

УДК 543.51+547

## СЕРИИ ФРАГМЕНТНЫХ ИОНОВ ЦИКЛОАЛКАНОВ, ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНА, ПЕРФТОРПОЛИЦИКЛОАЛКАНОВ

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](mailto:ndkagram@gmail.com)*

**Аннотация:** Анализом спектров соединений, содержащих регулярные фрагментные группы  $[\text{CH}_2]_n$  или  $[\text{CF}_2]_n$ : *n*-алканов, циклоалканов, *n*-перфторалканов и перфторполициклоалканов установлено, что они состоят из серий ионов, возникающих после отрыва первичных радикалов. Выбор радикала из возможных претендентов определяется разбросом энергий возбуждения молекулярных ионов и значениями стандартных энтальпий образования радикалов. В спектрах *n*-алканов разница между максимальной и минимальной энергией отрыва первичных радикалов  $\text{M}^+ - 2\text{H}^\cdot + \cdot\text{CH}_3$  ( $2\cdot52,1 + 34,8 = \Delta\text{H } 139$ ) и  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\Delta\text{H } 26,5$ ) составляет около 112,5 ккал/моль. После первичных отрывов энергии возбуждения ионов *n*-алканов  $\text{C}_5\text{--C}_{60}$  и циклоалканов  $\text{C}_6\text{--C}_{30}$  усредняются, и они фрагментируют последовательными выбросами постоянной группы ( $\text{C}_2\text{H}_4$   $m/z$  28). В спектрах перфторалканов, перфторциклогексана, перфторполициклоалканов, после отрывов первичных радикалов, в том числе:  $\cdot\text{F}$ ,  $2\cdot\text{F}$ ,  $3\cdot\text{F}$  энергии возбуждения ионов усредняются и они фрагментируют последовательными выбросами группы ( $\text{CF}_2$   $m/z$  50). В результате, различных по энергии, первичных отрывов, квазиравновесные процессы фрагментации приобретают равновесный характер. В настоящем сообщении наряду с сериями ионов циклоалканов и перфторциклоалканов обсуждаются, описанные ранее, серии ионов *n*-алканов, *n*-перфторалканов и перфтортрибутиламина. Для всех серий определены первичные радикалы, топология отрывов, образующиеся первичные ионы и последовательности распада. Рост интенсивности единичного пика иона или катион радикала как правило результат его структурной стабилизации путем перегруппировки или циклизации. В спектрах высших гомологов *n*-алканов и циклоалканов, после отрывов первичных радикалов, происходит постепенное увеличение интенсивностей всех пиков фрагментных ионов, что сложно объяснить их синхронно возрастающей структурной стабилизацией. Фрагментация завершается образованием 6-и наиболее интенсивных пиков спектра с  $m/z$  99, 97, 85, 71, 57, 56, у которых соотношение молекулярной массы к массе этилена не более 3,5:1 и не менее 2:1.

Этот диапазон масс оптимален для наиболее эффективного перераспределения энергии возбуждения и максимальной интенсивностей пиков ионов. Структуры ионов рассмотрены на примере спектра цикло- $C_{30}H_{60}$ .

**Ключевые слова:** алгоритмы фрагментации, серии ионов, серии ионов циклоалканов, перфторциклогексана, перфтордекалина, перфтораценафтилена, квазиравновесные и равновесные процессы фрагментации.

### Введение

Попытки расшифровки масс-спектров с целью установления схем фрагментации делались давно. Было известно, что: в масс-спектрах имеются пики ионов, образующиеся в нескольких конкурирующих (последовательных и параллельных) процессах фрагментации молекулярного и осколочных ионов [1]. Даже для масс-спектра сравнительно простого соединения обычно давалась возможная схема образования большинства осколочных ионов. Разбор масс-спектра представляет собой сложную проблему, а однозначное приписывание путей фрагментации с полной достоверностью вряд ли возможно [1].

В конце прошлого века одновременно с созданием квадрупольных масс-спектрометров и установлением перечня требований к условиям съемки спектров для их воспроизводимости [2], возникновением коммерческих библиотек масс-спектров, позволяющих сравнивать спектр неизвестного вещества со спектрами базы данных, появился альтернативный подход интерпретации масс-спектров гомологов неизвестных соединений, основанный на сравнении спектра со статистически обработанными масс-спектрами ионных серий гомологических рядов [3]. Однако, в результате быстрого роста фирменных библиотек масс-спектров, метод ионных серий отошел на второй план. Настоящее исследование, имеющее похожее название, в отличие от метода ионных серий, не ставит своей целью проблем интерпретации гомологов неизвестных соединений.

Целью работы является детальный анализ всех серий спектра, поиск и установление общих закономерностей фрагментации на основе сравнительного анализа серий фрагментных ионов, общих для родственных классов химических соединений, таких как *n*-алканы и циклоалканы, или *n*-перфторалканы и перфторциклоалканы.

Прежде всего, для решения данной задачи были определены ключевые алгоритмы фрагментаций соединений, таких как *n*-алканы и *n*-перфторалканы [4].

Ранее, на примерах спектров *n*-алканов, а также *n*-карбоновых кислот и их эфиров был применен один и тот же алгоритм фрагментации, показавший себя универсальным как при анализе спектров *n*-алканов, так и карбоновых кислот и их эфиров, в условиях перегруппировок Мак-Лафферти [4-5].

Анализ серий ионов циклоалканов проведен с целью расширения алгоритма фрагментации *n*-алканов и оценки его применимости для циклоалканов.

Сравнение серий ионов *n*-перфторалканов, перфтортрибутиламина PFTBA [7] и перфторциклоалканов позволяет оценить их сходства и различия, необходимые для установления общих правил фрагментаций перфторсоединений.

### Серии ионов циклогексана и циклотриаконтана

Масс-спектры циклоалканов  $C_6$ - $C_{30}$ , (NIST LIBRARY), состоят из 5-6 серий фрагментных ионов. В настоящем сообщении в качестве примеров фрагментации рассмотрены спектры циклогексана  $C_6$  и циклотриаконтана  $C_{30}$ . Известно, что в спектре циклогексана после разрыва цикла стабилизация катион-радикала с разделенными катионным и радикальными центрами происходит путем миграции атома водорода из положения, соседнего с катионным центром [6].

Пять серий фрагментных ионов циклогексана представлены в Таблице 1.

Материнскими ионами первых трех серий 1-3 являются ионы: М -15 [ $M^+ - CH_3$ ]<sup>+</sup>; М-28 [ $M - C_2H_4$ ]<sup>+</sup>; М -29 [ $M^+ - C_2H_5$ ]<sup>+</sup>, фрагментирующие путем последовательных отрывов  $C_2H_4$ . Наряду с сериями 1-3 происходит достаточно интенсивный распад  $M^+ / 2 \rightarrow ^+C_3H_6 + \cdot C_3H_6$  (серия 4), а также в два раза менее интенсивный несимметричный распад  $M^+ \rightarrow ^+C_3H_7 + \cdot C_3H_5$  (серия 5).

**Таблица 1.** Пять серий фрагментных ионов циклогексана  $C_6H_{12}$  MW 84 NIST#: 291493 ID# 22612 DB: mainlib.

| Серии | $C_6H_{12}$           | М 84<br>82,0% | $-C_2H_4$   | $-C_2H_3$   | $-C_2H_2$  | $-C_2H_3$  | $-3H$       | $\Sigma\% =$<br>280,5 | 100 %<br>I ток |
|-------|-----------------------|---------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-----------------------|----------------|
| 1     | $M^+ - CH_3$          | 69<br>31.1%   | 41<br>50.2% |             | 15<br>0.6% |            |             | 101,6%                | 36,2%          |
| 1     | $M^+ - CH_3$          | 69<br>31.1%   |             | 42<br>20,3% |            | 15<br>0.6% |             |                       |                |
| 2     | $M - C_2H_4$          | 56<br>100%    | 28<br>3.5%  |             |            |            |             | 103,5%                | 36,9%          |
| 3     | $M^+ - C_2H_5$        | 55<br>9,9%    | 27<br>10.9% |             |            |            |             | 20,8%                 | 7,4%           |
| 4     | $M/2$<br>$M - C_3H_6$ | 42<br>20,3%   |             |             |            |            | 39<br>23,8% | 44,7%                 | 15,9%          |
| 5     | $M^+ - C_3H_5$        | 43<br>9,3%    | 15<br>0,6%  |             |            |            |             | 9,9%                  | 3,5%           |

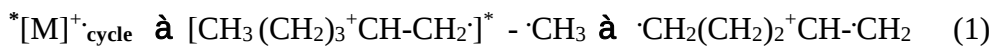
\*- перегруппировочный ион

Базовым ионом спектра  $C_6$  является ион  $^+C_4H_8$   $m/z$  56, образующийся в серии 2, при отрыве  $C_2H_4$ . При отрыве аллильного радикала (серия 5) интенсивность образующегося алкильного иона  $^+C_3H_7$   $m/z$  43 составляет только 9,3%.

Близкие значения полного ионного тока серий 1 и 2 (Таблица 1) позволяют заключить, что раскрытие цикла  $C_6H_{12}$  без перегруппировок терминальных групп с последующим отрывом  $C_2H_4$  (серия 2 – 36,9 %) и раскрытие цикла с перегруппировкой, с образованием терминальных групп метильной и винильной, (серия 1 36,2%) происходят с близкой и высокой эффективностью.

Небольшой дополнительный вклад 7,4% в перегруппировочный процесс раскрытия цикла вносит серия 3, начинающаяся с отрыва этильного радикала.

При отрыве метильного радикала от перегруппировочного линейного катион радикала  $[M]^+$ , возникающий катион, с двумя терминальными радикальными центрами (1), способен к образованию цикла.

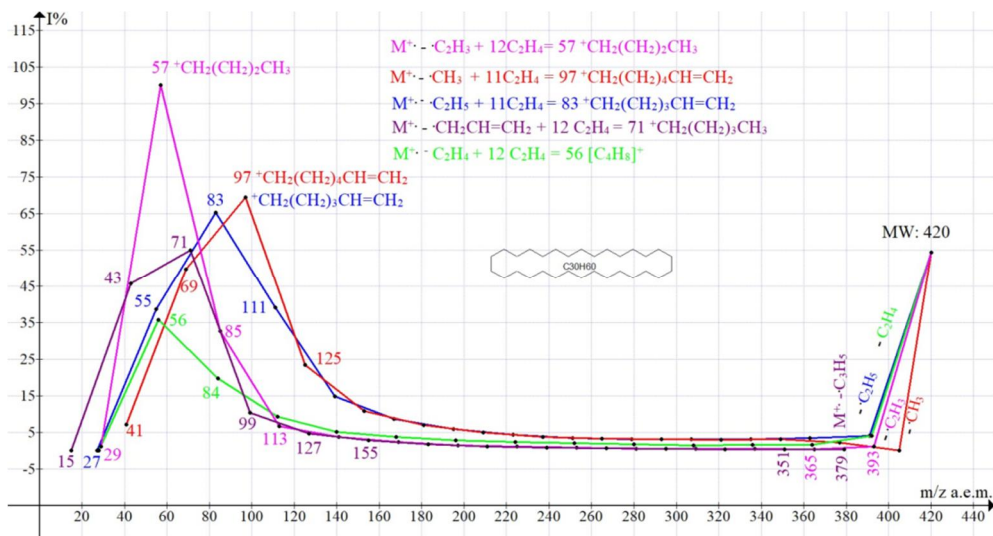


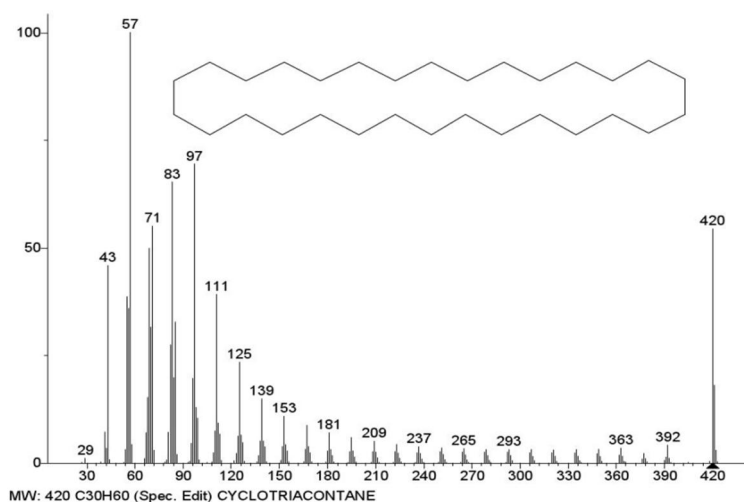
Поскольку ион серии 1  $M^+ - \cdot CH_3$  с  $m/z$  69  $^+C_5H_9$  фрагментирует как с отрывом этилена, так и с отрывом винильного радикала, цикл, по-видимому, не образуется.

Распад  $M/2$ , по сравнению с отрывом аллильного радикала происходит в два раза интенсивнее.

### Серии ионов циклотриаконтана

Спектр циклотриаконтана  $C_{30}H_{60}$  MW 420 NIST#: 61729 ID#: 26169 DB: mainlib включает шесть серий ионов, причем каждая из серий спектра состоит не менее чем из 13 ионов. В целях упрощения рисунка (Рисунок 1), на нем представлены пять серий ионов.





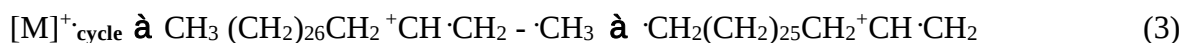
**Рисунок 1.** Пять серий ионов масс-спектра циклотриаконтана  
NIST#: 61729 ID#: 26169 DB: mainlib.

Материнскими ионами шести серий циклотриаконтана являются ионы:  $M^+ - 15$  [ $M - \cdot\text{CH}_3$ ] $^+$ ;  $M^+ - 27$  [ $M - \cdot\text{C}_2\text{H}_3$ ] $^+$ ;  $M - 28$  [ $M - \text{C}_2\text{H}_4$ ] $^+$ ;  $M^+ - 29$  [ $M - \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ] $^+$ ;  $M^+ - 41$  [ $M - \cdot\text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ ;  $M - 42$  [ $M - \text{C}_3\text{H}_6$ ] $^+$ , фрагментирующие путем последовательных выбросов  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Резкий спад интенсивностей первичных фрагментных ионов, по сравнению с интенсивным пиком  $M^+$ , - результат дестабилизации, происходящей при разрыве цикла, его перегруппировках с отрывами первичных радикалов и образованием шести линейных фрагментных ионов.

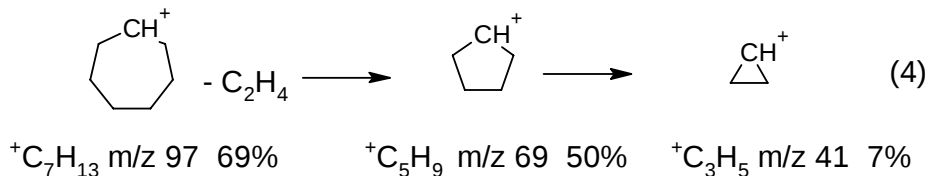
Сразу, после образования линейных ионов и последовательных выбросов этилена начинается постепенный рост интенсивностей пиков всех фрагментных ионов, что сложно объяснить их синхронно возрастающей структурной стабилизацией. Аналогичный рост интенсивностей пиков всех фрагментных ионов наблюдается и в спектре гексаконтана  $n\text{-C}_{60}\text{H}_{122}$  [4].

Рост интенсивностей последовательно фрагментирующих ионов происходит синхронно с понижением их энергий возбуждения в результате выбросов этилена и уменьшения масс.

Отрывы радикалов:  $\cdot\text{CH}_3$  и  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  подтверждают перегруппировку молекулярного катион радикала циклотриаконтана с образованием линейных перегруппировочных ионов, у которых одна из терминальных  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  групп разорванного цикла теряет атом водорода, превращаясь в винильную группу, а другая приобретает атом водорода, превращаясь в терминальную группу  $\text{CH}_3$ .



При отрыве метильного радикала от линейного перегруппировочного катион-радикала образуется бирадикальный катион (3), способный к циклизации. Ион  ${}^+\text{C}_7\text{H}_{13}$ , фрагментирует последовательными выбросами этилена с образованием ионов с меньшими циклами (4).



В результате одиннадцати отрывов этилена от ионов с концевыми винильными группами с  $m/z$  405 ( $\text{M}^{\bullet}-\text{CH}_3$  график красного цвета) и с  $m/z$  391 ( $\text{M}^{\bullet}-\text{C}_2\text{H}_5$  график синего цвета) возникают две серии с возрастающими интенсивностями пиков, с максимумами при  $m/z$  97  ${}^+\text{C}_7\text{H}_{13}$  69% и  $m/z$  83  ${}^+\text{C}_6\text{H}_{11}$  65%. При отрыве от них этилена образуются пики менее интенсивных ионов с  $m/z$  69 50% и  $m/z$  55 39%. Последующий выброс этилена приводит к резкому снижению интенсивности пика  ${}^+\text{C}_3\text{H}_5$  с  $m/z$  41 7,2%.

Два других перегруппировочных процесса циклотриаконтана начинаются с отрывов винильного  $-\text{C}_2\text{H}_3$ , а так же аллильного  ${}^{\bullet}\text{C}_3\text{H}_5$  радикалов, в результате которых одна из метиленовых групп разорванного цикла приобретает дополнительный атом водорода, превращаясь в  $\text{CH}_3$  группу.

В результате двенадцати и соответственно одиннадцати отрывов этилена от алкильных ионов с  $m/z$  393 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3$  график светло-фиолетового цвета) и  $m/z$  379 ( $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5$  график темно-фиолетового цвета) образуются две серии с возрастающими по интенсивности пиками алкильных ионов с максимумами при  $m/z$  57  ${}^+\text{C}_4\text{H}_9$  100% и  $m/z$  71  ${}^+\text{C}_5\text{H}_{11}$  55%. При отрыве от них этилена образуются ионы с пиками меньшей интенсивности с  $m/z$  29 1.1% и  $m/z$  43 46%. Последующий отрыв этилена от иона с  $m/z$  43 не происходит, поскольку интенсивность пика с  $m/z$  15  ${}^+\text{CH}_3$  0,0%.

Еще две, не перегруппировочные, серии ионов циклотриаконтана начинаются с первичного отрыва этилена, а так же пропилена и последующих выбросов этилена. В результате образуются две серии пиков олефиновых ионов, с максимумами при  $m/z$  56  ${}^+(\text{CH}_2)_4$  36% и  $m/z$  70  ${}^+(\text{CH}_2)_5$  32%.

Весьма показательно, что при отрыве этилена от иона с  $m/z$  56  ${}^+\text{C}_4\text{H}_8$  интенсивность ожидаемого иона с  $m/z$  28 равна 0%.

Когда при фрагментации образуется пара (ион-этилен) в которой масса отрывающейся группы (этилена) и образующегося иона одинаковы, последний отрыв, как правило, приводит к резкому снижению интенсивности возникающего иона.

Первые фрагментные ионы высших *n*-алканов [4] и циклоалканов имеют максимальные массы, близкие по величине молекулярному иону, и минимальные интенсивности 1%.

Согласно квазиравновесной теории мономолекулярных реакций [8] энергия возбуждения ионизации электроном за  $10^{-12}$  сек. распределяется равномерно по всем связям молекулы и, следовательно, при образовании иона и этилена делится между ними в соответствии с их массами.

В сериях ионов спектров высших гомологов циклоалканов, а также *n*-алканов [4] интенсивности пиков с  $m/z$  97-56 достигают своих максимальных значений в интервале, когда соотношение массы образующегося иона к массе этилена, не более 3,5:1 и не менее 2:1 (Таблица 2).

После выброса первичных радикалов:  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ , а также  $\text{C}_3\text{H}_6$  (Таблица 2) пики ионов, имеющие максимальные интенсивности ( $m/z$  97, 83, 71 и 70) возникают в результате отрывов одной и той же суммарной массы этилена  $(\text{C}_2\text{H}_4)_{11}$ , равной 308 а.е.м. Этот факт подтверждает расходование одной и той же энергии, потраченной на отрывы этилена в четырех сериях ионов.

После первичных отрывов  $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Таблица 2) пики ионов, имеющие максимальные интенсивности ( $m/z$  57 и 56) возникают в результате отрыва одной и той же суммарной массы этилена  $(\text{C}_2\text{H}_4)_{12}$ , равной 336 а.е.м., что также подтверждает один и тот же расход энергии, затраченной на их образование.

Ионы с максимальными массами ( $m/z$  97, 83, 71, 70), в отличие от ионов с минимальными массами ( $m/z$  57 и 56), сохраняют большую энергию возбуждения, поскольку интенсивности пиков их фрагментных ионов ( $m/z$  69-50%, 55-39%, 43-46% и 42-3,4%) больше интенсивностей пиков фрагментных ионов с минимальными массами  $m/z$  57 и 56 ( $m/z$  29-1% и  $m/z$  28-0%). Сравнение интенсивностей пиков позволяет заключить о дефиците энергии ионов с минимальными массами  $m/z$  57 и 56 и зависимости интенсивностей пиков от их масс и энергий.

**Таблица 2.** Шесть первичных, минимальной интенсивности, пиков ионов  $C_{30}H_{60}$  MW 420, и шесть их фрагментных ионов, имеющих максимальные интенсивности.

| Отрывы<br>R                      | Первичные<br>ионы<br>I%                                                          | Фрагментные и<br>максимальные<br>ионы<br>I%                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Отрыв.<br>масса<br>( $C_2H_4$ ) <sub>n</sub><br>а.е.м. | Доля<br>массы иона<br>к массе предыдущего<br>иона и к массе этилена                    |                                                                                  |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| *M-CH <sub>3</sub>               | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> CH=CH <sub>2</sub><br>m/z 405 0.1% | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 153 11%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 125 23%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z <b>97 69%</b><br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 69 50%<br><sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 41 7% | 252<br>280<br><b>308</b><br>336<br>364                 | 153/181= 0,84<br>125/153= 0,82<br>97/125 = <b>0,78</b><br>69/97 = 0,71<br>41/69 = 0,59 | 153/28 = 5,5<br>125/28 = 4,5<br>97/28 = <b>3,5</b><br>69/28 = 2,5<br>41/28 = 1,5 |
| *M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> CH=CH <sub>2</sub><br>m/z 391 1.3% | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 139 15%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 111 39%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z <b>83 65%</b><br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> m/z 55 39%<br><sup>+</sup> CH=CH <sub>2</sub> m/z 27 0,1%               | 252<br>280<br><b>308</b><br>336<br>364                 | 139/167=0,83<br>111/139=0,80<br>83/111 = <b>0,75</b><br>55/83 = 0,66<br>27/55 = 0,49   | 139/28 = 5,0<br>111/28 = 4,0<br>83/28 = <b>3,0</b><br>55/28 = 2,0<br>27/28 = 1,0 |
| *M-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> CH <sub>3</sub><br>m/z 379 1.1%    | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> m/z 127 5%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> m/z 99 10 %<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> m/z <b>71 55%</b><br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> m/z 43 46%<br><sup>+</sup> CH <sub>3</sub> m/z 15 0%                                 | 252<br>280<br><b>308</b><br>336<br>364                 | 127/155= 0,82<br>99/127 = 0,78<br>71/99 = <b>0,72</b><br>43/71 = 0,61<br>15/43 = 0,35  | 127/28 = 4,5<br>99/28 = 3,5<br>71/28 = <b>2,5</b><br>43/28 = 1,5<br>15/28 = 0,5  |
| *M-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> CH <sub>3</sub><br>m/z 393 1.1%    | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> m/z 113 7%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> m/z 85 33%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> m/z <b>57 100%</b><br><sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> m/z 29 1%                                                                                            | 280<br>308<br><b>336</b><br>364                        | 113/141 = 0,80<br>85/113 = 0,75<br>57/85 = <b>0,67</b><br>29/57 = 0,51                 | 113/28 = 4,0<br>85/28 = 3,0<br>57/28 = <b>2,0</b><br>29/28 = 1,0                 |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub><br>m/z 392 4.1%                    | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> m/z 84 20%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> m/z <b>56 36%</b><br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> m/z 28 0%                                                                                                                                                                                                        | 308<br><b>336</b><br>364                               | 84/112 = 0,75<br>56/84 = <b>0,66</b><br>28/56 = 0,50                                   | 84/28 = 3,0<br>56/28 = <b>2,0</b><br>28/28 = 1,0                                 |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub><br>m/z 378 1.0%                    | <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> m/z 98 13%<br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> m/z <b>70 32%</b><br><sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> m/z 42 3.4%                                                                                                                                                                                                      | 280<br><b>308</b><br>336                               | 98/126 = 0,78<br>70/98 = <b>0,71</b><br>42/70 = 0,60                                   | 98/28 = 3,5<br>70/28 = <b>2,5</b><br>42/28 = 1,5                                 |

В отличие от спектра циклогексана, прямого распада циклотриаконтана  $M^+/2 = {}^+C_{15}H_{30} + {}^+C_{15}H_{30}$  вероятно не происходит. Ион с m/z 210 2,5 %, формально соответствующий распаду  $M^+/2$ , образуется в шестой серии M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, после 6-и выбросов C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (-168). В данной серии наиболее интенсивный пик 32% принадлежит иону  ${}^+C_5H_{10}$  m/z 70.

Постепенный рост интенсивностей всех пиков фрагментных ионов происходящий при уменьшении их молекулярных масс - результат снижения их энергии, затрачиваемой на выбросы этилена.

С другой стороны процесс фрагментации ионов с отрывами этилена можно рассмотреть в соответствии с законом сохранения импульса системы при изменении соотношения масс этилен-ион. Закон сохранения импульсов, является следствием из второго

и третьего законов Ньютона [9-10]. Образование серии ионов при последовательных отрывах этилена можно представить как систему "пушка-снаряд" в которой снарядом является этилен с массой 28, а пушкой, образующийся при отрыве этилена ион. Возбужденный первичный ион-"пушка" способен многократно (в спектре  $C_{30}H_{60}$  12-13 раз) выбрасывать этилен, в результате чего его масса и энергия возбуждения уменьшаются, а "откат пушки" - кинетическая энергия и интенсивность пика нового иона соответственно увеличиваются. Пушка получает скорость во столько раз меньшую скорости снаряда, во сколько раз масса пушки больше массы снаряда. Это происходит до тех пор, пока и "снаряд" и "пушка" не будут иметь близкие по величине массы, а энергия возбуждения иона не будет полностью израсходована.

Прекращение дальнейшего отрыва этилена происходит при уменьшении молекулярной массы конечных фрагментных ионов в результате отсутствия необходимой энергии возбуждения, или в результате структурной перегруппировки иона.

В шести сериях спектра циклотриаконтана образуются 6 наиболее интенсивных пиков фрагментных ионов, точнее 3 пары ионов, массы которых различаются на 14 а.е.м.:

- два иона с винильной группой  ${}^+C_7H_{13}$   $m/z$  97 **69%**,  ${}^+C_6H_{11}$   $m/z$  83 **65%**,
- два алкильных иона  ${}^+C_5H_{11}$   $m/z$  71 **55%**,  ${}^+C_4H_9$   $m/z$  57 **100%**;
- два олефиновых иона  ${}^+C_5H_{10}$   $m/z$  70 **32%**,  ${}^+C_4H_8$   $m/z$  56 **36%**;

Интенсивности пиков олефиновых ионов одинаковые 32% и 36%. Пики винильных ионов  ${}^+C_7H_{13}$  и  ${}^+C_6H_{11}$  имеют близкие интенсивности 69% и 65%, но в два раза превышают интенсивности пиков олефиновых ионов. Это может быть как следствием их больших масс, так и результатом их циклизации (3-4), по сравнению с линейными ионами  ${}^+C_5H_{10}$  и  ${}^+C_4H_8$ . В отличие от интенсивностей винильных и олефиновых ионов, интенсивности пиков алкильных ионов (55% и 100%), различаются сильно. То есть при разнице в массах всего в 14 а.е.м. интенсивность пика с  $m/z$  57 в два раза выше чем у пика с  $m/z$  71. Возможно, что это результат изомеризации линейного иона  ${}^+C_4H_9$  в катион  ${}^+C(CH_3)_3$  с третичным атомом углерода (симметрия  $C_{3v}$ ).

Однако в спектре гексаконтана  $n-C_{60}H_{122}$  интенсивность пика с  $m/z$  71 возрастает до 87% ( $m/z$  57 100%), что может быть связано со стабилизирующим влиянием его молекулярной массы [4].

По сравнению с алкильными и винильными ионами, возможности изомеризации, циклизации и стабилизации олефиновых ионов минимальны. Тем не менее, в сериях ионов  ${}^+M-C_2H_4$  и  ${}^+M-C_3H_6$  (Рисунок 1, Таблица 2) происходит последовательный рост интенсивностей всех пиков олефиновых ионов.

В спектрах циклоалканов  $C_6$ - $C_{30}$  (как и в спектрах низших гомологов *n*-алканов  $C_1$ - $C_{11}$  [4]) при увеличении молекулярной массы гомологов, в зависимости от четного или нечетного числа атомов углерода происходит смена или "сдвиг" базового иона. Так в циклоалканах  $C_6$ - $C_8$  базовый ион  ${}^+C_4H_8$  с  $m/z$  56, в  $C_{10}$ - $C_{12}$   ${}^+C_4H_7$   $m/z$  55, в  $C_{13}$   ${}^+C_3H_5$   $m/z$  41, в  $C_{14}$   ${}^+C_4H_7$   $m/z$  55, в  $C_{15}$   ${}^+C_6H_{11}$   $m/z$  83, в  $C_{16}$ - $C_{20}$   ${}^+C_4H_7$   $m/z$  55, в  $C_{24}$   ${}^+C_3H_7$   $m/z$  43, в  $C_{28}$ - $C_{30}$   ${}^+C_4H_9$   $m/z$  57. Вместе со сменой базовых ионов меняются соотношения интенсивностей пиков, завершающих фрагментацию. Пик базового иона может быть результатом преимущественной олефиновой фрагментации, как например базовый ион  ${}^+C_4H_8$  с  $m/z$  56 100% в спектре циклогексана. Базовый ион низших гомологов, оставаясь в своей серии, может сдвигаться на 14-28 а.е.м., в зависимости от молекулярной массы гомолога, четного или нечетного числа углеродных атомов.

Эти изменения в спектрах связаны с процессами фрагментации, стабилизации и структурными факторами, возникающими при увеличении молекулярной массы. Однако, постепенный рост интенсивностей всех пиков фрагментных ионов, при последовательных отрывах этилена, в спектрах циклотриаконтана  $C_{30}H_{60}$ , а также гексаконтана *n*- $C_{60}H_{122}$  подтверждает существующую связь и зависимость интенсивностей пиков ионов от их масс и энергий.

### Серии ионов перфторэйкозана и перфтортрибутиламина

В спектрах *n*-перфторалканов, в отличие от спектров *n*-алканов, после выброса первичного радикала последняя значащая цифра масс всех ионов серии одна и та же.

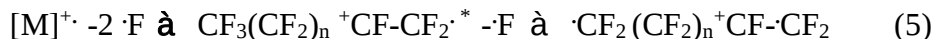
Первичному иону алкильной серии *n*-перфторалканов соответствует интенсивный пик  $[M-F]^+$  в спектрах гомологов  $C_1$ - $C_3$ , заметный пик в спектрах  $C_6$ - $C_{16}$  и очень слабый, следовый (Tr) пик в спектрах высших гомологов. Выброс атома фтора вскрывает цепь, фрагментирующую последовательными отрывами  $CF_2$  [4].

Из-за очень низкой интенсивности промежуточные фрагментные пики ионов перфторэйкозана *n*- $C_{20}F_{42}$ , которые завершает пик с  $m/z$  769, не видны. Ион с  $m/z$  769 формально соответствует отрыву перфторалкильного радикала  $\cdot C_5F_{11}$ .

Однако, принимая во внимание, что первый фрагментный ион всех низших гомологи *n*-перфторалканов  $C_1$ - $C_{14}$  образуется при отрыве атома фтора, следует заключить, что ион с  $m/z$  769 образуется в результате первичного отрыва атома фтора и пяти выбросов  $CF_2$ .

Другим процессом фрагментации *n*-перфторалканов, приводящим к образованию серии пиков алкенильных ионов  ${}^+CF_2(CF_2)_nCF=CF_2$  является отрыв трех атомов фтора М-57.

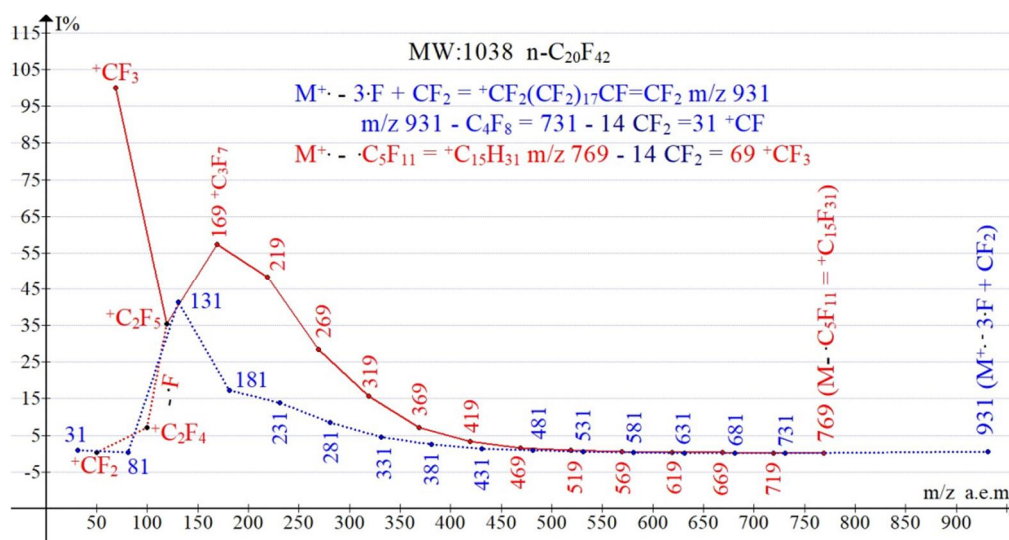
Серия [M-3F] начинается с отрыва 2-х атомов фтора и образования перегруппировочного катион-радикала с терминальной винильной группой, защищающей один из "флангов цепи" от фрагментации. Возбужденный перегруппировочный катион радикал выбрасывает третий атом фтора, отрывааемый от противоположной терминальной группы CF<sub>3</sub> (5).



Ион с двумя радикальными центрами способен к циклизации.

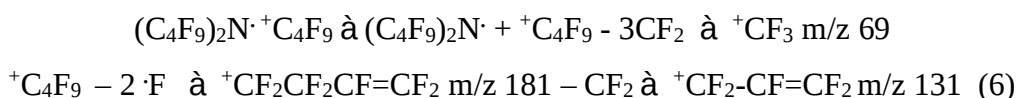
Отрыв M-57 обычно сопровождается выбросом CF<sub>2</sub>, так что вместо M-57 он соответствует отрыву M-107. Именно таким путем происходит образование первого фрагментного иона с m/z 931 0,5% (M-107) перфторэйкозана C<sub>20</sub>F<sub>43</sub> MW 1038 NIST#: 239239 ID#: 36518 DB: mainlib.

Следующий фиксируемый алкенильный ион с m/z 731 0,1% (Рисунок 2) образуется после четырех последовательных отрывов CF<sub>2</sub>.



Спектр PFTBA  $N(C_4F_9)_3$  MW671 (NIST#: 66003 ID#:8854 DB: replib Contributor: G.W.A. MILNE, NAT'L INSTITUTES OF HEALTH, USA) - является суммой трех главных серий ионов с катион-радикальными центрами на  $(C_4F_9)_2N^+ \cdot CF_2-\alpha$  и  $(C_4F_9)_2NCF_2^+ \cdot CF_2-\beta$   $\sigma$ -связях центральной ("концевой") группы атомов  $[M]^+$ , а также  $\sigma$ -связи  $F^+CF_2(CF_2)_3N(C_4F_9)_2$  одной из периферийных групп  $CF_3$ . (Рисунок 3).

По аналогии с *n*-перфторалканами, при фрагментации перфторбутильного иона PFTBA, в результате отрыва двух атомов фтора образуется дополнительная алкенильная подсерия ионов с  $m/z$  181, 131, 81 (6).

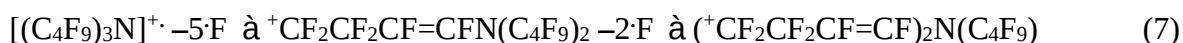


Отрыв радикала фтора от одной из  $CF_3$  групп (серия M-F) сопровождается отрывом еще двух атомов фтора от двух других групп  $CF_3$ , так, что первым пиком этой серии является пик иона M-3F  $m/z$  614 4,1%.

Вероятно, отрыв M-F нарушает симметрию молекулы и инициирует симметричные отрывы еще двух атомов фтора от двух других  $CF_3$  групп.

Пики ионов с  $m/z$  564, 514, 464, 414, 364, 314, 264, 214, 164, 114, соответствующие десяти отрывам  $CF_2$  от иона M-3F с  $m/z$  614 завершает  $[CF_2NCF_2]^+$  с  $m/z$  114.

Серия M-3F  $m/z$  614 (по аналогии с сериями *n*-перфторалканов) имеет две дополнительные алкенильных подсерии, образующихся путем стабилизирующих концевых выбросов еще двух атомов фтора от двух прилежащих к азоту групп  $CF_2$  одного из заместителей  $C_4F_9$   $m/z$  576, а также четырех атомов фтора от двух заместителей  $C_4F_9$   $m/z$  538.



В результате последовательных выбросов  $CF_2$  происходит образование двух подсерий:

- M-5F : 576, 526, 476, 426, 376, 326, 176, 126, 76 и соответственно
- M-7F: 538, 488, 438, 388, 338, 288, 238, 188, 138.

Все перечисленные пики хорошо видны в масс-спектре PFTBA ID#:386460 DB: wiley\_nist98.

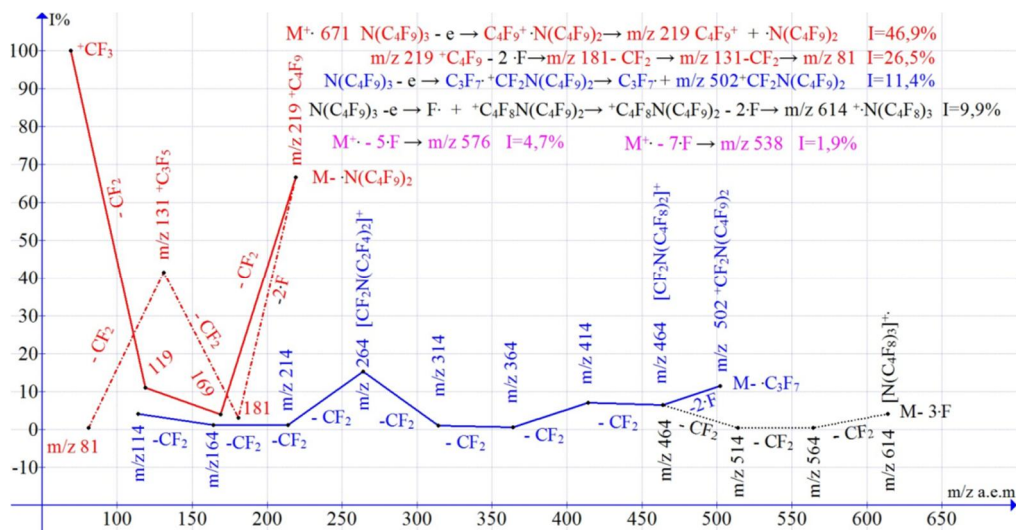


Рисунок 3. Четыре серии фрагментных ионов PFTBA.

Резкий рост интенсивности пика иона  ${}^+\text{C}_4\text{F}_9$   $m/z$  219 – результат снижения энергии возбуждения  $\text{M}^+$ , происходящий при выбросе радикала  $\cdot\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_2$  с  $m/z$  395. Спад интенсивности пика иона  ${}^+\text{C}_4\text{F}_9$   $m/z$  219 – результат двух параллельных путей его фрагментации с выбросом  $\text{CF}_2$  и отрывом двух атомов фтора [4].

Три серии ионов спектров PFTBA и *n*-перфторэйкозана похожи между собой. В обоих спектрах есть серия алкильных фрагментных ионов  ${}^+\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  и ее алкенильная подсерия  ${}^+\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ . В обоих спектрах после отрыва атомов фтора от терминальных групп  $\text{CF}_3$  происходят дополнительные стабилизирующие отрывы 2-х атомов фтора от концевых групп  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ .

### Серии ионов перфторциклогексана

Масс-спектр  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ , а также спектры циклогексанов, содержащие как атомы фтора, так и атомы водорода впервые были представлены в работе [11]. Хотя замена одного атома фтора на атом водорода не изменяла основной пик спектра, который по-прежнему оставался ионом  ${}^+\text{C}_3\text{F}_5$   $m/z$  131, тем не менее, в результате такой замены исчезали минорные пики:  $\text{M}^+$  и  ${}^+\text{C}_3\text{F}_6$   $m/z$  150, интенсивный пик  ${}^+\text{C}_5\text{F}_9$   $m/z$  231, а также  ${}^+\text{C}_6\text{F}_{11}$  с  $m/z$  281. Возникали новые водородсодержащие пики  ${}^+\text{C}_6\text{F}_{10}\text{H}$   $m/z$  263,  ${}^+\text{C}_5\text{F}_8\text{H}$   $m/z$  213,  ${}^+\text{C}_4\text{F}_6\text{H}$   $m/z$  163,  ${}^+\text{C}_3\text{F}_4\text{H}$   $m/z$  113,  ${}^+\text{C}_2\text{F}_2\text{H}$   $m/z$  63, фрагментирующие как с отрывами  $\text{HF}$ , так и с отрывами  $\text{CF}_2$ . Замена одного, а также нескольких атомов фтора на атомы водорода не позволили прояснить последовательности фрагментации перфторциклогексана.

Фрагментные ионы  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  MW 300 (NIST#: 34431 ID#: 115484 DB: main) можно сгруппировать в пять четко выраженных серий (Таблица 3).

**Таблица 3.** Пять серий фрагментных ионов перфторциклогексана.

| Серии | C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>   | M 300<br>0,7% | -CF <sub>2</sub>    | -CF <sub>2</sub>   | -CF <sub>2</sub>     | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | Σ%=<br>308,8 | %<br>I ток |
|-------|----------------------------------|---------------|---------------------|--------------------|----------------------|------------------|------------------|--------------|------------|
| 1     | M-F                              | 281<br>3.7%   | 231<br>20.9%        | 181<br>21.4%       | <b>131</b><br>100.0% | 81<br>2.1%       | 31<br>21.8%      | 170.6        | 55.2       |
| 2     | M-2F                             | 262<br>Tr     | 212<br>0.1%         | <b>162</b><br>3.9% | 112<br>2.5%          | 62<br>1.2%       |                  | 7.7          | 2.5        |
| 3     | M-3F                             | 243<br>Tr     | 193<br>2.7%         | 143<br>2.0%        | <b>93</b><br>15.0%   | 43<br>0.3%       |                  | 20.0         | 6.5        |
| 4     | M/2                              | 150<br>0.4%   | <b>100</b><br>29.2% | 50<br>5.1%         |                      |                  |                  | 34.7         | 11.3       |
| 5     | *M-C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> | 169<br>Tr     | 119<br>5.5%         | <b>69</b><br>70.3% |                      |                  |                  | 75.8         | 24.5       |

Tr - интенсивность пика в % на уровне следа (trace)

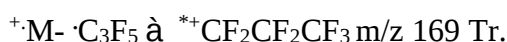
Три серии ионов перфторциклогексана (1-3) образуются после первичных отрывов одного, двух, а так же трех атомов фтора от одной из терминальных групп CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> цепи разорванного цикла.

Материнскими ионами этих трех серий являются алкенильные ионы:

- 1-я серия- ион с m/z 281 3.7% CF<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>CF<sub>2</sub>, или способный к циклизации бирадикальный катион ·CF<sub>2</sub>-<sup>+</sup>CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>;
- 2-я серия - линейный катион с m/z 262 Tr % CF<sub>2</sub>=C<sup>+</sup>-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>;
- 3-я серия - ион с m/z 243 Tr % CF<sub>2</sub>=C=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>CF<sub>2</sub>, или способный к циклизации бирадикальный катион ·CF<sub>2</sub>-<sup>+</sup>C=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>;

В результате последовательных отрывов CF<sub>2</sub> от алкенильных ионов 281, 262 и 243 образуются промежуточные, а также конечные ионы с m/z 31 <sup>+</sup>CF 21,8%, 62 <sup>+</sup>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 1,2% и 43 C<sub>2</sub>F 0.3% (Таблица 3).

Еще две серии ионов в спектре C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, возникают в результате разрыва двух C-C связей цикла. Это серия N4 11,3%, - результат симметричного распада M/2 с образованием иона <sup>+</sup>C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> m/z 150 0.4%, фрагментирующего с отрывом CF<sub>2</sub> и образованием иона <sup>+</sup>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 29%. И серия N5 24,5%, - несимметричный, перегруппировочный распад:

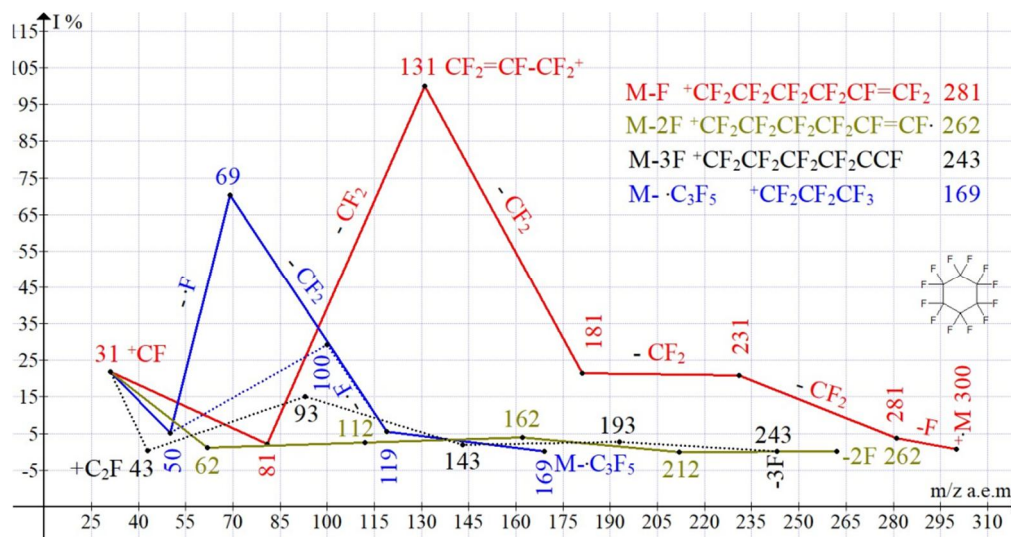


Именно из перегруппировочного иона <sup>+</sup>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> при отрывах CF<sub>2</sub> образуются ионы: <sup>+</sup>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 5.5% и <sup>+</sup>CF<sub>3</sub> 70%. Несимметричный перегруппировочный распад <sup>+</sup>C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> с отрывом ·C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>, по сравнению с отрывом M/2 происходит в два раза интенсивнее.

При сравнении ионных токов серий (Таблица 3) наиболее интенсивной 55.2% серий является серия 1 (отрыв 1 атома фтора). За ней следуют серии 5 - 24.5% и 4 - 11.3% (отрывы

$\cdot\text{C}_3\text{F}_5$  и  $\text{C}_3\text{F}_6$ ). Серии с отрывами трех и двух атомов фтора имеют минимальные интенсивности 6.5 и 2.5% соответственно.

Последовательности образования и графики четырех серий фрагментации перфторциклогексана с реальными интенсивностями образующихся ионов представлены на Рисунке 4.



**Рисунок 4.** Четыре серии фрагментных ионов перфторциклогексана.

Образование трех серий ионов с отрывами одного, двух и трех атомов фтора общий процесс фрагментации перфторуглеродных соединений, связанный с разбросом кинетической энергии ионизирующих электронов, что соответствует квазиравновесной теории мономолекулярных реакций [7].

Поскольку ионизирующие электроны передают молекулам исследуемого соединения различное количество энергии, то молекулярные ионы обладают набором значений внутренней энергии, поэтому для одного и того же пути фрагментации существует набор скоростей распада, что отличает молекулярные ионы от систем, где реагирующие частицы находятся в тепловом равновесии и где каждая данная реакция имеет одну данную скорость при данной температуре [1].

Серии ионов спектров перфторциклогексана, перфторэйкозана, PFTBA позволяют заключить, что фрагментация и распад  $\text{M}^+$  не происходит с разными скоростями по одному и тому же пути. Молекулярные ионы действительно обладают набором значений внутренней энергии. Именно этим объясняются первичные отрывы одного, двух, а так же трех атомов фтора в трех разных сериях фрагментации перфторциклогексана. Одного и трех атомов фтора в спектре перфторэйкозана. Двух, трех, пяти, а так же семи атомов фтора в четырех сериях спектра PFTBA. Тем не менее, именно на стадии первичных отрывов атомов фтора происходит выравнивание энергий возбуждения ионов всех серий, фрагментирующих далее

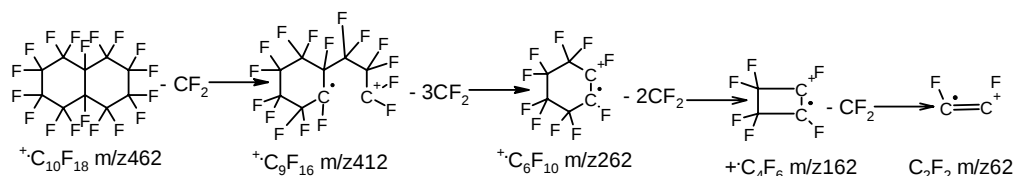
последовательным выбросом  $\text{CF}_2$ . Стабильность базового иона  $^+\text{CF}_3$   $m/z$  69\* 70% (группа  $\text{C}_{3V}$ ) вероятно связана с его симметрией и его массой, а также с недостатком энергии для отрыва  $\text{CF}_2$ , поскольку такой отрыв происходит лишь в незначительной степени только у гомологов  $n$ -перфторалканов с минимальными массами  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ .

### Серии ионов перфтордекалина

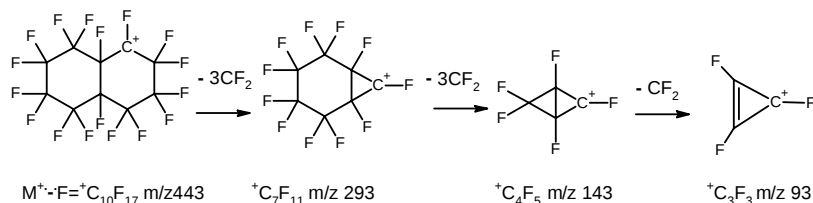
В зависимости от взаимной ориентации двух атомов фтора в положениях 4а и 8а, перфтордекалин существует в *цис*- и *транс*- стереоизомерных формах.

Спектр перфтордекалина (смесь *цис*- и *транс*- изомеров)  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  MW 462 (NIST#: 227559 ID#: 36292 DB: main) является суммой пяти серий ионов:

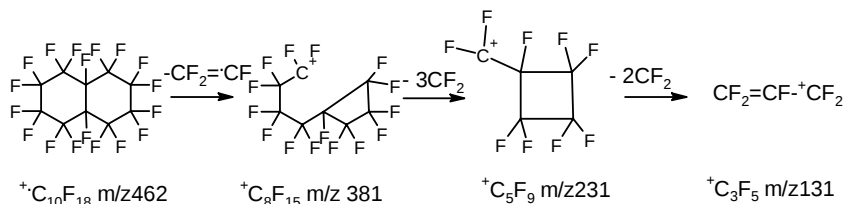
- 1-я серия - разрыв цикла с выбросом семи групп  $\text{CF}_2$ :  $^+\text{M} - \text{CF}_2$  412 0,5%, 362 0,2%, 262 0,4%, 212 1,1%, **162** 4,7%, 112 2,2%, 62  $\cdot\text{CF} = ^+\text{CF}$  0,2%.  $\Sigma$ 9,3 %.



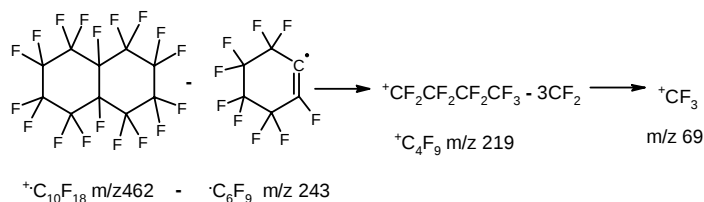
- 2-я серия - выброс атома фтора  $^+\text{M} - \text{F} =$  443, затем семь отрывов  $\text{CF}_2$ : 443 1,7%, 393 6,3%, 343 4,8%, **293** 28,3%, 243 22,5%, 193 7,0%, 143 6,1%, 93 10,7% (серия ионов  $^+\text{M} - \text{F} + n(\text{CF}_2)$ )  $\Sigma$ 87,4 %.



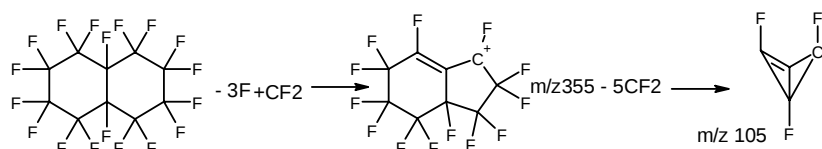
- 3-я серия - разрыв цикла с выбросом  $^+\text{M} - \text{CF}_2 = \text{CF} \cdot$  à 381, затем шесть отрывов  $\text{CF}_2$ : 381 0,2%, 331 0,8%, 281 0,7%, 231 2,1%, 181 9,2%, **131** 77,4%, 81 0,7%, 31 4,9% (серия алкенильных ионов  $\text{CF}_2 = ^+\text{CF}$ )  $\Sigma$ 96,1 %.



- 4\*-я (перегруппировочная) серия- разрыв цикла с выбросом радикала  $\cdot\text{C}_6\text{F}_9$   $^+\text{M}-\cdot\text{C}_6\text{F}_9$  ( $m/z$  243) =  $^+\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   $m/z$  219, затем три отрыва  $\text{CF}_2$ : 219 1,3%, 169 5,9%, 119 13,7%, **69** 100% - (алкильная серия ионов)  $\Sigma$ 120,9 %.



- 5-я серия выброс трех атомов фтора и  $\text{CF}_2$ :  $^+\text{M}-107$  ( $\text{M}-3\cdot\text{F}-\text{CF}_2$ )= 355 1,7%, затем шесть отрывов  $\text{CF}_2$ : 305 1,3%, 255 2,4%, 205 4,0%, **155** 4,4%, 105 0,9%  $^+\text{C}_4\text{F}_3$  (катион трифтортетраэдра)  $\Sigma$ 14,7 %.



**Таблица 4.** Пять серий фрагментных ионов перфтордекалина.

| Серии ионов | M C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> 462 0,2% |          | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | -CF <sub>2</sub> | Σ%    | 100% I ток |
|-------------|--------------------------------------------|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------|
| 1           | M-7(CF <sub>2</sub> )                      | 462 0,2% | 412 0,5%         | 362 0,2%         | 262 0,4%         | 212 1,1%         | <b>162</b> 4,7%  | 112 2,2%         | 62 0,2%          | 9,5   | 2,7%       |
| 2           | M-F=443                                    | 443 1,7% | 393 6,3%         | 343 4,8%         | <b>293</b> 28,3% | 243 22,5%        | 193 7,0%         | 143 6,1%         | 93 10,7%         | 87,4  | 25,4%      |
| 3           | M-CF <sub>2</sub> CF <sup>•</sup>          | 381 0,2% | 331 0,8%         | 281 0,8%         | 231 2,1%         | 181 9,2%         | <b>131</b> 77,4  | 81 0,7%          | 31 4,9%          | 96,1  | 28,0%      |
|             | M/2 =231                                   |          |                  |                  | 231 2,1%         | 181 9,2%         | <b>131</b> 77,4  | 81 0,7%          | 31 4,9%          | 94,3  |            |
| 4*          | M- $\cdot\text{C}_6\text{F}_9$<br>M-243    | 219 1,3% | 169 5,9%         | 119 13,7%        | <b>69</b> 100%   |                  |                  |                  |                  | 120,9 | 35,2%      |
| 4           |                                            |          |                  | <b>100</b> 14,0% | 50 1,0%          |                  |                  |                  |                  | 15,0  | 4,4%       |
| 5           | M-3F+CF <sub>2</sub>                       | 355 1,7% | 305 1,3%         | 255 2,4%         | 205 4,0%         | <b>155</b> 4,4%  | 105 0,9%         |                  |                  | 14,7  | 4,3 %      |

*Пики ионов, выделенные полужирным шрифтом, имеют максимальную интенсивность.*

Из пяти серий перфтордекалина (Таблица 4) наиболее интенсивными, с максимальными значениям полного ионного тока, являются три серии:

- N4\* M-  $\cdot\text{C}_6\text{F}_9$ , приводящая к образованию базового пика  $^+\text{CF}_3$  (35,2%);
- N3 M-  $\cdot\text{CF}_2\text{CF}_2$ , приводящая к образованию пика  $\text{CF}_2=\text{CF}-^+\text{CF}_2$  (28,0%);

· N2 M·F, приводящая к образованию пика с  $m/z$  293  $^{+}C_7F_{11}$  (25,4%);  
завершающаяся ионом  $^{+}C_3F_3$  93 10,7%

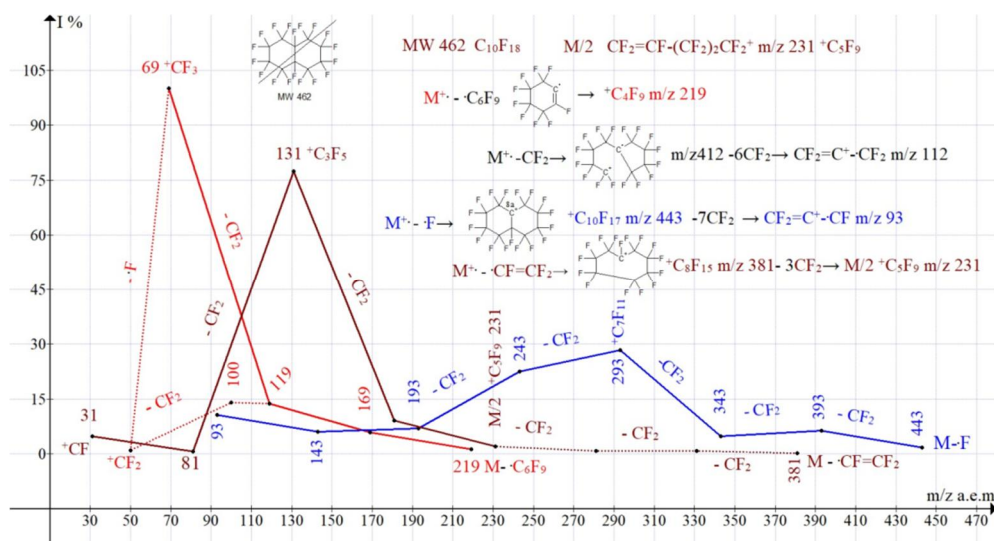


Рисунок 5. Три серии фрагментных ионов перфтордекалина.

Интенсивности пиков серии 3 ( $^{+}M - \cdot CF=CF_2$ ) и линейной серии 4 ( $^{+}M - \cdot C_6F_9$ ) возрастают до максимальных значений при уменьшении их масс до 69 и 131 соответственно. А вот в циклической серии 2 ( $^{+}M-F$ ), наиболее интенсивный ион, с  $m/z$  293 28% возникает не в конце, а в середине серии, что возможно связано с ростом стабильности катиона  $^{+}C_7F_{11}$   $m/z$  293, дальнейшая фрагментация которого приводит к образованию полициклических ионов  $^{+}C_4F_5$   $m/z$  143 и  $^{+}C_3F_3$   $m/z$  93, с высокой напряженностью малых циклов [12] и низкой интенсивностью пиков.

### Серии ионов 1,1,2,2,3,3,3а,4,4,5,5,5а,6,6,7,7,8,8,8а,8b-икосафтораценафтилена (аценафтилена).

Спектр аценафтилена  $C_{12}F_{20}$  MW524 (NIST#: 394464 ID#: 115492 DB: mainlib), включает семь серий ионов. Графики серий ионов  $C_{12}F_{20}$  представлены на Рисунке 6.

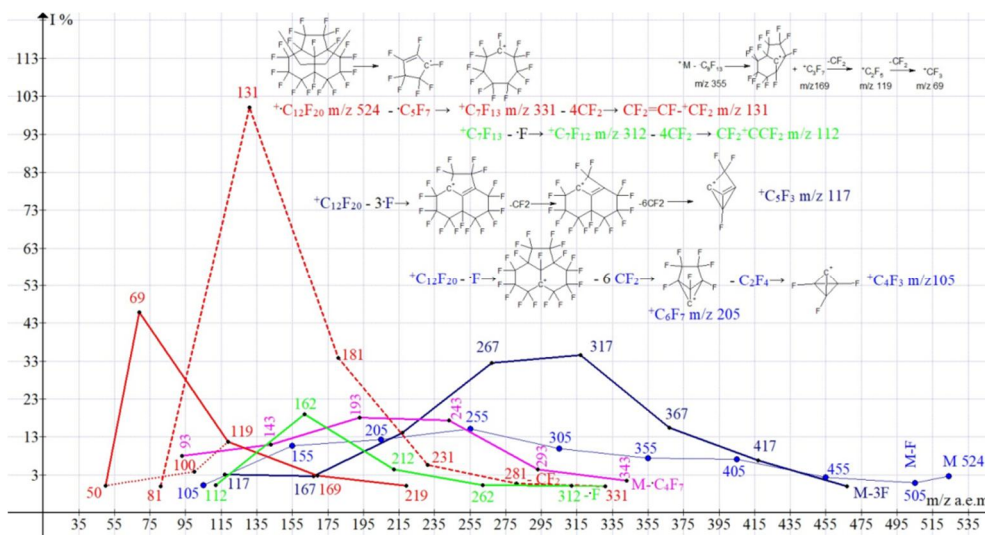
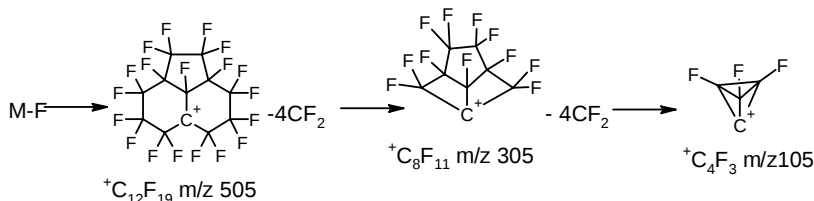


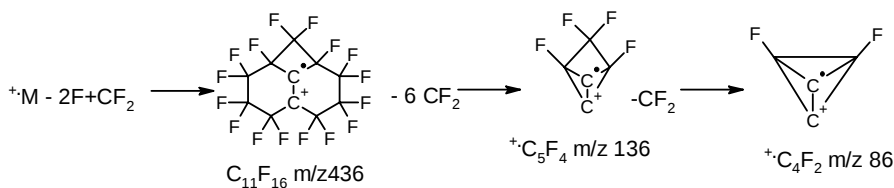
Рисунок 6. Графики серий ионов  $C_{12}F_{20}$  перфтораценафтилена.

Семь серий фрагментных ионов перфтораценафтилена:

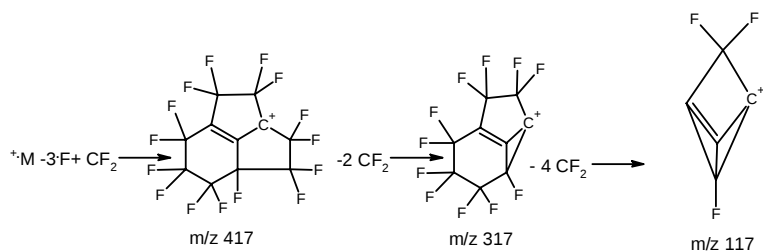
- 1-я серия-  $^+M$  524 2,7%, отрыв атома  $\cdot F$  ( $^+M-F$ )=505 0,9%, затем восемь отрывов  $CF_2$ : 455 2,3%, 405 7,1%, 355 7,4%, 305 9,9%, **255** 15,1%, 205 12,3%, 155 10,7%, 105 0,3%;  $\Sigma\%$  = 68,7%. (**13,6** %)



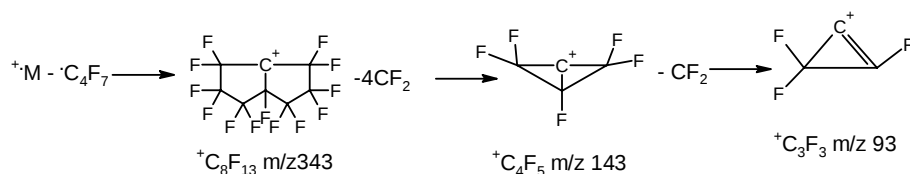
- 2-я серия  $^+M$  524 2,7%, отрыв двух атомов фтора и  $CF_2$ :  $M-88$  ( $^+M-2 \cdot F + CF_2$ ) = 436  $C_{11}F_{16}$  0,1%, затем 7 отрывов  $CF_2$ : 386 2,7%, 336 2,8%, 286 6,3%, **236** 7,9%, 186 5,3%, 136 0,7%, 86 0%;  $\Sigma\%$  = 28,5%. 28,2 (**5,6** %)



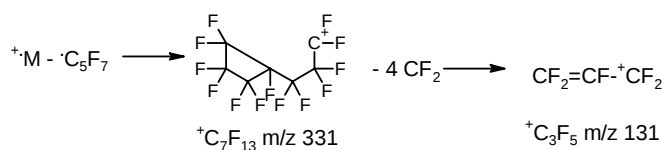
- 3-я серия  $^+M$  524 2,7%, отрыв 3-х атомов F и  $CF_2$  ( $^+M-107$  = 417  $^+C_{11}F_{15}$  6,8%), затем два отрыва  $CF_2$ : 367 15,5%, **317** 34,6%, затем еще четыре отрыва  $CF_2$ : 267 32,5%, 217 14,1%, 167 2,6%, 117 3,1%;  $\Sigma\%$  = 111,9%. (**22,1**%)



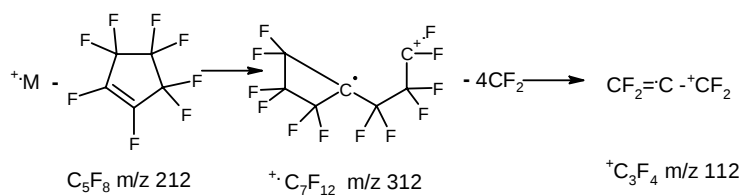
- **4\*-я** (перегруппировочная) серия  $^+M\ 524\ 2,7\%$ , отрыв радикала  $\cdot C_4F_7\ m/z\ 181$  ( $^+M - 181 = 343\ ^+C_8F_{13}\ 1,5\%$ ), затем пять отрывов  $CF_2$ :  $293\ 4,4\%$ ,  **$243\ 17,4\%$** ,  $193\ 18,1\%$ ,  $143\ 11,0\%$ ,  $93\ 8,0\%$ ;  $\Sigma\% = 63,1\%$  (**12,5%**)



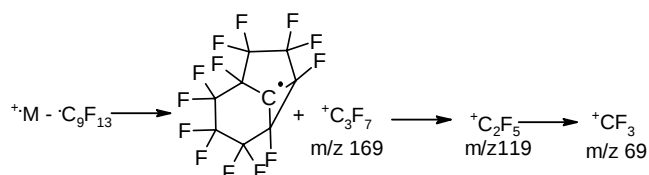
- **5-я** серия  $^+M\ 524\ 2,7\%$ , отрыв радикала  $\cdot C_5F_7\ m/z\ 193$  ( $^+M - 193 = 331\ ^+C_7F_{13}\ 0\%$ ), затем четыре отрыва  $CF_2$ :  $281\ 0,8\%$ ,  $231\ 5,7\%$ ,  $181\ 33,9\%$ ,  **$131\ 100\%$** ;  $\Sigma\% = 143,1\%$  (**28,3%**)



- **6\*-я** (перегруппировочная) серия  $^+M\ 524\ 2,7\%$ , отрыв октафторциклопентена  $C_5F_8\ m/z\ 212$  ( $^+M - C_5F_8 = 312\ ^+C_7F_{12}\ 0,1\%$ ), затем четыре отрыва  $CF_2$ :  $262\ 0,3\%$ ,  $212\ 4,5\%$ ,  **$162\ 19,0\%$** ,  $112\ 0,3\%$ ;  $\Sigma\% = 26,9\%$  (**5,3%**).



- **7\*-я** (перегруппировочная) серия  $^+M\ 524\ 2,7\%$ , отрыв радикала  $\cdot C_9F_{13}\ m/z\ 355$  ( $^+M - 355 = 169\ ^+C_3F_7\ 2,8\%$ ), затем два отрыва  $CF_2$ :  $119\ 11,7\%$ ,  **$69\ 45,8\%$** ;  $\Sigma\% = 63,0\%$  (**12,5%**)



В спектре  $C_{12}F_{20}$  сериями с максимальными значениями полного ионного тока являются три серии:

- N5 M- $\cdot\text{C}_5\text{F}_7$ , приводящая к образованию базового пика  $\text{CF}_2=\text{CF}-^+\text{CF}_2$  (28,3%);
- N3 M-3 $\cdot\text{F}$ , приводящая к образованию пика с  $m/z$  317  $^+\text{C}_9\text{F}_{11}$  (22,1%);
- N1 M- $\cdot\text{F}$ , приводящая к образованию пика с  $m/z$  255  $^+\text{C}_7\text{F}_9$  (13,6%);

В отличие от серии 5 (базовый пик иона  $\text{CF}_2=\text{CF}-^+\text{CF}_2$  100%) и серии 7 (интенсивный пик иона  $\text{CF}_3$  45,8%), в которых наиболее интенсивные пики ионов образуются в конце фрагментации, в серии 3 наиболее интенсивный пик иона образуется в середине серии (ион  $^+\text{C}_9\text{F}_{11}$   $m/z$  317 35%), что может быть результатом стабилизации иона в ходе фрагментации или перегруппировки.

### Заключение

Детальное изучение ионных серий спектра позволяет определить главные и второстепенные пути фрагментации, а также их последовательности и соотношения.

В спектрах гомологов, содержащих регулярные фрагментные группы  $[\text{CH}_2]_n$  или  $[\text{CF}_2]_n$ , после выброса первичных радикалов или нейтральных молекул, энергии возбуждения образующихся ионов усредняются, и они фрагментируют отрывом постоянных фрагментных групп  $\text{C}_2\text{H}_4$  или  $\text{CF}_2$ . Процесс фрагментации приобретает равновесный характер.

В спектрах высших *n*-алканов и циклоалканов, а также *n*-перфторалканов, после отрывов первичных радикалов, происходит постепенный рост интенсивностей всех пиков фрагментных ионов, что сложно объяснить их синхронно возрастающей структурной стабилизацией. В четырех разных сериях циклотриаконтана наиболее интенсивные фрагментные ионы образуются при отрывах одной и той же суммарной массы этилена  $(\text{C}_2\text{H}_4)_{12}$ , равной 308 а.е.м., что подтверждает расходование одной и той же энергии.

Последовательный рост интенсивностей пиков всех ионов в спектрах гомологов *n*-алканов и циклоалканов происходит в результате перераспределения энергии возбуждения, при выбросах постоянной фрагментной группы и последовательном уменьшении их масс.

Смена базовых пиков в спектрах циклоалканов  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ , а так же *n*-алканов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{11}$  происходит в зависимости от молекулярной массы гомолога, а так же четного или нечетного числа углеродных атомов.

В сериях ионов спектров высших гомологов циклоалканов, а также *n*-алканов интенсивности пиков с  $m/z$  97-56 достигают своих максимальных значений в интервале, когда соотношение массы образующегося иона к массе этилена, не более 3,5:1 и не менее 2:1.

Фрагментация PFTBA, в частности отрыв трех атомов фтора от трех терминальных групп  $\text{CF}_3$  подтверждает влияние симметрии молекулы на ее фрагментацию при ионизации электронами.

Поиск вариантов первичных отрывов и образующихся серий ионов может применяться и при анализе спектров более сложных молекул. Даже при отсутствии в исследуемом соединении регулярных фрагментных групп, рассмотрение всех вариантов отрывов первичных радикалов и установление нескольких соответствующих ионных серий спектра более продуктивно, чем описание интерпретируемого спектра, как единого целого.

### Благодарности

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

### Список литературы

1. Тахистов В.В., Практическая масс-спектрометрия органических соединений., Изд. Ленингр. ун-та, **1977**, 197-198, 268 с.
2. Speck D. D., Venkataraghavan R., McLafferty F.W., Org. Mass Spectrom., **1978**, 13, 209-214.
3. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В., Интерпретация масс-спектров органических соединений, Ленинград, Химия, **1986**, 175 с.
4. Каграманов Н.Д., Алгоритмы фрагментаций *n*-алканов и *n*-перфторалканов, Fluorine notes, **2020**, 1(128), 3-4.
5. Каграманов Н.Д., Новый взгляд на перегруппировку Мак-Лафферти в спектрах *n*-карбоновых кислот их метиловых и 2,2,2-трифторметиловых эфиров. Fluorine notes, **2020**, 5(132), 3-4
6. Тахистов В.В., Практическая масс-спектрометрия органических соединений., Изд. Ленингр. ун-та, 1977, 74, 268 с.
7. Каграманов Н.Д., Три серии ионов масс-спектра перфтортрибутиламина (PFTBA). Fluorine notes, **2020**, 3(130), 1-2.
8. Rosenshtock H.M., Wallenstein H.B., Warhafig A., Eyring H., Proc. Natl. Acad. Sci USA, **1952**, 38, 667.
9. Ландсберг Г.С., Элементарный учебник физики, том 1, Механика. Теплота. Молекулярная физика, Наука, Москва, **1971**, 122-127, 656с.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, 4-е изд., испр., Наука, Москва, **1988**, Т.1., Механика, 26, 215с.
11. J.R.Majer, Mass spectrometry of fluorine compounds, Advances in fluorine chemistry, vol. 2, London Butterworths, **1961**, 75-80.
12. Заикин В.Г., Микая А.И., Вдовин В.М., Масс-спектрометрия малых циклов, Наука, Москва, **1983**.