А. КУУСК, Лилья ЛАХЕ,
А.-М. МЮЮРИСЕПП, С. ФАЙНГОЛЬД

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ И ИХ СУЛЬФОНАТОВ

4. KUUSK, Lülja LAHE, A.-M. MUURISEPP, S. FAINGOLD. DIALKOÜLBENSEENIDE JA NENDE SULFONAATIDE SPEKTRAALUURINGUD

A. KUUSK, Lülja LAHE, A.-M. MUURISEPP, S. FAINGOLD. SPECTRAL INVESTIGATIONS OF DIALKYL BENZENES AND THEIR SULPHONATES

Представлена О. Эйзенем

В [1] описан синтез ряда индивидуальных и технических диалкилфенил-сульфонатов (ДАФС). В настоящем сообщении приводятся результаты ИК- и масс-спектрометрических исследований первичных *n*-диалкилбензолов и соответствующих ДАФС натрия.

ИК-спектры *n*-диалкилбензолов сняты в микрослое на спектрофотометре UR-10 (рис. 1). В спектрах *n*-дигептил-, -диокил- и -динонилбензолов *n*-замещенность доказывается поглощением при 828 см^{-1} , вызванным внеплоскостным деформационным колебанием связи С—Н двух соседних атомов водорода, а также в области обертонов и составных частот по полосам 1790 и 1895 см^{-1} . Соединения носят в основном неразветвленный характер, так как колебание конечной метильной группы появляется в виде острой интенсивной полосы при 1380 см^{-1} , а полоса, характеризующая разветвленность, заметна лишь в виде слабого плеча (1370 см^{-1}) [2].

Рис. 1. ИК-спектры: 1 — первичного *n*-дигептилбензола, 2 — *n*-диокилбензола (жидкая пленка).

Поглощение при 722 см^{-1} вызвано маятниковыми колебаниями групп $(-\text{CH}_2-)_n$ заместителя ($n > 4$). Валентные и деформационные колебания метильной и метиленовой групп длинной метиленовой цепи вызывают полосы при $1467, 2960, 2925$ и 2855 см^{-1} .

Присутствие ароматического цикла в *n*-диалкилбензолах доказывається по нескольким полосам валентного колебания двойной связи от 3010 до 3090 см^{-1} и по узкой полосе колебания бензольного кольца при 1610 (1590) и 1518 (1490) см^{-1} .

Полученные спектры хорошо согласуются со спектрами *n*-диалкилбензолов, приведенными в [3]. Спектры *n*-диалкилбензолов в нашем случае (рис. 1) отличаются более четкой разделенностью полос при частотах $1600-1300$ и $850-700\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры *n*-ДАФС натрия были сняты в растворе CCl_4 при заданных концентрациях: *n*-дигептил-ФС-На $1,56$ вес. %, *n*-диоктил-ФС-На $1,0$ вес. % (рис. 2). Сульфонаты идентифицируются по интенсивной полосе асимметрического валентного колебания группы SO_3 алкилфенилсульфонатов при 1220 см^{-1} [2] и по менее интенсивной полосе симметричного валентного колебания этой группы при 1085 см^{-1} .

Рис. 2. ИК-спектры: 1 — первичного *n*-дигептил-ФС-На ($1,56\%$ -ный раствор по весу в CCl_4), 2 — *n*-диоктил-ФС-На (1% -ный раствор) (жидкая пленка).

n-Замещенность выявляется по поглощению при 825 см^{-1} , вызванному CH -деформационным колебанием двух соседних атомов водорода бензольного кольца.

1,2,4-Замещенность доказывается присутствием полосы как изолированного H -атома при 900 см^{-1} , так и двух смежных H -атомов при 825 см^{-1} (рис. 2).

Кроме вышеприведенных, в спектрах *n*-ДАФС натрия присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний метильной и метиленовой групп при $1460, 2855, 2867, 2920$ и 2950 см^{-1} .

Масс-спектры *n*-дигептил- и *n*-диоктилбензолов приведены на рис. 3 (представлены пики интенсивностью выше $1,5\%$ от интенсивности максимального пика). Спектры получены при энергии ионизирующих электронов 50 эВ на масс-спектрометре МХ-1303.

Пики осколочных ионов $(\text{C}_6\text{H}_5)^+$ с молекулярной массой (м. м.)

Рис. 3. Масс-спектры: А — первичного *n*-дигетилбензола (м. м. 274,5), Б — *n*-диэтилбензола (м. м. 302,5). Энергия электронного пучка 50 эВ.

77, $(C_6H_6)^+$ (м. м. 78) и $(C_6H_7)^+$ (м. м. 79) отвечают α -разрыву С—С-связи по отношению к бензольному кольцу.

Главным процессом фрагментации неразветвленных алкилбензолов является β -распад. В результате β -распада от *n*-диалкилбензола отщепляются один или два радикала $C_{n-1}H_{(2n+1)-2}$. Так, из *n*-дигептилбензола (м. м. 274) уделяются радикалы массой 85, вызывая появление соответствующих интенсивных пиков с м. м. 189 и 104 (рис. 3). Пики соответствующих ионов из *n*-диокилбензола (м. м. 302) появляются при м. м. 203 и 104.

В масс-спектре *n*-дигептилбензола интенсивность пика с м. м. 28 (этилен) составляет 38%, интенсивности пиков с м. м. 42, 56, 70, 84 и 98 значительно ниже — 7; 6,2; 3,7; 2,5 и 2,5% от максимального пика соответственно.

Триплеты (м. м. 91—92—93 и 105—106—107) принадлежат обычно [4] фенилалкильным ионам с одним и двумя С-атомами у бензольного кольца. В спектрах *n*-диалкилбензолов присутствует пик с м. м. 104, обусловленной, по-видимому, ионом $CH_2-\emptyset-CH_2^+$ (обычно $\emptyset-C_2H_4^+$), так что в случае линейных диалкилбензолов можно говорить о квартете м. м. 104—105—106—107.

Возникновение пиков ионов (м. м. 92 и 91) обусловлено β -разрывом С—С-связи по отношению к циклу с миграцией водорода и без нее. У алкилбензолов [4, 5] увеличивается миграция водорода при β -распаде с ростом длины алкильных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. Синтез индивидуальных и технических диалкилфенилсульфонатов (в печати).
2. Инагаки С., Идзава Я., Огата Й. Синтез диалкилбензолсульфонатов с прямой цепью и их поверхностная активность. — Kogei Kagaku dzasshi, 1966, т. 69, № 11, с. 2161—2164 (пер. ВЦП Н.Т. Л. и Д № Ц-79599, М., 1976).
3. Петров А. Д., Никишин Г. И., Воробьев В. Д. Синтез и свойства парадииалкилбензолов. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1960, № 3, с. 717—723.
4. Grubb, H. M., Meyerson, S. Mass spectra of alkylbenzenes. — In: Mass spectrometry of organic ions. New York, 1963, p. 453—525.
5. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М., 1966, с. 198—202.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/II 1979