

## CHUYỂN VỊ H TỚI N, O VÀ S QUA TRẠNG THÁI CHUYỂN TIẾP VÒNG 4 HOẶC 5 CẠNH TRONG PHẢN ỨNG PHÂN MẢNH Ở PHỔ EI MS

Đến Tòa soạn 01-8-2008

NGUYỄN HỮU ĐỈNH, HOÀNG THỊ TUYẾT LAN, PHẠM VĂN HOAN

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

### ABSTRACT

*EI MS of several of series of organic compounds were interpreted. It is demonstrated that: for compounds containing >N-N=CH- group, the fragmentation reaction is characterized by a rearrangement with a migration of H to N via four-membered ring transition state ; for compounds containing -O-CH<sub>2</sub>-COOH , -O-CH<sub>2</sub>-CONH- or -S-CH<sub>2</sub>-COOH group, a rearrangement of H to O, N or S via five-membered ring transition state happened.*

### I - MỞ ĐẦU

Trong phương pháp EI MS phân tử bị bắn phá bằng chùm electron năng lượng tới 70 eV, trong khi đó năng lượng ion hoá phân tử hợp chất hữu cơ thường chỉ vào khoảng 7 - 15 eV. Vì thế, năng lượng dư thừa trong ion phân tử đủ để gây ra sự phân cắt mọi liên kết của nó tạo ra vô số cation. Tuy nhiên chỉ có những cation nào đủ bền mới tới được bản tiếp nhận và trên phổ mới xuất hiện pic tương ứng [1, 2].

Trong nhiều trường hợp, cation bền được tạo thành do xảy ra sự chuyển vị. Điển hình là chuyển vị McLafferty gặp ở các hợp chất chứa các nhóm C=O (axit cacboxylic, este, amit), C=N (imin, hidrazon, oxim, semicacbazon), S=O (este của axit sunfonic). Chuyển vị McLafferty có thể được xem như sự phân cắt  $\beta$  kèm theo sự dịch chuyển nguyên tử H tới dị tử do tạo ra trạng thái chuyển tiếp vòng 6 cạnh [1, 2].

Mới đây, khi nghiên cứu phổ EI MS của một số dãy hidrazon, axit, hidrazit, chúng tôi thu được nhiều bằng chứng về sự chuyển vị H tới N, O và S không theo kiểu chuyển vị McLafferty mà

theo kiểu tạo ra trạng thái chuyển tiếp vòng 4 hoặc 5 cạnh như sẽ trình bày dưới đây.

### II - THỰC NGHIỆM

Các chất nghiên cứu thuộc 4 dãy khác nhau, cấu trúc của chúng đã được xác định bằng cách phối hợp các phương pháp phổ IR, 1D NMR, 2D NMR và MS [3 - 5]. Công thức cấu tạo của các chất nghiên cứu được trình bày ở hình 1.

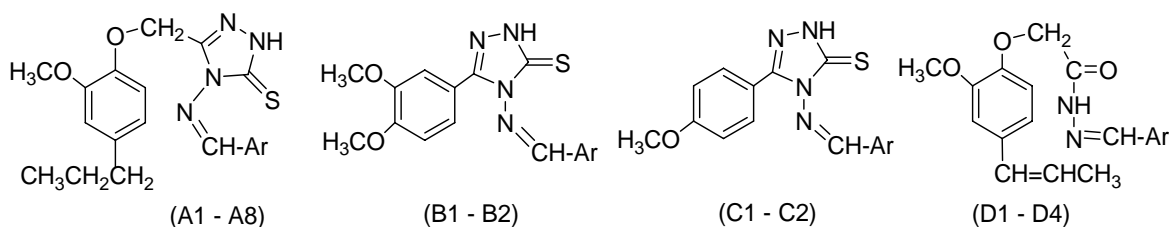
Phổ EI MS của các chất dãy A, dãy C, dãy D được ghi trên máy Hewlett Packard Massspectrometer 5989B MS tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, của các chất dãy B - trên máy AutoSpec Premier (USA), tại Khoa Hoá học, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội. Giá trị m/z và cường độ tương đối (tính ra %) của pic ion phân tử và các pic chính tiếp sau pic ion phân tử được trình bày ở bảng 1.

### II - THẢO LUẬN

Để làm thí dụ, ở hình 2 có dẫn ra một phần phổ EI MS của A1. Giống như ở phổ của A1, ở phổ của A2 - A8, sau pic ion phân tử đều có các

pic với m/z bằng 279, 166, 165, 137 có cường độ lớn (bảng 1), trong đó pic 166 là pic cơ bản (cường độ tương đối 100%, riêng ở A3 pic 166

có cường độ 84%). Các pic khác, như 351, 293 248, 217, 204 (hình 2), có cường độ không đáng kể.



Hình 1: Công thức cấu tạo chung của các dãy hợp chất nghiên cứu (Ar: xem ở bảng 1)

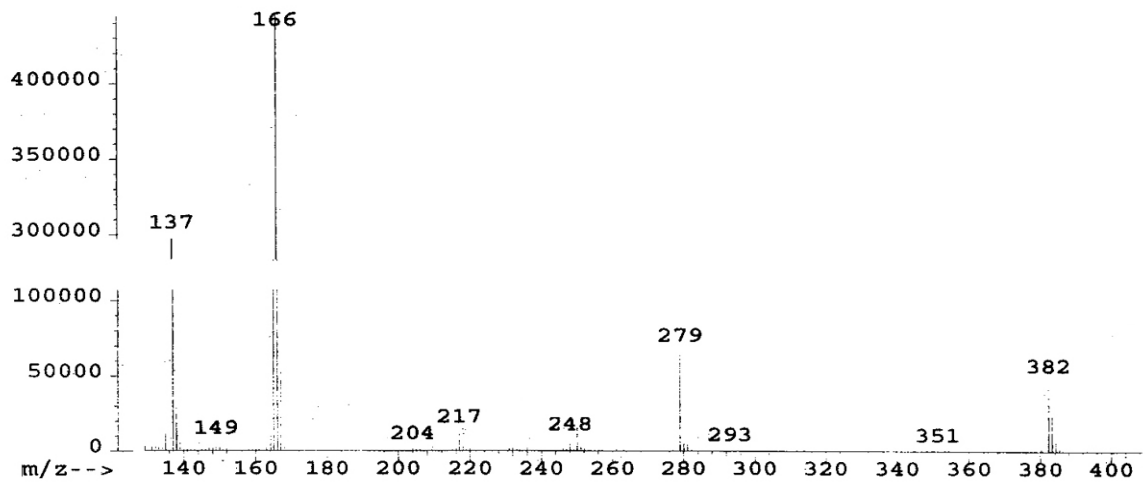
Bảng 1: Các pic chính trên phổ khối lượng của các chất nghiên cứu

Hợp chất	Ar	M (tính)	m/z (cường độ tương đối, %)
A1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	382	382 (17), 279 (25), 166 (100), 165 (50), 137 (75)
A2	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	396	396 (8), 279 (16), 166 (100), 165 (45), 137 (69)
A3	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	398	398 (5), 279 (18), 166 (84), 165 (40), 137 (100)
A4	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	412	412 (4), 279 (20), 166 (100), 165 (50), 137 (83)
A5	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	416	412 (2), 279 (6), 166 (100), 165 (50), 137 (80)
A6	pyrrol-2-yl	371	371 (9), 279 (9), 166 (100), 165 (41), 137 (89)
A7	5-metylfur-2-yl	386	386 (7), 279 (7), 166 (100), 165 (40), 137 (78)
A8	pyrid-3-yl	383	383 (28), 279 (15), 166 (100), 165 (63), 137 (83)
B1	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	385	385 (4), 237 (100), 222 (42), 194 (32)
B2	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	385	385 (9), 237 (100), 222 (45), 194 (27)
C1	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	355	355 (10), 207 (100), 192 (12), 164 (4)
C2	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	340	340 (15), 207 (100), 192 ((11), 164 (6)
D1	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	358	358 (35), 164 (100), 149 (19), 121 (9)
D2	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	358	358 (22), 164 (100), 149 (16), 121 (10)
D3	fur-2-yl	313	313 (20), 164 (100), 149 (18), 121 (8)
D4	pyrid-3-yl	324	324 (27), 164 (100), 149 (15), 121 (12)

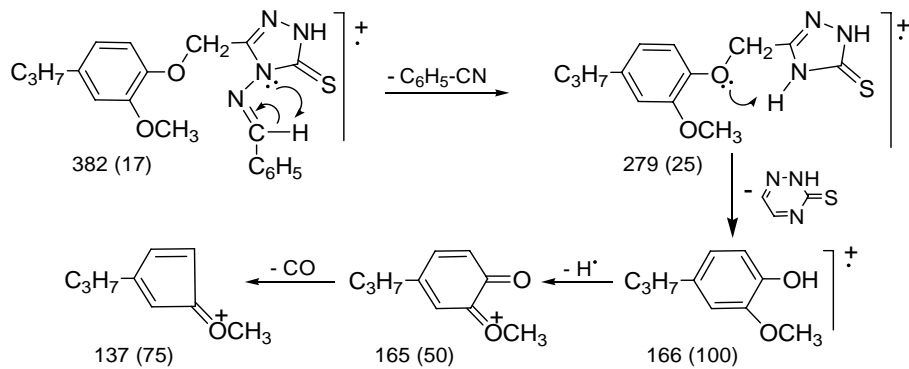
Dựa vào hình 2 và các quy tắc chi phối sự phân mảnh trong phương pháp EI MS [6] có thể giải thích sự hình thành các pic 279, 166, 165 và 137 trên phổ của các hợp chất dãy A thông qua trường hợp của A1 như ở sơ đồ 1.

Phổ EI MS của các hợp chất dãy B được đặc trưng bởi các pic mạnh với m/z bằng 237, 222 và 194. Chúng tôi cho rằng sự phân mảnh ion phân tử của các hợp chất dãy B xảy ra tương tự nhau và được minh họa bằng trường hợp của B1 như ở sơ đồ 2.

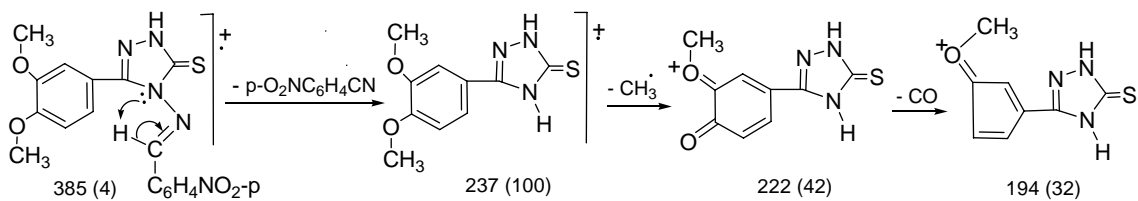
Phổ EI MS của các hợp chất dãy C được đặc trưng bởi các pic với m/z bằng 207, 192 và 164. Sự phân mảnh của ion phân tử các hợp chất dãy C cũng xảy ra tương tự nhau và được giải thích thông qua trường hợp C1 như ở sơ đồ 3.



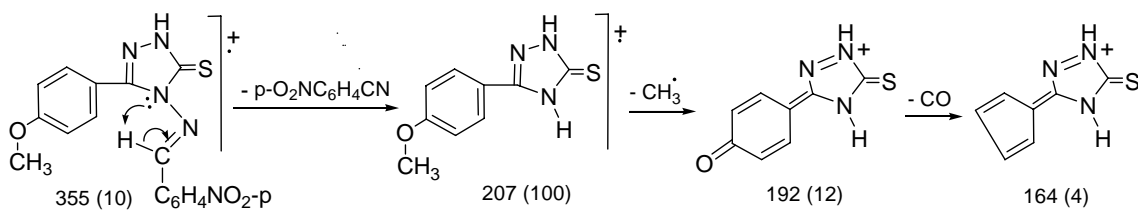
Hình 2: Một phân phổ EI MS của hợp chất A1



Sơ đồ 1: Sự phân mảnh của  $[A1]^+$  (giá trị m/z và cường độ tương đối được ghi dưới mỗi công thức)



Sơ đồ 2: Sự phân mảnh của  $[B1]^+$

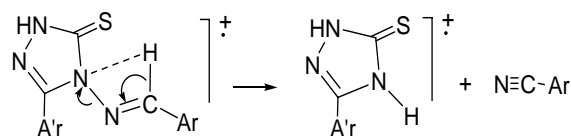


Sơ đồ 3: Sự phân mảnh của  $[C1]^+$

Ở cả 3 sơ đồ phân mảnh trên con đường dẫn đến pic ion cơ bản (pic có cường độ mạnh nhất) đều đi qua giai đoạn chuyển vị nguyên tử H đến nguyên tử N thông qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh như ở sơ đồ 4. Có thể hình dung sự tạo thành và biến đổi của trạng thái chuyển tiếp ở sơ đồ 4 như sau: Tương tác giữa cặp electron chưa chia của N dị vòng với H của nhóm imin dẫn tới hình thành liên kết N-H, đồng thời 2 cặp electron  $\sigma$  chuyển dịch theo chiều mũi tên cong, một cặp trả lại cho N dị vòng, cặp kia trở thành liên kết  $\pi$  giữa C và N tạo ra liên kết ba  $C\equiv N$ .

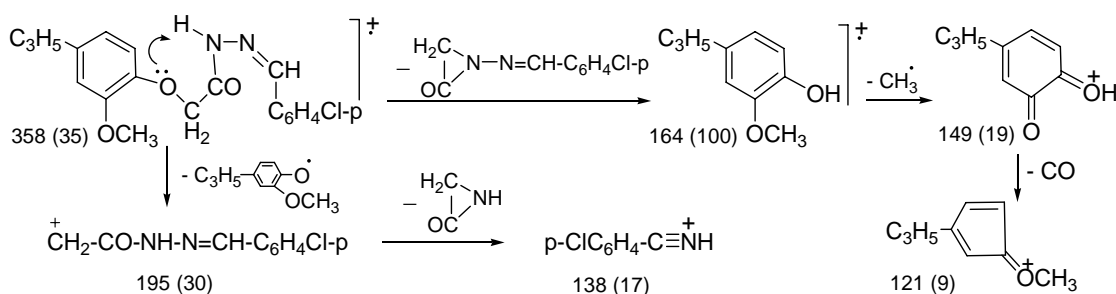
Thông thường thì trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh là không thuận lợi vì kém bền. Tuy nhiên trong trường hợp của 3 dãy hợp chất nêu trên do trạng thái chuyển tiếp đó dẫn đến tạo thành hợp chất nitril Ar-CN và ion mảnh bền

vững nên kiểu phân mảnh qua trạng thái chuyển tiếp đó vẫn cạnh tranh được với các kiểu phân mảnh khác.



Sơ đồ 4: Chuyển vị H đến N qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh

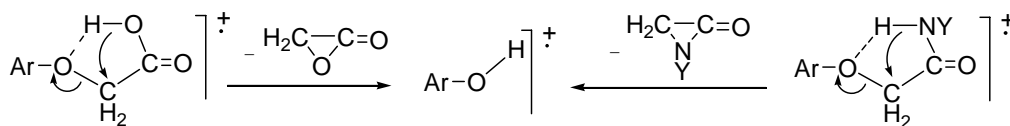
Đối với các hợp chất dãy D, pic ion cơ bản 164 (100%) chỉ có thể được giải thích do sự tạo thành trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh như ở sơ đồ 5. ở dãy này còn xảy ra sự phân cắt liên kết O-CH<sub>2</sub> làm xuất hiện các pic khác, như pic 195 (30%) đối với D1 (sơ đồ 5).



Sơ đồ 5: Sự phân mảnh của [D1]<sup>+</sup>

Ở sơ đồ 1, ngoài sự chuyển vị qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh, còn xảy ra sự chuyển vị qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh trong sự hình thành ion 166 (100%) từ ion 279 (25%). Trước đây [7] khi nghiên cứu phổ EI MS của một số axit aryloxiaxetic và hidrazit của chúng,

chúng tôi cũng đã nhận xét rằng: sự tạo ra ion [ArOH]<sup>+</sup> từ ion phân tử [ArOCH<sub>2</sub>COOH]<sup>+</sup> hoặc ion phân tử [ArOCH<sub>2</sub>CONHY]<sup>+</sup> (Y = H, NH<sub>2</sub>, NHR, ...) chỉ có thể giải thích bằng sự chuyển vị nhờ tạo thành trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh được tóm tắt như trong sơ đồ 6.



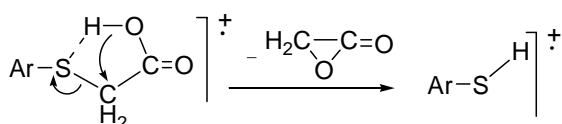
Sơ đồ 6: Sự chuyển vị H đến O qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh

Khác với ở trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh (sơ đồ 4), ở sơ đồ 6 liên kết hydro giữa O ở nhóm ArO với H ở nhóm OH hoặc NH làm dễ dàng cho việc tạo thành trạng thái chuyển tiếp

vòng 5 cạnh mà ở đó cặp electron chưa chia của O đón nhận lấy proton, 2 cặp electron  $\delta$  chuyển dịch theo chiều mũi tên cong, một cặp chuyển đến O, cặp kia tạo liên kết O-CH<sub>2</sub> hoặc N-CH<sub>2</sub>

hình thành vòng 3 cạnh tách ra.

Trong công trình trước đây [8], chúng tôi đã nhận thấy một hướng chung trong sự phân mảnh của nhiều dãy hợp chất dị vòng có nhóm  $-S-CH_2-COOH$  là sự tách lacton  $C_2H_2O_2$ . Sự tách lacton như thế chỉ có thể giải thích được bởi sự phân mảnh qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh biểu diễn như ở sơ đồ 7.



Sơ đồ 7: Sự chuyển vị H đến S qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh

Như trên đã thấy, chuyển vị nhờ sự tạo thành trạng thái chuyển tiếp vòng 4 và 5 cạnh không phải là hiện tượng đơn lẻ, nó xảy ra ở nhiều dãy hợp chất có cấu tạo khá khác nhau. Nhờ trạng thái chuyển tiếp vòng 4 hoặc 5 cạnh như trên ta có thể giải thích được những quá trình phân mảnh mà ở đó ngoài sự phân cắt liên kết còn có sự chuyển nguyên tử H từ hợp phần này sang hợp phần khác của ion bị phân mảnh.

#### IV - KẾT LUẬN

Từ sự phân tích phổ EI MS của nhiều dãy hợp chất khác nhau, chúng tôi đã chứng tỏ rằng: Đối với các hợp chất chứa cấu tạo  $>N-N=CH-$  có sự chuyển vị H từ nhóm imin ( $-N=CH-$ ) tới  $>N-$  qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh; Đối với các hợp chất chứa cấu tạo  $-O-CH_2COOH$ ,  $-O-CH_2-CONHY$  hoặc  $-O-S-CH_2COOH$  có sự

chuyển vị H từ nhóm OH hoặc nhóm NH tới O hoặc S qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh. Những chuyển vị như trên có thể được vận dụng một cách tiện ích trong phân tích phổ EI MS của các hợp chất hữu cơ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zec. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Georg. Thieme Verlag Stuttgart, New York (1997).
2. Alison E. Ashcroft. Ionization Methods in Organic Mass Spectrometry. The Royal Society of Chemistry, UK (1997).
3. Phạm Văn Hoan, Nguyễn Hữu Đĩnh. Tạp chí Hoá học, T. 45 (2), Tr. 131 - 135 (2007).
4. Nguyen Huu Dinh, Nguyen Hien. Journal of Chemistry, T. 45 (6), 763 - 767 (2007).
5. Nguyễn Hữu Đĩnh, Dương Quốc Hoàn, Nguyễn Hữu Cảnh, Nguyễn Hiền, Đoàn Thị Lan Hương. Tạp chí Hoá học, T. 43 (4), Tr. 437 - 441 (2005).
6. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. Ứng dụng phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử. Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội (1999).
7. Nguyễn Hữu Đĩnh, Nguyễn Văn Tông, Phạm Văn Hoan. Tuyển tập công trình Hội nghị Khoa học và công nghệ Hoá hữu cơ Toàn quốc lần thứ nhất, 1999, Tr. 244 - 247.
8. Phạm Văn Hoan, Nguyễn Hữu Đĩnh, Nguyễn Văn Tông. Tạp chí Hoá Học, T. 43 (3), Tr. 265 - 269 (2005).

Tác giả liên hệ: **Nguyễn Hữu Đĩnh**  
Khoa Hóa học,  
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.