

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Аннотация

Рассмотрены масс-спектры семи сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях северной части Каспийского моря, идентифицированные с помощью базы данных «NIST» (2002).

Ключевые слова: масс-спектрометрия, сероорганические соединения, катион-радикал, элиминирование.

Кілт сөздер: масс-спектрометрия, күкірттіорганикалық қосылыс, катион-радикал, элиминирлеу.

Keywords: mass spectrometry, serorganičeskie compounds, cation-radical, eliminations.

Масс-спектрометрия является одним из широко используемых методов для идентификации и структурных исследований различных природных соединений и их синтетических производных [1, 2], в том числе органических соединений серы [3, 4].

Настоящая работа посвящена изучению серосодержащих органических соединений и является составной частью исследований органических микропримесей, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря, где ведутся интенсивные нефтепоисковые и нефтедобывающие работы.



Сероорганические соединения, идентифицированные [5] в результате исследования, представлены в таблице 1 в порядке элюирования из хроматографической колонки; там же указаны их времена удерживания (на колонке длиной 30 м), структурные формулы и масс-спектры (m/z , J, %). Следует отметить, что во всех анализированных образцах присутствовала элементарная сера в виде циклических форм.

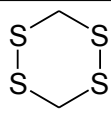


В масс-спектрах соединений (I – VII) интенсивность пиков молекулярных ионов (МИ) варьируется в пределах 46-80 % (табл.2). Исключение составляет соединение (VI), в масс-спектре наблюдается самый интенсивный пик МИ (100 %, табл.1). Подобное поведение

МИ этих соединений под действием электронной пониции (ЭИ) может быть вызвано тем, что ион-радикал МИ, в котором положительный заряд и неспаренный электрон расположены у атома серы.

Следует отметить, что при фрагментации МИ соединений (I - VII) заряд остается преимущественно на серосодержащих фрагментах. Поэтому в масс-спектрах наибольшую интенсивность имеют пики ионов: $[M - CH_3]^+$ с m/z 79 (I), $[HCS]^+$ с m/z 45 (II,V), $[M - C_2H_5]^+$ с m/z 87 (III), $[H_3C - S = S]^+$ с m/z 79 (IV) и $[H_2CS_4]^+$ с m/z 142 (VI) В соединении (VII), как и следовало ожидать, самый устойчивый МИ к ЭИ ($W_{MI} = 32,3$, табл. 2) при распаде дает не интенсивные фрагменты характерные ароматическим и производным тиофена (табл 1,2). В масс-спектре тиациклогептана (III), в отличие от других, присутствуют много интенсивных пиков углеводородных ионов, аналогично высшим циклоалканам и алициклическим сульфидам, поэтому W_{MI} (табл. 2) ниже (кроме VI), несмотря на высокую интенсивность пика МИ (табл.1).

Таблица 1 – Сероорганические соединения, обнаруженные в донных отложениях северной части Каспийского моря

№	Наименование	Структурная формула	Время выходы, сек.	Масс- спектр ($m/z; J\%$)
I	Диментилсульфон	$H_3C - S(O_2) - CH_3$	297	94 (48), 81 (5), 79 (100), 63 (4), 45 (4), 15 (83).
II	1,2,4-триацклопентан (трипиолан)		408	126 (6), 124 (460), 80 (60), 78 (64), 60 (21), 59 (12), 48 (8), 47 (15), 46 (63), 45 (100), 44(12), 34 (11), 33 (6), 27 (5).
№	Наименование	Структурная формула	Время выходы, сек.	Масс- спектр ($m/z; J\%$)
III	Тиациклогептан (тиепан)		462	117 (5), 116 (80), 101 (22), 89 (5), 88 (22), 87 (100), 83 (8), 82 (43), 81 (6), 75 (7), 74 (11), 73 (14), 69 (13), 68 (18), 67 (63), 62 (8), 61 (54), 60 (53), 59 (17), 58 (8), 55 (35), 54 (52), 53 (12), 47 (61), 45 (50), 45 (49), 42 (18), 41 (88), 40 (5), 39 (47), 29 (20), 28 (15), 27 (58), 26 (8), 15 (8)
IV	Диментилтетрасульфид	$H_3C - (S)_4 - CH_3$	466	162 (7), 160 (11), 158 (70), 111 (9), 94 (43), 81 (10), 80 (11), 79 (100), 61 (6), 48 (13), 47 (34), 46 (16), 45 (44)

V	1,2,4,5-тетратиациклогексан		573	158 (12), 156 (69), 124 (6), 112 (7), 110 (59), 78 (21), 77 (5), 76 (7), 64 (38), 48 (6), 47 (6), 46 (74), 45 (100)
VI	Гексатиепан		676	208 (6), 206 (25), 174 (9), 160 (12), 144 (20), 143 (6), 142 (100), 128 (6), 110 (15), 96 (15), 80 (7), 78 (66), 76 (15), 64 (15), 47 (8), 46 (41), 45 (58), 32 (12)
VII	2,4- дифенилтиофен		815	238 (6), 237 (20), 236 (100), 235 (8), 234 (13), 203 (5), 202 (10), 191 (12), 159 (8), 165 (5), 134 (10), 121 (14), 118 (6), 115 (9), 102 (6), 89 (11), 77 (11), 69 (5), 63 (10), 51 (13), 50 (8), 45 (8), 39 (13)
Примечание. Ионы с относительной интенсивностью пиков ниже 4% пропущены.				

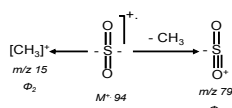
Диметилсульфон (1). Масс-спектр электронной ионизации (ЭИ) сульфона (1) характеризуется интенсивным пиком молекулярного иона (МИ), что характерно для соединений, содержащих электроотрицательные атомы кислорода.

Основное направление его фрагментации определяется наличием в молекуле группы атомов $O=S=O$ и связано с разрывом связи $C-S$ и образованием ионов $[H_3C-S(O_2)]^+ (m/z79) (\Phi_1)$ с максимальной интенсивностью и $[CH_3]^+ (m/z15, \Phi_2)$ второй по интенсивности (схема 1). Кроме того, в масс-спектре сульфона (1) присутствуют незначительные пики ионов $[M-CH_3-O]^+ (m/z63)$ и $[HCS]^+$ с $m/z45$ (табл.1.).

Таблица 2 – Устойчивость молекулярных ионов ($W_{ми}$) и относительная интенсивность пиков основных характеристических ионов (в % от полного ионного тока) в масс-спектрах соединений I – VII

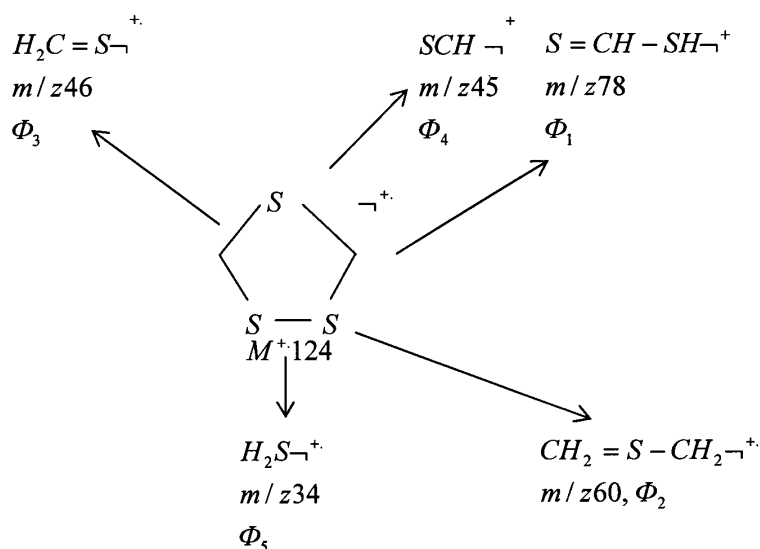
Соединение	$W_{ми}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
I	17,0	35,7	29,6	-	-	-
II	11,4	16,0	5,25	15,75	25,0	2,75
III	7,75	2,1	9,7	4,2	6,1	5,2
IV	16,2	10,0	23,2	5,3	7,9	10,2
V	16,6	14,2	5,0	9,1	17,8	24,1
VI	5,5	2,0	2,6	22,2	3,3	3,3
VII	32,3	3,2	3,8	2,5	3,2	4,5

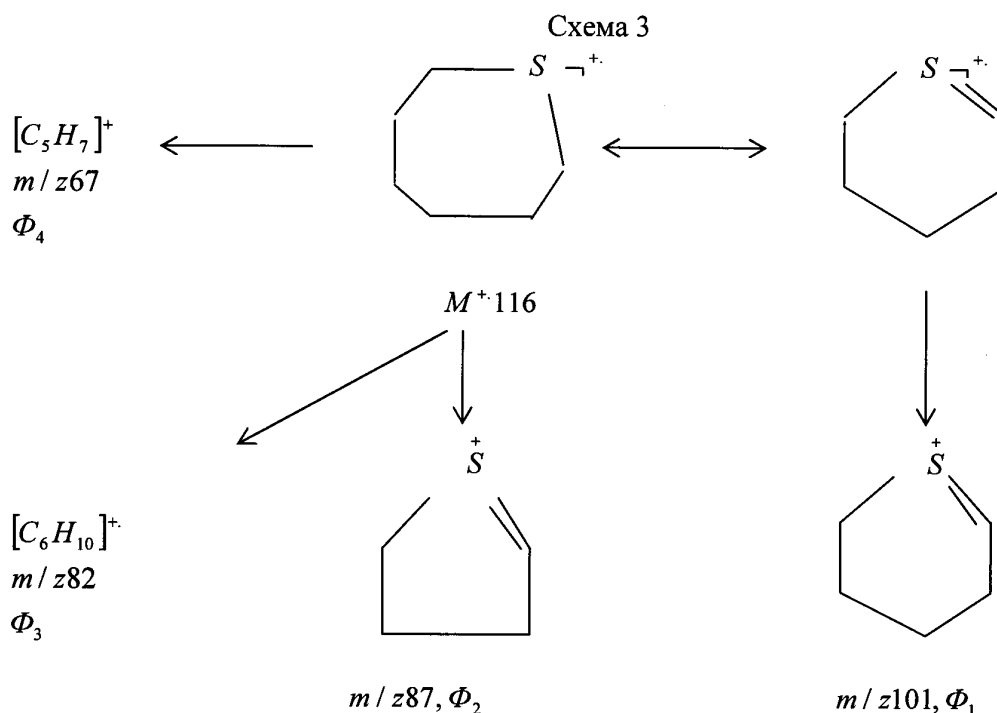
Схема 1



1,2,4-трисульфид (трисульфид II). В масс-спектре соединений II пик МИ достаточно интенсивен (46%, табл.1). Наиболее характерный процесс фрагментации МИ, связан с раскрытием цикла и элиминированием частицы $CH_2 = S$ и образованием иона Φ_1 ($m/z 78$, табл.1,2; схема 2). Другое направление реакции распада трисульфидана (II) связано с разрывом связи $C-S$ с обеих сторон $S-S$ частей молекулы, при которой происходят отщепление S_2 с образованием катион-радикала $[H_2C = S - CH_2]^+$ с $m/z 60$ (Φ_2 ; табл. 1,2; схема 2). Кроме этого, в масс-спектре помимо ионов Φ_1 , Φ_2 присутствует достаточно интенсивный пик иона $H_2C = S^+$ с $m/z 46$

Схема 2



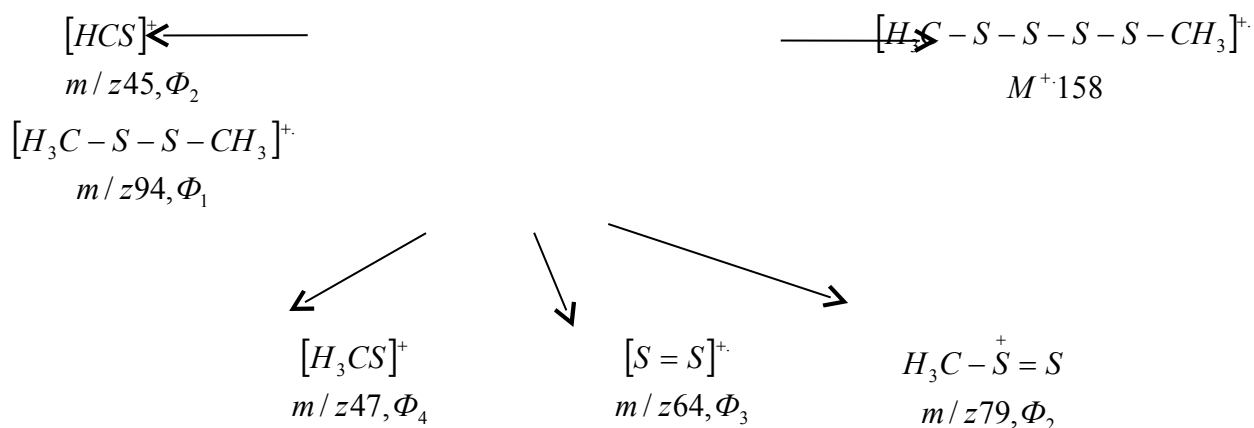


Наиболее характерный процесс фрагментации, связан с образованием иона $[HCS]^+$ с $m/z 45$ пик которого в масс-спектре самый максимальный (Φ_4 , табл.2)

Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается заметный пик катион-радикала H_2S ($m/z 34 \Phi_5$). Таким образом, реакции распада МИ идет в основном с образованием катион-радикалов ($\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$) за исключением наиболее интенсивного положительного четно- электронного иона Φ_4 Тиациклогептан (тиепан, III). Масс-спектр имеет много интенсивных пиков (табл.1). Они равны степени относится серосодержащим углеводородным ($[C_5H_9S]^+$, $[C_4H_7S]^+$, $[C_2H_5S]^+$, $[C_2H_4S]^+$, $[CH_3S]^+$, $[CH_2S]^+$, $[CHS]$) и углеводородным ($[C_5H_7]^+$, $[C_4H_7]^+$, $[C_4H_6]^+$, $[C_3H_3]^+$, $[C_2H_5]^+$, $[C_2H_3]^+$) ионам. Реакции распада МИ тиепана (III) происходит в нескольких направлениях из раскрытых изомерных форм: отрыв метильный группы Φ_1 , $m/z 101$, элиминирование этильной группы Φ_2 , $m/z 87$, а также отщепление H_2S Φ_3 , $m/z 82$ (схема 3).

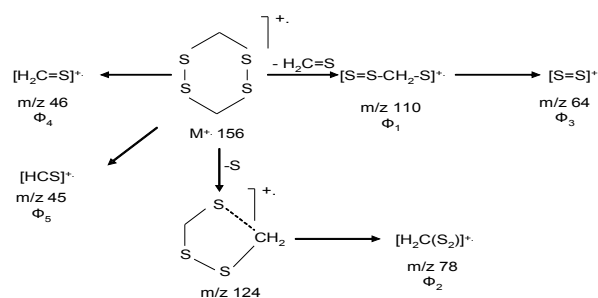
Диметилтетрасульфид (IV). Самый интенсивный пик иона Φ_2 в масс-спектре сульфида (IV) имеет величину $m/z 79$ (табл.1,2; Φ_2 , схема 4), образующегося при расщеплении центральной связи $S-S$, что приводит к разрыву молекул «пополам». Как и в случае тритиолана ((II) Φ_2 , схема 2), за счет скелетной перегруппировки происходит отрыв два атома S из MU и образование катион- радикала диметилдисульфида Φ_1 ($m/z 94$).

Дальнейшая фрагментация Φ_1 протекает аналогично распаду ДМ ДС [7] и приводит характерным ионам $\Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$ (схема 4). Из других направлений реакции распада МИ следует отметить выброс атома серы ($[M-S]^+$; $m/z 126$) и частицы CH_3S ($[M-CH_3S]^+$; $m/z 111$). Однако в масс-спектре интенсивность их пиков незначительные (табл.1). Следует особо отметить, что образование наиболее интенсивного иона Φ_2 может протекать как при распаде МИ, так и из катион-радикала Φ_1 .



1,2,4,5-тетратиациклогексан (тетратиан, V). Масс-спектр тетраиана (V) характеризуется интенсивным пиком *МИ* (табл. 1,2). Основным процессом фрагментации, приводящим к одному из основных пиков в масс-спектре, является элиминирование CH_2-S и образование катион-радикала $[S_3CH_2]^+$ ($m/z 100, \Phi_1$, табл.1,2; схема 5) аналогично распаду тритиолану (II).

Схема 5



1,2,3,4,5,6-Гексатиациклогептан (VI). Распад *МИ* происходит в нескольких направлениях: процесс раскрытия цикла и последующие элиминирование S , отщепление нейтральной частицы $CH_2 = S$ и основное направление фрагментации выброс S_2 с образованием наиболее интенсивного иона Φ_3 ($m/z 142$, табл.1,2; схема 6).

Таким образом, *МИ* распадается с образованием ион-радикала $[H_2CS_5]^+$ ($m/z 174, \Phi_1$) небольшой интенсивности (табл. 1,2), дальнейший распад *МИ* связан с образованием нечетно-электронного иона-радикала $[S_5]^+$ ($m/z 160, \Phi_2$) и наиболее характерный процесс фрагментации *МИ* - образование катион-радикала $[H_2CS_4]^+$ ($m/z 142, \Phi_3$).

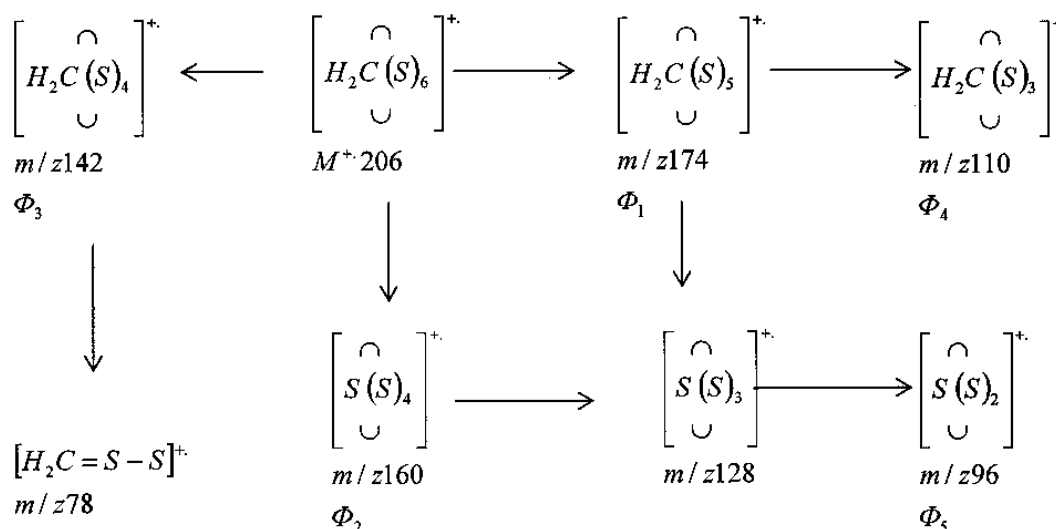
В масс-спектре интенсивность пика этого иона Φ_3 самый максимальный и для данного иона наиболее вероятной является циклическая структура тетратиациклопентана.

Образование фрагментного ион-радикала $[H_2CS_3]^+$ ($m/z 110, \Phi_1$) может протекать при распаде $[MI-S]^+$ ($m/z 174, \Phi_1$) в результате отрыва S_2 .

Кроме этого, в масс-спектре рядом с пиком иона Φ_4 с одинаковой интенсивностью присутствует пик иона Φ_5 ($m/z96$) образованный при последовательных выбросах из ион-радикала $[S_5]^+$ ($m/z160, \Phi_2$) двух атомов S (схема 6).

Помимо рассмотренных ионов в масс-спектре гексатиепана (VI) присутствуют достаточно интенсивные пики серосодержащих ион-радикалов $[H_2CS_2]^+$ ($m/z78$), $[H_2CS]^+$ ($m/z46$) и иона $[HCS]^+$ ($m/z45$), подобно тритиолану (II) и тетратиану (V). Кроме того, в масс-спектре наблюдается пики ион-радикалов элементарной серы: $[S_2]^+$ ($m/z64$) и $[S]^+$ ($m/z32$), характерные для серы: $[S_6]^+$ ($m/z192$) и $[S_8]^+$ ($m/z256$).

Схема 6



2,4-дифенилтиофен (VII). В масс-спектре 2,4-дифенил тиофена (VII) наиболее интенсивным пиком является пик MI ($M^+ 236, 100\%$; табл.1,2). Большая интенсивность MI и многочисленные пики осколочных ионов незначительной интенсивности показывают о высокой устойчивости ароматической системы молекулы ($W_{MI} = 32,3$; табл. 2).

Первым актом основного направление фрагментации является элиминирование молекулы H_2S в результате сложной скелетной перегруппировки тиофеновой части MI с образованием катиона-радикала 1,4-дифенил бутина-1,3 с $m/z 202$ (табл.1,2 Φ_1 , схема7).

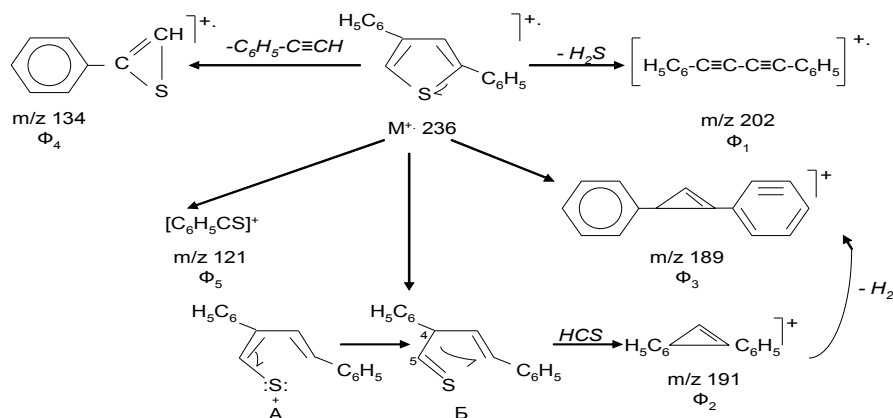
Кроме того, возможна потеря HCS радикала в результате разрыва связи $C-S$ с образованием иона AA , затем сдвиг электронов ($A \rightarrow B$) с последующим гомолитическим разрывом связи C_4-C_5 приводит к образованию катиона дифенилциклопропенила $m/z191$ (Φ_2 , схема 7).

Дальнейший распад MI связан с выбросом и HCS и H_2 из фенольной части молекулы и образованием иона Φ_3 с $m/z189$.

Образование двух других фрагментных ионов с $m/z134$ (Φ_4) и $m/z121$ (Φ_5) связаны с раскрытием тиофеновой части соединений (VII) локализацией положительного заряда на сере. Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается небольшой пик иона с $m/z165$ (табл.1). Вероятнее всего, этот ион образуется при раскрытии фенольной части катиона дифенилциклопропенила Φ_2 , $m/z191$ с последующим элиминированием молекулы этина.

В области низких массовых чисел имеются пики ионов, характерные для бензола ($m/z77:51$) тиофена ($m/z69,45,39$) и гетероароматических структур ($m/z115,102,89$).

Схема 7



Таким образом, регистрация масс-спектра электронной ионизации и их идентификации при помощи базы данных «NIST» и WILEY позволяет более надежно установить молекулярную массу, структуру анализируемых соединений и увеличивает достоверность идентификаций.

Экспериментальная часть

Навески (5 г) образцов данных обложений, предварительно высушенные при комнатной температуре и просеянные через сито экстрагировали на ультразвуковой бане с 20мл. дихлорметаном 3 раза по 10 минут. Экстракты объединяли, концентрировали до 0,5 мл. и добавляли внутренние стандарты, в качестве которых использовали пердеутерированные нафталин и фенанирин. Определение «полулетучих» органических соединений проводили на хроматомасс-спектрометре «Pegasus-4 Д» фирмы LECO. Энергия ионизации- 70эВ, капиллярная силиконовая колонка RTX-5MS (30 м), температурный режим: 50С (2 мин)- 20С/мин 300С (10 мин), сканируемые массы 29-500 дальтон. Для качественного определения использовали компьютерные библиотеки (NIST и WILEY).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории органического анализа химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова за снятие образцов на хроматомасс-спектрометре.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Толстиков Г.А., Шульц Э.Э., Толстиков А.Г. Природные полисульфиды. Успехи химии РАН-1997, том 66, №9, С. 901-916.
- 2 Клыба Л.В., Паперная Л.К., Санжеева Е.Р., Шатрова А.А., Рудякова Е.В., Левковская Г.Г. Основные закономерности фрагментации дитио- и оксатиоацепталей пирозолкарбальдегидов при электронной и химической ионизации. Журнал Органической химии РАН-2011, том 47, вып.12, С.1813-1822.
- 3 Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Petrova V., Viktorovskii I.V., Lahtipera M., Paasivirta J., Mass spectrometric identification of alicyclic polysulfide's in sediments of the Eastern Gulf of

Finland I., Eur J., Mass Spectrom. 2004.10, C. 731-736.

4 *Хорошко Л.О., Тахистов В.В., Викторовский И.В., Лахтинера Мирья, Паасивирта Яаакко.* Масс-спектрометрическая идентификация сероорганических соединений, присутствующих в данных отложениях восточной части Финского залива. Масс-спектрометрия (ЖВМСО) 2005, том 2, №4, С.273-286.

5 Mass Spectral Library NIST (2002).

6 *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений, М., «Химия», 1986, 312 с.

7 *Жумагалиев С.Ж., Дюсенгалиев К.И., Куанышев Б.И., Кульбатыров Д.К., Сериков Т.П.* Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава C₂ – C₁₆. Известия НАН РК. Серия химии и технологии, 2011, №5, С.13-20.

REFERENCES

1 *Tolstikov G.A., Schulz E.E., Tolstikov A.G.* Natural polysulfides. Russian Chemical Sciences, 1997, Volume 66, № 9, pp. 901-916.2.

2 *Klyba L.V., Papernaya L.K., Sanzheeva E.R., Shatrova A.A., Rudyakova E.V., Levkovskaya G.G.* Basic laws of fragmentation and dithio oksatioatseptaley pirazolkarbaldegidov with electronic and chemical ponizatsii. Journal of Organic Chemistry, 2011, Volume 47, pp.1813-1822.

3 *Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Petrova V., Viktorovskii I.V., Lahtipera M., Paasivirta J.* Mass spectrometric identification of alicyclic polysulfide's in sediments of the Eastern Gulf of Finland I., Eur J., Mass Spectrom. 2004.10, pp. 731-736.

4 *Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Viktorovskii I.V., Lahtipera Mirja, Paasivirta Jaakko.* Mass spectrometric identification of organic sulfur compounds in these sediments prisutstverschih Eastern Gulf-Mass Spectrometry (ZHVMSO) 2005, Volume 2, № 4, pp.273-286.

5 Mass Spectral Library NIST (2002).

6 *Wolfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I.* Mass spectrometry of organic compounds, М., "Chemistry", 1986, 312 p.

7 *Zhumagaliyev S.J., Dyusengaliyev K.I., Kuanyshyev B.I. Kulbatyrov D.K., Serikov T.P.* Comparative mass spectrometric study of some symmetric and asymmetric dialkyl of C₂ – C₁₆. Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, a series of Chemistry and Technology, 2011, № 5, p.13-20.

Резюме

С.Ж. Жумагалиев, А. Кенжегалиев, Д.А. Кенжегалиева, Б.Б. Оразбаев

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

КАСПИЙ ТЕҢІЗІНІҢ СОЛТҮСТІК БӨЛІГІ ТҮБІНДЕГІ КЕЙБІР КҮКІРТТІ
ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ
ФРАГМЕНТАЦИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Каспий теңізінің солтүстік бөлігінде төменгі қабаттарындағы кейбір жеті күкіртті органикалық заттардың масс-спектрі қарастырылып, олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері көрсетілген.

Кілт сөздер: масс-спектрометрия, күкірттіорганикалық қосылыс, катион-радикал, элиминирлеу.

Summary

S.J. Zhumagaliyev, A. Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev

(Atyrau Institute of oil and gas of MES of REPUBLIC of KAZAKHSTAN, Atyrau)

MASS SPECTRA AND FEATURES SOME FRAGMENTATION OF ORGANIC SULFUR
COMPOUNDS PRESENT IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE NORTHERN CASPIAN
SEA

Examined the mass spectra of some seven sulfur-containing organic compounds present in the sediments of the northern Caspian Sea and shows the features of fragmentation of the molecular ions of the compounds studied.

Keywords: mass spectrometry, serorganicheskie compounds, cation-radical, eliminations.

Поступила 12.03.2013 г.