

γ -氯丙基三烷氧基硅烷的质谱研究

林吉茂

(山东大学化学系 济南 250100)

[摘要] 本文对合成的5种 γ -氯丙基三烷氧基硅烷化合物的质谱进行了研究。根据氯同位素和硅同位素离子峰相对强度推测了离子碎片组成和这类化合物的质谱裂解规律。

关键词: γ -氯丙基三烷氧基硅烷 电子轰击质谱 同位素

作者最近合成了5种新的 γ -氯丙基三烷氧基硅烷,其质谱研究尚无文献报道。通过电子轰击质谱(EIMS)对合成产物的分析,证实了化合物结构。根据氯同位素和硅同位素离子峰相对强度推测了离子碎片组成和这类化合物的裂解规律。质谱裂解主要有:

脱 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 、脱 $\dot{\text{O}}\text{CHR}'\text{R}''$ 、脱 C_nH_{2n} 、脱 $\text{H}\cdot$ 、脱 $\dot{\text{R}}'$ 、脱 $\dot{\text{R}}''$ 、脱 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 以及 $+\text{CHR}'\text{R}''$ 。

1 实验部分

仪器为 Finnigan MAT-212 质谱仪, EI 源, 电离电压 70eV, 直接进样, 离子源温度 150℃。

2 结果与讨论

5种化合物结构如下: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCHR}'\text{R}'')_3$ 。a: $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_3$; b: $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; c: $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; d: $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; e: $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

5个化合物均由 C、H、O、Si、Cl 组成。其同位素相对丰度分别为: ^{35}Cl 100%、 ^{13}C 1.08%、 ^1H 100%、 ^2H 0.016%、 ^{16}O 100%、 ^{18}O 0.2%、 ^{28}Si 100%、 ^{29}Si 5.10%、 ^{30}Si 3.35%、 ^{35}Cl 100%、 ^{37}Cl 32.5%。其中, ^{37}Cl 对 $(m/z+2)$ 贡献较大(约为 1/3 强)。在含氯碎片中,任一 m/z 的右端 2 个质量数处 $(m/z+2)$, 若有 1/3 强度峰, 基本可以断定是由其同位素峰造成的。进一步考虑其它元素同位素对 $(m/z+2)$ 的贡献, 总的同位素峰簇各峰之间的强度应由下式求得^[1]: $(a_1+b_1)^{m_1} \cdot (a_2+b_2)^{m_2} \cdot (a_3+b_3)^{m_3} \cdot (a_4+b_4)^{m_4} \cdot \dots \cdot (a_i+b_i)^{m_i}$

a 为轻同位素的相对丰度, b 为重同位素相对丰度, m 为该元素的原子个数。

1993 年 11 月 19 日收

由于碳、氢、氧对 $(m/z+2)$ 的贡献相对于 ^{37}Cl 较小,作为粗判可以忽略。只考虑 ^{37}Cl 和 ^{30}Si 对 $(m/z+2)$ 的贡献,上式可简化为: $(a_1+b_1)^{m_1} \cdot (a_2+b_2)^{m_2}$

由于各化合物只含 1 个氯原子和 1 个硅原子,因此,对于含有氯和硅的碎片离子,其质谱图在高于此碎片离子 2 个质量单位的同位素离子峰相对强度约为 36%: $(100+32.5)(100+3.35)=10000+100(3.35+32.5)+32.5 \times 3.35=10000+100 \times 35.85+100 \times 1.089$ 。其中 10000 对应于 m/z ; 100×35.85 对应于 $m/z+2$; 100×1.089 对应于 $m/z+4$ ^[1]。

由此,如果在某一碎片离子质荷比的右端 $(m/z+2)$ 处有一 36%左右强度的峰,则可基本断定此碎片离子是含有氯和硅的碎片离子,再结合有关烷氧基硅烷的裂解规律^[2-4],不难推测碎片离子组成以及裂解途径。裂解方式有:

2.1 硅—碳键的裂解

各化合物均有 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ 峰(G),这是由碳—硅键断裂产生的^[2-4]。

2.2 硅—氧键的裂解

各化合物均有 $[\text{M}-\text{OCHR}'\text{R}'']$ 峰(E),这是由硅—氧键断裂产生的^[2-4]。

2.3 碎片离子脱 C_nH_{2n} 裂解

碎片离子 H、G、J、I、K、D 均发生氢→氧重排,碎片离子经脱 C_nH_{2n} (烯烃)^[2-5]产生新的碎片离子。

2.4 碳—氧键的裂解

醚键的碳—氧键的断裂,电荷留在烷基上^[6],产生 $+\text{CHR}'\text{R}''$ (N)。 $+\text{CHR}'\text{R}''$ 进一步脱 $\text{H}\cdot$ 或脱 H_2 产生 O、P。

2.5 碳—氧键的 α 裂解

碳—氧醚键易发生 α 裂解^[4,6],各化合物经脱 $\text{H}\cdot$ 、脱 $\text{R}'\cdot$ 、脱 $\text{R}''\cdot$ 产生 $\text{Si}-\text{O}^+=\text{C}-$ 结构碎片离子 $[\text{M}-\text{H}]$ 、A、B。

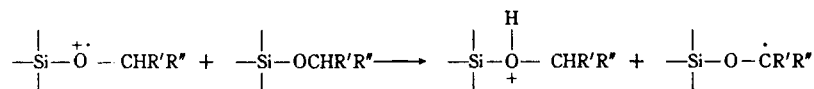
2.6 脱环丙烷裂解

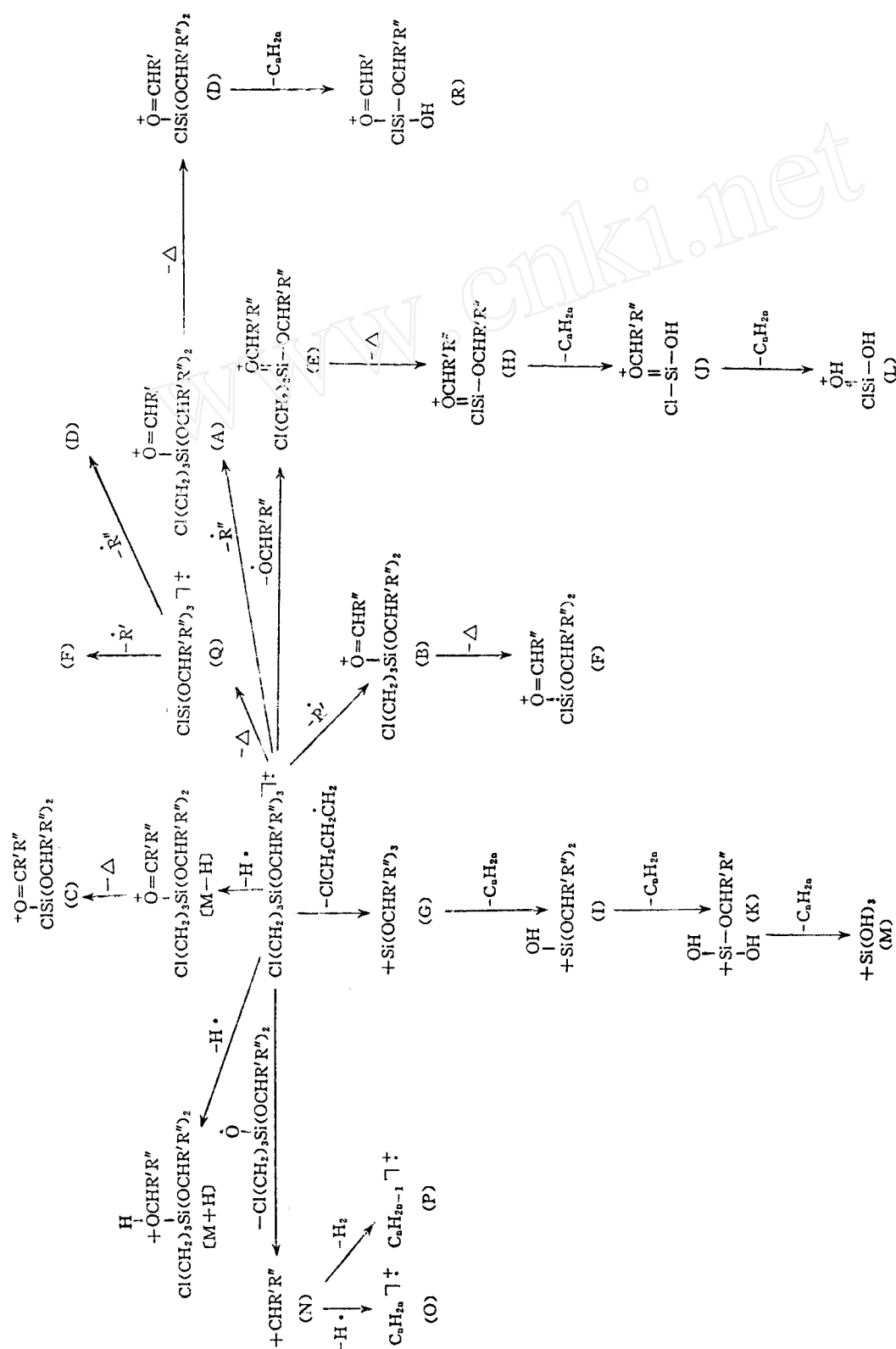
γ -氯丙基三烷氧基硅烷有一化学共性,即在加热至沸点左右发生脱环丙烷热分解反应。这一性质在质谱中也被观察到(包括碎片离子脱环丙烷),A、B、E、 $[\text{M}-\text{H}]$ 、 $[\text{M}]$ 各自分别产生 D、F、H、C、Q。脱环丙烷裂解实际上与脂肪族氯代烃 1,3-消除氯化氢是类似的^[7],只不过此处是发生 1,3-消除氯硅化合物碎片离子。

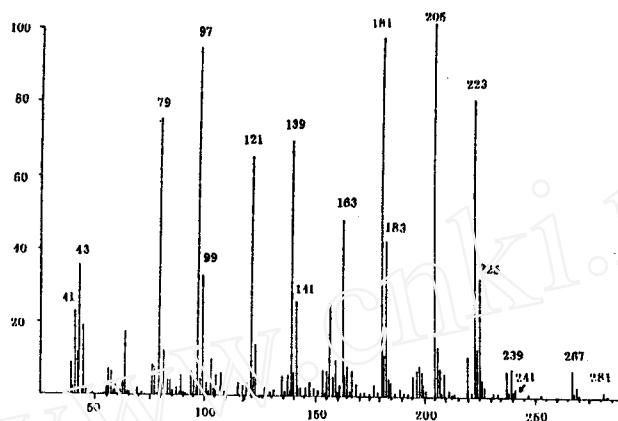
2.7 关于 $[\text{M}+\text{H}]$ 峰:

对于脂肪醚 $(\text{R}-\text{O}-\text{R}')$ 、 $[\text{M}+\text{H}]$ (或称 $\text{M}+1$)峰可能明显强于 M^+ 峰^[8]。本文化合物是硅醚 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$,测试结果表明, $[\text{M}+\text{H}]$ 峰强于 $[\text{M}]^+$ 峰,与脂肪醚同。各化合物均未测得分子离子峰,但化合物 b、c、d 测得 $[\text{M}+\text{H}]$ 峰(相对强度极低)。

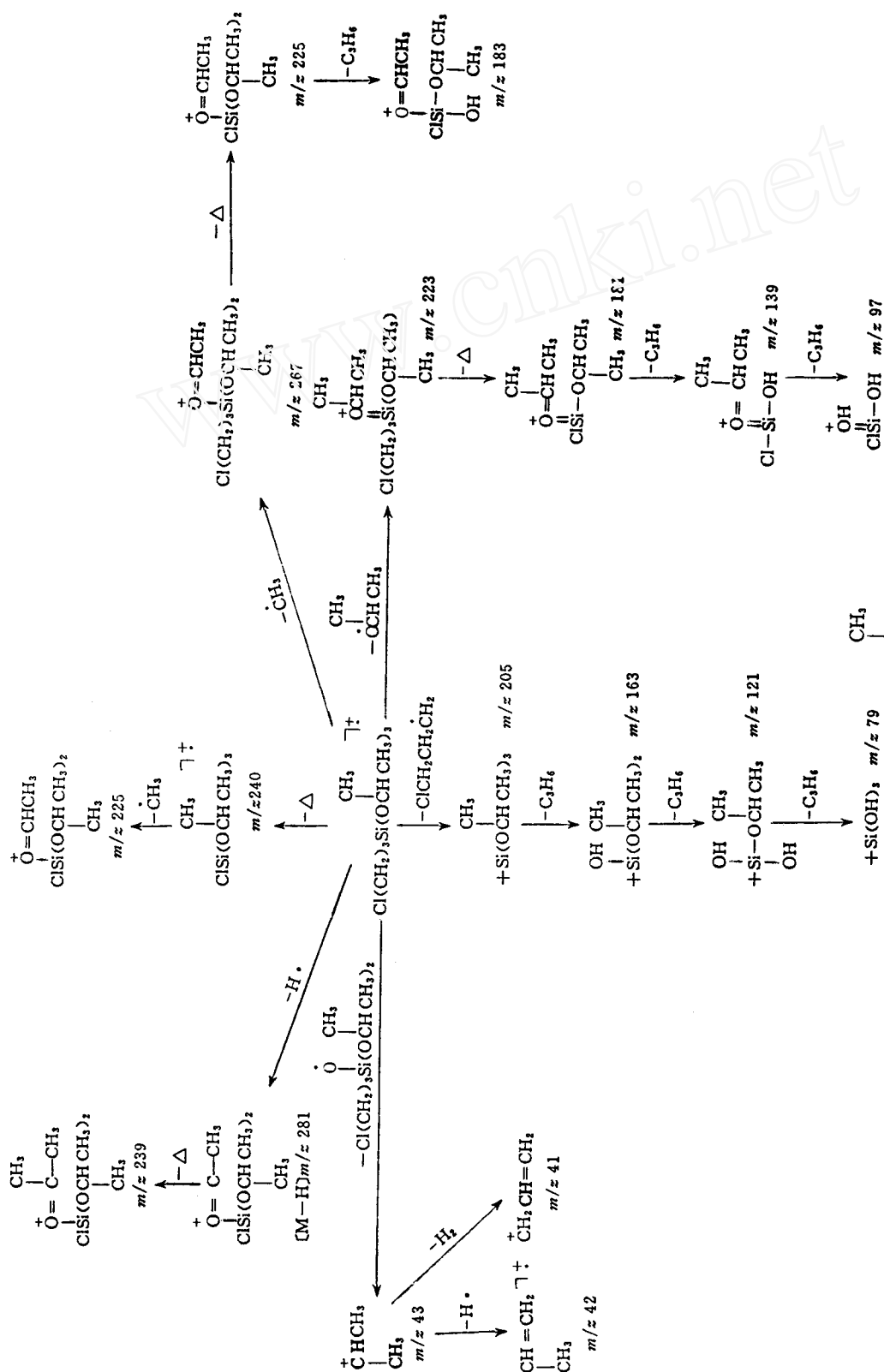
化合物 a、e 未测得 $[\text{M}+\text{H}]$ 峰,可能与空间体积有关。由于 $[\text{M}+\text{H}]$ 是由分子离子与中性分子碰撞反应产生的^[9]:



图1 化合物 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCHR}'\text{R}'')_3$ 质谱裂解图

图 2 γ -氯丙基三异丙氧基硅烷的质谱图表 1 γ -氯丙基三烷氧基硅烷的主要碎片和其丰度

化合物	碎片	m/z (相对丰度)				* 同位素峰		[计算值]				
		M+H	M-H	A	B	C	D	E	F	G	H	I
a			281(1.53) * 283(0.54) [0.55]	267(6.03) * 269(2.33) [2.17]	同 A	239(7.50) * 241(2.46) [2.70]	225(33.14) (含 E) * 227(2.62) (含 D)	223(81.48) * 225(33.14) (含 D)	同 D	205(100)	181(98.50) * 183(43.36) (含 R)	163(49.33)
b	325(0.07) (含 M-H) * 327(0.02) [0.025]	323(0.01) * 325((0.07) (含 M+H)	281(8.32) * 283(3.50) [3.00]	同 M-H	同 A	239(3.80) * 241(1.33) [1.36]	251(23.77) * 253(9.47) [8.56]	同 C	247(72.61)	209(31.12) * 211(12.12) [11.20]	191(7.17)	
c	367(0.08) (含 M-H) * 369(0.01) [0.03]	365(0.04) * 367(0.08) [含 M+H]	309(0.22) * 311(0.07) [0.08]	同 M-H	323(4.56) * 325(1.93) [1.64]	267(0.44) * 269(0.12) [0.16]	279(8.49) * 281(3.37) [3.06]	同 C	289(34.46)	237(6.07) * 239(2.35) [2.19]	219(2.05)	
d	367(0.03) (含 M-H)	365(0.02) * 367(0.03) (含 M+H)	309(0.12) * 311(0.03) [0.04]	同 M-H	323(2.20) * 325(0.88) [0.79]	267(0.62) * 269(0.16) [0.22]	279(11.94) * 281(4.90) [4.30]	同 C	289(16.51)	237(7.19) * 239(2.70) [2.50]	219(2.07)	
e		365(0.09) * 367(0.02) [0.03]	323(6.87) * 325(2.52) [2.48]	351(0.62) * 353(0.22) [0.22]	323(6.87) * 325(2.52) [2.47]	281(23.55) (含 E) * 281(23.55) 283(0.01) [23.37]	279(64.92) * 281(23.55) [23.37]	309(0.47) * 311(0.13) [0.16]	289(21.88)	237(43.05) * 239(15.53) [15.50]	219(7.94)	
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R			
a	139(71.04) * 141(26.85) [25.57]	121(66.44)	97(93.81) * 99(33.78) [33.77]	79(75.32)	43 (35.25)	42 (12.01)	41 (27.45)	240(1.67) * 242(0.51) [0.60]	183(43.36) (含 H) * 185(4.12)			
b	153(11.07) * 155(6.71) [3.98]	135(24.65)	97(48.59) * 99(18.03) [17.49]	79(43.24)	57 (100)	56 (30.62)	55 (98.93)	282(1.48) * 284(0.61) [0.53]	183(4.16) * 185(1.39) [1.49]			
c	167(1.15) * 169(0.68) [0.41]	149(4.91)	97(8.14) * 99(2.76) [2.93]	79(6.81)	71 (50.86)	70 (17.15)	69 (100)	324(1.03) 326(0.39) [0.37]	197(0.44) * 199(0.17) [0.16]			
d	167(5.16) * 169(2.10) [1.86]	149(5.35)	97(12.25) * 99(4.41) [4.41]	79(6.72)	71 (78.88)	70 (28.47)	69 (100)	324(0.49) * 326(0.17) [0.18]	197(0.78) * 199(0.29) [0.28]			
e	167(43.83) * 169(15.44) [15.77]	149(36.08)	97(83.95) * 99(27.79) [30.22]	79(43.92)	71 (51.30)	70 (19.93)	69 (100)	324(1.43) 326(0.45) [0.51]	211(8.41) * 213(0.74) [3.03]			

图3 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 质谱裂解图

对于化合物 b、c、d, $R' = H$, 空间体积小; 而化合物 a、e, $R' = CH_3$, 空间体积大; 分子离子与中性分子碰撞反应时, 化合物 a、e 空间阻碍较大, 因而无 $[M+H]^+$ 峰。

所有化合物经 IR、 1H NMR 测定, 结构无误。其主要碎片峰和其相对丰度见表 1。表中含硅、氯两元素的 $m/z + 2$ 同位素峰相对强度计算值是以 m/z 的强度与 36% 乘积而得。从表中可以看出, 绝大多数同位素测定值与计算值相近。但有少数误差较大, 说明还可能存在着与这些峰等值的其它碎片离子, 或因以 36% 求积不够精确。

质谱裂解途径见图 1。典型化合物 γ -氯丙基三异丙氧基硅烷 $[ClCH_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH(CH_3)_2)_3]$ 的质谱图及裂解途径见图 2、图 3。

参 考 文 献

- 1 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 北京: 清华大学出版社, 1989, 185
- 2 S Tobita, S Tajima. Org Mass Spectrom, 1989, 24, 343
- 3 D A Herold, J H Futrell. Org Mass Spectrom, 1989, 24, 984
- 4 H Budykiewicz, C Djerassi, D H Williams. Mass Spectrometry of Organic Compounds, ed by San Francisco: Holden-Day, 1967, 473
- 5 D A Herold, J H Futrell. Org Mass Spectrom, 1989, 24, 229
- 6 姚海文译. 有机化合物光谱鉴定(第一版), 北京: 科学出版社, 1988, 20
- 7 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定, 合肥: 中国科技大学出版社, 1992, 42
- 8 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 北京: 清华大学出版社, 1989, 183
- 9 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定, 合肥: 中国科技大学出版社, 1992, 22

A Study on the Mass Spectrometry of γ -Chloropropyltrialkoxysilanes

Lin jimao

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China)

Received 1993-11-19

Abstract

Mass spectra of five synthesized γ -chloropropyltrialkoxysilanes were studied. According to relative intensity of isotopes of chlorine and silicon, the compositions of fragments and fragmentation regularities of mass spectra were inferred.

Key Words: γ -chloropropyltrialkoxysilane, mass spectra, isotope