

Володя МИРЗОЯН

к.х.н., профессор АрГУ

**E-mail:** volodya.mirzoyan@mail.ru

Лусине АЙДИНЯН

Шушинский технологический университет, аспирант

**E-mail:** luskarapetian@mail.com

## МАСС-СПЕКТРЫ 1-АРИЛСУЛЬФОНИЛ -, 1-БЕНЗИЛ –5- ФТОР УРАЦИЛОВ

Показано, что основная фрагментация I не зависит от типа и положения заместителей в арилсульфонильной группе. В отличие от этого распад II бензильных производных существенно изменяется в зависимости как от характера, так и от ориентации заместителей в бензильном ядре. Используя масс-спектрометрический метод можно однозначно отличить изомерные нитро производные.

**Ключевые слова:** масс-спектры 1-арилсульфонил -, 1-бензил –5-фтор урацил, расщепляющие пути, электронные удары, изомеры, локаторы, ароматическое кольцо

**Վ. Միրզոյան, Լ. Այդինյան**

### 1- ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՆԻԼ-, 1-ԲԵՆԶԻԼ – 5, ՖՏՈՐ ՈՒՐԱՑԻԼՆԵՐԻ ՄԱՍՍ – ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Ուսումնասիրված է 1- արիլսուլֆոնիլ-, 1-բենզիլ – 5 - ֆտոր ուրացիլների մասս – սպեկտրները և ցույց է տրված, որ 1-արիլսուլֆոնիլ-, ածանցյալների մոտ տրոհման ուղղությունները կախված չեն տեղեկալիզների բնույթից իսկ 1-բենզիլ – 5- ֆտոր ուրացիլների տրոհման ուղղությունները կախված են արոմատիկ օղակի տեղակալիչների բնույթից և դիրքից: Օգտագործելով մասս-սպեկտրոմետրիկ մեթոդը կարելի է միանշանակ տարբերել իզոմերային նիտրո միացությունները:

**Բանալի բառեր`** 1- արիլսուլֆոնիլ-, 1-բենզիլ – 5, ֆտոր ուրացիլներ, մասս – սպեկտրներ, տրոհման ուղիներ, էլեկտրոնային հարվածներ, իզոմերներ, տեղակալիչներ, արոմատիկ օղակ

**V. Mirzoyan, L. Aydinian**

### MASS SPECTRA 1-ARYLSULONYL -, 1-BENZYL - FLUORINE URATZIL

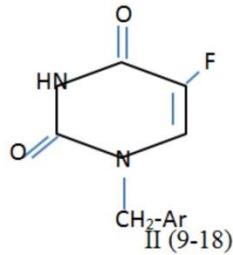
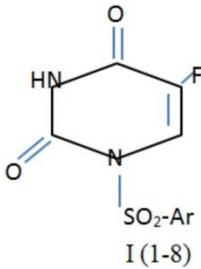
It is shown that the main fragmentation of I does not depend on the type and position of the substituents in the arylsulonyl group. In contrast, the disintegration of II benzyl derivatives changes significantly, depending on both the nature and orientation of the substituents in the benzyl nucleus. Using a mass-spectrometric method one can definitely differentiate the isomeric nitro derivatives.

**Keywords:** mass spectra 1- arylsulonyl -, 1-benzyl - fluorine uratzil, splitting paths, electronic strikes, isomers, locators, aromatic ring

Ранее нами были изучены образования при арилсульфонировании урацилов I, исключительно 1-замещенных урацилов II при бензилировании в присутствии избирательно десилилирующего реагента, 0-нитрофенола [1-3].

Полученный продукт по противоопухолевой активности лишь незначительно уступает 5-фторурацилу, однако его токсичность гораздо ниже по сравнению с последним [4]; кроме того это соединение обладает выраженным радиосенсибилизирующим действием и, в сочетании с облучением, может способствовать улучшению результатов лечения костных новообразований [5].

С целью исследования закономерностей фрагментации под электронным ударом изучены масс-спектры следующих соединений.

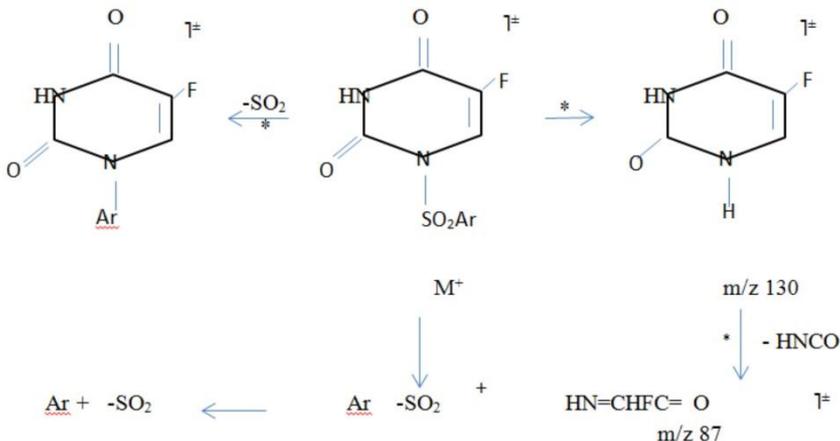


- I Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1)  
 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (2)  
 4-PrOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3)  
 4-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4)  
 4-i-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (5)  
 3-NO<sub>2</sub> - 4 -MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (6)  
 3-NO<sub>2</sub> - 4 -EtOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (7)  
 3-NO<sub>2</sub> - 4 -PrOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (8)

- II Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (9)  
 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (10)  
 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (11)  
 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (12)  
 4-iPrOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (13)  
 2-MeO-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (14)  
 2-MeO-5-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (15)  
 3-Cl-4-MeO C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (16)

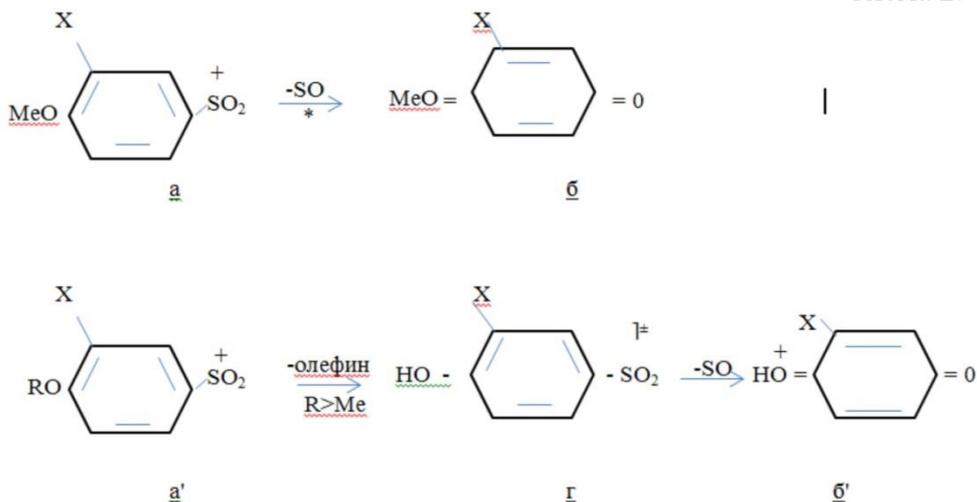
Из анализа масс-спектров установлена общая схема фрагментации, в основном совпадающая с приведенной в [6] для PhSO<sub>2</sub> и 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> производных.

Схема 1.



Однако, для 1-4-алкоксибензолсульфонильных производных найдены перегруппировочные процессы ионов a

Схема 2.



Перегруппировочные ионы в спектрах системы I приведены в таблице 1.

Таблица 1

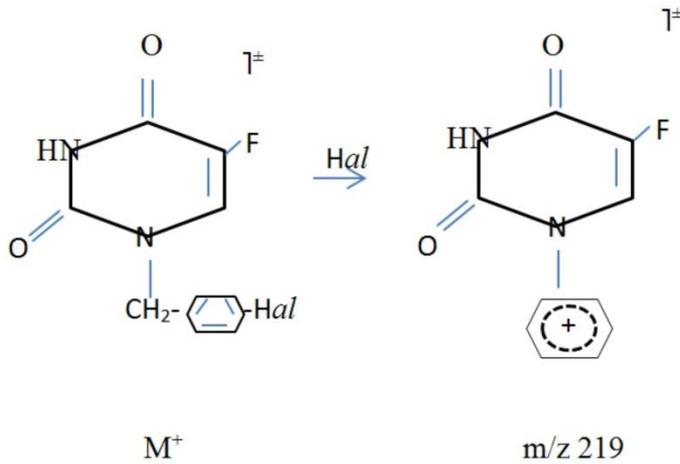
соединение	m/z (относительная интенсивность%)				
	a	a'	б	г	б'
1	171(100)	-	123(15)	-	-
2	-	185(100)	-	157(4)	109(4)
3	-	199(100)	-	157(16)	109(16)
4	-	213(100)	-	157(64)	109(32)
5	-	213(100)	-	157(40)	109(8)
6	216(100)	-	168(22)	-	-
7	-	230(100)	-	202(42)	154(16)
8	-	244(100)	-	202(100)	154(24)

Как и следовало ожидать при переходе (2-4), интенсивность ионов г и б' увеличивается, это объясняется тем, что вероятность выброса олефина облегчается.

Основная фрагментация системы I практически не зависит от типа и положения заместителей в арильсульфонильной группе.

В отличие от этого распад сходных 1-бензильных производных (система II) существенно изменяется в зависимости как от характера, так и их ориентации заместителей в бензольном ядре. Так, п – фтор (9), о-и п-метокси – м – бром и м - хлор (14,17,16) и п-этоксипроизводное (12) распадаются практически только с отщеплением урацильного радикала и образованием соответствующих тропилиевых ионов. Последующая фрагментация этого иона происходит для (12) с выбросом  $\text{C}_2\text{H}_4$  и для (14) с отщеплением  $\text{CH}_2\text{O}$ . В случае же п-изопропокси-производного (13) выброс олефина происходит как из тропилиевого, так и из молекулярного ионов. При введении в пара-положение атома хлора (10) и в особенности брома (11) наблюдаются конкурентные распады молекулярного иона с отщиплением галогена (схема3).

Схема 3



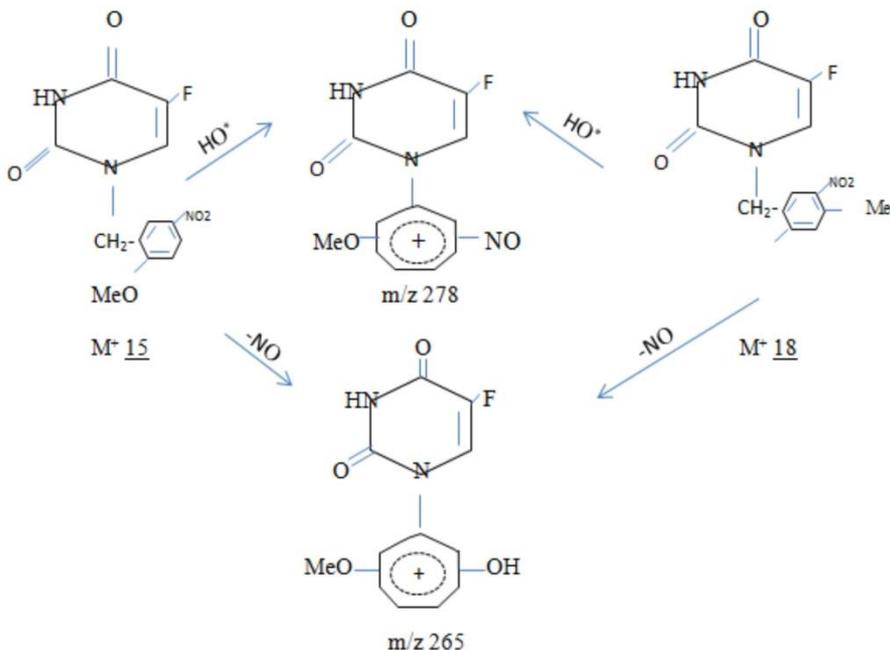
10 m/z 254/256 (20%)  
11 m/z 298/300 (22%)

10 (18%)  
11 (100%)

Для изомерных нитрометокси-производных 15 и 18 наблюдаются сильные конкурентные процессы фрагментации молекулярного иона, обусловленные нитро-нитритной изомеризацией NO<sub>2</sub> – групп, ориентированных в орто- или пара-положении по отношению к донорному заместителю MeO [7]. Такая изомеризация лежит в основе последующих распадов молекулярного иона с отщеплением HO и NO.

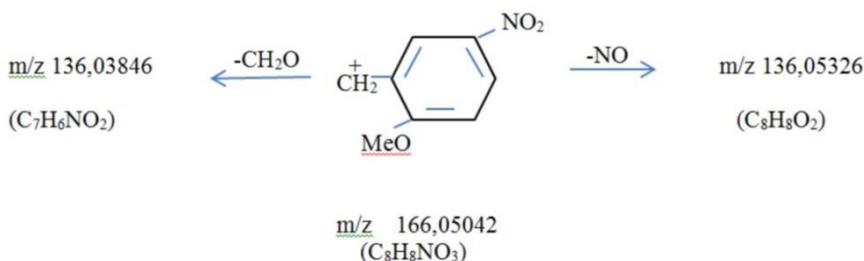
Практически полное сходство масс-спектров этих соединений можно объяснить последующей изомеризацией ионов [M-OH]<sup>+</sup> и [M-NO]<sup>+</sup> в тропилиевые ионы (схема4).

Схема 4



Следует отметить, что в масс-спектрах 15 и 18 максимальным является пик иона с  $m/z$  166, образование которого связано с разрывом N – CH<sub>2</sub> связи с локализацией заряда на алкоксибензильном фрагменте. Далее с  $m/z$  166 распадается с образованием в обоих случаях иона с  $m/z$  136, имеющего различный элементный состав. Элементный состав иона с  $m/z$  136 было установлено при помощи масс-спектра высокого разрешения соединения 15. (схема 5)

Схема 5



Таким образом, при изучении масс-спектров I и II, установлено, что основная фрагментация I практически не зависит от типа и положения заместителей в арилсульфонильной группе, в отличие от этого распад II безильных производных существенно изменяется в зависимости как от характера, так и ориентации заместителей в бензольном ядре.

#### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на спектрометре MX-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при температуре на 30-40<sup>0</sup>С ниже температуры плавления веществ.

#### Литература

1. Гебоян В.А., Мирзоян В.С., Синтез N<sup>1</sup>- замещенных 5-галогенурацилов. Тезисы докладов 8-ой конференции молодых ученых ИОС АН Латв.ССР, Рига, 1984, с.11
2. Мелик-Оганджян Р.Г., Хачатрян В.Э., Мирзоян В.С. Способ получения N<sup>1</sup> – (3-нитро-4-метоксибензил) – 5 – фторурацила. Авт. свид. СССР. 1984. № 113 7727
3. Мелик-Оганджян Р.Г., Хачатрян В.Э., Папоян С.А. N<sup>1</sup>- (3-нитро-4-метоксибензил) – 5 – фторурацил, обладающий противоопухолевой активностью. Авт.свид.СССР,1978, №614627.
4. Мелик-Оганджян Р.Г., Хачатрян В.Э., Папоян С.А. Синтез и противоопухолевая активность некоторых N<sup>1</sup>-замещенных 5-фторурацилов. Химиотерапия в СССР, 1979, т.27, с.108-111.
5. Тахистов В.В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Изд. ЛГУ Ленинград, 1977, 266с.
6. Merukaka T., Umeno V., Minami V., Mass spectra of the new 5-fluorouracil derivatives. Antitumor agents. Biomed. Mass-Spectrum, 1980, v.7, p.331-338.
7. Virzoyan V.S., Khachatryan V.E., Synthesis of some biologically active halogenouracils& Theses of JUPAC 14<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of National Products. Poznan. Poland, 1984, p.361

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, к.х.н. А.Н.Абрамяном,