

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова, К.К. Босов

N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолы характеризуются высокой стабильностью молекулярных ионов в условиях масс-спектрального исследования электронным ударом. Характер фрагментации молекул мало зависит от местоположения метильного заместителя. Основным направлением фрагментации *N*-метилнитротриазолов является элиминирование эндоциклических заместителей (NO_2 и CH_3) нитротриазольного цикла с последующим его распадом на ионы $\text{CH}=\text{NH}^+$ и CH_3N_2^+ .

Ключевые слова: *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазолы, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация, электронный удар.

ВВЕДЕНИЕ

Производные 1,2,4-триазола имеют важное значение как биологически активные соединения, обладающие противомикробным, противовирусным, фунгицидным действием [1, 2]. Нитросоединения этого класса эффективны в радиотерапии [2], а также используются в качестве высокоэнергетических соединений [3]. Это обуславливает интерес к масс-спектрам производных 1,2,4-триазолов.

Изучению фрагментации производных 1,2,4-триазолов под электронным ударом посвящено значительное число исследований [4–12]. Масс-спектр незамещенного 1,2,4-триазола с применением меченых (^{15}N , D) атомов и техники метастабильных ионов приведен в работах [4–6]. Изучены масс-спектры *S*-амино- и *S*-азидо-1,2,4-триазолов [7], изомерных *N*-алкил-3(5)-амино-1,2,4-триазолов [8], *N*-ацил-1,2,4-триазолов [9]. В работах [10] приводятся данные о масс-спектрах *S*- и *N*-галогено- и *S*-нитро-1,2,4-триазолов. Исследована фрагментация 3,4-диарил-5-хлоро-1,2,4-триазолов [11].

Сведения о масс-спектрах трех региоизомерных *N*1-, *N*2- и *N*4-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов в литературе не обнаружены. В настоящей работе проведено масс-спектроскопическое исследование *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов в режиме электронной ионизации с энергией ионизирующих частиц 70 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценивая масс-спектры *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов, следует отметить высокую стабильность молекулярных ионов для всех изученных *N*1-, *N*2- и *N*4-метил-

нитротриазолов независимо от местоположения метильной группы в нитротриазольном гетероцикле, что определяется ароматической природой нитротриазольного цикла. Для *N*2- и *N*4-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов пик молекулярного иона с m/z 128 в масс-спектрах является наиболее интенсивным (100 отн. %), для *N*1-замещенного производного его интенсивность ниже (76 отн. %). Это говорит о большей устойчивости *N*2- и *N*4-изомеров по сравнению с *N*1-изомером в условиях съемки масс-спектров (таблица 1).

К наиболее выгодным процессам первичной диссоциативной ионизации M^+ следует отнести элиминирование метильной группы и, характерное для нитросоединений [12], элиминирование нитрогруппы, о чем свидетельствует появление в спектрах характерных пиков с молекулярными массами 15 и 46, соответственно. Образующийся в результате 1,2,4-триазольный цикл регистрируется в спектре пиком с массовым числом 69 (схема 1).

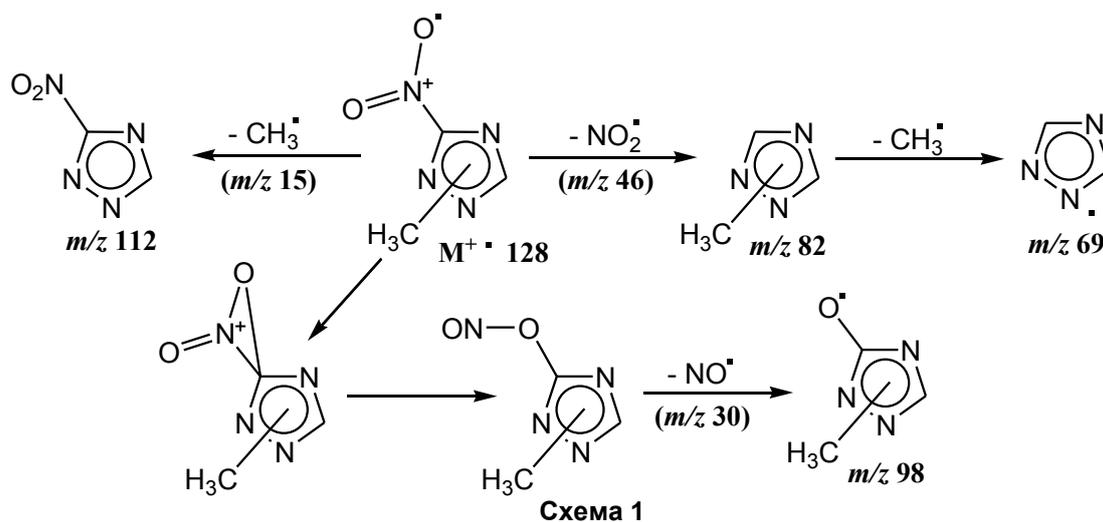
Процесс отщепления NO_2 является общим для трех изомерных *N*-метилнитротриазолов, однако, соответствующие ионы из *N*2-изомера значительно более устойчивы, чем из *N*1- и *N*4-изомеров. Поэтому в масс-спектре *N*2-производного пики ионов $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ с m/z 82 более интенсивны (38 отн. %).

Наличие нитрогруппы в структуре рассматриваемых соединений приводит к появлению дополнительных конкурирующих путей распада молекулярных ионов. Так, масс-спектры характеризуются появлением пиков иона NO^+ с m/z 30 (40–78 отн. %) (схема 1).

Направление распада триазольного цикла, замещенного по атомам азота *N*1 и *N*2, связано с разрывом связей C^3-N^4 и N^1-C^5 и появлением в спектрах интенсивных пиков с m/z 28 и 43, соответствующим ионам $\text{CH}=\text{NH}^+$ и CH_3N_2^+ .

Таблица 1 – Масс-спектры региоизомерных *N*1, *N*2- и *N*4-метил-4-нитро-1,2,3-триазолов

Масс-спектры, <i>m/z</i>	<i>N</i> 1-изомер	<i>N</i> 2-изомер	<i>N</i> 4-изомер
	(I отн. %)		
128 [M] ⁺	76	100	100
43 (CH ₃ N ₂) ⁺	100	87	2
30 (NO) ⁺	78	58	40
42 (CH ₃ N ₂) ⁺ или (CH ₃ N=CH) ⁺	51	5	73
53 (HC≡N–C≡N ⁺)	35	54	40
28 (CH=NH) ⁺	24	25	28
46 (NO ₂) ⁺	20	12	14
15 (CH ₃) ⁺	16	13	6
98 [M–NO] ⁺	13	30	22
112 [M–CH ₃] ⁺	10	3	1
82 [M–NO ₂] ⁺	7	38	1
69 [M–NO ₂ –CH ₃] ⁺	5	31	11
55 (HC≡N–C=O) ⁺	7	67	67
99 [M–NOH] ⁺	–	22	4



Наличие готового радикального центра C–N⁺(=O)–O[•] (схема 1) создает возможность взаимодействия этого центра с π-системой или миграции к нему атомов водорода. Движущей силой образования конечных продуктов является получение катионов или катион-радикалов, положительный заряд которых стабилизируется неподеленной парой электронов атома азота, а радикальный центр – атомами N, O и π-системой. Другие осколочные ионы образуются в ходе перегруппировок с миграцией атомов водорода и выделением нейтральных молекул или радикалов.

Так, например, интенсивный пик в масс-спектре *N*1-изомера с *m/z* 53, соответствующий осколочному фрагменту HC≡N–C≡N⁺ образуется, вероятно, в соответствие со схемой 2.

Образование перегруппировочных ионов *N*2- и *N*4-метилзамещенных нитротриазолов

носит иной характер. Особенностью масс-спектров *N*2- и *N*4-изомеров является наличие высокоинтенсивных пиков с *m/z* 55 (67 отн. %), соответствующих иону (HC≡N–C=O⁺).

Таким образом, ароматическая природа нитротриазольного цикла определяет высокую стабильность молекулярных ионов *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов в условиях масс-спектрального исследования электронным ударом. Характер фрагментации молекул мало зависит от местоположения метильного заместителя. Основным направлением фрагментации *N*-метилнитротриазолов является элиминирование эндоциклических заместителей (NO₂ и CH₃) нитротриазольного цикла с последующим его распадом на ионы CH=NH⁺ и CH₃N₂⁺.

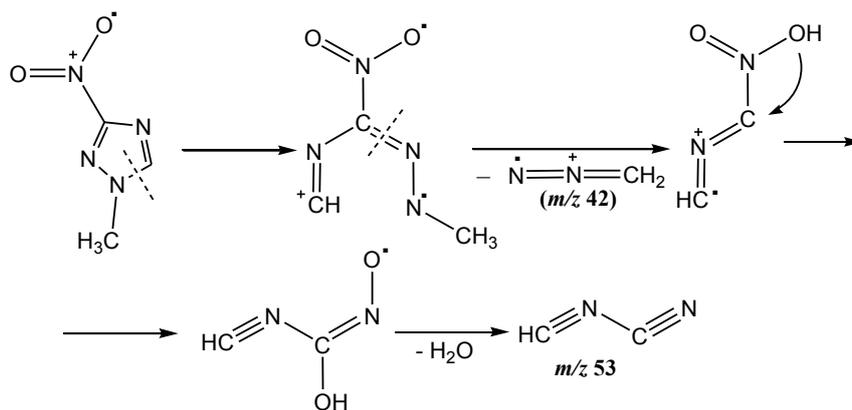


Схема 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектроскопические исследования N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов проводили при использовании газового хроматографа/масс-спектрометра «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) в режиме электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Larina L. I., Lopyrev V. Nitroazoles. Synthesis, Structure and Applications Springer-Verlag New York Inc., New York, NY, 2012.
- Jenkins T. S., Stratford J. Y., Stephens M. A. // *Anti-Cancer Drugs Res.* – 1989. – V. 4. – P. 145–160; C.A. – 1990. – V. 112. 32682. Patent 61194019 (1986). Япония // C.A. – 1987. – V. 106. 27805.
- Певзнер М. С. // *Российский химический журнал.* – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73–83; Chen B., Ou Y., Li J., Dong C. // *Heterocycles.* – 1994. – V. 38, № 7. – P. 1651–1654.
- Maquestiau A., Van Haverbeke Y., Flammang R. // *Org. Mass Spectrom.* – 1972. – V. 6, № 10. – P. 1139–1144; Briggs R. P., Parker W. L., Shannon P. N. // *Chem. Commun.* – 1968. – V. 13. – P. 727.
- Bowie J. N., Bleckman A. J. // *Org. Mass Spectrom.* – 1979. – V. 14, № 5. – P. 577–581; Bleckman A. J., Bowie J. N. // *Org. Mass Spectrom.* – 1973. – V. 7, № 1. – P. 57–64.
- Maquestiau A., Van Haverbeke Y., Flammang R. // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – № 41. – P. 3747–3750.
- Heitke B. T., McCarty C. D. // *Canad. J. Chem.* – 1974. – V. 52, № 16. – P. 2861–2865.
- Barascut J. L., Claramunt R. M., Elguero J. // *Bull. Soc. Chim.* – 1973. – V. 10. – P. 1849–1854.
- Maquestiau A., Puk E., Flammang R. // *Bull. soc. chem.* – 1987. – V. 96, № 3. – P. 181–190.
- Bernardini A., Viallefont P., Daunis J. // *J. Heterocycl. Chem.* – 1975. – V. 12, № 4. – P. 655–658; Певзнер М. С., Тахистов В. В. // *Ж. орган. хим.* – 1999. – Т. 35, вып. 12. – С. 1852–1856.

11. Kallury R. K. M., Nath T.g.S., Srinivasan V.R. // *Austral. J. Chem.* – 1975. – V. 28, № 9. – P. 2089–2095.

12. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.: ил.

Крупнова И.А. – аспирант, младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854) 30-19-76, ipcet@mail.ru.

Суханов Г.Т. – д.х.н., доцент, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854) 30-19-76, ipcet@mail.ru.

Филиппова Ю.В. – к.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854) 30-19-76, ipcet@mail.ru.

Суханова А.Г. – к.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854) 30-19-76, ipcet@mail.ru.

Босов К.К. – к.т.н., младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854) 30-19-76, ipcet@mail.ru.