

文章编号: 1000-5862(2013)04-0345-04

氢化诺卜基甲酸及其酯类化合物的质谱解析

肖转泉¹, 刘艳², 陈金珠³, 王宗德²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330027; 2. 江西农业大学林学院, 江西 南昌 330045;

3. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 对由氢化诺卜基氯与镁反应, 再和二氧化碳反应合成的氢化诺卜基甲酸及其6个烷基酯进行了质谱分析. 通过对质谱数据的解析, 获得了在70 eV下这些化合物的质谱裂解情况.

关键词: 氢化诺卜基甲酸; 酯类; 质谱分析; 质谱裂解

中图分类号: O 657.63

文献标志码: A

0 引言

为了利用松节油这个世界上产量最大、价格最便宜的精油, 笔者曾以 β -蒎烯为原料合成了诺卜醇及其醚类化合物^[1], 氢化诺卜醇及其醚类、羧酸酯类及卤代物^[2-4], 氢化诺卜酰胺类化合物^[5]. 有些化合物显示出具有一些生物活性^[6-7]. 为了探索具有昆虫拒食、驱避、抑菌、抗肿瘤等生物活性的新品种, 进一步掌握这些活性与化合物结构之间的关系, 笔者近来又以由氢化诺卜醇制得的氢化诺卜基氯(1)为原料, 使之与金属镁在无水乙醚中反应制得氢化诺卜基氯化镁(2), 再和二氧化碳反应, 经酸水解后合成了氢化诺卜基甲酸(3). 后者在草酸作用下分别与甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇进行酯化反应, 合成了氢化诺卜基甲酸的6种烷基酯(4a~4f). 本文对合成得到的化合物3及其6种烷基酯进行了质谱分析(70 eV), 数据列于表1. 并在这些数据的基础上参考文献[8-11], 对它们在70 eV条件下的质谱碎裂进行了讨论. 合成反应过程如图1所示.

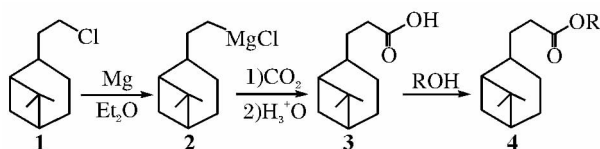


图1 合成反应过程

1 实验部分

1.1 仪器

福立 GC 9790 型气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司); HW-2000 色谱工作站(千谱软件有限公司); Clarus 600C 型质谱仪, Clarus 680 气相色谱仪(美国 PE 公司), EI 源, 70 eV.

1.2 氢化诺卜基甲酸(3)的合成

在反应瓶中加入 2.5 g 去除了表面氧化膜的镁屑、一小粒碘、25 mL 无水乙醚, 于搅拌下往其中慢慢滴加 18.7 g (0.1 mol) 氢化诺卜基氯在 150 mL 无水乙醚中的溶液. 滴完后, 慢慢加热升温至有乙醚回流, 直至镁屑基本消失时停止加热, 冷却至室温. 往反应瓶内添加 100 mL 无水乙醚, 慢慢通入 CO_2 气体约 1.5 h. 于搅拌下滴加 100 mL 10% 的盐酸, 再搅拌约 0.5 h. 经分液漏斗分出酸水层, 水层用乙醚萃取 3 次, 每次 50 mL. 醚层合并后用饱和食盐水洗涤 (2 \times 100 mL), 经无水硫酸钠干燥后蒸馏回收乙醚, 减压蒸馏蒸出产品. 产率 82%, GC 纯度 98.9%.

1.3 氢化诺卜基甲酸烷基酯的合成

在反应瓶中加入 9.8 g (0.05 mol) 氢化诺卜基甲酸、20 mL 苯(或环己烷)、0.06 mol 无水醇、0.2 g 草酸, 搅拌并加热, 共沸脱水, 至反应结束. 冷却后添加 30 mL 苯(或环己烷). 瓶内液用饱和食盐水洗 2 次后用无水硫酸钠干燥, 蒸馏回收溶剂后减压蒸馏

收稿日期: 2013-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(31060101), 国家林业公益性行业科研专项经费课题(201304602) 和广西民族大学林产化学与工程重点实验室基金(GXFC11-07)资助项目.

作者简介: 肖转泉(1939-), 男, 江西安福人, 教授, 主要从事有机化学教学与科研工作.

蒸出产品(6 种烷基酯 **4a** ~ **4f** R 分别为 CH_3 、 C_2H_5 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 、 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) , 产率达 85% 以上 , GC 纯度达 98% 以上.

溶于 3 mL 苯中 , 进行 GC-MS 分析(EI 源 , 70 eV) , 得到 7 个化合物的质谱图与碎片离子及其丰度的数据. 质谱数据列于表 1 , 一些主要碎片离子的丰度列于表 2.

1.4 质谱分析

将化合物 **3** 与 **4a** ~ **4f** 共 7 个化合物各取 1 滴 ,

表 1 7 个化合物的质谱数据

化合物	m/z (% RA , EI 源 , 70 eV)
3	53(25) , 54(11) , 55(72) , 57(11) , 65(12) , 67(88) , 68(15) , 69(88) , 77(20) , 79(82) , 81(100) , 82(77) , 83(27) , 91(25) , 93(42) , 94(28) , 95(36) , 107(84) , 108(12) , 109(11) , 111(16) , 121(22) , 122(35) , 123(44) , 124(18) , 125(15) , 135(13) , 150(5) , 153(3)
4a	53(24) , 54(17) , 55(68) , 59(18) , 67(90) , 68(19) , 69(70) , 74(18) , 77(24) , 79(50) , 80(32) , 81(33) , 81(100) , 82(95) , 83(18) , 87(12) , 91(36) , 92(16) , 93(69) , 94(26) , 95(63) , 98(11) , 105(11) , 107(36) , 108(13) , 109(25) , 121(41) , 122(33) , 123(80) , 133(64) , 134(28) , 135(51) , 154(13) , 155(8) , 163(11) , 167(37) , 178(30) , 195(5.4) , 210(0.7)
4b	53(18) , 54(16) , 55(64) , 65(11) , 67(82) , 68(20) , 69(73) , 70(10) , 77(22) , 79(44) , 80(24) , 81(100) , 82(85) , 83(20) , 85(4) , 88(15) , 91(33) , 92(15) , 93(65) , 94(24) , 95(66) , 107(38) , 109(31) , 119(14) , 121(43) , 122(31) , 123(69) , 134(28) , 135(56) , 136(50) , 137(13) , 178(35) , 181(28) , 195(2.8) , 209(4) , 224(0.7) , 225(0.1)
4c	53(22) , 54(14) , 55(43) , 67(66) , 69(50) , 70(5) , 71(12) , 77(13) , 79(41) , 80(19) , 81(71) , 82(100) , 83(12) , 91(19) , 93(59) , 94(19) , 95(40) , 107(30) , 109(17) , 121(40) , 122(22) , 123(49) , 134(16) , 135(57) , 136(45) , 161(13) , 178(37) , 195(19.5) , 238(0.7)
4d	53(20) , 54(13) , 55(60) , 56(23) , 57(30) , 67(73) , 68(16) , 69(56) , 77(15) , 79(41) , 80(20) , 81(80) , 82(100) , 83(14) , 91(19) , 93(61) , 94(18) , 95(38) , 107(33) , 109(24) , 121(45) , 122(24) , 123(54) , 134(18) , 135(65) , 136(52) , 137(15) , 153(16) , 163(10) , 178(43) , 195(4.6) , 209(16) , 237(3) , 252(0.8) , 253(0.1)
4e	53(18) , 54(13) , 55(58) , 67(68) , 68(17) , 69(65) , 70(18) , 71(24) , 73(12) , 77(13) , 79(41) , 80(17) , 81(81) , 82(100) , 83(16) , 93(50) , 94(18) , 95(36) , 107(32) , 109(22) , 121(46) , 122(28) , 123(63) , 134(27) , 135(65) , 136(65) , 137(14) , 139(12) , 141(14) , 153(21) , 163(14) , 178(48) , 179(9) , 195(5.3) , 223(14) , 251(3) , 266(1) , 267(0.2)
4f	53(15) , 54(12) , 55(67) , 56(16) , 57(17) , 67(57) , 69(63) , 79(35) , 80(17) , 81(60) , 82(100) , 83(17) , 85(13) , 91(17) , 93(45) , 94(14) , 95(37) , 107(28) , 109(20) , 121(37) , 122(25) , 123(64) , 134(24) , 135(58) , 136(65) , 137(13) , 139(13) , 153(19) , 163(12) , 178(51) , 195(5.6) , 237(12) , 265(2) , 280(0.8) , 281(0.2)

表 2 7 个化合物的质谱图中一些主要碎片离子的相对丰度成

%

化合物	碎片离子的 m/z												
	55	67	69	77	79	80	81	82	83	91	93	94	95
3	72	88	88	20	82		100	77	27	25	42	28	36
4a	68	90	70	24	51	32	100	96	18	36	69	26	63
4b	65	82	73	22	44	24	100	85	20	33	65	24	66
4c	43	66	50	13	41	19	71	100	13	19	59	19	34
4d	60	73	56	15	41	20	80	100	15	19	61	18	38
4e	58	68	65	13	41	17	81	100	16	20	51	18	36
4f	67	57	63	11	36	17	61	100	17	17	45	14	37

续表 2

化合物	碎片离子的 m/z												
	107	109	121	122	123	124	134	135	136	150	178	195	M^+
3	84	11	22	35	44	18		13		5.4			
4a	37	13	41	33	80	11	28	51	10	5.2	30	5.4	0.7
4b	38	31	43	31	69	10	28	56	50	7.2	35	2.8	0.7
4c	30	17	40	22	48	9	16	57	47	7.8	37	19.5	0.7
4d	33	24	45	24	55	10	18	65	52	8.9	43	4.6	0.8
4e	32	22	46	28	63	12	27	65	65	9.9	48	5.3	0.9
4f	28	20	38	25	64	11	24	50	65	8.8	51	5.6	0.8

2 结果与讨论

2.1 分子离子峰

氢化诺卜基甲酸(3)未给出分子离子峰,6个酯化合物虽有分子离子峰,但其丰度低于1%,说明这些化合物在70 eV EI源条件下所得到的分子离子是非常不稳定的,一生成以后就立即发生分解。

2.2 基峰

从表1和表2所列的数据可以看出,氢化诺卜基甲酸(3)与其甲酯(4a)、乙酯(4b)的质谱基峰(丰度100)的 m/z 为81,而其余4个酯(4c~4f)的基峰的 m/z 均为82。质量为81的碳氢原子组合为 C_6H_9 ,而质量为82的碳氢原子组合为 C_6H_{10} 。无论是 C_6H_9 或是 C_6H_{10} 都应该是这些化合物。

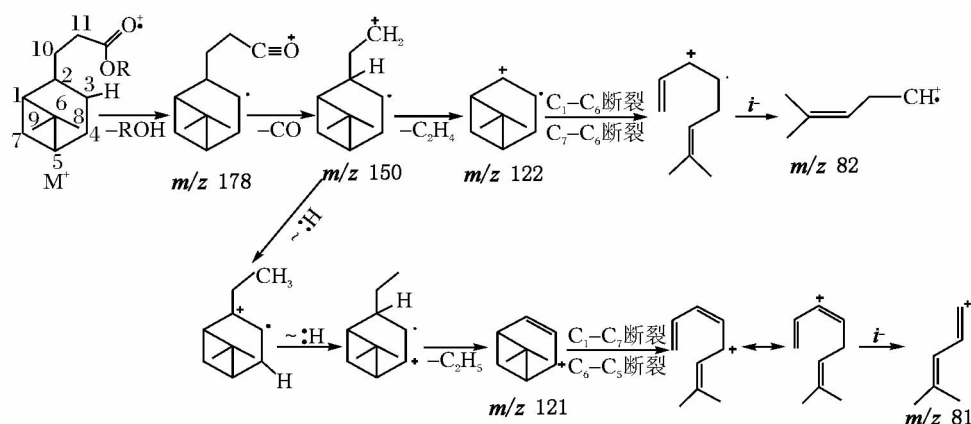


图2 m/z 为81、82的离子(基峰)的形成

2.3 McLafferty 重排

长碳链的羧酸的酯在质谱分析中都会发生McLafferty重排。通过这个重排,分子离子中羰基旁边的 $\alpha\beta$ 碳-碳键断裂, γ -碳原子的1个氢原子转移到羰基氧原子上,产生质量数较小的碎片离子与1个中性分子^[8]。就氢化诺卜基甲酸及其烷基酯来说,应产生质量数为136与 $M-136$ 的2个碎片。一般情况下,离子的正电荷落在原羰基氧原子上。但从表1与表2所列出的数据看来,6个酯的质谱中均有 m/z 为136的碎片离子,而且丰度在45以上(仅甲酯为10),然而除甲酯与乙酯有 m/z 为 $M-136$ 的碎片离子(甲酯74,丰度18;乙酯88,丰度11)外,其余4个酯未产生这种碎片离子。说明酯的麦氏重排产生的碎片离子正电荷主要落在碳氢化合物(烯烃)的碳原子上。

羧酸的烷基酯也会在烷基部分迁移氢(带着1对电子)至羰基氧原子(带正电荷)上,而产生1个

双环结构部分的离子碎片发生环开裂与键断裂形成的。如图2所示,这些化合物的分子离子(M^+)失去ROH(化合物3的为水,化合物4的为醇)分子而产生 m/z 为178的碎片离子。这个离子有一定的稳定性,除化合物3的质谱图上未显示出来以外,酯的质谱图上该离子的丰度为30~50,且随酯分子中R基团的增大其丰度也逐渐加大。但该离子毕竟还不是很稳定,它失去羰基(CO),产生 m/z 为150的碎片离子,进而失去1分子乙烯(C_2H_4)而产生 m/z 为122的碎片离子。后者发生 C_1-C_6 键与 C_7-C_5 键的断裂将双环结构破裂,再发生异裂(i -)形成 $C_6H_{10}^+$ (m/z 为82)。 m/z 为150的碎片离子发生2次氢迁移后形成一新的离子自由基,失去乙基后产生 m/z 为121的离子,再发生 C_1-C_7 键与 C_6-C_5 键的断裂开环,再异裂形成 $C_6H_9^+$ (m/z 为81)。

烷基正离子(m/z 为 M -羧酸)。从表1看出,4d有 m/z 为56的碎片离子,丰度24;4e 70(18);4f 84(9)。它们就是这又一方向的麦氏重排所产生的。4b与4c也应有 m/z 分别为28与42的离子,但因质谱分析中数据处理的限制而未能检出。

2.4 其他主要碎片离子的形成

m/z 为195的离子是这几个烷基酯的分子离子失去烷基后产生的(M^+-R)。羧酸酯4的分子离子发生 α -断裂(羰基与旁边的 α -碳原子C-C键断裂)失去COOR,则产生 m/z 为151的碎片离子,该离子在质谱上几乎没有显示,是因为它产生后就立即裂解,失去1个甲基(CH_3)则生成 m/z 为136的离子;失去 C_2H_4 ,则产生 m/z 为123的离子。后者发生开环与异裂,产生 m/z 为69、83的离子;还可以产生 m/z 分别为108、95、80等的碎片离子。这些过程在文献[11]已作过描述。本文2.2节中所述的 m/z 为150的离子也会发生失去甲基(CH_3)产生 m/z 为

135 的离子,如文献[11]已描述的还会产生 m/z 分别为 107、79、94、93 等离子。

3 结束语

氢化诺卜基甲酸烷基酯的质谱分析表明,化合物的分子离子峰很小,均有 $M^+ - R$ 离子与丰度较高的 $M^+ - ROH$ 离子以及由该离子失去 C_2H_4 、 CH_3 、 C_2H_5 ,发生氢与甲基的迁移与桥环结构的环开裂等裂解方式而形成的碎片离子,且丰度较高,甚至成为基峰。

4 参考文献

- [1] 肖转泉,傅艳艳,汪美荣,等.由 β -蒎烯合成诺卜醇的醚类化合物[J].精细化工,1999,16(增刊):357-360.
- [2] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等.氢化诺卜醇及其烷基醚的合成与表征[J].化学研究与应用,2012,24(1):123-126.
- [3] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等.氢化诺卜醇及其羧酸酯的合成与结构分析[J].江西师范大学学报:自然科学版,2012,36(1):12-15.
- [4] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等.氢化诺卜醇及其卤代物的合成与结构分析[J].林产化学与工业,2012,32(1):39-42.
- [5] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等.氢化诺卜酸及其酰胺的合成[J].化学研究与应用,2013,25(2):245-248.
- [6] 韩招久,王宗德,姜志宽,等.桥环萜类化合物的合成及其对蚂蚁驱避活性的研究[J].江西农业大学学报:自然科学版,2008,30(4):586-591.
- [7] 韩招久,王宗德,姜志宽,等.萜类化合物对小菜蛾幼虫的拒食活性[J].昆虫知识,2007,44(6):863-867.
- [8] 麦克拉弗帝 F W.质谱分析[M].3版.王光辉,姜龙飞,汪聪慧,译.北京:化学工业出版社,1987.
- [9] 西弗尔斯坦 R M,巴斯勒 G C,英里尔 T C.有机化合物光谱鉴定[M].2版.姚海文,译.北京:科学出版社,1988.
- [10] 吴苏琴,肖转泉,彭兰花.内型异茨烷基炔类酮类化合物的质谱分析[J].江西师范大学学报:自然科学版,2003,27(3):369-372.
- [11] 肖转泉,刘显亮,赵玲华,等.氢化诺卜醇及其醚类与酯类化合物的质谱分析[J].江西师范大学学报:自然科学版,2011,35(5):522-525.

Mass Spectrometric Analysis of Hydronopylformic Acid and Its Esters

XIAO Zhuan-quan¹, LIU Yan², CHEN Jin-zhu³, WANG Zong-de²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China;

2. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China;

3. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China)

Abstract: Mass spectrometric data of hydronopylformic acid and its six ether derivatives were analyzed. Hydronopylformic acid was synthesized from the reaction of CO_2 and hydronopyl magnesium chloride which was prepared through the Grignard reaction of hydronopyl chloride and magnesium. Mass cleavage characteristics of these compounds under 70 eV was discussed according to the MS spectrometric data.

Key words: hydronopylformic acid; ester; mass spectrometric analysis; mass cleavage

(责任编辑:刘显亮)