

十二碳单烯-1-乙酸酯双键位置异构体 甲烷-化学电离质谱的研究*

袁 谷

(北京大学化学系 100871)

[摘要] 本文系统报道 $\Delta^2 \sim \Delta^{11}$ -十二碳单烯-1-乙酸酯的甲烷-化学电离质谱的特征,并结合子离子谱讨论此类双键位置异构体的碎裂方式。

关键词: 十二碳单烯-1-乙酸酯 双键位置异构体 甲烷-化学电离质谱

十二碳单烯-1-乙酸酯的一部分异构体已被鉴定为农业害虫的性信息素。例如 Δ^7 - C_{12} -OAc 被鉴定为黄地老虎性信息素的主要成分^[1],梨小食心虫性信息素的主要成分是 Δ^8 - C_{12} -OAc^[2]。此类化合物在电子轰击电离(EI)条件下容易碎裂,不容易观测到明显的分子离子信息。因此在天然昆虫性信息结构鉴定中,用 EI 质谱很难测定它们准确的分子量。为了获得此类异构体明显的分子离子信息,研究它们化学电离谱的特征及碎裂机理,本工作使用甲烷(CH_4)作为反应气,测定了 $\Delta^2 \sim \Delta^{11}$ - C_{12} -OAc 10 个双键位置异构体的甲烷-化学电离质谱。

1 实验部分

合成: Δ^2 、 Δ^4 -异构体采用炔醇和溴代烷烃进行偶合反应,然后将产物还原为烯醇^[3]。 Δ^{11} -异构体从相应的炔-2-醇通过 Zipper migration 反应,将炔键迁移到碳链的末端,然后还原成烯醇^[4]。其余的异构体通过 Witting 反应合成^[5]。 $\Delta^2 \sim \Delta^{11}$ -十二碳单烯-1-乙酸酯从相应的烯醇通过乙酰化反应制备,其几何纯度(Z 型)大于 95%^[6]。

化学电离质谱在 Finnigan-MAT-90 质谱仪上完成(北京微量化学研究所协助)。甲烷作为化学电离反应气(源压力 4×10^{-4} Pa);电子能量 100 eV;离子源温度 150℃;加速电压 5 kV;发射电流 0.20 mA。

2 甲烷-化学电离质谱的特征及碎裂方式

在电子轰击(EI)电离中,受 70 eV 电子能量轰击产生的分子离子(M^+)内能较高,它

1994 年 10 月 20 日收

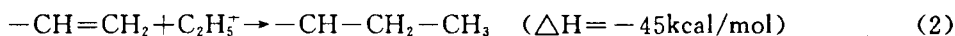
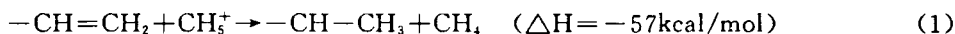
* 国家自然科学基金资助项目

可以发生一系列的碎裂反应,使十二碳单烯-1-乙酸酯分子离子的丰度变得很弱,它们的质谱含有高丰度的 C_3 、 C_4 和 C_5 的碎片离子^[7]。化学电离与 EI 不同,由于“试剂离子”与样品分子发生质子交换反应形成的质子化分子离子 $(M+H)^+$ 具有较低的内能,不易发生反应活化能较高的碎裂。在十二碳单烯-1-乙酸酯的甲烷-化学电离质谱中(见图 1),均具有高丰度的 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_{12} 的碎片离子。这些异构体的质谱主要由 C_nH_{2n-1} 、 C_nH_{2n-2} 和 C_nH_{2n-3} 离子系列组成。十二碳单烯-1-乙酸酯的甲烷-化学电离质谱最显著的特点是 10 个异构体的质谱均具有丰富的质子化分子离子 $(M+H)^+$ 信息,异构体之间 $(M+H)^+$ 的强度差异较大。 $\Delta^2 \sim \Delta^4$ 、 Δ^9 和 Δ^{10} -异构体质子化分子离子的相对强度为 30% 左右; Δ^6 、 Δ^8 -异构体的强度分别为 80%、90%;在 Δ^5 、 Δ^7 、 Δ^{11} -异构体的谱图中, m/z 227 的质子化分子离子是基峰。虽然十二碳单烯-1-乙酸酯的甲烷-化学电离质谱也没有明显的分子离子峰(m/z 226),但是丰富的质子化分子离子峰(m/z 227)提供了此类化合物所有双键位置异构体准确的分子量信息($MW=227-1=226$),这对鉴定化合物的结构极为重要。这些丰度较高的偶电子离子,受其正电荷的引发而产生一系列的 H 原子重排及碎裂反应。十二碳单烯-1-乙酸酯的碎裂途径如图 2 所示。

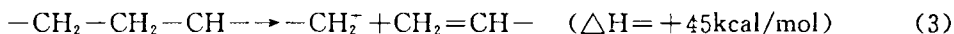
$(M+H)^+$ 的碎裂涉及到两个电子的转移,发生 i 断裂,产生丰度较强的 m/z 167、166 和 165 离子。这些离子形成的机理与 EI 质谱的碎裂方式有很大的差异。在十二碳烯-1-乙酸酯双键位置异构体的 EI 质谱中均观察到单 H、双 H 原子的重排离子(在单 H 的重排碎裂中,电荷留在 m/z 166 的烯烃离子上;在双 H 重排碎裂时,电荷保留在 m/z 61 的重排离子上)。在甲烷-化学电离质谱中,虽然试剂离子与分子间已发生了质子转移产生质子化分子离子,但是从 10 个异构体的 CI 质谱中也观察到 2 个 H 的重排反应,其电荷发生转移留在 m/z 165 的烯烃碎片上(没有观察到明显的 m/z 62 的双 H 重排离子);而单 H 的重排可产生 2 种碎裂过程,其电荷分别留在 m/z 166 和 m/z 61 的碎片上。质子化分子离子经过 i 碎裂过程,失去 $C_2H_4O_2$ 碎片,产生 m/z 167 的碎片离子。

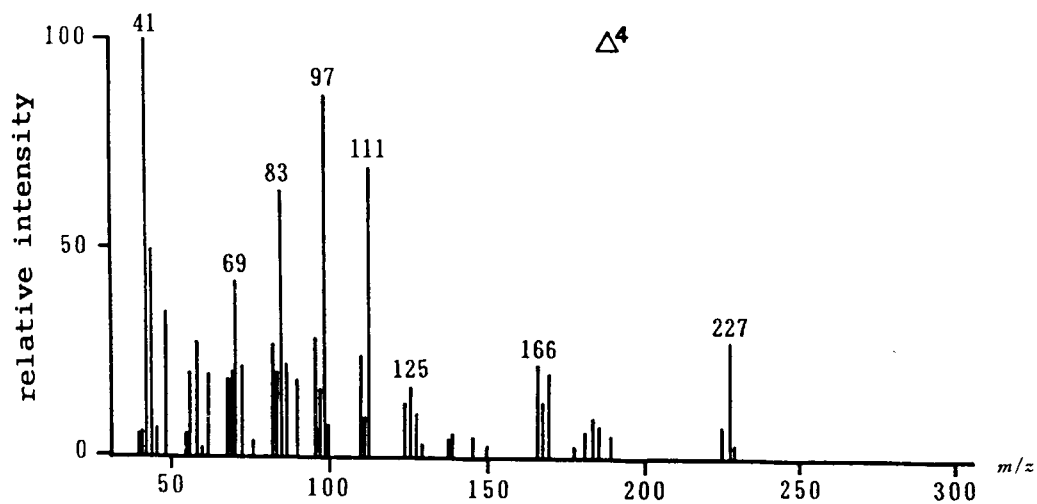
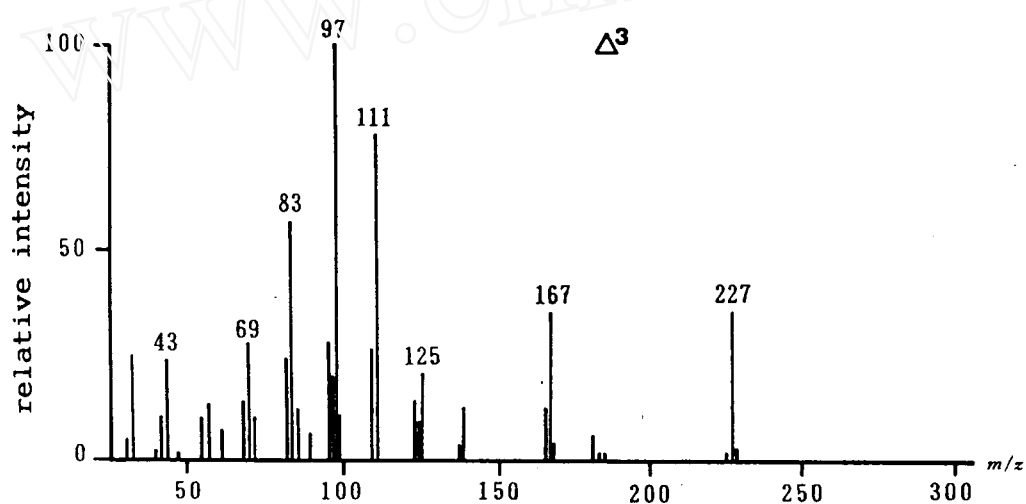
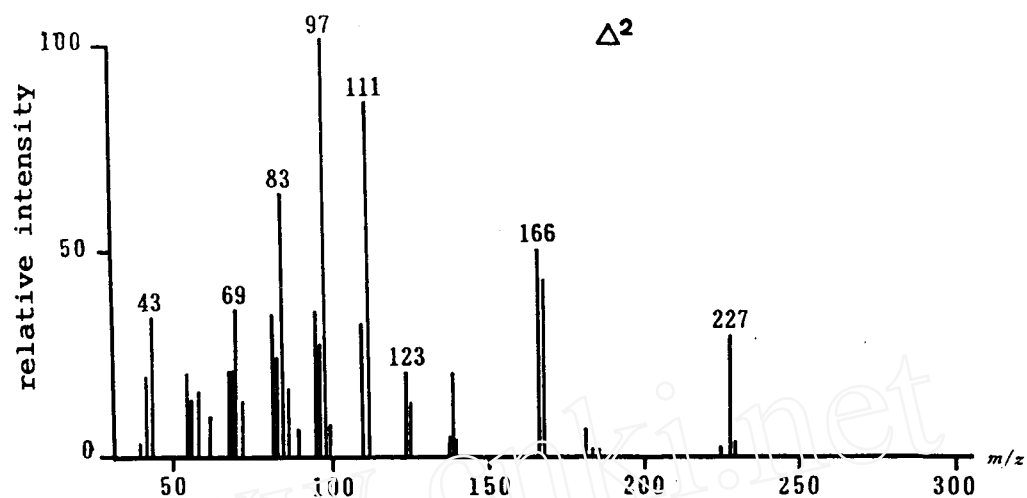
根据 m/z 165、166、167 离子的子离子谱, m/z 165 离子具有失去 C_nH_{2n} 中性碎片而产生 m/z 123、109、95、81 和 67 偶电子离子的碎裂方式; m/z 166 离子失去 C_nH_{2n} 碎片产生 $C_nH_{2n-2}^+$ 系列离子(m/z 138、124、110 和 96),失去 C_nH_{2n+1} 碎片产生 m/z 123、109、95 和 81 的离子系列; m/z 167 离子失去 C_nH_{2n+1} 碎片也可以产生 $C_nH_{2n-2}^+$ 离子系列,失去 C_nH_{2n+2} 碎片产生 $C_nH_{2n-3}^+$ 系列离子,碳链中 C—C 键断裂生成丰富的 m/z 139、125、111、97、83、69 离子系列。

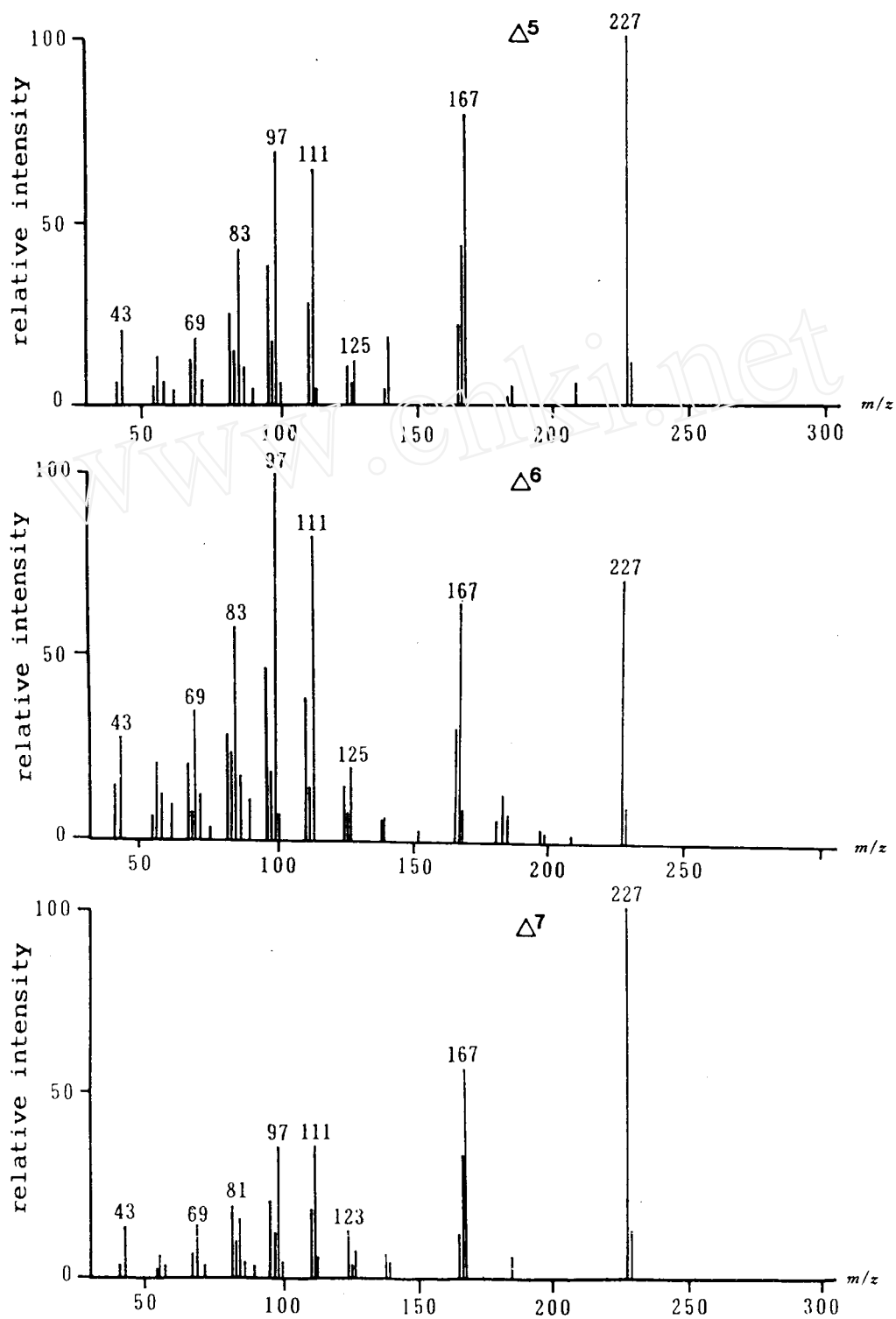
十二碳单烯-1-乙酸酯的甲烷-化学电离质谱另一个显著的特点是具有丰富的碎片离子峰,即经历了广泛的碎裂过程。这主要是由于此类分子中的双键也是反应气离子进攻的焦点之一,双键质子化的热力学表达式如下:

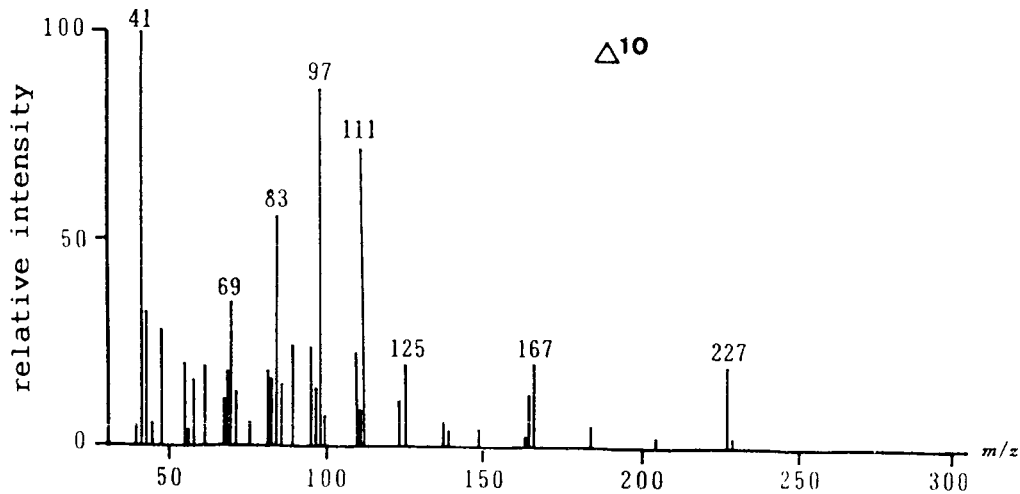
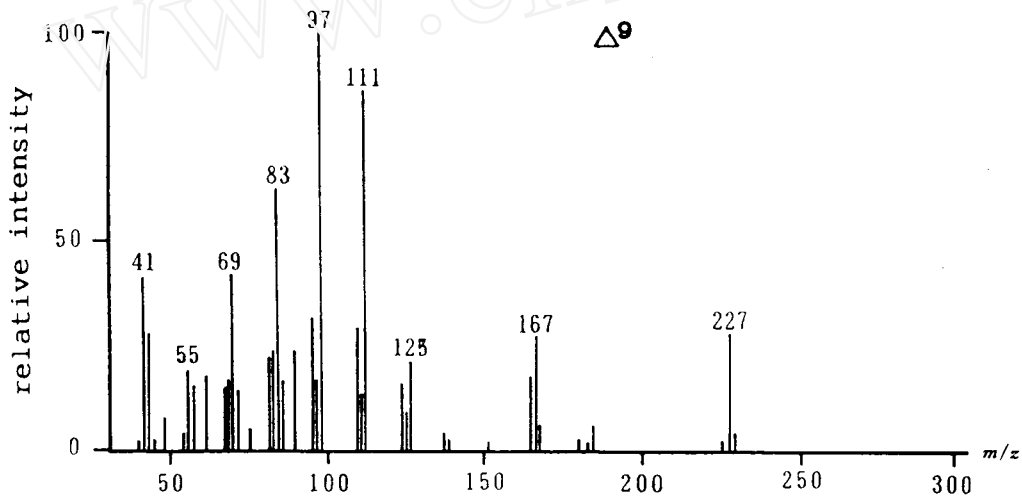
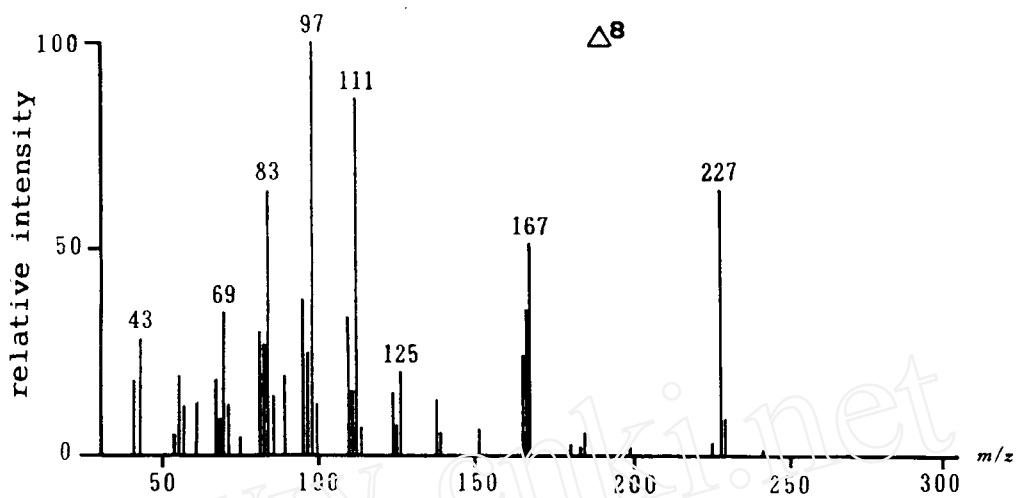


(1)、(2)式质子化产生负的生成热,使产物离子具有极大的激发能,它有足够的能量分解成较小的正碳离子(见(3)式),达到稳定的热力学状态^[8]。









$\Delta^2 \sim \Delta^{11}$ -十二碳单烯-1-乙酸酯质谱的谱形相似(质谱中主要碎片离子的质荷比相同),这说明它们的碎裂方式相同,即离子的碎裂途径与分子中的双键位置无关^[9]。这样可得出如下结论:在甲烷-化学电离条件下,此类异构体的离子在碎裂前或碎裂过程中,由于发生离子内部氢原子的重排,导致双键位置的位移及电荷转移,形成能相互转化的异构化离子的混合物,所以它们的质谱非常相似。

十二碳单烯-1-乙酸酯双键位置异构体质谱间的相似性,可用相似指数描述^[10]:

$$SI = \sum \{Y(j,k) \times [A(j,k) / \sum A(j,k)]\} \times 100 \quad (4)$$

通过对此类化合物 10 个异构体质谱的综合分析,本文提出 $(m_1/z)/m_2/z$ 81/83、95/97、109/111、123/125 和 166/167 五对离子的相对强度比值作为计算相似指数的基本参数,按照式(4)^[10]计算出双键位置异构体质谱间的相似指数,其结果总结在表 1。

表 1 十二碳单烯-1-乙酸酯双键位置异构体甲烷-化学电离质谱间的相似指数*

	Δ^2	Δ^3	Δ^4	Δ^5	Δ^6	Δ^7	Δ^8	Δ^9	Δ^{10}	Δ^{11}
Δ^2	100	82	89	55	69	38	81	77	65	57
Δ^3	85	100	86	57	66	39	78	88	84	49
Δ^4	86	78	100	51	65	35	75	80	70	52
Δ^5	66	48	58	100	89	81	75	52	33	66
Δ^6	76	61	72	91	100	74	86	67	51	65
Δ^7	34	17	20	70	58	100	41	20	8	46
Δ^8	87	77	86	81	88	66	100	83	68	57
Δ^9	81	88	86	70	76	56	86	100	88	48
Δ^{10}	73	87	79	63	69	51	77	90	100	43
Δ^{11}	62	44	55	78	78	65	66	47	30	100

* Δ^x 表示双键位置在 X 的异构体

从表 1 可以看出,双键位置异构体质谱间的相似性差异较大,可以利用此相似指数相互区别十二碳单烯-1-乙酸酯双键位置异构体。

3 结论

十二碳单烯-1-乙酸酯双键位置异构体的甲烷-化学电离质谱不仅给出明显的 $(M+H)^+$ 质子化分子离子,而且具有大量的碎片离子信息,对结构鉴定极为重要。甲烷-化学电离质谱在天然昆虫性信息素结构鉴定中将发挥重要的作用。

致谢:本研究得到张滂教授的支持和王敬尊教授的帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Lofstedt C, Wan Der Pers, J N C *et al.* J Chem. Ecol, 1982; 8: 1305
- 2 孟宪佐, 汪宜惠, 叶孟贤. 昆虫学报, 1985; (28): 142
- 3 Henrick C A. Tetrahedron, 1977; 33: 1945
- 4 Abrams S R, Shaw A C. Org Synth, 1987, 66: 127
- 5 Horiike M, Tanouch M, Hirano C. Agric Biol Chem, 1980; 44: 257
- 6 Uchida M, Mori K, Matsui M. Agric Biol Chem, 1978; 42: 1067
- 7 袁谷. 北京大学博士后研究论文, 1994; 39.
- 8 Field F H. J Am Chem Soc, 1968; 90: 5649
- 9 Yuan G, He M Y, He X R. Org Mass Spectrom, 1993; 28: 873
- 10 Yuan G, He M Y, He X R. Rapid Commun Mass Spectrom, 1993; 7: 1118

Studies on Methane-Chemical Ionization Mass Spectra of Double-Bond Positional Isomers of Dodecenyl Acetates

Yuan Gu

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Received 1994-10-20

Abstract

The chemical ionization mass spectra of $\Delta^2 \sim \Delta^{11}$ -dodecenyl acetates have been investigated using methane as reactant gas. The ten isomers undergo extensive fragmentation to produce the spectra consisting of series of C_nH_{2n-1} , C_nH_{2n-2} and C_nH_{2n-3} ions. The CI spectra of these isomers are very similar and give similar fragmentation patterns, which are dominated by the double bond migration and radical-site rearrangements along the carbon chain with the aid of consecutive rearrangements of hydrogen atoms.

Key Words: dodecenyl acetates, double-bond positional isomers, methane-chemical ionization mass spectra