

专题讲座

有机质谱中的偶电子离子(三)*

曹 忠 民

(大连工学院化工学院分析中心)

Bowen^[64]等人利用亚稳跃迁来研究由EI质谱得来的饱和碳烯离子 $(C_nH_{2n+1})^+$ ($n = 2-12$) 的断裂情况。亚稳跃迁的两个基本设想是: (1) 具有最低临界能的分解反应才能发生观察到的亚稳断裂; (2) 可能相互竞争的亚稳断裂要有相近的临界能。根据热能计算结果和实际试验结果是一致的(表2)。

从表2中可以看到烃碳烯离子的断裂方式是 β 断裂。低级烷基离子(C_2-C_4)在断裂时通过形成 σ 键而丢失饱和中性分子(H_2, CH_4), 而较高级的烷基离子(C_5-C_{12})则通过 π 键的形成而丢失烯烃。根据产物的稳定性丢失 H_2 或烷烃是有利的。但由于丢失烷烃或氢的逆反应临界能较大, 不能忽略。结果反应的临界能不是产物生成热与反应离子生成热之差, 而是另外须加上逆反应临界能。因此除较小的烷基离子不能丢失烯烃或生成内能高的甲基或乙基离子外, 较大的烷基离子都发生丢失烯烃的亚稳跃迁。

含杂原子 EE^+ 离子 前面已经谈到含杂原子 EE^+ 离子基本上都是以杂原子的鎓离子出现, 虽然有时以碳烯离子形式反应。

含杂原子化合物CI质谱中的准分子离子 $(M+H)^+$ 是最常见的杂原子鎓离子。它们的断裂最近曾经较系统地通过碰撞活化方法进行了研究^[1,2,3]。分解方式主要是依照偶电子法则丢失中性分子形成 EE^+ 离子。但由于碰撞活化后前体离子具有宽广范围内能, 其中高内能离子因受熵(即过渡态几何形)的影响, 形成 EE^+ 离子的重排反应不能发生, 在相互竞争反应中需较高活化能的简单键断裂反而占优势, 结果丢失自由基($H\cdot, R\cdot$)产生 $OE^{+ \cdot}$ 离子。

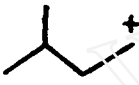
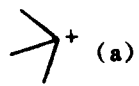
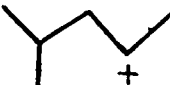
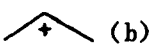
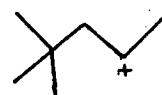
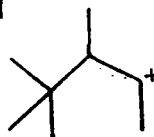
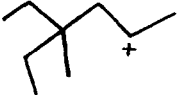
脱去的中性分子主要有烷烃, 烯烃, RX ($R =$ 烷基或 $H\cdot$; $X = -OH, -SH, -NH_2, Br, I$ 等)。RX的丢失反应是带有官能团化合物在CI质谱中最常见的反应, 将在下节中再详细讨论。

下面是几种主要的带有官能团化合物在CAD条件下发生分解的情况:

羰基化合物 质子化的低醛(如乙醛, 丙醛)在碰撞活化过程中大量丢失 H_2 。 C_4 以上的羰基化合物则主要丢失烷烃。烷烃的脱去一般不涉及到氧原子上的氢(即由质子化剂得来的H)^[23]。例如己酮-3可以丢失 C_2H_6 和 C_3H_8 , 其历程可表示如下:

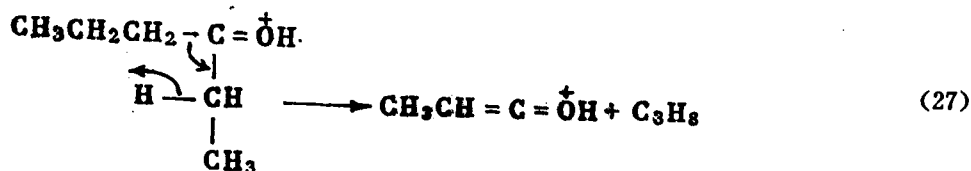
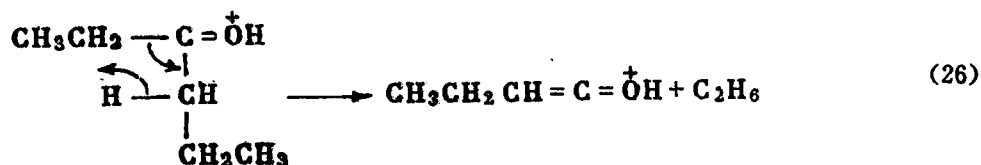
* 本文系中国科学院基金委员会资助课题研究工作中的一部份

表 2 $(C_nH_{2n+1})^+(n=2-12)$ 离子的亚稳断裂

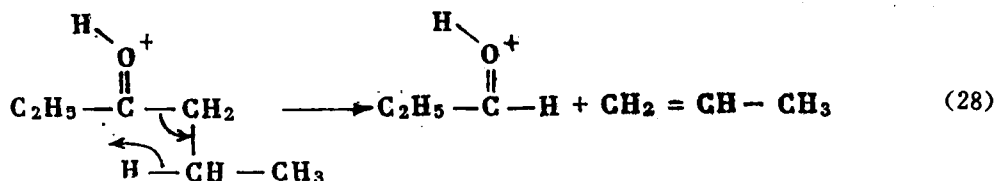
反应离子		主 要 产 物			相对丰度
结 构	ΔH_f°	离 子	中性丢失	$\Sigma \Delta H_f^\circ$	
$(C_2H_5)^+$	219	$(C_2H_3)^+$	H_2	269	
	210		H_2	226	
	199		CH_4	208	
	196		C_2H_4	202	
	191	 (a)	C_2H_4	179	
	173	 (b)	C_3H_6	195	$a:b = 1:1.6$
	168		C_3H_6	172	
	163		C_3H_6	167	
	160	}		164	$a:b = 1.5:1.0$
	147			163	
	158		C_3H_6	162	73.9
	142			158	100
	142			156	35

续表

$(C_{10}H_{21})^+$	$(C_7H_{15})^+$	C_3H_6	56.7
	$(C_6H_{13})^+$	C_4H_8	100
	$(C_5H_{11})^+$	C_5H_{10}	82.2
	$(C_4H_9)^+$	C_6H_{12}	22
$(C_{11}H_{23})^+$	$(C_8H_{17})^+$	C_3H_6	44
	$(C_7H_{15})^+$	C_4H_8	36
	$(C_6H_{13})^+$	C_5H_{10}	100
	$(C_5H_{11})^+$	C_6H_{12}	67
$(C_{12}H_{25})^+$	$(C_4H_9)^+$	C_7H_{14}	22
	$(C_9H_{19})^+$	C_3H_6	45.6
	$(C_8H_{17})^+$	C_4H_8	96.4
	$(C_7H_{15})^+$	C_5H_{10}	100
	$(C_6H_{13})^+$	C_6H_{12}	75
	$(C_5H_{11})^+$	C_7H_{14}	17
	$(C_4H_9)^+$	C_8H_{16}	8

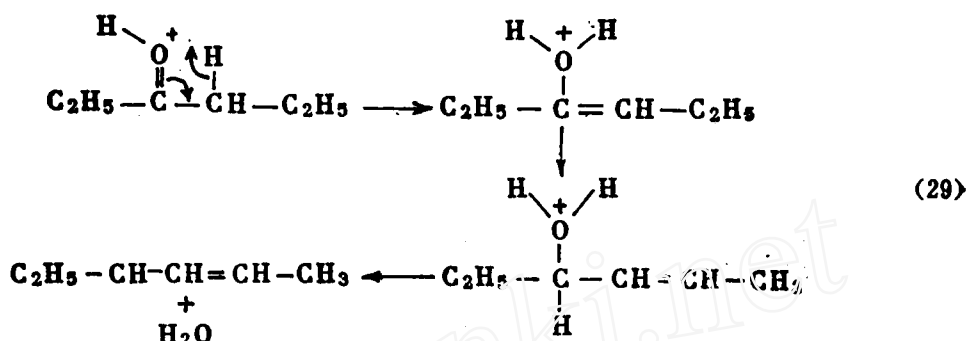


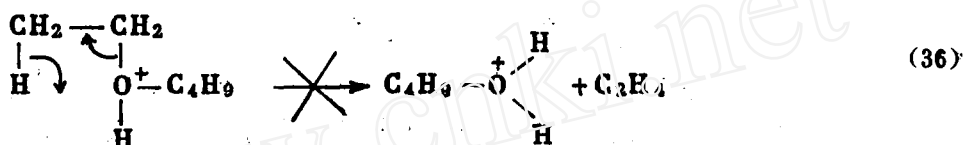
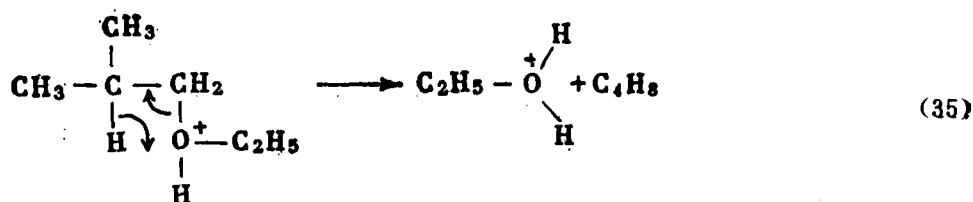
质子化的羰基化合物丢失烯烃时, 与 OE^+ 分子离子不同, 不是通过六员环过渡态发生麦氏重排, 而是通过四员环。这样己酮-3在CI条件下丢失丙烯而不是乙烯, 有如下式:



质子化丙醛通过四员环过渡态丢失乙烯。质子化丙酮异构化为丙醛后再丢失乙烯^[65]。

除丢失烷烃和烯烃外, 质子化醛或酮有脱水反应。这一反应可能是由于异构化成为质子化的烯醇而后双键移位再脱水形成稳定的烯丙基离子。例如己酮-3的脱水反应可表示如下:





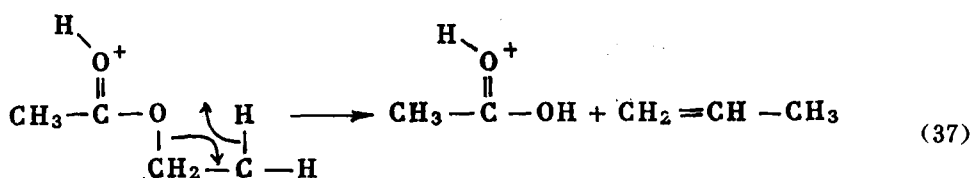
从仅有不多的数据看来质子化的醚, 硫化物和仲及叔胺的烷基丢失似乎与杂原子种类和分子的大小有关。含S化合物较易脱去烷基。含这三种杂原子化合物脱烷基的趋势有如下顺序: $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ 。分子愈小, 丢失烷基趋于大。质子化二乙醚主要脱去甲基, 生成 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}^+ - \text{CH}_2$ 离子, 而二乙硫醚和二乙胺则脱去乙基, 分别生成乙硫醇和乙胺的分子离子。

醇和伯胺 质子化伯胺脱去烷烃要比醇类大些。甲醇丢失 H_2 , 乙醇和乙胺则丢失 CH_4 。丙醇和丙胺则丢失 C_2H_6 。

质子化醇和伯胺在碰撞活化过程中可以发生丢失烯烃反应, 分别生成 H_3O^+ 和 NH_4^+ , 但甲醇则不能。

低级醇和伯胺都有自由基丢失反应。质子化乙醇和乙胺都可脱去 α -碳原子上的 $\text{H}\cdot$, 但丙胺则无此反应。

酯 酯分子中含有烷基和烷氧基。质子化酯类在碰撞活化中脱烯烃时是从烷氧基中烷基脱去的。酸根中烷基不能丢失烯烃。因此质子化丁酸甲酯不能发生脱烯烃反应, 它主要是脱去烷烃 (见下)。它的异构体乙酸丙酯则主要是脱烯烃 (丙烯) (式37), 而丢失烷烃的反应则很不明显。



酯只有在不发生丢失烯烃情况下才发生脱烷烃反应^[3]。例如丁酸甲酯不能脱去烯烃 (见上), 结果丢失 CH_4 , C_3H_8 和 C_4H_{10} 。可以看到具有 $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R}'$ 结构的酯可能丢失 RH , $\text{R}'\text{H}$ 和 RR' 。

除上述的分子质子化离子外在含有杂原子的偶电子离子中另一种常遇到的是碎片离子。它们主要包括醇、醚、醛、酮、胺等类化合物分子离子的 α -断裂产物。它们中间有一些是和准分子离子 $(\text{M} + \text{H})^+$ 相同的。例如醇的 α -断裂产物是和质子化羰基化合物相同的。下面将谈

到不同于分子质子化离子的碎片离子。近十几年来对于这类离子的研究曾引起很多质谱学者的兴趣。致力于这方面研究的主要有两组学者。一组是以McLafferty为首, 主要利用亚稳离子和碰撞活化等方法, 着重研究离子的结构^[66-69]。另一组是以Williams和Bowen为首的英国剑桥学派。他们是从势能图 (potential energy profile) 来研究 EE^+ 离子的反应历程问题。据有极少过量能过渡态的离子都是按照离子的势能图进行反应。他们利用亚稳离子的分解来研究相互竞争反应的发生和断裂中新生离子的异构化及反应历程。

羰基化合物的碎片离子 ($R-\overset{+}{C}=O \leftrightarrow R-\overset{+}{C}\equiv O$) 反应中丢失CO生成烷基离子 R^+ 。新生的烷基离子在断裂前因其结构和稳定性关系可能发生异构化。异构化情况可以从亚稳峰形和动能释放的大小看到。例如丁酰基离子^[70, 71], 正和异丁酰基离子亚稳断裂都产生异丙基离子和一氧化碳。但它们的亚稳峰形和动能释放则不相同。正丁酰基离子亚稳峰宽, 而异丁酰基离子的仄 (图5)。前者的动能释放较大, $T_{0.5} = 0.72 \text{ kcal mol}^{-1}$, 后者动能释放小, $T_{0.5} = 0.13 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[71]。

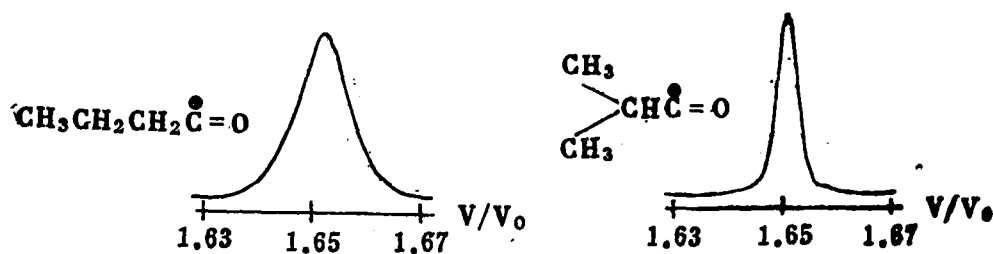
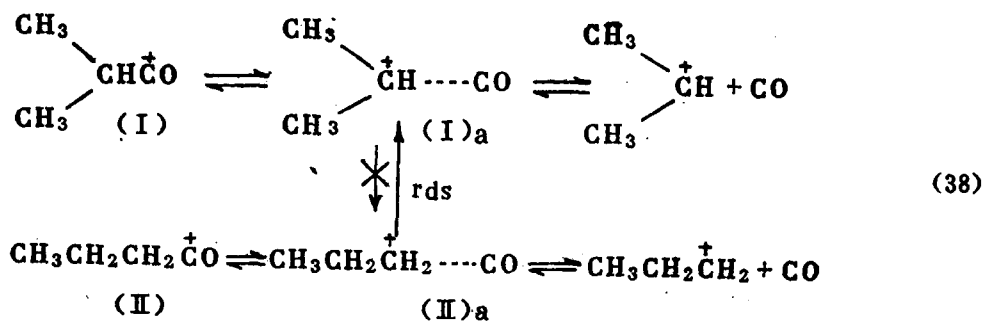


图5 $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}O$ 与 $(CH_3)_2\overset{+}{C}CO$ 脱CO的亚稳峰形^[72]

两个丁酰基离子的分解反应历程可表示如下:



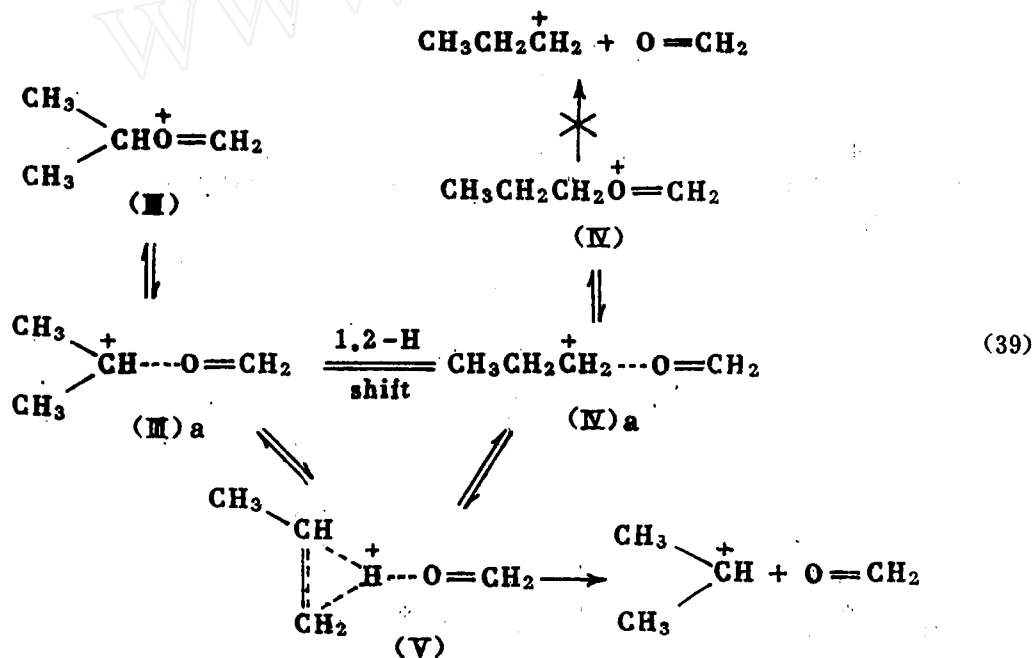
从异丁酰基离子(I)开始, $\alpha C-C$ 键伸长形成异丙基离子与CO的络合物(I_a)。最后 $\alpha C-C$ 键断裂生成异丙基离子和CO。这样自始至终的吸热反应使CO的丢失没有大的动能释放。但如从正丁酰基离子开始, $\alpha C-C$ 键延长形成正丙基离子与CO的络合物。新生的正丙基离子含有较高能量, 在 $\alpha C-C$ 键未断裂前即发生异构化, 转变为较稳定的异丙基离子。这一异构化放出约 18 kcal mol^{-1} 的能量。所放出能量的一部分以动能形式出现, 结果释放出较大的动能。在丁酰基离子分解过程中新生的正丙基离子可自动异构为异丙基离子。但异丙基离子则不能异构化为正丙基离子, 因这一异构化所需能量要大于分解的临界能。新生碳烯离子的不可逆异构化成为决定反应速度的一步 (rate determining step, rds), 同时也是较大

的动能释放和亚稳峰较宽的原因^[70]。

但如在醚或硫醚的碎片离子 $\left(\begin{array}{c} R_3 \\ R_4-C-X^+-C \\ R_5 \quad R_2 \end{array} \right)$, $R = \text{烷基或H}, X = S, O$ 中, 与烷

基相联的不是CO, 而是 $X=C \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array}$ 。这时新生的烷基离子可以发生可逆的异构化。例如

$C_3H_7O^+=CH_2$ 的两个异构体 $CH_3CH_2CH_2-O^+=CH_2$ 与 $(CH_3)_2CH-C^+=CH_2$ 丢失 $O=CH_2$ 反应的亚稳峰形相同, 动能释放相同, 并且据有相同的临界能^[73,74]。它们的分解反应历程可表示如下:^[75]



在 $C_3H_7O^+=CH_2$ 离子丢失 CH_2O 的断裂过程中, 新生的丙基离子之所以能发生可逆的异构化是由于丙基离子与 CH_2O 之间存在有较强的离子-偶极作用 (Ion-dipole interaction)。这种作用使反应的中间络合物趋于稳定。离子-偶极作连接能可大约地用下式计算^[75]:

$$E = - \frac{q\mu\cos\theta}{r^2} \quad (40)$$

这里 q 为离子上的电荷, μ 为所连接中性分子的偶极矩, θ 为偶极与离子间角度, r 为电荷与偶极间距离。 CH_2O 的偶极矩为 $2.3D$ 。丙基离子与 CH_2O 间离子-偶极作用力约为 18kcalmol^{-1} 。而正丙基离子异构化为异丙基离子放出能量为 16kcalmol^{-1} , 因此在 CH_2O 未脱去前可以发生正丙基离子与异丙基离子间的可逆异构化。

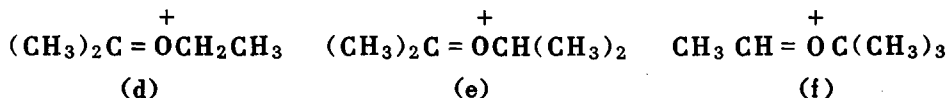
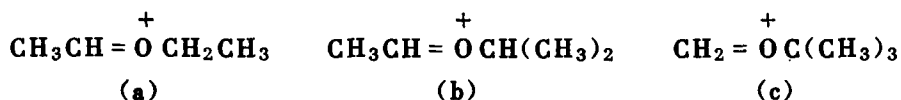
丙基离子与 CH_2O 的络合物可进一步转变为丙烯和 CH_2O 与一个共同质子络合的中间体(V)。在最后发生分解时所丢失的中性分子是丙烯还是甲醛, 这将取决于哪一个化合物

具有较小的质子亲和力, 因质子亲和力较大的将保留质子而形成离子。丙烯和甲醛的质子亲和力分别为179与174 kcal mol⁻¹。因此结果生成异丙基离子而丢失甲醛分子。如果已知烯烃和羰基化合物的质子亲和力, 就可以预计这类氧鎓离子的断裂产物。表3列出几种简单烯烃和羰基化合物的质子亲和力°

表3 几种烯烃和羰基化合物的质子亲和力⁽⁷⁴⁾

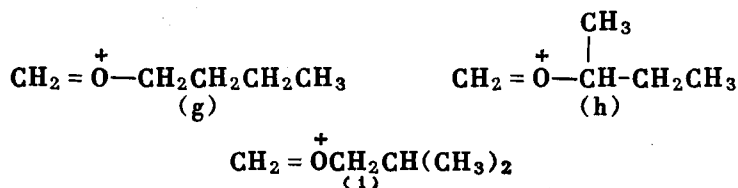
化合物	质子亲和力 (kcal mol ⁻¹)	化合物	质子亲和力 (kcal mol ⁻¹)
CH ₂ O	174	CH ₂ =CH ₂	160
CH ₃ CHO	185	CH ₃ CH=CH ₂	179
(CH ₃) ₂ C=O	194	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	194

根据上表的数据, 下列各化合物单分子断裂

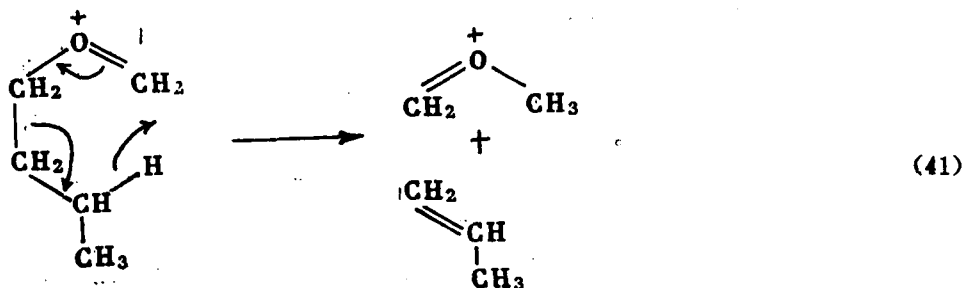


(a), (b), (d)和(e)各应相应地丢失C₂H₄, C₃H₆, C₂H₄和C₃H₆。而(c)与(f)各分别丢失甲醛和乙醛。这种预测结果和实际情况完全相符。

应该提到含有三个碳原子以上的烷氧基的离子可以发生与麦氏重排相似的反应。例如下列三离子中(h)与(i)几乎完全丢失CH₂O, 而(g)则丢失95%CH₂O和5%C₃H₆。

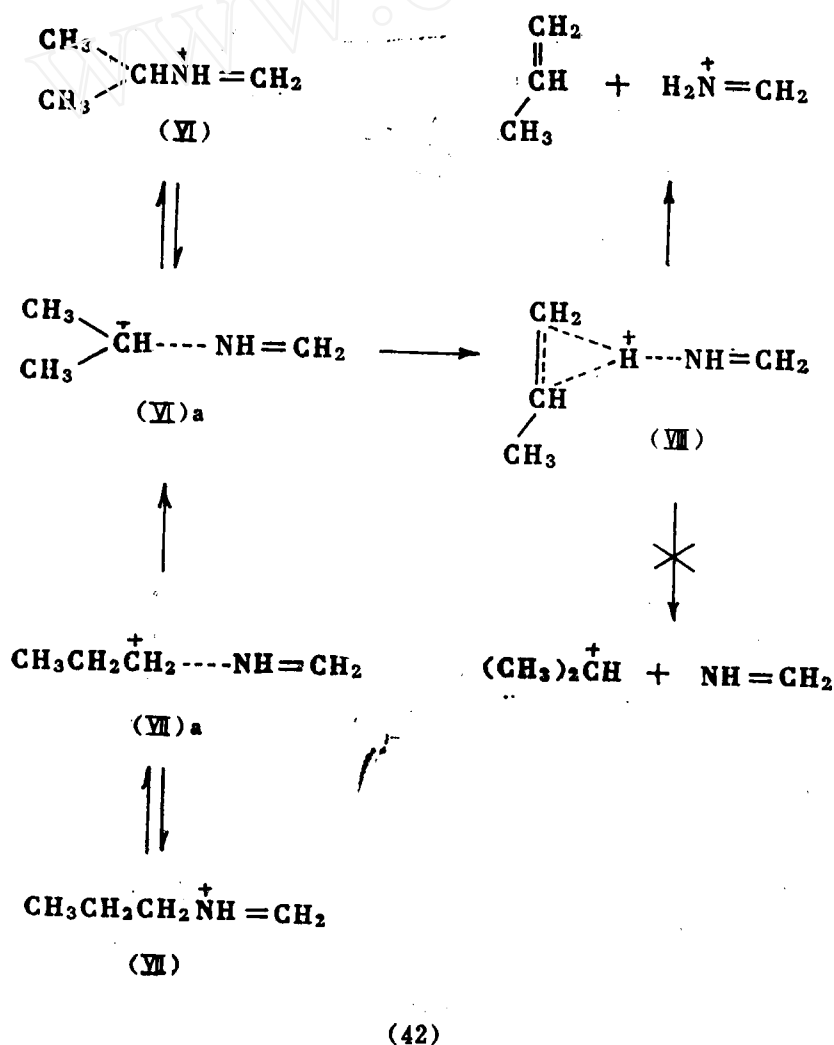


(g)丢失C₃H₆反应可表示如下:

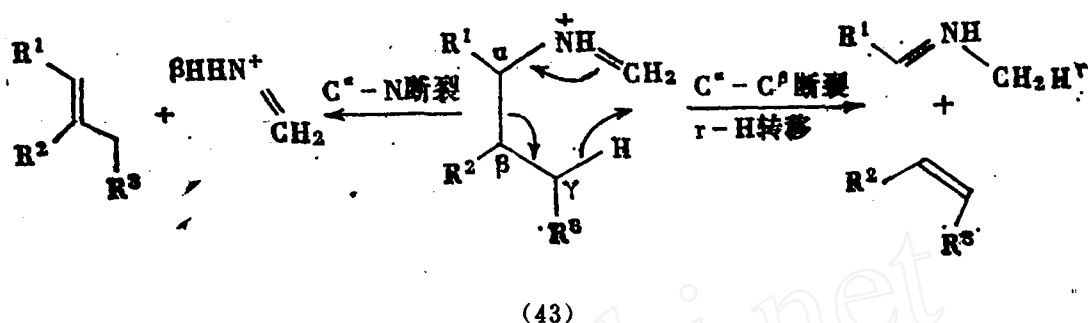


胺的碎片 EE^+ 离子又与醚的碎片 EE^+ 离子有所不同^[76,77]。 $C_3H_7\overset{+}{N}=CH_2$ 异构体离子

的断裂可表示如式(42),这里正丙基与异丙基之间不能发生可逆的异构化,再者丢失的中性分子不是亚胺,而是烯烃。原因是亚胺与含氧的同类物相比具有较小的偶极矩,因此与离子作用发生的偶极作用力当较小。例如亚甲胺($CH_2=NH$)的偶极矩为1.4D 而甲醛的偶极矩则为2.3D。丙基与亚甲胺产生的偶极连接力仅为 12kcalmol^{-1} , 小于正丙基异构化为异丙基所放出的能量。因此异丙基不能发生逆异构化。亚胺类的质子亲和力都大于烯烃的质子亲和力,所以胺碎片 EE^+ 离子分解时几乎没有例外丢掉烯烃^[77]。



亚胺离子和𓃯离子一样,当离子内与杂原子相联的烷基中含有 $\gamma\text{-H}$ 时,即可发生类似麦氏重排的反应。这样含有 $\gamma\text{-H}$ 的亚胺离子可以同时发生两种丢失烯烃反应。一种是由于 C^+-N 键断裂,另一种是 C^+-C^{β} 键断裂,有如下式:



(待续)

参 考 文 献

75. R.D.Bower and Dudley H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 102, 2752(1980)
76. R.D.Bower and Dudley H. Williams, J. Chem. Soc., Perkin II, 1141(1980)
77. R. D. Bowen, J. Chem. Soc., Perkin II, 1219 (1980)



中美日三国质谱学会理事长会谈

第一届北京分析测试学术报告会及展览会 (BCEIA) 期间, 中、美、日三国质谱学会理事长于十一月二十日举行了会谈。参加会谈的有美国质谱学会主席、美国 Purdue 大学教授 Cooks, 负责活动安排的付理事长, 美国麻省理工学院 Costello 博士 (女); 日本质谱学会理事长、日本名古屋市大学教授 Tatematsu, 上任理事长、日本大阪大学教授 Matsuda; 中国质谱学会名誉理事长张青莲, 理事长梁晓天, 付理事长朱良漪、邱纯一, 秘书长吴作礼、付秘书长吴福祥。

会谈期间, 与会者相互介绍了各国质谱学会组织和学术活动情况, 仪器拥有及现有仪器的状况。并就今后加强中、美、日三国质谱学会的联系和合作, 广泛地交换了意见, 取得了以下几方面的一致意见。

1. 原定将于1987年在日本召开第二次中日质谱学讨论会经协商一致同意将此会议扩大为中、日、美质谱学讨论会。时间初定1987年9月末, 地点初定日本东京, 参加人数初定: 美方10—20人, 中方30人。会议委托日本质谱学会尽快落实此事并提出建议书, 提交三国质谱学会常务理事会讨论研究。

希望我学会各专业委员会积极准备, 争取以更多高质量的论文参加这次报告会。

2. Cooks及Costello博士提出, 目前申请去美国从事质谱学研究和学习的中国学者数量与日俱增, 由于美国对中国的某些具体情况不了解(例如, 由于在相当长时间里我国没有学