

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 17 – 26

MASS SPECTRUMS AND FEATURES OF FRAGMENTATION OF SOME 2-REPLACED TIOFENS

S. Zh. Zhumagaliev, A. T. Saginayev, A. I. Abilkhairov, T. P. Serikov

Atyrau Institute of oil and gas of MES of Republic of Kazakhstan, Atyrau

Keywords: thiophene, mass-spectrum, molecular ion, electron, ionization, elimination, carbocation, fragmentation.

Abstract. We studied the mass spectra of some 2-substituted thiophenes with various substituents:



R (I-XIX), where R is the I: $-\text{CH}_2\text{OH}$; II: $-\text{Cl}$; III: $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$; IV: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; V: $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; VI: $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})$

CH₃; VII: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$; VIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$; IX: $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; X: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XI: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; XII: $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XIII: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; XIV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; XV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XVI: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; XVII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_7$; XVIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$; XIX: $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

The peculiarities of the fragmentation of the molecular ion (MI), depending on the nature of the substituent. The basic characteristic directions of the decay MI studied 2-substituted thiophene (I-XIX). Based on the analysis of mass spectra of nineteen 2-substituted thiophenes it was possible to derive a number of rules of thumb that allow to correlate the structure of the compound to its fragmentation. Sulfonium intensity peak (m/z of 97), the maximum in the case where the thiophene ring is linked to an ester or acidic moiety by a methylene substituent (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII). Maximum peak oxonium ion with m/z 111 in the mass spectra (IV, V, VII, IX) is due to rupture of β -connection when at thiophene ring substituent is bonded through a carbonyl group. In thiophene peaks (m/z of 85) are observed in the case where there are atoms of hydrogen β - and γ -positions of substituents with respect to sulfur in thiophene (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%); this peak is completely absent in the other 2-substituted thiophene (II-XI, XIII-XVIII). Ion (with m/z 85) is relatively stable (proton embedded) thiophene cation ($[\text{C}_4\text{H}_4\text{SH}]^+$), which is involved in the formation of the double migration of hydrogen substituents. In cases where when the 2-substituted thiophene substituents are electron-acceptor ($-\text{Cl}$, COOH , $\text{C}=\text{O}$) in the mass spectra of ion are significant peaks thiophene (m/z 83) (II, IV, V, VII, IX). Finally, the fact that the mass spectra contained thiophene ion peak of m/z 45, indicates that at least one of the atoms C2 and C5 thiophene is bound to a hydrogen atom.

УДК 543.51:547.73

МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ

С. Ж. Жумагалиев, А. Т. Сагинаев, А. И. Абилхайров, Т. П. Сериков

Атырауский институт нефти и газа, МОН РК, Атырау, Казахстан

Ключевые слова: тиофен, масс-спектр, ион, электрон, ионизация, элиминирование, карбокатион, фрагментация.

Аннотация. Изучены масс-спектры некоторых 2-замещенных тиофенов с различными заместителями:

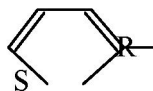


R (I-XIX), где R I: $-\text{CH}_2\text{OH}$; II: $-\text{Cl}$; III: $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$; IV: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; V: $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; VI: $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$; VII: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$; VIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$; IX: $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; X: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XI: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; XII: $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XIII: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; XIV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; XV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XVI: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; XVII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_7$; XVIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$; XIX: $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы заместителя. Установлены основные характеристические направления реакции распада МИ изученных 2-замещенных тиофенов (I-XIX). На основании анализа масс-спектров девятнадцати 2-замещенных тиофенов оказалось возможным вывести ряд эмпирических правил, позволяющих провести корреляцию структуры соединения с его фрагментацией. Интенсивность сульфониевого пика с m/z 97 максимальный, в том случае, когда с тиофеновым кольцом связаны эфирные или кислотные части заместителя через метилен (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII). Максимальный пик оксониевого иона с m/z 111 в масс-спектрах (IV, V, VII, IX) обусловлен разрывом β -связи, когда с тиофеновым кольцом связаны заместитель через карбонил. Интенсивные пики ионов с m/z 85 наблюдаются в том случае, когда имеются атомы водорода при β - и γ положениях в заместителях по отношению серы тиофенила (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%); этот пик совсем отсутствует в остальных 2-замещенных тиофенах (II-XI, XIII-XVIII). Ион с m/z 85 является относительно устойчивым протонизированным катионом тиофена ($[C_4H_4SH]^+$), в образовании которого задействована двойная миграция водорода заместителя. В тех случаях когда у 2-замещенных тиофенов заместителями являются электроноакцепторами ($-Cl$, $-COOH$, $C=O$) в масс-спектрах имеются значительные пики ионов тиофенила с m/z 83 (II, IV, V, VII, IX). Наконец, тот факт, что в масс-спектрах содержится пик тиоформильного иона с m/z 45, говорит о том, что по крайней мере один из атомов C2 и C5 тиофенила связан с атомом водорода.

Тиофен и его некоторые алкильные гомологи в значительных количествах содержатся в некоторых сортах нефти. Он является одним из самых устойчивых органических соединений ароматического характера и относится к реакционноспособным соединениям (легко сульфуруется, нитруется и галогенируется, вступает в реакции Фриделя-Крафтса). Интерес к тиофену и его производным, обусловлен не только их реакционной способностью, но и тем, что они обладают биологической активностью [1-18].

В настоящей работе рассмотрены 19 масс-спектров некоторых 2-замещенных тиофенов (I-XIX), с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) от природы заместителей в положении 2.

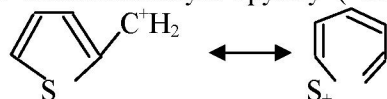


I-XIX

где RI: $-CH_2OH$; II: $-Cl$; III: $-CH_2C\equiv N$; IV: $-C(O)NH_2$; V: $-C(O)OH$; VI: $-NH-C(O)CH_3$; VII: $-C(O)NH-NH_2$; VIII: $-CH_2C(O)OH$; IX: $-C(O)OCH_3$; X: $-CH=CH-C(O)OH$; XI: $-CH_2C(O)OCH_3$; XII: $-C(NH_2)C(O)OH$; XIII: $-CH=N-NH-C(O)NH_2$; XIV: $-CH_2C(O)OC_2H_5$; XV: $-CH_2C(O)OCH(CH_3)_2$; XVI: $-CH=N-NH-C(S)NH_2$; XVII: $-CH_2C(O)OC_4H_7$; XVIII: $-CH_2C(O)OC_4H_9$; XIX: $-CH_2-NH-C(O)(CH_2)_2C(O)OH$.

Масс-спектры всех исследуемых соединений (I-XIX) приведены в таблице 1. Стабильность МИ ($W_{МИ}$) к электронной ионизации (ЭИ) и характеристических фрагментных ионов рассмотренных тиофенов (I-XIX) даны в табл. 2. Пики МИ в масс-спектрах самые интенсивные – I, II и X и интенсивные – III-IX, XI, XIII-XIX за исключением 2-(карбоксил- α -аминометиленил)тиофена (XII), где интенсивность пика МИ всего 1% (таблица 1). Их стабильность ($W_{МИ}$) к ЭИ колеблется в пределах $41,9 \pm 0,4\%$ (таблица 2).

Фрагментации изученных 2-замещенных тиофенов (I-XIX) присуще много общих направлений, однако имеются и существенные отличия зависящие от природы и длины заместителя (R). Так, у тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII), где заместители (R) связаны с тиофеновым ядром через метилениловую группу ($-CH_2-$), наиболее интенсивным в масс-спектрах являются пики ионов



(m/z 97, Φ_1, Φ_2, Φ_3 ; таблица 2; схема 1), образование их

происходит из-за разрыва по «бензильному» типу [19].

В отличие от вышеперечисленных тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII) при реакции распада МИ тиофенов (IV, V, VII, IX), где R связано с тиофеновым ядром через $-C(O)-$ происходит образование наиболее интенсивного иона (Φ_1 , m/z 111, таблица 2, схема 2)

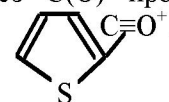


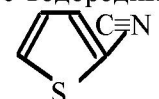
Таблица 1 – Масс-спектры 2-замещенных тиофена (I-XIX)

№	Название	Масс-спектры*: M^+ , m/z ($J_{\text{отн.в}}$ %)
I	2-(гидроксиэтиленил)-тиофен	M^+ 114(100), 113(41), 97(65), 85(81), 81(24), 69(7), 58(9), 57(7), 53(15), 45(42), 39(19).
II	2-хлортиофен	M^+ 120(37), 118(100), 92(4), 83(53), 79(8), 75(4), 73(10), 58(14), 57(11), 45(27), 39(23).
III	2-(цианометиленил)-тиофен	M^+ 123(90), 122(100), 97(28), 96(13), 95(9), 70(8), 69(9), 58(6), 57(7), 45(15), 39(6).
IV	2-(аминометиленил)-тиофен	M^+ 127(75), 111(100), 83(13), 82(8), 81(7), 58(13), 57(18), 45(19), 44(18), 39(60), 38(10).
V	2-(карбоксил)тиофен	M^+ 128(86), 111(100), 83(10), 82(3), 69(2), 58(6), 57(9), 50(5), 45(15), 39(39), 38(6).
VI	2-ацетамидотиофен	M^+ 141(36), 99(100), 72(18), 71(6), 58(2), 54(11), 45(8), 43(32), 39(3), 28(3), 15(2).
VII	2-(гидразидкарбонил)-тиофен	M^+ 142(20), 127(2), 111(100), 83(12), 82(3), 69(2), 58(2), 57(5), 45(4), 39(17), 31(4).
VIII	2-(карбоксилметиленил)тиофен	M^+ 142(40), 124(1), 111(1), 97(100), 82(1), 69(4), 58(3), 53(12), 45(20), 39(6), 27(3).
IX	2-метилтиофеноат	M^+ 142(38), 124(1), 111(100), 97(2), 83(10), 69(1), 58(2), 57(5), 45(4), 39(25), 15(3).
X	2-(карбоксилэтиленил)-тиофен	M^+ 154(100), 137(49), 121(54), 112(15), 109(48), 108(19), 97(19), 69(19), 65(42), 45(25), 39(30).
XI	2-(метилэтанотил)-тиофен	M^+ 156(13), 97(100), 69(10), 57(7), 53(13), 51(9), 45(20), 39(12), 38(4), 31(4), 29(11).
XII	2-(карбоксил-2-амино-метиленил)тиофен	M^+ 157(1), 112(100), 111(6), 110(9), 97(4), 85(42), 69(2), 58(3), 45(12), 39(6), 18(10).
XIII	2-(аминокарбонил-гидразонил)тиофен	M^+ 169(28), 126(33), 125(54), 109(100), 99(29), 97(34), 70(28), 60(20), 45(44), 44(66), 39(36).
XIV	2-(этилэтанотил)-тиофен	M^+ 170(11), 155(2), 97(100), 69(7), 57(5), 53(12), 45(21), 42(5), 39(10), 29(20), 27(15).
XV	2-(изопропилэтанотил)-тиофен	M^+ 184(11), 141(1), 97(100), 69(5), 58(4), 53(8), 45(16), 43(44), 41(10), 39(10), 27(9).
XVI	2-(аминокарботионил-гидразонил)тиофен	M^+ 185(9), 168(3), 125(5), 96(7), 95(6), 69(8), 60(100), 59(23), 57(9), 45(17), 43(24).
XVII	2-(циклобутилэтанотил)тиофен	M^+ 196(31), 142(3), 124(3), 99(19), 97(100), 79(3), 71(3), 55(13), 53(2), 45(4), 39(2).
XVIII	2-(бутилэтанотил)-тиофен	M^+ 198(10), 142(5), 97(100), 69(5), 57(22), 53(11), 45(16), 41(21), 39(14), 29(22), 27(13).
XIX	2-(5-карбоксилэтилен-ил-4-оксо-2-аминомет-иленил)тиофен	M^+ 213(44), 195(14), 167(27), 166(46), 112(100), 97(63), 85(21), 73(10), 55(20), 53(15), 45(49).

*В масс-спектрах даны МИ (M^+) и 10 интенсивных пиков характеристических ионов (m/z ($J_{\text{отн.в}}$ %)).

Основные процессы фрагментации тиофенов (VI, X, XII схема 3) обусловлены образованием наиболее интенсивных ионов Φ_1 (VI, $[M-C(O)CH_2]^+$, m/z 99), Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 (X, $[M-OH]^+$, m/z 137, Φ_1 ; $[M-SH]^+$, m/z 121, Φ_2 ; $[M-COOH]^+$, m/z 109, Φ_3) и Φ_1 (XII, $[M-COOH]^+$, m/z 112, Φ_1).

Своеобразно протекает фрагментация под действием ЭИ тиофенов (XIII, XVI, XIX). Их основные реакции распада связаны с расщеплением амидной связи и протекают с водородными миграциями. В случае XIII самый интенсивный пик в масс-спектре отвечает иону



(Φ_3 , m/z 109, таблица 2, схема 3). Замена кислорода (XII) на серу резко меняет картину масс-спектра тиофена (XVI, таблица 1, 2, схема 4). Самый интенсивный пик соответствует иону $H_2N^+=C=S$ m/z 60. В масс-спектре тиофена (XIX) наблюдается несколько интенсивных пиков, из-за наличия заместителя ($-CH_2NHC(O)CH_2CH_2COOH$).

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ ($W_{\text{МИ}}$) и характеристических фрагментных ионов ($\Phi_1 - \Phi_7$) от полного ионного тока 2-замещенных тиофенов (I-XIX)

№	$W_{\text{МИ}}$	m/z (J в %)						
		Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
I	21,8	113(7,8)	97(12,5)	85(15,6)	45(8,5)	39(3,8)	–	–
II	41,9	83(15,5)	58(4,1)	57(3,0)	45(7,7)	39(6,8)	–	–
III	25,7	122(24,1)	97(6,8)	96(15,0)	45(3,6)	39(1,4)	–	–
IV	22,0	111(26,5)	83(3,5)	58(3,25)	57(4,75)	45(5,0)	44(4,75)	39(16)
V	30,6	111(32,1)	83(3,0)	57(3,0)	45(4,8)	39(12,4)	–	–
VI	16,0	99(41,6)	72(7,5)	54(4,3)	45(3,1)	43(12,9)	–	–
VII	11,2	111(51,7)	83(5,8)	57(2,4)	45(1,95)	39(8,8)	–	–
VIII	20,8	97(47,1)	–	–	45(9,3)	39(2,6)	–	–
IX	19,1	111(47,1)	83(4,8)	57(2,2)	45(2,2)	39(11,5)	–	–
X	19,0	137(8,1)	121(8,9)	109(7,9)	65(6,8)	45(4,0)	39(5,0)	–
XI	5,1	97(38,5)	–	–	45(7,6)	39(4,4)	–	–
XII	0,4	112(44,2)	85(18,8)	58(1,25)	45(5,4)	39(2,5)	18(4,2)	–
XIII	3,7	126(3,9)	125(6,5)	109(12,2)	97(4,1)	45(5,8)	44(8,2)	39(4,2)
XIV	4,1	97(39,3)	–	–	45(8,1)	39(3,7)	–	–
XV	4,2	97(40,8)	43(18,1)	–	45(6,5)	39(3,8)	–	–
XVI	2,8	125(1,6)	60(33,1)	59(7,5)	45(5,3)	43(8,1)	39(2,2)	–
XVII	17,6	142(1,4)	124(1,4)	97(50,5)	45(1,9)	39(0,9)	55(6,6)	–
XVIII	3,8	142(1,1)	97(37,2)	57(8,0)	45(5,6)	41(7,3)	39(4,9)	–
XIX	8,8	195(1,8)	167(4,6)	166(8,1)	112(17,5)	97(10,9)	85(3,6)	45(8,6)

2-(Гидроксиметиленил)тиофен (I). Введение $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы в качестве заместителя в тиофеновое ядро существенно меняет характер фрагментации. Как и следовало ожидать, основным распадом МИ в данном случае является потеря OH группы, благодаря β -разрыву по «бензильному» типу [19], что приводит к появлению в масс-спектре (I) интенсивного пика иона Φ_2 (таблица 2, схема 1) с m/z 97. Второй по интенсивности пик иона Φ_3 с m/z 85 обусловлен устойчивым протонированным катионом тиофена Φ_3 , образование которого должно включать двойной переход водорода к заряженному фрагменту. Следует отметить, что по аналогии с 2-(цианометиленил)тиофеном (III), в масс-спектре (I) содержится интенсивный пик иона Φ_1 (m/z 113) обусловленный β -разрывом и последующим отрывом H.

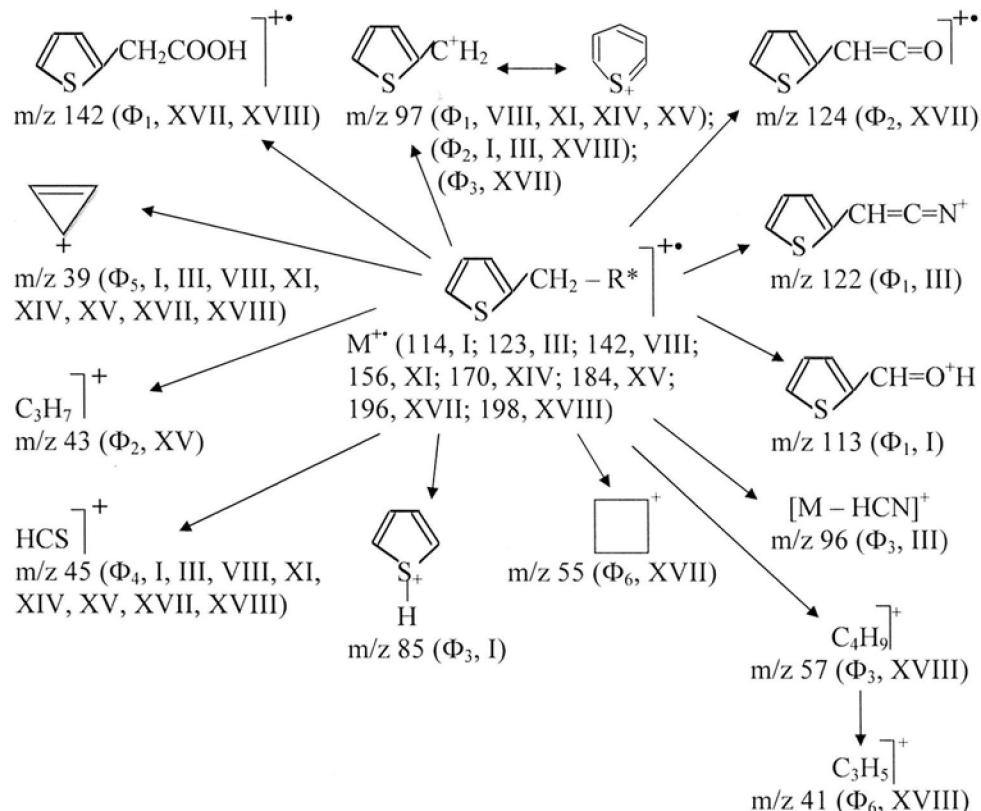
Самый максимальный пик в масс-спектре (I) отвечает МИ (M^+114) по аналогии тиофену [20].

2-Хлортиофен (II). Введение атома хлора (Cl) в качестве заместителя в тиофеновое ядро в положение 2 не оказывает сильного влияния на характер фрагментации. В масс-спектре самый большой пик принадлежит МИ (M^+118) подобно тиофену. Следующий по интенсивности пик иона Φ_1 (m/z 83, таблицы 1, 2; схема 2) обусловлен энергетически выгодным процессом элиминирования атома хлора. Далее масс-спектр похож на масс-спектр тиофена.

2-(Цианометиленил)тиофен (III). Присутствие электроноакцепторного заместителя $\text{N}\equiv\text{C}-$, обладающего отрицательными электронными эффектами (-I, -M) приводит к делокализации электронов в сопряженной системе – энергетически выгодному процессу, поэтому такая система обладает меньшим запасом энергии, т.е. она более устойчива. Следовательно, в масс-спектре 2-(цианометиленил)тиофен (III) пик МИ второй по интенсивности.

Самый максимальный пик наблюдается при отрыве атома H из метилениловой группы заместителя с образованием иона Φ_1 (m/z 122, таблица 2; схема 1) сопряженными системами. Следует отметить, что присутствие $-\text{C}\equiv\text{N}$ группы подавляет образование катиона тиопирилия (Φ_2 , m/z 97). В результате выброса HCN из МИ в масс-спектре наблюдается интенсивный пик иона Φ_3 с m/z 96 (таблица 2; схема 1).

Схема 1 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII)



*Примечание – где R: I, –OH; III, –C≡N; VIII, –COOH; XI, –COOCH₃; XIV, –COOC₂H₅; XVII, –COOC₄H₇; XVIII, –COOC₄H₉.

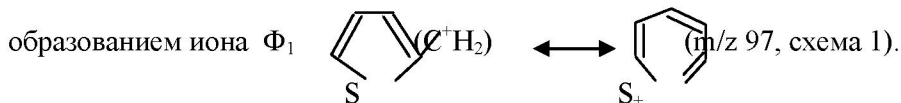
2-(аминокарбонил)тиофен (IV). Главная реакция распада МИ обусловлена образованием тиофеноильного иона Φ_1 (m/z 111, таблица 1, 2; схема 2), который далее теряет молекулу CO с образованием иона тиофенила Φ_2 (m/z 83).

2-(Карбоксил)тиофен (V). По аналогии с 2-(аминокарбонил)тиофеном (IV) в масс-спектре содержится интенсивный пик МИ и самый максимальный пик тиофеноильного иона Φ_1 (m/z 111) обусловленный отщеплением –OH группы. В результате последующей потери CO, аналогично описанному для других производных тиофена, образуется ион тиофенила Φ_2 (m/z 83) и фрагментные ионы с m/z : 58, 57, 45, 39 (схема 2).

2-Ацетамидотиофен (VI). Из МИ 2-ацетамидотиофена (VI) под ЭИ происходит последовательное элиминирование $CH_2=CO$ группы с образованием аминотиофена Φ_1 (m/z 99, таблица 2; схема 3) пик которого самый максимальный, а затем молекулы цианистого водорода с образованием иона Φ_2 (S^+ , m/z 72; схема 3). Разрыв связи между амино- и карбонильной группы приводит к образованию иона Φ_5 ($H_3C-C\equiv O^+$, m/z 43; схема 3).

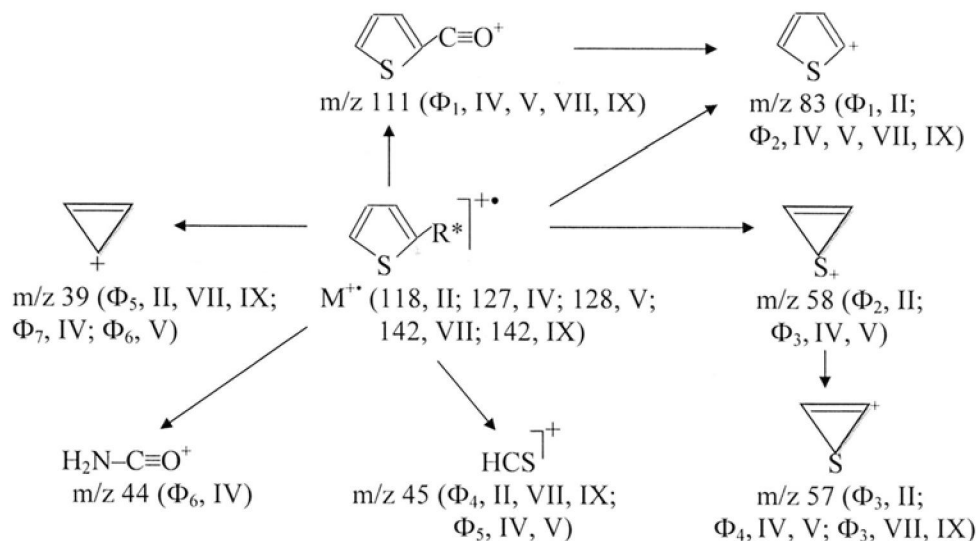
2-(Гидразидкарбонил)тиофен (VII). Характер реакции распада МИ (VII) аналогичен распадам МИ (IV и V; схема 2).

2-(Карбоксилметиленил)тиофен (VIII). Реакции распада МИ (VIII) характеризуется легким расщеплением заместителя по «бензильному» типу, при этом отрывается карбоксильная группа с



2-Метилтиофеноат (IX). Характер реакции распада МИ (IX) аналогичен фрагментациям тиофенов (IV, V и VII; схема 2).

Схема 2 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (II, IV, V, VII, IX)



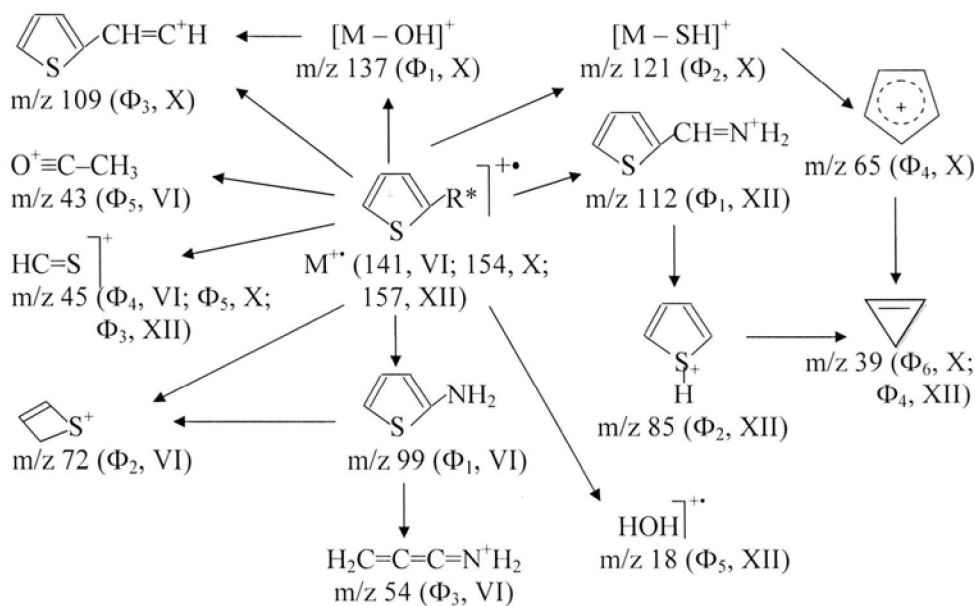
*Примечание – где R: II, –Cl; IV, –C(O)NH₂; V, –COOH; VII, –C(O)NHNH₂; IX, –COOCH₃.

2-(Карбоксилэтенил)тиофен (X). Реакция распада МИ (X) происходит по ряду направлений: отрыв –OH группы, выброс –SH группы, а также элиминирование –COOH группы. В результате вышеназванных процессов при фрагментации X в масс-спектре появляются интенсивные пики ионов Φ_1 (m/z 137), Φ_2 (m/z 121) и Φ_3 (m/z 109) (схема 3).

2-(Метилэтанотирил)тиофен (XI). Основное направление реакции распада тиофена (XI) связано β -разрывом (по отношению S), что приводит к образованию стабильного иона Φ_1 (m/z 97), пик которого самый максимальный в масс-спектре аналогично тиофенам (VIII, XIV, XV, XVII, XVIII) за счет разрыва связи –C–C(O) по «бензильному» типу.

2-(Карбоксил-2-аминометиленил)тиофен (XII). Тиофен (XII) ведет себя под действием ЭИ подобно производным тиофена (VIII, XI). Ему свойствен прежде всего разрыв по «бензильному»

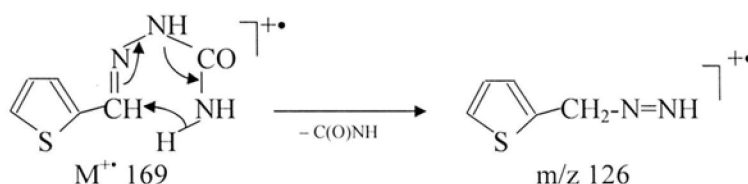
Схема 3 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (VI, X, XII)



*Примечание – где R: VI, –NH-C(O)CH₃; X, –CH=CH-COOH; XII, –C(NH₂)COOH.

типу. В результате «бензильного» разрыва из МИ элиминируется $-\text{COOH}$ с образованием иона Φ_1 , пик которого максимальный в масс-спектре с m/z 112 (таблицы 1, 2; схема 3). Наряду с ионом Φ_1 наблюдается пик второго по интенсивности протонированного иона тиофена Φ_2 (m/z 85), благодаря α -разрыву (по отношению S) с миграцией к S и 1C тиофенового ядра 2H-атомов и выбросом HCN (схема 3).

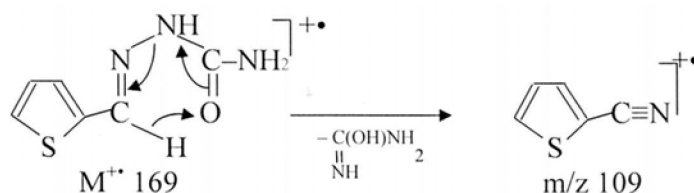
2-(Аминокарбонилгидразонил)тиофен (XIII). Начальная реакция распада производного тиофена (XIII) обусловлена перегруппировкой Мак-Лафферти с образованием иона Φ_1 (m/z 126, схема 4).



Второе направление фрагментации связано разрывом связи $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-$ группы $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ с образованием иона Φ_2 (m/z 125).

Доминирующее направление фрагментации обусловлено разрывом связи $=\text{N}-\text{NH}-$ с образованием иона Φ_3 (m/z 109) пик которого в масс-спектре (XIII) самый максимальный (таблицы 1, 2; схема 4).

Следует отметить, что образование иона Φ_3 (m/z 109) происходит за счет еще одной перегруппировки Мак-Лафферти по схеме:



2-(Этилэтаноатил)тиофен (XIV). Самый интенсивный пик фрагмента Φ_1 с m/z 97 в масс-спектре (XIV) возникает при элиминировании сложноэфирной части ($-\text{COOC}_2\text{H}_5$) из МИ по «бензильному» типу (схема 1). Аналогичный процесс наблюдался при фрагментации производных тиофенов (VIII, XI, XV, XVII, XVIII).

2-(Изопропилэтаноатил)тиофен (XV). Характер реакции распада производного тиофена (XV) аналогичен фрагментации 2-(этилэтаноатил)тиофена (XIV) в начальных этапах распада МИ под ЭИ. По аналогии с VIII, XI, XIV в масс-спектре XV содержатся самый интенсивный пик иона Φ_1 (m/z 97), обусловленный «бензильным» разрывом. Следующий по интенсивности пик иона Φ_2 с m/z 43 связан с карбкатионом $\text{HC}^+(\text{CH}_3)_2$.

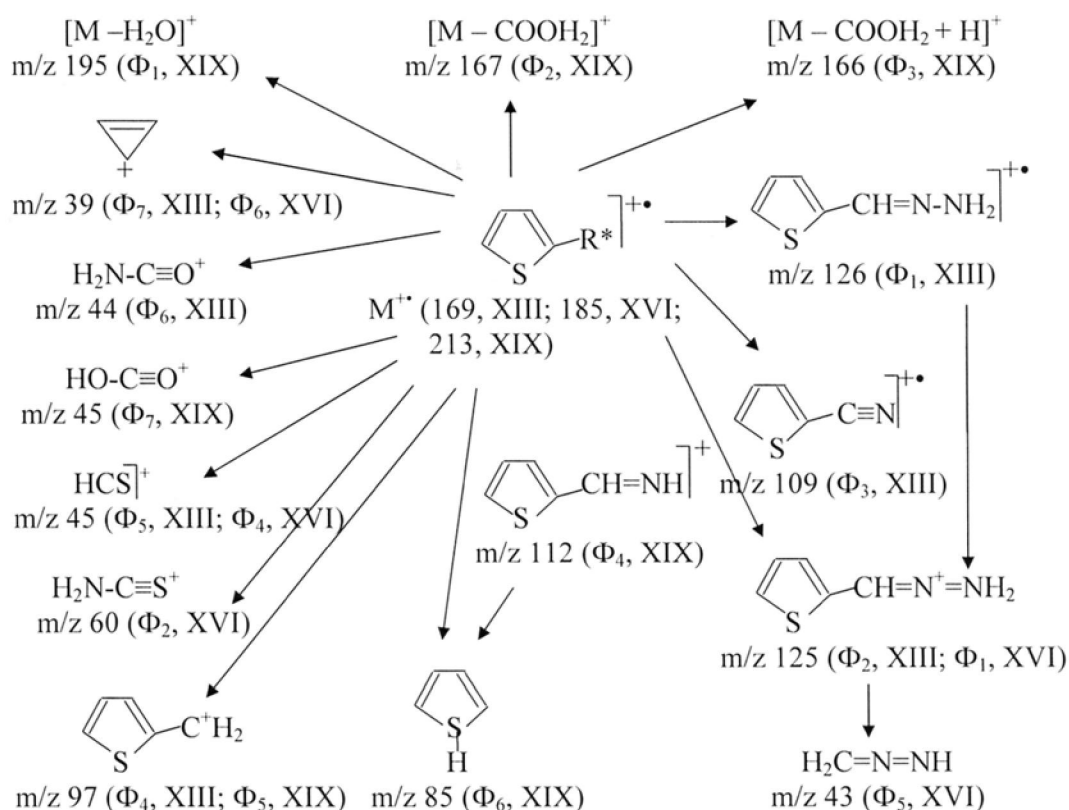
2-(Аминокарботионилгидразонил)тиофен (XVI). При замене кислорода 2-(аминокарбонилгидразонил)тиофена (XIII) на серу картина масс-спектра резко меняется. В противоположность тиофену (XIII) его тиоаналог (XVI) не содержит в масс-спектре максимальный пик иона Φ_3 (m/z 109, XIII), а пик иона Φ_2 (m/z 125, XIII) незначительный (Φ_1 , m/z 125, XVI). Самый интенсивный пик отвечает иону Φ_2 ($\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$, схема 4).

2-(Циклобутилэтаноатил)тиофен (XVII). Фрагментация МИ тиофена (XVII) характеризуется выбросом сложно-эфирной частицы ($-\text{COOC}_4\text{H}_7$) и образованием карбкатиона 2-метиленилтиофена (Φ_1 , m/z 97) аналогично тиофенам (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII).

Кроме того, в масс-спектре присутствует пик заметной интенсивности иона циклобутила Φ_2 m/z 55 (схема 1).

2-(Бутилэтаноатил)тиофен (XVIII). Производный тиофена (XVIII) ведет себя под ЭИ аналогично тиофенам (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII) и распадается по той же схеме, с образованием наиболее интенсивного иона Φ_1 (m/z 97). В масс-спектре присутствуют пики ионов для алифатических алканов Φ_3 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, m/z 57), Φ_5 ($[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, m/z 41), $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (m/z 29) и $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ (m/z 27).

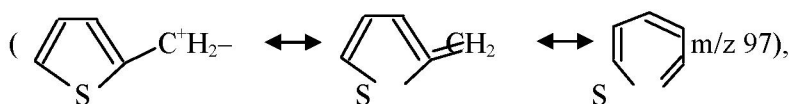
Схема 4 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (XIII, XVI, XIX)



*Примечание – где R: XIII, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$; XVI, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$; XIX, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$.

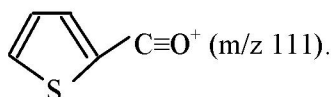
2-(5-Карбоксилэтиленил-4-оксо-2-аминометиленил)тиофен (XIX). Несмотря на длинный и сложный состав заместителя МИ в масс-спектре имеет значительную интенсивность (таблицы 1, 2). В высокомолекулярной области масс-спектра присутствуют интенсивные пики ионов Φ_1 (m/z 196), Φ_2 (m/z 167), Φ_3 (m/z 166), связанные с отщеплением H_2O , HCOOH и $\text{HCOOH}+\text{H}$ соответственно (таблица 2, схема 4).

Таким образом, на основании анализа масс-спектров 19 производных 2-замещенных тиофена (I-XIX) был предложен механизм образования фрагментных ионов. Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов от природы заместителей. Для многих изученных производных 2-замещенных тиофенов определены главные общие направление реакции распада МИ. Например, для тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVIII) характерно образование ионов-сульфония, содержащих полностью сопряженную систему двойных связей



затем приводящие к расширению цикла с образованием катиона тиопирилия.

Для тиофенов (IV, V, VII, IX) образование оксониевых ионов (тиофеноиловых)



Полученные результаты показывают, что даже небольшие изменения в составе заместителя являются причиной сложных процессов реакции распада МИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Misharina T.A., Vitt S.V., Golovhya R.V., Belikov V.M. The use of chemical modification for combined chromatographic-mass-spectrometric identification of isomeric thiophene and furan substances // *Zn. Anal. Khim.*, 61(10), 1986, p. 1876-1881.
- [2] Misharina T.A., Golovhya R.V., Strashnenko E.S., Medvedeva I.B. Sorption-structural mass-spectrometric characteristics of volatile components of model systems and flavor compounds with meat odor // *Zn. Anal. Khim.*, 49(7), 1994, p. 722-728.
- [3] Elmore J.S., Mottram D.S., Hierro E. Two-fibre solidphase microextraction combined with gas chromatography – mass-spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork // *J. Chromatography*, A. 205, 2000, p. 233-240.
- [4] Ames J.M., Guy R.C.E., Kipping G.J. Effect of pH and temperature on the formation of volatile compounds in cysteine /reducing sugar/ starch mixtures during extrusion cooking // *J. Agri-Food Chem.*, 49, 2001, p. 1885-1894.
- [5] Elmore J.S., Campo M.M., Enser M., Mottram D.S. Effect of Lipid composition on meat-like model systems containing cysteine, ribose and polyunsaturated fatty acids. *J. Agri. Food Chem.*, 50., 2002, p. 1126-1132.
- [6] Miller K.E., Bruno I.J. Isothermal Kovats retention indices of sulfur compounds on a poly (5% diphenyl – 95%dimethylsiloxane) stationary phase // *J. Chromatography*, A. 1007, 2003, p. 117-125.
- [7] Hofmann T., Schiberle P. *J. Agri-Food Chem.*, 43, 1995, p. 2187-2194.
- [8] Battery R.G., Stern D. T., Ling L.C. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 3, 791-795 (in Eng.)
- [9] Yu T.H., Wu C.V., Ho C.T. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 4, 1005-1009 (in Eng.)
- [10] Egolf L.M., Jurs P.S. *J. Anal. Chem.* 1993, 65, 3119-3126 (in Eng.)
- [11] Nedjma M., Vaujean A. *J. Chromatography*. 1995, A,704, 495-502 (in Eng.)
- [12] Acree T., Arn H. *Cornell University Flavornet*. 1997. (in Eng.)
- [13] Kim J.S. *PhD Thesis. Technischen Universitat Berlin*, 2001. (in Eng.)
- [14] Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., Guy R.C.E. *J. Agri-Food Chem.*, 2000, 48, 3497-3506. (in Eng.)
- [15] Agr X.X., Tesaric K., Janak J. *J. Chromatography*. 1973, 95, 207-215. (in Eng.)
- [16] Ryba M. *J. Chromatography*. 1976, 9,3, 207-215. (in Eng.)
- [17] Macku C., Shibamoto T. *J. Agri-Food Chem.*, 1991, 39, 1987-1989. (in Eng.)
- [18] Golovnya R.V., Garbuzov V.G., Aerov A.F. *Izv. Akad.Nauk.SSSR ser.khim.* 1978,11, 2271-2274 (in Eng.)
- [19] Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК/«Наука/интерперюдка», 2001, 286 с.
- [20] Mass-spectral Library NIST (2002).

REFERENCES

- [1] Misharina T.A., Vitt S.V., Golovhya R.V., Belikov V.M. *Zn. Anal. Khim.*, 1986, 61(10), 1876-1881. (in Eng.)
- [2] Misharina T.A., Golovhya R.V., Strashnenko E.S., Medvedeva I.B. *Zn. Anal. Khim.*, 1994, 49(7), 722-728. (in Eng.)
- [3] Elmore J.S., Mottram D.S., Hierro E. *J. Chromatography*, 2000, A, 205, 233-240. (in Eng.)
- [4] Ames J.M., Guy R.C.E., Kipping G.J. *J. Agricultural and Food Chem.*, 2001, 49, 1885-1894. (in Eng.)
- [5] Elmore J.S., Campo M.M., Enser M., Mottram D.S. *J. Agri. Food Chem.*, 2002, 50, 1126-1132. (in Eng.)
- [6] Miller K.E., Bruno I.J. *J. Chromatography*, 2003, A, 1007, 117-125. (in Eng.)
- [7] Hofmann T., Schiberle P. *J. Agri-Food Chem.*, 1995, 43, 2187-2194. (in Eng.)
- [8] Battery R.G., Stern D. T., Ling L.C. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 3, 791-795. (in Eng.)
- [9] Yu T.H., Wu C.V., Ho C.T. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 4, 1005-1009. (in Eng.)
- [10] Egolf L.M., Jurs P.S. *J. Anal. Chem.* 1993, 65, 3119-3126. (in Eng.)
- [11] Nedjma M., Vaujean A. *J. Chromatography*. 1995, A, 704, 495-502. (in Eng.)
- [12] Acree T., Arn H. *Cornell University Flavornet*. 1997. (in Eng.)
- [13] Kim J.S. *PhD Thesis. Technischen Universitat Berlin*, 2001. (in Eng.)
- [14] Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., Guy R.C.E. *J. Agri-Food Chem.*, 2000, 48, 3497-3506. (in Eng.)
- [15] Agr X.X., Tesaric K., Janak J. *J. Chromatography*. 1973, 95, 207-215. (in Eng.)
- [16] Ryba M. (in Eng.)
- [17] (in Eng.)
- [18] (in Eng.)
- [19] V.G. Zaykyn, A.V. Varlamov, A.I. Mikaya, N.S. Prostavok. Bases of mass spectrometry of organic compounds, M., MAIK Science/Interperiodica, 2001. 286p. (in Russ.)
- [20] Mass-spectral Library NIST (2002). (in Eng.)

КЕЙБІР 2-ОРЫНБАСҚАН ТИОФЕНДЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ ФРАГМЕНТАЦИЯ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

С. Ж. Жұмағалиев, А. Т. Сағынаев, А. И. Әбілхайыров, Т. П. Серіков

ҚР БҒМ, Атырау мұнай және газ институты, Қазақстан

Тірек сөздер: тиофен, масс-спектр, ион, электрон, ионизациялау, элиминирлену, карбкатион, фрагментациялау.

Аннотация. Өртүрлі радикалдары бар кейбір 2-орынбасқан тиофендердің масс-спектрлері зерттелінді:



R(I-XIX), мұндағы R I: $-\text{CH}_2\text{OH}$; II: $-\text{Cl}$; III: $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$; IV: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; V: $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; VI: $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$; VII: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$; VIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$; IX: $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; X: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XI: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; XII: $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XIII: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; XIV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; XV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XVI: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; XVII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_7$; XVIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$; XIX: $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

Молекулалық иондардың (МИ) фрагментацияларының ерекшеліктері орынбасушылардың табиғатына тәуелділігі көрсетілді. Зерттелген 2-орынбасқан тиофендердің (I-XIX) МИ-ның ыдырау реакциясының негізгі сипаттамалық бағыты анықталды. Он екі 2-орын басқан тиофендердің масс-спектрлерін талдау негізінде қосылыс құрылымының оның фрагменттелуі арасындағы корреляцияны жасауға мүмкіндік беретін эмпириялық ережелер қатарын шығаруға мүмкін болды. Тиофенді сақинамен метилен (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII) арқылы орынбасардың эфирлі немесе қышқылды бөлшектері байланысқан жағдайда сульфонилі шыңды-сызықтың қарқындылығы максималды m/z 97 болды. Масс-спектрлердегі (IV, V, VII, IX) оксонилі ионның максималды шыңды-сызығы m/z 111, тиофенді сақинамен орынбасардың байланысуы каронил арқылы болған жағдайда, β -байланысының үзілінуіне қатысты болады. Тиофенил күкіртіне (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%) қатысты орынбасарлардағы β - және γ орын кезінде сутек атомы бар болған жағдайда, m/z 85 иондардың қарқынды шыңды-сызықтары байқалады. m/z 85 ионы салыстырмалы түрде тиофеннің тұрақты протондалған ($[\text{C}_4\text{H}_4\text{S H}]^+$) катионы болып табылады, оның түзілуіне орынбасар сутегінің екі мәртелік миграциясы әсер етеді. 2-орынбасқан тиофендердің орынбасарлары ретінде ($-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$) электрон-акцепторлары болған жағдайда, масс-спектрлерде m/z 83 (II, IV, V, VII, IX) тиофенил иондарының біршама шыңды-сызықтары болды. Сонымен, масс-спектрлерде m/z 45 тиоформиль иондарының шыңды-сызықтарының болуы дерегі, демек, тиофенилдің C2 және C5 атомдарының біреуінің сутек атомымен байланысқанын көрсетеді.