ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2024, том 79, № 8, с. 882–899

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.544.3:004.85

СЛОЖНОСТИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ИНДАНА

© 2024 г. И. Г. Зенкевич[a,*], Е. В. Елисеенков[a], А. И. Уколов[b]

[a]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, 198504, Санкт-Петербург, Россия
[b]Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека
Федерального медико-биологического агентства России
г.п. Кузьмоловский, 188663, ст. Капитолово 93, Ленинградская обл., Россия
**E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.
После доработки 03.11.2023 г.
Принята к публикации 03.11.2023 г.

На примере продуктов свободнорадикального хлорирования индана (для сравнения упомянуты данные для тетралина) показано, что в результате хромато-масс-спектрометрического анализа могут быть установлены только их молекулярные формулы и на этом основании детализирован механизм реакции. Уточнение структуры компонентов требует интерпретации их газохроматографических индексов удерживания в форме локальных аддитивных схем, создаваемых для решения рассматриваемой конкретной задачи. Если такие схемы сформированы на основании данных для объектов, содержащих все структурные элементы молекул характеризуемых соединений, то они достаточно надежны. Если же это условие не выполняется (как в рассматриваемом случае), то возможность интерпретации индексов удерживания принципиально сохраняется, но точность их оценок существенно снижается, а объем предварительных вычислений значительно увеличивается. Ключевым фрагментом структуры хлорпроизводных индана, практически не представленным среди охарактеризованных до настоящего времени соединений, является атом хлора в алициклическом фрагменте структуры в α-положении к ароматической системе. Вторичные хлорпроизводные образуются в результате дегидрохлорирования первичных продуктов реакции с последующим присоединением хлора по двойным связям C=C.

Ключевые слова: индан, свободнорадикальное хлорирование, хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов, индексы удерживания, сложности применения аддитивных схем.

DOI: 10.31857/S0044450224080089, **EDN**: tjgnqg

Возможности современной хромато-масс-спектрометрии как самого информативного метода идентификации компонентов сложных смесей органических соединений определяются наличием и доступностью подробного, хорошо систематизированного информационного обеспечения – стандартных масс-спектров ионизации электронами (**ИЭ**) и газохроматографических индексов удерживания на стандартных неподвижных фазах (RI). Например, версия 2023 г. базы данных NIST [1] содержит 347 100, масс-спектров ИЭ и значения RI около 153 тысяч соединений. Интересной особенностью аналогичных баз оказывается не только эффективность идентификации представленных в них соединений, но и возможность выявления недостаточно подробно охарактеризованных в настоящее время соединений (групп аналогов, классов и т.п.). Характеристика именно таких соединений масс-спектрами и хроматографическими параметрами наиболее актуальна.

Лимитирующей стадией формирования баз справочных значений RI является доступность включаемых в них соединений. Наибольших затрат времени при необходимости требует их целенаправленный синтез. В отдельных случаях если возможно структурно-детерминированное получение производных органических соединений, то расширение баз как масс-спектров, так и значений RI допустимо без препаративного

изолирования аналитов [2]. Подобный прием используют в том числе для триметилсилильных производных соединений с активными атомами водорода, например аминокислот [3, 4]. Несмотря на такие возможности, быстрое увеличение массивов справочных данных представляется проблематичным. Так, если сравнить объем версии 2023 г. базы данных NIST [1] с версией 2020 г., то видно, что скорость ее формирования существенно замедлилась. Это придает особую актуальность совершенствованию способов оценки индексов удерживания на основании структур аналитов. В последнее время весьма "популярны" алгоритмы с использованием различных топологических дескрипторов молекул (QSRR), основанные на принципах нейронных сетей, и еще более сложные [5–9]. Тем не менее необходимо заметить, что возможности простейших аддитивных схем далеко не исчерпаны [10, 11]. Дело в том, что в самообучающихся алгоритмах (типа нейронных сетей) детали алгоритмов вычислений фактически скрыты от пользователей. В том числе сложно "отследить" следующий факт: если рассматриваемые аналиты содержат структурные фрагменты, не имеющие аналогов среди ранее охарактеризованных объектов, то можно полагать, что оценки их индексов удерживания с использованием сколь угодно сложных алгоритмов окажутся ненадежными.

Почти не охарактеризованные представители встречаются даже среди относительно несложных соединений, например продуктов регионеселективных реакций свободнорадикального хлорирования различных субстратов, приводящих к образованию многокомпонентных смесей конгенеров и изомеров. Препаративное изолирование отдельных компонентов таких смесей осложнено многообразием продуктов реакций и сходством их физико-химических свойств. В результате многие из них остаются неохарактеризованными до настоящего времени, причем это относится не только к масс-спектрам и газохроматографическим индексам удерживания, но и к значениям основных физико-химических параметров. Важно отметить, что в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа масс-спектры таких компонентов могут быть зарегистрированы, но из-за отсутствия справочных данных их невозможно соотнести с конкретными структурами и, следовательно, они фактически бесполезны. В подобных ситуациях существенно возрастает значение расчетных значений индексов удерживания.

В качестве примеров хромато-масс-спектрометрической идентификации с привлечением различных способов интерпретации газохроматографических данных можно привести идентификацию продуктов свободнорадикального хлорирования циклогексана [12], алкилароматических углеводородов [13], алифатических кетонов [14] и диалкиловых эфиров [15]. Отдельного упоминания заслуживает такое соединение, как метил-*трет*-бутилкетон, поскольку индексы удерживания продуктов его хлорирования неаддитивны [11], но тем не менее могут быть эффективно использованы. Еще более сложную задачу представляет собой идентификация продуктов хлорирования углеводородов, содержащих арильные и алициклические фрагменты структуры, поэтому на нее необходимо обратить особое внимание. Настоящая работа посвящена особенностям и сложностям идентификации продуктов свободнорадикального хлорирования индана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители. Субстраты для реакций хлорирования – индан (95%, Alfa Aesar, Великобритания) и тетралин (98%, Реахим, Москва, Россия) для предварительной очистки пропускали (по 1 мл) через микроколонки (длина 9 см, внутренний диаметр 0.6 см.), заполненные силикагелем (Merck, 60 Å, 230–400 меш). Растворитель (CCl_4, Вектон, Санкт-Петербург, Россия) высушивали $CaCl_2$ и перегоняли при атмосферном давлении. Раствор хлора в сухом CCl_4 получали барботированием Cl_2 через промывную склянку, заполненную концентрированной серной кислотой, а затем через CCl_4 (100 мл) при комнатной температуре. Концентрацию хлора в полученном растворе определяли методом йодометрического титрования [16].

Фотохимическое хлорирование индана и тетралина проводили в условиях, аналогичных условиям фотохлорирования циклогексана [12]. При фотохлорировании углеводородов молекулярным хлором в разбавленных растворах в CCl_4 вследствие клеточного эффекта уже при незначительных конверсиях субстрата образуются ди- и трихлорпроизводные [17, 18]. Растворы субстратов в CCl_4 (0.5 М, 4 мл) помещали в двугорлую колбу объемом 25 мл с обратным холодильником и через стеклянный капилляр барботировали слабый поток (8–12 мл/мин в течение 6–10 мин) сухого аргона для удаления из реакционной смеси следов кислорода. С помощью пипетки добавляли в реакционную смесь рассчитанное количество раствора хлора в CCl_4 (концентрация 0.99 М) и облучали УФ-светом (лампа ДРА-400 на расстоянии 25 см от реакционного сосуда) в течение 5–18 мин при комнатной температуре при барботировании через реакционную смесь 5–7 мл/мин сухого аргона. Постоянный поток аргона перемешивал реакционную смесь и удалял образующийся HCl. Мольное соотношение субстрат : молекулярный

хлор в разных опытах варьировали от 1 : 1 до 1 : 4. По окончании хлорирования (определяли по отсутствию окрашивания при нанесении микрокапли (3–5 мкл) реакционной смеси на влажную йодокрахмальную бумажку) через реакционную смесь в течение 10–15 мин продували сухой аргон со скоростью 10–16 мл/мин для удаления HCl. Реакционные смеси анализировали без дополнительной обработки.

Хромато-масс-спектрометрический анализ смесей продуктов хлорирования индана и тетралина проводили на хроматографе HP-5890 с масс-селективным детектором HP-5972 и WCOT-колонкой длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой HP-5 (толщина пленки фазы 0.25 мкм) в режиме линейного программирования температуры от 30 до 280°C, температура испарителя 220°C, температура детектора 280°C. Объем проб 1 мкл, деление потока газа-носителя 1 : 10. Для определения индексов удерживания в образцы добавляли смесь реперных *н*-алканов C_6–C_{20} (гомологи только с четным числом атомов углерода в молекуле). Линейно-логарифмические индексы рассчитывали с использованием программы QBasic.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности свободнорадикального хлорирования индана. Выше отмечено, что хлорпроизводные индана ($C_9H_{10-x}Cl_x$) относятся к практически не охарактеризованным до настоящего времени соединениям. Так, значения физико-химических свойств известны только для 1-монохлорзамещенного ($T_{кип}$ 229, d_4^{20} 1.08–1.15, n_D^{20} 1.556–1.570) и 1,2-дихлорзамещенного (d_4^{20} 1.254, n_D^{20} 1.596). Для сравнения можно заметить, что в ряду хлортетралинов даже единичных данных найти не удалось, хотя для *транс*-1,2- и *транс*-2,3-дихлортетралинов известны значения дипольных моментов (1.61 и 1.69 D соответственно [19]). Такая же ситуация наблюдается для хлорпроизводных индена ($C_9H_{8-x}Cl_x$), обнаруженных среди продуктов хлорирования индана. Интересно, что некоторые представители этих рядов коммерчески доступны (сайт molport.com/shop/molecular-formula/...), например, в ряду монохлоринданов – все четыре возможных изомера, а в ряду монохлоринденов – 2-, 5-, 6- и 7-изомеры.

Низкую степень охарактеризованности хлорпроизводных индана и индена с $1 \le n_{Cl} \le 4$ справочными данными для хромато-масс-спектрометрической идентификации отражает табл. 1. Для соединений этих групп база [1] содержит всего два масс-спектра и ни одного значения RI, а для некоторых молекулярных формул серии $C_9H_{10-x}Cl_x$ и вовсе нет никаких сведений. Это означает, что идентификация продуктов хлорирования индана прямым сопоставлением их масс-спектров или индексов удерживания со справочными данными невозможна. В последней графе табл. 1 приведено число изомерных продуктов хлорирования с разным числом атомов хлора в молекуле; отдельно указано число изомеров без учета продуктов хлорирования в ароматическое ядро.

Таблица 1. Число хлорпроизводных индана и индена, охарактеризованных масс-спектрами и газохроматографическими индексами удерживания, в сравнении с их метилзамещенными аналогами

Количество заместителей в молекуле (*x*)	Мол. масса	Число масс-спектров в базе [1]	Число индексов удерживания в базе [1]	Мол. масса	Число масс–спектров в базе [1]	Число индексов удерживания в базе [1]	Число структурных изомеров
Хлоринданы $C_9H_{10-x}Cl_x$				Метилинданы			
1	152	1	0	132	4	4	4 (2)**
2	186	1	0	146	8	7	14 (4)
3	220	0	0	160	7	4	24 (4)
4	254	–*	–	174	5	5	45 (4)
Хлориндены $C_9H_{8-x}Cl_x$				Метилиндены			
1	150	0	0	130	3	3	7 (3)
2	184	–	–	144	4	1	22 (4)
3	218	0	0	158	2	0	29 (3)
4	252	–	–	172	0	0	50 (1)

* Прочерк здесь и далее означает отсутствие в базе [1] любых соединений с указанными молекулярными формулами; **в скобках указано число изомеров без учета Ar-замещенных.

Исходные результаты хромато-масс-спектрометрического анализа (масс-спектры и индексы удерживания) реакционных смесей продуктов свободнорадикального хлорирования индана приведены в табл. 2. Для сравнения (без дальнейшего подробного рассмотрения) в табл. 3 приведены аналогичные результаты для продуктов хлорирования тетралина, представляющие интерес для обсуждения особенностей реакции. По приведенным данным можно установить только молекулярные формулы продуктов хлорирования, поскольку интерпретация их индексов удерживания невозможна именно из-за отсутствия справочной информации.

Таблица 2. Исходные хромато-масс-спектрометрические данные для компонентов реакционной смеси свободнорадикального хлорирования индана (RI 1023 ± 8)

RI	$S_{отн}$	$(m/z)^{100}$	Мол. масса, число атомов хлора	Молекулярная формула
1216 (1196)*	0.2	115	150 Cl_1	C_9H_7Cl
	Масс-спектр:** 152(8), 151(4), 150(23) **M*****, 116(10), **115(100)**, 114(4), 113(4), 89(8), 88(4), 87(3), 75(4), 74(3), 65(10), 63(10), 62(6), **57(15)**, 50(4)			
1296	< 0.1	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$
1362 (1359)	1.4	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$
	188(6), 186(13) **M**, 153(21), 152(8), 151(70), 116(23), **115(100)**, 113(3), 89(9), 87(3), 75(8), 74(3), 65(4), 63(11), 62(5), **57(36)**, 51(5), 50(5)			
1378 (1382)	5.2	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$
	186(12), 185(3), 184(19) **M**, 152(3), 151(31), 150(11), **149(100)**, 114(12), 113(10), 88(4), 87(4), 86(4), **74(20)**, 73(3), 63(9), 62(5), 61(3), 56(13), 50(3)			
1388 (1396)	8.1	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$
	188(5), 186(10) **M**, 153(3), 152(9), 151(78), 149(3), 116(21), **115(100)**, 113(4), 89(10), 88(3), 87(3), 75(11), 65(4), 63(12), 62(6), **57(38)**, 51(5), 50(5)			
1403 (1411)	1.6	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$
	188(2), 187(2), 186(14), 185(4), 184(22) **M**, 152(3), 151(32), 150(10), **149(100)**, 114(11), 113(10), 87(4), 86(3), 75(6), **74(18)**, 73(4), 63(7), 62(4), 61(3), 56(10), 50(3)			
1405	1.3	131	218 Cl_3	$C_9H_5Cl_3$ + неидентифицированный компонент
	220(2), 218(2) **M**, 185(11), 183(17), 168(9), 167(3), 166(28), 132(10), **131(100)**, 130(9), 129(4), 113(3), 104(5), 103(45), 102(21), 101(5), 77(24), 76(11), 75(9), 74(10), 73(3), 65(6), 63(8), 62(5), 61(3), 52(5), **51(38)**, 50(22)			
1421	1.3	183	218 Cl_3	$C_9H_5Cl_3$
	222(2), 220(9), 218(9) **M**, 187(10), 186(6), 185(64), 184(11), **183(100)**, 150(4), 149(4), 148(11), 147(5), 129(3), 113(18), 110(3), 109(2), 97(4), 93(5), 92(4), 91(13), 87(6), 86(6), 85(3), 75(5), **74(17)**, 63(9), 62(5), 61(4), **56(14)**, 50(4)			
1438	3.4	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$
	188(5), 186(10) **M**, 165(7), 153(27), 152(10), 151(85), 149(4), 129(5), 116(22), **115(100)**, 113(3), 101(4), 89(8), 87(3), 76(3), 75(10), 74(4), 65(5), 63(11), 62(6), **57(39)**, 51(7), 50(7)			
1460 (1476)	20.5	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$
	220(1.4) **M**, 189(10), 188(6), 187(63), 186(14), **185(100)**, 152(5), 151(34), 150(17), 149(96), 116(5), 115(46), 114(16), 113(11), 92(5), 89(7), 88(5), 87(7), 86(5), 76(4), **75(45)**, 73(4), 65(3), 63(15), 62(9), 61(4), 58(8), **57(33)**, 55(3), 51(5), 50(7)			
1484	0.4	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$
	224(5), 222(16), 220(17) **M**, 189(10), 188(6), 187(63), 186(11), **185(100)**, 152(6), 151(30), 150(21), 149(86), 116(7), 115(60), 114(14), 113(10), 92(4), 89(9), 88(5), 87(6), 86(4), 76(5), **75(48)**, 73(6), 65(4), 63(16), 62(10), 61(4), 58(11), **57(16)**, 56(10), 55(3), 51(5), 50(8)			

RI	$S_{отн}$	$(m/z)^{100}$	Мол. масса, число атомов хлора	Молекулярная формула
1508 (1509)	8.6	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$
	224(3), 222(10), 220(12) **M**, 189(10), 188(5), 187(63), 186(13), **185(100)**, 152(6), 151(28), 150(20), 149(85), 116(5), 115(53), 114(14), 113(9), 93(3), 92(3), 89(8), 88(4), 87(6), 86(4), 76(3), **75(49)**, 73(4), 65(3), 63(15), 62(9), 61(3), 58(7), **57(32)**, 51(5), 50(6)			
1538 (1543)	14.0	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$
	256(1.4), 254(1.2) **M**, 225(3), 224(3), 223(30), 222(9), 221(96), 220(11), **219(100)**, 187(8), 186(9), 185(47), 184(15), 183(74), 151(18), 150(9), 149(56), 148(10), 147(4), 123(3), 114(17), 113(22), 110(3), 109(3), 99(3), 97(4), 93(12), 92(33), 88(3), 87(8), 86(7), 85(3), 75(16), **74(53)**, 73(10), 63(14), 62(9), 61(6), 57(7), **56(21)**, 51(3), 50(6)			
1562 (1563)	1.9	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$
	224(5), 222(13), 220(17) **M**, 189(10), 188(5), 187(64), 186(15), **185(100)**, 184(7), 183(3), 152(6), 151(32), 150(20), 149(98), 116(6), 115(62), 114(13), 113(10), 92(5), 89(11), 88(6), 87(7), 86(5), 85(3), **75(57)**, 73(4), 65(5), 63(19), 62(11), 61(4), **57(41)**, 55(3), 51(5), 50(8)			
1596 (1600)	0.6	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$
	258(1), 256(3), 254(3) **M**, 225(4), 224(3), 223(30), 222(8), 221(93), 220(10), **219(100)**, 187(7), 186(16), 185(36), 184(24), 183(54), 152(3), 151(30), 150(12), 149(72), 148(8), 147(3), 123(4), 114(20), 113(22), 110(5), 109(5), 99(4), 97(5), 92(49), 88(4), 87(8), 86(8), 75(20), **74(41)**, 73(12), 63(16), 62(10), 61(6), 57(5), **56(22)**, 51(5), 50(7)			
1612 (1615)	27.6	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$
	258(1), 256(2), 254(2) **M**, 225(3), 224(3), 223(30), 222(8), 221(92), 220(12), **219(100)**, 187(7), 186(10), 185(35), 184(16), 183(54), 151(19), 150(9), 149(58), 148(7), 114(17), 113(17), 110(4), 109(3), 99(3), 97(4), 92(43), 88(4), 87(7), 86(6), 85(3), 75(13), **74(37)**, 73(9), 63(14), 62(8), 61(5), 57(7), **56(17)**, 51(3), 50(6)			
1631	0.3	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$
	260(3), 258(8), 257(3), 256(17), 254(12) **M**, 225(4), 224(4), 223(28), 222(9), 221(99), 220(13), **219(100)**, 189(7), 188(4), 187(24), 186(13), 185(59), 184(25), 183(82), 152(5), 151(26), 150(11), 149(79), 148(7), 116(3), 115(8), 114(25), 113(25), 111(4), 110(6), 109(4), 99(6), 97(5), 93(12), 92(45), 88(6), 87(9), 86(7), 85(4), 75(36), **74(40)**, 73(9), 63(19), 62(13), 61(6), 58(3), 57(13), **56(21)**, 51(7), 50(9)			
1651	0.6	187	222 Cl_3	$C_9H_9Cl_3$ – примесь хлорпроизводного углеводорода C_9H_{12}
1712 (1718)	0.7	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$
	258(2), 256(2), 254(2) **M**, 225(3), 224(5), 223(29), 222(10), 221(92), 220(14), **219(100)**, 189(6), 188(3), 187(17), 186(13), 185(49), 184(21), 183(75), 152(4), 151(25), 150(9), 149(71), 148(7), 147(3), 123(3), 225(7), 114(18), 113(20), 111(3), 110(5), 109(4), 99(4), 97(4), 92(50), 88(5), 87(9), 86(7), 85(4), 75(18), **74(43)**, 73(10), 63(18), 62(11), 61(6), 57(10), **56(15)**, 55(6), 51(6), 50(8)			
1746	0.5	253	288 Cl_5	$C_9H_5Cl_5$
1754	0.4	221	288 Cl_5	$C_9H_5Cl_5$
Сумма: 98.5%				

* В скобках указаны индексы удерживания основных компонентов реакционной смеси по данным газохроматографического анализа (условия приведены в публикации [12]; **масс-спектры [m/z ⩾ 50 (Iотн ⩾ 3%)] приведены для компонентов с относительными площадями пиков не менее 0.3–0.5%; ***символом M обозначены сигналы молекулярных ионов; жирным шрифтом выделены максимальные сигналы и сигналы двухзарядных ионов.

Таблица 3. Исходные хромато-масс-спектрометрические данные для компонентов реакционной смеси свободнорадикального хлорирования тетралина (RI 1147 ± 11)

RI	$S_{отн}$	$(m/z)^{100}$	Мол. масса, число атомов хлора	Молекулярная формула или результат идентификации
1186 (1170)*	35.0	128	128	Нафталин
1364 (1368)	0.6	129	164 Cl_1	$C_{10}H_9Cl$
	Масс-спектр**: 166(12), 164(43) **M*****, 162(8), 130(9), **129(100)**, 128(54), 127(36), 126(9), 102(5), 78(3), 77(9), 75(7), 74(5), **64(22)**, 63(19), 62(5), 52(3), 51(20), 50(8)			
1380	3.3	162	162 Cl_1	2-Хлорнафталин****
1386	27.6	162	162 Cl_1	1-Хлорнафталин****
1515	1.1	129	200 Cl_2	$C_{10}H_{10}Cl_2$
	202(4), 200(8) **M**, 165(10), 164(11), 138(3), 131(7), 130(42), **129(100)**, 128(48), 127(22), 116(3), 115(20), 103(3), 102(10), 101(4), 89(4), 78(5), 77(7), 76(3), 75(4), 69(3), 65(5), **64(22)**, 63(16), 52(5), 51(23), 50(5)			
1552 (1550)	2.8	128	198 Cl_2	$C_{10}H_8Cl_2$
	202(2), 200(4), 198(7) **M**, 196(9), 165(5), 164(5), 130(10), 129(54), **128(100)**, 127(19), 126(12), 125(4), 115(5), 102(10), 101(5), 99(3), 98(3), 87(3), 78(3), 77(7), 76(5), 75(6), 74(6), 65(4), **64(16)**, 63(15), 62(4), 51(21), 50(9)			
1566	5.4	196	196 Cl_2	$C_{10}H_6Cl_2$, Дихлорнафталин
	200(10), 199(8), 198(57), 197(11), **196(100) M**, 163(9), 162(10), 161(22), 160(8), 127(4), 126(29), 125(11), 100(3), 99(14), **98(17)**, 87(4), 86(5), 85(4), 81(3), 80(7), 76(4), 75(8), 74(9), 63(10), 62(8), 61(5), 51(4), 50(7)			
1680 (1654)	4.6	128	234 Cl_3	$C_{10}H_9Cl_3$
	238(2), 237(2), 236(5), 234(6) **M**, 201(6), 200(3), 199(12), 166(4), 165(24), 164(16), 163(62), 162(29), 130(3), 129(34), **128(100)**, 127(57), 126(14), 125(3), 115(4), 102(12), 101(6), 99(3), 98(3), 89(3), **81(91)**, 78(4), 77(8), 76(6), 75(10), 74(8), 68(3), **64(58)**, 62(5), 61(4), 52(3), 51(22), 50(11)			
1724	0.8	128	234 Cl_3	$C_{10}H_9Cl_3$
1736	1.6	128	234 Cl_3	$C_{10}H_9Cl_3$
(1950)	4–15*****	–	–	$C_{10}H_8Cl_4$
Сумма: 83%				

*В скобках указаны индексы удерживания основных компонентов реакционной смеси по данным газохроматографического анализа (условия приведены в публикации [12]); **масс-спектры [$m/z \geq 50$ ($I_{отн} \geq 3\%$)] приведены только для компонентов с относительными площадями пиков не менее 0.3–1.0%; ***символом **M** обозначены сигналы молекулярных ионов; жирным шрифтом выделены максимальные сигналы спектров; ****изомерные хлорнафталины идентифицированы по порядку элюирования; *****вариации содержания компонента в разных образцах.

Сопоставление даже молекулярных формул обнаруженных соединений позволяет выявить детали процессов хлорирования. Так, в реакционных смесях хлорирования индана (C_9H_{10}), помимо ожидаемых продуктов серии $C_9H_{10-x}Cl_x$ ($x \leq 4$), обнаружены относительно небольшие количества шести хлорпроизводных индена (C_9H_8) с молекулярными формулами $C_9H_{8-x}Cl_x$ ($x \leq 3$). Суммарная относительная площадь их пиков составляет всего 9.7%. Если рассмотреть такую характеристику, как селективность состава реакционных смесей, равную числу компонентов, суммарная относительная площадь пиков которых превышает 50% [20], то в случае хлорирования индана она равна трем. Для сравнения здесь можно упомянуть смеси продуктов хлорирования тетралина ($C_{10}H_{12}$), в которых хлорпроизводные самого тетралина $C_{10}H_{12-x}Cl_x$ ($x \leq 4$) составляют от 10 до 21% (в разных образцах). Основными же оказываются даже не хлорпроизводные дигидронафталина $C_{10}H_{10}$ с молекулярными формулами $C_{10}H_{10-x}Cl_x$ ($x \leq 2$), а незамещенный нафталин (35.0%) и продукты его дальнейшего хлорирования: 1-хлорнафталин

(27.6%) и один из изомеров дихлорнафталина (5.4%). Селективность состава такой реакционной смеси равна двум. Это означает, что первичные продукты свободнорадикального хлорирования подвергаются дегидрохлорированию, за чем следует присоединение хлора по образующимся двойным связям C=C и вновь дегидрохлорирование (схема 1).

Индану подобная схема превращений свойственна в меньшей степени. В отличие от арилциклоалканов, такая последовательность процессов нехарактерна, например для хлорирования циклогексана [12]. Однако подобные превращения могут происходить как в реакционных смесях, так и в нагретом испарителе хроматографа при дозировании проб. Уточнение этого факта требует дополнительных экспериментов, которые выходят за рамки настоящей работы. Именно по причине этой неопределенности хлорирование тетралина упомянуто лишь для сравнения с хлорированием индана без подробного рассмотрения. Возможность термической деструкции продуктов хлорирования индана и тетралина в ходе их газохроматографического анализа была отмечена еще в середине 1970-х гг. [21, 22] при использовании насадочных колонок, менее инертных по сравнению с современными капиллярными. В первую очередь это относится к изомерам, содержащим хлор при sp^3-гибризизованных атомах углерода.

Предварительное рассмотрение особенностей состава реакционных смесей продуктов хлорирования позволяет придти к еще одному важному выводу. Высокая селективность их состава означает, что не все возможные продукты образуются в сопоставимых количествах. Так, из данных табл. 2 следует, что в реакционной смеси обнаружены три дихлор-, четыре трихлор-, пять тетрахлор- и два пентахлорзамещенных индана. Дополнительно присутствуют один моно-, три дихлор- и два трихлориндена. В реакционной смеси хлорирования тетралина обнаружены два дихлор-, три трихлор- и один тетрахлортетралин (дополнительно – один монохлордигидронафталин), что заметно меньше общего числа возможных изомерных хлорпроизводных и сравнимо с числом продуктов хлорирования только алициклических фрагментов структуры (последняя графа табл. 1). На этом основании можно предположить, что в выбранных нами условиях хлорирования вклад электрофильного замещения H→Cl в ароматических фрагментах молекул заметно уступает вкладу свободнорадикальных процессов с участием алициклических фрагментов структуры. Важно, что эта особенность упрощает число альтернативных вариантов, подлежащих рассмотрению при идентификации продуктов хлорирования, хотя полностью исключать возможность хлорирования индана или тетралина в ароматические системы нельзя.

Масс-спектрометрические особенности продуктов хлорирования индана. Прежде всего, целесообразно упомянуть масс-спектрометрические различия хлорпроизводных ароматических углеводородов, содержащих хлор в ароматическом ядре, т.е. при $C(sp^2)$, и в неароматических фрагментах структуры при $C(sp^3)$. Наличие в молекуле p-π-сопряженного фрагмента структуры $Cl–C(sp^2)$ проявляется в бóльших интенсивностях сигналов молекулярных ионов по сравнению с несопряженным фрагментом $Cl–C(sp^3)$ вследствие делокализации заряда молекулярных ионов. Так, по данным базы [1], у монохлорпроизводных ароматических углеводородов C_8H_{10} средние значения относительных интенсивностей сигналов молекулярных ионов с m/z 140 при отсутствии сопряжения составляют $19 \pm 6\%$, а для изомерных сопряженных структур – $46 \pm 6\%$, т.е. статистически значимо различаются. Для монохлорпроизводных алкиларенов C_9H_{12} наблюдаются аналогичные различия: 20 ± 8 и $45 \pm 22\%$. Однако такой критерий не относится к абсолютным, поскольку для его использования необходимо располагать масс-спектрами хотя бы нескольких представителей рассматриваемых рядов, которых в нашем случае нет. Интенсивности сигналов молекулярных ионов монохлоринданов соответствуют диапазону 1–17%, а монохлориденов – 2–23%, что более соответствует несопряженным хлорпроизводным.

Другая заслуживающая внимания особенность присуща только масс-спектрам тетралинов. В масс-спектрах незамещенного и метилзамещенных тетралинов проявляется характеристичный распад молекулярных ионов по типу ретрореакции Дильса–Альдера (схема 2) [1, 23].

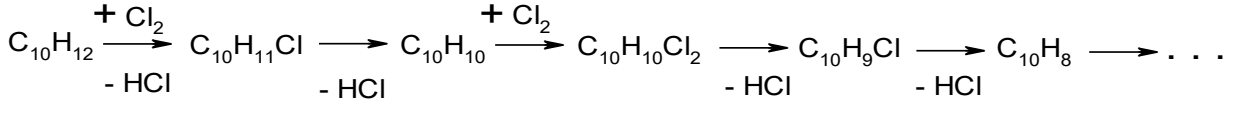


Схема 1. Образование продуктов последовательного хлорирования тетралина.

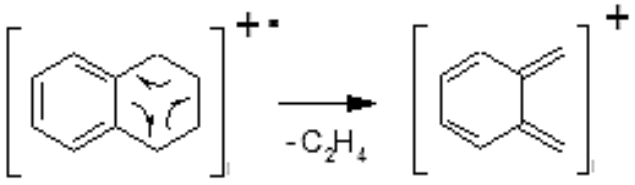


Схема 2. Фрагментация молекулярных ионов тетралинов по типу ретрореакции Дильса–Альдера.

В случае незамещенного тетралина образуются ионы с *m/z* 104, а в масс-спектрах его метилпроизводных в зависимости от положения заместителей их массовые числа либо остаются такими же (2-метил, 2,3-диметил, 2-этил), либо смещаются на +14 Да (1-метил, 5-метил, 6-метил, 2,6-диметил, 2,7-диметил) или на +28 Да (1,4-диметил, 5,6-диметил, 5,7-диметил, 6,7-диметил, 6-этил) [1]. Логично заключить, что при наличии атомов хлора в α-положении алициклического или в арильном фрагментах вместо сигнала с *m/z* 104 должен наблюдаться сигнал с *m/z* 104 – 1 + 35 = 138 Да. В смеси продуктов свободнорадикального хлорирования тетралина в масс-спектрах компонентов с RI 1364 ($C_{10}H_{11}Cl$), 1552 ($C_{10}H_{10}Cl_2$) и 1680 ($C_{10}H_9Cl_3$) такие сигналы отсутствуют, и только в масс-спектре компонента $C_{10}H_{10}Cl_2$ с RI 1515 (содержание в смеси 1.1%) наблюдаются слабые сигналы с отношением интенсивностей 3 : 1 с *m/z* 138 (3%) и 140. Это означает, что только этот компонент содержит атом хлора в α-положении к ароматическому ядру или, менее вероятно, в ароматической системе. В случае замещенных инданов столь специфические направления фрагментации отсутствуют, но можно полагать, что преимущественное направление хлорирования индана останется тем же, что и для тетралина, т.е. замещение атомов водорода в алициклической системе.

И, наконец, в масс-спектрах хлорпроизводных индана, индена (табл. 2) обращают на себя внимание интенсивные сигналы с необычными массовыми числами: *m/z* 57 для их монохлорпроизводных и дихлоринданов, *m/z* 74 для дихлоринденов, *m/z* 56 и 74 для трихлоринденов, *m/z* 57 и 74 для трихлоринданов и *m/z* 56 и 74 для тетрахлоринданов. Массовые числа этих ионов не соответствуют никаким структурным фрагментам молекул, и их можно соотнести только с сигналами двухзарядных ионов, образующихся в результате следующих процессов:

Дихлоринданы:

$$\mathbf{M^{+\cdot} \rightarrow [M - Cl]^{+} \rightarrow [M - Cl - HCl]^{+} \rightarrow [M - Cl - HCl - H]^{++}}$$

$$m/z\ 186 \quad m/z\ 151 \quad m/z\ 115 \quad (m/z\ 114)/2 = m/z\ 57;$$

Трихлоринданы:

$$\mathbf{M^{+\cdot} \rightarrow [M - Cl]^{+} \rightarrow [M - 2Cl]^{++}}$$

$$m/z\ 220 \quad m/z\ 185 \quad (m/z\ 150)/2 = m/z\ 75$$

$$\mathbf{M^{+\cdot} \rightarrow [M - Cl]^{+} \rightarrow [M - Cl - HCl]^{+} \rightarrow [M - 2Cl - HCl]^{++}}$$

$$m/z\ 220 \quad m/z\ 185 \quad m/z\ 149 \quad (m/z\ 114)/2 = m/z\ 57;$$

Тетрахлоринданы:

$$\mathbf{M^{+\cdot} \rightarrow [M - Cl]^{+} \rightarrow [M - 2Cl]^{+\cdot} \rightarrow [M - 3Cl]^{+} \rightarrow [M - 3Cl - H]^{++}}$$

$$m/z\ 254 \quad m/z\ 219 \quad m/z\ 184 \quad m/z\ 149 \quad (m/z\ 148)/2 = m/z\ 74$$

$$\mathbf{M^{+\cdot} \rightarrow [M - Cl]^{+} \rightarrow [M - 2Cl]^{+\cdot} \rightarrow [M - 3Cl]^{+} \rightarrow [M - 4Cl]^{++}}$$

$$m/z\ 254 \quad m/z\ 219 \quad m/z\ 184 \quad m/z\ 149 \quad (m/z\ 114)/2 = m/z\ 57.$$

Аналогичные сигналы двухзарядных ионов обнаруживаются и в масс-спектрах хлортетралинов (табл. 3), а также других полихлорированных ароматических углеводородов [1].

Уточнение результатов идентификации с использованием индексов удерживания. Уточнение представленных в табл. 2 и 3 результатов возможно только с использованием газохроматографических индексов удерживания. Исходные посылки рассматриваемой задачи небезынтересно сравнить с начальными условиями идентификации продуктов свободнорадикального хлорирования циклогексана [12], поскольку там число известных к моменту начала работы значений RI, особенно для хлорпроизводных с $n_{Cl} \geq 2$ ($C_6H_{10}Cl_2$, $C_6H_9Cl_3$ и $C_6H_8Cl_4$), также было ограниченным. Однако для них, во-первых, удалось найти

литературные данные о временах удерживания всех изомерных дихлорциклогексанов, которые были пересчитаны в значения RI. Во-вторых, несколько хлорпроизводных были специально синтезировано с целью определения их RI, в том числе все 1,1,*z*-трихлорциклогексаны (z = 2–4). Это позволило создать достаточно представительную аддитивную схему для оценки индексов удерживания всех возможных изомерных хлорциклогексанов. В случае же хлорпроизводных индана и индена подобной "начальной" информации нет, а синтез отдельных конгенеров этих групп весьма трудоемок. В публикациях [21, 22] приведены абсолютные времена удерживания некоторых изомеров (преимущественно Ar-замещенных), которые можно использовать только на "уровне" порядка хроматографического элюирования. Отсутствие справочных значений RI допускает единственный вариант интерпретации данных: отнесение к группам изомеров с разным числом атомов хлора в молекулах по числу и соотношениям интенсивностей изотопных пиков в группах сигналов молекулярных ионов.

Тем не менее уточнение результатов идентификации за счет хроматографических данных возможно даже в столь сложной ситуации. Среди структурных аналогов хлорпроизводных можно найти охарактеризованные гораздо подробнее. Прежде всего, это метилзамещенные инданы и индены, соответствующие гипотетическому взаимно однозначному преобразованию Cl ↔ CH_3. Число таких аналогов в каждой их указанных групп для сравнения также указано в табл. 1, причем оно существенно превышает число представленных в базе [1] хлорпроизводных. Так, для метилинданов $(CH_3)_1$–$(CH_3)_4$ известно 20 значений RI, а метилинденов – четыре.

Использование индексов удерживания метильных аналогов возможно в виде нелинейных (формула (1)) или (если не требуется высокая точность оценок) более простых двухпараметровых корреляционных соотношений (формула (2)) [24, 25]:

$$\lg RI(1) = a\lg RI(2) + bA + c, \qquad (1)$$

$$RI(1) \approx aRI(2) + b. \qquad (2)$$

Однако даже для вычисления коэффициентов уравнений вида (2) методом наименьших квадратов необходимо располагать как минимум тремя парами значений RI хлорпроизводных и их метильных аналогов. В нашем случае даже такого количества данных нет, что делает этот подход неприменимым. Тем не менее можно оценить инкременты замены групп CH_3 атомами хлора не в рядах инданов и инденов, а для иных объектов, для которых известно достаточное количество справочных данных. Результаты таких оценок (ΔRI) приведены в табл. 4.

В результате усреднения значений разностей индексов удерживания хлор- и метилсодержащих аналогов получаем, что среднее значение инкремента замены $CH_3 \rightarrow Cl$ при первичных или вторичных sp^3-гибридизованных атомах углерода составляет 136 ± 8 ед. инд. При третичных атомах углерода значение ΔRI несколько меньше, но данных для его надежной оценки недостаточно. Для аналогичной трансформации структуры при sp^2-гибридизованных атомах углерода (при двойных связях C=C или в ароматических системах) это значение статистически значимо отличается от предыдущего и составляет 76 ± 8 ед. инд. Интересно отметить, что абсолютные величины этих оценок близки к полученным еще в 2004 г. оценкам ΔRI для преобразований структуры $Cl \rightarrow CH_3$, а именно −128 ± 13 (sp^3) и −61 ± 15 (sp^2) [26].

Вычисления с использованием найденных инкрементов отличаются простотой. С их использованием индексы удерживания всех охарактеризованных метилинданов и метилинденов могут быть пересчитаны в значения RI изоструктурных хлорпроизводных (табл. 5) со стандартными отклонениями 8–16 ед. инд. Учитывая отмеченное выше преимущественное хлорирование алициклических фрагментов структуры, соответствующие изомеры должны быть рассмотрены в первую очередь. Полученный набор оценок RI позволяет уточнить приведенные в табл. 2 первичные результаты идентификации (табл. 5).

Необходимо отметить, что рассматриваемому подходу присущ элемент неопределенности, который невозможно устранить без расширения числа охарактеризованных структурных аналогов. Дело в том, что все указанные в табл. 4 оценки получены для "свободных" групп CH_3 и атомов хлора (в стерически незатрудненных положениях), в то время как некоторые продукты хлорирования индана и индена (а также тетралина) содержат атомы хлора в алициклических системах в α-положениях к арильным фрагментам структуры (схема 3):

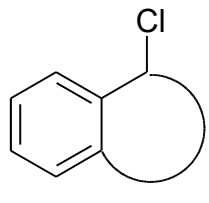


Схема 3. Схематическое изображение структурного фрагмента, хуже всего представленного среди соединений, охарактеризованных газохроматографическими индексами удерживания.

Таблица 4. Индексы удерживания некоторых хлорпроизводных и их метильных аналогов для оценки инкремента RI структурного преобразования Cl↔CH3

Соединение X-Cl	Мол. масса	RI* [1]	Аналог X–CH_3	RI* [1]	ΔRI
Атом хлора при первичном или вторичном атоме углерода C(sp^3)					
1-Хлорбутан	92	640	*н*-Пентан	500	140
Хлорциклопентан	104	762	Метилциклопентан	628	134
3-Хлорциклогексен	116	872	3-Метилциклогексен	743	129
Хлорциклогексан	118	874	Метилциклогексан	721	153
(1-Хлорэтил)бензол	140	1048	Кумол	919	129
(2-Хлорэтил)бензол	140	1079	*н*-Пропилбензол	945	134
1-Метил-4-хлорметилбензол	154	1094	1-Метил-4-этилбензол	953	141
(2-Хлорпропил)бензол	154	1133	Изобутилбензол	995	138
(3-Хлорпропил)бензол	154	1175	*н*-Бутилбензол	1047	128
				Среднее значение 136 ± 8	
Атом хлора при третичном C(sp^3) (в т.ч. в α-положении к фенильному фрагменту)					
1,1-Дихлорциклогексан	152	978	1,1-Диметилциклогексан	783	195 = 2 × 98
(1-Метил-1-хлорэтил)бензол	154	1070	*трет*-Бутилбензол	986	84
				Приблизительная оценка среднего значения 93 ± 8	
Атом хлора при C(sp^2)					
Винилхлорид	62	369	Пропилен	290	79
1-Хлорпропен	76	490	2-Бутен	409	81
2-Хлорпропен	76	470	Изобутилен	388	82
Хлоропрен	88	572	Изопрен	504	68
Хлорбензол	112	839	Толуол	757	82
4-Хлортолуол	126	948	*п*-Ксилол	860	88
1-Изопропил-4-хлорбензол	154	1080	*п*-Цимол	1014	66
1-Хлорнафталин	162	1353	1-Метилнафталин	1290	63
2-Хлорнафталин	162	1351	2-Метилнафталин	1273	78
4-Хлор-1,1′-бифенил	188	1549	4-Метил-1,1′-бифенил	1476	73
				Среднее значение 76 ± 8	

*Значения RI указаны без стандартных отклонений.

Таблица 5. Результаты оценки индексов удерживания хлорзамещенных в алициклические фрагменты структуры инданов и инденов различными способами

Метилзамещенные углеводороды	RI [1]	Оценки RI хлорпроизводных		Общее среднее значение
		по схеме $CH_3 \rightarrow Cl$	альтернативные (способ*)	
Инданы				
1-Метил	1078 ± 1	1214 ± 8	1214 ± 12 (I) 1219 ± 17 ($T_{кип}$) 1217 ± 10 (II) 1232 ± 9 (II) 1221 ± 12 (II)	1220 ± 7
2-Метил	1086 ± 4	1222 ± 9	1229 ± 16 (I) 1211 ± 11 (II) 1219 ± 9 (II)	1220 ± 7
1,1-Диметил	1090 ± 5	[1276 ± 12]**	1348 ± 11 (I) 1359 ± 10 (II) 1386 ± 16 (II) 1383 ± 12 (II)	1369 ± 18
1,2-Диметил***	1130	1402 ± 11	[1325 ± 19] (I) 1439 ± 9 (II) 1422 ± 10 (II) 1442 ± 15 (II) 1413 ± 11 (II) [1380 ± 14] (II)	1424 ± 17
1,3-Диметил***	1135 ± 8	1407 ± 14	1405 ± 18 (I) 1417 ± 21 (II) 1394 ± 16 (II)	1406 ± 9
2,2-Диметил	-		1129 ± 3 → 1315 ± 15 1283 ± 11 (I) 1325 ± 5 (II)	1308 ± 22
1,1,2-Триметил	-		1178 ± 7 → 1500 ± 15 1473 ± 17 (I) 1549 ± 9 (II) [1579 ± 23] (II)	1507 ± 39
1,1,3-Триметил	1217 ± 8	1492 ± 16	1510 ± 18 (I) [1566 ± 28] (II 1548 ± 18 (II)	1529 ± 27
1,2,2-Триметил	-		1211 ± 4 → [1427 ± 17] 1488 ± 26 (II) 1495 ± 15 (II) 1534 ± 15 (II)	1506 ± 25
1,2,3-Триметил***	-		1203 ± 11 → 1611 ± 18 1632 ± 36 (II) 1582 ± 11 (II)	1608 ± 25
1Н-Индены				
1-Метил	1104 ± 13****	1240 ± 15	1233 ± 7 (I) [1247 ± 12] (II) 1228 ± 11 (II) 1194 ± 13 (II)	1224 ± 20
2-Метил	1140 ± 13****	1216 ± 15	1209 ± 12 (I) 1236 ± 12 (II) 1223 ± 11 (II)	1221 ± 12

Таблица 5. (Продолжение)

Метилзамещенные углеводороды	RI [1]	Оценки RI хлорпроизводных		Общее среднее значение
		по схеме $CH_3 \rightarrow Cl$	альтернативные (способ*)	
3-Метил	1128 ± 12****	1204 ± 14	[1254 ± 12] (I) 1223 ± 11 (II) 1241 ± 11 (II)	1223 ± 18
1,1-Диметил	1161	1347 ± 11	[1264 ± 14] (II) 1350 ± 11 (II) 1325 ± 13 (II) [1381 ± 26] (II)	1341 ± 14
1,2-Диметил	-		1109 ± 7 → [1321 ± 13] 1192 ± 14 → 1404 ± 18 1425 ± 15 (I)	1314 ± 15
1,3-Диметил	-		1180 ± 6 → 1392 ± 13 1174 ± 14 → 1386 ± 18 [1465 ± 14] (I)	1389 ± 4
2,3-Диметил	-		1137 ± 5 → 1289 ± 12 1144 ± 10 → 1296 ± 15 [1381 ± 15] (I)	1292 ± 5

*Символ (I) соответствует “сборке” структуры по схеме (4), символ (II) – по соотношению (3); **в квадратные скобки заключены значения, существенно отличающиеся от остальных и не усредненные вместе с ними; ***использованы значения базы [1] без отнесения к цис-транс-изомерам; ****приведенные в базе [1] значения RI ненадежны и вместо них использованы данные из коллекции автора (И.З.).

Поскольку этот структурный фактор влияет на значения инкрементов ΔRI, невозможность его учета увеличивает неопределенность оценок индексов удерживания.

Кроме того, в рассмотренном подходе сохраняются ограничения, обусловленные недостатком справочной информации для метилзамещенных инданов и инденов. Так, не удается предсказать значения RI четырех из 10 хлорпроизводных инданов Cl_1–Cl_3 и трех из семи хлоринденов Cl_1–Cl_2. Это означает, что ограничиваться оценками RI только на основании инкрементов $\Delta RI(CH_3 \rightarrow Cl)$ нежелательно и необходимо привлечение других способов. В отдельных случаях можно предварительно оценить индексы удерживания метилинданов и метилинденов по аддитивной схеме, а потом использовать тот же алгоритм, однако это усложняет вычисления и увеличивает погрешности результатов. Небезынтересно заметить, что оценка RI 1-хлоринданa на основании его нормальной температуры кипения (229°C) с использованием модифицированного алгоритма [24] дает значение 1219 ± 17, что хорошо согласуется с величиной 1214 ± 8, полученной по обсуждаемой выше аддитивной схеме. К сожалению, для остальных конгенеров такой подход неприменим из-за отсутствия данных о $T_{кип}$. По этой причине альтернативные способы оценок RI хлоринданов и хлоринденов могут базироваться только на иных аддитивных схемах.

Альтернативные способы оценки индексов удерживания продуктов хлорирования индана. Одной из дополнительных аддитивных схем является “сборка” бициклических индановых структур из арильного ядра и ациклических алкановых фрагментов. Для инденов в качестве ациклических фрагментов можно использовать данные для соответствующих алкенов. Естественно, что вычисление RI целевых структур простым суммированием значений RI таких “прекурсоров” невозможно и, как и в предыдущем случае, необходимы соответствующие инкременты, ΔRI (табл. 5):

При всей необычности подобных структурных трансформаций их точность не уступает возможностям других алгоритмов. Если в формируемой молекуле индана нет заместителей в α-положениях к бензольному кольцу, то среднее значение инкремента ΔRI составляет 79 ± 14 ед. инд., при наличии одного разветвления оно уменьшается до 26 ± 8, а двух – до –8 ± 16 ед. инд. Для производных 1H-индена влияние разветвлений меньше вследствие большей жесткости алициклической системы: 85 ± 10 (нет заместителей)

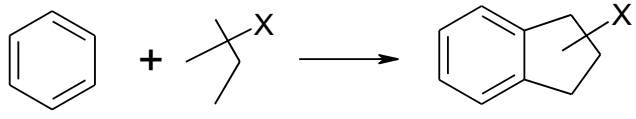


Схема 4. “Сборка” индановых структур из ароматического и ациклических фрагментов.

и 54 ед. инд. в случае 1,1-диметил-1Н-индена (к сожалению, только одно значение). Полученные для преобразования (2) значения ΔRI приведены в табл. 6, а результаты оценки RI хлорпроизводных индана и 1Н-индена с их использованием сопоставлены с предыдущими в табл. 5.

Несмотря на невысокую точность аддитивных схем, полученные разными способами значения RI большинства хлорпроизводных неплохо согласуются друг с другом, за исключением 1,1- и 1,2-дихлоринданов и 3-моно- и 1,1-дихлор-1Н-инденов. Поэтому необходима еще одна дополнительная независимая проверка полученных оценок RI.

Такой способ существует – это оценка индексов удерживания в результате гипотетической взаимно однозначной “сборки” молекул целевых аналитов из более простых (и, следовательно, лучше охарактеризованных) предшественников, после чего арифметические операции со значениями RI следуют этой схеме [15, 27, 28]. Если представить схему алгоритма в общем виде, то для оценки RI соединения ABCD необходимо совершить следующие операции:

$$ABC + BCD - BC \rightarrow ABCD,$$

после чего получаем:

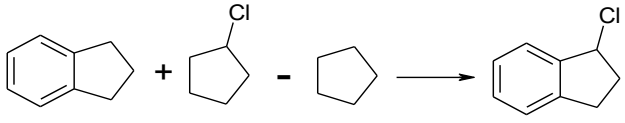
$$RI(ABCD) = RI(ABC) + RI(BCD) - RI(BC). \quad (3)$$

Таблица 6. Оценка инкрементов DRI структурных преобразований, соответствующих схеме 4

Целевая структура	Мол. масса	RI*	Арильный фрагмент	RI	Ациклический фрагмент	RI*	ΔRI
Инданы							
Незамещенный	118	1023	Бензол	654	Пропан	300	69
1-Метил-	132	1078	Бензол	654	*н*-Бутан	400	24**
2-Метил-	132	1086	Бензол	654	Изобутан	363	70
4-Метил-	132	1136	Толуол	757	Пропан	300	79
5-Метил-	132	1124	Толуол	757	Пропан	300	67
1,1-Диметил-	146	1090	Бензол	654	2-Метилпентан	473	37**
1,2-Диметил-	146	1130	Бензол	654	2-Метилпентан	473	3***
1,3-Диметил-	146	1135	Бензол	654	*н*-Пентан	500	–19***
1,6-Диметил-	146	1174	Толуол	757	*н*-Бутан	400	17**
3,5-Диметил-	146	1235	*м*-Ксилол	757	Пропан	300	75
3,7-Диметил-	146	1251	*п*-Ксилол	860	Пропан	300	91
5-Амино-	133	1358	Анилин	954	Пропан	300	104
Средние значения ΔRI:							
нет разветвлений sp^3-углеродного скелета:							79 ± 14
одно разветвление:							26 ± 8
два разветвления:							–8 ± 16
1Н-Индены							
Незамещенный	116	1035	Бензол	654	Пропен	290	91
1-Метил-	130	1124	Бензол	654	1-Бутен	384	96
3-Метил-	130	1155	Бензол	654	2-Бутен	409	92
1,1-Диметил-	144	1161	Бензол	654	3-Метил-1-бутен	453	54
2-Этил-	144	1218	Бензол	654	2-Метил-1-бутен	494	70
Средние значения ΔRI:							
нет разветвлений sp^3-углеродного скелета:							85 ± 10
одно разветвление:							54

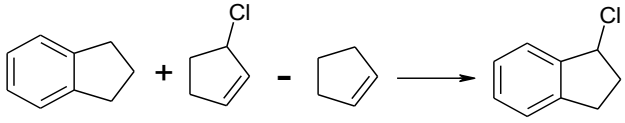
*Все значения RI указаны без стандартных отклонений; **при “сборке” молекулы появляется одно дополнительное разветвление углеродного скелета; *** появляются два дополнительных разветвления углеродного скелета.

Формально такой способ оценки не требует предварительного вычисления каких-либо инкрементов, но фактически эта операция “скрыта” в уравнении (3) в виде разности RI(BCD) – RI(BC). Более наглядно суть этого способа можно проиллюстрировать на конкретном примере оценки RI 1-хлориндана с использованием значений RI незамещенного индана, хлорциклопентана и незамещенного циклопентана:



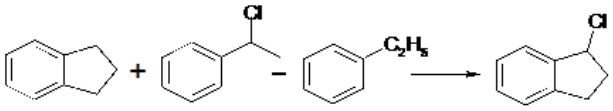
$$(1023 \pm 8) + (762 \pm 4) - (568 \pm 5) = (1217 \pm 10).$$

Алгоритм допускает крайне широкое варьирование структур выбираемых предшественников. Например, оценку RI 1-хлориндана можно получить иначе:



$$(1023 \pm 8) + (761) - (552 \pm 4) = (1232 \pm 9)$$

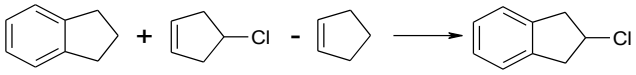
и даже:



Другим способом (кроме повтора) “восстановить” потерянную C–C связь во второй структуре не получилось:

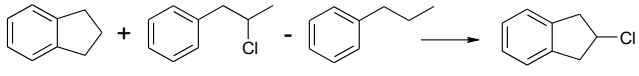
$$(1023 \pm 8) + (1048 \pm 6) - (850 \pm 6) = (1221 \pm 12).$$

В последнем из вариантов уже отражен такой важный стерический фактор, как наличие атома хлора в заместителе в α-положении к ароматической системе. Для изомерного 2-хлориндана можно выбрать следующие схемы “сборки”:



$$(1023 \pm 8) + (748) - (552 \pm 4) = (1219 \pm 9)$$

и



$$(1023 \pm 8) + (1133 \pm 6) - (945 \pm 5) = (1211 \pm 11).$$

Как можно видеть, полученные оценки приемлемо согласуются между собой и с предыдущими результатами. Число вариантов может быть существенно расширено, однако с целью предотвращения чрезмерного увеличения объема текста они подробно не детализированы и для всех таких оценок (табл. 5) в качестве способа их получения указано (II). Небезынтересно упомянуть хорошее совпадение полученных результатов с очень “грубой” оценкой RI 1-хлориндана по аддитивной схеме [10] в базе NIST [1] (1213, доверительный интервал 72 при доверительной вероятности 50%).

В результате для каждого из хлоринданов Cl_1–Cl_3 и хлоринденов Cl_1–Cl_2 получаем несколько оценок индексов удерживания, каждая из которых не имеет предпочтений, по сравнению с остальными, и поэтому они подлежат усреднению. Некоторые значения RI в табл. 5, заметно отличающиеся от остальных (выделены квадратными скобками), не учитывали при окончательном усреднении результатов. Весьма показательны значения стандартных отклонений (s_{RI}): если для монохлоринданов они равны 7 ед. инд., то для дихлор- увеличиваются до 9–22, а для трихлор- – уже до 25–39 ед. инд. (для хлоринденов 14–20 ед. инд.; оценки s_{RI} 4 и 5 ненадежны). Дальнейшее увеличение числа атомов хлора в молекуле приводит к еще большим стандартным отклонениям, и поэтому мы ограничились рассмотрением только хлоринданов, содержащих не более трех атомов хлора (для хлоринденов – двух).

Главной причиной больших значений s_{RI} представляется именно отсутствие экспериментальных справочных значений RI для простейших хлорпроизводных, что заставляет использовать для них косвенные оценки. Более того, указанный выше структурный фрагмент молекул органических соединений (атом хлора в алициклической системе в α-положении к ароматической системе) вообще не представлен среди соединений, охарактеризованных в настоящее время газохроматографическими индексами удерживания. Недостаток справочных данных заставляет характеризовать *цис*- и *транс*-изомеры некоторых конгенеров одними и теми же значениями RI, что также является весьма грубым приближением. Однако даже значительные стандартные отклонения полученных значений RI во многих случаях не препятствуют оценке последовательностей элюирования рассматриваемых соединений. Сравнение индексов удерживания компонентов реакционной смеси хлорирования индана с приведенными в табл. 5 оценками RI хлоринданов Cl_1–Cl_3 и хлоринденов Cl_1–Cl_2 позволило идентифицировать восемь из них (результаты представлены в табл. 7). При этом даже неоднозначные результаты представляют интерес. Например, структуру компонента с RI 1216 не удается установить однозначно, так как значения RI трех изомерных инденов (1-, 2- и 3-) близки между собой. В то же время структура Ar-хлорпроизводного может быть однозначно исключена.

Таблица 7. Результаты уточнения хромато-масс-спектрометрической идентификации компонентов реакционной смеси продуктов свободнорадикального хлорирования индана с использованием их газохроматографических индексов удерживания

RI	$S_{отн} \geq 0.4\%$	$(m/z)^{100}$	Мол. масса, число атомов хлора	Молекулярная формула и результат идентификации	Комментарии, $RI_{вычисл}$
1216	0.2	115	150 Cl_1	C_9H_7Cl, 1-, 2- и/или 3-хлор-1Н-инден	1221–1224
1296	< 0.1	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$, 2,3-дихлор-1Н-инден	1296
1362	1.4	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$, 1,1-дихлориндан	1369
1378	5.2	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$, 1,3-дихлоринден	1389
1388	8.1	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$, 1,3-дихлориндан	1406
1403	1.6	149	184 Cl_2	$C_9H_6Cl_2$, *дихлоринден*	–
1405	1.3	131	218 Cl_3	$C_9H_5Cl_3$, 1,1,2-трихлоринден	Изомер с минимальным значением RI
1421	1.3	183	218 Cl_3	$C_9H_5Cl_3$, *трихлоринден*	–
1438	3.4	115	186 Cl_2	$C_9H_8Cl_2$, 1,2-дихлориндан	1424; изомер с максимальным значением RI
1460	20.5	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$, *трихлориндан*	–
1484	0.4	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$, *трихлориндан*	–
1508	8.6	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$, 1,2,2-трихлориндан	1506
1538	14.0	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$, *тетрахлориндан***	–
1562	1.9	185	220 Cl_3	$C_9H_7Cl_3$, 1,2,3-трихлориндан	1608; изомер с максимальным значением RI
1596	0.6	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$, *тетрахлориндан*	–
1612	27.6	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$, *тетрахлориндан*	–
1631	0.3	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$, *тетрахлориндан*	–
1651	0.6	187	222 Cl_3	$C_9H_9Cl_3$	Хлорпроизводное углеводорода C_9H_{12}
1712	0.7	219	254 Cl_4	$C_9H_6Cl_4$, *тетрахлориндан*	–
1746	0.5	253	288 Cl_5	$C_9H_5Cl_5$, *пентахлориндан*	–
1754	0.4	221	288 Cl_5	$C_9H_5Cl_5$, *пентахлориндан*	–

Сумма: 98.5%

*Курсивом здесь и далее набраны названия неоднозначно идентифицированных соединений; **идентификацию тетрахлорпроизводных не рассматривали из-за ожидаемо высокой неоднозначности результатов.

* * *

Таким образом, на примере продуктов свободнорадикального хлорирования индана (и, для сравнения, тетралина) показано, что в результате их "стандартной" хромато-масс-спектрометрической идентификация могут быть установлены только молекулярные формулы продуктов. Для индивидуальной идентификации необходимо привлечение газохроматографических индексов удерживания в форме различных локальных аддитивных схем, т.е. таких, которые формируют для решения именно рассматриваемой конкретной задачи. Если в структурах соединений, ранее охарактеризованных индексами удерживания, представлены все необходимые элементы, то даже простейшие аддитивные схемы достаточно корректны. Если же такое условие не выполняется (как в случае хлорпроизводных индана), то это не означает невозможность интерпретации индексов удерживания, однако значительно снижает точность их оценок и увеличивает объем предварительных вычислений. Подобным ключевым фрагментом структуры хлорпроизводных индана является атом хлора в алициклической системе в α-положении к бензольному ядру.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа финансировалась за счет бюджета Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство этим конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The NIST Mass Spectral Library (NIST2023/2020/2017/EPA/NIH EI MS Library, 2023 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, May 2023. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: http://webbook.nist.gov (дата обращения: октябрь 2023 г.).
2. Derivatization of analytes in chromatography: General aspects / Encyclopedia of Chromatography / Ed. Cazes J. 3rd Ed. New York: Taylor & Francis, 2010. V. 1. P. 562.
3. Amines, amino acids, amides and imides: derivatization for GC analysis / Encyclopedia of Chromatography / Ed. Cazes J. 3rd Ed. New York: Taylor & Francis, 2010. V. 1. P. 50.
4. *Зенкевич И.Г.* Систематизация газохроматографических параметров триметилсилильных производных аминокислот // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 7. (*Zenkevich I.G.* // J. Anal. Chem. 2024. V. 79. № 7.)
5. *Pompe M., Novic M.* Prediction of gas-chromatographic retention indices using topological descriptors // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999. V. 39. № 1. P. 59. https://doi.org/10.1021/ci980036z
6. *Heberger K.* Quantitative structure – (chromatographic) retention relationships (QSRR) // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1158. P. 273. https://doi.org/10.1016/chroma.2007.03.108
7. *Matyshin D.D., Sholokhova A.Yu., Buryak A.K.* Deep learning based prediction of gas chromatographic retention indices for a wide variety of polar and mid-polar liquid stationary phases // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 13. https://doi.org/10.3390/ijms22179194
8. *Idroes R., Noviandy T.R., Maulana A., Syhendra R., Sasmita N.R., Muslem M., Idroes G.M., Kemala P., Irvanizam I.* Application of genetic algorithm – multiple linear regression and artificial neural network determination for prediction of Kovats retention index // Int. Rev. Model. Simulat. 2021. V. 14. № 2. P. 137. https://doi.org/10.15866/iremos.v14i2.20460
9. *Qu C., Schneider B.I., Kearsley A.J., Keyrouz W., Allison T.C.* Predicting Kovats retention indices using graph neural networks // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1646. Article 462100. https://doi.org/10.1016/j. chroma.2021.462100
10. *Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L., Linstrom P.J.* Estimation of Kovats retention indices using group contribution // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 975. https://doi.org/10.1021/ci600548y
11. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н.* Идентификация продуктов органических реакций при отсутствии аддитивности хроматографических индексов удерживания. Хлорпроизводные метил-*трет*-бутилкетона // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54. № 3. С. 453. doi: 10.1134/S0022476613030050 (*Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N.* Identification of organic reaction products in the absence of additivity of chromatographic retention indices. Chloro derivatives of methyl-tert-butyl ketone // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 3. P. 505.)
12. *Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N.* Chromatographic identification of cyclohexane chlorination products by use of an additional scheme for the prediction of retention indices // Chromatographia. 2009. V. 70. № 5/6. P. 839.
13. *Зенкевич И.Г.* Интерпретация газохроматографических индексов удерживания для установления структур изомерных продуктов радикального хлорирования алкилароматических

углеводородов // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37. № 2. С. 283. (*Zenkevich I.G.* Interpretation of retention indices in gas chromatography for establishing the structures of isomeric products of alkylarenes radical chlorination // Russ. J. Org. Chem. 2001. V. 37. № 2. P. 270.)

14. *Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N., Zhakovskaya Z.A., Khoroshko L.O.* Gas chromatographic identification of chlorination products of aliphatic ketones // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 3291. https://doi.org/10.1016/j. chroma.2010.12.056
15. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н., Уколов А.И.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов регионеселективных органических реакций. Хлорпроизводные диалкиловых эфиров // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 2. С. 119. (*Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N., Ukolov A.I.* Identification of the products of non-regioselective organic reactions by chromatography – mass spectrometry. Chloro derivatives of dialkyl ethers // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. № 14. P. 1445. https://doi.org/10.1134/S1061934811140218)
16. *Cady G.H., Naughton J.M., Dexter T.H.* Chlorine (I) compounds / Inorganic Syntheses / Ed. Moeller T. New York: McGraw-Hill, 1957. V. 5. P. 156. https://doi.org/10.1002/9780470132364
17. *Raner K.D., Lusztyk J., Ingold K.U.* Kinetic analysis of alkane polychlorination with moilecular chlorine. Chlorine atom/monochloride geminate pairs and the effect of reactive cage walls on the competition between monochloride rotation and chlorine atom escape // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 11. P. 3519. https://doi.org/10.1021/ja00219a028
18. *Russell G.A., Ito A., Hendry D.G.* Solvent effects in the reaction of free radicals and atoms. VIII. The photochlorination of aralkyl hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2976.
19. *Fujita T.* The dipole moments and molecular structure of ac-*trans*-dihalotetralins // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 10. P. 2471. https://doi.org/10.1021/ja01567a033
20. *Москвин Л.Н., Зенкевич И.Г., Карцова Л.А.* Понятие "селективность" и его содержание в методах разделения веществ // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 697. doi: 10.1023/B:-JANC.0000035270.18330.87 (*Moskvin L.A., Zenkevich I.G., Kartrova L.A.* Concept of selectivity and its meaning in analytical separation techniques // J. Anal. Chem. 2004. V. 59. № 7. P. 617.)
21. *Novrocik J., Komarek K., Poskocil J.* Gas-liquid chromatography of some o-xylene, indane and tetralin derivatives // J. Chromatogr. 1976. V. 124. P. 73. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)87841-3
22. *Novrocik J., Poskocil J., Cepciansky I.* Chlorination of indane, o-xylene and tetraline // Collect. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. № 6. P. 1488. https://doi.org/10.1135/cccc19781488
23. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 с.
24. *Zenkevich I.G.* Reciprocally unambiguous conformity between GC retention indices and boiling points within two- and multidimensional taxonomic groups of organic compounds // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1998. V. 21. № 10. P. 565.
25. *Зенкевич И.Г.* Особенности линейной корреляции газохроматографических индексов удерживания соединений различных таксономических групп // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 6. С. 528. https://doi.org/10.1134/S1061934823040160 (*Zenkevich I.G.* Linear correlation of the gas chromatographic retention indices of compounds from various taxonomic groups // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. № 6. P. 766.)
26. *Zenkevich I.G.* New approach in joint interpretation of mass spectrometric and gas chromatographic data // Chemometr. Intel. Lab. Systems. 2004. V. 72. P. 233. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2003.12.016
27. *Zenkevich I.G., Moeder M., Koeller G., Schrader S.* Using new structurally related additive schemes in the precalculation of GC retention indices of polychlorinated hydroxybiphenyls on HP-5 stationary phase // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1025. P. 227. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.16
28. *Зенкевич И.Г., Уколов А.И.* Совместная интерпретация хроматографической и масс-спектрометрической информации при идентификации продуктов конденсации карбонильных соединений // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 4. С. 264. https://doi.org/10.1134/S1061934812130114 (*Zenkevich I.G., Ukolov A.I.* Combined interpretation of chromatographic and mass spectral information in identifying condensation products of carbonyl compounds // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 13. P. 39.)

ORIGINAL ARTICLES

COMPLEXITIES OF CHROMATO-MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF PRODUCTS OF FREE RADICAL CHLORINATION OF INDANE

I. G. Zenkevich[a*], E. V. Eliseenkov[a], A. I. Ukolov[a,b]

[a] St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, 198504 St. Petersburg, Russia
[b] Research Institute of Hygiene, Occupational Diseases, and Human Ecology Federal Medical and Biological Agency of Russia 188663 Kuzmolovsky settlement, Russia
**E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Abstract. Using the example of the products of free radical chlorination of indane (with data for tetralin mentioned for comparison), it is shown that chromato-mass spectrometric analysis can only establish their molecular formulas, and based on this, the reaction mechanism is detailed. Refining the structure of the components requires interpreting their gas chromatographic retention indices in the form of localized additive schemes created to solve the specific task at hand. If such schemes are formed based on data from objects containing all the structural elements of the characterized compounds, they are fairly reliable. However, if this condition is not met (as in the case under consideration), the possibility of interpreting the retention indices is fundamentally preserved, but the accuracy of the estimates is significantly reduced, and the amount of preliminary calculations increases substantially. A key structural fragment of chlorinated indane derivatives, practically absent among previously characterized compounds, is the chlorine atom in the alicyclic fragment of the structure at the α-position relative to the aromatic system. Secondary chlorinated derivatives are formed as a result of dehydrochlorination of the primary reaction products, followed by chlorine addition to C=C double bonds.

Keywords: indane, free radical chlorination, chromato-mass spectrometric identification of products, retention indices, challenges of additive scheme application.