

## ノート

## 有機すず化合物のマススペクトル

杉 本 成 子， 川 端 省 三， 有 銘 政 昭\*

Mass spectra of organic Tin Compounds

Shigeko SUGIMOTO, Shozo KAWABATA and Masaaki ARIME\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance  
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

Mass spectra of organic tin compounds were investigated. They were obtained by in beam-electron impact ionization (IB - EI) or direct inlet-isobutane chemical ionization(DI-CD).

Tin has ten isotopes, so it was easy to know whether a fragment ion contain tin or not.

In the fragmentation of them, priority was given to simple cleavages of Sn-C, Sn-X, Sn-O and Sn-S, then spectra were relatively simple, the carbon chain length, and the distribution of alkyl radical directly combined with tin were easily recognized.

This method was applied to the analysis of several imported organic tin compounds.

- Received June 20, 1985 -

## 1 緒 言

塩化ビニル樹脂の安定剤やその原料、また防かび剤や船底塗料の原料として使用される有機すず化合物のうちで、化学的に单一なものは関税率表第 29・34 号に、そうでないものは、第 38・11 号又は第 38・19 号に分類されることとなる。

しかしこれら有機すず化合物の分析は、クロマト的な分離が簡単な化合物を除くと困難であり、赤外吸収スペクトルもアルキル基による吸収を主体とし

ていて、すずに結合しているアルキル基の数や炭素鎖長の違いをあまり反映しないことから、従来、かなり困難な分析の一つと考えられている。

今回、質量分析計を用いてこれら有機すず化合物の分析を試み、二、三の知見を得たので報告する。

## 2 実 験

## 2.1 試 料

用いた試料を Table 1 に示す。なお、輸入試料以

\* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

外のものは東京化成又は和光純薬製の試薬である。

Table 1 Organic Tin Compounds

Alkyltin	$R_4Sn$	$R : CH_3, C_4H_9, -C_6H_5$
Alkyltin haloid	$R_xSnX_y$	$R : CH_3, C_4H_9, C_8H_{17}, -C_6H_5$ X : Cl, F
Alkyltin hydroxide	$R_3SnOH$	$R : -C_6H_5$
Alkyltin carboxylate	$R_xSnOCR'y$	$R : C_4H_9, -C_6H_5$ O : $CH_3, C_{11}H_{23}$
Bis (Trialkyltin) oxide	$R_3Sn-O-SnR_3$	$R : C_4H_9$
Bis (trialkyltin) sulfide	$R_3Sn-S-SnR_3$	$R : C_4H_9$
Dialkyltin oxide	$-(R_2SnO)_n$	$R : CH_3, C_4H_9, C_8H_{17}$
Imported goods		

## 2.2 装置

日立 M-80 B 型二重収束質量分析計

## 2.3 イオン化法

イオン化法として次の三種を用いた。

### ・電子衝撃法 (Electron Impact, EI)

イオン化電圧 : 70eV

### ・化学イオン化法 (Chemical ionization, CI)

試薬ガス : イソブタン

### ・電解脱離法 (Field Desorption, FD)

試料の導入はイオン化に EI 法を用いる時にインピーム法 (IB), CI 法を用いる時は直接導入法 (DI 法) を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 テトラアルキルすず

Fig. 1 にテトラブチルすず [( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn] の EI 法によるマススペクトル, Fig. 2 にその拡大図を示す。高質量数側にふられる  $m/z$  291を中心とする一群のピークは分子からブチル基が 1 つ取れた形

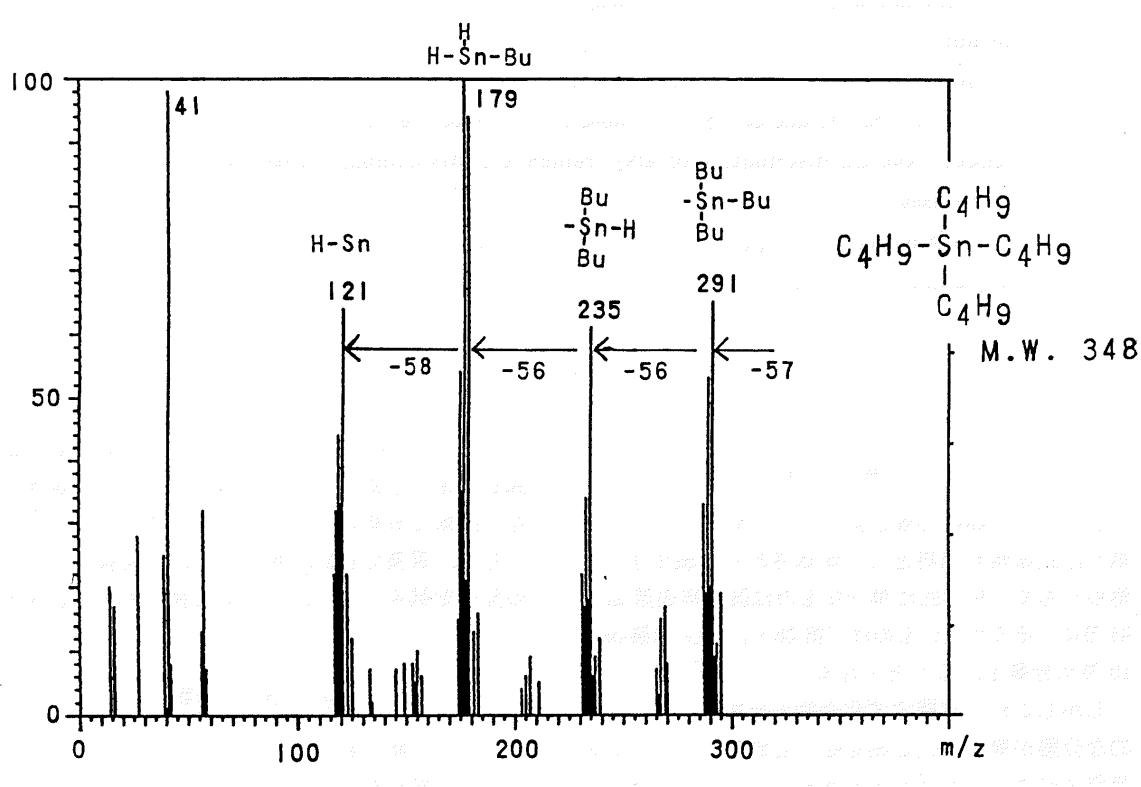


Fig.1 EI-MS of Tetra-n-butyltin

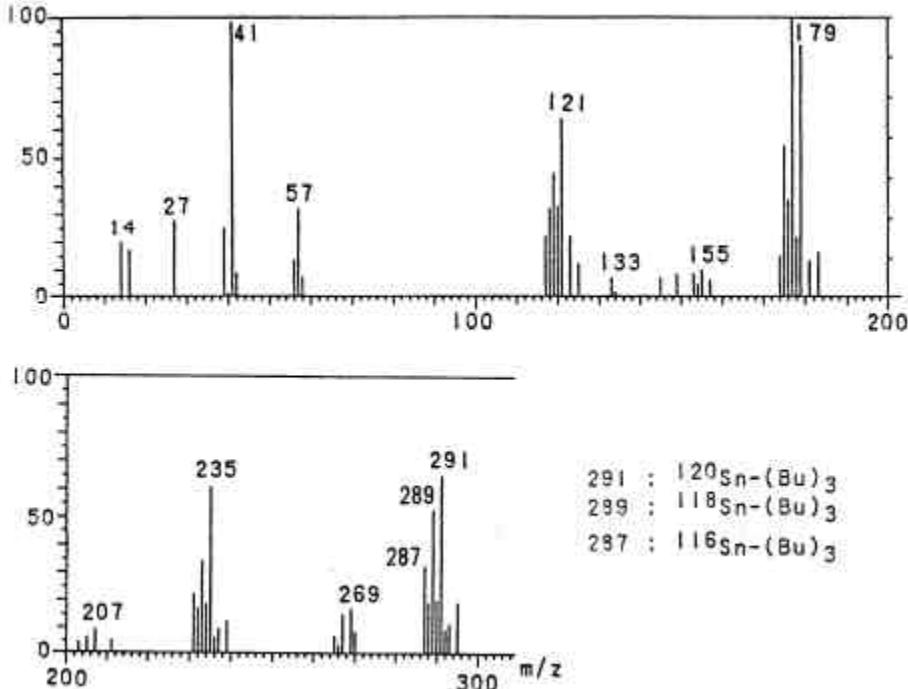


Fig.2 EI-MS of Tetra-n-butyltin

Table 2 Isotopes of Tin

112Sn	1.0 %
114Sn	0.7
115Sn	0.4
116Sn	14.3
117Sn	7.6
118Sn	24.0
119Sn	8.6
120Sn	32.9
122Sn	4.7
124Sn	5.9

確認は容易である。さらに低質量数側にブチル基が 1つづつ取れたイオンが  $m/z 235 : [(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}]^+$ ,  $m/z 179 : [(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}_2]^+$ , すずイオン  $[\text{SnH}]^+$  が  $m/z 121$  にみられ、さらに低質量数側には切れたアルキル基とそれに由来するフラグメントイオンが認められる。

Fig.3 のテトラフニエルすずのマススペクトルも テトラブチルすずの場合と同様の開裂を示しており、 テトラメチルすずの場合も同じである。

このようにテトラアルキルすず化合物は単純なマススペクトルを示すが分子イオンそのものは検出されない。これは一般に疑似分子イオン  $(M + H)^+$  を示すといわれている CI 法でイオン化した場合も 同様であった (Fig.4 及び 5)。

の  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]^+$  である。このようにすずを含むイオンはすず原子が多くの同位体から成っていること (Table 2) を反映した特徴的なパターンを示す、

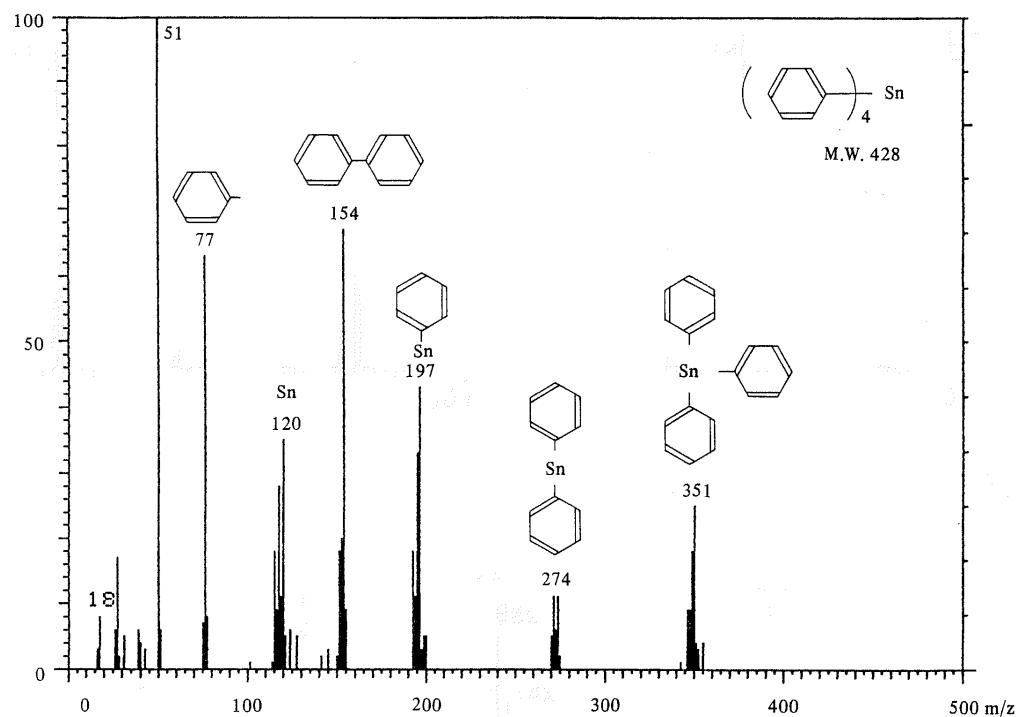


Fig.3 EI-MS of Tetraphenyltin

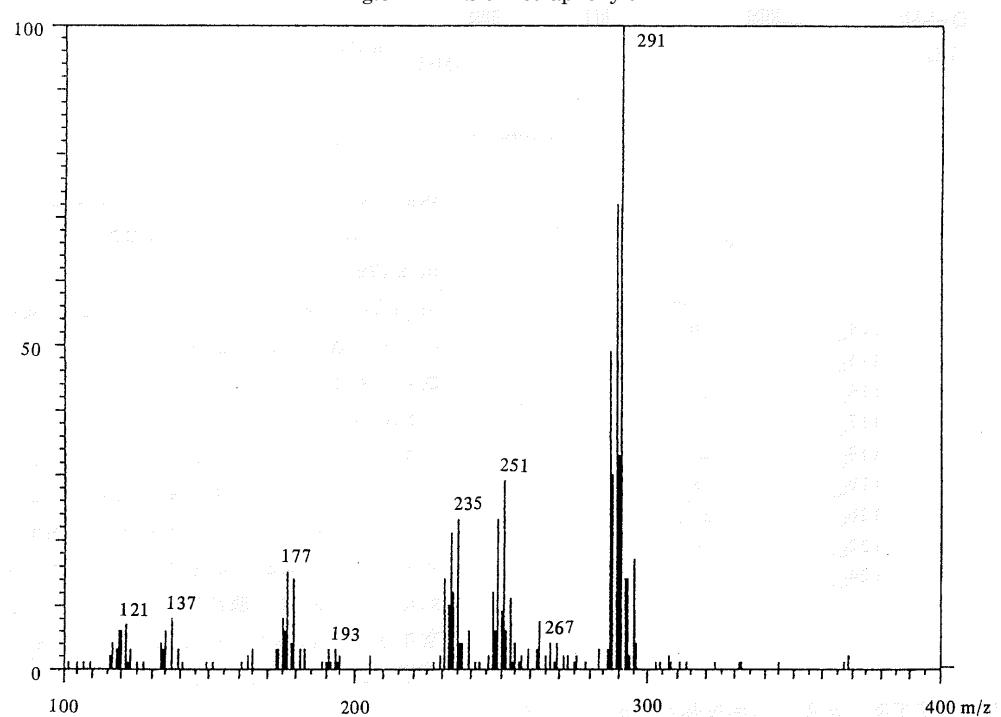


Fig.4 CI-MS of Tetra butyltin

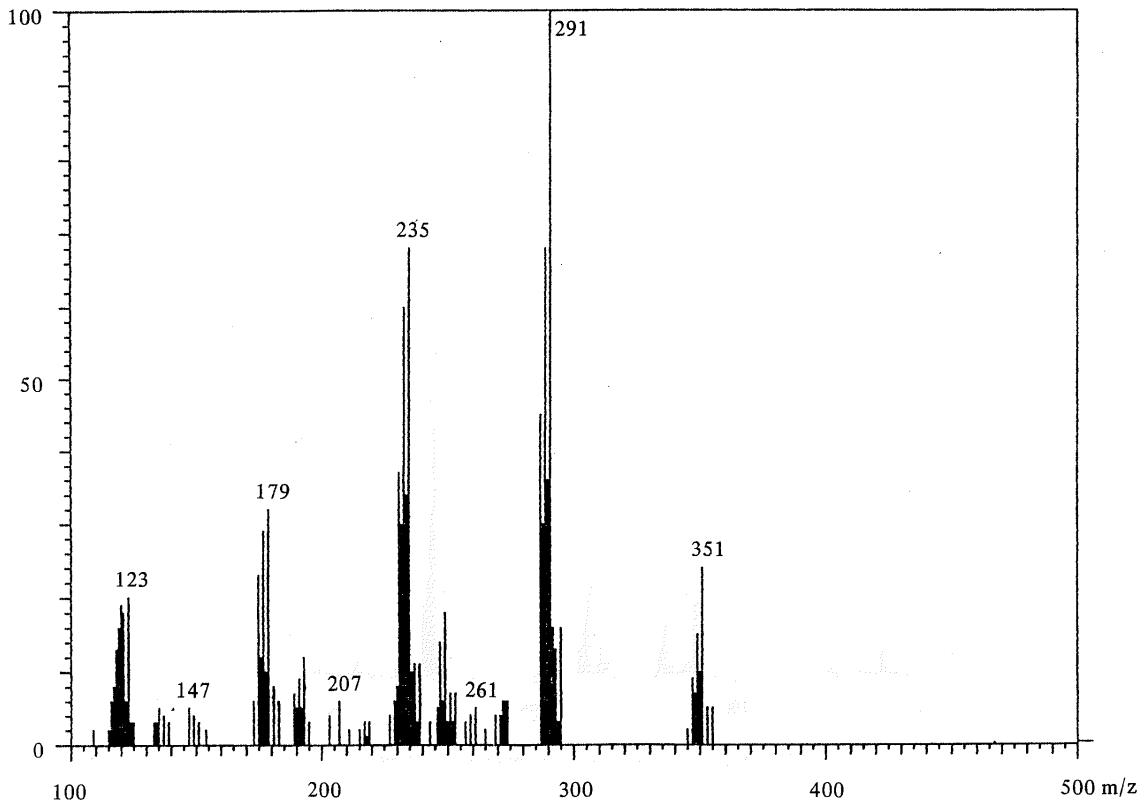


Fig.5 CI-MS of Tetraphenyltin

### 3.2 ハロゲン化すず

すずに結合しているアルキル基の一部がハロゲンと置換したハロゲン化アルキルすずの EI 法によるマススペクトルを Fig.6 ~ 9 に示すが、いずれも強度は弱いものの分子イオンを示している。開裂パターンはテトラアルキルすずの場合と同じく、すずとの結合が順次、切れていく単純なパターンであり、アルキル基、ハロゲンの種類、数を容易に知ることができる。

### 3.3 水酸化トリフェニルすず

水酸化トリフェニルすず [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOH] の EI 法によるマススペクトルでは、m/z 367 に [M - H]<sup>+</sup> が、m/z 138 近くに [SnOH]<sup>+</sup> に由来する同位体ピーク群がみられる (Fig.10)。

### 3.4 カルボン酸アルキルすず

カルボン酸アルキルすずはアルキルすずとカルボン酸との塩であり、赤外吸収スペクトルは通常のカルボン酸の金属塩に類似している (Fig.11 参照)。このタイプのすず化合物の EI 法によるマススペクトルのうち、酢酸トリフェニルすずでは分子イオン (m/z 410) が検出されたが、他の化合物では分子からすずと共有結合しているアルキル基又はイオン結合しているカルボキシル基のいずれか 1 つが取れたイオンが高質量数側に検出される (Fig.12 ~ 13)。

CI 法でイオン化すると疑似分子イオンを示す。

なお、Fig.13 のラウリン酸ジブチノレステのスペクトルで m/z 576 (分子からブチル基 1 つ取れたもの) のピーク群から質量数 28 離れたところに同様のすずを含む同位体ピーク群が存在している (この部分を拡大したものを Fig.14 に示す)。質量数 28

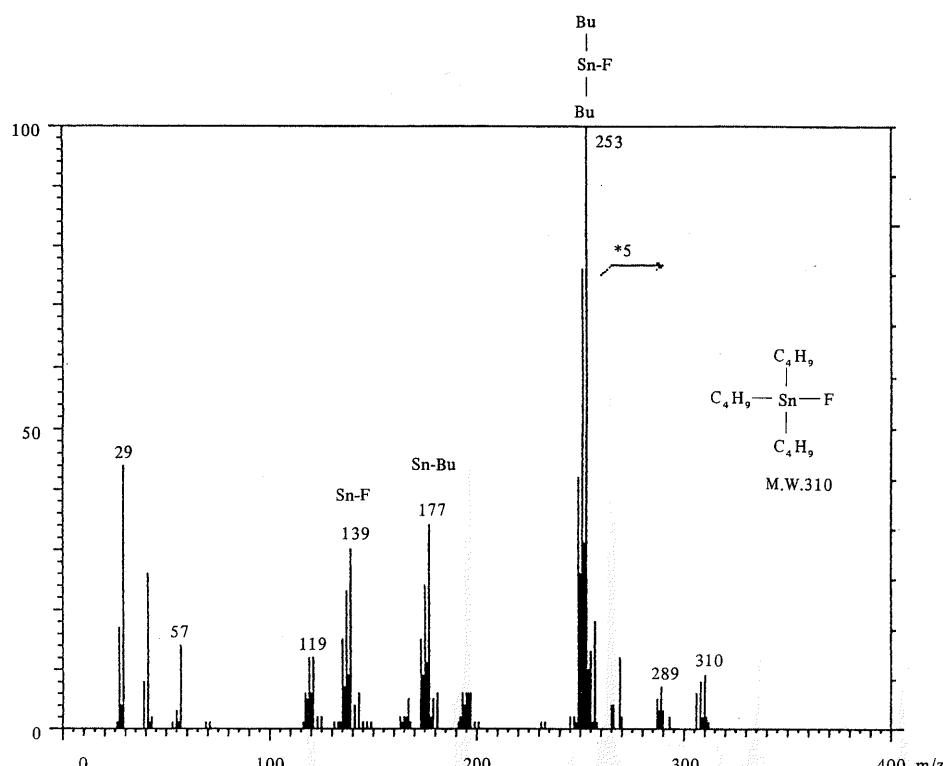


Fig.6 EI-MS of Tributyltin fluoride

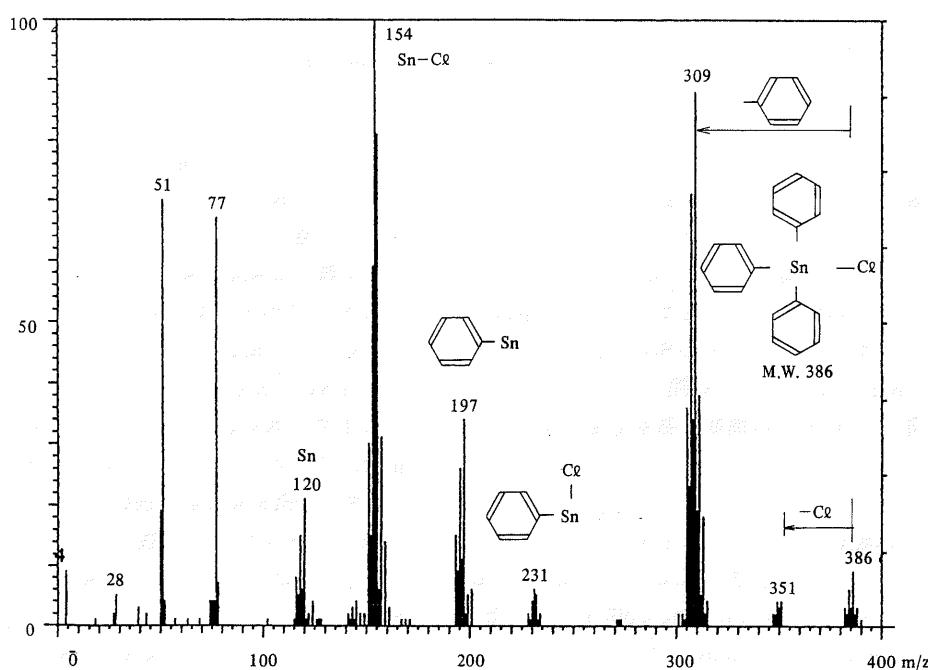


Fig.7 EI-MS of Triphenyltin chloride

## ノート 有機すず化合物のマススペクトル

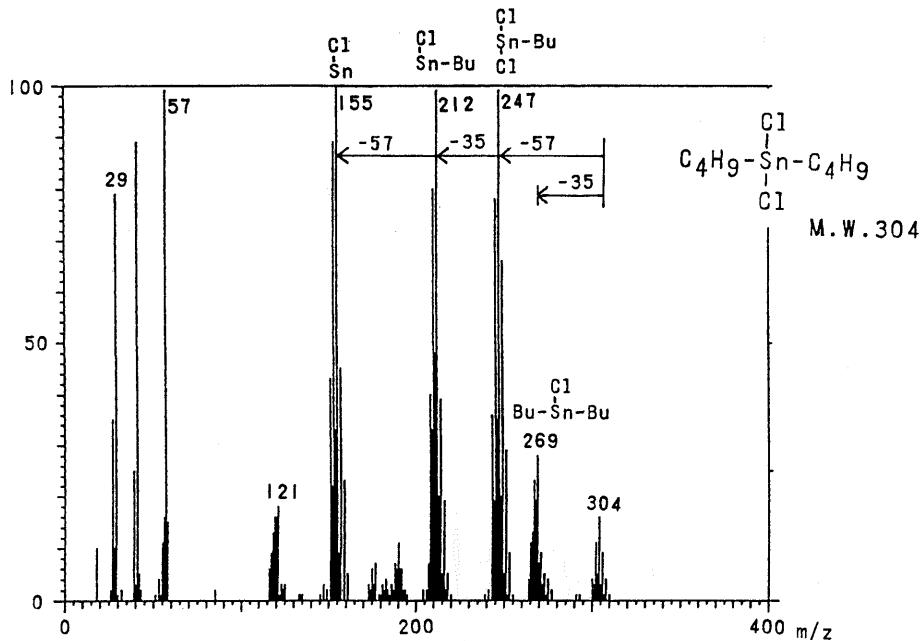


Fig.8 EI-MS of Di-n-butyltin dichloride

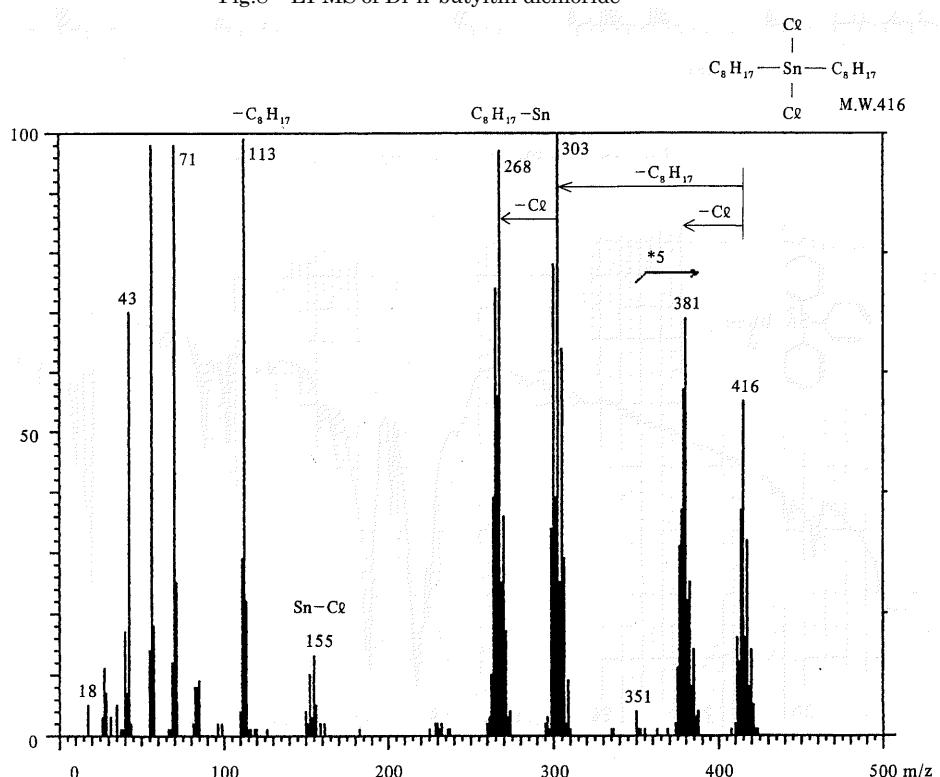


Fig.9 EI-MS of Dioctyltin dichloride

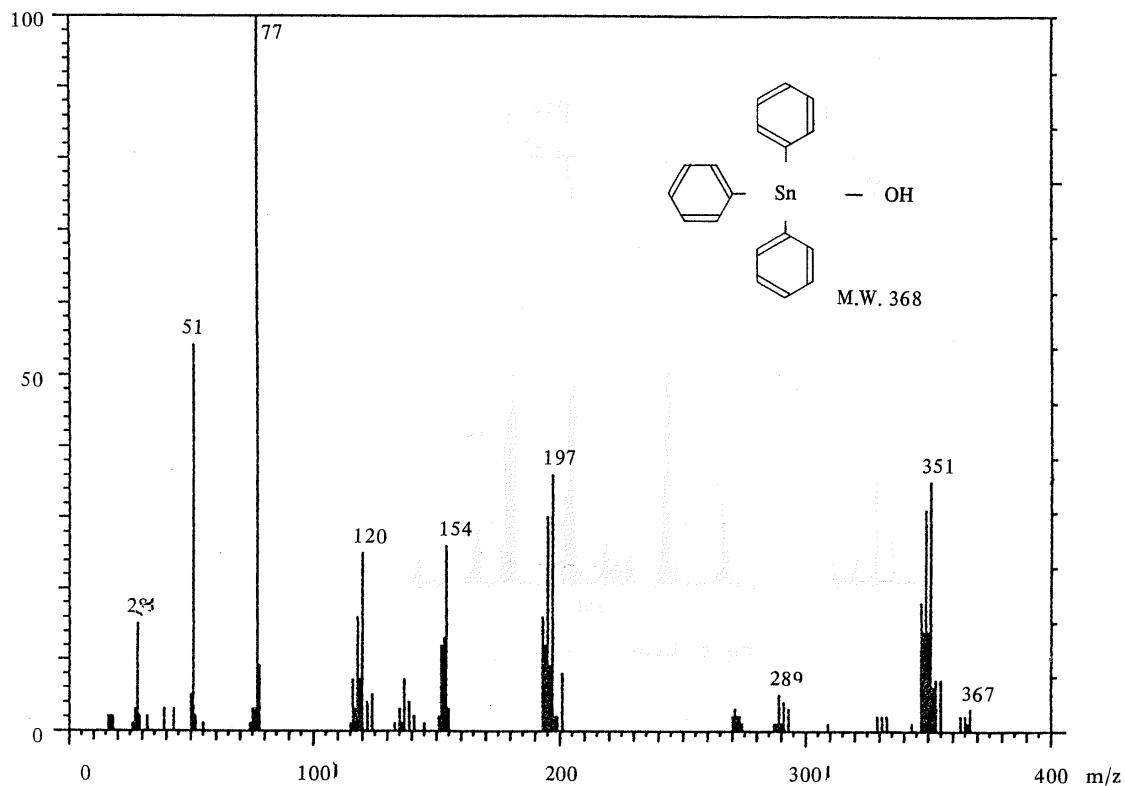


Fig.10 EI-MS of Triphenyltin hydroxide

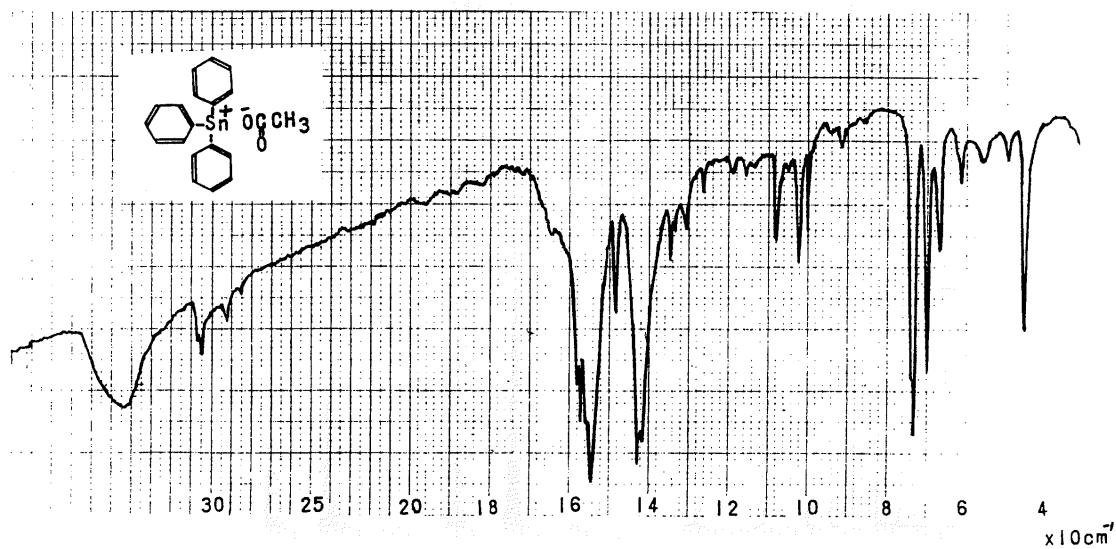


Fig.11 IRS of Triphenyltin acetate

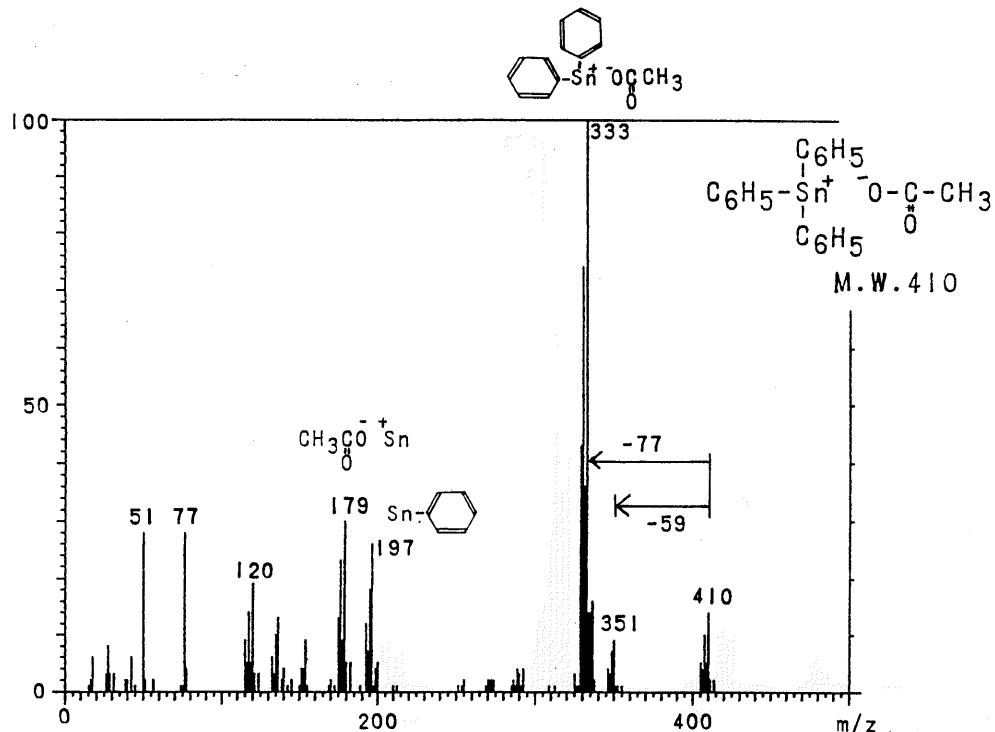


Fig.12 EI-MS of Triphenyltin acetate

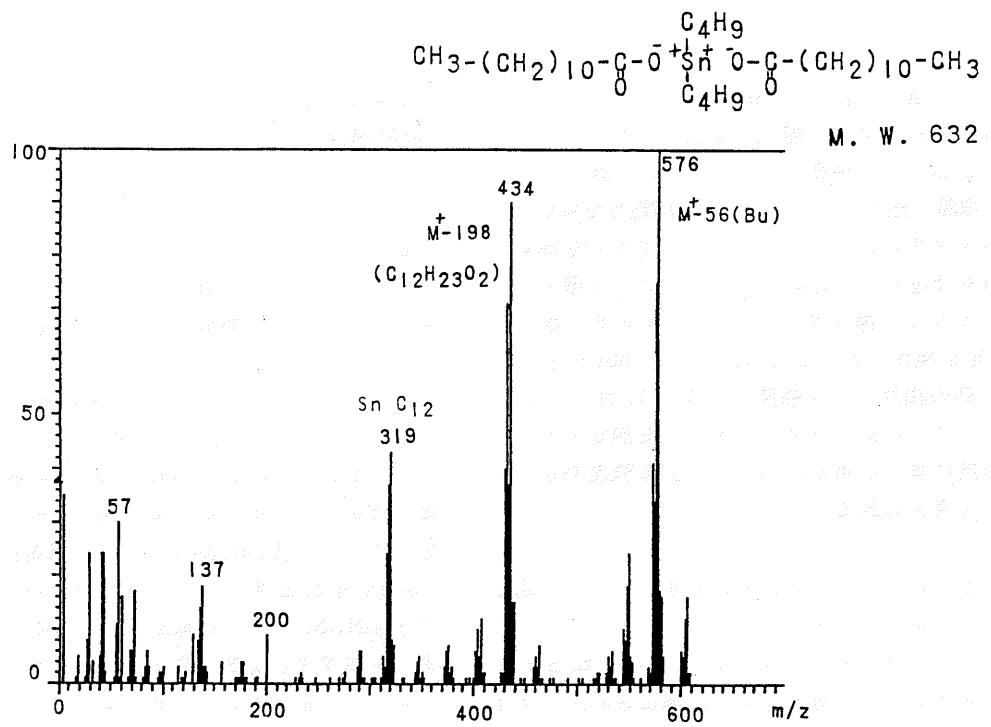


Fig.13 EI-MS of Dibutyltin dilaurate

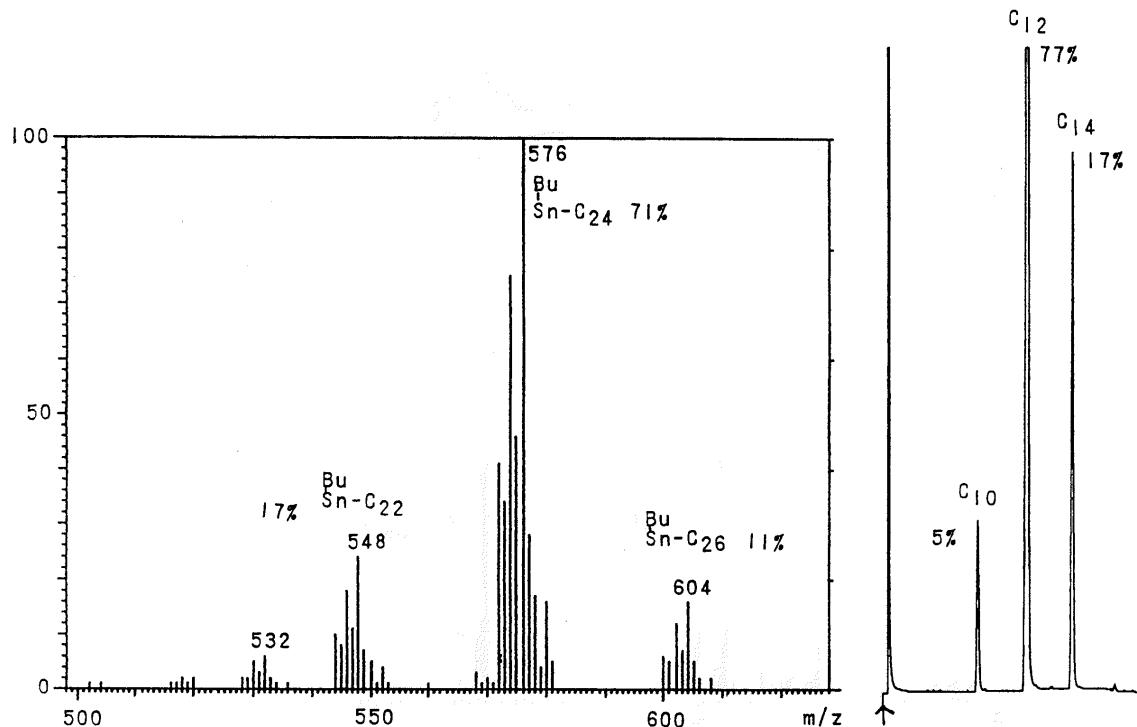


Fig.14 EI-MS of Dibutyltin dilaurate and GC of FA-Me

がエチレン基 ( $C_2H_4$ ) に相当することから、ラウリノ酸以外にカプリン酸 ( $C_{10}H_{20}O_2$ ) やミリスチン酸 ( $C_{14}H_{28}O_2$ ) が存在していることが予想される。試料を塩酸々性でエーテル抽出して酸性分を分取し、メチルエステル化してガスクロマトグラムを測定した結果を Fig.14 に付記するが、カプリン酸メチル 5%，ラウリノ酸メチル 77%，ミリスチン酸メチル 17% を検出した。 $m/z$  548, 576, 604 の各々のピーク群の相対イオン強度、17%，71%，11% とは異なっているが、マススペクトルを測定することで化学的に单一か否かについてもある程度判定できるものと考えられる。

### 3.5 ビス(トリアルキルスズ)オキシド及びスルフィド

ビス(トリアルキルスズ)オキシドの EI 法によるマススペクトルは分子イオンは検出されず、すずと結合しているブチル基 1 つが脱離したカチオンが

高質量側に検出され、それから順次、ブチル基が 1 つずつ取れたイオンが認められる (Fig.15)。

ビス(トリアルキルスズ)スルフィドの EI 法によるマススペクトルはオキシドと同じく分子イオンは検出されず、ブチル基が取れたイオンが検出されるが、オキシドに比較して、Sn - S - Sn の結合が切れやすいことが特徴的である (Fig.16)。

CI 法でビス(トリアルキルスズ)オキシド及びスルフィドのマススペクトルを測定すると  $[M + H]^+$  の疑似分子イオンが検出される (Fig.17 及び 18)。

なお、Fig.17 の  $m/z$  500 ~ 700 の領域を拡大した図を Fig.19 に示すが、 $m/z$  597 を中心とする疑似分子イオン  $[(C_{24}H_{54}Sn_2O + H)^+]$ 、質量数 599， $m/z$  539 を中心とするブチル基が 1 つ取れたイオン  $[(C_{20}H_{45}Sn_2O)^+]$ 、質量数 541] の各々の同位体パターンはすずが 2 原子含まれている場合の特徴的なパターンを示しており、同位体パターンからすず原子の数を知ることも可能である。

## ノート 有機すず化合物のマススペクトル

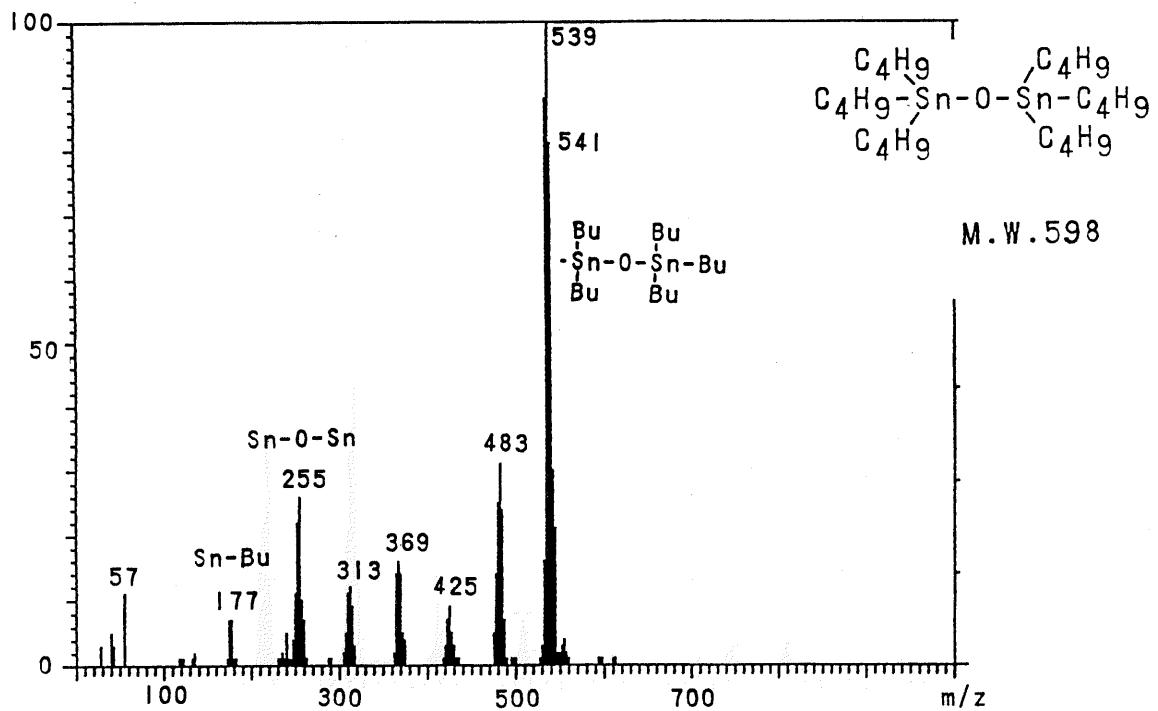


Fig.15 EI-MS of Bis (tri-n-butyltin) oxide

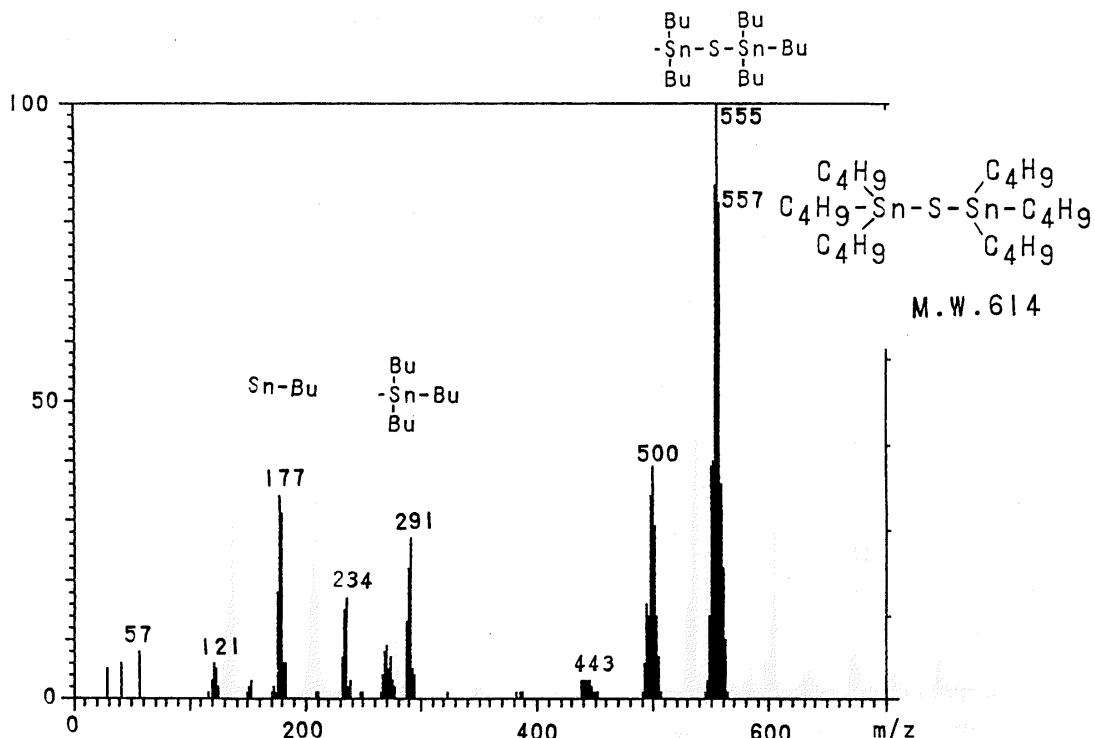


Fig.16 EI-MS of Bis (tri-n-butyltin) sulfide

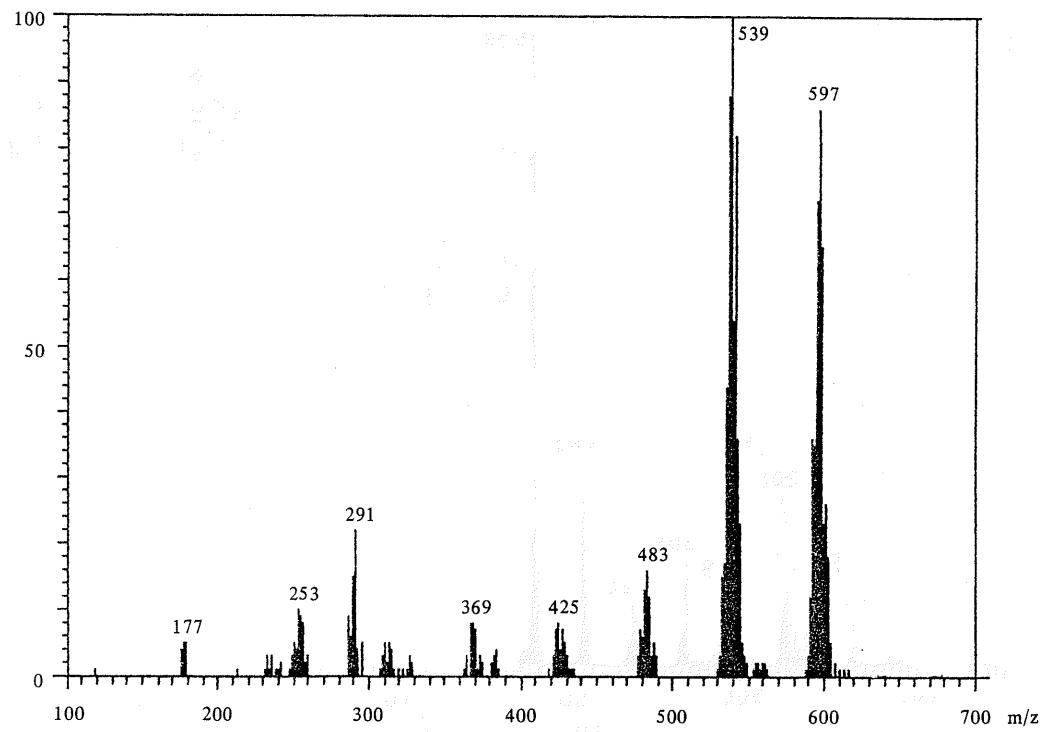


Fig.17 CI-MS of Bis (tributyltin) oxide

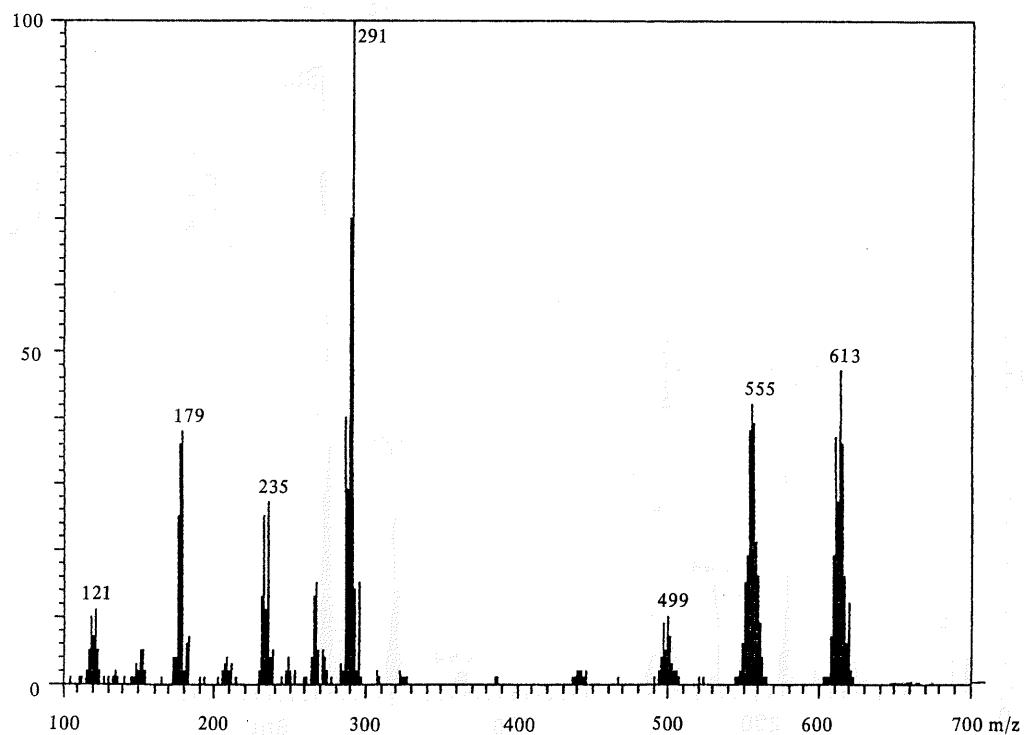


Fig.18 CI-MS of Bis (tributyltin) sulfide

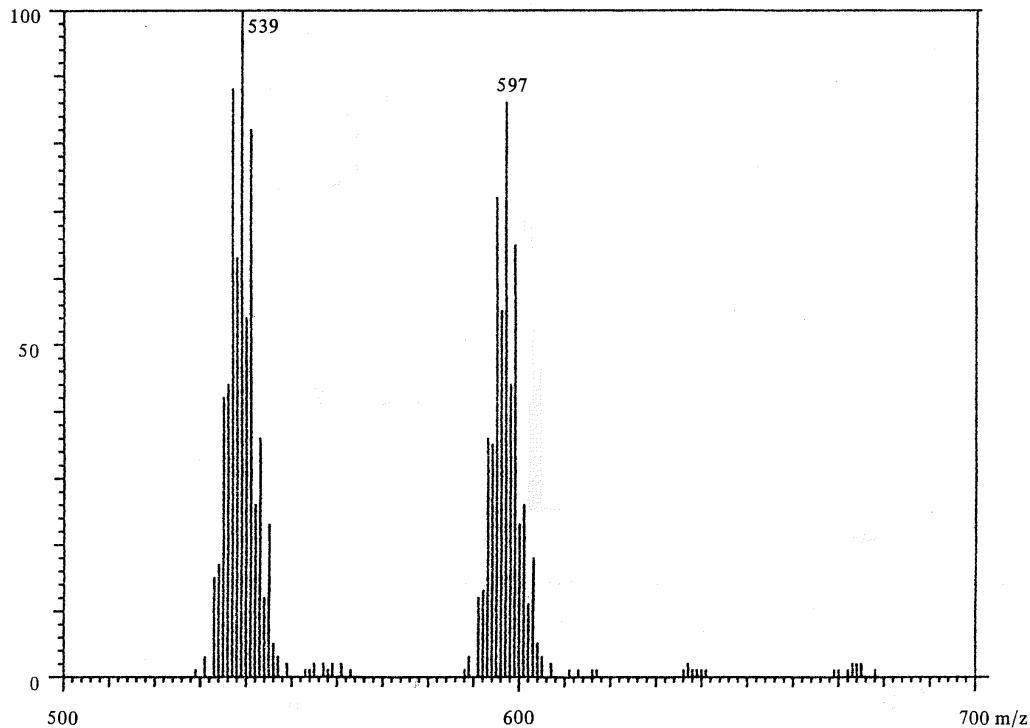


Fig.19 CI-MS of Bis (tributyltin) oxide( $m/z$ 500 ~ 700)

### 3.6 ジアルキルすずオキシド

ジアルキルすずオキシド（アルキル基はメチル基，ブチル基，オクチル基）は EI 法，CI 法とともに全くイオン化できず，ただジブチルすずオキシドについては FD 法でイオン化してマススペクトルを測定できた（Fig.20）。このマススペクトルでは  $m/z$ 691,693 などにピークが認められている。これらはすずの同位体ピークと考えられ，ジブチルすずオキシドが  $R_2Sn = O$  という構造を持っているとした場合の分子量 250 とは大きく異なり， $\{R_2Sn-O\}n$  という構造で  $n$  が 3 の場合の分子量 750 からアルキル基が 1 つ脱離したものに相当している。

ジブチルすずオキシドの構造については，赤外吸収スペクトルの研究から， $\text{---Sn}=\text{O}$  という構造ではなく， $\text{---Sn---O---Sn---O---Sn---O---}\text{n}$  という環状構造であるということは以前から言われている<sup>1)</sup>が，今回のこの結果も

質量分析の面からそれを裏づけるものと考えられる。また文献<sup>2)</sup>では  $n$  の値は製造法によってかなり変化する値であり，3 から 10 の値をとると記載されている。今回，FD 法で測定したうち，ジメチル，ジオクチルすずオキシドはスペクトルを得ることができず，ジブチルすずオキシドだけが三量体を示唆するスペクトルを示したことは，前二者が三量体より大きな多量体であったためかと推定される。

### 3.7 輸入品 A 及び B

A は用途が触媒として輸入された無色透明な液体であり，赤外吸収スペクトルはカルボン酸塩の吸収を示す。このものの EI 法によるマススペクトルは  $m/z$ 295 や  $m/z$ 179 に同位体ピークと考えられる一連のピークを示し，そのパターンからすずの存在が予想される。また  $m/z$ 295 と 239 の質量数の差か

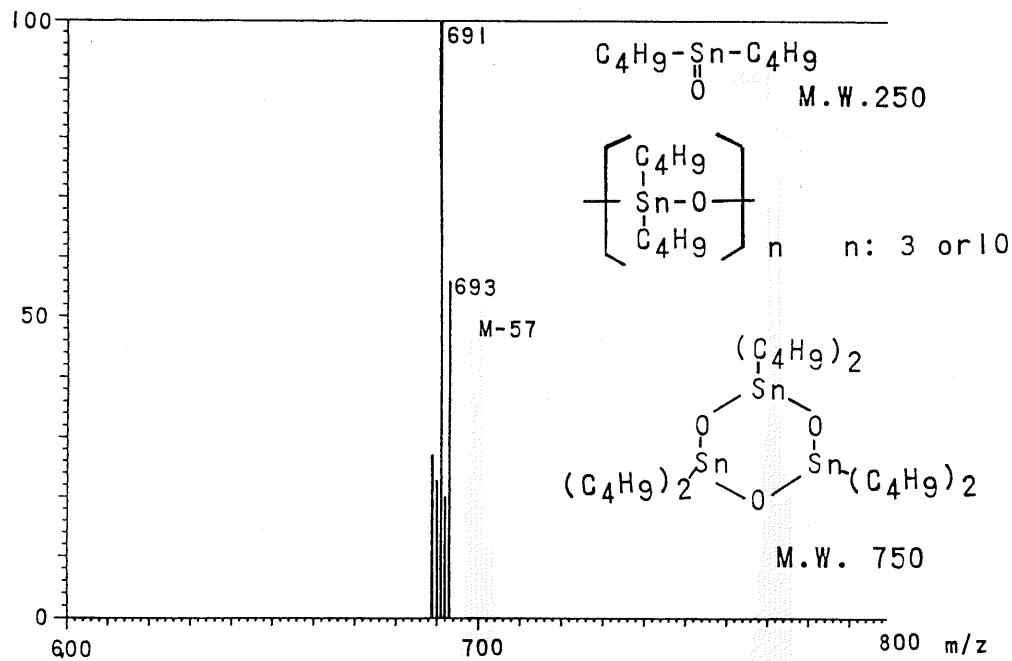


Fig.20 FD-MS of Dibutyltin oxide

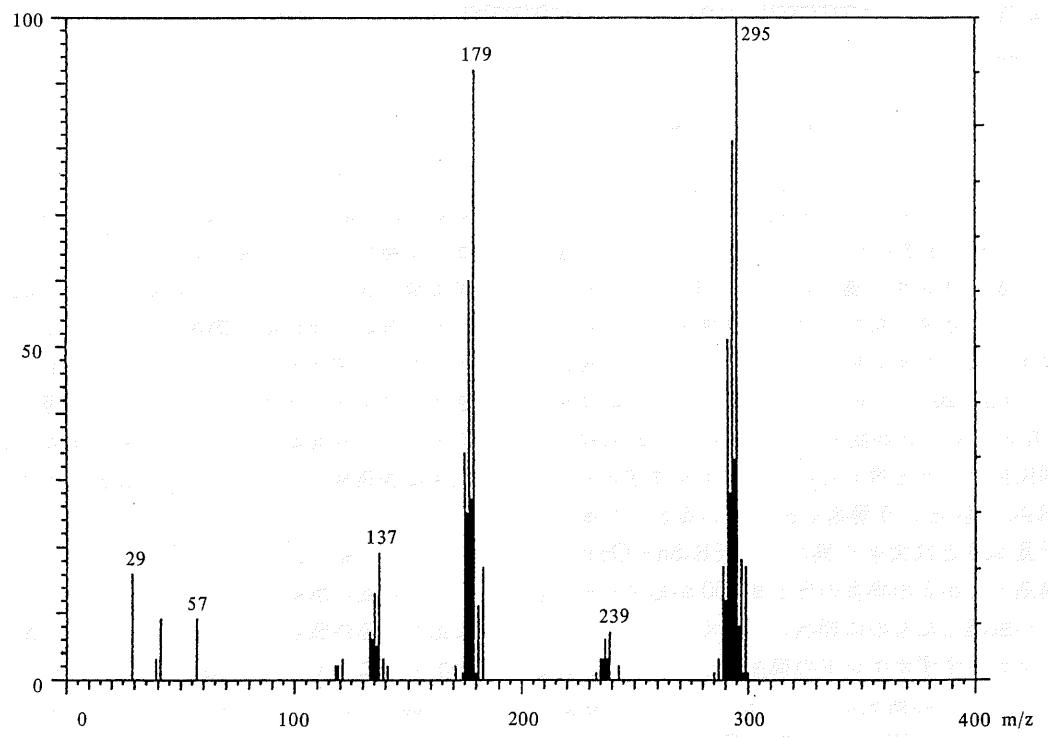


Fig.21 EI-MS of Imported goods A

## ノート 有機すず化合物のマススペクトル

らブチル基,  $m/z$ 179 のピークからすず(質量数 120)と酢酸イオン( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 質量数 59)の塩の存在が考えられ, 全体として酢酸ジブチルすず(分子量 352)が考えられる(Fig.21)。そこで A の CI マススペクトルを測定すると疑似分子イオンを  $m/z$ 353 に示すことから, A は酢酸ジブチルすずと確認され, かつ他の化合物に由来するピークがないことから単一なものと認められる。

B は塩化ビニル樹脂用の安定剤として輸入された無色透明, やや粘ちような液体である。

B の赤外吸収スペクトルはエステル結合を含むことを示しており, 2/NKOH-エタノールでげん化するとアルコール成分として 2-エチルヘキサノール, 酸性分としてメルカプト酢酸が得られる。EI 法及び CI 法によるマススペクトルを Fig.23 及び

24 に示す。CI 法で疑似分子イオン 753 が得られたこと及び EI 法で最も高質量数側のピークが  $m/z$ 639 であることからその差から 1 を引いた 113 がすずに直結しているアルキル基の質量と考えられ, オクチル基( $\text{C}_8\text{H}_{17}$ )と推定される。ここで B を  $\text{Di}(\text{n}-\text{octyl})\text{tin-S, S'-bis(isooctylmercapto)acetate}$  [ $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOCH}_2\text{S})_2\text{Sn}$ ] と仮定して分子量を求めるに 752 となり, これまでの分析結果とも一致する。また, CI 法マススペクトルで認められるフラグメントイオンも上記の構造を満足するところから輸入品 B は化学的に単一の  $\text{Di}(\text{n}-\text{octyl})\text{tin-S, S'-bis(isooctylmercapto)acetate}$  と認められる。

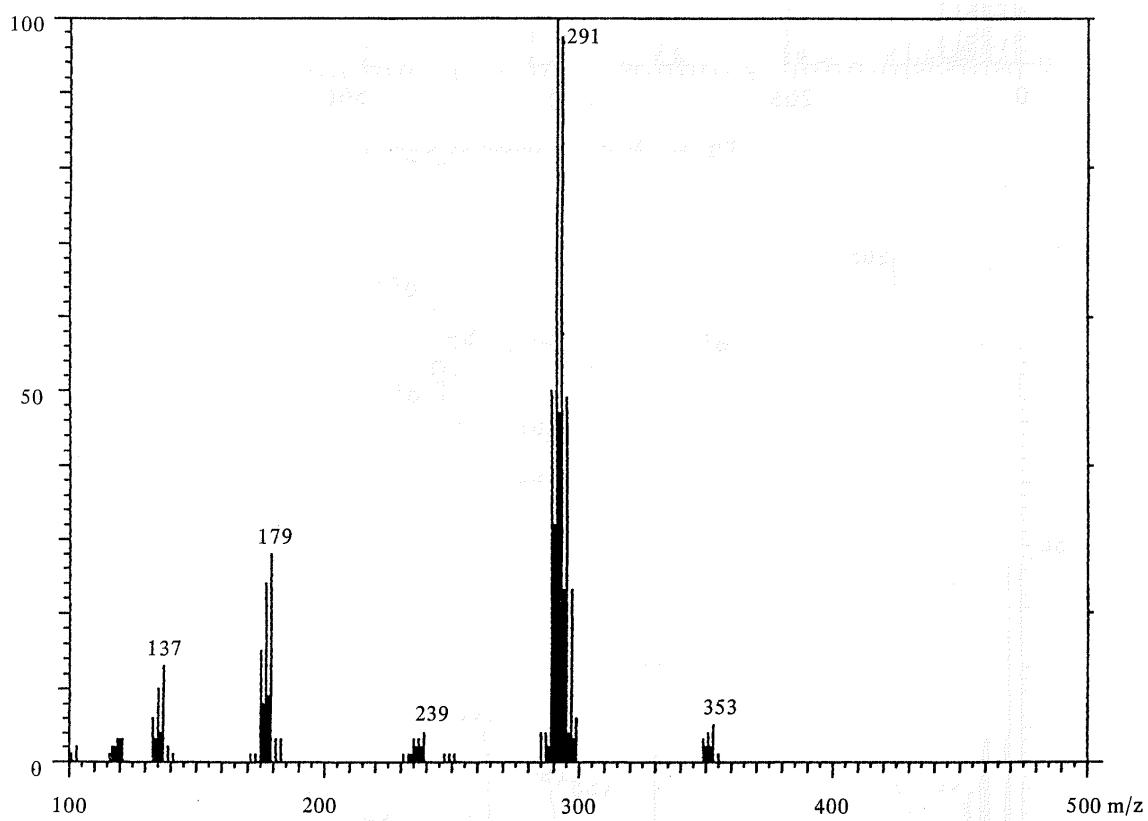


Fig.22 CI-MS of Imported goods A

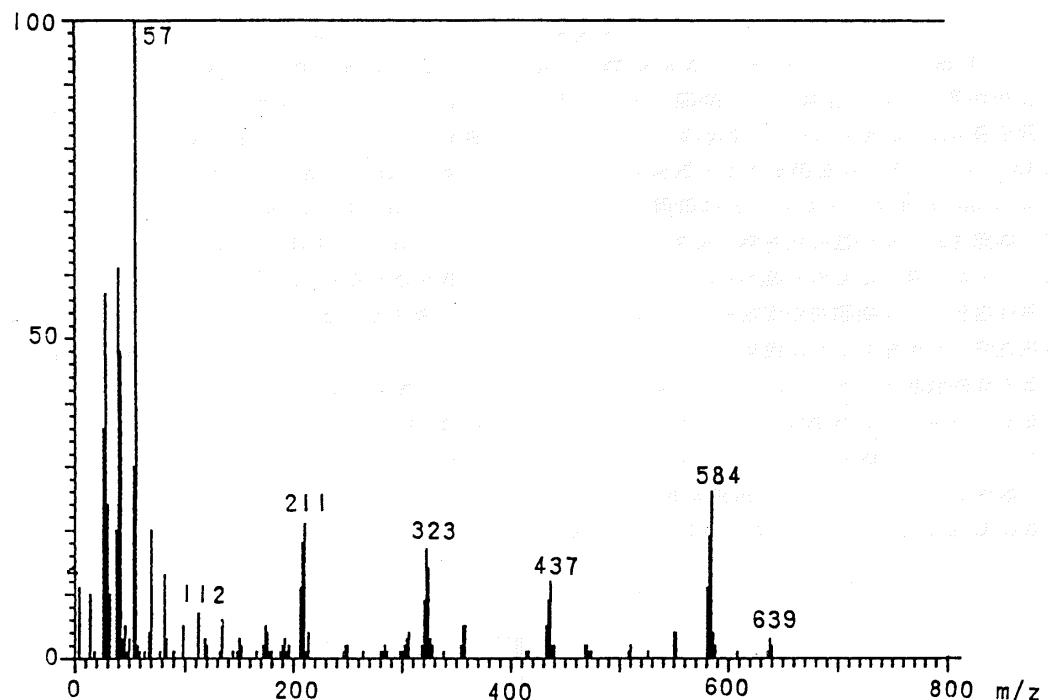


Fig.23 EI-MS of Imported goods B

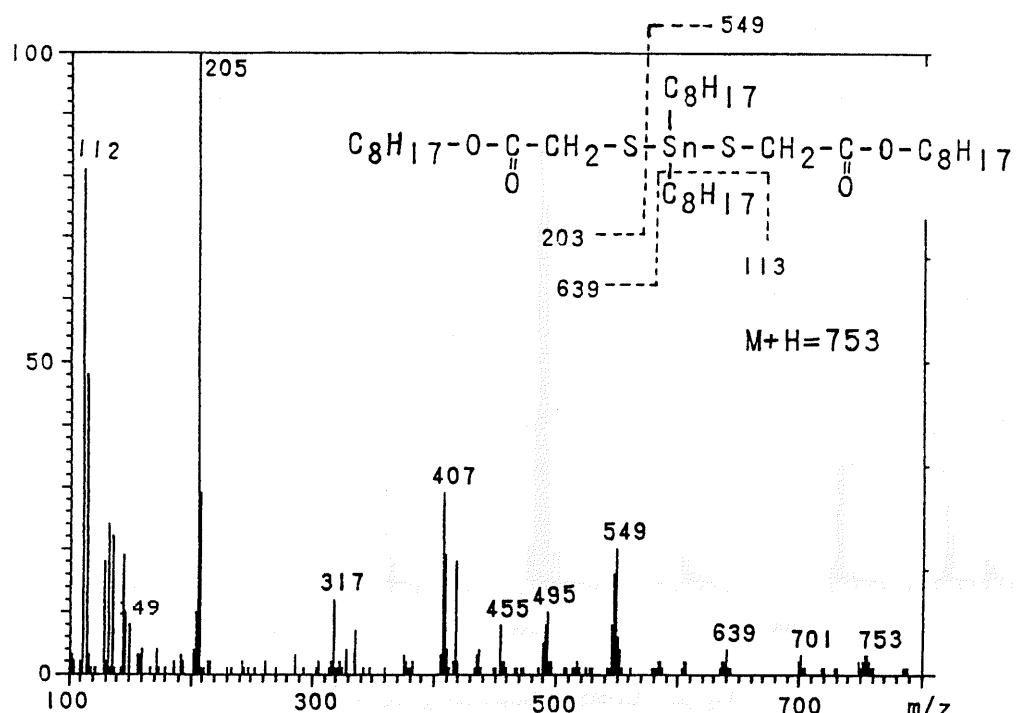


Fig.24 CI-MS of Imported goods B

#### 4 要 約

有機すず化合物のマススペクトルでは、すずが多くの同位体からなっているため、すずを含むイオンの確認は容易である。また、すずとアルキル基、ハロゲン基、カルボン酸基などとの結合が切れる単純

な開裂が優先的に起きるため、スペクトル自体の解析も比較的容易であり、従来、困難であったすずに直結しているアルキル基の炭素数分布についても容易に知ることができる。

(本研究の一部は日本化学会誌に投稿中である。)

#### 文 献

- 1) R.Okawara, D. Webster, E. G. Rochow : J. Am. Chem. Soc., 82, 3287(1960)
- 2) Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology(Second Edition)