

УДК 543.51+547

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАСПАДА – ИОННЫЕ СЕРИИ МАСС-СПЕКТРОВ ПОЛИОКСАПЕРФТОРАЛКАНОВ И ПОЛИОКСАПЕРФТОРАЛКИЛОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АТОМАМИ ГАЛОГЕНИДОВ

Н.Д. Каграманов, С.Р. Стерлин, А.А. Тютюнов

*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:** В сообщении представлены ионные серии масс-спектров полиоксаперфторалканов, а также их производных с терминальными атомами галогенидов. По сравнению с ионными сериями линейных перфторалканов, а также их производных с терминальными атомами галогенидов обсуждаются изменения фрагментации, обусловленные кислородными атомами цепи, а также структурой терминальных групп.

**Ключевые слова:** ионные серии масс-спектров, регулярные и нерегулярные фрагментные группы, выброс  $\text{OCF}_2$ , перегруппировки с образованием терминальной фторкарбонильной группы, двойные серии перегруппировочных ионов, двойные серии фрагментации молекулярных бромсодержащих ионов.

### Экспериментальная часть

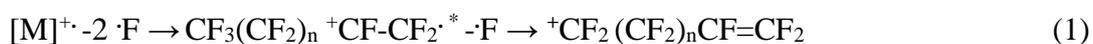
Образцы полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов, спектры которых отсутствуют в библиотеках NIST, предоставлены ООО НПО «ПиМ-Инвест». Масс-спектры ионизации электронами регистрировались на хроматомасс-спектрометре «Finnigan Polaris Q» (ионная ловушка, диапазон 14-1000 Да, энергия 70 эВ, (капиллярная колонка Rtx-5MS 5% дифенил/95% диметилполисилоксан 30 м, 0,25 мм-внутренний диаметр, начальная температура колонки 30°C, изотерма 10 мин; Нагрев со скоростью 10° в мин., до 250°C). Поскольку в настоящем сообщении приводятся также спектры из библиотек NIST, полученные на магнитных или квадрупольных приборах, все представленные масс-спектры содержат информацию о типе прибора, на котором данный масс-спектр был получен.

## Введение

В процессах электросинтеза Кольбе, были выделены и интерпретированы методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и хроматомасс-спектрометрии [1] алифатические продукты димеризации радикалов. Впервые были синтезированы гомологи большого числа полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов с массовыми числами от 500 до 1900 Да и получены их масс-спектры.

Представляло интерес выяснить, как кислородные звенья цепи изменяют фрагментацию и ионные серии, по сравнению с сериями ионов масс-спектров перфторалканов и перфторалкилгалогенидов. Фрагментация линейных *n*-алканов и *n*-перфторалканов всегда начинается с терминальных групп  $\text{CH}_3$  и соответственно с  $\text{CF}_3$ . Это происходит не только потому, что две терминальных группы с тремя атомами водорода или фтора, по сравнению с  $\text{CH}_2$  или  $\text{CF}_2$  группами цепи, являются более вероятной мишенью для атаки электронов, но и потому, что это терминальные группы.

В масс-спектрах линейных перфторалканов [2,3] две серии ионов: серия перфторалкильных ионов  $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}]^+$  и серия перфторалкенильных ионов  $[\text{C}_n\text{F}_{2n-2}]^+$ . Перфторалкильная серия, завершающаяся ионами  $^+\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $^+\text{C}_2\text{F}_5$  и  $^+\text{CF}_3$ , возникает в результате первичного отрыва атома фтора и последующих выбросов дифторкарбена. Серия перфторалкенильных ионов  $[\text{M}-3\text{F}]$  начинается с отрыва двух атомов фтора и образования перегруппировочного катион-радикала с терминальной перфторвинильной группой, защищающей один из «флангов цепи» от фрагментации. Возбужденный перегруппировочный катион радикал выбрасывает третий атом фтора. В результате противоположная терминальная группа  $\text{CF}_3$  становится группой  $^+\text{CF}_2$  (1). Последующая фрагментация с отрывами дифторкарбена завершается серией перфтораллильных ионов. Отрыв двух атомов фтора с образованием перфторвинильной группы, по сравнению с отрывом одного атома фтора, возможно, приводит к выигрышу энергии, необходимой для отрыва третьего атома фтора. Образование двух ионных серий может быть и результатом различия энергий удаления одного или трех атомов фтора. Причиной различия энергии возбуждения  $^+\text{M}$  могут быть два варианта передачи энергии, происходящие при удалении электрона: минимальный и максимальный. Наряду со значениями энергий отрывов радикалов  $\text{CF}_2=\text{CF}\cdot$  и  $\text{F}\cdot$  в процессах фрагментации играет роль также и некая «симметрия отрывов», поскольку отрыв перфторвинильного радикала полностью исключил бы возможность образования перфторалкенильной серии.



Отрыв M-57 (M-3F) 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> [4] MW 1038 NIST#: 239239 ID#: 36518 DB: mainlib.

Были исследованы также ионные серии масс-спектров α,ω-дигалогенперфторалканов, в частности 1,2-дибром -1,1,2,2- тетрафторэтана, 1,4-дииодперфторбутана C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>I<sub>2</sub>, 1,6-дихлор перфторгексана C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub> и 1,7-дибромперфторгептана C<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>14</sub> [4].

Масс-спектры α,ω-дигалогенперфторалканов включают четыре ионных серии. Серии завершаются ионами: (+CF<sub>3</sub> m/z 69 - перфторалкильная серия), (+C<sub>3</sub>F<sub>5</sub> m/z 131- перфторалкенильная), (+CF<sub>2</sub>Hal - галогенперфторалкильная) и (+C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>Hal - галогенперфторалкенильная серия). Число ионных серий, вероятно, соответствует числу удаляемых электронов, а также числу электронов, отрыв которых в результате «оптимальных» вариантов передачи энергии возбуждения приводит к повышенной энергии <sup>+</sup>M и их «дополнительным» фрагментационным отрывам.

Перфторалканы и перфторалкилы с терминальными атомами галогенидов, содержат регулярные фрагментные группы (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, что значительно упрощает интерпретацию их ионных серий. В отличие от них, цепочки молекул полиоксаперфторалканов неоднородны, поскольку содержат фрагменты с различными массами: O m/z 16, CF<sub>2</sub> m/z 50 и CF(CF<sub>3</sub>) m/z 100.

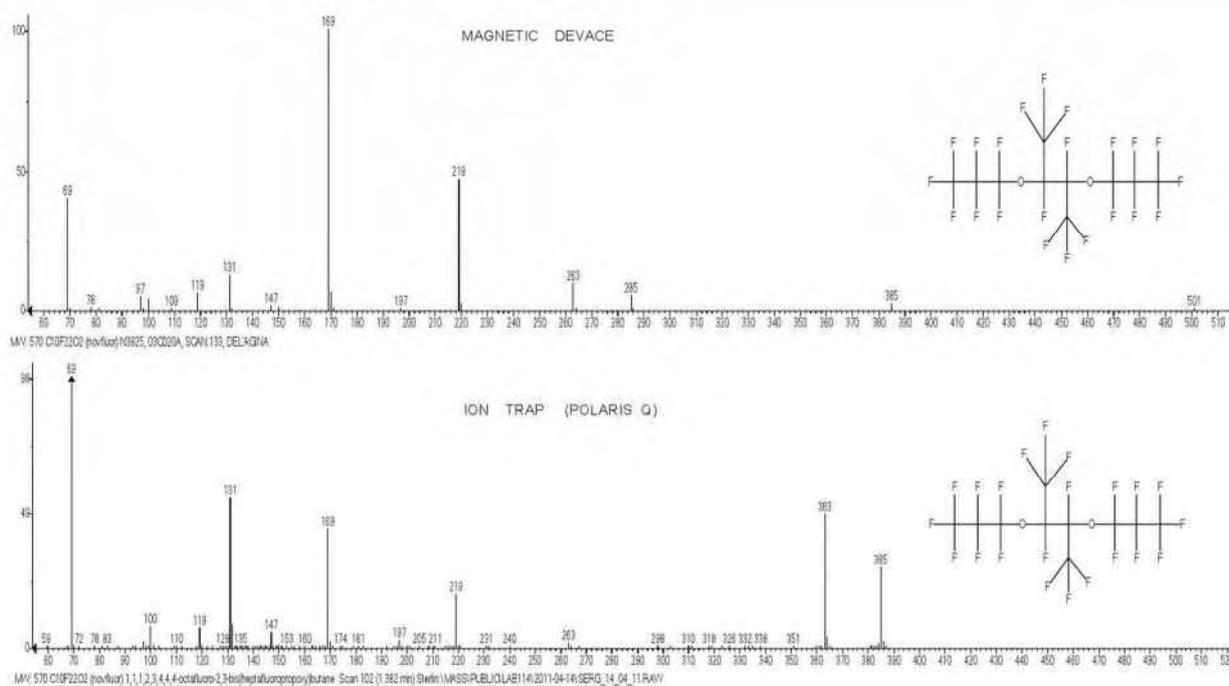
В масс-спектрах полиоксаперфторалканов с <sup>+</sup>M ≥ 700 Да первичные отрывы радикалов происходят, как правило, у атома кислорода. При этом выбрасываемый радикал может содержать одним или несколькими атомами кислорода.

Несмотря на стандартное значение энергии ионизации, масс-спектры полиоксаперфторалканов, полученные на масс-спектрометре с масс-анализатором «ионной ловушкой», отличаются от спектров, снятых в стандартных условиях съемки - на магнитных и квадрупольных приборах.

Отличие масс-спектров, снятых в ионной ловушке связано не только с вероятностью протонирования молекулярных ионов и возможностью ион-молекулярных реакций, но и с искажением интенсивностей пиков молекулярных и фрагментных ионов. Главной причиной искажения спектров, снятых на приборе с ионной ловушкой, является время разделения ионов. Время нахождения ионов и их разделения в ионной ловушке больше, чем в магнитном секторе или квадрупольном фильтре. В связи с увеличением времени разделения ионов, фрагментация в ионной ловушке происходит со сдвигом интенсивностей пиков последовательно фрагментирующих ионов, от пиков с высшими массами к пикам с низшими массами. В результате интенсивности пиков молекулярных и первичных фрагментных ионов снижаются,

а интенсивности пиков вторичных и конечных ионов возрастают, однако общий характер фрагментации не меняется.

На Рис. 1 представлены масс-спектры 1,1,1,2,3,4,4,4-октафтор-2,3-бис(гептафторпропокси)бутана  $C_{10}F_{22}O_2$  (MW570), полученные на магнитном приборе (VG 7070E) и ионной ловушке (Polaris Q).



**Рисунок 1.** Масс-спектры 1,1,1,2,3,4,4,4-октафтор-2,3-бис(гептафторпропокси) бутана  $C_{10}F_{22}O_2$  MW:570, полученные на магнитном приборе (VG 7070E) и ионной ловушке (Polaris Q).

В спектре, полученном на приборе с ионной ловушкой, не проявляется слабый пик  $^+M - CF_3$   $m/z$  501, имеющийся в магнитном спектре.

Спектры различаются массами базовых пиков:  $m/z$  169 (VG) и 69 (Polaris Q). Помимо этого, они различаются также тем, что в спектре, снятом на приборе с ионной ловушкой, имеется интенсивный пик  $M - C_3F_7 - 2F$  (48%) перегруппировочного иона с  $m/z$  363, который не проявляется в магнитном спектре. Ион с  $m/z$  363 является материнским ионом серии: 263, 197, 147, 97, 47, образующейся как в магнитном спектре, так и спектре, снятом на приборе с ионной ловушкой.

Ион с  $m/z$  363, по-видимому, имеет структуру  $^+CF_2(CF_2)_2O-CF(CF_3)-CF_2-FC=O$ . Еще одним различием сравниваемых масс-спектров является то, что пик иона  $M/2$  с  $m/z$  285 (5,2%) проявляется только в спектре магнитного прибора (VG).

Хотя масс-спектры, полученные, на приборах с ионной ловушкой не соответствуют, стандартным условиям съемки спектров на магнитных и квадрупольных приборах, они включают все основные фрагментные ионы.

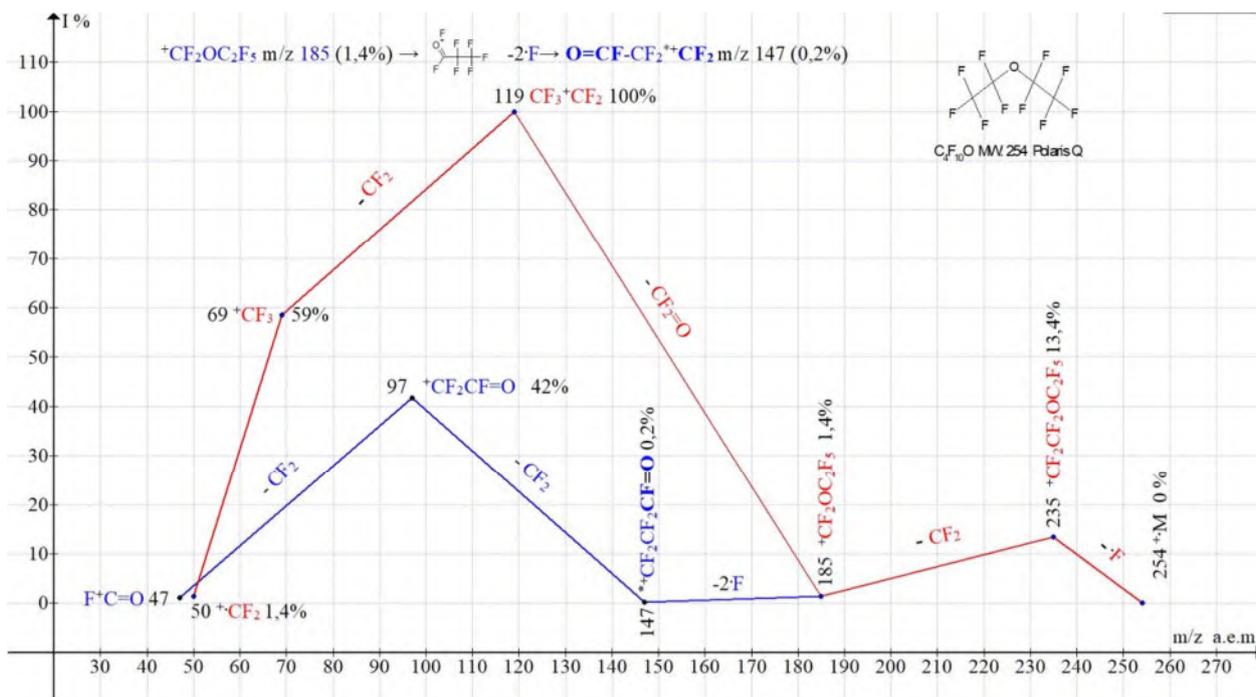
Это позволяет устанавливать их ионные серии и при сравнении с магнитными спектрами получать дополнительную информацию, подтверждающую пути фрагментации.

### **Ионные серии полиоксаперфторалканов и общие закономерности их фрагментации**

В масс-спектрах полиоксаперфторалканов, а также полиоксаперфторалкилгалогенидов, представленных в настоящем сообщении, присутствуют пики ионов с  $m/z$  147,  $m/z$  97,  $m/z$  47, возникновение которых обусловлено одновременным выбросом двух атомов фтора и последующей перегруппировкой, приводящей к терминальной фторкарбонильной (ацетилфторидной) группе (Рис. 2). При возникновении фторкарбонильной группы и стабилизации одной из терминальных групп происходит отрыв радикала  $\cdot\text{F}$  от противоположной терминальной группы и последующая фрагментация, приводящая к серии ионов с  $m/z$  197, 147, 97, 47.

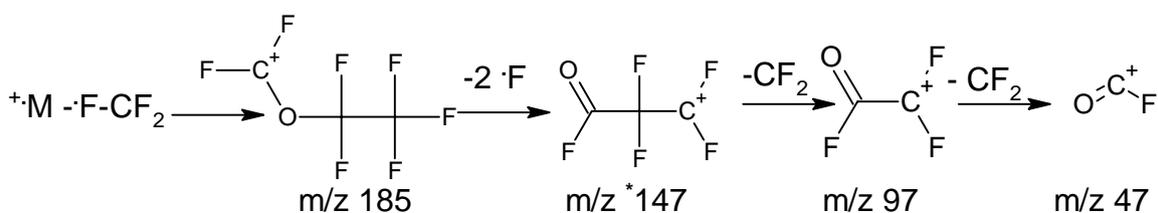
В связи с легкостью первичного отрыва радикала у атома кислорода или с атомом кислорода, в масс-спектрах полиоксаперфторалканов молекулярные ионы не проявляются.

Примером масс-спектра оксаперфторалкана с одним атомом кислорода является спектр 1,1-оксибис(пентафторэтана). Масс-спектр соединения (Рис. 2) состоит из двух серий: оксаперфторалкильной, приводящей к образованию перфторалкильных ионов с  $m/z$  119 и 69 (отмечена красным цветом) и перегруппировочной серии (отмечена синим цветом), завершающейся пиками ионов с  $m/z$  147, 97 и 47.



**Рисунок 2.** Две ионных серии масс-спектра 1,1` оксис(пентафторэтана)  $C_4F_{10}O$  MW:254 Ion Trap (Polaris Q).

При отрыве от иона  ${}^+CF_2OC_2F_5$  ( $m/z$  185) двух атомов фтора возникает перегруппировочный ион с  $m/z$  147 с терминальной фторкарбонильной группой. Он выбрасывает дифторкарбен с образованием фрагментных ионов с  $m/z$  97 и 47, содержащих фторкарбонильную группу.



На Рис. 3 представлены ионные серии масс-спектра  $C_8F_{16}O_2$  MW:432. Терминальная перфтороксааллильная группа  $OCF_2CF=CF_2$  стабилизирует один из флангов цепи  ${}^+M$ , исключая его фрагментацию. Именно благодаря ней в масс-спектре проявляется молекулярный ион. Обе ионных серии спектра (Рис. 3): оксаперфторалкильная серия, (отмечена красным цветом) и оксаперфтораллильная, (отмечена синим цветом) начинаются с отрывов радикалов  $\cdot OC_3F_6$  и  $\cdot OC_3F_7$  от противоположной терминальной группы  $OC_3F_7$ . В обеих ионных сериях происходят перегруппировки (перегруппировочные ионы отмечены жирным шрифтом).

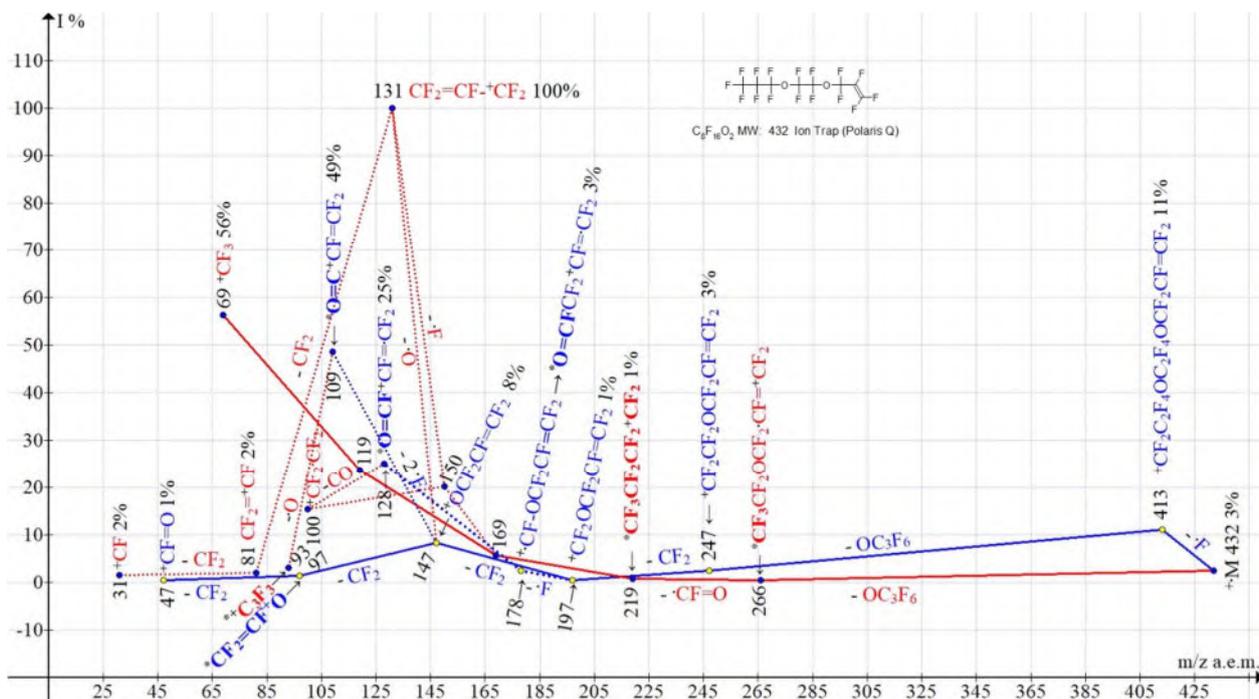


Рисунок 3. Две ионных серии масс-спектра  $C_8F_{16}O_2$  MW:432 Ion Trap (Polaris Q).

При отрыве радикала  $\cdot CF=O$  от иона с  $m/z$  266 (серия красного цвета) возникает перегруппировочный ион  ${}^+C_4F_9$  с  $m/z$  219, фрагментирующий с образованием серии перфторалкильных ионов. В результате последовательных отрывов:  $\cdot F$ ,  $\cdot OC_3F_6$ ,  $CF_2$ ,  $CF_2$  возникает оксиперфтораллильный ион  ${}^+OCF_2CF=CF_2$  с  $m/z$  147 (серия синего цвета).

При отрыве атома кислорода от иона с  $m/z$  147, или атома фтора от иона  ${}^+C_3F_6$  с  $m/z$  150 (Рис. 3), базовым ионом спектра  $C_8F_{16}O_2$  становится ион  $CF_2=CF-{}^+CF_2$  с  $m/z$  131.

Ион  $CF_2=CF-CF_2+O$  с  $m/z$  147 не содержит фторкарбонильной группы. При отрыве от него двух атомов фтора и перегруппировки в ион  $CF_2=CF-{}^+C=O$ , с  $m/z$  109, фторкарбонильная группа также не образуется. Однако, завершающий серию фрагментный ион  ${}^+CF=O$   $m/z$  47 содержит фторкарбонильную группу. Отрыв атома кислорода от иона с  $m/z$  109 завершается перегруппировочным ионом  ${}^+C_3F_3$  с  $m/z$  93.

На Рис. 4 представлены две ионных серии масс-спектра  $C_{10}F_{22}O_2$  MW:570.

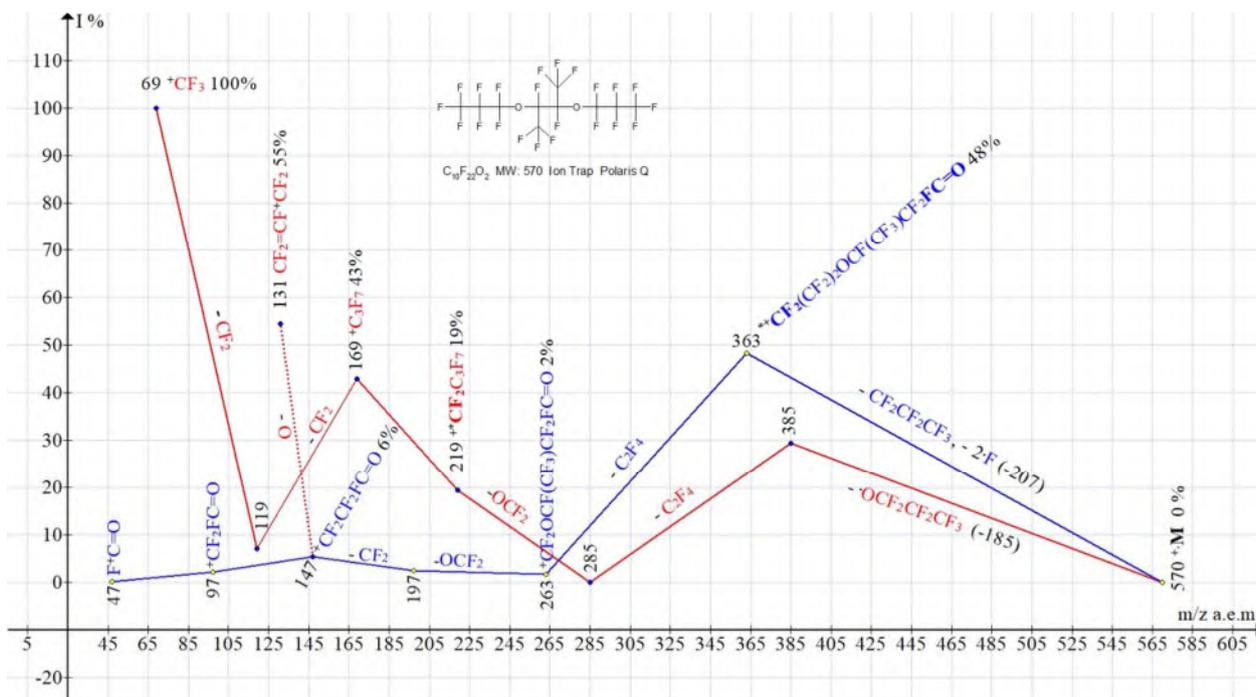
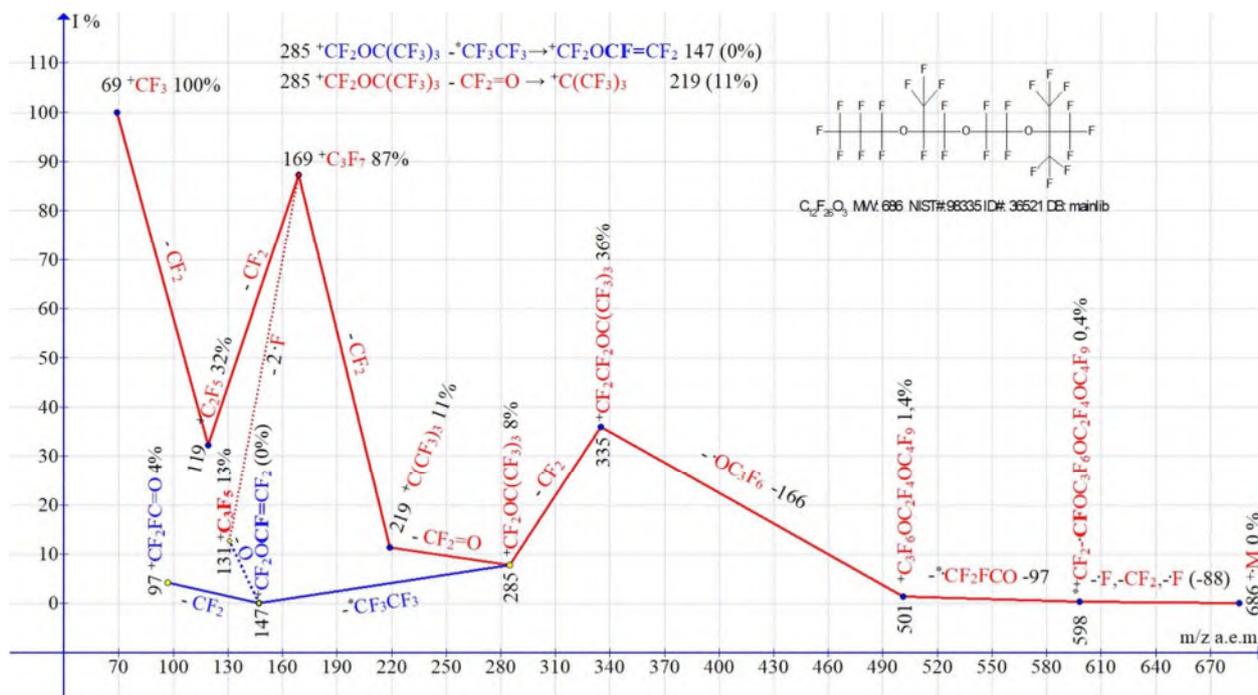


Рисунок 4. Две ионных серии масс-спектра  $C_{10}F_{22}O_2$  MW:570 Ion Trap (Polaris Q).

Несмотря на то, что соединение симметрично, распада  $M/2$  не происходит.

Перфторалкильная серия ионов (отмечена красным цветом) начинается с отрыва радикала  $\cdot OC_3F_7$  (-185), затем молекулы  $C_2F_4$  и последующего выброса молекулы  $O=CF_2$ , с образованием перегруппировочного иона  $^+CF_2C_3F_7$  с  $m/z$  219, – группы, которой нет в исходной молекуле. Перегруппировочная серия ионов (отмечена, синим цветом) начинается с отрыва радикала  $\cdot C_3F_7$  (без кислорода) а также выброса двух атомов фтора от двух  $CF_3$  групп (противоположной терминальной и одной из центральных группы  $F_3CCF$ , в сумме -207). В результате возникает перегруппировочный ион с  $m/z$  363 с терминальной фторкарбонильной группой. При фрагментации иона с  $m/z$  363 образуется малоинтенсивная серия фторкарбонильных ионов с  $m/z$  197, 147, 97 и 47. Поскольку в спектре (Рис. 4) нет серии ионов с терминальной перфторвинильной группой, возникновение интенсивного пика (55%) перфтораллильного иона  $CF_2=CF^+CF_2$   $m/z$  131 вероятно результат отрыва атома кислорода от иона с  $m/z$  147.

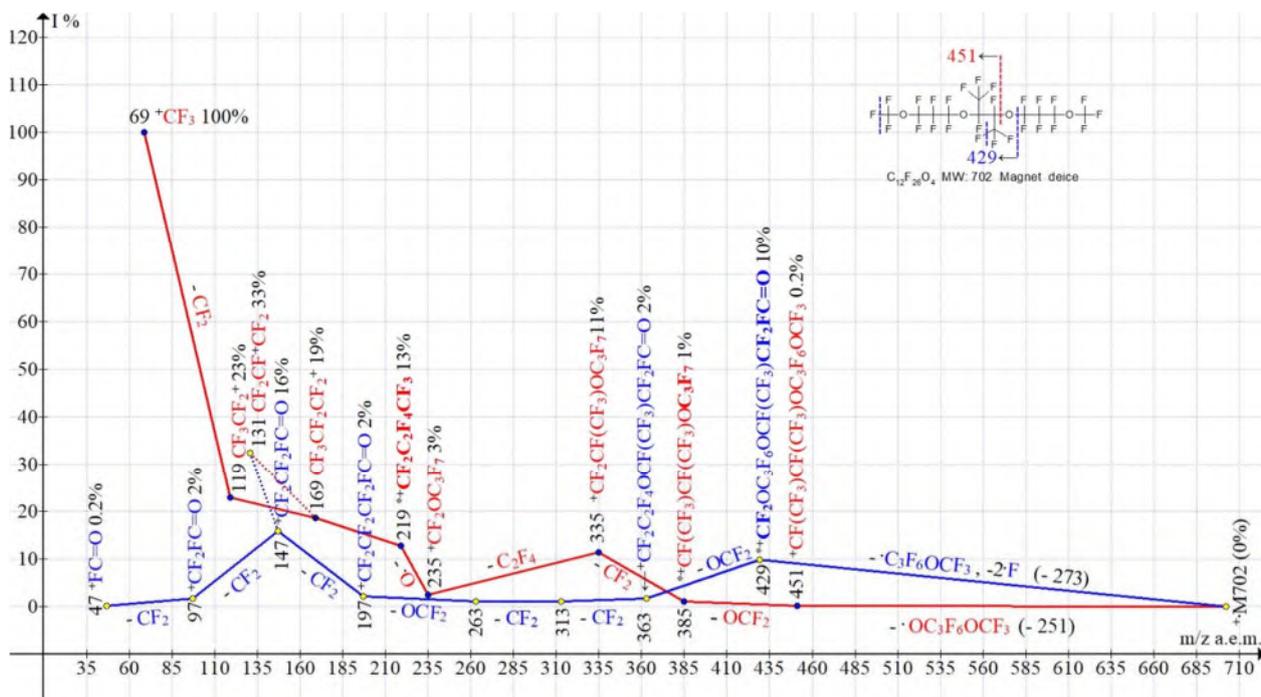
На Рис. 5 представлены две ионных серии масс-спектра  $C_{12}F_{26}O_3$ . Интенсивная серия ионов, завершающаяся перфторалкильными ионами (отмечена красным цветом), и ее перегруппировочная серия (отмечена, синим цветом), завершается ионам с фторкарбонильной группой. В представленном масс-спектре число пиков зафиксированных ионов только тринадцать. Вероятно, из-за недостаточного усиления, или малой чувствительности спектрометра в спектре не проявились малоинтенсивные пики ионов, в частности пик иона с  $m/z$  147 (0%) и пик иона с  $m/z$  47.



**Рисунок 5.** Две ионных серии масс-спектра перфтор-2,2,8-триметил-3,6,9-триоксадодекана  $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_3$  MW:686 NIST#: 98335 ID#: 36521 DB: mainlib.

Из двух возможных вариантов начала фрагментации  $[\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_3]^+$ , она начинается не с группы  $^+\text{C}(\text{CF}_3)_3$   $m/z=219$  с третичным углеродным атомом, а с перфторпропильной группы  $^+\text{C}_3\text{F}_7$   $m/z=169$ . После отрыва трифторметильного радикала ( $-\text{F}$ ,  $-\text{CF}_2$ ) происходит еще один выброс атома фтора с образованием перегруппировочного катион-радикала с  $m/z$  598. Последующая фрагментация, включающая отрыв перегруппировочного радикала  $^+\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$  -97, выброс  $\text{OC}_3\text{F}_6$  -166 и отрыв  $\text{CF}_2$  приводит к иону с  $m/z$  285  $^+\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ . До образования иона с  $m/z$  285, группа  $\text{C}(\text{CF}_3)_3$  с третичным атомом углерода во фрагментации не участвует. Ион  $^+\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  8% с  $m/z$  285 фрагментирует двумя путями. Он фрагментирует как с выбросом  $\text{CF}_2=\text{O}$  и образованием перфторалкильного иона  $^+\text{C}(\text{CF}_3)_3$  с  $m/z$  219 (11%) (серия красного цвета), так и с выбросом молекулы гексафторэтана, с образованием перегруппировочного иона  $^+\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$   $m/z$  147 (0%) и его фрагментного иона  $^+\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$   $m/z$  97 (4%) (серия синего цвета).

На Рис. 6 представлены две ионных серии полиоксаперфторалкана  $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_4$  MW=702, молекула которого имеет плоскость зеркальной симметрии, а также вертикальную ось симметрии, проходящую в плоскости симметрии между двух центральных групп  $\text{F}-\text{C}-\text{CF}_3$ . В масс-спектре соединения пик иона  $M/2 = 351$  отсутствует. Первичные отрывы радикалов происходят у одного из центральных атомов кислорода.



**Рисунок 6.** Две ионных серии масс-спектра  $C_{12}F_{26}O_4$  MW:702 (магнитный масс-спектрометр VG-7070E).

Две ионных серии (Рис. 6) масс-спектра, отмеченные красным и синим цветом, начинаются с перегруппировочных ионов с  $m/z$  385 и  $m/z$  429. Ион с  $m/z$  385, возникает при отрыве  $O=CF_2$  от терминальной группы  $CF_3O$  иона с  $m/z$  451. В результате, его терминальной группой становится группа  $OC_3F_7$ . Ион с  $m/z$  429, возникает при выбросе терминальной группы  $^+C_3F_6OCF_3$  и отрыве двух атомов фтора (отмечены на структурной формуле пунктирной линией синего цвета). В результате его терминальной группой становится фторкарбонильная группа  $FC=O$ .

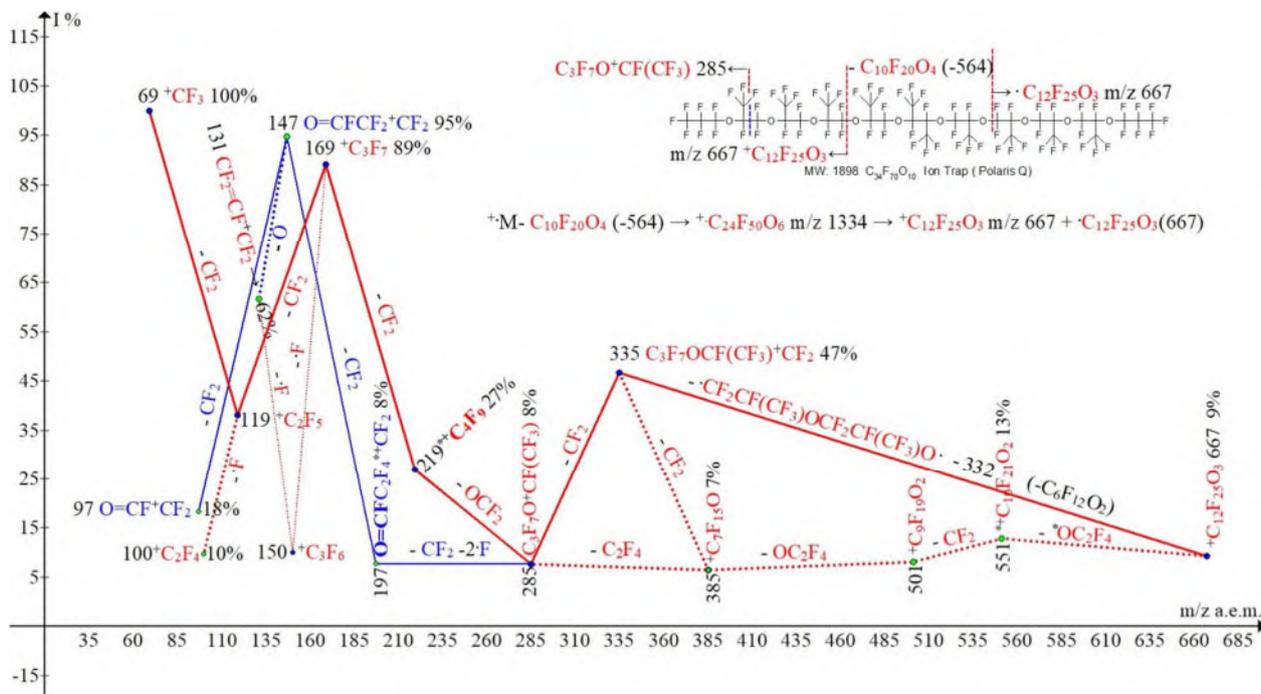
Перегруппировочная серия (отмечена, синим цветом) завершается ионами с  $m/z$  197, 147, 97 и 47, содержащими фторкарбонильную группу. Ион  $^+CF_2OC_3F_7$  с  $m/z$  235 (3%), возникает в серии (отмеченной, красным цветом), завершающейся перфторалкильными ионами. Ион  $^+CF_2OC_3F_7$  теряет атом кислорода с образованием иона  $^+C_4F_9$  с  $m/z$  219 (13%) – группы, которой нет в исходном  $M^+$ . Выброс атома кислорода подтверждает энергетическую выгодность образования однородного перфторалкильного перегруппировочного иона  $^+C_4F_9$ .

На Рис. 7 представлены две ионные серии полиоксаперфторалкана  $C_{17}F_{34}O_5$  с центральной карбонильной группой. В серии, завершающейся перфторалкильными ионами (отмечена, красным цветом) отрыв радикала  $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)C=O$  [ $-C_9F_{17}O_3$  -  $m/z$  479] сопровождается выбросом еще одного атома кислорода. В результате двух этих отрывов ( $-m/z$  495) возникает перегруппировочный ион  $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2^+CF(CF_3)$  с  $m/z$  435. Его дальнейшая фрагментация включает три отрыва  $CF_2$  с образованием иона  $C_3F_7O^+CF(CF_3)$



фрагментации катиона  ${}^+C_{12}F_{25}O_3$   $m/z$  667 (9%), образовавшегося из  $C_{34}F_{70}O_{10}$  (Polaris Q ионная ловушка) (Рис. 8) приводят к одному и тому же иону с  $m/z$  285.

Один путь - это путь четырех последовательных, малоинтенсивных отрывов. Другой путь - это два отрыва с суммарной массой -382.



**Рисунок 8.** Две ионных серии масс-спектра  $(C_{17}F_{35}O_5)_2$  MW:1898 Ion Trap (Polaris Q).

Выброс  $285 - 66 [CF_2O] = 219$  (серия красного цвета) приводит к перегруппировочному иону  ${}^{*+}C_4F_9$  с  $m/z$  219 (27%) - к группе, которой нет в исходной молекуле. А отрыв дифторкарбена и двух атомов фтора  $285 - 50, -38 = 197$  (8%) (серия синего цвета) к перегруппировочному иону  $O=CFC_2F_4+CF_2$   $m/z$  197 (8%) с фторкарбонильной группой. Ион с  $m/z$  197 фрагментирует с образованием интенсивного пика иона с  $m/z$  147 (95%) и его фрагментного иона 97 (18%). Несмотря на отсутствие в спектре перфтораллильной серии ионов, интенсивность пика иона  $CF_2=CF+CF_2$   $m/z$  131 высокая (62%). Возможными путями возникновения иона с  $m/z$  131 может быть либо отрыв атома кислорода от иона  $O=CFCF_2+CF_2$   $m/z$  147 (пунктирная линия синего цвета) либо отрыв атома фтора от иона  ${}^+C_3F_6$  (пунктирная линия красного цвета).

### Ионные серии полиоксаперфторалкилов с терминальным атомом хлора

На Рис. 9 представлены ионные серии масс-спектра 1-(2-хлоро-1,1,2,2-тетрафторэтоксипентадекафторгептана)- соединения с одним атомом кислорода.

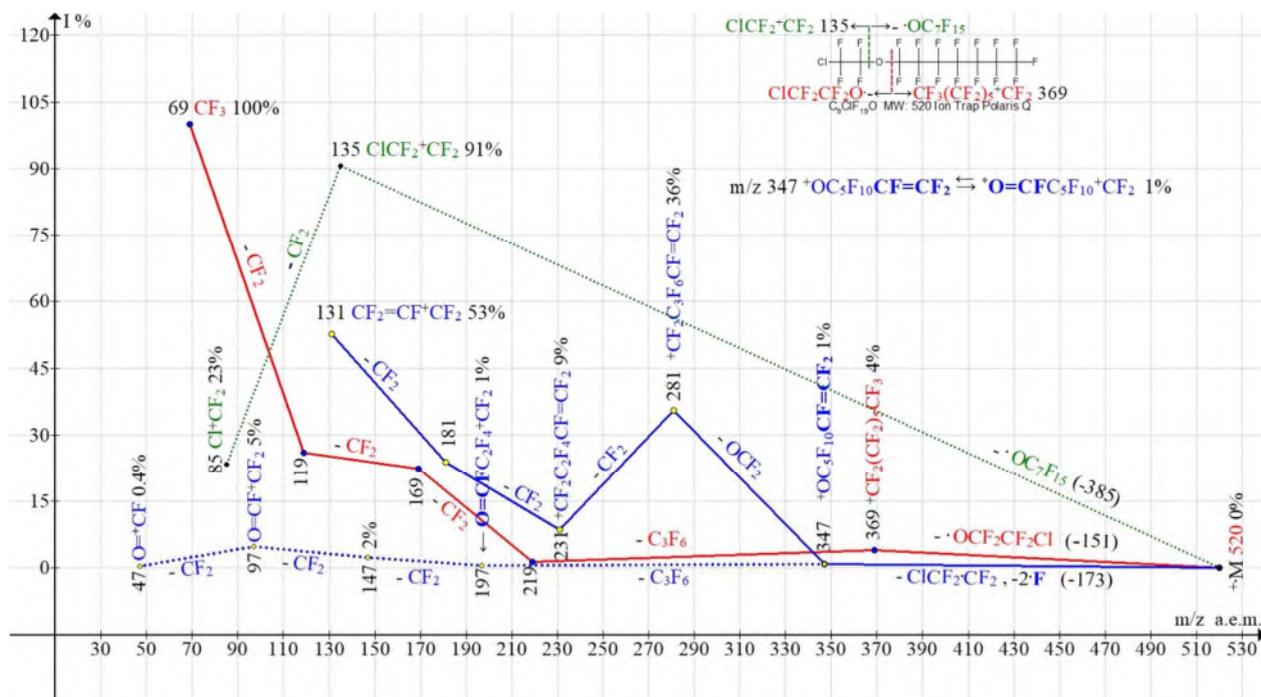
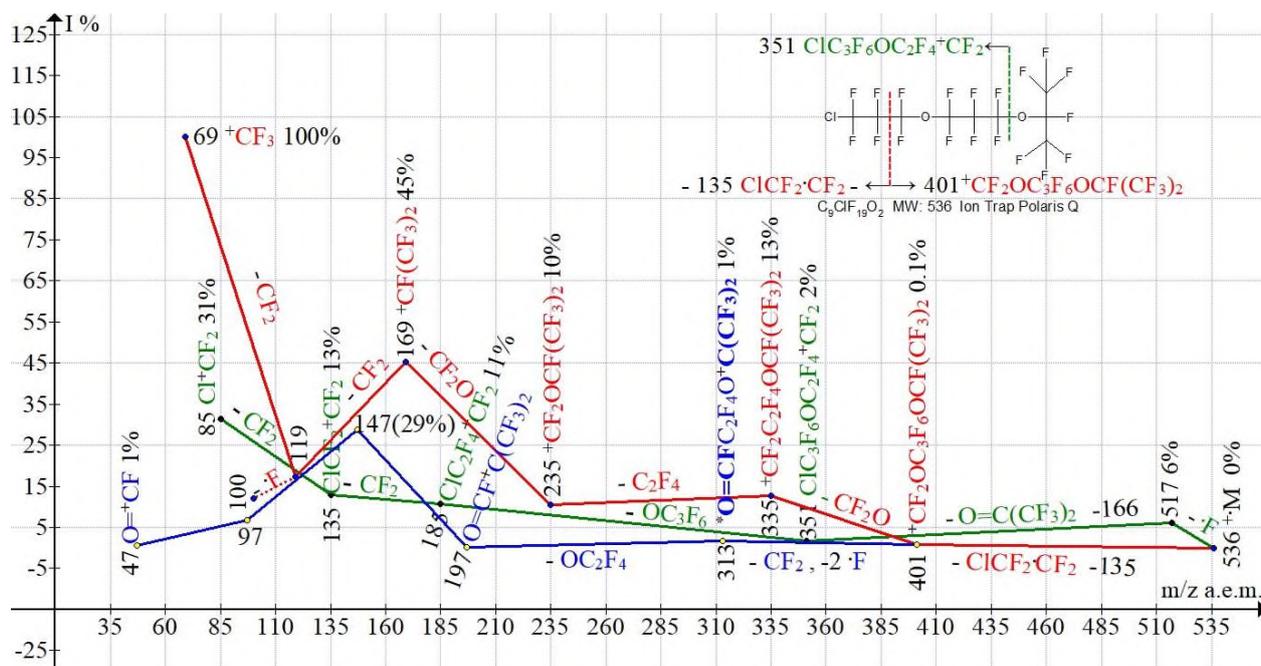


Рисунок 9. Четыре ионных серии масс-спектра  $C_9ClF_{19}O$  MW:520 Ion Trap (Polaris Q).

Распады молекулярных катион-радикалов, с образованием перфторалкильной серии (на Рис. 9 отмечена красным цветом) и хлорперфторалкильной серии (отмечена зеленым цветом) происходят у атома кислорода – единственной «неоднородности» цепи. При отрывах кислородсодержащих радикалов  $\cdot OC_7F_{15}$  (серия зеленого цвета) и  $\cdot OC_2F_4Cl$  (серия красного цвета) возникают ионы  $ClCF_2^+CF_2$  ( $m/z$  135) и  $CF_3(CF_2)_5^+CF_2$  ( $m/z$  369).

Отрыв радикала  $\cdot CF_2CF_2Cl$ , без атома кислорода сопровождается дополнительным выбросом еще двух атомов фтора (серия синего цвета), отрываемых от противоположной терминальной пentaфторэтильной группы. В результате отрывов образуется перегруппировочный ион  $CF_2=CF(CF_2)_5O^+$  с  $m/z$  347 (1%), с терминальной перфторвинильной группой. Он выбрасывает молекулу  $O=CF_2$ , образуя серию интенсивных пиков ионов с  $m/z$  281, 231, 181, завершающихся образованием перфтораллильного иона с  $m/z$  131(53%) (отмечена, синим цветом). Другой путь фрагментации иона с  $m/z$  347 завершается малоинтенсивной серией ионов с фторкарбонильной группой (отмечен синий пунктирной линией). Образование серии ионов с  $m/z$  197, 147, 97 и 47 подтверждает, что ион с  $m/z$  347 перегруппировывается также с образованием терминальной фторкарбонильной группы (Рис. 9).

На Рис. 10 представлены три ионных серии масс-спектра  $C_9ClF_{19}O_2$ .



**Рисунок 10.** Три ионных серии масс-спектра  $C_9ClF_{19}O_2$  MW: 536 Ion Trap (Polaris Q).

Замена терминальной трифторметильной группы  $C_9ClF_{19}O$  (Рис. 9) на гептафторпропильную группу  $CF(CF_3)_2$  (Рис. 10), с третичным атомом углерода и увеличение числа атомов кислорода цепи еще на один атом приводит к существенному изменению фрагментации  $C_9ClF_{19}O_2$ . Серия аллильных ионов с  $m/z$  281, 231, 181 не образуется. По сравнению с трифторметильной группой (Рис. 9), гептафторпропильная группа с  $m/z$  219 (Рис. 10), фрагментирует с отрывом атома фтора, а затем с выбросом гексафторацетона. Это снижает избыточную энергию возбуждения последовательно фрагментирующих хлорсодержащих ионов (отмечены зеленым цветом), число которых в серии, по сравнению со спектром  $C_9ClF_{19}O$  (Рис. 9) увеличивается с двух до пяти (Рис. 10). Наличие в цепи двух атомов кислорода повышает вероятность возникновения серии ионов, содержащих фторкарбонильную группу, и исключает возможность образования перфтораллильной серии, завершающейся ионом  $CF_2=CF^+CF_2$   $m/z$  131. Интенсивность пика иона с  $m/z$  147 возрастает до 29%. Интенсивность пика иона с  $m/z$  131 в спектре  $C_9ClF_{19}O$  (на Рис. 10 не представлена) составляет только 3%. Учитывая высокую интенсивность пика иона с  $m/z$  147, ион  $+C_3F_5$  с  $m/z$  131 возможно образуется при отрыве от иона  $O=CFCF_2^+CF_2$  с  $m/z$  147 атома кислорода.

На (Рис. 11) представлены три ионных серии масс-спектра полиоксаперфторалкилхлорида  $C_{12}ClF_{25}O_3$  MW:702. По сравнению с ионными сериями масс-спектра полиоксаперфторалкана  $C_{12}F_{26}O_4$  (с таким же молекулярным весом MW:702) (Рис. 6), при фрагментации которого происходят первичные отрывы радикалов  $\cdot OC_3F_6OCF_3$  и  $\cdot C_3F_6OCF_3$  +

$2\cdot\text{F}$ , с массами -251 и -273 а.е.м., в спектре полиоксеперфторалкилхлорида (Рис. 11) массы первичных выбросов радикалов: атома  $\cdot\text{F}$  -19 и  $\cdot\text{OC}_3\text{F}_6\text{Cl}$  -201 а.е.м. существенно меньше.

Терминальный атом хлора (с массой 35/37) стабилизирует молекулу перфторполиксаалкилхлорида, в результате происходит минимальный по массе отрыв атома фтора. Но при последующем выбросе радикала  $\cdot\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OC}_3\text{F}_6\cdot$  с массой 332, возникает хлорсодержащий ион  $\text{ClC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4^+\text{CF}_2$   $m/z$  351 (2%), с массой  $M/2$ .

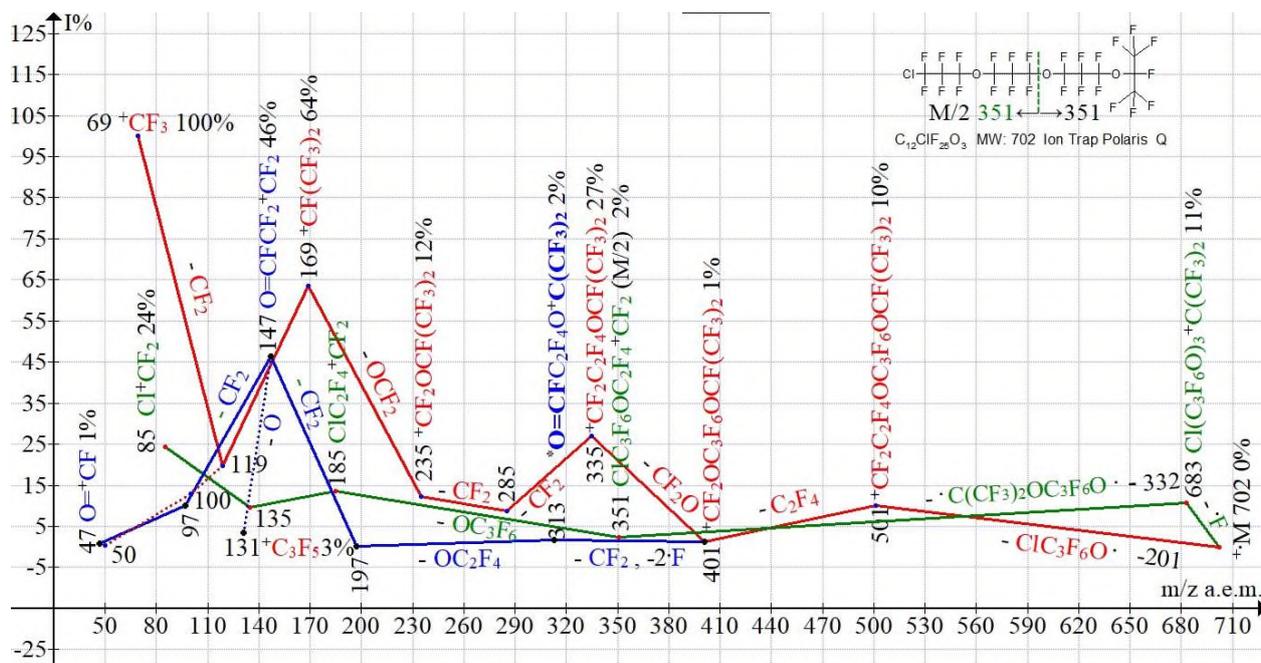


Рисунок 11. Три ионных серии масс-спектра  $\text{C}_{12}\text{ClF}_{25}\text{O}_3$  MW:702 Ion Trap (Polaris Q).

При увеличении числа атомов кислорода в цепи полиоксаперфторалкилхлоридов происходит заметный рост интенсивностей пиков, содержащих фторкарбонильную группу (197, 147, 97, 47). Возникновение серии перфтораллильных ионов становится невозможным. Однако слабый пик перфтораллильного иона с  $m/z$  131(3%) образуется, при отрыве атома кислорода от иона с  $m/z$  147 (Рис. 11).

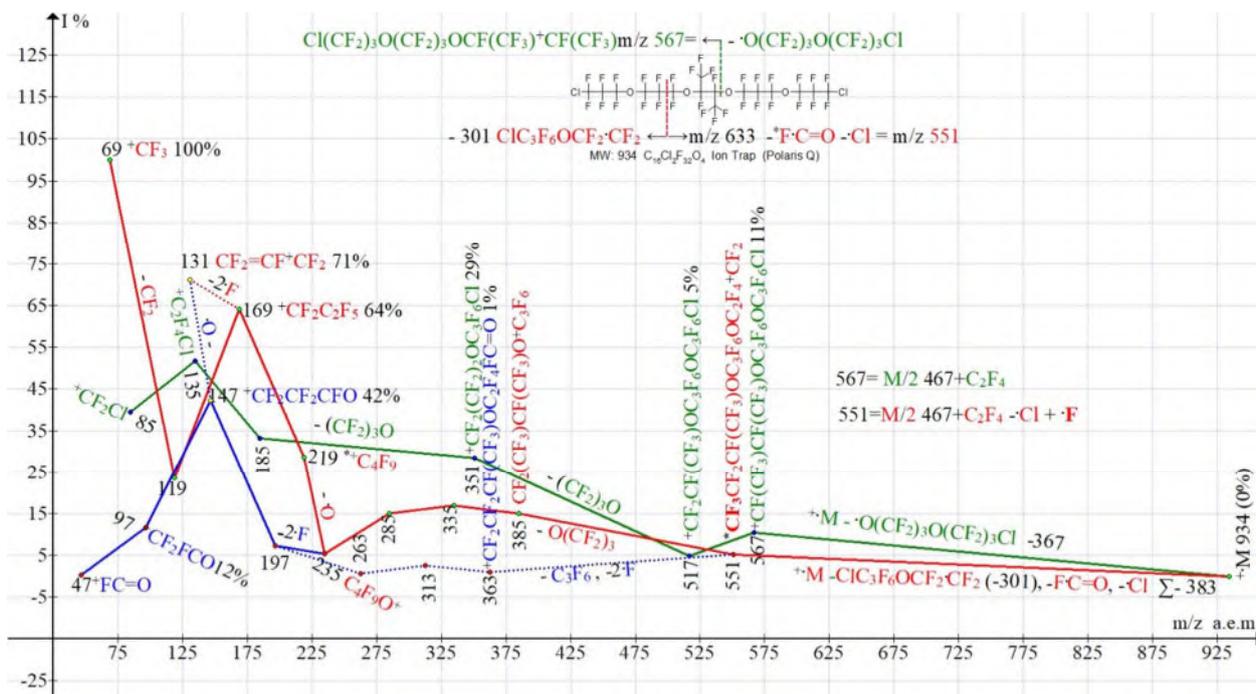
В масс-спектрах  $\alpha,\omega$ -дихлорполиоксаперфторалканов:  $[\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_2\text{CFCF}_3]_2$  MW:934,  $[\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_3\text{CFCF}_3]_2$  MW:1266,  $[\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_4\text{CFCF}_3]_2$  MW:1598 возникают большие безпиковые зоны, до  $M/2$ . Вероятно, это обусловлено тем, что стабилизирующее влияние двух терминальных атомов хлора направлено противоположно. В масс-спектрах  $\text{C}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_{32}\text{O}_4$  -  $\text{C}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_{56}\text{O}_8$  пики первичных ионов имеют одинаковые или близкие значения  $m/z$  и близкие значения интенсивностей. Так первыми хлорсодержащими ионами их масс-спектров являются ионы:





В масс-спектрах этих трех соединений, с двумя терминальными атомами хлора, интенсивности перфтораллильного иона  $CF_2CF_2CF_2$  с  $m/z$  131 и иона с фторкарбонильной группой  $^+CF_2CF_2FC=O$  с  $m/z$  147 достаточно высокие, порядка 50-80%. Однако, если последовательность серии ионов с фторкарбонильной группой 197, 147, 97 и 47 в спектрах хорошо проявляется, то интенсивный перфтораллильный ион (46%) не является ионом аллильной серии, а образуется из иона  $^+CF_2CF_2FC=O$  с  $m/z$  147 при отрыве от него атома кислорода, или иона  $^+C_3F_6$ , при отрыве от него атома фтора.

На Рис. 12 представлены три ионных серии масс-спектра  $C_{16}Cl_2F_{32}O_4$ . Наличие в молекуле  $C_{16}Cl_2F_{32}O_4$  двух терминальных атомов хлора, не приводит к появлению в спектре молекулярного иона. Масса первичного радикала, отрывающегося в хлорсодержащей серии (отмечена зеленым цветом), составляет 367 а.е.м.



**Рисунок 12.** Три ионных серии масс-спектра  $C_{16}Cl_2F_{32}O_4$  MW: 934 Ion Trap (Polaris Q).

По сравнению с ионными сериями монохлорида (Рис. 11), в сериях дихлорида (Рис. 12) безпиковые зоны возрастают до 367 и 383 а.е.м.

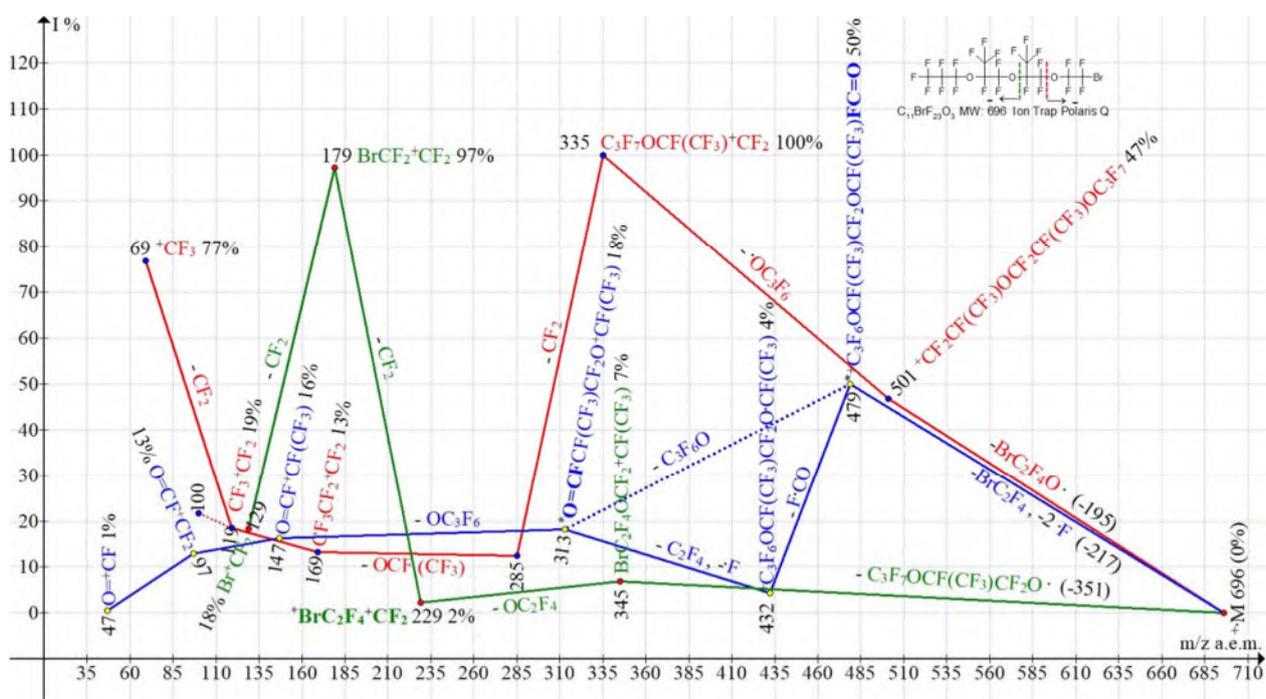
Первый перегруппировочный ион  $^+CF_3CF_2CF(CF_3)OC_3F_6OC_2F_4+CF_2$  с  $m/z$  551 а.е.м. (Рис. 12, серия красного цвета) возникает после отрывов радикалов  $ClC_3F_6OCF_2\cdot CF_2$  (- 301) и



образования иона  $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{OCF}(\text{CF}_3)^+\text{CF}_2$  ( $m/z$  345), выброса  $\text{C}_2\text{F}_4$  и двух атомов фтора возникает перегруппировочный ион  $\text{BrCF}_2\text{C}=\text{O}^+\text{CF}_2$  с  $m/z$  207. Последующий отрыв  $\text{CF}_2$  с образованием иона  $\text{BrCF}_2^+\text{C}=\text{O}$   $m/z$  157 (5%) и выброс  $\text{CO}$  (-28) завершает ион  $\text{Br}^+\text{CF}_2$   $m/z$  129 (47%). Серия, начинающаяся с выброса  $\text{BrCF}_2$  и отрыва двух атомов фтора (отмечена синим цветом), завершается ионами с  $m/z$  197, 147, 97 и 47, содержащими фторкарбонильную группу.

Серия, в которой происходит отрыв максимального по массе радикала  $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{O}^\cdot$  (-195 а.е.м.) (отмечена красным цветом) завершается перфторалкильными ионами. Все четыре серии ионов (Рис. 13) являются перегруппировочными. В трех сериях происходят дополнительные, одновременные отрывы двух атомов фтора, а в одной серии (отмечена красным цветом) выброс молекулы  $\text{OCF}_2$  из середины цепи.

На Рис. 14 представлены три ионных серии масс-спектра  $\text{C}_{11}\text{BrF}_{23}\text{O}_3$ .



**Рисунок 14.** Три ионных серии масс-спектра  $\text{C}_{11}\text{BrF}_{23}\text{O}_3$  MW:696 Ion Trap (Polaris Q).

Из трех ионных серий спектра  $\text{C}_{11}\text{BrF}_{23}\text{O}_3$ , представленных на Рис. 14, в двух сериях происходят отрывы бромсодержащих радикалов:  $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{O}^\cdot$  (серия отмечена красным цветом) и  $\text{BrC}_2\text{F}_4 + 2\text{F}$  (серия отмечена синим цветом). Серия, отмеченная красным цветом, завершается перфторалкильными ионами. Первый фрагментный ион синей серии с  $m/z$  479 это перегруппировочный ион с терминальной фторкарбонильной группой. В результате отрыва от него  $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  (синяя пунктирная линия), или двух отрывов ( $-\text{F}^+\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{C}_2\text{F}_4, -\text{F}$ ) (две сплошные синие линии) возникает ион с  $m/z$  313. Он фрагментирует с образованием серии ионов: 147, 97 и 47 с терминальной фторкарбонильной группой.



изомера с терминальной группой  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  (Рис. 14), в шесть раз больше, чем у изомера с группой  $(\text{CF}_3)_2\text{FCO}$  (Рис. 15). По сравнению с терминальной группой  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  (Рис. 14) терминальная группа  $(\text{CF}_3)_2\text{FCO}$  (Рис. 15), по-видимому, является главной причиной снижения интенсивности большинства фрагментных ионов данного изомера.

На (Рис. 16.) представлены три ионных серии масс-спектра  $\text{C}_{16}\text{BrF}_{33}\text{O}_5$ .

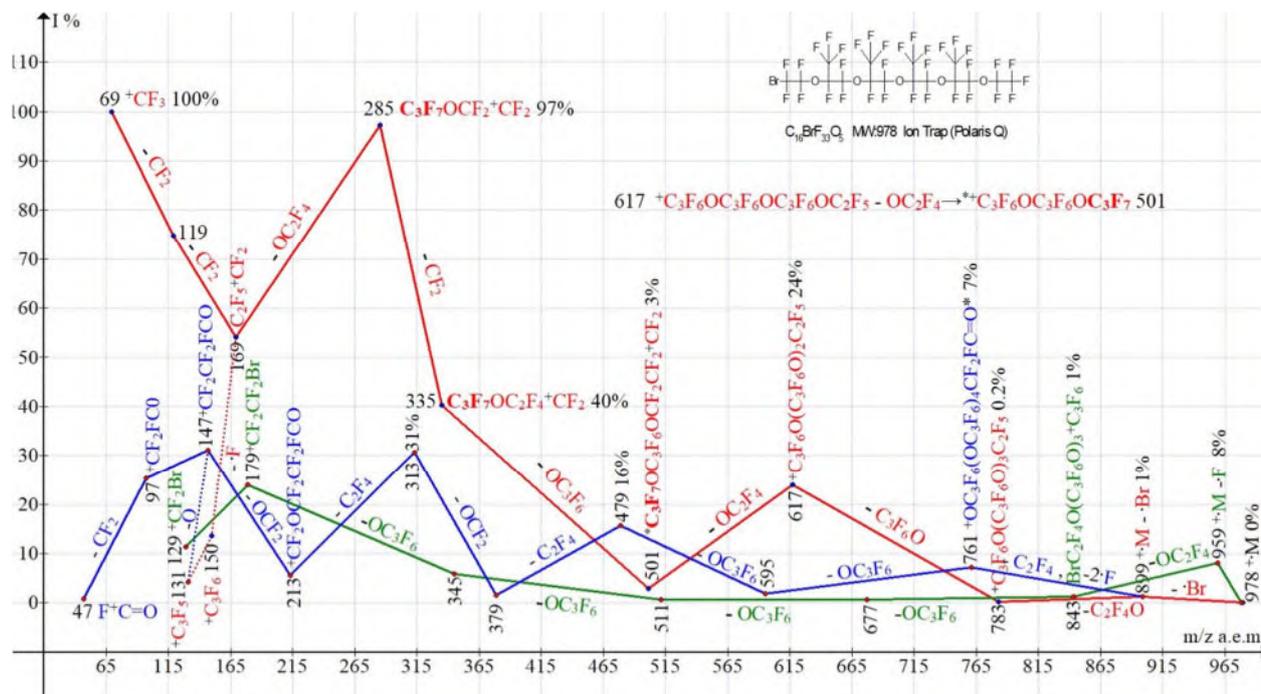


Рисунок 16. Три ионных серии масс-спектра  $\text{C}_{16}\text{BrF}_{33}\text{O}_5$  MW:978 Ion Trap (Polaris Q).

Из трех серий ионов, представленных на Рис. 16, единственной неперегруппировочной серией является бромсодержащая серия (отмечена зеленым цветом). Она включает семь бромсодержащих ионов. В наиболее интенсивной полиоксаперфторалкильной серии ионов (отмечена красным цветом) последовательные отрывы  $\cdot\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$  и  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  завершаются ионом с  $m/z$  617. Отрыв  $\text{OC}_2\text{F}_4$  от противоположной терминальной группы  $\text{OCF}_2\text{CF}_3$  приводит к перегруппировочному иону с  $m/z$  501, с терминальной группой  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$ , которой нет в исходной молекуле. Серия фторкарбонильных ионов с  $m/z$  147, 97, 47 (отмечена синим цветом) начинается с отрывов  $\text{C}_2\text{F}_4$  и двух атомов фтора. Возникает перегруппировочный ион ( $m/z$  761) с терминальной фторкарбонильной группой. Он фрагментирует с отрывом двух радикалов  $\cdot\text{OC}_3\text{F}_6$ , выбросами  $-\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $-\text{OCF}_2$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $-\text{OCF}_2$ , потерей фторкарбонильной группы и вновь ее образованием (ионы с  $m/z$  147, 97, 47).

На Рис. 17 представлены ионные серии масс-спектра  $\text{C}_{14}\text{Br}_2\text{F}_{28}\text{O}_4$ .

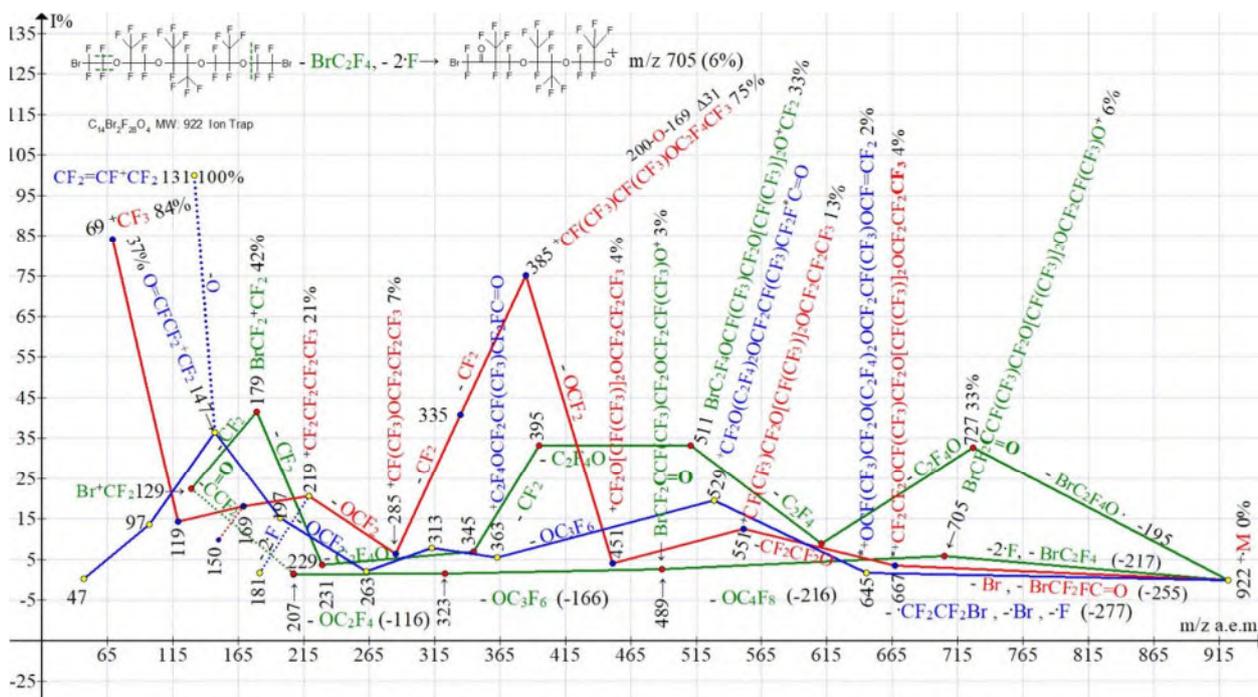


Рисунок 17. Четыре ионные серии масс-спектра  $C_{14}Br_2F_{28}O_4$  MW:922 Ion Trap (Polaris Q).

При фрагментации дибромидов  $C_{14}Br_2F_{28}O_4$  (Рис. 17), в результате двух разных первичных отрывов бромсодержащих радикалов, а также дополнительного выброса в одной из серий двух атомов фтора образуются две «параллельных» серии бромсодержащих ионов (отмечены зеленым цветом). Первичные отрывы в этих двух сериях  $C_{14}Br_2F_{28}O_4$  различаются тем, что в серии с более интенсивными пиками происходит отрыв  $BrC_2F_4O^+$  (-195), а в менее интенсивной серии отрывы:  $-BrC_2F_4$ , а также  $-2F$  (-217) от противоположной терминальной группы  $BrCF_2CF_2O$ . В менее интенсивной серии, в результате первичных отрывов, образуется перегруппировочный ион с  $m/z$  705, содержащий группу  $BrCF_2C=O$ .

Следующий, «внеочередной выброс»  $-OC_4F_8$  в этой серии происходит из середины цепи. Наличие карбонильной группы в ионах с  $m/z$  705, 489 и 207 подтверждает отрыв от иона с  $m/z$  229 молекулы  $O=CCF_2$  (-78), приводящий к образованию иона  $Br^+CF_2$ .

Два разных пути фрагментации  $^+M$  ( $C_{14}Br_2F_{28}O_4$ ) с образованием двух серий бромсодержащих ионов либо результат двух разных энергий возбуждения  $^+M$ , либо результат удаления двух, топологически различных по отношению к атому брома электронов молекулы.

Отмеченная красным цветом серия полиоксаперфторалкильных ионов начинается с выброса атома брома, а также отрыва перегруппировочной молекулы  $BrCF_2FC=O$  с образованием перегруппировочного иона с терминальной группой  $CF_3$  ( $m/z$  667). После ряда отрывов кислородсодержащих фрагментов возникает ион с  $m/z$  219, фрагментирующий с образованием серии перфторалкильных ионов.

Еще одна серия (отмечена синим цветом) начинается с образования перегруппировочного иона с  $m/z$  646, с терминальной  $FC=CF_2$  группой. Эта ионная серия завершается образованием ионов с фторкарбонильной группой: 147, 97 и 47.

### Ионные серии полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами иода

В масс-спектрах полиоксаперфторалкилов с терминальным атомом хлора или брома молекулярные катион радикалы не проявляются по причине их нестабильности. В некоторых случаях, первым фрагментным ионом в их спектрах является ион M-F.

По сравнению с другими галогенидами терминальный атом иода способствует максимальной стабилизации молекулярного иона, особенно если линейная цепь соединения не очень большая.

Во всех представленных в настоящем сообщении масс-спектрах полиоксаперфторалкилиодидов есть молекулярные ионы. Правда интенсивность их падает по мере возрастания молекулярного веса и снижения доли массы атома иода к массе цепи.

На Рис. 18 представлены ионные серии масс-спектра  $C_5F_{11}IO$ .

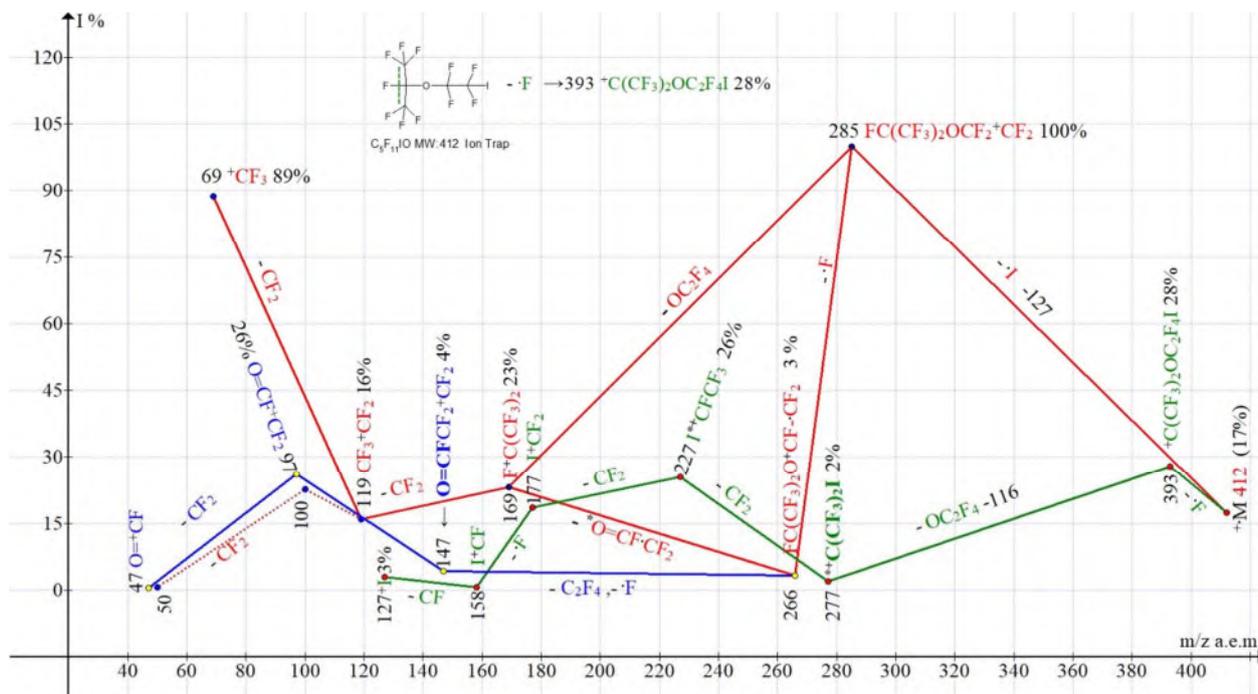


Рисунок 18. Три ионных серии масс-спектра  $C_5F_{11}IO$  MW:412 Ion Trap (Polaris Q).

Интенсивность пика молекулярного иона  $C_5F_{11}IO$   $m/z$  412 (Рис. 18) (17%). На примерах масс-спектров гомологов перфторалкилов с терминальным атомом иода установлено, что при отрыве атома иода возникает базовый ион  $[M-I]^+$ , если соотношение массы стабилизируемой цепи к массе иода 2:1 или 3:1[4]. Это правило, по-видимому, (Рис. 18.) сохраняется и для

низших гомологов перфтороксаалкил иодидов. Поскольку масса цепи, стабилизируемой атомом иода, равна 285 а.е.м. ( $412-127=285$ ), а соотношение масс  $285:127=2,24$  - пик иона  ${}^+M-I$   $m/z=285$  является базовым.

В иодсодержащей серии (отмечена зеленым цветом) заслуживает внимание отрыв и выброс из середины цепи группы  $-OC_2F_4$  с образованием перегруппировочного иона  $I^+C(CF_3)_2$  с  $m/z$  277.

На Рис. 19 представлены ионные серии масс-спектра  $C_8F_{17}IO_2$  MW:578.

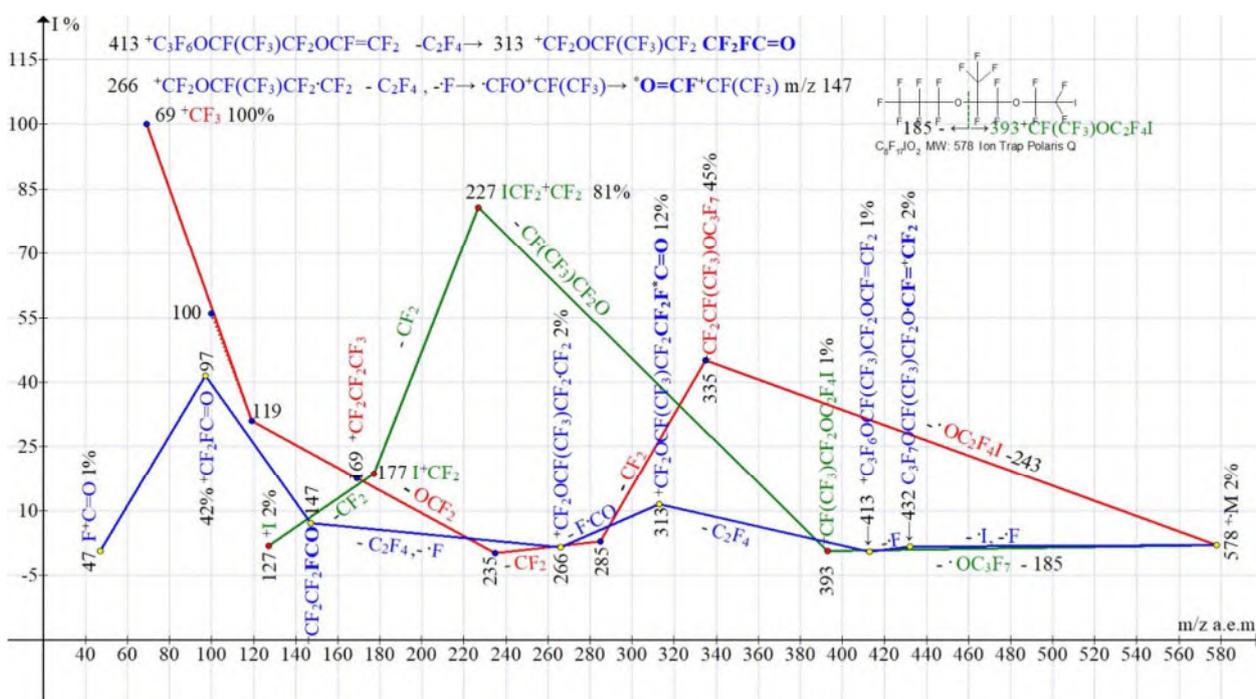


Рисунок 19. Три ионных серии масс-спектра  $C_8F_{17}IO_2$  MW:578 Ion Trap (Polaris Q).

В результате возрастания массы стабилизируемой иодом цепи на 166 а.е.м. интенсивность пика молекулярного иона с  $m/z$  578 (Рис. 19) по сравнению с интенсивностью пика молекулярного иона с  $m/z$  412 (Рис. 18) понижается с 17% до 2%. Выброс одного атома иода в спектре не проявляется. Иод либо выбрасывается вместе с атомом фтора, с образованием терминальной оксаперфторвинильной группы (серия синего цвета), либо в составе терминальной группы  ${}^+OC_2F_4I$  (серия красного цвета).

В «синей» серии происходят перегруппировки с образованием ионов ( $m/z$  313 и 147) с терминальными фторкарбонильными группами. При возникновении иона ( $m/z$  313), оксаперфторвинильная группа иона с ( $m/z$  413) перегруппировывается во фторкарбонильную. Последующий отрыв фторкарбонильной группы (ион с  $m/z$  266), выбросы  $C_2F_4$  и атома  ${}^+F$  вновь завершаются образованием ионов со фторкарбонильными группами ( $m/z$  147, 97 и 47).

На Рис. 20 представлены ионные серии масс-спектра  $C_{14}F_{29}IO_4$  MW:910. Интенсивность пика молекулярного иона, масса которого 910 а.е.м., только 1%.

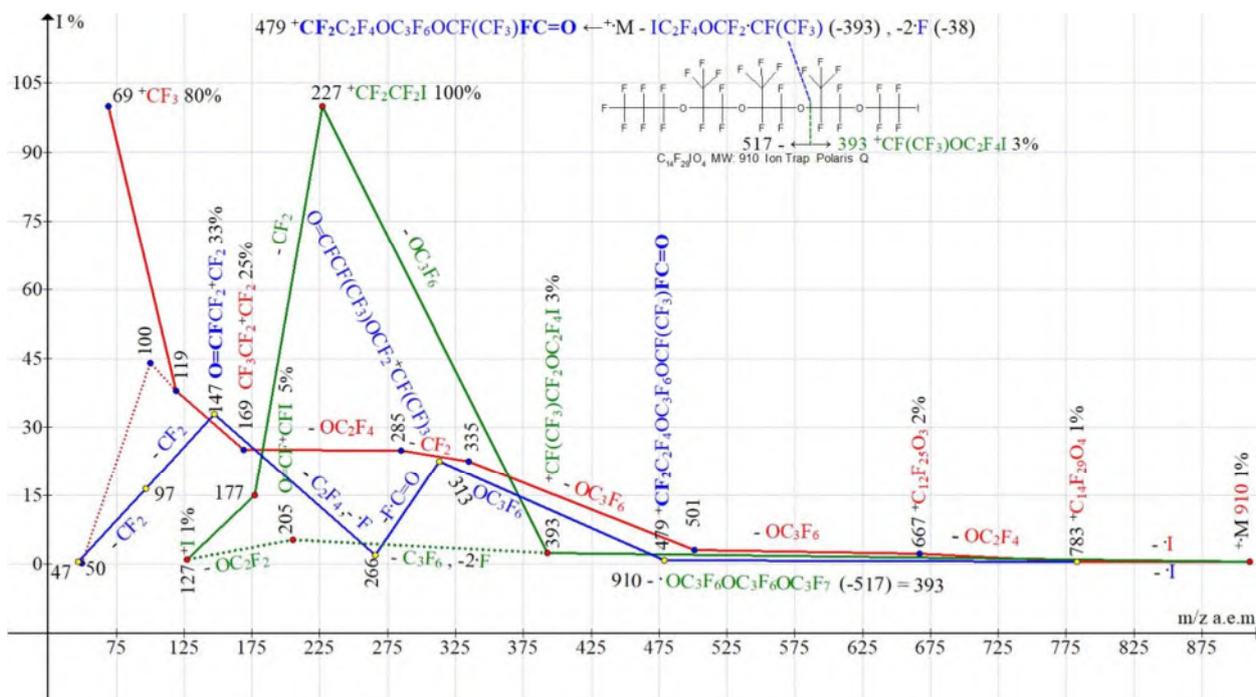


Рисунок 20. Три ионных серии масс-спектра  $C_{14}F_{29}IO_4$  MW:910 Ion Trap (Polaris Q).

При отрыве атома иода, интенсивность пика иона M-I ( $m/z$  783) составляет (1%). Снижение интенсивности пика M-I при увеличении молекулярной массы M результат роста соотношения масс (M -I:I)  $783:127 = 6.2$ . Ион M-I с  $m/z$  783 либо фрагментирует с выбросами  $OC_2F_4$ ,  $OC_3F_6$  и  $CF_2$ , образуя серию перфторалкильных ионов (серия красного цвета), либо после выброса группы  $CF(CF_3)CF_2OC_2F_4$  и отрыва двух атомов фтора образует перегруппировочный ион с  $m/z$  479, с терминальной фторкарбонильной группой (серия синего цвета). В ходе фрагментации происходит потеря фторкарбонильной группы (ион с  $m/z$  266), а затем, после выброса  $C_2F_4$  и атома фтора повторное образование фторкарбонильной группы (ион с  $m/z$  147).

Разрывы цепи  $+M-517$  (с образованием иона  $IC_2F_4OCF_2CF(CF_3)$  с  $m/z$  393- «зеленая» серия) и  $+M-393$  с дополнительным выбросом двух атомов фтора и образованием иона  $+C_3F_6OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)FC=O$  с  $m/z$  479 (синяя серия) происходят в одном и том же звене цепи (Рис. 20.). Первый фрагментный иодсодержащий ион  $IC_2F_4OCF_2CF(CF_3)$  с  $m/z$  393 фрагментирует двумя путями - как с отрывом  $OC_3F_6$  и образованием базового пика иона  $ICF_2CF_2$ , так и с выбросом  $C_3F_6$  и двух атомов фтора с образованием «параллельной» серии иодсодержащих ионов.

### Заключение

Масс-спектр соединения, представленный в виде его ионных серий, с соответствующими интенсивностями пиков, структурами ионов и последовательностями фрагментаций позволяет решать те же задачи, что и анализ пиков метастабильных ионов. При анализе метастабильных ионов обычно рассматривается суммарная схема фрагментации, без выделения ионных серий и обсуждения их структур [5]. Представленные в настоящем сообщении серии ионов - цепочки фрагментации соответствуют масс-спектрам соединений с реальными интенсивностями их пиков. Рассмотрение составов первичных ионов и составов конечных фрагментных ионов, как правило, позволяет определить число ионных серий масс-спектра. Ионная серия разветвляется, если возникающий ион не может образоваться в результате отрыва регулярной фрагментной группы. При фрагментации иона наряду со штатным отрывом может происходить также параллельный отрыв, отличающийся от штатного на регулярную фрагментную группу, если это конечно не противоречит составу и строению иона. В результате ион может перейти из одной ионной серии в другую.

В масс-спектрах полиоксаперфторалканов, независимо от их молекулярного веса, молекулярные ионы не проявляются. При фрагментации симметричных молекул с MW 570-702 а.е.м. отрывы терминальных радикалов (с атомом кислорода или без него) происходят у двух центральных групп:  $O(CFCF_3)_2O$ . Фрагментация полиоксаперфторалкана с двумя различными терминальными группами  $CF_3CF_2CF_2$  и  $C(CF_3)_3$  начинается с группы  $CF_3CF_2CF_2$  и заканчивается группой  $C(CF_3)_3$ .

В масс-спектре симметричного полиоксаперфторалкана  $C_{34}F_{70}O_{10}$  (MW 1898), первым фиксируемым пиком является пик иона с массой 667. Поскольку молекула  $C_{34}F_{70}O_{10}$  симметрична, есть основание полагать, что распад  $M^+$  происходит с выбросом нейтральной молекулы  $[OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)]_2$  с массой 564 а.е.м. из центральной части молекулярного катион радикала. Образовавшийся симметричный катион-радикал  $[C_{24}F_{50}O_6]^+$  с  $m/z$  1334 распадается на ион и радикал с одинаковыми массами, равными 667 а.е.м.

В масс-спектрах полиоксаперфторалканов с числом кислородных атомов два или более, как правило, две ионные серии. Одна из них приводит к фторалкильным ионам, другая к ионам с фторкарбонильной группой.

В масс-спектре оксаперфторалкилхлорида с одним атомом кислорода  $ClC_2F_4O(CF_2)_6CF_3$  (Рис. 9) возникает дополнительная, третья ионная серия перфтораллильных ионов. После первичного отрыва радикала  $ClCF_2CF_2$ , а также двух

атомов фтора от противоположной терминальной группы образуется ион ( $m/z$  347)  $^+\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{CF}=\text{CF}_2$ . Он фрагментирует двумя путями - как с образованием серии перфтораллильных ионов: с  $m/z$  281, 231, 181 и 131, так и ионов с фторкарбонильной группой: 197, 147, 97 и 47. Возникновение двух серий фрагментации иона с  $m/z$  347  $^+\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{CF}=\text{CF}_2$  - результат его перегруппировки в ион  $\text{O}=\text{CFCF}_2\text{C}_4\text{F}_8^+\text{CF}_2$ .

В масс-спектрах полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов из-за наличия в цепи атомов кислорода образование серии перфтораллильных ионов невозможно. Однако ион  $\text{CF}_2=\text{CF}^+\text{CF}_2$  с  $m/z$  131 образуется. Он возникает в результате отрыва атома кислорода от иона  $^+\text{CF}_2\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$  с  $m/z$  147, или отрыва атома фтора от иона  $^+\text{C}_3\text{F}_6$ .

В спектре  $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{I}\text{O}_4$  перегруппировка иодсодержащего иона ( $m/z$  393), приводит к образованию второй иодсодержащей серии ионов.

В спектрах полиоксаперфторалкилбромидов первичные отрывы двух радикалов с различными массами приводят к образованию двух серий бромсодержащих ионов.

Два пути фрагментации  $^+\text{M}$  ( $\text{C}_{14}\text{Br}_2\text{F}_{28}\text{O}_4$ ), приводящих к образованию двух серий бромсодержащих ионов - либо результат различия энергий возбуждения  $^+\text{M}$ , либо результат удаления двух, топологически различных по отношению к атому брома электронов молекулы.

Представленные примеры ионных серий полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов позволяют сделать заключение о некой «инородности» атомов кислорода в перфторалкильной цепи. В ходе фрагментации атом кислорода либо перемещается в терминальную фторкарбонильную группу, либо отрывается в составе терминальной группы, либо выбрасывается из середины цепи в виде атома O, молекулы  $\text{O}=\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}_2\text{CF}_2$  с образованием перфторалкильных и галогенперфторалкильных ионов. В результате таких отрывов образуются фрагментные ионы  $^+\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , с числом атомов фтора большим, чем в исходной молекуле.

При фрагментации  $[(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{I}]^+$  (Рис. 18) заслуживает внимание неординарный выброс  $\text{OC}_2\text{F}_4$  с образованием перегруппировочного иона  $(\text{CF}_3)_2^+\text{CFI}$ .

В масс-спектрах полиоксаперфторалкилхлоридов и бромидов первичным пиком являются пик M-F, а пики молекулярных катион-радикалов не проявляются. По сравнению с другими галогенидами терминальный атом иода в масс-спектрах полиоксаалкилиодидов способствует максимальной устойчивости молекулярного иона, особенно если линейная цепь соединения не очень большая. По мере возрастания молекулярного веса при увеличении

массы цепи более чем в три раза по сравнению с массой терминального атома иода интенсивность пиков молекулярных ионов иодидов снижается.

### Благодарности

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

### Список литературы

1. В.А. Гринберг, А.А. Тютюнов, Н.Д. Каграманов, С.М. Игумнов, Н.А. Майорова, Е.И. Маевский, С.Р. Стерлин, Особенности электрохимического поведения бромполиоксаперфторкарбоновых кислот, *Fluorine notes*, **2017**, 2(111), 1-2.
2. Каграманов Н.Д., Алгоритмы фрагментаций *n*-алканов и *n*-перфторалканов, *Fluorine notes*, **2020**, 1(128), 3-4.
3. Каграманов Н.Д., Серии фрагментных ионов циклоалканов, перфторциклогексана, перфторполициклоалканов, *Fluorine notes*, **2021**, 3(136), 3-4.
4. Каграманов Н.Д., Последовательности фрагментаций - ионные серии масс-спектров *n*-алкилгалогенидов,  $\alpha,\omega$ -дигалогеналканов,  $\alpha,\omega$ -дигалогенперфторалканов, *Fluorine notes*, **2022**, 1(140), 5-6.
5. Gomeri, A., Beshenei, I., Kagramanov, N.D. et al, Mass spectrometric study of the vacuum pyrolysis of perfluorohexene-2 and determination of the ionization potential of the perfluoro-2-buten-4-yl radical, *Russ. Chem. Bull.*, **1991**, 40, 1098-1101.