

# GC/MS 法鉴定甲基叔己基醚 异构体的结构

黄长荣 赵 沁 龙晓丰 邢桂芹

(齐鲁石化公司研究院 山东省淄博市 255400)

作为提高无铅汽油辛烷值的替代物, 甲基叔丁基醚(MTBE)已广泛用于汽油的调和组分<sup>[1]</sup>, 它减少了有铅汽油作为燃料油时对大气造成的污染, 甲基叔己基醚(MTHE)作为一种新型的汽油添加剂, 与 MTBE、甲基叔戊基醚(TAME)一样, 亦有较好的应用前景。MTHE 是由催化汽油中的 C<sub>6</sub> 馏分与甲醇在催化剂的作用下直接醚化生成, 与合成 MTBE 和 TAME 时的生成产物不同的是, MTHE 有三个不同的同分异构体。目前, 国内外关于 MTHE 合成的报道中, 对 MTHE 的结构鉴定未见文献报道, 在新版的 Wiley 质谱结构库中也无 MTHE 三个异构体的标准谱图<sup>[2]</sup>。我们采用 GC/MS 法对 MTHE 三个异构体进行结构分析, 根据它们的 EIMS 谱图以及色谱保留行为, 确定了它们的化学结构。

## 1 结果与讨论

1.1. 仪器设备. HP 5890/5970B 色谱/质谱联用仪(配 Wiley 13.8K 标准 EIMS 谱库). HP-5MS (0.25mm×30m×0.25 μm) 石英毛细管柱

1.2. 操作条件. 离子源, EI, 电子能量 70ev, 扫描范围 25---300aum, 扫描速度 2.1/s, 倍增器电压 1600v, 汽化室温度 200℃, 传输线温度 250℃, 柱温: 50℃前恒 1min, 以 8℃/min 升温速率升至 200℃, 载气 He, 进样量 0.4 μl, 分流进样方式, 分流比 1: 30.

1.3. 结构分析. 按 2.2. 给定操作条件, 将 MTHE 混合物直接进行 GC/MS 分析, 得到图 1 所示的总离子流图(TIC)。

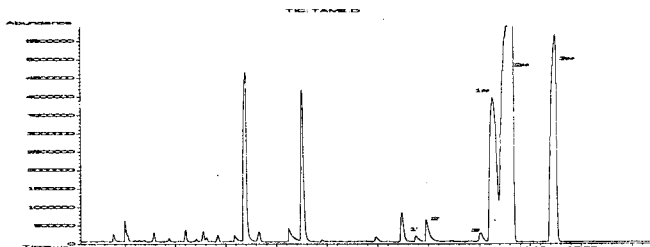


图 1. MTHE 混合物的总离子流图

(Fig.1 The total ion chromatogram of MTHE mixture)

图 1 中, 峰 1<sup>#</sup> 2<sup>#</sup> 3<sup>#</sup>为 MTHE 的三个异构体。从反应机理上推出, 三个异构体的结构式分别为 1,1,2-三甲基丙基甲醚(1<sup>#</sup>)、1,1-二甲基丁基甲醚(2<sup>#</sup>)和 1-甲基,1-乙基,丙基甲醚(3<sup>#</sup>)。结构推断如下: 由质谱行为知, 醚类化合物(特别是脂肪醚类)的结构在 EI 源中很不稳定, 分子离子峰或 M-1 峰很弱, 大多数情况下, 不出现分子离子峰。断裂几率的最大位置是 α 位断裂<sup>[3]</sup>。根据 α 位的断裂规律, 可以推断峰 3<sup>#</sup> 与峰 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 的 MS 图应有较大差别, 峰 3<sup>#</sup> 的 α 断裂失去一个 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-或 CH<sub>3</sub>-, 产生 M/Z : 87, 101 的碎片峰, 而失去 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-的可能性更大, 故 M/Z 87 为基峰, 而峰 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 的 α 断裂失去 CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- (或 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)和 CH<sub>3</sub>-, 从而产生 M/Z 73 和 101 碎片峰, 而失去 CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- (或 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)的几率远远大于 CH<sub>3</sub>-, 故基峰均为 M/Z 73, M/Z 101 峰较弱。M/Z 59 是由分子离子 α 断裂后产生的奇电子离子进一步失去中性分子 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (峰 3<sup>#</sup>)或 -CH<sub>2</sub>- (峰 1<sup>#</sup> 2<sup>#</sup>)而生成的偶电子离子峰。这是醚类或醇类等含氧化物的一个特征碎片峰, 见图 2。峰 1<sup>#</sup> 2<sup>#</sup> 的结构鉴定是根据它们的色谱保留行为以及醚化反应

的相应付产物：碳六醇(由甲醇中的微量水经水合反应生成)的色谱保留行为来推断(碳六醇的结构鉴定由 Wiley 库可以得到)。峰 1'、2'、3' 为它们相应的水合产物的色谱峰。

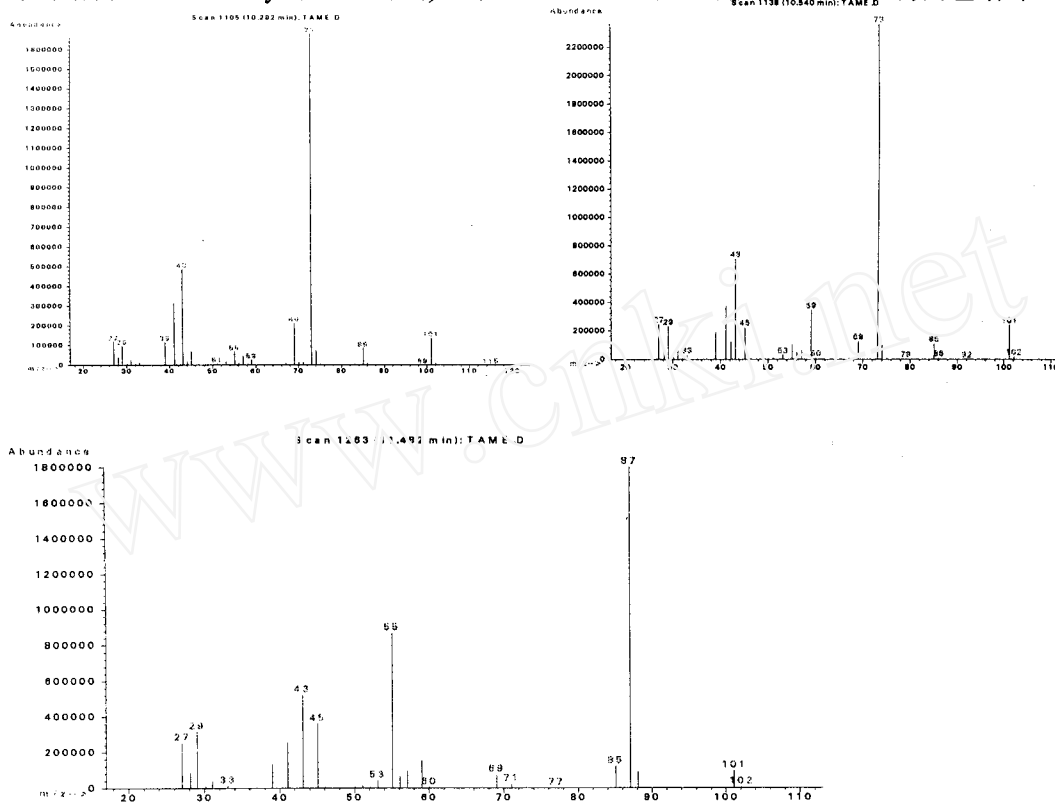


图 2 峰 1#、2#、3# 的 EIMS 谱图  
(Fig.2 The EIMS spectra of peaks 1#, 2#, 3#)

### 3 结论

- 3.1. 采用 GC/MS 法得到 MTHE 三个异构体的 EIMS 谱图并推断出它们的化学结构式。
- 3.2. 三个异构体中峰 1#、2# 的 EIMS 谱图非常相近，需借助它们相对应的水合产物的色谱保留行为辅助定性。

## THE STRUCTURE IDENTIFICATION OF ISOMERIC COMPOUNDS OF METHYL TERTIARY HEXYL ETHER BY GC/MS METHOD

HUANG Changrong, ZHAO Qin, LONG Xiaofeng, XING Guiqin  
(Research Institute of Qilu Petro-Chemical Cor., Shandong Zibo 255400, China)

There are three different chemical structures in methyl tertiary hexyl ether (MTHE) isomeric compounds. Their EI mass spectra were not reported in the reference books and literatures including the latest Wiley Registry of Mass Spectral Data (13.8K). In this paper, the EIMS spectra of three MTHE isomeric compounds were obtained and their chemical structures were identified by GC/MS technique and their retention behavior of chromatography.