

УДК 543.51:547.544.2

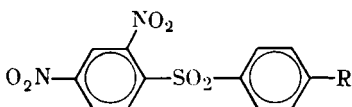
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2,4-ДИНИТРОДИФЕНИЛСУЛЬФОНОВ

Ю. А. ЕФРЕМОВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, А. Г. ПОПОВА

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Различные производные дифенилсульфона используются в качестве мономеров для получения конструкционных термопластов.

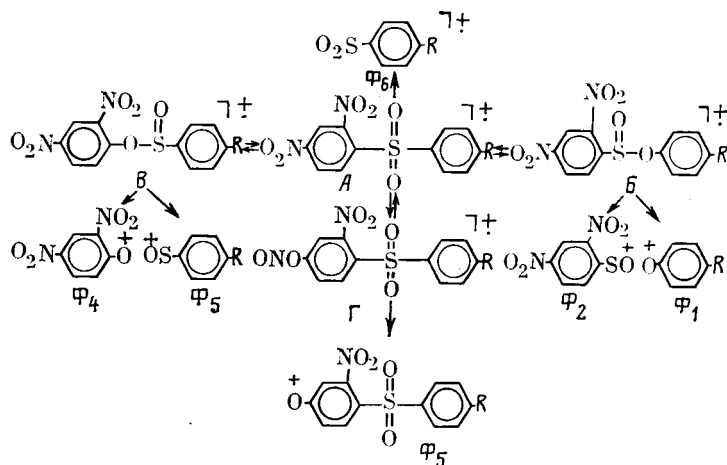
Ранее нами было изучено масс-спектральное поведение замещенных 2,4-динитродифенилсульфоксидов [1]. В настоящей работе рассматривается механизм фрагментации аналогично замещенных 2,4-динитродифенилсульфонов (2,4-ДНДФС). Были исследованы масс-спектры 9 замещенных 2,4-ДНДФС.



Для соединения I R—NH₂; II—OCH₃; III—CH₃; IV—H; V—Cl; VI—Br; VII—COCH₃; VIII—SO₂CH₃; IX—NO₂.

нениях дестабилизирует молекулу, уменьшая ее устойчивость (W_M) к электронному удару. В то же время на стабильность молекулярного иона существенное влияние оказывает природа заместителя R. Так, при введении электронодонорных групп значение $W_M=2,6-1,0\%$ на порядок выше значения W_M для соединений с электроноакцепторными заместителями (0,2—0,1%). Исключение составляют галоидзамещенные сульфоны V и VI, для которых $W_M=2,5\%$ (табл. 2).

Диссоциативная ионизация 2,4-ДНДФС (I—IX) в значительной мере определяется присутствием в молекулярном ионе нитро- и сульфоновой групп, обуславливающих протекание перегруппировочных процессов. По сравнению с ранее рассмотренными 2,4-ДНДФС [1] нитро-нитритная перегруппировка (молекулярный ион типа Г) более характерна для изучаемых сульфонов.



Масс-спектры, приведенные в табл. 1, были сняты на приборе МХ-1303 с непосредственным вводом вещества в источник ионов в интервале температур 120—150 °С при энергии ионизации 12 и 30 эВ, ускоряющем напряжении 2 кВ, токе эмиссии катода 1,5 мА.

Наличие нитрогруппы в указанных соеди-

При этом электроноакцепторные заместители в большей степени способствуют отщеплению нитрогруппы с образованием ионов $(M-NO)^+$, чем электронодонорные (табл. 2), что подтверждается соотношением интенсивностей пиков ионов $(M-NO)^+$ и M^+ , значение которого для соединений I—III не превышает 0,3, тогда как для

Масс-спектры исследованных соединений *

Соединение I: 80 (59,0), 81 (52,8), 82 (31,6), 83 (44,0), 84 (24,5), 85 (36,8), 87 (37,5), 88 (75,0), 89 (28,0), 91 (74,3), 92 (84,5), 93 (76,5), 94 (28,6), 95 (46,0), 96 (23,6), 97 (46,6), 98 (21,7), 99 (19,2), 103 (46,6), 104 (37,2), 105 (85,1), 106 (65,8), 107 (42,1), 108 (100,0), 109 (64,0), 110 (20,0), 111 (18,6), 115 (37,2), 117 (26,6), 119 (40,3), 120 (47,1), 122 (58,2), 123 (50,0), 124 (19,2), 125 (75,0), 126 (16,1), 127 (17,4), 128 (23,3), 129 (22,3), 139 (40,3), 140 (32,8), 141 (21,7), 149 (18,0), 151 (14,9), 152 (21,7), 153 (19,2), 154 (34,1), 155 (15,5), 165 (12,4), 166 (21,1), 168 (15,5), 169 (14,1), 170 (12,4), 181 (20,0), 182 (20,1), 183 (18,6), 184 (76,5), 185 (28,6), 186 (46,5), 197 (31,6), 198 (21,1), 199 (36,0), 200 (44,0), 201 (31,6), 202 (61,5), 203 (16,1), 204 (23,6), 215 (88,0), 263 (14,9), 293 (10,5), 323 (74,0), 324 (15,1).

Соединение II: 80 (22,5), 81 (20,6), 91 (24,3), 92 (38,7), 93 (23,6), 94 (23,8), 95 (37,9), 96 (15,4), 97 (18,3), 105 (11,5), 107 (39,6), 108 (35,1), 109 (27,3), 120 (41,9), 121 (14,0), 123 (100,0), 124 (42,3), 125 (35,7), 126 (11,5), 127 (20,4), 137 (43,4), 138 (22,8), 139 (39,6), 140 (16,8), 152 (11,9), 154 (14,5), 155 (40,4), 167 (15,7), 171 (34,7), 182 (10,4), 183 (10,8), 197 (13,6), 243 (31,7), 278 (10,1), 308 (11,1), 338 (56,5).

Соединение III: 80 (13,1), 90 (17,2), 91 (72,4), 92 (29,2), 107 (100,0), 108 (35,3), 115 (10,1), 139 (36,6), 152 (10,2), 153 (11,1), 155 (35,1), 164 (13,8), 165 (40,3), 166 (12,2), 167 (12,7), 181 (14,7), 195 (11,1), 199 (27,1), 227 (11,8), 241 (41,6), 243 (10,0), 292 (10,2), 322 (30,5), 323 (10,1).

Соединение IV: 76 (31,8), 77 (100,0), 78 (55,2), 79 (10,4), 81 (30,3), 91 (41,9), 92 (18,1), 93 (111,2), 94 (48,0), 95 (35,4), 97 (56,3), 102 (19,9), 103 (20,2), 104 (19,5), 105 (55,2), 106 (18,1), 109 (34,7), 110 (12,6), 115 (41,2), 125 (61,0), 126 (36,1), 127 (39,6), 128 (22,7), 139 (55,2), 140 (28,2), 141 (68,6), 142 (43,7), 150 (40,1), 151 (49,9), 152 (58,5), 153 (47,7), 154 (36,1), 167 (40,1), 168 (33,6), 169 (47,3), 170 (35,7), 181 (56,7), 182 (18,8), 183 (13,4), 184 (19,5), 185 (23,1), 186 (15,9), 197 (22,7), 198 (19,9), 199 (35,7), 200 (18,4), 202 (32,5), 213 (33,6), 215 (59,6), 216 (11,6), 227 (88,8), 228 (37,9), 278 (33,2), 308 (10,1).

Соединение V: 81 (11,4), 88 (14,0), 91 (29,8), 92 (14,3), 93 (19,4), 95 (23,5), 97 (17,5), 99 (58,1), 100 (10,6), 101 (45,1), 105 (28,3), 108 (15,6), 111 (74,3), 112 (48,3), 113 (57,1), 114 (33,7), 125 (42,5), 127 (100,0), 128 (50,2), 129 (66,7), 130 (28,6), 131 (36,2), 133 (14,3), 139 (40,6), 140 (15,6), 149 (16,2), 150 (43,8), 151 (46,7), 152 (18,4), 153 (13,0), 159 (41,3), 161 (16,8), 167 (35,2), 175 (51,1), 177 (26,0), 181 (13,3), 185 (39,4), 186 (22,2), 187 (11,4), 188 (10,2), 197 (11,4), 200 (10,5), 201 (15,2), 202 (22,5), 215 (49,2), 243 (51,4), 247 (28,9), 249 (13,3), 261 (26,3), 312 (26,0), 342 (75,5), 344 (36,2).

Соединение VI: 143 (11,0), 245 (10,7), 155 (22,0), 157 (20,9), 171 (100,0), 173 (96,3), 197 (14,0), 386 (10,7), 388 (11,2).

Соединение VII: 80 (22,1), 81 (30,0), 82 (17,3), 83 (29,0), 85 (19,8), 91 (46,3), 92 (33,8), 93 (43,3), 95 (36,0), 96 (18,0), 97 (42,6), 104 (44,1), 105 (50,4), 106 (21,0), 107 (39,7), 108 (20,2), 109 (25,7), 111 (21,0), 115 (19,5), 119 (34,2), 120 (60,7), 121 (52,9), 122 (25,4), 123 (25,0), 124 (16,5), 125 (56,9), 126 (15,8), 127 (17,3), 135 (21,0), 136 (16,5), 137 (21,0), 138 (14,3), 139 (44,1), 140 (18,4), 149 (41,9), 150 (44,9), 151 (53,7), 152 (49,6), 153 (33,1), 154 (25,7), 166 (16,5), 167 (38,6), 168 (20,6), 179 (62,5), 180 (34,6), 183 (15,8), 184 (25,7), 185 (33,1), 194 (12,9), 195 (15,8), 200 (20,6), 201 (17,6), 202 (51,1), 203 (11,4), 215 (41,2), 218 (26,5), 240 (16,2), 255 (41,5), 256 (11,8), 289 (12,9), 290 (11,4), 305 (30,5), 306 (13,6), 335 (100,0), 336 (64,3), 337 (28,7), 350 (10,0).

Соединение VIII: 80 (55,2), 81 (52,5), 82 (46,4), 83 (53,2), 84 (44,4), 85 (41,3), 87 (24,5), 89 (20,7), 90 (28,7), 91 (62,8), 92 (61,3), 93 (57,8), 94 (61,9), 95 (59,4), 96 (51,7), 97 (60,3), 98 (47,1), 99 (45,2), 100 (17,6), 101 (17,5), 104 (36,0), 105 (56,7), 106 (39,8), 107 (64,7), 108 (66,7), 109 (76,6), 110 (55,9), 111 (55,6), 112 (30,6), 113 (36,0), 115 (40,6), 117 (27,6), 119 (24,9), 120 (26,8), 121 (31,4), 122 (41,4), 123 (56,7), 124 (45,6), 125 (64,7), 126 (32,6), 127 (41,4), 128 (23,4), 129 (41,0), 130 (19,1), 131 (14,9), 133 (13,8), 135 (19,9), 137 (46,7), 138 (39,1), 139 (60,5), 140 (47,9), 141 (73,5), 142 (27,9), 143 (31,8), 144 (18,4), 145 (15,3), 149 (58,2), 150 (24,9), 151 (50,6), 152 (42,5), 153 (51,3), 154 (65,9), 155 (73,2), 156 (70,5), 157 (48,3), 158 (19,2), 159 (17,6), 165 (26,4), 166 (35,6), 167 (59,8), 168 (41,7), 169 (40,6), 170 (19,9), 171 (69,7), 172 (39,1), 173 (12,6), 179 (12,2), 180 (19,5), 181 (39,4), 182 (37,6), 183 (45,2), 184 (68,9), 185 (60,1), 186 (18,4), 196 (13,4), 197 (26,4), 198 (24,9), 199 (44,1), 200 (100,0), 201 (65,1), 202 (49,1), 203 (14,9), 204 (16,4), 213 (15,7), 214 (12,2), 215 (80,0), 216 (20,7), 217 (14,5), 219 (20,3), 242 (13,0), 243 (32,2), 262 (10,3), 291 (40,2), 292 (15,3), 305 (34,9), 307 (62,1), 326 (65,6), 356 (58,6), 357 (11,1), 386 (6,2).

Соединение IX: 80 (20,8), 83 (17,8), 85 (13,5), 91 (24,7), 92 (29,2), 93 (25,7), 95 (25,6), 96 (20,6), 104 (21,6), 105 (29,4), 106 (13,3), 107 (23,9), 108 (25,7), 109 (15,1), 112 (14,3), 113 (11,2), 114 (12,2), 115 (14,5), 120 (15,9), 122 (47,1), 123 (30,6), 124 (17,1), 125 (16,9), 126 (11,4), 137 (21,6), 138 (27,1), 139 (31,0), 140 (26,1), 141 (11,7), 149 (24,3), 150 (32,3), 151 (30,4), 152 (11,7), 153 (10,2), 154 (22,3), 166 (10,0), 167 (16,5), 168 (17,4), 169 (21,9), 170 (27,8), 184 (31,4), 185 (14,2), 186 (37,1), 196 (10,2), 197 (13,7), 200 (11,9), 215 (100,0), 216 (40,4), 217 (33,3), 242 (26,1), 243 (14,5), 258 (10,9), 272 (46,7), 323 (29,2).

* Приведены значения масс начиная с m/z 80. Цифры в скобках отвечают интенсивностям пиков ионов по отношению к максимальному пику в масс-спектре (%).

сульфонов V—IX оно составляет 4,1 и увеличивается до 13,5 с ростом акцепторности заместителя.

При распаде 2,4-ДНДФС элиминирования молекулярным ионом молекулы NO₂ практически не наблюдается. Отсутствует также перегруппировочный процесс M—SO₂, связанный с отщеплением мостиковой группы SO₂ от молекулярных ионов, хотя он характерен для замещенных дифенилсульфонов [2]. Это можно объяснить появлением новых, энергетически более выгодных каналов распада. Так, например, наиболее вероятным является одновременный отрыв сульфуровой группы и гидроксила от молекулярного иона с образованием ионов [M—(SO₂+OH)]⁺Ф₇ (табл. 2), подтвержденный метастабильным переходом.

По-видимому, миграция атома водорода ароматического кольца к атому кислорода нитрогруппы, находящейся в положении второго соседнего ароматического ядра, обуславливает образование и последующий отрыв оксигруппы совместно с сульфогруппой.

В масс-спектрах 2,4-ДНДФС присутствуют также характеристические осколочные ионы со структурой Ф₁, Ф₂, Ф₃ и Ф₄ (табл. 2).

видно, что при наличии мостиковой частицы SO₂ S→O миграция замещенного ароматического ядра для 2,4-ДНДФС более вероятна, чем для ранее изученных сульфоксидов.

При этом масс-спектр в основном (92—95% от полного тока) представлен распадом молекулярного иона типа Б и В. В низковольтных (12эВ) масс-спектрах вероятность протекания этой изомеризации уменьшается и резко возрастает склонность молекулярных ионов к нитронитритной перегруппировке, что указывает на различный энергетический характер перегруппировочных процессов.

Учитывая общее направление распада молекулярных ионов всех соединений (I—IX), для изучения влияния заместителя на образование ионов Ф₂ мы воспользовались корреляционным уравнением Брауна [3]. Было установлено, что логарифм отношения интенсивности пика фрагментного иона Ф₂ к интенсивности пика молекулярного иона M⁺ (lg I_{Ф₂}/I_{M⁺} = lg K) линейно зависит от электрофильной константы σ⁺ (рисунк).

Наличие корреляционной зависимости lg I_{Ф₂}/I_{M⁺} от σ⁺ констант заместителей

Т а б л и ц а 2

Значения W_M и относительная интенсивность пиков некоторых перегруппировочных ионов в масс-спектрах соединений I—IX (% от полного тока)

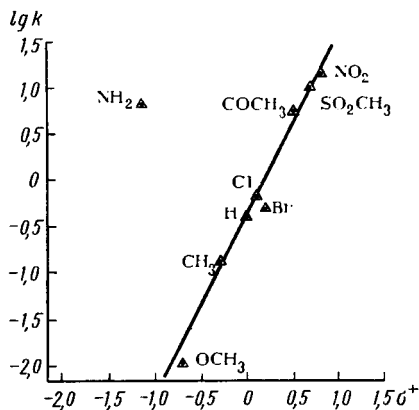
Ионы	Порядковый номер соединения								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
W _M	1,3	2,6	2,6	0,2	2,5	2,5	0,2	0,1	0,1
Ф ₁	1,7	2,0	8,8	2,3	3,4	23,5	0,4	1,0	1,1
Ф ₂	1,5	0,2	0,4	1,7	1,7	1,2	1,1	1,3	4,0
Ф ₃	0,5	0,3	3,2	1,7	1,9	0,5	1,0	0,2	1,1
Ф ₄	0,3	0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,4	0,7	0,3
Ф ₅	0,2	0,5	0,8	0,9	0,9	0,3	0,9	0,9	1,2
Ф ₆	0,2	0,2	3,1	2,0	1,7	1,1	0,4	0,3	1,5
Ф ₇	0,1	0,1	3,6	2,5	0,9	0,1	0,1	0,5	1,9

Указанные фрагменты образуются в результате простого разрыва связи S—O в изомеризованных формах Б и В молекулярного иона, обусловленных сульфон-сульфинатной изомеризацией. Из данных табл. 3

Т а б л и ц а 3

Средняя вероятность (%) образования различных форм молекулярного иона при диссоциативной ионизации соединений I—IX

Соединение	Молекулярный ион			
	A	Б	В	Г
I—III	3	50	45	2
IV	13	32	50	5
V—IX	3	53	39	5



Корреляция значений lg I_{Ф₂}/I_{M⁺} с σ⁺ константами заместителя R(ρ = -0,873, γ = 0,978).

($r=0,978$) свидетельствует о том, что ионы (Φ_2) образуются единственным путем и в одну стадию [4], т. е. они образуются из молекулярных ионов. Исключение составляет 2,4-динитро-4'-аминодифенилсульфон [1].

Заклучение

Рассмотрены процессы диссоциативной ионизации 9 замещенных 2,4-динитродифе-

нилсульфонов при электронном ударе. Показано, что электроноакцепторные заместители в большей степени способствуют отщеплению нитрозогруппы, чем электронодонорные. Использование корреляционного уравнения Брауна позволяет сделать вывод об одностадийности образования ионов ($M-OC_6H_4R$)⁺ из молекулярных ионов для всех соединений, кроме 2,4-динитро-4'-аминодифенилсульфона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремов Ю. А., Попова А. Г., Хмельницкий Р. А., Каминский А. Я., Федяйнов Н. В. Изменение валентности серы в замещенных 2,4-динитродифенилсульфоксидах при перегруппировочных процессах. — ЖорХ, 1980, вып. 5, с. 1072. — 2. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовск. гос. унив., 1966. — 3. Некрасов Ю. С., Шарбатян П. А., Сагитуллин Р. С., Пучков В. А., Кост А. Н., Вульф-

сон Н. С. Влияние заместителя на распад молекулярных ионов ароматических соединений. Сообщение 6. Анилиды индол-2- и индол-3-карбоновых кислот. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2181. — 4. Хмельницкий Р. А., Ефремов Ю. А., Дрозд В. Н., Каминский А. Я. Перегруппировочные процессы в нитродифенилсульфонах при электронном ударе. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 1, с. 203.

Статья поступила 2 марта 1982 г.

SUMMARY

The processes of diassociative ionization of 9 substituted 2,4-dinitrodiphenylsulfon under electronic effect were considered. It was shown that electronacceptable substitutes favoured the separation of nitrogroup to a greater extend than electronodonor ones. The usage of correlation equation of Brown allowed to conclude that ion formation ($M-OC_6H_4R$)⁺ from ion molecules for all compounds, except 2,4-dinitro-4'-diphenylsulfon was performed in one stage.