

П. И. Захаров, Н. М. Колядина, Н. С. Простаков,  
Мажед Гассан, Н. И. Головцов

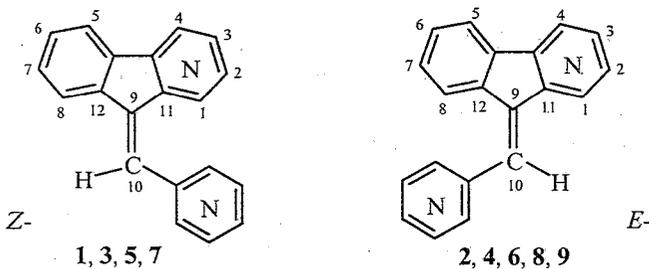
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
9-[ $\alpha(\beta,\gamma)$ -ПИКОЛИЛИДЕН]-1(4)-АЗАФЛУОРЕНОВ

Исследовано масс-спектральное поведение *Z*-, *E*-изомеров 9-пиколилденазафлуоренов. Рассмотрен возможный механизм элиминирования атома Н из иона  $M^+$  *Z*-, *E*-изомеров производных 1(4)-азафлуорена. Показано, что масс-спектрометрический метод позволяет отличать соединения, изомерные по положению атома азота в азафлуореновых фрагментах, а также *Z*- и *E*-изомеры пиколилиденовых производных 1- и 4-азафлуоренов, содержащие  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинильные радикалы.

**Ключевые слова:** *Z*-, *E*-изомеры, 9-[ $\alpha(\beta,\gamma)$ -пиколилиден]-1(4)-азафлуорены, масс-спектрометрия, фрагментация.

Некоторые 9-арилиденазафлуорены обладают бактерицидной и психотропной активностью, а также проявляют свойства регуляторов роста растений [1]. В связи с этим значительное внимание уделяется получению и установлению строения *Z*- и *E*-изомеров соединений этого ряда методами спектроскопии ЯМР  $^1H$  и масс-спектрометрии. При изучении фрагментации 9-бензилиденазафлуоренов установлено, что их распад сопровождается процессами циклизации на стадии образования осколочных ионов, а масс-спектры их *Z*- и *E*-изомеров практически идентичны [2].

В настоящей работе изучена диссоциативная ионизация геометрических изомеров 9-пиколилиденазафлуоренов с целью установления масс-спектрометрических критериев для идентификации их *Z*- и *E*-изомеров с учетом положения атомов азота в азафлуореновом и пиколилиденовом фрагментах. Изучены индивидуальные *Z*- и *E*-изомеры: 9-[ $\gamma$ -пиколилиден (1 и 2)- и  $\beta$ -пиколилиден (3 и 4)]-1-азафлуорена, 9-[ $\gamma$ -пиколилиден (5 и 6)- и  $\alpha$ -пиколилиден (7 и 8)]-4-азафлуорена, а также *E*-изомер 9-( $\alpha$ -пиколилден)-1-азафлуорена (9).



1-4, 9 – 1-аза; 5-8 – 4-аза; 1, 2, 5, 6 –  $\gamma$ -пиридил; 3, 4 –  $\beta$ -пиридил;

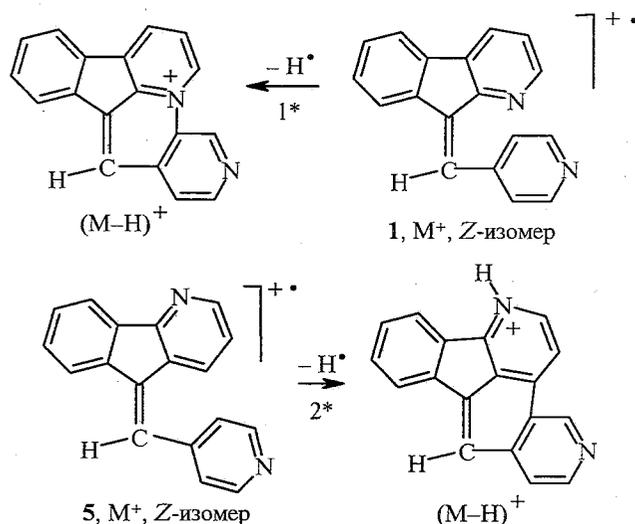
7-9 –  $\alpha$ -пиридил

В масс-спектрах соединений 1–9 (табл. 1) наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов и фрагментов  $(M-H)^+$ . Диссоциативная ионизация этих веществ обусловлена в основном последовательным элиминированием атома водорода и молекулы HCN (табл. 1).

Наибольший интерес представляет отщепление атома водорода из иона  $M^+$ , поскольку отношение  $I_{(M-H)^+}/I_{M^+}$  позволяет надежно отличать *Z*- и *E*-изомеры соединений 1–4 и идентифицировать вещества этой группы, изомерные по положению атома азота в азафлуореновом и пиридиновом циклах.

Вероятность образования иона  $(M-H)^+$  сильно зависит от взаимного расположения атомов азота в азафлуореновом цикле и пиридинильном заместителе. Для производных 1-азафлуорена 1–4, 9 и пиколилиден-4-азафлуоренов 6–8 интенсивность пика иона  $(M-H)^+$  является максимальной. В масс-спектре соединения 5 величина этого пика значительно меньше интенсивности пика молекулярного иона (табл. 1). Это различие, по-видимому, связано с направлением процесса циклизации пиридинильного радикала на азафлуореновый фрагмент при элиминировании атома водорода. В случае N–C-циклизации (соединения 1, 3 и 7–9) образуется интенсивный пик иона  $(M-H)^+$  (схема 1, путь 1\*). Такой тип циклизации характерен для многих N-гетероароматических соединений [3–5].

Схема 1



Для соединений 2, 4–6 циклизация может происходить только между атомами углерода фрагментов азафлуорена и пиридинильного радикала с одновременной миграцией атома водорода на азафлуореновый атом азота. При этом вероятность появления иона  $(M-H)^+$  должна резко понижаться (схема 1, путь 2\*). Однако высокая интенсивность пика фрагмента  $(M-H)^+$  в масс-спектрах соединений 2 и 4 свидетельствует о протекании этого процесса по первому механизму (путь 1\*). Этот факт можно было бы объяснить, предположив низкий энергетический барьер изомеризации иона  $M^+$  *E*-изомеров 2 и 4 в ионы  $M^+$  *Z*-изомеров 1 и 3 в результате

Интенсивность пиков ионов (% от максимального) в масс-спектрах соединений 1–9\*

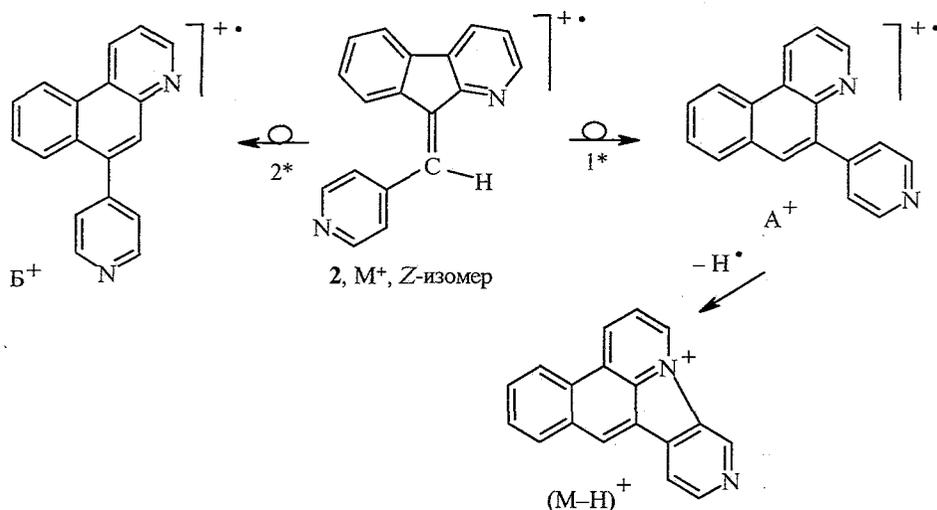
| Соединение | $I_{(M-H)^+} / I_{M^+}$ | $M^+$ 256 | $(M-H)^+$<br>255 | $(M-HCN)^+$<br>229 | $(M-H-HCN)^+$<br>228 | 178 | 167  | 166 | 140 | 139 | 115 | 114 |
|------------|-------------------------|-----------|------------------|--------------------|----------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1          | 3.0                     | 33.4      | 100              | 1.2                | 17.4                 | 5.4 | 4.3  | 8.7 | 1.5 | 2.2 | 1.7 | 0   |
| 2          | 2.2                     | 45.7      | 100              | 0.9                | 11.0                 | 0   | 5.0  | 4.0 | 1.4 | 2.8 | 1.1 | 2.2 |
| 3          | 6.1                     | 16.4      | 100              | 1.2                | 6.9                  | 2.1 | 5.2  | 2.5 | 0   | 2.1 | 1.8 | 2.3 |
| 4          | 3.5                     | 28.4      | 100              | 0                  | 8.6                  | 4.0 | 12.2 | 7.3 | 4.5 | 5.2 | 3.2 | 0   |
| 5          | 0.11                    | 100       | 10.9             | 0.5                | 0.5                  | 2.2 | 5.4  | 0.7 | 0.7 | 1.0 | 0   | 0   |
| 6          | 1.3                     | 96.9      | 100              | 5.0                | 2.5                  | 1.2 | 2.7  | 2.5 | 0.5 | 0.6 | 0   | 0   |
| 7          | 1.47                    | 67.9      | 100              | 1.5                | 0.5                  | 1.2 | 1.2  | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0   | 0   |
| 8          | 1.48                    | 67.7      | 100              | 0.5                | 0.5                  | 2.1 | 3.3  | 0   | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0   |
| 9          | 1.92                    | 52.1      | 100              | 0.5                | 0.5                  | 0.5 | 2.8  | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 0   | 0   |

\* Представлены ионы  $M^+$  и 10 наиболее интенсивных пиков ионов в масс-спектрах данных веществ.

энергетического воздействия электронного удара. Однако наблюдаемое большое отличие относительных интенсивностей пиков ионов  $M^+$  и  $(M-H)^+$  (табл. 1) для *Z*-, *E*-изомеров **5** и **6** указывает на отсутствие такой *Z*-, *E*-изомеризации, поскольку ее существование должно было бы полностью нивелировать структурные различия этих изомеров, а следовательно, и их масс-спектров. Подобная перегруппировка не наблюдается также при распаде *цис*- и *транс*-изомеров в ряду ненасыщенных дикарбоновых кислот, так как масс-спектры их изомеров сильно различаются [6].

Высокую интенсивность пиков ионов  $(M-H)^+$  в масс-спектрах *E*-изомеров производных 1-азафлуорена **2** и **4** можно объяснить, предположив перегруппировку молекулярных ионов обоих *Z*- и *E*-изомеров в общие по структуре ионы  $A^+$  и  $B^+$  (схема 2), которая происходит для всех исследуемых соединений **1-9**. Ион структуры  $A^+$  легко отщепляет атом водорода в случае диссоциативной ионизации обоих изомеров. Аналогичный процесс расширения пятичленного цикла до шестичленного за счет включения экзоциклического атома углерода был постулирован ранее для объяснения особенностей фрагментации производных фульвена [7], а также масс-спектров природных кумаринов, содержащих дигидрофурановое кольцо [8]. Следовательно, можно предположить, что этот процесс носит достаточно общий характер [9-12].

Схема 2



Перегруппировка, указанная на схеме 2, объясняет не только высокую интенсивность пика иона  $(M-H)^+$  в масс-спектрах *E*-изомеров **2** и **4**, но и большую вероятность элиминирования атома Н для *Z*-изомеров **1** и **3** по сравнению с *E*-изомерами **2** и **4**. Это следует из данных квантово-химического расчета по методу ППП [13] ионов  $M^+$  соединений **1-4** (табл. 2). Очевидно, что вероятность перегруппировки ионов  $M^+$  *Z*- и *E*-изомеров в ионы  $A^+$  и  $B^+$  (схема 2) зависит как от их термодинамической устойчивости, компонентом которой является  $E_\pi$  ионов  $M^+$ , так и

кинетического фактора — энергии разрыва предполагаемой связи, пропорциональной  $\pi$ -порядку этой связи. Рассчитанные для соединений 1–4 значения  $E_{\pi}$  не обнаруживают в данном случае сколько-нибудь заметных отличий для  $M^+$   $Z$ - и  $E$ -изомеров, тогда как величины  $\Delta P$  (табл. 2) позволяют на качественном (или полуколичественном) уровне объяснить наблюдаемые различия в их масс-спектральном поведении. Поэтому мы оперируем в табл. 2 именно с величинами  $\Delta P$ , где минимальное из всех значений различие в 0.006 (для соединения 6) свидетельствует прежде всего о том, что  $\Delta P$  больше 0, а не меньше, что является достаточным условием для качественной интерпретации экспериментальных данных.

Таблица 2

Порядки  $\pi$ -связей молекулярных ионов  $Z$ - и  $E$ -изомеров 1–6

| Порядок связей $P_{ik}$ | 1, $Z$ -изомер | 2, $E$ -изомер | 3, $Z$ -изомер | 4, $E$ -изомер | 5, $Z$ -изомер | 6, $E$ -изомер |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $P_{9-10}$              | 0.637          | 0.643          | 0.627          | 0.629          | 0.632          | 0.631          |
| $P_{9-11}$              | 0.433          | 0.445          | 0.419          | 0.430          | 0.464          | 0.473          |
| $P_{9-12}$              | 0.396          | 0.378          | 0.413          | 0.399          | 0.384          | 0.376          |
| $\Delta P^*$            | +0.037         | +0.067         | +0.006         | +0.031         | +0.080         | +0.097         |

$$*\Delta P = P_{9-11} - P_{9-12}$$

Поскольку изомеризация в ионы  $A^+$  и  $B^+$  должна происходить в результате разрыва связей  $C_{(9)}-C_{(11)}$  и  $C_{(9)}-C_{(12)}$  соответственно, то были рассмотрены  $\pi$ -составляющие порядков этих связей для молекулярных ионов соединений 1–4 и для сравнения  $\pi$ -порядки экзоциклических связей  $C_{(9)}-C_{(10)}$  данных ионов (табл. 2). Анализ последних показывает, что порядки экзоциклических связей  $P_{9-10}$  несколько выше для ионов  $M^+$   $E$ -изомеров, чем  $Z$ -изомеров, а величины порядков связей  $P_{9-11}$  и  $P_{9-12}$ , с нашей точки зрения, предсказывают результаты эксперимента, если последние объяснять изомеризацией молекулярных ионов  $Z$ - и  $E$ -изомеров в ионы  $A^+$  и  $B^+$  (схема 2). Из табл. 2 видно, что для всех изомеров 1–4 разрыв связей  $C_{(9)}-C_{(12)}$ , ведущий к образованию иона  $B^+$ , более вероятен, чем разрыв связей  $C_{(9)}-C_{(11)}$ , обуславливающий появление иона  $A^+$ , который продуцирует фрагмент  $(M-H)^+$  (схема 2, путь 1\*).

Таким образом, расчетные данные показывают, что количество ионов  $B^+$  для соединений 1–4 должно быть выше, чем ионов  $A^+$ . Однако разность  $\Delta P = P_{9-11} - P_{9-12}$ , пропорциональная избытку ионов  $B^+$  над ионами  $A^+$ , для каждого изомера различна. Из табл. 2 следует, что  $Z$ -изомеры 1, 3 образуют больше ионов  $A^+$ , чем  $E$ -изомеры 2, 4. Следовательно, в масс-спектрах  $Z$ -изомеров 1 и 3 расчет предсказывает большую интенсивность пиков ионов  $(M-H)^+$  по сравнению с масс-спектрами  $E$ -изомеров 2 и 4, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 1, отношение  $I_{(M-H)^+}/I_{M^+}$ ). Кроме того, он объясняет и значительно большую вероятность отщепления атома Н  $Z$ -изомером для пары изомеров 3 и 4 по сравнению с

парой 1 и 2. Этот вывод следует из того, что, согласно расчету, величина  $\Delta P$ , пропорциональная количеству ионов  $B^+$ , для *Z*-изомера 3 в 5 раз меньше, чем для *E*-изомера 4, а в случае *Z*-изомера 1 – только в 2 раза по сравнению с *E*-изомером 2.

В масс-спектрах *Z*- и *E*-изомеров 5 и 6 4-азафлуореновых производных наблюдается обратная картина: вероятность отщепления атома водорода значительно выше для *E*-изомера (табл. 1). Поскольку прямая циклизация на атом азота для ионов  $A^+$  и  $B^+$  в указанных изомерах исключена, вероятно, это можно объяснить тем, что в случае *Z*-изомера циклизация должна осуществляться за счет атаки  $\beta$ -углеродного атома пиридинного заместителя на электронодефицитный атом  $C_{(1)}$ , а в случае *E*-изомера – за счет атаки того же  $\beta$ -углеродного атома положения  $C_{(8)}$  азафлуоренового цикла. Для пары изомеров 7 и 8 вероятность элиминирования атома водорода ионом  $M^+$  практически одинакова, поскольку как для *Z*-изомера 7, так и *E*-изомера 8 этот процесс обусловлен циклизацией атома азота  $\alpha$ -пиридинного радикала на  $C_{(1)}$  или  $C_{(8)}$  атома углерода 4-азафлуоренового цикла соответственно. Данный процесс, как и следовало ожидать, протекает легче, чем  $C-C$ -циклизация для пары изомеров 5 и 6, но значительно труднее, чем в случае фрагментации изомеров 1, 2 и 3, 4. Последний факт свидетельствует о том, что вероятность циклизации атома азота азафлуоренового фрагмента на углеродный атом выше, чем атома азота пиридинового кольца на этот атом углерода.

При синтезе 9-( $\alpha$ -пиколилиден)-1-азафлуорена (9), как показывает хроматографический анализ реакционной смеси и ее спектр ЯМР  $^1H$ , образуется только *E*-изомер. Вероятность элиминирования атома H молекулярным ионом *E*-изомера 9 на 30% выше, чем для *E*-изомера 7 и *Z*-изомера 8, содержащих при  $C_{(10)}$ , как и соединение 9,  $\alpha$ -пиридинный радикал. Этот факт, по-видимому, также связан с более легкой циклизацией углеродного атома его  $\alpha$ -пиридинного заместителя при  $C_{(10)}$  на азафлуореновый атом азота в молекулярном ионе формы  $A^+$  изомера 9, по сравнению с циклизацией пиридинового атома азота на  $C_{(1)}$  углеродный атом 4-азафлуоренового цикла в молекулярных ионах формы  $A^+$  соединений 7 и 8.

Для  $\gamma$ - и  $\beta$ -пиколилиден-1-азафлуоренов 1–4 вероятность отщепления атома водорода выше для *Z*-изомеров, а при распаде  $\gamma$ - и  $\alpha$ -пиколилиден-4-азафлуоренов данная величина выше для *E*-изомеров (см. табл. 1). Анализ фрагментации пиколилиденазафлуоренов показывает, что с помощью отношения  $I_{(M-H)^+}/I_{M^+}$ , пропорционального вероятности отщепления атома H из иона  $M^+$ , возможно различать изомерные по положению атома азота в азафлуореновом и (в ряде случаев) пиридиновом циклах соединения этого ряда, а также идентифицировать *Z*- и *E*-изомеры 1(4)-азафлуореновых производных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры соединений 1–9 измерены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в источник ионов, при ионизирующем напряжении 70 эВ и температурах съемки 105 (1, 2), 145 (3, 4), 150 (5, 6), 110 (7, 8) и 140 °С (9). Синтез соединений проводили по

методике работы [14]. Их чистоту и индивидуальность контролировали данными ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии. Расчет ионов  $\text{M}^+$  соединений 1–4 методом ППП проводили по обычной процедуре [13] для закрытой оболочки. После проведения самосогласования  $\pi$ -электронная энергия иона вычислялась по формуле  $E_{\pi} = E_{\pi}^{\text{закр.}} - 0.25 J_{mn}$ , где  $E_{\pi}$  – энергия, рассчитанная по варианту закрытых оболочек,  $J_{mn}$  – кулоновский интеграл (индексы  $m$  и  $n$  относятся к МО с неспаренными электронами).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Простаков, А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. А. Обычный, *Успехи химии*, 131 (1997).
2. В. К. Шевцов, П. И. Захаров, В. П. Зволинский, А. В. Варламов, Б. Н. Анисимов, А. Т. Солдатенков, Н. С. Простаков, *ХГС*, 377 (1982).
3. П. Б. Терентьев, Р. А. Хмельницкий, И. С. Хромов, А. Н. Кост, И. П. Глориозов, М. Ислам, *ЖОрХ*, 6, 606 (1970).
4. G. Vernin, J. Metzger, *J. Chem. Phys.*, 71, 865 (1974).
5. H. Kalinovski, H. Kessler, in *Top. Stereochem.*, 7, 295 (1973).
6. F. Benoit, *Org. Mass. Spectrom.*, 2, 591 (1969).
7. Y. Kitahara, J. Murata, K. Shirahata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 629 (1966).
8. F. Bohlmann, M. Grenz, *Chem. Ber.*, 102, 1673 (1969).
9. H. M. Grub, S. Meyerson, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Ed. F.W. Mc Zofferty, Acad. Press, New York, 1963, Chapter 10.
10. Р. А. Хмельницкий, П. Б. Терентьев, А. А. Полякова, А. Н. Кост, *ДАН*, 167, 1066 (1966).
11. В. К. Шевцов, В. П. Зволинский, П. И. Захаров, В. Г. Плешаков, Л. А. Алексеева, Н. С. Простаков, *ЖОрХ*, 18, 2415 (1982).
12. В. П. Зволинский, П. И. Захаров, В. К. Шевцов, А. В. Варламов, В. Г. Плешаков, В. Г. Васильев, Н. С. Простаков, *ХГС*, 246 (1978).
13. Г. И. Каган, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1968.
14. Н. М. Колядина, А. Т. Солдатенков, С. Соро, Б. Н. Анисимов, Н. С. Простаков, *ХГС*, 1243 (1998).

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117918, Россия  
e-mail: nkolyadina@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 20.04.99