

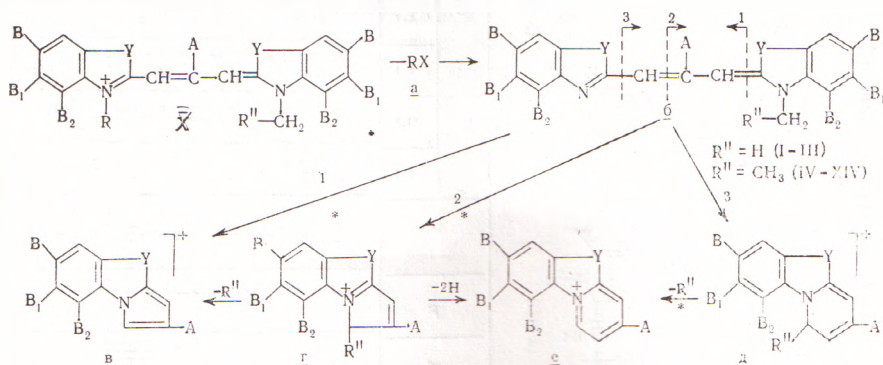
К. К. ЖИГУЛЕВ, Ф. Л. КОЛОДКИН, Р. Д. РАЙХИНА,
М. А. АЛЬПЕРОВИЧ, член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

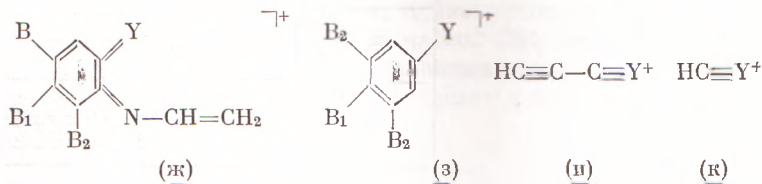
Настоящая работа является результатом предварительного исследования фрагментации ряда полиметиновых красителей (I—XVI) под действием электронного удара. Чистота красителей контролировалась электронными спектрами поглощения этанольных растворов и методом т.с.х. на силикагеле «Вёльм» в хлороформе — метаноле (1 : 5). Масс-спектры (м.с.) получены при непосредственном введении образца в ионный источник масс-спектрометра «Varian-Mat» CH-6 (70 эв, 180°, 100 μ а). В табл. 1 представлено строение исследованных красителей и пути их распада.

В м.с. цианинов I—XVI пик M^+ отсутствует. Первичным актом распада этих соединений является пиролизическое отщепление алкилгалогенида с последующей ионизацией и образованием ионов RX^+ (ион а) и соответствующего ангидрооснования (ион б).

На основании сопоставления м.с. карбоцианинов ($n=1$) I—III и VIII—XIV и подробного анализа м.с. IV и IVa с идентификацией метастабильных ионов можно предложить следующую общую схему фрагментации по путям распада 1—3:



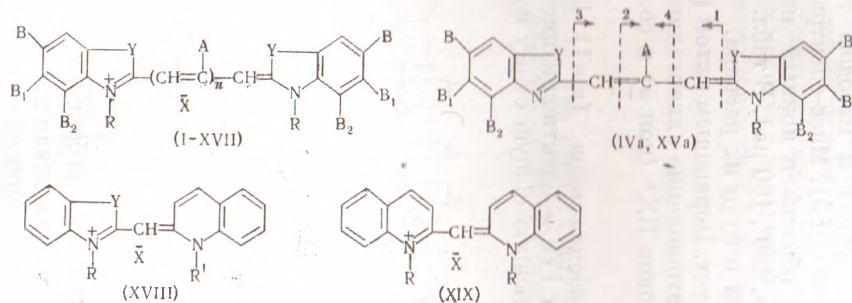
Ионы б—е образуются и при фрагментации поликарбоцианинов V—VII ($n=2, 3, 5$), но в ничтожных количествах. Диссоциативная ионизация осколочных ионов б—е тиацианинов I—XIV приводит при дальнейшем распаде к образованию ионов ж—к, типичных для м.с. производных бензтиазола (^{1, 2}).



Ионы а и б образуются и при фрагментации монометиновых красителей XV и XIV, однако в их м.с., естественно, отсутствуют ионы типа в—е. Для м.с. красителя XV характерны типичные ионы фрагментации производных

Таблица 1

Строение, пути распада и интенсивности (I/I_{\max} , %) пиков ионов фрагментации полиметинных красителей при электронном ударе



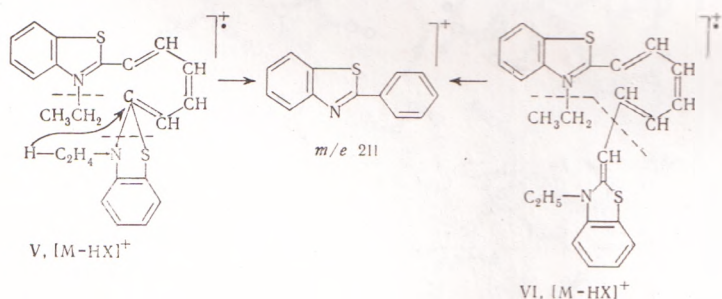
№№ п.п.	Y	R (R ₁)	B	B ₁	B ₂	A	n	X	Общие характерные ионы												Другие интенсивные ионы	
									а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м	m/e(I/I _{max} , %)	
I	S	CH ₃	H	H	H	H	1	Cl	100	21	53	18	—*	7	8	10	9	14	—*	—*	52(39), 136(13)	
II	S	CH ₃	H	H	H	H	1	Br	29	39	100	31	—*	12	8	5	8	11	—*	—*	96(25), 161(18)	
III	S	CH ₃	H	H	H	H	1	J	57	40	100	25	5	5	7	5	7	6	—*	—*	307(20), 337(12)	
IV	S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	1	J	56	60	100	31	7	23	15	9	11	8	6	—*	174(16), 307(20), 337(13)	
V	S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	2	J	100	20	7	8	4	9	74	17	27	15	30	14	108(29), 173(19), 211(19), 390(24) **	
VI	S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	3	J	46	—*	—*	2	—*	4	58	10	35	15	16	11	108(46), 134(22), 211(100)	
VII	S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	5	J	100	—*	—*	—*	—*	3	74	18	19	13	39	13	108(47), 148(15), 261(25), 466(14)	
VIII	S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1	J	100	62	76	32	15	29	46	6	6	12	18	8	121(25), 162(25), 392(9) **	
IX	S	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	1	J	74	55	100	34	4	22	8	3	10	17	6	—*	188(15), 365(15)	
X	S	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	1	J	16	12	35	11	29	100	6	2	2	14	11	17	200(33), 215(20), 228(22), 406(14) **	
XI	S	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	1	J	29	23	54	15	30	100	13	9	—*	6	13	20	186(42), 214(20), 378(14) **	
XII	S	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	1	J	98	77	100	52	23	62	5	20	13	13	30	20	186(87), 187(37), 200(60), 392(13) **	
XIII	S	бензо-	бензо-	бензо-	бензо-	C ₂ H ₅	1	Cl	100	9	6	7	4	—*	13	9	13	31	53	82	48(55), 52(34), 175(95), 176(40)	
XIV	S	CH ₃	H	—	—	C ₄ H ₅	1	Br	29	23	77	29	4	5	19	36	9	14	6	—*	96(28), 115(77), 184(97), 286(100)	
XV	S	CH ₃	—	—	—	—	—	J	80	76	—	—	—	—	7	17	16	22	64	44	143(96), 162(35), 275(80), 289(89)	
XVI	—	(C ₄ H ₅) C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	J	(93) 90	(100) 52	—	—	—	—	—	—	—	—	7	7	27(45), 29(78), 269(100), 283(52)	

* Интенсивность ниже 2%.

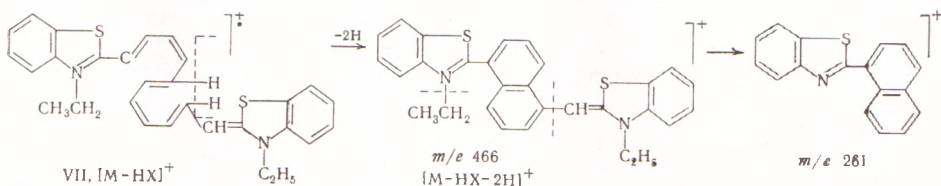
** Масса и интенсивность иона [M-HX]⁺.

как бензтиазола (типа ж-к), так и хиолина (³, ⁴), в то время как для м.с. красителя XVI характерны только последние. Кроме названных выше, в м.с. красителей I—XVI заслуживают внимания пики ионов $[X]^+$ (ион л), $[HX]^+$ (ион м) и в ряде случаев $[M-HX]^+$.

Особенности фрагментации отдельных групп красителей в зависимости от их строения легко проследить по изменениям интенсивности пиков ионов а-м и по появлению пиков других ионов (см. табл. 1). Так, фрагментация галоидметилатов I—III протекает с высокой селективностью почти одинаково, при этом интенсивность пиков ионов а падает в ряду: $CH_3Cl^+ > CH_3J^+ > CH_3Br^+$. Изменение длины полиметиновой цепи существенно сказывается на характере первичных направлений диссоциативной ионизации красителей IV—VII. Так, в м.с. IV ($n=1$) пик иона в (m/e 173) максимальный, в м.с. V ($n=2$) интенсивность пика формального иона в (с боковой винильной группой) и иона с массой 173 резко уменьшается, а в м.с. VI и VII ($n=3$ и 5) пики формальных ионов в и ионов с массой 173 вообще отсутствуют. Кроме того, при переходе от карбо- к пентакарбоцианинам (IV—VII) наблюдается постепенное снижение интенсивности пиков ионов б-е, очевидно связанное с возрастанием вероятности разрыва удлиненной полиметиновой цепи. Наблюдается повышение интенсивности пика иона $[HX]^+$ с образованием иона $[M-HX]^+$, например, в м.с. I—IV пики этих ионов практически отсутствуют, а в м.с. V интенсивность последнего (24%) выше, чем пика иона б. С ростом сопряженной цепи в молекулах цианинов возрастает возможность циклизации внутри цепи. В некотором смысле м.с. дикарбоцианина V является промежуточным между м.с. карбоцианина IV и трикарбоцианина VI. В первом, с одной стороны, присутствует пик иона с массой 173, являющийся максимальным в случае IV и отсутствующий в м.с. VI, а с другой стороны — наблюдается пик иона с массой 211, являющийся максимальным в м.с. VI, но отсутствующий в м.с. IV. Ион с массой 211, вероятно, отвечает структуре 2-фенилбензтиазола, образующегося из V и VI по схеме:



Из структуры V и VI видно, что этот процесс должен быть более выгоден для VI, что соответствует наблюдаемому в м.с. О циклизации внутри полиметиновой цепи свидетельствует и м.с. пентакарбоцианина VII, в котором наблюдается интенсивный пик иона с массой 261, очевидно, отвечающий 2- α -нафтилбензтиазолу. Схема его образования подтверждается тем, что из всех исследованных соединений I—XVI только в м.с. VII наблюдается пик иона $[M-HX-2H]^+$.



Положение метильной группы в гетероциклах красителей VIII и IX заметно сказывается на соотношении интенсивностей пиков ионов а, д и ж в и е. Пики ионов а, д и ж значительно интенсивнее в м.с. VIII, чем в м.с. IX, что, вероятно, связано с возможностью образования в первом случае нестабильного илида.

Для красителей с мезо-заместителем в полиметиновой цепи (X—XIV) за исключением соединения XIV, характерно снижение селективности распада, выражающееся в появлении в м.с. большого числа сравнительно высоких по интенсивности пиков ионов, а также заметное увеличение интенсивности пиков ионов м. Несомненно, это обусловлено образованием новой сопряженной системы при отщеплении НХ с участием атома водорода мезо-алкильной группы. В соединении XIV такой возможности нет и ион м в его м.с. отсутствует. Наряду с интенсивным пиком иона в, максимальный пик в XIV имеет ион с массой 286, отвечающий распаду иона б по пути 4 (см. табл. 1) с образованием сопряженного ион-радикала 2-стирил-β-нафто-тиазола. При распаде иона в интенсивно образуется другой характерный для фрагментации XIV ион фенилциклопропена с массой 115.

Всесоюзный государственный
научно-исследовательский и проектный институт
химико-фотографической промышленности

Поступило
7 IX 1977

Сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ B. I. Millard, A. F. Temple, Org. Mass. Spectrometer, v. 1, 280 (1968). ² G. M. Clarke, R. Grigg, D. H. Williams, J. Chem. Soc. B, 1966, 339. ³ S. D. Sample, D. A. Lightner et al., J. Org. Chem., v. 32, 997 (1967). ⁴ P. A. Хмельницкий, Н. А. Ключев, Докл. Тимиряз. с.-х. акад., № 162, 393 (1971).