

# 偶氮二异丁腈的 CI- CAD 质谱碎裂过程

李玉平 倪基华

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

**[摘要]**目的: 确定偶氮二异丁腈的质谱图及其质谱碎裂机理。方法: 采用 CI- CAD 串联质谱技术。结论: 其 CI 质谱图中主要离子峰有  $m/z$ 165,  $m/z$ 110 和  $m/z$ 69; 在 CAD 条件下, 主要离子峰有  $m/z$ 110,  $m/z$ 69 以及  $m/z$ 54 和  $m/z$ 41。主要碎裂过程为脱去氮气的热分解过程和电荷中心引发的  $i$  断裂过程, 此外还有少量涉及重排的深度碎裂。

**关键词:** 偶氮二异丁腈 碰撞活化分解 质谱

## 1 引言

偶氮二异丁腈是一种重要的有机化工原料, 广泛用作聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、聚丙烯腈、有机玻璃和离子交换树脂等高分子聚合物的聚合引发剂; 也可用作塑料和橡胶的发泡剂; 还可用作其它有机化工产品的合成原料<sup>[1]</sup>。以它的开发研制和生产及应用过程中, 经常需要对其进行分析。

质谱是物质结构分析的重要手段之一。为了避免繁杂的样品提纯过程, 常应用各种串联质谱技术。与 GC/MS 相比, MS/MS 又省去了色谱柱和色谱条件的选择等工作, 是混合物结构分析的一种高效方法。目前研究较多的是 EI 电离产生的奇电子离子的碎裂过程, 而对 CI 电离产生的偶电子离子的碎裂则研究的较少, 对 CAD 碎裂过程研究的更少; 因此研究偶氮二异丁腈的 CI- CAD 质谱碎裂历程具有一定的理论和实际意义。

## 2 实验

本文主要实验工作是用 Finnigan MAT 公司的 TSQ-45B 串联质谱仪完成的。主要实验条件为: 离子源温度 120、歧管温度 135、化学电离源、反应气体为  $CH_4$ 、碰撞气体为  $Ar$ 、碰撞能量为 20eV。

实验样品为未经提纯的偶氮二异丁腈粗品。首先用 CI-MS 测定出其单质谱图; 然后根据单质谱图上的碎片离子峰, 通过 CAD 分解, 用 MS/MS 技术逐个寻找它们的母离子和子离子; 最终得到偶氮二异丁腈的详细 CI- CAD 碎裂机理。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 偶氮二异丁腈的质谱图

粗品偶氮二异丁腈的 CI 质谱图如图 1 所示: 基峰为偶氮二异丁腈的质子化分子离子峰  $m/z165$ , 但  $m/z165$  以上还有一个比较显著的  $m/z194$  峰, 说明试样中存在有一定量的杂质。为研究纯偶氮二异丁腈的质谱分解过程, 使用 CI- CAD 技术测试了偶氮二异丁腈的质子化分子离子-  $m/z165$  的子离子质谱图(如图 2)。它的基峰为  $m/z69$ , 主要碎片有  $m/z110$ ,  $m/z41$  和  $m/z54$ , 但  $m/z165$  峰没有出现, 降低碰撞能后该峰仍没有出现, 说明该现象是由偶氮二异丁腈本身的不稳定性所决定的。

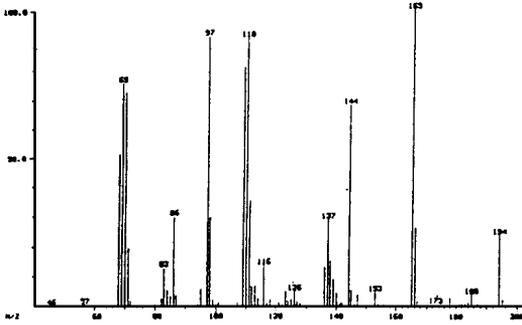


图 1 偶氮二异丁腈的 CI 质谱图

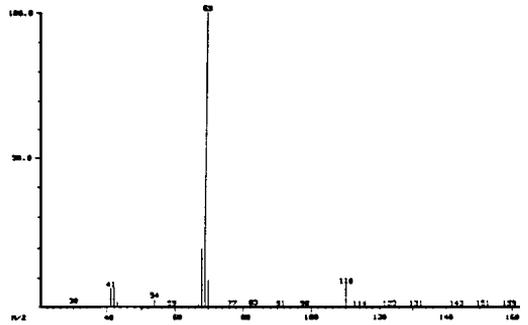


图 2  $m/z165$  的子离子质谱图

### 3.2 各碎片离子的母离子质谱图

由图 2 可见: 质子化分子离子已全部被击碎, 此外还可能有其它一些碎片离子也在 CAD 过程中被全部击碎。通过寻找各碎片离子的母离子既可以发现某些经碰撞活化分解以后残存量很少的离子, 又可以揭示某碎片离子由何种母离子产生, 帮助确定其碎裂机理。图 2 中主要碎片离子的母离子质谱见图 3(在有些碎片离子的母离子谱中出现了图 2 中没有的  $m/z97$ ,  $m/z137$  和  $m/z138$  峰, 为搞清它们的来源, 这里加做了它们的母离子质谱图):

1.  $m/z41$ (图 3a) 主要来自  $m/z109$  和  $m/z110$ ; 另外还来自  $m/z97$ ,  $m/z138$  和  $m/z165$ 。

2.  $m/z54$ (图 3b) 主要来自  $m/z97$ ; 另外还来自  $m/z110$ ,  $m/z137$  和  $m/z165$ 。

3.  $m/z69$ (图 3c) 主要来自  $m/z165$ ; 另外还来自  $m/z97$ ,  $m/z110$  和  $m/z137$ 。

4.  $m/z97$ (图略) 在  $m/z165$  以下没有母离子, 说明它与偶氮二异丁腈无关。

5.  $m/z110$ (图 3d) 来自  $m/z137$  和  $m/z165$ 。

6.  $m/z137$ (图 3e) 部分来自  $m/z165$ , 而  $m/z138$  在  $m/z165$  以下没有母离子(图略)。

以上结果说明: 偶氮二异丁腈的主要碎片离子由大到小质量数依次为:  $m/z137$ ,  $m/z110$ ,  $m/z69$ ,  $m/z54$  和  $m/z41$ ; 而  $m/z97$  和  $m/z138$  以及图 1 中的  $m/z194$ ,  $m/z185$ ,  $m/z153$ ,  $m/z144$ ,  $m/z126$ ,  $m/z116$ ,  $m/z86$  和  $m/z83$  等与偶氮二异丁腈的分解无关。这一实验结果进一步表明该粗制样品中确实存在着杂质。

### 3.3 各碎片离子的子离子质谱图

为进一步确定每个碎片离子的结构, 又用串联质谱测定了他们的子离子质谱, 结果见图 4。由此推测出它们的结构及碎裂过程见图 5。

(1) 质子化分子离子  $m/z165$  偶氮二异丁腈分子获得一个质子形成质子化分子离子  $m/z165$ 。它的子离子质谱为图 2, 基峰为  $m/z69$ 。它的第一个分解过程为脱去一分子氮气, 分子重排后形成碎片离子  $m/z137$  (尽管该峰在图 2 中没有出现, 但图 1 和图 3 证明该碎片离子确实是曾经存在的)。这一步分解是由该物质本身的性质所决定的。据文献报道<sup>[1]</sup>: 偶氮二异丁腈在 40 时开始逐渐分解, 至 103~104 时剧烈分解放出氮气, 并生成含异丁腈基的基团。另外在碎裂过程中, 经过分解、重排还产生了异丙腈的分子离子, 形成图 2 的基峰  $m/z69$ 。其它碎片离子是  $m/z137$  和  $m/z69$  继续碎裂的产物。

(2) 碎片离子  $m/z137$  它实际上相当于 2, 2, 3, 3-四甲基 1, 4-丁腈的质子化分子离子。在图 2 中该峰没有出现, 说明它是很容易碎裂的。其子离子质谱图如图 4(a) 所示: 基峰为  $m/z69$ , 其它主要碎片离子有  $m/z110$ ,  $m/z68$ ,  $m/z54$  和  $m/z42$ 。根据一般规律<sup>[2]</sup>, 该离子中的电荷可能在腈基的双键上, 也可能在季碳原子上。因此它有两个主要裂解过程: 一是电荷在腈基上发生  $\beta$  断裂脱去一分子氰化氢生成碎片离子  $m/z110$ ; 二是电荷在季碳原子上发生  $\beta$  断裂; 如果是正常的转移电荷的  $\beta$  断裂, 则生成碎片离子  $m/z68$  的; 如果是保留电荷的  $\beta$  断裂则生成碎片离子  $m/z69$ 。碎片  $m/z54$  和  $m/z42$  是  $m/z68$ ,  $m/z69$  和  $m/z110$  继续分解的产物。

(3) 碎片离子  $m/z110$  它的子离子质谱图如图 4(b) 所示: 基峰为  $m/z41$ , 其它碎片离子有  $m/z95$ ,  $m/z80$ ,  $m/z68$  和  $m/z54$  等。根据其来源和子离子谱推测出它的结构式见图 5, 主要发生如下裂解过程: 脱甲基生成碎片离子  $m/z95$ 。经复杂的碎裂、重排过程脱去一个乙烯分子形成碎片离子  $m/z80$ ,  $m/z95$  和  $m/z80$  只出现在图 4(b) 中而没有出现在图 2 中, 说明这两个碎裂过程只有在 CAD 过程中碰撞气体的强烈碰撞下才能发生。 $\beta$  断裂生成异丁腈基离子  $m/z68$ 。保留电荷的  $\beta$  断裂并重排生成丙烯的分子离子  $m/z42$ , 继续脱氢生成烯丙基离子  $m/z41$ 。

(4) 碎片离子  $m/z69$  它的子离子质谱图如图 4(c) 所示: 基峰为  $m/z41$ , 其它碎片离子有  $m/z55$  等。根据它的来源和子离子谱推测出它是异丁腈的分子离子。主要发生如下裂解过程: 重排碎裂, 脱去一分子 HCN, 生成丙烯的分子离子  $m/z42$ , 该分子离子继续脱氢生成烯丙基离子  $m/z41$ 。重排碎裂, 脱去一分子乙烯, 形成乙腈的分子离子  $m/z41$ 。从异丁腈的分子离子到  $m/z55$  是失去了一个亚甲基, 这是一个很难进行的碎裂过程,  $m/z55$  没有出现在图 2 中也说明该过程确实不易发生, 但在 CAD 条件下它还是少量的发生了, 其详细机理有待深入探讨。

(5) 碎片离子  $m/z54$  和  $m/z41$  (其子离子质谱图分别见 4d 和 4e) 碎片离子  $m/z54$  的进一步裂解产物主要是质量数为  $m/z41$  的碎片离子。这是一个失去 CH 的过程, 它也是一个很难发生的碎裂过程, 其详细机理有待深入探讨。由图 5 可见: 质量数为  $m/z41$  的碎片离子有两个: 一个是由  $m/z69$  裂解产生的乙腈的分子离子, 另一个是由  $m/z110$  或  $m/z69$  裂解产生的烯丙基离子。在它们的子离子质谱图中 (图 4e), 除去空气峰外, 主要碎片离子均为  $m/z27$ 。烯丙基离子有可能脱去一个亚甲基形成质量数为  $m/z27$  的乙烯基离子, 但可能性很小; 乙腈的分子离子也可以氢重排并脱去一个亚甲基形成质量数为  $m/z27$  氰化氢离子, 但发生的几率也很小。因此  $m/z27$  可能是由两个发生几率都很小的碎裂过程形成的碎片离子乙烯基离子和氰化氢离子共同组成的, 但总的发生几率仍然很小, 因此

m/z27 在图 2 中没有出现。

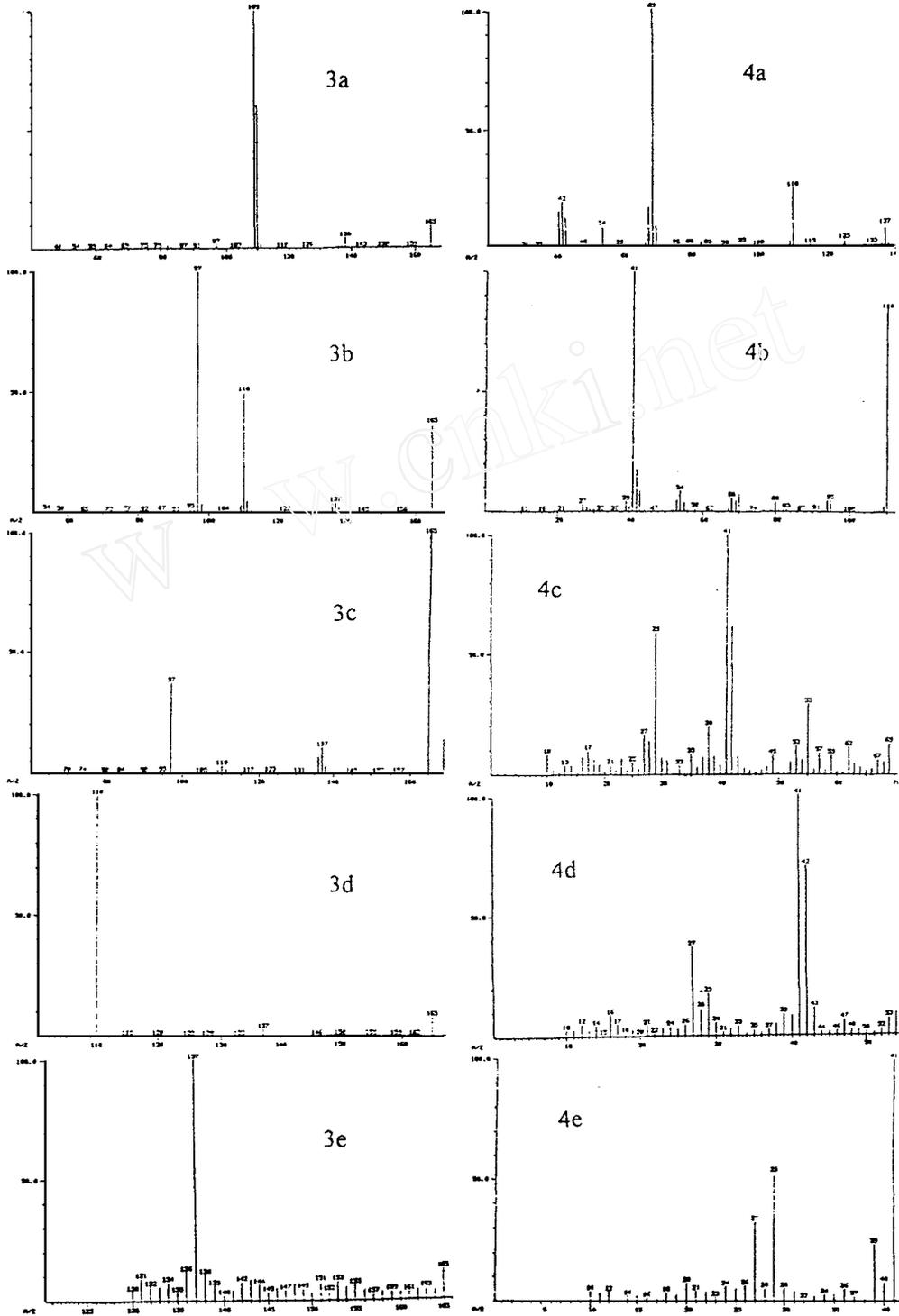


图 3 各碎片离子的母离子质谱图

图 4 各碎片离子的子离子质谱图



# The CI-CAD Mass Spectrometric Decomposition Process of Azodiisobutyronitrile

Li Yuping, Ni Jihua

(The School of Chemical Engineering and Material of  
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Received 1999-01-13

## Abstract

**Aim:** To determine the mass-spectrum and the mass spectrometric decomposition process of azodiisobutyronitrile. **Method:** using CI-CAD MS/MS technology. **Results:** On the CI mass-spectrum the main ion peaks are  $m/z$ 165,  $m/z$ 110 and  $m/z$ 69. However, on the CI-CAD MS/MS mass-spectrum, the main ion peaks are  $m/z$ 110,  $m/z$ 69,  $m/z$ 54 and  $m/z$ 41. The main decomposition processes are: Thermal decomposition process with releasing  $N_2$ ,  $\alpha$  cleavage process caused by positive charge, and some rearrangement decomposition.

**Key Words:** azodiisobutyronitrile, collision activated decomposition, mass-spectrum