

# 傅利叶变换离子回旋共振质谱在团簇化学中的应用 (I) 第一过渡系金属离子与丙烯腈的吸附和反应

辛斌 赵翔 熊少祥 高振 王光辉

(中国科学院化学研究所, 北京质谱中心, 分子反应动力学  
国家重点实验室 北京 100080)

利用傅利叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR/MS)研究了气相中第一过渡系金属离子和丙烯腈(AN)的吸附和反应, 讨论了过渡金属离子与丙烯腈吸附和反应的规律和机理。

## 1 实验

实验仪器: Bruker Daltonics, Inc. 生产的 APEX II 型 FT-ICRMS;

利用 Nd:YAG 激光器 532 nm 波长的激光(10mJ/pulse)直接烧蚀金属、金属氧化物或盐产生金属离子。选出所需的金属离子, 再通过脉冲阀把丙烯腈反应气体引入回旋共振池中。反应过程中回旋共振池中压强在  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  Pa 之间, 反应时间 3-5 s。

## 2 实验结果与讨论

表 1 列出了第一过渡系金属离子的电子亲和势及金属离子与丙烯腈吸附、反应的产物。

Table 1 Electron affinity(EA) of  $M^+$  and products of  $M^+$  reacts with acrylonitrile (AN)

| $M^+$  | EA/eV | Product ions   |
|--------|-------|--|
| $K^+$  | 4.339 | -----  |
| $Sc^+$ | 6.54  | $H^+(AN)$  |
| $Ti^+$ | 6.82  | $H^+(AN), H^+(AN)_2$   |
| $V^+$  | 6.74  | $H^+(AN), H^+(AN)_2$   |
| $Cr^+$ | 6.764 | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Cr^+(AN), Cr^+(AN)_2$   |
| $Mn^+$ | 7.432 | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Mn^+(AN), Mn^+(AN)_2, Mn^+(AN)_3, Mn^+(AN)_4, Mn^+(AN)_2(C_2H_3)$                     |
| $Fe^+$ | 7.87  | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Fe^+(AN), Fe^+(AN)_2, Fe^+(AN)_3, Fe^+(AN)_4, Fe^+(AN)_2(C_2H_3), Fe^+(AN)_3(C_2H_3)$ |
| $Co^+$ | 7.86  | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Co^+(AN), Co^+(AN)_2, Co^+(AN)_3$   |
| $Ni^+$ | 7.633 | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Ni^+(AN), Ni^+(AN)_2, Ni^+(AN)_3$   |
| $Cu^+$ | 7.724 | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Cu^+(AN), Cu^+(AN)_2$   |
| $Zn^+$ | 9.391 | $H^+(AN), H^+(AN)_2, Zn^+(AN), Zn^+(AN)_2$   |

实验发现在与金属离子发生碰撞下, AN 都能形成  $H^+(AN)_1, 2$ , 这在前人的工作中还没有发现过。我们提出了下面的形成机理: 由于 AN 中 C=C 双键与金属离子配位而削弱了 AN 中 C-H 键, 这使 AN 分子间的质子转移成为可能, 从而形成  $(AN)H^+$ ,  $H^+(AN)$  再吸附一个 AN 而形成  $H^+(AN)_2$ 。

第一过渡系金属离子在吸附和反应活性方面表现出很大的差异性。 $Cr^+, Cu^+, Zn^+$  可吸附 1 到 2 分子丙烯腈,  $Co^+, Ni^+$  可吸附 1 到 3 分子丙烯腈,  $Mn^+, Fe^+$  离子可吸附 1 到 4 分子丙烯腈, 并且  $Mn^+, Fe^+$  离子可以与丙烯腈反应形成含乙烯基的金属配合物:

未能检测到  $\text{Sc}^+$ 、 $\text{Ti}^+$ 、 $\text{V}^+$  吸附丙烯腈形成的团簇离子  $(\text{H}^+(\text{AN})_n)_2$  的生成可以肯定其存在), 这是因为 FT-ICRMS 检测离子需要大于毫秒量级的时间, 实验结果表明  $\text{Sc}^+$ 、 $\text{Ti}^+$ 、 $\text{V}^+$  吸附丙烯腈形成的团簇离子不能长时间稳定存在。我们认为第一过渡系金属离子的这种吸附规律是由金属离子的电子结构决定的。由于金属离子带一个单位的正电荷, 它吸附 AN 形成配合物时必然要发生从 AN 到金属离子的电子转移, 那么金属离子的电子亲和势越大, 则越利于形成配合物。第一过渡系金属离子按电子亲和势可分为 3 组: (1)  $\text{Sc}^+$ 、 $\text{Ti}^+$ 、 $\text{V}^+$ 、 $\text{Cr}^+$ , 电子亲和势较低, 在 6.54-6.82 eV 之间; (2)  $\text{Mn}^+$ 、 $\text{Fe}^+$ 、 $\text{Co}^+$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ , 电子亲和势在 7.43-7.87 eV 之间; (3)  $\text{Zn}^+$  的为 9.39 eV。所以第二组的配位能力大于第一组, 虽然  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Zn}^+$  电子亲和势很大, 但是根据 Dewar-Chatt-Duncanson 的模型<sup>[5]</sup>, C=C 与过渡金属离子配位是通过 C=C 充满电子的  $\pi$  轨道与金属离子空的 d 轨道重叠, 形成  $\sigma$  键; 同时金属离子充满电子的 d 轨道和 C=C 空的反键  $\pi^*$  轨道重叠形成反馈  $\pi$  键。第二组元素有较多空的 d 轨道接受电子, 因而有利于和 C=C 和 C $\equiv$ N 配位, 而  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Zn}^+$  的核外电子构型为  $3d^{10}4s^0$  和  $3d^{10}4s^1$ , 没有空的 d 轨道, 所以它们的配位能力较弱。为了与 Keijiro 的工作进行比较, 我们也研究了  $\text{K}^+$ -AN 体系,  $\text{K}^+$  不但电子亲和势低, 而且没有空的 d 轨道, 无法吸附丙烯腈, 因此我们发现在各种实验条件下都没有  $\text{K}^+(\text{AN})$  形成。根据第一过渡系金属离子  $\text{M}^+$  的电子亲和势及其 3d 轨道电子数, 可以预言第一过渡系金属离子  $\text{M}^+$  与 AN 的配位能力表现出中间高前后低的规律, 这与实验事实完全相符。

在实验中我们还检测到  $\text{Mn}^+(\text{AN})_2(\text{C}_2\text{H}_3)$ 、 $\text{Fe}^+(\text{AN})_2(\text{C}_2\text{H}_3)$  和  $\text{Fe}^+(\text{AN})_3(\text{C}_2\text{H}_3)$ , 说明在金属离子的存在下, AN 发生了解离。这是由于  $\text{Mn}^+$ 、 $\text{Fe}^+$  的配位能力很强, 大大削弱了 AN 中 C2-C3 键, 从而使 C $\equiv$ N 与  $\text{CH}_2=\text{CH}$  解离, 形成  $\text{Mn}^+(\text{AN})_2$ 、 $\text{Fe}^+(\text{AN})_{2,3}$  和  $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  的配合物。

利用 532 nm 波长的激光直接溅射含有第一过渡系金属元素的单质和化合物, 在 FT-ICR/MS 中只能检测到 +1 价金属离子, 没有发现有金属团簇离子, 除了钒有  $\text{VO}^+$  离子形成以外 ( $\text{VO}^+$  离子的存在可能是由于 V-O 键的键能较大的缘故), 其它金属也都没有发现有金属/氧二元团簇离子。这可能是因为利用激光直接溅射法所形成的团簇离子内能过高, 很容易分解, 在飞行时间质谱和四极杆质谱中, 团簇的形成到检测之间的时间间隔很短 (微秒级), 更易检测到大的团簇离子; 而在 FT-ICRMS 中, 检测时间为几百毫秒到几秒, 在这么长的时间内, 形成的团簇离子可能已经完全分解而无法检测到。

## Applications of FT-ICRMS on Cluster Chemistry (I) Adsorption and Reactions of First-Row Transition Metal Ions with Acrylonitrile in Gas Phase

Xin Bin, Zhao Xiang, Xiong Shaoxiang, Gao Zhen, Wang Guanghui

(Institute of Chemistry, CAS, Beijing Mass Spectrometry Center, State Key Lab of Molecular Reaction Dynamics, Beijing 100080, China)