

双冠醚的研究Ⅳ. 三种类型 双(4'-苯并-15-冠-5)的质谱*

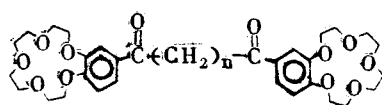
黄 枢
(四川大学化学系)

许建光
(四川大学分析测试中心)

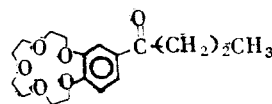
[摘要]研究了酮型、烃型和醇型双(4'-苯并-15-冠-5)(分别为 1a-d、2a-d 和 3a-d)在 70eV 电子轰击下的质谱,发现碎裂开始于醚环还是桥链,取决于桥头结构的型式。酮型双冠醚(1a-d)首先在桥链上发生 α -或 β -断裂,然后是醚环的断裂。而烃型双冠醚(2a-d)的断裂过程则相反。醇型双冠醚(3a-d)则首先是在桥链上脱水成 $(M-18)^+$ 或 $(M-36)^+$ 离子。 $(M-18)^+$ 随即在桥链上断裂成二个大碎片离子,然后各自发生醚环的断裂而生成较小的离子。 $(M-36)^+$ 的桥链似较稳定,其进一步的断裂发生在醚环上。三种类型双冠醚除有醚环断裂产生的 m/z 45、89 和 189 为其共同离子外,不同类型的双冠醚还有各自的特征离子:酮型双冠醚为 m/z 163 和 178,烃型双冠醚为 m/z 149 和 $(M-n \times 44)$,醇型双冠醚为 m/z 165 和 175。

苯并冠醚及其苯环取代衍生物的质谱研究已有文献报道^[1-9],但是尚未见有关双(苯并冠醚)质谱的研究。作者将酮型、烃型和醇型这三种类型的双(4'-苯并-15-冠-5)^[10]用 70eV 电子电离,发现它们的质谱各有其断裂规律和特征碎片离子峰。这些可以作为对类似结构的双冠醚定性分析的依据。

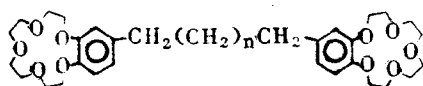
供试的三种类型双(4'-苯并-15-冠-5)和用作对照的结构类似的单苯并-15-冠-5 衍生物如下所示:



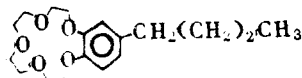
二酰双(4'-苯并-15-冠-5)(酮型)
1a-d $n=3,6,7,8$



4'-丁酰苯并-15-冠-5
4



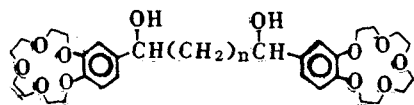
亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5)(烃型)
2a-d $n=3,6,7,8$



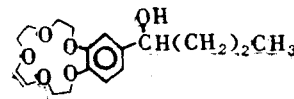
4'-丁基苯并-15-冠-5
5

1988 年 7 月 4 日收

* 中国科学院科学基金资助课题



α, α' -二羟亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5)(醇型)
3a-d $n=3, 6, 7, 8$



4'-(α -羟丁基)苯并-15-冠-5
4

实 验 部 分

(一)试样

二酰双(4'-苯并-15-冠-5)(1a-d)、亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5)(2a-d)和 α, α' -二羟亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5)(3a-d)按文献方法^[10]合成。4'-丁酰苯并-15-冠-5(4)、4'-丁基苯并-15-冠-5(5)和 4'-(α -羟丁基)苯并-15-冠-5(6)分别按文献^[11,12]制得。各化合物的熔点均与文献数据相符。

(二)仪器和测定条件

Finnigan MAT-4510 型仪。进样方式: DEP, 升温速率 50mA/sec, 终温电流 0.7A。电离条件: EI, 离子源温度 130℃, 岐管温度 90℃, 电子能量 70eV, 倍增器电压 1250V, 发射电流 2.5mA, 扫描参数: 1次/sec, 质量范围: m/z 45~750。

高分辨质谱: 日立 M-80A 型仪。测定条件: DI-EI, 分辨率 >6000, 电子能量 70eV。

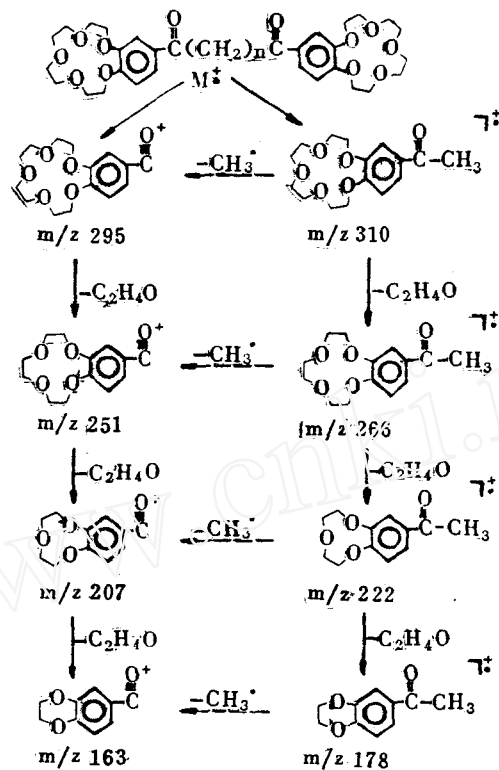
结 果 和 讨 论

(一)二酰双(4'-苯并-15-冠-5)(1a-d)的质谱特征和解析

冠醚的醚环都容易断裂而失去 $n \times C_6H_4O$, 但是 1a-d 的质谱中未发现 $M - n \times 44$ ($n=1 \sim 6$) 的碎片离子, 却有丰度很大的 m/z 163、178 和丰度较大的 m/z 310、295, 这表明酮基的存在使 1a-d 的桥链比醚环更不稳定。因此, 首先在桥链上发生 α -断裂(生成 m/z 295)或 β -断裂——氢转移(生成 m/z 310)。 m/z 310 和 295 的进一步反应是醚环的逐步降解, 分别失去 C_6H_4O 而生成两组碎片离子: m/z 266、222、178 和 m/z 251、207、163(见表 1)。降解终了的碎片离子具有较大的稳定性, 所以丰度较大。基峰 m/z 163 最稳定, m/z 178 次稳定。由于醚环的断裂过程比较复杂^[1-3], 式(1)只表示碎片离子间的变化关系。

表 1 1a-d 和 4 的碎片离子及其丰度(%)

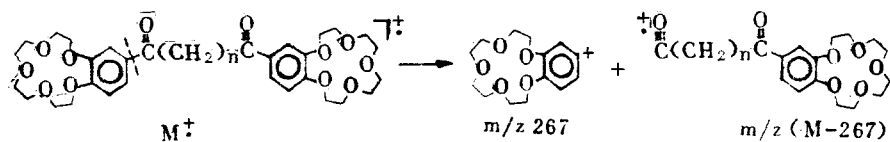
冠醚	M^+	m/z															
		310	295	266	251	222	207	178	163	149	135	107	89	79	73	55	45
1a	632(11)	15	20	1	4	4	11	35	100	9	9	7	6	11	13	16	33
1b	674(2)	57	28	4	4	12	10	71	100	9	12	6	5	8	9	5	18
1c	688(1)	41	20	3	2	12	10	73	100	12	11	7	8	10	12	10	23
1d	702(12)	42	17	2	3	9	9	75	100	11	11	7	9	11	13	12	32
4	338(20)	<1	4	1	1	1	7	8	100	3	6	4	4	10	7	2	22



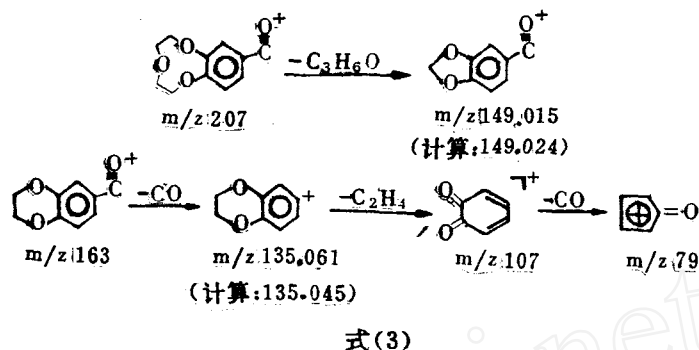
1a-d 的质谱中有 m/z 45、89[即 $(n \times 44 + 1)$, $n = 1, 2$], 表明除可能逐个失去 C_2H_4O 外, 也可能一次失去 $C_4H_8O_2$ [1], m/z 133 ($n = 3$) 在质谱中的丰度很小。

单冠醚 4 的断裂情况与 1a-d 相似, 但以 α -断裂占优势。文献 [4] 中未曾报道这种情况。

质量数较大而丰度很小的一些碎片离子峰对于 1a-d 质谱的解析有一定的价值, 有的似乎存在着规律性, 例如, 1a 的 m/z 365(4)、1b 的 m/z 407(<1)、1c 的 m/z 421(1) 和 1d 的 m/z 435(1) 都是 $(M - 267)^+$, 是按如下的断裂方式生成的, 这是很少见的断裂方式, 见式(2)。



质量数较小的碎片离子可能是醚环或苯环深度断裂而生成的 [1]。1d 的高分辨质谱证明了 m/z 149 和 135 的结构, 见式(3)。



(二) 亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5) (2a-d) 的质谱特征和解析

烃型双冠醚 2a-d 的质谱均有丰度较大的分子离子峰, 而且都产生了 $m/z (M-n \times 44)$ (见表 2), 这表明, 2a-d 的桥链比 1a-d 的桥链要稳定些。

表 2 2a-d 醚环断裂的较大碎片离子及其丰度(%)

离 子	2a	2b	2c	2d
M^+	604(9)	646(24)	660(12)	674(28)
$(M-2 \times 44)^+$	516(<1)	558(<1)	572(<1)	586(<1)
$(M-3 \times 44)^+$	472(<1)	514(<1)	528(<1)	542(2)
$(M-4 \times 44)^+$	428(<1)	470(-)	484(<1)	498(<1)
$(M-5 \times 44)^+$	384(1)	426(<1)	440(<1)	454(<1)
$(M-6 \times 44)^+$	340(1)	382(3)	396(3)	410(3)

因此, 在其桥链断裂前, 分子的两个醚环就不同程度地断裂了, 这可以被认为是烃型双冠醚的质谱特征, 已由对 2b 的亚稳峰的测定所证实。可以把 2b 的上述断裂过程表示如式(4)。

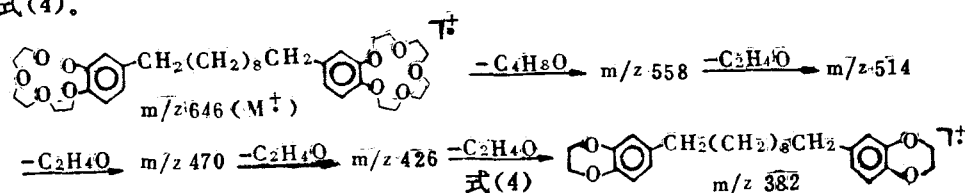
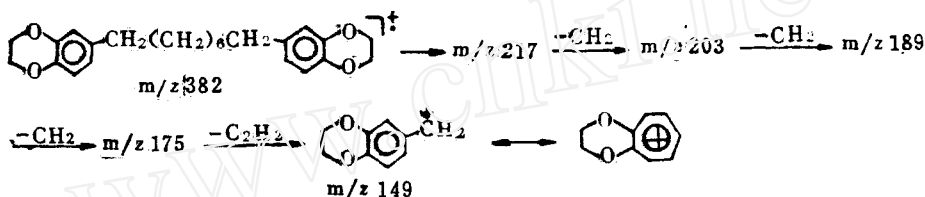


表 3 的数据表明, $m/z (M-6 \times 44)$ 在桥链上发生进一步的反应, 生成 m/z 217 和质量数以 14 为差的碎片离子 m/z 203、189、175 之后, m/z 175 失去 C_2H_2 而成为稳定的基峰离子 m/z 149。

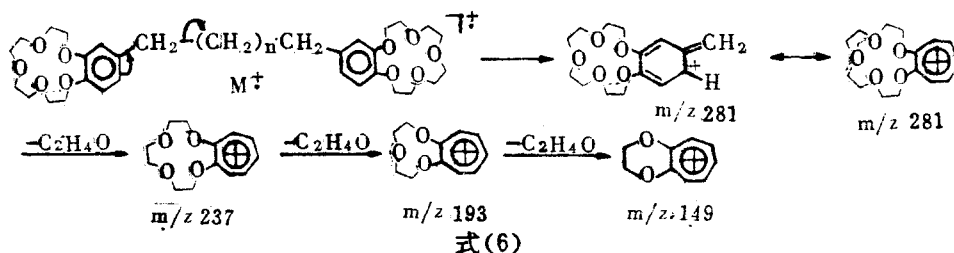
表 3 2a-d 和 5 的较小碎片离子及其丰度(%)

冠醚	m/z											
	281	237	217	203	189	175	163	149	123	89	73	45
2a	<1	<1	<1	2	3	4	5	100	8	8	19	34
2b	<1	<1	<1	1	2	8	4	100	11	9	16	25
2c	<1	<1	<1	1	2	8	6	100	11	10	18	30
2d	<1	<1	<1	1	2	8	6	100	12	10	18	32
5							4	100	8	3	7	21

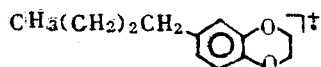


自然, m/z 203、189、175 和 149 也可以由 m/z 382 直接生成, 见式(5)。

2a-d 还产生 m/z 281 和 237(丰度很小), 表明 M^+ 有可能一开始就在桥链的 α -位断裂, 生成草鎗离子 m/z 281 后, 才发生醚环的降解, 最终也生成 m/z 149, 见式(6)。



单冠醚 5 也产生保留侧链而醚环降解的碎片离子 m/z 192(18)。



基峰 m/z 149 的进一步分解是失去 C_2H_2 而成为 m/z 123 其结构为

(三) α, α' -二羟基亚烷基双(4'-苯并-15-冠-5)(3a-d)的质谱特征和解析

醇型双冠醚 3a-d 分子中含二个仲醇基、二个醚环和一个长的桥链, 所以容易发生多种方式的断裂, 其质谱图很复杂, 以 m/z 45 为基峰。

首先, 发现存在 M^+ 、 $(M-18)^+$ 和 $(M-36)^+$ 离子。一般而言, 其相对丰度的顺序为 $(M-36)^+ > (M-18)^+ > M^+$, 如表 4 所示。

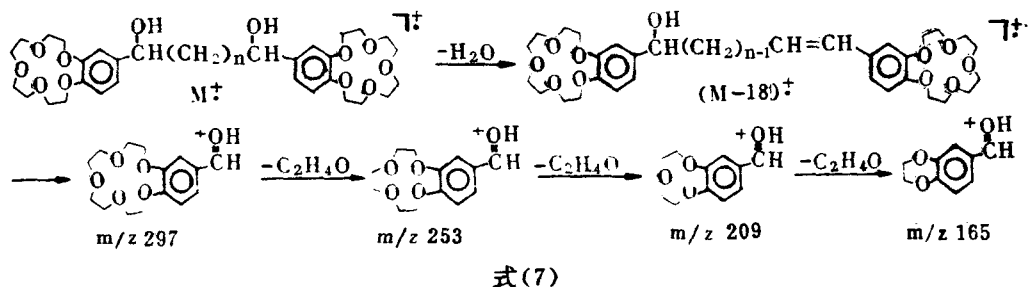
表 4 3a-d 和 6 的 M^+ 和脱水离子峰及其丰度(%)

离 子	3a	3b	3c	3d	6
M^+	636(<1)	678(-)	692(6)	706(<1)	340(44)
$(M-18)^+$	618(11)	660(<1)	674(7)	688(4)	322(20)
$(M-36)^+$	600(40)	642(19)	656(5)	670(10)	—

α -羟基的存在使桥链容易在 C_a-C_b 间断裂,但是从质谱碎片峰看, $(M-18)^+$ 较之 M^+ 似乎更容易断裂。 $(M-18)^+$ 发生 β^- 断裂的结果生成 m/z 297, 然后是醚环的降解, 见表 5、式(7)。

表 5 3a-d 和 6 的部分碎片离子及其丰度(%)

冠 醚	m/z							
	297	253	209	175	165	163	149	137
3a	3	<1	3	15	15	20	23	18
3b	2	<1	2	30	11	8	48	10
3c	8	1	5	57	50	14	44	37
3d	7	1	5	54	51	14	57	34
6	7	3	15	3	84	17	17	65



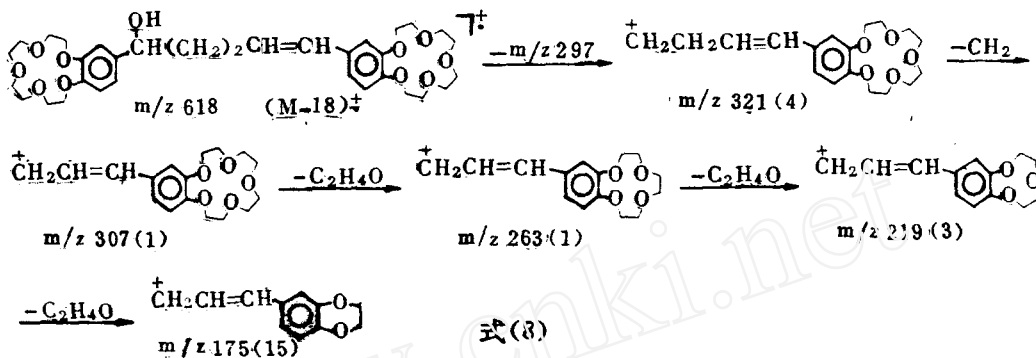
m/z 163 可能是 m/z 165 失去 2H 而生成的。

并未发现 $(M-18)^+$ 失去 m/z 297 后的其余部分 $[(M-18)-297]^+$ 及其醚环降解后的碎片离子。但是却发现了 3b-d 的 $\{[(M-18)-297]+1\}^+$ 及其醚环降解的产物(见表 6)。

表 6 3a-d 的部分碎片离子及其丰度(%)

离 子	3a	3b	3c	3d
$\{[(M-18)-297]+1\}$	322(2)	364(4)	378(54)	392(51)
$-C_2H_4O$	278(-)	320(<1)	334(2)	348(1)
$-2 \times C_2H_4O$	234(-)	276(2)	290(7)	304(6)
$-3 \times C_2H_4O$	190(-)	232(4)	246(15)	260(11)

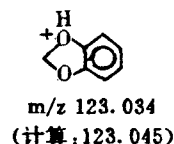
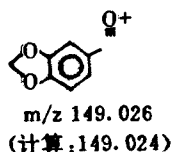
3a 的质谱具有特点:无 m/z 278、234 和 190 等碎片离子峰,这可能是因为 m/z 321 失去一个 CH_2 后,生成的 m/z 307 离子由于共轭效应而较稳定之故。在 m/z 307 生成之后才发生醚环的逐步降解,见式(8)。



$(\text{M}-36)^+$ 离子的桥链不含羟基,似乎比醚环要稳定些。未发现 $(\text{M}-36)^+$ 的桥链断裂而产生的碎片离子,却找到一些 m/z $[(\text{M}-36)-n \times 44]$ 和 m/z $[(\text{M}-36)-n \times 44]+1$ 离子,例如由 3c 产生的 m/z 613、569、525、481 和 437。

单冠醚 6 的质谱与 3a-d 的相似,但要简单些。6 基本有二个断裂过程:其一是 M^+ 先失水生成 m/z 322(20) $(\text{M}-18)$, 然后醚环断裂而生成 m/z 278(<1)、234(3) 和 190(3) 等碎片离子;另一是 6 的侧链首先断裂,如象 3a-d, 生成 m/z 297(7) (见表 5), 然后醚环断裂而生成 m/z 253(3)、209(15) 和 165(84) 等碎片离子。这表明, 3a-d 的 m/z 297 不但可以从 $(\text{M}-18)^+$ 生成,也可以直接从 M^+ 经过 α -断裂而生成。

一些丰度较大的其它碎片离子的结构已由 3a 的高分辨质谱得到确证,如 m/z 149、123 等。



由 2a-d 也产生 m/z 149、123 碎片离子,它们的结构显然与 3a-d 产生的 m/z 149、123 碎片离子不同。

结 论

(一) 本文对酮型、羟型和醇型双(4'-苯并-15-冠-5)(分别为 1a-d、2a-d 和 3a-d) 的质谱进行了初步解析。这三种类型的双冠醚由于桥头结构的差异,在 70eV 电子电离下,其碎裂规律、质谱的复杂程度和基峰离子等都不一样。结构类似的单冠醚与双冠醚有相似的碎裂规律,但是要简单些。

(二) 三种类型双冠醚的醚环和桥链在 70eV 电子电离下都是容易断裂的结构。醚环断裂时可以逐步失去 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 也可以失去 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, 而生成苯并二恶烷或萘并二恶烷离

子并二恶烷等碎片离子。但是,双冠醚断裂时,是先发生醚环降解还是先发生桥链断裂,则取决于双冠醚的桥头结构,亦即取决于双冠醚的类型。烃型双冠醚(2a-d)的桥链是亚烷基,比酮型双冠醚(1a-d)的二酰基要稳定些,所以2a-d首先是醚环断裂,然后是桥链断裂。1a-d则首先是发生桥链的 α -或 β -断裂,然后是醚环断裂。醇型双冠醚(3a-d)则首先是在桥链上脱水,生成 $(M-18)^+$ 或 $(M-36)^+$ 离子, $(M-18)^+$ 随即在桥链上断裂成二个大碎片离子,然后各自发生醚环的断裂而生成各种较小的碎片离子; $(M-36)^+$ 的桥链似较稳定,其进一步的断裂发生在醚环上。由于三种类型双冠醚的桥链较长,因此,其桥链断裂时有可能经过McLafferty重排。3a-d还可能发生脱水重排和碎片离子的侧链重排等。从每一类型双冠醚的质谱看,各成员的断裂情况基本相似,而与桥链的长短和桥链是奇数或偶数碳原子无关。发现的唯一差异是3a与3b-d的 $[(M-18)-297]^+$ 的断裂过程有所不同。

(三)三种类型的双冠醚除产生醚环断裂而生成的 m/z 45、89和133为其共同的特征离子峰外,还有各自的特征离子峰:酮型双冠醚为 m/z 163和178,烃型双冠醚为 m/z 149和 $(M-n \times 44)$,醇型双冠醚为 m/z 165和175。单苯并冠醚衍生物的特征离子峰与结构相似的双冠醚相同。

郑州大学吴养洁教授惠赠4'-丁酰苯并-15-冠-5和4'-丁基苯并-15-冠-5样品,分析测试中心邓万卉同志代作部分质谱图,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Jaeger, D. A., Whitney, R. R., J. Org. Chem., 40, 92 (1975)
- [2] De Souza Gomes, A., Oliveira, C. M. F., Org. Mass Spectrom, 12, 407 (1977)
- [3] Fenton, D. E., Parkin, D., Newton, R. F., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 449 (1981)
- [4] 朱育芬、刘淑莹、刘卫,中国科学院长春应用化学研究所集刊, 10, 109 (1982)
- [5] Lockhart, J. C., Org. Mass Spectrom, 17, 584 (1982)
- [6] Асланова, Д. Х., Ташмухамедова, А. К., Разаков, Р. Р., Узб. Хим. Ж., (5) 7 (1984)
- [7] Асланова, Д. Х., Ташмухамедова, А. К., Разаков, Р. Р., Узб. Хим. Ж., (6) 24 (1984)
- [8] Асланова, Д. Х., Ташмухамедова, А. К., Разаков, Р. Р., Узб. Хим. Ж., (2) 8 (1985)
- [9] Терентьев П. Б., Шморгунов, В. А., Богатский, А. В., Донау, Р., Иванов, Э. И., Полищук, А. А., Хим. Гетероцикл. Соедин., 783 (1986)
- [10] 黄 枢、田宝芝、谢 华,有机化学, (1) 24 (1986)
- [11] Ташмухамедова, А. К., Сайфуллина, Н. Ж., Биорг. Хим., 8, 281 (1980)
- [12] 吴养洁、陶京朝、刘玉华,全国第二次王冠化合物学术讨论会论文集,第一分册(1982,武汉)

Studies on Bis(crown ether)s. IV. Mass Spectra of Three Types of Bis(4'-benzo-15-crown-5)s

Huang Shu

(Department of Chemistry, Sichuan University,
Chengdu)

Xu Jianguang

(Analytical and Testing Center, Sichuan University,
Chengdu)

Received 4, July 1988

Abstract

The mass spectra of the ketonic, alkanic and alcoholic types of bis(4'-benzo-15-crown-5)s (1a-d, 2a-d and 3a-d, respectively) under 70 eV electron bombardment were investigated. It was found that the fragmentation starting whether on the polyether rings or on the bridged chain is dependent upon the types of the bridgehead structures. α - or β -fragmentation was initially occurred on the bridged chain of the ketonic bis(crown ether)s (1a-d) and then cleavage of the polyether rings followed. But the alkanic bis(crown ether)s (2a-d) fragmented reversely. The alcoholic bis(crown ether)s (3a-d) dehydrated at first on the bridged chain to form $(M-18)^+$ or $(M-36)^+$ ions. The former then cleaved on the bridged chain into two large fragment ions which cleaved successively on the polyether rings into smaller ones. The bridged chains of the $(M-36)^+$ ions seem more stable, so that the further fragmentation took place on the polyether rings. In addition to that all the three types of bis(crown ether)s losted m/z 45, 89 and 133 from the fragmentation of the polyether rings as the common ions, there were some characteristic fragment ions belonging to different types of the bis(crown ether)s such as m/z 163 and 178 for 1a-d, m/z 149 and $(M-n \times 44)$ for 2a-d, and m/z 165 and 175 for 3a-d.