

吡啶团簇的飞秒光电离和从头计算研究^{*}

张柏林, 牟晓兰, 王秀岩^{**}, 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 用飞秒激光电离飞行时间质谱研究了吡啶分子团簇在 400 nm 波长下的多光子光电离, 实验观测到一系列的质子化和非质子化团簇离子. 结果表明, 质子转移也能发生在弱氢键结合的分子间. 通过分析离子峰宽和离子信号强度随气源压力的变化, 得到质子化团簇离子来源于大团簇离子的碎裂, 而非质子化团簇离子是中性团簇直接电离的结果. 从头计算结果表明, 吡啶团簇是通过弱氢键 C-H...N 结合在一起的, 并且团簇离子离解倾向于生成质子化产物.

关键词: 飞秒激光; 吡啶; 团簇

中图分类号: O643.1 文献标识码: A

1 引言

在许多生物分子的功能和结构中, 氢键起到了非常重要的作用^[1,2]. 传统上认为氢键具有 AH...B 的形式, 其中 A 和 B 是电负性较强的 N 和 O 等原子. 但随着理论和实验的发展, 一些电负性较弱的原子间的氢键^[3-7], 如 CH...N 键等也逐渐被人们所了解. 当在两个分子间有较强的氢键形成时, 质子能够从一个分子转移到另一个分子. 目前大部分质子转移的研究也主要集中在具有较强氢键的团簇^[8]. 为

了探讨通过弱氢键形成的团簇的质子转移现象, 我们对吡啶团簇进行了飞秒光电离和从头计算研究.

2 实验装置和计算方法

实验所使用的是典型的 TOF 质谱如图 1 所示, 详细说明见文献^[9]. 实验中所使用的吡啶的纯度大于等于 99.9% (Sigma). 复合物的稳定结构是在 B3LYP/6-31G^{**} 水平下优化得到, 并通过相应的频率计算而加以确认. 在计算过程中使用的是 Gauss98 (A.9) 程序^[10].

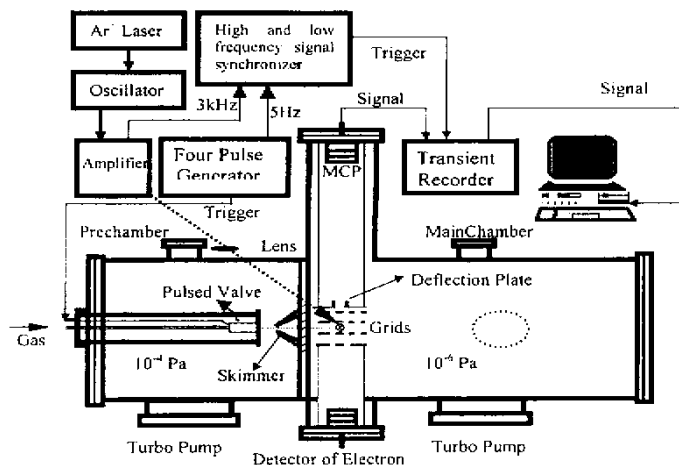


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Scheme of experimental setup

^{*} NKBRF 和 NSCF (29833080) 基金资助项目. ^{**} 通讯联系人, E-mail: wangxy@dicp.ac.cn

收稿日期: 2002-01-08.

3 实验结果和讨论

3.1 实验结果

图 2 给出了实验所测量的典型质谱图,由图可知吡啶团簇的光电离和离解反应后既有质子化产物

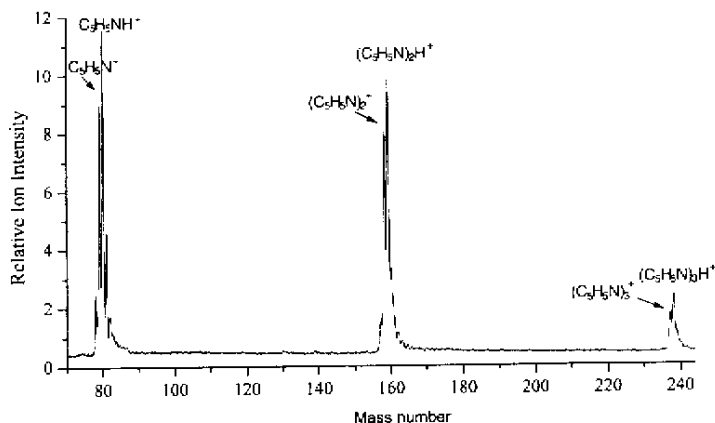


图 2 在 400 nm 处吡啶团簇光电离和离解的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of pyridine clusters at 400 nm femtosecond laser

为了进一步证实上述结论,我们测量了质子化离子和非质子化离子的强度随分子束气源压力变化.如图 3 所示,随着气源压力的减小,质子化离子

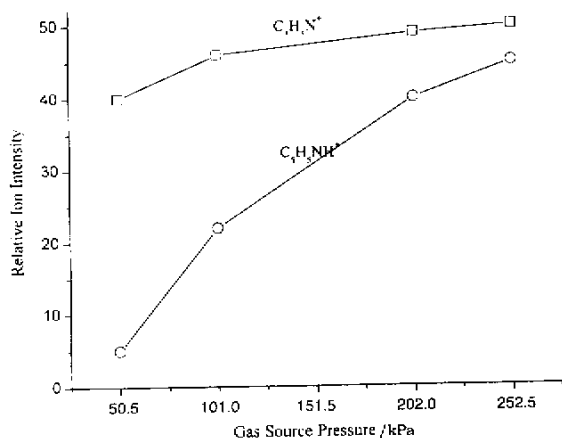


图 3 $C_5H_5N^+$ 和 $C_5H_5NH^+$ 的离子强度随分子束气源压力变化

Fig. 3 Ion intensity of $C_5H_5N^+$ and $C_5H_5NH^+$ versus gas source pressure

的强度快速降低,而非质子化离子的强度变化却较小.正如我们所知随着气源压力的减小,分子束中形成的大团簇快速变少,因而由大团簇离子离解而生成的质子化离子也快速减小.尽管随着气源压力的减小,进入到电离区的吡啶分子也会减小,但是减小

也有非质子化产物.从质子化产物和非质子化产物离子的峰宽的对比可以知道,质子化离子的峰宽总比相应的非质子化离子的峰宽要大.这说明非质子化产物是中性团簇直接电离的结果,而质子化产物是大团簇离子离解产生的,从而使质谱加宽.

的速度要低得多,单分子的电离信号强度变化不会很显著.所以,随着气源压力的变化质子化和非质子化离子强度变化的不同(如图 3),再一次表明,非质子化产物是中性团簇直接电离的结果,而质子化产物是大团簇离子离解产生的.

3.2 计算结果

本工作用 *ab initio* 方法计算了中性的吡啶二聚体及相应的离子的结构如图 4 所示.从图 4(a)可以看出,中性的吡啶二聚体是通过弯曲的 $CH...N$ 氢键相互作用的,近似有 C_{2h} 结构.此结果类似 B3LYP/6-311++G(2d,2p)水平下的计算结果^[11].因而,这里所选计算方法能够给出比较合理的精度.吡啶二聚体离子有两种结构如图 4(b)和(c)所示,一个具有质子转移结构特征(H靠近N)(图 4(c)),另一个没有质子转移特征(图 4(b)).比较图 4(b)和(a)可知,相对于中性团簇,在离子团簇里,两个吡啶单体之间的相互作用明显得到加强(氢键长度 $CH...N$ 缩短).从计算的能量图 5 可知,团簇离子离解生成质子化产物的通道比生成非质子化产物的通道所需的能量要低,所以团簇离子离解将主要生成质子化产物.从图 5 还可以看出,没有质子转移结构特征的离子图 4(b)过渡到有质子转移结构特征的离子只须克服约 8.4 kJ/mol 的能垒,由此可以推测吡啶团簇离子里的质子转移过程将会是很快的.

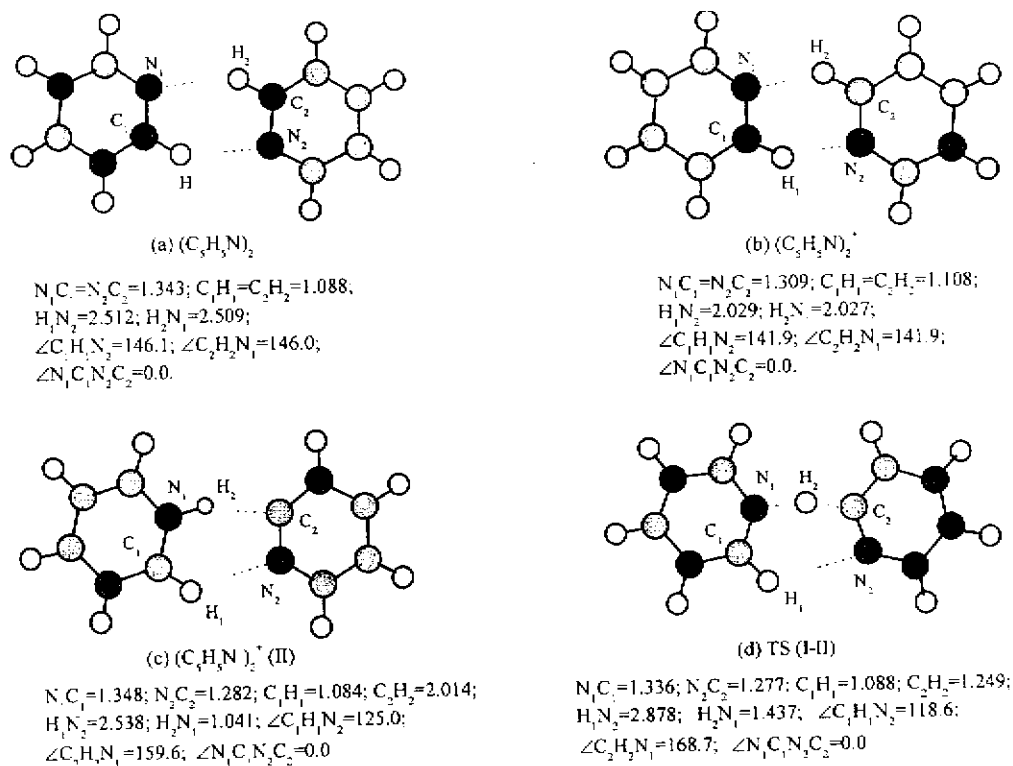


图 4 B3LYP/6-31G ** 能级下的吡啶二聚体及相应的离子的结构图(键长/Å, 键角/°)

Fig. 4 Structures of pyridine dimer optimized at B3LYP/6-31G ** level

The unit of bond length and angle is angstrom and degree, respectively

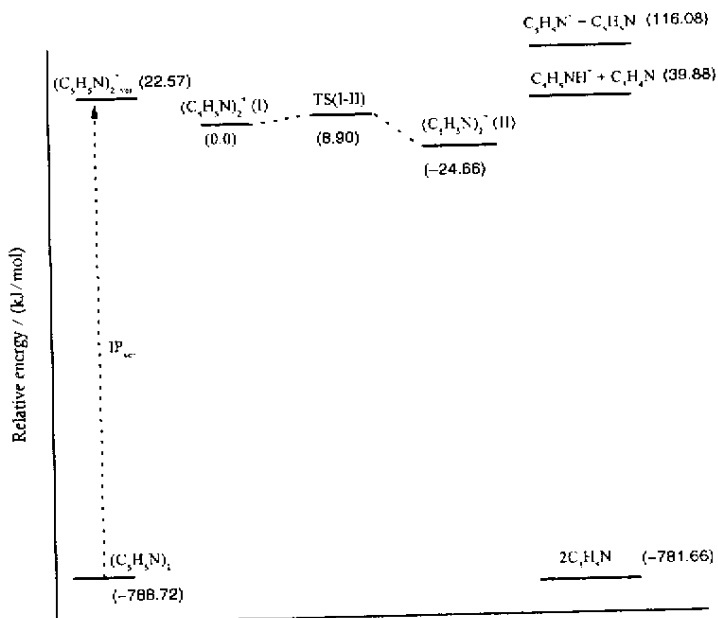


图 5 B3LYP/6-311 + G ** // B3LYP/6-31G ** + ZPE 下计算的吡啶团簇离子的相对能量

Fig. 5 Relative energy of pyridine clusters calculated at B3LYP/6-311 + G ** // B3LYP/6-31G ** + ZPE

The energy of $(C_5H_5N)_2^+$ (I) is set to be zero

4 结 论

利用飞行时间质谱仪获得了吡啶团簇的飞秒光电离质谱. 探测到了非质子化和质子化离子. 吡啶质子化团簇离子的生成表明质子转移同样能够发生在弱氢键结合的团簇内. 吡啶质子化团簇离子是由吡啶大团簇离子离解产生的, 而非质子化离子是中性的吡啶团簇直接电离的结果. 理论计算得到了吡啶二聚体及其相应离子的结构; 同时计算结果还预示吡啶团簇离子离解更趋向于生成质子化产物.

参 考 文 献

- [1] Jeffrey G A , Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures* , Springer Verlag , Berlin , 1991 .
 [2] Baker E N , Hubbard R E. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* , 1984 , **44** : 97
 [3] Legon A C , Millen D. *J. Acc. Chem. Res.* , 1987 , **20** : 39
 [4] Derewenda Z S , Derewenda U , Kobos P M. *J. Mol. Biol.* , 1994 , **241** : 83
 [5] Steiner T , Saenger W. *J. Am. Chem. Soc.* , 1993 , **115** : 4540
 [6] Desiraju G R. *Acc. Chem. Res.* , 1991 , **24** : 290

- [7] Taylor R , Kennard O. *J. Am. Chem. Soc.* , 1982 , **104** : 5063
 [8] Scheiner S. *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective.* Oxford University Press , New York , 1997 .
 [9] Bailin Zhang , Yong Cai , Xiaolan Mu , Xiuyan Wang , Nanquan Lou. *J. Phys. Chem. A* , 2001 , **105** : 10800
 [10] Gaussian 98 , Revision A. 9 , Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Zakrzewski V G , Montgomery J A , Stratmann Jr R E , Burant J C , Dapprich S , Millam J M , Daniels A D , Kudin K N , Strain M C , Farkas O , Tomasi J , Barone V , Cossi M , Cammi R , Mennucci B , Pomelli C , Adamo C , Clifford S , Ochterski J , Petersson G A , Ayala P Y , Cui Q , Morokuma K , Malick D K , Rabuck A D , Raghavachari K , Foresman J B , Cioslowski J , Ortiz J V , Baboul A G , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Gomperts R , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Challacombe M , Gill P M W , Johnson B , Chen W , Wong M W , Andres J L , Gonzalez C , Head-Gordon M , Replogle E S , Pople J A. *Gaussian, Inc.* , Pittsburgh PA , 1998 .
 [11] Coussan S , Brenner V , Perchard J P , Zhang W Q. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 8059

The Femtosecond Laser Photoionization and *ab initio* Calculation Studies of Pyridine Clusters^{*}

Zhang Bailin , Mu Xiaolan , Wang Xiuyan^{**} , Lou Nanquan
 (*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian Institute of
 Chemical Physics , The Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023*)

Abstract The multiphoton ionization of pyridine clusters was studied by use of 400 nm femtosecond laser and TOF MS. A series of protonated and unprotonated pyridine cluster ions were detected , which indicates that the proton

transfer can also occur in weak hydrogen bonded clusters . The analysis of both ion peak width and the ion intensity ' s change with the gas resource pressure suggests that the protonated cluster ions are coming from the fragment of larger cluster ions and the relevant unprotonated cluster ions are the direct ionization products of neutral clusters. *ab initio* calculation results indicate the pyridine clusters are formed by weak hydrogen bonds C - H...N and the dissociation of cluster ions prefers to produce protonated products.

Key words Femtosecond laser , Pyridine , Cluster

* Project supported by NKBRF and NSCF (29833080).

** To whom correspondence should be addressed , E-mail : wangxy@dicp.ac.cn