

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.873.07.621.384.8

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
 АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

I. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 О- и N-(β-ХЛОРЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ СИММ-ТРИАЗИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, С. М. СААКЯН, М. П. ДЕМИРЧЯН,
 А. В. ДОВЛАТЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 28 XII 1978

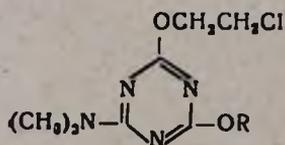
Исследованы масс-спектры О- и N-(β-хлорэтил)замещенных *симм*-триазинов, содержащих в гетероцикле монометиламинную, диметиламинную, алкоксильную и меркаптометильную группы.

Показано, что первоначальные пути распада являются общими для О- и N-(β-хлорэтил)замещенных изомерных триазинов, однако наблюдающиеся резкие различия в относительных интенсивностях пиков первичных и вторичных осколочных ионов обеспечивают полную идентификацию изомеров по их масс-спектрам.

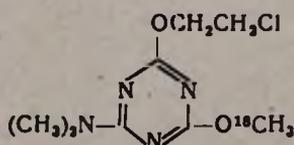
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В работе [1] показано, что масс-спектрометрическим методом можно легко отличить О-(β-хлорэтил)-2-метилтио-6-диметиламино-*симм*-триазин от изомерного N-(β-хлорэтил)замещенного триазина.

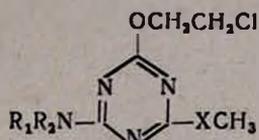
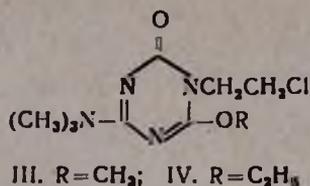
В продолжение этой работы нами исследован масс-спектральный распад О- и N-(β-хлорэтил)замещенных *симм*-триазинов I—VII и меченого O¹⁸ аналога соединения I—Ia с целью применения масс-спектрометрического метода для идентификации изомеров в ряду изучаемых соединений. Синтез I—VII и Ia описан в [2].



I. R = CH₃; II. R = C₂H₅



Ia



V. R₁=H, R₂=C₂H₅, X=O; VI. R₁=H; R₂=CH₃, X=S;
 VII. R₁=H, R₂=*iso*-C₃H₇, X=S

Масс-спектры (табл. 2) получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 30 эВ и температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных триазинов. Элементный состав характеристических ионов в масс-спектрах соединений I и IV (табл. 1) определялся на приборе высокого разрешения JMS—01—SG—2 фирмы Jeol (Япония).

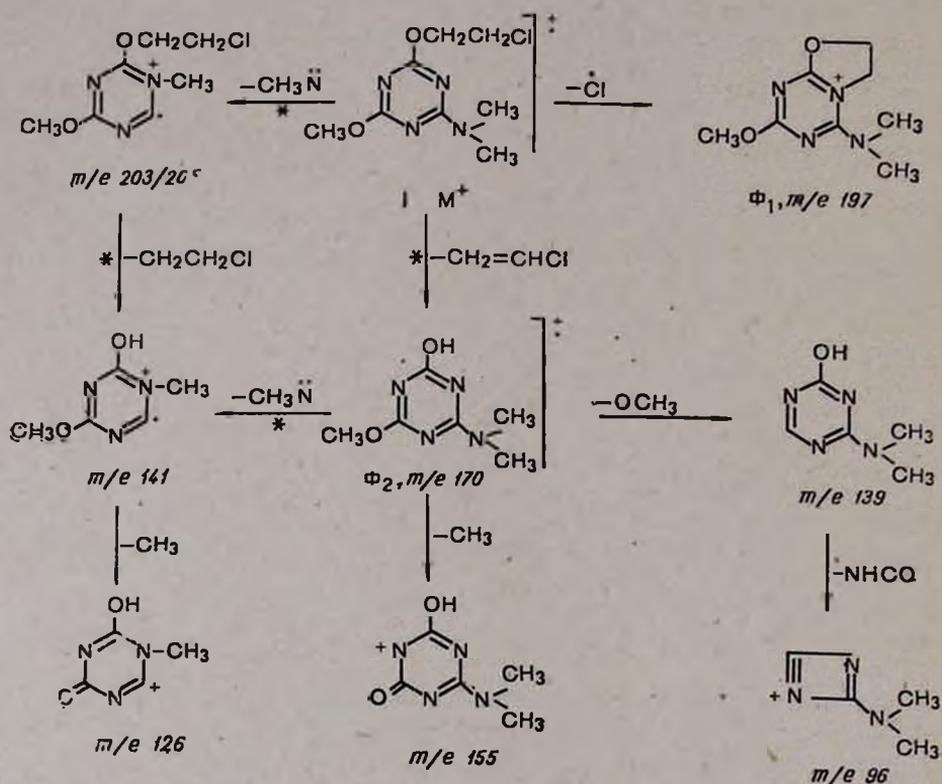
Таблица 1
 Результаты определения элементного состава характеристических ионов в масс-спектрах триазинов I и IV

Соединение	Масса ионов	Элементный состав ионов
I	203	C ₇ H ₁₀ N ₃ O ₂ Cl ³⁵
	197	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₂
	170	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₂
	155	C ₅ H ₇ N ₄ O ₂
	141	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂
	139	C ₅ H ₇ N ₄ O
	126	C ₄ H ₄ N ₃ O ₂
	96	C ₄ H ₆ N ₃
83	C ₃ H ₃ N ₂ O	
IV	141	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂
	140	C ₅ H ₆ N ₃ O ₂
	139	C ₅ H ₇ N ₄ O

По стабильности молекулярных ионов к электронному удару изомерные пары I и III, II и IV отличаются незначительно. Резкие различия проявляются в характере фрагментации молекулярных ионов (табл. 2).

Характерной особенностью фрагментации О-изомеров I и II на первых стадиях диссоциативной ионизации является интенсивный выброс атома хлора и молекулы CH₂=CHCl из M⁺-иона с образованием ионов

с массами 197 и 170, соответственно (схема). Оба эти иона в масс-спектре соединения I обладают максимальной интенсивностью, причем ион $(M-Cl)^+$ практически не распадается, что, по-видимому, связано с переходом образующегося карбкатиона в более устойчивый циклический аммониевый катион со строением Φ_1 . Перегруппировочный ион $(M-CH_2=CHCl)^+$ в отличие от иона Φ_1 подвергается интенсивному распаду, приводящему к образованию ионов с массами 155, 141—139, 126 и 96 (схема *), пики которых в масс-спектре триамина I обладают высокой интенсивностью.



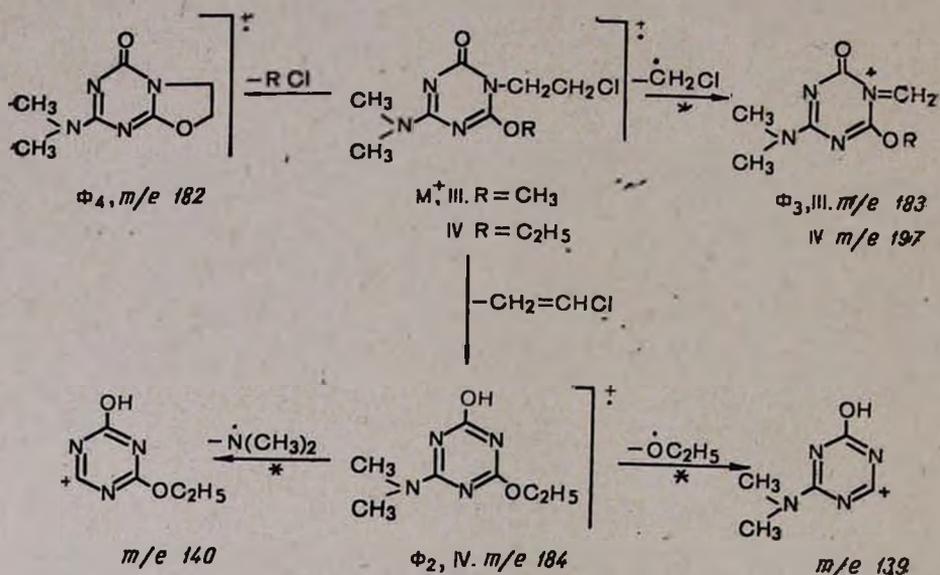
Диссоциативная ионизация N-(β -хлорэтил)замещенных триаминов III и IV довольно сильно отличается от распада O-изомеров I и II. Это отличие, в первую очередь, проявляется в изменении вероятности образования первичных ионов. Так, при переходе от изомера I к изомеру III интенсивность пика иона $(M-Cl)^+$ с массой 197 падает вдвое (табл. 2). Такая же закономерность наблюдается и для иона $(M-CH_2=CHCl)^+$ с $m/e\ 184$ в случае изомерных пар II и IV (табл. 2).

* Основные пути распада, элементный состав характеристических ионов подтверждаются соответствующими метастабильными ионами и данными масс-спектров высокого разрешения соединений I и IV (табл. 1) и меченного соединения Ia (табл. 2).

Масс спектры соединений I—VII и Ia; значения m/e (относительные интенсивности пиков ионов в процентах)

Соединения	Значения m/e (относительные интенсивности, %)							
I	234 (26)	233 (14)	232 (70)	231 (12)	219 (19)	217 (30)	205 (8)	203 (20)
	198 (14)	197 (100)	196 (8)	183 (14)	182 (10)	171 (25)	170 (100)	
	155 (50)	151 (15)	153 (14)	142 (6)	141 (30)	140 (14)	139 (20)	128 (10)
	127 (14)	126 (30)	125 (6)	120 (16)	117 (12)	133 (8)	112 (20)	101 (24)
	99 (14)	98 (16)	97 (16)	96 (40)	95 (8)	85 (12)	84 (10)	83 (26)
	71 (24)	70 (36)	69 (40)					
II	248 (22)	246 (70)	231 (8)	220 (6)	218 (14)	211 (64)	205 (8)	203 (22)
	202 (14)	184 (78)	183 (20)	172 (6)	156 (14)	155 (18)	141 (40)	140 (70)
	139 (190)	117 (6)	113 (6)	112 (14)	98 (12)	95 (8)	83 (12)	71 (60)
	70 (40)	69 (50)						
Ia	236 (24)	235 (14)	234 (72)	233 (20)	232 (50)	231 (8)	221 (14)	219 (38)
	217 (26)	207 (8)	205 (24)	203 (10)	200 (16)	199 (100)	198 (12)	
	197 (80)	185 (16)	183 (12)	173 (26)	172 (96)	171 (20)	170 (80)	
	169 (12)	167 (10)	157 (50)	156 (22)	155 (60)	154 (14)	153 (20)	
	143 (40)	142 (20)	141 (36)	140 (30)	139 (44)	130 (10)	129 (12)	
	128 (40)	127 (12)	126 (34)	124 (12)	122 (22)	120 (16)	117 (14)	
	114 (22)	112 (30)	103 (26)	101 (24)	99 (12)	98 (20)	97 (18)	96 (76)
	94 (12)	85 (26)	84 (14)	83 (40)	82 (10)	72 (44)	71 (60)	70 (64)
	69 (72)							
III	235 (6)	234 (36)	233 (20)	232 (100)	231 (7)	219 (16)	217 (43)	205 (8)
	203 (24)	198 (8)	197 (46)	184 (18)	183 (86)	182 (44)	171 (16)	170 (86)
	169 (20)	167 (16)	155 (24)	153 (40)	141 (22)	140 (38)	139 (24)	
	126 (36)	124 (6)	120 (12)	113 (25)	112 (30)	111 (14)	99 (14)	98 (12)
	96 (10)	88 (20)	85 (26)	84 (16)	83 (56)	72 (16)	71 (24)	70 (56)
	69 (48)							
IV	248 (20)	246 (62)	218 (6)	211 (14)	203 (16)	202 (7)	197 (18)	184 (32)
	182 (24)	156 (8)	153 (10)	141 (10)	140 (100)	139 (21)	119 (11)	
	117 (12)	112 (6)	111 (12)	98 (10)	97 (14)	95 (10)	85 (22)	83 (40)
	71 (42)	70 (55)	69 (58)	66 (8)	64 (20)			
V	234 (17)	232 (46)	231 (10)	219 (12)	217 (38)	206 (6)	204 (17)	198 (20)
	197 (100)	194 (4)	188 (9)	183 (7)	181 (20)	171 (12)	170 (42)	169 (38)
	1155 (32)	154 (20)	153 (10)	143 (10)	142 (40)	141 (12)	140 (16)	
	127 (10)	1126 (30)	125 (20)	120 (20)	113 (12)	112 (40)	111 (30)	
	101 (32)	99 (20)	98 (20)	97 (32)	96 (30)	95 (30)	85 (40)	84 (30)
	83 (42)	71 (60)	70 (50)	69 (70)				
VI	236 (36)	235 (14)	234 (96)	201 (10)	199 (52)	189 (10)	187 (22)	186 (7)
	173 (14)	172 (38)	171 (6)	157 (18)	153 (20)	142 (12)	139 (20)	126 (22)
	125 (100)	124 (14)	121 (8)	119 (22)	116 (22)	100 (8)	99 (14)	98 (12)
	97 (6)	84 (10)	83 (54)	82 (40)				
VII	264 (43)	263 (20)	262 (100)	249 (26)	248 (14)	243 (62)	227 (40)	
	222 (8)	220 (25)	212 (10)	211 (6)	207 (4)	205 (10)	222 (18)	190 (25)
	185 (44)	158 (10)	157 (10)	153 (20)	138 (15)	136 (34)	125 (14)	
	117 (20)	116 (26)	113 (27)	112 (24)	111 (12)			

орто-Положение β -хлорэтильной группы к алкоксилюющей в случае N-изомеров III и IV резко увеличивает вероятность выброса частицы CH_2Cl в виде радикала и молекулы CH_3Cl . Последние две реакции распада в случае O-изомеров I и II протекают очень слабо. Интенсивности пиков ионов $(\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl})^+$ и $(\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl})^+$ с массами 183 и 182, соответственно, в масс-спектре O-изомера I не превышают 10% от максимального, в то время как в масс-спектре N-изомера III они составляют 80 и 50%, соответственно (табл. 2). Как видно из табл. 2, масс-спектры этоксизамещенных O- и N-изомеров II и IV существенно отличаются и по относительной интенсивности пиков ионов с m/e 139, 140 и 141.

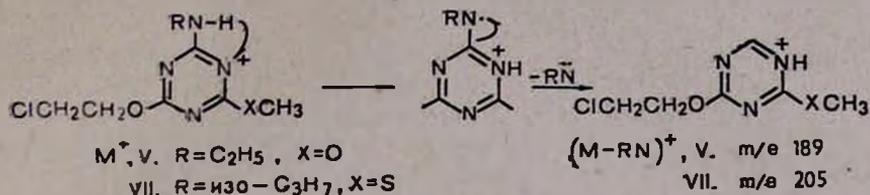


Таким образом, несмотря на то, что основные пути распада для O- и N-(β -хлорэтил)замещенных триазинов I и II, III и IV являются общими, резкие различия в относительных интенсивностях пиков как первичных, так и вторичных осколочных ионов позволяют легко идентифицировать изомерные пары I и III, II и IV по их масс-спектрам.

Из общих путей распада для изомеров I и III следует отметить процесс выброса из M^+ -иона осколка с массой 29 а. е. м. По данным масс-спектра высокого разрешения, ион $(\text{M}-29)^+$ с m/e 203/205 (схема) имеет элементный состав $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (табл. 1), что соответствует потере молекулярным ионом частицы CH_3N . Процесс выброса этой частицы, как и в случае диметиламинопиримидинов [3], является перегруппировочным и, по-видимому, элиминирующаяся CH_3N -группа представляет собой нейтральную частицу—нитрен [4]. На перегруппировочный, а не на термический характер данного процесса указывает соответствующий метастабильный пик в масс-спектре соединения I.

Элиминирование алкиламинной группы, но в меньшей степени, протекает и в случае моноалкиламинозамещенных триазинов V и VII (табл.

2), что наблюдается нами впервые. В отличие от диалкиламинотриазинов выброс частицы RN (R-алкильный радикал) сопровождается миграцией не алкильного радикала R к гетероциклическому атому азота, а атома водорода.



Анализ масс-спектров O-(β-хлорэтил)замещенных триазинов V—VII показывает, что первоначальные пути распада молекулярных ионов мало зависят от природы заместителей в положениях 2 и 6 триазинового ядра. Например, в масс-спектрах триазинов V—VII (табл. 2) присутствуют очень интенсивные пики ионов $(M-Cl)^+$ и $(M-CH_2=CHCl)^+$. Как правило, влияние заместителей на распад проявляется на вторых, и, особенно, на третьих стадиях диссоциативной ионизации. И поскольку резкие различия в масс-спектрах изомеров I и III, II и IV обнаруживаются в основном на первичных и вторичных стадиях распада, то можно допустить, что в ряду изученных соединений масс-спектрометрический метод обеспечит надежную идентификацию изомерных O- и N-(β-хлорэтил)замещенных симм-триазинов.

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱ

I. O- եւ N-(β-քլորէթիլ)ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՔԱ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՅՈՒՄԸ

Բ. Դ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԴԵՄԻՐՃՅԱՆ,
Ա. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Հետազոտված են հետերոցիկլում մտնող թիւային, դիմեթիլային, ալկոքսիլային և մերկապտոմեթիլային խմբեր պարունակող O- և N-(β-քլորէթիլ)-տեղակալված սիւմ-տրիազինների մասս-սպեկտրները:

Ցույց է տրված, որ տրոհման սկզբնական ուղղութիւններն ընդհանուր են O- և N-(β-քլորէթիլ)տեղակալված իզոմերային տրիազինների համար, սակայն առաջնային և երկրորդային բեկորային իոնների համեմատական ինտենսիվութիւնների մեջ եղած զգալի տարբերութիւնները թույլ են տալիս լրիվ իզենտիֆիկացնելու իզոմերները ըստ նրանց մասս-սպեկտրների:

MASS-SPECTROMETRY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

I. THE INVESTIGATION OF MASS SPECTRA OF SOME O- AND N-(β -CHLOROETHYL)SUBSTITUTED SYM-TRIAZINES

R. G. MIRZOYAN, S. M. SAHAKIAN, M. P. DEMIRCHIAN,
A. V. DOVLATIAN and V. V. DOVLATIAN

The mass spectra of O- and N-(β -chloroethyl)substituted sym-triazines involving in the heterocycle monomethylamine, dimethylamine, alkoxy and mercaptomethyl groups has been investigated. The original directions of the fragmentation have been shown common for O- and N-(β -chloroethyl)substituted isomeric triazines. However, the observed differences between the relative intensivities of peaks of primary and secondary ions allow a complete identification of the isomers according to their mass spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, К. А. Элизян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
3. L. Strekowski, Rocz. Chem., 50, 377 (1976).
4. «Методы и достижения в физико-органической химии», Изд. «Мир», М., 1973, стр. 71.