

环丙烷衍生物在 D_2O 离子体系中的 H/D 交换反应

李智立*

(山东非金属材料研究所 济南 250031)

刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要: 在 D_2O 化学反应气条件下研究了环丙烷衍生物的 H/D 交换反应特性, 发现了三种新的产物离子 $[M+1]^+$ 、 $[M+2]^+$ 和 $[M+3]^+$, 应用碰撞诱导碎裂 (CID) 技术研究了这些离子的碎裂反应特性, 实验结果表明三种新的产物离子是由反应物与试剂离子之间发生 H/D 交换反应生成的, 并获得了环丙烷衍生物结构中活泼氢位置及其数量的信息。

关键词: 环丙烷衍生物; H/D 交换反应; 碰撞诱导解离技术; 化学电离

中图分类号: O621.21 **文献标识码:** A

1 前言

质谱仪是研究气相中 H/D 交换反应特性和大分子构像及区分空间异构体的有效工具^[1-20]。在化学电离条件下中性有机分子与离子化的氘代试剂之间的 H/D 交换反应可以测定分子结构内活泼氢的数量, 以 ND_3 或 CH_3OD 作为反应气时, 胺与试剂离子之间的 H/D 交换反应可用于区分伯、仲和叔胺^[1], 芳香氢的 H/D 交换反应结果表明环上的质子化反应是芳香氢发生交换反应的必要条件^[2], 一系列取代苯的 H/D 交换反应证实只有位于苯环上的质子才能发生 H/D 交换反应^[3], 应用 H/D 交换反应也可区分异构体^[4-10] 和研究大分子构像^[15-20]。

本文研究了 4 个环丙烷衍生物在重水 CI 化学反应气中的 H/D 交换反应特性, 并应用碰撞诱导解离 (Collision-Induced Dissociation 简称 CID^[21-23]) 技术研究了 3 种特征离子的 CID 碎裂反应特性。

2 实验部分

2.1 仪器与实验方法

所有实验在美国 Finnigan MAT 公司的 TSQ-70 质谱仪上完成, 采用化学电离 (Chemical Ionization, 简称 CI) 源; 离子源温度 $150^\circ C$; 电子能量 $70 eV$, 碰撞诱导解离实验的靶气为氦气, 碰撞室压力约为 $0.3 Pa$, 碰撞能量为 $30 eV$, D_2O 通过 GC/MS 接口进入离子源, 进样量由针阀控制, 实验过程中 D_2O 稳定进入离子源; 源压力约为 $106 Pa$ (由与离子源直接连接的真空

* 通讯联系人。

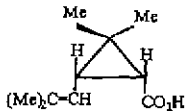
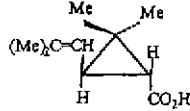
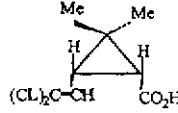
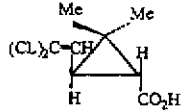
规测得)。样品由直接进样探头引入离子源。根据样品的沸点,确定进样探头温度,保持样品在离子源内稳定地汽化,以获得稳定的离子流。

2.2 试剂

重水由 Aldrich Chemical Company, Inc. 提供,氘代率大于 99%。4 个环丙烷衍生物由 NMR 和 IR 证实其结构,见表 1。

表 1 4 个环丙烷衍生物的分子结构、分子式及其分子量

Table 1 Molecular structures, formulae and corresponding molecular masses of four cyclopropane derivatives

| Compounds | Structure | Formulae | Molecular mass |
|-----------|--|--------------------|----------------|
| 1 |  | $C_{10}H_{16}O_2$ | 168 |
| 2 |  | $C_{10}H_{16}O_2$ | 168 |
| 3 |  | $C_8H_{12}O_2Cl_2$ | 208 |
| 4 |  | $C_8H_{10}O_2Cl_2$ | 208 |

3 结果与讨论

3.1 4 个化合物的 D_2O 化学电离谱

4 个环丙烷衍生物的重水 CI 谱与它们的甲烷和氘代丙酮 CI 谱^[7]不同。在重水反应气条件下可以形成 3 种新的产物离子 $[M+1]^+$ 、 $[M+2]^+$ 和 $[M+3]^+$, 但没有加合离子生成, 3 种产物离子在重水 CI 谱中的相对强度列于表 2。由表 2 可知, 1、2 化合物产物离子相似, 3、4 化合物产物离子也相似。下面采用碰撞诱导解离技术分别对它们的碎裂反应特性进行研究。

表 2 在重水正离子化学电离谱中 3 种产物离子 (m/z) 及其相对强度 (%)

Table 2 Three product ions (m/z) and corresponding relative abundances observed in the D_2O positive spectra of four cyclopropane derivatives (%)

| Compound | $[M]^+$ | $[M+1]^+$ | $[M+2]^+$ | $[M+3]^+$ |
|----------|---------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 168 (6) | 169 (40) | 170 (35) | 171 (90) |
| 2 | 168 (9) | 169 (54) | 170 (42) | 171 (100) |
| 3 | 208 (5) | 209 (20) | 210 (30) | 211 (100) |
| 4 | 208 (8) | 209 (17) | 210 (38) | 211 (100) |

万方数据 represents the intact molecule of each of the four compounds.

3.2 $[M+1]^+$ 的形成

1, 2 化合物 $[M+1]^+$ 的 CID 碎裂反应产物相似 (图 1), 但与其质子化分子 ($m/z=169$) 的 CID 反应产物不同, 与其分子离子 ($m/z=168$) 的 CID 碎裂反应类似 (图 1)。又 $[M+1]^+$ 的 CID 碎裂反应过程中没有脱水反应发生, 所以 $[M+1]^+$ 不是质子化分子, 反应过程中生成 $m/z=154$ 和 123 离子时对应失去质量数 15 和 46 u 中性碎片的元素组成分别为 CH_3 和 CO_2D 。3, 4 化合物 $[M+1]^+$ ($m/z=209$) 的 CID 碎裂反应产物离子相似 (图 2)。但与其质子化分子 ($m/z=209$) 的 CID 碎裂反应产物不同, 而与其分子离子 ($m/z=208$) 的 CID 碎裂反应相似 (图 2)。因此推测 $[M+1]^+$ ($m/z=209$) 不是质子化分子, CID 反应过程中生成 m/z 174 和 163 离子时对应失去质量数 35 和 46 u 碎片的元素组成分别为氯原子和 CO_2D 。由 4 个化合物 $[M+1]^+$ 的 CID 碎裂产物离子可知, $[M+1]^+$ 是在反应物分子离子和反应气发生碰撞过程中氘代试剂与反应物分子羧基上的氢发生 H/D 交换反应形成的。

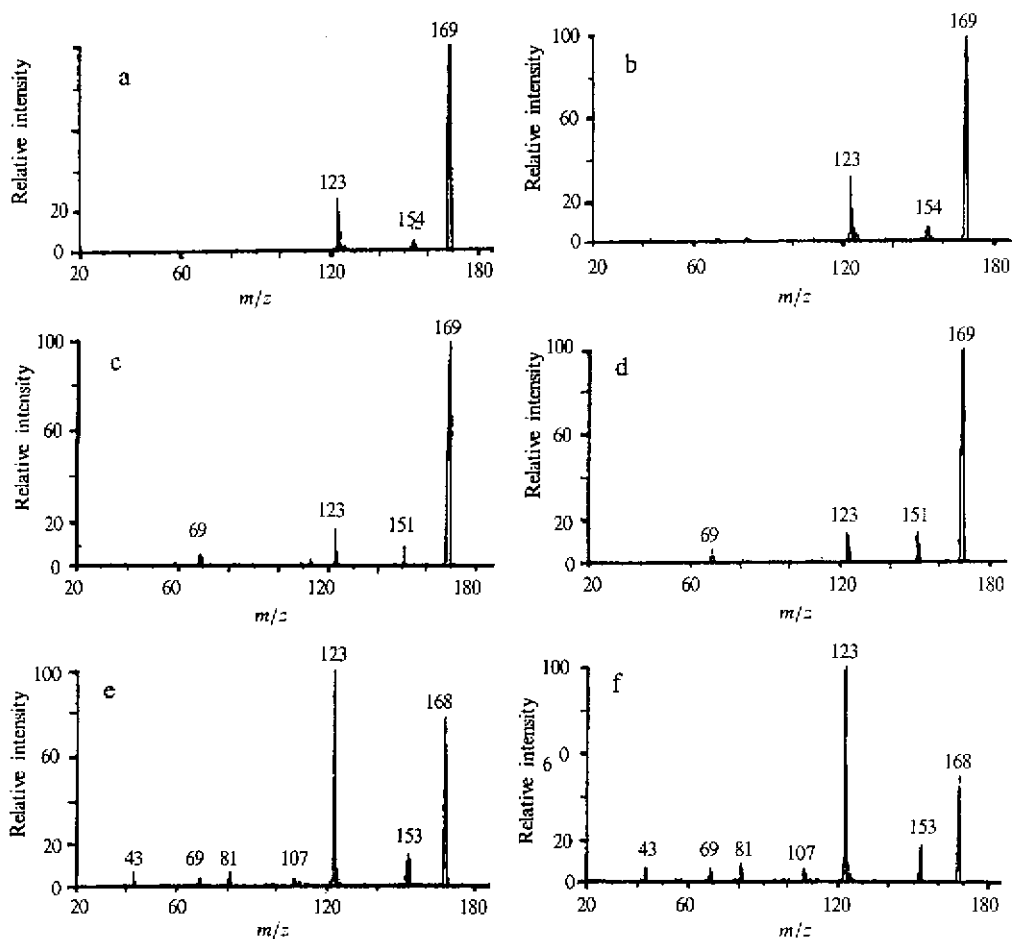


图 1 a 和 b 分别为 1, 2 化合物 $[M+1]^+$ 的 CID 谱, c 和 d 分别为 1, 2 化合物质子化分子的 CID 谱, e 和 f 分别为 1, 2 化合物分子离子的 CID 谱

Fig. 1 CID spectra of $[M+1]^+$ of (a) compound 1 and (b) compound 2, of protonated molecule ($m/z=169$) of (c) compound 1 and (d) compound 2, and of molecular ions ($m/z=168$) of (e) compound 1 and (f) compound 2

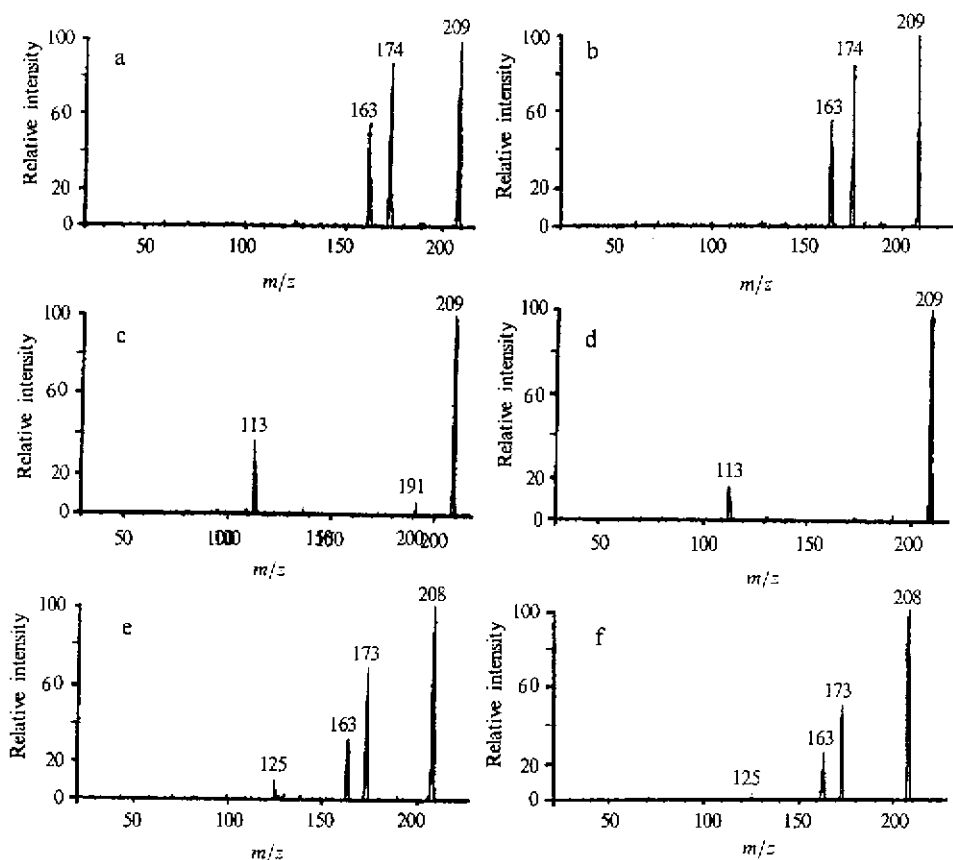


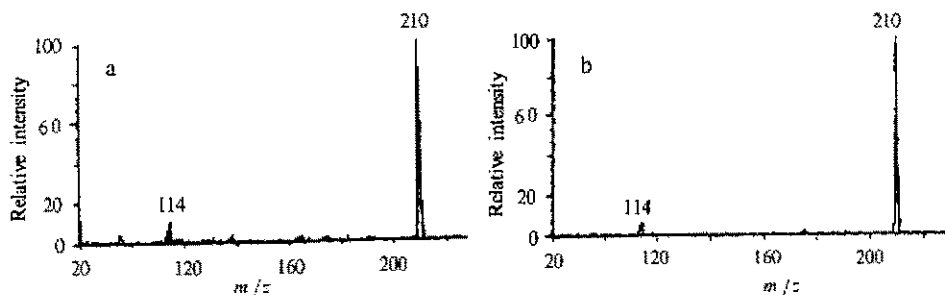
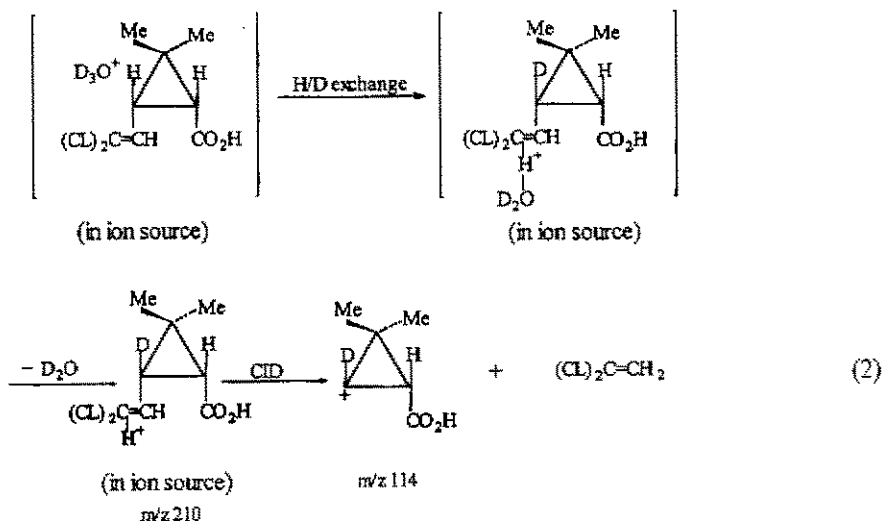
图 2 a 和 b 分别为 3, 4 化合物 $[M+1]^+$ 的 CID 谱, c 和 d 分别为 3, 4 化合物质子化分子的 CID 谱, e 和 f 分别为 3, 4 化合物分子离子的 CID 谱

Fig. 2 CID spectra of $[M+1]^+$ of (a) compound 3 and (b) compound 4, of protonated molecule ($m/z=209$) of (c) compound 3 and (d) compound 4, and of molecular ions ($m/z=208$) of (e) compound 3 and (f) compound 4

3.3 $[M+2]^+$ 的形成

1, 2 化合物 $[M+2]^+$ ($m/z=170$) 的 CID 碎裂反应相似, 其主要产物离子为 $m/z=152$ 和 124 离子, 分别失去质量数 18 u (H_2O) 和 46 u (CO_2H_2) 碎片 (图 3)。碎片离子 $m/z=152$ 进一步发生碎裂反应, 可生成产物离子 $m/z=124$, 失去中性碎片 28u (CO)。1, 2 化合物 $[M+2]^+$ 是由反应物分子结构中连接异丁烯基的碳上的氢与氧化的试剂之间首先发生 H/D 交换反应, 二者形成质子联结的离子/分子中性复合物, 之后发生分离反应形成的, 其碎裂反应机理如式 1 所示 (以化合物 1 为例)。

3, 4 化合物 $[M+2]^+$ ($m/z=210$) 的 CID 碎裂反应也相似, 主要产物离子为 $m/z=114$, 失去质量数 96 u ($(Cl)_2CCH_2$) 的中性碎片 (图 4), 与其质子化分子 $m/z=209$ 的 CID 碎裂反应产物离子 (图 2) 比较可知, 二者的碎裂反应通道相似, 推测 $[M+2]^+$ 是由反应物分子结构中连接二氯乙烯基的碳上的氢与氧化的试剂之间发生 H/D 交换反应, 形成由 H^+ 联结的离子/中性复合物, 之后发生分离反应生成的。3, 4 化合物 $[M+2]^+$ ($m/z=210$) 的碎裂反应机理如式 2 所示。

图 4 a 和 b 分别为 3, 4 化合物 $[M+2]^+$ 的 CID 谱Fig. 4 CID spectra of $[M+2]^+$ of (a) compound 3 and (b) compound 4

3. 4 $[M+3]^+$ 的形成

1, 2 化合物 $[M+3]^+$ ($m/z=171$) 碎裂反应的主要产物离子为 $m/z=153$ 和 125, 分别失去质量数 18 和 46 u 的中性碎片 (图 5), 其碎片离子 $m/z=153$ 进一步发生 CID 碎裂反应可生成产物离子 $m/z=125$, 失去中性碎片 CO (图 5)。质子化分子 $m/z=169$ 的产物离子 $m/z=151$ 和 123 (图 1), $[M+3]^+$ 的产物离子比质子化分子的产物离子的质量数都相应大 2 u, 表明 $[M+3]^+$ 碎裂生成 $m/z=153$ 离子时失去质量数 18 u 的中性碎片的元素组成为 H_2O , 而不是 DO , 质量数 46 u 的中性碎片的元素组成为 CO_2H_2 , 而不是 CO_2D 。 $[M+3]^+$ 的形成及碎裂反应机理如式 3 所示 (以化合物 1 为例)。在 $[M+3]^+$ 形成过程中发生了两次 H/D 交换反应, 最后生成质子化分子, 质子化反应发生在羧基上。

3, 4 化合物 $[M+3]^+$ 的 CID 碎裂反应相似, 其主要产物离子为 $m/z=114$, 失去质量数 97 u 的中性碎片 (图 6), 与其质子化分子 ($m/z=209$) 的 CID 碎裂反应 (图 2) 比较可知, 质子化分子 $m/z=209$ 的产物离子 $m/z=113$ 离子, 失去 $(\text{CL})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 中性碎片, 因此质量数 97 u 的碎片的元素

参 考 文 献

- [1] Blum W, Schlumpf E, Liehr J G, Richer W J. *Tetra. Lett.*, 1976: 565
- [2] Freiser B S, Woodin R L, Beauchamp J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**: 6893
- [3] Martinsen D P, Buttrill Jr. *Org. Mass Spectrom.*, 1976, **11**: 762
- [4] Ranasinghe A, Cooks R G, Sethi S K. *Org. Mass Spectrom.*, 1993, **27**: 77
- [5] Nourse B D, Hettich R L, Buchanan M V. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, **4**: 296
- [6] Chan S, Enke C G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1994, **5**: 282
- [7] Li Zhili, Liu Shuying, Song Fengrui, Liu Zhiqiang, Zhou Yu. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1998, **12**: 105
- [8] Ikononou M G, Kebarle P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1992, **117**: 283
- [9] Ogorzalek Loo R R, Winger B E, Smith R D. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1994, **5**: 207
- [10] Ogorzalek Loo R R, Winger B E, Smith R D. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1994, **5**: 1064
- [11] Winger B E, Light-Wahl J J, Rockwood A L, Smith R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 5897
- [12] Schnier P F, Gross D S, Williams E R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 6747
- [13] Gross D S, Schnier P F, Rodrighe-Cruz S E, Fagerquist C K, Williams E R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1996, **93**: 3143
- [14] Williams E R. *J. Mass Spectrom.*, 1996, **31**: 831
- [15] Suckau D, Shi Y, Beu S C, Senko M W, Quinn J P, Wampler III F M, McLafferty F W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1993, **90**: 790
- [16] Wood T D, Chorush R A, Wampler III F M, Litter D P, O'Connor P B, McLafferty F W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1995, **92**: 2451
- [17] Covey T R, Douglas D J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, **4**: 616
- [18] Helden G V, Wyttenbach T, Bowers M T. *Science*, 1995, **267**: 1483
- [19] Valentine S J, Clemmer D E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 3558
- [20] Gur E H, Koning L J, Nibering N M M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1995, **6**: 466
- [21] Busch K L, Glish G L, McLuckey S H. *MS/MS Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York, 1988: 112
- [22] Li Zhili (李智立), Liu Shuying (刘淑莹). *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 1998, **11**: 92
- [23] Li Zhili (李智立), Liu Shuying (刘淑莹). *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 1998, **11**: 37方数据

H/D Exchange Reaction of Cyclopropane Derivatives in the Ion System of D₂O

Li Zhili*

(Shandong Non-Metallic Materials Research Institute, Jinan 250031)

Liu Shuying

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

Abstract H/D exchange reaction properties of four cyclopropane derivatives were examined using D₂O as reaction reagent under chemical ionization condition. The fragmentation properties of the product ions [M+1]⁺, [M+2]⁺ and [M+3]⁺ formed by ion-molecule reaction of four cyclopropane derivatives with the ion system of CD₃OD were investigated by using collision-induced dissociation technique. The experiment results indicate that the product ions are produced via the H/D exchange reaction between reactants and reactive reagent ions of CD₃OD. The exchangeable hydrogen on the ring carbon bearing the isobutenyl (or dichloroethylene) groups is more active than that on the ring carbon bearing carbonyl group.

Key words Cyclopropane derivative, H/D exchange reaction, Collision-induced dissociation, Chemical ionization

* To whom correspondence should be addressed.