

离子/中性复合物中间体的质谱及理论研究*

魏君华 刘志强 刘淑莹(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

[摘要] 本文综述了质谱中气相有机离子重排反应经历结构松散的反应中间体——离子/中性复合物及其应用理论计算进行研究的进展。

关键词: 离子/中性复合物 质谱 反应中间体 理论计算

1 引言

近年来, 有关气相有机离子的重排反应经历结构较为松散的反应中间体的报道不断出现。离子/中性复合物即是其中的典型代表^[1,2], 这种复合物的组分之间可以发生重排组合或反应, 通过新键连接形成结构异构体。这种新结构离子的碎裂合理地解释了有机质谱中单分子碎裂过程出现的特殊的骨架重排现象, 成为九十年代以来经典有机质谱的重要研究方向。但是, 从离子碎裂过程中直接获得离子/中性复合物参与的明显实验证据十分困难。使用适于气相研究的量子化学计算^[3], 不仅可以给出不同异构体的稳定性, 而且可以识别确认从未见过的特殊结构的自由离子, 得到反应机理的能量曲线, 评价可能的异构化过程的重要性, 即确定质谱碎裂的反应途径。因此, 在经典有机质谱研究中结合高水平量子化学计算, 得到反应路径及反应中间体的动力学描述和分子轨道描述, 亦成为非常重要的研究领域。

2 离子/中性复合物

2.1 离子/中性复合物的概念

离子/中性复合物的概念最初在双分子离子——分子化学中提出^[4], 是离子(I)与中性分子(N)相遇形成一种松散的复合物 $[I, N]$, 其中的离子和分子被静电引力联结在一起, 并保持各自的移动性(Fig 1)。即, 离子/中性复合物是在气相离子的单分子解离过程中, 在一个足够长的时期内, 初始离子解离产生的离子和中性碎片保留在相互接近的位置, 通过离子/偶极或离子/诱导偶极的相互作用结合在一起形成的一种疏松复合物。根据内能的不同, 母离子 N 可能直接分解成 I 和 N 或形成离子/中性复合物 $[I, N]$, 该复合物还可能通过离子-分子反应形成一个新的复合物 $[I, N]$ 。而第二个复合物既可能分解为 I 和 N, 又可能回到 $[I, N]$, 还可能通过另一个离子-分子反应形成其它的复合物等等^[2]。总之, 作为中间体的离子/中性复合物可能经历以下四种途径: (a) 返回到初始离子, (b) 解

1998-07-04 收

* 国家自然科学基金资助课题

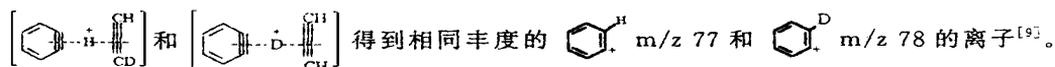
离成产物, (c) 阳离子组分重排, (d) 组分间的离子-分子反应碎裂。所以, 离子/中性复合物的存在不仅可能, 而且是在给定能量条件下所有碎裂过程均经历的步骤。遗憾的是直到七十年代末期首篇关于碎裂反应包含离子-偶极复合物的实例才见诸报道。事实上, 现在所谓的离子/中性复合物可追溯到五十年代中期, Rylander 等^[5]对于烷基苯分解经历离子化环丙烷的解释即是第一个离子经历离子/中性复合物中间体分解的实例。文献中曾将之称为离子-分子复合物^[1]。

离子/中性复合物中间体的存在会使质谱实验出现一些明显的特征^[6], 如: 1) 可以观察到形成复合物的键断裂的直接分解产物, 并且随体系能量增加, 产物丰度变大; 2) 复合物中间体过程是给定离子的能量最低的反应; 3) 组分内部和组分之间的反应在组分简单分解阈值之下发生; 4) 与实验一致的可能机理应有较高能量的过渡态或有不可能结构的过渡态, 甚至过渡态中多个键断裂和形成同时发生; 5) 通常可能观察到大的同位素效应; 6) 相应的亚稳分解中平移位能释放 (translational energy releases) 可能很小。简单地说, 母离子中一个键被拉伸后, 初生态碎片之间的离子-偶极作用使得其重新组装成一种松散的复合物, 通过这种反应通道的反应所需能量比直接断裂低。所以离子/中性复合物中间体过程对于化学离子化产生的低能离子尤其重要。

2.2 以离子/中性复合物为中间体的反应

离子的简单断裂常常导致能量上不占优势的产物, 但这些过程一般很少发生, 尤其在低内能情况下, 这些离子将优先重排。离子/中性复合物为中间体的反应常见的有: 阳离子重排, 氢迁移反应, 烷基迁移反应以及复合物重排组合; 其中最常见的是氢转移。这个过程可以在其中一个组分内进行, 也可以在两个组分之间发生。由反应的热化学决定氢转移过程是否可逆^[7]。(1) 当反应接近热中性时 (图 2, (1) 和 (2)), 复合物在分解之前发生氢交换。如反应稍放热 (图 2(1)), 最终产物为 I 和 N; 如反应稍吸热 (图 2(2)), 则为 I 和 N。在第二种情况下, 离子/中性复合物的存在及作用只有通过相应 D-标记衍生物的 H-D 交换才能揭示出来。(2) 如果反应放热较大 (图 2(3)), 则分解反应太快, H 转移不能与之竞争, 根据放热量的不同, H 交换可能较弱或不存在。因此, LN 和 I, N 的生成热差 (在质子转移反应中即 N 和 N 的质子亲核势差) 控制着氢交换的发生。Harrison^[8]估计当质子亲核势差大于 50KJ/mol 时, 质子化分子的单分子分解过程中不再发生氢交换。

并且, 在芳香烃、醇、醚、醛酮、酸酯、胺和酰胺、甾族化合物、氨基酸等类化合物的单分子反应中都有离子/中性复合物中间体的存在。从 1993 年起, 我们实验小组开展了关于离子/中性复合物中间体的研究工作, 如: 氘代标记的 3-苯基-1-丁炔-3-醇经历氢键复合物



对 m/z 153 和 m/z 139 离子的研究^[10]表明四氢咪唑取代亚甲基 β 二酮类化合物的单分子碎裂经历了相应的氢迁移、傅氏反应和离子/中性复合物中间体反应的多次重排。质子化亮氨酸与异亮氨酸解离产生亚稳离子 $[\text{M}^+\text{H}-\text{CO}_2\text{H}_2]^+$ 的单分子质谱碎裂研究^[11]表明, 亮氨酸产生 m/z 44 离子经历了离子/中性复合物 $[\text{C}_3\text{H}_7^+, \text{CH}_2=\text{CHNH}_2]$ 中间体; 异亮氨酸产生 m/z 57 离子, 氘代后产生 m/z 58 和 59 离子也经历了离子/中性复合物中间体过程。N-羟基-邻苯二甲酰亚胺^[12]经历质子键合复合物得到特殊离子 m/z 77, 79, 105,

107, 133, 135 等等。

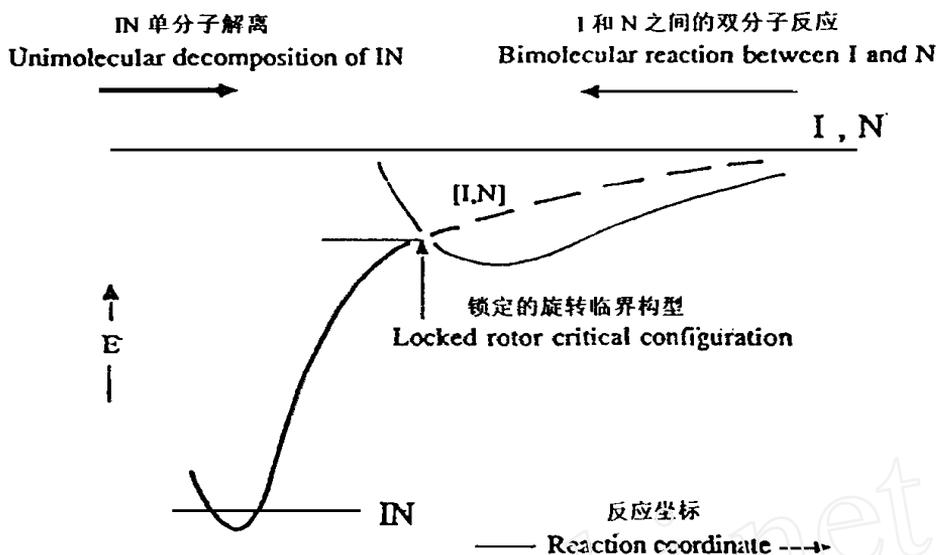


图 1 由单分子或双分子得到的离子/中性复合物的假想能量曲线

Fig. 1 Hypothetic energy profile showing the unimolecular or bimolecular origin of ion/neutral complexes

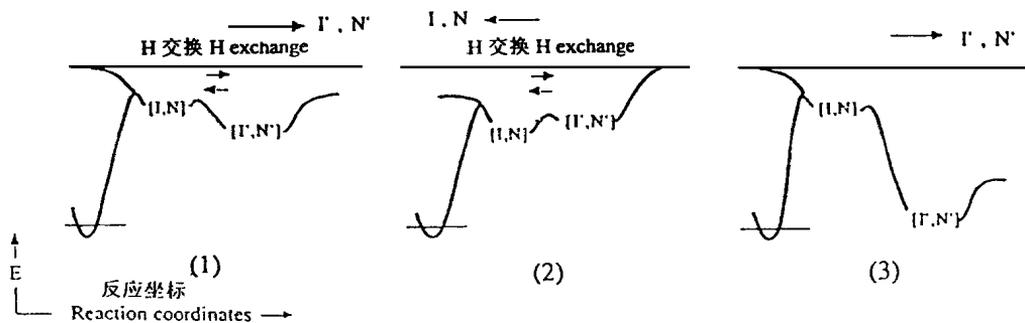


图 2 三个离子/中性复合物中 H-转移反应的势能曲线

Fig. 2 Three cases of potential energy profiles of H-transfer reactions in ion/neutral complexes

2.3 质子键合复合物

质子键合复合物^[1] (Proton-Bound Complex), 即质子被两个中性分子所共有的体系, 是一种特殊的离子/中性复合物形式, 亦大量存在于气相中单分子碎裂和双分子反应所形成的复合物体系中, 其进一步质谱碎裂依赖于两个中性组分的质子亲和热 (PA)。目前文献报道质子键合复合物主要有 $[O \dots H^+ \dots O]^{[13]}$, $[O \dots H^+ \dots C]^{[14]}$, $[N \dots H^+ \dots O]^{[15]}$ 和 $[C$

...H⁺ ...C]^[16]四种类型。其中, [O ...H⁺ ...O]型复合物比较常见, 而[C...H⁺ ...C]型较少见。

3 离子/中性复合物反应中间体的理论研究

传统的化学是一门实验科学, 但近年计算机技术及其计算软件的高速发展为模拟真实的实验状态提供了可能。而 *ab initio* 分子轨道理论^[17]的计算方法是一种除了基本的物理常数(例如光速), 不用其它实验信息的数学程序。这种计算可以为化学家们研究感兴趣的重要性质, 如: 分子结构、振动频率、红外光谱、可能的稳定异构体、生成热、气相酸碱度等问题。所以, 在实验不能直接得到信息的例子中, 理论计算扮演了非常重要的角色。

3.1 离子/中性复合物的理论研究

从甲醇离子重排和分解反应^[18]中可以看到理论计算对于质谱实验的有力支持和细致描述。第一组结果(Table 1)比较了甲醇在质谱仪中产生的稳定离子的理论和实验相对能量, 两者基本吻合。甲醇在热化学阈值上生成甲酰基离子(HCO⁺), 没有反向势垒(Fig 3)。反应路径很复杂, 需经过亚甲基氧翁自由基离子(CH₂OH⁺)和甲醛自由基离子(CH₂O⁺), 它们的能量均低于产物。实验得到的表面能(12.88eV)^[19]支持了这个机理, 并和计算值一致(12.85eV)。连接亚甲基氧翁和甲醛自由基离子的路径比Fig 3所显示还要复杂。势能面的细致研究表明中有离子/中性复合物涉入(Fig 4)。关键的中间体是CH₂OH⁺和H的复合物, 它对应比[CH₂OH⁺ + H]体系多刚好6KJ/mol的束缚能。在这个反应点上如果有氢原子丢失, 就不可能在低能量生成甲酰基离子, 因为会生成H⁺ + H⁺而不是生成氢分子。在Fig 4中, 松散键合的氢不是分解, 而是键合另一个氢原子并立即以氢分子形式脱掉。

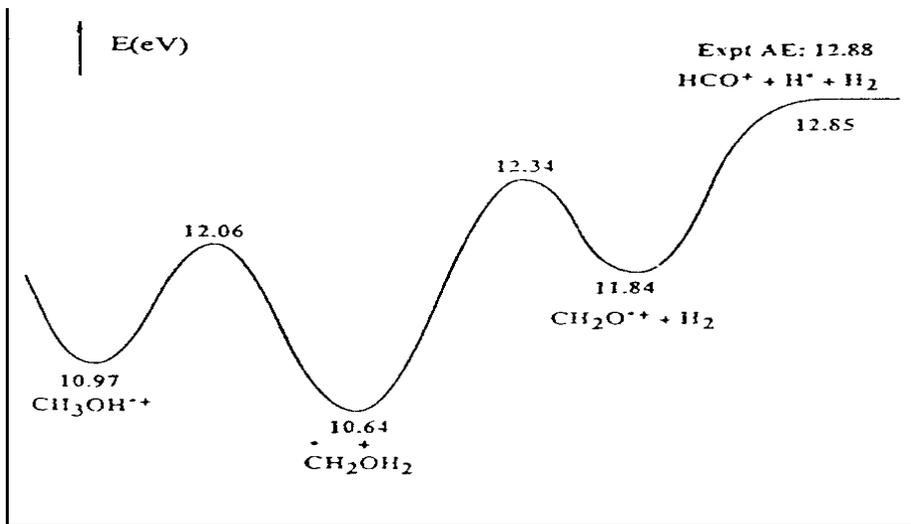


图3 由CH₃OH得到产物离子HCO⁺的势能曲线(G2)

Fig 3 Schematic energy profile showing the production of HCO⁺ from CH₃OH at the thermochemical threshold (G2)

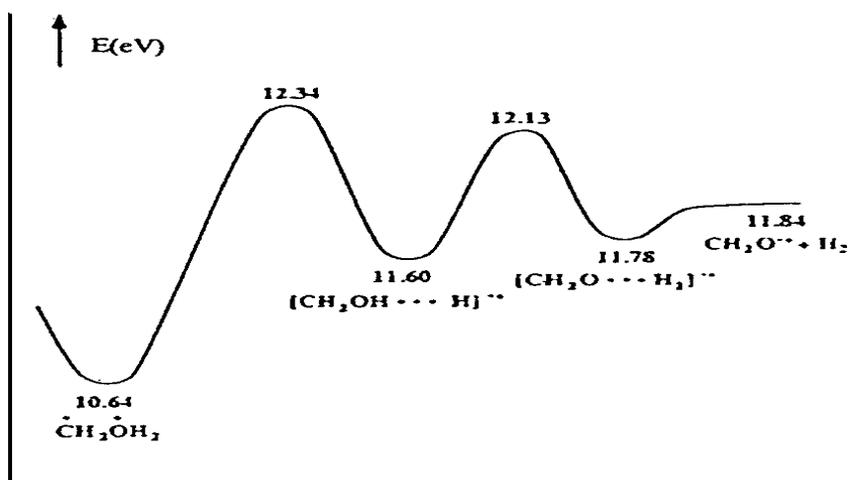


图 4 CH_3OH_2^+ 经过离子/中性复合物中间体得到产物离子 CH_2O^{++} 过程的势能曲线(G2)

Fig 4 Schematic energy profile showing the involvement of ion/neutral complexes in the production of CH_2O^{++} from CH_3OH_2^+ (G2)

表 1 由甲醇得到的稳定离子的理论和实验相对能量(G2, eV)

Table 1 Theoretical and experimental relative energies for stable ions accessible from methanol(G2, eV)

体系	理论值	实验值
Species	Theoretical	Experimental
CH_3OH	0	0
$\text{CH}_3\text{OH}^{++}$	10.96	10.85
CH_3OH_2^+	10.64	10.54
$\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^{\cdot}$	11.68	11.63
$\text{CH}_2\text{O}^{++} + \text{H}_2$	11.84	11.84
$\text{HCOH}^{++} + \text{H}_2$	12.10	12.06
$\text{HCO}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^{\cdot}$	12.85	12.91
$\text{COH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^{\cdot}$	14.50	14.33

在乙基氧离子的结构和分解途径中同样由理论计算确认了离子/中性复合物的存在^[18, 20, 21]。该离子有四条单分子分解路径, 包括消去 C_2H_4 , H_2O , H_2 和 CH_4 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$

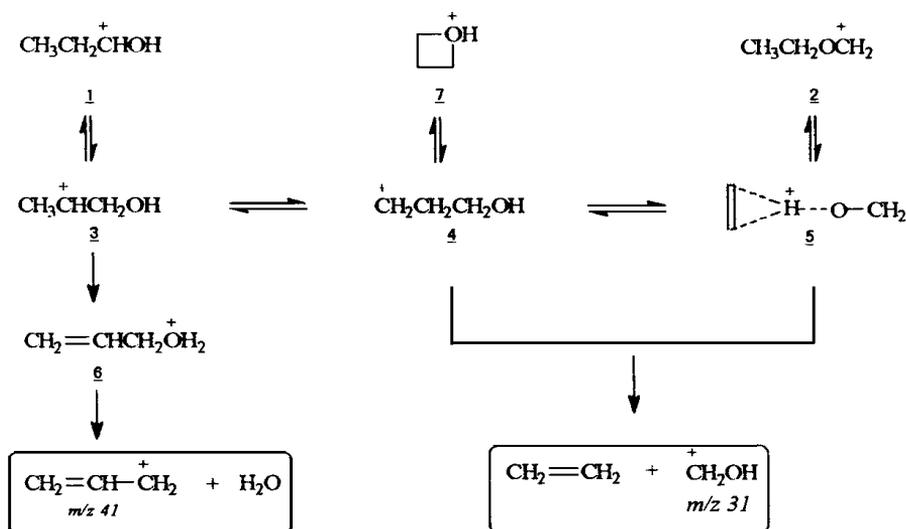
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^+ + \text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{CH}_4$ 其中丢失 C_2H_4 是主反应, 但丢失 H_2 具有热力学优势。理论计算结果^[22]表明, 热力学上丢失 H_2 过程比丢失 C_2H_4 过程稳定约 $60\text{KJ}/\text{mol}$ 。计算得到的能量曲线(示于 Fig 5)对此作出了解释。消去 H_2 的碎裂, 尽管有热力学优势, 但同时有一个非常大的势垒需要克服, 而消去 C_2H_4 , 能在热化学阈值处发生, 没有逆势垒, 所以成为主要碎裂路径。消去甲烷, 也有热力学优势和一个大的逆势垒。图 5 中, 质子键合二聚体(氢桥键结构)处在一个很深的势能阱中, 在标记乙基氧离子丢失 C_2H_4 和 H_2O 的实验中伴随其它的运动, 如 H_3O^+ 的旋转, 使得完全的氢交换在比分解所需能量低的时候

发生, 得到 $[C_2H_4 + H_3O^+]$ 和 $[C_2H_5 + H_2O]$ 。

3.2 质子键合复合物(特殊的离子/中性复合物)的理论研究:

以 $C_3H_7O^+$ 离子的气相单分子反应的研究为例

$[CH_3CH_2CHOH]^+$ (1) 和 $[CH_3CH_2OCH_2]^+$ (2) 经历相同的分解反应产生 $[C_3H_5]^+$ 和 $[CH_2OH]^+$ 离子^[23-25]。Bowen 等人^[23]认为在这些离子的分解过程中, 一个 C—O 键被拉伸, 在早期碎片之间的离子-偶极作用使得体系按照比直接分解所需能量低的新反应通道反应。即假定 1 和 2 通过一个弱的等同结构——中性乙烯和中性甲醛由一个质子连结在一起, $[C_2H_4, H^+, CH_2O]$ (5)——相互转化 (Scheme 1)。这部分研究后来在实验上由 Holmes^[24] 和 McA doo^[25] 的工作, 在理论上由 Nobes 和 Radom^[26] 对许多 $[C_3H_7O]^+$ 离子的结构研究完成了。



Scheme 1

Bouchoux 等人^[27]研究了在 Scheme 1 中所示的 $[C_3H_7O]^+$ 离子异构化和分解的详细过程, 包括离子 1 和 2 分解产物的双分子反应在 FT-ICR (Fourier transform ion cyclotron resonance) 质谱仪上进行; 在 CI 条件下的 ZAB 质谱仪中产生的质子化烯丙基醇和许多 $[C_3H_7O]^+$ 离子的单分子分解, 并且用 MP2/6-31G*//HF/6-31G* + ZPE 水平的 *ab initio* 分子轨道计算方法研究在 Scheme 1 中显示的反应路径, 最后得到的离子 1 和 2 的异构/分解机理示于 Scheme 2 中, 相应的能量曲线示于 fig. 6。新的研究结果中最突出的是说明了连接 $[CH_3CH_2CHOH]^+$ (1) 和 $[CH_3CH_2OCH_2]^+$ (2) 的最低能量异构化路径包含离子/中性复合物 $[CH_2OH...C_2H_4]^+$ (5 和 8) 存在。1 → 2 转化是一个典型的复合物为中间体的反应, 其关键步骤是 5 → 8, 在离子-中性笼内两个组分 $[CH_2OH]^+$ 和 C_2H_4 的重排。两个反应 1 → 8 和 2 → 5 是与邻近 C—C 或 C—O 键延伸协调一致的 H 迁移, 这就是实验上观察到的分解前的大量 H 交换。经过一个完整的反应循环 1 → 8 → 5 → 2, 所

有的 H 都等同。离子 1 和 2 的主要碎片是失水离子, 可以通过结构 3 和质子化烯丙基醇 6 得到; 在这个过程中, 1, 4-H 迁移步骤 3-6 是控制速率的步骤。而消去乙烯分子可由反应中间体 5, 8 和 7 中的一个实现, 或由结构 3 发生连续的 1, 2-H 迁移到 4 得到。

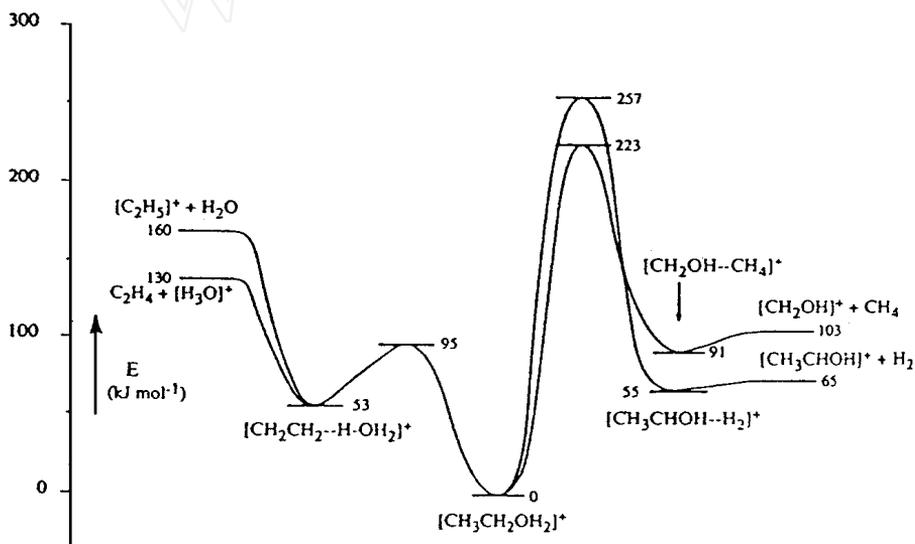
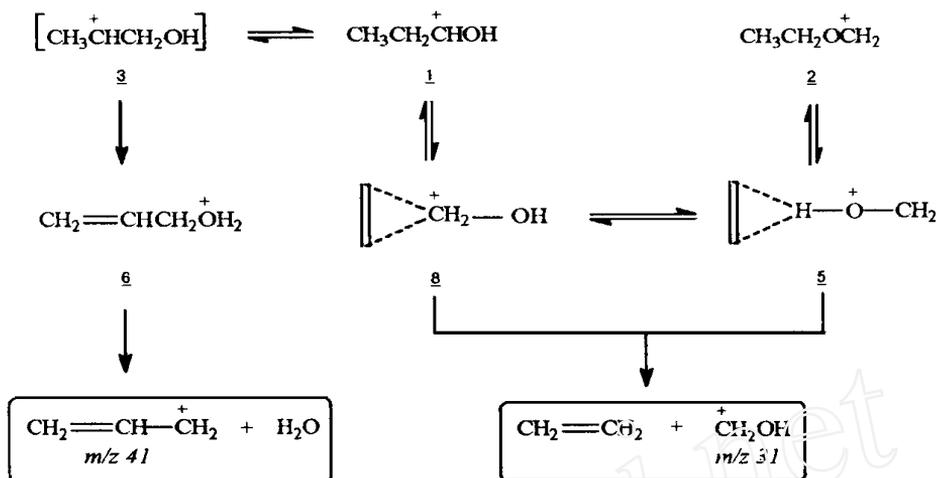


图 5 乙基氧 离子碎裂路径的势能曲线 (M P4/6- 311G * * //M P2/6- 31G * + ZPVE)

Fig 5 Schematic energy profile showing fragmentation pathways for the ethyloxonium cation (M P4/6- 311G * * //M P2/6- 31G * + ZPVE)

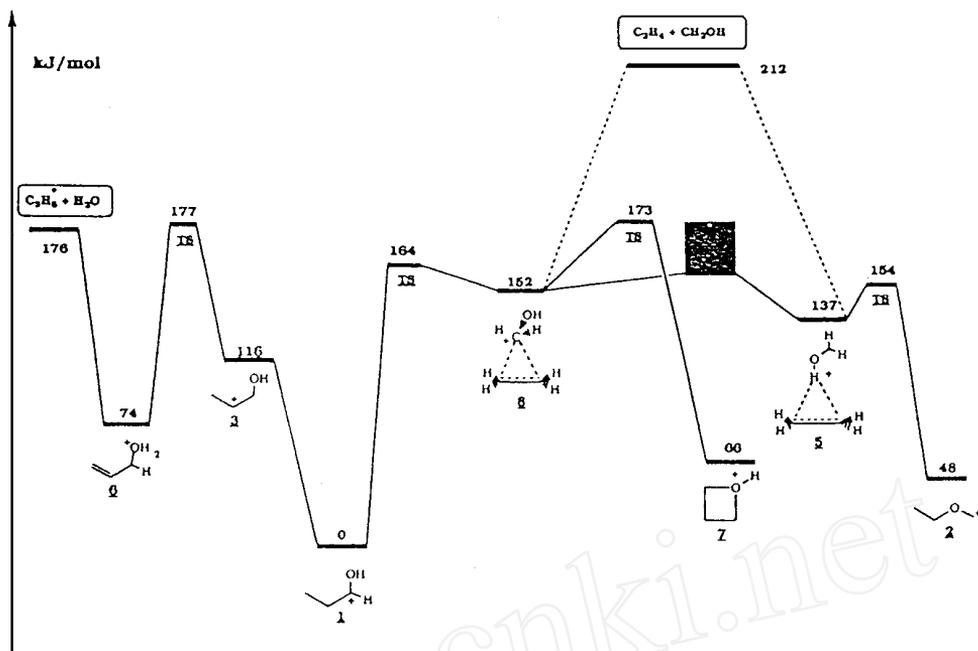


图6 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}]^+$ 和 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2]^+$ (2)异构化和裂解的势能曲线

(M P2/6- 31G* //HF/6- 31G* + ZPE)

Fig 6 Schematic potential energy diagram for isomerization/dissociation of ions

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}]^+$ (1) and $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2]^+$ (2) (M P2/6- 31G* //HF/6- 31G* + ZPE)

4 结论

在离子/中性复合物内的组分重排可能引起在母离子原始结构中相距很远的点之间的反应(如H或基团迁移),或不可能的反应发生。这种反应被识别后,就成为离子/中性复合物中间体存在的最强有力的证据。离子/中性复合物是低能离子单分子反应中可能存在的一种反应中间体,它的存在代表了气相有机离子化学反应性研究中的突破,并导致对势能面的更精确的描述。正如Bouchoux所说^[2]:这是“吸引力大大地超过共价原子间距达到长程化学和化学事件描述中的一个新的方面”。

参 考 文 献

- 1 M cAdoo D J. Mass Spectrom Rev, 1988, 7: 363
- 2 Longevialle P. Mass Spectrom Rev, 1992, 11: 157
- 3 Radom L. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1992, 118/119: 339

- 4 Su T, Bowers M T. *Int J Mass Spectrom Ion Phys*, 1973, 12: 347
- 5 Rylander P N, Meyerson S J. *Am Chem Soc*, 1956, 78: 5799
- 6 McAduff D J, Hudson C E. *Org Mass Spectrom*, 1987, 22: 615
- 7 Hammerum S, Audier H E. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988: 860
- 8 Harrison A G. *Org Mass Spectrom*, 1987, 22: 637
- 9 She Yin in, Tu Yaping, Song Fengri, Liu Shuying. *J Mass Spectrom*, 1996, 31: 1191
- 10 She Yin in, Liu Shuying, Li XM. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1997, 11(7): 1134
- 11 余益民, 熊晓虹, 周雨, 刘淑莹. *物理化学学报*, 1997, 13(3), 252
- 12 She Yin in, Sun Yuquan, Liu Shuying. *Chem J Chinese Universities*, Eng Ed, accepted
- 13 Cao J R, George M, Holmes J L, Sirois M, Terlouw J K, Burgers P C. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 2017
- 14 Postma R, Ruttink P J A, van Baar B, Terlouw J K, Holmes J L, Burgers P C. *Chem Phys Lett*, 1986, 123: 409
- 15 McGibbon G A, Kingsmill C A, Terlouw J K, Burgers P C. *Org Mass Spectrom*, 1992, 27: 126
- 16 Tortajada J, Berthomieu D, Morizur J P, Audier H E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10874
- 17 Hehre W J, Radom L, Schleyer P v R, Pople J A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986
- 18 Man L, Smith B J, Pople J A, Radom L. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 7903
- 19 Burgers P C, Mommers A A, Holmes J L. *J Am Chem Soc* 1983, 105: 5976
- 20 Bouchoux G, Hoppilliard Y. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 9110
- 21 Smith S C, McEwan M J, Giles K, Smith D, Adams N G. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1990, 96: 77
- 22 Swanton D J, Marsden D C J, Radom L. *Org Mass Spectrom*, 1991, 26: 227
- 23 Bowen R D, Williams D H, Hvistendahl G, Kalman R. *Org Mass Spectrom*, 1978, 13: 721
- 24 Holmes J L, Rye R J, Terlouw J K. *Org Mass Spectrom*, 1979, 14: 606
- 25 McAduff D J, Hudson C E. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1989, 88: 133
- 26 Nobes R H, Radom L. *Org Mass Spectrom*, 1984, 19: 385
- 27 Bouchoux G, Penaud-Berruyer F, Audier H E, Mourgues P, Tortajada J. *J Mass Spectrom*, 1997, 32: 188

Studies of Mass Spectrometry and Theoretical Calculations on Ion/Neutral Complex Intermediate

Wei Junhua, Liu Zhiqiang, Liu Shuying
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Received 1998- 07- 04

Abstract

A review is presented on the development of reaction intermediates with increasingly loose structures, ion/neutral complex, in the rearrangements of organic ions in the gas phase and their improvement with quantum chemistry calculations

Key Words: ion/neutral complex, mass spectrometry, reaction intermediate, theoretical calculation