

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ

А. Л. МНДЖОЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЫАН и Р. Т. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 7 IV 1969

Сняты масс-спектры и рассмотрены пути фрагментации сложных эфиров неразветвленных *N*-диалкиламиноспиртов с различными органическими кислотами.

Рис. 3, библиографические ссылки 1.

Гидрогалогениды и галоидалкилаты многих сложных эфиров *N*-диалкиламиноспиртов с различными органическими кислотами находят применение в качестве лекарственных веществ (арпенал, дитилин и др.).

Ранее нами [1] был подвергнут масс-спектрометрированию ряд неразветвленных аминосиртов с третичной аминогруппой. Найденные закономерности фрагментации дали возможность разработать способ их идентификации методом масс-спектрометрии. В настоящем сообщении приводятся масс-спектры ряда сложных эфиров неразветвленных диалкиламиноспиртов типа $R'COO(CH_2)_nNR_2$ (1, всюду в тексте $n = 2, 3$).

Масс-спектрометрированию подвергались хроматографически чистые (Al_2O_3 ; абсолютный бензол—абсолютный этанол, 15:1) β -диметиламиноэтиловые и β -диэтиламиноэтиловые эфиры уксусной, бензойной и фуран-2-карбоновой кислот, γ -диэтиламинопропиловые эфиры уксусной и дифенилуксусной кислот. Все масс-спектры снимались на переделанном нами масс-спектрометре МХ-1303 с непосредственным введением веществ в ионный источник при 50—70° и 50—70 эВ* (при указанной температуре и величине энергии ионизирующих электронов лики молекулярных ионов исследованных нами эфиров имеют максимальную интенсивность). Полученные результаты в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100, представлены на рисунках 1—3.

Все диалкиламиноалкиловые эфиры при их непосредственном введении в ионный источник масс-спектрометра образуют пик моле-

* Масс-спектры эфиров уксусной кислоты снимались на серийном масс-спектрометре МХ-1303.

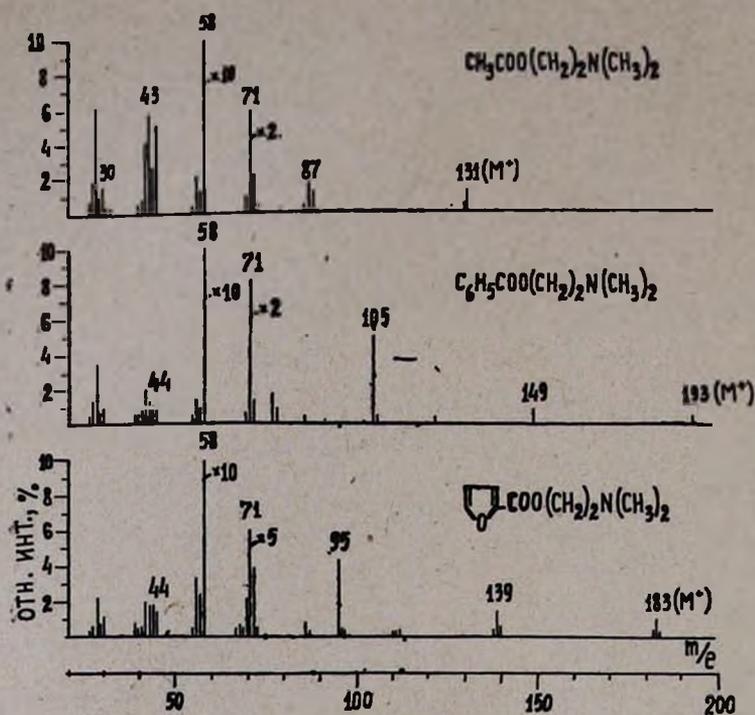


Рис. 1.

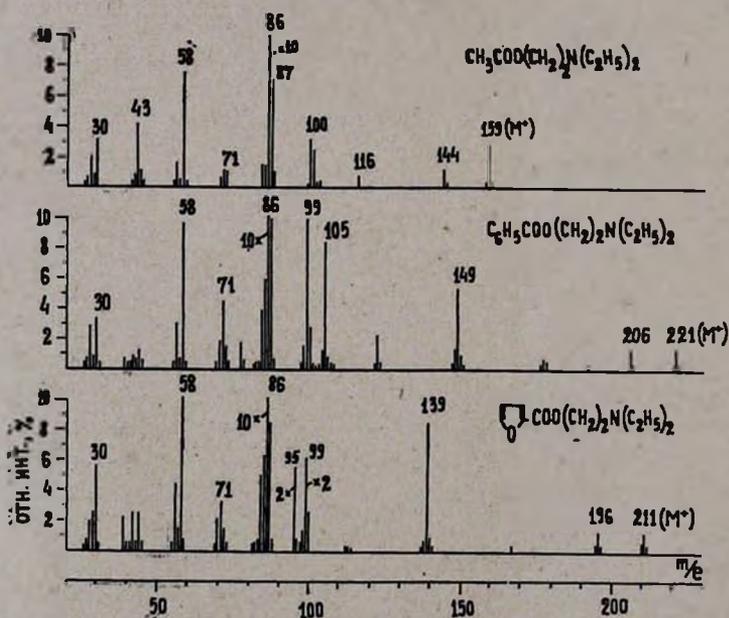


Рис. 2.

кулярного иона (при снятии же масс-спектров на серийном масс-спектрометре МХ-1303 без указанной переделки пик молекулярного иона образуют только диалкиламиноалкиловые эфиры уксусной кислоты). Интенсивность пиков молекулярных ионов у эфиров уксусной кислоты выше, чем у соответствующих эфиров бензойной и фуран-2-карбоновой кислот. Последний растет при переходе от диметил- к соответствующим диэтиламиноалкиловым эфирам при удлинении расстояния между диалкиламино- и сложноэфирной группировками в гомологическом ряду, а также при замене двух водородов ацетильного остатка двумя фенильными группами.

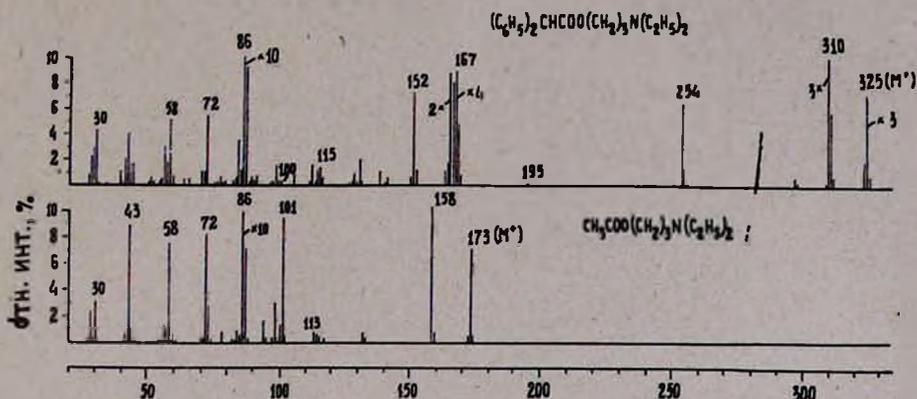


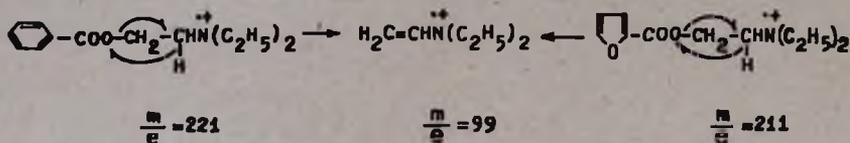
Рис. 3.

Независимо от характера кислотного остатка радикалов при азоте и расстояния между аминной и сложноэфирной группировками максимальным по интенсивности пиком в масс-спектрах эфиров является пик иона $R_2N^+CH_2$ ($\frac{m}{e} = 58$ у диметил- и $\frac{m}{e} = 86$ у диэтиламиноалкиловых эфиров), т. е. всюду имеет место расщепление молекулярного иона по α, β -углерод—углеродной связи по отношению к азоту в цепи, содержащей сложноэфирную группировку с сохранением заряда на азотсодержащем фрагменте. Таким образом, основной путь фрагментации молекулярного иона можно выразить следующим образом:



Такой путь фрагментации молекулярного иона, как и указанные ниже другие пути, основывается на наличии соответствующих пиков метастабильных ионов (m^*) в масс-спектрах эфиров аминок спиртов. О дальнейшей фрагментации иона $(C_2H_5)_2N^+CH_2$ сообщалось ранее [1].

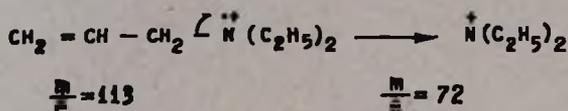
Другой путь фрагментации молекулярного иона ведет к образованию очень интенсивных (до 30%) пиков ионов $R_2N(CH_2)_{n-2}CH=CH_2$ (II), причем диметиламиноэфиры образуют ионы большей интенсивности, чем соответствующие диэтиламинопроизводные (образуются также пики ионов $[R_2N(CH_2)_n]^+$, если $n=2$ от 1,3 до 3,8%, в зависимости от ацильного остатка; если же $n=3$, то 0,47—1,18%):



$$m_{\text{найд.}}^* = 44,2 \text{ — } 221 \text{ — } 99 \qquad m_{\text{найд.}}^* = 46,6 \text{ — } 211 \text{ — } 99$$

$$(m_{\text{выч.}}^* = 44,34) \qquad (m_{\text{выч.}}^* = 46,67)$$

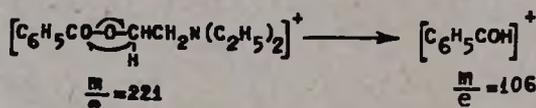
Указанный ион II далее фрагментируется с образованием иона R_2N^+ :



$$m_{\text{найд.}}^* = 52,5 \text{ — } 113 \text{ — } 72 \qquad (m_{\text{выч.}}^* = 52,36)$$

Интенсивность пика иона R_2N^+ резко увеличивается, если n растет — 0,82% при $n=2$ и 8,57% при $n=3$ (I; $R' = \text{CH}_3$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$).

Еще одним путем фрагментации можно считать образование иона $[R'\text{CO}]^+$ или $[R'\text{CON}]^+$ из молекулярного иона:



$$m_{\text{найд.}}^* = 50,8 \text{ — } 221 \text{ — } 106 \qquad (m_{\text{выч.}}^* = 50,84)$$

Интенсивность иона $[R'\text{CO}]^+$ падает с удлинением расстояния между амино и сложноэфирной группировками в гомологическом ряду — 4,1% при $n=2$ и 0,9% при $n=3$ (I; $R' = \text{CH}_3$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$), а также при замене двух водородов ацильного остатка двумя фенильными группами. В отличие от эфиров уксусной кислоты, у эфиров бензойной и фуран-2-карбоновой кислот интенсивность пиков ионов $[R'\text{CO}]^+$ и $[R'\text{CON}]^+$ выше у диэтиламинопроизводных, по сравнению с соответствующими диметиламинопроизводными.

И наконец, путь фрагментации, характерный для диэтиламиноалкиловых эфиров кислот, начинается отщеплением CH_3 от молекулярного иона. Все диэтиламиноалкиловые эфиры, в отличие от диметиламиноалкиловых эфиров, образуют пики ионов $[M-15]^+$, т. е. имеет

зованием иона $[R_2NCH_2CH_2]^+$. Наличие этого пика, наряду с вышеуказанными путями фрагментации, дает возможность идентифицировать диалкиламинопропиловые эфиры.

Следовательно, найденные закономерности фрагментации дают возможность по масс-спектрам идентифицировать неразветвленные диалкиламиноалкиловые эфиры различных органических кислот.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

II. ԱՄԻՆԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱՄԵՑՐԻԿ ՌԻՍՈՒՄԵՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարահանված են երրորդային ամին խումբ պարունակող չճյուղավորված շղթայով ամինասպիրտների էսթերների՝ քացախաթթվի, բենզոյական թթվի և ֆուրան-2-կարբոնաթթվի դիմեթիլամինաէթիլ-, դիէթիլամինաէթիլ-, քացախաթթվի և դիֆենիլքացախաթթվի դիէթիլամինապրոպիլ էսթերների մասս-սպեկտրները: Մասս-սպեկտրները ստացված են մեր ձևափոխած MX-1303 մասս-սպեկտրամետրի օգնությամբ, միացութլուներն անմիջականորեն իոնական աղբյուր մտցնելու միջոցով 50—70° և 50—70 էվ պայմաններում: Հետազոտված էսթերները նշված պայմաններում առաջացնում են մոլեկուլային իոնի պիկ: Առանց մասս-սպեկտրամետրի վերոհիշյալ ձևափոխման նկարահանված սպեկտրներում մոլեկուլային պիկ առաջացնում են միայն քացախաթթվի էսթերները: Մասս-սպեկտրներում ամենաինտենսիվ պիկը

համապատասխանում է $\text{>N}^+\text{=CH}_2$ իոնին: Այն առաջանում է մոլեկուլային իոնի էսթերային խումբ պարունակող շղթայում ազոտի նկատմամբ $C_\alpha - C_\beta$ կապի ճեղքումից: Հիշյալ էսթերներն առաջացնում են թթվային մնացորդի իոնի $[R'CO]^+$ բավականաչափ ինտենսիվ պիկ: Տեղի ունի մոլեկուլային իոնի ֆրագմենտացիա նաև ալլ կապերի ճեղքմամբ, $[R_2N(CH_2)_n]^+$, $[(CH_2)_nOCOR']^+$ և ալլ իոնների առաջացումով:

Հայտնաբերված օրինաչափութլուները հնարավորութլուն են տալիս մասս-սպեկտրների օգնությամբ նույնականացնելու վերոհիշյալ ամինասպիրտների էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 779 (1969).