

# 四极质谱中的离子—分子缔合反应Ⅱ. 芳香醛和酮及其相关化合物的四极质谱

许建光 黄 玫

(四川大学分析测试中心 成都 610064)

黄 枢

(四川大学化学系 成都 610064)

**[摘要]**探讨了未取代和取代的芳香醛和酮、芳香二酮和安息香及其醚等在四极质谱中的特点和规律。结果表明,在芳环上无吸电子基团的情况下,芳香醛和酮均可发生离子—分子缔合反应,生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子,羰基氧是此类反应中的供体原子。

**关键词:**芳香醛和酮 相关化合物 离子—分子缔合反应 四极质谱

前文<sup>[1]</sup>指出,许多芳香酸及其衍生物在四极质谱中生成 $[m+ArCo]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子,这是在四极质谱条件下发生离子—分子缔合反应的结果。

质谱中能够生成 $ArCO^+$ 和 $Ar^+$ 离子的化合物并不限于芳香酸及其衍生物。芳香醛和酮在质谱中也容易产生这些离子,它们也是质谱中的 $ArCO^+$ 和 $Ar^+$ 源。因此,我们对各种类型的芳香醛和酮在四极质谱中的离子—分子缔合反应也进行了研究。

## 1 实验部分

本文所用实验样品共44个,包括:苯甲醛和取代苯甲醛、杂环甲醛、肉桂醛、芳脂酮及其衍生物、对称和不对称二芳酮、安息香及其醚、芳缩酮、 $\alpha$ -和 $\beta$ -芳二酮等,固体样品的熔点和液体样品的折光率与文献相符。

质谱仪为Finnigan-MAT 4510型仪,测定工作条件同前文<sup>[1]</sup>。

## 2 结果与讨论

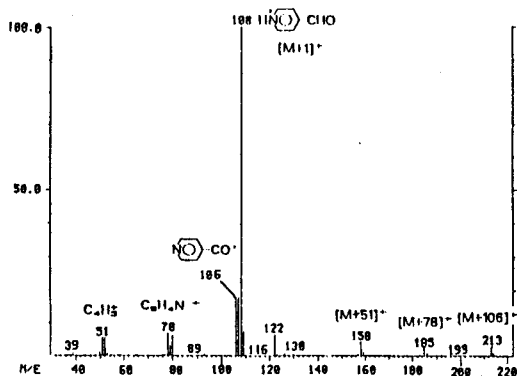
本文主要围绕在四极质谱中生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子的有关问题进行讨论。

### 2.1 关于芳香醛

许多芳香醛的四极质谱以 $ArCO^+$ (即 $[M-1]^+$ )为基峰,同时有较大丰度的 $[M+1]^+$

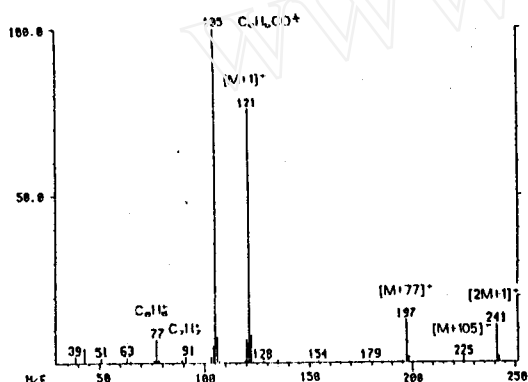
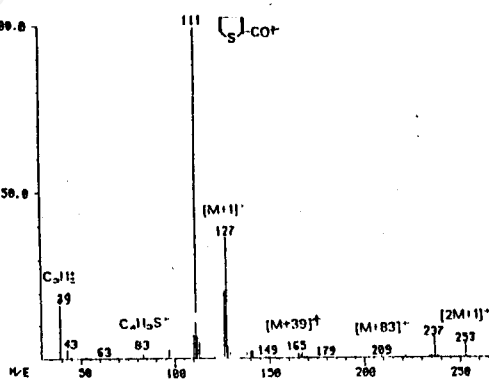
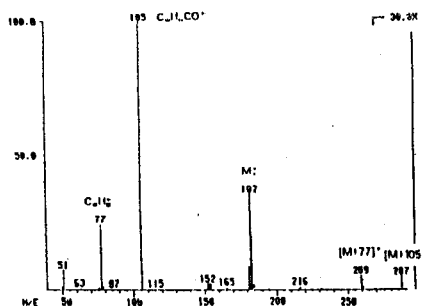
1993年7月12日收



图3 NO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHO 的质谱图

## 2.2 关于芳香酮

芳脂酮和对称二芳酮在质谱反应中都只产生一种 ArCO<sup>+</sup> 离子和一种 Ar<sup>+</sup> 离子, 它们都可以与酮分子发生离子-分子缔合反应, 生成相当的 [M+ArCO]<sup>+</sup> 和 [M+Ar]<sup>+</sup> 加合离子。甲基苯基酮、乙基苯基酮、 $\alpha$ -酰基噻吩、乙酰基二茂铁、二苯甲酮和 Michler 酮的质谱是典型的代表(图 4—7)。

图4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> 的质谱图图5 Cc1ccsc1C(=O)C 的质谱图图6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 的质谱图

如同芳香醛一样, 芳香酮的羰基氧有较大的电子云密度, 所以能够与正离子缔合而生成加合离子。当苯环上有吸电子基团时, 导致羰基氧的电子云密度降低, 从而减弱了与正离子的缔合性能。例如, 4,4'-二氯二苯甲酮的质谱中就未发现 [M+P-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO]<sup>+</sup> 和 [M+P-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 加合离子(图 8)。

芳脂酮的脂基上连接含氮、硫的基团时(图 9), 其质谱中正常地生成 [M+ArCO]<sup>+</sup> 和 [M+Ar]<sup>+</sup> 等加合离子。但是, ArCO<sup>+</sup> 或 Ar<sup>+</sup> 可能不是在羰基氧上, 而是

在氮、硫原子上缔合。

不对称二芳酮 (Ar-COAr') 的质谱在理论上会产生二种芳酰正离子 (Ar-CO<sup>+</sup> 和 Ar'CO<sup>+</sup>) 和二种相应的芳正离子 (Ar<sup>+</sup> 和 Ar'<sup>+</sup>)。因此, 质谱中应有 [M + Ar-CO]<sup>+</sup>、[M + Ar]<sup>+</sup>、[M + Ar'CO]<sup>+</sup> 和 [M + Ar']<sup>+</sup> 等加合离子。对甲氧基二苯甲酮是一个典型的代表(图 10)。在其质谱中, 产生了 CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup> (m/z 135)、CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/z 107)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> (m/z 105) 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/z 77) 等碎片离子, 它们分别与酮分子缔合而生成 [M + CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO]<sup>+</sup> (m/z 347)、[M + CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (m/z 319)、[M + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO]<sup>+</sup> (m/z 317) 和 [M + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (m/z 289) 等加合离子。但 3,4-二乙氧基二苯甲酮的情况则比较复杂, 只生成 [M + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup> 和 [M + Ar]<sup>+</sup> 两种加合离子。

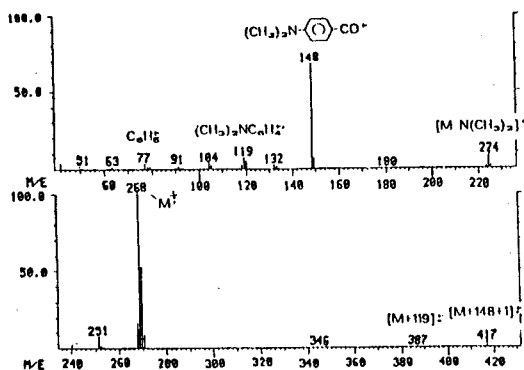


图 7 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的质谱图

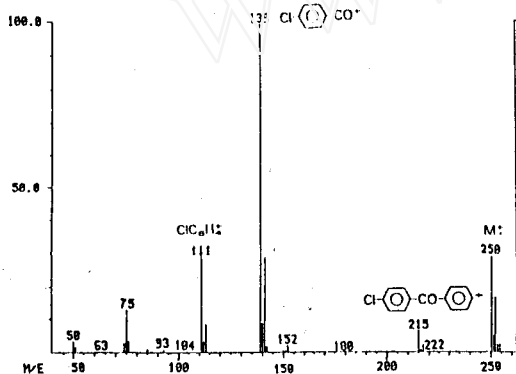


图 8 Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl 的质谱图

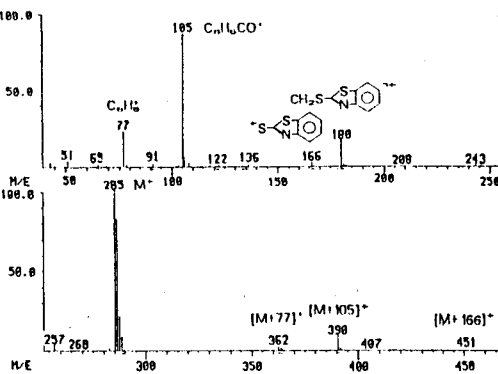
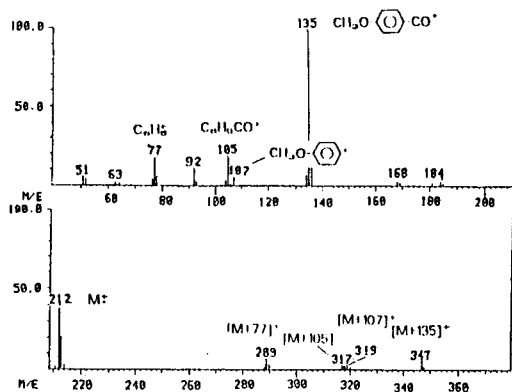
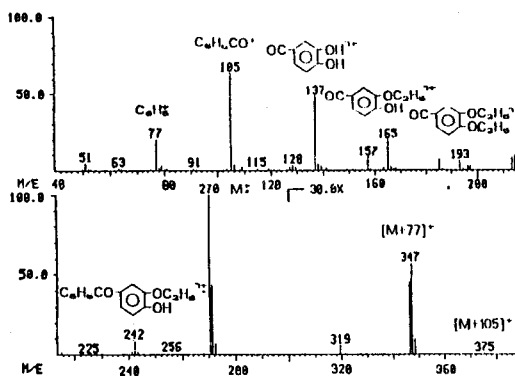
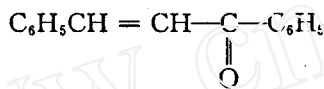
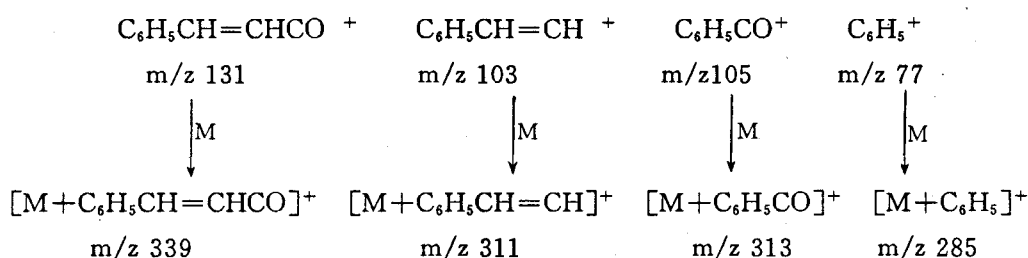


图 9 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N 的质谱图

从图 11 可以看出, 在质谱测定条件下, 发生了脱乙基反应, 一些碎片离子的乙氧基变成了羟基, 那些带乙氧基和羟基的芳甲酰正离子和芳正离子, 由于取代基的供电子作用, 致使正电荷分散而活性大减, 所以未能与酮分子发生离子—分子缔合反应。这也许是未生成 [M + 137]<sup>+</sup>、[M + 165]<sup>+</sup> 和 [M + 193]<sup>+</sup> 等加合离子的原因。

查尔酮是一类不饱和二芳酮。在四极质谱中, 它们的表现相仿于不对称二芳酮。以最简单的查尔酮——1,3-二苯基-2-丙烯-1-酮为例, 不论 α 断裂发生在羰基的哪一侧, 最终都生成四种正离子, 再分别与酮分子缔合而生成四种加合离子(图 12), 在这种情况下, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH 基起着—个芳基(Ar)的作用。

图 10 COc1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2 的质谱图图 11 CCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2 的质谱图
 $m/z \ 208$ 


取代查尔酮在四极质谱中也表现相似的离子—分子缔合反应(图 12、13)。

### 2.3 关于芳二酮类

在对称  $\alpha$ -二芳酮的质谱中,正常地产生  $\text{ArCO}^+$  和  $\text{Ar}^+$  离子,以及相应的  $[\text{M} + \text{ArCO}]^+$  和  $[\text{M} + \text{Ar}]^+$  加合离子(图 14),而不对称  $\alpha$ -二芳酮( $\text{ArCO}-\text{COAr}'$ )的质谱中,则生成两种芳甲酰正离子( $\text{ArCO}^+$  和  $\text{Ar}'\text{CO}^+$ )和两种芳正离子( $\text{Ar}^+$  和  $\text{Ar}'^+$ ),以及相应的四种加合离子(图 15)。

图 15 中加合离子的丰度都较小,这是由于甲氧基和羟基(脱甲基而成)的存在,使正离子的活性降低的缘故。

$\beta$ -芳二酮的质谱也能正常地产生  $[\text{M} + \text{ArCO}]^+$  和  $[\text{M} + \text{Ar}]^+$  加合离子。例如,苯甲酰丙酮的质谱中有  $[\text{M} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$  ( $m/z \ 267$ ) 和  $[\text{M} + \text{C}_6\text{H}_5]^+$  ( $m/z \ 239$ ),而(3- $\text{CH}_3\text{O}$ -4- $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCO}$ ) $_2\text{CH}_2$  的质谱中有  $[\text{M} + 3\text{-CH}_3\text{O}$ -4- $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCO}]^+$  ( $m/z$

545) 加合离子, 但这些加合离子的丰度都很小。

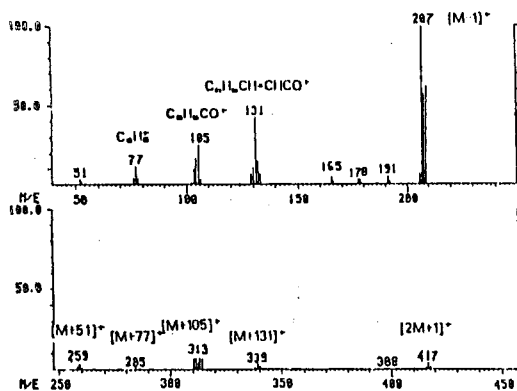


图 12  $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$  的质谱图

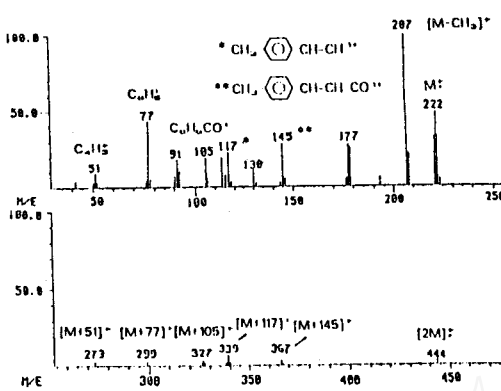


图 13  $CH_3-C_6H_4-CH=CHCOC_6H_5$  的质谱图

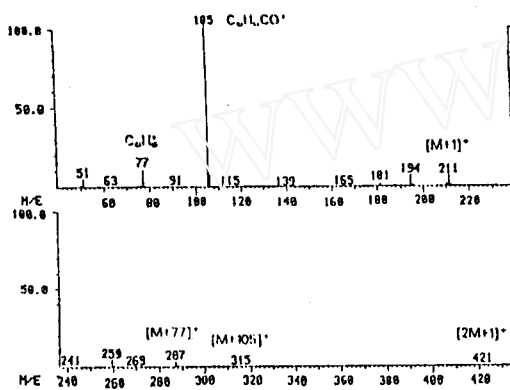


图 14  $C_6H_5COCOC_6H_5$  的质谱图

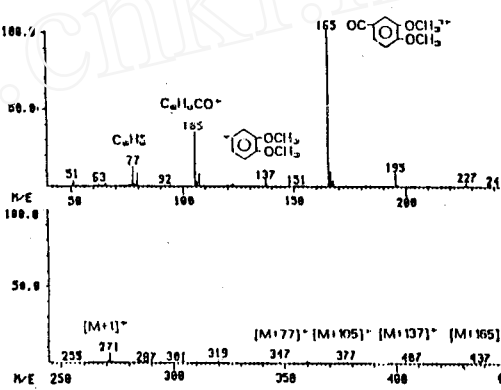
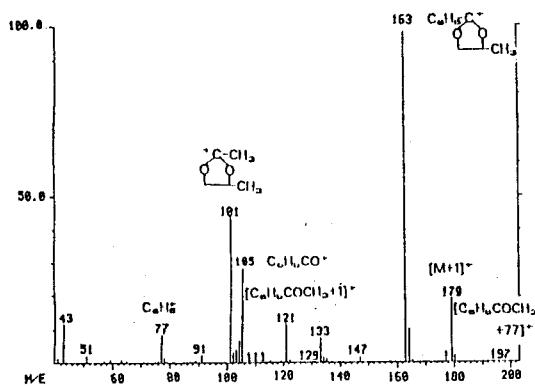
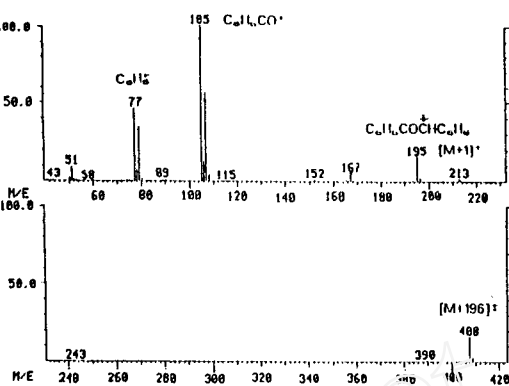
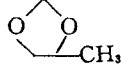


图 15  $C_6H_5COCO-C_6H_3(OCH_3)_2$  的质谱图

## 2.4 关于芳香缩酮和安息香及其醚

苯乙酮和二苯甲酮与 1,2-丙二醇生成的环状缩酮的质谱颇为特殊。它们都产生  $C_6H_5^+$  与母体酮缔合而成的加合离子  $[C_6H_5COR + C_6H_5]^+$  (虽然  $C_6H_5^+$  的丰度不大), 而却没有生成  $C_6H_5^+$  与缩酮分子缔合而成的加合离子 (图 16、17)。

安息香及其乙醚的质谱也很特殊, 二者分别产生  $[M-OH]^+$  和  $[M-OC_2H_5]^+$  而成为  $C_6H_5CO^+CC_6H_5$  ( $m/z$  195) 离子。这个离子的丰度不大, 但却有较大活性, 所以都产生  $[M + C_6H_5COCC_6H_5]^+$  加合离子, 然而却未发现  $[M + C_6H_5CO]^+$  和  $[M + C_6H_5]^+$  等离子。

图 16  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3$  的质谱图图 17  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHC}_6\text{H}_5$  的质谱图

### 3 结论

芳香醛和酮在质谱条件下也是  $\text{ArCO}^+$  和  $\text{Ar}^+$  源, 只要芳环上没有吸电子基(如氯原子), 在四极质谱中都能发生离子-分子缔合反应, 生成  $[\text{M} + \text{ArCO}]^+$  和  $[\text{M} + \text{Ar}]^+$  等加合离子, 但其丰度常常不大。这种加合离子是分子以羰基氧作为供体原子与正离子相缔合而生成的。因此, 芳香醛和酮的羰基氧是芳香羧酸及其衍生物的两种供体原子(芳甲酰基所连接的氮、硫, 以及吡啶甲酸及其衍生物中的吡啶氮)<sup>[1]</sup> 以外的又一种供体原子。

### 参 考 文 献

- 1 黄枢, 许建光, 敖十庆等. 质谱学报, 1993, 14(4): 12.

# **Ion—Molecule Association Reactions in Quadrupole Mass Spectrometry II. The Quadrupole Mass Spectrometry of Aromatic Aldehydes, Ketones and Their Related Compounds**

Xu Jianguang, Huang Mei

(Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Huang Shu

(Department of Chemistry Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Received 1993-07-12

## **Abstract**

The behaviours of unsubstituted and substituted aromatic aldehydes, ketones and ketals, diketones, as well as benzoin and its ethers in quadrupole mass spectrometry were explored. The results of experiments show that the ion-molecule association reactions taken place in the case of no electroabstracting group on the aromatic ring, and then the adduct ions  $[M+ArCO]^+$  and  $[M+Ar]^+$  formed. The carbonyl oxygen serves as donor atoms in this type of association reaction.

**Key Words:** aromatic aldehyde and ketones, related compounds, ion-molecule association reactions, quadrupole mass spectrometry.