

خرد شدن در نتیجه تصادم الکترونی در برخی ملکولهای دی تیوکتال حلقوی

نوشته:

دکتر محمد محمدی

استادیارگروه مهندسی شیمی و پتروشیمی پلی تکنیک تهران

چکیده

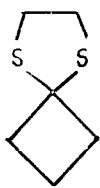
در این مقاله و اکافت بیناب جرمی ۸۰-دی تیاسپیرو [۳و۳] اکتان و ۹۰-دی تیاسپیرو (۳و۳) نونان مطرح شده است. خرد شدن این دو ملکول در نتیجه تصادم الکترونی در انرژی ۱۰ الکترون ولت منجر به حذف اتیلن از حلقه گوگرددار و در ۷ الکترون ولت منجر به حذف اتیلن از هر دو حلقه الکانی و گوگرددار میباشد که مورد بحث قرار گرفته است.

مقدمه

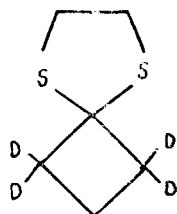
در بینابهای جرمی سیستم‌های سولنوره^۱ با ترکیب‌های مشابه اکسیژن‌دارش^(۱) به ویژه کتالها در مقایسه بادی تیوکتالها^(۲) تفاوت‌ها و تشابه‌هایی مشاهده کرده‌اند.

در این مقاله جزئیات روبرخورد شدن (Fragmentation pattern) دو جسم از سری دی تیوکتالهای حلقوی را در ۷ و ۱۰ الکترون ولت مورد بررسی قرار میگیرد. در جائیکه برای ملکول اسکان داشته وجود هر یون منفرد خرد شده توسط عمل مارکدار شدن باد و تریوم و نیز حضور قله‌های نیمه‌نیمه پایدار (Metastable) به اثبات رسیده است. حضور یونهای گوگرد دار از نسبت جرمی $F+1$ و $F+2$ از کلمه Fragment بمعنی خردیزه تشخیص داده شده و این امر دقیقاً در مورد خردیزه‌هایی از ارزیابی شده که حضور هیچ یون دیگری مزاحمت ایجاد نمی کرده است.

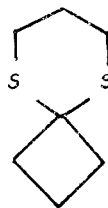
برای اینکار جسم‌های ۸۰-دی تیاسپیرو [۳و۳] اکتان (I) و ۹۰-دی تیاسپیرو [۳و۳] نونان (II) و همانندهای دوتره شده (deuterated analogs) آنها با روش‌های برسنجه (استاندارد) سنتز شده است. (۳) حذف و افزایش گروه‌های متیلن تماماً در حلقه شامل اتم گوگرد و حلقه الیفاتیکی مورد بررسی قرار گرفته است.



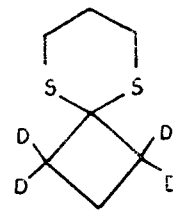
(I)



(III)



(II)

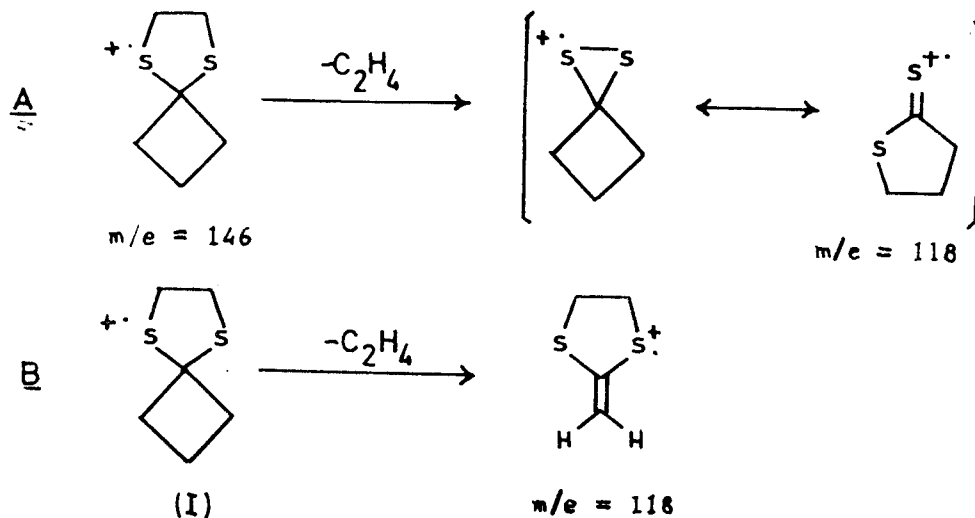


(IV)

بحث

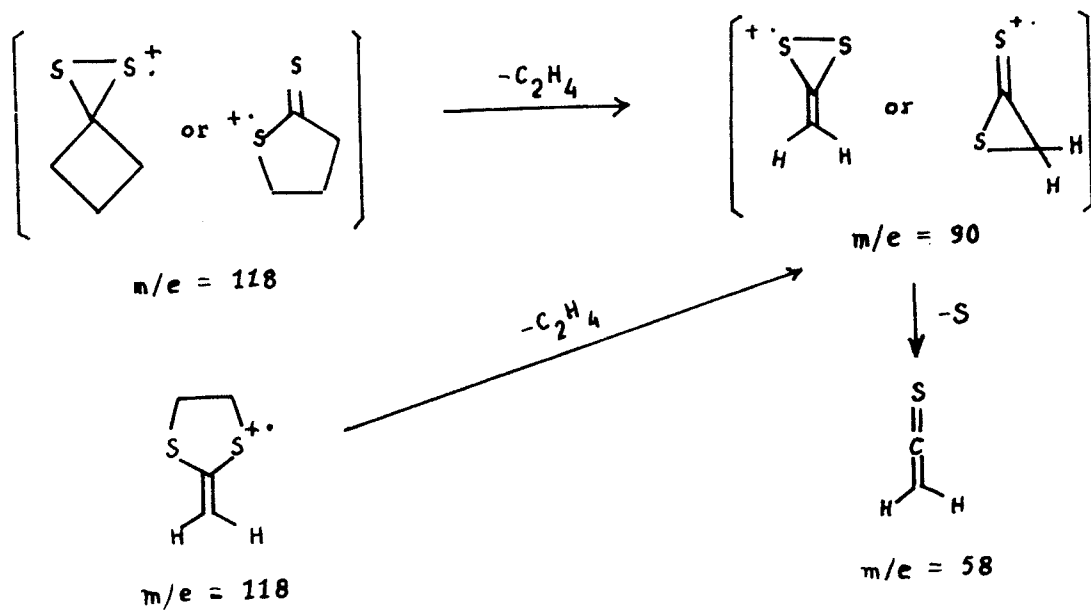
ه و ۸- دی تیا سپیرو [۳ و ۴] اکتان (I و III) (شکل های ۱ و ۲ و ۳ و ۴)

یون ملکولی (Molecular ion) یا یون مادر (parent ion) این ترکیب در بیناب جرمی دارای شدت خیلی کم است. این موضوع برای ترکیب های دی تیو کتال های حلقوی یک پدیده طبیعی است که قبلاً گزارش شده است.^۴ خریدیه اصلی در (100%) $m/e=120$ و دیگری در (97%) $m/e=122$ ظاهر میشود. و این به خوبی حذف اتیلن را از یون مادر (P+) تأیید می کند که از دو راه زیر (A و B) به یون خریدیه اصلی (Major fragment ion) تبدیل میشود.

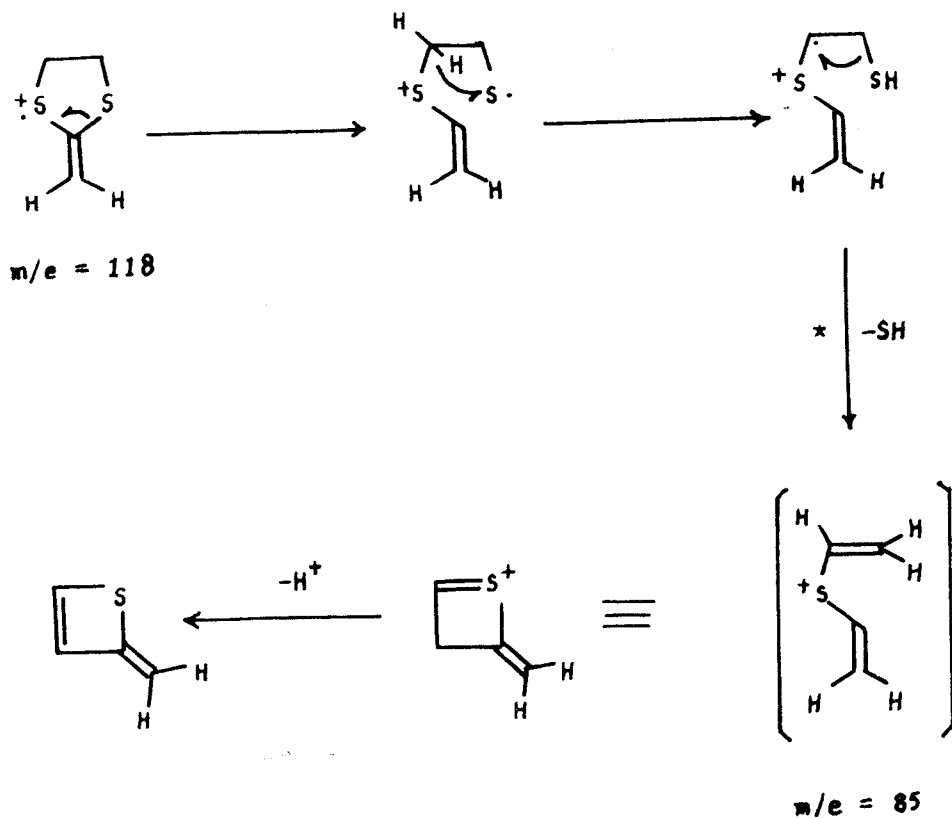


بنابر این هر دو راه در v الکترون ولت با احتمال تقریبی برابر به انجام رسیده است. در بیناب ه الکترون ولت یون $m/e=118$ تنها خریدیه ای است که دیده میشود و دارای شدت نسبی 100% است (p+ هنوز شدت نسبی برابر با 5% را دارد). در همین شرایط بیناب ملکول دوتره شده، یون اصلی در (100%) $m/e=122$ و یون $m/e=120$ با شدت نسبی 39% ظاهر میشوند. این مطلب بیان می کند که در پتانسیل های یونیزاسیون کمتر خرد شدن ملکولی حلقه گوگرد دار بر حلقه سیکلو بوتان به طور قابل ملاحظه ای ترجیح دارد. لازم به یاد آوری است که شکستن عادی سیکلو بوتان نیز با حذف اتیلن همراه است. بنابراین در ه الکترون ولت حذف اتیلن در ملکول I از حلقه ۱-۳-دی تیولان (ونه از حلقه سیکلو بوتان) انجام می گیرد.

بیناب v الکترون ولت فقط دو خریدیه مفید دیگر با شدت های نسبی بزرگتر از ۱۰% دارد، که این دو در $m/e=90$ (21%) و $m/e=58$ (26%) دیده می شوند. در مورد ترکیب دوتره شده مشابه این دو قله به دو واحد جرمی بالاتر تبدیل می شوند. خریدیه یون $m/e=90$ دو اتم گوگرد دارد، در حالیکه خریدیه یون $m/e=58$ فقط یک اتم گوگرد دارد. راه های زیر با ارقام فوق مطابقت می نمایند:



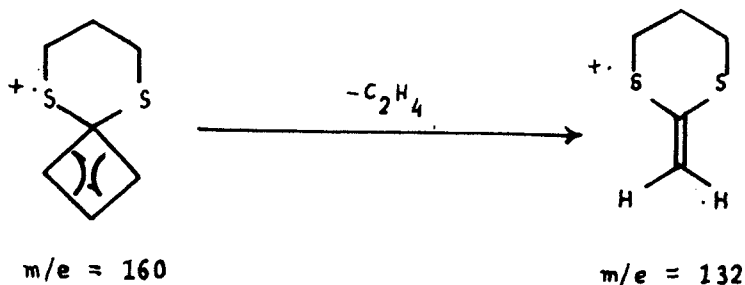
خردبزه کوچکی که در بیناب v الکترون وات مشاهده میشود ظاهراً (باتوجه به قله نیمه پایدار) از طریق حذف رادیکال سولفیدریل از پاره اصلی در $m/e = 118$ بوجود می آید. این خردبزه در $m/e = 85$ و در همانند دوتره شده در $m/e = 87$ (11%) دیده میشود. بنابر این مقایسه این دو نشان می دهد که خردبزه $m/e = 85$ باید شامل یکی از کربن های حلقه سیکلوبوتان باشد. چون این خردبزه دو اتم دوتریوم (D) دارد حذف $-SH$ از $m/e = 118$ از راه B بوجود می آید و حذف هیدروژن



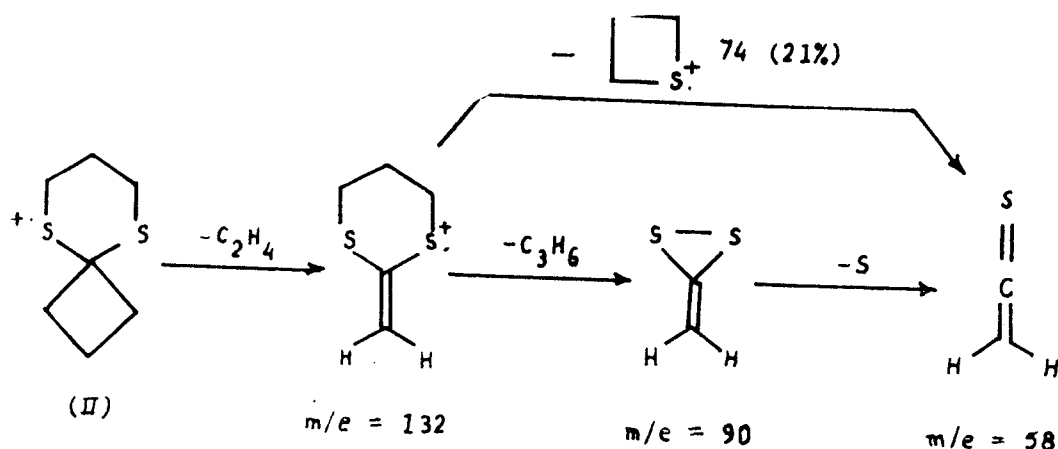
باید از حلقه ۱ و ۳-دی تیولان صورت گرفته باشد. ماهنوز در مورد جزئیات ساختمان خریدیه یون $m/e=118$ اطلاعات کافی نداریم و به احتمال زیاد می توان آنرا به صورت حلقه دی تیواستر نشان داد که از حلقه دی سولنید مناسبتر می باشد.

ه و ۹- دی تیاسپیرو [۳ و ۵] نونان (II و IV) (شکل های ۵ و ۶ و ۷ و ۸)

یون مادر (parent ion) در $m/e=160$ با شدت نسبی 31% دیده میشود. برای خریدیه $m/e=132$ (100%) در محاسبه دو اتم گوگرد بدست می آید. این خریدیه در سلکول دوتره شده مشابه به $m/e=134$ می رود که حذف اتیلن از حلقه الکائی را مشخص می نماید.

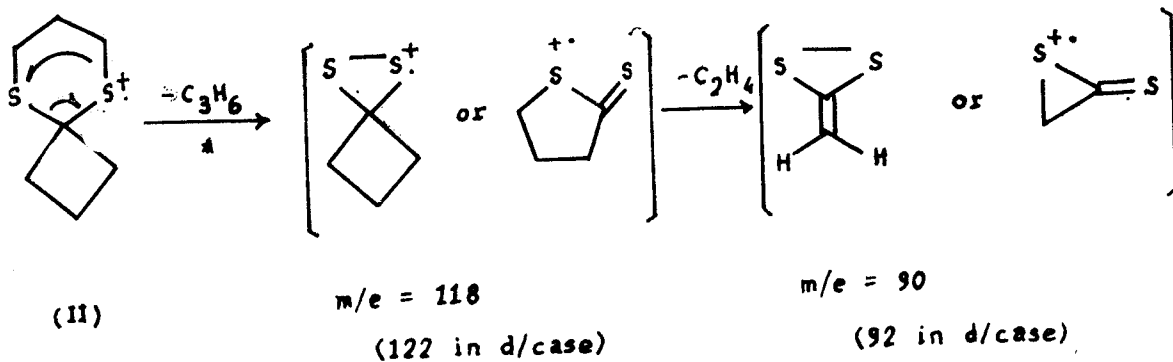


به استثنای دویون ($m/e=45$ (54%) و $m/e=53$ (53%))، بقیه بیناب کاملاً پیچیده و از یکسری خریدیه هائی با شدت نسبی زیر 20% تشکیل شده است. خریدیه یون $m/e=45$ در سلکول دوتره شده مشابه تغییری نمی کند، در حالیکه یون $m/e=58$ به $m/e=60$ افزایش می یابد.



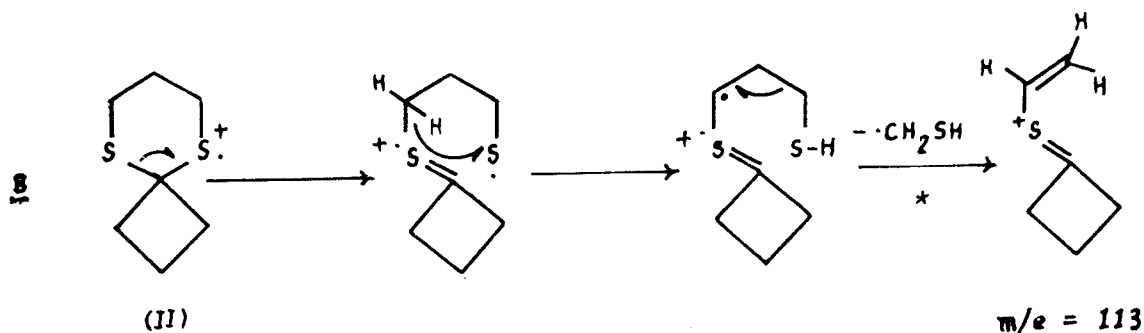
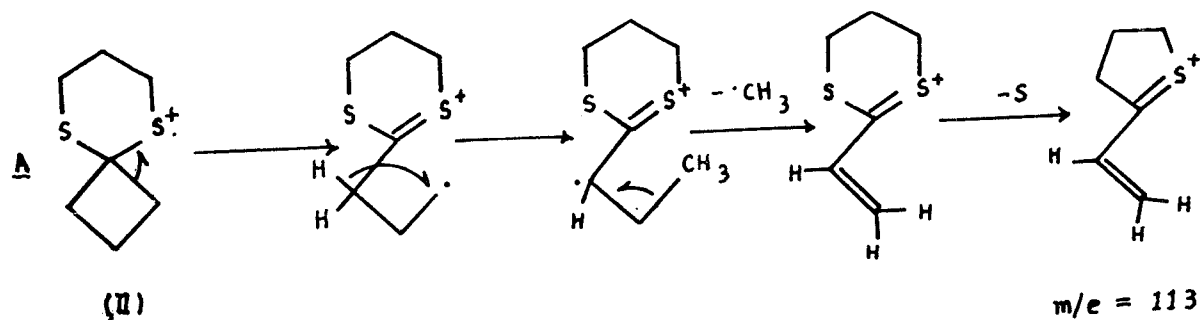
خریدیه $m/e=58$ ممکن است از طریق یکی از راه های بالا بدست آمده باشد، با اینحال می توان اطمینان داشت که کربن متیلن از یکی از کربن های α حلقه سیکلویوتان مشتق شده است. در $m/e=74$ نیز یک یون مشاهده می شود که در جسم مارکدار تغییر نمی کند. این موضوع می رساند که حذف Thietane از خریدیه $m/e=132$ (منشاء یون $m/e=58$) ارجحیت دارد.

دو خریدیه دیگر در $m/e=113$ (22%) و $m/e=118$ (10%) مورد توجه است. هر دو خریدیه تمام دوتریوم خود را در بیناب همانند مارکدار نگه می دارند و به ترتیب به $m/e=117$ و $m/e=122$ می روند. محاسبه نشان می دهد که یون $m/e=118$ دو اتم گوگرد دارد در حالیکه یون $m/e=113$ فقط یک اتم گوگرد دارد. بنظر میرسد که ایندویون از شکستن حلقه ۱ و ۳-دی تیان نتیجه می شوند و این مسیر بوسیله قله های نیم پایدار موجود تأیید میشود. چنین تصور می شود که یون $m/e=118$ با حذف C_3H_6 از حلقه گوگرد دار سلکول حاصل می شوند.



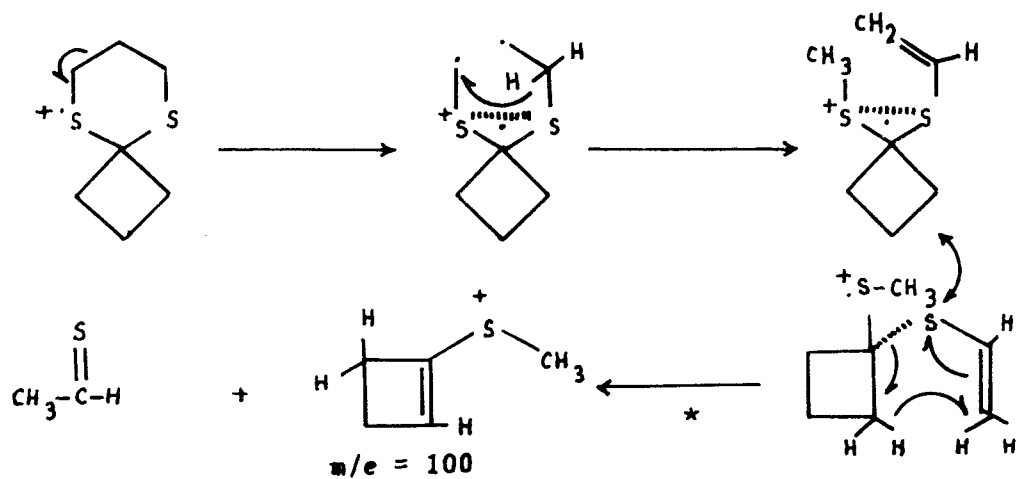
راه فوق از طریق مارکدار کردن ملکول بادوتریوم تأیید میشود. پس ازدوتره شدن ملکول یون $m/e=118$ در $m/e=122$ دیده میشود. یون $m/e=90$ (که در همانند دوتره شده در $m/e=92$ دیده میشود) نیز از خریدیه $m/e=118$ باحذف اتیلن بوجود می آید.

یون $m/e=113$ (22%) راه اشکال میتوان توجیه کرد. قله نیمه پایدار نیز تأیید میکند که یون مزبور مستقیماً از یون مادر (P^+) باحذف ϵv واحد جرمی تشکیل میشود. از آنجائیکه این یون فقط یک اتم گوگرد دارد باید با حذف رادیکال متیل تیول بدست آمده باشد. این یون هیچ دوتریومی از دست نداده است، زیرا در بیناب همانند دوتره شده این یون در $m/e=117$ (4d) با شدت نسبی ۱۰٪ و پیک جدیدی در $m/e=114$ (4d) (11%) دیده میشود. این امر ممکن است دلیل بر آن باشد که دو راه عملی در اینجا وجود دارد، یکی بدون حذف D از حلقه سیکلوبوتان و دیگری با حذف سه دوتریوم از حلقه سیکلوبوتان. بنابراین مادوراه مشخص داریم که هر دو راه ما را به $m/e=113$ به ملکول بدون D، راهنمایی می کند (A و B).



بنابراین بین شکستن حلقه سیکلوبوتان و حلقه ۳-دی تیان رقابت وجود دارد که حلقه ۳-دی تیان در v الکترون ولت غالب می شود. این پدیده در بیناب ۱۰ الکترون ولت واضح تر است زیرا شدت های نسبی هر دو یون در ۱۰ الکترون ولت زیادتر است.

در بیناب v الکترون ولت یون های باقیمانده ای که اهمیت دارند در $m/e=99$ و $m/e=100$ (هر دو با شدت 20%) دیده می شوند که این دو قله در مورد ترکیب دوتره شده به $m/e=102$ و $m/e=103$ می روند. در بررسی بیناب v الکترون ولت اهمیت این خردیزه ها آشکار می شود زیرا فقط یون (87%) $m/e=100$ دیده می شود که این یون فراوان ترین خردیزه بیناب است. ابتدا چنین تصور شد که یون های $m/e=99$ و $m/e=100$ از اخراج ساده Thiirane از یون مادر وبعد با حذف اتم هیدروژن بدست آمده اند، ولی، اگر چنین موردی درست بود، جسم دوتره شده می بایست شیفنی با باء واحد جرمی را نشان می داد در حالی که فقط شیفنی با سه واحد جرمی دیده شد که فقط مشخص کننده حذف یک دوتریوم α ضمن تشکیل این یون بود. ذکر این نکته از آن نظر با ارزش است که قله نیمه پایدار در تشکیل یون $m/e=100$ از یون مادر (p^+) مشاهده می شود. راه های زیر تفسیری برای بدست آمدن یون $m/e=100$ با توجه به اطلاعات ذکر شده در این مقاله است.



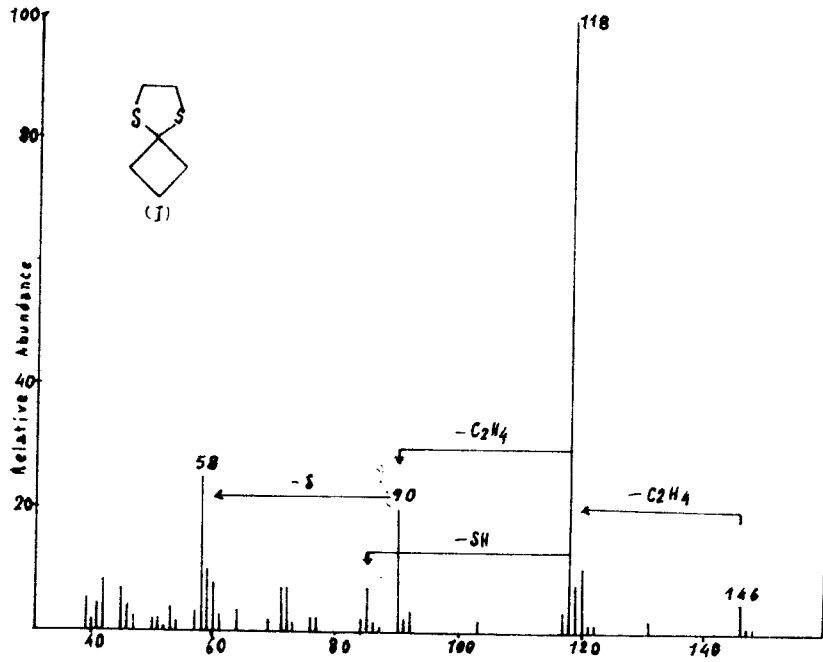
در اثر تداخل قله $F+1$ به یون $m/e=60$ موجود در همانند دوتره شده تبدیل $m/e=60$ به $m/e=61$ قابل رویت نمی باشد.

نتیجه

شکستن ملکولی حلقه آلکانی در مقایسه با حلقه گوگرددار با تغییرات پتانسیل یونیزاسیون رابطه و بستگی دارد. با اینحال علیرغم ملکول اتیلنی دی تیوکتال (I) ملکول پروپیلن دی تیوکتال (II) در شکستن حلقه گوگردی در ۱۰ و v الکترون ولت ارجحیت نشان می دهد. البته مطالعات اندازه گیریهای پتانسیلی برای تعیین جزئیات دقیق انرژیهای این فرایند در جریان است.

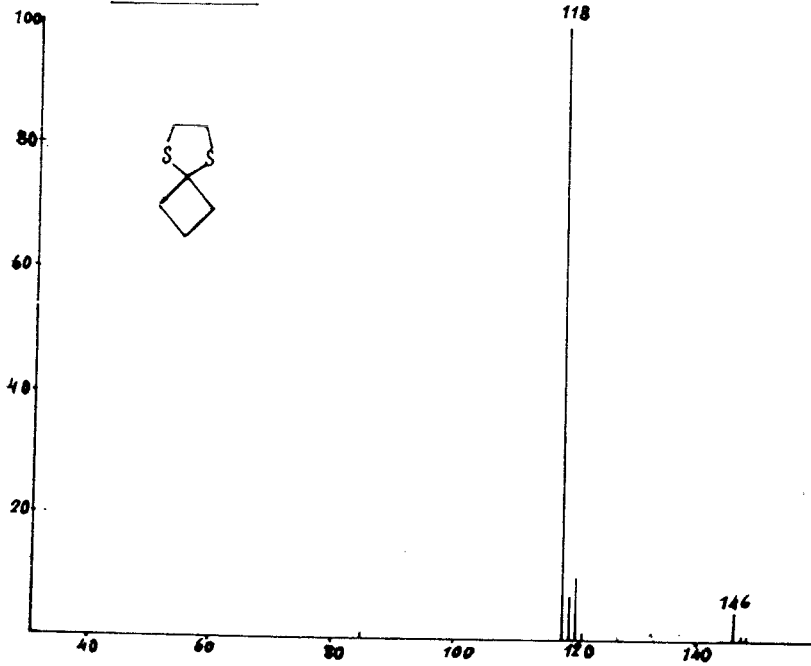
در حال حاضر علت دقیق این تغییرات در پدیده تصادم الکترونی روشن نیست بویژه وقتی که تغییرات ساختمانی فقط در افزایش یا کاهش گروه متیلن باشد، و این اندیشه بلافاصله به فکر خطور می کند که تغییرات جزئی در کانفورمیشن حالت پایه (ground state) در این سیستم اثرهای نسبی بزرگی روی شیمی حالت برانگیخته (Excited state) دارد. همانگونه که از رفتار فتوشیمیائی این ترکیبها نیز چنین نتیجه گیری شده است (۸،۷،۶). پس بار دیگر، با تغییرات کوچکی که در ساختمان ملکول (افزایش متیلن) می دهیم شاهد تفاوت هائی در پدیده تصادم الکترونی می باشیم.

Fig. 1 (70 eV)



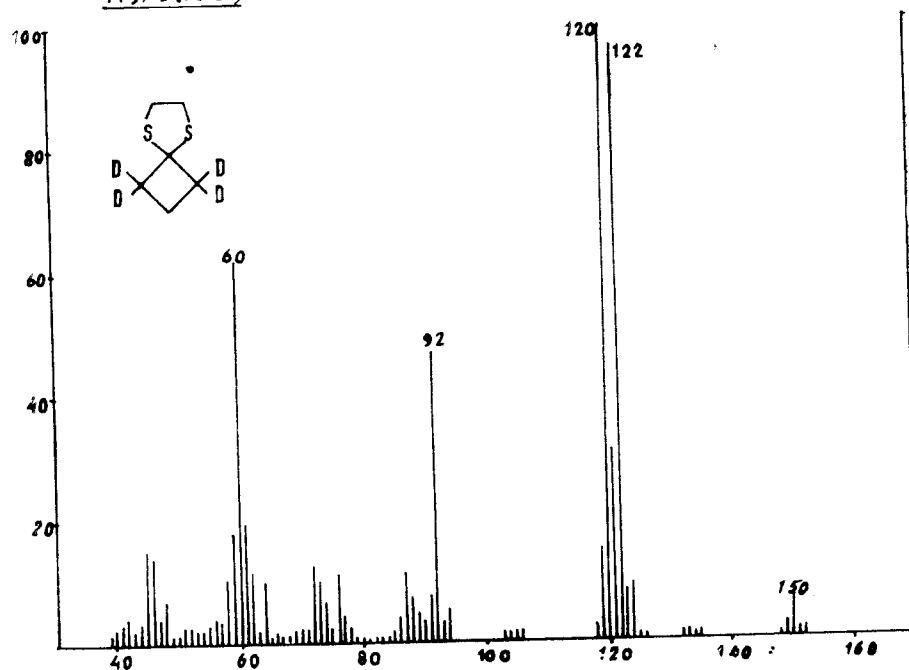
شکل ۱

Fig. 2 (15 eV)



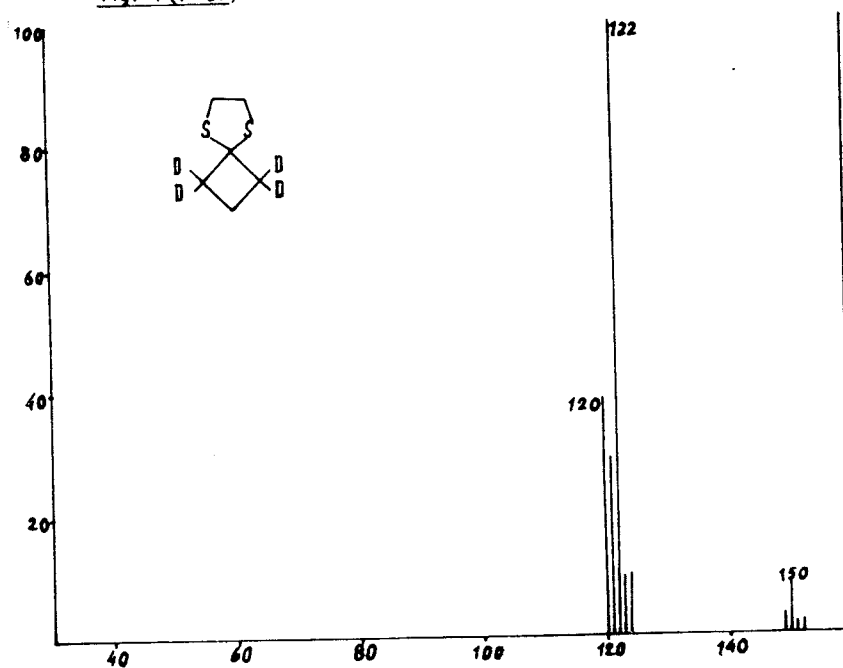
شکل ۲

Fig. 3 (70 eV)

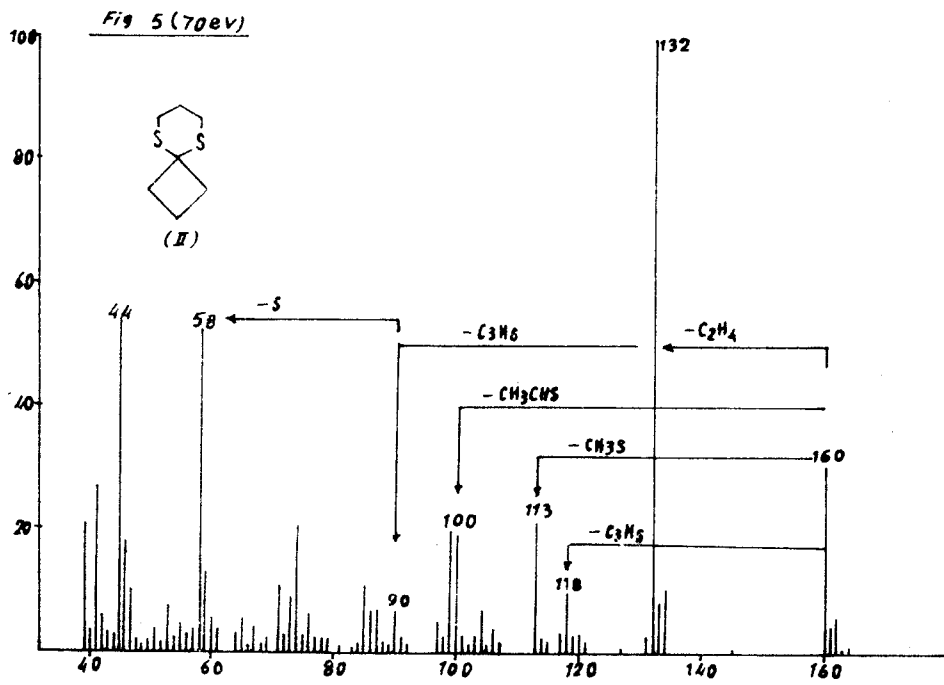


شکل ۳

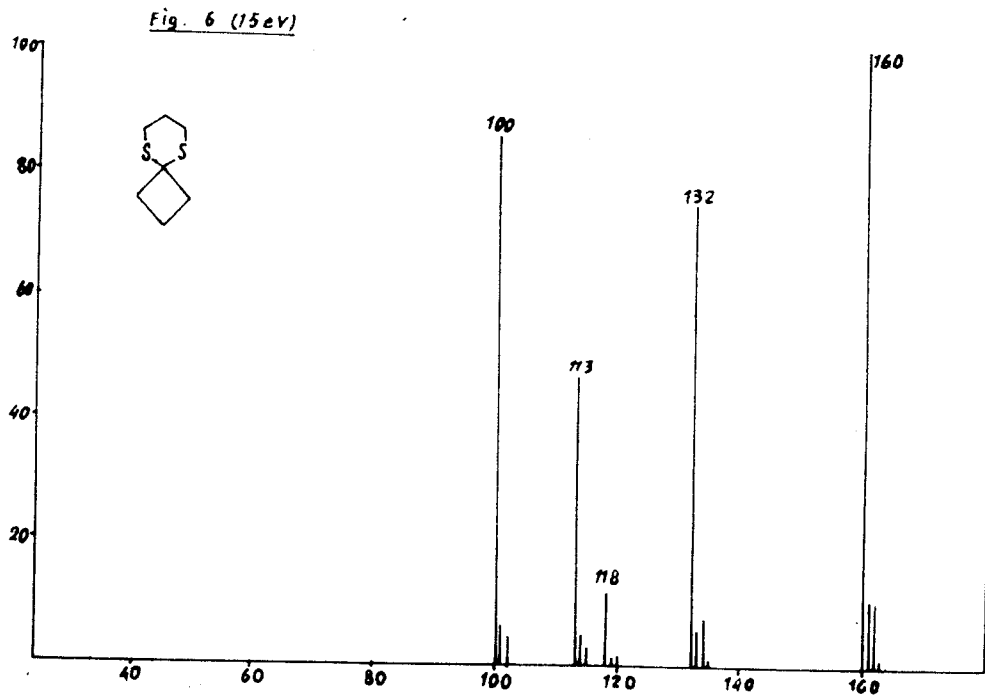
Fig. 4 (15 eV)



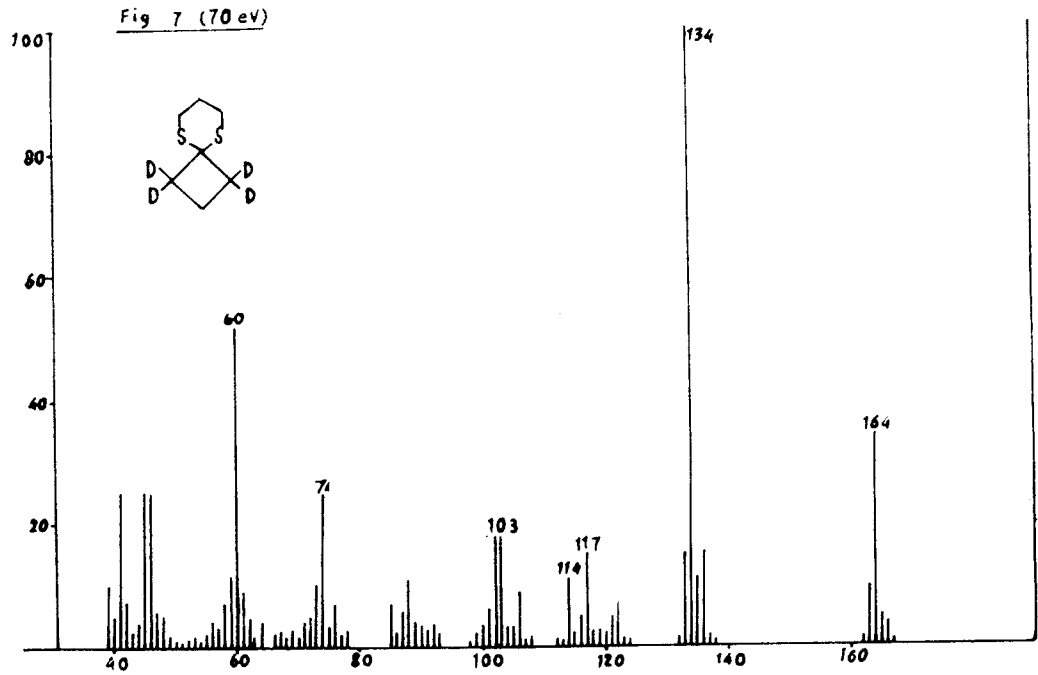
شکل ۴



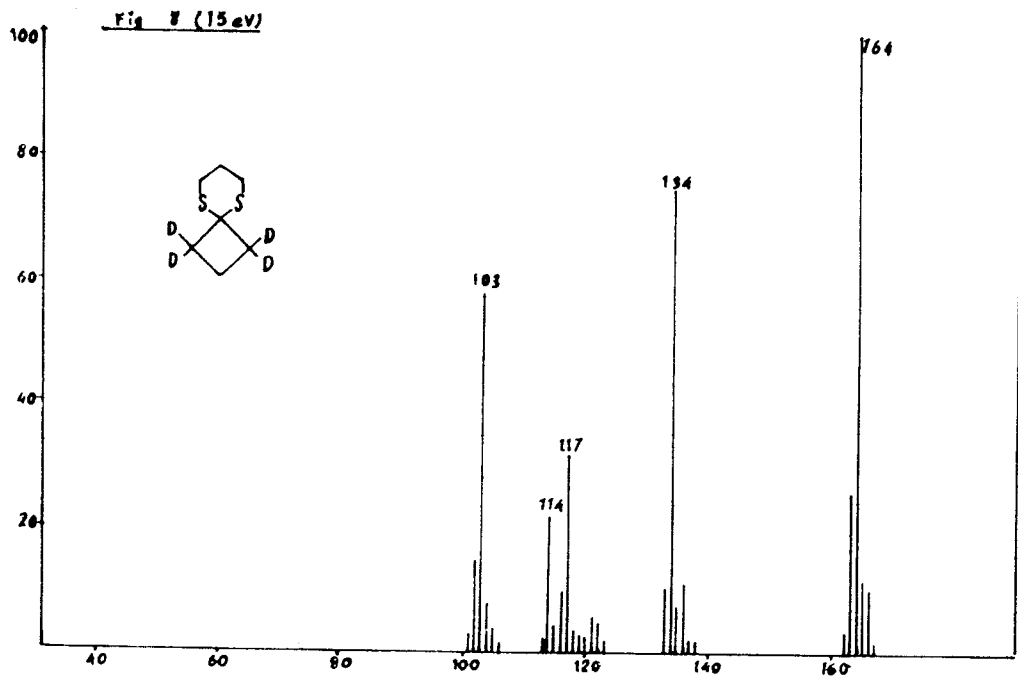
شکل ۵



شکل ۶



شکل ۷



شکل ۸

References

- 1) H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compound, Holden Day, San Francisco, California (1967).
- 2) A. I. A. Khodair and A. A Swelim, "Mechanisms of Reactions of Sulfur Compounds," Vol. 4, p. 49 (1969), Intra - Science.
- 3) J. D. Willett, J. R. Grunwell and G. A. Berchtold, "J. Org. Chem.," 33, 2296 (1968).
- 4) J. D. Willett and M. Mohammadi, "Electron-Impact-Induced Fragmentation of Cyclic Dithioketals I. A Comparison with Photochemistry," 1971, Los Angeles, California, 161st Annual Meeting of the American Chemical Society.
- 5) J. Laune, "Ind. Chem. Belge.," 27, 245-9 (1962).
- 6) D. S. Weiss, R. B. Gagosian and N. J. Turro "O. M. S., "Vol. 3" pp 145-154 (1970).
- 7) H. H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy," John Wiley and Sons, Inc., p. 475 (1962).
- 8) J. D. Millett, "The Photochemistry of Some Cyclic Dithioketals," M. I. T., Ph. D. Thesis (1965).