

УДК 543.51+547.572

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ В РЯДУ 1,3-ДИАЛКИЛ-1,2-ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

Н. А. КЛЮЕВ, Ю. В. ШУРУХИН, И. И. ГРАНДБЕРГ, И. К. ЯКУЩЕНКО,

А. Э. ГОЛУБИЦКИЙ
(Кафедра органической химии)

В предыдущей работе мы предложили методику масс-спектрометрической идентификации цис- и транс-изомеров 1-метил-1,2-диарилциклопропанов. Представляло интерес выяснить, сохраняется ли обнаруженная стереоспецифичность фрагментации молекулярного иона M^+ в случае замещенных циклопропанов более сложной геометрии. В качестве объектов исследования выбраны геометрические изомеры 1,3-диалкил-1,2-дифенилциклопропанов, образование которых при термоллизе кетазинов вида $[(RCH_2)PhC=N-]_2$ доказано ПМР спектроскопией [1]. В настоящей работе представлены результаты ГЖХ-МС анализа реакционных смесей I—III.

Капиллярная ГЖХ исследованных образцов во всех трех случаях показала присутствие компонентов *б*, *в*, *г*, (*а* — цис-трео, *б* — цис-эритро, *в* — транс-трео, *г* — транс-эритро — изомеры), относительное содержание которых в реакционных смесях, время выхода и масс-спектры приведены в таблице. Были обнаружены и незначительные примеси низкомолекулярных углеводородов, которые не рассматриваются. Таким образом, использование капиллярных колонок позволило достигнуть более полного разделения изомеров, почти соответствующего теоретически ожидаемому составу и данным ПМР анализа реакционных смесей [1]. Это подтверждается и тем, что тождественные результаты получены на разных колонках и фазах в широком диапазоне температур, включая различные значения

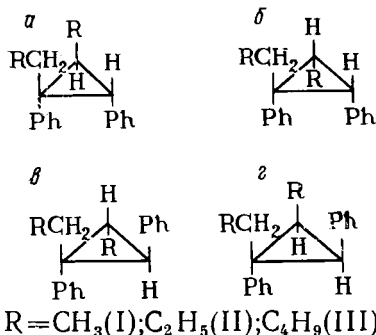
температуры «стыка» между хроматографом и масс-спектрометром.

Фракции *б*, *в*, *г* смеси I—III, распад которых рассмотрен в таблице и схеме, имеют типичный для циклопропанов [3, 4] характер фрагментации, и их принадлежность к этому классу соединений сомнений не вызывает. Однако с введением алкильного заместителя в положение C_3 резко подавляются перегруппировочные процессы M^+ , затрагивающие циклопропановое ядро изучаемых соединений.

Основные схемы диссоциативной ионизации изомеров I—III связаны с отрывом алкильных заместителей R и CH_2R . В меньшей степени представлены перегруппировочные процессы, ведущие к элиминированию радикалов R_2CH (m/z 193) $R_2C_2H_3$ и $R_2C_2H_4$ (m/z 179 и 178). Альтернативный путь образования указанных ионов обусловлен последующей фрагментацией иона $(M-R)^+$ и иона $(M-CH_2R)^+$ (схема). Вклад этих процессов в интенсивность иона с m/z 193 заметно возрастает в ряду I—III (таблица).

Элиминирование фенильного радикала или молекулы бензола, ожидаемое по аналогии с фрагментацией 1-метил-1,2-диарилциклопропанов, в нашем случае представлено незначительно. Интенсивность соответствующих ионов не превышает 3% для изомеров I и падает до нуля при переходе к изомерам II, III. Указанные реакции, равно как и конкурентный выброс молекул PhR и $PhCH_2R$, более характерны для осколочных ионов $(M-R)^+$, $(M-CH_2R)^+$ и иона с m/z 193. Механизм образования ионов состава $[(M-R)-PhH]^+$, m/z которых равняется 129 и 115, а также другие реакции фрагментации M^+ и осколочных ионов подтверждены спектроскопией метастабильных ионов (техника «DADI») [10].

Следует заметить, что характер распада изученных соединений в значительной степени зависит от размера алкильного заместителя. В частности, это проявляется в устойчивости к электронному удару (W_m), снижающейся при переходе от I к III; в интенсивности ионов $(M-R)^+$ и $(M-CH_2R)^+$; в относительной вероятности элиминирова-



Масс-спектры 1,3-диалкил-1,2-дифенилциклопропанов I—III

| m/z | I | | | II | | | III | | |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a+b | в | г | a+b | в | г | a+b | в | г |
| | M^+ | | | | | | | | |
| 236 | 46,7 | 23,8 | 11,3 | | | | | | |
| 264 | | | | 18,0 | 18,5 | 11,0 | | | |
| 320 | | | | | | | 21,0 | 12,0 | 5,6 |
| | $(M-R)^+$ | | | | | | | | |
| 221 | 3,4 | 1,3 | 2,6 | | | | | | |
| 235 | | | | 24,7 | 22,7 | 20,1 | | | |
| 263 | | | | | | | 50,0 | 32,0 | 20,4 |
| | $(M-CH_2R)^+$ | | | | | | | | |
| 207 | 81,3 | 65,0 | 38,7 | | | | | | |
| 221 | | | | 20,4 | 20,6 | 16,7 | | | |
| 249 | | | | | | | 43,3 | 25,8 | 22,2 |
| | $(M-R_2CH)^+$ | | | | | | | | |
| 193 | 2,8 | 2,5 | 2,0 | 7,3 | 7,0 | 6,9 | 29,4 | 18,3 | 20,5 |
| | $(Ph_2C_2H)^+$ | | | | | | | | |
| 179 | 14,0 | 8,7 | 8,0 | 3,8 | 3,6 | 4,8 | 3,7 | 3,3 | 5,6 |
| | $(Ph_2C_2)^+$ | | | | | | | | |
| 178 | 14,0 | 12,5 | 8,0 | 5,9 | 5,6 | 8,3 | 7,3 | 6,0 | 7,4 |
| | $[(M-R)-PhH]^+$ | | | | | | | | |
| 143 | 11,2 | 11,3 | 19,3 | | | | | | |
| 157 | | | | 11,3 | 10,2 | 14,8 | | | |
| 185 | | | | | | | 4,0 | 7,3 | 14,8 |
| | $[(M-R)-PhR]^+$ | | | | | | | | |
| 129 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 17,8 | 16,0 | 22,8 | 32,7 | 27,3 | 24,1 |
| | $[(M-R)-PhCH_2R]^+$ | | | | | | | | |
| 115 | 17,8 | 17,5 | 20,0 | 25,3 | 24,8 | 24,4 | 25,7 | 26,7 | 29,4 |
| | $PhCH_2^+$ | | | | | | | | |
| 91 | 62,6 | 69,0 | 90,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| W_m | 8,5 | 7,7 | 5,4 | 5,9 | 5,6 | 4,3 | 5,4 | 4,0 | 2,0 |
| τ , мин | 7,2 | 8,2 | 9,6 | 7,8 | 8,6 | 10,4 | 12,6 | 13,2 | 15,0 |
| Отн. % | 63,5 | 30,2 | 6,3 | 62,5 | 32,9 | 4,6 | 61,3 | 35,3 | 3,4 |

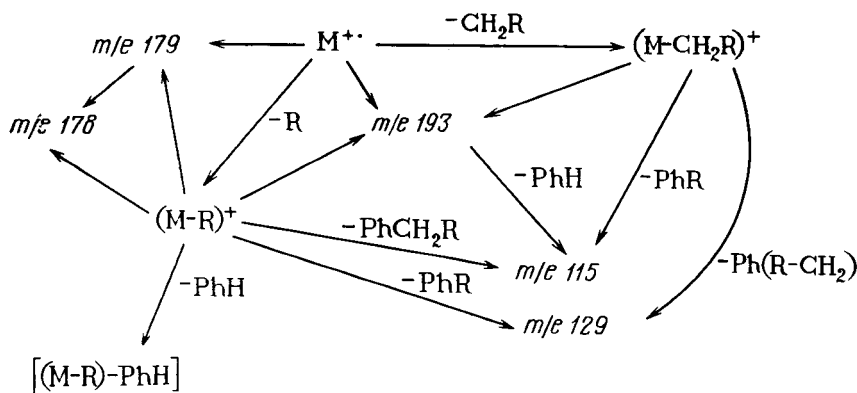
ния молекулы бензола или перегруппировочных процессов с изомеризацией молекулярного иона в структуру олефина, широко представленных в масс-спектрах 1-метил-1,2-диарилциклопропанов (таблица). Определяемое этим распределение интенсивностей в масс-спектрах стереоизомеров ограничивает набор стереохимических признаков. Спектральные различия носят характер общей закономерности лишь для M^+ и осколочных ионов вида $(M-CH_2R)^+$ и $[(M-R)-PhH]^+$ (таблица).

При снижении энергии ионизирующих электронов до 20 эВ отмеченные стереохимические различия вообще исчезают. Особенно низковольтных спектров соединений I—III является значительное увеличение интенсивности M^+ и осколочных ионов $(M-R)^+$, $(M-CH_2R)^+$, на которые приходится более 50 % общего ионного то-

ка. Однако если для I максимальный пик в спектре принадлежит иону $(M-CH_2R)^+$, то в случае II и III 100 %-ной интенсивностью обладает ион $(M-R)^+$.

Спектры фотоионизации I представлены двумя пиками ионов M^+ и осколочного $(M-C_2H_5)^+$. Соответствующие потенциалы ионизации и появления (ПИ и ПП) имеют значения соответственно 7,8 ($\pm 0,03$) и 9,5 ($\pm 0,03$) эВ. Результаты предыдущей работы, а также литературные данные [5] показывают, что параметры ионизации в ряду геометрических изомеров совпадают. Следовательно, полученные значения ПИ и ПП можно рассматривать как характеристику каждого компонента реакционной смеси I.

Известно [2], что ПИ соединений с системой сопряженных связей уменьшается при введении электронодонорных заместителей.



Это положение оказывается справедливым и в ряду 1,2-дифенилциклопропанов (сравните с ПИ 1-метил-1,2-дифенилциклопропана, равным 7,91 эВ, т. е. на 9,6 кДж меньше), и тем самым подтверждается факт сопряжения циклопропанового цикла с π -электронами фенильных ядер. Заметные различия обнаруживаются также между ПП иона $(M-C_2H_5)^+$ соединения I и ПП иона $(M-CH_3)^+$, возникающего при распаде 1-метил-1,2-дифенилциклопропана. В этом случае разность ПП и ПИ, отвечающая энергии активации соответствующего процесса распада [8], для I на 0,7 эВ (67,3 кДж) меньше. Очевидно, деформация углов и валентных связей, обусловленная введением метильной группы в положение C_3 циклопропанового кольца, служит дополнительным источником активации отрыва алкильного заместителя. Это обстоятельство делает преобладающим прямое элиминирование частиц R и CH_2R от M^+ в ряду соединений I—III при снижении энергии ионизирующих электронов до 20 эВ (см. выше). В аналогичных условиях фрагментации M^+ 1-метил-1,2-диарилциклопропанов, напротив, осуществляется через перегруппировочные процессы, интенсивность которых (например, интенсивность пика перегруппировочного иона состава $ArC_2H_4^+$) неодинакова у цис- и транс-изомеров. Указанные особенности диссоциативной ионизации I—III ограничивают возможности масс-

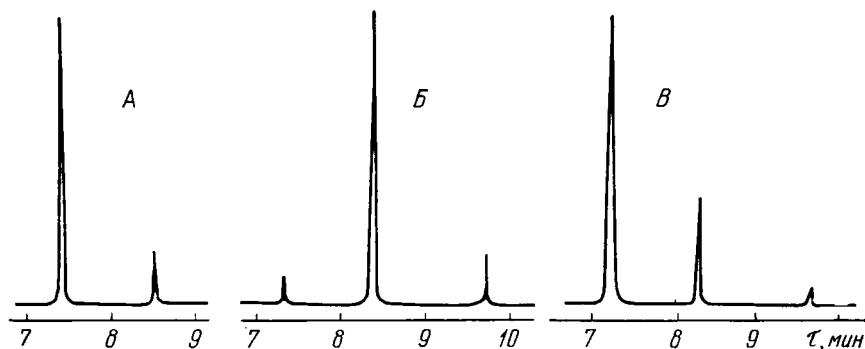
спектрометрии в установлении геометрической конфигурации изомеров.

Стехиометрическая идентификация компонентов б, в, г проводилась при сопоставлении результатов настоящей работы с данными ПМР реакционных смесей I—III и двух фракций (А, Б) при препаративном разделении I [1].

Сравнение спектров ПМР индивидуальных цис- и транс-1-метил-1,2-дифенилциклопропанов [1] показало, что синглет метильной группы транс-изомера смещен в сильное поле: цис-1,48; транс-1,04 м. д. Это обусловлено тем, что в случае транс-изомера CH_3 группа находится внутри конуса анизотропии фенильного ядра, находящегося по ту же сторону циклопропанового кольца (см. также [6,9]). В отличающихся областях находятся и мультиплеты протонов фенильных ядер (цис-изомер 6,94 м. д. — 2 группы пиков; транс-изомер 7,11 м. д. — 1 группа пиков (см. также [7])).

Эта закономерность позволила идентифицировать фракции А, Б как смесь цис-трео-(эритро-) и транс-трео-(эритро-) изомеров I и проследивалась для всех исследованных изомеров I—III.

Сопоставляя хроматограммы А, Б и реакционной смеси I (рисунок) и количественное содержание изомеров по данным ГЖХ и ПМР [1], можно видеть, что распределение компонентов I в порядке выхода с хроматографической колонки отвечает



Хроматограммы фракций А и Б (А и Б) препаративного разделения I и реакционной смеси I (B).

следующей последовательности: а, б (один пик), в, г. Аналогичная закономерность сохраняется и в случае реакционных смесей II, III, что подтверждается близостью количественного состава реакционных смесей, параметрами хроматографической подвижности и одинаковыми различиями в масс-спектрах в ряду б — г.

Экспериментальная часть

Спектры метастабильных ионов получены во втором бесполом пространстве техникой «DADI» на масс-спектрометре «Varian MAT 311-A» при непосредственном вводе образца в ионный источник. Условия стемки следующие: энергия ионизирующих электронов 70 и 20 эВ; ускоряющее напряжение 3 кВ; ток эмиссии катода 300 мкА; температура ионного источника 150°; начальное напряжение электростатического сектора 506,3 В; точность измерения цифрового вольтметра 0,1 В.

Масс-спектры изомеров I—III получены в аналогичных условиях с предварительным разделением изомеров методом газожидкостной хроматографии; хроматограф «Varian 3700»; капиллярная колонка «Varian Aerograph OV-101» (25 м); температура инжектора, температура колонки и скорость прогрева составляли соответствен-

но 250, 150—225° и 5°/мин для I; 240, 180° (начальный изотермический период составил 5 мин) до 200° и 4°/мин для II; 350°, 190—225° и 2°/мин для III. Процентный состав соединений I—III определяли по площади соответствующих пиков исходя из предположения, что коэффициенты чувствительности для всех изомеров равны.

Потенциалы ионизации M^+ и потенциалы появления осколочных ионов $(M-C_2H_5)^+$ для I получены методом фотоионизации на масс-спектрометре MC-1302. Кривые эффективности ионизации записывали с одновременной регистрацией оптического спектра водородной лампы в области энергии 6—13 эВ. ПИ и ПП определяли как значения энергии фотонов, отвечающие точкам перегиба кривой эффективности фотоионизации с точностью $\pm 0,03$ эВ. Препаративное разделение реакционной смеси I описано ранее [1].

Заключение

В отличие от изомерных 1-метил-1,2-диарилциклопропанов, для которых характерны стереоселективные распады молекулярного иона, для 1,3-диалкил-1,2-дифенилциклопропанов не удалось наблюдать стереоселективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И. И., Якущенко И. К., Дмитриев Л. Б. Новый метод синтеза диарилзамещенных циклопропанов. — ЖОрХ, 1979, 15, № 1, с. 89—95. — 2. Потапов В. К. Потенциалы ионизации ароматических и гетероциклических соединений. — Успехи химии, 1970, 39, с. 2078—2094. — 3. Чочуа К. А. Масс-спектрометрическое исследование ряда фенилциклопропана. — Автореф. канд. дис. М., 1972. — 4. Чочуа К. А., Чижев О. С., Шабаров Ю. С., Казбулатова Н. А. Масс-спектрометрическое исследование производных циклопропана. — ЖОрХ, 1971, 7,

№ 10, с. 2024—2028. — 5. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Под ред. Кондрагьева В. Н. М.: Наука, 1974, с. 157. — 6. Grois S. J. — J. Org. Chem., 1962, 27, p. 3532. — 7. Curbin D. Y., Gruen R., Hendrickson G., Knipmeyer H. E. — J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, p. 4838. — 8. Ialonen J., Pihlaja K., Keviev A. — OMS, 1973, 7, p. 1203. — 8. Landgrebe I. A., Kirk G. — J. Org. Chem., 1967, 32, p. 3499. — 10. Löhle V., Ottinger Ch. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1970, 5, p. 265.

Статья поступила 28 марта 1980 г.

SUMMARY

The mixtures of cis-treo(eritro) and trans-treo(eritro) isomeric 1,3-dialkyl-1,2-diphenylcyclopropanes $Ph(RCH_2)CCH(R)CHPh$, where $R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$, have been investigated by means of chromatomass-spectrometry. The direction of molecular ion fragmentation have been determined, the technique DADI being used. Introduction of substituent R to the carbon-3 suppress the molecular ion rearrangements, and as the size of R is increased, the molecular ion stability W_M decreases. In contrast to isomeric 1-methyl-1,2-diphenylcyclopropanes, the stereoselectivity of molecular ion disintegration was not observed.