

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, Х. ХАФИЗОВ

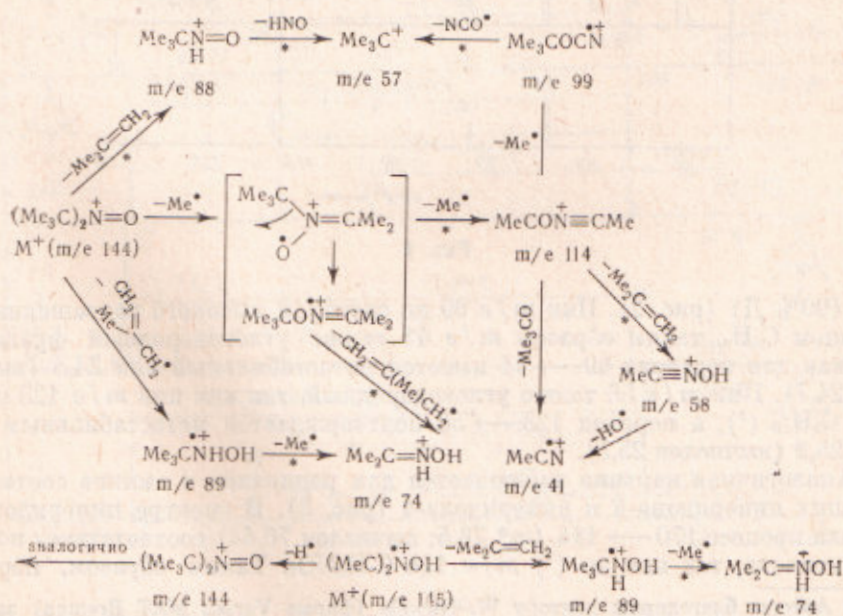
**ЗАТРУДНЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПАРЫ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ\*. МАСС-СПЕКТРЫ СТАБИЛЬНЫХ ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 12 X 1970)

Ранее мы неоднократно отмечали, что при участии электронной пары азота в каком-либо взаимодействии наблюдается конкурентное ослабление стабилизации смежного карбкатиона и соответственно снижение аминной фрагментации под электронным ударом (см. например, (2, 5)). Поскольку в иминоксильных радикалах электронная пара азота участвует в стабилизации радикального центра на кислороде  $>\ddot{N}-O\cdot \leftrightarrow >\ddot{N}^+-\bar{O}\cdot$ ; мы, исходя из аналогичных рассуждений, исследовали в 1967—1968 гг. масс-спектры этих соединений (6). Оказалось, что ослабление аминной фрагментации при распаде иминоксильных радикалов настолько разительно, что максимальным в масс-спектре оказывается пик углеродного фрагмента.

В появившихся с тех пор работах по масс-спектрам иминоксильных радикалов этот факт заметить не удалось, по-видимому, из-за сложности объектов (7-9). Однако внимательное рассмотрение масс-спектров высокого разрешения (8) также подтверждает наше исходное предположение, так как максимальные пики в спектрах производных 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидиниминоксила по составу соответствуют углеводородным фрагментам.

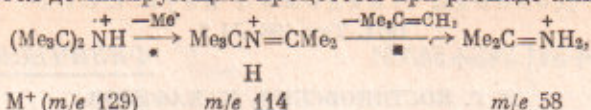
Из сопоставления спектров (масс-спектрометр МХ-1303) простейшего стабильного иминоксильного радикала — ди-трет.-бутилиминоксила с соответствующим гидроксиламином и амином (рис. 1) ясно видно, что для радикала и гидроксилamina характерна незначительная аминная фрагментация (низкая интенсивность фрагментов M-15 и M-15-56 при 30 и 12 эв)



\* Сообщение VIII, предыдущие сообщения см. (1-4).



которая является доминирующим процессом при распаде амина:



Углеводородный состав фрагмента  $m/e \ 57$  в спектре ди-трет.-бутилиминоксила ( $Me_3C^+$ , а не альтернативный  $MeC \equiv \overset{+}{N}-O^{\cdot}$ ) подтверждается спектром высокого разрешения\* по отсутствию расщепления пика  $m/e \ 57$  при параллельном напуске трет.-бутилхлорида, образующего заведомо фрагмент  $Me_3C^+$   $m/e \ 57$  (своего рода смешанная проба).

Подобная закономерность наблюдается и при сравнении спектров 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила с соответствующими аминами 1-Н и

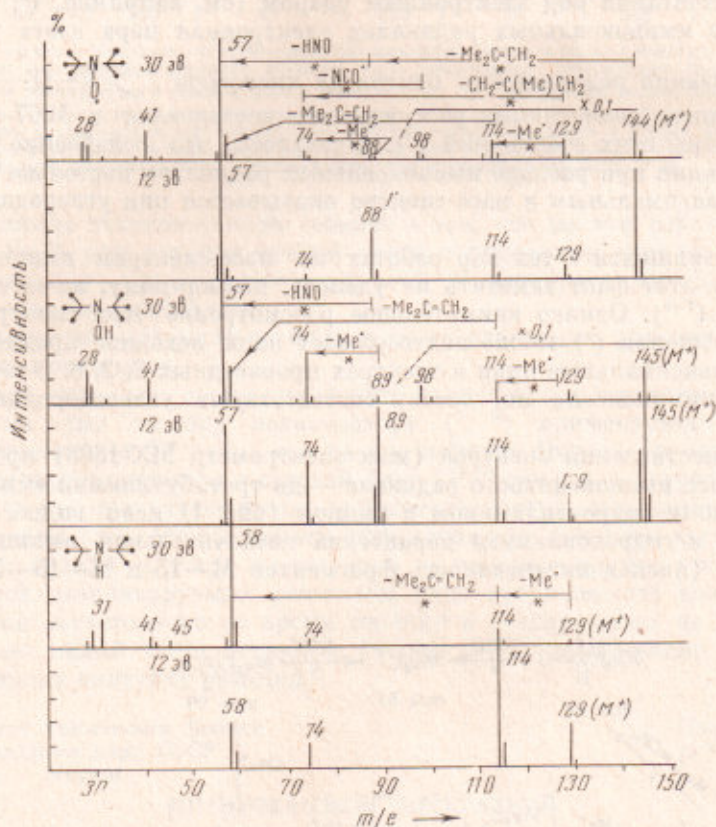


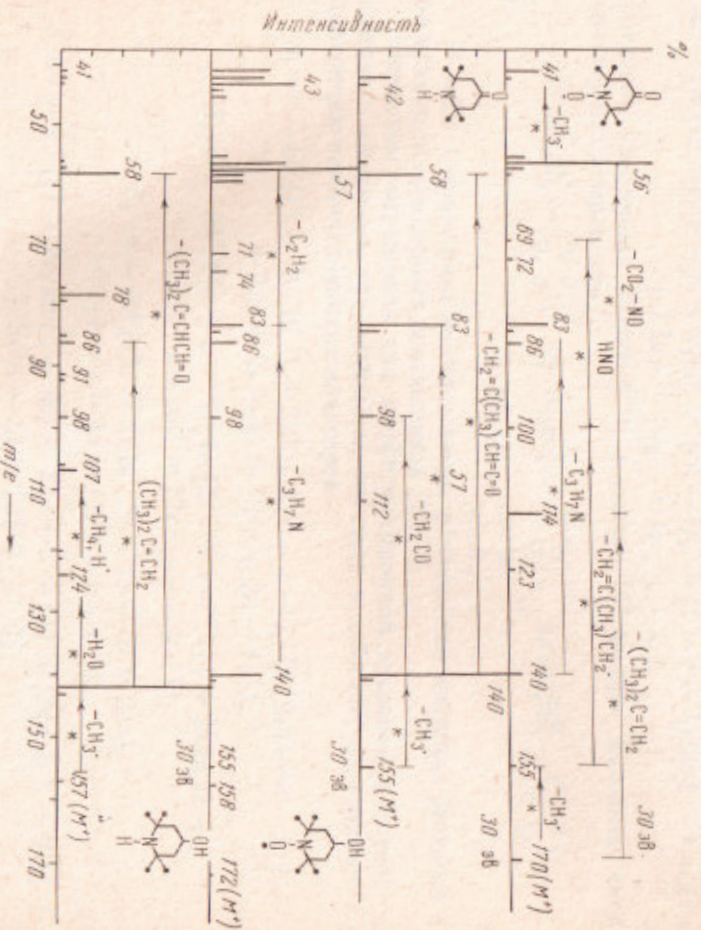
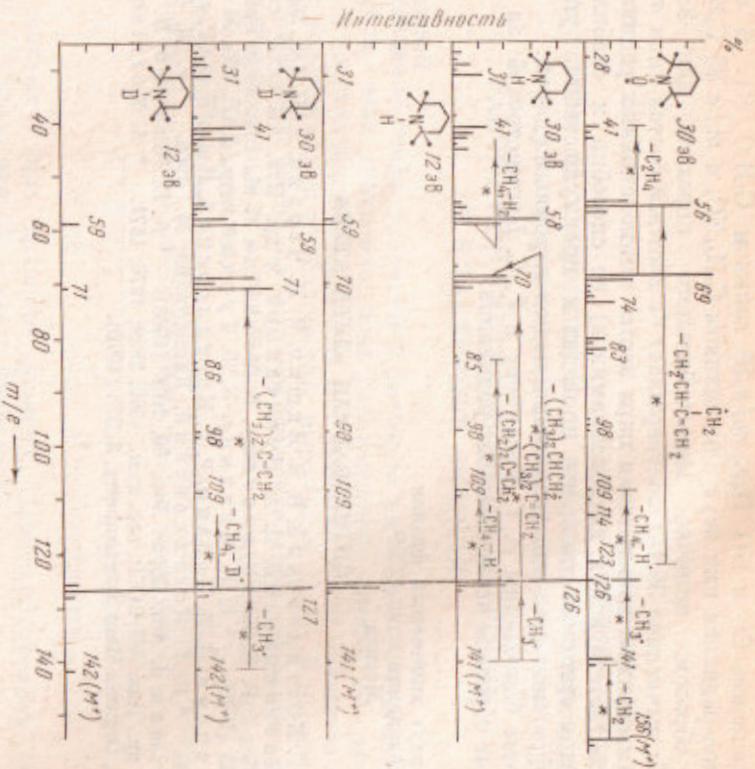
Рис. 1

1-Д (90% Д) (рис. 2). Пик  $m/e \ 69$  по спектрам высокого разрешения ( $^{\circ}$ ) целиком  $C_5H_9$ , таким образом  $m/e \ 41$  также углеводородный фрагмент, так как для перехода  $69 \rightarrow 41$  имеется метастабильный пик 24,5 (вычислен 24,7). Пик  $m/e \ 56$  также углеводородный, так как пик  $m/e \ 123$  целиком  $C_5H_{15}$  ( $^{\circ}$ ), а переход  $123 \rightarrow 56$  подтверждается метастабильным пиком 25,2 (вычислен 25,5).

Аналогичная картина наблюдается для радикалов и аминов соответствующих пиперидона-4 и пиперидола-4 (рис. 3). В спектре пиперидон-радикала процесс  $170 \rightarrow 114$  ( $m^* \ 76,5$ ; вычислен 76,44) соответствует потере изобутилена, так как по ( $^{\circ}$ )  $m/e \ 114$   $C_5H_9NO_2$ . Таким образом, переход

\* Авторы благодарны доктору W. Nickels (фирма Varian MAT Bremen) за возможность проведения этих измерений на масс-спектрометре CH-4 при разрешающей способности 2200.





114 → 56 ( $m^*$  27,8; вычислен 27,5) можно представить как одновременное отщепление CO и NO. Пик  $m/e$  83 целиком  $C_2H_7O$  (<sup>8</sup>). В спектре ниперидол-радикала пик  $m/e$  140 целиком  $C_8H_{14}NO$ , а  $m/e$  83  $C_2H_7O$  (<sup>9</sup>). Таким образом, наличие метастабильного перехода для 83 → 57 ( $m^*$  39,2; вычислено 39,14) подтверждает безазотный состав пика  $m/e$  57.

Таким образом, электронная пара азота иминоксильных радикалов (а также соответствующих гидроксиламинов) не способна к стабилизации фрагментов аминного типа, что приводит к преимущественно углеводородной фрагментации этих соединений под электронным ударом.

Авторы благодарны Э. Г. Розанцеву и Р. С. Бурмистровой за предоставление образцов исследованных радикалов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, И. И. Червин, ДАН, 188, 366 (1969).  
<sup>2</sup> Р. Г. Костяновский, И. А. Нуретдинов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2588. <sup>3</sup> R. G. Kostyanovsky, E. Mikhlina et al., Org. Mass Spectrometry, 3, 1023 (1970). <sup>4</sup> Е. Н. Михлина, К. Ф. Турчин и др., ДАН, 195, № 6 (1970).  
<sup>5</sup> Т. З. Попова, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1530. <sup>6</sup> Р. Г. Костяновский, Диссертация, М., 1968. <sup>7</sup> F. M. Osieki, E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc., 90, 1078 (1968). <sup>8</sup> А. Б. Шапиро, В. И. Сукина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2828; 1970, 1671. <sup>9</sup> A. Morrison, A. P. Davies, Organic Mass Spectrometry, 3, 353 (1970).