

含氟炔酮和炔醛类化合物的质谱研究

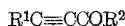
沈延昌* 岑文表 傅桂香 忻元康 邱伟明 徐永珍

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文报道 18 个含氟炔酮和炔醛类化合物的质谱及其解析结果。在含氟炔酮中, 当全氟烷基联结于羰基碳或炔碳上时, 质谱的断裂规律有所不同, 观察到苯基或取代苯基或全氟烷基重排脱 CO 的碎片离子。在含氟炔醛中, 出现脱 CO 和脱氟或部分氟碳烷基的碎片离子 $(CF_2C\equiv CH)^+$ 。另外亦出现脱氟或部分氟碳烷基的碎片离子 $(CF_2C\equiv CCHO)^+$, 此碎片离子的相对丰度次序为: $n-C_3F_7 > C_2F_5 > CF_3$ 。在化合物 5~15 中, 有氟重排离子 $(M - R^1R^2 + F)^+$ 出现。

有关炔酮和炔醛类化合物的质谱报道很少^[1,2]。含氟炔酮和炔醛类化合物, 除了最近报道的四个含氟炔酮的化学电离正负离子质谱外^[3], 其质谱研究还未见报道。我们利用分子内 Wittig 反应顺利地合成了含氟炔酮和炔醛类化合物^[4~6]。

本文报道 18 个含氟炔酮和炔醛类化合物(1~18)的电子轰击(EI)质谱研究。



- | | | |
|---|---|------------------------------|
| 1 $R^1 = C_6H_5, R^2 = CF_3$ | 7 $R^1 = CF_3, R^2 = p-CH_3OC_6H_4$ | 13 $R^1 = CF_3, R^2 = H$ |
| 2 $R^1 = C_6H_5, R^2 = n-C_3F_7$ | 8 $R^1 = n-C_3F_7, R^2 = p-CH_3OC_6H_4$ | 14 $R^1 = CF_3CF_2, R^2 = H$ |
| 3 $R^1 = p-CH_3OC_6H_4, R^2 = CF_3$ | 9 $R^1 = R^2 = CF_3$ | 15 $R^1 = n-C_3F_7, R^2 = H$ |
| 4 $R^1 = p-CH_3OC_6H_4, R^2 = n-C_3F_7$ | 10 $R^1 = R^2 = CF_3CF_2$ | 16 $R^1 = H, R^2 = CF_3$ |
| 5 $R^1 = CF_3, R^2 = C_6H_5$ | 11 $R^1 = R^2 = n-C_3F_7$ | 17 $R^1 = H, R^2 = CF_3CF_2$ |
| 6 $R^1 = n-C_3F_7, R^2 = C_6H_5$ | 12 $R^1 = R^2 = n-C_7F_{15}$ | 18 $R^1 = H, R^2 = n-C_3F_7$ |

结果与讨论

炔酮类化合物 有下列三类: 第一类炔酮(1~4)是全氟烷基联结在羰基碳上, 即 R^2 是全氟烷基; 第二类炔酮(5~8)是全氟烷基联结在炔碳上, 即 R^1 是全氟烷基; 第三类炔酮(9~12)是全氟炔酮, 即 R^1 和 R^2 都是全氟烷基。它们的质谱的主要碎片及丰度见表 1。

第一类含氟炔酮中的 R_F 联结在羰基碳上, 是强吸电子基团, 不能分散正电荷, 对稳定正电荷是不利的, 因此离子不稳定, 可以看到较小的分子离子峰, 相对来说, 对位甲氧苯基化合物比苯基化合物稳定, 三氟甲基化合物比七氟丙基化合物稳定, 它们的分子离子峰的相对丰度大些。丢失 R_F 后对稳定电荷有利, 其离子峰是基峰。此外, 联结于炔碳上的苯基或取代苯基不易断裂下来, 断裂后的碎片在这里没有出现。

比较了三类炔酮化合物的质谱断裂, 它们具有下列的规律:

(1) 第二类炔酮的分子离子峰的相对丰度都较大, 说明该类化合物较稳定, 其中化合物 7 的分子离子峰是基峰。

(2) 联结于羰基碳上的全氟烷基(第一类炔酮中的 R^2) 和联结于炔碳上的全氟烷基(第二

表 1 炔酮类化合物 1~12 的主要碎片离子及其相对丰度

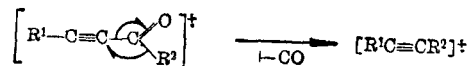
化合物	M^+	$(M-F)^+$	$(M-R^1)^+$	$(M-R^2)^+$	$(M-CO)^+$	$(M-R^2CO)^+$
1	12	—	—	100	2	14
2	1	—	—	100	1	21
3	46	—	—	100	1	5
4	18	—	—	100	—	5
5	91	—	100	19	56	4
6	28	—	41	2	1	1
7	100	—	51	9	61	4
8	94	—	12	1	1	1
9	—	9	100*	100*	—	15
10	—	5	100	100	—	58
11	—	7	100	100	—	6
12	1	3	100	100	—	—

化合物	$(M-COF)^+$	$(CF_2C\equiv CR^2)^+$	$(M-R^1R^2+F)^+$	$(R^2CO)^+$	$(R^2)^+$	$(CF_3)^+$
1	2	—	—	—	—	24
2	3	—	—	—	—	17
3	—	—	—	—	—	4
4	3	—	—	—	—	6
5	—	25	14	28	56	15
6	—	100	1	59	40	13
7	—	15	6	59	15	4
8	—	100	1	32	5	8
9	16	—	34	—	—	39
10	21	—	10	—	—	57
11	12	—	6	—	—	45
12	—	—	2	—	—	13

* 9~12 是全氟炔酮, $R^1=R^2=R_F$, 所以 $M-R^1=M-R^2=100$ 为基峰。

类炔酮中的 R^1) 相比较, 前者较易脱去, 形成的碎片离子是基峰; 后者除化合物 5 外, 其相对丰度小一些。

(3) 第二类炔酮的三氟甲基系列发生苯基或取代苯基重排脱 CO, 其碎片离子的相对丰度都较大:



但七氟丙基系列的重排碎片离子的相对丰度则很小, 可能是因此碎片离子很易进一步脱 CF_3CF_2 而形成基峰碎片离子 $(CF_2C\equiv CR^2)^+$ 。在第一类炔酮中亦可以看到全氟烷基重排脱 CO 的碎片离子 $(M-CO)^+$, 但相对丰度很小。

(4) 第二类炔酮的羰基碳 α 断裂失去 R^2 的碎片丰度较小, 说明全氟烷基易于脱去, 而苯基或取代苯基则不易脱去。

(5) 在第二类炔酮中发现 $(R^2CO)^+$ 碎片离子, 而在第一、三类炔酮中则未出现 $(R_FCO)^+$ 碎片离子。

(6) 第三类是对称的全氟炔酮, 分子离子峰几乎看不到或很小, 可以看到脱去氟原子的碎

片离子, 此碎片离子在第一、二类炔酮中未出现。

(7) 在第一类和第三类炔酮中联结于羰基碳上的都是全氟烷基, 基峰都是脱去全氟烷基的碎片离子。

(8) 在第三类炔酮中未出现全氟烷基重排脱去 CO 的碎片离子 $(M-\text{CO})^+$, 可能是由于全氟化合物很易脱氟原子, 观察到脱 CO 脱氟的碎片离子 $[M-\text{COF}]^+$, 其相对丰度在第一类炔酮中很小。

(9) 在第二、三类炔酮中都发现氟重排离子 $(M-\text{R}^1\text{R}^2+\text{F})^+$ 。

炔醛 (13~15) 和末端炔烃 (16~18) 当 $\text{R}^1=\text{R}_\text{F}$, $\text{R}^2=\text{H}$ 时为炔醛; 当 $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}_\text{F}$ 为末端炔烃时, 前者的全氟烷基联结于炔碳上, 后者的全氟烷基联结于羰基碳上。质谱的主要碎片离子及相对丰度见表 2。

表 2 化合物 13~18 的主要碎片离子及其相对丰度

化合物	M^+	$(M+1)^+$	$(M-\text{R}^1)^+$	$(M-\text{R}^2)^+$	$(M-\text{R}^2\text{CO})^+$	$(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CR}^2)^+$
13	10	4	100	35	10	57
14	11	55	53	51	26	100
15	1	3	23	6	3	100
16	—	18	2	100	—	—
17	—	19	—	100	—	—
18	1	2	9	35	—	—

化合物	$(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1)^+$	$(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCOR}^2)^+$	$(\text{CF}_2\text{COC}\equiv\text{CR}^1)^+$	$(M-\text{R}^1\text{R}^2+\text{F})^+$	$(\text{CF}_3)^+$
13	—	6	—	30	38
14	—	47	—	11	61
15	—	77	—	3	43
16	2	—	4	—	24
17	12	—	—	—	52
18	100	—	77	—	63

炔醛化合物的分子离子峰较小, 都有 $(M+1)^+$, $(M-1)^+$ 的特征碎片离子。当 R_F 为 CF_3 时, 基峰为脱去三氟甲基的碎片离子 $(M-\text{R}^1)^+$; 当 R_F 为 C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 时, 基峰为脱 CO 和脱部分氟碳烷基的碎片离子 $[\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+$, 后者为氢重排离子, 其机理可能如下:



脱去氟或部分氟碳烷基的碎片离子 $(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCHO})^+$ 的相对丰度随氟碳原子的增加而增加, 次序为: $n\text{-C}_3\text{F}_7 > \text{C}_2\text{F}_5 > \text{CF}_3$ 。而脱炔碳上全氟烷基的碎片离子 $(M-\text{R}^1)^+$ 的相对丰度则随氟碳原子的增加而降低, 次序为: $\text{CF}_3 > \text{C}_2\text{F}_5 > n\text{-C}_3\text{F}_7$ 。

末端炔烃化合物 16~18 的分子离子峰大都很小或看不到, 而有 $(M+1)^+$ 特征碎片离子。当 R_F 为 CF_3 和 C_2F_5 时, 基峰为脱全氟烷基的碎片离子 $(M-\text{R}^2)^+$; 但当 R_F 为 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 时, 则基峰为脱 CO 及脱部分氟碳烷基的碎片离子 $(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1)^+$, 其丰度随氟碳原子的增加而增加。

实 验

样品按文献[4~6]的方法制备。质谱仪为 Finigan 4021/GC/MS/DS。测试条件: 电子轰击电离; 电子流能量 70 eV; 离子源温度 250°C; 直接进样。

参 考 文 献

- [1] Bachiri, M.; Perros, P.; Vernenic, B.; Carlier, P., *Org. Mass Spectrom.*, **1980**, 15, 84.
- [2] Aplin, R. T.; Mestres, R., *Org. Mass Spectrom.*, **1970**, 3, 1067.
- [3] 傅桂香, 徐永珍, 彭荣坤, 沈延昌, 忻元康, 质谱学杂志, **1984**, 5, 1.
- [4] Shen, Y.-C.; Xin, Y.-K.; Cen, W.-B.; Huang, Y.-Z., *Synthesis*, **1984**, 35.
- [5] Shen, Y.-C.; Qiu, W.-M.; Xin, Y.-K.; Huang, Y.-Z., *Synthesis*, **1984**, 924.
- [6] Shen, Y.-C.; Cen, W.-B.; Huang, Y.-Z., *Synthesis*, 待发表.

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF FLUORINATED YNONES AND YNALS

SHEN YAN-CHANG* CEN WEN-BIAO FU GUI-XIANG XIN YUAN-KANG
QIU WEI-MING XU YONG-ZHEN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The mass spectra of eighteen fluorinated ynones and ynals (**1~18**) have been analyzed and the fragmentation patterns have been studied. Fluorinated ynones with perfluoroalkyl group linked to the carbonyl carbon or to the acetylenic carbon gave different results and ion formed from phenyl or substituted phenyl or perfluoroalkyl rearrangement by elimination of CO was observed. In fluorinated ynals, ion $(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CH})^+$ formed by elimination of CO and fluorine atom or part of the fluoroalkyl group was observed. In addition, ion $(\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCHO})^+$ formed by elimination of part of the fluoroalkyl group was observed. Its relative intensity had the following order: $n\text{-C}_3\text{F}_7 > \text{C}_2\text{F}_5 > \text{CF}_3$. In compounds **5~15**, the ion $(M - \text{R}^1\text{R}^2 + \text{F})^+$ was observed.