

# 质谱中气相离子远电荷 碎裂反应研究进展

郭兴华 刘淑莹\*

(中国科学院长春应用化学研究所)

[摘要] 本文综述了质谱中气相离子在碰撞诱导解离谱中的远电荷碎裂反应研究进展, 包括反应机理、内能估计和有机分析上的应用等, 并在实验和理论上证明了极低碰撞能下远电荷碎裂反应的可能性。远电荷碎裂反应已成为区分某些有机异构体组分很方便的仪器分析方法。

关键词: 碰撞诱导解离 远电荷碎裂

## 一、远电荷碎裂反应

随着质谱学理论的发展, 尤其是质谱/质谱技术的发展和运用, 人们对气相离子碎裂反应的研究不断深入。远电荷碎裂反应(Remote Site Fragmentation 或 Charge Remote Fragmentation)是 Gross<sup>[1,2,36]</sup>及合作者在研究长链脂肪酸负离子、质子化胺碰撞诱导解离质谱(Collision Induced Dissociation Mass Spectrometry, 简写 CIDMS)时发现并定义的一种气相离子反应, 即在其分子离子或准分子离子的 CIDMS 谱中表现为在远离电荷位置的离子长链的另一端平行丢失中性的  $C_nH_{2n+2}$  系列组分(一般认为  $C_nH_{2n} + H_2$ ), 产生相差 14u 质量单位的系列峰(如图 1), 反应发生在远离电荷的位置, 与电荷无关<sup>[36]</sup>, 这种反应是与常规质谱中的单分子离子碎裂反应不相符的。Gross 和 Cooks 等人研究了大量的长链脂肪醇<sup>[4,5,6]</sup>、硫醇、甲基吡咯基羧酸酯<sup>[7]</sup>和羧酸甲酯<sup>[8,9,10]</sup>、有机脂肪胺<sup>[1,3a,4,9]</sup>、酰胺<sup>[9,11]</sup>、烷基磺酸盐<sup>[2a,3b,4,12]</sup>、烷基磷酸盐<sup>[13]</sup>、磷酸烷基酯<sup>[2a,3b,4]</sup>等有关离子的远电荷碎裂反应, 认为该反应在结构上要求在长链的、闭壳层、偶电子离子中有固定的电荷位置。

## 二、远电荷碎裂反应可能机理

在质谱中气相离子单分子碎裂及重排的机理可以由电荷诱导引发或自由基诱导引发而给予很好地解释<sup>[14]</sup>。McLafferty 重排可以解释为通过六员环过渡态进行的  $\gamma$ -氢原子

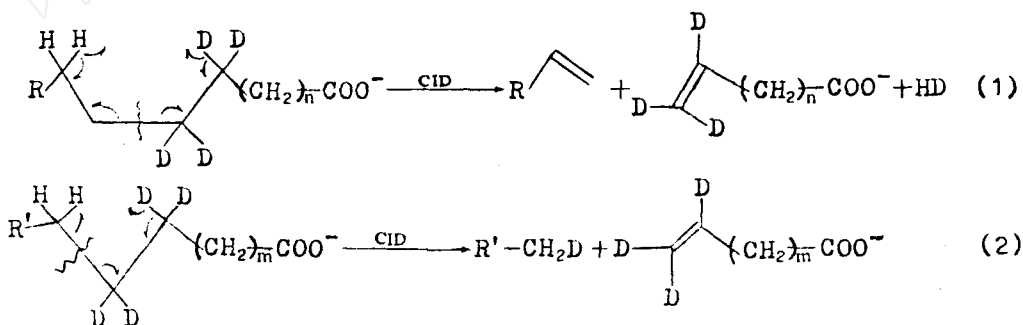
1992 年 6 月 4 日收

• 联系人

转移及β键断裂的反应。[1,2]氢转移、[1,4]氢转移、[1,5]氢转移、[1,2]烯醇转移、[1,2]胺自由基转移、[1,n]羟基亚碳转移<sup>[16]</sup>等反应均与电荷位置或自由基位置有关。总之,在气相离子反应中电荷位置或自由基位置起到了引发的作用。根据以上反应事实,引发作用的理论解释,限于沿分子链6~7个碳原子的距离,大于7个碳原子时引发作用则很微弱。

气相离子远电荷碎裂反应过程与电荷无关可从以下三方面说明:(1)在中性脂肪酸酯的热裂解质谱中观察到了烯和不饱和脂肪酸的生成<sup>[16]</sup>;(2)对于胆甾醇磺酸酯,产生电荷的磺酸基团和侧链的相互作用是立体禁阻的,却观察到了侧链上的远电荷碎裂反应;(3)氘代的脂肪酸实验结果表明无混氢现象(如象电荷在烃链上迁移时,会出现氢原子位置的非定位现象)<sup>[1,7]</sup>。

Gross 等人采用同位素标记的方法研究了远电荷碎裂反应机理<sup>[1]</sup>,认为:反应经过了一个[1,4]氢消除过程,可能生成了链烯、H<sub>2</sub> 和不饱和端基的离子,如式(1)所示,而不是[1,2]消除链烷烃的过程,如式(2)所示,因为后者需较高能量,为对称禁阻过程。



认为反应为式(1)的[1,4]氢消除还基于以下考虑:(1)过渡状态是六电子或者说为类似芳香结构,反应可能是热力学上允许的;(2)尽管只有不饱和端基的离子被观察到,经过[1,4]氢消除反应,特征产物为链烯和不饱和端基离子及H<sub>2</sub>,而基于[1,2]消除的反应生成饱和长链烷烃和不饱和端基的离子;(3)[1,4]消除反应的产物和中性物热裂解的产物一致<sup>[16]</sup>,这与远电荷碎裂反应特点相符。尽管Gross 等人<sup>[12]</sup>在研究全氟取代烷基磺酸盐负离子时发现远电荷碎裂时主要失去C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>,而只有丰度很小的C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>丢失产物,这主要是由于热力学过程控制的缘故,打开CF键要比CH键需要更多的能量。上述机理与许多反应事实相一致,但Gross<sup>[17]</sup>等人最近的研究工作提出了另一种假设:反应经过两个步骤完成(即丢失一个烷基自由基和一个氢自由基。远电荷碎裂反应的详细机理有待于借助MS/MS/MS三级串联质谱,采用中性化——重新电离质谱(Neutralization-Reionization Mass Spectrometry 简写NRMS)技术对丢失的中性碎片进行研究后证实。

### 三、远电荷碎裂反应在有机质谱分析上的应用

研究表明,质谱学中远电荷碎裂反应可以提供许多其他实验手段(如NMR,IR和UV-Vis等)无法提供的结构信息,反应可以确定长链化合物的链长度、双键的位置及个

数<sup>[18,19,20,21]</sup> (如图 1B)、支链的位置和长度<sup>[7,19,22]</sup>、环氧基的位置<sup>[7,19]</sup>、环丙基的位置<sup>[7,18,22]</sup>、羟基的位置<sup>[7,19,22]</sup>及其他官能团的种类和位置,这对于一些难区分的位置异构体组分的区分鉴定提供了可靠的仪器分析方法。同时,远电荷碎裂反应亦可以快速地分析上述某些组分的混合物,如表面活性剂组成分析<sup>[2,9]</sup>等,而无需样品分离或衍生。此外,从能量观点远电荷碎裂反应的产物和中性物热裂解产物一致,该反应亦能对研究分析中性物的热裂解反应机理提供依据。

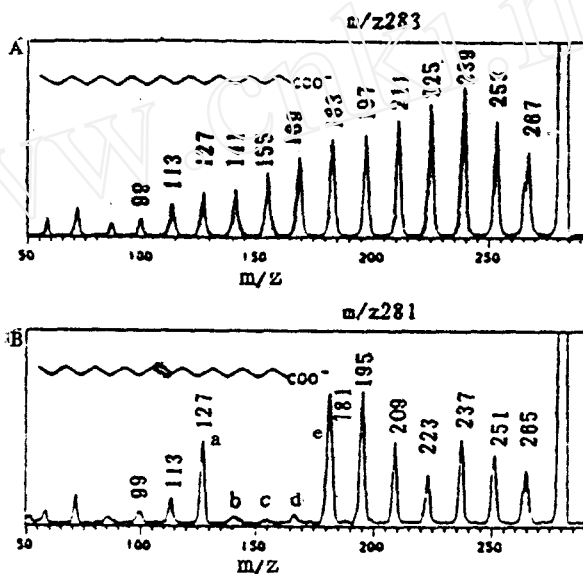


图 1 (M-H)<sup>-</sup>离子的 CIDMS(碰撞能量 8KeV, 碰撞气 He) (A)硬脂酸 (B)油酸

图 1 为硬脂酸和油酸的 (M-H)<sup>-</sup>离子的 CIDMS 谱<sup>[2b]</sup>,在(A)中母离子  $m/z$  283 产生了丢失  $C_nH_{2n+2}$  ( $n=1\sim 13$ ) 的系列峰(一般认为  $m/z$  小于 100 的峰为与电荷有关的反应产物);而(B)中由于油酸双键的存在使得 a、e 之间 b、c、d 三峰变得很低,而 a、e 二峰有所增强,其他变化均不如前面所述那样明显,故可确定双键在非羧基端第九个和第十个碳原子之间,为 9-十八烯酸(油酸)。

#### 四、发生远电荷碎裂反应所需要的内能

远电荷碎裂反应的能量来自碰撞活化过程中动能向内能的转化,研究碰撞活化过程可以估计反应所需内能的多少。量初的研究认为<sup>[5]</sup>,远电荷碎裂反应只能发生在较高碰撞能下(6~8KeV),这时有较多的动能转化为内能,以满足该反应高的内能需求(一般为 1.3~1.9eV)。Gross 和 Cooks 等人对远电荷碎裂反应内能的研究给出了相似的结论,内能估计基于以下方法:

1. 热焓分析法:Gross 等在研究碱金属阳离子化的脂肪醇<sup>[6]</sup>时建立的一套方法,他们

在研究了  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  系列金属阳离子化的脂肪醇的 CIDMS 时发现,只有脂肪醇的金属锂阳离子才发生远电荷位置的碎裂,而其他的主要发生丢失金属离子的反应,因此根据已知溶液中反应的气相热焓的变化值近似地估计脂肪醇金属锂阳离子的远电荷碎裂反应的内能,该方法也可用于其它类似反应体系的内能估计。

2. 质子亲合势法: Gross 等人在研究质子化脂肪胺和质子化脂肪醇<sup>[9]</sup>时发现,前者有丰度较大的远电荷碎裂反应产物,而后者却没有这种反应,相应产生了  $[\text{C}_n\text{H}_{m+1}]^+$ 、 $[\text{C}_n\text{H}_{m-1}]^+$  系列的产物离子,这主要因为在质子化醇中有以丢失  $\text{H}_2\text{O}$  为主的反应发生,而有机胺中却没有丢失相应的  $\text{NH}_3$  的反应。反应可由式(3)、(4)表示( $\text{X}=\text{O}, \text{NH}$ ):



其中的  $\text{XH}_2$  的质子亲合势可以用来预言何种官能团的衍生物在质子化后能够进行远电荷碎裂反应及内能值如何,  $\text{XH}_2$  的质子亲合势越高,正电荷转移到 R 上产生烷基阳离子就越不容易,从而进行较多的远电荷碎裂反应。

3. 在单次碰撞(碰撞气压力  $4.1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ )条件下,根据下式可以粗略估计内能的最大可能范围<sup>[4]</sup>:

$$E_0 = \frac{M}{M_p + M_0} \times E_{\text{lab}}$$

其中:  $E_0$  为估计的内能最大值,  $E_{\text{lab}}$  为所选母离子的动能值,  $M_p$  为所选母离子的质量数,  $M_0$  为碰撞靶气的质量数。

此外,还有其他估计内能的方法,如 Gross<sup>[13]</sup>等研究正戊烷基三苯基膦采用的以质荷比为 263  $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  和 262  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  的离子的丰度比来考察内能沉积量; Cooks<sup>[23,24]</sup>等人建立的用已知热焓变化的连续反应来估计内能等方法,均得到了实验的支持。

Cooks<sup>[23,24]</sup>等人在研究碰撞活化过程内能沉积时发现,高能下(7KeV)碰撞活化过程沉积在离子上的内能同低能下(28eV)碰撞时沉积的内能分布相近,而且提高碰撞气压力可以增加离子上的内能沉积量。Gross 在研究正戊烷基三苯基膦阳离子的 CIDMS 时,用 FTMS 技术,在 Ar 为碰撞气时,低于 145eV 碰撞能下,观察到了其中的远电荷碎裂反应<sup>[13]</sup>; Cooks<sup>[4]</sup>等在研究硬脂酰硫酸盐负离子时,观察到碰撞能 30eV 多次碰撞条件下(碰撞室压力  $2.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ , Ar 为碰撞气)发生了远电荷碎裂反应,并认为在多次碰撞条件下,即使碰撞能很低时仍有较多的动能转化为内能沉积于离子上。

直至 1990 年 Orlando<sup>[11]</sup>等报道了极低碰撞能下( $<3\text{eV}$ ),质子化的 N,N-二甲基十六烷基酰胺的远电荷碎裂反应,估计内能只有 0.3eV(质量中心坐标),反应阈能 0.11eV。当碰撞能 4~24eV 时,任何碎裂反应(包括电荷诱导引发的反应)都不发生,而 24eV 以上时只发生电荷诱导引发的反应。这里发生远电荷碎裂反应的内能较先前报道的<sup>[6]</sup>要低很多。

作者发现了长链有机胺的钴络合物系列物  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2)_2\text{CoX}]_n$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  产生的质子化的有机胺离子  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2^+$  ( $m/z 270$ ), 在  $\text{EI}^+/\text{CIDMS}$ 、 $\text{CI}^+/\text{CIDMS}$  中,碰撞能低于 10eV (0~10eV) 的远电荷碎裂反应,在碰撞能越低时发生较多,高于 10eV 时无此反应发生,只有电荷诱导引发的反应发生;而先前的报道<sup>[4]</sup>中认为低能下(30eV)该离子(指由有

机胺直接质子化而来)无此反应,在 8KeV 碰撞能有远电荷碎裂反应<sup>[1,9]</sup>,比较这两种反应特点可以得到有关两种反应过程内能的关系并推测可能机理。

## 五、研究趋势及其应用前景

气相离子的远电荷碎裂反应已经引起了许多质谱学家的关注,人们试图从建立独立的学科领域、验证反应机理、发展新的固定电荷位置的实验手段及解决实际分析问题等几方面来研究和发展。

据报道,高碰撞能下(KeV)的远电荷碎裂反应已经详细地研究,最初的研究结果认为只有高碰撞能下才有远电荷碎裂反应发生<sup>[5]</sup>。Orlando<sup>[11]</sup>、Cooks<sup>[4,23,24]</sup>和作者最近的研究结果表明了在极低碰撞能下远电荷碎裂反应发生的可能性,为此研究低碰撞能量和高碰撞能量下反应的对应关系,探讨高低碰撞能同反应通道的变化关系,高、低碰撞能下内能沉积值的变化及其与反应通道的关系,可为气相离子远电荷碎裂反应机理的研究提供依据。

以远电荷碎裂反应为基础的结构分析方法,为某些有机异构体组分(特别是双键位置异构体)的区分鉴定提供了可行的快速的仪器分析手段,已被逐步应用于实际的有机结构分析之中,随着理论研究和实验技术的不断完善和发展,将展现其广泛的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Jensen, N. J.; Tomer, K. B.; Gross, M. L. J. Am. Chem. Soc. 107, 1863-1868(1985)
- [2] (a) Lyon, P. A.; Stebbings, W. L.; Crow, F. W.; Tomer, K. B.; Lippstreu, D. L.; Gross, M. L. Anal. Chem. 56, 8-13(1984)  
(b) Jensen, N. J.; Tomer, K. B.; Gross, M. L.; Anal. Chem. 57, 2018-2021(1985)
- [3] Lyon, P. A.; Crow, F. W.; Tomer, K. B.; Gross, M. L. Anal. Chem. 56, 2278-2284(1984)  
(b) Tomer, K. B.; Org. Mass Spectrom. 24, 969-972(1989)
- [4] Wysocki, V. H.; Bier, M. E.; Cooks, R. G.; Org. Mass Spectrom. 23, 627-633(1988)
- [5] Adams, J.; Gross, M. L. J. Am. Chem. Soc. 108, 6915-6921(1986)
- [6] Adams, J.; Gross, M. L. J. Am. Chem. Soc. 111, 435-440(1989)
- [7] Deterding, L. J.; Gross, M. L. Anal. Chim. Acta, 200, 431-445(1987)
- [8] Bambagiotti A. M.; Coran, S. A.; Giannellini, V.; Vincieri, F. F.; Daolio, S.; Traldi, P.; Org. Mass Spectrom. 19, 577-580(1984)
- [9] Deterding, L. J.; Gross, M. L. Org. Mass Spectrom. 23, 169-177(1988)
- [10] Bambagiotti A., M.; Coran, S. A.; Vincieri, F. F.; Petrucciani, T.; Traldi, P.; Org. Mass Spectrom. 21, 485-488(1986)
- [11] Orlando, R.; Fenselau, C.; Cotter, R. J.; Org. Mass Spectrom. 25, 485-489(1990)
- [12] Lyon, P. A.; Tomer, K. B.; Gross, M. L. Anal. Chem. 57, 2984-2989(1985)
- [13] McCreary, D. A.; Peake, D. A.; Gross, M. L. Anal. Chem. 57, 1181-1186(1985)
- [14] McLafferty, F. W., "Interpretation of Mass spectra", 3rd Ed., University Science Books, Cali-

- fornia(1980)
- [15] Rose, M. E. in "Specialist Periodical Reports; Mass Spectrometry", 10,35(1989)
- [16] Sun, K. K.; Hayes, H. W.; Hoiman, R. T.; *Org. Mass Spectrom.*, 1970,3,1035-1042
- [17] Gross, M. L. Presented at the 12th International Mass Spectrometry Conference, Amsterdam (1991)
- [18] Cerny, R. L.; Tomer, K. B.; Gross, M. L.; *Org. Mass Spectrom.*, 21,655-660(1986)
- [19] Adams, J.; Gross, M. L.; *Org. Mass Spectrom.*, 23,307-316(1988)
- [20] Adams, J.; Gross, M. L.; *Anal. Chem.*, 59,1576-1582(1987)
- [21] Tomer, K. B.; Crow, F. W.; Gross, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5487-5488(1983)
- [22] Tomer, K. B.; Jensen, N. J.; Gross, M. L.; *Anal. Chem.*, 58, 2429-2433(1986)
- [23] Wysocki, V. H.; Kenttaama, H. I.; Cooks, R. G.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 75, 181-202(1987)
- [24] Kenttaama, H. I.; Cooks, R. G.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 64,79-83(1985)

## Developments of Remote Site Fragmentation in Gas Phase

Guo Xinghua    Liu Shuying\*

(Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Academia Sinica, Changchun 130022, PRC)

Received 4, June 1992

### Abstract

A review is presented on the developments of remote site fragmentation in gas phase. Some proposal mechanisms, methods of estimating internal energy and its applications in the analysis of some long chain organic compounds are discussed. Remote site fragmentations in very low collision energy (0~10eV) are observed as well as in high collision energy (6KeV~8KeV) and further investigations are suggested. This type of fragmentation has become an excellent instrumental analysis method for the structural determinaton of some modified organic compounds.

Keywords: Collision Induced Dissociation , Remote Site Fragmentation