

多官能团分子质谱的研究(VI) ——对称分子的正离子化学电离谱($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)

张占旺 谢亚雄

(河南省科学院化学研究所 郑州 450003)

李益圩 丁迢跃

(浙江省测试技术研究所 杭州 310011)

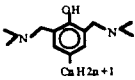
马建标

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

[摘要] 本文测定并解析了对称型多官能团分子 2,6-二甲胺甲基-4-烷基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)苯酚($n=2(\text{I})$ 、 $4(\text{II})$ 、 $8(\text{III})$ 、 $10(\text{IV})$ 、 $12(\text{V})$)同系物的正离子化学电离谱,结果发现,由质子转移反应产生的 $(\text{M}+\text{H})^+$ 准分子峰都为基峰[(I)~(V)],扣除同位素丰度后,随着羟基对位上烷基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)长短的变化, $(\text{M}+\text{H})^+$ 峰的相对丰度仍无明显变化; M^{++} 、 $(\text{M}-\text{H})^+$ 峰为较弱丰度且与 C_4 位上烷基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)的长度变化无关;测得某些多质子离子如 $(\text{M}+3\text{H})^+$ 其相对丰度随 C_4 位上碳链 n 的增长而增加。

关键词:质谱 异丁烷 对称分子 正离子 化学电离

1 引言

对称型多官能团分子  ($n=2, 4, 6, 8, 10, 12$) 的 EI 谱作者曾已报道^[1]。此后,作者又利用菲尼根—玛特 8230 质谱计成功地测得并解析了它们的部份化学电离正离子谱。为进一步证实某些化学电离的裂解方式。又对某些重要特征峰进行了化学电离条件下的亚稳测定。本文仅报道使用异丁烷作反应气时的化学电离正离子谱。该工作未见报道^[2-4]。

2 样品和实验方法

样品由郑州大学化学系合成提供

使用菲尼根—玛特 8230 质谱计,电离能 200eV,反应气为异丁烷,使用化学电离源测得正离子谱。

1997-06-03 收

3 结果和讨论

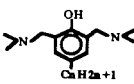
使用异丁烷作为反应气,成功地测得五个对称型多官能团分子  [n=2 (I)、4(II)、8(III)、10(IV)、12(V)]的正离子化学电离谱(P-CIMS),见图1。其中主要的质谱峰及相应丰度列于表1和表2中。这类化合物由质子转移产生的(M+H)⁺准分子峰都为基峰[(I)~(V)],反映了正离子化学电离谱的普遍特点,羟基对位碳上的烷基C_nH_{2n+1}中的含碳数n变化时,烷链(C_nH_{2n+1})稳定(M+H)⁺峰为基峰的能力不变。

表1 对称型化合物的正离子(M+H)⁺、(M-H)⁺峰(CIMS,i-C₄H₁₀)及其丰度

化合物	n	M ⁺		基峰	(M+H) ⁺		(M-H) ⁺		(M+H) ⁺	(M-H) ⁺	(M+H) ⁺
		m/z	I%		m/z	II%	m/z	I%	M ⁺	M ⁺	(M-H) ⁺
(I)	2	236	11.2	237	237	100	235	7.8	8.93	0.68	13.2
(II)	4	264	9.3	265	265	100	263	5.4	10.75	0.58	18.5
(III)	8	320	10.7	321	321	100	319	0.3	9.35	0.03	33.3
(IV)	10	348	12.1	349	349	100	347	7.6	8.26	0.63	13.2
(V)	12	376	9.6	378	377	100	375	6.5	10.4	0.68	15.4

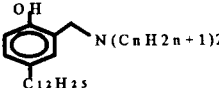
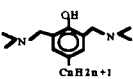
这和相应于(V)的非对称型结构  (V')在相同CI(i-C₄H₁₀)条件下(M+H)⁺峰为基峰相类似^[5],由此可见,(M+H)⁺峰的稳定性不但与羟基对位C4上的烷链C_nH_{2n+1}长短变化无关,而且也与分子结构的对称因素无关。

图2更形象反映分子离子及质子转移前后相对丰度随C4位上碳链长短变化。整体看来,M⁺和(M-H)⁺两者相对丰度接近,但前者较强。且两者都远低于(M+H)⁺峰,(M+H)⁺准分子峰的稳定性与CI谱的普遍规律相符;也表明上述离子相对丰度与碳链长度n的长短变化无关。

表1中,(M+H)⁺/M⁺随n的变化趋势表明,随着n的增加,(M+H)⁺/M⁺的比值有微弱的变化。这说明C4位上烷链长短的变化不影响分子峰M⁺和质子化峰(M+H)⁺的形成速率比。比值大于1表明,质子化峰的形成速率要比分子峰快得多,然而对于(M-H)⁺/M⁺随n的变化,可知形成去质子化峰的速率较小于分子峰,而且与链长度的相关性不大。从质子化峰和去质子化峰的变化规律可推断,质子化速率要比去质子化快许多倍,并且不受碳链长度变化的影响,这也可从表1中(M+H)⁺/(M-H)⁺值的变化上看到。

质子化的反应不仅局限于单个质子的转移,同样也发生多质子化转移,双分子离子及多质子同时偶合反应,见表2,可以看出,对于不同n值的分子,质子化程度与质子化峰的丰度存在一定的规律性,分子质子化的氢数愈多,相对应的(M+aH)⁺峰(a=2,3,4)和(2M+bH)⁺峰(b=0,1,2,3)的相对丰度愈低,即质子化离子的稳定性随着质子化数目的增加而降低,这一结果也符合化学动力学规律;对于质子化程度相同的离子,其相对丰度随着n值的增加多为增加。说明碳链的增长对(M+aH)⁺离子(a=2,3,4)和(2M+

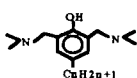
$bH)^{+}$ 离子($b=0,1,2,3$)的稳定性越来越有利,尤其对于 $(M+2H)^{+}$ ($n=2\sim 10$)和 $(M+3H)^{+}$ 的丰度随 n 的变化曲线(图3)较好地说明了这一规律性。

表2 对称型分子  ($n=2,4,8,10,12$)的
($M+aH)^{+}$ 峰($a=2,3,4$)和($2M+2H)^{+}$ 峰($b=0,1,2,3$)及相应丰度

编号	n 值	$(M+2H)^{+}$		$(M+3H)^{+}$		$(M+4H)^{+}$		$2M^{+}$		$(2M+H)^{+}$		$(2M+2H)^{+}$		$(2M+3H)^{+}$	
		m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%
I	2	238	22.5	239	2.1	240		472		473		474		475	
II	4	266	19.0	267	1.9	268		528		529		530		531	
III	8	322	28.5	323	3.3	324	0.3	640		641		642		643	
IV	10	350	36.4	351	4.5	352	0.5	696	0.01	697	0.4	698	0.2	699	0.04
V	12	378	27.8	379	2.7	380	4.2	752		753		754	0.3	755	0.2

由于该类化合物含碳数较高,元素同位素丰度对质子化 $m/z(M+aH)^{+}$ ($1,2,3,4$)峰丰度的贡献是应该考虑的,因此参考文献^[6]同位素丰度值,扣除后得到表3的数据。可看出扣除同位素峰后, $(M+H)^{+}$ 峰丰度随着 n 值的增加。单质子化离子丰度依基本稳定,稳定性不变,其它离子在扣除同位素丰度前后的变化也甚小。

根据同系物分子结构的差异及上述结果,不难看出, $(M+H)^{+}$ 峰相对丰度在扣除C、¹⁵N同位素丰度前后,不但丰度变化不大,而且两者的丰度随C4位上烷链的变化基本稳定,这表明 $(M+H)^{+}$ 峰质子亲和能不受烷链长短变化的影响,而对于多质子化离子,质子化数目愈多,相对丰度愈低,同样与碳链长短无关。

表3 扣除¹³C、¹⁵N同位素丰度后对称分子  ($n=2,4,8,10,12$)
正离子谱的质子化 $m/z(M+aH)^{+}$ ($a=1,2,3,4$)峰及相应丰度

编号	元素组成	n 值	$(M+H)^{+}$		$(M+2H)^{+}$		$(M+3H)^{+}$		$(M+4H)^{+}$			
			m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%	m/z	I%
I	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O	2	236	11.2	237	97.1	238	22.4	239	2.1	240	
II	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O	4	264	9.3	265	97.1	266	18.9	267	1.9	268	
III	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O	8	320	10.7	321	96.1	322	28.3	323	3.3	324	0.3
IV	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O	10	348	12.1	349	95.2	350	36.1	351	4.5	352	0.5
V	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O	12	376	6.5	377	97.2	378	27.7	279	4.61	380	0.52

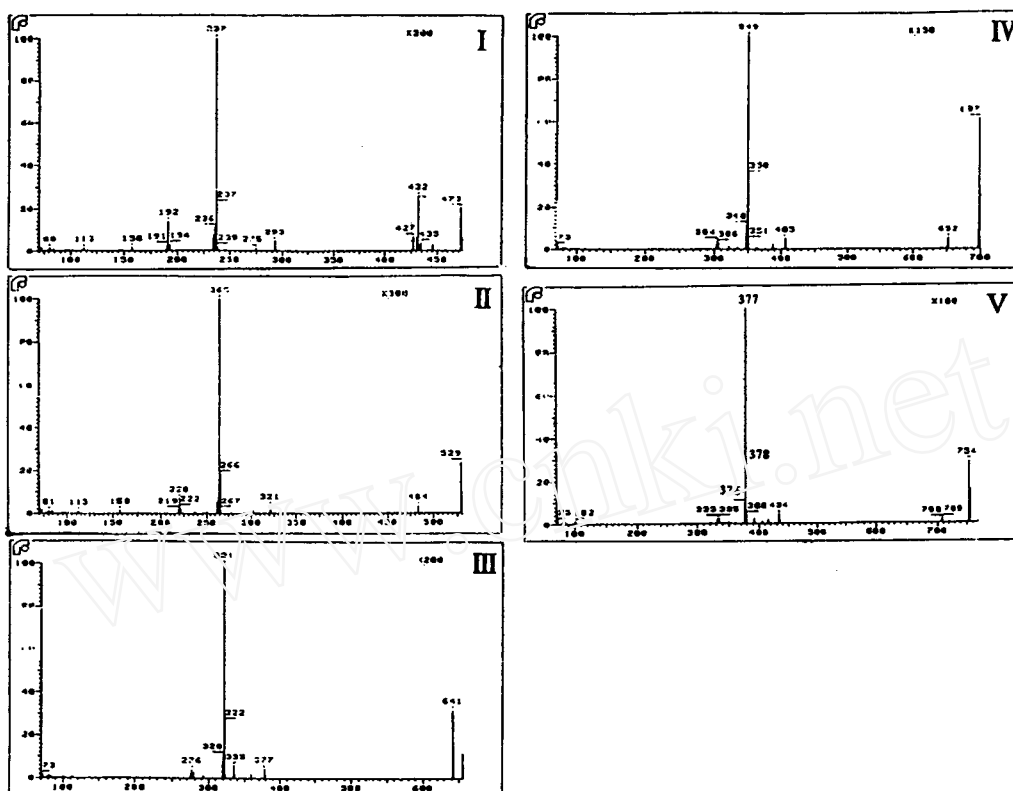


图 1 2,6-二甲胺甲基-4-烷基(C_nH_{2n+1})苯酚
 $[n=2(I), 4(II), 8(III), 10(IV), 12(V)]$ 同系物的正离子化学电离谱

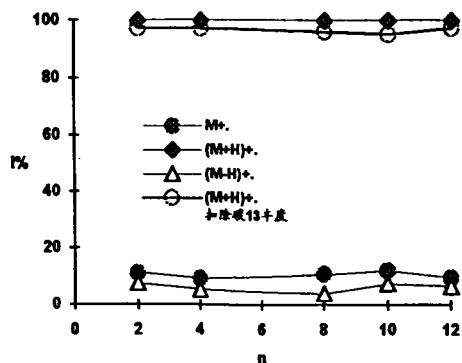


图 2 对称分子发生单质子转移前后离子相对丰度与 C_4 位上碳链 n 的变化曲线

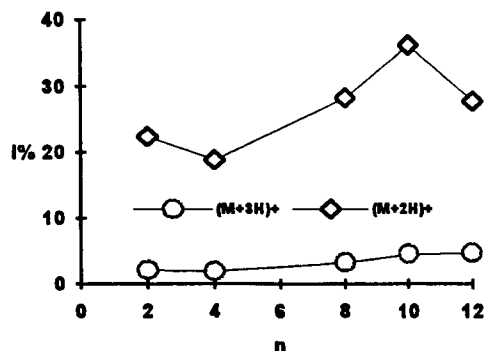


图 3 多质子转移 $(M+aH)^+$ 丰度与碳链长度 n 的关系 ($a=2,3$)

参 考 文 献

- 1 Zhang Zhanwang *et al.* Proceedings of the Seoon Japan-China Joint Symposium on Mass Spectrometry, 1987. 81~84
- 2 Proceedings of the 36th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 1988
- 3 Proceedings of the 37th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 1989
- 4 Proceedings of the 38th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 1990
- 5 张占旺等, 多官能团分子质谱的研究(V), 质谱学报, 1996, 17(2): 67
- 6 F W McLafferty 著. 王光辉等译. 质谱解析, 1987. 21

Study on the Mass Spectra of Multifunctional Groups Molecule(VI)——Positive Ions Chemical Ionization Mass Spectrum of Symmetric Molecules($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)

Zhang Zhanwang, Xie Yaxiong

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003, China)

Li Yiyu, Ding Shiyue

(Testing Technology Institute of Zhejiang, Hangzhou 310001, China)

Ma Jiangbiao

(High Molecules Chemistry Institute of Nankai University, Tianjin 300071, China)

Received 1996-06-03

Abstract

The mass spectra (CI) of 2,6-bis(dimethyl-aminomethyl)-4-alkylphenol ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 2, 4, 8, 10, 12$) with multifunctional groups in their symmetrical molecules have been interpreted and detected. It is found that all quasimolecular ions peaks ($M+H$)⁺ are base peaks, the relative abundance of all ($M+H$)⁺ peaks from proton transfer have no obvious changes with increasement of alkyl chain ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) localized C_4 before and after subtracting isotopic abundance. The abundance of M^+ and ($M-H$)⁺ peaks are weak and are not relative to length variation of alkyl chain ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) localized C_4 . It is determined that the relative abundance of some ions such as ($M+3H$)⁺ increase with lengthening alkyl chain ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

Key Words: mass spectrum, isobutane, symmetrical molecule, positive ion, chemical ionization