

喹啉酮衍生物质谱碎裂规律的研究

俞振培 赵亚军 贺晓然 何美玉 林孝元 袁晋芳
(北京大学化学系 北京 100871)

[摘要] 本文研究 3 种类型、17 个新喹啉酮衍生物质谱, 实验数据表明各种类型化合物都有自己特征的裂解规律。文中讨论了双键对裂解的影响, 并与黄酮类化合物进行了比较。

关键词: 喹啉酮 电子轰击 质谱分析 离子动能谱

4-喹啉酮与黄酮类化合物具有很多相似之处^[1], 从结构上看是黄酮类化合物 1-位氧原子换成氮原子的类似物。某些 4-喹啉酮的衍生物也是天然存在的并具有生理活性的物质^[2,3]。关于 2-芳基-4-喹啉酮的合成和质谱也有一些报道^[1,4-8]。我们研究了 3 种类型 4-喹啉酮的衍生物共 17 个新的化合物的质谱, 发现饱和程度和双键位置的不同对 4-喹啉酮衍生物质谱碎裂有明显不同的影响。

1 实验部分

全部实验在 VG-ZAB-HS 质谱仪上完成, EI 条件: 电子能量 70eV, 收集电流 200 μ A, 离子源温度 200 $^{\circ}$ C, 进样温度根据各化合物熔点不同分别采用 130~200 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

1-苯磺酰基-3-芳基-1,4-二氢-4-喹啉酮(见表 1)可以发生简单的裂解反应, 失去氮上的苯磺酰基产生很强的离子峰甚至成为基峰, 然后发生与黄酮类化合物相似的缩环反应, 失去一氧化碳产生一芳基取代的吲哚离子, 随后又发生吲哚化合物常见的失去氰化氢的裂解反应(见图 1)。其裂解途径已经 MIKES 和高分辨精确质量测定所证实。

1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮和 2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮(见表 2)都能发生简单的断裂反应, 失去喹啉酮环氮上的取代基苯磺酰基或氢以及 C₂-位上的取代基 R₁, 产生很强的离子峰甚至成为基峰, 进一步发生与黄酮化合物相似的缩环反应失去一氧化碳^[8], 1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮的 M-R₁ 离子和 2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮均能发生 RDA 反应, 分别产生离子 m/z118 和 119, 而且 m/z119 比 118 强(见图 2)。

1994 年 6 月 9 日收

表 1 1-苯磺酰基-3-芳基-1,4-二氢-4-喹啉酮主要碎片峰和相对丰度

R ₁	R ₂
1. -SO ₂ ph	p-C ₆ H ₄ Cl
2. -SO ₂ ph	m-C ₆ H ₄ Br
3. -SO ₂ ph	p-C ₆ H ₄ OCH ₃

M	M-R ₁	M-R ₁ -X	M-R ₁ -CO	e	f	g	h	i	k
1 395(17)	254(100)	219(14)	226(2)	191(4)	199(3)	190(6)	164(3)	163(4)	141(1)
2 439(15)	298(6)	219(100)		191(3)		190(10)		163(5)	141(6)
3 391(22)	250(100)	235(35)	222(3)	207(9)		190(2)	180(2)		

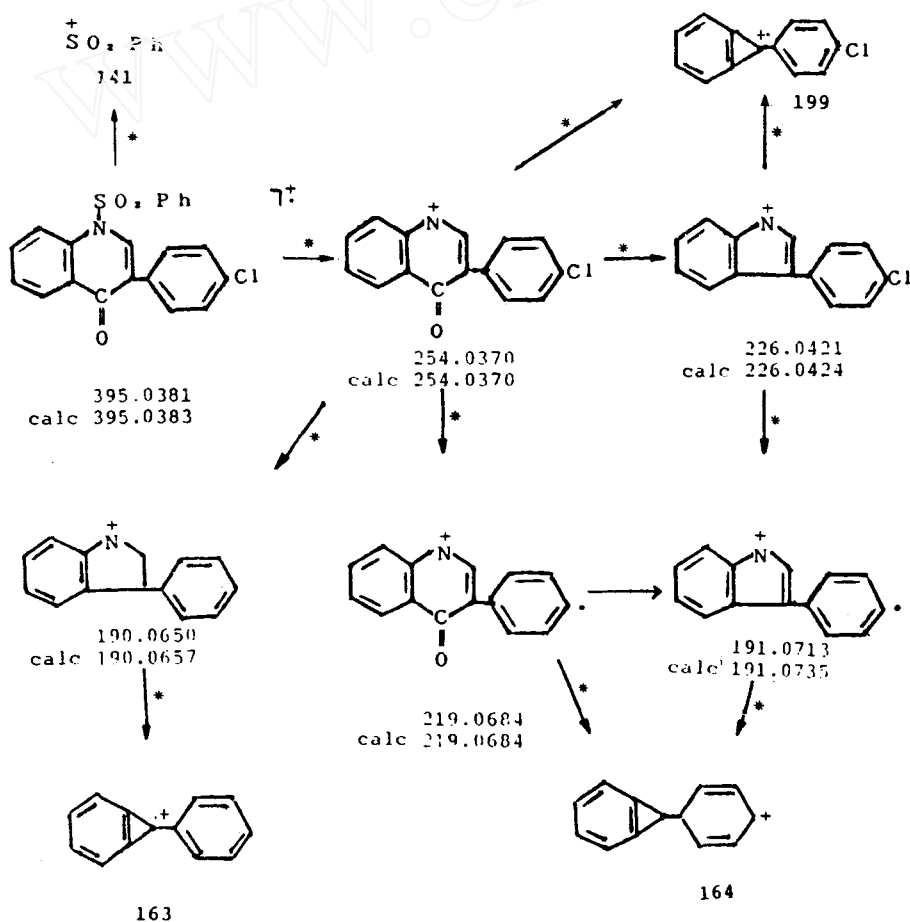


图 1 化合物 1 的质谱裂解图

表2 2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮衍生物的主要碎片峰和相对丰度

	R_1	R_2
4.	$-\text{SO}_2\text{ph}$	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
5.	$-\text{SO}_2\text{ph}$	$\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
6.	$-\text{SO}_2\text{ph}$	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
7.	$-\text{SO}_2\text{ph}$	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$
8.	H	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
9.	H	$\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
10.	H	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
11.	H	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
12.	H	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

	M	$\text{M}-R_1$	$\text{M}-R_2$	$\text{M}-R_1-\text{CO}$	$\text{M}-R_1-R_2$	e	f
4	397(26)	256(100)	286(4)	228(4)	145(4)	220(8)	193(8)
5	441(54)	300(100)	286(9)	272(4)	145(6)	220(32)	193(8)
6	377(18)	236(100)	286(3)	208(5)	145(5)	220(3)	193(4)
7	406(59)	265(100)		237(2)	145(4)	220(4)	193(2)
8	257(90)	256(34)	146(100)	228(2)	118(4)	145(30)	222(5)
9	301(45)	300(11)	146(100)	272(2)	118(3)	145(17)	222(8)
10	237(100)	236(58)	146(85)	208(4)	118(13)	145(25)	222(16)
11	253(100)	252(78)	146(90)	224(2)	118(3)	145(17)	222(8)
12	266(100)	265(88)	146(57)	237(2)	118(5)	145(5)	222(3)
	g	h	i	k	l	m	n
4	119(5)	141(8)	117(3)	227(7)	146(13)	118(1)	259(15)
5	119(5)	141(17)	117(5)	271(6)	146(25)	118(3)	259(17)
6	119(3)	141(3)	117(5)	207(6)	146(4)	118(6)	259(5)
7	119(2)	141(1)	117(1)	236(4)	146(12)	118(2)	
8	242(9)	214(3)	119(44)	193(3)	118(4)	117(7)	
9	286(10)	258(2)	119(26)	193(3)	118(3)	117(5)	
10		194(6)	119(37)	193(4)	118(13)	117(13)	
11	238(8)	210(4)	119(29)	193(1)	118(3)	117(5)	
12	251(8)	223(3)	119(3)	193(2)	118(2)	117(3)	

1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮烯醇硅醚(见表3)也能发生上述2类化合物发生的简单碎裂反应,分别失去苯磺酰基 R_1 和 R_2 产生很强的离子 $\text{M}-R_1$ 和 $\text{M}-R_2$, 有的成为基峰。喹啉酮发生互变异构产生烯醇并硅甲基化,因而在所有裂解过程中都没有发现缩环反应,仅为简单的裂解反应,同时还发生硅甲基醚化合物常见的反应,失去甲基和三甲基硅(见图3)。

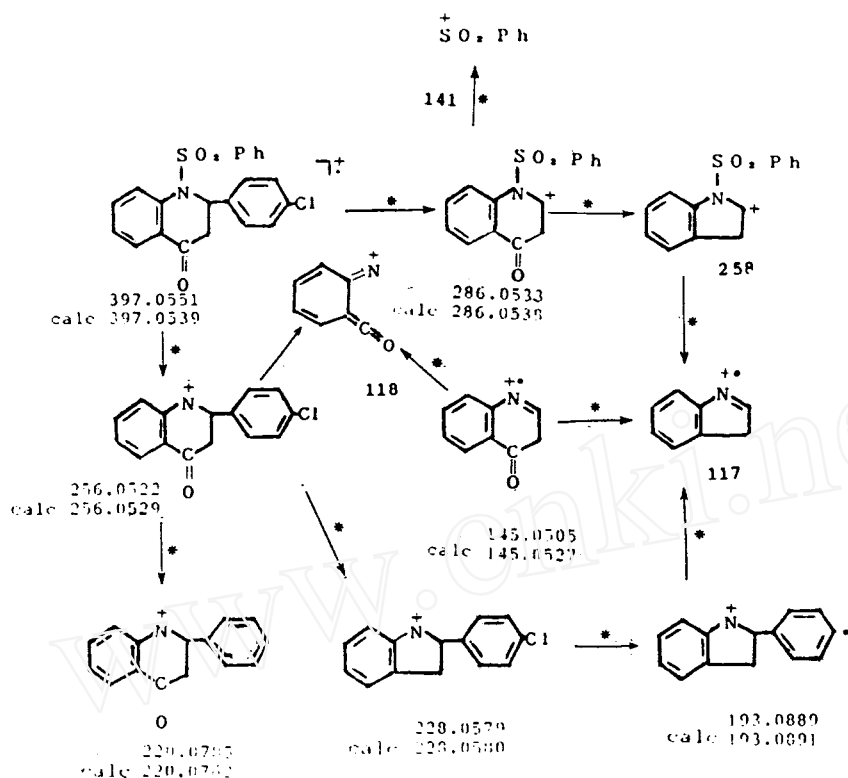


图 2 化合物 4 的质谱图

表 3 1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉醇硅醚的主要碎片峰和相对丰度

					R_1	R_2	
					13.	$-\text{SO}_2\text{ph}$ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	
					14.	$-\text{SO}_2\text{ph}$ $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$	
					15.	$-\text{SO}_2\text{ph}$ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	
					16.	$-\text{SO}_2\text{ph}$ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	
					17.	$-\text{SO}_2\text{ph}$ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	
	M	M- R_1	M- R_2	c	d	e	f
13	469(6)	328(46)	358(100)	454(3)	217(11)	313(2)	202(2)
14	513(4)	372(23)	358(100)	498(2)	217(3)	357(6)	202(2)
15	449(9)	308(72)	358(100)	434(9)	217(14)	293(3)	202(17)
16	465(8)	324(100)	358(60)	450(5)	217(7)	309(2)	202(10)
17	478(27)	337(100)	358(8)	463(4)	217(2)	322(3)	202(4)
	g	h	i				
13	312(5)	256(8)	141(6)				
14	356(5)	300(2)	141(4)				
15	292(3)	236(5)	141(2)				
16	308(3)	252(5)	141(2)				
17	321(8)	265(5)					

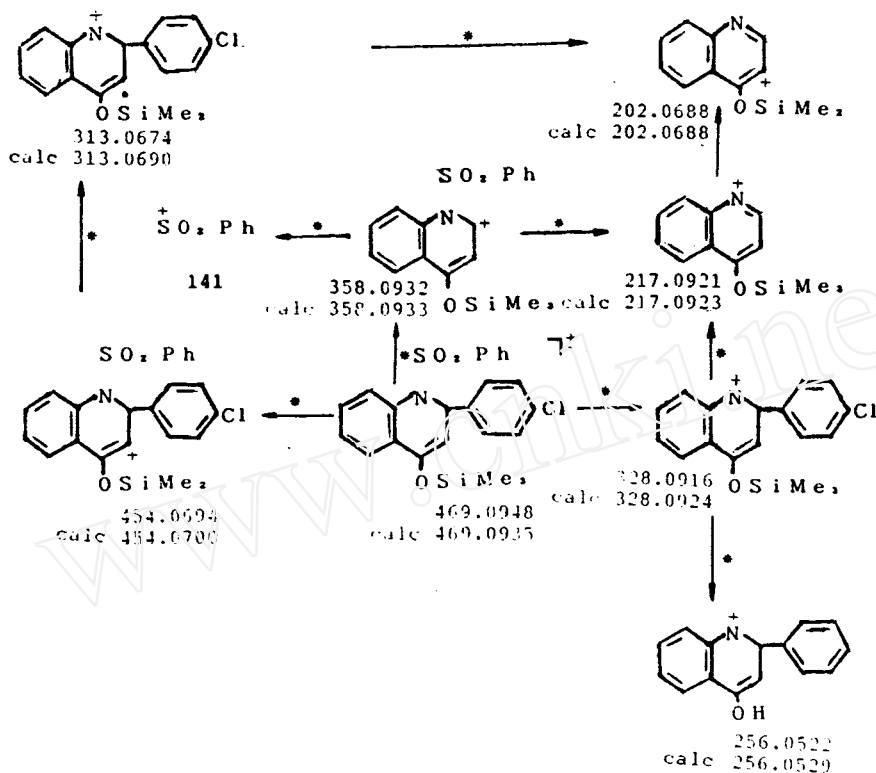


图3 化合物13的质谱裂解图

以上3类化合物都具有喹啉酮的母体结构,其中1-苯磺酰基-3-芳基-1,4-二氢-4-喹啉酮和1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮烯醇硅醚的喹啉环内都有1个C=C双键,前者位于2-3之间,后者则位于3-4之间,位置不同,它们的取代基R₂分别取代在3位和2位,即R₂分别取代在双键上和双键的α位,因而后者很容易发生丙烯型碎裂产生M-R₂离子,而前者则不发生M-R₂反应。2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮和1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮因为其R₂取代在喹啉酮环2位,极相似于有取代基的环烷烃,因而很容易发生σ-碎裂产生明显的M-R₂离子。它们的结构与黄酮很相似,因而也和黄酮类化合物一样发生RDA反应,即2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮分子离子本身就可发生RDA反应,而且丰度较强,而1-苯磺酰基-2-芳基-1,2,3,4-四氢-4-喹啉酮可能因为苯磺酰基空间效应,只在失去苯磺酰基产生的M-R₁离子时才能发生RAD反应,而且丰度较弱。实验说明上述化合物虽然都具有喹啉环,但是特定的官能团双键和羰基以及它们在结构中所处的位置不同、表现形式差异以及氢化程度不同都对其裂解形成碎片离子的途径和相对丰度有很大的影响。

参 考 文 献

- 1 Janzso G. Topics in Flavonoid Chemistry and Biochemistry, Eds. Farkas L *et al.* Budapest: Akademiai Kiado, 1975. 145
- 2 Johnstone R, Price J, R, Todd AR. Australia J Chem, 1958, 11, 562
- 3 Franz Sondheimer, Alex Meisels. J Org Chem, 1958, 23, 762
- 4 Tökés A L, Szilágyi L. Syn Comm, 1987, 17, 1234
- 5 Donnelly J A, Farrell D F. J Org Chem, 1990, 55, 1757
- 6 Diegbach H, Kramer H. Helv Chim Acta, 1945, 28, 1399
- 7 Tökés A L, Janzsó G. Syn Comm, 1989, 19, 3159
- 8 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1987. 315--330, 464--541

Study on MS Fragmentation Pattern of Quinolones Derivatives

Yu Zhenpei, Zhao Yajun, He Xiaoran, He Meiyu, Lin Xiaoyuan, Yuan Jinfang
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Received 1994-06-09

Abstract

Mass spectra of three kinds of quinolones derivatives, totally 17 compounds, were investigated. Experiment data shows that each type of compounds has its characteristic fragmentation pattern. In this paper the influence of double bond on fragmentation was discussed and the similarity of the quinolones with flavones was compared.

Key Words: quinolones, electron impact, MIKES