

异戊二烯的光氧化产物——非对映异构体 2-甲基丁四醇的质谱解析*

汪 午^{1, 2*} 李怀建¹ 张宏伟²

(1 上海大学环境污染与健康研究所, 上海, 200072 2 南方医科大学, 广州, 510515)

摘 要 利用氘标记三甲基硅烷醚衍生方法和 MS/MS 技术, 深入探讨了非对映异构体 2-甲基丁四醇的三甲基硅烷醚衍生物在电子轰击和化学电离下复杂的质谱表现, 从而为该类化合物的结构鉴定提供借鉴和指导.

关键词 2-甲基丁四醇, 异戊二烯光氧化产物, 质谱解析.

森林植被向大气中释放大量的异戊二烯, 大气中的异戊二烯在颗粒相表面、酸性条件下被过氧化氢氧化生成 2-甲基丁四醇^[1-3], 质谱技术在未知物的结构鉴定方面有着非常重要的作用. 运用同位素标记的衍生化试剂, 将衍生物质谱图和相应的非标记衍生物比较, 可确定衍生基团的数目和位置.

本研究为弄清非对映异构体 2-甲基丁四醇 TMS 衍生物复杂的质谱表现, 基于目标化合物的三甲基硅烷 (TMS) 化衍生物的结构鉴定, 分别在电子轰击 (EI) 和甲烷化学电离 (CI) 两种离子源模式下, 通过气相色谱/质谱 (GC/MS) 技术来实现的, 其中, CI 质谱可观测到非对映异构体的空间差异^[4-6]; 为弄清离子碎片的结构信息, 还使用了氘标记 TMS 衍生剂和二级质谱技术.

1 实验方法

MSFA + 1% TMCS 购自 Pierce (Rockford, IL, USA), BSA-d18 购自 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA).

GC / IIMS (气相色谱/离子阱质谱) Trace GC 2000 气相色谱 / Polaris Q IIMS 外接式离子源 (ThermoFinnigan, San Jose, CA, USA), 低柱流失柱 HP-5 ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 带预柱 (2m × 0.25 mm), Xcalibur 1.2 工作站. 柱温程序为: 50°C 保持 2 min, 以 3°C · min⁻¹ 升至 200°C, 保持 2 min, 再以 30°C · min⁻¹ 升至 310°C. 离子阱分析器在 EI 和 CI 模式下温度分别为 200°C 和 140°C, 进样温度为 250°C, 电离能为 70 eV. 氦气: 1.1 mL · min⁻¹, 甲烷: 1.8 mL · min⁻¹.

2 2-甲基苏糖醇和 2-甲基赤藓醇的 EI 裂解

图 1 为 2-甲基丁四醇 TMS 醚的一级质谱图. 可见弱分子离子峰: m/z 424 高质量区域里, m/z 424 (M^+), 409 ($[M - CH_3]^+$) 和 335 ($[M - OTMS]^+$) 的丰度在赤藓构型的分子里更强. m/z 335 的 CID 显示 m/z 335 可裂解失去 116 u, 形成强峰 m/z 219.

m/z 219 是基峰, 由 α -断裂形成; 也可先失去 C₄ 末端 TMSO 上的甲基, 再释放 $CH_2=CH-OTMS$ (116 u) 和 $(CH_3)_2SiO$ (74 u); 或通过 m/z 335 的裂解形成. 由 m/z 219 的 CID 可知它可继续形成 m/z 163, 147, 131 和 129.

从 m/z 321 的 CID 谱图可看出 m/z 277 由 m/z 321 裂解生成, m/z 321 还产生 m/z 117. m/z 277 的 CID 显示其失去 $(CH_3)_4Si$ (88 u), 得到 m/z 189. TMS 甲基氘标记显示 m/z 117 的结构质量偏移了 9 u (m/z 117[→]126), 其 CID 图谱更明确地显示了它的主要碎片离子是 m/z 73, 对应于 TMS^+ .

2008 年 7 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金 (No. 20677036, 20877051)、上海市浦江人才计划 (06PJ14044)、国家教育部留学回国人员启动基金、上海市教委科研创新 (06AZ066)、上海市重点学科 (S30109) 资助项目.

** E-mail wangwu@shu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

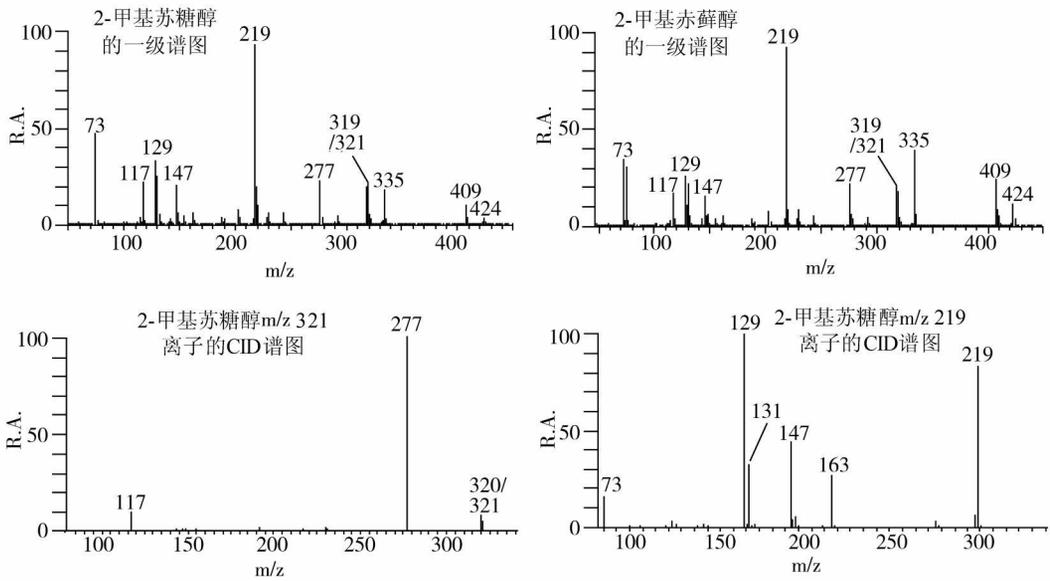
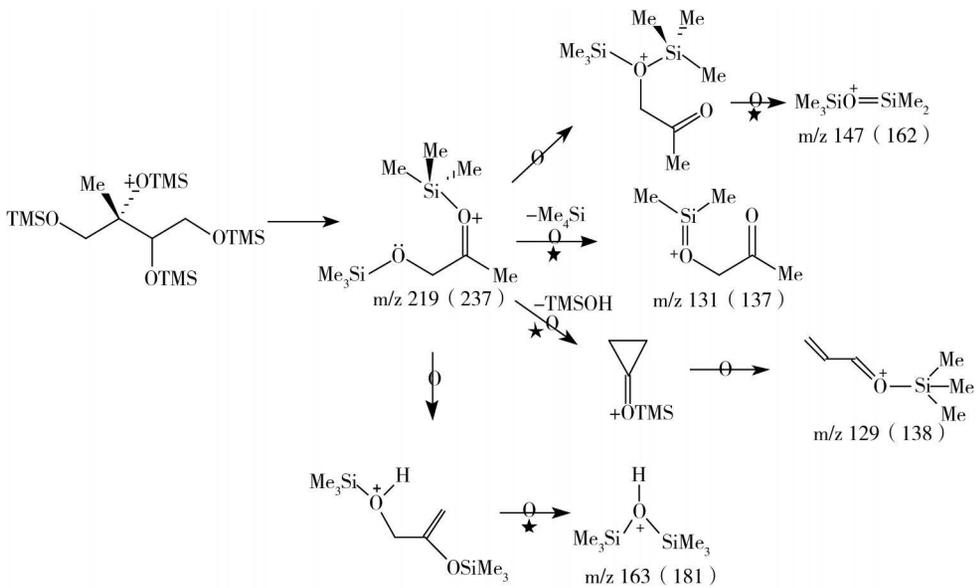


图 1 2-甲基丁二醇 TMS 醚的 EI 质谱图

Fig 1 EI mass spectra obtained for the TMS ethers of 2-m ethyle triols

2-甲基丁二醇 TMS 衍生物 EI 的特征离子裂解:



3 2-甲基苏糖醇和 2-甲基赤藓醇的 CI 裂解

图 2 是 2-甲基丁二醇的 TMS 衍生物的 CI(CH₄) 质谱图。一般认为, 使用甲烷作为化学电离的反应气体, 可以给出分子量信息 $[M+H]^+$ 和 $[M-H]^+$, 其出现与否, 取决于分子的结构。此处的分子量信息可通过 m/z 409 $[MH-CH_4]^+$ 得到。

高质量区域有 m/z 409 ($[MH-CH_4]^+$), 335 ($[MH-TMSOH]^+$) 和 319 ($[MH-(CH_2=CH-OTMS)]^+$)。赤藓式构型的 m/z 409 更容易裂解, 这是因为赤藓型 m/z 409 离子的临界能低于苏型。离子 m/z 245 和 m/z 155 的形成可解释为质子化分子离子各失去 2 和 3 个 TMSOH 分子所致。值得注意的是, m/z 229 即为由 m/z 319 失去第三个 TMSOH 分子生成。

另外, CI 谱图的高质量区域有个特征离子 m/z 293, 应该归因于 2 位的甲基所致, TMS 甲基气标记显示该离子含有 8 个 TMS 基团 (m/z 293 \rightarrow 317), 其 CID 图谱只给出碎片 m/z 203 为丢失 TMSOH 后的产物。 m/z 293 形成有几种可能途径: 第一种, 要求 C-1 位质子化末端 TMSO 基团释放 CH₄, 形

成离子-中性分子的复合体, 进而释放 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OTMS}$ (116 u), 中性的 $\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 部分再进行重排; 第二种, CH_4 可选择从 C-2 位置脱离, 末端 C-4 位置的 TMSO 基团和电荷中心发生作用, 形成稳定的五元六元过渡态, 然后释放 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OTMS}$ (116 u) 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ (74 u)。由 m/z 335 的 CI 图谱, 可见 m/z 219 也可以由 m/z 335 失去 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OTMS}$ (116 u) 所成, 推测 m/z 219 是由与 EI 裂解相似的方式形成的, 也就是 C-3 或 C-4 位的 TMSO 基团质子化后清除 TMSOH 分子 (而不是 EI 中失去 TMSOH^+ 自由基)。

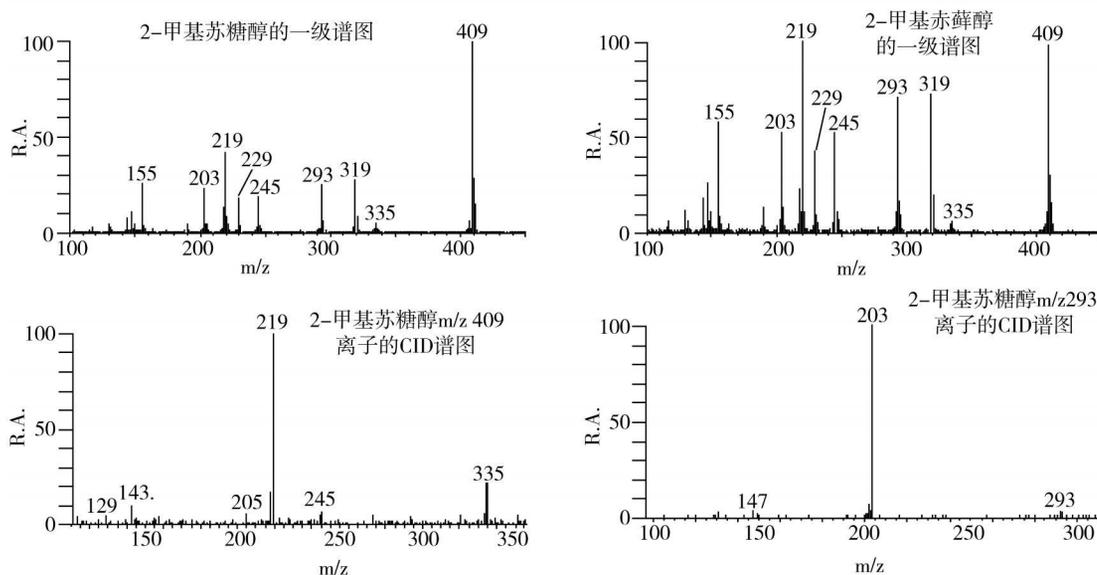
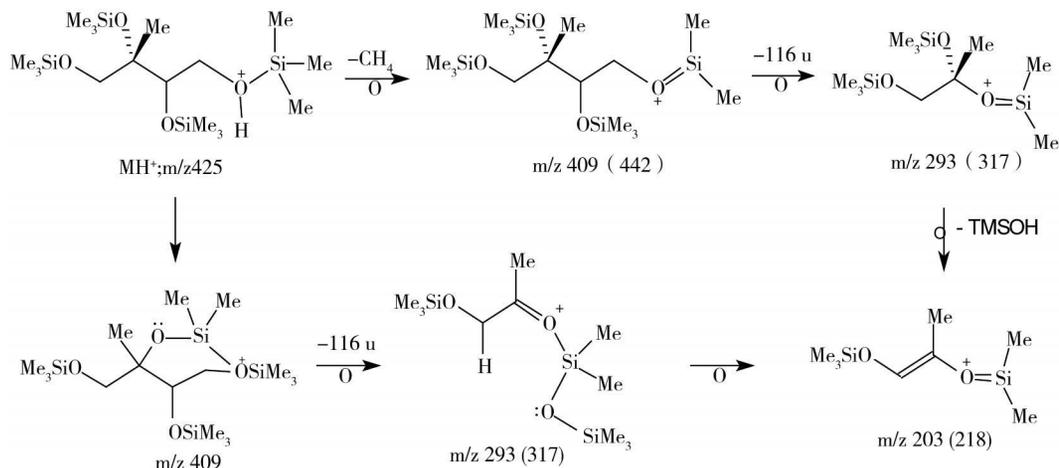


图 2 2-甲基丁醇 TMS 醚的 CI 质谱图

Fig 2 CI mass spectra obtained for the TMS-ethers of 2-methylbutols

CI 中 2-甲基丁醇 TMS 衍生物裂解为碎片离子 m/z 293 和 203



本文研究了 2-甲基苏糖醇和 2-甲基赤藓醇的 EI 和 CI 的质谱裂解方式, 对主要的碎片峰进行了分析, 并得出了合理的裂解途径, 并用 CI 揭示了分子空间构型的差异。这对该类化合物的鉴定具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] Claeys M, Gnanan B, Vas G et al, Formation of Secondary Organic Aerosols through Photooxidation of Isoprene [J]. *Science*, 2004, **303**: 1173—1176
- [2] Claeys M, Wang W, Ion A C et al, Formation of Secondary Organic Aerosols from Isoprene and Its Gas-Phase Oxidation Products through Reaction with Hydrogen Peroxide [J]. *Atmos. Environ.*, 2004, **38**: 4093—4098.

- [3] Wang W, Wu M, Li L et al, Polar Organic Tracers in $PM_{2.5}$ Aerosols in Eastern China [J] . *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, **8**: 7507—7518
- [4] Van de Sande C C, Van Gaever F, Sandra P et al, Hybrid Density Functional Theory Study of Fragment Ions Generated During Mass Spectrometry of Stereoisomers 1,3-Dioxane Derivatives [J] . *Z. Naturforsch.*, 1977, **32b**: 573—575
- [5] Temont D, Van Gaever F, De Keukeleire D et al, Mass Spectrometry of the Isomeric methyl Enol Ethers of 4-Methyl-1,3-cyclopentanedione [J] , *Tetrahedron*. 1977, **33**: 243—248
- [6] Mandelbaum A, Discrimination of Diastereoisomers by Electron Ionization Mass Spectrometry in the 1,3-Dioxane Series [J] . *Mass Spectrom. Rev.*, 1983, **2**: 223—227

FRAGMENTATION STUDY OF DIASTEREOISOMERIC 2-METHYLTETROLS, PHOTOOXIDATION PRODUCTS OF ISOPRENE

WANG Wu^{1, 2} LI Hua-jian¹ ZHANG Hong-wei²

(1 Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200072, China

2 Southern Medical University, Guangzhou 510515, China)

ABSTRACT

The diastereoisomeric 2-methyltetrols [2-methylthreitol and 2-methylerythritol] were recently reported as major secondary aerosol components in natural forest aerosols and proposed as molecular markers for the photooxidation of isoprene. In this study, the complex electron and methane chemical ionization behaviors of their trimethylsilyl ethers were examined. In order to gain insight into their fragmentation behaviors, deuterium labeling of the trimethylsilyl groups and ion trap MS/MS experiments were performed.

Keywords 2-methyltetrols, isoprene photooxidation products, fragmentation study.