

УДК 543.51+547

ИОННЫЕ СЕРИИ ГЕКСАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛТИО)- И ГЕКСАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛСЕЛЕНО)БЕНЗОЛОВ, А ТАКЖЕ ФТОРБЕНЗОЛОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.

Н.Д. Каграманов, Е.И. Мысов

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

e-mail: ndkagram@gmail.com

Аннотация: Настоящее сообщение является продолжением исследований, выполненных ранее, по изучению ионных серий бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена, [18]-аннулена, перфторбензола, гексаметилбензола и гексакис(трифторметил)бензола. Цель работы - выяснить, как атомы серы и селена изменяют фрагментацию бензолов с трифторметильными заместителями.

Ключевые слова: масс-спектры и ионные серии $C_{12}F_{18}S_6$, $C_{12}F_{18}Se_6$, $C_{12}F_{18}$, $C_{10}F_{14}$, $C_{16}F_{26}$.

Введение

В работе Л.М. Ягупольского, Н.В. Кондратенко и В.П. Самбур [1] впервые было показано, что F_3CSCu является удобным реагентом для замены атомов галогенидов в арил- и гетерогалогенидах трифторметилтио-группой. Впервые были синтезированы гексазамещенные бензолы с перфторированными группами, отделенными от бензольного кольца атомами серы и селена. Структуры соединений $C_{12}F_{18}S_6$ и $C_{12}F_{18}Se_6$ подтверждали: спектры ЯМР ^{19}F , ИК-спектры, УФ-спектры и масс-спектры [2]. Масс-спектры были получены ст. научн. сотр. лаборатории Фторорганических соединений (зав. лаб. академик И.Л. Кнунянц) ИНЭОС АН СССР Е.И. Мысовым, на приборе МХ-1310, при ионизирующем напряжении 18 эВ. Спектры содержали только молекулярные ионы, поскольку формат краткого сообщения исключал возможность публикации полных масс-спектров двух полиизотопных соединений с массами 678 и 966 а.е.м. Так как образцы сохранились, их масс-спектры были сняты повторно при стандартном напряжении 70 эВ на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q. Таким образом, настоящее сообщение является продолжением исследований, выполненных ранее, по изучению ионных серий бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена, [18]-аннулена, перфторбензола [3], гексаметилбензола и гексакис(трифторметил)бензола [4]. Целью работы является

выяснение влияния атомов серы и селена на изменение фрагментации бензолов с трифторметильными заместителями. Тяжелые атомы серы и селена сами способны образовывать шестичленные циклы S_6 и Se_6 . Вероятно, по этой причине при фрагментации $C_{12}F_{18}S_6$ и $C_{12}F_{18}Se_6$ происходят последовательные выбросы шести атомов \dot{F} и CF_2 с образованием стабильных катион-радикалов ${}^+\dot{C}_6S_6$ и ${}^+\dot{C}_6Se_6$ с новыми связями сера-сера и селен-селен, затем начинаются отрывы атомов серы и селена. В отличие от фрагментации гексакис(трифторметилтио)- и гексакис(трифторметилселено)бензолов, в ионных сериях двух изомеров $C_{12}F_{18}$, незащищенных тяжелыми атомами S и Se наряду с первичным отрывом одного атома фтора происходит первичный синхронный выброс двух, а также трех атомов фтора с образованием новых связей и трех главных ионных серий. По-видимому, атомы серы и селена, точнее, шесть их связей с группами CF_3 и шесть связей с циклом C_6 забирают ту часть энергии возбуждения ${}^+\dot{M}$, которая необходима для первичных синхронных отрывов двух или трех атомов фтора. Перфторалкильные ионные серии $C_{12}F_{18}S_6$ и $C_{12}F_{18}Se_6$ различаются. В спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ образуется интенсивный (46%) пик ${}^+CF_3$, тогда как в спектре $C_{12}F_{18}S_6$ возникает серия ионов: ${}^+C_3F_7$ (4%), ${}^+C_2F_5$ (0.4%), ${}^+CF_3$ (4%). Одна из ионных серий $C_{12}F_{18}S_6$ после последовательных отрывов трех радикалов $.CF_3$ разветвляется, так как происходит разрыв цикла C_6 с выбросом C_3S_3 и образованием иона ${}^+C_3S_3(CF_3)_3$ m/z 339 (0.4%). В результате последующих отрывов: C_3 , двух атомов фтора и трех атомов серы возникает перегруппировочный ион ${}^+C_3F_7$ с m/z 169 (4%).

Экспериментальная часть

Масс-спектры ионизации электронами регистрировались на хроматомасс-спектрометре «Finnigan Polaris Q» ионная ловушка, диапазон 14-1000 Да, энергия 70 эВ, прямой ввод DIP (нагрев со скоростью 10^0 /мин).

Масс-спектры и ионные серии гексакис(трифторметилтио)- и (трифторметилселено)- бензолов.

На рисунках 1 и 2 представлен масс-спектр и ионные серии гексакис(трифторметилтио)бензола.

Основная серия разветвляется не менее двух раз. Первое разветвление основной серии (отмечено пунктирной линией синего цвета) начинается с отрыва $S=CF_2$ от иона с m/z 659, а затем четырех последовательных выбросов $\dot{C}F_3$, с образованием иона ${}^+C_6S_5CF_3$ с m/z 301(9%). Этот ион, выбрасывает последнюю группу $\dot{C}F_3$ ($301-69 = m/z$ 232) и три атома серы, превращаясь в ион ${}^+C_6S_2$ с m/z 136.

Еще одно разветвление главной ионной серии, отмеченное красным цветом, является результатом альтернативной фрагментации иона с m/z 471, завершающейся образованием перегруппировочного иона ${}^+C_3F_7$. После отрыва трех радикалов $\dot{C}F_3$ возникший ассиметричный ион с m/z 471 фрагментирует с разрывом бензольного цикла пополам и отрывом молекулы C_3S_3 с образованием иона ${}^+C_3(SCF_3)_3$ с m/z 339 (0,4%). Ион с m/z 339 теряет два атома фтора превращаясь в ион ${}^+C_6S_3F_7$ с m/z 301 (8.6%). Следует отметить, что ионы с номинальной массой m/z 301, возникающие в двух разных разветвлениях основной серии имеют разные структуры: ${}^+C_6S_5CF_3$ и ${}^+C_6S_3F_7$. Далее ион ${}^+C_6S_3F_7$ теряет C_3 (-36) и в результате последовательных отрывов трех атомов серы превращается в перегруппировочный ион ${}^+C_3F_7$ с m/z 169 (4%).

На рисунках 3 и 4 представлен масс-спектр и ионные серии гексакис-(трифторметилселено)бензола $C_{12}F_{18}Se_6$.

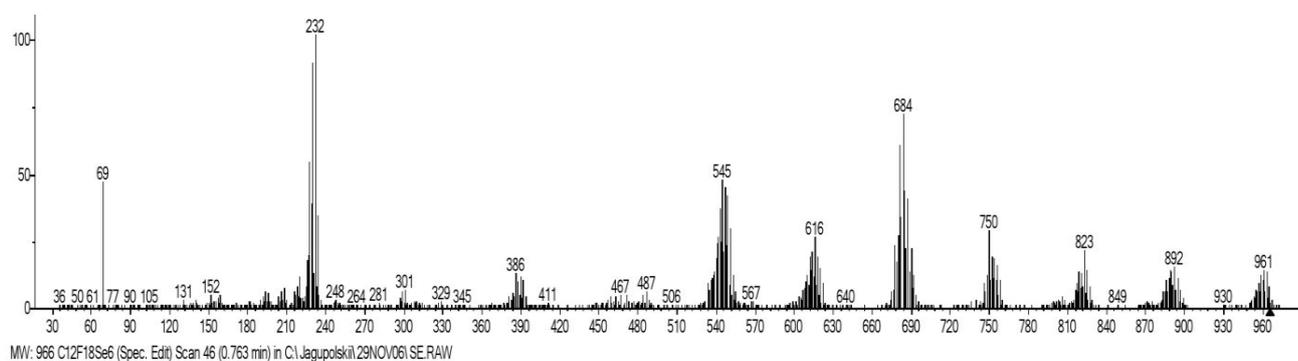


Рисунок 3. Масс-спектр гексакис(трифторметилселено)бензола $C_{12}F_{18}Se_6$ MW:966.

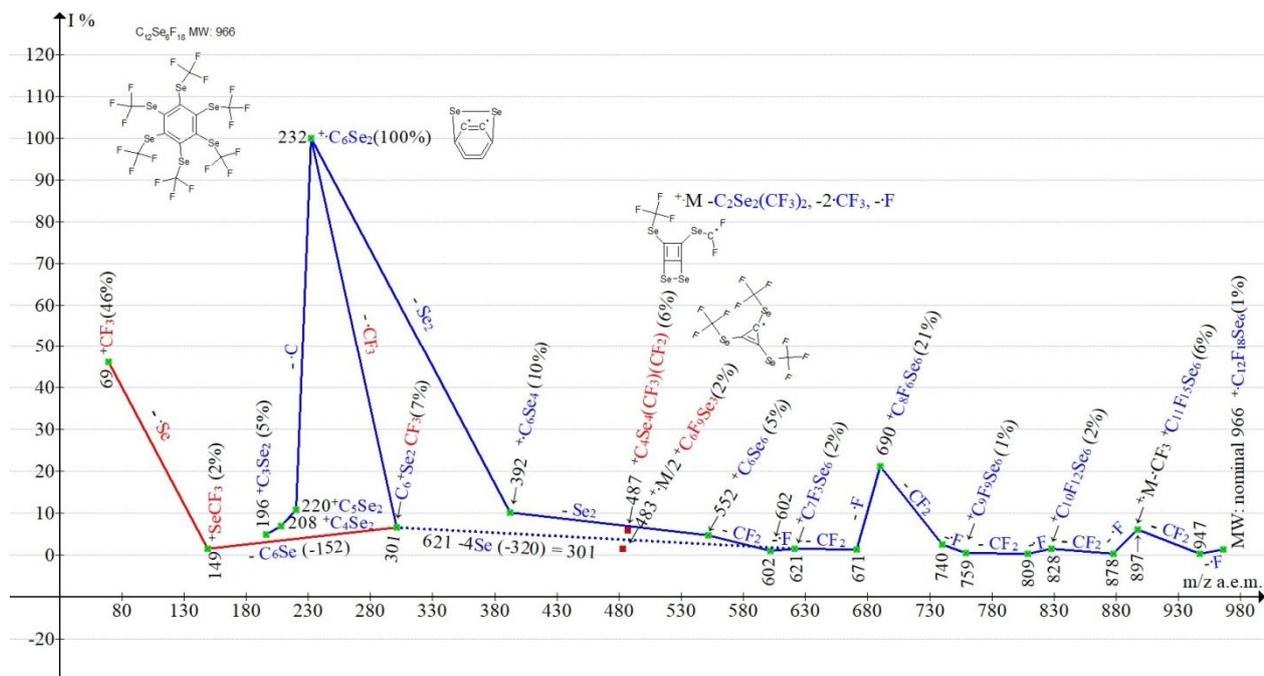


Рисунок 4. Ионные серии масс-спектра гексакис(трифторметилселено)бензола $C_{12}F_{18}Se_6$ MW:966.

Масс-спектр $C_{12}F_{18}Se_6$ гексакис(трифторметилселено)бензола (рисунки 3 и 4) состоит из одной ионной серии (отмечена синим цветом). Она разветвляется не менее трех раз, поскольку в спектре наряду с ионом m/z 621 $C_6Se_6CF_3$ возникают ионы: с m/z 483 (M/2), а также ион с m/z 487 (6%) ${}^+M-C_2Se_2(CF_3)_2, -2CF_3, -F$. Помимо молекулярного иона, с номинальной массой m/z 966 (1,4%) серия включает шесть пакетов изотопных пиков. Пики соответствуют шести последовательным отрывам атома 1F и CF_2 ($\Sigma {}^1CF_3$) с образованием ${}^+C_6Se_6$ с номинальной массой с m/z 552 (5%). В отличие от масс-спектра $C_{12}F_{18}S_6$, в основной ионной серии которого дважды происходят более энергозатратные последовательные выбросы ($-{}^1F, -{}^1F, -CF$), в ионной серии $C_{12}F_{18}Se_6$ этого не происходит. Их спектры различаются тем, что базовым пиком в спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ является пик ${}^+C_6Se_2$ с m/z 232 (также, как в спектре Se_6), тогда как в спектре $C_{12}F_{18}S_6$ интенсивность пика ${}^+C_6S_2$ с m/z 136 только (5%). Базовым пиком в спектре $C_{12}F_{18}S_6$ является пик ${}^+C_8S_6F_6$ с m/z 402 (${}^+M - 4{}^1CF_3$), тогда как в спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ интенсивность данного пика с номинальной массой m/z 690 (21%). Еще одним отличием их фрагментаций является то, что в отличие от спектра $C_{12}F_{18}S_6$, в котором после отрыва трех радикалов 1CF_3 , происходит распад цикла $C_9F_{15}S_6$ на C_3S_3 и ${}^+C_3S_3(CF_3)_3$, в спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ этого не происходит. В спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ возникает единственный интенсивный пик иона ${}^+CF_3$ (46%), тогда как в спектре ${}^+C_3S_3(CF_3)_3$ наблюдается серия малоинтенсивных пиков перфторалкильных ионов: ${}^+C_3F_7, {}^+C_2F_5$ и ${}^+CF_3$.

Ещё одним различием масс-спектров $C_{12}F_{18}S_6$ и $C_{12}F_{18}Se_6$ является тот факт, что только в спектре $C_{12}F_{18}Se_6$ образуется пик иона $M/2$ с m/z 483 (2%), тогда как в спектре $C_{12}F_{18}S_6$ интенсивность пика $M/2$ с m/z 339 (0,4%).

Масс-спектры и ионные серии фторбензолов с перфторалкильными заместителями.

На рисунках 5 и 6 представлен масс-спектр и ионные серии гексакис(трифторметил)-бензола $C_{12}F_{18}$.

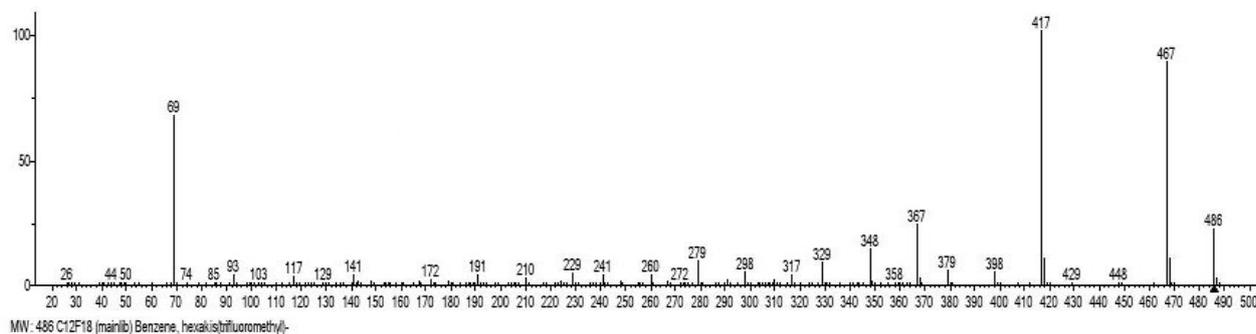


Рисунок 5. Масс-спектр гексакис(трифторметил)бензола $C_{12}F_{18}$ MW:486 NIST #: 151287 ID #: 302846 DB: mainlib.

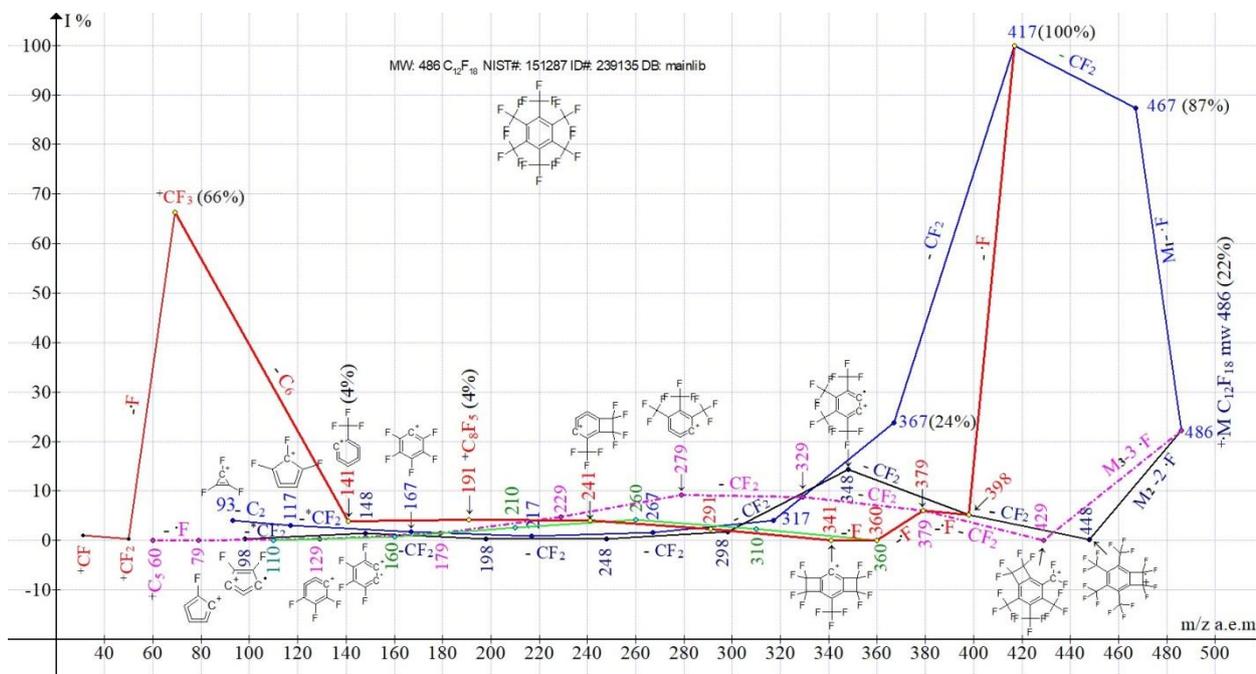


Рисунок 6. Ионные серии масс-спектра гексакис(трифторметил)бензола $C_{12}F_{18}$ MW:486 NIST#: 151287 ID#: 302846 DB: mainlib.

Масс-спектр гексакис(трифторметил)-бензола (рисунок 5) включает три ионных серии M_1 - M_3 (рисунок 6) и два разветвления серии M_1 [4].

Три серии M_1 - M_3 спектра $C_{12}F_{18}$ результат фрагментации молекулярных катион-радикалов ${}^+\dot{M}_{1-3}$, трехкратно различающихся по энергии первичных отрывов атомов фтора. Это отрыв одного атома фтора ${}^+M_1-F$ m/z 467, синхронный отрыв двух атомов ${}^+M_2-2F$ m/z 448 и синхронный отрыв трех атомов фтора ${}^+M_3-3F$ m/z 429. В результате последующих регулярных выбросов CF_2 (-50) образуются три серии ионов, у которых последними значащими цифрами их масс являются: 7, 8 и 9. Следует отметить, что подобные синхронные первичные отрывы одного, двух и трех радикалов происходят и при фрагментации *n*-алканов и *n*-перфторалканов [5], а также полиоксаперфторалканов и полиоксаалкилгалогенидов [6].

Отрыв атома фтора от одной из терминальных CF_3 групп перфтортретбутиламина (серия $M-\dot{z}F$) также сопровождается синхронным отрывом еще двух атомов фтора от двух других групп CF_3 , так, что первым пиком этой серии спектра является пик иона $M-3\dot{z}F$ m/z 614 (4%) [7]. Синхронные первичные отрывы трех атомов фтора также происходят и при фрагментации перфторциклогексана [5].

На рисунках 7 и 8 представлен масс-спектр и ионные серии 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(гептафторпропил) бензола $C_{12}F_{18}$ MW: 486.

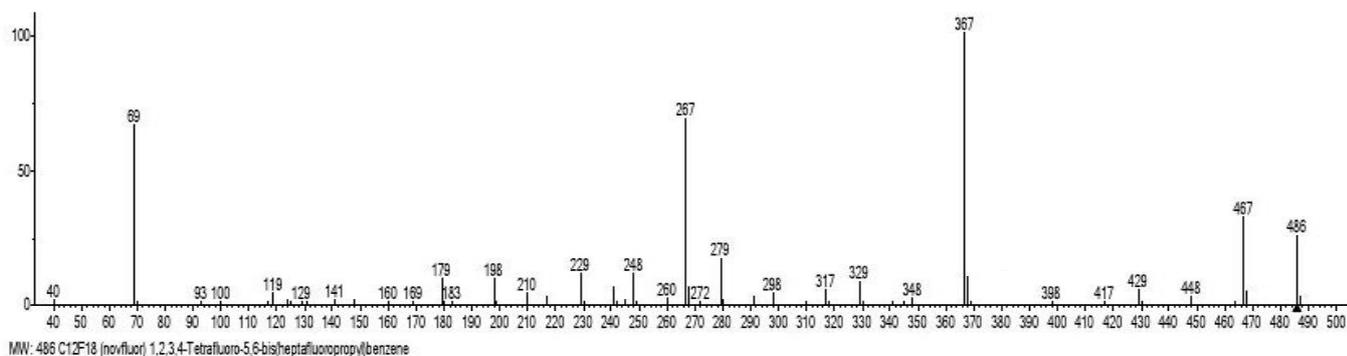


Рисунок 7. Масс-спектр 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(гептафторпропил)бензола $C_{12}F_{18}$ MW: 486 NIST#: 110830 ID#: 298066 DB: mainlib.

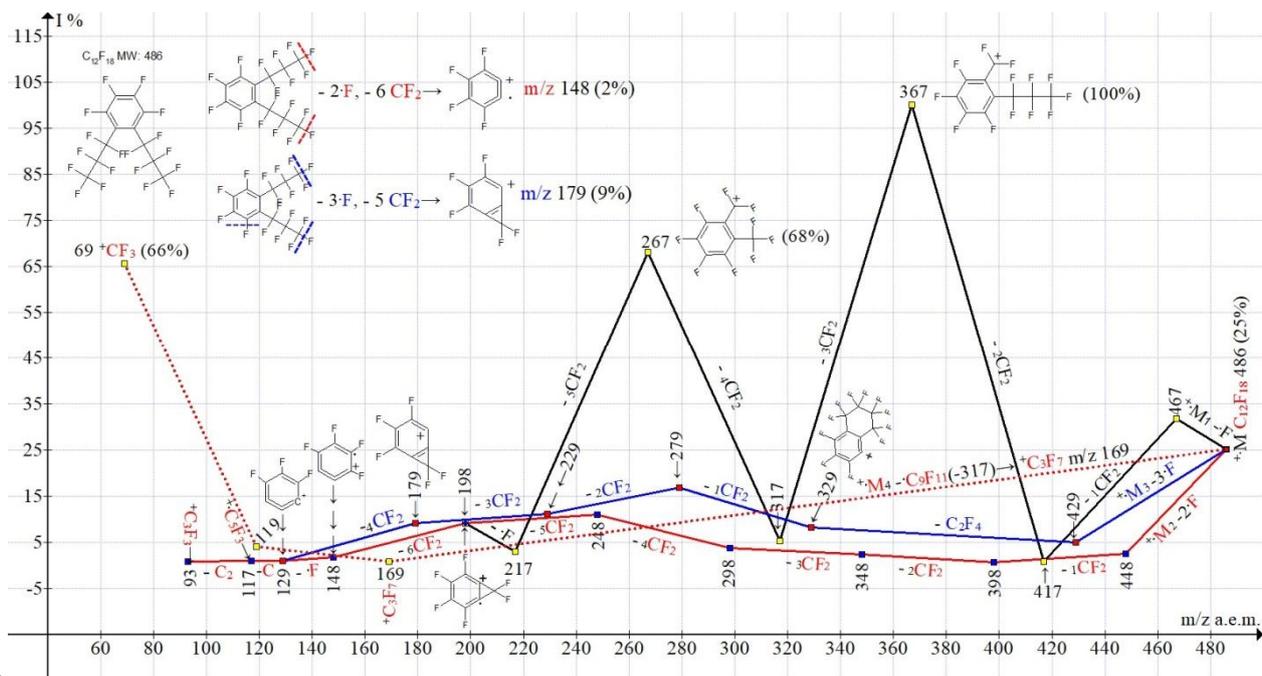


Рисунок 8. Четыре ионных серии масс-спектра 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(гептафторпропил)бензола $C_{12}F_{18}$ MW: 486 NIST 110830 ID#: 298066 DB: mainlib.

В ионных сериях двух изомеров $C_{12}F_{18}$, симметричного (рисунок 6) и несимметричного (рисунок 8), незащищенных тяжелыми атомами серы и селена, происходят первичные синхронные отрывы трех (${}^+\dot{z}M_3 - 3\dot{z}F$), двух (${}^+\dot{z}M_2 - 2\dot{z}F$), и одного атома фтора (${}^+\dot{z}M_1 - 1\dot{z}F$).

В ионных сериях гексазамещенных бензолов $C_{12}F_{18}S_6$ и $C_{12}F_{18}Se_6$ с трифторметильными группами, отделенными от бензольного кольца атомами серы и селена, первичные синхронные отрывы трех и двух атомов фтора не происходят. Они фрагментируют шестью последовательными выбросами атома $\dot{z}F$ и CF_2 с образованием стабильных катион-радикалов ${}^+\dot{z}C_6S_6$ и ${}^+\dot{z}C_6Se_6$. Затем начинаются последовательные отрывы атомов серы и селена. Атомы серы и селена, точнее шесть их связей с группами CF_3 и шесть связей с циклом C_6 , по-видимому, забирают ту часть энергии возбуждения ${}^+\dot{z}M$, которая необходима, для синхронных первичных отрывов двух, а также трех атомов фтора.

В масс-спектрах фторбензолов с перфторэтильными заместителями, изолированными друг от друга двумя атомами фтора, первичные синхронные отрывы двух и трех атомов фтора не происходят. На рисунках 9 и 10 представлен масс-спектр и ионные серии 1,2,3,4-тетрафтор-3,6-бис(пентафторэтил)бензола.

Рисунок 12. Три ионных серии масс-спектра 1,3-дифтор-2,4,6-трис(перфторизопропил)-5-трифторметилбензола $C_{16}F_{26}$ MW: 686.

В результате первичных синхронных отрывов одного атома фтора, двух атомов фтора и группы CF_2 , а также трех атомов фтора и группы CF_2 возникает три ионных серии, разветвляющихся и переходящих друг в друга.

Добавление к трем (-57) и двум отрывам атомов фтора (-38) еще регулярной фрагментной группы CF_2 (-107 и -88) не нарушает правил отрыва трех и двух радикалов, поскольку это результат низкой интенсивности пиков ${}^+M-3F$ и ${}^+M-2F$ и более высокой интенсивностей пиков с дополнительным отрывом регулярной фрагментной группы CF_2 . Подобные первичные отрывы ${}^+M-3F$, $-CF_2$ (-107) также происходят и при фрагментации перфтор-2,4-диметил-3-этилпентана C_9F_{20} и перфторэйкозана $C_{20}F_{42}$ [5]. При синхронных отрывах трех, а также двух атомов фтора от двух или одного из перфторизопропильных заместителей (рисунок 12), во фрагментации участвует также и трифторметильный заместитель. Фрагментация $C_{16}F_{26}$ завершается двумя ионными сериями (рисунок 12), отмеченными синим и красным цветом. В серии, отмеченной красным цветом, возникающей в результате первичного синхронного отрыва трех атомов фтора и группы CF_2 , участвуют два перфторизопропильных заместителя, а также трифторметильный заместитель. Перфторизопропильный заместитель во втором положении, отделенный от других заместителей атомами фтора в первом и третьем положениях, участвует во фрагментации только на завершающем этапе, образуя серию перфторалкильных ионов: ${}^+C_3F_7$ m/z 169 (6%), ${}^+C_2F_5$ m/z 119 (31%) и ${}^+CF_3$ m/z 69 (100%).

Заключение

При ионизации молекул, в зависимости от числа и энергий их электронных связей, отсутствия или наличия цепочек атомов серы или селена, молекулярные ионы либо приобретают трехкратно различающиеся энергии возбуждения, либо энергии, нивелированные их электронными связями, недостаточные для трехкратного энергетического различия первичных отрывов. В масс-спектрах перфторбензолов с перфторалкильными заместителями синхронные отрывы одного, двух и трех атомов фтора не происходят, если перфторалкильные заместители отделены друг от друга двумя фторными заместителями. В отличие от первичных синхронных отрывов трех атомов фтора в ионных сериях перфтортрибутиламина [7], в масс-спектрах 2,4,6-трис(перфторалкил)-1,3,5-триазинов первичные синхронные отрывы трех атомов фтора не происходят [8], поскольку их перфторалкильные заместители отделены друг от друга тремя атомами азота. Интересным

примером того, как два перфторизопротильных заместителя бензола в положениях 4 и 6 и один трифторметильный заместитель в положении 5 фрагментируют путем первичных синхронных отрывов одного, двух и трех атомов фтора, является масс-спектр и ионные серии 1,3-дифтор-2,4,6-трис(перфторизопропил)-5-трифторметилбензола.

В ионных сериях спектров *n*-алканов, *n*-перфторалканов, перфторциклогексана и полиоксаперфторалканов энергии первичных синхронных отрывов радикалов также различаются в три раза [6].

Отдельным типом фрагментации является изомеризация молекулярных ионов, характерная для циклических молекул с СН- связями. Примерами изомеризации молекулярных ионов являются: шесть ионных серий масс-спектра бензола, возникающих в результате перестройки его углеродного скелета, в соответствии с пятью вариантами π -сопряжений, восемь ионных серий неароматического 1,3,5,7-циклооктатетраена (СН)₈ и 15 ионных серий 18-аннулена (СН)₁₈ [3].

Близкие значения числа атомов углерода и числа возникающих ионных серий - результат того, что при фрагментации возбужденных молекулярных катион-радикалов реализуются все возможные варианты перестройки их π -сопряжений, а также вариант фрагментации с сохранением существующих сопряжений, когда происходят только отрывы атомов водорода. Ионные серии бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена С₈Н₈ и [18]-аннулена С₁₈Н₁₈ фрагментируют, не разветвляясь и не пересекаясь.

По сравнению с масс-спектром бензола, состоящим из шести ионных серий с пятью вариантами перестройки π -сопряжений, в спектре гексакис(метил)бензола число ионных серий возрастает до одиннадцати, но реализуется только два варианта перестройки: π_{1-4} и π_{1-3} [4]. То есть, метильные заместители затрудняют перестройку π -сопряжений, что может быть следствием увеличения числа электронных связей и пятнадцатикратного увеличения массы СН₃, по сравнению с массой атома водорода.

Замена в молекуле бензола одного атома водорода на атом фтора приводит к возникновению семи новых фторсодержащих ионных серий, что подтверждает наличие π -сопряжений не только между СН-группами, но и между СН и СF-группами [3].

В масс-спектре 1,2-дифторбензола число углеводородных серий ионов снижается до четырех серий. Дальнейшее замещение атомов водорода на атомы фтора приводит не только к уменьшению числа серий углеводородных ионов, но также и к уменьшению числа фторсодержащих серий [3].

В отличие от шести ионных серий бензола, гексафторбензол фрагментирует с образованием двух ионных серий, различающихся последовательностью отрывов [3].

Анализ ионных серий замещенных бензолов позволяет установить пути фрагментации, а также наличие или отсутствие перестройки π -сопряжений шестичленного цикла.

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. L.M. Yagupolskii, N.V. Kondratenko, V.P. Sambur, *Synthesis*, **1975**, 721.
2. А.А. Коломейцев, Н.В. Кондратенко, В.И. Попов, Л.М. Ягупольский, Гексакис-(трифторметилтио)- и (трифторметилселено)бензолы. *Журнал Органической Химии*, **1983**, XIX (12), 2631-2632.
3. Каграманов Н.Д., Последовательности распада-ионные серии масс-спектров бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена, [18]-аннулена, гексафторбензола и его изомеров, *Fluorine Notes*, **2022**, 3(142), 5-6.
4. Каграманов Н.Д., Последовательности распада – ионные серии масс-спектров гексаметилбензола и гексакис(трифторметил) бензола, *Fluorine Notes*, **2022**, 5(144), 1-2.
5. Каграманов Н.Д., 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.
6. Каграманов Н.Д., Синхронный отрыв трех радикалов в ионных сериях масс-спектров полиоксаперфторалканов и полиокса перфторалкил-галогенидов, *Fluorine Notes*, **2024**, 2(153), 1-2.
7. Каграманов Н.Д., Три серии ионов масс-спектра перфтортрибутиламина (PFTBA), *Fluorine Notes*, **2020**, 3(130), 1-2.
8. Каграманов Н.Д., Последовательности распада- ионные серии масс-спектров 2,4,6-трис(перфторалкил)-1,3,5-триазинов, *Fluorine Notes*, **2023**, 4(149), 3-4.