

哌嗪衍生物的质谱研究

刘运爱

(河南省化学研究所)

范云鸽* 嵇耀武 黄志新 陈恒昌

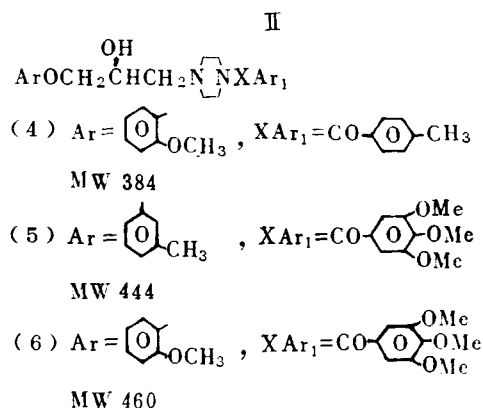
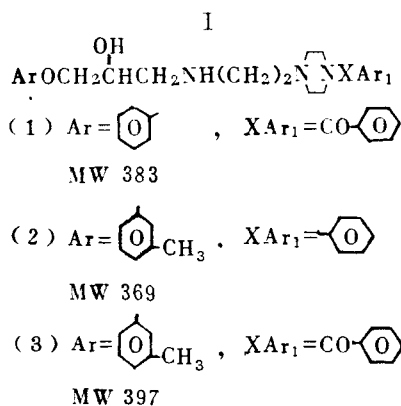
(郑州大学化学系)

[摘要] 通过高分辨质谱测定, 研究六种哌嗪衍生物的质谱裂解机理。

前 言

对哌嗪(Piperazine)衍生物活性的研究, 早已引起广泛的重视, 人们从不同角度研究其物理、化学性质, 合成众多的哌嗪衍生物, 供药物筛选, 范云鸽等^[1]根据拼合原理, 综合考虑有关降压药物的活性, 合成了一类哌嗪衍生物 I 和 II (其中 I 未经发表)。通过药理试验, 发现也具有明显降压活性, 但这类化合物的质谱未见报导, 我们对六种哌嗪衍生物的质谱进行了比较, 发现其质谱裂解行为基本相同, 为进一步研究, 用高分辨质谱精测了化合物(1)有关的碎片离子质量, 得到其元素组成。但由于化合物 I 碳链上氮原子的存在, 以及化合物 II 中不同取代基 Ar₁ 的影响, 它们的质谱也存在一定的差异。

这类化合物的结构如下:



1988 年 2 月 1 日收

• 范云鸽为郑州大学硕士研究生

结 果 与 讨 论

化合物(1)、(4)、(5)的质谱图分别见图1、2、3,表1为化合物(1)有关碎片离子的精确质量及其元素组成。

表1 化合物(1)碎片离子质量及组成

项目 代号	m/z	测量值	误差	元素组成
M-2	381	381.2091	-3.9	$C_{22}H_{27}N_3O_3$
M-3	380	380.1935	3.9	$C_{22}H_{26}N_3O_3$
a	272	272.1737	2.6	$C_{16}H_{22}N_3O$
b	246	246.1627	-2.1	$C_{14}H_{20}N_3O$
c	203	203.1157	2.7	$C_{12}H_{18}N_3O$
d	180	180.1008	1.6	$C_{10}H_{14}NO_2$
e	148	148.0737	2.5	$C_8H_{10}NO$
f	105	105.0420	-8.0	C_7H_8O

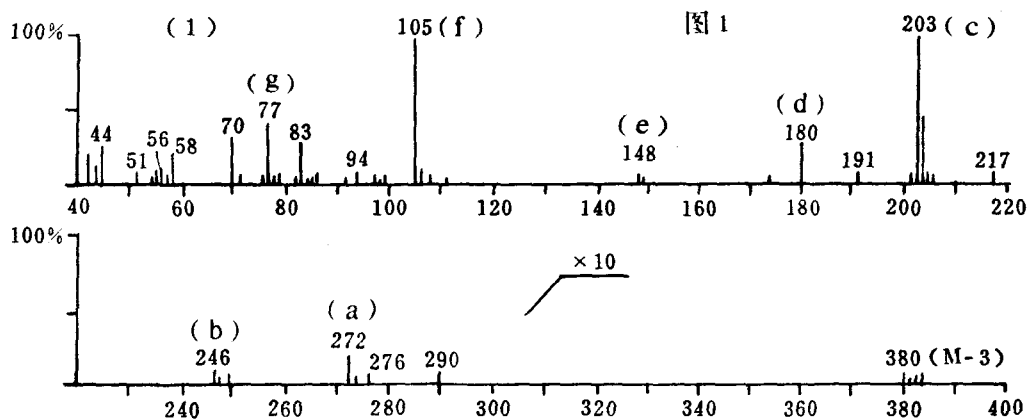


图1 哌嗪衍生物(1)的质谱图

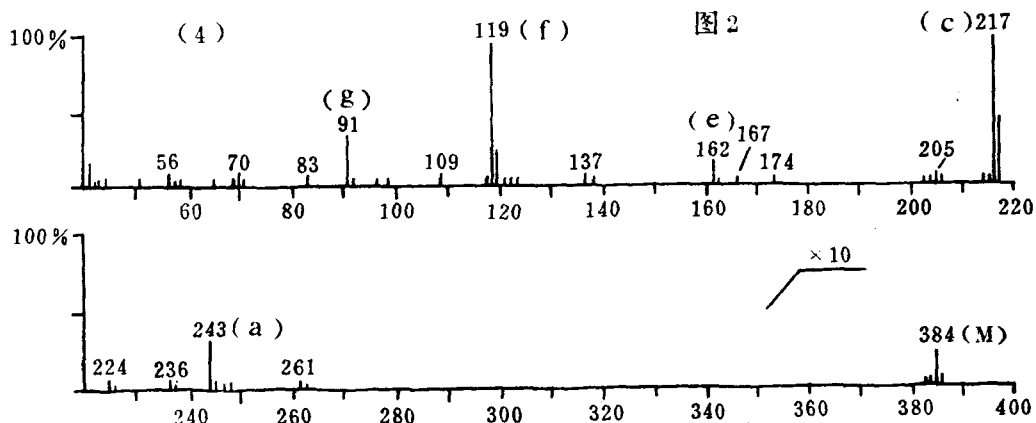


图2 哌嗪衍生物(4)的质谱图

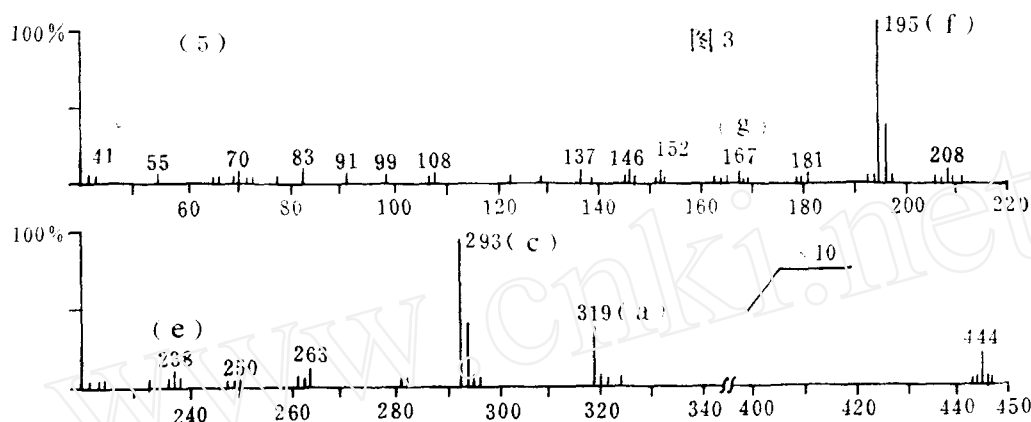


图 3 哌嗪衍生物(5)的质谱图

在电子轰击条件下,这类哌嗪化合物的质谱具有以下特征:

电离发生在哌嗪环的氮原子上,导致 C—C 键断裂,在化合物 I 中,该键同时为哌嗪环上氮原子及碳链上氮原子共有的 β 键。在化合物 II 中,该键同时为哌嗪环氮原子及羟基所共有的 β 键,因此,该键最易断裂,生成 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{NCOAr}_1$ 离子(c),即 m/z 203、217、293,在其质谱中为基峰。在化合物(2)中生成 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (m/z 175)离子(c)为基峰。另一方面,电离也容易发生在羰基(化合物(2)除外)氧原子上,生成酰基离子+ $\text{O}=\text{CAr}_1$ (f),即 m/z 105、119、195 为强峰,有的成为基峰,酰基离子(f)还可能由碎片离子(c)、(a)等继续开裂生成(未经亚稳证明),所以它们在其质谱中具有很强的丰度。其次,由于发生在氮原子上的电离,因自由基引发而脱水,继而导致苯环的 β 键开裂,丢失自由基 $\text{ArO}^\cdot$ 后形成共轭稳定离子 $(\text{M}-18-\text{ArO}^\cdot)^+$ 。该过程在化合物 I 中,电离发生在碳链上的氮原子,生成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{NXAr}_1$ 离子(a),它们在化合物(1)、(2)、(3)中分别为 m/z 272(20)、244(9)、272(14)。在化合物 II 中,经上述过程生成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}^+\text{NXAr}_1$ 离子(a),它们在化合物(4)、(5)、(6)中分别为 m/z 243(29)、319(34)、319(18)。上述三种裂解方式生成的离子构成这类化合物的主要质谱特征,因此,这类化合物的分子离子峰很弱,甚至不出现。

此外,在它们的质谱中,还出现 m/z 148、162、238 等的系列离子,是由于哌嗪环开裂伴随活泼 H 重排形成的 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{COAr}_1$ 等离子^[2],尽管其相对丰度较小,但却代表了哌嗪环的质谱特征。表 1 中的高分辨数据进一步表明了这类化合物上述的质谱特征。

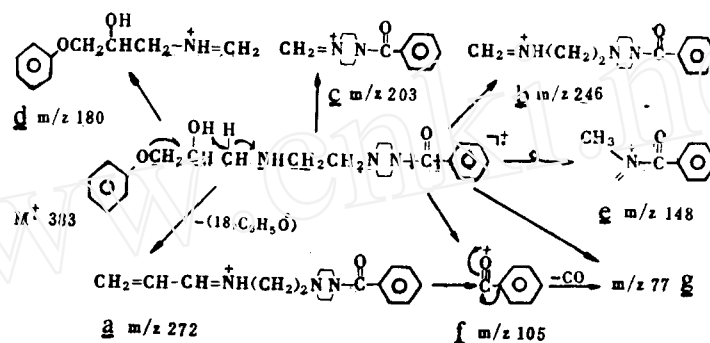
但由于化合物 I 碳链上氮原子的存在,具有稳定邻近碳原子的能力,生成的 $\text{ArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子(d),即 m/z 180、194 以及 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{NXAr}_1$ 离子(b),即 m/z 218、246,在其化合物(1)、(2)、(3)的质谱中具有一定强度。

在化合物(5)、(6)中,甲氧基的存在对其质谱也有影响,如碎片离子 m/z 293(c)、238(e)、195(f)等继续碎裂,排除中性分子 CH_2O 分别生成 m/z 263、208、165 等离子,其丰度

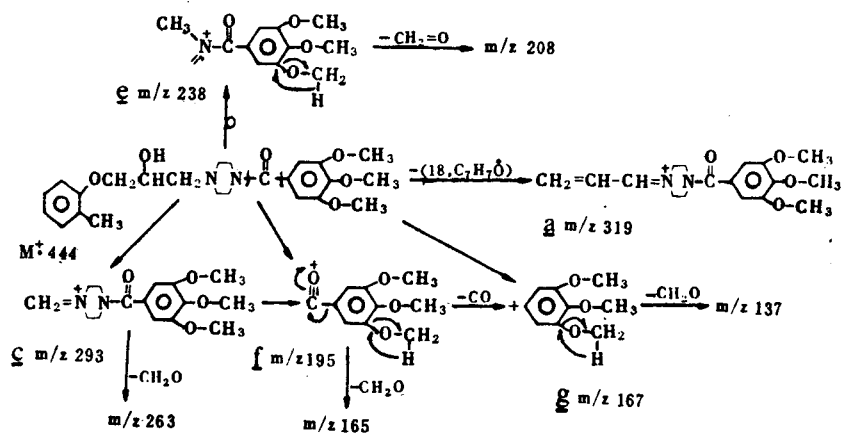
一般较小,但却反映了甲氧基的存在。

现以化合物(1)、(5)为例说明其裂解过程:

化合物(1):



化合物(5):



实验用 JMS-D100 质谱仪,离子源温度 200℃,进样探头温度 190~230℃,电离电压 75 伏,高分辨数据用 VG-7070E 质谱仪测定。

参 考 文 献

- [1] 范云鸽等,《药学报》,1987, 22(3):185—190
- [2] H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", 321 (1967)

Mass Spectrometric Research on Piperazine Derivatives

Liu Yunai

(Henan Institute of Chemistry)

Fan Yunge, Ji Yaowu, Huang Zhixin, Chen Hengchang

(The Chemistry Department of Zhengzhou University)

Received 1, Feb 1983

Abstract

The mechanism of mass spectral fragmentation of six piperazine derivatives has been studied by measurement of high resolution mass spectrometry.

简 讯

用质谱计直接测定单颗粒锆石年龄的方法测得我国最老地质年龄 36.5~37.2 亿年

刘敦一 伍家善 赵敦敏

(中国地质科学院地质研究所)

在前人和作者多年的地质和地质年代学研究的基础上,1990 年 2 月我们应用质谱计直接测定单颗粒锆石年龄的新方法,对我国冀东迁安县黄柏峪地区铬云母石英岩中的锆石进行了分析。在被测的锆石中,有四粒的年龄分别为 $3722 \pm 3\text{Ma}$ 、 $3688 \pm 2\text{Ma}$ 、 $3652 \pm 2\text{Ma}$ 和 $3647 \pm 1\text{Ma}$ 。这些年龄结果是我国迄今获得的最老的地质年龄,它证明了在我国有老于 35 亿年的岩石存在(35 亿年的年龄结果是由法国学者江博明教授 1983 年测定并发表的,样品采于同一地点的角闪岩)。这些最老年龄结果具有重要的地质意义:

1. 首次肯定了中国最早的陆壳形成时代应大于 36.5 亿年。
2. 根据研究区域的地质和被测锆石的特征,认为这个古老陆壳是花岗质地壳。
3. 中国最老陆壳年龄的厘定,为进一步开展全球性早期地壳对比提供了基础资料。
4. 这一成果的获得充分显示了质谱技术对地质学领域的重要作用。

应用质谱计直接测定单颗粒锆石年龄的方法是西德 Kober 博士 1987 年首先发表的,作者(刘敦一、赵敦敏)同年实现了这一方法并在国内发表(1988 年地质评论)。此方法有其独特的优越性:不需任何化学处理,节省时间和费用,可对单个晶体进行年龄测定,有利于研究成因复杂和经历了复杂历史的锆石样品,是一项很有前途的技术方法。其弱点是不适用较年青的地质体定年。

本测定工作是在 MAT-261 质谱计上完成的,用双带源,电子倍增器检测离子流。仪器的质量歧视效应和倍增器可能带来的系统偏差用每天测定的 NBS 982 标准样结果加以修正。

(1990 年 4 月 9 日收)