

## 氯代甲苯双电荷离子的单分子解离反应研究\*

邱丰和 刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

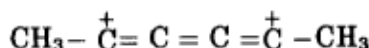
**摘要** 研究了在 70eV 电子轰击电离条件下, 氯代甲苯及氯化苯产生的双电荷离子  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ 、 $[C_7H_6Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  为母体的两种类型单分子解离反应. 主要讨论了亚稳双电荷离子的异构化反应、失 H 解离的“偶电子规则”以及单分子电荷分离过渡态的结构.

**关键词:**  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_6Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_5Cl]^{2+}$ , 电荷分离, 单分子解离

在 70 eV 电子轰击电离条件下, 大量的过剩能量 (0-20eV)<sup>[1]</sup> 沉积在质谱仪离子源中产生的离子上, 离子主要经历单分子解离. 由于生成双电荷离子的电离效率比相应生成单电荷离子效率要低得多 ( $1/10^2$ — $1/10^5$ )<sup>[2]</sup>, 在常规的 EI 质谱中出现的主要是单电荷离子, 所以人们对双电荷离子的反应特征了解还很不够. 双电荷离子带有两个正电荷, 其解离反应要比相应的单电荷离子复杂得多, 既可以象单电荷离子那样丢失一个中性碎片 [如式 (1)], 也可以解离成两个单电荷离子 [见式 (2)], 即所谓的电荷分离反应.



研究双电荷离子的单分子解离反应的方法主要有  $2E$  谱<sup>[3,4]</sup> 和质量分析离子动能谱 (MIKES)<sup>[5]</sup> 等技术,  $2E$  谱主要研究的是双电荷离子在离子源中的单分子解离反应 (1), 而用 MIKES 可同时研究亚稳双电荷离子在无场区的两种解离反应. 双电荷离子电荷分离反应释放出大量的库仑能<sup>[6]</sup>, 由此可方便地计算出双电荷离子中两个电荷之间的距离, 从而获得双电荷离子的结构信息. 例如苯双电荷离子电荷分离反应  $C_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_3^+ + CH_3^+$  的动能释放为 2.6 eV, 相应的电荷间距为 5.5 Å, 由此可知, 苯亚稳双电荷离子具有一线性结构<sup>[7]</sup>:



取代苯双电荷离子的解离与取代基的性质密切相关. 取代基的吸电子或供电子能力的强弱, 影响着双电荷离子中电荷的定位和离子解离的途径. 在本工作中, 我们选择了尚未

见报道过的四种氯代甲苯异构体产生的奇、偶电子双电荷离子为对象, 用 MIKES 技术研究了它们单分子解离的特征。

## 1 实验

所有实验均在 VG ZAB-HS 高性能反几何双聚焦质谱仪上完成, 采用电子轰击电离方式. 电子能量 70 eV. 离子源条件: 收集电流 100  $\mu$ A, 离子源温度 150  $^{\circ}$ C. 加速电压 4kV. 仪器分辨率为 500(10% 峰谷). 用磁场选择离子源中产生的双电荷离子, 在 0-2E(E 为使母体离子通过静电场所需的静电场电压) 范围内扫描静电场电压, 检测器记录的信号经 PDP 11/250 数据系统累加处理后获得质量分析离子动能谱。

样品 *o*, *m*, *p*-氯代甲苯和氯化苄均为商品分析纯试剂 (北京化工厂, 不纯物含量的质量分数 <0.2%), 实验前先用 EI 质谱分析, 验证其纯度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $[C_7H_7Cl]^{2+}$ , $[C_7H_6Cl]^{2+}$ 和 $[C_7H_5Cl]^{2+}$ 双单荷离子的单分子中性丢失反应

四种异构体 *o*, *m*, *p*-氯代甲苯和氯化苄生成的三种双电荷离子的单分子解离 MIKES 如图 1、图 2 和图 3 所示. 从峰形上看四种异构体产生的各种双电荷离子的 MIKES 基本上一致, 而三种氯代甲苯的谱图则完全相同。

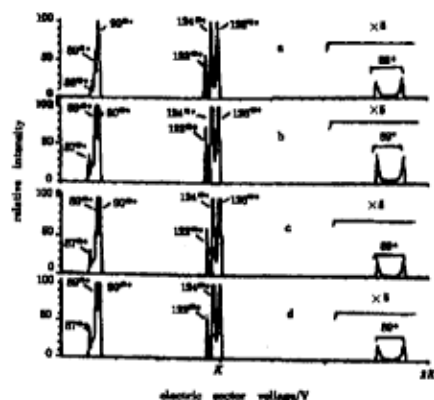


图 1 四种氯代甲苯异构体产生的  $[C_7H_7Cl]^{2+}$  双电荷离子的单分子解离 MIKES

Fig.1 Unimolecular decomposition MIKES of  $[C_7H_7Cl]^{2+}$  doubly charged ions produced from  $C_7H_7Cl$  isomers under 70eV electron impact (a,b,c and d represent *o*-, *m*-, *p*-tolyl and benzyl chloride, respectively)

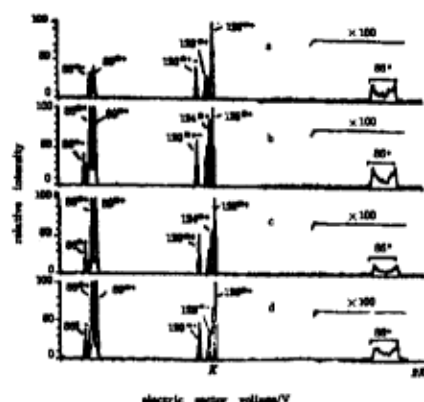


图 2 四种氯代甲苯异构体产生的  $[C_7H_6Cl]^{2+}$  双电荷离子的单分子解离 MIKES

Fig.2 Unimolecular decomposition MIKES of  $[C_7H_6Cl]^{2+}$  doubly charged ions produced from  $C_7H_7Cl$  isomers under 70eV electron impact

在三种双电荷离子的 MIKES 中都出现 (1)、(2) 两种类型的单分子解离产物, 其中高能量端 ( $E-2E$ ) 的盘状峰是电荷分离反应的产物峰. 双电荷离子的单分子中性丢失解离

产物出现在 MIKES 的 0-E 范围, 这类解离反应又可分为丢失 H 原子和丢失其它碎片两种类型的反应.

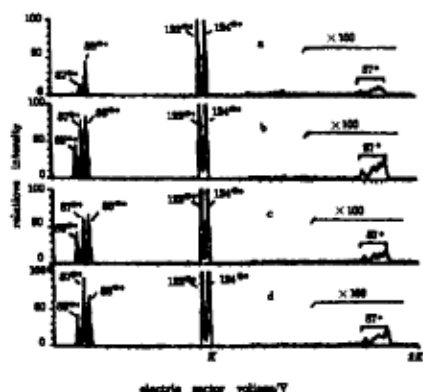


图3 四种氯代甲苯异构体产生的  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  双电荷离子的单分子解离 MIKES

Fig.3 Unimolecular decomposition MIKES of  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  doubly charged ions produced from  $C_7H_7Cl$  isomers under 70eV electron impact

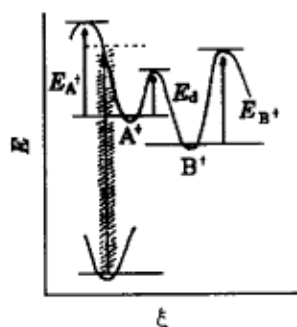
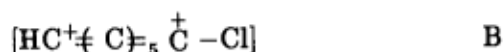
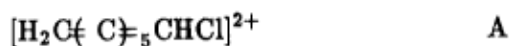


图4 离子的异构化反应势能区线示意图

Fig.4 Schematic potential diagram for the isomerization of ion  $A^+$  into product ion  $B^+$ . The decomposition energy barrier  $E_{A^+}$  for  $A^+$  is much higher than the isomerization barrier  $E_i$ , before its decomposition,  $A^+$  completely isomerised into  $B^+$ .

三种双电荷离子的失 H 反应有很强的特征, 分子离子只出现丢失  $H_2$  和  $2H_2$  的峰, 不出现丢失单数个 H 原子的峰.  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  可以丢失 1 个和 2 个 H, 但有趣的是在图 2 中还出现较强的丢失 5 个 H 的产物峰.  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  的失氢反应有同分子离子类似的特征, 出现丢失 2 个 H 的峰, 但不出现丢失 4 个 H 的产物峰. 双电荷离子的失 H 反应的特征显然与它们的电子奇偶性有关. 偶电子离子的失 H 反应只丢失偶数个 H, 而奇电子离子没有这种选择性, 我们把这种现象称为双电荷离子解离的“偶电子规则”. 三种双电荷离子的失 H 解离产生  $[C_7H_3Cl]^{2+}$  和  $[C_7HCl]^{2+}$  等离子, 在这两个双电荷碎片离子中, 由于 H 的数目太少, 不可能仍保持环状结构, 其结构可能是线性的. 结构 A 与碳氢化合物的双电荷离子  $2E$  谱中经常观察到的稳定的  $HC^+(C)_n^+C^+H$  离子相似<sup>[7]</sup>.



三种双电荷离子丢失其它中性物种的反应通道非常相似. 奇偶电子离子的反应没有明显的区别, 主要是丢失 HCl 和  $HCl+H^+$  等的产物峰 (见表 1), 但分子离子出现丢失  $HCl+H_2$  的峰, 而  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_3Cl]^{2+}$  的 MIKES 中不出现丢失相应的产物.

丢失含碳中性碎片的反应只观察到丢失  $C_3H_3$  和  $C_3H_4$  两个反应通道. 没有观察到在碳氢化合物  $2E$  谱中经常观察到的丢失  $C_2H_2$  的反应产物. 氯化苯产生的双电荷离子解离

反应同其它异构体有所不同. 在图 1(a)、图 2(a) 和图 3(a) 中都不出现丢失 39 a.m.u. ( $C_3H_3\cdot$ ) 的产物峰. 显然, 三种氯代甲苯的这一反应与苯环上的甲基有关.

## 2.2 $[C_7H_7Cl]^{2+}$ , $[C_7H_6Cl]^{2+}$ 和 $[C_7H_5Cl]^{2+}$ 的单分子电荷分离反应

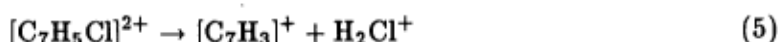
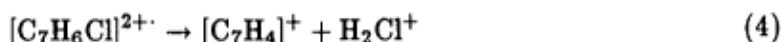
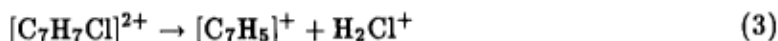
该体系的双电荷分子离子只有一个电荷分离通道 (3)-(5)(见图 1, 图 2 和图 3), 而且各双电荷离子的电荷分离产物中的小质量离子均为  $H_2Cl^+$ .

表 1  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ 、 $[C_7H_6Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  双电荷离子的单分子中性丢失解离通道及产物离子的组成

Table 1 Product ions and neutral loss species of neutral loss decomposition of  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_6Cl]^{2+}$  and  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  doubly charged ions

Parent Ion	Product Ion( $m/z$ )	Neutral Species
$[C_7H_7Cl]^{2+}$	$[C_7H_5Cl]^{2+}$ (62)	$H_2$
	$[C_7H_3Cl]^{2+}$ (61)	$2H_2$
	$[C_7H_6]^{2+}$ (45)	$HCl$
	$[C_7H_5]^{2+}$ (44.5)	$HCl+H\cdot$
	$[C_7H_4]^{2+}$ (44)	$HCl+H_2$
	$[C_4H_4Cl]^{2+}$ (43.5)	$C_3H_3^{\cdot+}$
$[C_7H_6Cl]^{2+}$	$[C_7H_5Cl]^{2+}$ (62)	$H\cdot$
	$[C_7H_4Cl]^{2+}$ (61.5)	$H_2$
	$[C_7HCl]^{2+}$ (60)	$2H_2+H\cdot$
	$[C_7H_5]^{2+}$ (44.5)	$HCl$
	$[C_7H_4]^{2+}$ (44)	$HCl+H\cdot$
	$[C_4H_3Cl]^{2+}$ (43)	$C_3H_3^{\cdot+}$
$[C_7H_5Cl]^{2+}$	$[C_7H_3Cl]^{2+}$ (61)	$H_2$
	$[C_7H_4]^{2+}$ (44)	$HCl$
	$[C_7H_3]^{2+}$ (43.5)	$HCl+H\cdot$
	$[C_4H_2Cl]^{2+}$ (42.5)	$C_3H_3^{\cdot+}$

\* The product ion peaks of ejection of  $C_3H_3$  for three parent ions produced from Benzyl Chloride cannot be observed



$[C_7H_5Cl]^{2+}$  的电荷分离峰形状不好, 可能是由于绝对强度很低的缘故. 由电荷分离峰的半峰宽度可以计算出电荷分离过程中的动能释放  $T$ , 如果只考虑库仑斥力对电荷分离的影响, 可计算出在亚稳双电荷离子电荷分离过渡状态中两个正电荷之间的距离  $R$ (见表 2).

从  $T$  和  $R$  的数值看四种异构体产生的  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ 、 $[C_7H_6Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  的单分子电荷分离过渡态分别都是完全一致的. 这说明离子解离之前首先异构化, 生成同一的

结构. 在高能量电子轰击电离的条件下, 电离过程遵守 Franck-Condon 规则, 形成的离子往往处于振动激发态. 由于大量的内能沉积 (0-20eV), 离子易发生解离反应和重排反应. 但如果过剩内能没有超过解离反应的活化能, 离子则首先发生活化能较低的重排反应. 这一过程可用图 4 表示.

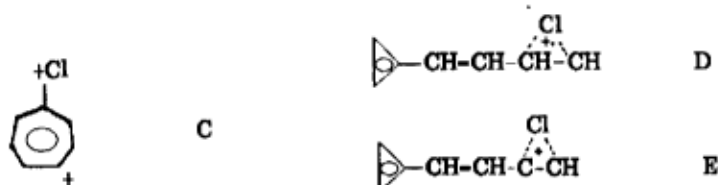
表 2 双电荷离子  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ 、 $[C_7H_6Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  的单分子电荷分离反应通道及相应的动能释放 ( $T/eV$ ) 和电荷间距 ( $R/\text{Å}$ )

Table 2 Charge separation reactions, kinetic energy release ( $T/eV$ ) and interchange distances ( $R/\text{Å}$ ) in the charge separation transition states of  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ 、 $[C_7H_6Cl]^{2+}$  and  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  doubly charged ions

reactions	$T/eV$ ( $R/\text{Å}$ )			
	a	b	c	d
$[C_7H_7Cl]^{2+} \rightarrow [C_7H_5]^- + H_2Cl^+$	2.75(5.2)*	2.66(5.4)	2.72(5.3)	2.72(5.3)
$[C_7H_6Cl]^{2+} \rightarrow [C_7H_4]^- + H_2Cl^+$	2.09(6.9)	2.08(6.9)	2.12(6.8)	2.13(6.7)
$[C_7H_5Cl]^{2+} \rightarrow [C_7H_3]^- + H_2Cl^+$	2.24(6.3)	2.19(6.6)	2.18(6.6)	2.30(6.2)

\*  $T \pm 0.2eV$ ,  $R \pm 0.5\text{Å}$

双电荷分子离子  $[C_7H_7Cl]^{2+}$  的  $R$  值平均为  $5.3\text{Å}$ , 这一数值可用结构 C 的七元环结构解释. 在电荷分离产物中, 小质量碎片为  $H_2Cl^+$ , 这表明一个电荷是定位于 Cl 原子上的. 在电荷分离之前, 各异构体分子离子首先重排成同一的七元结构, 然后 H 原子重排到 Cl 原子上, 生成电荷分离产物.  $[C_7H_6Cl]^{2+}$  和  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  的电荷分离过渡态的  $R$  值比分子离子的相应  $R$  值长  $1-1.5\text{Å}$ , 它们的电荷分离过渡态显然是链状结构. 分子离子失 H 后苯环开裂, 考虑到中性丢失产物中亦出现丢失  $C_3H_3$  的产物, 说明在链状结构的一端可能有一个具有芳性的三元环 (结构 D, E). 芳性七元环和三元环结构的存在, 可用“避免反芳性规则”解释<sup>[8]</sup>, 因为苯环带有电荷后成为反芳性的, 而七元环和三元环正离子是芳性的.



由于 Cl 是吸电子取代基, 它的存在不利于正电荷体系的稳定, 在 C、D 和 E 中将优先失去含氯碎片. 这一特征也可从双电荷离子的中性丢失解离反应看出.

在甲苯的电荷分离谱中, 可以观察到生成  $[C_2H_2]^+$ 、 $[C_2H_3]^+$ 、 $[C_2H_4]^+$ 、 $[C_2H_5]^+$ 、 $[C_3H_3]^+$ 、 $[C_3H_4]^+$  等小质量的碎片离子<sup>[9]</sup>, 在二甲苯的电荷分离谱中还可以观察到  $CH_3^+$  离子<sup>[10]</sup>. 但在我们所研究的氯代甲苯的电荷分离谱中, 观察不到丢失这类 (C, H) 碎片的离子. 而且所有离子的电荷分离反应只有一个反应通道, 即生成  $H_2^+$  的反应. 这表明在双电荷离子的电荷分离反应中, Cl 原子的吸电性是一个决定因素, 因此丢失含氯的碎片离子是择优的反应.

## 参 考 文 献

- 1 McLafferty F W. Interpretation of Mass Spectrometry. 3rd Ed. Mill Valley, California: University Science Books, 1980.103
- 2 Dorman F W, Morrison J D. *J. Chem. Phys.*, **1961**, **35**:575
- 3 ReGalado J R, Holbrook W M, Bostwich D E, et al. *Org. Mass Spectrom.*, **1990**, **25**:174
- 4 邱丰和, 刘淑莹. 化学学报. **1992**, **50**:180
- 5 Beynon J H, Caprioli R M, Baitinger W E. et al. *Org. Mass Spectrom.*, **1975**, **10**:824
- 6 Curtis J M, Verkey K, Brenton A G. et al. *Org. Mass Spectrom.*, **1987**, **22**:289
- 7 Ast T, Beynon J H, Cooks R G. *Org. Mass Spectrom.*, **1972**, **6**:741
- 8 Sim P G, Jamieson W D, Boyd R K. *Org. Mass Spectrom.*, **1989**, **24**:327
- 9 Rabrenovic M, Brenton A G, Ast T. *Org. Mass Spectrom.*, **1983**, **18**:587
- 10 曹 洁. 南开大学硕士论文, 天津, 1989

### A Study on the Unimolecular Decomposition of the Doubly Charged Ions Produced from 4 Chloro-toluene Isomers

Qiu Fenghe Liu Shuying

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

**Abstract** The unimolecular charge separations and neutral loss decompositions of the doubly charged ions  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_6Cl]^{2+}$  and  $[C_7H_5Cl]^{2+}$  produced in the ion source by 70 eV electron impact from 3 chloro-toluenes and benzyl chloride isomers were studied using MIKES. The isomerizations for these ions are prior to the decompositions, which make the MIKES for 4 isomers almost identical. The ejections of H depend on whether the parent ion is an odd-electron or an even-electron ion. The even-electron doubly charged ions can only decompose to even-electron fragments by loss of even-number of H atoms, and we called the phenomena as even-electron rule. The structures of the transition states for charge separations are usually different from the structures of neutral molecules. Several structures were discussed based on the values of the kinetic energy releases( $T$ ) during the charge separation processes.

**Keywords:**  $[C_7H_7Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_6Cl]^{2+}$ ,  $[C_7H_5Cl]^{2+}$ , Charge separation, Unimolecular decomposition