

PHỔ KHỐI LƯỢNG CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT AMIT CỦA AXIT BENZOIC THẾ

Đến Tòa soạn 4-12-2007

NGUYỄN THỊ THU LAN, TRƯƠNG THỊ PHƯƠNG THANH

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

SUMMARY

Some amides of substituted benzoic acid were synthesized. Their mass spectra have been investigated to find out the structure of fragments corresponding to the mass of peaks and their fragment process.

I - MỞ ĐẦU

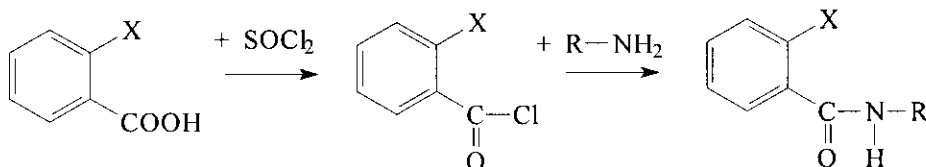
Cùng với phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối hiện nay đang là một công cụ hữu hiệu để chứng minh công thức cấu tạo của các chất trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ [1]. Trước đây, chúng tôi đã công bố việc tổng hợp và xác định cấu trúc của một số dẫn xuất amit của axit benzoic thế.

Trong bài báo, chúng tôi muốn tìm hiểu kĩ hơn về phổ khối của chúng.

II - THỰC NGHIỆM

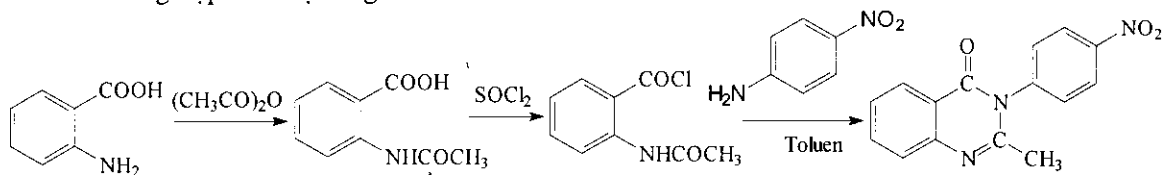
Các phản ứng tổng hợp được tiến hành theo sơ đồ sau:

- Tổng hợp amit vòng thơm:



X: -H, R: -C₆H₅; X: -H, R: -C₆H₄NO₂; X: -OH, R: -C₆H₅
X: -p-OCOC₆H₄OH, R: -p-C₆H₄NO₂; X: -OH, R: -o-C₃H₄COOH

- Tổng hợp amit dị vòng:



Chúng tôi tổng hợp được 6 dẫn xuất amit của axit benzoic thế. Các chất được tinh chế bằng phương pháp kết tinh lại, sau đó được xác định độ tinh khiết bằng phương pháp đo nhiệt độ

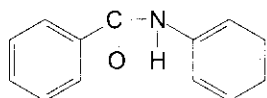
nóng chảy, phương pháp sắc kí bản mỏng (dung môi *iso*-propanol:nước:ammoniac = 12:1:1). Các phương pháp phổ: IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, phổ mô phỏng ¹H-NMR, ¹³C-NMR đã

khẳng định các chất tổng hợp có cấu trúc đúng như dự đoán [2].

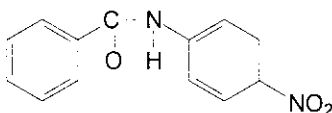
Phổ MS của các chất nghiên cứu được đo trên máy 5989 B Hewlett-Packard mass spectrometer tại phòng Nghiên cứu cấu trúc

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

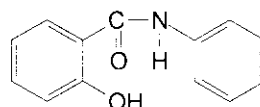
Các sản phẩm được kí hiệu từ M1 đến M6 với công thức cấu tạo như sau:



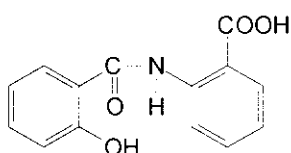
M1



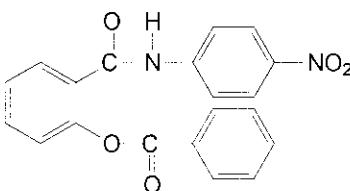
M2



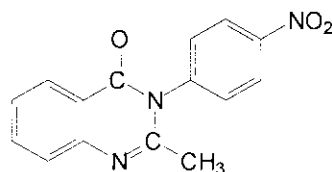
M3



M4



M5



M6

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

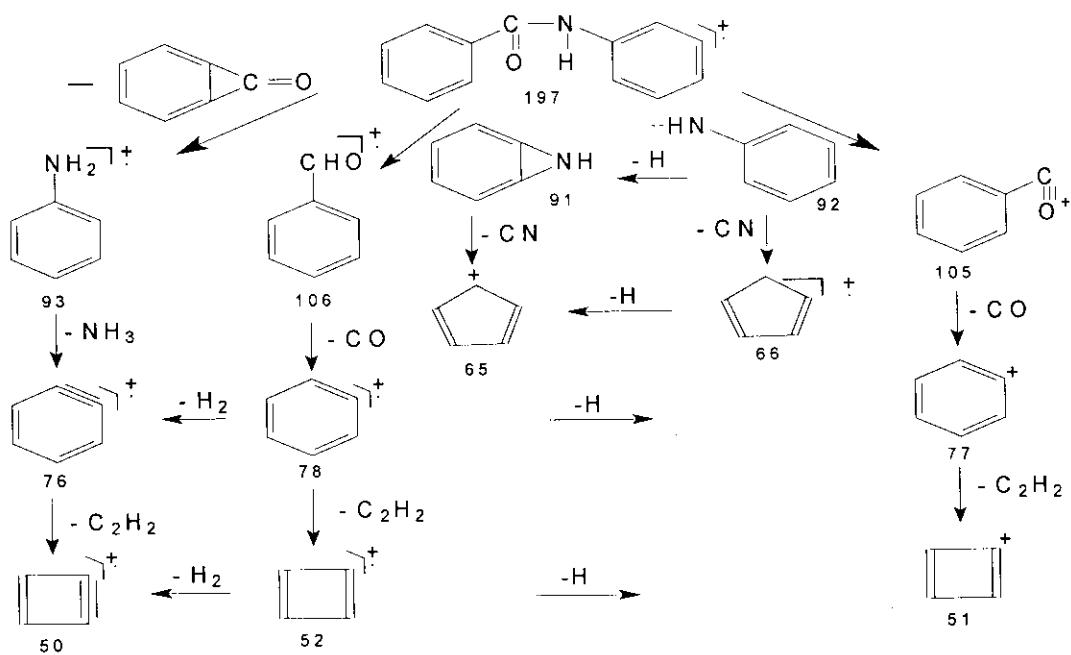
Số khối và cường độ của các mảnh ion được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Số khối và cường độ các mảnh ion

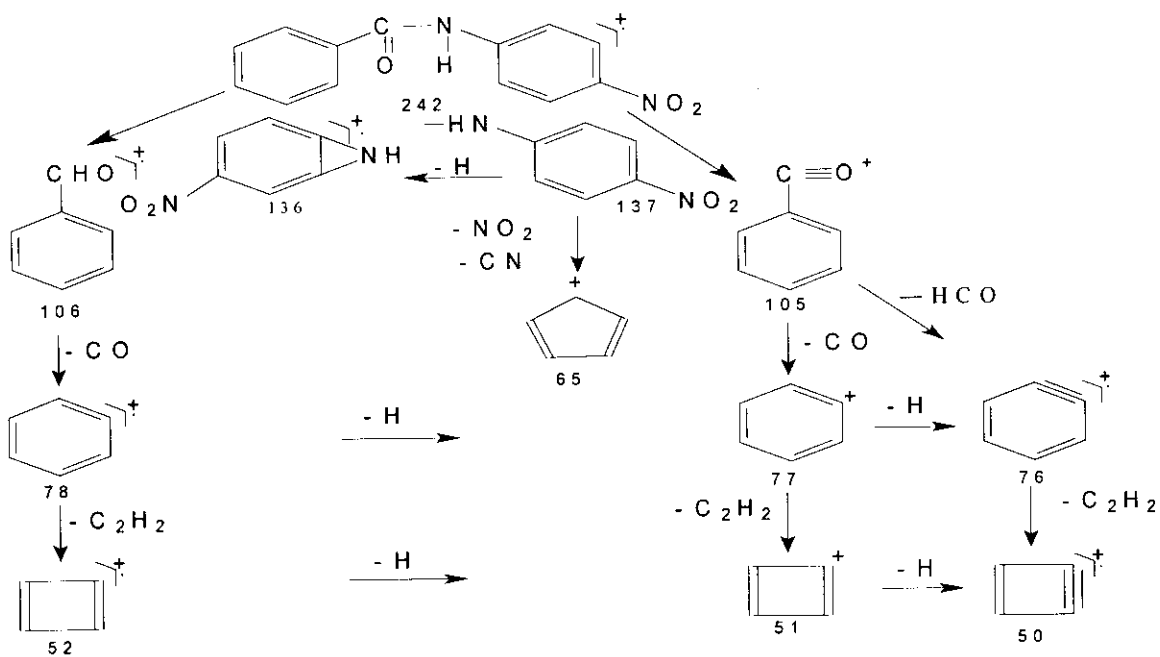
Chất tổng hợp	m/z /%J
M1	198 (M ⁺ +1)/4,04; 197 (M ⁺)/25,68; 106/8,04; 105/100; 93/1,18; 92/1,05; 91/0,59; 83/2,41; 78/3,75; 77/52,78; 66/1,03; 65/5,75; 52/1,67; 51/15,51; 50/4,46
M2	243 (M ⁺ +1)/1,17; 242 (M ⁺)/6,44; 106/7,86; 105/100; 78/3,21; 77/45,45; 76/2,58; 66/2,24; 65/1,06; 52/1,71; 51/11,51; 50/3,90
M3	214 (M ⁺ +1)/1,74; 213 (M ⁺)/11,77; 196/6,85; 121/26,65; 93/100; 92/4,20; 77/7,04; 66/5,16; 65/16,90; 51/3,97
M4	258 (M ⁺ +1)/4,68; 257 (M)/27,69; 239/7,95; 197/3,8; 185/4,73; 171/4,49; 167/5,4; 137/100; 120/46,76; 119/81,64; 105/18,46; 93/32,95; 92/22,55; 77/12,09; 65/47,04; 57/87,51; 51/7,64
M5	378(M ⁺)/0,45; 360/2,64; 258/13,23; 240/13,99; 212/1,11; 196/1,13; 183/0,59; 154/0,72; 138/4,36; 121/100; 108/3,56; 92/28,28; 76/1,59; 65/21,05; 53/2,35
M6	282(M ⁺ +1)/18,63; 281(M ⁺)/100; 280/62,5; 266/37,22; 251/3,4; 235/4,32; 234/10,02; 220/31,38; 208/3,40; 192/4,38; 163/12,23; 143/47,12; 117/42,46; 102/8,64; 90/15,79; 76/75,27; 50/26,28

Kết quả ghi phổ khối (MS) cho thấy các pic của ion phân tử có số khối tương ứng với khối lượng phân tử của các sản phẩm amit chúng tôi tổng hợp được.

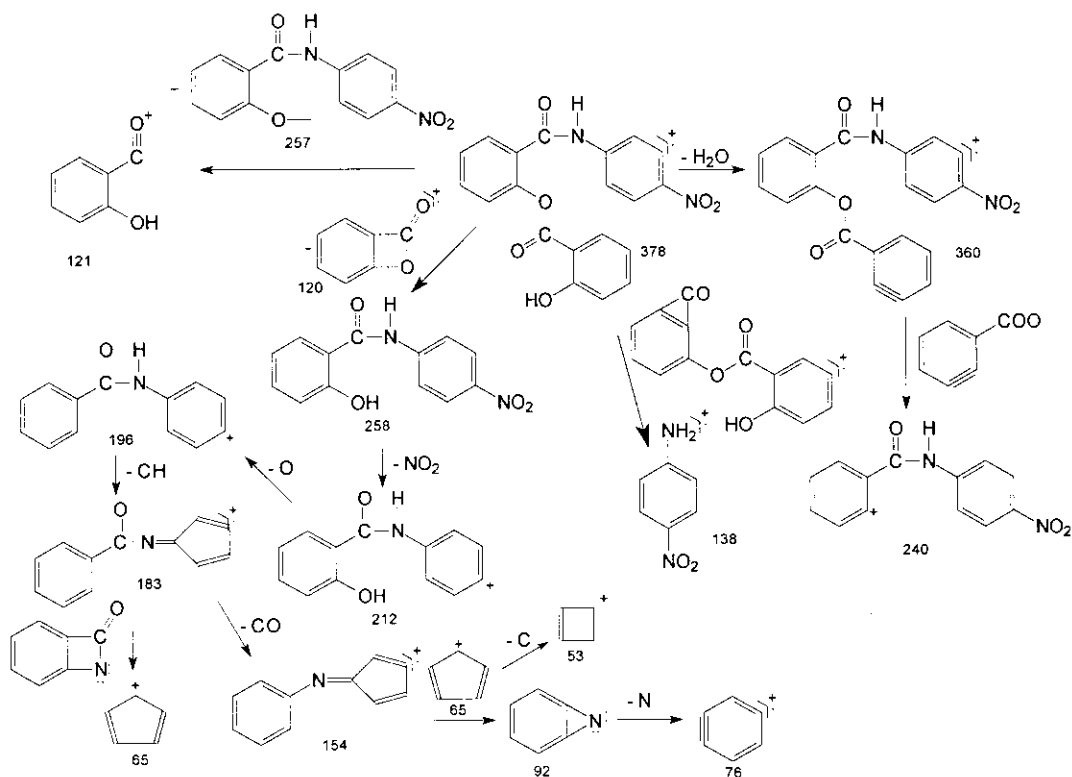
Dựa trên số khối của các mảnh ion như trên, chúng tôi đề nghị cơ chế phân mảnh cho từng hợp chất như sau:



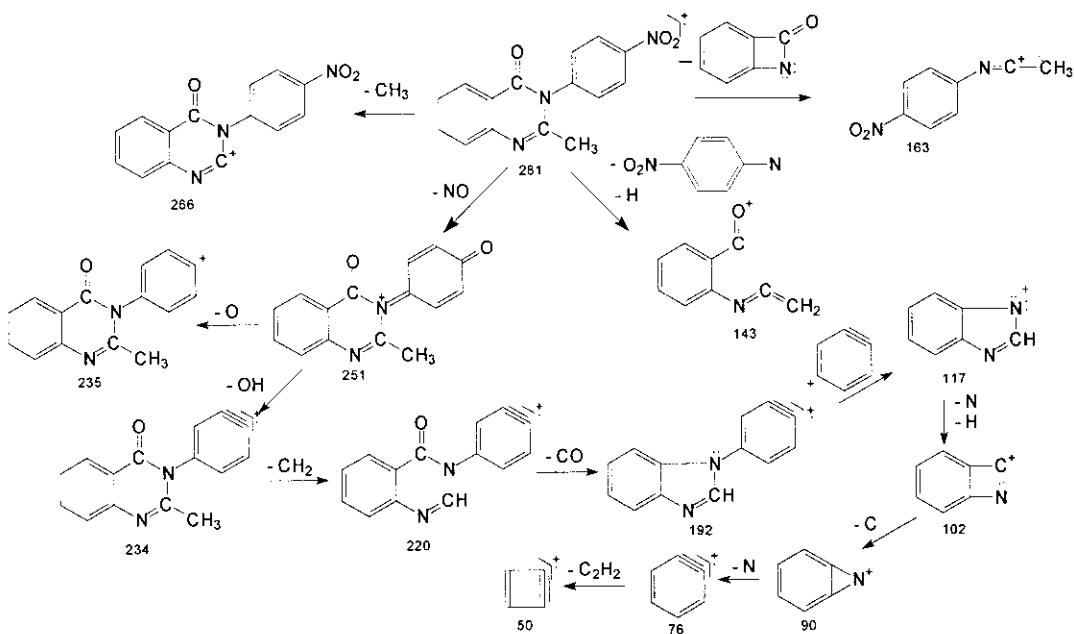
Sơ đồ 1: Sự phân mảnh của M1



Sơ đồ 2: Sự phân mảnh của M2



Sơ đồ 5: Sự phân mảnh của M5



Sơ đồ 6: Sự phân mảnh của M6

Nhận xét:

- Các chất tổng hợp được đều có pic ion phân tử (M^+). Bên cạnh đó còn có pic đồng vị ứng với ^{13}C . Tuy nhiên, tỉ lệ cường độ của pic đồng vị và pic ion phân tử không hoàn toàn phù hợp với lí thuyết.

- Các chất tổng hợp được đều có nguyên tử nitơ trong phân tử. Các pic ion phân tử (M^+) có giá trị lẻ khi số nguyên tử nitơ lẻ, có giá trị chẵn khi số nguyên tử nitơ chẵn là phù hợp với “quy luật nitơ” trong phổ khối [1].

- Các chất M1 và M2 được tổng hợp từ axit benzoic thì pic có cường độ cực đại đều có số khối là 105 (benzoyl). Điều này chứng tỏ ion này rất bền.

- Chất M5 được tổng hợp từ axit salixylic và *p*-nitro anilin thì pic có cường độ cực đại ứng với số khối của salixyloyl (121) và quá trình phân mảnh của M5 có tạo ra ion tương ứng với chất đầu là *p*-nitro anilin.

- Quá trình phân mảnh của M3 và M4 có tạo thành các pic tương ứng với chất ban đầu là anilin và axit antranilic. Các pic này đều có cường độ cực đại.

- Đối với chất M6, do bộ khung quinazolinon rất bền nên pic có cường độ cực đại chính là pic ion phân tử.

IV - KẾT LUẬN

Đã ghi phổ khối lượng và đề nghị cơ chế phân mảnh của một số dẫn xuất amit của axit benzoic và axit benzoic thế. Tất cả các phổ khối lượng đều có mặt pic ion phân tử. Phổ khối lượng của M1, M2, M3, M4, M6 còn có thêm pic của ion $M^+ + 1$. Đặc biệt đối với M6, pic ion phân tử chính là pic có cường độ cao nhất chứng tỏ hợp chất này rất bền. Sự phân mảnh đầu tiên của dãy hợp chất này là sự bẻ gãy liên kết amit tạo ra pic ion phân tử của chất đầu như đối với M3 và M4 hoặc tạo ra pic có số khối tương ứng với nhóm cacboxyl của axit ban đầu như đối với M1, M2, M5.

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ của chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu. *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội (1999).
2. Trương Thị Phương Thanh. Luận văn Thạc sĩ Khoa học Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế (2007).