

乙酰乙酸乙酯烯醇式与酮式 GC/MS 和 GC/IR 分析

耿 昱* 郭寅龙 吴元伟 吴洪申 冯祖儒

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘 要:采用 GC/MS 对乙酰乙酸烯醇式和酮式在不同离子源温度、接口温度、进样器温度、柱温等条件下的气相色谱行为进行了研究,用重氢交换法和高分辨质谱法对烯醇式和酮式的质谱进行了解析,并通过 GC/IR 研究了烯醇式和酮式的红外光谱。

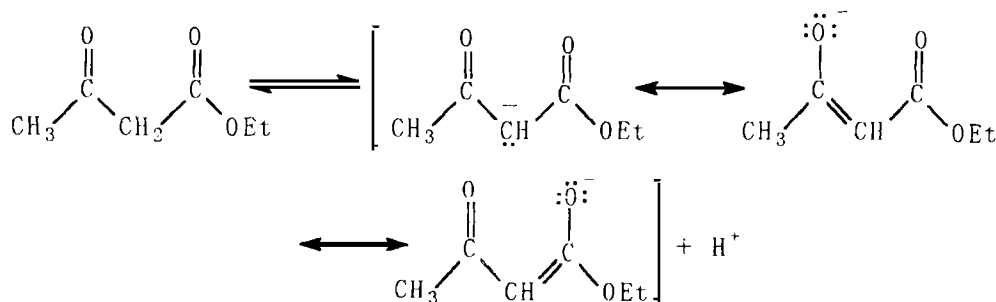
关键词:乙酰乙酸酯;烯醇式;酮式;气相色谱/质谱;气相色谱/红外

中图分类号:O657.33

文献标识码:A

文章编号:1006-3757(1999)02-0107-04

β -酮酸酯中活性亚甲基上的氢有酸性,存在着典型例子,其平衡如下所示:
酮-烯醇平衡,而乙酰乙酸酯是酮-烯醇互变异构的



烯醇式和酮式的互变在没有催化剂存在时,即使在较高温度下,也进行得很慢。在应用 GC/MS 测定乙酰乙酸酯时,气相色谱峰形随柱温等条件变化,给测定及结果分析带来不便。本文考察了乙酰乙酸酯烯醇式和酮式在不同离子源温度、接口温度、进样器温度、柱温等条件下的色谱分离情况,采用重氢交换法和高分辨质谱法对烯醇式和酮式的质谱进行了解析,并通过 GC/IR 研究了烯醇式和酮式的红外谱。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Finnigan Masslab MD800 色质联用仪, DB5-MS 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m), Finnigan MAT8430 高分辨质谱仪, HP5880A 色谱仪, SE-54 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m), Bio-Rad

FTS185 傅立叶变换红外光谱仪。

乙酰乙酸酯 (A. R), 氘代甲醇 (NMR 用溶剂)。

1.2 分析条件

GC/MS 条件: 进样器温度 250 $^{\circ}$ C, 接口温度 250 $^{\circ}$ C, 离子源温度 280 $^{\circ}$ C, 柱温 60 $^{\circ}$ C, 柱前压 36 kPa, 分流流量 50 mL, 电子能量 70 eV, 扫描范围 10 ~ 150 amu, 进样量为 0.05 μ L。

GC/IR 条件: 进样器温度 250 $^{\circ}$ C, 光管 80 $^{\circ}$ C, 柱前压 45 kPa, 分流流量 50 mL。

1.3 实验方法

在其它条件都不变的情况下, 离子源温度分别为 150 $^{\circ}$ C, 170 $^{\circ}$ C, 190 $^{\circ}$ C, 210 $^{\circ}$ C, 230 $^{\circ}$ C, 250 $^{\circ}$ C, 270 $^{\circ}$ C, 接口温度分别为 150 $^{\circ}$ C, 170 $^{\circ}$ C, 190 $^{\circ}$ C, 210 $^{\circ}$ C, 230 $^{\circ}$ C, 250 $^{\circ}$ C, 进样器温度分别为 250 $^{\circ}$ C, 230 $^{\circ}$ C, 210 $^{\circ}$ C, 190 $^{\circ}$ C, 170 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, 柱温 T 的分别为

* 通讯联系人。

收稿日期: 1999-11-20; 收到修改稿日期: 1999-02-21。

50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、90 °C、100 °C、110 °C、120 °C、130 °C、140 °C、150 °C,对乙酰乙酸乙酯进行 GC/MS 分析。计算酮式和烯醇式的分离因子 α ($\alpha = t'_{\text{酮式}}/t'_{\text{烯醇式}}$, $t'_{\text{酮式}}$ 、 $t'_{\text{烯醇式}}$ 分别为酮式和烯醇式的校正保留时间)。60 °C时乙酰乙酸乙酯色谱图见图 1。各柱温下酮式和烯醇式的分离因子 α -T 曲线图见图 2。

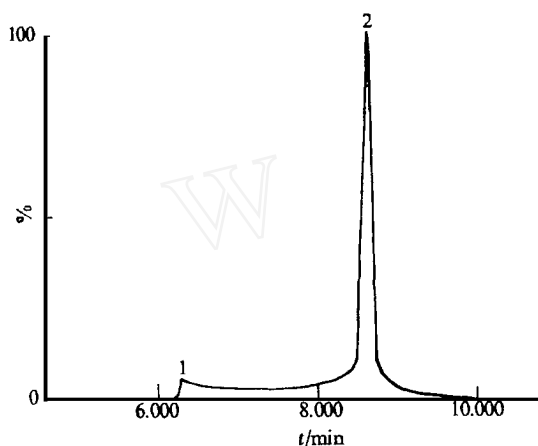


图 1 T=60 °C时乙酰乙酸乙酯色谱图

1. 烯醇式 ($t_r = 6.307$ min) 2. 酮式 ($t_r = 8.724$ min)

Fig. 1 Chromatogram of ethylacetoacetate at 60 °C

1. enol ($t_r = 6.307$ min) 2. keto ($t_r = 8.724$ min)

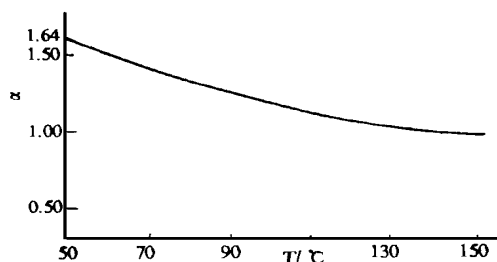


图 2 α -T 曲线图

Fig. 2 Plot of α -T (°C)

取 0.1 mL 乙酰乙酸乙酯,加入过量氘代甲醇,

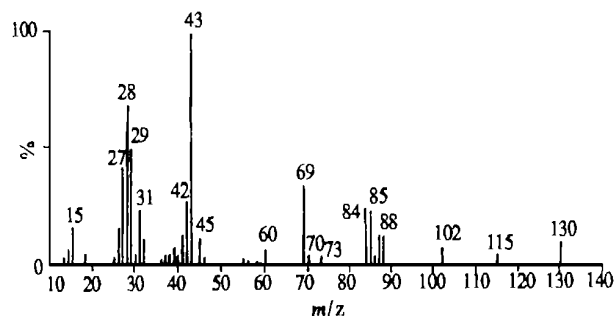


图 3 乙酰乙酸乙酯烯醇式的质谱图

Fig. 3 MS of enol-ethyl acetoacetate

在 50 °C下放置过夜,在柱温为 80 °C时进行 GC/MS 分析。

取 1 μ L 乙酰乙酸乙酯,由直接进样器送入 Finnigan MAT8430 高分辨质谱仪中,内标物(全氟煤油)通过校样进样口导入,测定离子的准确质量,结果见表 1。

取 1 μ L 乙酰乙酸乙酯,进行 GC/IR 分析,起始柱温 50 °C,2 min 后以 5 °C/min 升至 60 °C,结果见图 6。

2 结果与讨论

2.1 离子源温度、接口温度、进样器温度对分离因子的影响

当离子源温度从 150 °C 逐渐升至 270 °C 时,分离因子 α 在 1.57~1.58 之间,变化很小。当接口温度从 150 °C 逐渐升至 250 °C 时,分离因子 $\alpha \approx 1.57$,几乎不变。可见离子源温度和接口温度对乙酰乙酸乙酯烯醇式和酮式的分离效果无影响。

测试进样器温度对分离因子的影响,发现当进样器温度低于 190 °C 时,由于气化时间过长,分离因子 α 从 1.57 骤减至 1.53,烯醇式和酮式两色谱的峰形明显变差。

2.2 柱温对分离的影响

从图 2 可看到随柱温的升高,乙酰乙酸乙酯的烯醇式-酮式互变异构速度加快, α 逐渐减小。当 $T \geq 150$ °C 时, $\alpha = 1$,即烯醇式和酮式两峰合并为一个峰。由此可见在测定乙酰乙酸乙酯时,柱温达到一定温度,即克服由于互变异构而引起的一个化合物显示两个色谱峰的现象,从而保证了分析的准确度。

2.3 质谱解析

乙酰乙酸乙酯烯醇式和酮式的质谱图见图 3、图 4。氘代乙酰乙酸乙酯酮式的质谱图见图 5。通过三张质谱的比较,可根据活泼氢所在位置判断解

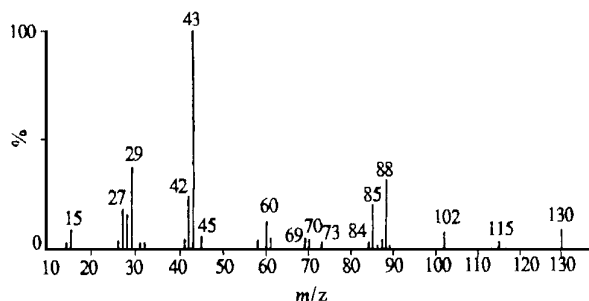


图 4 乙酰乙酸乙酯酮式的质谱图

Fig. 4 MS of keto-ethyl acetoacetate

析机理,并结合高分辨质谱分析结果,得到乙酰乙酸 乙酯烯醇式和酮式的质谱解析表(见表 1)。

表 1 乙酰乙酸乙酯的质谱分析结果

Table 1 Determination results of ethyl acetoacetate by GC/ MS and HRMS

碎 片	准确质量测定值	理论值	误差(mmu)	酮式丰度(%)	烯醇式丰度(%)
$^{+}\text{CH}_2\text{CH}_3$		29 *		36.85	46.97
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^{+}$	43.018 0	43.018 4	-0.4	100.00	100.00
$^{+}\text{O}\text{C}_2\text{H}_5$	45.033 5	45.034 0	-0.5	5.03	10.84
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \end{array}^{+}$	60.021 3	60.021 1	0.2	11.69	5.31
$\begin{array}{c} + \\ \text{C}-\text{O} \\ \parallel \quad \\ \text{H}\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	68.998 3	68.997 7	0.6	4.56	33.74
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}^{+}$	70.005 9	70.005 4	0.5	3.99	2.63
$^{+}\text{O}\equiv\text{C}-\text{O}\text{C}_2\text{H}_5$	73.028 1	73.028 8	-0.7	2.24	1.52
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \quad \\ \text{H}\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}^{+}$	84.020 6	84.021 2	-0.6	2.88	25.38
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^{+}$	85.029 7	85.029 0	0.7	20.91	23.20
$^{+}\text{O}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	87.007 8	87.008 2	-0.4	4.75	11.41
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}^{+}$	88.053 3	88.052 4	0.9	31.19	12.16
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}^{+}$	102.031 7	102.031 7	0.0	8.06	6.71
$^{+}\text{O}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	115.040 0	115.039 5	0.5	3.04	3.20
M+	130.063 9	130.063 0	0.9	7.87	9.20

* 碎片质量数小于 40,未进行准确质量测定。

2.4 红外解析

对照烯醇式和酮式色谱峰的红外光谱图(见图

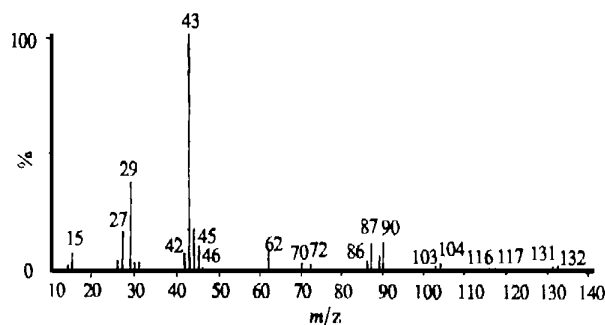


图5 氘代乙酰乙酸乙酯酮式的质谱图

Fig. 5 MS of deuterated keto-ethyl acetoacetate

6),可以看出烯醇式由于形成分子内氢键^[1], $\nu_{C=O}$ 向低波数位移至 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 处,而且强度明显地减弱,

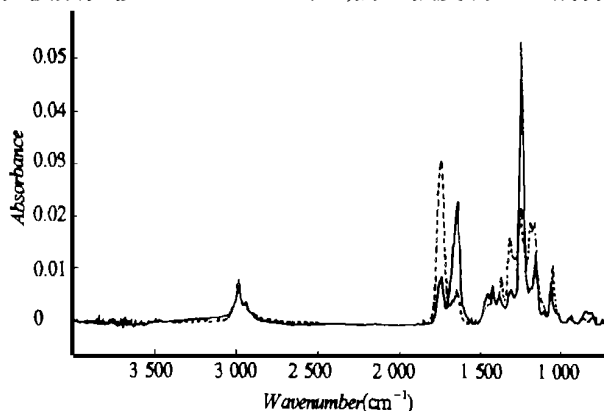


图6 烯醇式(—)和酮式(---)色谱峰的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of enol(—), keto(---) ethyl acetoacetate

$1\,643\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\delta_{C=C}$ 的尖峰, $1\,243\text{ cm}^{-1}$ 处出现 δ_{O-H-O} 的最强峰。

参考文献

- [1] Socrates G. Infrared characteristic group frequencies [M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 1980, 68~69.

GC/ MS and GC/ IR Analysis of Enol-keto Ethyl Acetoacetate

GENG Yu GUO Yinglong WU Yuanwei WU Hongshen FENG Zuru
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, the Chinese Academy of Sciences Shanghai 200032)

Abstract: Keto-enol tautomerism of ethyl acetoacetate was studied by GC/ MS at different temperature of ion source, GC interface, injector, column. The mass spectra of the isomers were analyzed by deuterium exchange technique and high resolution mass spectrometry. The IR spectra of the isomers were obtained by GC/ IR.

Key words: ethyl acetoacetate; enol; keto; GC/ MS; GC/ IR

Classifying number: O657.33