

二硫-水自由基阳离子复合物中 二中心三电子键的质谱研究

高校飞¹, 程金财¹, 肖 闪²

(1. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 东华理工大学分析测试中心, 江西 南昌 330013)

摘要:含硫二中心三电子(2c3e)键的研究一直是蛋白质中自由基传递领域的重要课题。本研究采用串联质谱和同位素标记方法研究不同位阻 $[RS-SR+H_2O]^+$ 的质谱碎裂模式,以探索位阻不同时这些自由基阳离子配合物内2c3e键的结构性质。结果表明,空间位阻低的 $[RS-SR+H_2O]^+$ (R=甲基,乙基或丙基)碎裂时主要产生 $[RSH+H_2O]^+$ 和 $[RSOH+H]^+$ 2种离子,而空间位阻高的 $[RS-SR+H_2O]^+$ (R=异丙基或叔丁基)主要碎片离子是由母离子丢失 H_2O 而形成的 $[RS-SR]^+$ 。因此,在空间位阻低的 $[RS-SR+H_2O]^+$ 中2c3e键应以 $[S\cdot\cdot S]^+$ 的形式存在,而在空间位阻高的 $[RS-SR+H_2O]^+$ 中2c3e键应以 $[S\cdot\cdot O]^+$ 的形式存在。由此可见,结构环境的不同对自由基结构的性质有重要影响,这有助于理解与2c3e键有关的化学反应和生物体中自由基的传递过程机理。

关键词:水自由基阳离子复合物;二硫化物;二中心三电子键;质谱;同位素标记

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)04-0438-08

doi:10.7538/zpxb.2021.0214

Mass Spectrometric Study of Two-Center Three-Electron Bond in Disulfide-Water Radical Cation Complexes

GAO Xiao-fei¹, CHENG Jin-cai¹, XIAO Shan²

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Chemical Analysis and Physical Testing Center,

East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Two-center three-electron (2c3e) bonded disulfide complexes are of particular interest in biology and chemistry. This type of bonding is responsible for the stability of many ion-molecule clusters or long-lived radical intermediates widely encountered in many applications of organic chemistry, biology, and chemical catalysis. In this paper, disulfide-water radical cation complexes, derived from the gas-phase reaction between H_2O^+ and disulfides ($RS-SR$, R=methyl, ethyl, propyl, isopropyl or tert-butyl) were studied using tandem mass spectrometry and isotope-labelling experiment for exploring the characteristic of 2c3e bond inside these complexes. Interesting chemistry was

revealed through the dissociation of $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ complexes. For example, $[CH_3S-SCH_3 + H_2O]^{+\cdot}$ (m/z 112) would predominantly give product ions of m/z 66 and m/z 65 with 16% collision energy (CE), by the loss of $CH_2=S$ (46 u) and $CH_3S\cdot$ (47 u), respectively, indicating the cleavage of the disulfide bond in the ionic complex of m/z 112. Similarly, when ethyl or propyl group replaced methyl group, $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ complexes would also produce the disulfide bond cleaved product. However, when isopropyl or tert-butyl group was in the disulfide, $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ would mainly generate $[RS-SR]^{+\cdot}$ by the loss of H_2O . It was proposed that $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ (R = methyl, ethyl, or propyl) with relative low steric hindrance mainly generated two ions of $[R_1SH + H_2O]^{+\cdot}$ and $[R_2SOH + H]^{+\cdot}$, revealing that the bond strength between S and O was more stable than the bond strength between S and S in $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$. While $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ (R = isopropyl and tert-butyl) with large steric hindrance mostly produced ions of $[RS-SR]^{+\cdot}$ by loss of H_2O , suggesting that the bond strength between S and S was more stable than the bond strength between S and O in $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$. These results indicated that 2c3e bond in $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ with low steric hindrance should be the form of $[S\cdot\cdot S]^{+\cdot}$, while 2c3e bond in $[RS-SR + H_2O]^{+\cdot}$ with large steric hindrance should be the form of $[S\cdot\cdot O]^{+\cdot}$. The experimental results may shed light on advanced studies about the 2c3e bonded disulfide-water radical complexes, better for understanding the life process involving 2c3e bonded disulfide in peptides and proteins.

Key words: water radical cation complex; disulfide compound; two-center three-electron bond; mass spectrometry; isotope labelling

1931年, Pauling^[1]根据 He_2^+ 分子体系提出二中心三电子(2c3e)键,其核心是分子中自由基中心原子的 s/p 轨道中未成对电子与分子中未被氧化原子的 s/p 轨道中的电子对相互作用形成三电子 σ 半键(即 2c3e 键),其中 2 个电子占据分子的 σ 成键轨道,1 个电子占据 σ 反键轨道^[2-3]。2c3e 键通常存在于自由基化学、生物化学、光化学等反应过程中长寿命的自由基中间体中,并在这些化学过程中发挥重要作用^[4-9]。例如,2c3e 键在蛋白质中可以作为电子传递的中继站^[6],促进蛋白质的电子转移^[10],能够导致一些不可逆疾病,如阿尔茨海默症^[11]。

以硫为中心的 2c3e 键一直是研究者们关注的重点^[3,7-8,12-17],主要围绕理论计算^[7,17-19]和光谱性质^[10,20-21]开展研究。由于大多数自由基不稳定,关于其结构研究的报道较少^[15]。传统主要采用电子顺磁共振(EPR)或 X 射线衍射(XRD)研究以硫为中心的 2c3e 键结构。由于 S 为非磁性核,用 EPR 进行结构鉴定存在缺

陷^[15];而采用 XRD 则通常需要获得单晶。质谱具有灵敏度高、检测速度快、成本低、样品用量少等特点^[22-25],通过串联质谱能够获得目标离子的裂解规律,从而对其结构进行解析。1987年,Asmus 等^[26]首次报道了 $[i-Pr_2S\cdot\cdot S-i-Pr_2]^+$ 离子,并采用串联质谱对其结构进行表征,随后 Illies 等^[4-5,27]通过质谱法研究了多种 2c3e 自由基阳离子的结构。目前,已报道的以硫为中心的 2c3e 键通常由自由基(阳离子)与 R_1-S-R_2 等硫醚类中性分子反应形成,而自由基阳离子与 $R_1-S-S-R_2$ 等含二硫键中性底物反应形成 2c3e 键的相关研究较少。

水自由基阳离子 $H_2O^{+\cdot}$ 中的氧原子未配对的电子可以与一些中性分子中含孤对电子的原子作用,形成含 2c3e 键的水自由基阳离子复合物,如 $[H_2O\cdot\cdot OH_2]^+$ 、 $[H_2O\cdot\cdot NH_3]^+$ 、 $[H_2O\cdot\cdot SH_2]^+$ 等^[17-19,24-25]。本研究以 MeS-SMe(二甲基二硫)、EtS-SEt(二乙基二硫)、 n -PrS-S- n -Pr(二丙基二硫)、 i -PrS-S- i -Pr(二异丙基二硫)、 t -BuS-S- t -Bu(二叔丁基二硫)等具

有不同位阻的二硫中性底物为研究模型,拟结合直接质谱分析技术和同位素标记实验,研究位阻不同时二硫-水自由基阳离子复合物 $[\text{RS-SR} + \text{H}_2\text{O}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$)中 $2c3e$ 键结构。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

常压化学离子源:江西省质谱科学与仪器重点实验室自制;LTQ-MS线性离子阱质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品;数据采集及分析在 Xcalibur 程序上进行。

1.2 主要材料与试剂

氘代水(D_2O)(99.9%)、二甲基二硫、二乙基二硫、二丙基二硫、二异丙基二硫和二叔丁基二硫:纯度 $>98\%$,北京百灵威科技有限公司产品;实验用水:由 Millipore 纯水仪制备。

1.3 实验条件

自制 APCI 离子源;放电电压 2.3 kV;离子传输管温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$;毛细管电压 1.0 V;透镜电压 30.0 V;质量扫描范围 m/z 15~200。

2 结果与讨论

2.1 H_2O^+ 与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 模型反应的质谱分析

参照文献^[25,28]的方法,使用双通道装置进行实验。在通道 1 中,采用能量可控的电晕放电技术对水的气溶胶进行电离,制备水自由基阳离子;在通道 2 中,通过载气将样品气溶胶引入在线产生水自由基阳离子的三维空间。在线制备的 H_2O^+ 与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 样品在三维空间

反应后,直接进入与双通道装置串联的质谱仪进行在线监测与分析。在线制备的 H_2O^+ 与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 反应得到 m/z 112 ($[\text{CH}_3\text{S-SCH}_3 + \text{H}_2\text{O}]^+, \text{M}_1^+$),示于图 1a。 H_2O^+ 中 O 上的单电子与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 中 S 的孤电子对相互作用形成 σ 半键($2c3e$ 键),推测复合物离子 m/z 112 中 $2c3e$ 结构为 $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{S})\text{S}:\cdot\text{OH}_2]^+$ 。由于 $2c3e$ 键的键级为 0.5,断裂所需的能量比常规 σ 键低,在串联质谱中优先发生解离,该位点相关的碎片离子相对含量更高^[4]。若 H_2O^+ 与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 反应得到的复合离子 m/z 112 中 $2c3e$ 键为 $[\text{S}:\cdot\text{O}]^+$ 键(即半键在 S 与 O 之间), $[\text{S}:\cdot\text{O}]^+$ 优先断裂,丢失 H_2O ,得到 $[\text{CH}_3\text{S-SCH}_3]^+$ (m/z 94)。

为进一步探究 m/z 112 (M_1^+) 中 $2c3e$ 键的结构,对其进行碰撞诱导解离(CID)实验,结果示于图 1b。值得注意的是,当 CID 能量为 16% 时, M_1^+ 的主要裂解产物离子是 m/z 65 (母离子丢失 $\text{CH}_3\text{S}^\cdot$ (47 u)) 和 m/z 66 (母离子丢失 $\text{CH}_2=\text{S}$ (46 u))。选择碎片离子 m/z 65 和 m/z 66 进行 CID 实验,分别丢失 1 分子 H_2O 得到 m/z 47 [$\text{CH}_2=\text{SH}^+$]、 m/z 48 [CH_3SH^+], 推测 m/z 65 和 m/z 66 分别为 $[\text{CH}_3\text{SOH} + \text{H}]^+$ 和 $[\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{O}]^+$, 示于图 1c。由此表明,在串联质谱中,复合物 (m/z 112) 的 S—S 键优先于 S—O 键断裂, M_1^+ (m/z 112) 中 $2c3e$ 结构不是 $[\text{S}:\cdot\text{O}]^+$ 键,而是 $[\text{S}:\cdot\text{S}]^+$ 键。

2.2 氘代水同位素标记实验

为验证上述结论,进行了同位素标记实验。

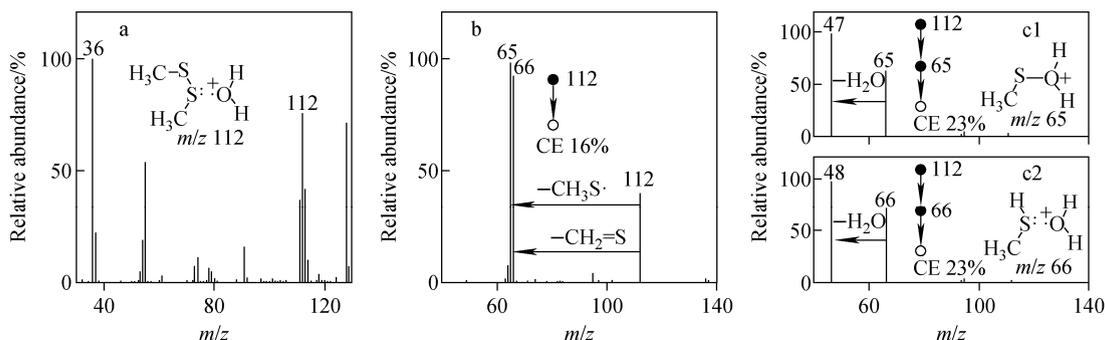


图 1 常压下 H_2O^+ 与 $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ 在线反应的质谱图 (a), 以及 M_1^+ 的二级 (b) 和三级 (c) 质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of reaction between H_2O^+ and $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ at ambient condition (a), MS/MS (b) and MS/MS² (c) spectra of M_1^+

相同条件下,用 D_2O 代替 H_2O ,在线制备 D_2O^+ 。 D_2O^+ 与 CH_3S-SCH_3 反应得到 m/z 114 ($[CH_3S-SCH_3 + D_2O]^+$, M_2^{++}), 示于图 2a。由于实验是在敞开环境中进行的,空气中的 H_2O 会与反应体系中的 D_2O 发生交换,产生 m/z 112 (M_1^{++})。当 CID 能量为 21% 时(图 2b), m/z 114 (M_2^{++}) 裂解产生的主要离子为 m/z 66(母离子丢失 $CH_2DS\cdot$ (48 u)) 和 m/z 68(母离子丢失 $CH_2=S$ (46 u))。 m/z 66、68 分别丢失 1 分子 HOD (19 u) 得到子离子 m/z 47 [$CH_2=SH^+$]、 m/z 49 [CH_3SD^+], 示于图 2c。由此可知, m/z 66 和 m/z 68 分别为 $[CH_3SOD+H]^+$ 和 $[CH_3SD+HOD]^+$, 且均为 M_2^{++} 中二硫键断裂的产物。由串联质谱结果推测, M_2^{++} 复合物中发生了 S—S 键断裂, 且 S—S 键优先于 S—O 键断裂, M_2^{++} (m/z 114) 中的 $2c3e$ 结构不是 $[S\cdot\cdot O]$ 键, 而是 $[S\cdot\cdot S]$ 键。

2.3 不同位阻二硫-水自由基阳离子复合物的质谱研究

当二硫化物的取代基为位阻较小的甲基时, H_2O^+ 中 O 上的单电子与 CH_3S-SCH_3 中 S 的孤对电子发生作用, 形成含 $[S\cdot\cdot S]$ 键的自由基化合物。为进一步探究此问题, 考察了乙基、丙基、异丙基和叔丁基 4 种基团对 $[RS-SR+H_2O]^+$ 中 $2c3e$ 键结构的影响。

当取代基为位阻较小的乙基时, H_2O^+ 与 $CH_3CH_2S-SCH_2CH_3$ 反应生成 m/z 140 ($[CH_3CH_2S-SCH_2CH_3+H_2O]^+$, M_3^{++}), 示于图 3a。 M_3^{++} 裂解产生的主要子离子有 m/z 61 [$CH_3CH=SH^+$] (母离子丢失 $CH_3CH_2S\cdot + H_2O$ (79 u))、 m/z 62 [$CH_3CH_2SH^+$] (母离子丢失 $CH_3CH=S + H_2O$ (78 u))、 m/z 79 [CH_3CH_2SOH+H] (母离子丢失 $CH_3CH_2S\cdot$ (61 u)) 和 m/z 80 [$CH_3CH_2SH+H_2O$] (母离子丢失 $CH_3CH=$

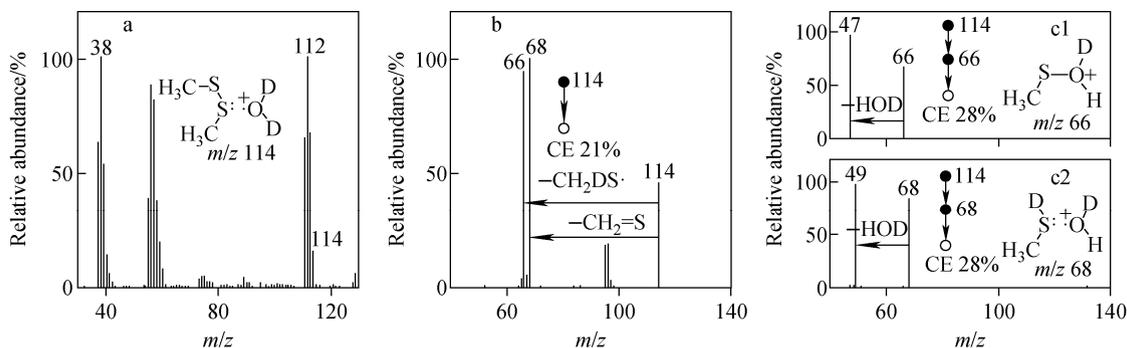


图 2 常压下 D_2O^+ 与 CH_3S-SCH_3 在线反应的质谱图 (a), 以及 M_2^{++} 的二级 (b) 和三级 (c) 质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of reaction between D_2O^+ and CH_3S-SCH_3 at ambient condition (a), MS/MS (b) and MS/MS² (c) spectra of M_2^{++}

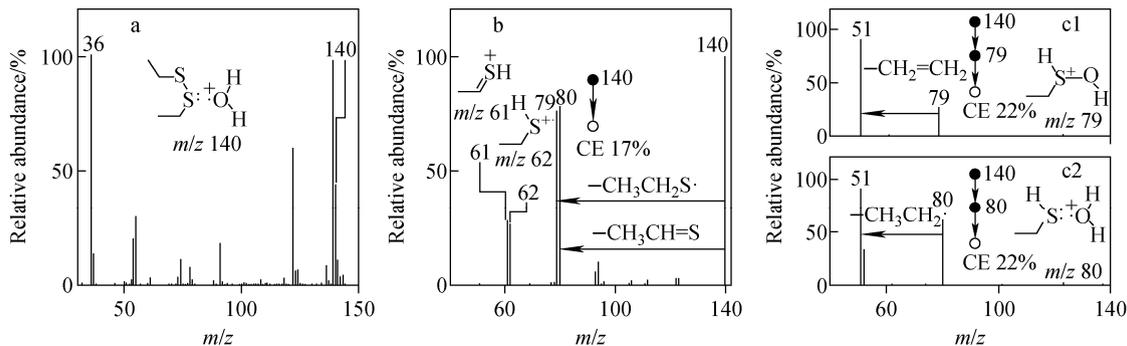


图 3 常压下 H_2O^+ 与 $CH_3CH_2S-SCH_2CH_3$ 在线反应的质谱图 (a), 以及 M_3^{++} 的二级 (b) 和三级 (c) 质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of reaction between H_2O^+ and $CH_3CH_2S-SCH_2CH_3$ at ambient condition (a), MS/MS (b) and MS/MS² (c) spectra of M_3^{++}

S(60 u)), 示于图 3b, 3c。这 4 种离子均为自由基离子复合物二硫键断裂的产物, 且 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SH}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}^+$ 的相对丰度明显低于 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOH}+\text{H}]^+$ 和 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}+\text{H}_2\text{O}]^+$ 。综合串联质谱数据, 可推断复合物 $\text{M}_3^{+\cdot}$ (m/z 140) 裂解时 S—S 键比 S—O 键优先断裂, $\text{M}_3^{+\cdot}$ (m/z 140) 中 $2c3e$ 结构应该是 $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]$ 键, 而不是 $[\text{S}\cdot\cdot\text{O}]$ 键。

当取代基为丙基时, $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ 与 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 反应生成复合物离子 m/z 168 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}]^+$, $\text{M}_4^{+\cdot}$), 示于图 4a。 $\text{M}_4^{+\cdot}$ 发生二硫键断裂产生离子 m/z 75 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{SH}^+]$) (母离子丢失 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot+\text{H}_2\text{O}$ (93 u))、 m/z 76 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}^+]$) (母离子丢失 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ (94 u))、 m/z 93 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SOH}+\text{H}]^+$) (母离子丢失 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot$ (75 u)) 和 m/z 94 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}+\text{H}_2\text{O}]^+$) (母离子丢失 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{S}$ (74 u)), 示于图 4b、4c。此外, 还产生 m/z 74、108 等丰度较低的离子, 主

要涉及 S—S、S—C 骨架键的断裂, 以及分子重排、H 自由基转移等化学过程。未明显发现 $[\text{S}\cdot\cdot\text{O}]^+$ 键断裂产生的产物离子 m/z 150 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]^+$), 其相对强度远低于 $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]^+$ 键断裂的产物离子。

当取代基为异丙基时, $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ 反应生成 m/z 168 ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHS}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2+\text{H}_2\text{O}]^+$, $\text{M}_5^{+\cdot}$), 示于图 4d。 $\text{M}_5^{+\cdot}$ 与 $\text{M}_4^{+\cdot}$ 的分子质量相同, 但在相同能量 (CE 23%) 下, 二者产生的子离子明显不同, 分别示于图 4b、4e。其中, 图 4b 中相对丰度最高的碎片离子是 m/z 108, 而图 4e 中相对丰度最高的碎片离子是 m/z 150, 均由 $\text{M}_5^{+\cdot}$ 离子丢失 H_2O 得到。图 4e 中相对中等强度的离子 m/z 126 和 m/z 108 主要经过 S—C 骨架键的断裂、分子重排和 H 自由基转移等化学过程得到。 $\text{M}_5^{+\cdot}$ 裂解产物中, S—S 键断裂得到的产物离子 m/z 74 的相对丰度明显小于 S—O 键断裂的产物 m/z 150。因此, 二硫化物取代基位阻较大的 $\text{M}_5^{+\cdot}$ 复合物裂解时, S—O 键优先于 S—S

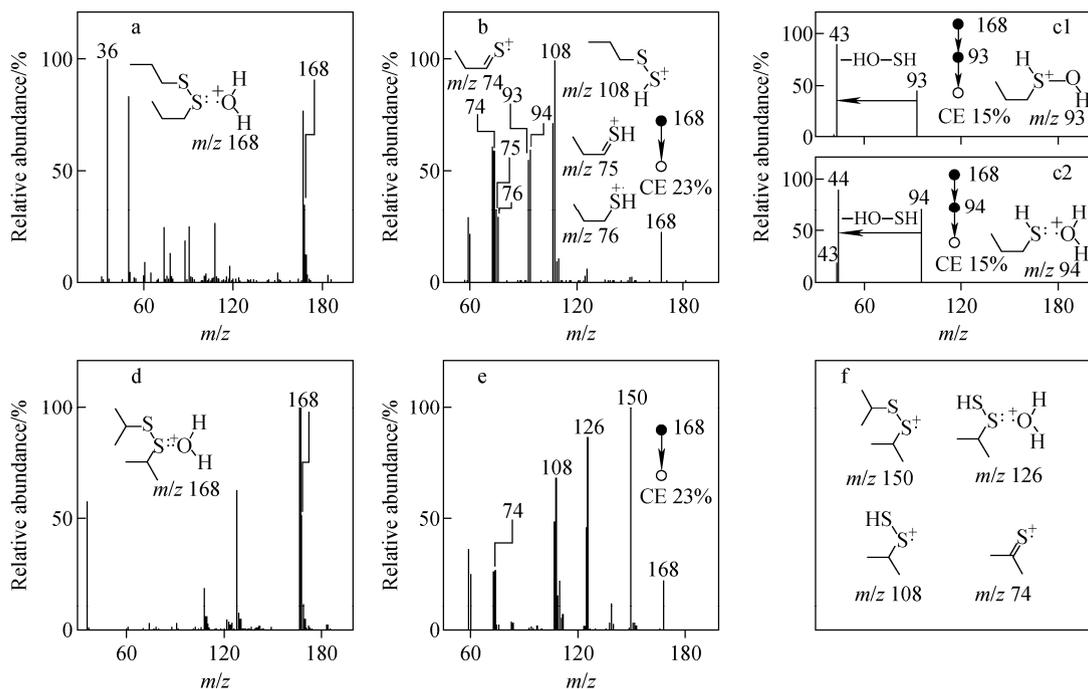


图 4 常压下 $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ 与 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (a) 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ (d) 反应的质谱图, $\text{M}_4^{+\cdot}$ (b) 和 $\text{M}_5^{+\cdot}$ (e) 的二级质谱图, $\text{M}_4^{+\cdot}$ 的三级质谱图 (c) 及主要碎裂离子结构图 (f)

Fig. 4 Mass spectra of reaction between $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (a), $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ (d) at ambient condition, MS/MS spectra of $\text{M}_4^{+\cdot}$ (b) and $\text{M}_5^{+\cdot}$ (e), MS/MS² spectrum of $\text{M}_4^{+\cdot}$ (c), and structures of main product ions (f)

键断裂。当二硫化物取代基的位阻进一步增大时(取代基为叔丁基),叔丁基二硫-水自由基阳离子复合物($[(\text{CH}_3)_3\text{CS-SC}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}]^+$, M_6^+)裂解时,S—O键断裂产生的 m/z 178 碎

片离子强度远高于 S—S 键断裂的产物离子强度,示于图 5。因此,当二硫化合物取代基位阻较大时,二硫-水自由基阳离子复合物中 2c3e 结构应是以 $[\text{S}\cdot\cdot\text{O}]$ 键为主。

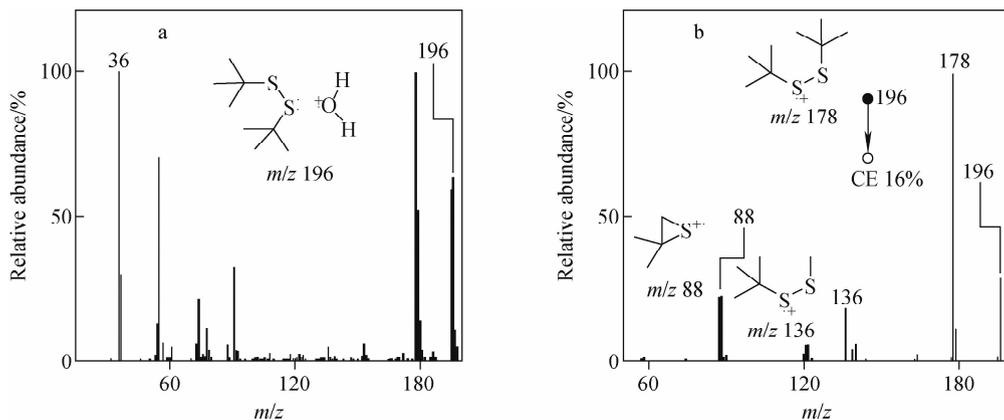


图 5 常压下 H_2O^+ 与 $(\text{CH}_3)_3\text{CS-SC}(\text{CH}_3)_3$ 在线反应的质谱图(a)和 m/z 196 的二级质谱图(b)

Fig. 5 Mass spectrum of reaction between H_2O^+ and $(\text{CH}_3)_3\text{CS-SC}(\text{CH}_3)_3$ at ambient condition (a), MS/MS spectrum of m/z 196 (b)

自由基离子复合物的气相解离行为与复合物中取代基密切相关,其原因可能有 2 种:1) 取代基的电子效应。缺电子的水自由基阳离子靠近二硫化物中含孤对电子的硫时,给电子效应相对较强的叔丁基(相对甲基、乙基等)增加了硫原子周围的电子云密度,稳定了 S 原子上的单电子,使得复合物中 S—S 键更稳定;2) 取代基的位阻效应。高位阻的取代基阻碍了缺电子的水自由基阳离子进一步靠近二硫化物中的 S 原子,使得复合物中 O 与 S 的距离更远,2 个原子间的作用力更弱。因此,当取代基为异丙基、叔丁基等给电子效应较强的高位阻基团时,复合物中半键在 S 与 O 之间,即 2c3e 键是以 $[\text{S}\cdot\cdot\text{O}]$ 键为主。当取代基为甲基、乙基、丙基等位阻相对较低的基团时,水自由基阳离子进一步靠近二硫化物中 S 原子的阻碍降低,形成较稳定的 S—O 键(S—O 键的稳定性高于 S—S 键),复合物中半键在 2 个 S 原子之间,即 2c3e 键是以 $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]$ 键为主。

3 结论

本文通过质谱法研究了二硫化物取代基位阻不同时,二硫-水自由基阳离子复合物中 2c3e

键的结构特点。结果表明,当二硫化物取代基为甲基、乙基、丙基等位阻较小的基团时,二硫-水自由基阳离子复合物中 2c3e 键以 $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]$ 键为主;当二硫化物取代基为异丙基、叔丁基等位阻较大的基团时,以 $[\text{S}\cdot\cdot\text{O}]$ 键为主。由此可见,结构环境的不同对自由基结构的性质有着重要影响,本研究有助于理解与 2c3e 键有关的化学反应和生物体中自由基传递过程机理。

参考文献:

- [1] PAULING L. The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond[J]. Journal of the American Chemical Society, 1931, 53(9): 3 225-3 237.
- [2] EKERN S, ILLIES A, MCKEE M L, PESCHKE M. A novel mechanism for reactions of thiirane with the thiirane radical cation. An experimental and ab initio study[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(26): 12 510-12 518.
- [3] WANG D, FUJII A. Spectroscopic observation of two-center three-electron bonded (hemi-bonded) structures of $(\text{H}_2\text{S})_n^+$ clusters in the gas phase[J]. Chemical Science, 2017, 8(4): 2 667-2 670.
- [4] DENG Y, ILLIES A J, JAMES M A, MCKEE

- M L, PESCHKE M. A definitive investigation of the gas-phase two-center three-electron bond in $[\text{H}_2\text{S-SH}_2]^+$, $[\text{Me}_2\text{S-SMe}_2]^+$, and $[\text{Et}_2\text{S-SEt}_2]^+$: theory and experiment[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(1): 420-428.
- [5] KING J E, ILLIES A J. Two-center three-electron bonding involving tellurium[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(16): 3 581-3 585.
- [6] BOLLINGER M J. Electron relay in proteins [J]. *Science*, 2008, 320(5 884): 1 730.
- [7] HENDON C H, CARBERY D R, WALSH A. Three-electron two-centred bonds and the stabilisation of cationic sulfur radicals[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(4): 1 390-1 395.
- [8] XIE M, SHEN Z, WANG D, FUJII A, LEE Y P. Spectral characterization of three-electron two-center (3e-2c) bonds of gaseous $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{:S}(\text{H})\text{CH}_3$ and $(\text{CH}_3\text{SH})_2^+$ and enhancement of the 3e-2c bond upon protonation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(13): 3 725-3 730.
- [9] GR NING M, GRITSENKO O V, van GISBERGEN S J A, BAERENDS E J. The failure of generalized gradient approximations (GGAs) and meta-GGAs for the two-center three-electron bonds in He_2^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, and $(\text{NH}_3)_2^+$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(40): 9 211-9 218.
- [10] NAUSER T, JACOBY M, KOPPENOL W H, SQUIER T C, SCH NEICH C. Calmodulin methionine residues are targets for one-electron oxidation by hydroxyl radicals: formation of $\text{S}\cdot\text{:N}$ three-electron bonded radical complexes [J]. *Chemical Communications*, 2005, 41(5): 587-589.
- [11] VARADARAJAN S, KANSKI J, AKSENOVA M, LAUDERBACK C, BUTTERFIELD D A. Different mechanisms of oxidative stress and neurotoxicity for Alzheimer's $\text{A}\beta$ (1-42) and $\text{A}\beta$ (25-35) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(24): 5 625-5 631.
- [12] BERRY J F. Two-center/three-electron sigma half-bonds in main group and transition metal chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 27-34.
- [13] GLEITER R, HABERHAUER G. Electron-rich two-, three- and four-center bonds between chalcogens-new prospects for old molecules[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 344: 263-298.
- [14] FILIPIAK P, BOBROWSKI K, HUG G L, POGOCKI D, SCH NEICH C, MARCINIAK B. Formation of a three-electron sulfur-sulfur bond as a probe for interaction between side chains of methionine residues[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(36): 9 732-9 744.
- [15] ZHANG S, WANG X, SUI Y, WANG X. Odd-electron-bonded sulfur radical cations: X-ray structural evidence of a sulfur-sulfur three-electron σ -bond[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(42): 14 666-14 669.
- [16] CHEN X, TAO Y, LI J, DAI H, SUN W, HUANG X, WEI Z. Aromatic residues regulating electron relay ability of S-containing amino acids by formations of $\text{S}\cdot\text{:}\pi$ multicenter three-electron bonds in proteins[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(37): 19 682-19 688.
- [17] BRADA B, HAZEBROUCQ S, HIBERTY P C. Methyl substituent effects in $[\text{H}_n\text{X}\cdot\text{:XH}_n]^+$ three-electron-bonded radical cations ($X=\text{F}, \text{O}, \text{N}, \text{Cl}, \text{S}, \text{P}; n=1-3$). An ab initio theoretical study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(10): 2 371-2 378.
- [18] MAITY D K. Structure, bonding, and spectra of cyclic dithia radical cations: a theoretical study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(28): 8 321-8 328.
- [19] MCKEE M L. Theoretical study of intramolecular two-center, three-electron bonding in $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}^+$ ($n=1-4$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(4): 1 675-1 679.
- [20] WISNIOWSKI P B, HUG G L, POGOCKI D, BOBROWSKI K. Efficient α -(alkylthio) alkyl-type radical formation in $\cdot\text{OH}$ -induced oxidation of α -(methylthio)acetamide[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(1): 105-116.
- [21] PRASANTHAKUMAR K P, SURESH C H, ARAVINDAKUMAR C T. Oxidation reactions of 2-thiouracil: a theoretical and pulse radiolysis study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(44): 10 712-10 720.

- [22] 李中权,张芳,苏越,郭寅龙. 质谱直接定量分析技术的应用进展[J]. 质谱学报,2018,39(2): 129-140.
LI Zhongquan, ZHANG Fang, SU Yue, GUO Yinlong. Advances in direct quantification analysis by mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(2): 129-140(in Chinese).
- [23] 狄丹丹,王昭涵,胡斌. 人体泪液中尼古丁的Schirmer试纸采集及原位质谱检测[J]. 质谱学报,2021,42(4):480-486.
DI Dandan, WANG Zhaoan, HU Bin. Schirmer paper sampling and ambient mass spectrometry determination of nicotine from human tears[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(4): 480-486 (in Chinese).
- [24] 李可,范丽晶,米东伯,高校飞,陈焕文. 气相水二聚体自由基阳离子结构的质谱研究[J]. 质谱学报,2021,42(6):1 139-1 144.
LI Ke, FAN Lijing, MI Dongbo, GAO Xiaofei, CHEN Huanwen. Study of the gas-phase structure of water dimer radical cation using mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 42(6): 1 139-1 144 (in Chinese).
- [25] 高校飞,何鹏,陈焕文. 常压下水自由基阳离子与双(2-羟乙基)二硫醚作用的质谱研究[J]. 化学学报,2018,76(10):802-806.
GAO Xiaofei, HE Peng, CHEN Huanwen. Study on the interaction between water radical cations and bis(2-hydroxyethyl) disulfide at ambient temperature and pressure using mass spectrometry[J]. Acta Chim Sinica, 2018, 76(10): 802-806(in Chinese).
- [26] DREWELLO T, LEBRILLA C B, SCHWARZ H, de KONING L J, FOKKENS R H, NIBBERING N M M, ANKLAM E, ASMUS K D. Formation of a two-centre, three-electron, sulphur-sulphur bond in the gas phase[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1987(18): 1 381-1 383.
- [27] JAMES M A, ILLIES A J. Studies of two-center three-electron $S \cdot \cdot S$ bonds in $[n-Pr_2 S \cdot \cdot Sn-Pr_2]^+$ and $[i-Pr_2 S \cdot \cdot Si-Pr_2]^+$: thermochemistry of adduct formation and MS/MS metastable and collision-induced dissociation spectra of the adducts [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(39): 15 794-15 799.
- [28] WANG M, GAO X F, SUI R, HE P, CHENG Y Y, LI K, MI D, ZHANG X P, ZHANG X L, CHEN H, COOKS R G. Abundant production of reactive water radical cations under ambient conditions[J]. CCS Chemistry, 2021(3): 3 559-3 566.
(收稿日期:2021-12-26;修回日期:2022-04-26)