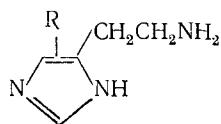


В случае триптамина (3) разрыв связи C—C в заместителе сопровождается преимущественной локализацией заряда на гетероциклической части (ион и). Здесь сравнительно легко образуются также ионы  $[M-CHNH_2]^{+\cdot}$  (к) и ионы  $[M-NH_2]^+$  [27]. В спектре гомотриптамина (4) максимален пик иона (и), но существенны также пики ионов  $[M-NH_3]^+$ ,  $[M-(CH_2)_3NH_2]^+$  и  $[M-CH_2NH_2]^+$ .

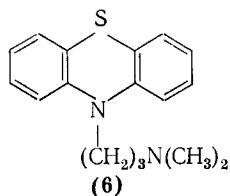


В  $M^{+\cdot}$  гистаминов (5) легче всего рвется связь C—C в алифатической цепи, причем образуются три типа ионов:  $[CH_2=N^+H_2]$ ,  $[M-CH_2NH_2]^+$  и  $[M-CHNH_2]^+$ . Как правило, пики последних ионов являются максимальными в спектрах, хотя

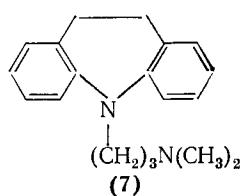
пики двух других также интенсивны [211].



(5), R = H, CH<sub>3</sub>



(6)



(7)

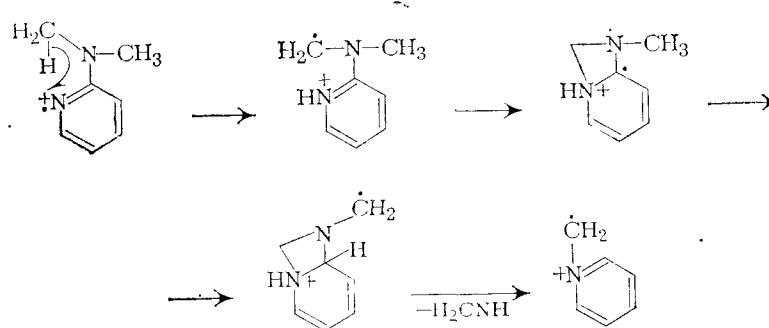
Промазин (6) и 5-(3-диметиламинопропил)иминодобензил (7) [212] при ЭУ ведут себя одинаково. Обоим свойственно образование ионов  $\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  ( $m/z$  58; 100%) в результате  $\beta$ -разрыва и выброс частиц  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  из  $\text{M}^+$ .

Незамещенная аминогруппа не оказывает принципиального влияния на распад гетероциклических соединений. В большинстве случаев она лишь обеспечивает возможность для слабого выброса  $\text{HCN}$  и  $\text{H}_2\text{CN}$ . Присутствие  $\text{NH}_2$ -группы в N-содержащем гетероароматическом кольце является причиной возникновения ионов, обусловленных двукратным выбросом  $\text{HCN}$ , а также  $\text{HCN}$  и  $\text{H}_2\text{CN}$  в различной последовательности. Во многих случаях выброс первой молекулы  $\text{HCN}$  из  $\text{M}^+$  осуществляется за счет группы  $\text{NH}_2$ . Однако для фенолзамещенных аминопириазолов начальный процесс распада  $\text{M}^+$ ; в том числе и включающий выброс  $\text{HCN}$ , не затрагивает аминогруппу [213]. Масс-спектры всех указанных выше соединений содержат максимальные пики  $\text{M}^+$ , которые часто сопровождаются довольно интенсивными пиками ионов  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , особенно характерные для соединений с метильными и фенольными заместителями. Присутствие более тяжелых алкильных групп дестабилизирует  $\text{M}^+$ ; причем фрагментация их подчиняется тем же закономерностям, что и распад алкилзамещенных гетероциклических соединений без аминогрупп.

Особый характер распада наблюдается для аминосимм-триазинов. Например, для триаминопроизводного наиболее выделяются два процесса распада  $\text{M}^+$ : выброс  $\text{NHCN}$  и  $\text{H}_2\text{NCNH}$ . В случае же 2-арил-4,6-диамино-симм-триазинов доминирующим является образование ионов  $[\text{ArCN}]^+$  и  $[\text{ArC}\equiv\text{NH}]^+$  [214].

Азотсодержащие гетероциклы с метиламино- или диметиламиногруппами в  $\alpha$ -положении относительно азота кольца способны терять частицы  $\text{CH}_3\text{N}$  из  $\text{M}^+$ . Этот процесс является общим для подобных соединений. Движущей силой реакции, безусловно, является наличие гетероциклического N-атома, поскольку такой процесс совсем не реализуется в случае N, N-диметиланилина. На основании анализа масс-спектров N-тридегтерометильных аналогов 2-аминопиридина предложен возможный

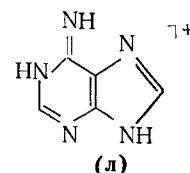
механизм этого распада [215]:



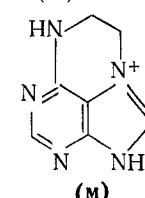
Распад при ЭУ N-содержащих гетероароматических аминов с более длинными алкильными группами при аминном азоте осуществляется главным образом путем  $\beta$ -разрыва в алкильном остатке. Образующиеся аммониевые ионы проявляются в масс-спектрах в виде наиболее интенсивных пиков. Дальнейший распад таких ионов связан с выбросом второй N-алкильной группы в виде олефина либо с разрушением гетероциклического кольца. В случае 6-гексиламинопуриина (8)  $\beta$ -разрыв приводит к максимальному пику с  $m/z$  148. Однако наличие вблизи от алкиламиногруппы двух N-атомов обеспечивает дополнительные пути расщепления алкильной цепи: перегруппировку Мак-Лафферти и  $\gamma$ -разрыв с образованием ионов (л) и (м):



(8)



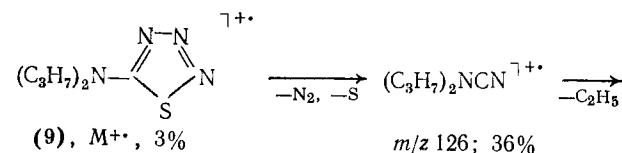
(л)



(м)

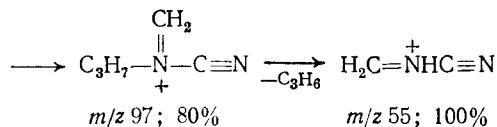
Ариламино-симм-триазины имеют очень стабильные  $\text{M}^+$ ; заметный распад которых приводит к образованию лишь иона  $[\text{ArNHC}\equiv\text{N}]^+$  [216].

Амино- и ариламиногруппы у кольца, содержащего два различных гетероатома, практически не влияют на распад этих соединений. Например, в ряду 1,2,3-тиадиазола и 1,2,3,4-тиатриазола (9), несмотря на наличие аминогруппы в положении 5, последовательный выброс  $\text{N}_2$  и S остается наиболее важным процессом распада [182]:



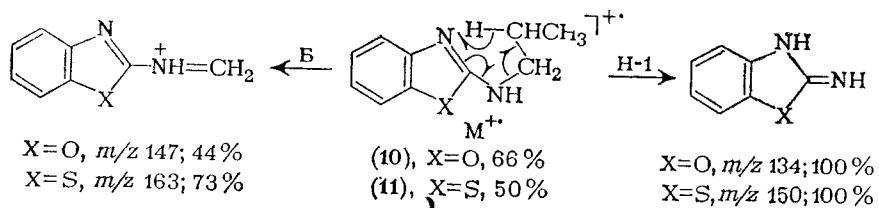
(9),  $\text{M}^+$ , 3%

$m/z$  126; 36%



В случае 2-аминоизоксазола отмечены лишь незначительные пики ионов  $[\text{M}-\text{CONH}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CONH}_2]^+$ ; образование которых может быть связано с наличием аминогруппы. Кстати, 2-диметиламиногруппа в этом ряду также обеспечивает возможность выброса  $\text{CH}_3\text{N}$  из  $\text{M}^+$  [217].

Незамещенная аминогруппа в положении 2 бензоксазолов и бензотиазолов не сказывается на распаде. В то же время основные направления фрагментации 2-алкиламинопроизводных (10, 11) определяются как  $\beta$ -разрывом, так и перегруппировкой Мак-Лафферти [218]:



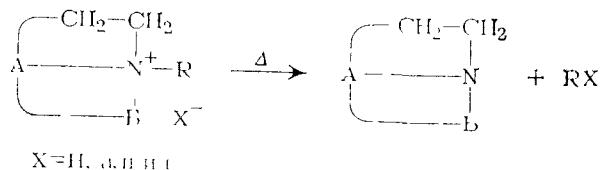
## 5.2. ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОВ

### 5.2.1. Четвертичные соли аминов

Четвертичные аммониевые соли, обладающие ионным характером, в системе напуска масс-спектрометра не испаряются целиком, а предварительно претерпевают термическое разложение с образованием летучих продуктов [9]. Поэтому масс-спектры таких солей снимаются при более высокой температуре системы напуска, чем масс-спектры свободных аминов.

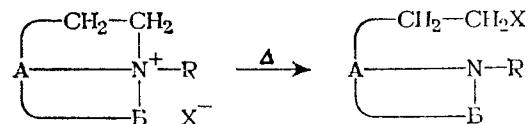
В общем случае аммониевые соли могут термически разлагаться по трем направлениям, вероятность которых зависит от характера амина и природы аниона:

1) отщепление  $\text{HX}$  (для галогенгидратов) или  $\text{RX}$  (для галогеналкилатов) с образованием свободных аминов (декватернизация):

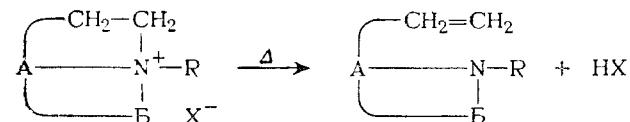


2) изомеризация соли с образованием ковалентного аддукта между катионом и анионом, в этом случае пик  $\text{M}^+$  соответ-

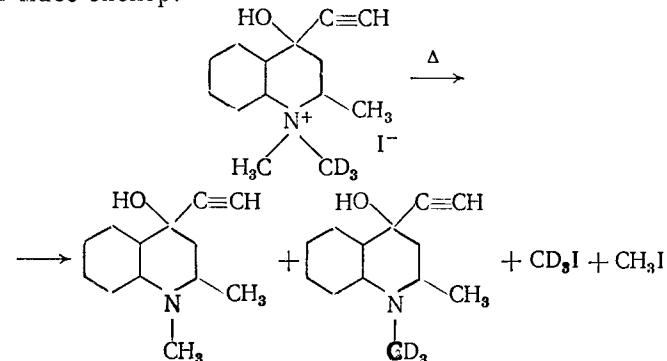
ствует молекулярной массе соли:



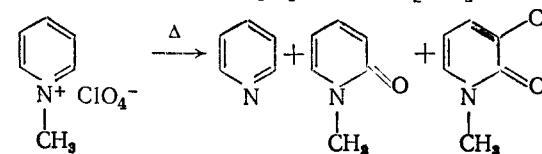
3) элиминирование галогенводорода в результате гофмановского расщепления:



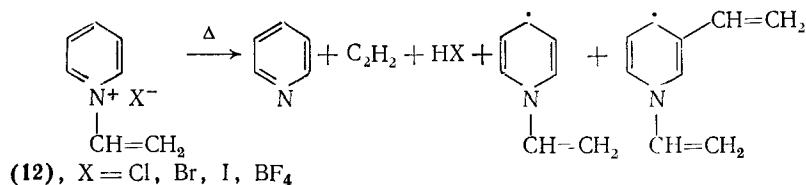
В случае галогеналкилатов насыщенных N-гетероциклических соединений в результате декватернизации могут возникать два свободных амина и два алкилгалогенида, которые и определяют масс-спектр:



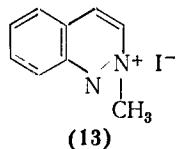
Термическое разложение четвертичных солей N-гетероароматических соединений имеет некоторые специфические особенности. Например, в случае иодидов и перхлоратов N-метилпиридиния, N-метилхинолиния и N-метилфенантридиния декватернизация с элиминированием  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{ClO}_4$ ) и образованием свободных аминов является наиболее важным процессом. В то же время для солей, содержащих группу  $\text{CH}_3$  в  $\alpha$ -положении относительно азота кольца, становится заметным отщепление  $\text{HX}$ . Для перхлоратов этого ряда наблюдается еще один термический процесс, связанный с окислением и образованием амида, который к тому же может хлорироваться [219]:



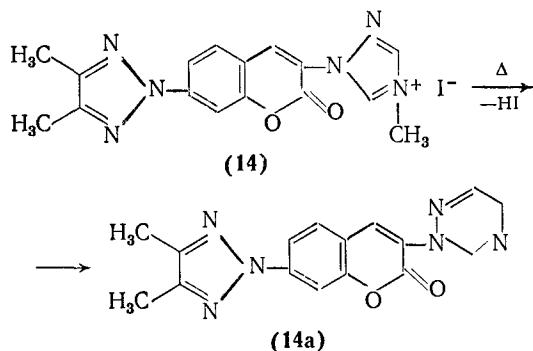
Соли N-винилпиридиния (12) претерпевают разложение гофмановского типа с образованием пиридина, ацетилена и НХ. В меньшей степени происходит термическое двухэлектронное восстановление катиона до радикала N-винилдигидропиридиния и совсем незначительно образуются летучие соединения, имеющие состав (катион + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) [220]:



Основной термический распад иодметилата циннолина (13) формально приводит к свободному циннолину и CH<sub>3</sub>I. Однако энергия появления иона, отвечающего M<sup>+</sup> циннолина, оказалась гораздо ниже энергии ионизации циннолина, т. е. при термическом разложении происходит восстановление катиона до радикала. В масс-спектре данного соединения присутствует также пик с m/z 145, который отвечает сумме масс циннолина и группы CH<sub>3</sub> [221].

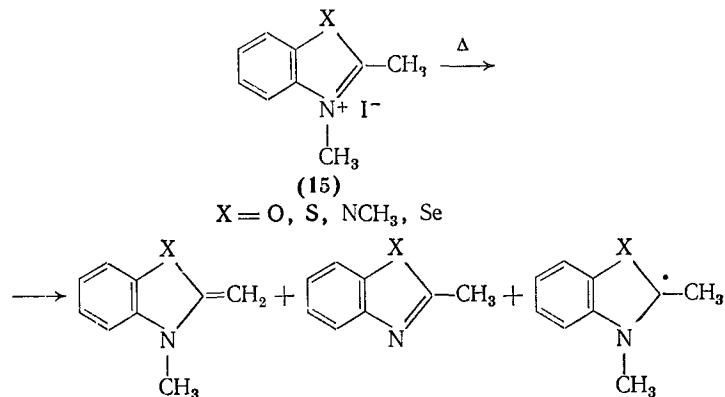


При термическом разложении иодметилата замещенного 1,2,4-триазола (14) происходит простое N-деметилирование с выбросом CH<sub>3</sub>I и отщепление HI, которое, очевидно, сопровождается расширением цикла (14a) [222].



Наиболее важным процессом термического разложения иодметилатов азолов (15) является отщепление HI. Менее характерны в данном случае N-деметилирование и восстановление ка-

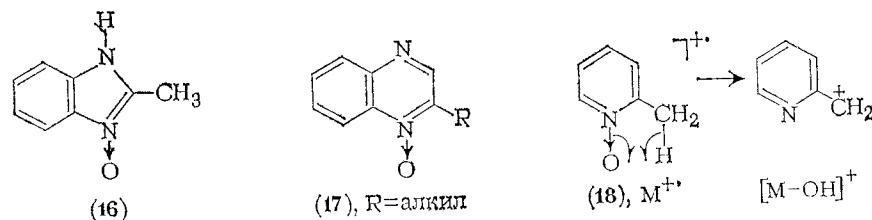
тиона до радикала [223]:



### 5.2.2. N-Оксиды и N-оксильные радикалы

**N-Оксиды.** Наиболее важной диагностической особенностью масс-спектров гетероароматических N-оксидов считается присутствие интенсивных пиков ионов [M—O]<sup>+</sup>, нехарактерных для большинства других кислородсодержащих соединений. Такое направление распада отмечено для N-оксидов алкилпиридинов, хинолинов, изохинолинов, феназина, фталазина, бензо[с] циннолина, 2-аминотиазола, никотина, циннолина и других.

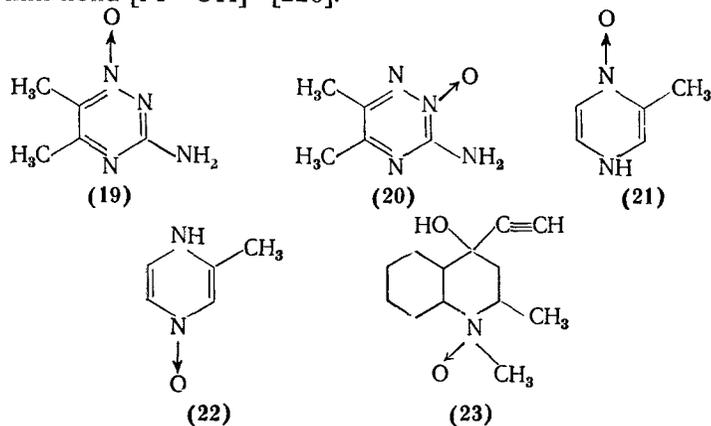
В масс-спектрах гетероароматических N-оксидов, содержащих в α-положении к азоту алкильный заместитель, очень интенсивным становится пик M—17, отвечающий выбросу радикала OH. В случае N-оксида 2-метилбензимидазола (16) соотношение интенсивностей пиков M—17/M—16 почти такое же, что и пиков M—1/M для свободных аминов [224]. Этот факт, очевидно, указывает на то, что пик M—16 в значительной мере обусловлен термическим разложением N-оксида. Для замещенных N-оксидов хиноксалина (17) пик M—17 всегда интенсивнее пиков M<sup>+</sup>; если в α-положении к группе N—O находится алкильный заместитель. Эти данные, а также масс-спектры N-оксидов 2-алкилпиридина (18) позволили заключить, что «орто-эффект» является ответственным за элиминирование радикала OH из M<sup>+</sup>.



Масс-спектры изомерных N-оксидов алкилпиридинов всегда содержат заметные пики M—16 и M—17, причем последние

наиболее интенсивны для 2-метил- и 2-этилпроизводных. Различие в характере фрагментации изомеров обусловлено тем, что электронная плотность у N-оксидов пиридинов наибольшая в положениях 2 и 4 (этим N-оксиды отличаются от свободных пиридинов). Именно поэтому в масс-спектрах N-оксидов 4-этил- и 4-*n*-бутилпиридинов максимальную интенсивность имеют пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-C_3H_7]^+$  соответственно, которые совершенно отсутствуют в случае их 2- и 3-изомеров. В спектре N-оксида 2-этилпиридина максимален пик иона  $[M-OH]^+$ , а в спектре N-оксида 3-этилпиридина — пик  $M^+$ . Интересно, что выброс как атома O, так и радикала OH в случае N-оксидов 2- и 3-бутилпиридинов происходит легче из ионов  $[M-C_3H_6]^+$ , чем из  $M^+$  [225].

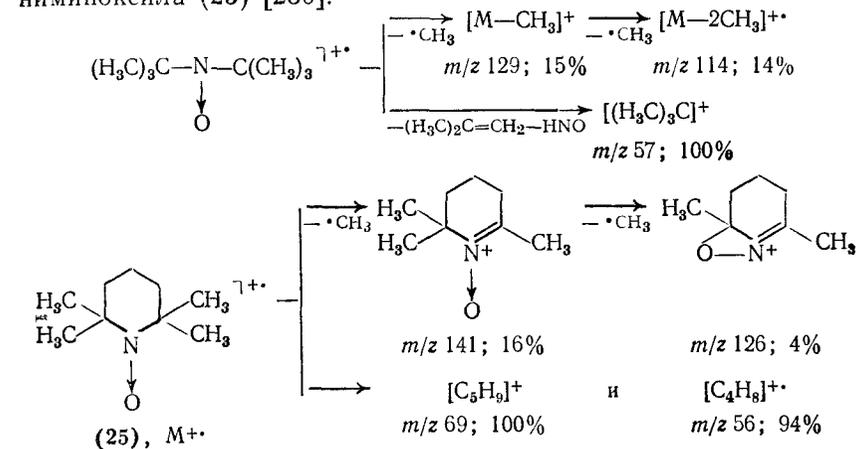
Судя по масс-спектрам дейтероаналогов соединений (19) и (20), в первом случае в составе радикала OH уходит атом H из соседней группы  $CH_3$ , а во втором — из группы  $NH_2$ , причем одинаково легко. Этот факт не позволяет по масс-спектрам различать эти два изомера. В то же время изомерные N-оксиды метилпиперазина (21, 22) масс-спектрометрически различаются легко, так как только в спектре N-оксида (21), содержащего группу  $CH_3$  в  $\alpha$ -положении к оксидной группировке, присутствует пик иона  $[M-OH]^+$  [226].



N-Оксиды гетероалициклических соединений при ЭУ также способны терять атом O и радикал OH, причем второй процесс является более характерным [227, 228]. Вид масс-спектров таких соединений гораздо сложнее, чем масс-спектров соответствующих свободных аминов, поскольку он обусловлен распадом ионов  $M^+$ ,  $[M-O]^+$  и  $[M-OH]^+$ . Ионы  $[M-O]^+$  по структуре могут отвечать  $M^+$  свободных аминов, которые обеспечивают присутствие в спектрах пиков, характерных для последних. В молекулах N-оксидов отсутствует свободная *n*-орбиталь азота, поэтому по электронной структуре они приближаются к карбоциклическим системам, и их  $M^+$  не претерпевают аминную фрагментацию. Например, в масс-спектре N-оксида 1,2-ди-

метил-4-этинил-4-оксидакагидрохинолина (23) наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[M-H_2O]^+$  ( $m/z$  205),  $[M-H_2O-OH]^+$  ( $m/z$  188),  $[M-CH_3NOH]^+$  ( $m/z$  159) и  $[CH_3\dot{N}(OH)=CHCH_3]$  ( $m/z$  74), причем два последних можно рассматривать как характеристические для алициклических N-оксидов с аналогичным характером замещения.

**N-Оксильные радикалы.** Поскольку в N-оксильных радикалах электронная пара азота участвует в стабилизации радикального центра на кислороде, фрагментация таких соединений по «аминному» типу резко подавлена и максимальными в спектрах оказываются пики углеводородных фрагментов [229]. Интересной особенностью распада этих соединений является последовательный выброс двух замещающих радикалов. Примером могут служить схемы основных направлений фрагментации дитрет-бутилиминоксила (24) [229] и 2,2,6,6-тетраметилпиперидининоксила (25) [230]:

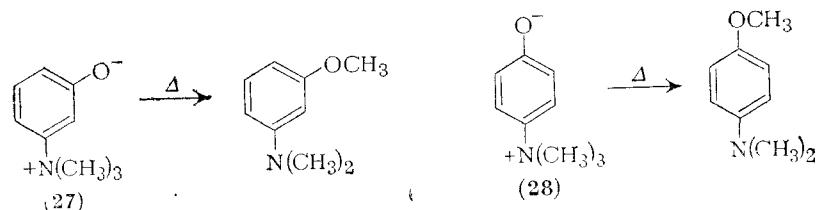
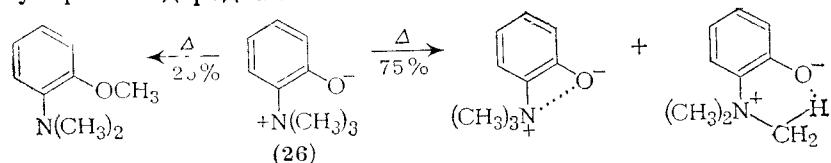


### 5.2.3. Бетаины

Бетаины (цвиттер-ионы, мезононные соединения) являются внутренними солями, которые должны иметь низкую летучесть. Поэтому можно ожидать, что в системе напуска масс-спектрометра они будут претерпевать валентную изомеризацию либо вступать в межмолекулярные взаимодействия с образованием ковалентных соединений.

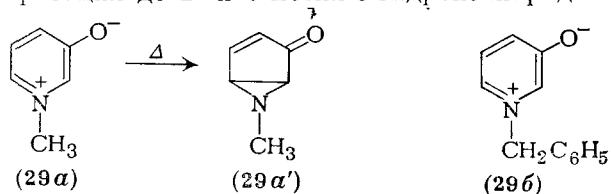
Масс-спектры трех изомерных триметиланилинийоксидов (26—28), полученные при вводе образца через обогреваемый баллон напуска (240 °C), оказались полностью идентичными спектрам соответствующих N,N-диметилметоксианилинов. С использованием тридейтерометильных аналогов было показано, что во всех случаях в процессе испарения происходит межмолекулярное *транс*-O-алкилирование. В *мета*- (27) и *пара*-изомерах (28) эта реакция проходит даже в системе прямого ввода образца при сравнительно низкой температуре. В то же время

в этих условиях лишь 10—25% образца *орто*-изомера (26), претерпевает *транс*-алкилирование, тогда как 75% испаряется в виде цвиттер-иона [231]. В масс-спектре *орто*-изомера (26), полученном при использовании прямого ввода, присутствуют значительные пики с  $m/z$  58  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{=CH}_2]$ , 44  $[\text{CH}_3\text{N}^+\text{H=CH}_2]$  и  $30[\text{H}_2\text{N}^+\text{=CH}_2]$ , которые имеют низкую интенсивность или отсутствуют в спектре *о*-метокси-*N,N*-диметиланилина. Их появление может быть объяснено тем, что в молекуле происходит внутренняя частичная компенсация заряда или образуется внутримолекулярная водородная связь:



В общем случае прямое испарение цвиттер-иона и *транс*-метилирование являются конкурирующими процессами.

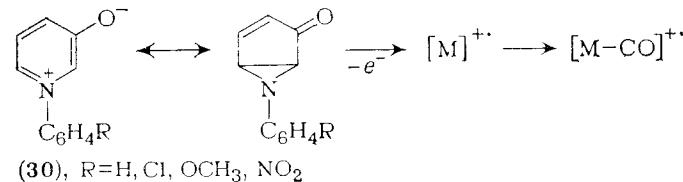
В масс-спектрах *N*-метил- (29а) и *N*-бензилпиридиний-3-оксида (29б), полученных с использованием прямого ввода, наблюдаются значительные пики  $M^+$ ; отвечающие молекулам бетаинов [232]. При использовании такой системы напуска спектр оксида (29а) не содержит значительных пиков, характерных для 3-метоксипиридина, 2- или 6-метил-3-гидроксипиридина, возможных продуктов термической изомеризации бетаина. Однако есть основания предполагать, что реакционной структурой  $M^+$  является не бетаиновая, а ковалентная (29а'), исходя из которой можно объяснить появление ионов  $[M-\text{CO}]^+$  и  $[M-\text{CO}-\text{H}]^+$ . При напуске соединения (29а) через обогреваемый баллон происходит дезалкилирование с образованием 3-гидроксипиридина и изомеризация до 2- и 6-метил-3-гидроксипиридинов:



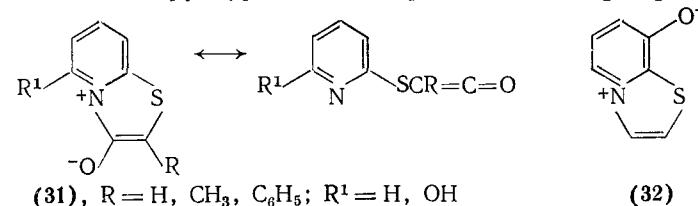
В масс-спектре бетаина (29б) (прямой ввод) наряду с малоинтенсивным пиком  $M^+$  присутствует максимальный пик иона

$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ . Основной пик в спектре этого соединения, полученного при использовании обогреваемой системы напуска, отвечает  $M^+$  3-гидроксипиридина.

Бетаины в ряду *N*-арилпиридиний-3-оксидов (30) и родственные соединения испаряются преимущественно в виде мезо-ионных структур, которые могут изомеризоваться в азиридины. В их масс-спектрах наряду с пиками  $M^+$  наблюдаются значительные пики ионов  $[M-\text{CO}]^+$  [233].

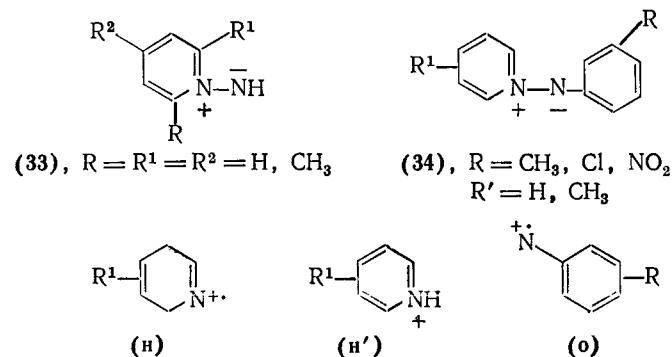


Тиазоло [3,2-а]пиридиний-3-оксиды (31) при использовании системы прямого ввода в ионный источник довольно легко испаряются, причем в газовой фазе они могут существовать в виде мезо-ионных структур или изомерных кетонов [234].



Наиболее характерный распад бетаинов (31) связан с последовательным элиминированием  $\text{CO}$  и  $\text{H}$  из  $M^+$ . Аналогичная картина наблюдается и в случае оксидов (32).

Бетаины ряда *N*-иминопиридиния (33) в свободном виде нестабильны, поэтому для масс-спектрометрического анализа используют их соли, которые легко диссоциируют в системе напуска. Наиболее характерный распад их довольно стабильных  $M^+$  связан с выбросом частицы с массой 15 (очевидно,  $\text{NH}$ ). В масс-спектрах всегда присутствуют пики ионов  $[M-\text{NH}_2]^+$ , интенсивность которых возрастает, если в  $\alpha$ -положении к азоту

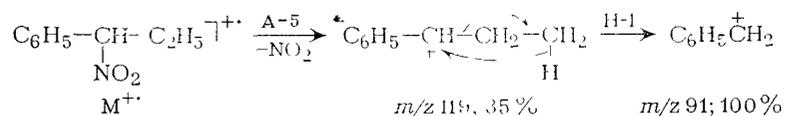




колкам, типичным для распада циклоалкильных ионов. Лишь для нитроциклопропана было отмечено заметное образование иона  $[M-NO]^+$ , характерного для нитроароматических соединений [9].

### 5.3.3. Ароматические нитросоединения

Ароматические соединения, содержащие группу  $NO_2$  в насыщенной алифатической цепи, распадаются под ЭУ подобно нитроалканам, причем их масс-спектры обычно также не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ . Наличие бензольного кольца обуславливает фрагментацию, типичную для алкилбензолов, поэтому в спектрах максимальную интенсивность имеют пики тропилиевых ионов. Так, у фенилнитрометана и 1-фенил-1-нитроэтана основными являются пики с  $m/z$  91 и 105 соответственно, которые возникают при выбросе группы  $NO_2$ . Максимальный пик иона  $[C_7H_7]^+$  в спектрах 1-, 2- и 3-нитро-1-фенилпропанов имеет разное происхождение. В двух последних случаях он возникает в результате бензильного разрыва в  $M^{+\cdot}$ , тогда как для первого — в результате перегруппировки Н-1 в ионе  $[M-NO_2]^+$  [241]:

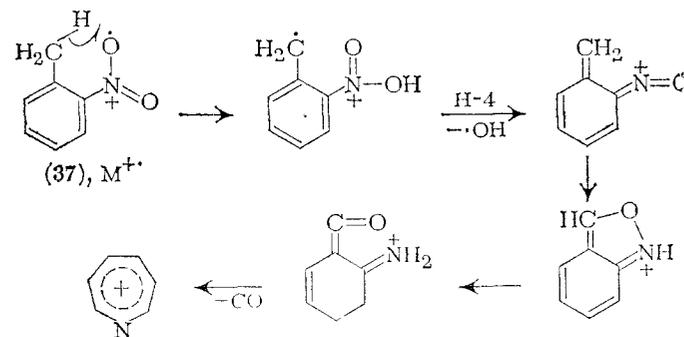


Нитроароматические соединения характеризуются более стабильными  $M^{+\cdot}$ , пики которых порой довольно интенсивны. Наиболее общим свойством масс-спектров таких соединений является присутствие характеристических пиков ионов  $[M-O]^+$ ,  $[M-NO]^+$  и  $[M-NO_2]^+$ , правда, первый из них обычно малоинтенсивен или совсем отсутствует. Непременным условием возникновения ионов  $[M-NO]^+$  является скелетная перегруппировка  $M^{+\cdot}$ ; возможно, в нитритную форму (тип С-6):  $ArNO_2^{+\cdot} \rightarrow ArONO^{+\cdot}$  [9].

Масс-спектры *мета*- и *пара*-замещенных нитробензолов качественно очень близки, хотя в них всегда имеются количественные различия. В то же время спектры их *орто*-изомеров имеют некоторые особенности. Наиболее резкие различия наблюдаются тогда, когда в *орто*-положении находится группа, содержащая атомы водорода. На примере нитросоединений было выполнено большое число работ по изучению влияния этого так называемого «*орто*-эффекта» на фрагментацию [242]. Ниже будут отмечены некоторые из них.

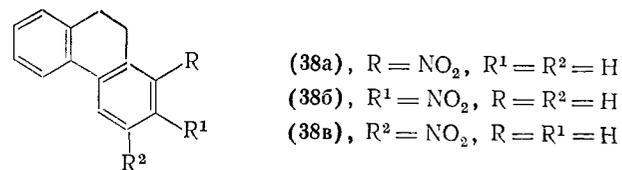
Масс-спектр *о*-нитротолуола коренным образом отличается от спектров *мета*- и *пара*-изомеров: максимальную интенсивность в нем имеет пик иона  $[M-OH]^+$ , отсутствующий в случае двух других изомеров. Ион  $[M-OH]^+$  далее легко теряет молекулу  $CO$ , а затем  $HCN$ .

Аналогичные различия в характере распада наблюдаются в случае *о*-*n*-пропилнитробензола, с одной стороны, и его *мета*- и *пара*-изомеров — с другой. Спектр первого характеризуется максимальным пиком иона  $[M-OH]^+$ , которому сопутствует пик иона  $[M-OH-CO]^+$ . В спектрах двух других изомеров эти пики малоинтенсивны или совсем отсутствуют. На примере *о*-нитротолуола (37) было однозначно показано, что в составе радикала  $OH$  уходит Н-атом из группы  $CH_3$  [243]:



В случае высших *о*-алкилнитробензолов в составе радикала  $OH$  может элиминироваться Н-атом не только из бензильного, но и из других положений. Следует отметить, что для нитробензолов, содержащих алкильные ( $>CH_3$ ) или другие водородсодержащие группы в *мета*- и *пара*-положениях, также наблюдаются пики ионов  $[M-OH]^+$ , хотя и менее интенсивные, чем для *орто*-изомеров.

Легкий выброс радикала  $OH$  из  $M^{+\cdot}$  наблюдается и для жестких систем. Например, пик иона  $[M-OH]^+$  является основным в спектре 1-нитро-9,10-дигидрофенантрена (38а), но едва заметен в случае его 2- (38б) и 3-нитроизомеров (38в), которым свойственны наиболее интенсивные пики ионов  $M^{+\cdot}$ ;  $[M-NO_2]^+$  и  $[M-HNO_2]^+$  [244].



Сравнение масс-спектров изомерных *n*-пропилнитробензолов показывает, что ожидаемый бензильный разрыв с образованием ионов  $[CH_2C_6H_4NO_2]^+$  играет значительную роль лишь в случае *мета*- и *пара*-изомеров, но не для *орто*-изомера, который легко образует ион  $[M-OH]^+$ .

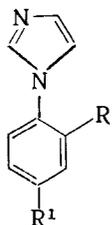
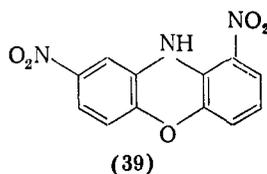
Резкие различия в характере фрагментации наблюдаются в случае нитростирола [245]. Масс-спектр *m*-нитростирола содержит наиболее интенсивные пики  $M^{+\cdot}$  и ионов  $[M-NO_2]^+$  и

$[M-NO_2-C_2H_2]^+$ . В спектре *p*-нитростирола в дополнение к этим ионам присутствуют значительные пики ионов  $[M-NO]^+$  и  $[M-NO-CO]^+$ . Пик  $M^{++}$  в спектре *o*-нитростирола незначителен (5%), но очень интенсивны пики ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-CHO]^+$ ,  $[M-NO-CO]^+$ ,  $[M-NO_2-C_2H_2]^+$ ,  $[M-NO-CO-C_2H_2]^+$ .

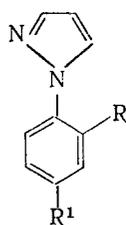
Первичный распад ди- и тринитробензолов, а также тринитротолуолов [242] включает выброс атома O и групп NO и NO<sub>2</sub>. Ионы  $[M-NO]^+$  и  $[M-NO_2]^+$  в зависимости от числа нитрогрупп в исходной молекуле могут терять по две частицы NO, NO<sub>2</sub> или HNO<sub>2</sub>. Максимальную интенсивность в спектрах таких соединений обычно имеют пики ионов  $[NO]^+$ . При сравнении масс-спектров изомерных динитробензолов также можно обнаружить проявление «орто-эффекта»: орто-изомер имеет менее стабильный  $M^{++}$ , который способен последовательно терять четыре атома кислорода, чего не наблюдается в случае *meta*- и *para*-изомеров.

### 5.3.4. Гетероциклические нитросоединения

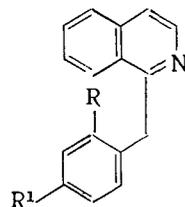
Распад гетероциклических соединений, содержащих нитрогруппу в анелированном бензольном ядре, обычно протекает по правилам, типичным для ароматических производных. Здесь также наличие группировки в орто-положении, способной поставлять H-атомы, обуславливает легкое образование ионов  $[M-OH]^+$  и  $[M-HNO_2]^+$ . В случае динитрофеноксазина (39), например, роль такой группировки играет NH-группа цикла [246].



(40a), R = NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H



(41a), R = NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H



(42a), R = NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H

(40b), R = H, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>

(41b), R = H, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>

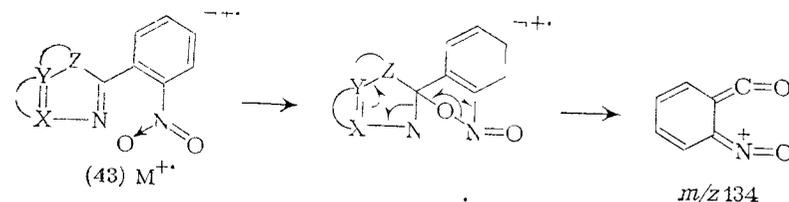
(42b), R = H, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>

Основные направления фрагментации гетероциклических соединений, содержащих нитрофенильный заместитель, также зависят от положения нитрогруппы. В спектрах орто-изомеров

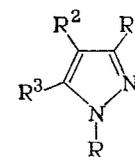
нитрофенилимидазолов (40a) и их пиразольных аналогов (41a) присутствуют пики ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-H_2O]^+$ ;  $[M-CO]^+$  и  $[M-NO]^+$ . Все эти пики, за исключением пика иона  $[M-NO]^+$ , практически отсутствуют в масс-спектрах *p*-изомеров (40b, 41b), которые содержат наиболее интенсивные пики ионов  $[M-NO_2]^+$  и  $[M-NO_2-HCN]^+$  [247].

Изомерные 1-нитробензилизолинолины (42a, б) по характеру распада различаются очень сильно. Если в спектре орто-изомера (42a) очень мал пик  $M^{++}$ ; а наиболее интенсивны пики ионов  $[M-OH]^+$  (85%),  $[M-NO_2]^+$  (100%) и  $[M-HNO_2]^+$  (50%), то для *para*-изомера (42б) характерны значительные пики ионов  $M^{++}$  (45%),  $[M-H]^+$  (10%) и  $[M-HNO_2]^+$  (70%) [248].

Довольно специфическое проявление «орто-эффекта», заключающееся в миграции кислорода NO<sub>2</sub>-группы к азоту гетероциклического кольца, обнаружено в случае 5-(*o*-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазола и других азольных систем (43) [249]. Следствием этой перегруппировки является образование иона с  $m/z$  134:



От взаимного расположения метильной и нитрогруппы зависит характер распада метилзамещенных нитропиразолов [250]. Если основная фрагментация 1-метил-3(4)-нитропроизводных (44a), а также 3-метил-5-нитропиразола (44б) приводит к ионам  $[M-O]^+$ ,  $[M-NO]^+$  и  $[M-NO_2]^+$ , то для 1-метил-5-нитро (44в), 4-метил-5-нитро (44г) и 3-метил-4-нитропиразолов (44д) характерно образование очень интенсивных ионов  $[M-OH]^+$ .



неуказанные R = H

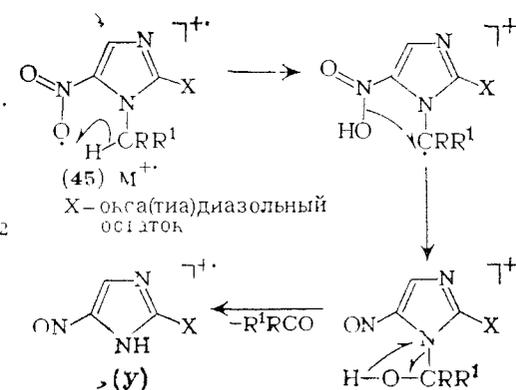
(44a), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> или R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>

(44б), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>

(44в), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>

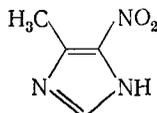
(44г), R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>

(44д), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>

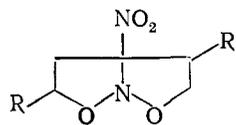


Довольно специфическое проявление «орто-эффекта» наблюдается у 1-алкил-5-нитроимидазолов (45),  $M^+$  которых наряду с выбросом радикала OH могут терять молекулы альдегидов или кетонов (ионы у) [251].

«Орто-эффект» в случае 3-метил-4-нитроимидазола (46) является причиной образования ионов  $[M-OH]^+$  (19%) и  $[M-H_2O]^+$  (21%). При этом в составе радикала OH уходит H-атом из группы  $CH_3$ , а в составе  $H_2O$  дополнительно теряет H-атом от азота [252].



(46)



(47), R = H,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$

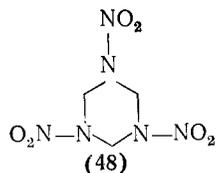
Насыщенные гетероциклические соединения, относящиеся к ряду 8-нитроизоксазолидина (47), в масс-спектрах не содержат пиков  $M^+$ , первичный распад которых обусловлен выбросом  $NO_2$ . Последующая фрагментация ионов  $[M-NO_2]^+$  состоит в выбросе радикала OH или ацильных радикалов вследствие разрушения циклов [253].

### 5.3.5. Нитрамыны

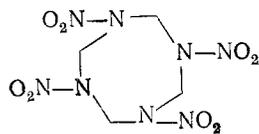
Будучи взрывчатыми веществами, нитрамыны термически неустойчивы. Поэтому их масс-спектры, полученные путем напуска образца через обогреваемый баллон, резко отличаются от спектров, полученных с использованием прямого ввода. Для получения воспроизводимых спектров вторая система напуска более удобна.

Наиболее общим направлением распада нитрамынов под действием ЭУ является выброс  $NO_2$  из  $M^+$ . Однако в зависимости от структуры нитрамина такой распад не обязательно бывает доминирующим. Например, в спектре диметилнитрамина  $(CH_3)_2NNO_2$  пик иона  $[M-NO_2]^+$  составляет всего 20% от интенсивности максимального пика иона  $CH_2=N^+=CH_2$ .

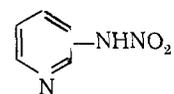
В случае циклических нитрамынов (48) и (49) наибольшей интенсивностью в спектрах обладают ионы  $[NO]^+$  и  $[NO_2]^+$ , а пики  $M^+$  очень малы. Общими для этих соединений являются пики ионов  $[NO_2N=CH(CH_2)_nNOOH]^+$  ( $m/z$  148) и  $CH_2=N^+=NOOH$  ( $m/z$  75) [254].



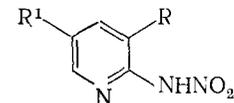
(48)



(49)



(50)



(51a), R = H,  $R^1 = NO_2$   
(51b), R =  $NO_2$ ,  $R^1 = H$

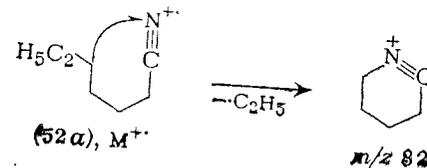
Воспроизводимые масс-спектры нитраминопиридинов (50) также удается получить лишь при использовании системы прямого ввода в ионный источник [255]. В спектре 2-нитраминопиридина наблюдаются пики ионов  $M^+$  (15%),  $[M-NO_2]^+$  (100%),  $[M-NO_2-HCN]^+$  (52%) и  $[M-NO_2-2HCN]^+$  (52%). Те же пики определяют основной характер масс-спектров 3- и 4-нитраминопиридинов. Однако для последнего специфическим является пик иона  $[M-O]^+$  (13%), а для обоих — пик иона  $[M-NO_2]^+$ .

Выброс  $NO_2$  из  $M^+$  приводит к максимальному пику в спектрах нитрозамещенных нитраминопиридинов, но у *para*-изомера (51a) ион  $[M-NO_2]^+$  последовательно теряет  $NO_2$  и HCN, а у *ortho*-изомера (51b) — две молекулы NO [256].

### 5.4. Цианиды

Пики  $M^+$  в ряду алкилцианидов имеют значительную интенсивность лишь у низших членов гомологического ряда ( $CH_3CN$  и  $C_2H_5CN$ ). При переходе к высшим алифатическим цианидам интенсивность пиков  $M^+$  резко уменьшается или они совсем исчезают. Однако в масс-спектрах часто наблюдаются малоинтенсивные пики ионов  $[M-H]^+$  и  $[M+H]^+$  [9].

Основные направления распада алкилцианидов можно проследить на примере *n*- (52a) и изогексилцианидов (52б), а также *n*-децилцианида (53). В высокомолекулярных областях масс-спектров этих соединений присутствуют значительные пики с четной массой, отвечающие выбросу алкильных радикалов и образованию ионов состава  $[(CH_2)_nCN]^+$ . В случае изогексилцианида из  $M^+$  может теряться лишь радикал  $CH_3$  за счет концевой метильной группы. Однако для *n*-гексилцианида при образовании иона  $[M-CH_3]^+$  концевая группа  $CH_3$  уходит лишь на 75%, тогда как 25% элиминирующихся радикалов  $CH_3$  включает концевой углерод и H-атомы из положений 2 и 3. Наиболее интенсивный из четных ионов с  $m/z$  82 в масс-спектре *n*-гексилцианида, очевидно, отвечает шестичленному циклическому иону  $[M-C_2H_5]^+$ .

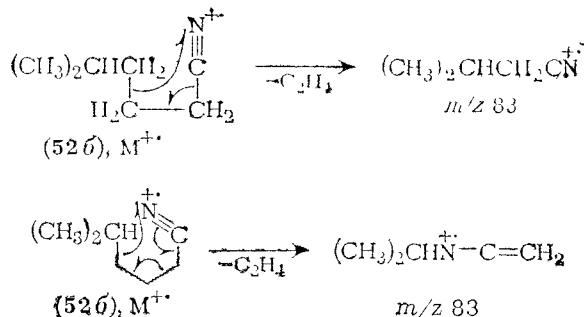


(52a),  $M^+$

$m/z$  82

Гомологические ионы состава  $[(\text{CH}_2)_n\text{CN}]^+$  с массой 96, 110, 124 и др. в случае *n*-децилцианида (53) могут иметь циклические структуры больших размеров.

Пики с  $m/z$  83, имеющие максимальное нечетное массовое число в масс-спектрах гексилцианидов (52а, б), отвечают ионам  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ; которые в этих двух случаях имеют различное происхождение. Для изогексилцианида в составе  $\text{C}_2\text{H}_4$  могут уходить атомы С-2 и С-3, либо С-3 и С-4 по четырех- или шестичленному механизму:



В противоположность этому для *n*-гексилцианида в составе  $\text{C}_2\text{H}_4$  преимущественно уходят атомы С-6 и С-7 (70%) и в меньшей степени атомы С-2 и С-3 (20%) и С-4—С-5 (10%).

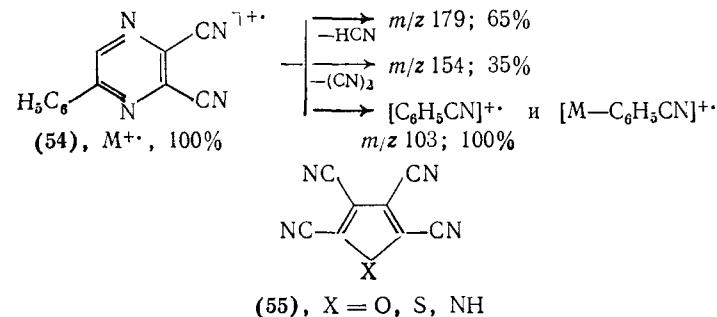
Масс-спектр бензилцианида содержит максимальный пик  $\text{M}^+$ , а также пики ионов  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (40%),  $[\text{M}-\text{HCN}]^+$  ( $\approx 50\%$ ) и  $[\text{M}-\text{H}_2\text{CN}]^+$  ( $\approx 30\%$ ) и очень близок спектру 7-цианогептатриена. В случае 7-циано-7-метилциклогептатриена максимальную интенсивность имеет пик иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , но заметны также пики ионов  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (10%),  $[\text{M}-\text{HCN}]^+$  (15%) и  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CN}]^+$  (5%) [257].

Скелетные перегруппировки — довольно частое явление в ряду цианидов. Один из видов перегруппировок, а именно типа С-7, очень характерен для  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных цианидов строения  $\text{RR}^1\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ . В масс-спектрах таких соединений с R и (или)  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$  всегда присутствуют пики ионов  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$  ( $m/z$  103), образующихся в результате указанной перегруппировки.

Ароматические цианиды (бензонитрил и его метилпроизводные) обладают очень стабильными  $\text{M}^+$ ; распад которых в заметной степени происходит путем выброса HCN и в меньшей степени — CN и  $\text{H}_2\text{CN}$ . Для метилзамещенных бензонитрилов характерно легкое образование ионов  $[\text{M}-\text{H}]^+$  [9].

Двукратный выброс HCN из  $\text{M}^+$  является наиболее заметным направлением распада изомерных цианопиридинов [258]. В случае 5,6-диалкил(фенил)-2,3-дицианопиразина основные направления распада обусловлены выбросом HCN,  $(\text{CN})_2$ , RCN или  $\text{R}^1\text{CN}$  из  $\text{M}^+$ ; причем заряд может локализоваться и на последних двух осколках. Образование ионов типа  $[\text{RCN}]^+$  осо-

бенно выгодно для соединений с фенильными заместителями, например для 5-фенил-2,3-дицианопиразина (54) [259]:



Общий распад тетрацианопроизводных тиофена, пиррола и фурана (55) состоит в элиминировании из  $\text{M}^+$  частиц  $\text{XCCN}$  (пики с  $m/z$  114) и  $(\text{CN})_2\text{C}_2$ . Ионы  $[\text{M}-\text{XCCN}]^+$  способны терять  $\text{C}_2\text{N}$ , что приводит к ионам  $[\text{NCC}\equiv\text{CCN}]^+$  ( $m/z$  76). Лишь для тиофенового и пиррольного производных обнаружен выброс  $(\text{CN})_2$  из  $\text{M}^+$ .

## 5.5. ИЗОЦИАНИДЫ

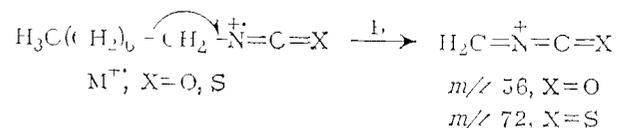
В общих чертах масс-спектры алкилизотиоцианидов и алкилцианидов близки. Имеющиеся количественные различия в них обусловлены, очевидно, различием в энергиях разрыва связей  $\text{R}-\text{CN}$  и  $\text{R}-\text{NC}$ . Поскольку вторая связь значительно слабее, в масс-спектрах изоцианидов пики ионов  $[\text{R}]^+$  более интенсивны. Для изоцианидов отмечается также повышенная склонность к элиминированию HCN и  $\text{H}_2\text{CN}$  из  $\text{M}^+$  [9]. В масс-спектрах алкилизотиоцианидов, как и цианидов, обычно незначительны или совсем отсутствуют пики  $\text{M}^+$ ; но может наблюдаться дублет пиков  $\text{M}+1$  и  $\text{M}-1$ . Фрагментация ароматических изоцианидов в основном напоминает распад цианидов.

## 5.6. ИЗОЦИАНАТЫ И ИЗОТИОЦИАНАТЫ

В характере фрагментации алифатических изоцианатов и изотиоцианатов имеется много общих черт, хотя и встречаются некоторые различия [9]. В обоих рядах  $\text{M}^+$  имеют значительную стабильность лишь для низших членов. Интенсивность пиков  $\text{M}^+$  падает от 81% для  $\text{CH}_3\text{NCO}$  до 0,3% для *n*-октилизотиоцианата, а далее вновь возрастает до нескольких процентов. В случае изотиоцианатов эти пики имеют заметную интенсивность вплоть до *n*-пентилпроизводного, а затем становятся незначительными.

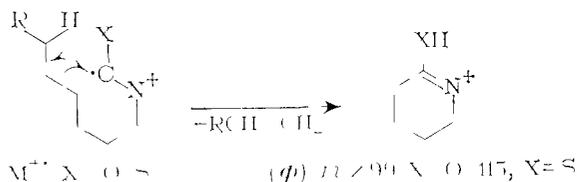
Особенности распада данных двух типов соединений можно проследить на примере *n*-октилизотиоцианата и *n*-октилизотиоциа-

ната. Общий для них является  $\beta$ -разрыв, приводящий к интенсивным пикам с  $m/z$  56 и 72 соответственно:

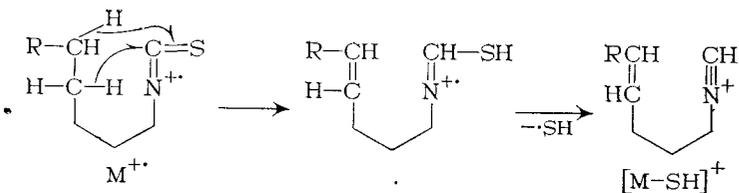


В случае изоцианатов возможны  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и  $\omega$ -разрывы, которые приводят к ионам, гомологичным иону с массой 56.

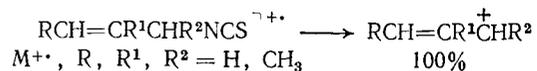
Начиная с  $n$ -гексилпроизводного изоцианаты и изотиоцианаты способны выбрасывать из  $M^{+}$  алкен, очевидно, через биклическое переходное состояние. Пики образующихся ионов ( $\Phi$ ) являются наиболее важными для данных двух типов соединений:



Начиная с  $n$ -пентилпроизводного в распаде изотиоцианатов появляется специфическая особенность, состоящая в том, что  $M^{+}$  таких соединений легко теряют SH, тогда как для изоцианатов элиминирование OH из  $M^{+}$  не происходит. Ионы  $[M-SH]^+$  могут возникать следующим образом:

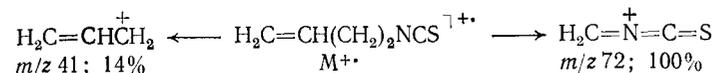


Главное направление распада ненасыщенных изотиоцианатов определяется аллильным разрывом. Следствием такого расщепления являются максимальные пики углеводородных ионов в масс-спектрах алкилизоцианатов, в которых двойная связь отделена от группы NCS одним, тремя и более метиленовыми звеньями:

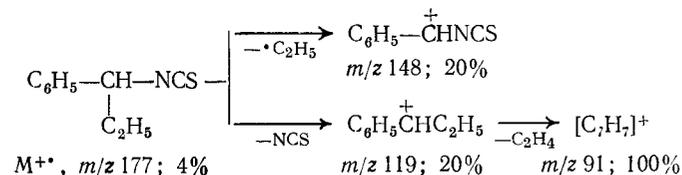


Если аллильный разрыв оказывается в то же время  $\beta$ -разрывом относительно группы NCS, то максимальным в спектре становится пик гетероатомного иона, а пик соответствующего углево-

дородного иона незначителен:



Ароматические изоцианаты и изотиоцианаты по характеру распада под действием ЭУ различаются коренным образом. Первые обладают очень стабильными  $M^{+}$ , распад которых происходит путем выброса CO, HCO, а также HCN+CO. При наличии алкильного заместителя в бензольном кольце изоцианаты распадаются подобно алкилбензолам. В противоположность этому  $M^{+}$  ароматических изотиоцианатов легко выбрасывают радикал NCS. Например, в спектре фенилизотиоцианата пик иона  $[M-NCS]^+$  является наиболее интенсивным среди пиков фрагментных ионов. В масс-спектрах бензилизотиоцианатов пики  $M^{+}$  обычно сравнительно малы, а наиболее интенсивные пики обусловлены ионами  $[M-NCS]^+$  и фрагментами, образующимися из них:



## 5.7. ЦИАНАТЫ И ТИОЦИАНАТЫ

Масс-спектры алифатических цианатов лишь в количественном отношении несколько отличаются от спектров изоцианатов. В то же время различия в спектрах алифатических тиоцианатов и изотиоцианатов более существенны [9]. Это обусловлено, в частности, тем, что для  $n$ -алкилтиоцианатов малохарактерны как  $\beta$ -разрыв с образованием ионов  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{S}}\text{CN}$ , так и элиминирование олефина, ведущее к ионам типа ( $\Phi$ ). Вместе с тем  $M^{+}$  тиоцианатов способны отщеплять молекулу HCN, что совершенно не свойственно изотиоцианатам. Эти особенности в характере распада можно с уверенностью использовать для различения алифатических тиоцианатов и изотиоцианатов.

Спектр фенилцианата сильно отличается от спектра фенилизотиоцианата. Как уже говорилось выше, во втором очень интенсивен пик  $M^{+}$  и отсутствует пик иона  $[M-NCO]^+$ . В противоположность этому пик иона  $[M-OCN]^+$  максимален в спектре фенилцианата.

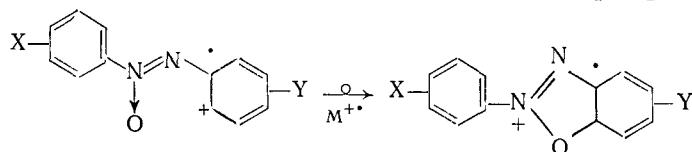
## 5.8. АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Азосоединения типа  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}^1$  обладают довольно стабильными  $M^{+}$ , общие направления распада которых приводят к ионам  $[\text{ArN}_2]^+$  и  $[\text{Ar}^1\text{N}_2]^+$ . Последние при выбросе  $\text{N}_2$  превращаются в катионы  $[\text{Ar}]^+$  и  $[\text{Ar}^1]^+$  соответственно. Другим часто

встречающимся направлением распада  $M^{+\bullet}$  является образование ионов  $[ArNH_2]^+\bullet$  и  $[Ar^1NH_2]^+\bullet$  [260, 261]. Интенсивности пиков всех указанных ионов зависят от природы арильных групп. В масс-спектрах азобензолов, содержащих заместители, склонные к расщеплению, значительную интенсивность могут иметь пики, обусловленные их разрывом.

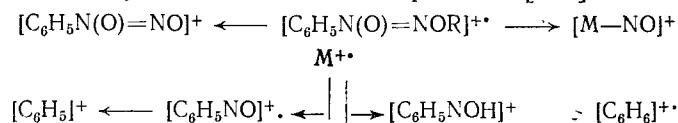
### 5.9. АЗОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические азоксисоединения типа  $ArN(O)=NAr^1$  при ЭУ подвержены разнообразным скелетным перегруппировкам. В их масс-спектрах присутствуют значительные пики  $M^{+\bullet}$ , а также пики арильных катионов и ионов, образующихся при распаде последних. Диагностически важными в спектрах часто являются пики, обусловленные последовательным выбросом частиц  $CO$ ,  $N_2$  и  $H$ . В ряде случаев наблюдаются интенсивные ионы  $[M-Ar^1O]^+$  и  $[M-Ar^1NO]^+$  (но не  $[M-ArO]^+$  и  $[M-ArNO]^+$ ). Для объяснения причины возникновения всех этих ионов предполагается изомеризация  $M^{+\bullet}$  азоксисоединений [262]:



В масс-спектрах азоксисоединений типа  $ArN(O)=NCOOCH_3$  довольно интенсивны пики  $M^{+\bullet}$  (10–20%), а наиболее значительные пики отвечают ионам  $[Ar]^+$  (100%),  $[M-NO]^+$ ,  $[M-OCH_3]^+$  и  $[COOCH_3]^+$ . В случае азоксиамидов  $ArN(O)=NCONH_2$  стабильность  $M^{+\bullet}$  гораздо ниже, а наиболее характерные направления распада ведут к ионам  $[Ar]^+$  (100%),  $[M-NO]^+$ ,  $[M-ArN_2]^+$  и  $[CONH_2]^+$ . Азоксисоединения типа  $ArN(O)=NCOC_6H_5$  не содержат пиков  $M^{+\bullet}$  и  $[M-NO]^+$ . Для этих соединений наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[Ar]^+$ ,  $[ArN_2]^+$ ,  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$  [263].

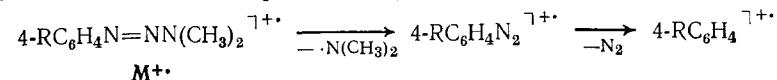
Стабильность  $M^{+\bullet}$  азоксисоединений типа  $C_6H_5N(O)=NOR$  ( $R$  = алкил, алкенил,  $CH_2CH_2Br$  и др.) зависит от склонности  $R$  к распаду и варьируется в широких пределах. Возникновение наиболее интенсивных пиков в их масс-спектрах может быть объяснено следующей общей схемой распада [264]:



### 5.10. ТРИАЗЕНЫ

Фрагментация под действием ЭУ 1-арил-3,3-диметиламино-триазенов  $4-RC_6H_4N=NN(CH_3)_2$  ( $R$  = алкокси, карбалкокси и др.)

имеет одно общее направление [265]:



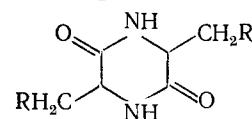
Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах 1,3-диарилтриазенов  $ArN=NNR^1$  отвечают ионам  $[ArN_2]^+$ ,  $[Ar]^+$  и  $[Ar^1NR]^+$ .

### 5.11. ГИДРОКСИЛАМИНЫ, ГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ароматические гидроксиламины  $ArNHOH$  обладают довольно стабильными  $M^{+\bullet}$ ; наиболее специфический распад которых обусловлен образованием ионов  $[M-H_2]^+$ ,  $[M-O]^+$  и  $[M-OH]^+$ . Один из двух последних ионов бывает максимальным в спектре [266]. В случае метилового эфира фенолгидроксиламина  $C_6H_5NHOCH_3$  значительную интенсивность имеют пики ионов  $M^{+\bullet}$ ;  $[M-OCH_3]^+$ , а максимальным является пик иона  $[C_6H_5]^+$  [267].

В масс-спектре *N*-циклогексилгидроксиламина пики ионов  $[M-H_2]^+$ ,  $[M-O]^+$  и  $[M-OH]^+$  также присутствуют, хотя интенсивность их незначительна. Максимальным здесь является пик иона  $CH_2=CHCH=NHOH$ , образующегося по механизму *H*-5 [266].

Диагностически наиболее важными в масс-спектрах алифатических гидроксиамовых кислот типа (56) [268] и циклических кислот типа (57) и (58) [269] считаются пики ионов  $[M-O]^+$  и  $[M-OH]^+$ .



(56),  $R = CH_2CH_2N(OH)COCH_3$ ,  $CON(OH)CH_3$



(57)

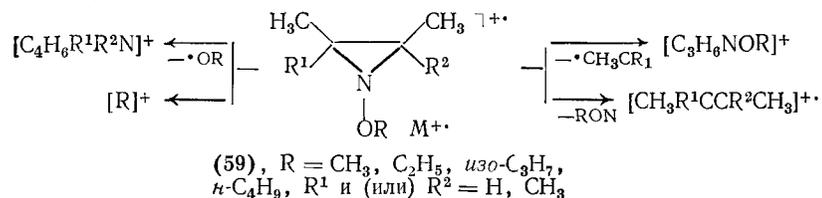


(58),  $X = O, S$

В масс-спектрах *O*-алкилгидроксиламинов  $RONH_2$  пики  $M^{+\bullet}$  обычно малоинтенсивны. Лишь для низших членов ряда ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ) по мере уменьшения молекулярной массы интенсивности их возрастают от 10–20 до 100%. Наиболее значительные пики в спектрах этих соединений отвечают ионам  $[R]^+$ ,  $[R-H_2]^+$  и алкильным ионам, возникающим при распаде  $R$ . Общими для всех спектров являются пики ионов  $[NH_2OH]^+$ , которые с наибольшей вероятностью образуются в случае этил- и пропилапроизводных [270].

*N*-Алкоксиазиридины (59) можно рассматривать как алкиловые эфиры циклических гидроксиламинов. Для них выявлено четыре общих процесса фрагментации [271]. Наиболее типичный и часто приводящий к максимальным пикам в спектрах процесс

состоит в разрыве связи N—O и выбросе радикала RO. Последующий распад ионов  $[M-OR]^+$  обусловлен отщеплением олефинов  $C_2H_4$  (при  $R^1=R^2=H$ ),  $C_3H_6$  (при  $R^1=H, R^2=CH_3$ ) и  $C_4H_8$  (при  $R^1=R^2=CH_3$ ):



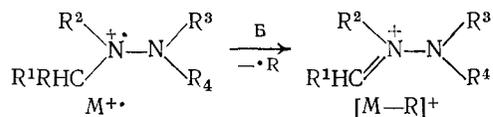
Другое направление распада обусловлено разрывом связи O—R с локализацией заряда на алкильном фрагменте. Интенсивность соответствующего пика зависит от стабильности образующегося иона. Третий общий путь распада, наиболее характерный для три- и тетраметилазиридинов, вызван расщеплением цикла и выбросом олефина за счет группировки  $CH_3CR^1$ . Еще один общий процесс состоит в разрушении азиридинового цикла путем выброса частицы RON.

### 5.12. ГИДРАЗИНЫ

Производные гидразина обладают низкой термической стабильностью, особенно при контакте с металлами, и склонны к окислению. С целью получения истинных спектров гидразинов целесообразно использование газохроматографического ввода [272].

Моно-, ди- и триалкилгидразины имеют довольно устойчивые  $M^{+\cdot}$ ; очевидно, благодаря делокализации заряда по двум атомам азота. В их масс-спектрах часто присутствуют пики  $[M+1]^+$ , обусловленные межмолекулярным протонированием.

Наиболее слабая N—N-связь гидразинов в  $M^{+\cdot}$  не рвется. В основном же алкилгидразины распадаются под ЭУ подобно алифатическим аминам, т. е. в результате  $\beta$ -разрывов, хотя встречаются и некоторые особенности:

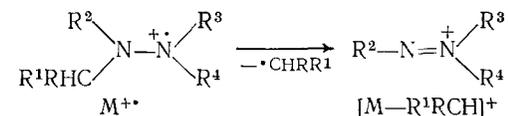


Пики таких аммонийных ионов имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах большинства моноалкил-, 1,1- и 1,2-диалкилгидразинов. Лишь в случае моно- и диметил-, 1,2-диэтил- и 1,2-диизопропилгидразинов они менее интенсивны.

Направления дальнейшего распада ионов  $[M-R]^+$  зависят от расположения алкильных групп. Эти ионы в случае моно- и 1,1-диалкилпроизводных способны терять  $NH_3$ , а в случае 1,1-диалкилпроизводных еще и частицы  $CH_2NH$  и  $C_nH_{2n}$  за счет группы  $R^2$ . Для 1,2-диалкил- и триалкилгидразинов возможен

выброс частицы  $R^1CHNR^2$ . Ионы  $[M-R-C_nH_{2n}]^+$ , особенно характерны для 1,1-диалкилпроизводных, порой довольно интенсивны и в случае 1,2-диалкилзамещенных.

Второе важное направление распада  $M^{+\cdot}$  гидразинов заключается в разрыве связи N—C<sub>алкил</sub>:

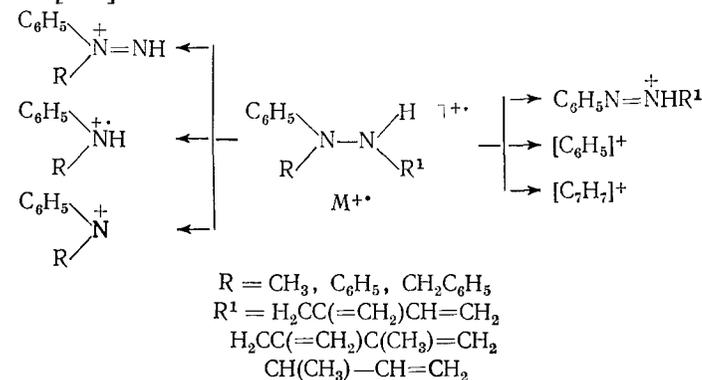


Этот процесс характерен для моно- и диметил-, 1,2-диэтилгидразинов, а также всех триалкилгидразинов. В спектрах последних пики ионов  $[M-RR^1CH]^+$  часто имеют максимальную интенсивность. Вероятность образования этих ионов возрастает по мере увеличения степени замещения.

Следует отметить, что наиболее интенсивные пики в масс-спектре бензилгидразина отвечают не аминным ионам, а ионам  $[C_7H_7]^+$  (100%) и  $[C_7H_8]^+$  ( $\approx 50\%$ ).

Фенилгидразин образует очень стабильный  $M^{+\cdot}$ , который может распадаться лишь путем выброса  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $N_2H$  и  $N_2H_2$ .

Фрагментация фенил- и дифенилгидразинов, содержащих дополнительные алкенильные группы, происходит следующим образом [273]:



Масс-спектры азогидразинов  $R^2_2NNHCHR^1CN=NR$  не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ . Наиболее тяжелые по массе ионы отвечают протонированным гидразином  $[R^2_2NNHCHR^1]^+$ , пики которых при 12 эВ становятся практически единственными в спектрах. Дальнейший распад этих ионов обусловлен выбросом  $CHR^1$  либо  $NHCHR^1$  [274].

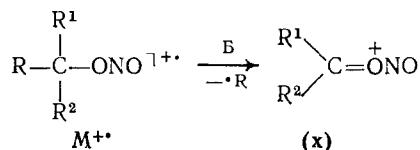
### 5.13. НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

Нитрозометан  $CH_3NO$  в условиях масс-спектрометрирования легко димеризуется, поэтому в его спектре присутствует пик  $M^{+\cdot}$  димерной формы. Основное направление распада нитрозомета-

на обусловлено образованием ионов  $[CH_3]^+$  и  $[NO]^+$ . Нитрозо-бензол и *o*-нитрозотолуол не образуют димеров в масс-спектрометре. Их спектры содержат довольно интенсивные пики  $M^{+\cdot}$  и максимальные пики ионов  $[M-NO]^+$ , появляющихся в сопрождении ионов  $[M-NO-C_2H_2]^+$  [9].

#### 5.14. ЭФИРЫ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Пики  $M^{+\cdot}$  в масс-спектрах алифатических нитритов очень малы или совсем отсутствуют. В спектрах всегда наблюдаются пики ионов  $[NO]^+$ . Наиболее важные фрагменты в случае алкилнитритов образуются в результате отщепления группы ONO, а также  $\beta$ -разрыва (ион **x**) [9]:



В случае 3-фенилпропилнитрита пик  $M^{+\cdot}$  совсем отсутствует, а максимальный пик отвечает иону  $[C_7H_7]^+$ . Другие наиболее интенсивные пики в этом спектре обусловлены ионами  $[M-NO]^+$  (50%),  $[M-CH_2ONO]^+$  (57%),  $[M-NO-C_2H_4]^+$  (38%). Из-за легкости конкурирующего бензильного разрыва ион (**x**) образуется с трудом.

#### 5.15. ЭФИРЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

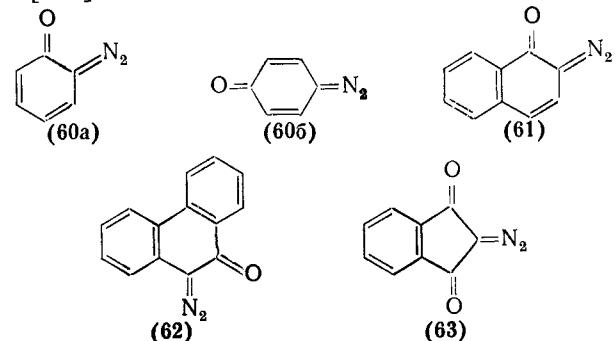
Масс-спектры алифатических нитратов обычно не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ . Наиболее существенными в случае соединений  $RCH_2ONO_2$  являются ионы  $[RCH_2]^+$ ,  $[CH_2ONO_2]^+$  и  $[NO_2]^+$  [275].

Бензилнитраты ( $RC_6H_4CH_2ONO_2$ ) характеризуются довольно стабильными  $M^{+\cdot}$ . Главные процессы их распада ведут к ионам  $[M-NO_2]^+$ ,  $[M-ONO_2]^+$ ,  $[RC_6H_4]^+$  и  $[C_6H_5]^+$ . Дальнейшая фрагментация ионов  $[M-NO_2]^+$  связана с выбросом одного и двух H-атомов, что в конечном итоге приводит к ионам  $[RC_6H_4C\equiv O]^+$  [276].

#### 5.16. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Для  $\alpha$ -дiazокетон в ряду бензола (60a, б) нафталина (61), фенаитрена (62) и индана (63) первичным процессом фрагментации является отщепление молекулы  $N_2$ , после чего элимини-

руется CO [277].



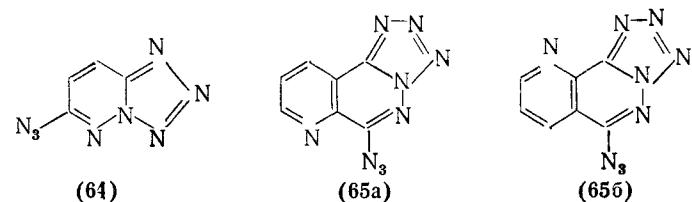
В масс-спектрах замещенных 2-дiazоацетофенонов  $RC_6H_4COCHN_2$  ( $R=H, CH_3, F, Cl, Br, CH_3O$ ) пики  $M^{+\cdot}$  часто имеют максимальную интенсивность. Общий распад этих соединений приводит к ионам  $[RC_6H_4CO]^+$ , которые далее теряют молекулу CO. Менее характерен выброс из  $M^{+\cdot}$  молекулы  $N_2$ , а затем CO и H либо CO и R [278].

В масс-спектрах  $\alpha$ -дiazосульфонов  $RSO_2CHN_2$  ( $R=n-CH_3C_6H_4, n-CH_3OC_6H_4, n-NO_2C_6H_4, трет-C_4H_9$ ) отсутствуют пики ионов  $[M-N_2]^+$ , но очень интенсивны пики ионов  $[M-N_2-SO]^+$ ,  $[M-N_2-SOH]^+$ ,  $[M-N_2-SO_2]^+$ . Характеристическими для них можно считать также ионы  $[M-CHN_2]^+$ ,  $[M-OCHN_2]^+$  и  $[M-SO_2CHN_2]^+$  [279].

#### 5.17. АЗИДЫ

Масс-спектр фенилазида  $C_6H_5N_3$  содержит наиболее интенсивные пики  $M^{+\cdot}$  ( $\approx 80\%$ ),  $[M-N_2]^+$ , (100%),  $[M-N_2-HCN]^+$  (50%) [280].

Очень интересный распад при ЭУ отмечен для 6-азидотетразоло[1,5-*b*]пиридазина (64) и 6-азидопириidotетразоло[1,5-*b*]пиридазинов (65a, б) [281]. Эти соединения обладают малостабильными  $M^{+\cdot}$ , которые сразу теряют 6 атомов азота, причем пики образующихся ионов  $[M-84]^+$  являются максимальными в спектрах.

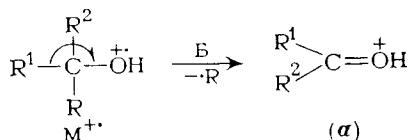


СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей фрагментации спиртов, хочется обратить внимание на то, что гидроксильная группа содержит подвижный Н-атом, который легко обменивается на дейтерий при контакте с избытком дейтерированной воды и дейтероспирта. Это обстоятельство можно использовать не только для обнаружения в исследуемой молекуле ОН-групп, но и для установления механизмов фрагментации спиртов в условиях масс-спектрометрирования.

6.1. АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

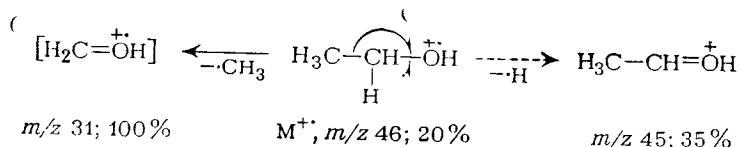
Основные процессы фрагментации алифатических спиртов могут быть следствием локализации катион-радикального центра на кислороде, причем  $M^{+\cdot}$  способны претерпевать  $\beta$ -распад с образованием оксониевых ионов (а). При этом предпочтительнее теряется более тяжелый радикал:



Другой характеристический распад алифатических спиртов, связанный с элиминированием молекулы воды, рассмотрен в гл. 1 при обсуждении водородной перегруппировки типа Н-3.

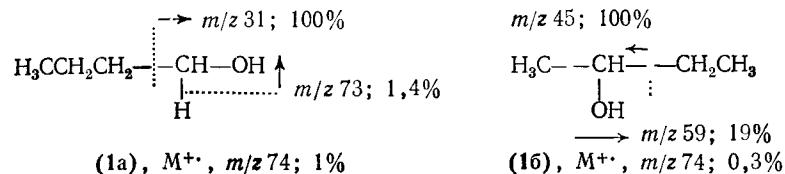
Пики  $M^{+\cdot}$  в спектрах алифатических спиртов имеют заметную интенсивность лишь для низших членов ряда (метанол, этанол, пропанол) и очень малы или совсем отсутствуют в случае высших спиртов.

Влияние ОН-группы на характер распада особенно сильно сказывается в случае низших насыщенных спиртов,  $M^{+\cdot}$  которых в наибольшей степени подвержены  $\beta$ -разрыву с образованием ионов типа (а):



Пики с  $m/z$  31 можно рассматривать как характеристические для первичных *n*-алканолов. Однако они встречаются, хотя и с меньшей интенсивностью, в случае вторичных и третичных спир-

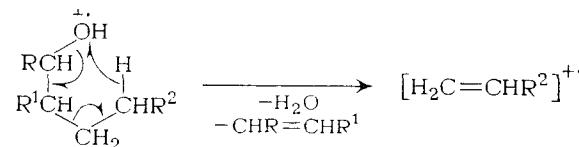
тов, где обусловлены перегруппировочными процессами. Образование оксониевых ионов типа (а) является важным признаком, который можно использовать для определения структуры алифатических спиртов:



Другим важным процессом фрагментации алифатических спиртов является элиминирование элементов воды на разных стадиях распада. Наличие пиков ионов  $[M - H_2O]^{+\cdot}$  в масс-спектрах иногда может быть обусловлено термической дегидратацией этих соединений еще до электронного удара. Однако в общем случае возникновение ионов  $[M - H_2O]^{+\cdot}$  обусловлено отщеплением воды из  $M^{+\cdot}$ . Процессы образования ионов  $[M - H_2O]^{+\cdot}$  и (а) являются конкурирующими. Пики ионов  $[M - H_2O]^{+\cdot}$  имеют наибольшую относительную интенсивность в случае первичных *n*-алканолов. Например, в случае *n*-бутанола (1а) такой пик с  $m/z$  56 составляет 86% от максимального, тогда как для бутанола-2 (16) он имеет интенсивность всего 1—2% [43].

При распаде алифатических спиртов дегидратации подвергаются не только  $M^{+\cdot}$ , но и некоторые осколочные гидроксидсодержащие ионы.

В масс-спектрах алифатических спиртов часто встречаются характеристические пики, которые можно формально связать с синхронным выбросом молекулы воды и алкена [9]:



В случае вторичных и третичных спиртов гидроксильная группа может выбрасываться из  $M^{+\cdot}$  в виде радикала ОН.

Поскольку кислород в отличие от азота менее склонен стабилизировать заряд, при распаде спиртов образуется большое число углеводородных ионов состава  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_nH_{2n}$  и  $C_nH_{2n-1}$ . Наиболее интенсивные пики имеют углеводородные ионы с низкой массой. Ионы, образующиеся при разрыве связей С—С, особенно характеристичны в случае спиртов, содержащих разветвления у  $\beta$ -С-атома. Обычно расщепление  $C_\alpha - C_\beta$ -связи в таких молекулах приводит к преимущественной локализации заряда на углеводородной части, поскольку возникающие в этом процессе карбокатионы более стабильны, чем оксониевые ионы (а).

Следует заметить, что в случае высших алифатических спир-

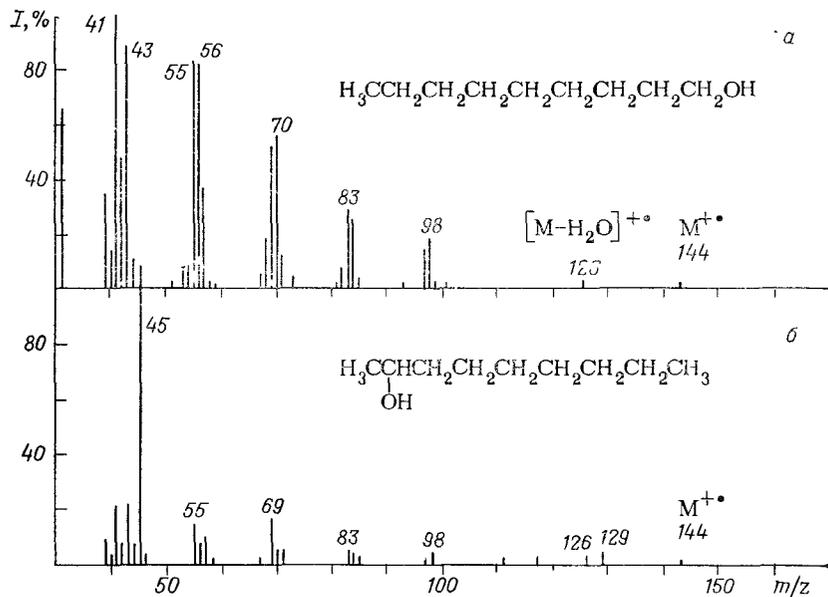


Рис. 9. Масс-спектры (70 эВ) 1-нонанол (а), 2-нонанол (б).

тов влияние гидроксильной группы на фрагментацию проявляется в меньшей степени. Основные пики в их масс-спектрах обычно обусловлены углеводородными ионами, причем по виду спектров спирты очень напоминают соответствующие олефины. Тем не менее распространенность оксониевых ионов в спектрах иногда позволяет отличить первичные спирты от вторичных и третичных. В частности, было найдено [282], что отношение суммарной интенсивности пиков оксониевых ионов  $[\text{CH}_2\text{OH} + n \cdot 14]^+$  к сумме интенсивностей всех пиков в спектре для первичных спиртов  $< 0,125$ , а для вторичных и третичных  $> 0,125$ .

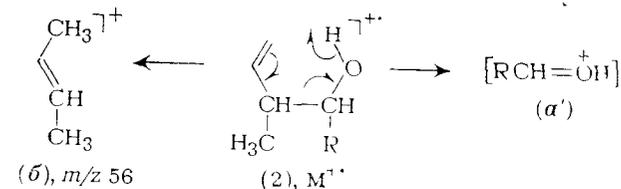
Для примера на рис. 9 приведены масс-спектры 1- и 2-нонанолов. Как видно, пики  $M^{+\cdot}$  в них почти отсутствуют. По интенсивным же пикам оксониевых ионов  $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$  ( $m/z$  31) и  $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}]^+$  ( $m/z$  45) соответственно можно судить о положении ОН-группы. Масс-спектр 1-нонанол (рис. 9, а) довольно сильно напоминает спектр нонена; ситуация в этом плане особенно усугубляется для высших 1-алканолов, в масс-спектрах которых пик иона  $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$  становится малоинтенсивным, и спирт может быть принят за олефин. Отсутствие пика  $M^{+\cdot}$  в спектрах вторичных и третичных спиртов может привести к серьезным проблемам при установлении их структуры, тем более, что по наиболее важным масс-спектральным признакам они близки изомерным диалкиловым эфирам. Для преодоления указанных трудностей при установлении строения спиртов предложено

[283] использование газофазного дегидрирования в специальном микрореакторе (Си-порошок, 300 °С), расположенном между колонкой газового хроматографа и масс-спектрометром. При катализе первичные и вторичные спирты превращаются в альдегиды и кетоны, масс-спектры которых более информативны для определения структуры (см. гл. 7), тогда как третичные спирты не меняются.

Основные направления распада аллилового спирта ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) обусловлены  $\beta$ -разрывом с образованием ионов  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{OH}]^+$  ( $m/z$  57; 100%) и  $[\text{H}_2\text{C}=\text{OH}]^+$  ( $m/z$  31; 65%). Пики ионов с массой 57 имеют максимальную интенсивность и в спектрах 2-бутенла-1 и 2-гексенла-1 [284].

Основной распад алкилвинилкарбинолов общей формулы  $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$  обусловлен выбросом алкильного радикала R из  $M^{+\cdot}$ . По виду высоковольтных масс-спектров эти соединения очень близки соответствующим алкилэтилкетонам. Лишь при 12 эВ наблюдается различие, заключающееся в появлении пиков ионов  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$  в спектрах спиртов.

Спиртам типа  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$  (2), где R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , свойственны два наиболее интенсивных фрагмента (б) и (а') [285]:



Интересно, однако, что в случае 3-гексенла-1 с тем же взаимным расположением двойной связи и ОН-группы пики ионов, родственных (б) и (а'), малоинтенсивны, а наиболее значительны пики ионов  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  (100%),  $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$  и  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{+\cdot}$ .

Изомерные спирты  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  имеют очень близкие масс-спектры, характеризующиеся отсутствием пиков  $M^{+\cdot}$  и наличием пиков ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}]^+$  ( $m/z$  59; 100%) и  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  ( $m/z$  43). В отличие от них, спектр спирта  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  содержит максимальный пик иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  и значительный ( $\approx 80\%$ ) пик иона  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ . Были найдены доказательства того, что два первых спирта не превращаются друг в друга до фрагментации, а необратимо изомеризуются в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$  [286].

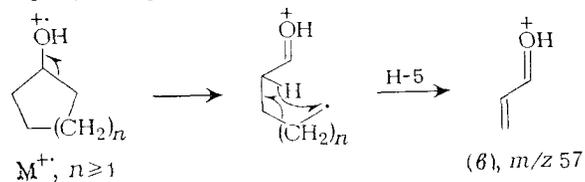
Первичные спирты типа  $\text{H}_7\text{C}_3\text{CR}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  (3, R = H,  $\text{CH}_3$ ) обладают нестабильными  $M^{+\cdot}$ , которые легко теряют  $\text{H}_2\text{O}$ , а также частицы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_3\text{H}_7$ . Однако основным в спектре спирта (3, R = H) является пик иона  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$ , а для его гомолога (3, R =  $\text{CH}_3$ ) — пик иона



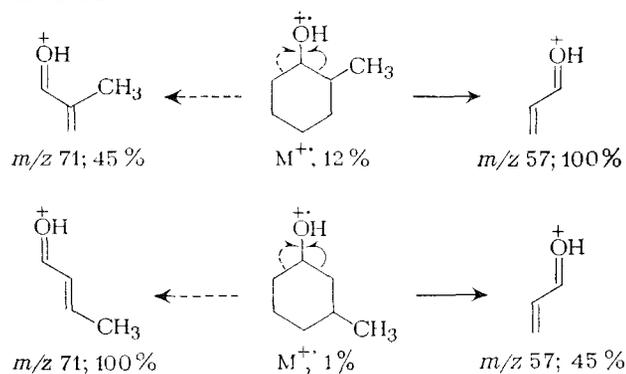
соединены к третичным С-атомам, как в случае 1-оксиалкиладамантанов [291].

Одно из главных направлений распада циклоалканолов связано с отщеплением молекулы воды, которое происходит при фрагментации как  $M^{+\cdot}$ , так и гидроксидсодержащих осколочных ионов. Лишь для циклобутанола практически нехарактерна дегидратация  $M^{+\cdot}$ . При переходе к циклопентанолу и циклогексанолу вероятность этого процесса возрастает и пики ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  в их масс-спектрах составляют  $\approx 5$  и 50% соответственно [9]. Близкая картина наблюдается и в случае 1-фенилциклоалканолов-1 [46].

Другие направления фрагментации циклоалканолов обусловлены расщеплением цикла. Для незамещенных циклоалканолов, начиная от циклопентанола, характерны очень интенсивные пики ионов с  $m/z$  57 (в), возникновение которых связано с водородной перегруппировкой типа Н-5:



Аналогичные процессы наблюдаются и в случае замещенных циклоалканолов, однако здесь в зависимости от расположения замещающей группы могут возникать ионы типа (в), содержащие этот остаток:



Среди других направлений распада заметную роль играет расщепление цикла в ионах  $[M-H_2O]^{+\cdot}$ . Следствием этого являются довольно интенсивные пики ионов  $[M-H_2O-CH_3]^{+\cdot}$  даже в масс-спектрах незамещенных циклоалканолов. Для алкилзамещенных циклоалканолов высокую интенсивность имеют пики ионов  $[M-H_2O-алкил]^{+\cdot}$ , связанные не с разрушением цикла, а с выбросом заместителя.

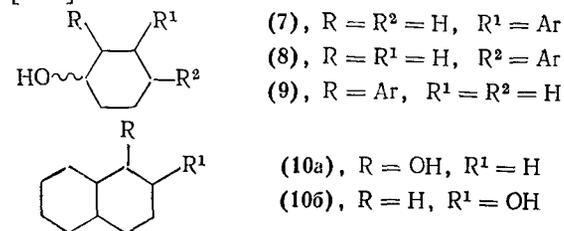
В связи с рассмотрением особенностей фрагментации алициклических спиртов нельзя не отметить высокую стереоспеци-

фичность дегидратации их  $M^{+\cdot}$ , которая может быть с успехом использована для определения конфигурации этих соединений. В гл. 1 указывалось, что в случае циклогексанолов под ЭУ реализуются механизмы 1,4- и 1,3-дегидратации. Первый из них обладает высокой степенью стереоспецифичности и реализуется при *цис*-1,4-Н/ОН-расположении. Для 1,3-элиминирования молекулы воды у незамещенного циклогексанола стереоспецифичность не наблюдается, поскольку  $M^{+\cdot}$ , очевидно, имеет не циклическую структуру. Она вновь появляется у 3-алкилциклогексанолов, имеющих у С-3 третичный атом водорода [292].

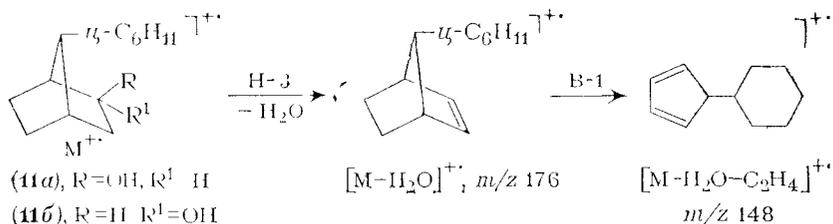
Из-за высокой стереоселективности реакции большое различие в легкости отщепления воды из  $M^{+\cdot}$  обнаружено для *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанолов [293]: большее значение отношения интенсивностей пиков ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}/[M]^{+\cdot}$  оказалось характерным для *транс*-изомера, поскольку в процессе дегидратации  $M^{+\cdot}$  этого изомера участвует *цис*-Н-атом.

В масс-спектрах стереоизомерных 3- (7) и 4-арилциклогексанолов (8) наблюдаются такие же различия в интенсивности пиков ионов в зависимости от конфигурации, как и для соответствующих алкильных производных [294]. Кроме ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$ , при фрагментации арилциклогексанолов (7, 8), а также 2-арилциклогексанолов (9) образуются ионы  $[H_2C=CHCH=OH]^{+\cdot}$  (в,  $m/z$  57), характерные для циклоалканолов, и ионы  $[ArCH=CH_2]^{+\cdot}$  и  $[ArCHCH=CH_2]^{+\cdot}$ , типичные для арилциклоалканолов.

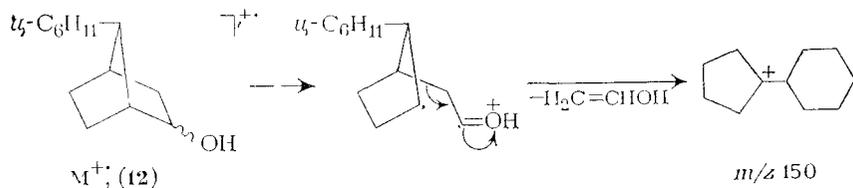
В случае би- и полициклических спиртов дегидратация  $M^{+\cdot}$  является, очевидно, единственным характеристичным процессом, который позволяет устанавливать присутствие ОН-группы в молекуле. Пики ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  в масс-спектрах этих соединений бывают интенсивными (часто максимальными). Остальные пики в спектрах обусловлены распадом как  $M^{+\cdot}$ , так и ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  в результате элиминирования других заместителей и расщепления циклов. Однако следует заметить, что в общем случае масс-спектры полициклических спиртов малоинформативны для определения как положения ОН-группы, так и природы скелета. Например, масс-спектры  $\alpha$ - (10a) и  $\beta$ -декалолов (10b) содержат максимальные пики ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  и идентичные наборы пиков, типичных для моноциклических спиртов, а также насыщенных и ненасыщенных декалинов [295].



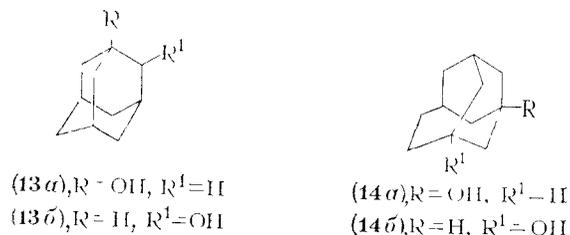
Следует обратить внимание на особенности фрагментации стереоизомерных 7-циклогексилбицикло[2.2.1]гептан-2-олов (**11a, б**) и (**12**) [296]. *син*-Изомеры (**11a, б**) обладают малостабильными  $M^{+\cdot}$ , которые легко дегидратируются, а затем претерпевают ретродиеновый распад с выбросом  $C_2H_4$ , что приводит к очень интенсивным пикам в спектрах:



*анти*-Изомеры (**12**) дегидратируются под ЭУ слабо, но их наиболее интенсивный распад связан с элиминированием из  $M^{+\cdot}$  частицы  $H_2C=CHOH$ , что приводит к максимальным пикам с  $m/z$  150:



Фрагментация адамантанолов сильно зависит от положения OH-группы. Так,  $M^{+\cdot}$  2-адамантанола (**13б**) легко дегидратируется, причем молекула воды элиминирована в результате стереоспецифического 1,3-процесса [297]. В то же время  $M^{+\cdot}$  1-адамантанола (**13a**), 1- (**14a**) и 3-гомоадамантанолов (**14б**) [40] дегидратируются с трудом, а основной распад связан с разрушением скелета и выбросом углеводородных радикалов  $C_4H_9$  и  $C_5H_{11}$ .

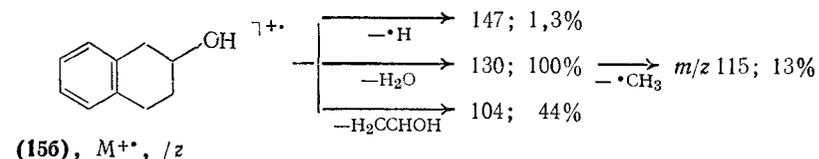
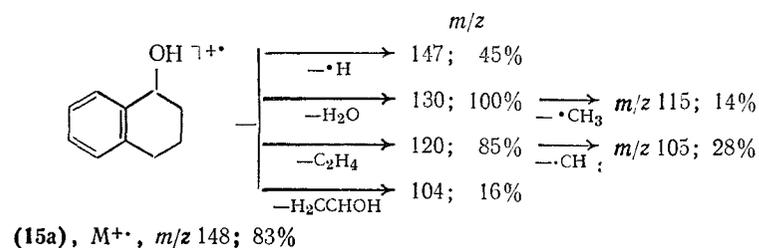


Следует отметить, что стереоструктура полициклических спиртов часто отражается на легкости дегидратации  $M^{+\cdot}$ , которая зависит от пространственной близости элиминирующихся элементов воды. Обычно в случае спиртов с конформационно

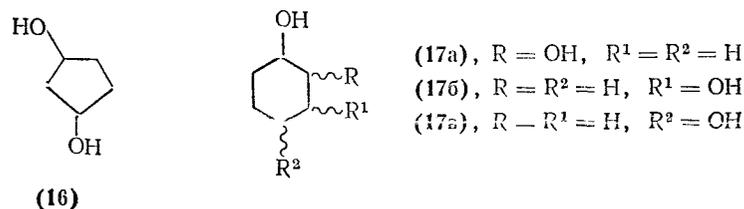
жесткой системой легче дегидратируется под ЭУ тот стереоизомер, который имеет аксиальную OH-группу [298].

Спирты, содержащие OH-группу в непредельном цикле, имеют некоторые особенности распада. Например, 2-циклогексенол-1 почти совсем не дегидратируется под ЭУ. В его масс-спектре наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $M^{+\cdot}$  (40%),  $[M-H]^+$  (30%),  $[M-CH_3]^+$  (35%) и  $[M-C_2H_4]^+$  (100%).

Разительные отличия в характере фрагментации наблюдаются между 1- (**15a**) и 2-тетралолами (**15б**) [299]. Общей для них является лишь очень легкая дегидратация  $M^{+\cdot}$ , которая в случае (**15a**) протекает в результате высокостереоспецифического 1,4-элиминирования, а в случае (**15б**) — 1,3-элиминирования. Основные различия в масс-спектрах этих двух спиртов обусловлены различной природой элиминирующихся частиц в процессе распада типа B-1:



Основной особенностью фрагментации алициклических полиолов является возможность многократного выброса молекул воды из  $M^{+\cdot}$ . Элиминирование первой молекулы может осуществляться при участии как водорода при C-атоме цикла, так и H-атома второй OH-группы. Оба эти механизма реализуются, например, в случае *цис*- и *транс*-циклопентан-1,3-диолов (**16**) [300]. В масс-спектрах нет пиков  $M^{+\cdot}$ , но наблюдаются максимальные по массовому числу пики ионов  $[M-2]^+$ . Пики ионов  $[M-H_2O]^+$  в спектрах диолов (**16**) имеют интенсивность около 65%, тогда как пики ионов  $[M-2H_2O]^+$  очень невелики.

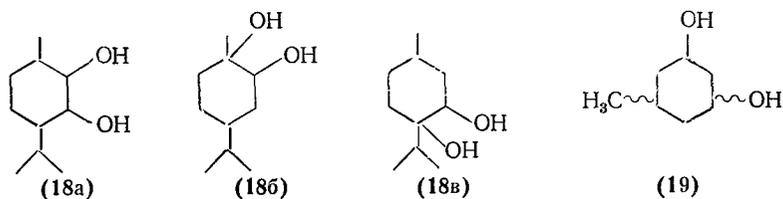


Масс-спектры *цис*- и *транс*-циклогексан-1,2-диолов (17а) мало различаются, что свидетельствует о предпочтительном раскрытии цикла в их  $M^{+\cdot}$  до фрагментации. Наиболее характерными для данных соединений являются пики ионов  $M^{+\cdot}$  ( $m/z$  116; 10%),  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  (34%),  $[M-H_2O-CH_3]^+$  (31%),  $[M-2H_2O]^{+\cdot}$  (11%),  $[M-H_2O-C_2H_4]^{+\cdot}$  (100%) и  $[H_2C=CHCH=OH]$  (79%). Специфической особенностью распада циклогександиолов (17б, в) является образование ионов  $[M-C_2H_4]^{+\cdot}$  [301].

Говоря о механизмах дегидратации  $M^{+\cdot}$ , следует заметить, что для *цис*- и *транс*-циклогексан-1,2-диолов (17а) не наблюдается специфического выброса элементов воды, в том числе и за счет H-атома второй OH-группы [302]. В случае циклогексан-1,3-диолов (17б) только  $M^{+\cdot}$  *цис*-изомера элиминирует воду с участием H-атома второго гидроксида.

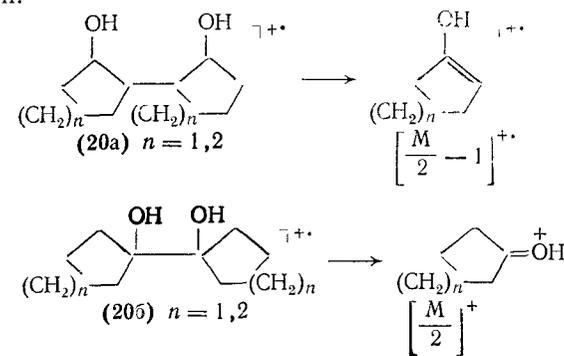
При изучении масс-спектров *цис*- и *транс*-циклогексан-1,4-диолов (17в) и их ди-OD-аналогов найдено, что для *цис*-диола значительная часть ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  образуется при участии H-атома второй OH-группы. В то же время гораздо более легко дегидратирующий под ЭУ *транс*-изомер теряет воду при участии H-атома при углероде, несущем второй гидроксид [298].

Замещенные циклогександиолы имеют довольно сложные спектры, большинство пиков в которых, однако, легко поддается объяснению [303]. Например, терпеновые гликоли (18а-в) имеют сравнительно стабильные  $M^{+\cdot}$ , которые могут подвергаться двукратной дегидратации. Во всех этих случаях из  $M^{+\cdot}$  могут теряться алкильные заместители ( $CH_3$  и  $C_3H_7$ ), причем особенно легко, если они находятся у C-атома, несущего гидроксид. Эти же радикалы легко теряются и из ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$ .



Наиболее характеристичный распад стереоизомерных 5-метилциклогексан-1,3-диолов (19) связан с двукратным элиминированием молекулы воды из  $M^{+\cdot}$  и последующим выбросом радикала  $CH_3$  из ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  и  $[M-2H_2O]^{+\cdot}$  [304]. С помощью ди-OD-аналогов было установлено, что первая молекула воды в случае *цис*-диолов на 80—90% уходит в результате взаимодействия обеих OH-групп. Что же касается зависимости легкости дегидратации от пространственной структуры, то оказалось, что она коррелирует с вероятностью образования водо-

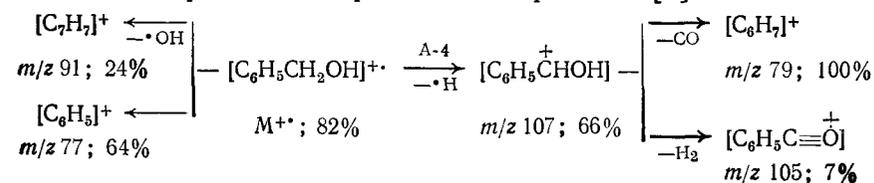
родной связи.



Интересное различие в характере основного распада наблюдается в случае изомерных бициклоалкандиолов (20а) и (20б) [305]. Максимальные пики в спектрах диолов (20а) обусловлены ионами  $[M/2-1]^+$ , при образовании которых происходит водородная перегруппировка. Для диолов (20б) такие пики менее интенсивны, а основными являются пики оксониевых ионов  $[M/2]^+$ .

### 6.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

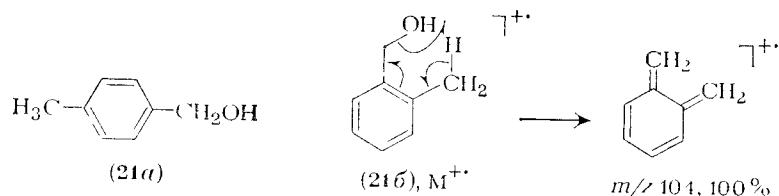
Простейший представитель этого типа соединений — бензиловый спирт обладает стабильным  $M^{+\cdot}$ , основное направление распада которого начинается с выброса H-атома в результате разрыва типа А-4. Ион  $[M-H]^+$  далее легко теряет молекулу CO, что приводит к максимальному пику в спектре. Заметную интенсивность имеет пик иона  $[M-3]^+$ , очевидно отвечающего бензоильному катиону. Следует отметить, что  $M^{+\cdot}$  бензилового спирта не подвергается дегидратации [9]:



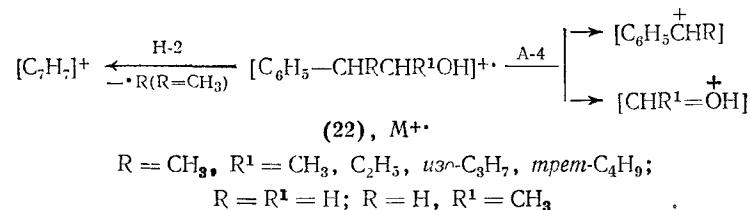
Аналогичным образом распадаются под ЭУ и спирты  $ArCH(OH)R$ , которые, однако, при разрыве типа А-4 выбрасывают радикал R, а не H-атом, причем в спектрах пики соответствующих ионов являются максимальными [306].

Фрагментация бензиловых спиртов, содержащих дополнительную алкильную группу в бензольном кольце, зависит от взаимного расположения заместителей. Так, в случае *n*-метилбензилового спирта (21а) легче всего образуется ион  $[M-CH_3]^+$ , очевидно имеющий окситропилиевую структуру, и менее выгоден выброс из  $M^{+\cdot}$  оксиметильной группы с обра-

зованием тропилиевого иона ( $m/z$  91; 61%). Другие интенсивные пики в масс-спектре этого соединения с  $m/z$  79; 66% и 77; 62% обусловлены теми же ионами, что и для незамещенного бензилового спирта. Все указанные ионы, хотя и менее интенсивные, наблюдаются и в спектре *o*-метилбензилового спирта (216). Однако максимальным в данном случае является пик иона  $[M-H_2O]^+$  ( $m/z$  104), образование которого можно объяснить «орто-эффектом»:



Спирты (22), содержащие OH-группу в  $\beta$ -положении относительно ароматического кольца, претерпевают разрыв типа А-4 и перегруппировку типа Н-2 [306]. При разрыве типа А-4 может образовываться как бензильный (тропилиевый) катион, так и соответствующий оксониевый ион:

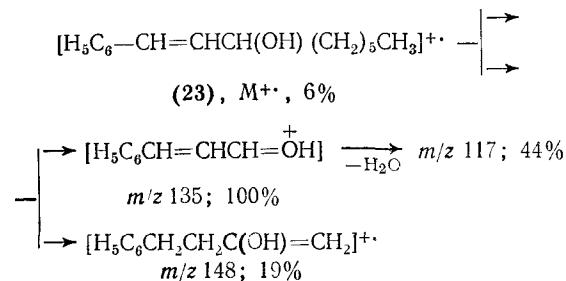


Следует отметить, что в масс-спектрах данных спиртов присутствуют отчетливые пики ионов  $[M-H_2O]^+$  и  $[M-H_2O-H]^+$ . Для спиртов (22,  $R^1 \geq CH_3$ ) становятся также заметными пики ионов  $[M-R^1]^+$  и  $[M-R^1-H_2O]^+$ .

При отделении OH-группы от бензольного кольца существенную роль начинает играть дегидратация  $M^+$ ; хотя распад, характерный для алкилбензолов, по-прежнему остается очень выгодным [307].

Ароматические спирты типа коричного спирта  $C_6H_5CH=CHCH_2OH$  способны последовательно терять три атома воды и даже выбрасывать различные частицы за счет концевой СН OH-группы. Выброс молекулы кетена из  $M^+$  коричного спирта, а также ненасыщенного спирта  $C_6H_5C \equiv CCH=CH_2OH$  является характерным процессом. У всех этих спиртов дегидратация  $M^+$  незначительна. Она совершенно не реализуется и в случае 1-фенил-1-нопенола-3 (23),  $M^+$  которого преимущественно распадается путем аллильного разрыва и образования оксониевого иона ( $m/z$  135), претерпевающего

дальнейшую дегидратацию [308]:



В случае ацетиленовых спиртов типа  $RC_6H_4C \equiv CCH_2CH(OH)R^1$  основное направление распада связано с перегруппировкой Мак-Лафферти и выбросом молекулы альдегида  $R^1CHO$ . Образующиеся ионы способны последовательно терять два атома водорода [309].

Масс-спектр незамещенного фенола содержит максимальный пик  $M^+$  и незначительный пик иона  $[M-H]^+$ . Наиболее характерным направлением распада фенола является выброс CO и HCO из  $M^+$ . Распад алкилфенолов происходит в результате процессов, типичных для алкилбензолов.

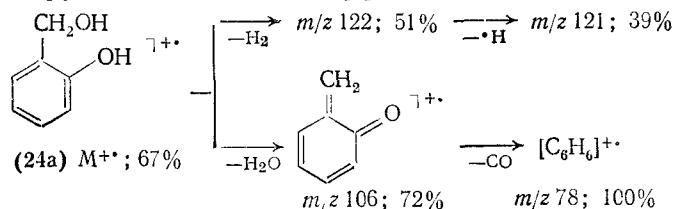
Дегидратация  $M^+$  также не характерна для алкилфенолов. Лишь в случае *o*-крезола наблюдается заметный пик иона  $[M-H_2O]^+$ , возникновение которого обусловлено «орто-эффектом».

Алкилфенолы с более длинными заместителями, подобно алкилбензолам способны под ЭУ претерпевать бензильный разрыв (типа А-4) или перегруппировку Мак-Лафферти (тип Н-2). Для моноалкилфенолов с нормальными алкильными группами вероятность распада по тому или другому направлению зависит от взаимного расположения заместителей. Так, для *орто*- и *пара*-алкилфенолов независимо от длины заместителя основным является бензильный разрыв (пики с  $m/z$  107), а для *мета*-изомеров — перегруппировка Мак-Лафферти (пики с  $m/z$  108) [310].

Основной распад  $M^+$  1-фенилбутан-1,2-диола  $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_2H_5$  аналогичен фрагментации  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -гидроксисоединений и связан с перегруппировкой Мак-Лафферти (пик с  $m/z$  108; 100%). Простой разрыв C—C-связи между гидроксигруппами приводит к менее интенсивным ионам  $[C_2H_5CH=\overset{+}{O}H]$  ( $m/z$  59; 13%). Главный путь распада очень нестабильного  $M^+$  2-метил-2-фенилпропан-1,3-диола ( $C_6H_5C(CH_2OH)_2CH_3$ ) заключается в бензильном разрыве и выбросе  $CH_2OH$ . Возникающий ион далее способен терять OH-радикал с образованием очень стабильного иона с  $m/z$  118; 100% [311].

Довольно резко по характеру распада различаются изомерные гидроксibenзиловые спирты (24a—в) [9]. *орто*-Изомер

(24a) обладает малостабильным  $M^{+\cdot}$ , который легко распадается путем последовательного элиминирования  $H_2$  и  $H$ , а также дегидратируется за счет «орто-эффекта»:



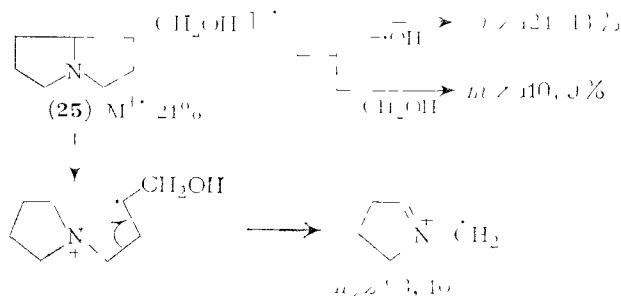
Фрагментация *мета*- (24б) и *пара*-гидроксибензиловых спиртов (24в) преимущественно осуществляется по тем же направлениям, что и незамещенного бензилового спирта: они имеют стабильные  $M^{+\cdot}$ , которые после выброса  $H$ -атома легко теряют  $CO$ , что приводит к ионам с  $m/z$  95. Оба спирта, и особенно *пара*-изомер, в отличие от бензилового спирта выбрасывают из  $M^{+\cdot}$  радикал  $OH$  и молекулу воды.

Изомерные дигидроксибензолы (гидрохинон, резорцин и пирокатехин) имеют очень стабильные  $M^{+\cdot}$ . Пики ионов  $[M-H]^+$  в их спектрах незначительны. Заметный пик иона  $[M-H_2O]^+$  присутствует лишь в случае пирокатехина и нехарактерен для двух других спиртов [9].

#### 6.4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

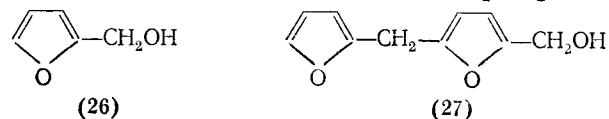
В общем случае нельзя выделить единых масс-спектрометрических признаков, позволяющих определять наличие и положение гидроксильной группы в боковой цепи гетероциклических соединений.

Спирты в ряду азотсодержащих гетероалициклических соединений под ЭУ теряют радикал  $OH$  предпочтительнее, чем молекулу воды. Например, в масс-спектре лабурнина (25) наблюдается заметный пик только иона  $[M-OH]^+$ . В данном спектре присутствует также пик иона  $[M-CH_2OH]^+$ , характеризующий гидроксиметильную группу, и максимальный пик бескислородного иона с  $m/z$  83 [51]:

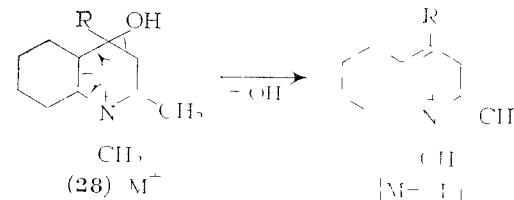


В случае фурфурилового спирта (26) наблюдается сравнительно легкий выброс лишь  $OH$ -радикала, тогда как из  $M^{+\cdot}$

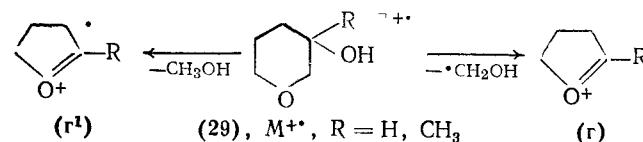
5-фурфурилфурфурилового спирта (27) довольно легко образуются ионы  $[M-OH]^+$  ( $m/z$  161; 31%),  $[M-H_2O]^+$  ( $m/z$  160; 37%) и  $[M-CH_2OH]^+$  ( $m/z$  147; 82%) [312]:



Вследствие преимущественной локализации заряда азотсодержащими ионами гидроксидная группа, находящаяся в насыщенном N-гетероциклическом кольце, не направляет фрагментацию таких спиртов, основной распад которых протекает теми же путями, что и распад соответствующих гетероциклических соединений без функциональных групп. Для большинства насыщенных N-гетероциклических спиртов гидроксидная группа из  $M^{+\cdot}$  элиминируется не в виде молекулы воды, а в виде радикала  $OH$ . Пики ионов  $[M-OH]^+$  не всегда имеют большую интенсивность в спектрах, но обычно достаточно отчетливы. Движущей силой выброса гидроксидного радикала может служить образование ненасыщенного аммониевого иона по механизму, изображенному для спирта (28) [313]:



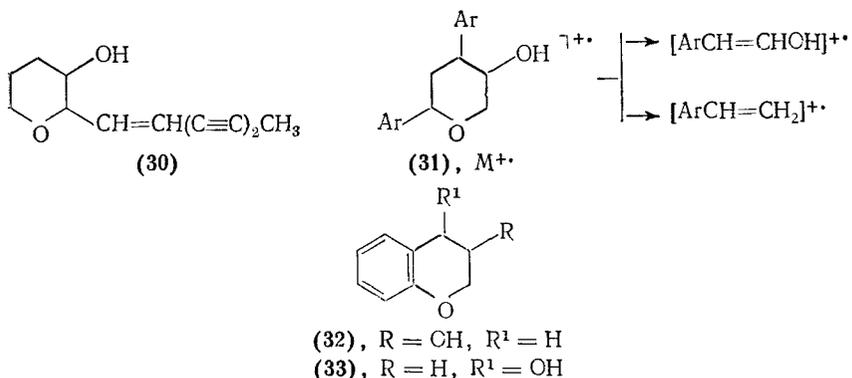
В случае насыщенных O-гетероциклических спиртов фрагментация может определяться локализацией заряда как на O-атоме цикла, так и  $OH$ -группы, причем в масс-спектрах заметную интенсивность приобретают пики ионов  $[M-H_2O]^+$ . Такая картина наблюдается, например, в спектрах 3-гидрокси-тетрагидропиранов (29), интересной особенностью распада которых является образование оксониевых ионов ( $r$  и  $r^1$ ) вследствие выброса частиц  $CH_2OH$  и  $CH_3OH$ :



Наиболее же интенсивные пики в спектрах отвечают ионам  $[H_2CCR=OH]^+$  и  $[H_2C=CHCR=OH]^+$  [314].

Перегруппировка, ведущая к ионам типа ( $r$ ), интенсивно протекает и в 3-гидрокси-тетрагидропиранах, содержащих допол-

нительный заместитель в положении 2. Например, в масс-спектре спирта (30) пик иона (г) ( $m/z$  71; R=H) составляет 93% от максимального. Аналогичный процесс, однако, совсем не протекает в случае 4,6-диарил-3-гидрокситетрагидропиранов (31), которые преимущественно распадаются по типу арилциклогексанов в результате расщепления гетероциклического кольца [315]:



По характеру распада очень резко различаются 3-гидроксихроман (32) [101] и 4-гидроксихроман (33) [316]. В масс-спектре первого присутствует максимальный пик M<sup>+</sup> и второй по интенсивности пик с  $m/z$  107; 90%, отвечающий иону окситропилия. Для 4-гидроксихромана (33) характерны максимальный пик M<sup>+</sup> и интенсивный пик иона [M-H]<sup>+</sup> (56%). Молекулярный ион этого соединения не выбрасывает молекулу воды, а лишь OH-радикал. Очень интенсивны в спектре пики ионов [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ( $m/z$  122; 48%) и [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup> ( $m/z$  121; 68%), возникновение которых, возможно, связано с ретродиеновой реакцией в гетероциклическом кольце.

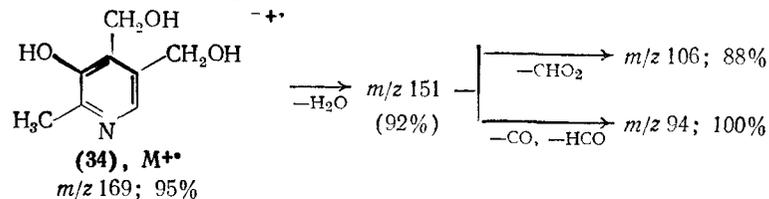
Наиболее существенной особенностью распада N-гетероароматических спиртов является элиминирование молекул CO из M<sup>+</sup>. Этот процесс обычно конкурирует с элиминированием HCN. Пики M<sup>+</sup> в масс-спектрах таких соединений часто имеют максимальную интенсивность. Возникновение ионов [M-CO]<sup>+</sup> обычно связывают с первоначальной таутомеризацией M<sup>+</sup> спиртов в кетонную форму. Для 3- и 4-гидроксипиридинов, однако, было доказано существование их M<sup>+</sup> в форме спиртов [317]. Их 2-гидроксиизомер, очевидно, существует в форме α-пиридона, поскольку в сравнительном отношении пик иона [M-CO]<sup>+</sup> в последнем случае значительно интенсивнее (31%), чем в первых двух (4 и 9% соответственно).

С практической точки зрения особый интерес представляют масс-спектральные характеристики диолов и триолов в ряду пиридина, относящихся к витамину B<sub>6</sub>, его метаболитам, анти-метаболитам и аналогам [318].

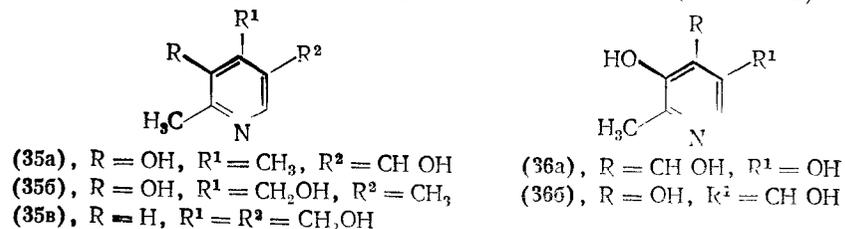
Таблица 6.1. Основные пики ( $m/z$ ) в масс-спектрах пиридоксолов (35 а-в) и (36 а, б) (в скобках приведены интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика)

Ионы	Соединения				
	35а	35б	35в	36а	36б
M <sup>+</sup>	153(100)	153(43)	153(5)	155(90)	155(100)
[M-H] <sup>+</sup>	152(38)	152(-)	152(-)	154(-)	154(50)
[M-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	135(40)	135(29)	135(100)	137(100)	137(35)
[M-H <sub>2</sub> O-H] <sup>+</sup>	134(-)	134(-)	134(60)	136(-)	136(-)
[M-H-CO] <sup>+</sup>	124(63)	124(-)	124(-)	126(-)	126(-)
[M-H <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup>	107(10)	107(57)	107(26)	109(70)	109(42)
[M-H <sub>2</sub> O-H-CO] <sup>+</sup>	106(8)	106(11)	106(49)	108(10)	108(10)
[M-H <sub>2</sub> O-CO-CH <sub>3</sub> CN] <sup>+</sup>	66(15)	66(100)	66(9)	68(41)	68(8)

Наиболее интенсивные пики в масс-спектре пиридоксола (34) отвечают ионам M<sup>+</sup>; [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; [M-H<sub>2</sub>O-CHO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [M-H<sub>2</sub>O-CO-HCO]<sup>+</sup>. Выброс второй молекулы H<sub>2</sub>O из иона [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> малохарактерен:



Изомерные дезоксипиридоксолы (35 а-в), а также норпиридоксолы (36 а, б) резко различаются как по стабильности M<sup>+</sup>, так и по доминирующим направлениям распада (табл. 6.1).



## 6.5. ПРОИЗВОДНЫЕ СПИРТОВ

### 6.5.1. Простые эфиры

**Диалкиловые эфиры.** Стабильность M<sup>+</sup> диалкиловых эфиров значительна лишь у низших членов ряда и резко уменьшается по мере увеличения длины алкильных групп и увеличения степени их разветвленности.

Основные характеристические пики в масс-спектрах диалкиловых эфиров обусловлены двумя последовательными процессами распада [9]. Первый вызван разрывом типа Б и образова-

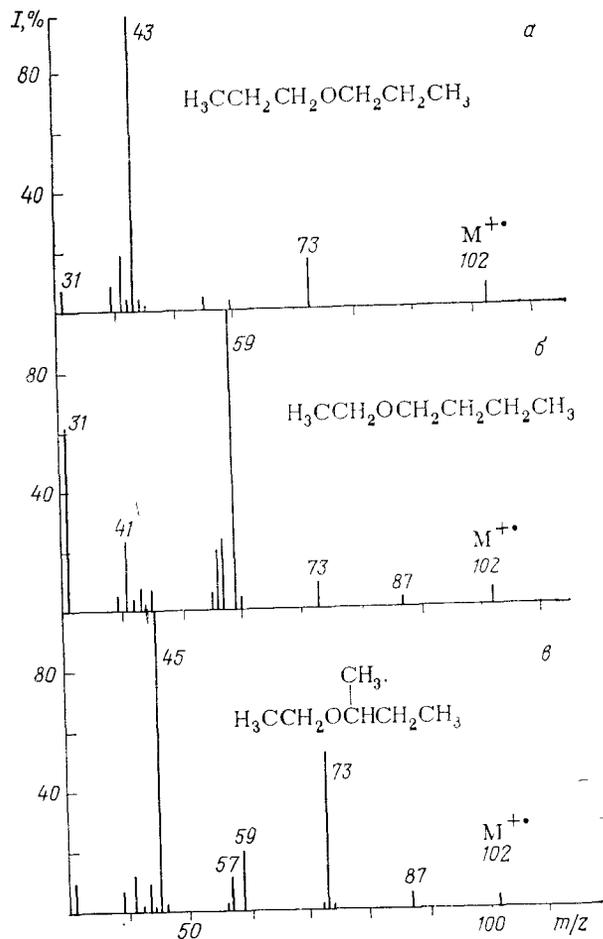
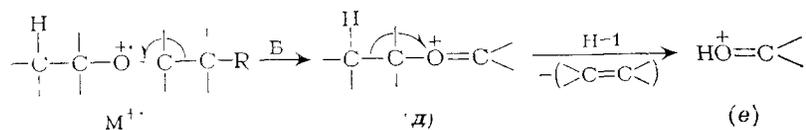


Рис. 10. Масс-спектры (70 эВ) ди(*n*-пропилового) эфира (а), этил (*n*-бутилового) эфира (б), этил (*втор*-бутилового) эфира (в).

нием оксониевых ионов (д), а второй сопровождается водородной перегруппировкой в ионе (д) и элиминированием молекулы олефина (разрыв Н-1) за счет нерасщепленной алкильной цепи (ион е):



Разрыв типа Б протекает тем легче, чем более стабильный алкильный радикал элиминируется. Например, в масс-спектре

этил-*n*-бутилового эфира (рис. 10, б) пик иона  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$  ( $m/z$  59) выше пика иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  87). Особенно легко  $\alpha$ -C—C-связь рвется, если она имеет разветвления. Поэтому, например, ион  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  в случае этил-*втор*-бутилового эфира (рис. 10, в) целиком образуется за счет выброса  $\text{CH}_3$ -радикала от разветвленного углерода, а не из этильной группы.

Пик иона (д) может иметь максимальную интенсивность в спектре, если он не претерпевает дальнейшего распада до иона (е). Следствием последнего процесса является наличие пиков ионов  $[\text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}]$  ( $m/z$  31) в масс-спектрах многих диалкиловых эфиров (см. рис. 10). Возможность реализации перегруппировки типа Н-1 в ионе  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}=\text{CHCH}_3]$  ( $m/z$  73) резко его дестабилизирует, в результате чего максимальную интенсивность в спектре этил-*втор*-бутилового эфира (см. рис. 10, в) имеет образующийся из него ион  $[\text{HO}^+=\text{CHCH}_3]$  ( $m/z$  45). Элиминирование олефина из иона (д) становится возможным, если нерасщепленная алкильная группа содержит не менее двух С-атомов в цепи.

В масс-спектрах диалкиловых эфиров встречается ряд пиков, возникновение которых сопряжено с разрывом C—O-связи. Простой разрыв этой связи с локализацией заряда на алкильном фрагменте (тип А-5) особенно характерен для симметричных эфиров (пик с  $m/z$  43  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$  в масс-спектре ди-*n*-пропилового эфира; см. рис. 10, а). В масс-спектрах диалкиловых эфиров часто встречаются также пики ионов, соответствующих выбросу молекулы алканола. Они особенно характерны для нормальных метиловых эфиров.

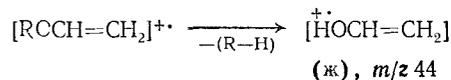
Для алифатических эфиров  $\text{ROR}^1$  ( $\text{R}^1 \geq n\text{-C}_5$ ) характерны довольно интенсивные пики, обусловленные разрывом связи O— $\text{R}^1$  и миграцией двух Н-атомов к кислородсодержащему фрагменту. Образование ионов  $[\text{ROH}_2]^+$  в основном связано с миграцией Н-атомов от атома С-5.

Многие из указанных закономерностей распада наблюдаются и в случае эфиров, содержащих в алкильной цепи циклоалкильную группу. Например, в масс-спектре (2-циклогексил-этил) метилового эфира отсутствует пик  $\text{M}^{+\cdot}$ ; а максимальный по массовому числу пик отвечает иону  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$  ( $m/z$  100; 80%). В спектре присутствует также значительный пик с  $m/z$  45; 58%, обусловленный ионами  $[\text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{CH}_3]$ . Однако наибольшую интенсивность имеют пики углеводородных ионов с  $m/z$  82; 100%, 81; 80%, 67; 66%, 55; 44%, возникающих за счет шестичленного кольца.

Масс-спектры перметиловых эфиров полиолов не содержат пиков  $\text{M}^{+\cdot}$  [319]. Происхождение максимальных по массовому числу пиков зависит от расположения метоксигрупп в алифатической цепи. Если  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы находятся у обоих концевых С-атомов нормальной алкильной цепи, то максимальный по

массе пик соответствует иону  $[M-CH_3OH]^+$  или  $[M-CH_3OCH_2]^+$ . Для соединений, содержащих хотя бы один свободный С-конец, максимальный по массе пик соответствует иону  $[M-R]^+$  (где R — алкильная группа, присоединенная к С-атому, несущему  $CH_3O$ -группу). Параллельно процессам, ведущим к указанным ионам, всегда происходит легкий разрыв тех связей, которые обеспечивают образование оксониевых ионов.

В случае ненасыщенных алифатических эфиров наряду с процессами, характерными для их насыщенных аналогов, встречаются специфические реакции, обычно связанные с водородными перегруппировками. Так, в  $M^{+\cdot}$  алкилвиниловых эфиров  $ROCH=CH_2$  ( $R=n-C_4H_9$  до  $n-C_{10}H_{21}$ ) легко протекает разрыв  $\alpha$ -С—С-связи в алкильной группе с образованием оксониевых ионов  $H_2C=\overset{+}{O}-CH=CH_2$  ( $m/z$  57), пики которых часто бывают максимальными в спектрах [320]. Для таких эфиров характерен также разрыв связи С—О, однако в отличие от их насыщенных аналогов заряд может локализоваться как на углеводородном, так и на кислородсодержащем фрагменте. В последнем случае разрыв сопряжен с водородной перегруппировкой и образованием нехарактерных для диалкиловых эфиров ионов с четной массой (ж):



Особенностью масс-спектров данных соединений является присутствие заметных пиков ионов  $[M-44]^+$  (выброс нейтральной частицы ацетальдегида) и ионов  $[M-46]^+$  (выброс молекулы этанола).

Фрагментация аллилалкиловых эфиров  $RCH=CHCH_2OR^1$  в общих чертах аналогична распаду их винилалкиловых аналогов. Близость масс-спектров изомеров, относящихся к этим двум типам, позволяет предполагать, что значительная часть их  $M^{+\cdot}$  имеет идентичные реакционные структуры. Существенным отличием спектров аллиловых эфиров является наличие очень интенсивных пиков аллильных катионов, образующихся при разрыве аллильно-активированной связи С—О.

Удаление двойной связи в алкильной цепи от кислорода приводит к изменению доминирующих путей распада. В частности, практически исчезает процесс, обусловленный разрывом связи С—О и миграцией Н-атома к кислороду. В ряду 3-алкилалкиловых эфиров такой разрыв является простым, а заряд фиксируется на алкильном ионе. В то же время появляется новая реакция, вызванная образованием оксониевого иона.

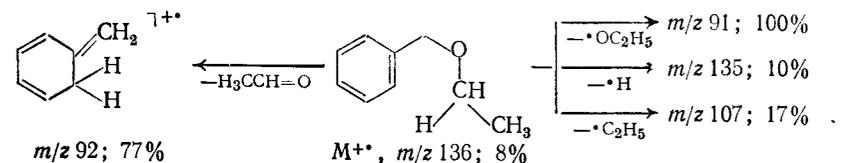
Лишь масс-спектры низших пропаргильных эфиров типа  $RCH_2OCH_2C\equiv CH$  содержат значительные пики  $M^{+\cdot}$ , которые практически совсем исчезают для эфиров с  $R > C_6H_{13}$  [321]. Основные направления распада данных соединений обусловлены

выбросом радикала R с образованием оксониевых ионов  $[H_2C=OCH_2C\equiv CH]^+$  ( $m/z$  69), которые далее способны терять  $CH_2O$  и CO. Подобно аллиловым эфирам, данные соединения способны претерпевать перегруппировочный процесс, сопровождающийся образованием ионов с  $m/z$  56  $[HOCH_2C\equiv CH]^+$  и  $[M-56]^+$ .

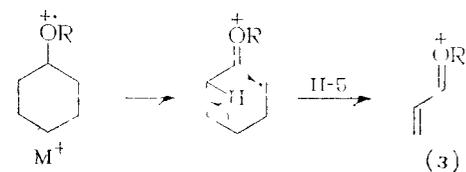
Пропаргильные эфиры общей формулы  $ROCR^1R^2C\equiv CH$  под ЭУ распадаются преимущественно путем выброса радикалов  $R^1$  и  $R^2$ . Возникающие оксониевые ионы (например,  $[RO=C\equiv CR^2C\equiv CH]^+$ ) способны выбрасывать молекулу олефина за счет алкильной группы R по механизму типа Н-1. Значительную интенсивность в спектрах имеют пики ионов  $[M-OR]^+$ .

Масс-спектры более простых ацетиленовых эфиров  $RC\equiv CCH_2OR^1$  ( $R=H, CH_3, R^1=CH_3, C_2H_5$ ) не содержат пик  $M^{+\cdot}$ , но характеризуются интенсивными пиками  $[M-1]^+$ . Очень интенсивны в этих спектрах пики ионов  $[M-OR]^+$ , а для эфиров ( $R^1=C_2H_5$ ) еще и пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$ . В отличие от данных соединений изомерные им алленовые эфиры  $RCH=C=CHOR^1$  характеризуются интенсивными пиками  $M^{+\cdot}$ , которые распадаются по направлениям, указанным для ацетиленовых спиртов [322].

Некоторые процессы диссоциативной ионизации, свойственные ненасыщенным эфирам, наблюдаются и в случае аралкилалкиловых эфиров, хотя основные направления фрагментации определяются возможностью локализации заряда на арильном заместителе. Для примера можно привести распад этилбензильного эфира:



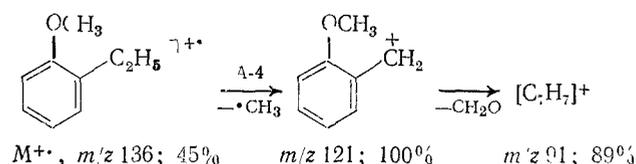
**Циклоалкилалкиловые эфиры.** По характеру распада эти эфиры напоминают циклические спирты, что может быть обусловлено преимущественной локализацией заряда на О-атоме. В случае эфиров довольно легко происходит элиминирование молекулы алканола из  $M^{+\cdot}$  — процесс родственной дегидратации  $M^{+\cdot}$  циклоалканолов. Одними из наиболее интенсивных в спектрах циклоалкилалкиловых эфиров являются пики ионов (з), родственных ионам (в) и образующихся по механизму типа Н-5:



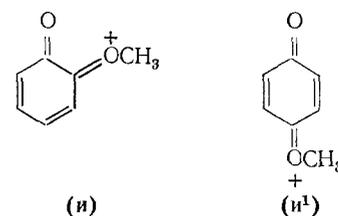
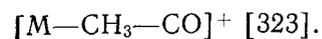
Как отмечалось в гл. 1, выброс молекулы метанола из  $M^{+\cdot}$ -метилциклогексильных эфиров происходит регио- и стереоспецифично, причем главным образом ( $\approx 88\%$ ) за счет H-атомов из положений 3 и 4. Высокая стереоспецифичность этой реакции обуславливает различие между масс-спектрами стереоизомеров в ряду алкил- и арилзамещенных метоксициклогексанов. Зависимость интенсивностей пиков ионов  $[M-CH_3OH]^{+\cdot}$  от пространственной структуры здесь такая же, как и для ионов  $[M-H_2O]^{+\cdot}$  у соответствующих спиртов (12).

**Арилалкиловые эфиры.** Арилметилловые эфиры, не содержащие других склонных к расщеплению заместителей, обладают очень стабильными  $M^{+\cdot}$ . В заметной степени последние распадаются путем последовательного элиминирования  $CH_3$  и  $CO$ , а также  $OCH_3$ . Более существенным является отщепление  $CH_2O$  в результате перегруппировочного процесса. Например, в масс-спектре анизола  $C_6H_5OCH_3$  при максимальном пике  $M^{+\cdot}$  пики ионов  $[M-CH_3]^+$  ( $m/z$  93),  $[M-CH_3-CO]^+$  ( $m/z$  65),  $[M-OCH_3]^+$  ( $m/z$  78) и  $[M-CH_2O]^+$  ( $m/z$  78) имеют интенсивность 1, 55, 17 и 60 соответственно. Все указанные процессы характерны также для изомерных метиланизолов, масс-спектры которых лишь в незначительной степени различаются относительными интенсивностями отдельных пиков [9].

Если в ароматическом кольце наряду с  $OCH_3$ -группой присутствует алкильный заместитель, более тяжелый, чем  $CH_3$ -группа, то первым этапом распада является бензильный разрыв и лишь затем элиминируется молекула  $CH_2O$ . Так, два наиболее интенсивных пика в масс-спектре *o*-этиланизола отвечают ионам  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3-CH_2O]^+$ :



Основные направления фрагментации, присущие анизолу, наблюдаются и в случае диметоксибензолов, однако в спектрах изомеров наблюдается ряд различий. По характеру распада к анизолу ближе всего стоит *m*-диметоксибензол,  $M^{+\cdot}$  которого способен последовательно терять  $CH_3$  и  $CO$ , а также две молекулы  $CH_2O$ . Этому соединению свойствен выброс  $CHO$  из  $M^{+\cdot}$ , почти не наблюдающийся в двух других случаях. Для *орто*-, а особенно *пара*-диметоксибензола очень выгодным является выброс  $CH_3$ -радикала из  $M^{+\cdot}$ ; очевидно, из-за возможности образования *орто*- и *пара*-хиноидных структур (**и** и **и'**) соответственно. Наиболее существенной особенностью фрагментации *o*-диметоксибензола является выброс молекулы воды из иона



Арилалкиловые эфиры с более длинными (чем  $CH_3$ ) алкильными группами под действием ЭУ претерпевают распад, связанный с выбросом молекулы олефина в результате перегруппировки типа Н-1. Пики возникающих ион-радикалов фенолов имеют максимальную интенсивность в спектрах, если эти ионы не подвержены дальнейшему распаду.

Из-за выгоды рассматриваемой перегруппировки конкурирующее расщепление алкильной цепи почти не происходит. Во всяком случае, для фенол-*n*-алкиловых эфиров между пиками  $M^{+\cdot}$  и иона  $[M-алкен]^{+\cdot}$  не наблюдается никаких заметных пиков, свидетельствующих о таком распаде.

Наличие в масс-спектре интенсивных пиков ион-радикалов фенолов является очень важным признаком, позволяющим отличать арилалкиловые эфиры от изомерных им *S*-алкилзамещенных фенолов.

Если с ароматическим ядром связаны две и большее число алкоксигрупп (алкил  $\geq C_2H_5$ ), то все они могут выбрасываться последовательно в виде олефинов.

Специфический характер фрагментации наблюдается в случае  $\alpha, \omega$ -бис(арилокси)алканов  $AgO(CH_2)_nOC_6H_5$ . В их масс-спектрах всегда присутствуют пики ионов  $[C_6H_5OH]^{+\cdot}$  (но не  $[ArOH]^{+\cdot}$ , если  $Ar = n-FC_6H_4$ ), образованных по механизму Н-1, однако их интенсивность довольно мала для соединений с  $n=2$ , но постепенно возрастает по мере увеличения числа  $n$  и становится максимальной при  $n=6,7$ . В то же время в случае низших членов ряда максимальную интенсивность имеют пики ионов  $[C_6H_5OC_nH_{2n}]^+$ , соответствующих выбросу  $ArO$ -радикала, или ионов  $[C_6H_5O=CH_2]^+$ , обусловленных типичным для простых эфиров  $\beta$ -разрывом [324].

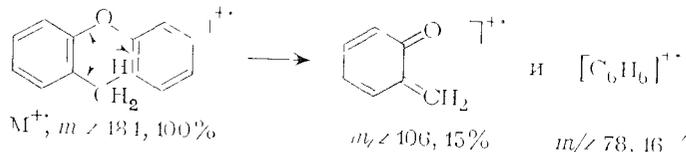
В общем случае распад под ЭУ арилпропаргильных эфиров  $RC_6H_4OCH_2C\equiv CH$  связан с выбросом из  $M^{+\cdot}$  H-атома и частиц  $HCO$ ,  $H_2CC\equiv CH+CO$ ,  $R$ ,  $R+CO$ , причем интенсивности соответствующих пиков сильно зависят от природы заместителя  $R$  [325].

**Арилциклоалкиловые эфиры.** Основной распад таких соединений при ЭУ также обусловлен перегруппировкой типа Н-1, сопровождающейся выбросом молекулы циклоалкена. Поэтому, например, в масс-спектрах фенолциклогексильного эфира и фе-

нил(1-метилциклобутилового) эфира пики ионов  $[C_6H_5OH]^+$  ( $m/z$  94) имеют максимальную интенсивность.

**Диарилловые эфиры.** Диарилловые эфиры, не содержащие склонных к легкому расщеплению заместителей, обладают очень стабильными  $M^+$ , пики которых часто доминируют в спектрах. На примере незамещенного дифенилового эфира и других диарилловых эфиров было показано [9], что наиболее характеристические пути распада этих соединений приводят к ионам  $[M-H]^+$ ,  $[M-CO]^+$  и  $[M-HCO]^+$ , а также к арильным и арилокси-ионам.

В масс-спектрах несимметричных диарилловых эфиров можно наблюдать пики обоих арильных и арилокси-катионов, интенсивность которых зависит от природы заместителей в кольце. В ряду толилфениловых эфиров у *орто*-изомера отмечается некоторая особенность в распаде, обусловленная «*орто*-эффектом». Так, для него характерно образование довольно интенсивных ионов с  $m/z$  106 и 78, пики которых незначительны в спектрах других изомеров:



Существенное возрастание интенсивности пиков ионов с  $m/z$  78 отмечено и для других *орто*-замещенных диарилловых эфиров. Диарилловые эфиры, содержащие функциональные группы, распадаются при ЭУ аналогично соответствующим производным ароматических углеводов [326].

**Простые эфиры в ряду гетероциклических соединений.** Как и для анизола, основным направлением распада изомерных метоксипиридинов является выброс молекулы  $CH_2O$  из  $M^+$ . Однако соответствующий пик имеет наибольшую интенсивность ( $\approx 80\%$ ) лишь в масс-спектре 2-метоксипроизводного, для которого возможна миграция Н-атома к соседнему атому азота. В случае 3- и 4-метоксипиридинов пик иона  $[M-CH_2O]^+$  имеет интенсивность 8 и 18% соответственно. Дальнейший распад этого иона связан с выбросом Н-атома. Принципиальным отличием масс-спектра 2-метоксипиридина, кроме того, является присутствие очень интенсивного ( $\approx 100\%$ ) пика иона  $[M-H]^+$ , который почти совсем отсутствует в спектрах других изомеров:

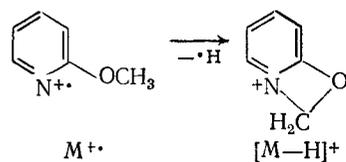
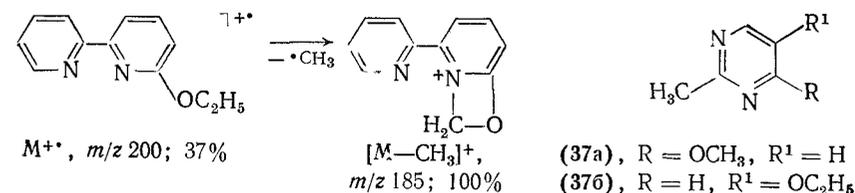


Таблица 6.2 Данные масс-спектров (70 эВ) изомерных метоксихинолинов (интенсивности даны в % от интенсивности максимального пика)

Ионы	$m/z$	Положение $CH_3O$ группы						
		2	3	4	5	6	7	8
$M^+$	159	87	87	100	100	98	100	88
$[M-H]^+$	158	70	—	16	—	—	—	80
$[M-CH_3]^+$	144	—	—	—	35	12	4	—
$[M-CHO]^+$	130	56	—	10	4	5	12	85
$[M-CH_2O]^+$	129	100	2	21	8	14	39	100
$[M-CH_2-CO]^+$	116	16	100	51	98	100	76	16
$[M-CH_2O-HCN]^+$	102	35	—	8	4	4	8	35
$[M-CH_3-CO-HCN]^+$	89	33	29	27	37	37	33	33

Основной распад изомерных метоксихинолинов также сильно зависит от положения метоксигруппы (табл. 6.2).

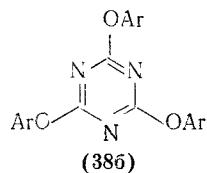
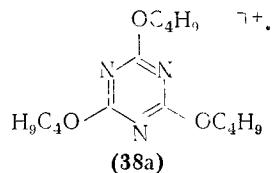
Высшие алкоксипиридины и хинолины ведут себя при ЭУ подобно алкоксибензолам, претерпевая перегруппировку типа Н-1 с выбросом молекулы алкена. Если алкоксигруппа находится в положении 2 пиридинового ядра, то она наряду с расщеплением в результате выброса алкена может терять углеводородный радикал в результате разрыва  $C_\alpha-C_\beta$ -связи относительно кислорода:



Закономерности распада, наблюдающиеся в случае алкоксипиридинов и хинолинов, имеют место и для других N-гетероароматических соединений. К примеру, наиболее характеристический распад 2-метил-4-этоксипиримидина (37a) связан с выбросом из  $M^+$  атома водорода, а также частиц  $HCO$ ,  $CH_2O$  и  $CH_2O+H$ , тогда как для 2-метил-5-этоксипиримидина (37b) основным является элиминирование молекулы этилена и последующий выброс  $HCN$ . В обоих этих спектрах максимальную интенсивность имеют пики ионов  $[CH_3CNH]^+$  ( $m/z$  42) [327].

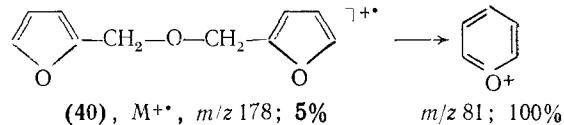
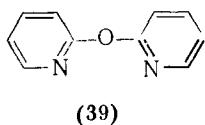
Интересную специфику распада демонстрируют триалкоксизамещенные 1,3,5-триазины (38a) [216]. Основным здесь является выброс из  $M^+$  одного алкильного остатка в виде радикала  $C_nH_{2n-1}$ , после чего две остальные алкоксигруппы последовательно теряются в виде алкенов. Характерно, что в масс-спектрах таких соединений между пиками  $M^+$  и ионов  $[M-C_nH_{2n-1}]^+$  присутствуют часто значительные пики ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-C_2H_5]^+$  и т. д., обусловленные выбросом части алкильной группы в виде радикалов. Эти последние ионы спо-

способны ступенчато выбрасывать молекулы  $C_nH_{2n}$  за счет сохранившихся в них алкоксигрупп.



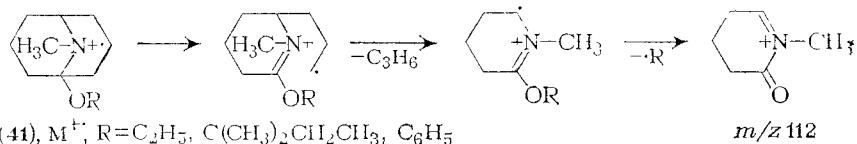
По характеру фрагментации ароксизамещенные 1,3,5-триазины (38b) резко отличаются от алкоксипроизводных. Максимальными в спектрах таких соединений являются пики ионов  $[M-OAr]^+$ ; заметную интенсивность имеют также пики ионов  $[M-NCOAr]^+$ , обусловленных выбросом ароксигруппы вместе с частью триазинового кольца [216].

Бисгетерилловые эфиры ароматического характера ведут себя подобно диарилловым эфирам. Так, 2,2'-оксидипиридил (39) обладает очень стабильным  $M^{+\cdot}$ , который может в заметной степени распадаться лишь путем выброса H-атома, групп CO и HCO,  $CO+C_2H_2$ , а также образовывать ион пиридиния  $[C_5H_4N]^+$  и ион-радикал пиридина  $[C_5H_5N]^{\cdot+}$  [328].



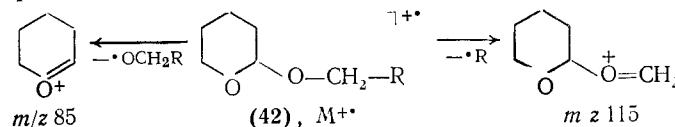
Следует обратить внимание на масс-спектр дифурфурилового эфира (40), который содержит малоинтенсивный пик  $M^{+\cdot}$  и максимальный пик с  $m/z$  81, очевидно, обусловленный пирилевым ионом [312].

В ряду простых эфиров насыщенных гетероциклических соединений основные направления распада могут инициироваться локализацией заряда на гетероатоме цикла. Только так можно объяснить образование очень характеристического иона с  $m/z$  112 (а также с  $m/z$  113) в случае 1-алкокси-9-метил-5-азабисцикло[3.3.1]нонанов (41) [329]:

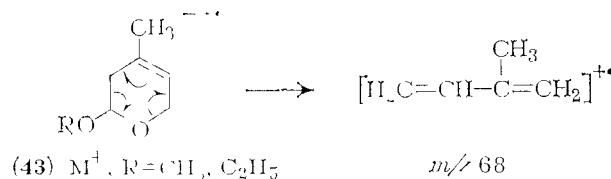


Нельзя не остановиться на масс-спектрах тетрагидропираниловых эфиров, которые часто используются в органической химии в качестве защитных групп для спиртовой функции. Спектры тетрагидропираниловых эфиров *n*-алканолов (42) имеют малоинтенсивные пики  $M^{+\cdot}$ , которые сопровождают пики ионов  $[M-H]^+$ . Максимальной интенсивностью в них обладают пи-

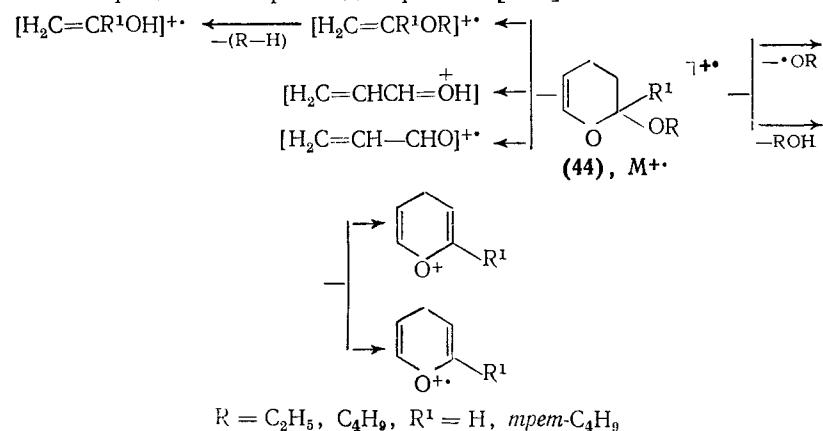
ки с  $m/z$  85, обусловленные  $\beta$ -разрывом.  $\beta$ -Разрыв в боковой цепи, приводящий к ионам с  $m/z$  115, также имеет место [9]:



В отличие от тетрагидропираниловых эфиров их  $\Delta^3$ -дегидро-аналоги (43) лишь в незначительной степени распадаются путем выброса алкоксильных радикалов. Малую интенсивность в спектрах имеют и пики ионов  $[M-ROH]^+$ . В то же время наиболее интенсивны пики ионов с  $m/z$  68, обусловленные ретродиеновым распадом в  $M^{+\cdot}$  [330]:



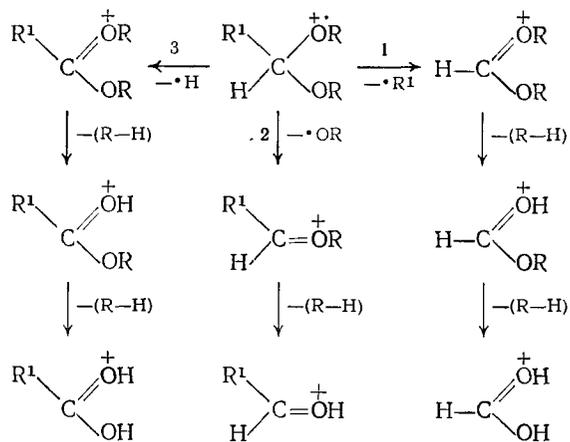
Значительно более богатые по содержанию интенсивных пиков масс-спектры имеют 6-алкокси- $\Delta^2$ -дегидропираны (44). Основные процессы их распада при ЭУ [330]:



## 6.5.2. Ацетали и кетали

Распад при действии ЭУ ацеталей и кеталей в основном подчиняется закономерностям, свойственным простым эфирам. Алифатические ацетали обычно характеризуются малостабильными  $M^{+\cdot}$ ; пики которых часто совсем отсутствуют. Основные направления распада ацеталей общей формулы  $R^1CH(OR)_2$  обусловлены первоначальным  $\beta$ -разрывом относительно кислорода и образованием оксониевых ионов, которые в дальней-

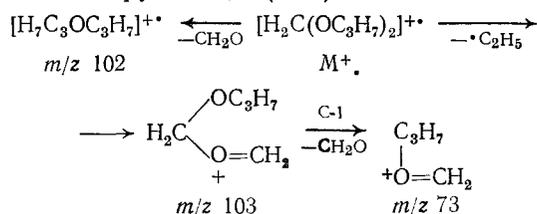
шем могут терять молекулы олефинов за счет алкоксигрупп. В общем случае для такого типа соединений можно наблюдать ионы, образующиеся по следующим направлениям [9]:



Кроме указанных трех направлений распада ацеталей типа  $R^1CH(OR)_2$ , возможен разрыв  $C_\alpha-C_\beta$ -связи относительно кислорода в радикале R. Возникающий ион также может терять молекулу олефина из второй алкоксигруппы.

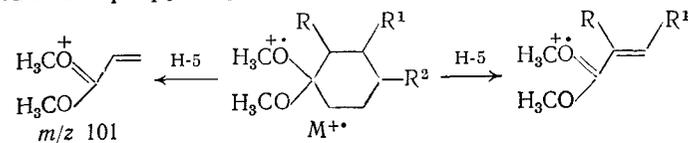
Диметилацетали  $R^1CH(OCN_3)_2$  ведут себя при ЭУ гораздо проще. Их основной распад заканчивается после выброса первых частиц H,  $R^1$  или  $OCN_3$ , причем пики ионов  $[M-OCN_3]^+$  обычно бывают максимальными в спектрах.

Алкилацетали формальдегида  $CH_2(OR)_2$  наряду с процессами, отмеченными для ацеталей других альдегидов  $R^1CH(OR)_2$ , способны претерпевать отщепление молекулы  $CH_2O$  из ионов, возникающих при выбросе алкильного радикала за счет разрыва  $C_\alpha-C_\beta$ -связи в группе R, и(или) из  $M^{+\cdot}$ :

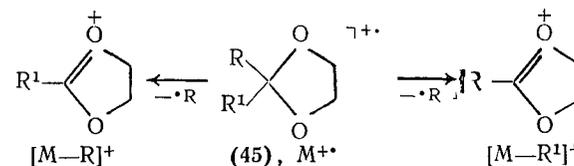


Фрагментация диметилкеталей циклических кетонов довольно характеристична и направляется возможностью стабилизации заряда оксониевыми ионами. Одним из важных процессов всегда является отщепление метоксильного радикала. Например, для диметилкеталей циклогексанона и его метилзамещенного гомолога пик иона  $[M-OCN_3]^+$  составляет 20—73% от максимального пика. Основной же процесс распада, ведущий к наиболее интенсивным пикам в спектрах, в данном случае

обусловлен перегруппировкой типа H-5:

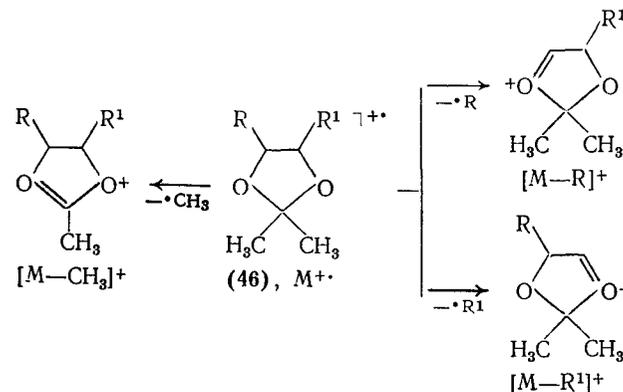


Для характеристики альдегидов и кетонов часто используют их циклические ацетали, а именно этиленкетали. Эти соединения содержат диоксолановый цикл, закономерности распада которого рассмотрены в разд. 3.2.1. Масс-спектры этиленкеталей алифатических карбонильных соединений общей формулы (45) очень просты. Они часто не содержат пика  $M^{+\cdot}$ , а наиболее интенсивные пики в них обусловлены выбросом из  $M^{+\cdot}$  радикалов R и  $R^1$  [9]:



Следует отметить, что этиленацетали ароматических альдегидов и кетали арилалкилкетонных не способны элиминировать из  $M^{+\cdot}$  арильные заместители, а лишь алкильные или атом водорода. В масс-спектрах таких соединений обычно присутствуют очень интенсивные пики арильных катионов.

Частным случаем циклических кеталей являются ацетониды (*изо*-пропилиденпроизводные) 1,2-гликолей. Эти производные, получающиеся конденсацией диолов с ацетоном, используются для увеличения летучести исследуемых диолов с целью дальнейшего их использования в хромато-масс-спектрометрическом анализе. Масс-спектры ацетонидов вицинальных гликолей общей формулы (46) обычно не содержат пика  $M^{+\cdot}$ , но всегда имеют максимальный по массовому числу пик иона  $[M-CH_3]^+$ , который можно с уверенностью использовать для установления

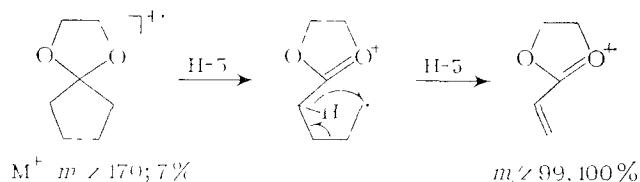


молекулярной массы ацетонида и соответственно исходного диола. Как указывалось выше, выброс из  $M^{+\cdot}$  алкильных радикалов из положений 4 и 5 1,3-диоксоланового цикла происходит в незначительной степени. Тем не менее такие процессы имеют место и приводят к заметным пикам в масс-спектрах, которые нетрудно идентифицировать [см. (46) на с. 191].

В масс-спектрах ацетонидов типа (46) всегда присутствуют значительные пики ионов  $[M-CH_3-CH_2CO]^+$ , а также ионов  $[(CH_3)_2COH]^+$  и  $[CH_3CO]^+$ .

Использование изопропилиден- и бензилиденацеталей полиолов и сахаров позволяет повысить не только летучесть этих соединений, но и информативность масс-спектров для определения структуры и стереохимии [331].

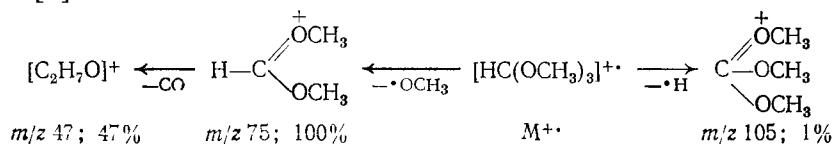
Основные направления фрагментации этиленкеталей циклических кетонов также начинаются с  $\beta$ -разрыва. Этот процесс сопряжен с водородной перегруппировкой типа H-5 и приводит к наиболее интенсивным пикам в масс-спектрах:



Следует отметить, что масс-спектры этиленкеталей циклических кетонов обычно содержат средней интенсивности пики  $M^{+\cdot}$ , которые практически совсем не наблюдались в случае этиленкеталей алифатических кетонов. Кроме того, в спектрах этиленкеталей циклоалканонов, содержащих хотя бы один незамещенный С-атом в  $\alpha$ -положении к этилендиоксид-группе, наблюдаются пики ионов с  $m/z$  86, имеющих состав  $[C_4H_6O_2]^+$ .

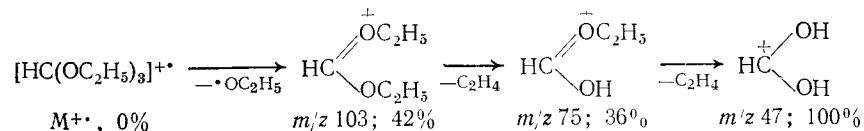
### 6.5.3. Ортоэфиры

Хотя ортоэфиры являются производными кислот, под действием ЭУ они распадаются, подобно простым эфирам и диалкилацеталам. Масс-спектры, как правило, не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ , максимальными же по массовому числу могут быть пики ионов  $[M-H]^+$ . Спектр триметилортоформиата довольно прост и наряду с малоинтенсивным пиком иона  $[M-H]^+$  содержит пики ионов с  $m/z$  75 и 47, возникающих согласно следующей схеме [9]:



Высшие триалкилортоформиаты (алкил  $\geq C_2H_5$ ) характеризуются двумя направлениями распада, аналогичными отмечен-

ными для диалкилацеталей. Одно из них, как правило, минорное, обусловлено последовательным выбросом из ионов  $[M-H]^+$  трех молекул алкенов из алкоксигрупп. Более выгодное направление начинается с выброса алкоксигруппы из  $M^{+\cdot}$  и продолжается путем последовательного элиминирования двух молекул алкена, например:



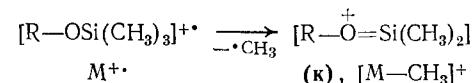
В случае триалкилортоацетатов  $CH_3C(OR)_3$  не происходит выброса  $CH_3$ -радикала из  $M^{+\cdot}$  и последовательного отщепления из образующегося иона молекулы алкена, а имеет место элиминирование алканаля, которое сопровождается выбросом алкена.

### 6.5.4. Силиловые эфиры спиртов

В последнее время силиловые (главным образом, триметилсилиловые) эфиры спиртов широко используются как для целей очистки, так и для идентификации. Эти производные спиртов обладают высокой летучестью и хорошими газохроматографическими свойствами, поэтому они являются незаменимыми особенно при анализе высокополярных полиолов, а также других высокомолекулярных соединений, содержащих гидроксидные группы. Кроме того, силиловые эфиры обладают довольно характеристическими масс-спектрами, что делает их удобными при хромато-масс-спектрометрическом анализе.

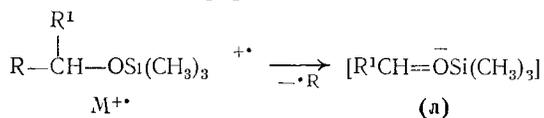
Силиловые эфиры легко гидролизуются уже при длительном стоянии на воздухе, поэтому их желательно получать непосредственно перед масс-спектрометрическим анализом. Было показано [332], что триметилсилиловые эфиры при исследовании смесей спиртов могут быть получены непосредственно в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа силилированием N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамидом в колонке.

В зависимости от природы исходных спиртов масс-спектры их триметилсилиловых эфиров могут содержать пики  $M^{+\cdot}$  разной интенсивности, причем в случае эфиров алифатических спиртов они обычно очень малоинтенсивны. Однако масс-спектры всегда содержат значительные пики ионов  $[M-CH_3]^+$  ( $\kappa$ ), которые даже при отсутствии пиков  $M^{+\cdot}$  позволяют определить молекулярную массу спирта. В основном ион ( $\kappa$ ) образуется за счет выброса  $CH_3$ -радикала от атома кремния:



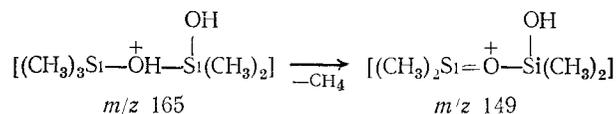
Очень важным направлением распада триметилсилиловых эфиров алифатических спиртов является разрыв  $C_\alpha-C_\beta$ -связи

относительно кислорода, приводящий к ионам (л). Этот процесс особенно легко протекает в случае эфиров, содержащих разветвление у  $\alpha$ -C-атома [9]:



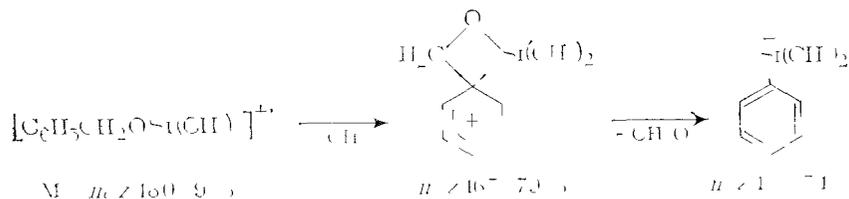
Обычно в масс-спектрах триметилсилиловых эфиров алифатических спиртов присутствуют пики ионов с  $m/z$  73  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$  и 75  $[\text{HO}=\overset{+}{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2]$ . Первый из них возникает не из  $\text{M}^+$  при разрыве связи  $\text{Si}-\text{O}$ , а из иона (л) вследствие выброса молекулы альдегида. Ион с массой 75 образуется из иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  при выбросе молекулы алкена за счет алифатической части спирта.

Образование ионов типа (к), (л),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}]$  характерно и для бис(триметилсилиловых) эфиров диолов типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  [9,332]. Однако в данном случае очень важным процессом становится скелетная перегруппировка, приводящая к иону  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}=\overset{+}{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2]$  ( $m/z$  147). В масс-спектрах данных соединений наряду с этим пиком встречаются пики еще двух перегруппировочных ионов с  $m/z$  165 и 149, которые генетически связаны друг с другом:



Склонность к скелетным перегруппировкам под ЭУ является наиболее общим свойством силиловых эфиров. Их легкое протекание часто усложняет характер масс-спектров, однако знание закономерностей этих реакций может помочь при решении структурных вопросов. Примером сложной, но полезной для идентификации соединений типа  $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  является перегруппировка, связанная с выбросом из ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  центрального фрагмента  $(\text{CH}_2)_n\text{O}$  и образованием ионов  $[\text{RO}=\overset{+}{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2]$  [333].

Специфическая скелетная перегруппировка протекает в случае триметилсилилового эфира бензилового спирта [9]:



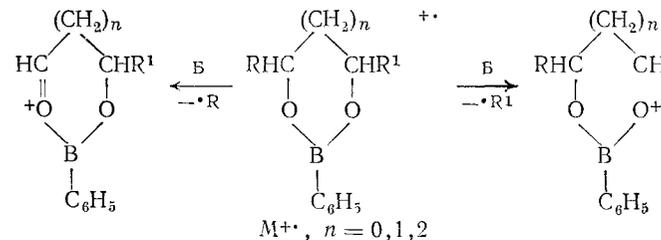
В ряду триметилсилиловых эфиров циклических спиртов наряду с процессами, типичными для эфиров алканолов [образование ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  ( $m/z$  73) и  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]^+$  ( $m/z$  75)], довольно легко протекает водородная перегруппировка типа Н-5:



В масс-спектрах триметилсилиловых эфиров фенолов, а также гетероциклических спиртов ароматического характера наиболее интенсивны пики ионов  $\text{M}^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  и  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  [9].

### 6.5.5. Эфиры борной и борновых кислот

Легкость образования, высокая летучесть и характеристичность масс-спектров являются очень ценными свойствами алкил- и фенилборновых эфиров полиолов. Их используют не только для выделения полиолов, но и для газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа. Значительный интерес представляют фенилборновые эфиры, масс-спектры которых содержат очень интенсивные пики  $\text{M}^+$ . Одним из основных направлений распада фенилборновых эфиров диолов при ЭУ является выброс заместителей из  $\alpha$ -положения относительно кислорода [334]:



Среди минорных путей распада фенилборновых эфиров указанного типа можно назвать образование ионов  $[\text{M}-\text{RCHO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{R}^1\text{CHO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{R}-\text{R}^1\text{CHO}]^+$  ( $[\text{M}-\text{R}^1-\text{RCHO}]^+$ ). Очень интенсивны, а иногда и максимальны в спектрах этих соединений пики ионов  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}]^+$  ( $m/z$  104) и  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BOH}]^+$  ( $m/z$  105). Заметную интенсивность в спектрах имеют пики ионов  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  и  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .

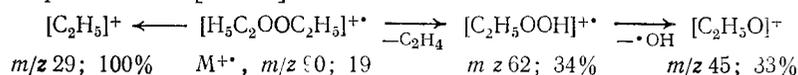
Была изучена также возможность применения эфиров борной кислоты типа  $\text{B}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}^2)$  для структурного анализа спиртов методом масс-спектрометрии [335]. Эти соединения при ЭУ ведут себя подобно простым эфирам и ортоэфирам. Однако

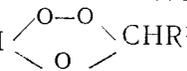
низкая интенсивность пиков в области высоких масс их спектров делают эти соединения мало пригодными для указанной цели.

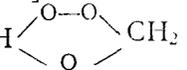
### 6.6. ГИДРОПЕРОКСИДЫ, ПЕРОКСИДЫ, ОЗОНИДЫ

Гидропероксиды являются малостабильными веществами и легко разлагаются, особенно при контакте с нагретыми металлическими поверхностями. Алкилгидропероксиды ROOH обладают также малостабильными  $M^+$ , первичный распад которых обусловлен выбросом OH, H<sub>2</sub>O и HO<sub>2</sub>. Основную долю полного ионного тока составляют углеводородные ионы состава C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub> и C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub> [336]. На примере изомерных пентил-, гексил- и гептилгидропероксидов было показано, что относительная стабильность  $M^+$  уменьшается в ряду 3- > 2- > 1- гидропероксиды, а также пентил- > гексил- > гептилгидропероксиды. Вероятность выброса HO<sub>2</sub> из  $M^+$  уменьшается в таких же рядах. Указанные выше углеводородные ионы могут возникать как следствие первичного выброса HO<sub>2</sub>. В масс-спектрах гидропероксидов могут встречаться и кислородсодержащие ионы типа [RO]<sup>+</sup>.

Алкилпероксиды ROOR (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) имеют более характерные масс-спектры [337]. Молекулярные ионы у них стабильны только для низших членов ряда. Наиболее важным процессом фрагментации алкилпероксидов является выброс молекулы олефина из  $M^+$  с образованием соответствующего гидропероксида. Наибольшей интенсивностью в спектрах обладают пики ионов [R]<sup>-</sup> или ион-радикалов [R-H]<sup>+</sup>:



Молекулярные ионы алифатических озонидов крайне нестабильны. Их основной распад осуществляется за счет разрыва связей O—O и C—C. Например, наиболее интенсивные пики в масс-спектрах алифатических озонидов R—CH  CHR<sup>1</sup> отвечают алкильным ионам [R]<sup>+</sup> и [R<sup>1</sup>]<sup>+</sup>. В то же время в спектрах присутствуют довольно значительные пики ионов [RCHO]<sup>+</sup>, [R<sup>1</sup>CHO]<sup>+</sup>, [RCHO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [R<sup>1</sup>CHO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [338].

Озонида замещенных стиролов RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH  CH<sub>2</sub> (R=H, *n*-CH<sub>3</sub>, *n*-OCH<sub>3</sub>, *n*- и *m*-Cl, *n*-NO<sub>2</sub>) также обладают неустойчивыми  $M^+$ . Их основной распад приводит к ионам [RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=O]<sup>+</sup>, [RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO]<sup>+</sup> и [RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Незначительную интенсивность в спектрах таких соединений имеют пики ионов [M—O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [339].

## АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

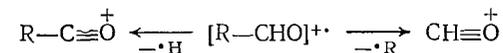
При решении структурных и теоретических вопросов в ряду альдегидов и кетонов большую помощь могут оказать масс-спектры дейтероаналогов. Особенно просто ввести дейтерометку в α-положение к карбонильной группе путем дейтерообмена, что осуществляется выдерживанием (обычно кипячением в течение нескольких часов) карбонильного соединения в смеси NaOD (или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), D<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>OD (или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD).

### 7.1. АЛЬДЕГИДЫ

#### 7.1.1. Алифатические альдегиды

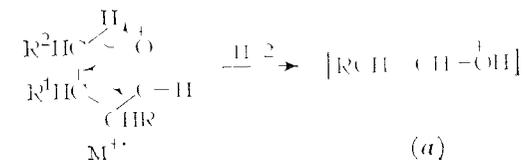
Стабильность  $M^+$  алифатических насыщенных альдегидов значительна лишь для низших членов ряда, но резко уменьшается при увеличении молекулярной массы или появлении разветвления в углеродной цепи. Уже начиная от *n*-октанола и выше пики  $M^+$  в масс-спектрах практически совсем исчезают. При отсутствии пиков  $M^+$  для определения молекулярной массы алифатических альдегидов можно пользоваться пиками ионов [M—H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> и [M—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, которые имеют значительную интенсивность, особенно в случае нормальных алканалей [9].

Характерными для низших альдегидов можно считать α-разрывы (тип Б-1) с образованием ацильных ионов:



Выброс атома H из  $M^+$  является практически единственным процессом распада формальдегида, становится менее характерным у ацетальдегида и практически совсем исчезает у высших альдегидов. Что касается иона с *m/z* 29, то он образуется по указанному механизму лишь в случае ацетальдегида.

Наиболее важным процессом фрагментации насыщенных алифатических альдегидов является перегруппировка Мак-Лафферти, которая начинается протекать, как только в молекуле появляется γ-H-атом, способный к миграции:



Массовое число иона (а) характеризует наличие или отсутствие замещения у α-углеродного атома. В спектрах альдегидов,

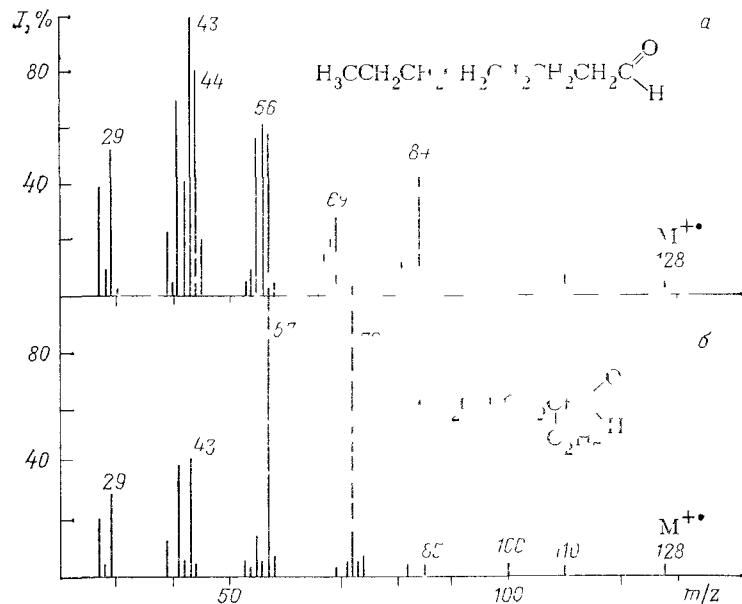
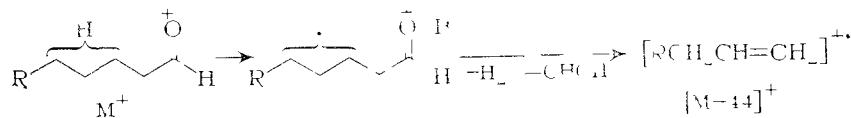


Рис. 11 Масс спектры (70 эВ) 1-октаноля (а), 2-этил-1-гексаноля (б)

не содержащих заместителя у этого атома, пик иона (а) появляется при  $m/z$  44 (рис. 11, а). В случае 2-этилгексаноля (рис. 11, б) вместо этого пика наблюдается интенсивный пик с  $m/z$  72, отвечающий этилзамещенному иону (а). В ряду  $n$ -алканалей пик иона с  $m/z$  44 имеет максимальную интенсивность лишь для гомологов от бутиральдегида до гексаноля, а затем начинает постепенно уменьшаться и уже у  $n$ -тетрадеканоля составляет около 35% от максимального пика.

Другой диагностически важный процесс фрагментации, особенно наблюдающийся в случае нормальных алканалей, включает  $\beta$ -разрыв и миграцию H-атома к СО-группе с локализацией заряда на углеводородном фрагменте



Простейшие  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные альдегиды  $\text{RCH}=\text{CHCHO}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) при ЭУ не претерпевают перегруппировку Мак-Лафферти. Они обладают довольно стабильными  $\text{M}^+$ , распад которых связан с последовательным выбросом H-атома ( $\alpha$ -разрыв) и СО. Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах алкиналей  $\text{RC}\equiv\text{CCHO}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{алкил}$ ) отвечают ионам  $\text{M}^+$ ,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CO}]^+$  и  $[\text{M}-\text{HCO}]^+$  [340].

### 7.1.2. Ациклические альдегиды

Имеющийся в [43] спектр циклогексанкарбоксальдегида свидетельствует о близости путей распада таких альдегидов, рассмотренным выше для алканалей. В частности,  $\text{M}^+$  данных соединений заметно теряет молекулу воды, а также радикал СНО. Распад углеводородного иона  $[\text{M}-\text{HCO}]^+$  приводит к наиболее интенсивным пикам с  $m/z$  55 и 41, типичным для циклических углеводородов.

В случае циклогексилуксусного альдегида есть условия для перегруппировки Мак-Лафферти. Однако заряд в этом случае целиком сохраняется на олефиновом фрагменте, что, очевидно, обусловлено более низкой ЭИ последнего по сравнению с ЭИ енольного осколка.

### 7.1.3. Ароматические альдегиды

Ароматические альдегиды, содержащие карбонильную группу в боковой цепи, распадаются подобно алкилбензолам. Так, в масс-спектре фенилацетальдегида максимальный пик отвечает иону  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , заметную интенсивность имеет и пик иона  $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ . Пики обоих этих ионов наиболее интенсивны и в случае гидрокоричного альдегида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{M}^+$  которого способен терять еще СНО и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ .

Для коричных альдегидов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}=\text{CHCHO}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{алкил}$ ) наиболее характерен последовательный выброс H и СО с образованием ионов  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}=\text{CH}]^+$ . Замечен в этом случае и выброс СО непосредственно из  $\text{M}^+$ . Аналогичные пути распада характерны и для полиеновых альдегидов типа  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$  ( $n=1 \div 4$ ) [341].

Близкую картину распада при ЭУ имеет бензальдегид. Ступенчатый выброс H и СО из его  $\text{M}^+$  приводит к наиболее интенсивным пикам в спектрах незамещенного бензальдегида и его триметилпроизводных [9].

### 7.1.4. Гетероциклические альдегиды

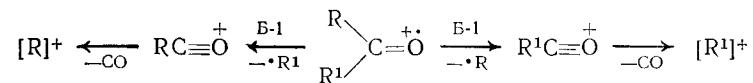
Соединения этого ряда, содержащие альдегидную группу у гетероароматического кольца, ведут себя при ЭУ подобно бензальдегиду, т. е. легко теряют из  $\text{M}^+$  атом H, а затем СО [51]. Присутствие в гетероциклическом кольце алкильной группы может ингибировать эти процессы вследствие конкурирующего распада за счет расщепления заместителя.

### 7.2. Ациклические кетоны

**Диалкилкетоны.** Диалкилкетоны имеют довольно стабильные  $\text{M}^+$ , пики которых имеют заметную интенсивность в масс-спектрах даже довольно высокомолекулярных соединений. Нан-

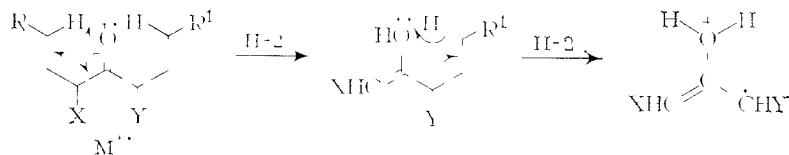
более характерные направления распада диалкилкетонов при ЭУ связаны с  $\alpha$ -разрывом и перегруппировкой Мак-Лафферти.

В результате  $\alpha$ -разрывов возникают ацильные ионы, которые далее легко теряют молекулу CO с образованием алкильных ионов:



Как правило, при 70 эВ интенсивность пиков ацильных ионов тем выше, чем более тяжелая алкильная группа выбрасывается при их образовании. Но при снижении энергии электронов до 9—12 эВ в масс-спектрах более интенсивными становятся пики ацильных ионов, обусловленных выбросом менее тяжелой алкильной группы.

Перегруппировка Мак-Лафферти начинает протекать, если хотя бы одна из алкильных групп содержит три или большее число C-атомов, причем в положении 3 этой группы должен присутствовать по крайней мере один H-атом. Если в образованном енольном ионе есть вторая алкильная группа, имеющая H-атом в положении 3, то реализуется вторая перегруппировка Мак-Лафферти:



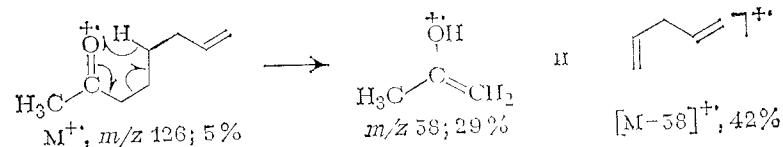
В случае ненасыщенных алифатических кетонов перегруппировка Мак-Лафферти не всегда происходит. В частности, она не наблюдается для простейших  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов  $RCH=CHCOCH_3$  ( $R=H, CH_3$ ), которые при ЭУ преимущественно распадаются путем  $\alpha$ -разрыва (выброс  $CH_3$  из  $M^{+\cdot}$ ) и последующего элиминирования CO.

Перегруппировка Мак-Лафферти не происходит и в  $M^{+\cdot}$  кетонов типа  $CH_3COCHR=CHR^1$  ( $R$  и  $R^1$ =алкил), поскольку для ее протекания в этом случае требуется невыгодный разрыв двойной связи C=C. Наиболее характерный распад данных соединений обусловлен  $\alpha$ -разрывами, которые приводят к ионам  $[CH_3CO]^+$  и  $[M-CH_3]^+$ . Интересной особенностью фрагментации кетонов этого ряда, содержащих  $R^1 \geq C_4H_9$ , является элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы ацетона. Легкость этого процесса возрастает по мере увеличения длины радикала  $R^1$  [342].

Наличие насыщенной алкильной группы, связанной с карбонилем в кетонах  $RCOCH=CHR^1$  ( $R$  и  $R^1$ =алкил), обеспечивает условия для перегруппировки Мак-Лафферти, которая и

протекает здесь довольно легко. В данном ряду  $\alpha$ -разрыв происходит лишь за счет расщепления связи R—CO [342]. В отличие от последних кетонов их ацетиленовые аналоги  $RCOC\equiv CR^1$  ( $R$ =алкил,  $R^1=H$  или  $CH_3$ ) практически не претерпевают перегруппировку Мак-Лафферти, а их наиболее легкий распад приводит к ионам  $[R]^+$  и  $[M-R]^+$ . Наиболее характерные пики в масс-спектрах кетонов  $RC\equiv CCOCH_3$  ( $R=n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ) отвечают ионам  $[M-C_2H_4]^+$ ;  $[M-C_2H_2O]^+$  и  $[M-(R-H)]^+$  [340].

У кетонов типа  $CH_2=CH(CH_2)_nCOCH_3$  минимальное число метиленовых звеньев между CO и винильной группой, требуемое для обеспечения перегруппировки Мак-Лафферти, равно трем. В масс-спектрах всех соединений этого ряда с  $n=3\div 6,8$ , а также в случае кетонов  $H_2C=CH(CH_2)_3C(CH_3)_2(CH_2)_nCOCH_3$  и  $RCH=CH(CH_2)_nCOCH_3$  ( $R=CH_3$ ,  $n=3$ ;  $R=C_2H_5$ ,  $n=4$ ) всегда присутствуют пики с  $m/z$  58 и  $[M-58]^+$ , обусловленные таким процессом [343]:



Интенсивность пика иона  $[M-58]^+$  сильно возрастает при снижении энергии электронов, и он почти всегда становится максимальным уже при 12 эВ. Другой особенностью масс-спектров указанных соединений является наличие значительных пиков ионов  $CH_2=CH(CH_3)=\overset{+}{O}H$  ( $m/z$  71) и  $[M-H_2O]^+$  [343].

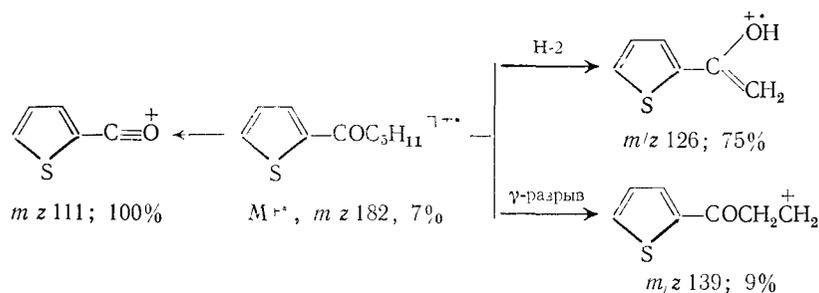
Ни один из ионов ( $m/z$  58 и  $[M-58]^+$ ) не образуется в случае кетона  $CH_2=CH(CH_2)_2COCH_3$ , но они вновь появляются у его гомологов  $RCH=CH(CH_2)_2COCH_3$  ( $R=CH_3$ ,  $n-C_3H_7$ ).

Пики ионов  $[M-58]^+$ ,  $[M-H_2O]^+$  и с  $m/z$  58 и 71 являются наиболее характеристическими в масс-спектрах кетонов  $C_6H_5(CH_2)_nCOCH_3$  ( $n=3\div 5$ ). Приближение арильного ядра к карбонильной группе сильно облегчает образование иона  $[M-58]^+$ . Конкурирующий распад с образованием фенилсодержащих ионов  $[C_7H_7]^+$  и  $[C_7H_8]^+$  имеет большое значение лишь для соединений с  $n=4\div 5$  [344].

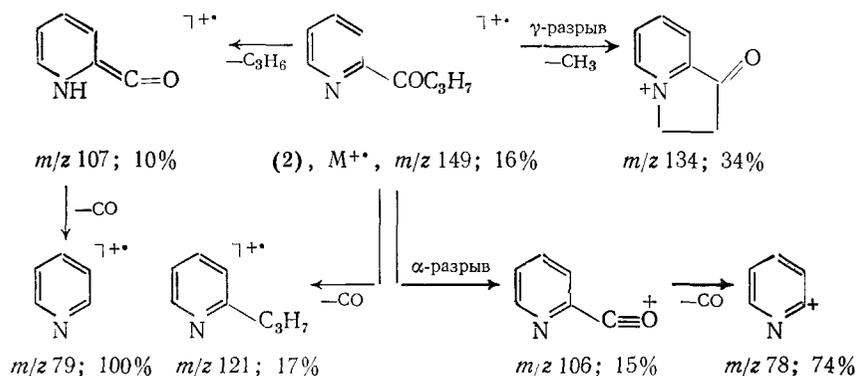
**Алкил(циклоалкил)- и дициклоалкилкетоны.** Для таких соединений  $\alpha$ -разрыв, сопровождающийся образованием ацильных ионов, а также элиминирование CO из последних являются типичными процессами. Перегруппировка Мак-Лафферти может протекать, если в алкильной или циклоалкильной группе имеется H-атом у  $\gamma$ -C-атома относительно CO. Возможность реализации перегруппировки Мак-Лафферти с участием H-атома цикла обеспечивает коренное различие в характере распада *эндо*- (1a) и *экзо*-изомеров ацетилнорборнанов (1б) [345].



чение приобретает  $\alpha$ -разрыв в алкильной цепи [51]:



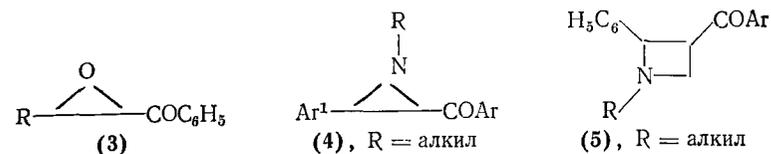
В ряду алкил(пиридил)кетонов [349] лишь 3- и 4-пиридил-замещенные распадаются путями, совершенно идентичными отмеченным для алкилфенилкетонов. Фрагментация же алкил(2-пиридил)кетонов (2) коренным образом отличается. Прежде всего из их  $M^+$  независимо от длины алкильной цепи довольно легко теряется молекула CO, а перегруппировка Мак-Лафферти и  $\alpha$ -разрыв играют второстепенную роль. Очень выгодным для этих соединений является  $\gamma$ -разрыв:



**Арил(гетерил)- и бис(гетерил)кетоны.** Арил(гетерил)кетоны, содержащие насыщенное гетероциклическое кольцо, преимущественно распадаются вследствие  $\alpha$ -разрыва и образования арильных ионов. Пики последних, а также арильных ионов являются наиболее интенсивными в масс-спектрах. Менее выраженные направления фрагментации арил(гетерил)кетонов связаны с расщеплением насыщенного гетероциклического кольца и заместителей в нем, сопровождаемые водородными и скелетными перегруппировками.

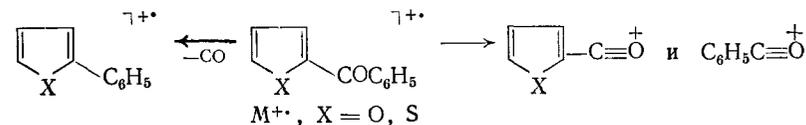
В случае эпоксикетонов (3) пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$  являются наиболее интенсивными, а пики остальных

осколочных ионов незначительны [51].



Пики ионов  $[ArCO]^+$  и  $[Ar]^+$  самые интенсивные и в спектрах 2-ароилазиридинов (4) [23] и 1-алкил-2-фенил-3-ароилазетидинов (5) [51].

Основные направления распада арил(гетерил)кетонов в ряду гетероароматических соединений подобны фрагментации диарилкетонов и связаны с  $\alpha$ -разрывами. При этом заряд в зависимости от стабильности образующегося иона преимущественно локализуется на фрагменте, содержащем арильную группу либо гетероцикл. Заметным процессом фрагментации кетонов этого типа является выброс из  $M^+$  молекулы CO [51]:



Бензоилпиридины  $C_5H_4NCOC_6H_5$  независимо от расположения бензоильной группы в пиридиновом кольце гораздо легче при ЭУ образуют ионы  $[C_6H_5CO]^+$ , чем  $[C_5H_4NCO]^+$ . В масс-спектрах этих соединений, кроме того, пики ионов  $[C_6H_5]^+$  выше пиков пиридильных ионов. Отличительной особенностью масс-спектра 2-бензоилпиридина является максимальный пик иона  $[M-CO]^+$ , который практически отсутствует в случае 3- и 4-изомеров [350].

### 7.3. АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИ- И ПОЛИКЕТОНЫ

Распад при ЭУ  $\alpha$ -дикетонов очень прост и обусловлен разрывом связи C—C между карбонильными группами. Образующиеся ацильные ионы способны далее терять CO. В случае алифатических  $\alpha$ -дикетонов RCOCOR перегруппировка Мак-Лафферти почти не наблюдается [27]. В масс-спектрах ароматических  $\alpha$ -дикетонов присутствуют пики, обусловленные теми же процессами [351]:  $[Ar]^+ \leftarrow [ArCO]^+ \leftarrow [ArCOCOC_6H_5]^+ \rightarrow [C_6H_5CO]^+ \rightarrow [C_6H_5]^+$ .

Процессы фрагментации ( $\alpha$ -разрыв, перегруппировка Мак-Лафферти), отмеченные для монокетонов, наблюдаются и в случае  $\beta$ -дикетонов. Однако последние склонны претерпевать распады, сопровождающиеся выбросом CO или молекулы кетена [352]. Выброс кетена, очевидно, является следствием перегруппировки Мак-Лафферти. В случае  $\gamma$ -алкилацетилацетонов последняя может проходить и за счет H-атома  $\gamma$ -алкильной группы с выбросом алкена.

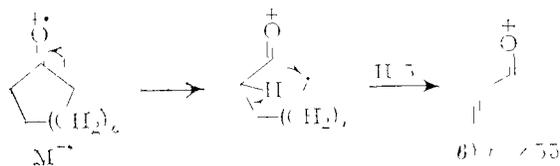
Наиболее интенсивные пики в масс-спектре дибензоилметана  $(C_6H_5CO)_2CH_2$  обусловлены ионами  $M^{+\cdot}$  (65%)  $[M-C_6H_5]^+$  (34%),  $[C_6H_5CO]^+$  (100%) и  $[C_6H_5]^+$  (30%), происхождение которых вполне понятно. В случае 3-бензоилгептаноа-2- $CH_3COCH(COC_6H_5)C_4H_9$  пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$  столь же интенсивны, однако масс-спектр содержит значительные пики ионов  $[M-CH_2CO]^+$  (7%),  $[M-C_4H_8]^+$  (46%) и  $[M-CH_2CO-C_3H_7]^+$  (36%).

Никаких новых процессов фрагментации, отличных от наблюдавшихся для монокетонных и  $\beta$ -дикетонных, не обнаружено в случае  $\gamma$ -дикетонных,  $\delta$ -дикетонных,  $\varepsilon$ -дикетонных и ароматических поликетонных типа  $AgCO(CH_2CO)_nCH_2COAg^1$  [353].

#### 7.4. КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ (ЦИКЛАНОНЫ)

Особенности фрагментации при ЭУ циклоалканонных исследованы довольно подробно на примере различных структурных типов с привлечением всевозможных методических подходов.

В случае циклоалканонных распад при ЭУ начинает протекать по ряду направлений, которые порой приводят к нехарактеристическим ионам. Однако общим для всех них процессом распада является водородная перегруппировка типа Н-5:

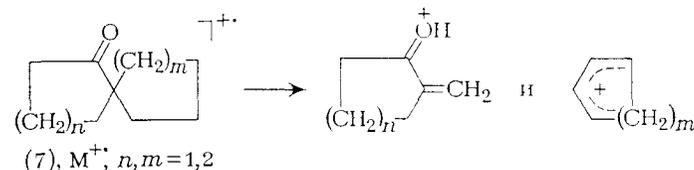


Пики ионов (в), как правило, имеют максимальную интенсивность в спектрах не только незамещенных циклопентаноа, циклогексаноа и циклогептаноа, но и других макроциклических кетонных [354].

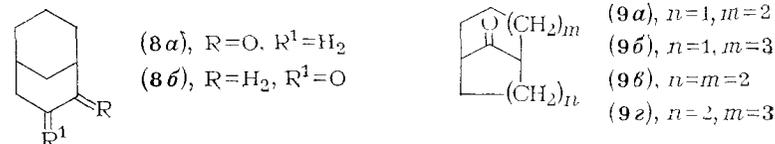
Фрагментация при ЭУ незамещенных бициклических кетонных определяется как расположением карбонильной группы, так и характером сочленения циклов. Изомерные  $\alpha$ - (6а) и  $\beta$ -декалоны (6б) демонстрируют довольно близкие направления распада, вероятность протекания которых лишь незначительно зависит от положения карбонильной группы [9]. Как и простым кетонам, им свойственно заметное элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы воды. Пики ионов  $M-28$  и  $M-29$  в обоих случаях обусловлены как ионами  $[M-CO]^+$  и  $[M-HCO]^+$ , так и  $[M-C_2H_4]^+$  и  $[M-C_2H_5]^+$  соответственно. Значительную интенсивность в спектрах имеют пики  $M-42$ , обусловленные выбросом  $C_3H_5$  из незамещенного кольца. Наиболее резкие различия в масс-спектрах этих изомеров заключаются в относительных интенсивностях пиков  $M-43$  и  $M-44$ : первый максимален в спек-

тре  $\alpha$ -декалона (6а), а второй особенно интенсивен в спектре  $\beta$ -декалона (6б).

Довольно характеристические масс-спектры имеют спирокетоны типа (7) [355]. В них особенно выделяются пики следующих двух ионов, которые позволяют определять размер незамещенного и карбонилсодержащего циклов:

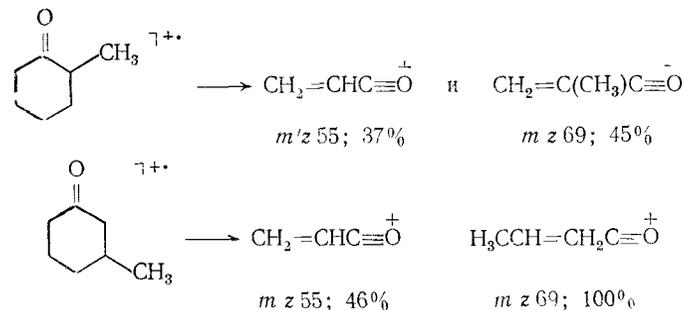


Малолинейчатые масс-спектры имеют 2- и 3-оксобиицикло-[3.3.1]-нонаны (8а, б), которые содержат два наиболее интенсивных пика иона  $M^{+\cdot}$  и  $[M-C_2H_4O]^+$ . При образовании последнего происходит миграция двух Н-атомов от фрагмента, фиксирующего заряд [356].



В ряду бициклических кетонных (9) лишь соединение (9а) под ЭУ в основном образует углеводородные ионы  $[C_5H_7]^+$  (100%) и  $[C_4H_6]^+$ . Наиболее интенсивные пики в спектрах остальных кетонных (9б-г) обусловлены ионами  $[C_6H_{10O}]^+$  (100%) и  $[C_7H_{10O}]^+$  [357].

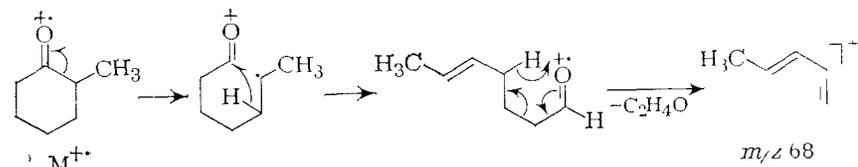
Введение алкильного заместителя в молекулу циклоалканона приводит к некоторым новым направлениям фрагментации, хотя процесс, сопровождающийся образованием ионов типа (в), сохраняет свое значение. В случае 2- и 3-метилциклогексанонов могут возникать по два иона типа (в):



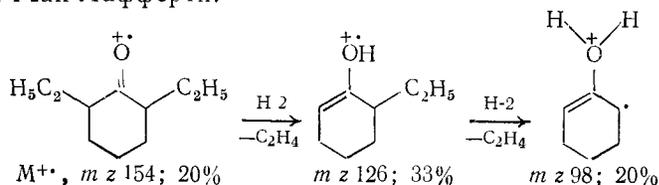
Судя по масс-спектрам этих соединений, а также изомерных диметилциклогексанонов [9], вероятность локализации заряда на том или ином фрагменте зависит не от степени замещения

рвущейся в данном процессе связи С—С, а от стабильности образующихся ионов.

Интересной особенностью фрагментации 2-метилциклогексанонона является довольно легкий выброс из  $M^{+\cdot}$  частицы  $C_2H_4O$ , элиминирование которой отмечалось для случая кетонов (8)



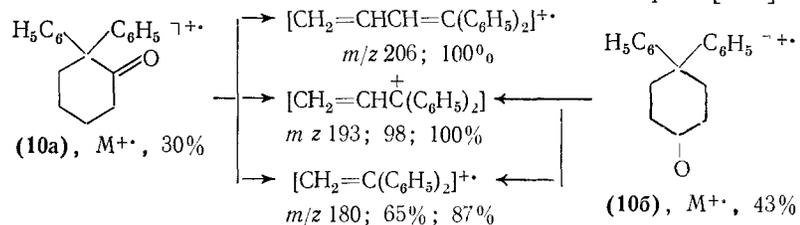
Если в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе циклоалканона с любым размером цикла находится алкильный заместитель, отличный от метильного, важную роль начинает играть перегруппировка Мак-Лафферти.



Для циклоалканонов с более длинными алкильными заместителями процессы типа Н-2 и Н-5 также приводят к наиболее характерным ионам. В то же время для них возможен другой распад, начинающийся с раскрытия цикла в результате  $\alpha$ -разрыва [358]:

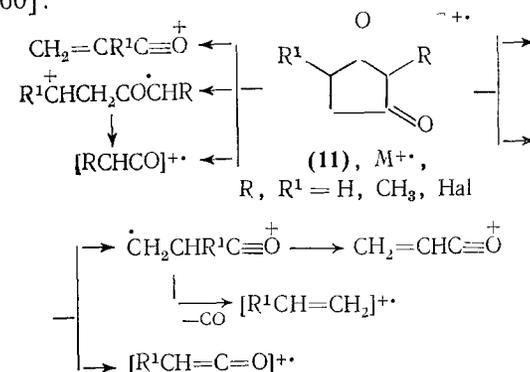


Арилзамещенные циклоалканоны распадаются при ЭУ путем выброса различных осколков с локализацией заряда на фрагментах, содержащих арильные группы. Ниже для случая изомерных *гем*-дифенилциклогексанонов (10а, б) приведены наиболее типичные ионы, наблюдаемые в их масс-спектрах [359]:

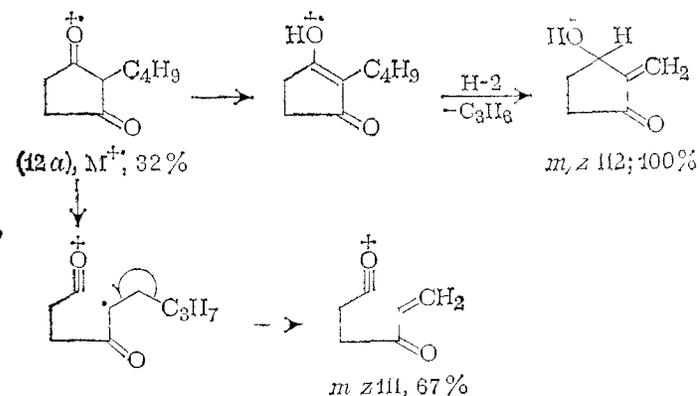


Довольно сложные масс-спектры имеют циклические дикетоны. Их характер определяется различными способами разрыва

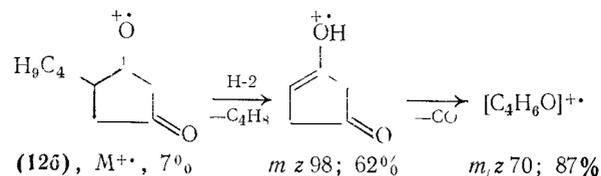
циклической системы, а также фрагментацией заместителей. Следует заметить, что для многих циклических дикетонов наблюдается заметное элиминирование CO из  $M^{+\cdot}$ . В общем случае для 1,3-циклопентандионов (11), содержащих метильные или галоген-заместители, можно представить следующую схему распада [360]:



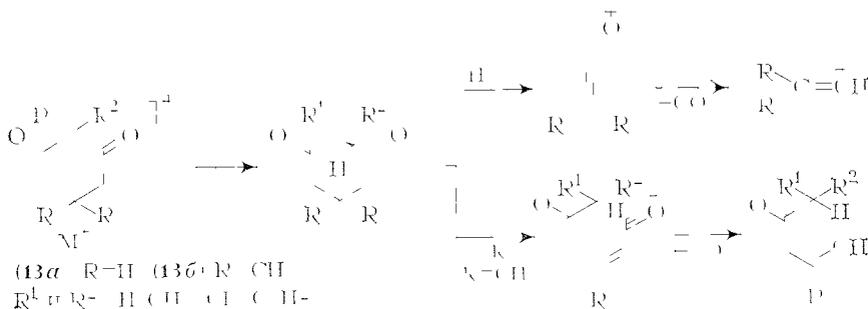
Все эти пути фрагментации существенно подавляются, если 1,3-циклопентандион содержит более длинные алкильные заместители, чем  $CH_3$ -группа. Доминирующую роль здесь начинают играть различные виды перегруппировки Мак-Лафферти и другие процессы, типичные для 2-алкилциклоалканонов. Распад таких соединений, кроме того, могут направлять енольные формы  $M^{+\cdot}$ . По характеру фрагментации изомеры положения в ряду алкил-1,3-циклопентандионов резко различаются. Так, в случае 2-н-бутилциклопентандиона (12а) малохарактерна перегруппировка Мак-Лафферти, сопровождающаяся выбросом всего заместителя в виде олефина. В то же время из енольной формы  $M^{+\cdot}$  дикетона (12а) выбрасывается часть заместителя вследствие перегруппировки типа Н-2 (соответствующий пик максимален в спектре). Интенсивный пик с  $m/z$  111 в этом случае обусловлен выбросом части заместителя по механизму, включающему предварительный  $\alpha$ -разрыв цикла:



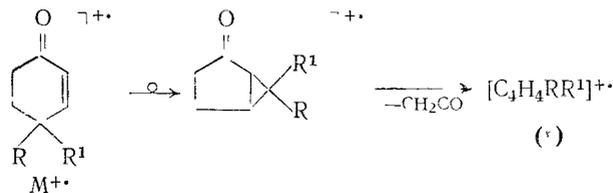
В масс-спектре 4-*n*-бутил-1,3-пентандиона (**126**) пики с  $m/z$  111 и 112 невелики, гораздо большую интенсивность имеют пики ионов с  $m/z$  98 (перегруппировка Мак-Лафферти) и 70:



В ряду замещенных 1,3-циклогександионов (**13a**) и димедонов (**13б**) наиболее характеристические пики являются следствием первичного распада типа Н-5 или элиминирования заместителя от С-4. Дальнейший распад соответствующих первичных ионов сопряжен с выбросом CO, который теряется также и из  $M^{+\cdot}$  [361]:

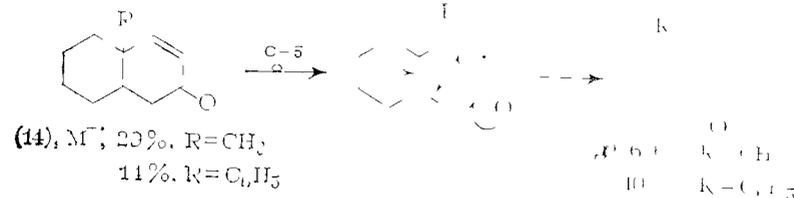


В ряду ненасыщенных циклических кетонов значительный вклад в общую картину фрагментации вносит распад, инициируемый присутствием кратной связи. Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов можно отметить два характеристических направления фрагментации. Одно из них связано с элиминированием молекулы кетена за счет карбонильной группы и соседнего насыщенного С-атома. Образование ионов  $[M-CH_2CO]^{+\cdot}$  ( $\Gamma$ ) особенно облегчено у кетонов, содержащих в  $\gamma$ -положении к СО-группе алкильные или арильные заместители [362]

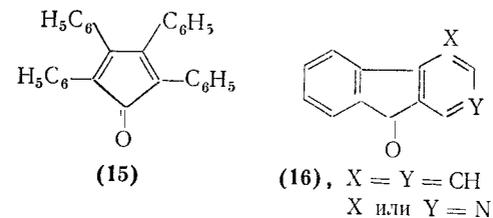


Другой путь фрагментации, отмеченный для 2-циклогексенон-1-ола заключается в ретродиеновом распаде, который конкурирует с реакцией, ведущей к ионам типа ( $\Gamma$ ).

Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов, содержащих в  $\gamma$ -положении к СО-группе алкильный или арильный заместитель, кроме того, характерна скелетная перегруппировка, сопряженная с миграцией заместителя (типа С-5). Этой перегруппировке приписываются довольно интенсивные ионы типа (Д), особенно легко возникающие из 10-замещенных  $\Delta^4$ -окталонов-2 (**14**) [9]



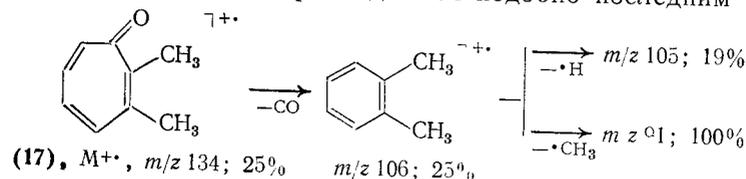
Наиболее характерным распадом соединений (**15**, **16**), содержащих циклопентадиеновый фрагмент, является выброс СО из  $M^{+\cdot}$ .



## 7.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

### 7.5.1. Тропоны

Фрагментация тропона и его алкилпроизводных (**17**) довольно проста и начинается с элиминирования СО. Образующиеся при этом ионы, очевидно, идентичны  $M^{+\cdot}$  соответствующих бензолов и далее распадаются подобно последним [9]:

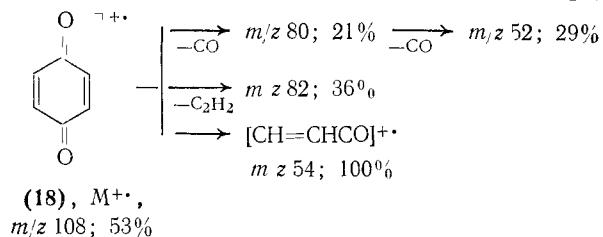


Для тропанов с более длинными алкильными группами наряду с этими процессами возможно параллельное расщепление заместителя по типу А-4, в след за чем может теряться СО.

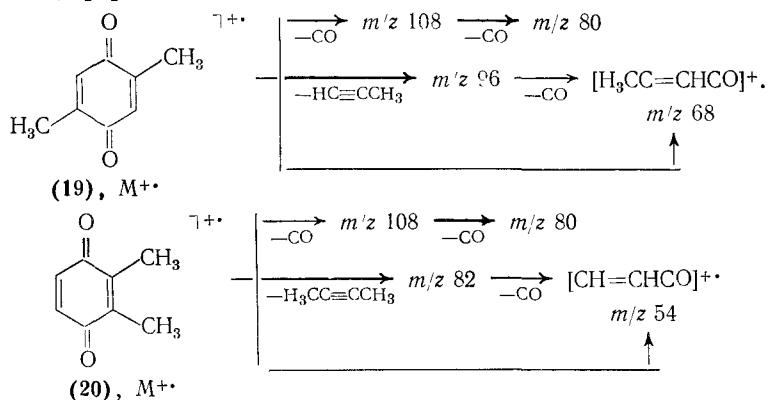
### 7.5.2. Хиноны

*n*-Хиноны имеют стабильные  $M^{+\cdot}$ , пики которых часто доминируют в спектрах. Наиболее характеристическим способом распада *n*-хинонов является последовательное элиминирование

из  $M^{+\cdot}$  двух молекул CO. Лишь в случае незамещенного *n*-бензохинона (18) эта последовательность реакций в заметной степени подавлена, поскольку  $M^{+\cdot}$  довольно легко расщепляется «пополам» либо выбрасывает молекулу ацетилена [9]:



Введение метильных групп в молекулу *n*-бензохинона оказывает незначительное влияние на характер фрагментации. Ступенчатый выброс из  $M^{+\cdot}$  двух CO здесь также является заметным процессом. Было найдено, что из  $M^{+\cdot}$  таких соединений преимущественно теряется молекула наиболее замещенного ацетилена. Этим обстоятельством объясняется существенное различие в масс-спектрах изомерных диметил-*n*-бензохинонов (19, 20) [9]:

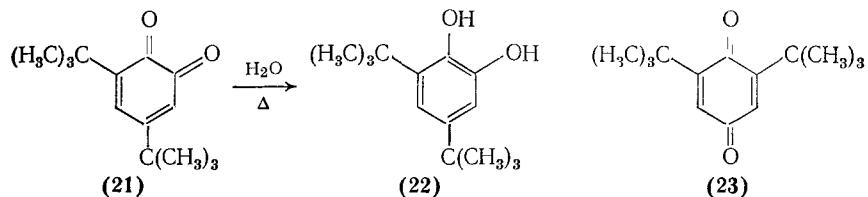


Арильные заместители в *n*-хиноновом кольце не меняют основных направлений фрагментации, отмеченных выше. Интересно, однако, что в масс-спектре 2,5-дифенил-*n*-бензохинона максимальную интенсивность имеет пик с  $m/z$  102, обусловленный разрывом молекулы «пополам».

Специфической особенностью масс-спектров хинонов является существенное увеличение пиков  $M+2$  по сравнению с ожидаемыми в расчете на природную распространенность изотопов. В случае *n*-бензохинонов в зависимости от условий съемки спектров это увеличение может варьироваться от 2 до 30%. Пики  $M+2$  становятся особенно заметными, если масс-спектрометр содержит адсорбированную на металлических поверхностях воду. Этот эффект наиболее сильно проявляется в случае

*o*-хинонов, масс-спектры которых иногда практически не содержат пиков  $M^{+\cdot}$ ; а только пики  $M+2$ .

Очевидно, под действием влаги *o*-хиноны восстанавливаются до соответствующих катехинов, что подтверждается, например, сравнением спектров 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона (21) и катехина (22) [363].



По характеру распада  $M^{+\cdot}$  *o*- и *n*-хинонов не различаются, но повышенная склонность первых к восстановлению до катехинов коренным образом отличает масс-спектры таких изомеров. Это хорошо видно, например, при сравнении спектров *o*-хинона (21) и его *n*-изомера (22). Второй содержит пик  $M^{+\cdot}$ ; а первый в основном пик  $M+2$ . Распад  $M^{+\cdot}$  *n*-хинона (23) происходит путем последовательного выброса  $CH_3$  и двух CO. Масс-спектр же *o*-хинона (21) обусловлен в основном процессами, протекающими в ионе  $M+2$  (выброс  $CH_3$ ). Поскольку пик  $M^{+\cdot}$  в этом спектре незначителен, малоинтенсивны и пики ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-CH_3-CO]^+$  и  $[M-CH_3-2CO]^+$ .

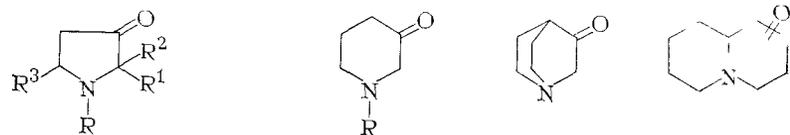
## 7.6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Такие гетероциклические карбонильные соединения, как лактамы, лактоны, циклические ангидриды и имины дикарбоновых кислот, обсуждаются в соответствующих главах книги вместе с соединениями, производными которых они являются. В данном разделе рассматриваются прочие соединения, содержащие одну или несколько карбонильных групп в гетероциклическом кольце с одним или несколькими гетероатомами.

### 7.6.1. Соединения с карбонильной группой в азотсодержащем гетероциклическом кольце

Наиболее характеристическое направление фрагментации 3-пирролидонов (24) [364] 3-пиперидонов (25) [365] и  $\beta$ -хиноклидонов (26) [366] начинается с элиминирования CO из  $M^{+\cdot}$ . Последующий распад ионов  $[M-CO]^+$  связан с разрушением циклической системы или с элиминированием заместителей. В случае соединений (24) на первой стадии распада могут отщепляться заместители в результате  $\beta$ -разрывов.  $\beta$ -Разрывы C—C-связей цикла определяют основной распад оксохинолизидинов (27). Характеристический выброс CO из  $M^{+\cdot}$  в этом ря-

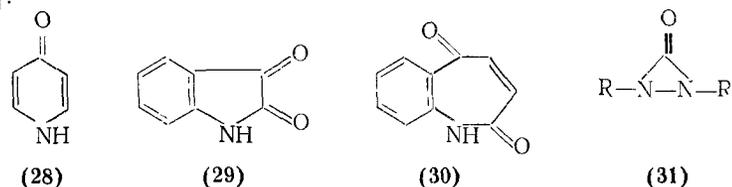
ду наблюдается лишь для 1-оксопиридолизидина [57].



(24), R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>=алкил, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (25), R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (26) (27)

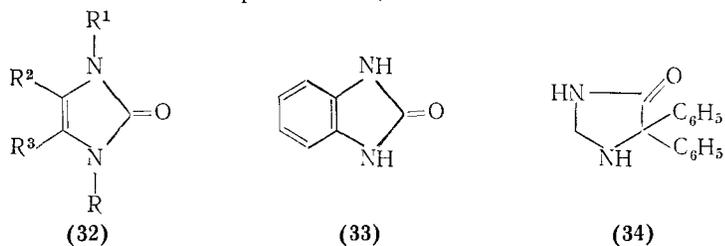
Последовательное элиминирование CO и H из M<sup>+</sup> является наиболее заметным распадом 4-пиридона (28) и других соединений, содержащих 4-пиридоновый фрагмент [51].

Фрагментация изатина (29) и его производных происходит в результате ступенчатого выброса двух молекул CO, а также CO, HCN и CO или CO и CONH [70]. Последовательный выброс CO и H, двух молекул CO и H из M<sup>+</sup> определяет характер масс-спектров 2,5-дигидро-1H-бензазепиндиона-2,5 (30) [51].



Особенностью фрагментации при ЭУ диазиридинонов (31) является то, что их малостабильные M<sup>+</sup> не выбрасывают CO, но легко отщепляют RNCО. Наличие соответствующей алкильной группы R в этих соединениях обеспечивает перегруппировку Мак-Лафферти [367].

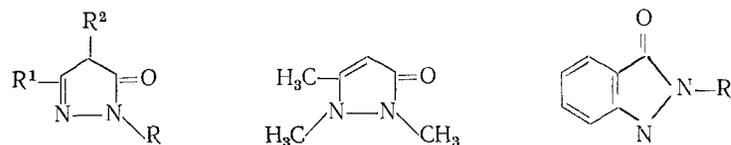
Выброс CO из M<sup>+</sup> является существенным способом распада имидазолинонов-2 (32). В масс-спектрах этих соединений также весьма характерны пики ионов [M—RNCО]<sup>+</sup>; [M—R<sup>1</sup>NCO]<sup>+</sup>; [RNCО]<sup>+</sup>; [R<sup>1</sup>NCO]<sup>+</sup>; R<sup>2</sup>C≡N<sup>+</sup>R<sup>1</sup> и R<sup>1</sup>C≡N<sup>+</sup>R [368]. В случае бензимидазолинона-2 (33) и его производных также из M<sup>+</sup> легко теряется CO, а затем H или HCN.



При распаде M<sup>+</sup> 5,5-дифенилимидазолинона-4 (34) и его производных не выбрасывается CO, но легко отщепляются HNCO и H [51].

Фрагментация пиразолонов-5 (35) зависит от природы заместителей. Однако для большинства из них наблюдается замет-

ный выброс CO, CH<sub>2</sub>CO и N<sub>2</sub>R из M<sup>+</sup>. Последовательное элиминирование из M<sup>+</sup> частиц H<sub>2</sub>C=NH и CO или H<sub>2</sub>C=NH и HCCO определяет распад триметилпиразолона-5 (36) [369]. Распад довольно стабильных M<sup>+</sup> индазолонов (37) в общем случае связан с выбросом CHO или N<sub>2</sub>R и CO [370].

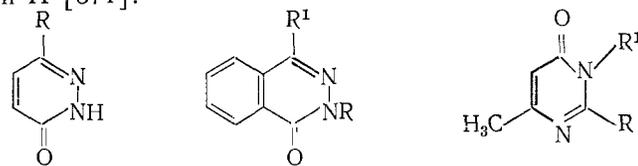


(35), R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>

(36)

(37), R, R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>

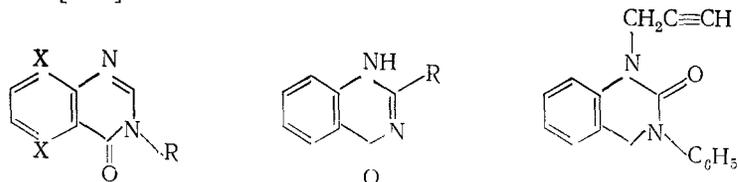
Фрагментация M<sup>+</sup> пиридазонов (38) начинается с выброса CO, после чего отщепляются N<sub>2</sub> и CO. В случае фталазонов (39) вслед за выбросом CO отщепляется HCN. Из M<sup>+</sup> этих соединений могут элиминироваться N<sub>2</sub>H или последовательно N<sub>2</sub>, CO и H [371].



(38), R = H, CH<sub>3</sub> (39), R, R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub> (40), R = H, алкил, арил  
R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>

Первоначальный выброс CO из M<sup>+</sup> пиридинонов-4 (40) характерен лишь для соединений с R=H, CH<sub>3</sub> и арил. У высших гомологов (R≥C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) такой процесс происходит лишь после фрагментации заместителя R. Специфической особенностью масс-спектров таких соединений являются часто очень интенсивные (порой максимальные) пики ионов RC≡N<sup>+</sup>R<sup>1</sup> [372].

Последовательное отщепление от M<sup>+</sup> CO и 2HCN является характерным распадом хиразолонов-4 (41) и птеридинонов-4 (3H) (42) [373]. Хиразолоны-4 (43) под ЭУ легко претерпевают ретродиеновый распад с выбросом RCN, после чего отщепляются CO или HCN. Ретродиеновая реакция в M<sup>+</sup> хиразолонов-2 (44) приводит к выбросу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO; следом теряются H и HCN [374].



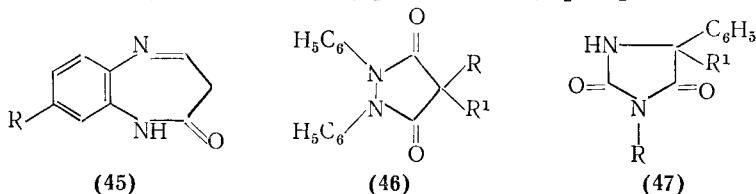
(41), X = CH  
(42), X = N

(43), R = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

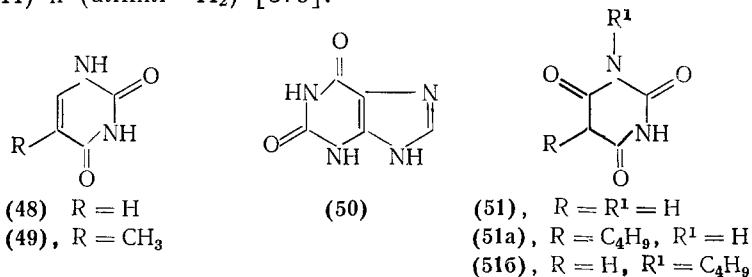
(44)

Типичный первоначальный распад  $M^{+\cdot}$  бензодиазепинонов-2 (45) начинается с разрыва амидной связи и выброса  $CH_2CO$ . Образующиеся ионы дигидрохиноксалиния претерпевают распад, характерный для последней гетероциклической системы [375].

Основная фрагментация 1,2-дифенилпиразолидиндионов-3,5 (46,  $R, R^1 = H, CH_3, C_6H_5$ ) связана с разрушением цикла и образованием ионов  $[C_6H_5NCO]^{+\cdot}$ ,  $[C_6H_5N=NC_6H_5]^{+\cdot}$ ,  $C_6H_5NH=NC_6H_5$  и  $[C_6H_5NHNHC_6H_5]^{+\cdot}$ . Если в этих соединениях  $R$  и  $R^1 \geq C_2H_5$ , то в  $M^{+\cdot}$  легко протекает перегруппировка Мак-Лафферти [376]. В случае diketонов типа (47) из  $M^{+\cdot}$  могут легко теряться частицы  $(CO)_2NR$  (при  $R^1 = H$ ),  $R^1$  и  $(CO)_2NR$  (при  $R^1 = C_2H_5$ ) либо  $HNCO$  (при  $R^1 = C_6H_5$ ) [377].

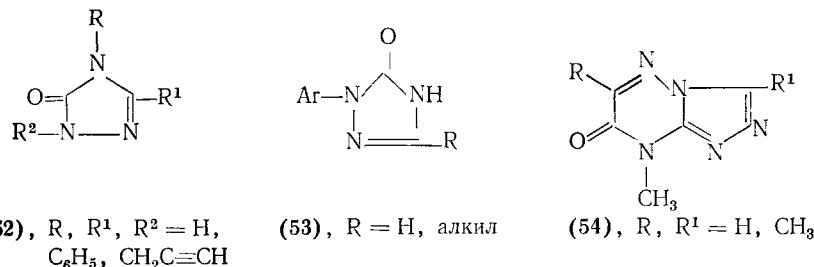


Первичным актом распада  $M^{+\cdot}$  урацила (48), тимина (49) и ксантина (50) является выброс  $HNCO$ . Последующий распад образующихся ионов включает отщепление  $CO$  и  $HCN$  [378]. Наличие  $N$ -алкильной группы ( $\geq C_2H_5$ ) в урациле ингибирует эти процессы, а основным является выброс из  $M^{+\cdot}$  частиц (алкил— $H$ ) и (алкил— $H_2$ ) [379].

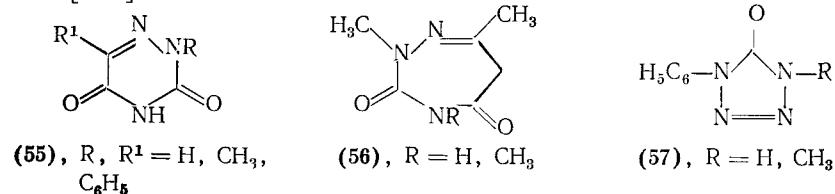


С практической точки зрения интерес представляет масс-спектральный распад барбитуровой кислоты (51) и ее производных, являющихся биологически активными веществами. Сама кислота (51) имеет стабильный  $M^{+\cdot}$ , который в результате двукратного выброса  $HNCO$  образует основной ион  $[CH_2CO]^{+\cdot}$ . Фрагментация 5-алкил- и 5,5-диалкилпроизводных происходит в основном за счет алкильных групп. Так, в спектре 5-*n*-бутилбарбитуровой кислоты (51a) наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[M-C_4H_8]^{+\cdot}$  (69%),  $[M-C_4H_7]^+$  (45%),  $[M-C_3H_7]^+$  (70%) и  $[M-C_3H_6]^{+\cdot}$  (45%). В случае 3-*n*-бутилбарбитуровой кислоты (51b) максимален пик иона  $[M-C_4H_7]^+$  [51]. Характер фрагментации 1,2,4-триазол-3-онов (52) зависит от природы заместителей. Общим же направлением их распада

является последовательный выброс  $RNCO$  и  $HCN$  [380]. В случае  $\Delta^2$ -1,2,4-триазолин-5-ионов (53) наиболее специфичны ионы  $[M-HNCO]^{+\cdot}$ ,  $[M-NCRNH]^{+\cdot}$  и  $[ArN]^{+\cdot}$ , причем пик последнего обычно максимален в спектрах [381].



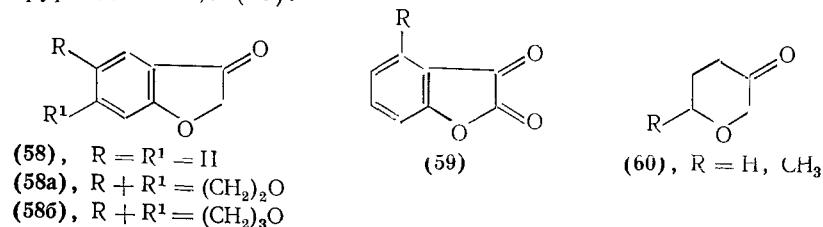
Общим направлением фрагментации  $M^{+\cdot}$  триазолотриазинов (54) является первоначальный выброс  $RC_2NO$  и  $RCN$  [382]. В случае диоксо-1,2,4-триазинов (55) легче всего образуются ионы  $[HNCO]^{+\cdot}$ ,  $[HNCOH]^+$ ,  $[M-HNCO]^{+\cdot}$  и  $[M-HNCO-CO]^{+\cdot}$  [383]. Диоксотриазепины (56) способны из  $M^{+\cdot}$  терять  $CHCO$ ,  $CH_2CO$  или  $RNCO$ . Молекулы  $CO$  и  $HNCO$  (или  $CH_3NCO$ ) могут теряться и из образующихся ионов [384].



Распад под ЭУ тетразолинов (57) очень специфичен и приводит к основному иону  $[C_6H_5NCO]^{+\cdot}$  [385].

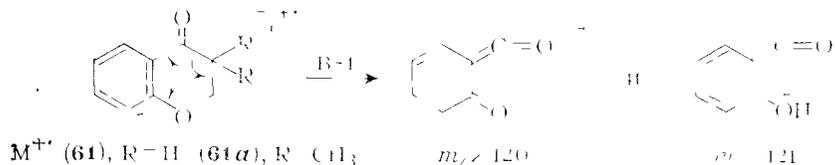
### 7.6.2. Соединения с карбонильной группой в кислородсодержащем кольце

Наличие карбонильной группы в  $O$ -гетероциклическом кольце также может обеспечивать выброс  $CO$  из  $M^{+\cdot}$  и осколочных ионов. Так, в случае дигидробензофуранона-3 (58) [51] и его аналогов (58a, б) [132] из  $M^{+\cdot}$  сначала теряется  $H$ -атом, а затем две молекулы  $CO$  или  $CHO$  и  $CO$ . Последовательное отщепление от  $M^{+\cdot}$  трех молекул  $CO$  характерно для дигидробензофурандиона-2,3 (59).

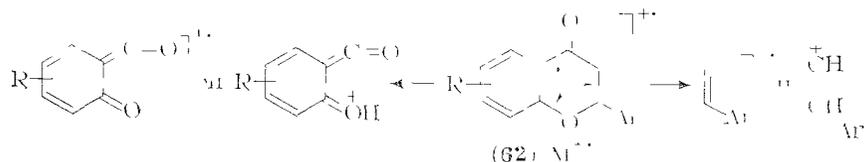


Молекулярные ионы тетрагидропиранонов-3 (60) довольно заметно выбрасывают CO и HCO. Однако в их спектрах наиболее интенсивны пики ионов  $[\text{CH}_2\text{CO}]^{+\cdot}$ .

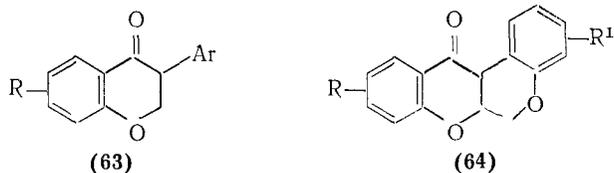
Самым важным способом фрагментации хромона-4 (61) и его производных является ретродиеновая реакция в гетероциклическом кольце. В случае (61) она сопровождается выбросом  $\text{C}_2\text{H}_4$ , а образующийся ион далее теряет две молекулы CO [51, 132]. При наличии метильного заместителя в гетероциклическом кольце (61a) наряду с таким процессом может протекать ретродиеновый распад с миграцией H-атома к заряженному осколку:



В случае флаванонов (62) простая ретродиеновая реакция, а также сопряженная с миграцией H-атома сопровождаются локализацией заряда на обеих частях молекулы. Стабильность возникающих фрагментов зависит от природы и расположения заместителей в ароматических ядрах. В масс-спектрах флаванонов (62) заметную интенсивность могут иметь пики ионов  $[\text{M}-\text{Ar}]^+$  [51].

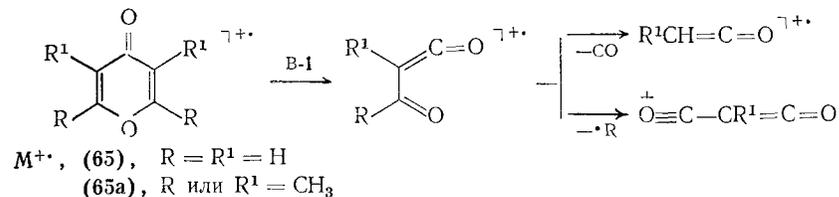


Изофлаваноны (63) распадаются при ЭУ подобно флаванонам, но здесь менее выражена ретродиеновая реакция, включающая миграцию H-атома. Такие процессы, однако, становятся существенными в случае изофлаванонов, содержащих нитрокислые группы [51]. Характер масс-спектров ротеонидов (64) также определяется ретродиеновой реакцией, в том числе и включающей миграцию H-атома.

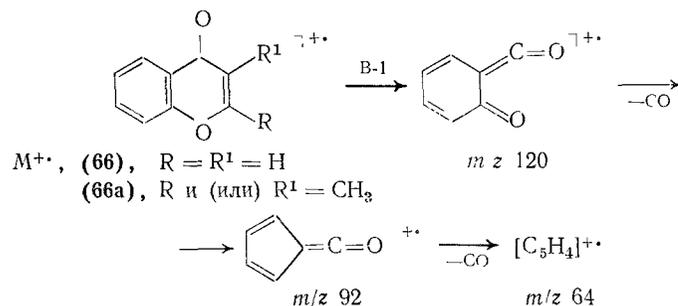


Один из начальных актов распада  $M^{+\cdot}$  4-пирона (65) и его гомологов (65a) включает выброс CO. Однако для таких соеди-

нений характерна ретродиеновая реакция с выбросом ацетиленовой молекулы. Образующиеся ионы параллельно теряют CO (при R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>) и радикал R [51]:

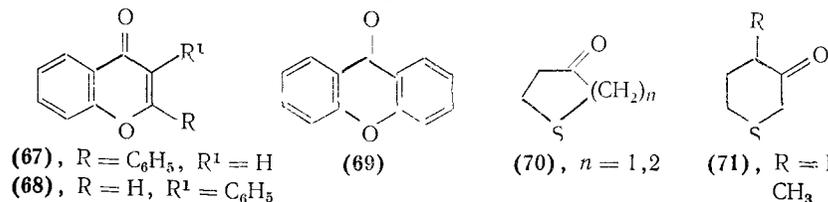


Хромон (66), являющийся изомером кумарина (см. гл. 10), в какой-то мере распадается подобно последнему, т. е. сначала теряет из  $M^{+\cdot}$  молекулу CO, а затем HCO. Отличительной особенностью фрагментации хромона и его гомологов (66a) является ретродиеновая реакция [51]:



Фрагментация флавана (67) обусловлена выбросом из  $M^{+\cdot}$  молекулы CO и ретродиеновой реакцией, приводящей к ионам с  $m/z$  120 и  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]^{+\cdot}$ . Вероятность локализации заряда на подобных фрагментах в случае замещенных флаванов зависит от природы заместителей [51].

Хотя изофлаван (68) ведет себя при ЭУ подобно флавану, можно отметить и некоторые особенности. Так, для изофлаванов и его производных малохарактерно образование ионов  $[\text{M}-\text{CO}]^{+\cdot}$ . Ретродиеновая реакция в значительной степени реализуется лишь у простейших производных, а для более сложных изофлаванов не имеет существенного значения. Особенности масс-спектров изофлаванов являются интенсивные пики ионов  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , образующихся при выбросе H-атома от C-2 арильного заместителя [51].

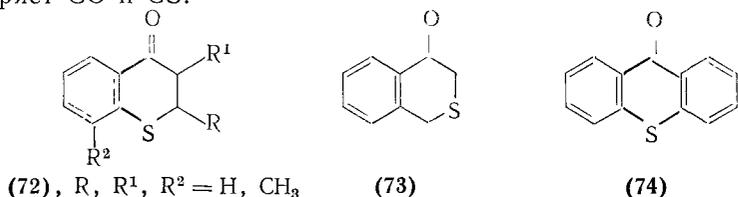


Последовательный выброс из  $M^{+\cdot}$  двух молекул CO определяет характер масс-спектров ксантона (69) и его производных [51].

### 7.6.3. Соединения с карбонильной группой в серосодержащем гетероциклическом кольце

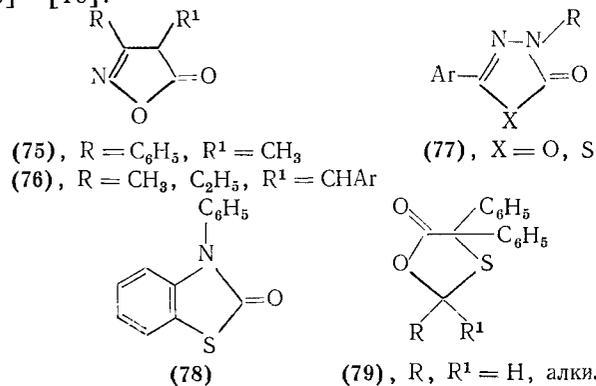
Присутствие карбонильной группы в триацкланолах (70) и (71) [386] проявляется в масс-спектрах лишь незначительными пиками ионов  $[M-CO]^{+\cdot}$  и  $[M-HCO]^{+\cdot}$ . Остальные направления распада в данном случае связаны с разрушением цикла и локализацией заряда на серосодержащих осколках.

Ретродиеновая реакция приводит к основным ионам  $[M-RCHCHR^1]^{+\cdot}$  в случае тиохроманов (72). Эти ионы далее заметно теряют CO. Изотиохромон (73) в ходе ретродиенового распада выбрасывает  $CH_2S$ , что приводит к максимальному пику в спектре [387]. Кетон (74) под действием ЭУ легко теряет CO и CS.



### 7.6.4. Соединения с карбонильной группой в цикле с разными гетероатомами

Наиболее существенные направления распада фенилизоксазолон-5(4Н) (75) приводят к ионам  $C_6H_5\dot{C}^+=CH_2$  и  $[M-CH_2CO]^{+\cdot}$ . Наличие значительного иона  $[C_6H_5N]^{+\cdot}$  в этом случае связывают со скелетной перегруппировкой в  $M^{+\cdot}$ ; включающей миграцию  $C_6H_5$  к атому N [388]. В масс-спектрах арилизоксазолонов-5(4Н) (76) очень интенсивны углеводородные ионы. Интересно, что низковольтные спектры этих соединений содержат лишь пики ионов  $M^{+\cdot}$ ;  $[M-H]^{+\cdot}$ ,  $[M-69]^{+\cdot}$  и  $[M-70]^{+\cdot}$  [10].



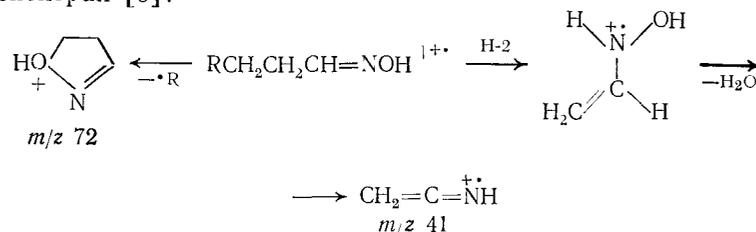
В случае 1,3,4-оксадиазолонов-5 и 1,3,4-триадиазолонов-5 (77) основной первичный распад  $M^{+\cdot}$  приводит к ионам  $[M-CO]^{+\cdot}$ , которые далее теряют HCN и CHN<sub>2</sub>. Для соединений (77, R ≥ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) очень важной является потеря алкена (R-H) из  $M^{+\cdot}$  [389].

Фрагментация  $M^{+\cdot}$  бензотиазолинона-2 (78) начинается с выброса CO, после чего отщепляются H и CS, S и C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, SH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN.

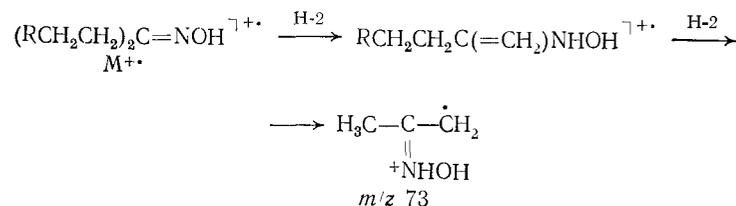
Наличие карбонильной группы в 1,3-оксадианолах-5 (79) проявляется в масс-спектрах пиками ионов  $[M-CO_2]^{+\cdot}$ ; распад которых происходит путем выброса R(R<sup>1</sup>). Наиболее интенсивными в спектрах, как правило, оказываются пики флуоренил-катионов ( $m/z$  165) и ионов  $[(C_6H_5)_2C=S]^{+\cdot}$  ( $m/z$  198) [390].

### 7.7. ОКСИМЫ И О-МЕТИЛОКСИМЫ

Алифатические альдоксими и кетоксими обладают малостабильными  $M^{+\cdot}$ ; основной распад которых связан с перегруппировкой Мак-Лафферти и γ-разрывами. В случае альдоксимов пики, соответствующие первому процессу, обычно максимальны в спектрах [9]:



Подобные процессы легко реализуются и в  $M^{+\cdot}$  кетоксимах  $(RCH_2CH_2)_2C=NOH$ . Однако для них характерна еще и двукратная перегруппировка Мак-Лафферти:



Значительную интенсивность в масс-спектрах таких кетоксимов имеют пики ионов  $[M-(R+H)]^{+\cdot}$ ,  $[M-(R+H)-(RCH_2-H)]^{+\cdot}$  и  $RCH_2CH_2C\equiv N^+OH$ .

Все указанные процессы фрагментации свойственны и О-метилоксима аллифатических альдегидов и кетонов. Следует отметить, что в спектрах О-метилкетоксимов R(H<sub>3</sub>C)C=NOCH<sub>3</sub> часто очень интенсивны пики ионов  $H_3CC\equiv N^+H$  [391].

Масс-спектры алициклических кетоксимов менее характерны. Из  $M^+$  таких соединений часто теряются O и OH. Разрыв связи C—C, прилежащей к оксимной группе, может быть начальной стадией распада их  $M^+$ ; после чего отщепляются молекулы алкенов или алкильные радикалы из цикла. Для среднециклических кетоксимов  $(CH_2)_nC=NOH$  отмечены процессы, связанные с отщеплением от  $M^+$  радикалов OH, NHOH, алкилов и молекул алкенов [392].

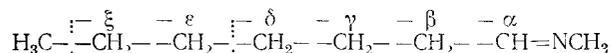
Ароматические альдоксими и кетоксими обладают очень стабильными  $M^+$ . Самые заметные первичные способы распада  $M^+$  альдоксимов  $ArCH=NOH$  обусловлены выбросом H, OH, HCN, CO и HCNO [393]. В случае метиловых эфиров оксимов  $ArCH=NOCH_3$  основные первичные акты фрагментации  $M^+$  включают выброс HCN,  $CH_3O$  и  $CH_3OH$ .

Наиболее интенсивный распад  $M^+$  бензофеноноксима  $(C_6H_5)_2C=NOH$  связан с выбросом OH и O и образованием ионов  $[C_6H_5]^+$ . Масс-спектру этого соединения присущи малоинтенсивные пики ионов  $[C_6H_5OH]^+$ ,  $[C_6H_5CNH]^+$ ,  $[C_6H_5CN]^+$ ,  $[M-CO]^+$ ,  $[M-HCO]^+$  и  $[M-HNOH]^+$ . В случае метилового эфира бензофеноноксима наиболее характерные процессы приводят к ионам  $[M-C_6H_5CN]^+$ ,  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-CH_3O]^+$  (100%),  $[C_6H_5]^+$  и ионам с  $m/z$  165 (флуоренилкатон) [394].

Фрагментация арилгстерилкетоксимов  $ArC(=NOH)-N(CH_2)_n$  ( $n=4,5$ ) происходит путем выброса O и OH из  $M^+$  и разрыва связей около оксимной группы с локализацией заряда на ароматическом и гетероциклическом фрагментах [395]. В масс-спектрах диарилглиоксимов  $ArC(=NOH)C(=NOH)Ar$  характеристическими являются пики ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-H_2]^+$ ,  $[M-OH-NO]^+$ ,  $[M-H_2O-NO]^+$ ,  $[ArCN]^+$  и  $[ArCNO]^+$  [396].

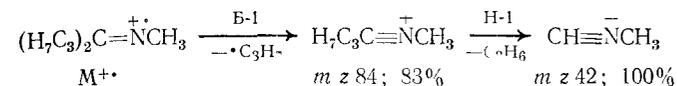
## 7.8. АЗОМЕТИНЫ И НИТРОНЫ

Метилимины алифатических альдегидов распадаются под ЭУ очень специфично. Наиболее интенсивные пики в их масс-спектрах отвечают ионам  $CH\equiv NCH_3$  ( $m/z$  42; 100%) и с  $m/z$  57 (перегруппировка Мак-Лафферти). Значительную интенсивность в спектрах имеют пики, обусловленные разрывом разных связей C—C, причем их относительная интенсивность говорит о порядке уменьшения вероятности разрывов:  $\alpha > \gamma > \beta = \delta > \epsilon > \xi$  [9].



Все эти процессы реализуются и в случае метилиминов алифатических кетонов. Однако в этом случае после разрыва  $\alpha$ -связи в образующемся ионе может происходить водородная

перегруппировка с выбросом второй алкильной цепочки [9].



При распаде высших N-алкилиминов альдегидов в дополнение к указанным процессам может происходить типичный для аминов  $\beta$ -разрыв ( $RCH=NCH_2R^1 \rightarrow RCH=N=CH_2$ ), приводящий к очень интенсивным пикам. В случае высших алкилиминов кетонов, кроме того, после разрыва  $\alpha$ -связи в кетонной части легко отщепляется N-алкильная группа с миграцией N-атома ( $R_2C=\overset{+}{N}CH_2R^1 \rightarrow RC\equiv\overset{+}{N}CH_2R^1 \rightarrow RC\equiv\overset{-}{N}H$ ).

Наиболее характеристический распад метилиминов цикланов связан с перегруппировкой H-5, которая для метилиминов циклопентанона и циклогексанона приводит к максимальным пикам ионов  $CH_2=CHC\equiv\overset{+}{N}CH_3$  [9].

Основания Шиффа на базе бензальдегида и алифатических аминов  $C_6H_5CH=NCR^1R^2$  в основном распадаются путем выброса R,  $R^1$  и  $R^2$  из  $M^+$ .

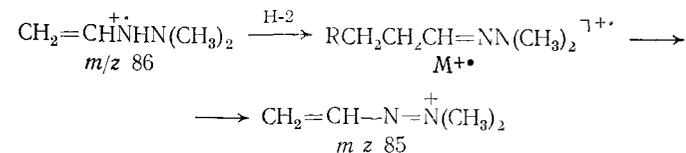
Фрагментация анилов ароматических альдегидов  $ArN=CHAr^1$  очень проста. В их масс-спектрах наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $M^+$ ,  $Ar\overset{-}{N}\equiv CAr^1$ ,  $[M-Ar^1]^+$  и  $[Ar]^+$  [9].

Молекулярные ионы оснований Шиффа типа  $ArCH_2N=CHAr^1$  под ЭУ могут изомеризоваться в  $M^+$   $ArCH=NCH_2Ar^1$ . Очевидно, следствием такой таутомеризации являются ионы  $ArCH_2^+$ ,  $Ar^1CH_2^+$ ,  $[ArCHN]^+$  и  $[Ar^1CHN]^+$  [397].

Нитроны (N-оксиды азометинов) под ЭУ способны изомеризоваться в оксазираны. Поэтому в масс-спектрах таких соединений присутствуют пики, обусловленные обеими формами. Так, в масс-спектрах нитронов  $ArCH=N(O)Ar^1$  характерны пики ионов  $M^+$ ,  $[M-H]^+$ ,  $[M-O]^+$ ,  $[M-O-H]^+$ ,  $[Ar^1NCH]^+$ ,  $[ArCHO]^+$ ,  $[ArCO]^+$  и  $[Ar^1N]^+$  [397].

## 7.9. ГИДРАЗОНЫ И АЗИНЫ

Алкилгидразоны алифатических альдегидов и кетонов имеют довольно стабильные  $M^+$ . Для N,N-диметилгидразонов алканалей очень характерны перегруппировка Мак-Лафферти и разрывы  $\beta$ -C—C-связей [9]:



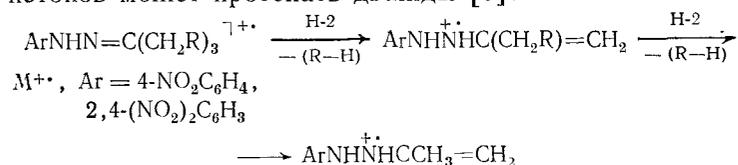
В низкомолекулярной области масс-спектров присутствуют пики ионов  $(CH_3)_2\overset{+}{N}H$ ,  $CH_2=\overset{+}{N}HCH_3$ ,  $CH_2=\overset{-}{N}CH_3$  и  $CH_3\overset{-}{N}\equiv CH$ .

В  $M^{+\cdot}$  N,N-диметилгидразонов алифатических кетонов  $RR^1C=NN(CH_3)_2$  разрыв  $\beta$ -C—C-связи не происходит, но легко протекают две последовательные перегруппировки Мак-Лафферти. Наибольшую же интенсивность в спектрах имеют пики ионов  $(CH_3)_2N^+$  и  $(CH_3)_2NH^+$ .

Для более сложных гидразонов  $RR^1CH(R^2)NN=CR^3R^4$  преобладающим процессом распада  $M^{+\cdot}$  является  $\beta$ -разрыв с выбросом  $R(R \neq H)$ , а образующиеся ионы последовательно теряют  $(R^2-H)$  ( $R^2 \geq C_2H_5$ ) и  $R^3CN$  либо только  $R^1CHNR^2$ . Минорные процессы фрагментации связаны с выбросом из  $M^{+\cdot}$  молекул  $(RR^1CH-H)$  или  $(R^2-H)$ . Соединения, содержащие три и больше C-атомов в цепи радикалов  $R^3$  и  $R^4$ , способны претерпевать перегруппировку Мак-Лафферти [398].

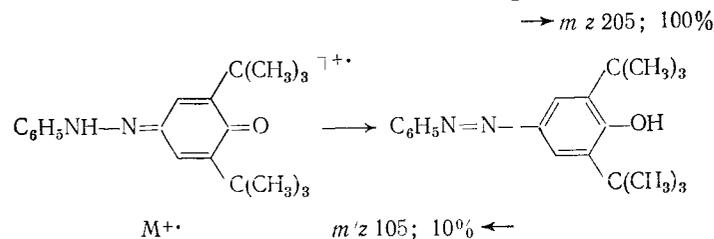
N,N-Диметилгидразоны цикланов при ЭУ претерпевают разрыв связи N—N с образованием основных ионов  $(CH_3)_2N^+$ , а также ионов  $[(CH_3)_2NH]^+$ ;  $[C_2H_5N]^+$ ;  $[C_2H_4N]^+$ . Последовательный выброс  $CH_3$  и  $CH_2NH$  из  $M^{+\cdot}$  также характерен для этих соединений [9].

Особенности фрагментации арилгидразонов наиболее подробно изучены на примере 2-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразонов. Такие производные имеют очень стабильные  $M^{+\cdot}$ . Высокомолекулярные области спектров нитрофенилгидразонов алифатических альдегидов и кетонов содержат также значительные пики ионов  $[M-H_2O]^+$  и  $[M-H_2O-OH]^+$ . Наиболее характеристические ионы у таких производных обусловлены перегруппировкой Мак-Лафферти, которая в случае фенилгидразонов кетонов может протекать дважды [9]:



Нитрофенилгидразонам свойственны разнообразные скелетные перегруппировки. Они особенно характерны для нитрофенилгидразонов ароматических альдегидов и кетонов.

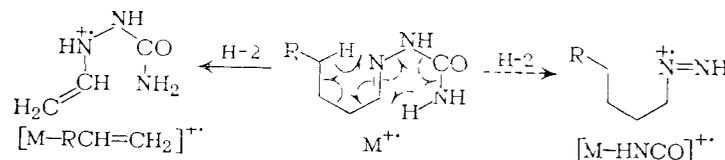
Особенностью фенилгидразона бензохинона является склонность его  $M^{+\cdot}$  изомеризоваться в форму азосоединения. Только этим можно объяснить появление в масс-спектрах таких гидразонов пиков, типичных для азосоединений [399]:



Общие процессы распада кетазинов жирноароматического ряда  $RR^1C=N-N=CRR^1$  [ $R=C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5CHCH_3$ ,  $(C_6H_5)_2CH$ ;  $R^1=CH_3-C_3H_7$ ] приводят к ионам  $[M-R]^+$ ,  $[M-R-H]^+$ ,  $[M-R-R^1CN]^+$ ,  $[M-R-2R^1CN]^+$ ,  $[M-R_2^1RC_2N_2]^+$  [400].

#### 7.10. СЕМИКАРБАЗОНЫ И ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ

Масс-спектры семикарбазонов алифатических альдегидов и кетонов содержат заметные пики  $M^{+\cdot}$ . Основной распад семикарбазонов альдегидов обусловлен перегруппировками Мак-Лафферти [9]:



При таком распаде предпочтительнее выбрасывается  $RCH=CH_2$ , чем  $HNCO$ . Ион  $[M-RCH=CH_2]^+$  способен претерпевать вторую перегруппировку Мак-Лафферти с отщеплением  $HNCO$ , что приводит к очень интенсивным пикам ионов  $[H_3CCH_2N=NH]^+$  ( $m/z 58$ ).

В масс-спектрах семикарбазонов алифатических альдегидов  $RCH_2CH_2CH=NNHCONH_2$  всегда присутствуют средней интенсивности пики ионов  $RCH_2CH_2-C \equiv \dot{N}H$ ,  $HC \equiv \dot{N}NHCONH_2$ ,  $HN=C(NH_2)OH$ . Разрыв связи  $\beta$ -C—C здесь также наблюдается. Образующиеся в последнем процессе ионы  $[M-RCH_2]^+$  далее способны терять  $HNCO$ .

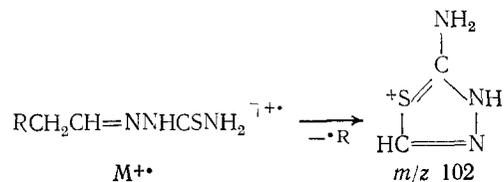
Двукратная перегруппировка Мак-Лафферти, сопровождающаяся выбросом двух молекул  $(R-H)$ , типична для семикарбазонов алифатических кетонов  $(RCH_2)_2C=NNHCONH_2$ . Оба образующихся иона легко теряют  $HNCO$ . Распад  $M^{+\cdot}$  таких производных может начинаться с выброса  $NHCONH_2$  либо  $RCH_2$  и продолжаться путем отщепления молекул  $RCH$  или  $HNCO$  и  $NH_3$  соответственно. Для семикарбазонов кетонов также характерны разрывы  $\beta$ -C—C-связей; образующиеся ионы далее теряют  $HNCO$  или последовательно  $NH_3$  и  $HNCO$  [9].

Масс-спектры семикарбазонов цикланов более сложны. В общем случае им присущи пики ионов  $[M-HNCO]^+$ ,

$[M-H_2NCO]^+$ ,  $CH_2=CHC=NNHCONH_2$  (перегруппировка H-5) и  $[M-NH_2CONH_2]^+$  [9].

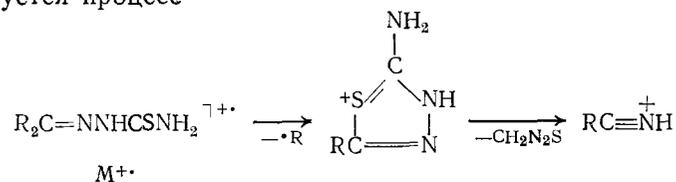
Основная фрагментация семикарбазонов ароматических кетонов  $C_6H_5CR=NNCONH_2$  связана с выбросом  $CONH$  и  $H$  из  $M^{+\cdot}$ . Для соединения с  $R=H$  очень характерны ионы  $[C_6H_5CN]^+$  и  $[C_6H_5CNH]^+$ .

По масс-спектральным свойствам тиосемикарбазоны алифатических альдегидов резко отличаются от семикарбазонов. Прежде всего, первыми свойственны более стабильные  $M^+$ . Доминирующий процесс распада в случае тиосемикарбазонов приводит к иону с  $m/z$  102, пик которого максимален в спектрах [401]:



Подобная реакция в случае семикарбазонов приводит лишь к незначительным ионам. Перегруппировка Мак-Лафферти, легко реализующаяся в случае семикарбазонов, для тиосемикарбазонов (выброс из  $M^+$  частиц  $\text{RCH}$  и  $\text{HNCS}$ ) несущественна.

Перегруппировка Мак-Лафферти в  $M^+$  тиосемикарбазонов алифатических кетонов, сопровождающаяся выбросом молекул алкенов, также малохарактерна. В этом случае гораздо легче реализуется процесс



В ряду тиосемикарбазонов цикланонов общими являются ионы  $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{NNHCSNH}_2$  ( $m/z$  128). В масс-спектрах таких соединений часто встречаются пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{N}_2]^+$ .

При распаде  $M^+$  тиосемикарбазонов ароматических кетонов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}=\text{NNHCSNH}_2$  происходит ряд параллельных процессов — выбросы  $\text{R}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CSNH}_2$ . Для соединения с  $\text{R}=\text{CH}_3$  легко образуются ионы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{NH}$  и  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  [401].

## ГЛАВА 8

### КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

#### 8.1. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Наличие высокополярной карбоксильной группы в кислотах снижает их летучесть и термическую стабильность. Поэтому многие карбоновые кислоты уже в системе напуска масс-спектрометра (особенно при использовании обогреваемого баллона) склонны к термическому декарбоксилированию. Разложение

кислоты, однако, сводится к минимуму, если напуск образца осуществляется через прямой ввод в ионный источник. Для предотвращения декарбоксилирования карбоновых кислот их чаще всего анализируют в виде метиловых эфиров, легко получаемых обработкой диазометаном (о масс-спектрах сложных эфиров см. в разд. 8.2).

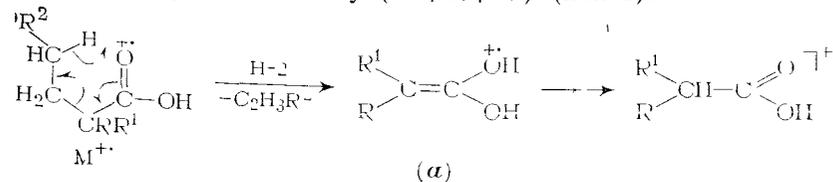
Как у окси- и аминогрупп, подвижный атом водорода в группе  $\text{COOH}$  легко обменивается на дейтерий при выдерживании образца кислоты в избытке  $\text{O}$ -дейтероспирта ( $\text{CH}_3\text{OD}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ). По сдвигу массового числа  $M^+$  при переходе от немеченного к меченому образцу можно судить о количестве подвижных атомов водорода в молекуле.

#### 8.1.1. Алифатические карбоновые кислоты

Алифатические карбоновые кислоты характеризуются заметными пиками  $M^+$ . В спектре муравьиной кислоты этот пик максимален, в спектрах уксусной и пропионовой кислот составляет 45 и 27% соответственно, но начиная с масляной кислоты его интенсивность снижается и не превышает 10% [9].

Распад при ЭУ муравьиной кислоты обусловлен в основном выбросом из  $M^+$   $\text{OH}$ -группы и  $\text{H}$ -атома в различной последовательности. В случае уксусной кислоты наиболее интенсивные пики соответствуют осколочным ионам  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (91%),  $[\text{M}-\text{OH}]^+$  (100%) и иону с  $m/z$  28 (56%). Основные первичные процессы фрагментации пропионовой кислоты обусловлены элиминированием из  $M^+$  радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{OH}$ , причем пик иона  $[\text{M}-\text{OH}]^+$  в спектре кислоты составляет всего 14%. Таким образом, распад трех простейших представителей класса карбоновых кислот происходит, подобно распаду кетонов, в результате  $\alpha$ -разрывов. При удлинении алифатической цепи выброс из  $M^+$  радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{COOH}$  практически не происходит. Встречающиеся в спектрах высших алифатических кислот пики с  $m/z$  45 обусловлены ионами  $[\text{COOH}]^+$  и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$  в соотношении 1:1 [402].

Для всех алифатических кислот начиная с масляной основным процессом фрагментации, приводящим к наиболее интенсивному пику в спектре, является перегруппировка Мак-Лафферти. В случае кислот нормального строения, а также разветвленных кислот, не содержащих заместителей у  $\alpha$ - $\text{C}$ -атомов, эта перегруппировка приводит к иону с  $m/z$  60. Для кислот, имеющих разветвление у  $\alpha$ - $\text{C}$ -атома, ион, образованный по этому механизму, имеет массу  $(58+\text{R}+\text{R}')$  (ион а):





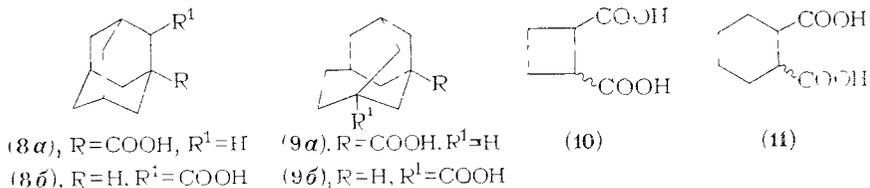


вые кислоты. В частности, у циклогексанкарбоновой кислоты пик  $M^{+\cdot}$  составляет 31% от максимального. Молекулярный ион этого соединения довольно легко теряет молекулу воды и радикал  $COOH$ ; другие процессы распада связаны с разрушением шестичленного кольца.

Если циклоалкановое кольцо и карбоксильная группа разделены метиленовыми звеньями, важную роль начинают играть процессы, типичные для алифатических кислот.

Первоначальный выброс группы  $COOH$  из  $M^{+\cdot}$ , сопровождающийся последующим разрушением скелета, является довольно общим направлением распада карбоновых кислот в ряду полициклических производных. Например, пик иона  $[M-COOH]^+$  максимален в спектрах 1-адамантанкарбоновой кислоты (8a) [297], 1-(9a) и 3-гомоадамантанкарбоновых кислот (9б) [40] (в последнем случае заметную интенсивность имеет также пик иона  $[M-CH_2COOH]^+$ ).

Интересные различия в характере распада наблюдаются при сравнении масс-спектров изомерных адамантанкарбоновых кислот [297]. Если  $M^{+\cdot}$  1-адамантанкарбоновой кислоты (8a) теряет лишь  $\cdot COOH$ , то  $M^{+\cdot}$  2-адамантанкарбоновой кислоты (8б) претерпевает такой распад в меньшей степени, зато легче последовательно выбрасывает молекулы  $H_2O$  и  $CO$ .



Циклоалкандикарбоновые кислоты, подобно двухосновным алифатическим кислотам, характеризуются крайне нестабильными  $M^{+\cdot}$ . Так, в спектрах 1,2-циклобутандикарбоновых кислот (10) и 1,2-циклогександикарбоновых кислот (11) [410] пики  $M^{+\cdot}$  практически отсутствуют. Их фрагментация при ЭУ осуществляется путем последовательного элиминирования из  $M^{+\cdot}$  молекул  $H_2O$  и  $CO$ .

### 8.1.3. Ароматические кислоты

Поведение под действием ЭУ бензойной кислоты изучено довольно подробно [9]. В отличие от алифатических бензойная кислота обладает высокостабильным  $M^{+\cdot}$  ( $>80\%$ ), основной распад которого связан с последовательным выбросом частиц  $\cdot OH$ ,  $CO$  и  $C_2H_2$  [пики с  $m/z$  105 (100%), 77 (69%) и 51 (25%)]. Менее выражено элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы  $CO$  с последующим отщеплением еще одной частицы —  $CO$  или  $HCO$ .

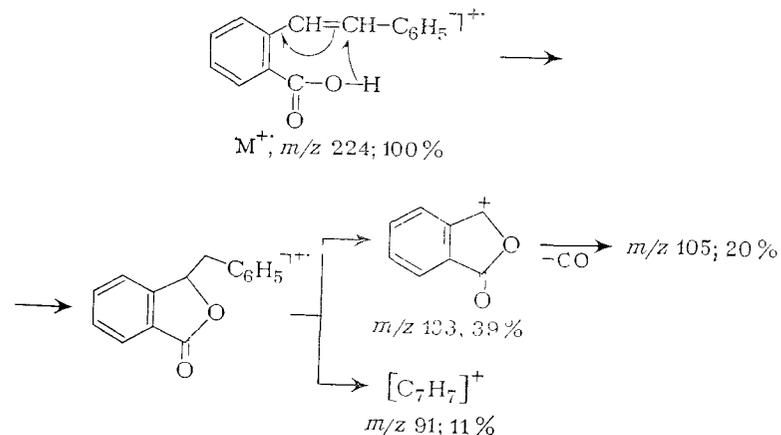
Характер фрагментации изомерных алкилбензойных кислот сильно зависит от взаимного расположения алкильной и кар-

боксильной групп. Например, *m*- и *n*-толуиловые кислоты распадаются при ЭУ подобно незамещенной кислоте.

Ионы того же происхождения наблюдаются и в случае *o*-толуиловой кислоты. Однако у последней основной реакцией, приводящей к максимальному пику в спектре с  $m/z$  118, является элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы воды, что могло быть следствием «орто-эффекта».

«Орто-эффект» обуславливает резкое различие между масс-спектрами *o*-изопропилбензойной кислоты, с одной стороны, и ее *мета*- и *пара*-изомеров — с другой [411]. Прежде всего оно проявляется в том, что лишь в случае первой кислоты происходит выброс  $H_2O$  из  $M^{+\cdot}$ . Ей также свойственно более легкое элиминирование  $H_2O$  из ионов  $[M-CH_3]^+$ , образование которых у всех трех изомеров происходит наиболее интенсивно.

Специфическим образом проявляется «орто-эффект» и в случае *o*-стильбенкарбоновой кислоты. Масс-спектры последней, а также ее *мета*- и *пара*-изомеров характеризуются интенсивными пиками  $M^{+\cdot}$  (90—100%), распад которых у всех трех кислот обусловлен последовательным выбросом  $\cdot COOH$  и  $\cdot H$  (ионы с  $m/z$  179 и 178) или  $H_2O$  и  $\cdot H$  (ионы с  $m/z$  206 и 205). Однако практически лишь *орто*-изомеру свойственно образование ионов с  $m/z$  133, 105 и 91, очевидно, вследствие следующей первичной миграции H-атома [412]:



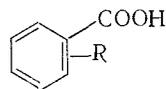
В отличие от рассмотренных выше ароматических кислот  $\omega$ -фенилалкановые кислоты  $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$  (12) обладают малостабильными  $M^{+\cdot}$ , пики которых порой отсутствуют в масс-спектрах [413]. Всем им свойственно элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы воды. Этот процесс является практически единственным в случае фенилуксусной кислоты (12,  $n=1$ ) и очень интенсивно протекает в  $M^{+\cdot}$  3-фенилпропионовой кислоты (12,  $n=2$ ) и 5-фенилпентановой кислоты (12,  $n=4$ ). Лишь в случае 4-фенилмасляной кислоты (12,  $n=3$ ) дегидратация  $M^{+\cdot}$  малохарактерна. Второе важное направление распада этих кислот вызва-

но выбросом молекулы НСООН, легкость которого зависит от числа СН<sub>2</sub>-групп в алифатической цепи. Следует отметить, что в масс-спектрах этих кислот отсутствуют пики ионов [М—ОН]<sup>+</sup> и [М—СООН]<sup>+</sup>. Максимальной интенсивностью в спектрах ω-фенилалкановых кислот (12, n=2÷4) обладает пик ион-радикала стирола (m/z 104).

Ароматические двухосновные кислоты, содержащие орто-расположенные карбоксильные группы, в зависимости от условий съемки показывают различные масс-спектры [9, 408], причем пик М<sup>+</sup> может отсутствовать или обладать интенсивностью 10%. Так, было показано [408], что ниже 100 °С фталевая кислота (13а) не разлагается в системе напуска масс-спектрометра, выше 100 °С происходит декарбоксилирование, а при 150 °С и выше протекает еще и дегидратация с образованием фталевого ангидрида. Процессами фрагментации фталевой кислоты, протекающими под ЭУ, следует считать последовательное элиминирование из М<sup>+</sup> радикала ОН и трех молекул СО, а также декарбоксилирование М<sup>+</sup> с последующим отщеплением из иона [М—СО<sub>2</sub>]<sup>+</sup> частиц Н<sub>2</sub>О, СО и С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> либо ОН, СО и С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>.

В отличие от фталевой (13а) изофталевая (13б) и терефталевая кислоты (13в) практически не выбрасывают из М<sup>+</sup> молекулы СО<sub>2</sub>, а распадаются, подобно бензойной кислоте, в результате последовательного элиминирования ОН и СО. Нужно отметить, что при наличии метильного заместителя в орто-положении к карбоксилу происходит дегидратация М<sup>+</sup>, как это наблюдалось в случае о-толуиловой кислоты.

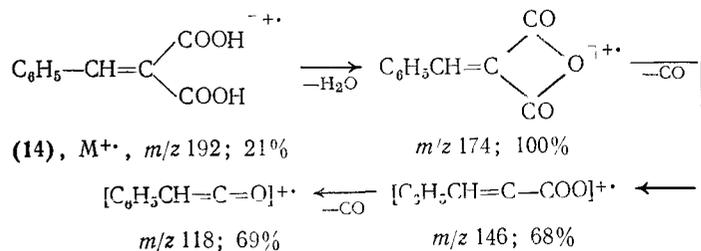
Фрагментация М<sup>+</sup> бензилиденмалоновой кислоты (14) осуществляется преимущественно путем дегидратации, причем в составе молекулы воды уходят оба карбоксильных водорода. Образующийся ион-радикал ангидрида способен отщеплять СО<sub>2</sub> или две молекулы СО. Параллельно с элиминированием воды из М<sup>+</sup> может уходить ОН-радикал, после чего отщепляются частицы СО<sub>2</sub>, СНО и ОН в разной последовательности [404]:



(13а), R = o-COOH

(13б), R = m-COOH

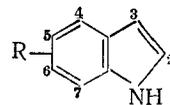
(13в), R = n-COOH



### 8.1.4. Гетероциклические кислоты

По масс-спектральному поведению гетероароматические кислоты, содержащие карбоксил в α-положении к гетероатому, напоминают алкилбензойные кислоты. Так, в спектре 2-пирролкарбоновой кислоты наряду с интенсивным пиком М<sup>+</sup> присутствует максимальный пик иона [М—Н<sub>2</sub>О]<sup>+</sup>. Значительную интенсивность имеют также пики ионов [М—ОН]<sup>+</sup>, [М—Н<sub>2</sub>О—СО]<sup>+</sup>, [М—СО<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [М—СООН]<sup>+</sup>.

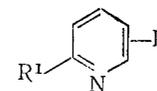
Влияние атома азота на фрагментацию пирролкарбоновых кислот хорошо прослеживается на примере изомерных индолкарбоновых кислот (15) [414]. Для всех изомеров (15а—е) характерны те же процессы распада, что и для 2-пирролкарбоновой кислоты, за исключением выброса молекулы воды, который характерен только для изомеров (15а, е). Относительные интенсивности пиков остальных ионов сильно зависят от локализации в молекуле карбоксильной группы, как это видно из табл. 8.1.



15а), R = 2-COOH; (15б), R = 3-COOH

(15в), R = 4-COOH; (15г), R = 5-COOH

15д), R = 6-COOH; (15е), R = 7-COOH



(16а), R = 2-COOH, R<sup>1</sup> = Н

(16б), R = 2-COOH, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>

(16в), R = 3-COOH, R<sup>1</sup> = Н

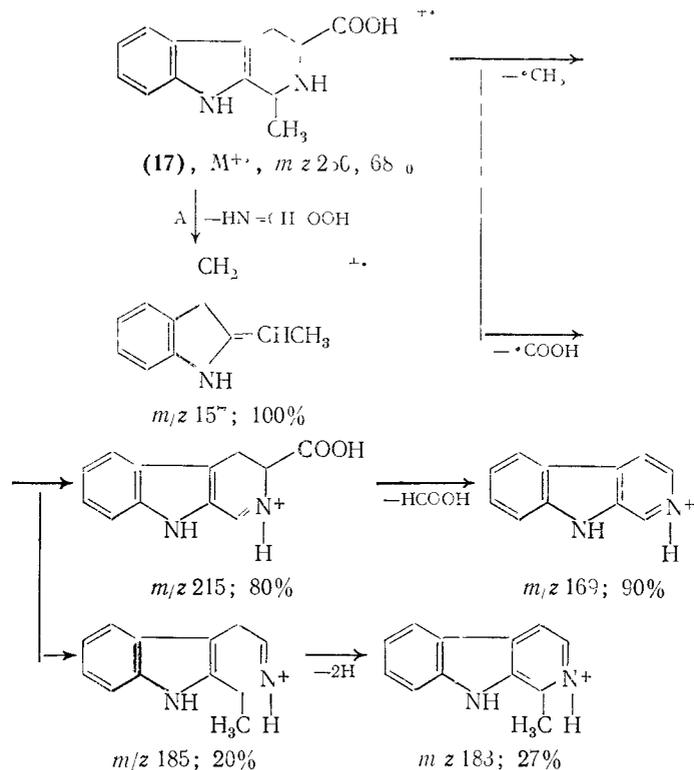
(16г), R = 4-COOH, R<sup>1</sup> = Н

Легкое декарбоксилирование М<sup>+</sup> наблюдается также в случае 2-пиридинкарбоновых кислот (16а, б). Этим они отличаются не только от своих 3- (16в) и 4- (16г) изомеров, но и от бензойной кислоты. Предполагается, что в кислотах (16а, б) элиминированию СО<sub>2</sub> благоприятствует взаимодействие СООН-группы и атома N. В отличие от кислот (16а, б) никотиновая (16в) и изоникотиновая кислоты (16г) характеризуются стабильными М<sup>+</sup>, распад которых обусловлен параллельным выбросом ОН, Н<sub>2</sub>О и СООН [415].

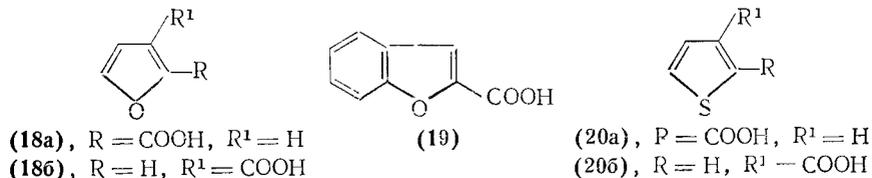
Таблица 8.1. Интенсивности характеристических пиков ионов (в % от интенсивности максимального пика) в масс-спектрах индолкарбоновых кислот (15)

Ион	m/z	Кислота					
		(15а)	(15б)	(15в)	(15г)	(15д)	(15е)
М <sup>+</sup>	161	49	86	100	100	68	100
[М—ОН] <sup>+</sup>	144	12	100	59	69	55	10
[М—Н <sub>2</sub> О] <sup>+</sup>	143	92	—	—	—	—	76
[М—СО <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	117	64	27	8	7	12	6
[М—СООН] <sup>+</sup>	116	18	35	49	50	100	13
[М—НСООН] <sup>+</sup>	115	100	8	5	7	5	62
[С <sub>7</sub> Н <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	89	55	38	16	21	18	11

В случае, когда COOH-группа связана с насыщенным или частично насыщенным *N*-гетероциклическим кольцом,  $M^{+\cdot}$  способен легко выбрасывать молекулу CO<sub>2</sub>, радикал COOH, а также молекулы алкенкарбоновых кислот в результате расщепления кольца. Кислоты ряда β-карболина (17), например, легко претерпевают ретродиеновую реакцию наряду с выбросом COOH из  $M^{+\cdot}$  и молекулы HCOOH из ионов  $[M-CH_3]^+$  по следующей схеме [416]:



Взаимное расположение карбоксила и гетероциклического O-атома в производных фурана мало сказывается на характере их фрагментации, поэтому масс-спектры 2- (18a) и 3-фуранкарбоновых кислот (18б) почти не различаются. Их основной распад при ЭУ связан с выбросом из  $M^{+\cdot}$  радикала OH и в меньшей степени COOH [51].



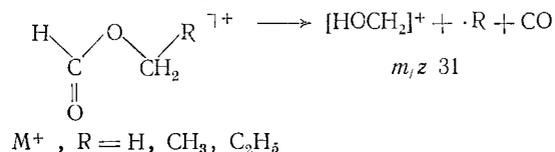
Аналогичные направления фрагментации прослеживаются в случае 2-бензофуранкарбоновой кислоты (19), которая, однако, при нагревании в системе напуска (>200 °C) легко термически декарбоксилируется [133].

Практически идентичными оказались масс-спектры 2- (20a) и 3-тиофенкарбоновых кислот (20б) [51]. Им свойственны очень интенсивные пики ионов  $M^{+\cdot}$  (≈50%) и  $[M-OH]^+$  (100%); значителен также пик иона  $[M-OH-CO]^+$  (≈30%). Заметной интенсивностью (≈5%) в спектрах обладают пики ионов  $[M-CO]^+$ ; очевидно, возникающих в результате сложной скелетной перегруппировки.

## 8.2. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

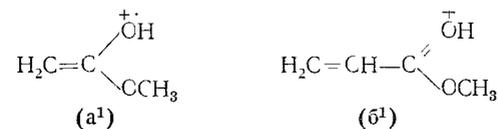
### 8.2.1. Сложные эфиры алифатических кислот

Метилвые, этиловые и пропиловые эфиры алифатических кислот по характеру распада под ЭУ несколько отличаются от аналогичных эфиров кислот с более длинной алкильной цепью. Так, в случае метил-, этил- и *n*-пропилформиатов [9] наиболее характеристический распад приводит к иону с  $m/z$  31, пик которого максимален в спектрах:



Для изопропилформиата характерен соответственно гомолог с  $m/z$  45. Высокую интенсивность в спектрах этих эфиров имеют пики ионов  $[HCO]^+$  ( $m/z$  29), обусловленных α-разрывом. У этил- и пропилформиатов в значительной степени образуются и алкоксильные ионы  $[RCH_2O]^+$ .

Метилвые эфиры высших жирных кислот по характеру фрагментации близки соответствующим кислотам. Наиболее характеристические направления распада  $M^{+\cdot}$  метилвых эфиров нормальных кислот приводят к ионам с  $m/z$  74 (a<sup>1</sup>) и 87 (б<sup>1</sup>), которые являются гомологами ионов с  $m/z$  60 (a) и 73 (б), образующихся в случае кислот.

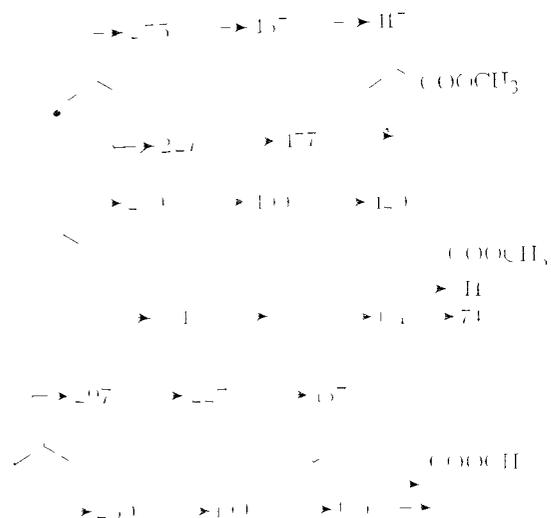


По массовым числам ионов типа (a<sup>1</sup>) и (б<sup>1</sup>) можно определить характер замещения у α- и β-С-атомов ацильной цепи. Образование ионов (a<sup>1</sup>) и (б<sup>1</sup>) начинается уже при наличии в углеродной цепи кислотного остатка трех С-атомов.

В области высоких массовых чисел масс-спектры рассматриваемых эфиров содержат довольно значительные пики  $M^+$ ; а также ионов  $[M-OCH_3]^+$ , обусловленных  $\alpha$ -разрывом. Другой ион, образующийся при  $\alpha$ -разрыве, а именно  $[CH_3OC\equiv O]^+$  ( $m/z$  59), в заметной степени проявляется лишь у эфиров со сравнительно коротким кислотным остатком.

Специфической особенностью распада метиловых эфиров  $n$ -алкановых кислот является образование серии ионов общей формулы  $[(CH_2)_nCOOCH_3]^+$ , причем с наибольшей вероятностью образуются ионы с  $n=2$  ( $6^+$ ,  $m/z$  87),  $n=6$  ( $m/z$  143),  $n=10$  ( $m/z$  199) и т. д., т. е. с периодичностью в четыре метиленовых звена. Интересно, что пики последних ионов сильно возрастают при снижении температуры ионного источника и уменьшении энергии ионизирующих электронов до 13 эВ.

Образование ионов  $[(CH_2)_nCOOCH_3]^+$  других типов облегчается, если при этом рвется связь у мест разветвления. По относительной интенсивности соответствующих пиков можно судить о месте разветвления в метиловых эфирах полиметилзамещенных алифатических кислотах, в частности, изопреноидных. Например, пики ионов, образующихся в результате разрывов, указанных на следующих схемах, всегда интенсивнее их ближайших гомологов:



Эта закономерность позволяет устанавливать строение разветвленных кислот.

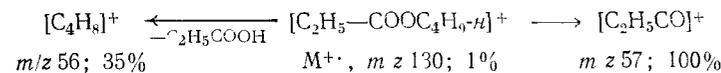
Увеличение длины алкильного радикала в спиртовой части эфира приводит к усложнению масс-спектра, хотя пики, обусловленные процессами, рассмотренными выше, можно обнаружить и в них. Так, для этиловых эфиров высших алифатических кислот характерно легкое образование гомологов ионов ( $a^+$ ) и

( $b^+$ ), которые в данном случае, при отсутствии заместителей у  $\alpha$ - и  $\beta$ -С-атомов, имеют  $m/z$  88 и 101.

В отличие от метиловых эфиров новые направления фрагментации таких соединений состоят в образовании ион-радикалов кислоты и протонированного иона кислоты:

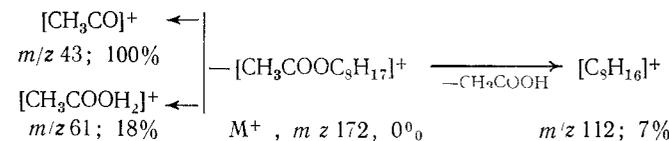


В ряду алкиловых эфиров кислот с длинными спиртовыми остатками наиболее интенсивные пики в спектрах часто отвечают ацильным катионам, образованным в результате  $\alpha$ -разрыва. Существенное значение приобретает также выброс из  $M^+$  молекулы кислоты. Например, в случае  $n$ -бутилпропионата два последних процесса приводят к самым интенсивным пикам в спектре:



Аналогичная картина наблюдается и в масс-спектрах других алкилпропионатов. В случае алкилбутаноатов пик ацильного катиона  $[C_3H_7CO]^+$  ( $m/z$  71) не всегда является максимальным в спектрах, поскольку далее он теряет молекулу CO с образованием иона  $[C_3H_7]^+$  ( $m/z$  43).

Среди рассматриваемых эфиров особую группу составляют ацетаты, которые часто используются для повышения летучести спиртов. Эти эфиры при ЭУ очень легко отщепляют молекулу уксусной кислоты, в результате чего пики  $M^+$  в их спектрах, как правило, отсутствуют. Все остальные фрагментные ионы в случае ацетатов образуются рассмотренными выше путями. Для иллюстрации этого можно привести наиболее характерные пики в масс-спектре  $n$ -октилацетата:



Нужно обратить внимание на значительную долю в полном ионном токе углеводородных фрагментов, возникающих из ионов  $[M-CH_3COOH]^+$ .

Диалкиловые эфиры алкандикарбоновых кислот образуют малостабильные  $M^+$ ; пики которых в спектрах высших кислот часто отсутствуют. Иногда, правда, встречаются пики ионов  $[M+H]^+$ , обусловленные ионно-молекулярными реакциями. Масс-спектр диметилосалата содержит лишь пики ионов  $M^+$

( $\approx 1.5\%$ ),  $[CH_3COO]^+$  ( $m/z$  59; 100%) и  $[H_2C^+-O-CH_2]$  ( $m/z$  45; 34%). Диэтилсукцинат содержит в масс-спектре всего два интенсивных пика с  $m/z$  101 и 129, которые отвечают ионам

$[M-COOC_2H_5]^+$  и  $[M-OC_2H_5]^+$  соответственно. Диалкиловые эфиры высших двухосновных кислот демонстрируют более сложные, но вполне характеристические спектры [417]. Особенности диссоциативной ионизации таких эфиров можно рассмотреть на примере диметилсебацата. Максимальный по массовому числу пик в этом спектре отвечает иону  $[M-OCN_3]^-$ , обусловленному  $\alpha$ -разрывом. В отличие от метиловых эфиров монокарбоновых кислот этот пик имеет более высокую интенсивность в спектрах эфиров дикарбоновых кислот. Следующий интенсивный пик в спектре диметилсебацата с  $m/z$  166 соответствует выбросу из  $M^+$  двух молекул метанола. Этот пик  $[M-64]^+$  той или иной интенсивности встречается в масс-спектрах диметиловых эфиров и других дикарбоновых кислот. Иногда наряду с ним или вместо него появляется пик иона  $[M-63]^+$ . Ионов, соответствующих выбросу из  $M^+$  одной молекулы  $CH_3OH$ , в случае высших кислот обычно не наблюдается. Однако диметилсукцинат, диметилдипиннат и диметилпимелат образуют ион  $[M-CH_3OH]^-$  довольно заметно, что, очевидно, обусловлено анхимерным участием в этом процессе обеих карбометокси-групп.

Весьма характерным процессом для рассматриваемых диэфиров является выброс радикала  $CH_2COOCH_3$  (ион  $[M-73]^-$ ). В масс-спектре диметилсебацата наблюдаются также интенсивные пики с  $m/z$  138 и 125, которые обусловлены ионами  $[M-2CH_3OH-C_2H_4]^+$  и  $[M-CH_3-CH_3OCOSCH_3]^-$ .

Специфической особенностью масс-спектров диметиловых эфиров двухосновных кислот является серия пиков ионов с  $m/z$   $84+n \cdot 14$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ), по-видимому, имеющих структуры циклоалкенолов.

Нельзя не обратить внимания на наличие в масс-спектрах рассматриваемых диметиловых эфиров пиков ионов ( $a^1$ ) ( $m/z$  74) и ( $b^1$ ) ( $m/z$  87), типичных для метиловых эфиров монокарбоновых кислот.

В случае диэтиловых и ди-*n*-пропиловых эфиров  $ROOC(CH_2)_nCOOR$  ( $R=C_2H_5, n-C_3H_7$ ) наиболее интенсивные пики в спектрах отвечают ионам  $[M-OR]^+$  и  $[M-CH_2COOR]^+$ .

В масс-спектрах липидов — сложных эфиров алифатических кислот и полиолов — пики  $M^+$  обычно очень малы или отсутствуют, однако о их молекулярной массе и составе можно судить по ряду характеристических ионов. Так, сложные эфиры диолов состава  $ROCOCHR^1(CH_2)_nCHR^2OCOR$  ( $R$  = алкил;  $R^1$  и  $R^2=H$  и (или)  $CH_3$ ;  $n=0, 1, 2$ ) образуют типовые осколочные ионы  $[M-RCOO]^+$ ,  $[M-RCOON]^+$  и  $[RCO]^+$ , которые характеризуют как жирнокислотный, так и спиртовой состав исходного липида [418]. Было замечено, что отношение интенсивностей пиков ионов  $[M-RCOO]^+/[M-RCOON]^+$  выше для эфиров vicинальных диолов и уменьшается с увеличением расстояния между ацилосигруппами. Специфические фрагменты с

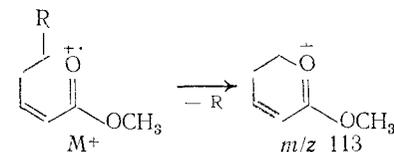
$m/z$  104, 108 и 132 обнаружены в масс-спектрах моноэфиров 1,2-этиандиола, 1,3-пропандиола и 1,4-или 2,3-бутандиолов соответственно. Их возникновение обусловлено перегруппировкой Мак-Лафферти в ацильной части, как это наблюдалось при образовании ионов ( $a^1$ ).

В ряду геминальных диалканоев  $RCH(OCOR^1)_2$  ( $R=CH_3-C_5H_{11}$ ;  $R^1=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ ) наиболее характеристическая фрагментация приводит к ионам  $[M-R^1COO]^-$ ,  $[M-R^1]^+$ ,  $[M-R]^+$ ,  $[M-R^1-CO]^+$ ,  $[M-R-CO]^+$ ,  $[R^1CO]^+$  и  $[R]^+$  [419].

Установление кислотного состава триглицеридов типа  $R^1COOCH_2CH(OCOR^2)CH_2OCOR^3$  по масс-спектрам не составляет труда [420]. В области высоких массовых чисел их спектры содержат малоинтенсивные пики  $M^+$  и  $[M-H_2O]^+$ . Максимальную же интенсивность имеют пики ионов  $[R^1CO+74]^+$ ,  $[R^2CO+74]^+$ ,  $[R^3CO+74]^+$  которым сопутствуют менее интенсивные пики ионов  $[M-R^1COOH]^+$ ,  $[M-R^2COOH]^+$  и  $[M-R^3COOH]^+$ . Весьма интенсивны в спектрах пики ацильных ионов  $[R^1CO]^+$ ,  $[R^2CO]^+$ , а также ионов  $[R^1CO+74]^+$ ,  $[R^2CO+74]^+$ ,  $[R^3CO+74]^+$  и ионов  $[R^1CO+128]^+$ ,  $[R^2CO+128]^+$  и  $[R^3CO+128]^+$ .

Эфиры ненасыщенных алифатических кислот имеют более стабильные  $M^+$ , чем эфиры насыщенных. В общем случае определить положение кратных связей в таких эфирах при непосредственном масс-спектрометрическом анализе практически невозможно. Лишь для эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот положение двойной связи легко определяется. Масс-спектры этих эфиров наряду с интенсивными пиками  $M^+$  содержат пики ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-OCN_3]^-$ ,  $[M-CH_3OH]^+$ ,  $[COOCH_3]^+$  и  $[M-COOCN_3]^+$ . Пики ионов  $[M-OCN_3]^+$  имеют максимальную интенсивность в спектрах метилкротонатов  $H_3CCH=CHCOOCH_3$  [421], тогда как у эфиров  $H_3CCH=C(CH_3)COOCH_3$  максимален пик иона  $[M-COOCN_3]^+$ . Следует заметить, что в случае метил- и этилакрилатов  $H_2C=CHCOOR$  ( $R=CH_3, C_2H_5$ ) и метилметакрилата присутствуют также пики, обусловленные выбросом из  $M^+$  частиц  $H$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$  [421].

Метиловые эфиры высших  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот претерпевают одно очень важное направление распада, которое можно использовать при установлении их структуры. Оно состоит в разрыве  $C_\beta-C_\gamma$ -связи относительно двойной связи в  $M^+$ . Пики возникающих ионов с  $m/z$  113 очень интенсивны:

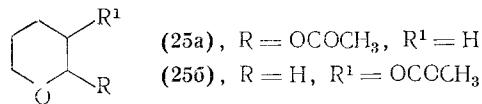
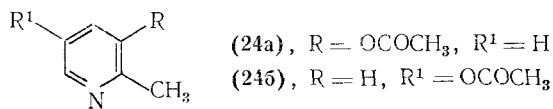




ионов  $[M-CH_2CO]^+$  присутствуют интенсивные пики ионов  $[CH_3CO]^+$ .

Для бензиловых ( $C_6H_5CH_2OCOR$ ),  $\beta$ -фенилэтиловых и циннамилловых эфиров ( $C_6H_5CH=CHOCOR$ ) муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и изовалерьяновой кислот в условиях ЭУ характерен разрыв связей по обеим сторонам СО-группы и О-атома. Максимальные пики в спектрах бензиловых эфиров (за исключением ацетата) отвечают ионам  $[C_7H_7]^+$  ( $m/z$  91); очень интенсивны (для ацетата максималеи) пики с  $m/z$  108, обусловленные выбросом молекул соответствующих кетенов; заметной интенсивностью обладают и пики ионов  $[R]^+$  [9].

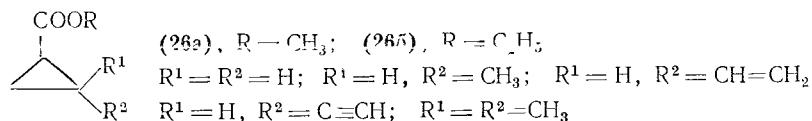
Изомерные ацетоксипиридины (24а, б) характеризуются довольно стабильными  $M^{+\cdot}$ ; основной распад которых, как и для арилacetатов, связан с элиминированием кетена. Образующиеся при этом ион-радикалы распадаются, подобно  $M^{+\cdot}$  соответствующих оксипиридинов. Заметную интенсивность в спектрах этих эфиров имеют пики ионов  $[M-CO]^+$  [51].



Некоторые различия в характере распада при ЭУ наблюдаются в случае изомерных 2- (25а) и 3-ацетокситетрагидропиранов (25б) [51]. В их масс-спектрах максимальную интенсивность имеет пик иона  $[CH_3CO]^+$  ( $m/z$  43). Однако для первого характерен дублет пиков ионов  $[M-CH_3COO]^+$  (11%) и  $[M-CH_3COOH]^+$  (10%), а для второго — интенсивные пики ионов  $[M-CH_3COO]^+$  (31%) и с  $m/z$  71 (34%).

### 8.2.2. Сложные эфиры алициклических кислот

Поведение при действии ЭУ алкиловых эфиров циклопропанкарбоновых кислот зависит от длины алкильной группы спиртовой части, хотя в распаде таких соединений много общих черт [409]. Масс-спектры метиловых эфиров (26а) содержат довольно интенсивные пики  $M^{+\cdot}$ . Их основной распад приводит к ионам  $[M-OSCH_3]^+$  и  $[COOSCH_3]^+$ . Остальные направления фрагментации обусловлены образованием ионов  $[M-H]^+$ ,  $[M-R]^+$ ,  $[M-COOSCH_3]^+$ ,  $[M-CH_3OH]^+$ ,  $[M-CH_2CHO]^+$ ,  $[M-CH_2CO]^+$ .



Аналогичные направления фрагментации прослеживаются и в случае этиловых эфиров (26б). Однако здесь наблюдается легкое образование ионов  $[M-C_2H_4]^+$  за счет расщепления карбэтоксигруппы.

Масс-спектры эфиров карбоновых кислот, в которых трехчленное кольцо отделено от сложноэфирной группы метиленовыми звеньями, не содержат полезной информации о наличии и расположении циклопропанового кольца. Однако при окислении таких эфиров хромовым ангидридом удается получить кетоны с карбонильной группой у соседних с циклом С-атомов. Специфический характер фрагментации таких кетоэфиров позволяет легко определять положение трехчленного цикла [35].

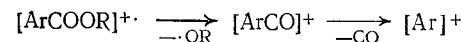
Для определения положения циклопропанового кольца можно также провести предварительный гидрогенолиз, в результате которого получаются эфиры изомерных алкановых кислот, структуры которых по масс-спектру определять несложно [35]. Предложено проводить такой гидрогенолиз непосредственно в системе напуска хромато-масс-спектрометра [427].

Метиловые эфиры циклобутанкарбоновых кислот начинают распадаться при ЭУ путем выброса  $OSCH_3$  и  $COOSCH_3$ .

Выброс из  $M^{+\cdot}$  частиц  $CH_3O$ ,  $CH_3OH$ ,  $COOSCH_3$  довольно легко происходит и в случае других метиловых эфиров циклоалканкарбоновых кислот. Так, в спектре метилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты наблюдаются пики ионов  $M^{+\cdot}$  (56%),  $[M-OSCH_3]^+$  (27%),  $[M-CH_3OH]^+$  (32%),  $[M-COOSCH_3]^+$  (85%),  $[M-HCOOSCH_3]^+$  (26%),  $[M-C_4H_7]^+$  (100%) и  $[C_4H_7]^+$  (100%).

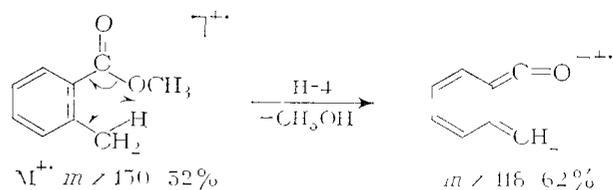
### 8.2.3. Сложные эфиры ароматических кислот

Основной процесс фрагментации  $M^{+\cdot}$  алкиловых эфиров арилкарбоновых кислот  $ArCOOR$  связан с выбросом радикала  $OR$ , после чего следует элиминирование  $CO$  [9]:

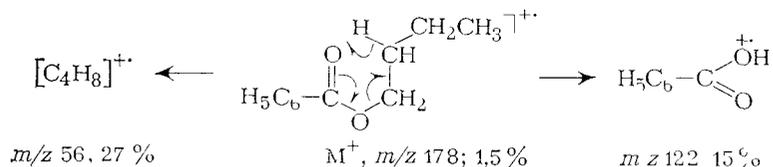


Например, в масс-спектре метилового эфира бензойной кислоты присутствует всего три наиболее интенсивных пика:  $M^{+\cdot}$  ( $m/z$  136; 39%),  $[C_6H_5CO]^+$  ( $m/z$  105; 100%) и  $[C_6H_5]^+$  ( $m/z$  77; 51%).

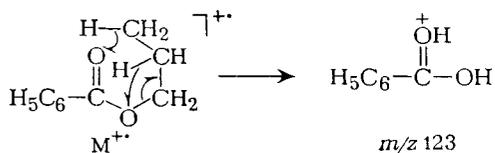
Введение алкильных заместителей в *мета*- и *пара*-положение относительно карбалкоксильной группы не меняет этого главного пути распада, тогда как для *орто*-алкилпроизводных заметную роль начинает играть выброс из  $M^{+\cdot}$  молекулы алкана. Например, в масс-спектрах метиловых эфиров *m*- и *n*-толуиловых кислот практически отсутствует пик иона  $[M-CH_3OH]^+$ ; но в масс-спектре их *орто*-изомера пик данного иона составляет  $\approx 60\%$  от максимального пика иона



Масс-спектры сложных эфиров бензойной кислоты, образованных высшими спиртами, содержат менее интенсивные пики  $M^{+\cdot}$ , которые становятся незначительными ( $<1\%$ ) уже начиная с  $R \geq C_4H_9$ . Здесь также максимальной интенсивностью обладают пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  ( $m/z$  105) и значительны пики ионов  $[C_6H_5]^+$  ( $m/z$  77). Однако начиная с пропилового эфира бензойной кислоты появляется два новых направления распада, обусловленных выбросом спиртовой алкильной группы. Одно из них сопряжено с перегруппировкой Мак-Лафферти и наблюдается уже у этилового эфира:

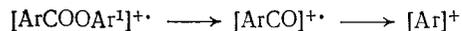


Другое направление связано с миграцией двух H-атомов [428]:

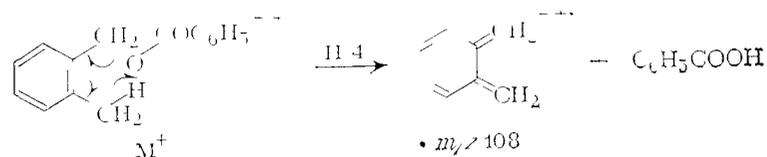


Циклоалкиловые эфиры бензойной кислоты распадаются подобно алкиловым эфирам. Так, в масс-спектре циклогексилбензоата при практическом отсутствии пика  $M^{+\cdot}$  наблюдаются интенсивные пики ионов  $[C_6H_5]^+$  (37%),  $[C_6H_5CO]^+$  (100%) и  $[C_6H_5COOH_2]^+$  (79%)

Разрыв сложноэфирной связи с локализацией заряда на ароматическом фрагменте является доминирующим путем распада ариловых эфиров арилкарбоновых кислот [429]:



Масс-спектры бензилбензоатов типа  $ArCOOCH_2Ar^1$  также очень просты. Наиболее интенсивные пики в них отвечают ионам  $[ArCO]^+$ ,  $[Ar]^+$  и  $[CH_2Ar^1]^+$ . Если бензильная группа содержит орто-алкильный заместитель, то легко протекает водородная перегруппировка, резко дестабилизирующая  $M^{+\cdot}$ :



Эфирам  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты  $C_6H_5CH_2CH_2COOR$  ( $R = CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7, CH_2CH=CH_2, CH_2C_6H_5, \text{цикло-}C_6H_{11}, C_6H_5$ ) [30] свойственны направления фрагментации, отмеченные для эфиров алифатических кислот [выброс из  $M^{+\cdot}$  частиц  $OR, COOR, (RON+CO)$ , а также  $(R-H)$ ]. Однако для этих соединений характерен заметный выброс радикала  $R$  (нетипичный для алифатических эфиров), после чего следует элиминирование кетена (см. разд. 1.3.2).

Нужно сказать, что подобные реакции не протекают в случае эфиров  $C_6H_5(CH_2)_nCOOR$  ( $n=1$  и 3).

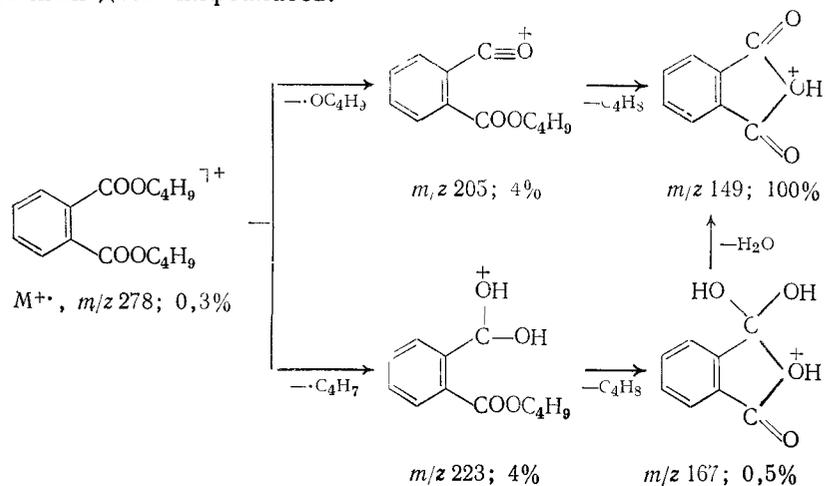
Эфиры коричной кислоты  $C_6H_5CH=CHCOOR$  ( $R = CH_3, \text{изо-}C_3H_7, \text{изо-}C_4H_9, C_5H_{11}$ ) при действии ЭУ распадаются подобно алкилбензоатам, а именно легко выбрасывают из  $M^{+\cdot}$  радикал  $OR$ , а затем  $CO$  [9].

Эфиры, образованные высшими спиртами, способны также терять остаток  $R$  с миграцией одного или двух H-атомов к заряженному осколку.

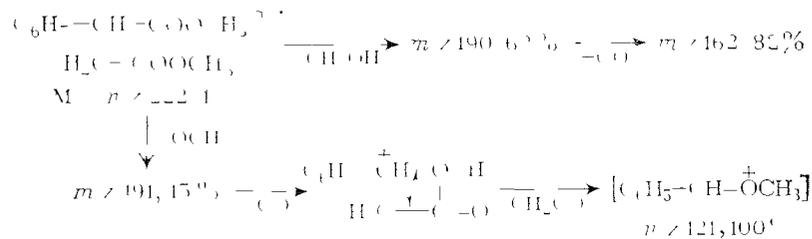
В отличие от эфиров бензойной и коричной кислот эфиры фенилалленовых кислот типа  $C_6H_5CR^1=C=CR^2COOR$  ( $R = CH_3, C_2H_5; R^1$  и  $R^2 = CH_3, C_2H_5$  или  $C_6H_5$ ) способны легко выбрасывать из  $M^{+\cdot}$  радикал  $R$ , а затем  $CO_2$ . Если в этих эфирах  $R^2 = C_6H_5$ , то в спектрах присутствуют максимальные пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  [430].

Некоторые особенности диссоциативной ионизации имеют диалкиловые эфиры фталевых кислот. Изомерные диметилфталаты имеют близкие масс-спектры, содержащие в основном три интенсивных пика ионов  $M^{+\cdot}$ ,  $[M-OCH_3]^+$  (100%) и  $[M-COOCH_3]^+$ . Высшим эфирам *o*-фталевой кислоты свойственны малоинтенсивные пики  $M^{+\cdot}$  и максимальные пики ионов с  $m/z$  149. Источниками этого иона, в частности, могут быть ионы  $[M-OR]^+$  и  $[M-(R-2H)]^+$ , пики которых отчетливо видны в масс-спектрах диалкилфталатов. Несмотря на низкую интенсивность пиков ионов  $[M-OR]^+$  и  $[M-(R-2H)]^+$ , их можно использовать для установления строения несиммет-

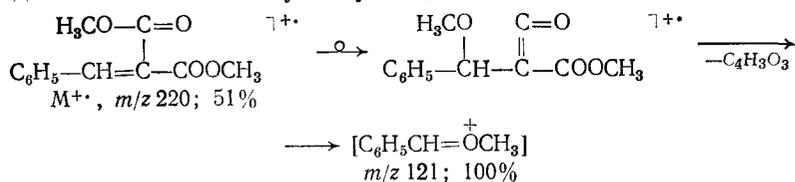
ричных диалкилфталатов.



Фрагментация диметилового эфира фенилэтановой кислоты может осуществляться путем последовательного выброса  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CO}$  или  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{CO}$ . Интересно, что в ионе  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}]^+$  может происходить скелетная перегруппировка с элиминированием кетена, в результате чего образуется максимальный пик с  $m/z$  121:



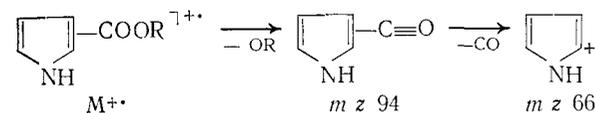
Похожая скелетная перегруппировка реализуется в  $\text{M}^{+\cdot}$  диметилового эфира бензилиденмалоновой кислоты и также приводит к максимальному пику с  $m/z$  121:



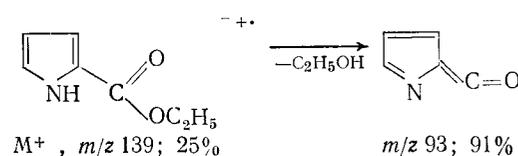
#### 8.2.4. Сложные эфиры гетероциклических кислот

По характеру распада под ЭУ эфиры гетероароматических кислот близки эфирам ароматических кислот. Некоторая специфичность встречается, если карбалкоксильная группа находится в  $\alpha$ -положении к гетероатому цикла, особенно к азоту.

Независимо от положения карбалкоксильной группы в гетероциклическом кольце алкиловые эфиры пиррол- и индолкарбоновых кислот претерпевают распад, типичный для алкиловых эфиров бензойных кислот:



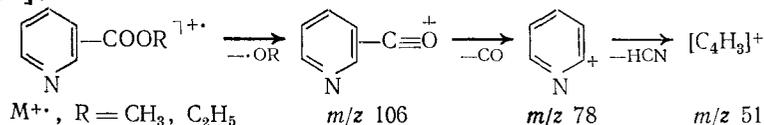
Пики образующихся ионов наряду с пиками  $\text{M}^{+\cdot}$  являются наиболее интенсивными в масс-спектрах алкиловых эфиров  $\beta$ -пиррол- и  $\beta$ -индолкарбоновых кислот. При переходе к алкиловым эфирам  $\alpha$ -пиррол- и  $\alpha$ -индолкарбоновых кислот значительными, а иногда и максимальными становятся пики ионов  $[\text{M}-\text{ROH}]^{+\cdot}$ :



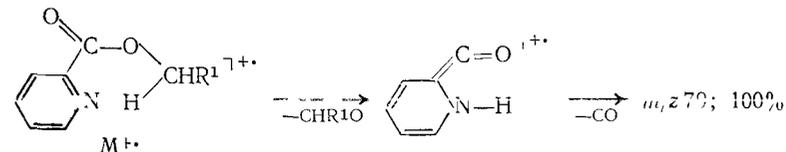
В принципе при элиминировании алканола может уходить Н-атом из соседнего с карбалкоксильной группой алкильного заместителя, как в случае этилового эфира 2-метил-3-пирролкарбоновой кислоты. Однако если карбалкоксильная группа находится в  $\alpha$ -положении к аминному азоту, реализуется вышеуказанный механизм [51].

Эфиры дикарбоновых кислот в ряду пиррола под ЭУ способны терять алкоксирадикал, алкен или алканол в различной последовательности [51].

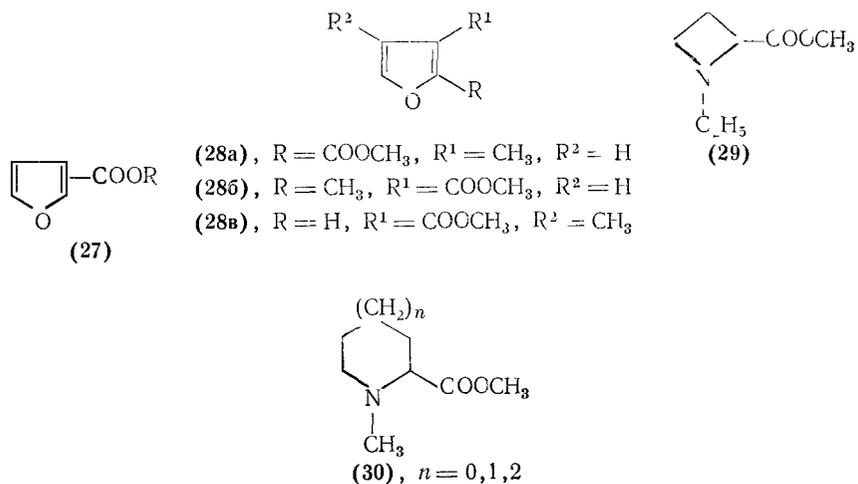
Независимо от положения карбалкоксильной группы алкиловые эфиры пиридинкарбоновых кислот демонстрируют одни и те же направления фрагментации при действии ЭУ, а именно последовательно выбрасывают из  $\text{M}^{+\cdot}$  частицы  $\text{RO}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{HCN}$  [431]:



Естественно, что для эфиров с  $\text{R} \geq \text{C}_2\text{H}_5$  заметную роль начинает играть элиминирование из  $\text{M}^{+\cdot}$  молекулы алкена ( $\text{R}-\text{H}$ ). Перемещение карбалкоксильной группы в  $\alpha$ -положение к азоту пиридинового ядра приводит к появлению нового пути распада — выбросу из  $\text{M}^{+\cdot}$  молекулы альдегида:



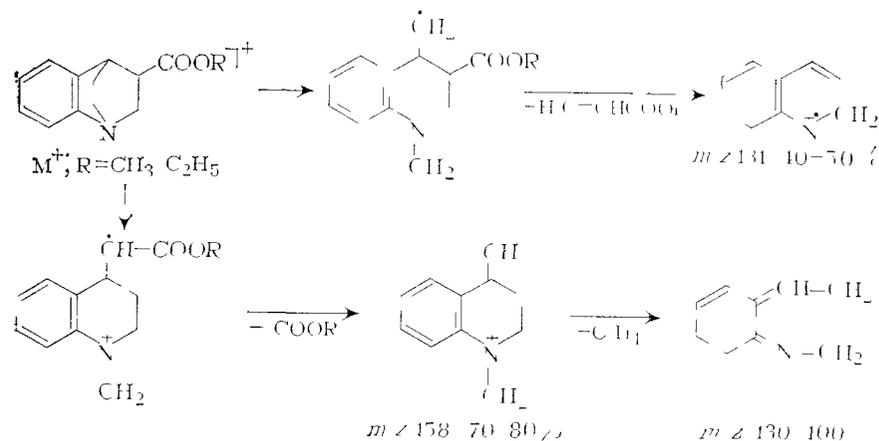
Независимо от положения карбалкоксильной группы алкиловые эфиры фуранкарбоновых кислот (27) распадаются по типу эфиров арилкарбоновых кислот, т. е. легко выбрасываются из  $M^{+\cdot}$  радикал OR, а затем две молекулы CO [51]. Введение метильного заместителя в соседнее положение к карбалкоксильной группе приводит к появлению двух новых направлений распада: элиминирование из  $M^{+\cdot}$  молекулы алканола и алкильного радикала. Так, в спектрах изомерных эфиров (28а, б) максимальными становятся пики ионов  $[M-CH_3]^+$ . В случае эфира (28в), однако, выброс радикала  $CH_3$  практически незаметен, а образование иона  $[M-OCH_3]^+$  менее характерно по сравнению с эфирами (28а, б).



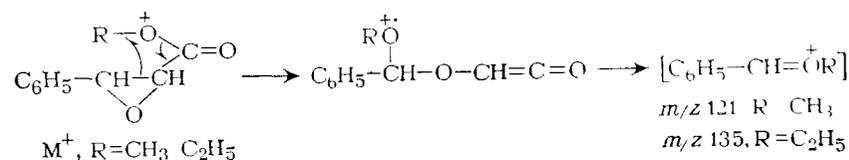
В ряду эфиров насыщенных гетероциклических кислот основные направления фрагментации определяются локализацией заряда как на сложноэфирной группировке, так и на гетероатоме цикла. Преимущественная локализация заряда на N-атоме обуславливает легкий выброс из  $M^{+\cdot}$  карбалкоксильного радикала в случае  $\alpha$ -карбалкоксиазетидинов (29), а также  $\alpha$ -карбалкокситетрагидропирролов, -пиперидинов, и -гексаметилениминов (30) [432], причем в спектрах пики ионов  $[M-COOCH_3]^+$  являются максимальными.

В отличие от указанных соединений для сложных эфиров азиридина характерен необычно легкий выброс из  $M^{+\cdot}$  алкильного радикала из сложноэфирной группы. Предполагается, что в этом случае происходит перегруппировочный процесс, связанный с раскрытием цикла [433].

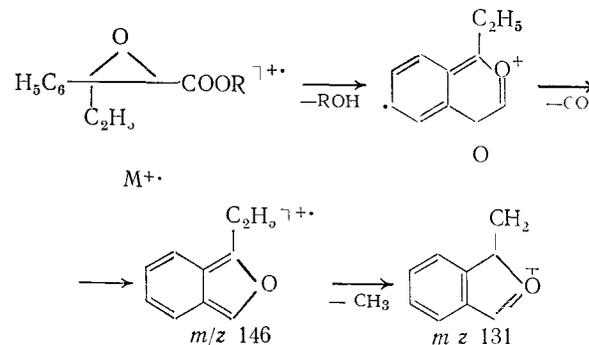
В ряду сложных эфиров хинуклидинкарбоновых кислот фрагментация с участием карбалкоксильной группы также начинается после изомеризации гетероцикла в аммонийную структуру [434].



Скелетные перегруппировки обуславливают наиболее характеристические пики в масс-спектрах эфиров  $\beta$ -фенилглицидных кислот [51]. Независимо от природы радикала R такие эфиры образуют ионы  $C_6H_5CH=O^+R$ , пики которых максимальны

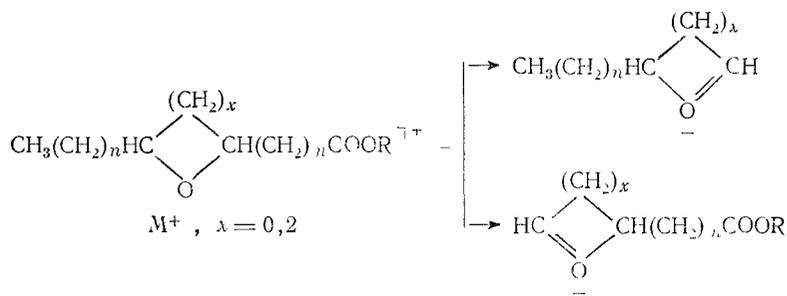


В случае этилового эфира дальнейший распад иона  $C_6H_5CH=O^+-C_2H_5$  приводит к ионам  $[C_6H_5CH=O^+H]$  и  $[C_6H_7]^+$ . Указанная перегруппировка, однако, становится несущественной, если в оксирановом кольце имеется дополнительный алкильный заместитель. Вместо нее могут легко протекать другие скелетные перегруппировки, например



Фрагментация соединений, в которых оксирановое или тетрагидрофурановое кольцо и карбалкоксильная группа разделены

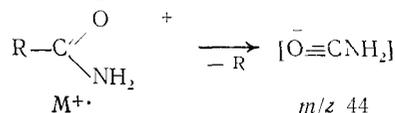
ны метиленовыми звеньями, аналогична распаду алкиламидов оксиранов и обусловлена  $\alpha$ -разрывами рядом с гетероциклом [51]:



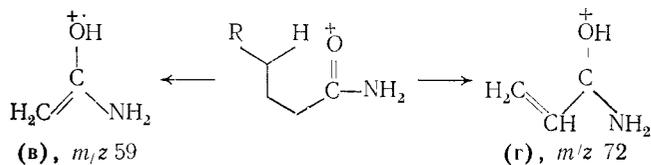
### 8.3. АМИДЫ КИСЛОТ

#### 8.3.1. Амиды алифатических кислот

По характеру распада амиды алифатических кислот аналогичны кислотам и их сложным эфирам. Так, в случае амидов низших кислот (формамида, ацетамида, пропионамида и бутирамида) наиболее характерным является  $\alpha$ -разрыв с образованием иона с массой 44 [9]:



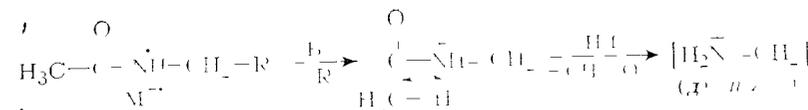
Если радикал R содержит три и большее число C-атомов, в  $\text{M}^+$  легко протекает перегруппировка Мак-Лафферти, а также происходит  $\gamma$ -разрыв. Оба этих процесса приводят к ионам (в) и (г), являющимся аналогами ионов (а), (а<sup>1</sup>) и (б), (б<sup>1</sup>) в случае кислот и их эфиров:



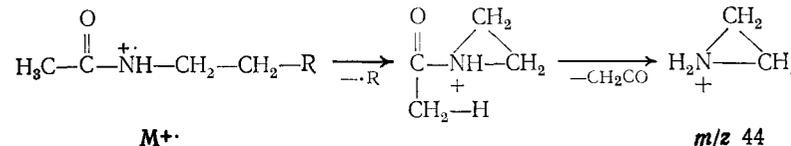
Пики ионов (в) обычно имеют максимальную интенсивность в спектрах амидов высших кислот. В зависимости от характера заместителя у  $\alpha$ - и  $\beta$ -C-атомов массовые числа пиков ионов (в) и (г) могут сдвигаться.

Гомологи ионов (в) и (г) показывают наиболее интенсивные пики в масс-спектрах моно-N-алкиламидов алифатических кислот, содержащих три и более метиленовые группы в кислотной части. Однако в случае N-алкиламидов низших кислот (например, уксусной), где невозможны перегруппировки, ведущие

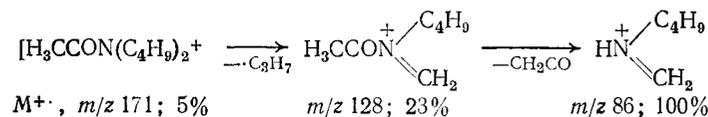
к ионам (в) и (г), максимальную интенсивность в спектрах имеют пики ионов (д) с  $m/z \ 30$  [9]:



Заметную интенсивность в масс-спектрах N-алкиламидов уксусной кислоты имеют и пики с  $m/z \ 44$ , которые могут быть следствием процесса:

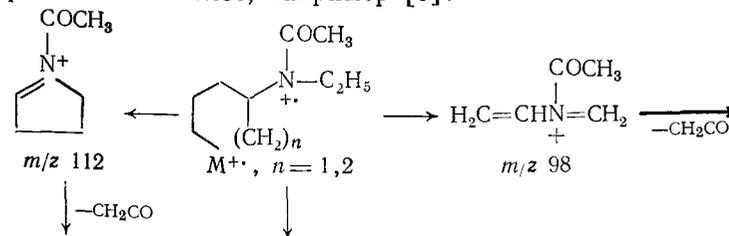


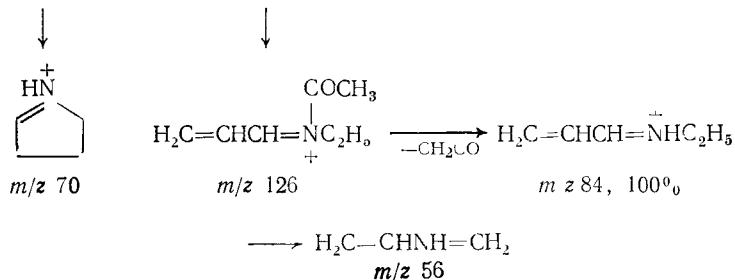
В случае N,N-диалкиламидов кислот наибольшей интенсивностью могут обладать пики гомологов ионов (в) и (г), если длина кислотной части обеспечивает возможность для соответствующих перегруппировок, хотя значительную интенсивность имеют и пики ионов типа (д). Например, в масс-спектре диэтиламида лауриновой кислоты самыми интенсивными являются пики гомологов ионов (в) и (г) с  $m/z \ 115$  и  $128$  и пик иона  $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2]^+$ , являющегося гомологом иона (д). Однако в случае N,N-диалкиламидов уксусной кислоты максимальными оказываются пики гомологов иона (д):



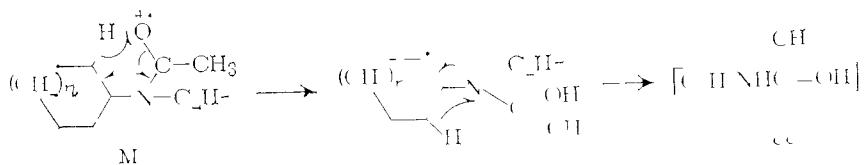
Следует отметить, что для всех N-алкил- и N,N-диалкиламидов характерно образование ионов  $\text{O}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{HR}$  и  $\text{O}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{RR}^1$  соответственно, а также ионов  $[\text{M}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$  ( $n \geq 2$ ).

Довольно сложный характер распада, обусловленный как расщеплением алициклического кольца, так и фрагментацией около амидной связи, наблюдается для N-циклоалкиламидов алифатических кислот, например [9]:





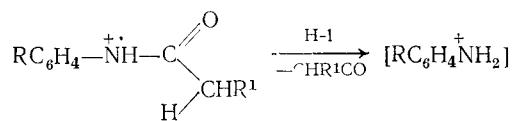
Значительную интенсивность в масс-спектрах этих амидов имеют пики с  $m/z$  72 и 88. Первый из них обусловлен ионами  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , а второй вызван ионами, при образовании которых происходит миграция двух атомов водорода



Последний процесс весьма специфичен для N-циклоалкиламидов и часто приводит к максимальным пикам в спектрах.

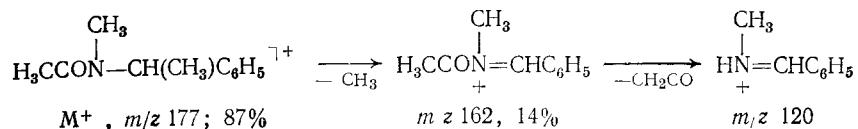
Своеобразный характер фрагментации под действием ЭУ демонстрируют ариламины алифатических кислот. Единственный путь распада форманилидов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCO}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) связан с элиминированием из  $\text{M}^+$  молекулы  $\text{CO}$ , сопровождающимся образованием ион-радикала анилина.

Ацетанилиды  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  и анилиды высших кислот претерпевают характерный распад с выбросом молекулы кетена:



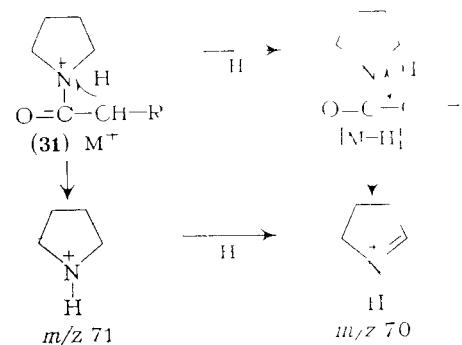
Возникающие ионы, возможно, имеют структуру анилинов и далее распадаются соответствующими путями [435]. В масс-спектрах таких соединений пики возникающих при выбросе кетена ионов обычно являются максимальными. Лишь в случае арил-амидов сильно разветвленных алифатических кислот значительную интенсивность могут иметь пики алкильных ионов. Например, в спектрах амидов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCO}(\text{CH}_3)_3$  максимальными являются пики ионов  $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$  ( $m/z$  57), хотя весьма интенсивны и пики ионов  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ . Элиминирование кетена из  $\text{M}^+$  является типичным также для N-гетериламидов, если гетероциклическое кольцо имеет ароматический характер.

В отличие от рассмотренных выше случаев для N-бензилацетамидов выброс из  $\text{M}^+$  кетена менее характерен (этот процесс возможен на других стадиях распада):

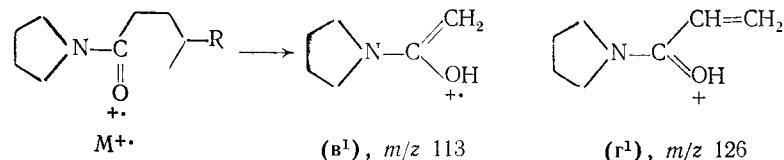


К группе амидов относятся N-ацилпроизводные азотсодержащих гетероциклических соединений (пирролидины, пиперидины, морфолиды кислот и т. д.). Масс-спектры этих соединений содержат довольно интенсивные пики  $\text{M}^+$ . Рассмотрим особенности фрагментации таких амидов на примере пирролидинов кислот (31). В незначительной степени им свойственны простые

$\alpha$ -разрывы с образованием ионов  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{R}]^+$  и  $[\text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{O}]^+$ . Весьма характеристическим процессом является расщепление амидной связи в  $\text{M}^+$  и ионе  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , включающее водородные перегруппировки:



Пики с  $m/z$  70 являются одними из наиболее интенсивных в масс-спектрах низших членов ряда, но уменьшаются по интенсивности в случае пирролидинов высших кислот, где легко может протекать перегруппировка Мак-Лафферти и  $\gamma$ -разрыв с образованием ионов ( $\text{v}^1$ ) и ( $\text{r}^1$ ) [436]:

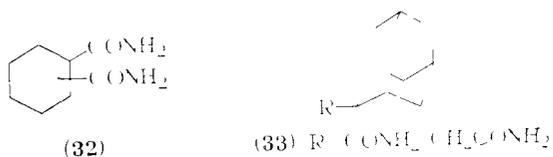


Было предложено использовать пирролидины для определения положения двойной связи в высших ненасыщенных кислотах [437]. Для кислот состава  $\text{C}_{10}-\text{C}_{24}$ , имеющих двойные связи в положениях от 5-6 до 15-16, было предложено правило, учитывающее качественные характеристики масс-спектров. Спектры пирролидинов, как и других амидов высших кислот,

содержат малоинтенсивные пики ионов  $[M-C_nH_{2n+1}]^+$  ( $n=1, 2, 3$  и т. д.). В случае насыщенных кислот эти пики почти равновелики и различаются по массовому числу на гомологические разницы  $n \cdot 14$ . Однако в спектрах ненасыщенных кислот эта последовательность пиков может нарушаться, причем разница между некоторыми соседними пиками составляет 12 а. е. м. Было найдено, что если два соседних пика, различающихся по массовому числу на 12 единиц, обусловлены ионами, содержащими  $m$  и  $(m-1)$  углеродных атомов кислотного остатка, то в кислоте двойная связь расположена между атомами  $m$  и  $(m+1)$ . Аналогично, в случае пирролидинов кислот, содержащих тройную связь, могут встречаться пики, отличающиеся по массовому числу на 10 единиц. Если два таких пика отвечают ионам, содержащим  $(m-2)$  и  $(m-1)$  атомов углерода кислоты, то тройная связь расположена между атомами  $m$  и  $(m+1)$ . В масс-спектрах таких соединений сильно возрастают также пики ионов, содержащих  $(m-2)$  и  $(m+2)$  атомов углерода кислотного остатка.

### 8.3.2. Амиды алициклических кислот

Работ по масс-спектрометрическому исследованию амидов алициклических кислот очень мало. Можно лишь отметить, что  $M^+$  циклогександикарбоксамидов (32) легко теряют  $NH_3$  и затем  $CO$ . Для некоторых структурных и пространственных изомеров этого ряда возможен выброс из  $M^{+\cdot}$  частицы  $CONH$  [438].



Молекулярные ионы амидов кислот ряда адамантана (33) в заметной степени последовательно теряют  $NH_3$  и  $CO$ , но гораздо более интенсивно — частицу  $CONH_2$  (или  $CH_2CONH_2$ ) [297].

Дипиперидиды 1,2- и 1,3-циклоалкандикарбоновых кислот преимущественно претерпевают разрыв амидной связи с образованием ионов  $[M-C_5H_{10}N]^+$  и  $[C_5H_{10}N]^+$ .

### 8.3.3. Амиды ароматических кислот

Амиды ароматических кислот типа  $ArCONRR^1$  ( $R$  и  $R^1=H$ , алкил) содержат в масс-спектрах значительные пики  $M^{+\cdot}$  и часто пики ионов  $[M-H]^+$ . Молекулярные ионы независимо от природы радикалов  $Ar$ ,  $R$  и  $R^1$  претерпевают основное направ-

ление распада, обусловленное образованием арильных ионов, которые далее теряют молекулу  $CO$  [439]:



В случае  $N,N$ -диметиламидов никаких других заметных процессов не протекает. Однако для  $N,N$ -диэтиламидов возможен слабый выброс из  $M^+$  радикала  $CH_3$  и молекулы  $C_2H_4$ , которая может теряться и из иона  $[M-CH_3]^+$ . Для  $N$ -бутил- и  $N,N$ -дибутиламидов ароматических кислот возможен незначительный выброс из  $M^{+\cdot}$  частиц  $C_3H_6$  и  $C_3H_7$ . Интересно, что для амида  $o$ -изопропилбензойной кислоты характерно элиминирование молекул воды и  $NH_3$  из  $M^{+\cdot}$  и ионов  $[M-CH_3]^+$ .

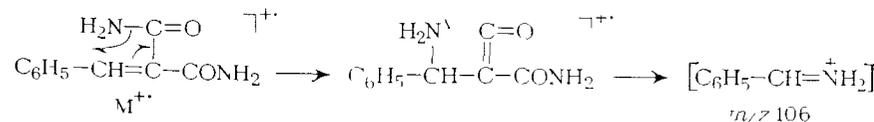
Ариламида ароматических кислот  $ArCONHAr^1$  ведут себя под ЭУ аналогично алкиламидам и распадаются по схеме [440]



В зависимости от структуры арильных остатков  $Ar^1$  заряд может локализоваться и на фрагменте  $[Ar^1NH_2]^{+\cdot}$  и на  $[Ar^1NH]^+$ . В частности, такое происхождение имеет максимальный пик иона  $[(C_6H_5)_2NH]^+$  в масс-спектре  $N,N$ -дифениламида фенилуксусной кислоты  $C_6H_5CH_2CON(C_6H_5)_2$ . Для  $N$ -фениламида дифенилуксусной кислоты  $(C_6H_5)_2CHCONHC_6H_5$  характерна локализация заряда и на ароматических фрагментах ацильной части (ионы  $[(C_6H_5)_2CH]^+$  и  $[(C_6H_5)_2CH_2]^{+\cdot}$ ).

Амиды ароматических кислот, содержащие  $N$ -гетерильную группу ароматического характера, распадаются подобно рассмотренным ариламидам.

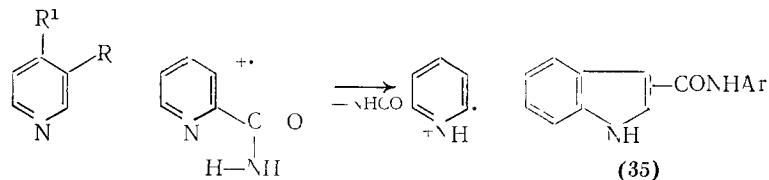
Молекулярный ион бензилиденмалонамида может терять частицы  $H$ ,  $NH_3$ ,  $CONH_2$ , а ион  $[M-NH_3]^+$ , в свою очередь, выбрасывает две молекулы  $CO$ . Характерным для данного соединения является образование иона с  $m/z$  106, происхождение которого подтверждено дейтерированными соединениями [441]:



### 8.3.4. Амиды гетероциклических кислот

Амиды гетероароматических кислот распадаются при ЭУ аналогично амидам ароматических кислот. Действительно, в случае никотинамида (34а) и изоникотинамида (34б) наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $M^+$ ;  $[M-NH_2]^+$ ,

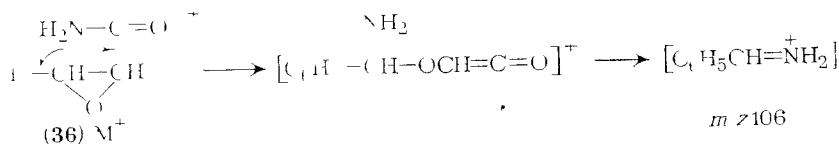
$[M-NH_2-CO]^+$  и  $[M-NH_2-CO-NCN]^+$ . Последовательность реакций, приводящая к этим ионам, малохарактерна для пиколинамида (34в),  $M^{+\cdot}$  которого легко теряет  $NHCO$  в результате перегруппировочного процесса [431]



(34a),  $R = CO\backslash NH_2$ ,  $R^1 = H$  (34b),  $M^{+\cdot}$   $m/z^{-9}$ , 100%  
 (34б),  $R = H$ ,  $R^1 = CO\backslash NH_2$

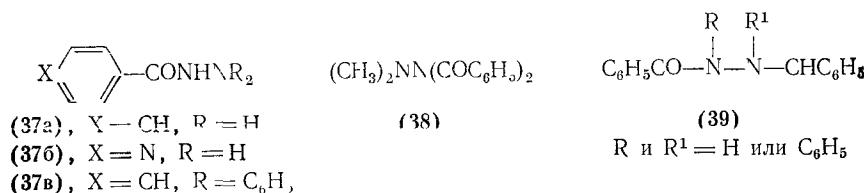
Анилиды 2- и 3-индолкарбоновых кислот (35) независимо от положения ариламидной группы последовательно выбрасывают из  $M^{+\cdot}$  частицы  $NHAr$  и  $CO$ , а также образуют ионы  $[ArNH_2]^{+\cdot}$  и  $[ArNH]^+$  [442].

В случае  $\beta$ -фенилглицидамида (36)  $M^{+\cdot}$  в незначительной степени теряет  $NH_3$  и  $COH$  либо последовательно  $NH_3$  и  $CO$ . Специфичным для данного соединения является пик иона с  $m/z$  106, который возникает по механизму, реализующемуся в случае соответствующих сложных эфиров [51]



### 8.3.5. Гидразиды карбоновых кислот

Фенилгидразиды уксусной кислоты  $C_6H_5NHNHCOCH_3$  и  $C_6H_5N(NH_2)COCH_3$  содержат в масс-спектрах довольно интенсивные пики  $M^{+\cdot}$ . Основной распад их  $M^{+\cdot}$  связан с элиминированием кетена и образованием иона  $[C_6H_5NHNH_2]^+$  (100%), который далее распадается подобно фенилгидразину. В меньшей степени происходит выброс из  $M^{+\cdot}$  ацетильного радикала, после чего следует элиминирование  $HNC$  или  $N_2H_2$ . В случае  $N$ -формил- $N'$ -фенилгидразина  $C_6H_5NHNHCOH$  наиболее интенсивные пики в спектре отвечают ионам  $M^{+\cdot}$  (100%),  $[M-CO]^+$  (21%),  $[M-HCO]^+$  (100%) и  $[C_6H_5]^+$  (60%) [443].



(37a),  $X = CH$ ,  $R = H$   
 (37б),  $X = N$ ,  $R = H$   
 (37в),  $X = CH$ ,  $R = C_6H_5$

(38)

(39)

$R$  и  $R^1 = H$  или  $C_6H_5$

Гидразиды бензойной (37а) и изоникотиновой кислот (37б) образуют при ЭУ основные фрагменты  $[ArCO]^+$  и  $[Ar]^+$ . В масс-спектрах этих соединений имеют заметную интенсивность пики ионов  $[M-N]^+$  и  $[M-NH]^+$ .

Пики ионов  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$  имеют высокую интенсивность и в масс-спектре  $N',N'$ -дифенилгидразида бензойной кислоты (37в). Однако максимальным здесь является ион  $[(C_6H_5)_2NNH]^+$  [444].

Основной распад с образованием ионов  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$  наблюдается также у 1,1-диметил-2,2-дibenzoилгидразина (38) и 1,2-дibenzoилгидразинов (39) [445]. Для этих соединений характерен и ряд перегруппировочных ионов, пики которых, однако, имеют невысокую интенсивность. Так, в случае первого гидразида может образовываться ион

$C_6H_5(OH)C=NHCOCH_3$ . Для гидразидов (39,  $R$  и  $R^1$ -алкил) возможна первичная миграция  $C_6H_5CO$ - или алкильной группы от одного  $N$ -атома к другому, а также разрыв связи  $N-N$ , сопровождающийся перемещением одного или двух  $H$ -атомов. Например, такое происхождение в масс-спектре соединения (39,  $R = R^1 = CH_3$ ) имеют ионы  $[M-CH_2N]^+$ ,

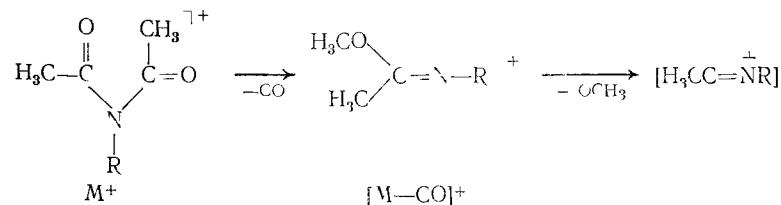


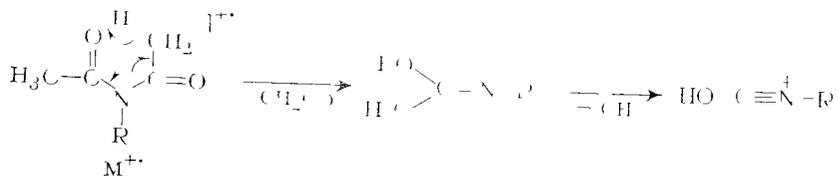
$[C_6H_5C(OH)=NCH_3]^+$ ;  $C_6H_5C(OH)=NHCH_3$  и др.

Наиболее характеристические пики в масс-спектрах арилгидразидов арилукусных кислот  $ArN(CH_3)NHCOCH_2Ar^1$  отвечают ионам  $Ar\dot{N}(CH_3)=CH_2$ ,  $[ArN(CH_3)NH_2]^+$ ;  $[ArN=CH_2]^+$ ;  $[CH_2Ar^1]^+$  и  $[ArNHCH_3]^+$  [446].

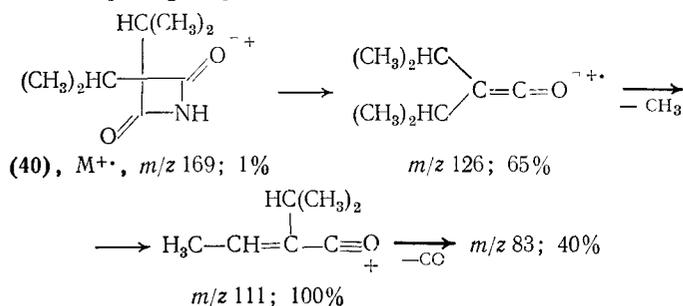
### 8.4. ИМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Масс-спектры имидов алифатических кислот типа  $R^1CONRCOR^2$  ( $R^1$  и  $R^2 = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ;  $R = H, CH_3$ , алкил,  $C_6H_5$ ) наряду с заметными пиками  $M^{+\cdot}$  и значительными пиками ацильных ионов  $[R^1CO]^+$  и  $[R^2CO]^+$  содержат большое число пиков, обусловленных скелетными и водородными перегруппировками. Среди них наиболее интенсивны пики ионов  $[M-CO]^+$  и  $[M-CH_2CO]^+$ , которые особенно характерны для имидов ( $R^1$  и  $R^2 = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$  и  $R = H, CH_3, C_6H_5$ ) [447]:

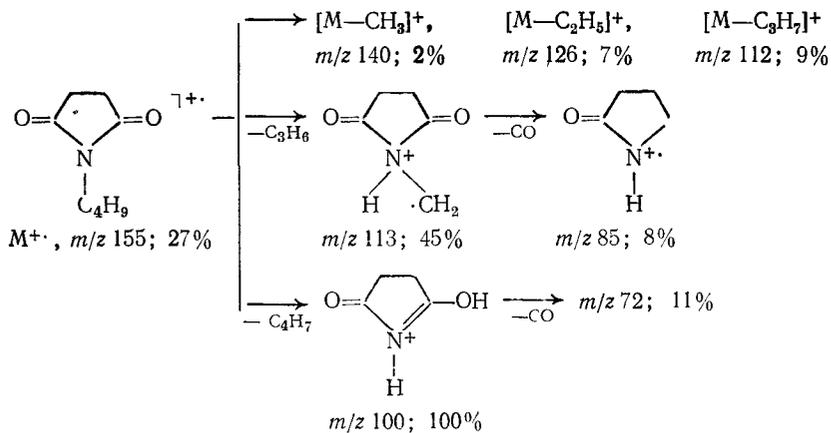




Циклические имиды типа 2,4-азетидиндионов (40) ввиду высокой склонности четырехчленного кольца претерпевать распад «пополам», обладают малостабильными  $M^{+\cdot}$ . В процессе такого расщепления заряд фиксируется на кетеновом фрагменте, но не на изоцианатном, поскольку первый имеет более низкую энергию ионизации. Дальнейший распад кетеновых ионов происходит путем последовательного выброса части C-алкильного заместителя и CO, что приводит к наиболее интенсивным пикам в спектрах [448]:



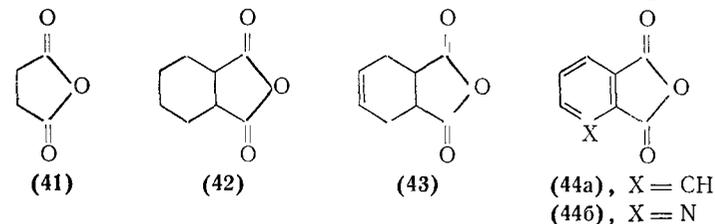
В масс-спектрах N-алкилсукцинимидов пики  $M^{+\cdot}$  более интенсивны. Преимущественный распад этих соединений происходит в результате расщепления N-алкильных групп. Происхождение наиболее интенсивных пиков в данном ряду показано на примере N-н-бутилсукцинимида [51]:



Для N-алкилмалеимидов и N-алкилфталимидов характерны  $\beta$ -разрывы в N-алкильной группе, которые приводят к максимальным пикам в спектрах. Для некоторых N-метил- и N-арилфталимидов отмечены значительные пики ионов  $[M-CO_2]^{+\cdot}$ , которые, возможно, обусловлены термическими процессами [51].

## 8.5. АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

Большинство ангидридов кислот обладает нестабильными  $M^{+\cdot}$ . Так, в спектрах алифатических ангидридов RCOOCOR пики  $M^{+\cdot}$  совершенно отсутствуют, а наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[RCO]^+$  и  $[R]^+$  [43]. Пик  $M^{+\cdot}$  не наблюдается и в масс-спектре янтарного ангидрида (41), распад которого обусловлен преимущественно выбросом  $CO_2$  из  $M^{+\cdot}$  [51]. Пики  $M^{+\cdot}$  имеют очень низкую интенсивность и в масс-спектрах ангидридов циклогексан-1,2-дикарбоновой (42) и 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислот (43). Последнее соединение, а также его метилзамещенные гомологи распадаются при ЭУ главным образом путем выброса из  $M^{+\cdot}$  молекулы CO, сопровождающегося элиминированием  $CO_2$  и  $COOH$  [449].



Основной распад фталевого ангидрида (44a) и ангидрида 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты (44b), приводящий к наиболее интенсивным пикам в спектрах, обусловлен последовательным выбросом  $CO_2$  и CO [51].

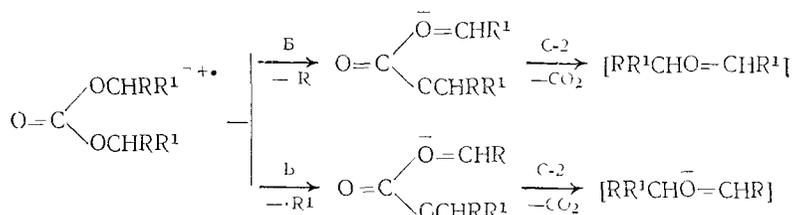
## 8.6. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

### 8.6.1. Карбонаты

Диалкилкарбонаты характеризуются малостабильными  $M^{+\cdot}$ , пики которых практически отсутствуют в масс-спектрах. Лишь в случае диметилкарбоната  $O=C(OCH_3)_2$  он заметен и составляет примерно 4% от максимального. Наиболее же интенсивные пики в спектре данного соединения обусловлены последовательным выбросом H и  $CO_2$ , а также ионами  $[CH_3]^+$  (100%),  $[M-OCH_3]^+$  (33%) и  $[OCH_3]^+$  (38%) [9].

Максимальные пики в спектрах высших диалкилкарбонатов  $(RO)_2CO$  отвечают алкильным ионам  $[R]^+$ . Среди общих путей распада этих соединений находятся простые разрывы, приводя-

щие к ионам  $[RO]^+$  и  $[M-RO]^+$ , а также водородные перегруппировки, приводящие к ионам  $[M-(R-H)]^+$  и  $[M-(R-2H)]^+$ . Особое место при распаде диалкилкарбонатов играют скелетные перегруппировки, сопряженные с выбросом  $CO_2$ . В общем случае, для симметричных диалкилкарбонатов выброс  $CO_2$  происходит на следующих стадиях фрагментации [9]:



Конечные из указанных на схеме ионы способны далее терять молекулу алкена состава  $RR^1C$ .

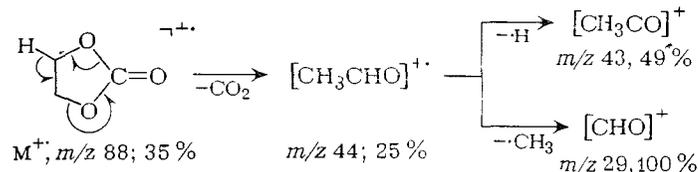
В случае арилалкилкарбонатов пики  $M^{\cdot+}$  обычно также малозначимы. В этом отношении, а также по ряду других признаков спектр метилфенилкарбоната резко отличается от спектров других алкилфенилкарбонатов. Так, первый содержит довольно интенсивный пик  $M^{\cdot+}$  ( $\approx 40\%$ ) и очень интенсивный ( $\approx 60\%$ ) пик иона  $[M-CO_2]^{\cdot+}$  ( $m/z$  108). Дальнейший распад последних ионов сопровождается последовательным выбросом  $CH_2O$  и  $H$  [пики с  $m/z$  78 ( $80\%$ ) и 77 ( $44\%$ )] либо  $CH_3$  и  $CO$  [пики с  $m/z$  93 ( $25\%$ ) и 65 ( $100\%$ )].

Начиная с этилфенилкарбоната пики  $M^{\cdot+}$  и ионов  $[M-CO_2]^{\cdot+}$  становятся малоинтенсивными и часто составляют долю процента от максимального. Ионы  $[M-CO_2]^{\cdot+}$  легко теряют молекулу алкена ( $R-H$ ), как это наблюдалось у арилалкиловых эфиров. Пики возникающих при этом ионов  $[C_6H_5OH]^{\cdot+}$  имеют максимальную интенсивность в спектрах. Среди других фрагментных ионов в случае карбонатов  $ROCOOC_6H_5$  находятся ионы  $[R]^+$ ,  $[C_6H_5]^+$ ,  $[M-OR]^+$ , а также ионы  $[M-алкил]^+$ , обусловленные  $\beta$ -разрывом в радикале  $R$ .

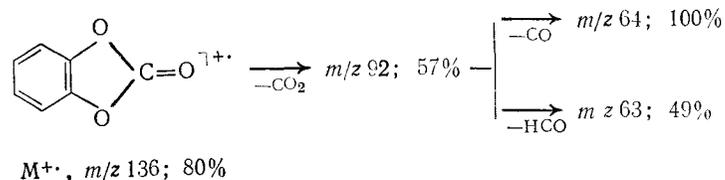
Арилфенилкарбонаты  $ArOCOOC_6H_5$  обладают вполне устойчивыми  $M^{\cdot+}$ , характеристический распад которых приводит к наиболее интенсивным ионам  $[Ar]^+$  и  $[C_6H_5]^+$ . Заметен также распад с образованием ионов  $[ArO]^+$  и  $[C_6H_5O]^+$ , которые довольно легко теряют молекулу  $CO$ . Арилфенилкарбонаты также способны претерпевать скелетную перегруппировку с элиминированием  $CO_2$ . Возникающие при этом ионы, очевидно имеющие структуры диарилловых эфиров, последовательно теряют  $CO$  и  $H$  [450].

В случае циклических карбонатов элиминирование  $CO_2$  из  $M^{\cdot+}$  сопряжено с миграцией  $H$ -атома или алкильной группы и

образованием ион-радикалов альдегидов или кетонов [9]:

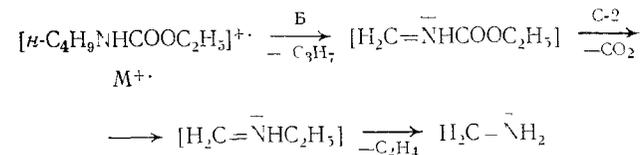


Наиболее характеристический распад *o*-фениленкарбоната связан с последовательным выбросом из  $M^{\cdot+}$  частиц  $CO_2$ ,  $CO$  и  $HCO$ :



### 8.6.2. Карбаматы

Основные процессы фрагментации *N*-замещенных этилкарбаматов общей формулы  $RR^1NCOOC_2H_5$  обусловлены расщеплением по аминному типу [9]. Интенсивности пиков  $M^{\cdot+}$  в их масс-спектрах зависят от природы радикалов  $R$  и  $R^1$ , но всегда заметны. В случае *N*-метилпроизводного  $CH_3NCOOC_2H_5$  наиболее интенсивные пики обусловлены ионами  $[M-C_2H_4]^+$ ,  $[M-OC_2H_5]^+$  и  $[CH_3NH]^+$  ( $m/z$  30), два первых из которых возникают за счет фрагментации этильной группы. Оба этих процесса менее интенсивно протекают в случае других *N*-алкилзамещенных ( $R$  или  $R^1 \geq C_2H_5$ ), но основным направлением распада здесь становится «аминная» фрагментация:



Именно благодаря выгодности «аминного» распада в масс-спектре *N*-циклогексилэтилкарбамата максимальную интенсивность имеет пик иона  $[M-C_3H_7]^+$ , образование которого характерно для циклогексилamina [9].

Если заместитель  $R$  или  $R^1$  не способен претерпевать  $\beta$ -разрыв, как в случае алкилпроизводных, основную роль в фраг-







рактеристичными процессами. Все серосодержащие ионы, образующиеся из алкил(циклоалкил)- и дициклоалкилсульфидов, способны отщеплять молекулу H<sub>2</sub>S.

### 9.2.3. Алкил(арил)-, циклоалкил(арил)- и диарилсульфиды

Алкил(арил)сульфиды обладают очень стабильными M<sup>+</sup>. В случае метиларилсульфидов ArSCH<sub>3</sub> наиболее заметные направления фрагментации связаны с образованием ионов [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [M—CH<sub>3</sub>—CS]<sup>+</sup>, [M—SH]<sup>+</sup> и [M—CH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> [9]. Самым выгодным процессом распада алкил(арил)сульфидов ArSCH<sub>2</sub>R с длинными алкильными группами (R > CH<sub>3</sub>) является выброс молекулы олефина с образованием ионов [ArSH]<sup>+</sup>. Однако в этом случае в заметной степени реализуется и β-разрыв с образованием ионов [ArS=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [27].

Распад при ЭУ сульфидов типа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, в которых атом серы удален от ароматического ядра, более сложен. Однако здесь всегда можно идентифицировать процессы, обусловленные β-разрывами и разрывами связей C—S по обе стороны от атома серы. Для таких соединений значительную долю полного ионного тока составляют фрагменты, включающие ароматическое кольцо. Например, в масс-спектре указанного соединения весьма интенсивны пики ионов [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Максимальные пики тропиллиевых ионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHR в основном определяют вид масс-спектров арилбензилсульфидов ArSCHRC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [27].

Фрагментация фенилвинилсульфидов сопряжена с протеканием ряда скелетных перегруппировок. Так, для них характерно образование ионов [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS]<sup>+</sup>, [M—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS]<sup>+</sup> и других, очевидно, вследствие миграции группы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> к C-атому винильной группы [27].

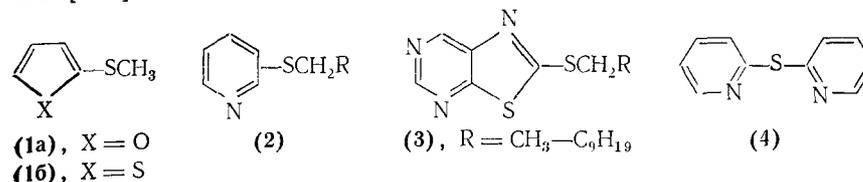
Основным направлением распада арил(циклоалкил)сульфидов является выброс из M<sup>+</sup> молекулы циклоалкена в результате процесса, подобного перегруппировке Мак-Лафферти.

Незамещенные диарилсульфиды (дифенилсульфид, динифтилсульфид) имеют очень стабильные M<sup>+</sup>, которые в заметной степени распадаются с образованием ионов [M—H]<sup>+</sup>, [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [M—SH]<sup>+</sup>, [M—H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, [M—CS]<sup>+</sup> и [M—HCS]<sup>+</sup> [27].

### 9.2.4. Гетероциклические сульфиды

Фрагментация гетероциклических сульфидов может происходить за счет разрывов, инициируемых сульфидной группой, и в результате расщепления гетероциклического кольца. В случае метилпроизводных гетероциклических соединений распад может осуществляться вследствие первичного выброса групп CH<sub>3</sub>, SH и SH<sub>2</sub>. У метил-α-фурилсульфида (1a) и метил-α-ти-

енилсульфида (16) после выброса CH<sub>3</sub> легко элиминируется CS [457].



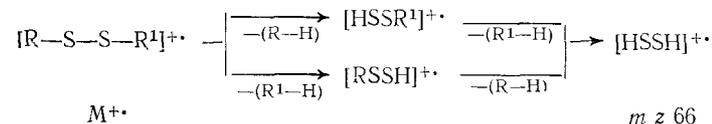
Алкилтиопроизводные гетероциклических соединений с более длинными алкилами распадаются при ЭУ подобно алкил(арил)сульфидам. Например, для алкил(пиридил)сульфидов (2) наиболее характерные осколочные ионы обусловлены выбросом из M<sup>+</sup> алкена CHR (ионы с m/z 111) и β-разрывом (ионы [M—R]<sup>+</sup>; m/z 124). Аналогичный распад наблюдается и в случае 2-алкилтиотиазоло[5.4-d]пиримидинов (3), которым, кроме того, свойствен выброс из M<sup>+</sup> частиц SH и SCH<sub>3</sub> [51].

Для ди(2-пиридил)сульфида (4) очень характерен легкий выброс H-атома из M<sup>+</sup> (пик [M—H]<sup>+</sup> является максимальным в спектре). Наличие сульфидной группы в его молекуле обеспечивает выброс частицы CS из M<sup>+</sup> и [M—H]<sup>+</sup>. Другие малоинтенсивные пики в масс-спектре этого соединения обусловлены расщеплением гетероциклических колец.

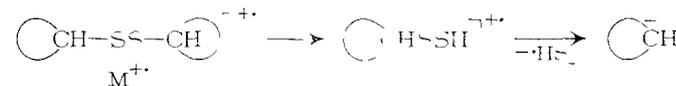
### 9.3. Дисульфиды

Диметилдисульфид по характеру фрагментации отличается от других диалкилдисульфидов. Его M<sup>+</sup> легко теряет одну и две группы CH<sub>3</sub> либо частицу SH. Элиминирование H<sub>2</sub>S из иона [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> приводит к максимальному пику иона [HC≡S]<sup>+</sup> с m/z 45 [9].

Для диалкилдисульфидов (R и R<sup>1</sup> ≥ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> или аллил) характерна последовательность реакций, включающая выброс олефинов и приводящая к иону [H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z 66):



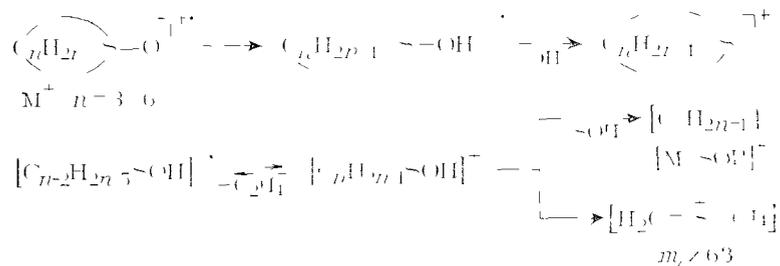
Первой стадией фрагментации ди(циклоалкил)дисульфидов также является выброс молекулы циклоалкена. Однако последующее разложение возникающих ионов связано с отщеплением HS<sub>2</sub> [27]:



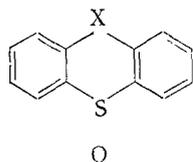
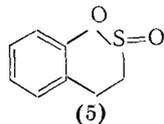
Если распад M<sup>+</sup> метилфенилдисульфида C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SSCH<sub>3</sub> обусловлен выбросом CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>S и в меньшей степени SH и



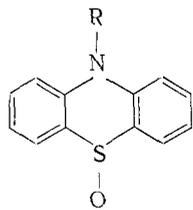
раггеристическими для них следует считать ионы  $[M-OH]^+$ ,  $[M-SOH]^+$  и  $[H_2C=\bar{S}-OH]$  [460]:



Элиминирование радикала OH или O довольно часто встречается в ряду сульфоксидов гетероароматических соединений и соединений с частично ненасыщенным гетероциклическим кольцом. Характер других процессов в таких случаях зависит от природы циклической системы. Например,  $M^+$  S-оксида 1,2-бензоксатиана (5) легко теряет SO с образованием основного иона с  $m/z$  120 [51]. Последовательный выброс SO и  $(CO+H)$  или COH  $(CS+H)$  является типичным для сульфоксидов (6)–(9) [461].

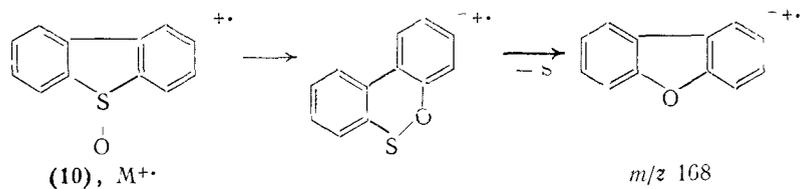


(7), X = O



(9), R = CH<sub>3</sub>

Для этих сульфоксидов возможна перегруппировка в сульфенатную форму, отмеченная для диарилсульфоксидов. В частности, образование ион-радикала дибензофурана ( $m/z$  168) в случае S-оксида дибензтиофена (10) может быть следствием такой реакции [461]:



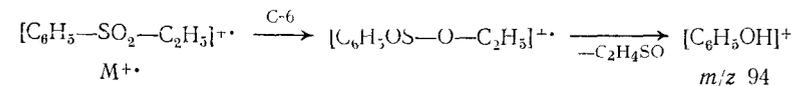
### 9.5.1. Алифатические сульфоны

В характере распада при ЭУ диалкилсульфонов много общего с диалкилсульфоксидами, хотя и имеются существенные различия. Масс-спектр диметилсульфона отличается от спектров других сульфонов коренным образом и содержит лишь пики ионов  $M^+$  и  $[M-CH_3]^+$  [9]. Диэтилсульфон ведет себя при ЭУ подобно диалкилсульфоксидам: последовательно элиминирует из  $M^+$  две молекулы  $C_2H_4$ . С увеличением длины алкильных групп в симметричных сульфонах  $RSO_2R$  наиболее интенсивными в их спектрах становятся пики углеводородных ионов, максимальную массу среди которых имеют пики ионов  $[R]^+$ ; возрастают также пики ионов  $[M-OH]^+$ . В отличие от сульфоксидов при распаде диалкилсульфонов  $RSO_2R$  алкильная группа из  $M^+$  может выбрасываться не только в виде олефина  $(R-H)$ , но и радикалов R и  $(R-H_2)$ . Например, в спектре ди(*n*-пропил)сульфона наблюдается дублет пиков ионов  $[M-C_3H_6]^+$  и  $[M-C_3H_5]^+$ , а в спектре ди(*n*-бутил)сульфона — ионов  $[M-C_4H_9]^+$  и  $[M-C_4H_7]^+$  [460]. При распаде несимметричных сульфонов  $RSO_2R^1$  с линейными алкилами из  $M^+$  предпочтительнее в виде указанных выше частиц выбрасывается более тяжелая алкильная группа, а для сульфонов, содержащих *n*- и изоалкильную группу, преимущественно выбрасывается последняя [461]. Специфической особенностью распада диалкилсульфонов является расщепление алкильной группы с элиминированием из  $M^+$  радикалов  $C_nH_{2n+1}$  ( $n \geq 1$ ). Например, в спектре ди(*n*-пентил)сульфона заметную интенсивность имеют пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$ ,  $[M-C_3H_7]^+$  [460].

Непредельная группа в сульфонах способна мигрировать к O-атому. В результате этого, например, в масс-спектре метилвинилсульфона очень интенсивен пик иона  $[CH_3SO]^+$  [461].

### 9.5.2. Ароматические сульфоны

Фрагментация при ЭУ арилалкилсульфонов  $ArSO_2R$  ( $R \geq C_2H_5$ ) определяется в основном двумя процессами: 1) элиминированием из  $M^+$  алкила в виде радикалов R и  $(R-H_2)$  или молекулы  $(R-H)$ ; 2) предварительной изомеризацией  $M^+$  в сульфенатную форму путем миграции арила к кислороду. Так, масс-спектр этилфенилсульфона содержит заметные пики ионов  $[M-C_2H_5]^+$ ,  $[M-C_2H_4]^+$  и  $[M-C_2H_3]^+$ , которые появляются в сопровождении наиболее интенсивных пиков ионов  $[M-C_2H_5-SO_2]^+$  ( $m/z$  77) и  $[M-C_2H_4-SO_2]^+$  ( $m/z$  78). Кроме того, присутствует значительный пик с  $m/z$  94, происходящий из изомеризованного  $M^+$  [9]:



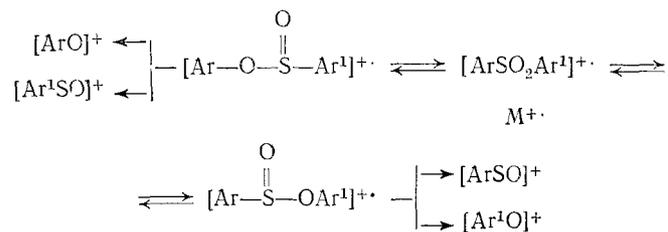
Значительную интенсивность в спектрах таких сульфонов имеют пики углеводородных ионов  $[R]^+$  и  $[Ar]^+$  и ионов, из них образующихся.

Перегруппировка  $M^{+\cdot}$  путем миграции арила (но не метила) к кислороду является одной из движущих сил фрагментации арилметилсульфонов  $ArSO_2CH_3$  [461]. Следствием такой изомеризации являются ионы  $[ArO]^+$  и  $[ArOH]^+$ , образование которых конкурирует с простым разрывом, ведущим к ионам  $[ArSO_2]^+$ . Было замечено, что донорные группы в пара-положении бензольного заместителя облегчают указанные процессы, тогда как акцепторные способствуют образованию ионов  $[ArO]^+$  и  $[ArOH]^+$ . Интересно, что в отличие от данных соединений изомеризация  $M^{+\cdot}$  ( $\alpha$ -хлорметил)арилсульфонов  $ArSO_2CH_2Cl$  включает миграцию не арильной, а хлорметильной группы к кислороду, в результате чего в спектрах наблюдаются пики ионов  $[ArSO]^+$ .

Изомеризация  $M^{+\cdot}$  путем миграции к кислороду  $Ar$  или  $CH_2CH_2X$  наблюдается в случае сульфонов  $ArSO_2CH_2CH_2X$  ( $X=Cl, OH, OCOCH_3$ ). Поэтому в их масс-спектрах наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[M-OCH_2CH_2X]^+$  и  $[M-SOCH_2CH_2X]^+$  [461].

Основные направления распада арилвинилсульфонов  $ArSO_2CH=CH_2$  связаны с предварительной миграцией  $Ar$  к атому  $O$ , в результате чего из  $M^{+\cdot}$  элиминируется частица  $SOCH=CH_2$ . В случае стирил- и фенэтинилалкилсульфонов  $ArXSO_2R$  ( $X=CH=CH, C\equiv C$ ) к  $O$ -атому преимущественно мигрирует группа  $ArX$ , а изомеризованные  $M^{+\cdot}$  со структурой  $ArXO-SOR$  легко выбрасывают  $SOR$ , а затем  $CO$  [461]. В случае стирилалкилсульфонов  $C_6H_5CH=CHSO_2R$  ( $R \geq C_2H_5$ ) обнаружена перегруппировка Мак-Лафферти, включающая выброс ( $R-H$ ). Возникающие ионы легко теряют  $SO_2$  с образованием очень интенсивных пиков ионов  $[C_6H_5CH_2CH]^+$  ( $m/z$  104). Значительную интенсивность в масс-спектрах таких соединений имеют пики ионов  $[C_6H_5C_2H_2]^+$  ( $m/z$  103) [462].

Фрагментация диарилсульфонов  $ArSO_2Ar^1$  подчиняется единой схеме и начинается после изомеризации  $M^{+\cdot}$  путем миграции любого из арилов к  $O$ -атому:



Вероятность такой изомеризации, а также стабильность образующихся ионов зависит от природы заместителей в арильных ядрах.

Введение метильной группы в *орто*-положение бензольного ядра приводит к появлению значительных пиков ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-H_2O]^+$  и  $[M-(H_2O+H)]^+$ , при образовании которых  $H$ -атом мигрирует от *орто*- $CH_3$ -группы [463].

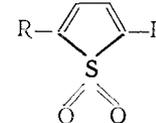
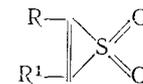
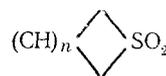
При распаде диарилсульфонов иногда из  $M^{+\cdot}$  элиминируется  $SO_2$ .

### 9.5.3. Дисульфоны

Для  $\beta$ -дисульфонов типа  $C_6H_5CH_2SO_2CH_2SO_2R$  ( $R$ =алкил, арил) в процессе распада при ЭУ наряду с простым разрывом связей, ведущим к очень стабильным ионам  $[C_7H_7]^+$ , наблюдаются сложные перегруппировочные реакции, которые приводят к малоинтенсивным, но характеристическим пикам в спектрах. Среди последних особенно примечательны пики с  $m/z$  104 и 105, отвечающие ионам состава  $[C_6H_5CH=CH_2]^+$  и  $[C_6H_5\overset{\oplus}{C}HCH_3]$  [464]. Сложные перегруппировочные процессы, начинающиеся с выброса  $CH_3SO_2$  из  $M^{+\cdot}$ , приводят к наиболее интенсивным пикам с  $m/z$  105  $[C_6H_5C\equiv O]^+$  и 107  $[C_6H_5CH_2O]^+$  в масс-спектре дисульфона  $H_3CSO_2CH(C_6H_5)SO_2CH_3$  [465].

### 9.5.4. S, S-Диоксиды серосодержащих гетероциклических соединений

Фрагментация при ЭУ S, S-диоксидов тиацикланов (11) в основном связана с выбросом из  $M^{+\cdot}$  частиц  $SO_2$  и  $SO_2H$ , сопровождающимся образованием углеводородных ионов. Дальнейший распад последних приводит к наиболее интенсивным пикам в масс-спектрах. Заметную интенсивность в спектрах имеют пики ионов  $[M-OH]^+$  и  $[M-C_2H_4]^+$  [460].



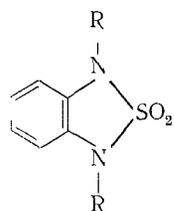
(11),  $n = 1 \div 4$  (12),  $R$  и  $R^1 = CH_3$  и (или) арил (13),  $R = CH_3, C_6H_5$

Практически единственным путем фрагментации S, S-диоксидов тириенов (12) является выброс  $SO_2$  из  $M^{+\cdot}$ , пики которых отсутствуют в масс-спектрах [466]. Фрагментация же тиофен-S, S-диоксидов (13) начинается после изомеризации  $M^{+\cdot}$  в сульфидную форму. Поэтому наиболее интенсивные пики в их масс-спектрах отвечают ионам  $[M-SO]^+$ , которые затем распадаются с образованием ионов  $[RC\equiv CH]^+$  [466].

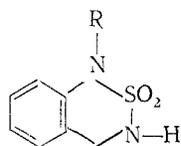
Выброс  $SO_2$  из  $M^{+\cdot}$  малохарактерен для S, S-диоксидов бензтиофена и дибензтиофена, которые вследствие изомеризации под ЭУ предпочтительно отщепляют от  $M^{+\cdot}$  частицы  $SO$  и  $[CO+H]$  [27].

S, S-Диоксиды соединений, содержащих дополнительный гетероатом в цикле (тиоксантен, фенотиазин, тиатрен, фено-

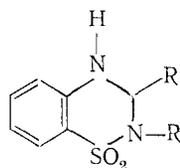
тиоксин и др.), отщепляют от  $M^{+\cdot}$  частицы  $SO_2$ ,  $SO$  и  $OH$  [461]. Первой стадией распада *S,S*-диоксидов бензотиадиазолина (14a) и 2,1,3-бензотиадиазина (15a) является элиминирование  $SO_2$ , а для их *N*-метилпроизводных (14б) и (15б) — частицы  $SO_2H$ . Основное направление распада *S,S*-диоксидов 1,2,4-бензотиадиазинов (16) связано с первоначальным отщеплением от  $M^{+\cdot}$  частицы  $SO_2NCHR$  [461].



(14a),  $R = H$   
(14б),  $R = CH_3$



(15a),  $R = H$   
(15б),  $R = CH_3$



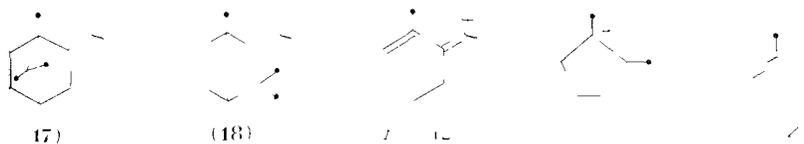
(16),  $R = H, CH_3, \text{ алкил, } C_6H_5, CH_2C_6H_5$

### 9.6. ТИОКЕТОНЫ

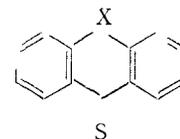
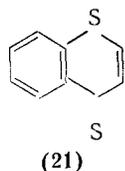
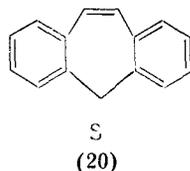
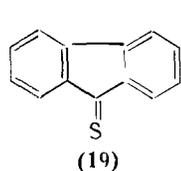
Тиокетоны, способные енолизироваться, изомеризуются под действием ЭУ в энтиолы. Поэтому в их масс-спектрах часто встречаются характеристические пики, обусловленные отщеплением  $SH$  от  $M^{+\cdot}$ .

Неенолизирующиеся диарилтиокетоны  $ArCSAr$  также образуют ионы  $[M-SH]^+$ , которые, очевидно, отвечают соответствующим флуоренильным катионам. Этим соединениям свойственно, кроме того, ступенчатое образование ионов  $[ArCS]^+$  и  $[Ar]^+$  [467].

Масс-спектры алициклических тиокетонов довольно сложны. Наиболее интенсивные пики в сходных масс-спектрах тиокамфоры (17) и тиофенхона (18), например, отвечают ионам с  $m/z$  125, 95 и 85 [468].

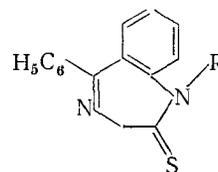


Для тиокетонов типа (19—22), обладающих очень стабильными  $M^{+\cdot}$ , характерным является образование ионов  $[M-H]^+$  и  $[M-CS]^+$  [467].

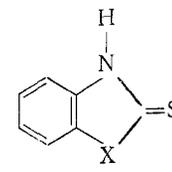


(22),  $X = S, O, NCH_3$

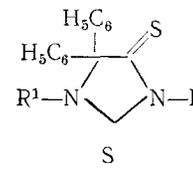
Изомеризация  $M^{+\cdot}$  в энтиольную или ениминтиольную форму может быть причиной образования ионов  $[M-SH]^+$  в случае бензотиазепин-2-тионов (23) [469]. Молекулярные ионы бензотиазол-2-тиона (24a), бензимидазол-2-тиона (24б) и бензоксазол-2-тиона (24в) могут выбрасывать  $S$ . В этом случае фрагментация происходит в результате расщепления гетероциклического кольца с выбросом частиц, содержащих тиокетонную группу. Так, для (24a) характерно отщепление от  $M^{+\cdot}$  частиц  $CS, CS_2, CSN$ , для (24б) —  $HNCS, CNS$ ; для (24в) —  $CS, HCS$  и  $COS$  [470]. Выброс  $S$  и  $RCNS$  наблюдается при распаде 5,5-дифенилдитиогидантионов (25) [471].



(23),  $R = H, CH_3$



(24a),  $X = S$   
(24б),  $X = NH$   
(24в),  $X = O$



(25),  $R$  и  $R^1 = H, CH_3$

### 9.7. ТИОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

#### 9.7.1. Тиоловые кислоты и их эфиры

Масс-спектры алкиловых эфиров алифатических тиоловых кислот  $RCOSR^1$  ( $R = CH_3-C_8H_{17}$ ;  $R^1 = CH_3-C_{11}H_{23}$ ) содержат  $M^{+\cdot}$  различной интенсивности, которая уменьшается с увеличением длины группы  $R$ . В отличие от родственных эфиров карбоновых кислот, которым свойственно образование ионов  $[RCOON_2]^+$ , при распаде эфиров  $RCOSR^1$  ионы  $[RCOSH_2]^+$  не возникают. Кроме того, тиоловым эфирам не свойственна перегруппировка Мак-Лафферти. Наибольшей интенсивностью в спектрах последних обладают пики ионов  $[RCO]^+$ ; заметны и пики ионов  $[R]^+$ , а иногда встречаются пики ионов  $[RCOS]^+$ ,  $[R^1S]^+$  и  $[R^1]^+$ . Массовые числа пиков ионов  $[RCO]^+$  и  $[R]^+$  позволяют судить о природе кислотного остатка. Особенностью фрагментации эфиров  $RCOSR^1$  [ $R^1 = CHR^2CH_2(C_nH_{2r-1})$ ] является скелетная перегруппировка, сопровождающаяся



нитриокрбонат  $C_6H_5OC(O)SCH_3$  легко выбрасывает из  $M^{+\cdot}$  молекулу CO, после чего следует элиминирование S. Однако максимальным в спектре является пик иона  $[CH_3SCO]^+$ . S-Фенилметилтиокарбонат  $CH_3OC(O)SC_6H_5$  и метилфенилтиокарбонат  $CH_3OC(S)OC_6H_5$  склонны отщеплять от  $M^{+\cdot}$  не CO, а  $CO_2$ . В первом случае, однако, основным является пик иона  $[C_6H_5S]^+$ , а во втором — иона  $[CH_3OCS]^+$ . Последнему свойственно также образование ионов  $[M-COS]^+$ . Выброс COS из  $M^{+\cdot}$  особенно характерен для дитиокарбоната  $CH_3OC(S)SC_6H_5$ , а для его изомера  $CH_3SC(O)SC_6H_5$  свойственно отщепление CO. Образование ионов  $[M-CO]^+$  наблюдается и в случае дифенилтио- и фенилдитиокарбонатов [9].

### 9.8.2. Тиокарбаматы

Простой разрыв связи N—C в  $M^{+\cdot}$  S-метилфенилтиокарбамата  $C_6H_5NHCOSCH_3$  приводит к ионам  $[C_6H_5NH]^+$  и  $[COSCH_3]^+$ . Этому соединению свойственны также скелетные перегруппировки, ведущие к заметным ионам  $[M-CO]^+$ ,  $[M-CH_3SH]^+$  и  $[M-HNCO]^+$ . Основной пик с  $m/z$  110 в масс-спектре изомерного S-фенилметилтиокарбамата  $CH_3NHCOSC_6H_5$  обусловлен перегруппировкой Мак-Лафферти и выбросом  $CONCH_3$  из  $M^{+\cdot}$ . В случае тиокарбаматов  $ArSCON(CH_3)_2$  максимальный пик с  $m/z$  72  $[(CH_3)_2NCO]^+$  обусловлен простым разрывом [9]. Эти соединения в незначительной степени теряют из  $M^{+\cdot}$  частицы HNCO и  $CH_3NCO$  соответственно. Наиболее интенсивные пики в масс-спектре карбамата  $C_6H_5SCON(C_6H_5)_2$  обусловлены ионами  $[CON(C_6H_5)_2]^+$  и  $[N(C_6H_5)_2]^+$ . Масс-спектр тиокарбамата  $C_6H_5NHC(S)OCH_3$  близок спектру фенилизотионата, поскольку  $M^{+\cdot}$  первого при выбросе  $CH_3OH$  легко переходит в  $M^{+\cdot}$  второго. В случае тиокарбаматов  $ArOC(S)N(CH_3)_2$  образуется два интенсивных иона, из которых один  $[(CH_3)_2NC\equiv\bar{S}]$  обусловлен простым разрывом связи в  $M^{+\cdot}$ , а другой  $[(CH_3)_2NC\equiv\bar{O}]$  — простым разрывом связи в изомеризованном  $M^{+\cdot}$ , имеющем структуру  $ArSC(O)N(CH_3)_2$  [9].

Наиболее специфические пики в масс-спектрах дитиокарбаматов типа  $RRNC(S)SH$  отвечают ионам  $[M-SH]^+$ ,  $[CS_2]^+$  и  $[RRNH]^+$ . Для фенилметилдитиокарбамата  $C_6H_5SC(S)NHCH_3$  характерны ионы  $[C_6H_5S]^+$  и  $[CH_3NCS]^+$  [479].

### 9.8.3. Тиомочевины

Специфической особенностью фрагментации тиомочевины является элиминирование HS и  $H_2S$  из  $M^+$ . Ионы  $[M-SH]^+$  особенно характерны для арилтиомочевин  $ArNHCSNH_2$  [480]. Основная фрагментация тиомочевин  $RR^1NCSNR^2R^3$  ( $R, R^1, R^2, R^3 = H, CH_3, C_2H_5$ ) приводит к ионам  $[RR^1N]^+$ ,  $[R^2R^3N]^+$ ,

$[RR^1NCS]^+$  и  $[R^2R^3NCS]^+$  [481]. У тиомочевин с более длинными N-алкильными группами или N-циклоалкильными заместителями возможна перегруппировка Мак-Лафферти с выбросом из  $M^{+\cdot}$  алкена или циклоалкена соответственно. Возникающие ионы далее теряют H-атом [9].

## 9.9. Сульфокислоты и их производные

### 9.9.1. Сульфокислоты

Сульфокислоты обладают пониженной летучестью и склонностью к разложению. Количественная картина их масс-спектров меняется в зависимости от условий их съемки. Наиболее общий распад под ЭУ арилсульфокислот  $ArSO_3H$  приводит к ионам  $[M-OH]^+$ ,  $[M-SO_2]^+$ ,  $[M-SO_2H]^+$  и  $[Ar]^+$  [482].

### 9.9.2. Эфиры сульфокислот

Эфиры алкилсульфокислот  $RSO_3R^1$  дают малоинтенсивные  $M^{+\cdot}$ . Один из путей их распада связан с простым разрывом и образованием ионов  $[R]^+$  (иногда встречаются  $[R-H]^+$  и  $[R-2H]^+$ ) и  $[SO_3R^1]^+$ . Фрагментация метиловых эфиров алкансульфокислот  $R^2CH_2SO_3CH_3$  может быть обусловлена также водородными перегруппировками. При  $R^2 = CH_3$  в этом случае теряется  $C_2H_4$  и образуется ион  $[HSO_3CH_3]^+$ , а при  $R^2 > CH_3$  происходит перегруппировка Мак-Лафферти с выбросом ( $R^2-H$ ) и образованием иона  $[H_2C=SO_3HCH_3]^+$ . Этиловый эфир метансульфокислоты  $H_3CSO_3C_2H_5$  под ЭУ претерпевает двойную водородную перегруппировку с образованием ионов  $[H_3CSO(OH)_2]^+$  [9].

Диметилдисульфаты  $H_3CSO_3C_nH_{2n}O_3SCH_3$  наряду с реакциями простого разрыва претерпевают ряд перегруппировок, приводящих к ионам  $[(H_3CSO_2)_2OH]^+$ ,  $[H_3CSO_3H_2]^+$  и  $[H_3CSO_3CH_3]^+$ .

### 9.9.3. Сульфониохлориды

Общим направлением распада сульфониохлоридов  $RSO_2Cl$  ( $R =$  алкил, арил) является ступенчатый выброс Cl и  $SO_2$  в различной последовательности [483].

### 9.9.4. Сульфонамиды

Распад при ЭУ амидов арилсульфокислот  $ArSO_2NHR$  в основном происходит путем последовательного выброса  $NHR$  и  $SO_2$  из  $M^{+\cdot}$ . Часто в образующихся ионах  $[ArSO_2]^+$  происходит скелетная перегруппировка, сопряженная с отщеплением SO. Для сульфонамидов с  $R =$  алкил можно наблюдать  $\beta$ -разрыв в алкильной группе, сопровождающийся выбросом части

радикала R. В случае ариламинов  $ArSO_2NHR^1$  (в том числе  $ArSO_2$ -тозил) часто наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[Ar^1NH]^+$  [484]. Заметную интенсивность в таких масс-спектрах приобретают и ионы  $[M-SO_2]^+$  и  $[M-HSO_2]^+$ . Пики последних имеют наибольшую интенсивность в спектрах сульфонамидов  $ArSO_2NHR$  ( $R=2$ - и 4-пиримидил). Тозилаты различных аминов  $n-CH_3C_6H_4SO_2NRR^1$  [ $R$  и  $R^1$ =алкил;  $R+R^1=(CH_2)_{3-5}$ ,  $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ ] наряду с образованием ионов  $[n-CH_3C_6H_4SO_2]^+$  и  $[CH_3C_6H_4]^+$  способны при ЭУ выбрасывать  $SO_2$  и  $HSO_2$ . Высокую интенсивность в этом случае имеют и пики ионов  $[NRR^1]^+$  [53].

### 9.10. ПРОИЗВОДНЫЕ СУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ

Масс-спектры метиловых эфиров алкансульфиновых кислот  $RSO_2CH_3$  ( $R=C_2H_5-C_4H_9$ ) содержат малointенсивные пики  $M^{+\cdot}$ , а наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[R]^+$ ,  $[CH_3SO_2]^+$  и  $[HSO_2]^+$  [485].

Фрагментация эфиров  $RC_6H_4SO_2CH_3$  ( $R=H$ ,  $n-CH_3$ ) состоит в основном из простых разрывов, ведущих к ионам  $[M-OCH_3]^+$  (100%),  $[RC_6H_4]^+$  и  $[M-CH_3]^+$ . При выбросе CO из иона  $[M-OCH_3]^+$  образуются тиопирильные ионы. Максимальный пик в спектре  $CH_3S(O)OC_6H_5$  отвечает иону  $[C_6H_5OH]^+$ , а в спектре  $CH_3S(O)OC_6H_4CH_3$  — иону  $[M-CH_3SO]^+$  [486].

Масс-спектры большинства сульфинамидов  $RSONHR^1$  ( $R$  и  $R^1$ =алкил, арил), являющихся термически нестабильными, имеют сложный характер, обусловленный наличием пиков различных продуктов разложения [487].

### 9.11. ЭФИРЫ СЕРНОЙ И СЕРНИСТОЙ КИСЛОТ

Наиболее характерными направлениями распада диалкилсульфатов  $ROSO_2OR$  ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) является  $\beta$ -разрыв в  $M^{+\cdot}$  и последующее элиминирование  $SO_3$ . Заметную интенсивность в их масс-спектрах имеют пики ионов  $[M-OR]^+$ . В случае диэтилсульфоната легко образуется ион  $[M-H_2SO_4]^+$ . Выброс  $SO_3$  из  $M^{+\cdot}$  является основным первичным актом фрагментации циклических сульфатов алифатических диолов. После этого обычно отщепляется молекула альдегида [488].

В общем случае для диалкилсульфатов  $RR^1CHOSOCCHRR^1$  характерны четыре направления фрагментации: 1) ступенчатый выброс из  $M^{+\cdot}$  радикала R (или  $R^1$ ) и  $SO_2$  в различной последовательности; 2) простой разрыв связи O—S с образованием ионов  $[RR^1CHO]^+$  и  $[M-RR^1CHO]^+$ ; 3) одно- и двукратная перегруппировка Мак-Лафферти с образованием ионов  $[M-RR^1C]^+$  и  $[M-2RR^1C]^+$ ; 4) разрыв связи S—O с миграцией H-атома и образованием ионов  $[RR^1CHOSOH]^+$  [489].

Фрагментация сульфитов циклических диолов напоминает распад аналогичных карбонатов. Одним из основных процессов

здесь является выброс  $SO_2$  из  $M^{+\cdot}$  с образованием ион-радикалов альдегидов и кетонов. Характерным для этих соединений является также элиминирование из  $M^{+\cdot}$  формальдегида или (для сульфитов вторичных и третичных диолов) соответствующего альдегида или кетона [9].

Сульфиты ароматических орто-диолов на первом этапе диссоциативной ионизации выбрасывают SO, после чего элиминируются две молекулы CO [9].

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

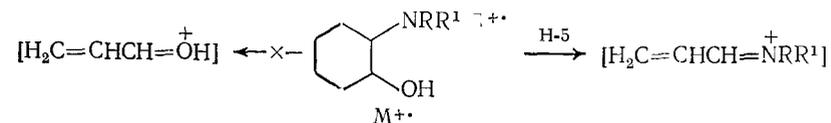
В объеме данной книги не было возможности охватить все многообразие полифункциональных соединений, которые были подвергнуты масс-спектрометрическому исследованию. Поэтому в данной главе будут рассмотрены масс-спектральные свойства лишь отдельных типов би- и полифункциональных соединений и особо подчеркнуты специфические пути фрагментации, которые обусловлены взаимным влиянием функциональных групп.

### 10.1. АМИНОСПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

#### 10.1.1. Аминоспирты

Алифатические аминоспирты типа  $RR^1N(CH_2)_nOH$  распадаются при ЭУ подобно аминам, т. е. претерпевают  $\beta$ -разрыв с образованием ионов  $[RR^1N=CH_2]^+$  либо  $\beta$ -разрыв в группах R и  $R^1$ . Последующая фрагментация возникающих ионов связана с перегруппировкой типа Н-1. Ионы  $[H_2C=OH]^+$ , образующиеся при  $\beta$ -разрыве относительно кислорода, малохарактерны. В масс-спектрах этих соединений, однако, довольно заметны пики ионов  $[M-CH_2OH]^+$  [490].

Основное направление фрагментации циклических аминоспиртов также связано с образованием N-содержащих фрагментов:



m- и n-Аминобензиловые спирты  $R_2NC_6H_4CH_2OH$  преимущественно распадаются при ЭУ путем разрывов бензильных

связей С—Н и С—ОН с образованием ионов  $[M-H]^+$  и  $[M-OH]^+$ . Для  $o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$  очень характерным является образование ионов  $[M-H_2O]^+$  («орто-эффект») и  $[M-H_2O-H]^+$  [491].

### 10.1.2. Простые аминоэфиры

Основные пути распада простых аминоэфиров  $R^1R^2N(CH_2)_2 \cdot OR$  также обусловлены локализацией заряда на азотсодержащих фрагментах, возникающих при  $\beta$ -разрывах. В масс-спектрах таких соединений наблюдаются заметные пики ионов  $[M-R]$  и  $[CH_2CH_2OR]^+$ , а интенсивность пиков, обусловленных  $\beta$ -разрывами относительно О-атома, невелика [492].

Интересной особенностью фрагментации простых аминоэфиров  $RR^1CHO(CH_2)_nNR^2R^3$  является образование ионов  $[M-RR^1CO]^+$ , пики которых часто столь же интенсивны, как и пики фрагментов, обусловленных «аминным распадом» [493].

### 10.1.3. О- и N-Ациламинспирты

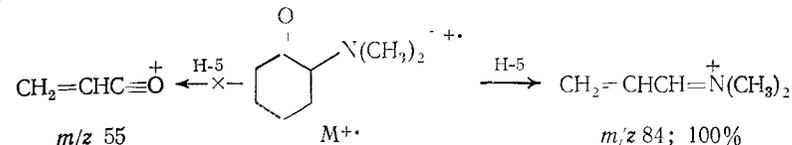
Сложные эфиры аминспиртов  $R_2N(CH_2)_nOOCR^1$  ( $R^1$  = алкил, арил, аралкил) ведут себя при ЭУ подобно алифатическим аминам, хотя в их масс-спектрах значительную интенсивность имеют и пики ионов  $[M-R^1COOH]^+$ ,  $[R^1COOH]^+$  и  $[R^1CO]^+$  [494].

В случае некоторых N-ациламинспиртов, например  $R_2C(OH)CH_2NHCOC_6H_5$ ,  $\beta$ -разрыв связи С—С сопряжен с миграцией Н-атома от гидроксида к заряженному осколку, что приводит к максимальным пикам в спектрах с  $m/z$  135  $[CH_2NH_2COC_6H_5]^+$  [495].

### 10.2. АМИНОКЕТОНЫ

Фрагментация алифатических аминокетонов осуществляется в основном подобно фрагментации аминов. Так, в масс-спектрах соединений  $RN(CH_3)CHCH_3COR^1$  ( $R$  и  $R^1$  = алкил) совершенно отсутствуют пики  $M^+$ , а максимальные по массовому числу пики отвечают ионам  $[RN(CH_3)=CHCH_3]^+$ , которые при  $R \geq C_2H_5$  способны терять молекулу ( $R-H$ ). Кроме того, для этих соединений характерно образование кислородсодержащих ионов  $[H_2C=CHCOR^1]^+$ , обусловленное специфическим строением аминокетонов. Если в данных соединениях  $R^1 = C_6H_5$ , то основными при распаде оказываются не аммонийные ионы, а ионы  $[C_6H_5CO]^+$  и  $[C_6H_5]^+$ . Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах аминокетонов  $C_6H_5CH_2CH(COR)N \cdot (CH_3)_2$  и  $C_6H_5CH_2CH(CH_2COR)N(CH_3)_2$  обусловлены аммонийными ионами  $[M-C_6H_5CH_2]^+$  и  $[M-COR]^+$  (соответственно  $[M-CH_2COR]^+$ ) [496].

Стабилизация заряда N-содержащими фрагментами определяет основной распад циклических аминокетонов. В случае 2-(диметиламино)циклогексанона, например, перегруппировка Н-5, которая могла бы протекать за счет групп CO и  $N(CH_3)_2$ , происходит лишь с участием второй группы:



### 10.3. АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

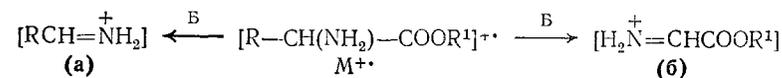
#### 10.3.1. Аминокислоты

Наличие высокополярных групп  $NH_2$  и  $COOH$  в аминокислотах обуславливает их низкую летучесть и термическую нестабильность. Поэтому их анализируют обычно в виде производных по этим группам. Основные направления фрагментации  $\alpha$ -аминокислот те же, что и их алкиловых эфиров, поэтому первые здесь не будут рассматриваться. Следует лишь отметить, что «аминный» распад обеспечивает наиболее интенсивные пики в масс-спектрах аминокислот [497].

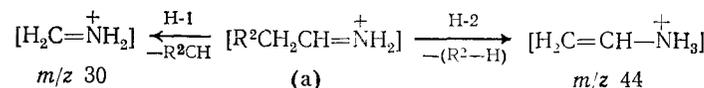
Фрагментация *m*-аминобензойной кислоты не зависит от наличия группы  $NH_2$  и сопровождается последовательным выбросом  $OH$  и  $CO$  из  $M^+$ . В случае ее *орто*-изомера (антраниловой кислоты) первой стадией распада  $M^+$  является отщепление молекулы  $H_2O$  («орто-эффект»), после чего происходит выброс  $CO$ .

#### 10.3.2. Алкиловые эфиры аминокислот

Основными направлениями распада при ЭУ алкиловых эфиров  $\alpha$ -аминокислот является  $\beta$ -разрыв по обе стороны от группы  $NH_2$ . При этом выброс карбалкоксильной группы (ион а) обычно протекает легче, чем группы  $R$  (ион б) [497]:

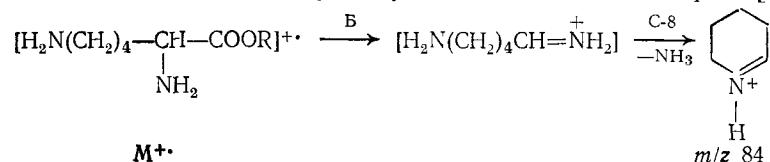


Дальнейший распад иона (а) сопряжен с перегруппировкой Н-1 или Н-2 (при наличии минимум трех С-атомов в цепи радикала R):



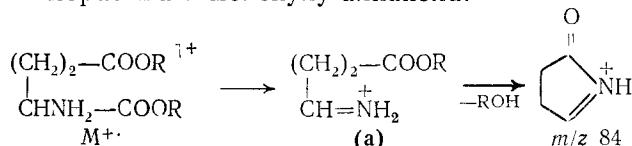
Если в ионе (б)  $R^1 \geq C_2H_5$ , то этот ион претерпевает перегруппировку Мак-Лафферти с выбросом молекулы ( $R^1-H$ ) и образованием иона  $[H_2N^+=CHCOOH]$  ( $m/z$  74).

Наличие в алкиловых эфирах  $\alpha$ -аминокислот группировок, способных направлять фрагментацию, приводит к появлению специфических пиков в их масс-спектрах. Так, ион (а), образующийся из алкиловых эфиров лизина, выбрасывает  $\text{NH}_3$ , что приводит к максимальному пику с  $m/z$  84 в их спектрах [24]:



Эфиры серосодержащих аминокислот  $\text{RSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOR}^1$  при ЭУ могут претерпевать  $\beta$ -разрыв и у S-атома с образованием значительных пиков ионов  $[\text{RS}=\text{CH}_2]^+$ , а эфиры ароматических аминокислот  $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}^1$  — бензильный разрыв, приводящий к ионам  $[\text{ArCH}_2]^+$  [497].

Ионы (а) в случае эфиров  $\alpha$ -аминодикарбоновых кислот способны выбрасывать молекулу алканола:

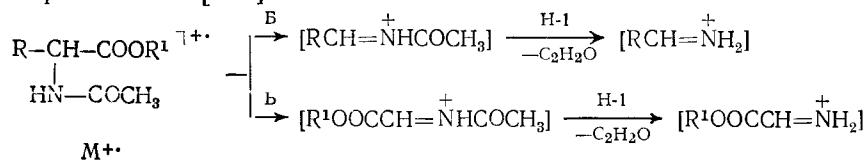


В масс-спектрах эфиров  $\omega$ -аминокислот  $\text{RCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_n\cdot\text{COOR}^1$  наибольшую интенсивность также имеют пики ионов  $[\text{RCH}=\text{NH}_2]^+$  и  $[\text{H}_2\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}^1]^+$ , обусловленных  $\beta$ -разрывами. Интересным здесь является то, что последние ионы в заметной степени выбрасывают молекулу  $\text{R}^1\text{OH}$ .

Фрагментация эфиров ароматических аминокислот определяется взаимным расположением функциональных групп. Так, максимальную интенсивность в спектре метилового эфира *m*-N,N-диметиламинобензойной кислоты имеет пик иона  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , обусловленного разрывом в N— $\text{CH}_3$ -группе. В противоположность ему в спектрах *орто*- и *пара*-изомеров максимальны пики ионов  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ . Специфической особенностью распада *орто*-изомера является последовательное элиминирование из  $\text{M}^+$  частиц  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  [498].

### 10.3.3. Эфиры N-ациламинокислот

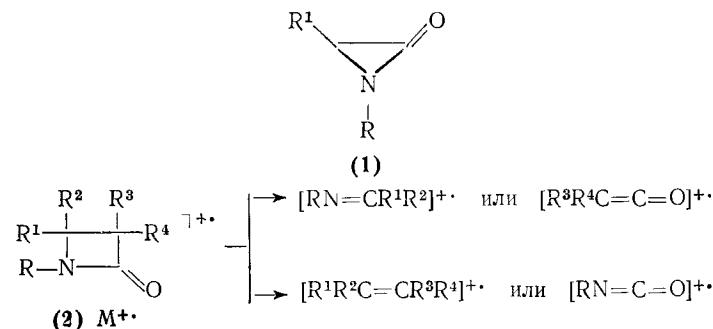
Для эфиров N-ацетиламинокислот первичные акты распада обусловлены  $\beta$ -разрывами. Образующиеся ионы далее легко теряют кетен [497]:



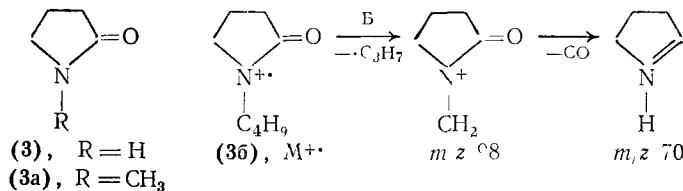
### 10.3.4. Лактамы

Масс-спектры  $\alpha$ -лактамов (1) содержат малоинтенсивные пики  $\text{M}^+$ . Основной первичный акт распада их  $\text{M}^+$  связан с выбросом CO. Другие характеристические направления фрагментации  $\alpha$ -лактамов связаны с простыми разрывами, ведущими к ионам  $[\text{RN}=\text{C}=\text{O}]^+$  и  $[\text{R}^1\text{CH}]^+$ , и скелетными перегруппировками, сопровождающимися образованием ионов  $[\text{RNC}]^+$  и  $[\text{R}^1\text{HCO}]^+$  [499].

Специфической особенностью фрагментации  $\beta$ -лактамов (2) является разрыв четырехчленного кольца «пололам», причем в зависимости от природы заместителей заряд может локализоваться на различных «половинных» осколках [500]:



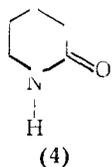
Более сложный характер фрагментации при ЭУ имеют  $\gamma$ -лактамы. Так, 2-пирролидон (3) и его N-метильный аналог (3а) имеют стабильные  $\text{M}^+$ , которые в незначительной степени распадаются путем выброса H и CO (или  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Распад циклической системы в этом случае сопровождается образованием как углеводородных, так и гетероатомных фрагментов. Наличие более длинной N-алкильной группы в N-бутилпирролидоне-2 (3б) определяет основной распад, который связан с  $\beta$ -разрывом:



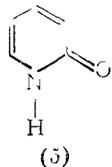
Расщепление N-алкильной группы может в меньшей степени происходить в результате  $\gamma$ - и  $\delta$ -разрывов [9].

Малохарактеристический распад при ЭУ, похожий на фрагментацию (3), демонстрирует и 2-пиперидон (4) [9]. В случае 2-пиридонов (5) и 2-хинолонов (6) распад за счет лактамной группировки происходит лишь путем последовательного выброса CO и H. Наличие в таких молекулах заместителей, склон-

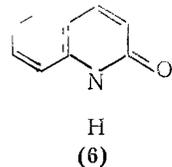
ных к самостоятельной фрагментации, часто маскирует указанные процессы [501].



(4)

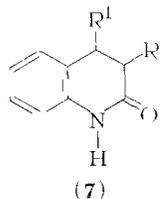


(5)

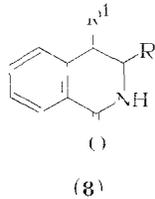


(6)

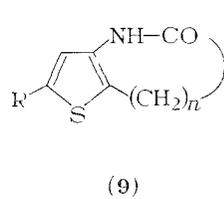
По характеру фрагментации при ЭУ 3,4-дигидрохинолоны-2 (7) резко отличаются от изомерных 3,4-дигидроизохинолонов-2 (8) [502]. Первым свойственно легкое элиминирование из М-молекулы CO, после чего отщепляется Н или R. Эта последовательность реакций не реализуется в случае соединений (8), которые способны последовательно терять R и H<sub>2</sub>O либо претерпевать ретродиеновую реакцию с выбросом (RCHNH).



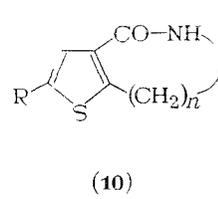
(7)



(8)



(9)



(10)

R и R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>,

R и R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>,

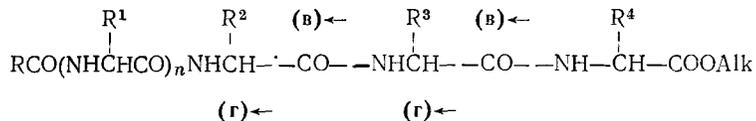
R = H, CH<sub>3</sub>, n = 3, 4

R = H, CH<sub>3</sub>, n = 3, 4

Ряд специфических фрагментов, обусловленных расщеплением лактамного кольца в случае тиофенокапро- и тиофеноэнантолактамов типа (9) и (10), позволяет масс-спектрометрически определять размер лактамного цикла, относительное положение тиофенового ядра, карбонила и аминогрупп [503].

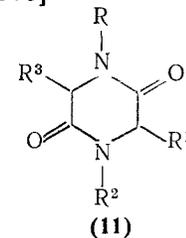
### 10.3.5. Олигопептиды

Незащищенные олигопептиды обладают низкой летучестью и практически не могут быть проанализированы масс-спектрометрическим методом. Для повышения летучести их превращают в N-ацильные производные O-алкиловых эфиров. Масс-спектры таких производных позволяют устанавливать аминокислотную последовательность в олигопептидах на основе анализа двух общих типов фрагментации. Главным типом распада замещенных пептидов является аминокислотный тип фрагментации, обусловленный разрывами амидной связи с фиксацией заряда на карбонилсодержащих остатках (ион в). Этот тип распада часто осуществляется двухступенчато с образованием альдиминных фрагментов (ионы г) [504]:

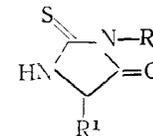


Указанные общие направления фрагментации пептидов могут затухиваться или дополняться частными, зависящими от природы аминокислот, входящих в исследуемые пептиды. Например, наличие в составе пептида моноаминодикарбоновых кислот приводит к появлению в масс-спектре пиков ионов [(в) — AlkOH]<sup>+</sup> и [(г) — AlkOH]<sup>+</sup> [505]. При исследовании серосодержащих пептидов полезным оказалось их десульфирование или исчерпывающее N-метилирование.

Самостоятельный класс соединений представляют собой циклические дипептиды — 2,5-дикетопиперазины (11). Их распад при ЭУ в основном связан с расщеплением гетероциклического кольца (образование ионов [M — CO]<sup>+</sup>, [RNCO]<sup>+</sup> и [R<sup>2</sup>NCO]<sup>+</sup>, [R<sup>3</sup>CH = NRCOCHR<sup>1</sup>] и [R<sup>3</sup>CHCONR<sup>2</sup> = CHR<sup>1</sup>], [R<sup>1</sup>CHCO]<sup>+</sup> и [R<sup>3</sup>CHCO]<sup>+</sup>, [R<sup>3</sup>CH = NHR] и [R<sup>1</sup>CH = NHR<sup>2</sup>]) либо с отщеплением заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>3</sup> в виде олефина или радикала [51, 506].



(11)



(12), R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

### 10.3.6. Тиогидантоины

Хорошо известный метод Эдмана для определения аминокислотной последовательности в пептидах основан на образовании тиогидантоинов (12) за счет концевой аминокислоты при действии на пептиды соответствующего RN=C=S. Масс-спектры таких тиогидантоинов достаточно характеристичны и облегчают задачу идентификации отщепленной аминокислоты [507]. Масс-спектры фенилтиогидантоинов (12, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), например, всегда содержат интенсивные пики M<sup>+</sup> и пики ионов [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=C=S]<sup>+</sup> (m/z 135). Если в (12) R<sup>1</sup> > CH<sub>3</sub>, то из M<sup>+</sup> легко отщепляется молекула (R<sup>1</sup>—H).

## 10.4. ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИКИСЛОТ

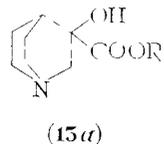
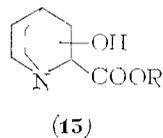
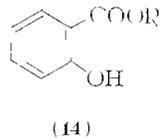
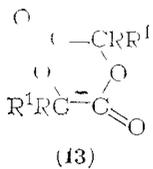
### 10.4.1. Сложные эфиры гидроксикислот

Основным направлением распада при ЭУ алкиловых эфиров гидроксикислот является β-разрыв около OH-группы с локализацией заряда на гидроксидсодержащих фрагментах. Уже в случае эфиров α-гидроксикислот RR<sup>1</sup>C(OH)COOCH<sub>3</sub> основные пики в спектрах отвечают ионам [RR<sup>1</sup>C=OH]<sup>+</sup>, тогда как пики

ионов  $[\text{COOCH}_3]^+$  наблюдаются лишь у низших членов ряда [9].

Масс-спектры метиловых эфиров гидроксикислот типа  $\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ , как правило, не содержат пиков  $\text{M}^+$ . В их высокомолекулярной области могут присутствовать пики ионов  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ;  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$  и  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . Общим направлением распада этих соединений также является  $\beta$ -разрыв, который, однако, приводит лишь к ионам  $[\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{OH}]$ , способным далее отщеплять молекулу  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Только в случае соединения с  $n=0$  при  $\beta$ -разрыве возникает ион  $[\text{M}-\text{COOCH}_3]^+$ . В ряде случаев высокую интенсивность имеют пики ионов  $[\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{H}]^+$ . Типичные для метиловых эфиров алифатических кислот ионы с  $m/z$  74 и 87 (см. гл. 7) в случае эфиров гидроксикислот малохарактерны.

Циклические эфиры алифатических  $\alpha$ -гидроксикислот (13) обладают нестабильными  $\text{M}^+$ . Их основной распад обусловлен разрывом сложноэфирной связи, сопровождающимся образованием ионов  $[\text{CRR}^1\text{CO}]^+$ ,  $[\text{RCO}]^+$  и  $[\text{CHR}^1\text{OH}]^+$ . Если R или  $\text{R}^1 > \text{C}_2\text{H}_5$ , то происходит перегруппировка Мак-Лафферти с выбросом алкена [508].



В ряду эфиров ароматических гидроксикислот гидроксильная группа мало влияет на характер фрагментации, если она не находится в *орто*-положении к карбалкоксильной группе. Фрагментация таких эфиров аналогична распаду эфиров бензойной кислоты. Лишь для эфиров салициловой кислоты (14) наблюдаются процессы, обусловленные «*орто*-эффектом». Так, в масс-спектре метилового эфира салициловой кислоты (14,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) максимальную интенсивность имеет пик иона  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . При распаде  $\text{M}^+$  высших алкиловых эфиров салициловой кислоты (14,  $\text{R} > \text{CH}_3$ ) на первой стадии параллельно элиминируются частицы  $(\text{R}-\text{H})$  и  $(\text{R}-2\text{H})$ ; а образующиеся ионы легко теряют  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к наиболее интенсивным пикам с  $m/z$  121 и 120 [9].

Основные процессы распада  $\text{M}^+$  эфиров гетероциклических гидроксикислот обусловлены наличием карбалкоксильной группы. Например, в масс-спектрах эфиров гидроксикислот ряда хиноклидина (15) наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $\text{M}^+$ ;  $[\text{M}-\text{R}]^+$  и  $[\text{M}-\text{COOR}]^+$ . Особенностью фрагмен-

тации хиноклидинов и бензхиноклидинов, содержащих  $\text{OH}$ - и  $\text{COOR}$ -группы в геминальном положении (15a), является очень легкое образование ионов  $[\text{M}-\text{OCHCOOR}]^+$  [509].

#### 10.4.2. Сложные эфиры алкокси(арокси)кислот

$\beta$ -Разрывы  $\text{C}-\text{C}$ -связей около алкокси(арокси)-группы являются доминирующими процессами фрагментации сложных эфиров алкокси(арокси)кислот. Например, в случае эфиров  $\text{RR}^1\text{C}(\text{OR}^2)\text{COOR}^3$  наиболее интенсивные пики отвечают ионам  $[\text{RR}^1\text{C}=\text{OR}^2]^+$ . Масс-спектры метиловых эфиров метокси-аналогов содержат заметные пики  $\text{M}^+$ , которые сопровождаются пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$  и иногда  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах обусловлены ионами  $[\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{OCH}_3]^+$  и  $[\text{H}_3\text{CO}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3]^+$ .

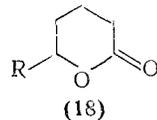
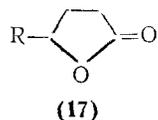
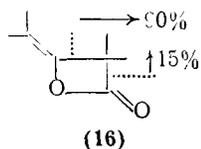
Масс-спектры эфиров  $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$ , содержащих концевую алкоксигруппу, менее характерны [510]. Они практически не содержат  $\text{M}^+$ . В то же время независимо от природы алкила R все они содержат близкий набор пиков, отвечающий ионам  $[\text{M}-\text{R}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{OR}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{R}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{COOCH}_3]^+$ , а также ионам с  $m/z$  74 и 87, типичным для метиловых эфиров алифатических кислот. В масс-спектре эфира с  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  наиболее интенсивны пики ионов  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  и  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}]^+$ . В случае метиловых эфиров феноксиалкановых кислот  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$  ионы  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}=\text{CH}_2]^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^+$  и  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^+$  составляют значительную часть полного ионного тока.

Молекулярные ионы алкиловых эфиров *m*- и *p*-метоксибензойных кислот претерпевают два основных процесса распада, приводящих к наиболее интенсивным фрагментным ионам  $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}]^+$  и  $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}_2]^+$  [511]. Возможный «*орто*-эффект» на первой стадии распада  $\text{M}^+$  метиловых эфиров *o*-алкоксибензойных кислот не проявляется. Однако основное направление фрагментации таких соединений, начинающееся с образования иона  $[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3]^+$  (выброс алкена из  $\text{M}^+$ ), включает последующий выброс молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  из данного иона за счет «*орто*-эффекта». Менее интенсивные пики в этих масс-спектрах отвечают ионам  $[\text{H}_2\text{C}=\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3]^+$  и ионам, образующимся из последних при элиминировании  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

#### 10.4.3. Лактоны

Характер фрагментации при ЭУ лактонов зависит от природы родоначальных гидроксикислот. Наличие четырехчленного цикла в  $\beta$ -лактонах обуславливает его разрыв «пополам», что

приводит к наиболее характеристическим пикам в их масс-спектрах, обусловленных кетеновым и углеводородным фрагментами, как это показано на примере  $\beta$ -лактона (16) [51].

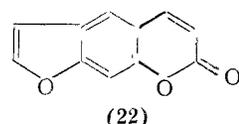
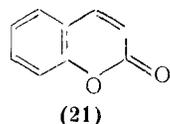
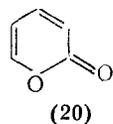
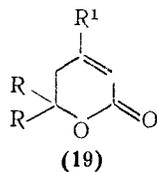


$\gamma$ - (17) и  $\delta$ -Лактоны (18) обладают очень нестабильными  $M^{+\cdot}$ ; пики которых уменьшаются по мере увеличения R и доходят до минимума при  $R=C_{10}H_{21}$  и  $R=C_{11}H_{23}$ , а затем снова возрастают. Незамещенные и метилзамещенные лактоны ( $R=H, CH_3$ ) распадаются главным образом путем выброса  $CO_2$  из  $M^{+\cdot}$ . Максимальными же в спектрах высших  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов ( $R>CH_3$ ) являются пики ионов  $[M-R]^+$ , обусловленных  $\beta$ -разрывом. Отличительной особенностью масс-спектров  $\delta$ -лактонов (18) являются значительные пики ионов  $[M-R-CO]^+$ ,  $[M-R-HCO]^+$  и  $[C_3H_6]^+$ , которые малоинтенсивны в спектрах  $\gamma$ -лактонов (17). В высокомолекулярных областях спектров  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов наблюдаются заметные пики ионов  $[M-H_2O]^+$ ,  $[M-2H_2O]^+$  и иногда  $[M-C_3H_6]^+$  [9]. Лактоны с большим размером кольца распадаются при ЭУ менее характеристично.

Более сложные пути фрагментации отмечены в случае  $\delta$ -лактонов, содержащих метильные заместители в различных положениях. Наиболее важным путем распада монометил- $\gamma$ -лактонов оказался выброс CO из  $M^{+\cdot}$ .

Фрагментация лактонного цикла, встречающегося в ряде природных и синтетических соединений полициклического характера, сильно зависит от структуры всей системы и часто непредсказуема.

Распад ненасыщенных  $\delta$ -лактонов также сильно зависит от природы заместителей. В случае 5,6-дигидро-2-пионов (19) часто наблюдается ретродиеновый распад цикла, который может реализоваться как в  $M^{+\cdot}$ , так и в осколочных ионах [512].

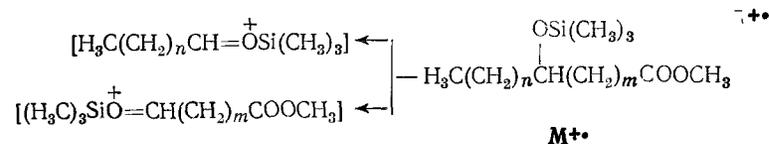


Наиболее характерным распадом соединений, содержащих 2-пионовый фрагмент, является выброс CO из  $M^{+\cdot}$ . В случае незамещенного 2-пиона (20) пик  $M^{+\cdot}$  является максимальным; дальнейший распад этого иона состоит в последовательном элиминировании частиц CO и CHO либо H и двух CO [9]. Максимальный пик иона  $[M-CO]^+$ ; по-видимому имеющего

структуру бензофурана, наблюдается и в масс-спектре кумарина (21) [133]. Далее этот ион теряет HCO. Аналогичная картина фрагментации характерна и для фуранокумаринов (22) [513].

#### 10.4.4. Силиловые эфиры в ряду гидроксикислот

Масс-спектры алкиловых эфиров триметилсилилоксикислот редко содержат пики  $M^{+\cdot}$ , а если и содержат, то малоинтенсивные. Наиболее характеристический распад таких соединений, позволяющий судить о положении гидроксигрупп в исходной кислоте, обусловлен разрывами C—C-связей рядом с триметилсилильной группой [514]:

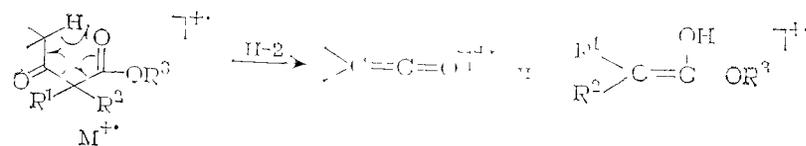


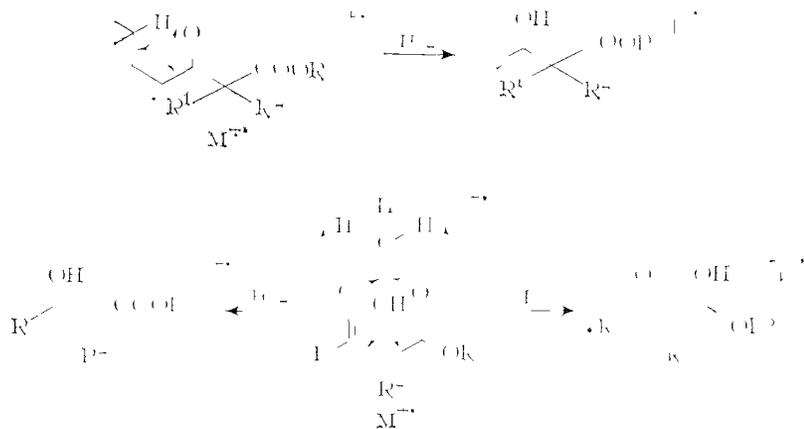
В низкомолекулярных областях таких масс-спектров всегда присутствуют пики ионов  $[(CH_3)_3Si]^+$  и  $[(CH_3)_2SiOH]^+$ . Аналогичные пути распада, наряду с которыми протекают различные скелетные перегруппировки, отмечены для полностью триметилсилиловых эфиров полигидроксикислот.

Скелетные перегруппировки в значительной степени определяют фрагментацию эфиров  $RO(CH_2)_2COOSi(CH_3)_3$  ( $R=$  алкил,  $C_6H_5$ ) [515].

#### 10.5. ПРОИЗВОДНЫЕ КЕТОКИСЛОТ

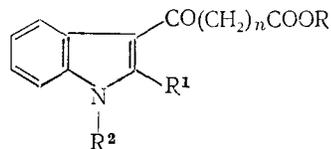
Основные направления фрагментации  $M^{+\cdot}$  эфиров кетокислот обусловлены наличием кетонной группы, обеспечивающей  $\alpha$ -разрыв и перегруппировку Мак-Лафферти (последняя может идти и за счет карбонила эфирной группы). В случае, например, эфиров  $\alpha$ -кетокислот  $RCOCOCH_3$  характерен только первый процесс, ведущий к максимальным пикам ионов  $[RCO]^+$  [9]. Пики этих ионов часто максимальны и в масс-спектрах  $\beta$ -кетокислот  $RCOCR^1R^2COOR^3$ . Однако этим соединениям более свойственны перегруппировки Мак-Лафферти, протекающие с участием заместителей R,  $R^1$  и  $R^2$  и обеих карбонильных групп:



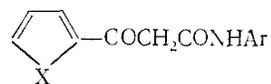


$\alpha$ -Разрывы по обе стороны от кетогрупп и перегруппировки Мак-Лафферти указанного типа определяют характеристический распад также и кетоэфиров типа  $\text{RCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ . Интересной особенностью фрагментации таких кетоэфиров ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $n \geq 3$ ) является образование ионов  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$ , пики которых бывают очень интенсивными в высоковольтных масс-спектрах и становятся максимальными в низковольтных [516].

Эфиры кетокислот индольного ряда (23) при распаде в основном образуют ионы  $[\text{M}-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CO}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOR}]^+$ . Однако для эфиров с  $n=3$  в заметной степени протекает перегруппировка Мак-Лафферти, приводящая к ионам  $[\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOR}]^+$  [517].



(23),  $n=0-3$



(24),  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{CH}=\text{CH}, \text{N}=\text{CH}$

Фрагментация ариламидов  $\beta$ -кетокислот типа (24) осуществляется в основном путем простых разрывов (образование ионов  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CONHAr}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{COCH}_2\text{CONHAr}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{Ar}]^+$ ,  $[\text{ArNCO}]^+$ ). В масс-спектрах этих соединений встречаются, однако, и пики ионов  $[\text{M}-\text{ArCON}]^+$  и  $[\text{ArNH}_2]^+$ ; связанных с водородной перегруппировкой [518].

#### 10.6. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ НИТРО- И ДРУГУЮ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ГРУППУ

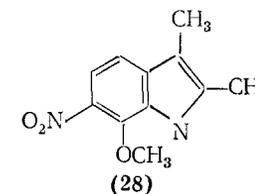
Фрагментация нитросоединений очень чувствительна к присутствию других функциональных групп, особенно находящихся в *орто*-положении ароматического кольца. В гл. 5 были приве-

дены некоторые примеры «*орто*-эффекта», наблюдающегося при распаде *орто*-замещенных нитроароматических соединений. В данном разделе в основном будут рассмотрены проявления «*орто*-эффекта», вызванные наличием функциональных групп. Наличие дополнительной функциональной группы и в алифатических нитросоединениях может обуславливать специфический распад. Так, в случае метилового эфира  $\gamma$ -нитромасляной кислоты высокоселективное 1,1-отщепление элементов  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HO}$  может быть следствием предварительной миграции  $\text{H}$ -атома от углерода, несущего  $\text{NO}_2$ -группу, к карбометоксильной группе. Этот водород впоследствии и выбрасывается в составе  $\text{HNO}_2$  и  $\text{OH}$  [519].

В случае нитроаренов «*орто*-эффект», обусловленный присутствием дополнительной функциональной группы, может быть двух типов [242]. Один из них связан с миграцией  $\text{H}$ -атома от одного заместителя к другому и элиминированием небольшой частицы. Второй тип реализуется после выброса одного из заместителей и связан с миграцией атома или группы атомов к возникшему вакантному месту ядра. В случае *о*-нитробензилового спирта (25), например, первый тип «*орто*-эффекта» приводит к выбросу  $\text{H}_2\text{O}$  из  $\text{M}^{+\cdot}$ , а возникающий ион далее последовательно теряет  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCN}$  либо  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCN}$ .

Проявлением «*орто*-эффекта» в случае *о*-нитроанилина (26) служит образование иона  $[\text{M}-\text{OH}]$ , который не характерен для его *мета*- и *пара*-изомеров [242].

- (25),  $\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}$
- (26),  $\text{R}=\text{NH}_2$
- (27),  $\text{R}=\text{OCH}_3$
- (29),  $\text{R}=\text{CHO}$
- (30),  $\text{R}=\text{COOH}$



(28)

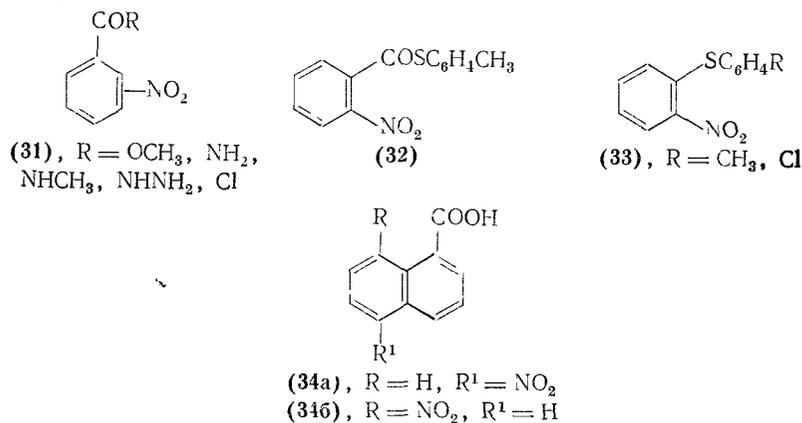
Образование первичных осколочных ионов  $[\text{M}-30]^+$  из  $\text{M}^{+\cdot}$  *о*-нитроанизола (27) связано с выбросом  $\text{NO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  (интересно, что в составе последней частицы уходит кислород не от метокси-, а от нитрогруппы). Последующий распад ионов  $[\text{M}-\text{NO}]^+$  обусловлен ступенчатым выбросом  $\text{CO}$  и  $\text{OCH}_3$ . В то же время ион  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+$  параллельно теряет  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_2$  либо последовательно  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ . Следует отметить, что в отличие от *о*-нитроанизола аналогичный метоксинитроиндол (28) при ЭУ легко образует ион  $[\text{M}-\text{OH}]^+$ , который далее распадается путем выброса  $\text{CH}_2\text{O}$  или  $\text{NO}$  [242].

Поведение *о*- и *п*-нитробензальдегидов при действии ЭУ сильно различается. *пара*-Изомер обладает очень стабильным  $\text{M}^{+\cdot}$ , пик которого максимален в спектре. Его распад приводит к существенным ионам  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{NO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ ,  $[\text{M}-\text{HNO}_2]^+$  и  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ . В противоположность этому  $\text{M}^{+\cdot}$

*o*-нитробензалдегида (29) крайне нестабилен, а максимальным в спектре является пик иона  $[M-NO]^+$ , способный далее распадаться в результате двукратного выброса CO либо отщепления OH.

В значительной степени различаются также масс-спектры *o*- и *n*-нитробензойных кислот. Пик  $M^+$  в спектре второй максимален. В заметной степени он распадается лишь путем выброса NO и NO<sub>2</sub>. В случае *o*-нитробензойной кислоты (30) пик  $M^+$  менее интенсивен, а при его распаде в заметной степени образуются ионы  $[M-NO]^+$ ,  $[M-CO_2]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$ ,  $[M-NO_2-CO]^+$ ,  $[M-NO_2-2CO]^+$ .

При отсутствии «орто-эффекта» производные *m*- и *n*-нитробензойных кислот (31) распадаются путем выброса R (пики  $[M-R]^+$  всегда максимальны), после чего происходит последовательное элиминирование NO и CO либо NO<sub>2</sub>, CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [242].



Аналогичная картина распада наблюдается и в случае толиловых эфиров *m*- и *n*-нитротолуеновых кислот (31, R = SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). От последних, однако, резко отличается фрагментация орто-изомера (32). Прежде всего ему свойствен крайне нестабильный  $M^+$ , который за счет «орто-эффекта» претерпевает скелетную перегруппировку, ведущую к иону  $[CH_3C_6H_4SO]^+$  (максимальный пик).

Специфическим образом «орто-эффект» проявляется в случае *o*-нитротолуеновых эфиров (33) [520]. Их  $M^+$  довольно легко выбрасывают SO<sub>2</sub>. Последующий распад ионов  $[M-SO_2]^+$  обусловлен выбросом H-атома (при R = CH<sub>3</sub>) и Cl (при R = Cl), что приводит к максимальным пикам в спектрах.

В случае нитросоединений нафталинового ряда имеет место «пери-эффект», обусловленный 1,8-расположением функциональных групп. У 8-нитро-1-нафтойной кислоты (34b), например, он обуславливает низкую стабильность  $M^+$ , который легко теряет NO<sub>2</sub>, а затем две молекулы CO. В масс-спектре

5-нитро-1-нафтойной кислоты (34a) пик  $M^+$  очень интенсивен, распад же его лишь в незначительной степени происходит путем параллельного элиминирования CO, NO и NO<sub>2</sub>.

#### 10.7. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГАЛОГЕН И ДРУГУЮ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ГРУППУ

В масс-спектрах галогеналканолов обычно отсутствуют пики  $M^+$ , которые легко распадаются путем выброса галогенводорода. В случае 2-галогенэтанолов в составе этой молекулы уходит H-атом не из OH-группы, а от соседнего C-атома, несущего гидроксид [521].

Фрагментация триметилсилиловых эфиров галогенспиртов  $R(CH_2)_nOSi(CH_3)_3$  (R = F, Cl, Br, I; n = 2, 3, 6, 10, 11) интересна рядом скелетных перегруппировок, сопряженных с миграцией галогена к кремнию. В масс-спектрах этих соединений часто очень высокую интенсивность имеют пики перегруппировочных ионов  $[RSi(CH_3)_2]^+$  и  $[H_2C=OSiR(CH_3)_2]^+$  [522]. Пики ионов  $[RSi(CH_3)_2]^+$  также очень характерны для триметилсилиловых эфиров галогенкислот  $R(CH_2)_nCOOSi(CH_3)_3$  (R = F, Cl, Br, I; n = 1, 2, 5, 9, 10).

Несмотря на некоторые количественные различия, масс-спектры изомерных *o*-, *m*- и *n*-бромметилбензойных кислот и их метиловых эфиров содержат малоинтенсивные пики ионов  $[M-Br]^+$ , дальнейший распад которых связан с выбросом CO. В случае орто-изомеров конкурирующий распад ионов  $[M-Br]^+$  приводит к ионам  $[C_6H_5CO]^+$  [523].

В случае метиловых эфиров *o*- и *n*-(2-галогенэтил)бензойных кислот фрагментация происходит за счет обеих групп. Поэтому в их масс-спектрах присутствуют пики ионов  $[M-HHal]^+$ ,  $[M-Hal]^+$ ,  $[M-OCH_3]^+$ ,  $[M-CH_3OH]^+$ ,  $[M-CH_2Hal]^+$  и  $[M-CH_3OH-CH_2Hal]^+$ . Установлено, что дегидрохлорирование  $M^+$  метилового эфира *o*-(2-хлорэтил)бензойной кислоты происходит в результате 1,2-элиминирования [524].

Специфической особенностью распада  $\alpha, \alpha'$ -дибромкетонов  $RR^1CBrCOCBrR^2R^3$  является элиминирование CO из ионов  $[M-Br]^+$ ,  $[M-Br_2]^+$  и  $[M-Br-HBr]^+$  [525].

#### 10.8. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИАНО- И ДРУГУЮ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ГРУППУ

Наиболее характеристический распад аминонитрилов типов  $RR^1CHR^2CNHNHCH_2CH_2CN$  и  $(RCH_2)_2NCH_2CH_2CN$  обусловлен наличием аминогруппы и связан с  $\beta$ -разрывами в алкильных и цианоэтильных группах, сопровождающимися образованием соответствующих аммонийных ионов. Последние, в свою очередь, способны претерпевать перегруппировку H-1. Нитрильная

группа практически не сказывается на фрагментации этих соединений [526].

Особенностью аммонитрилов типа  $C_6H_5CH(CN)NHR$  является легкий выброс  $HCN$  из  $M^{+\cdot}$  с образованием ионов  $[C_6H_5CH=NHR]^+$ . Такой процесс совершенно не характерен для аммонитрилов типа  $C_6H_5CH_2CH=C(CN)NHR$  и  $C_6H_5CH(CN)NRR^1$ , для которых доминирующие процессы распада при ЭУ обусловлены типичными для аминов  $\beta$ -разрывами в заместителях  $R$  и  $R^1$  [527].

Масс-спектры цианоацетатов  $RR^1CHCH(CN)COOR^2$  ( $R^2 = CH_3, C_2H_5$ ) содержат малоинтенсивные пики  $M^{+\cdot}$ , которые часто сопровождают пики ионов  $[M+2]^+$  [9]. Для этих соединений характерны простые разрывы, приводящие к ионам  $[RR^1CH]^+$ ,  $[M-R]^+$ ,  $[M-R^1]^+$ . Очень специфической для цианоацетатов является скелетная перегруппировка, связанная с согласованным выбросом заместителя  $R$  (или  $R^1$ ) и  $CO_2$ . Эта перегруппировка приводит к ионам  $[R^1CH=CHC=NR^2]$  (или  $[RCH=CHC=NR^2]$ ), которые способны выбрасывать молекулу ( $R^2-H$ ), если  $R^2 = C_2H_5$ . Наличие сложноэфирной группы обеспечивает протекание перегруппировки Мак-Лафферти, если  $R$  и (или)  $R^1 \geq CH_3$ , ведущей к ионам  $[NCC=CH-C(OH)-OR^2]^+$ , которые при  $R^2 = C_2H_5$  выбрасывают  $C_2H_4$  [9].

#### 10.9. СОЕДИНЕНИЯ С СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ И ДРУГОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

В гл. 1 было отмечено, что в случае меркаптоспиртов  $\beta$ -разрывы около обеих функциональных групп с большей вероятностью приводят к ионам  $[H_2C^+SH]$ , чем  $[H_2C=OH]^+$ .

Распад при ЭУ тиосалициловой кислоты и ее эфиров  $o-HSC_6H_4COOR$  ( $R=H, CH_3$ ) в основном обусловлен «орто-эффектом», сопровождающимся выбросом  $ROH$  из  $M^+$ ; а затем  $CO$  [9].

Наиболее характерные направления распада алифатических соединений, содержащих сульфидную и аминогруппы  $H_2CSCCH_2- (CH_2)_nCH_2NH_2$ , приводят к оиевым ионам  $[H_3C^+S=CH_2]$  и  $[H_2C=NH_2]^+$ , причем второй всегда имеет максимальную интенсивность. Специфическими направлениями распада таких аминосульфидов являются выбросы из  $M^{+\cdot}$  частиц  $NH_3$  и  $S$  (первый процесс особенно характерен для соединений с  $n = 1, 2$ ) [528].

Два возможных  $\beta$ -разрыва в случае фениловых эфиров  $o$ -фенилтиоалканолов  $C_6H_5S(CH_2)_nOC_6H_5$  приводят к обоим оиевым ионам, однако пик иона  $[H_2C=SC_6H_5]^+$  значительно выше пика иона  $[H_2C=OC_6H_5]^+$ . Максимальной интенсивностью

в этих спектрах обладают, однако, пики ионов  $[M-C_6H_5O]^+$ , обусловленных анхимерным участием второй функциональной группы [529].

Основные направления распада  $M^{+\cdot}$  тиогликолевых кислот и их метиловых эфиров  $RSCH_2COOR^1$  ( $R^1=H, CH_3$ ) связаны с простыми разрывами (образование ионов  $[RS=CH_2]$  и  $[RS]^+$ ), а также перегруппировкой Мак-Лафферти (образование ионов  $[M-(RS-H)]^+$  ( $m/z$  60 для кислот и 74 для их метиловых эфиров)). Для соединений типа  $XYCHSCH_2COOR^1$  ( $X>Y$ ) характерна, кроме того, заметная скелетная перегруппировка, приводящая к ионам  $[YR^1C_2H_5SO]^+$  [530]. Для эфиров тиофеноксисукусных кислот  $C_6H_5SCH_2COOR^1$  наряду с указанными простыми разрывами характерна перегруппировка, приводящая к ионам  $[C_6H_5SCH_3]^+$ ; пики которых особенно заметны при низких энергиях электронов [531]. Образование аналогичного иона отмечено и для тиофенокситиоацетата  $C_6H_5SCH_2COSR$ .

Масс-спектры фенокситиоацетатов  $C_6H_5OCH_2COSR$  наряду с ожидаемыми пиками ионов  $[C_6H_5]^+$ ,  $[C_6H_5OH]^+$  и  $[C_6H_5OCH_2]^+$  содержат интенсивные пики ионов  $[H_2C=SR]^+$ . Их образование, очевидно, связано с последовательным выбросом  $C_6H_5O$  и  $CO$  в результате сложной скелетной перегруппировки [532].

Скелетные перегруппировки характерны также для соединений, содержащих сульфонильную группу. Например, одним из заметных направлений распада арилсульфонилметилсульфонатов  $ArSO_2CH_2OSO_2R$  является выброс из  $M^{+\cdot}$  формальдегида [533].

Другого типа скелетные перегруппировки реализуются в случае эфиров арилсульфонилуксусной кислоты  $ArSO_2CH_2COOR$  [534]. Одна из них связана с выбросом  $SO_2$  из  $M^{+\cdot}$ . В этом ряду может происходить и перегруппировка типа «кислородной» (см. гл. 1), сопровождающаяся миграцией групп  $OR$  к ароматическому кольцу с выбросом молекулы  $CH_2CO$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бентли Т., Джонстон Р. — В кн.: Методы и достижения в физико-органической химии. М., Мир, 1973, с. 16.
2. Maccoll A. — Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 1.
3. Biemann K. Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. N. Y., McGraw-Hill Book Co. Inc., 1962, 370 p.
4. Karni M. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1980, v. 15, p. 53.
5. Audier H. E. — Ibid., 1969, v. 2, p. 283.
6. Benz W. Massenspektrometrie Organischer Verbindungen Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1969, 369 S.
7. Тахистов В. В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Л., ЛГУ, 1977. 166 с.

- 8 Budziewicz H e a — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 140
- 9 Budziewicz H, Djerassi C, Williams D H Mass Spectrometry of Organic Compounds San Francisco, Holden Day Inc, 1967 690 p
- 10 Green M M — Tetrahedron, 1980, v 36, p 2687.
- 11 Wulfsberg N S e a — Ibid, 1967, v 23, p 3667
- 12 Sharvit J e a — Ibid, 1977, v 33, p 1007
- 13 Carpenter W e a — Chem Commun, 1967, p 1022
- 14 Zaikin V G, Smetanin V I, Musaev I A e a — Org Mass Spectrom, 1978, v 13, p 366
- 15 Brown P e a — Angew Chem, 1967, B 79, S 481
- 16 Cooks R G — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 481
- 17 Bursey M M — Mass Spectrom Revs, 1982, v 1, p 3
- 18 Schoemaker H E e a — J Amer Chem Soc, 1975, v. 97, p 4415
- 19 Gale D M — Tetrahedron, 1968, v 24, p 1811
- 20 Bentley T W e a — Chem Commun, 1968, p 1154
- 21 Nibbering N M M e a — Tetrahedron, 1968, v 24, p 1427
- 22 Kadentsev V I, Zolotarev B M, Chuzov O S e a. — Org Mass Spectrom, 1968, v 1, p 859
- 23 Liehr J G e a — Ibid, 1980, v. 15, p. 157
- 24 Roessler F. e a — Ibid, 1977, v. 12, p 83
- 25 Полякова А А Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М, Недра, 1973 181 с
- 26 Scammells D V e a — Org Mass Spectrom, 1976, v 11, p. 901.
- 27 Полякова А А, Хмельницкий Р А Масс спектрометрия в органической химии Л, Химия, 1972 367 с
- 28 Spiteller G Massenspektrometrische Strukturanalyse Organischer Verbindungen Weinheim, Verlag Chemie, 1966 354 S
- 29 Dornes V e a — J Chromatogr Sci, 1976, v 14, p 360
- 30 Микая А И, Сметанин В И, Заикин В Г — Изв АН СССР, Сер хим, 1982, с 2214
- 31 Ранг С, Эйзен О Г, Мюриссен А-М А — Инфракрасные и масс-спектры нечлещенных углеводов Таллин, Валгус, 1977 616 с
- 32 Wiersig J R e a — J Amer Chem Soc, 1977, v 99, p 532
- 33 Johansen B e a — Org Mass Spectrom, 1974, v. 9, p 1095.
- 34 Vachri M e a — Ibid, 1979, v 14, p 636
- 35 Заикин В Г, Микая А И, Вдовин В М — Масс спектрометрия малых циклов (С, Si, Ge) М, Наука, 1983 160 с
- 36 Микая А И, Мусаев И А, Медведкова Л П и др — Нефтехимия, 1983, с 291
- 37 Ушакова И Б, Заикин В Г, Генех И С и др — Нефтехимия, 1979, т 19, с 828
- 38 Golovkina L S, Rusinova G V, Sokolova I M e a — Org Mass Spectrom 1979, v 14, p 629
- 39 Гоисевича Л С, Ворообьева Н С, Петров А Г — Изв АН СССР, Сер хим, 1980, с 521
- 40 Yurchenko A G, Stepanov F N, Isaev S S e a — Org Mass Spectrom, 1970 v 3, p 1401
- 41 Полякова А А, Храмова Э В, Багрий Е И и др — Нефтехимия, 1973 т 13, с 9
- 42 Заикин В Г, Соловьев В И, Сметанин В И и др — Изв АН СССР, Сер хим 1975 с 1633
- 43 Stenhagen E, Abrahamsson S, McLafferty F W (Eds) — Atlas of Mass Spectral Data N Y, Interscience Publishers, 1969 1371 p
- 44 Berlin K D e a — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 447
- 45 Gerrard A F e a — J Amer Chem Soc, 1969, v 91, p 6808
- 46 Микая А И, Заикин В Г, Финкельштейн Е Ш и др — Изв АН СССР, Сер хим, 1979, с 2221
- 47 Шарбашев П А, Терентьев П Б, Ковалев В Б и др — Ж орг химии, 1980, т 16, с 308
- 48 Заикин В Г, Портных Е Б, Финкельштейн Е Ш и др — Нефтехимия, 1975, т 15, с 212.
- 49 Hoistendahl G e a — Org Mass Spectrom, 1973, v 7, p 902
- 50 Gyorosi P e a — Ibid, 1975, v 10, p 744
- 51 Porter Q N, Baldes J Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds N Y, Wiley — Interscience 1971 563 p
- 52 Porter Q N e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 1259
- 53 Кос'яновский Р Г, Марков В И, Гелла И М е а — Ibid, 1972, v 6, p 661
- 54 Osman S e a — Ibid, 1969, v 2, p 977
- 55 Галкин Е Г, Лвостенко В И, Вырычаев Л М и др — Изв АН СССР, Сер хим, 1979, с 2468
- 56 Schwarz H — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 988
- 57 Вульфсон Н С, Заикин В Г — Усп химии, 1976, т 45, с 1870
- 58 Вульфсон Н С, Заикин В Г, Бакаев А А и др — Химия гетероцикл соедин 1975, с 962
- 59 Furstoss R e a — Org Mass Spectrom 1972, v 6, p 1207
- 60 Bryant W M III e a — J Org Chem, 1966, v 31, p 3120
- 61 Ruenits P C e a — J Heterocycl Chem, 1977, v 14, p 423
- 62 Achenbach H e a — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 1111
- 63 Тахистов В В, Киндуловч Т К, Клиндухов В П и др — Ж орг химии, 1974, т 10, с 1140
- 64 Hall J H e a — J Org Chem, 1978, v 43, p 2785
- 65 Savquis G e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 717
- 66 Horodniak J W e a — Ibid, 1971, v 5, p 1287
- 67 Simons B K e a — Ibid, 1970, v 3, p 925
- 68 Mitsch R A — J Heterocycl Chem 1964, v 1, p 59
- 69 Клюев Н А, Хмельницкий Р А, Никитина С Б — Ж орг. химии, 1971, т 7, с 2038
- 70 Хмельницкий Р А — Химия гетероцикл соедин, 1974, с 291
- 71 Высоцкий В И, Хмельницкий Р А, Грандберг И И — Изв ТСХА, 1970, с 204
- 72 Высоцкий В И, Хмельницкий Р А, Грандберг И И и др — Там же, 1971, с 206
- 73 Jackson A H e a — J Chem Soc, C 1968, p 1667
- 74 Беликов А Б, Терентьев П Б, Юровская М А и др — Химия гетероцикл соедин, 1973 с 1047
- 75 Беликов А Б, Терентьев П Б, Борисова Л Н — Там же, 1977, с 1050
- 76 Gribble G W e a — J Org Chem, 1974, v 39, p 1845
- 77 Ермаков А И, Шейнкер Ю Н, Шведов В И и др — Химия гетероцикл соедин 1978, с 827
- 78 Denhez J P e a — Org Mass Spectrom 1976 v 11 p 258
- 79 Corral M e a — Ibid 1979 v 14 p 485
- 80 Терентьев П Б, Виноградова С М, Кост А Н — Химия гетероцикл соедин, 1975, с 509
- 81 Aubagnac J L e a — Bull Soc Chim France, 1974, p 737
- 82 Шибряева Л С, Микая А И, Зюлик В Г — Ж общ химии, 1979, т 49, с 2330
- 83 Ackrell J e a — Canadian J Chem, 1979 v 57 p 2696
- 84 Maquestiau A e a — Org Mass Spectrom, 1975 v 10, p 313
- 85 Maquestiau A e a — Ibid, 1973, v 7, p 271
- 86 Compennolle F e a — Ibid 1971, v 5, p 427
- 87 Lawrence R e a — Ibid, 1970 v 3, p 367
- 88 Maquestiau A e a — Ibid, 1972 v 6 p 1139
- 89 Blackman A J e a — Ibid 1973 v 7, p 57
- 90 Cotter J L — Ibid, 1972 v 6, p 1071
- 91 Potts K T e a — Ibid, 1971, v 5, p 1
- 92 Анисимова О С, Шейнкер Ю Н, Лунина И Б — Химия гетероцикл соедин, 1979 с 696
- 93 Борбен Д М с а — Org Mass Spectrom, 1969, v 2 p 433
- 94 Терентьев П Б, Медякова Л В, Кост А Н и др — Химия гетероцикл соедин, 1973, с 1666
- 95 Ramana D V e a — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 761

- 96 Schwarz H e a — J Heterocycl Chem, 1975, v 12, p 633  
97 Терентьев П Б, Хмельницкий Р А, Кост А Н — Ж орг химии, 1971, т 7, с 1777  
98 Терентьев П Б, Хмельницкий Р А, Хромов И С и др — Там же, 1970, т 6, с 606  
99 Микая А И, Солдатенков А Т, Федоров В О и др — Там же, 1980, т 16, с 1078  
100 Glenn D F e a — J Org Chem, 1978, v 43, p 2860  
101 Budzikowski H e a — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 992  
102 Люгов Н А, Хмельницкий Р А, Мальцева Г А и др — Химия гетероцикл соедин, 1973, с 979  
103 Acheson R M e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 518  
104 Кюгов Н А, Хмельницкий Р А, Чупахин О Н и др — Химия гетероцикл соедин, 1975, с 983  
105 Захаров П И, Зволинский В П, Пошивалов С Г и др — Там же 1979, с 659  
106 Зволинский В П, Захаров П И, Шевцов В К и др — Там же, 1977, с 101  
107 Зволинский В П, Захаров П И, Шевцов В К и др — Там же, 1978, с 246  
108 Schmidtberg G e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 449  
109 Bowie J H e a — Austr J Chem, 1968, v 21, p 1233  
110 Терентьев П Б, Карцев В Г, Будыка М Ф — Химия гетероцикл соедин, 1979, с 1124.  
111 Bowie J H e a — Austr J Chem, 1967, v 20, p 2677  
112 Kate T e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 981  
113 Hasapis X e a — Tetrahedron, 1979, v 35, p 2087.  
114 Clark J e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 421  
115 Potts R T. e. a — Ibid, 1971, v. 5, p 663  
116 Hunter P W W. e. a — Tetrahedron, 1972, v 28, p 5573  
117 Geneste P e a — Org Mass Spectrom, 1978, v 13, p 141.  
118 Saraswathi T V e a — Tetrahedron, 1977, v 33, p 1043  
119 Palmer M H e a — Org Mass Spectrom, 1971, v 5, p 1085  
120 Ушакова Р Л, Микая А И, Заикин В Г и др — Ж. общ. химии, 1983, т 53, с 1137  
121 El Khadem H S e a — J Heterocycl Chem, 1975, v 12, p 1255  
122 Ceder O e a — Acta Chem Scand, 1972, v 6, p 611  
123 Weininger S J e a — J Amer Chem Soc, 1967, v 89, p. 2050.  
124 Pihlaja K e a — Acta Chem Scand, 1971, v 25, p 765  
125 Brun J P e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 348  
126 Peters J A e a — Tetrahedron, 1976, v 32, p 2735  
127 Nielsen J U R e a — Acta Chem Scand, 1977, v B31, p 227.  
128 Kossanyi J e a — Org Mass Spectrom, 1971, v 5, p 1409  
129 Pihlaja K e a — Ibid, 1971, v 5, p 1363  
130 Monstrey J e a — Ibid, 1974, v 9, p 726  
131 Bertrand M e a — J Org Chem, 1968, v 33, p 1931  
132 Sacquet M-C e a — Org Mass Spectrom, 1976, v 11, p 1128  
133 Вульфсон Н С, Зарецкий В И, Заикин В Г — Изв АН СССР, Сер хим, 1963, с 2215  
134 Vebrel J e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 751  
135 Wuljson N S e a — Tetrahedron 1966, v 22 p 603  
136 Вульфсон Н С, Зологарева Г М, Бочкарев В Н и др — Изв АН СССР, Сер хим, 1970, с 1184  
137 Trudell J R e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 753  
138 Heiss J e a — Ibid, 1969, v 2, p 829  
139 Schwarz H e a — Ibid, 1974, v 9, p 660  
140 Grunstein J F e a — Ibid, 1974 v 9, p 1166  
141 Calder I C e a — Ibid 1970 v 4 p 121  
142 Hovstendahl G e o — Ibid, 1974, v 9, p 80  
143 Заикин В Г, Трусова Е А, Щербаклова Л П — Химия гетероцикл соедин, 1978, с 176.  
144 Микая А И, Трусова Е А, Перепештченко Л И, Заикин В Г — Там же, 1981, с 333  
145 Бродский Е С, Хмельницкий Р А, Полякова А А и др — Изв АН СССР, Сер хим, 1969, с 2188  
146 Dedieu M e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 159  
147 Bowie J H e a — Ibid, 1972 v 6, p 317  
148 Bowie J H e a — Ibid, 1969, v 2, p 611  
149. Dedieu M e a — Ibid, 1977, v 12, p 153  
150. Wolkojff P e a — Ibid, 1978, v 13, p 338  
151 Weringa W D e a — Ibid, 1971, v 5, p 1399  
152 Bugge A — Acta Chem Scand, 1971, v 25, p 1504  
153 Riere W e a — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 455  
154. Moller J e a — Acta Chem Scand, 1976 v B30, p 600  
155 Pedersen C Th e a — Tetrahedron, 1974, v 30, p 553  
156 Pedersen C Th e a — Acta Chem Scand, 1974, v 28, p 1185  
157 Хмельницкий Р А, Жигулов К К, Соколов С Д и др — Ж орг химии, 1970, т 6, с. 2162  
158 Жигулов К К, Соколов С Д, Хмельницкий Р А — Химия гетероцикл соедин, 1974, с 755  
159. Bettinetti C F e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 753  
160 Ochai M e a — Tetrahedron, 1967, v 23, p 2641  
161 Терентьев П Б, Ломакина Н П — Химия гетероцикл соедин, 1974, с 1472  
162 Maquestiau A e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 149  
163 Шибряева Л С, Микая А И, Заикин В Г — Ж орг химии, 1979, т 49, с 1404  
164 Osman S e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 4 p 139  
165 Johnstone R A W e a — J Chem Soc 1957 C, p 307  
166 Pedersen C L e a — Acta Chem Scand, 1975, v 29, p 483  
167 Nakano T e a — Org Mass Spectrom, 1978, v 13, p 236  
168 Potts K T e a — Ibid, 1973, v 7, p 203  
169 Selva A e a — Ibid, 1976, v 11, p 217  
170 Srivastava R M — Ibid, 1978 v 13, p 14  
171 Bowie J H e a — Austr J Chem 1968 v 21 p 1665  
172 Selva A e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9 p 1017  
173 Haag A e a — Ibid, 1976 v 11, p 511  
174 Хмельницкий Р А, Кушова Е А, Гусьянская С Л и др — Химия гетероцикл соедин, 1971, с 1372  
175 Briggs P R e a — Org Mass Spectrom, 1971 v 5, p 545  
176 Linares J e a — Ibid, 1976 v 11, p 873  
177 Vestling M M e a — J Heterocycl Chem, 1975, v 12 p 243  
178 Salmona G e a — Org Mass Spectrom, 1978 v 13, p 119  
179 Selva A e a — Ibid, 1973 v 7 p 327  
180 Zeller K P e a — Ibid 1971, v 5, p 373  
181 Wolkojff P e a — Ibid, 1974, v 9, p 181  
182 Jensen K A e a — Acta Chem Scand, 1971 v B28 p 97  
183 Entenmann G — Org Mass Spectrom 1975 v 10, p 579  
184 Pihlaja K e a — Ibid 1971, v 5, p 763  
185 Arseniyadis S e a — Ibid, 1978 v 13, p 54  
186 Kloster Jensen E e a — Helv Chim Acta 1970, v 53, p 2109  
187 Santaro E e a — Org Mass Spectrom, 1973, v 7, p 125  
188 Сырватка Б Г, Гильбрэд М М, Бальферман А Л — Ж орг химии, 1972, т 8, с 1553  
189 Buntin C A e a — Org Mass Spectrom 1969, v 2, p 81  
190 De Jongh D C e a — Ibid, 1969 v 2 p 919  
191 Чижов О С, Новиков С С, Карпенко Н Ф и др — Изв АН СССР, Сер хим, 1972, с 1510  
192 Карпенко Н Ф, Чижов О С, Новиков С С и др — Ж орг химии, 1971, т 7 с 416  
193 Пономарев Д А, Тахистов В В, Темникова Т И — Там же, 1973, т 9, с 2446

- 194 Вдовин Г П, Егоров Ю П, Краснощек А П и др — Там же, 1974, т 10 с 1355
- 195 Shapiro R H e a — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 771
- 196 Schwarz H e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 707
- 197 Вдовин Г П, Егоров Ю П, Краснощек А П и др — Ж орг химии 1977, т 13, с 1227
- 198 Краснощек А П — Там же 1972 т 8, с 2100
- 199 Safe S — Org Mass Spectrom, 1971, v 5, p 1221
- 200 Pract M Th e a — Ibid, 1977, v 12, p 297
- 201 Hitzke J e a — Ibid, 1972, v 6, p 349
- 202 Jan Thijl J e a — Ibid, 1970, v 3, p 1549
- 203 Hitzke J e a — Ibid, 1976, v 11, p 20
- 204 Rastorgk K J L e a — Ibid, 1977, v 12, p 71
- 205 Валица Л П, Власов В М, Поляков С А и др — Ж орг химии, 1972, т 8, с 459
- 206 Schwarz H e a — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 595.
- 207 Riere W e a — Ibid, 1978, v 13, p 57.
- 208 Gieszenauer H e a — Ibid, 1970, v 4, p 405
- 209 Vouros P e a — Ibid, 1969, v 2, p 375
- 210 Szubi W e a — Ibid, 1978, v 13, p 203
- 211 Dalborne J S — Ibid, 1972, v 6, p 211
- 212 Solnt M D e a — Russ J Chem, 1973, v 26, p 325
- 213 Кюсов Н А, Ирженский Н В, Грандберг П И и др — Химия гетероцикл. соединений, 1978, с 1381
- 214 Preston P N e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 863
- 215 von Linden D L e a — J Org Chem 1971, v 39, p 285
- 216 Ушаева Р Л, Микач А И, Заикин В Г и др — Ж общ химии, 1981, т 51, с 1193
- 217 Selva A e a — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 663.
- 218 Раицес Я В, Амбарцумова Р Ф, Сапрыкина В А и др — Ж орг химии 1978, т 14, с 1980
- 219 Solsmans R e a — Org Mass Spectrom 1974, v 8, p 357
- 220 Eilingsen P e a — Ibid, 1980, v 15, p 18
- 221 Lischendahl G e a — Tetrahedron, 1972, v 28, p 1737
- 222 Шибчев Л С, Ушакова Р Л, Микач А И, Заикин В Г — Ж общ химии 1980 т 50 с 2607
- 223 Bologa M e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 562
- 224 Dujield A M e a — Acta Chem Scand 1972, v 26, p 2423
- 225 Lightner D A e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 4, p 571
- 226 Uchida G e a — J Heterocycl chem, 1971, v 8, p 99
- 227 Зольман В Г, Зинвидинова Э С, Вульфсон Н С — Изв АН СССР, Сер хим., 1974 с 1734
- 228 Zaikin V G, Bakaeov A A, Wulfson N S e a — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 173
- 229 Костяновский Р Г, Лафизов Х — ДАН СССР, 1971 т 198, с 363
- 230 Розылов Б В, Жданов Р Н, Решетова О С и др — Изв АН СССР, Сер хим 1978, с 1838
- 231 Undheim K e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 1423
- 232 Gronneberg T e a — Acta Chem Scand, 1971, v 25, p 2807
- 233 Dennis N e a — Org Mass Spectrom, 1978, v 11, p 816
- 234 Undheim K e a — Acta Chem Scand, 1971, v 25, p 2943
- 235 Ikeda M e a — Org Mass Spectrom, 1971, v 5, p 935
- 236 Ikeda M e a — Ibid, 1971, v 5, p 389
- 237 Ikeda M e a — Ibid, 1971, v 5, p 61
- 238 Ikeda M e a — Ibid, 1971, v 5, p 1383
- 239 Denhez J P e a — Ibid, 1976 v 11, p 63
- 240 Iarkins J T e a — Ibid, 1969, v 2, p 213
- 241 Nibbering N M M e a — Ibid, 1969, v 2, p 157
- 242 Лемельнишкин Р А, Геренгьев П Б — Усп химии, 1979, т 48, с 854
- 243 Butcher A R e a — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 448
- 244 Dynesen E e a — Arkiv Kemi, 1967, v 26, p 379
- 245 Middleton S e a — Austr J Chem, 1974, v 27, p 2583
- 246 Cassan J e a — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 19
- 247 Atmani A e a — Ibid, 1978, v 13, p 575
- 248 Vouros P e a — J Org Chem, 1977, v 42, p 744
- 249 Konnecke A e a — Org Mass Spectrom, 1980, v 15, p 75
- 250 Luijten W C M M e a — Ibid, 1979, v 14, p 577
- 251 van Lear G E — Ibid, 1972, v 6, p 1117
- 252 Lord J H e a — Ibid, 1969, v 2, p 547
- 253 Розылов Б В, Вульфсон Н С, Пучков В А и др — Химия гетероцикл. соедин., 1969, с 36
- 254 Bulusu S e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 13
- 255 Wilson J G e a — Ibid, 1970, v 4, p 365
- 256 Larsen B S e a — Acta Chem Scand, 1975, v B29, p 41
- 257 Veneta A e a — Org Mass Spectrom, 1974 v 9, p 1234
- 258 Molenaar T A e a — Ibid, 1979, v 14, p 524
- 259 Holzmann G e a — Ibid, 1975, v 10, p 97
- 260 Вульфсон Н С, Пучков В А, Некрасов Ю С — Изв АН СССР, Сер. хим., 1967, с 1881
- 261 Некрасов Ю С, Пучков В А, Вульфсон Н С — Ж общ химии, 1968, т 38, с 1385
- 262 Bowler J H e a — Chem Commun, 1967, p 284
- 263 Vaglo G A e a — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 668
- 264 Ячдовский В Н, Добролюбова Е Ю, Целинский И В и др — Ж орг химии, 1980, т 16, с 284
- 265 Воронин В Г, Пешикова А П, Ермаков А И и др — Там же, 1979, т 15, с 63
- 266 Covtis R T e a — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 63
- 267 Schwarz H e a — Ibid, 1975, v 10, p 1160
- 268 Akers H A e a — Ibid, 1975, v 10, p 259
- 269 Covtis R T e a — Ibid, 1970, v 3, p 105
- 270 Chumak A e a — Bull Acad Polon Sci, Ser Chim, 1974, v 22, p 479
- 271 Зечкевич И Г, Иоффе Б В, Арцыбашева Ю П — Химия гетероцикл. соединений, 1978, с 329
- 272 Зечкевич И Г, Иоффе Б В — Ж орг химии 1978, т 14 с 1121
- 273 Cauquis G e a — Org Mass Spectrom 1977, v 12, p 717
- 274 Иоффе Б В, Кузьмцов М А, Чернышов В А и др — Ж орг химии, 1976 т 12, с 2273
- 275 Fraser R T M e a — J Chem Soc 1968, B, p 659, 1407
- 276 Smith P J — Canadian J Chem 1971 v 49 p 333
- 277 Zeller K P — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 317
- 278 Thomas C W e a — Ibid, 1978, v 13, p 39
- 279 Lunenburg O e a — Ibid 1974 v 9 p 837
- 280 Kingston D B I e a — Ibid 1970, v 3 p 413
- 281 Pirce V e a — J Heterocycl Chem 1970, v 7 p 639
- 282 Розылов Б В, Стелковерский Г И, Заславский И Н и др — Изв АН СССР Сер хим 1974 с 1731
- 283 Микач А И, Smeljanan V I, Zaikin V G e a — Org Mass Spectrom, 1983, v 18, p. 99
- 284 Kingston D G I e a — Ibid, 1975, v 10 p 261
- 285 Audier H E e a — Bull Soc Chim France 1965 p 3236
- 286 Giommer B e a — Z Naturforsch, 1979, B 34B S 1307
- 287 Bogtoft C e a — Acta Chem Scand 1974 v B28 p 163
- 288 Blenc P-A e a — Org Mass Spectrom 1978 v 13 p 135
- 289 Вульфсон Н С, Голыкина Л С, Вавер В А и др — Изв АН СССР, Сер хим., 1967, с 2415
- 290 Kossani J e a — Org Mass Spectrom 1968 v 1 p 777
- 291 Yurchenko A G, Dougan A I, Chiriac O S e a — Ibid, 1977, v 12, p 98
- 292 Зелинский В Н, Вульфсон Н С, Заикин В Г и др — Изв АН СССР, Сер хим., 1968, с 801
- 293 Akhtar Z M e a — Org Mass Spectrom 1973, v 7, p 647

- 294 *Shanil J e a* — Ibid, 1978, v 13, p 544  
 295 *Люц А Л, Алашлы С Б, Очаров Т Г* — Изв АН КазССР, Сер хим, 1979, с 76  
 296 *Chen P H e a* — Org Mass Spectrom, 1972, v 6, p 785  
 297 *Карпенко Н Ф, Чижов О С, Новилов С С и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1972, с 337  
 298 *Вульфсон Н С, Заремли В И, Золкин В Г* — Усп химии, 1972, т 41, с 272  
 299 *Тищенко А И, Вульфсон Н С, Бродский М С и др* — Нефтехимия, 1971, т 11, с 422  
 300 *Singy G A e a* — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 702  
 301 *Strong M K e a* — Ibid, 1970, v 2, p 631  
 302 *Bucins A* — Helv Chim Acta, 1968, B, 51, S 688  
 303 *Sasaki S e a* — Org Mass Spectrom, 1968, v 1, p 61  
 304 *Wintler F J e a* — Chem Ber, 1976 B 109, S 633  
 305 *Deitsch J e a* — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 482  
 306 *Nibbering A M H e a* — Ibid, 1968, v 1, p 365  
 307 *Leussen K e a* — Z Naturforsch, 1977, B 32B, S 880  
 308 *Taylor W G e a* — Canadian J Chem, 1974, v 52, p 2522  
 309 *Тавилов В В, Денисов В Р, Шевченко Э А и др* — Ж орг химии, 1976, т 12, с 2309  
 310 *Gorjinkel M I e a* — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 273  
 311 *Kerkhoff M A Th e a* — Ibid, 1973, v 7, p 37  
 312 *Loughran E D e a* — J Heterocycl Chem, 1972, v 9, p 57  
 313 *Wulfsen N S, Bakae. A A, Zaitin V G e a* — Org Mass Spectrom, 1972, v 6, p 533  
 314 *Вудзлевicz H e a* — Tetrahedron, 1972, v 28, p 1881  
 315 *Enzell C R e a* — Tetrahedron Lett, 1967, p 4023  
 316 *Wilhelm B e a* — Tetrahedron, 1964, v 20, p 1185  
 317 *Mcquestiau A e a* — Canadian J Chem, 1975, v 53, p 490  
 318 *DeJongh D S e a* — Org Mass Spectrom, 1968, v 1, p 151  
 319 *Головкина Л С, Вульфсон Н С, Чижов О С* — Ж орг химии, 1968, т 4, с 737  
 320 *Kaich M e a* — J Amer Chem Soc, 1972, v 94, p 3107  
 321 *Глазунова Е М, Хафизов Х, Рахитчи И И и др* — Ж орг химии, 1980, т 16, с 924  
 322 *Terlouw J K e a* — Org Mass Spectrom, 1979, v 14, p 387  
 323 *Florencio H e a* — Ibid, 1977, v 12, p 269  
 324 *Von de Sande C S* — Ibid, 1976, v 11, p 121  
 325 *Bogentoft C e a* — Acta Chem Scand, 1976, v B30, p 85  
 326 *Jauregui J F e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 58  
 327 *Undheim K e a* — Acta Chem Scand, 1971, v 25, p 3227  
 328 *Keats N G e a* — J Heterocycl Chem, 1977, v 14, p 7  
 329 *Krabbenhoft H O* — J Org Chem, 1976, v 41, p 1774  
 330 *Вульфсон Н С, Бочларев В Н, Зюлотарева Г М и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1970, с 1142  
 331 *Chizhov O S, Golovkina I S, Wulfsen N S* — Carbohydrate Res, 1968, v 6, p 138  
 332 *Микая А И, Антонова А В, Заикин В Г и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1983, с 2502  
 333 *Schwarz H e a* — Tetrahedron, 1974, v 30, p 689  
 334 *Битраков С Б, Поносян А Г, Ушаков А Н и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1974, с 1739  
 335 *Harmerum S e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 8, p 217  
 336 *Костяновский Р Г, Лвостенко В И, Фурлей И И и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1974, с 584  
 337 *Fraser R T M e a* — J Chem Soc, 1970, B, p 1278  
 338 *Bertrand M e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 297  
 339 *Cailles J e a* — Canadian J Chem, 1970, v 48, p 2345  
 340 *Bachiri M e a* — Org Mass Spectrom, 1980, v 15, p 84  
 341 *Макин С М, Ерчаклова Г А, Шаврыгина О А и др* — Ж орг химии, 1979, т 15, с 1852  
 342 *Sheikh Y M e a* — Org Mass Spectrom, 1970, v 4, p 273  
 343 *Dias J R e a* — J Amer Chem Soc, 1972, v 94, p 473  
 344 *MacLeod J K e a* — J Org Chem, 1957, v 32, p 485  
 345 *Thomas A F e a* — Helv Chim Acta, 1967, v 50, p 823  
 346 *Rouvier E e a* — Org Mass Spectrom, 1976, v 11, p 809  
 347 *Тавилов В В, Азвичет Э М, Мишичев А Д и др* — Ж орг химии, 1974, т 10, с 422  
 348 *Ballantine J A e a* — Org Mass Spectrom, 1968, v 1, p 425  
 349 *Tomer K B e a* — J Org Chem, 1973, v 38, p 4152  
 350 *Brown E V e a* — Org Mass Spectrom, 1972, v 6, p 479  
 351 *Richards K E e a* — Ibid, 1975, v 10, p 295  
 352 *Conrath K e a* — Ibid, 1974, v 9, p 585  
 353 *Lacan M e a* — Ibid, 1975, v 10, p 899  
 354 *Audier H E e a* — Ibid, 1975, v 10, p 347  
 355 *Christiansen G D e a* — J Org Chem, 1971, v 36, p 948  
 356 *Cable J e a* — Org Mass Spectrom, 1978, v 11, p 1081.  
 357 *Henion J D e a* — Ibid, 1978, v 13, p 431  
 358 *Eadon G e a* — J. Amer Chem Soc, 1969, v 91, p 2724.  
 359 *Fortin C J e a* — Canadian J Chem, 1972, v 51, p 3457.  
 360 *Cant E e a* — Org Mass Spectrom, 1971, v 5, p 1197  
 361 *Maltson O H e a* — Acta Chem Scand, 1968, v 22, p 2479.  
 362 *Fenselau C e a* — J Amer Chem Soc, 1969, v 91, p 112  
 363 *Heiss J e a* — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 1325  
 364 *Cum G e a* — Ibid, 1977, v 12, p 8  
 365 *Block J H e a* — J Org Chem, 1974, v 39, p 279  
 366 *Ермаков А И, Шейнкер Ю Н, Потанов В К* — Химия гетероцикл. соедин, 1974, с 970  
 367 *Lengyel I e a* — Org Mass Spectrom, 1970, v 3, p 623  
 368 *Holzmann G e a* — J Heterocycl Chem, 1979, v 16, p 983  
 369 *Desmarchelier J M e a* — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 697  
 370 *Desmarchelier J M e a* — Ibid, 1969, v 2, p 17  
 371 *Зякун А М, Грабляуцкас К В, Кост А Н и др* — Изв АН СССР, Сер хим, 1970, с 2208  
 372 *Kaio T e a* — Org Mass Spectrom, 1970, v 4, p 181  
 373 *Clark J e a* — Ibid, 1971, v 5, p 993  
 374 *Bogentoft C* — Ibid, 1970, v 3, p 1527  
 375 *Кост А Н, Шарбалчи П А, Теретьев П Б и др* — Ж орг химии, 1972, т. 8, с 2113  
 376 *Selva A e a* — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 606  
 377 *Locock R A e a* — Ibid, 1970, v 3, p 735  
 378 *Heiss J e a* — Ibid, 1970, v 3, p 181  
 379 *Reiser R W* — Ibid, 1969, v 2, p 467  
 380 *Kallury R K M R e a* — Ibid, 1977, v 12, p 307  
 381 *Kametani T e a* — Ibid, 1971, v 5, p 117  
 382 *Damus J e a* — Ibid, 1976, v 11, p 752  
 383 *Lavergne J P e a* — Ibid, 1976, v 11, p 1002  
 384 *Hasnaoui A e a* — Ibid, 1978, v 13, p 353  
 385 *Rokke N W e a* — J Heterocycl Chem, 1975, v 12, p 1031  
 386 *Herzschuh R e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 665  
 387 *Harrison A G e a* — Ibid, 1970, v 3, p 899  
 388 *Cum G e a* — J Chem Soc, Perkin Trans II, 1973, p 2038  
 389 *Bouchoux G e a* — Org Mass Spectrom, 1981, v 16, p 29  
 390 *Moller J e a* — Acta Chem Scand, 1970, v 24, p 2489  
 391 *Middleditch B S e a* — Org Mass Spectrom, 1972, v 6, p 179  
 392 *Алексеев А М, Куликов Н С, Волков В Н и др* — Ж орг химии, 1979, т 15, с 1113  
 393 *Vijhuizen P C e a* — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 245  
 394 *Kramer V e a* — Ibid, 1974, v 9, p 854

395. Kallury R. K. M. R. e. a. — Ibid., 1977, v. 12, p. 411.
396. Terent'ev P. B., Kost A. N., Lange J. — Ibid., 1974, v. 9, p. 1022.
397. Некрасов Ю. С., Пучков В. А., Вульфсон Н. С. — Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 1506.
398. Зенкевич Н. Г., Исидоров В. А., Иоффе Б. В. — Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1362.
399. Крохин А. В., Чижов О. С., Ершов В. В. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1978, с. 825.
400. Клюев Н. А., Грандберг И. И., Субоч В. П. и др. — Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2267.
401. Sheikh Y. M. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1968, v. 1, p. 633.
402. Rol N. C. — Adv. Mass Spectrom., 1968, v. 4, p. 215.
403. Holmes J. L. — Org. Mass Spectrom., 1970, v. 3, p. 1505.
404. Baldas J. e. a. — Austr. J. Chem., 1969, v. 22, p. 405.
405. Holmes J. L. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 204.
406. Alexander R. G. e. a. — Ibid., 1972, v. 6, p. 1153.
407. Bigley D. B. e. a. — Ibid., 1976, v. 11, p. 352.
408. Benoit F. e. a. — Ibid., 1969, v. 2, p. 591.
409. Каденцев В. И., Поделько А. Я., Чижов О. С. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, с. 2461.
410. Benoit F. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1972, v. 6, p. 541.
411. Smith J. G. e. a. — Ibid., 1975, v. 10, p. 5.
412. Ramana D. V. e. a. — Ibid., 1976, v. 11, p. 525.
413. Posthumus M. A. e. a. — Ibid., 1976, v. 11, p. 907.
414. Powers J. C. — J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2044.
415. Neeter R. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1971, v. 5, p. 735.
416. Coultis R. T. e. a. — Ibid., 1970, v. 3, p. 879.
417. Сосулина Л. Н., Полякова А. А. — Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1350.
418. Вульфсон Н. С., Головкина Л. С., Фридлянский Г. В. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 833.
419. Ingram J. G. K. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1977, v. 12, p. 216.
420. Головкина Л. С., Чижов О. С., Вульфсон Н. С. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, с. 1915.
421. Burgers P. C. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1978, v. 13, p. 470.
422. Каденцев В. И., Гровер С. К., Чижов О. С. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, с. 682.
423. Dunham L. L. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1976, v. 11, p. 1120.
424. Vohlmann F. e. a. — Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 1706.
425. Akhtar Z. M. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1974, v. 8, p. 189.
426. Sharvit J. e. a. — Ibid., 1978, v. 13, p. 303.
427. Микая А. И., Медведкова Л. П., Заикин В. Г. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, с. 1181.
428. Benoit F. M. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1976, v. 11, p. 1056.
429. Rowe J. E. — Ibid., 1979, v. 11, p. 624.
430. Liehr J. G. e. a. — Ibid., 1972, v. 6, p. 853.
431. Chen P. H. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2973.
432. Костяновский Р. Г., Просляник А. В., Ермаков А. И. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, с. 119.
433. Костяновский Р. Г., Плещикова А. П., Вознесенский В. Н. и др. — Химия гетероцикл. соедин., 1977, с. 624.
434. Костяновский Р. Г., Ермаков А. И., Хафизов Х. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, с. 2646.
435. Gilbert J. L. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1975, v. 10, p. 1032.
436. Valicenti A. J. e. a. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1068.
437. Andersson B. A. e. a. — Lipids, 1974, v. 9, p. 185.
438. Suess H. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 304.
439. Duffield A. M. e. a. — Ibid., 1974, v. 9, p. 137.
440. Пучков В. А., Некрасов Ю. С., Вульфсон Н. С. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, с. 1635.
441. Porter Q. N. e. a. — Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 5327.
442. Некрасов Ю. С., Шарбатян П. А., Сагитуллин Р. С. и др. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, с. 2181.
443. Wolkoff P. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1976, v. 11, p. 375.
444. Wolkoff P. — Ibid., 1976, v. 11, p. 394.
445. Porter Q. N. e. a. — Austr. J. Chem., 1972, v. 25, p. 523.
446. Шарбатян П. А., Островский М. К., Голубева Г. А. и др. — Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 599.
447. Nodde C. e. a. — Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 1051.
448. Compernelle F. e. a. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3909.
449. Remane H. e. a. — Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2972.
450. Jaeger D. A. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1974, v. 9, p. 551.
451. Pereira W. E. e. a. — Ibid., 1971, v. 5, p. 157.
452. Blessington B. — Ibid., 1969, v. 2, p. 929.
453. Baldwin M. A. e. a. — J. Chem. Soc., 1968, B, p. 34.
454. Brophy J. J. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 379.
455. Veynon J. H. e. a. — Ibid., 1968, v. 1, p. 169.
456. Tomer K. B. e. a. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5335.
457. Chizhov O. S., Zolotarev B. M., Sukiasian A. N. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1970, v. 3, p. 1379.
458. Alonso M. E. e. a. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4491.
459. Keats N. G. e. a. — J. Heterocycl. Chem., 1977, v. 14, p. 231.
460. Smetman R. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1970, v. 3, p. 1561.
461. Хмельницкий Р. А., Ефремов Ю. А. — Усп. химии, 1977, т. 46, с. 83.
462. Liu L. K. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1978, v. 13, p. 675.
463. Ефремов Ю. А., Хмельницкий Р. А., Федянинов Н. В. — Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 101.
464. Hardstaff W. R. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1975, v. 10, p. 215.
465. Langler R. F. e. a. — Ibid., 1975, v. 10, p. 1135.
466. Vouros P. — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 21.
467. Schumann D. e. a. — Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 3192.
468. Cambell M. M. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1971, v. 5, p. 297.
469. Шарбатян П. А., Терентьев П. Б., Андронати С. А. и др. — Химия гетероцикл. соедин., 1976, с. 1412.
470. DeJongh D. C. e. a. — J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1356.
471. Lempert K. e. a. — Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1542.
472. McFadden W. H. e. a. — Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 560.
473. Holmes J. L. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1970, v. 4, p. 97.
474. Ohno A. e. a. — Ibid., 1970, v. 3, p. 261.
475. Martens J. e. a. — Z. Naturforsch., 1977, B. 32B, S. 657.
476. Burgers P. C. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1977, v. 12, p. 619.
477. Larsson F. C. V. e. a. — Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 747.
478. Broxton T. J. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1977, v. 12, p. 185.
479. Dias J. R. e. a. — Ibid., 1981, v. 16, p. 12.
480. Grehn L. — Ibid., 1977, v. 12, p. 267.
481. Baldwin M. A. e. a. — Ibid., 1970, v. 4, p. 81.
482. Soothill R. J. e. a. — Ibid., 1972, v. 6, p. 141.
483. Davis P. P. e. a. — Ibid., 1977, v. 12, p. 659.
484. Aftalion S. e. a. — Ibid., 1969, v. 2, p. 337.
485. Filby W. G. e. a. — Ibid., 1974, v. 8, p. 409.
486. Vaarschers W. H. e. a. — Canadian J. Chem., 1973, v. 51, p. 156.
487. Ueda Y. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1976, v. 11, p. 1027.
488. Lloyd E. J. e. a. — Austr. J. Chem., 1977, v. 30, p. 569.
489. Gamble A. A. e. a. — J. Chem. Soc., 1969, B, p. 655.
490. Мнджоян А. Л., Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, с. 779.
491. Eckhardt G. e. a. — Org. Mass Spectrom., 1971, v. 5, p. 1257.
492. Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, с. 113.
493. Eckhardt G. — Org. Mass Spectrom., 1979, v. 14, p. 31.
494. Мнджоян А. Л., Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, с. 883.

- 495 *DeJongh D C e a* — Canadian J Chem, 1975, v 53, p 3175
- 496 *Audoye P e a* — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 669
- 497 *Budzikiewicz H Djurassi C Williams D H* — Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry Vol II Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes San Francisco, Holden-Day, Inc, 1964 306 p
- 498 *H istendahl G e a* — Org Mass Spectr, 1973, v 7, p 627
- 499 *Lingyel I e a* — Ibid, 1969, v 2, p 1239
- 500 *Велон J J e a* — Ibid, 1977, v 12, p 578
- 501 *Зимин В Г Завидинова Э С, Вульфсон Н С* — Химия гетероцикл соедин, 1974, с 1516
- 502 *Третьев П Б, Соловьева Л Д, Демьянович В М и др* — Там же 1979, с 246
- 503 *Гольдфарб Я Л Золотарев Б М, Каденцев В И и др* — Изв АН СССР Сер хим 1970 с 1014
- 504 *Shetyaki M M, Olshinnikov Yu A e a* — Nature, 1966, v 211, p 361
- 505 *Шемчун М М, Овчинников Ю А и др* — Ж орг химии, 1970 т 40 с 443
- 506 *Вульфсон Н С, Пучков В А, Денисов Ю В и др* — Химия гетероцикл соедин, 1966, с 614
- 507 *Пучков В А Степанов В М, Вульфсон Н С и др* — ДАН СССР, 1964 т 157, с 1160
- 508 *Goulden J D S e a* — Org Mass Spectrom, 1969, v 2, p 893
- 509 *Ермаков А И, Шейнкер Ю Н, Михлина Е Е и др* — Химия гетероцикл соедин, 1975, с 1376
- 510 *Sheehan M e a* — J Org Chem, 1971, v 36, p 1796
- 511 *Winnik M A e a* — Org Mass Spectrom, 1975, v 10, p 339
- 512 *Moller J e a* — Acta Chem Scand, 1977, v B31, p 671
- 513 *Вульфсон Н С, Зарецкий В И Зашкин В Г* — ДАН СССР, 1964, т 155 с 1104
- 514 *Eginton G e a* — Org Mass Spectrom, 1968, v 1 p 593
- 515 *Dakman J e a* — J Org Chem, 1969, v 34, p 3147
- 516 *Diss J R e a* — Org Mass Spectrom, 1972, v 6, p 385
- 517 *Третьев П Б Глаз Н М, Юровская М А и др* — Химия гетероцикл соедин, 1976, с 194
- 518 *Некрасов Ю С Вульфсон Н С Пучков В А* — Изв АН СССР, Сер хим 1969 с 35
- 519 *Molennar Langeveld T A e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 9, p 257
- 520 *Martens J e a* — Ann der Chem, 1975, S 62
- 521 *Vcn de Sande C C e a* — Org Mass Spectrom, 1975, v 10 p 561
- 522 *White E e a* — J Org Chem, 1970, v 35, p 4241
- 523 *Budzikiewicz H e a* — Org Mass Spectrom, 1977, v 12, p 732
- 524 *Butchers F e a* — Ibid, 1977, v 12 p 573
- 525 *Hoffmann N M R e a* — Ibid, 1976 v 11, p 1077
- 526 *Gay M I e a* — Ibid, 1974, v 9 p 1124
- 527 *Sydla J S e a* — Acta Chem Scand 1971, v 25, p 590
- 528 *Budzikiewicz H e a* — Org Mass Spectrom, 1974, v 9 p 861
- 529 *Vcn de Sande C C* — Ibid 1976, v 11 p 130
- 530 *Вонне J H e a* — Ibid, 1969 v 2 p 413
- 531 *Каденцев В И, Чижев О С, Яновская Л А и др* — Изв АН СССР Сер хим, 1971 с 2207
- 532 *Tomer K B e a* — Org Mass Spectrom, 1976, v 11, p 722
- 533 *Gaafland T e a* — Ibid, 1975, v 10 p 33
- 534 *Pratanata I e a* — Austr J Chem, 1974, v 27, p 2361