

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, А. П. ПЛЕШКОВА, В. И. ХВОСТЕНКО,  
И. И. ФУРЛЕЙ, Э. П. ЛУРЬЕ, Г. Г. МЕЛИКЯН, Р. А. БЕККЕР

МАСС-СПЕКТРЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ  
КЕТО- И ЕНОЛЬНОЙ ФОРМ ПЕНТАФТОРАЦЕТОНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 12 VII 1974)

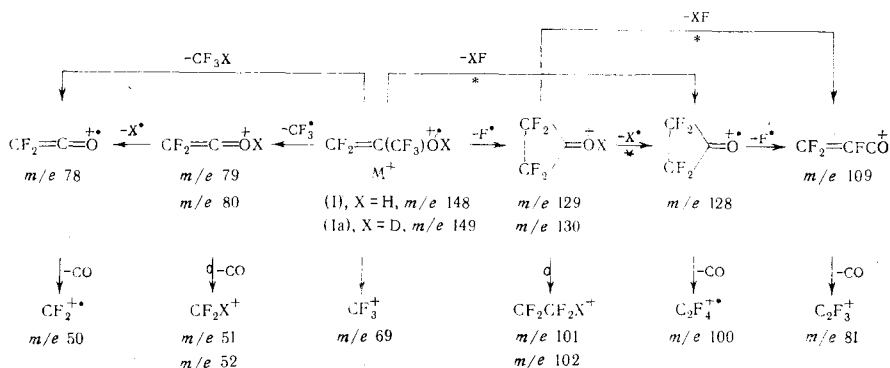
Многочисленные масс-спектрометрические исследования таутомерных превращений<sup>(1-4)</sup> и, в частности, кето-енольной таутомерии<sup>(3,4)</sup> ограничиваются данными о равновесных системах. Методом ион-циклотронного резонанса установлена структура таутомерных осколочных ионов винилтиольного и тиокарбонильного типов<sup>(5)</sup>, а также циклогексадиенон-фенольного<sup>(6)</sup>. Обнаруженная в<sup>(7)</sup> высокая устойчивость енольной формы пентафторацетона дала возможность изучения индивидуальных представителей прототропной (десмотропной) пары  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OH}$  (I) и  $\text{HCF}_2\cdot\text{COCF}_3$  (II).

Нами исследованы масс-спектры положительных и отрицательных ионов I, II и дейтероаналогов  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OD}$  (Ia) и  $\text{DCF}_2\text{COCF}_3$  (IIa).

Масс-спектры положительных ионов регистрировались на приборе МХ 1303 с баллонной системой напуска и счетчиком ионов СИ-01 при ионизирующем напряжении 30 и 12 эв.

Гидроксильный протон I легко обменивается на дейтерий под действием  $\text{D}_2\text{O}$  в системе напуска масс-спектрометра. Поэтому основные пути фрагментации I подтверждены дейтерометкой (рис. 1, схема 1).

Схема 1



Молекулярный ион I обладает высокой устойчивостью при 30 и 12 эв,  $W_M/I^* = 10$  и 65% соответственно (табл. 1). Характеристичный и доминирующий при 30 эв процесс фрагментации — одно- и двустадийное отщепление  $\text{CF}_3\text{H}$  с образованием иона  $m/e$  78; другое характеристичное направление распада состоит в одно- и двустадийном отщеплении  $\text{HF}$  с образованием интенсивного при 30 и 12 эв пика фрагмента  $m/e$  128, который элиминированием  $\text{CO}$  дает ион  $m/e$  100 (рис. 1, схема 1). Третий характеристичный процесс — последовательный выброс радикала  $\text{F}^*$  и  $\text{HF}$ . Образую-

\*  $W_M$  — стабильность молекулярного иона, равная  $IM/\Sigma I \cdot 100$ ,  $IM$  — интенсивность молекулярного иона,  $\Sigma I$  — полный ионный ток.

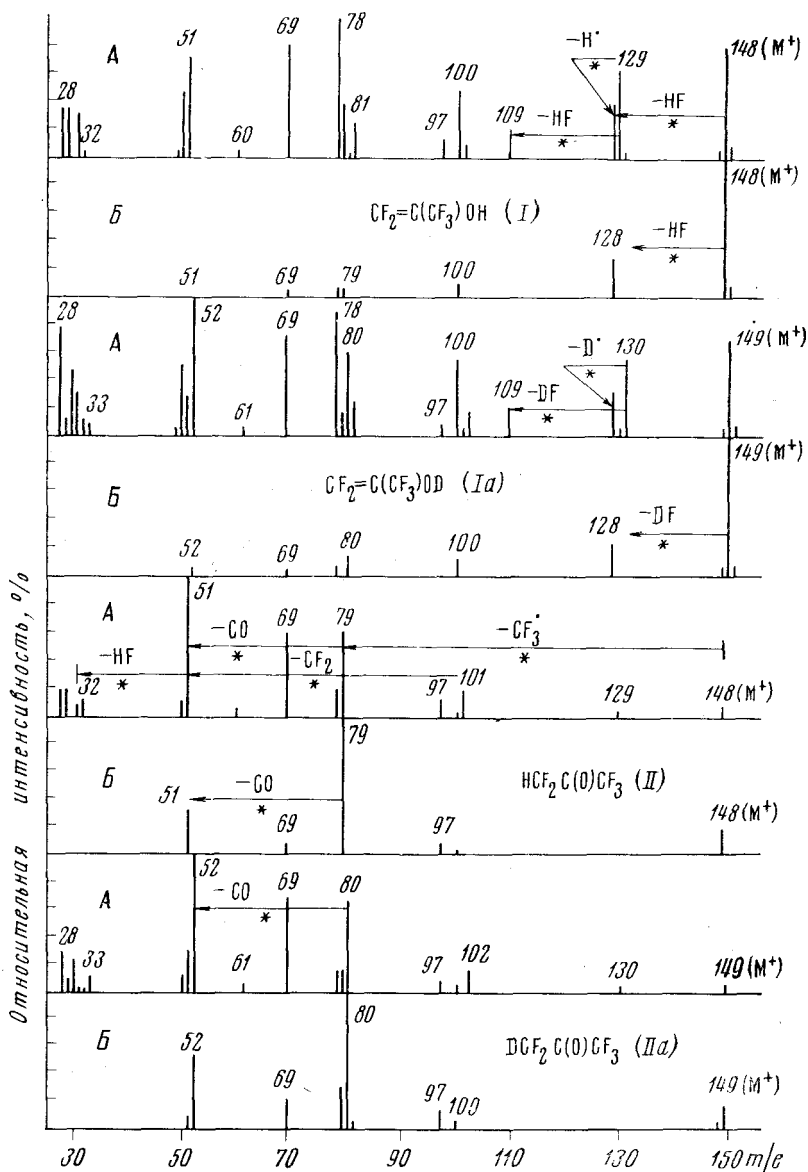
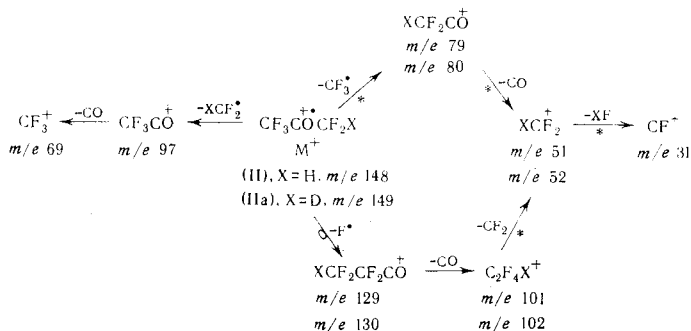


Рис. 1. Масс-спектры I, Ia, II и IIa при ионизирующем напряжении 30 (А) и 12 (Б) эВ

щийся при этом ион  $m/e$  109 с отщеплением CO превращается в ион  $m/e$  81 (рис. 1, схема 1). Фрагменты  $m/e$  101, 97, 60 и 51 ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{CHFCO}^+$  и  $\text{CF}_2\text{H}^+$ ) соответствуют, по-видимому, перегруппировке осколочных ионов и частично молекулярного иона I (возможно, под электронным ударом).

Фрагментация II также подтверждена дейтерометрой (рис. 1, схема 2). Поскольку кетон II не енолизуется, то введение метки осуществлялось термической изомеризацией Ia непосредственно в системе напуска масс-спектрометра. Для контроля полноты изомеризации масс-спектры I и Ia исследованы в температурном интервале от 20 до 230° С. При 200° спектр I идентичен масс-спектру заведомого кетона II. В присутствии  $\text{D}_2\text{O}$  изомеризация в соответствии с данными (7) осуществляется при более низкой температуре (табл. 1).

## Схема 2



Устойчивость  $\text{M}^+$ /II значительно ниже, чем  $\text{M}^+$ /I при 30 и 12 эв.  $W_{\text{M}^+/\text{II}} = 2,1$  и 11% соответственно (табл. 1). Таким образом, однозначно подтверждены данные о большей стабильности  $\text{M}^+$  енола по сравнению с кетоном (3, 4). Снижение стабильности  $\text{M}^+$ /II объясняется, по-видимому, возможностью отрыва  $\text{CF}_3^*$  с образованием устойчивого иона  $m/e\ 79$  (схема 2). Этот путь распада — основной для II (8) (рис. 1) (в низковольтном

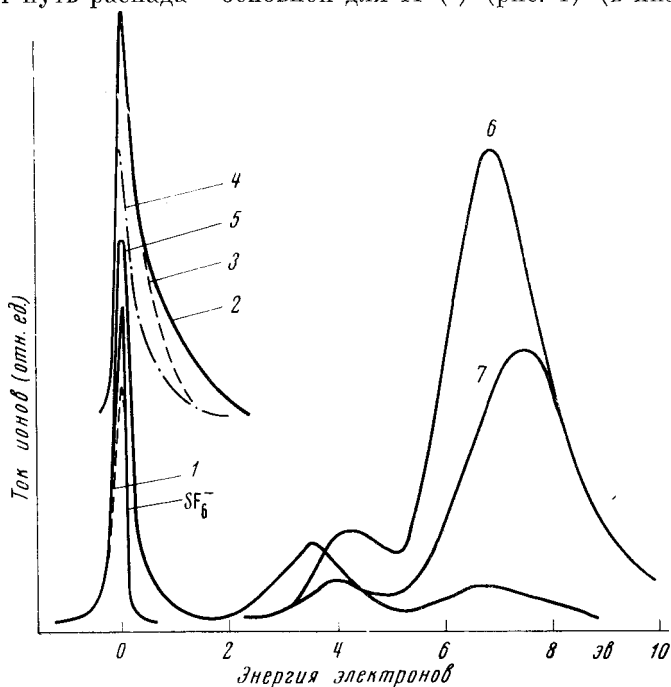


Рис. 2. Кривые эффективности выхода отрицательных ионов с  $m/e$ : 1 — 148, 3 — 128, 4 — 112, 6 — 69, 7 — 19 для I и II; 2 — 131, 5 — 86 для I

спектре пик, отвечающий иону  $m/e\ 79$ , максимален) и является характерным для сходных кетонов (9). Для I это направление распада значительно подавлено при 30 эв и практически отсутствует при 12 эв. Вклад иона  $m/e\ 79$  в общий ионный ток в спектре II при 30 и 12 эв составляет 16,5 и 56%, тогда как в спектре I эти значения равны 5,3 и 3,3% соответственно (табл. 1). В случае II последующий распад иона  $m/e\ 79$  с выбросом CO приводит к фрагменту  $m/e\ 51$ , пик которого основной в спектре при 30 эв. Этот же фрагмент образуется в результате характеристического распада иона  $(\text{M}-\text{F})^+$   $m/e\ 129$  путем последовательного отщепления CO (ион  $m/e\ 101$ ) и  $\text{CF}_2$ .

Масс-спектры отрицательных ионов — диссоциативного

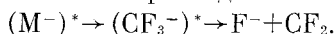
Относительная интенсивность при 30 и 12 эв, соответственно в процентах от полного ионного тока  $\Sigma_{28}I$ 

Соединение	T, °C	m/e 148		m/e 149		m/e 79		m/e 80		m/e 51		m/e 52	
I и Ia *	20	10	65	8,5	59,3	5,3	3,3	6,3	8,5	9,1	1,1	10,4	2,5
	50	9,5	45	3,9	23	11,3	15,9	14,2	29,5	15	4,8	20	14,2
	100	5,8	31	2,7	18,9	13,2	23,4	15,6	34,4	18,8	11,4	20,6	16
	150	5,5	23	2,1	9,2	14	27,4	14,1	36,8	20,4	15,1	20,5	17,3
	200	2,8	10,7	1,4	8,05	19,4	41,5	14,3	36,8	24,6	21,4	23	19,9
	230	2,3	9,3	1,1	7,2	18,2	42,5	14,8	39	24,6	24	22,6	20,8
II	20	2,1	11	—	—	16,5	56	—	—	27,6	18,3	—	—

\* Ia: m/e 149, 80, 52.

резонансного захвата электронов (д.р.з.э.) и времена жизни  $M^-$  I и II измерены по методикам (<sup>10-12</sup>) при температуре в системе напуска 20°.

Масс-спектры д.р.з.э. приведены в табл. 2. Масс-спектр II исследован после термической изомеризации I в системе напуска (нагревание до 300° в течение 30 мин.). На рис. 2 показаны совпадающие кривые эффективности выхода отрицательных ионов для I и II. При захвате электронов I и II образуются два резонансных состояния ( $M^-$ )\*. Низкоэнергетическое состояние отвечает, по-видимому, ядерно-возбужденному Фешбаховскому резонансу (<sup>13, 14</sup>). В этой энергетической области наблюдаются отрицательные молекулярные ионы I и II, устойчивые относительно автоионизации. Фрагментные ионы m/e 131, 128, 112 и 86 образуются многоканальным распадом ( $M^-$ )\*. Второе состояние ( $M^-$ )\* связано с электронно-возбужденным Фешбаховским резонансом (<sup>13, 14</sup>). При его распаде образуются ионы m/e 69 и 19. В этой области сдвиг резонансного максимума иона m/e 19 на 0,64 эв в сторону высоких энергий связан, по-видимому, с последовательным распадом:



В спектрах д.р.з.э. I и II наблюдаются следующие различия. В случае II отсутствуют ионы m/e 131 ( $M-OH$ )<sup>-</sup> и m/e 86  $CF_3OH$ <sup>-</sup>, а интенсивность иона m/e 112 ( $M-FOH$ )<sup>-</sup> в 6 раз ниже (табл. 2), что, по-видимому, связано с невозможностью прямого отрыва OH-группы в II. Кроме того, время жизни  $M^-/I$  (39 мксек) несколько выше, чем  $M^-/II$  (33 мксек).

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 VII 1974

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Schamp, M. Vandewalle, M. Francque, Bull. Soc. chim. Belg., v. 76, 528 (1967).  
<sup>2</sup> C. Djerassi, Chem. and Ind., 1965, 1697. <sup>3</sup> L. Zamir, B. S. Jensen, E. Larsen, Org. Mass Spectrom., v. 2, 49 (1969). <sup>4</sup> M. E. Rennekamp, J. V. Pankstelis, R. J. Cooks, Tetrahedron, v. 27, 4407 (1971). <sup>5</sup> K. B. Tomer, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 5335 (1973). <sup>6</sup> K. B. Tomer, C. Djerassi, Tetrahedron, v. 29, 3491 (1973). <sup>7</sup> P. A. Беккер, Г. Г. Меликян и др., ДАН, т. 217, № 6 (1974). <sup>8</sup> Дж. Майер, Успехи химии фтора, М.—Л., 1964, стр. 275. <sup>9</sup> J. B. Hynes, R. C. Price et al., Canad. J. Chem., v. 45, 2278 (1967). <sup>10</sup> В. А. Мазунов, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. эксл., № 4, 223 (1969). <sup>11</sup> В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 680. <sup>12</sup> В. А. Мазунов, И. И. Фурлей и др., Приборы и техн. эксл., № 1, 249 (1974). <sup>13</sup> J. N. Bardsley, F. Mandl, Rep. Progr. Phys., v. 31, 471 (1968). <sup>14</sup> J. G. Dillard, Chem. Rev., v. 73, 589 (1973).