

硫逐磷酸酯和二硫代磷酸酯的质谱研究

朱育芬* 周志浩 刘 卫

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

杨英华** 姜云飞 李 清

(吉林省卫生防疫站, 长春)

本文应用低分辨电子轰击源质谱, 化学电离质谱, 高分辨精确质量测量, 亚稳分析和不同取代基衍生物方法, 研究了十二种硫逐磷酸酯和二硫代磷酸酯的质谱。根据所得数据, 推断并讨论了这些化合物的断裂机理及特征离子的结构。

由于环境污染严重影响人们的健康, 目前有机磷化合物质谱的研究已引起人们的极大关注^[1-4]。Stan 等^[1,4]研究了四十九种有机磷化合物的质谱, 提出了相应的碎裂机理。Damico 等^[2]研究了二十三种有机磷化合物的质谱, 提出了重排离子的形成机理。Cooks 等^[3]研究了 $(RO)_2P(S)OZ$ 化合物在电子轰击下的碎裂过程(包括下列成键反应): (1) $P(S)OZ$ 分子离子重排成 $P(O)SZ$, (2) 磷上取代基之间成键, (3) 由分子离子丢失 SH , (4) 在具有苯氧基的化合物中氢重排形成苯酚离子。

本文研究了十二种硫逐磷酸酯及二硫代磷酸酯的 EI 和 CI 谱。根据谱图特征, 精确质量测量及亚稳分析, 推测其断裂机理, 并讨论了 R 和 Z 基团对分子离子稳定性及碎裂过程的影响。

实 验

在日本 JMS-D300-JMA-2000 双聚焦质谱-计算机系统上完成实验。EI 谱离化电流 300 μA , 电离能 70 eV, 离子源温度 240°C。CI 谱用甲烷作反应气, 离化电流 300 μA , 电离能 200 eV。亚稳分析在 MS-MT03 附件上进行, 用加速电压扫描由子离子寻找母离子。精确质量测量时仪器分辨率约 7000。

所用样品均由南开大学提供。结构经核磁、红外光谱辅助鉴定。

结 果 和 讨 论

表 1、2 分别列出被测的十二种有机磷化合物的结构及 EI、CI 谱中主要离子的质量数及其相对丰度。表 3、4 分别列出了几种典型化合物的主要离子的精确质量数及亚稳分析数据。根据所列数据, 推断了三种不同类型化合物(4, 10 和 12)在电子轰击下的碎裂机理。

1987 年 7 月 30 日收到。* 现在中国科学院广州化学研究所工作。** 现在吉林省进出口商业检验局工作。

表 1 十二种有机磷化合物 $R^1R^2P(S)XZ$ 结构

化合物	分子量	R^1	R^2	X	Z
1	313	CH_3O	CH_3O	O	4-硝基萘-1-基
2	341	C_2H_5O	C_2H_5O	O	4-硝基萘-1-基
3	369	$i-C_3H_7O$	$i-C_3H_7O$	O	1-硝基萘-2-基
4	386	C_2H_5O	C_2H_5O	O	1,6-二硝基萘-2-基
5	414	$i-C_3H_7O$	$i-C_3H_7O$	O	1,6-二硝基萘-2-基
6	391	CH_3O	CH_3O	O	1-硝基-6-溴萘-2-基
7	419	C_2H_5O	C_2H_5O	O	1-硝基-6-溴萘-2-基
8	328	C_2H_5O	C_2H_5O	O	4-甲基香豆素-7-基
9	360	C_6H_5	C_2H_5O	O	4-甲基香豆素-7-基
10	387	C_6H_5	$(C_2H_5)_2N$	O	4-甲基香豆素-7-基
11	343	CH_3O	CH_3O	S	5-硝基萘-1-甲基
12	371	C_2H_5O	C_2H_5O	S	5-硝基萘-1-甲基

表 2 有机磷化合物 EI 和 CI 谱主要离子及相对强度

化合物	分子量	EI 谱主要离子(相对强度 %)	CI 谱主要离子(相对强度 %)
1	313	313(87), 125(100), 114(29), 109(40), 93(23), 79(37), 47(33)	354(2), 342(16), 328(1), 314(100), 313(35), 298(12), 297(22), 284(7)
2	341	341(100), 313(13), 189(30), 175(9), 153(20), 125(38), 114(23), 109(33), 97(42)	370(13), 343(100), 341(45), 225(26), 312(21)
3	369		370(100), 328(24), 286(26), 252(8), 239(11), 188(54), 172(31)
4	386	340(26), 312(15), 284(100), 238(7), 220(8), 201(9), 97(18), 28(15), 125(12)	415(16), 401(1), 387(100), 371(5), 357(8), 340(38), 324(8), 233(10), 199(5), 171(6), 155(5)
5	414	284(29), 234(56), 368(1), 326(2), 313(1), 39(44), 41(100), 42(42)	443(16), 415(100), 373(12), 331(8), 233(12), 199(11)
6	391	347(100), 345(86), 332(35), 330(23), 125(51), 114(15), 113(33), 93(60), 79(33), 63(25), 47(20)	432(6), 430(5), 422(8), 420(7), 394(100), 392(81), 347(49), 345(49), 268(44), 266(92), 250(10)
7	419	421(0.6), 419(0.4), 375(38), 373(36), 319(75), 317(78), 347(15), 345(13), 172(22), 113(46), 97(100)	462(6), 460(8), 450(8), 448(8), 422(100), 420(94), 375(32), 373(26), 295(8), 268(32), 266(22)
8	328		369(5), 357(8), 343(1), 329(100)
9	360	360(82), 185(24), 176(14), 169(43), 157(100), 141(90), 110(13), 91(11), 77(25)	401(4), 389(42), 375(7), 361(100), 360(33), 329(5)
10	387	387(41), 212(87), 196(47), 176(13), 141(23), 72(100)	458(17), 428(3), 416(42), 402(8), 388(100), 356(12)
11	343	343(56), 186(100), 187(52), 140(73), 139(61), 128(40), 114(8), 93(58)	384(2), 372(30), 358(6), 344(100), 327(16), 186(66), 173(11), 171(12), 156(17), 149(10), 150(9)
12	371	371(30), 186(100), 171(6), 157(12), 140(32), 139(38), 128(23), 121(28), 97(20), 93(14)	412(3), 400(14), 372(100), 186(91), 156(13)

表 3 几种化合物 EI 谱中主要离子的精确质量和元素组成

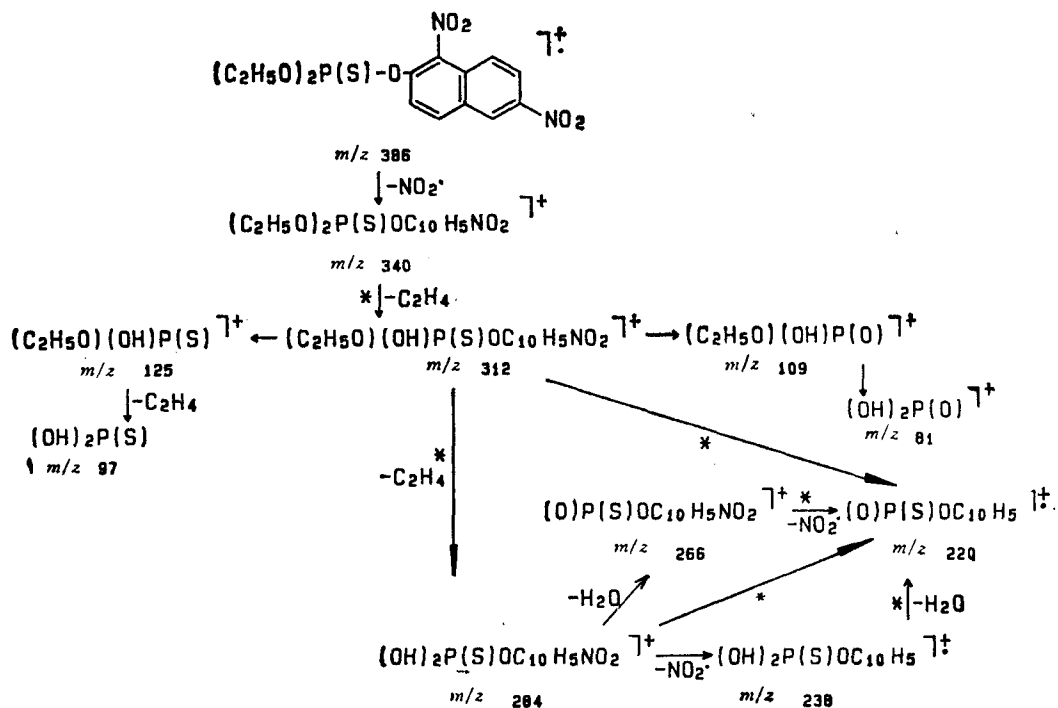
化 合 物	主要离子的质量数	误 差*	元 素 组 成
4	340.0359	-4.8	$C_{14}H_{15}NO_3PS$
	312.0144	4.8	$C_{12}H_{11}NO_3PS$
	124.9839	1.2	$C_2H_6O_2PS$
10	387.1079	2.1	$C_{20}H_{22}NO_3PS$
	212.0656	-0.5	$C_{10}H_{15}NPS$
	196.0862	-2.7	$C_{10}H_{15}NOP$
	176.0474	0.0	$C_{10}H_9O_3$
	72.0309	-0.3	$C_4H_{10}N$
12	371.0394	-2.0	$C_{15}H_{18}NO_4PS_2$
	186.0555	0.0	$C_{11}H_8NO_2$
	184.9882	1.5	$C_4H_{10}O_2PS_2$
	156.9527	-2.0	$C_2H_6O_2PS_2$
	140.0592	-3.3	$C_{11}H_8$
	139.0553	0.5	$C_{11}H_7$
	121.0402	-1.5	$C_4H_{10}O_2P$
7	372.9661	-0.1	$C_{14}H_{15}BrO_3PS$
	374.9642	0.0	$C_{14}H_{15}BrO_3PS^*$
	344.9361	1.1	$C_{12}H_{11}BrO_3PS$
	346.9321	-0.8	$C_{12}H_{11}BrO_3PS^*$

* m. m. u.

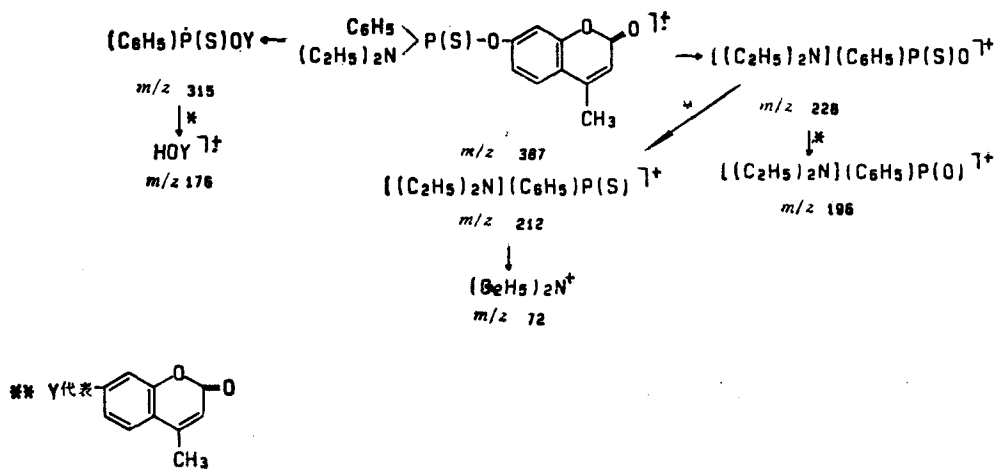
表 4 几种典型化合物主要碎片离子的亚稳数据

化 合 物	子 离 子 → 母 离 子
4	312 → 340
	284 → 312
	220 → 238, 266, 284, 312
10	212 → 228
	196 → 228
	176 → 315
12	186 → 202, 219, 371
	140 → 186, 371
	128 → 157, 185, 371

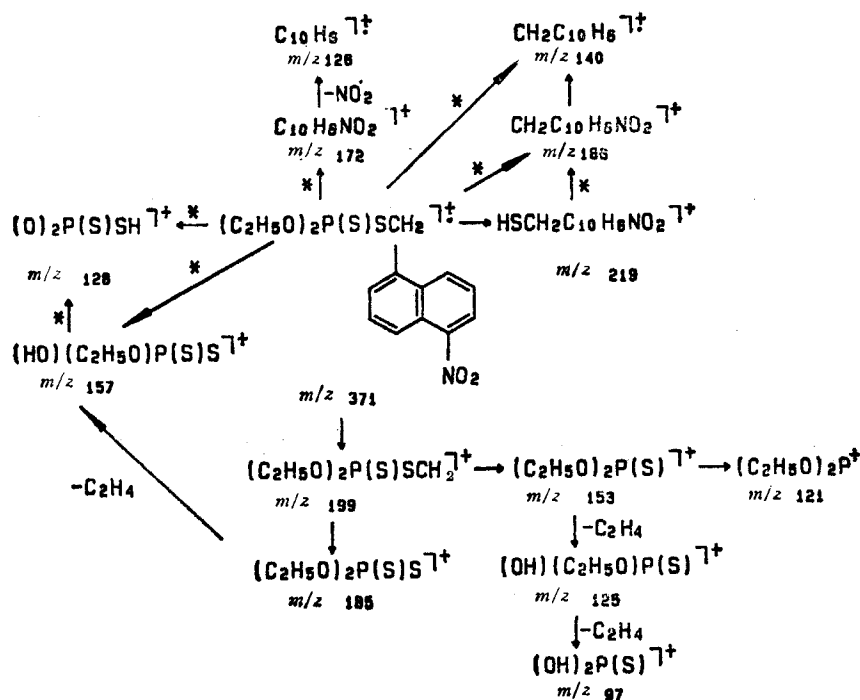
4 的碎裂途径



10 的裂碎途径**



12 的碎裂途径



比较 1 和 6, R^1 和 R^2 基团相同, 当 Z 基团的萘环上只有一个 NO_2 取代基时, 其 EI 谱出现很强的分子离子峰。但当萘环上引进 Br 取代基时, 不出现分子离子峰而出现很强的 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ 离子峰。这种情况在 2, 4 和 7 的 EI 谱中也明显可见, 它们具有相同的 R^1 和 R^2 基团, 当 Z 基团的萘环上只有一个 NO_2 取代基时, 其 EI 谱中分子离子峰为基峰, 但当萘环上引入另一个 NO_2 或 Br 时, 则不出现分子离子峰而出现明显的 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ 峰。

对于 9 和 10, Z 基团相同, R^1 基团也相同, 当 R^2 基团为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 时, 其 EI 谱中分子离子峰的丰度较强(82%), 表明分子比较稳定。分子离子中 P—O 键优先碎裂形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\cdot$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$ 离子, 进一步丢失 C_2H_4 形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{OH}^+$ 离子(基峰)。分子离子异构化, P—S 键断裂, 进一步丢失 C_2H_4 可以形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{OH}^+$ 。 R^2 为 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ 基时, 分子稳定性降低, 其分子离子峰的强度约为 40% 左右。在该化合物中, 以 P—N 键碎裂为主, 形成了丰度很强的 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+$ (100%) 离子。

对于二硫代磷酸酯化合物(11 和 12), 当 Z 基团相同, R^1 和 R^2 为 CH_3O 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 时, S—C 键优先断裂, 而且正电荷保留在 Z 基团上, 形成了丰度很强的 $^+\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)$ 离子(相对丰度为 100%)。它将进一步丢失 NO_2 基团形成 $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6^+$ 离子。

综上所述, 对于 Z 基团为取代芳基的硫逐磷酸酯的 EI 谱是以 P 和连接 Z 基团的 O 之间的键断裂为主, 而在 Z 基团为取代芳基的二硫代磷酸酯中则以 S 和连接 Z 基团上的 C 之间的键断裂为主。

表 1 所列的十二种有机磷化合物的 CI 谱都以 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子的丰度为基峰, 此外, 还出现 $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 和 $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_7]^+$ 离子。在硫逐磷酸酯中, 其 CI 谱表明以 P 和连接 Z 基团的 O 之间的键断裂为主, 而且正电荷保留在 Z 基团上。这点和它们的 EI 谱不同, 后者是当 P—O 键断裂以后, 正电荷保留在 P 基团上。二硫代磷酸酯的 CI 谱以 S 和 Z 基团上的 C 之间的键断

裂为主,正电荷保留在 Z 基团上。此结果与它们在 EI 谱中的行为一致。

参 考 文 献

- [1] Stan, H. J.; Abraham, B.; Jung, J.; Kellert, M.; Steinland, K., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1977**, 237, 271.
- [2] Damico, J. N., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1966**, 49, 1027.
- [3] Cooks, R. G.; Gerrard, A. F., *J. Chem. Soc.(B)*, **1968**, 11, 1327.
- [4] Stan, H. J., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1977**, 237, 104.

A Study on the Mass Spectra of Phosphorothionates and Phosphorodithionates

Zhu Yu-Fen* Zhou Zhi-Jie Liu Wei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Yang Ying-Hua Jiang Yun-Fei Li Qing

(Hygiene Epidemic Prevention Station, Jilin Province, Changchun)

Abstract

The mass spectra of twelve phosphorothionates and phosphorodithionates have been studied by using low resolution EI, CI and high resolution as well as metastable technique. The fragmentation behaviour of the compounds and structure of characteristic ions thus formed have been discussed.