

# B/E联动扫描亚稳离子谱 鉴别二元取代苯位置异构体的研究

苏克曼

魏鸿烈

(华东化工学院) (化工部北京化工研究院)

**〔摘要〕** 本文报道了十组二元取代苯位置异构体的B/E联动扫描亚稳离子谱,并讨论了B/E联动扫描技术在鉴别有机化合物同分异构体方面的作用。

## 前 言

常规电子电离质谱法常常不能鉴别有机化合物的同分异构体。这使质谱技术在有机分析中的应用受到限制。多年来,质谱工作者在这一领域中做了不少有意义的工作。在利用亚稳离子谱鉴别异构体方面, Beynon 等认为离子动能谱是化合物独特的“指纹”,是分析那些电子电离质谱(EI质谱)相似的同分异构体的有用方法<sup>[1,2]</sup>,并具体研究了二氯杂苯、苯二胺等异构体的离子动能谱<sup>[3-10]</sup>,由于一些异构体的离子动能谱之间只有细微差别,样品中的杂质和仪器本底又会产生干扰,因此影响测定结果的可靠性。用B/E联动扫描技术获得指定母离子的亚稳离子谱,可以避免不同质量数的离子的干扰。Safe曾用B/E联动扫描技术研究分子式为C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>稠环芳烃的四种异构体<sup>[11]</sup>,但是目前有关这方面的报道还很少。

本工作选择了常规EI质谱极为相似的十组二元取代苯位置异构体作为研究对象,比较系统地讨论B/E联动扫描亚稳离子谱在鉴别异构体方面的作用。

## 实 验

**样 品** 邻、间、对位二甲苯、二氯苯、氯代甲苯、氟氯苯、氨基苯酚、苯二酚、苯二胺、甲基苯酚、氯代苯胺、氨基苯甲醚(其中缺少间位的氟氯苯)。

**仪 器** 日立M-80型双聚焦磁质谱计,紫外记录仪。

**实验方法** 在设定初始磁场和电场之后,以保持磁场和电场之比恒定为条件,同时扫描两个场,得到指定质量数的母离子的全部子离子。磁场与电场扫描均由微处理器控制。

**实验条件** 电子能量70eV,离子源温度180~190℃,直接进样口温度100℃,加热进样口温度120℃,磁场扫描方式指数扫描、向下扫描,磁场扫描速度8×32秒(扫描全程),磁场扫描范围从样品分子量扫到20,

1984年6月16日收

**进样方式** 固体样品 (除p-二氯苯外) 一直接进样; 液体样品一加热进样; p-二氯苯一用乙醇溶解后加热进样。

## 结 果 和 讨 论

### 一、氨基苯酚等二元取代苯位置异构体的B/E联动扫描亚稳离子谱

图1是o-、m-、p-氨基苯酚分子离子 ( $m/z$ 109) 的 B/E 联动扫描谱。其主要峰对应的亚稳裂解列于表1。

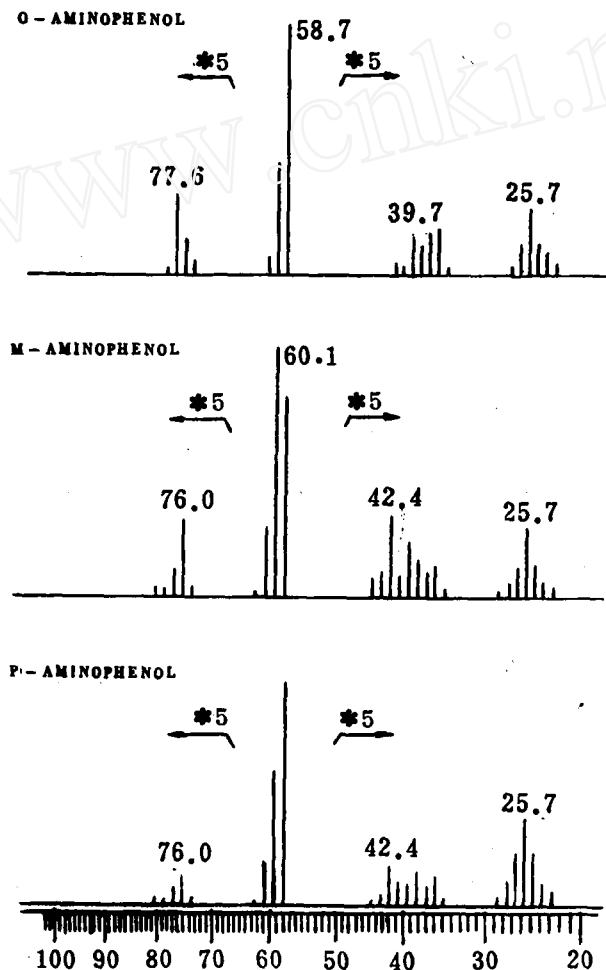


图1 o-、m-、p-氨基苯酚B/E扫描谱比较

o-、m-、p-氨基苯酚的B/E扫描谱显示了明显的差别。首先, 对 $m^*61.7$ 、 $60.1$ 和 $58.7$ 三个亚稳峰的相对强度作一比较。间位异构体是以 $m^*60.1$ 为基峰。邻、对位异构体虽然都以 $m^*58.7$ 为基峰, 但是依次三个亚稳峰的强度比对于邻位异构体来说是 $6.9:48.2:100$ , 对于对位异构体来说则是 $19.9:67.3:100$ ; 第二,  $m^*77.6$ 和 $76.0$ 两个峰的相对强度也有明显差别。o-氨基苯酚的 $m^*77.6$ 约是 $76.0$ 的二倍。相反, m-、p-氨基苯酚的 $m^*77.6$ 比 $76.0$ 弱; 第三, 在 $m^*42.4$ 附近的一簇峰中也可以找到差别。m-、p-氨基苯酚 $m^*42.4$ 比 $39.9$ 强, 而o-

表1 o-、m-、p-氨基苯酚B/E谱中主要的亚稳裂解

| $m^*$ | $m_1 \rightarrow m_2$ | 丢失碎片的组成                               |
|-------|-----------------------|---------------------------------------|
| 77.6  | 109→92                | NH <sub>3</sub>                       |
| 76.0  | 109→91                | H <sub>2</sub> O                      |
| 61.7  | 109→82                | HCN                                   |
| 60.1  | 109→81                | CO                                    |
| 58.7  | 109→80                | CHO                                   |
| 42.4  | 109→68                | 涉及苯环开裂C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N |
| 39.9  | 109→66                | 涉及苯环开裂C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O |
| 38.8  | 109→65                | 涉及苯环开裂C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O |
| 25.7  | 109→53                | 涉及苯环开裂C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O |

氨基苯酚则相反。根据上述三方面的差别,很容易鉴别氨基苯酚的三个异构体。

苯二酚、氯代苯胺、苯二胺、甲基苯酚、氨基苯甲醚五组异构体的B/E扫描谱显示了程度不同,有比较明显的差别。表2和表3分别列出了苯二酚和苯二胺B/E扫描谱数据。但是,在二氯苯、氟氯苯、氯代甲苯和二甲苯的B/E扫描谱中,异构体之间几乎没有差别。如表4列出的二甲苯的B/E谱数据。

表2 o-、m-、p-苯二酚的B/E联动扫描谱数据

| 相对强度 (%)<br>样品名称 | $m^*$ | 76.9 | 61.1 | 59.6 | 43.3 | 37.2 | 27.5 |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| o-苯二酚            |       | 100  | 73.5 | 27.9 | <3.7 | 22.2 | 无    |
| m-苯二酚            |       | 4.4  | 100  | 20.3 | 20.3 | <5.0 | 5.4  |
| p-苯二酚            |       | <1.4 | 100  | 37.5 | 7.3  | <5.0 | 18.7 |

表3 o-、m-、p-苯二胺的B/E联动扫描谱数据

| 相对强度 (%)<br>样品名称 | $m^*$ | 76.7 | 75.0 | 60.7 | 59.3 | 41.5 |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|
| o-苯二胺            |       | 11.9 | 4.2  | 100  | 57.6 | 6.4  |
| m-苯二胺            |       | 10.4 | 1.7  | 100  | 30.4 | 4.8  |
| p-苯二胺            |       | 9.4  | 4.8  | 100  | 63.0 | 9.5  |

## 二、用B/E联动扫描亚稳离子谱鉴别异构体的讨论

### 1. B/E扫描谱和常规EI质谱图的关系

表4 o-、m-、p-二甲苯的B/E联动扫描谱数据

| 相对强度<br>(%)<br>样品名称 | $m^*$ | 100.0 | 78.1 | 58.8 | 55.9 | 39.9 | 24.5 |
|---------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| o-二甲苯               |       | 11.6  | 100  | 10.1 | 6.1  | 2.4  | 1.9  |
| m-二甲苯               |       | 10.4  | 100  | 8.9  | 5.8  | 2.1  | 1.75 |
| p-二甲苯               |       | 11.7  | 100  | 10.5 | 6.3  | 2.5  | 1.75 |

仔细比较B/E扫描谱和常规EI质谱图,发现对于常规EI谱图中有微小差别的异构体来说,它们的B/E谱一般能显示较为明显的差别,而且两组谱图上的差别常常是对应的。例如,在三个异构的氨基苯酚的EI谱图中,可以发现那些丰度很低的碎片离子峰强度存在细微的差别。图2是将氨基苯酚的常规EI谱图中 $m/z$ 30~100部分放大五倍所得的结果(其中 $m/z$ 80峰经放大后成为“出头峰”)。图中三个异构体在 $m/z$ 60~70,  $m/z$ 80附近和 $m/z$ 90附近诸峰相对强度存在差别。这些差别分别对应于氨基苯酚B/E谱中 $m^*$ 40、60和76附近诸峰的相对强度差别。类似的现象也出现在其它几组异构体的谱图中。

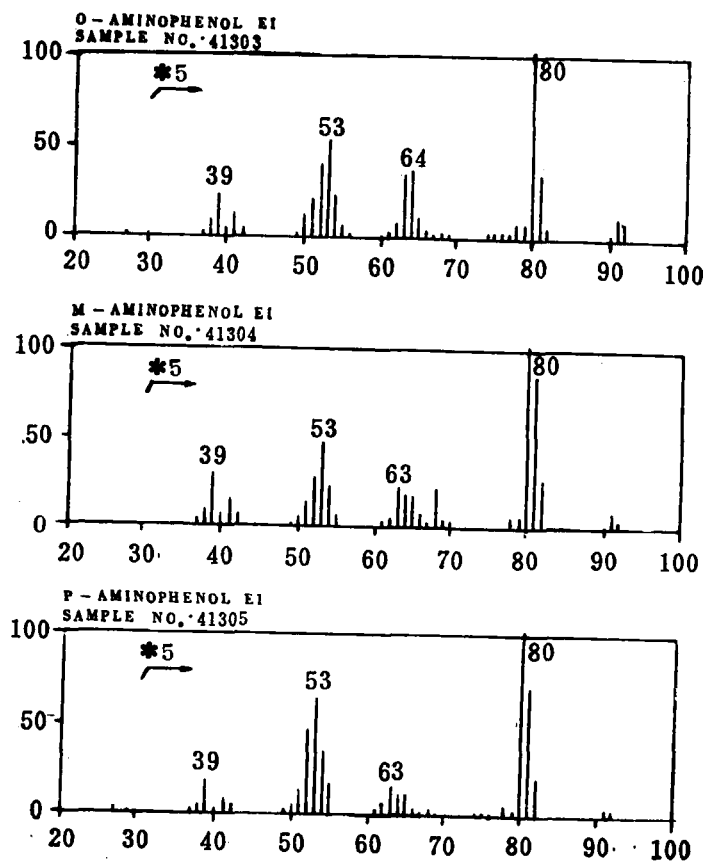


图2 o-、m-、p-氨基苯酚部分放大的EI谱图比较

由于大部分二元取代苯的EI谱图中, 碎片离子峰强度很低, 仪器本底或样品中少量杂质都能造成较大的干扰。因此, 那些微小的差别一般不用作鉴别的证据。B/E扫描谱将大量的、在离子源中生成的稳定离子“过滤”, 使差别表现的比较明显。同时, B/E扫描还能避免其它质量数的离子的干扰。所以, 利用B/E扫描谱的差别来鉴别异构体比较可靠。

但是, 常规EI质谱图几乎完全相同的异构体, 如o-、m-、p-二氯苯、二甲苯等, 它们的B/E谱没有明显的差别。

## 2. 亚稳谱的特点及其在异构体鉴别方面的作用。

前面说明了一个样品的EI谱图和它的B/E谱相似但又不同。这一事实是能够解释的。EI质谱是反映了样品在离子源中的裂解行为, 而B/E谱是反映了离子在第一无场区中的裂解行为。它们之间的差别在于裂解反应速度不同。前者裂解反应速度常数  $K > 10^6$ , 而后的K在  $10^5 \sim 10^6$  之间。这说明发生亚稳裂解的离子内能较低。在裂解反应中, 键的简单断裂一般需要较高的活化能。重排反应则由于有新键生成补偿了断裂所需要的能量, 在能量上较为有利。所以, 与在离子源中发生的裂解相比, 在第一无场区发生的亚稳裂解中重排反应往往占优势。但是发生重排反应的必要条件是重排所涉及的原子或基团应处在成键的有利位置上。

对于苯二元取代位置异构体来说, 异构体之间的差别就在于取代基团之间的相对位置不同。因此, 重排反应往往更易表现异构体之间的差别。事实正是如此, 含OH、NH<sub>2</sub>、的取代苯的EI谱图中<sup>[12]</sup>, 除了M<sup>+</sup> (一般是基峰) 外, 次强峰几乎都涉及苯环开裂和从苯环上失去一个c。例如, 苯酚类的[M-HCO]<sup>+</sup>离子, 苯胺类的[M-HCN]<sup>+</sup>离子等。这些裂解反应在B/E扫描谱中比较突出, 并常显示了异构体之间的差别。含Cl的二元取代苯突出的反应是简单断裂失去Cl取代基。如二氯苯、氟氯苯等。它们的异构体的B/E谱几乎无差别。

## 3. 用B/E联动扫描技术鉴别异构体的可靠性

异构体的B/E扫描谱之间有差别的样品重复试验9~11次。虽然每次试验中主要峰的百分强度有所不同, 但是差别始终能保持。异构体的B/E谱之间无差别的样品重复4次, 结论相同。

# 结 论

本工作使用B/E联动扫描技术测定了氨基苯酚等十组苯二元取代位置异构体的亚稳离子谱, 并从能量学的观点对实验结果进行讨论, 得到如下结论:

1. B/E联动扫描亚稳离子谱是鉴别二元取代苯位置异构体的一个有效手段。本文报道的氨基苯酚、苯二酚、甲酚、氨基苯甲醚、氯代苯胺和苯二胺六组异构体的B/E谱有明显差别。但这一技术也有其局限性, 有些异构体, 如二氯苯、氟氯苯、氯代甲苯和二甲苯四组异构体的B/E谱几乎没有差别。

2. 常规EI质谱图和B/E谱之间有着必然的联系。通常可以直观地从异构体的常规EI谱图是否存在微小差别, 来推断它们的B/E扫描谱的鉴别作用。

3. 从碎裂类型来看, 活化能较低的重排反应较简单断裂更易反映位置异构体的差别。重排反应占优势的那些化合物一般可考虑用B/E联动扫描亚稳离子谱来鉴别其异构体。

## 参 考 文 献

- [1] J. H. Beynon et al., *Int. Rev. Sci. Phys. Ser. Two*, 5, 159 (1975)
- [2] E. M. Chait et al., *Org. Mass Spectrom.*, 5, 147 (1971)
- [3] R. M. Caprioli et al., *Org. Mass Spectrom.*, 5, 417 (1971)
- [4] J. H. Beynon. et al., *Org. Mass Spectrom.*, 6, 273 (1972)
- [5] S. Safe. et al., *Org. Mass Spectrom.*, 6, 33 (1972)
- [6] S. Safe et al., *J. C. S. Chem. Comm.*, 260 (1972)
- [7] S. Safe et al., *Org. Mass Spectrom.*, 7, 217 (1973)
- [8] S. Safe et al., *Org. Mass Spectrom.*, 7, 169 (1973)
- [9] S. Safe. et al., 《*Mass Spectrom., NMR Spectrosc. Pesticide Chem. Proceeding Symposium*》, Hauge Rizwanul. Plenum, New York, 1974
- [10] S. Safe et al., *Can. J. Chem.*, 52, 867 (1974)
- [11] S. H. Safe et al., *Anal. Chem.*, 51, 156 (1979)
- [12] *Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 1

## A Research on Identification of the Position Isomers of Disubstituted Benzene Using B/E Linked Scan

Su Keman

(East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

Wei Honglie

(Beijing Research Institute of Chemical Industry,

Ministry of Chemical Industry)

Received 16, June 1984

### Abstract

In this paper, 10 groups of the position isomers of disubstituted benzene have been determined by using B/E linked scan. The effects and applicability of this method in identification of isomers have been discussed.