

苯并三唑类紫外线吸收剂及其中间体的质谱研究

赵邦蓉

曾桂荣

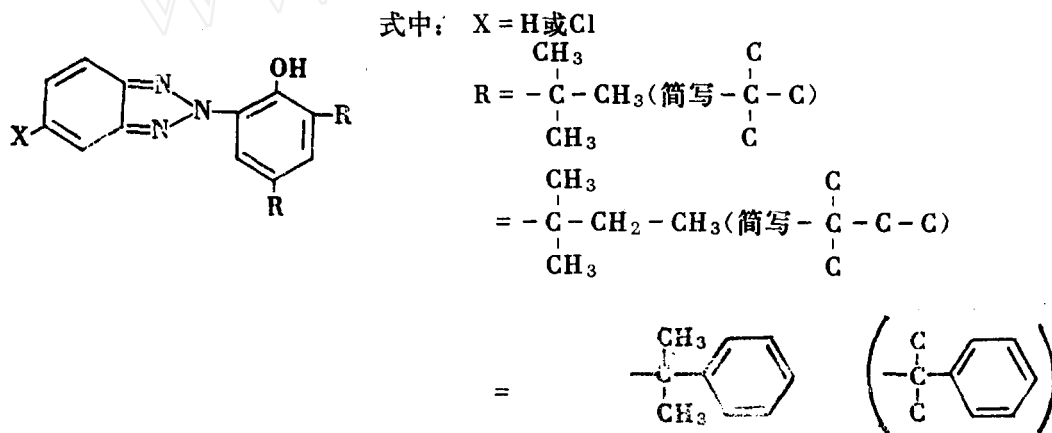
朱绍棠

(北京化工学院) (中央电视台洗印科) (北京化学试剂研究所)

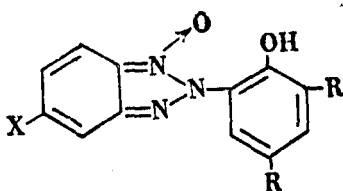
〔摘要〕本文研究了苯并三唑类紫外线吸收剂及其中间体共九个化合物的质谱, 利用高分辨数据和亚稳扫描技术说明质谱裂解的特征及主要峰的由来。

苯并三唑类紫外线吸收剂可以吸收300~385毫微米波长的紫外光, 几乎不吸收可见光, 热稳定性高, 挥发性小。它们分子结构上的酚羟基氢与分子中的氮可形成分子内氢键, 分子吸收的紫外线能量可通过氢键的形成转变成无害的热能。由于有这个特点, 将此类物质加到高聚物如聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、ABS或涂料中时, 可防止这些高聚物被紫外光降解, 或者减少这些高聚物的降解。对这类吸收剂的质谱研究报导甚少, 本文在配合合成工作的基础上对此类物质的质谱进行研究。

这类紫外线吸收剂的通式是:

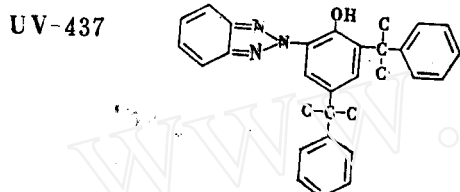
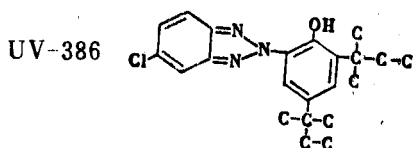
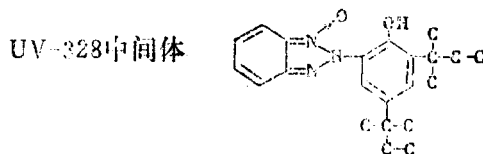
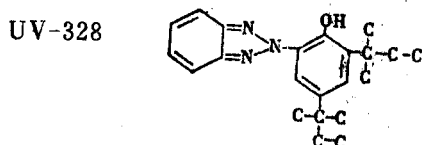
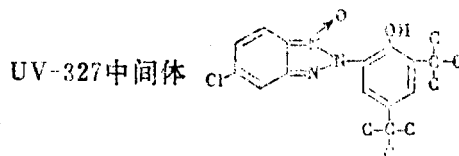
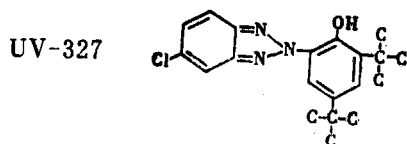


在合成这类紫外线吸收剂的过程中, 得到的中间产物的结构通式 (式中: X和R 同上) 如下:

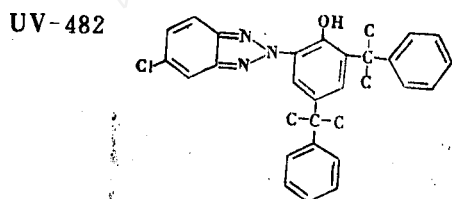
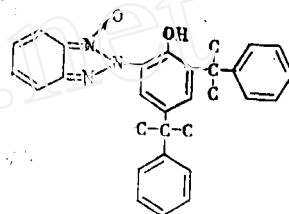


1986年10月21日收

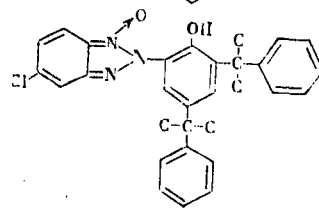
具体研究的九个化合物结构式如下:



UV-437中间体



UV-482中间体



实 验

仪器. JMS-D300色一质联用仪, MAT-312色一质联用仪。电子轰击型离子源, 电子能量70eV, 离子源温度200℃。

在JMS-D300仪器上测定精确质量, 分辨本领为7000 (10%谷值), 得到离子的元素组成。

在MAT-312仪器上进行亚稳检测, 探索质谱断裂的途径。

九个化合物的质谱图见图1, 2。图1是苯并三唑类紫外线吸收剂的质谱图, 图2是苯并三唑类紫外线吸收剂中间体的质谱图。

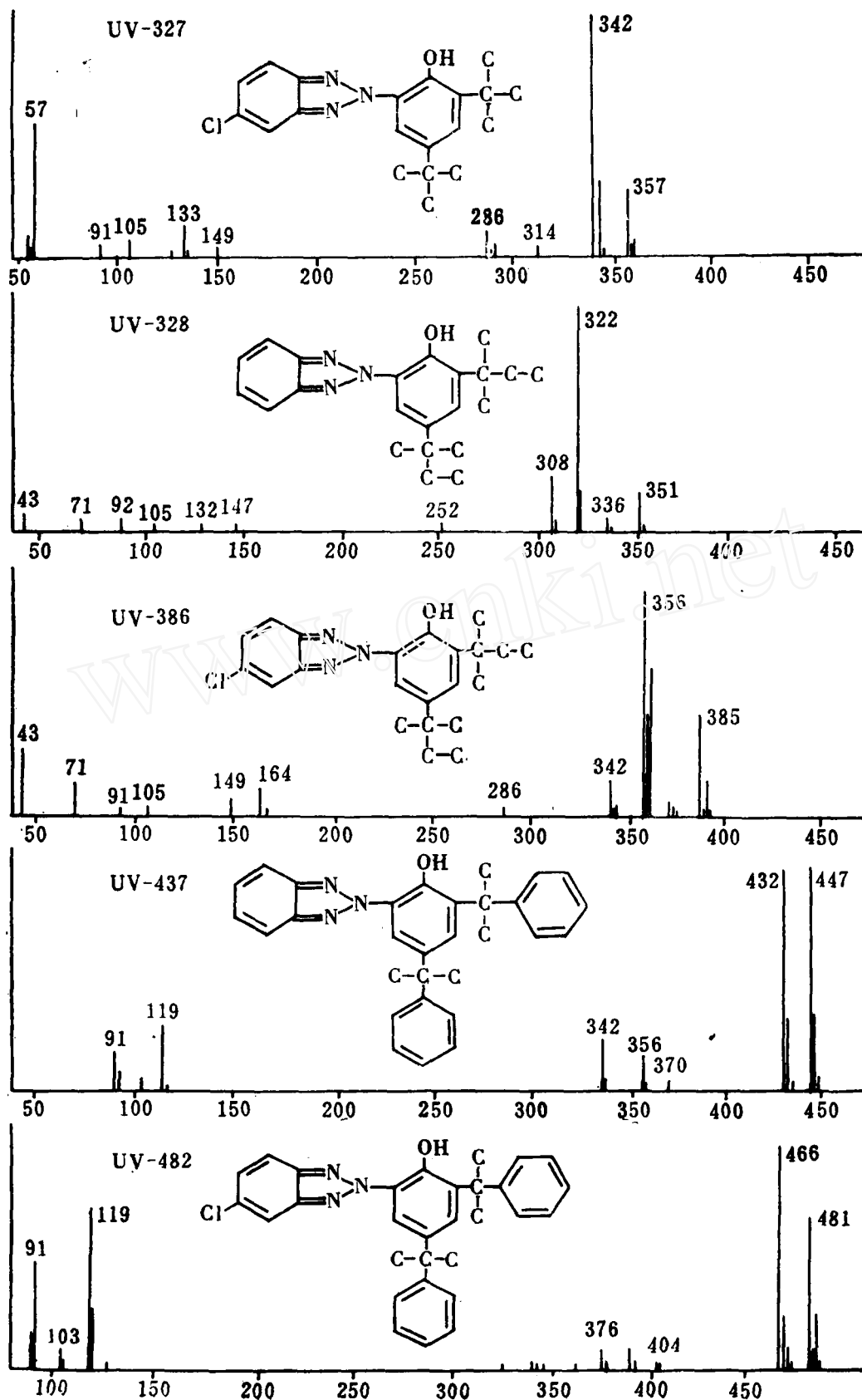


图 1

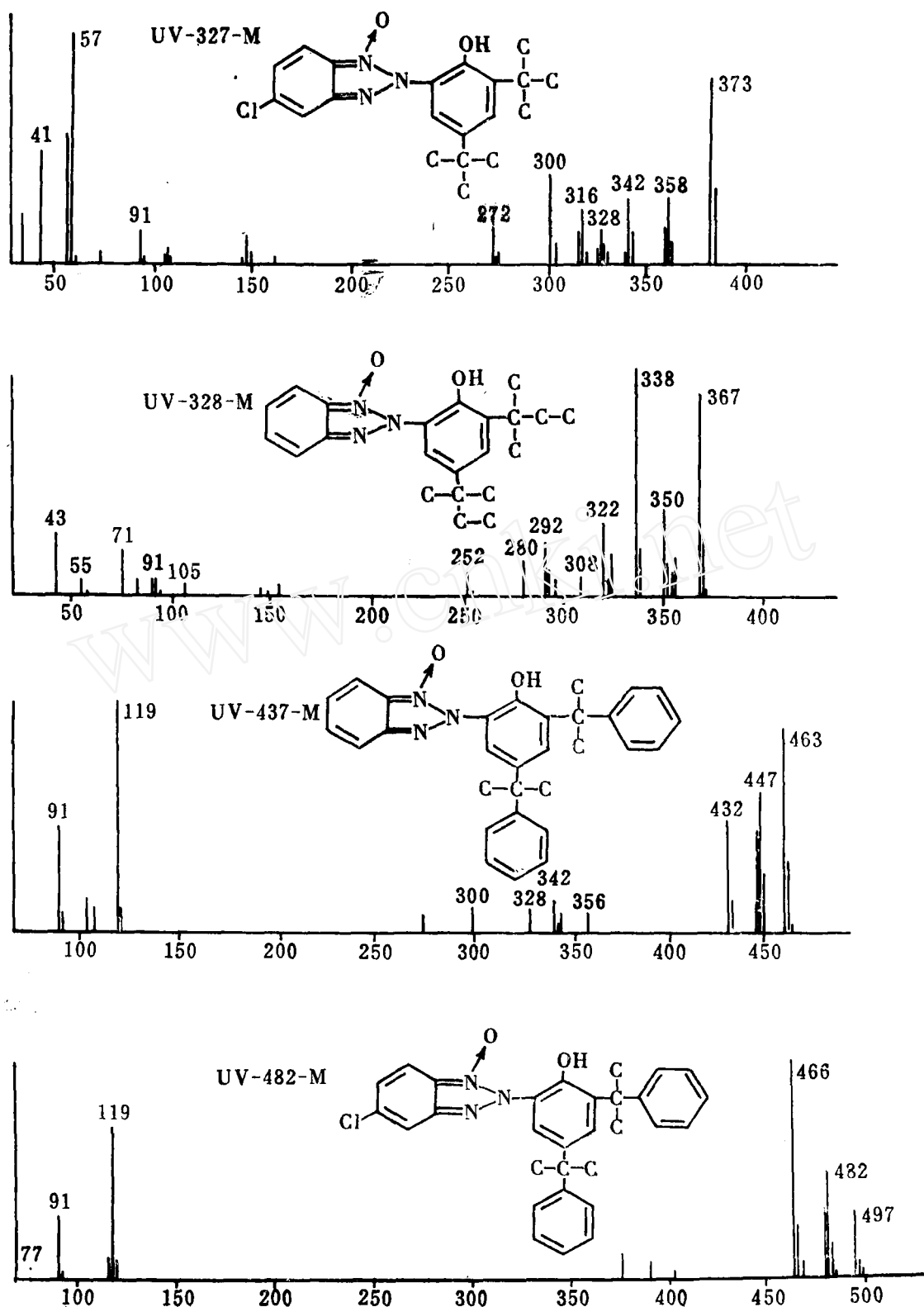


图 2

结 果 与 讨 论

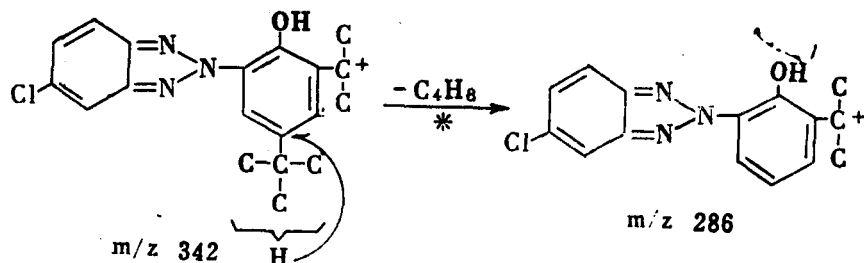
苯并三唑类紫外线吸收剂及其中间体的质谱显示了如下特征:

1. 它们都有明显的分子峰, 表明分子离子具有一定的稳定性, 这个稳定性反映了分子结构的特征。这类分子除酚环上的羟基取代基之外, 整个结构是一个大的共轭体系。在碳—碳, 碳—氮、氮—氮和碳—氧之间形成了 $\pi-\pi$ 和 $\pi-P$ 共轭。因此, 这部份结构不易断裂。分子离子峰的相对强度与酚环上的取代基结构有关。

2. 质谱中显现的主要碎片峰都与酚环上取代基的断裂有关。在质谱的高质量端可以看到M-15或者M-29, M-77的峰, 这些峰来自酚环取代基的苄基断裂, 特别是在UV-437和UV-482的质谱中, M-15 (丢失甲基, 如 m/z 432, m/z 466) 和M-77 (丢失苯基, 如 m/z 370, m/z 404) 两种断裂都存在, 但以丢失甲基占优势, 这是由于丢失甲基后的中心碳原子的 SP^3 杂化轨道变成 SP^2 杂化轨道, 留下一个P轨道, 这个P轨道与两个苯环发生共轭, 与留下的甲基发生超共轭, 结果使体系的能量比丢失苯基的更低, 稳定性更大。由此, 该离子的相对丰度也比丢失苯基的大。

在酚环上取代基的另一断裂是 α -断裂, 由此得到的碎片峰在谱图中也很明显, 例如: m/z 57, m/z 71和 m/z 119都是分别来自各化合物的取代羟基的 α -断裂。

除上述断裂之外, 在离子的二次断裂中还可能出现重排离子。这些图谱中出现的重排离子主要有两类。一类是羟基氢的重排, 如: UV-327的 m/z 286峰是重排离子峰, 它来自 m/z 42丢失 C_4H_8 , 即叔丁基上一个氢重排到酚环上, 丢失中性分子(α -甲基丙烯)。裂解过程如下:



这步重排通过亚稳扫描得到证实 (参看后面的亚稳扫描数据)。在UV-328中的 m/z 252, UV-386中的 m/z 286, UV-327-M中的 m/z 302, UV-382-M中的 m/z 252峰都来自这类重排。

另一类重排是酚环上取代羟基的随机重排, 如UV-327中的 m/z 314峰, 是由 m/z 342离子丢失乙烯分子而来, 但在原离子的结构中并无乙基存在, 又无特殊官能团引起重排的特征。由此说明随机重排发生, 这类重排在下述分子的质谱中也能看到, 如UV-437中的 m/z 91, m/z 342, UV-482中的 m/z 91, m/z 376, UV-437-M中的 m/z 356等。

在研究这类化合物的质谱裂解途径时, 以UV-327吸收剂为例, 测定了部分离子的高分辨数据, 获得主要离子的元素组成。随后利用亚稳扫描, 探索了离子之间的亲缘关系。

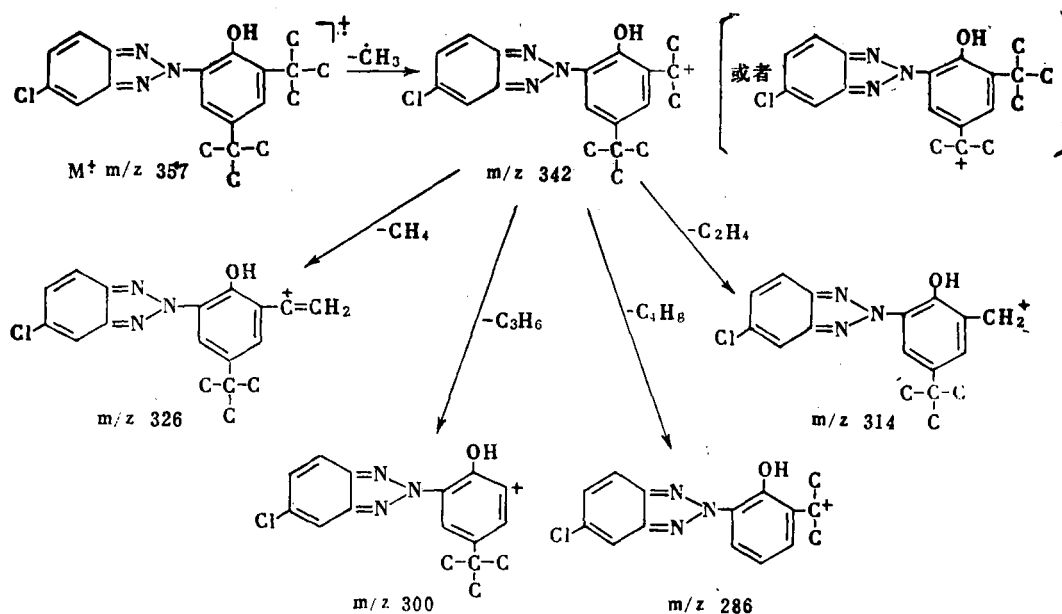
UV-327吸收剂部分离子的高分辨数据如下:

m/z	元素组成	可能的结构
126.0091	C_6H_5NCl	
286.0719	$C_{15}H_{13}N_3OCl$	
314.1039	$C_{17}H_{17}N_3OCl$	
342.1387	$C_{19}H_{21}N_3OCl$	
357.1633	$C_{20}H_{24}N_3OCl$	M^+

以UV-327吸收剂质谱中的m/z357和m/z342为母离子进行亚稳扫描寻找子离子, 得到的数据如下:

母离子	亚稳峰	子离子 (计算得到)
m/z357	327.6	m/z342
m/z342	311	m/z326
	288	m/z314
	263	m/z300
	239	m/z286

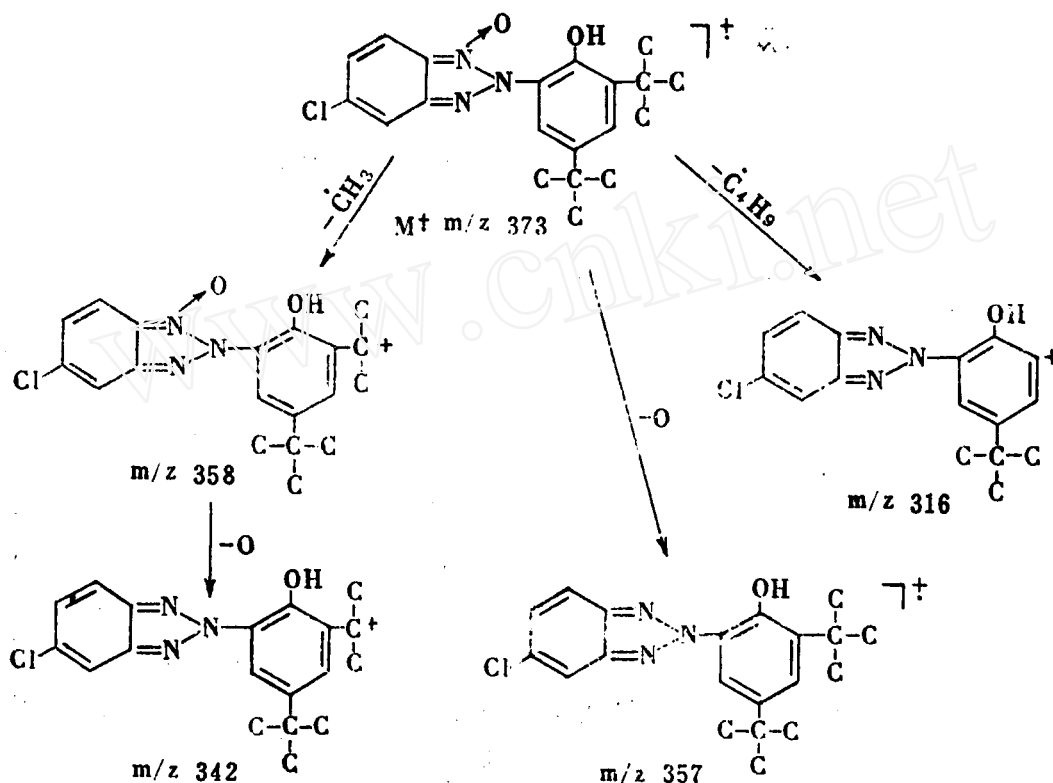
根据高分辨数据和亚稳扫描得到离子间的关系得出UV-327吸收剂的主要裂解途径是:



3. 这类吸收剂的中间体都具有三N→O键,这是属于配价键。在这类物质的图谱中还出现M-16(或M-17)或M-31(即失去 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 和氧)的峰。表明了这个配价键容易断裂。这种断裂同样可以利用亚稳检测来说明。以UV-327吸收剂中间体为例,

母离子	亚稳峰	子离子
m/z 373	343.6	m/z 358
	341.7	m/z 357
	267.7	m/z 316
m/z 358	326.7	m/z 342

根据这些数据得到的裂解途径是:



从裂解途径看出,丢失配价键上的氧可能发生在质谱裂解的第一步,也可能发生在第二步。其他几个中间体的质谱数据也反应了这个断裂。UV-328-M的 m/z 322峰来自M-45(表示失去 $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ 和氧)UV-437-M的 m/z 447峰来自M-16(失氧), m/z 432峰来自M-31(失去 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 和氧)UV-482-M的 m/z 483峰来自M-16(失氧), m/z 466峰来自M-31(失 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 和氧)

4. 分子离子的质量数都为奇数,显示了分子中含有奇数个氮,但是,在这类分子中的三个氮原子处在同一环中,并同在一个共轭体系中,不容易断裂,因而,在谱图中看不出氮环断裂得到的特征碎片。

结 论

1. 此类化合物分子中具有大的共轭体系, 分子离子比较稳定, 都有明显的分子峰。采用一般电子轰击型离子源即可得到完整的质谱数据。
2. 谱图中的主要碎片峰都来自酚环上取代基的苯基裂解, α -断裂和重排。
3. 这类紫外线吸收剂中间体上的氮-氧配价键容易断裂、在谱图中有 $M-16$ 或 $M-(R+16)$ 的特征峰, 容易辨认。
4. 分子中的三个氮原子处在同一环的共轭体系中, 在此电离条件下无明显的断裂特征。

参 考 资 料

1. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. and Williams, D.H., Mass Spectrometry of Organic compounds, 1967
2. R.C. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli and G.R. Lester, Metastable Ions, 1973

A Mass Spectrometric Study on Ultraviolet Absorber of Benzotriazole-Type and Their Intermediates

Zhao Bangrong

(Beijing Institute of Chemical Technology)

Zeng Guirong

(China Central Television)

Zhu Shaotang

(Beijing Chemical Reagent Research Institute)

Received 21, Oct. 1986

Abstract

This paper introduces mass spectra of nine benzotriazole-type ultraviolet absorbents and their intermediates, and interpretes their cleavage character of mass spectra and the source of main peaks by means of high resolution data and metastable ion link-scanning technique.