

水自由基阳离子与苯及其衍生物反应的质谱研究

杨黄丽^{1,2}, 高校飞², 谭国斌³, 张兴磊², 周 振^{1,3}, 陈焕文^{2,4}

(1. 暨南大学, 质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510630;

2. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

3. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530;

4. 江西中医药大学, 生命样品直接质谱分析研究室, 江西 南昌 330004)

摘要: 研究水自由基阳离子的化学性质对阐释水相化学反应机理有着重要意义。本文研究了在线制备的 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ (m/z 36) 与苯及其衍生物反应的特点。结果表明, 当 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ 与苯 (C_6H_6)、苯甲醚 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)、2, 4-二甲苯胺 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$) 等没有吸电子基团的化合物反应时, 除产生对应的电子转移反应产物 ($\text{C}_6\text{H}_6^{+*}$ (m/z 78)、($\text{C}_7\text{H}_8\text{O})^{+*}$ (m/z 108) 或质子转移反应产物 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}+\text{H})^+$ (m/z 122) 外, 还发现苯酚相关产物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})^{+*}$ (m/z 94)、($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{OH})^{+*}$ (m/z 124) 以及 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOH}+\text{H})^+$ (m/z 138)。同位素标记实验表明, 苯酚相关产物中的 OH 来源于水自由基阳离子。然而, 当 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ 与苯甲腈 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) 或硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 等有强吸电子基团的取代苯反应时, 主要通过取代反应产生 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}+\text{H}_2\text{O})^{+*}$ (m/z 121) 和 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O})^{+*}$ (m/z 141), 并未发现羟基化产物。由以上结果可知, $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ 与底物分子的反应可通过电子转移(底物自由基阳离子)、质子转移(质子化产物)、解离电子转移(羟基化产物)和取代等 4 个过程发生, 这可能与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ 存在 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+-\text{OH}$ 和 $[\text{H}_2\text{O}:\text{OH}_2]^{+*}$ 2 种互变结构有关。本研究推测, 苯环上的吸电子基团有利于 $[\text{H}_2\text{O}:\text{OH}_2]^{+*}$ 结构的存在, 从而发生取代反应, 当苯环上没有吸电子基团时, 苯环上的富电子体系有利于 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+-\text{OH}$ 结构的存在, 而质子转移结构中的羟基自由基可以将苯氧化成苯酚, 该结果有助于阐明苯及其衍生物与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ 相关的化学反应过程。

关键词: 水自由基阳离子; 苯及其衍生物; 质子转移结构; 两中心三电子结构; 质谱

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0482-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0146

Study on Reaction of Water Dimer Radical Cation with Benzene and its Derivatives Using Mass Spectrometry

YANG Huang-li^{1,2}, GAO Xiao-fei², TAN Guo-bin³, ZHANG Xing-lei², ZHOU Zhen^{1,3}, CHEN Huan-wen^{2,4}

(1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd, Guangzhou 510530, China; 4. Mass Spectrometry Laboratory for BioSample Analysis, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: Study of chemical properties of water radical cations is of great significance for elucidating related reactions process. In this paper, the reaction characteristics of $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ prepared online with several benzene derivatives were investigated. The results showed that, when $(\text{H}_2\text{O})_2^{+*}$ reacted with aromatic compounds without electron-withdrawing groups, such as benzene (C_6H_6 , 78 u), anisole

($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 108 u) and 2,4-dimethylaniline ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, 121 u), the corresponding phenol product ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})^{+\bullet}$, m/z 94), ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{OH})^{+\bullet}$, m/z 124) and ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOH}+\text{H})^+$, m/z 138)) were observed, accompanied with the production of electron transfer (ET) products ($\text{C}_6\text{H}_6^{+\bullet}$, ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O})^{+\bullet}$) or proton transfer (PT) product ($(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}+\text{H})^+$). Isotope labeling experiments proved that OH in corresponding phenol products was originated from $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$. Interestingly, when $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ reacted with substituted benzenes bearing strong electron-withdrawing group, such as benzonitrile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, 103 u) and nitrobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 123 u), the main products were the radical substituted adducts ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}+\text{H}_2\text{O})^{+\bullet}$ (m/z 121) and ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O})^{+\bullet}$ (m/z 141), respectively, without phenol products or substituted benzene radical cation were noticed. It was obvious that the reaction between $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ and the substrate occurred through four competing processes: (a) electron transfer (ET) reaction, in which aromatic compounds release an electron to $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ to form an aromatic radical cation; (b) proton transfer (PT) reaction in which aromatic compounds get a proton derived from the dissociation of $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$; (c) dissociative electron transfer (DET) reaction, accompanied with the electron transfer process, C—H bond cleavage and C—OH bond formation; (d) radical substitution reaction in which a radical cation adduct consisting of aromatic molecule and H_2O generates. It was speculated that the diverse reactivity of $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ was owe to its two interchange structures ($(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+-\cdot\text{OH}$ and $[\text{H}_2\text{O}:\cdot\text{OH}_2]^{+\bullet}$) generates. It was proposed that the electron withdrawing groups on the aromatic ring would benefit for the existence of two-center and three-electron structure of $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ and induced the radical substitution reaction. In contrary, compounds without electron withdrawing groups or bearing electron donating groups on the aromatic ring would contribute to the presence of proton transfer structure of $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ (containing H^+ and $\cdot\text{OH}$) and facilitate the C—OH bond formation. This study will help to elucidate the chemical reaction processes involving benzene or substituted benzenes and $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$.

Key words: water radical cations; benzene derivatives; proton transfer structure; two-center and three-electron structure; mass spectrometry

关于水的化学研究一直备受关注^[1-7],尤其是水分子相关的小团簇研究,如中性水小团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ^[8-10]、质子化水小团簇 $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+$ ^[11-15]、以及水自由基阳离子小团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n^{+\bullet}$ ($n \leq 10$)等^[16-19]。 $(\text{H}_2\text{O})_n^{+\bullet}$ 作为水高能辐射的产物,在水相关化学反应中,电荷和自由基的传递起着重要作用。其中,水二聚体自由基阳离子 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ ($n=2$)^[19-22]作为理解电离水化学动力学的最小模型受到重点关注。

关于 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ 的研究主要集中于其光谱特性或结构特点^[21, 23-26]。大量的理论计算和实验证明了 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ 存在2种结构^[15, 23, 27],即 H^+ 结合的质子转移结构和 $\text{O}-\text{O}$ 结合的两中心三电子($2c3e$)结构,但与这2种结构相关的反应特性研究则较少。从 $(\text{H}_2\text{O})_2^{+\bullet}$ 结构上看,其与底物分子 M 的反应可通过3个竞争过程发生^[23]: a) 经过电子转移过程(ET)形成 $\text{M}^{+\bullet}$ 和2分子中性水($2\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{H}_2\text{O})_2$);

b) 经过质子转移过程(PT)产生质子化的底物分子 $(\text{M}+\text{H})^+$ 和 $\cdot\text{OH}$; c) 经过解离电子转移过程(DET)产生 m_1^+ 碎片离子和 $m_2^{\bullet}$, 示于图1a~1c。然而,当底物的分子结构不同时,有待确定底物与

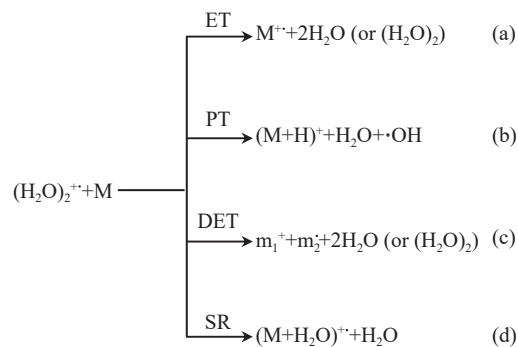


图1 水二聚体自由基阳离子与底物分子 M 之间的不同反应过程

Fig. 1 Different reaction processes between water dimer radical cation and substrate molecules M

(H_2O_2^{+})以哪个过程为主,是否会发生其他类型的反应过程,如取代反应(SR, 图 1d)。

本文将在前期研究的基础上^[28-33],结合直接质谱分析技术和同位素标记法,以不同取代苯作为底物模型,研究底物分子结构不同时(H_2O_2^{+})的化学反应特性。希望为进一步研究水自由基阳离子的相关化学反应提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

LTQ-MS 线性离子阱质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品,配备 Xcalibur 程序;双通道型液体辅助-表面解吸大气压化学电离(LA-DAPCI)离子源:由江西省质谱科学与仪器重点实验室自制;载气为高纯氮气,碰撞气为高纯氦气;实验用水(高纯水):由 Thermo Scientific 纯水仪(型号 7144)制备。

1.2 材料与试剂

苯、苯甲醚、2,4-二甲基苯胺、苯甲腈、硝基苯:中国安耐吉试剂公司产品;氘代水($\text{D}_2\text{O} \geq 99.5\%$)、重氧水($\text{H}_2^{18}\text{O} \geq 97\%$)、氘代苯($\geq 98\%$):

阿拉丁试剂有限公司产品。

1.3 实验条件

载气流速 50 mL/min,电压 2.2 kV,离子传输管温度 150 °C,单次最大进样时间 100 ms,微扫描(Microscan)次数为 3,一级质谱质量扫描范围 m/z 15~200,二级质谱选择离子宽度 1.0 u,碰撞能量 15%~60%,离子活化参数 Q 值 0.25~0.4,碰撞时间 30~300 ms。

2 结果与讨论

2.1 水自由基阳离子与苯在线反应的质谱分析

参照前期研究方法^[27-33],采用双通道离子源-质谱联用装置在线制备(H_2O_2^{+})并监测其与 C_6H_6 的反应,一级质谱图示于图 2a₁。在优化的实验条件下, (H_2O_2^{+})与 C_6H_6 反应主要产生 m/z 78、94(m/z 37、55 分别为(H_2O_2) H^+ 、(H_2O_2) H_2^+),是在线制备(H_2O_2^{+})时产生的^[29-33]),示于图 2a₂。 m/z 36、78、94 的选择离子流图示于图 2b,在 5.5 min 左右,随着 C_6H_6 的加入, (H_2O_2^{+})(m/z 36)的信号强度显著下降, m/z 78、94 的信号强度明显增强,这表明 (H_2O_2^{+})与 C_6H_6 发生反应,且 m/z 78、94

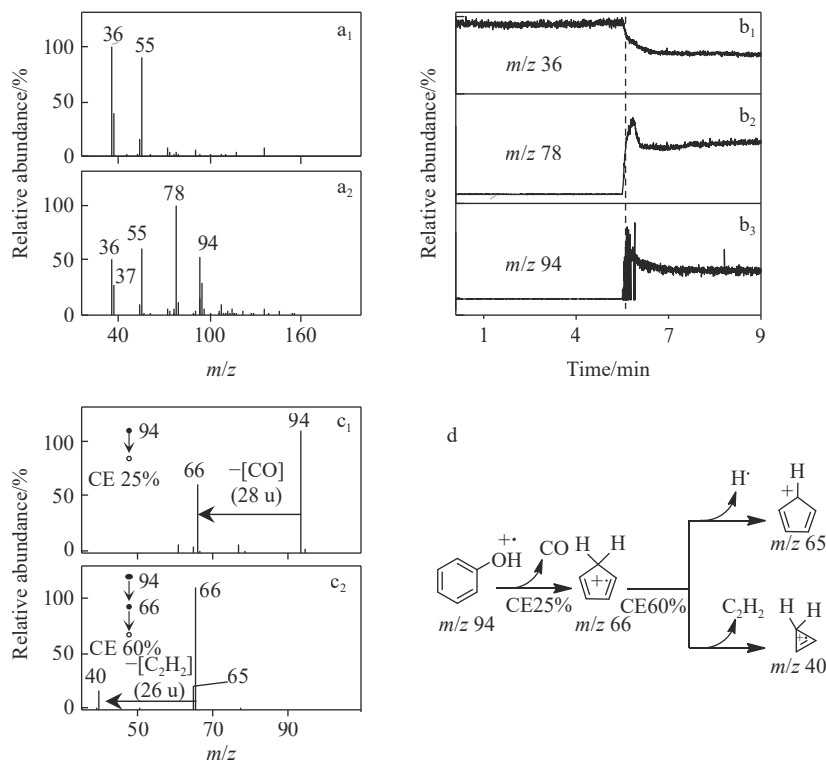


图 2 (H_2O_2^{+})与 C_6H_6 反应的一级质谱图(a)、选择离子流图(b)和 m/z 94 离子碰撞诱导解离图(c)及解离路径(d)
Fig. 2 Mass spectra (a) and ion current chromatographs (b) for the process of (H_2O_2) $^{+}$ reacting with C_6H_6 , CID spectra (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 94

是二者反应的产物,其中, m/z 78 为 $(C_6H_6)^{+}$, 是由 $(H_2O)_2^{+}$ 与 C_6H_6 发生 ET 反应产生的。

m/z 94 的碰撞诱导解离(CID)二级质谱图示于图 2c。当碰撞能量为 25%, m/z 94 离子丢失 CO(28 u)产生子离子 m/z 66, 示于图 2c₁; 进一步解离产生 m/z 65、40 碎片离子, 示于图 2c₂, 其是由 m/z 66 离子分别丢失 $H\cdot$ (1 u)和 C_2H_2 (26 u)得到的环戊二烯正离子($C_5H_5^+$)以及环丙烯自由基阳离子($C_3H_4^{+}$), 解离路径示于图 2d。 m/z 94 离子解离碎片离子峰与文献^[31]报道的苯酚特征碎片峰一致, 因此, 推测 m/z 94 为 $(C_6H_5OH)^{+}$, 是由 $(H_2O)_2^{+}$ 与 C_6H_6 反应, 经过 DET, 苯环上 C—H 键发生断裂形成 C—OH 键而产生的。

2.2 水自由基阳离子与苯反应的同位素标记实验

用 D_2O 代替 H_2O 作为初级试剂离子, 在线制备含氘水自由基阳离子, 由于常压环境下极易发生氢-氘交换, 最终制备的含氘水自由基阳离子以 $(H_2O\cdot D_2O)^{+}$ (m/z 38)为主, 示于图 3a₁。氘代水自由基阳离子 $(H_2O\cdot D_2O)^{+}$ 与 C_6H_6 的反应产物主要有 m/z 78、94、95 的离子, 示于图 3a₂。从 m/z 36、38、94、95 的选择离子流图可知, 在 3.4 min 左右, 随着 C_6H_6 的加入, m/z 36 和 38 的

信号强度降低, m/z 94 和 95 的信号明显增强, 表明 $(H_2O\cdot D_2O)^{+}$ 与 C_6H_6 发生反应产生 m/z 94 和 95 离子, 示于图 3b。其中, m/z 94 为 $(C_6H_5OH)^{+}$, m/z 95 可能是 DET 反应的产物 $(C_6H_5OD)^{+}$ 或质子化的苯酚($C_6H_5OH_2^+$)。对 m/z 95 离子进行 CID 实验, 当碰撞能量为 35% 时, 其丢失 CO(28 u)产生子离子 m/z 67, 示于图 3c₁。 m/z 67 进一步丢失 C_2H_2 (26 u)产生 m/z 41 ($C_3H_3D^+$), 示于图 3c₂, 其解离路径示于图 3d。这表明, m/z 95 为 $(C_6H_5OD)^{+}$, 由含氘的水自由基阳离子与 C_6H_6 反应, 经过 DET, 苯环上 C—H 键断裂, C—OD 键形成, 最终生成 $(C_6H_5OD)^{+}$ 。

为了进一步探究苯环上 C—H 键断裂和 C—OH 键形成过程中 O 的来源, 以 $H_2^{18}O$ 为初级试剂制备含 ^{18}O 的水自由基阳离子 $(H_2^{18}O\cdot H_2O)^{+}$ (m/z 38), 一级质谱图示于图 4a₁。 $(H_2^{18}O\cdot H_2O)^{+}$ 与 C_6D_6 在线反应产生 m/z 84、101, 示于图 4a₂。从 m/z 36、38、84、101 的选择离子流图可知, 在 2.6 min 左右, 随着 C_6D_6 的加入, m/z 84、101 的信号强度明显增强, 而 $(H_2^{18}O\cdot H_2O)^{+}$ (m/z 38)和 $(H_2O)_2^{+}$ (m/z 36)的信号强度降低, 示于图 4b。 m/z 84 离子为 ET 反应的产物 $(C_6D_6)^{+}$ 。对 m/z 101 离子进行 CID 实验, 其丢失 $C^{18}O$ (30 u)产生 m/z 71,

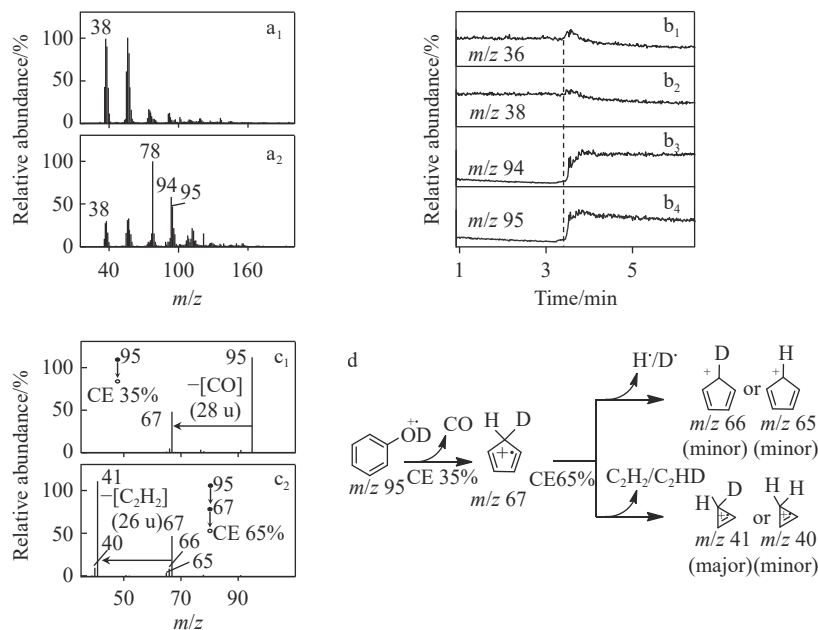


图3 含氘的水自由基阳离子与 C_6H_6 反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b), 关键产物的 CID 质谱图(c)及解离路径(d)

Fig. 3 Mass spectra (a) and ion current chromatographs (b) for the process of deuterated water radical cation reacting with C_6H_6 , CID spectra (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 95

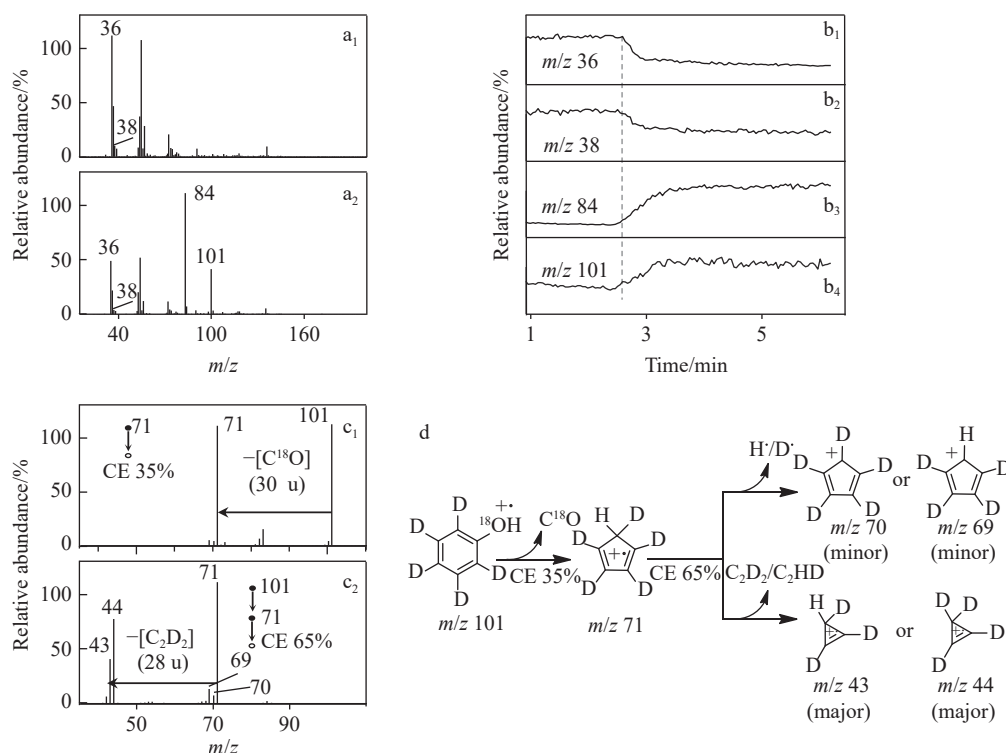


图4 含 ^{18}O 的水自由基阳离子与 C_6D_6 反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b),关键产物的CID质谱图(c)及解离路径(d)

Fig. 4 Mass spectra (a) and ion current chromatographs (b) for the process of ^{18}O -labelled water radical cation reacting with C_6D_6 , CID spectra (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 101

示于图4c₁;进一步丢失 C_2D_2 (28 u)形成 m/z 43碎片离子,示于图4c₂。 m/z 101离子的解离路径示于图4d。 m/z 43离子为 d^3 -氘代环丙烯自由基阳离子($\text{C}_3\text{D}_3\text{H}^+$), m/z 44离子为 d^4 -氘代环丙烯自由基阳离子(C_3D_4^+)。 m/z 101离子的裂解规律符合含 ^{18}O 氘代苯酚自由基阳离子($\text{C}_6\text{D}_5^{18}\text{OH}^+$)的解离规律。同位素标记实验表明,反应产物($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$)中OH中的O和H均来自于水自由基阳离子,且是由 C_6H_6 与水自由基阳离子作用,经过苯环上C—H键断裂,C—OH键形成,发生DET反应生成的,而不是常压环境中 O_2 中的O直接插入苯环中的C—H键而得到。

2.3 供电子基团的取代苯与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 在线反应的质谱分析

为了进一步研究 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与不同取代苯反应的特点,分析苯甲醚($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 108 u)、2,4-二甲基苯胺($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, 121 u)与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 的反应。 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与苯甲醚反应产生 m/z 108、124,示于图5a。 m/z 36、108、124的选择离子流图示于图5b。在6 min左右,随着 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 的加入, m/z 108、124的离子信

号强度迅速增强,而 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ (m/z 36)信号强度降低。 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 发生ET反应生成 $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})^{++}$ (m/z 108)。当碰撞能量为25%, m/z 124离子主要产生 m/z 109离子,即由母离子丢失甲基自由基 $\cdot\text{CH}_3$ (15 u)得到,示于图5c₁。 m/z 109进一步解离丢失CO(28 u),产生 m/z 81环戊二烯醇正离子($\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}^+$),示于图5c₂和5c₃。 m/z 124为羟基化苯甲醚自由基阳离子,其裂解规律示于图5d。由此可见,苯甲醚与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 反应同样经过DET反应,苯甲醚苯环上C—H键断裂,C—OH键形成。

$(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与2,4-二甲基苯胺反应产生 m/z 122和138离子,示于图6a。 m/z 36、122和138的选择离子流图示于图6b。可知,在5 min左右,随着2,4-二甲基苯胺的加入, m/z 122和138离子的信号强度迅速增强,而 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ (m/z 36)的信号强度降低。没有明显发现产生2,4-二甲基苯胺自由基阳离子(m/z 121)。 m/z 122为质子化的2,4-二甲基苯胺,是由2,4-二甲基苯胺与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 反应,经过PT得到的。 m/z 138离子的CID结果示于图6c,当碰撞能量为15%, m/z 138丢失 NH_3

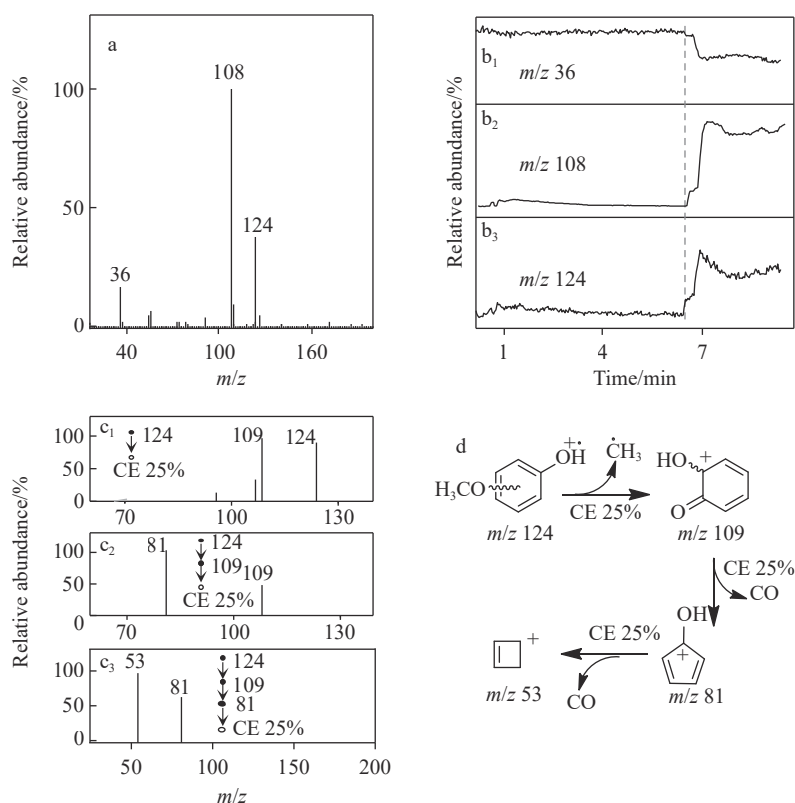


图5 $(H_2O)_2^{++}$ 与苯甲醚反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b),关键反应产物CID图(c)及解离路径(d)
Fig. 5 Mass spectrum (a) and ion current chromatographs (b) for the process of $(H_2O)_2^{++}$ reacting with anisole, CID spectra (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 124

(17 u)得到 m/z 121 离子,其进一步解离丢失 CO(28 u)产生碎片离子 m/z 93。 m/z 138 是羟基化的 2,4-二甲基苯胺 ($M+OH$) $^+$,经 2,4-二甲基苯胺苯环上 C—H 键断裂, C—OH 键形成,发生 DET 反应而得到的,其裂解规律示于图 6d。

2.4 吸电子基团的取代苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 在线反应的质谱分析

当苯环上有强吸电子基团的苯甲腈与 $(H_2O)_2^{++}$ 反应时,产生 m/z 121,示于图 7a,没有观察到苯甲腈自由基阳离子(m/z 103)或羟基化的苯甲腈自由基阳离子(m/z 119)。从 m/z 36、103、119、121 的选择离子流图可知,在 5 min 左右,随着苯甲腈的加入, m/z 121 的信号强度显著增强, m/z 36 的信号强度显著下降, m/z 103 和 119 的信号没有显著增强,示于图 7b。 m/z 121 经过 CID 主要丢失 H_2O (18 u)生成 m/z 103,示于图 7c,其裂解规律示于图 7d。表明 m/z 121 离子是苯甲腈- H_2O 自由基阳离子复合物。

硝基苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 反应产生 m/z 141 离子,示于图 8a,没有观察到硝基苯自由基阳离子

(m/z 123)或羟基化的硝基苯自由基阳离子(m/z 139)。从 m/z 36、123、139、141 的选择离子流图可知,在 2.5 min 左右,随着硝基苯的加入, m/z 36 的信号强度显著下降, m/z 141 的信号强度显著增强,ET 反应产物(m/z 123)或 DET 反应产物(m/z 139)的信号未明显增强,示于图 8b。 m/z 141 经 CID 主要丢失 H_2O (18 u),得到硝基苯自由基阳离子(m/z 123),也可以丢失硝基自由基($\cdot NO_2$, 46 u)生成 m/z 95 离子,表明 m/z 141 是硝基苯- H_2O 自由基阳离子复合物,其离子流图和解离路径分别示于图 8c、图 8d。由苯甲腈和硝基苯的反应结果可知,当苯环上有强吸电子基团时, $(H_2O)_2^{++}$ 与苯甲腈或硝基苯分子主要发生 SR,并未得到 ET 和 DET 的反应产物。

综上所述,当苯环上的取代基电子效应不同时,取代苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 反应的特性各异。当取代基是供电子基团(或无强吸电子基团)时,取代苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 可发生 DET、ET 或 PT 反应;当取代基是强吸电子基团时,取代苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 可发生 SR 反应。取代苯与 $(H_2O)_2^{++}$ 反应的多样性与

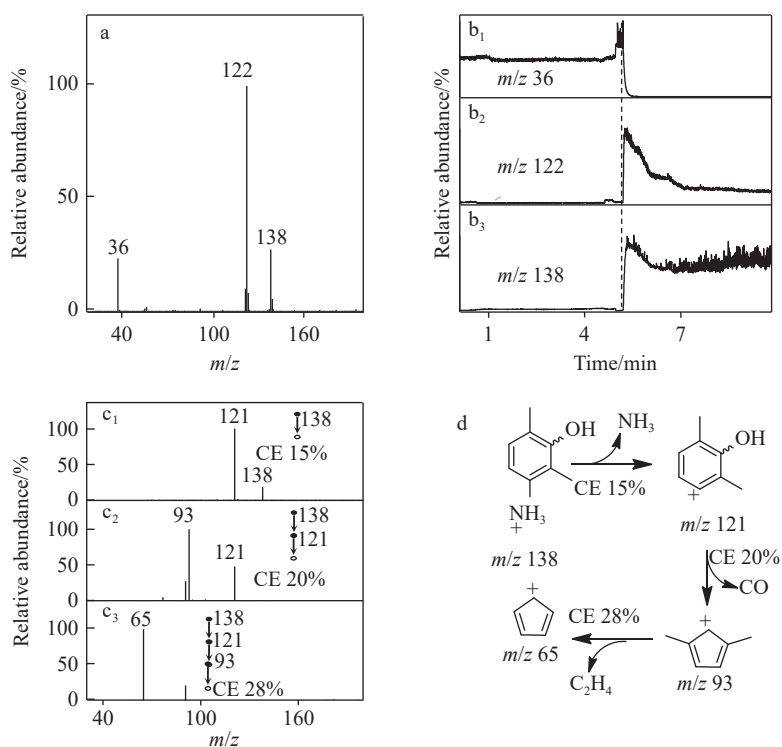


图 6 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与 2,4-二甲基苯胺反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b),关键反应产物 CID 图(c)及解离路径(d)

Fig. 6 Mass spectrum (a) and ion current chromatographs (b) for the process of $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ reacting with 2,4-dimethylaniline, CID spectra (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 138

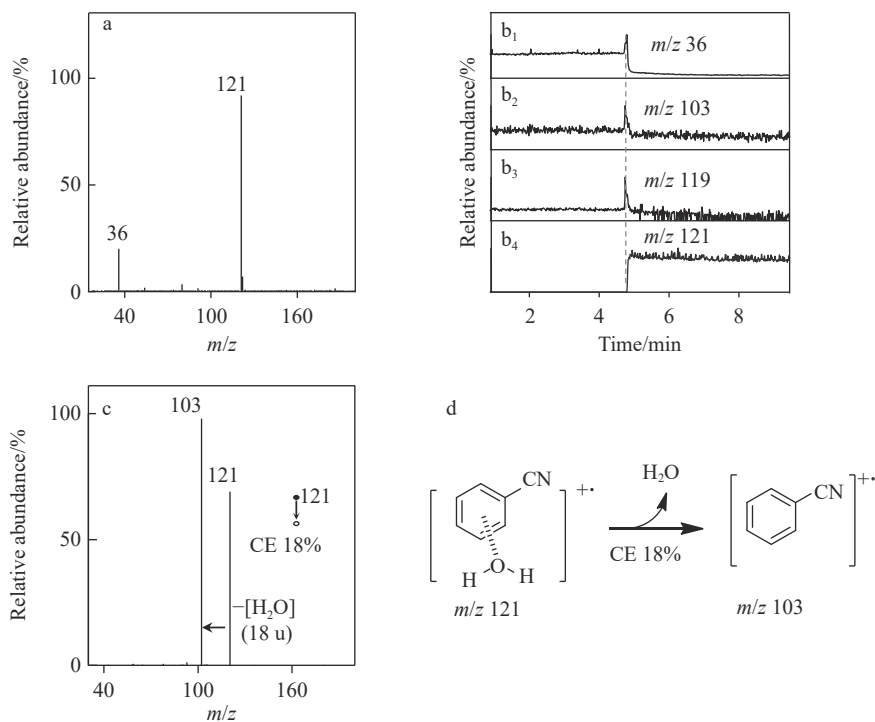


图 7 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与苯甲腈反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b),反应产物 CID 图(c)及解离路径(d)

Fig. 7 Mass spectrum (a) and ion current chromatographs (b) for the process of $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ reacting with benzonitrile, CID spectrum (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 121

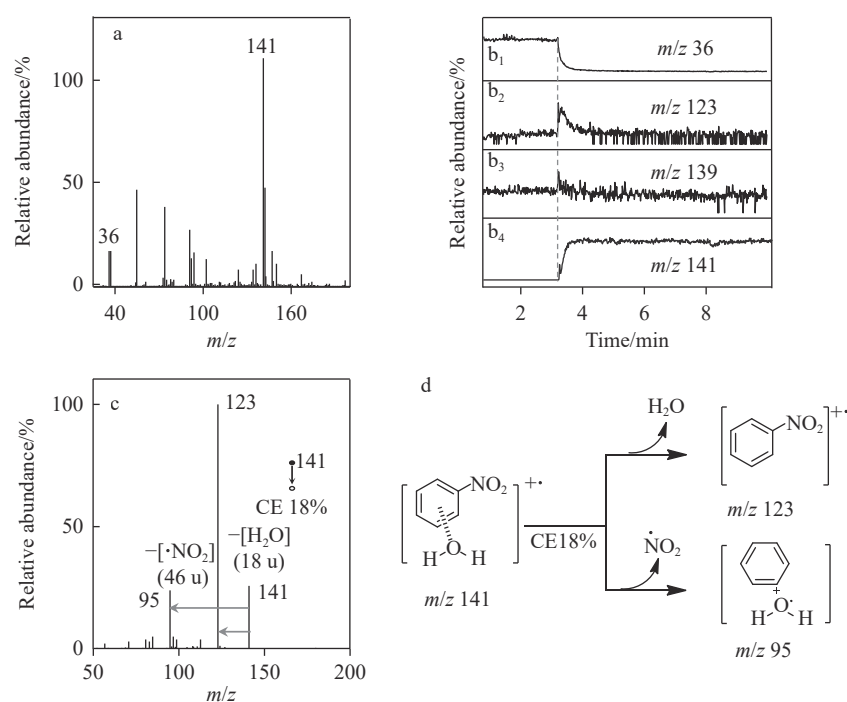


图8 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与硝基苯反应的一级质谱图(a)和选择离子流图(b),反应产物CID图(c)及解离路径(d)

Fig. 8 Mass spectrum (a) and ion current chromatographs (b) for the process of $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ reacting with nitrobenzene, CID spectrum (c) and possible fragment pathways (d) of m/z 141

$(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 结构中存在质子转移和两中心三电子(2c3e)2种互变结构有关。苯环上的吸电子基团可能有利于 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 中两中心三电子结构的存在而发生取代反应,而没有吸电子基团时,苯环上富电子体系有利于 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 质子转移结构的存在,而质子转移结构中的羟基自由基可以使芳环羟基化。另外,质子转移结构中质子可以与取代苯上的质子受体结构反应,得到质子转移反应产物。

3 结论

本文利用常压直接质谱技术研究了 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 与苯、苯甲醚、2,4-二甲基苯胺、苯甲腈和硝基苯等芳香化合物相互反应的特性。除ET、PT及DET反应外,还发现苯或其衍生物与 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 之间的SR反应。 $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 反应的多样性与其结构中存在质子转移和两中心三电子(2c3e)这2种互变结构有关。含氧的水自由基阳离子与苯反应及含 ^{18}O 水自由基阳离子与氘代苯反应的同位素标记实验表明,羟基化产物中的OH均来源于水自由基阳离子。因此, $(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ 的氧化性可能通过其质子转移结构中的 $\cdot\text{OH}$ 实现。本研究有助于阐明水自由基阳离子相关化学反应过程。

参考文献:

- [1] MENG Y, ZARE R N, GNANAMANI E. One-step, catalyst-free formation of phenol from benzoic acid using water microdroplets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(35): 19 202-19 206.
- [2] WANG T, LI Z, GAO H, HU J, CHEN H Y, XU J J. Ultrafast C-C and C-N bond formation reactions in water microdroplets facilitated by the spontaneous generation of carbocations[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(41): 11 515-11 520.
- [3] XING D, MENG Y, YUAN X, JIN S, SONG X, ZARE R N, ZHANG X. Capture of hydroxyl radicals by hydronium cations in water microdroplets[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(33): e202207587.
- [4] XUE L, ZHENG B, SUN J, LIU J, CHENG H. Water microdroplet chemistry for accelerating green thiocyanation and discovering water-controlled divergence[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(34): 12 780-12 789.
- [5] ZHANG D, YUAN X, GONG C, ZHANG X. High electric field on water microdroplets catalyzes spontaneous and ultrafast oxidative C-H/N-H cross-coupling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(35): 16 184-16 190.

- [6] MENG Y, GNANAMANI E, ZARE R N. Direct C(sp³)-N bond formation between toluene and amine in water microdroplets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(43): 19 709-19 713.
- [7] GAO X F, CHENG J C, YE C L, XIAO S, QIU Z M, ZHANG X. Water promoted 9-fluorenylmethoxycarbonyl detachment from amino acids in charged microdroplets[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2022, 20(35): 7 001-7 005.
- [8] DONG F, HEINBUCH S, ROCCA J J, BERNSTEIN E R. Dynamics and fragmentation of van der Waals clusters: (H₂O)_n, (CH₃OH)_n, and (NH₃)_n upon ionization by a 26.5 eV soft X-ray laser[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(22): 224 319.
- [9] BELAU L, WILSON K R, LEONE S R, AHMED M. Vacuum ultraviolet (VUV) photoionization of small water clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(40): 10 075-10 083.
- [10] HINCAPIÉ G, ACELAS N, CASTAÑO M, DAVID J, RESTREPO A. Structural studies of the water hexamer[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(29): 7 809-7 814.
- [11] GOOD A, DURDEN D A, KEBARLE P. Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures 0.5-4 torr kinetics of clustering reactions forming H⁺(H₂O)_n[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 52(1): 212-221.
- [12] GOOD A, DURDEN D A, KEBARLE P. Mechanism and rate constants of ion-molecule reactions leading to formation of H⁺(H₂O)_n in moist oxygen and air[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 52(1): 222-229.
- [13] NOVAKOVSKAYA Y V, STEPANOV N F. Small charged water clusters: cations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(17): 3 285-3 288.
- [14] LUDWIG R. Water: from clusters to the bulk[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2001, 40(10): 1 808-1 827.
- [15] TACHIKAWA H. Ionization dynamics of the small-sized water clusters: a direct *ab initio* trajectory study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(39): 7 853-7 862.
- [16] TANG M, HU C E, LV Z L, CHEN X R, CAI L C. *Ab initio* study of ionized water radical cation (H₂O)₈⁺ in combination with the particle swarm optimization method[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(47): 9 489-9 499.
- [17] SHI L T, TANG M, CHEN X R, HU C E, CHENG Y. *Ab initio* study of cationic water cluster (H₂O)₉⁺ via particle swarm optimization algorithm[J]. *Comput Theor Chem*, 2017, 1 120: 102-111.
- [18] WANG F, SCHMIDHAMMER U, deLa LANDE A, MOSTAFAVI M. Ultra-fast charge migration competes with proton transfer in the early chemistry of H₂O⁺[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(4): 2 894-2 899.
- [19] AMBROSIO F, PASQUARELLO A. Reactivity and energy level of a localized hole in liquid water[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(48): 30 281-30 289.
- [20] CHENG Q, EVANGELISTA F A, SIMMONETT A C, YAMAGUCHI Y, SCHAEFER H F. Water dimer radical cation: structures, vibrational frequencies, and energetics[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(49): 13 779-13 789.
- [21] MIZUSE K, KUO J L, FUJII A. Structural trends of ionized water networks: infrared spectroscopy of watercluster radical cations (H₂O)_n⁺ (n=3-11)[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(5): 868-876.
- [22] PAN P R, LIN Y S, TSAI M K, KUO J L, CHAI J D. Assessment of density functional approximations for the hemibonded structure of the water dimer radical cation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(30): 10 705-10 712.
- [23] BARNETT R N, LANDMAN U. Structure and energetics of ionized water clusters: (H₂O)_n⁺, n=2-5[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(2): 164-169.
- [24] GARDENIER G H, JOHNSON M A, MCCOY A B. Spectroscopic study of the ion-radical H-bond in H₄O₂⁺[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(16): 4 772-4 779.
- [25] KAMARCHIK E, KOSTKO O, BOWMAN J M, AHMED M, KRYLOV A I. Spectroscopic signatures of proton transfer dynamics in the water dimer cation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(19): 194 311.
- [26] MIZUSE K, FUJII A. Characterization of a solvent-separated ion-radical pair in cationized water networks: infrared photodissociation and Ar-attachment experiments for water cluster radical cations (H₂O)_n⁺ (n=3-8)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(5): 929-938.
- [27] JANIK I, TRIPATHI G N R. The nature of the CO₂⁻ radical anion in water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(15): 154 307.

- [28] 欧阳永中, 洪峰, 贾滨, 陈焕文. 大气压环境下制备水自由基阳离子团簇的装置: 中国, CN203448088U[P]. 2014-02-26.
- [29] 高校飞, 何鹏, 陈焕文. 常压下水自由基阳离子与双(2-羟乙基)二硫醚作用的质谱研究[J]. *化学学报*, 2018, 76(10): 802-806.
GAO Xiaofei, HE Peng, CHEN Huanwen. Study on the interaction between water radical cations and bis(2-hydroxyethyl) disulfide at ambient temperature and pressure using mass spectrometry[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(10): 802-806(in Chinese).
- [30] ZHANG X, REN X, CHINGIN K, XU J, YAN X, CHEN H. Mass spectrometry distinguishing C=C location and *cis/trans* isomers: a strategy initiated by water radical cations[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 139: 146-154.
- [31] WANG M, GAO X F, SU R, HE P, CHENG Y Y, LI K, MI D, ZHANG X, ZHANG X, CHEN H, COOKS R G. Abundant production of reactive water radical cations under ambient conditions[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 4(4): 1 224-1 231.
- [32] 高校飞, 程金财, 肖闪. 二硫-水自由基阳离子复合物中二中心三电子键的质谱研究[J]. *质谱学报*, 2022, 43(4): 438-445.
GAO Xiaofei, CHENG Jincai, XIAO Shan. Mass spectrometric study of two-center three-electron bond in disulfide-water radical cation complexes[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(4): 438-445 (in Chinese).
- [33] 李可, 范丽晶, 米东伯, 高校飞, 陈焕文. 气相水二聚体自由基阳离子结构的质谱研究[J]. *质谱学报*, 2021, 42(6): 1 139-1 144.
LI Ke, FAN Lijing, MI Dongbo, GAO Xiaofei, CHEN Huanwen. Study on the gas-phase structure of water dimer radical cation using mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(6): 1 139-1 144(in Chinese).

(收稿日期: 2023-12-26; 修回日期: 2024-02-16)