

丙醇质谱组成的理论研究^{*}

梁 宇² 毛燕梅¹ 钟 凯² 颜达予² 梁泽斌¹

(¹ 北方工业大学 北京 100041)

(² 中国科学院研究生院 北京 100087)

[摘要]用 MP2/6-31G**//UHF/6-31G** 水平对丙醇质谱涉及到的离子构型进行了能量学计算,讨论在质谱分析条件下,丙醇分子离子及其碎片发生单分子反应:失氢、重排、异构化、裂分反应,指出质谱碎片离子的可能结构,解释在质谱图中分子离子峰极低的原因。 $C_3H_7O^+$ 离子异构化形成多种不同构型的离子,包括多种乙烯分子和质子化甲醛离子形成的离子-分子配合物,指出在质谱分析条件下,不可能生成的多种异构体。从量子化学计算得到的结论与实验事实符合。

关键词:丙醇 质谱 量子化学 离子-分子配合物

1 引言

质谱是研究单分子反应的有效手段,研究和阐明各类化合物的质谱特征,一直是质谱学的重要课题。醇类的质谱在低质量数范围的特征离子系列是 $[C_nH_{2n+1}O]^+$,即 m/z 31, 45, 59 ..等。这些离子的生成机理,已有成熟和完整的讨论。丙醇的质谱中除分子离子 (m/z 60) 外,还有特征离子 m/z 31, 41, 45, 59, 其他低质量数离子还有 m/z 19 和 29。丙醇分子离子脱氢形成的 $[M-H]^+$ (m/z 59) 是混合物,其中存在多个异构体的平衡,形成多种弱配位阳离子^[3,8]。正是这些异构体存在,使得丙醇的分子离子不可能有其他高级醇一样的特征质谱离子。弱配位阳离子的单分子反应正在越来越多的受到关注^[3,8]。本文用量子化学方法,探讨丙醇分子在电子轰击质谱分析条件下,分子离子和 $[M-H]^+$ 的重排和裂分,形成的分子-离子配合物及各种碎片离子结构。根据计算结果,从理论观点解释丙醇质谱图的组成,丙醇分子离子的单分子反应,讨论丙醇质谱特征峰的离子结构。

2 计算和实验

在 Z H 204 质谱仪上用电子离子化方式重新研究了丙醇的质谱,电离电压 20 到 70V。Gaussian 92 程序进行从头计算。首先在 HF/3-31G⁺ 水平上对可能的构型进行初步优化,

2001 - 02 - 16 收

^{*}本课题由北方工业大学科研基金资助。 联系人:梁泽斌

第一作者:梁 宇,工程师,从事分析化学研究

然后,用 UHF/6-31G** 水平上进行全优化。在相同的水平上,以 Møller-Plesset (MP) 微扰法校正电子相关及零点振动能。在相同的基组和水平上进行力常数矩阵分析,确认所得的构型处于稳态或一级鞍点。

3 结果和讨论

在实验的电离电压范围内,丙醇的质谱图基本特征不变(图 1)。用 *ab initio* 方法对这些特征离子及有关碎片可能的结构进行计算,所有有关能量及力常数矩阵分析的结果列于表 1。被分析物质在质谱计离子源中停留时间为 10^{-5} — 10^{-6} s,因此,质谱分析只能检测到寿命为 10^{-5} — 10^{-6} s 的低能稳定离子、亚稳离子,或在这段时间内形成的离子。按照有机分子在 70 eV 电子轰击下电离的规律,丙醇分子在离子源中电离后,平均剩余能量约 20 多 eV^[6],大部分处于激发态。在质谱离子源中,丙醇分子离子发生简单的单分子开裂反应以及各种重排反应,包括失去氢自由基生成 $[M-H]^+$ 的反应。

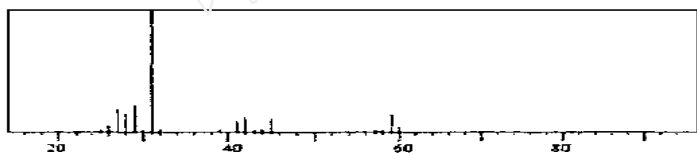


图 1 丙醇质谱图 Fig. 1 Spectrum of 1-propanol

表 1 有关分子、离子及碎片的能量

Table. 1 Calculated relative energies E , for the relative molecule, ions and fragments

构型号种	总能量 E (a. u.)	MP2 校正能量 (a. u.)	总能量 (包含 MP2 能量) (a. u.)	零点振动能 (kJ/mol)	频率 (1/cm)
C_3H_7OH	193.112994547	- 0.622029721	- 193.7350243	302.59	
01	- 192.744792041	- 0.576142497	- 193.3209345	278.12	- 161.15, - 143.18
1	- 192.266069805	- 0.589884504	- 192.8559543	274.21	57.45
2	- 192.260167578	- 0.588915780	- 192.8490834	272.87	101.05
3	- 192.228697153	- 0.573833526	- 192.8025307	262.59	71.67
4	- 192.185733432	- 0.576898179	- 192.7626316	266.48	88.66
5	- 191.861455837	- 0.603843704	- 192.4652995	263.55	60.21
6	- 192.249751143	- 0.591570735	- 192.8413219	274.38	147.25
7	- 192.253460127	- 0.585958379	- 192.8394185	282.28	163.43
8	- 137.229832994	- 0.600218608	- 137.8300516	232.78	- 1583.76, - 551.0
9	- 191.879365517	- 0.600642128	- 192.4800076	263.55	60.30
10	- 155.346634956	- 0.853440374	- 156.2000753	265.89	92.11
45 - 1	- 153.167226012	- 0.431701032	- 153.5989270	43.17266	- 172.69
52 - 2	- 153.238798049	- 0.444128720	- 153.6829268	46.27537	120.55
45 - 3	- 153.190103517	- 0.447527923	- 153.6376314	47.30530	642.74
45 - 4	- 153.206594616	- 0.437582889	- 153.6441775	45.21571	- 62.48

续表 1

构型号种	总能量 E (a. u.)	MP2 校正能量 (a. u.)	总能量 (包含 MP2 能量) (a. u.)	零点振动能 (kJ/mol)	频率 (1/cm)
41 - 1	- 116. 201816099	- 0. 373913489	- 116. 5757296	45. 95012	390. 70
41 - 2	- 116. 017794392	- 0. 345703742	- 116. 3634981	41. 17804	- 165. 09
41 - 3	- 116. 150155746	- 0. 374185830	- 116. 5243416	43. 72694	191. 30
⁺ (CH ₂ OH)	- 114. 166694991	- 0. 297161023	- 114. 4638560	27. 60070	1054. 34
C ₂ H ₄	- 78. 038733064	- 0. 275105494	- 78. 3138386	34. 32722	
H ₂ O	- 76. 023610371	- 0. 195450467	- 76. 2190608	14. 67312	
·CH ₂	- 38. 876306058	- 0. 110786983	- 38. 9870930	11. 22699	1527. 79
·CH ₃	- 39. 564415929	- 0. 127003465	- 39. 6914194	19. 40887	341. 45
Epoxy propane	- 191. 914322211	- 0. 592093262	- 192. 5064155	58. 54254	89. 96
Allyl alcohol	- 191. 924320108	- 0. 587680742	- 192. 5120009		

表 1 有关分子、离子及碎片的能量 (续)

Table. 1 Calculated relative energies E_r for the relative molecule, ions and fragments (continuous)

构型品种 **	相对能量		产物体系 **	相对能量	
	kJ/mol	eV		kJ/mol	eV
C ₃ H ₇ OH	- 1085. 4	- 11. 27	·CH ₃ + (45 - 1)	- 21. 3	- 0. 22
01	0. 00	0. 00	·CH ₂ + (45 - 1)	+ 1826. 2	+ 18. 95
1	+ 1219. 5	12. 70	H ₂ O + (41 - 1)	+ 1380. 1	+ 14. 32
2	+ 1273. 7	+ 12. 80	C ₂ H ₄ + (CH ₂ OH) ⁺	+ 1424. 9	+ 14. 78
3	+ 1472. 6	+ 14. 11	CH ₃ + (45 - 3)	- 122. 4	- 1. 27
4	+ 1464. 4	+ 15. 19			
5	+ 2244. 3	+ 23. 28			
6	+ 1257. 8	+ 13. 05			
7	+ 1263. 0	+ 13. 10			
8	+ 14552. 2	+ 1510. 02			
9	+ 97367. 9	+ 1010. 14			
10	+ 2205. 7	+ 22. 88			

按 MP2/ 6-31G^{**} // HF/ 6-31G^{**} 水平、并对 ZPE 计算的结果。

构型与图 1、图 2 表达的意义相同

3.1 分子离子 M⁺

在 UHF/ 6-31G^{**} 水平上优化丙醇分子离子进行力常数矩阵分析,根据 Meiver 判据, M⁺ 是不稳定构型,也不处于一级鞍点。质谱实验结果证实这个结论:在丙醇质谱中的分子离子峰极低,说明丙醇分子离子在离子源中的寿命很短。可以认为,丙醇分子电离后立即发生单分子反应,结果生成相应于质谱图中 m/z 45 离子,以及 m/z 59 离子 [C₃H₇O]⁺,即 [M - H]⁺。

在丙醇的质谱图中,离子 m/z 45 有较大的丰度。通过两个反应途径可以得到 m/z 45

离子:由电离的丙醇分子 M^+ 直接脱去甲基,或由 $[M-H]^+$ (例如图 2 中的 1-4) 脱去次甲基。表 1 的数据显示了经历这些过程时,体系能量的变化;第二个途径,从离子 $[M-H]^+$ 脱去次甲基,体系的能量升高 $466.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4.28 eV),能量比 M^+ 体系升高约 $1826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (18.95 eV)。而第一个途径, M^+ 脱去甲基,却使体系能量降低 $21.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。除能量因素外, M^+ 体系是自由基离子,按照化学动力学理论,由于直接断键脱甲基的是自由基反应,不需要活化能。因此 M^+ 脱甲基比 $[M-H]^+$ 脱次甲基有显著的优势。

丙醇分子在电子轰击下电离成为自由基离子,电离能为 $1079.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (11.20 eV);在 70 eV 电子轰击下,电离过程得的剩余能量可达 20 多 $\text{eV}^{[6]}$,这些能量在分子内的各个自由度上随机分配^[3,4],各个自由度都可能成为单分子反应的反应坐标。因此, $[M^+ - H]$ 生成时,丙醇分子离子的脱氢自由基也是随机的^[6]。因而最初丙醇分子电离后所发生的单分子反应就可能已形成了各种结构的 $[M-H]^+$ 。计算结果得到可以稳定存在的 $[M-H]^+$ 的可能构型如图 2 所示。

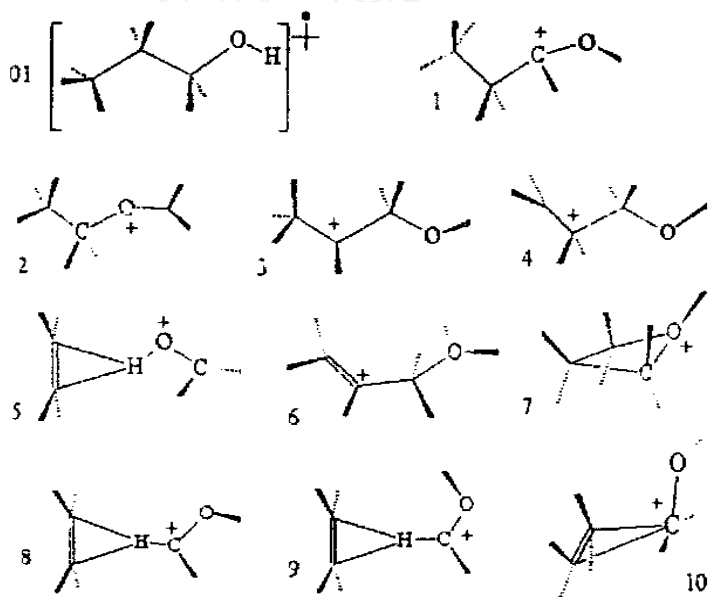


图 2 $[M-H]^+$ 可能的几何构型

Fig. 2 Geometries of $[M-H]^+$ ions

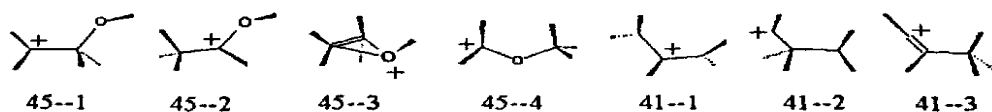
3.2 次级碎片离子结构

在丙醇的质谱图中,除 $[M-H]^+$ 外,通过单分子反应产生的次级碎片体系有: m/z 45 $\{[C_2H_5O]^+ + [CH_3]^\cdot\}$, m/z 41 $\{[C_3H_5]^+ + [H_2O]\}$, m/z 31 $\{[^\cdot CH_3O] + [C_2H_4]\}$ 。这些碎片体系的能量分别比 M^+ 体系高约 $-21.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (-0.22 eV), $+1380.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($+14.32 \text{ eV}$), $+1424.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($+14.32 \text{ eV}$)。

以 $UHF/6-31G^{**}$ 优化 m/z 45 $[C_2H_5O]^+$ 离子,得到处于稳态或一级鞍点的四种构型, m/z 41 $[C_3H_5]^+$ 离子的三种构型,如图 3 所示。

在离子电离剩余能量较大时(次级裂分的动能释放量间接说明其含有较高的内能),

直接断键的单分子反应要比重排反应(或含有重排过程的开裂反应)快得多^[6],因而可以断定,从 M^+ 脱甲基得到的 m/z 45离子只能是构型45—1。其余 m/z 45的构型无论是由 M^+ 脱甲基或者由 $[M-H]^+$ 脱次甲基得到,都含有氢重排过程,总的单分子反应速率比没有重排时小得多。从几何构型考虑,丙醇分子离子直接断键脱去甲基生成45—1是最有利的。计算结果显示,45—1并不是这四个构型中能量最低的构型,经力常数矩阵分析确认为是过渡态。45—1形成后立即环化成为45—3,使体系能量进一步降低。计算证实45—3是稳态。根据质谱的亚稳离子次级碎片分析, $[C_2H_5O]^+$ 离子的次级碎片丰度比 $[H_2O]^+ / [CHO]^+ = 1.8$;而且,实验测定 $[C_2H_5O]^+$ 次级裂分 $[CHO]^+$ 动能释放量 $T = 0.50\text{eV}$,都证实由丙醇分子离子获得的 $[C_2H_5O]^+$ 碎片离子具有质子化环氧乙烷离子结构(图2的7)。

图3 离子 m/z 45和41的最佳化几何构型Fig. 3 Optimized geometries of m/z 45 and 41 ions

碎片离子 m/z 41 $[C_3H_5]^+$ 由 $[C_3H_7O]^+$ 脱水生成。41—1的构型为平面形的质子化丙二烯结构,具有其轭 π 电子体系,因而是很稳定的结构。另外,MP2/6-31G**//UHF/6-31G** + ZPE计算结果表明41—1能量比41—2低 $557\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (5.78eV),比41—3低约 $135\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1.40 eV)。因此,无论从能量上或从构象上考虑,离子 m/z 41都应具有41—1所示的构型。

3.3 $[M-H]^+$ 离子(m/z 50)的异构体

离子 m/z 59 $[M-H]^+$ 由氢重排或骨架重排而异构化。在HF/3-31G*水平上计算得到十个可能的异构体构型进行了优化,如图2所示。这些构型与文献^[3]得到的大致相同。其中,构型8和9也是Nobes和Radom(文献[8])在HF/3-21G**水平上对 $[C_3H_7O]^+$ 进行优化得到的稳定结构^[5]。

在MP2/6-31G**//UHF/6-31G** + ZPE计算的结果中,构型10有质子化环丙醇的构型,这与文献[3]相同。本文计算得到构型10和8的势能分别比电离的丙醇分子高 $1.010 \times 10^3\text{eV}$ 和 $1.510 \times 10^3\text{eV}$ 。从能量和物料平衡考虑,即使丙醇分子在电离时获取了全部70eV电离电子能量,丙醇分子离子的剩余能量也远远不能满足 $[M-H]^+$ 跃迁到构型10或8的需要。这就说明在离子源中实际不存在通过单分子反应形成的异构体10和8。对8的全优化构型进行力常数矩阵分析证实,8不是稳定构型。因此,我们认为,文献[8]在RHF/3-21G*水平上作从头计算来研究离子 $[C_3H_7O]^+$,提出在离子回旋共振质谱仪中的 $[C_3H_7O]^+$ 离子可以形成8,并且有对于C—O键的顺反结构,提出8的反式异构体,即构型9会异构化形成5。这些论点,在理论和实验上都是不真实的。在质谱离子源中由于能量上的限制,同样不可能生成构型10;文献[3,8]中提出的8→1、8→7和8→5的异构化反

都是 π 电子体系稳定化的平面构型,因而 4 可以直接进行氢重排成为 3,是可逆异构化反应。这种行为与研究 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ 所得的结果类似^[7]。构型 4 通过环化作用形成了质子化环氧丙烷 7,构型 7 的能量比 4 低 $201\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2.09eV),在能量上有很大优势。7 裂分脱去乙烯,形成 m/z 31 离子。文献 $[3]3\text{-}21\text{G}^{**}$ 水平上研究认为,4 可以重排生成质子化环丙醇离子构型 10^[7]。本文计算结果指出,由于能量上的原因,在质谱过程中这是不可能的。构型 5 比 4 高 8.09eV ,若 4 在形成时获得足够的剩余能量,则可以异构化形成 5。在 70eV 电子作用下,这完全可能。5 是离子-分子配合物,大量的质谱实验已经证实离子-分子配合物裂分获得组成离子需要能量是最低的^[6,8],这种热力学上的优势使得从离子-分子配合物得到的最终产物离子,质子化甲醛离子 m/z 31,有最高的质谱丰度。

构型 6 是水分子与烯丙基正离子的弱配合物,通过重排反应 $3 \rightarrow 6$ 得到。此后的连续反应是 6 脱水生成离子 m/z 41,伴随着体系能量升高 1.22eV ;6 的另一反应途径是 $6 \rightarrow 3$,体系能量升高 1.01eV 。这两个竞争反应中,脱水是直接断键的裂分反应,反应速率比重排恢复到构型 3 快得多,而且从构型上看 $6 \rightarrow 3$ 的重排需要一定的空间姿态。虽然从能量上看,计算结果显示重排反应 $6 \rightarrow 3$ 使体系能量的升高比裂分脱水时能量的升高少 0.2eV ,但这种能量上的差别对于 6 的剩余能量来说,是微不足道的。反应 $6 \rightarrow 3$ 也没有能量上的优势。因此, $3 \rightarrow 6$ 的反应基本上是不可逆的。

4 结论

从理论上解释了丙醇质谱图中分子离子丰度很低、离子 m/z 31 具有最高的丰度,丙醇质谱图中各个离子的生成途径及其结构。丙醇分子电离后按两个途径进行单分子反应:直接断键裂分生成 m/z 45 离子,具有质子化环氧乙烷的结构;另一途径是成为多种异构化 m/z 59 离子:有分子-离子弱配位化合物及共价化合物两类。理论上 2、5、6、8 是四种类型的稳定的分子-离子配合物,2 和 6 具有共价结构。由于能量上的原因,在质谱条件下,构型 8 不可能存在。4 具有较高的能量、是反应性最活泼的构型。 m/z 59 离子脱水的主导反应途径是 6 直接断键。消除乙烯生成 m/z 41 离子的反应由构型 2、5 和 7 的单分子反应实现。

参 考 文 献

- 1 McAdoo D J, Morton T H. Acc. Chem. Res. 1992, 26, 295-299
- 2 Brown R D. Org. Mass Spectrom. 1993, 28, 1577-1580
- 3 G Bouchoux, F Penaud-Berruyer, J Tortajada. Org. Mass Spectrom. 1995 30 732-737
- 4 D H Williams, R D Bowen. J. Am. Chem. Soc. ,1977, 99, 3192-3196
- 5 McAdoo D J, Hudsom D E. J. Mass Spectrom. Ion Processes 1992, 88, 133-139
- 6 Longevialle P. Pricipes de la Spectrometrie de Mass des Substances Organiques, Masson, Paris 1991, 43-165
- 7 Bouchoux G, Penaud-Berruyer F, Audier H E, Tortajada J. J of Mass Spectrom. 1997, 32, 188-200
- 8 Nobes R H, Radom L. Org. Mass Spectrom. 1984, 19, 386-390

Theoria Study on the Mass Spectrum of Propanol

Liang YU¹, Mao Yanmei², Zhong Kai², Yan Dayu¹, Liang Zebin²

(¹ Graduate School Academia sinica, Beijing 100039, China)

(² North China University of Technology, Beijing 100041, China)

Received 2001 - 02 - 16

Abstract

Quantum chemistry method is used to study the constituted mass spectrum of the propanol. The relative ions and fragments in the mass spectrum of the propanol are re-examined. Molecular orbital and ZPE calculations conducted at the MP2/6-31 G^{**} // UHF/6-31 G^{**} level were used to characterize the corresponding potential energy profile. The unimolecular reactions of the molecular ion and the fragments of propanol are investigated, that involving dehydrogenation, rearrangement, isomerization and fragmentation. The results of *ab initio* show the configurations of the fragment ions and the ion-neutral complexes, and explain why the molecular ion is very weakly in the mass spectrum. It is explained that some of the theoretical species of ion-neutral complexes are unavailable in effect at the mass spectrometry to account for the energies. The ion $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ comprises multi-isomer consisting of ethene and protoned formaldehyde ion. The isomerization of $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ ion is essentially the reorientation of the two partners $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$ and C_2H_4 .

Key Words: propanol, Mass Spectrometry, quantum chemistry, ion-neutral complexe