## УДК 543.51+547

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ СИЛИЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е.А. Хакина, В.И. Дяченко

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28 Fax: (499) 135 5085 E-mail: <u>khakina90@ineos.ac.ru</u>

Аннотация: Настоящее сообщение посвящено анализу полифторалкилсодержащих фенолов 1а-е и продуктов их дериватизации (силилирования) 2а-е методом газовой хромато-массспектрометрии. Показано, что интенсивности молекулярных ионов соединений 1а-е зависят от положения заместителей в ароматическом ядре. Установлено, что механизм фрагментации молекулярных ионов продуктов силилирования исследованных фенолов 2а-е зависит от их строения.

Ключевые слова: газовая хромато-масс-спектрометрия, дериватизация, полифторалкилсодержащие фенолы

В последнее время полифторированные соединения находят всё большее применение в производстве различных полимерных материалов, гидрофобных покрытий, а также исследуются в качестве лекарственных препаратов различного спектра действия [1-3]. Наряду с развитием методов синтеза таких соединений разрабатываются аналитические методы их определения и обнаружения в различных субстанциях [4]. Газовая хромато-массспектрометрия с ионизацией электронным ударом является одним из наиболее эффективных методов анализа летучих термически стабильных соединений [5-7]. Библиотеки NIST, в которых суммированы спектральные данные для большого числа соединений различных классов, позволяют эффективно идентифицировать компоненты смесей. Кроме того, активное развитие методов дериватизации расширяет границы применимости газовой хромато-масс-спектрометрии. Функционализация гидрокси-, амино-, карбокси- и других групп с помощью коммерчески доступных дериватизирующих реагентов приводит к превращению малолетучих соединений (полиспиртов, кислот и т.д.) в хорошо летучие, что позволяет значительно улучшить качество и соотношение сигнал-шум в спектрах[8]. Однако проанализировав базу NIST17 MS можно сделать вывод об ограниченном количестве данных для полифторированных соединений.

В настоящей работе мы исследовали ряд полифторалкил содержащих фенолов методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением дериватизации (и без) для выявления зависимости паттернов фрагментации от состава и строения. В качестве объектов исследования были выбраны *орто-* и *пара-* замещенные 2-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметилэтил)-фенолы **1а-е**, отличающиеся составом и положением заместителей в ароматическом ядре (Рис. 1).



**Рисунок 1.** орто- и пара-Замещенные 2-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1трифторметилэтил)-фенолы.

Данные соединения были нами синтезированы реакцией С-оксиалкилирования фенолов гексафторацетоном по ранее описанным методикам [9-11]. Однако масс-спектров этих соединений, полученных при ионизации электронным ударом, с объяснением фрагментации в литературе найти не удалось.

Анализ проводили с использованием газового хромато-масс-спектрометра ShimadzuGCMS-QP2020 с использованием колонки SH-RTx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), метода ионизации электронным ударом и одноквадрупольного детектора в режиме регистрации полного ионного тока положительных ионов. В качестве газа-носителя использовался гелий (99,9999%). Параметры анализа приведены в Таблице 1. Регистрацию осуществляли в режиме сканирования положительных ионов в диапазоне 35-650 m/z.Для приготовления проб навеску образца массой 0,1 мг растворяли в 1 мл хлористого метилена. Анализ полученных результатов осуществляли с помощью программы GCMSolution.

начальная температура и выдержка	50°С, 1 мин
скорость нагрева	30°С/мин до 290°С
выдержка при конечной температуре	3 мин
полное время анализа	15 мин
температура инжектора	250°C
режим инжектора	Split (1:10)
объем пробы	0,1 мкл
скорость потока гелия через колонку	1 мл/мин
температура источника ионов	200°C
температура интерфейса	250°C
энергия электронов	70 эВ

Таблица 1. Параметры ГХ/МС анализа.

Было показано, что в спектрах всех исходных фенолов 1а-е в указанных условиях наблюдаются ионизации достаточно интенсивные сигналы молекулярных ионов (Рис.2).Интенсивность сигнала молекулярного иона заметно увеличивается при наличии какого-либо заместителя из ряда CH<sub>3</sub>, Cl, Br в ароматическом ядре. Причем, наличие заместителя в *пара*-положении к фенольной группе приводит к большему возрастанию интенсивности сигнала молекулярного иона в сравнении с наличием его в орто-положении. Основной путь фрагментации молекулярных ионов исследованных полифторированных фенолов заключается в первоначальном отщеплении атома фтора с последующим выбросом дифторкарбена, что является распространённым механизмом фрагментации фторированных соединений [12]. Последующая фрагментация сопровождается отщеплением протона наряду с атомом фтора и дифторкарбеном, что приводит к образованию пика с максимальной интенсивностью. Молекулярные ионы всех исследованных соединений фрагментируют по одному механизму независимо от их строения.

Интенсивность молекулярных ионов в масс-спектрах соединений **1а-е** зависит от строения молекулы и электронных свойств заместителей. Она рассчитана отношением интенсивности соответствующего молекулярного иона к интенсивности молекулярного иона в спектре соединения **1а**. Стоит отметить, что интенсивность сигнала растёт в ряду *o*-Cl<*o*-CH<sub>3</sub><*n*-Cl<*n*-Br (Рис.3).



Рисунок 2. Масс-спектры соединений 1а-е, полученные при ионизации электронным ударом.



**Рисунок 3**. Относительная интенсивность молекулярных ионов в масс-спектрах соединений **1а-е**.

Для проведения дериватизации применяли 1-(триметилсилил)имидазол (Схема 1). В качестве растворителя при проведении дериватизации использовали этилацетат. К раствору 0,1 мг соединения **1а-е** в 1 мл сухого этилацетата в виале для хроматографического анализа добавляли 3 мкл дериватизирующего агента. Полученную смесь кипятили в течение 30 сек, затем охлаждали до комнатной температуры и анализировали в тех же условиях, что и исходные спирты (Табл.2).





**Таблица 2.** Времена удерживания (t<sub>R</sub>) фенолов 1а-е и их силиловых эфиров в условиях ГХ-МС анализа

4	Соединения									
t <sub>R</sub> , МИН	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d	2d	1e	2e
	5,39	6,45	6,05	6,99	5,79	7,06	5,39	6,90	6,39	7,31



**Рисунок 4.** Сравнение хроматограмм полного ионного тока для соединений**1**c (сверху) и **2**c(снизу).

В отличие от спектров исходных фенолов **1а-е**, в спектре их силиловых эфиров **2а-е** интенсивность сигналов молекулярных ионов достаточно мала. Необходимо отметить, что механизм фрагментации силиловых эфиров, в отличие от фрагментации фенолов, зависит от расположения заместителя в ароматическом ядре. При наличии какого-либо заместителя в *пара*-положении к Me<sub>3</sub>SiO-группе первой стадией фрагментации молекулярного иона является отщепление атома фтора с последующим выбросом дифторкарбена по аналогии с исходными фенолами. (Рис. 5).

![](_page_6_Figure_1.jpeg)

Рисунок 5. Масс-спектры соединений 2а-е, полученные при ионизации электронным ударом.

Наличие заместителя в *орто*-положении к триметилсилоксильной группе силиловых эфиров **2а-е**, триметилсилокси сигнала с соотношением m/z, соответствующим [M-F\*-:CF<sub>2</sub>]<sup>+</sup> не набюдается. В данном случае наблюдается сигнал иона, вероятно соответствующего составу [M-3F\*-:CF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

По-видимому, найденные закономерности масс-спектральной фрагментации фторалкилсодержащих фенолов **1а-е** и их триметилсилиловых эфиров **2а-е** могут быть характерны и для других аналогов, содержащих в ароматическом ядре иные алкильные и алкоксильные группы, арильные заместители, атомы галогена и т.п.

#### Выводы

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии исследованы 2-(2,2,2-трифтор-1гидрокси-1-трифторметилэтил)-фенолы **1а-е** и их ди-(триметилсиловые) эфиры **2а-е**. Показано, что дериватизация приводит к присоединению двух силильных групп несмотря на потенциальные стерические затруднения, вызванные CF<sub>3</sub>-группами.

Продемонстрирована зависимость интенсивности молекулярного иона для фенолов **1а-е** от их строения. Установлено, что фрагментация молекулярных ионов фенолов **1а-е** и продуктов их дериватизации **2а-е** протекает по разным механизмам и зависит от расположения заместителя в ароматическом ядре.

Это может являться весомым аргументом при идентификации данных изомеров по их масс-спектральным характеристикам.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-03 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### Список литературы

1. H. Amii, Perfluoroalkyl Substances: Synthesis, Applications, Challenges and Regulations, ed. by Bruno Ameduri, Royal Society of Chemistry, **2022**, 66-112.

2. Robertson JF. R, Come SE, Jones SE, Beex F, Kaufmann M, Makris A, Nortier JW. R, Possinger K, Rutqvist L.-E., Eur. J. Cancer, **2005**, 41, 346.

3. Tong C.-L, Xu X.-H, Qing F.-L., Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 22915.

4. Gao K, Chen Yu., Xue Q., FuJ., Fu K., Fu J., Zhang A., CaiZ., Jiang G., Trends in Analytical Chemistry, **2020**, 133, 116114.

5. Krüsemann E. J. Z., PenningsJ. L. A., Cremers J. W. J. M., Bakker F., Boesveldt S., Talhout

R., Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020, 188, 113364.

6. Bisceglia K.J., Kroening G., Bikram S., ACS Symposium Series, 2019, 1319, 51.

- 7. Mojiri A., Zhou J. L., Ohashi A., Ozaki N., Kindaichi T., Science of the Total Environment, **2019**, 696, 133971.
- 8. Harvey D. J., Vouros P., Mass Spectrometry Reviews, 2020, 39, 105.
- 9. Dyachenko V.I., Galakhov M.V., Kolomiets A.F., Fokin A.V., Chemistry of Heterocyclic Compounds, **1989**, 25, 1200.
- 10. Dyachenko V.I., Kolomets A.F., Fokin A.V., Russ. Chem. Bull., 1988, 36, 2646.
- 11. Dyachenko V.I., Galakhov M.V., Kolomiets A.F., Fokin A.V., Russ. Chem. Bull., **1989**, 38, 831.
- 12. Kagramanov N.D., Fluorine notes, 2020, 1(128), 3-4.