

乙酰苯胺和对氨基苯乙酮单分子离子分解机理

赵邦蓉 鲁崇贤

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

叶学其

(中国科技大学研究生院, 北京 100039)

摘要 从实验和理论两方面对乙酰苯胺和对氨基苯乙酮单分子离子分解反应机理进行研究. 在实验方面, 采用质谱仪器的磁场 / 静电场联动扫描检测了两个化合物的亚稳峰, 得到化合物在质谱中的分解途径. 在理论方面, 根据分子轨道理论, 用 3-21 基组从头计算研究分解反应中的能量变化, 获得了分解产物的总能量与前体离子的总能量之差 ΔE , 按照产物的稳定性和能量有利的原则, 在竞争的分解反应中, ΔE 最小的分解反应占优势. 计算的结果与质谱实际分析的结果一致.

关键词: 单分子离子分解反应, 分子轨道理论, 从头计算, 质谱, 乙酰苯胺, 对氨基苯乙酮

在质谱仪中, 在高真空 (10^{-4} - 10^{-5} Pa) 的条件下, 气体分子具有 0.5-5 cm 的自由路程. 气体分子与其它粒子发生碰撞的几率很少. 因此气体分子的离化和碎裂被看作单分子分解反应. 一般来说, 经过一次电离后, 分子离子带有足够高的内能, 导致化学键的断裂, 形成碎片. 关于质谱理论, Rosenstock 曾提出“准平衡”理论^[1], 通过计算各反应速率常数, 求得各反应物的相对量, 从而对质谱峰的相对强度作出解释. 近年来注意到有用量子化学分子轨道理论, 结合分子碎片的几何结构和电荷分布来讨论和解释断裂机理^[2,3]. 无论从反应速度, 反应几率, 或是从反应物的稳定性或反应物的结构考虑, 都是和裂解过程中发生的能量变化有关. 我们认为, 在电子轰击型离子源的轰击下, 离子分子所获得的内能足以克服裂解反应中过渡态所需要的活化能. 从反应产物的稳定性和能量有利的原则来考虑, ΔE 最小的反应, 反应几率应该最大. 为了说明该观点, 我们以乙酰苯胺和对氨基苯乙酮为例, 它们是一对构造异构体. 由于分子结构的差别, 它们具有完全不同的质谱图. 我们试图从能量学的角度, 对这两种化合物的质谱图作一理论分析. 为此, 我们从实验和理论二方面作了研究. 质谱实验是在英国 VG70-SE 双聚焦质谱仪器上进行的. 理论计算采用 3-21 基组的从头计算方法.

1 方法

1.1 质谱分析 英国 VG70-SE 双聚焦质谱仪器

电子轰击电离源, 70eV. 磁场 / 静电场 (B/E) 联动扫描, 直接进样方式.

1997-08-07 收到初稿, 1997-11-25 收到修改稿, 联系人: 赵邦蓉.

两个化合物的电子轰击电离质谱 (EI-MS) 列于图 1. 从图 1 可以看出两个化合物的质谱图除 m/z 135 峰表明两个化合物的分子离子相同之外, 其碎片离子峰和基峰都不同.

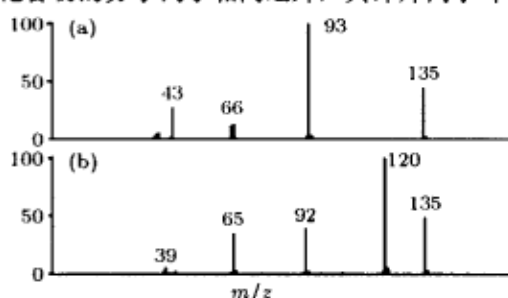
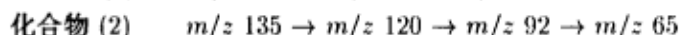
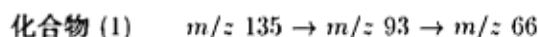


图 1 乙酰苯胺 (a) 和对氨基苯乙酮 (b) 的 EI 质谱图

Fig.1 EI-MS of acetanilide (a) and *p*-aminoacetophenone (b)

我们采用了磁场 / 静电场 (B/E) 联动扫描, 分别以化合物 (1) 的 m/z 135, m/z 93 离子和化合物 (2) 的 m/z 135, m/z 120, m/z 92 离子作为母离子, 通过亚稳检测以寻找它们各自的子离子, 得到的结果如下:



从结果看出: 化合物 (1) 的分子离子 m/z 135 初级分解得 m/z 93 离子, m/z 93 离子进一步分解得 m/z 66 离子. 化合物 (2) 的分子离子 m/z 135 初级分解得到 m/z 120 离子, m/z 120 进一步分解得 m/z 92 离子, m/z 92 离子分解得 m/z 65 离子. 这些离子间的亲缘关系绘出了化合物在质谱仪器中实际的分解途径.

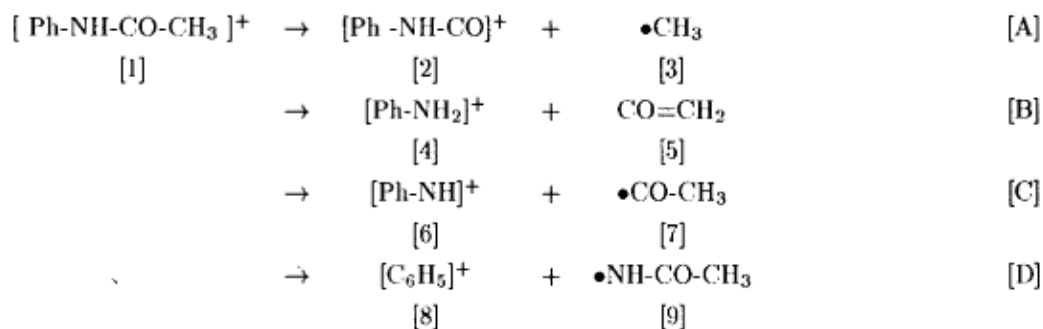
1.2 理论计算

首先采用 PCMODEL 对分子离子和断裂碎片的初始几何构型进行优化, 由此得到的几何初始构型作为从头计算的初始值, 采用 Gauss 92 计算程序的 UHF 方法, 用 3-21 基组进行优化计算.

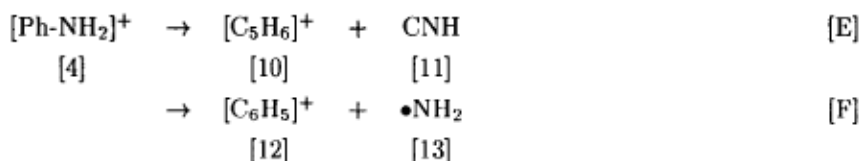
2 结果

乙酰苯胺和对氨基苯乙酮分子离子的分解机理. 谱图 (a) 和 (b) 中 m/z 135 是它们的一次电离产物, 在随后的裂解产物, 两者有很大不同. 根据离子碎片的化学结构, 设计了各个可能的分解反应途径. 对各产物作了计算.

2.1 乙酰苯胺离子的初级分解可能有以下四种途径



m/z 66 来自 m/z 93 的进一步裂解. 假设进一步的裂解过程如下:



计算得到的各离子碎片的能量值 (E) 列于表 1.

表 1 乙酰苯胺分子离子及可能的碎片的质量 (M) 和能量值 (E)

Table 1 Mass and energy values (E) of molecular ion and fragments of acetanilide

No	1	2	3	4	5	6	7
M	135	120	15	93	42	92	43
$E(\text{a.u.})$	-434.7849	-395.2606	-39.3298	-283.8902	150.8709	-283.5167	-151.1113
No	8	9	10	11	12	13	
M	77	58	66	27	77	16	
$E(\text{a.u.})$	-228.2881	-206.1247	191.4425	-92.3194	-228.2881	-55.2451	

离子分解产物的能量总和比前体离子的总能量高. ΔE 是产物和反应物的能量差, 它表示该反应需要的能量. 根据能量有利的原则, 在众多的竞争反应中, 能量差 (ΔE) 愈小, 对反应愈有利, 上述各反应途径的 ΔE 列于表 2.

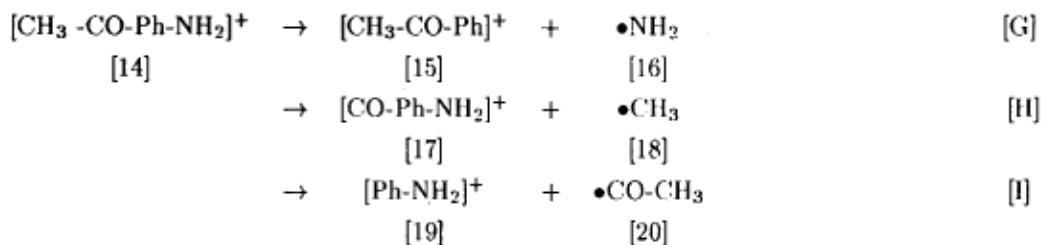
表 2 乙酰苯胺各种可能的分解反应的 ΔE 值

Table 2 ΔE of possible decomposition reactions of acetanilide

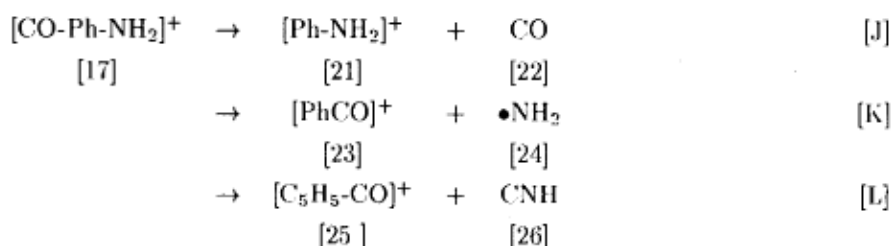
	A	B	C	D	E	F
$\Delta E(\text{a.u.})$	0.1945	0.0198	0.1569	0.3720	0.1282	0.7667

从计算结果看出: 初级分解中 B 途径能量差值最小, 分解反应最容易发生, 质量数为 93 的碎片离子出现的几率最大. 在进一步的裂解过程中 E 比 F 更有利, 因而质量数为 66 的碎片离子是主要的, 结果与谱图一致.

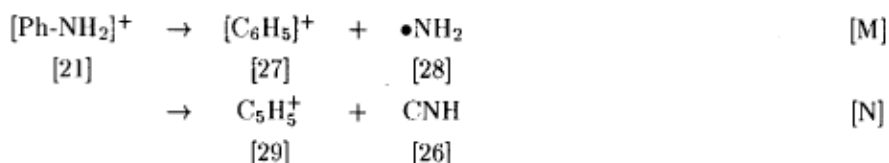
2.2 对氨基苯乙酮分子离子的初级分解可能有以下三种可能的途径



由 m/z 120 进一步裂解:



由 m/z 92 进一步裂解:



以上分子离子及可能的各种碎片的质量和计算的能量值 E 列于表 3.

表 3 对氨基苯乙酮分子离子及可能碎片的质量 (M) 和能量 (E)

Table 3 Mass (M) and energies (E) of molecular and possible fragments of *p*-aminoacetophenone

No.	14	15	16	17	18	19	20	21
M	135	119	16	120	15	92	43	92
$-E(\text{a.u.})$	434.7991	379.3121	55.2450	395.3157	39.3297	283.1400	151.1112	283.1401
No.	22	23	24	25	26	27	28	29
M	28	104	16	93	27	76	16	65
$-E(\text{a.u.})$	112.0803	339.9216	55.2450	302.3808	92.3194	227.7564	55.2450	190.7738

将以上各分解反应的能量差 ΔE 值列于表 4.

表 4 对氨基苯乙酮各种可能的分解反应的 ΔE 值

Table 4 ΔE values of possible decomposition reactions of *p*-aminoacetophenone

	G	H	I	J	K	L	M	N
$\Delta E(\text{a.u.})$	0.2419	0.1535	0.5478	0.0954	0.1491	0.6155	0.1385	0.0468

从表 4 看出, 在初级分解反应中 H 的能量差值 ΔE 最小, 表明分解反应 H 最容易发生, 质量数 120 的碎片离子出现的几率最大. 在第二步分解过程中, J 的 ΔE 最小, 质量数 92 的碎片离子出现的几率最大. 在第三步分解中, N 的 ΔE 最小, 质量数 65 的碎片离子出现的几率最大. 这与谱图中看到的峰一致, 也与亚稳检测得到的分解途径一致.

3 结论

我们采用能量有利的原则, 通过各分子离子碎片的总能量的计算, 求出分解产物的总能量与前体离子的总能量之差 ΔE , 来判断能量有利的途径. 其结果和质谱实际分析结果相符.

参 考 文 献

- 1 Rosenstock H M, Waiienstein M B, Wahrhaftig A L, et al. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **1952**, **38**:667
- 2 Ji Ou(季 歌), Li Yugui(李玉桂). Mass Spectroscopy (质谱分析法). Beijing(北京): Atomic Energy Press (原子能出版社), 1988. p.8
- 3 Olivella S, Sole A, Mcadoo D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:11078

Study on Unimolecular Ion Decomposition Reaction Mechanism of Acetanilide and *p*-aminoacetophenone

Zhao Bangrong Lu Chongxian

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Ye Xueqi

(Gradute School, Academia Sinica, Beijing 100039)

Abstract The mechanism of unimolecular ion decomposition reaction of acetanilide and *p*-aminoacetophenone has been studied from both the experimental and the theoretical aspects. Experimentally metastable peaks were determined by linked scan of magnetic field and electrostatic field in mass spectrometer. Decomposition pathway of the two compounds in mass spectrometer was obtained theoretically, on the basis of molecular orbital theory, *ab initio* calculations with the 3-21 basis sets have been used to investigate the variations of energy in reactions. Total energy difference (ΔE) between parent ion and decomposition product was obtained by calculation. According to the principle of the stability of product and of favourable energy, the reaction of least ΔE is dominant in the competitive decomposition reactions. Calculated result and that of analysis by mass spectrometry are in agreement.

Keywords: Unimolecular ion decompositions, Molecular orbital theory, *Ab initio* calculation, Mass spectroscopy, Acetanilide, *p*-aminoacetophenone