

ГРУППОВАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АТОМОВ УГЛЕРОДА В АЛКИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТАХ ТЕТРААЛКИЛПИРОФОСФАТОВ ПО МАСС-СПЕКТРАМ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ

© 2020 г. А. Г. Терентьев^{a,*}, Ю. И. Морозик^b, А. В. Дудкин^c

^a Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Миусская пл. 9, Москва, 125047 Россия

^b Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени маршала Советского Союза
С. К. Тимошенко, Кострома, 156015 Россия

^c ООО «Интерналит», Москва, 119019 Россия

*e-mail: gLsp_9@muctrl.ru

Поступило в Редакцию 13 ноября 2019 г.

После доработки 19 декабря 2019 г.

Принято к печати 22 декабря 2019 г.

Пути распада тетраалкилпирофосфатов в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов соответствуют общей схеме фрагментации эфиров многоосновных фосфорных кислот. Масс-спектры электронной ионизации в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов позволяют эффективно извлекать информацию о числе углеродных атомов в алкильных радикалах тетраалкилпирофосфатов и полных эфиров других многоосновных фосфорных кислот.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, тетраалкилпирофосфаты, электронная ионизация, резонансный захват электрона, пути фрагментации

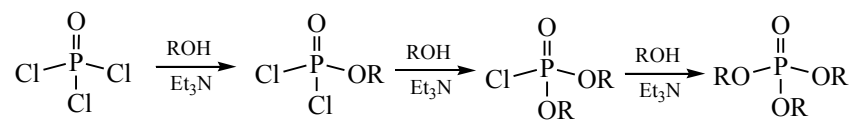
DOI: 10.31857/S00444460X20050145

Тетраалкилпирофосфаты (далее – пирофосфаты) давно используются в качестве пестицидов и пищевых добавок [1, 2]. О масс-спектрах этих соединений имеются лишь отрывочные сведения [3]. Отсутствуют данные о путях масс-фрагментации этих соединений в условиях электронной ионизации, что создает трудности при их идентификации в сложных пробах.

В данной работе нами изучены масс-спектры пирофосфатов, полученные в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов и отрицательных ионов резонансного захвата электронов. Если масс-спектрометрия электронной ионизации с регистрацией положитель-

ных ионов широко используется в аналитических целях, то по поводу масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов академик Ю.А. Золотов писал: «Для работы в данном режиме можно модернизировать практически любой масс-спектрометр, однако сделать это не очень просто. Сложность метода, отсутствие серийного выпуска соответствующих приборов или хотя бы приставок к распространенным масс-спектрометрам стали причиной того, что метод не получил широкого распространения, несмотря на накопленный материал (порядка 400 публикаций). Тем не менее, метод характеризуется немалыми возможностями» [4]. Добавим, что метод не получил широкого распространения, поскольку до

Схема 1.



R = Et, Pr, Bu, Pe.

недавнего времени на применяемом для таких исследований оборудовании эксперимент был очень сложен, требовал больших затрат времени и не был пригоден для серийного анализа [5, 6]. Одним из авторов этой работы вместе со специалистом Института физики молекул и кристаллов после несложной модификации прибора, направленной на сохранение времени работоспособности катода [7], получены масс-спектры отрицательных ионов резонансного захвата электронов при малых (до 10 эВ) энергиях ионизации на серийном хроматографическом масс-спектрометрическом комплексе с квадрупольным масс-анализатором Кристалл 5000.1/DSQ Thermo Finnigan. Метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов можно использовать для серийного анализа, причем продолжительность эксперимента не больше, чем в классическом режиме положительной электронной ионизации.

Таким образом, появилась возможность установления закономерностей формирования масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов для широкого круга химических соединений. Описаны общие закономерности масс-фрагментации эфиров фосфорных кислот в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов [8] и в режиме

регистрации электронной ионизации положительных ионов [9].

Исходя из этих общих закономерностей, мы попытались установить пути распада пирофосфатов в режимах регистрации положительных ионов и отрицательных ионов резонансного захвата электронов, а затем разработать способы групповой идентификации исследуемых соединений и определения такой важной характеристики их молекулярного строения, как число углеродных атомов в каждом из алкильных радикалов молекулы, путем совместного применения масс-спектров, полученных в обоих режимах.

Пирофосфаты, включающие этильную, пропильную, бутильную, пентильную группы в различных сочетаниях, – побочные продукты синтеза алкилдихлор-, диалкилхлор- и триалкилфосфатов (схема 1).

Поставленная задача усложнялась тем, что пирофосфаты не выделяли из реакционных смесей в чистом виде, а установление строения этих соединений проводили по масс-спектрам электронной ионизации в режимах регистрации положительных ионов и отрицательных ионов резонансного захвата электронов, а также по газохроматографическим данным. Хроматограмма объединенных реакционных смесей, включающих предполагаемые пирофосфаты, представлена на рис 1. Нумерация пиков на хроматограмме соответствует нумерации соединений в табл. 1 и 2.

Поскольку сведения о путях фрагментации как положительных, так и отрицательных ионов тетраалкилпирофосфатов в условиях электронной ионизации в литературе отсутствуют, целесообразно начать рассмотрение этого вопроса с обсуждения аналогичных сведений о родственных соединениях – полных эфирах других фосфорных кислот.

Фрагментация полных эфиров фосфорной и алкилфосфоновых кислот в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных

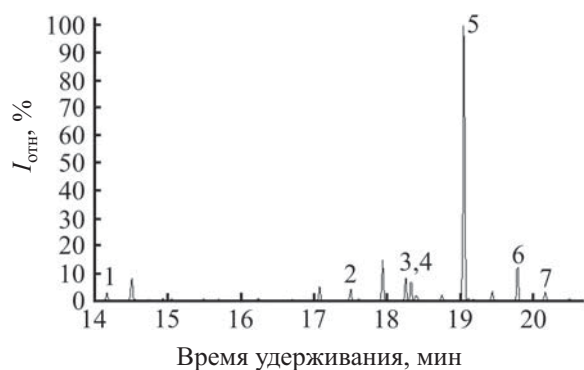


Рис. 1. Хроматограмма объединенных реакционных смесей, включающих пирофосфаты.

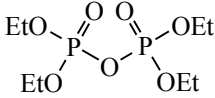
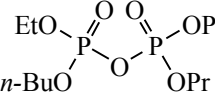
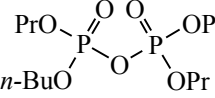
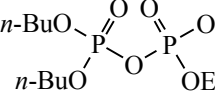
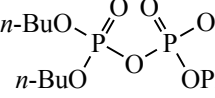
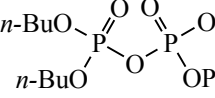
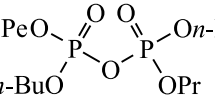
Таблица 1. Характеристики масс-спектров пирофосфатов, снятых в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов

№ п/п	Формула	Время удерживания, мин	m/z ($I_{\text{отн}}, \%$)				
			A	B	C	D	E
1		14.16	263(100)	235(76)	207(52)	179(58)	161(65)
2		17.50	291(8) 305(2)	249(38)	207(100)	179(70)	161(33)
3		18.25	305(3) 319(4)	263(19)	221(46)	179(100)	161(29)
4		18.33	305(6) 319(1)	249(23) 263(10)	207(100)	179(68)	161(30)
5		19.05	319(8) 333(2)	263(19) 277(12)	221(36)	179(100)	161(22)
6		19.79	333(9)	277(17) 291(5)	221(28) 235(18)	179(100)	161(20)
7		20.16	333(5) 347(5)	277(18) 291(6)	221(36)	171(100)	161(16)

ионов до недавних пор была изучена мало, хотя исследования таких соединений начались более 60 лет назад. В работе [10] в табличном виде приведен масс-спектр низкого разрешения триэтилфосфата, полученный в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов. Зарегистрирован аналогичный масс-спектр трибутилфосфата [11] и интерпретирован вместе со спектром триэтилфосфата [10]. На основании массовых чисел наблюдаемых пиков сделан вывод о вероятном присутствии среди главных продуктов фрагментации «четно-электронных ионов, обусловленных перегруппировкой более чем одного атома водорода» [10]. Для таких ионов предполагалось строение $R_2P(OH)_2$, $RP(OH)_3$ и $P(OH)_4$, где R – алкоксигруппа [11]. Изучены масс-спектры электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов двух эфиров алкилфосфоновых кислот $R^1PO(OR^2)_2$: (*O,O*-диизопропил)метилфос-

фоната и (*O,O*-диэтил)этилфосфоната [12]. Исходя из массовых чисел пиков в масс-спектрах низкого разрешения, сделан вывод о том, что в ходе фрагментации группировка R^1P сохраняется во всех ионах, что свидетельствует о ее стабильности; приведены предполагаемые структурные формулы некоторых из главных ионов: $R^1P(OR^2)(OH)_2$ и $R^1P(OH)_3$, по-видимому, также четно-электронных [12]. Какие-либо схемы или уравнения, описывающие пути образования всех вышеупомянутых ионов, в работах [10–12] не приводятся, а основное внимание уделяется предполагаемым резонансным формам, многочисленностью которых объясняется стабильность указанных ионов. Из-за недостатка экспериментального материала в качестве доказательства строения ионов использовались только значения массовых чисел, поэтому работы [10–12] рассматриваются нами как предварительные, что и побудило провести дополнительные исследования.

Таблица 2. Характеристики масс-спектров пирофосфатов, снятых в условиях электронной ионизации в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов

№ п/п	Формула	Время удерживания, мин	m/z ($I_{\text{отн.}}$ %)		
			F	G	H
1		14.16	261(100)	—	—
2		17.50	317(100)	303 (59)	289 (35)
3		18.25	317(95)	303(100)	—
4		18.33	331(75)	317(28)	303(100)
5		19.05	331(52)	317(100)	—
6		19.79	345(12)	331(100)	—
7		20.16	359(21)	345(100)	331(36)

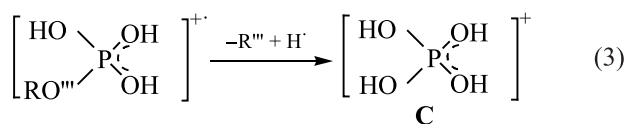
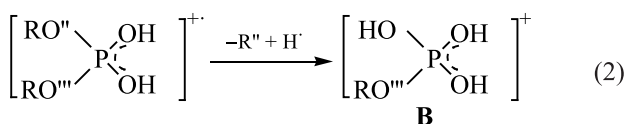
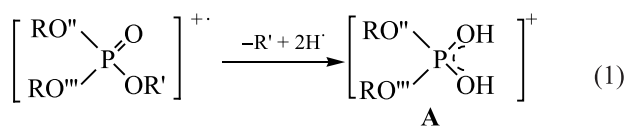
С использованием дейтерированных реагентов изучены пути распада эфиров фосфорных кислот $(\text{RO})_n\text{P}(\text{O})\text{X}_{n-3}$ ($\text{X} = \text{R}, \text{Hlg}, \text{OMe}$) как с линейными, так и с разветвленными алкильными группами, входящими в состав алкоксигрупп OR , в условиях регистрации положительных ионов [9]. На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод, что фрагментация таких соединений многостадийна, при этом число стадий соответствует числу алкоксигрупп в молекуле. Триалкилфосфаты фрагментируются в три стадии (схема 2).

Первая стадия отличается от остальных тем, что от отщепляющегося алкильного радикала к фосфорсодержащему фрагменту мигрируют не один, а два атома водорода (так называемая перегруппировка МакЛафферти +1 [13]). Конечный продукт перегруппировки в случае триалкилфосфатов – образующийся на стадии (3) ион **C** с массовым числом 99. Соответствие путей фрагмен-

тации предполагаемых пирофосфатов этой схеме можно рассматривать, на наш взгляд, как одно из доказательств их строения. Такое соответствие может быть подтверждением общности предлагаемой фрагментации, согласно которой распад молекулярного иона пирофосфатов протекает в 4 последовательные стадии с образованием ионов **A–D**.

К особенностям фрагментации ди- и трифосфатов с различными алкильными группами в одной молекуле относится преобладающее отщепление на первой стадии более длинного радикала [9], что, по-видимому, представляет собой один из вариантов классического правила «выброса максимального радикала» [13, 14]. Как видно из спектра (рис. 2), на первой стадии отщепляется преимущественно децильный радикал, вследствие чего пик с m/z 167 (**A**₁) в 5 раз интенсивнее, чем пик иона **A**₂, m/z 237, образующегося при отщеплении пентильного радикала с разрывом связи O–C .

Схема 2.



В базах масс-спектральных данных удалось обнаружить масс-спектры электронной ионизации, снятых в режиме регистрации положительных ионов, только для одного представителя исследуемого класса – тетраэтилпирофосфата [3]. Экспериментальный масс-спектр (рис. 3) электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов соединения принадлежит, предположительно, тетраэтилпирофосфату, присутствующему в реакционной смеси (время удерживания 14.16 мин, рис. 1).

Масс-спектр (рис. 3) получен вычитанием из масс-спектра иона со временем удерживания 14.16 мин фоновых масс-спектров ионов справа и слева от хроматографического пика (рис. 1) с помощью стандартной операции Subtract spectra. Несмотря на то, что полностью удалить искажающее влияние примесей не удалось, полученный спектр хорошо совпадает со спектрами тетраэтилпирофосфата из двух разных источников, представ-

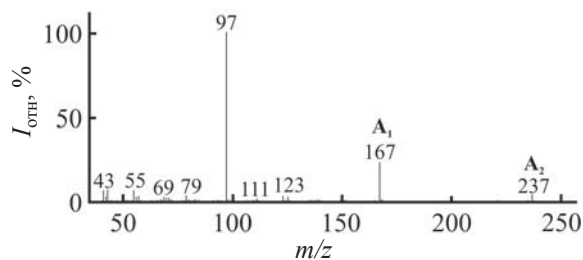


Рис. 2. Масс-спектр (*O*-децил-*O*-пентил)метилфосфоната, снятый в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов [9].

ленными в библиотеке NIST [3]. Коэффициенты совпадения со спектром соединения, имеющего номер CAS-107-49-3 (MainLib, NIST#:164255), высоки и составляют 873 и 911 по прямому и обратному поиску, соответственно. Таким образом, хроматографический пик со временем удерживания 14.16 мин соответствует тетраэтилпирофосфату. В масс-спектре тетраэтилпирофосфата наблюдается пик молекулярного иона с m/z 290. В соответствии с общей схемой 2 следует ожидать, что распад происходит в 4 стадии. На первой стадии должен образоваться ион **A** ($m/z = M - 29 + 2 = 263$), далее – ион **B** ($m/z = A - 29 + 1 = 235$), затем – ион **C** ($m/z = B - 29 + 1 = 207$) и, наконец, ион **D** ($m/z = C - 29 + 1 = 179$). Легко убедиться, что всем этим ионам в экспериментальном масс-спектре тетраэтилпирофосфата (как и в библиотечных спектрах этого соединения [3]) соответствуют интенсивные пики. Таким образом, общая схема распада адкилфосфатов [9] полностью подтверждается масс-спектром тетраэтилпирофосфата.

Кроме того, в масс-спектре электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов тетраэтилпирофосфата наблюдается интенсивный пик с m/z 161 (ион **E**), который, по-видимому, образуется при отщеплении молекулы воды от иона **D** (схема 3). Полученные данные позволяют предположить, что конечные продукты распада пирофосфатов – ионы **D** и **E**.

В масс-спектре тетраэтилпирофосфата, снятом в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов, присутствует только один пик с массовым числом 261, что

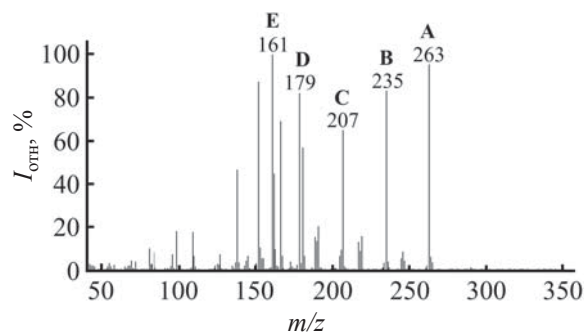
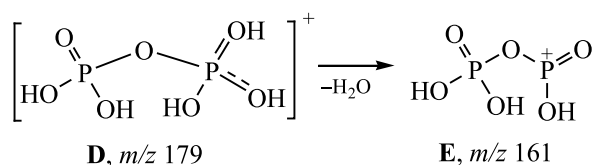


Рис. 3. Масс-спектр соединения со временем удерживания 14.16 мин (рис. 1), снятый в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов.

Схема 3.

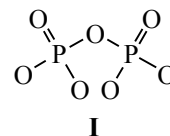


соответствует общему правилу распада эфиров фосфорных кислот $\text{XYP}(\text{O})(\text{OR})$ (X , Y – алкильный радикал, галоген, псевдогалоген, например, CN , аминогруппа, группа OR) [8], сформулированному на основе анализа данных для более чем 30 соединений этого класса. Согласно этому правилу, в отрицательном молекулярном ионе происходит разрыв связи $\text{O}-\text{C}$ с отщеплением одного из алкильных радикалов. Особенность распада эфиров, включающих несколько различных алкоксигрупп, – параллельное отщепление алкилов от этих групп с разными скоростями [8]. Так как в молекуле тетраэтилпирофосфата присутствует только одна разновидность алкильных групп, происходит отщепление одного из этильных радикалов, приводящее к образованию иона с m/z 261. Из массового числа этого иона можно сделать вывод, что групповой признак пирофосфатов в масс-спектрах отрицательных ионов резонансного захвата электронов – появление пиков девятой гомологической группы (остаток от деления массового числа пика на 14 равен 9 [15, 16]).

Пользуясь общей схемой распада положительных ионов эфиров фосфорных кислот, правилом выброса максимального радикала [13, 14], и главным образом, закономерностями распада отрицательных молекулярных ионов эфиров фосфорных кислот [8], приведем доказательства того, что среди компонентов реакционной смеси присутствуют пирофосфаты (рис. 1), и определим набор алкильных групп в образующихся пирофосфатах, точнее количество углеродных атомов в каждой алкильной группе.

В ходе многостадийного получения одного из триалкилфосфатов (схема 1) использовались три спирта: этильный, бутильный, пропильный. Масс-спектр отрицательных ионов предполагаемого пирофосфата приведен на рис. 4а. В спектре наблюдаются три интенсивных пика с m/z 317, 303, 289, соответствующих ионам **F**, **G**, **H**, принадлежащим к девятой гомологической группе, что подтверждает

Схема 4.



ет принадлежность исследуемого соединения к классу пирофосфатов. Наличие в спектре этих трех пиков свидетельствует о том, что в молекуле пирофосфата присутствуют все три разновидности возможных алкильных групп – этильной, пропильной и бутильной. Для ответа на вопрос, какое количество каждой из этих групп входит в состав молекулы, предположим, что в результате фрагментации от молекулярного отрицательного иона пирофосфата отщепились все алкильные группы. Масса образующейся гипотетической структуры **I** (ядра, схема 4) равна 174 Да.

Согласно главному правилу фрагментации эфиров фосфорных кислот в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов [8], массовое число иона **F** m/z 317 (рис. 4а) соответствует отщеплению от молекулярного иона радикала с наименьшей массой (этильного). Если вычесть из массового числа иона **F** массу ядра (317 – 174), получаем 143, что соответствует суммарной массе трех алкильных групп, которые остаются в молекуле после отрыва этильного радикала. Возможных комбинаций этих групп не так много. Первый вариант: одна этильная и две бутильных ($29 + 57 + 57 = 143$). Данный вариант необходимо исключить, так как в молекуле имеются три разновидности групп, что однозначно подтверждается данными масс-спектрометрии (рис. 4а). Остается второй вариант: две пропильные и одна бутильная группа. Сумма их массовых чисел также равна 143. Таким образом, на рис. 4а представлен масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов *O*-этил-*O*-бутил-*O,O*-дипропилпирофосфата.

Масс-спектр электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов (рис. 4б) полностью подтверждает установленную структуру пирофосфата. Ион **A** в соответствии с правилом выброса максимального радикала должен иметь массовое число $346 - 55 = 291$. Интенсивность этого пика в экспериментальном спектре составляет

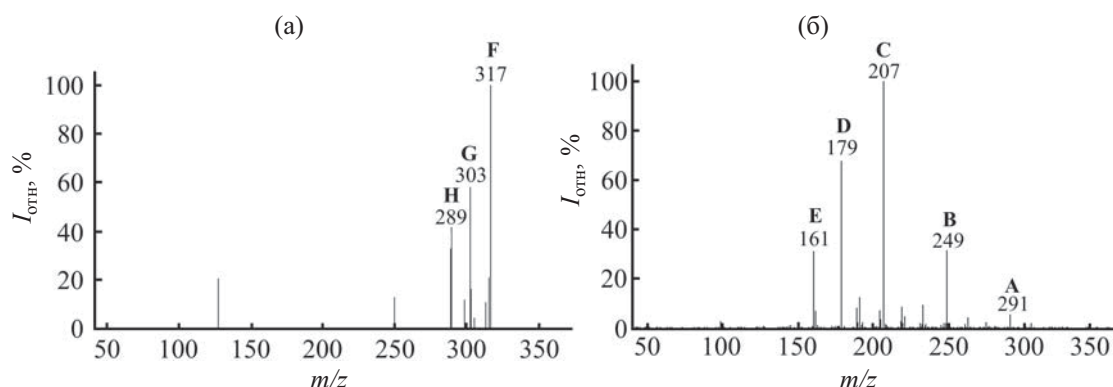


Рис. 4. Масс-спектры этил-*O*-бутил-*O,O*-дипропилпирофосфата, снятые в условиях регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов (а) и электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов (б).

8%. Альтернативное направление (отщепление пропильного радикала с миграцией к фосфорсодержащему фрагменту двух протонов) происходит в меньшей степени, несмотря на присутствие в молекуле двух пропильных радикалов. Интенсивность соответствующего пика (m/z 305) составляет лишь 2%. Далее в масс-спектре обнаруживаются интенсивные ожидаемые пики ионов **B** (m/z 249), **C** (m/z 207) и, наконец, характеристические пики пирофосфатов **D** (m/z 179) и **E** (m/z 161).

Аналогичным образом, т. е. совместным анализом масс-спектров остальных предполагаемых пирофосфатов в наших реакционных смесях, снятых в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов и электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов, установлено, что эти соединения, действительно, относятся к классу пирофосфатов, и выявлено число углеродных атомов во всех алкильных группах молекулы. Структурные и спектральные характеристики изученных пирофосфатов приведены в табл. 1 и 2. Для большей наглядности в столбцах 2 табл. 1 и 2 приведен не набор определяемых алкильных групп, а одна из возможных структурных формул пирофосфата.

В приведенном примере определение алкильных групп в молекуле образующегося *O*-этил-*O*-бутил-*O,O*-дипропилпирофосфата облегчалось тем, что были известны спирты, которые использовались на всех стадиях реакции (схема 1). Ценность масс-спектров, полученных в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов, состоит в том, что групповую

идентификацию и определение набора алкильных групп в молекуле пирофосфата часто можно провести без каких-либо дополнительных данных. На рис. 5 приведен масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов одного из исследованных нами пирофосфатов, который будем рассматривать как неизвестное соединение. Два интенсивных пика ионов девятой гомологической группы в масс-спектре с высокой вероятностью указывает на то, что исследуемое соединение – пирофосфат. Число этих пиков показывает, что в молекуле пирофосфата имеются алкильные группы только двух разновидностей. Разность между массовым числом пика **F** и массой ядра составляет $331 - 174 = 157$, что соответствует суммарной массе трех алкильных групп, которые остаются в молекуле после отрыва первого радикала, о котором известно, что он самый короткий. Возможных вариантов немного. Поскольку 157 на три не де-

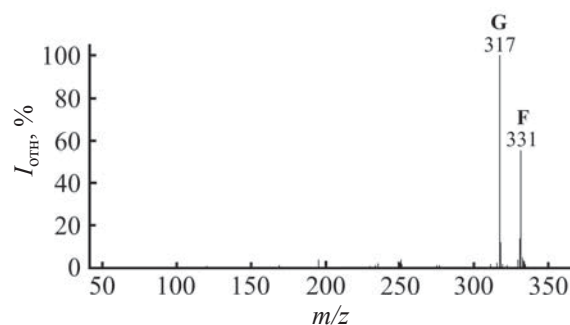


Рис. 5. Масс-спектр *O,O*-дибутил-*O,O*-дипропилпирофосфата (соединение № 5, в табл. 1, 2), рассматриваемого как неизвестное соединение, снятый в условиях регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

лится, из оставшихся трех групп две одинаковых, а одна имеет другое число углеродных атомов. Первый вариант: две этильных, одна гептильная группа ($58 + 99 = 157$), второй вариант: две бутильных и одна пропильная группа ($114 + 43 = 157$), третий вариант: две пропильных, одна пентильная группа ($86 + 71 = 153$). Первый и третий варианты исключаются, так как, по данным масс-спектра отрицательных ионов резонансного захвата электронов (рис. 5), разность между массами алкильных групп, принадлежащих к различным разновидностям, в молекуле исследуемого пирофосфата равна 14. Из совокупности спектральных данных однозначно следует, что неизвестное соединение – *O,O*-дибутил-*O,O*-дипропилпирофосфат.

Таким образом, при определении набора алкильных групп в молекулах пирофосфатов (как и других эфиров многоосновных фосфорных кислот) в качестве основного источника информации следует рассматривать масс-спектры электронной ионизации, полученные в режиме регистрации отрицательных ионов резонансного захвата электронов. Фрагментация пирофосфатов в этих условиях заключается в разрыве связи *O*–*C* и конкурентном отщеплении от молекулярного иона алкильных групп. Данные масс-спектров электронной ионизации, снятые в режиме регистрации положительных ионов, целесообразно привлекать для подтверждения выявленной информации. Масс-фрагментация пирофосфатов в этом случае соответствует общей схеме распада полных эфиров фосфорных кислот [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирофосфаты, исследованные в работе, – побочные продукты синтеза алкилди-хлор-, диалкилхлор-, триалкилфосфатов, получаемых по схеме 1. Синтез соединений проводили в микроколичествах, в качестве акцептора хлористого водорода использовали триэтиламин, растворитель – абсолютизированный бензол. К раствору хлорокиси фосфора (0.001 моль) в 5 мл бензола по каплям при перемешивании добавляли соответствующий спирт (0.001 моль) и триэтиламин (0.001 моль), растворенные в 5 мл бензола. После полного добавления реагентов смесь перемешивали 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали.

Аналитическое сопровождение проводили на комплексе ГХ-МС, состоящем из газового хроматографа Кристалл 5000.1 (СКБ «Хроматэк») и масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ Thermo Finnigan. Режимы работы газового хроматографа: кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30м×0.25мм×0.25мкм), температура инжектора 250°C, программирование температуры термостата от 40 до 250°C со скоростью 10 град/мин, выдержка температуры после ввода пробы 1 мин, расход газа (гелия) – 1.1 мл/мин, температура интерфейса 255°C. Параметры масс-селективного детектора: температура источника ионов 257°C, энергия ионизирующих электронов при регистрации положительных ионов – 70 эВ, при регистрации отрицательных ионов – 4.0 ± 0.5 эВ, диапазон сканируемых масс 30–500 Да.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
2. Использование пирофосфатов в пищевой промышленности. <https://foodandhealth.ru/dobavki/pirofosfaty-e450>
3. NIST Mass Spectral Library. National Institute of Standards and Technology, 2014.
4. Золотов Ю. А. Российский вклад в аналитическую химию. Изд.: ИП Лысенко А.Д. PRESS-BOOK.RU, 2017. 190 с.
5. Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11.
6. Муфтахов М.В., Хатымова Л.З., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. // Изв. УфНИЦ РАН. 2014. № 4. С. 38.
7. Пат. 158407. РФ (2015).
8. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Иванова М.В., Дудкин А.В. // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 2. С. 1; Terent'ev A. G., Morozik Yu. I., Ivanova M. V., Dudkin A. V. // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. P. 208. doi 10.1134/S1061934820020161
9. Смирнов А.О., Морозик Ю.И., Фоменко П.В. // ЖОХ. 2009. Т.79. Вып. 2. С. 315; Smirnov A. O., Morozik Yu. I.,

- Fomenko P.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 2. P. 203. doi 10.1134/S1070363209020078
10. *McLafferty F.W.* // Anal. Chem. 1956. Vol. 28. 3. P. 306. doi 10.1021/ac60111a005
11. *Quayle A.* // Advances in mass spectrometry proceedings of a joint conference organized by the hydrocarbon research group, institute of petroleum, and ASTM committee E-14 and held in the university of London, 1958. Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., Manchester. P. 365.
12. *Occolowitz J.* // Anal. Chem. 1963. Vol. 35. N 9. P. 1179. doi 10.1021/ac60202a061
13. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2003. 493 с.
14. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
15. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* // ЖОХ. 1983. Т. 19. Вып. 4. С. 682.
16. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.

Mass Spectra Electron Ionization of Tetraalkyl Pyrophosphates in the Mode of Registration of Positive Ions and Negative Ions of Resonance Electron Capture. Group Identification and Determination of the Number of Carbon Atoms in Alkyl Radicals of These Compounds

A. G. Terent'ev^{a,*}, Yu. I. Morozik^b, and A. V. Dudkin^c

^a D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^b Marshal Timoshenko Military Academy of Radiation, Chemical and Biological Protection, Kostroma, 156005 Russia

^c "InterAnalit", Moscow, 119019 Russia

*e-mail: gLsp_9@muctrl.ru

Received November 13, 2019; revised December 19, 2019; accepted December 22, 2019

The decomposition paths of tetraalkyl pyrophosphates under conditions of electron ionization in the mode of registration of positive ions correspond to the general pattern of fragmentation of esters of phosphoric acids elucidated earlier by the authors. Electron ionization mass spectra in the mode of registration of negative ions by resonant electron capture are an effective means for extracting information on the number of carbon atoms in the alkyl radicals of tetraalkyl pyrophosphates and full esters of other phosphoric acids.

Keywords: mass spectrometry, tetraalkyl pyrophosphates, electron ionization, resonance electron capture, fragmentation paths