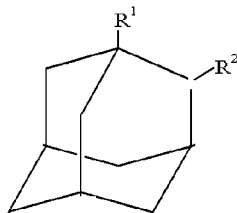


МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛАДАМАНТАНОВ

Изучены масс-спектры некоторых алкил- и алкениладамантанов (ААА). Установлены основные пути фрагментации ААА под действием электронного удара. Выброс алкильного радикала отмечен для всех изучаемых соединений. Введение двойной связи в α , β -положении алкильного заместителя приводит к подавлению разрыва связи $C_{\text{алкил}} - C_{\text{адамантил}}$, в результате чего образование адамантил-катиона незначительное.

Адамантан – элемент структуры основной значительной части трициклических насыщенных углеводородов, и систематическое изучение его физических и химических свойств необходимо для решения проблем нефтехимии. Углеводородам ряда адамантана уделяется большое внимание в химии нефти [1-3]. Масс-спектрометрическое исследование соединений этого ряда [4,5] начато изучением некоторых алкилзамещенных адамантанов. Настоящая работа посвящена сравнительному анализу масс-спектров моноалкиладамантанов (I-X) и моноалкениладамантанов (XI, XII) в целях изучения влияния величины, положения, а также природы заместителей на фрагментации молекулярных ионов (МИ) соединений I-XII.



I - XI

I: $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; II: $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; III: $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$;

IV: $R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$; V: $R^1 = C_3H_7$, $R^2 = H$; VI: $R^1 = H$, $R^2 = C_3H_7$;

VII: $R^1 = n\text{-}C_4H_9$; $R^2 = H$; VIII: $R^1 = \text{изо-}C_4H_9$; $R^2 = H$;

IX: $R^1 = \text{втор.}-C_4H_9$; $R^2 = H$;

X: $R^1 = -CH=CH_2$; $R^2 = H$. XI: $R^1 -CH=CH-CH_3$, $R^2 = H$.

Алкиладамантаны (I-IV) выделены из нефти Западного Казахстана (месторождения Жанажол и Забурунье, фракции 200–350 °С), алкиладамантаны (V-XI) синтезированы по [6].

Масс-спектры измерены на масс-спектрометре MX-1331 с использованием газохроматографического ввода при энергиях ионизирующих электронов 70 эВ, температуре ионизационной камеры и источника 250 °С. В табл. 1, 2 приведены данные масс-спектров, снятых при 70 эВ.

Газохроматографическое разделение изученных соединений проводили на капиллярных колонках; неподвижной фазой служил аписезон L, газ-носитель – гелий, давление на входе колонки 1,2–1,8 атм, температура хроматографирования 150±200 °С.

Метиладамантан ($C_{11}H_{18}$, I, II; табл. 1, 2) представлен двумя изомерами I и II, содержащими метил в положениях 1 и 2. Оба они устойчивы к электронному удару по-разному; количество молекулярных ионов составляет 5,4 (I) и 12,5 % (II) от полного ионного тока соответственно. Молекулярные ионы соединений (I, II) распадаются с отщеплением метильных групп с образованием адамантил-катионов с m/z 135 (100%), пики которых в масс-спектрах самые максимальные (табл. 1, 2, схема 1, Φ_1). Дальнейшая фрагментация иона Φ_1 происходит за счет расщепления адамантильного скелета с последовательным отрывом двух молекул этена с образованием ионов $[C_8H_{11}]^+$ (m/z 107, Φ_2 , схема 1), $[C_6H_7]^+$ (m/z 79, Φ_4 , схема 1, направление А). Расщепление адамантанового скелета при фрагментации метила-

дамантанов (I, II), приводит также к выбросу частицы C_4H_9 (В схема 1, направление), дающего пик ионов с m/z 93 (Φ_3), а затем отщепление частицы C_2H_2 (Φ_5 , m/z 67). Ион C_7H_9 может иметь и разомкнутую структуру. Наиболее вероятные направления распада молекулярных ионов (МИ) представлены на схеме 1.

Следует отметить, что не все приведенные здесь ступени фрагментации подтверждаются метастабильными ионами, возможно также, что имеют место непосредственные переходы из начального в конечное состояние.

Этиладамантаны представлены двумя изомерами: 1-этиладамантан (III) и 2-этиладамантан (IV). Стабильность МИ соединений (III), (IV) составляет 1,2 и 6,9 % соответственно (табл. 2). Характер

Таблица 1. Масс-спектры соединений I-XI

Соединение	m/z (относительная интенсивность, %)
I	150 (9.8), 135 (100), 108(2.0), 107(8.2), 95(3.7), 94(8.8), 93(27.7), 91(4.7), 81(6.6), 80(5.7), 79(17.1), 77(3.7), 67(8.3), 55(5.7), 41(10.8).
II	151(5.0), 150(46.2), 136(11.7), 135(100), 108(3.8), 107(9.1), 95(8.3), 94(8.8), 93(31.2), 91(17.3), 81(17.7), 80(15.8), 79(47.1), 77(14.8), 69(6.7), 68(4.8), 67(31.1), 65(4.3), 55(10.7), 53(5.7), 43(4.3), 41(25.2)
III	164(2.2), 136(9.8), 135(100), 107(5.8), 93(11.9), 91(4.7), 81(4.3), 79(15.7), 77(5.3), 67(7.2), 55(5.1), 53(3.8), 41(17.8).
IV	165(2.8), 164(17.1), 136(11.8), 135(100), 107(8.8), 95(6.7), 94(5.8), 93(21.3), 91(7.8), 81(9.8), 80(5.2), 79(24.0), 77(8.8), 67(20.8), 55(6.3), 53(4.8), 41(13.2).
V	178(2.7), 136(8.8), 135(100), 107(7.8), 93(13.7), 91(7.8), 81(5.7), 79(15.6), 77(4.7), 67(7.8), 55(5.3), 41(6.7).
VI	178(9.7), 136(11.4), 135(100), 107(6.7), 93(14.2), 91(6.2), 81(8.7), 79(17.7), 77(6.3), 67(15.4), 55(5.7), 41(9.7).
VII	192(2.2), 136(8.4), 135(100), 107(5.8), 93(9.8), 91(3.8), 81(3.8), 79(10.7), 77(4.2), 67(5.2), 55(4.2).
VIII	192(1.8), 136(7.6), 135(100), 107(4.4), 93(8.6), 91(3.6), 81(3.6), 79(9.8), 77(3.8), 67(4.2), 55(3.2).
IX	192(1.6), 136(7.4), 135(100), 107(3.8), 93(7.6), 91(2.2), 81(2.7), 79(8.7), 77(3.7), 67(3.2), 55(3.0).
X	163(12.8), 162(100), 147(27.6), 135(10.2), 314(3.4), 133(6.7), 121(7.0), 120(10.6), 119(25.5), 108(3.6), 107(12.8), 106(42.7), 105(76.7), 104(4.0), 95(8.0), 94(25.6), 93(54.0), 92(34.0), 91(32.0), 81(7.7), 80(5.6), 79(43.0), 78(7.0), 77(18.6), 70(5.0), 67(12.0), 65(7.6), 55(12.0), 53(9.6), 51(4.4).
XI	177(6.7), 176(100), 161(2.2), 147(4.7), 135(10.6), 134(3.2), 133(11.7), 121(2.2), 120(12.2), 119(40.7), 118(3.7), 106(4.8), 105(6.7), 95(5.7), 94(7.7), 93(14.2), 92(8.7), 91(47.6), 81(7.0), 80(6.7), 79(22.7), 77(10.7), 67(7.7), 55(11.6), 53(5.7), 51(3.2).

Таблица 2. Устойчивость молекулярных ионов (W_M) и относительная интенсивность пиков характеристических ионов (% от полного ионного тока) в масс-спектрах соединений I-XI

Соединение	W_M	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
I	5,4	52,6	4,3	14,5	9,0	4,9	-	-
II	12,5	27,0	2,5	8,4	12,7	8,4	-	-
III	1,2	58,8	3,4	7,0	9,2	4,2	-	-
IV	6,9	40,0	3,5	8,5	9,6	8,3	-	-
V	1,1	52,6	4,1	7,2	8,2	4,1	-	-
VI	4,4	45,4	3,0	6,5	8,0	7,0	-	-
VII	1,3	58,8	3,4	5,8	6,3	3,0	-	-
VIII	1,1	55,5	2,4	4,7	5,4	2,3	-	-
IX	1,0	54,0	2,0	4,1	4,7	1,7	-	-
X	14,5	4,0	1,0	3,65	11,1	4,6	6,2	6,2
XI	23,8	1,1	2,8	9,7	1,6	11,3	1,1	5,4

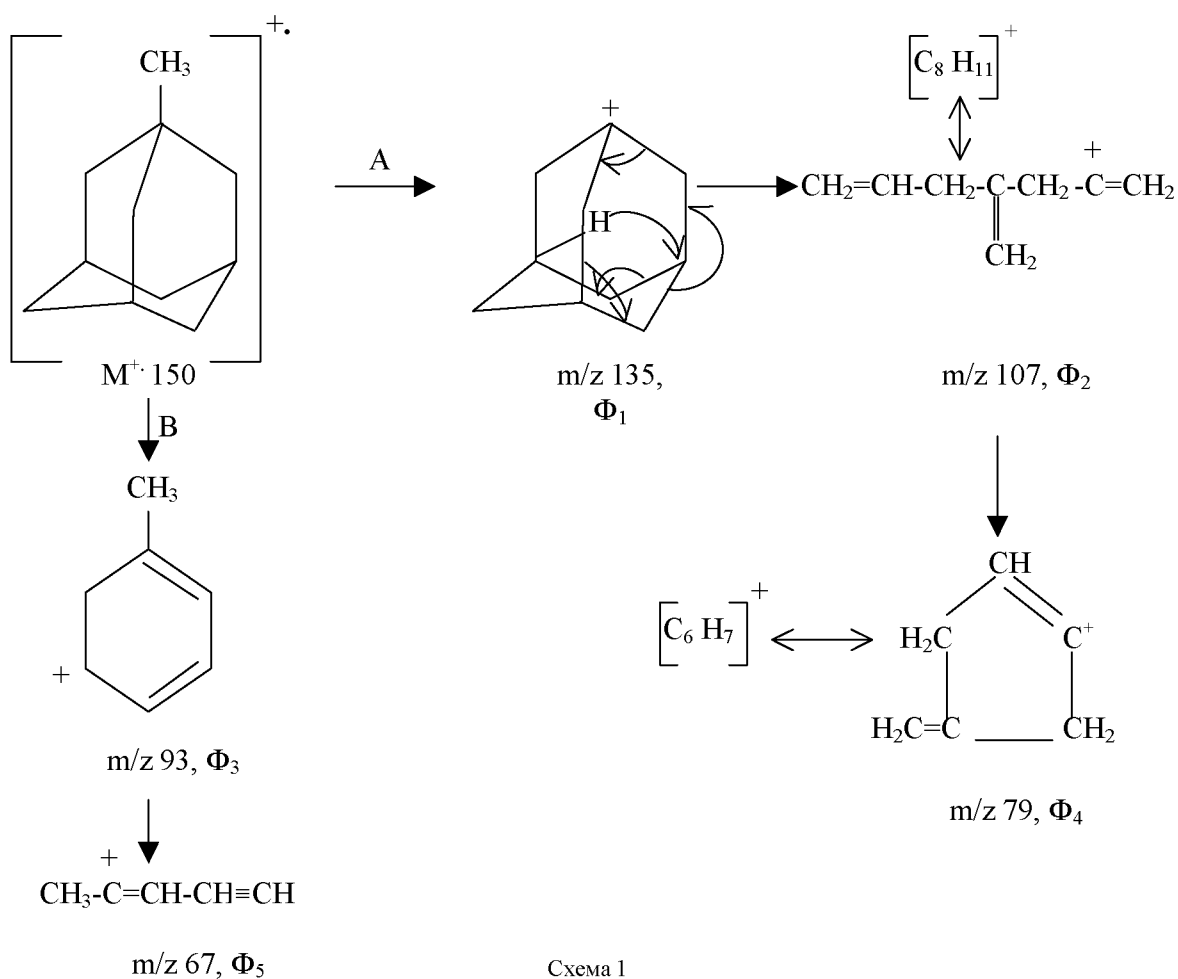


Схема 1

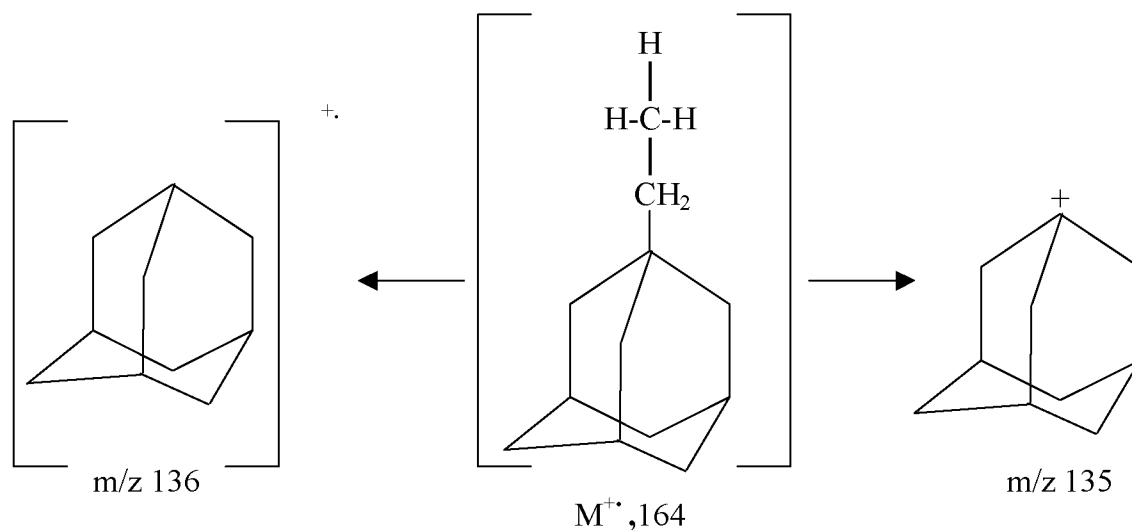


Схема 2

распада соединений (III), (IV) аналогичен описанному для (I), (II): отрыв заместителя с образованием адамантил-катиона с $m/z 135$, пик которого является максимальным (табл. 1,2). Дальнейший распад иона Φ_1 , сопровождающийся метастабильным переходом, приводит к образованию ионов с $m/z 107$,

93, 79 и 67 (схема 2). Пики этих ионов наблюдается в масс-спектрах как самого адамантана [6], так и соединений (I), (II) и (V)-(IX).

Пропиладамантианы (V, VI). Аналогичная закономерность наблюдается и в масс-спектрах 1-пропил- и 2-пропиладамантианов (V, VI). Устойчи-

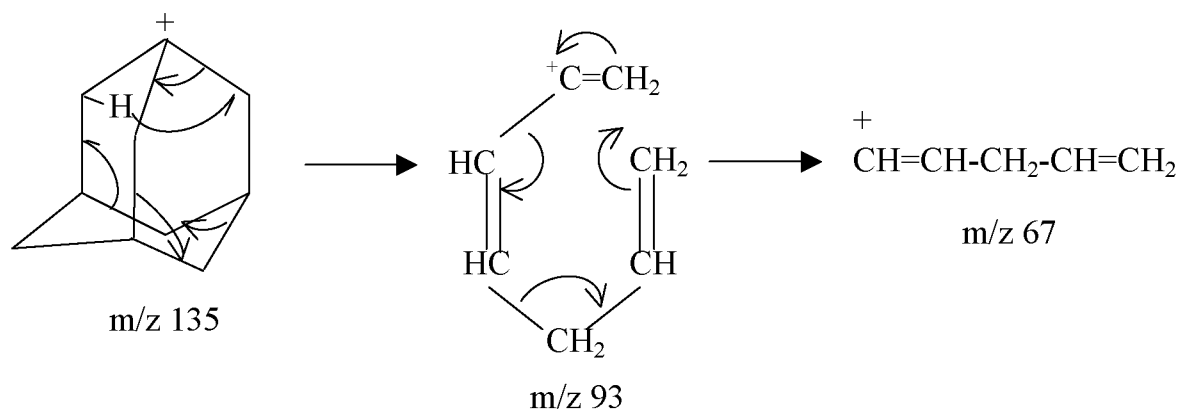


Схема 3

вость к электронному удару соединений V, VI составляет 1,1 и 4,4 % соответственно (табл. 2). Удлинение цепи заместителя сопровождается уменьшением интенсивности МИ, понижается также стабильность их к электронному удару (ЭУ). Образование максимального пика адамантила-катиона (m/z 135) в масс-спектрах соединений I-VI создает возможность равновероятного разрыва связей C^1-C^2 , C^3-C^4 , C^5-C^9 и C^7-C^{10} у третичных атомов с адамантанового скелета. Результаты синхронного сдвига электронов, разрыва этих связей и миграция атомов водорода позволяют предложить схему образования ионов с m/z 93 и m/z 67 (схема 3).

Бутиладамантаны (VII-IX) представлены тремя изомерами: 1-*n*-бутиладамантан (VII), 1-изобутиладамантан (VIII) и 1-втор-бутиладамантан (IX). Устойчивость к электронному удару трех соединений составляет 1,3; 1,1 и 1,0 соответственно (табл. 2). Распад бутиладамантанов (VII-IX) качественно подобен распаду (I), (III), (V), и масс-спектры соединений (VII-IX) содержат тот же набор пиков, что и масс-спектры алкиладамантанов (I, III, V).

Интенсивность пика МИ для изомеров соединения VII-IX, а также их устойчивость W_{MI} к ЭУ несколько уменьшаются при переходе от *n*-бутил- (VII) к втор-бутиладамантану (IX) и колеблется от $I=2,2$ ($W_M=1,3$) для соед. VII, $I=1,8$ ($W_M=1,1$) для соед. VIII до $I=1,6\%$ ($W_M=1,0$) для IX (см. табл. 1,2).

Таким образом, для масс-спектров соединений I-IX характерны следующие закономерности: 1) основным направлением распада МИ 1- и 2-моноалкиладамантанов I-IX является отрыв алкильной группы от ядра адамантана; 2) в масс-спектрах соединений I-IX пики адамантил-катиона (m/z 135) максимальны, и вероятность их образования возрастает с увеличением длины цепи алкильного заместителя;

3) устойчивость МИ к ЭУ 2-алкиладамантанов выше, чем 1-алкиладамантана; 4) распад адамантил-катиона (m/z 135) в масс-спектре дает серию характеристических ионов с m/z 107, 93, 79 и 67; 5) начиная с этиладамантана в масс-спектрах изученных алкиладамантанов наблюдается пик иона с m/z 136, который соответствует МИ адамантана. Следует подчеркнуть, для алкиладамантанов разрыв связи $C_{\text{адамантил.}}-C_{\text{алкил.}}$ является самым выгодным процессом.

Алкениладамантаны представлены двумя гомологами: 1-этиниладамантан (X) и 1-пропениладамантан (XI). Замена этила в молекуле 1-этил-адамантана (III) на этенил приводит к следующим направлениям распада молекулярного иона (МИ) по схеме 4.

Наиболее вероятное направление – разрушение трициклического скелета с отщеплением частиц CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и C_4H_9 (m/z : 147, 133, 119, 105) из МИ, который является самым максимальным (табл. 1,2) в масс-спектре 1-этиниладамантана (X). Характер масс-спектра позволяет предположить, что МИ в случае 1-этиниладамантана (X) представляет собой смесь изомерных форм (в условиях масс-спектрометрии). Второй по интенсивности ион $[C_8H_9]^+$ с m/z 105 возникает из МИ за счет разрушения системы 1-этиниладамантана (X), при этом элиминируется радикал C_4H_9 (схема 4, $M_5 > m/z$ 105) из перегруппировочных моноциклических форм молекулярного иона M_5 .

Дальнейший распад иона $[C_8H_9]^+$ (m/z 105) приводит к образованию ионов с m/z 79 и 77. Следует отметить, что этенильный радикал подавляет процесс образования адамантил-катиона (табл. 1, m/z 135) и при этом стабилизирует молекулу в целом ($W_M=14,5\%$, табл.2). В масс-спектре ион с m/z 106,

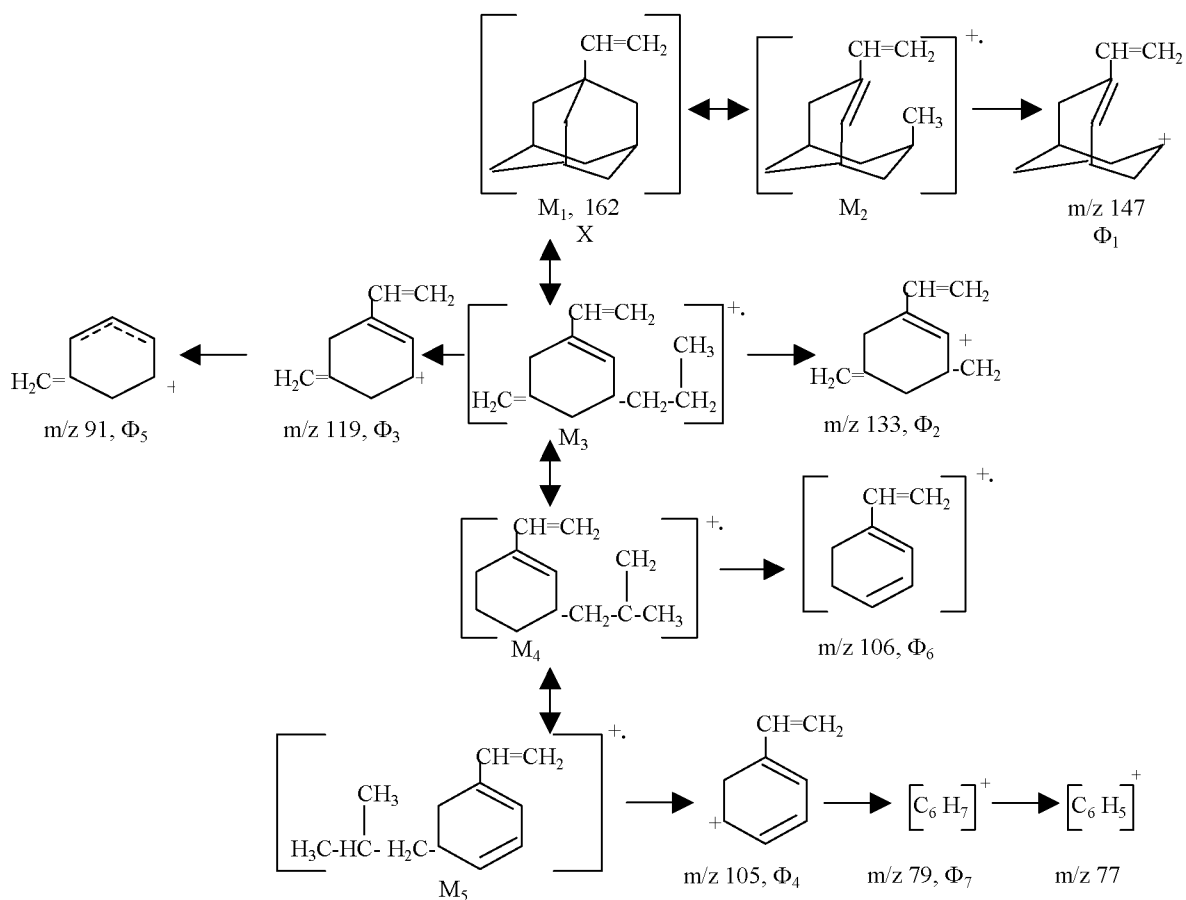


Схема 4

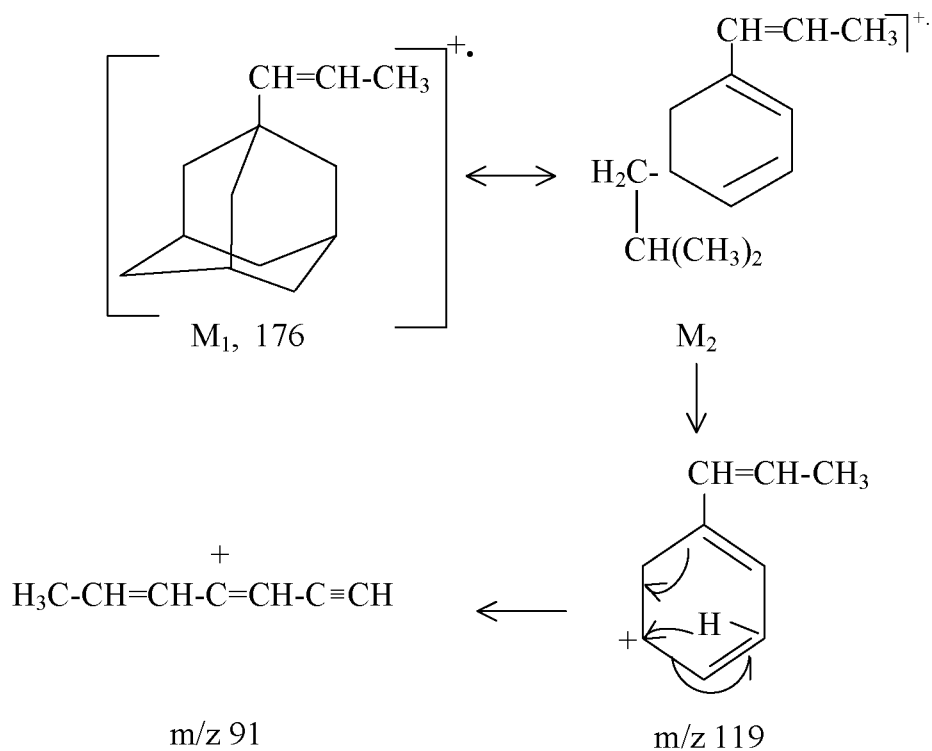


Схема 5

имеющий значительную интенсивность (табл.1), вероятно, образуется из изомерной формы M_4 (схема 4) при разрыве связи между вновь образованной заместителем и моноциклом с миграцией одного атома Н к отщепляемым частицам. Замена пропила в молекуле 1-пропиладамантана (V) на пропенил приводит к повышению устойчивости МИ 1-пропиладамантана (XI) к ЭУ (табл.2) Характер фрагментации соединений XI аналогичен описанному для X. Однако в противоположность масс-спектрам соединений (X) в масс-спектрах XI наблюдаются некоторые количественные различия (табл.1,2).

Так, пики ионов с m/z 147, 107, 106, 105, 93, 92 в случае соединений XI незначительны. Однако интенсивности пиков ионов с m/z 119 и 91 увеличены (табл. 1, схема 5).

Таким образом, введение двойной связи в α , β -положении алкильного заместителя приводит к подавлению разрыва связи $C_{\text{адамантил}} - C_{\text{алкил}}$ в результате чего образование адамантил-катиона проходит незначительно. Стабильность МИ алкениладамантанов к ЭУ в несколько раз превышает стабильность ионов МИ соответствующих алкиладамантанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багрий Е.И., Фрид Г.Ю., Санин П.И. Взаимодействие адамантана с парафиновыми углеводородами в присутствии галогенидов алюминия // Нефтехимия. 1973. Т. XIII, №6. С. 800-807 (1973).
2. Фрид Г.Ю., Соловьев В.Н., Зайкин В.Г. и др. Алкилирование адамантанов изооктаном в присутствии алюмоокисных катализаторов // Нефтехимия. 1978. Т. XVIII. №1. С. 39–43.
3. Соловьев В.Н., Багрий Б.И., Санин П.И. Алкилирование адамантана и 1,3-диметиладамантана над алюмоокисными катализаторами // Нефтехимия. 1974. Т. XIV. №6. С. 817-821.
4. Федорова М.С., Денисов Ю.В., Черняк Н.Я. Масс-спектральное исследование некоторых алкилзамещенных адамантанов // Нефтехимия. 1973. Т. VIII, №5. С. 631–634.
5. Багрий Е.И., Соловьев В.Н., Зайкин В.Г., Санин П.И. Алкилирование адамантана низшими олефинами и хроматомасс-спектрометрическое исследование состава продуктов реакции // Нефтехимия. 1975. Т. XV, №1. С. 88-94.
6. Сагинаев А.Т. Алкил- и алкениладамантаны: выделение из нефти, синтез и свойства: Дис. ... докт. хим. наук. Атырау, 2004.

Резюме

Кейбір алкил- және алкениладамантандардың масс-спектрлері алынып сипатталған. Зертеудің нәтижесінде қарастырылған алкил- және алкениладамантандардың фрагментациясының ерекшеліктері көрсетілген.

Атырауский институт
нефти и газа МОН РК,
г. Атырау

Поступила 01.12.2005 г.