

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»

**1** (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2019

Е. Е. ЕРГОЖИН, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Б. А. МУХИТДИНОВА,  
Д. К. ТОЛЕМИСОВА, К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА

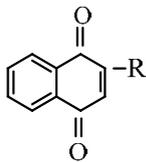
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-НАФТОХИНОНОВ

**Аннотация.** Рассмотрены масс-спектры девяти производных 2-замещенных 1,4-нафтохинонов и проведен их сравнительный анализ. Охарактеризованы и показаны особенности реакции фрагментации их молекулярных ионов в условиях ионизации электронами. Выявлено, что в условиях масс-спектрометрии стабильность молекулярного иона метил-, amino-, этил-, метокси-, ацетил- и метилтиозамещенных 1,4-нафтохинонов (2-8) сохраняется высокой, как у 1,4-нафтохинона (1). Установлено, что природа заместителя влияет на характер фрагментации. Показано, что введение ацетилокси- (в случае 9) и фенила (в случае 10) в структуру 1,4-нафтохинона приводит к дестабилизации молекулярного иона.

**Ключевые слова:** масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, оксониевый ион, нафтохиноны.

В продолжение исследований [1-4] по изучению 2-замещенных 1,4-бензохинонов и 1,4-нафтохинонов в данной работе проведен сравнительный анализ масс-спектрометрических данных девяти масс-спектров некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (2-10) [5], и 1,4-нафтохинона (1) [5] в качестве «модельного», с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) от природы заместителя в положении 2.



1-10

- 1: R = - H; 2: R = - CH<sub>3</sub>; 3: R = - NH<sub>2</sub>;  
4: R = - OH; 5: R = - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 6: R = - OCH<sub>3</sub>;  
7: R = - C(O)CH<sub>3</sub>; 8: R = - SCH<sub>3</sub>;  
9: R = - OC(O)CH<sub>3</sub>; 10: R = - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Полные масс-спектры (МС) ионизации электронами (ИЭ) рассмотренных 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1-10) приведены в таблице 1 [5].

Стабильность МИ к ИЭ ( $W_{\text{МИ}}$ ) изученных нафтохинонов (1-10) варьирует в пределах 7-29% (таблица 2). Интенсивность основных характеристических ионов ( $F_1$ - $F_7$ ) от полного ионного тока приведена также в таблице 2.

2-Замещенные производные нафтохинона (1-10) имеют стабильные МИ, пики которых доминируют в МС. Наиболее характеристическим способом реакции распада МИ 1,4-нафтохинонов (1-10) является последовательное элиминирование из МИ ( $M^+$ ) двух молекул СО и в случае незамещенного п-нафтохинона (1), взятого в качестве модельного. Введение

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых 2-замещенных нафтохинонов (1-10)

№	Название соединения	Масс-спектры: $M^+$ , $m/z$ ( $I_{отн}$ в %)
1	1,4-Нафтохинон	159(11), $M^+$ 158(100), 157(3), 131(4), 130(42), 129(3), 105(4), 104(49), 103(4), 102(53), 101(4), 77(4), 76(58), 75(13), 74(4), 63(2), 54(2), 53(2), 52(3), 51(7), 50(25), 28(17), 26(3).
2	2-Метил-1,4-нафтохинон	173(13), $M^+$ 172(100), 145(3), 144(30), 143(4), 129(3), 117(5), 116(50), 115(53), 113(2), 105(16), 104(53), 101(3), 89(6), 88(2), 87(2), 77(9), 76(48), 75(14), 74(13), 73(2), 67(2), 66(3), 65(2), 63(70), 62(4), 58(4), 53(2), 52(3), 51(7), 50(28), 49(2), 40(2), 39(15), 38(4), 37(2), 28(3).
3	2-Амино-1,4-нафтохинон	174(13), $M^+$ 173(100), 172(2), 147(5), 146(52), 145(12), 129(2), 118(2), 117(8), 116(2), 106(6), 105(54), 104(23), 101(2), 90(7), 89(8), 78(2), 77(10), 76(23), 75(4), 74(4), 72(3), 68(16), 63(2), 58(5), 51(3), 50(9), 40(2), 28(2), 27(2).
4	2-Гидрокси-1,4-нафтохинон	175(10), $M^+$ 174(77), 147(2), 146(19), 129(2), 118(10), 106(7), 105(100), 101(5), 90(9), 89(16), 78(3), 77(33), 76(28), 75(10), 74(12), 73(4), 69(10), 64(2), 63(9), 62(5), 61(3), 59(7), 53(4), 51(9), 50(25), 49(3), 42(5), 41(4), 39(4), 38(4), 37(3).
5	2-Этил-1,4-нафтохинон	187(13), $M^+$ 186(100), 185(9), 184(3), 169(3), 168(3), 159(4), 158(47), 157(22), 156(20), 155(2), 143(7), 141(4), 140(8), 139(6), 133(2), 131(5), 130(21), 129(46), 128(29), 127(14), 126(3), 106(2), 105(28), 104(48), 103(6), 102(13), 101(7), 91(2), 90(2), 89(9), 88(3), 87(2), 86(2), 81(2), 79(2), 78(6), 77(32), 76(87), 75(23), 74(17), 73(2), 66(3), 65(5), 64(6), 63(10), 62(4), 61(2), 55(2), 54(3), 53(17), 52(8), 51(26), 50(45), 44(9), 43(15), 39(21).
6	2-Метокси-1,4-нафтохинон	190(3), 189(16), $M^+$ 188(100), 174(4), 173(33), 160(10), 159(30), 158(57), 133(2), 132(5), 131(6), 130(8), 129(2), 117(2), 112(2), 105(7), 104(10), 103(4), 102(34), 101(8), 90(5), 89(49), 88(30), 77(7), 76(22), 75(12), 74(9), 69(15), 63(7), 62(3), 61(2), 53(5), 52(3), 51(6), 50(15), 41(4), 39(5).
7	2-Ацетил-1,4-нафтохинон	202(2), 201(13), $M^+$ 200(100), 186(2), 185(19), 159(4), 158(30), 157(30), 144(2), 130(12), 129(12), 115(2), 105(2), 104(10), 103(2), 102(22), 101(23), 98(2), 77(4), 76(20), 75(23), 74(10), 63(3), 62(2), 53(11), 52(2), 51(14), 50(14), 44(2), 43(88), 42(4).
8	2-Метилтио-1,4-нафтохинон	206(9), 205(22), $M^+$ 204(100), 203(28), 191(7), 190(15), 189(90), 176(48), 171(6), 161(7), 160(7), 159(11), 148(9), 147(13), 143(18), 136(10), 133(44), 129(11), 115(11), 105(15), 104(42), 102(15), 101(26), 89(44), 85(10), 77(14), 76(55), 75(33), 74(22), 69(6), 63(6), 57(7), 53(13), 51(15), 50(33), 45(7), 39(6).
9	2-Ацетокси-1,4-нафтохинон	217(3), $M^+$ 216(22), 188(8), 176(6), 175(4), 174(26), 173(13), 160(2), 158(2), 147(3), 146(26), 105(21), 104(2), 102(3), 101(2), 90(3), 89(16), 77(5), 76(8), 75(4), 74(2), 69(6), 63(3), 62(2), 53(2), 51(4), 50(6), 45(2), 44(2), 43(100), 42(5), 41(2).
10	2-Фенил-1,4-нафтохинон	235(5), $M^+$ 234(32), 233(9), 207(3), 206(24), 205(10), 179(2), 178(18), 177(4), 176(10), 152(4), 151(6), 150(2), 129(3), 107(2), 106(2), 105(8), 104(71), 102(17), 101(2), 99(2), 98(2), 89(3), 88(3), 86(2), 77(14), 76(100), 75(18), 74(14), 73(2), 69(2), 65(2), 63(7), 62(4), 55(2), 53(3), 52(6), 51(18), 50(33), 49(2), 43(4), 41(3), 40(9), 39(10), 38(5), 37(2).

метильного радикала в молекулу п-нафтохинона оказывает незначительное влияние на характер фрагментации. Ступенчатый выброс из МИ двух СО здесь также является основным процессом. В случае 2-амино-1,4-нафтохинона (3) эта последовательность реакций в значительной степени подавлена, поскольку МИ (3) довольно легко выбрасывает молекулу HCN(F<sub>1</sub>, m/z 146).

Разрушение циклической системы хиноновой части молекулы (3) приводит к образованию иона бензоила F<sub>3</sub>' с m/z 105 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡O]<sup>+</sup>), пик которого имеет такую же высокую интенсивность, как и ион F<sub>1</sub> с m/z 146 ([M-HCN]<sup>+</sup>) (таблицы 1, 2).

Замена NH<sub>2</sub> групп в молекуле 2-амино-1,4-нафтохинона (3) на OH группы не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина масс-спектра изменяется за счет различия интенсивностей характеристических (основных) пиков (таблицы 1, 2). В отличие от аналога 3 в

Таблица 2 – Стабильность МИ (W<sub>ми</sub>) и характеристических ионов (F<sub>1</sub>-F<sub>7</sub>) от полного ионного тока некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1-10)

№ соед.	W <sub>ми</sub> , %	m/z (I <sub>пик</sub> , в %)						
		$\frac{F_1}{\frac{F_1'}{F_1''}}$	$\frac{F_2}{F_2'}$	$\frac{F_3}{\frac{F_3'}{F_3''}}$	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>
1	27,0	130(10)	102(13)	104(12)	76(14)	50(6)	–	–
2	22,5	$\frac{144(6)}{115(10)}$	116(9,5)	104(10)	76(9)	50(5,5)	–	–
3	29,0	$\frac{146(13,5)}{145(3,0)}$	117(2)	$\frac{105(14)}{77(2,5)}$	104(6)	89(2)	76(6)	50(2)
4	19,5	146(4)	118(2)	$\frac{105(22,5)}{77(7,5)}$	–	89(3,9)	76(6,5)	50(5,5)
5	13,0	$\frac{158(5)}{\frac{157(2,5)}{128(3)}}$	$\frac{130(2,5)}{129(5,0)}$	104(5)	76(10)	50(5)	101(1)	75(2,5)
6	23,0	$\frac{173(6)}{\frac{159(6)}{131(1)}}$	$\frac{160(2)}{132(1)}$	$\frac{158(11)}{\frac{130(1,5)}{102(6,5)}}$	104(2)	89(9,5)	76(4)	50(3)
7	23,0	$\frac{185(4)}{\frac{157(6)}{43(18)}}$	$\frac{158(6)}{\frac{130(2,5)}{129(2,5)}}$	$\frac{104(2)}{\frac{102(4,5)}{101(4,5)}}$	76(4)	50(3)	101(4,5)	75(4,5)
8	16,0	$\frac{189(11)}{161(0,8)}$	$\frac{176(5,75)}{148(1)}$	133(5)	104(5)	89(5)	76(6,5)	50(4)
9	8,0	$\frac{188(2,5)}{\frac{173(4)}{43(32)}}$	$\frac{174(8)}{146(8)}$	$\frac{105(6,5)}{\frac{77(1,5)}{50(1)}}$	–	89(5)	76(2,5)	50(2)
10	7,0	206(6)	178(3,5)	$\frac{104(13)}{102(3)}$	76(19)	50(6)	–	–

МС 4 пик иона  $F_3$  с  $m/z$  105 самый максимальный, а пик МИ – второй по интенсивности ( $M^+$  174; таблица 1).

Введение в молекулу 1,4-нафтохинона (1) этильного радикала в положение 2 резко меняет картину масс-спектра 5. Основное направление реакции распада МИ (5) связано с последовательным элиминированием молекулы CO и радикала  $C_2H_5$  ( $F_1$ ,  $m/z$  158;  $F_2$ ,  $m/z$  129). Вторым направлением является выброс  $C_2H_5$  ( $F_1$ ,  $m/z$  157), а затем CO ( $F_2$ ,  $m/z$  129).

Катион-радикал  $F_1$ , кроме вышеуказанного распада ( $m/z$  158  $\xrightarrow{-C_2H_5}$   $m/z$  129), может распадаться еще двумя путями: выброс CO ( $F_2$ ,  $m/z$  130) и элиминирование  $C_2H_6$  ( $F_1$ ,  $m/z$  128).

В случае 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) фрагментация протекает по трем направлениям.

Первое – выброс  $CH_3$  группы ( $F_1$ ,  $m/z$  173); второе – элиминирование групп атомов  $COH$  ( $F_1$ ,  $m/z$  159) и третье – элиминирование молекулы формальдегида ( $CH_2=O$ ) с образованием катион-радикала  $F_3$  с  $m/z$  158 (схема 3).

Фрагментация МИ 2-ацетил-1,4-нафтохинона (7) идет по двум направлениям: выброс  $CH_3$  группы ( $F_1$ ,  $m/z$  185) и элиминирование кетена ( $CH_2=C=O$ ) с образованием катион-радикала 1,4-нафтохинона ( $F_2$ ,  $m/z$  158). Далее МС имеются пики аналогично МС 1,4-нафтохинону (1):  $m/z$ : 130, 104, 102, 76, 50. Однако наряду с этими пиками имеются пики ионов  $F_1$  с  $m/z$  157,  $F_2$  с  $m/z$  129,  $F_3$ ,  $m/z$  101 и  $F_7$ ,  $m/z$  75.

В области низких массовых чисел имеется очень интенсивный пик с  $m/z$  43 оксониевого иона ацетила ( $CH_3-C\equiv O^+$ ) ( $F_1$ , таблица 2, схема 1).

В случае 2-метилтио-1,4-нафтохинона (8) в отличие от аналогов (1-7) при фрагментации МИ (8) происходит выброс атомов водорода ( $F_1$ ,  $m/z$  203), аналогично аналогам (6,7) потеря  $CH_3$  ( $F_1$ ,  $m/z$  189) и элиминирование молекулы CO ( $F_2$ ,  $m/z$  176).

Введение сложноэфирной группы ( $CH_3-COO-$ ) в молекулу 1,4-нафтохинона (1) вносит изменения в картину масс-спектра 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9). Интенсивность молекулярного иона ( $M^+$  216). Падает до  $I_{отн.} = 22\%$ , соответственно стабильность к ИЭ тоже ( $W_{ми} = 8\%$ , таблицы 1, 2). Самый максимальный пик в МС относится к иону  $F_1$  с  $m/z$  43 (таблицы 1, 2; схема 1) аналогично 2-ацетил-1,4-нафтохинону (7). Основные пики характеристических ионов  $F_1$  ( $m/z$  188),  $F_2$  ( $m/z$  174) и  $F_1$  ( $m/z$  173) наблюдаются при элиминировании CO,  $CH_2CO$  и  $CH_3CO$  из МИ (9).

Введение фенильной группы в молекулу нафтохинона не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина МС (10) изменяется за счет различия интенсивностей основных пиков ( $M^+$  234,  $m/z$ : 206, 178, 104 и 76). В отличие от нафтохинона (1) наблюдаются пики ионов  $F_1$  с  $m/z$  233 ( $[M-COH]^+$ ) и  $F_2$  с  $m/z$  176 ( $[M-2CO-H_2]^+$ ) и пики ионов  $F_3$  с  $m/z$  104 – второй по интенсивности, а пик иона  $F_4$  с  $m/z$  76 – самый максимальный.

**1,4-Нафтохинон (1).** В масс-спектре нафтохинона (1) пик МИ самый максимальный (таблица 1). Стабильность МИ к ИЭ  $W_{ми}=27\%$  (таблица 2).

Главным направлением фрагментации является последовательное элиминирование двух молекул CO («хиноновый распад») с образованием стабильных катион-радикалов  $F_1$  с  $m/z$  130 и  $F_2$  с  $m/z$  102 (схема 1). Ион  $F_1$

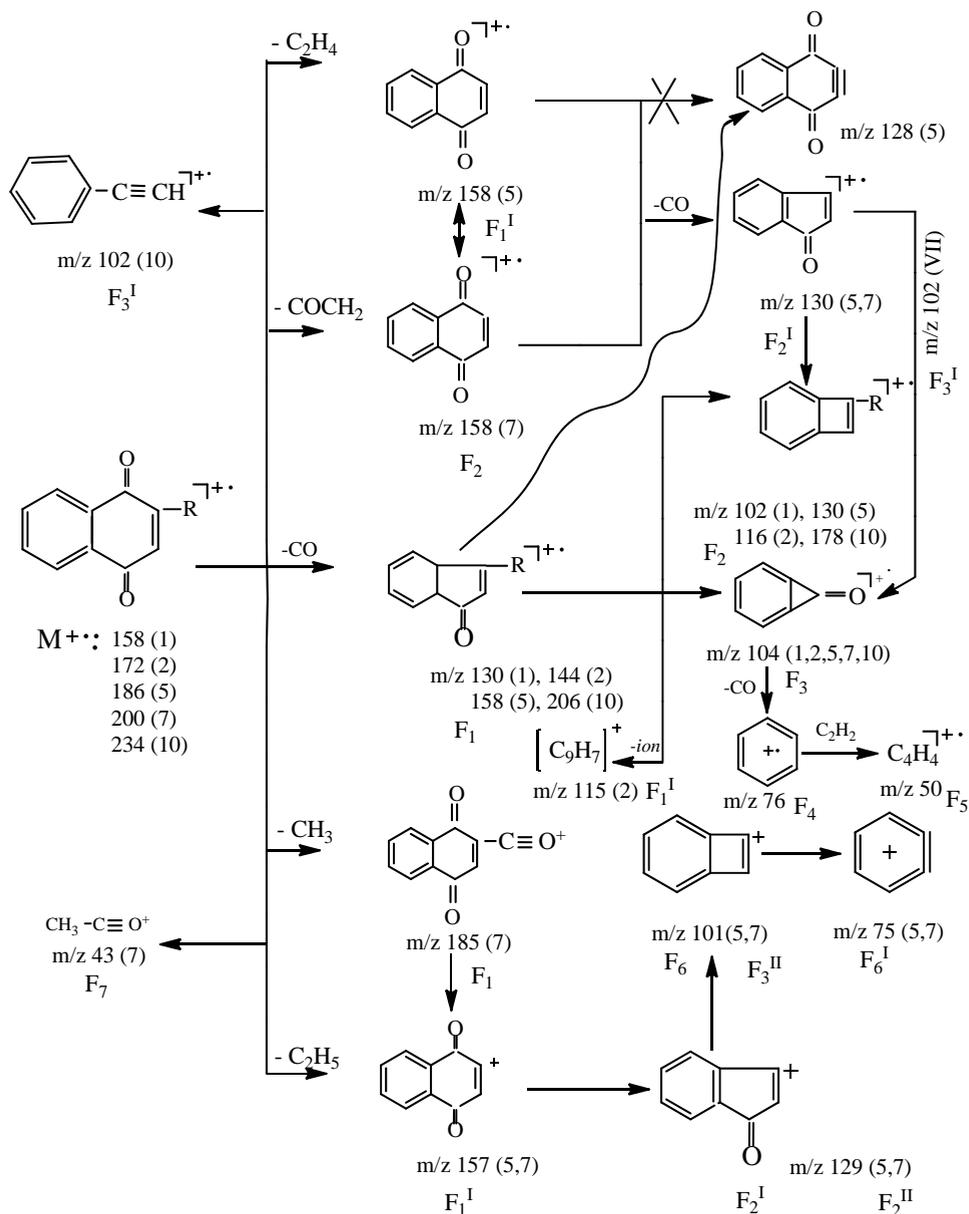


Схема 1 – Механизм фрагментации МИ некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1, 2, 5, 7, 10)

еще выбрасывает молекулу этина с образованием стабильного катион-радикала  $F_3$  с  $m/z$  104. При потере молекулы этина ион  $F_2$  превращается в катион-радикал циклогексадиенина  $F_4$  с  $m/z$  76. В области низких массовых чисел в МС наблюдаются значительные пики ионов  $F_5$  с  $m/z$  50 и  $F_6$  с  $m/z$  28, соответствующие катион-радикалам циклобутенина или диацетилену и окиси углерода.

**2-Метил-1,4-нафтохинон (2).** Введение метильного радикала в положении 2 в молекулу 1 не оказывает влияние на характер фрагментации МИ (2) и их МС схожи (таблицы 1, 2). Основные реакции распада МИ, приводящие к интенсивным пикам, обусловлены последовательными выбросами: двух молекул CO («хиноновый распад») с образованием катион-радикалов  $F_1$  ( $m/z$  144),  $F_2$  ( $m/z$  116); молекулу CO и групп атомов CON ( $F_1$ ,  $m/z$  144;  $F_1'$ ,  $m/z$  115); а также – CO ( $F_1$ ,  $m/z$  144) и  $CH_3C\equiv CH$  ( $F_3$ ,  $m/z$  104) (схема 1).

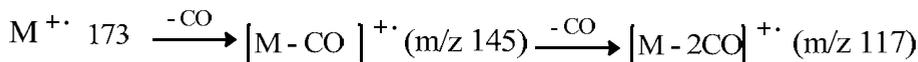
Следует отметить, что катион-радикал  $F_1$  с  $m/z$  144 наряду с МИ ( $M^+$  172) вышеуказанных процессов распада является ключевым. Отличительной особенностью от 1,4-нафтохинона является появление интенсивного пика иона  $F_1'$  с  $m/z$  115 за счет миграции атома Н метильной группы к кислороду карбонила и последующим элиминированием группы атомов CON из иона  $F_1$  ( $m/z$  144).

Следует отметить, что в МС (2) наблюдается еле заметный пик иона  $[M-CH_3]^+$  с  $m/z$  157 и небольшой пик  $[M-CH_3-CO]^+$  с  $m/z$  129.

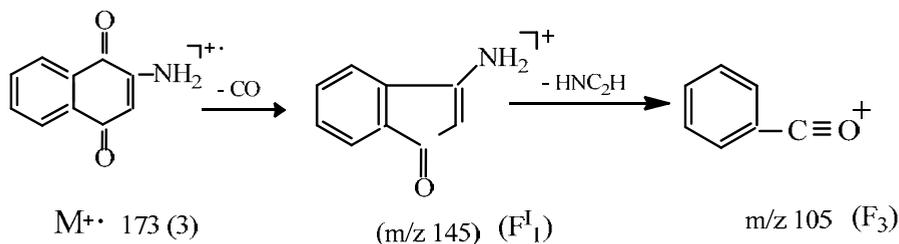
**2-Амино-1,4-нафтохинон (3).** Молекула (3) обладает очень стабильным МИ ( $M^+$  173)  $W_{ми}=29\%$  (таблицы 1, 2). Два первичных акта фрагментации нафтохинона (3) связаны с параллельным элиминированием HNC и CO. Следует отметить, что выброс HNC идет с большой вероятностью с образованием интенсивного пика иона  $F_1$  с  $m/z$  146 (схема 2, таблица 2).

Введение аминогрупп в молекулу 1,4-нафтохинона (1) резко меняет картину МС и оказывает сильное влияние на характер фрагментации МИ (3).

Следует отметить, что наличие аминогруппы подавляет «хиноновый» путь распада, который протекает в незначительной степени (таблицы 1, 2).



Фрагментный ион  $F_1'$  ( $m/z$  145) далее теряет частицу  $HNC_2H$  миграцией атома Н с образованием интенсивного иона бензоила  $F_3$  с  $m/z$  105 (схема 2).



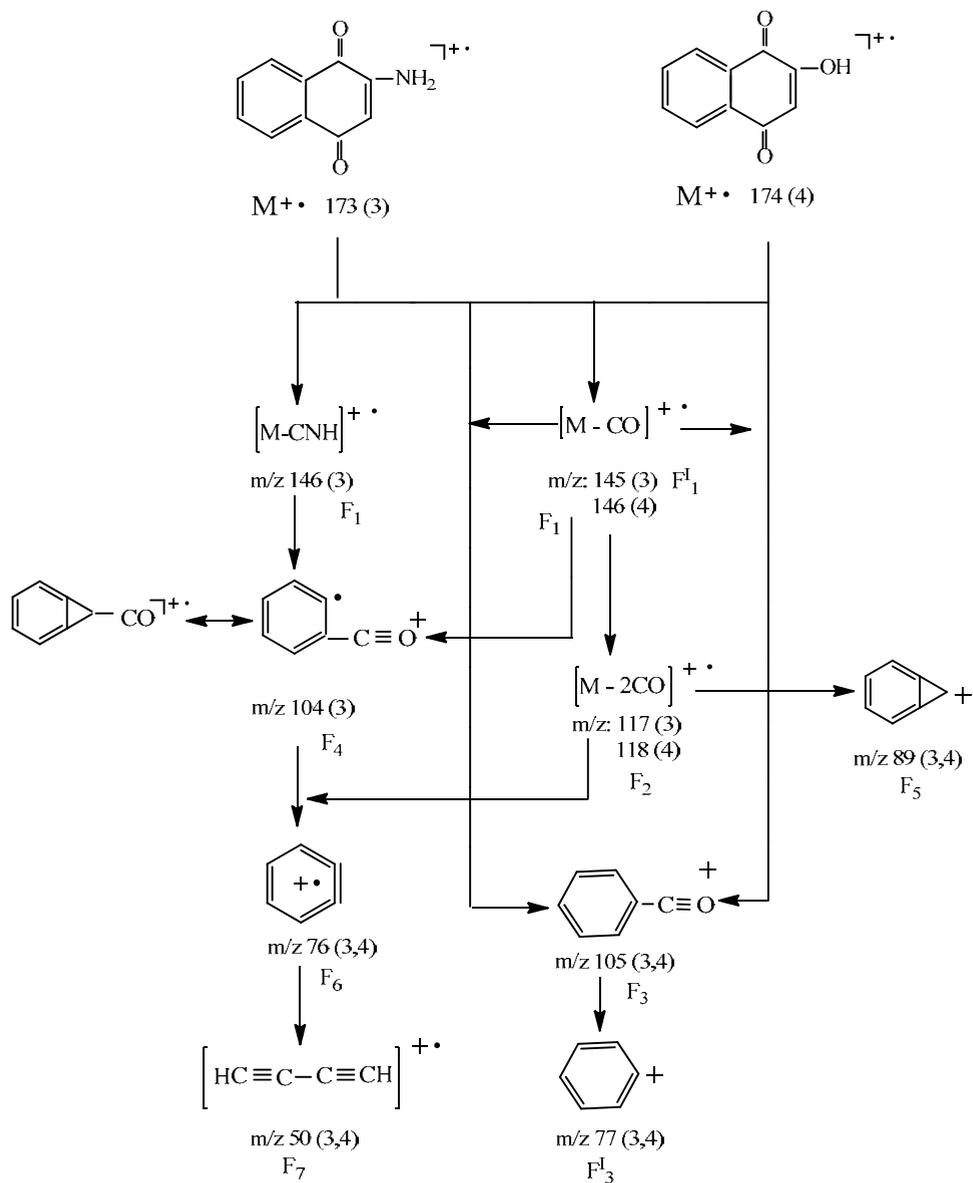


Схема 2 – Механизм фрагментации МИ 2-амино- и 2-гидрокси-1,4-нафтохинонов (3,4)

Катион-радикал  $F_1$  с  $m/z 146$  (схема 2) выбрасывает кетен ( $O=C=CH_2$ ), приводящий к образованию иона  $F_4$  с  $m/z 104$ . Вторичный катион-радикал  $F_2$  с  $m/z 117$  далее элиминирует одновременно частицы  $HCN$  и  $H_2CN$  с образованием  $F_5$  ( $m/z 90$ ) и  $F_5'$  ( $m/z 89$ ). Дальнейший распад иона  $F_4$  с  $m/z 104$  обуславливает образование иона  $F_6$  с  $m/z 76$  со структурой циклогексадиенина. Значительный пик с  $m/z 68$  принадлежит иону  $F_6'$  состава  $[HNC_2HCO]^+$

( $\text{HN}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ). Распадаясь далее, ион  $F_6$  ( $m/z$  76) превращается в катион-радикал  $F_7$  состава  $\text{C}_4\text{H}_2$  с  $m/z$  50.

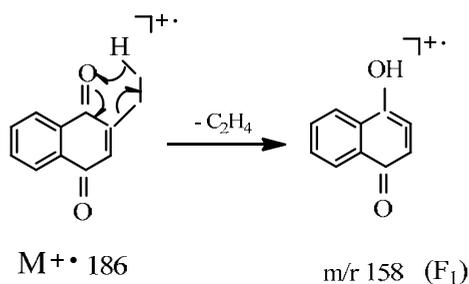
**2-Гидрокси-1,4-нафтохинон (4).** Замена  $-\text{NH}_2$  на  $\text{OH}$  не оказывает на характер фрагментации и их МС очень схожи. Заметные пики с  $m/z$  146 и  $m/z$  118 отвечают ионам  $F_1$  и  $F_2$  (схема 2). При последовательном выбросе двух молекул  $\text{CO}$  из МИ (4) (обычный «хиноновый» распад).

Самый интенсивный пик в МС (4) с  $m/z$  105 обусловлен катионом бензоила  $F_3$ , образующимся в результате разрыва циклической системы иона  $F_1$  ( $m/z$  146) и последующим элиминированием частицы состава  $\text{O}=\text{C}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , а также (или) из  $M^+$  174 при элиминировании частицы состава  $-\text{OC}_2\text{H}_5\text{CO}$ .

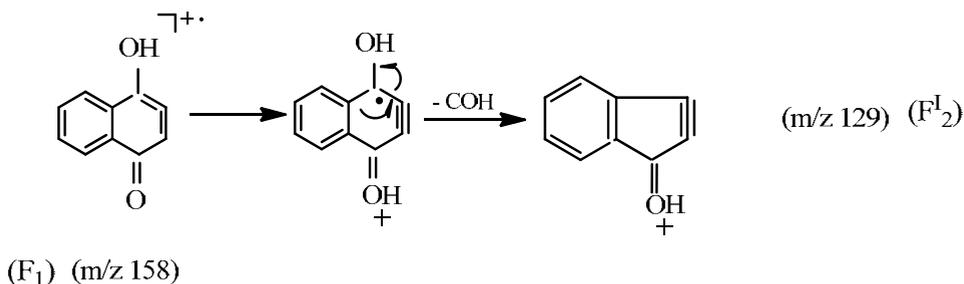
Дальнейшая фрагментация ионов и ион-радикалов протекает аналогично распаду 2-амино-1,4-нафтохинону (3) (таблицы 1,2; схема 2).

**2-Этил-1,4-нафтохинон (5).** Стабильный МИ (5) распадается по двум направлениям. Первое направление фрагментации МИ приводит к ионам  $F_1$  ( $m/z$  158) и  $F_2$  ( $m/z$  130) за счет последовательного элиминирования двух молекул  $\text{CO}$  («хиноновый распад»). Второе – связано с последовательным выбросом из МИ этильного радикала и молекулы  $\text{CO}$  ( $F_1'$ ,  $m/z$  157;  $F_2'$ ,  $m/z$  129, таблицы 1,2; схема 1).

Следует отметить, что образование иона  $F_1$  с  $m/z$  158 может происходить еще благодаря перегруппировки Макк-Лафферти через шестичленное переходное состояние по схеме:



В результате этого процесса элиминируется молекула этена из МИ (5). Далее этот катион-радикал  $F_1$  ( $m/z$  158), по-видимому, элиминирует группы атомов  $\text{COH}$  с образованием катиона  $F_2'$  с  $m/z$  129 по схеме:



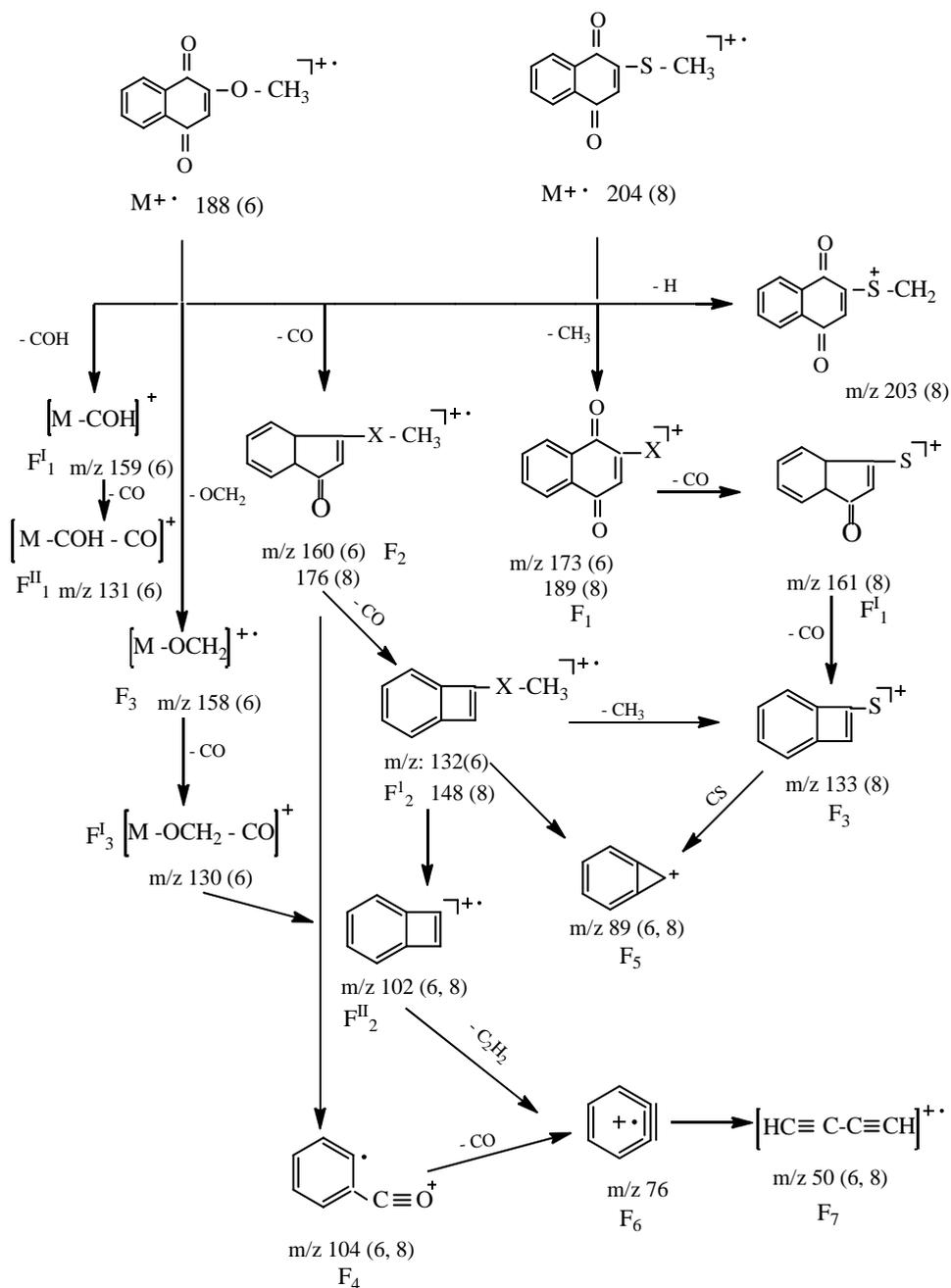


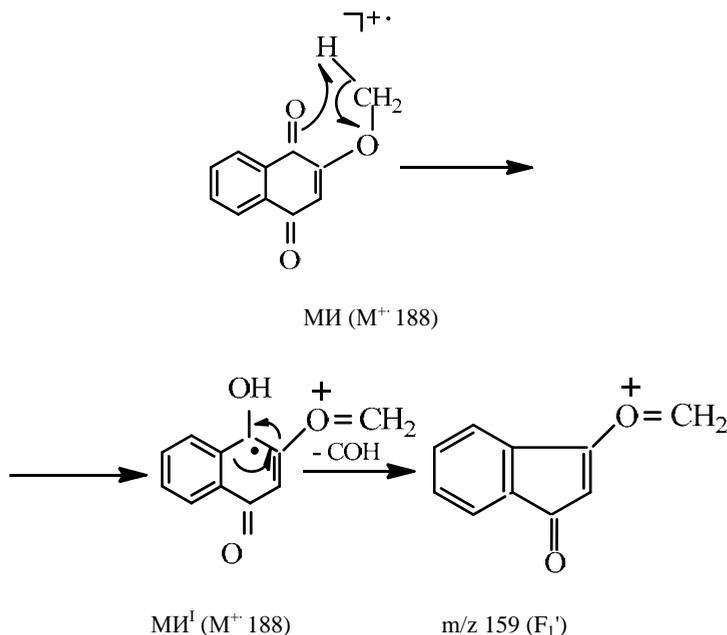
Схема 3 – Механизм фрагментации МИ 2-метокси- и 2-метилтио-1,4-нафтохинонов (6, 8)

Значительный пик с  $m/z$  128 в МС (5) отвечает, по-видимому, катион-радикалу  $F_1''$  в результате выброса молекулы этина из катион-радикала  $F_1$  ( $m/z$  158). Далее в МС (5) наблюдаются интенсивные пики ионов  $F_3$  ( $m/z$  104),  $F_4$  ( $m/z$  76) и  $F_5$  ( $m/z$  50), аналогично 2-метил-1,4-нафтохинону (2).

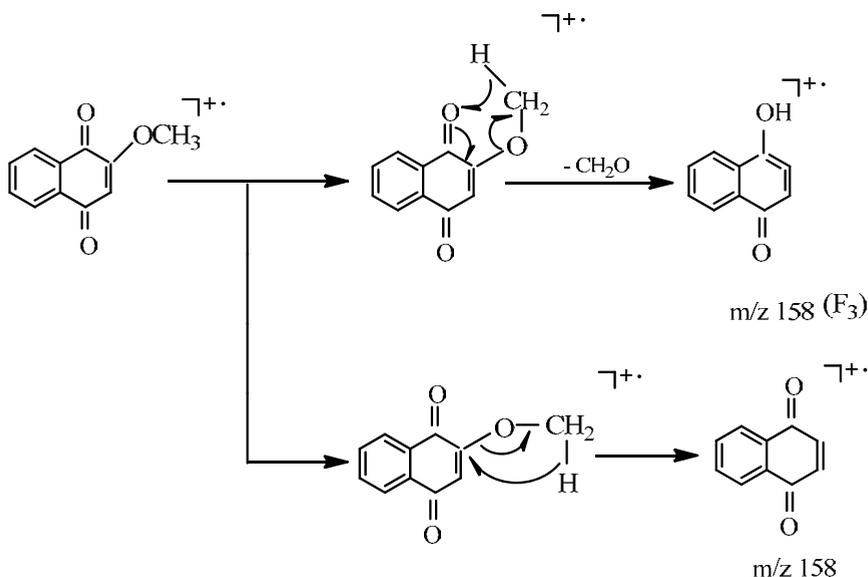
**2-Метокси-1,4-нафтохинон (6).** Самый максимальный пик в МС (6) отвечает МИ (6) –  $M^+$ 188,  $I_{отн}=100\%$  (таблица 1). Принципиальным различием МС 1-метокси-1,4-нафтохинона (6) от остальных производных 1,4-нафтохинона (1-5) является почти отсутствие пиков ионов  $[M-CO]^+$  с  $m/z$ 160 и  $[M-2CO]^+$  с  $m/z$ 132, т.е. подавлен процесс распада МИ (6) по «хиноновому» сценарию [7].

Первым актом фрагментации является элиминирование метильного радикала из метокси группы МИ (6), приводящее к образованию фрагментного иона  $F_1$  с  $m/z$ 173 (таблицы 1, 2; схема 3). Остальные интенсивные пики в области высоких массовых чисел МС 1-метокси-1,4-нафтохинона (6) отвечают фрагментным ионам, образующимся в результате выброса радикалов групп атомов  $COH$  при раскрытии хиноновой части молекулы с участием протона  $H$  метокси группы с образованием катиона  $F_1'$  с  $m/z$  159 и потери формальдегида ( $CH_2O$ ) с образованием катион-радикала  $F_3$  с  $m/z$  158.

В случае  $F_1'$ , вероятно, это объясняется возможностью изомеризации МИ при миграции  $H$  с образованием структуры  $MI'$ , из которой далее при раскрытии кольца хиноновой части молекулы происходит выброс групп атомов  $COH$ , с последующим замыканием кольца с образованием оксониевого иона  $F_1'$  с  $m/z$  159 по схеме:

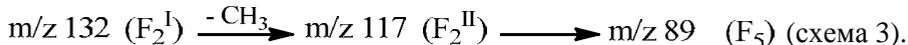


А в случае  $F_3(m/z 158)$ , образование которого из МИ (6), происходит, по-видимому, через шестичленное или четырехчленное переходное состояние по схеме:



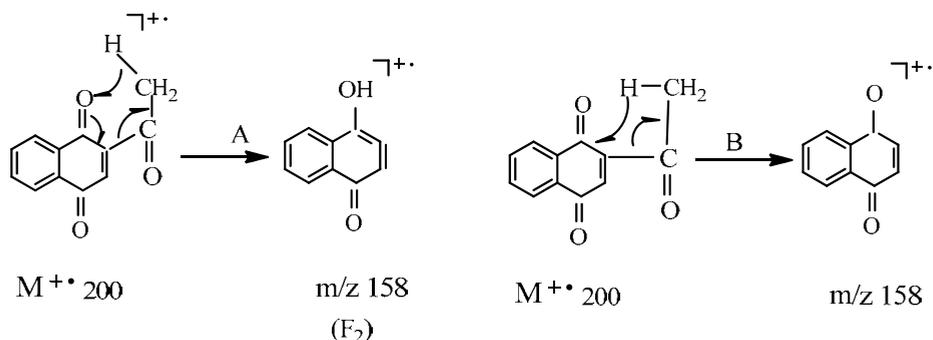
Далее ион  $F_3(m/z 158)$  последовательно теряет две молекулы  $CO$  ( $F_3'$ ,  $m/z 130$  и  $F_3''$ ,  $m/z 102$ ).

Отличительной особенностью МС (6) является интенсивный пик с  $m/z 89$ , возникновение которого связано с введением метоксигруппы в положении  $C2$  и фрагментация по «хинону»  $M^{+\bullet} 188 \xrightarrow{-CO} m/z 160 \xrightarrow{-CO} m/z 132$ . Этот путь в случае соединения 6 происходит в незначительной степени (таблицы 1, 2). Однако, он приводит к стабильному катиону  $F_5$  с  $m/z 89$  через нестабильный ион с  $m/z 117$ :



**2-Ацетил-1,4-нафтохинон (7).** Введение в молекулу 1,4-нафтохинона (1) ацетила ( $-C(O)CH_3$ ) резко меняет картину МС. Первичный «хиноновый распад» подавлен и довольно стабильный МИ ( $M^{+\bullet} 200$ ) выбрасывает  $CH_3$ радикал с образованием иона  $F_1$  с  $m/z 185$  аналогично 2-метокси-1,4-нафтохинону (6). Далее этот ион  $F_1$  элиминирует последовательно две молекул  $CO$  с образованием катионов  $F_1'$  с  $m/z 157$  и  $F_2''$  с  $m/z 129$  (таблицы 1, 2, схема 1).

Другое важное направление реакции распада МИ (7) заключается в разрыве связи  $C-C$  между кольцом нафтохинона и ацетила с последующей потерей группы  $CH_2=C=O$ , за счет перегруппировок по схеме А, В [7]:



В случае В происходит образование катион-радикала 1,4-нафтохинона (1). Далее катион-радикал  $F_2(m/z158)$  аналогично МИ (1) 1,4-нафтохинону (1) в результате фрагментации дает характеристические ионы  $[F_2-CO]^+$  с  $m/z 130$  ( $F_2'$ ),  $[F_2-CO-CO]^+$  с  $m/z 102$  ( $F_3''$ ),  $F_3'$  с  $m/z 104$ ,  $F_4$  ( $m/z 76$ ) и  $F_5(m/z 50)$  (схема 1). Катион  $F_2$  с  $m/z 129$  далее элиминирует молекулу CO ( $F_5$ ,  $m/z 101$ ), а затем молекулу этена ( $F_7$ ,  $m/z 75$ ). В МС области низких массовых чисел имеется второй по интенсивности пик с  $m/z 43$ , который отвечает стабильному оксониевому иону  $F_1''$  ( $CH_3-C\equiv O^+$ ).

Следует отметить, что МС (7) имеются незначительные пики ионов  $[M-CO]^+$  с  $m/z 172$  и  $[M-CO-CO]^+$  с  $m/z 144$  (таблица 1).

**2-Метилтио-1,4-нафтохинон (8).** Замена метокси ( $-OCH_3$ ) в молекуле 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) на метилтио- ( $-SCH_3$ ) резко меняет картину МС. Самый интенсивный пик МИ (8) в результате ИЭ распадается по трем направлениям: выброс атома Н ( $F_1$ ,  $m/z 203$ ); потери  $CH_3$  ( $F_1'$ ,  $m/z 189$ ) и элиминирования молекулы CO ( $F_2$ ,  $m/z 176$ ). В области средних массовых чисел (МЧ) в диапазоне  $m/z 136\div 171$  в МС (8) имеются заметные пики с  $m/z$ : 171, 161, 160, 159, 148, 147, 143 (таблица 1). Они относятся к фрагментным ионам, которые образуются из  $F_1$  ( $m/z 203$ ),  $F_1'$  ( $m/z 189$ ),  $F_2(m/z 176)$  и из МИ (8) за счет реакции распада. Интенсивный ион  $F_3$  с  $m/z 133$  возникает за счет последовательного элиминирования двух молекул CO из иона  $F_1'$  ( $m/z 189$ ). Далее этот характеристический ион  $F_3$  выбрасывает молекулу CS с образованием катиона  $F_5$  с  $m/z 89$  (схема 3).

В диапазоне МЧ  $m/z 105\div 129$  имеются пики заметной интенсивности с  $m/z 129$ , 115, 105. Далее в МС (8) имеется интенсивный пик катион-радикала  $F_4$  с  $m/z 104$ , образование которого происходит за счет потери группы атомов состава  $HC\equiv C-SCH_3$  (метилтиоэтин) из катион-радикала  $F_2$  ( $m/z 176$ ). В области низких МЧ (МС) имеются интенсивные пики  $F_6$  с  $m/z 76$  и  $F_7$  с  $m/z 50$  (таблицы 1, 2; схема 3).

**2-Ацетилокси-1,4-нафтохинон (9).** Замена водорода гидроксильной группы молекулы 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) на ацетил( $CH_3-CO-$ ), резко меняет характер фрагментации МИ. Интенсивность и стабильность ( $W_{МИ}$ ) МИ 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9) намного ниже, чем вышерассмотренные производные 1,4-нафтохинонов (1-8) (таблицы 1,2). Самый макси-

мальный пик в МС (9) отвечает устойчивому иону оксония  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{O}^+$  с  $m/z$  43 за счет выброса  $n$ -электронов кислорода (таблицы 1,2; схема 4,  $\text{F}_1^{\text{II}}$ ). Реакция распада МИ 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9) в начальном этапе фрагментации приводит к ионам  $\text{F}_1$  ( $m/z$  188),  $\text{F}_2$  ( $m/z$  174) и  $\text{F}_1'$  ( $m/z$  173).

Первый катион-радикал  $\text{F}_1$  с  $m/z$  188 обусловлен выбросом молекулы  $\text{CO}$ , сопровождающимся образованием катион-радикала со структурой МИ 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) за счет перегруппировочных процессов.

Второй катион-радикал  $\text{F}_2$  с  $m/z$  174 образуется в результате элиминирования молекулы кетена ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) по механизму перегруппировочного процесса через четырехчленное переходное состояние со структурой 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (4) [7].

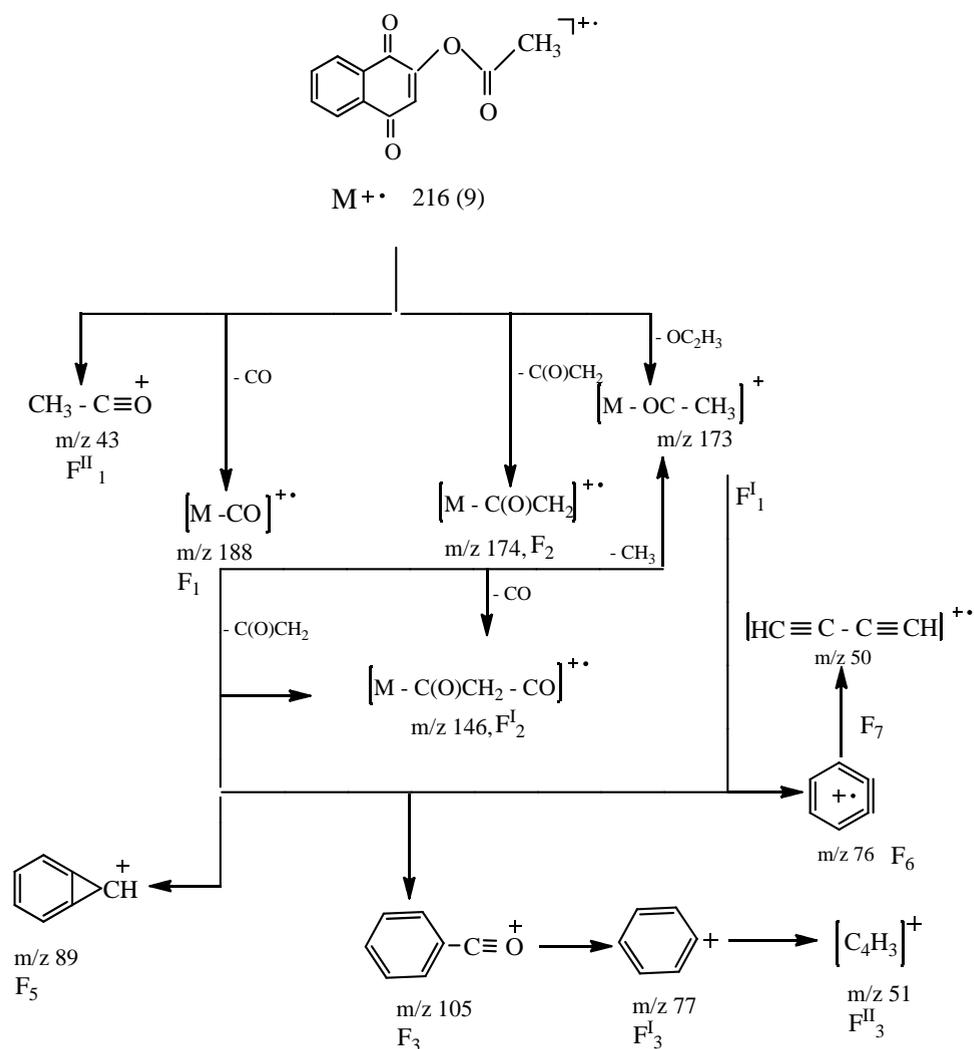


Схема 4 – Механизм фрагментации МИ 2-ацетокси-1,4- нафтохинона (9)

Ион  $F_1'$  с  $m/z$  173 возникает за счет отщепления ацетила ( $CH_3-CO$ ) из МИ, а также или из катион-радикала  $F_1$  ( $m/z$  188) при выбросе метильного радикала.

Далее в МС (9) имеются пики серии ионов ( $m/z$ : 146, 118, 105, 89, 77, 76, 50), аналогично 2-гидрокси-1,4-нафтохинону (4), а также пики серии ионов с  $m/z$ : 158, 102, 89, 76, 75, 69, 63, 50, аналогично 2-метокси-1,4-нафтохинону (6).

**2-Фенил-1,4-нафтохинон (10).** Введение электроноакцепторного фенильного радикала в молекулу 1,4-нафтохинона (1) не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина МС (10) изменяется за счет различия интенсивностей основных характеристических ионов и в том числе МИ ( $M^+$  234) (таблицы 1, 2).

Обладая электроноакцепторным свойством, фенил не обеспечивает высокой стабилизации положительного заряда МИ 10, что приводит к снижению интенсивности пика МИ в МС (таблица 1) и стабильность МИ к ионизации электронами (ИЭ) падает до  $W_{МИ}=7\%$  (таблица 2). Самый максимальный пик отвечает катион-радикалу  $F_4$  с  $m/z$  76 ( $I_{отн}=100\%$ , таблица 1). Вторым по интенсивности пик в МС (10) обусловлен фрагментным ионом  $F_3$  с  $m/z$  104 (таблицы 1, 2). Далее в МС наблюдается интенсивный пик фрагментного иона  $F_5$  с  $m/z$  50.

Молекулярный ион ( $M^+$ 234) в начальном этапе реакции распада фрагментируется аналогично 1,4-нафтохинону (1), т.е. последовательно элиминирует две молекулы  $CO$  с образованием характеристических катион-радикалов  $F_1$  с  $m/z$  206 и  $F_2$  с  $m/z$  178 (таблицы 1, 2; схема 1).

Наряду с интенсивными пиками вышеназванных катион-радикалов МИ ( $M^+$  234),  $F_1$  ( $m/z$  206) и  $F_2$  ( $m/z$  178) в МС наблюдается небольшие пики с  $m/z$ : 233, 205 и 176, очевидно, относится к ионам:  $[M-H]^+$ ,  $[M-H-CO]^+$  и  $[M-2CO-H_2]^+$  соответственно.

Таким образом, при изучении масс-спектров девяти 2-замещенных производных (2-10) установлены следующие особенности фрагментации:

– введение  $-OC(O)CH_3$  (9),  $-C_6H_5$  (10) приводит к дестабилизации МИ и уменьшает интенсивность пиков МИ (9,  $M^+$  216; 10,  $M^+$  234), а также облегчает разрыв  $O-C$  связи с образованием оксониевого иона  $CH_3-C\equiv O^+$  (9,  $F_1''$ ,  $m/z$  43);

– наличие в положении 2  $-OCH_3$ ,  $-NH_2$  (3) и  $-C(O)CH_3$  (7) группы подавляет «бензохиноновый распад», т.е. последовательное элиминирование двух молекул  $CO$  из МИ.

– в МС 2-амино-, 2-гидрокси и 2-ацетилоксинафтохинонов (3,4,9) наблюдаются интенсивные пики оксониевого иона бензоила ( $C_6H_5C\equiv O^+$ ,  $m/z$  105), а в случае 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (4) пик этого иона  $F_3$  самый максимальный в МС.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Предпатент 18528 РК. Ионит на основе глицидилового производного хинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е.; опубл. 15.06.07. Бюл. 6.
- [2] Инновационный патент 24540 РК. Ионит на основе глицидилового производного 1,4-нафтохинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В.; опубл. 15.09.11. Бюл. 9.
- [3] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Остафейчук Н.В., Гайдай А.В. Глицидовые производные для синтеза ионитов // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 36-41.
- [4] Ергожин Е.Е., Жумагалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х., Тасмагамбет А.Т. Масс-спектрометрическое исследование некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов // Химический журнал Казахстана. – 2018. – № 4. – С. 30-41.
- [5] Mass-spectral Library NIST. – 2002.
- [6] Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Anal. Chem. – 1979. – 51(6). – P.768-773.
- [7] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.

REFERENCES

- [1] Predpatent 18528 RK. Ionit na osnove glicidilovogo proizvodnogo hinona i poliamina / Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Begenova B.E.; opubl. 15.06.07. Bjul. 6.
- [2] Innovacionnyj patent 24540 RK. Ionit na osnove glicidilovogo proizvodnogo 1,4-naftohinona i poliamina / Ergozhin E.E., Begenova B.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V.; opubl. 15.09.11. Bjul. 9.
- [3] Ergozhin E.E., Begenova B.E., Ostafejchuk N.V., Gajdaj A.V. Glicidovye proizvodnye dlja sinteza ionitov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 2. P. 36-41.
- [4] Ergozhin E.E., Zhumagaliev S.Zh., Muhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H., Tasmagambet A.T. Mass-spektrometricheskoe issledovanie nekotoryh 2-zameshennyh 1,4-benzohinonov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2018. N 4. P. 30-41.
- [5] Mass-spectral Library NIST. 2002.
- [6] Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Anal. Chem. 1979. 51(6). P. 768-773.
- [7] Lebedev A.T. Mass-spektrometrija v organicheskoj himii. M.: Tehnosfera, 2015. 704 p.

Резюме

*Е. Е. Ергожин, С. Ж. Жумагалиев, Б. А. Мухитдинова,  
Д. К. Төлемісова, К. К. Кәкімболатова*

КЕЙБІР 1,4-НАФТОХИНОНДАРДЫҢ 2-ОРЫН ОРЫНБАСҚАН БАСҚАН  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУІ КЕЙБІР 2-ОРЫНБАСҚАН  
1,4- НАФТОХИНОНДАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУІ

1,4-нафтохинонның 2-орнын басқан кейбір туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың сараптамасы келтірілген. Олардың масс-спектрлері талқыланып, фрагментация ерекшеліктері көрсетілген. Масс-спектрометриялық жағдайда олардың молекулалық иондарының тұрақтылығы жоғары болатыны анықталған.

Ацетилокси- және фенил-орынбасушы топтарды 1,4-нафтохинон құрылымына енгізілгенде молекулалық ионның тұрақтылығы азаятыны байқалған.

**Түйін сөздер:** масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, оксониды ион, нафтохинондар.

### Summary

*E. E. Ergozhin, S. Zh.Zhumagaliev, B. A.Mukhitdinova,  
D. K. Tolemisova, K. Kh. Khakimbolatova*

#### MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF SOME 2-SUBSTITUTED 1,4-NAPHTHOQUINONES

The mass spectra of nine derivatives of 2-substituted 1,4-naphthoquinones are considered and their comparative analysis is carried out. The characteristics of the reaction of the fragmentation of their molecular ions under conditions of ionization by electrons are characterized and shown. It was revealed that under the conditions of mass spectrometry, the stability of the molecular ion of methyl, amino, ethyl, methoxy, acetyl, and methylthio-substituted 1,4-naphthoquinones (2-8) remains high, as in 1,4-naphthoquinone (1). It is established that the nature of the substituent affects the nature of fragmentation. It was shown that the introduction of acetyloxy- (in case 9) and phenyl (in case 10) into the structure of 1,4-naphthoquinone leads to destabilization of the molecular ion.

**Key words:** mass spectrum, fragmentation, molecular ion, oxonium ion, naphthoquinones.