

2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的离子阱质谱研究

余 堃,余凤湄,范 谦,王新锋

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:采用电子轰击离子阱质谱对 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶(TCMSP)的裂解规律进行了研究。发现其质谱特征除了磺酰基与吡啶环相连的 C-S 键的断裂和 C-Cl 键的断裂,还有伴随着氢重排的 O-C 键断裂。对 m/z 231 的碎片离子进行了二级质谱研究,推断了该碎片的结构。

关键词:质谱学;裂解规律;离子阱质谱;2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶

中图分类号:O657.63;O626.32 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2005)03-142-03

Study on 2,3,5,6-Tetrachloro-4-methylsulfonylpyridine by Ion Trap Mass Spectrometry

YU Kun, YU Feng-mei, FAN Qian, WANG Xin-feng

(Institute of Chemical Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,3,5,6-Tetrachloro-4-methylsulfonylpyridine are identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); The fragment routes of characteristic are discussed on the basis of EI mass spectra. The characteristic of the compound is of C-S bonds fragmentation of sulphonyl groups, C-Cl bonds and O-C bonds fragmentation accompanied by hydrogen migration of methyl sulphonyl groups. The full scan MS^2 spectra of fragment m/z 231 is obtained by ion trap mass spectrometry in a multi-stage tandem MS full scan mode. The characteristic fragments of m/z 231 are used to prove the structure of m/z 231.

Key words: mass spectrometry; fragmentation regularity; ion trap mass spectrometry; 2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonylpyridine

含吡啶基团的新型农药具有很强的生理活性,吡啶类新农药不仅高效、低毒、广谱,而且对人及动物具有卓越的环境相容性,符合当前农药的发展趋势^[1-3]。2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶是这类农药的一个新成员,该物质的质谱研究尚未见报道。

离子阱质谱是 20 世纪 80 年代以后发展起

来的质量型质谱检测器,它与四极质谱的区别在于电离后形成的碎片离子被储存于离子阱中,可进行反复多次扫描。离子阱质谱在医药、农业与环保分析等领域得到广泛的应用,尤其是离子阱串联质谱可得到丰富的化合物碎片离子,对于推测化合物结构、反应机理等有着非常重要的作用,是近年来飞速发展的技术之一^[4-6]。我们利

收稿日期:2005-04-15;修回日期:2005-05-30

作者简介:余 堃(1970~),女(汉族),四川内江市人,工程硕士,副研究员,从事材料理化性能研究。

E-mail: angrytoday719@hotmail.cn

用离子阱质谱的串联质谱技术在离子阱内以 He 作碰撞气对碎片离子 m/z 231 进行碰撞诱导裂解, 确认了其结构。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

Polaris Q 离子阱气相色谱-质谱联用仪: 美国 Finnigan 公司产品, 配有电子轰击 (EI) 电离源及 Xcalibur 1.2 数据处理系统。2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶为实验室合成, 经¹³C NMR (核磁共振) 及红外光谱确定结构, 气相色谱仪确认纯度。

1.2 试验条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱: RTX-5MS 石英毛细柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温: 50 保持 2 min, 以 10 /min 升至 100, 保持 2 min, 再以 10 /min 速率升到 200, 保持 4 min; 载气 (He) 流速 1.0 mL/min, 进样口温度 180。

1.2.2 质谱条件 电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 300; 离子源温度 200; 质量扫描范围 m/z 50 ~ 500。二级质谱: 母离子 m/z 231; 激活电压 1.5 V; 质量扫描范围 m/z 35 ~ 300。

2 结果与讨论

2.1 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的 EFMS 质谱特征

2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的 EFMS 质谱图示于图 1。从图中可以明显看到 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的分子离子 M^+ , 而且丰度较大, 表明 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶分子离子稳定性较大。因氯原子的存在, 质谱图上含氯碎片离子或分子离子的同位素峰相对较强。根据 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的结构特征和质谱图, 可以推导出主要碎片离子的裂解途径。

分子离子 (m/z 293) 在电子流轰击下, 主要按以下两种途径裂解:

(1) 分子离子经四元环过渡态^[7], 失去一分子 CH_2SO_2 后, 产生碎片离子 m/z 215, 再失去一分子 HCl, 得到碎片离子 m/z 179;

(2) 分子离子发生 断裂失去 SO_2CH_3 , 生成碎片离子 m/z 214。

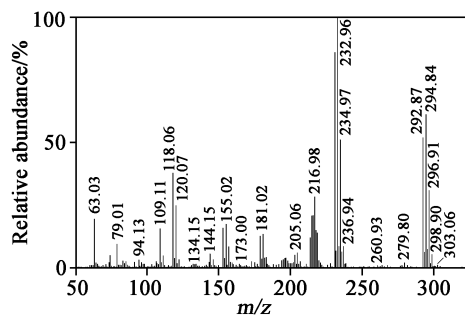


图 1 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的 EFMS 图

Fig. 1 EFMS spectra of 2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonylpyridine

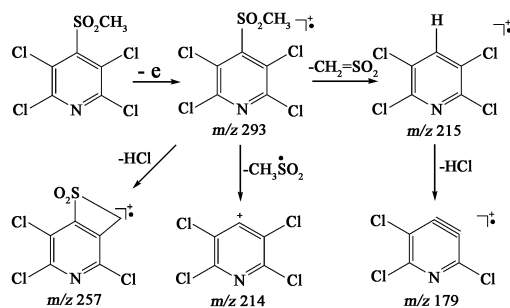


图 2 2,3,5,6-四氯甲磺酰基吡啶的裂解途径

Fig. 2 Fragment pathway of 2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonylpyridine

2.2 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的 EFMS-MS 质谱特征

图 1 中最强的簇离子峰为 m/z 231 离子, 根据其同位素峰簇的相对强度比约为 m ($m+2$) ($m+4$) ($m+6$) ($m+8$) = 76.9 100 48.7 10.5 0.9, 可以确定该离子含有四个氯原子, 分析 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的结构特点, 推断 m/z 231 离子可能为如图 3 所示 A 或 B 两种结构。

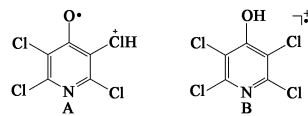


图 3 m/z 231 离子的可能结构

Fig. 3 Alternative structures of m/z 231 ion

为验证 m/z 231 离子的结构, 在离子阱内以 He 作碰撞气对 m/z 231 碎片进行碰撞诱导裂解, 通过分析子离子谱特征以证明一级质谱 m/z 231 碎片的结构。

MS-MS 分析中对子离子谱影响最大的是激发电压 (excitation voltage), 如果激发电压太

高,母离子完全碎裂;如果激发电压太低,母离子没有碎裂或子离子碎片过少,不便对化合物进行结构鉴定。对选定的母离子 m/z 231 逐渐加大激发电压,比较不同激发电压的 MS-MS 谱图,选择了最佳的 MS-MS 分析条件,得到包含母离子在内的结构信息,如图 4 所示。

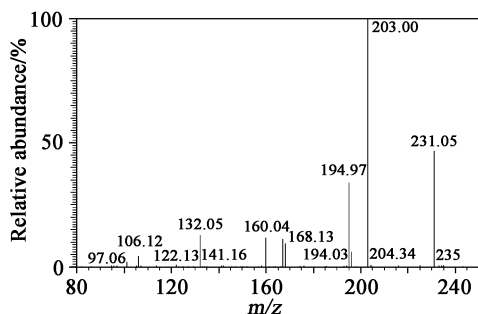


图 4 m/z 231 离子的 MS-MS 图

Fig. 4 MS-MS spectrum of m/z 231 ion

从图 4 可以看出, m/z 231 的母离子在 He 的碰撞下,产生了两个系列的碎片离子,一个系列是:母离子失去了一个 CO 后,形成 m/z 203 的离子,该离子相继失去 Cl、HCl、Cl 形成 m/z 168、132、97 离子,或是失去 HCl 形成 m/z 167 离子。另一个系列是:母离子逐步失去 HCl、Cl 形成 m/z 195、160 离子。丢失 CO 是酚类化合物特征的裂解过程^[8], m/z 231 离子的结构应当为 B。该母离子在离子阱中发生的碎裂方式如图 5 所示。

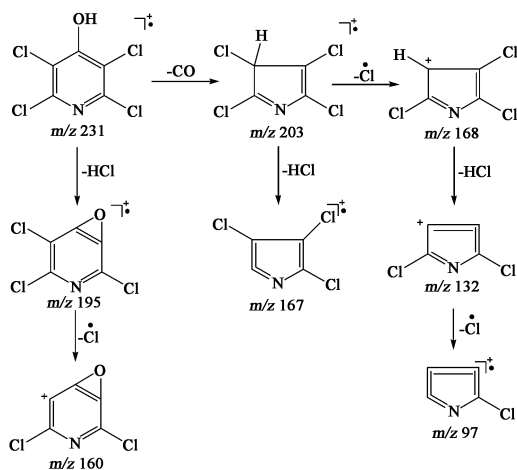


图 5 m/z 231 离子的裂解途径

Fig. 5 Fragment pathway of m/z 231 ion

2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的 EFMS-MS 图确认了 m/z 231 的碎片结构,根据 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的结构特点,推断 m/z 231 离子的生成过程为:分子离子峰异构化为亚磺后,再经过四元环过渡态,氢重排到氧上,再失去一分子 $\text{CH}_2 = \text{SO}$ (图 6)。

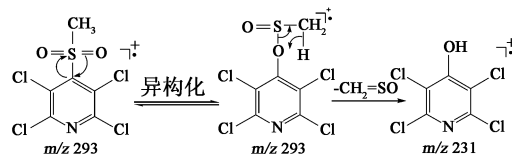


图 6 m/z 231 离子的生成机理

Fig. 6 Generative mechanism of m/z 231 ion

3 结论

依照 EI 谱提供的数据,根据 2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶的结构特征,讨论了在离子阱中主要特征碎片离子可能裂解的途径,并利用离子阱质谱的串联质谱技术确认了 m/z 231 离子的结构和生成过程。

参考文献:

- [1] 尚尔才,刘长令,杜英鹃. 吡啶类农药的研究进展(上) [J]. 化工进展, 1996, (5): 11~14.
- [2] 尚尔才. 新型吡啶类杀菌剂的开发 [J]. 农药译丛, 1996, 18(3): 50~52.
- [3] Souza A and Gaylarde A. Biodeterioration of Var-nished Wood with and without Biocide: Implica-tions for Standard Test Methods [J]. Int Biodeterior & Biodegrad, 2002, 49(1): 21~25.
- [4] Hao C, March RE. A Survey of Recent Research Activity in Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry [J]. Int J Mass Spectrom, 2001, 212: 337~357.
- [5] Stafford G. Ion Trap Mass Spectrometry: A Per-sonal Perspective [J]. J Am Soc Mass spectrom, 2002, 13: 589~596.
- [6] 郭继芬,钟大放,乔善义. 液相色谱-电喷雾质谱联用技术分析人参皂苷 [J]. 质谱学报, 2003, 24(4): 477~481.
- [7] 何美玉. 现代有机与生物质谱 [M]. 北京:北京-大学出版社, 2002. 67.
- [8] 麦克拉弗蒂 FW 著,王光辉等译. 质谱解析. 北京:化学工业出版社, 1987. 209.