

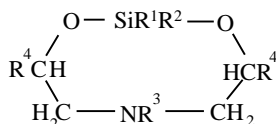
М. Г. Воронков, Л. В. Клыба, В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова

**ПУТИ РАСПАДА ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ
В МАСС-СПЕКТРАХ Si-, N- И C-ЗАМЕЩЕННЫХ
1,3-ДИОКСА-6-АЗА-2-СИЛАЦИКЛООКТАНОВ**

Изучены пути распада одно- и двухзарядных ионов в масс-спектрах Si-, N- и C-замещенных 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов при действии электронного удара. Направления фрагментации одно- и двухзарядных молекулярных ионов резко различаются. Все двухзарядные осколочные ионы образуются в результате выброса нейтральных молекул из M^{++} и содержат атомы азота и кремния.

Ключевые слова: 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктаны, одно- и двухзарядные ионы, масс-спектры.

Пути фрагментации однозарядных молекулярных ионов Si-, N- и C-замещенных 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов изучены достаточно подробно [1]. Масс-спектры этих соединений богаты пиками двухзарядных ионов, на что уже указывалось ранее, однако попытки интерпретации этих ионов до сих пор не предпринимались. Нами изучены масс-спектры 11 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов (**1a–k**) с целью выявления общих путей распада двухзарядных молекулярных ионов и сравнения их с известными направлениями фрагментации однозарядных молекулярных ионов.

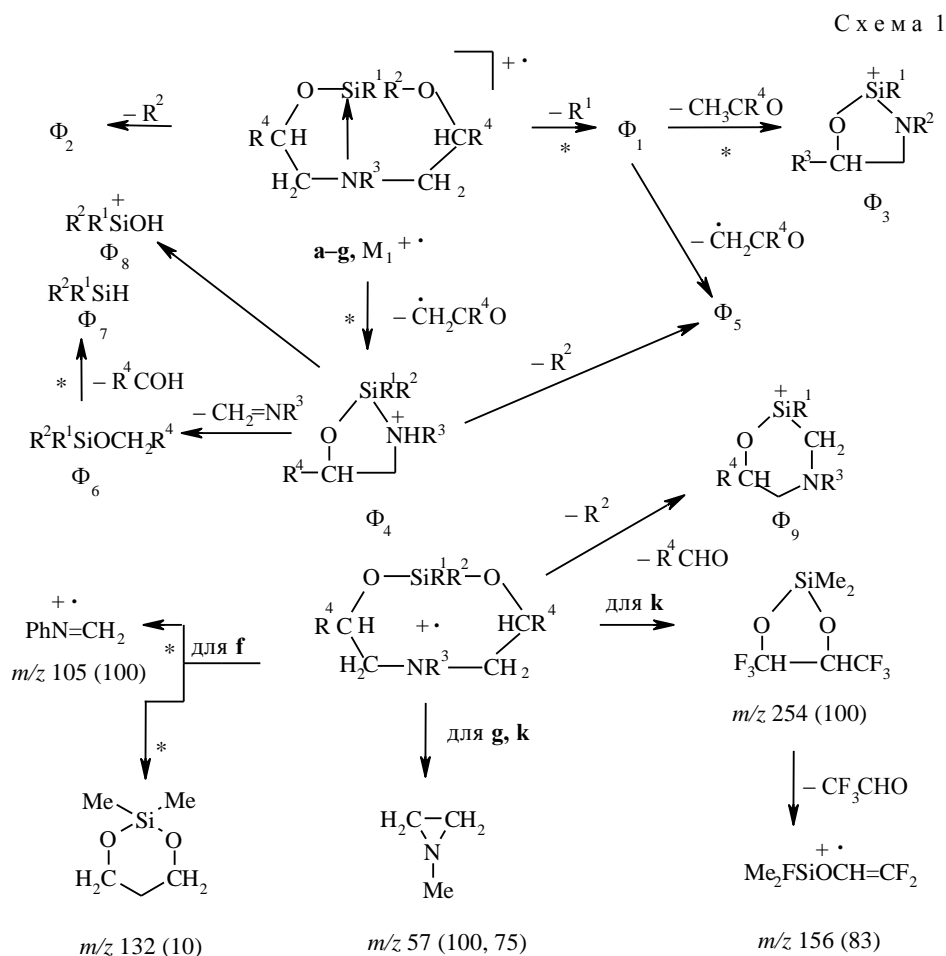


1a $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$; **b** $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$; **c** $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{OMe}$; $R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$; **d** $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$; **e** $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = R^4 = \text{H}$; **f** $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$; **g** $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Me}$; **h** $R^1R^2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $R^3 = R^4 = \text{Me}$;
i $R^1R^2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $R^3 = \text{Et}$, $R^4 = \text{H}$; **j** $R^1R^2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $R^3 = \text{Pr}$, $R^4 = \text{H}$;
k $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{CF}_3$

Если пики однозарядных молекулярных ионов присутствуют в спектрах всех изученных соединений **1a–k**, то пик двухзарядного молекулярного иона с m/z 149.5 (299^{++}) наблюдается только в масс-спектре **1d**. Пути распада однозарядных молекулярных ионов гетероциклов **1a–g**, в которых атом кремния не является спироциклическим, подробно описаны ранее [1, 2]. Поэтому здесь мы остановимся только на основных направлениях фрагментации, проанализировав их с позиций критериев оценки трансаннулярного взаимодействия в газовой фазе, разработанных нами ранее [3, 4].

Общим путем распада однозарядных молекулярных ионов гетероциклов **1a–g** является последовательная потеря одного из заместителей у атома кремния в виде свободного радикала и нейтральной молекулы $\text{CH}_3\text{CR}^4\text{O}$ с

образованием ионов Φ_1 и Φ_3 соответственно (схема 1). При этом вероятность отрыва фенильного радикала значительно выше, чем метильного, что характерно [3] для производных пентакоординированного кремния.



Если в молекулах **1a–g** имеется хотя бы одна группа CH_3 у атома кремния, как в метилсилатране [3], наблюдается выброс радикала $CHCR^4O$ из однозарядного молекулярного иона, приводящий к иону Φ_4 , который далее последовательно теряет нейтральные молекулы метиленимина и альдегида, превращаясь в ионы Φ_6 и Φ_7 (схема 1). Фрагментация иона Φ_4 приводит к гидроксисилициениевому катиону Φ_8 . В соответствии с [3] образование всех перечисленных ионов свидетельствует о том, что в газовой фазе существует бициклическая форма $[M_1]^{+\cdot}$ молекулярных ионов **1a–g**, в которой имеется донорно-акцепторная связь $N \rightarrow Si$. Дополнительным подтверждением этого вывода является то, что из типичных для распада моноциклической формы $[M]^{+\cdot}$ молекулярных ионов [4] фрагментов $[M-R^4CHO]^{+\cdot}$, $[M-R^1-R^4CHO]^+$ и $(M-R^2-R^4CHO)^+$ первые два отсутствуют в спектрах соединений **1a–g**, а последний наблюдается лишь при $R^2 = Me$ (ион Φ_9 на схеме 1 и в табл. 1).

Резонансное взаимодействие фенильной группы с атомом азота в молекуле **1f** стабилизирует моноциклическую форму $[M]^{+\cdot}$, поэтому в спектре этого соединения максимальным является пик псевдомолекулярного

Значения m/z (относительные интенсивности, %) однозарядных ионов в масс-спектрах соединений **1a–g**

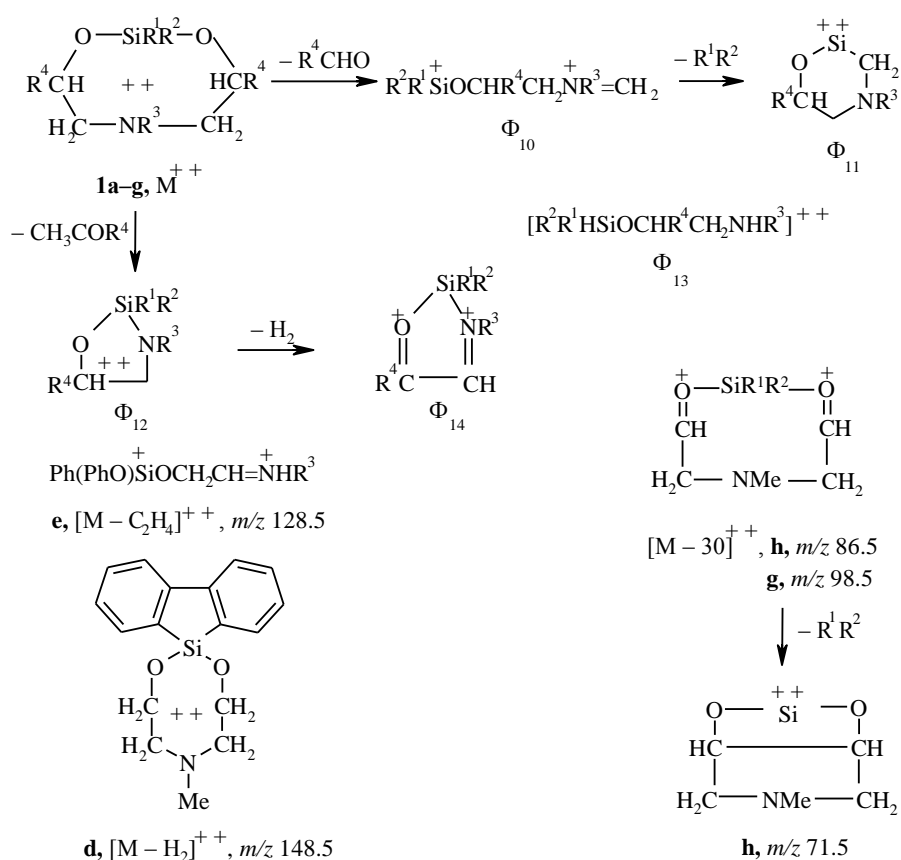
Ион	a	b	c	d	e	f	g
M ⁺	175 (48)	237 (10)	253 (15)	299 (1)	285 (0.2)	237 (83)	203 (26)
Φ ₁		160 (100)	176 (100)				
Φ ₂		222 (25)	222 (9)				
Φ ₃	116 (16)	116 (10)	132 (8)	178 (7)	164 (7)	178 (10)	130 (9)
Φ ₄	132 (12)	194 (3)	210 (5)	—	—	194 (2)	146 (3)
Φ ₅	117 (100)	179 (15)	—	—	—	179 (2)	131 (2)
Φ ₆	89 (44)	151 (21)	167 (39)	213 (5)	213 (3)	89 (18)	103 (2)
Φ ₇	59 (12)	121 (11)	137 (20)	183 (15)	183 (4)	59 (7)	59 (9)
Φ ₈	75 (15)	137 (8)	153 (4)	199 (2)	199 (3)	75 (10)	75 (19)
Φ ₉	130 (11)	192 (4)	192 (1)	—	—	192 (8)	144 (8)

иона N-фенилметиленимина с m/z 105, пик иона $[M-\text{PhN}=\text{CH}_2]^+$ с m/z 132 также присутствует в спектре **1f**. В молекуле **1g** громоздкие заместители в положениях 4 и 8 затрудняют трансаннулярное взаимодействие, поэтому в его спектре максимальным является пик псевдомолекулярного иона N-метилазиридина с m/z 57 (пик иона $[M-57]^+$ с m/z 146 накладывается на пик иона Φ₄). Правильность гипотезы о влиянии объема заместителей в положениях 4 и 8 на соотношение моноциклической $[M]^+$ и бициклической $[M_1]^+$ форм молекулярных ионов подтверждается масс-спектром соединения **1k**, где $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{CF}_3$. Три основных пика в его спектре отвечают ионам $[M-\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}]^+$ с m/z 254 (100%), $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}]^+$ с m/z 57 (75%), $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}-\text{CF}_3\text{CHO}]^+$ с m/z 156 (83%). Все они образуются из моноциклической формы молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 311 (42%). Этим же объясняется и высокая интенсивность пика иона $[M-\text{H}]^+$ с m/z 310 (22%), характерная для производных метиламина. Пики ионов Φ₃–Φ₆, образующихся из бициклической формы молекулярного иона $[M_1]^+$, в спектре соединения **1e** практически отсутствуют. Из других осколочных ионов следует отметить фрагменты $[M-\text{Me}]^+$ с m/z 296 (46%) и $[M-\text{CF}_3]^+$ с m/z 242 (14%). Соединение **1k** оказалось единственным из всех изученных гетероциклов, в спектре которого отсутствуют пики двухзарядных ионов. Возможно, это связано с понижением электронной плотности на атомах кольца благодаря сильному индукционному эффекту трифторметильных заместителей. Масс-спектры соединений **1a–k** приведены в табл. 1 и на схеме 1.

По-иному протекает распад двухзарядных молекулярных ионов соединений **1a–g**. Это объясняется тем, что в этих электронодефицитных ионах резко снижается вероятность образования бициклических форм за счет донорно-акцепторной связи N→Si. Общим направлением распада ионов $[M]^{++}$ гетероциклов **1a–g** является последовательный выброс нейтральных молекул $R^4\text{CHO}$ и R^1 , R^2 , приводящий к ионам Φ₁₀ и Φ₁₁ соответственно (схема 2). Только в случае соединения **1e**, содержащего эндоциклическую группу NH, ион Φ₁₀ теряет не молекулу бифенила, а

молекулу бензола, превращаясь в ион $[M-H_2CO-C_6H_6]^{++}$ с m/z 88.5. В спектре соединения **1d** наблюдаются оба процесса: ион Φ_{10} $[M-H_2CO]^{++}$ элиминирует как молекулу бифенила, давая ион Φ_{11} , так и молекулу бензола, превращаясь в ион с m/z 95.5. Выброс бензола протекает и непосредственно из $[M]^{++}$ и приводит к иону с m/z 110.5. Пики перечисленных ионов имеют высокую для двухзарядных ионов интенсивность (2–7%), а интенсивность пика иона Φ_{11} с m/z 57.5 в спектре **1a** достигает 15%. Пики ионов Φ_{12} $[M-CH_3CH]^{++}$ имеют интенсивность порядка 0.5%. Разрыв тех же связей, сопровождающийся миграцией двух атомов водорода к заряженному фрагменту, приводит к иону Φ_{13} $[M-CHCO]^{++}$. Ион Φ_{14} является продуктом дегидрирования иона Φ_{12} (схема 2). Значения m/z и относительные интенсивности перечисленных ионов приведены в табл. 2.

С х е м а 2



В спектрах отдельных соединений присутствуют пики двухзарядных ионов, отсутствующих у других соединений. Так, в спектре соединения **1c** высокую интенсивность (3%) имеет пик иона $[M-2H_2CO]^{++}$ с m/z 96.5, образующегося в результате выброса из иона Φ_{10} молекулы формальдегида за счет группировки OCH_2 , связанной с атомом кремния.

В спектре соединения **1d** присутствует пик иона $[M-H_2]^{++}$ с m/z 148.5, возникновение которого обусловлено дегидроконденсацией двух фенильных заместителей, приводящей к силафлуореновой структуре. Для **1e** характерна высокая интенсивность (4%) пика иона $[M-C_2H_4]^{++}$ с m/z 128.5.

Таблица 2

Значения (m/z) двухзарядных ионов в масс-спектрах соединений **1a–g**

Ион	a	b	c	d	e	f	g
M^{++}	—	—	—	149.5	—	—	—
Φ_{10}	72.5	103.5	111.5	134.5	127.5	103.5	79.5
Φ_{11}	57.5	57.5	57.5	57.5	—	88.5	64.5
Φ_{12}	65.5	96.5	—	127.5	—	96.5	72.5
Φ_{13}	66.5	97.5	—	—	—	97.5	—
Φ_{14}	64.5	—	—	—	—	95.5	—

Его образование, вероятно, сопровождается миграцией фенильного заместителя от атома кремния к атому кислорода (схема 2). В спектрах соединений **1a, f** нет пиков ионов $[M-C_2H_4]^{++}$, но присутствуют пики ионов $[M-C_2H_4-H_2CO]^{++}$ с m/z 58.5 и 89.5 соответственно. Наконец, в спектре **1g** наблюдается интенсивный пик иона $[M-2CH_3]^{++}$ с m/z 86.5. Можно было предположить, что он возникает за счет потери R^1 и R^2 , т. е. двух заместителей от атома кремния, но наличие иона $[M-2CH_3]^{++}$ с m/z 98.5 в спектре соединения **1h**, где у атома кремния нет метильных групп, свидетельствует, что образование обоих этих ионов связано с потерей двух С-метильных заместителей.

Пути распада однозарядных молекулярных ионов спироциклических соединений **1h–j** подробно были рассмотрены ранее [5]. Пики ионов $[M-R^4CHO]^{++}$, а также $[M-CH_3]^+$ в спектре **1i** и $[M-C_2H_5]^+$ в случае соединения **1j**, образующихся из формы молекулярного иона, в которой связь $N \rightarrow Si$ отсутствует, имеют низкие интенсивности. То же относится и к ионам $[M-CH_3CR^4O]^+$. Основное направление распада однозарядных молекулярных ионов **1h–j** начинается с выброса молекулы бутадиена и образования иона $\Phi_{15} [M-R^1R^2]^+$, где $R^1+R^2 = C_4H_6$. Аналогично протекает распад циклосилоксанов, содержащих эндоциклические силациклопентановые звенья [6]. При распаде соединений **1i, j** происходит элиминирование этилена (пропилена) из алкильного заместителя у атома азота, приводящее к иону Φ_{16} . Выброс указанных молекул протекает и непосредственно из молекулярных ионов соединений **1i, j**, при этом образуется ион Φ_{17} (схема 3). Значения m/z и относительные интенсивности перечисленных ионов приведены в табл. 3.

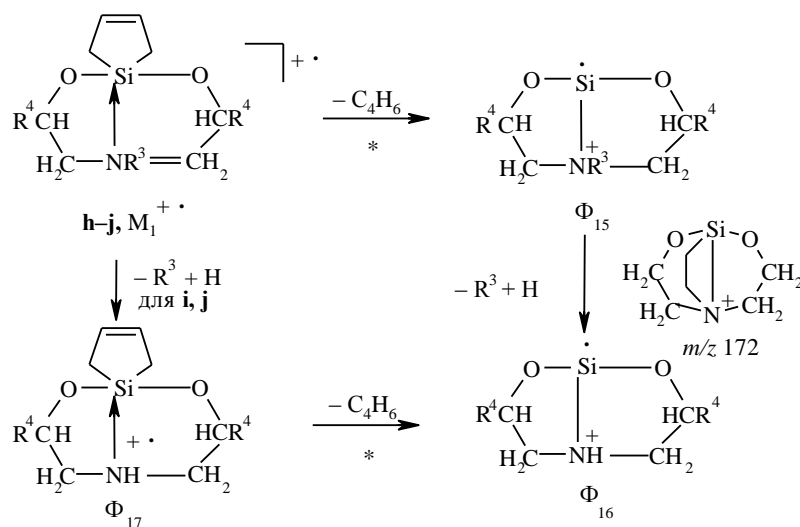
Напротив, в масс-спектрах двухзарядных ионов соединений **1h–j** пик иона $[M-C_4H_6]^{++}$ отсутствует. Распад каждого из этих гетероциклов протекает по собственной схеме, поэтому будет рассмотрен отдельно.

Образование иона $[M-2CH_3]^{++}$ с m/z 98.5 в спектре **1h** упоминалось выше. Выброс молекулы бутадиена из этого иона приводит к фрагменту

Таблица 3

Значения m/z (относительная интенсивность, %) однозарядных ионов в масс-спектрах соединений **1h–j**

Ион	h	i	j
M^+	227 (91)	213 (40)	227 (50)
Φ_{15}	173 (100)	159 (22)	173 (23)
Φ_{16}	—	131 (100)	131 (100)
Φ_{17}	—	185 (8)	185 (28)



с m/z 71.5 (схема 2). В спектре соединения **1h** присутствует также пик иона Φ_{10} $[M-CH_3CHO]^{++}$ с m/z 91.5. Распад $[M]^{++}$ соединения **1i** напоминает распад гетероциклов **1a-g**: в спектре присутствуют пики ионов Φ_{10} $[M-H_2CO]^{++}$ с m/z 91.5 и Φ_{11} $[M-H_2CO-C_4H_6]^{++}$ с m/z 64.5. Для спектра **1j** характерно наличие пиков ионов Φ_{15} $[M-CH_2CO]^{++}$ с m/z 92.5 и Φ_{12} $[M-CH_3CHO]^{++}$ с m/z 91.5. Последний теряет далее молекулу бутадиена, превращаясь в ион с m/z 64.5.

Таким образом, направления фрагментации одно- и двухзарядных молекулярных ионов Si-, N- и C-замещенных 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов под действием электронного удара резко различаются. Все двухзарядные осколочные ионы образуются в результате выброса нейтральных молекул из $[M]^{++}$ и содержат атомы азота и кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с использованием системы прямого ввода образца в источник ионов, т. ист. = 250 °С, энергия ионизации электронов 70 эВ. Соединения **1a-k** синтезированы по методике [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнийорганические производные аминоспиртов, Ред. Э. Лукевиц, Зинатне, Рига, 1987.
2. В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, Н. Н. Силкина, А. Н. Поливанов, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *ЖОХ*, **50**, 1080 (1980).
3. В. Н. Бочкарев, А. Е. Чернышев, В. Ю. Витковский, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **55**, 1354 (1985).
4. А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, *ЖОХ*, **57**, 154 (1987).
5. В. Н. Бочкарев, А. А. Бернадский, А. Н. Поливанов, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, А. Г. Попов, В. В. Антипова, А. Е. Чернышев, *ЖОХ*, **48**, 2700 (1978).
6. А. Н. Поливанов, А. А. Бернадский, В. Н. Бочкарев, *ЖОХ*, **48**, 1662 (1978).
7. I. P. Urtane, G. I. Zelchan, E. Lukevics, *Z. anorg. Chem.*, **520**, 179 (1985).

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Поступило в редакцию 30.05.2001
СО РАН, Иркутск 664033, Россия
e-mail: admin@irioc.irk.ru