

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Т. В. ХАРЛАМОВА

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

ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В МАСС-СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-АНТРАХИНОНА

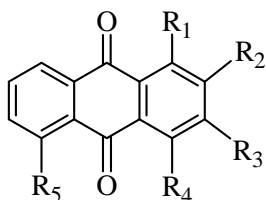
Аннотация. Представлен сравнительный анализ масс-спектральной фрагментации молекулярных ионов некоторых тризамещенных производных 9,10-антрахинона, содержащих amino-, метокси-, нитро-, гидроксид-, бром-, фенокси-, метил-, бензил- заместители. Показано, что фрагментация производных зависит от расположения заместителя в антрахинононовой системе и его природы, а первичные акты распада молекул обусловлены элиминированием атома водорода, молекулы CO и имеющегося в структуре заместителя.

Ключевые слова: масс-спектр, молекулярный ион, фрагментация, ионизация электронами, элиминирование, производные 9,10-антрахинона.

Производные 9,10-антрахинона являются одним из важнейших классов органических соединений, которые нашли практическое применение в различных областях науки, техники, медицины [1].

Продолжая ранее представленные работы по исследованию масс-спектральной фрагментации производных антрахинона [2-5], в данной статье рассматриваются масс-спектры (МС) и анализ масс-спектральной фрагментации полифункциональных тризамещенных 9,10-антрахинонов, содержащих amino-, метокси-, нитро-, гидроксид-, фенокси-, метил-, бензилзаместители и атомы брома, с целью выявления основных направлений распада молекулярных ионов (МИ) соединений при электронной ионизации, а также сравнения особенностей механизма фрагментации в зависимости от химической природы и расположения заместителей в антрахинононовой системе.

Структурные формулы рассматриваемых соединений приведены ниже:



1-10

- R₁-NH₂, R₂-OCH₃, R₃-H, R₄-NH₂, R₅-H (1)
- R₁-NH₂, R₂-H, R₃-H, R₄-NH₂, R₅-NO₂ (2)
- R₁-NH₂, R₂-OCH₃, R₃-H, R₄-OH, R₅-H (3)
- R₁-NH₂, R₂-Br, R₃-H, R₄-OH, R₅-H (4)
- R₁-NH₂, R₂-OC₆H₅, R₃-H, R₄-OH, R₅-H (5)
- R₁-NH₂, R₂-CH₃, R₃-H, R₄-Br, R₅-H (6)
- R₁-NH₂, R₂-Br, R₃-H, R₄-Br, R₅-H (7)
- R₁-OH, R₂-CH₂-C₆H₅, R₃-OH, R₄-H, R₅-H (8)
- R₁-OH, R₂-C₃H₇, R₄-OH, R₄-H, R₅-H (9)
- R₁-OH, R₂-CH₂-C₆H₅, R₃-H, R₄-OH, R₅-H (10)

В таблице 1 представлены масс-спектры производных антрахинона (1–10), а в таблице 2 показаны данные стабильности МИ ($W_{ми}$) к ионизации электронами (ИЭ), а также характеристических ионов (Φ_1 - Φ_{10}) от полного ионного тока. Из данных таблицы 1 видно, что для анализируемой группы производных интенсивность пика МИ в спектрах составляет $I = 100\%$, за исключением 1-амино-2,4-дибром-9,10-антрахинона ($I = 53\%$) и 1,4-дигидрокси-2-пропил-9,10-антрахинона ($I = 30\%$), а величина стабильности МИ к ИЭ ($W_{ми}$) находится в пределах 8,9–48,7% (таблица 2).

Таблица 1 – Масс-спектры производных 9,10-антрахинона (1-10)

№	Название соединения	Масс-спектр: M^+ , m/z ($I_{отс}$ в %)*
1	2	3
1	1,4-Диамино-2-метокси-9,10-антрахинон	269 (17), M^+ 268 (100), 267 (3), 254 (2), 253 (11), 250 (1), 240 (1), 239 (4), 238 (3), 226 (10), 225 (67), 224 (1), 198 (2), 197 (6), 182 (1), 180 (2), 170 (2), 169 (2), 168 (1), 154 (1), 153 (2), 152 (5), 143 (1), 142 (1), 141 (2), 140 (3), 139 (1), 134 (12), 129 (2), 128 (2), 127 (4), 126 (3), 125 (2), 119 (1), 116 (1), 115 (5), 114 (3), 113 (2), 105 (5), 104 (2), 101 (3), 91 (2), 77 (8), 76 (5), 75 (3), 68 (2), 63 (2), 52 (3), 51 (3), 39 (2), 28 (4).
2	1,4-Диамино-5-нитро-9,10-антрахинон	284 (5), M^+ 283 (100), 237 (43), 225 (3), 210 (3), 209 (11), 207 (3), 181 (12), 180 (2), 179 (3), 154 (6), 153 (4), 127 (8), 126 (3), 77 (4), 52 (2).
3	1-Амино-4-гидрокси-2-метокси-9,10-антрахинон	270 (17), M^+ 269 (100), 268 (1), 255 (3), 254 (27), 251 (5), 240 (1), 227 (7), 226 (48), 199 (3), 198 (4), 170 (1), 143 (3), 135 (13), 129 (4), 128 (3), 127 (6), 126 (4), 125 (2), 115 (10), 105 (8), 102 (3), 101 (6), 85 (4), 77 (11), 76 (8), 75 (5), 74 (3), 71 (5), 69 (4), 63 (3), 51 (4), 45 (4), 44 (3), 18 (5), 16 (5), 14 (18).
4	1-Амино-2-бром-4-гидрокси-9,10-антрахинон	320 (16), 319 (99), 318 (26), M^+ 317 (100), 316 (11), 291 (2), 290 (2), 289 (2), 288 (2), 263 (2), 262 (3), 261 (2), 260 (3), 239 (2), 238 (10), 234 (1,5), 232 (1,5), 211 (4), 210 (14), 209 (2,5), 208 (1,5), 192 (2), 184 (2), 183 (8), 182 (30), 181 (4), 180 (2,5), 165 (2), 164 (6), 160 (8), 159 (10), 157 (3), 156 (2), 155 (11), 154 (28), 153 (14), 152 (6), 139 (4), 138 (4), 137 (7), 131 (6), 129 (6), 128 (9), 127 (35), 126 (31), 125 (7), 119 (5), 115 (2), 114 (2), 113 (3), 111 (2), 110 (2), 109 (2), 106 (4), 105 (26), 104 (9), 103 (7), 102 (11), 101 (10), 100 (7), 99 (5), 98 (5), 91 (13), 89 (4), 88 (4), 87 (8), 86 (5), 82 (3), 79 (4), 78 (16), 77 (70), 76 (39), 75 (23), 74 (15), 69 (3), 63 (21), 62 (6), 61 (4), 53 (12), 52 (23), 51 (15), 50 (915), 39(3).
5	1-амино-4-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинон	333 (3), 332 (21), M^+ 331 (100), 330 (8), 314 (8), 303 (5), 302 (11), 286 (4), 285 (1), 274 (2), 261 (1), 246 (3), 244 (1), 230 (1), 228 (2), 227 (3), 226 (13), 218 (2), 207 (2), 211 (2), 210 (2), 204 (2), 202 (2), 200 (1), 199 (4), 198 (3), 184 (2), 183 (1), 182 (3), 181 (2), 180 (1), 171 (2), 170 (4), 169 (1), 165 (2), 164 (1), 157 (2), 156 (2), 155 (2), 154 (3), 153 (2), 152 (3), 144 (1), 143 (4), 142 (2), 141 (2), 140 (2), 139 (1), 137 (2), 131 (1), 130 (4), 129 (5), 128 (4), 127 (11), 126 (9), 125 (3), 117 (2), 116 (2), 115 (12), 114 (4), 113 (2), 108 (1), 105 (9), 104 (4), 103 (2), 102 (6), 101 (7), 100 (2), 99 (1), 94 (2), 93 (4), 89 (2), 88 (1), 87 (1), 78 (3), 77 (21), 76 (6), 75 (4), 74 (2), 69 (2), 66 (2), 65 (3), 63 (2), 53 (2), 52 (3), 51 (12), 50 (3), 39 (3).

<i>Окончание таблицы 1</i>		
1	2	3
6	1-Амино-4-бром-2-метил-9,10-антрахинон	317 (84), M ⁺ 315 (100), 236 (8), 208 (41), 180 (19), 179 (2), 178 (5), 163 (5), 153 (2), 152 (49), 151 (19), 150 (2), 118 (10), 104 (21), 90 (33), 79 (19), 76 (57), 75 (9), 63 (6), 51 (4), 50 (8).
7	1-Амино-2,4-дибром-9,10-антрахинон	384 (8), 383 (51), 382 (20), M ⁺ 379 (53), 378 (4), 355 (9), 354 (3), 353 (18), 352 (2,5), 351 (9), 327 (2), 325 (5), 324 (2), 323 (2), 303 (4), 302 (2), 301 (4), 300 (2), 274 (12), 273 (5), 272 (12), 247 (4), 246 (11), 245 (8), 244 (10), 243 (4), 222 (3), 219 (9), 218 (2), 217 (7), 194 (2), 193 (21), 192 (5,5), 175 (9), 170 (5), 168 (2), 166 (8), 165 (54), 164 (73), 163 (5), 162 (3), 162 (3), 142 (3), 139 (6), 138 (45), 137 (39), 122 (4), 89 (24,5), 88 (8), 86 (4,5), 62 (15), 52 (5,5).
8	1,3-Дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон	331 (30), M ⁺ 330 (100), 329 (13), 313 (7), 312 (9), 311 (5), 284 (5), 283 (6), 254 (10), 253 (13), 252 (29), 226 (5), 225 (12), 224 (5), 223 (5), 196 (7), 169 (5), 168 (6), 165 (10), 164 (5), 151 (6), 150 (6), 142 (6), 141 (6), 140 (5), 139 (13), 131 (7), 126 (6), 115 (14), 114 (9), 113 (13), 125 (11), 104 (7), 103 (11), 102 (6), 101 (8), 92 (8), 91 (80), 89 (8), 78 (6), 76 (13), 75 (9), 74 (25), 65 (10), 63 (10), 53 (5), 51 (12), 50 (6).
9	1,4-Дигидрокси-2-пропил-9,10-антрахинон	283 (30), M ⁺ 282 (30), 268 (2), 267 (9), 265 (3), 264 (13), 263 (2), 254 (6), 253 (6), 242 (2), 241 (17), 240 (100), 239 (16), 225 (8), 212 (5), 211 (2), 197 (3), 184 (5), 183 (7), 158 (3), 157 (3), 156 (2), 155 (4), 152 (2), 141 (3), 139 (3), 129 (3), 128 (11), 127 (7), 126 (3), 120 (3), 115 (3), 105 (7), 102 (12), 101 (6), 92 (3), 79 (3), 77 (9), 76 (6), 75 (6), 63 (3), 53 (3), 51 (7), 50 (3), 43 (6), 41 (3), 39 (3), 31 (2), 27 (2).
10	1,4-Дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон	331 (25), M ⁺ 330 (100), 329 (9), 314 (5), 313 (21), 312 (28), 311 (4), 284 (5), 283 (5), 256 (3), 255 (8), 241 (7), 240 (47), 239 (17), 228 (4), 227 (4), 226 (9), 215 (3), 212 (2), 202 (3), 187 (5), 184 (2), 183 (3), 168 (2), 165 (4), 158 (3), 157 (4), 156 (3), 155 (2), 142 (5), 141 (2), 139 (4), 129 (3), 128 (6), 127 (5), 126 (2), 115 (8), 105 (9), 104 (2), 103 (3), 102 (11), 101 (6), 91 (6), 77 (10), 76 (4), 75 (3), 65 (2), 64 (3), 51 (3), 44 (4), 43 (30), 42 (4), 40 (4), 29 (4).

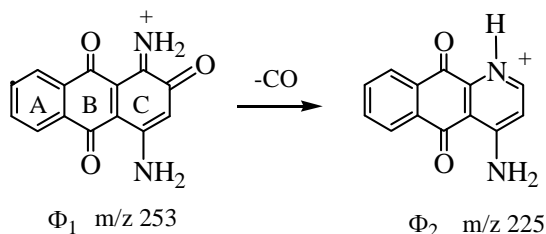
1,4-Диамино-2-метокси-9,10-антрахинон (1). Для 1,4-диаминоантрахинона характерно наличие пика молекулярного иона (M⁺ 238) как самого интенсивного в масс-спектре (I = 100 %), со значением стабильности W_{ми} = 41,6% и дающего малое количество осколочных ионов незначительной интенсивности, что объясняется стабильностью МИ к электронной ионизации [3]. Введение метоксигруппы во второе положение антрахиноновой системы, в случае 1,4-диамино-2-метокси-9,10-антрахинона (1) понижает устойчивость МИ и значение стабильности составляет W_{ми} = 33,1 (таблица 2).

При фрагментации 1,4-диаминоантрахинона самым характерным процессом является последовательное элиминирование двух молекул оксида углерода CO с образованием фрагментных ионов диаминофлуоренена [M-CO]⁺ (m/z 210) и диаминобифенилена [M-CO-CO]⁺ (m/z 182), с дальнейшим распадом ион-радикала диаминобифенилена за счет элиминирования группы атомов C-NH₂ и образованием иона [M-CO-CO-CN₂]⁺ (m/z 154) [3].

Таблица 2 – Стабильность молекулярных ионов (W_{MI}) и характеристических ионов (Φ_1 - Φ_{10}) (W_{Φ}) от полного ионного тока некоторых производных 9,10-антрахинона (1-10)

№ соединения	$W_{MI}, \%$	m/z ($W_{\Phi}, \%$)									
		Φ_1/Φ_1'	Φ_2/Φ_2'	Φ_3/Φ_3'	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8/Φ_8'	Φ_9	Φ_{10}/Φ_{10}'
1	33,1	253 (3,0)	225 (18,4)	197 (1,6)	169 (0,5)	267 (0,8)	239 (1,1)	250 (0,3)	238 (0,8)	-	-
2	48,7	237 (19,5)	209 (5,0)	181 (5,5)	153 (1,8)	225 (1,4)	207 (1,4)	179 (1,4)	154 (3,7)	127 (3,6)	-
3	31,2	254 (7,2)	226 (12,8)	198 (1,1)	170 (0,3)	268 (0,3)	240 (0,3)	251 (1,3)	-	-	-
4	25,3	238 (1,0) 289 (0,4)	210 (1,5) 261 (0,4)	182 (3,1)	154 (2,9)	127 (3,6)	126 (3,2)	316 (2,3)	288 (0,4) 260 (0,4)	105 (0,7)	77 (4,1) 76 (11,1)
5	29,5	330 (1,9)	314 (2,0)	226 (3,0)	302 (2,7)	274 (0,5)	246 (0,7)	286 (0,8)	198 (0,7)	170 (1,0)	143 (0,9)
6	38,3	236 (1,6)	208 (8,0)	180 (3,7)	152 (9,5)	163 (1,0)	90 (6,4)	151 (3,7)	118 (1,9)	104 (4,1)	76 (11,1)
7	33,1	351 (4,8)	323 (1,8)	272 (3,2)	244 (2,3)	217 (1,9)	300 (0,5)	193 (2,8)	165 (7,2)	138 (6,0)	164 (9,7) 137 (5,2)
8	22,1	329 (2,1)	313 (1,1)	312 (1,5) 284 (0,8)	311 (0,8)	283 (1,0)	254 (1,6)	224 (0,8)	252 (4,7)	224 (0,8)	196 (1,1)
9	8,9	267 (2,3)	264 (3,3)	254 (1,5)	253 (1,5)	225 (2,0)	197 (0,8)	240 (25,3)	239 (4,1)	212 (1,3)	184 (1,3)
10	21,9	329 (1,6)	313 (3,6)	312 (4,8)	284 (0,9)	283 (0,9)	255 (8,1)	226 (1,6)	240 (8,1)	239 (2,9)	212 (0,3) 184 (0,3)

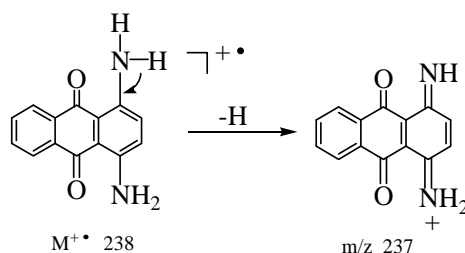
В случае соединения (1) «антрахиноновый путь» распада МИ, основанный на последовательном элиминировании двух молекул CO из кольца В, подавлен. Особенностью распада МИ соединения является отрыв $-CH_3$, что приводит к образованию иона $\Phi_1 [M-CH_3]^+$ с m/z 253 и интенсивностью $I = 11 \%$ (таблица 1) (схема 1), который имеет хиноидную структуру, как показано ниже:



Вторым по интенсивности, после пика пика МИ ($I = 100\%$), является пик иона Φ_2 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ с m/z 225 ($I = 67\%$), который образуется за счет элиминирования CO из иона Φ_1 , который, вероятно, имеет структуру катиона аминопиридиния. Дальнейший распад иона Φ_2 связан с последовательным элиминированием двух молекул CO с образованием ионов Φ_3 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}]^+$ с m/z 197 и Φ_4 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}]^+$ с m/z 169.

В случае диаминоантрахинонов [3] распад ион-радикала диаминобифенилена связан с элиминированием группы атомов $\text{C}-\text{NH}_2$ и образованием иона $[\text{M}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CNH}_2]^+$ (m/z 154) с последующим выбросом элементов HCN из иона Φ_3 с появлением небольшого пика иона Φ_4 со значением m/z 127. При масс-спектральном распаде МИ соединения (1) ионы с m/z 154 и 127 незначительны ($I = 1$ и 4% соответственно).

Ранее было показано [2], что особенность масс-спектров 1-амино- и 2-аминоантрахинонов связана с процессом потери водорода в начале распада молекулярного иона с образованием иона $[\text{M}-\text{H}]^+$, интенсивность которого составляет $I = 7-9\%$. Последующее элиминирование молекулы оксида углерода из иона $[\text{M}-\text{H}]^+$ давало слабоинтенсивные пики фрагментных ионов $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^+$ и $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}-\text{CO}]^+$. В масс-спектре 1,4-диаминоантрахинона наряду с пиком молекулярного иона также имеется пик иона $[\text{M}-\text{H}]^+$, с интенсивностью $I = 8\%$, который образуется, главным образом, за счет отрыва одного атома H от аминогруппы. В случае 1,4-диаминоантрахинона МИ легко выбрасывает водород, поскольку образующийся ион $[\text{M}-\text{H}]^+$ со значением m/z 237 может иметь антрахинониминные структуры, как показано ниже [3]:



Для соединения (1) процесс потери водорода в начале распада молекулярного иона приводит к образованию слабоинтенсивного иона $[\text{M}-\text{H}]^+$ со значением m/z 267 (схема 1). Элиминирование молекулы оксида углерода из иона Φ_5 $[\text{M}-\text{H}]^+$ также, как и в случае монозамещенных производных, дает слабоинтенсивный пик фрагментного иона Φ_6 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^+$ с m/z 239 ($I = 4\%$).

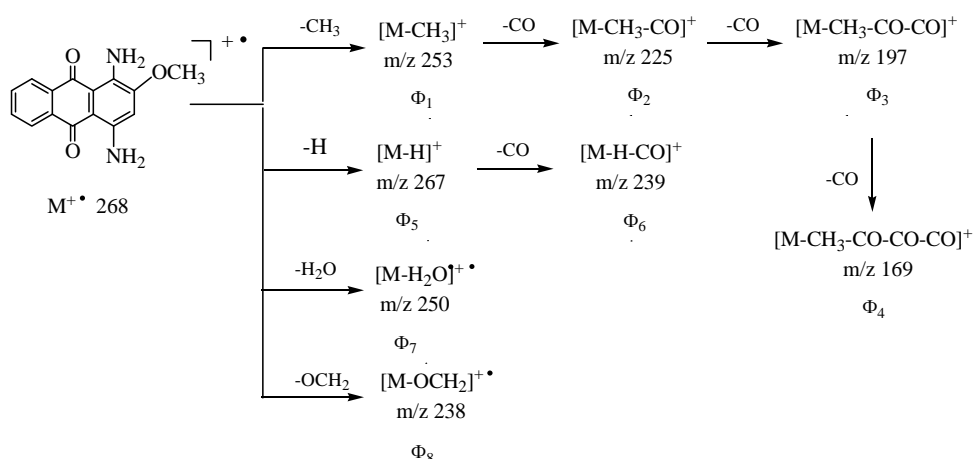


Схема 1 – Фрагментация молекулярного иона 1,4-диамино-2-метокси-9,10-антрахинона (1)

Следует отметить, что существенной особенностью фрагментации соединения (1) является выброс элементов воды, с образованием иона Φ_7 $[M-H_2O]^+$ с m/z 250, и молекулы CH_2O , с формированием иона Φ_8 $[M-OCH_2]^+$ с m/z 238 (схема 1), однако пики этих фрагментных ионов невелики, $I = 1\%$ и $I = 3\%$ соответственно (таблица 2).

В области низких массовых чисел имеются пики иона 1,2-дегидробензола с m/z 76 ($I = 5\%$) и катиона фенила с m/z 77 ($I = 8\%$).

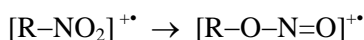
Таким образом, фрагментация соединения (1) начинается с отрыва заместителя в β -положении, а после выброса $-CH_3$ идет элиминирование молекулы CO, сначала из кольца С антрахиноновой системы, а затем из кольца В, с образованием фрагментных ионов диаминофлуоренона Φ_3 $[M-CH_3-CO-CO]^+$ (m/z 197) и диаминобифенилена Φ_3' $[M-CH_3-CO-CO-CO]^+$ (m/z 182). Пики ионов $[M-H]^+$, $[M-H_2O]^+$ и $[M-OCH_2]^+$ малоинтенсивные ($I = 1-3\%$).

1,4-Диамино-5-нитро-9,10-антрахинон (2). Наличие нитрогруппы в 1,4-диамино-5-нитро-9,10-антрахиноне (2) резко повышает стабильность МИ ($W_{ми} = 4,8,7$) к ионизации электронами (ИЭ), и оказывает значительное влияние на характер его фрагментации, полностью подавляя «антрахиновый» путь распада молекулы, связанный с первоначальным элиминированием молекул оксида углерода. Пик молекулярного иона ($M^{+•}$ 283) является самым интенсивным в масс-спектре ($I=100\%$), дающим небольшое количество осколочных ионов (таблица 1).

Если при фрагментации 1,4-диаминоантрахинона самым характерным процессом является последовательное элиминирование двух молекул оксида углерода CO [3], то в случае 1,4-диамино-5-нитро-9,10-антрахинона (2) доминирующим путем распада МИ является выброс NO_2 , с образованием

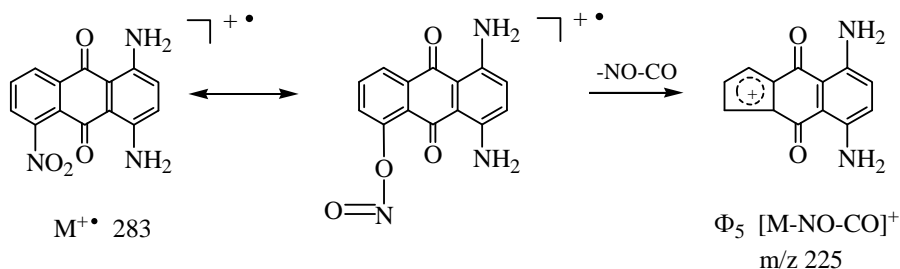
интенсивного иона Φ_1 $[M-NO_2]^+$ ($I = 43\%$). Последующий распад иона Φ_1 $[M-NO_2]^+$ с m/z 237 связан с последовательным элиминированием двух молекул CO с образованием фрагментных ионов Φ_2 $[M-NO_2-CO]^+$ с m/z 209 и Φ_3 $[M-NO_2-CO-CO]^+$ с m/z 181, интенсивность которых составляет $I = 11-12\%$. Далее, фрагментный ион Φ_3 $[M-NO_2-CO-CO]^+$ выбрасывает H_2NC с образованием иона Φ_4 $[M-NO_2-CO-CO H_2NC]^+$ с m/z 153 (схема 2, таблица 1, 2). Также из иона Φ_3 могут последовательно отрываться две молекулы HCN с образованием ионов Φ_8 и Φ_9 с m/z 154 и 127.

В отличие от масс-спектра 1-хлор-4-нитро-9,10-антрахинона [4], для которого основное направление реакции распада МИ связано с образованием ионов $[M-NO_2]^+$ и $[M-NO]^+$, что обусловлено протеканием скелетной перегруппировки МИ, из основной формы А в нитритную форму В как показано ниже:



МИ, форма А МИ, форма В

с последующим элиминированием двух молекул CO, в масс-спектре соединения (2) пик иона $[M-NO]^+$ практически отсутствует. В спектре имеются пики ионов Φ_5 $[M-NO-CO]^+$ с m/z 225 и Φ_6 $[M-NO-CO-H_2O]^+$ с m/z 207 (схема 2), что также становится возможным за счет описанной выше скелетной перегруппировки, которая на примере 1,4-диамино-5-нитро-9,10-антрахинона (2) представлена ниже:



Ион Φ_6 $[M-NO-CO-H_2O]^+$ далее теряет молекулу CO с образованием фрагментного иона Φ_7 $[M-NO-CO-H_2O-CO]^+$ с m/z 179.

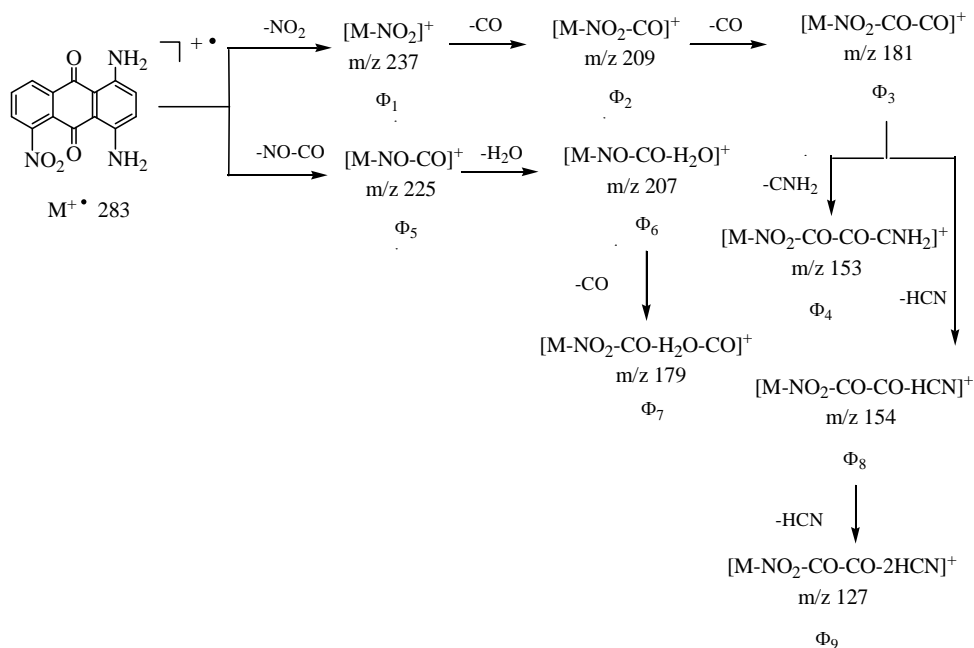
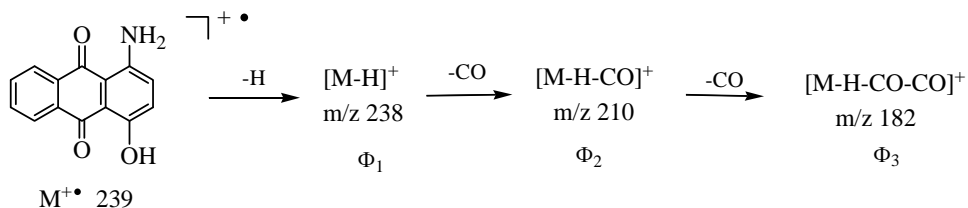


Схема 2 – Фрагментация молекулярного иона
1,4-диамино-5-нитро-9,10-антрахинона (2)

Анализ масс-спектральной фрагментации соединения (2) показал, что доминирующим путем распада МИ является выброс NO_2 , с образованием интенсивного иона Φ_1 $[M-NO_2]^+$ ($I = 43\%$), последующий распад которого связан с элиминированием двух молекул CO и образованием фрагментных ионов Φ_2 $[M-NO_2-CO]^+$ и Φ_3 $[M-NO_2-CO-CO]^+$ ($I = 11-12\%$). Фрагментация аминного заместителя происходит за счет выброса группы атомов H_2NC из иона Φ_3 с образованием иона Φ_4 $[M-NO_2-CO-CO H_2NC]^+$ с m/z 153.

1-Амино-4-гидрокси-2-метокси-9,10-антрахинон (3). В масс-спектре соединения (3) пик МИ имеет максимальную интенсивность ($I = 100\%$), стабильность которого составляет $W_{ми} = 31,2\%$ (таблица 1, 2).

Для 1-амино-4-гидрокси-9,10-антрахинона основным путем распада МИ является последовательная потеря водорода, с возникновением иона Φ_1 $[M-H]^+$ с m/z 238, и дальнейшее элиминирование двух молекул CO , как показано ниже [4]:



Наличие метоксигруппы во втором положении делает характерной особенностью распада МИ соединения (3), как и в случае производного (1), элиминирование $-\text{CH}_3$, что приводит к образованию иона Φ_1 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ с m/z 254 и интенсивностью $I = 27\%$ (таблица 1) (схема 3). Дальнейший его распад обусловлен отрывом двух молекул оксида углерода с образованием фрагментных ионов Φ_2 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ с m/z 226 ($I = 48\%$) и Φ_3 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}]^+$ с m/z 198 ($I = 3\%$) (схема 3).

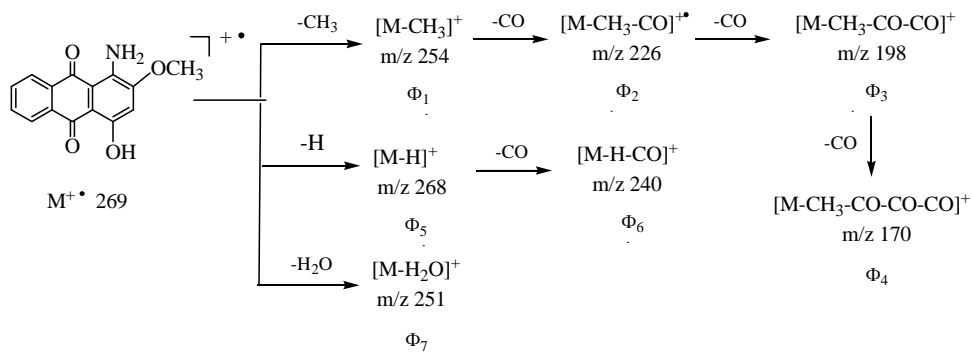


Схема 3 – Фрагментация молекулярного иона
1-амино-4-гидрокси-2-метокси-9,10-антрахинона (3)

Как и в случае масс-спектрального распада 1,4-диамино-2-метокси-9,10-антрахинона (1), МИ соединения (3) последовательно теряет водород, с возникновением иона Φ_5 $[\text{M}-\text{H}]^+$ с m/z 268, с последующим элиминированием молекулы оксида углерода, что приводит к образованию фрагментного иона Φ_6 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^+$ с m/z 240. Однако эти ионы Φ_5 и Φ_6 малоинтенсивны.

В масс-спектре также имеется небольшой пик иона Φ_7 с m/z 251, который образуется при выбросе элементов воды из МИ. Выброс молекулы CH_2O , с формированием иона Φ_7 $[\text{M}-\text{OCH}_2]^+$, который имеется в масс-спектре соединения (1), для 1-амино-4-гидрокси-2-метокси-9,10-антрахинона (3) не наблюдается.

1-Амино-2-бром-4-гидрокси-9,10-антрахинон (4). В масс-спектре соединения (4) пик МИ имеет максимальную интенсивность ($I = 100\%$) (таблица 1). Замена метоксигруппы во втором положении на атом брома понижает стабильность МИ к ЭИ, и для производного (4) это значение составляет $W_{\text{ми}} = 25,3\%$ (таблица 2). Ранее было показано [3], что наличие в структуре галогенсодержащих атомов подтверждается при масс-спектральном распаде соединений по наличию мультиплетных пиков, благодаря стабильным изотопам Cl и Br (Cl^{37} и Br^{81}) [7,8]. Для соединения (4) МИ соответствуют пики с m/z 317/319.

Наиболее характеристический распад МИ соединения (4) обусловлен выбросом атома брома с образованием фрагментного иона Φ_1 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ с m/z

238, с последующим последовательным элиминированием из него двух молекул оксида углерода, что приводит к фрагментным ионам Φ_2 $[M-Br-CO]^+$ с m/z 210 и Φ_3 $[M-Br-CO-CO]^+$ с m/z 182 ($I = 30\%$) (схема 4). Элиминирование молекулы оксида углерода из ион-фрагмента Φ_3 приводит к образованию иона Φ_4 ($I = 28\%$), выброс из которого группы атомов HNC, H_2NC дает фрагментные ионы Φ_5 , Φ_6 ($I = 35$ и 31% соответственно). В масс-спектре соединения (4) в области высоких массовых чисел имеются малоинтенсивные пики фрагментов с m/z 316/318, 289/291, 288/290, 261/263, 260/262, которые образуются в результате последовательного элиминирования H и CO, что соответствует фрагментным ионам Φ_1' $[M-CO]^+$, Φ_2' $[M-CO-CO]^+$, Φ_7 $[M-H]^+$, Φ_8 $[M-H-CO]^+$, Φ_8' $[M-H-CO-CO]^+$.

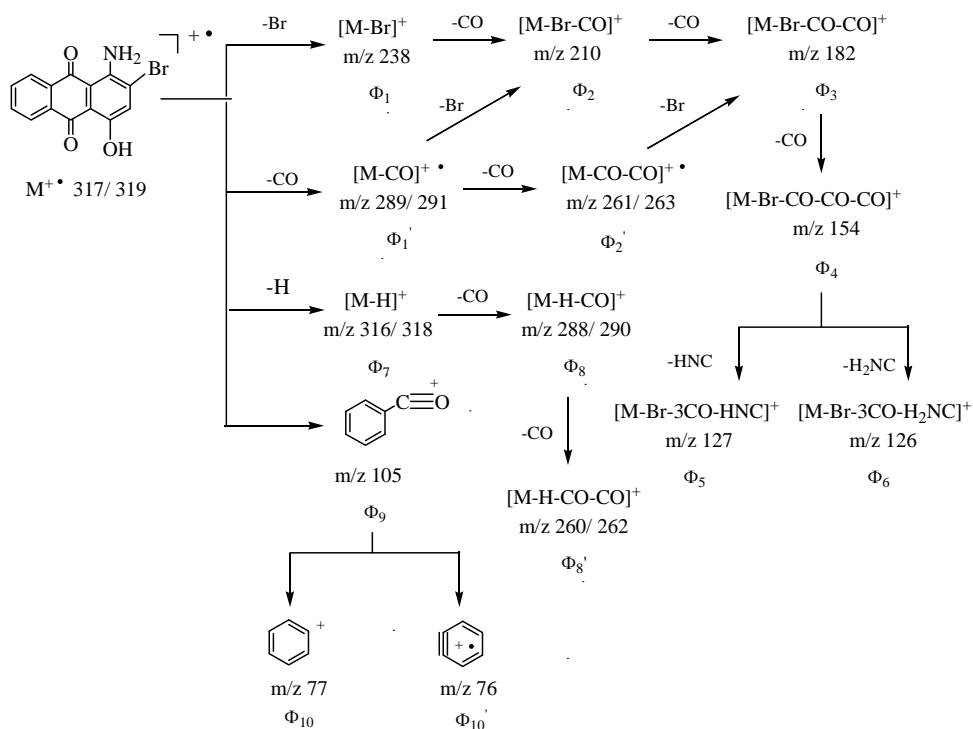


Схема 4 – Фрагментация молекулярного иона 1-амино-2-бром-4-гидрокси-9,10-антрахинона (4)

В области низких массовых чисел наблюдаются интенсивные пики ионов Φ_9 (m/z 105), катиона фенила Φ_{10} (m/z 77) и катион-радикала дегидробензола Φ_{10}' (m/z 76).

Таким образом, наиболее характерным направлением масс-спектрального распада соединения (4) является элиминирование брома с последующим отщеплением трех молекул оксида углерода (фрагменты Φ_2 - Φ_4) и группы атомов HNC, H_2NC (фрагменты Φ_5 , Φ_6).

1-Амино-4-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинон (5). В масс-спектре соединения (5) наблюдается интенсивный пик молекулярного иона ($M^{+•}$ 331, $I_{\text{отн}} = 100\%$), стабильность которого составляет $W_{\text{ми}} = 29,5\%$ (таблица 1, 2).

Наиболее характеристические направления распада МИ приводят к образованию фрагментных ионов Φ_1 $[M-H]^+$ с m/z 330, Φ_2 $[M-OH]^+$ с m/z 314 и Φ_3 $[M-CO-C_6H_5]^+$ с m/z 226 (схема 5). Основной распад МИ соединения (5) аналогичен фрагментации 1-амино-4-гидрокси-9,10-антрахинона [4] и связан с выбросом атома водорода и возникновением иона Φ_1 $[M-H]^+$ с m/z 330. Далее происходит элиминирование двух молекул оксида углерода с образованием фрагментных ионов Φ_4 $[M-H-CO]^+$ с m/z 302 и Φ_5 $[M-H-CO-CO]^+$ с m/z 274, интенсивность которых составляет $I = 11$ и $I = 2\%$ соответственно (схема 5).

Образование фрагментного иона Φ_2 $[M-OH]^+$ с m/z 314 ($I = 8\%$) характерно для масс-спектра 1-амино-4-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинона (5), но не наблюдается в спектре 1-амино-4-гидрокси-9,10-антрахинона. Распад иона Φ_2 $[M-OH]^+$ связан с элиминированием оксида углерода и возникновением иона Φ_7 $[M-OH-CO]^+$ с m/z 286.

Третье направление распада МИ связано с отрывом заместителя в β -положении, что приводит к возникновению фрагментного иона Φ_3 $[M-CO-C_6H_5]^+$ с m/z 226. Его дальнейшая фрагментация связана с последовательным элиминированием двух молекул CO и образованием ионов Φ_8 $[M-CO-C_6H_5-CO]^+$ с m/z 198 и Φ_9 $[M-CO-C_6H_5-CO-CO]^+$ с m/z 170. При выбросе группы атомов HNC из иона Φ_9 $[M-CO-C_6H_5-CO-CO]^+$ образуется ион Φ_{10} $[M-CO-C_6H_5-CO-CO-HCN]^+$

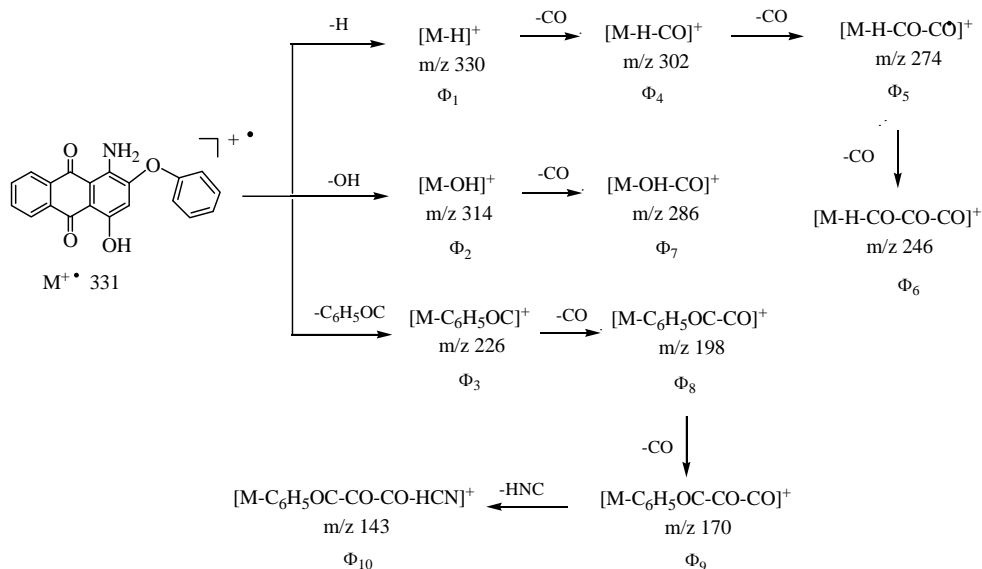


Схема 5 – Фрагментация молекулярного иона 1-амино-4-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинона (5)

1-Амино-4-бром-2-метил-9,10-антрахинон (6). В масс-спектре 1-амино-4-бром-2-метил-9,10-антрахинона (6) наблюдаются интенсивные мультиплетные пики молекулярного иона M^+ 315/317, что обусловлено наличием атома брома в структуре соединения. Анализ масс-спектра соединения (6) показал, что значение $W_{ми}$ для соединения (6) составляет 38,3% (таблица 2).

Единственное диагностически важное направление фрагментации МИ 1-амино-4-бром-2-метил-9,10-антрахинона (6), как и в случае производного (4), включает последовательное элиминирование атома брома, двух молекул оксида углерода и групп атомов H_2NC . При этом образуются фрагментные ионы $\Phi_1 [M-Br]^+$ с m/z 236, $\Phi_2 [M-Br-CO]^+$ с m/z 208 и $\Phi_3 [M-Br-CO-CO]^+$ с m/z 180 с интенсивностью $I = 8-41\%$ (таблица 1).

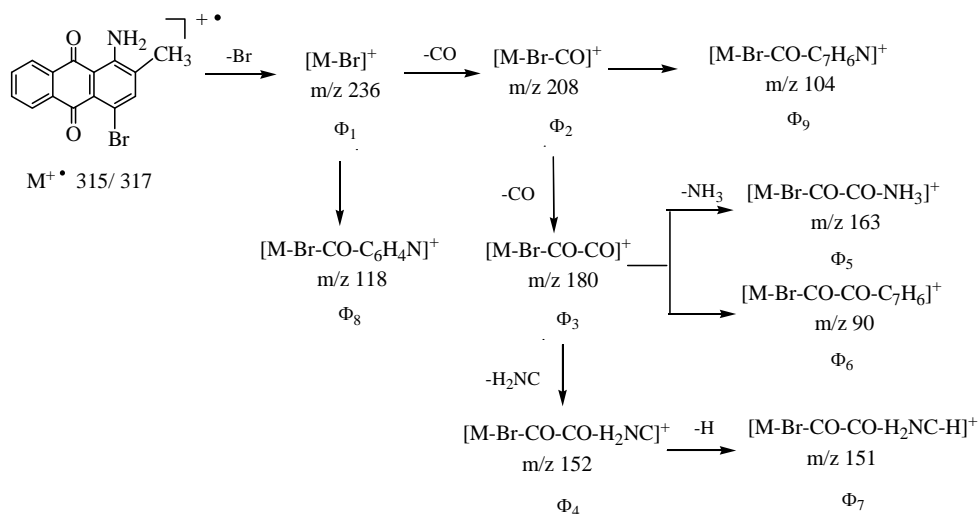
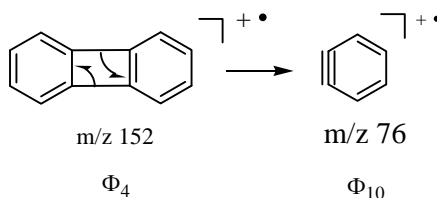


Схема 6 – Фрагментация молекулярного иона 1-амино-2-бром-4-метил-9,10-антрахинона (6)

В масс-спектре также имеется интенсивный пик иона бифенилена Φ_4 с m/z 152 ($I = 49\%$), который легко расщепляется «пополам» с образованием дегидробензола с m/z 76 ($I = 57\%$), пик который является в масс-спектре вторым по интенсивности:



В области средних массовых чисел имеется небольшой пик Φ_5 с m/z 163, отвечающий иону $[M-Br-CO-CO-NH_3]^+$. В области низких массовых чисел также имеются интенсивные пики ионов состава: $\Phi_7 [C_{12}H_7]^+$ с m/z

151, Φ_8 $[C_6H_4-C_3H_6]^{**}$ с m/z 118, Φ_9 $[C_8H_8]^{**}$ с m/z 104, Φ_6 $[C_7H_6]^{**}$ с m/z 90, которые образуются в результате процесса рандомизации, за счет смещения атомов углерода и водорода, а также, вероятно, в процессе расщепления «пополам» ионов Φ_1 $[M-Br]^+$, Φ_2 $[M-Br-CO]^+$ и Φ_3 $[M-Br-CO-CO]^+$.

1-Амино-2,4-дибром-9,10-антрахинон (7). Наличие атомов брома во втором и четвертом положении антрахиноновой системы резко меняет картину масс-спектра. В области высоких массовых чисел (от m/z 217 до m/z 383) наблюдаются значительные пики бромсодержащих ионов. МИ соответствуют мультиплетные пики M^{**} 379/381/383 (соотношение интенсивностей 1:2:1).

Если при масс-спектральном распаде соединений (4,6) наиболее характеристический распад МИ обусловлен выбросом атома брома с образованием фрагментного иона $[M-Br]^+$, то при фрагментации МИ производного (7) происходит ступенчатый выброс двух молекул оксида углерода, что является характерным в случае масс-спектральной фрагментации производных 9,10-антрахинона. При этом в спектре появляются интенсивные пики катион-радикала Φ_1 $[M-CO]^{**}$ с m/z 351/353/355 и малоинтенсивные пики фрагментного иона Φ_2 $[M-CO-CO]^+$ с m/z 323/325/327. Далее в масс-спектре наблюдаются интенсивные пики с m/z 272/274, m/z 244/246, m/z 217/219, которые отвечают характеристическим ионам Φ_3 $[M-CO-Br]^+$, Φ_4 $[M-CO-CO-Br]^+$ и Φ_5 $[M-CO-CO-Br-HNC]^+$ соответственно. Ион Φ_5 с m/z 217/219 образуется из фрагментного иона Φ_4 при выбросе группы атомов HNC. Ионы Φ_3 и Φ_4 могут образоваться из ионов Φ_1 и Φ_2 при выбросе атома брома, а также при последовательном отрыве молекулы оксида углерода от иона Φ_6 (схема 7). Интенсивный пик с m/z 193 отвечает иону Φ_7 $[M-CO-Br-Br]^+$, который образуется в результате отрыва второго атома брома из иона Φ_3 .

Второе направление фрагментации связано с отщеплением атома брома с образованием иона Φ_6 $[M-Br]^+$ с m/z 300/302. Однако, если для производных (4,5) такая фрагментация более предпочтительна и интенсивность образующихся фрагментов $[M-Br]^+$ $[M-Br-CO]^+$, $[M-Br-CO-CO]^+$ составляет $I = 10-30\%$ (4) и $I = 8-41\%$ (6) соответственно, то в случае 1-амино-2,4-дибром-9,10-антрахинона (7) интенсивность пиков иона Φ_6 $[M-Br]^+$ с m/z 300/302 незначительная ($I = 2\%/4\%$) (таблица 1). Далее, при элиминировании двух молекул CO из иона Φ_6 образуются фрагментные ионы Φ_3 и Φ_4 , а после отщепления группы атомов HNC от иона Φ_4 – фрагментный ион Φ_5 $[M-CO-CO-Br-HNC]^+$.

Интенсивные пики ионов Φ_7 $[M-CO-Br-Br]^+$ с m/z 193 ($I=21\%$), Φ_8 $[M-CO-CO-Br-Br]^+$ с m/z 165 ($I = 54\%$) и Φ_9 $[M-CO-CO-Br-Br-HNC]^+$ с m/z 138 ($I = 45\%$) образуются из соответствующих фрагментных ионов Φ_3 $[M-CO-Br]^+$, Φ_4 $[M-CO-CO-Br]^+$ и Φ_5 $[M-CO-CO-Br-HNC]^+$ в результате отрыва атома брома. Ион Φ_9 $[M-CO-CO-Br-Br-HNC]^+$ может также образоваться при выбросе группы атомов HNC из иона Φ_8 . В масс-спектре наблюдаются интенсивные пики с m/z 164 и 137, отвечающие ионам Φ_{10}

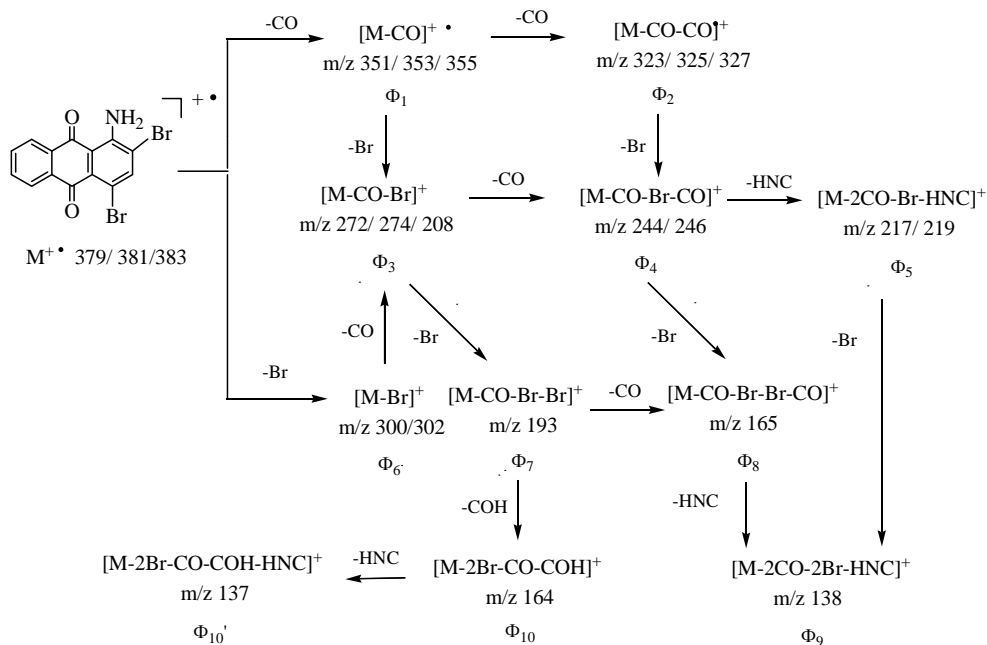
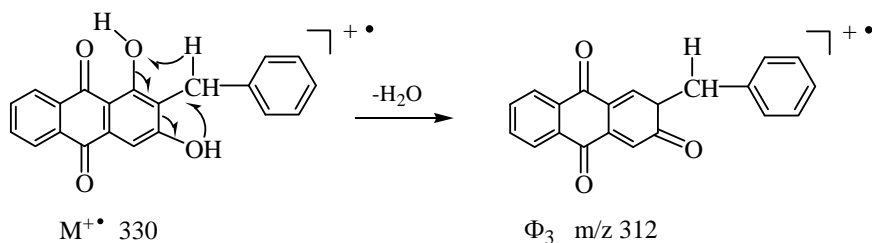


Схема 7 – Фрагментация молекулярного иона 1-амино-2,4-дибром-9,10-антрахинона (7)

$[M-CO-Br-Br-COH]^{+}$ (I = 73%) и Φ_{10}' $[M-CO-Br-Br-COH-HNC]^{+}$ (I = 39%). Следует отметить, что в масс-спектре соединения (7) отсутствуют пики катиона фенила (m/z 77) и дегидробензола (m/z 76), которые наблюдаются в спектрах производных (4,6).

1,3-Дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон (8). Пик МИ в масс-спектре соединения (8) является самым интенсивным (I = 100%) (таблица 1), стабильность которого составляет $W_{ми} = 22,1\%$.

Первоначальный распад МИ начинается с потери атома водорода (Φ_1 $[M-H]^{+}$ с m/z 329), гидроксила (Φ_2 $[M-OH]^{+}$ с m/z 313) и молекулы воды (Φ_3 $[M-H_2O]^{+\bullet}$ с m/z 312). Образование иона Φ_3 $[M-H_2O]^{+\bullet}$ с m/z 312 происходит благодаря «орто-эффекту»:



Элиминирование молекулы CO из иона Φ_3 $[M-H_2O]^{+\bullet}$ дает пик иона Φ_3' $[M-H_2O-CO]^{+\bullet}$ с m/z 284.

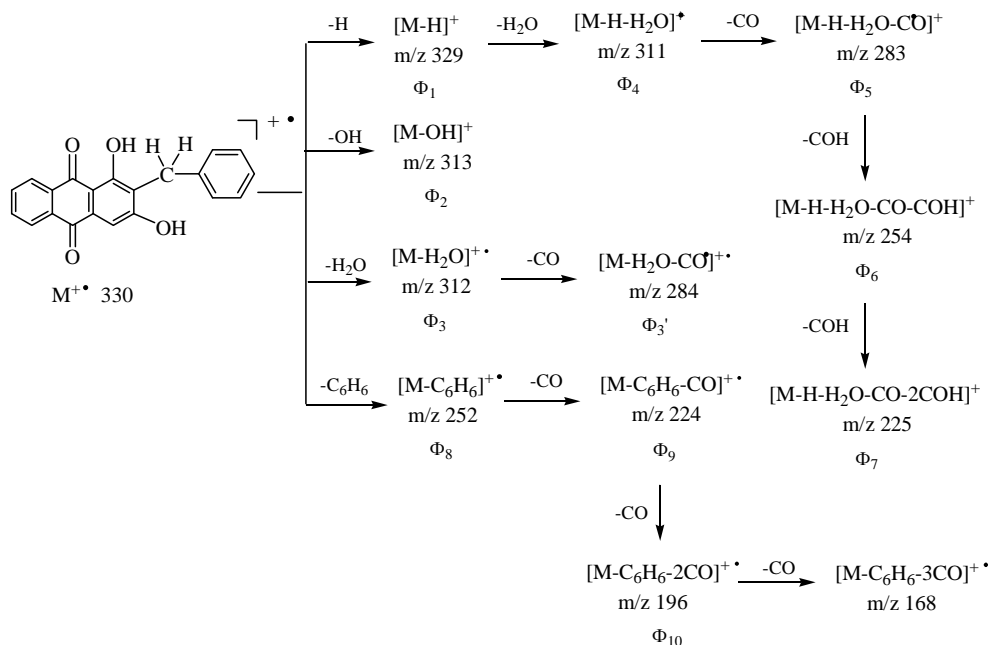
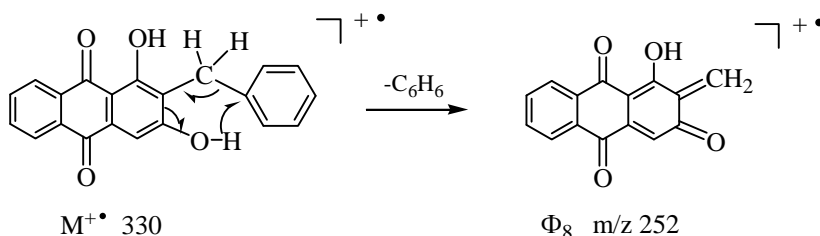


Схема 8 – Фрагментация молекулярного иона 1,3-дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон (8)

Потеря молекулы воды также возможна из иона Φ_1 [$M-H$]⁺ с формированием небольшого пика иона Φ_4 [$M-H-H_2O$]^{•+} с m/z 311 (схема 8). Далее ион Φ_4 [$M-H-H_2O$]^{•+} элиминирует молекулу оксида углерода с образованием катион-радикала Φ_5 [$M-H-H_2O-CO$]^{•+} с m/z 283. Выброс группы атомов CONH из иона Φ_5 [$M-H-H_2O-CO$]^{•+} приводит к возникновению фрагментного иона Φ_6 [$M-H-H_2O-CO-COH$]⁺ с m/z 254, а выброс второй группы атомов CONH – к иону Φ_7 [$M-H-H_2O-CO-2COH$]⁺ с m/z 225.

Еще одна направление фрагментации МИ связано с выбросом молекулы бензола и образованием фрагментного иона Φ_8 :

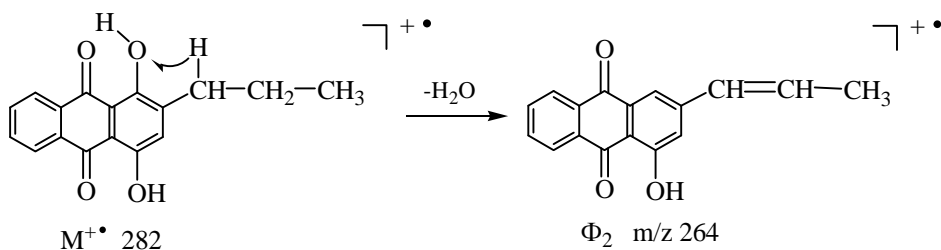


Последовательное элиминирование двух молекул CO из иона Φ_8 [$M-C_6H_6$]^{•+} с m/z 252 приводит к возникновению ионов Φ_9 [$M-C_6H_6-CO$]^{•+} с m/z 224 и Φ_{10} [$M-C_6H_6-CO-CO$]^{•+} с m/z 196.

В области низких массовых чисел имеется второй по интенсивности пик ($I = 80\%$), который соответствует иону тропиля $[C_7H_7]^+$ с m/z 91 ($W_{ми} = 13\%$), а также пик катион-радикала дегидробензола с m/z 76 ($I = 13\%$).

1,4-Дигидрокси-2-пропил-9,10-антрахинон (9). Пик МИ в масс-спектре соединения (8) имеет низкую интенсивность ($I = 30\%$) (таблица 1) и низкую стабильность к ИЭ ($W_{ми} = 8,9\%$) (таблица 2).

При фрагментации МИ соединения (9) в масс-спектре наблюдаются заметные пики ионов $\Phi_1 [M-CH_3]^+$ с m/z 267, $\Phi_2 [M-H_2O]^+$ с m/z 264, $\Phi_3 [M-CO]^+$ с m/z 254, $\Phi_4 [M-C_2H_5]^+$ с m/z 253 (схема 9). Образование катион-радикала $\Phi_2 [M-H_2O]^+$ происходит за счет «орто-эффекта» путем выброса молекулы воды из МИ:



Ионы $\Phi_1 [M-CH_3]^+$ с m/z 267 и $\Phi_4 [M-C_2H_5]^+$ с m/z 253 возникают за счет фрагментации заместителя в β -положении. Далее, ион Φ_4 последовательно элиминирует две молекулы оксида углерода с образованием фрагментных ионов $\Phi_5 [M-C_2H_5-CO]^+$ с m/z 225 и $\Phi_6 [M-C_2H_5-CO-CO]^+$ с m/z 197.

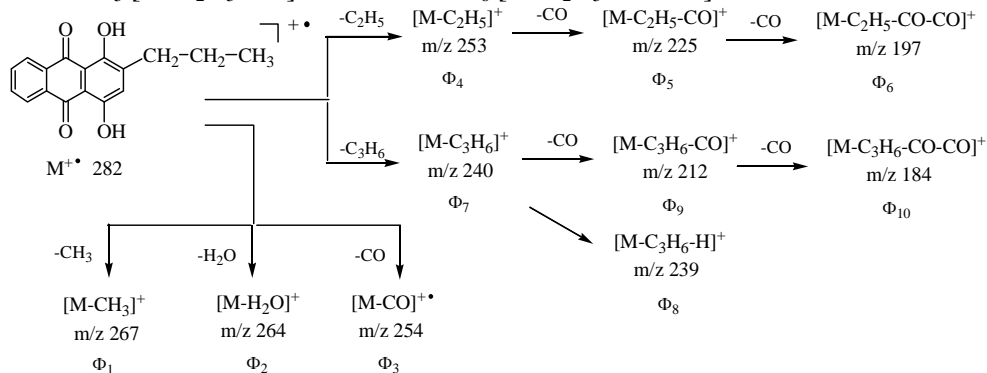


Схема 9 – Фрагментация молекулярного иона 1,4-дигидрокси-2-пропил-9,10-антрахинон (9)

Дальнейшая фрагментация МИ приводит к возникновению интенсивного катион-радикала 1,4-дигидроксиантрахинона $\Phi_7 [M-C_3H_6]^+$ с m/z 240, который образуется при отщеплении молекулы пропена с миграцией атома водорода из радикала C_3H_7 к антрахинону. Масс-спектральный распад образующегося иона Φ_7 аналогичен фрагментации 1,4-дигидроксиантрахинона,

и связан с элиминированием атома водорода и двух молекул CO с образование ионов Φ_8 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{H}]^+$ с m/z 239, Φ_9 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CO}]^+$ с m/z 217 и Φ_{10} $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CO}-\text{CO}]^+$ с m/z 184.

1,4-Дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон (10). Пик МИ в масс-спектре соединения (10) является самым интенсивным ($I = 100\%$), аналогично изомеру (8) (таблица 1).

За счет первоначальных распадов возникают ионы Φ_1 $[\text{M}-\text{H}]^+$ с m/z 329, Φ_2 $[\text{M}-\text{OH}]^+$ с m/z 313, Φ_3 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$ с m/z 312 (схема 10). Далее наблюдаются вторичные и третичные ионы: Φ_4 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ с m/z 284, Φ_5 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{COH}]^+$ с m/z 283, Φ_6 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{COH}-\text{CO}]^+$ с m/z 255 (схема 10).

Второе направление фрагментации МИ, в отличие от изомера (8), происходит при отрыве фрагмента C_7H_6 с образованием катион-радикала 1,4-дигидроксиантрахинона Φ_8 с m/z 240, что связано с миграцией атома водорода из уходящего радикала к антрахинону, аналогично масс-спектральной фрагментации соединения (9). Дальнейший распад фрагментного иона Φ_8 связан с элиминированием атома водорода и двух молекул CO с образованием ионов Φ_9 , Φ_{10} и Φ_{10}' .

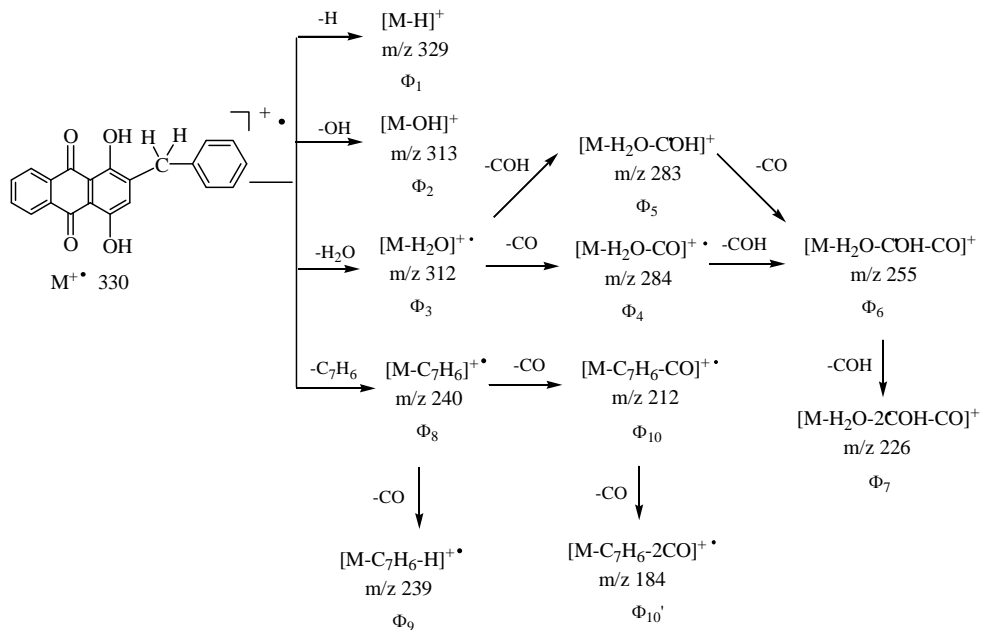


Схема 10 – Фрагментация молекулярного иона 1,4-дигидрокси-2-бензил-9,10-антрахинон (10)

Таким образом, фрагментация МИ при ЭИ тризамещенных производных (1-10) показала, что для рассмотренной группы соединений первоначальное элиминирование двух молекул оксида углерода не характерно. Для соединения (1,3) масс-спектральный распад начинается с отрыва заместителя в β -положении, а после выброса $-\text{CH}_3$ и образования фрагментного иона

Φ_1 $[M-CH_3]^+$ происходит элиминирование молекулы CO, сначала из кольца C антрахиноновой системы, а затем из кольца B, с образованием ионов $[M-CH_3-CO]^+$, $[M-CH_3-CO-CO]^+$ и $[M-CH_3-CO-CO-CO]^+$. Наличие нитро-группы в соединении (2) делает доминирующим путь распада МИ за счет выброса NO_2 (Φ_1 $[M-NO_2]^+$ ($I = 43\%$)), с последующим элиминированием двух молекул CO и образованием ионов Φ_2 $[M-NO_2-CO]^+$ и Φ_3 $[M-NO_2-CO-CO]^+$ ($I = 11-12\%$). Фрагментация аминного заместителя происходит за счет выброса группы атомов H_2NC из иона Φ_3 с образованием иона Φ_4 $[M-NO_2-CO-CO H_2NC]^+$ с m/z 153. Бромсодержащие производные (4,6,7) характеризуются наличием в спектрах мультиплетных пиков МИ. Наиболее характеристический распад МИ соединений обусловлен выбросом атома брома с образованием фрагментного иона Φ_1 $[M-Br]^+$, с последующим последовательным элиминированием их него двух молекул оксида углерода, что приводит к фрагментным ионам $[M-Br-CO]^+$ и $[M-Br-CO-CO]^+$. Для производного (5) наиболее характеристические направления распада МИ приводят с образованию фрагментных ионов Φ_1 $[M-H]^+$, Φ_2 $[M-OH]^+$ и Φ_3 $[M-CO-C_6H_5]^+$. В масс-спектрах соединений (8,10) первоначальный распад МИ начинается с потери атом водорода (Φ_1 $[M-H]^+$), гидроксила (Φ_2 $[M-OH]^+$) и молекулы воды (Φ_3 $[M-H_2O]^+$). Вторым направлением фрагментации является отрыв заместителя в β -положении, с образованием ионов $[M-C_6H_6]^+$ (для соединения 8), $[M-CH_3]^+$, $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_3H_7]^+$ (для соединения 9) и $[M-C_7H_6]^+$ (для соединения 10).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фаин В.Я. 9,10-антрахиноны и их применение. – М.: Центр фотохимии РАН, 1999. – 92 с.
- [2] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж., Пралиев К.Д. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых монозамещенных производных 9,10-антрахинона // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 72-93.
- [3] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 1 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 2.
- [4] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 2 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 3.
- [5] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 3 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 3.
- [6] Mass-spectral Library NIST. – 2002.
- [7] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.
- [8] Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

REFERENCES

- [1] Fain V.Ja. 9,10-antrahinony i ih primenenie. M.: Centr fotohimii RAN, 1999. 92 p.
- [2] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh., Praliev K.D. Sravnitel'nyj analiz mass-spektrov nekotoryh monozameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 1. P. 72-93.

[3] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennykh proizvodnykh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 1 // Himicheskiy zhurnal Kazahstana. 2017. N 2.

[4] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennykh proizvodnykh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 2 // Himicheskiy zhurnal Kazahstana. 2017. N 3.

[5] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennykh proizvodnykh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 3 // Himicheskiy zhurnal Kazahstana. 2017. N 3.

[6] Mass-spectral Library NIST. 2002.

[7] Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy himii. M.: Tehnosfera, 2015. 704 p.

[8] Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass-spektrometriya organicheskikh soedinenij. M.: Himiya, 1986. 312 p.

Резюме

С. Ж. Жұмағалиев, Т. В. Харламова

9.10-АНТРАХИНОННЫҢ КЕЙБІР ҮШОРНЫН БАСҚАН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ МОЛЕКУЛЯРЛЫҚ ИОНДАРЫНЫҢ ФРАГМЕНТАЦИЯЛАРНЫҢ СИПАТТАМАСЫ

Мақалада 9,10-антрахинонның кейбір үшорнын басқан amino-, бром-, метил-, метокси-, фенокси-, бензил-, нитро- және гидроксид топтары бар туындыларының масс-спектрлері қарастырылып салыстырмалы сараптамасы жүргізілген. Олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері сипатталған. Қосылыстардың (1-10) молекулалық иондарының қарқындылық мөлшері (30–100%) және олардың электрондық ионизацияға тұрақтылығы ($W_{ми} \sim 8,9 \div 48,7\%$) анықталған.

Осылайша, үшорнын басқан туындыларының фрагментациясы қарастылған қосымдылар тобы үшін екі CO молекулалардың бастапқы элиминирлеуде негізделген «антрахиноновый путь» (антрахинон жолы) масс-спектрлік ыдырау тән емес екендігін көрсетті. Метокситуындылар үшін (1,3) масс-спектрлік ыдырау β -орнында тұрған орынбасушы ажырап, $-CH_3$ босатылып, ($\Phi_1 [M-CH_3]^+$) ионының қалыптасуынан басталады. Әрі қарай CO элиминирлеуі біріншіден антрахинон жүйесінің C сақинасынан, ал содан кейін B сақинасынан $[M-CH_3-CO-CO]^{+}$ және $[M-CH_3-CO-CO-CO]^{+}$ (m/z 182) қалыптасуынан басталады. Қосымдыда (2) нитротобының болуы NO_2 ($\Phi_1 [M-NO_2]^+$ ($I = 43\%$)) босатылуынан, және кейіннен екі CO молекулаларының элиминирленуі мен $\Phi_2 [M-NO_2-CO]^+$ және $\Phi_3 [M-NO_2-CO-CO]^+$ ($I = 11-12\%$) иондарының қалыптасу салдарынан болған МИ ыдырауын басыңқы етеді. Аминорынбасушының фрагментациясы H_2NC атом тобының Φ_3 ионынан босатылып, $\Phi_4 [M-NO_2-CO-CO-H_2NC]^+$ m/z 153 ионының құрылуы арқасында өтеді. Бромды туындылар (4,6,7) мультиплеттік шыңдарымен сипатталады. Сипаттамалық МИ ыдырауы бром атомының босатылып $\Phi_1 [M-Br]^+$, фрагменттік ионның қалыптасуымен камтамасыз етілген. Әрі қарай ионнан көміртегі тотығының екі молекулалары босатылып, $[M-Br-CO]^+$ және $[M-Br-CO-CO]^+$ иондарының қалыптасуы басталады. Туынды (5) үшін сипаттамалық МИ ыдырау бағыты $\Phi_1 [M-H]^+$, $\Phi_2 [M-OH]^+$ и $\Phi_3 [M-CO-C_6H_5]^+$ фрагменттік иондарының қалыптасуына әкеледі.

Түйін сөздер: масс-спектр, молекулалық ион, фрагментациялау, электрондық ионизациялау, элиминирлеу, 9,10-антрахинон туындылары.

Summary

*S. Zh. Zhumagaliyev, T. V. Kharlamova*CHARACTERISTIC OF FRAGMENTATION OF MOLECULAR IONS
IN MASS SPECTRA OF SOME THREESUBSTITUTED
DERIVATIVES OF 9,10-ANTRAQUINONE

In the review, a comparative analysis of the mass spectra of some polyfunctional amino, methoxy, nitro, hydroxy, phenoxy, methyl, benzyl, brom substituted derivatives of 9,10-anthraquinone was carried out. Characteristics of fragmentation of molecular ions (MI) are characterized and shown. It is shown that for the analyzed group of derivatives, an intense MI peak ($I = 100\%$) is characteristic, with the exception of 1-amino-2,4-dibromo-9,10-anthraquinone ($I = 53\%$) and 1,4-dihydroxy-2-propyl-9,10-anthraquinone ($I = 30\%$). The value of MI stability to IE (W_{mi}) is within the range of 8,9÷48,7%.

Fragmentation of MI derivatives (1-10) shows that for the considered group of compounds the initial elimination of two CO molecules is not typical. For molecules (1,3), the elimination of CO molecules ($[M-CH_3-CO]^+$, $[M-CH_3-CO-CO]^+$ and $[M-CH_3-CO-CO-CO]^+$) occurs after the detachment of $-CH_3$ ($F_1 [M-CH_3]^+$). The presence of the nitro group in the compound (2) makes dominant the pathway of MI disintegration due to the NO_2 emission ($F_1 [M-NO_2]^+$), followed by elimination of two CO molecules and the formation of F_2 ions $[M-NO_2-CO]^+$ and $F_3 [M-NO_2-CO-CO]^+$. Fragmentation of the amine substituent occurs due to the release of a group of H_2NC atoms from the F_3 ion to form the F_4 ion $[M-NO_2-CO-CO-H_2NC]^+$. Bromine-containing derivatives (4,6,7) are characterized by the presence in the spectra of multiplet MI peaks. The most characteristic disintegration of MI compounds is due to the release of the bromine atom to form the $F_1 [M-Br]^+$ fragment ion, followed by the subsequent elimination of two molecules of CO, which leads to the fragment ions $[M-Br-CO]^+$ and $[M-Br-CO-CO]^+$. For the derivative (5), the most characteristic directions of the MI decay are lead to the formation of fragment ions $F_1 [M-H]^+$, $F_2 [M-OH]^+$ and $F_3 [M-CO-C_6H_5]^+$. In the mass spectra of compounds (8,10), the initial decomposition of MI begins with the loss of the hydrogen atom ($F_1 [M-H]^+$), hydroxyl ($F_2 [M-OH]^+$) and molecules of water ($F_3 [M-H_2O]^+$). The second direction of fragmentation is the detachment of the substituent at the β -position, with the formation of $[M-C_6H_6]^+$ ions (for compound 8), $[M-CH_3]^+$, $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_3H_7]^+$ (for compound 9) and $[M-C_7H_6]^+$ (for compound 10).

Key words: mass-spectrum, molecular ion, fragmentation, electron ionization, elimination, derivatives of 9,10-anthraquinone.