

УДК 543.51:547.544.3

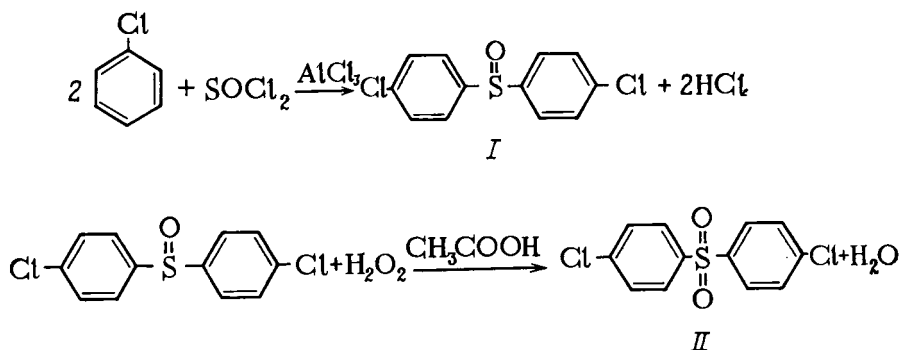
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МОНОМЕРА 4,4'-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Ю. А. ЕФРЕМОВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, Н. А. ЛАКОМОВА,
Е. В. БОТКИНА, С. М. КЛЮЕВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

За последние 10 лет в электротехнической и электронной промышленности, а также в приборостроении широкое применение получили конструкционные термопласты — полисульфоны, которые используются взамен цветных металлов [1]. Одним из представителей этого класса полимерных материалов является полисульфон на основе мономера 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-ДХДФС).

Синтез мономера 4,4'-ДХДФС может быть осуществлен путем взаимодействия хлорбензола с хлористым тиоилом в присутствии $AlCl_3$ в качестве катализатора. На первой стадии (реакция сочетания) образуется 4,4'-дихлордифенилсульфоксид (соединение I), который затем окисляется перекисью водорода в присутствии уксусной кислоты до 4,4'-ДХДФС (соединение II). Ниже приводится общая схема синтеза.



Для контроля степени чистоты соединения II и повышения его выхода необходимо было определить состав продуктов, образующихся на стадиях сочетания и окисления при различных условиях их синтеза. Для этого прежде всего были получены и исследованы масс-спектры индивидуальных соединений (табл. 1), наличие которых в анализируемых образцах предполагалось еще при рассмотрении механизма реакции и качественного изучения масс-спектров технологических образцов. Наряду с соединениями I и II были получены масс-спектры 4,4'-дихлордифенилсульфида (соединение III), 4-хлордифенилсульфона (IV) и 2,4'-дихлордифенилсульфона (V). При этом учитывалось, что в исследуемых смесях могут присутствовать также и другие изомеры.

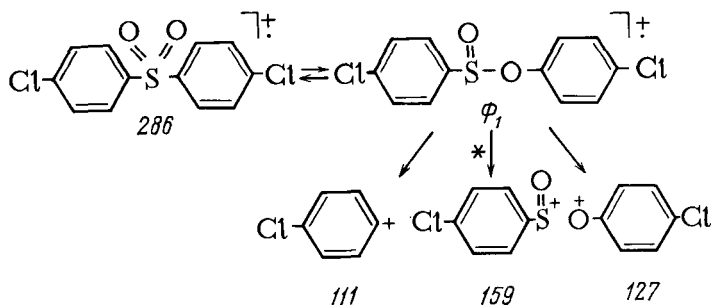
Как следует из табл. 1, в которой представлены масс-спектры модельных соединений (начиная с m/e 91), диссоциативная ионизация соединений II, IV и V связана с отмеченной ранее [2] миграцией замещенного фенила от атома серы к атому кислорода и образованием структуры (Ф₁) сложного эфира ариларенсульфоновой кислоты. Последующий разрыв связи S—O обуславливает появление максимального пика ионов¹ массой 159 для соединений II и V и с m/e 125 для IV.

¹ Здесь и далее при рассмотрении процессов диссоциативной ионизации будут приводиться ионы, содержащие лишь ³⁵Cl.

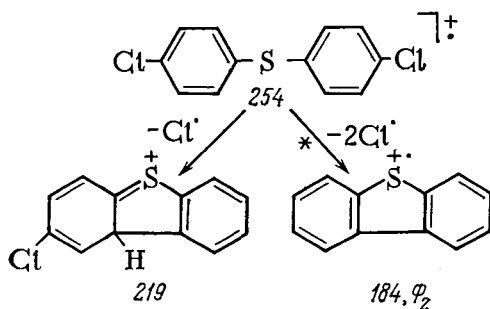
Таблица 1
Масс-спектры индивидуальных соединений некоторых хлорированных дифенилсульфидов, -сульфоксидов и-сульфонов*

m/e	Соединение					m/e	Соединение				
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
91	18,2	30,6	16,6	—	—	152	55,0	27,4	5,6	11,4	45,6
92	—	20,6	—	—	—	159	64,0	100,0	—	67,0	100,0
97	—	—	—	42,5	—	160	7,3	44,0	—	—	48,0
99	54,3	35,0	11,7	18,9	40,0	161	21,0	79,8	—	22,5	77,0
101	—	12,1	—	—	19,4	162	—	16,9	—	—	23,1
108	64,0	10,5	40,6	11,4	19,8	175	—	10,5	—	—	24,2
109	35,0	—	31,4	22,2	—	184	54,2	—	87,9	—	6,7
111	58,1	67,2	18,0	27,2	69,0	186	—	12,5	10,2	—	19,0
112	—	21,0	—	—	29,0	218	45,9	—	17,4	—	—
113	20,2	43,5	6,6	8,2	29,1	219	25,6	—	18,5	—	—
125	28,0	6,0	13,5	100,0	19,8	221	8,4	—	6,7	—	—
127	61,5	20,6	—	30,4	41,1	222	92,0	—	5,1	—	—
129	21,4	6,0	—	—	16,5	224	62,1	—	—	—	—
131	47,1	55,5	—	—	59,0	225	31,1	—	—	—	—
133	—	30,6	—	—	40,0	226	38,4	—	—	—	—
139	27,0	—	31,5	15,7	6,0	235	18,3	—	—	—	—
143	89,0	7,6	9,1	—	10,8	237	6,9	—	—	—	—
145	30,2	—	—	—	—	251	—	—	6,3	13,9	—
150	—	7,2	—	—	15,1	252	—	—	—	84,0	—
151	—	14,1	—	—	26,2	254	51,7	—	100,0	28,2	—
256	35,0	—	64,8	—	—	287	—	23,8	—	—	25,2
270	100,0	—	—	—	—	288	—	85,0	—	—	76,0
272	67,2	—	—	—	—	289	—	14,5	—	—	14,7
286	—	97,6	—	—	86,5						

* Приведены значения интенсивности пиков, превышающих 5% максимального пика в спектре.



Для соединений I и III характерным является образование максимальных пиков ионов, отвечающих молекулярным ионам массой соответственно 270 и 254. При этом разрыв связи S—O в соединении I и одновременный отрыв от молекулярного иона III двух атомов хлора приводит к образованию характеристических осколочных фрагментов массами 143 и 184. Эти процессы сопровождаются метастабильными переходами. Большая устойчивость образующегося при этом иона $(M-2Cl)^+$, по-видимому, обусловлена циклизацией в структуру (Φ_2) дибензотиофена [3].



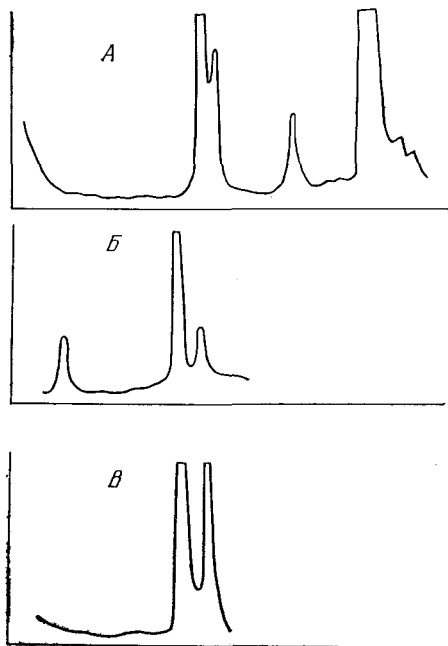
Нами были исследованы технологические образцы, условия получения которых приведены в табл. 2.

Изучение образцов А, Б и В нами осуществлялось на хромато-масс-спектрометре типа ЛКВ 2091. Рассматривались лишь те хроматографические пики, площадь которых составляла более 1,5 % площади основного пика хроматограммы. Снятие масс-спектров образцов Г—О производилось на модифицированном масс-спектрометре МХ-1303 при следующих условиях съемки: ускоряющее напряжение 2 кВ, энергия ионизирующих электронов 30 и 12 эВ, ток эмиссии катода 1,5 мА, температура испарения образца 140—160 °С.

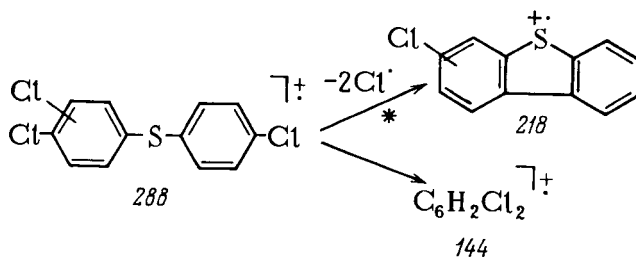
Данные хромато-масс-спектрометрического анализа, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что образец А в основном представлен четырьмя хроматографическими пиками (рисунок). Первый из них, согласно масс-спектру, соответствует модельному соединению III.

Масс-спектр второго пика хроматограммы напоминает схему распада соединения III. Отличительной особенностью является образование максимального пика ионов $(M-2Cl)^+$ массой 184. Кроме того, соотношение интенсивностей пиков ионов массой 184 и 254 равно 1,7, в то время как для соединения III оно составляет 0,88. Все это позволяет предположить, что исследуемый компонент является изомером соединения III, легко идентифицируемым в смеси (табл. 1 и 3).

Масс-спектр продукта, молекулярная масса которого равна 288, отвечает третьему пика хроматограммы и позволяет отнести его к дифенилсульфиду. Появление в спектре пика осколочных ионов массой 218—220 в соотношении 3 : 1 дает возможность говорить о полихлорированном соединении. Схема распада этого компонента при электронном ударе позволяет предположить, что он имеет структуру трихлордифенилсульфида.



Хроматограммы образцов А, Б и В.



Действительно, соотношение изотопных пиков молекулярного иона рассматриваемого соединения свидетельствует о том, что в его молекуле содержатся 3 атома хлора. Как и для соединения III, энергетически выгодным разложением здесь является элиминирование двух атомов галоида из молекулярного иона, в результате чего образуется пик ионов $(M-2Cl)^+$ массой 218, подтвержденный метастабильным переходом ($m^* = 165,0$). Присутствие в масс-спектре пиков ионов массой 144 и 108, характерное для простого разрыва связи S—C, дополнительно свидетельствует о сульфидной природе третьего компонента.

Четвертый пик хроматограммы образца А можно отнести исходя из его масс-спектра к соединению с массой пика молекулярных ионов 270—272 в соотношении 3 : 2. Анализ набора характерных пиков ионов с m/e 222—224, 143—145, 127—129 и 111—113 (табл. 3), а также детальное сравнение с масс-спектром модельного соединения I позволяют утверждать, что этот хроматографи-

ческий пик обусловлен изомером 4,4'-дихлордифенилсульфоксида. Доказательством того, что идентифицируемый компонент — изомерное соединение, служит и тот факт, что в рассматриваемом соединении максимальным является пик ионов массой 143, а для соединения I — массой 270. При этом соотношение интенсивностей данных пиков ионов для изомерного соединения в 3 раза выше, чем для соединения I (2,9 и 0,9).

Наличие указанных соединений свидетельствует о том, что на стадии сочетания наряду с основным продуктом образуются изомеры соединений I и III. В то же время можно отметить, что на этой же стадии происходит полихлорирование образующегося дифенилсульфида, что приводит к появлению трихлордифенилсульфида. Анализ образца А (рисунок) показывает, что исследованная смесь в основном состоит из соединений III изомера соединения II.

Образец Б предоставлен тремя хроматографическими пиками (рисунок). Идентификация компонента, отвечающего первому

Таблица 2

Образцы, полученные при различных условиях синтеза мономера 4,4'-ДХДФС

Обозначение образца	Образцы	$SOCl_2 : AlCl_3$	$SOCl_2$: бен. зол.	Время дозирования, мин	Температура проведения реакции, °С	Время выдержки реакции, мин
А	Маточник со стадии сочетания после выделения соединения I	0,5	0,12	25	0—5	60
Б	Продукт со стадии окисления после упаривания уксусной кислоты	—	—	—	90—95	—
В	Соединение II (техническое)	—	—	—	90—95	—
Г	Соединение I (техническое)	0,5	0,12	25	60—85	60
Д	То же	0,5	0,12	25	120	60
Е	»	0,5	0,12	25	125—130	60
Ж	»	0,66	0,15	47	55	92
З	»	1,18	0,15	23	55	38
И	»	0,66	0,27	23	55	38
К	»	1,18	0,27	47	55	92
Л	»	0,66	0,15	23	55	92
М	»	1,18	0,27	23	55	92
Н	»	1,18	0,15	47	55	38
О	»	1,18	0,15	47	55	38

Примечание. Катализатором был $AlCl_3$, для образца Е — $FeCl_3$, в случае образцов Б и В катализатор не применялся.

Результаты хромат-масс-спектрометрического исследования некоторых технологических образцов

Номер пика	Масс-спектр хроматографического пика	Идентифицируемое соединение
Образец А		
1	Идентичен масс-спектру соединения III	Соединение III
2	50 (17,9), 51 (12,5), 63 (13,2), 69 (14,3), 73 (7,3), 74 (9,8), 75 (37,4), 91 (15,7), 99 (9,2), 108 (32,2), 109 (24,1), 110 (7,4), 111 (12,6), 139 (29,2), 183 (15,0), 184 (100,0), 185 (14,7), 186 (8,0), 218 (10,1), 254 (58,9), 256 (19,2)	Изомер соединения III
3	50 (21,8), 51 (12,6), 57 (12,8), 63 (20,8), 69 (18,8), 73 (13,7), 74 (20,1), 75 (44,1), 91 (15,6), 108 (33,6), 109 (22,7), 126 (18,8), 127 (12,3), 142 (17,8), 144 (12,1), 218 (100,0), 219 (20,1), 220 (40,0), 288 (69,6)	Трихлордифенилсульфид
4	50 (32,3), 51 (16,7), 63 (11,7), 69 (9,1), 73 (9,8), 74 (15,8), 75 (67,1), 76 (11,4), 85 (8,5), 99 (26,1), 101 (8,7), 108 (37,7), 109 (6,6), 111 (31,3), 112 (8,0), 113 (9,9), 127 (40,9), 129 (13,5), 131 (15,1), 143 (100,0), 144 (10,2), 145 (41,5), 152 (13,1), 159 (33,4), 162 (11,6), 184 (9,4), 218 (5,9), 222 (51,5), 223 (6,7), 224 (32,2), 270 (34,5)	Изомер соединения I
Образец Б		
1	50 (23,7), 51 (16,5), 63 (15,5), 69 (16,9), 75 (47,0), 91 (18,3), 108 (36,3), 109 (27,7), 111 (26,4), 139 (44,9), 183 (18,2), 184 (100,0), 254 (63,6)	Изомер соединения III
2	Идентичен масс-спектру соединения II	Соединение II
3	50 (22,1), 51 (12,3), 73 (11,2), 74 (9,7), 75 (53,3), 99 (9,0), 111 (45,4), 113 (13,5), 131 (11,3), 159 (100,0), 161 (36,3), 286 (13,5)	Соединение V
Образец В		
1	Идентичен масс-спектру соединения II	Соединение II
2	« » соединения V	Соединение V

хроматографическому пику, не представляет никакого затруднения. Исходя из интенсивности пика молекулярных ионов и характерного распределения пика ионов массой 184 (табл. 3) можно однозначно утверждать, что последний принадлежит изомеру соединения III.

Масс-спектр соединения, соответствующего второму хроматографическому пику, практически не отличается от масс-спектра основного продукта, полученного на стадии окисления.

Масс-спектр третьего пика хроматограммы образца Б идентичен масс-спектру компонента, отвечающего второму хроматографическому пику. Характерный набор пиков ионов массой 286—288, 159—161 и 111—113 свидетельствует о распаде 2,4'-ДХДФС. Кроме того, соотношение интенсивностей пиков ионов, массы которых равны 159 и 286, в рассматриваемом соединении составляет 1,3, тогда как для 4,4'-ДХДФС оно несколько ниже (около 1). Это дает основание сделать вывод, что второй и третий пики хроматограммы образца Б обусловлены изомерами ДХДФС.

Таким образом, образующийся на стадии сочетания изомер соединения III может проходить через стадию окисления без измене-

ния. Появляющийся на стадии сочетания изомер соединения I на стадии окисления способствует образованию соединения V. К этому следует добавить, что нами был препаративно выделен и с помощью масс-спектрометрии и спектрометра ЯМР идентифицирован только один изомер соединения II, по структуре не отличающийся от 2,4'-ДХДФС. Видимо, 2,4'-ДХДФС генетически связан с изомерами соединений I и III, т. е. последние представляют собой 2,4'-дихлорзамещенные соединения.

Результаты хромато-масс-спектрометрического изучения технического образца В (рисунки) подтверждают сказанное выше. Масс-спектры двух хроматографических пиков (табл. 3) свидетельствуют о том, что они отвечают соответственно соединению II и его изомеру V.

С целью определения влияния технологических условий на чистоту и выход основного продукта нами были исследованы образцы, полученные на отдельных стадиях синтеза мономера (табл. 2). Анализ этих образцов удалось провести при снятии обычных масс-спектров. При расшифровке спектров использовались данные хромато-масс-спектрометрического анализа образцов А, Б, В и модельных соединений.

Так, масс-спектр образца Г показывает, что наряду с основным соединением I в нем присутствуют ди-, три- и тетрахлордифенилсульфиды, массы молекулярных ионов которых соответственно равны 254—256, 288—290 и 322—324. Это подтверждается подсчетом изотопного соотношения.

При изучении образца Д выяснилось, что он в основном представлен теми же компонентами, что и смесь Г.

Смесь Е, полученная при использовании в качестве катализатора реакции безводного хлорного железа $FeCl_3$, согласно масс-спектрометрическому анализу, не содержит основного компонента, а состоит главным образом из ди-, три- и тетрахлордифенилсульфида. Кроме того, в ней содержатся соединения, молекулярная масса которых еще больше. Следует добавить, что анализ смеси, проведенный с помощью тонкослойной хроматографии, подтвердил отсутствие основного компонента.

Масс-спектры образцов Ж — О, полученные на стадии сочетания при одной и той же температуре, но при различных условиях

синтеза (табл. 2), однозначно свидетельствуют о том, что на образование примесей влияет также и время проведения реакции. Например, масс-спектр образца И показывает, что он в основном представлен соединением I, в то время как масс-спектр образца М свидетельствует о том, что наряду с основным компонентом в смеси присутствуют три- и тетрахлордифенилсульфиды. При этом выход основного продукта в первом случае составил 84,3, а во втором — 59,5 %.

Выводы

1. Выступающий в качестве примеси 2,4'-ДХДФС генетически связан с хлорзамещенными сульфидом и сульфоксидом, обнаруженными на начальной стадии ацилирования.

2. Повышение температуры и увеличение времени проведения реакции оказывают влияние на образование примесей, связанное с полихлорированием дисульфида. Замена катализатора $AlCl_3$ на $FeCl_3$ приводит к появлению высокомолекулярных примесей, обусловленному процессом полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милицкова Е. А., Андрианов Н. В. Ароматические полисульфоны. М.: НИИТЭИ, 1977, вып. 3. — 2. Хмельницкий Р. А., Ефремов Ю. А. — Успехи

химии, 1977, т. 46, вып. 1, с. 83. — III. — 3. Garty O. M., Lewis J. W., Brydia L. E. — Anal. Chemistry, 1974, vol. 46, p. 815—821.

Статья поступила 23 ноября 1979 г.

SUMMARY

Intermediate products and by-products produced at certain stages of synthesis of 4,4-dichlorodiphenylsulphone monomer are identified by means of chromatomass-spectrometry and mass-spectrometry technique. The effect of catalyst, time and temperature conditions on formation of impurities and the value of monomer output was studied.

Суданская трава / Под ред. Шатилова И. С. — 15 л. — 85 к. (Поз. плана № 284).

Монография посвящена одной из лучших однолетних злаковых культур — суданской траве. Рассказано о биологических особенностях, кормовых достоинствах и способах использования этой культуры, об особенностях ее выращивания в чистых, смешанных и промежуточных посевах. Отражены вопросы селекции и семеноводства, дана характеристика наиболее распространенных сортов и гибридов.

Рассчитана на агрономов и руководителей хозяйств.

Гаджиев Т. М. Технология планировки орошаемых земель. — 12 л. — (Поз. плана № 286).

Для качественного орошения земель ежегодно проводят капитальную планировку сотен тысяч и выравнивание поверхности миллионов гектаров сельскохозяйственных земель. Эти земляные работы требуют больших затрат. В книге приведена технология планировки земель, которая позволит снизить себестоимость работ и повысить производительность труда. Показаны последовательность выполнения и организация работ по этапам. Приведены технико-экономические расчеты для выбора наиболее эффективных машин.

Для специалистов, занимающихся проектированием и производством планировочных работ.