

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
 АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

III*. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, С. М. СААҚЯՆ, Կ. А. ЭЛИАЗЯՆ и Б. В. ДОВЛАТЯՆ

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

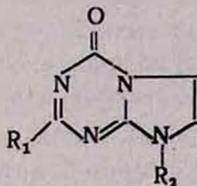
Поступило 24 X 1980

Исследованы масс-спектры некоторых производных имидазолино-симм-триазинов. Показано, что диссоциативная ионизация молекулярных ионов на первичных и вторичных стадиях распада в основном связано с разрывом связей как в имидазолиновом кольце, так и в боковых заместителях. Как правило, триазиновое кольцо распадается на более глубоких стадиях фрагментации.

Табл. 2, библ. ссылок 3.

Ранее [1] нами были изучены масс-спектры производных оксазолино- и триазилино-симм-триазинов. На основании анализа масс-спектров высокого разрешения, меченого по кислороду (O^{18}) соединения, показано, что при электронном ударе оксазолиновое ядро до фрагментации раскрывается. Распад молекулярных ионов (M^+ -ионов) в случае триазилино-симм-триазинов осуществляется преимущественно за счет разрыва связей в триазилиновом кольце.

В продолжение этих работ нами исследованы масс-спектры ряда производных имидазолино-симм-триазинов I—VII, полученных при термоллизе О- и N-(β -хлорэтил)замещенных симм-триазинов [2, 3].

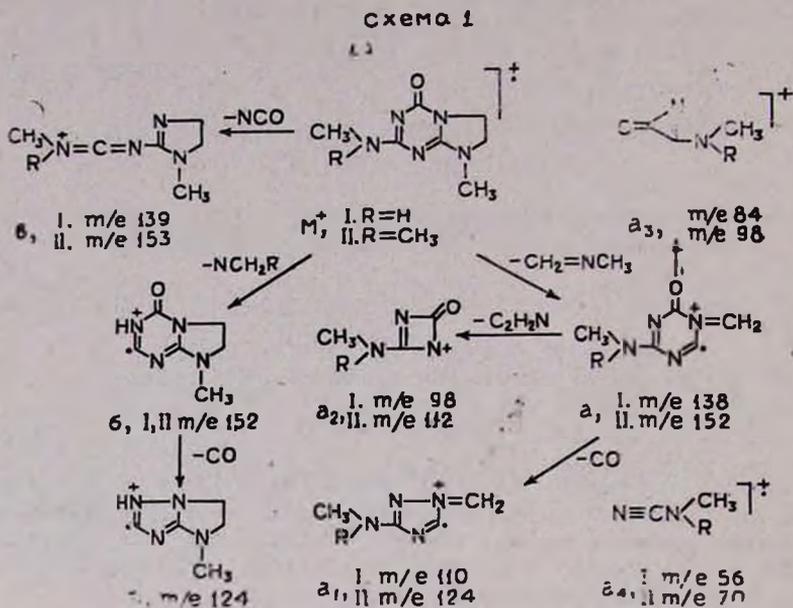


I—VII

- I. $R_1 = NHCH_3$, $R_2 = CH_3$; II. $R_1 = N(CH_2)_2$, $R_2 = CH_3$; III. $R_1 = N(CH_2)_2$, $R_2 = OCH_3$;
 IV. $R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = OCH_3$; V. $R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = C_2H_5$;
 VI. $R_1 = OCH_3$, $R_2 = C_2H_5$; VII. $R_1 = SCH_3$, $R_2 = \text{изо-}C_2H_7$.

* Второе сообщение см. в [1].

Первичные пути распада M^+ -ионов соединений I и II осуществляются преимущественно за счет разрыва связей как в имидазолиновом кольце, так и в боковом заместителе с последующей локализацией заряда на одном из атомов азота триазинового ядра.



Образование ионов a с m/e 138 и 152, соответственно, происходит при разрыве связей C_6-N_7 и C_6-C_9 в имидазолиновом кольце с локализацией заряда на атоме азота. Ион b с массой 152 образуется при элиминировании метил(диметил)аминогруппы с миграцией одного атома водорода к заряженному фрагменту. Ионы a и b далее теряют молекулу CO , приводя к ионам a_1 и b_1 . По данным масс-спектра высокого разрешения, соединения II (табл. 1), ионы a и b и a_1 и b_1 имеют одинаковый состав. Выбор структур ионов a и b сделан на основании сдвига пиков ионов a и a_1 на 14 $a. e.$ в сторону меньших m/e в масс-спектре соединения I.

Строение иона a подтверждается также его дальнейшим распадом, приводящим к ионам a_2 и a_3 с массами 98, 112 и 84, 98, соответственно, в которых заместитель в положении 2 полностью сохраняется.

Как видно из схемы 1, триазиновое ядро в основном распадается на вторичных стадиях диссоциативной ионизации, за исключением элиминирования частицы NCO из M^+ -иона с образованием ионов v , причем, если в масс-спектре соединения I интенсивность этого пика 20%, то в спектре соединения II 8%.

Диссоциативная ионизация *N*-метокси- и *N*-этилзамещенных имидазолино-симм-триазинов III—VI на первых стадиях распада связана с элиминированием заместителя у атома азота имидазолинового ядра.

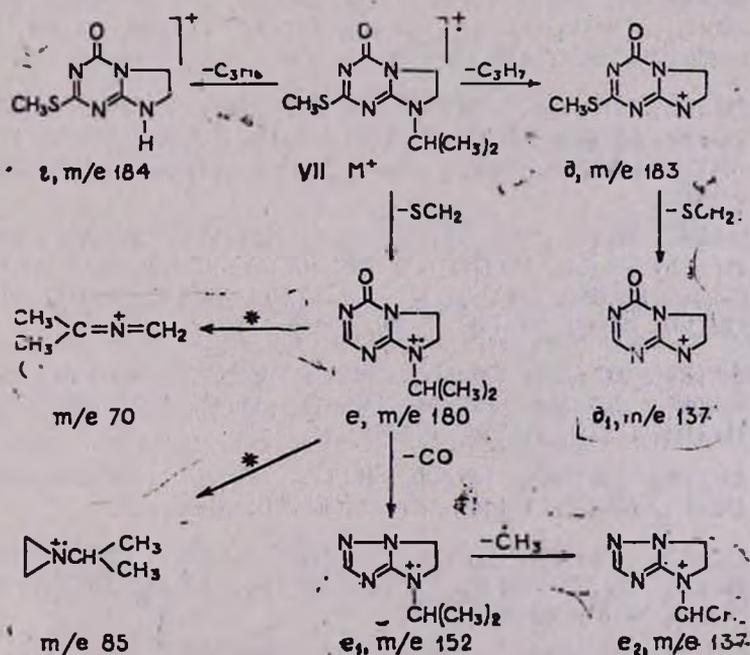
Дальнейшая фрагментация образующихся при этом ионов в основном протекает по путям, представленным на схеме 1.

Таблица 1
Результаты определения элементного состава основных ионов в масс-спектрах соединений II и VII

II		VII	
Масса ионов	Элементный состав ионов	Масса ионов	Элементный состав ионов
153	C ₇ H ₁₃ N ₄	169	C ₅ H ₅ N ₄ OS
152	C ₈ H ₉ N ₄ O	152	C ₇ H ₁₀ N ₃ O
124	C ₅ H ₈ N ₄	137	C ₈ H ₈ N ₄ , C ₅ H ₅ N ₄ O
112	C ₄ H ₈ N ₃ O	85	C ₅ H ₁₁ N
98	C ₄ H ₆ N ₂ O	70	C ₄ H ₈ N

В масс-спектре *N*-*изо*-пропилзамещенного *симм*-триазина VII обращают на себя внимание самый интенсивный фрагментный пик иона с массой 70 (50%) и пик с *m/e* 85 с относительной интенсивностью 14%. По данным масс-спектра высокого разрешения (табл. 1), в состав этих ионов входят элементы имидазолинового ядра, образующиеся из псевдомолекулярного иона (M-SCH₂)⁺ с массой 180 (ион *e*) при разрыве связей в имидазолиновом кольце (схема 2).

схема 2



Следует отметить, что ион с m/e 70, как и ион a в случае соединений I и II, образуется при разрыве связей C_6-N_7 и C_8-C_9 в имидазолиновом кольце. Однако, если в этом случае элементы имидазолинового кольца элиминируются в виде нейтральной частицы при сохранении заряда на атоме азота триазинового ядра, то в случае соединения VII из-за положительного индукционного эффекта (J^+ -эффект) изопропилового заместителя заряд частично локализуется на атоме азота имидазолинового кольца, что и является причиной возникновения ионов с m/e 70 и массой 85.

Вследствие локализации заряда на атоме азота имидазолинового кольца ион e распадается и путем последовательного элиминирования молекулы CO и радикала CH_3 с образованием ионов e_1 и e_2 . По данным масс-спектра высокого разрешения, ион с массой 137 является составным и отвечает ионам состава $C_6H_9N_4$ (ион e_2) и $C_5H_5N_4O$ (ион d_1). Ион состава d_1 образуется из иона $(M-C_3H_7)^+$ элиминированием молекулы CH_2S .

Таблица 2

Масс-спектры соединений I—VII*

Соединение	Значение m/e (относительные интенсивности, %)
I	182 (18), 181 (100), 180 (8), 153 (6), 152 (30), 139 (20), 138 (21), 137 (16), 125 (15), 124 (32), 123 (14), 112 (3), 110 (14), 98 (5), 84 (33), 83 (22), 70 (10), 56 (18)
II	196 (20), 195 (100), 194 (16), 181 (8), 180 (70), 166 (26), 153 (8), 152 (24), 151 (11), 139 (8), 126 (8), 125 (17), 124 (66), 112 (20), 98 (25), 97 (6), 83 (22), 82 (10), 71 (12), 70 (58)
III	212 (10), 211 (100), 182 (14), 181 (40), 180 (70), 167 (8), 166 (20), 153 (10), 152 (68), 151 (7), 139 (10), 138 (18), 137 (12), 125 (6), 124 (48), 123 (7), 111 (8), 110 (16), 99 (8), 98 (88), 83 (26), 71 (15), 70 (82), 69 (42)
IV	240 (6), 239 (42), 210 (15), 209 (32), 208 (100), 207 (11), 196 (14), 181 (12), 180 (54), 179 (12), 178 (22), 167 (8), 166 (22), 165 (12), 164 (8), 153 (8), 152 (20), 138 (12), 137 (8), 135 (10), 125 (8), 112 (11), 111 (12), 110 (10), 109 (9), 98 (12), 97 (30), 83 (18), 69 (17)
V	238 (20), 237 (62), 236 (12), 222 (17), 209 (24), 208 (100), 195 (15), 194 (45), 166 (10), 165 (6), 147 (15), 140 (12), 139 (22), 138 (10), 119 (18), 112 (8), 111 (10), 97 (14)
VI	197 (18), 196 (100), 195 (18), 181 (13), 168 (66), 167 (57), 153 (12), 139 (11), 138 (35), 124 (48), 83 (20), 82 (22), 70 (12)
VII	227 (23), 226 (100), 225 (14), 211 (34), 184 (34), 183 (14), 180 (24), 169 (21), 152 (22), 151 (9), 138 (20), 137 (40), 112 (14), 110 (12), 85 (14), 83 (10), 70 (50), 69 (12)

* Пики с относительными интенсивностями меньше 5% не приводятся.

Таким образом, наблюдаются принципиальные отличия в характере фрагментации производных имидазолино-симм-триазинов от оксазолино- и тиазолино-симм-триазинов, обусловленные главным образом природой гетероатома в пятичленном цикле.

Экспериментальная часть

Масс-спектры (табл. 2) получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах на 20—30° ниже температуры плавления образца. Элементный состав основных ионов в масс-спектрах соединений II и VII (табл. 1) определялся на приборе высокого разрешения JMS-01-SG-2 фирмы Jeol (Япония).

ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱՆ

III. ՄԻ ՔԱՆԻ ԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻՆ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՔԱՆՅԱՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ԶԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Շ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված են իմիդազոլինո-սիմ տրիազինների մի քանի ածանցյալների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ մոլեկուլյար իոնների դիսոցիատիվ իոնացումը քայքայման առաջնային և երկրորդային ստադիաներում հիմնականում պայմանավորված է կապերի ճեղքումով ինչպես իմիդազոլինային օղակում, այնպես էլ կողմնային տեղակալիչներում: Իրրև կանոն տրիազինային օղակը քայքայվում է ճեղքման ավելի խոր ստադիաներում:

MASS SPECTROMETRY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

III. INVESTIGATION OF THE MASS SPECTRA OF SOME IMIDAZOLINO-sym-TRIAZINE DERIVATIVES

R. G. MIRZOYAN, S. M. SAHAKIAN, K. A. ELIAZIAN
and V. V. DOVLATIAN

The mass spectra of some imidazolino-sym-triazine derivatives have been investigated. The molecular dissociative ionization in the primary and secondary decomposition steps has been shown to be conditioned by a bond cleavage in the imidazoline ring, as well as in the side-chain substituents. As a rule the triazine ring decomposes at deeper fragmentation stages.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, С. М. Саакян, М. П. Демирчян, А. В. Довлатян, В. В. Довлатян, ХГС, 1981.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
3. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, К. А. Элизян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.