

4, 5-双烷氧基-1, 2-二溴代苯及 4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯质谱研究

林吉茂

(山东大学化学学院 济南 250100)

孙缘萍

(济南医药公司 济南 250012)

[摘要] 本文对 4, 5 双十一烷氧基-1, 2-二溴代苯、4, 5-双十四烷氧基-1, 2-二溴代苯、4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯的电子轰击质谱进行了研究。发现前两个化合物的质谱特征是烷基部分 C-C 键的断裂和烷氧基伴随着氢重排的 O-C 键断裂; 而后的质谱特征是苄氧基简单的 O-C 键断裂和重排碎片离子 m/z 181 的产生。

关键词: 质谱 4, 5-双烷氧基-1, 2-二溴代苯 4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯
裂解

简单的芳醚或卤代芳烃质谱研究已有报道并有专著进行了综述^[1a]。但是, 在同一苯环上同时连有两个溴原子和两个烷氧基(或苄氧基)的化合物质谱研究尚未见报道。本文依据溴原子的重同位素相对丰度较强(Br^{79} : 100%, Br^{81} : 98%) 引起含溴碎片离子或分子离子峰的同位素峰相对较强的原理, 对此类化合物的质谱进行了辨别和解析。

1 原理

文中所涉及三个化合物

均由 C、H、Br、O 四种元素组成。同位素峰族各峰之间的相对强度应由下式求得^[2a]:

$$(a_1 + b_1)^{m_1} \cdot (a_2 + b_2)^{m_2} \dots (a_i + b_i)^{m_i}$$

其中 a 为较轻同位素的相对丰度, b 为较重同位素的相对丰度, m 为该元素的个数。由于溴的重同位素丰度远远高于 C、H、O 重同位素丰度, 作为近似处理, C、H、O 对同位素峰族的贡献可以忽略不计, 故上式简化为 $(a + b)^m$, 由此可得: 含有一个溴原子的碎片离子的同位素峰族相对强度为 $m:m + 2 = 100:98$; 含有两个溴原子的碎片离子或分子离子的同位素峰族相对强度为 $m:m + 2:m + 4 = 100:196:96$ 。由此, 可对化合物质谱进行解析, 辨别碎片离子有无溴原子存在, 是存在一个溴原子还是两个溴原子。

2 实验

文中三个化合物为实验室合成, 经柱层析方法提纯, 元素分析合格。质谱由 Finnigan MAT-211 质谱仪测度, EI 源, 电离电压为 70eV, 直接进样。

3 结果与讨论

3.1 4, 5-双十-烷氧基-1, 2-二溴代苯和 4, 5-双十四烷氧基-1, 2-二溴代苯的质谱 (图 1、图 2)。

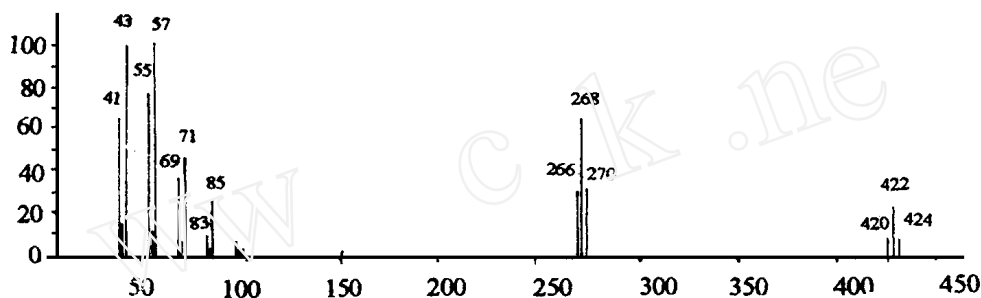


图 1 4, 5-双十一烷氧基-1, 3-二溴代苯质谱图

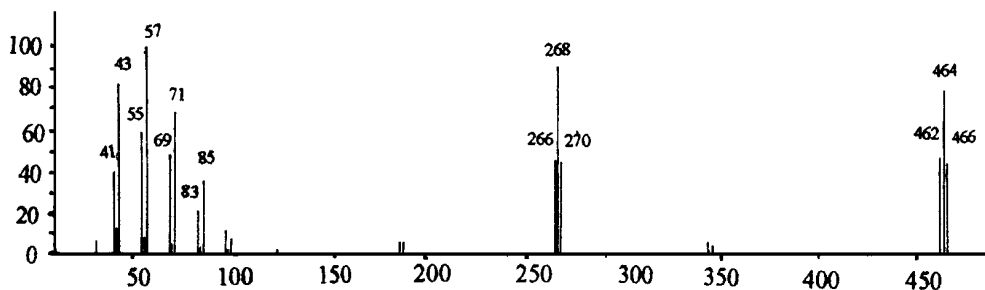
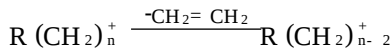


图 2 4, 5-双十四烷氧基-1, 3-二溴代苯质谱图

两个化合物均无分子离子峰, 但存在两组含有两个溴原子的碎片离子峰族。在相对峰强度大于 10% 的碎片离子峰中, 根据醚类裂解规律和烷基、烷基的裂解规律, 可将其归因于两种裂解方式——C-C 键裂解和伴随氢原子重排的 O-C 键裂解。

a C-C 键裂解

m/z 43, 57, 71, 85 等归因于烷基 C-C 键裂解。化合物连有两个较大的烷基, 理论上, 键能相近的各个 C-C 键的断裂均有近于相同的几率。但是, 由于大烷基碎片离子还可以进一步裂解:



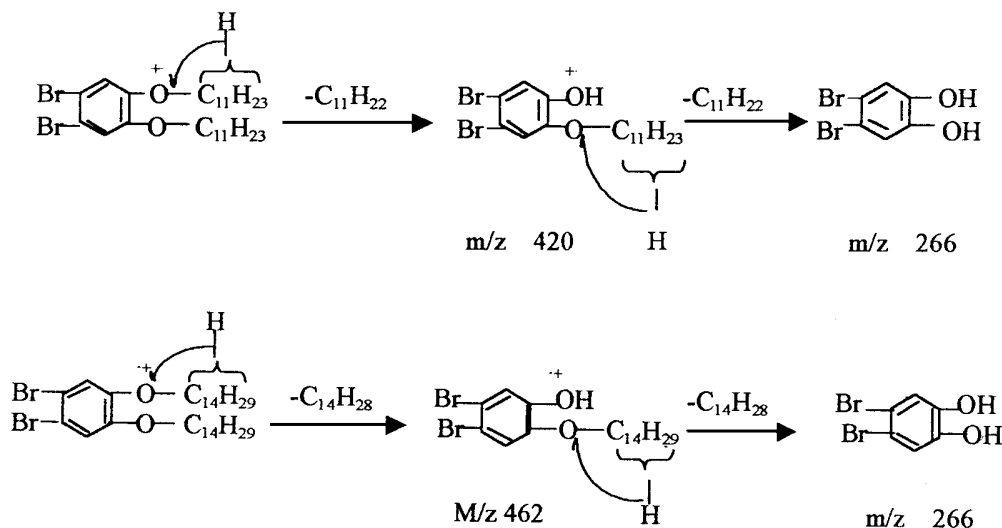
这使得最终 C_3 , C_4 , C_5 及 C_6 碎片离子丰度较高^[1b, 2b]。

C_3 , C_4 , C_5 及 C_6 碎片离子每一组峰族包含了 C_nH_{2n-1} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n+1} 三峰。 C_nH_{2n-1} 及

C_nH_{2n} 分别来源于 C_nH_{2n+1} 脱氢分子 H_2 和脱氢原子 $H^{[16]}$ 。 m/z 43、57、71、85 对应于 C_nH_{2n+1} , m/z 42、56、70、84 对应于 C_nH_{2n} , 而 m/z 41、55、69、83 对应于 C_nH_{2n-1} 。

b 伴随氢原子重排的 O-C 键断裂

图 1 中 m/z 266、268、270 相对强度为 35.6%、72.3%、35.2%，而 m/z 420、422、424 相对强度为 13.7%、24.7%、13.7%，与含二个溴原子的碎片离子理论值 100:196:96 相近；图 2 中 m/z 266、268、270 相对强度为 44.9%、90.8%、46.5%，而 m/z 462、464、466 相对强度为 9.86%、16.1%、9.34%，也与含二个溴原子的碎片离子理论值相近。可以断定，它们主要是由含二个溴原子的碎片离子贡献的。其裂解机理是经过一次或二次脱 C_nH_{2n} ——伴随氢原子重排的 O-C 键断裂产生的^[1C]。



3.2 4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯质谱(图 3)

4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯存在分子离子峰(m/z 446、448、450 相对强度: 12.3%、23.8%、17.5%)。质谱裂解机理主要是围绕简单的 O-C 键断裂和重排离子 m/z 181 产生而展开的。

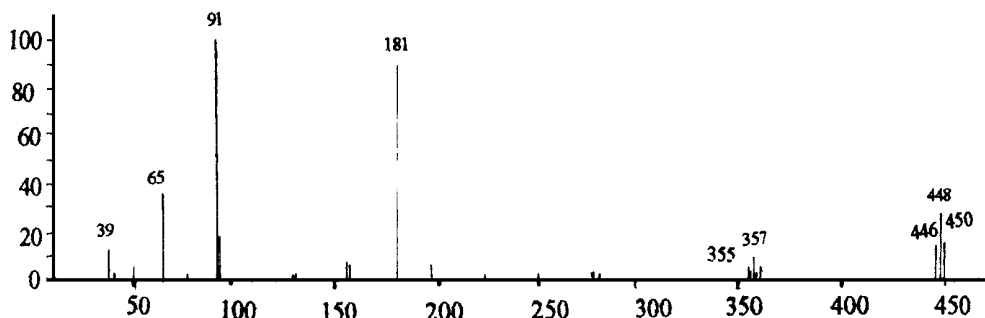
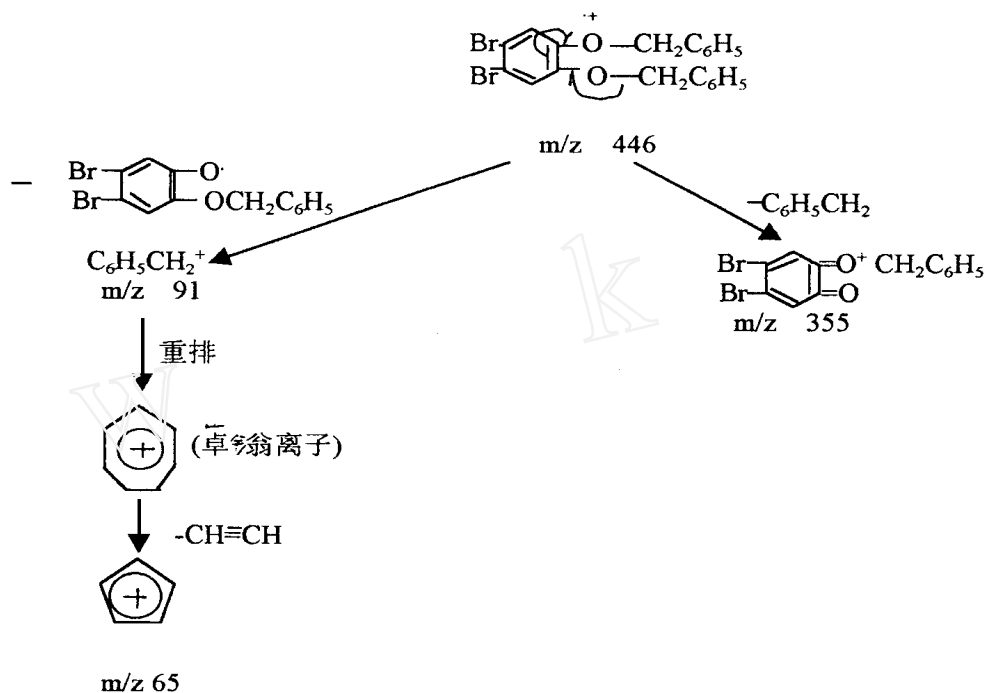


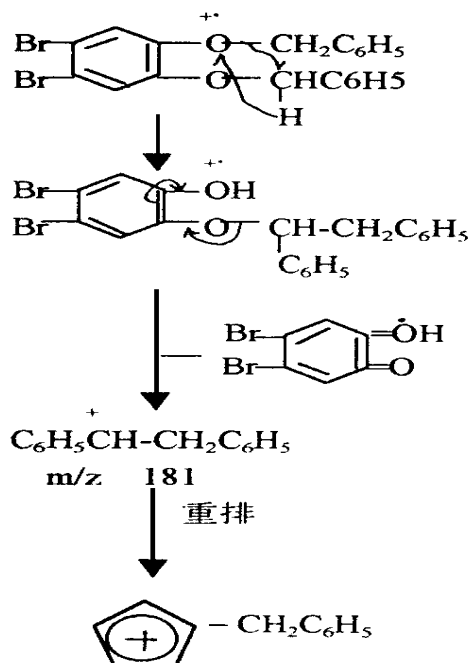
图 3 4, 5-双苄氧基-1, 2-二溴代苯质谱图

a O-C 键裂解

该化合物属于苜基醚, O-C 键的裂解发生在脱苜基自由基和产生 离子两条途径。一次裂解产生的 离子可进一步发生脱乙炔 N 分子裂解而产生 $m/z 65^{[1d]}$ 。

b 重排离子 m/z 181

m/z 181 可能是由双苄醚经六元环氢重排后再经 O-C 键断裂产生的^[1d];



参考文献

- 1 H Budykiewicz, C Fjerassi, D H Williams Mass Spectrometry of Organic Compounds, ed by San Francisco: Holden-Day, 1967, (a) 237- 251, 441- 446, (b) 50- 55, (c) 241- 243, (d) 76- 88
- 2 宁永成 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 北京, 清华大学出版社, 1989, (a) 185, (b) 207

A Study on the Mass Spectrometry of 4, 5-Bisalkoxy-1, 2-Dibromobenzenes and 4, 5-Bisbenzoxy-1, 2-Dibromobenzene

L in J in ao

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China)

Sun Yuanping

(Jinan Medical Company, Jinan 250012, China)

Received 1998-08-01

Abstract

Mass spectra of 4, 5-bisundecanoxyl-1, 2-dibromobenzene, 4, 5-bistetradecanoxyl-1, 2-dibromobenzene and 4, 5-bisbenzoxy-1, 2-dibromobenzene were studied. The characteristics of the former two compounds are of C-C bonds fragmentation of alkyl groups and O-C bonds fragmentation accompanied by hydrogen migration of alkoxy groups. The characteristic of the latter is of simple C-C bonds fragmentation and m/z 181 formation.

Key Words: mass spectrometry, 4, 5-bisalkoxy-1, 2-dibromobenzene, 4, 5-bisbenzoxy-1, 2-dibromobenzene, fragmentation