

На правах рукописи

АБДУЛЛИН МАРАТ ФАРИТОВИЧ

**РЕЗОНАНСНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ
ФТАЛИМИДСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОНИЕВЫХ ИЛИДОВ И α -ДИАЗОКЕТОНОВ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04-Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Уфа – 2008

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук и Уфимской государственной академии экономики и сервиса.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор

Галин Фанур Зуфарович

доктор химических наук

Мавродиев Владимир Кириллович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

Хвостенко Ольга Григорьевна

доктор химических наук,
профессор

Мустафин Ахат Газизьянович

Ведущая организация:

«Центр экологической безопасности»
НИИ РАН, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится "27 июня" 2008 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: chemorg@anrb.ru, факс (347) 235 60 66.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат диссертации разослан « 27 » июня _____ 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Илиды серы – ценные синтетические интермедиаты, в которых карбанион непосредственно связан с положительно заряженным атомом серы. Есть предпосылки на то, что илиды серы являются потенциальными предшественниками карбенов, например в реакции α -элиминирования. С другой стороны, карбеновые интермедиаты, образующиеся из diazosоединений в результате отрыва молекулы N_2 , часто сравниваются с илидами касательно взаимодействия с различными соединениями, где они, как правило, проявляют электрофильные свойства. Реакция внутримолекулярной циклизации фталимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы, приводящая к метилтиозамещенным пирролизидин- и индолизидиндионам, открывает перспективный путь к синтезу азотсодержащих гетероциклов, в том числе аналогов алкалоидов. Механизм этой реакции до конца не ясен и возможность самого процесса циклизации определяется наличием в структуре молекулы системы π -сопряженных связей (фталимидная группа), а выход циклических продуктов зависит от строения исходной аминокислоты. Поэтому изучение фрагментации diazosоединений и илидов в газовой фазе, где отсутствуют межмолекулярные взаимодействия, позволит в большей мере приблизиться к пониманию механизма реакции внутримолекулярной циклизации илидов серы и в контексте поиска путей получения новых азотсодержащих полициклических структур является актуальной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», ФЦП «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки» (госконтракт № 53-1.5 /2001) и ФЦП «Интеграция науки и высшего образования России на 2002 – 2006 годы» (госконтракт №3-3039-1,2/2003).

Цель работы. Настоящая работа преследует две основные цели. Первая из них заключается в изучении механистических аспектов внутримолекулярной циклизации фталимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы путем исследования процессов термоллиза, вторая – представляет собой сравнение процессов фрагментации ОИ при РЗЭ молекулами близких по строению фталимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы и α -диазкетонов.

Научная новизна и практическая значимость. Основное содержание исследования сводится к изучению внутримолекулярной циклизации фталимидсодержащих кетостабилизированных илидов и α -диазкетонов и роли взаимодействия функциональных групп в этих процессах, которые, как и любые функциональные группы

молекул, представляют центры захвата электронов, что делает их ответственными за формирование масс-спектра. С другой стороны, основные ограничения, накладываемые на решение поставленной задачи, сводятся к трудности в интерпретации масс-спектров ОИ РЗЭ на основе имеющегося банка данных. Поэтому для решения поставленной задачи методом МС ОИ РЗЭ прежде всего были установлены эмпирические закономерности формирования масс-спектров соединений, представляющих объект исследования.

Выполнены целенаправленные синтезы фталиимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы и α -диазокетонов, исходя из аминокислот. Впервые установлены основные закономерности фрагментации фталиимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы и α -диазокетонов в условиях РЗЭ. При этом показано, что алкильный заместитель в α -положении к имидному атому азота существенно облегчает процесс циклизации. Обнаружена корреляция процессов циклизации илидов серы при термоллизе и при РЗЭ. Установлено, что фрагментация α -диазокетонов осуществляется как путем распада молекулярного иона, так и путем протекания процессов последовательного распада ионов $(M-N_2)^+$ с образованием ионов циклического строения. Идентичность процессов циклизации фталиимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы при термоллизе и РЗЭ позволяет использовать результаты масс-спектрометрического исследования для прогнозирования оптимальных путей синтеза новых полициклических азотсодержащих соединений.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на школе-семинаре «Масс-спектропия в химической физике, биофизике и экологии» (Звенигород, 2002 г.); V и VII Молодежных научных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2002 г., 2004 г.); республиканской научно-практической конференции молодых ученых (Уфимский технологический институт сервиса, Уфа, 2002 г.); VII Международной конференции по химии карбенов и родственных интермедиатов (Казань, 2003 г.); II и III Международных школах-конференциях «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Москва, 2004 г., Звенигород, 2007 г.); XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006 г.).

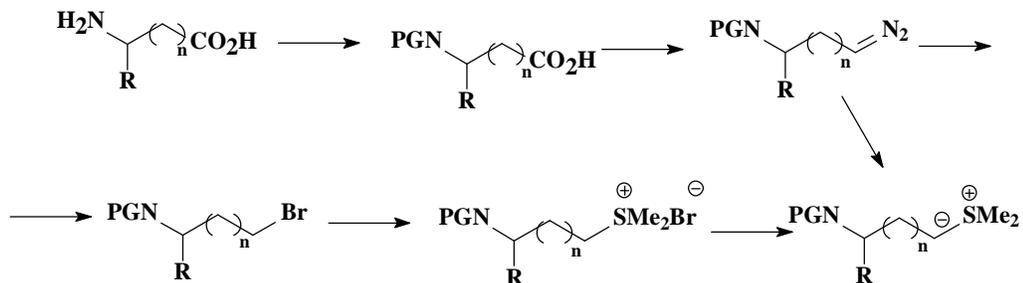
Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе обзорная статья, 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 9 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список литературы включает 167 наименований. Объем работы составляет 135 страниц, в том числе 26 рисунков, 8 таблиц, 18 схем.

Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору Фурлею Ивану Ивановичу за ценные консультации, оказанные при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез фталимидсодержащих кетостабилизированных илидов серы и α -дiazокетонов из аминокислот осуществлен по разработанной нами схеме:



PG - защитная группа
R - обычно Al kyl или H
n = 0 - 1

В соответствии со схемой, diaзoкeтoн, пoлyчeнный пo рeaкции Арндта-Айстeрta из зaщитeннoй aминoкислoты, дeйствиeм вoднoгo рaствoрa HBr пpeвpaщaeтcя в α -брoммeтилкeтoн, кoтoрый дaлee при aлкилирoвaнии диaлкилсyльфидa пpивoдит к сyльфoниeвoй сoли. Дeпрoтoнирoвaниe пoслeднeй дaeт сyльфoниeвый илид («сoлeвoй» мeтoд пoлyчeния илидoв). Нaгрeвaниe илидa в кипящeм тoлyолe в пpисyтствии эквивoлeгнoгo кoличeствa VZOH пpивoдит к пиррoлизидин- или индoлизидиндиoнy. Дpyгoй спoсoб синтeзa илидa пoзвoляeт исклyчить стaдии пoлyчeния брoмкeтoнa, сyльфoниeвoй сoли и ee дeпрoтoнирoвaния и зaклyчaeтcя в кaтaлитичeскoм рaзлoжeнии диaзoкeтoнa сoлeями Rh или Cu в пpисyтствии Me₂S.

1. Масс-спектры модельных соединений

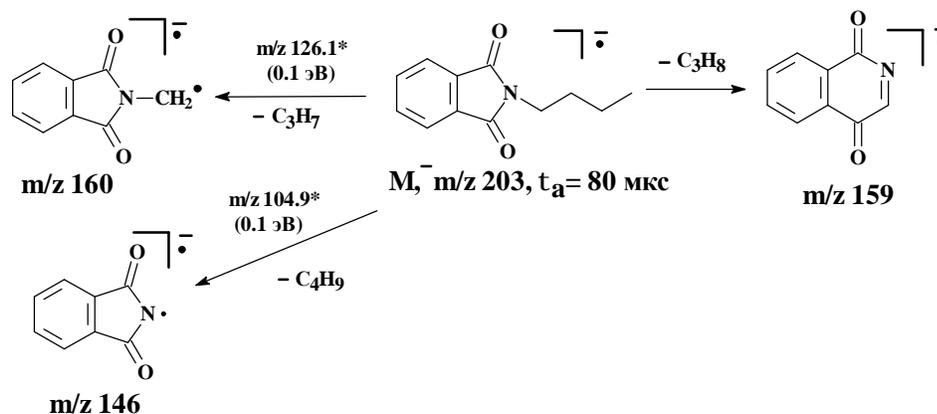
1.1 Резонансный захват электронов молекулами фталимида и N-алкилфталимидов

Масс-спектр ОИ фталимида (**1**) представлен пиками молекулярного отрицательного иона (M^-) и ионами $(M - H)^-$, NCO^- , CN^- . Интенсивность пика M^- в спектре **1** составляет 57% от максимального по интенсивности пика CN^- (0.8 эВ). Время жизни относительно автоотщепления электрона (τ_a) иона M^- составляет 34 мкс, что значительно меньше τ_a M^- из фталеевoгo aнгидрида (313 мкс) [1]. Ионы $(M - H)^-$, oбpaзoвaнныe из мoлeкyл фтaлимидa **1** при PЗЭ, нaблюдaютcя в трeх рeзoнaнcныx сoстoянияx: при энepгияx элeктpoнoв 1.1, 5.3 и 6.5 эВ. Вepoятнo, oбpaзoвaниe иoнoв (M -

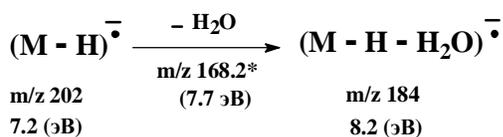
$\text{H}^- \cdot$ при 1.1 эВ происходит за счет отрыва атома водорода от азота, что характерно для азотсодержащих органических соединений [1]. Косвенным подтверждением данного факта также являются масс-спектры ОИ РЗЭ N-бутилфталимида (**2**) и N-метилфталимида (**2a**), в которых отсутствуют ионы $(\text{M} - \text{H})^- \cdot$ при 1.1 эВ. Второй и третий резонансы этого иона могут соответствовать его электронно-возбужденным состояниям (электронно-возбужденный резонанс Фешбаха).

Образование ОИ при РЗЭ молекулами **2**, **2a** происходит в двух резонансных областях энергий электронов. В спектрах соединений **2**, **2a** максимальную интенсивность имеют пики $\text{M}^- \cdot$ (0.1-0.2 эВ), $\tau_a(\text{M}^- \cdot)$ которых равны 80 и 30 мкс соответственно. Увеличение $\tau_a(\text{M}^- \cdot)$ **2**, вероятно связано с увеличением колебательных степеней свободы в $\text{M}^- \cdot$ **2** по сравнению с **1** и **2a** [1]. Интенсивности же пиков ионов с m/z 184, 174, 160, 159, 146 в спектрах **2**, образованных как в области тепловых энергий электронов, так и при 7-9 эВ, на 1-3 порядка ниже, чем интенсивность пика $\text{M}^- \cdot$. Выброс радикалов $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot$ и $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot$ из $\text{M}^- \cdot$ при энергии тепловых электронов приводит к образованию ОИ с m/z 160 и 146, что подтверждается наличием в масс-спектре соответствующих метастабильных пиков с m/z 126.1 и 104.9. Ионы с m/z 159 в этой же области энергии электронов образуются, вероятно, в результате отрыва из $\text{M}^- \cdot$ молекулы C_3H_8 . Наличие в спектре, в области тепловых энергий электронов, метастабильных пиков, отвечающих за образование фрагментных ионов (m/z 160 и 146) из $\text{M}^- \cdot$ является дополнительным подтверждением многоканального характера распада N-бутилфталимида. С учетом вышесказанного схему 1 распада $\text{M}^- \cdot$, образованного из молекул соединения **2**, в области тепловых энергий электронов, можно представить:

Схема 1

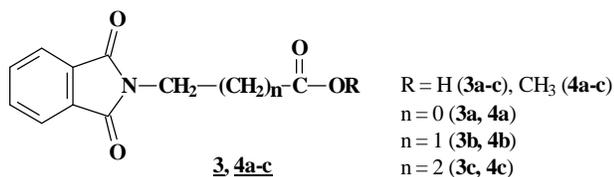


Ионы с m/z 184 и 174 (7-9 эВ) образуются, вероятно, из $(\text{M} - \text{H})^- \cdot$ (m/z 202), выбросом молекул H_2O и CO соответственно, о чем свидетельствует наличие в спектре метастабильного пика ионов с m/z 168.2 (7.7 эВ) отвечающего за распад:



Таким образом, в отличие от **1**, в масс-спектре ОИ соединения **2** появляются дополнительные фрагментные пики ионов, которые характерны только для алкильного заместителя. Вероятно, имеется некоторое взаимодействие в ОИ **2** фталимидного и алкильного фрагментов молекулы, которое приводит к отрыву молекул H_2O и CO .

1.2 Изучение процессов фрагментации фталиламино кислот и их метиловых эфиров при резонансном захвате электронов



Установлено, что максимальными по интенсивности пиками в спектрах соединений (**3a-c**) и (**4a-c**) являются пики ионов $\text{M}^{\cdot -}$. Среднее время жизни $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ из N-фталиламино кислот **3a-c** равно 730, 754, 778 *мкс* соответственно, что значительно выше, чем $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ из N-бутилфталимида и фталимида. С учетом ошибок измерения, $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ **3a-c** практически не зависит от длины углеводородной цепи, разделяющей фталимидный фрагмент и карбоксильную группу, т.е. увеличение числа степеней свободы $\text{M}^{\cdot -}$ не влияет на $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ (относительная ошибка измерения τ_a составляет 10%). Возможно, такое поведение $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ в спектрах N-фталиламино кислот **3a-c** связано с тем, что часть исследуемых молекул находится в виде димеров, и при захвате тепловых электронов дополнительная энергия электрона расходуется на разрыв наиболее слабой (водородной) связи, что приводит к стабилизации $\text{M}^{\cdot -}$ относительно автоотщепления электрона. Присутствие в масс-спектрах химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) этих соединений пиков ионов MH^+ и M_2H^+ , соответствующих димерам N-фталиламино кислот, подтверждает наличие последних в исследуемых соединениях. В отличие от $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ из N-фталиламино кислот, $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ из метиловых эфиров **4a-c** равно 270, 539 и 633 *мкс* соответственно. Резкое увеличение $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ при переходе от **4a** к **4b** и более плавное при переходе от **4b** к **4c**, вероятно, связано с тем что $\tau_a(\text{M}^{\cdot -})$ может зависеть как от числа степеней свободы в молекулы при переходе от **4a** к **4b**, **4c**, так и от пространственного взаимодействия в $\text{M}^{\cdot -}$ фталимидного фрагмента молекулы с CO_2R -группой. Причем второе более предпочтительно, т.к. первое предполагает более плавное

изменение $\tau_a(M^{\bullet-})$ при увеличении числа степеней свободы. О внутримолекулярном взаимодействии различных функциональных групп в молекулах косвенно можно судить по изменению формы кривых эффективного выхода (КЭВ) ионов $(M - ROH)^{\bullet-}$ в ряду эфиров **4a-c**, что при переходе от соединений **4a**, **4b** к **4c** проявляется в исчезновении второго максимума при 1.5 эВ (рис. 1).

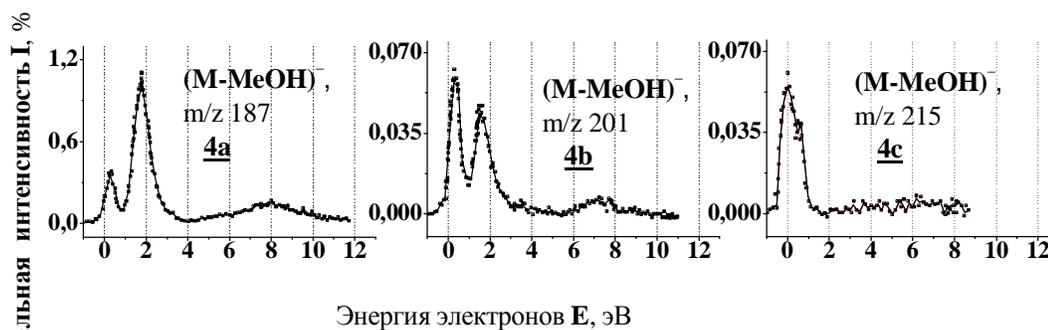
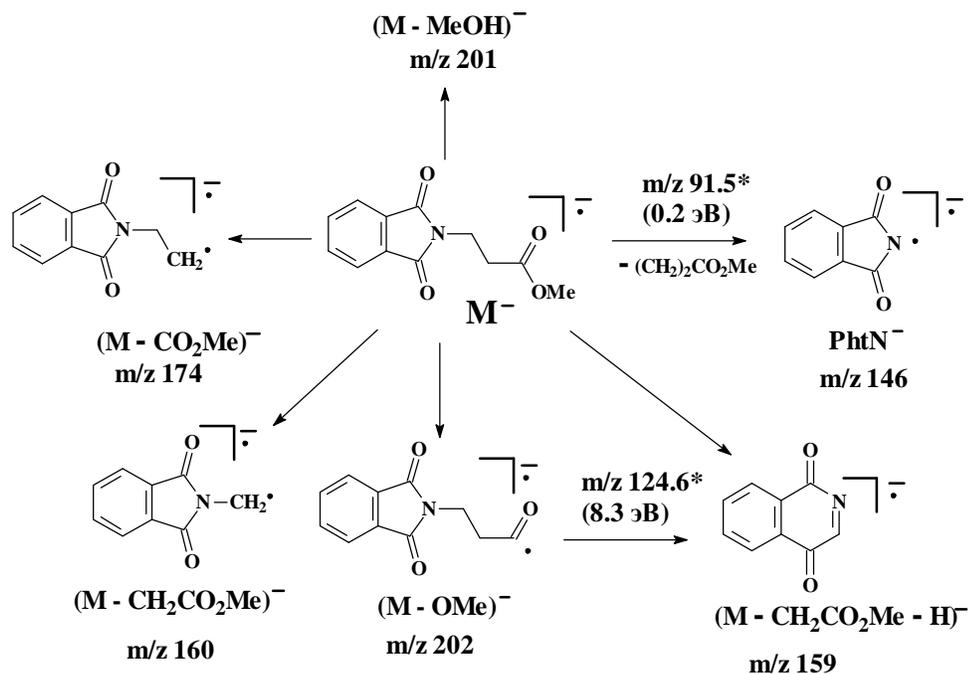


Рис. 1. Кривые эффективного выхода ионов $(M - MeOH)^{\bullet-}$ из **4a-c** в области 0-12 эВ

Таким образом, на величину $\tau_a(M^{\bullet-})$ оказывают влияние как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия в молекулах исследуемых фталиламино кислот и их метиловых эфиров.

Схема 2



В масс-спектрах соединений **3a-c** и **4a-c**, кроме ионов $M^{\bullet-}$, имеются пики ОИ,

характерные для кислородсодержащих органических соединений (аминокислоты, карбоновые кислоты и соединения со сложноэфирными группами [1]): $(M - H)^{\bullet-}$, $(M - CO_2R)^{\bullet-}$, $(M - (CH_2)_nCO_2R)^{\bullet-}$, $(M - CO_2R - H)^{\bullet-}$, $(M - (CH_2)_nCO_2R - H)^{\bullet-}$, $(M - OR)^{\bullet-}$, $(M - ROH)^{\bullet-}$, $PhtN^{\bullet-}$ (фталимидный фрагмент), $OR^{\bullet-}$, $CN^{\bullet-}$, $NCO^{\bullet-}$, $C_2HO^{\bullet-}$, которые регистрируются в двух областях энергий электронов 1-1.5 эВ и 5.5-8.5 эВ. Общая схема распада эфиров **4a-c** при тепловых энергиях электронов на примере **4b** приведена на схеме 2. Одной из отличительных особенностей спектров N-фталиламино кислот **3a-c** от их аналогов, метиловых эфиров **4a-c**, является то, что в спектрах эфиров ионы $(M - H)^{\bullet-}$ наблюдаются только в области высоких энергий электронов, а в спектрах кислот эти пики ионов регистрируются как в области 5.5-8.5 эВ так и при резонансе 1.5 эВ, который связан с отрывом атома водорода от ОН-группы (в спектрах N-бутилфталимида **2** и метиловых эфиров **4a-c** при 1.5 эВ пики ионов $(M - H)^{\bullet-}$ не наблюдаются).

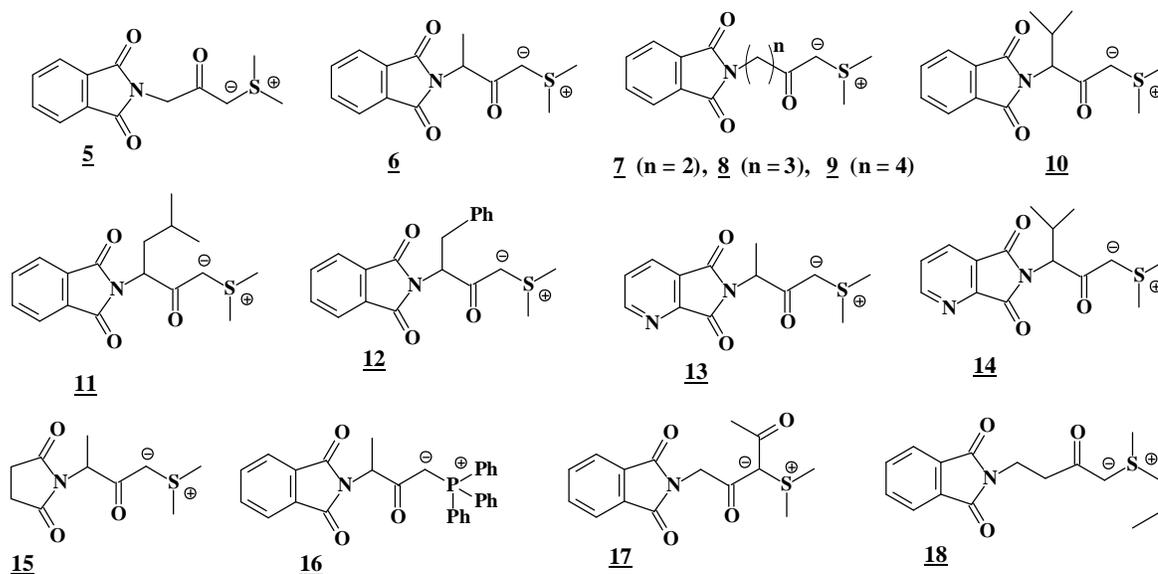
Все другие каналы распада обусловлены либо CO_2R -, либо фталимидной группой в зависимости от того, на которой из них сохраняется заряд в образующемся ОИ (за исключением ОИ $(M - Me)^{\bullet-}$, $(M - OR)^{\bullet-}$, $(M - ROH)^{\bullet-}$ и $OR^{\bullet-}$). Среди этих каналов распада в случае метиловых эфиров N-фталиламино кислот **4b** и **4c**, то есть эфиров с удлиненной метиленовой цепочкой, с наибольшей вероятностью реализуются процессы, приводящие к ОИ с m/z 146 (ион $PhtN^{\bullet-}$). Тогда как прочие, обусловленные образованием ОИ, содержащих будь то фталимидный фрагмент (ОИ с m/z 188, 174, 160, 159) или $COOR$ -группу (ОИ с m/z 84, 73, 71), протекают с равной эффективностью. И относительная интенсивность пиков этих ОИ в масс-спектрах примерно одинаковая. Лишь ОИ $COOMe^{\bullet-}$ с m/z 59 дает малоинтенсивные пики равно для всех соединений **4a-c**. Интенсивность пиков указанных фталимидсодержащих фрагментных ОИ из соединения **4a**, содержащего одну CH_2 -группу в метиленовой цепи между фрагментами $PhtN$ и $COOMe$, на 1-2 порядка выше таковой его гомологов **4b** и **4c**, что, скорее всего, может быть связано с разной степенью взаимодействия между группами $PhtN$ и $COOMe$ в молекулах этих соединений.

В спектре соединения **4b** образование ОИ с m/z 146 из $M^{\bullet-}$ подтверждается метастабильным пиком с m/z 91.5* (0.2 эВ). Вычисленное при этой энергии электронов время жизни $M^{\bullet-}$ из эфира **4b** относительно диссоциации (τ_d) равно 1748 мкс. Это время значительно выше времени пролета (τ_p) иона через первое бесполое пространство масс-спектрометра (при ускоряющем напряжении 2 кВ для m/z 150 $\tau_p \sim 5$ мкс, а для m/z 400 $\tau_p \sim 9$ мкс). Вероятно, завышенное значение τ_d ($M^{\bullet-}$) связано с тем, что в области тепловых энергий электронов из $M^{\bullet-}$ образуются, помимо ионов с m/z 146, ионы с m/z 202, 201, 174, 160 и 159 (схема 2). Что является дополнительным подтверждением многоканального

характера масс-спектров ОИ РЗЭ эфиров **4a-c**. Об этом также свидетельствует метастабильный пик в масс-спектре **4b** с m/z 124.6* (8.3 эВ), соответствующий процессу m/z 202 \rightarrow m/z 159.

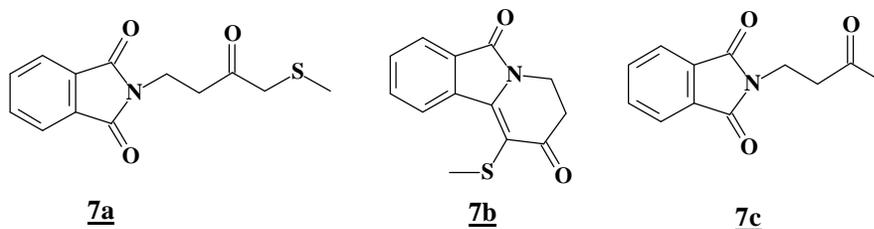
2. Резонансный захват электронов молекулами фталимидсодержащих кетостабилизированных сульфониевых илидов

При исследовании кетостабилизированных илидов серы (**5-18**):



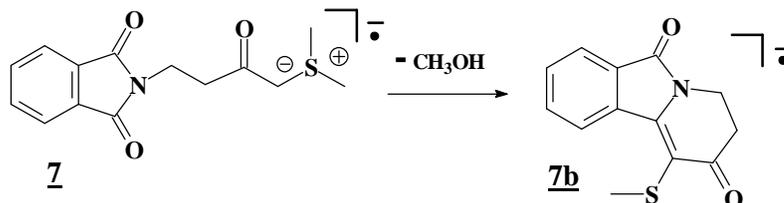
установлено, что масс-спектр ОИ РЗЭ имеет сложный характер и состоит из наложения спектров как минимум двух (иногда трех и более) соединений. В спектрах наблюдаются пики ионов с одинаковыми m/z , которые образуются разными путями: как осколочные образованные из молекул илидов при РЗЭ, так и $M^{\cdot-}$, образованные из молекул сульфидов, которые получают при термоллизе илидов в процессе напуска.

Для интерпретации масс-спектров ОИ кетостабилизированных илидов серы и сравнения путей термического превращения их в конденсированной и газовой фазе, нами проведен термоллиз соединения **7** (145°C/1 торр), выделены в индивидуальном виде его основные продукты **7a-7c**:



и исследованы спектры ОИ РЗЭ. Благодаря этому установлено, что в процессе напуска при нагревании молекул соединения **7**, происходит его термоллиз, за счет внутримолекулярного взаимодействия из **7** выбрасывается молекула метанола и

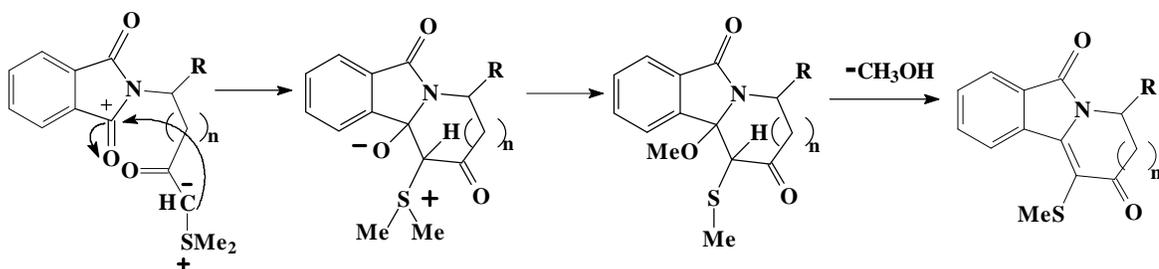
образуется соединение циклического типа **7b** со структурой индолизидиндиона. Затем молекулы соединения **7b** захватывают электроны тепловой энергии и образуют долгоживущие относительно автоотщепления электрона $M_b^- \cdot$ (см. схему 3). Осколочные ионы (псевдомолекулярные $(M - MeOH)^- \cdot$, имеющие то же m/z , что и $M_b^- \cdot$, могут образовываться в области тепловых энергий электронов также из $M^- \cdot$ илидов **7** за счет выброса молекулы метанола. Этот путь фрагментации $M^- \cdot$ **7**



подтверждается присутствием в масс-спектрах ОИ илидов **6**, **7**, **12**, **14** метастабильных ионов с m/z 216.7*, 291.9* и 245.5* соответственно. С учетом мономолекулярного распада $M^- \cdot$ по площадям пиков материнских, дочерних и метастабильных ионов оценено время жизни $\tau_d(M^- \cdot)$ для этого процесса, которое составляет для илидов **6**, **7**, **12**, **14** 45, 12, 8 и 5 мкс соответственно. Для данного мономолекулярного распада с учетом времени пребывания ионов в камере ионизации масс-спектрометра (~ 3 мкс) оценена интенсивность пиков дочерних ионов $(M - MeOH)^- \cdot$ при энергии электронов в резонансе метастабильного пика, которая составила 17%, 14%, 0.8% и 0,2% соответственно, что существенно меньше интенсивности наблюдаемых пиков в масс-спектрах (80%, 81%, 5.3% и 1.2%). Очевидно, в спектрах илидов серы интенсивность ионов данного типа, образованных в области тепловых энергий электронов и имеющих одно и то же m/z , является суммой интенсивностей ионов двух типов: во-первых, осколочных ионов, образованных из $M^- \cdot$ (0.1 эВ) илидов за счет выброса молекулы метанола; во-вторых, $M_b^- \cdot$, образованных за счет термического превращения молекул илида в сульфиды **7b** в процессе напуска, которые затем захватывают тепловые электроны и образуют $M_b^- \cdot$ сульфидного типа.

Механизм этой не совсем обычной для илидов серы реакции внутримолекулярной циклизации, вероятно, включает стадии атаки нуклеофильным илидным С-атомом по С-атому одной из карбонильных групп и миграцию метильной группы с последующим элиминированием молекулы метилового спирта (схема 3). Дальнейший распад $M_b^- \cdot$ **7b** идет по сульфидному механизму: на шкале энергии электронов в области от 1 до 4 эВ наблюдается несколько резонансных максимумов для ионов $(M - Me)^- \cdot$ и $(M - SMe)^- \cdot$, $SMe^- \cdot$.

Схема 3



$n = 0-1$, $R = H, \text{Alk}, \text{Bn}$

На масс-спектрометре фирмы Shimadzu LCMS-2010EV в режиме ХИАД, при одинаковой концентрации 10^{-4} г/мл в растворе метанола, получены спектры илидов **7**, **11** до и после термолиза. Выяснилось, что в спектрах, полученных до термолиза, содержатся пики молекулярных ионов илидов **7**, **11** (m/z которых равны 277 и 319 соответственно) и кетосульфидов **7a**, **11a** (m/z равны 263 и 305), индолизидиндиона **7b** и пирролизидиндиона **11b** (m/z 245 и 287). (Суммарные площади хроматографических пиков соединений **7a** и **7b**, **11a** и **11b** составляют менее 6% от соответствующих пиков илидов **7**, **11**). Площади хроматографических пиков молекулярных ионов илидов **7**, **11** и кетосульфидов **7a**, **11a** в продуктах термолиза уменьшаются на 40-65% по сравнению с соответствующими площадями пиков ионов в спектрах, полученных до термолиза (спектры продуктов синтеза илидов). И наоборот, площади хроматографических пиков продуктов термолиза, соответствующих молекулярным ионам индолизидиндиона **7b**, и пирролизидиндиона **11b**, увеличиваются до 30% по сравнению с продуктами синтеза, то есть при термолизе часть молекул соединений **7**, **11** превращается в циклические продукты. Суммарные площади хроматографических пиков илидов, кетосульфидов и циклических соединений в продуктах синтеза илидов превышает суммарную площадь в продуктах термолиза при одной и той же концентрации продуктов 10^{-4} г/мл в растворе метанола. Очевидно, это связано с тем, что в результате термолиза помимо циклических сульфидов образуются и другие фталимидсодержащие соединения. Подтверждением этому служат и масс-спектры ОИ соединения **7**. Повышение температуры трубки напуска до 140 °С, приводит к более глубокому процессу термолиза соединения **7**: также образуется соединение **7c**, о чем свидетельствует появление в масс-спектре соединения **7** пика иона с m/z 174 при 6.1эВ, который при данной энергии электронов наблюдается только в МСОИ РЗЭ индивидуального соединения **7c**.

Благодаря исследованиям на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV в режиме ХИАД можно однозначно утверждать, что кетосульфиды образуются при синтезе илидов как побочные продукты, а образование молекул типа **7b**, **11b** может происходить как при

синтезе илидов, так и при испарении их в процессе напуска. В спектрах же ОИ илидов могут регистрироваться псевдомолекулярные ионы $(M - MeOH)^{-\bullet}$, которые образуются из M^{\bullet} илидов, что подтверждается соответствующими пиками метастабильных ионов (m/z псевдомолекулярных ионов совпадает с молекулярным весом циклических продуктов).

Таким образом, из масс-спектров ОИ илида **7** можно исключить ионы, образованные за счет РЗЭ молекулами кетосульфида **7a**, а именно: M_a^{\bullet} (m/z 263), $(M_a - Me)^{-\bullet}$ m/z 248 и $(M_a - SMe)^{-\bullet}$ m/z 216. Перегруппировочные ионы $(M_a - SMe - H_2O)^{-\bullet}$ (m/z 198) и $(M_a - SMe - CO_2)^{-\bullet}$ (m/z 172) при 2.2-2.5 эВ образуются из $(M_a - SMe)^{-\bullet}$ за счет выброса молекул воды и углекислого газа, что подтверждается пиками метастабильных ионов с m/z 181.5* и 136.7* соответственно. Ионы SMe^{\bullet} (m/z 47) могут образовываться как от кетосульфида **7a**, так и индолизидиндиона **7b**, которые присутствуют в продуктах синтеза илида **7**, образуются из **7** при термолизе во время испарения вещества, а также из илида **7** при РЗЭ. Ионы $PhtN^{\bullet}$ (m/z 146) образуются как из кетосульфида **7a** и соединения **7c**, так и самого илида **7**. Причем, практически невозможно отделить процессы образования ОИ от илида **7** и индолизидиндиона **7b**. Поэтому схема распада илида **7** и продуктов его синтезе и термолиза разделена на две схемы таким образом, что распад илида **7** и продуктов его термолиза представлен на схеме 4, а фрагментация побочных продуктов синтеза илида **7** – на схеме 5.

В ряду сульфониевых илидов, полученных из α -аминокислот, в ходе термолиза в растворах циклические продукты со значительным выходом образуют лишь те, которые содержат заместитель в α -положении. Исследование реакции внутримолекулярной циклизации среди последних не дает количественной информации о ее эффективности в зависимости от строения илида. Полагая, что сечение захвата электронов молекулами продуктов внутримолекулярной циклизации разных сульфониевых илидов примерно одинаковое, нетрудно предположить, что эффективность циклизации в зависимости от электронодонорных свойств заместителей в α -положении может быть оценена с помощью величин относительной интенсивности пиков ОИ.

Изменение вероятности образования продуктов реакции циклизации в зависимости от природы заместителей видно в ряду соединений **5**, **6**, **10** и **11**, где интенсивность пика ОИ $(M - MeOH)^{-\bullet}$ при отсутствии заместителя (**5**) минимальна (табл. 1) и достигает максимума в масс-спектрах последних двух соединений (**10**, **11**).

Схема 4

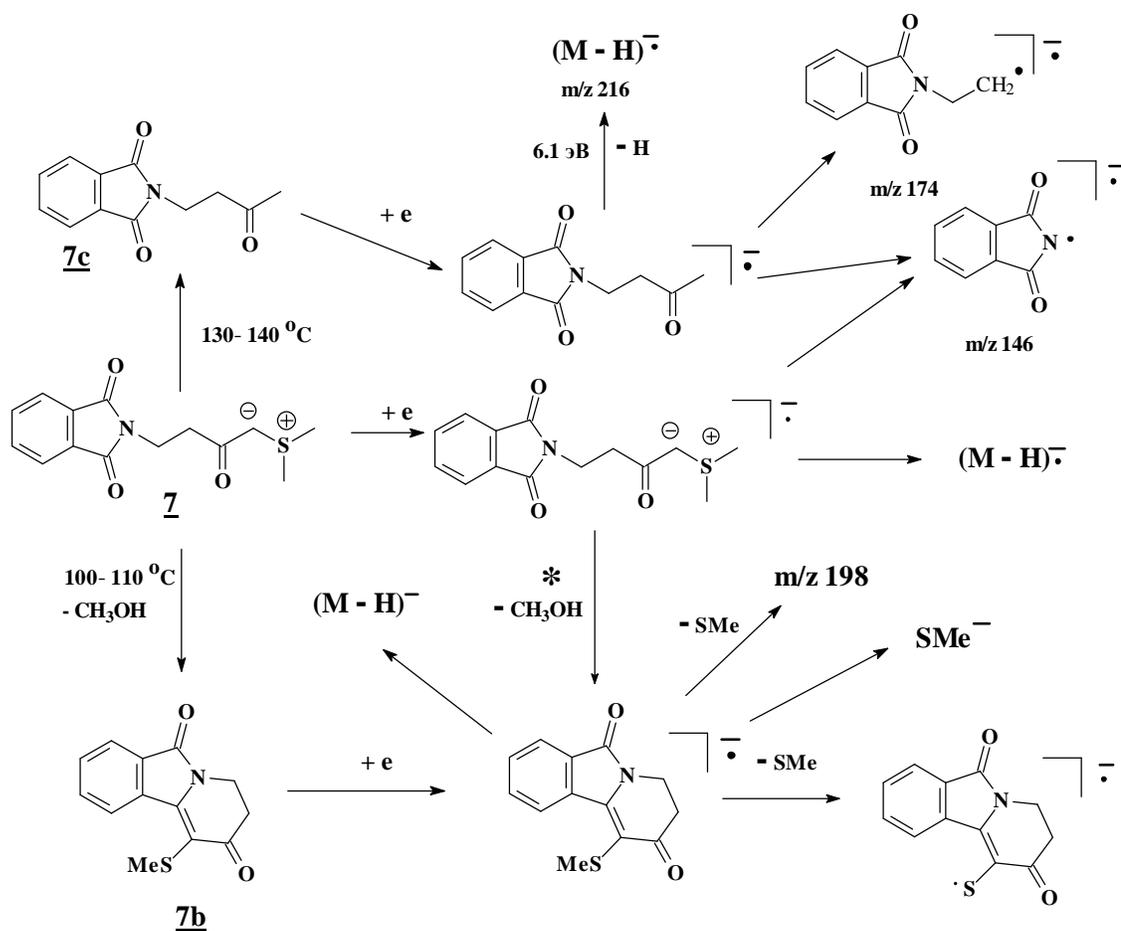
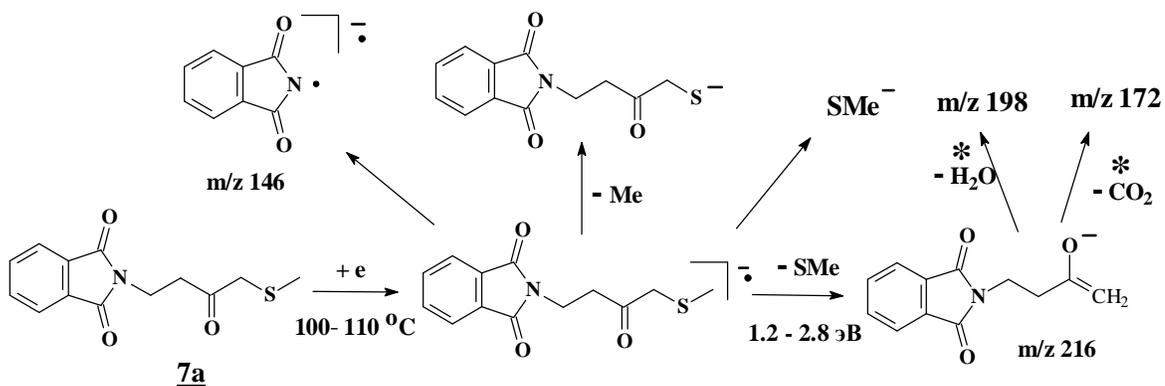


Схема 5



Как видно из данных табл. 1, с ростом электронодонорных свойств заместителя в α -положении к фталимидному и пиридин-2,3-дикарбимидному фрагменту, а также и при атоме серы (**18**) выход ОИ продуктов циклизации, полученных как при термоллизе, так и в результате РЗЭ, возрастает.

Таблица 1. Относительные интенсивности I % (в процентах) пиков ОИ M^{-•} илидов, циклических продуктов, образующихся при термоллизе и при РЗЭ I % [M^{-•}_b + I % (M - MeOH)^{-•}] и их отношение I % [M^{-•}_b + I % (M - MeOH)^{-•}] / I % (M^{-•}) в масс-спектрах ОИ РЗЭ фталимидсодержащих сульфониевых илидов **5-7**, **10-12**, **18** и пиридин-2,3-дикарбимидсодержащих илидов **13-14**

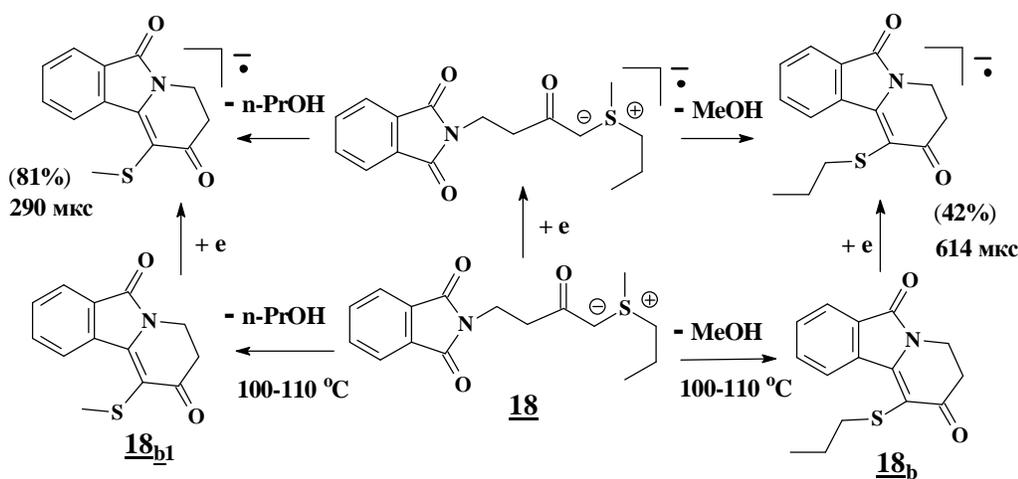
| Соединение | 5 | 6 | 7 | 10 | 11 | 12 | 18 | 13 | 14 |
|---|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $m/z(M^{\bullet-})$ I% | 263 100 | 277 81 | 277 80 | 305 54 | 319 42 | 353 5.3 | 305 7.7 | 278 6 | 306 1.2 |
| $m/z [M^{\bullet-}_b, (M - \text{MeOH})^{\bullet-}]$ I%(M ^{-•} _b) + I%(M - MeOH) ^{-•} | 231 14.3 | 245 100 | 245 100 | 273 100 | 287 100 | 321 100 | 273 50 | 246 100 | 274 100 |
| $m/z [M^{\bullet-}_{b1}, (M - {}^i\text{PrOH})^{\bullet-}]$ [I%M ^{-•} _{b1} * + I%(M - ⁱ PrOH) ^{-•}] | | | | | | | 245 100 | | |
| I% [M ^{-•} _b + I%(M - MeOH) ^{-•}] / I%(M ^{-•}) | 0.14 | 1.23 | 1.25 | 1.85 | 2.38 | 18.9 | 19.6** | 16.7 | 83.3 |

* M^{-•}_{b1} – ОИ, образующийся из илида **18** в результате выброса молекулы ⁱPrOH

** I % [M^{-•}_b + I % (M - MeOH)^{-•}] + [I % (M^{-•}_{b1}) + I % (M - ⁱPrOH)^{-•}] / I % (M^{-•})

Так, например, вероятность образования ионов (M - C₃H₇OH)^{-•} (100%) при распаде соединения **18** значительно выше, чем (M - CH₃OH)^{-•} (50%) (схема 6), т.е. выброс объемного заместителя (C₃H₇) кетостабилизированным илидом серы при РЗЭ более выгоден. Результаты масс-спектрометрического исследования, тем не менее, противоположны данным термолиза илида **18** в растворе толуола, где эффективность образования циклических продуктов **18b₁** и **18b₂** такая же (69%), однако вероятность их образования (образуются в соотношении 1:3) отлична от таковой при РЗЭ.

Схема 6



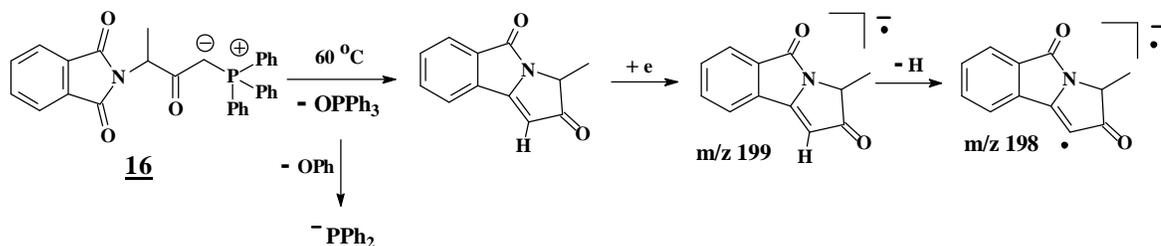
Общим для масс-спектров фталимидсодержащих илидов является наличие в области тепловых энергий электронов пиков молекулярных ОИ. В спектрах пиридин-2,3-дикарбоимидсодержащих илидов **13**, **14** также присутствуют малоинтенсивные пики молекулярного ОИ с m/z 278 и 306 по отношению к пикам ОИ циклических продуктов.

По-видимому, в **13**, **14** процесс внутримолекулярной циклизации более выгоден, чем для фталимидсодержащих аналогов **6** и **10**, что также видно из данных табл.1.

Отсутствие пика молекулярного ОИ в масс-спектре соединения **15** свидетельствует о том, что его образование связано с наличием в структуре молекулы фталимидного фрагмента, в то время как цвиттер-ионный характер связи CH^-S^+ возможно оказывает лишь незначительное влияние на эффективность образования данного иона. Кроме того, так же как и в жидкой фазе, илид **15** по этой же причине не претерпевает внутримолекулярной циклизации. И в его масс-спектре наблюдается только сулцинимидный фрагмент с m/z 98 при более высоких энергиях электронов.

Для выяснения влияния группы CH^-S^+ на процесс циклизации нами был получен масс-спектр ОИ илида фосфора **16**. При напуске соединения **16** (при температуре 60 °С) в результате термоллиза происходит его полное превращение в молекулы двух типов: OPPh_3 и циклическое соединение типа **7b** (с молекулярным весом 199 а.е.м.), в котором сульфидный фрагмент заменен атомом водорода. То есть, в масс-спектре ОИ илида **16** наблюдаются только пики ионов, характерные для этих двух типов молекул: ионы с m/z 199, 198 характеризуют циклическое соединение типа **7b**, а малоинтенсивные пики ионов PPh_2^- с m/z 185, образуются в результате резонансного захвата электронов молекулами OPPh_3 (схема 7). То есть, внутримолекулярная циклизация протекает равновероятно с участием фосфониевых и сульфониевых фталимидсодержащих илидов. и не протекает в отсутствие.

Схема 7



Следовательно, процесс внутримолекулярной циклизации сульфониевых илидов **5-14**, **18**, как при РЗЭ, так и в ходе термоллиза в растворе, в первую очередь определяется наличием в их структуре такого центра захвата электронов, как ароматическое кольцо, сопряженное с дикарбоимидной группой (фталимидная и пиридин-2,3-дикарбоимидная группы).

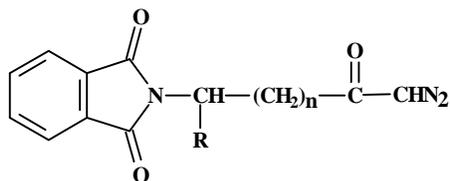
Наличие в структуре илида **17** CH_3CO -группы взамен илидного Н-атома приводит к тому, что в масс-спектре не наблюдается пик иона $(\text{M} - \text{MeOH})^-$. Вероятно, протеканию внутримолекулярной циклизации илида мешают стерические препятствия, создаваемые этой группой.

Циклизация с образованием соединения типа **7b** наблюдается для илидов серы, с числом метиленовых звеньев в алкильной цепи $n=1-2$. Если в структуре молекулы илида серы (соединения **8**, **9**) алкильная цепочка содержит три и более метиленовых звена, то в масс-спектрах пики ионов $(M - MeOH)^{-}$ не наблюдаются, вероятно, это связано с устойчивостью пяти- и шестичленных циклов. Которые образуются только при $n = 1-2$.

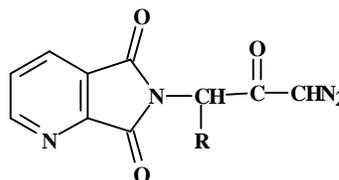
Таким образом, фрагментация исследованных илидов серы, обусловленная РЗЭ, определяется дикарбоимидной группой (циклизация), включенной в систему сопряженных π -связей (фталимидный, пиридин-2,3-дикарбоимидный фрагмент), взаимодействующей главным образом с илидной группой $CH-S^+$, а также электронодонорными свойствами заместителей в α -положении к атому азота имидной группы и при атоме серы в илидной группе.

3. Масс-спектры отрицательных ионов резонансного захвата электронов фталимидоалкил- и пиридин-2,3-дикарбоимидаалкил- α -дiazокетонов

При РЗЭ молекулы фталимидоалкил- α -дiazокетонов (**19a-e**) и пиридин-2,3-дикарбоимидаалкил- α -дiazокетонов (**20a-c**)



$n=0$, R= H (**19a**),
 $n=0$, R= Me (**19b**),
 $n=0$, R= *i*-Pr (**19c**)
 $n=1$, R= H (**19d**),
 $n=2$, R= H (**19e**),

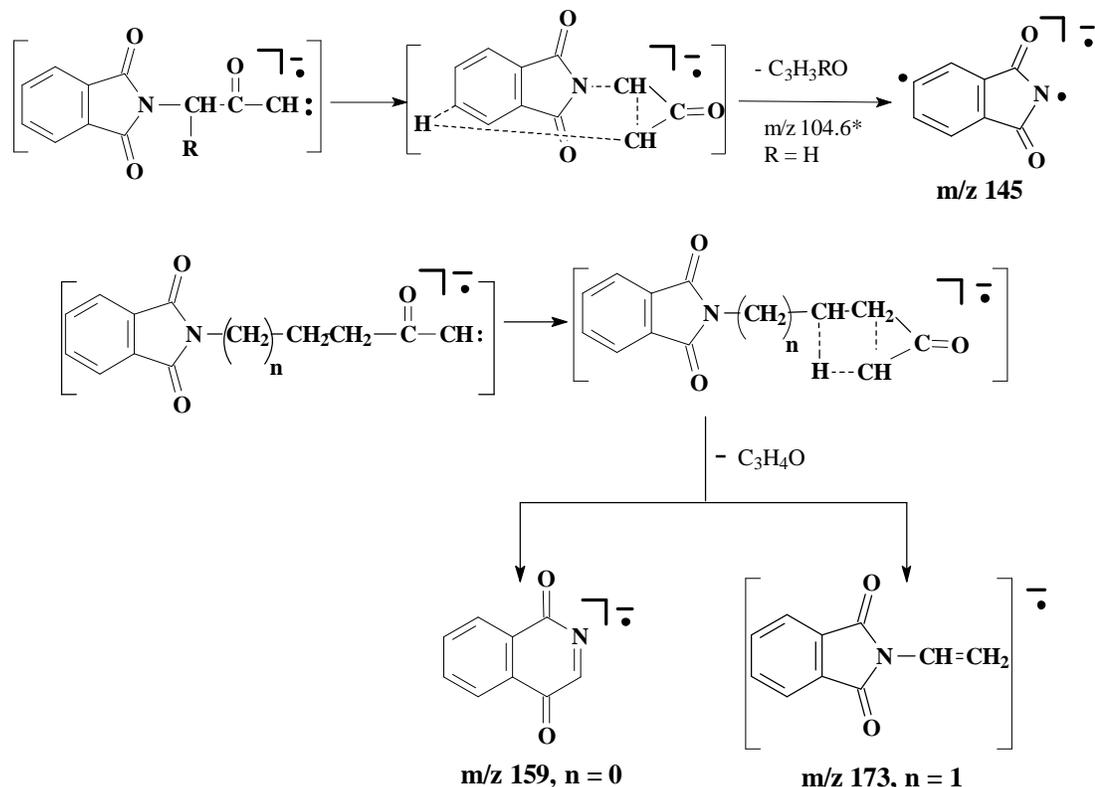


$n=0$, R= Me (**20a**)
 $n=0$, R= *i*-Bu (**20b**),
 $n=0$, R= Bn (**20c**)

не образуют долгоживущие молекулярные ОИ, хотя в структуре молекулы имеется фрагменты, способные удерживать дополнительный электрон на время большее, чем 10^{-6} с, т.е. для данных соединений процесс диссоциации подавляет процесс автоотщепления электронов.

Фталимидоалкил- α -дiazокетоны под действием $Rh_2(OAc)_4$ могут вступать в реакцию циклизации, приводя к полученному ранее из илидов индолизидиндиону. То есть внутримолекулярная циклизация α -дiazокетонов и илидов серы, если и не имеет общего механизма, может протекать через общее переходное состояние. С другой стороны, ионизация электронами (ИЭ) фталимидоалкил- α -дiazокетонов проходит с образованием неустойчивого катиона карбеня, который в результате перегруппировки Вольфа

Схема 8*



В масс-спектрах всех исследуемых соединений, в области тепловых энергий электронов наблюдаются пики ионов $(M - N_2H)^{\cdot-}$, которые имеют большую интенсивность в случае соединений с более длинным углеводородным мостиком между фталиimidным и диазокетоновым фрагментами (**19d,e**) и образуются путем отщепления N_2H непосредственно из молекулярного иона, так как последовательный выброс N_2 и H энергетически невозможен в области энергий ~ 0.2 эВ.

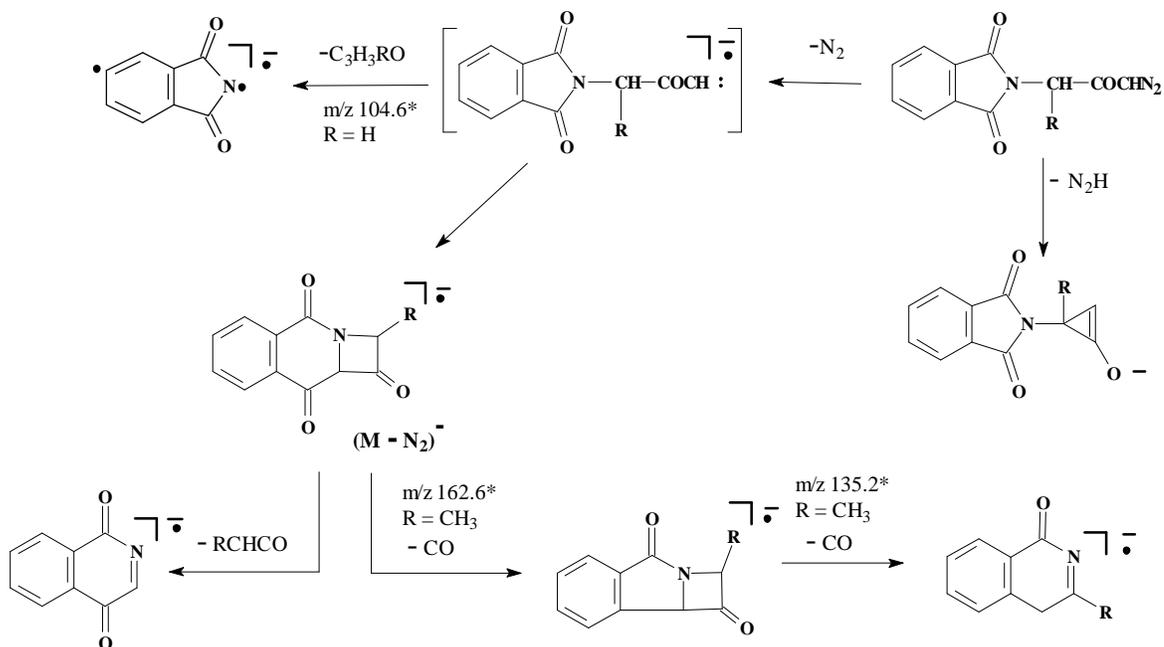
На основе изложенного материала распад исследуемых diaзосоединений в условиях РЗЭ на примере **19a,b** может быть представлен схемой 9.

Кроме того, была проведена оценка среднего времени жизни отрицательных ионов $(M - N_2)^{\cdot-}$ относительно диссоциации с выбросом молекулы циклопропанона (τ_d) для соединений **19a,b**, **20a,b**, в масс-спектрах которых наблюдаются с заметной интенсивностью соответствующие пики метастабильных ионов. Во всех случаях величина (τ_d) (~ 5 -250 мкс) заметно превышает среднее время нахождения ионов в камере ионизации (~ 3 мкс). А так как интенсивность фрагментных ионов в масс-спектрах заметно превышает интенсивность материнских ионов, то основная часть последних распадается за более короткое время, чем τ_d . Поэтому наряду с медленным каналом распада ионов $(M - N_2)^{\cdot-}$, подтверждающимся наличием соответствующего пика метастабильного иона,

*Структуры ионов, заключенные в скобки, представляют собой предполагаемые интермедиаты.

существует еще либо более быстрый канал распада этих ионов, либо образование этих ионов происходит также непосредственно из молекулярных отрицательных ионов.

Схема 9

R = H, CH₃

Таким образом, масс-спектры ОИ РЗЭ фталимидо- и пиридин-2,3-дикарбоимидаалкил- α -дiazокетонов в области тепловых энергий электронов формируются как путем распада молекулярного иона, так и путем протекания процессов последовательного распада ионов $(\text{M} - \text{N}_2)^{\bullet-}$ с образованием ионов циклического строения. Циклическая форма ионов $(\text{M} - \text{N}_2)^{\bullet-}$ из фталимидо- и пиридин-2,3-дикарбоимидаалкил- α -дiazокетонов, вероятно отличается от структур пирролизидин- и индолизидиндионов, образующихся при циклизации фталимидсодержащих илидов. Вместо этого циклические продукты образуются путем внедрения карбена по имидной связи C-N . Во всех остальных случаях атака карбена происходит по алкильной цепи и ароматическому кольцу.

Цитируемая литература

1. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. – М.: Наука, 1981. – 159 с.
2. Тахистов В.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. – СПб.: ВВМ, 2005.

ВЫВОДЫ

1. Методом масс-спектрометрии химической ионизации при атмосферном давлении установлено, что основными продуктами термоллиза илидов серы являются производные пирролизидин- и индолизидиндиона.
2. Методом масс-спектрометрии ОИ РЗЭ установлено, что максимальные по интенсивности пики ионов наблюдаются в области тепловых энергий электронов, что связано с захватом электронов на вакантные молекулярные орбитали, имеющие в основном характер фталимида- и пиридин-2,3-дикарбоимида.
3. Показано, что внутримолекулярная циклизация фталимидсодержащих кетостабилизированных сульфониевых илидов протекает как в результате термоллиза при напуске молекул, так и при захвате тепловых электронов молекулами илидов.
4. Установлено, что эффективность внутримолекулярной циклизации сульфониевых илидов, полученных из α -аминокислот, возрастает с ростом электронодонорных свойств заместителей в α -положении относительно атома азота.
5. Показано, что в спектрах ОИ фталимидоалкил- и пиридин-2,3-дикарбоимидоалкил- α -диазокетонов процесс диссоциации подавляет процесс автонейтрализации молекулярных ОИ, это приводит к регистрации в области тепловых энергий электронов только фрагментных ионов. Которые образуются как путем распада молекулярного иона, так и путем протекания процессов последовательного распада ионов $(M - N_2)^{-\bullet}$, с образованием ионов как циклического, так и линейного строения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Галин Ф.З., Лакеев С.Н., Толстикова Г.А., Искандарова В.Н., Давлетов Р.Г., Макаев Ф.З., Муллагаллин И.З., Майданова И.О., Абдуллин М.Ф., Сахаутдинов И.М. Синтез биологически активных соединений с использованием кетостабилизированных илидов серы. //Панорама современной химии России. Современный органический синтез: Сб. обзорных статей.– М.: Химия, – 2003. – С. 419-438.
2. Лакеев С.Н., Муллагаллин И.З., Галин Ф.З., Майданова И.О., Абдуллин М.Ф. Синтез и исследование свойств оптически активного кетостабилизированного илида серы, полученного из L-пролина. // Известия АН. Сер. Хим. – 2002. - №12. – С.2071-2074.
3. Сахаутдинов И.М., Лакеев С.Н., Халиков И.Г., Абдуллин М.Ф., Галин Ф.З. Синтез фталимидсодержащих сульфониевых илидов, стабилизированных сложноэфирной группой. // Башкирский химический журнал. – 2004. - Т. 11. - №1. - С. 32-35.

4. Абдуллин М.Ф., Егоров В.А., Чувашов Д.А., Пихтовников С.В., Мавродиев В.К., Фурлей И.И., Галин Ф.З. Влияние электронных свойств заместителей кетостабилизированных илидов серы на образование сульфидов при термическом превращении. // Башкирский химический журнал. – 2006. - Т. 13. - №1. - С. 36-38.
5. Абдуллин М.Ф., Егоров В.А., Гамирова Д.В., Мавродиев В.К., Хурсан С.Л., Фурлей И.И., Галин Ф.З. Изучение процессов фрагментации diaзосоединений при резонансном захвате электронов. // Башкирский химический журнал. – 2006. - Т. 13. - №1. - С. 31-35.
6. Абдуллин М.Ф., Егоров В.А., Гамирова Д.В., Мавродиев В.К., Хурсан С.Л., Фурлей И.И., Галин Ф.З. Изучение процессов фрагментации diaзосоединений при резонансном захвате электронов. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. - Вып. XIII, Ч. I. - Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 153-156.
7. Абдуллин М.Ф., Муллагалин И.З., Лакеев С.Н., Галин Ф.З., Толстиков Г.А. Синтез и исследование свойств кетостабилизированного илида серы, полученного из глицина. // Тезисы докладов V молодежной школы-конференции по органической химии. – Екатеринбург. – 2002. – С. 48.
8. Пихтовников С.В., Мавродиев В.К., Лакеев С.Н., Егоров В.А., Муллагалин И.З., Абдуллин М.Ф., Галин Ф.З., Фурлей И.И. Изучение кетостабилизированных илидов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов. // Материалы школы-семинара «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии». – Звенигород. – 2002. – С. 121.
9. Абдуллин М.Ф. Внутримолекулярная циклизация 1-метил-1-пропилсульфуранилиден-4-фталимидо-2-оксобутана. // Материалы Республиканской научно-практической конференции молодых ученых. – Уфимский технологический институт сервиса. – Уфа. – 2002. – С. 120.
10. Abdullin M.F., Mavrodiev V.K., Furlei I.I., Galkin E.G., Galin F.Z. Study of diazoketones using method of mass-spectrometry of negative ions. // Book of abstracts of VII Conference of Carbenes and Related Intermediates. – Kazan, Russia. – 2003. – P. 101.
11. Egorov V.A., Pikhtovnikov S.V., Mavrodiev V.K., Abdullin M.F., Lakeev S.N., Mullagalina I.Z., Furlei I.I., Galin F.Z. Investigation of keto-stabilized sulfur ylides using resonance electron capture method. // Book of abstracts of VII Conference of Carbenes and Related Intermediates. – Kazan, Russia. – 2003. – P. 102.
12. Абдуллин М.Ф., Сахаутдинов И.М., Огуленко А.С., Лакеев С.Н. Синтез и исследование свойств кетостабилизированных илидов серы, полученных из

несимметричных сульфидов. // VII Молодежная научная школа –конференция по органической химии. - Екатеринбург. – 2004. - С. 343.

13. Mavrodiev V.K., Abdullin M.F., Egorov V.A., Mavrodieva D.V., Furlei I.I., Galin F.Z. Resonance electron capture by molecules of α -phthalimidalkyldiazoketones. // Book of abstracts of The 2-nd International Workshop-school “Mass-spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences”.- Moscow, Russia. - 2004. - P. 181.
14. Гамирова Д.В., Абдуллин М.Ф., Егоров В.А., Лакеев С.Н., Мавродиев В.К., Хурсан С.Л., Фурлей И.И., Галин Ф.З. Влияние дедиазотирования на масс-спектры отрицательных ионов фталимидоалкил- α -дiazокетонов при резонансном захвате электронов. // Сб. тезисов докладов и сообщений на XIII Всерос. конф. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. - С. 62.
15. Abdullin M.F., Yanybin V.M., Gamirova D.V., Mavrodiev V.K., Furlei I.I., Galin F.Z. Resonance electron capture by molecules of N-phthalylamino acids and their methyl esters. // Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences. - The 3-d International Conference-school. - Book of abstracts. - Zvenigorod, Russia. - 2007. - P.168.