

新型螯合试剂 4-取代甲氧苯甲酰 PMP 的质谱特性

戴云 董学畅

(云南民族学院化学系 昆明 650031)

4-(邻、间、对甲氧基取代苯甲酰基)-1-苯基-3-甲基-4-吡唑啉-5-酮是我们近年来设计并合成出的一系列新型螯合萃取剂中的三个新试剂, 初步的萃取性能研究发现, 它们对镧系和铜系等金属离子有着较 PMBP 更为优良的螯合特性。本文以 PMBP 为对照物, 采用气质谱仪首次分别研究了上述三个新化合物和 PMBP 的质谱特性, 并得出了该类化合物裂解的一般规律, 同时发现该类化合物一般均以酮式和烯醇式伴生的形式存在。

1 实验部分

1.1 试剂 p-甲氧苯甲酰基 PMP (I), 浅黄色针状晶体, m. p. 119-120℃。m-甲氧苯甲酰基 PMP (II), 浅黄色细针状晶体, m. p. 81.5-83℃。o-甲氧苯甲酰基 PMP (III) 浅黄色针状晶体, m. p. 115-116℃。PMBP (IV) 浅黄色细片状晶体, m. p. 116-117℃。四个样品的纯度均经元素分析确认。

1.2 仪器与实验方法 日本岛津 QP5050 型-气质谱联用仪, 氯仿 (AR 级) 为溶剂, 直接进样, 升温速率 40℃/min, 探头温度 280℃。显微熔点测定仪, 温度计未校正。

2 结果与讨论

2.1 PMBP 的质谱特性 PMBP 是国内外公认的优良螯合萃取剂之一, 但目前系统研究其质谱特性的报道甚少, 标准新化合物质谱特性的研究更尚未见报道。从化学结构上看, PMBP 为芳香共轭分子, 化学稳定性较高。PMBP 的质谱数据见表 1。

表 1 PMBP 主要质谱数据表

M/Z	相对强度 (%)	M/Z	相对强度 (%)
51	12.4	200	37.6
77	48.8	201	18.0
78	4.8	277	50.0
91	22.8	278	100.0
105	57.2	279	19.6
106	4.8	280	2.0

分子离子峰 m/z 278 为基峰, 证明 PMBP 分子结构具有着较高的稳定性。m/z 278、279、280 为 PMBP 的同位素分子离子簇。主要次强峰 m/z 105 和 m/z 201 具有较高的强度, 表明 PMBP 主要以 α -分裂的方式发生裂解, 即在官能基 (酮羰基) 两侧发生 C-C 开裂分解, 经均裂或异裂方式分别得到不同的离子碎片; m/z 277 和 m/z 200 峰分别为醇羟基脱氢产生的 M-1 峰和再进一步脱去苯基产生的 M-78 峰, 说明尽管测试样品来自氯仿溶剂, 但它们的分子中仍是酮式异构和烯醇式异构的混合物。从各碎片

峰的分析还可看出，其烯醇结构双键位置处于环外，处于环内的可能性极小。PMBP 主要碎片离子可能裂解方式如下图所示。

2.2 新螯合剂的质谱特性

三种新螯合剂均可视为 PMBP 分子中 4-苯甲酰基苯环不同位置上引入甲氧基的衍生物，甲氧基氧原子上的 n 电子与苯环可通过 p- π 共轭结合，构成一个新的大共轭体系结构，亦应具有较高的稳定性，从而推测它们的分子离子峰应具有高的丰度。实际测定结果，其分子离子峰强度 (%) 最高为间位取代物 II (100，基峰)；其次为邻位取代物 III，(37.9)；最小时对位取代物 I (32.9)，但仍具有较高的强度。新螯合剂的质谱数据列于表 2 中。

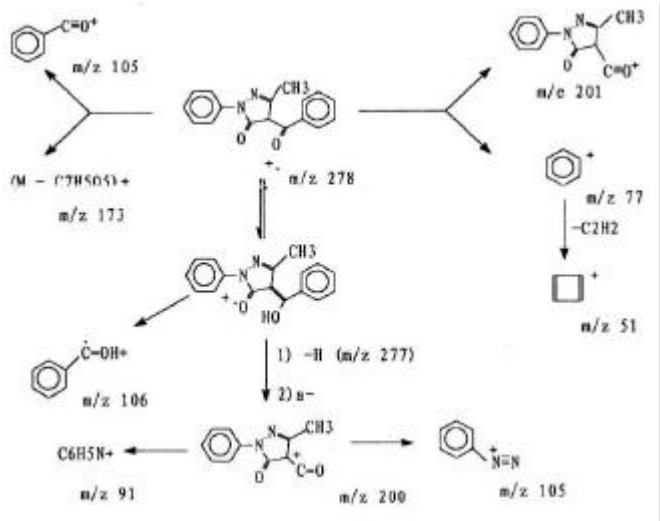


表 2 新螯合剂 I~III 质谱数据表

螯合剂	离子碎片 m/z (相对强度%)
I	44(41.8), 51(7.2), 67(15.9), 77(28.2), 91(20.2), 105(13.4), 107(6.3), 135(28.8), 173(1.2), 200(100), 201(14.7), 277(12.7), 278(19.5), 293(4.2), 307(2.9), 308(32.4), 309(7.1), 310(0.14)
II	51(13.0), 67(33.2), 77(51.7), 91(33.4), 107(31.2), 135(51.2), 173(2.4), 200(66.4), 277(18.8), 278(5.8), 307(41.8), 308(100), 309(21.6), 310(2.6)
III	51(10.7), 67(13.6), 77(45.4), 91(30.4), 135(60.9), 173(1.3), 200(100), 201(17.2), 277(11.6), 293(1.4), 308(37.9), 309(6.23), 310(0.12)

从上表 2 可以看出，新试剂 I~III 各离子碎片峰强度尽管各异，但它们均与 PMBP 有着十分相似的裂解方式，都是以吡唑啉酮杂环环外酮基两侧发生 α -裂解中异裂或均裂产生的碎片为其主要的离子碎片峰。同时在甲氧基醚键两侧发生的 α -断裂所产生的 M-15 和 M-31 强峰又是该类新化合物的特征离子碎片峰。此外，在个别化合物中还出现了 m/z 67 峰和 m/z 44 峰，推测可能是多电子碎片离子产生的峰或本底峰。

Mass Spectrometric Characterization of New Chelating Agent 4-Substitution Methoxybenzoyl PMP

Dai Yun, Dong Xuechang