

专题 讲座

有机质谱中的偶电子离子(四)

曹 志 民

(大连工学院化工学院分析中心)

(四) EE^+ 离子断裂的几个重要反应

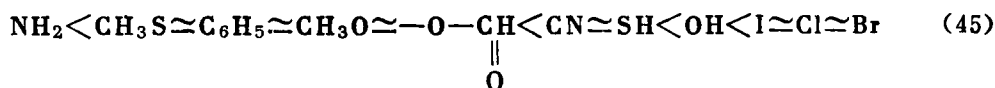
4.1 化学电离中官能团的脱去

碳阳离子的简单键断裂分解反应主要是 β -断裂,而在化学电离中据有官能团的化合物经质子化生成的准分子离子 $(M+H)^+$ 的主要反应是 α -断裂,这一反应与在奇电子离子中荷引发的断裂是相似的,但同时也有不同之处。奇电子 i 断裂是 α 键的均裂(homolysis),结果对于产物离子来说是电荷保留(charge retention),而偶电子离子的 α 断裂是异裂(heterolysis), i 结果是电荷转移。在偶电子离子中均裂反应使离子保留电荷是违反偶电子规律的,准分子离子 $(M+H)^+$ 离子的 α 断裂在理论上已得到证实。从分子轨道计算,质子化产生的正电荷削弱了 α 键^[78],从而发生 α -断裂。

据有官能团的化合物在化学电离中脱去官能团可表示如下:



这里X代表官能团。带有不同官能团的化合物在化学电离中脱去官能团的难易不同。我们都知醇很容易脱水,而胺则不易脱氨。关于不同官能团脱去相对趋势的大小,Field^[79]曾提出一个假定,他认为准分子离子 $(M+H)^+$ 的分解是官能团质子化物(HX)与 R^+ 的分离,它的逆反应就是RX与 R^+ 的结合。HX与 R^+ 的亲合力愈小则HX脱去的趋势愈大。HX与 R^+ 的亲合力虽然不同于HX与 H^+ 的亲合力,但不同官能团对于 R^+ 和 H^+ 亲合力大小的顺序应该是相同的。这样我们可以作如下的推论:一个官能团的质子化物(HX)的质子亲合力愈大,则这个官能团在化学电离中脱去的趋势愈小。Field根据HX的质子亲合力的大小排列出不同官能团在化学电离中脱去的趋势大小顺序:



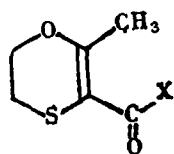
这一假设后经Fenselau等人^[80]在环己烷衍生物中加以证实。除个别例外,在环己烷衍生物中HX的质子亲合力愈大, $(M+H)^+/(C_6H_{11})^+$ 愈大(表4)。

Fenselau等认为上述规律的成立必须有三个先决条件:(1)无其它相互竞争反应同时发生;(2)所丢失的中性分子HX必须是小分子;(3)生成准分子离子时质子化位置必须是在X上。

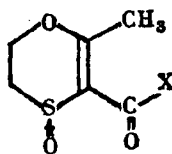
Harrison等人^[81]又对CI质谱中据有官能团X化合物丢失HX的规律性在较复杂分子中进行研究。他们发现在下列三类化合物中硫化物(I)与砷(III)的丢失HX分解反应符合Field假设,而亚砷(II)的分解反应则没有什么规律。

表 4 $e-C_6H_{11}X$ 甲烷CI质谱数据和HX的质子亲和力

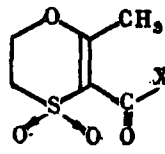
X	HX的质子亲和力		$(M+H)^+/(C_6H_{11})^+$
		$kcalmol^{-1}$	
硫代醋酸酯	SC ₂ H ₅		1.7
胺	NH ₂	204—210	1.7
异氰酸酯	NCO		1.3
膦	PH ₂	182—190	1.0
硫代异氰酸酯	NCS		0.65
苯	C ₆ H ₅	176—186	0.23
丙酸酯	OCOC ₂ H ₅	182—191	0.17
乙酸酯	OCOCH ₃	175—192	0.15
硫醇	SH	167—173	0.14
甲酸酯	OCOH	165—182	0.07
醇	OH	162—171	0.03
卤化物	Cl, Br, I	141—145	0.00
氟化物	F		0.00



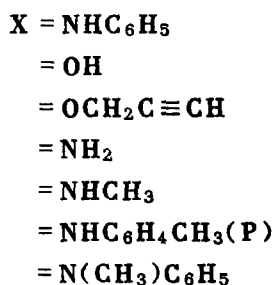
(I) -



(II)



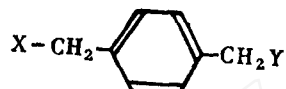
(III)



亚砷的反常现象可能是由于这一类化合物的 $(M+H)^+$ 离子在分解时除丢失HX外,还有占相当比重的其他反应,如同O的丢失,这一点和Fenselau所提出的第一个先决条件是一致的。但Harrison的结果似乎说明较大分子HX的丢失仍然符合Field假设的规律的,这就否定了Fenselau第二个先决条件。

在混合官能团的化合物中两个官能团(X,Y)脱去的趋势大小不能从正常CI谱图中看到,因 $(M+H-HX)^+$ 与 $(M+H-HY)^+$ 的相对丰度不仅与HX和HY的脱去速度有关,而且与 $(M+H)^+$ 生成时质子化发生在X或Y上的相对量有关。再者, $(M+H)^+$ 准分子离子代表质子化在不同位置上产物异构体的混合物。但如果其中一个官能团的质子化物(HX)据有相当

小的质子亲和力以致HX的脱去达到完全,当准分子离子中只含在Y上发生质子化的异构体时,就可能从正常CI谱图数据来计算出质子化在不同位置上发生的相对量,以及HY脱去的量,这样Nakata利用下列化合物得出氨基和N-取代氨基与甲氧基的质子化相对量^[78](表5)



X = OCH₃

Y = NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂

表5 在甲烷CI中N质子化的相对量

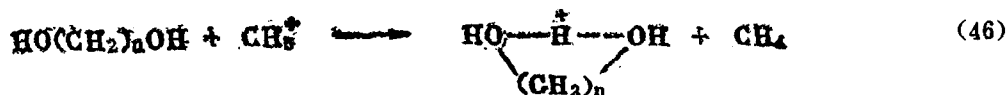
X	Y	N质子化量 %	N质子化(M+H) ⁺ 分解量, %	C—N键断裂 临界能
OCH ₃	NH ₂	55	96	108(kJmol ⁻¹)
OCH ₃	NHCH ₃	50	82	159
OCH ₃	N(CH ₃) ₂	46	59	196

在一元官能团化合物中随着碳链加长脱去官能团的趋势加大,大于C₅的一元醇在CI中几乎见不到(M+H)⁺峰,但α,ω双官能团化合物则趋于稳定^[83]。表6列出CH₃(CH₂)₉XH与HX(CH₂)₁₀XH(X=O,S,NH)的甲烷CI质谱中(M+H)⁺的相对丰度。

表6 CH₃(CH₂)₉XH与HX(CH₂)₁₀XH甲烷CI谱中(M+H)⁺相对丰度

化 合 物	(M+H) ⁺ 相对丰度	%Σ ₆₀
CH ₃ (CH ₂) ₉ OH	0.0	0.0
CH ₃ (CH ₂) ₉ SH	90	23
CH ₃ (CH ₂) ₉ NH ₂	100	73
HO(CH ₂) ₁₀ OH	59	14
HS(CH ₂) ₁₀ SH	100	51
H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂	100	88

α,ω双官能团化合物的(M+H)⁺的稳定性被认为是由于两个官能对质子的共有而形成环状化合物的作用^[82,83]。

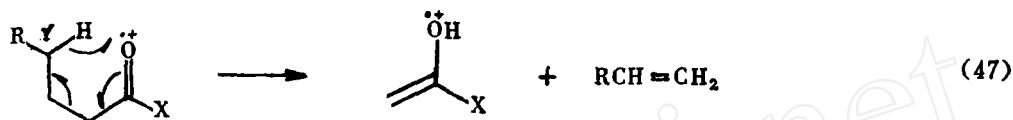


n = 22	28% Σ ₆₀
= 34	10% Σ ₆₀
= 46	5.2% Σ ₆₀

4.2 麦氏重排

麦氏重排是有机质谱中的一个重要的反应,也是不断深入研究的一种反应。这一反应是通过六员环过渡态发生γ-H转移到连有双键原子上去,结果引起β键断裂^[85]。连有双键的

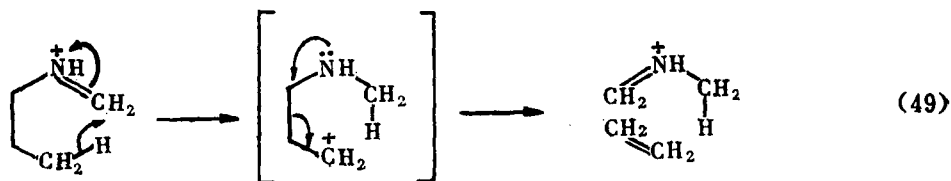
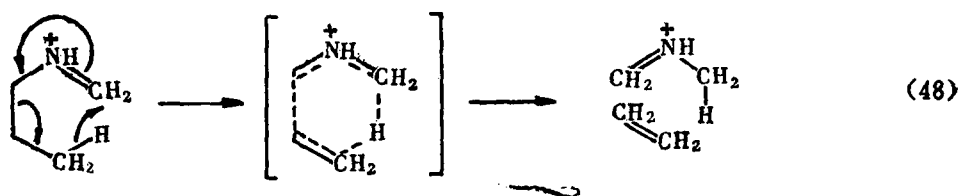
原子最多见的是羰基氧, 因此麦氏重排是带有 γ -H的羰基化合物的典型反应, 它可用下列通式表示:



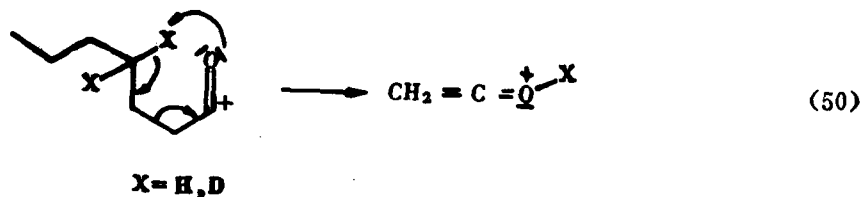
麦氏重排的专一性 γ -H转移是在70eV电子轰击电离条件下证实的。但后来发现在较低能的电子轰击或较长寿命的离子情况下, H的转移不再是专一性的^[83]。这种非专一的H转移很难确定是由于过渡态的环大小不同还是由于在重排未发生前烷基链上的H已发生平均化。

关于麦氏重排早已有较全面的综述^[85,87,88], 它多用于证明奇电子离子(分子离子)的结构。很久以前已经注意到偶电子离子不易发生麦氏重排^[39]。后来也发现由胺^[89], 氨基酮和酯^[90,91], 醚^[89], 硫醚^[92]等分子离子丢失烷基生成的碎片离子都发生类似麦氏重排的脱烷基反应, 但通过重氢标记研究H转移不是专一的 γ 转移。

Bowen等在研究碎片离子 $\text{R}-\text{NH}^+=\text{CH}_2$ 异构体的单分子分解反应历程时认为烷基上带有 γ -H的异构体可以发生麦氏重排^[77]。反应的进行可能是协同的或分阶段的, 有如下式:

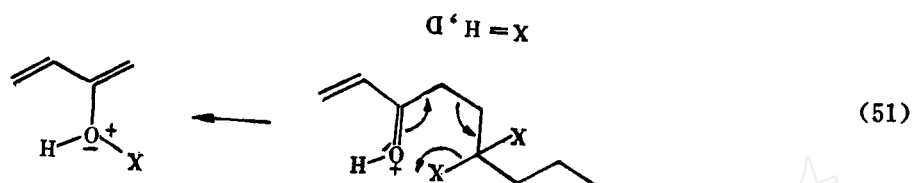


最近Seibl等人^[93]对于 OE^{++} 离子和 EE^+ 离子的麦氏重排进行了比较, 他们利用重氢标记和亚稳跃迁等方法证实一个形式上如同麦氏重排的反应是否典型的麦氏重排。认为典型的麦氏重排除应具有专一的 γ -H转移外, 还须给出相当丰度的亚稳峰。二己基酮的 α 断裂产物离子可能按下式发生麦氏重排:



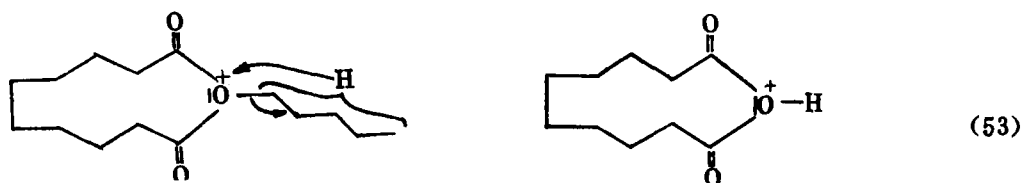
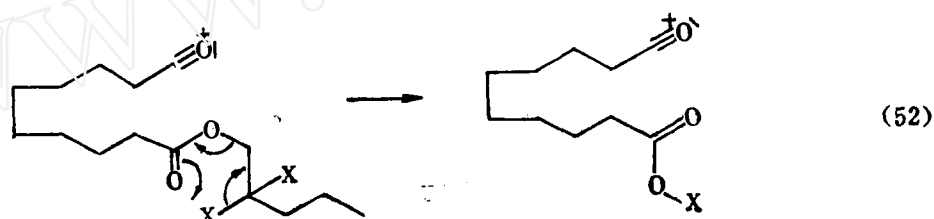
但从H转移和亚稳跃迁来看这一反应都不能肯定是典型的麦氏重排。

同一化合物的 γ 断裂产物离子被 Krait 与 Spitteller 二人认为是按下式发生典型的重排^[96]:

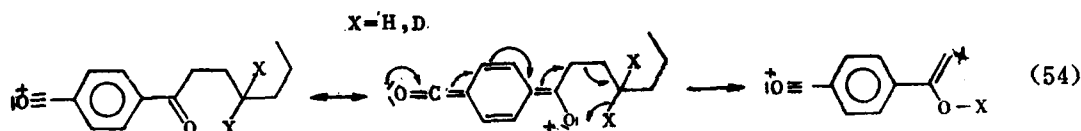


Seibl等人试验证明这一反应虽有亚稳跃迁同时发生,但H的转移还不是专一的。

癸二酸二戊酯中一个酯基脱去戊氧基生成的碎片离子发生麦氏重排式的反应,但Seibl等人认为不能看作是麦氏重排(式52),而正确地应按照Gowen与Williams^[97]的解释(式53)作为非专一的H转移的重排反应。



Seibl等发现对苯二酮的 α 断裂产物能发生典型的麦氏重排。对二庚酰基苯(p-diheptanoyl benzene)分子离子的 α 断裂产物离子的麦氏重排可表示如下:



这一反应是专一的 γ -H转移。

$\text{OE}^{+\bullet}$ 离子和 $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子中的麦氏重排的同异总结如下:^[93]

- (1) $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子可以发生麦氏重排,但酮与酯的 $(\text{M} + \text{H})^{+\bullet}$ 离子则无此反应;
- (2) 麦氏重排在 $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子中不象在 $\text{OE}^{+\bullet}$ 离子中那样普遍,因此麦氏重排在证明 $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子结构用途较小;
- (3) 在 $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子中酯似乎比酮发生麦氏重排趋势较小;
- (4) 从已有材料看来仅在具有较长共轭体系 $\text{EE}^{+\bullet}$ 离子中发生典型的麦氏重排。

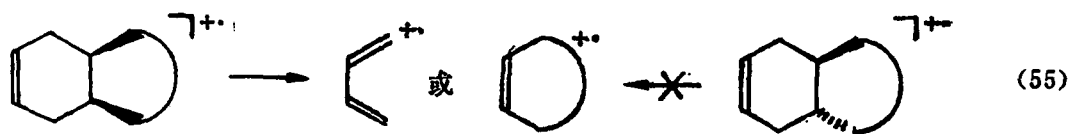
$\text{OE}^{+\bullet}$ 离子麦氏重排的发生虽然是经过六员环过渡态,但是实际上 γ -H转移的专一性主要不是由于这种过渡的有利空间作用,而是由于氢转移后生成异构体的不稳定性,结果发生 β -断裂^[41]。因此在麦氏重排中 γ -H转移的专一性主要不是取决于空间的位置,而是受内能和时间(离子寿命)的影响。麦氏重排是羰基化合物最快的重排反应,是在高内能情况下

发生的。根据场电离动力学研究这一反应的 $k(E)$ 为 $5 \times 10^9 \text{ 秒}^{-1}$ 左右^[98]。高内能(短寿命)的离子表现出专一的Y-H转移,但在低内能(相当于亚稳离子)时则可以观察到非Y-H的转移^[77,86]。也就是说随着离子寿命的延长,麦氏重排愈来愈失去Y-H转移的专一性。这可能是由于氢向氧上的转移是可逆的,同时不同位置的氢原子在未转移到氧上时可能已发生随机化^[26]。从上述情况看来判别是否麦氏重排的主要标志——Y-H转移——必须是在高内能情况下的反应。

4.3 Retro-Diels-Alder(RDA)反应

RDA反应是六员环烯烃和它的衍生物分解为共轭二烯和单烯烃的反应。一般电荷是留在共轭烯烃上,但也有时形成烯烃离子。由于它对于研究有机化合物(尤其是天然产物)结构有特殊重要意义,在有机质谱中除麦氏重排外,RDA反应可能是最多研究的反应。原因是^[84]:

- (1) 从取代的环己烯得到的二烯或单烯碎片离子能确定原来环上双键位置;
- (2) 在轨道对称成立的情况下,RDA反应发生与否能区别双环或多环体系中在稠合键上的立体异构体。

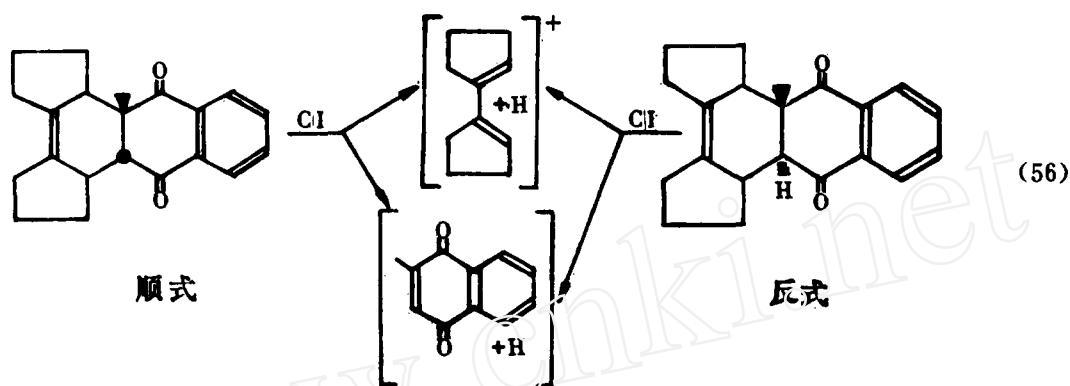


对于利用电子轰击电离的RDA反应发生与否来判别立体异构体目前尚有争论(见下)。

OE^+ 离子的RDA反应早在1965年已有较系统的综述^[94]。最近除有对RDA的全面的综述外^[84],还有专门讨论四氢化萘,它的衍生物和有关的杂环化合物的综述文章^[95],可见RDA反应在有机质谱中的重要性。

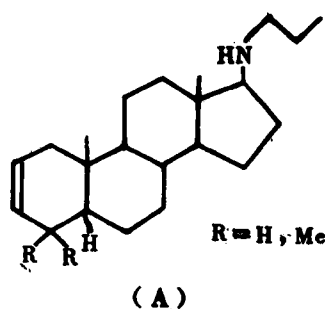
在RDA反应历程中一个重要问题就是反应究竟是按协同(concerted)方式还是分步骤进行的^[84]。稠环的环己烯的稠合键上立体化学构形对于RDA反应有决定性的影响。顺式发生RDA反应,反式则基本上不发生^[99-101]。这一现象往往用来判别在稠合双键上的顺反异构,并且也用来说明RDA反应是协同的。但是另一方面也发现有些化合物的RDA反应发生与否与立体化学无关^[102,103]。因此Schwarz等人认为 OE^+ 的RDA反应历程不可能用立体化学来解决^[104],最近提出在CI情况下 EE^+ 离子含有杂原子化合物的RDA反应是立体专一性的,可以利用CI法来鉴别顺反异构体^[105]。

EE^+ 离子的RDA反应虽尚无系统的研究,但已有一些关于在CI情况下和EI中碎片离子 EE^+ 的RDA反应的报导。稠合环的环己烯衍生物在CI条件下和EI中相同,即顺式发生RDA反应,反式基本不发生^[106](式56)。



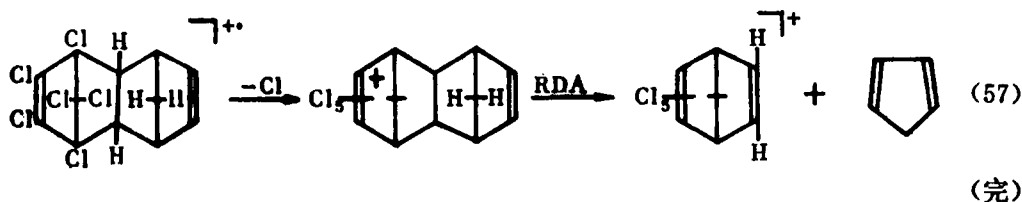
Schwarz等人认为碳氢化合物在EI条件下容易发生分子重排从而使顺-反-异构体都有可能发生RDA反应。在CI条件下,尤其是含有杂原子化合物基本上不能发生分子重排。这样就可以利用RDA反应在CI条件下的 EE^+ 离子来鉴别含有稠合环己烯体系带有杂原子化合物稠合键上的顺反异构体^[105]。

含有环己烯结构化合物的 $[M+H]^+$ 离子是否发生RDA反应和发生这一反应的条件, Mandelbaum^[106]曾作如下的结论:如质子化发生在环己烯双键上时则不可能有RDA反应,因据有高电子密度的双键是发生RDA反应的必要条件。如质子化位置是在环己烯的环外并且处于双键的对方,则在发生RDA反应生成二烯离子同时必须有质子化转移。可以想象质子化转移的发生要受到距离的限制。具有下列(A)式的化合物在CI条件下虽然质子化发生在N原子上,但无RDA反应发生^[109]。这可能是由于N距离双键过远的缘故。



最近研究工作证实了质子化发生在环己烯双键上无RDA反应的论断。 C_2H_4 的丢失只不过是环开裂后,通过简单键断裂脱去 C_2H_4 。此外如质子化在环外,但发生质子化的不饱和结构与环己烯双键成共轭状态时,结果也不可能发生RDA反应。

在 EE^+ 离子中碳烯离子与碳烯离子对于RDA反应发生有所不同。例如双环多氯化物杀虫剂艾氏剂 (aldrin) 等在EI中主要断裂是RDA反应^[108],在CI条件下无RDA反应发生。但其分子离子丢氯后生成的 $[M-Cl]^+$ 则易发生RDA反应^[107] (式57)。



(完)

参 考 文 献

78. H. Nakata, 中日质谱学讨论会文集, 1984, P.34
79. F. H. Field in "MTP International Review of Science", Vol. 5, Physical Chemistry, Series one, Mass Spectrometry, A. Maccoll ed.
80. Ian Jardine and Catherine Fenselau, J. Am. Chem. Soc., 98, 5086(1976).
81. Alex G. Harrison and Francis I. Onuska, Org. Mass Spectrom., 13, 35(1978).
82. H. E. Audier, et al., Org. Mass Spectrom., 13, 315(1978).
83. I. Dzidic and J. A McClosky, J. Am. Chem. Soc., 93, 4955(1971).
84. Frantisek Turecek and Vladimir Hanus, Mass Spectrom. Rev., 3, 85(1984)
85. J. T. Bursey et al., Chem. Rev., 74, 215(1974).
86. A. N. H. Yeo et al., Chem. Commun., 1235(1969).
87. S. Meyerson and J. D. McCollum, Adv. Gnal. Chem. Instrum., 2, 179(1963).
88. H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, 1967.
89. C. Djerassi and C. Fenselau, J. Am. Chem. Soc., 87, 5752(1965).
90. C. Djerassi, et al., Org. Mass Spectrom 3, 439(1970).
91. C. Djerassi, et al., Chem. Commun., 12(1966).
92. C. Djerassi, et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 1937(1966).
93. M. Zollinger and J. Seibl, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 47, 363(1983).
94. H. Budzikiewicz et al., Tetrahedron 21, 1855(1965).
95. Hardy Kuhne and Manfred Hesse, Mass Spectrom. Rev., 1, 15(1982).
96. M. Kraft and G. Spiteller, Liebigs Ann. Chem., 712, 28(1968).
97. R. D. Bower and D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 102, 2752(1980).
98. P. J. Derrick et al., J. Phys. Chem., 83, 1567(1974),
99. C. Djerassi et al., J. Am. Chem. Soc., 99, 3432(1977).
100. A. Mandelbaum et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 4244(1973).
101. P. Bell and A. Mandelbaum, Org. Mass Spectrom, 16, 513(1981).
102. H. Budzikiewicz and M. Linscheid, Org. Mass Spectrom, 9, 88(1974).
103. S. Hammerum and C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 95, 5806(1973).
104. Helmut Schwarz et al., Org. Mass Spectrom.
105. Helmut Schwarz et al., Fresenius Z. anal. Chem., 295, 143(1979).
106. A. Mandelbaum et al., Tetrahedron, 34, 1199(1978)
107. K. G. Das et al., Org. Mass Spectrom, 10, 335(1975)
108. J. N. Damico et al., Org. Mass Spectrom, 1, 331(1968)
109. G. J. Bukovits and H. Budzikiewicz, Z. Naturforsch, B, 37, 386(1982)