

УДК 547-305.2:544.173

**СТРУКТУРНАЯ ОБУСЛОВЛЕННОСТЬ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ
НАФТАЛИНСУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДОВ И НАФТАЛИНСУЛЬФОНАМИДОВ
ПРИ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ****Н.И. Гиричева¹, Г.В. Гиричев², В.М. Петров¹**¹*Ивановский государственный университет, Россия*

E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия**Статья поступила 3 октября 2014 г.**С доработки — 8 декабря 2014 г.*

Масс-спектрометрическим методом установлено, что нафталин, 1-нафталинсульфонилхлорид, 2-нафталинсульфонилфторид, 2-нафталинсульфонилхлорид, 1,5-нафталиндисульфониламинхлорид, 1-нафталинсульфонамид и 2-нафталинсульфонамид переходят в газовую фазу при нагревании конгруэнтно, и их насыщенные пары представлены соответствующими мономерными молекулярными формами. Установлена взаимосвязь характера фрагментации молекул при ионизации электронами со спецификой их геометрического и электронного строения.

DOI: 10.15372/JSC20160111

Ключевые слова: масс-спектр, молекулярная структура, производные нафталинсульфонокислоты, нафталинсульфонилхлориды, нафталинсульфонилфторид, нафталинсульфонамиды, пути фрагментации.

Особенности молекулярного строения определяют весь комплекс физико-химических свойств веществ, и установление взаимосвязи между этими характеристиками является основной задачей стереохимии. В настоящей работе приводятся результаты масс-спектрометрического исследования процессов парообразования нафталина, 1-НафСХ (рис. 1, *a* и *b*), 2-НафСХ, 2-нафталинсульфонилфторида (2-НафСФ), 1-нафталинсульфонамида (1-НафСА) (см. рис. 1, *в*), 2-нафталинсульфонамида (2-НафСА), 1,5-нафталиндисульфониламинхлорида (1,5-НафДСХ) (см. рис. 1, *г*), и раскрывается взаимосвязь характера фрагментации данных молекул при ионизации электронами с их геометрическим и электронным строением.

Отметим, что α -нафталинсульфонилхлориды используются в качестве промежуточных продуктов синтеза нафтолов, нафто- и аминосульфокислот, которые, в свою очередь, применяются при производстве красителей и средств защиты растений [1, 2]. Сульфониламинхлориды также используются для синтеза важных производных нафталинсульфонокислоты (НафСК), например, амидов, сложных эфиров, анилинов и в качестве биологически активных соединений (ингибиторов активности фермента), фотосенсибилизаторов, протонпроводящих компонентов полимерных мембран в топливных элементах, флуоресцентных меток [3–5].

Недавно нами было проведено комплексное исследование конформационных свойств, геометрического и электронного строения конформеров, состава насыщенных паров и термической устойчивости соединений производных НафСК [6, 7], изучены масс-спектры насыщенных паров бензолсульфоновой кислоты и ее производных [8].

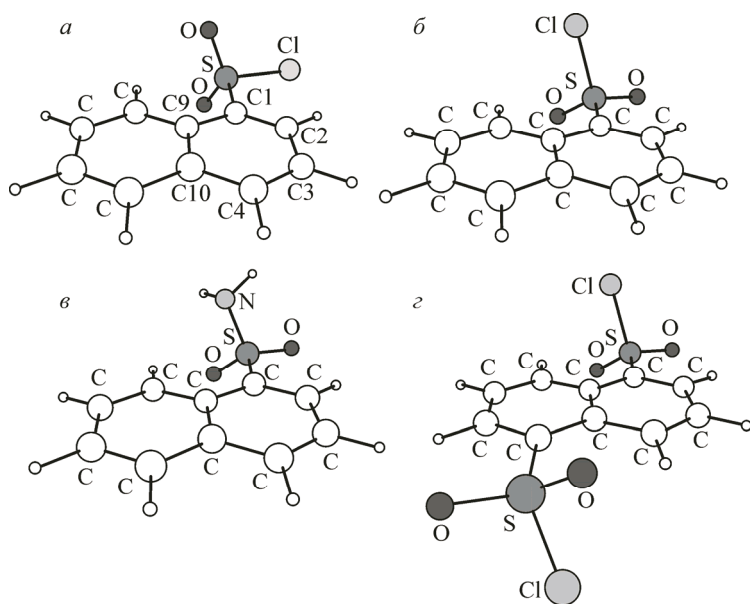


Рис. 1. Геометрическое строение конформеров: плоский конформер 1-НафСХ (а), неплоский конформер 1-НафСХ (б), неплоский заслоненный конформер 1-НафСА (в), неплоский конформер 1,5-НафДСХ (г)

Среди различных производных НафСК масс-спектрометрически исследованы только нафталин и 1- и 2-нафталинсульфонилхлориды (НафСХ) [9]. Однако в этих работах не приводится стехиометрический состав ионов, относящихся к зарегистрированным пикам, а также отсутствуют схемы диссоциативной ионизации соединений. Поэтому представленные в [9] масс-спектры в основном могут быть использованы для идентификации соединений.

В работах [6, 7, 10] методом газовой электронографии определена структура и изучены конформационные свойства этих соединений. Установлено, что для всех молекул с заместителями в положении 1 имеются два типа конформеров, отличающихся ориентацией связи S—X относительно нафталинового остова: первый, в котором связь S—X антиперипланарна связи C1—C9 (плоский конформер, см. рис. 1, а), и второй, в котором связь S—X наклонена в сторону связи C1—C9 (неплоский конформер, см. рис. 1, б). Во всех молекулах с заместителями в положении 2 плоские конформеры отсутствуют, а имеются конформеры, в которых связь S—X отклонена в сторону связи C2—C3. В 1-НафСА и 2-НафСА конформеры различаются, кроме того, взаимной ориентацией связей N—H и S=O группы SO₂NH₂, которые могут иметь шахматную или заслоненную конфигурации (см. например, рис. 1, в). В дизамещенной молекуле нафталина, 1,5-НафДСХ (см. рис. 1, г), обе сульфохлоридные группы ориентированы относительно нафталинового фрагмента аналогично случаю монозамещенного 1-НафСХ.

Установлено, что в газовой фазе всех изученных соединений при температуре электронографического и масс-спектрометрического (данная работа) экспериментов присутствуют в основном наиболее устойчивые неплоские конформеры (для 1-НафСА и 2-НафСА [10] неплоские заслоненные конформеры).

В настоящей работе были использованы коммерческие препараты 1-НафСХ и 2-НафСХ (ALDRICH Chem. Comp.). Препарат 2-НафСФ получали из предварительно очищенного коммерческого препарата 2-НафСХ путем замещения хлора на фтор при нагревании образца сульфонилхлорида в водном растворе с 5-кратным мольным избытком KF·HF по методике [11], препараты 1-НафСА и 2-НафСА получены взаимодействием аммиака с соответствующим нафталинсульфонилхлоридом [11]. Анализ препаратов методом газожидкостной хроматографии показал отсутствие 2- или 1-изомеров соответственно. Препарат 1,5-НДСХ получали взаимодействием 1,5-нафталиндисульфокислоты (1,5-НДСК) с 3-кратным молярным избытком PCl₅. Все препараты перекристаллизовывали из смеси гексан/пропан-2-ол (80/20 об.%) до достижения температур плавления совпадающих с литературными в пределах 1—2° [11, 12].

Съемки масс-спектров проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [13, 14]. Испарение препаратов происходило из эффузионной ячейки, выполненной из молибдена

Т а б л и ц а 1

Относительные интенсивности ионных токов $I_{\text{отн}}^*$ в масс-спектре насыщенных паров
1-НафСХ, 2-НафСХ и 1,5-НДСХ (наши данные при $U_{\text{иониз}} = 50$ В)

Формула иона	m/e , а.е.м.	1- $C_{10}H_7SO_2Cl$		2- $C_{10}H_7SO_2Cl$		1,5- $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$
		Наши данные	[9]	Наши данные	[9]	Наши данные
$C_{10}H_6(SO_2^{37}Cl)_2^+$	328					14
$C_{10}H_6S_2O_4^{35}Cl^{37}Cl^+$	326					58
$C_{10}H_6(SO_2^{35}Cl)_2^+$	324					72
$C_{10}H_6S_2O_4^{37}Cl^+$	291					37
$C_{10}H_6S_2O_4^{35}Cl^+$	289					92
$C_{10}H_7SO_2^{37}Cl^+$	228	24	11,0	4	9,0	41**
$C_{10}H_7SO_2^{35}Cl^+$	226	48	29,2	11	23,6	98**
$C_{10}H_7SO_2^+$	191	29	16,7	12	20,0	
$C_{10}H_7SO^+$	175	—	3,9	14	3,4	
$C_{10}H_7^{37}Cl^+$	164	18	10,4	5	6,2	31**
$C_{10}H_7^{35}Cl^+$	162	42	32,1	15	18,5	76**
$C_9H_6^{35}Cl^+$	149					30
$C_9H_6S^+$	146					18
$C_{10}H_7O^+$	143	8,8	3,9			
$C_8H_6S^+$	134					32
$^{13}C_1^{12}C_9H_7^+$	128	11	25,0	—	16,8	19**
$C_{10}H_7^+$	127	100	100	100	100	100**
$C_{10}H_6^+$	126	30	13,6	—	12,3	20**
$C_9H_7^+$	115	10	6,3	10	5,6	20**
$C_8H_n^+$	100—102***	12	6,3	9	6,0	23
$C_7H_3^+$	87	—	2,1	—	1,6	15
$C_6H_n^+$	74—77***	22	10,2	12	9,5	32
$C_5H_n^+$	63—64***	15	10,8	12	6,2	25

* Погрешность измерения составляет 10—20%.

** Ион содержит на один атом водорода (и одну а.е.м.) меньше указанного в формуле.

*** Группа ионов, отличающихся числом атомов водорода, приведена максимальная интенсивность иона, входящего в группу.

(в случае молекулы 1-НафСХ испарение проводили из ячейки, выполненной из нержавеющей стали X18Н10Т), отношение площади поперечного сечения внутренней цилиндрической части ячейки с препаратом к площади эффузионного отверстия составляло величину около 200. Ионизирующее напряжение равнялось 50 В. Температуру измеряли с помощью вольфрам-рениевой термодпары ВР-5/20, прокалиброванной по температуре плавления олова. Давление остаточных газов в области испарителя составляло $(1—3) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст, а в области ионизационной камеры и масс-анализатора не превышало $7 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

В табл. 1 приведены относительные интенсивности ионов в масс-спектре насыщенных паров 1-НафСХ, 2-НафСХ и 1,5-НафДСХ, соответствующие температурам 370(5), 395(5) и 412(5) К. На рис. 2 в качестве примера приведен масс-спектр насыщенных паров 1,5-нафта-

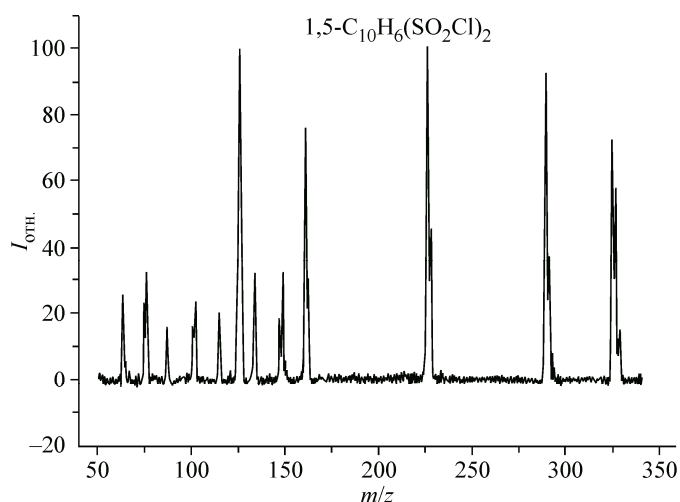


Рис. 2. Масс-спектр насыщенных паров 1,5- $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$, полученный при ионизирующем напряжении 50 В

линдисульфохлорида. В табл. 2 представлены относительные интенсивности ионных токов в масс-спектрах насыщенных паров 1-НафСА, 2-НафСА и 2-НафСФ, полученных при температурах 413(5), 431(5) и 350(5) К соответственно.

Кроме зарегистрированных в данной работе относительных интенсивностей ионных токов в масс-спектрах изученных соединений, в табл. 1 и 2 представлены относительные интенсивности

для 1-НафСХ, 2-НафСХ и нафталина, взятые из библиотеки SDBS [9]. Масс-спектры, полученные нами, качественно согласуются с приведенными в литературе, что свидетельствует в пользу приемлемой надежности данных, полученных в настоящей работе. Следует отметить,

Т а б л и ц а 2

Относительные интенсивности ионных токов $I_{отн}^*$ в масс-спектре насыщенных паров 2- $C_{10}H_6SO_2F$, 1- $C_{10}H_6SO_2NH_2$ и 2- $C_{10}H_6SO_2NH_2$ (наши данные при $U_{иониз} = 50$ В)

Ион	m/e , а.е.м.	$C_{10}H_8$		$2-C_{10}H_7SO_2F$	$1-C_{10}H_7SO_2NH_2$	$2-C_{10}H_7SO_2NH_2$
		Наши данные	[9]	Наши данные	Наши данные	Наши данные
$C_{10}H_7SO_2F^+$	210			76		
$C_{10}H_7SO_2NH_2^+$	207				72	93,7
$C_{10}H_7SO_2^+$	191				6	9,2
$C_{10}H_7F^+$	146			10		
$C_{10}H_7NH_2^+$	143				59	60,2
$C_6H_3SO_2^+$	139			6		
$C_{10}H_8^+$	128	100	100			
$C_{10}H_7^+$	127	8	10,8	100	100	100
$C_{10}H_6^+$	126		5,2			
$C_9H_7^+$	115			67		
$C_8H_6^+$	102	10	6,1			
$C_8H_5^+$	101	3	2,1	14	12	16,5
$C_6H_4O^+$	92			6		
$C_7H_n^+$	86—89**	6			5	4,7
SO_2F^+	83			7		
$C_6H_n^+$	74—78**	5	3,4	27	22	28,5
$C_5H_n^+$	63—64**	7	6,8	18	12	13

* Погрешность измерения составляет 10—20 %.

** Группа ионов, отличающихся числом атомов водорода; приведена максимальная интенсивность иона, входящего в группу.

что некоторое различие в относительных интенсивностях ионов может быть связано с разными типами масс-спектрометров, использованных нами и авторами [9], а также разными величинами ионизирующего напряжения при получении масс-спектров.

Судя по относительной интенсивности ионных токов в масс-спектрах соединений 1-НафСХ, 2-НафСФ, 2-НафСХ, 1-НафСА и 2-НафСА, наиболее вероятными процессами, происходящими в молекулах под действием электронного удара, являются:

- отрыв сульфонилгалогенидной или сульфонамидной группы от молекулы с образованием иона $[C_{10}H_7]^+$ [15];
- ионизация молекулы с образованием молекулярного иона;
- элиминирование сульфогруппы с образованием перегруппировочного иона $[C_{10}H_7-X]^+$, где $X = NaI, NH_2, O$;
- фрагментация нафталинового остова, приводящая к появлению большого количества осколочных ионов, характерных для молекулы нафталина.

Различие в характере образующихся ионов, а также в относительных интенсивностях ионных токов в масс-спектрах рассматриваемых соединений, отчетливо коррелирует с особенностями геометрического и электронного строения их молекулярных предшественников.

Так, например, интенсивность молекулярного иона у нафталинсульфонамидов выше, чем у нафталинсульфонилхлоридов, что, согласно квантово-химическим расчетам методом ВЗЛР/сс-рVTZ, может быть связано с более высокой энергией ВЗМО молекул НафСА (–6,6 эВ) по сравнению с НафСХ (–6,9 эВ).

Судя по интенсивности ионных токов $C_{10}H_7SO_2^+$, процесс отрыва атома F от молекулы 2-НафСФ или группы NH_2 от НафСА менее вероятен, чем отрыв атома Cl от НафСХ. Это может быть следствием разной прочности и длины связей $S-X$ в этих молекулах. Так, связь $S-Cl$ менее прочная и, как следует из табл. 3, намного длиннее связей $S-F$ и $S-N$. Кроме того, в молекулах НафСА за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(S=O)$ существует аномальный эффект (рис. 3), который стабилизирует фрагмент SO_2NH_2 .

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные величины межъядерных расстояний r_{hl} (газовая электронография, Å) и r_c (квантово-химические расчеты) и порядки связей $P(C-C)$ при заместителях, рассчитанные методом ВЗЛР/сс-рVTZ по схеме Вайберга [16]

Параметр	$C_{10}H_8$ [7]	1- $C_{10}H_7SO_2Cl$ [7]	2- $C_{10}H_7SO_2F$ [6]	2- $C_{10}H_7SO_2Cl$ [6]	1,5- $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ [наши данные]	1- $C_{10}H_7SO_2NH_2$ [10]	2- $C_{10}H_7SO_2NH_2$ [10]
$r_{hl}(C-S)$	—	1,757(5)	1,753(6)	1,757(5)	1,781(4)	1,761(10)	1,780(7)
$r_{hl}(S-X)^*$	—	2,053(4)	1,559(5)	2,053(4)	2,056(4)	1,666(10)	1,668(6)
$r_{hl}(S=O)_{cp}$	—	1,419(3)	1,414(4)	1,419(3)	1,426(3)	1,425(3)	1,427(4)
$P(C1-C9)$	1,280	1,239	1,280	1,280	1,243	1,243	1,269
$P(C1-C2)$	1,561	1,512	1,514	1,509	1,515	1,533	1,532
$P(C2-C3)$	1,314	1,314	1,277	1,275	1,315	1,308	1,277
$r_c(C1-C9)$	1,416	1,427	1,413	1,413	1,427	1,428	1,416
$r_c(C1-C2)$	1,370	1,373	1,370	1,369	1,371	1,372	1,368
$r_c(C2-C3)$	1,411	1,406	1,412	1,411	1,404	1,408	1,412

* X = F, Cl, N.

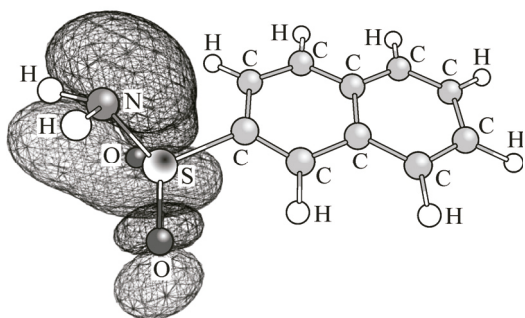


Рис. 3. Донорно-акцепторное взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота LP(N) и разрыхляющей орбитали $\sigma^*(\text{S—O})$, стабилизирующее фрагмент SO_2NH_2

и нафталинсульфонамидов данные ионы имеют высокую интенсивность. Это может быть связано с ослаблением связей C—C при заместителе в нафталиновом остове, которое выражается в увеличении длин этих связей и уменьшении их порядка (см. табл. 3) по сравнению с таковыми в незамещенной молекуле C_{10}H_8 [7].

Наличие двух заместителей в молекуле 1,5-НафДСХ существенно увеличивает интенсивность ионов, образующихся при отрыве атомов или фрагментов, входящих в состав заместителей. Высока вероятность образования ионов, связанных с потерей одного и двух атомов хлора, элиминированием одной и двух сульфогрупп, отрыва одной и двух сульфохлоридных групп. Суммарная интенсивность перечисленных ионов в несколько раз превышает суммарную интенсивность ионов, образующихся при деструкции нафталинового остова. Отличительной чертой масс-спектра 1,5-НафДСХ является присутствие в нем ионов $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}^+$, $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}^+$ и $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}^+$. Образование первого из них имеет определенное сходство с появлением ионов C_9H_7^+ и $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}^+$ в масс-спектрах монозамещенных сульфохлоридов и связано с отрывом фрагмента C— SO_2Cl , относящегося к одному из заместителей, и элиминированием группы SO_2 второго заместителя. Ион $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}^+$ построен в виде двух циклических фрагментов — пятичленного и шестичленного (с атомом Cl в качестве заместителя). Ион $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}^+$, по-видимому, состоит из двух циклических шестичленных фрагментов, один из которых включает атом серы, а ион $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}^+$ — из такого же шестичленного фрагмента и пятичленного фрагмента, остающегося после потери группы C— SO_2Cl второго заместителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены масс-спектры 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{F}$, 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$ и 1,5- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, набор ионов в которых сопоставлен с набором ионов в масс-спектрах 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ и нафталина. На основании совместного анализа масс-спектров и геометрического строения перечисленных молекул предложены схемы их фрагментации при ионизации электронами. Масс-спектры свидетельствуют о том, что данные вещества переходят в газовую фазу конгруэнтно в виде мономерных молекул. Общей чертой всех масс-спектров является то, что суммарная интенсивность ионов, связанных с отрывом и фрагментацией заместителей, существенно превышает суммарную интенсивность ионов, образующихся при фрагментации нафталинового остова, а также наличием ионов состава C_9H_n^+ , которые отсутствуют в масс-спектре нафталина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3474).

Авторы выражают благодарность проф. С.Н. Иванову за синтез препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barton S.D., Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reaction of Organic Compounds. Vol. 3. Sulfur Compounds. — Oxford—New York—Toronto—Sydney—Paris—Frankfurt: Pergamon Press, 1979.
2. Patai S., Rappoport Z. The Chemistry of Sulphonic Acids and their Derivatives. — Wiley, Chichester, 1991.

3. *Otsuki S., Taguchi T.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. – 1997. – **111**, N 1-3. – P. 233.
4. *Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Bugaenko M.G., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.* // Russ. Chem. Rev. – 2009. – **78**, N 1. – P. 53.
5. *Добровольский Ю.А., Волков У.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лухачев Д.Ю., Русанов А.Л.* // Росс. хим. журн. – 2006. – **50**, № 6. – С. 95.
6. *Giricheva N.I., Petrov V.M., Oberhammer H., Petrova V.N., Dakkouri M., Ivanov S.N., Girichev G.V.* // J. Mol. Struct. – 2013. – **1042**. – P. 66.
7. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Dakkouri M., Ivanov S.N., Petrov V.M., Petrova V.N.* // Struct. Chem. – 2013. – **24**, N 3. – P. 819.
8. *Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Иванов С.Н., Медведева Ю.С., Петров В.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – **54**, № 12. – С. 22.
9. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (2013) SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>. Accessed 4 December 2013.
10. *Giricheva N.I., Petrov V.M., Dakkouri M., Oberhammer H., Petrova V.N., Shlykov S.A., Ivanov S.N., Girichev G.V.* // J. Phys. Chem. A. – 2015. – **119**, N 9. – P. 1502 – 1510.
11. *Вульфсон Н.С.* Препаративная органическая химия. – М.: Иностр. лит., 1959.
12. *Shriner R.L., Hermann C.K.F., Morrill T.C., Curtin D.Y., Fuson R.C.* The Systematic Identification of Organic Compounds. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
13. *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техн. эксперим. – 1984. – **2**. – С. 187.
14. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техн. эксперим. – 1986. – **4**. – P. 167.
15. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
16. *Wiberg K.A.* // Tetrahedron. – 1968. – **24**, N 3. – P. 1083.