

УДК 543.51+547

**ИОННЫЕ СЕРИИ МАСС-СПЕКТРОВ
ЧЕТЫРЕХ ПЕРФТОРБИЦИКЛОИЗОМЕРОВ C₁₀F₁₆
И ДВУХ КОНФОРМЕРОВ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА C₁₀F₁₈**

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 завершает цикл работ по изучению первичных синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора с образованием соответствующих ионных серий в спектрах *n*-перфторалканов [1], перфтортрибутиламина [2], отрывов трех радикалов в спектрах полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов [3], в ионных сериях фторбензолов с перфторалкильными заместителями [4] и производных перфторциклогексана и перфторциклогексена [5]. Разброс энергий возбуждений молекулярного иона ${}^+\dot{\text{M}}_{1-3,4}$ является причиной различных по энергии первичных синхронных отрывов радикалов: $-\dot{\text{F}}$, -2F , -3F , $-\text{CF}$, $-\text{CF}_2$, с образованием первичных ионов соответствующих ионных серий с различными массами. При отсутствии разветвлений ионной серии последняя значащая цифра масс всех ее фрагментных ионов сохраняется, поскольку все они возникают в результате последовательных выбросов регулярной фрагментной группы $-\text{CF}_2$ (-50 а.е.м.). Если серии не разветвляются, то это правило действует во всех ионных сериях, что облегчает их интерпретацию. При разветвлении ионной серии в начальной или завершающей стадии фрагментации обычно происходят нестандартные вторичные отрывы атомов фтора, углерода или CF. В результате нестандартного отрыва радикала последняя значащая цифра массы иона меняется. А затем, при отрывах CF_2 (-50 а.е.м.) сохраняется до нового разветвления. Анализ масс-спектра позволяет определить все пути фрагментации - ионные серии спектра, установить разветвления серий и качественно оценить соотношения энергии первичных синхронных отрывов атомов фтора в соответствующих ионных сериях. Следует отметить, что аналогичные первичные синхронные отрывы трех радикалов: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и двух атомов водорода, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и двух атомов водорода и последующие

выбросы регулярной группы $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ -28 происходят в ионных сериях спектров линейных *n*-алканов [6].

Ключевые слова: ионные серии четырех перфторбициклоизомеров $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$ и двух конформеров $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$.

Ионные серии масс-спектров четырех перфторбициклоизомеров $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$

В настоящем сообщении представлены масс-спектры четырех перфторбициклоизомеров $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$ из библиотек NIST. Один из которых перфторбициклодецен, а три других изомера - производные тетрадекафториндена с группой CF_3 в третьем, восьмом и втором положении.

На Рисунке 1 представлен масс-спектр перфторбициклодецена, а на Рисунке 2 - его ионные серии.

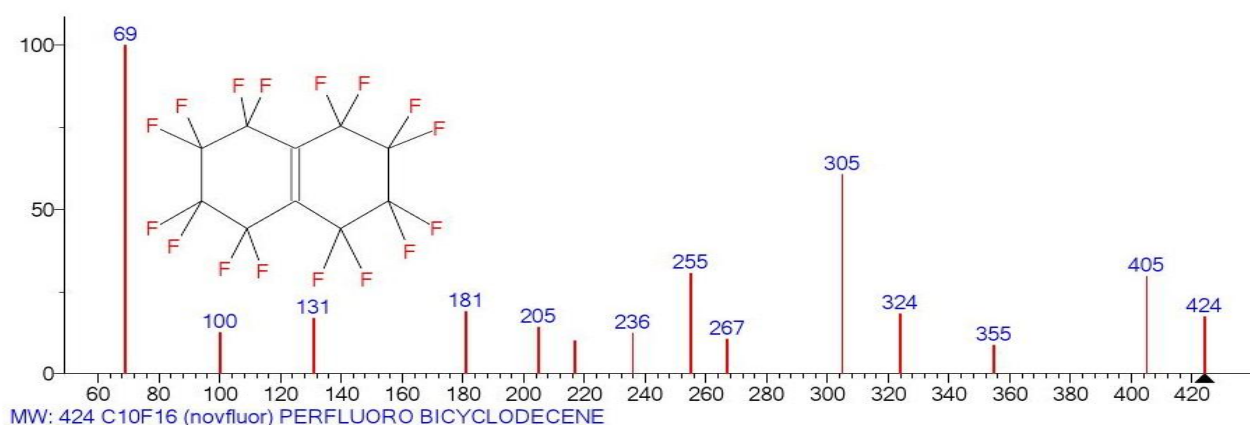


Рисунок 1. Масс-спектр перфторбициклодецена $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$ MW 424 (ИНЭОС АН СССР).

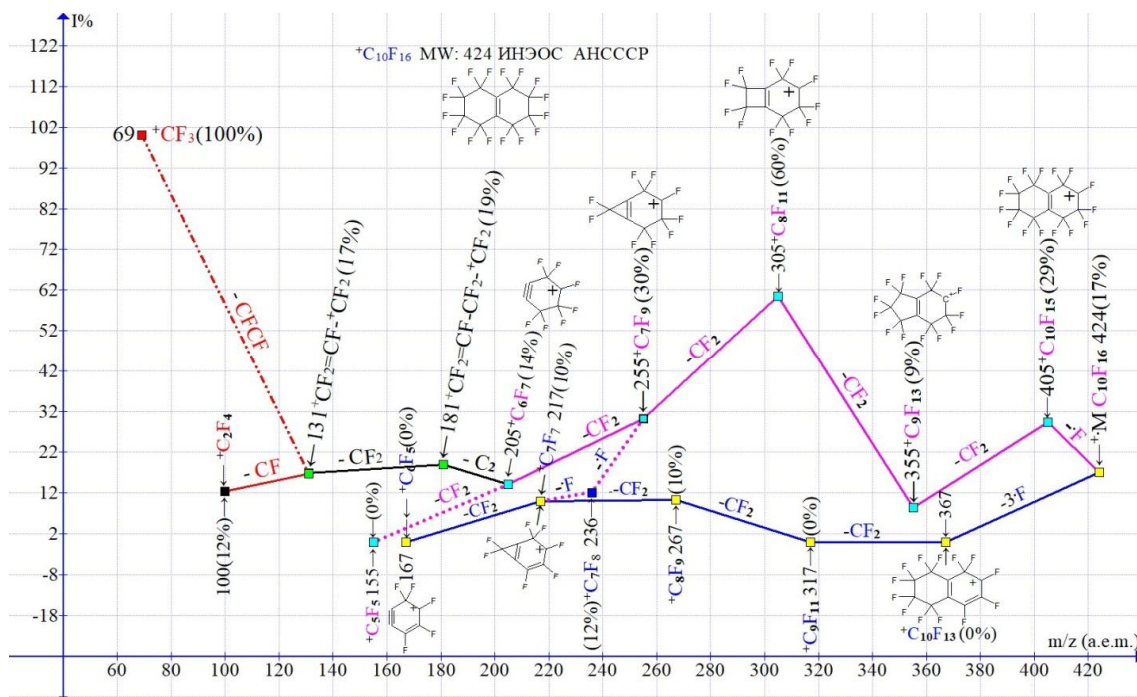


Рисунок 2. Две главных ионных серии ($M - \dot{z}F$ и $M - 3\dot{z}F$) и три их разветвления в масс-спектре перфторбициклодецена $C_{10}F_{16}$ MW: 424.

Представленный на Рисунке1 масс-спектр перфторбициклодецена был снят в 1978 г., вероятно, на масс-спектрометре MX-1310. Он содержит только четырнадцать пиков. До настоящего времени этот масс-спектр является единственным снятым спектром перфторфторбициклодецена. Две главных его ионных серии (Рисунок 2) начинаются с первичных отрывов одного, а также синхронного отрыва трех атомов фтора. При отрыве одного атома фтора возникает серия ионов с последней значащей цифрой массы «5», с наиболее интенсивными пиками, отмеченная фиолетовым цветом. После первичного отрыва трех атомов фтора возникает вторая ионная серия с последней значащей цифрой «7», с менее интенсивными пиками, отмеченная на Рисунке 2 синим цветом. В ионной серии, начинающейся с первичного отрыва атома фтора, происходит также вторичный последовательный отрыв двух атомов фтора, в результате которого более интенсивная (фиолетовая) серия ионов соединяется с менее интенсивной (синей) ионной серией.

При отрыве от иона с m/z 205 группы C_2 наиболее интенсивная ионная серия разветвляется с образованием перфтораллильной серии, состоящей из двух ионов: $+C_4F_7$ с m/z 181 и $+C_3F_5$ с m/z 131. Поскольку интенсивность пика с m/z 119 $+C_2F_5$ равна нулю, возникновение интенсивного иона с m/z 69, по-видимому, результат отрыва от аллильного иона $CF_2=CF-\dot{+}CF_2$ с m/z 131 молекулы дифторацетилен C_2F_2 . Вероятным путем образования иона тетрафторэтилена по-видимому является отрыв CF от перфтораллильного иона $+C_3F_5$.

Другими примерами образования ионных серий $C_{10}F_{16}$ являются спектры трех перфторбицикло изомеров с группой CF_3 в третьем, восьмом и втором положениях.

На Рисунке 3 представлены ионные серии наиболее интенсивного спектра [3-метилбицикло[4,3,0]-нона-1(6)-ена], с группой CF_3 в третьем положении.

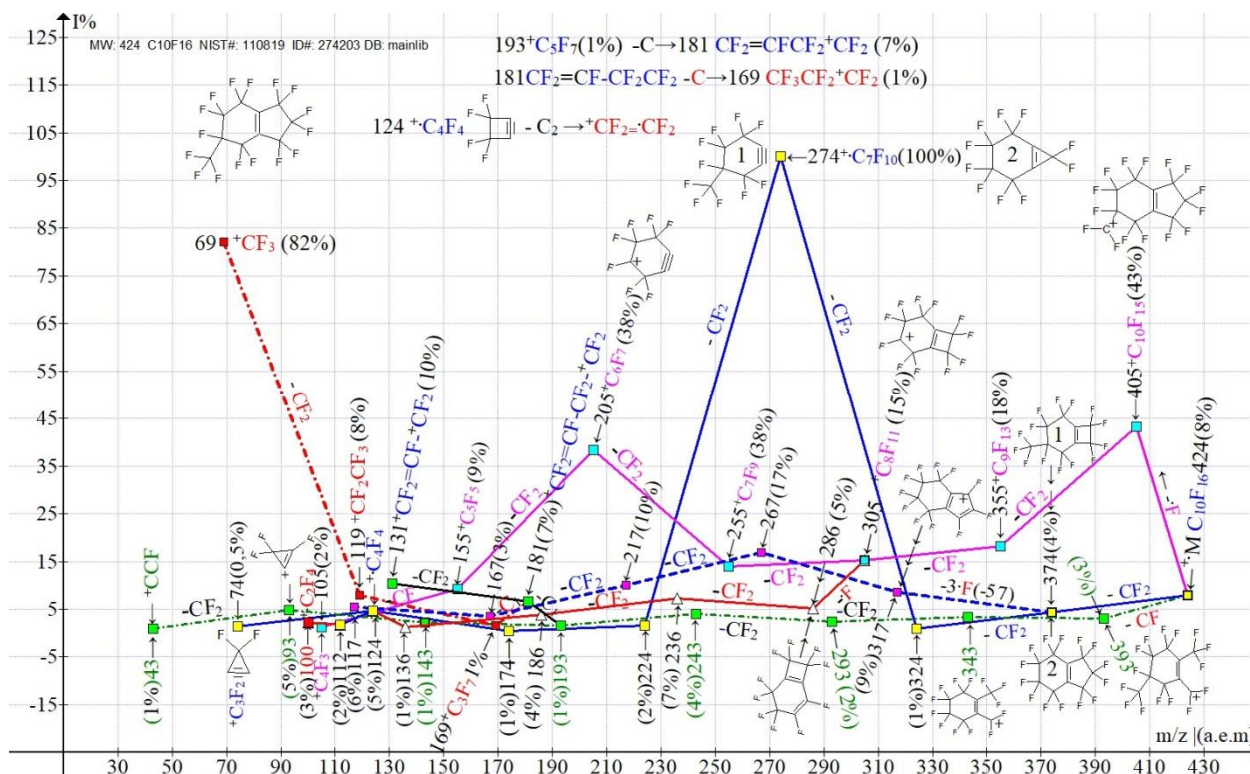


Рисунок 3. Три главных ионных серии ($M - \dot{F}$, $M - CF$, $M - CF_2$) и их разветвления в масс-спектре перфтор[3-метилбицикло[4.3.0]-нона-1(6)-ена] $C_{10}F_{16}$ MW: 424 (ИОХ АН СССР)
[NIST#](#): 110819 [ID#](#): 274203 [DB](#): mainlib.

В результате первичного отрыва CF_2 и двух последующих выбросов CF_2 возникает базовый пик $^+C_7F_{10}$ масс-спектра (Рисунок 2) с m/z 274. Первичный отрыв CF_2 может происходить как от заместителя CF_3 , так и от пятичленного цикла. На Рисунке 3 представлены две возможных структуры этого иона (1 и 2).

Более вероятной структурой, по-видимому, является структура 1, возникающая в результате отрыва пятичленного цикла. Следует отметить, что в этой же серии (синего цвета) после первичного отрыва CF_2 также происходит вторичный синхронный выброс трех атомов фтора с образованием новой серии с последней значащей цифрой массы «7».

Подобные вторичные синхронные отрывы двух, а также трех атомов фтора, обусловленные структурой соединений, в ряде случаев происходят в спектрах полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов [3]. В масс-спектре (Рисунок 3) после первичного отрыва атома фтора образуется интенсивная

ионная серия с последней значащей цифрой «5» (серия фиолетового цвета). Данная серия разветвляется. Ион с m/z 305 $^{+}C_8F_{11}$ фрагментирует как с отрывами CF_2 , так и с вторичным выбросом атома фтора. В результате возникает новая серия (красного цвета) с последней значащей цифрой «6». Эта серия, а именно ее ион с m/z 136, выбрасывает атом углерода и соединяется с синей серией, а именно с ионом с m/z 124. Самой малоинтенсивной серией спектра является серия, возникающая после первичного отрыва радикала $\dot{C}F$ с образованием иона с m/z 393. В этой серии ионов с последней значащей цифрой «3» (зеленый пунктир зелёный квадрат) происходят семь последовательных выбросов CF_2 . После пяти выбросов CF_2 возникает ион $^{+}C_5F_7$ с m/z 193. Отрыв от него атома углерода приводит к образованию первого иона перфтораллильной серии с m/z 181 $^{+}C_4F_7$ (черного цвета, зеленый квадрат). Аллильный ион с m/z 181 выбрасывает атом углерода с образованием первого иона алкильной серии с m/z 169 (красный пунктир, красный квадрат). Ион тетрафторэтилена, по-видимому, возникает в результате отрывов двух атомов углерода от иона $^{+}C_4F_4$ с m/z 124 (Рисунок 3).

На Рисунке 4 представлены ионные серии менее интенсивного спектра, перфтор[8-метилбицикло[4,3,0]нона-1(6)-ена], с группой CF_3 в восьмом положении.

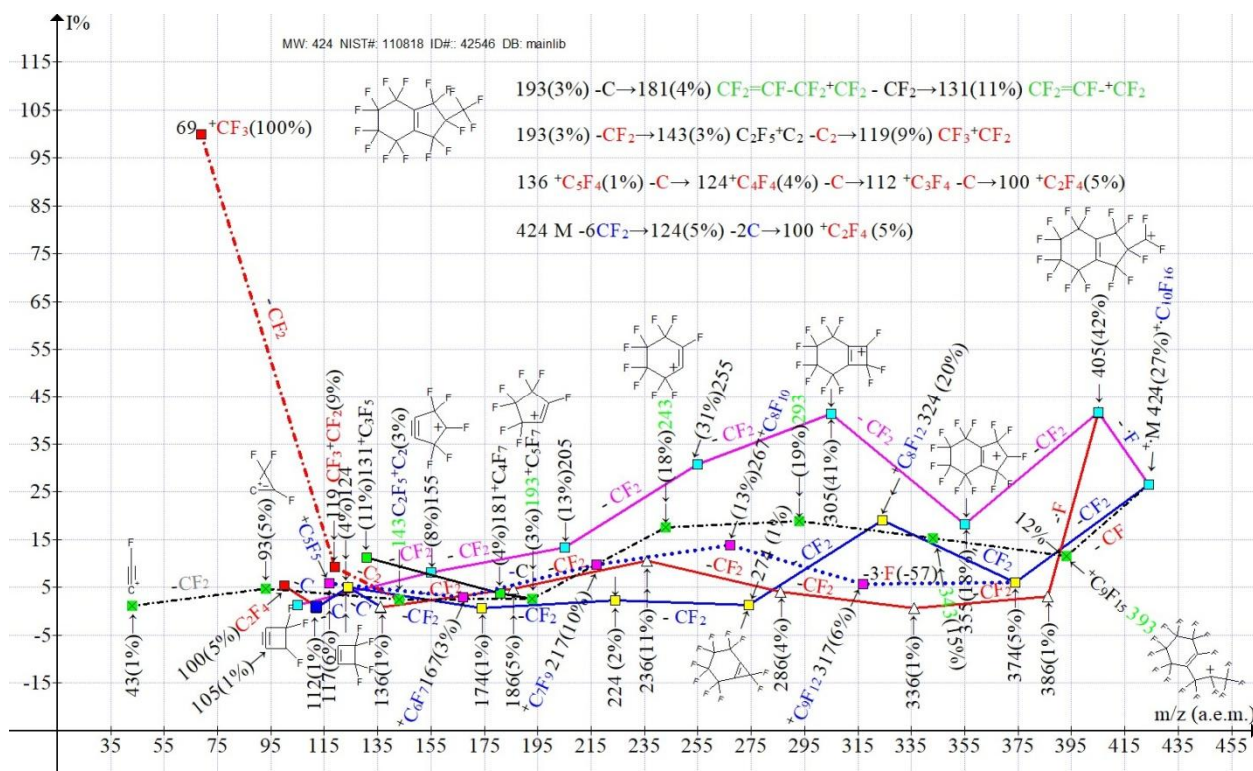
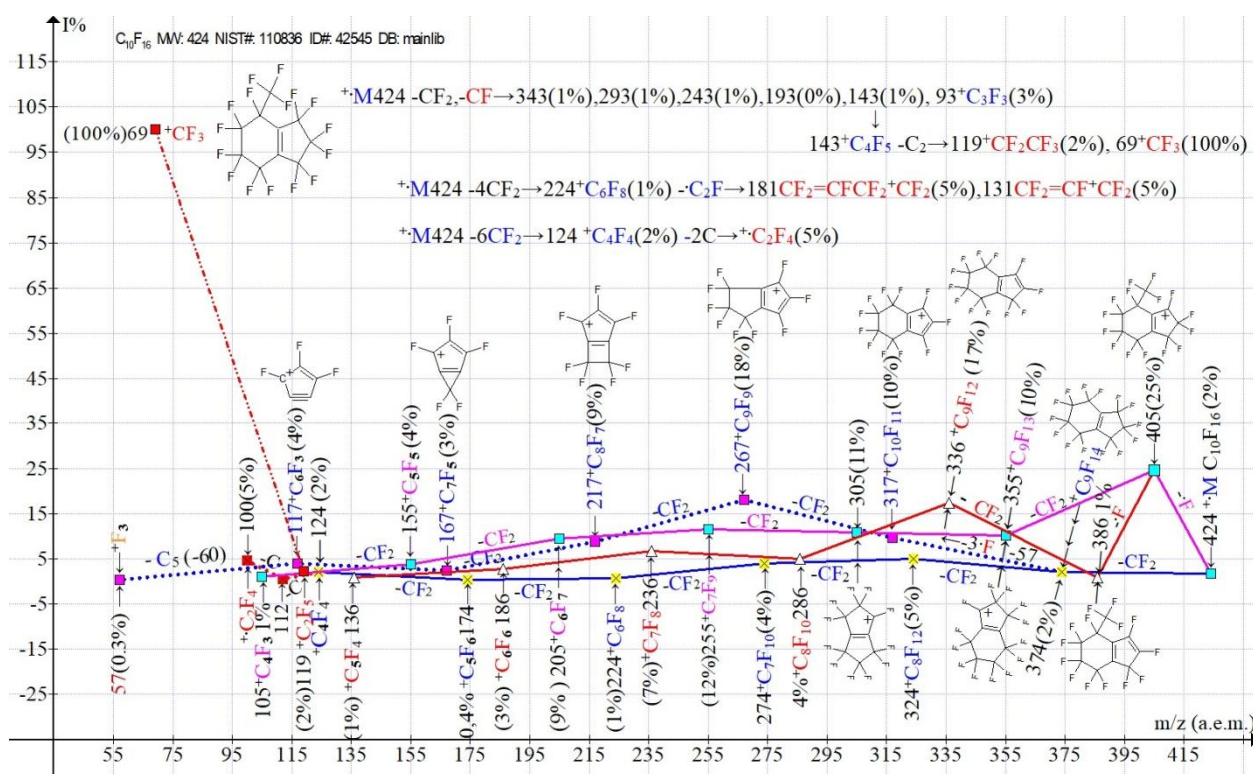


Рисунок 4. Три главных ионных серии ($M-F$, $M-CF$, $M-CF_2$) и их разветвления в масс-спектре перфтор [8-метилбицикло[4.3.0]нона-1(6)-ена] $C_{10}F_{16}$ MW: 424 (ИОХ АН СССР)

[NIST#](#): 110818 [ID#](#): 42546 [DB](#): mainlib.

В масс-спектре второго изомера (Рисунок 4) происходят те же первичные отрывы (-F, -CF₂, -CF), что и в спектре изомера (Рисунок 3). После первичного отрыва -CF₂, также как и в спектре на Рисунок 3, происходит вторичный синхронный выброс трех атомов фтора (-3F). Главным различием этих двух изомеров является резкое снижение интенсивности пика с *m/z* 274 ⁺C₇F₁₀ со 100% в спектре на Рисунок 3 до 1% в спектре изомера на Рисунок 4. Вероятной причиной такого понижения интенсивности может быть возникновение структуры с *m/z* 274 с напряженным трехчленным циклом. Перфторалкильный ион ⁺C₂F₅, вероятно, образуется при отрыве двух атомов углерода от иона с *m/z* 143 или одного атома углерода от аллильного иона ⁺C₃F₅.

Наибольшее снижение интенсивностей всех фрагментных пиков происходит в спектре изомера C₁₀F₁₆ с CF₃ группой в положении 2 (Рисунок 5), максимально приближенной к пятичленному циклу, и, вероятно, нарушающей симметрию молекулы.



отрыва атома фтора в серии ${}^+\text{M} - \text{F}$ возникает новая ионная серия с последней значащей цифрой «6». В результате вторичного синхронного отрыва трех атома фтора после первичного отрыва $-\text{CF}_2$ возникает новая серия с последней значащей цифрой «7». Эта вторичная ионная серия, начинающаяся с синхронного отрыва трех атомов фтора (-57), завершается образованием иона ${}^+\text{F}_3$ с m/z 57, что позволяет заключить о его относительной стабильности. Данный пример возникновения иона с m/z 57 ${}^+\text{F}_3$ не единственный. Этот ион также зафиксирован в масс-спектрах трех замещенных перфторциклогексенов ([5], Рисунки 12, 13 и 15).

Следует отметить, что после первичного отрыва $-\text{CF}_2$ в ионной серии, представленной на Рисунке 5, происходит вторичный выброс CF с образованием новой ионной серии с последней значащей цифрой «3». По причине слишком низкой интенсивности пиков этой серии, она не отражена на графике ионных серий, а представлена отдельной цифровой последовательностью фрагментации (строка 1, ${}^+\text{M} 424 -\text{CF}_2, -\text{CF} \rightarrow \dots$). Двумя другими последовательностями представлен процесс образования перфтораллильных ионов с m/z 181 и 131, а также иона ${}^+\text{C}_2\text{F}_4$. Вероятно, что первичные параллельные отрывы CF и CF_2 происходят от разных циклов. Первичный отрыв CF_2 происходит от единственной CF_3 группы шестичленного цикла, а первичный отрыв CF от одной из CF_2 групп пятичленного цикла. В результате пятичленный цикл раскрывается с образованием новой CF_3 группы. Причиной изменение порядка отрыва CF (вместо первичного отрывы, вторичный) возможно является нарушение симметрии молекулы группой CF_3 в положении 2.

Интенсивности пиков четырех структурных изомеров $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$, возникающих в результате первичных отрывов одних и тех же радикалов, различаются. Различная интенсивность пиков ${}^+\text{C}_8\text{F}_{11}$ с m/z 305 одной и той же ионной серии четырех структурных изомеров обусловлена их различным строением и различной топологией происходящих первичных отрывов. Так, интенсивности пиков четырех изомеров одной и той же ионной серии, начинающейся с первичного отрыва атома фтора и двух выбросов CF_2 с образованием иона с m/z 305 ${}^+\text{C}_8\text{F}_{11}$, следующие: 60% (Рисунок 2), 15% (Рисунок 3), 41% (Рисунок 4), 11% (Рисунок 5). Судя по минимальной интенсивности пика с m/z 305 ${}^+\text{C}_8\text{F}_{11}$ в спектре на Рисунке 5 (11%), наименее стабильным изомером является изомер $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$ с CF_3 -группой во втором положении.

Ионные серии двух конформеров (цис- и транс- перфтордекалина) $C_{10}F_{18}$

Масс-спектры двух конформеров $C_{10}F_{18}$ (цис- и транс-) существенно различаются интенсивностями пиков своих ионных серий, а также последовательностями вторичных отрывов трех атомов фтора (Рисунки 6 и 7).

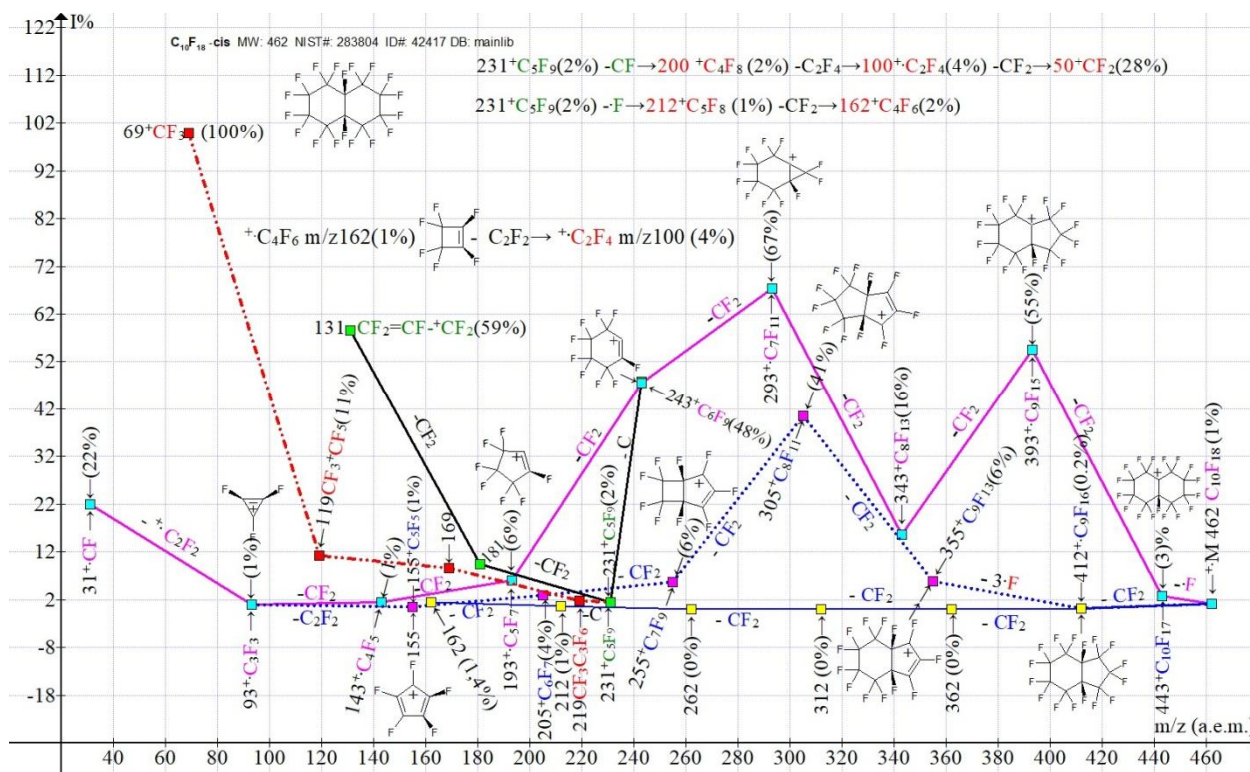


Рисунок 6. Две главных ионных серии ($M - \dot{F}$, $M - CF_2$) и их разветвления в масс-спектре $C_{10}F_{18}$ цис-перфтордекалина, MW: 462 (А. Плешкова, ИНЭОС АН СССР)

[NIST#](#): 283804 [ID#](#): 42417 [DB](#): mainlib.

В спектре цис-изомера (Рисунок 6) возникают две серии ионов: серия интенсивных пиков и серия пиков малой интенсивности. Серию малой интенсивности из шести пиков с последней значащей цифрой масс «2», образующуюся в результате шести последовательных выбросов CF_2 (синяя линия-желтый квадрат), завершает ион $^{+}C_4F_6$ с m/z 162(1%). Вероятно, что при отрыве молекулы перфторацетилен он превращается в ион $^{+}C_2F_4$ (4%). В этой же серии, после первого отрыва CF_2 происходит вторичный синхронный выброс трех атомов фтора, вероятно, от пятичленного цикла. Слабая серия пиков разветвляется с образованием новой интенсивной серии ионов с последней значащей цифрой масс «5». В новой серии ионов, помеченной синей пунктирной линией - фиолетовый квадрат возникает интенсивный ион с m/z 305 (41%) $^{+}C_8F_{11}$. Самая интенсивная серия пиков (фиолетовая линия - голубой квадрат), с последней значащей цифрой «3» возникает в результате первичного отрыва одного атома фтора и семи последовательных выбросов CF_2 . Семь последовательных отрывов CF_2

позволяют заключить, что первичный отрыв атома фтора происходил из *цис*-положения. При отрыве атома углерода от иона ${}^+\text{C}_6\text{F}_9$ с m/z 243 эта интенсивная серия разветвляется с образованием перфтраллильной серии ионов (черная линия -зеленый квадрат) с m/z 231 ${}^+\text{C}_5\text{F}_9$, 181 ${}^+\text{C}_4\text{F}_7$ и ${}^+\text{C}_3\text{F}_5$. При отрыве атома углерода от иона с m/z 231 ${}^+\text{C}_5\text{F}_9$ аллильная серия разветвляется с образованием перфторалкильной серии ионов (красный пунктир - красный квадрат) с m/z 219 ${}^+\text{C}_4\text{F}_9$, 169 ${}^+\text{C}_3\text{F}_7$, 119 ${}^+\text{C}_2\text{F}_5$, 69 ${}^+\text{CF}_3$ (100%). Серия самых интенсивных пиков и серия самых слабых пиков соединяются с образованием фрагментного иона ${}^+\text{C}_3\text{F}_3$ m/z 93 и его фрагментного иона ${}^+\text{CF}$ m/z 31. Еще две ионные серии, возникающих при отрывах от иона с m/z 231 радикала ${}^+\text{CF}$ с образованием перфторолефиновой серии ионов, а также атома $\dot{\text{F}}$ с образованием ионов с m/z 212 и m/z 162, не отражены на графике ионных серий на Рисунке 6 по причинам, затрудняющим его просмотр, а представлены двумя цифровыми последовательностями.

На Рисунке 7 представлены слабые ионные серии масс-спектра *транс*-перфтордекалина, менее стабильного конформера, чем *цис*-перфтордекалин.

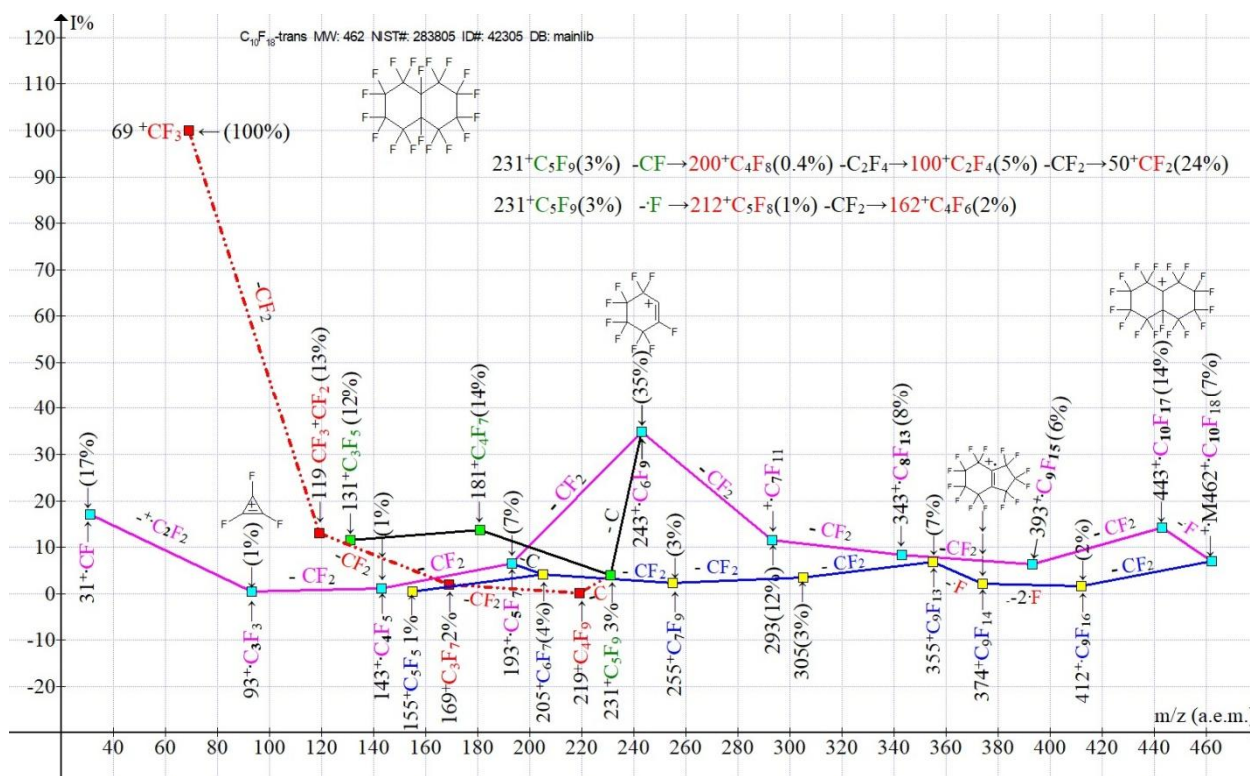


Рисунок 7. Две главных ионных серии ($M-F$, $M-\text{CF}_2$) и их разветвления в масс-спектре $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ *транс*-перфтордекалина, MW: 462 (А. Плешкова, ИИЭОС АН СССР) [NIST#](#): 283805 [ID#](#): 42305 [DB](#): mainlib.

Наиболее интенсивным фрагментным пиком масс-спектра *транс*-перфтордекалина становится пик с m/z 243 ${}^+\text{C}_6\text{F}_9$ (35%). По сравнению с масс-спектром *цис*-перфтордекалина,

интенсивность пика с m/z 293 $^{+}C_7F_{11}$ уменьшается с 67% до 12%, а пика с m/z 243 с 48% до 35%. Ион с m/z 243 фрагментирует как с последующими отрывами CF_2 с образованием иона с m/z 93 $^{+}C_3F_3$ (1%), так и с вторичным отрывом атома углерода, с образованием перфтораллильной серии ионов с m/z 231, 181 и 131. Вторичный отрыв атома углерода от иона с m/z 231 приводит к образованию перфторалкильной серии ионов с m/z 219, 169, 119, 69. Вторичные отрывы от иона с m/z 231 CF , и F , приводящие к образованию перфторолефиновой, а также ионной серии с m/z 212, 162 представлены на Рисунке 7 отдельно от графика ионных серий двумя цифровыми последовательностями. Во второй, более слабой ионной серии, начинающейся с отрыва CF_2 (синяя линия желтый квадрат) (Рисунок 7), вместо синхронного отрыва трех атомов фтора (Рисунок 6) происходит синхронный отрыв только двух атомов фтора, по-видимому, из двух *транс*-положений, а затем отрыв еще одного атома фтора от пятичленного цикла. Это косвенно подтверждают последующие выбросы четырех групп CF_2 с образованием иона $^{+}C_5F_5$. Сравнение интенсивностей пиков графиков ионных серий двух конформеров $C_{10}F_{18}$ (Рисунки 6 и 7) позволяет заключить, что *транс*-конформер менее стабилен, чем *цис*-конформер.

Заключение

Трансформацию масс-спектра перфторорганического соединения в его ионные серии можно реализовать с помощью компьютерной программы, преобразующей масс-спектр в соответствующие ионные серии. Программа должна определять цифровые значения величин всех происходящих первичных $^{+}M - \Delta_{1-N}$ отрывов радикалов. Выполнять поиск ряда последовательностей понижений масс ионов, соответствующих ионных серий, возникающих после первичных отрывов радикалов в результате регулярных выбросов группы CF_2 (-50 а.е.м.) с разными, но одинаковыми для каждой конкретной последовательности (ионной серии) последними значащими цифрами. Устанавливать прекращение регулярного отрыва CF_2 , в той или иной ионной серии в результате отрыва нестандартного радикала (F , C , CF , $2C$) вместо CF_2 -группы. Определять цифровые значения величин всех вторичных отрывов радикалов $^{+}I - \Delta_{1-N}$. Выполнять поиск новых последовательностей масс ионных серий после вторичных отрывов радикалов в результате выбросов CF_2 (-50 а.е.м.) и представлять библиотечный масс-спектр в виде его ионных серий. Для настройки компьютерной программы можно начать со спектров, ионные серии которых были установлены ранее.

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., Алгоритмы фрагментаций н-алканов и н-перфторалканов, *Fluorine notes*, **2020**, 1(128), 3-4.
2. Каграманов Н.Д., Три серии ионов масс-спектра перфтортрибутиламина (PFTBA), *Fluorine notes*, **2020**, 3(130), 1-2.
3. Каграманов Н.Д., Синхронный отрыв трех радикалов в ионных сериях масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиокса перфторалкил-галогенидов, *Fluorine notes*, **2024**, 2(153), 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.
5. Каграманов Н.Д., Ионные серии масс-спектров перфторциклогексанов и перфторциклогексенов с перфторалкильными заместителями, *Fluorine Notes*, **2025**, 1(158), 1-2.
6. Каграманов Н.Д., Последовательности фрагментаций - ионные серии масс-спектров н-алкилгалгенидов, α,ω -дигалогеналканов, α,ω -дигалогенперфторалканов. Эффект массы терминального галогенида и молекулярной массы цепи, *Fluorine Notes*, **2022**, 1(140), 5-6.