

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 44 – 50

**MASS SPECTRUMS AND FEATURES OF FRAGMENTATION
OF SOME N,N-DIALKYL-2-TIOFENYLACEDAMIDS**

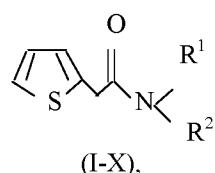
A. T. Saginayev, A. I. Abilkhairov, S. Zh. Zhumagaliev

Atyrau Institute of Oil and Gas, Atyrau, Kazakhstan.

E-mail: asaginaev@mail.ru

Keywords: thiophenylacedamide, ionization, elimination, carbocation, fragmentation.

Abstract. Ten mass spectra of some N,N-dialkyl-2-thiophenylacetamide samples were investigated.



R¹, R²: I, -C₄H₉, -C₄H₉; II, -C₁₀H₂₁, -CH₃; III, -C₆H₁₃, -C₆H₁₃; IV, -C₇H₁₅, -C₇H₁₅; V, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇; VI, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII, -C₈H₁₇, -C₈H₁₇; VIII, -C₁₉H₁₉, -C₁₉H₁₉; IX, -C₁₀H₂₁, -C₁₀H₂₁; X, -C₁₁H₂₃, -C₁₁H₂₃ respectively.

The fragmentation features of the molecular ions depending on the nature of the alkyl radicals were identified.

2-thiophenylacetic acid (I-X) amides have mass spectra which contains significant peaks of molecular ions and regardless of the alkyl radicals' nature, they undergo main direction of fragmentation, due to the formation of ⁺O=C-N(R¹R²) ions, which are mainly the greatest peaks in the mass spectra.

The charge localization on the acyl part ([2-C₄H₄S-CH₂] ⁺, m/z 97) of thiophenyl fragment is typical for them, however, unlike the acids and esters, the process occurs in a less extent. In the mass spectra of N,N-di-(ethylhexyl)-2-thiophenylacetamide (VI), the fragment H-N⁺(C₈H₁₇)=CH₂ cm/z 142 has the highest intensity, not ⁺O=C-N(CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₂m/z 268 ion, there is a significant peak with m/z 44, in contrast to other amides.

H-N⁺(R)=CH₂ ion peaks are important in determining the structure of amides, since m/z (29 + R) depends on the mass number of one of the alkyl groups bonded to the nitrogen atom. However, in the case of the amide (II) these (R-NH=CH₂) ions do not exist.

At low mass numbers hydrocarbon ions peaks with different intensities and composition depending on the length and structure of the alkyl radical can be observed.

Thus, all examined N,N-dialkyl-2-thiophenylamides (I-X) are characterized by the formation of ⁺O=C-N(R¹R²) and [C₄H₄S-CH₂]⁺ ions, as well as [C_nH_{2n+1}]⁺ (n≥2) alkyl ions.

УДК 543.51:547.73:298

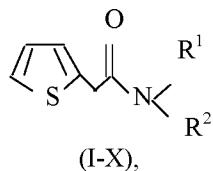
**МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ
НЕКОТОРЫХ N,N-ДИАЛКИЛ-2-ТИОФЕНИЛАЦЕТАМИДОВ**

A. T. Сагинаев, А. И. Абильхайров, С. Ж. Жумагалиев

Атырауский институт нефти и газа, Атырау, Казахстан

Ключевые слова: тиофенилацетамид, ионизация, элиминирование, карбкатион, фрагментация.

Аннотация. Изучены десять масс-спектров некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов.



где R¹ и R²: I, -C₄H₉, -C₄H₉; II, -C₁₀H₂₁, -CH₃; III, -C₆H₁₃, -C₆H₁₃; IV, -C₇H₁₅, -C₇H₁₅; V, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇; VI, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII, -C₈H₁₇, -C₈H₁₇; VIII, -C₁₉H₁₉, -C₁₉H₁₉; IX, -C₁₀H₂₁, -C₁₀H₂₁; X, -C₁₁H₂₃, -C₁₁H₂₃ соответственно.

Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов в зависимости от природы алкильных радикалов.

Амиды 2-тиофенилэтановых кислот (I-X) содержат в масс-спектрах значительные пики молекулярных ионов и они независимо от природы алкильных радикалов претерпевают основное направление фрагментации, обусловленное образованием ионов ⁺O=C-N(R¹R²), пики которых в масс-спектрах в основном самые максимальные.

Для них еще характерна локализация заряда ина тиофенильных фрагментах ацильной части ([2-C₄H₄S-CH₂]⁺, m/z 97), однако в отличие от кислот и эфиров этот процесс протекает в меньшей степени. В масс-спектре N,N-ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамида (VI) наибольшую интенсивность имеет не ион ⁺O=C-N(CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₂ cm/z 268, а фрагмент H-N⁺(C₈H₁₇)=CH₂ cm/z 142, еще имеется значительный пик cm/z 44, в отличие от остальных амидов.

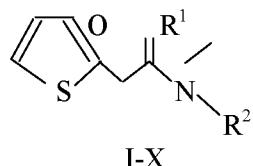
Пики ионов типа H-N⁺(R)=CH₂ имеют большое значение для установления строения амидов, так как m/z (29+R) зависит от массового числа одной из алкильных групп, связанных с атомом азота. Однако, в случае амida (II) ионы данного типа (R-⁺NH=CH₂) вовсе отсутствуют.

В области низких массовых чисел наблюдаются пики углеводородных ионов с различными интенсивностями и по составу в зависимости от длины и строения алкильных радикалов.

Таким образом, для всех изученных N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X) характерно образование ионов ⁺O=C-N(R¹R²) и [C₄H₄S-CH₂]⁺, а также алкильных ионов [C_nH_{2n+1}]⁺ (n≥2).

Ацетамид и пропенамид применяют в производстве бумаги, кожи, лекарственных препаратов, а также являются мономером для получения полиакриламида и различных сополимеров [1-12]. Достаточно сказать, что пептиды и белки, лежащие в основе живых организмов, содержат многочисленные амидные группировки, поэтому к ним проявляют большой интерес химики-органики во всем мире [13-18].

В продолжение исследований [19] по изучению 2-замещенных тиофенов, в данной работе рассмотрены масс-спектры некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X), с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы алкильных радикалов.



I-X,

где I: R¹=R²=-C₄H₉; II: R¹=-C₁₀H₂₁, R²=-CH₃; III: R¹=R²=-C₆H₁₃; IV: R¹=R²=-C₇H₁₅; V: R¹=-C₇H₁₅, R²=-C₈H₁₇; VI: R¹=R²=-CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII: R¹=R²=-C₈H₁₇; VIII: R¹=R²=-C₁₉H₁₉; IX: R¹=R²=-C₁₀H₂₁; X: R¹=R²=-C₁₁H₂₃ соответственно.

В таблице 1 даны названия изученных N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X) и их масс-спектры (пик МИ и 10 наиболее интенсивных пиков характеристических ионов).

В таблице 2 приведены стабильности МИ (W_{MI}) и фрагментных ионов (Φ_1 - Φ_{10}) от полного ионного тока. Из таблицы 1 видно, что пики МИ довольно интенсивные и их стабильность к электронной ионизации (ЭИ) колеблется в пределах 3,1÷6,5% (таблица 2).

Первым актом реакции распада МИ тиофенилацетамидов (I-X) являются «бензильный» разрыв (по отношению тиофенила) по аналогии производных тиофена [20], однако в отличие от них с образованием устойчивого оксониевого иона ⁺O=C-N(R¹R²) (Φ_1 , схема). Пик этих ионов в масс-

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

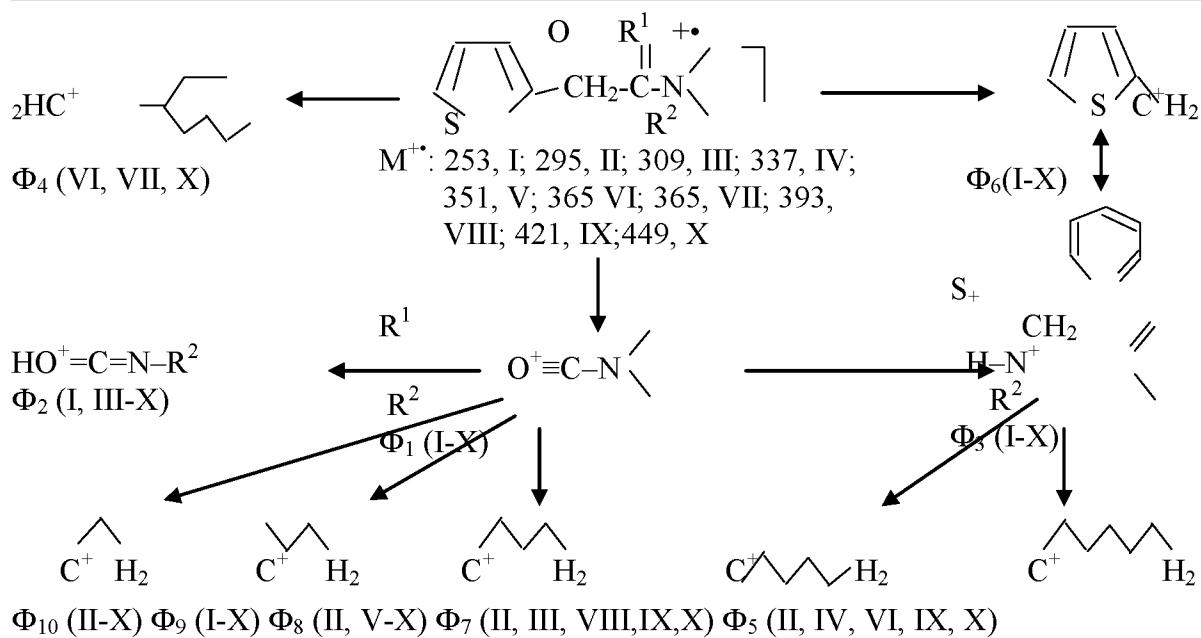
№	Название	Масс-спектр*: m/z (J _{отн.} , %)
I	N,N-дигексил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 253(21), 210(2), 156(91), 128(2), 112(2), 100(32), 97(18), 86(15), 57(100), 41(10), 29(6)
II	N,N-метилдекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 295(18), 198(100), 99(10), 97(16), 85(50), 71(42), 57(60), 44(17), 43(32), 41(6), 29(2)
III	N,N-дигексил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 309(21), 238(2), 212(100), 184(2), 128(12), 114(16), 97(15), 85(81), 57(13), 43(51), 41(3)
IV	N,N-дигептил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 337(17), 240(94), 212(2), 156(1), 142(8), 128(14), 99(6), 97(12), 57(100), 44(3), 43(9)
V	N,N-гептилоктил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 351(17), 254(100), 156(5), 142(12), 128(9), 113(3), 99(3), 97(13), 71(41), 57(96), 43(12)
VI	N,N-ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 365(18), 268(43), 266(14), 156(21), 142(100), 113(26), 97(31), 71(82), 57(79), 44(31), 43(21)
VII	N,N-диоктил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 365(17), 268(100), 240(3), 170(2), 156(7), 142(15), 113(4), 97(11), 71(74), 57(63), 43(13)
VIII	N,N-диноний-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 393(19), 296(100), 268(3), 170(5), 156(14), 127(3), 97(8), 85(38), 71(55), 57(33), 43(14)
IX	N,N-дидекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 421(16), 324(100), 248(3), 184(4), 170(13), 99(13), 97(10), 85(48), 71(40), 57(42), 43(15)
X	N,N-диундекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺ 449(19), 352(100), 184(13), 155(3), 113(8), 99(17), 97(9), 85(38), 71(40), 57(52), 43(13)

* В масс-спектре даны параметры пика молекулярного иона (M⁺) и 10 наиболее интенсивных пиков.

Таблица 2 – Стабильность МИк ЭИ (W_{МИ}) и характеристических фрагментных ионов (Φ₁-Φ₁₀) от полного ионного тока некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

№ соед.	W _{МИ}	m/z (J, %)									
		Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	Φ ₆	Φ ₇	Φ ₈	Φ ₉	Φ ₁₀
I	6,5	156 (28,2)	100 (10,0)	86 (4,7)	–	–	97 (5,3)	–	–	57 (31,2)	–
II	4,5	198 (25,2)	–	–	–	99 (2,4)	97 (4,0)	85 (12,6)	71 (10,5)	57 (15,2)	43 (8,1)
III	5,8	212 (27,9)	128 (3,4)	114 (4,5)	–	–	97 (4,2)	85 (22,6)	71 –	57 (3,7)	43 (14,2)
IV	5,7	240 (29,8)	142 (2,5)	128 (4,7)	–	99 (1,9)	97 (3,8)	–	–	57 (33,6)	43 (2,8)
V	4,7	254 (27,9)	156 (1,3)	128 (2,4)	–	99 (1,0)	97 (3,7)	–	71 (11,3)	57 (26,8)	43 (3,4)
VI	3,1	268 (8,0)	156 (3,8)	142 (18,4)	113 (4,7)	–	97 (5,7)	–	71 (15,1)	57 (14,6)	43 (3,8)
VII	4,8	268 (28,3)	156 (1,8)	142 (4,2)	113 (1,0)	–	97 (2,9)	–	71 (21,0)	57 (17,6)	43 (3,7)
VIII	5,7	296 (30,3)	170 (1,4)	156 (4,0)	127 (0,8)	–	97 (2,6)	85 (11,4)	71 (16,8)	57 (10,0)	43 (4,3)
IX	4,5	324 (28,3)	184 (1,0)	170 (3,7)	–	99 (3,5)	97 (2,6)	85 (13,6)	71 (11,5)	57 (12,0)	43 (4,3)
IX	5,1	352 (28,3)	198 (1,0)	184 (3,4)	113 (2,1)	99 (4,8)	97 (2,4)	85 (10,9)	71 (11,2)	57 (14,6)	43 (3,7)

спектре самый максимальный (за исключением VI, таблицы 1, 2). Фрагмент Φ₁ далее теряет бутениловый радикал с переносом Н к кислороду и превращается в ион Φ₂ (таблица 2; схема). Образование иона Φ₃ (таблица 2; схема) можно объяснить одновременным отрывом CO и части алкильного радикала из иона Φ₁. Оба иона Φ₁ и Φ₃ в масс-спектрах дают пики заметной интенсивности, за исключением амида VI, где пик иона Φ₃ самый максимальный, благодаря разветвленной структуры алкильных радикалов.

Схема – Фрагментация МИ *N,N*-дialкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

В случае амида II ионы Φ_2 и Φ_3 вовсе отсутствует. В масс-спектрах амидов (I-X) имеются также пики ионов, отвечающие углеводородным фрагментам (Φ_4 , Φ_5 , Φ_7 - Φ_{10} ; таблица 2, схема), что всегда наблюдается наличие в молекуле длинных алкильных цепей.

***N,N*-дибутил-2-тиофенилацетамид (I).** Пик с m/z 253, отвечает молекулярному иону. Основной пик в масс-спектре имеет m/z 156 (Ф₁, таблица 1, 2; схема). Ион $\Phi_1(m/z 156)$ обусловлен выбросом радикала метиленитиофена ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}_2]^+$) из МИ и является характеристичным для ацетамида (I). Итак, в масс-спектре соединения I присутствуют еще четыре характеристических пиков, отвечающих ионам $\Phi_2(m/z 100)$, $\Phi_3(m/z 86)$, $\Phi_6(m/z 97)$ и $\Phi_9(m/z 57)$.

Следует отметить, что высокая интенсивность пика иона $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}\text{Ph}]^+$ (m/z 156, таблица 2; схема) говорит о легкой потере радикала с m/z 97.

Максимальный пик с m/z 57 отвечает карбкатиону бутила (C_4H_9). Пик с m/z 100 (Φ_2) соответствует выбросу молекулы бутена (C_4H_8) из основного иона $\Phi_2(m/z 156)$. В случае пика с m/z 86 иона Φ_3 может образоваться из иона Φ_1 при выбросе CO и C_3H_6 (схема) одновременно.

***N,N*-метилдекил-2-тиофенилацетамид (II).** Первый акт реакции распада МИ, обусловлен выбросом 2-метиленитиофена аналогично ацетамиду (I). Пик возникающего иона Φ_1 – самый максимальный в масс-спектре (m/z 198, таблица 1, 2; схема). Далее этот ион теряет большой радикалдекил ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}$) с образованием ион-радикала Φ_9 с m/z 57($\text{O}=\text{C}=\text{N}^+-\text{CH}_3$). Кроме этого в масс-спектре имеются пики ионов углеводородов Φ_5 , Φ_7 , Φ_8 , Φ_9 , Φ_{10} (m/z 99, 85, 71, 57, 43), связанные с присутствием радикала децила в молекуле ацетамида (II). В отличие от ацетамида (I) в масс-спектре II отсутствуют пики ионов Φ_2 и Φ_3 , из-за влияния метилового радикала при N.

***N,N*-дигексил-2-тиофенилацетамид (III).** Характер реакции распада МИ (III) аналогичен распаду амидов (I, II). Однако есть небольшие отличия. Самый максимальный пик отвечающий иону Φ_1 (m/z 212) образован в результате α -разрыва (по отношению к кислороду). Возникающий оксониевый ион (m/z 212, таблица 2; схема) далее способен терять гексен с миграцией водорода, с образованием иона Φ_2 (m/z 128), еще выбрасывают CO и пентена, приводящие к появлению аммониевого иона Φ_3 (m/z 114). В низкомолекулярной области масс-спектра наблюдается второй по интенсивности пик с m/z 85 (Φ_7), массовое число которого входит в гомологический ряд ионов с m/z 57 (Φ_9), m/z 43 (Φ_{10}), типичных для н-алканов[5]. Следует обратить внимание, что среди ионов с m/z : 85, 57, 43 отсутствует ион с m/z 71. Так как, процесс образования иона с m/z 71 невозможен в амиде (III), имеющем гексильные радикалы, зато очень большую интенсивность имеет вышеупомянутый фрагмент Φ_7 (m/z 85).

N,N-дигептил-2-тиофенилацетамид (IV). Реакции распада МИ (IV) идут аналогично (I-III) и приводят к максимальным пикам ионов Φ_1 см/z 240 и Φ_9 см/z 57. Образуются также фрагменты, возникающие в результате реакции распада основного иона Φ_1 . И так, это ионы Φ_2 и Φ_3 (м/z 142, $\text{HO}^+=\text{C}=\text{N}-\text{C}_7\text{H}_{15}$ и м/z 128, $\text{HN}^+(\text{C}_7\text{H}_{15})=\text{CH}_2$, таблица 2; схема). А также в масс-спектре имеются пики углеводородных карбкатионов $\Phi_5, \Phi_9, \Phi_{10}$ (м/z: 99, 57, 43), возникающих из гептильных радикалов молекулы.

N,N-гептилоктил-2-тиофенилацетамид (V). Реакции распада МИ (V) идут аналогично (I-IV), приводят в начальном этапе фрагментации к максимальному пику иона Φ_1 см/z 254. Далее ион Φ_1 элиминирует гептила, октила, а также CO и C_7H_{14} , превращаясь в ионы: Φ_2 см/z 156, м/z 142 и Φ_3 см/z 128 (таблица 2; схема).

Кроме этого, в масс-спектре имеются пики углеводородных ионов Φ_8, Φ_9 и Φ_{10} (м/z: 71, 57, 43). Следует отметить, что интенсивность пика иона Φ_9 (м/z 57) очень высокий (таблица 1, 2; схема).

N,N-ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамид (VI). Фрагментация амида (VI) подчиняется общим закономерностям, выведенным для других тиофенилацетамидов (I-V). В отличие от аналогов в масс-спектре VI самый интенсивный пик обусловлен фрагментом Φ_3 см/z 142, образующийся при элиминировании одновременно CO и C_7H_{14} из иона Φ_1 (таблица 2; схема), высокая стабильность которого (Φ_3 м/z 142), по-видимому, связана с изостроением углеводородной цепи фрагмента. Два других высокоинтенсивных пиков см/z 71 и 57 в масс-спектре VI обусловлен фрагментами Φ_8 и Φ_9 (таблица 2; схема).

N,N-диоктил-2-тиофенилацетамид (VII). Первым актом фрагментации является элиминирование радикала 2-метиленитиофена (м/z 97) с образованием иона Φ_1 , пик которого в масс-спектре самый максимальный, аналогично амидам (I-V). Далее из этого иона Φ_1 происходит выброс октена (м/z 112), одного из радикала октила и образование иона Φ_2 (м/z 156), а также из иона Φ_1 , повидимому, отщепляется $\text{CO}+\text{C}_7\text{H}_{14}$ и приводит к образованию иона Φ_3 (м/z 142). Интенсивность этих ионов (Φ_2, Φ_3 ; таблица 1, 2) не велика. Другие пики в масс-спектре VII отвечают фрагментам, образующимся за счет распада октильных радикалов (Φ_4 , м/z 113; Φ_8 , м/z 71; Φ_7 , м/z 57; табл. 2; схема). Следует отметить, что интенсивность пика ионов Φ_8 , Φ_7 высокая. Еще в масс-спектре имеется пик иона 2-метиленитиофена (Φ_6 , м/z 97) образование которого происходит за счет бензильного разрыва [20].

N,N-динонил-2-тиофенилацетамид (VIII). Главным актом фрагментации амида (VIII) также является потеря 2-метиленитиофена. Образующийся ион Φ_1 (м/z 296) самый максимальный (таблицы 1, 2). Далее процесс фрагментации происходит аналогично амиду (VII). Однако, имеются небольшие различия в масс-спектрах этих соединений (VII, VIII). Например, в масс-спектре VIII присутствие интенсивного пика иона Φ_7 (м/z 85), который совсем отсутствует в VII.

N,N-диоктил-2-тиофенилацетамид (IX). Самый интенсивный пик в масс-спектре отвечает иону $^+O\equiv C-N(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ с м/z 324 (Φ_1 , таблицы 1, 2; схема), образующемуся за счет элиминирования 2-метиленитиофена из МИ, аналогично реакции распадам I-VIII и далее происходит аналогично распаду N,N-динонил-2-тиофенилацетамиду (VIII).

N,N-диундекил-2-тиофенилацетамид (X). Характер реакции распада N,N-диундекил-2-тиофенилацетамида (X) аналогичен распадам I-IX (таблица 2; схема).

Таким образом, все превращения, связанные с элиминированием фрагмента $\text{C}'\text{H}_2$,

можно себе представить как распад МИ по типу образования ацильных ионов $^+O\equiv C-N(\text{R}^1\text{R}^2)$ и по типу «бензильного» разрыва (по отношению S; β -разрыв) с образованием иона

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зенкевич И.Г., Кузнецова Л.М. Логические критерии предсказания газовых индексов задержания хроматографии от физико-химических свойств органических соединений // ДАН СССР, 315(4), 1990, с. 881-885.
- [2] Chen J., Vang M., Ho C.T. Volatile compounds generated from thermal degradation of N-acetylglucosamine J. Agri. Food Chem., 46, 1998, p. 3207-3209.

- [3] Dalliige J., Van Stee L.L.P., Xu., Williams J., Becns J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. // *J. Chromatogr. A*, 974, 2002, p. 169-184.
- [4] Gronowitz S. *Thiophene and its derivatives*. V. 1. N. Y.: Wiley-Interscience. 1985.p. 671.
- [5] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 2-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol // *J. Org. Chem.* 1973. 38, № 14.p. 2457-2460.
- [6] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 3-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol // *J. Org. Chem.* 1974. - 39, № 12.-p. 1689-1691.
- [7] Maccarone E., Musumarra G., Tomaselli G. A. Cineticadellareazionedei 2-tiofensolfonil cloruri 5-sostituiti con anilina in metanolo // *J. Annali di chimica*. 1973.-63.-p. 861-866.
- [8] Hurd C.D., Moffat J. Reactions of aceto-2-thiophenamide. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1951.-73.-p. 613-615.
- [9] Schulte G.R., Ehrigg F.J. 3-Aroyl-2-oxindole-l-carboxamides. / Pfizer Inc. EP 0421749; JP 1991151380; US 5059693.
- [10] Elmore I., Bouska J.J., Marcotte P.A. et al. Aryl ketones as novel replacements for the C-terminal amide bond of succinylhydroxamate MMP inhibitors// *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998. - 8, № 22. - p. 3251.
- [11] Wierzbicki M., Sauveur F., Bonnet J. et al. Thiophene cpds., process for their preparation and pharmaceutical compsns. containing them. / ADIR et Cie. EP 0728755; FR 2730996; JP 1996253470.
- [12] Hutton J. et al. Use of titanium thienyl anion and a simple procedure for introducing a thiol group into thiophene in the development of a manufacturing route to the 5-lipoxygenase inhibitor ZD 4407 // *J. Org. Process Res. Dev.* -1997. - 1, № 1.-p. 61.
- [13] Raju B.G., Scott I.L., Biediger R.J. et al. N,N-Disubstd. amides that inhibit the binding of integrins to their receptors / Texas Biotechnology Corp.US 6096773; WO 9952493; WO 9952898.
- [14] Gossett L.S. et al. The synthesis and biological activity of a series. // *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999. - 9, № 1. - p. 75.
- [15] Saito H., Kobaya-shi E., Gomi K. et al. Synthesis and antitumor activity of duocarmycin derivatives: A-ring pyrrole compounds bearing 5-membered heteroarylacryloyl groups // *Chem. Pharm. Bull.* 1999. - 47, № 10. - p. 1393.
- [16] Chen B.C. et al. Novel triethylsilane mediated reductive N-alkylation of amines: Improved synthesis of 1-(4-imidazolyl)methyl-4-sulfonylbenzodiazepines new farnesyltransferase inhibitors. // *Tetrahedron Lett.* 2001.- 42, № 7.-p. 1245.
- [17] Uckun F.M., Sudbeck E.A., Venkatachalam T.K. Regiospecific synthesis, X-ray crystal structure and biological activities of 5-bromo thiophenethyl thioureas. // *Tetrahedron Lett.* 2001. - 42, № 38. - p. 6629.
- [18] Dean T.R., Chen H.H., May J.A. Thiophene sulfonamides useful as carbonic anhydrase inhibitors. / Alcon Laboratories, Inc. // EP 0527801; JP 1993508832; US 5153192; US 5240923; WO 9115486.
- [19] Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Абильхайров А.И., Сериков Т.П. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых 2-замещенных тиофенов // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2015. – № 3. – С. 17-26.
- [20] Zaikin V.G. Personal Communication: Retention indices measured during the period 2001 to 2003. (NIST).

REFERENCES

- [1] Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M., Logic Criteria on Prediction of Gas Chromatographic Retention Indices from Physico-Chemical Properties of Organic Compounds. *Dokl. Akad.Nauk SSSR*, **1990**, 315(4), p. 881-885.(in Rus).
- [2] Chen J., Vang M., Ho C.T. Volatile compounds generated from thermal degradation of N-acetylglucosamine. *J. Agri. Food Chem.*, **1998**, 46, p. 3207-3209.(in Eng.).
- [3] Dalliige J., Van Stee L.L.P., Xu., Williams J., Becns J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 974, p. 169-184. (in Eng.).
- [4] Gronowitz S. *Thiophene and its derivatives*. V. 1. N. Y.: Wiley-Interscience. **1985**.p. 671.(in Eng.).
- [5] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 2-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol. *J. Org. Chem.* **1973**. 38, № 14.p. 2457-2460.(in Eng.).
- [6] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 3-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol. *J. Org. Chem.* **1974**. 39, № 12.p. 1689-1691.(in Eng.).
- [7] Maccarone E., Musumarra G., Tomaselli G.A. Cineticadellareazionedei 2-tiofensolfonil cloruri 5-sostituiti con anilina in metanolo. *J. Annali di chimica*. **1973**. 63.p. 861-866.(in Eng.).
- [8] Hurd C.D., Moffat J. Reactions of aceto-2-thiophenamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**.73.p. 613-615.(in Eng.).
- [9] Schulte G.R., Ehrigg F.J. 3-Aroyl-2-oxindole-l-carboxamides. *Pfizer Inc.* EP 0421749; JP 1991151380; US 5059693.
- [10] Elmore I., Bouska J.J., Marcotte P.A. et al. Aryl ketones as novel replacements for the C-terminal amide bond of succinylhydroxamate MMP inhibitors. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**. 8, № 22. p. 3251.(in Eng.).
- [11] Wierzbicki M., Sauveur F., Bonnet J. et al. Thiophene cpds., process for their preparation and pharmaceutical compsns. containing them. *ADIR et Cie.* EP 0728755; FR 2730996; JP 1996253470.(in Eng.).
- [12] Hutton J. et al. Use of titanium thienyl anion and a simple procedure for introducing a thiol group into thiophene in the development of a manufacturing route to the 5-lipoxygenase inhibitor ZD 4407. *J. Org. Process Res. Dev.* **1997**. 1, № 1.p. 61. (in Eng.).
- [13] Raju B.G., Scott I.L., Biediger R.J. et al. N,N-Disubstd. amides that inhibit the binding of integrins to their receptors. *Texas Biotechnology Corp.*US 6096773; WO 9952493; WO 9952898.(in Eng.).
- [14] Gossett L.S. et al. The synthesis and biological activity of a series. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**. 9, № 1. p. 75.(in Eng.).
- [15] Saito H., Kobaya-shi E., Gomi K. et al. Synthesis and antitumor activity of duocarmycin derivatives: A-ring pyrrole compounds bearing 5-membered heteroarylacryloyl groups. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**. 47, № 10. p. 1393.

- [16] Chen B.C. et al. Novel triethylsilane mediated reductive N-alkylation of amines: Improved synthesis of 1-(4-imidazolyl)methyl-4-sulfonylbenzodiazepines new farnesyltransferase inhibitors. *Tetrahedron Lett.* **2001**. 42, №7. p. 1245.
- [17] Uckun F.M., Sudbeck E.A., Venkatachalam T.K. Regiospecific synthesis, X-ray crystal structure and biological activities of 5-bromothiophenethyl thioureas. *Tetrahedron Lett.* **2001**. 42, № 38. p. 6629.
- [18] Dean T.R., Chen H.H., May J.A. Thiophene sulfonamides useful as carbonic anhydrase inhibitors. *Alcon Laboratories, Inc.* // EP 0527801; JP 1993508832; US 5153192; US 5240923; WO 9115486.
- [19] Zhumagaliev S.Zh., Saginayev A.T., Abilkhairov A.I., Serikov T.P. Mass-spectra and features of fragmentation of some 2-replaced tiofens. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii.* **2015**, №3, p.17-26(in Rus).
- [20] Zaikin V.G. *Personal Communication:* Retention indices measured during the period 2001 to **2003**.(NIST).(in Eng.).

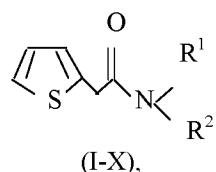
КЕЙБІР N,N-ДИАЛКИЛ-2-ТИОФЕНИЛАЦЕТАМИДТЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ ФРАГМЕНТАЦИЯ ЕРЕКШЕЛІКТЕРИ

А. Т. Сағынаев, А. И. Әбілхайыров, С. Ж. Жұмагалиев

Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ., Қазақстан

Тірек сөздер: тиофенилацетамид, ионизациялау, элиминирлену, карбкатион, фрагментациялау.

Аннотация. Кейбір N,N-диалкіл-2-тиофенилацетамидтердің (I-X) масс-спектрлері зерттелінген.



мұндағы R¹ и R² сәйкесінше: I, -C₄H₉, -C₄H₉; II, -C₁₀H₂₁, -CH₃; III, -C₆H₁₃, -C₆H₁₃; IV, -C₇H₁₅, -C₇H₁₅; V, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇; VI, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII, -C₈H₁₇, -C₈H₁₇; VIII, -C₁₉H₁₉, -C₁₉H₁₉; IX, -C₁₀H₂₁, -C₁₀H₂₁; X, -C₁₁H₂₃, -C₁₁H₂₃.

Алкіл радикалдардың табигатына тәуелді молекулалық иондардың (МИ) фрагментациялық ерекшеліктері анықталды.

2-Тиофенилэтан қышқылдары амидтерінің (I-X) масс-спектрлерінде молекулалық иондардың шындары едәүір жоғары және олардағы фрагментацияның негізгі бағыты алкіл радикалдарының табигатына тәуелсіз ¹O≡C-N(R¹R²) иондарын түзүменнегізінен масс-спектрдегі ең максималды шыны туздеді.

Ацетамидтердің МИ фрагментациялануын талдау негізінде фрагментация сызбасы ұсынылды.

Бұдан басқа олар үшін ацилдік бөлшектің тиофенилді фрагменттерінде зарядтың локализациясымен сипатталады ([2-C₄H₄S-CH₂]⁺, m/z 97) және бұл процесс аз дәрежеде өтеді. N,N-Диэтилгексил-2-тиофенил-ацетамидтің (IV) масс-спектрінде мейлінше интенсивті ион ¹O≡C-N(CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₂(m/z 98) емес, H-N⁺(C₈H₁₇)=CH₂ (m/z 142) фрагменті, басқа калған амидтерден ерекшелігі, оның шыны едәүір биік (m/z 44).

Амидтер құрылышын анықтау үшін H-N⁺(R)=CH₂ тиіпті иондар шынының үлкен маңызы бар, мысалы азот атомымен байланысқан бір алкіл тобының массалық санына тәуелді (29 + R). Бірақ, амид (II) жағдайында мұндай типтегі ион (R -¹NH=CH₂) мүлде жок.

Төменгі массалық сандар облысында әртүрлі интенсивтілікте және құрамы бойынша алкіл радикалдарының ұзындығы мен құрылышына тәуелді көмірсүтек иондарының пиктері байқалады.

Сонымен, барлық зерттелінген N,N-диалкіл-2-тиофенилацетамидтер (I-X) үшін ¹O≡C-N(R¹R²) және [C₄H₄S-CH₂]⁺ иондарының, сондай-ақ алкілді иондар [C_nH_{2n+1}]⁺ (n≥2) түзілуі тән.

Поступила 29.07.2015г.