

И. А. Крутов, Е. Л. Гаврилова, Р. Н. Бурангулова,  
Р. И. Тарасова, Р. З. Мусин

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИ- $\beta,\beta$ -ХЛОРЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРИЛФОСФОНИСТЫХ КИСЛОТ С ЭТИЛХЛОРАЦЕТАТОМ

**Ключевые слова:** хромато-масс-спектрометрия, этиловые эфиры 4-хлорэтокси(арилфосфорил)уксусных кислот, электронная ионизация.

Методом хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией исследована реакция между ди- $\beta,\beta$ -хлорэтиловыми эфирами арилфосфониновых кислот и этилхлорацетатом. Показано, что в реакционной смеси присутствуют окись исходного фосфонита и его изомер. Изучена фрагментация молекул компонентов смеси при электронной ионизации.

**Keywords:** chromatography-mass-spectrometry, 4-chloroethoxy(arylphosphoryl) acetic acids ethyl esters, electron ionization.

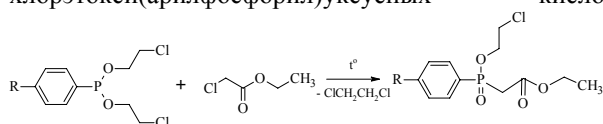
The reaction between bis(2-chloroethyl)arylphosphonite and ethyl chloroacetate was studied by chromatography-mass-spectrometry method with electron ionization. It was shown, that oxides of starting phosphonite and its isomer are present in the reaction mixture. The fragmentation under electron ionization of all mixture components has studied.

### Введение

Масс-спектрометрия электронной ионизацией (ЭИ) является инструментальным методом изучения органических соединений. Она связана с ионизацией молекул образца при электронном ударе с образованием положительных ионов с последующим их разделением и регистрацией. Масс-спектрометрия органических соединений решает следующие задачи: установление молекулярной массы ионов; определение элементного состава соединения; определение функциональных групп, входящих в состав вещества; установление общей структуры молекулы. Масса самого тяжелого иона – молекулярного иона ( $M^+$ ) в масс-спектре равна молекулярной массе анализируемого соединения.

Однако определение и идентификация фосфорсодержащих органических соединений методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в режиме ЭИ представляет собой сложную аналитическую задачу в связи с тем, что масс-спектры этих соединений во многих случаях не содержат пиков  $M^+$ -ионов [1].

Нами предпринята попытка изучить реакцию взаимодействия ди- $\beta,\beta$ -хлорэтиловых эфиров арилфосфониновых кислот с этилхлорацетатом, в результате которой образуются этиловые эфиры 4-хлорэтокси(арилфосфорил)уксусных кислот:



R = H(I), Cl(II), Me<sub>2</sub>N(III)

Этиловые эфиры 4-хлорэтокси(арилфосфорил)уксусных кислот являются удобными объектами для изучения в виду наличия в молекуле соединения нескольких разнородных функциональных групп, а так же невысокой стабильности исходных ди- $\beta,\beta$ -хлорэтиловых эфиров арилфосфониновых кислот, которые могут претерпевать

различные превращения еще до взаимодействия со субстратом.

### Результаты

Реакционные смеси(I-III) исследовали методом ХМС в режиме ЭИ после удаления легкокипящих компонентов под вакуумом масляного насоса (рис. 1-3). Анализ масс-спектров, снятых в этих хроматографических условиях показал, что все три смеси содержат одинаковые по структуре продукты.

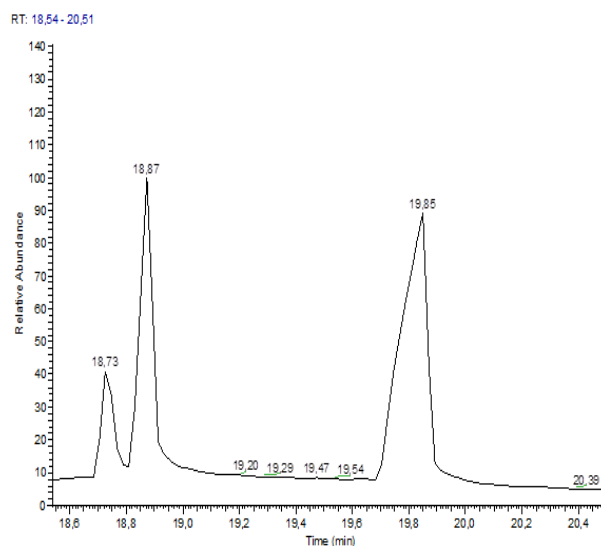


Рис. 1 - Фрагмент хроматограммы реакционной смеси I (R = Me<sub>2</sub>N)

Наиболее подробно, рассмотрим анализ реакционной смеси II.

Анализ масс-спектра (рис.4) свидетельствует, что последний относится к молекуле со структурой ди( $\beta,\beta$ -хлорэтил)(4-хлорфенил) фосфоната. Как видно из масс-спектра, в нем наблюдается малоинтенсивный пик  $M^+$  иона молекулы со структурой ди( $\beta,\beta$ -хлорэтил)(4-хлорфенил) фосфоната. Пик  $m/z$  281 обусловлен ионом  $[M - Cl]^+$ . Разрыв P-O связи

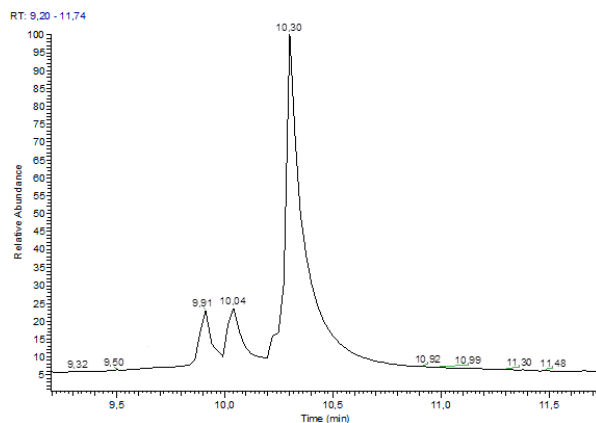


Рис. 2 - Фрагмент хроматограммы реакционной смеси II (R = Cl)

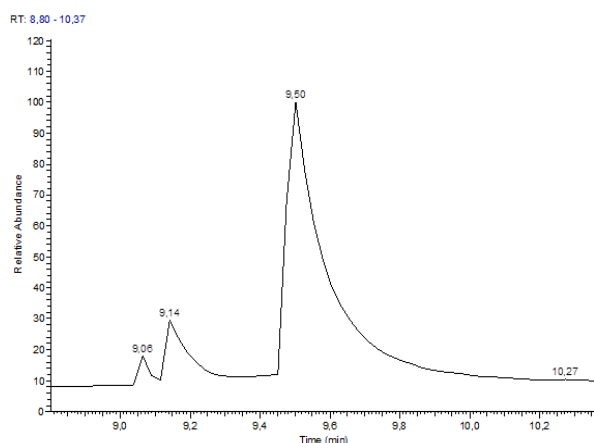


Рис. 3 - Фрагмент хроматограммы реакционной смеси III (R = H)

B-13.2 4385-386 RT: 9.89-9.91 AV: 2 SB: 7.978-9.86, 9.94-9.99 NL: 5.48E5  
T: + c EI Full ms [32.50-650.50]

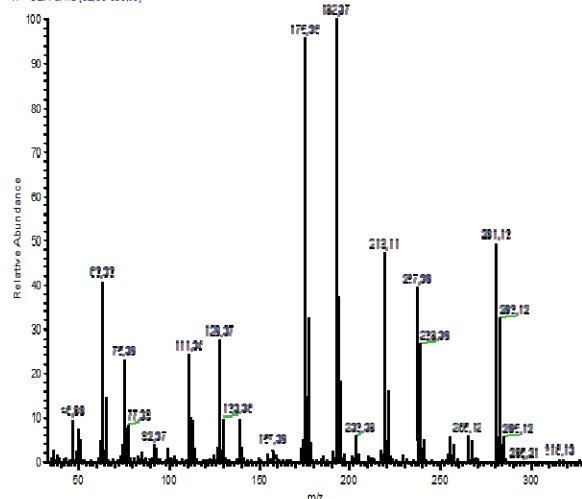
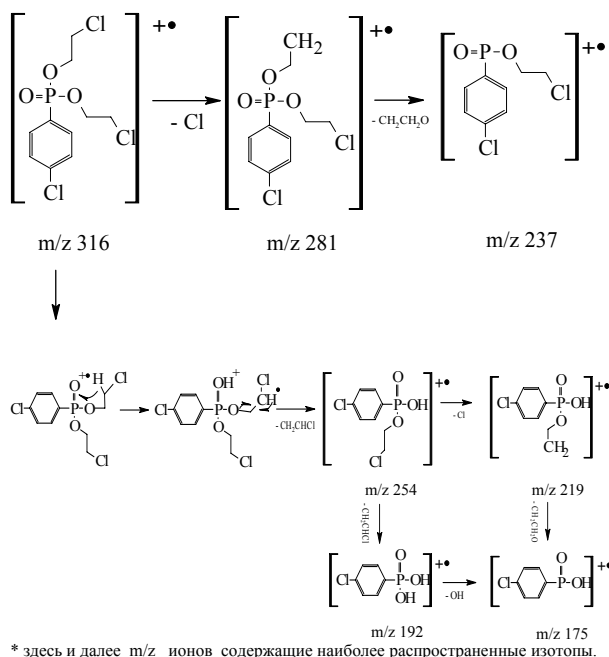


Рис. 4 - Масс-спектр вещества со временем выхода 9.91

в  $M^+$  - ионе ведет к иону  $[M-C_2H_4OCl]^+$   $m/z$  237.

Ион  $m/z$  219 вероятно возникает в результате перегруппировки Мак-Лафферти, с последующим отщеплением радикала хлора от образовавшегося иона. В связи с этим стоило ожидать присутствие в масс-спектре иона  $m/z$  254, но он практически отсутствует (4% от максимального пика). Этот ион

претерпевает, вероятно, вторую перегруппировку[2] с образованием иона  $m/z$  192, который в свою очередь теряет гидроксильную группу с образованием осколочного иона  $m/z$  175. Фрагментацию молекулы ди( $\beta$ , $\beta$ -хлорэтил)(4-хлорфенил) фосфоната можно представить следующей схемой:



B-13.2 #390-391 RT: 10.02-10.04 AV: 2 SB: 10.994-9.99, 10.07-10.22 NL: 4.34E5  
T: + c EI Full ms [32.50-650.50]

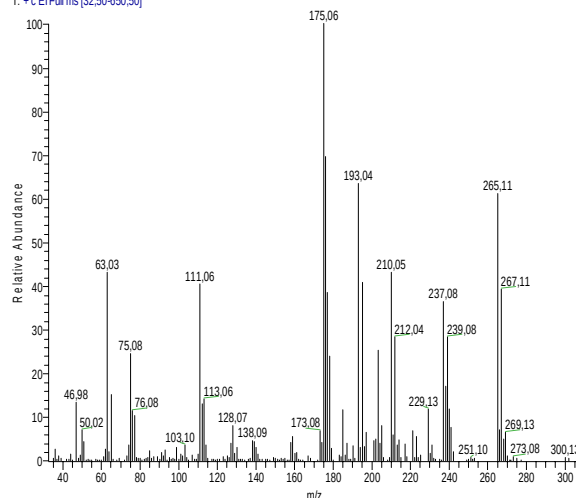


Рис. 5 - Масс-спектр вещества со временем выхода 10.04

Как видно из масс-спектра (Рис.5), в нем так же наблюдается малоинтенсивный  $M^+$  ион молекулы со структурой 2-хлорэтил(2-хлорэтил)(4-хлорфенил)фосфината. Пик  $m/z$  265 обусловлен ионом  $[M-Cl]^+$ . Разрыв P-C связи в  $M^+$  - ионе ведет к иону  $[M-C_2H_4Cl]^+$   $m/z$  237.

Способность эфиров P(III) к самоизомеризации описана ранее Кабачником[3]. Из спектра видно, что наибольшую интенсивность имеет пик  $m/z$  175 иона (4-хлорфенил) (гидроксид) оксофосфониевой структуры, а так же присутствуют пики ионов с аналогичными структурами:  $[M-C_8H_9Cl_2P]^+$   $m/z$  63;  $[M-C_4H_8Cl_2O_2P]^+$   $m/z$  111 и т.д. Это позволяет сделать

вывод о схожести путей фрагментации этой молекулы с обсужденной нами выше.

B-13.2 #401-403 RT: 10.30-10.35 AV: 3 SB: 18 10.09-10.25 10.43-10.09 NL: 2.78E9  
T: \* cEI Full ms [32.50-350.50]

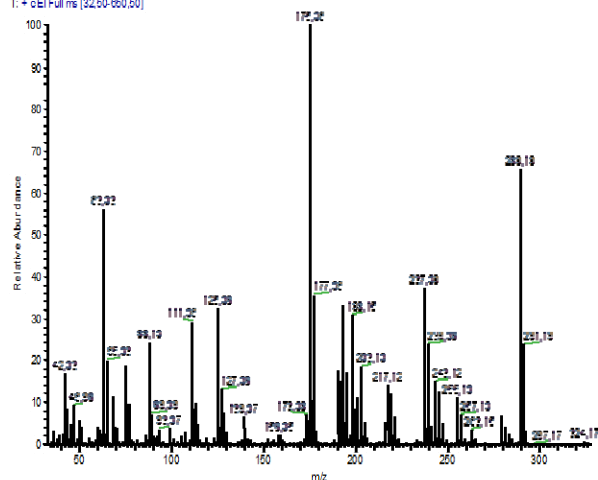
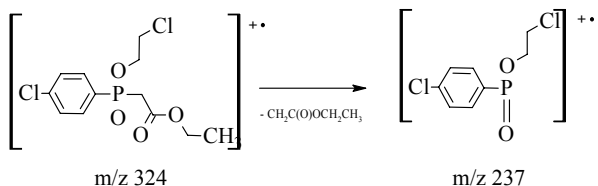


Рис. 6 - Масс-спектр вещества со временем выхода 10.30

Данный хроматографический пик (Рис.6) относится к молекуле этилового эфира 4-хлорэтоксид(4-хлорфосфорил)уксусной кислоты. Пик  $m/z$  289 обусловлен ионом  $[M - Cl]^+$ . Отличием данной молекулы от обсужденных выше является наличие сложноэфирного фрагмента уксусной кислоты, который ведет к образованию ион  $m/z$  237 по схеме:



Стоит отметить, пики  $M^{+}$  – ионов молекул с  $R=Cl$  мало интенсивны; а для  $R=H$  они вообще отсутствуют, но для молекул с  $R=Me_2N$  они проявляют самую большую интенсивность в спектре. В табл. 1 – 3 представлено содержание компонентов исследованных нами реакционных смесей.

Таблица 1- Данные хромато-масс- спектрометрического исследования основных компонентов реакционных смеси I

| Время выхода (мин) | Структурная/элементная формула | $m/z$ $M^{+}$ - иона | Относительное содержание, % |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 18.73              | <br>$C_{12}H_{18}Cl_2NO_3P$    | 325                  | 9.62                        |
| 18.87              | <br>$C_{12}H_{18}Cl_2NO_2P$    | 309                  | 30.25                       |

|       |                           |     |       |
|-------|---------------------------|-----|-------|
| 19.85 | <br>$C_{14}H_{21}ClNO_4P$ | 333 | 60.13 |
|-------|---------------------------|-----|-------|

Таблица 2 - Данные хромато-масс- спектрометрического исследования основных компонентов реакционных смеси II

| Время выхода (мин) | Структурная/элементная формула | $m/z$ $M^{+}$ - иона | Относительное содержание, % |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 9.91               | <br>$C_{10}H_{12}Cl_3O_3P$     | 316                  | 6.11                        |
| 10.04              | <br>$C_{10}H_{12}Cl_3O_2P$     | 300                  | 9.06                        |
| 10.30              | <br>$C_{12}H_{15}Cl_2O_4P$     | 324                  | 84.83                       |

Таблица 3 - Данные хромато-масс- спектрометрического исследования основных компонентов реакционных смеси III

| Время выхода (мин) | Структурная/элементная формула | $m/z$ $M^{+}$ - иона | Относительное содержание, % |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 9.06               | <br>$C_{10}H_{13}Cl_2O_3P$     | 282                  | 2.24                        |
| 9.14               | <br>$C_{10}H_{13}Cl_2O_2P$     | 266                  | 10.29                       |
| 9.5                | <br>$C_{12}H_{16}ClO_4P$       | 290                  | 87.47                       |

Таким образом, нами исследованы методом ХМС в режиме ЭИ реакционные смеси, полученные в результате взаимодействия ди-β,β-хлорэтиловых эфиров арилфосфонистых кислот с этилхлорацетатом. Установлено строение основных и побочных продуктов реакции, изучена их фрагментация при электронной ионизации.

### Экспериментальная часть

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации: электронный удар. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 290°C. Использовалась капиллярная колонка ID-VRX5, длина -50 м, диаметр-0.32 мм. Газ-носитель – гелий. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Хcalibur». Проба исследуемого образца перед вводом в прибор разводилась в хроматографически чистом диэтиловом эфире в концентрации ~ 1% масс.

1. Температура инжектора – 280°C, деление потока (split) - 1:20.

2. Прогрев колонки осуществлялся в программном режиме:

Начальная температура – 120°C (1 мин), скорость нагрева 20°C/мин, конечная температура – 280°C (20 мин).

3. Поток газа-носителя через колонку – 2 мл/мин

4. Температура устройства коммуникации с масс-спектрометром – 280 °C.

5. Объем пробы 0,1 мкл.

### Литература

- [1] Яшин, Ю.С. Хроматомасс-спектрометрический анализ эфиров фосфорной и фосфоновой кислот с применением фотоионизации при атмосферном давлении / Ю.С. Яшин, И.А. Ревельский, И.Н. Тихонова // Масс-спектрометрия. – 2006. - №2. – С.107-112
- [2] Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрическая идентификация высокотоксичных алкилфторфосфонатов / А.Т. Лебедев, К.С. Лебедев, Б.Ф. Мясоедов, И.В. Рыбальченко, Г.И. Сигейкин, В.Н. Суворкин // Масс-спектрометрия. – 2006. - №4. – С.277-283
- [3] Кабачник, М.И. Фосфорорганические соединения. II. Превращение трис(2-хлорэтил)фосфита в производные пятивалентного фосфора / М.И. Кабачник, П.А. Российская // Изв. АН СССР. – 1946. – Вып. 4. – С. 403-410.

---

© **И. А. Крутов** – магистр каф. органической химии КНИТУ, born\_to\_die@list.ru; **Е. Л. Гаврилова** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, gavrilova\_elena\_@mail.ru; **Р. Н. Бурангулова** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Р. И. Тарасова** – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. той же кафедры; **Р. З. Мусин** – канд. хим. наук, доц. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.