ペルフルオロ-オキサ-アルキル芳香族化合物の質量スペクトル

EI Mass Spectra of Perfluoro-oxa-alkylated Aromatic Compounds

沢田英夫*・阿久澤和子・三谷元宏・中山雅陽

Hideo SAWADA, Kazuko AKUZAWA, Motohiro MITANI, and Masaharu NAKAYAMA

(平成2年9月11日受理)

The EI mass spectral fragmentation of a series of perfluoro-oxa-alkylated aromatic compounds, $[\text{ArCF}_2\text{CF}_3\{\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\}_n\text{OC}_3\text{F}_7, n=0, 1, 2, \text{Ar}=\text{phenyl, 2-furyl, 2-thienyl, 2-pyrrolyl}]$ was investigated in comparison with those of the corresponding non-fluorinated one ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$) and fluoroalkylated benzenes $[\text{Ph}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3, n=2, 6]$. These fragmentation processes were discussed on the basis of accurate mass measurements and B/E constant linked scanings. In perfluoro-oxa-alkylated aromatic compounds, it was clarified that these compounds show the characteristic fragmentation path ways which result from the α -fission of parent ion and the dissociation of oxygen-carbon bond in perfluoro-oxa-alkyl groups. In fluoroalkylated benzenes, it was indicated that these benzene derivatives show the main fragmentation path ways by the loss of fluoroalkyl groups to afford difluorobenzyl ion.

1. 緒 論

ペルフルオロアルキルエーテル類は、その高い撥水撥油性および高潤滑性のため種々の分野に利用されている¹⁾。これらペルフルオロアルキルエーテル類さらにはペルフルオロアルカン類およびヒドロペルフルオロアルカン類などのフラグメンテーションは、ジフルオロメチレン基 (CF_2) またはトリフルオロメチル基 (CF_3) に起因する特徴ある結合開裂を示すことが知られている²⁾。一方、芳香族化合物にフルオロアルキル基が導入された化合物の質量スペクトルとして、例えばトリフルオロアセテート基 (CF_3CO_2) がベンゼン、ナフタレンなどに導入された化合物に関しては詳細な検討がなされているが³⁾、フルオロアルキル基が直接芳香族化合物に導入された化合物の質量スペクトルに関しては、その合成方法の困難さから検討がほとんどなされていない。

そこで本論文においては、フルオロアルキル基

中にエーテル結合を有するペルフルオロ-オキサ-アルキル基 $[-\text{CF}_2\text{CF}_3\{\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\}_n\text{OC}_3\text{F}_7, n=0, 1, 2]$ がベンゼン、フラン、チオフェン、ピロールに直接導入された化合物 1~12

$\text{Ar}-\text{CF}_2-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_n\text{OC}_3\text{F}_7$,

1: Ar=Ph, $n=0$ 2: Ar=Ph, $n=1$ 3: Ar=Ph, $n=2$ 4: Ar=2-Furyl,^{a)} $n=0$ 5: Ar=2-Furyl, $n=1$ 6: Ar=2-Furyl, $n=2$ 7: Ar=2-Thienyl,^{b)} $n=0$ 8: Ar=2-Thienyl, $n=1$ 9: Ar=2-Thienyl, $n=2$ 10: Ar=2-Pyrrolyl,^{c)} $n=0$ 11: Ar=2-Pyrrolyl, $n=1$ 12: Ar=2-Pyrrolyl, $n=2$

* 日本油脂(株)筑波研究所 (〒300-26 つくば市東光台 5-10)

Tsukuba Research Laboratory, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. (5-10 Tokodai, Tsukuba 300-26, Japan)

Table 1. EI mass spectra of a series of perfluoro-oxa-alkylated aromatic compounds (1~12)

	Ar=Ph			Ar=2-Furyl		
	1 (<i>m/z</i>) ¹⁾	2 (<i>m/z</i>)	3 (<i>m/z</i>)	4 (<i>m/z</i>)	5 (<i>m/z</i>)	6 (<i>m/z</i>)
M ⁺	362 (40)	528 (32)	694 (16)	352 (47)	518 (20)	684 (12)
[M-F] ⁺	343 (2)		675 (2)	333 (15)	499 (2)	665 (4)
[M-CF ₃] ⁺	293 (72)	459 (64)	625 (41)	283 (100)	449 (28)	615 (18)
ArCFCF ₃	177 (35)	177 (88)	177 (98)	167 (32)	167 (100)	167 (100)
ArCF ₂ ⁺	127 (35)	127 (46)	127 (31)	117 (13)	117 (38)	117 (23)
ArCF=O ⁺	124 (3)	124 (7)	124 (6)	114 (8)	114 (6)	114 (5)
ArC≡O	105 (100)	105 (80)	105 (44)	95 (33)	95 (26)	95 (18)
CF ₃ CF ₂ CF ₂ ⁺	169 (22)	169 (100)	169 (100)	169 (13)	169 (41)	169 (44)

	Ar=2-Thienyl			Ar=2-Pyrrolyl		
	7 (<i>m/z</i>)	8 (<i>m/z</i>)	9 (<i>m/z</i>)	10 (<i>m/z</i>)	11 (<i>m/z</i>)	12 (<i>m/z</i>)
M ⁺	368 (66)	534 (15)	700 (13)	351 (100)	517 (67)	683 (20)
[M-F] ⁺	349 (5)	515 (3)	681 (3)	332 (11)	498 (14)	664 (8)
[M-CF ₃] ⁺	299 (88)	465 (29)	631 (23)	282 (88)	448 (100)	614 (34)
ArCFCF ₃	183 (52)	183 (100)	183 (100)	166 (31)	166 (90)	166 (83)
ArCF ₂ ⁺	133 (40)	133 (61)	133 (40)	116 (8)	116 (13)	116 (8)
ArCF=O ⁺	130 (13)	130 (8)	130 (8)	113 (12)	113 (18)	113 (9)
ArC≡O	111 (100)	111 (32)	111 (33)	94 (14)	94 (32)	94 (18)
CF ₃ CF ₂ CF ₂ ⁺	169 (30)	169 (54)	169 (68)	169 (8)	169 (83)	169 (100)

¹⁾The values in parentheses indicate relative intensities (%)

の質量スペクトルを測定し、対応するアルキルエーテル化合物 13 およびフルオロアルキル基が導入された化合物 14, 15 とそれぞれ比較検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料の合成

本研究に用いた一連のペルフルオロ-オキサ-アルキル芳香族化合物 (1~12) は、すでに我々が報告した方法に従い⁴⁾、過酸化ペルフルオロ-オキサ-アルカノイル[[C₃F₇O{CF(CF₃)CF₂O}]_nCF₃COO]₂, *n*=0, 1, 2]と芳香族化合物とを反応させることにより合成した。

ペルフルオロ-1,4-ジメチル-2,5-ジオキサオクチルベンゼン (2) の合成 過酸化ペルフルオロ-2,5-ジメチル-3,6-ジオキサノナノイル (21 mmol)

を含んだ 1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液 300 g 中に、ベンゼン (42 mmol, 3.21 g) を加え、窒素気流下 40℃、5 時間反応させた。反応後、有機層を水、2% 水酸化ナトリウムでそれぞれ洗浄を行い、さらに水洗を行った後、有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させ、減圧蒸留により目的物 (9.8 g, 収率 89%) を得た。

bp 108~110℃/32 mmHg

IR (cm⁻¹) 1335 (CF₃), 1310 (CF₃), 1240 (CF₂)

¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.6 (5 H, m)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 126.9 (t, *J*_{CCF}=6.3 Hz),

128.8, 132.0

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ext. CF₃CO₂H)

δ -4.0~-9.2 (13 F), -54.1 (2 F),

-56.5 (1 F), -70.0 (1 F)

さらに他のペルフルオロ-オキサ-アルキル基含有芳香族化合物についても同様な方法により合成を行い、IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR を測定し、構造を確認した。1-メチル-2-オキサベンチルベンゼン (13) およびフルオロアルキル基含有化

化合物 (14, 15) は文献記載の方法⁵⁾により合成を行った。

2.2 質量スペクトルの測定

電子衝撃スペクトル, 高分解能質量スペクトルおよび B/E リンク走査法は, 日本電子(株)製 JMS-DX-303 型質量分析計を用いて, 電子加速電圧 70 V, イオン加速電圧 3.0 kV で測定を行った。これらの化合物 (1~15) の主要ピークと相対強度を Table 1, 2 に示した。

3. 結果および考察

ベンゼンおよびチオフェン環にペルフルオロ-

1-メチル-2-オキサペンチル基がそれぞれ導入された 1 および 7 の対応する主なピークの強度を Table 1 に示した。1 および 7 の主なピークの組成を高分解能質量スペクトルにより測定を行った結果を Table 3 に示した。

Table 1 および Table 3 に示すように, 1 および 7 の化合物において強度比の高い $[M-CF_3]^+$ および $[M-OC_3F_7]^+$ イオンが観測され, さらに興味あることに $[M-CF_3]^+$ イオンよりペルフルオロプロピルラジカル脱離およびペルフルオロプロパンの脱離により生成すると考えられる $ArCF=\dot{O}$ イオン, $ArC\equiv\dot{O}$ イオン (Ar はフェニ

Table 2. EI mass spectra of 1-methyl-2-oxapentylbenzene (13) and perfluoroalkylated enzenes (14, 15)

Compound	Ion	m/z	R.I.(%)
13	M^+	164	4
	$[M-CH_3]^+$	149	79
	$PhCH=OH$	107	100
	$Ph\dot{C}HCH_3$	105	88
	$PhCH_2^+$	91	8
	$[PhH_2]^+$	79	30
14	M^+	246	26
	$[M-F]^+$	227	5
	$PhCF_2^+$	127	100
	Ph^+	77	12
15	M^+	446	59
	$[M-F]^+$	427	33
	$PhCF_2^+$	127	100
	Ph^+	77	40

R.I.: Relative intensity

Scheme 1.

Table 3. Major peaks and their compositions in the EI mass spectra of (perfluoro-1-methyl-2-oxapentyl)-benzene (1) and 2-(perfluoro-1-methyl-2-oxapentyl)thiophene (7)

Compounds		Composition		Error	
1 (m/z)	7 (m/z)	1	7	1	7
362. 0245	367. 9734	$C_{11}H_5F_{11}O$	$C_9H_3F_{11}OS$	8.0	0.5
293 ^{a)}	298. 9767	$C_{10}H_5F_8O$	$C_8H_3F_8OS$	— ^{a)}	-1.0
177. 0360	182. 9875	$C_8H_5F_4$	$C_6H_3F_4S$	3.2	-1.7
124. 0269	129. 9894	C_7H_5FO	C_5H_3FOS	-5.5	0.5
127. 0343	132. 9923	$C_7H_5F_2$	$C_5H_3F_2S$	-1.6	-0.1
105. 0353	110. 9928	C_7H_5O	C_5H_3OS	1.3	2.3
96. 0381	101. 9962	C_6H_5F	C_4H_3FS	0.6	-1.8

^{a)}Accurate mass measurement was impossible due to peak overlapping.

Scheme II.

Fig. 1. Linked scan spectra of precursor ions of (perfluoro-1-methyl-2-oxa-pentyl)-benzene (1). a), m/z 293; b), m/z 177.

ル基および2-チエニル基を示す)がそれぞれ特徴的に観測されることがわかった。

ArCF=O⁺イオンおよびArC≡O⁺イオンの存在は、Table 3に示した高分解能質量スペクトルの結果より、これらの組成がC₇H₅FO、C₅H₃FOSおよびC₇H₅O、C₅H₃OSに相当することから明らかである。以上の結果から1および7の化合物の主

フラグメンテーション過程として以下のScheme Iが示唆される。

1の化合物のフッ素原子がすべて水素原子で置換された化合物13の質量スペクトルの主なピークの強度をTable 2に示した。

Table 2の結果から、フッ素原子がすべて水素原子で置換された化合物13のフラグメンテー

Fig. 2. Linked scan spectra of precursor ions of (1-methyl-2-oxa-pentyl)-benzene (13). a), m/z 149; b), m/z 105.

ションは, Scheme II に示すように化合物 1 と異なり分子イオンの α -開裂により生成した $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ イオンが n -プロピル基からの水素原子の転位により $\text{Ph}-\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ イオンを主に生成することがわかった⁶⁾. なお Table 2 に示した化合物 13 のフラグメンテーションにおいて, m/z 105 のイオンの質量数は $\text{PhC}\equiv\dot{\text{O}}$ イオンと一致するが, 高分解能質量スペクトルの測定から m/z 105.0715 が観測され, $\text{PhC}\equiv\dot{\text{O}}$ イオン (測定値との誤差: 37.5 mu) でなく, $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ イオン (測定値との誤差: 1.1 mu) であることが示唆された.

Scheme I および II に示したフラグメンテーション過程をより明確なものとするため化合物 1 および 13 の B/E リンク走査法による娘イオンの同定を行った. それらの結果を Fig. 1 および 2 に示した. Fig. 1 および 2 に示した結果から明らかなように, 1 の PhCF_2CF_3 イオンおよび 13 の PhCHCH_3 イオンはそれぞれジフルオロカルベ

ン, カルベンの脱離に起因すると考えられるジフルオロベンジルおよびベンジルイオンを生成することがわかった. 一方, 分子イオンから α -開裂により生成した $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ イオンは, 娘イオンとしてそれぞれ $\text{PhCF}=\dot{\text{O}}$ イオンおよび $\text{PhC}\equiv\dot{\text{O}}$ イオンを生成するのに対して, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ イオンは $\text{PhCH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ イオンを生成することが確認された.

このように非対称エーテル類において, 化合物 13 のように通常の炭化水素化合物ではアルキル基上の水素原子の転位に起因するイオン ($\text{PhCH}=\dot{\text{O}}\text{H}$) の生成が認められた. これに対して, エーテル中の水素原子がフッ素原子で置換された化合物 1 においては, フッ素原子の転位でなく, 直接炭素-酸素結合の開裂に起因した興味あるフラグメンテーションが観測された. これは, 主にフルオロアルキル基における炭素原子-フッ素原子間の結合エネルギー (116 kcal/mol)⁷⁾ が対応する水素原子 (99.5 kcal/mol)⁷⁾ のものに比べ大きい

Scheme V.

ことによるものと考えられる。

これらの結果に対して、エーテル結合を含まないフルオロアルキル芳香族化合物 (14, 15) の質量スペクトルにおいては、Table 2 から明らかなように、フルオロアルキル基の開裂による PhCF_2^+ イオンの生成を経た Scheme III に示されるフラグメンテーション過程により進行することが明らかとなった。

Scheme III.

化合物 1 および 7 以外の一連のペルフルオロ-オキサ-アルキル基含有芳香族化合物においても、Table 1 に示したように化合物 1 および 7 と同様なフラグメンテーションが得られることがわかった。しかしながら、 n が 1, 2 に対応する化合物 (2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12) においてはトリフルオロメチル基の開裂よりも、ペルフルオロ-オキサ-アルキル基中の酸素-炭素結合の開裂がより起こりやすい傾向にあることが強度比の結果から明らかとなった。これはペルフルオロ-オキサ-アルキル基

の鎖長が長くなることによりペルフルオロ-オキサ-アルキル基中の酸素-炭素結合がより開裂しやすくなるためと推定される。

Scheme IV.

以上示した結果に基づいて、一連のペルフルオロ-オキサ-アルキル芳香族化合物 1~12 および対応する炭化水素系化合物 13 の電子衝撃に基づくフラグメンテーションは Scheme V で示される方式により進行することが明らかとなった。

文 献

- 1) W. R. Jones, Jr., T. R. Bierschenk, T. J. Juhlke, H. Kawa, and R. J. Lagow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1497 (1988).
- 2) a) 石川延男, 小林義郎, “フッ素の化合物”, 講談社, 東京 (1979), p. 12; b) S. Huang and A. Tuinman, *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 225 (1990); c) S. K. Huang, *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 1065 (1989).
- 3) J. Stach, D. Zimmer, M. Moder, and R. Herzschuh, *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 946 (1990).
- 4) H. Sawada and M. Nakayama, *J. Fluorine*

- Chem.*, **56**, 117 (1991).
- 5) a) 化合物 **13** の合成: M. E. Tate and C. T. Bishop, *Can. J. Chem.*, **41**, 1801 (1963); b) 化合物 **14, 15** の合成: H. Sawada, M. Nakayama, M. Yoshida, T. Yoshida, and N. Kamigata, *J. Fluorine Chem.*, **46**, 423 (1990).
- 6) J. H. Beynon, "Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry", Elsevier, Amsterdam (1960), p. 362.
- 7) 化学総説, No. 27, 「新しいフッ素化学」, 日本化学会編 (1980), p. 2.

Keywords

Perfluoro-oxa-alkylated benzenes

Fluoroalkylated benzenes

Fragmentation