

Введение Масс-спектрометрии 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- β, β' -хлорэтиловых эфиров арилфосфонистых кислот с этилхлорацетатом, в результате которой образуются этиловые эфиры 4-хлорэтокси(арилфосфорил)уксусных кислот: 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- β, β' -хлорэтиловых эфиров арилфосфонистых 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 ($R = Me_2N$) Наиболее подробно, рассмотрим анализ реакционной смеси II. Анализ масс-спектра (рис.4) свидетельствует, что последний относится к молекуле со структурой ди(β, β' -хлорэтил)(4-хлорфенил) фосфоната. Как видно из масс-спектра, в нем наблюдается малоинтенсивный пик $M+$ иона молекулы со структурой ди(β, β' -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 ($R = H$) 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(β, β' -хлорэтил)(4-хлорфенил) фосфоната можно представить следующей схемой: * здесь и далее m/z ионов содержащие наиболее распространенные изотопы. 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) (гидрокси) 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. Рис. 6 - Масс-спектр вещества со временем выхода 10.30 Данный хроматографический пик (Рис.6) относится к молекуле этилового эфира 4-хлорэтокси(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 реакционной смеси I

Время выхода (мин)	Структурная/элементная формула	m/z	M^+ - иона	Относительное содержание, %
18.73	$C_{12}H_{18}Cl_2NO_3P$	325	9.62	18.87
18.87	$C_{12}H_{18}Cl_2NO_2P$	309	30.25	19.85
60.13	$C_{14}H_{21}ClNO_4P$	333	6.11	10.04

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

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

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

Время выхода (мин)	Структурная/элементная формула	m/z	M^+ - иона	Относительное содержание, %
9.06	$C_{10}H_{13}Cl_2O_3P$	282	2.24	9.14
9.14	$C_{10}H_{13}Cl_2O_2P$	266	10.29	9.5
10.29	$C_{12}H_{16}ClO_4P$	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-BPX5, длина -50 м, диаметр-0.32 мм. Газ-носитель - гелий. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Xcalibur». 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.