

苯并二吡喃二酮类化合物的质谱学研究^{*}

彭嘉柔 庞吉海^{**} 张海鹰

(北京医科大学分析计算中心)

吕以仙 尹秋山 蔡孟深

(北京医科大学药学院)

[摘要] 本文报道使用低分辨及高分辨电子轰击质谱(EIMS)和电子轰击—碰撞活化—质量分析离子动能谱(EI-CA-MIKES)测定十个 2,8-取代芳基苯并(1,2-b:5,4-b')二吡喃-4,6-二酮类化合物。对这类化合物的质谱裂解方式进行了讨论,并与典型黄酮类化合物的质谱裂解规律进行了比较。此类化合物的质谱学研究在文献中尚未见报道。

关键词: 苯并二吡喃二酮 黄酮 电子轰击—碰撞活化—质量分析离子动能谱

作者合成了一系列 2,8-取代芳基苯并(1,2-b:5,4-b')二吡喃-4,6-二酮类化合物^[1,2],它们具有抗过敏作用^[3,4],此类化合物的质谱学研究迄今未见文献报道。本文对其中的十个化合物进行了低分辨和高分辨电子轰击质谱(EIMS)测试,又利用电子轰击—碰撞活化—质量分析离子动能谱(EI-CA-MIKES)技术,研究了这类化合物的质谱裂解规律。实验证实,它们具有与典型黄酮类化合物相似的 EIMS 裂解方式^[5,6],即主要存在 RDA(逆狄尔斯—阿尔德反应)裂解及脱去 CO 的过程,但由于双吡喃酮环的存在使上述二种反应得以连续进行,并形成一系列特征碎片离子,可作为该类化合物结构推断的依据。

实 验 部 分

1. 仪器:低分辨 EIMS 在 VG20-253 四极质谱仪上进行,高分辨 EIMS 和 EI-CA-MIKES 由 VG ZAB-HS 型双聚焦磁质谱完成,CA 用高纯氦气,工作参数:离子源温度 200℃;灯丝电流 200μA;电子能量 70eV;加速电压 8kV;扫描范围 50—500amu。由 VG 11-250 数据系统设置参数并采集和处理数据。

2. 样品:本文十个样品的化学结构均经元素分析,UV/Vis,FT-IR 和 NMR 测定结

1992 年 1 月 27 日收

- 国家自然科学基金资助项目
- 通讯联系人

构无误,化合物结构通式:

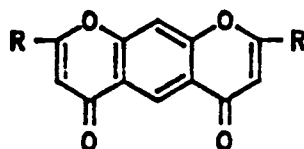


表 1 十个样品的分子结构及高分辨测试结果

化合物	取代基	分子式	计算分子量	实测分子量	误差
DF1		$C_{22}H_{14}O_4$	366.0892	366.0895	0.3
DF2		$C_{22}H_{18}O_4$	426.1103	426.1098	-0.5
DF3		$C_{22}H_{18}O_5$	458.1002	458.1014	1.2
DF4		$C_{22}H_{20}O_5$	486.1315	486.1326	1.1
DF5		$C_{22}H_{22}O_6$	486.1315	486.1307	0.8
DF6		$C_{22}H_{12}O_4Cl_2$	434.0113	434.0111	-0.2
DF7		$C_{22}H_{16}O_4$	454.0689	454.0690	0.1
DF8		$C_{22}H_{16}O_5$	398.0790	398.0786	-0.4
DF9		$C_{20}H_{10}O_4$	346.0477	346.0477	0.0
DF10		$C_{20}H_{10}O_4S_2$	378.0021	378.0015	-0.6

苯并二吡喃二酮的主要裂解途径:

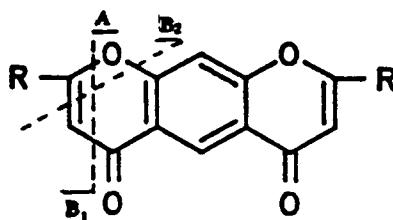


表 2 苯并二吡喃二酮衍生物的主要碎片离子及其相对强度(RA%)

化合物	M ⁺	M-28	A+1	A	A-28	A-56	B ₁	B ₁ -15	M-2B ₁	M-2B ₁ -28	M-2B ₁ -56	B ₂	B ₂ -28
DF1	366	338	265	264	236	208	102	—	162	134	106	105	77
	(17.7)	(4.2)	(4.5)	(32.8)	(30.4)	(16.4)	(100.0)		(4.9)	(63.9)	(33.7)	(36.9)	(35.3)
DF2	426	—	295	294	266	238	132	117	162	134	106	135	107
	(0.2)		(0.1)	(0.5)	(0.3)	(0.3)	(100.0)	(36.4)	(2.4)	(16.5)	(8.2)	(11.1)	(5.0)
DF3	458	430	311	310	282	254	148	133	162	134	106	151	123
	(14.8)	(5.6)	(18.5)	(8.2)	(3.2)	(3.4)	(88.9)	(100.0)	(80.0)	(40.7)	(20.0)	(20.4)	(11.1)
DF4	486	—	325	324	296	268	162	147	162	134	106	165	137
	(0.1)		(1.2)	(0.1)	(0.2)	(0.2)	(100.0)	(24.6)	(100.0)	(14.3)	(12.7)	(3.3)	(5.3)
DF5	486	—	325	324	296	268	162	147	162	134	106	165	137
	(0.2)		(0.7)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(90.1)	(30.4)	(90.1)	(11.5)	(12.8)	(7.7)	(7.3)
DF6	434	406	299	298	270	242	136	—	162	134	106	139	111
	(7.8)	(4.4)	(6.3)	(32.7)	(33.4)	(20.8)	(100.0)		(15.0)	(98.1)	(79.8)	(49.7)	(37.8)
DF7	454	426	309	308	280	252	146	—	162	134	106	149	121
	(0.2)	(0.1)	(0.3)	(1.2)	(0.8)	(1.8)	(100.0)		(4.2)	(23.9)	(19.3)	(14.4)	(8.7)
DF8	398	370	281	280	252	224	118	—	162	134	106	121	93
	(0.7)	(0.4)	(1.9)	(2.2)	(3.6)	(2.7)	(26.9)		(2.6)	(11.9)	(12.8)	(10.6)	(14.7)
DF9	346	318	255	254	226	198	92	—	162	134	106	95	67
	(0.5)	(0.3)	(0.4)	(1.8)	(2.4)	(3.0)	(100.0)		(2.3)	(31.3)	(16.1)	(29.5)	(20.9)
DF10	378	350	271	270	242	214	108	—	162	134	106	111	83
	(1.6)	(0.4)	(1.0)	(7.4)	(8.0)	(7.2)	(100.0)		(4.1)	(75.1)	(33.7)	(73.6)	(43.7)

结果与讨论

1. 高分辨测定精确分子量:十个化合物经 HREIMS 实测的分子量与计算分子量间的误差值在 $-0.6 \sim +1.1$ mmu 之间(见表 1)。

2. 十个化合物的分子离子和主要碎片离子及其相对强度(RA%)见表 2。

苯并二吡喃二酮类化合物熔点较高,挥发性较差,且易分解、裂解,因而多数化合物的分子离子峰(M⁺)较弱。

3. 由 EI—CA—MIKES 谱推断化合物的主要裂解途径。

以化合物 DF1 为例,其 EIMS 谱图见图 1,其 EI—CA—MIKES 谱图分别见图 3,图 4 和图 6,其主要裂解方式见图 5,图 2 给出了 DF9 的 EIMS 谱图。

由图 5 看出,苯并二吡喃二酮类化合物具有典型黄酮类化合物的裂解特征^[5,6],即由于吡喃酮环的 RDA 裂解,生成了碎片离子 A 和 B₁;同时由于吡喃酮环上存在羰基,容易形成由分子离子脱去 CO 的碎片峰。但值得注意的是,所研究的该类化合物具有双吡喃酮结构,因而使以上两种裂解方式能连续进行,各形成一系列丢失 B₁ 碎片和脱去 CO 的碎片离子,据此可为结构推断提供有力依据。

该类化合物中均存在较强的 m/z162、134 和 106 离子。经高分辨 EI 和 MIKES 扫描

证实,它们是由分子离子经二次 RDA 裂解,或再经一至二次脱 CO 后形成的碎片离子,可看成是该类化合物的特征离子。

与单黄酮类化合物不同,苯并二吡喃二酮类化合物中 B_1 离子峰极强,除 DF3、DF5 和 DF8 略为较低之外,其余均为基峰,从离子 B_1 的质量位移可获得取代基的结构信息。

4. 化合物中不同取代基的存在,对质谱的影响。

DF6 在取代基—R2' 位上有一 Cl 取代,谱图中分子离子区的同位素峰以及分子离子脱去 CO 后的碎片离子的同位素峰,它们的丰度比(9:6:1)都证实了两个 Cl 原子的存在。

DF2、DF3、DF4 和 DF5 等四个具有甲氧基取代的化合物,它们的碎片离子均易丢失甲基,从而形成丰度很强的(B_1-15)离子(见表 2)。

DF8 在分子中有羟基取代,丢失羟基后,出现($M-17$)峰, m/z 381(1.8%)。

具有羟基和甲氧基取代的化合物,都有 B_1 峰强度和 A 峰强度明显降低的趋势(见表 2)。

DF3、DF4、DF5 由于 R' 上有二个位置取代,而 DF6 有 Cl 原子取代,这几个化合物的($M-2B_1$)峰强均较高。

5. 高分辨 EIMS 和 MIKES 扫描证实,化合物 DF4 和 DF5 的 m/z 162 实际上是由 $C_{10}H_{10}O_2(B_1)$ 和 $C_9H_7O_4(M-2B_1)$ 两个峰组成,它们的丰度比约为 35:100(见图 7)。

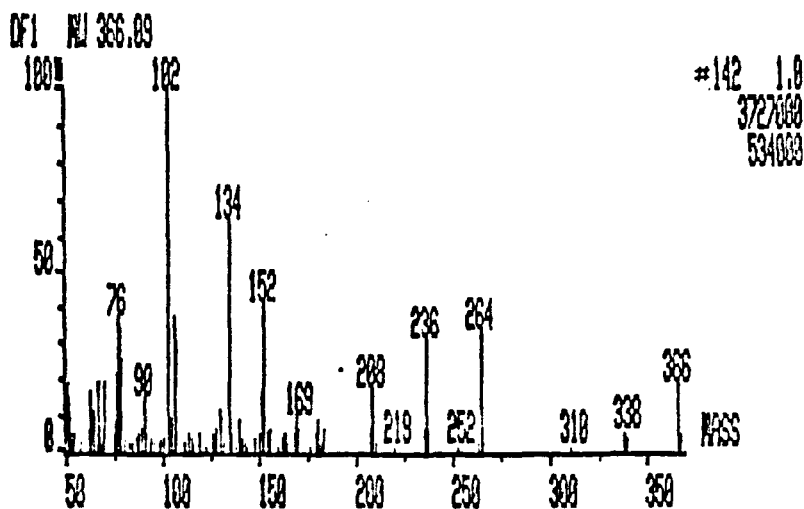


图 1 DF1 的 EIMS

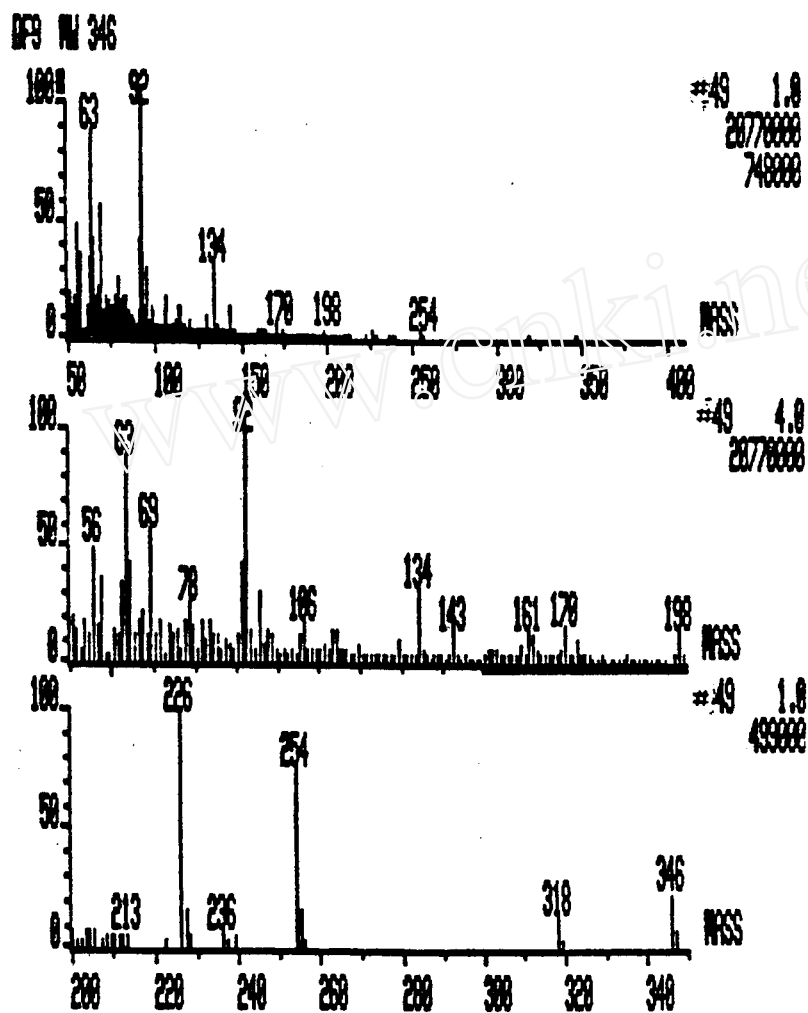


图2 DF9的EIMS

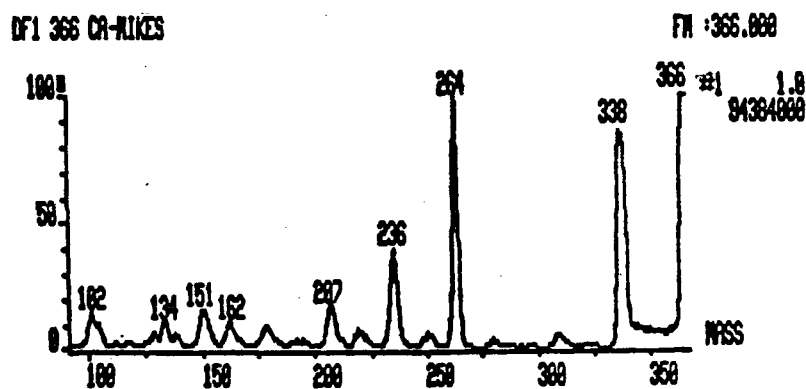


图3 DF1的CA-MIKES(母离子 m/z 366)

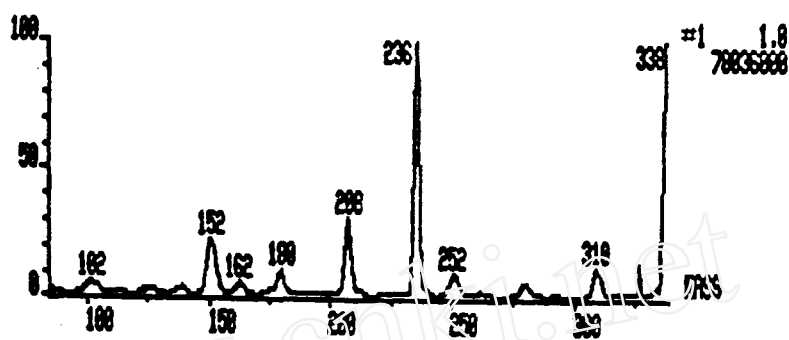
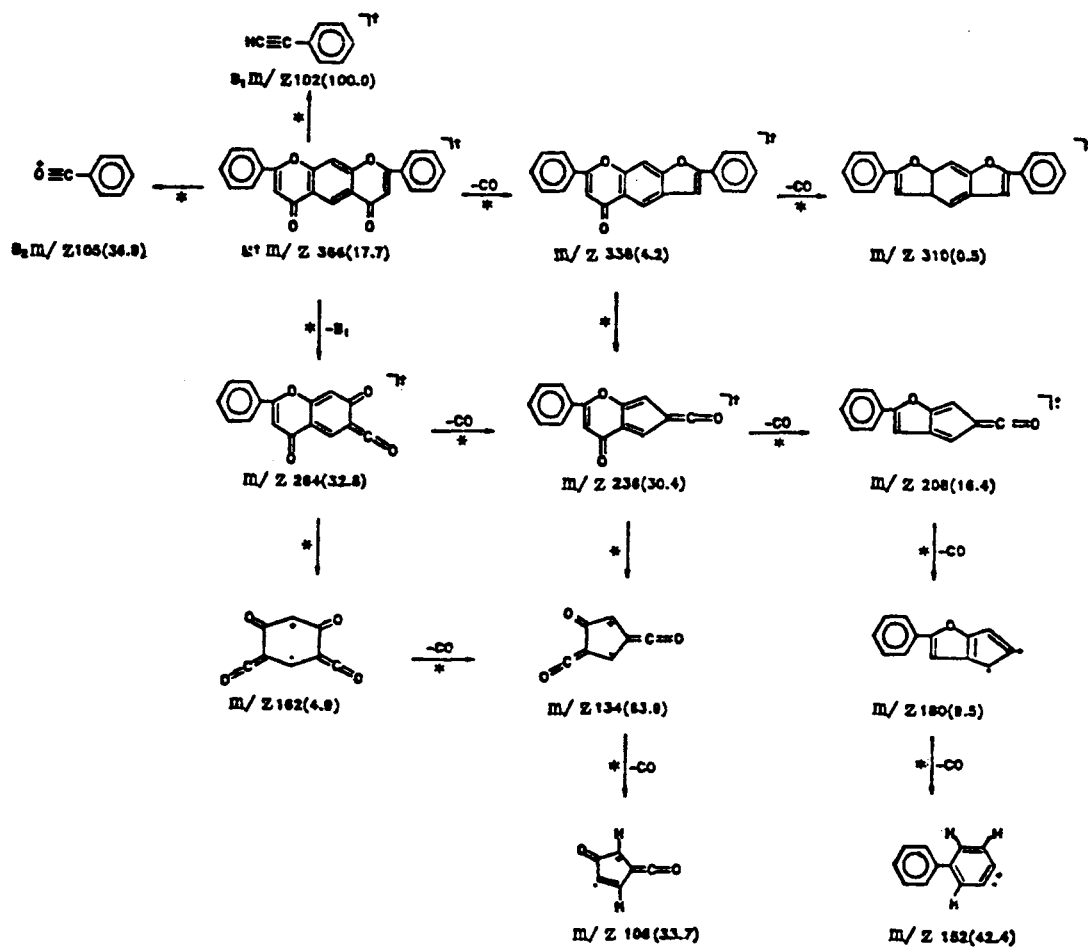
图4 DF1的CA-MIKES(母离子 m/z 338)

图5 DF1的主要裂解方式

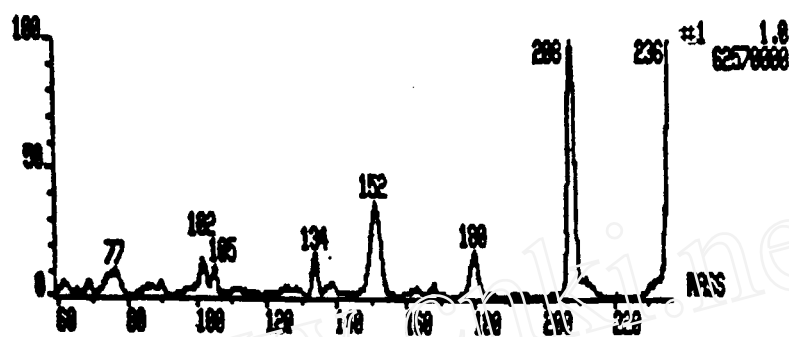
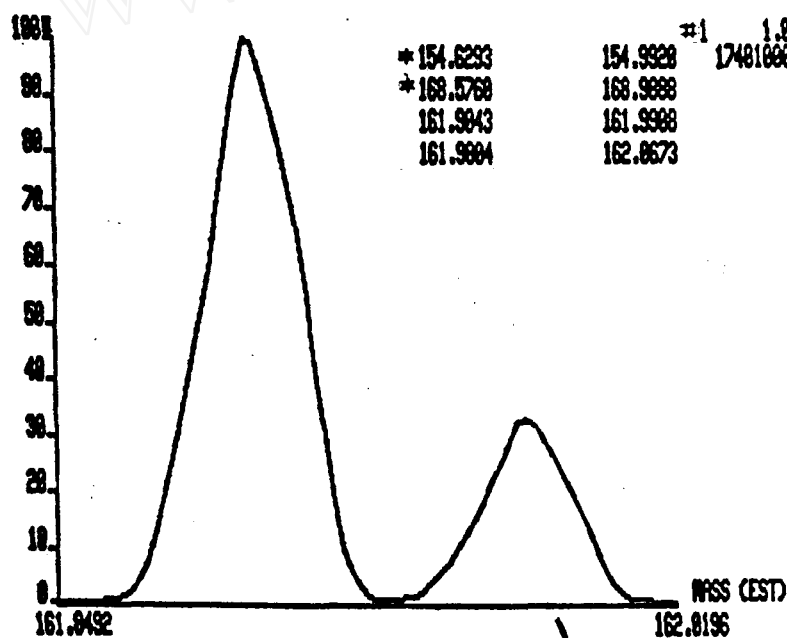
图6 DF1的CA-MIKES(母离子 m/z 236)

图7 DF5的HREIMS

参 考 文 献

- [1] 吕以仙等, 高等学校化学学报, 8, 331(1987)
- [2] 吕以仙等, 北京医科大学学报, 22, 287(1990)
- [3] Anjaneyulu A. S. R. et al., Indian J. Chem., 21B, 963(1982)
- [4] Mallaiah B. V. et al., Indian J. Chem., 21B, 975(1982)
- [5] Harborne J. B. et al., "The Flavonoids", Chapman & Hall, London, (1975)
- [6] 丛浦珠编著, "质谱学在天然有机化学中的应用", 科学出版社, 北京, (1987)

Mass Spectra of 2,8—Substituted—Aryl—Benzo— (1,2—b : 5,4—b')Dipyrans—4,6—Dione

Peng Jiarou, Pang Jihai^{*,}, Zhang Haiying

(Analysis & Computation Center, Beijing Medical University, Beijing 100083, PRC)

Lu Yixian, Yin Qiushan, Cai Mengshen

(College of Pharmacy, Beijing Medical University)

Received 1992 01 27

Abstract

Ten 2,8—Substituted—Aryl—Benzo—(1,2—b : 5,4—b')Dipyrans—4,6—Diones were determined by EI, HREI and EI—CA—MIKES (collision activated mass—analyzed ion kinetic energy spectrum). Their main fragmentations in mass spectrometry were discussed in comparison with that of typical flavonoids. The mass spectra of these compounds have not appeared in the literature before.

Keywords: Benzo—Dipyrans—Diones, Flavonoids, EI—CA—MIKES

/