

УДК 547.562.39:547.791.8

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА НЕКОТОРЫХ 1*H*-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ¹

© 2006 В.А. Осянин, Н.Е. Сидорина²

Для ряда 2- и 4-(1*H*-1,2,3-бензотриазол-1-илалкил)фенолов получены масс-спектры методом прямого ввода вещества. В статье приводятся схемы распада молекулярных ионов и обсуждается влияние заместителей на направление распада. Показано, что бензильный разрыв преобладает над фенольным.

Введение

В последнее время бензотриазолилалкилфенолы находят все более широкое применение в синтетической органической химии, в частности в синтезе *o*-алкил- и *o*-аминометилфенолов, 1,1-бис(2-гидроксиарил)алканов, хроманов и др. [1, 2]. Для установления механизма процесса важна идентификация интермедиатов. Классический прием определения всех продуктов превращения предварительным хроматографированием в тонком слое в некоторых случаях представляет трудоемкую задачу, поэтому масс-спектрометрический анализ, позволяющий устанавливать структуры веществ в исследуемых пятнах, может оказать большую помощь при их идентификации.

Для продолжения исследований по синтезу, изучению физико-химических и спектральных свойств бензотриазолилалкилфенолов нами проведено изучение их фрагментации под электронным ударом [3–5].

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе JMS-D300 с прямым вводом вещества в источник ионов в виде разбавленного спиртового раствора при ионизирующем напряжении 70 эВ. Характеристики масс-спектров исследованных соединений представлены в табл. 1, 2 и 3 (приведены значения интенсивностей пиков более 5% от максимального и отношением m/z более 50). На

¹Представлена доктором химических наук, профессором П.П. Пурыгиным.

²Осянин Виталий Александрович (vosyanin@mail.ru), Сидорина Наталья Евгеньевна (sidorinan@inbox.ru), кафедра органической химии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

рис. 1–4 представлены предполагаемые схемы фрагментации изученных соединений I – VIII.

Таблица 1

Масс-спектры соединений I – IV

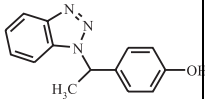
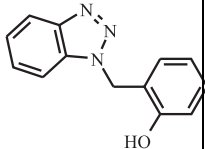
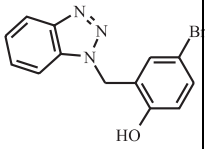
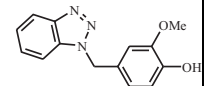
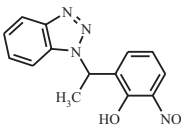
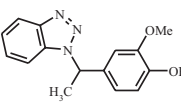
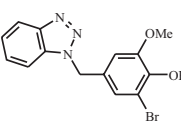
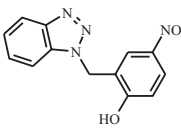
№	Структурная формула	Брутто-формула	Масс-спектр
I		$C_{14}H_{13}N_3O$	50(6.5), 51(10.0), 52(12.5), 62(9.5), 63(34.5), 64(39.9), 65(22.0), 77(43.5), 78(5.1), 91(99.0), 92(10.0), 93(10.0), 103(17.3), 107(6.5), 115(6.5), 119(100.0), 120(58.9), 121(87.5), 122(8.3), 141(5.4), 167(10.7), 168(7.7), 194(7.1), 196(29.8), 210(18.5), 239(58.3), 240(18.5)
II		$C_{13}H_{11}N_3O$	51(15.2), 53(5.7), 63(9.5), 64(6.3), 77(61.4), 78(14.6), 79(15.8), 83(13.3), 90(5.1), 91(12.2), 107(100.0), 108(5.7), 115(5.1), 117(15.8), 120(8.9), 129(9.5), 167(20.3), 168(32.9), 169(5.7), 180(10.0), 196(63.9), 197(8.2), 225(58.9), 226(6.3)
III		$C_{13}H_{10}BrN_3O$	50(11.4), 51(38.6), 52(10.8), 63(24.1), 64(12.7), 75(8.9), 77(85.7), 78(61.4), 79(12.7), 84(11.4), 89(6.3), 90(12.0), 91(17.7), 97(5.7), 105(8.2), 106(14.6), 115(5.7), 117(51.9), 118(5.1), 119(7.6), 120(12.0), 139(12.7), 140(5.7), 141(5.1), 157(7.6), 159(5.7), 166(12.0), 167(44.3), 168(26.6), 179(5.1), 185(100.0), 187(98.1), 188(5.1), 196(79.1), 197(9.5), 246(6.3), 248(5.1), 260(7.0), 274(30.4), 276(30.4), 303(50.0), 305(53.2), 306(5.1)
IV		$C_{14}H_{13}N_3O_2$	51(17.1), 63(10.8), 64(6.3), 65(9.5), 66(8.2), 77(27.2), 78(5.1), 83(7.6), 90(5.7), 91(8.2), 94(20.9), 107(12.0), 119(13.9), 120(9.5), 122(24.7), 136(8.9), 137(79.7), 138(5.7), 154(8.2), 166(15.2), 167(18.4), 168(7.6), 183(22.8), 184(12.0), 196(42.4), 210(15.8), 211(25.3), 226(19.6), 255(100.0), 256(12.7)

Таблица 2

Масс-спектры соединений V – VIII

№	Структурная формула	Брутто-формула	Масс-спектр
V		$C_{14}H_{12}N_4O_3$	50(5.4), 51(8.9), 63(14.3), 64(10.7), 65(30.4), 76(8.9), 77(17.9), 78(5.4), 89(11.9), 90(22.6), 91(33.9), 102(5.4), 104(8.3), 118(100.0), 119(20.2), 120(9.5), 139(9.5), 166(16.1), 167(11.3), 180(17.9), 181(7.1), 193(9.5), 194(13.7), 195(16.7), 208(6.5), 209(10.1), 221(7.7), 224(5.4), 241(28.0), 284(56.0), 285(11.3)
VI		$C_{15}H_{15}N_3O_2$	50(6.3), 51(10.1), 52(5.8), 53(6.3), 63(13.9), 64(7.6), 65(13.3), 77(37.3), 78(7.0), 79(12.7), 89(6.3), 91(66.5), 102(6.3), 104(8.2), 107(13.9), 119(35.4), 120(12.0), 121(26.6), 128(5.1), 135(36.1), 136(7.6), 150(79.7), 151(100.0), 152(10.1), 154(5.7), 166(7.6), 167(7.0), 180(12.7), 181(7.6), 182(7.0), 183(16.5), 196(5.7), 197(6.3), 208(13.3), 209(5.1), 210(12.7), 211(20.9), 224(6.3), 225(7.0), 226(13.3), 269(91.1), 270(11.4)
VII		$C_{14}H_{12}BrN_3O_2$	50(13.9), 51(19.0), 53(23.4), 63(34.2), 64(22.2), 65(18.4), 75(15.8), 76(20.9), 77(44.9), 78(10.1), 79(8.2), 90(12.7), 91(15.8), 92(10.8), 93(7.6), 103(7.0), 104(8.9), 105(9.5), 107(7.0), 113(10.8), 119(27.8), 128(7.0), 135(12.7), 139(5.7), 153(6.3), 154(22.8), 155(8.2), 166(20.9), 167(10.8), 172(15.2), 174(12.7), 182(25.3), 183(55.7), 184(9.5), 185(7.0), 187(5.7), 194(6.3), 195(13.9), 196(5.7), 200(13.3), 202(12.0), 210(6.3), 211(60.8), 212(7.6), 215(70.9), 217(67.7), 226(8.9), 261(6.3), 263(5.1), 274(24.7), 276(25.3), 289(15.8), 291(12.0), 304(20.3), 306(18.4), 333(92.4), 335(100.0), 336(10.1)
VIII		$C_{13}H_{10}N_4O_3$	51(20.9), 52(8.9), 55(9.5), 57(12.7), 63(13.3), 63(10.1), 64(10.1), 65(5.7), 69(9.5), 76(6.3), 77(25.3), 78(23.4), 79(11.4), 83(36.1), 85(19.0), 90(15.8), 91(27.8), 97(6.3), 105(17.7), 106(39.0), 117(10.1), 119(7.0), 120(6.3), 121(5.7), 129(10.8), 139(7.6), 152(100.0), 153(8.9), 154(5.7), 166(9.5), 167(24.1), 168(8.9), 195(25.9), 196(14.6), 197(5.7), 241(10.1), 270(39.9), 271(5.1)

Обсуждение результатов

Как известно, одним из важных параметров, характеризующих масс-спектрометрическое поведение того или иного вещества, является стабильность молекулы к электронному удару (W_M), представляющая собой отношение пика полиизотопного молекулярного иона к полному току в процентах. Кроме того, количественными характеристиками общего вида масс-спектра являются центр тяжести спектра, удельная глубина и селективность фрагментации [6]. Центр тяжести спектра определяется следующим образом: $G = \sum M_i I_i$, где M_i — массовое число иона; I_i — интенсивность его пика в суммарном ионном токе. На основании величины G вводится понятие удельной глубины фрагментации F , которая также отражает интегральное распределение интенсивностей пиков осколочных ионов в спектрах и не зависит от параметра W_M , характеризующего интенсивности только пиков молекулярных ионов: $F = 1 - G/M$, где M — молекулярная масса вещества. Считается, что если при ионизации электронным ударом (70 эВ) $F > 0,5$, то соединение можно классифицировать как соединение с большой глубиной фрагментации; если $0,2 < F < 0,5$, то со средней; если $F < 0,2$, то с малой. Селективность фрагментации S — минимальное число пиков спектра, составляющих более половины суммарного ионного тока. По значениям S все соединения условно делятся на вещества с высокой (2–4), средней (5–9) и низкой селективностью ($S \geq 10$). Последний случай типичен для соединений, которые не имеют преобладающих направлений распада молекулярных ионов, их спектры содержат большое число сравнимых по интенсивности сигналов.

Анализируя исследуемые соединения по данным параметрам (табл. 2), можно отметить следующее. Акцепторные группы в целом снижают, а донорные повышают стабильность молекулярного иона по сравнению с незамещенными бензотриазолилалкилфенолами. Поскольку первичные катион-радикалы в момент своего возникновения сохраняют структуру исходной молекулы, то она и предопределяет устойчивость молекулярных ионов и интенсивности соответствующих им пиков в масс-спектрах. За счет электронодонорных метокси-групп происходит удлинение системы сопряжения в молекуле, что способствует делокализации заряда в молекулярных ионах и приводит к увеличению их стабильности. Атомы брома хотя и проявляют +М-эффект, но он слабее –I-эффекта. В итоге для бромзамещенных фенолов значения W_M ниже, чем для соответствующих незамещенных. Присутствие в молекуле нитро-группы ведет к резкой дестабилизации молекулярного иона. Следует также отметить, что наличие метильной группы во фрагменте $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ приводит к некоторому уменьшению значения W_M .

Селективность распада либо средняя (соединения I–IV, VI), либо низкая (соединения V, VII, VIII), причем в целом при большем числе заместителей увеличивается число направлений распада, и значение S возрастает. С увеличением W_M уменьшается степень фрагментации F , при этом соедине-

Таблица 3

Основные масс-спектрометрические характеристики исследованных бензотриазолилалкилфенолов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
W_M	8.9	10.9	9.2	16.9	10.3	11.0	14.2	5.8
G	94.9	112.7	140.9	138.6	119.4	127.3	172.7	87.94
F	0.60	0.56	0.53	0.46	0.58	0.53	0.48	0.67
S	7	5	8	8	10	9	16	12
R	10	10	10	10	11	10	10	11

ния характеризуются либо высокой, либо средней (соединения IV и VII) степенью фрагментации.

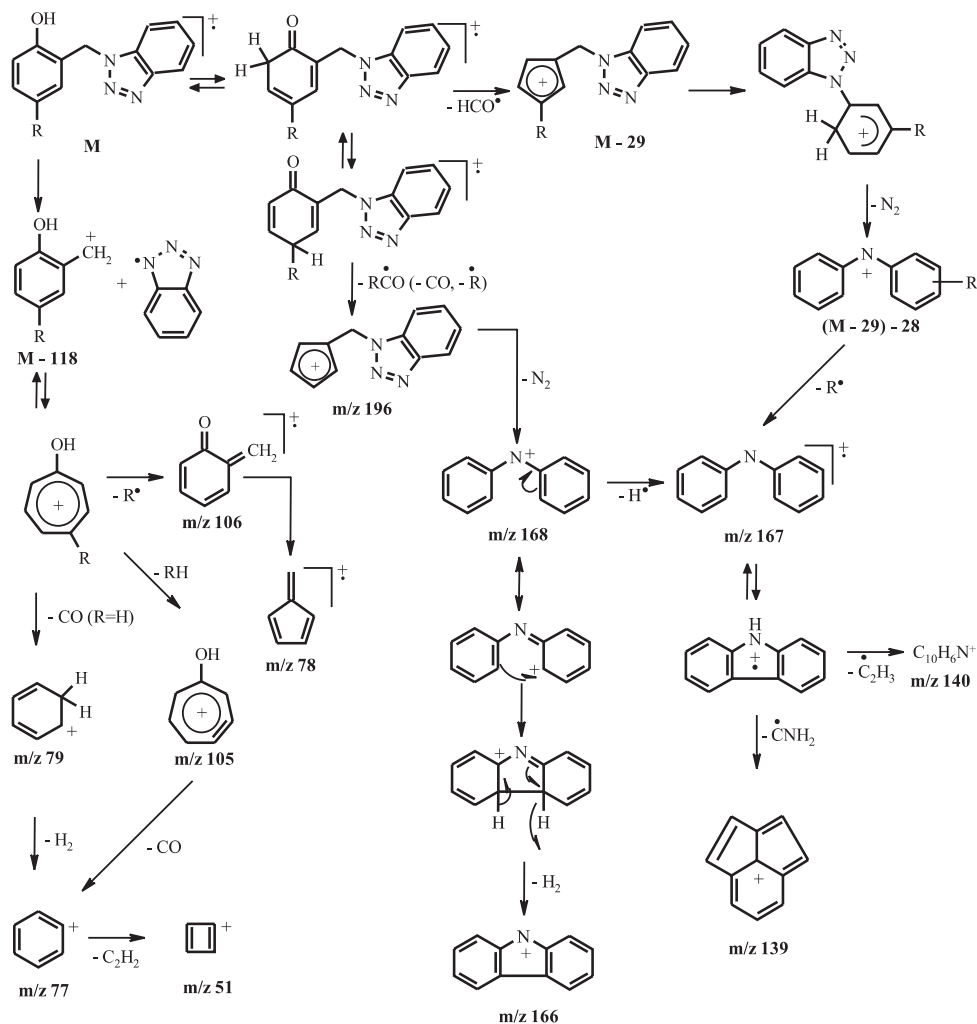


Рис. 1. Схема фрагментации 2-(1*H*-бензотриазол-1-илметил)-4-*R*-фенолов
(*R* = H, Br, NO₂)

В спектрах исследуемых веществ четноэлектронные ионы преобладают над нечетноэлектронными, что отражает их большую стабильность. Кроме того, образование четноэлектронного иона предполагает чаще всего простой разрыв связей в отличие от нечетноэлектронных ионов, образование которых сопровождается перегруппировками с миграцией атомов водорода или (что реже) других фрагментов. На рис. 1–4 представлены схемы фрагментации изученных соединений.

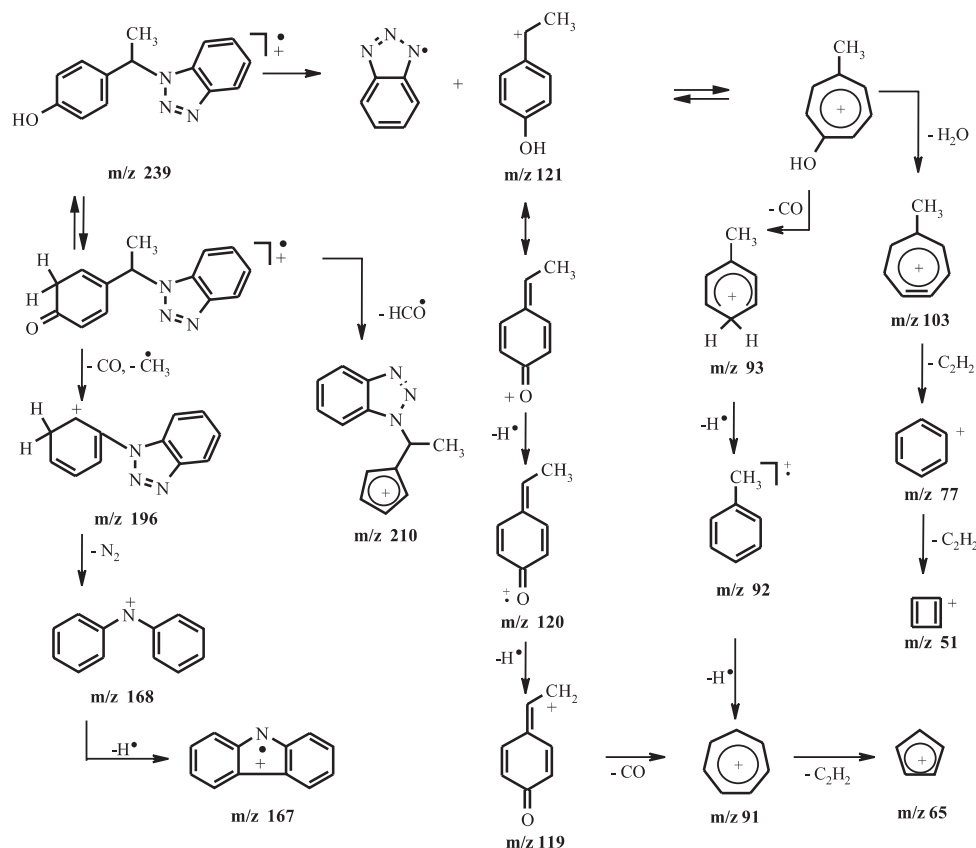


Рис. 2. Схема фрагментации 4-[1-(1H-бензотриазол-1-ил)этил]фенола (I)

Масс-спектрометрическое исследование поведения бензотриазолилалкилфенолов под электронным ударом показывает, что основными направлениями распада являются бензильный разрыв с образованием резонансно стабилизированных ионов и фенольный распад, заключающийся в элиминировании из молекулярного иона частиц CO и HCO•. Вероятно, в газовой фазе часть молекулярных ионов благодаря кето-енольной таутомерии имеют форму кетона [7]. Следует отметить, что во всех случаях (I–VIII) бензильный распад доминирует над фенольным.

Исследованные соединения характеризуются достаточно интенсивными пиками молекулярных ионов. Относительная стабильность молекулярных ионов объясняется тем, что разрыв одной из связей в циклах непосредственно не приводит к образованию фрагментов меньшей массы, которые

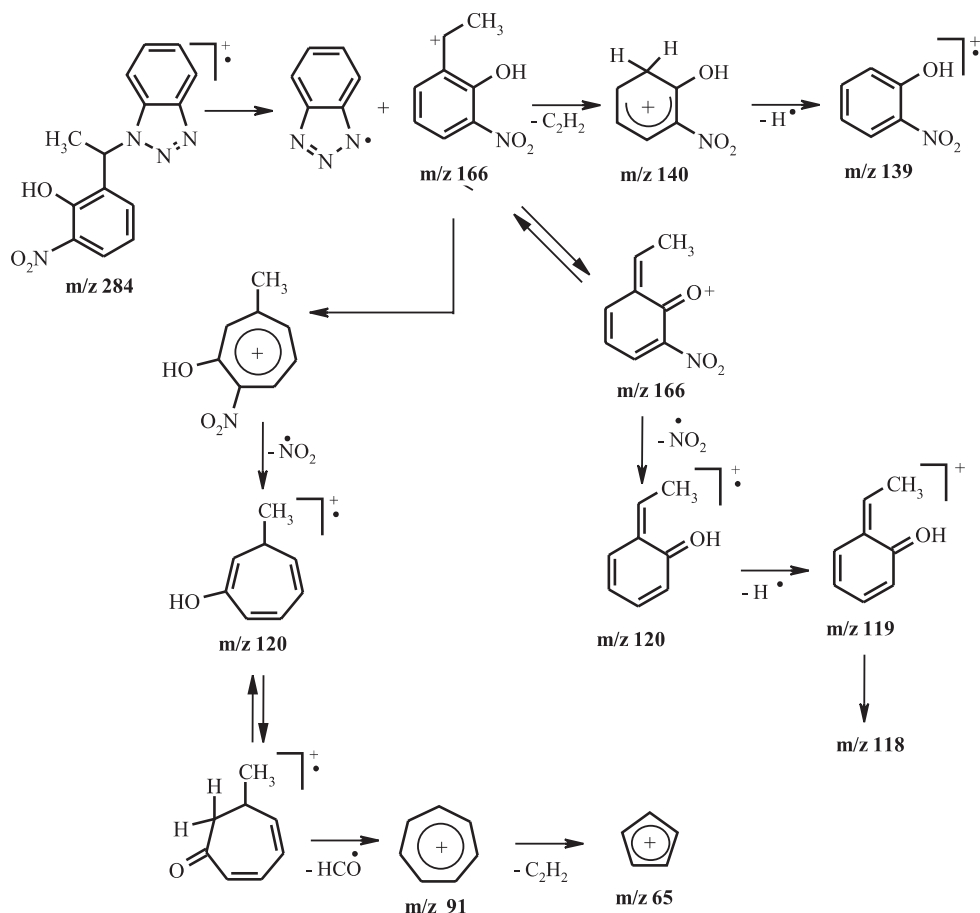


Рис. 3. Схема фрагментации 2-[1-(1H-бензотриазол-1-ил)этил]-6-нитрофенола (V)

чаще всего могут возникать лишь на последующих стадиях. Вообще высокая интенсивность пиков молекулярных ионов типична для соединений с большой формальной неопределенностью R . Распад соединения IV протекает аналогично распаду VII, но с меньшим числом путей фрагментации. Также аналогична фрагментация соединений I и VI. В случае соединения V наличие нитрогруппы практически полностью подавляет "фенольный" путь распада, который реализуется только после ее предварительного элиминирования. Поскольку группы OH, CH_3O и Br, присоединенные к бензольному кольцу, очень близки по легкости иницируемой ими фрагментации [8], то при их одновременном присутствии в молекуле распад протекает с невысокой селективностью (рис. 4).

Характерной особенностью масс-спектрометрического поведения исследуемых соединений является то, что фрагментные ионы, образовавшиеся в результате "фенольного" распада, далее элиминируют молекулу N_2 и превращаются в молекулярный ион карбазола (m/z 167) и карбазолил-катион (m/z 166), которые подвергаются дальнейшей фрагментации [9].

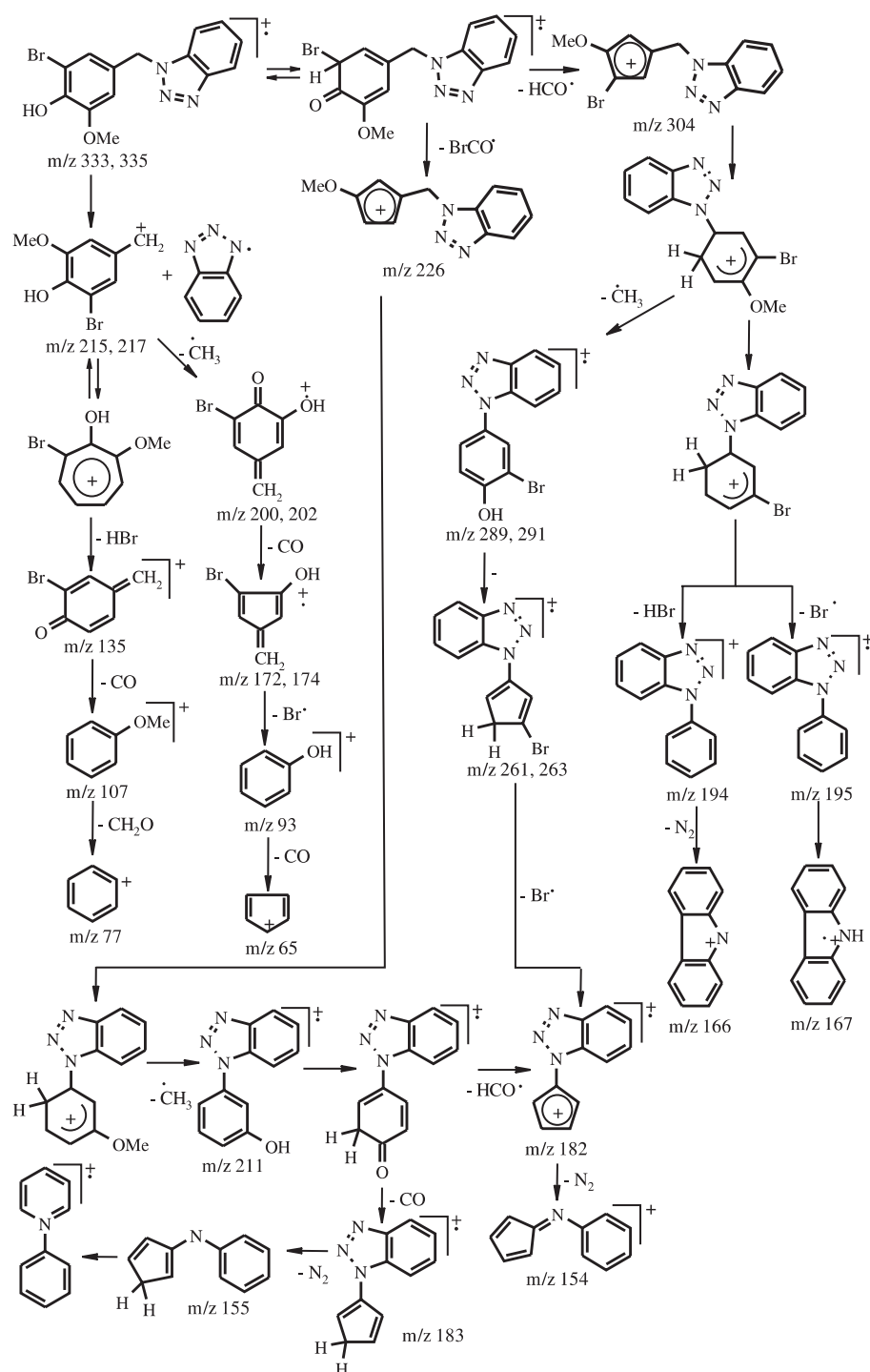


Рис. 4. Предполагаемая схема фрагментации
4-(1H-бензотриазол-1-илметил)-2-бром-6-метоксифенола (VI)

Заключение

Исследовано масс-спектрометрическое поведение под действием электронного удара ряда 2- и 4-(1*H*-1,2,3-бензотриазол-1-илметил)фенолов. Показано, что бензильный разрыв преобладает над фенольным. Предложены схемы распада молекулярных ионов, определено влияние заместителей на ход распада.

Литература

- [1] Katritzky, A.R. *o*-(α -Benzotriazolylalkyl)phenols: Versatile Intermediates for the Synthesis of Substituted Phenols. / A.R.Katritzky, H.Lang, J.N.Lan // Chem. Ber. 1991. – V. 124. – No. 8. – P. 1809–1817.
- [2] *o*-(α -Benzotriazolylalkyl)phenols: Novel Precursors for the Preparation of Ortho-Substituted Phenols via Intermediate *o*-Quinone Methides / A.R.Katritzky [et al.] // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59. – No. 7. – P. 1900–1903.
- [3] Синтез и гликозилирование 4-(1*H*-азол-1-илметил)фенолов. / В.А.Осянин [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 1. – С. 138–141.
- [4] Осянин, В.А. Взаимодействие салицилового спирта с азолами / В.А.Осянин, П.П.Пурыгин, З.П.Белоусова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 23–24.
- [5] Синтез и анализ генотоксичности 4-(1*H*-имидазол-1-илметил)- и 4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-илметил)фенолов / В.А.Осянин [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2003. – Т. 37. – № 9. – С. 30–31.
- [6] Зенкевич, И.Г. Интерпретация масс-спектров органических соединений / И.Г.Зенкевич, Б.В.Иоффе. – Л.: Химия, 1986. – 176 с.
- [7] Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т.Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – С. 210.
- [8] Джонстон, Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков / Р.Джонстон – М.: Мир, 1975. – С. 137.
- [9] Полякова, А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А.Полякова, Р.А.Хмельницкий. – Л.: Химия, 1972. – С. 228–229.

Поступила в редакцию 31/VIII/2006;
в окончательном варианте — 31/VIII/2006.

MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION
OF FRAGMENTATION REACTIONS
OF 1*H*-BENZOTRIAZOL-1-YLMETYLPHENOLS³

© 2006 V.A. Osyenin, N.E. Sidorina⁴

Mass spectra of a number of 2- and 4-(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-ylalkyl)phenols are obtained by direct lead-in. The fragmentation schemes of the molecular ions are given. The substitutions effect on dissociation is discussed. It is shown that benzylic decay predominates over phenolic dissociation.

Paper received 31/*VIII*/2006.

Paper accepted 31/*VIII*/2006.

³Communicated by Dr. Sci. (Chem.), Prof. P.P. Purygin.

⁴Osyenin Vitaly Alexandrovich (vosyanin@mail.ru), Sidorina Natal'ya Eugen'evna (sidorinan@inbox.ru) Dept. of Organic Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.