

双(2-乙醇磺基)烷烃三甲基硅基衍生物的质谱规律研究

张志军, 吴弼东, 陈 佳, 林 纓, 谢剑炜

(军事医学科学院毒物药物研究所, 北京 100850)

摘要: 采用电子电离质谱(EI-MS)研究双(2-乙醇磺基)烷烃三甲基硅基(TMS)衍生物的质谱裂解行为。发现该类化合物的分子离子峰很弱,最大的特征碎片为 $[M-CH_3]^+$,其次为 $[M-SO_2CH_2CH_2OSi(CH_3)_3]^+$,二者之间未明显呈现其他特征碎片离子。探讨质谱碎片峰的裂解规律,给出该类化合物的质谱裂解特征,为该类化合物的结构确证提供质谱依据。

关键词: 双(2-乙醇磺基)烷烃; 电子电离质谱(EI-MS); 裂解机理

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2007)03-148-04

Study on *bis*(2-hydroxyethylsulfonyl)alkane TMS Derivatives by Mass Spectrometry

ZHANG Zhi-jun, WU Bi-dong, CHEN Jia, LIN Ying, XIE Jian-wei

(Beijing Institute of Pharmacology and Toxicology, Beijing 100850, China)

Abstract: TMS derivatives of *bis*(2-hydroxyethylsulfonyl) alkane were investigated by electron ionization mass spectrometry(EI-MS). The results show that their molecular ion peaks of all above compounds are weak observed in mass spectra, but the fragment ions $[M-CH_3]^+$ and $[M-SO_2CH_2CH_2OSi(CH_3)_3]^+$ appear with higher abundance ratio. The fragmentation mechanism of the compounds is proposed. The characteristic fragment ion is pointed out to identify the compounds.

Key words: *bis*(2-hydroxyethylsulfonyl) alkane derivatives; electron ionization mass spectrometry(EI-MS); fragment mechanism

虽然《禁止化学武器公约》已经签署,但化学武器的危害仍将长期存在。特别是日军在华遗留的化学武器,以芥子气居多,它们将长期危害着我国人民的身体健康,而且污染环境^[1]。在对公约定限化合物的研究中,分析检测的重点不仅是毒剂原体,而且包括其系列化合物^[2]。双(2-乙醇磺基)烷烃是芥子气系列化合物中倍半芥子

气水解产物变体,是芥子气溯源检测的重要目标化合物之一。同时,双(2-乙醇磺基)烷烃也是高效活性染料乙烯砒的前体,是合成乙烯砒活性染料的重要原料^[3],因此,对双(2-乙醇磺基)烷类化合物的检测具有重要意义。然而,目前对此类化合物的研究却相对较少,商业质谱数据库中,仍缺少相关的质谱数据,对这类化合物的确证造

成了一定的困难。

双(2-乙醇磺基)烷类化合物沸点相对较高,且极性较大,不易汽化,采用硅烷化试剂对其进行衍生化,可以降低其汽化温度,便于 GC/MS 测定。本工作拟采用气相色谱-电子电离质谱联用仪对双(2-乙醇磺基)烷烃三甲硅基衍生物的质谱裂解规律进行研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 5975 气相色谱-质谱联用仪(电子电离源, EI 源); Micromas GCT 气相色谱-质谱联用仪(化学电离源, CI 源); *N*, *O*-双三甲硅基三氟乙酰胺(BSTFA); Merck 公司产品。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱实验条件 色谱柱: J&W DB-5MS 石英毛细柱(25 m × 0.20 mm × 0.33 μm); 进样口温度: 280 °C; 升温程序: 50 °C 保持 2 min,

以 10 °C · min⁻¹ 升至 290 °C, 保持 4 min; 载气(He)流速: 1.0 mL · min⁻¹; 分流比: 10 : 1。

1.2.2 质谱实验条件 电子电离(EI) 电压 70 eV; 离子源温度 230 °C; 进样方式: 分流进样; 分辨率: 整数质量分辨; 加速电压 988 kV。化学电离(CI) 电压 55 eV; 离子源温度 230 °C; 进样方式: 分流进样; 分辨率: 大于 5 000; 加速电压 2 700 kV; 反应气: 甲烷。

1.3 样品衍生化处理

双(2-乙醇磺基)烷类化合物由实验室合成, 得到双(2-乙醇磺基)乙烷至戊烷共四种, 采用 BSTFA 进行硅烷基衍生化, 其结构通式及相应衍生物示于图 1。

2 结果与讨论

对合成样品进行质谱(CI、EI)分析, 以双(2-乙醇磺基)丁烷为例, 其 CI、EI 质谱图分别示于图 2 和图 3。

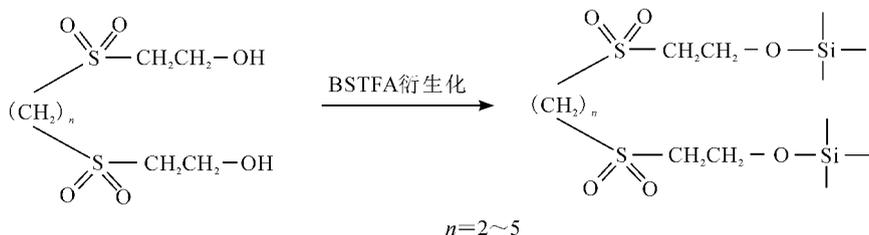


图 1 双(2-乙醇磺基)烷烃结构通式与 TMS 衍生化产物结构

Fig. 1 Molecular structures of bis(2-hydroxyethylsulfony) alkane and TMS derivatives

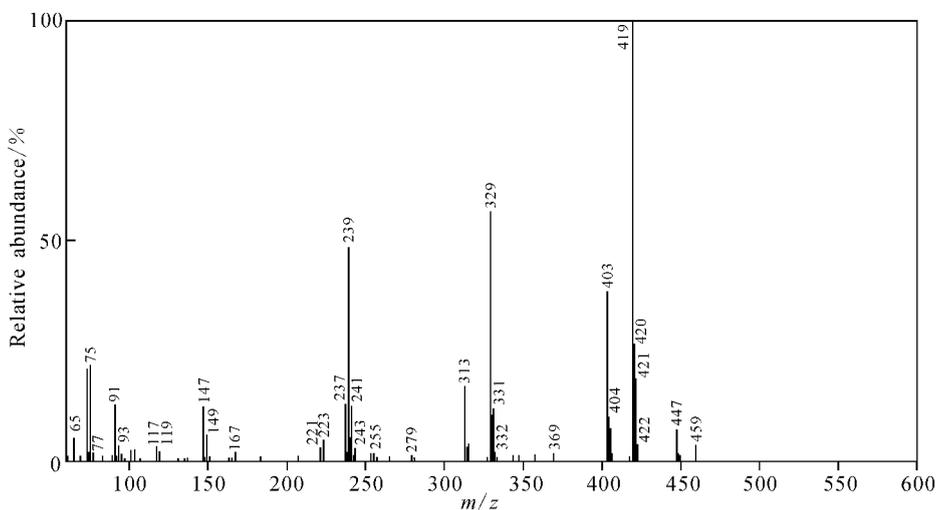


图 2 双(2-乙醇磺基)丁烷三甲硅基衍生物 CI-MS 图

Fig. 2 CI-MS spectrum of bis(2-hydroxyethylsulfony)butane TMS derivatives

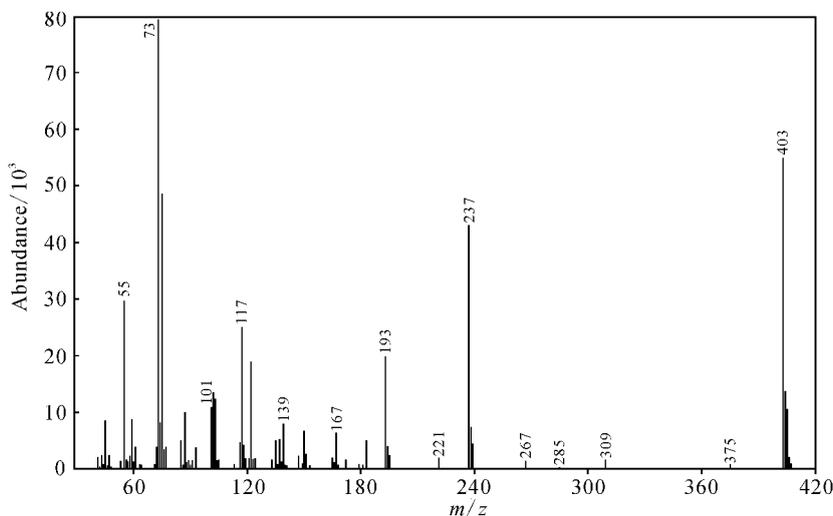


图 3 双(2-乙醇磺基)丁烷三甲硅基衍生物 EI-MS 图

Fig. 3 EI-MS spectrum of bis(2-hydroxyethylsulfonyl)butane TMS derivatives

在图 2 中可明显观察到 $[M+1]^+$ (m/z 419)、 $[M+29]^+$ (m/z 447) 和 $[M+41]^+$ (m/z 459) 系列谱峰与以甲烷为反应气的化学电离方式吻合,基本可以确定检测物相对分子质量 $M=418$,这与化合物双(2-乙醇磺基)丁烷的三甲硅基衍生物分子量相吻合。准分子离子峰 $[M+1]^+$ (m/z 419) 的同位素峰 $[M+3]^+$ (m/z 421) 的丰度约为 16%,其中 ^{30}Si 的天然丰度为 3.4%, ^{34}S 的天然丰度为 4.4%,这与分子中存在两个硫原子和两个硅原子的丰度基本吻合。因此,基本确证此化合物为双(2-乙醇磺基)丁烷的三甲硅基衍生物。对图 3 进行分析,主要裂解方式推断示于图 4。

双(2-乙醇磺基)乙烷至双(2-乙醇磺基)戊烷 4 种 TMS 衍生物的结构及电子电离质谱主要碎片列于表 1。可见,4 种化合物的 EI 质谱图中均未出现分子离子峰,这是由此类化合物的衍生物结构所决定。其中 $[M-\text{CH}_3]^+$ 碎片离子峰丰度较大,个别化合物甚至是基峰,可能受分子

结构中两个硅烷基的位置及数量所影响,为此类物质的结构鉴定提供了重要的依据。

由于此类化合物结构是以中间烷基为中心的对称结构,因此与烷基相连的磺基基团在 EI 源中易产生 $[M-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ 特征碎片,而在 $[M-\text{CH}_3]^+$ 和 $[M-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ 之间几乎没有呈现丰度较大的碎片。该特征为此类化合物的质谱鉴定提供了依据。

除较简单的碎片 m/z 117、 m/z 73 等以外(见图 4), m/z 193 碎片的解析较为复杂^[4],可能是由碎片 $[M-\text{CH}_3]^+$ 先失去单侧的磺羟乙基衍生化基团后,原双磺间的烷基断裂成亚乙基,并与另一磺基团形成硫氧四元环而形成的(见图 4)。由于烷基的不同,导致形成中间体稳定性难易程度不同,因此在丰度上也呈现出较大的差别,如双(2-乙醇磺基)乙烷中间烷烃本身即为乙基,故更易产生该碎片,呈现了较大的丰度(100%)值(见表 1)。

表 1 4 种双(2-乙醇磺基)烷烃三甲硅基衍生物的 EI 质谱特征碎片和相对丰度

Table 1 Electron ionization mass spectra fragment ions and their abundances of bis(2-hydroxyethylsulfonyl) alkane TMS derivatives

化合物 Compound($n=$)	分子离子(丰度) Molecular ions(abundance)/%	特征碎片离子(丰度) Main fragment ions (abundance)/%
2	390(<1)	73(37.0);117(7.0);165(<1);193(100);209(7.4);375(50.4)
3	404(<1)	73(100);117(49.0);179(40.0);193(<1);223(39.8);389(50.0)
4	418(<1)	73(100);117(31.9);193(26.3);237(53.8);403(68.8)
5	432(<1)	73(61.3);117(7.1);193(12.9);207(<1);251(13.3);417(100)

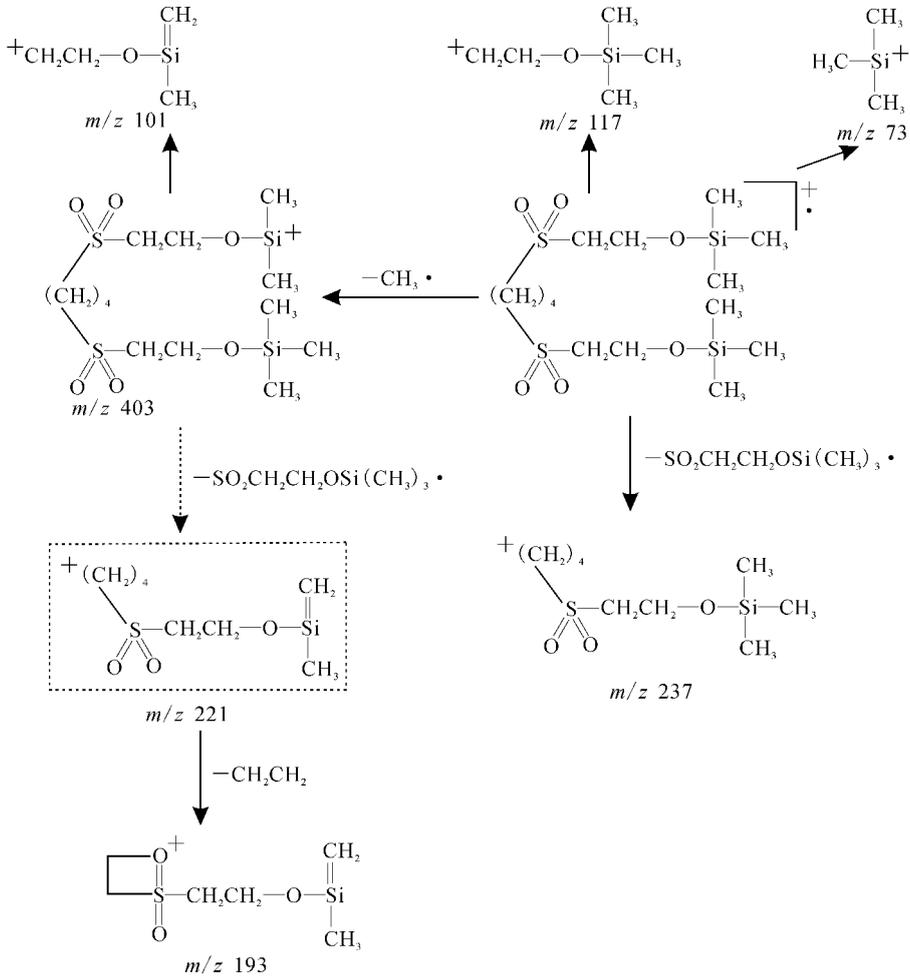


图 4 推测的双(2-乙醇砷基)丁烷三甲基硅基衍生物 EI 质谱裂解机理

Fig. 4 Deduction of electron ionization mass spectra fragmentation mechanism of bis(2-hydroxyethylsulfony)butane TMS derivatives

3 结论

本工作采用气相色谱-质谱(EI)法研究了双(2-乙醇砷基)烷烃衍生物的质谱裂解规律。表明该类化合物质谱图中基本未呈现分子离子峰,其最大的特征碎片为 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$,其次为 $[\text{M}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$,二者之间也基本未明显呈现其他特征碎片离子。

参考文献:

[1] 何跃忠,丁日高. 日本遗弃在华化学武器造成人员伤亡的有关问题(2)[J]. 中国危重病急救医学,

2005, 17(9):513-514.

[2] 于惠兰,陈志升,刘景全,等. 高效液相色谱-大气压化学电离质谱分析双[2-羟乙基]砷[J]. 质谱学报, 2005, 26(4): 211-214.

[3] WRIGHT C W, SEIFERT J J, GODLESKI S A, et al. Synthesis of vinylsulfones: the United States, 6995287 [P]. 2006-02-08.

[4] PRETSCH E, BUHLMANN P, AFFOLTER C. Structure determination of organic compounds tables of spectral data[M]. 荣国斌,译. 上海:华东理工大学出版社,2002, 353-354.