

丙烯酮衍生物的质谱研究

彭嘉柔 庞吉海 刘 勇 刘 颖子
(北京医科大学分析测试中心 100083)

吕以仙 胡 盾 蔡孟深
(北京医科大学药学院 100083)

[摘要] 本文报道采用低分辨及高分辨和电子轰击质谱(EIMS)和电子轰击-碰撞活化-质量分离离子动能谱(EI-CA-MIKES)测定了 7 种丙烯酮衍生物, 对此类化合物的质谱裂解方式进行了讨论, 并与典型的羟基查耳酮类化合物的质谱裂解规律进行了比较。

关键词: 丙烯酮衍生物 查耳酮 电子轰击-碰撞活化-质量分离离子动能谱

近年来的实验结果证明, 丙烯酮类衍生物具有抗菌和消炎等药理活性^[1]。作者采用 4, 6- 二乙酰基间苯二酚在碱催化下与取代芳醛缩合的方法制备, 再经柱层析分离纯制, 获得了化合物 S1~S7^[2]。这些化合物均经过元素分析、UV/Vis、FT-IR 和 PFT-NMR 仪测定。本文采用电子轰击质谱法测试了这些样品并研究其质谱裂解规律, 至今未见此类研究工作的报导。

1 实验部分

1.1 仪器 低分辨 EIMS 分别在 VG 20-253 型四极质谱计和 VG ZAB-HS 型双聚焦磁质谱仪上进行测定。高分辨 EIMS 和 EI-CA-MIKES 用后者完成。CA 采用高纯氦气 (99.99%)。仪器工作参数: 离子源温度 200℃; 灯丝电流 200μA; 电子能量 70eV; 扫描质量范围 20~500amu。均由 VG 11-250 数据系统设置参数并采集与处理数据。

1.2 样品 本文所用 7 个样品均系作者合成, 各化合物的化学结构已经证实无误。化合物结构通式如表 1。

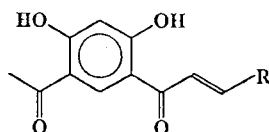


表 1 各化合物的取代基团

	-R		-R
S1		S5	
S2		S6	
S3		S7	
S4			

1994 年 6 月 16 日收

2 结果与讨论

2.1 高分辨测定样品的精确分子量;经 HR-EIMS 实测得到的分子量与计算分子量间的误差值在 $-0.8 \sim +0.3$ mmu 之间(表 2)。

表 2 高分辨 EIMS 精确测定分子量

化合物	分子式	计算分子量	实测分子量	测量误差(mmu)
S1	$C_{17}H_{13}O_4Cl$	316.0502	316.0494	-0.8
S2	$C_{15}H_{13}O_5$	272.0685	272.0686	0.1
S3	$C_{18}H_{14}O_4$	326.0790	326.0782	-0.8
S4	$C_{19}H_{18}O_5$	342.1103	342.1106	0.3
S5	$C_{18}H_{16}O_4$	328.0947	328.0941	-0.6
S6	$C_{18}H_{16}O_5$	312.0998	312.0992	-0.6
S7	$C_{17}H_{14}O_5$	298.0841	298.0840	-0.1

2.2 这 7 个化合物的分子离子和主要碎片离子及其相对峰强度(RA%)见表 3。

表 3 7 个化合物的主要碎片离子及相对峰强度

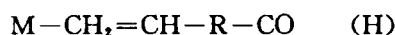
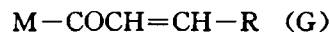
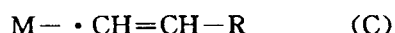
化合物	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
M^+	316 (44.3)	272 (100)	326 (6.1)	342 (100)	328 (65.5)	312 (55.4)	298 (100)
$(M-1)^+$	315 (7.9)	--	325 (2.9)	341 (21.0)	327 (40.6)	311 (54.3)	297 (58.6)
A	273 (9.1)	229 (24.5)	283 (2.0)	299 (6.8)	285 (11.8)	269 (15.0)	255 (12.0)
B	205 (45.1)	205 (2.2)	205 (4.6)	205 (5.3)	205 (14.4)	205 (15.5)	205 (48.4)
C	179 (18.3)	179 (40.0)	179 (2.6)	179 (10.6)	179 (42.0)	179 (13.0)	179 (25.0)
D	178 (4.5)	178 (5.6)	178 (1.5)	178 (1.0)	178 (3.0)	178 (1.1)	178 (1.9)
E	165 (5.3)	121 (20.4)	—	191 (2.6)	177 (3.0)	161 (23.0)	147 (4.7)
F	163 (31.2)	163 (31.2)	163 (22.0)	163 (6.2)	163 (26.0)	163 (25.0)	163 (20.1)
G	151 (2.3)	151 (2.0)	151 (5.0)	151 (63.3)	151 (10.0)	151 (5.0)	151 (12.6)
H	150 (5.4)	150 (8.4)	150 (10.4)	150 (1.9)	150 (75.5)	150 (5.0)	150 (3.1)
I	138 (3.6)	94 (34.8)	148 (5.1)	164 (28.6)	—	134 (100)	120 (5.9)
J	137 (11.1)	93 (5.2)	147 (2.1)	—	149 (12.0)	133 (15.0)	119 (4.3)

此类化合物的分子离子峰都是强峰,其中 S2、S4 和 S7 的分子离子峰均为基峰,表明化合物挥发性较强,分子结构稳定。

2.3 这些化合物均给出了较强的 $M-1$ 峰,这与查耳酮类的典型裂解是一致的^[3],但后者 $M-1$ 峰强更接近其分子离子峰。

2.4 图1和图2分别给出 S1 和 S4 的 LR-EIMS 谱图。化合物 S4 的 EI-CA-MIKES 谱图见图3。此类化合物的主要质谱裂解方式见图4(化合物 S1)和图5(化合物 S4)。其主要裂解途径均经 EI-MIKES 证实。

2.5 这类化合物的质谱裂解规律与羟基查耳酮有类似之处。又因二者化学结构上的差异而显示出某些特征离子。



2.6 除样品 S2 之外,其余6个样品的母体结构完全相似,只是取代基不同。质谱中亦可发现相应的特征峰,籍此信息有助于判断此类化合物的取代基的类别。

S4、S5、S6 的取代基均含 $-\text{OCH}_3$,从它们的谱图中均可找到 $M-15(M-\text{CH}_3)$, $M-31(M-\text{OCH}_3)$ 的碎片离子峰,其中 $M-31$ 的碎片峰最有利于认证 $-\text{OCH}_3$ 的存在。

2.7 化合物 S2 的 $-R$ 为五元呋喃环,环上没有任何取代基,其母核裂解所产生的离子最能表达丙烯酮类化合物的特征离子。

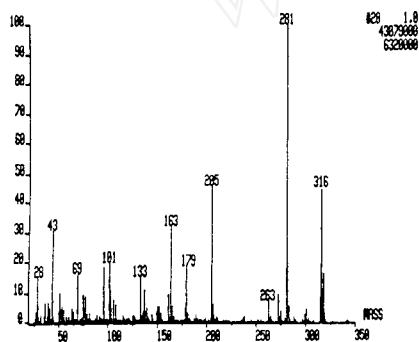


图1 化合物 S1 的 LR-EIMS

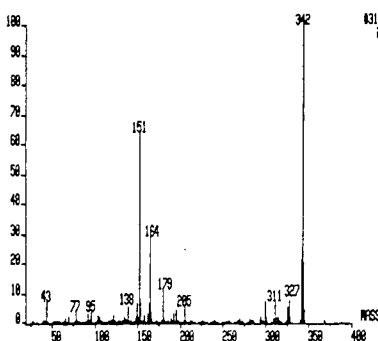


图2 化合物 S4 的 LR-EIMS

分子离子 ($m/z 272$) 及 $M-\text{OH}$ ($m/z 255$)、 $M-\text{CO}$ ($m/z 244$)、 $M-\text{COCH}_3$ ($m/z 229$) 等离子若产生 B 式裂解,应有 $m/z 205$ 或 $m/z 67$ (取代基为呋喃环) 的碎片峰,从化合物 S2 的谱图看出,上述 2 个碎片峰强均很弱,表明了这 2 个碎片离子是不容易产生的,与其余 6 个化合物相比较,化合物 S2 ($m/z 205$) 的峰强度仅为 $1:2\sim 20$,起因可能是呋喃环上氧的孤电子对使五元环形成共轭体系,并使整个分子稳定性增强,因而不容易产生 B 式裂解。

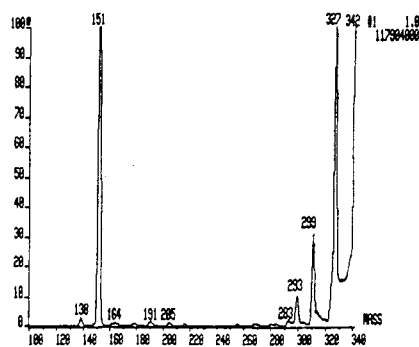


图3 化合物 S4 的 EI-CA-MIKES

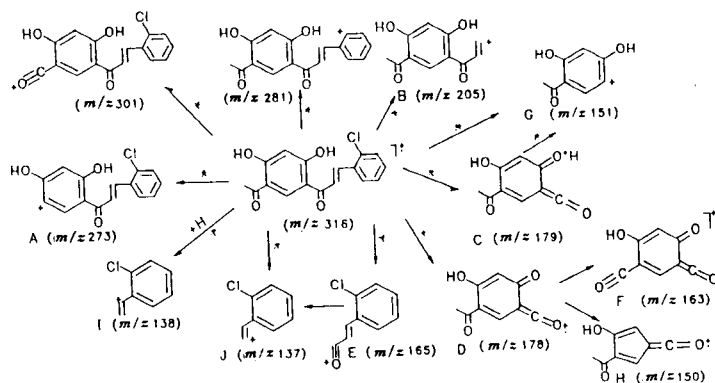


图 4 化合物 S1 主要碎片的裂解途径

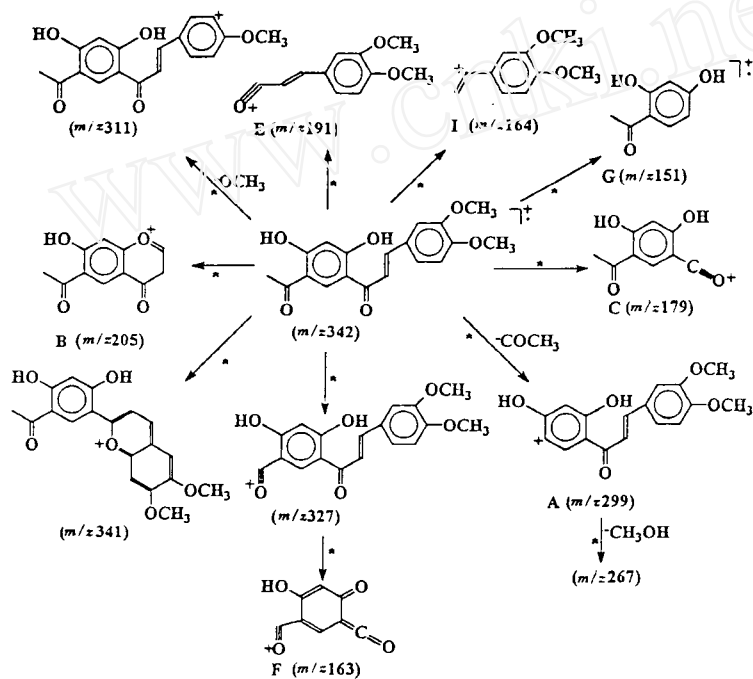


图 5 化合物 S4 主要碎片的裂解途径

参 考 文 献

- 1 Oganesyan E T *et al.* Chim-Farm Zh, 1986, 20(6): 696—702
- 2 吕以仙等. 丙烯酸酯衍生物的合成研究(待发表)
- 3 丛浦珠编著. 质谱学在天然有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1987

A Study on Mass Spectra of Propenones

Peng Jiarou*, Pang Jihai, Liu Yong, Liu Maozi

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

Lu Yixian, Hu Dun, Cai Mengshen

(School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University,
Beijing 100083, China)

Received 1994-06-16

Abstract

Seven propenones were determined by EI, HREI and EI-CA-MIKES (Collision Activated Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectrum). Their main fragmentation of mass spectrometry was discussed in comparison with that of typical chalcones.

Key Words: propenones, chalcones, EI-CA-MIKES

* To whom the correspondence should be addressed.



中国物理学会第 6 届全国 会员代表大会在京举行

中国物理学会第 6 届全国会员代表大会及学术报告会于 1995 年 5 月 11 日至 15 日在北京中国科学院物理研究所召开, 与会代表 135 人。中国科协主席朱光亚、国家基金委主任张存浩、著名老一辈物理学家王淦昌、王大珩、马大猷、黄昆、彭桓武、李林等出席了会议。会议选举产生了第 6 届理事会, 由 107 人组成。理事长: 陈佳洱; 副理事长: 杨国桢、杜祥琬、赵凯华、赵忠贤、郑志鹏; 秘书长: 杨国桢(兼); 副秘书长: 程义慧、汪雪瑛、田淑琴。质谱学会副秘书长、质谱学报编委王梦瑞被连选为中国物理学会本届理事。会议期间还颁发了第 4 届胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖。会议举行了大会和各分支学科的学术报告会, 有 30 余位物理学家分别作了学术报告, 反映了我国物理学研究工作的新进展。代表们还讨论了今后的学会工作。

(本刊讯)