

# 用 APCI/ESI LC/MS 跟踪 烷基二苯醚磺化反应

金燕

(上海白猫有限公司研究所 上海 200231)

**摘要** 采用 APCI/ESI LC-MS 对烷基二苯醚磺化反应过程进行跟踪分析,通过高压液相色谱及大气压质谱对产物分离并鉴定,从而对产物结构进行定性。

**关键词**: 烷基二苯醚 烷基二苯醚磺酸盐 高效液相色谱 APCI/ESI 质谱

## 1 前言

近年来,随着 LC/MS 技术的推广,利用 LC/MS 联用仪对药物、高分子、表面活性剂的定性分析已成为一种趋势。由于 LC/MS 主要提供分子量信息(碎片信息较少),因而用于合成实验中目标化合物跟踪是强有力的手段。本实验是利用 LC/MS 对采用不同原料及反应条件合成的烷基二苯醚磺酸盐进行分析。烷基二苯醚磺酸盐是一种表面活性剂,它是二苯醚为原料进行烷基化及磺化反应制得,烷基化及磺化程度不同对产物性质影响较大,通过改变合成实验条件(反应时间、温度、催化剂),采用液相-质谱跟踪定性产物,从而选择最佳合成实验条件。

## 2 实验

### 2.1 实验药品

样品: 烷基二苯醚(自制) 烷基二苯醚磺酸盐(自制)

甲醇(HPLC): Fisher 公司

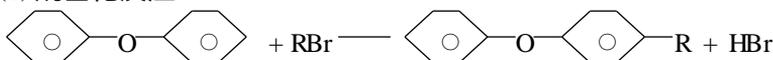
重蒸水: 自制

### 2.2 样品合成

实验以二苯醚为原料,分别与溴代十烷/十二烷/十六烷发生烷基化反应生成烷基二苯醚,再与氯磺酸发生磺化反应,最后用氢氧化钠中和,生成烷基二苯醚二磺酸钠,为最终产物。

反应方程式:

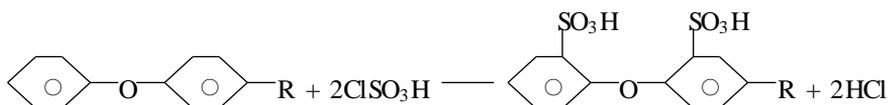
(1) 烷基化反应



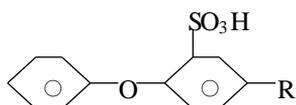
2000 - 05 - 23 收

其中 R 为十烷基/十二烷基/十六烷基

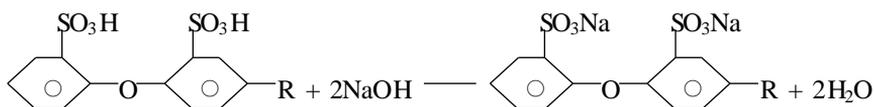
### (2) 磺化反应



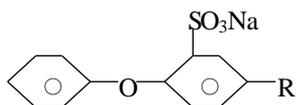
可能含有副产物(单磺化):



### (3) 中和反应



可能含有副产物(单磺酸中和):



## 2.3 样品分析

2.3.1 仪器: WATERS Alliance 2690 HPLC/ ZMD MS System

2.3.2 色谱条件:

A 反相色谱

色谱柱: WATERS Symmetry C18 柱(3.5 $\mu\text{m}$ , 4.6mm, 100mm), 25

流动相: 甲醇:水 = 9:1,

流速: 0.8ml/min (分离烷基二苯醚对应 APCILC/MS 条件)

0.3ml/min (分离烷基二苯醚磺酸盐对应 ESILC/MS 条件)

样品温度: 25

流出物直接引入质谱分析。

B 检测器: PDA996

2.3.3 质谱条件:

大气压化学电离源: 正/负离子方式 (APCI<sup>+</sup>/APCI<sup>-</sup>), 扫描范围 100—650, 扫描时间 1s, 电晕

放电电压: 3KV, 锥孔电压: 30volt

大气压电喷雾电离源: 负离子方式 (ESI<sup>-</sup>), 扫描范围 100—650, 扫描时间 1s

毛细管电压: 3KV, 锥孔电压: 30volt

## 3 结果与讨论

### 3.1 烷基二苯醚分析

烷基二苯醚沸点极高, 无法用 GC/MS 进行定性分析, 采用 LC/MS 为最佳分析方法,

由于其极性较弱,不易电离,故选用 APCI 电离方式,图 1 为十二烷基二苯醚的 LC 谱图,图 2 为相应 APCI 质谱图。

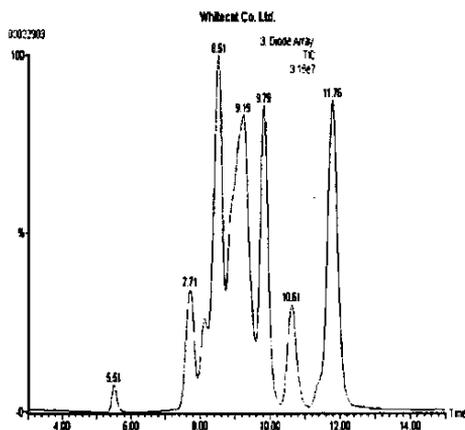


图 1 十二烷基二苯醚 LC 谱图

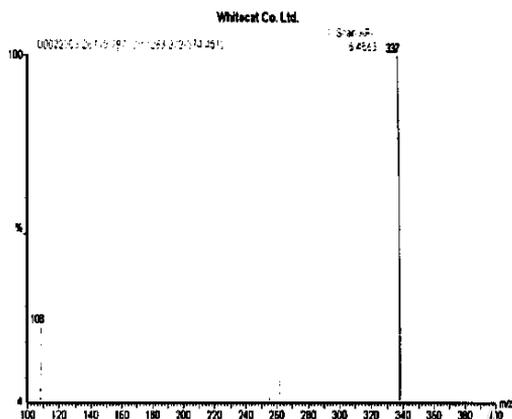


图 2 十二烷基二苯醚 APCI<sup>+</sup> 质谱图 (M = 338)

由图 1 可见,合成的十二烷基二苯醚是一混合物,经 LC/MS 鉴定该混合物中各组分(对应 LC 谱图的 7.71/8.51/9.19/9.79/10.61/11.76 分钟的 APCI-MS 谱图如图 2,十二烷基二苯醚分子量为 338,  $m/z = 337$  为  $(M - 1)^+$  峰,可以推断:该混合物是不同异构的十二烷基二苯醚组成。以下是由溴代十烷/溴代十六烷分别与二苯醚反应生成的十烷基/十六烷基二苯醚的 APCI 质谱图。

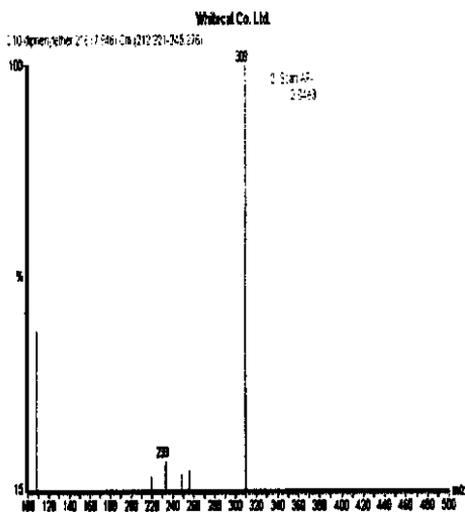


图 3 十烷基二苯醚 APCI<sup>+</sup> 质谱图 (M = 310)

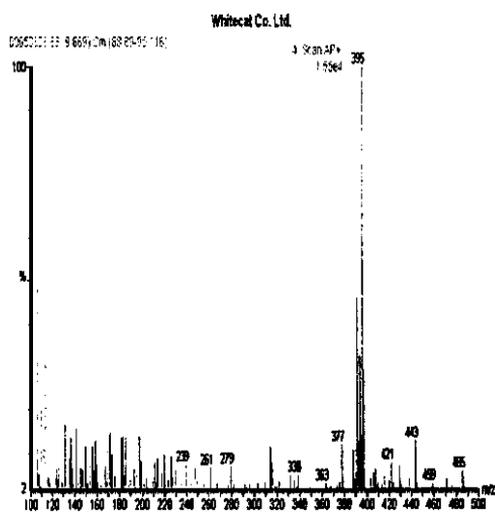


图 4 十六烷基二苯醚 APCI<sup>+</sup> 质谱图 (M = 394)

图 3/图 4 可见:十烷基二苯醚的分子量为 310,  $m/z = 309$  为  $(M - 1)^+$  峰,十六烷基二

苯醚分子量为 394,  $m/z = 395$  为  $(M + 1)^+$  峰。

### 3.2 烷基二苯醚二磺酸钠分析

烷基二苯醚二磺酸钠为极性化合物, 易电离, 因而采用 ESI 电离方式。以下为合成的十二烷基二苯醚经氯磺酸磺化生成的十二烷基二苯醚二磺酸钠的 LC 及相应 MS 谱图。

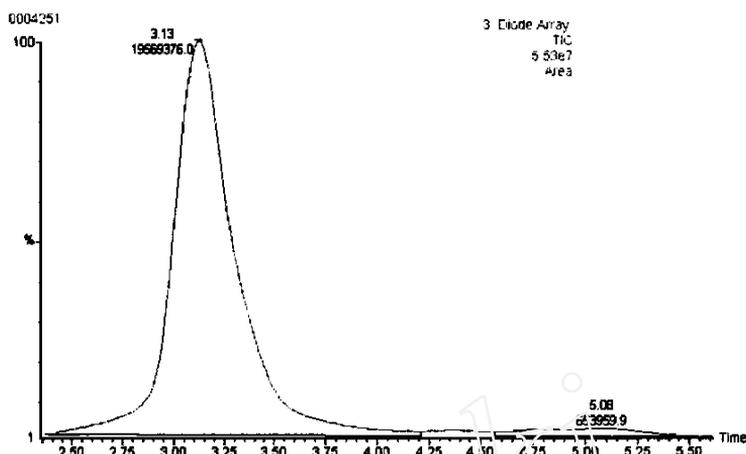


图 5 十二烷基二苯醚二磺酸钠的 LC 图

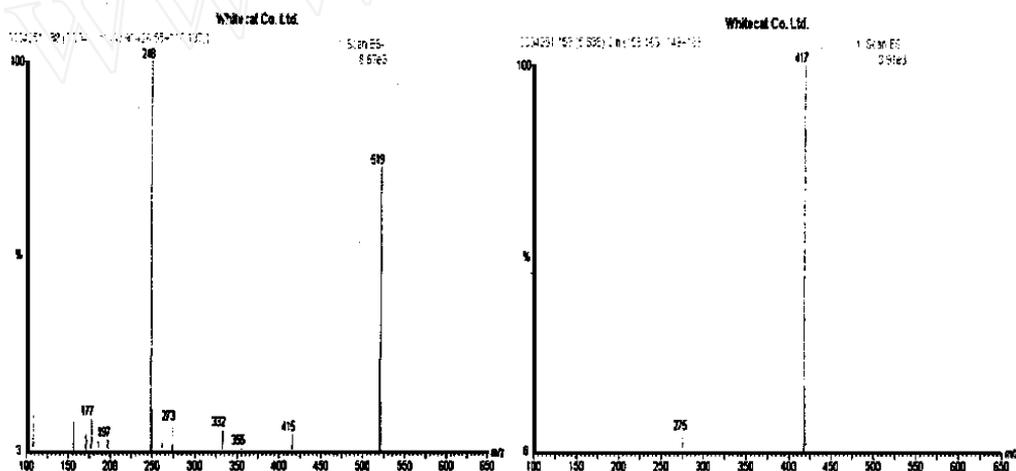


图 6 图 4 中 3.13 分钟流出物 ESI<sup>-</sup> 图

图 7 图 4 中 5.08 分钟流出物 ESI<sup>-</sup> 图

谱图解析:

十二烷基二苯醚二磺酸钠分子量为 542,  $m/z = 519$  为  $(M - Na)^-$ ,  $m/z = 248$  为  $(M - 2Na)^{2-}$  (见图 6), 根据 LC/MS 可以判定: 液相 3.13 分钟流出的为主产物十二烷基二苯醚二磺酸钠。

十二烷基二苯醚单磺酸钠分子量为 440,  $m/z = 417$  为  $(M - Na)^-$ , (见图 7), 根据 LC/MS 可以判定: 液相 5.08 分钟流出的为副产物十二烷基二苯醚单磺酸钠。

由此可见, 合成的烷基二苯醚二磺酸钠产物中含少量烷基二苯醚单磺酸钠 (未完全磺化产物), 根据反相液相色谱出峰规律, 极性强的化合物较极性弱的化合物先出峰, 二苯醚二磺酸钠极性较二苯醚单磺酸钠强, 因而出峰在前。

以下为自制的十烷基/十六烷基二苯醚二磺酸钠 MS 谱图。

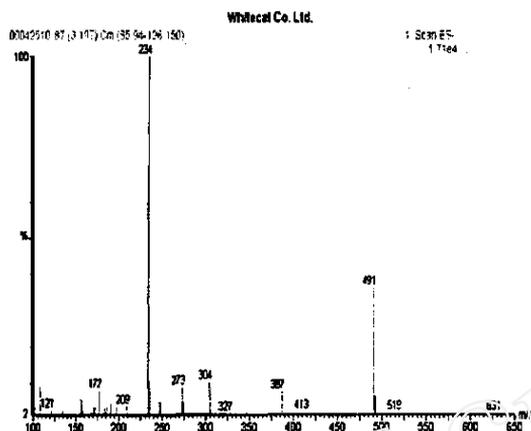


图 8 十烷基二苯醚二磺酸钠 ESI 图

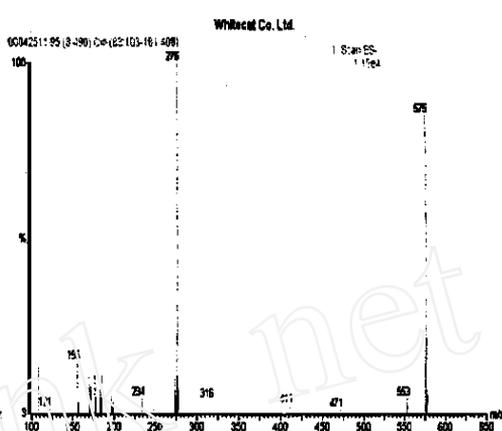


图 9 十六烷基二苯醚二磺酸钠 ESI 图

#### 谱图解析:

十烷基二苯醚二磺酸钠分子量为 514,  $m/z = 491$  为  $(M - Na)^-$ ,  $m/z = 234$  为  $(M - 2Na)^{2-}$  (见图 8)

十六烷基二苯醚二磺酸钠分子量为 598,  $m/z = 575$  为  $(M - Na)^-$ ,  $m/z = 276$  为  $(M - 2Na)^{2-}$  (见图 9)

由此可见, 磺化主产物烷基二苯醚二磺酸钠是离子型极性化合物, 由于分子结构中带 2 个钠离子, 因而在 ESI 电喷雾质谱中易出现单电荷  $(M - Na)^-$  及双电荷  $(M - 2Na)^{2-}$  谱图; 同样, 对副产物烷基二苯醚单磺酸钠而言, 其分子结构中带 1 个钠离子, 因而在 ESI 电喷雾质谱中只出现单电荷  $(M - Na)^-$  谱图。

### 3.3 结论

本实验利用根据样品不同极性, 选用适当 LC-MS 接口 (APCI/ESI), 从而对样品进行分离并定性。由于有些化合物沸点较高, 极性较强, 尤其是离子类化合物, 如: 本文涉及的烷基二苯醚磺酸盐, 采用 GC/MS 无法分离、定性, 需借用先进的 LC/MS 仪器, 通过 LC/MS 对最终产物定性及定量, 从而挑选出最佳转化率的合成条件。目前, LC/MS 联用仪已成为在药物、高分子、表面活性剂合成过程中对目标化合物跟踪分析的必不可少的手段。

## 参 考 文 献

- 1 Alfred F Steinhauer. Method of making of alkyl diphenyl ether sulfonates ,US 2854477 ,1958
- 2 Geolge Felix Hennion. Method of alkylating of acromatic compounds ,US 2390835 ,1945

## Tracing Analysis of Sulfonation of Alkyl Diphenyl Ether by APCI/ ESI HPLC/ MS

Jin Yan

(Shanghai Whitecat Co. ,Ltd ,Shanghai 200231 ,China)

Received 2000 - 05 - 23

### Abstract

Tracing analysis was applied in the process of sulfonation of alkyl diphenyl ether by APCI/ ESI HPLC/ MS. The sulfonated products were separated by HPLC and then detected by on - line MS. In this way ,the components and structures were determined and characterized.

**Key Words :** alkyl diphenyl ether ,alkyl diphenyl ether sulfonates ,HPLC (high pressure liquid chromatography) ,APCI/ ESI MS(mass spectrum)