

Т. И. Годовикова, Н. Ф. Карпенко, С. А. Возчикова^а,
Е. Л. Игнатьева^а

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 5- ИЛИ 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ

Масс-спектрометрическое исследование замещенных 5- или 4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов показало возможность применения этого метода для идентификации 5-амино(алкиламино)-2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов и их 4-амино-5-нитрозамещенных изомеров.

Ключевые слова: нитро-1,2,3-триазол-1-оксиды, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация, электронный удар.

Анализ работ, посвященных масс-спектрам гетероциклических N-оксидов [1], показал, что в литературе имеются противоречивые данные о фрагментации этих соединений. Так, одни авторы считают, что отличительной чертой масс-спектров N-оксидов является наличие интенсивного пика $[M^{+}-16]$, который может служить "диагностическим тестом" для N-оксидной группы [2–4]. Такое заключение было сделано на основании изучения масс-спектров N-оксидов замещенных хинолинов [2], феназинов [3], 1-оксида пентахлорпиридина и пентахлорпиридина [4]. Высокая интенсивность пика $[M^{+}-16]$ наблюдалась и в масс-спектрах замещенных 1,2,4-триазол-4-оксидов [5, 6]. Однако в работе [7] сообщается, что этот пик незначителен для пирролин-N-оксида и 2-алкил-пиридин-1-оксидов.

До наших работ масс-спектрометрические исследования 1,2,3-триазол-1-оксидов не проводились. Только в двух сообщениях [8, 9] приведены масс-спектрометрические данные с указанием наличия пиков: $[M]^{+}$, $[M^{+}-16]$ или $[M^{+}-17]$.

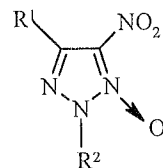
В продолжение изучения свойств замещенных нитротриазол-N-оксидов интересно было исследовать их поведение под электронным ударом, выяснить направление фрагментации этих соединений и установить, если возможно, закономерности распада.

В настоящей работе были изучены масс-спектры замещенных 5- или 4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов 1–12 (см. таблицу).

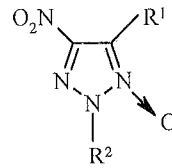
Во всех масс-спектрах исследованных соединений наблюдаются пики молекулярных ионов. По характеру дальнейшей фрагментации под электронным ударом эти оксиды могут быть разделены на две основные группы.

К первой группе относятся 4-амино(алкиламино)-2-метил-5-нитротриазол-1-оксиды 1–6 (см. таблицу). Анализ масс-спектров этих соединений позволил предложить для них следующую схему фрагментации, объясняющую происхождение наиболее интенсивных пиков в масс-спектре:

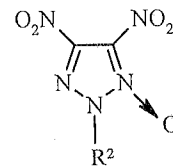
Масс-спектры замещенных 5- или 4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов 1-14



1-6, 10, 12



7-9, 11



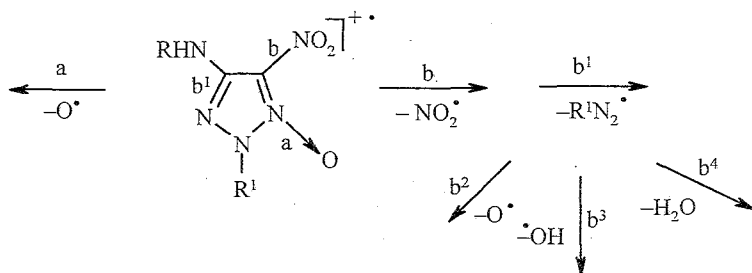
13, 14

Соединение	R ¹ *	Масс-спектры, m/z (I _{отн} , %)									
		[M] ⁺ **	[M-O] ⁺ (a)	[M-OH] ⁺	[M-NO ₂] ⁺ (b)	[M-NO ₂ -AlkN ₂] ⁺ (b ¹)	[b ¹ -O] ⁺ (b ²)	[b ¹ -OH] ⁺ (b ³)	[b ¹ -H ₂ O] ⁺ (b ⁴)	AlkN ₂ ⁺	AlkN ₂
1	NH ₂	159 (13)	143 (20)	-	113 (21)	71 (17)	55 (17)	54 (19)	53 (19)	43 (100)	42 (65)
2	MeNH	173 (21)	157 (1)	-	127 (48)	85 (50)	69 (48)	68 (18)	67 (12)	43 (100)	42 (20)
3	EtNH	187 (36)	171 (3)	-	141 (61)	99 (97)	83 (10)	82 (10)	81 (22)	43 (100)	42 (35)
4	MeNH	187 (55)	171 (5)	-	141 (73)	85 (76)	69 (11)	68 (100)	67 (44)	57 (23)	56 (78)
5	EtNH	201 (31)	185 (14)	-	155 (55)	99 (52)	83 (50)	82 (40)	81 (65)	57 (100)	56 (62)
6	PrNH	229 (32)	213 (4)	-	183 (46)	113 (100)	97 (15)	96 (13)	95 (19)	71 (85)	70 (52)
7	NH ₂	159 (67)	143 (3)	-	113 (15)	71 (4)	55 (9)	54 (19)	53 (31)	43 (18)	42 (100)
8	MeNH	173 (25)	157 (4)	156 (9)	-	85 (5)	69 (19)	68 (14)	67 (15)	43 (100)	42 (22)
9	EtNH	187 (23)	171 (40)	170 (25)	-	99 (0.5)	83 (4)	82 (13)	81 (12)	43 (100)	42 (20)
10	MeO	174 (27)	158 (3)	-	128 (59)	86 (46)	70 (46)	69 (6)	-	43 (100)	42 (23)
11	MeO	174 (82)	-	-	128 (10)	86 (4)	70 (22)	69 (11)	68 (5)	43 (100)	42 (15)
12	N ₃	185 (76)	169 (5)	-	-	97 (13)	81 (5)	-	-	43 (100)	42 (28)
13**	-	189 (21)	173 (4)	-	143 (23)	-	-	-	-	-	-
14***	-	265 (1)	249 (2)	248 (3)	-	-	-	-	-	-	-

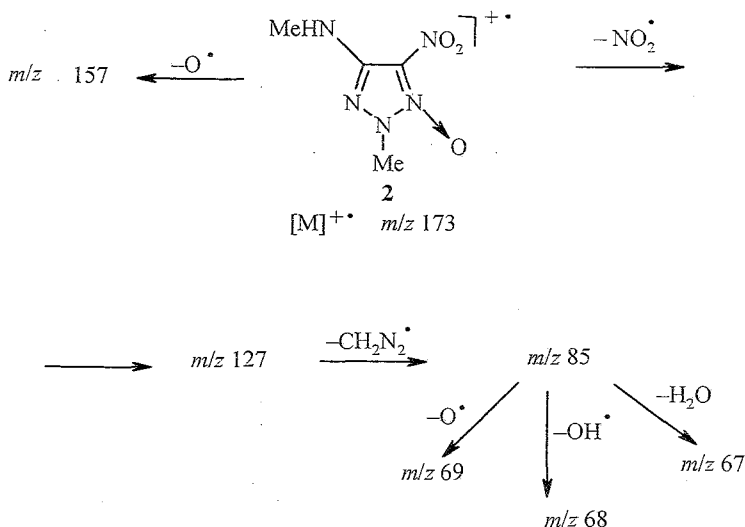
* 1-3, 7-13 R² = Me, 4, 5 R² = Et, 6 R² = Pr, 14 R² = CH₂C₆H₅.

** В спектре содержатся также пики ионов, m/z (I_{отн}): 97 (100) [M-NO₂-NO₂]⁺, 55 (3) [97-CH₂N₂]⁺, 39 (18) [55-O]⁺, 38 (7) [55-OH]⁺.

*** В спектре имеются также пики: m/z (I_{отн}): 91 (100) [CH₂C₆H₅]⁺, 77 (10) [C₆H₅]⁺.



Эта схема для 2-метил-4-метиламино-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксида (2) выглядит следующим образом:



Основные ионы, образующиеся в результате указанных процессов, приведены в таблице.

Из этих данных следует, что пик иона $[M-O]^+$ присутствует во всех масс-спектрах исследованных соединений 1–6, но является мало интенсивным и поэтому не может быть характеристическим.

Преимущественный путь фрагментации – отщепление от молекулярного иона сначала NO_2^\bullet , затем нейтральной молекулы соответствующего диазоалкана. Именно это направление фрагментации является, на наш взгляд, важной особенностью всех изученных триазол-N-оксидов 1–12 и поэтому соответствующие пики могут быть использованы как характеристические для такого типа соединений.

Следует отметить, что при отщеплении нейтральной молекулы диазоалкана заряд локализуется преимущественно на оставшемся фрагменте. Однако наряду с этим наблюдается альтернативное распределение зарядов: во всех масс-спектрах присутствуют пики ионов соответствующих диазоалканов и их протонированной формы.

Для соединений 5, 6, 8, 9 в условиях съемки масс-спектров, по-видимому, наблюдается частичный пиролиз, что усложняет картину, не затухивая, однако, основных направлений фрагментации.

Во вторую группу объединяются 5-амино(алкиламино)-2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксиды 7–9, изомерные рассмотренным 5-нитропроизводным 1–3.

Фрагментация соединений 7–9 в общих чертах подобна фрагментации триазол-N-оксидов первой группы: в масс-спектрах содержатся интенсивные пики молекулярных ионов и для всех соединений имеет место образование ионов $[M-O]^+$. Процесс отщепления NO_2^{\bullet} от молекулярного иона также, по-видимому, является общим для обоих изомеров, однако, соответствующие ионы из 4-нитроизомеров значительно менее устойчивы, чем из 5-нитроизомеров. Поэтому в масс-спектрах триазол-N-оксидов первой группы, в отличие от соединений второй группы, пики ионов $[M-NO_2]^+$ более интенсивны, чем пики молекулярных ионов.

Для 5-амино-2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксида (7) пик $[M-NO_2]^+$ значительно менее интенсивен, чем пик молекулярного иона. Для соединений 8 и 9 с алкилзамещенной аминогруппой аналогичные пики в масс-спектрах отсутствуют. Однако в последних имеются пики, соответствующие последовательному отщеплению NO_2^{\bullet} и диазометана от молекулярного иона $[M-NO_2-CH_2N_2]^+$. Это позволяет предположить, что ионы $[M-NO_2]^+$ из соединений 8 и 9 крайне неустойчивы, образуются в незначительных количествах и поэтому в масс-спектрах не видны.

Особенностью масс-спектрометрического поведения 5-алкиламинозамещенных 8 и 9 является процесс отщепления гидроксила от молекулярного иона, что можно объяснить миграцией протона, по-видимому, от алкила, а не от атома азота алкиламиногруппы к атому кислорода N-оксидного фрагмента через пяти- или шестичленное состояние (перегруппировка Мак-Лафферти [10]). В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие в масс-спектре не замещенного по аминогруппе оксида 7 пика $[M-OH]^+$.

В масс-спектрах 5-нитроизомеров 2–6 пики $[M-OH]^+$ также отсутствуют из-за удаленности атома кислорода N-оксидного фрагмента от алкиламиногруппы (плоское строение молекулы).

По сравнению с триазол-N-оксидами первой группы для соединений второй группы 7–9 заметно возрастает интенсивность пиков ионов диазометана и особенно его протонированной формы, а относительная интенсивность пиков ионов $[M-NO_2-CH_2N_2]^+$ падает.

Для триазол-N-оксидов второй группы также наблюдается частичный пиролиз в условиях съемки масс-спектров.

Фрагментация 4- и 5-метоксизамещенных 2-метил-5- и 4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов (10 и 11 соответственно) протекает по схеме, аналогичной установленной для алкиламинонитроизомеров с той лишь разницей, что в случае 5-метоксиизомера в масс-спектре отсутствуют ионы $[M-O]^+$ и $[M-OH]^+$.

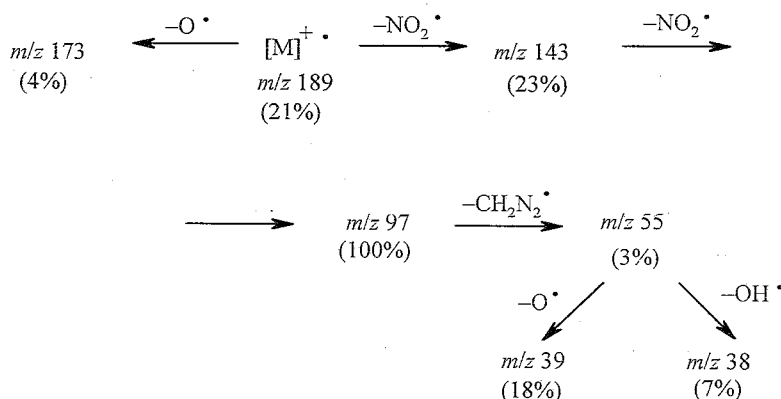
При сравнении изменений интенсивностей основных пиков ионов для метоксипроизводных видно, что сохраняются те же тенденции, что и в случае алкиламиноизомеров (соотношение интенсивностей пиков $[M]^+$ и $[M-NO_2]^+$).

В масс-спектре 4-азидо-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксида (12) содержится интенсивный пик молекулярного иона, а интенсивность пика $[M-O]^+$

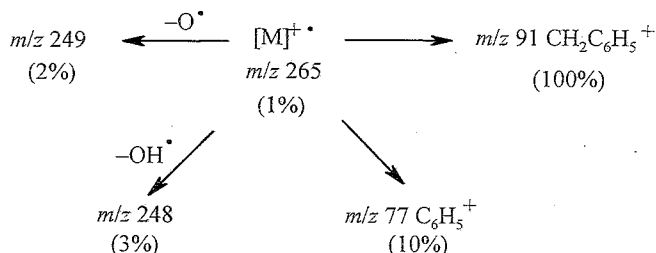
составляет всего 5%. Пик $[M-NO_2]^+$ в спектре отсутствует, однако наблюдаются пики ионов, соответствующие последовательному отщеплению $[M-NO_2-CH_2N_2]^+$. Самым интенсивным в спектре является пик с m/z 43, в то время как интенсивность пика диазометана составляет всего лишь 28%.

Масс-спектрометрическое исследование 4,5-динитро-2-метил-1,2,3-триазол-1-оксида (**13**) показало, что поведение этого соединения под электронным ударом несколько отличается от поведения соответствующих 4-алкиламинопроизводных.

Образование основных фрагментных ионов может быть объяснено следующей схемой:



Пик молекулярного иона 2-бензил-4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксида (**14**) мало интенсивен. В масс-спектре присутствуют также пики $[M-O]^+$ и $[M-OH]^+$, что следовало ожидать по аналогии с данными работ [6, 7, 11, 12]. Наиболее интенсивными в спектре являются пики ароматических ионов – тропилия и фенила. Фрагментация этого соединения под электронным ударом может быть представлена схемой:



Таким образом, из приведенного материала видно, что распад под электронным ударом замещенных нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов протекает, в общем, однотипно. Незначительные изменения определяются природой заместителей, присутствующих в молекуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на приборе Varian CH-6 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющем напряжении 1.75 кВ и токе эмиссии 100 мА.

Методики получения исследованных соединений 1–14 приведены в работах [13–16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Chemistry of Heterocyclic N-oxides*, Acad. Press, London, New York, 1971, 17.
2. T. A. Bryce, J. R. Maxwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 206 (1965).
3. M. Weigele, W. Leimgruber, *Tetrahedron Lett.*, 715 (1967).
4. S. M. Roberts, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17, 893 (1967).
5. P. Bassinet, J. Pinson, J. Armand, *C. r. Acad. sci.*, Paris, **274c**, 189 (1972).
6. H. G. O. Becker, D. Beyer, H. I. Timpe, *J. prakt. Chem.*, **312**, 869 (1970).
7. R. Grigg, B. G. Odell, *J. Chem. Soc. (B)*, 218 (1966).
8. M. Begtrup, H. P. Nytoft, *Acta chem. scand.*, **40B**, 262 (1986).
9. M. Begtrup, J. Holm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 503 (1981).
10. Р. Джонстон, *Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков*, Мир, Москва, 1974, 124.
11. A. Tatematsu, H. Yoshizumi, E. Hayashi, H. Nakata, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2985 (1967).
12. N. Bild, M. Hesse, *Helv. chim. acta*, **50**, 1885 (1967).
13. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, М. В. Поворин, В. С. Кузьмин, Л. И. Хмельницкий, *Mendeleev Commun.*, 194 (1995).
14. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, М. В. Поворин, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 675 (1996).
15. Т. И. Годовикова, Е. Л. Игнат'ева, С. П. Голова, В. С. Кузьмин, Л. И. Хмельницкий, *ЖОрХ*, **33**, 1209 (1997).
16. Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1356 (1999).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913, Россия
e-mail: ogv@sacr.ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 24.12.99
После доработки 13.10.2000

^aИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Россия