

环十二酮肟及其羧酸脂的 EIMS 研究*

李重九 费 菁 王道全 陈敬红
(中国农业大学 北京 100094)

[摘要]对环十二酮肟(A)及其衍生物($B_1 \sim B_9$)进行了 EIMS 裂解规律的研究,十二酮肟环开裂后主要形成 $C_{12}H_{21}C=NOH$ 及 $C_{12}H_{21}CNOH$ 系列的离子,羟基转移后脱 $C_7H_{14}CN$ 形成基峰。羟基氢原子被 $OC(O)R$ 取代后,羧代基的 α 位及苄基裂解成为主要方式。

关键词:十二酮肟 衍生物 电子轰击质谱

1 前言

十二员环类化合物因其生物活性,在农业上被用来作为杀虫杀菌剂。环十二酮肟脂即为其中的一类。环十二酮肟主要由氧及氮原子为中心引发一系列裂解反应,当它们衍生化为羧酸脂后,脂的裂解成为主要方式。

2 材料及方法

2.1 供试化合物:环十二酮肟及其羧酸脂由本校应用化学系合成教研组提供,其通式如下:

A:



$B_1 \sim B_9$: 见表 1。



供试化合物通过元素分析、RI 及 NMR 测定。

2.2 仪器:(1)Finnigan MAT 4510 色质联机;电离方式:EI;电离电压:十二酮肟 70eV;衍生物:40eV。采用直接进样方式。(2)高分辨质谱仪;Zabsm,电离方式:EI。

3 结果与讨论

环十二酮肟的质谱图见图 1。由于环比较大,分子离子峰($M^+ \cdot 197$)不强。质谱裂解反

1997-02-18 收

* 第 6 届北京国际分析测试学术报告会推荐论文,

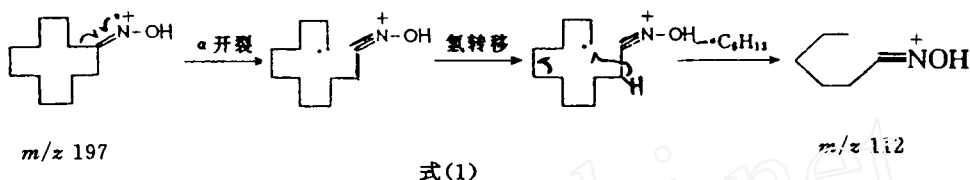
北京中关村地区联合分析测试中心基金资助项目

应主要为酮肟的裂解及环的裂解两种方式。酮肟的裂解为:(1)脱羟基形成离子

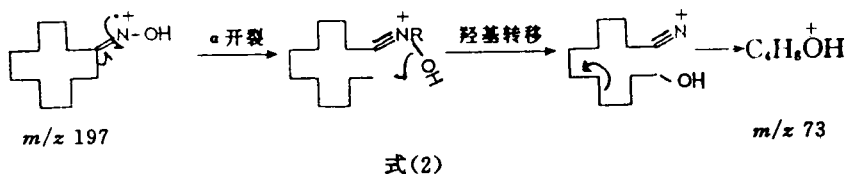


(m/z 180);(2)氢转移脱 NHOH 形成 (m/z 165)。由环的裂解形成两个系列的离子,

其一为酮肟的氮原子引发 α 位开裂,邻近位置上的氢转移,脱去 C_nH_{2n+1} 游离基,形成 $C_nH_{2n-1}CNHO^+$ 离子,如 m/z 154、140、126、112、98、84 等离子(式 1)。



另一系列为 $C_nH_{2n}CHOH^+$ 。它们是由环开裂后,不经氢转移直接脱去 C_nH_{2n} 形成的,如 m/z 113、99、85 等离子。该化合物的基峰 $C_6H_5OH^+$ (m/z 73)是经 α 裂解羟基转移后失去 C_7H_5CN 形成的。当羧基上的氮原子被 $OC(O)R$ 取代形成羧酸脂后,此峰消失(式 2)。



经高分辨质谱测定图中 m/z 55、83、95、109 分别为 $C_4H_7^+$ 、 $C_6H_{11}^+$ 、 $C_7H_{11}^+$ 、 $C_8H_{13}^+$,是环开裂形成的不饱和烃碎片。 m/z 67 为 $C_5H_5C\equiv N^+$,是由 m/z 180 的离子碎裂而成。

环十二酮肟形成羧酸脂($B_1 \sim B_9$)后,其分子离子峰、基峰及主要碎片峰见表 1。由于氧原子及氮原子的电负性,使酯键极易开裂,分子离子峰强度很低。图 2 为 B_1 的质谱图,

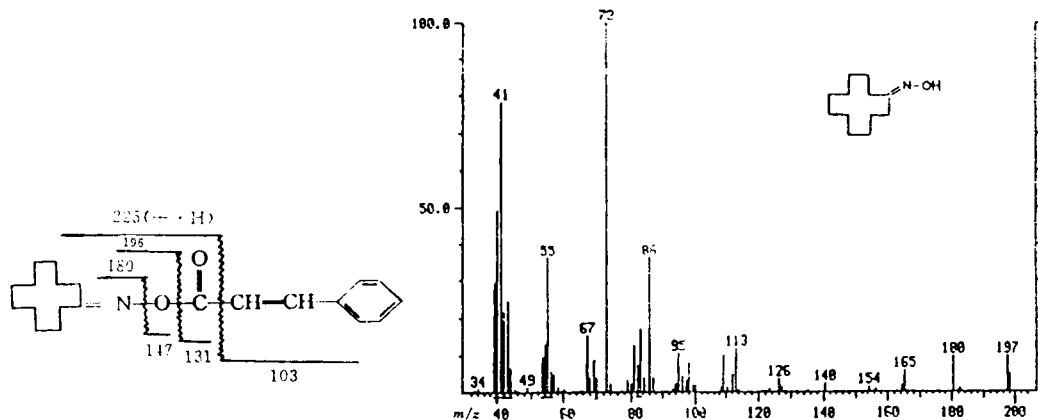


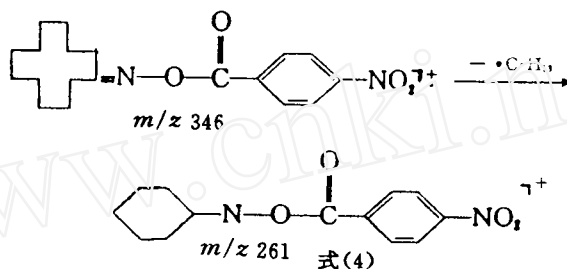
图 1 环十二酮肟的质谱

其羟基的 α 位正是 $-HC=CH-$ 的烯丙位,此处断裂形成的离子很稳定,为基峰: $O\equiv C-HC=CH-C_6H_5$ (m/z 131)。 m/z 196 为它的互补离子。N-O 键开裂形成互补离子 m/z

$z147$ 、 $m/z180$ 。羟基另一侧开裂形成 $m/z103$ 及 225 (式 3)。

$m/z283$ 为分子离子脱去 CO_2 所致。这种 $\text{M}^{+\cdot} - 44$ 的峰也出现于化合物 B_4 及 B_9 中 ($m/z302$ 及 $m/z301$)。

表1中 B_2 、 B_3 、 B_6 、 B_7 、 B_8 、 B_9 取代基的 R 为苯或带有供电子基团的取代苯, 其中 F 及 Cl 虽然电负性很强, 但仍可对苯环产生活化效应。此类化合物的苄基位正与羰基的 α 位重合, 该处裂解形成基峰(表1)。 B_4 及 B_5 为硝基取代苯, 由于硝基强烈的吸电子效应, 使分子离子失去 CO_2 后氮氧键开裂, 碎片峰相对丰度较高。形成 $\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2^{+\cdot}$ ($m/z136$)。(图3)。由于取代基的影响, 使环更容易开裂, 在 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 、 B_7 中, 可以看到 $\text{M}^{+\cdot} - \cdot \text{C}_5\text{H}_{13}$ 后形成 $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(\text{O})\text{R}^{7+}$ 的峰, 如表1的 $m/z235$ 、 261 、 307 、 251 、 231 (式4)



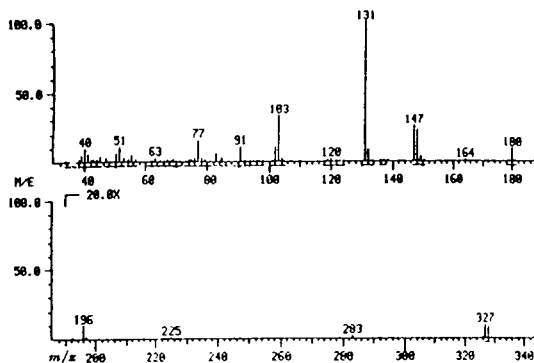
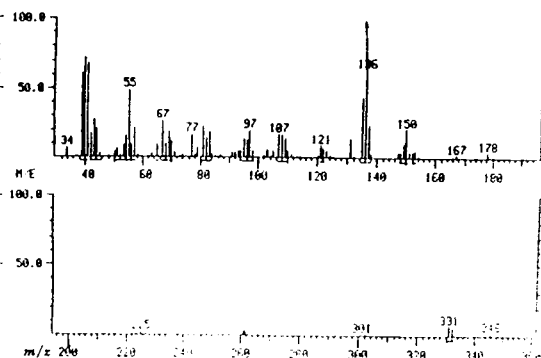
如同化合物 B_1 , 其余环十二酮肟羧酸脂的羰基两侧开裂及氮氧键开裂形成的互补离子, 仍为衍生物的主要碎片峰。

由以上分析可见, 氮、氧杂原子是诱发裂解中心, 在此类化合物质谱裂解中起着重要作用。

表1 衍生物的质谱数据

NO.	R	$\text{M}^{+\cdot}$ (m/z)	基峰 (m/z)	碎片峰 (m/z)
B_1	$\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	327(1)	131	77、91、103、147、180、225、196、283
B_2	C_6H_5	301(4)	105	41、55、77、122、150、165
B_3	$4\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$	$320^*(4)$	123	41、95、150、164、180、235
B_4	$4\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	346(2)	136	55、77、108、150、167、261、302
B_5	$3,4(\text{NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3$	392(1)	136	55、150、180、175、212、307
B_6	$4\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	$336^*(1)$	139	41、55、111、150、180、251
B_7	$3\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$316^*(0.7)$	119	41、55、91、136、180、196、231
B_8	$4\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4$	377(0.2)	181	41、55、152、164、180、198
B_9	$3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	345(0.2)	149	55、93、121、180、183、301

* 为 $\text{M}+\text{H}^{7+}$ 离子

图 2 B₁ 的质谱图图 3 B₂ 的质谱图

参 考 文 献

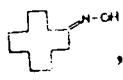
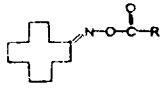
- 1 E Pretsch. Tabellen zur strukturaufklärung organischer verbindungen mit spektroskopischen methoden 2, überarbeitete Aufl, Berlin, 1981
- 2 F W McLafferty. Interpretation of Mass spectra, California, University Science Books Mill Valley, 1980

EI Mass Spectra of Cyclodecanoe Oxime and Its Derivatives

Li Chongjiu, Fei Jing, Wang Daoquan, Chen Jinghong
(China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Received 1997-02-18

Abstract

Cyclodecanoe oxime (, A) and its derivatives (, B), were analysed with mass spectrometer. The base peak ($\text{HO C}_{10}\text{H}_{18}$ m/z 73) was produced by α -cleavage, hydroxy transferring and loss of $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CN}$. The ions of $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{C}=\text{NOH}]^+$ and $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{C}=\text{NOH}]^+$ arise from α -cleavage of cyclodecanoe oxime. After the hydrogen of hydroxy was substituted with RC(O)O , the α -cleavage of carbonyl group and the benzyl cleavage were more importance.

Key Word: cyclodecanoe oxime, devivatives, EIMS.