

脂肪酸钴(Ⅱ)盐的质谱研究*

孙琢珪 董振温 林成辉 丛丽英 曹忠民
(大连理工大学)

[摘要]本文研究了中性醋酸钴~十四酸钴盐的 EIMS 谱及其特殊质谱行为,首次测定了醋酸钴~异戊酸钴的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 和 NCIMS 谱,发现该系列化合物的 EIMS 和 CIMS 谱相似,NCIMS 谱在分子离子两侧有 $\pm 14n$ 系列峰,目前尚无法给予合理的解释。

一、前 言

中性脂肪酸钴盐 $\text{Co}(\text{OCOR})_2$ ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)是人们熟知的有机羧酸盐之一,工业上做为催化剂、油漆催干剂和粘合助剂等,有广泛的应用。在剖析工作中常可遇到这类化合物,但由于其质谱行为的特殊性而使解释其质谱图感到迷惑或困难。近年来对中性^[1]和碱式^[2-3]脂肪酸钴盐的质谱虽有报道,但只限于醋酸钴等少数低级羧酸钴盐的 EIMS。为了解这类化合物的一般质谱行为,本文作了醋酸~十四酸共十二种中性无水脂肪酸钴盐的 EIMS,其分子离子皆以碱式盐 $\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6$ 的形式出现,离子中金属钴原子氧化态的变化导致奇偶电子离子的内部转换,使分子离子以高丰度出现并引起同一前体离子的断裂途径复杂化。在醋酸~异戊酸钴的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 中,除基峰为质子化分子离子 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6\text{H}]^+$ 外,其它主要碎片离子与 EIMS 相同,其 NCIMS 只有分子离子 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6]^+$,但分子离子两侧有 $\pm 14n$ 系列峰,对此尚无法解释。

二、样品及质谱实验条件

除醋酸钴为 GR 试剂外,分别用熔融法和沉淀法^[4]合成丙酸~己酸钴和葵酸~十四酸钴盐,经分离提纯后参照文献^[5]用紫外和红外吸收光谱确认其结构,并经元素分析检查其组成及纯度后用于质谱样品(见表 1)。

1988 年 10 月 29 日收

- * 本文部分内容在 36 届 ASMS 会议(1988 年 6 月 4—10 日,美国旧金山)报道。周卓华、曲秀芬、陈克坚参加实验工作。

表 1 脂肪酸钴(Ⅱ)的元素分析值及代号

化合物名	配体代号	元素组成	实 测 值		理 论 值	
			C%	H%	C%	H%
醋酸钴	C ₂	CoC ₄ H ₄ O ₄	(GR 试剂)		27.12	3.40
丙酸钴	C ₃	CoC ₆ H ₁₀ O ₄	35.25	4.83	35.13	4.88
丁酸钴	C ₄	CoC ₈ H ₁₄ O ₄	41.22	6.16	41.21	6.01
异戊酸钴	i-C ₅	CoC ₁₀ H ₁₈ O ₄	45.94	6.87	45.99	6.70
己酸钴	C ₆	CoC ₁₂ H ₂₂ O ₄	50.01	7.75	49.84	7.61
2-乙基丁酸钴	i-C ₆	CoC ₁₂ H ₂₂ O ₄	49.84	7.66	49.84	7.61
庚酸钴	C ₇	CoC ₁₄ H ₂₆ O ₄	52.62	8.03	53.01	8.20
辛酸钴	C ₈	CoC ₁₆ H ₃₀ O ₄	55.51	8.82	55.66	8.70
2-乙基己酸钴	i-C ₈	CoC ₁₆ H ₃₀ O ₄	55.42	8.85	55.66	8.70
癸酸钴	C ₁₀	CoC ₁₈ H ₃₄ O ₄	59.72	9.44	59.86	9.48
十二酸钴	C ₁₂	CoC ₂₀ H ₄₀ O ₄	62.87	10.01	63.03	10.07
十四酸钴	C ₁₄	CoC ₂₂ H ₄₄ O ₄	65.40	10.40	65.51	10.53

质谱图由 Finnigan MAT 312 质谱计用紫外记录仪获取,而后以基峰为 100%手工归一化为标准棒图。EI 源电子能量 70eV,离子盒 200℃,直接进样样品 250℃,依样品分子量不同,醋酸~异戊酸钴、己酸~十二酸钴和十四酸钴所用加速电压和扫描范围分别为 3KV、m/z 200~1000; 2KV、m/z 200~1500 和 1KV、m/z 200~1700,分辨率 R=1000。CI 源和 NCIMS 电子能量 200eV,反应气为异丁烷,其它条件与 EI 源相同。

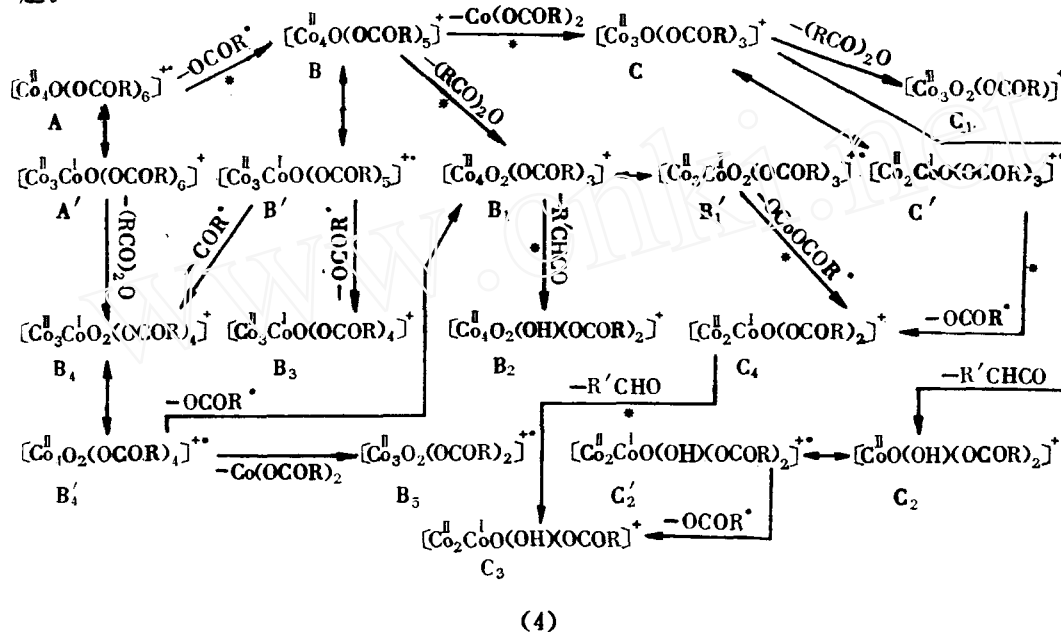
三、结果和讨论

1. EI 谱

脂肪酸钴有中性和碱式两种结构型式,中性钴盐 $\text{Co}(\text{OCOR})_2$ 是四个氧与一个中心钴原子配位形成四面体结构^[1],碱式钴盐 $\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6$ 则与铍、锌等相同^[2],由四个钴原子与一个中心氧原子形成四面体骨架,六个羧基分别桥连在四面体的一个边上。上述两种结构中每个钴原子都分别与四个氧相连,其表观价态为+Ⅱ。图 1 和 2 给出该系列化合物中丁酸和癸酸钴的 EIMS 谱,由图可见,中性脂肪酸钴的质谱图中不存在相应的分子离子及其碎片,其分子离子皆以碱式盐的形式出现。文献认为^[1],由于气态时碱式脂肪酸钴盐更稳定,所以中性样品盐在加热汽化时将以碱式盐的形式挥发进入离子室而只能获取其碱式盐的质谱,这在一般有机物中是很少见的现象,其主要质谱特征可归纳如下:

(1)特征离子:各化合物都存在以通式 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6]^+ \cdot (A)$ 、 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6]^+(B)$ 和 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_6]^+(C)$ 表示的三个强峰,不论配体脂肪酸烷基侧链的长度及是否存在支链,三者之一为基峰,它们可认为是该系列化合物的特征离子,其中 A 为分子离子,且经脱除

离子在质谱图中的丰度增加^[3]并在多数情况下成为基峰,而相应的脂肪酸铍和锌盐的分子离子都极弱^[6,9],其次如式(3)所示,偶电子离子B转变为奇电子离子B'后可丢失羧基及酰基自由基生成碎片离子B₃和B₄,由同一偶电子离子B同时丢失中性分子和自由基使离子的断裂途径多样化,但并不违反偶电子规则。利用这一事实,示意式(4)列出脂肪酸钴盐 EIMS 谱中各离子的产生途径,表 2 列出主要离子的强度,但示意式(4)和表 2 都未包括组成为 Co₂O(OCOR)₂, Co₂(OCOR)₃, Co₂(OCOR)₂及 Co₃O₃, Co₃O₃H 等低丰度和来源不明的离子,由于仪器质量范围的限制,本文未涉及质量数大于分子离子的簇离子等特殊问题。



(3) 双电荷离子: 本文观察到 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_5]^{+2}$, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_4]^{+2}$ 和 $[\text{Co}_4\text{O}_2(\text{OCOR})_3]^{+2}$ 三种双电荷离子, 后者的强度很弱并只在醋酸~丁酸钴中发现, 脂肪酸钴盐出现双电荷可能与 MO_4 核 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$) 较易二次电离^[10] 或钴的变价有关。双电荷离子丰度见表 2。

2. CI 谱

脂肪酸钴的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 谱有相似的规律, 如图 3 丁酸钴的 CI 谱所示, 质子化准分子离子 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_5\text{H}]^+$ 为基峰, 文献只报道过醋酸钴的 $\text{CH}_4\text{-CIMS}$ 谱, 准分子离子 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_5\text{H}]^+$ 丰度仅为 14%, 可见为获得分子量信息, 以采用“软”反应气为宜。在 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 中还观测到 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_5]^{+}$ ($\sim 30\%$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_5]^{+}$ ($30\sim 70\%$) 和 $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCOR})_3]^{+}$ ($\sim 10\%$) 即 EIMS 中的 A、B 和 C 离子, 由于准分子离子易脱去配体 HO-COR 生成 A, 所以 CIMS 中的次级断裂产物与 EIMS 相同, 除文献^[2]报道的 $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCOR})\text{H}]^+$ 、 $[\text{Co}_3(\text{OCOR})_3\text{H}]^+$ 等加氢离子外, 本文还在强峰两侧观察到 $\pm 14n$ 系列峰, 对此将在 NCIMS 中一并讨论。 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 主要离子丰度见表 2。

表2 脂肪酸钴盐 EI 和 CI 谱主要离子丰度(%)

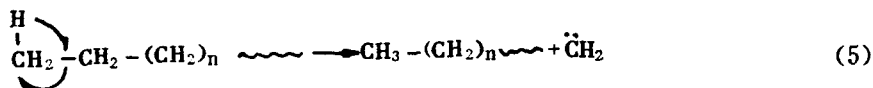
钴 离子	盐	配 体 代 号											
		C ₂	C ₃	C ₄	i-C ₅	C ₆	i-C ₆	C ₇	C ₈	i-C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄
A + H	m/z	607	691	775	859								
	CI	100.0	100.0	100.0	100.0								
A	m/z	606	690	774	858	942	942	1026	1110	1110	1278	1446	1614
	EI	63.0	61.8	48.8	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	92.0	84.6	100.0	41.7
	CI	30.8	26.2	36.6	40.6								
B	m/z	547	617	687	757	827	827	897	967	967	1107	1247	1387
	EI	97.0	100.0	97.1	85.3	89.7	91.3	42.7	48.5	100.0	100.0	50.0	100.0
	CI	70.0	32.7	49.3	27.1								
B ₂	m/z	488	544	600	656	712	712	763	824	824	936	1048	1160
	EI	5.7	1.2	2.3	4.5	2.5	1.3	1.8	3.0	3.0	16.2	10.9	47.6
	CI	0.7	0.5	1.8	1.8								
C	m/z	370	412	454	496	538	538	580	622	622	706	790	874
	EI	100.0	35.9	100.0	41.3	57.7	22.2	20.0	33.3	58.0	43.1	18.2	56.0
	CI	10.8	4.1	18.3	11.2								
双电荷													
B	m/z	273.5	308.5	343.5	378.5	413.5	413.5	448.5	483.5	483.5	553.5	623.5	693.5
	EI	6.5	1.3	2.9	2.6	2.8	w	1.8	5.5	11.6	6.2	4.6	w
	CI	1.5	0.9	2.8	1.7								
B ₂	m/z	244	272	300	328	356	356	384	412	412	468	524	580
	EI	17.5	3.5	7.9	3.7	2.3	1.3	1.8	4.0	4.4	6.2	3.6	w
	CI	3.2	1.4	3.1	1.8								

注:离子代号同式(4),“w”表示相对丰度<0.1%。

3. NCIMS 谱

脂肪酸钴的 NCIMS 谱有相似的规律,如图 4 丁酸钴的 NCIMS 谱所示,分子离子 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_2]^-$ 为基峰、谱图上观察不到由它而来的碎片离子,这是因为钴的 3d 电子为 3d⁷ 结构有空的 d 轨道,中性分子很容易捕获一个低能热电子成为稳定的阴离子,钴的 β-二酮复合物也表现出类似特征^[11]。令人意外的是在分子离子两侧有高强度的 ±14n 系列峰,EIMS 尤其是 i-C₄H₁₀CIMS 中也观测到 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_2\text{H} \pm 14n]^+$, $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_2 \pm 14n]^+$ 及 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_2 \pm 14n]^+$ 等系列峰。文献^[2]也报道过在 EIMS 中 $[\text{Be}_2\text{O}(\text{OCOR})_2]^+$ 及 $[\text{Co}_2\text{O}(\text{OCOR})_2]^+$ 丢失 CH₂ 和 C₂H₄ (当 R = n - C₂H₇ 时)的事实,但没有本文在 CI 和

NCIMS 中所观察的规则和明显,见表 3。有机质谱中脱除碳烯 $\cdot\text{CH}_2$ 是很少见的,有人认为^[11],通过碳链终端甲基上的氢原子转移到相邻的碳原子上可消除碳烯:



同时,虽可认为在偶电子离子中通过不定位的氢转移可以脱除 $n\text{CH}_2$ 生成 $-n\text{CH}_2$ 系列峰^[12],但 $+n\text{CH}_2$ 系列峰则很难理解,本文对此尚未获得合理的解释或用简单的实验证明 $\pm n\text{CH}_2$ 系列峰的来源。

表 3 Cl 和 NCl 中的 $\pm 14n$ 系列离子丰度(%)

系列 离子 n		[Co ₄ O(OCOR) ₄ H $\pm$ nCH ₂] ⁺ (Cl)				[Co ₄ O(OCOR) ₄ $\pm$ nCH ₂] ⁻ (NCl)			
		C ₂	C ₃	C ₄	i-C ₄	C ₂	C ₃	C ₄	i-C ₄
4	m/z	663	747	831	915	662	746	830	914
	%	5.9	2.4	4.2	2.0	15.4	6.5	3.6	w
3	m/z	649	733	817	901	648	732	816	900
	%	9.5	4.0	4.5	8.1	22.9	5.3	6.1	6.1
2	m/z	635	719	803	887	634	718	802	886
	%	36.8	0.5	4.2	2.0	71.4	29.4	7.3	6.3
1	m/z	621	705	789	873	620	704	788	872
	%	23.5	0.8	3.7	3.2	42.3	4.1	17.6	17.1
0	m/z	607	691	775	858	606	690	774	858
	%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
-1	m/z	593	677	761	845	592	676	760	844
	%	1.5	1.5	49.3	2.0	4.6	4.1	63.6	20.0
-2	m/z		663	747	831		662	746	830
	%		0.6	11.2	1.9		4.1	25.8	7.1
-3	m/z			733	817			732	876
	%			2.8	2.3			10.0	16.1
-4	m/z				803				802
	%				1.8				5.9

三、结 论

1. 中性脂肪酸钴的质谱与其碱式盐相同,最强峰为 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_4]^{++}$, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_4]^{+}$ 和 $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCOR})_3]^{+}$,与配体酸的链长及枝化无关;
2. 离子中钴原子氧化态变化引起奇偶电子离子内部转换使断裂过程复杂化;
3. $i\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$ -CIMS 中基峰为 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_4\text{H}]^{+}$,CIMS 中碎片离子的产生途径与 EIMS 相同;
4. NCIMS 中基峰为 $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_4]^{-}$,没有由它产生的碎片峰,其两侧的强 $\pm 14n$ 系列峰有待进一步研究。EIMS 尤其是 CIMS 也有相同情况。

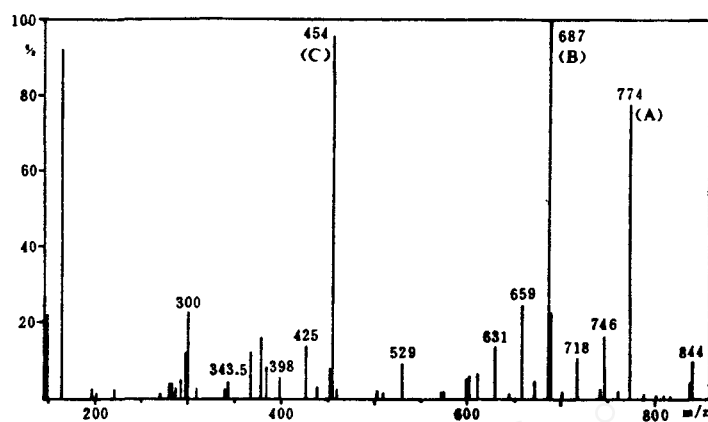


图 1 $\text{Co}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2$ 的 EIMS 谱

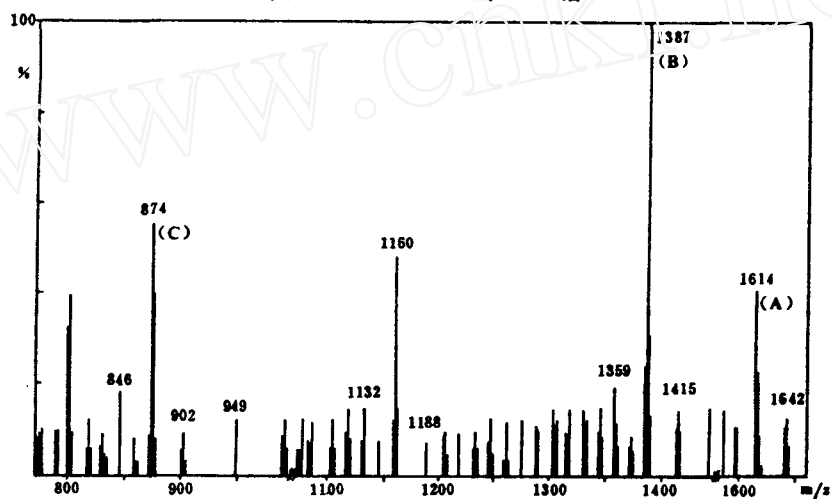


图 2 $\text{Co}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})_2$ 的 EIMS 谱

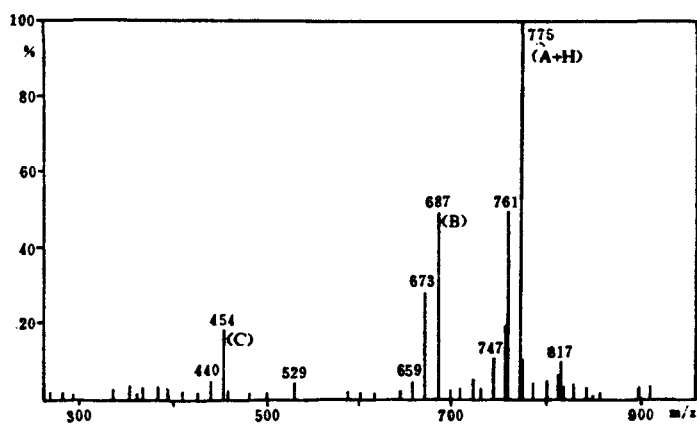


图 3 $\text{Co}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2$ 的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CIMS}$ 谱

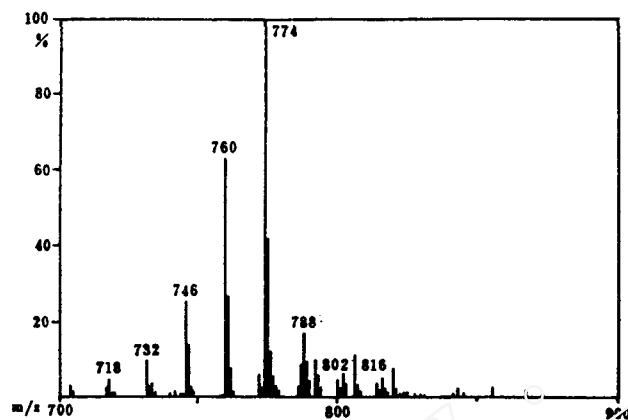


图 4 $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_3$ 的 NCIMS 谱

参 考 文 献

- [1] G. L. Marshall, OMS, 18, 168 (1983)
- [2] J. Charalambous et al., Inorg. Chim. Acta, 14, 53 (1975)
- [3] G. C. DiDonado, K. L. Busch, Inorg. Chim. 25, 1551 (1986)
- [4] H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1786 (1961)
- [5] H. Kambe, ibid, 34, 1790 (1961)
- [6] Yurii S. Nekrasov et al., OMS, 13, 491 (1978)
- [7] H. Budzikiewicz et al., "Mass Spectrometry of Organic Compounds", 663, Holden-Day, INC (1967)
- [8] C. G. MacDonald, J. S. Shannon, Aust. J. Chem., 19, 1545 (1966)
- [9] W. L. Mead et al., Chem. Commun., 573 (1986)
- [10] Victor. A. Sipachev et al., OMS, 15, 195 (1980)
- [11] J. L. Garnett et al., OMS, 13, 591 (1978)
- [12] 中田尚男, 质量分析, 28, 293 (1980)

A Mass Spectrometric Study of Co(II) Salts of Carboxylic Acids

Z. L. Sun, Z. W. Dong, C. H. Lin,

L. Y. Cong, Z. M. Cao

(Dalian University of Technology, Dalian, China)

Received 29, Oct. 1988

Abstract

Neutral cobalt carboxylates are converted into their basic forms in the ion source during vaporization. The three most abundant peaks in EI spectrum of every salt are $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_6]^+$, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_5]^+$ and $[\text{Co}_5\text{O}(\text{OCOR})_6]^+$. The protonated molecular ion in *i*- C_4H_{10} -CIMS is the base peak. NI spectra of cobalt carboxylates are unique in that they are dominated by the base peak of the molecular ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCOR})_6]^-$ and $\pm 14n$ amu peaks on either side of it. The explanation for the formation of ions through gaining and losing multiples of CH_2 units is not yet clear and further investigation is required.