

Таутомерные превращения в ряду 2-арилспиро[4,1'-циклопентан-3,1-бензоксазинов] в газовой фазе

Галкин Е.Г., Ерастов А.С., Выпыаев Е.М., Фурлей И.И.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 450054, Уфа, пр. Октября, 71.
Факс: (347)2356660 Тел.: (347)2356119, E-mail: spectr@anrb.ru

Методом хроматомасс-спектрометрии проведено исследование таутомерного равновесия между 2-арилспиро[4,1'-циклопентан-3,1-бензоксазинами] и изомерными им N-(2-циклопент-1-енилфенил)ариламидами. Зарегистрировано явление термической и временной рециклизации изученных 4Н-3,1-бензоксазинов. Получены хроматомасс-спектральные характеристики, позволяющие фиксировать процессы термической рециклизации молекулярных ионов указанных 4Н-3,1-бензоксазинов в ариламидах.

Введение

Изучение реакции N-(2-циклопент-1-енилфенил)ариламидов с HCl продемонстрировало, что карбкатион, генерируемый циклопентенильной группой, был способен к внутримолекулярной стабилизации соседним ариламидным фрагментом с образованием соответствующих 4Н-3,1-бензоксазинов. Показано, что молекулярные ионы (МИ) N-(2-циклопент-1-енилфенил)ариламидов при ионизации электронами, до фрагментации, претерпевают процессы гетероциклизации, имеющие место для этих соединений в условиях кислотного катализа¹.

Принципиально, в растворе стадии перегруппировки бензамидов в бензоксазины должны быть обратимыми, но термодинамическая стабильность последних определяла односторонность протекания процессов.

Переход бензоксазинов к бензамидам будет свидетельствовать о явлении кольчато-цепной изомеризации². При таутомерном равновесии в конденсированной фазе циклическая форма обычно доминирует^{2,3}. На многих примерах показано, что в растворах повышение температуры сдвигает равновесие в сторону открытого изомера².

Поскольку установлено соответствие поведения заряженных частиц^{1,3} в условиях газовой и конденсированной фазы, то результаты масс-спектрометрического эксперимента можно использовать для предсказания температурной зависимости кольчато-цепной таутомерии и трансформации гетероциклической формы в растворе.

Процессы рециклизации в условиях масс-спектрометра могут частично идти термически, а частично путём распада изомеризованных молекулярных ионов (МИ).

В связи с рассмотрением этих предположений нами изучены температурные и временные изменения масс-спектров бензоксазинов (I-VI) и изомерных им ариламидов (VII-XII).

Результаты и обсуждение

При прямом способе ввода бензоксазинов (I-VI) в источник ионов (температура прямого ввода изменялась от 50 до 270 °С, скорость нагрева 20 °/мин, температура источника ионов 200 °С) регистрировались минорные вклады спектров бензамидов (VII-XII). Последующие эксперименты выполнялись с напуском вещества через хроматограф. Для хроматографической разгонки были выбраны два режима:

- 1) Температура инжектора – 200 °С, температура колонки: 100 °С, изотерма 3 минуты, нагрев со скоростью 10 °/мин до 200 °С, температура интерфейса 250 °С, температура источника ионов 200 °С.
- 2) Температура инжектора и конечная температура колонки 250 °С, остальные параметры прежние.

При первом режиме разгонки бензоксазинов регистрировался один хроматографический пик, например, (рис. 1), а ионные масс-хроматограммы характеристических пиков ионов (M^+ - m/z 293, $(M-C_2H_5)^+$ - m/z 264, $(M-ArCO)^+$ - m/z 158, m/z 130 - $ArCO^+$, m/z 105 - Ar^+) повторяли профиль хроматограммы по полному ионному току (ПИТ).

Во втором же случае регистрировались два хроматографических пика, а между ними размытый максимум (рис 2). Анализ спектров с помощью селективных масс-хроматограмм характеристических пиков показал, что первый пик принадлежит бензоксазину (VI). В размытом максимуме регистрировался суммарный спектр бензоксазина и бензида со значительным преобладанием (порядка 90%) второго.

Следовательно, при температуре инжектора хроматографа 250 °С регистрируется кольчато-цепное равновесие сдвинутое в сторону бензида (XII). Такой результат свидетельствует, что температурный эффект, характеризующий поведение гетероциклических и открытых систем в растворе [4], реализуется и в газовой фазе.

Масс-спектры второго хроматографического пика принадлежат бензамиду (VII). Получается, что при температуре инжектора 250 °С состояние

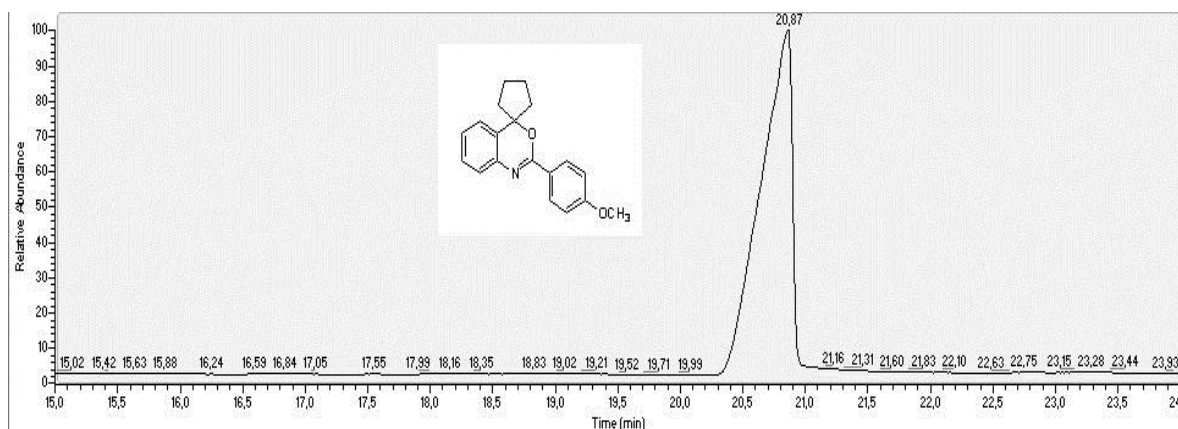


Рис. 1. (4-метоксифенил)спиро-[3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентан] (VI), хроматограмма ПИТ, полученная по первому режиму

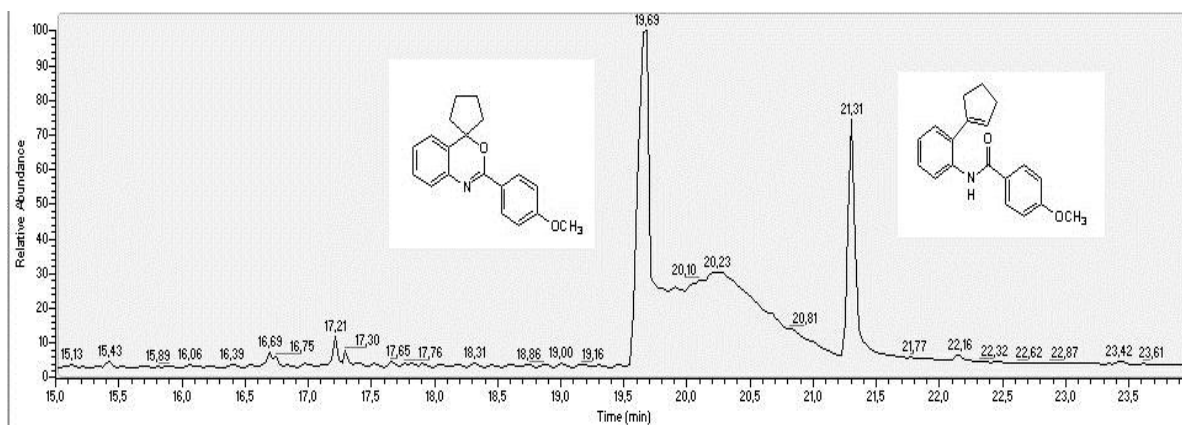


Рис. 2. (4-метоксифенил)спиро-[3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентан] (VI), хроматограмма ПИТ, полученная по второму режиму

таутомерного равновесия (I)-(VII) заканчивается образованием бензамида (VII). При температуре инжектора 250°C аналогичные формы хроматограмм (два пика и размытый максимум) наблюдались для всех исследованных бензоксазинов (I-VI).

Обнаруженное явление представляет собой случай термической рециклизации в газовой фазе 2-арилспиро[4,1'-циклопентан-3,1-бензоксазинов] в изомерными им N-(2-циклопент-1-енилфенил)ариламида.

Бензоксазины (I-VI) нагревались до 250 °C при атмосферном давлении в среде аргона. Последующие за этим этапом анализы показали, что 90-96% полученной пробы составляют бензамиды (VII-XII). В результате хранения в течении трех месяцев при комнатной температуре, нормальном давлении бензоксазины полностью изомеризовались в бензамиды. В то время как для бензамидов изменения зарегистрированы не были. Таким образом, на примере 2-арилзамещенных 4Н-3,1-бензоксазинов (I-VI) зарегистрирована термическая,

а также временная необратимая изомеризация в соответствующие ариламида (VII-XII).

Экспериментальная часть

Все исследованные соединения I-XII синтезированы и охарактеризованы в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН¹. Масс-спектры зарегистрированы на системе хроматограф – масс-спектрометр Thermo Finnigan MAT95XP при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Библиографический список

- 1 С.А. Казарьянц, Ш.М. Салихов, И.Б. Абдрахманов, С.Р. Иванова // *Башкирский химический журнал* **2009**. №4, Т. 16. С. 19
- 2 Р.Э. Валгер. *Кольчато-цепная таутомерия в органической химии*, Рига: Зинанте, **1978**, 238 с.
- 3 К.Н. Зеленин, А.А.Потапов, В.В.Алексеев, И.В.Лагода, *Химия гетероциклических соединений* **2004** С. 1052.
- 4 В.В.Лободин, А.Т.Лебедев, *Масс-спектрометрия*, **2005**, Т.2. № 2. С.91