

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 543.51

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25

Научная статья

Original article

И. А. Новаков, Р. В. Брунилин, М. Л. Струкова

ИЗУЧЕНИЕ ФРАГМЕНТАЦИИ [(3-АМИНО-) И (3-АМИНОАЛКИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ИЛ]АНИЛИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Роман Владимирович Брунилин, brunilin@vstu.ru

Аннотация. Впервые изучены особенности фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара в условиях масс-спектрального анализа и показано, что характеристическими сигналами для достоверной идентификации исследованных бициклических диаминов, помимо молекулярного иона, являются ионы с $m/z = 199$, 158 и 106.

Ключевые слова: бициклические диамины, масс-спектральный анализ, ионизация электронным ударом

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003).

Для цитирования: Новаков И. А., Брунилин Р. В., Струкова М. Л. Изучение фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 18–25. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Роман Владимирович Брунилин – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Мария Леонидовна Струкова – студентка группы ХТ-243 ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0004-0916-2927>

e-mail: strukovamr@gmail.com

Вклад авторов:

И. А. Новаков – разработка общей концепции и цели исследования, участие в обсуждении результатов.

Р. В. Брунилин – анализ результатов исследований, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

М. Л. Струкова – подготовка образцов для исследования, участие в обсуждении результатов.

Ранее нами были разработаны способы синтеза [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов, позволяющие получать гомологический ряд бициклических диаминов и проводить синтез в мягких условиях с хорошим выходом и высокой степенью чистоты целевых соединений [1–5].

Наиболее распространенным методом подтверждения строения органических соединений в настоящее время является метод ЯМР-спектроскопии. Однако в случае полученных нами [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов в ЯМР-спектрах наблюдается множество сигналов, точное отнесение ко-

торых к конкретным атомным группам не всегда возможно. Это связано с большим числом неэквивалентных протонов в бициклическом фрагменте исследованных соединений, а также с тем, что полученные нами бициклические диамины представляют собой смеси четырех стереоизомеров.

На наш взгляд, наиболее информативным для подтверждения структуры полученных бициклических диаминов является метод хромато-масс-спектропии.

В связи с этим нами были изучены особенности фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара в условиях масс-спектрального анализа.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ.

[(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилины получали и очищали в соответствии с методиками [1–5].

3-[3-(амино)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (1a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 (24 %) $[M+1]^+$; 202 (100 %) $[M]^+$; 185 (42 %) $[M-17]^+$; 173 (37 %); 158 (10 %); 157 (21 %); 144 (26 %); 106 (28 %); 56 (31 %).

4-[3-(амино)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (1b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 (9 %) $[M+1]^+$; 202 (54 %) $[M]^+$; 185 (76 %) $[M-17]^+$; 173 (9 %); 158 (7 %); 157 (18 %); 144 (13 %); 106 (100 %); 56 (14 %).

3-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (2a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 (44 %) $[M+1]^+$; 216 (13 %) $[M]^+$; 199 (100 %) $[M-17]^+$; 158 (68 %); 106 (21 %).

4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (2b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 (100 %) $[M+1]^+$; 216 (29 %) $[M]^+$; 199 (61 %) $[M-17]^+$; 158 (31 %); 106 (13 %).

3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (3a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (8 %) $[M+2]^+$; 231 (51 %) $[M+1]^+$; 230 (20 %) $[M]^+$; 217 (100 %); 199 (5 %) $[M-31]^+$; 186 (24 %); 158 (10 %); 106 (26 %); 44 (8 %).

4-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (3b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (4 %) $[M+2]^+$; 231 (25 %) $[M+1]^+$; 230 (15 %) $[M]^+$; 217 (76 %) 199 (21 %) $[M-31]^+$; 186 (6 %); 158 (21 %); 106 (100 %); 44 (13 %).

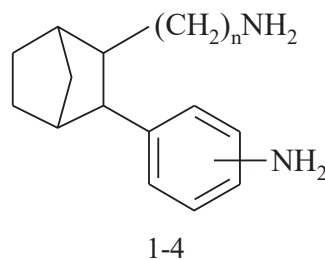
3-[3-(3-аминопропил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (4a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100 %) $[M+1]^+$; 244 (59 %) $[M]^+$; 243 (30 %) $[M-1]^+$; 227 (32 %) $[M-17]^+$; 213 (23 %) $[M-31]^+$; 199 (10 %); 198 (17 %); 184 (13 %); 158 (10 %); 106 (26 %); 70 (31 %).

4-[3-(3-аминопропил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (4b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100 %) $[M+1]^+$; 244 (65 %) $[M]^+$; 243 (67 %) $[M-1]^+$; 227 (33 %) $[M-17]^+$; 213 (25 %) $[M-31]^+$; 199 (15 %); 198 (25 %); 184 (27 %); 170 (15 %); 158 (12 %); 106 (32 %); 70 (34 %).

Масс-спектры регистрировали на приборе Varian «Saturn 2100» при ионизирующем напряжении 70 эВ и токе эмиссии катода 240 мкА.

Обсуждение результатов

Строение исследованных бициклических диаминов можно представить следующей общей формулой



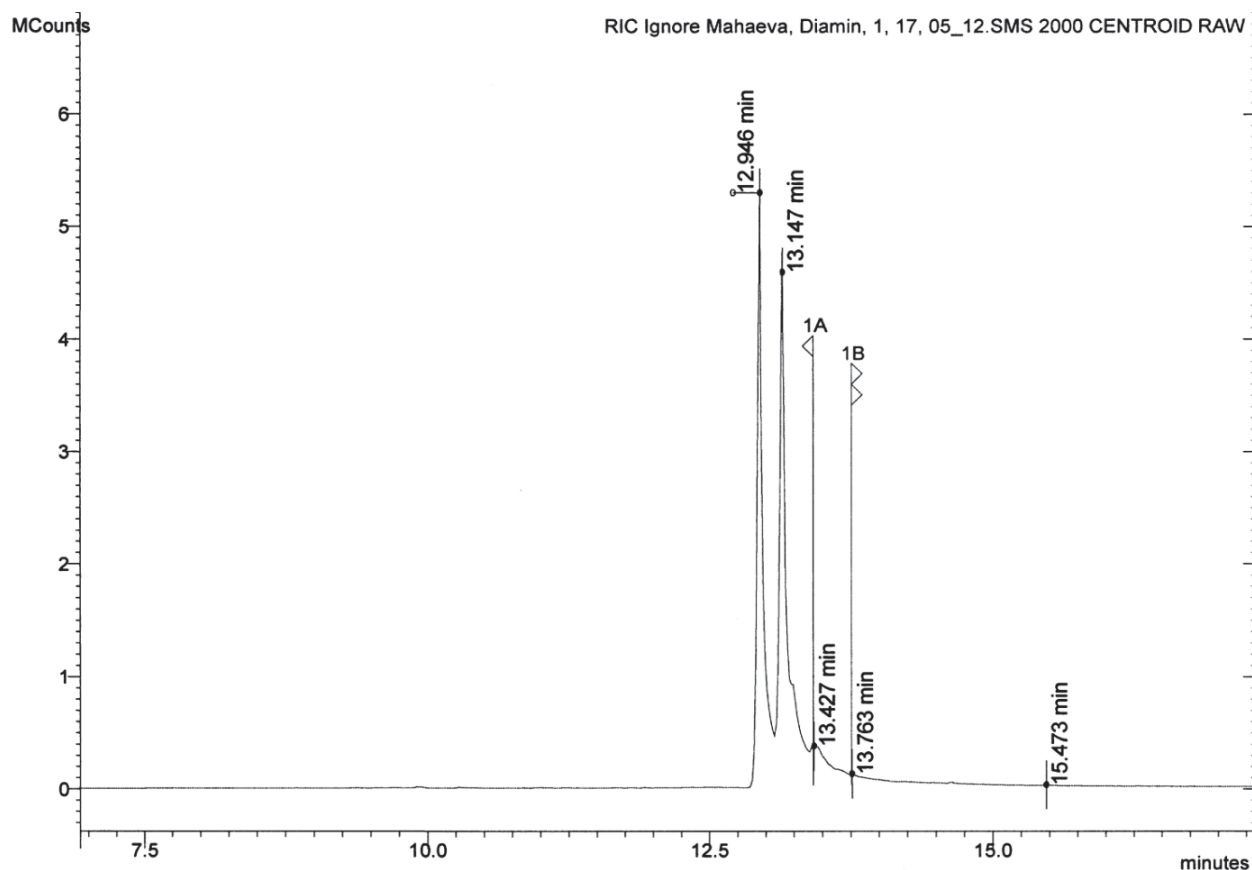
где:

- 1 a: $n = 0$; 3-NH₂; b: $n = 0$; 4-NH₂;
- 2 a: $n = 1$; 3-NH₂; b: $n = 1$; 4-NH₂;
- 3 a: $n = 2$; 3-NH₂; b: $n = 2$; 4-NH₂;
- 4 a: $n = 3$; 3-NH₂; b: $n = 3$; 4-NH₂.

На хроматограммах всех исследованных бициклических диаминов, в зависимости от условий хроматографирования, присутствует от двух до четырех основных пиков с общим содержанием целевого вещества 98–99,5 %. Причем масс-спектры фракций на каждой хроматограмме близки друг к другу.

Это свидетельствует о том, что пики на хроматограмме соответствуют различным стереоизомерам полученных бициклических диаминов. Примеры хроматограмм для 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b) и 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3a) приведены на рис. 1 и 2.

Примеры масс-спектров некоторых полученных диаминов представлены на рис. 3–5.



Unidentified Peaks

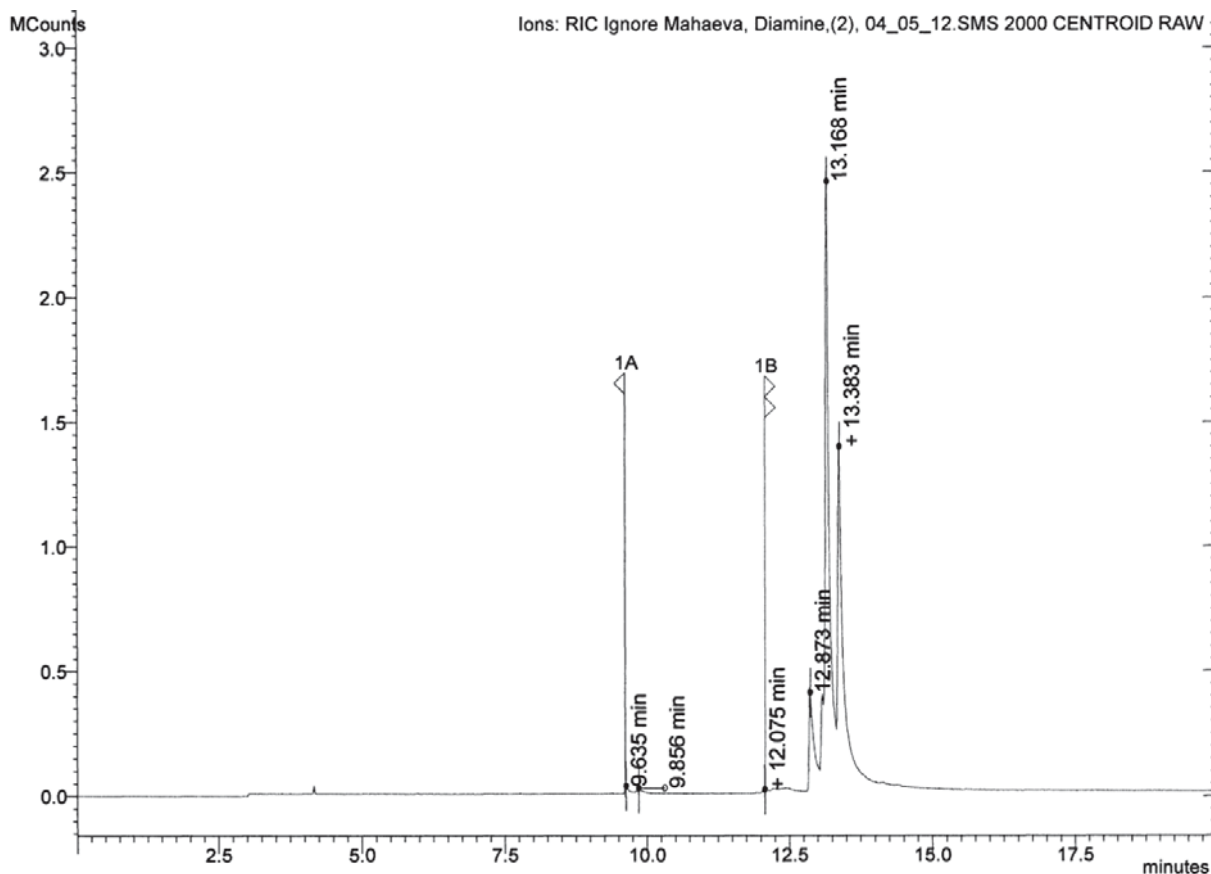
Quan Ions:		RIC	Spectrum Match Type:		N/A	
RF Used:		None	Match Thresh:		N/A	
#	RT	Compound Name	Res Type	Area	Amount	R.Match
1	12,946	No Search	Unk.	1,846e+7	44,647	N/A
2	13,147	No Search	Unk.	2,234e+7	54,053	N/A
3	13,427	No Search	Unk.	507280	1,227	N/A
4	13,763	No Search	Unk.	21620	0,052	N/A
5	15,473	No Search	Unk.	8428	0,020	N/A

Рис. 1. Хроматограмма 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b)

В масс-спектрах всех аминов присутствуют сигналы, отвечающие молекулярному иону и (или) иону $[M+1]$, $[M-1]$. Причем характерной особенностью диаминов, содержащих алкильные фрагменты между бициклическим каркасом и алифатической аминогруппой, является высокая интенсивность пика $[M+1]$, заметно превышающая вклад изотопов элементов в молекулярную массу.

Это говорит о высокой стабильности образующихся ионов. Появление ионов $[M+1]$

и $[M-1]$ довольно характерно для соединений, содержащих гетероатомы. Образование ионов $[M+1]$ объясняется двойными соударениями молекулярных ион-радикалов, в результате чего происходит переход протона от нейтральной молекулы к молекулярному иону. Ион $[M-1]$ образуется за счет отрыва протона от α -углеродного атома аминогруппы и является достаточно устойчивым из-за резонансной стабилизации фрагментарного иона электроотрицательным атомом азота [6].



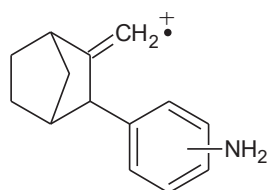
Unidentified Peaks

Quan Ions:	RIC	Spectrum Match Type:	N/A			
RF Used:	None	Match Thresh:	N/A			
#	RT	Compound Name	Res Type	Area	Amount	R.Match
1	9,635	No Search	Unk.	106963	0,427	N/A
2	9,856	No Search	Unk.	92377	0,369	N/A
3	12,075	No Search	Unk.	51268	0,205	N/A
4	12,242	No Search	Unk.	18303	0,073	N/A
5	12,873	No Search	Unk.	2,314e+6	9,248	N/A
6	13,089	No Search	Unk.	1,055e+6	4,215	N/A
7	13,168	No Search	Unk.	1,214e+7	48,496	N/A
8	13,383	No Search	Unk.	9,250e+6	36,966	N/A

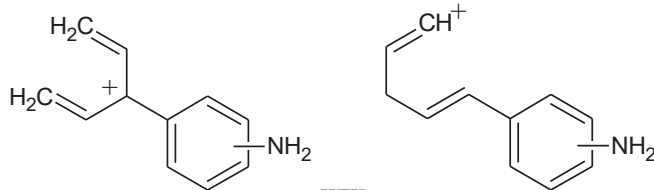
Рис. 2. Хроматограмма 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3a)

Дальнейшая фрагментация приводит к появлению характерных для всех полученных диаминов сигналов с $m/z = 158$ и 106 , а для бициклических диаминов, содержащих алкильные

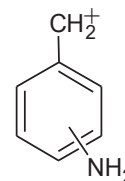
фрагменты между бициклическим фрагментом и алифатической аминогруппой, также сигнала с $m/z = 199$, для которых можно предположить следующие структуры:



$m/z = 199$



или
 $m/z = 158$



$m/z = 106$

Несмотря на схожесть масс-спектров полученных бициклических диаминов, для каждого члена гомологического ряда имеются свои специфические особенности.

Так для диаминов 1-2 основным направлением распада молекулярного иона является отщепление молекулы аммиака, с появлением очень интенсивного сигнала $[M-17]$ (рис. 3).

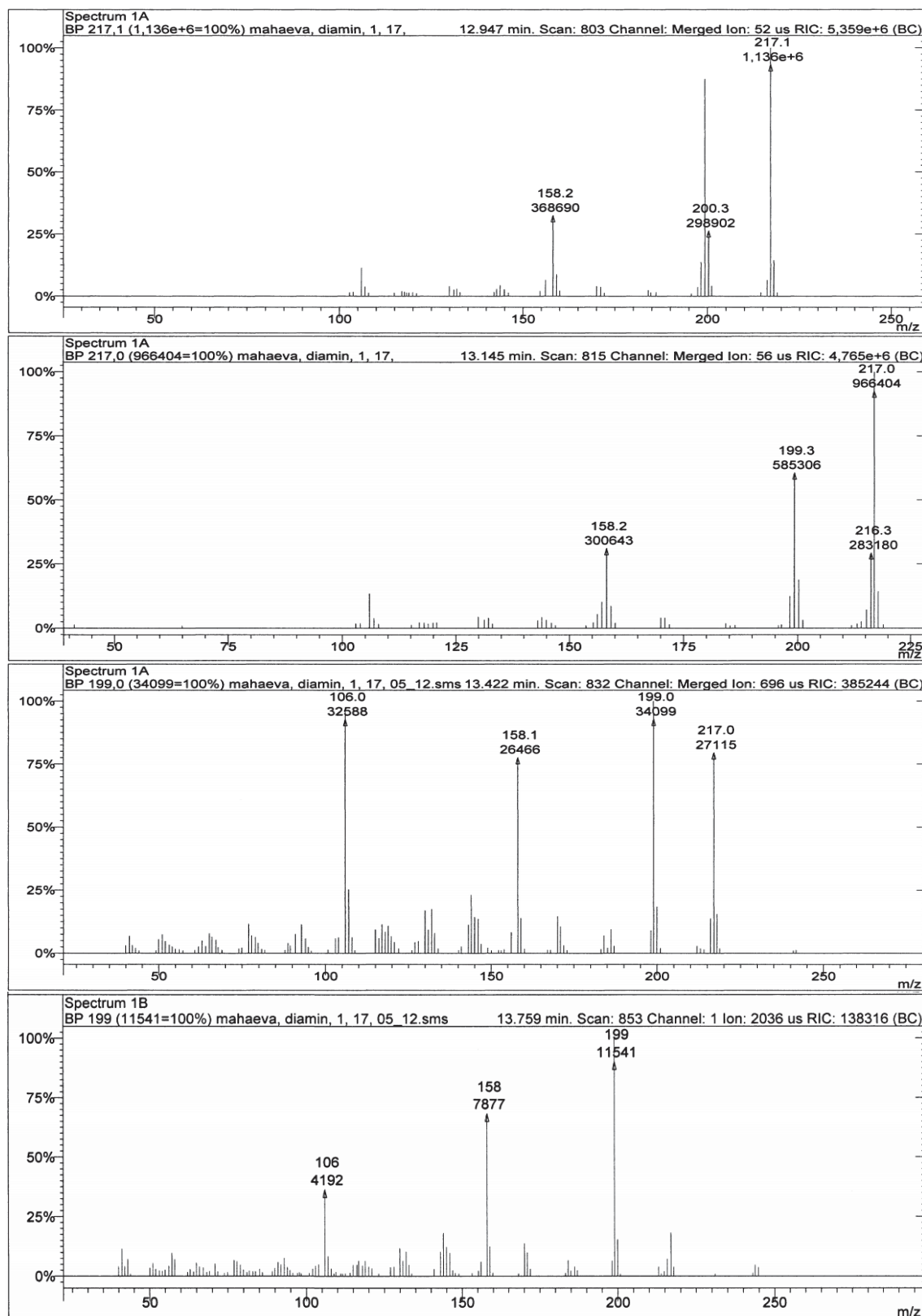


Рис. 3. Масс-спектры различных изомеров 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b)

Введение этиленовых мостиков между аминогруппой и бициклическим фрагментом приводит к появлению сигналов $[M-31]$, образующихся после отрыва, а также пиков иона с

$m/z = 44$ ($CH_2CH_2NH_2^+$) (рис. 4). Такое расщепление является характерным для алифатических аминов с неразветвленной цепью [7].

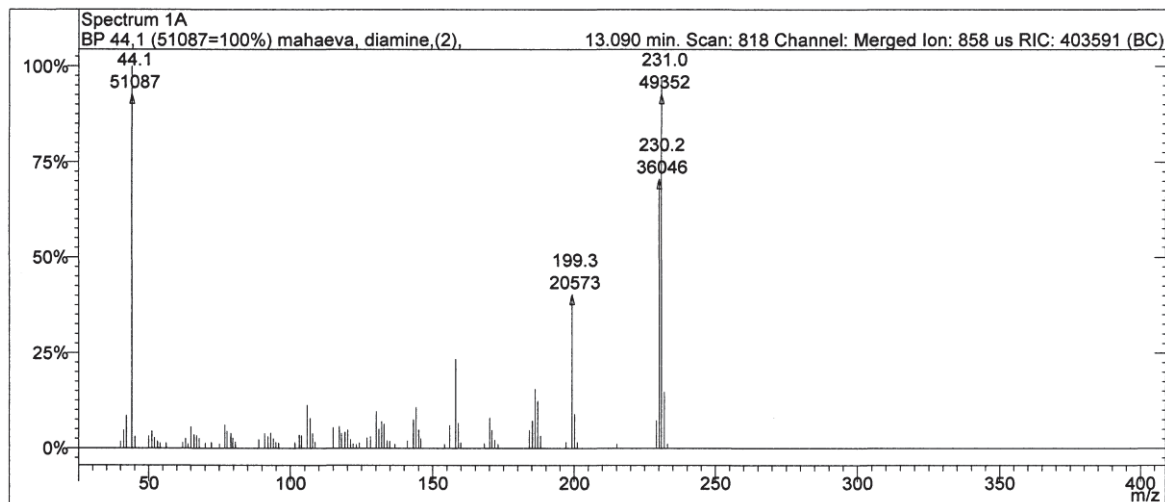


Рис. 4. Масс-спектр 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3а) для изомера с содержанием 4,22 %

Особенностью полученных бициклических диаминов также является существенное влияние на масс-спектры условий проведения анализа.

В частности, для изомера 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина с содержанием 4,22 % (рис. 4) самым интенсивным является пик иона с $m/z = 44$ ($CH_2CH_2NH_2^+$). В то

же время, для фракции с содержанием 48,50 % этого же вещества (рис. 5) интенсивность этого сигнала составляет всего 8 %, а самым интенсивным является пик иона с $m/z = 217$, образование которого, вероятно, можно объяснить выбросом эндометиленового мостика бициклического фрагмента.

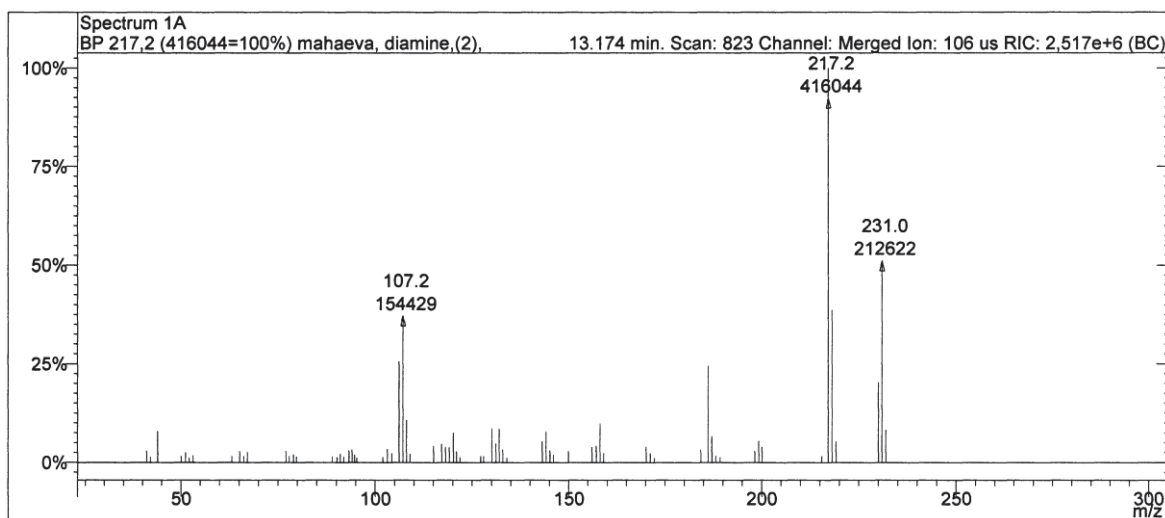


Рис. 5. Масс-спектр 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3а) для изомера с содержанием 48,5 %

То есть повышение концентрации пробы в ионизационной камере приводит к изменению схемы распада анализируемого вещества. Косвенным подтверждением верности нашего

предположения является изменение соотношения интенсивности сигналов $[M+1]$ и $[M^+]$ с 1,28 до 2,55 соответственно. Известно, что увеличение количества или времени нахождения

ния вводимой пробы в ионизационной камере увеличивает возможность двойных соударений. Обычно в результате двойных соударений молекулярных ион-радикалов, содержащих гетероатом, происходит возрастание пика $[M+1]$ за счет перехода атома водорода от нейтральной молекулы к молекулярному иону [1].

В случае диаминов 4a и 4b в масс-спектрах одновременно присутствуют сигналы, связанные с отщеплением алифатической аминогруппы – $[M-17]$, CH_3NH_2 – $[M-31]$ и $CH_3CH_2NH_2$ – $[M-45]$.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что наличие в масс-спектре, помимо молекулярного иона, ионов с $m/z = 199$, 158 и 106 позволяет достоверно идентифицировать вицинально замещенные [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилины.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Синтез бициклических диаминов – перспективных мономеров для полиимидов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, М. Б. Навроцкий, Е. А. Потаенкова, С. А. Гуцол // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 43–46.
2. Пат. 2405766 РФ, МПК С 07 С 209/36, С 07 С 209/48, С 07 С 211/49. Способ получения производных 2-(аминометил)-3-фенил-бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, Е. Н. Савельев, М. Б. Навроцкий, С. А. Гуцол; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2010. опубл. 10.12.2010. Бюл. №34.
3. Новаков, И. А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2010. – Вып. 52. – С. 1861–1865.
4. Пат. 2493145 РФ, МПК C07C209/36, C07C211/44. Способ получения 2-(аминоалкил)-3-(аминофенил)бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон,

Р. В. Брунилин, Т. А. Махаева, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина; ВолгГТУ. – 2013.

5. Новаков, И. А. Синтез 2-(аминоалкил)-3-(аминофенил)бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 511–513.

6. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.

7. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с., ил.

REFERENCES

1. Sintez biciklicheskih diaminov - perspektivny'x monomerov dlya poliimidov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, M.B. Navroczkij, E.A. Potaenkova, S.A. Guzol // Izvestia VSTU. Seriya Ximiya i texnologiya e'lementoorganicheskix monomerov i polimerny'x materialov. Vy'p. 6: mezhvuz. sb. nauch. st. / VSTU. – Volgograd, 2009. – № 2. – С. 43–46.
2. Pat. 2405766 RF, MPK C 07 C 209/36, C 07 C 209/48, C 07 C 211/49. Sposob polucheniya proizvodny'x 2-(aminometil)-3-fenilbiciklo[2.2.1]heptanov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova, E.N. Savel'ev, M.B. Navroczkij, S.A. Guzol; GOU VPO VolgGTU. – 2010. opubl. 10.12.2010 Byul. №34.
3. Novakov, I. A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova // Polymer Science Series B. – 2010. – Vol. 52, № 9-10. – P. 609-613. doi 10.1134/S1560090410090137
4. Pat. 2493145 RF, MPK C07C209/36, C07C211/44. Sposob polucheniya 2-(aminoalkil)-3-(aminofenil)biciklo[2.2.1]heptanov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, T.A. Maxaeva, A.A. Bakshaeva, E.V. Sorokina; VSTU. – 2013.
5. Novakov, I. A. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Bakshaeva A.A., Sorokina E.V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, №3. – P. 761-763. doi 10.1134/S1070363215030378.
6. Sil'verstejn, R. Spektrometricheskaya identifikaciya organicheskix soedinenij / R. Sil'verstejn, F. Webster, D. Kiml. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014. – 557 s.
7. Lebedev, A. T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii / A. T. Lebedev. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2003. – 493 s., il.

I. A. Novakov, R. V. Brunilin, M. L. Strukova

STUDY OF FRAGMENTATION OF [(3-AMINO-) AND (3-AMINOALKYL)BICYCLO[2.2.1]HEPT-2-YL]ANILINES UNDER THE ACTION OF ELECTRON IMPACT

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Roman V. Brunilin, brunilin@vstu.ru

Abstract. The features fragmentation of [(3-amino-) and (3-aminoalkyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines under electron action under mass spectral analysis conditions were studied for the first time. It was shown that, in addition to the molecular ion, characteristic signals for the reliable identification of the studied bicyclic diamines include ions with $m/z = 199$, 158, and 106.

Keywords: bicyclic diamines, mass spectral analysis, electron ionization

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0003).

For citation: Novakov I. A., Brunilin R. V., Strukova M. L. Study of fragmentation of [(3-amino-) and (3-aminoalkyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines under the action of electron impact. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307). 18–25. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Professor, Doktor of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physico-Chemistry of Polymers VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Roman V. Brunilin – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physico-Chemistry of Polymers VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Maria L. Strukova – student of the HT-243 group VSTU

<https://orcid.org/0009-0004-0916-2927>

e-mail: strukovamr@gmail.com

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – development of the general concept and objectives of the study, participation in the discussion of the results.

Roman V. Brunilin – analysis of the research results, participation in the discussion of the results, writing the text of the article.

Maria L. Strukova – preparation of samples for research, participation in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию – 17.10.2025, доработана – 07.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 17.10.2025, revised – 07.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025