

В. В. Овчаренко, П. Б. Терентьев, А. А. Аветисян,  
А. А. Каграманян

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНЫХ ТАУТОМЕРОВ 4-ЦИАНО-3-ПИРАЗОЛИДОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

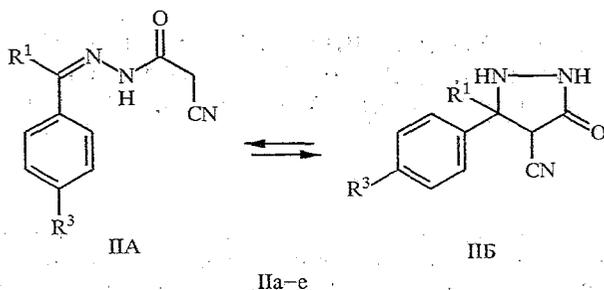
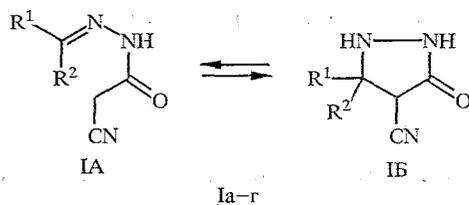
Анализ масс-спектров электронного удара ряда 4-циано-3-пирозолидонов, проявляющих кольчато-цепную таутомерию в полярных растворителях, показал, что эти соединения существуют в газовой фазе также в виде смеси таутомеров, претерпевающих характеристическую фрагментацию. Показано, что количественное соотношение таутомеров в ряду аналогичных соединений определяется электронными и стерическими эффектами заместителей. Пути фрагментации каждого из таутомеров определены с использованием масс-спектров высокого разрешения.

Ранее мы установили, что взаимодействие гидразида циануксусной кислоты с карбонильными соединениями, легко протекающее при комнатной температуре в спиртовом растворе, приводит к 4-циано-3-пирозолидонам в результате внутримолекулярной циклизации первоначально образующихся гидразонов [1]. Впоследствии оказалось, что эта реакция обратима. Как было показано с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , в полярных растворителях (ДМСО, ацетонитрил и др.) устанавливается таутомерное равновесие между пирозолидонами и линейными цианацетилгидразами алифатических карбонильных соединений [2]. Данный процесс является еще одним случаем кольчато-цепной таутомерии азометинов с участием связи  $\text{C}=\text{N}$ , ранее изучавшейся на примере замещенных тиосемикарбазонов [3, 4]. Тогда была показана возможность идентификации кольчато-цепных таутомеров  $\text{N}$ -замещенных тиосемикарбазонов в газовой фазе путем анализа масс-спектров электронного удара.

Изучение кольчато-цепных таутомеров методами масс-спектрометрии позволяет в ряде случаев прояснить электронные и пространственные эффекты заместителей, поскольку в газовой фазе устраняется влияние растворителя, а также отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Адекватность применения масс-спектрометрии для исследования таутомерных структур можно считать вполне доказанной по крайней мере для прототропной таутомерии [5]. В случае кольчато-цепных таутомеров применение масс-спектрального анализа особенно удобно, так как соответствующие структуры имеют, как правило, специфический характер фрагментации и могут быть легко идентифицированы.

В данной работе исследованы масс-спектры электронного удара ряда производных алифатических и ароматических карбонильных соединений Ia—г и IIa—е.

Соединения I—II были синтезированы взаимодействием эквимольных количеств соответствующих альдегидов и кетонов с гидразидом циануксусной кислоты с выходами > 95%. Соединения Ia—г были охарактеризованы в работе [2]. Физические константы и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений II приведены в табл. 1.



IIa—в R<sup>1</sup> = H, IIa—в, IIг—е CH<sub>3</sub>, IIг C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IIa R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, IIб C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, IIв,г C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IIa,г R<sup>3</sup> = H, IIб OH, IIв (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, IIд Cl, IIе NO<sub>2</sub>

Следует отметить низкую информативность спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений II в отношении идентификации таутомерных форм. Так, надежно отличить таутомеры возможно только в случае производных альдегидов, по сигналам фрагмента CH=N и по сигналам АВ-системы протонов при атомах C(4) и C(5) кольчатой формы. Например, присутствие сигналов протонов группы CH=N в области 7,71...7,88 м. д. свидетельствует об образовании в растворах CDCl<sub>3</sub> и DMSO-D<sub>6</sub> линейной формы производных бензальдегидов IIa—в (табл. 1). Интегральные интенсивности сигналов группы CH<sub>2</sub>CN позволяют заключить, что соединения IIв—д существуют в растворах преимущественно в линейной форме, а нитропроизводное IIе — в циклической, что согласуется с акцепторными свойствами нитрогруппы. Сравнивая строение алифатических Ia—г [2] и ароматических IIa—е производных в растворах по данным ЯМР, можно отметить преобладание линейных структур в последнем случае. Возможно, это объясняется

Таблица 1.

Характеристики соединений II

Соединение	Брутто-формула	T <sub>пл.</sub> , °C	Спектры ЯМР <sup>1</sup> H (100 МГц), δ, м. д. CDCl <sub>3</sub>					Выход, %
			R <sup>1</sup>	CH=N	CH <sub>2</sub> CN	NH (уш. с)	аром.	
IIa	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	174	—	*2	3,93 с (1H)	9,42, 9,73	7,42...7,83 м	95
IIб	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	188...190	—	7,88* с	4,14* с (<2H)	9,93*; 11,58*	6,78...7,54* д. д	96
IIв	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	154	—	7,71 с	3,91 с (2H)	9,26	6,67...7,55 д. д	95
IIг	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	123...124	2,35 с	—	3,95 с (2H)	9,95	7,39...7,77 м.	96
IIд	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O	187...188	2,30 с	—	3,91 с (2H)	9,53	7,36...7,70 д. д	96
IIе	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	225...226	2,33 с	—	3,90 с, 4,29* с (1H)	11,28*	7,89...8,32 д. д	96

\*2 В DMSO-D<sub>6</sub>.  
Сигнал находится в области ароматических протонов.

Масс-спектры соединений I, II

Соединение	$m/z$ (отн. интенсивность, % макс.)
Ia	139 (25) M, 124 (100), 99 (10), 96 (49), 83 (10), 72 (37), 71 (88), 68 (18), 57 (37), 56 (24), 55 (27)
Iб	153 (10) M, 138 (19), 124 (100), 113 (10), 110 (17), 85 (26), 68 (27), 57 (20), 56 (17), 55 (16), 42 (42), 42 (26)
Iв	181 (0,4) M, 152 (22), 139 (100), 124 (19), 99 (17), 98 (20), 96 (10), 71 (40), 70 (48), 68 (21), 58 (31), 55 (35)
Iг	195 (3) M, 166 (31), 153 (100), 113 (21), 110 (9), 98 (31), 85 (41), 70 (80), 68 (28), 58 (45), 56 (59), 55 (72), 54 (31)
IIa	187 (29) M, 119 (11), 104 (100), 103 (35), 92 (19), 90 (8), 89 (10), 77 (15), 65 (18), 63 (7), 51 (12)
IIб	203 (58) M, 163 (3), 135 (17), 120 (100), 119 (65), 108 (12), 105 (11), 104 (38), 90 (10), 77 (20), 68 (16), 65 (17), 51 (19)
IIв	230 (100) M, 190 (6), 162 (21), 148 (37), 147 (22), 146 (29), 145 (17), 120 (13), 119 (26), 118 (11), 77 (10), 65 (6), 51 (6)
IIг	201 (100) M, 200 (94), 186 (30), 161 (12), 158 (20), 133 (78), 118 (26), 104 (18), 103 (32), 92 (72), 78 (20), 77 (61), 65 (25), 51 (29)
IIд	237 (36) M, 236 (34), 235 (100) M, 234 (63), 220 (24), 200 (24), 195 (16), 192 (18), 169 (21), 167 (60), 152 (22), 126 (32), 111 (23), 103 (24), 90 (14), 77 (22), 75 (27), 51 (16)
IIе	246 (67) M, 231 (44), 229 (41), 206 (11), 203 (20), 199 (42), 179 (22), 178 (26), 132 (100), 131 (39), 77 (50), 75 (25), 68 (24), 51 (27)

эффектом сопряжения группы  $CN=N$  линейного таутомера с ароматическим кольцом, стабилизирующим линейную форму. Подобное явление уже отмечалось для замещенных тиосемикарбазонов ароматических карбонильных соединений [6].

### Фрагментация соединений I под электронным ударом

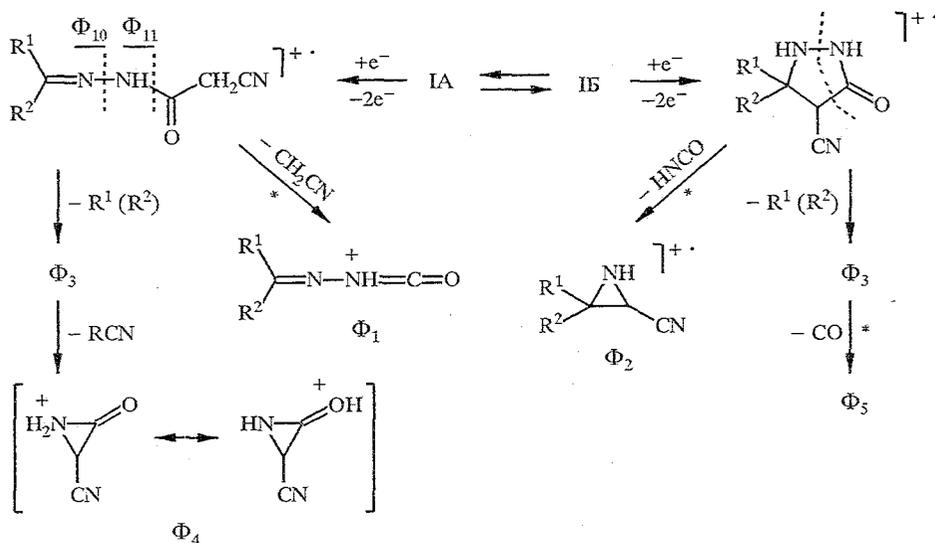
Анализ масс-спектров соединений I (табл. 2) позволяет отметить, что молекулярные ионы соединений Ia—б с короткими заместителями более устойчивы (см. табл. 3), поскольку молекулярные ионы соединений Iв—г легко претерпевают перегруппировку Мак-Лафферти с выбросом молекулы пропена и образованием ионов  $\Phi_6$  (см. схему), пики которых имеют максимальную интенсивность в спектрах соединений Iв,г. Максимальные пики в спектрах Ia,б соответствуют ионам  $\Phi_3$ , образующимся в результате отрыва заместителей  $R^1$  или  $R^2$ . Для соединений Ia,б присутствие в газовой

Таблица 3

Интенсивности пиков характеристических фрагментных ионов в масс-спектрах соединений I (%  $\Sigma_{50}$ )

Соединение	$W_M$	$(M-H)^+$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_6$	$\Phi_7$	$\Phi_8$	$\Phi_{10}$	$\Phi_{11}$	$\Phi_{12}$	$\Phi_{13}$
Ia	5,0	0,2	1,6	9,8	17,8	1,7	—	—	—	5,7	18,0	—	—
Iб	3,1	0,1	2,2	3,6	3,8(-Me), 20,2(-Et)	1,5	—	—	—	1,1	4,3	—	—
Iв*	0,1	—	—	—	0,2(-Me)	3,6	22,4	4,2	2,2	4,6	0,3	3,9	9,0
Iг*	<0,1	—	—	—	3,5(-Et)	2,0	29,3	3,4	1,4	3,8	0,3	3,8	6,2

\* Интенсивность в %  $\Sigma_{70}$ .



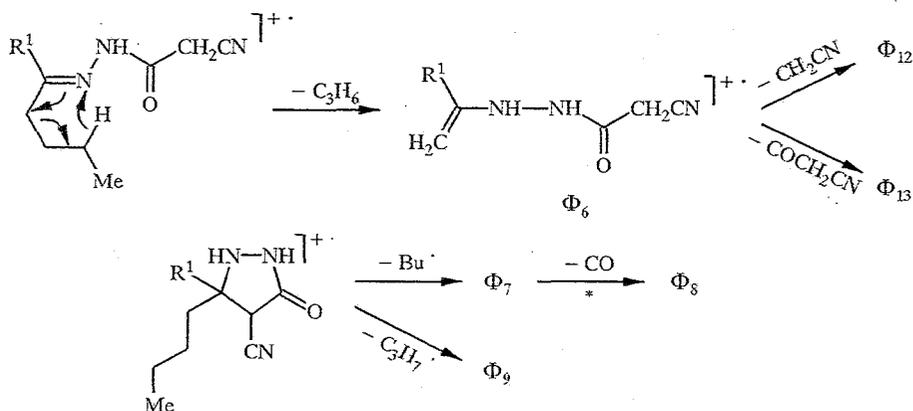
фазе двух изомеров  $\text{M}^{+\cdot}$  подтверждается наличием в их спектрах пиков характеристических фрагментных ионов  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ . Исследование метастабильных переходов показало, что ионы  $\Phi_1$  образуются исключительно из  $\text{M}^{+\cdot}$  с потерей фрагмента  $\text{CH}_2\text{CN}$  (данные МС ВР), что может происходить только из линейной формы  $\text{M}^{+\cdot}$  (IA), а ионы  $\Phi_2$  образуются преимущественно из  $\text{M}^{+\cdot}$  с потерей  $\text{HNCN}$ , что характеризует циклическую форму  $\text{M}^{+\cdot}$  (IB). Хотя метастабильные спектры и масс-спектры высокого разрешения показывают, что из ионов  $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$  ( $\Phi_3$ ) образуются в небольшом количестве ионы  $\Phi_5$  (изобарные ионам  $\Phi_2$ ) в результате выброса  $\text{CO}$ , этот процесс может осуществиться только из циклической формы  $\Phi_3$  и, следовательно, суммарная интенсивность пиков  $(\text{M}-43)$ , соответствующих ионам  $\Phi_2$  и  $\Phi_5$ , показывает вклад циклической формы  $\text{M}^{+\cdot}$ .

Для соединений Ia,г потери  $\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{HNCN}$  непосредственно из  $\text{M}^{+\cdot}$  не наблюдались, однако перегруппировочные ионы  $\Phi_6$  (изомерные ионам  $\text{M}^{+\cdot}$  соединений Ia,б) распадаются аналогично с потерей  $\text{CH}_2\text{CN}$  и образованием ионов  $\Phi_{12}$ , изомерных ионам  $\Phi_1$ .

Несмотря на то, что перегруппировка Мак-Лафферти, приводящая к ионам  $\Phi_6$ , более вероятна для линейной формы  $\text{M}^{+\cdot}$ , в газовой фазе существуют, по-видимому, и циклические ионы  $\text{M}^{+\cdot}$ , так как ионы  $(\text{M}-\text{Bu})^+$  ( $\Phi_7$ ) далее выбрасывают  $\text{CO}$ , что указывает на их циклическую форму.

### Фрагментация соединений IIa—e под электронным ударом

Молекулярные ионы этих соединений довольно устойчивы и в ряде случаев дают максимальный пик в масс-спектрах (табл. 2). В остальных случаях максимальные пики соответствуют ионам  $\Phi_{10}$ , образующимся при разрыве связи  $\text{N}-\text{N}$  линейной формы  $\text{M}^{+\cdot}$  (IIa,б). Для всех соединений II характерен также ион  $\Phi_{11}$  ( $\text{M}-\text{COCH}_2\text{CN}$ ). Характеристические фрагменты  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , наблюдавшиеся в масс-спектрах алифатических производных Ia—г, образуются и в случае соединений II. Однако в масс-спектрах производных бензальдегидов IIa—в присутствуют только пики ионов  $\Phi_1$ , что указывает на преимущественно линейную форму этих соединений в газовой фазе. Циклическая форма ионов  $\text{M}^{+\cdot}$  преобладает у производных ацетофенонов IIг—e, в спектрах которых пики  $\Phi_2$  более интенсивны, чем пики  $\Phi_1$ . Такое различие в строении молекулярных ионов косвенно подтверждается тем, что в масс-спектрах соединений IIг—e присутствуют интенсивные пики ионов



(M-H)<sup>+</sup>, которых нет в спектрах соединений Па—в. Если бы ионы M<sup>+</sup> производных бенальдегидов существовали в циклической форме, они должны были бы легко терять протон из положения 5 пиразолидинового цикла. Аналогичный процесс потери заместителя из этого положения приводит к довольно устойчивым ионам (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (Φ<sub>3</sub>) в спектрах Пг—е. В то же время отрыв заместителя R<sup>3</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> не наблюдается в спектрах соединений Па—в. Сосуществование линейной и циклической форм M<sup>+</sup> в случае производных апетофенонов Пг—е подтверждается тем, что ионы Φ<sub>11</sub>, характерные для распада линейных структур, наблюдаются в масс-спектрах всех соединений Па—е.

К сожалению, выявить влияние заместителя R<sup>3</sup> на соотношение линейной и циклической форм молекулярных ионов Пг—е сравнением интенсивностей пиков ионов Φ<sub>1</sub> и Φ<sub>2</sub> не удастся. Так, ионы Φ<sub>2</sub> более устойчивы в случае соединений Пг (R<sup>3</sup> = H) и Пе (R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>), но пики ионов Φ<sub>1</sub> и Φ<sub>2</sub> имеют почти одинаковую интенсивность в спектре соединения Пд (R<sup>3</sup> = Cl).

Суммарная интенсивность пиков характеристических ионов, приведенных в табл. 3 и 4, составляет 40...60% полного ионного тока для каждого из соединений, что говорит о высокой селективности фрагментации. Однако наличие в молекуле Пе нитрогруппы приводит к возникновению дополнительных каналов фрагментации, связанной с потерей фрагментов OH, NO<sub>2</sub> и HNO<sub>2</sub> из молекулярного и других ионов (табл. 4).

Таким образом, результаты анализа масс-спектров электронного удара показывают, что производные алифатических кетонов Ia—г существуют в газовой фазе, как и в растворах, в виде смеси линейных и кольчатых

Таблица 4

Интенсивности пиков характеристических фрагментных ионов в масс-спектрах соединений II (% Σ<sub>50</sub>)

Соединение	W <sub>M</sub>	(M-H) <sup>+</sup>	Φ <sub>1</sub>	Φ <sub>2</sub>	Φ <sub>3</sub>	Φ <sub>10</sub>	Φ <sub>11</sub>
Па	7,4	—	0,5	—	—	49,5	4,1
Пб	15,9	—	0,8	—	—	24,3	4,1
Пв	27,8	1,0	2,0	0,3	—	7,4	5,3
Пг	16,8	14,2	1,8	3,0	4,4 (-Me)	3,9	11,7
Пд	18,5	10,4	2,1	2,4	3,5 (-Me)	3,2	8,7
Пе*	9,6	1,5	1,4	2,5	5,5 (-Me)	—	3,3

\* Присутствуют также пики ионов [M-OH]<sup>+</sup> (5,1%), [M-HNO<sub>2</sub>] (5,3%), [Φ<sub>11</sub>-NO<sub>2</sub>] (12,6%), [Φ<sub>11</sub>-HNO<sub>2</sub>] (4,9%).

таутомеров. Производные бензальдегидов IIa—в в газовой фазе имеют преимущественно линейное строение, а производные ацетофенонов IIг—е существуют в виде смеси таутомерных форм.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры электронного удара (прямой ввод) были получены на приборах Kratos MS-25 и MX-1321A при энергиях ионизации 50 и 70 эВ соответственно. Масс-спектры метастабильных ионов для соединения Ia были получены на приборе Kratos MS-25 в режимах связанного сканирования В/Е и В<sup>2</sup>/Е. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе VG ZAB с использованием ПФК в качестве стандарта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1321723 / *Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С.* // Б. И. — 1987. — № 25. — С. 71.
2. *Аветисян А. А., Каграманян А. А.* // Арм. хим. журн. — 1988. — Т. 41. — С. 385.
3. *Zelenin K. N., Kuznetsova O. B., Alekseev V. V., Terentyev P. B., Torocheshnikov V. N.* // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 1257.
4. *Овчаренко В. В., Лашин В. В., Терентьев П. Б.* // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 991.
5. *Клюев Н. А.* // Изв. СКНИ ВШ. Сер. естеств. науки. — 1989. — № 3. — С. 50.
6. *Зеленин К. П., Кузнецова О. Б., Терентьев П. Б., Торочешников В. Н., Лашин В. В., Алексеев В. В.* // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1689.

*Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899*

*Поступило в редакцию 01.11.95*

*Ереванский государственный университет,  
Ереван 375025*