

УДК 543.51+547

СИНХРОННЫЙ ОТРЫВ ТРЕХ РАДИКАЛОВ В ИОННЫХ СЕРИЯХ МАСС-СПЕКТРОВ ПОЛИОКСАПЕРФТОРАЛКАНОВ И ПОЛИОКСАПЕРФТОРАЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ.

Н. Д. Каграманов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Российская Федерация, 119991, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28*

e-mail: ndkagram@gmail.com

Аннотация: Одна из ионных серий масс-спектров *n*-алканов, *n*-перфторалканов, перфторциклогексана начинается с первичного синхронного отрывы трех радикалов. О синхронном первичном отрыве трех атомов фтора (C_2 , C_1 и $C_{20}F_3$) от двух терминальных групп линейной молекулы перфторэйкозана, а также двух атомов водорода и радикала $\cdot CH_3$ (C_2 , C_1 и $C_{20}H_3$) в одной из шести ионных серий эйкозана сообщалось ранее [1]. По сравнению с другими ионными сериями, в которых первичный отрыв двух радикалов происходит от двух терминальных групп, или один радикал отрывается от одной терминальной группы, первичный отрыв трех радикалов – результат максимальной энергии возбуждения молекулярного иона. В статье [2] были представлены ионные серии полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов. Однако первичные отрывы радикалов не обсуждались, поскольку в спектрах некоторых соединений наблюдались вторичные выбросы трех радикалов или синхронный отрыв радикалов происходил только от одной из терминальных групп. Возможных причин, влияющих на первичность или вторичность отрывов, было несколько. Прежде всего – это симметрия молекулы, различие масс терминальных групп, а также наличие терминальных групп с вторичными или третичными углеродными атомами. Причиной энергетической неоднородности связей цепи полиоксаперфторалканов, по сравнению с перфторалканами, являются атомы кислорода. В процессе фрагментации атомы кислорода способствуют как возникновению стабильной терминальной фторкарбонильной группы $CF=O$ и соответствующей фторкарбонильной серии, так и перегруппировочным отрывам $CF_2=O$, а также выбросам атома кислорода с образованием терминальных перфторалкильных групп, с массами большими, чем в исходной молекуле. Для выяснения возможных причин вторичных выбросов трех радикалов и сравнения синхронных отрывов, происходящих в спектрах гомологов полиоксаперфторалканов, полиокса-

перфторакилгалогенидов и перфторалканов, необходимо вернуться к ним снова. Представленные в настоящем сообщении примеры позволяют сопоставить симметрию и структуры терминальных групп соединений с происходящими первичными и вторичными синхронными отрывами трех радикалов. Обсуждаются перегруппировки полиоксаперфторалканов с отрывом $\text{CF}_2=\text{O}$, а также выбросом атома кислорода и образованием перфторалкильных ионов, с массой большей, чем в структуре их молекулярных ионов.

Ключевые слова: полиоксаперфторалканы, полиоксаперфторакилгалогениды, ионные серии, синхронный отрыв трех радикалов, выброс OCF_2 , выброс O.

Экспериментальная часть

Образцы 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» с ионной ловушкой, диапазон 14-1000 Да, энергия 70 эВ, (капиллярная колонка Rtx-5MS 5% дифенил/95% диметилполисилоксан 30м, 0,25мм - внутренний диаметр, начальная температура колонки 30°C, изотерма 10 мин; нагрев со скоростью 10°/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 ЯМР¹⁹F и хроматомасс-спектрометрии [3] 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 меняют фрагментацию и ионные серии, по сравнению с сериями ионов масс-спектров перфторалканов и перфторакилгалогенидов.

При изучении ионных серий масс-спектров перфторэйкозана и эйкозана [1] синхронные первичные отрывы трех атомов фтора (C_2 , C_1 и C_{20}F_3) в перфторалкильной серии перфторэйкозана, а также двух атомов водорода и радикалов $\cdot\text{CH}_3$ или $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (C_2 , C_1 и C_{20}H_3 или $\text{C}_{19}\text{H}_2\text{CH}_3$) в двух алкильных сериях эйкозана подтверждают сходный механизм их фрагментации. Детальным анализом последовательностей фрагментаций были

установлены три ионных серии перфторэйкозана (перфторалкенильная, перфторалкильная и перфторолефиновая) и шесть ионных серий эйкозана. Двукратное увеличение числа ионных серий эйкозана по сравнению с тремя ионными сериями перфторэйкозана – результат близких энергий отрыва радикала $\cdot\text{CH}_3$ и радикала $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Синхронный отрыв трех атомов фтора происходит в одной из пяти ионных серий перфторциклогексана [1] и в одной из трех главных ионных серий масс-спектра перфтор-*трет*-бутиламина [4].

Синхронные отрывы трех радикалов в ионных сериях окса- и полиоксаперфторалканов.

Представленные на рисунках 1-15 ионные серии масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов были опубликованы в [2]. По этой причине в данном сообщении подробно рассмотрены, главным образом, ионные серии, в которых происходят первичные или вторичные синхронные отрывы трех радикалов, поскольку ранее этого не было сделано.

В масс-спектрах полиоксаперфторалканов первичные отрывы радикалов происходят, как правило, у атома кислорода. При этом выбрасываемый радикал может содержать один или несколько атомов кислорода.

Одна из ионных серий спектров полиоксаперфторалканов завершается пиками ионов с m/z 147, m/z 97, m/z 47, содержащими терминальную фторкарбонильную группу $\text{FC}=\text{O}$.

На рисунке 1 представлены две ионные серии: фторкарбонильная (отмечена синим цветом) и перфторалкильная (отмечена красным цветом) масс-спектра $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{O}$, содержащего один атом кислорода.

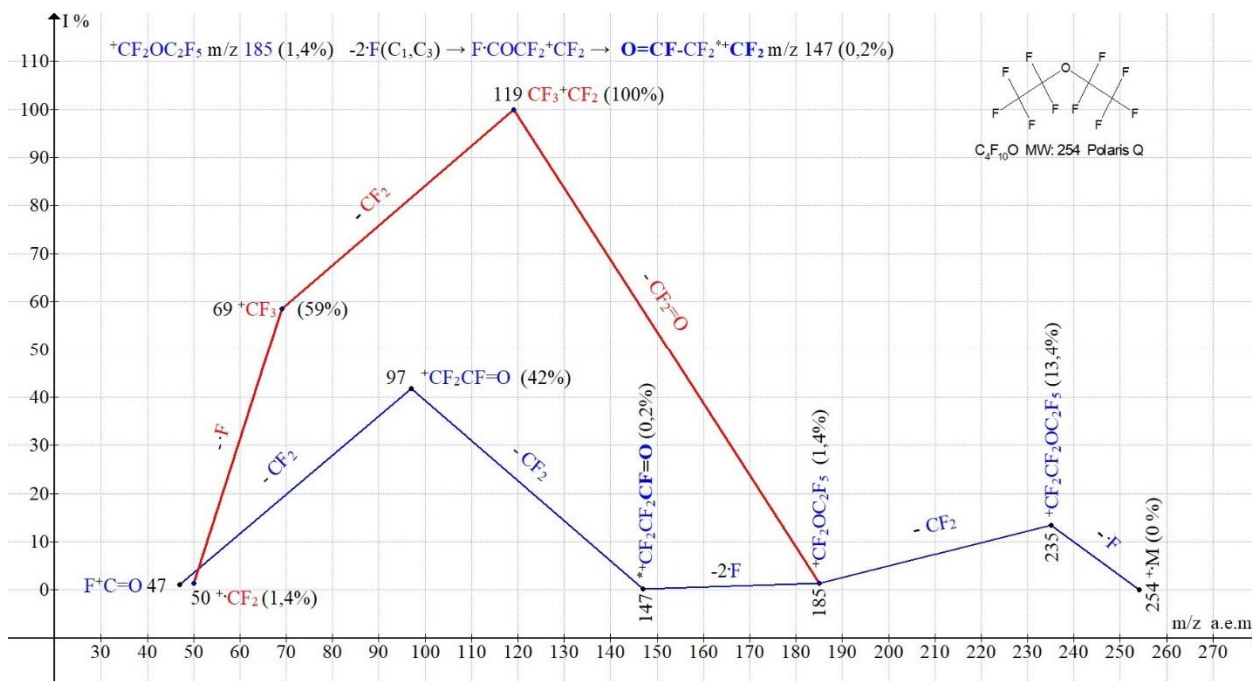


Рисунок 1. Две ионных серии масс-спектра 1,1'-оксибис(пентафторэтана) $C_4F_{10}O$ MW:254 Ion Trap (Polaris Q).

Хотя молекула $C_4F_{10}O$ (рисунок 1) симметрична, первичного синхронного отрыва трех радикалов $\cdot F$ не происходит. Вместо ожидаемого иона $CF_2=CFOCF_2^{+}CF_2$ с m/z 197, после последовательных отрывов атома фтора и дифторкарбена возникает ион $^{+}CF_2OC_2F_5$ с m/z 185, фрагментирующий двумя путями. В результате вторичного синхронного отрыва двух атомов фтора от двух терминальных групп (C_1 и C_3) и перегруппировки возникает первый фрагментный ион фторкарбонильной серии (отмечена синим цветом) $^{+}CF_2CF_2CF=O$ с m/z 147. А при отрыве от иона с m/z 185 молекулы $CF_2=O$ возникает первый фрагментный ион перфторалкильной серии (отмечена красным цветом) с массой m/z 119.

На рисунке 2 представлены две ионных серии симметричного перфтордиоксиалкана $C_{10}F_{22}O_2$ MW:570.

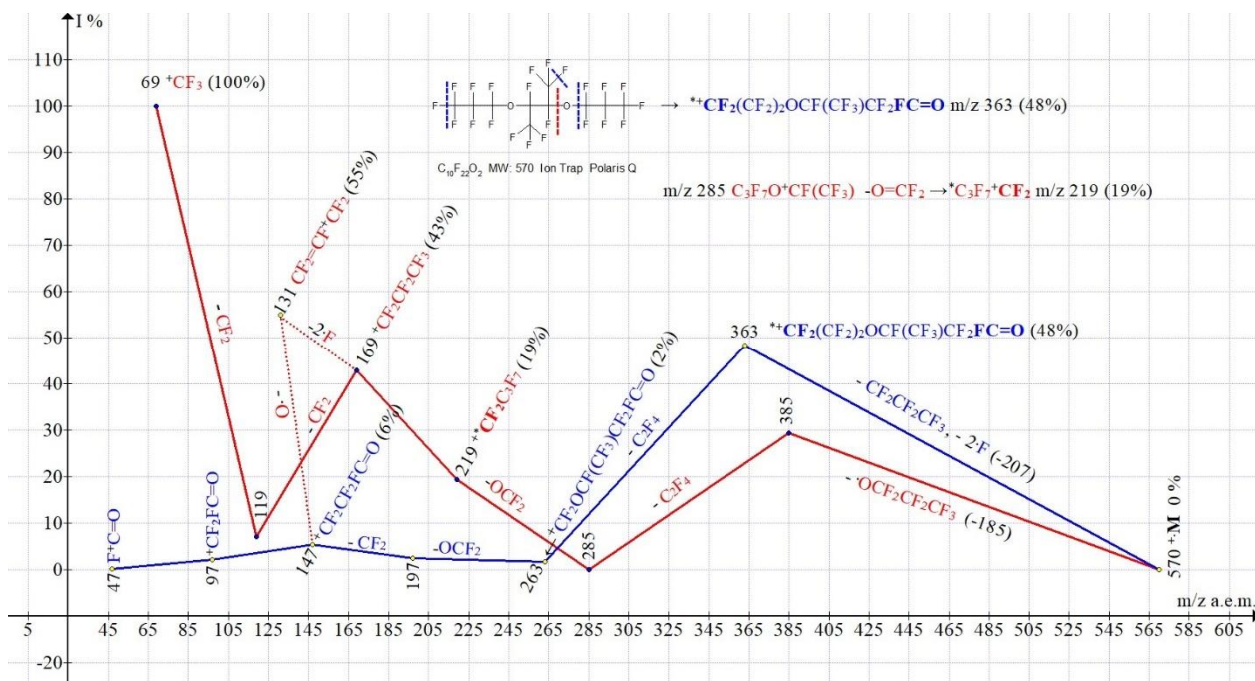


Рисунок 2. Две ионных серии масс-спектра $C_{10}F_{22}O_2$ MW:570 Ion Trap (Polaris Q).

В двух ионных сериях спектра (рисунок 2) отрывы радикалов происходят у одного из центральных атомов кислорода. Перфторалкильная серия (отмечена красным цветом) начинается с последовательных отрывов: радикала $\cdot OC_3F_7$ (-185), молекулы C_2F_4 (-100) и молекулы карбонилдифторида $O=CF_2$ (-66). В результате возникает перегруппировочный ион $^+C_4F_9$ m/z 219, с массой большей, чем масса терминальной группы C_3F_7 в исходной молекуле. Отмеченная синим цветом, фторкарбонильная серия ионов начинается с первичного синхронного отрыва трех радикалов: радикала $\cdot C_3F_7$ (без кислорода) и двух атомов фтора от обеих терминальных групп (C_1 , C_5 или C_6) (Σ -207) (на рисунке 2 отмечены синими пунктирными линиями). При отрыве любого атома фтора от терминальной группы $-CF(CF_3)-O\cdot$ происходит ее перегруппировка с образованием терминальной фторкарбонильной группы $-CF_2-FC=O$. В результате возникает перегруппировочный ион с m/z 363. При фрагментации иона с m/z 363 образуется малоинтенсивная серия фторкарбонильных ионов с m/z 197, 147, 97 и 47. Поскольку в спектре (рисунок 2) нет серии ионов с терминальной перфторвинильной группой, возникновение интенсивного пика перфтораллильного иона $CF_2=CF^+CF_2$ m/z 131(55%), вероятно, является результатом отрыва двух атомов фтора от иона с m/z 169, или атома кислорода от иона с m/z 147.

На рисунке 3 представлены две ионных серии масс-спектра $C_{12}F_{26}O_3$ с тремя атомами кислорода и несимметричными терминальными группами.

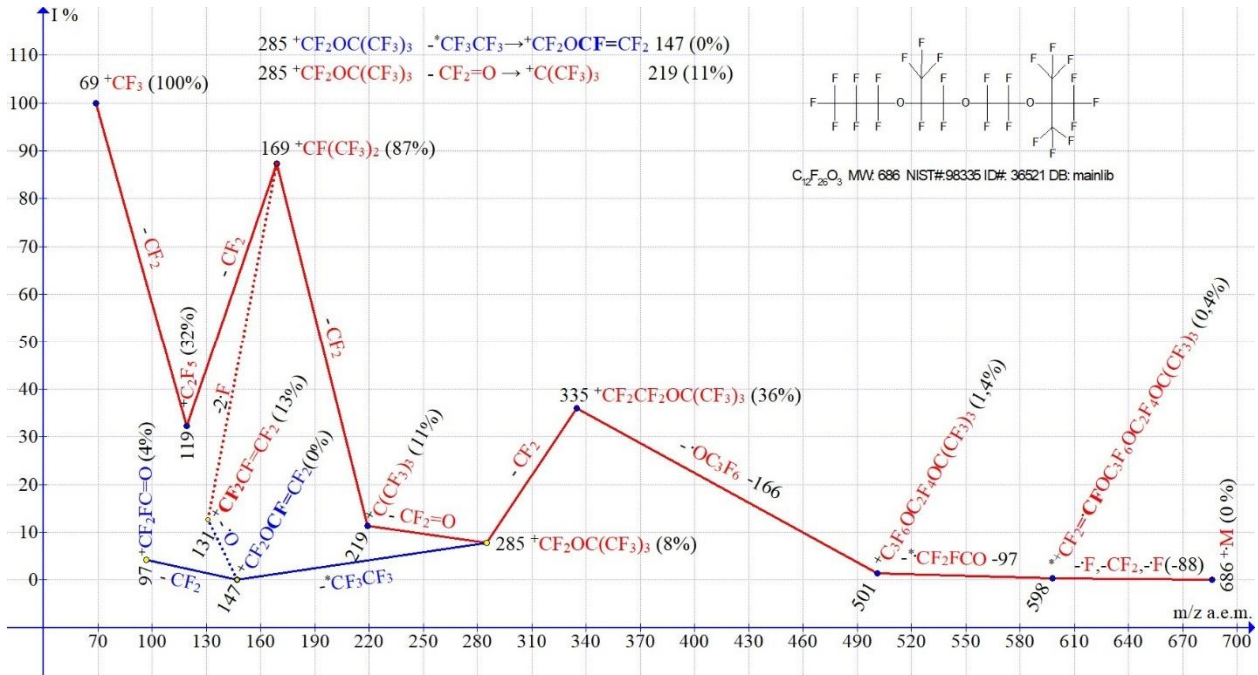


Рисунок 3. Две ионные серии масс-спектра перфтор-2,2,8-триметил-3,6,9-триоксадодекана $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_3$ MW:686 NIST#: 98335 ID#: 36521 DB: mainlib.

Из двух возможных вариантов начала фрагментации $[\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_3]^+$, она начинается не с группы $\cdot\text{C}(\text{CF}_3)_3$ $m/z=219$, с третичным углеродным атомом, а с перфторпропильной группы $\cdot\text{C}_3\text{F}_7$ $m/z=169$, имеющей линейное строение и меньшую массу. После синхронного отрыва от одной терминальной группы C_3F_7 двух атомов фтора и $-\text{CF}_2$ возникает перегруппировочный катион-радикал $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_9]^+$ (m/z 598), с терминальной перфторвинильной группой. Он фрагментирует последовательными отрывами: радикала $\cdot\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$ (-97), $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ (-166) и CF_2 с образованием иона $^+\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ с m/z 285. Вплоть до иона с m/z 285 группа $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ с третичным атомом углерода во фрагментации не участвует. Ион $^+\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ с m/z 285 (8%) фрагментирует двумя путями. 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 отрывом молекулы гексафторэтана и образованием перегруппировочного иона $^+\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ с m/z 147 и его фрагментного иона $^+\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$ m/z 97 (4%) (серия синего цвета). Вероятно, несимметричность терминальных групп молекулы $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_3$ (рисунок 3), а также нечетное число атомов кислорода являются причинами того, что первичный синхронный отрыв ($-\text{F}$, $-\text{CF}_2$, $-\text{F}$) происходит у одной и той же терминальной группы C_3F_7 . Поскольку перфторалкенильная серия ионов не образуется (рисунок 3), возникновение перфтораллильного иона с m/z 131, вероятно, результат отрыва от иона с m/z 147 атома кислорода.

На рисунке 4 представлены две ионные серии симметричной молекулы полиоксаперфторалкана $C_{12}F_{26}O_4$ MW=702 с четырьмя атомами кислорода. Первичные отрывы радикалов происходят у одного из центральных атомов кислорода.

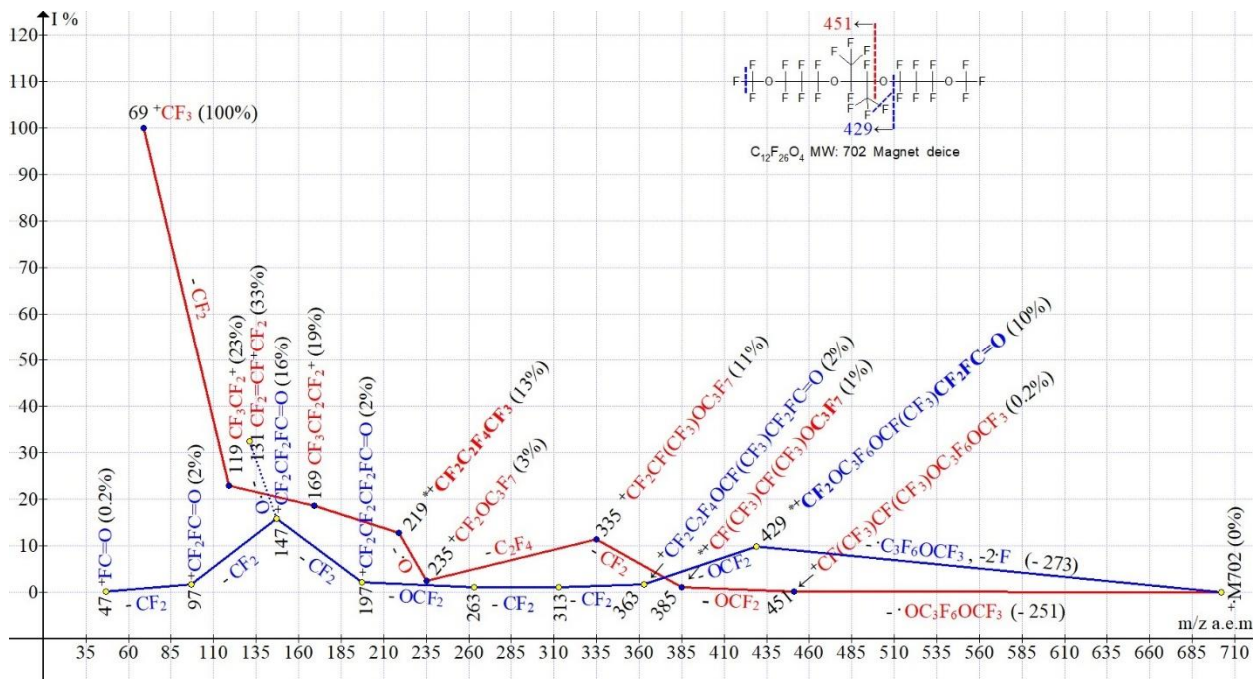


Рисунок 4. Две ионные серии масс-спектра $C_{12}F_{26}O_4$ MW:702 (магнитный масс-спектрометр VG-7070E).

В спектре симметричной молекулы $C_{12}F_{26}O_4$ две ионные серии. Перфторполиоксаалкильная серия (отмечена красным цветом) начинается с отрыва терминальной группы $\cdot OC_3F_6OCF_3$ (-251) и образования иона с m/z 451. Следующий перегруппировочный отрыв молекулы $CF_2=O$ происходит от противоположной терминальной группы CF_3O . В результате возникший ион с m/z 385 содержит уже терминальную группу OC_3F_7 , которой нет в M^+ . Последовательные отрывы CF_2 и молекулы C_2F_4 завершаются ионом $+CF_2OC_3F_7$ с m/z 235(3%). Можно было предполагать, что ион $+CF_2OC_3F_7$ будет фрагментировать с выбросом $CF_2=O$ и образованием иона $+C_3F_7$ с m/z 169. Однако этого не происходит. Возникновение иона $+C_4F_9$ с m/z 219 (13%) (группы, которой нет в исходном M^+) подтверждает выброс атома кислорода и энергетическую выгодность образования однородного перфторалкильного перегруппировочного иона $+C_4F_9$ с m/z 219.

Фторкарбонильная ионная серия (отмечена синим цветом) начинается с синхронного отрыва трех радикалов: в том числе радикала $\cdot C_3F_6OCF_3$, атома фтора от одной из терминальных групп, а также атома фтора от противоположной терминальной группы. На рисунке 4 отрываемые атомы фтора отмечены синей пунктирной линией. В результате

возникает перегруппировочный ион с m/z 429 с терминальной фторкарбонильной группой $FC=O$. Он фрагментирует последовательными отрывами: $CF_2=O$, CF_2 , CF_2 , $CF_2=O$ и завершается ионами с m/z 197, 147, 97 и 47, содержащими фторкарбонильную группу. Возникновение интенсивного перфтораллильного иона с m/z 131 (33%), вероятно, результат отрыва атома кислорода от иона ${}^+CF_2CF_2FC=O$ с m/z 147 (16%), содержащего фторкарбонильную группу.

Ионные серии окса- и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами хлора и брома.

На (рисунке 5 и рисунке 6) представлены четыре ионных серии масс-спектров несимметричных молекул $ClCF_2CF_2O(CF_2)_6CF_3$ и $BrCF_2CF_2O(CF_2)_6CF_3$.

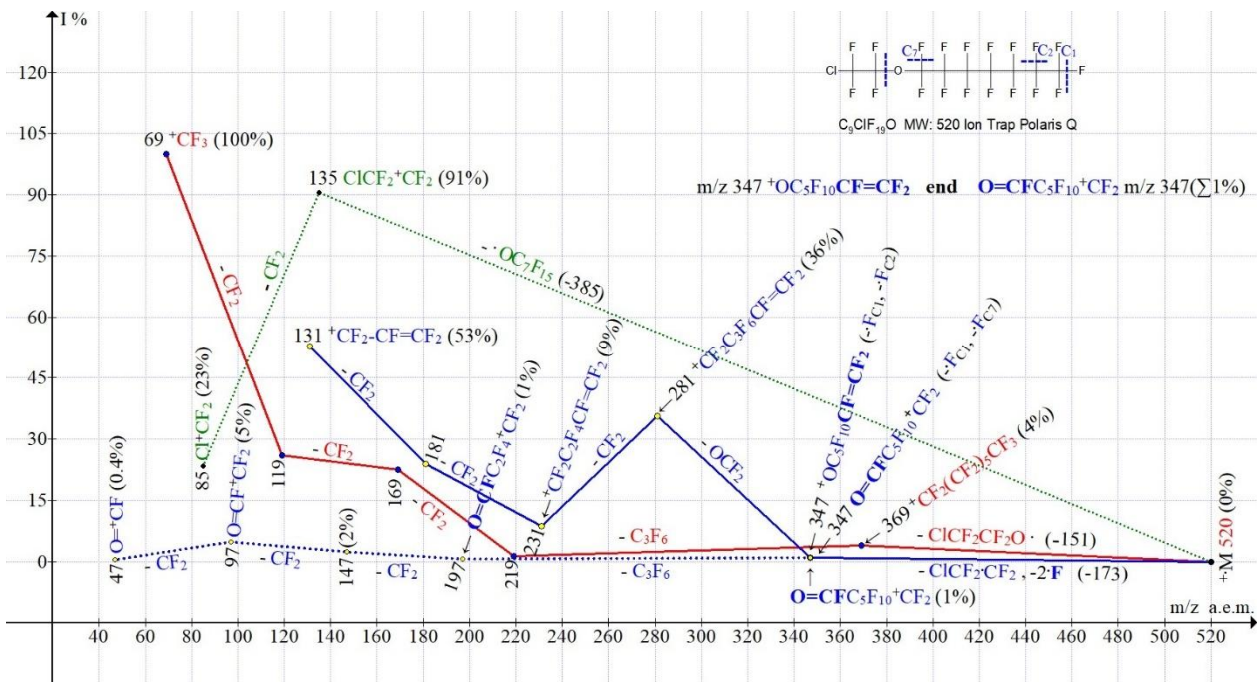


Рисунок 5. Четыре ионных серии масс-спектра 1-(2-хлоро-1,1,2,2-тетрафторэтокси)-пентадекафторгептана $C_9ClF_{19}O$ MW: 520 Ion Trap (Polaris Q).

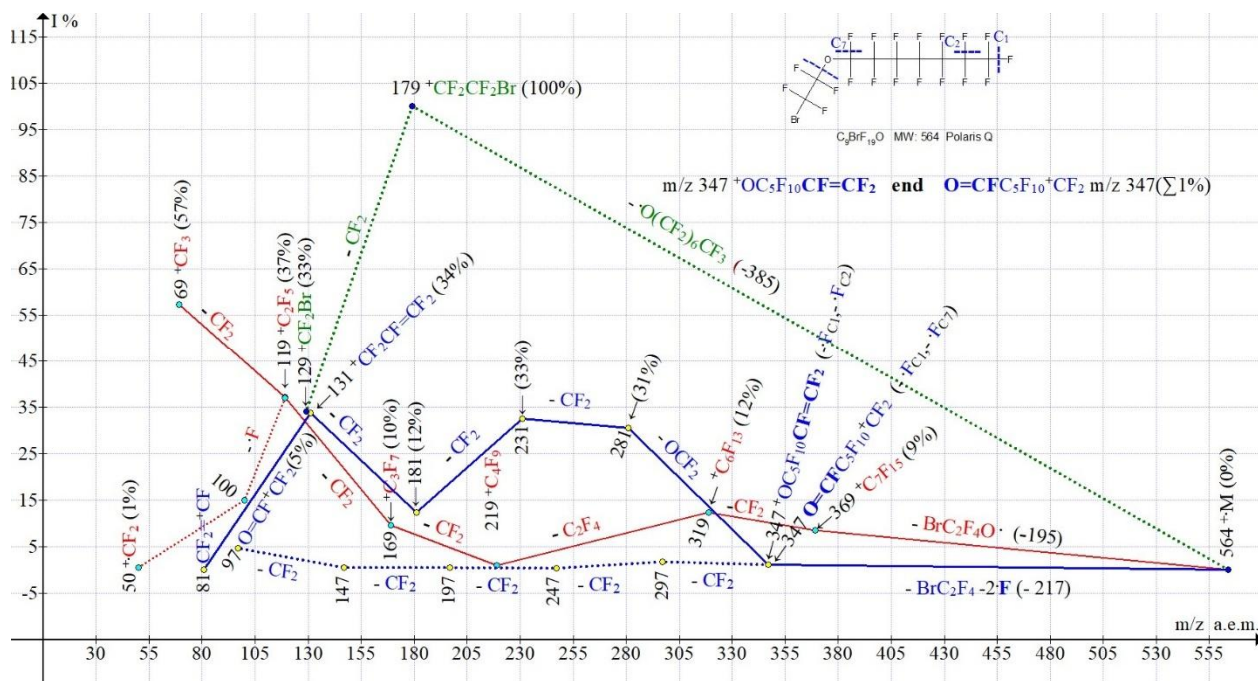


Рисунок 6. Четыре ионных серии масс-спектра 1-(2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтокси)-пентадекафторгептана $C_9BrF_{19}O$ MW:564 Ion Trap (Polaris Q).

Перфторалкильные серии спектров, (отмечены красным цветом), хлор- и бром-перфторалкильные серии, (отмечены зеленым цветом), перфторалкенильные и фторкарбонильные серии, (отмечены синим цветом) начинаются у атома кислорода – единственной неоднородности цепи. При отрывах радикала $\cdot OC_7F_{15}$ (с атомом кислорода -385) возникает серия из двух хлорсодержащих ионов $ClCF_2^{+}CF_2$ m/z 135 (91%) и $Cl^{+}CF_2$ m/z 85 (23%) (рисунок 5), и соответственно двух бромсодержащих ионов $BrCF_2^{+}CF_2$ m/z 179 (100%) и $Br^{+}CF_2$ m/z 129 (33%) (рисунок 6). Пик бромсодержащего иона с массой m/z 179 (100%), в отличие от пика хлорсодержащего иона с m/z 135 (91%) имеет большую интенсивность. При отрывах радикала $\cdot OCF_2CF_2Cl$ (с минимальной массой - 151 а.е.м.) и радикала $\cdot OCF_2CF_2Br$ (с максимальной массой - 195 а.е.м.) возникают более интенсивная и менее интенсивная перфторалкильные серии пиков с m/z 369, 219, 169, 119, 69 (рисунки 5 и 6). Аналогично первичному синхронному отрыву трех атомов фтора в спектрах перфторалканов [1], в перфторалкенильных сериях (рисунки 5 и 6) происходит первичный синхронный отрыв трех радикалов ($HalC_2F_4$ и $2 \cdot F$). Отмеченные на рисунках 5 и 6 синими пунктирными линиями углеродные атомы (C_2 , C_1 и C_7 , C_1) теряют два атома фтора. Вместо третьего атома фтора происходит выброс радикала $HalCF_2 \cdot CF_2$ (без атома кислорода). В результате отрывов фтора от углеродных атомов (C_2 и C_7) возникает перегруппировочный ион с m/z 347(1%), с двумя изомерными вариантами структуры: структуры с терминальной перфторвинильной группой $^{+}O(CF_2)_5CF=CF_2$ и структуры $O=CF(C_5F_{10})^{+}CF_2$ с терминальной фторкарбонильной группой.

Ион с m/z 347 фрагментирует с образованием двух серий. При отрыве от иона с m/z 347 $O=CF_2$ возникает серия интенсивных перфторалкенильных пиков с m/z 281, 231, 181, завершающихся образованием перфтораллильного иона с m/z 131 (53%) (отмечена сплошной линией синего цвета).

В результате последовательных отрывов дифторкарбена от иона с m/z 347 возникает малоинтенсивная серия пиков (отмечена синей пунктирной линией) с m/z 197, 147, 97 и 47 с терминальной фторкарбонильной группой (рисунок 5).

На рисунке 7 представлены три ионных серии масс-спектра несимметричной молекулы $C_9ClF_{19}O_2$.

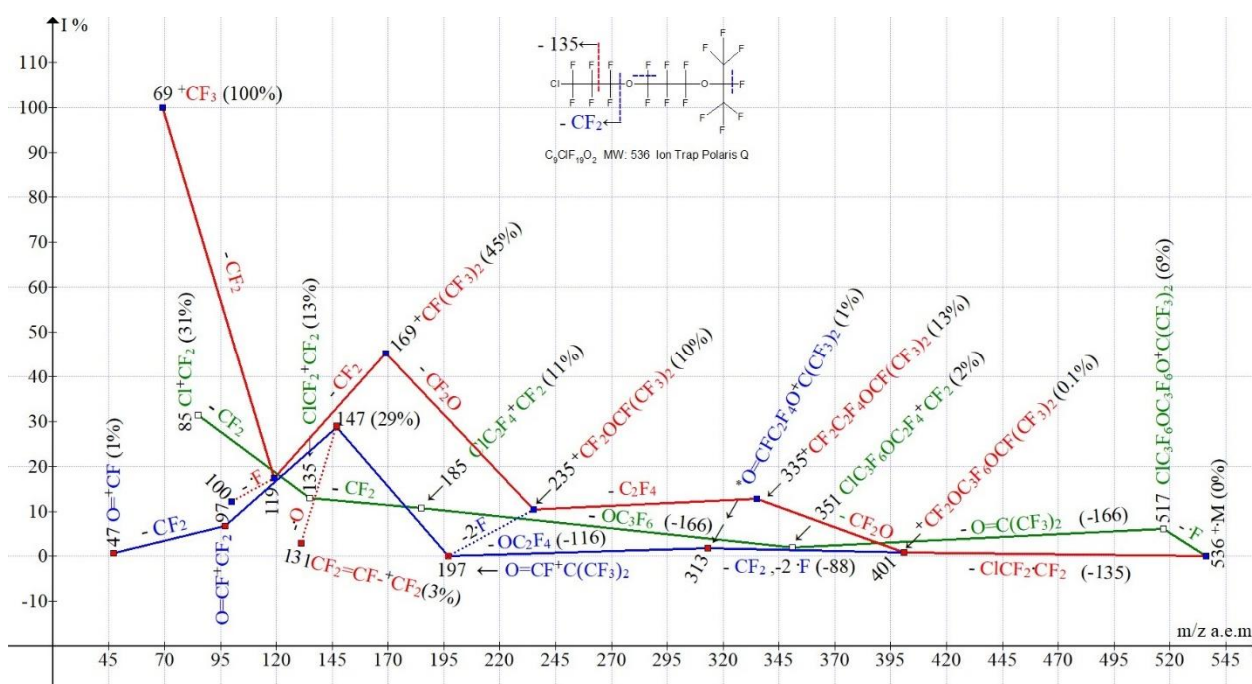


Рисунок 7. Три ионных серии масс-спектра $C_9ClF_{19}O_2$ MW: 536 Ion Trap (Polaris Q).

Замена терминальной трифторметильной группы $C_9ClF_{19}O$ (рисунок 6) гептафторпропильной группой $CF(CF_3)_2$ (рисунок 7) и увеличение числа атомов кислорода цепи ещё на один атом приводят к существенному изменению фрагментации $C_9ClF_{19}O_2$. В хлорсодержащей ионной серии (отмечена зеленым цветом) первичные отрывы начинаются с гептафторпропильной группы. Она фрагментирует с отрывом атома фтора, а затем с выбросом гексафторацетона. Число фрагментных хлорсодержащих ионов, по сравнению со спектром $C_9ClF_{19}O$ (рисунок 5), увеличивается с двух до пяти. Первичного синхронного отрыва трех радикалов ни в одной из ионных серий не происходит. Однако, после выброса радикала $\cdot CF_2CF_2Cl$ (-135) в одной из двух разветвляющихся серий иона с m/z 401 (отмеченной синим цветом), происходит вторичный синхронный отрыв трех радикалов - CF_2 , $-2 \cdot F$. Вероятно, это

результат наличия в молекуле монохлорида несимметричной терминальной группы $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$. Ион с m/z 401 фрагментирует как с отрывом молекулы $\text{CF}_2=\text{O}$, так и с синхронным выбросом трех радикалов (двух атомов фтора и CF_2). На рисунке 7 отрываемые атомы фтора и выбрасываемая группа CF_2 помечены синими пунктирными линиями. Следующий отрыв от иона с m/z 313 молекулы OC_2F_4 происходит из середины цепи. Он приводит к фторкарбонильной серии ионов с m/z 197, 147, 97, 47. Наличие в цепи двух атомов кислорода повышает вероятность возникновения серии ионов, содержащих фторкарбонильную группу и уменьшает вероятность образования перфторалкенильной серии, завершающейся образованием $\text{CF}_2=\text{CF}^+\text{CF}_2$ m/z 131. Интенсивность пика иона с m/z 147, по сравнению со спектром (рисунок 5), возрастает с 2% до 29%, Интенсивность пика иона с m/z 131 в спектре $\text{C}_9\text{ClF}_{19}\text{O}_2$ (на рисунке 7 не представлена) составляет только 3%. Учитывая высокую интенсивность пика иона с m/z 147, ион $^+\text{C}_3\text{F}_5$, возможно, образуется путем отрыва от иона $\text{O}=\text{CFCF}_2^+\text{CF}_2$ с m/z 147 атома кислорода.

На рисунке 8 представлены три ионных серии масс-спектра несимметричной молекулы полиоксаперфторалкилхлорида $\text{C}_{12}\text{ClF}_{25}\text{O}_3$ MW:702.

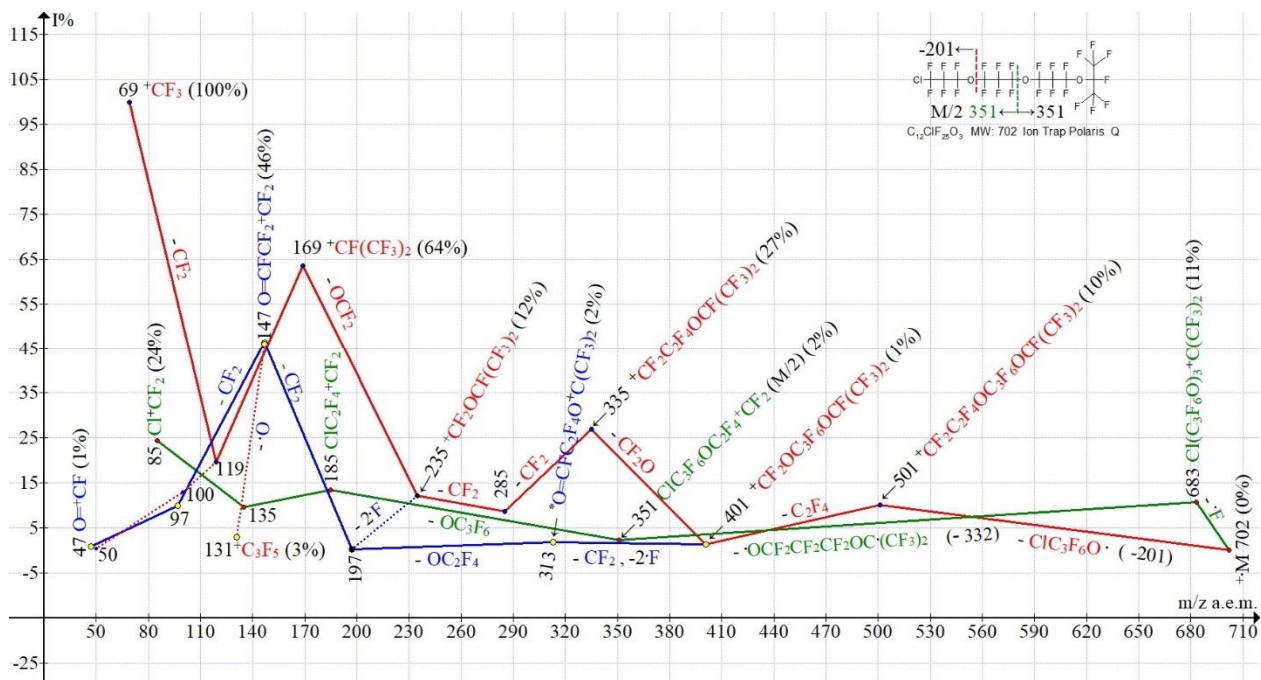


Рисунок 8. Три ионных серии масс-спектра $\text{C}_{12}\text{ClF}_{25}\text{O}_3$ MW:702 Ion Trap (Polaris Q).

По сравнению со спектром симметричного полиоксаперфторалкана $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_4$ MW:702 (рисунок 4), во фторкарбонильной ионной серии которого происходит первичный синхронный отрыв трех радикалов ($-\text{C}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$ и $-2\cdot\text{F}$), в спектрах несимметричных

перфторполиоксаалкилхлоридов (рисунки 7 и 8) первичные отрывы трех радикалов не происходят.

Представленные на рисунке 7 ($C_9ClF_{19}O_2$) и на рисунке 8 ($C_{12}ClF_{25}O_3$) масс-спектры перфторполиоксаалкилхлоридов имеют сходное строение и различаются на одну OC_3F_6 группу. Сходные разветвления их серий и вторичные синхронные отрывы трех радикалов ($- \cdot CF_2$, $-2 \cdot F$) происходят во фторкарбонильной ионной серии (отмечена синим цветом), при одной и той же массе иона с m/z 401. Один атом фтора отрывается от группы OCF_2 с образованием терминальной фторкарбонильной группы $O=CF$, а другой от противоположной терминальной группы $C(CF_3)_2F$. Также, как в спектре на рисунке 7, в спектре на рисунке 8 происходит выброс молекулы OC_2F_4 из середины иона с m/z 313. При увеличении в цепи количества атомов кислорода происходит заметный рост интенсивностей пиков ионов, содержащих фторкарбонильную группу (197, 147, 97, 47). Ионная серия перфтораллильных ионов не образуется, хотя слабый пик перфтораллильного иона с m/z 131(3%) в спектре есть. Вероятно, он возникает путем отрыва атома кислорода от иона с m/z 147 (рисунок 8).

На рисунке 9 представлены три ионных серии масс-спектра симметричной молекулы дихлорида $C_{16}Cl_2F_{22}O_4$ MW: 934 с четырьмя атомами кислорода.

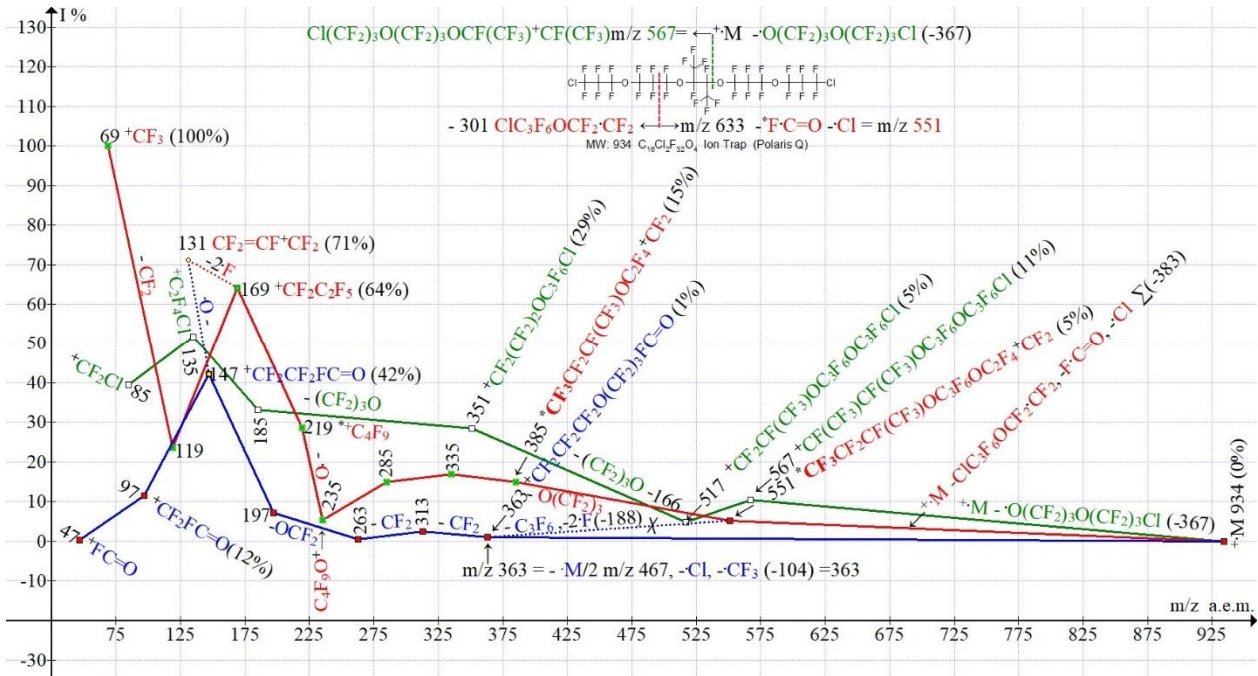


Рисунок 9. Три ионных серии масс-спектра $C_{16}Cl_2F_{22}O_4$ MW: 934 Ion Trap (Polaris Q).

В полиоксаперфторалкильной ионной серии (отмечена красным цветом) в результате первичного синхронного отрывов трех радикалов: $ClC_3F_6OCF_2 \cdot CF_2$ (- 301), $F \cdot C=O$ (-47) и второго атома хлора (-35) Σ -383 возникает первый перегруппировочный ион

* $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4^+\text{CF}_2$ с m/z 551. Ион с m/z 551 содержит терминальную группу C_4F_9 , которой нет в исходной молекуле. Фрагментация этой серии приводит к перфторалкильным ионам с m/z 219, 169, 119 и 69. В статье [2] ошибочно сообщалось, что в этой же ионной серии также происходит вторичный синхронный отрыв трех радикалов. Ион с m/z 551 фрагментирует с вторичным синхронным выбросом молекулы C_3F_6 и двух атомов фтора, образуя серию ионов с фторкарбонильной терминальной группой (отмечена синим цветом) с m/z 363, 313, 263, 197, 147, 97 и 47. Ошибка установления последовательности возникновения фторкарбонильной серии заключалась в том, что в одной и той же ионной серии не может происходить двух синхронных отрывов трех радикалов, поскольку для одного такого отрыва необходима максимальная энергия возбуждения молекулярного иона. На рисунке 9 пунктирная линия, соединяющая на схеме ион с m/z 551 и ион с m/z 363, перечеркнута. Наиболее вероятным путем возникновения фторкарбонильной ионной серии является синхронный первичный распад $^+\cdot\text{M}/2$ и отрыв радикалов $\cdot\text{Cl}$ и $\cdot\text{CF}_3$.

Интенсивный пик (71%) перфтораллильного иона $\text{CF}_2=\text{CF}-^+\text{CF}_2$ с m/z 131 не является пиком соответствующей аллильной серии. Возможно, он образуется из иона $^+\text{CF}_2\text{CF}_2\text{FC}=\text{O}$ с m/z 147 при отрыве от него атома кислорода. Учитывая несимметричную структуру иона с m/z 169 $^+\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (рисунок 9), в отличие от симметричных структур иона $^+\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ в спектрах (рисунки 7 и 8) интенсивный перфтораллильный ион 71% (рисунок 9) может возникать также и при отрывах от иона с m/z 169 двух атомов фтора.

На рисунке 10 представлены четыре ионных серии масс-спектра $\text{C}_7\text{BrF}_{15}\text{O}_2$. Две бромсодержащих серии (отмечены зеленым цветом). Одна серия перфторалкильная, отмечена красным цветом и одна серия ионов, содержащих фторкарбонильную группу (отмечена синим цветом).

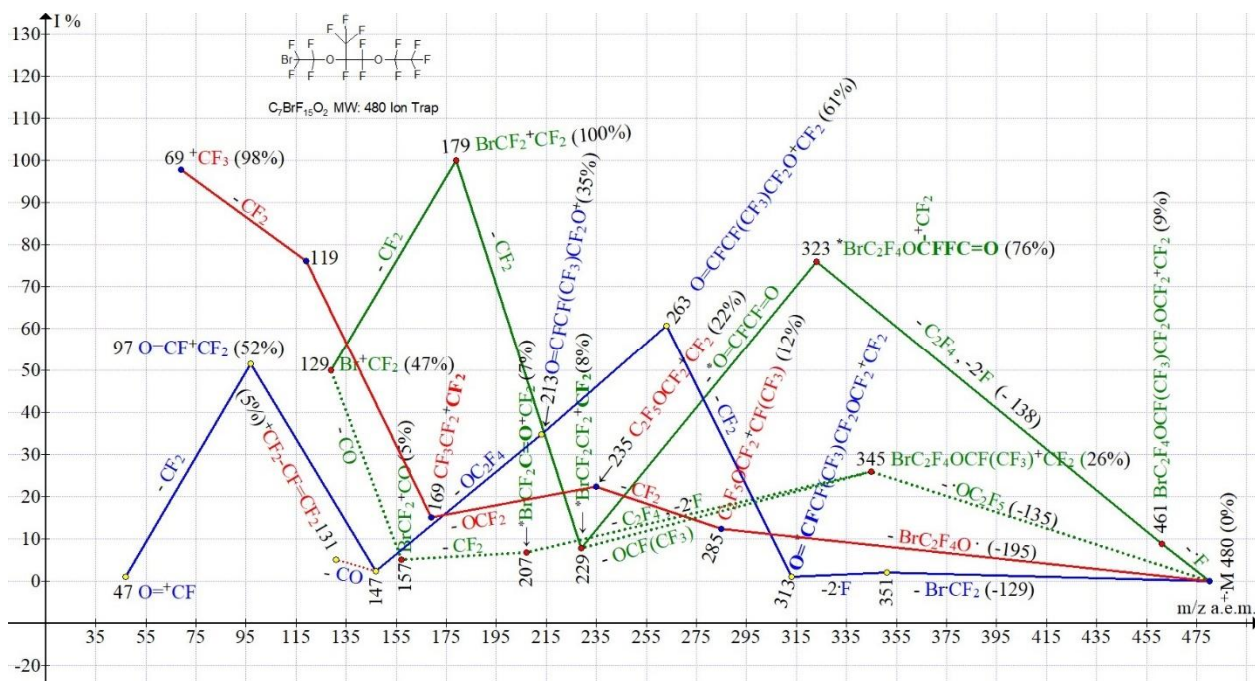


Рисунок 10. Четыре ионных серии масс-спектра $C_7BrF_{15}O_2$ MW:480 Ion Trap (Polaris Q).

Молекула несимметрична, возможно, что по этой причине ни в одной из четырех ионных серий спектра первичный синхронный отрыв трех радикалов не происходит. Однако, в двух бромсодержащих сериях после выброса атома $\cdot F$, или радикала $\cdot OC_2F_5$ происходят вторичные синхронные выбросы трех радикалов. В бромсодержащей серии ионов с более интенсивными пиками ионов после первичного отрыва атома фтора происходит синхронный отрыв молекулы C_2F_4 и двух атомов фтора с образованием перегруппировочного иона $BrC_2F_4O^+CFCF_2FC=O\cdot$ (m/z 323). Ион с m/z 323 выбрасывает молекулу дикарбонилдифторэтана $O=CF-CF=O$, превращаясь в ион $BrC_2F_4^+CF_2$ (m/z 229). В менее интенсивной бромсодержащей серии, после отрыва $\cdot OC_2F_5$ с образованием иона $BrC_2F_4OCF(CF_3)^+CF_2$ (m/z 345) и вторичного синхронного выброса C_2F_4 и двух атомов фтора возникает перегруппировочный ион $BrCF_2C=O^+CF_2$ с m/z 207. Последующий отрыв CF_2 с образованием иона $BrCF_2^+C=O$ m/z 157 (5%) и выброс CO (-28) завершает ион Br^+CF_2 m/z 129 (47%). Серия, отмеченная синим цветом, начинается с последовательных отрывов $BrCF_2$, а затем двух атомов фтора. Она завершается ионами с фторкарбонильной группой с m/z 197, 147, 97 и 47.

Отмеченная красным цветом диоксаперфторалкильная серия начинается с отрыва максимального по массе радикала $BrC_2F_4O\cdot$ (-195 а.е.м.). В ней, после отрыва CF_2 и выброса из середины цепи OCF_2 возникают перфторалкильные ионы $^+C_3F_7$ m/z 169, $^+C_2F_5$ m/z 119 и $^+CF_3$ m/z 69.

На рисунке 11 представлены три ионных серии масс-спектра $C_{11}BrF_{23}O_3$.

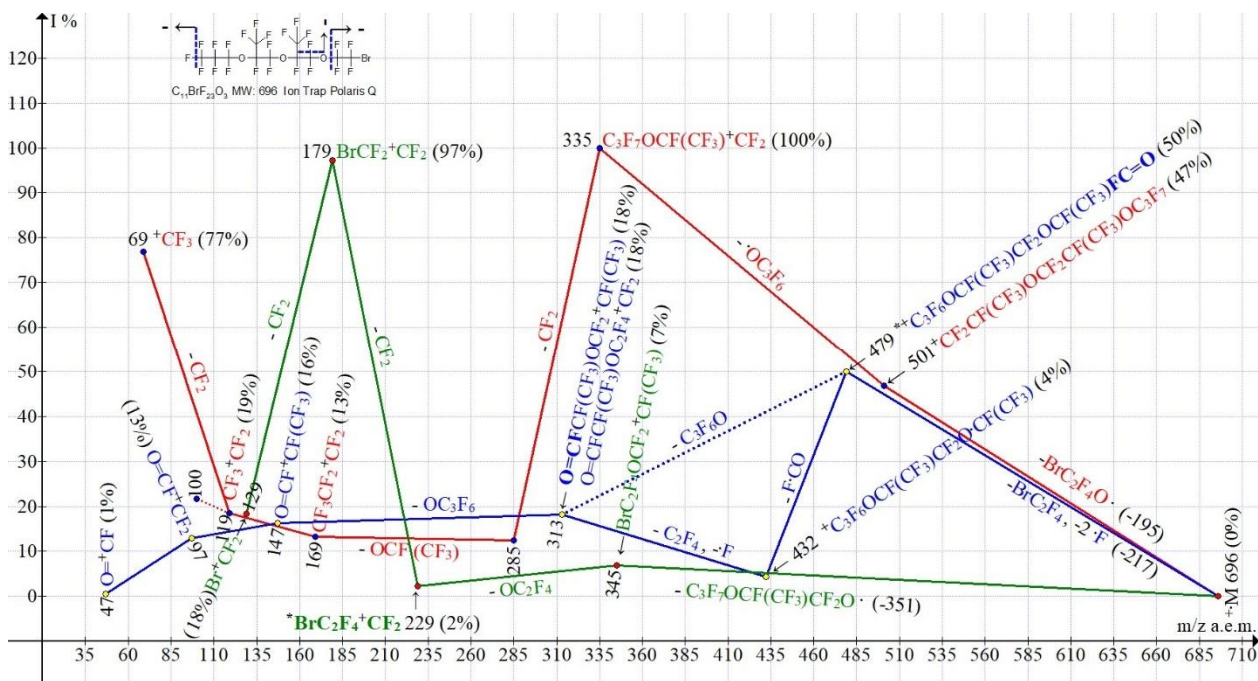


Рисунок 11. Три ионных серии масс-спектра $C_{11}BrF_{23}O_3$ MW:696 Ion Trap (Polaris Q).

Хотя молекула несимметрична, тем не менее ее фторкарбонильная ионная серия (рисунок 11) (отмечена синим цветом) начинается с первичного синхронного выброса трех радикалов: $BrCF_2 \cdot CF_2$ и двух атомов фтора (C_7 , C_1). Фрагментация $C_{11}BrF_{23}O_3$ (рисунок 11), наряду с фрагментациями двух других несимметричных перфтороксагалогенидов $NaIC_2F_4O(CF_2)_6CF_3$ (рисунки 5 и 6), является третьим исключением, когда несимметричная молекула с тремя атомами кислорода фрагментирует с первичным синхронным отрывом трех радикалов. Синхронный отрыв трех радикалов, помеченный на структуре молекулы (рисунок 11) пунктирными линиями, происходит от двух терминальных групп. В результате возникает ион с m/z 479 с терминальной фторкарбонильной группой. Вероятно, что он фрагментирует двумя путями с образованием двух ионов с m/z 313, различающихся только линейным или нелинейным строением своей терминальной группы C_3F_6 .

В результате отрыва от иона с m/z 479 молекулы $-C_3F_6O$ или трех последовательных отрывов ($-FCO$, $-C_2F_4$ и $-F$) возникает ион с m/z 313, образующий серию ионов с терминальной фторкарбонильной группой: 147, 97 и 47. Первый фрагментный ион ${}^+C_3F_6OC_2F_4Br$ с массой m/z 345 (7%) фрагментирует с выбросом OC_2F_4 и образованием перегруппировочного иона ${}^*BrC_2F_4+CF_2$ с m/z 229 - группы, которой нет в исходной молекуле. На (рисунок 11) не указан перфтораллильный ион, интенсивность которого не превышает 6%.

На рисунке 12 представлены три ионных серии масс-спектра $C_{16}BrF_{33}O_5$.

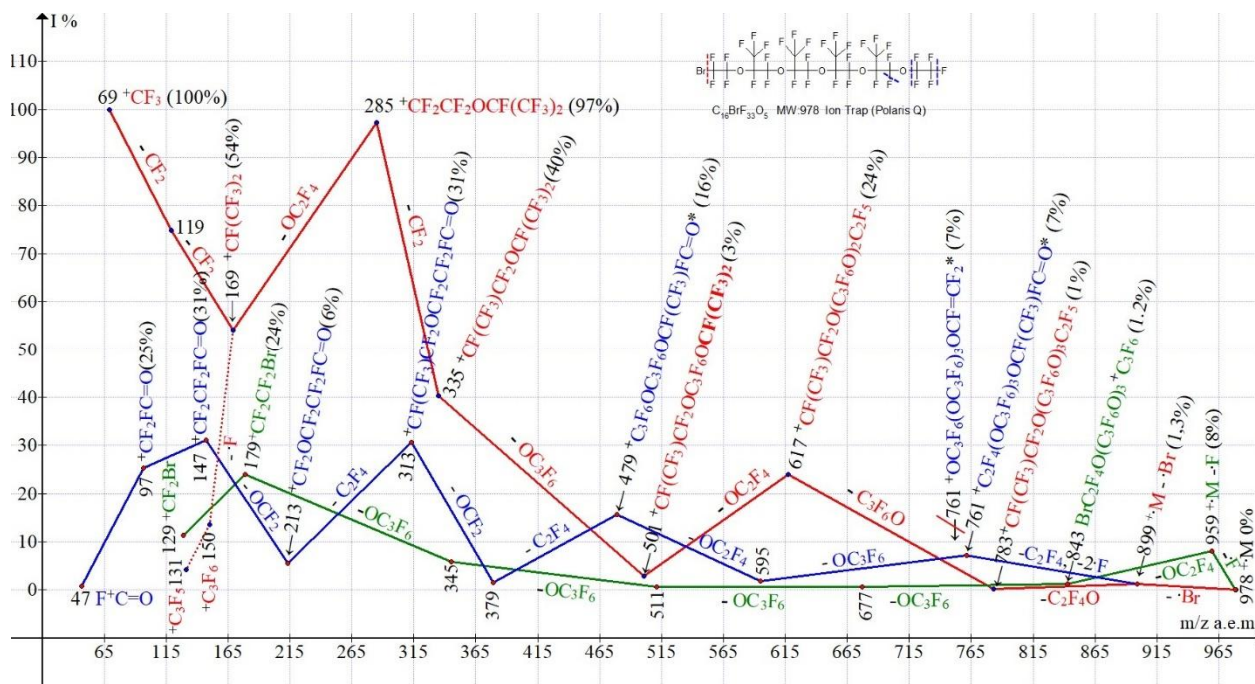


Рисунок 12. Три ионных серии масс-спектра $C_{16}BrF_{33}O_5$ MW:978 Ion Trap (Polaris Q).

Поскольку молекула $C_{16}BrF_{33}O_5$ несимметрична, ни в одной из ее ионных серий **первичного** синхронного отрыва трех радикалов не происходит. Первичными отрывами, приводящими к возникновению двух ионных серий (рисунок 12), являются отрыв радикала фтора в бромсодержащей серии (отмечена зеленым цветом) и радикала брома в перфтороксаалкильной серии (отмечена красным цветом). После отрыва атома брома перфтороксаалкильная серия разветвляется с образованием фторкарбонильной серии (отмечена синим цветом). Следует отметить, что после выброса атома $\cdot Br$, вторичный отрыв двух атомов фтора и C_2F_4 происходит от противоположной терминальной группы. Поскольку в противном случае возникающий ион с m/z 761 имел бы терминальную группу $OCF=CF_2$, что противоречит дальнейшим фрагментным отрывам.

На рисунке 13 представлены четыре ионных серии масс-спектра симметричной молекулы $C_6Br_2F_{12}O_3$

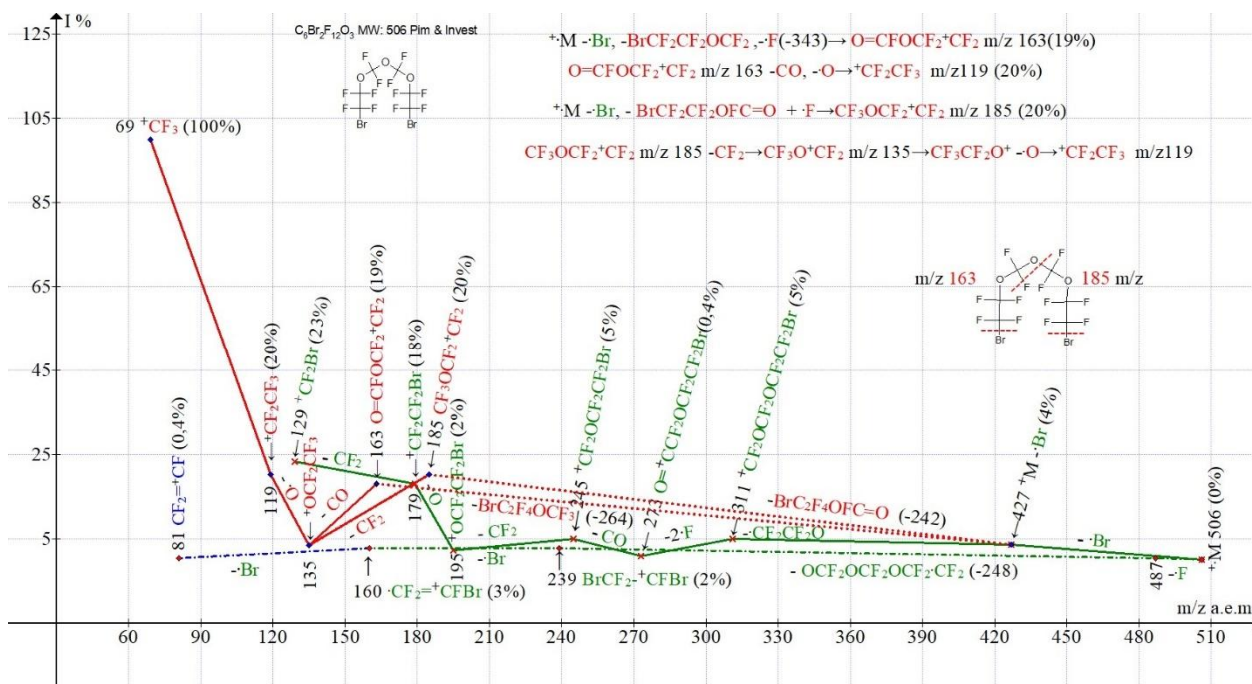


Рисунок 13. Четыре ионных серии масс-спектра $C_6Br_2F_{12}O_3$ MW:506 Ion Trap (Polaris Q).

Несмотря на то, что молекула $C_6Br_2F_{12}O_3$ симметрична, ни первичных, ни вторичных синхронных отрывов трех радикалов ни в одной из ее четырех ионных серий не происходит. Наличие в молекуле центральной группы $O-CF_2-O-CF_2-O$ приводит к несимметричному разделу трех атомов кислорода и одного атома фтора в двух перфтороксаалкильных сериях, отмеченных красным цветом. После первичного отрыва атома брома в этих двух ионных сериях происходят отрывы массивных бромсодержащих молекул: $-BrC_2F_4OFC=O$ (-242) и $-BrC_2F_4OCF_3$ (-264). Обе серии завершаются образованием перфторалкильных ионов. Две бромсодержащих серии, отмеченные зеленым цветом: более интенсивная монобромсодержащая серия и менее интенсивная дибромсодержащая серия возникают в результате отрыва атома брома и соответственно выброса центральной группы $(OCF_2)_3CF_2$ с образованием иона $BrCF_2+CFBr$ с m/z 239. В отличие от ионных серий других соединений, представленных в настоящем сообщении, в спектре $C_6Br_2F_{12}O_3$ (рисунок 13) фторкарбонильная серия не образуется. Вместо нее при отрыве от иона $+CF_2=CFBr$ с m/z 160 атома брома возникает единственный ион с перфторвинильной группой $CF_2=CF$ m/z 81.

На рисунке 14 представлены четыре ионных серии спектра симметричной молекулы дибромиды $C_{14}Br_2F_{28}O_2$.

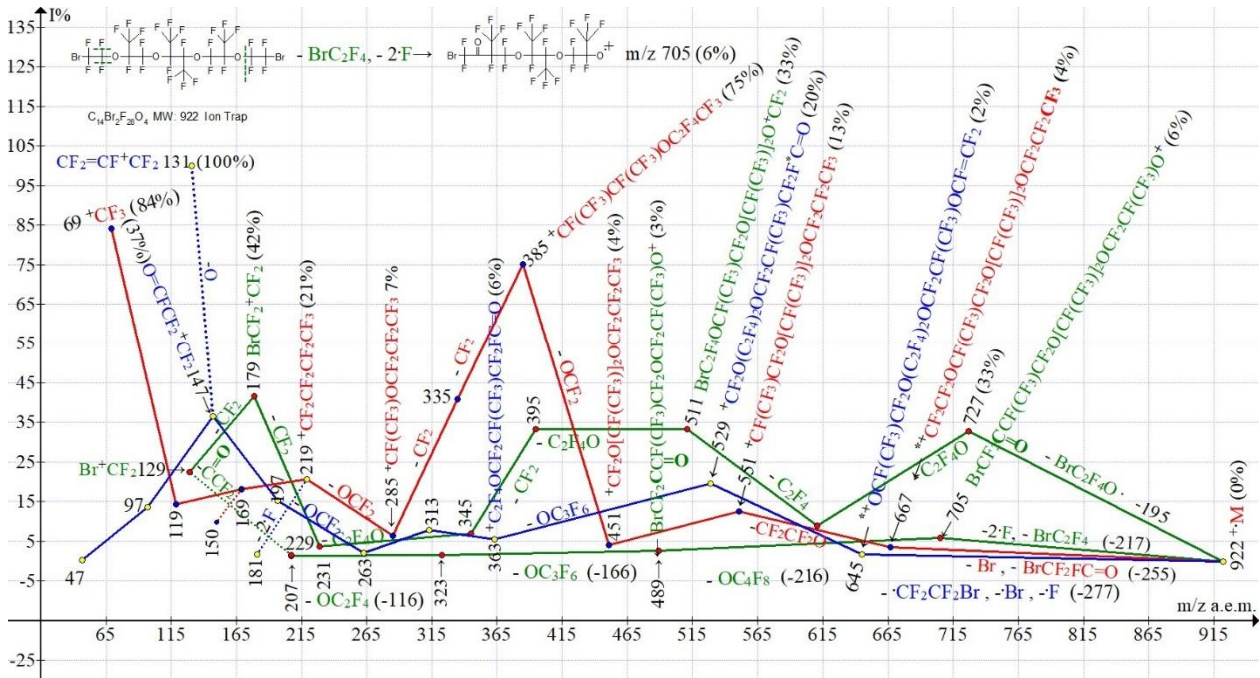


Рисунок 14. Четыре ионных серии масс-спектра $C_{14}Br_2F_{28}O_4$ MW:922 Ion Trap (Polaris Q).

При фрагментации симметричного дибромиды $C_{14}Br_2F_{28}O_4$ (рисунок 14) возникает четыре ионных серии. Две параллельных бромсодержащих серии (отмечены зеленым цветом), одна перфтороксаалкильная серия (отмечена красным цветом) и одна перфторкарбонильная, разветвляющаяся с образованием интенсивного перфтораллильного иона m/z 131 (отмечена синим цветом). Синхронные первичные отрывы трех радикалов происходят в двух ионных сериях. А именно, в менее интенсивной бромсодержащей серии и в перфторкарбонильной серии (отмечена синим цветом). В двух бромсодержащих сериях первичные отрывы различаются тем, что в серии с более интенсивными пиками происходит отрыв $BrC_2F_4O\cdot$ (-195), а в менее интенсивной серии первичный синхронный отрыв трех радикалов – $-BrC_2F_4$ и двух атомов фтора (Σ -217), от противоположной терминальной группы $BrCF_2CF_2O$. В менее интенсивной бромсодержащей серии (ион с m/z 705) терминальной группой становится группа $BrCF_2C=O$. 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), с образованием иона Br^+CF_2 . Два разных пути фрагментации ^+M ($C_{14}Br_2F_{28}O_4$) с образованием двух серий бромсодержащих ионов результат двух разных энергий возбуждения ^+M . Отмеченная синим цветом, фторкарбонильная серия также начинается с первичного синхронного отрыва трех радикалов. Так, в результате отрыва от одной из терминальных групп радикала $\cdot CF_2CF_2Br$, а от другой терминальной группы $\cdot Br$ и $\cdot F$ возникает перегруппировочный ион с m/z 645 (2%), с терминальной $CF_2=FC$ группой. Эта ионная серия завершается образованием ионов с

фторкарбонильной группой: 147, 97 и 47, а также интенсивным перфтораллильным ионом m/z 131, возникающим вероятно при отрыве атома кислорода от иона с m/z 147. Отмеченная красным цветом серия полиоксаперфторалкильных ионов начинается с выброса атома брома и отрыва перегруппировочной молекулы $\text{BrCF}_2\text{FC}=\text{O}$. В результате возникает перегруппировочный ион 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. Первичные и вторичные синхронные отрывы трех радикалов, происходящие в ионных сериях масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов (рисунки 1-14), представлены в таблице 1.

Таблица 1. Первичные и вторичные синхронные отрывы трех радикалов (рисунки 1-14).

MW	Формула	Номер рисунка	Первичные и вторичные синхронные отрывы трех радикалов
254	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	1	нет
570	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2	первичный - $\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot\text{CF}_2$, - $2\cdot\text{F}$
686	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{-C}(\text{CF}_3)_3$	3	первичный - CF_2 , - $2\cdot\text{F}$ от одной терминальной группы $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$
702	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$	4	первичный - $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\cdot\text{CF}_2$, - $2\cdot\text{F}$
520	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	5	первичный - $\text{ClCF}_2\cdot\text{CF}_2$, - $2\cdot\text{F}$ (C_2 , C_1) и (C_7 , C_1)
564	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$	6	первичный - $\text{BrCF}_2\cdot\text{CF}_2$, - $2\cdot\text{F}$ (C_2 , C_1) и (C_7 , C_1)
536	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{F}$	7	вторичный - CF_2 и - $2\cdot\text{F}$
702	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{F}$	8	вторичный - CF_2 и - $2\cdot\text{F}$
934	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{Cl}$	9	два первичных - $\cdot\text{Cl}$, - $\text{F}\cdot\text{C}=\text{O}$, - $\text{Cl}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\cdot\text{CF}_2$ и - $\cdot\text{M}/2$, - $\cdot\text{Cl}$, - $\cdot\text{CF}_3$
480	$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	10	вторичные - C_2F_4 и - $2\cdot\text{F}$ в двух сериях
696	$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	11	первичный - $\text{BrCF}_2\cdot\text{CF}_2$, - $2\cdot\text{F}$ (C_7 , C_1)
978	$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_4\text{CF}_2\text{CF}_3$	12	вторичный - C_2F_4 и - $2\cdot\text{F}$
506	$\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$	13	нет
922	$\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$	14	два первичных - BrC_2F_4 , - $2\cdot\text{F}$ и - BrC_2F_4 , - $\cdot\text{Br}$, - $\cdot\text{F}$

В колонке 4 таблицы 1 цвет отрывааемых радикалов (красный, синий или зеленый) соответствует ионным сериям перфторалкильной, перфторалкенильной и перфторгалогенильной, в которых происходят эти отрывы. Из четырнадцати соединений, представленных в таблице 1, в масс-спектрах семи соединений (рисунки 2, 4, 5, 6, 9, 11 и 14) происходят первичные синхронные отрывы трех радикалов. Они происходят как в

симметричных соединениях (рисунки 2, 4, 9, 14), так и в несимметричных соединениях (рисунки 5, 6) с одним атомом кислорода, а также (рисунок 11) с тремя атомами кислорода. Первичные синхронные отрывы трех радикалов не происходят в симметричном соединении с одним атомом кислорода (рисунок 1) и в симметричном соединении (рисунок 13) с центральной группой $\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{O}$. В несимметричном соединении с терминальной группой $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ (рисунок 3) первичный синхронный отрыв происходит только от одной, терминальной $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ группы. В четырех несимметричных соединениях (рисунки 7, 8 (с терминальной группой $\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{F}$), 10 и 11) вместо первичных отрывов трех радикалов происходят вторичные отрывы радикалов. Обусловленный максимальной энергией возбуждения ^+M , отрыв трех радикалов, вероятно, может быть и вторичным. То есть, в зависимости от структуры молекулярного иона, и распределения энергии по связям, вероятно, в некоторых случаях, первичный отрыв трех радикалов может включать в себя также и менее энергозатратный, первичный отрыв одного или нескольких радикалов другой ионной серии.

В статье [1], посвященной первичным синхронным отрывам трех радикалов в масс-спектрах симметричных линейных молекул перфторэйкозана и эйкозана был представлен спектр несимметричной нелинейной молекулы перфтор-2,4-диметил-3-этилпентана (рисунок 1) C_9F_{20} . Первичный отрыв трех атомов фтора и последующий выброс CF_2 в спектре C_9F_{20} был интерпретирован также, как и для линейной молекулы перфторэйкозана. Это было неправильно, поскольку в спектре C_9F_{20} первым фрагментным ионом был ион $^+\text{M-F}$ с m/z 469 (0,4%) и, следовательно, синхронный отрыв трех атомов фтора мог быть только вторичным. В отличие от ионных серий линейных молекул, именно нелинейная структура C_9F_{20} , вероятно, стала причиной совмещения совпадения первичного отрыва атома фтора в перфторалкильной ионной серии с образованием иона с m/z 469 и вторичного синхронного выброса трех радикалов ($-\text{CF}_2$, $-2\cdot\text{F}$) в перфторалкенильной серии. Ионные серии несимметричной нелинейной молекулы перфтор-2,4-диметил-3-этилпентана представлены на рисунке 15.

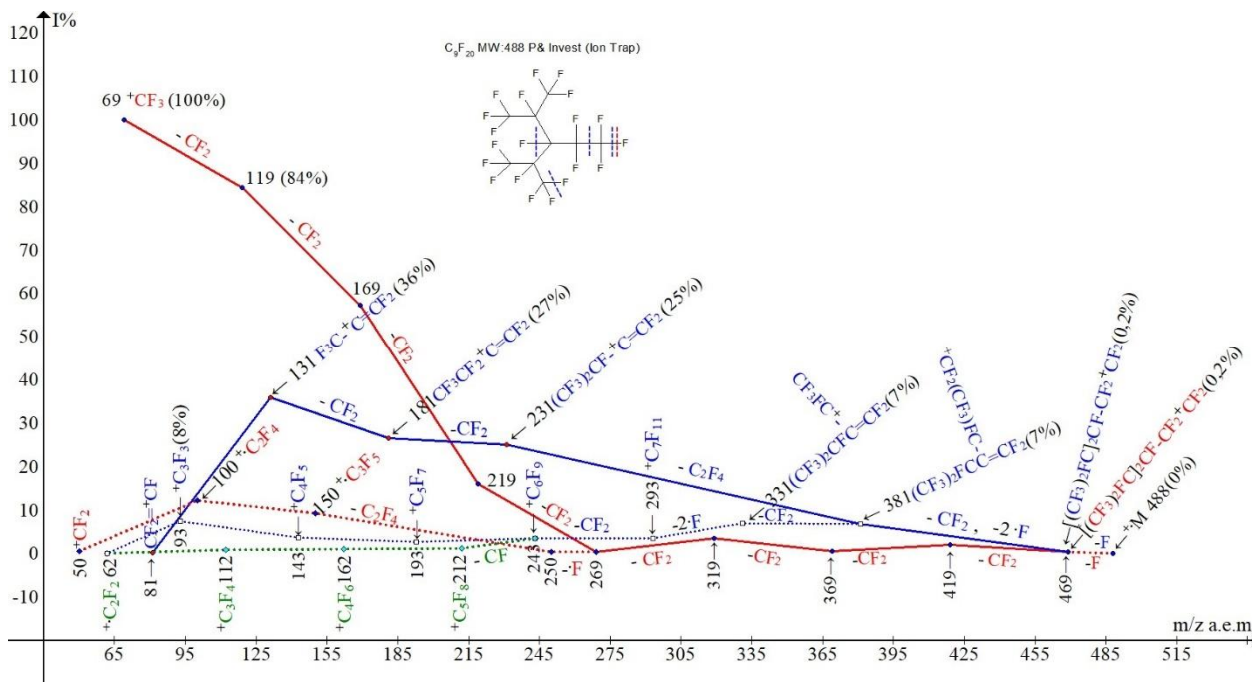


Рисунок 15. Ионные серии масс-спектра перфтор-2,4-диметил-3-этилпентана C_9F_{20} MW:488.

В отличие от линейного перфторэйкозана, фрагментирующего первичным синхронным выбросом трех атомов фтора, а затем отрывом CF_2 , в спектре C_9F_{20} (рисунок 15) последовательность отрывов другая: $-F$, $(-CF_2, -2 \cdot F)$. Разветвление двух ионных серий происходит сразу после отрыва атома фтора. У ионов с m/z 469 (рисунок 15) одна и та же масса, но разные энергии возбуждения, поскольку они фрагментируют с образованием двух ионных серий: перфторалкенильной (последняя значащая цифра масс - 1, отмечена синим цветом) и перфторалкильной (последняя значащая цифра масс - 9, отмечена красным цветом). В спектре C_9F_{20} (рисунок 15) в результате вторичного синхронного отрыва трех радикалов: CF_2 и двух атомов $\cdot F$ возникает первый фрагментный ион перфторалкенильной серии с m/z 381. Восемь отрывов CF_2 от иона с m/z 469 завершает базовый пик $+CF_3$ менее энергозатратной, но более интенсивной перфторалкильной серии. Таким образом, в алкенильной ионной серии несимметричной молекулы C_9F_{20} , как и в несимметричных молекулах полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилгалогенидов, происходят вторичные отрывы трех радикалов (рисунок 15). Первичность или вторичность максимальных по энергии возбуждения синхронных отрывов трех радикалов зависит от симметрии молекулы, ее терминальных групп, а также числа и частоты кислородных звеньев.

Следует отметить, что синхронный отрыв трех атомов фтора в одной из пяти ионных серий масс-спектра перфторциклогексана также является вторичным отрывом, поскольку ему предшествует разрыв цикла [1].

Заключение

При фрагментации перфторполиоксаалканов и перфторполиоксаалкилгалогенидов, в зависимости от симметрии терминальных групп, разницы их масс и числа атомов кислорода, происходят первичные или вторичные отрывы трех радикалов. В спектре симметричного соединения $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{CF}_3$ MW:570 (рисунок 2), содержащего два атома кислорода, синхронный первичный отрыв трех радикалов ($-\cdot\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ и $-2\cdot\text{F}$) происходит от двух терминальных групп. После выброса радикала $-\cdot\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ отрыв двух атомов фтора происходит от двух терминальных групп (один атом фтора от новой терминальной группы, возникшей после выброса $-\cdot\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, другой от противоположной терминальной группы). В спектре несимметричной молекулы $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ MW:686 (рисунок 3), с терминальной группой $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ отрывы трех радикалов ($-\text{F}$, $-\text{CF}_2$, $-\text{F}$) происходят только от одной противоположной терминальной группы $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

В спектре симметричного соединения $\text{C}_{12}\text{F}_{26}\text{O}_4$ MW:702 (рисунок 4), с терминальными группами OCF_3 синхронный первичный отрыв трех радикалов ($-\cdot\text{C}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$, $-2\cdot\text{F}$) происходит от двух терминальных групп.

В спектрах двух несимметричных соединений $\text{C}_9\text{HalF}_{19}\text{O}$, где $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$ MW:520 и MW:564 (рисунки 5 и 6) с одним атомом кислорода, первичный синхронный отрыв ($-\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{Hal}$, $-2\cdot\text{F}$) происходит от двух терминальных групп. В спектре симметричного соединения $\text{C}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_{32}\text{O}_4$ MW:934 (рисунок 9), с терминальными группами $\text{OC}_3\text{F}_6\text{Cl}$, синхронные первичные отрывы трех радикалов происходят в двух ионных сериях: ($-\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{Cl}$, $-\text{F}\cdot\text{C}=\text{O}$, $-\cdot\text{Cl}$) в перфторалкильной и ($-\cdot\text{M}/2$, $-\cdot\text{Cl}$, $-\cdot\text{CF}_3$) во фторкарбонильной серии.

В спектре симметричного соединения $\text{C}_{14}\text{Br}_2\text{F}_{28}\text{O}_4$ MW:922 (рисунок 14) с терминальными группами $\text{OC}_2\text{F}_4\text{Br}$ синхронные первичные отрывы трех радикалов также происходят в двух ионных сериях: ($-\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$, $-\cdot\text{Br}$, $-\cdot\text{F}$) во фторкарбонильной серии и ($-\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$, $-2\cdot\text{F}$) в бромперфторалкильной.

Исключениями, в которых вместо первичных синхронных отрывов трех радикалов происходят вторичные синхронные отрывы являются ионные серии четырех несимметричных моногалогенидов.

В спектрах двух несимметричных соединений: $\text{ClC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ MW:536 (рисунок 7) и $\text{ClC}_3\text{F}_6(\text{OC}_3\text{F}_6)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ MW:702 (рисунок 8), с терминальной группой $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, после первичных отрывов: ($-\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$ на рисунке 7) и ($-\cdot\text{OC}_3\text{F}_6\text{Cl}$, затем $-\text{C}_2\text{F}_4$ на

рисунке 8) возникает ион ${}^+\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ с m/z 401, фрагментирующий с вторичным выбросом трех радикалов ($-\text{CF}_2, -2 \cdot \text{F}$ рисунки 7 и 8). Возможно, что наличие в несимметричных молекулах (рисунки 7 и 8) массивных терминальных групп $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ с m/z 169 или $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ с m/z 219 (рисунок 3) является причиной изменения порядка отрыва радикалов. Вторичные синхронные отрывы трех радикалов происходят также в ионных сериях двух несимметричных, монобромсодержащих соединений: $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ MW:480 (рисунок 10) и $\text{BrC}_2\text{F}_4(\text{OCFCF}_3)_4\text{OC}_2\text{F}_5$ MW:978 (рисунок 12). В спектре, представленном на рисунке 10, вторичный выброс трех радикалов происходит в двух бромсодержащих ионных сериях, а в спектре, представленном на рисунке 12, вторичный отрыв трех радикалов происходит после выброса атома брома с образованием фторкарбонильной серии ионов.

Общепринятые фрагментационные схемы представления масс-спектров обычно включают только наиболее информативные и интенсивные ионы спектра, без детального установления последовательностей их образования и распада. Анализ ионных серий масс-спектра позволяет включать в серии фрагментаций практически все ионы и в значительной степени избегать ошибок при определении последовательности их образования и распада.

Масс-спектр соединения с установленными последовательностями фрагментаций - ионными сериями более информативен, чем традиционная схема, вероятных с точки зрения структуры и химии путей возникновения наиболее интенсивных ионов. Первичные отрывы, происходящие в ионных сериях спектра, позволяют сравнить их относительную энергетику.

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. Н.Д. Каграманов, Соотношения первичных отрывов в ионных сериях масс-спектров перфторалканов, перфторциклогексана, эйкозана, циклотриаконтана, содержащих регулярные фрагментные группы (CF_2 или C_2H_4), *Fluorine notes*, **2023**, 6(151), 1-2.
2. Н.Д. Каграманов, С.Р. Стерлин, А.А. Тютюнов, Последовательности распада - ионные серии масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиоксаперфторалкилов с терминальными атомами галогенидов, *Fluorine notes*, **2023**, 2(147), 1-2.

3. 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.
4. Н.Д. Каграманов, Три серии ионов масс-спектра перфтортрибутиламина (РФТВА), *Fluorine notes*, **2020**, 3(130), 1-2.