

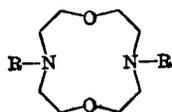
新型冠醚的质谱研究

傅桂香* 吴元伟 徐笑云 陆惠秀 程德凯 盛怀禹

(中国科学院上海有机化学研究所)

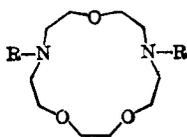
本文报道一系列新型冠醚 N, N' -双取代-1, 7-二氮杂-12-冠-4(1~6), N, N' -双取代-1, 7-二氮杂-15-冠-5(7~10)及 N, N' -双取代-1, 10-二氮杂-18-冠-6(11~14)的质谱. 借助联动扫描和去焦技术对它们的开裂机理作了详细探讨.

冠醚是一类具有特殊配合性能的化合物. 关于含氧冠醚^[1~4]及含杂原子冠醚的质谱^[5, 6]已有报道. 最近盛怀禹等^[7, 8]报道了一些新型冠醚, 即在具有良好配合性能的底环上, 接以含有供电杂原子的末端为烷基的侧链, 同时还报道了该类化合物的红外光谱、核磁共振谱和元素分析. 初步列举了一些质谱数据, 但未作详细讨论. 本文系统地研究了这类冠醚(1~14)^[7, 8]的 EI 质谱, 并借助亚稳跃迁数据讨论了它们的开裂机理. 研究结果将有助于其它类似物的结构鉴定.



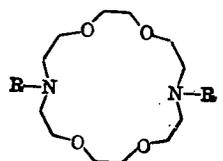
1-6

- | | |
|--|--|
| 1 R = (CH ₂) ₂ OCH ₃ | 4 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 2 R = (CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ | 5 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ |
| 3 R = (CH ₂) ₂ OC ₄ H ₉ | 6 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ |



7-10

- | |
|--|
| 7 R = (CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 8 R = (CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ |
| 9 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 10 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ |



11-14

- | |
|---|
| 11 R = (CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 12 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 13 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ |
| 14 R = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ |

化合物 1~14 的特征离子及其相对丰度列于表 1. 这类化合物大都有较强的 M^+ 和 $[M+1]^+$ 峰, 但当底环扩大到四氧杂环(11~14)时, 分子离子峰的强度显著下降. 我们以对称结构的化合物 6 为例, 讨论了分子离子进一步开裂的过程.

冠醚化合物 6 的开裂过程如图 1 所示. 根据亚稳跃迁数据, 阐明了这类化合物在电子轰击下的断裂行为. 侧链 C_β-O 和 C_α-C_β 键开裂形成了丰度较高的 a 和 b 离子, 侧链上其它位

表1 化合物1~14的特征碎片离子及其相对丰度

化合物	M ⁺	[M+H] ⁺	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	[M-H] ⁺	C ₃ H ₅ ⁺
1	290 (16.5)	291 (18.0)	259 (23.9)	245 (16.4)	146 (50.4)	132 (100.0)	114 (39.3)	116 (49.2)	102 (65.1)	88 (24.9)	144 (17.9)	114 (29.3)	100 (80.0)		
2	318 (20.6)	319 (7.6)	273 (29.3)	259 (23.7)	160 (63.2)	146 (100.0)	128 (46.8)	130 (46.9)	116 (31.0)	102 (50.2)	144 (27.3)	114 (18.6)	100 (94.6)		
3	374 (10.5)	375 (9.7)	301 (30.5)	287 (21.5)	188 (55.4)	174 (68.1)	156 (39.1)	158 (29.1)	144 (21.8)	130 (10.2)	144 (21.8)	114 (19.5)	100 (100.0)		57 (72.5)
4	378 (20.6)	379 (1.9)	303 (48.2)	289 (2.2)	190 (60.4)	176 (92.9)	158 (35.0)	160 (34.6)	146 (24.7)	132 (10.2)	144 (10.0)	114 (22.1)	100 (100.0)		
5	462 (20.6)	463 (20.5)	345 (72.4)	331 (28.6)	232 (84.9)	218 (80.6)	200 (34.1)	202 (31.0)	188 (16.9)	174 (5.8)	144 (10.1)	114 (26.4)	100 (100.0)		57 (74.3)
6	466 (19.4)	467 (20.6)	347 (74.5)	333 (29.4)	234 (71.8)	220 (94.8)	202 (38.7)	204 (33.1)	190 (23.6)	176 (8.2)	144 (9.8)	114 (37.0)	100 (100.0)		
7	334 (21.9)	335 (100.0)	303 (24.3)	289 (53.0)	190 (34.2)	132 (65.7)	114 (89.9)	116 (56.5)	146 (20.9)	132 (65.7)	144 (32.7)	114 (89.9)	100 (52.2)	273 (3.1)	
8	418 (10.2)	419 (51.1)	345 (26.7)	331 (55.8)	232 (24.0)	174 (27.6)	156 (31.3)	158 (23.1)	188 (6.9)	178 (-)	144 (26.0)	114 (100.0)	100 (45.3)	357 (2.1)	57 (62.2)
9	422 (30.9)	423 (100.0)	347 (30.0)	333 (49.7)	234 (16.7)	176 (17.9)	158 (16.8)	160 (21.4)	190 (4.6)	176 (17.9)	144 (13.0)	114 (46.4)	100 (27.6)	361 (2.5)	
10	506 (4.1)	507 (3.6)	389 (41.1)	375 (34.4)	276 (22.5)	218 (28.8)	200 (17.4)	202 (13.0)	232 (4.4)	218 (28.8)	144 (20.7)	114 (81.6)	100 (57.5)	445 (1.9)	57 (100.0)
11	378 (4.1)	379 (9.0)	347 (12.2)	333 (100.0)	190 (8.0)	132 (19.8)	114 (54.5)	116 (14.2)	146 (7.8)	132 (10.8)	144 (27.5)	114 (45.5)	100 (32.5)	317 (8.6)	
12	466 (2.4)	467 (5.2)	391 (20.8)	377 (100.0)	234 (4.4)	176 (2.3)	158 (11.3)	160 (4.9)	190 (4.2)	176 (2.3)	144 (25.2)	114 (28.5)	100 (25.3)	405 (6.9)	
13	550 (8.4)	551 (43.5)	433 (26.0)	419 (100.0)	276 (3.6)	218 (0.6)	200 (6.4)	202 (2.2)	232 (1.0)	218 (0.6)	144 (21.6)	114 (22.4)	100 (10.1)	489 (6.5)	57 (12.0)
14	554 (1.1)	555 (1.0)	435 (21.0)	421 (100.0)	278 (1.8)	220 (0.8)	202 (4.7)	204 (2.4)	234 (0.9)	220 (0.8)	144 (27.9)	114 (20.7)	100 (17.1)	493 (4.7)	

置的 C—O 和 C—C 键同样发生断裂,但形成的离子丰度较低。用去焦技术测得化合物 6 的分子离子 (m/z 466) 的子离子亚稳谱, 出现子离子 m/z 449, 435, 421, 347, 333, 234。6 的碎片离子 m/z 220 的母离子亚稳峰为 m/z 250, 330, 347, 466。从 m/z 449 子离子峰表明系分子离子失去 OH 的跃迁过程。在分子离子的环内 C—O 或 C—C 键对称开裂的同时, 伴随一个氢原子的转移, 生成特征的 c 离子 $[\frac{1}{2} M + H]^+$ 。若环内 C—O 和 C—C 键同时开裂并伴以 H 重排, 则形成相对丰度 94.8% 的 d 离子。后者进一步脱水或 OH 生成相应的 e 和 f 离子。由 c 离子失去不同的中性碎片, 即可形成 g, h, i, j 和 k 离子。各离子的相对丰度见表 1。

化合物 7~10 由两个 N 和三个 O 组成杂环。它们的分子离子的断裂规律与对称结构的化合物 1~6 相似。以 9 为例, 侧链开裂也以形成特征离子 a 和 b 为主。由于环的不对称性, 当发生环开裂时, 首先生成含有两个氧和一个氮的杂环离子 c, 由亚稳跃迁数据证明, 也存在从 a 或 b 离子到 c 离子的亚稳跃迁过程。其它离子的形成机理同化合物 6。各离子的相对

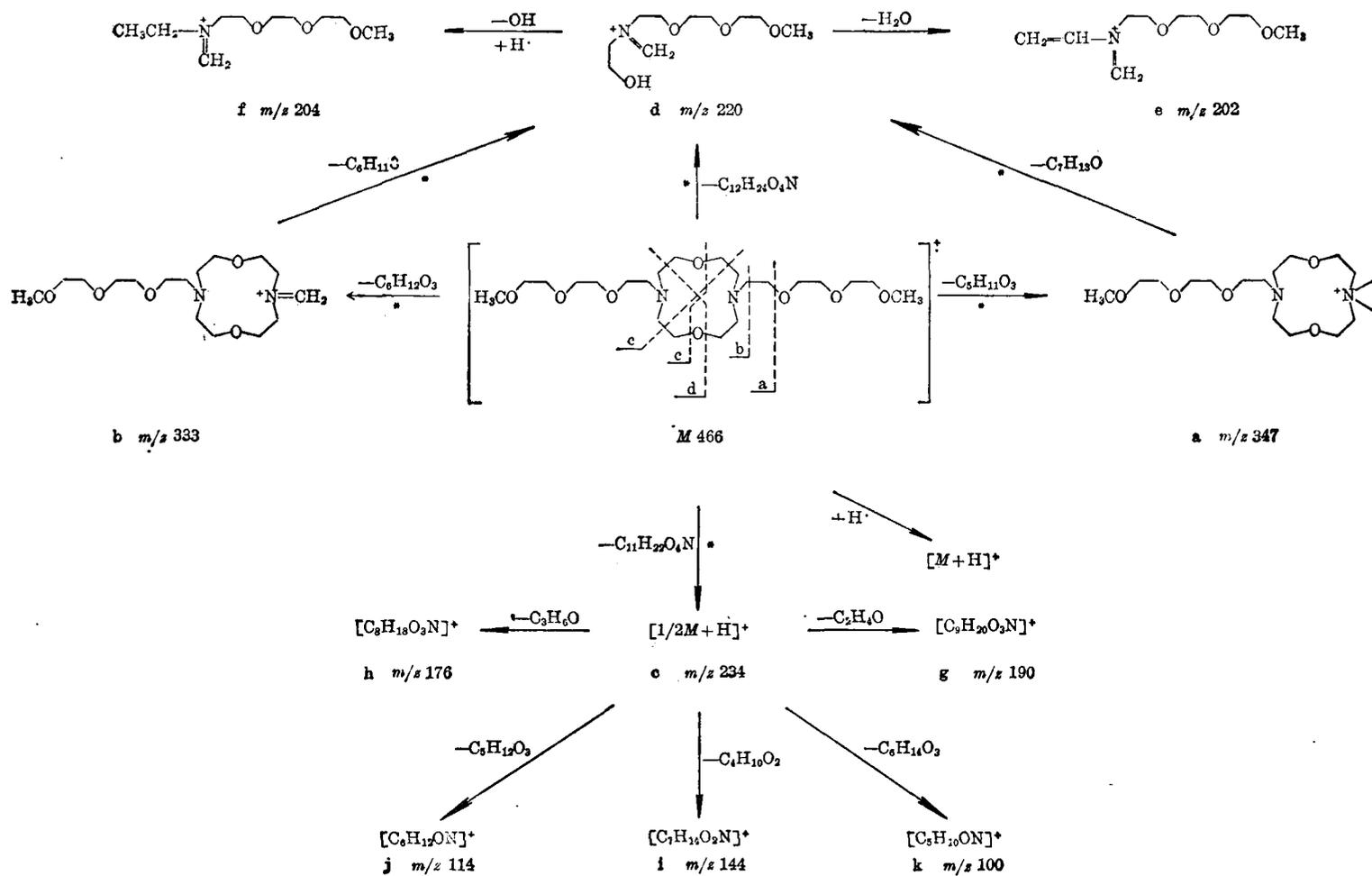
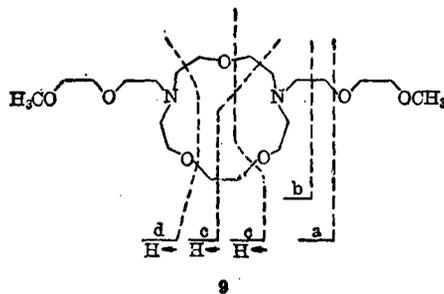


图 1 化合物 6 的 EI 谱中一些特征离子的形成机理



丰度列于表 1.

化合物 **11~14** 与化合物 **1~6** 相同,也是对称结构,但由于底环的扩大,分子离子的稳定性减弱,分子离子峰的强度显著下降.各特征离子的形成机理同化合物 **6**,各离子的相对丰度见表 1.在化合物 **7~14** 的 EI 质谱上,均观察到 $[M-61]^+$ 离子,相对丰度很弱,可能是分子离子失去了 $C_2H_5O_2$ 碎片.但在化合物 **1~6** 的质谱中未观察到该碎片离子峰.当侧链的端基为丁基时(化合物 **3, 5, 8, 10** 和 **13**),在低质量区一般出现强丁基离子峰 m/z 57,且为化合物 **10** 的基峰.

从表 1 的各特征离子及其相对丰度数据可以看出:(1)这类化合物均出现明显的 M^+ 和 $[M+H]^+$ 峰,当底环扩大到四氧杂环时 M^+ 的强度显著下降. b 离子的强度随底环的扩大而增强,当扩大到四氧杂环时, b 离子成为基峰离子,说明环扩大时侧链的稳定性降低,容易发生开裂.另外,根据 b 离子和分子离子的质量差,可以获得侧链大小的信息. c 和 d 离子的情况正好与 b 离子相反,其强度随底环的扩大而显著下降.环小时,张力大容易发生环的开裂,而环扩大后,张力减小,环相对稳定,因此环的开裂反而不明显;(2)冠醚的主要断裂发生在 C—O 键和 C—C 键,而 N—C 键则无明显开裂;(3)化合物 **4** 和 **11**, **6** 和 **12** 为两对同分异构体,差别在于它们的环大小和侧链长短不同.根据这类冠醚的断裂规律及特征碎片离子的大小和丰度,完全可以区分这类异构体.

实 验

质谱用 Finnigan 4021 GC/MS/DS 型仪测定,亚稳离子用 MAT 312 和 MAT 212 型仪测定.离子源温度 150°C ,电子流能量 70eV .直接进样探头温度 $250\sim 300^\circ\text{C}$.

亚稳离子数据由地质部石油地质中心实验室和上海市医药工业研究所质谱组同志协助测定,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Gray, B. T.; Reinhoudt, D. N.; Spargaren, K.; De Bruijn, J. F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 206.
- [2] De Souza Gomes, A.; Oliveira, C. M. F., *Org. Mass Spectrom.*, **1977**, *12*, 407.
- [3] Whitney R. R.; Jaeger, D. A., *Org. Mass Spectrom.*, **1980**, *15*, 343.
- [4] Auricchio, S.; De Pava, Orso V; Traldi, P.; Griffini, A., *Org. Mass Spectrom.*, **1982**, *17*, 34.
- [5] Lockhart, J. C.; Robson, A. C.; Thompson, M. E.; Furtado, S. D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 577.
- [6] Lockhart, J. C.; Thompson, M. E., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 202.
- [7] 盛怀禹,李树森,陆惠秀,程德凯,有机化学, **1982**, 449.
- [8] 程德凯,李树森,陆惠秀,陈耀焕,盛怀禹,有机化学, **1983**, 207.

MASS SPECTRA OF A NEW TYPE OF CROWN ETHERS

FU GUI-XIANG* WU YUAN-WEI XU XIAO-YUN
LU HUI-XIUNG CHENG DE-KAI SHENG HUAI-YU
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The EI mass spectra of a new type of crown ethers, which consists of a polyoxa-diaza macromonocyclic ring with two side chains of oxaalkyl groups are studied. The fragmentation pathways of these crown ethers under EI condition are discussed in detail with the aid of metastable analysis.