

## Масс-спектрометрия производных 3-азабициклононана

© Шахкельдян<sup>1\*</sup> Ирина Владимировна, Атрощенко<sup>2</sup> Юрий Михайлович,  
Лебедев Павел Валериевич<sup>1+</sup>

<sup>1</sup> Кафедра химии; <sup>2</sup> Научно-исследовательский институт химических, фармацевтических и биотехнологий им. С.С. Гитиса. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого. пр-т Ленина, 125. г. Тула, 300026. Россия.  
Тел.: +7 950 929 4924. E-mail: lebedevpv@tolstovsky.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** производные 3-азабициклононана, масс-спектрометрия, структурная идентификация.

### Аннотация

В настоящей работе представлено детальное масс-спектрометрическое исследование ряда новых производных 1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена, содержащих разнообразные заместители в циклогексеновом и пиперидиновом фрагментах бициклической системы. Азабициклононаны представляют значительный интерес в органической и фармацевтической химии, поскольку их структурный каркас входит в состав перспективных биологически активных веществ, обладающих нейротропным, антиаритмическим и противоопухолевым действием. Экспериментальные данные получены методом масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом при энергии 70 эВ на приборе Varian MAT-311. На основе анализа характерных направлений распада молекулярных ионов все изученные соединения систематизированы в три группы. Для первой группы, включающей производные с оксиэтильными, карбокси- и дикарбоксиалкильными группами у атома азота, доминирующим каналом фрагментации является отщепление заместителя R<sup>3</sup>, что сопровождается крайне низкой стабильностью молекулярных ионов и образованием характерных осколков. Вторая группа, содержащая амидные заместители в положении 7, отличается конкуренцией процессов декарбоксилирования и отрыва амидного радикала, причем интенсивность пика CO<sub>2</sub><sup>+</sup> возрастает с увеличением массы заместителя. Третья группа объединяет бициклононаны с фенокси- и тиофенильными заместителями, для которых характерно доминирующее отщепление указанных радикалов, сопровождающееся эффективной делокализацией положительного заряда по ароматической системе и заметно повышенной устойчивостью молекулярных ионов. Особое внимание уделено анализу конкурирующих путей распада. Установлено, что стерические эффекты заместителей в циклогексеновом кольце оказывают существенное влияние на вероятность отщепления карбоксильных фрагментов.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Лебедев П.В. Масс-спектрометрия производных 3-азабициклононана. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №5. С.27-34. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Лебедев П.В. Масс-спектрометрия производных 3-азабициклононана. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.13. №2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27/ROI-jbc-A/26-13-2-7 (Russian)

### The output for citing the English online version of the article:

Irina V. Shakhkeldyan, Yury M. Atroshchenko, Pavel V. Lebedev. Mass spectrometry of 3-azabicyclononane derivatives. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.13. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27/ROI-jbc-A/26-13-2-7

### Литература

- [1] Кузнецов А.И., Романова К.И., Басаргин Е.Б., Московкин А.С., Унковский Б.В. *ХГС*. 1990. №4. С.538-542. [A.I. Kuznetsov, K.I. Romanova, E.B. Basargin, A.S. Moskovkin, B.V. Unkovsky. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990. No.4. P.538-542. (Russian)]
- [2] Z. Dolejssek, S. Hala, V. Hanus, S. Landa. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1966. Vol.31. P.435-440.
- [3] A.I. Feinstein, E.K. Fields, P.J. Ihrig, S. Meyerson. *J. Org. Chem.* 1971. Vol.36. P.996-999.
- [4] G.G. Hall. *Bull. Soc. Chim. Belges*. 1964. Vol.73. P.305-309.

- Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Лебедев П.В.
- [5] Варламов А.В., Воскресенский Л.Г., Борисова Т.Н., Чернышев А.И., Левов А.Н. *XTC*. **1999**. №5. С.683-687. [A.V. Varlamov, L.G. Voskresensky, T.N. Borisova, A.I. Chernyshev, A.N. Levov. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **1999**. No.5. P.683-687. (Russian)]
- [6] Brown W.V., Moore B.P. *Aust. J. Chem.* **1982**. Vol.35. P.1255-1261.
- [7] R. Jeyaraman, S. Avila. *Chem. Rev.* **1981**. Vol.81. No.2. P.149-174.
- [8] R. Jeyaraman, C.B. Jawaharsingh, A. Thangabooshan. *Indian J. Chem.* **1984**. Vol.23B. P.550-554.
- [9] U. Kuhl, A. Cambareri, C. Sauber, F. Sörgel, R. Hartmann, H. Euler, A. Kirfel, U. Holzgrabe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **1999**. P.2083-2088.
- [10] G.G. Trigo, P. Ballesteros, M. Espada, E. Santos, E. Galvez, C. Avendano, M.J. Martinez. *Heterocyclic Chem.* **1980**. Vol.17. P.1417-1424.
- [11] Никифорова Е.Г., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Гитис С.С., Шишкин О.В., Грудцын Ю.Д. *Журн. органической химии*. **1999**. Т.35. Вып.9. С.1339-1343. [E.G. Nikiforova, Y.M. Atroshchenko, I.V. Shakhkeldyan, S.S. Gitis, O.V. Shishkin, Yu.D. Grudtsyn. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **1999**. Vol.35. No.9. P.1339-1343. (Russian)]
- [12] Блохина Н.И., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Грудцын Ю.Д., Гитис С.С. *Журнал органической химии*. **2000**. Т.36. Вып.5. С.712-719. [N.I. Blokhina, Y.M. Atroshchenko, I.V. Shakhkeldyan, Yu.D. Grudtsyn, S.S. Gitis. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2000**. Vol.36. No.5. P.712-719. (Russian)]
- [13] Никифорова Е.Г., Атрощенко Ю.М., Грудцын Ю.Д., Шахкельдян И.В., Борбулевич О.Я. *Журн. органической химии*. **2001**. Т.37. Вып.4. С.617-625. [E.G. Nikiforova, Y.M. Atroshchenko, Yu.D. Grudtsyn, I.V. Shakhkeldyan, O.Ya. Borbulevich. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2001**. Vol.37. No.4. P.617-625. (Russian)]
- [14] Атрощенко Ю.М., Мелехина Е.К., Шахкельдян И.В., Ефремов Ю.А., Алифанова Е.Н. *Журнал органической химии*. **2003**. Т.39. Вып.4. С.625-631. [Y.M. Atroshchenko, E.K. Melekhina, I.V. Shakhkeldyan, Yu.A. Efremov, E.N. Alifanova. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2003**. Vol.39. No.4. P.625-631. (Russian)]
- [15] Титов М.А., Шахкельдян И.В., Кобраков К.И., Атрощенко Ю.М., Шумский А.Н., Якунина И.Е., Володина А.С. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. **2007**. Т.50. Вып.9. С.110-112. [M.A. Titov, I.V. Shakhkeldyan, K.I. Kobrakov, Y.M. Atroshchenko, A.N. Shumsky, I.E. Yakunina, A.S. Volodina. *Universities News. Chemistry and Chemical Technology*. **2007**. Vol.50. No.9. P.110-112. (Russian)]
- [16] Бойкова О.И., Якунина И.Е., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Никишина М.Б. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. **2007**. Т.50. Вып.3. С.110-112. [O.I. Boikova, I.E. Yakunina, Y.M. Atroshchenko, I.V. Shakhkeldyan, M.B. Nikishina. *Universities News. Chemistry and Chemical Technology*. **2007**. Vol.50. No.3. P.110-112. (Russian)]
- [17] J. Yinon, S. Bulusu. *Org. Mass Spectrom.* **1986**. Vol.21. P.529-534.
- [18] Москвин А.С., Кузнецов А.И., Мирошниченко И.В. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. **1981**. Т.24. С.172-175. [A.S. Moskovkin, A.I. Kuznetsov, I.V. Miroshnichenko. *Universities News. Chemistry and Chemical Technology*. **1981**. Vol.24. P.172-175. (Russian)]
- [19] Irina V. Shakhkeldyan, Yury M. Atroshchenko, Pavel V. Lebedev. Mass spectrometry of 3-azabicyclononane derivatives. *Butlerov Communications A*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27/ROI-jbc-A/26-13-2-7
- [20] Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Лебедев П.В. Масс-спектрометрия производных 3-азабициклонона. *Бутлеровские сообщения А*. **2026**. Т.13. №2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27/ROI-jbc-A/26-13-2-7 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications A***  
*Advances in Organic Chemistry & Technologies*

*The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/26-13-2-7*

*The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-27/ROI-jbc-A/26-13-2-7*

## **Mass spectrometry of 3-azabicyclononane derivatives**

**Irina V. Shakhkeldyan,<sup>1\*</sup> Yury M. Atroshchenko,<sup>2</sup> Pavel V. Lebedev<sup>1+</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Chemistry; <sup>2</sup> S.S. Gitis Research Institute of Chemical, Pharmaceutical and Biotechnologies. Tula State Pedagogical University Named after L.N. Tolstoy. Lenin Ave., 125. Tula, 300026. Russia.*

*Phone: +7 950 929 4924. E-mail: lebedevpv@tolstovsky.ru*

\*Supervising author; +Corresponding author

**Keywords:** 3-azabicyclononane derivatives, mass spectrometry, structural identification.

### **Abstract**

This paper presents a detailed mass spectrometric study of a series of novel 1,5-dinitro-3-azabicyclo[3.3.1]non-6-ene derivatives containing various substituents in the cyclohexene and piperidine fragments of the bicyclic system. Azabicyclononanes are of significant interest in organic and pharmaceutical chemistry, as their structural scaffold is a core of promising biologically active compounds exhibiting neurotropic, antiarrhythmic, and antitumor activities. The experimental data were obtained using electron impact ionization mass spectrometry at 70 eV on a Varian MAT-311 instrument. Based on the analysis of the characteristic fragmentation pathways of the molecular ions, all the studied compounds were classified into three groups. For the first group, which includes derivatives with oxyethyl, carboxy-, and dicarboxyalkyl groups at the nitrogen atom, the dominant fragmentation pathway is the cleavage of the R<sup>3</sup> substituent, accompanied by extremely low stability of the molecular ions and the formation of characteristic fragment ions. The second group, containing amide substituents at position 7, is characterized by competition between decarboxylation and the loss of the amide radical, with the intensity of the CO<sub>2</sub><sup>+</sup> peak increasing as the mass of the substituent increases. The third group comprises bicyclononanes with phenoxy- and thiophenyl substituents, characterized by the dominant cleavage of the aforementioned radicals, accompanied by effective delocalization of the positive charge across the aromatic system and a markedly increased stability of the molecular ions. Special attention is paid to the analysis of competing fragmentation pathways. It was established that the steric effects of the substituents in the cyclohexene ring have a significant impact on the probability of cleavage of carboxyl fragments.