

文章编号:1006-9941(2009)05-0594-05

苦味酸和斯蒂酚酸电喷雾电离质谱裂解研究

刘俊伟, 张建国, 张同来, 张丹丹, 杨 利

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:为了更好地了解含能化合物分解机理,用电喷雾电离质谱研究了 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸,PA)和 2,4,6-三硝基间苯二酚(斯蒂酚酸,H₂TNR)的裂解途径,分析了裂解机理。两种化合物裂解机理是消去 OH 自由基的“邻位效应”和 C—NO₂ 键的断裂反应,主要有 NO₂、OH、O、NO、CO、CNO、CNO₂ 等自由基的丢失。发现当分子中—NO₂ 基团的数量一定时,邻位—OH 基团的数目越多,“邻位效应”越明显,越容易首先失去 OH 自由基,而 C—NO₂ 键的断裂反应则越难进行,首先丢失 NO₂ 自由基的机率越小。

关键词:分析化学;电喷雾电离质谱;2,4,6-三硝基苯酚(PA);2,4,6-三硝基间苯二酚(H₂TNR)

中图分类号:TJ55; O6567.63; O626.28 **文献标识码:**A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.022

1 引 言

质谱分析(MS)凭借着其高灵敏度、高分辨率和快速的分析速度而越来越受到重视,通常只需微克级的样品即可得到满意的分析结果。由于含能化合物多为亚稳态物质,高温时易分解,采用以电子轰击电离源(EI)获得试样的质谱行为很难得到试样的详细信息,电喷雾电离质谱(ESI-MS)作为质谱分析中的一种,是一种先进的软电离技术,其突出特点是样品在测试中是处于高真空状态,从而可提供在无外界条件影响下物质的裂解情况^[1-3]。

近年来,质谱分析广泛应用于含能化合物的结构分析中^[4-7]。张敏系统地研究了 BTTN 与 NG 混合物、RDX 和 HMX 的大气压电喷雾电离(API)质谱行为,用质谱技术对含能化合物进行分析研究,是因为引起含能化合物初期反应所吸收能量和分子发生的键断裂及重排过程有关,而这个过程与化合物在质谱中的裂解十分相似。

多硝基酚类化合物是属于炸药的一个类别,其突出的特点是其本身具有酸性,易形成相应的盐。多硝基酚类化合物相应的重金属盐具有一定的起爆能力和良好的火焰感度,可用做火工品的起爆药剂,点火药剂以及无锈蚀击发药剂等的组成部分。此类化合物的晶体结构和热分解机理方面已有大量的研究报道^[8-12]。为更好地了

解多硝基酚类化合物燃烧和爆炸的机理,本实验应用电喷雾质谱(ESI-MS)分析法研究 2,4,6-三硝基苯酚(PA)和 2,4,6-三硝基间苯二酚(H₂TNR)的质谱行为,探讨它们可能的裂解途径,总结出相关裂解规律。

2 实验部分

2.1 实验原理

ESI-MS 是针对极性有机物或不易汽化组分的质谱分析技术,通过 ESI 使组分的流动相产物进行汽化和离子化,再进行质量分析获得组分的质量信息。ESI 原理是一定极性的试样在高电压雾化室(3000 V 左右)产生极化并带电,形成带电荷的微滴,随着液滴的不断蒸发,样品的离子以分子形式被抛射到分析器,其过程是常温下进行,适合于难挥发和热不稳定性的样品的分析。电喷雾电离还能使具有多电荷部位的化合物(如多肽类生物化合物)产生多电荷离子,这些多电荷离子的质核比(m/z)值可处于质量分析器的可检测质量范围,就可计算出化合物的分子量,电离方式与质量分析过程的原理如图 1 所示。

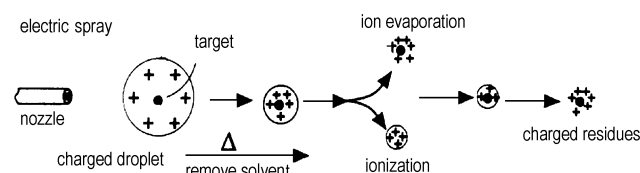


图 1 ESI 离子化过程示意图

Fig. 1 Process of electric spray ionization(ESI)

2.2 实验条件及方法

API 2000 三重四极杆液质联用仪(美国 Waters 公

收稿日期:2009-04-01;修回日期:2009-05-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20471008)

作者简介:刘俊伟(1985-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。

e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

通讯联系人:张建国,e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

司),配ESI源。ESI源:毛细管电压2.9 kV;锥孔电压(Cone)20~90 V;离子源温度102 °C;脱溶剂气温度350 °C;脱溶剂气流速300 L·h⁻¹。

质谱方法:称取一定量样品,用甲醇/水(30/70)配成浓度为1 μg·mL⁻¹的溶液,利用蠕动泵推动注射器(5 μL·min⁻¹)通过三通由流动相(0.2 mL·min⁻¹)带入质谱仪。

2.3 实验样品的处理

试验所用样品PA, H₂TNR均为工业品,采用重结晶的方法进行提纯^[13]。甲醇为色谱级;二次蒸馏水。

3 实验结果与讨论

3.1 PA的质谱图及其分析

按实验方法先对PA进行电喷雾质谱分析,负离子全扫描优于正离子。因此对PA选择负离子全扫描方式进行分析。测得PA源内碰撞诱导解离(Collision-Induced Dissociation CID)质谱如图2所示。

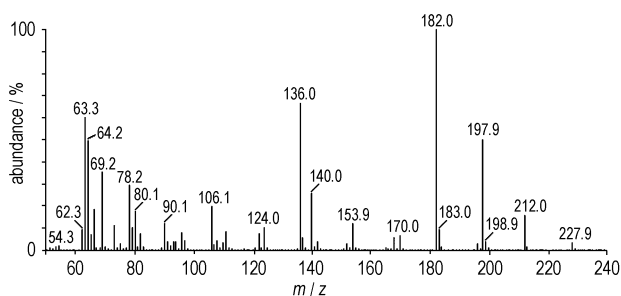


图2 PA质谱

Fig. 2 Negative ESI mass spectrum of PA (Cone = 70)

由图2可以看出,PA在电喷雾电离条件下出现了准分子离子峰 m/z 227.9 $[M-H]^-$,以Cone电压为70 V条件下PA的质谱数据为例,探讨PA在电喷雾质谱条件下的裂解途径。

运用亚稳扫描技术测定离子的亲缘关系如图3所示。据此研究并推测PA的裂解机理。

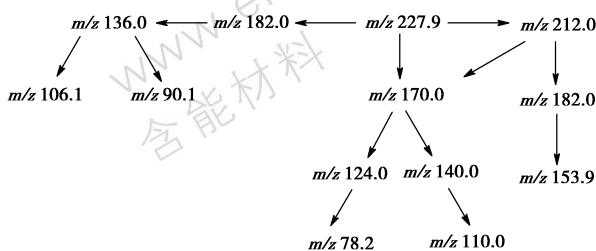


图3 由亚稳扫描技术测得PA质谱离子间的关系

Fig. 3 Relationship among ions of PA by metastable scanning technology

基峰 m/z 182.0 是PA的准分子离子 $[M-H]^-$ 失去一个 NO_2 中性碎片得到的碎片离子 $[M-H-NO_2]^-$,从键能角度分析可知,在PA准分子离子 $[M-H]^-$ 中C—N键的键能较弱,容易断裂,首先失去 NO_2 的反应容易进行。然后该碎片离子相继失去两个 NO_2 中性碎片得到 m/z 136.0 碎片离子 $[M-H-NO_2-NO_2]^-$ 和 m/z 90.1 碎片离子 $[M-H-NO_2-NO_2-NO_2]^-$, m/z 136.0 峰的相对丰度大于 m/z 90.1 峰的相对丰度,推测PA准分子离子 $[M-H]^-$ 相继失去三个 NO_2 的反应越来越难进行,其裂解途径见Scheme 1。 m/z 106.1 为 m/z 136.0 再失去一个 NO 得到的,芳环上的 $-NO_2$ 存在失去 NO 的反应,说明可能存在 $-NO_2$ 与亚硝酸酯 ($-ONO$) 的互变中间过程,其裂解途径见Scheme 2。

m/z 197.9 为PA准分子离子 $[M-H]^-$ 中 $-NO_2$ 基团经过重排后失去一个 NO 中性分子得到的碎片离子 $[M-H-NO]^-$,其相对丰度为50%。这是因为中性分子 NO 的生成热比较低,当离子碎裂时,若反应产物为碎片离子和中性分子,则产物总生成热可能较低,产生的离子一般具有显著的丰度。失去 NO 的重排反应一般会发生在PA分子中 $-OH$ 基团对位的 $-NO_2$ 基团上,再通过消去反应失去一个 CO 中性分子开环,得到 m/z 170.0 的碎片离子 $[M-H-NO-NO]^-$ 。随后相继失去两个 $-NO_2$ 得到 m/z 124.0 的碎片离子 $[M-H-NO-CO-NO_2]^-$ 和 m/z 78.2 碎片离子 $[M-H-NO-CO-NO_2-NO_2]^-$,其裂解途径见Scheme 3。或者相继失去两个 NO 得到 m/z 140.0 的碎片离子 $[M-H-NO-CO-NO]^-$ 和 m/z 110.0 的碎片离子 $[M-H-NO-CO-NO-NO]^-$,其裂解途径见Scheme 4。

m/z 212.0 为PA准分子离子 $[M-H]^-$ 失去一个氧自由基得到的碎片离子 $[M-H-O]^-$,失去氧自由基的位置一般发生在PA分子 $-OH$ 基团对位的 $-NO_2$ 基团上。该离子随后相继失去一个 NO 和一个 CO 得到 m/z 182.0 的碎片离子 $[M-H-O-NO]^-$ 和 m/z 153.9 的碎片离子 $[M-H-O-NO-CO]^-$,失去 NO 的位置发生在PA分子 $-OH$ 基团邻位的 $-NO_2$ 基团上,其裂解途径见Scheme 5。或者PA准分子离子 $[M-H]^-$ 失去一个 O 自由基后再失去一个 CNO 得到 m/z 170.0 碎片离子 $[M-H-O-CNO]^-$,其裂解途径如Scheme 6所示。

由以上分析结果总结PA在电喷雾质谱条件下裂解途径总述如图4所示。PA在电喷雾电离条件下主要有 NO_2 、 NO 、 O 、 CO 、 CNO 等中性碎片的丢失。文献

[14]中用 T-Jump/FT-IR 快速热分解方法对苦味酸的锂、钠、钾、铷、铯、钴的研究结果发现苦味酸金属盐快速热分解的气相产物主要有 CO_2 、 CO 、 NO 、 HCN 、 C_2H_2 ，与用电喷雾电离质谱法分析 PA 得到的裂解产物相似。在 ESI-MS 分析的质谱行为中在质谱条件下，分子处于高真空状态，不存在大气的破坏，裂解产物几乎不能接触，因而裂解到一定程度就是终止了，而在 T-Jump/FT-IR 分析条件下，分子不处于高真空状态下，分解产物之间容易继续反应形成最后的分解产物，因此 ESI-MS 的质谱行为与化合物的初期热行为一致。

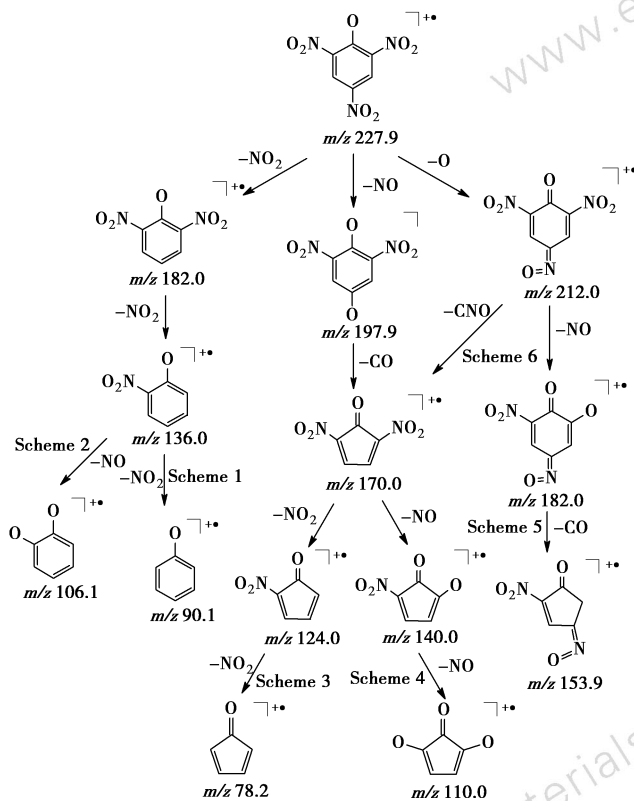


图 4 PA 的 ESI-MS 裂解途径总述

Fig. 4 Summary of possible cracking pathways of PA

3.2 H_2TNR 的质谱图及其分析

按实验方法先对 H_2TNR 进行电喷雾质谱分析，负离子全扫描优于正离子。因此，对 H_2TNR 选择负离子全扫描方式进行分析。测得 H_2TNR 源内 CID 质谱如图 5 所示。由图 5 可以看出， H_2TNR 在电喷雾电离条件下出现了准分子离子峰 m/z 244.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。以 Cone 电压为 90 V 条件下 H_2TNR 的质谱数据为例，探讨 H_2TNR 及其盐在电喷雾质谱条件下的裂解途径。

运用亚稳技术测定离子的亲缘关系如图 6 所示。据此研究并推测 H_2TNR 的裂解机理。

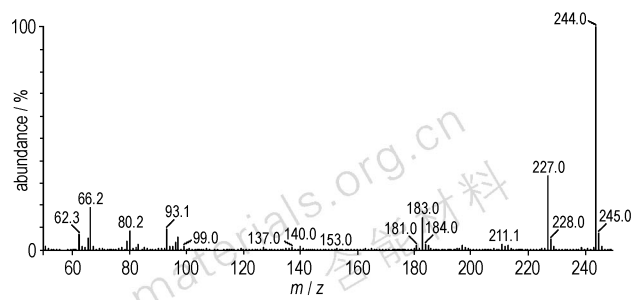


图 5 H_2TNR 质谱

Fig. 5 Negative ESI mass spectrum of H_2TNR (Cone = 90)

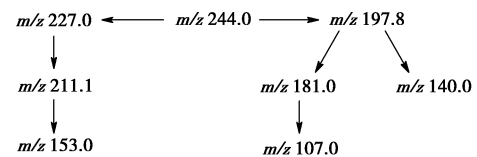


图 6 由亚稳扫描技术测得 H_2TNR 质谱离子间的关系

Fig. 6 Relationship among ions of H_2TNR by metastable scanning technology

m/z 227.0 为 H_2TNR 的准分子离子 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 失去一个 $-\text{OH}$ 得到的碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}]^-$ ，这是由于 H_2TNR 准分子离子中 $-\text{NO}_2$ 基团和 $-\text{OH}$ 基团处于邻位，发生了芳香化合物的邻位效应，失去了 OH 自由基，其相对丰度为 30%。再继续失去一个氧原子得到 m/z 211.1 的碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{O}]^-$ 。由此可知， H_2TNR 在电喷雾电离条件下失去的是 $-\text{OH}$ 基团上的一个 H^+ 形成的准分子离子，因为 H_2TNR 分子中有两个邻位 $-\text{OH}$ 基团，如果在电喷雾电离条件下失去的是苯环上的一个质子 H^+ ，则 H_2TNR 准分子离子就会生成失去两个 $-\text{OH}$ 基团的碎片离子，即 m/z 210.0 碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{OH}]^-$ ，而不是生成 m/z 211.1 碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{O}]^-$ 。PA 与 H_2TNR 的电离方式相同，从而得到 PA 在电喷雾电离条件下也同样失去 $-\text{OH}$ 基团上的 H^+ 得到准分子离子。 m/z 211.1 随后相继失去一个 NO 和一个 CO 得到 m/z 181.0 的碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{O}-\text{NO}]^-$ 和 m/z 153.0 的碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{O}-\text{NO}-\text{CO}]^-$ ，其裂解途径见 Scheme 7。

m/z 197.8 为 H_2TNR 的准分子离子失去一个 NO_2 得到的碎片离子 $[\text{M}-\text{H}-\text{NO}_2]^-$ ，其相对丰度为 2%。推测 $\text{C}-\text{N}$ 键的断裂受邻位效应的影响，不容易进行。PA 分子只有一个邻位 $-\text{OH}$ 基团，且在电喷雾电离状态下，失去 $-\text{OH}$ 基团上的 H^+ 得到准分子离子，不存在邻位效应，所以 PA 在电喷雾电离条件下以失去 NO_2 的反应为主。而 H_2TNR 分子有两个邻位 $-\text{OH}$ 基团存在，电

喷雾电离条件下,其中一个—OH 基团上的 H^+ 失去形成准分子离子,另一个—OH 与— NO_2 处于邻位,由于邻位效应失去—OH,形成丰度较大的 m/z 227.0 的碎片离子 $[M-H-OH]^-$,而 H_2TNR 的准分子离子首先失去 NO_2 得到的碎片离子丰度却很小。 m/z 197.8 随后相继失去一个 OH 和一个 CO 得到 m/z 181.0 的碎片离子 $[M-H-NO_2-OH]^-$ 和 m/z 153.0 的碎片离子 $[M-H-NO_2-OH-CO]^-$,再失去一个 NO_2 得到 m/z 107.0 的碎片离子 $[M-H-NO_2-OH-CO-NO_2]^-$,其裂解途径见 Scheme 8。或者由 m/z 197.8 的碎片离子 $[M-H-NO_2]^-$ 直接失去一个 CNO_2 得到 m/z 140 的碎片离子 $[M-H-NO_2-CNO_2]^-$,裂解途径见 Scheme 9。

由以上分析总结 H_2TNR 在电喷雾电离质谱条件下的裂解途径总述如图 7 所示。文献[15]中用 DSC、TG、IR 和 X 射线衍射分析考察了 H_2TNR 金属盐的热行为及热分解机理,结果表明, H_2TNR 金属盐分子中 NO_2 的邻位不存在—OH 基团,不能发生芳香化合物的邻位效应,因此主要裂解过程是 C—N 断裂,失去 NO_2 ,这与 PA 质谱分析得出的结论一致。根据以上实验事实,我们初步认为热分解的第一步反应与邻位—OH 基团的存在有密切的关系, H_2TNR 热分解的第一步可能是失去 OH 的反应,因为 H_2TNR 中存在两个邻位—OH 基团,产生明显的氢键,故使分子趋于稳定,— NO_2 基团的稳定性变强,失去 OH 的反应则较为容易。而 H_2TNR 金属盐(不存在邻位—OH 基团)第一步可能是失去 NO_2 的反应。推测硝基酚类化合物中是否存在邻位—OH 基团以及存在邻位—OH 基团的数量都会影响到物质的热分解温度及产物。

由图 7 可知,在电喷雾电离质谱条件下 H_2TNR 准分子离子 $[M-H]^-$ 首先发生的反应存在两种情况:由于邻位效应失去一个 OH 得到碎片离子 $[M-H-OH]^-$; C—N 键断裂失去一个 NO_2 得到碎片离子 $[M-H-NO_2]^-$ 。与 PA 的裂解途径进行比较发现, H_2TNR 没有出现由准分子离子首先失去 NO 、O 的裂解途径,并且首先失去 NO_2 得到的碎片离子相对丰度很小。推测邻位—OH 不但会影响分子首先失去 NO_2 的反应,同时也影响分子首先失去 NO 、O 的反应。

4 结论

通过对 PA 和 H_2TNR 的质谱分析,发现两种化合物在失去一个 NO 自由基后,经常伴随着失去一个 CO 自由基的开环反应,由此推测失去 NO 的断裂反应主要是发生

在— NO_2 基团重排反应后,即 C— NO_2 重排为 C—O—NO 后失去 NO。因经过 C— NO_2 重排反应后得到的 C—O—NO 结构有利于失去一个 NO 后再失去一个 CO。

同时,PA 中—OH 对位的— NO_2 与 H_2TNR 中—OH 对位的— NO_2 的裂解行为是不同的。如图 8a 所示,PA 起始裂解存在— NO_2 与 ONO 互变,易失去 NO, $[M-H-NO]^-$ 丰度高;而 H_2TNR 中 $[M-H-NO]^-$ 丰度低,更倾向于失去—OH,如图 8b 所示。推测这种差异主要源自邻位—OH 的“邻位效应”。

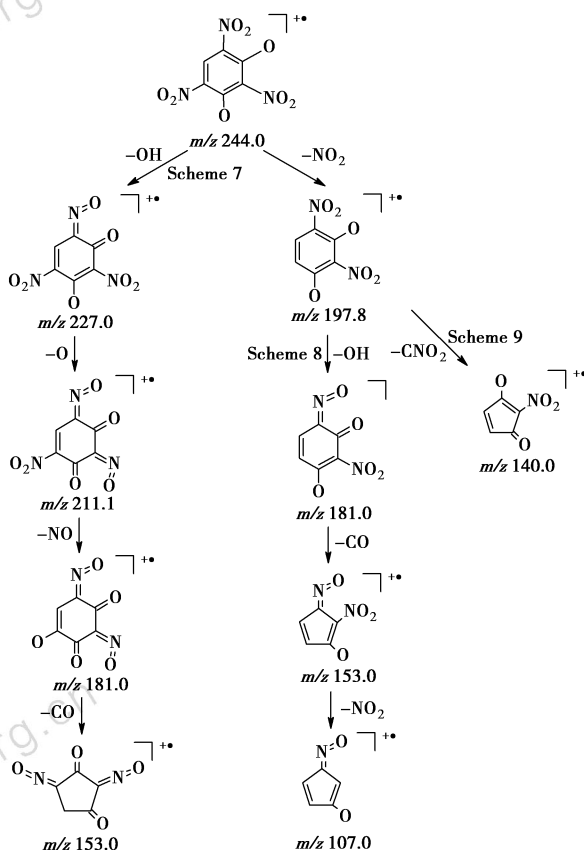


图 7 H_2TNR 的 ESI-MS 裂解途径总述

Fig. 7 Summary of possible cracking pathways of H_2TNR

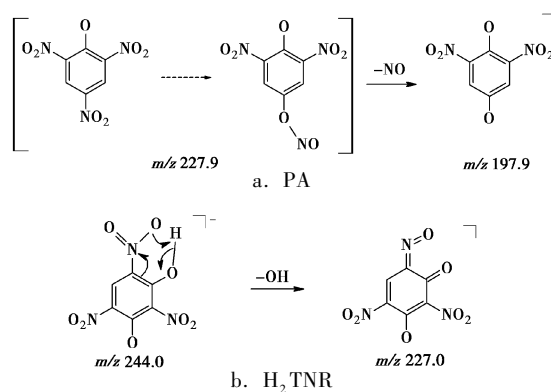


图 8 PA 和 H_2TNR 初始裂解方式

Fig. 8 Initial cracking way of PA and H_2TNR

两种化合物裂解机理是消去 OH 自由基的“邻位效应”和 C—NO₂ 键的断裂反应,主要有 NO₂、OH、O、NO、CO、CNO、CNO₂ 等自由基的丢失,这与两者热分解机理保持一致。

参考文献:

- [1] Fuzzati N, Gabetta B, Jayakar K, et al. Liquid chromatography electrospray mass spectrometry identification of ginsenosides in Panax ginseng roots[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 854: 69–79.
- [2] Tawab M A, Bahr Y, Danieli B, et al. Electrospray mass spectrometry with consecutive fragmentation steps (ESI-MSn) as a tool for rapid and sensitive analysis of ginsenosides and their galactosyl derivatives[J]. *Chemica Acta*, 2000, 83: 739–747.
- [3] Leinonen A, Kuuranne T, Kostiaainen R. Liquid chromatography/mass spectrometry in anabolic steroid analysis-optimization and comparison of three ionization techniques: Electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 37: 693–698.
- [4] Farber M, Srivastava R D. Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of RDX[J]. *Chemical Physics Letters*, 1979, 64: 307–310.
- [5] 张敏, 孙莉霞, 陈智群. BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(3): 165–167.
ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. API ESI HPLC MS analysis of the mixture of BTTN and NG[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 165–167.
- [6] 刘俊伟, 张建国, 张丹丹, 等. 四氮烯起爆药的电喷雾质谱裂解研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(5): 585–587.
LIU Jun-wei, ZHANG Jian-guo, ZHANG Dan-dan, et al. Electric spray ionization mass spectrum of tetrazene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 585–587.
- [7] 张敏. RDX 和 HMX 的大气压电喷雾电离质谱分析[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 77–80.
ZHANG Min. Analysis of the mixture of RDX and HMX by the HPLC-ESI-MS[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 77–80.
- [8] 杨利, 张同来, 冯长根, 等. 苦味酸晶体及分子结构的研究[J]. *含能材料*, 2001, 9(1): 37–39.
YANG Li, ZHANG Tong-lai, FENG Chang-gen, et al. Study on crystal and molecular structure of picric acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(1): 37–39.
- [9] YANG Li, PEI Qing, ZHANG Tong-lai, et al. Solubilities and enthalpies of solution of picric acid and picrates at 298.15 K in DMF, EtOH and acetic acid[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 463: 13–14.
- [10] SUN Yuan-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Flash pyrolysis study of carbonylhydrazide picric acid, semicarbazide picric acid and aminoguanidine picric acid by temperature-jump/Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(6): 848–850.
- [11] JU Xue-hai, XU Xiao-juan, XIAO He-ming. Computational study of picric acid and potassium picrate[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(2): 121–130.
- [12] Payne J R. Thermochemistry of barium styphnate[J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 242: 1–6.
- [13] 刘自汤, 劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1994.
LIU Zi-tang, LAO Yun-liang. Experiment of Initiating Explosive[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1994.
- [14] Brill T B, Zhang T L, Tappan B C. Thermal decomposition of energetic materials 74. Volatile metal isocyanates from flash pyrolysis metal-NTO and metal-picric acid salts and an application hypothesis[J]. *Combustion and Flame*, 2000, 121: 662–670.
- [15] 胡荣祖, 堵祖岳, 吴承云, 等. M(TNR)·H₂O 的热分解机理[J]. *无机化学*, 1987, 3(4): 121–127.
HU Rong-zu, DU Zu-yue, WU Cheng-yun, et al. Thermal decomposition mechanism of M(TNR)·H₂O[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1987, 3(4): 121–127.

Electric Spray Ionization Mass Spectrum of Picric Acid and Styphnic Acid

LIU Jun-wei, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Dan-dan, YANG Li
(School of Aerospace Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to understand the combustion and explosion mechanisms of energetic materials, the cracking pathways of 2,4,6-trinitrophenol (PA) and 2,4,6-trinitroresorcin (H₂TNR) were studied by electric spray ionization mass spectrometry (ESI-MS), and their cracking mechanisms were analyzed. Results show that cracking modes of the two compounds were loss of NO₂, OH, O, NO, CO, CNO and CNO₂, and those with a hydroxy group ortho to the nitro group exhibit predominant “ortho effect”, and the facile transfer of a hydroxy hydrogen to oxygen followed by loss of OH. When the number of nitro groups is definite, “ortho effect” becomes more important with increasing of the number of the ortho hydroxy groups, and the compounds are more easily to lose OH rather than lose NO₂ firstly.

Key words: analytical chemistry; electric spray ionization mass spectrum (ESI-MS); 2,4,6-trinitrophenol (PA); 2,4,6-trinitroresorcin (H₂TNR)