

四极质谱中的离子-分子缔合反应

I. 芳香酸及其衍生物的四极质谱

黄 枢

(四川大学化学系, 成都 610064)

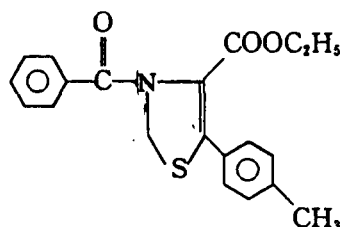
许建光 敖十庆 邓万卉

(四川大学分析测试中心, 成都 610064)

【摘要】用 Finnigan MAT-4510 型仪器, 在进样方式为 DEP 的条件下, 对六十种不同类型的芳香酸及其衍生物进行了质谱测定。发现在某些结构条件下, 会生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子。详细探讨了发生这种离子-分子缔合反应的条件、规律和机理, 阐述了离子-分子缔合反应的意义。

关键词: 芳香酸 衍生物 分子-离子缔合反应 四极质谱

在有机质谱中, 离子与分子间发生反应是一种比较普遍的现象, 但是经过二者的缔合而生成比较稳定加合离子的报道则不多见。我们在下式化合物的四极质谱中, 观察到了



$[M+105]^+$ (m/z 472.13%) 和 $[M+77]^+$ (m/z 444.1%) 的存在, 这显然是由分子离子碎裂产生的 $C_6H_5CO^+$ 和 $C_6H_5^+$ 分别与分子发生缔合反应所产生的。为了深入了解在四极质谱中发生的这种离子-分子缔合反应, 我们借助于 Finnigan-MAT 4510 型质谱仪, 对各种类型的芳香酸及其衍生物的质谱进行了详细研究, 探讨了发生这种反应的规律和机理。

一些芳香酸及其衍生物的质谱是很复杂的。本文只讨论与 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子有关的问题, 而不涉及它们质谱中的其它碎裂过程。

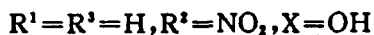
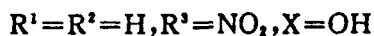
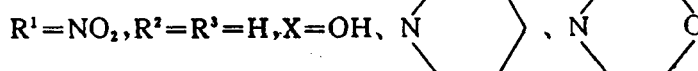
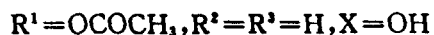
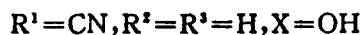
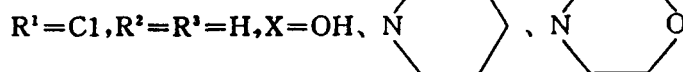
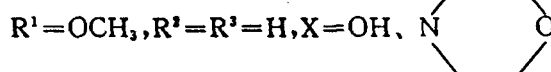
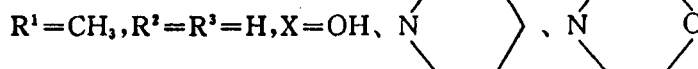
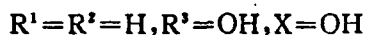
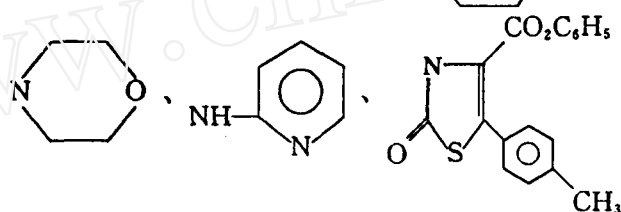
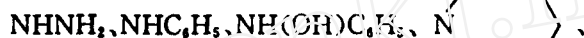
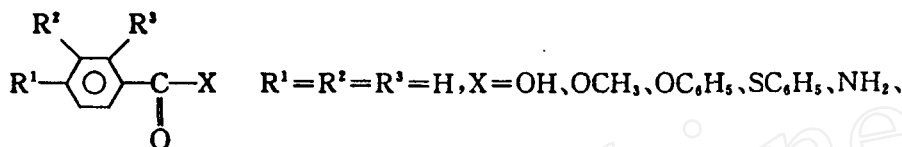
其它类有机化合物四极质谱中的离子-分子缔合反应的研究结果将另文报道。

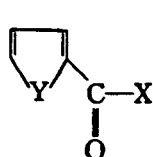
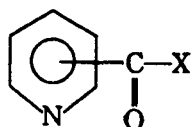
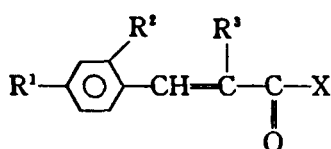
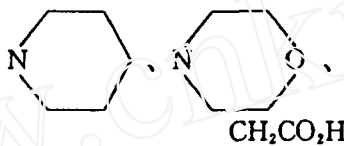
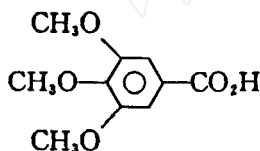
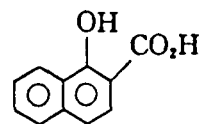
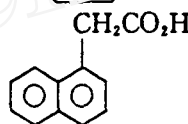
1993 年 7 月 12 日收

实 验 部 分

本文所有实验样品有 60 个, 包括: 苯乙酸、苯甲酸及其衍生物、取代苯甲酸及其衍生物、杂环甲酸及其衍生物、肉桂酸和取代肉桂酸及其衍生物和个别稠环甲酸等。其中一部分为市售的分析纯或化学纯试剂, 其余为自己合成的或受赠的产品, 其纯度符合要求; 个别的为文献无记载的新化合物, 其结构经过确证。

这些样品的结构如下所示:

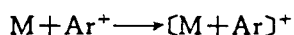
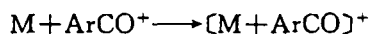



 $Y=O, X=OH, NHC_6H_5,$
 $Y=S, X=OH, NHC_6H_5,$

 $X=\alpha-OH, NHC_6H_5,$
 $\beta-OH, NH_2, NHC_6H_5,$
 $\gamma-OH, NHNH_2, NHC_6H_5,$
 $R^1=R^2=R^3=H, X=OH, NHC_2H_5, NHC_6H_5, N \text{ (cyclohexyl)}$

 $R^1=Cl, R^2=R^3=H, X=NHC_6H_5,$
 $R^1=NO_2, R^2=R^3=H, X=OC_2H_5,$
 $R^1=Br, R^2=Cl, R^3=CH_3, X=NHC_2H_5,$

 $CF_3CONHC_6H_5,$
 $C_6H_5CH_2CO_2H,$


质谱仪和测定条件: Finnigan-MAT 4510 型仪。进样: 直接爆热 (DEP)。质谱条件: EI, 电子能量 70eV, 倍增器电压 1300V, 发射电流 0.25mA, 离子源温度: 140℃。

结果和讨论

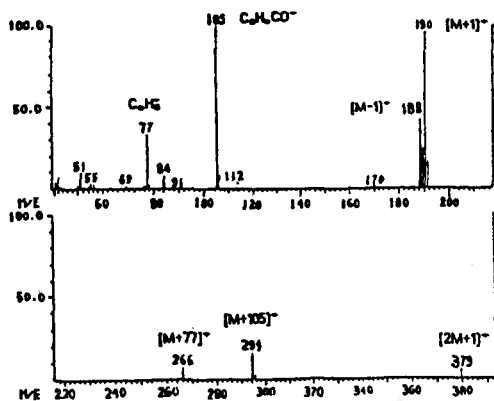
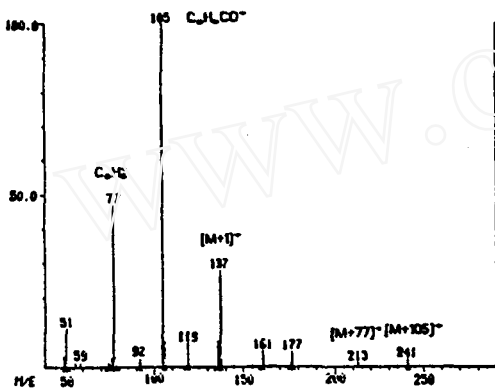
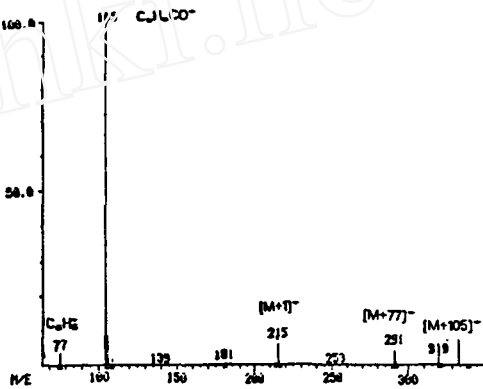
实验结果表明, 芳香酸及其酯都有丰度很大的 $ArCO^+$ 和 Ar^+ 两种离子峰, 但一般不生成 $[M+ArCO]^+$ 、 $[M+Ar]^+$ 等加合离子。芳香酸的酰胺、酰肼和硫苯酯等则比较容易发生离子-分子缔合反应。



一、离子-分子缔合反应与化合物分子结构的关系

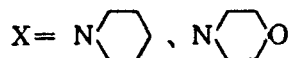
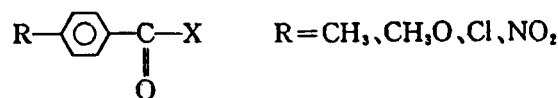
1. 苯甲酸及其衍生物 在苯甲酸及其甲酯和苯酯的质谱中, 未发现 $[M+C_6H_5CO]^+$ 和 $[M+C_6H_5]^+$ 等加合离子峰, 但苯甲酰胺、苯甲酰肼和苯甲酰硫苯酯等的质谱中则不但有这两类加合离子峰, 而且丰度都较大。其质谱见图 1-4。

2. 取代苯甲酸及其衍生物 $p-CH_3$ 、 $p-CH_3O$ 、 $p-HO$ 、 $o-HO$ 、 $p-H_2N$ 、 $p-Cl$ 、 $p-CH_3COO$ 、2,4-(HO)₂、2-HO-4- CH_3O 和 3,4,5-(CH_3O)₃ 等取代的苯甲酸也如同苯甲酸, 其质谱中未发现 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子。

图 1 $C_6H_5CONH_2$ 的质谱图图 2 $C_6H_5CON(C_6H_{11})$ 的质谱图图 3 $C_6H_5CONHNH_2$ 的质谱图图 4 $C_6H_5COSC_6H_5$ 的质谱图

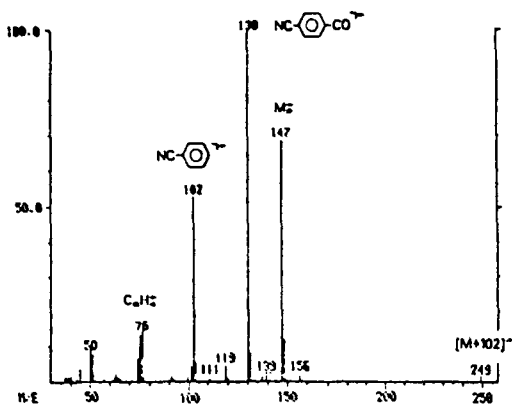
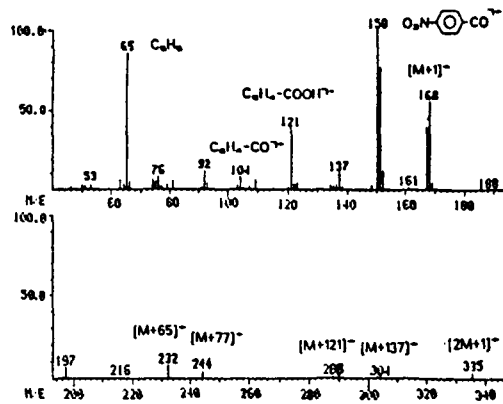
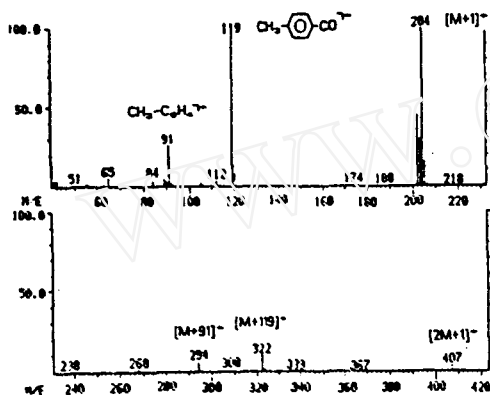
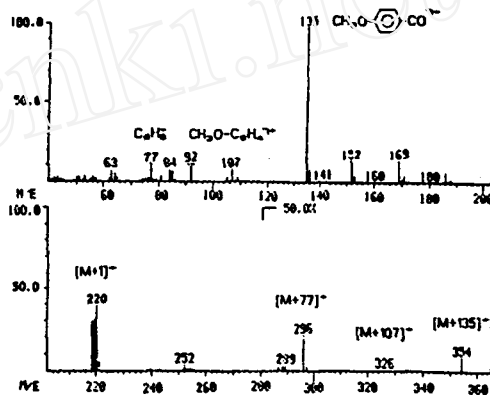
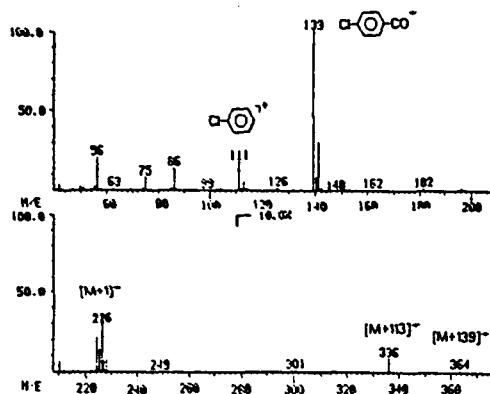
在已测定的取代苯甲酸中,对氰基苯甲酸和邻一、间一、对一三种硝基苯甲酸的质谱具有特点。对氰基苯甲酸的质谱中有丰度不大(约 2%)的 $[M+p-NCC_6H_4]^+$ (m/z 249)离子。三种硝基苯甲酸的质谱很复杂。由于硝基苯甲酸分子本身和硝基苯甲酰正离子($O_2NC_6H_4CO^+$)都容易分裂出 NO 和 NO_2 ,甚至从 $O_2NC_6H_4CO^+$ 中还可以分裂出 CO,从而产生一系列小碎片离子,所以在它们的质谱中未生成 $[M+O_2NC_6H_4CO]^+$ (m/z 317)和 $[M+O_2NC_6H_4]^+$ (m/z 289),却生成了多种较小的加合离子,见图 5、6。

取代苯甲酸的质谱中虽然不容易生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子,但它们的酰胺衍生物如象苯甲酰胺一样,在质谱中却可以生成一定丰度的 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 加合离子。现以下列 8 种取代苯甲酰胺为例,



它们的质谱图如图 7-10 所示。

从图 10 可见,对硝基苯甲酰吗啉的质谱也因硝基容易分裂而成 $C_6H_5CO^+$ 和 $C_6H_5^+$,

图5 NC-C₆H₄-COOH 的质谱图图6 O₂N-C₆H₄-COOH 的质谱图图7 CH₃-C₆H₄-CON(CH₂CH₂)₂ 的质谱图图8 CH₃-C₆H₄-CON(CH₂CH₂)₂ 的质谱图图9 Cl-C₆H₄-CON(CH₂CH₂)₂ 的质谱图图10 O₂N-C₆H₄-CON(CH₂CH₂)₂ 的质谱图

所以,可以认为,图中的 $[M+76]^+$ (m/z 312)即是 $[M+C_6H_4]^+$ 加合离子。

3. 杂环甲酸及其衍生物 α -呋喃甲酸和 α -噻吩甲酸的质谱中都未生成 $[M+Ar-CO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 离子,但 α -呋喃甲酰苯胺和 α -噻吩甲酰苯胺都产生了相应的 $[M+ArCO]^+$ 离子,只是丰度很小($<1\%$)。

吡啶甲酸在所有芳香酸中独具特点,其 α -、 β -和 γ -三种游离酸异构体在质谱中都以 M^+ 或 $[M+1]^+$ 为基峰,因而 $ArCO^+$ 和 Ar^+ 的丰度不大,但它们都生成了 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 加合离子峰,尤以 α -吡啶甲酸为典型,见图11-13。

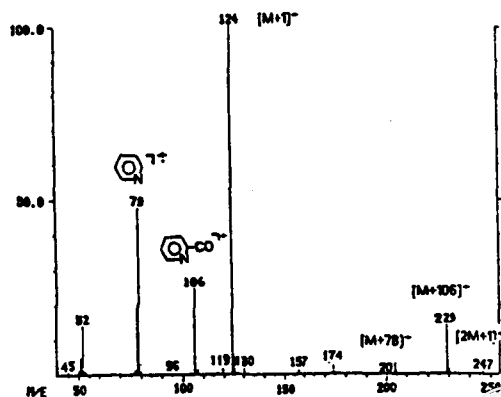


图11 的质谱图

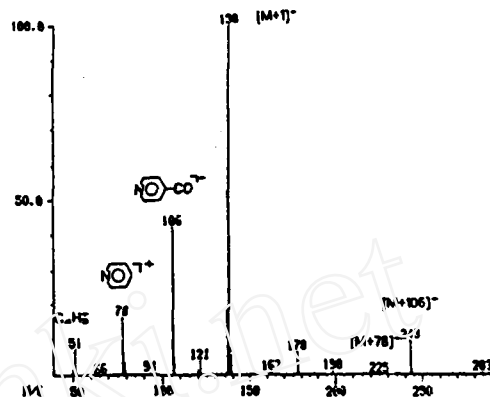
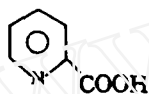


图12 的质谱图

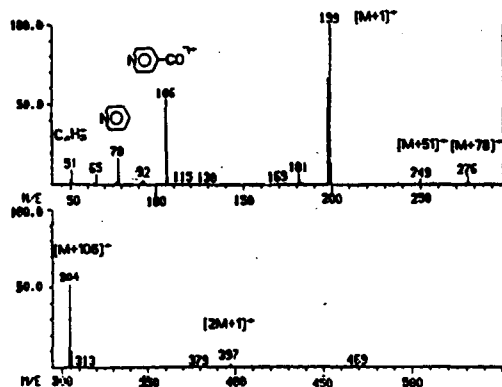
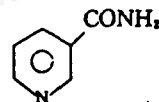
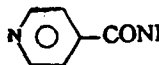


图13 的质谱图



α -、 β -和 γ -吡啶甲酰苯胺、 β -吡啶甲酰胺(菸酰胺)、 γ -吡啶甲酰肼(异菸肼)等的质谱中,都产生了 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 以及一些小的加合离子。

4. 肉桂酸、取代肉桂酸及其衍生物 肉桂酸和取代肉桂酸以及它们的酰胺的质谱,与苯甲酸及其酰胺的质谱相似,但更复杂。一方面,以肉桂酸而言,在其质谱中除了生成 $C_6H_5CH=CHCO^+$ 和 $C_6H_5CH=CH^+$ 外,还进一步裂解产生 $C_6H_5^+$ 等离子,所以肉桂酰乙胺的质谱中有三种加合离子;另一方面,若苯环上连有Cl、Br、 NO_2 等取代基时,会发生脱去这些基团的反应,见图14-16。

值得注意的是,在这一类化合物的质谱中,发现了丰度不大的 $[2(M+1)]^+$ 离子。

三、反应机理的探讨

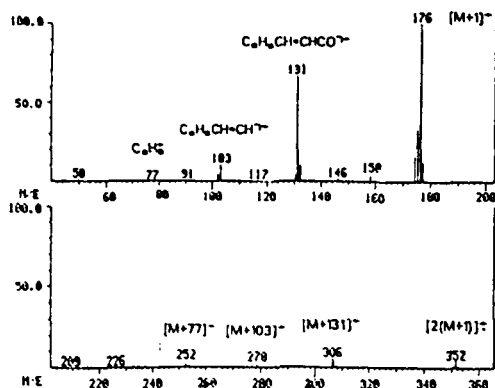


图 14 $C_6H_5CH=CHCONHC_6H_5$ 的质谱图

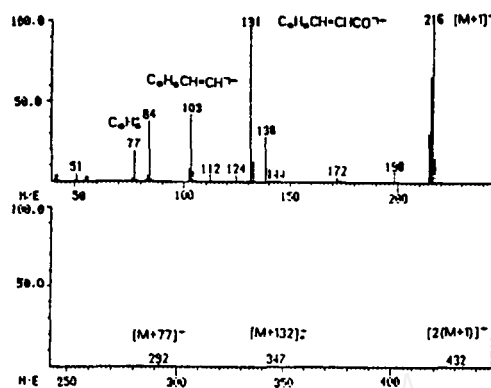


图 15 $C_6H_5CH=CHCON(C_6H_5)_2$ 的质谱图

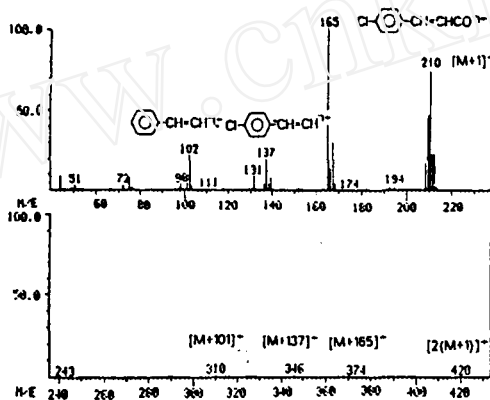


图 16 $Cl-C_6H_4-CH=CHCONHC_6H_5$ 的质谱图

在众多芳香酸及其衍生物的四极质谱中,之所以能发生 $ArCO^+$ 、 Ar^+ 等离子与分子之间的缔合反应,生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子,是由于以下诸因素所致:

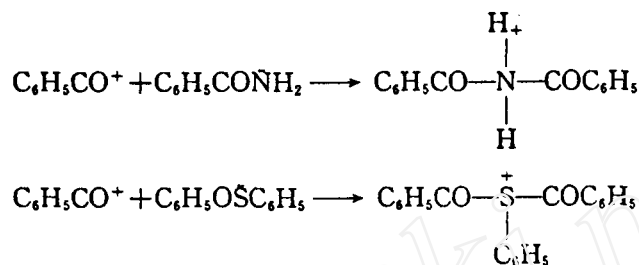
首先,在裂解过程中产生的 $ArCO^+$ 和 Ar^+ 离子具共轭结构,有较大的稳定性,而脂肪酸(包括苯乙酸)及其衍生物虽然在质谱中也生成 RCO^+ 和 R^+ ,但它们是不稳定的,所以不生成 $[M+RCO]^+$ 、 $[M+R]^+$ 这二种加合离子。

其次,在我们的实验中,用的是四极质谱仪,采用了特殊的 DEP 进样方式。由于进样量大,而且是爆发性地使样品分子气化到离子源内,这就造成瞬间产生的 $ArCO^+$ 、 Ar^+ 等离子不但相对浓度大,而且绝对浓度也大,从而为它们与未离化分子之间的反应的发生,创造了有利条件。一般的质谱工作条件不具有这样的特点。这也就是象苯甲酰胺这样的化合物,在质谱文献^[1,2]中并无加合离子记载的原因。

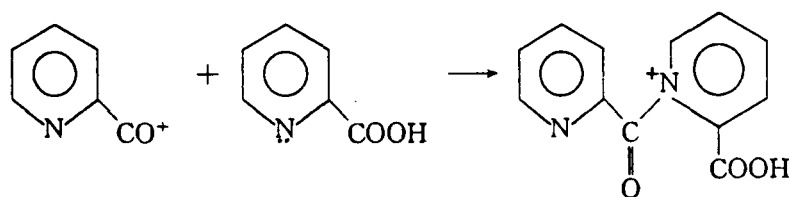
第三、 $ArCO^+$ 和 Ar^+ 等离子与分子相反应时,倾向于与带孤电子对的原子相缔合。所以,当离子与具备适合条件的分子相碰撞时,二者即可反应而生成 $[M+ArCO]^+$ 和 $[M+Ar]^+$ 等加合离子。这种的应极其相似于溶液中的正离子与配体之间发生的配位反应。

实验结果表明,并不是所有带孤电子对的原子都是适宜于生成加合离子的配体原子。

苯甲酸和其甲酯分子中虽然都各含两个氧原子,而且质谱中以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ (m/z 105) 为基峰,但并未生成 $[\text{M}+\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ 等加合离子。这是因为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ 等离子的正电荷分布在整個共轭体系上,电荷密度不是很大,而分子中 $-\text{COO}-$ 氧原子的电负性又太大之故。含氮、硫原子的苯甲酸衍生物如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\square)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSC}_6\text{H}_5$ 则由于氮、硫原子的电负性较小,成为适合的配体原子,所以这些化合物都生成了 $[\text{M}+\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ 和 $[\text{M}+\text{C}_6\text{H}_5]^+$ 两种加合离子(图 1-4)。



但是, ArCO^+ 、 Ar^+ 与分子中 $-\text{CON}-$ 和 $-\text{COS}-$ 的缔合并不是产生 $[\text{M}+\text{ArCO}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Ar}]^+$ 等加合离子的唯一途径。氰基苯甲酸、硝基苯甲酸和吡啶甲酸等在四级质谱中也可生成这类加合离子,表明氰基中的氮、硝基中的氧和吡啶环中的氮都是适合的配体原子。这无疑是由于这些原子具有较大的电子密度的结果。



吡啶甲酰胺和吡啶甲酰肼等在质谱过程中发生离子-分子缔合反应时,酰胺氮和吡啶氮作为配体原子也是可能的。

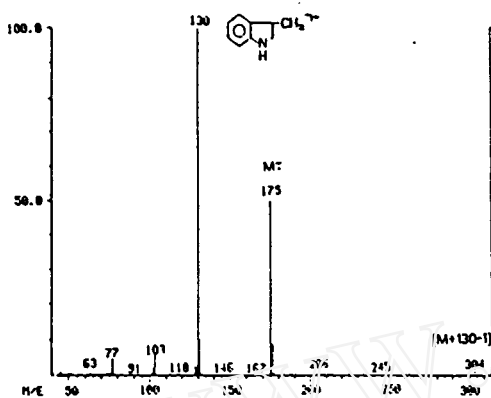
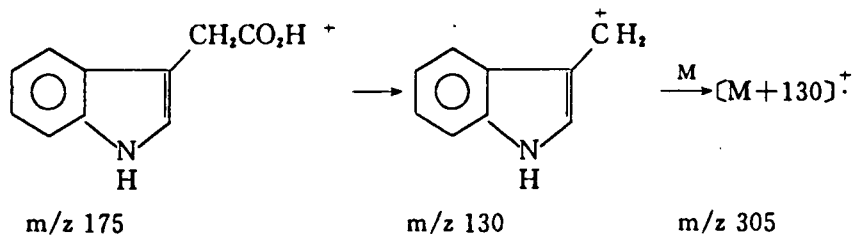
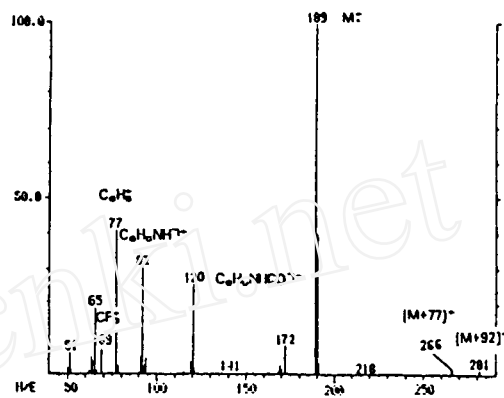
苯环上有 Cl 、 CH_3O 、 CH_3COO 、 H_2N 等的取代苯甲酸在四级质谱条件下并不产生加合离子,是因为 Cl 、 O 、 N 虽然带孤电子对,但共轭效应的结果,这些原子的电子密度并不大,所以不能起到配体原子的作用。

根据以上所述离子-分子缔合反应的概念,可以认为,在本文例举的质谱中(图 1、2、5、7、11、13),比较常见的 $[2\text{M}+1]^+$ 离子,是 $[\text{M}+1]^+$ 离子与分子相缔合而生的加合离子。

四、离子-分子缔合反应概念的引申

离子-分子缔合反应是一个有普遍意义的概念,具有广泛的适用性。应用这个概念,可以合理地解释一些化合物的四级质谱中的现象。

例如,在 β -吡啶乙酸的质谱中,未发现 β -吡啶乙酰正离子 (m/z 158) 和相应的 $[\text{M}+158]^+$ (m/z 333) 离子,而却有 m/z 305 离子。这是因为 β -吡啶乙酰正离子不是共轭体系,而其脱 CO 后的 β -吡啶甲正离子 (m/z 130) 却是稳定的共轭体系之故。而 m/z 305 离子则正是 $[\text{M}+130]^+$ 加合离子。其质谱见图 17、18。

图 17 β -吲哚乙酸的质谱图图 18 $\text{CF}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ 的质谱图

三氟乙酰苯胺的质谱更具特点:产生了 CF_3^+ ($m/z \ 69$) 而没有 CF_3CO^+ ($m/z \ 97$), 还产生了 $m/z \ 120$ 、 92 和 281 等离子。可以认为,这是由于氟原子的强诱导效应,导致此化合物不是按 $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 方式断裂,而是按 $\text{CF}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 方式断裂,所以有 CONHC_6H_5 ($m/z \ 120$)、 NHC_6H_5 ($m/z \ 92$) 和 $[\text{M}+\text{NHC}_6\text{H}_5]^+$ ($m/z \ 281$) 等离子产生。

五、研究有机化合物四极质谱中离子-分子缔合反应的意义

1. 离子-分子缔合反应可能是有机质谱中的一种比较普遍发生的类型反应。揭示这种反应的本质和广泛性,将使人们对质谱中的离子和分子的行为有更深入的了解。

2. 对于离子-分子缔合反应的条件和反应规律的认识,有助于判别四极质谱中一些不明离子的来源,以确定它们是由于杂质产生的离子,或是由离子-分子缔合反应产生的加合离子。

3. 在剖析某些复杂化合物的结构时,离子-分子缔合反应的原理也许可以提供有参考价值的信息,使四极质谱成为解析复杂有机化合物的一个有用的辅助手段。

参 考 文 献

- 1 F W McLafferty. Mass Spectrometry of Organic Ions, New York: Academic Press, 1963
- 2 S R Heller, G W A Milne. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, V1-4, Washington: U. S. Department of Commerce, 1978

Ion—Molecule Association Reactions in Quatrupole Mass Spectrometry I. Quadrupole Mass Spectrometry of Aromatic Acids and Their Derivatives

Huang Shu

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

Xu Jianguang Ao Shiqing Deng Wanhui

(Analytical and Testing Center, Sichuan Univerity, Chengdu 610064, PRC)

Received 1993 07 12

Abstract

The mass spectra of sixty samples of aromatic acids and their derivatives with different types of structures were determined under DEP condition by using Finnigan—MAT 4510 model mass spectrometer. It is observed that the adduct ions such as $[M + \text{ArCO}]^+$ and $[M + \text{Ar}]^+$ were produced by some species. In this paper, the conditions, regularity and mechanism of the ion—molecule association reactions have been explored in detail, and the significance of the reaction is also described.

Keywords: aromatic acid, derivatives, ion—molecule association reaction, quatrupole mass spectrometry