

УДК 547.446.5:543.544.32

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ОТСУТСТВИИ АДДИТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ. ХЛОРПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛ-*трет*-БУТИЛКЕТОНА**И.Г. Зенкевич, Е.В. Елисеенков, А.Н. Касаточкин***Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*
E-mail: izenkevich@mail15.com*Статья поступила 2 мая 2012 г.*

В результате совместной интерпретации масс-спектров и газохроматографических индексов удерживания идентифицировано более десяти продуктов свободнорадикального хлорирования метил-*трет*-бутилкетона, содержащих от одного до шести атомов хлора в молекуле и ранее не охарактеризованных ни масс-спектрометрическими, ни хроматографическими справочными данными. Установлено, что инкременты индексов удерживания, соответствующие последовательному увеличению числа атомов хлора в молекуле на единицу, неаддитивны и варьируют в широких пределах (от 53 до 219 ед. инд.), что не препятствует использованию отдельных элементов аддитивных схем для оценки индексов продуктов подобных региоселективных реакций.

Ключевые слова: метил-*трет*-бутилкетон, хлорпроизводные, хромато-масс-спектрометрическая идентификация, индексы удерживания, оценка по аддитивным схемам, отклонения от аддитивности.

Одним из важнейших условий повышения эффективности хромато-масс-спектрометрической идентификации следов органических соединений в сложных смесях без их препаративного выделения является расширение и совершенствование информационного обеспечения этого метода. Так, последняя версия (2011 г.) базы данных Национального института стандартов и технологии (NIST, США) [1] включает 243 893 масс-спектра 212 961 соединения. Начиная с 2005 г., эта база дополнена хроматографическими индексами удерживания (ИУ, обозначение в формулах RI), число которых в версии 2011 г. достигло 346 757 для 70 835 соединений. Сочетание одновременно определяемых различных аналитических параметров повышает однозначность результатов идентификации и увеличивает количество правильных ответов, существенно уменьшая число ошибок как I, так и II рода.

Однако создание исчерпывающе полных баз данных, содержащих сведения обо всех теоретически возможных органических соединениях, принципиально неверно. По этой причине другим не менее важным требованием к совершенствованию алгоритмов интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных является их применение для идентификации таких соединений, которые к моменту проведения анализа не были охарактеризованы ни масс-спектрами, ни значениями ИУ. Решение подобных задач основано на использовании наиболее общих правил интерпретации масс-спектров и обязательном сравнении экспериментальных ИУ аналитов с теоретическими оценками этих параметров. Из многочисленных известных в настоящее время способов оценки ИУ [2] одними из наиболее предпочтительных из-за сочетания простоты и достаточной точности представляются различные варианты аддитивных схем.

Наиболее детализированный вариант аддитивных схем (I) предполагает суммирование инкрементов ΔRI_i отдельных атомов или фрагментов структуры по аналогии с известными способами вычисления молярных рефракций на основе атомных, групповых или связевых инкрементов [3], т.е.

$$RI = \sum \Delta RI_i. \quad (1)$$

Ограничения такого подхода заключаются в необходимости предварительного вычисления большого количества инкрементов и трудностей учета стерических факторов, влияющих на значения ИУ. Тем не менее последний вариант подобных аддитивных схем был предложен в 2007 г. [4] и использован для оценок ИУ в базе данных [1].

Наиболее распространенным является вариант (II), основанный на использовании инкрементов ИУ отдельных структурных фрагментов (функциональных групп). Если значение ИУ некоторого "базового" соединения AX известно, а необходимо оценить значение ИУ структурно-родственного соединения AY, то используют инкремент преобразования структуры $\Delta RI(X \rightarrow Y)$ [5]:

$$RI(AY) = RI(AX) + \Delta RI(X \rightarrow Y). \quad (2)$$

Другой способ записи этого же соотношения включает суммирование ИУ некоторого "базового" (незамещенного) соединения RI_0 с инкрементами функциональных групп Y, что эквивалентно замене $H \rightarrow Y$:

$$RI(BY) = RI_0 + \Delta RI(Y). \quad (3)$$

Из последних примеров, иллюстрирующих возможности такого подхода, можно отметить получение оценок ИУ хлорпроизводных карбонильных соединений [6, 7] и простых эфиров [8] (замещение $H \rightarrow Cl$ в разных положениях молекул). В принципе можно предложить схему (2), эквивалентную схеме синтеза сложных соединений из более простых, а инкрементам $\Delta RI(X \rightarrow Y)$ придать смысл инкрементов изменения ИУ в различных химических реакциях [9]. Ограничения такого подхода также связаны с влиянием стерических факторов, необходимость учета которых может привести к нерациональной детализации системы инкрементов.

Относительно недавно [10] был предложен вариант аддитивных схем (III), исключающий необходимость предварительного вычисления инкрементов. Структуру любого органического соединения можно "собрать" из структур более простых аналогов, пользуясь формальными операциями сложения и вычитания, причем такую "сборку" можно осуществить несколькими способами. Схема(ы) вычисления хроматографических ИУ сложных молекул из более простых непосредственно следуют выбранным способам "сборки" молекулярных структур, т.е. если

$$ABCD = ABC + BCD - BC,$$

то

$$RI(ABCD) = RI(ABC) + RI(BCD) - RI(BC). \quad (4)$$

Эффективность такого подхода был показана на примерах идентификации 839 конгенов полихлорированных гидроксифенилов [10], изомерных алкилбензолов [11, 12], 211 изомерных 4-нонилфенолов [13], продуктов хлорирования циклогексана [14, 15], конденсации карбонильных соединений [16, 17] и др. Для исключения возможных противоречий схем вида (3) была предложена специальная система линейного кодирования особенностей структур органических молекул, влияющих на их хроматографические параметры удерживания [18]. Способ (III) предполагает доступность справочных значений ИУ выбранных предшественников; при этом следует избегать многостадийных схем "сборки", так как это приводит к снижению надежности получаемых оценок.

Кроме перечисленных существует вариант "обращенных" аддитивных схем (IV), наиболее эффективный именно при совместной интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных. В этом случае значения ИУ сложных аналитов используют для оценки ИУ более простых соединений, подробнее представленных в базах данных [19, 20]. Если в молекуле ($U-K$) по масс-спектру удастся выявить (предположить) наличие структурного фрагмента (K), то его можно гипотетически заменить более простым фрагментом (S). Это приводит к аналогам неизвестных аналитов с молекулярными массами, меньшими на величину $\Delta M = M(UK) - M(US)$.

Если такие трансформации охарактеризованы соответствующими инкрементами газохроматографических индексов удерживания (ΔRI), то можно оценить значения ИУ структурных аналогов $RI(US) \approx RI(UK) - \Delta RI$. В результате получаем дополнительную возможность идентификации более простых аналогов исходных аналитов, что существенно увеличивает вероятность получения правильных ответов. Возможности такого подхода иллюстрирует идентификация сильно разветвленных соединений, содержащих *трет*-бутильные группы (трансформация $(CH_3)_3C \rightarrow CH_3$) [21], продуктов деструкции отравляющих веществ класса VX [22, 23] и др.

Главным условием применения всех перечисленных вариантов аддитивных схем является постоянство значений ΔRI в пределах некоторых групп органических соединений. Установление областей применимости аддитивных соотношений во всех случаях требует специальной проверки, поскольку такие совокупности гомологов или конгенов не всегда могут быть предсказаны теоретически. В общем случае, особенно в группах конгенов, соблюдаются лишь отдельные элементы аддитивности (для ограниченных подгрупп соединений), а общей закономерностью является ее отсутствие. Следовательно, одной из актуальных проблем развития концепции аддитивных оценок ИУ следует считать выявление способов ее применения в подобных сложных случаях.

Настоящая работа посвящена рассмотрению возможностей применения аддитивных оценок ИУ на примере хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов хлорирования 3,3-диметилбутан-2-она (метил-*трет*-бутилкетон, МТБК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионное хлорирование метил-*трет*-бутилкетона сульфурилхлоридом проводили по общей методике хлорирования алифатических кетонов [6, 7]. В пробирку объемом 10 мл помещали навеску 0,15 г МТБК (1,5 ммоль) (Fluka, Швейцария, содержание основного вещества не менее 99 %) и 2,7 мл сухого CCl_4 , по каплям добавляли 0,27 г сульфурилхлорида (2 ммоль; Fluka); мольный избыток сульфурилхлорида 1,3:1 и выдерживали при комнатной температуре 10—12 ч, периодически встряхивая реакционную смесь. Промывали последовательно 2 раза по 1 мл воды, 1 мл 5%-го водного раствора бикарбоната натрия, 1 мл воды (2 раза) и сушили прокаленным сульфатом натрия (0,2 г). Выбор этого реагента для хлорирования алканов обусловлен региоселективностью реакции: в соответствии с литературными данными [24—26] по ионному механизму замещаются только атомы водорода в α -положениях относительно карбонильной группы:



Свободнорадикальное хлорирование метил-*трет*-бутилкетона избытком молекулярного хлора. Через раствор $\sim 2,5$ ммоль МТБК (0,25 г) в 3,8 г CCl_4 барботировали газообразный хлор ($5\text{--}7$ мл·мин⁻¹) при обычном освещении до появления не исчезающей за счет непрореагировавшего хлора окраски раствора. Затем барботирование слабого тока хлора ($2\text{--}3$ мл·мин⁻¹) продолжали в течение 1 ч при освещении лампой ДРЛ-400, находящейся на расстоянии 40 см от реакционной системы. После окончания хлорирования через реакционную смесь в течение 5—7 мин барботировали сухой аргон ($10\text{--}15$ мл·мин⁻¹) для удаления основных количеств HCl.

Газохроматографический анализ реакционных смесей проводили на хроматографе Биохром-1 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой WCOT колонкой длиной 25 м и внутренним диаметром 0,20 мм с неподвижной фазой OV-101 (толщина слоя фазы 0,25 мкм) в режиме линейного программирования температуры от 40 до 240 °C со скоростью 6 град./мин. Температура испарителя 240 °C, температура детектора 250 °C. Газ-носитель азот, линейная скорость 21 см·с⁻¹. Для дозирования использовали шприц Газохром-101, объем проб 0,3—0,5 мкл, деление потока 1:30. Параметры хроматографических пиков регистрировали интегратором TR 2213. Для определения индексов удерживания в образцы добавляли смесь реперных *n*-алканов $C_6\text{--}C_{16}$ или $C_6\text{--}C_{24}$ (гомологи только с четным числом атомов углерода в молекулах). Расчет линейно-логарифмических индексов проводили по программе QBasic, приведенной в руководстве [27].

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов хлорирования МТБК проводили на двух приборах в различных режимах разделения.

А. На хромато-масс-спектрометре QP 2010+ с использованием WCOT колонки MS длиной 25 м, внутренним диаметром 0,20 мм с неподвижной фазой HP-5 (толщина слоя 0,33 мкм) в режиме программирования температуры от 45 °С (1 мин) до 280 °С (2 мин) со скоростью 5 град./мин. Газ-носитель гелий, объемная скорость 1,0 мл/мин. Температура испарителя 250 °С, интерфейса 280 °С, источника ионов 200 °С. Энергия ионизации 70 эВ. Время "отсечения" пика растворителя 4 мин.

Б. На спектрометре DSQ II (Thermo Finnigan) с использованием WCOT колонки длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой TR-5 MS (толщина слоя 0,25 мкм) в режиме программирования температуры от 40 °С (2 мин), баллистический нагрев (~40 град./мин) до 75 °С, линейное программирование со скоростью 5 град./мин до 280 °С (изотерма 10 мин) и далее 5 град./мин до 290 °С (изотерма 10 мин). Газ-носитель гелий, объемная скорость 1,0 мл/мин. Температура испарителя 270 °С, интерфейса 290 °С, источника ионов 200 °С. Энергия ионизации 70 эВ.

Компоненты реакционных смесей на хроматограммах, записанных на разных приборах в неидентичных условиях, сопоставляли по значениям их ИУ.

Для оценки температур кипения ($T_{\text{кип}}$) продуктов хлорирования, необходимых для характеристики последовательности хроматографического элюирования изомеров, использовали программное обеспечение ACD (версия 1994—1996 гг.).

Авторы выражают благодарность А.И. Уколову и к.х.н. Л.О. Хорошко за проведение хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов хлорирования МТБК.

ОБСУЖДЕНИЕ

Ионное хлорирование МТБК сульфурилхлоридом в мягких условиях приводит к образованию всего двух α -монохлорпроизводных с ИУ на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах 904 ± 3 и 915 ± 3 . Реакционные смеси продуктов свободнорадикального хлорирования молекулярным хлором в более жестких условиях могут содержать несколько десятков компонентов с ИУ до 2000. Общее число конгенов в группе хлорпроизводных МТБК, содержащих от 1 до 12 атомов хлора в молекуле, равно 79, но масс-спектры известны только для двух из них: *трет*- $C_4H_9COCH_2Cl$ и *трет*- $C_4H_9COCHCl_2$ [1]. Оценки ИУ этих соединений с применением алгоритма [4] равны 894 и 1015 соответственно. Экспериментальные значения ИУ продуктов хлорирования МТБК к моменту проведения анализа были полностью неизвестными. Следовательно, рассматриваемая задача представляет собой типичный пример хромато-масс-спектрометрической идентификации в условиях практически полного отсутствия информационного обеспечения.

В табл. 1 приведены аналитические данные для основных продуктов хлорирования МТБК, содержащих в молекулах от одного до шести атомов хлора, полученные объединением результатов анализа нескольких образцов. Для каждого из 13 чаще всего обнаруживаемых компонентов, перечисленных в порядке их хроматографического элюирования, указаны стандартные масс-спектры в режимах **А** (для первых шести) и **Б** (для всех, кроме нескольких простейших). Символом **М** отмечены пики молекулярных ионов; для наиболее интенсивных сигналов указано их отнесение. Незначительные различия в масс-спектрах, записанных на разных приборах, не сказываются на результатах их интерпретации.

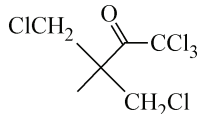
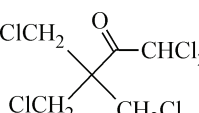
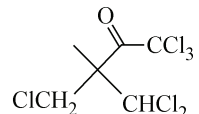
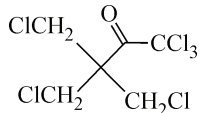
Низкие интенсивности сигналов молекулярных ионов являются общим признаком алифатических полихлорпроизводных, однако для определения их молекулярных масс информативны сигналы ионов $[M-Cl]^+ = [M-35]$ или $[M-CH_2Cl]^+ = [M-49]$. Определение суммарного числа атомов хлора в молекуле возможно на основании соотношений интенсивностей изотопных пиков осколочных ионов. Кроме того, по масс-спектрам продуктов хлорирования МТБК с общей формулой $C_4H_{9-x}COCH_{3-y}Cl_y$ ($0 \leq x \leq 9$, $0 \leq y \leq 3$) можно установить число атомов хлора (y) во фрагменте $COCH_{3-y}Cl_y$, поскольку сигналы ионов $[CH_{3-y}Cl_y]^+$, $[M-CH_{3-y}Cl_y]^+$ и $[COCH_{3-y}Cl_y]^+$

Т а б л и ц а 1

Индексы удерживания, масс-спектры и структуры основных продуктов хлорирования метил-трет-бутилкетона

Индексы удерживания	Масс-спектр [$m/z \geq 40$ (А), ≥ 35 (Б) $I_{\text{отн}} \geq 2\%$]	Оценка $T_{\text{кин}}$ (ACD) и число атомов хлора в молекуле	Структура продукта хлорирования
1	2	3	4
904±3 930±4*	А. 134(0,8)M, 63(2), 57(5), 56(100) [M—CH ₃ CO—Cl], 55(17), 53(2), 43(45) [CH ₃ CO], 42(2), 41(24)	163,7(1)	
915±3 942±1*	А. 134(0,6)M, 85(26) [C ₄ H ₉ CO], 77(4) [ClCH ₂ CO], 58(4), 57(100) [C ₄ H ₉], 56(4), 55(7), 51(2), 49(5) [CH ₂ Cl], 43(2), 42(4), 41(43)	171,5(1)**	
983±2 1005±1*	А. 168(-)M, 89(2), 85(21) [C ₄ H ₉ CO], 83(13) [CHCl ₂], 58(4), 57(100) [C ₄ H ₉], 56(2), 55(3), 53(2), 42(2), 41(37), Б. 168(-)M, 89(3), 85(30), 83(18), 78(2), 77(2), 76(6), 58(2), 57(100), 55(6), 53(4), 51(2), 50(3), 49(2), 48(5), 42(2), 41(30), 39(13)	173,8(2)	
1034±2 1060±1*	А. 202(-)M, 121(3), 119(4), 117(4) [CCl ₃], 95(3), 93(10), 85(10) [C ₄ H ₉ CO], 82(2), 77(2), 58(6), 57(100) [C ₄ H ₉], 55(3), 47(2), 44(2), 43(4), 42(2), 41(35)	179,8(3)	
1117±3 1140±1*	А. 168(0,8)M, 121(9), 119(28) [M—CH ₂ Cl], 93(29), 92(5), 91(96) [C ₄ H ₈ Cl], 90(3), 83(2), 82(6), 79(4), 77(12) [ClCH ₂ CO], 65(4), 63(12), 56(32), 55(100) [C ₄ H ₈ Cl—HCl], 54(2), 53(6), 51(6), 49(15) [CH ₂ Cl], 43(6), 42(8), 41(21), Б. 168(1,2)M, 121(11), 119(31), 93(34), 91(100), 79(4), 77(13), 65(3), 63(9), 56(18), 55(84), 53(6), 51(10), 49(20), 43(2), 42(7), 41(18), 40(2), 39(18),	206,8(2)	
1187±1 1214±1*	А. 202(0,2)M, 121(7), 120(2), 119(20) [M—CHCl ₂], 117(2), 105(2), 103(3), 93(30), 92(3), 91(98) [C ₄ H ₈ Cl], 85(4), 83(6), 76(2), 65(4), 63(12), 56(7), 55(100) [C ₄ H ₈ Cl—HCl], 54(2), 53(7), 52(2), 51(4), 50(2), 49(4), 48(3), 44(4), 42(3), 41(10), Б. 202(-)M, 121(7), 119(19), 93(33), 92(2), 91(100), 89(2), 85(6), 83(9), 76(4), 65(3), 63(10), 56(2), 55(73), 53(6), 51(3), 50(2), 49(4), 48(3), 41(7), 39(9)	224,3(3)	
1226±5	Б. 202(0,4)M, 157(3), 155(18), 153(25) [M—CH ₂ Cl], 129(11), 127(68), 125(100) [C ₄ H ₇ Cl ₂], 119(4), 99(2), 97(2), 93(2), 92(16), 91(16), 90(55) [C ₄ H ₇ Cl], 89(44) [C ₄ H ₆ Cl], 85(4), 83(5), 79(9), 77(30) [ClCH ₂ CO], 75(7), 73(2), 65(4), 63(12), 61(2), 55(33), 54(8), 53(35) [C ₄ H ₆ Cl—HCl], 51(12), 49(19) [CH ₂ Cl], 43(2), 42(5), 41(7), 39(11)	254,3(3)	
1288±2	Б. 236(-)M, 157(3), 155(17), 153(25) [M—CHCl ₂], 129(11), 127(68), 125(100) [C ₄ H ₇ Cl ₂], 117(2), 111(3), 97(2), 92(4), 91(15), 90(11) [C ₄ H ₇ Cl], 89(50) [C ₄ H ₆ Cl], 87(2), 85(9), 83(14), 77(4), 76(4), 75(4), 65(5), 63(13), 61(2), 55(15), 54(3), 53(33), 51(5), 50(2), 49(5), 48(3), 42(2), 41(5), 39(8),	250,1(4)	
1299±3	Б. 236(-)M, 157(4), 155(29), 153(42) [M—CHCl ₂], 129(11), 127(69), 125(100) [C ₄ H ₇ Cl ₂], 119(2), 117(7), 111(2), 92(15), 91(21), 90(49) [C ₄ H ₇ Cl], 89(72) [C ₄ H ₆ Cl], 87(2), 85(2), 83(3), 79(6), 77(20), 76(2), 75(8), 73(2), 69(2), 65(10), 63(25), 62(2), 61(2), 55(45), 54(8), 53(44) [C ₄ H ₆ Cl—HCl], 51(13), 49(19), 42(3), 41(7), 39(10)	271,3(4)	

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4
1373±7	Б. 270(-)М, 157(3), 155(17), 153(25) [М—CCl ₃], 129(15), 127(67), 125(100) [C ₄ H ₇ Cl ₂], 91(29), 90(4), 89(90) [C ₄ H ₆ Cl], 87(4), 85(9), 83(14), 78(3), 76(9), 75(3), 73(2), 69(2), 65(10), 63(28), 61(2), 55(11), 54(2), 53(43) [C ₄ H ₆ Cl—HCl], 51(7), 50(3), 49(9), 48(2), 47(2), 41(5), 39(8)	272,2(5)	
1420±2	Б. 270(-)М, 191(5), 189(15), 187(16) [М—CHCl ₂], 163(13), 161(39), 159(41) [C ₄ H ₆ Cl ₃], 128(10), 126(66), 124(100) [C ₄ H ₆ Cl ₂], 123(48) [C ₄ H ₅ Cl ₂], 111(3), 109(4), 103(2), 99(3), 97(6), 91(25), 89(85) [C ₄ H ₆ Cl], 87(26) [C ₄ H ₅ Cl ₂ —HCl], 85(7), 83(9), 79(12), 77(41), 75(7), 73(6), 69(3), 63(2), 61(3), 53(10), 51(23) [C ₄ H ₅ Cl ₂ —2HCl], 49(30), 47(2), 42(6), 41(2), 39(3)	314,6(5)	
1475±3	Б. 304(-)М, 191(6), 189(30), 187(30) [М—CCl ₃], 163(16), 161(52), 159(54) [C ₄ H ₆ Cl ₃], 126(25), 124(45) [C ₄ H ₆ Cl ₂], 123(59) [C ₄ H ₅ Cl ₂], 103(2), 99(5), 97(7), 93(3), 90(29), 88(100) [C ₄ H ₅ Cl], 87(31) [C ₄ H ₄ Cl], 79(12), 75(12), 62(4), 52(2), 49(15), 47(2), 42(10), 38(2)	294,1(6)	
1494±5	Б. 304(-)М, 191(6), 189(20), 187(21) [М—CCl ₃], 163(16), 161(50), 159(51) [C ₄ H ₆ Cl ₃], 127(2), 123(100) [C ₄ H ₅ Cl ₂], 111(2), 109(2), 99(5), 97(8), 87(26) [C ₄ H ₅ Cl ₂ —HCl], 85(16), 83(25), 76(4), 75(2), 73(3), 69(2), 65(3), 63(9), 51(8), 49(3), 47(2)	313,7(6)	

* Индексы удерживания на полидиметилсилоксановых фазах, содержащих 5 % фенильных групп.

** Пример структуры, охарактеризованной экспериментальным значением $T_{\text{кип}}$ в программном обеспечении ACD.

надежно регистрируются в масс-спектрах. Однако на основании только масс-спектрометрических данных нельзя определить положение атомов хлора во фрагменте C₄H_{9-x}Cl_x. Для решения этой задачи необходима оценка последовательности хроматографического элюирования изомеров, например на основании оценок их нормальных температур кипения, получаемых с использованием программного обеспечения ACD (приведены в табл. 1 для всех соединений). Однако этот прием обеспечивает получение надежных результатов только в пределах групп изомеров и его нельзя применять к соединениям с разными молекулярными формулами.

Отнесение всех продуктов хлорирования МТБК в табл. 1 соответствует указанному критерию. Например, для двух изомеров C₆H₇OCl₅ последовательность их хроматографического элюирования соответствует 1,1,1,4-тетрахлор-3-метил-3-(хлорметил)бутан-2-ону ($T_{\text{кип}}$ 272,2±25 °С, ИУ 1373±7) и 1,1,4-трихлор-3,3-бис-(хлорметил)бутан-2-ону ($T_{\text{кип}}$ 314,6±27 °С, ИУ 1420±2). Два простейших моноклорпроизводных МТБК — 4-хлор-3,3-диметилбутан-2-он (ИУ 904±3) и 1-хлор-3,3-диметилбутан-2-он (ИУ 915±3) — должны быть идентифицированы именно в указанной последовательности, так как их $T_{\text{кип}}$ равны 163,7±23 (оценка ACD) и 171,5 °С (экспериментальное значение) соответственно. Кроме того, в масс-спектре второго из них присутствуют сигналы ионов [C₄H₉]⁺ (m/z 57), [ClCH₂CO]⁺ (m/z 77, 79) и [CH₂Cl]⁺ (m/z 49, 51), тогда как в масс-спектре первого таких сигналов нет, но наблюдается интенсивный сигнал ионов [CH₃CO]⁺ с m/z 43.

Масс-спектры и ИУ всего набора идентифицированных полихлорпроизводных алифатического кетона представляют собой существенное дополнение существующих баз данных.

Газохроматографический и хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов хлорирования МТБК проводили с использованием капиллярных колонок со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой фазой OV-101 и несколько более полярными фазами, содержащими

5 % фенильных групп (HP-5 и TR-5 MS). По классификации, принятой в базе данных [1], фазы второго типа отнесены к группе "semi-standard non-polar phases", ИУ одних и тех же соединений на которых незначительно больше, чем на стандартных неполярных. По этой причине для первых шести соединений в табл. 1 приведены по два значения ИУ, среднее значение разности которых составляет 26 ± 2 ед. индекса. Кроме перечисленных в табл. 1 продуктов хлорирования в ходе хроматографического анализа отдельных образцов выявлено присутствие компонентов с числом атомов хлора в молекулах более шести и, соответственно, с большими ИУ, а именно 1551 ± 4 , 1577 ± 4 , 1592 ± 5 , 1626 ± 4 , 1667 ± 5 , 1740 ± 5 , 1971 ± 6 и др.

Сопоставление значений ИУ всех идентифицированных продуктов хлорирования МТБК не позволяет охарактеризовать их единой аддитивной схемой, но допускает выявление отдельных элементов аддитивности с получением оценок соответствующих значений инкрементов. Общая последовательность образования продуктов и отвечающие им разности ИУ может быть представлена схемой 1. Для вычисления всех значений ΔRI использованы ИУ на стандартной неполярной фазе OV-101.

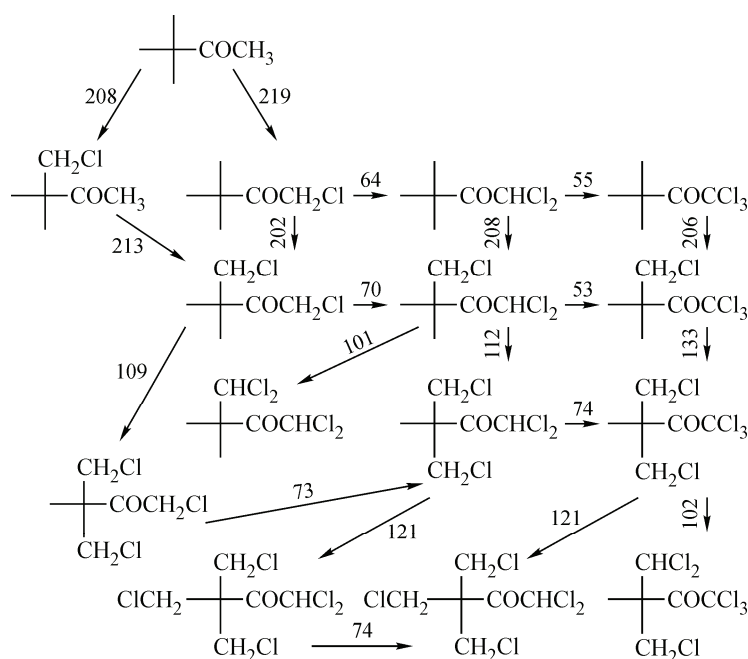


Схема 1. Последовательность образования хлорпроизводных пинаколona и соответствующие разности их индексов удерживания

Значения ΔRI , соответствующие поэтапному увеличению числа атомов хлора в молекуле на единицу, варьируют от 53 до 219 (в 4 раза), что иллюстрирует степень неаддитивности соответствующих структурных преобразований. Подобная неаддитивность ИУ полихлорпроизводных наблюдается и в других группах конгенов.

Средние значения инкрементов ИУ различных преобразований структуры приведены в табл. 2. Использование таких данных для оценок ИУ других хлорпроизводных относится к варианту аддитивных схем типа II (см. введение). Единственным фрагментом структуры, который оказался не представленным среди идентифицированных продуктов, является результат полного замещения трех атомов водорода одной метильной группы в составе *трет*-бутильной хлором, т.е. преобразование вида $C-CHCl_2 \rightarrow C-CCl_3$. Присутствие подобных продуктов в составе реакционных смесей весьма вероятно при высокой степени хлорирования МТБК, но их идентификация остается затруднительной из-за невозможности оценки значений инкрементов ΔRI . Попытки оценить соответствующие инкременты по данным для других классов хлорпроизводных (например, полихлоралканов) допустимы, но менее надежны.

Инкременты индексов удерживания хлорпроизводных метил-трет-бутилкетона

Преобразование структуры	Число значений ΔRI	Среднее значение ΔRI
$COCH_3 \rightarrow COCH_2Cl$	2	216±4
$COCH_3 \rightarrow COCHCl_2$	2	283±2
$COCH_2Cl \rightarrow COCHCl_2$	3	69±4
$COCH_3 \rightarrow COCCl_3$	2	337±2
$COCHCl_2 \rightarrow COCCl_3$	3	61±12
$(CH_3)_2C-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2-CH_2Cl$	4	206±3
$(CH_3)_2C-CH_2Cl \rightarrow (CH_3)_2C-CHCl_2$	2	102±2
$(ClCH_2)_x(CH_3)_{2-x}-C-CH_3 \rightarrow (ClCH_2)_x(CH_3)_{2-x}-C-CH_2Cl$ ($x = 1,2$)	5	119±9

Полученные оценки ΔRI близки, но не совпадают с оценками этих параметров, полученными для хлорпроизводных других алифатических кетонов. Например, для 2-алканонов значения ΔRI для преобразований $COCH_3 \rightarrow COCH_2Cl$ и $COCH_3 \rightarrow COCHCl_2$ равны 197±9 и 241±13 [6, 7], что меньше, чем в случае аналогичных трансформаций структуры МТБК (216±5 и 283±1, см. табл. 2). Увеличение значений ΔRI соответствует увеличению влияния стерических факторов за счет присутствия в молекуле разветвленной *трет*-бутильной группы. Таким образом, всю совокупность хлорпроизводных МТБК нельзя охарактеризовать минимальным набором инкрементов ИУ, позволяющим оценивать ИУ любых продуктов хлорирования, но отдельные преобразования структуры удовлетворительно подчиняются условию аддитивности.

Полученные оценки инкрементов позволяют идентифицировать часть не охарактеризованных масс-спектрами продуктов хлорирования МТБК, содержащих более шести атомов хлора в молекуле, ИУ которых приведены выше. Так, например, на основании ИУ 1,1,1,4-тетрахлор-3,3-бис(хлорметил)бутан-2-она (1494±5) можно оценить значение ИУ 1,1,1,4,4-пентахлор-3,3-бис(хлорметил)бутан-2-она (1494±5) + (102±1) ≈ 1596±5, что соответствует продукту с ИУ 1592±5. Аналогичным образом, исходя из значения ИУ 1,1,4-трихлор-3,3-бис(хлорметил)бутан-2-она (1420±2), оценивают ИУ 1,1,4,4-тетрахлор-3-(дихлорметил)-3-(хлорметил)бутан-2-она (1420±2) + 2×(102±1) ≈ (1624±3), что хорошо согласуется со значением 1626±4 (см. выше).

Для оценки ИУ высокохлорированных продуктов несомненный интерес представляет и вариант аддитивных схем III (см. введение), основанный на "сборке" сложных структур из структур более простых аналогов. Например, структуру такого соединения как 1,1,1,4,4,4-гексахлор-3-(дихлорметил)-3-(хлорметил)бутан-2-он можно представить как суперпозицию структур идентифицированного 1,1,1,4,4-пентахлор-3-метил-3-(хлорметил)бутан-2-она (ИУ 1475±3) и октахлор-2-бутанона (1412±12) "за вычетом" 1,1,1,3,3-пентахлор-2-бутанона (1153, единичное значение). Выбор второй структуры обусловлен необходимостью хотя бы приблизительно учесть влияние стерических факторов, обусловленных наличием заместителей в α -положении к карбонильной группе:

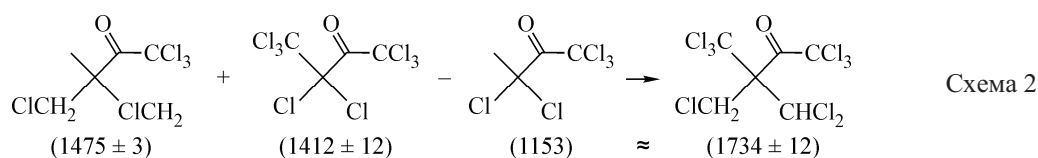


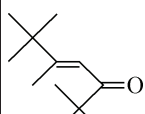
Схема 2

Полученная оценка ИУ совпадает с ИУ одного из неидентифицированных продуктов хлорирования МТБК, а именно 1740±5 (см. выше).

Реакционные смеси хлорирования МТБК молекулярным хлором в жестких условиях содержат не только хлорпроизводные этого кетона, но и ряд других продуктов, в частности ди-

Т а б л и ц а 3

Масс-спектры и индексы удерживания минорных компонентов реакционных смесей хлорирования метил-трет-бутилкетона, не относящихся к ряду хлоралканонов

Индексы удерживания	Масс спектр [$m/z \geq 40$ (А), ≥ 35 (Б), $I_{\text{отн}} \geq 2\%$]	Интерпретация
1074±2*	А. 156(3), 154(17), 153(2), 152(26)М, 137(8), 124(2), 120(2), 119(24), 118(7), 117(95) [M—Cl], 116(6), 109(2), 103(4), 98(2), 96(2), 89(7), 83(2), 82(8), 81(100) [M—Cl—HCl=C ₆ H ₉], 80(6), 79(61), 77(5), 76(2), 75(7), 73(3), 70(2), 67(16), 66(5), 65(16), 63(3), 57(2), 56(6), 55(13), 54(6), 53(38), 52(4), 51(8), 50(3), 49(2), 44(3), 43(25), 42(3), 41(40), 40(5)	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
1076±2*	А. 154(-)М, 123(7), 121(24), 120(2), 119(64) [M—Cl], 112(3), 110(2), 95(2), 94(3), 93(18), 92(7), 91(63) [M—C ₂ H ₄ Cl], 85(2), 84(13), 83(42), 82(5), 79(30), 78(4), 77(100) [M—C ₃ H ₆ Cl], 69(9), 63(6), 57(7), 56(11), 55(72), 53(3), 51(9), 49(20), 47(2), 44(5), 43(6), 42(7), 41(33)	C ₆ H ₁₂ Cl ₂
1106±2 1132±1*	А. 202(-)М, 169(3), 167(7) [M—Cl], 131(2), 125(3), 121(29), 120(5), 119(90) [M—CHCl ₂], 117(2), 113(6), 112(2), 111(10), 109(2), 108(2), 105(2), 103(4), 94(2), 92(30), 92(4), 91(93) [C ₄ H ₈ Cl], 87(3), 85(15), 84(5), 83(61) [CHCl ₂], 79(21), 78(4), 77(68) [C ₃ H ₆ Cl], 76(6), 75(3), 70(4), 69(2), 67(7), 65(4), 63(7), 57(8), 56(15), 55(100), 54(3), 53(7), 51(5), 50(3), 49(4), 48(5), 44(2), 43(19), 42(4), 41(51), 40(3); Б. 202(-)М, 189(2), 187(2), 169(9), 167(14), 131(3), 121(35), 120(2), 119(100), 115(2), 113(8), 111(10), 105(2), 103(7), 95(2), 93(31), 91(89), 89(2), 87(5), 85(27), 83(70), 79(15), 78(3), 77(50), 76(14), 75(3), 67(5), 65(3), 63(7), 61(2), 56(10), 55(59), 53(8), 51(6), 50(6), 49(4), 48(7), 47(2), 43(3), 42(3), 41(30), 39(21), 38(2)	C ₇ H ₁₃ Cl ₃
1138±2*	А. 182(2)М, 167(6), 126(9), 125(100) [M—C ₄ H ₉], 124(16), 123(2), 111(3), 109(16), 107(4), 97(2), 95(6), 84(2), 83(13), 82(25), 81(5), 79(2), 69(6), 68(2), 67(9), 59(5), 57(3), 55(11), 53(3), 43(6), 41(11)	 C ₆ H ₉ Cl ₃
1154±3*	А. 190(2), 188(6), 186(7)М, 167(4), 155(10), 154(5), 153(62), 152(8), 151(100) [M—Cl], 150(3), 139(2), 137(5), 135(5), 125(3), 124(8), 123(4), 122(6), 117(17), 116(4), 115(43) [M—Cl—HCl], 112(3), 111(4), 110(2), 109(10), 107(6), 101(8), 100(3), 99(14), 98(2), 97(3), 95(3), 91(2), 89(6), 87(5), 85(2), 83(8), 82(10), 81(9), 80(7), 79(72) [M—Cl—2HCl], 78(4), 77(39), 76(2), 75(12), 74(2), 73(7), 69(4), 68(2), 67(6), 66(2), 65(14), 63(5), 62(2), 61(2), 58(2), 57(7), 56(4), 55(6), 54(4), 53(19), 52(4), 51(15), 50(6), 49(6), 43(13), 42(3), 41(24), 40(5)	
1213±3*	А. 168(0.2)М, 121(7), 119(21), 93(31), 92(4), 91(100) [M—Cl], 85(4), 83(6), 76(3), 75(2), 65(5), 63(12), 56(7), 55(99) [M—Cl—HCl], 53(6), 51(3), 50(2), 49(4), 48(2), 42(2), 41(11)	C ₇ H ₁₄ Cl ₂

* Индексы удерживания на полидиметилсилоксановых фазах, содержащих 5 % фенильных групп.

и трихлорпроизводных углеводородов C₆—C₇. Масс-спектры и индексы удерживания некоторых чаще всего встречающихся компонентов приведены в табл. 3. Детальное установление их структур на основании используемых аналитических данных нерационально из-за большого числа возможных изомеров, но сохранение этой информации является основанием для возможности идентификации этих соединений в будущем. Так, ИУ продукта с молекулярной формулой C₇H₁₃Cl₃ (1106±2) близок к значениям ИУ некоторых охарактеризованных в настоящее время изомеров. Возможный механизм образования хлорпроизводных углеводородов C₇ должен включать взаимодействие субстратов C₆ с трихлорметильными радикалами, генерируемыми из растворителя (CCl₄) в условиях свободнорадикального хлорирования. Альтернативный способ генерации радикалов CCl₃• может включать расщепление полихлорпроизводных, со-

держащих фрагмент —СОСCl₃. Подтверждением обеих версий является отсутствие подобных продуктов в реакционных смесях, полученных с использованием сульфурилхлорида.

Еще одним "неожиданным" компонентом оказывается 2,2,5,6,6-пентаметилгепт-4-ен-3-он — продукт кротоновой конденсации двух молекул МТБК. Поскольку его хлорпроизводные в реакционных смесях не обнаружены, то это соединение, скорее всего, образуется уже после завершения хлорирования в кислой среде из избытка непрореагировавшего исходного кетона.

Таким образом, пример хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов хлорирования метил-*трет*-бутилкетона на основании совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных свидетельствует о значительной неаддитивности индексов удерживания, соответствующих последовательному увеличению числа атомов хлора в молекуле. Тем не менее подобная неаддитивность не препятствует использованию отдельных элементов аддитивных схем для оценки индексов удерживания конгенов и подтверждению правильности их идентификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (апрель 2012 г.).
2. *Зенкевич И.Г.* В сб.: 100 лет хроматографии. — М.: Наука, 2003. — С. 311 — 336.
3. *Eisenlohr F.* Spektrochemie Organischer Verbindungen, Molekularrefraktion und dispersion. — Stuttgart: Verlag von F. Enke, 1912.
4. *Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L.* // J. Chem. Inf. Model. — 2007. — **47**, N 3. — P. 975 — 980.
5. *Oszczapowicz J., Osek J., Dolecka E.* // J. Chromatogr. A. — 1984. — **315**. — P. 95 — 100.
6. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н., Жаковская З.А., Хорошко Л.О.* // Журн. аналит. химии. — 2011. — **66**, № 4. — С. 406 — 416.
7. *Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N., Zhakovskaya Z.A., Khoroshko L.O.* // J. Chromatogr. A. — 2011. — **1218**. — P. 3291 — 3299.
8. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н., Уколов А.И.* // Масс-спектрометрия. — 2011. — **8**, № 2. — С. 119 — 128.
9. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орг. химии. — 1992. — **29**, Вып. 9. — С. 1827 — 1840.
10. *Zenkevich I.G., Moeder M., Koeller G., Schrader S.* // J. Chromatogr. A. — 2004. — **1025**. — P. 227 — 236.
11. *Зенкевич И.Г., Уколов А.И., Кушакова А.С., Густылева Л.К.* // Журн. аналит. химии. — 2011. — **66**, № 12. — С. 1282 — 1289.
12. *Уколов А.И., Зенкевич И.Г.* // Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим. — 2011. — Вып. 1. — С. 80 — 90.
13. *Zenkevich I.G., Makarov A.A., Schrader S., Moeder M.* // J. Chromatogr. A. — 2009. — **1216**. — P. 4097 — 4106.
14. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н.* // Масс-спектрометрия. — 2009. — **6**, № 2. — С. 137 — 148.
15. *Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N.* // Chromatographia. — 2009. — **70**, N 5/6. — P. 839 — 843.
16. *Зенкевич И.Г., Уколов А.И.* // Журн. аналит. химии. — 2011. — **81**, № 9. — С. 1479 — 1489.
17. *Уколов А.И., Зенкевич И.Г.* // Масс-спектрометрия. — 2011. — **8**, № 4. — С. 264 — 272.
18. *Зенкевич И.Г., Уколов А.И.* // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 4. — С. 671 — 681.
19. *Зенкевич И.Г.* // Масс-спектрометрия. — 2004. — **1**, № 1. — С. 45 — 52.
20. *Zenkevich I.G.* // Chemometr. Intel. Lab. Systems. — 2004. — **72**. — P. 233 — 240.
21. *Зенкевич И.Г.* // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 5. — С. 931 — 945.
22. *Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Радилев А.С.* // Журн. аналит. химии. — 2003. — **58**, № 2. — С. 135 — 145.
23. *Savelieva E.I., Zenkevich I.G.* // Shimadzu News. — 2003. — N 1. — P. 6 — 7.
24. *Wyman D.P., Kaufman P.R.* // J. Org. Chem. — 1964. — **29**, N 7. — P. 1956 — 1960.
25. *Masilamani D., Rogic M.M.* // J. Org. Chem. — 1981. — **46**, N 22. — P. 4486 — 4489.
26. *Dalluge J., van Stee L.L.P., Xu X., Williams J., Beens J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th.* // J. Chromatogr. A. — 2002. — **974**. — P. 169 — 184.
27. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. — СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002.