

УДК 539.196 : 543.51

ХИМИЯ

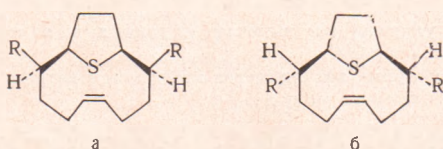
А. Ш. СУЛТАНОВ, Н. Н. НОВИЦКАЯ, В. И. ХВОСТЕНКО,
Г. А. ТОЛСТИКОВ, Р. В. КУНАКОВА,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИИ ТИАБИЦИКЛАНОВ

В работах по масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов циклических сульфидов выявлены основные закономерности распада их молекулярных ионов (¹⁻⁵).

В настоящей работе исследованы дизамещенные 13-тиабицикло-[8,2,1]-дис-тридецена-5. Масс-спектры соединений подобного типа ранее не рассматривались. Масс-спектры положительных ионов регистрировались на приборе МХ-13-06 в стандартных условиях в ионном источнике, спектры отрицательных ионов получены на модифицированном приборе МХ-13-03 (⁶). Напуск исследуемых веществ осуществляли посредством специально изготовленной системы напуска для твердых соединений. Температура анализатора и ионизационной камеры поддерживалась при $200 \pm 5^\circ \text{C}$.

Указанные вещества были получены нуклеофильным замещением атомов хлора в 2,9-дихлор-13-тиабицикло-[8,2,1]-дис-тридецена-5 (I), который в свою очередь является продуктом реакции двуххлористой серы с транс-транс-цис-циклододекатриеном-1,5,9 (⁷).

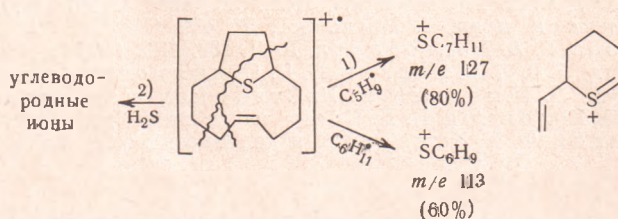


$R = \text{Cl}^{\text{I}}$ (I), H (II), OH (III), OCH_3 (IV), OCOCH_3 (V), CN (VI), NO_2 (VII)

На рис. 1 приведены наиболее характерные масс-спектры положительных ионов производных 13-тиабицикло-[8,2,1]-дис-тридецена-5.

Тиабицикланы под действием электронного удара распадаются по двум основным направлениям: 1) отщепляется нейтральный углеводородный радикал и заряд сохраняется на серусодержащем осколке; 2) отрывается H_2S с образованием углеводородных заряженных фрагментов.

Распад молекулярных ионов тиабициклана II представлен на следующей схеме:



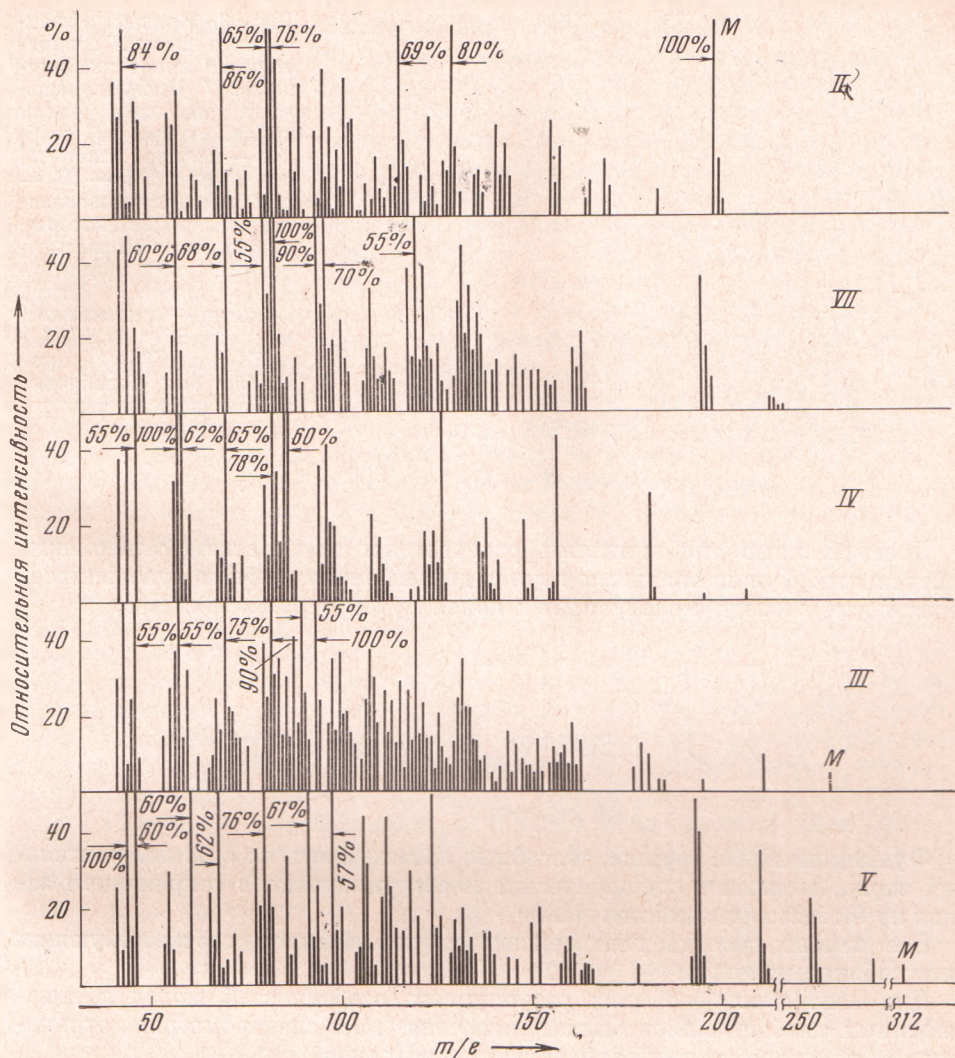
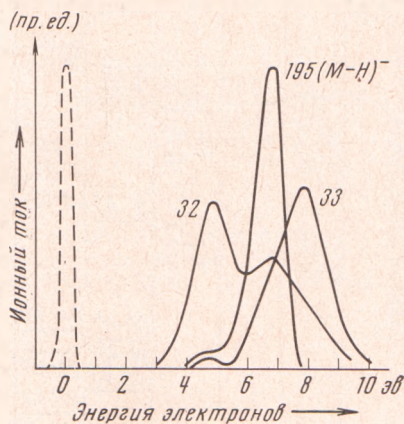


Рис. 1. Масс-спектры положительных ионов производных 13-тиабикло-[8,2,1]-диси-тридецена-5

Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов тиабиклоклана II. Цифры указывают массовые числа наблюдаемых ионов, пунктир — кривая эффективного выхода ионов SF_6^- из SF_6 , приведена для калибровки шкалы энергии электронов



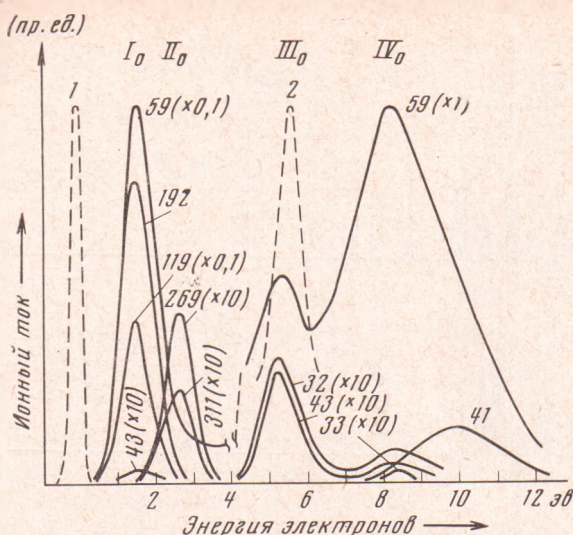
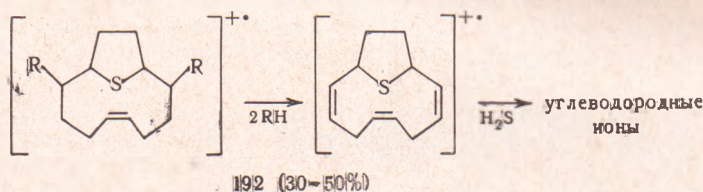


Рис. 3. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов тиабипиклана V. Цифры указывают массовые числа ионов, цифры в скобках — масштаб пика по оси ординат. I_0 — IV_0 — резонансные пики захвата электронов, которые выделяются при рассмотрении кривых эффективного выхода ионов. Пунктир — кривые выхода ионов SF_6^- из SF_6 (1) и NH_2^- из NH_3 (2), приведены для калибровки шкалы энергии электронов

Дизамещенные тиабипикланы распадаются посредством отщепления нейтральных функциональных групп; дизамещение заметно увеличивает вероятность распада молекулярных ионов путем отщепления H_2S .



Функциональные группы, способные локализовать на себе положительный заряд, вызывают специфические перегруппировки с сохранением заряда на гетероатоме заместителей.

Все каналы распада подтверждаются наблюдением соответствующих метастабильных ионов.

Для выяснения некоторых структурных особенностей молекул дизамещенных тиабипикланов была привлечена масс-спектрометрия отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов.

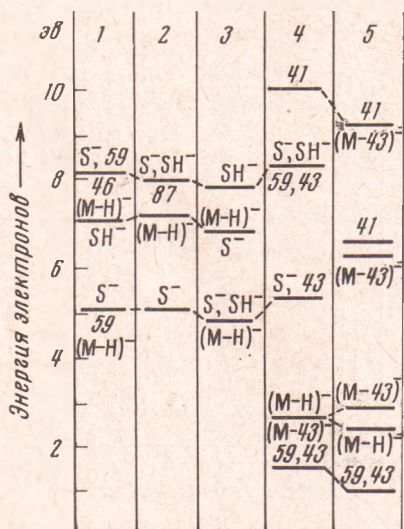


Рис. 4. Положения максимумов эффективного выхода ионов на шкале энергии электронов. 1 — тиофен, 2 — 2-пропилтиофен, 3 и 4 — соединения II и V, 5 — ацетат алилового спирта. Цифры и буквы указывают состав ионов или массовые числа ионов

На рис. 2 и 3 приведены кривые эффективного выхода отрицательных ионов для тиабидиклана II и диацетата тиабидиклана V; рис. 3 представляет положение максимумов выхода отрицательных ионов, соединений II и V (настоящая работа), тиофана, 2-пропилтиофана (³, ⁸) и ацетата аллилового спирта (⁹). Представленные материалы однозначно свидетельствуют, что в соединении II не наблюдается появления новых по сравнению с алкилтиофанами состояний молекулярного отрицательного иона; бициклическое строение молекулы приводит к исчезновению в масс-спектре линий, соответствующих ионам, образованным распадом тиофанового кольца ($SC_3H_3^-$; $SC_2H_3^-$, SCH_3^+ , SCH_2^- и т. д.) (⁵), — в масс-спектре присутствуют только линии ионов ($M - H$)⁻, S^- и SH^- .

Наличие двойной связи, сопряженной с неподеленной парой электронов атома серы не проявляется — вид кривых эффективного выхода ионов для II подобен кривым для алкилтиофанов.

Введение двух заместителей ОАс резко меняет картину диссоциативного захвата электронов: появляются новые (по сравнению с II и алкилтиофанами) состояния молекулярного иона, связанные с захватом электрона на орбитали, которые локализованы главным образом на группах ОАс, что иллюстрируется на рис. 4 корреляцией с положениями максимумов выхода отрицательных ионов из ацетата аллилового спирта, аналогично результатам, изложенным в (⁹).

В пике I_0 (рис. 1) наблюдаются ионы m/e 119, которым можно приписать брутто-формулу $(OCONH_2)_2N^-$ — ионы образуются соединением двух заместителей ОАс и атома водорода. Учитывая отсутствие метастабильных отрицательных ионов в масс-спектре V и ионов, образованных перегруппировкой связей скелета, можно считать, что образование ионов m/e 119 свидетельствует о близости пространственного расположения двух функциональных групп ОАс в молекуле V. В масс-спектрах отрицательных ионов остальных соединений обнаруживаются ионы, в состав которых входят два заместителя R, т. е. вывод о пространственной близости заместителей, сделанный для V, может быть распространен на весь ряд 13-тиабидикло-[8,2,1]-тридецинов.

Этот факт указывает на цис-ориентацию C—C-связей, замещающих атомы водорода в положениях 2,5-тиадициклопентана. Близость пространственного расположения заместителей возможна, если принять конформации а или б.

Таким образом, масс-спектрометрия отрицательных ионов представляется весьма перспективным методом для установления стереохимии циклических соединений.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
15 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский и др., ЖОХ, 4, 732 (1962). ² Е. С. Бродский, Р. А. Хмельницкий и др., Физические и физико-химические методы анализа органических соединений, 1, «Наука», 1970, стр. 287. ³ J. Diekman, J. B. Thomson, C. Djerassi, J. Org. Chem., 32, 3904 (1967). ⁴ G. H. Wahl, Organic Mass. Spectrometry, 3, 1349 (1970). ⁵ И. Х. Аминев, В. И. Хвостенко, Хим. гетероцикл. соед., № 12, 1631 (1971). ⁶ В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. эксп., № 4, 223 (1969). ⁷ F. Lautenschlager, J. Org. Chem., 33, 2627 (1968). ⁸ И. Х. Аминев, Кандидатская диссертация, Уфа, 1971. ⁹ В. И. Хвостенко, В. С. Фалько и др., Тез. докл. VIII Сибирск. совещ. по спектроскопии, ч. II, Иркутск, 1972, стр. 121.