

## 离子阱质谱分析仪在研究气态配位化合物 形成及配位平衡方面的应用

杨鹏翔<sup>1</sup>, 徐锐锋<sup>2</sup>, 赵 芸<sup>1</sup>, 刘顺英<sup>1</sup>, 胡文浩<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学上海分子治疗与新药创制工程技术研究中心, 上海 200062;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100013)

**摘要:**本研究利用离子阱质谱仪的碰撞诱导解离技术(collision-induced dissociation)和气态离子-分子反应(ion-molecule reaction)技术研究气态配位化合物的配位键形成,解离以及再平衡过程。实验发现,气相中配位化合物在被外来能量打断配位键后,可以捕获其它分子形成新的配位化合物,从而达到新的络合稳定平衡,并提出化学气相系统中配位新平衡的建立是基于金属配合物的热力学稳定性。实验结果表明,可以通过改变离子阱质谱仪的碰撞诱导解离过程中激发时间,研究配位化合物的热力学稳定性。

**关键词:**离子阱质谱分析仪;气态配位化合物;碰撞诱导解离技术;气态离子-分子反应

**中图分类号:**O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2013)01-0008-07

**doi:**10.7538/zpxb.2013.34.01.0008

## Application of Ion Trap Mass Spectrometry on Studying Thermodynamic Stability and Equilibrium of Cycled Metal Complexes

YANG Peng-xiang<sup>1</sup>, XU Rui-feng<sup>2</sup>, ZHAO Yun<sup>1</sup>, LIU Shun-ying<sup>1</sup>, HU Wen-hao<sup>1</sup>

(1. *Shanghai Engineering Research Center of Molecular Therapeutics  
and New Drug Development, East China Normal University, Shanghai 200062, China;*

2. *National Institute of Metrology, Beijing 100013, China*)

**Abstract:** A combination of collision-induced dissociation (CID) and ion-molecule (I-M) reaction was used to study the re-equilibrium procedure which occurred in an ion trap mass spectrometer when collision-induced dissociation (CID) as the constant disturbance was imparted to an isolated metal complex. The re-equilibrium in the gas phase was found to proceed through ligand loss, gain or exchange reaction with the participation of solvent molecules: methanol and water. Semi-quantitative CID measurements depending on the activation time were carried out. The comparison among the kinetic behaviors of the cycled metal complexes reveals that the chemical re-equilibrium occurred in the gas-phase system is depended on the thermodynamic stability of metal complex. The feature of CID can be used to study the stability of metal complex in ion trap mass spectrometry by controlling the activation time.

收稿日期:2012-09-11;修回日期:2012-11-01

作者简介:杨鹏翔(1975~),男(汉族),山东人,高级科学家,博士,从事质谱分析、质谱研究工作。E-mail: yangpx@gmail.com

**Key words:** ion trap mass spectrometer; collision-induced dissociation; cycled metal complexes; ion-molecule reaction

近年来,质谱技术的快速发展及其在生物、无机和有机金属化学领域的广泛使用极大地推动了质谱分析仪在气相反应平衡研究中的应用<sup>[1-4]</sup>。在质谱分析中,由 Cooks 教授最先提出的动力学方法已被用于气态热力学化学的测定,包括气相酸度、碱度、质子亲和力、电子亲和势、电离能、金属离子的亲合力,以及配位分子的空间异构电场对阳离子的亲合力、能量分配和手性分析上的作用<sup>[3-8]</sup>。该理论将离子-分子反应(I-M反应)和碰撞诱导解离(CID)技术相结合,用以表征中心离子配位数及中心离子和配体之间的络合<sup>[9-12]</sup>。螯合配体和溶剂配体与过渡金属离子的气相 I-M 反应的平衡常数也已被用于确定配位键的强弱<sup>[13-17]</sup>。Vachet 等研究了过渡金属离子和配合物之间的 I-M 反应,发现配位数为 3 的络合体系很容易与溶液试剂(包括水和甲醇)发生络合反应<sup>[11]</sup>。

本研究利用质谱分析仪的 CID 功能产生可控的外界能量使原有的过渡金属配合物的配位键断裂,同时利用质谱分析过程中的 I-M 反应研究络合体系的重新建立和平衡。通过对配位化合物 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ (配位数为 4)在质谱离子阱中的动力学行为分析发现:CID 可以使甲醇和  $\text{Co}^{\text{II}}$  之间的配位键断裂,破坏初始的络合平衡体系,致使络合体系的配位数由 4 降为 3。新形成配位数为 3 的络合体系在 CID 的激发下,通过 I-M 反应捕获配体  $\text{H}_2\text{O}$ ,形成新配位键,得到配位数为 4 的配位化合物 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ;之后,该配位化合物在 CID 的冲击下失去配体  $\text{H}_2\text{O}$ ,随即又捕获  $\text{MeOH}$  分子回到初始的配位数为 4 的化合物 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 。以上过程简而言之,稳定的高配位数化合物在 CID 的冲击下变成不稳定的低配位数化合物,随后通过 I-M 反应捕获新的配体,返回能量更稳定的高配位数化合物,重新达到平衡。这种配位平衡的打破和新平衡的自动建立包括配体损失、捕获和交换等步骤。结合 CID 和 I-M 反应,可以利用离子阱质谱仪研究在气相中的配位化合物的形成,配位新平衡的建立,并比较配位化合物的稳定性以及可控的配位平衡等。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Thermo LCQ 离子阱质谱系统:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及 Xcalibur1.2 数据处理系统。

所有化学品均为 Aldrich Chemical (St. Louis, MO, USA) 公司产品,使用前并未进行纯化处理;所有溶剂均为色谱纯;Aldrich Chemical 公司产品;纯水由超纯水系统制备(超纯水系统为美国 Millipore 公司产品)。

### 1.2 配位化合物溶液的配制

在样品准备时,半胱氨酸和氯化钴溶解在  $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=50:50$  的混合溶液中,最终获得氨基酸浓度为  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,金属盐浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

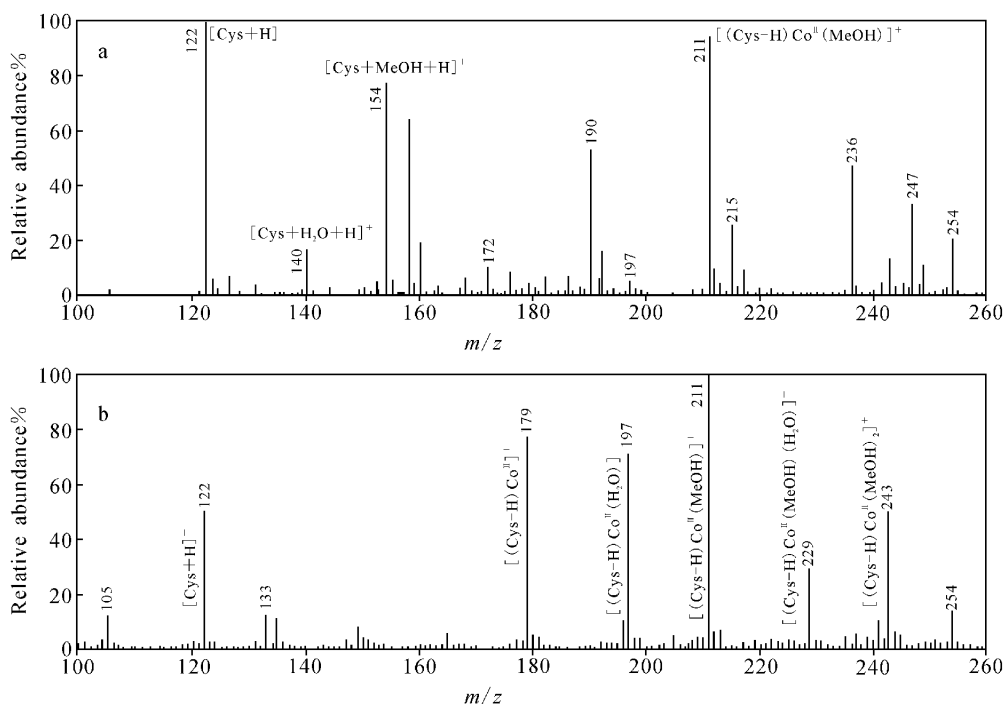
### 1.3 质谱条件

电喷雾离子源正离子检测模式( $\text{ESI}^+$ ),喷雾电压 4.5 kV,毛细管电压 15 V,毛细管加热温度 150 °C,鞘气( $\text{N}_2$ )流量 40 units;使用直接进样的方法以  $10 \mu\text{L}/\text{min}$  的流速进样;所有涉及 CID 实验离子选择隔离宽度为  $m/z$  4,激活  $Q$  值为 0.25;所有质谱是 50 个连续扫描的平均。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配位数与仪器参数设置的关系

配位化合物的形成以及它们之间的相对比例与 ESI 源的参数设置有关。含  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  半胱氨酸和  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  氯化钴的  $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=50:50$  的混合溶液以  $10 \mu\text{L}/\text{min}$  的流速进入离子阱质谱仪 ESI 源,其质谱图示于图 1a。其中,  $m/z$  211 为钴配位化合物 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ ,  $m/z$  122 为半胱氨酸离子 $[\text{Cys}+\text{H}]^+$ ,  $m/z$  140 为半胱氨酸水合离子 $[\text{Cys}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ 。当毛细管的温度从 150 °C 降至 100 °C 后,在 ESI 源中有更多的钴离子配位化合物生成,同时还有配位数更高的钴离子配位化合物生成,如 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 及 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]^+$ ,示于图 1b。该实验表明,电喷雾电离源(ESI)可以用来产生气态过渡金属离子配合物,并可以通过改变仪器参数在一定程度上控制配位数的高低。



注: a. 毛细管温度 150 °C, b. 毛细管温度 100 °C

图 1 含有  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 半胱氨酸和  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 氯化钴的 V(甲醇) : V(水) = 50 : 50 混合溶液的 ESI<sup>+</sup> 质谱图

Fig. 1 ESI mass spectrum of V(methanol) : V(water) = 50 : 50 solution containing  $\text{CoCl}_2$  ( $5 \times 10^{-4}$  mol/L) and cysteine ( $5 \times 10^{-3}$  mol/L) in positive mode

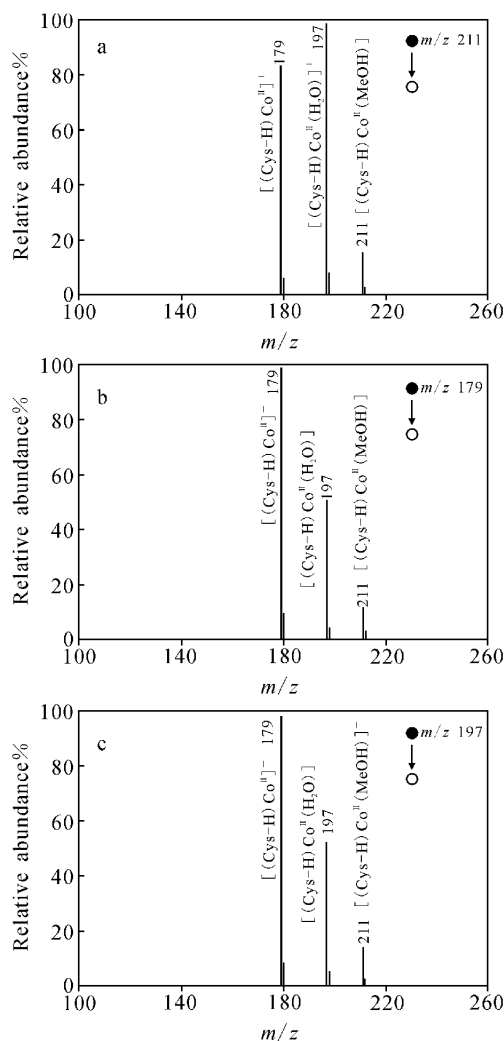
## 2.2 不同配位化合物在 CID 源作用下的相互转化

离子阱质谱分析仪的 CID 可以打断配位化合物的配位键。 $m/z$  211 的  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  在离子阱 CID 的作用下,中心离子  $\text{Co}^{\text{II}}$  与配体 MeOH 的配位键被打断,失去一分子的 MeOH 后成为  $m/z$  179  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ ; 随后捕获  $\text{H}_2\text{O}$  生成新的  $m/z$  197 的配位化合物  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 示于图 2a。 $m/z$  179 的  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  在 CID 的作用下可以捕获配体 MeOH 和  $\text{H}_2\text{O}$ , 变成高配位数的配位化合物  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 示于图 2b。 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  在离子阱中同样会在 CID 的作用下遵循“失去配体,同时捕获新配体”这一规律,分别生成  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  和  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ , 示于图 2c。

3 个配位化合物  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ ,  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  和  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  的相互转化可以在  $\text{MS}^2 \sim \text{MS}^6$  连续

CID 过程中观察到,示于图 3。由于每次 CID 都会有部分离子损失,离子数量在  $\text{MS}^6$  后太少,已无法检测。可以推测,如果没有离子损失,在 CID 的激发下这种配位化合物之间的转化将不断进行。

这 3 个配位化合物之所以能够相互转化,究其原因是由配位化合物的结构及离子阱中的气态环境决定的。对于配位化合物  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ , 半胱氨酸和钴离子之间有 3 个配位键<sup>[11-12,18-19]</sup>, 配位数为 3, 该结构是一种不饱和的配位结构,而配位数为 4 的钴离子配位化合物更加稳定<sup>[20]</sup>, 示于图 4。 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  倾向于捕获另外一个配体达到更稳定的结构,如图 4 中的  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 。MeOH 和  $\text{H}_2\text{O}$  作为样品的溶剂和样品一起通过 ESI 气化变成气态分子,持续地进入离子阱质谱仪。因此,离子阱中持续地存在着 MeOH 和  $\text{H}_2\text{O}$  分子,它们作为配体参与了钴离子配位化合物地形成和转化。



注: a.  $m/z$  211  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ ;  
 b.  $m/z$  179  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ ;  
 c.  $m/z$  197  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$

图 2 30 ms CID 激发下的 MS/MS 质谱图  
 Fig. 2 MS/MS spectrum of the cysteine-bound cobalt (II) complex under CID with 30 ms collision time

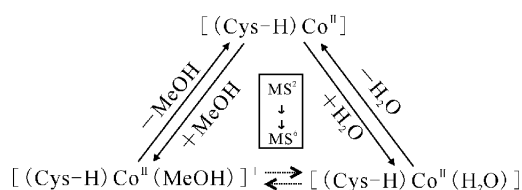


图 3 3 个半胱氨酸钴(II)配合物在多级 CID ( $\text{MS}^2 \sim \text{MS}^6$ ) 激发下的相互转化关系图  
 Fig. 3 The scheme of the transformation among the cysteine-bound cobalt (II) complexes in the course of  $\text{MS}^n$  ( $n=2$  to 6)

### 2.3 CID 激发时间与 3 个配位化合物在离子阱中相对丰度之间的关系

在使用 CID 技术打断配位键时,可以通过控制 CID 的激发时间来控制 I-M 的反应时间。在  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  的 CID 实验中,当 CID 刚开始作用时,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  立即失去 MeOH 产生大量的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ , 示于图 5。随着 CID 激发时间的增加,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  的数量逐渐减少,同时  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  出现并逐渐增多。这说明  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  捕获了离子阱中的  $\text{H}_2\text{O}$  分子,生成  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  [11]。随着 CID 激发时间的增加,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  减少的速度越来越慢,200 ms 后出现反弹。说明  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  捕获了离子阱中的 MeOH 分子,从而回到了  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  的结构。同时,200 ms 后  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  也减缓了增长速度,700 ms 后转向下降。这说明在生成  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  之间有一定的竞争。在 CID 激发时间 1 500 ms 时,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  依然在下降,而  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  依然在上升。

由于 LCQ 的离子阱最长只能激发 1 500 ms 的 CID,因此无法知道最终平衡时,3 个配位化合物在离子阱的相对丰度。而  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  的 CID 实验可以提供线索,比较这 3 个配位化合物的稳定性。在该实验中,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  在 CID 的激发下立即失去  $\text{H}_2\text{O}$  生成  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ , 生成的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  会捕捉离子阱中的  $\text{H}_2\text{O}$  和 MeOH, 变成更稳定的高配位数离子  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 示于图 6。在 CID 的 800 ms 激发时间后,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  的量已经超过  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 并且在 1 500 ms 的 CID 激发时,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  的增加依然是直线上升,而且  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  和  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  仍是持续减少。这意味着在 LCQ 离子阱中更倾向于生成  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ , 这一结论也可以在  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  的 CID 试验中得到验证。

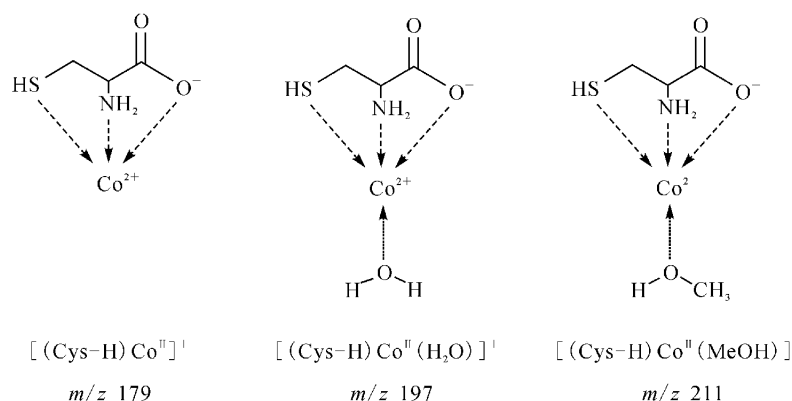


图 4 半胱氨酸钴(II)配合化合物的结构

Fig. 4 The structures of the cysteine-bound cobalt (II) complexes

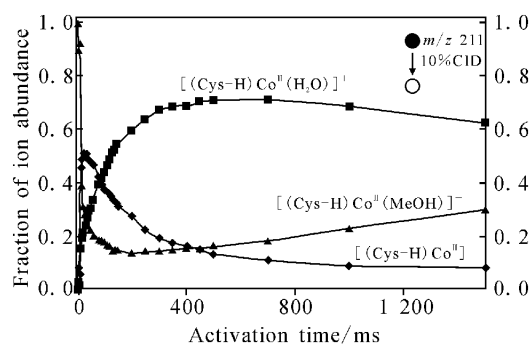


图 5 在不同的 CID 激发时间下, 配位化合物离子  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和其失去配体 MeOH 后的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  及再次捕获配体  $\text{H}_2\text{O}$  后生成的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  三者之间丰度的变化

Fig. 5 Under the varied CID collision time to the target complex  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ , the fraction of ion abundance from  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ ,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , and  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$

在离子阱中对  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  施加 CID 时,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  并没有解离为更小的离子, 反而从一起进入离子阱的溶剂分子中捕获一个配体, 生成配位数为 4 的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  和  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 示于图 7。虽然最初  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  多于  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ , 但在 CID 为 1 100 ms 的激发时间后,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  的量超过  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  并持续直线

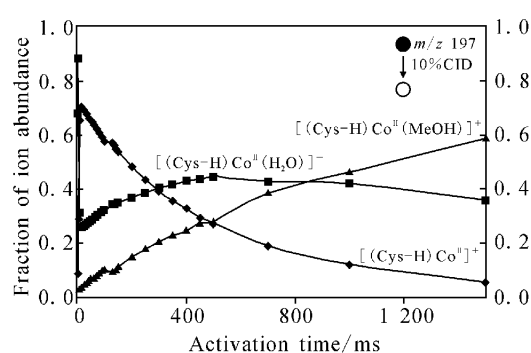


图 6 在不同的 CID 激发时间下, 配位化合物离子  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  和其失去配体  $\text{H}_2\text{O}$  后的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  及再次捕获配体 MeOH 后生成的  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$  三者之间丰度的变化

Fig. 6 Under the varied CID collision time to the target complex  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , the fraction of ion abundance from  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ ,  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  and  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$

增加。因为 LCQ 质谱分析仪是用涡轮泵 (turbo pump) 抽走气态分子的, 而涡轮泵的效率与分子质量成反比, 所以离子阱中  $\text{H}_2\text{O}$  的量远大于 MeOH。因此, 在  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$  受到外来能量激发的初始阶段, 其与配体  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $[(\text{Cys-H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  的反应速率较大, 这一阶段, 以  $\text{H}_2\text{O}$  为配体的化合物为主要产物。与  $\text{H}_2\text{O}$  相比, MeOH 是更强的路易斯碱 (Lewis basic), 更容易提供电子对给不饱和配位化合

物<sup>[11]</sup>,即 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 的稳定性高于 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 。因此,随着反应地进行,越来越多的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 捕获配体 MeOH 生成更加稳定的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 。

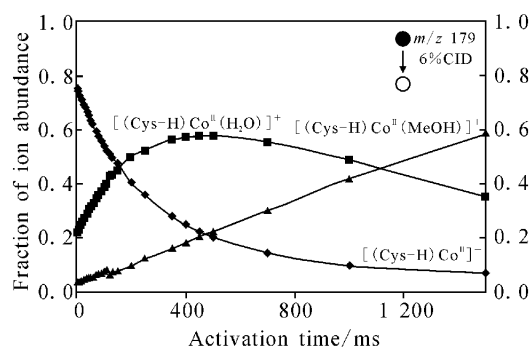


图 7 在不同的 CID 激发时间下,配位化合物离子 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 及其捕获配体 MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 后的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 和 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 三者之间丰度的变化

Fig. 7 Under the varied CID collision time to the target complex  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ , the fraction of ion abundance from  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ ,  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$  and  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$

比较图 5, 6 和 7, 当 CID 的激活时间超过 200 ms, 3 个配位化合物的热力学曲线非常吻合, $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 都保持着线形的持续增长,同时 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 和 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 几乎平行的递减。

### 3 结论

在 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ ,  $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 和 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 的 CID 试验中,研究了这 3 个配位化合物的相互转化过程。在 CID 的持续激发下,3 个配位化合物离子会自发地按照钴离子配位化合物的热力学稳定性增加或减少,同时,受到离子阱中 MeOH 和  $\text{H}_2\text{O}$  的相对含量及它们路易斯碱性的强弱差异的影响,气相系统最终达到 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 含量最多, $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 其次, $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 最少的平衡状态。

由此试验可推断,在 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]$

(MeOH)]<sup>+</sup> 的 CID 中, $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 的数量会继续增加直到恢复到 CID 激发前的平衡。这也与 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 的热力学稳定性相一致:配位数为 4 的配位化合物 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 的内能在 CID 的激发下提高,而变为不稳定结构,通过释放配体 MeOH 减少内能。但生成的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 具有不饱和配位键,从离子阱中捕获 MeOH 和  $\text{H}_2\text{O}$ ,回到结构更稳定且能量更低的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ ,并生成少量的 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 。在 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})]^+$ 和 $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ 之间的相互转化反应中, $[(\text{Cys}-\text{H})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ 起到了反应中间体的作用。

该实验表明,可以利用质谱分析仪的电喷雾 (ESI) 源产生气态配位化合物,利用离子阱的多级 CID 技术提高配位化合物的内能,从而破坏配位平衡,利用离子阱中 I-M 反应能力及其对离子的检测能力来研究气态中的金属配位化合物和配位平衡。

### 参考文献:

- [1] HOGG A M, HAYNES R M, KEBARLE P. Ion-solvent molecule interactions studied in the gas phase. Heats and entropies of individual steps.  $\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$  [J]. J Am Chem Soc, 1966, 88(1): 28-31.
- [2] CASTLEMAN A W, TANG I N. Heavy metal ion clusters [J]. Nature, 1971, 234 (50): 129-130.
- [3] MCLUCKEY S A, CAMERON D, COOKS R G. Proton affinities from dissociations of proton-bound dimers [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103 (6): 1 313-1 317.
- [4] COOKS R G, PATRICK J S, KOTIAHO T, et al. Thermochemical determinations by the kinetic method [J]. Mass Spectrom Rev, 1994, 13(4): 287-339.
- [5] COOKS R G, WONG P S H. Kinetic method of making thermochemical determinations; Advances and applications [J]. Acc Chem Res, 1998, 31 (7): 379-386.
- [6] CHENG X H, WU Z C, FENSELAU C. Collision energy-dependence of proton-bound dimer dissociation-entropy effects, proton affinities, and intramolecular hydrogen-bonding in protonated

- peptides[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(11): 4 844-4 848.
- [7] CERDA B A, HOYAU S, OHANESSIAN G, et al.  $\text{Na}^+$  binding to cyclic and linear dipeptides. Bond energies, entropies of  $\text{Na}^+$  complexation, and attachment sites from the dissociation of  $\text{Na}^+$ -bound heterodimers and ab Initio calculations[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(10): 2 437-2 448.
- [8] WONG P S H, MA S G, COOKS R G. Ionization energy determination by the kinetic method[J]. *Anal Chem*, 1996, 68(23): 4 254-4 256.
- [9] BEAUCHAMP J L, FOSTER M S. Potential of ion cyclotron resonance spectroscopy for the study of the intrinsic properties and reactivity of transition metal complexes in the gas phase. Ion-molecule reactions of iron pentacarbonyl[J]. *J Am Chem Soc*, 1971, 93(19): 4 924-4 926.
- [10] JAYAWEERA P, BLADES A T, IKONOMOU M G, et al. Production and study in the gas phase of multiply charged solvated or coordinated metal ions[J]. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(6): 2 452-2 454.
- [11] VACHET R W, HARTMAN J A R, CALLAHAN J H. Ion-molecule reactions in a quadrupole ion trap as a probe of the gas-phase structure of metal complexes[J]. *J Mass Spectrom*, 1998, 33(12): 1 209-1 225.
- [12] VACHET R W, HARTMAN J R, GERTNER J W, et al. Investigation of metal complex coordination Structure using collision-induced dissociation and ion-molecule reactions in a quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2001, 204(1/2/3): 101-112.
- [13] UPPAL J S, STALEY R H. Relative binding energies of organic molecules to  $\text{Mn}^+$  in the gas phase[J]. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(5): 1 238-1 243.
- [14] KAPPES M M, STALEY R H. Relative bond dissociation energies for two-ligand complexes of nickel(+) with organic molecules in the gas phase[J]. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(7): 1 813-1 819.
- [15] ANDERSEN U N, BOJESEN G. Gas-phase ion/molecule reactions of doubly charged clusters of  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$  and methanol with ammonia[J]. *Int J Mass Spectrom*, 1996, 153(1):1-7.
- [16] NIELSEN S B, BOJESEN G. Ligand and H/D exchange of  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  and  $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$  in the gas phase[J]. *Chem Commun*, 1998,(5): 613-614.
- [17] DENG H, KEBARLE P. Bond energies of copper ion-ligand L complexes  $\text{CuL}_2^+$  determined in the gas phase by ion-ligand exchange equilibria measurements[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(12): 2 925-2 931.
- [18] ALVAREZ E J, VARTANIAN V H, BRODBELT J S. Dissociation of polyether-transition metal ion dimer complexes in a quadrupole ion trap[J]. *J Am Soc Mass Spectr*, 1997, 8(6): 620-629.
- [19] LAVANANT H, HECQUET E, HOPPILLIARD Y. Complexes of L-histidine with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  studied by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Int J Mass Spectrom*, 1999, (185/186/187): 11-23.
- [20] COX H, AKIBO-BETTS G, WRIGHT R R, et al. Solvent coordination in gas-phase  $[\text{Mn} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  and  $[\text{Mn} \cdot (\text{ROH})_n]^{2+}$  complexes: Theory and experiment[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(1): 233-242.