

三环己基锡羧酸盐的质谱研究

张法义 谢庆兰 郑健禹 贺水济 黄承义
(南开大学中心实验室)

[摘要] 本文研究了一系列三环己基锡羧酸盐的质谱, 利用高分辨及亚稳扫描进行了碎片离子结构与断裂规律的分析, 并确定了该类化合物的质谱裂解机理。

文献中^[1]曾报道过三环己基氢氧化锡和三环己基碳酸锡的质谱, 前者有一个质荷比大于分子离子峰的离子峰, 表明在高真空条件下三环己基氢氧化锡迅速脱水缩合成双三环己基锡氧化物。三环己基氢氧化锡的分子结构是一种以 OH 为桥键的聚合物, 而三环己基硫酸锡和三环己基氨基酸锡中^[2], 没有分子离子峰和大于分子离子峰的离子峰, 表明它们是四面体结构的四价锡单体化合物。同时还观察到丰富的同位素峰和氢转移现象。本文报道了三环己基锡衍生物的质谱。研究了这一系列化合物的结构及质谱断裂规律。

实 验 部 分

实验所用化合物均为本室合成^[3,4]结构见表 1。

表 1 化合物 ROCH₂COOSnCY₃

No.	R	No.	R	No.	R	No.	R
1		2	CH ₃ -	3	-CH ₃	4	-CH ₃
5		6		7		8	
9	Cl-	10	Br-	11	I-	12	NO ₂ -
13		14		15			

仪器: 实验用仪器为 VG 公司的 ZAB-HS 高分辨质谱仪和 HP 公司产 HEWLET-PACKARD5988A 四极质谱仪。

实验条件: EI 源 70eV, 200℃, 常温直接进样, 低分辨 1000, 高分辨 10000。

1991 年 1 月 26 日收

表2 ROCH₂CO₂SnCy_n的化合物质谱数据

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#
M ⁺	0 (520)	0 (534)	0 (534)	0 (534)	0 (622)	0 (588)	0 (554)	0 (551)	0 (554)	0 (598)	0 (646)	0 (565)	0 (590)	0 (570)	0 (570)
(M-83) ⁺	100 (437)	100 (451)	100 (451)	56.1 (451)	88.2 (539)	51.3 (505)	100 (471)	100 (471)	100 (471)	50.0 (515)	30.8 (563)	64.6 (482)	71.4 (507)	100 (487)	74.0 (487)
(M-2x83) ⁺	0 (354)	0.2 (368)	1.2 (368)	17.3 (368)	0.4 (456)	0.4 (422)	0 (388)	0.5 (388)	0 (388)	0.4 (432)	0 (480)	0 (499)	0 (423)	0.8 (404)	0 (404)
(M-3x83) ⁺	33.5 (271)	15.7 (285)	27.1 (285)	50.3 (285)	7.9 (373)	8.8 (339)	11.4 (305)	27.7 (305)	24.5 (305)	6.8 (349)	12.2 (397)	61.6 (316)	9.6 (341)	61.7 (321)	44.4 (321)
R-OSn ⁺	36.0 (213)	13.2 (227)	21.5 (227)	16.6 (227)	15.2 (315)	23.4 (281)	30.8 (247)	18.5 (247)	19.8 (247)	4.9 (291)	8.8 (339)	10.3 (258)	33.4 (283)	19.3 (263)	26.9 (263)
R ⁺	35.1 (77)	21.2 (91)	8.2 (91)	38.6 (91)	8.8 (179)	2.1 (145)	4.4 (111)	4.4 (111)	13.3 (111)	3.2 (155)	18.8 (339)		6.1 (147)	9.0 (127)	16.0 (127)
ROCH ₂ COSn ⁺	63.3 (255)	18.4 (269)	22.4 (269)	22.0 (269)	22.8 (357)	42.1 (323)	63.2 (289)	28.2 (289)	46.7 (289)	8.0 (333)	14.0 (381)	19.0 (300)	43.2 (325)	11.2 (305)	15.5 (305)
HOSn ⁺ (137)	74.3	23.7	31.3	42.3	15.8	23.1	25.8	48.5	43.1	14.3	32.0	24.3	23.4	53.9	70.8
CISnCy† (321)					64.5	30.6	4.6	3.9	16.8						
ⁿ CISnCy† (323)					24.6	42.1	1.6	1.6	6.1						
HSnCy† (287)	4.0	7.7	12.1	50.1		5.1	43.7	22.0	33.1	23.7	1.9	3.8	10.6	2.3	2.9
(285)					3.9	8.0	22.9	11.8	20.5						
CISn ⁺ (155)					18.9	12.9	16.0	7.9	10.9						
ⁿ CISn ⁺ (157)					6.9	4.5	5.6	2.9	4.6						
SnCy ⁺ (203)	49.2	15.8	8.8	66.2	70.7	16.2	16.0	16.5	33.1	54.9	18.8	12.2	26.7	13.0	16.3
ROCH ₂ COOH ⁺	26.6 (152)	10.6 (166)	1.9 (166)	20.8 (166)	12.5 (254)	1.6 (220)	1.6 (186)	1.1 (186)	14.1 (195)	4.9 (230)	4.4 (278)	2.5 (197)	10.1 (222)	8.1 (202)	14.3 (202)
ROH ⁺	0 (94)	10.6 (108)	0.8 (108)	8.9 (108)	39.7 (196)	3.8 (162)	3.2 (128)	1.6 (128)	7.2 (123)	4.0 (172)	2.2 (220)	4.3 (139)	0 (164)	3.8 (144)	7.2 (144)
SnCy† (369)	5.5	2.7	2.7	27.3	4.8	2.5	3.1	3.3	5.6	26.8	2.0	3.6	2.9	1.1	1.8
SnCy† (286)	2.9	2.7	5.3	15.4	2.4	1.5	12.8	6.9	11.3	6.8	0	2.2	3.0	1.2	1.3
Sn ⁺ (120)	0	8.3	7.7	44.5	14.5	14.0	13.4	11.4	18.4	17.0	14.7	12.5	15.0	13.0	17.1
HSn ⁺ (121)	0	13.2	13.6	63.2	22.3	20.1	20.2	20.0	30.0	24.3	18.2	18.5	20.9	17.0	21.3
SnC ₂ H† (175)	8.5	2.7	3.3		6.6	4.4	4.8	4.2	8.0	2.2	3.7	2.3	6.2	5.5	5.4
Cy ⁺ (83)	65.3	55.3	18.6	53.6	100	47.9	37.6	38.1	56.2	77.0	61.7	58.5	53.5	36.9	49.4
C ₂ H† (55)	89.0	83.3	36.5	100	100	100	74.7	66.2	88.8	100	100	100	100	80.7	100

注:括号内为质荷比

亚稳扫描方式: B/E, B²/E。

数据处理: VG 11-250 数据系统。

此系列化合物的质谱图中均没有分子离子峰, 有很强的(M-83)⁺碎片峰。化合物的质谱数据见表 2。

2^{*}、5^{*}、10^{*} 三个化合物的高分辨质谱测定, 有助于对碎片离子结构及断裂规律的分析(高分辨数据见表 3)。

对 2^{*}、5^{*}、10^{*} 三个化合物还进行了亚稳扫描。用 B²/E 和 B/E 扫描方式进行前体离子(即母离子)和断裂离子(即子离子)的测定, 进行断裂规律的分析。

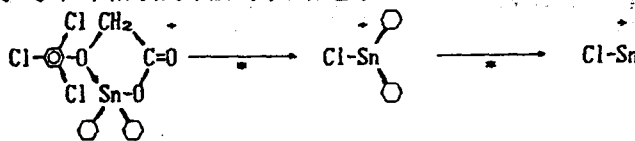
结果与讨论

为讨论方便我们以 5^{*} 化合物为例, 其质谱图见图 1, 断裂规律见图 2。

锡原子有十个天然同位素, 这给分析谱图碎片离子峰带来很大方便, 因此凡含有锡原子的碎片离子峰是一簇峰, 而不是单一峰。图 2 所分析的断裂规律得到了亚稳断裂的证实, 带 * 号的断裂为经亚稳证实的。离子碎片结构的元素组成经过了高分辨测试的证实。表 3 为 5^{*} 化合物高分辨数据。

从表 2 和图 1 能够清楚地看到这类化合物不存在分子离子峰, 说明此类化合物在气态离子状态下是不稳定的, 这可能是由于中心 Sn 原子带有三个环己基, 空间阻力较大, 降低了其结构的稳定性。此类化合物都有很强的(M-83)⁺的峰(有一些是基峰), 即从分子离子断裂掉一个环己基后的离子, 此离子的稳定性是很高的, 这可能是醚的氧原子与锡形成一配键, 具有稳定的五元环结构。图 2 中还能看到 357⁺ 离子具有较强丰度, 即较高的稳定性, 它是由断裂此环己基后形成的另一个五元环离子, 然后发生氢重排生成 HOSn⁺ 离子。

5^{*} 化合物在断裂过程中有 Cl 的重排反应发生, 重排后生成 ClSnCy₂⁺(321⁺)离子。此离子的结构经过了亚稳证实, 高分辨数据和 ³⁵Cl 同位素峰证实了其元素组成。它进一步断裂生成 ClSn 离子。如果苯环邻对位是 H 原子可以重排生成 HSnCy₂⁺ 离子。发生此反应的原因可能是由于与苯环相联的氧原子是给电子基团, 使邻对位基团容易进行反应。



此类化合物的质谱全无分子离子峰, 都有较强的(M-83)⁺碎片峰, 而 SnCy₂⁺ 和 SnCy₂⁻ 离子峰很弱。说明 Sn-O 键比较稳定, 不容易断裂。所有化合物都有很强的 83⁺ 和 55⁺ 的碎片离子峰, 说明环己基和 C₆H₇⁺ 有较高的稳定性, 而化合物中 Sn-C 键比较容易断裂。

结 论

此类化合物的主要断裂途径是先断裂掉一个环己基, 因此都有很强的(M-83)⁺离子

峰,其中心锡原子有一 $\text{Sn} \leftarrow \text{O}$ 配键存在,形成一五元环结构,提高了结构的稳定性。而其他碎片离子大都为该离子继续断裂的结果。所有化合物均无分子离子峰。

表 3 5^* 化合物高分辨数据

M/Z	测量质量	元素组成	误差 ppm	精确质量	M/Z	测量质量	元素组成	误差 ppm	精确质量
539	538.9964	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Cl}_2\text{Sn}$	-1.0	538.9969	196	195.9239	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OCl}_2$	-5.1	195.9249
357	356.8294	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}_2\text{Sn}$	-1.4	356.8299	179	178.9218	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2$	-2.4	178.9222
369	369.1598	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Sn}$	-1.6	369.1604	137	136.9046	SnOH	-2.2	136.9046
373	372.8264	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}_2\text{Sn}$	4.3	372.8248	155	154.8717	ClSn	4.0	154.8711
321	321.0448	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClSn}$	5.0	321.0432	121	120.9099	SnH	-0.8	120.9100
315	314.8174	$\text{C}_8\text{H}_7\text{OClSn}$	-6.0	314.8193	203	202.9895	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Sn}$	5.9	202.9883
285	285.0661	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Sn}$	-1.4	285.0665	175	174.9560	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Sn}$	-5.7	174.9570
286	286.0732	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Sn}$	-3.8	286.0743	120	119.9023	Sn	0.8	119.9022
254	253.9310	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}_2$	2.4	253.9304	83	83.0865	C_8H_{11}	4.9	83.0861

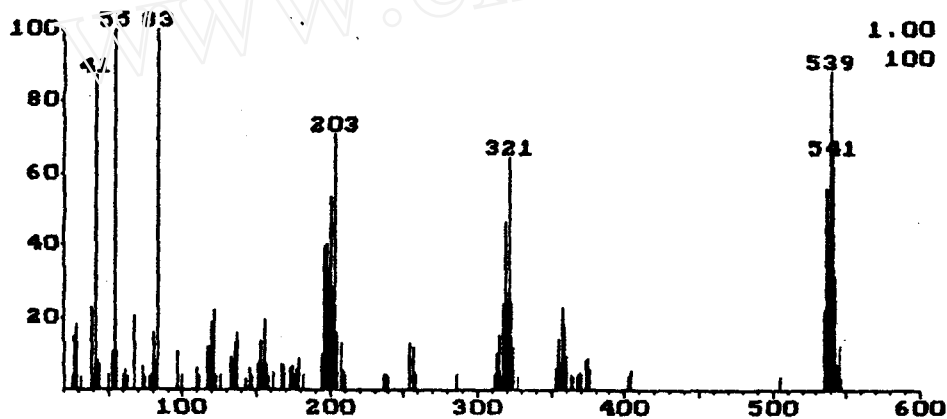


图 1 5^* 化合物质谱图

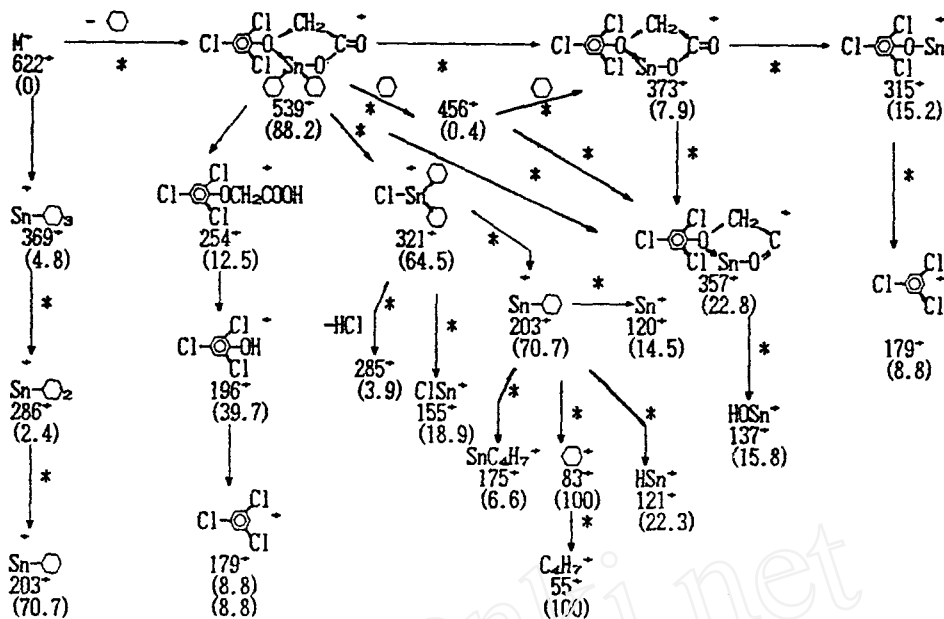


图2 S^+ 化合物断裂规律 (* 为亚稳证实)

参 考 文 献

[1] B. Y. K. HO et al., J. Orgnicet. Chem., 98, 41(1975)
 [2] B. Y. K. HO et al., J. Inor. Chem. 12(7), 1552(1973)
 [3] 谢庆兰、郑健禹、贺水济,有机化学,9, 367(1989)
 [4] 谢庆兰、郑健禹,有机化学, 11, 82(1991)

Studies on Mass Spectra of Tricyclohexyltin Carboxylates

Zhang Fayi, Xie Qinglan, Zheng Jianyu, He Shuiji, Huang Chengyi

(Centre Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071, PRC)

Received 26, Jan. 1991

Abstract

The MS of a series of tricyclohexyltin carboxylates was studied. The relationship between the structures of these compounds and fragmentation principles was analysed by high resolution MS and metastables scan, and the fragmental mechanism was also discussed.