

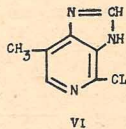
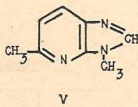
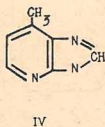
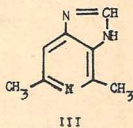
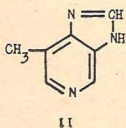
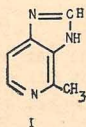
Widma masowe pirydoimidazoli

Zdzisław Czerwiec i Jan Pielichowski

Zbadano widma masowe sześciu pirydoimidazoli. Zaobserwowano intensywne pasma jonów $M+1$ i $M-1$ mimo malej tendencji do eliminacji wodoru z jonów molekularnych pochodnych metylowych pięcioczłonowych heterocykli z wyjątkiem widm 2,5-dwumetylo-(b)-pirydoimidazolu i 4-chloro-7-metylo-(c)-pirydoimidazolu. Przeprowadzono interpretacje fragmentów widm masowych.

1. Wstęp

J. H. Bowie, K. G. Cooks, S. O. Lawesson i P. Jacobsen zbadali widma masowe imidazoli [1,2] natomiast T. Nashiwaki, J. W. Clark-Lewis i jego współpracownicy badali widma masowe benzoimidazoli [3-5] W niniejszej pracy opisano badania i interpretacje widm masowych pirydoimidazoli I-VI a uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 1 oraz na schematach 1-3.



W badaniach tych szczególnie chodziło autorom o poznanie wpływu zasadowego atomu azotu w pierścieniu pirydynowym na fragmentacje pirydoimidazoli i pirydotriazoli [6]. Biorąc pod uwagę wzrost kwasowości fragmentu imidazolowego na skutek wpływu elektroujemnego atomu azotu pirydynowego należy spodziewać się dość wyraźnej dysocjacji w grupie NH. Atom azotu pierścienia pirydynowego mając możliwość ściągania ładunków z pierścienia

Widma masowe pirydoimidazoli (I–VI)

I	m/e	28	37	38	39	51	52	53	64	65	69	78	79	93
	%	35	8	17	10	14	32	11	22	10	22	13	55	8
	m/e	106	118	132	133	134								
	%	35	9	45	100	30								
II	m/e	28	38	39	50	51	52	64	66	78	79	93	105	118
	%	28	8	14	11	33	49	5	7	54	68	5	35	2
	m/e	132	133(M)	134										
	%	70	100	85										
III	m/e	28	38	39	40	41	42	50	51	52	53	54	64	65
	%	40	19	31	12	15	45	25	61	71	26	14	12	31
	m/e	66	74	76	77	78	79	80	92	93	103	105	118	
	%	28	27	17	19	45	61	14	28	34	12	37	9	
	m/e	119	120	132	146	147(M)	148							
	%	73	14	31	93	100	67							
IV	m/e	28	37	38	39	50	52	53	53	64	65	66	76	77
	%	65	21	29	73	46	73	73	24	39	21	28	25	23
	m/e	78	79	80	91	93	94	103	104	105	106	116	118	
	%	78	33	31	13	15	16	13	14	67	69	17	14	
	m/e	131	132	133(M)	134	135								
	%	10	78	100	74	9								
V	m/e	28	30	37	38	39	40	42	51	52	53	64	65	66
	%	32	14	11	13	27	11	50	16	19	11	12	10	8
	m/e	74	78	79	93	105	106	119	132	146	147(M)	148		
	%	7	14	11	23	10	4	5	11	7	100	5		
VI	m/e	28	38	39	50	51	52	53	76	77	78	104	105	113
	%	11	4	7	5	12	11	5	9	11	13	23	14	6
	m/e	131	132	166	167(M)	168	169							
	%	25	17	17	100	16	32							

Tabela 2

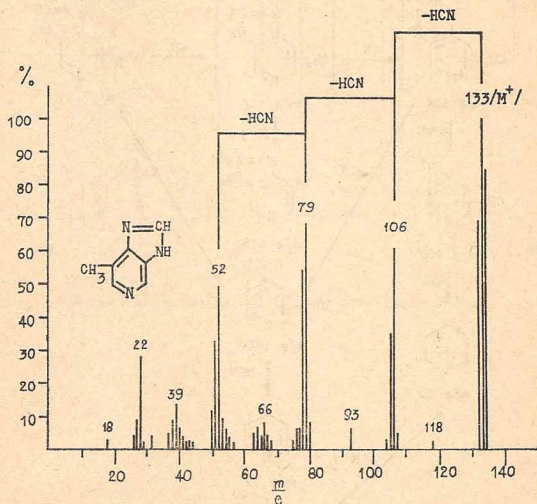
Związek	M+	M-1	M+1
I	100	45	30
II	100	70	85
III	100	93	67
IV	100	78	73
V	100	7	5
VI	100	17	16

imidazolowego będzie posiadał większą zasadowość i łatwość wiązania protonu. W widmach związków I—IV zaobserwowano oprócz najobficiej występujących jonów macierzystych M^+ , również nienormalnie dużą intensywność jonów $M-1$ a szczególnie $M+1$ (Tabela 2).

Po podstawieniu atomu wodoru w grupie iminowej pirydoimidazolu grupą metylową co uniemożliwia powstanie soli, intensywność pasm $M+1$ i $M-1$ wraca do stanu najczęściej obserwowanego (Tabela 2, związek V).

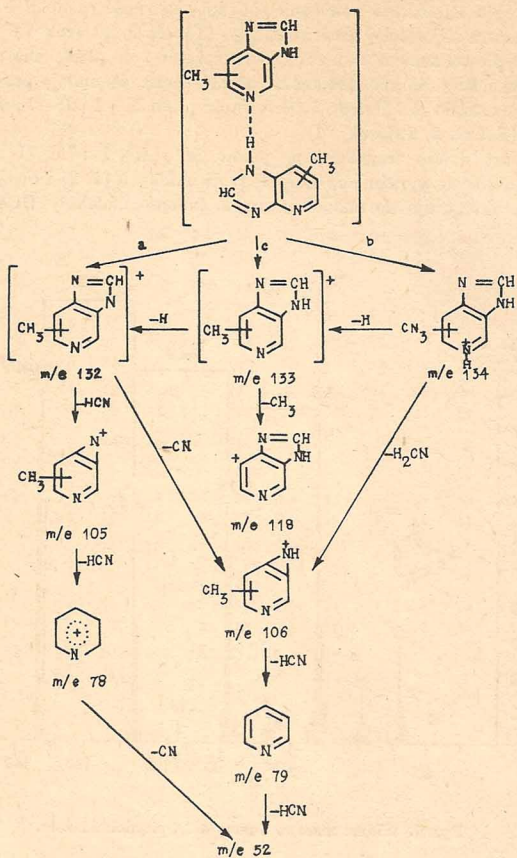
Podobnie wprowadzenie atomu chloru w położenie 2 do pierścienia pirydynowego tak znacznie osłabia zasadowość atomu azotu, że maleje prawdopodobieństwo powstania soli dlatego intensywność pasm $M+1$ i $M-1$ jest również niewielka (Tabela 2, związek VI).

Natomiast dalsza fragmentacja jonów M^+ , $M+1$ i $M-1$ związków I—IV nie odbiega wyraźnie od fragmentacji imidazoli [1, 2] i benzimidazoli [3—5] charakteryzuje się ona odrywaniem kolejno molekuly HCN (rys. 1) i (schemat 1).

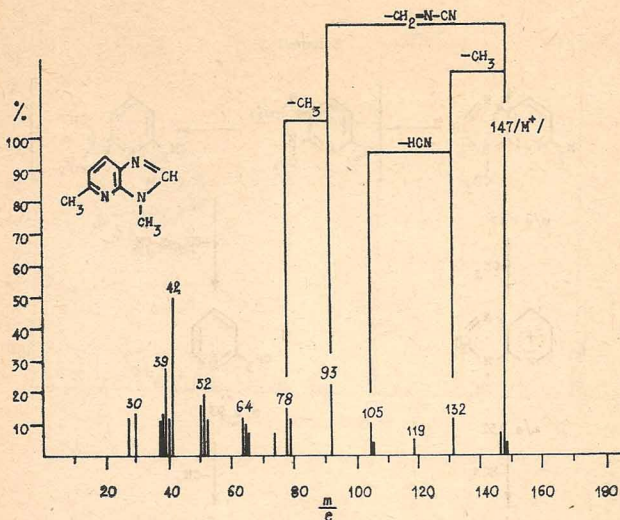


Rys. 1. Widmo masowe 5-metylo-3,4-pirydoimidazolu.

Schemat 1

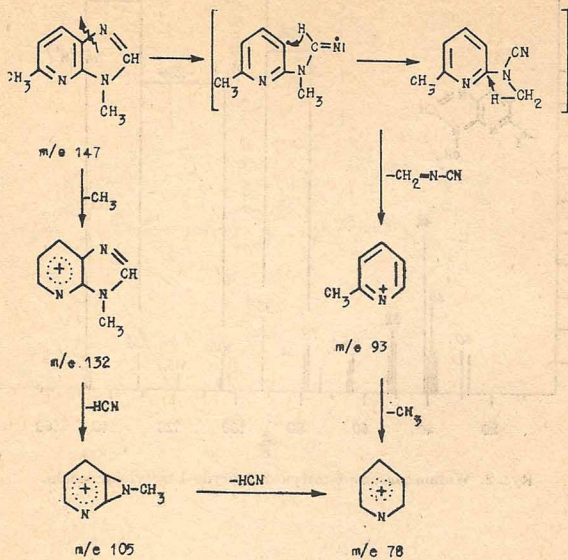


Inaczej zachowuje się związek V, którego jon macierzysty najprawdopodobniej traci najpierw $\text{CH}_2 = \text{N}-\text{CN}$ a następnie rodnik metylowy lub najpierw rodnik metylowy a potem HCN (Rys. 2) i (Schemat 2).

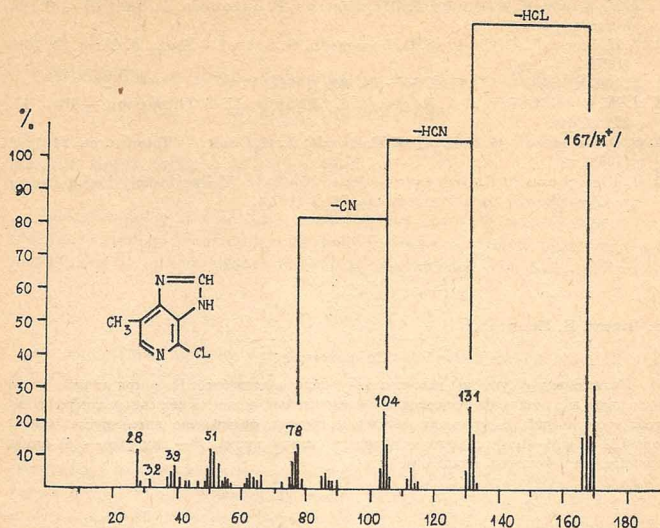


Rys. 2. Widmo masowe 6-metylo-2,3-pirydo-1-metyloimidazolu.

Schemat 2

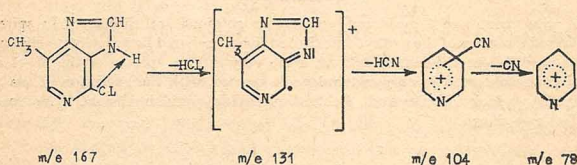


Również związek VI najpierw traci HCL a następnie HCN (rys. 3) i (schemat 3).



Rys. 3. Widmo masowe 2-chloro-5-metylo-3,4-pirydoimidazolu.

Schemat 3



2. Część doświadczalna

Widma masowe uzyskano na spektrometrze Mallauch-Herzog Firmy JEOL przy napięciu jonizacyjnym 75 eV i próżni komory ($2,53 \cdot 10^{-4}$ Pa). Prąd wychwytyjący wynosił 150 eA. Pomiary mas dokonano przy sile rozdzielczej 2000. Jako wzorec do obliczenia mas zastosowano perfluorokerozynę.

Napięcie przyspieszające wynosiło 5,8–6,0 kV a napięcie na soczewce elektromagnetycznej 0,6 kV, czas wybierania 1 min. Czystość badanych związków sprawdzono za pomocą spektrometrii NMR i chromatografii gazowej.

Literatura

1. J. H. Bowie, K. G. Cooks, S. O. Lawesson, P. Jacobsen, G. Schroll — Chem. Commun., 539 (1966).
2. J. H. Bowie, K. G. Cooks, S. O. Lawesson, G. Schrol — Austr. J. Chem. **20**, 1613 (1967).
3. T. Nashiwaki — J. Chem. Soc. (C), 428 (1968).
4. J. W. Clark-Lewis, J. A. Edgar, J. S. Shannon, U. J. Thompson — Ibid., **17**, 877 (1964).
5. S. O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie, K. G. Cooks — Tetrahedron, **24**, 1875 (1968).
6. J. Pielichowski, Z. Czerwiec — Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Seria Przyrodnicza, Nr 2 (1979).

З. Червец, И. Пелиховски

Содержание

Проведены и обсуждены масс-спектры 6-пиридоимидазолей. Несмотря на небольшую тенденцию к элиминации водорода из молекулярных ионов пятичленных гетероциклических соединений, содержащих метиловые группы, обнаружено интенсивные полосы ионов $M+1$ и $M-1$ во всех спектрах пиридоимидазолов кроме 2,5-диметило- (6)-пиридоимидазола и 4-хлоро-7-имидазола.

Z. Czerwiec, J. Pielichowski

Mass Spectra of substituted pyridoimidazoles

Summary

The mass spectra of 6 pyridoimidazoles were obtained and discussed. In spite of a very limited tendency of the methyl-substituted five-membered heterocycles² to eliminate hydrogen atoms from the molecular ions, some very intense spectra of the $M+1$ and $M-1$ ions were observed in all pyridoimidazole spectra, with the exception of the 2,5-dimethyl-(b)-pyridoimidazole and 4-chlor-7-methyl-(c)-pyridoimidazole. The reason of this fact was shown.