

УДК 543:54:547:269/279.4.5.547.73

ЖУМАГАЛИЕВ С. Ж., КЕНЖЕГАЛИЕВ А., КЕНЖЕГАЛИЕВА Д. А., ОРАЗБАЕВ Б. Б.

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

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ И НЕКОТОРЫХ АЛКИЛТИОФЕНОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

## Аннотация

Изучены масс-спектры элементарной серы циклической формы  $S_6$  и  $S_8$  и некоторых алкилтиофенов, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря, идентифицированные с помощью базы данных NIST.

**Ключевые слова:** масс-спектр, элементарная сера, алкилтиофены, электронная ионизация, катион-радикалы, элиминирование, фрагментация.

**Тірек сөздер:** масс-спектр, күкірт элементі, алкилтиофердер, электрондық ионизациялау, катион-радикалдары, элиминирлеу, фрагментациялау.

**Key words:** mass spectrometry, identification, the elemental sulfur, alkyl thiophenes, fragmentation, cation radicals, ions, and molecular ions, electron ionization, mass spectrum, elimination.

В продолжение наших исследований по масс-спектрометрическому анализу сераорганических веществ в донных отложениях Северной части Каспийского моря [1], в которых изучились масс-спектры семи сераорганических соединений, в настоящей работе изучены еще семь масс-спектров серы и алкилтиофенов, присутствующих в донных отложениях [2]. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что количество серы ( $S_6$  и  $S_8$ ) в донных отложениях колеблется в пределах 30-100 мкг/г.; алкилтиофенов - 0,01-0,13 мкг/г.

Полные масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) всех исследуемых соединений (I-VII) приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что серы циклических строений  $S_6$ (I) и  $S_8$ (II) дают в масс-спектре стабильные интенсивные молекулярные ионы (МИ), которые распадаются под действием ЭИ с образованием катион-радикалов  $S^{+}$  (m/z 128,  $R_1$ ; m/z 96; m/z 64,  $R_3$ ) в случае  $S_6$ (I) и  $S^{+}$  (m/z 224,  $R_1$ ; m/z 96,  $R_2$ ; m/z 160,  $R_3$ , m/z 128,  $R_4$ ; m/z 96,  $R_5$ ; m/z 64,  $R_6$  и m/z 32,  $R_7$ ) в случае  $S_8$ . Устойчивость МИ к ЭИ  $S_6$  выше чем  $S_8$  ( $W_{MI} = 33,3$ , табл. 2). Следует отметить, что распад МИ  $S_8$ (II), в отличие от  $S_6$  идет плавно и последовательно элиминированием атомов S с образованием  $S_7(\Phi_1)$ ,  $S_6(\Phi_2)$ ,  $S_5(\Phi_3)$ ,  $S_4(\Phi_4)$ ,  $S_3(\Phi_5)$ ,  $S_2(\Phi_6)$ ,  $S(\Phi_7)$  (табл. 2; схема 1).

Таблица 1 – Полные масс-спектры изученных соединений (I-VII)

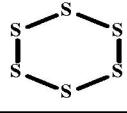
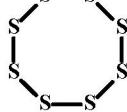
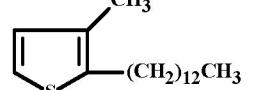
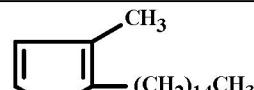
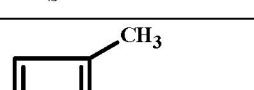
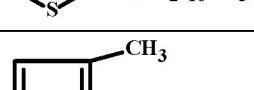
№ соединения	Структура	Масс-спектр m/z ( $I_{opt}$ , %)
I		196(3), 194(27), 193(5), 192(100), 130(6), 128(30), 96(16), 66(9), 64(95)
II		260(4), 258(25), 256(70), 226(5), 224(18), 194(10), 192(41), 162(10), 160(53), 130(10), 128(52), 98(3), 96(21), 66(11), 64(100), 32(21)
III		267(3), 266(26), 111(21), 110(3), 100(3), 99(6), 98(49), 97(100), 85(3), 84(3), 57(3), 55(4), 45(3), 43(18), 41(20), 39(3), 29(13), 27(3).
IV		281(3), 280(13), 125(6), 113(6), 112(12), 111(100), 98(3), 97(3), 97(3), 69(3), 55(4), 43(7), 41(8), 29(4), 28(3), 27(3)
V		308(6), 125(4), 113(3), 113(3), 112(6), 111(100), 98(3), 97(4), 69(5), 67(3), 57(8), 56(3), 55(9), 44(23), 43(14), 42(3), 41(13), 40(6), 39(4), 29(8), 28(7), 27(6).
VI		337(4), 336(32), 125(4), 113(5), 112(8), 111(100), 98(3), 97(4), 57(3), 55(4), 43(16), 41(13), 29(4), 28(3).
VII		365(3), 364(29), 125(3), 113(3), 112(6), 111(100), 109(3), 57(4), 55(4), 43(7), 41(4), 28(3).

Таблица 2 – Основные характеристические ионы в масс-спектрах соединений I-VII и устойчивость молекулярных ионов ( $W_{MI}$ )

Соединение	( $W_{MI}$ )	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_5$	$\Phi_6$	$\Phi_7$
I	33,3	10,1	5,2	31,5	-	-	-	-
II	15,0	3,8	8,7	11,2	11,0	4,5	21,3	4,5
III	8,8	6,8	16,2	33,3	-	-	-	-
IV	6,1	45,4	-	-	-	-	-	-
V	2,1	34,5	-	-	-	-	-	-
VI	13,1	41,6	-	-	-	-	-	-
VII	14,6	50,0	-	-	-	-	-	-

В масс-спектрах алкилтиофенов (III-VII) пики МИ достаточно интенсивны (табл. 1), следовательно, и устойчивость МИ ( $W_{MI}$ ) варьируются в пределах 2,1-14,6% (табл.2).

Наиболее характерный процесс фрагментации, как и следовало ожидать, связаны с элиминированием алкильного заместителя и образованием ионов  $R_1$  (m/z 111),  $R_2$  (m/z 97) на примере 2-тридекилтиофена (III) и  $R_1$  (m/z 111) в случаях соединений IV-VII (схема 2).

*Циклогексасульфид  $S_6$ (I).* Масс-спектр содержит максимальный по интенсивности пик с m/z 192, который соответствует МИ элементарной серы циклической формы  $S_6$ . Далее в масс-спектрах имеется крайне малоинтенсивный пик с m/z 160.

Его следует принять за пик  $[M-S]^{+}$ , который отвечает выбросу одного атома серы из МИ.

Основное направление фрагментации МИ связано с последовательными выбросами из МИ двух атомов S (m/z 128,  $\Phi_1$ ), затем атома S (m/z 96,  $\Phi_2$ ) и еще одного атома S (m/z 64,  $\Phi_3$ ). Таким образом, для I наблюдается следующая последовательность распада МИ (схема 1).

*Циклооктасульфид  $S_8$ (II).* В масс-спектре этого соединения второй по интенсивности пик имеет m/z 206, что этот пик МИ. В отличие от сульфида (I) устойчивость к ЭИ ( $W_{MI}$ ) меньше в два раза. (табл.2)

Общий вид масс-спектра характеризуется большим количеством интенсивных пиков (m/z: 224, 192, 160, 128, 96, 64, 32), представлены на схеме 1. Разница в массовых числах между пиками составляет 32 а.е.м. Соответствующей частицей может быть атом серы, который легко выбрасывается из МИ. Максимальную интенсивность в масс-спектре имеет пик с m/z 64, массовое число которого равно молекулярной массе молекулы  $S_2$ .

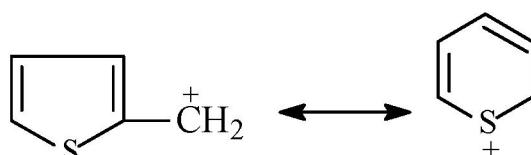
Все эти данные позволяют однозначно приписывать соединению II структуру циклооктасульфида.

*2-тридекилтиофен (III).* В масс-спектре пик МИ достаточно интенсивны (табл. 1, 2). Фрагментация алкилтиофена (III) подчиняется тем же закономерностям, что и распад алкилбензолов[3].

Основным процессом является бензильный разрыв.

Как правило, он приводит к ионам, пики которых имеют наибольшую интенсивность в масс-спектрах.

Как и следовало ожидать, что в результате бензильного разрыва в масс-спектре имеется самый интенсивный пик иона с m/z 97 ( $\Phi_3$ , табл. 1,2; схема 2).



Наряду с ионом  $\Phi_3$  (схема 2), наблюдаются пики заметной интенсивности ионов метилтиофена  $\Phi_2$  с m/z 98 и этилентиофена  $\Phi_1$  с m/z 111, обусловленные  $\alpha$ -разрывом с миграцией H и  $\beta$ -разрывом алкильного радикала (схема 2).

*3-метил-2-тридекилтиофен (IV).* Основное направление первичной фрагментации соединений IV подчиняется закономерностям распада алкилтиофенов.

Образующийся МИ в момент электронной ионизации (ЭИ) распадается с бензильным разрывом ( $\gamma$ -разрыв) по отношению S с образованием иона  $\Phi_1$  (m/z 111, табл. 1,2; схема 2) максимальной интенсивности.

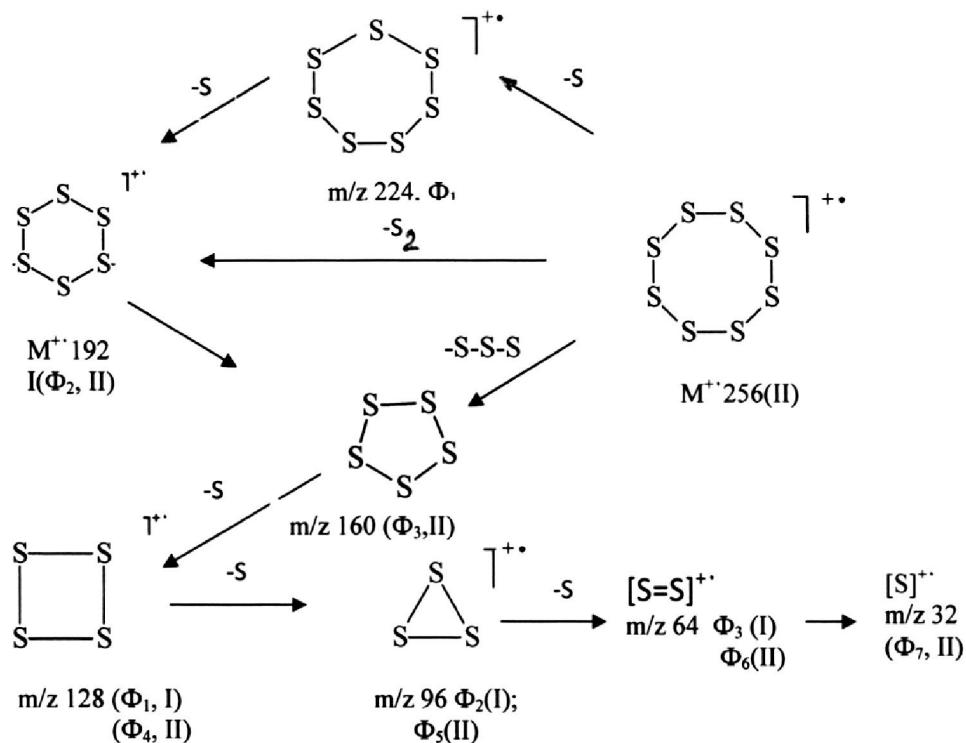


Схема 1 – Фрагментация серы S и S<sub>8</sub> (I-II)

Уходящий фрагмент, по-видимому, элиминируется в виде радикала додекила ( $\cdot C_{12}H_{25}$ ).

*3-метил-2-пентадекил(V).* В масс-спектре которого наблюдается слабоинтенсивный пик МИ (табл. 1,2). Самый максимальный пик масс-спектре соответствует иону ( $\Phi_1$ , m/z 11, табл.1,2; схема 2):

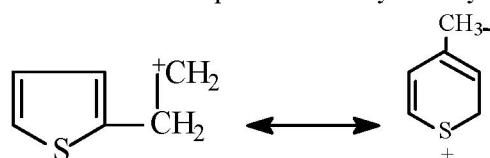


Схема 2 – Фрагментация алкилтиофенов (III-VII)

Таким образом, при рассмотрении масс-спектров изученных соединений (I-VII), выявлены основные особенности фрагментации МИ. Для каждого вещества были определены диагностические ионы, позволяющие проводить их надежную идентификацию.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Жумагалиев С. Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д. А., Оразбаев Б.Б. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря. Известия НАН РК. Серия химии и технологии, 2013, №2, с.17-24.

2 Жумагалиев С. Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д. А., Оразбаев Б.Б. Масс-спектрометрическая идентификация элементарной серы и некоторых алкилтиофенов присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря. Материалы Международного Симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». 30-31 мая 2013, г. Алматы, с. 353-356.

3 Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. Основы масс-спектрометрии органических соединений, М., МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, с.286.

## REFERENCES

1 S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev, The mass spectra and the features of the fragmentation of organic sulfur compounds in the sediments of the northern part of the Caspian Sea., Izvestya NAS of RK. Series of Chemistry and Technology, 2013, №2, p.17-24

2 S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev, Mass spectrometric identification of elemental sulfur and some alkylthiophenes in the sediments of the northern part of the Caspian Sea. Proceedings of the International Symposium "Modern problems of higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering."May 30-31, 2013, Almaty, pp .353-356.

3 V.G. Zaykyn, A.V. Varlamova, A.I. Mikaya, N.S. Prostakov , Bases of mass spectrometry of organic compounds, M., MAIK Science/Interperiodica, 2001, p.286

## Резюме

С.Ж.Жұмагалиев, А.Кенжегалиев, Да.А.Кенжегалиева, Б.Б.Оразбаев

(ҚР БФМ, Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ.)

## КАСПИЙ ТЕҢІЗІНІҢ СОЛТУСТІК БӨЛІГІ ТҮБІНДЕГІ ЭЛЕМЕНТАРЛЫҚ КҮКІРТТИҚ ЖӘНЕ КЕЙБІР АЛКИЛТИОФЕНДЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ СӘЙКЕСТЕНДІРЛҮІ

Каспий тенізінің солтүстік бөлігі түбіндегі жер қабаттарындағы элементарлық күкірттің және кейбір алкилтиофендердің масс-спектрлері қарастырылған. Олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері анықталып талқыланған.

**Тірек сөздер:** масс-спектр, күкірт элементі, алкилтиофендер, электрондық ионизациялау, катион-радикалдары, элиминирлеу, фрагментациялау.

## Summary

S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev

(Atyrau Institute of Oil and Gas, MES of RK, Atyrau city)

## MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ELEMENTAL SULFUR AND SOME ALKYLTHIOPHENES IN THE SEDIMENTS OF THE NORTHERN PART OF THE CASPIAN SEA

We consider the mass spectra of elemental sulfur and some alkylthiophenes in the sediments of the northern part of the Caspian Sea. The features of the fragmentation of the molecular ions studied organic sulfur compounds are discussed.

**Key words:** mass spectrometry, identification, the elemental sulfur, alkyl thiophenes, fragmentation, cation radicals, ions, and molecular ions, electron ionization, mass spectrum, elimination.