

内酯型冠醚的正负化学电离质谱

汪聪慧 黄载福

(燕京科学技术服务公司)

康致来 边雅明 王广峰

(中国科学院感光化学研究所)

〔摘要〕本文报道了十二个化合物的正负化学电离质谱,并对这些化合物的谱图特点进行了研究。

1967年 Pedersen^{〔1〕}报道了一类新型有机化合物—冠醚的合成与性能,在国内外引起了极大的兴趣,并开展了广泛深入的研究。由于冠醚结构的特点,即具有选择性地络合正、负离子以及小分子的能力,因而在络合物化学、分析化学、有机化学以及仿生化学等方面都具有重要的学术意义和实用价值^{〔2〕}。内酯型冠醚,除具有一般冠醚的特性外,由于分子内同时含有醚氧基和类似天然抗菌素(如缬氨霉素)的内酯基,能选择性地通过类脂膜迁移离子。醚氧键或羰基,或者是两者同时发生络合作用,使这类冠醚具有更好的应用前景^{〔3,4〕}。

有关内酯型大环冠醚的EI质谱研究在国内外报道很少^{〔5,6〕},而涉及CI的研究还未见正式报道。本文报道了十二个化合物的正负化学电离质谱,并研究它们的谱图特点。

实 验

使用 Finnigan4021 型GC/MS/DC质谱仪器,源温250℃,甲烷反应气,电离室压力0.2托,源真空度 5×10^{-5} 托。实验样品经熔点、元素分析、红外光谱、EI质谱、核磁共振等分析,纯度符合要求^{〔8~10〕}。样品由直接进样系统导入,蒸发温度视样品而定。PINICI数据列于表1中。

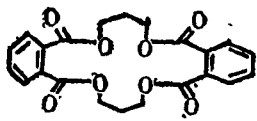
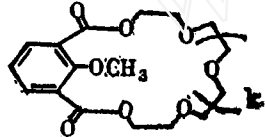
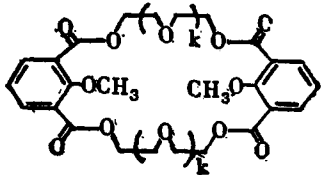
结 果 与 讨 论

一、正离子CI谱的特点

无论是脂肪族还是芳香族内酯型冠醚,它们的PICl谱都具有很强的质子化分子离子,谱图中缺少M峰,这是与它们的EI谱有明显的不同。由于使用甲烷作反应气,因此谱图中还有明显的M+29, M+41峰等,这也是不言而喻的。在它们的谱图中不同程度地呈现连续丢失C₂H₄O的碎片峰(见表2),系列的大小取决于冠醚分子结构中C₂H₄O重复单元的多少。这一特点是与它们的EI谱相平行。同样,四酯化合物(如表2中的化合物3~8、11~12)也具有形成M/2+H⁺的倾向,但不如它们的EI谱那么强烈。

1985年7月30日收

续表 1

结 构 式	NO		简 谱 m/z (%)	
			NI	165(5.1) 340(11)384(100)
	8		PI	207(4.8) 235(2.4) 265(100) 413(19)
			NI	208(1.3) 223(2.1) 412(100)
	9	K = 1	PI	163(14) 179(94) 207(52) 219(13) 223(100) 235(13) 251(31) 267(81) 253(2.5) 295(9.9) 311(40) 355(65)
			NI	165(6.5) 181(12) 195(5.0) 207(3.7) 209(5.9) 225(3.4) 238(2.3) 251(2.1) 253(2.4) 295(4.7) 339(100) 354(2.3) 353(2.9)
	10	K = 2	PI	311(100) 339(3.8) 355(16) 399(38.5)
			NI	310(2.3) 339(3.0) 353(1.2) 367(1.1) 383(100) 398(9.4)
	11	K = 1	PI	223(2.3) 235(1.3) 267(2.9) 429(2.7) 427(2.3) 426(8.5) 445(51) 473(23) 489(42) 501(4.0) 517(16) 533(100)
			NI	253(2.7) 416(3.7) 429(2.2) 444(1.7) 473(1.0) 474(1.0) 517(100) 532(36)
	12	K = 2	PI	207(14) 223(12) 251(4.5) 267(2.9) 293(1.8) 311(1.4) 489(7.3) 517(5.8) 533(20) 561(5.5) 577(1.3) 603(1.2) 621(100)

续表 1

结 构 式	NO		简 谱 m/z (%)
			NI 225(2.4) 251(1.3) 253(1.2) 295(1.0) 297(1.2) 561(1.7) 575(1.3) 605(100) 620(4.2)

表 2 PICI谱的某些特征离子

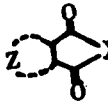
NO	分 子 式	基峰	M + E	M + H - (C ₂ H ₄ O) _n				$\frac{M}{2} + H$	$\frac{M}{2} + H - (C_2H_4O)_n$		M - H
				n = 1	2	3	4		n = 1	2	
1	C ₉ H ₁₄ O ₆	131	219 (24)	175 (11)	131 (100)						217 (1.4)
2	C ₁₁ H ₁₈ O ₇	113	263 (51)	219 (4.0)	175 (18)	131 (54)					261 (3.1)
3	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₂	437	437 (100)	393 (6.0)	349 (23)	305 (1.8)		219 (6.8)	175 (6.0)	131 (18)	
4	C ₁₂ H ₁₆ O ₈	189	289 (26)					145 (27)			
5	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₆	287	287 (100)					144 (1.8)			
6	C ₁₈ H ₂₀ O ₁₀	373	373 (100)	357 (14)				187 (1.0)			
7	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	237	385 (13)					193 (26)			
8	C ₂₂ H ₂₀ O ₈	265	413 (19)					207 (4.8)			
9	C ₁₇ H ₂₂ O ₈	223	355 (65)	311 (40)	267 (81)	223 (100)	179 (94)				

续表 2

NO	分子式	基峰	M + H	M + H - (C ₂ H ₄ O) _n				$\frac{M}{2} + H$	$\frac{M}{2} + H - (C_2H_4O)_n$		M - H
				n = 1	2	3	4		n = 1	2	
10	C ₁₉ H ₂₆ O ₉	311	399 (39)	355 (16)	311 (100)	—	—				
11	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₂	533	533 (100)	489 (42)	445 (51)			267 (2.9)	223 (2.3)		
12	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₄	621	621 (100)	577 (1.3)	533 (20)	489 (7.3)		311 (1.4)	267 (2.9)	223 (12)	

有二种特征离子使内酯型冠醚的 PICI 谱明显区别于它们的 EI 谱图。一种特征离子是 $M + H - C_2H_4O_2$ ，以及进一步丢失 C_2H_4O 的系列离子。另一种特征离子为质子化分子离子失去具有五元环结构的环酸酐或环酰亚胺所形成的碎片峰，这种离子的结构信息与形成正离子的五元环结构的 EI 数据互为补充。它们的结果均列于表 3 中。

表 3

NO	M + H - [C ₂ H ₄ O ₂ + (C ₂ H ₄ O) _n] (%)	NO	M + H -  X (X = NH 或 O) (%)
1	159(20), 115(3)	4	189(100)
2	203(<1), 159(27), 115(1.5)	5	188(7.7)
3	377(3), 333(<1), 289(<1)	7	237(100)
9	295(9.9), 251(31), 207(52)	8	265(100)
10	339(3.8), 295(-), 251(-)		
11	473(23), 429(2.7)		
12	561(5.5), 517(5.8), 473(<1)		

二、负离子 CI 谱的特点

脂肪族内酯型冠醚具有强的 M - H 峰，而芳香族内酯型冠醚具有显著的 M 峰。这一特点与它们的 EI 谱有相似之处，后者呈现了明显的分子离子峰（对芳香族内酯型冠醚）和弱的 M + H、M - H 峰（对脂肪族内酯型冠醚而言）。NICI 谱也类似于 PICI 谱，出现连续丢失 C_2H_4O 的特征峰，但强度不如 PICI 谱那么明显（见表 4）。

对于间位二酮的芳香族内酯型冠醚（如化合物 9~12），若中间是甲氧基取代，则 M -

表 4 NICI谱的某些特征离子

NO	基 峰	M	M - H	M - (C ₂ H ₄ O) _n			M - H - (C ₂ H ₄ O) _n			M - CH ₃	M - CH ₃ + (C ₂ H ₄ O) _n		
				n = 1	2	3	n = 1	2	3		n = 1	2	3
2	261		261 (100)				217 (5.8)						
4	286		287 (32)				243 (9.9)	199 (9.0)					
5	223		285 (4.0)				241 (28)						
6	372	372 (100)											
7	384	384 (100)				340 (11)							
8	412	412 (100)											
9	339	354 (2.3)	353 (2.9)				309 (1.4)			339 (100)	295 (4.7)	251 (2.1)	207 (52)
10	383	398 (9.4)					353 (1.2)			383 (100)	339 (3.0)		
11	517	532 (36)								517 (100)	473 (1.0)	429 (2.2)	
12	605	620 (4.2)	619 (3.9)				575 (1.3)			605 (100)	561 (1.7)		

CH₃构成了谱图的基峰。这一特点是与形成稳定的负离子结构密切相关的。

总之,内酯型冠醚的EI谱,其碎片峰多而强,而分子离子峰(或M+H、M-H)弱,它们的FD谱则呈现强的分子离子峰(或M+H峰)和少而弱的碎片峰。正、负化学离子质谱兼有二者的特点,故不失为常规分析的重要手段。

参 考 文 献

1. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
2. F. Vögtle, E. Weher, Angew. Chem., 91, 813 (1979).
3. J. S. Bradshaw, I. D. Hansen, S. F. Nielsen, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 874 (1975).
4. B. Thulin, F. Vögtle, J. Chem. Research, 256 (1981).
5. S. Auricchio, O. V. de Pava, P. Trald, O. M. S., 17, 34 (1982).
6. P. Margarethe, F. P. Schmook, H. Budzikiewicz, O. E. Polansky, Monatsh. Chem., 99, 2539 (1968).
7. 黄载福, 李敏宜, 杜忠敏, 喻宗源, 武汉大学学报(自然科学版), 69 (1980).
8. 张正安, 姚骏华, 黄载福, 化学试剂, 5, 356 (1983).
9. 黄载福, 汪聪慧, 武汉大学学报(自然科学版), 128 (1982).

Positive and Negative CI Mass Spectra of Lactonic Crown Ether

Wang Conghui, Huang Zaifu

(Yan Jing Science and Technology Service Company)

Kang Zhiqun, Bian Yaming & Wang Guangfeng

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

Received 30, July 1985

Abstract

The positive and negative CI mass spectra of twelve compounds and the characteristic of mass spectra have been presented in this paper.