

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

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ И ИХ СУЛЬФОНАТОВ

4. KUUSK, Liija LAHE, A.-M. MÜURISEPP, S. FAINGOLD. DIALKÜLBENSEENIDE JA NENDE SULFONAAITIDE SPEKTRAALUURINGUD

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

Представлена О. Эйзенем

В [1] описан синтез ряда индивидуальных и технических диалкилфенилсульфонатов (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  $828\text{ см}^{-1}$ , вызванным внеплоскостным деформационным колебанием связи С—Н двух соседних атомов водорода, а также в области обертонов и составных частот по полосам  $1790$  и  $1895\text{ см}^{-1}$ . Соединения носят в основном неразветвленный характер, так как колебание конечной метильной группы появляется в виде острой интенсивной полосы при  $1380\text{ см}^{-1}$ , а полоса, характеризующая разветвленность, заметна лишь в виде слабого плеча ( $1370\text{ см}^{-1}$ ) [2].

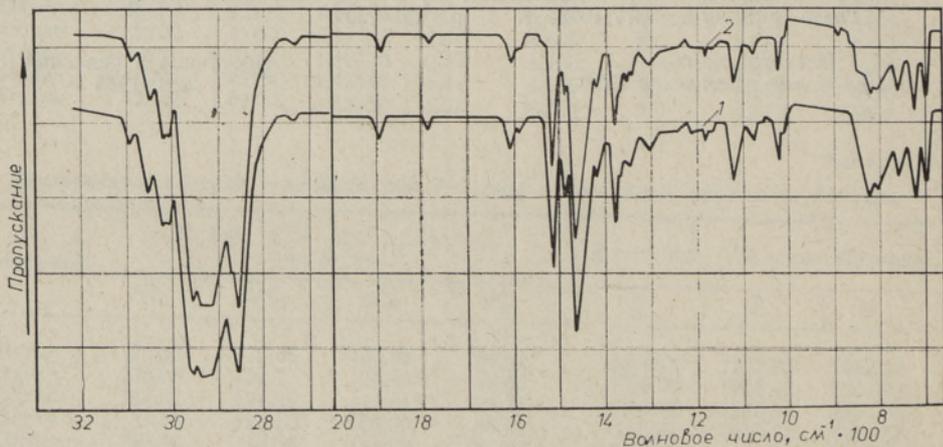


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — первичного *n*-дигептилбензола, 2 — *n*-диокилбензола (жидкая пленка).

Поглощение при  $722\text{ см}^{-1}$  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  $2855\text{ см}^{-1}$ .

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

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  $\text{CCl}_4$  при заданных концентрациях: *n*-дигептил-ФС-На  $1,56$  вес. %, *n*-диокил-ФС-На  $1,0$  вес. % (рис. 2). Сульфонаты идентифицируются по интенсивной полосе асимметрического валентного колебания группы  $\text{SO}_3$  алкилфенилсульфонатов при  $1220\text{ см}^{-1}$  [2] и по менее интенсивной полосе симметричного валентного колебания этой группы при  $1085\text{ см}^{-1}$ .

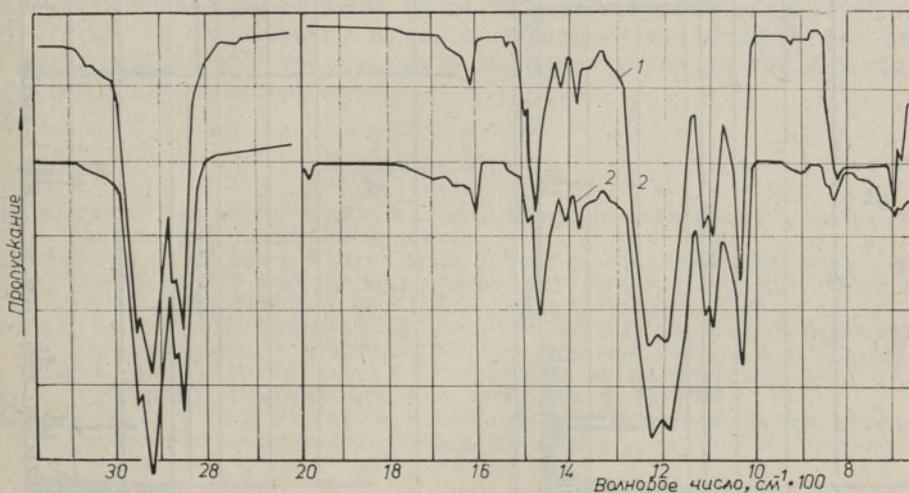


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — первичного *n*-дигептил-ФС-На ( $1,56\%$ -ный раствор по весу в  $\text{CCl}_4$ ), 2 — *n*-диокил-ФС-На ( $1\%$ -ный раствор) (жидкая пленка).

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

1,2,4-Замещенность доказывается присутствием полосы как изолированного Н-атома при  $900\text{ см}^{-1}$ , так и двух смежных Н-атомов при  $825\text{ см}^{-1}$  (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  $2950\text{ см}^{-1}$ .

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

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

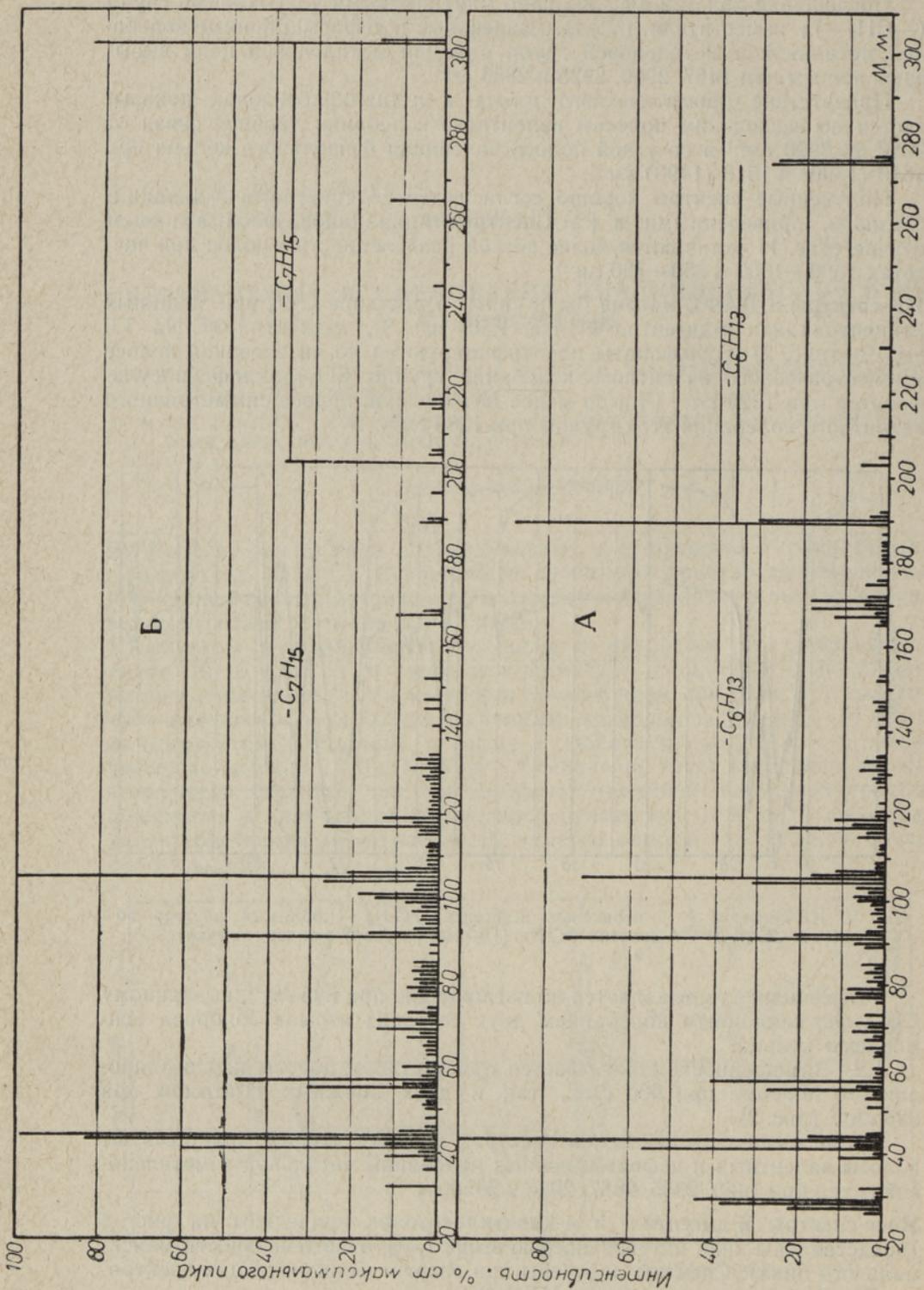


Рис. 3. Масс-спектры: А — первичного *p*-диметилбензола (м. м. 274,5), Б — *p*-диоктилбензола (м. м. 302,5). Энергия электронного пучка 50 эВ.

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

Главным процессом фрагментации неразветвленных алкилбензолов является  $\beta$ -распад. В результате  $\beta$ -распада от *n*-диалкилбензола отщепляются один или два радикала  $C_{n-1}H_{(2n+1)-2}$ . Так, из *n*-дигептилбензола (м. м. 274) выделяются радикалы массой 85, вызывая появление соответствующих интенсивных пиков с м. м. 189 и 104 (рис. 3). Пики соответствующих ионов из *n*-диоктилбензола (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  $\beta$ -разрывом С—С-связи по отношению к циклу с миграцией водорода и без нее. У алкилбензолов [4, 5] увеличивается миграция водорода при  $\beta$ -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. — Когё Кагаку дзасси, 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 парадиалкилбензолов. — 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