

## **SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE QUELQUES $\alpha$ -FLUOROÉPOXYDES ET ÉTHERS GLYCIDIQUES MONO ET POLYFLUORÉS**

I. CHEHIDI, M.M. ABDELKAFI, M.M. CHAABOUNI, A. BAKLOUTI

*Laboratoire de chimie structurale organique, Département de chimie,  
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en février 1992, accepté en juin 1992)

**RESUME:** En spectrométrie de masse, une étude comparative des fragmentations à 70 eV sous impact électronique des  $\alpha$ -fluoroépoxydes (1-4), des époxydes simples (1' et 4'), des éthers glycidiques  $\beta$ -fluorés (5-8) et des éthers glycidiques vinyliques  $\alpha$ -F-alkylés (9-11) a été réalisée. Dans le cas des  $\alpha$ -fluoroépoxydes à fluor secondaire les fragments les plus abondants sont porteurs d'un atome de fluor alors que dans le cas des éthers glycidiques  $\beta$ -fluorés ou vinyliques  $\alpha$ -F-alkylés les fragments les plus importants proviennent d'une rupture en  $\alpha$  de la fonction éther.

**ABSTRACT:** The fragmentation reactions of  $\alpha$ -fluoroepoxides (1-4), aliphatic epoxides (1' and 4'),  $\beta$ -fluoro glycidyl ethers (5-8) and  $\alpha$ -F-alkylated vinylic glycidyl ethers (9-11) in the 70 eV mass spectra have been studied. The fluorinated fragments are the principal peaks in the spectra of the secondary  $\alpha$ -fluoroepoxides. In the case of the  $\beta$ -fluoro or  $\alpha$ -F-alkylated glycidyl ethers, the  $\alpha$ -cleavage at the ether function is the preferred fragmentation pathway.

### **INTRODUCTION**

Les époxydes hydrocarbonés aliphatiques et aromatiques ont été largement étudiés en spectrométrie de masse sous impact électronique [1a,2-6]. Il a été constaté que les fragments les plus importants qu'ils donnent correspondent aux:

- ruptures en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par rapport au cycle époxydique,
- réactions de réarrangement avant et après ouverture du cycle époxydique,
- élimination d'une molécule d'aldéhyde ou de cétone.

D'autres études ont été réalisées sur des époxydes fonctionnels tels que les époxycétones [7], les esters glycidiques [8,9] et les éthers glycidiques [9,10].

Dans le présent travail, nous avons étudié, en spectrométrie de masse à basse résolution, les différentes fragmentations de quelques  $\alpha$ -fluoroépoxydes et éthers glycidiques mono et polyfluorés. La présence d'un atome de fluor, qui a un potentiel d'ionisation plus élevé que celui de l'oxygène [1b], donc une aptitude plus faible à stabiliser une charge positive, ne modifie pas les différentes possibilités de fragmentation observées pour les époxydes hydrocarbonés.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### *$\alpha$ -Fluoroépoxydes*

Les spectres de masse, sous impact électronique à 70 eV, des  $\alpha$ -fluoroépoxydes (1-4), du 1,2-époxybutane 1' et du 2-méthyl 2,3-époxybutane 4' (schéma 1) sont présentés dans la figure 1.

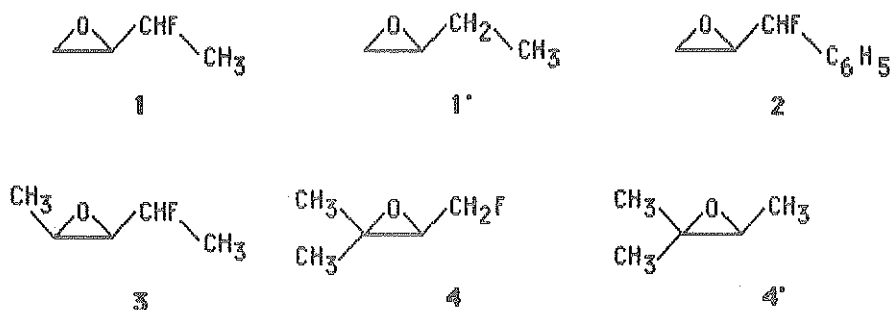


Schéma 1

Mis à part les fragmentations d'intensités très faibles donnant naissance aux pics  $[M - F]^+$  et  $[M - HF]^+$ , les  $\alpha$ -fluoroépoxydes comme leurs homologues non fluorés [6] donnent :

- des pics moléculaires de faible intensité,
- des réarrangements type Mc Lafferty quand la chaîne carbonée est suffisamment longue. C'est ainsi que le pic de base  $m/z$  58 observé dans le spectre du composé 3 correspond au schéma 2.

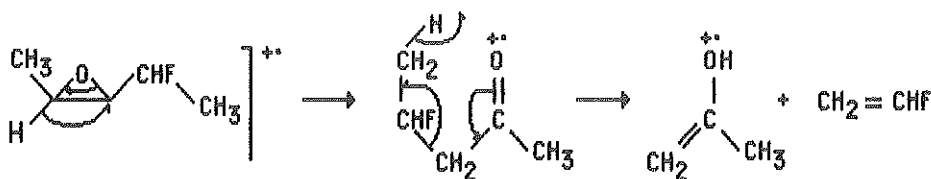


Schéma 2

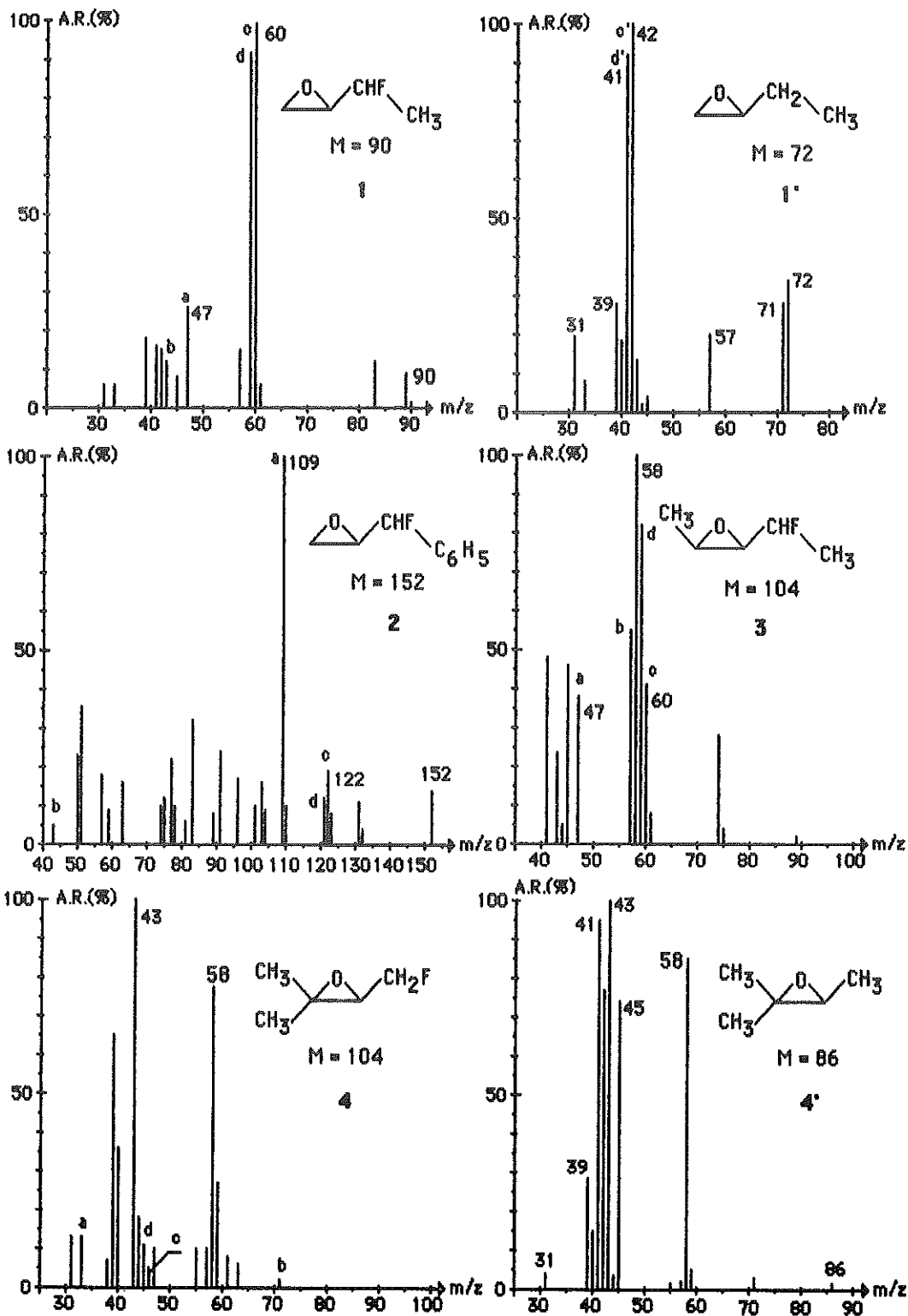


Figure 1 : Spectres de masse des  $\alpha$ -fluoroépoxydes (1-4) à 70 eV.

La rupture en  $\alpha$  du cycle époxydique (schéma 3) conduit aux ions  $[R-CHF]^+$  (a) et  $[C_nH_{2n-1}O]^+(b)$ , l'abondance de l'ion (a), qui est liée à sa stabilité, est fonction de la nature du radical R [1b]. C'est ainsi que l'ion  $[C_6H_5 CHF]^+$  m/z 109 constitue le pic de base dans le spectre de l'époxyde 2 où le carbocation fluoré est stabilisé par conjugaison, alors que dans le cas de l'époxyde 4, où la rupture conduit à un ion fluorométhyle  $[CH_2F]^+$  peu stable [1b], les fragments les plus abondants sont:  $[CH_3CO]^+$  m/z 43, qui provient d'un réarrangement de l'ion moléculaire en composé carbonylé et le radical cation acétone  $[CH_3COCH_3]^{++}$  m/z 58. Ces deux ions se retrouvent dans le spectre de l'homologue non fluoré 4'.

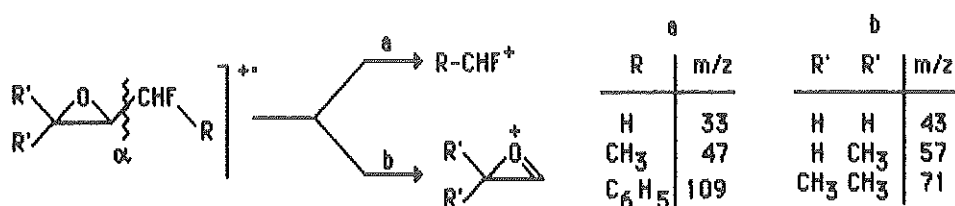


Schéma 3

La seconde réaction de fragmentation, qui conduit à la formation d'un ion fluoré, est due à la perte d'une molécule de dérivé carbonylé après rupture de la liaison C-C du cycle époxydique (schéma 4) pour donner le radical cation  $[RCF=CH_2]^+$  (c). Le fragment (c) constitue le pic de base dans le spectre de l'époxyde 1.

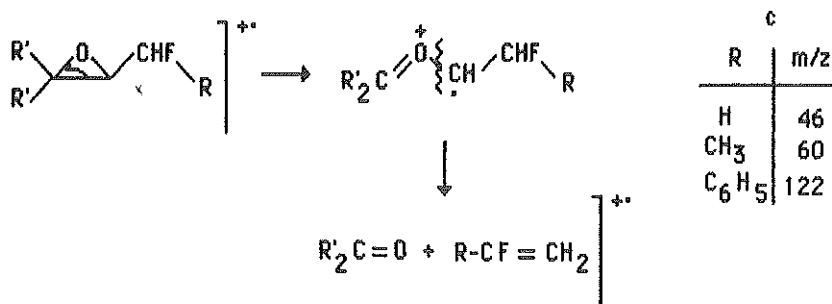


Schéma 4

Le troisième ion fluoré abondant correspond au fragment  $[R-CF=CH]^+$  (d). Cet ion provient de la rupture de la liaison C-C du cycle suivie d'une migration 1,4 d'hydrogène [11] selon le schéma 5.

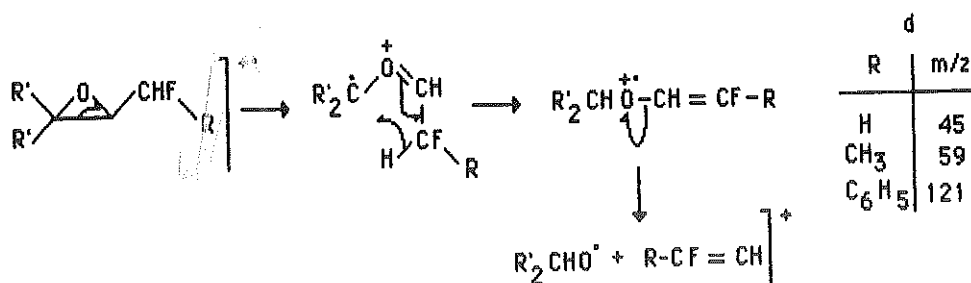


Schéma 5

Dans le spectre de l'époxyde **1**, les fragments (c) m/z 60 et (d) m/z 59 sont les plus abondants (100% et 92%), pour son homologue non fluoré **1'** les fragments (c') m/z 42 et (d') m/z 41 font également 100% et 92%. La présence d'un atome de fluor ne modifie donc ni les différents modes de fragmentation des époxydes ni les abondances relatives des pics qui proviennent de ces fragmentations.

### Ethers glycidiques $\beta$ -fluorés

Les spectres de masse, sous impact électronique à 70 eV, des éthers glycidiques (**5-8**) (schéma 6) sont présentés dans la figure 2.

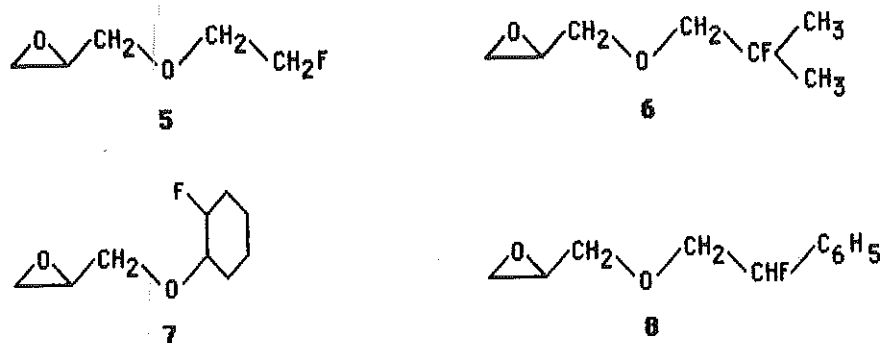


Schéma 6

Si le pic moléculaire est absent pour les quatre composés, il y a présence dans tous les spectres du pic  $[M - HF]^+$  avec des abondances relatives variant entre 2 et 37 %. De plus, ce sont les différentes possibilités de fragmentations connues pour les éthers [12,13] qui donnent les pics les plus intenses des différents spectres. C'est ainsi que pour les composés **5**, **6** et **7** le pic de base correspond au fragment le plus léger d'une rupture en  $\alpha$  de la fonction éther (schéma 7).

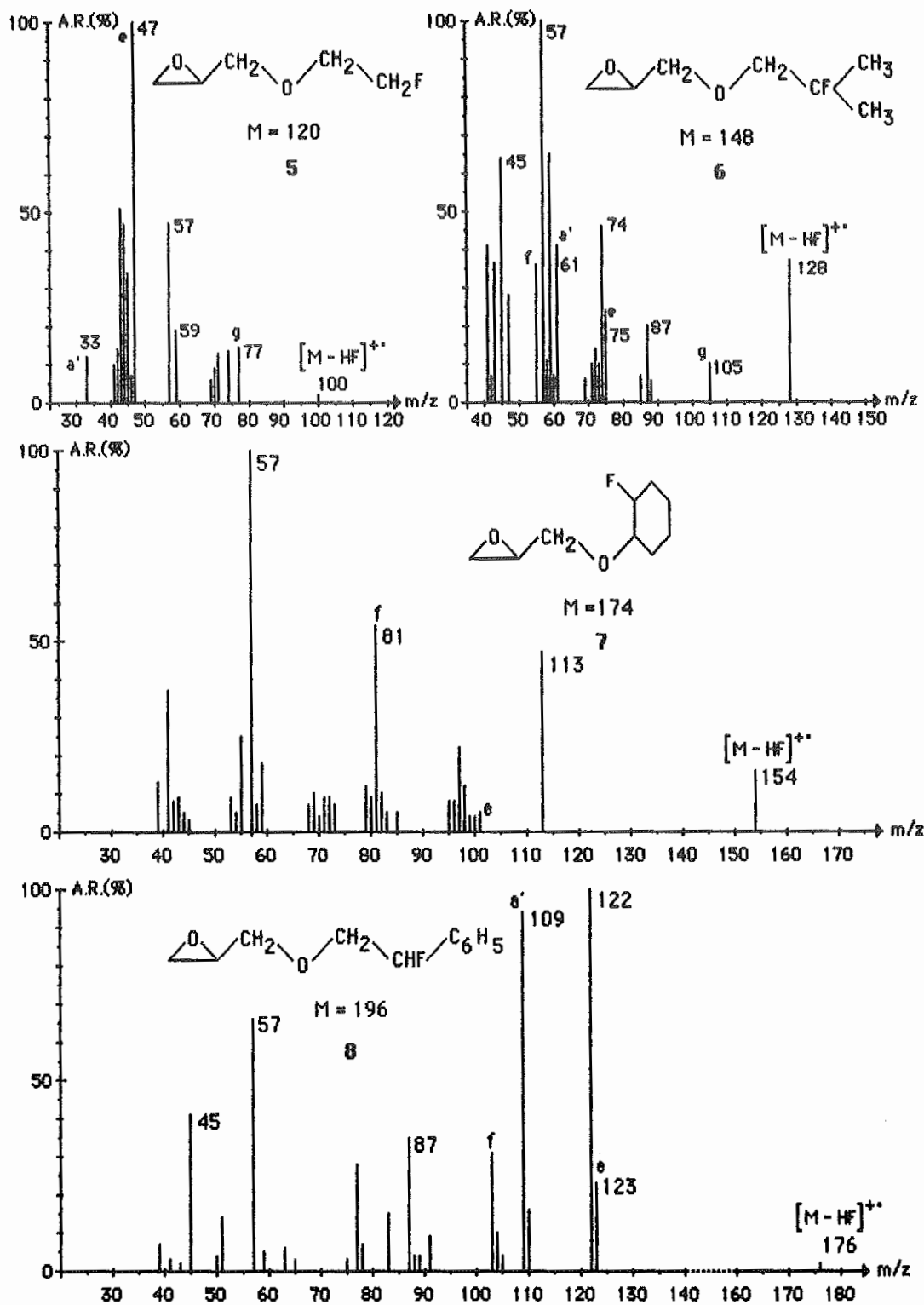


Figure 2 : Spectres de masse des éthers glycidiques  $\beta$ -fluorés (5-8) à 70 eV.

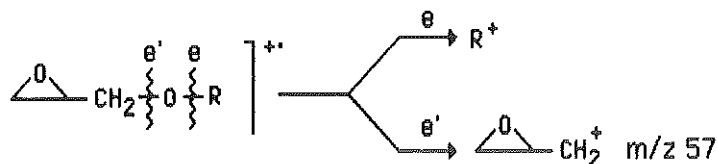


Schéma 7

A partir de l'ion  $R^+$  (provenant de la rupture e) la perte de HF conduit à l'ion (f)  $m/z$  55 (36%) pour l'époxyde **6**, 81 (54%) pour le composé **7** et 103(31%) pour le composé **8**. Le pic de base de ce dernier  $m/z$  122 correspond à l'ion radical  $[C_6H_5-CF=CH_2]^+$  obtenu par perte d'une molécule de glycidol conformément à ce qui est connu pour les éthers simples qui peuvent perdre une molécule d'alcool[13].

La rupture en  $\beta$  de la fonction éther avec ses deux possibilités, conduit à l'ion  $[CH_2=OCH_2-\text{epoxy}]^+ m/z$  87 et à l'ion  $[CH_2=OR]^+(g)$ . L'abondance relative de ces deux ions dans chaque spectre dépend de la valeur de leur  $m/z$ , l'ion le plus lourd est moins abondant ou absent. Dans le spectre du composé **7** l'ion  $m/z$  113 est dû également à une rupture en  $\beta$  de la fonction éther suivie d'une migration 1,5 d'hydrogène et la perte d'un radical  $[C_3H_6F]^+$ (schéma 8).

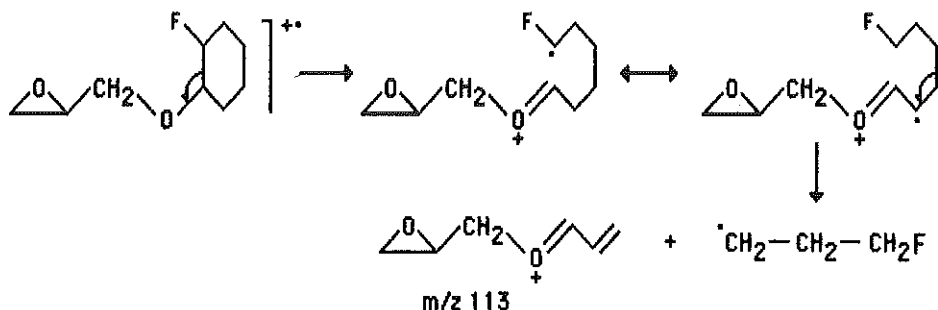


Schéma 8

Les ions fluorés (a')  $[CH_2F]^+$ (12%),  $[(CH_3)_2CF]^+$ (41%) et  $[C_6H_5CHF]^+$  (94%), respectivement dans les spectres des époxydes **5**, **6** et **8**, proviennent également d'une rupture en  $\beta$  de la fonction éther; là aussi on remarque que l'abondance relative de chaque ion fluoré est fonction de la stabilité du carbocation correspondant.

### **Ethers glycidiques vinyliques $\alpha$ -F-alkylés**

Les spectres de masse, sous impact électronique à 70 eV, des éthers glycidiques (**9-11**) (schéma9) sont présentés dans la figure 3.

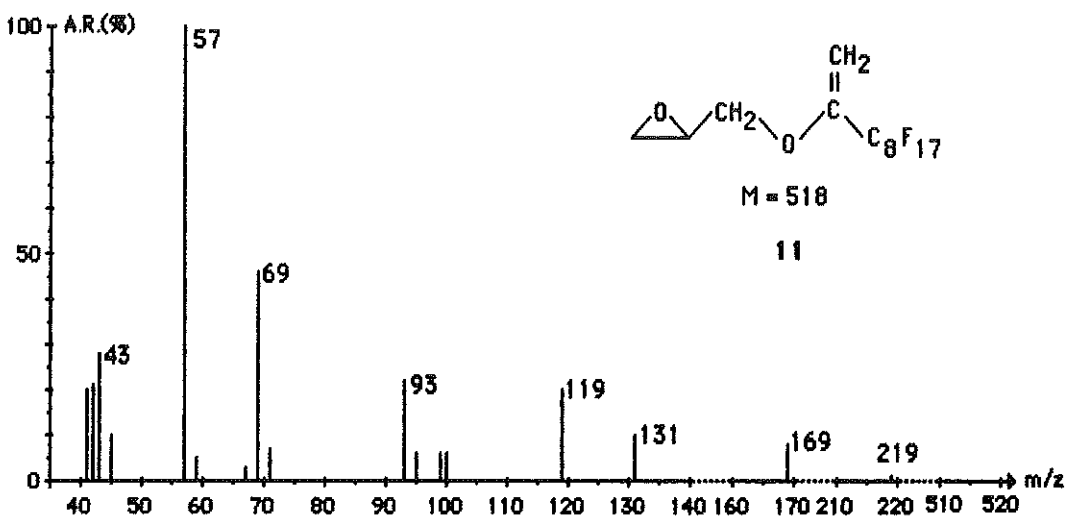
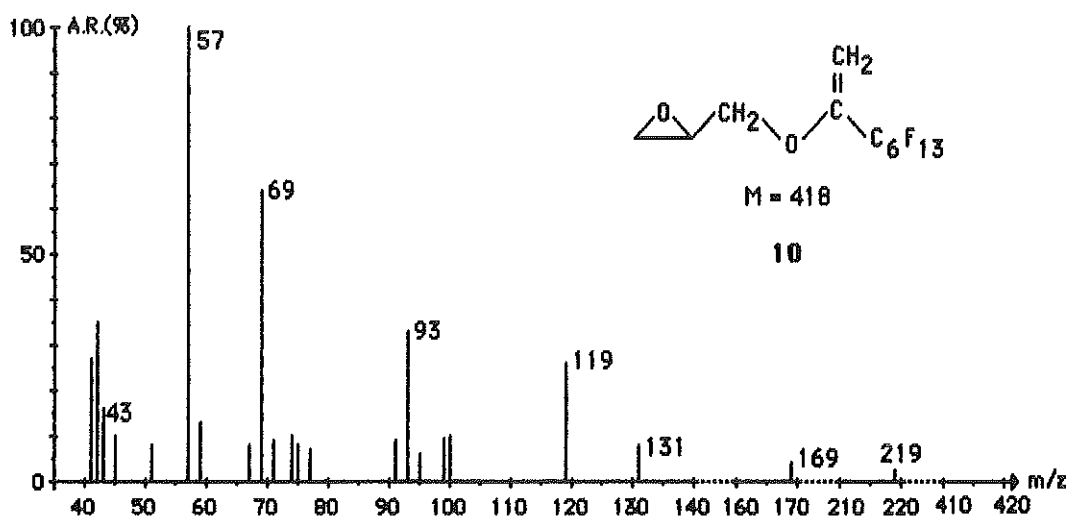
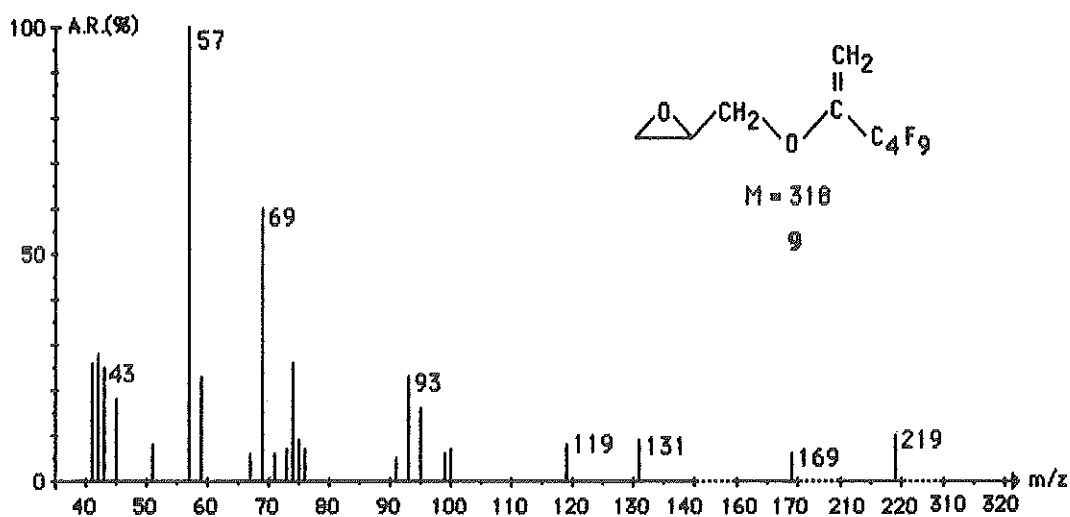


Figure 3: Spectres de masse des éthers glycidiques vinyliques  $\alpha$ -F-alkylés (9-11) à 70eV.



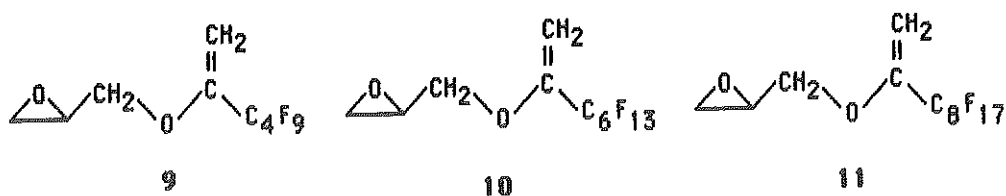


Schéma 9

Ces composés, qui ne diffèrent que par la longueur de la chaîne F-alkyle, donnent des spectres pratiquement identiques. Seules les intensités relatives des pics diffèrent très légèrement. Il ressort de l'analyse de ces spectres que :

- le pic de base  $m/z$  57 correspond à la rupture en  $\alpha$  de la fonction éther,
- l'ion  $m/z$  99 dont l'abondance relative varie entre 6 et 10 % correspond à la perte de la chaîne F-alkyle suite à une rupture en  $\beta$  de la fonction éther,
- le fragment  $m/z$  93 correspond à un réarrangement Mc Lafferty (observé dans le cas des éthers vinyliques [1c]) avec la perte d'un radical  $[C_{n-1}F_{2n-1}]^{\cdot}$  conformément au schéma 10.

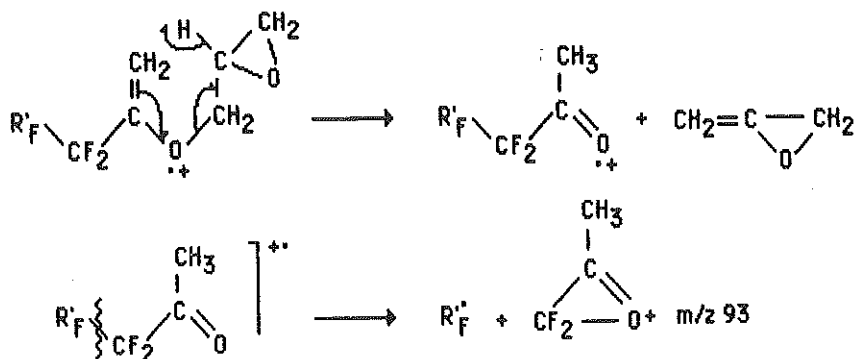


Schéma 10

- quelque soit la longueur de la chaîne F-alkyle, sa dégradation donne les pics aux masses  $m/z$  69 , 119 , 131 , et 219 avec des intensités relatives décroissantes.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse des époxydes (1-4), (1') et (4') ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Nermag R 10-10 C sous 70 eV. Les spectres de masse des époxydes (5-11) ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5990 A sous 70 eV.

Les  $\alpha$ -fluoroépoxydes (1-4) sont obtenus par bromofluoruration des alcools allyliques correspondants suivie d'une déshydrobromation en milieu basique [14]. La synthèse de l'époxyde 4' est réalisée par action de NBS/H<sub>2</sub>O sur le 2-méthylbut-2-ène suivie d'une déshydrobromation par la soude. Les éthers glycidiques (5-11) sont le résultat de l'alkylation par l'épichlorhydrine en catalyse par transfert de phase des 2-monofluoroalcools et des 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol[15].

## REFERENCES

- 1 H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, Calif. (1967); (a) pp. 449-466; (b) pp. 429-431; (c) pp. 231-234.
- 2 Q. N. Porter, "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds", 2<sup>nd</sup> Edn, Ch.1, Wiley, New-York (1985).
- 3 D. A. George, J. Chem. Engineering Data, 20, 445 (1975).
- 4 B. A. Bierl et M. Beroza, J. Am. Oil. Chem. Soc., 51, 466 (1974).
- 5 M. Fetizon, Y. Henry, G. Aranda, H. E. Audier et H. De Luzes, Org. Mass Spectrom., 8, 201 (1974).
- 6 P. Brown, J. Kossanyi et C. Djerassi, Tetrahedron Suppl., 8, 241 (1966).
- 7 W. Reusch et C. Djerassi, Tetrahedron, 23, 2893 (1967).
- 8 J. Baldas et Q. N. Porter, Austr. J. Chem., 20, 2655 (1967).
- 9 H. Fr. Grutzmacher et D. Pankoke, Org. Mass Spectrom., 24, 647 (1989).
- 10 R. M. Brown et C. S. Creaser, Org. Mass Spectrom., 15, 578 (1980).
- 11 B. Bouchoux, Y. Hoppilliard et P. Jaudon, Org. Mass Spectrom., 22, 98 (1987).
- 12 F. W. Mc Lafferty, Anal. Chem., 29, 1782 (1957).
- 13 M. Spiteller-Friedmann et G. Spiteller, Chem. Ber., 100, 79 (1967).
- 14 I. Chehidi, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, Tetrahedron Lett., 30, 3167 (1989).
- 15 M. M. Chaabouni et A. Baklouti, J. Fluorine Chem., 47, 155 (1990).