

气相 CH_3OH_2^+ 离子的 碰撞诱导解离谱(CID)的研究

刘淑莹**

(中国科学院应用化学研究所, 长春)

张天岚 张法义

(南开大学中心实验室, 天津)

[摘要] 本文用质量分析离子动能谱/碰撞诱导解离谱和动能释放等方法研究了由甲醇质子转移反应以及 CH_3^+ 和 H_2O 缔合反应生成的 CH_5O^+ 离子。结果表明上述两种反应生成的 CH_5O^+ 离子结构相同。 CH_5O^+ 离子的碰撞诱导解离谱随离子的内能不同而异。

关键词: 质量分析离子动能谱、碰撞诱导解离、动能释放

气相离子的碰撞诱导解离谱(Collisional Induced Dissociation Spectrum 简称 CID)作为鉴定离子结构的手段已有十多年历史^[1]。用 CID 谱时有一基本假定, CID 谱只与离子结构有关, 而与离子的内能无关。这一假定在大多数高能情况下是正确的, 而对于低能情况要十分小心。几年前 Bowers^[2] 和 Beynon^[3] 等人分别发表了关于 CID 谱与内能相关的论文。

本文报道了由不同反应途径:



生成的 $[\text{CH}_5\text{O}]^+$ 离子的 CID 谱随离子源内压力而变化的事实。Bowers 等人^[2] 研究了 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ 和 NH_4^+ 等离子的 CID 谱随压力的变化与结构的关系, 结果是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ 有两种结构 CH_3CNH^+ 与 CH_2NCH^+ 。虽然 NH_4^+ 的 CID 谱随压力明显地变化, 但化学直观表明 NH_4^+ 只有一种结构。那么在反应(1)和(2)中生成物离子 $[\text{CH}_5\text{O}]^+$ 的结构是否相同, 这是我们感兴趣的问题。

1988 年 5 月 31 日收

• 国家自然科学基金资助项目

•• 通信联系人

实 验 部 分

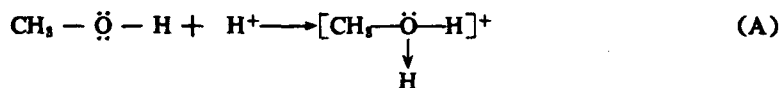
实验是在英国 VG 公司的反几何、高性能双聚焦质谱仪 ZAB-HS 上实现的。关于该仪器的描述已有报道^[4]。质子化甲醇离子($\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$ 是在化学电离源(CI)引进甲醇而获得的,如(1)式所示。另一种获得 $[\text{CH}_5\text{O}]^+$ 离子的途径是乙烷的 CH_3^+ 与水反应,如(2)式所示。离子源的压力范围 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 毫巴,此数值是位于离子源到扩散泵抽气主管道上的电离规表头的读数,它与 CI 电离室内的真正压力可能相差两三个数量级。本实验所用技术是质量分析的离子动能谱(Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectrum,简称 MIKES)和碰撞诱导解离(CID)^[6]。

实验中离子首先经磁场实现质量分析, CH_5O^+ 离子(m/z 33)被分出来,然后在位于磁场和静电场之间的第二无场区发生单分子分解反应。用扫描静电场(ESA)电压的方法检测出产物离子。CID 是指在第二无场区的碰撞室中引入惰性气体如氦、氩等(称为靶气),引入的量通常是使主束离子(我们感兴趣的离子 m/z 33)的强度降低 50%。每次实验前用高分辨核对主束离子,以确认主束离子中杂质峰可忽略不计。所用化学药品甲醇与反应气体乙烷、氩气等是商品,未加提纯,质谱检验认为满足实验要求。

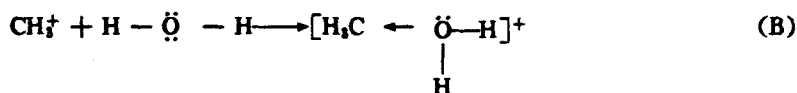
结 果 与 讨 论

1. CH_3OH_2^+ 离子的结构

经典化学键理论表示甲醇质子化的过程如下:



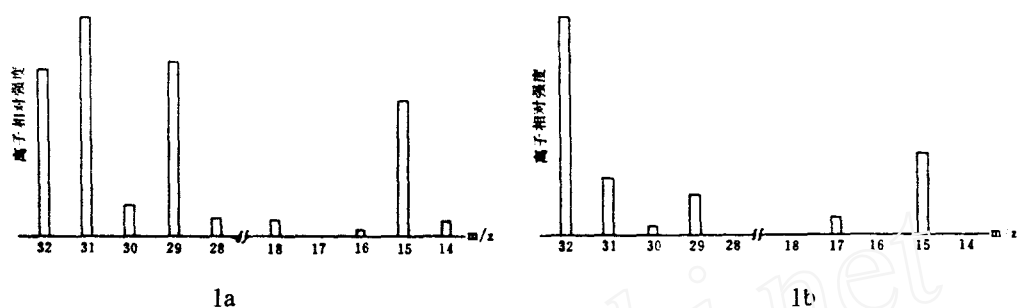
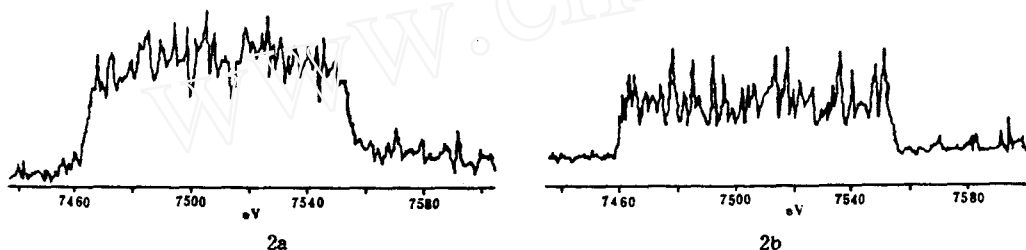
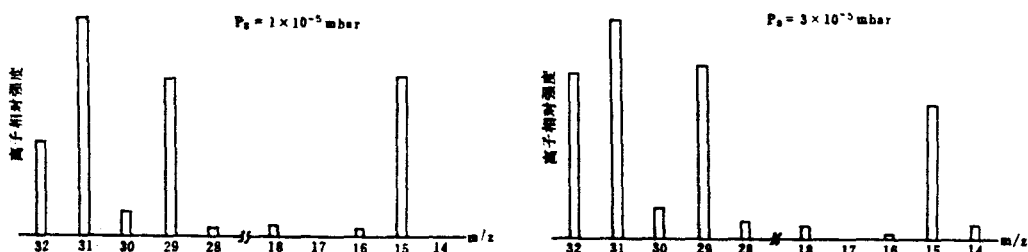
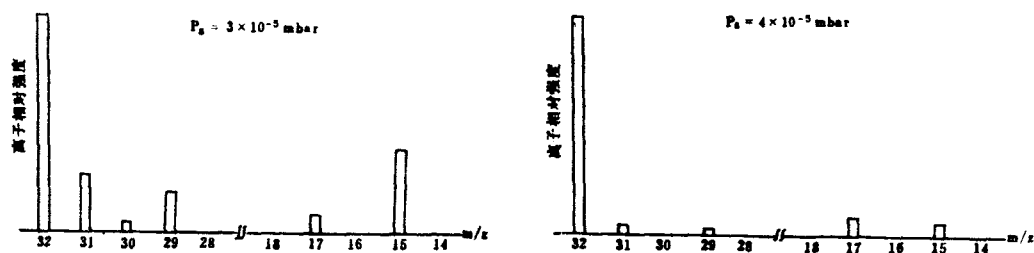
而甲基正离子与水反应是



两种途径生成的 $[\text{CH}_5\text{O}]^+$ 离子的(A)和(B)形式可能是共振稳定的,也就是说二者可能具有相同结构。但两者的 CID 谱图却表现出很大差异,如图 1a、1b 所示。如何理解这个实验事实呢?为了研究由反应(1)和(2)生成的 CH_3OH_2^+ (下面用 CH_3OH_2^+ 来代替 CH_5O^+) 离子结构,我们选择了以下的亚稳分解反应:



测量由反应(1)和(2)生成的 CH_3OH_2^+ 离子的单分子分解反应(3)的动能释放(Kinetic Energy Release 简称 KER), $\text{KER}_{(1)} = 1.06\text{eV}$; $\text{KER}_{(2)} = 1.07\text{eV}$ 。这与 Bowers 报道的数值一致^[7],由此可知离子(A)和(B)具有相同的结构。关于动能释放的计算方法已有报道^[6]。本实验是利用 PDP11/24 联机计算机的软件来实现动能释放测量的,见图 2。

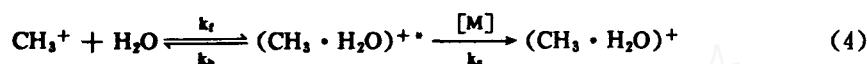
图 1 CH_3OH_2^+ 离子的 CID 谱图(离子源内压力 3×10^{-5} 毫巴)1a CH_3OH_2^+ 来源于反应(1) 1b 来源于反应(2)图 2 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2$ 亚稳分解的动能释放2a CH_3OH_2^+ 来源于反应(1) 2b 来源于反应(2)图 3a 不同压力下,反应(1)生成的 CH_3OH_2^+ 的 CID 谱图 3b 不同压力下,反应(2)生成的 CH_3OH_2^+ 的 CID 谱

2. CH_3OH_2^+ 离子的 CID 谱

图 3a、3b 分别表示源压力变化时,不同来源的 CH_3OH_2^+ 离子 CID 谱变化的情况。图 3a 表明源压力变化,由反应(1)生成的 CH_3OH_2^+ 的 CID 谱变化不显著,而图 3b 则形成明显对比,即源压力变化,CID 谱图变化很大。为此我们把以上实验归结为两点:第一、结构

相同的离子可能具有不同的 CID 谱图;第二、某些情况下 CID 谱图可能随压力变化而不同。

反应(2)是一缔合反应(association reaction),如果用能量转移机理^[8],反应(2)可写成如下步骤:



(4)式表示 CH_3^+ 离子首先与中性 H_2O 分子形成活化加合物 $(\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})^{+\bullet}$, 然后活化加合物经历两个反应通道,之一是分解回到原反应物,之二是与中性气体 M 碰撞而释放出多余的能量而获得稳定的加合物。 k_1 、 k_2 和 k_3 分别是形成活化加合物、加合物分解以及稳定化的速度常数。 $[\text{M}]$ 为中性碰撞体的浓度,表现为离子源中的压力(大部是 H_2O 的贡献)。由此可见离子源的压力直接与活化的和稳定的 CH_3OH_2^+ 离子品种的数量有关。

从热化学角度考虑,根据质子亲和势(Proton affinity 简称 PA)的定义($\text{A} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}^+ + \Delta\text{H}$, $\text{PA}(\text{A}) = -\Delta\text{H}$)可以计算出 CH_3OH_2^+ 离子的标准生成热 ΔH_f° 以及反应(1)和(2)的反应热 ΔH_1 和 ΔH_2 :

$\Delta\text{H}_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) = 137.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$, $\Delta\text{H}_1 = -18.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 以及 $\Delta\text{H}_2 = -67.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 。也就是说由反应(1)生成的 CH_3OH_2^+ 离子只具有从热能到 18.4 Kcal 的内能(大约 0.8 eV),而反应(2)生成的 CH_3OH_2^+ 离子具有从热能到 67.6 Kcal(大约 3 eV)的内能。反应(2)使得 CH_3OH_2^+ 离子具有较大的过剩内能,也就是该离子处于激发态 $\text{CH}_3\text{OH}_2^{+\bullet}$, 由反应(4)可见,压力大小($[\text{M}]$ 数量)影响激发态和处于激发态、稳定态的数量。因此解释了图 3b 中反应(2)生成的 CH_3OH_2^+ 离子的 CID 谱随压力改变而变化。而反应(1)的放热比(2)小得多,因此该途径生成 CH_3OH_2^+ 离子的 CID 谱随压力变化而改变不大,如图 3a 所示。

3. 反应的能量关系

由 CH_3OH 的质子亲和势与有关离子和分子的生成热数据^[8],我们可以画出反应(2)的反应物与生成物的能量图,如图 4 左半部所示。由反应(3)的动能释放数值即得反应(3)的所谓逆活化能 $E_i = 1.06 \text{ eV} = 24.5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 。由此可推算出反应的活化能和画出反应势能表面的示意图,如图 4 右半部所示。

反应(2)的放热性,使得生成物离子 CH_3OH_2^+ 具有从热能至 3 eV 的内能。部分较高内能的离子能够克服活化能势垒,而达到分解产物 CH_2OH^+ 和分子 H_2 。

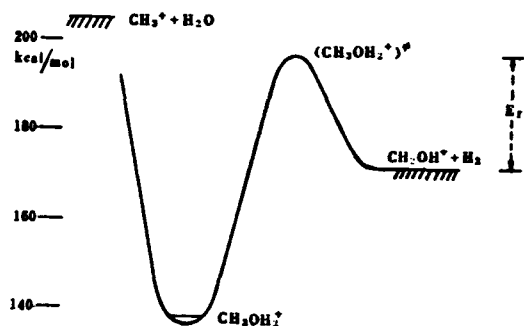


图 4 $\text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2$ 反应的势能面示意图(CH_3OH_2^+)[‡]代表过渡态, E_i 是 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2$ 反应的逆活化能

结 论

1. MIKES/CID 谱除了在最低能量过程以外的一般情况只与离子结构有关,而与离子内能无关。但是相当数目的由低能过程产生的离子与前体离子的内能有关。在通常的 CID 谱图分析时,低能过程被忽略。本文指出了 CID 谱与离子源压力以及反应的热效应等因素有关。
2. 由甲醇的化学源产生的 CH_3OH_2^+ 离子与 CH_3^+ 和 H_2O 缔合而生成的 $[\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 离子具有相同的结构。在应用 CID 谱判断离子结构时,对于不同 CID 谱的离子,不能轻易得出结构不同的结论, CH_3OH_2^+ 就是一例。为了严格起见,一指定的亚稳分解反应的动能释放数据是必要的,因为它提供了反应逆活化能的信息,因此它是离子结构鉴定的重要度量。

参 考 文 献

- [1] McLafferty, F. W. et al., J. Am. Chem. Soc., **95** (1973), 2120
- [2] Illies, A. J., Liu, Shuying and Bowers, M. T., J. Am. Chem. Soc., **103** (1981), 5674
- [3] Porter, C. J., Proctor, C. J. and Beynon, J. H., Org. Mass Spectrom. **16** (1981), 62
- [4] Morgan, R. P. and Beynon, J. H., Int. J. Mass Spectrom. Ion phys., **28** (1978), 171
- [5] Rosenstock, H. M. et al., J. Phys. Chem. Ref. Data **6** Suppl. 1 (1977)
- [6] Cooks, R. G. et al., "Metastable Ions", Elsevier, Amsterdam, (1973)
- [7] Gilbert, J. R., Von Koppen, P. A. M., Huntress, W. T. and Bowers, M. T., Chem. Phys. Lett., **82** (1981), 455
- [8] Rabinowitz, E., Trans. Faraday Soc., **33** (1937), 289

A Study on Collisional Induced Dissociation Spectra of CH_3OH_2^+ in Gas Phase

Liu Shuying (S. Liu)

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

Zhang Tianlan, Zhang Fayi

(Nankai University, Tianjin, China)

Received 31, May 1988

Abstract

CH_5O^+ ions produced by proton-transfer reaction on CH_3OH as well as association reaction between CH_3^+ and H_2O are studied by means of MIKES/CID and kinetic energy release. The results show that two reactions produce the same structure ions of CH_5O^+ . The kinetic energy release is a probe of ion structure. The CID spectra are dependent on the internal energy of ions.

Key Words

Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectrum (MIKES), Collisional Induced Dissociation (CID), Kinetic Energy Release.