

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 (64)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2018 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2018

Е. Е. ЕРГОЖИН, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Б. А. МУХИТДИНОВА,
К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА, А. Т. ТАСМАГАМБЕТ

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

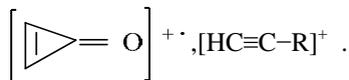
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

Аннотация. На основе анализа масс-спектров предложены схемы фрагментации МИ некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов с общей формулой



(I - IX), где R=H (I), - CH₃ (II), - C₂H₅ (III), - Cl (IV), - SCH₃ (V), - C(CH₃)₃ (VI), - C₆H₅ (VII), - SC₆H₅ (VIII), - C₆H₄COOH (IX). Установлено, что большинство 2-замещенных производных 1,4-бензохинонов (I-IX) обладают стабильными молекулярными ионами. Фрагментации молекулярных ионов при ионизации электронами присуще много общих направлений, однако имеются и некоторые различия. Для изученных

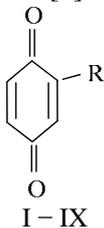
бензохинонов (I-IX) характерно образование ионов: [M-CO]⁺, [M-2CO]⁺, ,



Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, катион-радикал, бензохиноны, элиминирование.

Путем конденсации полиаминов замещенными хинонами нами получены редокс-полимеры, т.е. иониты с хорошими эксплуатационными характеристиками [1-5]. В связи с этим изучение синтеза некоторых производных бензохинона и их свойств в условиях масс-спектрометрии является актуальным.

В работе проведена сравнительная характеристика масс-спектров 2-замещенных 1,4-бензохинонов (I-IX), с целью выявления особенностей фрагментации их молекулярных ионов (МИ) от природы заместителей в положении 2, характеристика аналитических ионов, позволяющих проводить надежную масс-спектрометрическую идентификацию, нами рассмотрены масс-спектры девяти 1,4-бензохинонов с различными радикалами в положении 2 [6].



I, R = - H; II, R = - CH₃; III, R = - C₂H₅; IV, R = - Cl;
V, R = - SCH₃; VI, R = - C(CH₃)₃; VII, R = - C₆H₅;
VIII, R = - SC₆H₅; IX, R = - C₆H₄COOH

Полные масс-спектры (МС) ионизации электронами (ИЭ) рассмотренных 2-замещенных 1,4-бензохионов (I-IX) приведены в таблице 1. Стабильность их молекулярных ионов ($W_{ми}$) варьируется в пределах 6÷31% (таблица 2).

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых 2-замещенных 1,4-бензохионов (I-IX)

№ соед.	Название соединения	Масс-спектр: M^+ , m/z ($I_{отн}$ в %)
I	п-Бензохион	109(7), M^+ 108(100), 83(2), 82(42), 81(2), 80(34), 62(2), 61(3), 55(4), 54(97), 53(19), 52(29), 51(6), 50(7), 49(3), 41(2), 38(2), 37(4), 28(2), 27(2), 26(52), 25(7), 18(2).
II	2-Метил-п-бензохион	124(2), 129(8), M^+ 122(100), 96(4), 94(66), 83(3), 82(61), 79(2), 68(36), 67(9), 66(52), 65(13), 63(3), 62(2), 61(2), 55(7), 54(73), 53(15), 51(4), 50(4), 40(44), 39(45), 38(15), 37(8), 28(3), 27(4), 26(26), 25(2).
III	2-Этил-п-бензохион	138(2), 137(5), M^+ 136(56), 123(3), 121(4), 109(7), 108(93), 107(29), 91(3), 90(7), 89(4), 83(3), 82(59), 81(7), 80(15), 79(70), 78(7), 77(13), 67(4), 66(5), 65(18), 63(6), 62(4), 61(3), 55(14), 54(100), 53(56), 52(21), 51(27), 50(20), 49(5), 43(5), 41(4), 40(5), 39(61), 38(17), 26(6), 28(13), 27(45), 26(62), 15(13).
IV	2-Хлор-п-бензохион	145(3), 144(38), 143(7), M^+ 142(100), 116(16), 115(3), 114(43), 107(3), 90(12), 89(4), 88(48), 87(5), 86(22), 83(3), 82(65), 80(4), 79(46), 63(3), 62(21), 61(10), 60(57), 59(3), 55(3), 54(88), 53(59), 52(13), 51(27), 50(22), 49(12), 48(4), 47(3), 44(4), 43(3), 41(3), 41(3), 38(4), 37(15), 36(7), 35(6), 31(3), 29(5), 28(13), 27(3), 26(80), 25(32), 24(7), 18(4).
V	2-Метилтио-п-бензохион	155(10), M^+ 154(100), 140(10), 139(54), 127(3), 126(85), 111(52), 98(23), 97(30), 85(50), 83(34), 82(83), 79(20), 72(42), 71(15), 57(40), 54(76), 53(52), 45(36), 39(30).
VI	2-Третбутил-п-бензохион	165(6), M^+ 164(64), 151(4), 150(8), 149(100), 137(3), 136(30), 135(13), 123(9), 122(17), 121(82), 119(3), 117(3), 110(3), 109(8), 108(12), 107(11), 106(4), 105(3), 103(6), 95(10), 94(30), 93(47), 92(4), 91(31), 82(13), 81(7), 80(4), 79(13), 78(9), 77(46), 67(18), 66(8), 65(14), 63(6), 62(3), 57(9), 53(9), 56(3), 55(10), 54(28), 53(17), 52(11), 51(18), 43(13), 41(40), 40(5), 39(37), 38(3), 29(8), 27(12), 26(10).
VII	2-Фенил-п-бензохион	185(15), M^+ 184(100), 157(6), 156(45), 155(4), 129(4), 128(27), 127(4), 102(20), 83(3), 82(65), 77(3), 76(8), 75(4), 74(3), 65(5), 63(4), 54(28), 52(3), 51(10), 50(4), 26(3).
VIII	2-Фенилтио-п-бензохион	218(5), 217(25), M^+ 216(100), 188(30), 187(45), 161(19), 160(31), 147(4), 139(23), 134(80), 115(14), 112(20), 111(18), 102(7), 90(18), 89(13), 85(15), 82(63), 79(18), 77(30), 69(16), 54(45), 53(32), 51(45), 50(18), 39(22).
IX	2-Карбоксифенил-п-бензохион	229(6), M^+ 228(41), 185(5), 184(28), 183(19), 182(4), 157(7), 156(46), 155(25), 146(9), 130(4), 129(25), 128(28), 127(20), 126(7), 115(3), 105(3), 102(6), 101(38), 99(3), 98(5), 89(3), 83(4), 82(100), 77(15), 76(7), 75(29), 74(24), 65(7), 63(14), 62(8), 61(4), 59(3), 55(4), 54(88), 53(18), 52(4), 51(26), 45(11), 44(8), 43(3), 40(5), 39(8), 38(5), 37(3).

Таблица 2 – Стабильность МИ ($W_{ми}$) и характеристических ионов (Φ_1 – Φ_7) от полного ионного тока некоторых 2-замещенных производных п-бензохинонов (I – IX)

№ соед.	$W_{ми}, \%$	m/z ($I_{шт.}$ в %)						
		$\frac{\Phi_1}{\Phi_1'}$	Φ_2	Φ_3	$\frac{\Phi_4, \Phi_4''}{\Phi_4'}$	$\frac{\Phi_5}{\Phi_5'/\Phi_5''}$	$\frac{\Phi_6}{\Phi_6'/\Phi_6''}$	Φ_7/Φ_7'
I	25	80(8)	82(10)	54(23)	52(5,5)	26(12)	–	–
II	18	94(10,5)	82(10)	54(12)	$\frac{66(8,5)}{68(6)}$	26(4)	40(7)	39(7)
III	7	$\frac{108(10,5)}{107(3)}$	82(6,5)	54(11)	$\frac{80(2)}{79(8)}$	26(7)	53(6,5)	39(7)
IV	15	114(4,5)	82(6,5)	54(9)	$\frac{86(2)}{88(5)}$ $\frac{79(4,5)}{79(4,5)}$	$\frac{26(8,5)}{25(3)}$	53(6)	–
V	19	$\frac{139(6,5)}{126(10)}$	82(9,5)	54(9)	$\frac{98(2,5)}{111(6)}$ $\frac{85(6)}{85(6)}$	$\frac{72(5)}{57(4,5)}$	$\frac{79(2,5)}{53(6)}$	$\frac{45(4)}{39(3,5)}$
VI	8	$\frac{149(11)}{136(3,5)}$	82(1,5)	54(3)	$\frac{108(1,5)}{121(9)}$ $\frac{93(5)}{93(5)}$	26(1)	$\frac{91(3,5)}{77(5)}$	39(4)
VII	31	156(12)	82(17)	54(7,5)	$\frac{128(7)}{102(5,5)}$ $\frac{76(2)}{76(2)}$	26(1)	–	–
VIII	17	$\frac{188(4)}{187(6)}$	82(8,5)	54(6)	$\frac{161(2,5)}{160(4)}$	$\frac{139(3)}{111(2,5)}$ $\frac{85(2)}{85(2)}$	$\frac{134(10,5)}{77(4)}$ $\frac{51(6)}{51(6)}$	39(3)
IX	6	$\frac{184(3,5)}{183(2,5)}$	82(13)	54(11,5)	$\frac{156(6)}{155(3,5)}$ $\frac{128(3,5)}{128(3,5)}$	$\frac{129(3,5)}{127(2,5)}$	$\frac{146(1)}{101(5)}$ $\frac{75(4)}{75(4)}$	45(1,5)

В качестве модели рассмотрен масс-спектр 1,4-бензохинона (I) (таблицы 1, 2) [7, 8]. Фрагментация МИ (I) протекает по трем направлениям, обеспечивающим высокую характеристичность МС. Первое – расщепление бензохинонового цикла с образованием катион-радикала циклобутендиона с $m/z82$, второе – элиминирование молекулы СО с образованием катион-радикала циклопентадиенона с $m/z80$. Третье направление реакции распада МИ (I) происходит при расщеплении бензохинонового кольца «пополам» с образованием катион-радикалапропинона или циклопропенона с $m/z54$.

Введение алкильных заместителей в положение 2 оказывает существенное влияние на стабильность МИ (таблица 2).

В случае 2-метил-1,4-бензохинона (II) $W_{ми}$ резко падает – 18%, а для 2-этил-, 2-трет.бутил-1,4-бензохинонов (III, VI) $-W_{ми}$ еще раз резко падает 7,8% (таблица 2).

Введение радикала фенила в молекулу 1,4-бензохинона повышает стабильность МИ к ИЭ ($W_{\text{ми}} = 31\%$, VII, таблица 2).

Фрагментации МИ алкилбензохинонов (II, III, VI) присущи много общих направлений, однако имеются и существенные отличия. Так, у бензохинонов III и VI в МС пик МИ (III, VI) наблюдаются в меньшей степени (III, $M^+ 136$, $I_{\text{отн}} = 56\%$; VI, $M^+ 164$, $I_{\text{отн}} = 64\%$) (таблица 1), а образование иона Φ_2 с m/z 82 в случае бензохинона (VI) сильно подавлено. Зато в отличие от бензохинонов (II, III) имеется максимальный ион Φ_1 ($[M-CH_3]^+$, m/z 149), который последовательно выбрасывает две молекулы CO (Φ_4 , Φ_4'' с m/z : 121, 93; схема 1).

В случае 2-фенил-1,4-бензохинона (VI) самый стабильный МИ ($M^+ 184$), аналогично 1,4-бензохинону (I) последовательно теряет две молекулы CO, т.е. реакция распада идет по «хинону».

Введение атома Cl в молекулу бензохинона (I) не оказывает особого влияния на характер фрагментации по «хинону». Благодаря двум стабильным изотопам хлора $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ в соотношении 3:1 в МС (IV) наблюдаются хлорсодержащие ионы $[M-CO]^+$ с m/z : 114, 116, $[M-2CO]^+$ с m/z : 86, 88, $[M-CO-C_2H_2]^+$ с m/z : 88, 90 и $[HC\equiv CCl]^+$ с m/z 60, 62 (таблицы 1,2; схема 2).

Фрагментация при ИЭ 2-метилтио-1,4-бензохинона (V) определяется в основном двумя характерными процессами: 1) элиминированием из МИ ($M^+ 154$) CH_3 в виде радикала ($[M-CH_3]^+$, Φ_1 , m/z 139); 2) по «хинону», т.е. элиминирование молекулы CO из МИ ($M^+ 154$) – ($[M-CO]^+$; Φ_1' , m/z 126). Дальнейший их распад приведет к интенсивным пикам в масс-спектрах (схема 2). В процессе фрагментации МИ (V) наряду с интенсивными пиками ионов Φ_1 , Φ_1' , Φ_4 , Φ_4' , Φ_2 , Φ_3 наблюдаются менее интенсивные пики ионов Φ_5 ($[CH_3-S-C\equiv CH]^+$; m/z 72); Φ_6 ($[S-C\equiv CH]^+$; m/z 57); и Φ_7 ($[HC\equiv S]^+$; m/z 45); но характеристичным ионом.

Следует отметить, что при наличии в цепи четвертичного атома углерода (в случае 2-трет-бутил-1,4-бензохинона, VI) процессы разрыва связей с образованием третичного катиона становятся особенно благоприятными.

Пик иона $[M-CH_3]^+$ с m/z 149 (Φ_1 , таблицы 1, 2; схема 1) доминирует в МС соединениях VI с трет-бутильной группой.

Однако, в отличие от аналогов (I, III), процесс образования катион-радикала бутендиона (Φ_2 с m/z 82) происходит в незначительной степени и еще МС (VI) наблюдаются значительные пики с m/z 91, 77, характерные для ароматических углеводов. Происхождение этих пиков связано со смещением атомов водорода и углерода, т.е. протеканием процессов рандомизации и скрамблинга ионов в области ниже 93 массовых чисел.

Следует отметить, что 2-фенил-1,4-бензохинон (VII), в отличие от алкильных производных (II, III, VI), резко отличается как по стабильности МИ ($W_{\text{ми}} = 31\%$), так и по доминирующим направлениям распада. Замена фенила на фенилтио в бензохинонах (VII, VIII) оказывает существенное влияние на характер фрагментации и их МС резко различается, а также стабильность

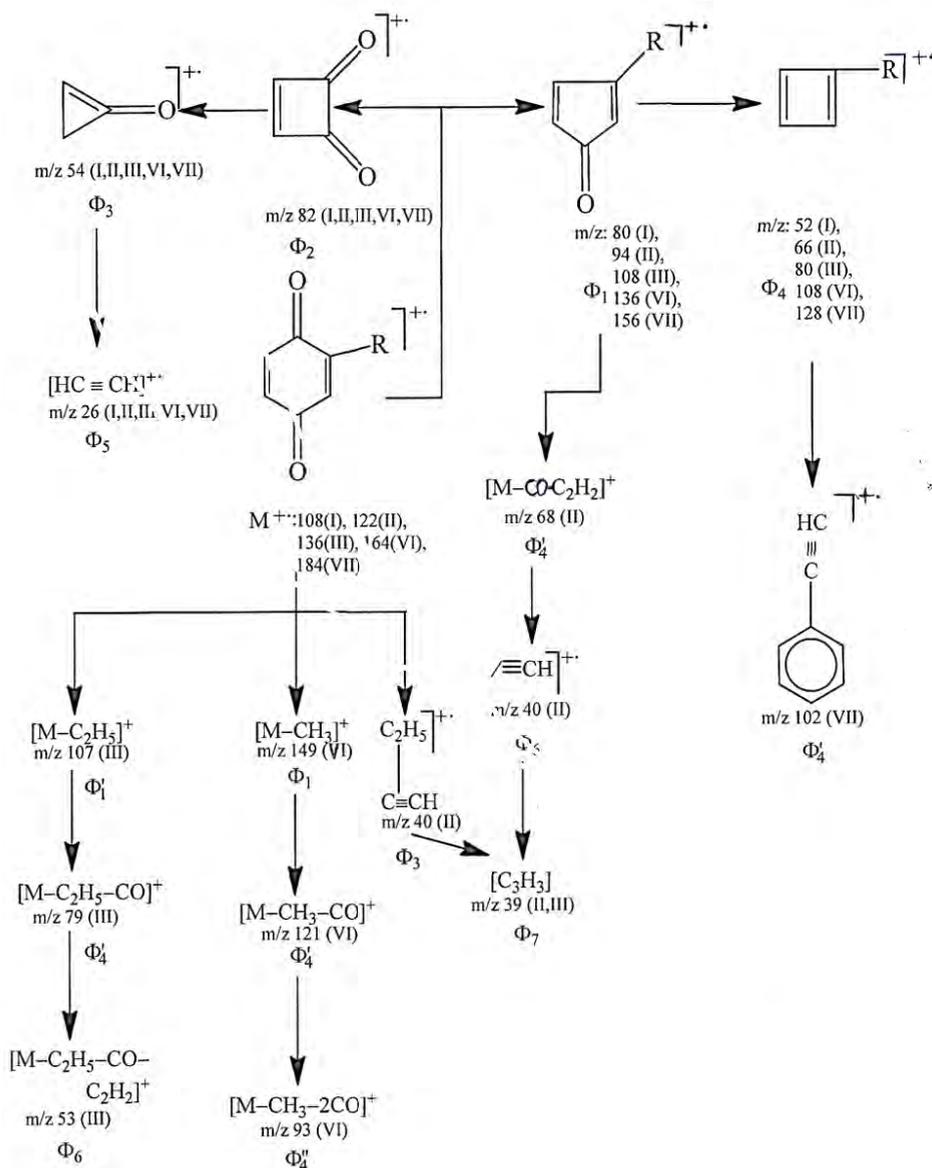


Схема 1 – Фрагментация МИ некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинов (I-III, VI, VII)

МИ (VIII, $W_{ми} = 17\%$) намного меньше, чем 2-фенил-1,4-бензохинона (VII, $W_{ми} = 31\%$) (таблицы 1,2, схема 2).

Введение COOH-группы к фенилу в молекуле 2-фенил-1,4-бензохинона (VII) также резко меняет картину МС, соответственно, оказывает сильное влияние на характер фрагментации МИ (IX).

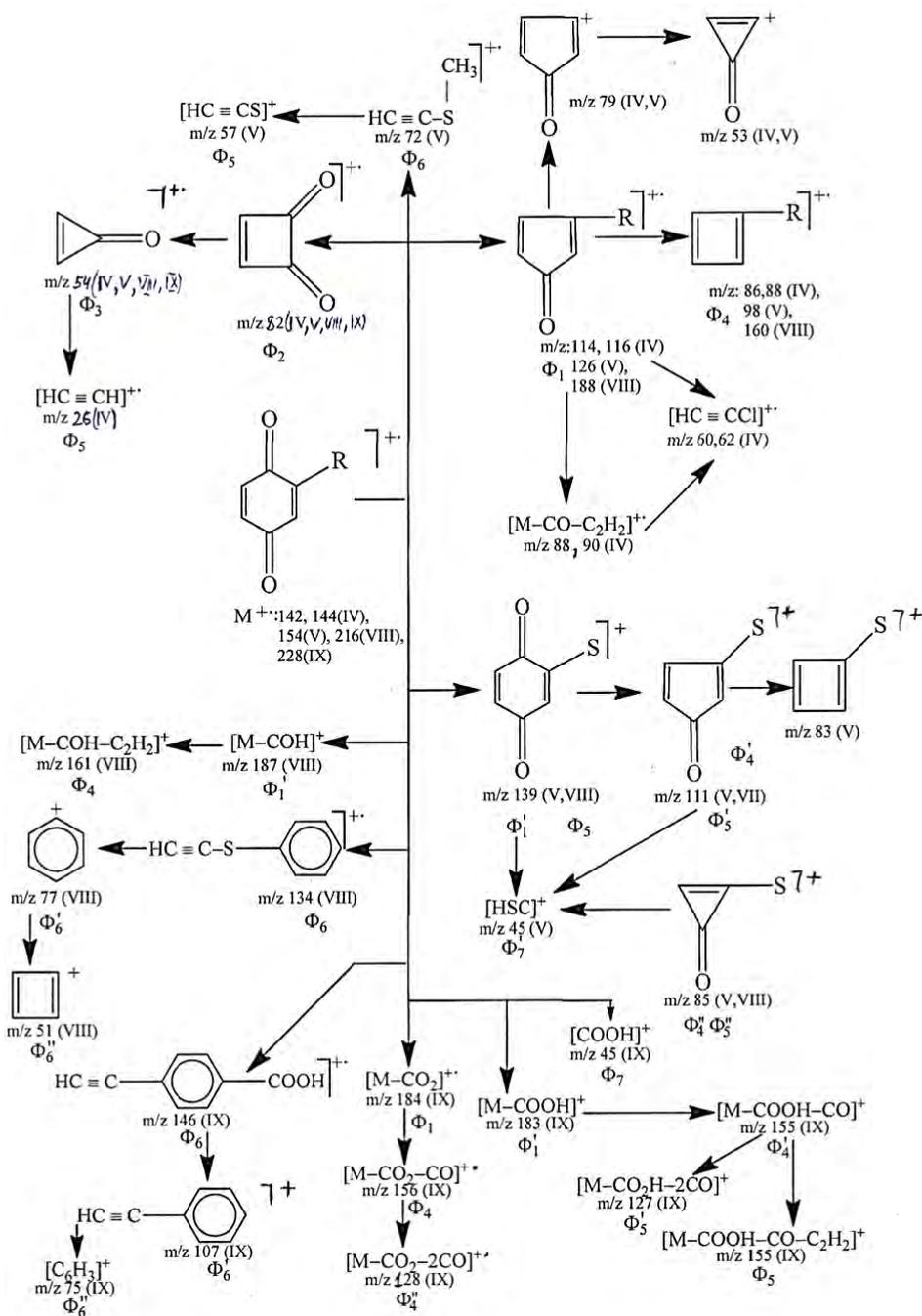


Схема 2 – Фрагментация МИ некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинов (IV, V, VIII, IX)

Первыми актами фрагментации МИ (IX) являются элиминирование молекулы диоксида углерода (CO_2) и COOH группы с образованием значительных пиков катион-радикала $[\text{M-CO}_2]^+$ с $m/z183$ (Φ , Φ_1 ; таблицы 1, 2; схема 2). Далее распад этих ионов происходит по и хиноновому сценарию, т.е. последовательное элиминирование двух молекул CO .

1,4-Бензохинон (I). Для фрагментации МИ (M^+ 108) бензохинона (I) главной является выброс молекулы этина (Φ_2 , $m/z82$) и оксида углерода (Φ_1 , $m/z80$). Самые интенсивные пики в МС отвечают МИ (M^+ 108) и иону Φ_3 , ($m/z54$), образуемому за счет расщепления МИ «пополам». Таким образом, первым существенным актом фрагментации МИ (I) является потеря этина с образованием интенсивного иона Φ_2 с m/z 82.

Типичным направлением распада МИ (I) является выброс молекулы CO и этот процесс сопровождается замыканием кольца с образованием иона Φ_1 с $m/z80$.

Далее происходит элиминирование второй молекулы оксида углерода и образование иона Φ_4 с $m/z52$ («хиноновый распад»). Следует отметить, что ион Φ_2 ($m/z82$), по-видимому, имеет структуру циклобутендиона (схема 1) и далее превращается в ион циклопропанона (Φ_3 , $m/z54$) в результате выброса молекулы CO . В области низких массовых чисел имеется интенсивный пик с $m/z26$, который принадлежит катион-радикалу Φ_5 – этина (таблицы 1, 2; схема 2).

2-Метил-1,4-бензохинон (II). Введение метильного радикала в положение 2 в молекулу бензохинона (I) не меняет характер его фрагментации. При распаде МИ (II) наблюдаются те же типы разрывов связей, что и в случае самого 1,4-бензохинона (I).

Самой характерной чертой МС 2-метил-1,4-бензохинона (II) является ярко выраженная тенденция связанная с последовательным выбросом из МИ (II) двух молекул CO (Φ_1 , $m/z94$, Φ_4 , $m/z66$), т.е. "хиноновый распад". Следует отметить некоторые интересные особенности в МС(II). В области низких массовых чисел имеются интенсивные пики ионов $[\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}]^+$ (Φ_6 , $m/z40$), $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ (Φ_7 , $m/z39$) и $(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (Φ_5 , $m/z26$).

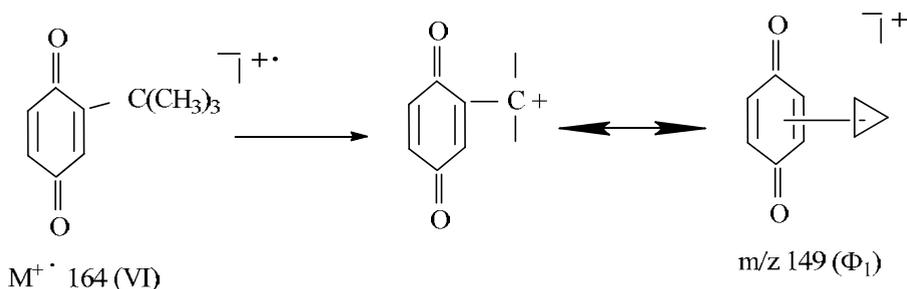
2-Этил-1,4-бензохинон (III). В случае 2-этил-1,4-бензохинона (III) основной первичный распад МИ (II) приводит к катион-радикалу 1,4-бензохинона с $m/z108$ (Φ_1) в результате выброса молекулы этина. Далее этот интенсивный ион Φ_1 ведет себя аналогично МИ 1,4-бензохинона (I). Однако, в МС (III) имеется значительный пик с m/z 107 и интенсивный пик с $m/z79$. Первый из них обусловлен ионами $[\text{M-C}_2\text{H}_2]^+$, второй – вызван ионами $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{-CO}]^+$ Φ_4 , при образовании которых происходит элиминирования молекулы CO из иона $[\text{M-C}_2\text{H}_5]^+$ (Φ_1 , $m/z107$). В области низких массовых чисел аналогично 2-метил-1,4-бензохинону (II) имеются интенсивные пики ионов Φ_3 ($m/z54$) и Φ_7 ($m/z39$) и Φ_5 ($m/z26$). В отличие от МС(II) имеются пики Φ_6 ($m/z53$) и $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$ ($m/z27$). Самый интенсивный пик в МС (III) иона Φ_3 с $m/z54$, по-видимому, суммарный пик ионов $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH-CO}]^+$ ($m/z54$) и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}]^+$ ($m/z54$).

2-Хлор-1-4-бензохинон (IV). Известно, что хлор существует в виде двух стабильных изотопов в соотношении $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}=3:1$, поэтому все ионы, в том числе МИ в МС(IV), содержащие наряду с обычными элементами (С,Н,О) хлор, проявляются в МС в виде двух пиков, различающихся на две массовые единицы. Очень стабильный МИ (M^+ 142,144) довольно легко теряет молекулу СО ("хиноновый распад"), а затем атом Cl с образованием катион-радикала Φ_1 с m/z 114,116 и иона Φ_5' с m/z 79. Последующий распад Φ_1 обусловлен потерей еще второй молекулы СО (Φ_4 , m/z 86,88) и молекулы этина (Φ_4 , с m/z 88,90). Следует подчеркнуть, что из-за этих процессов происходит в МС наложение пиков с m/z 88 друг на друга благодаря изотопам Cl, которые сказываются на соотношении пиков, содержащих $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}$ (3:1; m/z 86, 88, 90). Аналогично МС аналогов I–III наблюдаются интенсивные пики ионов Φ_2 (m/z 82), Φ_3 (m/z 54), Φ_5 (m/z 26).

Следует отметить, что, наряду вышеизложенными пиками, в МС (IV) наблюдается интенсивный пик иона $[\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ (m/z 60, 62) и значительный пик катиона этинила Φ_5' с m/z 25 ($[\text{HC}\equiv\text{C}]^+$).

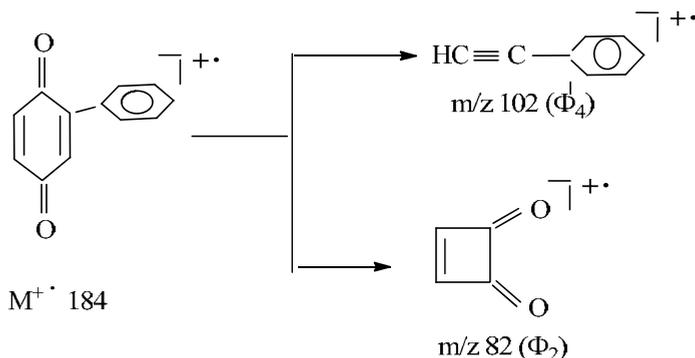
2-Метилтио-1,4-бензохинон(V). Масс-спектр 2-метилтио-1,4-бензохинона (V) характеризуется максимальным пиком молекулярного иона V (M^+ 154, $I_{\text{отн.}}=100\%$). За счет атома серы фрагментные ионы тоже имеют интенсивные пики. Основной процесс фрагментации очень стабильного МИ (V) связан с последовательным элиминированием двух молекул СО («хиноновый распад») с образованием катион-радикалов Φ_1 (m/z 126) и Φ_4 (m/z 98). Второе характеристическое направление фрагментации происходит за счет последовательного выброса радикала- CH_3 (Φ_1 , m/z 139) и молекулы СО (Φ_4 , m/z 111). Наряду с очень стабильными характерными ионами для бензохинонового кольца Φ_2 (m/z 82) и Φ_3 (m/z 54) наблюдаются интенсивные ионы, содержащие атом серы: Φ_4'' (m/z 85), Φ_4''' (m/z 83), Φ_5 ($[\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$, m/z 72), (Φ_5' ($[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{S}]^+$, m/z 57), Φ_7 ($[\text{HCS}]^+$, m/z 45) (таблицы 1, 2; схема 2).

2-Трет-бутил -1,4-бензохинон (VI). Главный путь распада МИ (VI) заключается в простом разрыве С-С и выбросе CH_3 из трет-бутильного радикала с образованием очень стабильного иона Φ_1 с m/z 149. Понятно, что при наличии в цепи четвертичного атома углерода процесс разрыва связей с образованием третичного катиона становится особенно благоприятным.



Ион Φ_1 ($m/z149$) далее способен последовательно терять две молекулы CO с образованием интенсивных ионов Φ_4 с $m/z121$ и Φ_4'' с $m/z93$. Другой диагностически важный процесс фрагментации МИ(VI) включает "хиноновый распад", т.е. последовательный выброс двух молекул CO (Φ_1' , $m/z136$; Φ_4' , $m/z108$). Далее из этих ионов Φ_4' , ($m/z108$). И Φ_4'' ($m/z93$) в результате разрыва связи C-C, C-H и статистической реорганизации (т.е. скрамблинга) и смешении атомов H, C (т.е. рандомизации) осуществляется образование ионов ароматических соединений с $m/z91$ (Φ_6) и $m/z77$ (Φ_6') за счет миграции атомов H и валентной изомеризации атомов углерода. Следует отметить, что 2-трет-бутил-1,4-бензохинон (VI) по характеру фрагментации резко отличается от аналогов (II, III). Трет-бутиловый радикал подавляет процесс раскрытия хинонового кольца и в связи с этим образование катион-радикала циклобутендиона (Φ_2) с $m/z82$ происходит в незначительной степени (таблицы 1,2; схема 1).

2-Фенил-1,4-бензохинон(VII). Фрагментация очень стабильного МИ (VII) похожа на реакции распада самого 1,4-бензохинона (I). Однако имеются небольшие различия в MC (VII). Аналогично 1,4-бензохинону (I) ступенчатый (последовательный) выброс из МИ (VII) двух молекул CO является главным процессом фрагментации МИ (VII). Отличительной особенностью MC (VII) является значительный пик этинил-бензола (Φ_4') с $m/z102$, образование которого связано с расщеплением C-C связей с двух сторон от двойной связи бензохинона с локализацией положительного заряда наряду с ионом Φ_4' и большей степени на ионе $\Phi_2(m/z82)$.



Далее катион-радикал этинилбензола (Φ_4') теряет молекулу этина с образованием катион-радикала циклогексадиенина (Φ_4'') с $m/z76$, а характерный ион Φ_2 ($m/z82$) для бензохинонов элиминирует молекулу CO с образованием иона Φ_3 с $m/z54$ (схема 1).

2-Тиофенил-1,4-бензохинон (VIII). В MC 2-тиофенил-1,4-бензохинона (VIII) достаточно много интенсивных пиков, в том числе МИ (M^+ 216) и общий вид спектра, позволяющий сделать вывод об ароматической природе образца (интенсивные пики с m/z 139, 134, 79, 77, 51). Учитывая заметную

интенсивность пика ионов M^{+2} (m/z 218, $I_{\text{отн}} = 5\%$), можно предположить наличие в молекуле атома серы.

Богатство направлений фрагментации МИ (VIII) подразумевает многочисленные варианты разрывов С-С и С-S связей с двух сторон от карбонильной группы, с одной стороны от серы и с двух сторон от двойной связи бензохинона.

Первое направление фрагментации МИ начинается с раскрытия кольца, а затем замыканием кольца, при этом происходит последовательное элиминирование двух молекул СО («хиноновый распад») с образованием вначале иона Φ_1 с m/z 188, а затем иона Φ_4 с m/z 160 (таблицы 1, 2; схема 2). Второе направление – последовательное отщепление радикала СОН и молекулы этина с образованием ионов Φ_1' с m/z 187 и Φ_4' с m/z 161.

Ещё одной реакцией распада МИ (VIII) является отщепление фенильного радикала (Φ_5 , m/z 139). Основной процесс фрагментации МИ ($M^+ 216$), как и другие рассмотренные производные 1,4-бензохинона (I-VII), связан с раскрытием бензохинонового кольца с расщеплением С-С связей с двух сторон от двойной связи бензохинонового цикла и с последующим замыканием кольца с образованием катион-радикала дикетоциклобутена Φ_2 с m/z 82, а также второй по интенсивности катион-радикала тиоэтинилбензола Φ_6 с m/z 134 (таблицы 1,2; схема 2). Этот ион Φ_6 может возникнуть ещё из иона Φ_4 при потере молекулы этина. В МС(VIII) области низких массовых чисел имеются характерные для ароматических соединений ионы Φ_6' с m/z 77, Φ_6'' с m/z 51, а также для аналогов (II, III, V, VI) Φ_7 с m/z 39 (табл. 1,2; схема 2).

2-Карбоксифенил-1,4-бензохинон (IX). Введение в пара-положение фенильной части карбоксильной группы молекулы 2-фенил-1,4-бензохинона (VII) приводит к резкому снижению стабильности МИ ($W_{\text{ми}}$) 2-карбоксифенил-1,4-бензохинона (таблица 2).

Первым актом фрагментации МИ (IX) является выброс молекулы CO_2 с образованием катион-радикала (Φ_1 , m/z 184) 2-фенил-1,4-бензохинона и за счет миграции атома Н из COOH к фенилу, а также происходит выброс COOH -группы с образованием катиона (Φ_1' , m/z 183) фениленил-1,4-бензохинона.

Далее эти ионы Φ_1 , Φ_1' элиминируют последовательно две молекулы СО (Φ_4 m/z 156; Φ_4^1 m/z 155), (Φ_4'' с m/z : 128; Φ_5 m/z 127). Следует отметить, что при распаде МИ (IX) – максимальную интенсивность среди первичных ионов будет иметь пик иона $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ (Φ_1 , m/z 184), меньшую – $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ (m/z 183, Φ_1'), а максимальную – ион $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]^+$ (Φ_6 , m/z 146).

Основное направление фрагментации 2-карбоксифенил-1,4-бензохинона (IX), аналогично производным бензохинона (I-VIII), связано с расщеплением С-С связей при раскрытии бензохинонового кольца с двух сторон от двойной связи с образованием максимального пика в МС (IX) катион-радикала дикетоциклобутена (Φ_2 , m/z 82) и небольшого пика нечеткоэлектронного иона п-этинил бензойной кислоты (Φ_6 , m/z 146).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ergozhin E.E., Begenova B.E., Ostafejchuk N.V., Gajday A.V. Глицидовые производные для синтеза ионитов // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 36-41.
- [2] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H. Редокс-полимеры в качестве сорбентов и окислителей. – Алматы, 2017. – 180 с.
- [3] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Nikitina A.I., Borangazieva A.K., Khakimbolatova K.Kh., Dauletkulova N.T. Applying Certain Green Chemistry Positions During the Synthesis Of Redox-Polymers, as Sorbents and Oxidants // 10th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Université Montpellier. Posters – Session I – PI-7. – 2016.
- [4] Polimbetova G.S., Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Borangazieva A.K., Khakimbolatova K.Kh., Tasmagambet A., Dauletkulova N.T., Ibraimova Zh.U. Oxidation of Phosphine with Quinone and Quinoid Redox Polymers in Alcohol Solutions of Copper // Russian J. of Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, N 12. P. 2340-2345.
- [5] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H., Nikitina A.I., Dauletkulova N.T., Tasmagambet A.T. Сорбция ионов стронция (II) анионитом ЭДЭ-10П и редокс-полимерами на его основе // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 232-238.
- [6] Mass-spectralLibraryNIST. 2002.
- [7] Lbobera A., Garcia-Raso A. Gas chromatographic behavior of several p-guinones // J. Chromatogr. 1987. 393. P. 305-311.
- [8] Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W. Application of Lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from GC/MS analysis of environmental samples // Technical paper. Analytical services Division. Environmental Science&Engineering, Inc. PO Box 1703. Gainesville. FL 32602. 2002. 11.

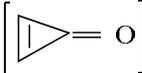
REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Begenova B.E., Ostafejchuk N.V., Gajday A.V. Glicidovye proizvodnye dlja sinteza ionitov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 2. P. 36-41.
- [2] Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H. Redoks-polimery v kachestve sorbentov i okislitelej. Almaty, 2017. 180 p.
- [3] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Nikitina A.I., Borangazieva A.K., Khakimbolatova K.Kh., Dauletkulova N.T. Applying Certain Green Chemistry Positions During the Synthesis Of Redox-Polymers, as Sorbents and Oxidants // 10th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Université Montpellier. Posters - Session I- PI-7. 2016.
- [4] Polimbetova G.S., Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Borangazieva A.K., Khakimbolatova K.Kh., Tasmagambet A., Dauletkulova N.T., Ibraimova Zh.U. Oxidation of Phosphine with Quinone and Quinoid Redox Polymers in Alcohol Solutions of Copper // Russian J. of Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, N 12. P. 2340-2345.
- [5] Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H., Nikitina A.I., Dauletkulova N.T., Tasmagambet A.T. Sorbcija ionov stroncija (II) anionitom JeDJe-10Piredokspolimerami na ego osnove // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 1. P. 232-238.
- [6] Mass-spectralLibraryNIST. 2002.
- [7] Lbobera A., Garcia-Raso A. Gas chromatographic behavior of several p-guinones // J. Chromatogr. 1987. 393. P. 305-311.
- [8] Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W. Application of Lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from GC/MS analysis of environmental samples // Technical paper. Analytical services Division. Environmental Science&Engineering, Inc. PO Box 1703. Gainesville. FL 32602. 2002. 11.

Резюме

*Е. Е. Ергожин, С. Ж. Жумағалиев, Б. А. Мухитдинова,
К. К. Қәкімболатова, А. Т. Тасмағамбет*

1,4-БЕНЗОХИНОН САҚИНАСЫНДА 2-ОРЫН АЛМАСҚАН
ТУЫНДЫЛАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

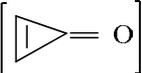
Кейбір 1,4-бензохинон сақинасында 2-орын алмастырған туындылардың жалпы формуласы  (I - IX), болғанда R=H (I), -CH₃ (II), -C₂H₅ (III), -Cl (IV), -SCH₃(V), -C(CH₃)₃ (VI), -C₆H₅ (VII), -SC₆H₅ (VIII), -C₆H₄COOH (IX) масс-спектрлер анализіне негізделіп МИ фрагментациясының құрылымы ұсынылды. 2-орын алмастырған 1,4-бензохинондардың (I-IX) туындыларының көпшілігі тұрақты молекулалық ионға ие екендігі анықталды. Электрондардың иондалуы кезінде молекулалық иондардың фрагменттелуі көптеген жалпы бағыттарға байланысты, сонымен қатар кейбір айырмашылықтар бар. Зерттелген бензохинондар (I-IX) үшін [M-CO]⁺, [M-2CO]⁺, , ⁺, [HC≡C-R]⁺ иондарының түзілуі тән.

Түйін сөздер: масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, катион-радикал, бензохинондар, элиминирлеу.

Summary

*E. E. Ergozhin, S. Zh.Zhumagaliev, B. A. Mukhitdinova,
K. Kh. Khakimbolatova, A. T. Tasmagambet*

MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION
OF SOME 2-SUBSTITUTED 1,4-BENZOQUINONES

Based on the analysis of mass spectra, schemes for the fragmentation of MI of some 2-substituted 1,4-benzoquinones with the general formula  (I-IX), where R = H (I), -CH₃ (II), -C₂H₅ (III), -Cl (IV), -SCH₃ (V), -C(CH₃)₃ (VI), -C₆H₅ (VII), -SC₆H₅ (VIII), -C₆H₄COOH (IX). It was found that most 2-substituted derivatives of 1,4-benzoquinones (I-IX) possess stable molecular ions. Fragmentation of molecular ions in ionization by electrons is inherent in many general directions, but there are some differences. For the benzoquinones studied (I-IX), the formation of ions is characteristic: [M-CO]⁺, [M-2CO]⁺, , ⁺, [HC≡C-R]⁺.

Keywords: mass spectrum, fragmentation, molecular ion, radical cation, benzoquinones, elimination.