

镍离子与直链烷烃分子气相反应的飞行时间质谱

张冰 张飞华 方黎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室, 合肥 230031)

张福义 林桦

(南开大学中心实验室, 天津 300071)

关键词: 镍离子, 激光解离, 气相反应

金属离子与有机分子的气相反应是近年来气相化学研究的热点并已成为金属有机化学的一个重要领域^[1-3]. 目前, 离子回旋共振^[4], 二次离子质谱^[5]和离子束技术^[6]等方法已被广泛应用于金属离子与有机分子的气相反应研究, 并已取得许多优秀的结果. 在本文中, 我们使用一种非常简单的方法, 即激光解离固体金属产生的金属离子与流动的有机分子气体反应的方法, 并使用简单的飞行时间质谱仪来研究金属离子与直链烷烃分子的气相反应.

1 实验

所有的实验都是在配有飞行时间质谱仪的真空腔内进行. 一个长4mm, 内径2mm的石英玻璃管道平行放置于电离区内. 管道一端是金属镍片, 另一端为激光入口, 管道中心有一气体入口, 可以输入不同的烷烃分子气流. 一束XeCl激光(308nm)聚焦于金属镍片上, 产生的镍离子与管道中流动的烷烃分子反应, 反应生成的离子产物被电场从电离区引出后进入加速区加速. 然后经自由飞行后由微通道板测量. 飞行时间质谱仪的电离区电场电压为300V, 加速区为1000V, 自由飞行距离为1米. 整个系统由扩散泵、分子泵及离子泵维持真空. 没有分子流时, 背景压强为 1×10^{-6} Pa.

2 结果与讨论

在没有气体分子流时, 脉冲激光(308nm, 20mJ/pulse)聚焦于金属镍片, 仅观测到单电荷的金属离子 Ni^+ 的信号, 没有发现团簇离子和双电荷离子信号.

首先, 在样品管道中输入正己烷($n-C_6H_{14}$)气体, 气体流量由一个针阀控制. 当腔内真空度在 1×10^{-3} Pa时, 观测到 Ni^+ 与正己烷分子的反应产物.

1994-07-30 收到初稿, 1994-09-20 收到修改稿. 联系人: 张冰.

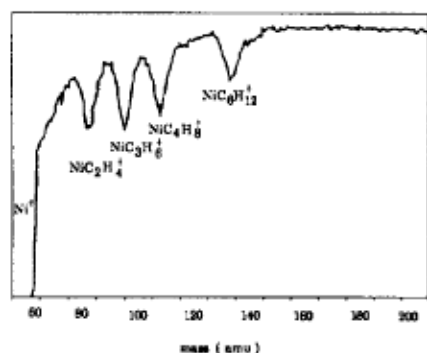
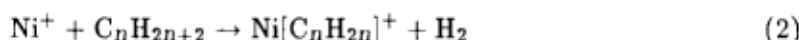
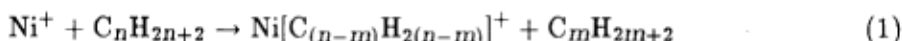


图 1 Ni^+ 与正己烷分子反应的质谱图
Fig.1 Mass spectrum of reaction between Ni^+ and $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$



过渡族金属离子与烷烃分子气相反应的一般机理^[4,7]为(1)金属离子插入烷烃分子的 C-C 或 C-H 键,即氧化加成反应,形成金属离子与烷烃中间体;(2)重排过程,即 $\beta\text{-H}$ 向金属离子中心转移;(3)失去氢分子或烷烃分子,即还原消去反应.经过以上三个过程后,生成金属有机物离子.

在 Ni^+ 插入 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 的两种方式中, C-C 和 C-H 键的插入反应为竞争反应.从图 1 可以看出, C-H 键插入方式(失去 H_2)生成 $\text{NiC}_6\text{H}_{12}^+$ 比 C-C 键插入反应能力弱,致使 $\text{NiC}_6\text{H}_{12}^+$ 强度较弱.在 C-C 键的插入过程中, Ni^+ 插入 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 键,经 $\beta\text{-H}$ 转移及还原消去反应过程,可以生成 NiC_2H_4^+ 和 NiC_4H_8^+ .插入 $\text{C}_3\text{-C}_4$ 键生成 NiC_3H_6^+ .没有观测到 $\text{NiC}_5\text{H}_{10}^+$,表明在该实验条件下, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 键的插入反应难以进行.这也说明 Ni^+ 对 C-C 键的插入具有一定的选择性^[8].

改变输入的有机分子气体样品,我们先后研究了 Ni^+ 与正戊烷($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$),正己烷($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$),正庚烷($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$),正辛烷($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$),和正壬烷($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$)的气相反应.表 1 给出了 Ni^+ 与这五种分子反应的产物离子及相对强度比例.

表 1 Ni^+ 与直链烷烃分子反应的产物离子及其强度的百分比
Table 1 Product ions and branching ratio of Ni^+ reacting with $n\text{-alkanes}$

	NiC_2H_4^+	NiC_3H_6^+	NiC_4H_8^+	$\text{NiC}_5\text{H}_{10}^+$	$\text{NiC}_6\text{H}_{12}^+$	$\text{NiC}_7\text{H}_{14}^+$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	35	37	15	13		
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	30	28	26		16	
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	24	30	24	9	9	4
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	43	36	21			
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	31	25	23		21	

从表中可以看出,在这些反应中 C-C 和 C-H 键的插入反应比较容易进行,两者为竞争反应.随着直碳链的增加,反应途径逐渐丰富起来.一般来说,中间 C-C 键的插入反应比较有利.

3 结论

使用激光解离及分子流相结合的方法,利用飞行时间质谱仪研究了镍离子与正己烷等五种直链烷烃分子的气相反应,并分析了反应机理.进一步的研究仍在进行,我们相信这个方法为金属离子与有机分子气相反应的研究提供了一种简单而快速的手段.

参 考 文 献

- 1 Hodges R V, Armentrout P B, Beauchamp J L. *Int. J. Mass Spectrosc. Ion Phys.*, 1978, 31:375
- 2 Huang S, Holman R W, Gross M L. *Organometallics*, 1986, 5:1857
- 3 Toya K, Kawasaki M, Sato H. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1988, 27:962
- 4 Allison J, Freas R C, Ridge D P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101:1332
- 5 Pierce J, Busch K L, Walton R A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103:2583
- 6 Armentrout P B, Beauchamp J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102:1736
- 7 Allison J, Ridge D P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102:7129
- 8 Babinec S J, Allison J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:7718

Studies on the Reactions of Nickel Ion with *n*-Alkanes in the Gas Phase Using Time of Flight Mass Spectrometer

Zhang Bing Zhang Feihua Fang Li

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Zhang Fuyi Lin Chui

(Center Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A method of combining laser ablation and molecular flow was used to study the reaction of metal ions with organic molecules in the gas phase. The reactive products of nickel ion with *n*-alkanes were observed by the time of flight mass spectrometer.

Keywords: Nickel ion, Laser ablation, Reactions in the gas phase