

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ПОЛОЖЕНИЯ В РЯДУ АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

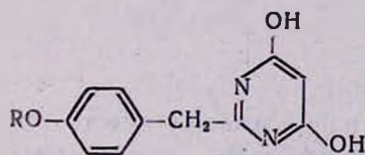
Поступило 9 XII 1975

Показано, что масс-спектрометрический метод позволяет надежно идентифицировать изомеры положения в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов.

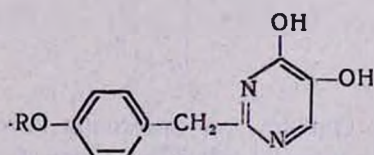
Табл. 5, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах были исследованы масс-спектры алкоксибензилзамещенных 2,4-, 4,5- и 4,6-диоксипиримидинов [1, 2]. Настоящая работа посвящена использованию масс-спектрометрии для определения изомеров положения в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов.

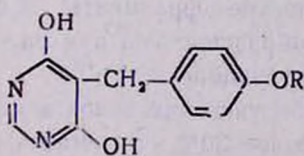
Из ранее рассмотренных алкоксибензилдиоксипиримидинов в ряду метоксибензилпроизводных изомерами положения являются соединения I, III и V, а в ряду этоксибных аналогов—II, IV и VI. Однако, учитывая, что 6—CH₃-группа в случае производных урацила вносит лишь небольшой вклад в картину распада, для сравнения можно использовать и соединения VII и VIII.



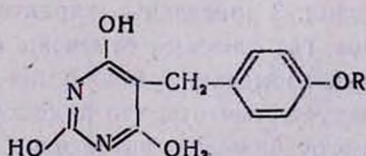
I. R=CH₃, II. R=C₂H₅



III. R=CH₃, IV. R=C₂H₅



V. R=CH₃, VI. R=C₂H₅



VII. R=CH₃, VIII. R=C₂H₅

Изомерия положения отражается прежде всего на величине стабильности молекулярного иона W_м, представляющей собой процент-

ное отношение интенсивности пика молекулярного иона к сумме интенсивностей всех пиков в спектре. Как видно из табл. 1, эта величина возрастает при переходе от 2-(*p*-метоксибензил)-4,5-диоксипиримидина (III) к 2-(*p*-метоксибензил)-4,6-(I) и к 5-(*p*-метоксибензил)-4,6-диоксипиримидинам (V).

Таблица 1

Стабильность молекулярных ионов метоксибензилзамещенных изомеров			
Соединение	III	I	V
W_M	17	21	28

Заметное увеличение стабильности молекулярных ионов при переходе к изомеру V может быть связано с более высокой электронной плотностью в положении 5 пиримидинового ядра по сравнению с положением 2 [3]. В силу этого $C_{\text{пиримидин}} - C_{\text{бензил-связь}}$ в положении 5 гораздо прочнее, чем в других положениях. С последним обстоятельством, очевидно, связано также уменьшение суммарной интенсивности пиков фрагментов, обусловленных разрывом этой связи, при переходе от соединений I, III к соединению V (табл. 2).

Таблица 2

Интенсивность пиков ионов, образующихся при разрыве
 $C_{\text{пиримидин}} - C_{\text{бензил-связь}}$ в спектрах изомеров
(% от суммарной)

Соединение	<i>m/e</i> фрагмента			Суммарная интенсивность
	121	111	91	
I	11	5	4	20
III	14	—	7	21
V	6	—	2	8

Однако для отнесения к тому или иному изомеру вместо указанных количественных значений лучше использовать качественные различия, обусловленные специфическими направлениями распада.

В табл. 3 приведены характеристические фрагменты в спектрах изомеров, где плюсами отмечены ионы, образующиеся при распаде тех или иных изомеров, а минусами—не образующиеся.

Следует отметить, что пики характеристических ионов в масс-спектрах имеют большую интенсивность (более 30% от максимального пика), что делает их пригодными для использования как реперных при качественном и количественном масс-фрагментометрическом анализе.

В табл. 4 приведены массовые числа и структуры некоторых характеристических ионов, указанных в табл. 3.

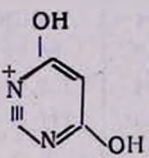
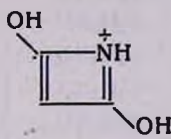
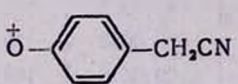
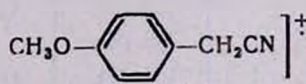
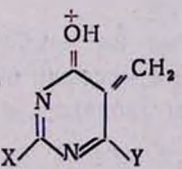
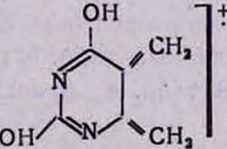
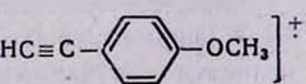
Таблица 3

Характеристические фрагменты в спектрах изомеров

Фрагменты	И з о м е р ы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>a</i>	+	+	—	—	—	—	—	—
<i>б</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>в</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>д</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>е</i>	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>ж</i>	—	—	—	—	+	+	+	+
<i>и</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>к</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>л</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>м</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>н</i>	—	—	—	—	+	+	—	—
<i>о</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>р</i>	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>с</i>	—	—	—	—	—	—	+	+

Таблица 4

Строение и массовые числа некоторых характеристических фрагментов изомеров I, III, V и VII

Соединение	Массовые числа и строение фрагментов		
I, III	 <i>a</i> , <i>m/e</i> 111	 <i>б</i> , <i>m/e</i> 86	$\text{NC}-\text{N}^+\equiv\text{C}-\text{OH}$ <i>в</i> , <i>m/e</i> 69
	 <i>д</i> , <i>m/e</i> 132	 <i>е</i> , <i>m/e</i> 147	
	 <i>ж</i> , <i>m/e</i> 125, X=H, Y=OH <i>м/e</i> 139, X=OH, Y=CH ₃	 <i>и</i> , <i>m/e</i> 138	 <i>к</i> , <i>m/e</i> 132

Соединение	Массовые числа и строение фрагментов		
V, VII	$\text{HC}^+=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>л, m/e 133</i>	$\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>м, m/e 160</i>	⁺
		$\text{O}=\text{C}=\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ <i>н, m/e 161</i>	
	$[\text{M}-\text{R}-\text{HNCO}]^+$ <i>о, m/e 188</i>	$[\text{ж}-\text{HNCO}]$ <i>р, m/e 96</i>	$[\text{и}-\text{HNCO}]^+$ <i>с m/e 95</i>

Строение ионов предположено на основании данных масс-спектров высокого разрешения* (табл. 5) и меченых аналогов.

Таблица 5
Результаты определения элементного состава некоторых характеристических ионов в масс-спектрах изомеров I и V

Соединение	Номинальное значение массы ионов	Молекулярная формула	m/e	
			вычислено	определено
I	69 (<i>в</i>)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$	69,0088	69,0095
	69 (<i>в'</i>)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$	69,0214	69,0206
	86 (<i>б</i>)	$\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2$	86,0242	86,0266
	111 (<i>а</i>)	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	111,0194	111,0278
	111 (<i>а'</i>)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$	111,0320	111,0278
V	125 (<i>ж</i>)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2$	125,0351	125,0350
	132 (<i>к</i>)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	132,0575	132,0573
	133 (<i>л</i>)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$	133,0653	133,0648
	160 (<i>м</i>)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	160,0525	160,0616
	160 (<i>м'</i>)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	160,0636	160,0616
	161 (<i>н</i>)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$	161,0602	161,0616

Масс-спектры высокого разрешения сняты на приборе JMS-01-SG-2 (фирма «Jeol»). По данным табл. 5, пики с массами 69, 111 и 160 являются составными. В табл. 4 приведены только ионы составов *в*, *д* и *м*.

ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԱՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ ԴԻՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՇԱՐՔՈՒՄ ԴԻՐՔԱՅԻՆ ԻՋՈՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ռ. Հ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մասս-սպեկտրոմետրիկ մեթոդը կարելի է հաջողությամբ կիրառել ալկօքսիբենզիլտեղակալված դիօքսիպիրիմիդինների շարքում դիրքային իզոմերների հայտնաբերման ու հաստատման համար:

MASS SPECTROMETRIC DETERMINATION OF POSITION ISOMERS
IN ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED DI-OXYPYRIMIDINES

R. H. MIRZOYAN, R. G. MELIK-ÖHANJANIAN and H. A. HAROYAN

Mass spectrometry has been shown to be a reliable method for the identification of position isomers in alkoxybenzyl-di-oxypyrimidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
2. А. А. Ароян, М. А. Калдрикан, С. А. Хуршудян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим. ж., 27, 963 (1974).
3. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, М. т. 6, 1960, стр. 207.