

УДК 543.51+547

## ИОННЫЕ СЕРИИ МАСС-СПЕКТРОВ ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОВ И ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСЕНОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Н.Д. Каграманов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991,  
ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.  
e-mail: ndkagram@gmail.com*

**Аннотация:** Настоящее сообщение является продолжением исследований ионных серий незамещенных циклоалканов, перфторциклогексана, перфторполициклоалканов, выполненных ранее. Было установлено, что, в результате первичных синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора, перфторциклогексан фрагментирует с образованием трех главных серий ионов, одной из которых (отрыв  $^+\cdot\text{M} - 1\cdot\text{F}$ ) является перфтораллильная серия:  $^+\text{C}_6\text{F}_{11}$   $m/z$  281,  $^+\text{C}_5\text{F}_9$  231,  $^+\text{C}_4\text{F}_7$  181,  $^+\text{C}_3\text{F}_5$  131,  $^+\text{C}_2\text{F}_3$  81. Предполагалось, что при фрагментации перфторциклогексана две дополнительных серии: перфторолефиновая (серия 4) и перфторалкильная (серия 5), возникают в результате распада  $^+\cdot\text{M}/2$  (интенсивность пика  $^+\cdot\text{C}_3\text{F}_6$  с  $m/z$  150 0,5%) и соответственно отрыва перегруппировочного аллильного радикала  $\cdot\text{C}_3\text{F}_5$ , с образованием иона  $^+\text{C}_3\text{F}_7$   $m/z$  169 (следовая интенсивность Tr). В отличие от перфторциклогексана, в спектрах его производных две эти серии не могут возникнуть в результате отрыва перфтораллильного радикала, а также распада  $^+\cdot\text{M}/2$ . Задачей исследования стало изучение вторичных отрывов в спектрах перфторциклогексанов с перфторалкильными заместителями, приводящих к возникновению двух новых серий ионов: перфторалкильной и перфторолефиновой. Анализом ионных серий перфторциклогексана и восьми его производных установлено, что две дополнительных ионных серии: перфторалкильная и перфторолефиновая возникают в результате перегруппировочного отрыва атома углерода от одного из ионов перфтораллильной серии ( $^+\cdot\text{M} - 1\cdot\text{F}$ ) и перфторалкильной серии ( $^+\cdot\text{M} - 2\cdot\text{F}$ ).

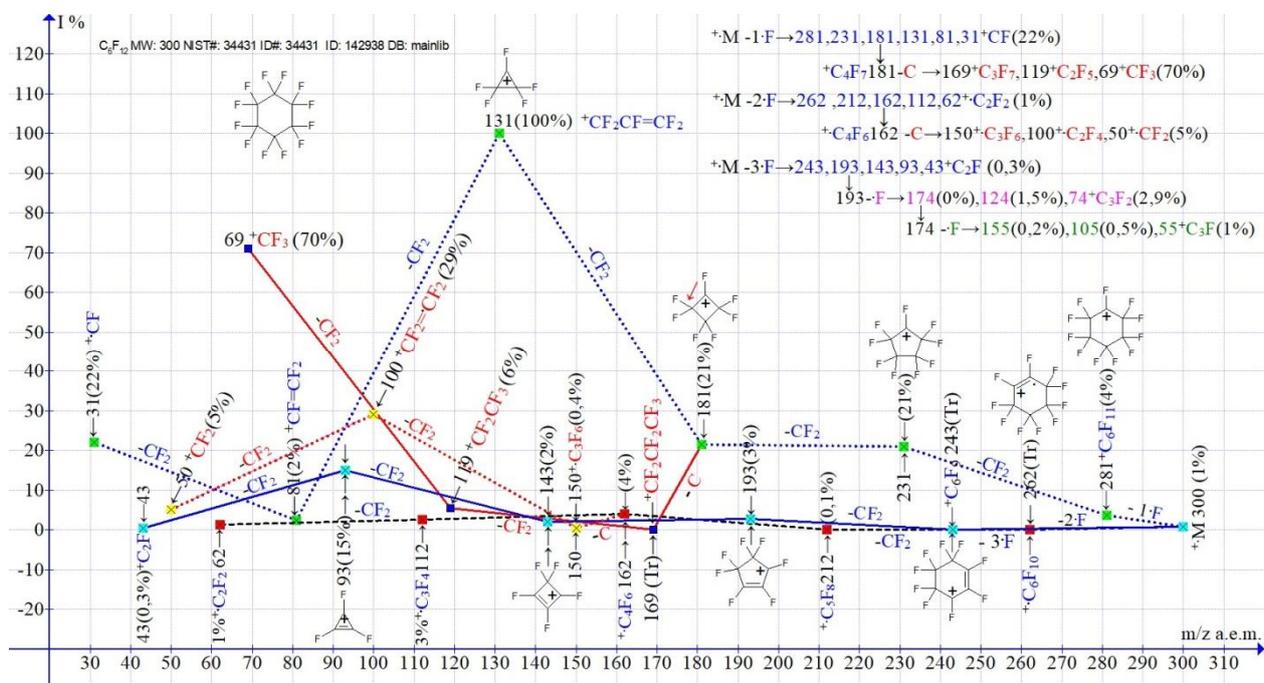
Анализом фрагментаций перфторциклогексана и его производных, содержащих на два атома фтора меньше, чем перфторциклогексан, установлены их главные ионные серии ( $^+\cdot\text{M} - 1\cdot\text{F}$ ,  $^+\cdot\text{M} - 2\cdot\text{F}$  и  $^+\cdot\text{M} - 3\cdot\text{F}$ ), их вторичные ионные серии, а также их новые ионные серии. На всех рисунках ионные серии представлены как в графическом, так и в цифровом виде. Когда

интенсивности пиков ионной серии низкие и накладываются на другие ионные серии, в этом случае на рисунках они представлены только в цифровом виде.

**Ключевые слова:** масс-спектры и ионные серии  $C_6F_{12}$ , изомеров  $C_8F_{16}$ ,  $C_9F_{18}$ , изомеров  $C_{10}F_{20}$ ,  $C_{11}F_{22}$ .

### Первичные отрывы и ионные серии масс-спектра перфторциклогексана и его производных с перфторалкильными заместителями

На рисунке 1 представлены три главные серии (1-3) ионов масс-спектра перфторциклогексана. А также разветвления серий (1-3), с корректировкой путей, представленных ранее в [1], приводящих к возникновению перфторалкильной ( $+181-C \rightarrow +169, 119, 69$ ), а также к перфторолефиновой серии ионов ( $+162-C \rightarrow +150, 100, 50$ ). Заключение об общем процессе разветвлений серий 1 и 2, с отрывом атома углерода, а также серии 3 с двумя вторичными отрывами атома фтора сделано в результате анализа разветвлений серий 1, 2 и 3 перфторциклогексана и восьми его производных с перфторалкильными заместителями.



**Рисунок 1.** Три главных серии фрагментных ионов масс-спектра перфторциклогексана  $C_6F_{12}$  и четыре их разветвления. MW: 300 NIST#:34431 ID#: 142938 DB: mainlib.

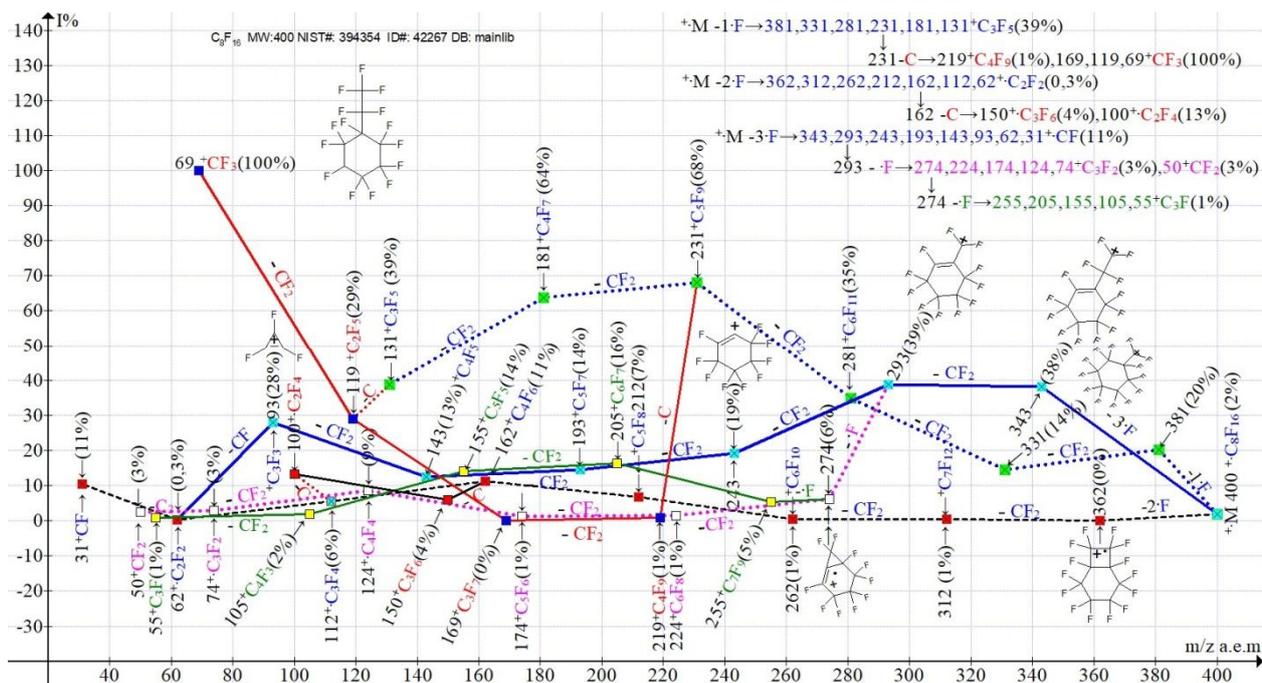
Образование трех серий ионов в результате первичных синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора - общий процесс фрагментации перфторуглеродных соединений, обусловленный разбросом кинетической энергии ионизирующих электронов. Первичные

процессы зависят от структуры и симметрии заместителей цикла, длины их цепи и их относительного положения [2].

При фрагментации молекулярных ионов перфторциклогексана  $C_6F_{12}$  [1]  $MW=310$  (рисунок 1), возникает три главных серии ионов с последними значащими цифрами масс: **1** ( $M - \cdot F$ ) перфтораллильная, а также **2** ( $M - 2 \cdot F$ ) и **3** ( $M - 3 \cdot F$ ). Анализом последующих отрывов установлено, что в спектре перфторциклогексана, как и в спектрах его производных с перфторалкильными заместителями, перфторалкильная и перфторолефиновая серии, возникают в результате перегруппировочных отрывов атома углерода от одного из ионов перфтораллильной ( $^+M - \cdot F$ ) и, соответственно, от одного из ионов перфторалкильной серии ( $^+M - 2 \cdot F$ ). Так, возникновение серии перфторалкильных ионов:  $^+C_3F_7$ ,  $^+C_2F_5$ ,  $^+CF_3$  (169, 119, 69 с последней значащей цифрой **9**) - результат разветвления перфтораллильной серии с перегруппировочным отрывом атома углерода ( $181^+C_4F_7 - C \rightarrow ^+C_3F_7$   $m/z$  169). Возникновение серии перфторолефиновых ионов:  $^+C_3F_6$ ,  $^+C_2F_4$ ,  $^+CF_2$  (150, 100, 50, с последней значащей цифрой **0**), результат разветвления серии ( $^+M - 2 \cdot F$ ) с перегруппировочным отрывом атома углерода ( $162^+C_4F_6 - C \rightarrow ^+C_3F_6$   $m/z$  150).

То есть, перфторалкильная и перфторолефиновая серии ионов являются вторичными сериями первичных серий ( $^+M - 1 \cdot F$ ) и ( $^+M - 2 \cdot F$ ). В ионной серии **3** ( $^+M - 3 \cdot F$ ), с последней значащей цифрой масс **3**, происходят еще два вторичных последовательных отрыва атомов фтора, в результате которых возникают две дополнительные серии ионов с последними значащими цифрами масс **4** и **5**. Серии  $m/z$   $193 - \cdot F \rightarrow 174, 124, 74^+C_3F_2$  и  $m/z$   $174 - \cdot F \rightarrow 155, 105, 55^+C_3F$  на рисунке 1 представлены в цифровом виде только на схеме фрагментации серии  $^+M - 3 \cdot F$ .

На рисунке 2 представлены три ионных серии масс-спектра перфторциклогексана с пентафторэтильным заместителем и четыре разветвления этих серий.

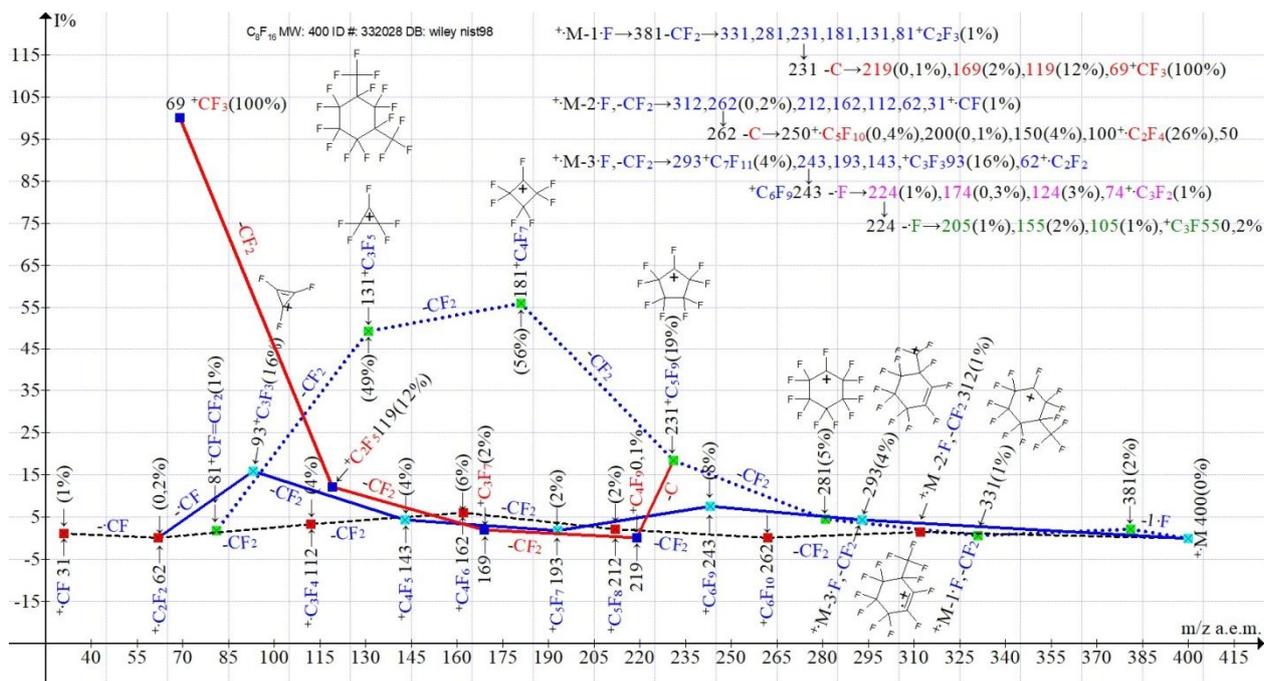


**Рисунок 2.** Три главных серии первичных ионов масс-спектра ундекафтор(пентафторэтил) циклогексана  $C_8F_{16}$  и четыре их разветвления.  
 MW: 400 NIST#:394354 ID#: 42267 DB: mainlib.

При отрыве атома углерода от перфтораллильного иона с  $m/z$  231 серии ( $+M-1\cdot F$ ) возникает перфторалкильная серия ионов: 219, 169, 119, 69. При отрыве атома углерода от иона с  $m/z$  162 серии ( $+M-2\cdot F$ ) возникает перфторолефиновая серия ионов: 150, 100, 50. Серия  $+M-3\cdot F$  (рисунок 2) разветвляется дважды. В результате вторичных отрывов атома фтора от иона с  $m/z$  293 и иона с  $m/z$  274 возникают две подсерии: а именно подсерия ионов с последней значащей цифрой масс (4):  $293 - F \rightarrow 274, 224, 174, 124, 74$  и подсерия ионов с последней значащей цифрой масс (5):  $274 - F \rightarrow 255, 205, 155, 105, 55$ .

Первичные синхронные отрывы одного, двух и трех атомов фтора и три разветвления трех главных ионных серий происходят как в спектре ундекафтор(пентафторэтил)циклогексана (рисунок 2), так и в спектре его изомера перфтор-1,3-диметилциклогексана (рисунок 3).

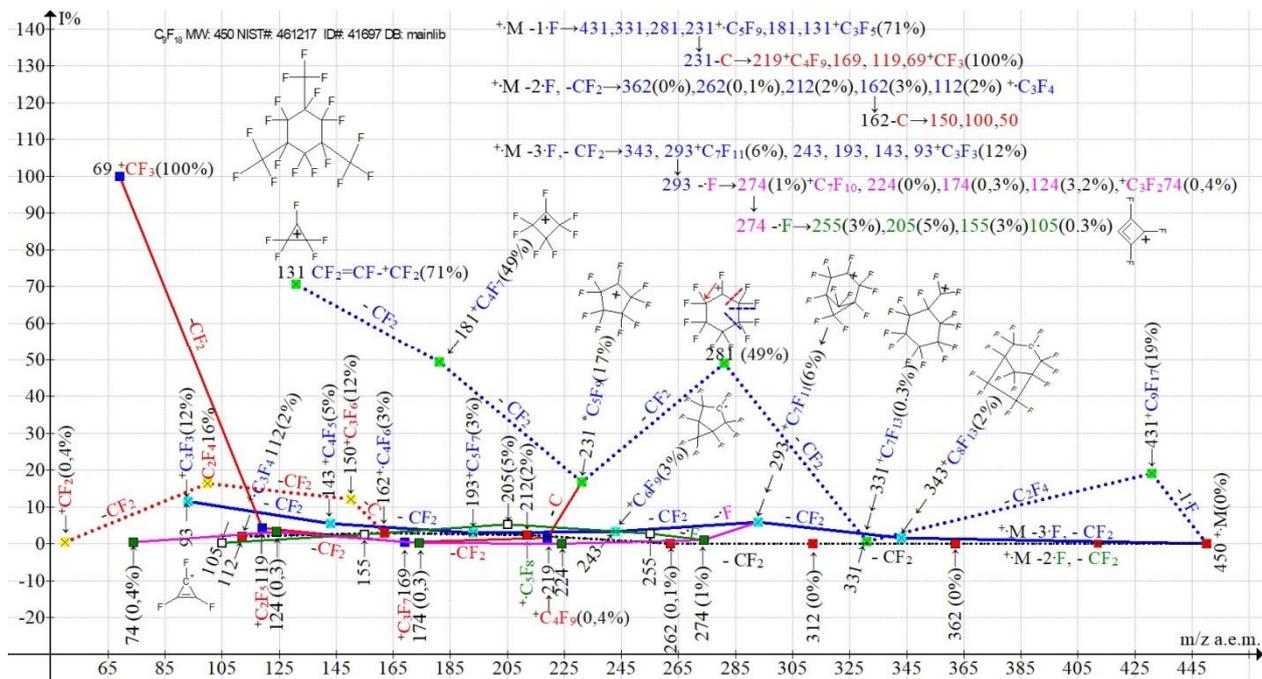
На рисунке 3 представлены три главных ионных серии масс-спектра перфтор-1,3-диметилциклогексана, а также перфторалкильная серия ионов, возникающая при отрыве атома углерода от перфтораллильного иона с  $m/z$  231. Из-за малой интенсивности пиков разветвление серии  $+M-2\cdot F$ , с образованием перфторолефиновой серии  $m/z$  262  $-C \rightarrow 250, 200, 150, 100, 50$ , а также два разветвления серии  $+M-3\cdot F$  ( $m/z$  243  $-F$  и  $m/z$  224  $-F$ ) на рисунке 3 представлены только в цифровом виде.



**Рисунок 3.** Три главных серии ионов масс-спектра перфтор-1,3-диметилциклогексана  $C_8F_{16}$  и четыре их разветвления. MW: 400 ID#: 332028 DB:wiley\_nist98.

В спектрах двух изомеров (рисунки 2 и 3) разветвление перфтораллильной серии с образованием перфторалкильной серии ионов происходит в результате перегруппировочного отрыва атома углерода от одного и того же перфтораллильного иона с  $m/z$  231. Разветвления двух главных серий 2 и 3 происходят при отрывах атома углерода и атома фтора (рисунки 2 и 3) от двух разных ионов.

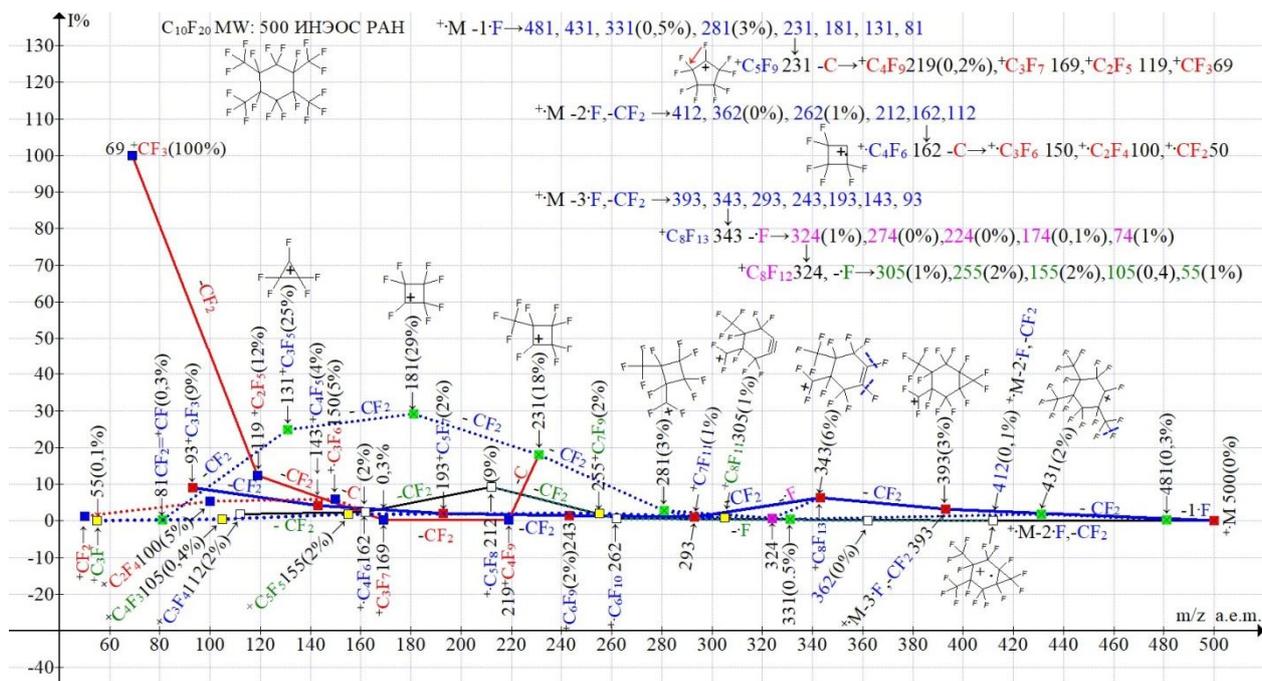
На рисунке 4 представлены три главные ионные серии (1-3) масс-спектра 2,4,6-трис(трифторметил) перфторциклогексана, а также четыре их разветвления.



**Рисунок 4.** Три главных серии ионов масс-спектра 1,1,2,3,3,4,5,5,6-нафтаор-2,4,6-трис(трифторметил)циклогексана  $C_9F_{18}$  и четыре их разветвления.  
 MW: 450 NIST#: 461217 ID#: 41697 DB: mainlib.

Ионные серии и их разветвления представлены на рисунке 4 в графическом и цифровом виде. Вторичные отрывы атома углерода в серии  $+M-1\cdot F$  от иона с  $m/z$  231 и серии  $+M-2\cdot F$  от иона с  $m/z$  162 приводят к возникновению двух ионных серий: перфторалкильной и перфторолефиновой. Ион с  $m/z$  293 серии  $+M-3\cdot F$  фрагментирует как с отрывами  $CF_2$  и образованием третьей главной серии 243, 193, 143, 93, так и с отрывом атома фтора от иона с  $m/z$  293 с образованием разветвления 274, 224, 174, 124, 74. Ион этой серии с  $m/z$  274 также фрагментирует с отрывом атома фтора, образуя еще одну серию ионов: 255, 205, 155, 105. Таким образом, фрагментация циклогексана  $C_9F_{18}$  (рисунок 4) включает семь ионных серий: три главных серии (1-3) и четыре серии их разветвлений.

На рисунке 5 представлены ионные серии масс-спектра 1,1,2,3,4,4,5,6-октафтор-2,3,5,6-тетраakis(трифторметил)циклогексана.



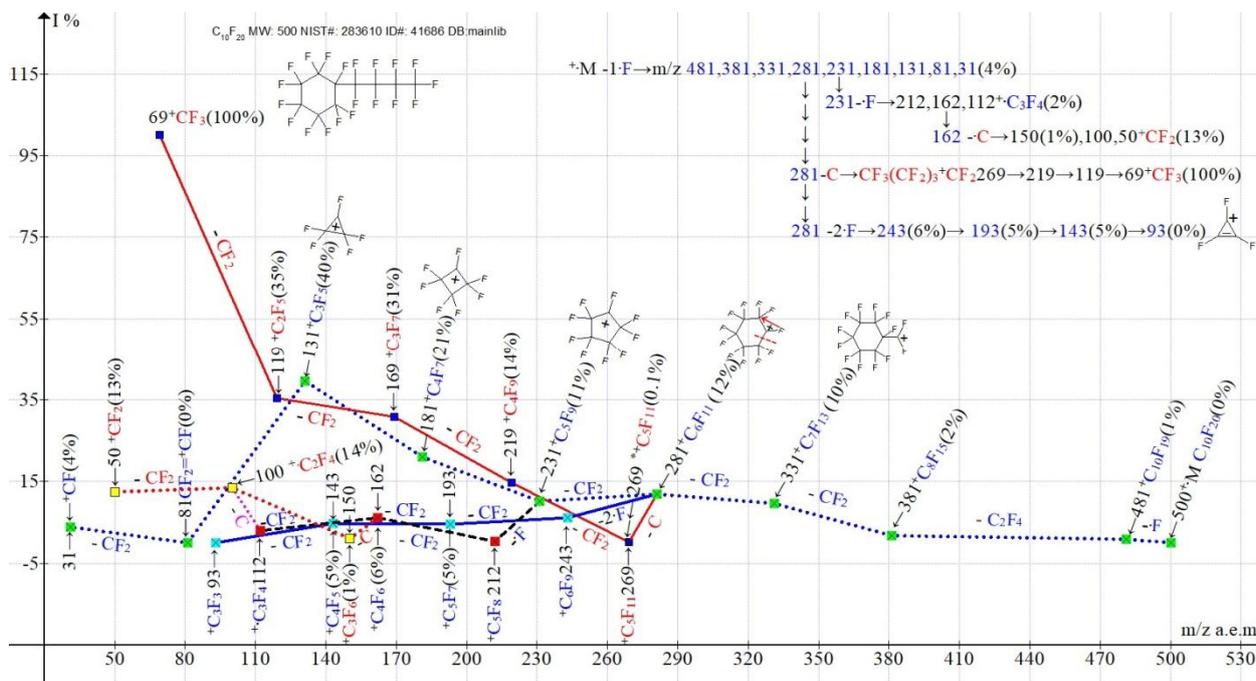
**Рисунок 5.** Три главных серии фрагментных ионов и четыре их разветвления в масс-спектре 1,1,2,3,4,4,5,6-октафтор-2,3,5,6-тетраис(трифторметил)-циклогексана  $C_{10}F_{20}$  MW: 500 ИНЭОС РАН.

При фрагментации перфторциклогексана с четырьмя  $CF_3$  заместителями (рисунок 5), как и в спектрах на рисунках 2-4 с меньшим числом  $CF_3$  групп, происходят первичные синхронные отрывы одного, двух и трех атомов фтора. В отличие от перфтораллильной серии, с более интенсивными пиками ионов ( $^+M \cdot F$ ): 481 (0,3%), 431 (2%), 331 (0,5%), 281 (3%), 231 (18%), 181 (29%), 131 (25%), 81 (0,3%), пики серий с первичными отрывами ( $^+M \cdot 2 \cdot F$ ) и ( $^+M \cdot 3 \cdot F$ ) менее интенсивны. Так, первичный отрыв двух атомов фтора ( $^+M \cdot 2 \cdot F$ ) и  $CF_2$  приводит к образованию серии: 412 (0,1%), 362 (0%), 312 (0%), 262 (1%), 212 (9%), 162 (2%), 112 (2%). В результате первичного отрыва трех атомов фтора и  $CF_2$  возникает третья серия ионов: 393 (3%), 343 (6%), 293 (1%), 243 (2%), 193 (2%), 143 (4%), 93 (9%).

Возможно, что в отличие от первичного отрыва ( $^+M \cdot F$ ) несколько одинаковых по энергии, но топологически разных вариантов отрыва двух и трех атомов фтора могут частично блокировать друг друга, или, наоборот, приводить к нескольким вариантам сходных отрывов, понижающих суммарную интенсивность пика иона. В результате именно пики серии ( $^+M \cdot 2 \cdot F$ ) и ( $^+M \cdot 3 \cdot F$ ) приобретают минимальные интенсивности. Два дополнительных разветвления серии ( $^+M \cdot 3 \cdot F$ ), с последней значащей цифрой **4**: 324 (0,7%), 274 (0%), 224 (0%), 174 (0,1%), 74 (0,7%), а также **5**: 255 (1,7%), 155 (1,9%), 105 (0,4%), 55 (0,1%) возникают в результате двух последовательных отрывов атома фтора от иона с  $m/z$  343 и иона с  $m/z$  324. Две эти серии ионов, содержащие малоинтенсивные пики, представлены только на схеме фрагментаций (рисунок 5).

На рисунке 6 представлена одна разветвляющаяся серия ионов масс-спектра ундекафтор(нонафторбутил)циклогексана, начинающаяся с отрыва одного атома фтора.

Можно было предполагать, что при фрагментации перфторциклогексана с нонафторбутильным заместителем, как и в спектре перфторциклогексана с пентафторэтильной группой  $C_2F_5$  (рисунок 2), будут происходить аналогичные первичные синхронные отрывы одного, двух и трех атомов фтора.



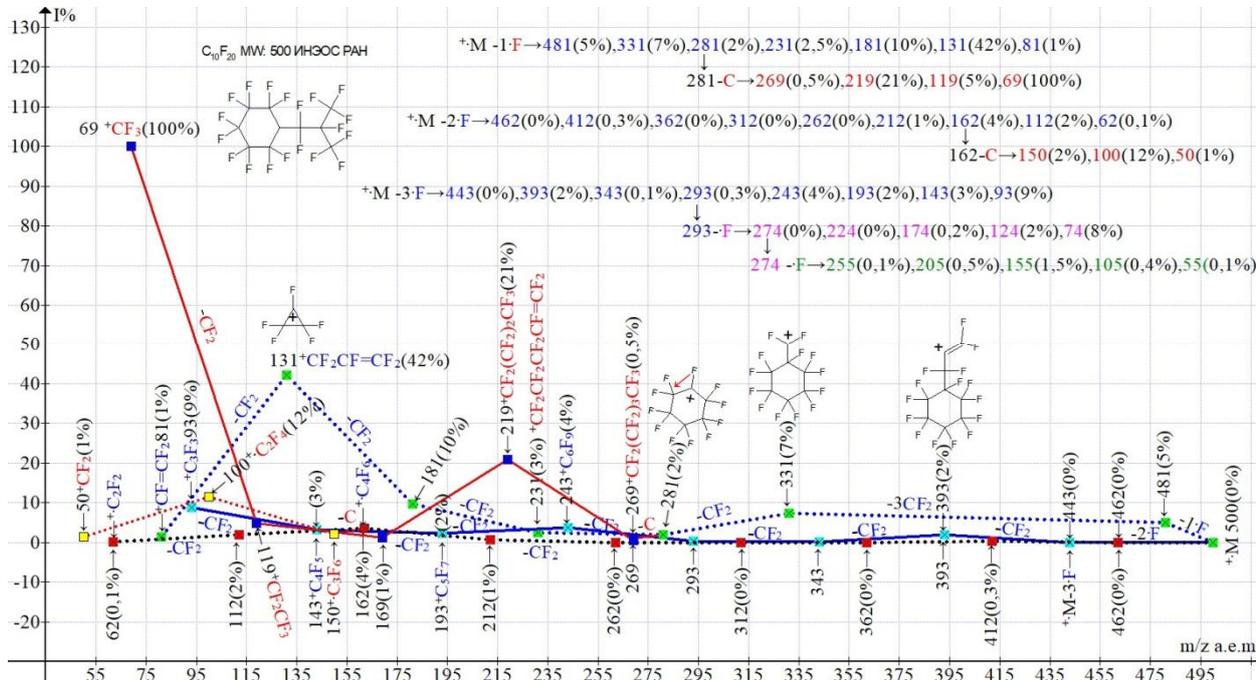
**Рисунок 6.** Одна первичная серия фрагментных ионов и четыре ее вторичных разветвления в масс-спектре ундекафтор-(нонафторбутил)-циклогексана  $C_{10}F_{20}$  MW: 500 NIST#: 283610 ID#: 41686 DB: mainlib.

Однако, в спектре (рисунок 6) происходит только минимальный по энергии первичный отрыв  $+M - F$  с образованием перфтораллильной серии ионов: 481, 431, 331, 281, 231, 181, 131, 81. Фрагментация циклогексана (рисунок 6) с нонафторбутильным заместителем, в отличие от циклогексана с пентафторэтильным заместителем (рисунок 2), начинается с единственного, первичного отрыва одного атома фтора, выброса  $C_2F_4$  и последующих двух отрывов  $CF_2$ . После отрыва заместителя  $C_4F_9$ , ион аллильной серии с  $m/z$  281  $+C_6F_{11}$  фрагментирует тремя путями. Пять последовательных отрывов  $CF_2$  завершают перфтораллильную серию ионов: 281, 231, 181, 131, 81, 31. В этой серии ион с  $m/z$  231 фрагментирует с вторичным отрывом одного атома фтора и образованием серии ионов: 212, 162, 112, реализуя несостоявшийся первичный синхронный отрыв двух атомов фтора. В результате отрыва атома углерода от иона с  $m/z$  162 возникает перфторолефиновая серия ионов: 150, 100, 50. При отрыве атома углерода от перфтораллильного иона с  $m/z$  281 возникает перфторалкильная серия ионов: 269, 219, 169,

119, 69. Третьим путем фрагментации перфтораллильного иона с  $m/z$  281 является вторичный синхронный отрыв двух атомов фтора с образованием новой серии ионов с последней значащей цифрой их масс 3: 243, 193, 143, 93. Вероятно, таким образом в перфтораллильной ионной серии всё же реализуются вторичные отрывы двух и трех атомов фтора. Однако две серии из семи серий (шестая  $M - 3F$ ,  $-F$  и седьмая серия  $M - 3F$ ,  $-F$ ,  $-F$ ) с последними значащими цифрами 4 и 5 в спектре (рисунок 6) не образуются.

Следует отметить, что при фрагментации перфторциклогексана с одним линейным перфторалкильным заместителем  $C_2F_5$  (рисунок 2), в первичных синхронных отрывах двух и трех атомов фтора, участвуют один и два атома фтора цикла. В отличие от фрагментации  $C_8F_{16}$  (рисунок 2) с заместителем  $C_2F_5$ , при фрагментации  $C_{10}F_{20}$  (рисунок 6) с заместителем  $C_4F_9$ , из-за двукратно увеличенной цепи заместителя  $C_4F_9$ , по отношению к атомам фтора шестичленного цикла, первичные отрывы двух и трех атомов фтора невозможны. Однако, после фрагментации заместителя  $C_4F_9$ , ион с  $m/z$  281  $^+C_6F_{11}$  фрагментирует с вторичным синхронным отрывом двух атомов фтора.

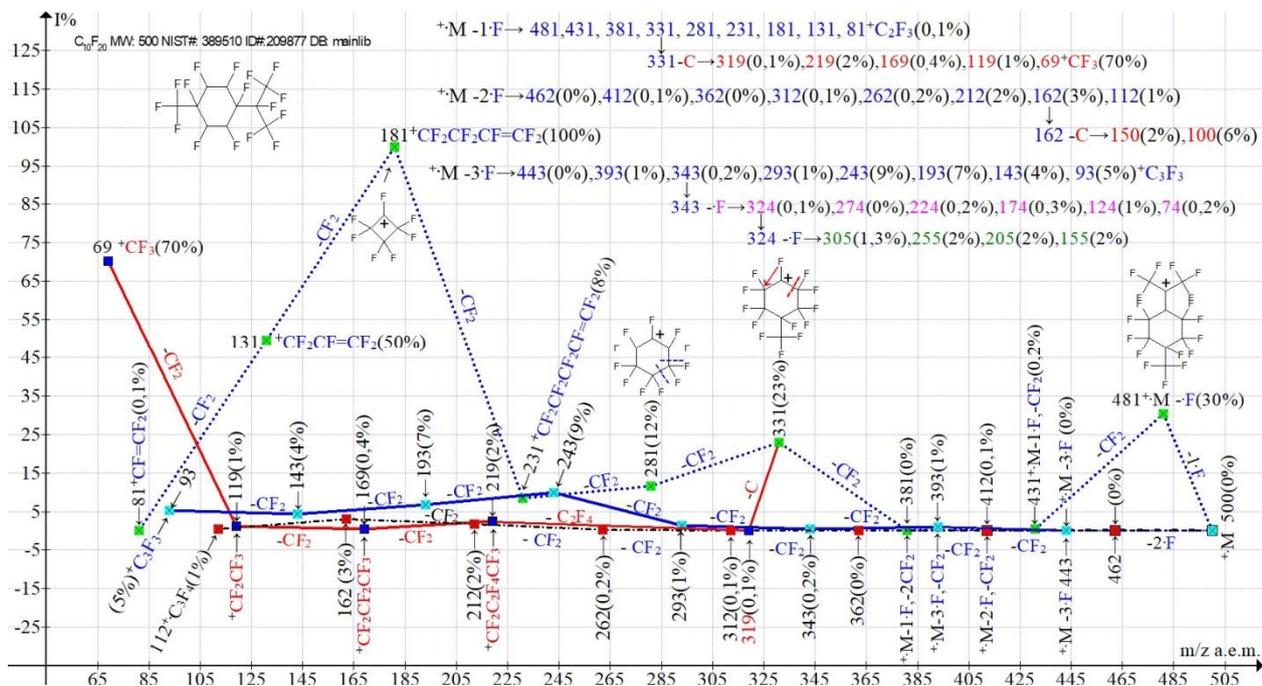
На рисунке 7 представлены ионные серии масс-спектра перфторциклогексана  $C_{10}F_{20}$  с заместителем  $CF_2CF(CF_3)_2$ .



**Рисунок 7.** Три главные серии ионов и четыре их разветвления масс-спектра ундекафтор-[1,1,2,3,3,3-гексафтор-2-(трифторметил)пропил]циклогексана  $C_{10}F_{20}$  MW: 500 ИНЭОС РАН

Перфторциклогексан с заместителем  $CF_2CF(CF_3)_2$  (рисунок 7) фрагментирует с образованием трех главных и четырех дополнительных серий ионов.

На рисунке 8 представлены три главных ионных серии и четыре их разветвления в масс-спектре перфторциклогексана  $C_{10}F_{20}$  с группами  $CF(CF_3)_2$  и  $CF_3$  в *para*-положении. Как и при фрагментации  $C_{10}F_{20}$  (рисунок 7) в спектре его изомера (рисунок 8) пики двух ионных серий, возникающих в результате двух разветвлений серии  ${}^+M-3\cdot F$ , имеют минимальные интенсивности.

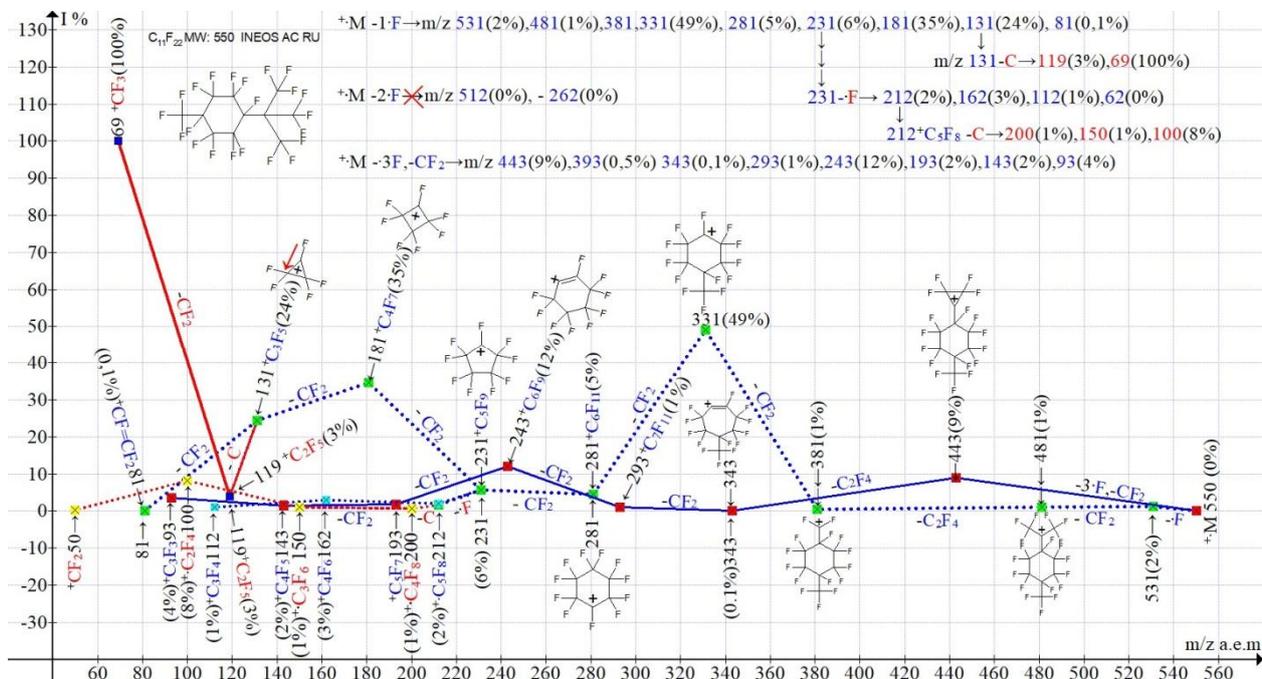


**Рисунок 8.** Три главных первичных серии ионов и четыре их разветвления в масс-спектре 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-декафтор-3-[1,2,2-тетрафтор-1-(трифторметил)этил]-6-(трифторметил) циклогексана  $C_{10}F_{20}$  MW: 500 NIST#: 389510 ID#: 209877 DB: mainlib.

По соотношению интенсивностей базового пика перфтораллильной серии с  $m/z$  181  ${}^+C_4F_7$  и перфторалкильного иона с  $m/z$  69  ${}^+CF_3$  масс-спектр (рисунок 8) напоминает масс-спектр перфторциклогексана (рисунок 1), в котором базовым аллильным пиком является пик с  $m/z$  131. В спектрах перфторциклогексанов, в отличие от первичной перфтораллильной серии ионов перфторалкильная серия является вторичной серией. В зависимости от строения и молекулярного веса перфторциклогексана отрыв атома углерода происходит от разных ионов перфтораллильной серии. В спектре (рисунок 8) отрыв атома углерода происходит от иона с  $m/z$  331. Вероятно, по этой причине интенсивности всех перфторалкильных пиков этой серии с  $m/z$  319-119, кроме пика  ${}^+CF_3$  (70%), очень низкие.

Интенсивности пиков ионных серий двух разветвлений третьей ионной серии ( ${}^+M-3\cdot F$ ) с последними значащими цифрами 4 и 5 имеют также минимальные интенсивности.

На рисунке 9 представлены ионные серии и их разветвления масс-спектра перфторциклогексана  $C_{11}F_{22}$ , с группами  $C(CF_3)_3$  и  $CF_3$  в *para*-положении относительно друг друга.



**Рисунок 9.** Две первичные серии ионов и три разветвления серии ( $+M-1\cdot F$ ) в масс-спектре 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-декафтор-3-[2,2,2-трифтор-1,1-бис(трифторметил)этил]-6-(трифторметил) циклогексан  $C_{11}F_{22}$  MW:550 ИНЭОС.

В спектре  $C_{11}F_{22}$  (рисунок 9) происходят первичные синхронные отрывы только одного и трех атомов фтора  $+M-1\cdot F$  и  $+M-3\cdot F$ . Первичный отрыв от заместителя  $C(CF_3)_3$  двух атомов фтора  $+M-2\cdot F$  не происходит. Причиной этого, вероятно, является энергетическая невозможность и неэффективность отрыва от заместителя с тремя  $CF_3$  группами двух атомов фтора по сравнению с отрывом трех атомов фтора. Пиками, которые можно отнести к серии  $+M-2\cdot F$  являются только три пика: 212(2%), 162(3%) и 112(1%). Отсутствие предшествующих пиков (512-262) позволяет заключить, что независимая полноценная серия ионов  $+M-2\cdot F$  в спектре  $C_{11}F_{22}$  (рисунок 9) не образуется.

В результате одного из двух разветвлений перфтораллильной серии ионов  $+M-1\cdot F$  ( $231-F$ ) возникает перфторалкенильная серия ионов: 212, 162, 112, 62. Вторичный отрыв от иона с  $m/z$  212 атома углерода приводит к образованию перфторолефиновой серии ионов:  $m/z$  212-C  $\rightarrow$  200, 150, 50. В результате еще одного отрыва атома углерода от иона перфтораллильной серии с  $m/z$  131 возникает перфторалкильная серия ионов:  $+C_2F_5$   $m/z$  119 и  $+CF_3$   $m/z$  69. Таким образом, вторая серия пиков:  $+M-2\cdot F$  (512, 462, 412, 362, 312, 262, 212, 162, 112) и ее разветвление, по-видимому, заменяют более энергетически выгодные вторичные и



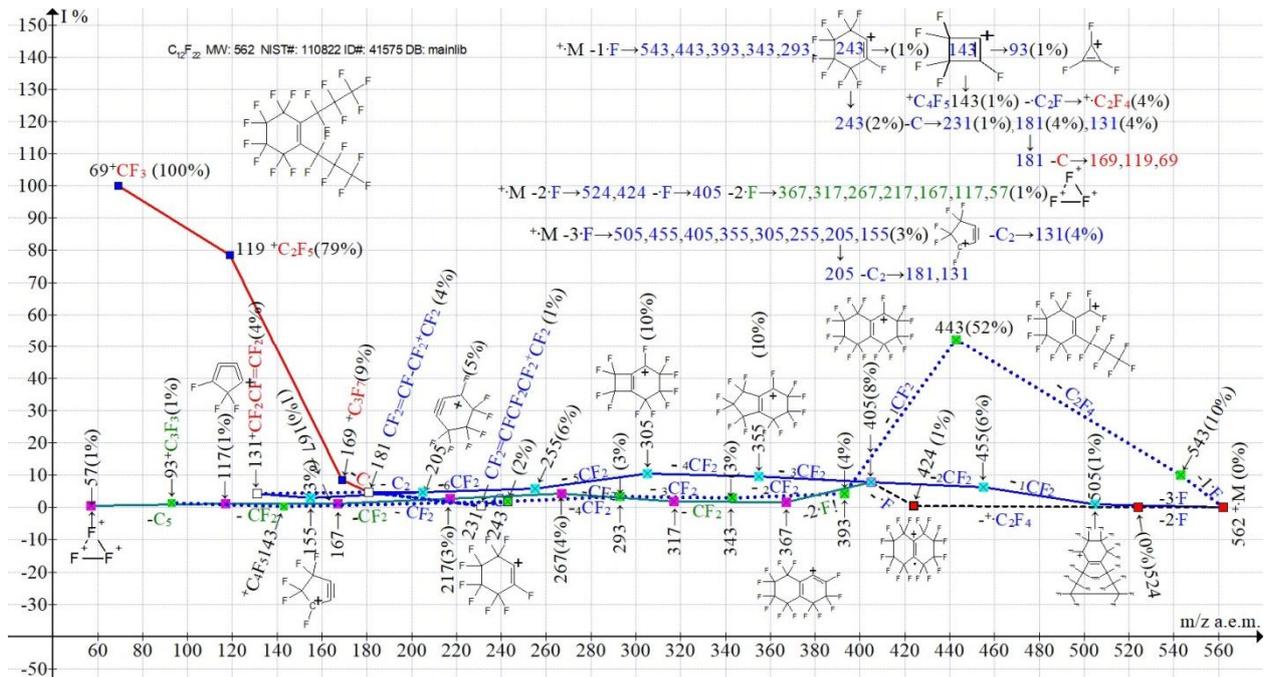


заместителей происходит также синхронный отрыв трех  $\text{CF}_2$ . После синхронного отрыва трех  $\text{CF}_2$  еще четыре последовательных отрыва  $\text{CF}_2$  завершаются ионом  $^+\cdot\text{C}_3\text{F}_4$  с  $m/z$  112. Возникает серия ионов: 312, 262, 212, 162, 112. При отрыве радикала  $\cdot\text{CF}_3$  от иона с  $m/z$  312 серия разветвляется с образованием новой серии ионов: 243, 193, 143, 93.

Отрыв одного атома фтора от  $^+\cdot\text{M}$  и последующие выбросы  $\text{CF}_2$  приводят к серии ионов: 443, 393, 343, 293, 243, 193, 143, 93, к которой подключается разветвление серии  $^+\cdot\text{M}-3\text{CF}_2, \cdot\text{CF}_3 \rightarrow 243$ . Эта серия разветвляется два раза с отрывом атома углерода и образованием двух серий перфтораллильной и перфторалкильной. При отрыве атома углерода от иона с  $m/z$  193 возникает аллильная серия ионов:  $^+\text{C}_5\text{F}_7-\text{C} \rightarrow 181, 131, 81$ . При отрыве атома углерода от аллильного иона с  $m/z$  181 возникает перфторалкильная серия ионов:  $181^+\text{C}_4\text{F}_7-\text{C} \rightarrow 169, 119, 69$ .

В результате первичного, синхронного отрыва двух атомов фтора и  $\text{CF}_2$  возникает неразветвляющаяся серия ионов:  $^+\text{M}-2\cdot\text{F}, -\text{CF}_2 \rightarrow 374, 274, 224, 124, 74$ . В результате синхронного отрыва трех атома фтора и последующих выбросов  $\text{CF}_2$  возникает серия ионов: 355, 305, 255, 205, 155, 105. Эта серия разветвляется в результате последовательных вторичных отрывов двух атомов фтора от иона с  $m/z$  305  $^+\text{C}_8\text{F}_{11}-\text{F} \rightarrow 286-\text{F} \rightarrow 267$ , образуя еще одну серию ионов: 267, 217, 167, 117. В масс-спектре перфторциклогексена (рисунок 11) общее число ионных серий равно восьми: четыре основных серии и четыре их разветвления.

На рисунке 12 представлены ионные серии масс-спектра перфторциклогексена  $\text{C}_{12}\text{F}_{22}$  с двумя заместителями  $\text{C}_3\text{F}_7$  у двойной связи.

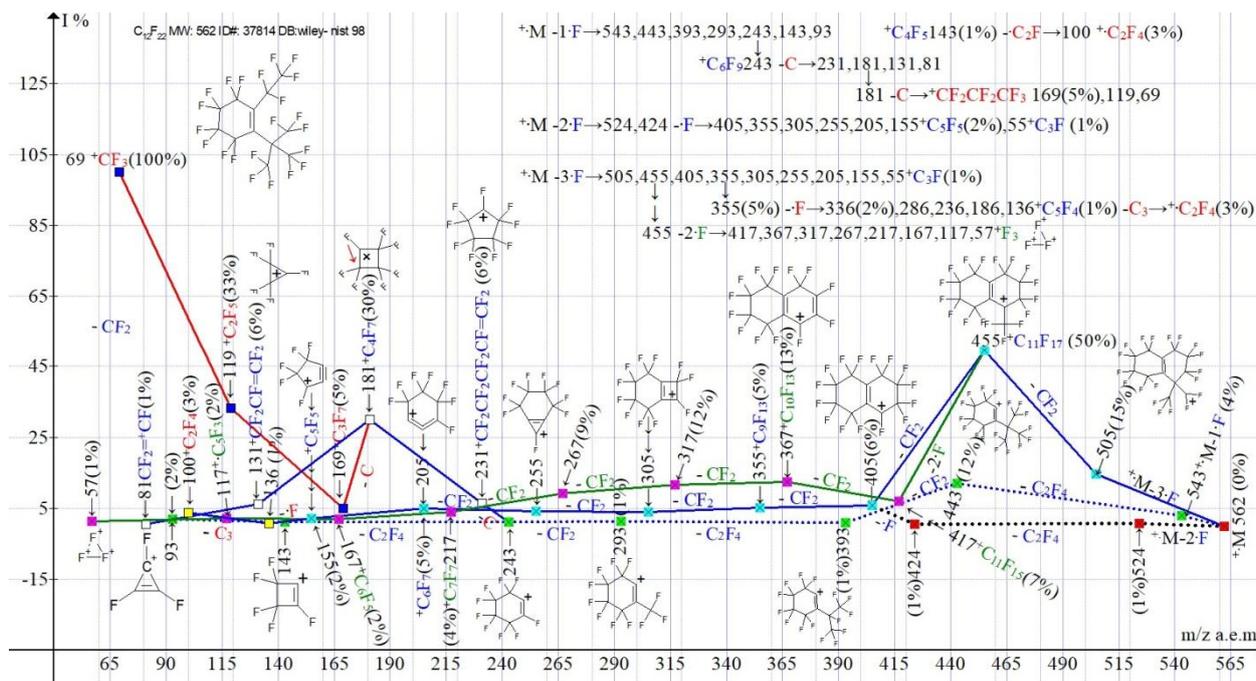


**Рисунок 12.** Три первичных серии ионов и четыре их разветвления в масс-спектре перфтор(1,2-дипропилциклогексена)  $C_{12}F_{22}$  MW: 562 NIST#: 110822 ID#: 41575 DB: mainlib

В спектре перфторциклогексена с двумя линейными заместителями у двойной связи (рисунок 12), в отличие от незамещенного перфторциклогексена и от перфторциклогексена с двумя заместителями, но только один из которых расположен двойной связи (рисунок 11), первичного отрыва трех  $CF_2$  не происходит. Фрагментация начинается с первичных синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора от двух заместителей цикла. При отрыве одного атома фтора и  $C_2F_4$ , а затем выбросах  $CF_2$  возникает серия фрагментных ионов с последней значащей цифрой массы **3**: 543, 443, 393, 343, 293, 243, 143, 93. Эта серия разветвляется трижды. При отрыве от иона  $^+C_6F_9$  m/z 243 атома C возникает перфтораллильная серия ионов: 231, 181, 131. В результате отрыва атома C от аллильного иона с m/z 181 возникает перфторалкильная серия ионов: 169, 119, 69. При отрыве от иона  $^+C_4F_5$  с m/z 143 радикала  $\cdot C_2F$  возникает перфторолефиновый ион  $^+ \cdot C_2F_4$ .

Серия  $^+ \cdot M - 2 \cdot F$  и более интенсивная серия  $^+ \cdot M - 3 \cdot F$  соединяются между собой с образованием иона с m/z 405 и серии фрагментных ионов с последней значащей цифрой **5**: 405, 355, 255, 205, 155. Поскольку ионы с m/z 105 и 55 в данной серии отсутствуют, вероятно, что при отрыве  $C_2$  от иона  $^+C_5F_5$  с m/z 155 реализуется второй путь возникновения перфтораллильного иона с m/z 131. Ион с m/z 405, возникший в результате слияния двух серий, также фрагментирует с вторичным синхронным отрывом двух атомов фтора, образуя серию ионов с последней значащей цифрой **7**: 367, 317, 267, 217, 167, 117, 57.

На рисунке 13 представлены ионные серии масс-спектра перфторциклогексена  $C_{12}F_{22}$  с заместителями  $C_2F_5$  и  $C_3F_9$  у двойной связи.



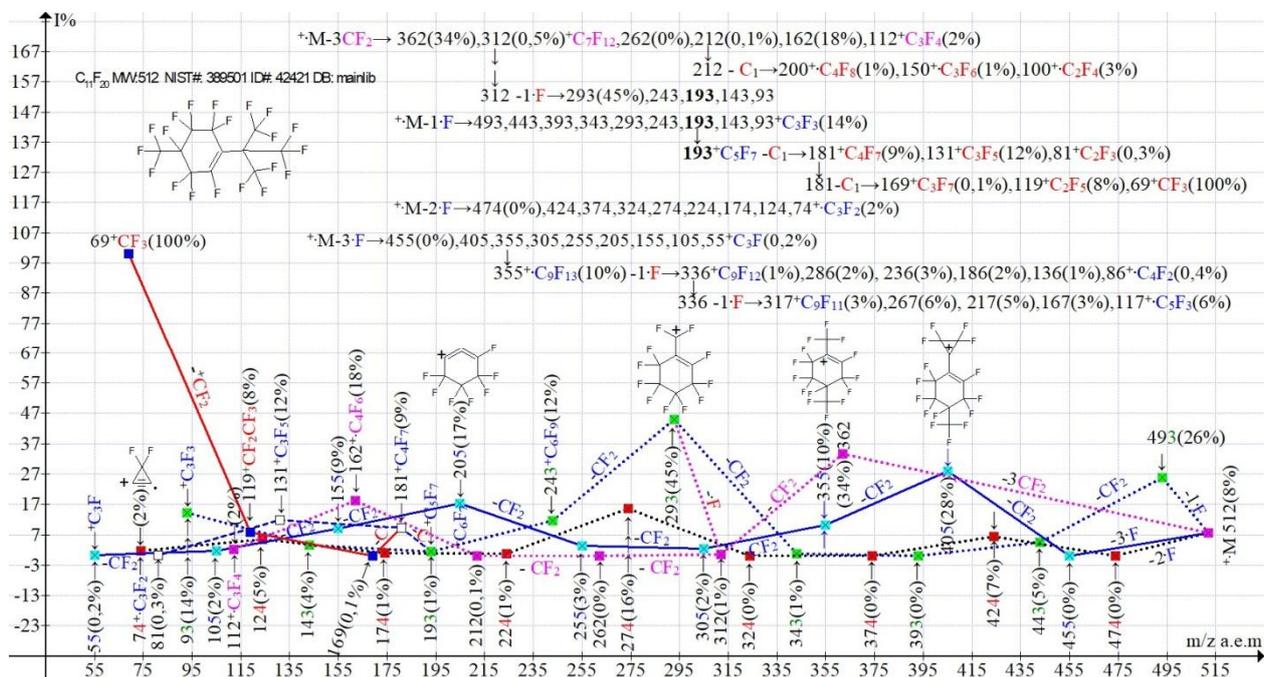
**Рисунок 13.** Три первичных серии ионов и четыре их разветвления в масс-спектре перфтор[1-(1-этил-1-метилпропил)] циклогексена  $C_{12}F_{22}$  MW: 562  
NIST#: ID#:378104 DB: wiley-nist98

В масс-спектре перфторциклогексена с двумя разными заместителями при двойной связи, одним линейным и вторым разветвленным (рисунок 13), также как и в спектре с двумя одинаковыми линейными заместителями у двойной связи (рисунок 12), первичный отрыв трех групп  $CF_2$  не происходит.

Серия  $+M -F$ : 543, 443, 393, 293, 243 при отрыве атома углерода от иона с  $m/z$  243 разветвляется с образованием перфтораллильной серии ионов: 231, 181, 131, 81. Одним из возможных процессов, приводящих к образованию единственного перфторолефинового иона  $+C_2F_4$  с  $m/z$  100(3%) в спектре на рисунке 13, также как и в спектре изомера на рисунке 12, вероятно, является отрыв радикала  $C_2F$  от иона  $+C_4F_5$ .

Перфтораллильный ион с  $m/z$  181 выбрасывает атом углерода с образованием перфторалкильной серии ионов: 169, 119, 69. В серии  $+M -2F$ : 524, 424 происходит еще один отрыв атома фтора, и она соединяется с серией  $+M -3F$ . Серия  $+M -3F$  разветвляется два раза. Сначала, происходит синхронный отрыв двух атомов фтора от иона с  $m/z$  455 с образованием неразветвляющейся серии ионов: 417, 367, 317, 267, 217, 167, 117, 57. Затем в результате отрыва одного атома фтора от иона с  $m/z$  355 возникает серия ионов: 336, 286, 236, 186, 136  $+C_5F_4$  (1%). Поскольку в этой серии завершающий ион с  $m/z$  86 отсутствует, есть основание предполагать, что ион с  $m/z$  136 возможно фрагментирует с отрывом молекулы  $C_3$ , реализуя еще один путь возникновения единственного перфторолефинового иона  $+C_2F_4$ . Таким образом, число ионных серий спектра  $C_{12}F_{22}$  равно восьми.

На рисунке 14 представлены ионные серии масс-спектра перфторциклогексена  $C_{11}F_{20}$ , с заместителями  $CF_3$  и  $C(CF_3)_3$ .



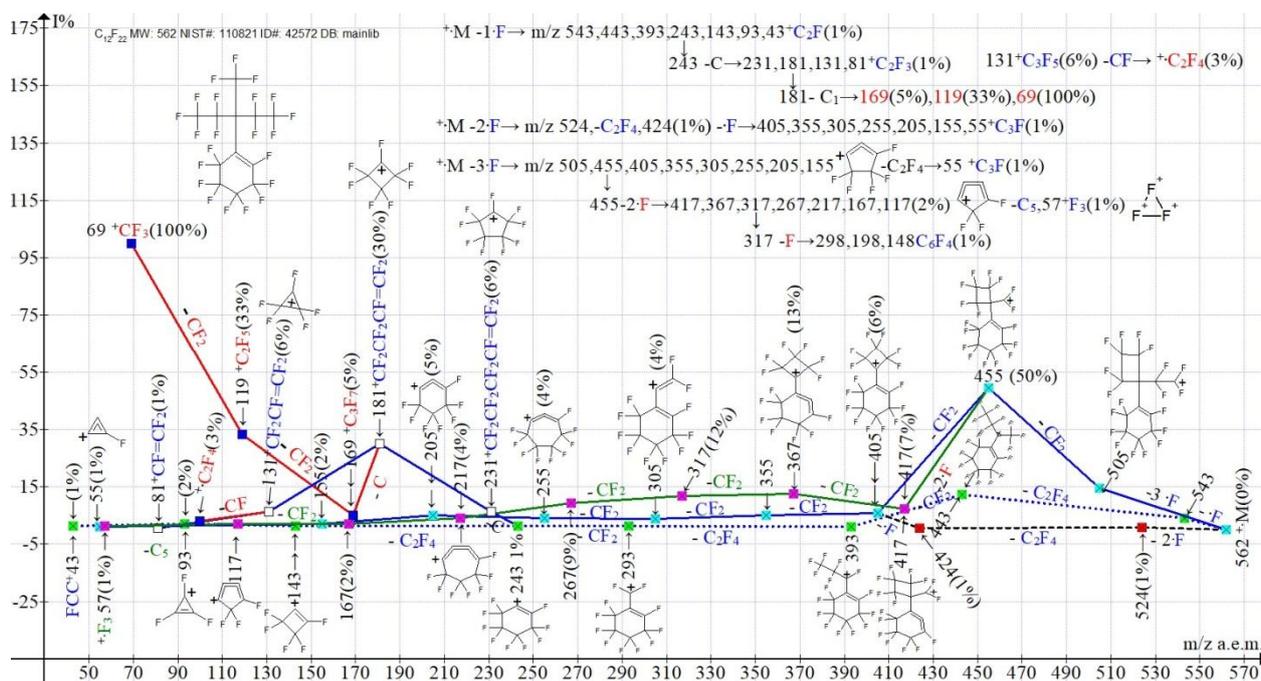
**Рисунок 14.** Четыре первичных серии ионов и пять их разветвлений в масс-спектре 1,3,3,4,4,5,6,6-Октафтор-2-[2,2,2-трифтор-1,1-бис(трифторометил)этил]-5-(трифторометил)циклогексена  $C_{11}F_{20}$  MW: 512 NIST#: 389501 ID#: 42421 DB: mainlib.

В спектре перфторциклогексена  $C_{11}F_{20}$  с одним разветвленным заместителем у двойной связи  $CF_3$ -группой в *para*-положении к этому заместителю (рисунок 14), как и в спектре  $C_{10}F_{18}$  (рисунок 11), отрывы трех групп  $CF_2$  происходят от двух заместителей. В отличие от изомера  $C_{10}F_{18}$  (рисунок 11), который затем фрагментирует с выбросом  $\cdot CF_3$ , в спектре  $C_{11}F_{20}$  (рисунок 14) вместо радикала  $\cdot CF_3$  происходит сначала отрыв еще одной группы  $CF_2$ , а затем отрыв атома фтора с образованием иона  ${}^+C_7F_{11}$  с  $m/z$  293, серии  ${}^+M-1\cdot F$ . То есть серия  ${}^+M-4CF_2$ ,  $-F$  соединяется с серией  ${}^+M-1\cdot F$ . Серия  ${}^+M-1F$ : 493, 443, 393, 343, 293, 243, 193, 143, 93 фрагментирует с отрывом атома углерода от иона с  $m/z$  193  ${}^+C_5F_7$  с образованием перфтораллильной серии ионов: 181, 131, 81. При отрыве атома углерода от иона с  $m/z$  181 возникает перфторалкильная серия ионов: 169, 119, 69.

Серия  ${}^+M-4CF_2$  фрагментирует также и без выброса атома фтора последовательными отрывами  $CF_2$  с образованием серии: 312, 262, 212, 162, 112. Отрыв атома углерода от иона с  $m/z$  212 приводит к разветвлению серии и образованию перфторолефиновой серии ионов: 200, 150, 100. Серия  ${}^+M-2\cdot F$ , с последней значащей цифрой масс ионов 7 не разветвляется. Серия  ${}^+M-3\cdot F$ , с последней значащей цифрой масс ионов 5 разветвляется два раза в результате двух последовательных отрывов атома фтора. Таким образом, в спектре на рисунке 14 возникают

четыре первичных серии ионов и шесть их разветвлений: два разветвления серии  $^+M - 3CF_2$  ( $m/z$  212), два разветвления серии  $^+M - 1F$  ( $m/z$  193 и  $m/z$  181) и два разветвления серии  $^+M - 3F$  ( $m/z$  355 и  $m/z$  336). Из-за малой интенсивности пиков перфторолефиновая серия 200, 150, 100, возникающая при отрыве атома углерода от перфтораллильного иона с  $m/z$  212, представлена только на схеме фрагментации.

На рисунке 15 представлены ионные серии масс-спектра перфторциклогексена  $C_{12}F_{22}$ , с заместителем  $C(C_2F_5)_2(CF_3)$  у двойной связи.



**Рисунок 15.** Три первичных серии ионов и пять их разветвлений в масс-спектре перфтор[1-(1-этил-1-метилпропил)циклогексена  $C_{12}F_{22}$  MW: 562 NIST#: 110821 ID#: 42572 DB: mainlib.

В спектре перфторциклогексена с одним разветвленным заместителем у двойной связи (рисунок 15), также как и в спектрах с двумя заместителями при двойной связи, первичный отрыв  $^+M - 3CF_2$  не происходит. Фрагментация начинается с синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора от заместителя  $C_3F_{13}$ . Возникает три серии ионов:

- $^+M - 1F \rightarrow 543, 443, 393, 293, 243, 143, 93, 43;$
- $^+M - 2F \rightarrow 524(1\%), -C_2F_4 424, -F 405, 355, 305, 255, 205, 155, 55;$
- $^+M - 3F \rightarrow 505, 455, 405, 355, 305, 255, 205, 155, 55;$

Вторичный отрыв атома фтора в серии  $^+M - 2F \rightarrow 524, 424, -F \rightarrow 405$  приводит к её объединению с серией  $^+M - 3F$ . Серия  $^+M - 3F$  разветвляется два раза.

В результате вторичного синхронного отрыва двух атомов фтора от иона с  $m/z$  455  $-2F \rightarrow 417$  возникает новая серия ионов, с последней значащей цифрой 7: 417, 367, 317, 267,

217, 167, 117, 57. Таким образом, в масс-спектре замещенного перфторциклогексена представленного на рисунке 15, общее число ионных серий равно восьми: три основных серии и пять разветвлений серий  $^+\cdot M - 1\cdot F$  и  $^+\cdot M - 3\cdot F$ .

### Заключение

Масс-спектр, как правило, включает молекулярные катион-радикалы соединения с различной энергией возбуждения и их ионные серии, которые могут разветвляться и соединяться.

Центральными объектами настоящего сообщения являются ионные серии масс-спектров незамещенного перфторциклогексана и перфторциклогексена. Сравнение этих спектров позволяет наглядно представить их сходство и различие, а также общие закономерности образования ионных серий (таблица 1).

**Таблица 1.** Ионные серии перфторциклогексана и перфторциклогексена.

Перфторциклогексан - 7 серий		Перфторциклогексен - 8 серий	
$C_6F_{12}$	MW=300	$C_6F_{10}$	MW=262
$^+\cdot M - 1\cdot F$ 300-19= 281(4%)	281, 231, <b>181</b> , 131, 81, 31  $^+C_4F_7$ <b>181</b> -C $\rightarrow$ $^+C_3F_7$ 169 $\rightarrow$ $^+C_2F_5$ 119, $^+CF_3$ 69	$^+\cdot M - 1\cdot F$ 262- 19= 243(5%)	243, 193, <b>143</b> , 93, 43 $^+C_2F$ <b>143</b> -C $\rightarrow$ 131 $^+C_3F_5$ (22%), <b>81</b> $^+C_2F_3$ (1%), 31 $^+\cdot CF$ (3%)  <b>81</b> $^+C_2F_3$ -C $\rightarrow$ $^+CF_3$ 69 (42%)
$^+\cdot M - 2\cdot F$ = 262(0%)	262 (0%), 212, <b>162</b> , 112, 62 $^+\cdot C_4F_6$ <b>162</b> -C $\rightarrow$ 150 $^+\cdot C_3F_6$ , $\rightarrow$ 100 $^+\cdot C_2F_4$ , $^+\cdot CF_2$ 50	$^+\cdot M - 2\cdot F$ = 224 (0,7%)	224, 174, 124, 74 $^+\cdot C_3F_2$ (13%)
$^+\cdot M - 3\cdot F$ = 243(0%)	243 (0%), <b>193</b> , 143, 93, 43 <b>193</b> -F $\rightarrow$ <b>174</b> (0%), 124 (1,5%), $^+C_3F_2$ 74 (2,9%)  <b>174</b> -F $\rightarrow$ 155 (0,2%), 105 (0,5%), $^+C_3F$ 55 (1%)	$^+\cdot M - 3\cdot F$ = 205 (0,2%)	205, 155, 105, 55 $^+C_3F$ (3%)
		$^+\cdot M - 4\cdot F$ =	186, 136 $^+\cdot C_5F_4$ , 86 $^+\cdot C_4F_2$ (3%), 43 $^+C_2F$ (1%)
		$^+\cdot M - 4$ $CF_2$ =	212, 162, <b>112</b> , 62 $F^+CC\cdot F$ (2%)  <b>112</b> - C $\rightarrow$ $^+C_2F_4$ 100 (9%)

В масс-спектрах перфторциклогексана после синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора и последовательных выбросов  $\text{CF}_2$  образуются три главных серии ионов, с последними значащими цифрами масс: **1**, **2** и **3**. В результате отрыва атома углерода первая и вторая серия разветвляются с образованием соответственно перфторалкильной серии ионов, с последней значащей цифрой **9** и перфторолефиновой серии ионов, с последней значащей цифрой **0**. Если в первой и второй главных ионных сериях перфторциклогексана  $^+\text{M}\cdot\text{F}$  и  $^+\text{M}\cdot 2\cdot\text{F}$  их разветвления - результат отрыва атома углерода, то два разветвления ионной серии  $^+\text{M}\cdot 3\cdot\text{F}$  - результат вторичных отрывов одного, а затем второго атома фтора, с образованием двух подсерий, с последней значащей цифрой **4** и соответственно **5**.

В масс-спектре перфторциклогексана после синхронных отрывов одного двух и трех атомов фтора и последовательных выбросов  $\text{CF}_2$ , возникают три главных серии ионов, с последней значащей цифрой масс **3**, **4** и **5**. В результате отрыва атома углерода первая ионная серия разветвляется с образованием перфтораллильной серии ионов, с последней значащей цифрой **1**. В результате отрыв атома углерода от аллильного иона с  $m/z$  81 возникает перфторалкильный ион  $^+\text{CF}_3$  (42%), с последней значащей цифрой **9**. Две других главных серии ионов: вторая ионная серия  $^+\text{M}\cdot 2\cdot\text{F}$  (последняя значащая цифра массы **4**) и третья ионная серия  $^+\text{M}\cdot 3\cdot\text{F}$  (последняя значащая цифра массы **5**) не разветвляются. В масс-спектре перфторциклогексана возникают еще две дополнительные серии ионов:  $^+\text{M}\cdot 4\cdot\text{F}$  с последней значащей цифрой массы **6** и  $^+\text{M}\cdot 4\text{CF}_2$  с последней значащей цифрой массы **2**. Их возникновение - результат наличия в молекуле перфторциклогексана двойной связи. Синхронный отрыв четырех атомов фтора - результат энергетически выгодного превращения молекулярного иона перфторциклогексана в молекулярный ион перфторбензола  $^+\text{C}_6\text{F}_6$   $m/z$  186 (0,3%). Последовательный отрыв четырех групп  $\text{CF}_2$  завершается образованием катион-радикала дифторацетилена  $^+\text{C}_2\text{F}_2$  с  $m/z$  62 (2%). При отрыве атома углерода от иона  $^+\text{C}_3\text{F}_4$  с  $m/z$  112 (11%) серия разветвляется с образованием перфторолефинового иона  $^+\text{C}_2\text{F}_4$  с  $m/z$  100 (9%). В масс-спектрах перфторциклогексанов и перфторциклогексенов с перфторалкильными заместителями, в зависимости от числа заместителей цикла, их структуры (разветвленной или линейной), числа атомов углерода линейного заместителя, первичные синхронные отрывы могут происходить отдельно, нарушая синхронность трех первичных отрывов. Причиной нарушения трех первичных отрывов является структурная невозможность синхронных отрывов двух и трех атомов фтора. Примером такой структурной невозможности является масс-спектр ундекафтор(нонафторбутил)циклогексана  $\text{C}_{10}\text{F}_{20}$  (рисунок б). Фрагментация его начинается с линейного заместителя  $\text{C}_4\text{F}_9$ , а именно с отрыва одного атома фтора и выброса четырех групп  $\text{CF}_2$ . Затем серия разветвляется, поскольку

становится возможным вторичный синхронный отрыв двух атомов фтора от цикла  ${}^+\text{C}_6\text{F}_{11}$ . Данный пример не является единственным. Первичные, а также вторичные синхронные отрывы трех радикалов, происходящие в ионных сериях масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов (рисунки 1-14), представлены в таблице 1 [2]. Из четырнадцати соединений, в масс-спектрах семи соединений (рисунки 2, 4, 5, 6, 9, 11 и 14) происходят первичные синхронные отрывы трех радикалов. В четырех несимметричных соединениях (с терминальной группой  $\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{F}$  и  $\text{OCF}_2\text{CF}_3$ ) (рисунки 7, 8, 10, 12) вместо первичных отрывов происходят вторичные отрывы трех радикалов [2]. В масс-спектре 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-бис(пентафторэтил)бензола  $\text{C}_{10}\text{F}_{14}$  MW: 386 синхронный отрыв двух и трех атомов фтора не происходит [3], так как линейные заместители изолированы друг от друга, поскольку находятся в пара-положении. В отличие от масс-спектра гексакис(трифторметил)-бензола  $\text{C}_{12}\text{F}_{18}$  в масс-спектрах гексакис(трифторметилтио)бензола  $\text{C}_{12}\text{S}_6\text{F}_{18}$  и гексакис(трифторметилселено)бензола  $\text{C}_{12}\text{Se}_6\text{F}_{18}$  синхронные отрывы  ${}^+\text{M} - 3\cdot\text{F}$  и  ${}^+\text{M} - 2\cdot\text{F}$  также не происходят [4]. По-видимому, атомы серы и селена, точнее шесть их связей с группами  $\text{CF}_3$  и шесть их связей с циклом  $\text{C}_6$  забирают ту часть энергии возбуждения, которая необходима для синхронных отрывов двух, а также трех атомов фтора.

### 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. Каграманов Н.Д., Серии фрагментных ионов циклоалканов, перфторциклогексана, перфторциклоалканов, *Fluorine notes*, **2021**, 3(136), 3-4.
2. Каграманов Н.Д., Синхронный отрыв трех радикалов в ионных сериях масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиокса перфторалкил-галогенидов, *Fluorine notes*, **2024**, 2(153), 1-2.
3. Каграманов Н.Д., Последовательности распада – ионные серии масс- спектров гексаметилбензола и гексакис(трифторметил)-бензола, *Fluorine notes*, **2022**, 5(144), 1-2.
4. Каграманов Н.Д., Мысов Е.И., Ионные серии гексакис(трифторметилтио)- и гексакис(трифторметилселено)бензолов, а также фторбензолов с перфторалкильными заместителями, *Fluorine notes*, **2024**, 3(154), 1-2.