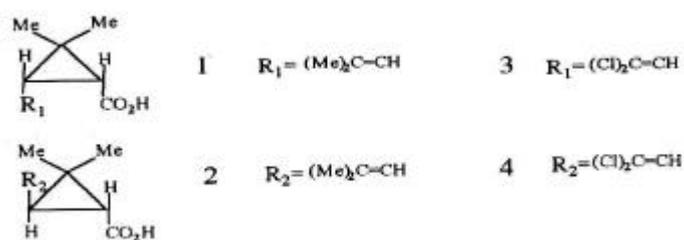


## 环丙烷衍生物的 H/D 交换反应

李智立 盛龙生 相秉仁 安登魁

(中国药科大学 南京 210099)

本文研究了四个环丙烷衍生物在氘代甲醇离子体系中的 H/D 交换反应特性。四个环丙烷衍生物的结构如式 1



式 1

### 1 四个化合物的 CD<sub>3</sub>OD 化学电离谱

四个环丙烷衍生物的氘代甲醇 CI 谱与它们的甲烷和氘代丙酮 CI 谱不同。在氘代甲醇反应气条件下可以形成三种新的产物离子 [M+1]<sup>+</sup>、[M+2]<sup>+</sup>和[M+3]<sup>+</sup>，但没有加合离子生成。

### 2 [M+1]<sup>+</sup>离子的形成

1, 2 化合物[M+1]<sup>+</sup>离子(m/z169)CID 碎裂反应与其质子化分子(m/z169)的 CID 反应产物不同。但与它们的分子离子(m/z168)的 CID 碎裂反应类似。又因[M+1]<sup>+</sup>离子的 CID 碎裂反应过程中没有脱水反应发生，所以[M+1]<sup>+</sup>离子不是质子化分子，反应过程中生成 m/z 154 和 123 离子时对应失去质量数 15u 和 46u 碎片的元素组成分别为 CH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>D。3, 4 化合物[M+1]<sup>+</sup>离子(m/z209)的 CID 碎裂反应与其质子化分子(m/z209)的 CID 反应产物不同。但与它们的分子离子(m/z208)的 CID 碎裂反应相似。推测[M+1]<sup>+</sup>离子(m/z 209)不是 3, 4 化合物的质子化分子，CID 反应过程中生成 m/z 174 和 163 离子时对应失去质量数 35u 和 46u 碎片，元素组成分别为氯原子和 CO<sub>2</sub>D。由 4 个化合物 [M+1]<sup>+</sup>离子的 CID 碎裂产物离子可知，[M+1]<sup>+</sup>离子是在反应物分子离子和反应气发生碰撞过程中氘代试剂与反应物分子羧基上的氢发生 H/D 交换反应形成的。

### 3 [M+2]<sup>+</sup>离子的形成

1, 2 化合物[M+2]<sup>+</sup> (m/z 170)离子的 CID 碎裂反应相似，主要产物离子为 m/z 152 和 124 离子，分别失去质量数 18u(H<sub>2</sub>O)和 46u(CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)中性碎片。碎片离子 m/z 152 进一步碎裂生成产物离子 m/z 124，失去中性碎片 28u(CO)。1, 2 化合物[M+2]<sup>+</sup>离子是由

反应物分子结构中连接异丁烯基的碳上的氢与氘化试剂之间首先发生 H/D 交换反应，二者形成质子联结的离子/分子中性复合物，之后发生分离反应形成的。

3, 4 化合物 $[M+2]^+$ 离子( $m/z$  210)的 CID 碎裂反应也相似，主要产物离子为  $m/z$  114，失去质量数  $96u((Cl)_2CCH_2)$ 的中性碎片。与 3, 4 化合物质子化分子  $m/z$  209 的 CID 碎裂反应中失去的中性碎片相比，二者的碎裂反应通道相似。由此可知， $[M+2]^+$ 离子是由反应物分子结构中连接二氯乙烯基的碳上的氢与氘化试剂之间发生 H/D 的交换反应，形成由  $H^+$ 联结的离子/中性复合物，之后发生分离反应生成的。

#### 4 $[M+3]^+$ 离子的形成

1, 2 化合物 $[M+3]^+$ 离子( $m/z$  171)碎裂反应的主要产物离子为  $m/z$  153 和 125，分别失去质量数  $18u$  和  $46u$  的中性碎片。碎片离子  $m/z$  153 进一步发生 CID 碎裂反应可生成产物离子  $m/z$  125，失去中性碎片  $28u(CO)$ 。质子化分子  $m/z$  169 的产物离子  $m/z$  151 和 123。1, 2 化合物 $[M+3]^+$ 离子的产物离子比其质子化分子的产物离子的质量数都相应大  $2u$ ，表明 $[M+3]^+$ 离子碎裂生成  $m/z$  153 离子时失去质量数  $18u$  的中性碎片的元素组成为  $H_2O$ ，而不是  $DO$ 。质量数  $46u$  的中性碎片的元素组成为  $CO_2H_2$ ，而不是  $CO_2D$ 。在 $[M+3]^+$ 离子形成过程中发生了两次 H/D 交换反应，最后生成质子化分子，质子化反应发生在羧基上。

3, 4 化合物 $[M+3]^+$ 离子的 CID 碎裂反应相似，主要产物离子为  $m/z$  114，失去质量数  $97u$  的中性碎片。与 3, 4 化合物质子化分子( $m/z$  209)的 CID 碎裂反应比较可知，质子化分子  $m/z$  209 碎裂生成  $m/z$  113 离子失  $96u((Cl)_2C=CH_2)$ 中性碎片，因此质量数  $97u$  的碎片的元素组成为  $(Cl)_2C=CDH$ 。3, 4 化合物 $[M+3]^+$ 离子的形成过程与 1, 2 化合物 $[M+3]^+$ 离子的形成过程相似，只是二者发生 H/D 交换反应位置及氘化反应的位置不同。3, 4 化合物与氘化反应气首先是发生 H/D 交换反应，在交换过程中反应物结构中连接二氯乙烯基的碳上的氢与氘化反应气之间形成离子/中性复合物中间体，待到交换完成后二者分离，之后氘代反应物分子再与氘化反应气发生反应，再一次形成离子/中性复合物中间体，发生分离反应形成氘化分子  $m/z$  211( $[M+3]^+$ )。

## H/D Exchange Reaction of Cyclopropane Derivatives

Li Zhili, Sheng Longsheng, Xiang Bingren, An Dengkui

### Abstract

The fragmentation properties of the product ions  $[M+3]^+$ ,  $[M+3]^+$  and  $[M+3]^+$  formed by ion-molecule reaction of four cyclopropane derivatives with the ion system of  $CD_3OD$  were investigated by using collision-induced dissociation technique. The experiment results indicate that the product ions are produced via the H/D exchange reaction between reactants and reactive reagent ions of  $CD_3OD$ . There are two exchangeable hydrogen atoms on the ring of compounds 1 and 2, and only one for compounds 3 and 4.