

Tomasz J. Wąsowicz¹, Bogusław Pranszke²

¹ Politechnika Gdańska

² Akademia Morska w Gdyni

O NIEZWYKŁYCH KANAŁACH ROZPADU CZĄSTECZEK TETRAHYDROFURANU BOMBARDOWANYCH JONAMI O⁺

W pracy przedstawiono wyniki doświadczenia, w którym zderzano jony dodatnie tlenu O⁺ z cząsteczkami tetrahydrofuranu (THF, C₄H₈O). Zaobserwowano fragmentację THF-u na szereg fragmentów atomowych i cząsteczkowych, wśród których zarejestrowano wzbudzone rodniki OH(A²Σ⁺). Ponieważ pierścień tetrahydrofuranu nie posiada grupy hydroksylowej, zatem detekcja pasm emisyjnych OH(A²Σ⁺-X²Π) jest dowodem migracji wodoru i formowania się unikatowych kanałów rozpadu THF-u. W artykule zaproponowano prawdopodobne procesy zderzeniowe oraz ścieżki fragmentacji prowadzące do powstania fragmentów OH.

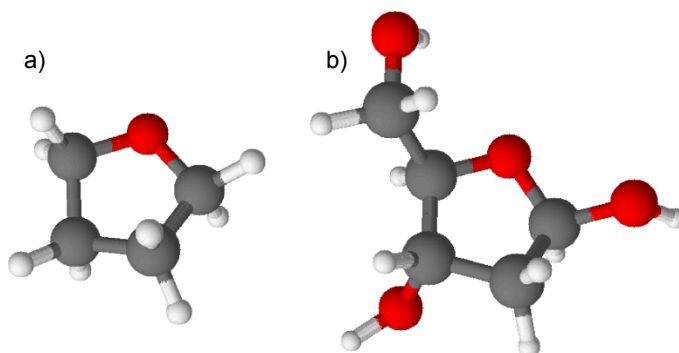
Słowa kluczowe: tetrahydrofuran, fragmentacja, zderzenia, jony tlenu, migracja wodoru.

WSTĘP

Zrozumienie zjawisk zachodzących w wielu różnych środowiskach, poczynając od przestrzeni kosmicznej i oddziaływania wiatru gwiazdowego z materią międzygwiazdową, a kończąc na komórkach biologicznych i wpływie na DNA i RNA wiązek protonowych oraz ciężkich jonów stosowanych w hadronoterapii, wymaga znajomości procesów fizykochemicznych indukowanych zderzeniami jonów z tarczami cząsteczkowymi. W odróżnieniu od promieniowania elektromagnetycznego jony wywołują szereg procesów zderzeniowych poprzedzających fragmentację tarczy. Tym samym zderzenia jonów i cząsteczek mogą prowadzić do powstawania niespotykanych reakcji i produktów rozpadu. Ostatnio autorzy wykazali [16], że reakcje te wymagają reorganizacji położenia jąder atomowych w cząsteczce w wyniku zrywania się starych wiązań i powstawania nowych i są nieodłącznie związane z przemieszczaniem się atomów wodoru wzdłuż pierścienia tarczy.

W ostatniej dekadzie obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania przede wszystkim problematyką oddziaływania jonów z jednostkami strukturalnymi aktywnych biologicznie cząsteczek lub ich pochodnymi (patrz [4] i zawarte tam referencje). Dlatego w niniejszym artykule przedstawiono wyniki zderzeń jonów dodatnich O⁺ z cząsteczkami tetrahydrofuranu. Tlen wybrano ze względu na to, że stanowi jeden z najważniejszych pierwiastków biogennych, natomiast tetrahydrofuran (rys. 1a) – ponieważ jest on najprostszym analogiem deoksyrybozy (dR) (rys. 1b) – cukru będącego składnikiem DNA. Doświadczenie przeprowadzono

przy użyciu emisyjnej spektroskopii zderzeniowej [4, 11, 15], która pozwala na identyfikację wzbudzonych produktów reakcji poprzez analizę wyemitowanego przez nie promieniowania optycznego. Widma emisyjne zarejestrowane w zakresie długości fal 2600–3500 Å ujawniają istnienie oscylacyjno-rotacyjnych pasm cząsteczek OH i CH wzbudzonych odpowiednio do stanów elektronowych $A^2\Sigma^+$ i $C^2\Sigma$. Szczególnie intrygujące jest pojawienie się linii spektralnych drobiny OH, ponieważ w strukturze tetrahydrofuranu nie ma grupy hydroksylowej (rys. 1a). Obecność pasm emisyjnych OH($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) może być dowodem migracji wodoru i formowania się unikalnych kanałów rozpadu THF-u. Opierając się na zmierzonych krzywych wzbudzenia fragmentów OH($A^2\Sigma^+$) oraz CH($C^2\Sigma$) w zależności od energii padających pocisków, przedyskutowano możliwe procesy zderzeniowe oraz ścieżki fragmentacji THF-u prowadzące do powstania fragmentów OH.



Rys. 1. Schemat cząsteczki: a) tetrahydrofuranu, b) deoksyrybozy. Budowa obu cząsteczek opiera się na pierścieniu furanowym. Na czerwono oznaczono atomy tlenu, na szaro – atomy węgla, zaś na biało – atomy wodoru

Fig. 1. Structure of: a) tetrahydrofuran, b) deoxyribose. The furanose ring is incorporated into the structure of both molecules. The labeling of the atoms is shown. The color code: carbon atom is gray, oxygen atom is red, and hydrogen atom is white

1. PRZEBIEG DOŚWIADCZENIA

Aparaturę wykorzystywaną w doświadczeniu szczegółowo opisano w [11]. Układ doświadczalny składa się z trzech komór próżniowych, pompowanych różnicowo, mieszczących źródło jonów, spektrometr masowy do selekcji jonów i komórkę zderzeniową. W źródle jonów tlen jest doprowadzany w pobliże gorącej katody. W zderzeniach z elektronami następuje jonizacja tlenu. Jony są wyciągane ze źródła i przyspieszane do energii 1000 eV. Następnie, po przejściu przez spektrometr masowy, a przed wejściem do komórki zderzeniowej, jony tlenu są spowalniane do energii wymaganej w doświadczeniu. Światło powstające w wyniku zderzeń wiązki O^+ z badaną drobiną zbierane jest przez układ detekcji. Układ ten składa się z szeregu zwierciadeł aluminiowych, monochromatora siatkowego

McPherson model 218 oraz detektora wielokanałowego. Prąd jonów tlenu mierzony na płytce umieszczonej za komorą zderzeń typowo wynosił kilkadziesiąt nA dla energii 1000 eV. Zmniejszanie energii wiązki powodowało zwykle obniżenie natężenia obserwowanego prądu jonów. Układ detekcji zastosowany w doświadczeniu pozwalał na zarejestrowanie w 1024 kanałach widma w zakresie od 200 do 600 nm (rozdzielczość zależna od użytej siatki dyfrakcyjnej). W trakcie pomiarów rejestrowano niski, w porównaniu do sygnału, prąd ciemny (ok. 2 zliczeń na sekundę). Typowy sygnał był rzędu kilkudziesięciu zliczeń na sekundę. Ciśnienie gazu w komórce zderzeniowej wynosiło 2 Pa i było kontrolowane za pomocą manometru pojemnościowego. Tak niskie ciśnienie zapewniało spełnienie w komórce zderzeniowej warunków pojedynczego zderzenia.

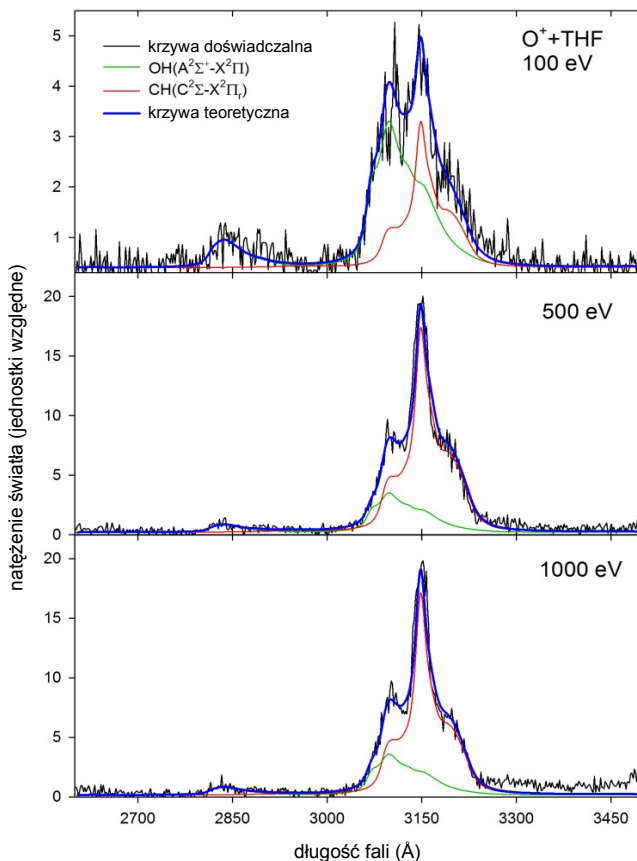
2. WYNIKI I DYSKUSJA

2.1. Identyfikacja produktów

Na rysunku 2 przedstawiono widma emisyjne wzbudzonych produktów powstałych w wyniku zderzenia jonów tlenu z THF zmierzone dla energii 100, 500 i 1000 eV.

Widma ujawniają istnienie pasm molekularnych cząsteczek OH i CH, które rozpoznano na podstawie danych spektroskopowych przedstawionych w pracach [2, 8]. Ponieważ pasma te się nakrywają, w celu ich ścisłej identyfikacji do danych doświadczalnych dopasowano odpowiednie krzywe teoretyczne¹ przy użyciu programu komputerowego Lifbase [7]. Z dopasowań wynika, że widmo OH($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) położone jest w zakresie widmowym 2800–3250 Å. W szczególności intensywne pasmo przy 3080 Å w widmie OH można przypisać wzbudzeniom oscylacyjnym $\Delta v = 0$ przejścia elektronowego ze stanu wzbudzonego $A^2\Sigma^+$ do stanu podstawowego $X^2\Pi$. Pasma o małej intensywności przy długości fali ~2830 Å powstaje w wyniku przejść oscylacyjnych z $\Delta v = 1$. Tym niemniej dużo większym natężeniem, zwłaszcza przy wyższych energiach, charakteryzuje się pasmo emisyjne $C^2\Sigma-X^2\Pi_r$ cząsteczki CH widoczne w zakresie 3050–3250 Å. W tabeli 1 przedstawiono temperatury oscylacyjne i rotacyjne otrzymane z dopasowań konturów teoretycznych do punktów doświadczalnych dla obu cząsteczek. Analizując odpowiednie natężenia linii przedstawione na rysunku 2 oraz dane zebrane w tabeli 1, można stwierdzić, że zarówno OH, jak i CH wykazują bardzo silne wzbudzenie oscylacyjno-rotacyjne.

¹ W procedurze dopasowania przyjęto populację stanów oscylacyjnych i rotacyjnych opisaną rozkładem Boltzmanna, kontur linii opisany krzywą Voigta i szerokość połówkową równą 25 Å.



Rys. 2. Widma emisyjne wzbudzonych produktów powstałych w wyniku zderzenia jonów tlenu z THF. Widma skorygowano na transmisję układu optycznego. W celu zarejestrowania możliwie szerokiego zakresu spektralnego zdecydowano się na pomiar ze zdolnością rozdzielczą $\Delta\lambda = 25 \text{ \AA}$

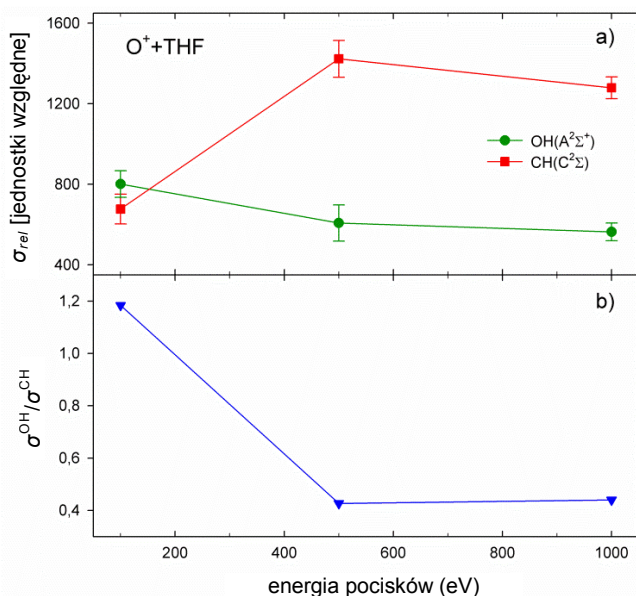
Fig. 2. Emission spectra of tetrahydrofuran fragmentation products measured with an optical resolution $\Delta\lambda$ of 25 \AA (fwhm). The spectra were corrected for the wavelength dependence of the sensitivity of the detection system

Tabela 1. Temperatury oscylacyjne (T_{osc}) i rotacyjne (T_{rot}) otrzymane z dopasowania
Table 1. The vibrational (T_{osc}) and rotational (T_{rot}) temperatures obtained from fittings

Energia pocisków [eV]	T_{osc} [K]	T_{rot} [K]
OH($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$)		
100	8700	4000
500	8000	5000
1000	8000	5200
CH($C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$)		
100	8000	13000
500	10000	10000
1000	6000	9000

2.2. Krzywe wzbudzenia

Na rysunku 3a pokazano względne przekroje² na wzbudzenie fragmentów OH($A^2\Sigma^+$) i CH($C^2\Sigma$) w funkcji energii padających kationów O^+ . Funkcja wzbudzenia OH($A^2\Sigma^+$) przyjmuje największe wartości w zakresie niskich energii pocisków. Wraz ze wzrostem energii zmniejsza się natężenie emisji fragmentu OH($A^2\Sigma^+$). Zupełnie inny przebieg ma krzywa wzbudzenia CH($C^2\Sigma$), która do 500 eV gwałtownie wzrasta, a powyżej 500 eV zaczyna nieznacznie opadać. Z kolei na rysunku 3b przedstawiono wykres stosunku natężeń emisji OH i CH w funkcji energii pocisków. Jak widać, przy niskich energiach rodniki OH intensywnie powstają w stosunku do CH, natomiast wraz ze wzrostem energii do 500 eV ich produkcja gwałtownie maleje. Powyżej 500 eV σ_{OH}/σ_{CH} stabilizuje się. Powyższe obserwacje mogą sugerować, że oba fragmenty powstały w wyniku odmiennych procesów zderzeniowych, a ich produkcja może być selektywnie wzbudzana poprzez dobór odpowiedniej energii.



Rys. 3. a) Funkcje wzbudzenia rodników OH i CH odpowiednio do stanów $A^2\Sigma^+$ i $C^2\Sigma$, b) stosunek natężeń OH i CH w funkcji energii pocisków

Fig. 3. a) Emission yields of the OH and CH fragments excited to $A^2\Sigma^+$ i $C^2\Sigma$ states, respectively; b) the ratio of emission yields of the OH to CH as a function of collision energy

² Względny przekrój czynny na fragmentację ze wzbudzeniem do określonego stanu energetycznego nazywa się funkcją (lub krzywą) wzbudzenia badanego produktu.

2.3. Procesy zderzeniowe

Wyniki doświadczalne można zinterpretować, opierając się na występowaniu czterech procesów zderzeniowych poprzedzających fragmentację tarczy (patrz [4] i zawarte tam referencje). Pierwszą reakcją jest przekaz ładunku, polegający na wyrwaniu elektronu z tarczy i przechwyceniu go przez dodatnio naładowany pocisk. Drugim rozważanym rodzajem zderzeń są zderzenia prowadzące do utworzenia nietrwałego kompleksu jon–cząsteczka w wyniku elektrostatycznego oddziaływania ładunku jonu z trwałym momentem dipolowym tarczy. Kolejna reakcja polega na jonizacji tarczy i przeniesieniu elektronu do kontinuum. Ostatni proces prowadzi do wzbudzenia neutralnej tarczy. W zależności od energii zderzeń reakcje te mogą prowadzić do powstania produktów w podstawowych stanach energetycznych lub też wzbudzonych.

W najprostszym teoretycznym przybliżeniu reakcje zderzeniowe rozpatruje się jako ruch pocisku i atomów tarczy wzdłuż powierzchni energii potencjalnej. System pocisk–tarcza traktuje się wtedy jako tymczasową quasi-molekułę, której ewolucję można śledzić w układzie współrzędnych związanych z odległością międzyjądrową pomiędzy środkiem masy tarczy a jonem [1]. W tak zdefiniowanym układzie współrzędnych pierwsza reakcja może zachodzić na znacznych odległościach, nawet rzędu kilku angstromów [1], zaś pozostałe procesy wymagają znacznego zbliżenia się zderzanych obiektów. Dlatego też energia, a tym samym prędkość, z jaką porusza się pocisk, wymusza pewne ograniczenia na układzie.

Ze względu na swoją masę kationy tlenu są stosunkowo wolnymi pociskami – energia 1000 eV odpowiada szybkości równej 110 km/s. Przy tak małych szybkościach zanim nastąpi przekaz ładunku, cząsteczka tarczy zdąży już ulec rozpadowi. Być może dlatego, badając uprzednio zderzenia tetrahydrofuranu z kationami O^+ [4], autorzy nie zaobserwowali żadnych śladów reakcji przekazu ładunku. Pojawienie się emisji pochodzącej od fragmentów $CH(C^2\Sigma)$ może z kolei sugerować znaczną fragmentację tetrahydrofuranu, do której muszą jednocześnie prowadzić trzy pozostałe procesy zderzeniowe. Przyglądając się rysunkowi 3, można zauważyć, że przy energii równej 100 eV występuje obfita produkcja OH, która zmniejsza się wraz ze wzrostem energii. Wzrost natężenia funkcji wzbudzenia przy niskich energiach sugeruje tworzenie się nietrwałego kompleksu $[O-THF]^+$, z którego następnie odłącza się fragment OH. Wydaje się, że przy energiach poniżej 100 eV tworzenie się kompleksów jest dominującym procesem zderzeniowym [16]. Natomiast wraz ze wzrostem energii/prędkości O^+ krzywa wzbudzenia $OH(A^2\Sigma^+)$ opada, gdyż czas oddziaływania się skraca, zmniejszając prawdopodobieństwo utworzenia kompleksu. W zakresie energii 500–1000 eV większą rolę zaczyna odgrywać dysocjacja, jonizacja i wzbudzeniowa THF-u.

2.4. Ścieżki fragmentacji THF-u

Jak odnotowano w podpunkcie 2.3, fragmentację tetrahydrofuranu mogą poprzedzać cztery procesy zderzeniowe. Trzy pierwsze procesy prowadzą do powstania wzbudzonego jonu macierzystego THF-u³, zaś ostatni pozostawia wzbudzoną neutralną cząsteczkę. Zatem rodnik OH może powstać tylko na dwa sposoby: poprzez rozpad neutralnego tetrahydrofuranu albo przez fragmentację jego jonu macierzystego.

Fragmentacja drobin heterocyklicznych, w tym tetrahydrofuranu, rozpoczyna się zazwyczaj od zerwania najsłabszego wiązania między węglem a heteroatomem (C–O dla THF-u) i otwarcia pierścienia. SenGupta i współpracownicy [13] wykazali ostatnio, że naświetlając neutralny tetrahydrofuran wiązką laserową o długości fali 1930 Å, można otrzymać rodnik OH w trzyetapowym procesie fragmentacji, która rozpoczyna się właśnie od otwarcia pierścienia przez zerwanie wiązania C–O i utworzenia tymczasowego pseudoliniowego rodnika THF. Utworzenie OH wymaga migracji wodoru na atom tlenu z sąsiedniego atomu węgla i pęknięcie pojedynczego wiązania C–OH. W tym miejscu należy dodać, że proces fotodysocjacji prowadzi do powstania OH w podstawowym stanie elektronowym, charakteryzującym się znikomym wzbudzeniem oscylacyjno-rotacyjnym. Można by oczekiwać, że w przypadku dysocjacji wzbudzeniowej indukowanej zderzeniami z jonami mechanizm formowania się cząsteczki OH jest analogiczny, tylko powinien on przebiegać za pośrednictwem wysoko wzbudzonych stanów elektronowych⁴.

W przypadku rozpadu jonu macierzystego tetrahydrofuranu prawdopodobne ścieżki fragmentacji prowadzące do powstania fragmentów OH powinny być zgodne z rezultatami spektrometrii masowej. Z analizy widm masowych THF-u zderzanego z protonami [12] wynika, że najintensywniejszy kation to cyklopropan C₃H₆⁺ o stosunku masy do ładunku $m/z = 42$. Odpowiadającym mu neutralnym fragmentem jest formaldehyd CH₂O ($m/z = 30$). Po przeskoku wodoru z C na O formaldehyd może rozpaść się na dwie cząsteczki CH i OH. Drugi co do intensywności fragment stanowi kation C₃H₅⁺ ($m/z = 41$) [10], który tworzy się wraz z neutralnym rodnikiem metoksylovym CH₃O ($m/z = 31$). Rodnik ten może dalej ulegać fragmentacji na dwa sposoby. Po pierwsze, na wodór i formaldehyd, którego dalszy rozpad może prowadzić, zgodnie z poprzednim kanałem, do powstania

³ W przypadku kompleksów jon–drobina oba składniki ustawiają się tak, aby dodatnie i ujemne ich części maksymalnie się przyciągały [3]. Można stosunkowo łatwo wykazać [3], że są one na tyle odseparowane, iż wykazują reaktywności podobne do oddzielonych składników. Wówczas cząsteczkę można traktować jako wzbudzoną do pseudojonowych stanów. Obliczenia teoretyczne pokazują [10], że z powodu obecności wolnej pary elektronowej atomu tlenu w strukturze tetrahydrofuran może łatwo koordynować kationy Li⁺ w pozycji tlenu. Przez analogię można sądzić, że mało prawdopodobne jest przyłączenie O⁺ w innej pozycji.

⁴ Stany takie wykryto w fotodysocjacji tetrahydrofuranu z użyciem promieniowania synchrotronowego [14]. Badania te pokazują [14], że cząsteczka THF-u po otrzymaniu kwantu promieniowania o energii większej od wartości energii pierwszego potencjału jonizacyjnego ($E_{IP} = 9,72$ eV [5]) zostaje wzbudzona do tzw. stanu nadwzbudzonego. Stany te leżą w kontinuum jonizacyjnym, mają charakter stanów rydbergowskich i są zbieżne do kolejnego progu jonizacyjnego [6]. W procesach fragmentacji są stanami pośrednimi, z których drobina może dalej ulec samojonizacji lub może zdysocjować na neutralne fragmenty.

OH. Druga droga może być bezpośrednio związana z migracją wodoru i rozpadem rodnika CH_2OH na grupę hydroksylową (OH) i grupę metylenową (CH_2).

W tym miejscu należy wykluczyć mechanizm powstania OH, w którym O^+ bezpośrednio łączy się z którymś z wodorów. Utworzenie neutralnej cząsteczki OH w powyższym procesie wymaga nie tylko przeskoku atomu wodoru z pierścienia na jon tlenu, ale także wychwytu dodatkowego elektronu. Biorąc pod uwagę fakt, że w poprzednim doświadczeniu [4] autorzy nie zaobserwowali śladów reakcji przekazu ładunku, reakcja taka wydaje się być mało prawdopodobna.

PODSUMOWANIE

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki doświadczenia, w którym zderzano jony dodatnie tlenu O^+ z cząsteczkami tetrahydrofuranu. Zaobserwowano, że zderzenia O^+ z THF-em powodują rozpad tarczy na szereg wzbudzonych fragmentów, wśród których zarejestrowano wzbudzone rodniki $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$. Występowanie emisji pochodzącej od drobin OH jest unikatowe, bowiem pierścień tetrahydrofuranu nie posiada w swojej strukturze grupy hydroksylowej.

W pracy zaproponowano szereg procesów zderzeniowych i kanałów rozpadu THF-u prowadzących do powstania fragmentu OH. Wszystkie ścieżki fragmentacji wymagają otwarcia pierścienia tetrahydrofuranu i transferu wodoru na atom tlenu. Ponadto na podstawie zależności energetycznych pokazanych na rysunku 3 można stwierdzić, że produkcja OH może być selektywnie kontrolowana poprzez dobór odpowiedniej energii. Może to mieć znaczenie w przypadku projektowania efektywnej terapii wiązkami jonowymi. Powstający w wyniku oddziaływania jonów z komórkami biologicznymi rodnik OH jest bardzo reaktywny i może uszkadzać wszystkie organiczne molekuly komórkowe, w tym DNA [9]. Dlatego doskonale nadaje się do selektywnego niszczenia komórek rakowych, zwłaszcza że okres półtrwania OH wynosi tylko 10^{-9} s [9].

LITERATURA

1. Bacchus-Montabonel M.-C., *Ab initio treatment of ion-induced charge transfer dynamics of isolated 2-deoxy-D-ribose*, The Journal of Physical Chemistry A, 2014, no. 118, p. 6326–6332.
2. Bass A.M., Broida H.P., *A Spectrophotometric Atlas of the Spectrum of CH from 3000Å to 5000Å*, U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1961.
3. Bowen R.D., *Ion-Neutral Complexes*, Accounts of Chemical Research, 1991, no. 24, p. 364–371.
4. Ehbrecht A., Kowalski A., Ottinger C., *Hot-atom chemiluminescence: a beam study of the reactions $\text{C}(3P)+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}(A\ 2\Delta, B\ 2\Sigma^-, C\ 2\Sigma^+)+\text{H}$* , Chemical Physics Letters, 1998, no. 284, p. 205–213.
5. Giuliani A., Limao-Vieira P., Duflo D. *et al.*, *Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by VUV spectroscopy and ab initio calculations*, The European Physical Journal D, 2009, no. 51, p. 97–108.

6. Hatano Y., *Interaction of vacuum ultraviolet photons with molecules. Formation and dissociation dynamics of molecular superexcited states*, Physics Reports, 1999, no. 313, p. 109–169.
7. Luque J., Crosley D.R., LIFBASE: *Database and Spectral Simulation (Version 1.5)*, SRI International Report MP 99-009, 1999.
8. Müller U., Bube T., Schulz G., *Electron impact dissociation of H₂O: emission cross sections for OH*, OH +*, H*, and H₂O +* fragments*, Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 1993, no. 25, p. 167–174.
9. Oliński R., Jurgowiak M., *Iron metabolism, oxidative DNA damage and atherosclerosis*, Acta Angiologica, 2002, no. 8, p. 37–44.
10. Pinchuk V.M., Plakhotnik A.V., Pinchuk T.V., *Spatial and electronic structure of Li⁺ complexes with tetrahydrofuran and its methyl derivatives*, Journal of Structural Chemistry, 1994, no. 35, p. 122–125.
11. Pranszke B., *Aparatura do zderzeń wiązek jonowych z gazowymi tarczami*, Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, 2015, nr 91, s. 142–148.
12. Rudeka B., Arndt A., Bennett D. *et al.*, *Ion induced fragmentation cross-sections of DNA constituents*, The European Physical Journal D, 2015, no. 69, p. 237.
13. SenGupta S., Upadhyaya H.P., Kumar A. *et al.*, *Detection of OH radical in laser induced photodissociation of tetrahydrofuran at 193 nm*, The Journal of Chemical Physics, 2005, no. 122, p. 124–309.
14. Wąsowicz T.J., Kivimaki A., Dampc M. *et al.*, *Photofragmentation of tetrahydrofuran molecules in the vacuum-ultraviolet region via superexcited states studied by fluorescence spectroscopy*, Physical Review A, 2011, no. 83, p. 033411-1–033411-10.
15. Wąsowicz T.J., Pranszke B., *Fragmentation of tetrahydrofuran molecules by H⁺, C⁺, and O⁺ collisions at the incident energy range of 25–1000 eV*, The Journal of Physical Chemistry A, 2015, no. 119, p. 581–589.
16. Wąsowicz T.J., Pranszke B., *Observation of the hydrogen migration in the cation-induced fragmentation of the pyridine molecules*, The Journal of Physical Chemistry A, 2016, no. 120, p. 964–971.

UNUSUAL FRAGMENTATION PATHWAYS OF TETRAHYDROFURAN MOLECULES INDUCED BY O⁺ IMPACT

Summary

In the present study, the collisions of the tetrahydrofuran molecules (THF, C₄H₈O) with the O⁺ cations are investigated exploiting the collision-induced emission spectroscopy. Formation of the excited OH(A²Σ⁺) radicals was observed among the other fragments. The hydroxy group is not a structural unit of the ring of tetrahydrofuran molecule, thus detection of its A²Σ⁺- X²Π emission bands supports formation of unexpected fragmentation pathways of THF via the hydrogen atom relocation. The possible collisional mechanisms as well as fragmentation channels for OH formation in THF are discussed.

Keywords: tetrahydrofuran, fragmentation, collisions, oxygen cations, hydrogen migration.