

气相碱度与质子亲合势的基本概念及其测定方法

刘春明, 刘志强, 刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)



发表论文 30 余篇。

[作者简介]: 刘春明, 教授, 1985 年毕业于东北师大化学系, 吉林大学化学博士, 中国科学院长春应用化学研究所博士后, 2000 年被评为“吉林省中青年骨干教师”; 从事中药化学、药物质谱、环境分析方面的研究工作, 承担了国家自然科学基金项目、吉林省科技厅项目、吉林省教育厅项目,

摘要: 介绍了气相碱度和质子亲合势的基本概念, 对气相碱度及质子亲合势的测定方法进行了详细评述, 包括: 电离阈值法、理论计算法、气相平衡常数法、插入法、动力学法、热力学法等。列出相关文献近 40 篇。

关键词: 质谱学; 气相碱度和质子亲合势测定; 综述; 焓

中图分类号: O 657. 63; O 642. 2 文献标识码: A

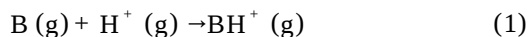
文章编号: 1004-2997(2003)01-302-07

在气相离子化学反应中, 分子的气相碱度 (Gas basicity) 和质子亲合势 (Proton affinity) 是两个重要的概念, 气相碱度和质子亲合势能直接给出分子 Brostead 酸碱性, 还能提供其结构以及活性的信息^[1], 分子气相碱度是分子本身固有的碱度, 是阐明液相碱度顺序的原因^[2]。因此研究分子的气相碱度和质子亲合势具有重要的理论意义和实际应用价值。

1 气相碱度/质子亲合势的基本概念

碱度的基本概念最早是 Brostead^[3]定义的, 分子 (B) 的气相碱度 (GB) 表明其接受质子的能力。

气相碱度 $[GB(B, T)]$ 定义为反应 (1) 的吉布斯 (Gibbs) 自由能变化的负值:



$$GB(B, T) = -\Delta G^0(T) \quad (2)$$

而质子亲合势 $[PA(B, T)]$ 则是相应焓变的负值:

$$\begin{aligned} PA(B, T) &= -\Delta H^0(T) \\ &= \Delta H^0(B, T) + \Delta H^0(H^+, T) \\ &\quad - \Delta H^0(BH^+, T) \end{aligned} \quad (3)$$

下面讨论分子 B 的气相碱度与质子亲合势之间的关系。因为

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T) \quad (4)$$

其中 $\Delta S^0(T)$ 为分子 B 的熵变, 可由其绝对熵值表示:

$$\begin{aligned} \Delta S^0(T) &= S^0(BH^+, T) - S^0(B, T) \\ &\quad - S^0(H^+, T) = \Delta S_P(B, T) \\ &\quad - S^0(H^+, T) \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\Delta S_P(B, T)$ 为 B 的质子化熵, 即:

$$\Delta S_P(B, T) = S^0(BH^+, T) - S^0(B, T) \quad (6)$$

由于定义通常是指气相反应, 所以对表示这些反应的热化学量相的标明可忽略。合并方程 (2)、(3) 和 (5) 可得到气相碱度、质子亲合势和质子化熵之间的关系:

$$\begin{aligned} GB(B, T) &= PA(B, T) + T[\Delta S_P(B, T) \\ &\quad - S^0(H^+, T)] \end{aligned} \quad (7)$$

收稿日期: 2002-10-09

作者简介: 刘春明(1964~), 女(汉族), 教授, 博士后, 主要从事中药化学、药物质谱、环境分析方面研究

E-mail:



2 气相碱度和质子亲合势的测定方法

气相碱度/质子亲合势的测定包括绝对值和相对值的测定。

2.1 绝对质子亲合势的测定

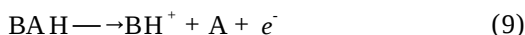
绝对质子亲合势可分别通过电离阈值测定法、理论算法及质子化阈值计算法得到。

2.1.1 电离阈值法测定

从式(3)可见如果方程(3)中所有物质的生成焓已知, 那么物种B的质子亲合势可以测定。许多物种B的生成焓是已知的, 已有大量参考数据^[4], 质子生成焓 $[\Delta H_f(H^+, 298\text{ K}) = 1\,530\text{ kJ/mol}]$ 是已知的, 而只要测出的 BH^+ 的生成焓就可以根据(3)式直接算出分子B的绝对质子亲合势。但对于 BH^+ 的 $\Delta H_f(BH^+, 298\text{ K})$ 来说只知道一部分。如果BH是足够稳定的物种, 通过测定BH电离能或测定由大分子BAH产生 BH^+ 的出现电位就能得到其生成焓的绝对值^[9~11]。中性分子BH的势能曲线及 BH^+ 由BAH出现电位AP(Appearance Potential)相关的势能曲线示于图1、2。



$$\Delta H_f^0(BH^+) = \Delta H_f^0(BH) + IP(BH)$$



$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(BH^+) &= \Delta H_f^0(BAH) + AP(BH^+) \\ &\quad - \Delta H_f^0(A) \end{aligned}$$

但是能算出质子亲合势绝对值的物种很少。Ceyer等^[5]用此方法得到异丁烯的质子亲合势是 $8.24 \times 10^5\text{ J/mol}$, 氨是 $8.58 \times 10^5\text{ J/mol}$ 。

2.1.2 理论算法

已经证明, 在G2理论水平^[6]上进行的标准分子轨道从头算得到的质子亲合势数值与实验结果在误差内是一致的。Smith和Radom报道了能量范围在500 kJ/mol以上的31种分子质子亲合势的计算值^[7], 这些数据涵盖了大部分由测定平衡常数所得到的实验标度(Scale)。Hillebrand等^[8]也计算出了各种烷基氨的质子亲合势。

2.2 相对质子亲合势/气相碱度值的测定

目前广泛使用的质子亲合势/气相碱度数据^[12]主要由以下四种方法测定。

2.2.1 气相平衡常数法

大多数质子亲合势/气相碱度数据都是采用

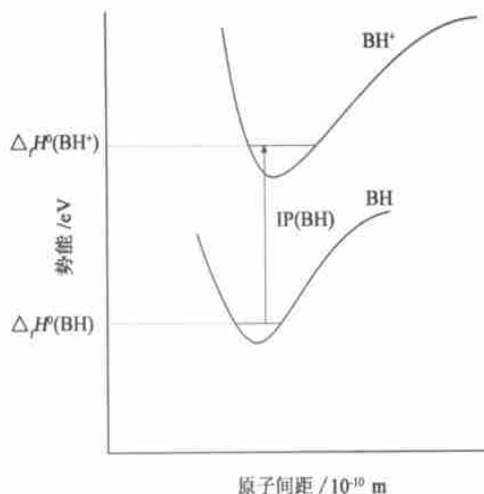


图1 中性分子BH的势能曲线

IP——电离电位

Fig 1 Potential-energy curve of the neutral molecule BH

IP —— Ionization potential

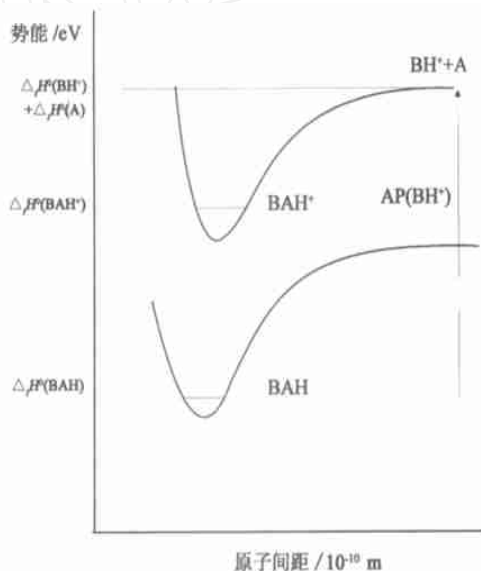


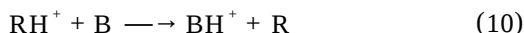
图2 中性分子BAH的势能曲线

AP——出现电离电位

Fig 2 Potential-energy curve of the neutral molecule BAH

AP —— Appearance potential

平衡常数法测定的, 被测物质B和参考物种R间某一温度下的气相质子转移反应的平衡常数的测定值:



式中:

$$-R_g T \ln K_{\text{eq}} = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (11)$$

其中, R_g 为通用气体常数。反应(10)的平衡常数可由已知组成的 B 和 R 混合物中离子 RH^+ 和 BH^+ 的相对丰度的质谱测定结果得到:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{R}]}{[\text{RH}^+][\text{B}]} \quad (12)$$

两种离子比率是在热力学平衡条件下测得的, 反应(10)平衡常数的测定结果直接提供了温度为 T 时反应的 Gibbs 自由能变化, 即化合物 B 和 R 在温度 T 时的相对气相碱度之差, 因此, 用平衡常数法可以建立相对气相碱度梯度:

$$\begin{aligned} -\Delta G^0(T) &= G_B(B, T) - G_B(R, T) \\ &= \Delta G(B, R, T) \end{aligned} \quad (13)$$

当反应(10)的熵变或相对质子化熵 $\Delta \Delta S_p(B, R)$ 已知或能准确计算时, 从平衡常数测定所得到的相对气相碱度标度就能求出其相对质子亲合势。

$$\begin{aligned} -\Delta H^0 &= P_A(B, T) - P_A(R, T) \\ &= \Delta P_A(B, R) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= (S_P(B, T) - \Delta S_P(R, T)) \\ &= \Delta \Delta S_P(B, R) \end{aligned} \quad (15)$$

在相对质子亲合势和相对质子化熵的定义中, 尽管所包含的物理量已给出与温度的函数关系, 但并不明确。应当注意, 与相对气相碱度不同, 相对质子亲合势、相对质子化熵与温度密切相关。

用 Van't Hoff 方法对不同温度(一定温度范围), 下测定反应(10)的平衡常数进行数据处理时, 即以 $\ln K$ 对 T^{-1} 作图, 那么由拟合直线的斜率和截距可直接得到反应的 ΔH^0 和 S^0 值, 即:

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^0}{R_g T} + \frac{\Delta S^0}{R_g} \quad (16)$$

1984 年, S. G. Lias 等^[26]通常是使用标准统计力学处理得到的熵变计算值, 从气相碱度求其质子亲合势。但在大多数情况下, 计算是在做了简化假设基础上进行的, 即在反应(1)中, B 质子化熵是在它与温度无关的假设下近似计算得到的:

$$\Delta S_p(B) = R_g \ln[\sigma(B)/\sigma(\text{BH}^+)] \quad (17)$$

其中 $\sigma(B)$ 和 $\sigma(\text{BH}^+)$ 是 B 和 BH^+ 旋转的对称数。

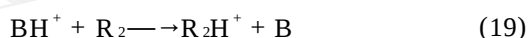
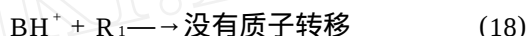
目前, 已有文献^[13~16]报道了一定温度范围

内通过平衡常数的测定来计算其热化学梯度, 包括熵变的测定。

质子转移反应平衡常数的测定, 大多数在高压质谱仪^[17, 18, 24a](HPM S, 100~1 000 Pa)、辉光后漂移测试仪^[19, 20, 24b](FA, 100~1 000 Pa)、离子回旋共振质谱仪^[21~23, 24c](ICR, 约 10^{-4} Pa) 上完成, 后种方法尽管需用很长的反应时间, 但在较低压力下就可以得到平衡, 而且通常情况下, 通过 ICR 实验测得的热化学标度与较高压力下 HPM S、FA 测得值是相吻合的。

2.2.2 插入法

由反应(10)可知, 如果 B 是不稳定分子、或体系中 BH^+ 的生成反应较快、或与 R 的反应不是质子转移反应, 就不能测定其质子转移反应平衡常数, 但其碱度的上限或下限通常可通过称之为“插入法”技术估算出来^[25], 如果 BH^+ 与反应(19)中的 R_2 发生质子转移反应, 而与(18)中 R_1 的反应不发生, 即:



如果假定只有反应的自由能变化是负值的时候, 才能观察到质子转移, 则 B 的碱度应介于 R_1 和 R_2 的碱度之间。由于 Gibbs 自由能变化决定是否发生质子转移, 也就是说质子转移反应发生与否的判据是自由能变化而不是焓变^[26], 所以需要注意的是插入法研究的是气相碱度而不是质子亲合势。Burton 等^[27~29]利用插入法对气相碱度进行了系统研究。

通常, 由插入法得到的结果不如其他实验得到的结果可靠。例如: 如果体系有外来能量, 那么有时放热的质子转移反应并不发生; 此外如果反应(18)或(19)所含物种中有几种同分异构体, 那么所观察到的质子转移反应必然伴随着这些物种变成更稳定结构的重排; 在这种情况下, “插入法”不能反映所预期的质子转移反应的热化学。

2.2.3 动力学方法

由 Cooks^[30, 31]等发展起来的“动力学方法”是研究质子连接二聚体的两个竞争的解离反应, 这里把由质子连接的二聚体离子写成 $\text{M} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{R}$, 它是在缔合反应中形成的:



M cluckey^[32]和 Cooks^[31]已建立了两种产物离子的比率与相对质子亲合势的半定量关系, 并且只要与反应(20)、(21)有关的熵变相似, 就能用来推知M 和R 的相对质子亲合势。显然反应(20)和(21)的速率常数比等于产物离子的浓度比 $[MH^+]/[RH^+]$ 。把Arrhenius 关系式应用到每一个单分子分解反应中, 则有:

$$\ln\{[MH^+]/[RH^+]\} = \ln\{k_{20}/k_{21}\} \\ = (E_{21} - E_{20})/R_g T \quad (22)$$

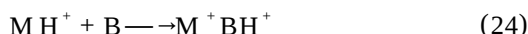
式(22)中E 为反应的活化能。如果反应(20)、(21)的熵变相似, 那么频率因子可抵消。假设反应(20)、(21)的逆反应不受活化能的限制, 将 $E_{21} - E_{20} = PA(M) - PA(R) = \Delta PA(M, R)$ 代入方程(22), 得到:

$$\ln\{[MH^+]/[RH^+]\} = \Delta PA(M, R)/R_g T \quad (23)$$

将一系列参考物质 R_n (一般为同系物)与被测样品M 分别组成二聚体, 测定 $[MH^+]/[RH^+]$ 比值, 如果温度是常数, 将此比值对一系列参考物质R 的质子亲合势作图, 则得一直线, 由该直线与PA 轴的交点求得M 的质子亲合势。该方法测得的 $PA(M)$ 值取决于每一参照碱R 的PA 值。虽然有的文献称这种方法是“半经验的”, 但由于动力学方法实验操作容易、省时, 所以这种方法仍然被采用^[34~36]。

2.2.4 热力学方法

热力学方法是20世纪90年代由Bouchoux等^[37]建立的另外一种测定气相碱度和质子亲合势的方法, 该方法是在反应(24)的反应效率(Reaction efficiency, RE)与相应的Gibbs 自由能变化之间相关性的基础上建立起来的



其相关性表示为:

$$RE = k_{24}/k_{coll} \\ = [1 + \exp(\Delta G_{24}^0 + \Delta G_a^0)/R_g T]^{-1} \quad (25)$$

式(24)中 k_{24} 和 k_{coll} 分别为反应(24)的实验和碰撞^[38]速率常数, ΔG_{24}^0 为标准自由能变化, ΔG_a^0 为质子转移反应的表现能垒^[37]。对放热反应其反应效率高, 当反应接近热中性[RE= (1

+ e)⁻¹]时反应效率降低, 对吸热反应来说反应效率接近于零。将 $\Delta G_{24}^0 = GB(M, T) - GB(B, T)$ 代入式(25)得:

$$RE = [1 + \exp\{(GB(M, T) - GB(B, T) + \Delta G_a^0)/R_g T\}]^{-1} \quad (26)$$

测定 MH^+ 与一系列已知气相碱度的参照碱的反应效率并将其对已知碱度B 作图, 并由此计算M 的气相碱度, $GB(M, T)$ 。显然, 用这种方法得到的 $GB(M, T)$ 值取决于所用的一系列参照碱的气相碱度, 参照碱的碱度值发生改变, $GB(M, T)$ 必须由式(26)进行重新修正。

该方法特别适用于不稳定或易变分子M 的研究, 但前提条件是M 的质子化离子必须由合适的前体产生, 而且M 与一系列碱的反应活性可测。关于亚胺($CH_2=NH$)的质子亲合势测定就是一个例子^[39]。

2.2.5 其它方法

关于相对质子亲合势的定量信息, 可通过测定与吸热质子转移反应有关的势垒, 再对速度常数的温度函数关系进行Arrhenius 方法处理后得到, 同样, 缔合反应(27)平衡常数的测定, 能给出产物离子 ABH^+ 的生成焓, 如果 AH^+ 和B 的生成焓已知, AB 的生成焓也已知, 它的质子亲合势则可求得。



一些常见物质的质子亲合势及气相碱度列于表1。应该注意的是, 表1中所列的值均指质子化反应发生在分子中碱性最强的部位的测定值。从表1中可以看到甲胺类物质的气相碱度的顺序是 $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$, 与水溶液中的碱度顺序不同($NH_3 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$), 所以了解气相碱度对于准确掌握物质的本质是至关重要的。

3 小结

总之, 气相碱度和质子亲合势是两个重要的热化学量, 在气相离子分子反应中起着重要作用, 对于我们了解液相中物质的结构信息和物质的热化学性质有着重要的意义。

表 1 常见物质的质子亲合势和气相碱度(kJ/mol)^[13]

Table 1 GB and PA of proton affinities of substances

化合物	GB	PA	化合物	GB	PA
H ₂	394.7	422.3	(CH ₃) ₂ CO	782.1	812
O ₂	396.3	421	CH ₂ COC ₂ H ₅	795.5	827.3
N ₂	464.5	493.8	(C ₂ H ₅) ₂ CO	907	836.8
CO (at O)	402.2	426.3	HCO ₂ H	710.3	742.0
CO ₂	515.8	540.5	CH ₂ CO ₂ H	752.8	783.7
H ₂ O	660.0	691	C ₂ H ₅ CO ₂ H	766.2	797.2
He	148.5	177.8	HCO ₂ CH ₃	751.5	782.5
Ne	174.4	198.8	HCO ₂ C ₂ H ₅	768.4	799.4
Ar	346.3	369.2	CH ₃ CO ₂ CH ₃	790.7	821.6
Kr	402.4	424.6	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	804.7	835.7
Xe	478.1	499.6	NH ₃	819.0	853.6
CH ₄	520.6	543.5	CH ₃ NH ₂	864.5	899.0
C ₂ H ₂	616.7	641.4	C ₂ H ₅ NH ₂	878	912.0
C ₂ H ₄	651.5	680.5	(CH ₃) ₂ NH	896.5	929.5
C ₂ H ₆	569.9	696.3	n-C ₃ H ₇ NH ₂	883.9	917.8
CH ₃ CH=CH ₂	722.7	751.6	i-C ₃ H ₇ NH ₂	889.0	923.8
C ₃ H ₈	607.8	625.7	(CH ₃) ₃ N	918.1	948.9
i-C ₄ H ₁₀	671.3	677.8	HCONH ₂	791.2	822.2
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	775.6	802.1	CH ₂ CONH ₂	882.6	863.6
CH ₃ OH	724.5	754.3	C ₂ H ₅ CONH ₂	845.3	876.2
C ₂ H ₅ OH	746	776.4	C ₆ H ₅ CONH ₂	861.9	892.9
n-C ₃ H ₇ OH	756.1	786.5	C ₆ H ₅ CH ₃	756.3	784.0
i-C ₃ H ₇ OH	762.6	793.0	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	760.3	788.0
CH ₃ OCH ₃	764.5	792	C ₆ H ₅ OH	786.3	817.3
CH ₃ OC ₂ H ₅	781.2	808.6	C ₆ H ₅ OCH ₃	807.2	839.6
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	801	828.4	C ₆ H ₅ CHO	802.1	834.0
C ₂ H ₅ SH	758.4	789.6	C ₆ H ₅ COCH ₃	829.3	861.1
CH ₃ SCH ₃	801.2	830.9	C ₆ H ₅ CO ₂ H	790.1	821.1
H ₂ C=O	683.3	712.9	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	819.5	850.5
CH ₃ CHO	736.5	768.5	C ₆ H ₅ NO ₂	769.5	800.3
C ₂ H ₅ CHO	754.0	786.0	C ₆ H ₅ NH ₂	850.6	882.5

参考文献:

[1] Momann M, Bashir S, Derrick PJ, et al Gas-phase Basicities of the Isomeric Dihydroxybenzoic Acids and Gas-phase Acidities of Their Radical Cations [J] J Am Soc Mass Spectrom, 2000, 11: 544

[2] Aue DH, Bowers M T. Stabilities of Positives Ions From Equilibrium Gas-phase Basicity Measurements [J] Gas Phase Chemistry (Bowers M T Ed), Academic Press: New York, 1979, 2: 1

[3] Brostead JN. Einige Bemerkungen Ueber Den Begriff Der Sauren Und Basen[J] Recl Trav Chim Pay-Bas , 1923, 42: 718

[4] Lias SG, Bartmess JE, Liebman JF, et al Gas-phase Ion and Neutral Thermochemistry [J] J Phys Chem Ref Data, 1988, 17.

[5] Ceyer ST, Tiedemann PW, Mahan BH, et al

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- Energetics of Gas Phase Proton Solvation by NH_3 [J] J Chem Phys, 1979, 70(1): 14
- [6] Curittiss LA, Raghavachari K, Trucks GW, et al Gaussian-2 Theory of Molecular Energies of First-and Second-Row Compounds [J] J Chem Phys, 1991, 94(11): 7 221
- [7] Smith BJ, Radom L. Assigning Absolute Values to Proton Affinities: A Differentiation Between Competing Scales [J] J Am Chem Soc, 1993, 115: 4 885
- [8] Hillebrand C, Klessinger M, Ecker M aksic M, et al Theoretical Model Calculations of the Proton Affinities of Aminoalkanes, Aniline and Pyridine [J] J Phys Chem, 1996, 100: 9 698
- [9] Traeger JC, McLoughlin RG, Nicholson AJC. Heat of Formation for Acetyl Cation in the Gas Phase [J] J Am P Chem Soc, 1982, 104: 5 318
- [10] Rusic B, Berkowitz J. The Heat of Formation of Some $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ Isomers Revelant Bond Energies in Ethanol and PA (CH_3CHO) [J] J Chem Phys, 1994, 101: 10 936
- [11] Rosenstock HM, Buff R, Ferreira MAA, et al Fragmentation Mechanism and Energetics of Some Alkyl Halide Ions [J] J Am Chem Soc, 1982, 104: 2 337
- [12] Hunter EPL, Lias SG. Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules [J] J Phys Chem Ref Data, 1998, 27: 413
- [13] Meto-Ner (Mautner) M, Sieck LW. Proton Affinity Ladders From Variable-Temperature Equilibrium Measurements [J] Am Chem Soc, 1991, 113: 448
- [14] Szulejko J, McMahon TB. A Pulsed Electron Beam, Variable Temperature, High Pressure Mass Spectrometric Re-evaluation of the Proton Affinity Difference Between 2-Methylpropene and Ammonia [J] Int J Mass Spectrom Ion Proc, 1991, 109: 279
- [15] Szulejko J, McMahon TB. Progress Toward an Absolute Gas-Phase Proton Affinity Scale [J] J Am Chem Soc, 1993, 115(17): 7 841
- [16] Sieck LW. Gas-Phase Proton Affinity and Protonation Entropy Scale Between Acetaldehyde and Methyl Acetate, An Experimental Evaluation and Comparative Analysis [J] J Phys Chem, 1997, 101: 8 140
- [17] Kebarle P. Pulsed Electron High Pressure Mass Spectrometry in Technique for the Study of Ion-Molecule Reactions [M] New York, 1988, 717.
- [18] Briggs JP, Yamdagni R, Kebarle P. Intrinsic Basicities of Ammonia, Methylamines, Anilines, and Pyridine From Gas-phase Proton Exchange Equilibria [J] J Am Chem Soc, 1972, 94: 5 138
- [19] Schiff H I, Bohme DK. Flowing After Glow Studies at York University [J] J Mass Spectrom Ion Phys, 1975, 16: 167
- [20] Fehsenfeld FC. Diagnostics of the Flowing After Glow [J] Int J Mass Spectrom Ion Phys, 1975, 16: 151
- [21] Aue DH, Webb HM, Bowers M T. Quantitative Proton Affinities, Ionization Potentials and Hydrogen Affinities of Alkyl Amines [J] J Am Chem Soc, 1976, 98: 311
- [22] Taft RW. Proton Transfer Reactions (Caldin EF, Gold V, eds) [M] Chapman & Hall, London, 1975, 31.
- [23] Wolf JF, Staley RH, Koppel I, et al Gas Phase Basicities and Relative Proton Affinities of Compounds Between Water and Ammonia From Pulsed Ion Cyclotron Resonance Thermal Equilibrium Measurements [J] J Am Chem Soc, 1977, 99(16): 5 417
- [24a] Kemper PR, Bowers M T. Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions (edited by Farrar JM, Saunders WH) [M] Volume XX of Techniques of Chemistry, Wiley Interscience, New York, 1988, 1
- [24b] Kebarle P. bid 221
- [24c] Adams, Smith ibid 165
- [25] Beauchamp JL, Buttrill SE. Proton Affinities of H_2S and H_2O [J] J Chem Phys, 1968, 48: 1 783
- [26] Lias SG, Liebman JF, Holmes JI, et al Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules [J] J Phys Chem Ref Data, 1984, 13: 695
- [27] Douglas J D, Robert TM, Warren JH. Heats of Formation of Gaseous Free Radicals Via Ion Cyclotron Double Resonance Spectroscopy [J] J Am Chem Soc, 1980, 102: 3 334
- [28] McKiernan JW, CEA, Cassidy CJ. Gas-Phase

- Basicities of Serine and Dipeptides of Serine and Glycine[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1994, 5: 718
- [29] Zhang K, Zimmerman DM, Chung-Phillips A, Cassady CJ. Experimental and Ab Initio Studies of the Gas-Phase Basicities of Polyglycines[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 10 812
- [30] Cooks RG, Kruger TL. Intrinsic Basicity Determination Using Metastable Ions[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99, 1 279
- [31] Cooks RG, Patrick JS, Kotah T, et al. Thermochemical Determination by the Kinetic Method. Mass Spectrom Rev, 1994, 13: 287
- [32] McCluckey SA, Cameron C, Cooks RG. Proton Affinities From Dissociation of Proton-Bound Dimers[J]. J Am Chem Soc, 1981, 103: 1 313
- [33] Cooks RG, Koskinen JT, Thomas PD. The Kinetic Method of Making Thermochemical Determination[J]. J Mass Spectrom, 1999, 34: 85
- [34] Holmes JL, Aubry C, Mayer PM. Proton Affinities of Primary Alkanols: An Appraisal of the Kinetic Method[J]. J Phys Chem, A 1999, 103(6): 705
- [35] Evans J, Nicol G, Munson B. Proton Affinities of Saturated Aliphatic Methyl Esters[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2000, 11: 789
- [36] Green-Church KB, Limbach PA. Mononucleotide Gas-Phase Proton Affinities as Determined by the Kinetic Method[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2000, 11: 24
- [37] Bouchoux G, Salpin JY, Leblanc D. A Relationship Between the Kinetics and Thermochemistry of Proton Transfer Reactions in the Gas Phase[J]. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1996, 153: 37
- [38] Su T, Chesnavich WJ. Parametrization of the Ion-Polar Molecule Collision Rate Constant by Trajectory Calculations[J]. J Chem Phys, 1982, 76(10): 5 183.
- [39] Bouchoux G, Salpin JY. Thermokinetic Determination of Gas-Phase Basicities. Application to Ketene, Methylketene and Formaldehyde[J]. J Phys Chem, 1996, 100: 16 555

The Basic Concept and Determination Method of Gas-Phase Basicity and Proton Affinity

L U Chun-ming, L U Zhi-qiang, L U Shu-ying

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Proton affinity (PA) and gas-phase basicity (GB) are important thermochemical properties of compounds measured regularly by mass spectral techniques. The concepts of gas-phase basicity and proton affinity are introduced, their determination methods using mass spectrometry techniques are reviewed, including ionization threshold measurements, theoretical calculation, gas phase equilibrium constant measurements, reaction bracketing, kinetic method and thermokinetic method.

Key words: mass spectrometry; determination of gas-phase basicity and proton affinity; review; entropy; enthalpy