

УДК 543.51+547

ТРИ СЕРИИ ИОНОВ МАСС-СПЕКТРА ПЕРФТОРТРИБУТИЛАМИНА (PFTBA)

Н.Д. Каграманов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: ndkagram@gmail.com

Аннотация: Анализом спектра перфтортрибутиламина установлены три главные серии ионов, возникающих при фрагментации катион-радикалов PFTBA, а также три подсерии, образующиеся в результате дополнительных, симметричных, стабилизирующих отрывов атомов фтора от ионов $[C_4F_9]^+$ и $[N(C_4F_8)_3]^+$ главных серий. Для каждой из серии последовательность отрывов $\cdot F$ и групп CF_2 соответствует последовательности массовых чисел образующихся ионов. На примере спектра PFTBA подтверждена справедливость и универсальность алгоритма, предложенного ранее для фрагментации n-перфторалканов.

Ключевые слова: алгоритм фрагментации, масс-спектр перфтортрибутиламина, PFTBA, n-перфторалканы, молекулярный катион-радикал, серии ионов.

Введение

Перфтортрибутиламин (PFTBA) является стандартом настройки масс-спектрометров с диапазоном масс до 1000 а.е.м., по реперным пикам [1,2]. Возможно по этой причине его масс-спектр (NIST#: 66003 ID#:8854 DB: replib Contributor: G.W.A. MILNE, NAT'L INSTITUTES OF HEALTH, USA) наиболее качественный и подробный, из всех спектров третичных перфтораминов, представленных в библиотеках NIST.

В отличие от публикаций по спектрам аминов и третичных аминов [3,4], анализ уникального спектра PFTBA по-видимому не проводился. Представляло интерес на примере PFTBA проверить применимость алгоритма фрагментации, предложенного ранее для n-перфторалканов [5].

В спектрах n-перфторалканов алкильная $[C_nF_{2n+1}]^+$ серия ионов возникает в результате первичного отрыва атома фтора от CF_3 группы и последующих выбросов CF_2 . Менее интенсивная алкенильная серия $[C_nF_{2n-2}]^+$ начинается с трех последовательных отрывов атома фтора (M-57). Выброс первого атома фтора происходит также как в алкильной серии, с

добавлением двух симметричных отрывов атома фтора от противоположной терминальной группы C_2F_5 с образованием стабилизирующей винильной группы.

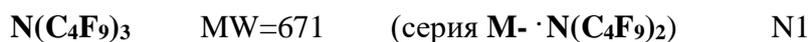
По сравнению со спектрами n-перфторалканов, спектр PFTBA, с центральным атомом азота, фиксирующим концевые группы CF_2 , интересен происходящими изменениями фрагментации. Анализ спектра PFTBA, выполненный по алгоритму n-перфторалканов [5], позволил выделить в его спектре три главные серии ионов и три дополнительные подсерии, образующиеся в результате симметричных отрывов атомов фтора от терминальной группы C_2F_5 иона $[C_4F_9]^+$ и от прилежащих к атому азоту групп C_2F_4 иона $[N(C_4F_8)_3]^+$, подтвердить последовательности путей распада и применимость алгоритма предложенного ранее для фрагментации n-перфторалканов.

Фрагментация PFTBA

Две главные серии ионов, имеющие максимальные интенсивности пиков в полном ионном токе спектра PFTBA, образуются при разрывах $(C_4F_9)_2 \cdot N \cdot \cdot \alpha-CF_2$ и $(C_4F_9)_2 \cdot N-CF_2 \cdot \cdot \beta-CF_2$ σ -связей центральной группы атомов PFTBA.



Судя по значениям полного ионного тока спектра, вероятности образования этих двух серий соотносятся как 4:1.



отрыв радикала азота с двумя заместителями
(наиболее сильная алкильно-олефиновая серия)

671	$M \cdot N(C_4F_9)_2$	=219	$[C_4F_9]^+$	66,6%
219	- CF_2	=169	$[C_3F_7]^+$	3,9%
*169	- F	=150	$[C_3F_6]^+$	2,4%
219	- CF_2	=119	$[C_2F_5]^+$	11,0%
*119	- F	=100	$[C_2F_4]^+$	13,5%
119	- CF_2	=69	$[CF_3]^+$	100 %
Ионный ток серии 197,4 % (46,90% в полном ионном токе спектра)				

В серии N1, состоящей из четырех алкильных ионов, образуются два олефиновых иона 169* [C₃F₆]⁺ и 119* [C₂F₄]⁺.

Наиболее интенсивная серия перфторалкильных ионов N1 сопровождается алкенильной подсерией N1*, вероятность которой в 1,8 раза меньше вероятности основной серии.

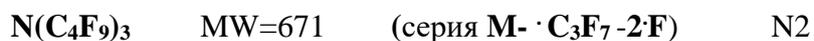
Алкенильная подсерия N1* отличается от основной серии N1 дополнительным, симметричным и стабилизирующим отрывом двух атомов фтора от терминальной C₂F₅ группы, с образованием винильной группы [CF₂=CF₂-CF₂-CF₂]⁺. Возникающий ион [C₄F₉]⁺, серия N1 фрагментных алкильных ионов, а также алкенильная подсерия N1* полностью повторяют фрагментацию линейных перфторалканов [5].



отрыв радикала азота с двумя заместителями и двух атомов фтора
(алкильная серия N1 и алкенильная подсерия N1* имеют общий ион с m/z 219)

671	M -N(C ₄ F ₉) ₂	=219	[CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂] ⁺	219	66,6%
219	- 2·F	=181	[CF ₂ =CF-CF ₂ -CF ₂] ⁺	181	3,1%
181	- CF ₂	=131	[CF ₂ =CF-CF ₂] ⁺	131	41,6%
131	- CF ₂	=81	[CF ₂ =CF] ⁺	81	0,4%
Ионный ток серии 111,7 % (26,53% в полном ионном токе спектра)					

Вторая главная (третья по интенсивности) серия пиков ионов образуется при отрыве радикала ⁺[M] - · C₃F₇ = [CF₂N(C₄F₉)₂]⁺ 502 11,4 % , последующих отрывов двух атомов фтора от двух терминальных групп CF₃ перфторалкильных заместителей и семи выбросов CF₂ групп.



отрыв перфторалкильного радикала C₄F₇ без одной CF₂ группы, двух атомов фтора от двух концевых групп CF₃ и карбонный "листопад" семи CF₂ групп
(алкильная азотсодержащая серия N2 и серия N3 M-3F имеют общий ион с m/z 464)

671	M- C ₃ F ₇	=502	[CF ₂ -N-(C ₄ F ₉) ₂] ⁺	11,4%
502	-2·F	=464	[CF ₂ -N-(C ₄ F ₈) ₂] ⁺	6,4%
*464	-CF ₂	=414	[CF ₂ -N(C ₃ F ₆)(C ₄ F ₈)] ⁺	7,0%
414	-CF ₂	=364	[CF ₂ -N-(C ₃ F ₆) ₂] ⁺	0,6%

364	-CF ₂	=314	[CF ₂ -N-(C ₂ F ₄)(C ₃ F ₆)] ⁺	1,0%
314	-CF ₂	=264	[CF ₂ -N-(C ₂ F ₄) ₂] ⁺	15,2%
264	-CF ₂	=214	[(CF ₂) ₂ N-C ₂ F ₄] ⁺	1,2%
214	-CF ₂	=164	[(CF ₂) ₃ N] ⁺	1,2 %
164	-CF ₂	=114	[CF ₂ -N-CF ₂] ⁺	4,1 %
Ионный ток серии 48,1 % (11,42% в полном ионном токе спектра)				

Наименее интенсивной главной серией спектра PFTBA является серия N3, возникающая при отрыве трех атомов фтора от трех терминальных CF₃ групп трех заместителей. Отрыв одного атома фтора от одной из CF₃ групп, по-видимому, инициирует симметричные отрывы двух атома фтора от двух других CF₃ групп. Вероятность образования этой серии в 4,7 раз меньше вероятности основной серии N1.



азотсодержащая алкильная серия

(отрыв трех атомов фтора от трех концевых групп CF₃ трех заместителей и карбонный "листопад" десяти CF₂ групп)

671	(M-3F)	=614	[N(C ₄ F ₈) ₃] ⁺	4,1%
614	- CF ₂	=564	[(C ₃ F ₆)-N(C ₄ F ₈) ₂] ⁺	0,4%
564	- CF ₂	=514	[(C ₃ F ₆) ₂ N-C ₄ F ₈] ⁺	0,4%
514	- CF ₂	=464	[N(C ₃ F ₆) ₃] ⁺	6,4%
*464	- CF ₂	=414	[C ₂ F ₄ -N(C ₃ F ₆) ₂] ⁺	7,0%
414	- CF ₂	=364	[(C ₂ F ₄) ₂ N-C ₃ F ₆] ⁺	0,6%
364	- CF ₂	=314	[N(C ₂ F ₄) ₃] ⁺	1,0%
314	- CF ₂	=264	[(C ₂ F ₄) ₂ N-CF ₂] ⁺	15,2%
264	- CF ₂	=214	[(CF ₂) ₂ N-C ₂ F ₄] ⁺	1,2%
214	- CF ₂	=164	[(CF ₂) ₃ N] ⁺	1,2%
164	- CF ₂	=114	[CF ₂ -N-CF ₂] ⁺	4,1%
Ионный ток серии 41,6 % (9,89% в полном ионном токе спектра)				

Серия N3 ⁺[M] -3 ·F 4,1 % сопровождается двумя сопутствующими алкильными подсериями N3* и N3**, возникающими в результате дополнительных стабилизирующих отрывов двух атомов фтора от прилежащей к атому азоту группы CF₂CF₂-N одного из

заместителей и, соответственно, отрыва четырех атомов фтора от двух прилежащих к азоту групп $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-N}$ двух заместителей иона $[\text{N}(\text{C}_4\text{F}_8)_3]^+$.

Интенсивности и вероятности этих двух алкенильных подсерий в 2,9 и соответственно в 5,2 раза меньше интенсивности серии $\text{N3}^+[\text{M}] - 3 \cdot \text{F}$.

Отрыв первого атома фтора от $\alpha\text{-CF}_2\text{N}$ группы заместителя, вероятно, инициирует стабилизирующий отрыв второго атома фтора от $\beta\text{-CF}_2$ группы.



отрыв трех атомов фтора от трех концевых групп CF_3 , а затем еще двух атомов фтора от прилежащей к азоту группы CF_2CF_2 одного из заместителей (азотсодержащие серии N3 и N3^* имеют общий ион с m/z 614)

671	(M-3F)	=614	$[\text{N}(\text{C}_4\text{F}_8)_3]^+$	4,1%
614	-2F	=576	$[\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF=CF-N}(\text{C}_4\text{F}_8)_2]^+$	2,0%
576	-CF ₂	=526	$[\text{CF}_2\text{-CF=CF-N}(\text{C}_4\text{F}_8)_2]^+$	0,4%
526	-CF ₂	=476	$[\text{CF=CF-N}(\text{C}_4\text{F}_8)_2]^+$	0,4%
476	-CF ₂	=426	$[\text{CF=CF-N}(\text{C}_3\text{F}_6)(\text{C}_4\text{F}_8)]^+$	2,4%
426	-CF ₂	=376	$[\text{CF=CF-N}(\text{C}_3\text{F}_6)_2]^+$	1,4%
376	-CF ₂	=326	$[\text{CF=CF-N}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{C}_3\text{F}_6)]^+$	0,6%
326	-CF ₂	=276	$[\text{CF=CF-N}(\text{C}_2\text{F}_4)_2]^+$	0,4%
276	-CF ₂	=226	$[\text{CF=CF-N}(\text{CF}_2)(\text{C}_2\text{F}_4)]^+$	0,6%
226	-CF ₂	=176	$[\text{CF=CF-N}(\text{CF}_2)_2]^+$	1,2%
176	-CF ₂	=126	$[\text{CF=CF-N-CF}_2]^+$	0,4%
126	-CF ₂	=76	$[\text{CF=N=CF}]^+$	0,4%
Полный ионный ток серии 4,7 % (3,39% в общем ионном токе спектра)				



отрыв трех атомов фтора от трех концевых групп CF_3 трех заместителей и двух атомов фтора от каждой из двух прилежащих к азоту групп CF_2CF_2 двух заместителей (азотсодержащие серии N3 , N3^* и N3^{**} имеют общий ион с m/z 614)

671	(M-3F)	=614	$[\text{N}(\text{C}_4\text{F}_8)_3]^+$	4,1%
614	-2F	=576	$[(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF=CF})\text{N}(\text{C}_4\text{F}_8)_2]^+$	0,6%
576	-2F	=538	$[(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF=CF})_2\text{N}(\text{C}_4\text{F}_8)]^+$	0,6%
538	-CF ₂	=488	$[\text{CF}_2\text{-CF=CF-N}(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CF=CF-CF}_2\text{-CF}_2)]^+$	0,4%

488	-CF ₂	=438	[(CF ₂ -CF=CF) ₂ N(C ₄ F ₈) ⁺	0,2%
438	-CF ₂	=388	[CF=CF-N(C ₄ F ₈)(CF=CF-CF ₂) ⁺	0,4%
388	-CF ₂	=338	[(CF=CF) ₂ N(C ₄ F ₈) ⁺	0,4%
338	-CF ₂	=288	[(CF=CF) ₂ N(C ₃ F ₆) ⁺	0,2%
288	-CF ₂	=238	[(CF=CF) ₂ N(C ₂ F ₄) ⁺	0,2%
238	-CF ₂	=188	[(CF=CF) ₂ N(CF ₂) ⁺	0,2%
188	-CF ₂	=138	[CF=CF-N-CF=CF] ⁺	0,2%
138	-C ₂ F ₂	=76	[CF=N=CF] ⁺	0,4%
Полный ионный ток серии 7,9 % (1,87 % в общем ионном токе спектра)				

Спектры перфтортрибутиламина, снятые на магнитном приборе и на приборе с ионной ловушкой (Polaris Q) (Рис. 1), иллюстрируют конкуренцию серий 1 и 1* - с числом отрывов большим на два атома F в зависимости от типа масс-спектрометра. Условием преваляирования серии 1* является большее время пребывания [M]⁺ в зоне разделения ионов.

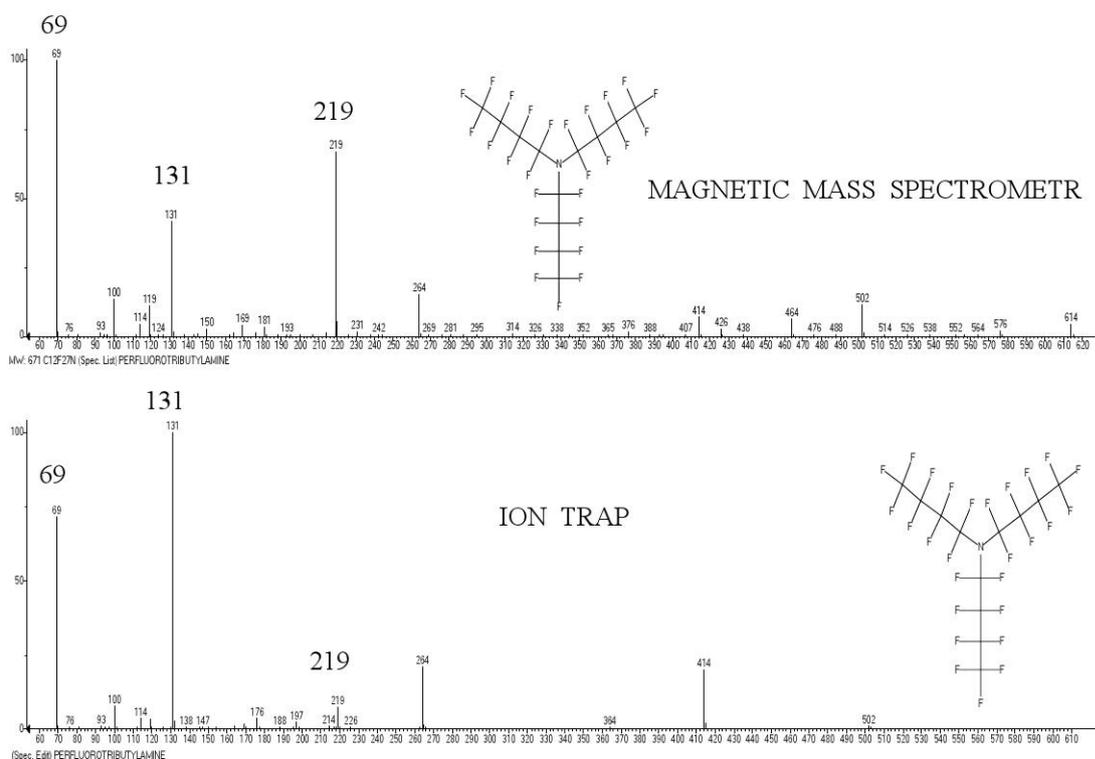


Рисунок 1. Спектры перфтортрибутиламина (PFTBA), снятые на магнитном приборе и на приборе с ионной ловушкой.

Если в спектре, полученном на магнитном приборе, главной является алкильная фрагментация (серия 1) с базовым ионом CF_3 , то в условиях ионной ловушки в результате дополнительных стабилизирующих отрывов атомов фтора преобладающей становится алкенильная фрагментация (серия 1*) с базовым ионом $[\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2]^+$ m/z 131.

В спектре РФТВА, также как в спектрах *n*-алканов и *n*-перфторалканов [5], снятых на приборах с ионной ловушкой, превалирует алкенильная серия ионов. Причиной этого являются конструктивные особенности ионной ловушки.

Выводы

Три главные серии ионов спектра РФТВА возникают при распаде трех, параллельно образующихся, молекулярных ионов с катион-радикальными центрами на $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{N}^+\text{CF}_2-\alpha$ и $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NCF}_2^+\text{CF}_2-\beta$ σ -связей центральной группы атомов, а также σ -связи $\text{F}^+\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_2$ одной из периферийных групп CF_3 .

Поскольку одновременный отрыв трех атомов фтора от трех терминальных групп CF_3 невероятен, следует заключить, что отрыв одного атома F от одной из CF_3 групп инициирует симметричные отрывы 2-х атомов фтора от двух других групп.

Представленные в Таблице 1 относительные вероятности путей фрагментации РФТВА соответствуют значениям полного ионного тока 3-х основных серий N1-3 и трех подсерий N1*, N3* и 3**.

Таблица 1. Ионный ток (в %) серий спектра РФТВА, относительные вероятности образования серий, суммарное число отрывов, суммарные значения масс отрывааемых радикалов и масс конечных регистрируемых ионов.

№ серии	N1	N1*	N2	N3	N3*	N3**
Ионный ток серии, %	46,9	26,5	11,4	9,9	3,4	1,9
Относительные вероятности образования серий	25,1	14,2	6,1	5,3	1,8	1,0
Σ Общее число отрывов (радикалов, ·F, CF_2)	4 алкил. 2 олеф.	5	10	13	15	16
Σ Отрывааемая масса	602	590	557	557	595	595
Масса	69	81	114	114	76	76

конечного иона	$[\text{CF}_3]^+$	$[\text{CF}_2=\text{CF}]^+$	$[\text{N}(\text{CF}_2)_2]^+$	$[\text{N}(\text{CF}_2)_2]^+$	$[\text{CF}=\text{N}=\text{CF}]^+$	$[\text{CF}=\text{N}=\text{CF}]^+$
----------------	-------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

В серии N1 четыре отрыва радикалов приводят к образованию перфторалкильных ионов, а два дополнительных отрыва, к образованию олефиновых ионов $[\text{C}_3\text{F}_6]^+$ и $[\text{C}_2\text{F}_4]^+$.

Как видно из Таблицы 1, относительные вероятности образования серий снижаются пропорционально увеличению числа происходящих отрывов.

Необходимым условием образования серий с максимальным числом отрывов, является максимальная избыточная энергия $[\text{M}]^+$. Слабые серии ионов масс-спектра PFTBA вероятно образуются вследствие не полной монохроматичности ионизирующего напряжения 70эВ, когда часть катион-радикалов приобретает повышенную избыточную энергию возбуждения.

В результате двух дополнительных симметричных отрывов атомов фтора в серии N1, а также двух или четырех дополнительных отрывов атомов фтора в серии N3 образуются алкенильные подсерии ионов N1*, N3* и N3**, возникновение которых – результат дополнительной стабилизаций первичных ионов серий N1 и N3. Вероятность образования серии N1* возрастает в приборах с ионной ловушкой при увеличении временем пребывания ионов в зоне разделения.

Отрывы трех, пяти и семи атомов фтора, последующие выбросы CF_2 , значения масс промежуточных $(\text{CF}_2)_3\text{N}$ и конечных $\text{CF}_2\text{-N-CF}_2$, $\text{CF}=\text{N}=\text{CF}$ азотсодержащих ионов позволяют заключить, что фрагментация перфтортрибутиламина происходит путем симметричных отрывов атомов фтора и выброса CF_2 групп, с предпочтительным сохранением симметрии образующихся ионов.

Третичные перфтораминаы с тремя разными по массам заместителями фрагментируют аналогично PFTBA, однако очередность отрывов зависит уже от масс заместителей. Правилom становится то, что отрыв азотсодержащего радикала $\cdot\text{NR}''\text{R}'''$, с минимальными по массам заместителями приводит к образованию перфторалкильного иона $[\text{R}']^+$ с максимальной массой заместителя, а отрыв максимального по массе заместителя R' без одной группы CF_2 , то есть радикала $\cdot[\text{R}'-\text{CF}_2]$ к образованию азотсодержащего иона $[\text{R}''\text{R}'''\text{NCF}_2]^+$ с заместителями, имеющими минимальные массы. Таким образом, при фрагментации третичных перфтораминов с тремя разными по массам заместителями также просматривается тенденция сохранения симметрии образующихся ионов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Iida Yoshi, Okada Shizuko, Seikei Daigaku Kogakubu Hokoku, **1984**, 37, 2453-2454.
2. Brilis, George Michael, Brumley, William C, Analytica Chemica Acta, **1990**, 229(2), 163-8.
3. Hvistendahl G., Undheim K., Org. Mass. Spectrom., **1970**, 3, 821.
4. Zahorszky, U.I., Organic Mass Spectrometry, **1979**, 14(2), 66-74.
5. Каграманов Н.Д., Fluorine notes, **2020**, 1 (128), 3-4.