

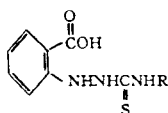
芳氨基硫脲类化合物的质谱研究(I)

张青枝 华国雄* 王 红 王玉炉 马东兰 张深松
(河南师范大学化学系 河南新乡 453002)

[摘要]本文报道了8种新的芳氨基硫脲类化合物即1-(2'-羧基苯基)-4-烷基氨基硫脲的电子轰击质谱(EIMS)。结果表明,该类化合物具有较强的分子离子峰 M^+ ,分子离子的断裂以N-N键和C-N键的断裂为主,并伴随六元环和四元环过渡态氢重排,生成的碎片离子继续脱去水分子或其它小分子,从而产生一系列特征离子,包括骨架重排离子。4-位N上的取代烷基对谱图有一定的影响。

关键词:电子轰击质谱 氢重排 骨架重排 芳氨基硫脲化合物

氨基硫脲及其衍生物不仅具有独特的生理活性^[1,2],还因其强的给电子性,能与多种金属离子配合形成金属螯合物,因而在分析化学领域广泛用作分析试剂^[3,4]。为增加其生理活性和对金属离子的选择性,我们在氨基硫脲分子中引入了具有抗菌和屏蔽作用的苯甲酸基团^[5],合成了一系列新的芳氨基硫脲类化合物即1-(2'-羧基苯基)-4-烷基氨基硫脲[1~8]^[6]。其结构经元素分析、红外光谱、核磁共振光谱分析所证明。本文在B/E和B²/E联动扫描的亚稳测定基础上,对这些新化合物的电子轰击质谱进行了研究。化合物结构如下:



- | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 1 R=CH ₃ | 4 R=n-C ₄ H ₉ | 7 R=CH ₂ CH=CH ₂ |
| 2 R=CH ₂ CH ₃ | 5 R=n-C ₇ H ₁₅ | 8 R=CH ₂ C ₆ H ₅ |
| 3 R=n-C ₃ H ₇ | 6 R=n-C ₈ H ₁₇ | |

1 实验部分

所有实验均在Finnigan MAT-90MS/DS质谱仪上完成。操作条件:加速电压5kV,电子能量70eV,收集电流200 μ A,离子源温度200 $^{\circ}$ C,分辨率1200,扫描范围30~400amu,扫描速度10s/10倍程,B/E和B²/E联动扫描速度2s/10倍程,固体直接进样。

2 结果与讨论

表1给出了上述化合物的主要质谱数据。图1和图2分别是化合物2和8的EIMS谱图。图3和图4分别是化合物2的分子离子及碎片离子联动扫描谱图。

1994年4月4日收

* 现在河南新乡环宇化学品有限公司(453003)

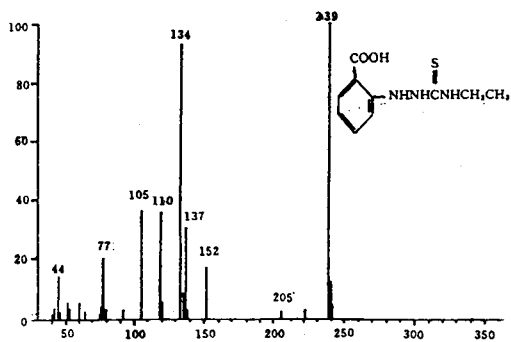


图1 化合物2的EIMS

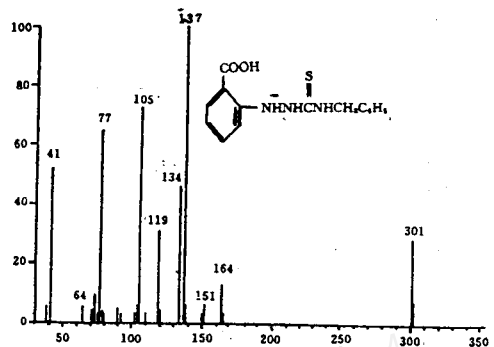


图2 化合物8的EIMS

表1 化合物1~8EIMS谱主要离子及其相对丰度 m/z (RA%)

离子	1	2	3	4	5	6	7	8
M^+	225(100)	239(100)	253(62)	267(9)	309(34)	323(45)	251(10)	361(28)
a	152(11)	152(18)	152(18)	152(4)	152(14)	152(32)	152(1)	152(—)
b	134(86)	134(93)	134(100)	134(18)	134(75)	134(100)	134(27)	134(66)
c	105(15)	105(37)	105(76)	105(23)	105(72)	105(69)	105(69)	105(73)
e	77(56)	77(21)	77(44)	77(10)	77(21)	77(19)	77(15)	77(65)
f	137(11)	137(31)	137(3)	137(9)	137(57)	137(20)	137(82)	137(100)
g	119(—)	119(36)	119(—)	119(7)	119(39)	119(4)	119(25)	119(31)
h	92(7)	92(3)	92(29)	92(8)	92(47)	92(6)	92(—)	92(4)
i	74(56)	88(14)	102(3)	116(—)	158(—)	172(3)	100(1)	150(3)
j	60(2)	60(5)	60(36)	60(39)	60(29)	60(87)	66(6)	60(—)
k	41(44)	41(4)	41(6)	41(100)	41(100)	41(3)	41(100)	41(52)

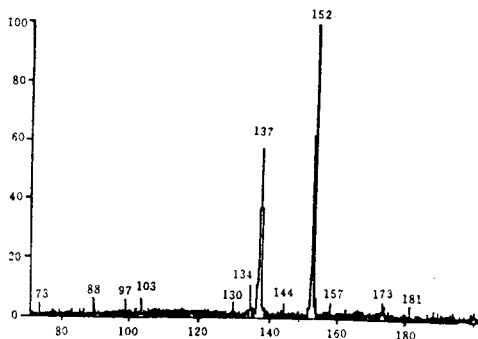
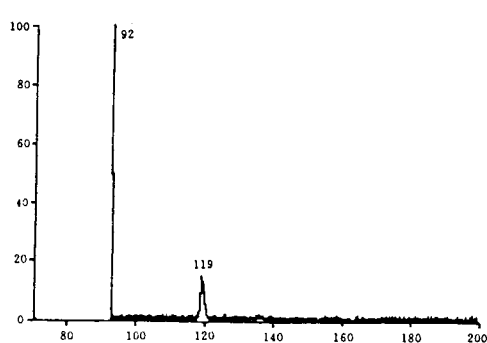


图3 化合物2分子离子的联动扫描谱图

图4 化合物2碎片离子 m/z 92 联动扫描谱图

2.1 分子离子峰(M^+)

由表1和图1、图2可以看出,该类化合物的分子离子峰相当强,尤其是当取代基R链较短时。这可能是因为该类分子除了取代基R之外,其余原子或基团均处于一个大共轭体系中,因此该类分子比较稳定。但在化合物7~8中,分子离子峰的相对强度并没有因为体系的共轭成份增加而增加。

2.2 分子离子峰的特征断裂

2.2.1 C-N 键的断裂及四员环过渡态氢重排

所有化合物均在 m/z 134、105、77 处显示较强的碎片离子峰,其产生机理如图 5。

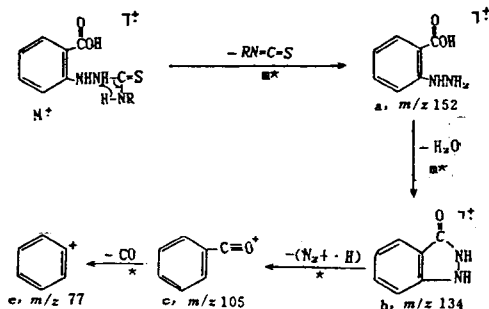


图 5 分子离子的断裂途径 1

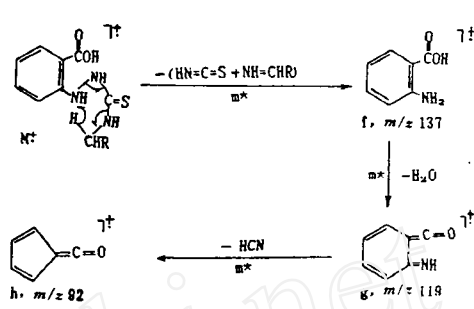


图 6 分子离子的断裂途径 2

如图 5 所示,分子离子首先在硫羰基左侧发生 C-N 断裂,同时伴随着 1 个四员环过渡态氢重排,失去 1 个中性分子异硫氰酸酯($RNCS$),从而在 m/z 152 处产生碎片离子 a。由于羧基和胍基在苯环中处于特别有利的邻位,碎片离子 a 很容易失去 1 分子水,生成更稳定、相对强度也更大的稠杂环离子 b(m/z 134),即 1,2-二氢-3H-吡唑-3-酮离子。杂环离子 b 进一步失去 1 分子氮(N_2)及 1 个氢自由基($\cdot H$),生成碎片离子 c(m/z 105),c 离子继续裂解生成苯炔离子 e(m/z 77)。图中碎片离子 a 和 b 的生成经联动扫描的亚稳测定所证明(m^*),碎片离子 c、e 的生成则可从杂环化合物 1,2-二氢-3H-吡唑-3-酮的标准质谱得到佐证(*)。

2.2.2 N-N 键及 C-N 键的同时断裂及六员环氢重排

如图 6 所示,分子离子通过该途径产生碎片离子 m/z 137、119、92。首先分子离子通过六员环氢重排,使 4-位 N 上取代基 R 的亚甲基氢转移到芳氨基上,同时发生 N-N 键及硫羰基右侧 C-N 键的断裂,失去中性分子异氰酸($HNCS$)和亚胺($NH=CHR'$),从而得到 m/z 137 碎片离子(f),即邻氨基苯甲酸离子。该碎片离子继续脱去 1 分子水,形成碎片离子 m/z 119(g),g 失去 1 分子氢氰酸,形成骨架重排离子 m/z 92(h)。由于碎片离子 m/z 137 比 m/z 152 稳定,因而 m/z 137 失水及继续失去氢氰酸的趋势均不如 m/z 152 失水生成 m/z 134,所以, m/z 119 和 m/z 92 的相对强度并未超过 m/z 137。

上述断裂机理经亚稳离子所证明(m^*),另外,碎片离子 f 的进一步裂解与邻氨基苯甲酸的标准谱一致。

2.2.3 硫羰基两侧 C-N 键的简单裂解

除了上述 2 种主要裂解方式之外,硫羰基两侧 C-N 键的简单裂解也存在,虽然其相对强度都较弱。以硫羰基左侧 C-N 键的断裂为例,可以产生 2 种情况,其一是分子离子失去 1 个硫代酰胺基自由基,产生峰强很弱的偶电子离子 m/z 151,该碎片离子的进一步裂解与 m/z 152 相似。其二是电荷留在硫代酰胺部分,生成偶电子离子 i($RNHC\equiv S^+$)。在化合物 2~7 中。该碎片离子通过麦氏重排失去 1 分子烯烃,从而在 m/z 60 处形成碎片离子 j(图 7)。

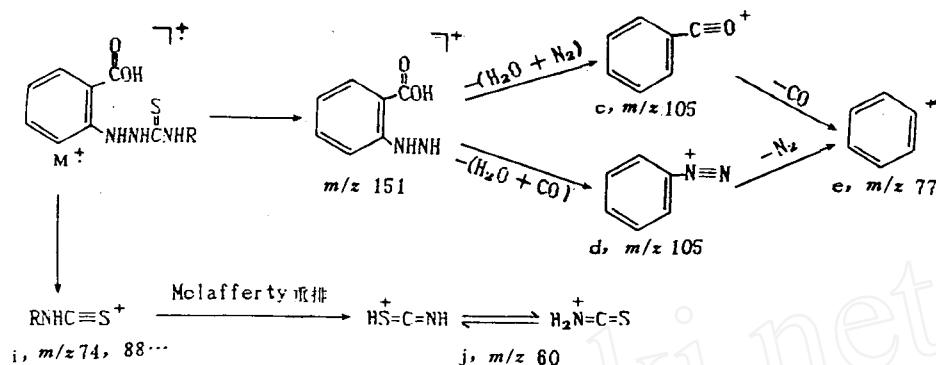


图7 分子离子的断裂途径3

2.2.4 取代基 R 的影响

N-取代基 R 不仅对分子离子峰的相对强度有影响,对该类化合物最重要的 2 个特征峰 m/z 134、137 影响更甚。当 R 是饱和烷基时(化合物 1~6), m/z 134 碎片峰较 m/z 137 更强。反之,当取代基 R 是不饱和基团时,如化合物 7~8 中的烯丙基及苄基,则 m/z 137 碎片离子峰更明显,这可能是由于烯丙基及苄基的亚甲基氢远比烷基的亚甲基氢活泼,因而分子离子更易通过六员环氢重排,使 R 的亚甲基氢转移到氮原子上,形成很强的 m/z 137 峰。

3 致谢

本文曾得到中国科学院化学研究所方一苇教授的指点,谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 M Schimotani. J Pharm Soc, 1952, 72: 400
- 2 P V Arur, N Kulkarni. Indian J Chem 20B, 1984, 12: 1243
- 3 S Komatsu. Chem Soc Japan, 1960, 81: 1623
- 4 T Natio. J Pharm Soc Japan, 1949, 69: 361
- 5 王红. 芳氨基硫脲类化合物的合成. 毕业论文(硕士学位), 河南师范大学, 1992
- 6 F W McLafferty. Interpretation of Mass Spectra, 3rd ed., Mill Valley, California, 1980

Studies on the Mass Spectra of Some New Arylthiosemicarbazide Compounds (I)

Zhang Qingzhi, Hua Guoxiong*, Wang Hong, Wang Yulu

Ma Donglan, Zhang Shensheng

(Department of Chemistry, Henan Normal University,
Xinxiang 453002, China)

Received 1994-04-04

Abstract

Electron impact mass spectra (EIMS) of eight new arylthiosemicarbazide compounds, 1-(2-carboxyl phenyl)-4-alkyl thiosemicarbazides, were reported. It was found that all the mass spectra showed high relative intensity of molecular ions (M^+). The fragmentation pattern of molecular ions was dominated by the dissociation of N—N bond and C—N bond, together with either six-centred or four-centred transition state of hydrogen rearrangement. The resultant fragment ions continued further losses of water or other low molecules, giving rise of a series of characteristic ions, including that of skeletal rearrangement. The mass spectra were slightly influenced by N-substituent R.

KeyWords: EIMS, hydrogen rearrangement, skeletal rearrangement, arylthiosemicarbazide compounds

* Xinxiang Huanyu Chemical Co, Xinxiang 453003, China