

用分子轨道理论计算方法对苯酚和苯甲醚 分子离子分解反应的研究

赵邦蓉 鲁崇贤

(北京化工大学应用化学系 144 信箱 北京 100029)

叶学其

(中国科技大学研究生院 北京 100039)

[摘要]本文利用分子轨道理论计算方法研究苯酚和苯甲醚分子离子分解反应,计算了分解反应中的前体离子、碎片离子和碎片的电离电位和内能。这些理论计算采用了半经验量化方法 AM1。(1)依据史蒂文森(STEVENSON)规则,正电荷应保留在电离电位较低的那一个碎片上。(2)各种反应比较,反应能较低的反应优先。对苯酚和苯甲醚分子离子分解反应的理论研究结果与质谱磁场/静电场联动扫描的实验结果一致。从理论上解释了苯酚和苯甲醚分子离子的质谱断裂规律。

关键词:分子轨道理论计算 质谱 苯酚 苯甲醚

在质谱理论方面,1952年罗森斯托克(Rosenstock)等创立了准平衡理论。利用化学动力学绝对反应速度理论的观点和统计方法解释多原子分子产生的质谱,这一理论已经成为质谱学理论的主要组成部分。但现有的绝对反应速度理论还不完善,准平衡理论还有一定的局限性。近年来利用分子轨道理论来研究多原子分子质谱已受到人们的重视。通过分子轨道的理论计算,对质谱断裂中的许多情况都获得了理论依据。如通过 MINDO/3 计算研究,了解到苄基离子重排为苄鎓离子的机理^[1]。用分子轨道从头计算,研究了离化正丁烷和异丁烷丢失 $\text{CH}_3\cdot$ 和 CH_4 的机理^[2],等等。我们认为,在电子轰击型离子源中,分子离子所获得的内能足以克服裂解反应中过渡态所需要的活化能。从反应产物的稳定性和能量有利的原则来考虑,反应能(ΔE)最小的反应,反应几率应该最大。根据史蒂文森(STEVENSON)规则,在质谱中出现的正离子峰应该是竞争中电离电位较低的那个碎片。本文以苯酚和苯甲醚分子离子为例,用分子轨道理论计算电离电位和反应能来研究它们的质谱断裂机理,以解释它们的质谱断裂规律。由此获得的计算结果与质谱磁场/静电场联动扫描测定的结果一致,从理论上解释了苯酚和苯甲醚分子离子的初级裂解规律。

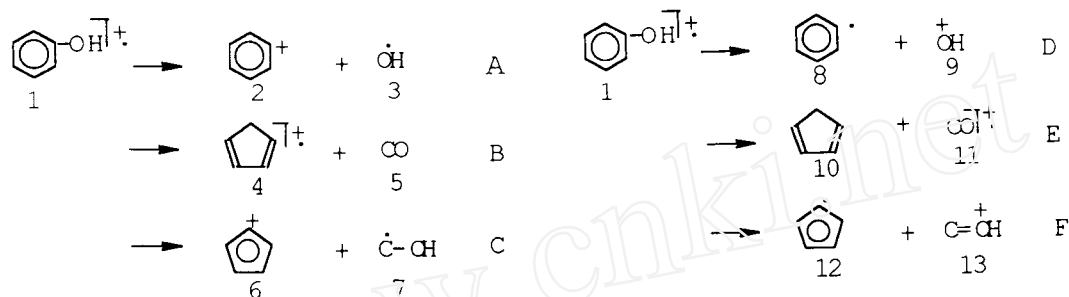
1 计算方法

首先利用 PCMODEL 对各个离子和碎片进行几何结构优化,再用半经验的量化计算方法 AM1 进行分子轨道理论计算。

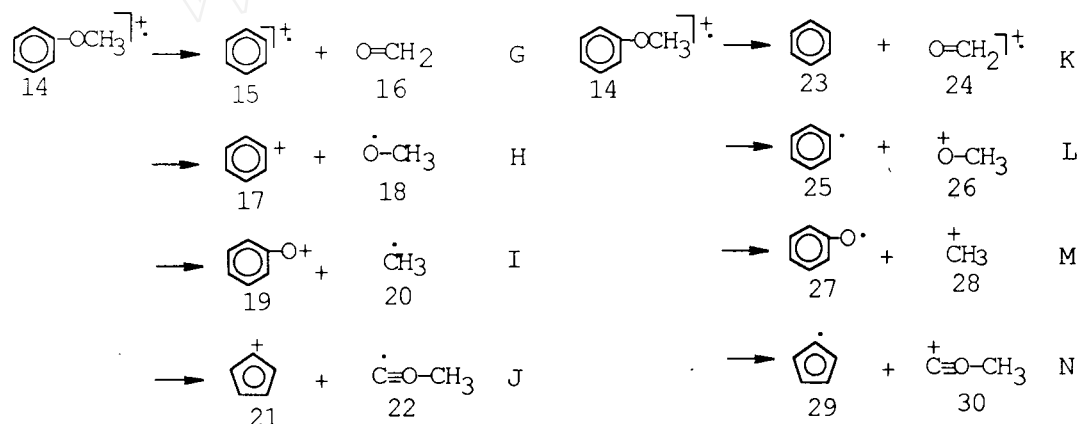
1.1 设计分解反应。苯酚和苯甲醚分子离子可能的初级分解反应有如下几种:

1997-11-20 收

1.1.1 苯酚



1.1.2 苯甲醚



2 计算结果和讨论

2.1 由计算得到苯酚和苯甲醚的分子离子和可能的碎片离子和碎片的内能(E)、电离电位(IP)及质荷比值(m/z)列于表 1 和表 2 中。

表 1 苯酚分子离子及可能的碎片离子和碎片的内能(E)、电离电位(IP)和质荷比值(m/z)

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E(a.u)	-1162.29	-825.33	-332.30	-712.92	-447.15	-697.74	-450.85	-834.19	-317.61
IP(eV)	14.85	15.62	14.95	15.50	13.43	15.47	8.80	9.96	25.20
m/z	94	77		66		65			17
No	10	11	12	13					
E(a.u)	-721.46	-433.96	-706.45	-450.61					
IP(eV)	9.08	24.28	9.07	22.57					
m/z		28		29					

表 4 苯甲醚可能的各种分解反应中碎片的电离电位和参与竞争的主要反应

可能的各种分解反应	G	K	H	L	I	M	J	N
碎片 No	16	23	18	25	20	27	22	29
电离电位 eV	10.78	9.65	11.90	9.96	9.77	9.79	8.51	9.07
参与竞争的主要反应	G		H		I			N

从表 3 和表 4 的结果看出在苯酚分子离子初级分解反应中参加竞争的主要反应是 A、B 和 C。在苯甲醚分子离子初级分解反应中参加竞争的主要反应是 G、H、I 和 N。

2.2.2 依据产物稳定性规则判断占优势的分解反应。产物内能越低越稳定,也就是说,生成物需要的能量越小,此反应越容易进行。由此可以利用产物与反应物的能量差作为判断分解途径的依据。在苯酚和苯甲醚分子离子分解反应中,参与竞争的主要分解反应的能量差列于表 5 中。

表 5 苯酚和苯甲醚分子离子参与竞争的主要反应的能量差(ΔE)

分解反应	A	B	F	G	H	I	N
ΔE	4.66	2.23	5.23	1.04	4.37	2.77	4.91
优势反应中的碎片离子 m/z		66		93		78	

表 5 中 A、B 和 F 是苯酚的三个参与竞争的主要分解反应,其中 B 反应的能量差(ΔE)值最小,是占优势的分解反应,这与苯酚的电子轰击电离质谱图(图 1a)中首先看到的第一个碎片峰 m/z 66(M-28)是一致的。同样 G 到 N 是苯甲醚的四个参与竞争的主要分解反应,其中 G 和 I 反应的能量差(ΔE)值较小,是占优势的分解反应,这与质谱图(图 1b)中首先看的第一个碎片峰 m/z 93(M-15)和第二个碎片峰 m/z 78(M-30)是一致的。G 比 I 更占优势,相对丰度(RA)也强。

2.2.3 为了证实理论结果,采用了质谱磁场与静电场联动扫描技术,以苯酚分子离子 m/z 94 和苯甲醚分子离子 m/z 108 为母离子,测定它们各自的子离子,其结果如式(1)。

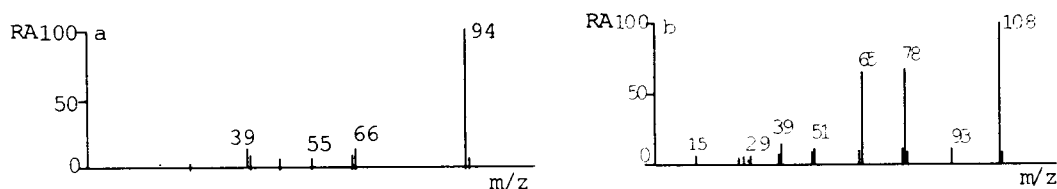


图 1 苯酚(a)和苯甲醚(b)的电子轰击电离质谱(EIMS)

Study of Decomposition Reaction of Phenol and Phenylmethylether Molecular Ion by Molecular Orbitals Theoretical Calculation

Zhao Bangrong, Li Chongxian

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Ye Xueqi

(Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received 1997-11-20

Abstract

The decomposition reaction of molecular ion of phenol and phenylmethylether had been studied by molecular orbitals theory. The ionization potential and inner energy of ions and fragments which were produced in decomposition reaction were calculated. The theoretical calculation was performed with semiempirical quantum chemical method AM1. (1) According to the Stevenson law, the positive charge should be located at that fragment whose ionization energy is lower than others. (2) Comparing different reaction, the preferential reaction should be that one in which the reaction energy is lower than others. In the decomposition processes of phenol and phenylmethylether, the results of theoretical study and results of experiment were identically. The experiment was performed by linked scan of magnetic field and electrostatic fields of mass spectrometer. The initial fragmentation of phenol and phenylmethylether molecular ion in mass spectrometer was interpreted.

Key Words: molecular orbital theoretical calculation, mass spectrometry, phenol, phenylmethylether