

C_{60} 、 C_{70} 与丙酮离子体系的气相反应及量化研究*

刘子阳 郝国仓 王化云 徐文国 郭兴华

马 戈 马登亮 刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: C_{60} , C_{70} , 丙酮, 离子 - 分子反应

1990 年 Krätschmer^[1,2] 等人实现了 C_{60} 和 C_{70} 的宏量制备后, 有关 fullerene 的化学研究迅速展开^[3-5]. 业已发现 C_{60} 具有极为丰富的化学性质.

在对 C_{60} 化学性质的认识过程中, 气相离子化学一直起着重要的作用^[6]. Roth 等人^[7] 在 ICR 质谱仪中, 制得了 C_{60} 外部键合金属的衍生物 $C_{60}M^+$; Caldwell 及合作者^[8] 在质谱仪上, 利用高动能的 C_{60} 与轻气体 (He, Ne, H_2 , D_2) 碰撞, 得到了笼内包含轻气体原子的 C_{60} ; Bohme^[9,10] 等人在流动后辉光质谱仪上, 系统地研究了 C_{60} 的单、双、三电荷离子与多种有机物的反应, 获得了相应的 C_{60} 加合离子. 他们的研究表明, C_{60} 的单电荷离子反应活性非常低, 难以得到其相应的单电荷加合离子. 在以前的研究中, 我们利用气相离子 - 分子反应制得了一系列 C_{60} 的单电荷加合离子^[11-13], 与 Bohme 的实验结果相互补充, 为认识 C_{60} 的气相化学性质提供全面的数据. 本文研究了气相条件下, C_{60} 与丙酮离子体系的反应.

通过研究各种加合离子的生成速率, Bohme 对 C_{60} 加合离子的结构作了一些化学直观上的推测. 其合理性有待于进一步的实验验证. 量子化学作为结构研究的重要手段, 已在 C_{60} 的计算上取得许多与实验相吻合的结果^[14]. C_{60} 具有非常高度的对称性 (I_h), 能够实现严格的从头算计算, 而对于 C_{60} 的衍生物, 对称性降低, 一般采用目前较流行的 MNDO、AM1、PM3 等半经验计算方法. 本文利用 MOPAC 软件包 AM1 方法, 对加合离子 $[C_{60}C_2H_3O]^+$ 进行了量子化学研究.

1 实验部分

C_{60} 和 C_{70} 的制备是在自制的石墨棒电弧放电装置上完成的^[2]. 烟灰用甲苯提取, 得 C_{60}/C_{70} 的甲苯溶液. 此溶液中含有少量大碳数 fullerene 和其它杂质. 将其置于活化至一级的 Al_2O_3 柱色谱上, 用甲苯淋洗, 除去大碳数 fullerene 及杂质, 得 C_{60}/C_{70} 混合物. 经质谱分析, $C_{60}:C_{70}$ 约为 5:1.

1994-08-29 收到初稿, 1994-12-12 收到修改稿. 联系人: 刘子阳. * 国家自然科学基金和中国科学院应用谱学实验室资助项目

气相离子-分子反应在 VG-QUATTRO (英国) 串联四极杆质谱仪上进行. C_{60} 和反应试剂丙酮 (分析纯) 分别由 DCI 探头和隔膜进样口同时引入离子源. 实验条件: EI/CI 缝 1.35; 源温 100 °C; 电子能量 100eV; 源压力 1.2×10^{-2} Pa (电离盒外的真空硅读数).

量子化学计算在 AST 486 / 50 d (16M 内存) 微型计算机上进行的. 使用 MOPAC 程序包^[15]. 采用 AM1 方法, 在限制性自洽场 (RHF) 条件下对加合离子 $C_{60}C_2H_3O^+$ 进行几何优化. C_2H_3O 各原子的内坐标全部优化, 而 C_{60} 上, 仅优化参与反应的原子较近的碳原子 (三个化学键之内的碳原子) 坐标.

2 结果与讨论

图 1 为丙酮在源压力保持为化学电离条件下得到的自身化学电离质谱图. 与丙酮的电子轰击质谱相比, 自身化学电离质谱图上, 碎片离子峰 $m/z=27$ 、 39 、 42 、 43 的相对强度明显下降. $m/z=58$ 的分子离子峰 (M^+) 几乎消失, 而准分子离子 $[M+H]^+$ 成为基峰. 这一方面说明化学电离为一种“软电离”手段, 另一方面也说明, 丙酮容易发生质子转移反应而生成 $[M+H]^+$ 离子.

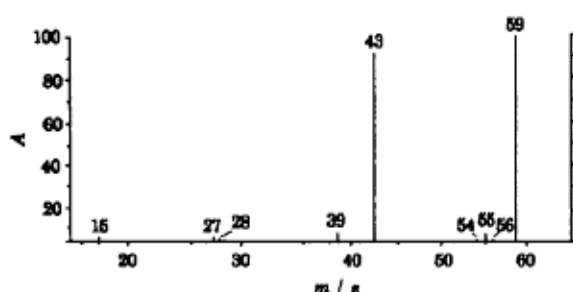


图 1 丙酮的自身化学电离质谱图

Fig.1 Mass spectrum of self-chemical ionization of acetone

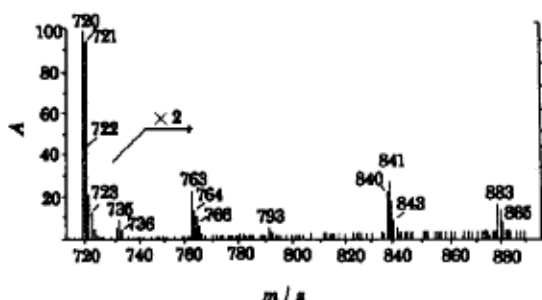


图 2 C_{60} 与丙酮离子体系反应的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of C_{60} reaction with the ion system of acetone

图 2 为 C_{60} 和 C_{70} 与上述离子体系反应的质谱图. 图中 C_{60} 及其含 ^{13}C 同位素的 $^{13}CC_{59}^+$ 、 $^{13}C_2C_{58}^+$ 和 $^{13}C_3C_{57}^+$ 分别对应于 $m/z=720$ 、 721 、 722 和 723 的质谱峰. ^{13}C 的自然丰度为 1.1%, 理论上 $m/z=721$ 峰的强度应为 $m/z=720$ 的 66% 左右; $m/z=841$ 峰的强度应为 $m/z=840$ 的 77%. 而此处 $m/z=721$ 和 $m/z=841$ 的强度远远超出理论值. 说明 $m/z=721$ 和 $m/z=841$ 两个离子中除 $^{13}CC_{59}^+$ 和 $^{13}CC_{69}^+$ 贡献外, 还分别存在着 $C_{60}H^+$ 和 $C_{70}H^+$ 的贡献. 从 $m/z=721$ 和 $m/z=841$ 超出相应理论值的幅度可知, $C_{70}H^+$ 对 $m/z=841$ 的贡献较 $C_{60}H^+$ 对 $m/z=721$ 的贡献大. $C_{60}H^+$ 和 $C_{70}H^+$ 的产生, 源于体系内的质子交换反应. 在反应过程中, C_{60} 和 C_{70} 作为气相碱, 接受反应试剂的质子, 生成质子化离子. 因此, 它们的质子亲合势将直接影响质子化离子的相对丰度. Bohme^[16] 等人曾测定出 C_{60} 的质子亲合势为 $856.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在本反应过程中, C_{70} 较 C_{60} 更易于发生质子交换反应, 生成丰度较大的 $C_{70}H^+$. 说明 C_{70} 的质子亲合势大于 C_{60} .

在图 2 中, $m/z=763$ 和 $m/z=883$ 处分别出现质谱峰. 此峰分别为 C_{60} 和 C_{70} 与 $C_2H_3O^+$ ($m/z=43$) 反应生成的加合离子. 对应的离子组成分别为 $[C_{60}C_2H_3O]^+$ 和 $[C_{70}C_2H_3O]^+$. 与上述质子交换反应相似, C_{70} 显示出更强的反应活性. 这仍与 C_{70} 较强的气相碱度有关. 因为缺电子的 $C_2H_3O^+$ 与作为 Lewis 碱的 C_{60} 和 C_{70} 发生亲电加成反应. 大的气相碱度有利于

反应的进行.

与图 1 对比可知, 在丙酮自身化学电离的体系中存在的 $C_2H_3O^+$ ($m/z=43$) 离子能够与 C_{60} 和 C_{70} 发生反应生成加合离子, 而丰度较大的 $C_3H_7O^+$ ($m/z=59$) 与 C_{60} 的反应几乎检测不到相应的加合离子. 这应归因与结构的差异. 前者存在着不饱和键, 容易与 C_{60} 和 C_{70} 发生加成反应, 生成相应的加合离子, 而后者由于各原子均已达价饱和, 发生进一步反应的倾向非常小.

早期对 $C_2H_3O^+$ 离子的结构作过大量的研究^[17-21]. 实验上已发现 $C_2H_3O^+$ 存在以下四种异构体:

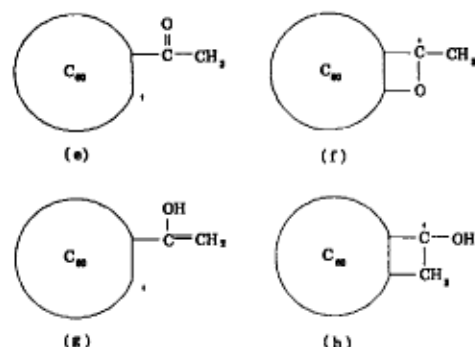
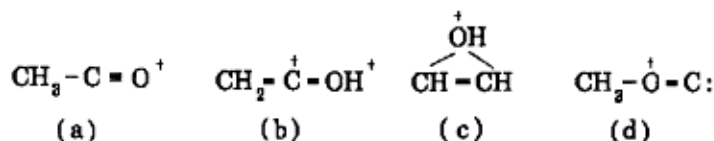


图 3 加合离子的构型
Fig.3 Structural parterns of adduct ions

理论计算和实验结果均表明^[17,18], (a) 离子具有最高的稳定性, (b) 的稳定性次之, (c) 和 (d) 的稳定性较差. 碰撞诱导解离 (CID) 的实验结果表明, 由 CH_3COCH_3 电子轰击所得的 $C_2H_3O^+$ 离子, 95% 以上为 (a), 5% 为 (b) 离子. (b) 的生成既有 (a) 的异构化、也有丙酮分子离子经酮-烯醇异构化而后碎裂的贡献^[18]. 不论是 (a) 还是 (b), 与 C_{60} 和 C_{70} 发生反应时, 均有多种反应方式, 生成结构不同的加合离子. 加合离子采取何种构型, 应与其能量因素有关. 为此, 对 (a) 和 (b) 与 C_{60} 反应所生成的加合离子, 取图 3 的不

同构型, 采用 AM1 方法进行几何优化. 所得的主要结果列于表 1.

表 1 加合离子的 AM1 计算结果
Table 1 Results of AM1 calculations on adduct ions

Adduct ion	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Adduct ions	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(e)	4710.9	(f)	4765.2
(g)	4748.5	(h)	4673.2

从表 1 中可以看出, (a) 与 C_{60} 发生乙酰化反应生成的加合离子 (e) 较发生 [2+2] 环加成反应生成的加合离子 (f) 低 54.3kJ; (b) 与 C_{60} 形成的加合离子与上述相反, 环加成构型 (h) 稳定性大于 σ 键加合物 (g). 因此, 从能量角度考虑, (a)、(b) 与 C_{60} 形成的加合离子将分别以 (e) 和 (h) 方式存在. 从动力学角度看, 气相离子-分子反应一般具有较低的活化能, 反应速度非常快. 因此, 体系中反应物的浓度 (对应于反应离子的相对丰度) 对产物生成的多少起重要作用. 丙酮的自身化学电离离子体系内, $C_2H_3O^+$ 离子中, 乙酰基离子 (a) 的含量达 95%, 在加合物中 (e) 离子将占主导地位. 而 (b) 与 C_{60} 生成的加合物, 尽管构型 (h) 在能量上更有利, 但 (b) 的含量仅为 5% 左右, 故 (h) 在产物中的含量也将是有限的.

综上所述, 在气相条件下, C_{60} 和 C_{70} 与丙酮自身化学电离产生的乙酰基离子 ($CH_3-C\equiv O^+$) 发生乙酰基化反应, 生成相应的加合离子. C_{70} 较 C_{60} 显示出更大的反应活性. C_{60} 乙酰化离子的构型从能量稳定性考虑, 将主要以 C_{60} 与酰基碳相联方式存在. 同时, 由于体系中存在着少量烯醇离子 (b), 在加合物中将有少量 (h) 的存在. 以上反应结果可对凝聚相 C_{60} 的乙酰化反应提供参考信息.

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, 318:162
- 2 Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, 1990, 147:354
- 3 Deng J, Ju K, Her G, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:11575
- 4 Haddon R C. *Science*, 1993, 261:1545
- 5 Henderson C C, Cahill P A. *Nature*, 1993, 259:1885
- 6 McElvany S, Ross M M. *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrum*, 1992, 3:268
- 7 Roth L M, Huang Y, Schwedler J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113:6298
- 8 Caldwell K A, Giblin D E, Gross M L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114:3743
- 9 Petrie S, Javahery G, Wincel H, Bohme D K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:6290
- 10 Javahery G, Petrie S, Wang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:9701
- 11 Liu Z, Guo X, Song F, Liu S. *Chem. J. Chinese Univ.* (in Chinese), 1993, 14:1131
- 12 Liu Z, Guo G, Shun Y, Liu S. *Chinese Science Bull.* (in Chinese), 1993, 38:917
- 13 Guo X, Liu Z, Song F, Liu S. *Chinese Science Bull.* (in Chinese), 1993, 38:1247
- 14 Scuseria G E. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 176:423
- 15 Dixon D A, Fukunaga T. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:7594
- 16 Petrie S, Javahery G, Wincel H, Bohme D K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:6290
- 17 Turecek F, McLafferty F W. *Org. Mass Spectrom.*, 1983, 18:608
- 18 Butgers P C, Holmers J L, Szulejko J E, et al. *Org. Mass Spectrom.*, 1983, 18:254
- 19 Turecek F, McLafferty F W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:2525
- 20 Nobes R H, Radom L. *Org. Mass Spectrom.*, 1986, 21:407
- 21 Hrusak J, Tkaczyk M. *Org. Mass Spectrom.*, 1989, 24:989

Gas-phase Ion-molecular Reactions of C_{60} and C_{70} with Acetone and Quantum

Chemistry Study

Liu Ziyang Hao Guolun Wang Huayun Xu Wenguo Guo Xinghua Ma Ge Ma Dengliang
Liu Shuying
(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy Sciences, Changchun 130022)

Abstract Gas-phase ion-molecular reactions of C_{60} and C_{70} with the ion system of acetone have been studied in this paper. The ions of protonated and acetylated C_{60} and C_{70} were formed by the reactions of C_{60} and C_{70} with some ions which existed in the ion system when mass spectrometer worked on chemical ionization conditions. The reactivity of C_{70} is greater than that of C_{60} . Results of quantum chemical calculation for the adduct ions showed a σ bond between the acyl carbon atom and C_{60} may be formed. These results will provide some valuable informations on the condense-phase acetylation of C_{60} .

Keywords: C_{60} , C_{70} , Acetone, Ion-molecular reaction