

$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ 团簇的多光子电离 与从头计算*

胡勇军 蔡 永 吕日昌 王秀岩**

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 在 355 nm 波长下用激光电离反射式飞行时间质谱装置研究了氢键团簇吡咯/水 $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ 的多光子电离, 增加分子束混合气体源中吡咯相对浓度, 可以观测到较大尺寸的二元团簇离子, 非质子化团簇离子 $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n(\text{H}_2\text{O})_m^+$, 质子化团簇离子 $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}^+$ 和脱氢团簇离子 $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n(\text{H}_2\text{O})_m^+$. 用从头计算方法得到它们的结构. 提出了团簇离子形成的机理可能是团簇电离后发生了解离.

关键词 多光子电离 飞行时间质谱 从头计算 吡咯 质子转移 分子团簇

氢键团簇的质子转移反应作为存在于许多生命过程中的重要生化现象, 是众多物理化学家和生物化学家非常重视和感兴趣的科学问题. 因为大多数生命过程都是在水溶液中发生的, 水分子与其他生物小分子形成的氢键团簇体系可以看作是一个最简单的生化体系. 另外研究发现, 许多氢键团簇在电离过程中生成的主要产物为质子化离子^[1~5]. 这些质子化团簇离子来自于伴随解离过程中的团簇内质子转移反应^[5~8]. 质子转移是生命现象中的基本过程, 吡咯是一些重要生物分子的结构单元^[9], 对这类团簇体系的研究可以使我们从相对简单的体系来了解生物化学体系中质子转移过程和机理.

吡咯分子是一个五元杂环化合物, 其中氮原子提供两个电子与另外两个不饱和键形成离域的大 π 键而表现出芳香性, 吡咯分子作为一种很独特的有机分子, 既可以作为质子给体, 与外来分子形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ 氢键^[10], 也可以作为质子受体形成 $\pi\cdots\text{H}-\text{X}$ 氢键. 我们已经研究了吡咯分子与水分子形成的氢键团簇体系的多光子电离^[5], 表明质子化团簇离子是经由团簇内质子转移而产生的. 在前面工作的基础上, 我们又改进了激光电离飞行时间质谱实验装置, 增加了反射器, 将质谱的分辨率提高一个数量级, 这样可以研究较大尺寸的团簇. 另外为了产生大尺寸团簇增加了分子束气源中吡咯的相对浓度, 获得了含有多个吡咯分子团簇的一些新结果.

1 实验和计算方法

有关实验设备的细节, 在以前的文献中已详细描述^[5], 这里只简单介绍如下: 混合气体经

2000-12-11 收稿, 2001-01-19 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29833080)

** 联系人, Email: wangxy@ms.dicp.ac.cn

过脉冲超音速膨胀形成分子团簇,激光电离产生的团簇离子在 900V 二级电场加速后,自由飞行约 1.2 m 后到达反射器,反射后的离子再进入自由飞行区到达微通导板被检测、放大,由瞬态记录仪记录. 反射器是由 30 块不锈钢圆板(直径 100 mm)共轴串联组成,圆板中心有一个圆孔(直径为 30 mm),极板的厚度为 2 mm,极板之间的距离为 8 mm. 为使反射器内电场强度均一,相邻极板之间由相同阻值的电阻相互串联. 整个仪器由 3 台涡轮分子泵抽真空,电离室和束源室的背景压力为 80 μ Pa,进样时压力为 1 mPa. 光源为 Nd:YAG 激光器,输出波长为 355 nm(三倍频),激光脉宽 10 ns,最大脉冲能量为 11 mJ. 实验中采样频率为 5Hz,一张质谱图一般经过 1024 次累加而得. 离子信号由 500 MHz 的瞬态记录仪(Model 9846-500, EG&G)记录完成,数据由计算机处理.

实验样品:吡咯(British Drug Houses LTD, 99.5%),氮气(99.999%). 所用样品均未做进一步纯化. 使用的水是去离子水.

计算方法与以前文章所报道的一样^[5],是利用 Gaussian-94W 程序^[11],在 B3LYP/6-31G * // HF/6-31G * + 0.893 * ZVPE(HF/6-31G *) 水平上计算了各分子及团簇的能量和构型.

2 实验结果和讨论

2.1 光电离质谱

图 1 给出了实验所获得的二元团簇的多光子电离质谱图,由于应用了反射器,能够观测到由母离子在反射器前的自由飞行区中解离所产生的子离子^[7]. 在反射式质谱图中没有观测到解离后的子离子谱峰,这表明团簇离子 $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ (本文用 Pr 表示 C_4H_5N 分子)在自由飞行过程中没有发生离解,或者解离很少. 从图 1 中可以清楚地观测到电离过程中产生的两个系列的吡咯-水团簇离子,它们分别可以归属为两个二元团簇离子系列: $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$ 和质子化的 $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{H}]^+$. 这与我们在文献[5]中所报道的实验结果相比较,观测到了一些新的包含多个吡咯分子的大尺寸团簇. 表明在分子束中含多个吡咯分子的二元中性团簇的浓度增加. 其原因是改变了实验条件,增加分子束源气体中吡咯的相对浓度. 除了以上这些质谱峰外,还可以观测到脱氢团簇离子 $[\text{Pr}_x(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_y]^+$,表明团簇离子中吡咯分子发生了解离.

2.2 含多个吡咯的二元团簇体系 $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$

在质谱图中(图 1)可以观察到一系列由多个吡咯分子与多个水分子形成的团簇离子 $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$. 可观察到的最大团簇离子,多达由 5 个吡咯分子组成的 $[(\text{Pr})_5]^+$. 从图 1(b) 的放大图可以清楚地观测到 $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$ ($x \geq 1, y \geq 0$), $[\text{Pr}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{H}]^+$, ($x \geq 2, y \geq 0$) 和 $[\text{Pr}_x(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_y]^+$ ($x \geq 1, y \geq 0$), 3 个团簇系列. 虽然可以观测到多吡咯的离子团簇,但是信号强度与单一吡咯分子团簇相比要弱得多,这意味着多吡咯团簇没有单吡咯团簇稳定.

图 2 给出了由从头计算所获得的中性团簇 $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2$ 和 $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$ 以及它们离子的稳定构型,其中图 2(a) 是中性吡咯二聚体的稳定构型. 从构型看,两者是以 $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键相连,即一个吡咯分子中的 $\text{N}-\text{H}$ 与另一个分子中的 π 电子形成氢键. 图 2(b) 是团簇 $[(\text{Pr})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 的稳定构型,很有趣的是,它与参考文献[5]中所给出的单一吡咯分子团簇 $(\text{Pr})(\text{H}_2\text{O})$ 构型明显不同,在单吡咯分子团簇中水分子是作为质子受体形成氢键 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, 而双吡咯分子团簇中由两个氢键架构而成: $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ 和 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$, 这里水是作为质子给体. $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 型氢键明显要强于 π 型氢键 $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ 或 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 的键能. 两种类型氢键的键能相差约 6.69 kJ/mol. 团

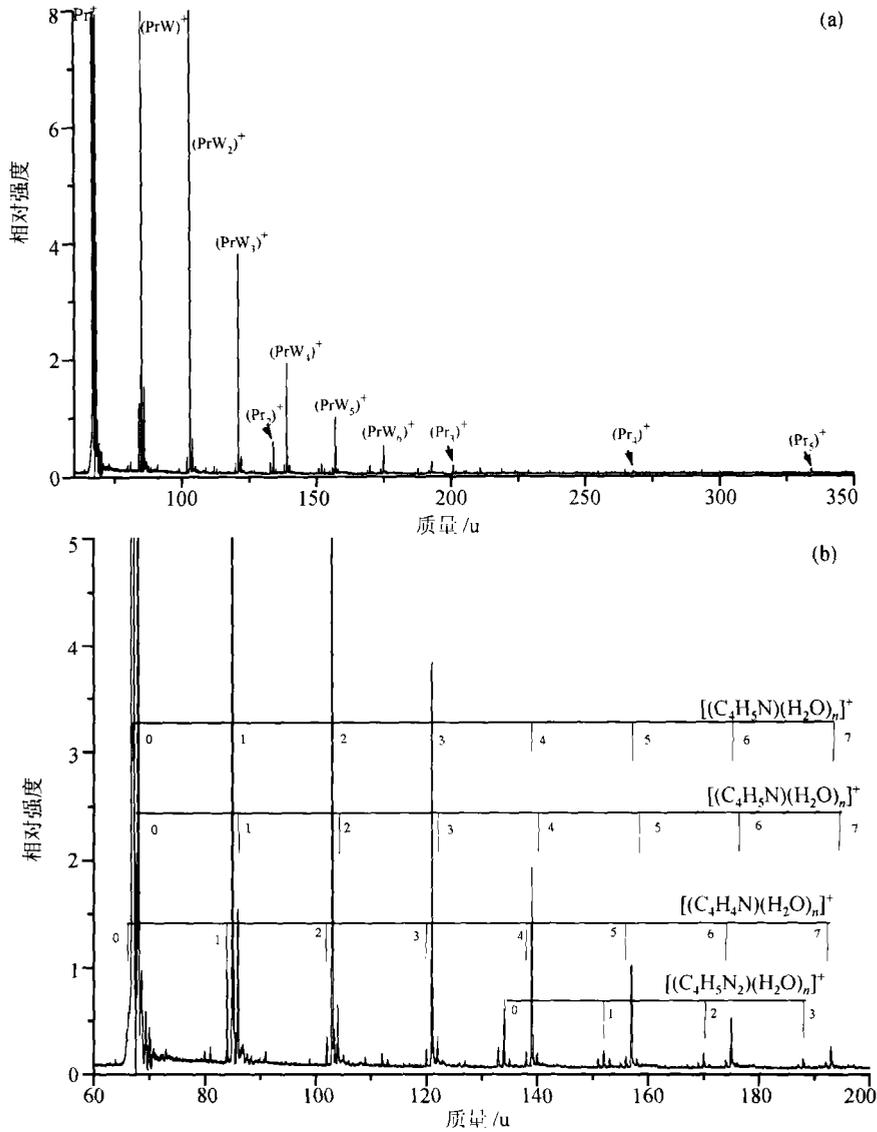


图 1 在 355 nm 激光波长下用反射式 TOF 质谱记录的吡咯-水团簇的光电离质谱
(b)是(a)的部分放大图

簇离子 $(C_4H_5N)_2^+$ 的构型与中性团簇相似。在质子化团簇离子的构型中,两个吡咯环通过氢键 $N1-H6 \cdots C13$ 相连,同时伴随有氢原子转移:氢原子 $H21$ 转移到 $\alpha-C(C2)$ 上,另一个氢原子转移到氮原子上($N12$)(见图 2(d))。脱氢团簇离子 $[(C_4H_4N)(C_4H_5N)]^+$ 的稳定构型示于图 2(e),该构型中的一个吡咯分子失去与 N 相连接的 H,两个吡咯环上的 $\alpha-C$ 通过形成的 C—C 键将两个吡咯分子相连。通过以上对构型的讨论,可以理解团簇 $(C_4H_5N)_2$ 和 $(C_4H_5N)_2H_2O$ 的产量要小于 $C_4H_5N(H_2O)_n$ 的原因。

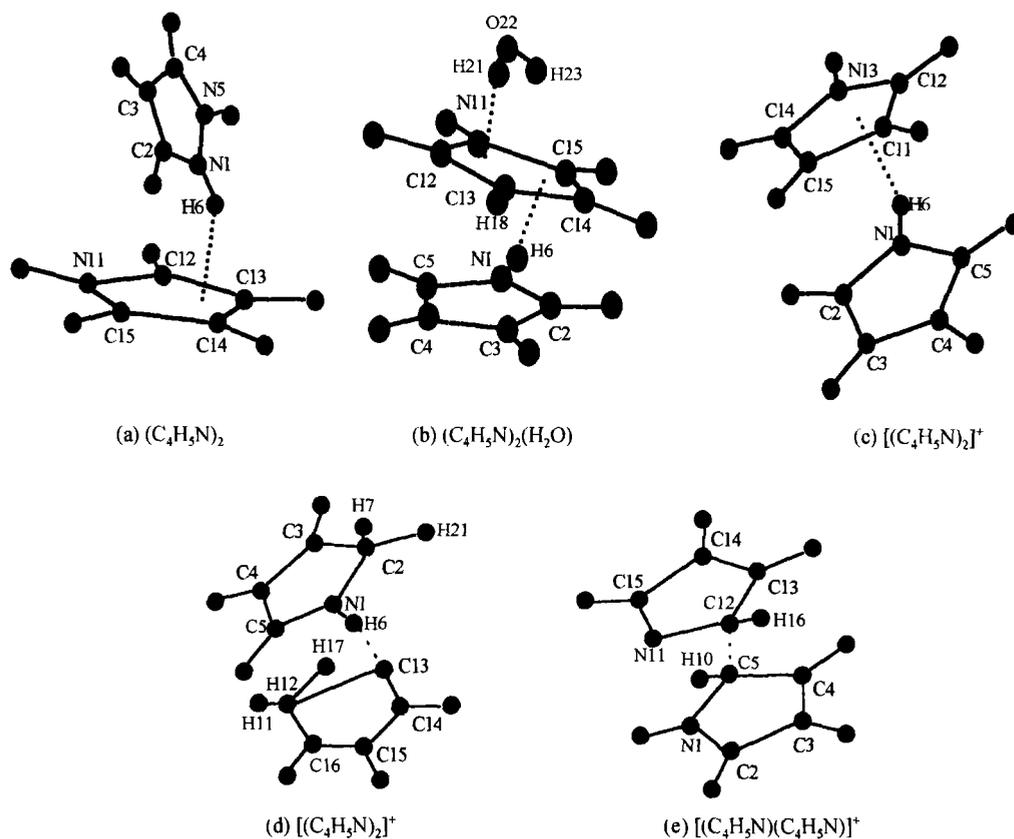


图2 吡咯-水团簇的结构

计算水平 HF/6-31G*

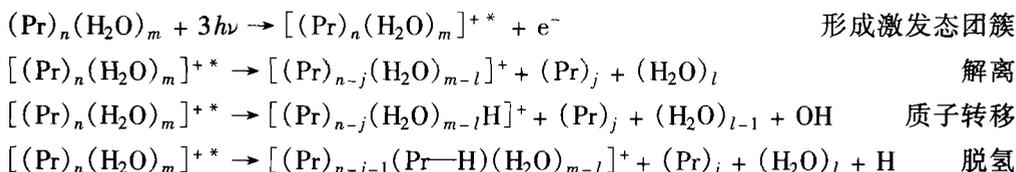
2.3 $(C_4H_5N)_nH_2O$ 的电离和解离

$(C_4H_5N)_nH_2O$ 的电离和解离在以前的文献报道中已研究和讨论过,实验所观测到的质子化团簇离子是团簇中吡咯分子被电离后再发生质子转移反应的产物,而脱氢团簇离子 $[(C_4H_4N)(H_2O)_n]^+$ 则是来自于吡咯分子上 N—H 键的断裂以及团簇解离过程. 本实验中上述团簇离子在质谱图中均能观察到,然而我们感兴趣的是多个吡咯-水团簇离子 $[(C_4H_4N)_x \cdot (H_2O)_y]^+$ ($x \geq 2, y \geq 0$). 仔细观察参考文献[5]中的质谱图2,可以发现在每个质谱峰 $[(C_4H_5N)(H_2O)_n]^+$ 的左边有小的肩部,它们应该是碎片离子 $[(C_4H_4N)(H_2O)_n]^+$. 在本实验中由于吡咯的相对浓度增加和质谱分辨率的提高,使这些小峰更容易分辨.

一个 355 nm 光子的能量为 3.49 eV,将吡咯分子通过近双光子共振激发至 4^1A_1 态(6.78 eV)^[12] 是可能的. 吡咯分子的垂直电离能为 8.21 eV,虽然团簇的形成可能使其 IP 值发生红移^[13],但在 355 nm 下至少需要 3 个光子才能将其电离. 因此在团簇电离后至少有 2.26 eV 剩余的能量保留在团簇中,这些剩余能量会使得新生的团簇离子处于不稳定状态,并将导致团簇离子的解离. 在这一过程中,可能会产生含有 C_4H_4N 的团簇离子.

基于以上的分析,二元团簇 $(C_4H_4N)_n(H_2O)_m$ 在 355 nm 下发生的激发电离和解离过程可

以通过下列式子来描述:



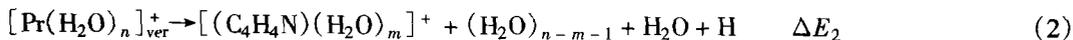
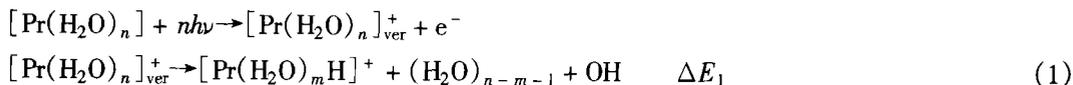
这里, $(\text{Pr}-\text{H})$ 代表 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$. 可以看到激发态团簇离子 $[(\text{Pr})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{+*}$ 有 3 个反应通道, 在第 1 个通道中生成衰减的二元团簇离子 $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$; 第 2 个通道中, 发生质子转移同时生成了质子化团簇离子; 脱氢过程发生在第 3 个通道中, 吡咯分子的 N—H 键断裂.

很显然, 这 3 个通道是相互竞争的, 从能量上看, 氢键的断裂应是主要的通道, 实验结果也表明团簇离子 $[(\text{Pr})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$ 是主要产物. Stace^[14] 等研究了 van der Waals 团簇离子如 ArCH_xO^+ 的单分子解离, 发现在解离过程中, 分子内迟豫或分子内能量流动起着很重要的作用. 亦即能量流动并不平均分配到多原子团簇的每个振动模式上, 而且在不同振动模式上的预解离都有可能发生, 形成脱氢团簇离子 $[(\text{Pr}-\text{H})(\text{Pr})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^+$.

2.4 质子化团簇离子和脱氢团簇离子

从图 1(b) 的质谱峰可以发现, 在强的系列团簇离子峰 $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 两侧均有一个与之相差一个质量数的小峰, 它们分别是在第 2 和第 3 反应通道中产生的质子化和脱氢团簇离子. 上面已经讨论过, 质子化离子来自于质子转移而脱氢离子产生于 N—H 键的断裂. 这两个系列的团簇离子的质谱峰强度随团簇中所含水分子数的增加而减弱.

从图 1 还可以看出这两个系列的团簇离子的产量具有相同的变化趋势, 但它们变化的速度是不同的, 其中 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 比 $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 减小速度要慢. 当 $n < 4$ 时, 脱氢离子的信号要小于质子化离子, 但在 $n > 4$ 时发生了反转. 这是什么原因呢? 将整个反应写成为下面几个过程也许可以得到解释:



$$\Delta E_1 = E([\text{PrW}_{n-1}\text{H}]^+) + E(\text{OH}) - E([\text{PrW}_n]_{\text{ver}}^+)$$

$$\Delta E_2 = E([\text{Pr}-\text{H})\text{W}_{n-1}]^+ + E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{H}) - E([\text{PrW}_n]_{\text{ver}}^+).$$

这里, ΔE_1 和 ΔE_2 分别表示的是(1)和(2)两个反应的反应吸热. 在计算 ΔE_1 与 ΔE_2 时, 有关的参数见表 1, 这两个反应的吸热($\Delta E_1, \Delta E_2$)随 n 的变化示于表 2 和图 3 中, 它们都是随 n 值的增加而减小, 但减小速度不同. 在计算结果中我们没有发现 $n = 4$ 时发生的反转现象. 这暗示反应吸热并不是决定上述反应实验的唯一因素. 但是实验和计算结果均表明, 随 n 值的增加, 脱氢过程比质子化过程更容易发生.

反应能量应与产物的构型有关, 图 4 给出了它们的稳定构型, $n = 1$ 时, 在脱氢离子的结构中, 水分子的 O 原子与吡咯分子的 α -C 相连. $n = 2$ 时, 第 2 个水分子通过氢键与前一个水分子相连. $n = 3$ 时, 第 3 个水分子上的一个氢原子(H17)与吡咯环上的氮原子(N1)相连, 脱氢团簇中原子通过氢键(O16—H17 \cdots N1)形成了环形构型. 计算结果表明在 $n \geq 4$ 时, 这个环一直保留着. 环形构型的形成使这些团簇离子更加稳定, 有更低能量, 因此反应吸热就会更高.

表1 质子化团簇离子与脱氢团簇离子的能量(E)和零点能(ZPE)的计算值(单位: hartree)

n	$E_{(PrH)}^{a),b)}$	$ZPE_{(PrH)}^{c)}$	$E_{(PrH)}^{d)}$	$ZPE_{(PrH)}$	$E_{Pr\ Ver}^{e)}$	$ZPE_{Pr\ Ver}$
1	285.7516	0.1065	287.063	0.1282	286.409	0.1135
2	362.2538	0.1327	363.541	0.1545	362.862	0.1415
3	438.7524	0.1606	440.016	0.1808	439.340	0.1690
4	515.2446	0.1868	516.490	0.2072	515.818	0.1965
5	591.7225	0.2137	592.966	0.2348	592.288	0.2241

a) E 是在 B3LYP/6-31G**//HF/6-31G** 水平上的计算能; b) Pr-H 表示脱氢团簇离子 $[(C_4H_4N)(H_2O)_n]^+$; c) ZPE 表示在 HF/6-31G**//HF/6-31G** 水平上计算的零点能; d) PrH 表示质子化团簇离子 $[(C_4H_5N)(H_2O)_nH]^+$; e) $E_{Pr\ ver}$ 表示团簇 $[(C_4H_4N)(H_2O)_n]$ 垂直电离后的能量

表2 含 n 个水团簇的质子化反应与脱氢反应的吸收能量(单位: eV)

$n^a)$	$\Delta E_1^{b)}$	$\Delta E_2^{c)}$
1	1.794	5.357
2	0.877	3.754
3	0.835	3.059
4	0.880	2.509
5	0.747	1.872

a) n 表示团簇中所含水分子的个数; b) $\Delta E_1 = E([PrW_{n-1}H]^+) + E(OH) - E([PrW_n]_{ver}^+)$; c) $\Delta E_2 = E([(Pr-H)W_{n-1}]^+) + E(H_2O) + E(H) - E([PrW_n]_{ver}^+)$

然而,质子化离子并没有发生相似的现象.正是这种差别导致了上述 $\Delta E_1, \Delta E_2$ 随 n 的变化趋势.

3 结论

用激光电离反射式飞行时间质谱实验装置研究了氢键团簇吡咯-水团簇在 355 nm 下的多光子电离.随着质谱分辨率的提高和分子束中吡咯组分的增加,观察到含有多个吡咯分子的团簇.从头计算表明:两个吡咯分子之间是通过氢键 $N-H \cdots \pi$ 相连,其键能要弱于二元团簇中 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 氢键 $N-H \cdots O$ 的键能.这就是多元吡咯-水团簇离子的产量很小,而且难以探测的原因.提出了 3 类团簇离子 $[(C_4H_5N)_x(H_2O)_y]^+$, $[(C_4H_5N)_x(H_2O)_yH]^+$ 和 $[(C_4H_4N) \cdot (C_4H_5N)_x(H_2O)_y]^+$ 可能的生成机理.在电离过程中伴随有团簇解离,质子转移和脱氢反应等 3 种相互竞争的通道,其中解离为主通道,同时质子转移和脱氢反应也可能发生.

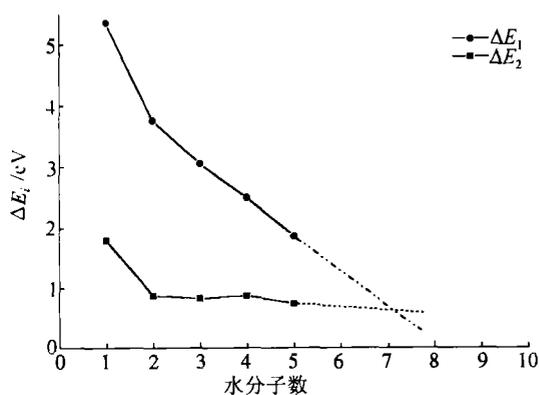


图3 团簇反应过程(1)和(2)的反应能随水分子数量的变化

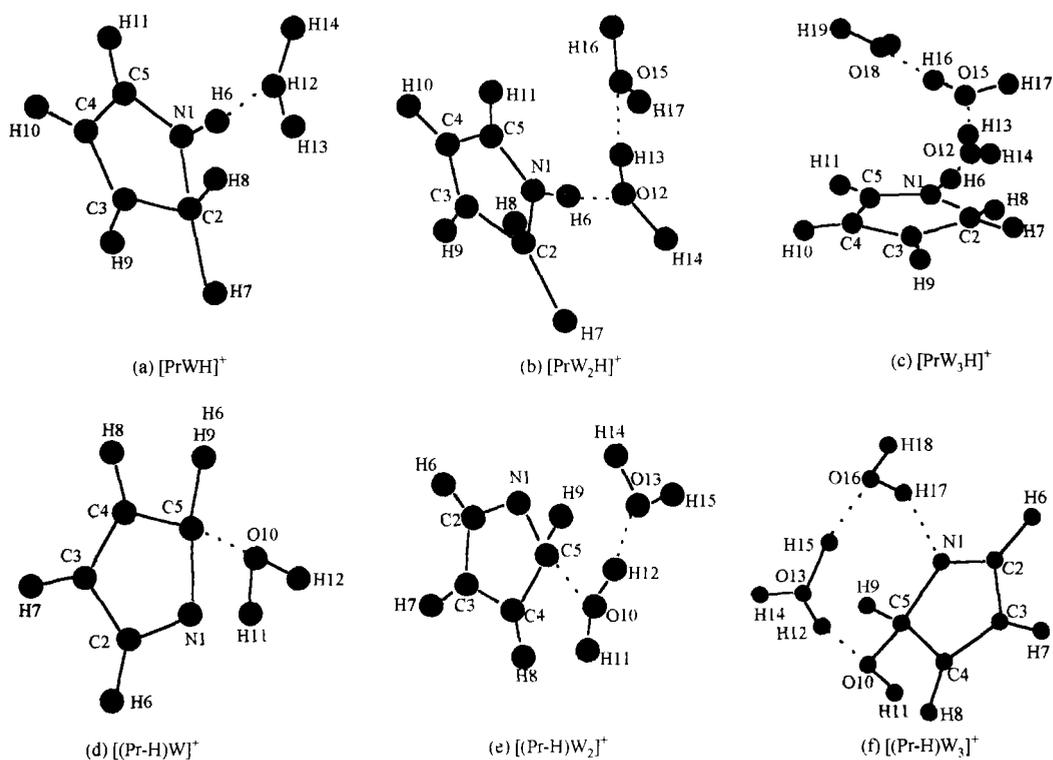


图 4 吡咯-水体系的质子化团簇和脱氢团簇的离子结构

计算水平是 HF/6-31G *

参 考 文 献

- 1 Choo K Y, et al. Molecular beam multiphoton-ionization studies on ammonia-water clusters. *Chem Phys Lett*, 1983, 95: 102
- 2 Shinohara H, et al. Mass spectroscopic observation of an enhanced structural stability of water-ammonia binary clusters at $n = 20$ in the series $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ ($0 < n + m < 32$). *Chem Phys Lett*, 1984, 111: 511
- 3 Xia P, et al. Metastable decomposition of $(\text{ROH})_n(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ heterocluster ions. *J Phys Chem*, 1995, 99: 3448
- 4 Lee S Y, et al. Proton-transfer reactions within ionized methanol clusters: mass spectrometric and molecular orbital studies. *J Mass Spectrom*, 1995, 30: 969
- 5 Li Y, et al. Multiphoton ionization and ab initio calculation studies of the hydrogen-bonded clusters $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}-(\text{H}_2\text{O})_n$. *J Phys Chem*, 1999, 103: 2572
- 6 Hineman M F, et al. Excited-state proton transfer in 1-naphthol/ammonia clusters. *J Phys Chem*, 1992, 97: 3341
- 7 Castleman A W Jr. Cluster reactions. *Annu Rev Phys Chem*, 1994, 45: 685
- 8 Bernstein E R. Dynamics and photochemistry of neutral vdw clusters. *Annu Rev Phys Chem*, 1995, 46: 197
- 9 Tubergen M J, et al. Microwave spectrum and structure of a hydrogen-bonded pyrrole-water complex. *J Phys Chem*, 1993, 97: 7451
- 10 Nagy P I, et al. Theoretical studies on hydration of pyrrole, imidazole, and protonated imidazole in the gas phase and aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 2912
- 11 Frisch M J, et al. Gaussian 94W (revision A). Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995
- 12 Andres L S, et al. Theoretical study of the electronic spectra of cyclopentadiene, pyrrole, and furan. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6184
- 13 Li Y, et al. Proton transfer reactions within the $\text{NH}_3-\text{CH}_3\text{OH}^+$ cluster. *Chem Phys Lett*, 1997, 276: 339
- 14 Bernard D M, et al. Unimolecular fragmentation of the methyl formate ion in association with large inert gas clusters. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1990, 95: 327