

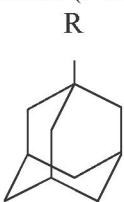
С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АДАМАНТАНОВ

Изучены масс-спектры 1-этинил-, 1-циано-, 1-аминометилен-, 1-меркапто-, 1-хлор-, 1-ацетил-, 1-нитро-, 1-фенил- и 1-меркаптотиоксометил-адамантанов под действием электронной ионизации (ЭИ).

Установлено, что реакция распада молекулярного иона (МИ) изученных 1-монозамещенных адамантанов при ЭИ протекает по двум конкурентным направлениям: отрыв радикал-заместителя от МИ и расщепления адамантанового скелета молекулы. Показано, что вероятность протекания этих процессов зависит от природы заместителя.

В продолжение исследований [1-4] по анализу масс-спектров производных адамантана, в данной работе изучено влияние природы различных заместителей на реакции распада 1-монозамещенных адамантанов (I-IX).



I: R =  $-C\equiv CH$ ; II:  $=C\equiv N$ ; III: R =  $-CH_2\equiv NH_2$ ; IV: R =  $-SH$ ; V: R =  $-Cl$ ; VI: R =  $-C(O)CH_3$ ; VII: R =  $-NO_2$ ; VIII: R =  $-C_6H_5$ ; IX: R =  $-C(S)SH$ .

Для каждого из перечисленных соединений указан заместитель, отличный от водорода.

Нами проведено сравнительное изучение масс-спектров из базы данных [5]: 1-этинил- (I), циано- (II), аминометилен- (III), меркапто- (IV), хлор- (V), ацетил- (VI), нитро- (VII), фенил- (VIII) и 1-меркаптотиоксометиладамантанов (IX).

Ранее установлено [4], что введение электронодонорных заместителей ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ) в молекулу адамантана подавляет процесс образования катиона-адамантила и напротив, введение электроноакцепторных заместителей ( $-COOH$ ,  $-SOC_1$ ,  $-Br$ ) приводит к образованию катиона-адамантила ( $m/z$  135), пик которого в масс-спектрах самый максимальный.

В таблице 1 приведены масс-спектры указанных соединений.

Вещества I-IX под действием электронной ионизации (ЭИ) дают стабильные молекулярные ионы (МИ), пики которых в большинстве случаев имеют значительную интенсивность в масс-спектрах (табл. 1).

Наличие в качестве заместителя этинила (соединение I) приводит к максимальному, в случае фенила (соединение VIII) второй по интенсивности, а присутствие нитрогруппы в качестве заместителя (соединение VII), вовсе отсутствует пик МИ (табл. 1), что аналогично масс-спектральному поведению бромадамантана [4].

Судя по значениям устойчивости МИ ( $w_{MI}$ ) 1-этиниладамантан (I), 1-цианоадамантан (II), 1-аминометиленадамантан (III), 1-фениладамантан (VIII) и 1-меркаптотиоксометиладамантан (IX), обладают высокой стабильностью к ЭИ и изменяется в интервале 0,9-13,4.

Главные направления реакции распада МИ для некоторых изученных соединений III-VII, IX характеризуется отщеплением заместителей целиком с образованием адамантил-катиона ( $m/z$  135, табл. 1; Ф5, табл. 2), аналогично описанному ранее для 1-монозамещенным адамантанам [4, 5], содержащие:  $-COOH$ ,  $-SOC_1$ ,  $-Br$ ,  $-CH_2O$  и  $-CH(OH)-C_1-C_5$ .

Для некоторых соединений (I, II, VIII) основным направлением фрагментации является распад адамантанового скелета с отщеплением алкильных радикалов ( $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$  и  $-C_4H_9$ , схема  $\Phi_1-\Phi_4$ ), аналогично для 1-амино-, 1-гидрокси-, 1,3-диамино- и 1,3-дигидроксиадамантанам [4].

### 1-этиниладамантан (I)

Введение этинильного радикала в молекулу адамантана оказывает незначительные влияние на характер фрагментации.

Масс-спектр соединения I подобен масс-спектру адамантана [1], характеризуется максимальным пиком МИ ( $m/z$  160, табл. 1) интенсивными пиками:  $[M-CH_3]^+$  ( $m/z$  145),  $[M-C_2H_5]^+$

Таблица 1. Масс-спектры 1-монозамещенных адамантанов (I-IX)\*

Соединение	Значения m/z (относительные интенсивности пиков в % от максимального)
I	161(12), 160(100), 146(5), 145(48), 132(18), 131(38), 130(5), 129(5), 119(18), 118(36), 117(64), 116(8), 115(19), 106(14), 105(31), 104(45), 103(50), 102(7), 95(8), 94(22), 93(26), 92(30), 91(63), 90(5), 82(9), 80(18), 79(54), 78(22), 77(41), 67(26), 66(7), 65(22), 63(9), 55(8), 53(18), 52(9), 51(22), 50(6), 41(42), 40(7)
II	162(6), 161(48), 160(13), 146(23), 135(11), 134(100), 132(6), 129(6), 120(6), 119(13), 118(11), 117(5), 107(9), 106(10), 105(17), 104(19), 95(21), 94(68), 92(17), 91(23), 81(7), 80(7), 79(32), 78(12), 77(28), 69(27), 68(10), 67(19), 66(8), 65(14), 55(11), 54(11), 53(15), 52(8), 51(12), 41(35), 40(8)
III	165(20), 148(5), 136(10), 135(100), 107(10), 93(20), 91(8), 81(8), 79(31), 77(9), 67(8), 41(6), 30(22)
IV	168(9), 136(14), 135(100), 107(15), 93(30), 91(13), 81(9), 79(41), 78(5), 77(13), 67(15), 65(5), 55(7), 53(6) 41(13), 34(2)
V	170(3), 136(16), 135(100), 107(11), 105(3), 94(3), 93(25), 92(5), 91(14), 81(7), 80(6), 79(32), 78(5), 77(17), 67(11), 65(8), 55(5), 53(8), 52(3), 51(6), 41(16), 40(3)
VI	178(6), 136(11), 135(100), 107(8), 93(19), 91(4), 81(6), 79(20), 77(5), 67(8), 55(4), 43(10), 41(5)
VII	136(15), 135(100), 107(12), 93(27), 92(5), 91(14), 81(9), 79(33), 78(5), 77(15), 67(11), 65(8), 55(8), 53(7), 51(5), 41(14)
VIII	213(11), 212(64), 169(10), 157(3), 156(21), 155(100), 154(6), 153(3), 143(3), 142(4), 141(5), 129(7), 128(7), 118(4), 117(3), 115(10), 105(3), 103(4), 95(3), 94(23), 93(6), 92(4), 91(24), 79(13), 78(5), 77(14), 67(5), 65(5), 55(4), 53(4), 51(4), 41(12)
IX	213(4), 212(27), 180(4), 179(25), 136(11), 135(100), 107(9), 93(18), 81(6), 79(20), 77(7), 67(9), 65(3), 55(5), 45(3), 41(8)

\* В работе использованы масс-спектры 1-монозамещенных адамантанов, имеющиеся на сервере NIST (USA) [5].

(m/z 131),  $[M-C_3H_7]^+$  (m/z 117) и  $[M-C_4H_9]^+$  (m/z 103), образующегося при расщеплении адамантанового скелета (табл. 1,2; схема).

Расщепление адамантанового кольца приводит также к выбросам алkenов с образованием ионов с m/z: 132, 118, 104. Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается также появление пиков ионов характерных для ароматических соединений (m/z 91, 79, 77, 65, 51). Их образование обусловлено, по-видимому, сложной перегруппировкой их МИ, как это имело место в случае ЭИ адамантана [1].

#### 1-цианоадамантан (II)

В отличие от этиниладамантана основной распад 1-цианоадамантана (II) обусловлен легким выбросом из МИ циановодородной кислоты с образованием иона адамантена ( $[M-HCN]^{+?}$ ) с m/z 134 максимальной интенсивностью (табл. 1, 2;  $\Phi_6$ , схема).

Дальнейшая фрагментация иона  $\Phi_6$  происходит за счет расщепления адамантанового скелета отщеплением  $C_3H_5$  с образованием иона ( $[M-HCN-C_3H_5]^{+?}$  с m/z 93 (табл. 1).

Следует отметить, что в масс-спектре, кроме названных присутствуют также пики ионов с m/z 146, 132, 118, 104, возникновение которых связаны расщеплением адамантанового скелета с образованием ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-C_2H_5]^+$ ,  $[M-C_3H_7]^+$ ,  $[M-C_4H_9]^+$  соответственно (табл. 2,  $\Phi_1-\Phi_4$ , схема), аналогично этиниладамантану (I) и адамантану.

#### 1-аминометиленадамантан (III)

Введение аминометиленового заместителя в молекулу адамантана резко уменьшает интенсивность пика МИ и облегчает разрыв C–C-связи между адамантилом и аминометиленом.

Такой процесс в масс-спектре приводит к очень стабильным ионам – адамантил-катиону  $\Phi_5$  с m/z 135 (табл. 1, 2; схема), пик которого самый максимальный, а также аммониевым ионам  $CH_2=N^+H_2$  с m/z 30, пик которого имеет значительную интенсивность (табл. 1).

Другой особенностью масс-спектра соединения III является наличие заметных пиков ионов  $\Phi_6$  (m/z 148, табл. 1, 2; схема), отвечающих выбросу из МИ частиц  $NH_3$  в результате перегруппировочных процессов с миграцией H-атома к азоту.

#### 1-меркаптоадамантан (IV)

В отличие от адамантанола-1, где  $-OH$  является электронодонорным заместителем доминирующим процессом является выброс электреноакцепторного заместителя SH из МИ, ведущий к максимальному пiku – адамантил-катиону  $\Phi_5$  с m/z 135 (табл. 1, 2; схема). Следует отметить, в масс-спектре имеется незначительный пик иона  $H_2S$  с m/z 34 (табл. 1).

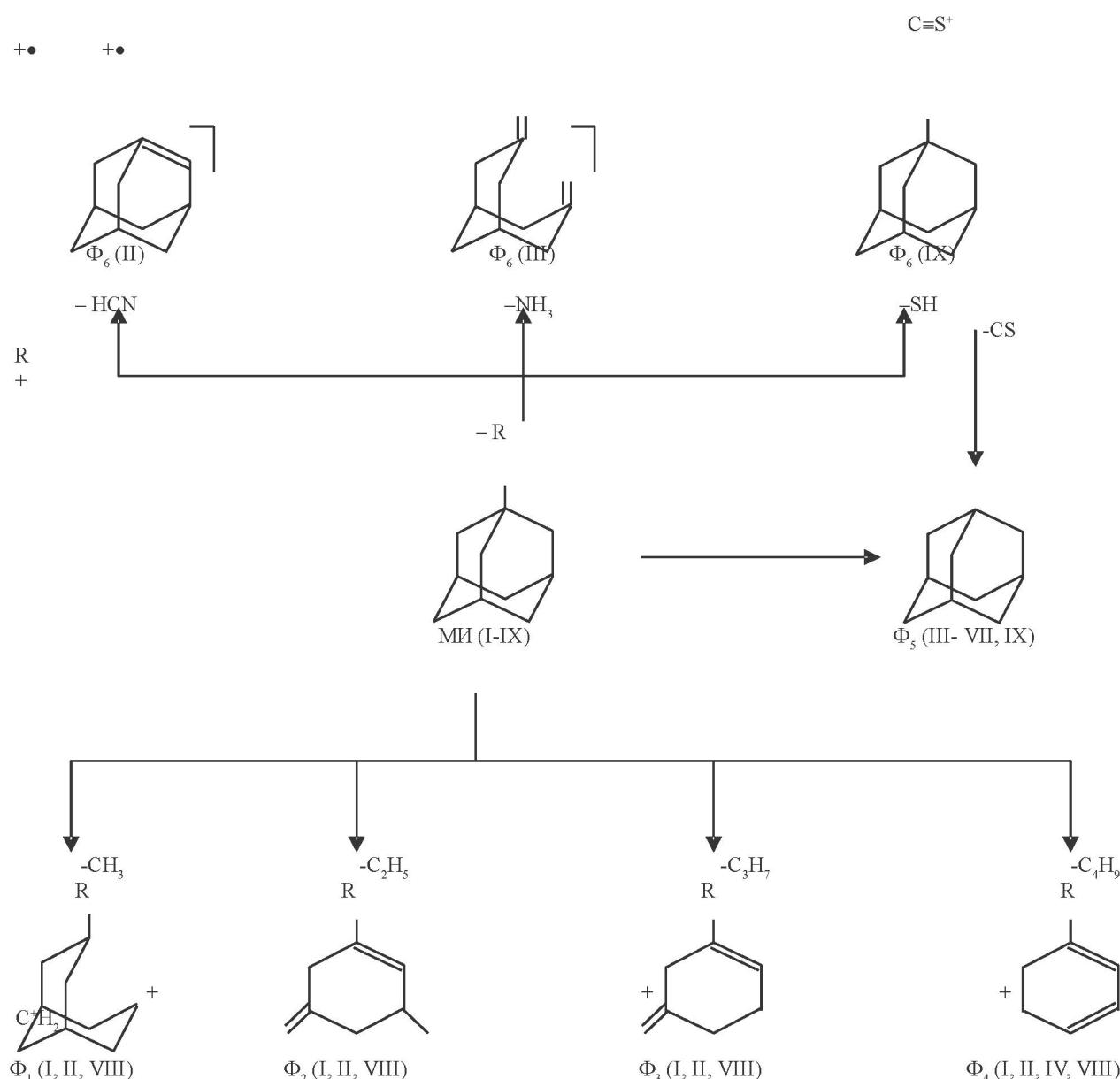
#### 1-хлорадамантан (V)

В случае соединения V фрагментация осуществляется по гетероциклическому разрыву связи C–C1, при этом происходит перемещение

Таблица 2. Устойчивость молекулярных ионов ( $w_{MI}$ ) и относительная интенсивность пиков характеристических ионов (в % от полного ионного тока) в масс-спектрах соединений I-IX

Соединение	$w_{MI}$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_5$	$\Phi_6$
I	9,6	4,6	3,6	6,1	4,8	-	-
II	6,1	3,0	0,8	1,4	2,5	-	12,7
III	6,3	-	-	-	0,3	32,2	1,5
IV	2,5	-	-	-	0,7	29,4	-
V	0,9	-	-	-	-	29,4	-
VI	2,4	-	-	-	-	43,5	-
VII	-	-	-	-	-	30,3	-
VIII	13,4	0,1	0,1	2,2	21,0	-	-
IX	8,8	-	-	-	-	32,3	8,0

Схема фрагментации 1-монозамещенных адамантанов (I-IX) при ЭИ



заряда от хлора к третичному атому углерода адамантана, образованием катиона-адамантила с  $m/z$  135 (табл. 1, 2; схема,  $\Phi_5$ ), возникновение которого связано с отрывом электроноакцепторным заместителем атома хлора. Аналогичные направления распада наблюдаются в случае соединений 1-аминометилен-, 1-меркапто-, 1-ацетиладамантанов (III, IV, VI) и в случае 1-бромадамантана.

#### *1-ацетиладамантан (VI)*

Масс-спектр 1-ацетиладамантана подобен масс-спектрам соединений III-V, характеризуется наиболее интенсивным пиком адамантил-катиона ( $\Phi_5$ , схема) с  $m/z$  135 и следует отметить, что заметен пик оксониевого иона  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})^+$  с  $m/z$  43 (табл. 1).

#### *1-нитроадамантан (VII)*

Несколько неожиданная картина фрагментации наблюдается в случае соединения VII.

Его масс-спектр практически не содержит пика МИ.

Обладая сильными электроноакцепторными свойствами, нитрогруппа, по-видимому, не обеспечивает стабилизацию заряда МИ, поэтому основной пик в масс-спектре отвечает адамантил-катиону с  $m/z$  135 (табл. 1, 2; схема,  $\Phi_5$ ), образование которого происходит в результате моментального выброса  $\text{NO}_2$  из МИ подобно нитроалканам и нитроциклоалканам [6] и последующим распадом образующегося адамантил-катиона.

#### *1-фениладамантан (VIII)*

Введение фенильного остатка в положение 1 адамантана приводит к появлению максимального пика иона  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$  с  $m/z$  155 (табл. 1, 2; схема,  $\Phi_4$ ), возникающего за счет расщепления адамантанового скелета, в результате потери изобутильного радикала ( $-\text{C}_4\text{H}_9$ ), аналогично 1-аминоадамантану и адамантанолу-1 [4].

Следует особо отметить, что пик МИ в масс-спектре второй по интенсивности (табл. 1), однако устойчивость ( $w_{\text{МИ}}$ ) самой высокой (табл. 2) среди изученных соединений I-IX, из-за малointенсивных пиков осколочных ионов в масс-спектре.

#### *1-меркаптотиооксометиладамантан (IX)*

Основное направление реакции распада МИ связано с первоначальным отщеплением частицы  $\text{SH}$  с образованием тиониевого иона  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}-\text{C}(\text{S})^+$  ( $m/z$  179, табл. 1, 2; схема,  $\Phi_6$ ) и последующий распад данного иона приводит к макси-

мальному пику адамантил-катиону с  $m/z$  135. В масс-спектре наблюдаются незначительные пики ионов  $\text{H}_2\text{S}$  ( $m/z$  34) и  $\text{CS}$  ( $m/z$  45).

Таким образом, реакции распада молекулярных ионов (МИ) протекают по двум конкурентным направлениям: отрыв радикал-заместителя (в случае заместитель-электроноакцепторная) от МИ и расщепление адамантанового скелета молекулы (в случае заместитель-электронодонорная). Вероятность протекания этих процессов зависит от природы заместителя в адамантановом цикле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жумагалиев С.Ж., Сакипова Л.Б., Мухамбетова Г.И., Жумагалиев А.С., Оразова Г.А. // Вестник АИНГ, 2004, №5, с. 83-86.
2. Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П. // Нефть и газ, 2005, №3, с. 53-58.
3. Жумагалиев С.Ж. // Известия НАН РК, сер. химическая, 2006, №2, с. 33-38.
4. Жумагалиев С.Ж. // Известия НАН РК, сер. химическая, 2010, №1, с. 58-64.
5. NIST Chemistry Web Book. NIST standard Reference Database Number 69 – November 1998 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
6. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: 2003, 493 с.

#### Резюме

Адамантандардың кейір 1-монотуындыларының салыстырмалы масс-спектрометрлік зерттеуді 1-этинил-, 1-циано-, 1-аминометилен-, 1-меркапто-, 1-хлор-, 1-ацетил-, 1-нитро-, 1-фенил- және 1-меркаптоиоксометиладамантандардың масс-спектрлері электрондық ионизация (ЭИ) әсерімен зерттелді. Зерттелген адамантандардың 1-монотуындыларының ЭИ әсері кезіндегі молекулалық ионның (МИ) ыдырау реакциясы екі бағытта жүретіні көрсетілген: МИ-нан радикал-орынбасардың айрылуы және молекуланың адамантан қанқасының бұзылуы. Бұл процестердің жүруі молекуладағы радикал-орынбасардың табигатына байланысты екені көрсетілген.

#### Summary

Mass spectra of 1-acetyl-, 1-cyano-, 1-aminomethylene-, 1-mercato-, 1-chloro-, 1-acetyl-, 1-nitro-, 1-phenyl- and 1-merkaptothioxometil-adamantanes under the influence of electronic ionisation (EI) have been studied.

It is established that reaction of disassimilation of molecular ion (MI) of studied 1-monosubstituted adamantanes at EI proceeds in two competitive directions: separation of radical-substitute from MI and splitting of adamantine molecule skeleton. It was shown that the probability of these processes depends by nature of substitute.

Атырауский институт нефти  
и газа МОН РК, г. Атырау

Поступила 17.06.2010 г.