磷卡宾阳离子的气相制备及对有机小分子的检测

尹欣驰, 尹奇, 马格, 黄钰, 潘远江*

浙江大学化学系, 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: panyuanjiang@zju.edu.cn

收稿日期: 2017-07-17; 接受日期: 2017-10-26; 网络版发表日期: 2017-11-23

国家自然科学基金(编号: 21327010, 21372199)资助项目

摘要 本文提供了一种气相制备二苯基磷卡宾阳离子的方法, 并通过其分子-离子反应对有机小分子进行了检测. 通过二级质谱从母离子二苯基甲基正离子的碎裂中得到了活性较高的二苯基磷卡宾阳离子, 并选用了乙腈、甲酸、丙烯腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、叔丁醇、三乙胺、苯和苯乙烯共10种试剂作为分子试剂分别与二苯基磷卡宾阳离子进行反应. 实现了对这10种分子试剂的定性检测, 及对正丁醇和叔丁醇这对同分异构体的区分. 通过固定反应时间, 调节分子试剂的流量来实现对有机小分子的定量检测. 该方法简便易行, 对于研究磷卡宾阳离子的气相性质以及解释其参与的反应机理也有一定的帮助.

关键词 磷卡宾阳离子, 分子-离子反应, 有机小分子, 定性定量检测

1 引言

质谱仪是一种分析速度快、灵敏度高及具有分子特异性的科学分析仪器, 广泛应用于化学、生物、环境监测、医疗卫生等众多领域^[1,2]. 气相反应作为在质谱中的一种均相反应, 包括单分子反应、双分子反应以及多分子反应, 由于在气相中排除了团簇效应对离子以及溶剂分子的影响, 在研究反应机理方面具有独特的优势^[3-6]. 质谱中的离子反应大多数为单分子反应, 包括单分子的异构化以及裂解. 双分子反应包括气相离子-分子反应、分子-分子反应以及离子-离子反应.

气相反应质谱的基本装置主要包括离子源(或者其他反应物导入装置)、反应器和质量分析器. 四级杆、离子阱和傅里叶变换离子回旋共振等质量分析

器都可作为气相分子-离子反应器. 当反应器的一路导入离子, 另一路导入中性分子时, 可以实现分子-离子反应. 近年来, 一个热门的研究领域是使用碰撞诱导解离技术, 对前体离子进行裂解, 在气相中合成一些活性的离子物种, 然后再研究其反应特性. Kass等^[7]使用电喷雾质谱气相合成了类似于Ivanoff试剂的醋酸锂烯醇负离子($^-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$), 然后使用傅里叶变换离子回旋共振质谱仪研究了其与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 EtCO_2Me 等的气相反应. Schwarz等^[8]使用电喷雾质谱在气相中合成了一系列 $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ (L为配体)离子并研究了不同配体对 $[\text{NiH}]^+$ 活化甲烷的影响, 运用类似的方法, Schwarz等^[9-15]研究了各种金属离子、金属氧化物和有机金属试剂对甲烷的活化作用, 获得了丰富的实验数据, 总结了比较完善的气相反应规律, 为甲烷活化利用中催化剂的选择提供了一定的指导作用. 苯炔

引用格式: 尹欣驰, 尹奇, 马格, 黄钰, 潘远江. 磷卡宾阳离子的气相制备及对有机小分子的检测. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1467-1472
Yin X, Yin Q, Ma G, Huang Y, Pan Y. Rapid synthesis of phosphonium cations and detection of organic molecules in the gas phase. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1467-1472, doi: [10.1360/N032017-00123](https://doi.org/10.1360/N032017-00123)

是一种非常基本的有机反应中间体, 它非常活泼、寿命短, 很难从溶液中将其分离出来. 本课题组^[16]利用电喷雾串联质谱在气相中合成配体结合的Cu-苯炔络合物, 然后考察了该络合物中苯炔的反应活性并利用多级质谱对反应产物的结构进行了准确鉴定. 溴鎓离子是溴与烯烃加成反应中的重要中间体, 本课题组^[17]利用分子-离子反应佐证了单分子裂解反应中的溴迁移机理, 并研究了卤素迁移反应对不同种类卤素及碳链长度的适用性.

磷卡宾阳离子是一种基本的反应活性中间体, 它同碳卡宾、氮卡宾(乃春)及其对应的阳离子均为等电子体结构. 质谱技术主要研究高真空环境下的离子, 因此非常适合磷卡宾阳离子的研究. 质谱中的气相离子-分子反应已经用于研究苯自由基离子、吡啶乃春自由基离子、苯炔离子、碳正离子、碳负离子、金属复合物离子、团簇离子等活泼反应中间体气相活性^[18-21]. 相对于苯基阳离子等类似的简单活泼反应中间体, 关于气相中磷卡宾阳离子的性质报道相当少^[22,23].

本文通过串联质谱在气相中制备了二苯基磷卡宾阳离子, 通过在离子阱中将二苯基磷卡宾阳离子单独隔离并将不同的分子试剂引入到离子阱中与其进行分子-离子反应, 对不同的有机小分子进行了定性定量检测, 并通过比较反应结果, 制作了时间-离子丰度曲线, 对正丁醇-叔丁醇这对同分异构体进行了区分, 为有机小分子的定性定量检测提供了新方法, 构建了一套新颖的气相制备-反应-检测的研究策略.

2 实验部分

2.1 试剂

三苯基甲基溴化磷、乙腈、甲酸、丙烯腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、叔丁醇、三乙胺、苯和苯乙烯均为商品试剂, 购于中国萨恩化学技术(上海)有限公司.

2.2 仪器

高分辨质谱是在日本岛津公司的LC/MS-IT-TOF型质谱仪上完成的, 选用电喷雾离子源阳离子模式. 检测电压为1.77 kV, 中性氮气气体流速为1.5 L/min, 曲线脱溶剂管(CDL)温度为200℃, 干燥氮气流速压力为100 kPa, 离子累计时间为50 ms, 碰撞气体为高纯氩气, 二级质谱碰撞能量为10%、15%、20%、25%, 一级质

谱采集质荷比范围为150~450 m/z , 二级质谱采集质荷比范围为94~300 m/z , 前体离子设定为277.11 m/z . 高分辨质量校正采用的是三氟乙酸钠聚合物.

离子分子反应实验是在一台由中国计量科学研究院等单位自主研发的四极离子阱质谱^[24](二维线性离子阱质量分析器, $r_0=4$ mm, $L=60$ mm)上完成的. 反应气的分压和各部分的气压都通过不同位置的漏阀和真空规进行实时测量^[25]. 其中真空规的型号是Granville-Phillips392 (USA), 可以提供从常压到 10^{-9} Torr (1 Torr=133.322 Pa)的测量范围. 反应气通过自由挥发进入离子阱中, 反应气的分压可以通过进样阀门来控制, 通过真空规的读数来分析. 氦气作为碰撞气, 腔体的压力一般在 $1.4\times 10^{-5}\sim 1.5\times 10^{-5}$ Torr. 反应气的分压一般在 $0.1\times 10^{-5}\sim 0.6\times 10^{-5}$ Torr. 在分子-离子反应中, 通过选择目标离子隔离, 然后经过1 $\mu\text{s}\sim 2$ s的时间进行气相离子分子反应. 对于离子选择、碰撞诱导解离(CID)、反应的过程均由中国计量科学研究院自主研发的一台测控系统进行控制, 通过控制离子阱内的电场条件来完成, 将离子单独选择后的电场条件保持不变, 向离子阱内引入中性气体, 即可实现目标离子与中性分子之间的碰撞, 进而发生反应. 反应进行一段时间后改变电场的条件使离子弹出即完成对反应产物的检测. 这段保持目标离子单独选择的电场条件不变的时间即为反应时间. 反应时间可精确到1 μs . 通过控制离子阱内的电场, 可将反应后的产物离子再次选择隔离, 并可进行串联质谱分析和多级离子分子反应. 其中离子阱中反应气体的浓度可以由 $n/V=P/RT$ 计算得到, $T=300$ K, P 为反应气的分压取 0.6×10^{-5} Torr时, 可算得反应气体浓度为 3.2×10^{-7} mol/ m^3 .

3 结果与讨论

3.1 二苯基磷卡宾阳离子的气相制备

将三苯基甲基溴化磷溶于甲醇中, 其正离子三苯基甲基正离子在二级质谱中裂解失去一分子甲苯, 得到荷质比为 m/z 185的产物, 即为二苯基磷卡宾阳离子, 如图1所示. 其结构由高分辨质谱确证, 其结果如下: 计算值为 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}^+$: 185.0515, 实验值为185.0507, 相对误差为-4.32 ppm.

3.2 有机小分子的定性检测

将二苯基磷卡宾阳离子在离子阱中选择隔离, 由

图 1 二苯基磷卡宾阳离子的气相制备

另一路向离子阱中引入分子试剂进行气相离子分子反应. 选用了乙腈、甲酸、丙烯腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、叔丁醇、三乙胺、苯和苯乙烯共10种试剂分别与二苯基磷卡宾阳离子进行反应, 控制反应气的分压在 $0.2 \times 10^{-5} \sim 0.4 \times 10^{-5}$ Torr, 控制时间在500 ms至1 s之间, 可得到清晰的反应结果(表1). 这10种分子试剂与二苯基磷卡宾阳离子反应均能生成加成产物, 在反应结果的质谱图中观察到了加成产物离子的特征峰, 实现了对这10种有机小分子的定性检测. 甲酸、正丁醇、叔丁醇与二苯基磷卡宾阳离子反应还能产生加水峰($M+18$), 二氯甲烷与二苯基磷卡宾阳离子反应还能产生加氯($M+35$ 、 $M+37$)的特征峰. 与三乙胺反应会发生负氢迁移和质子迁移反应, 分别得到产物 m/z 100和 m/z 102. 反应结果如图2(a~j)所示. 反应能够生成加成峰和加水峰的原因是由于磷卡宾阳离子的磷原子为缺电子结构, 可与负电性的氧或卤素原子发生加成, 因此产生了加成反应的产物.

根据不同的反应特征, 可利用二苯基磷卡宾阳离子与不同有机小分子的气相反应结果, 对这些有机小分子进行定性分析. 由于不同分子量的小分子在反应后均可得到包括加成产物在内的特征峰, 该方法也适

用于对不同分子量的小分子混合物进行定性分析.

3.3 同分异构体的区分

对于相同分子量的同分异构体, 也可通过分析相同时间和进样流量的情况下, 反应结果中产物的丰度高低进行区分. 正丁醇和叔丁醇的分子量均为74, 是一对同分异构体, 与二苯基磷卡宾阳离子的气相反应结果如图2(f, g)所示. 通过在反应时控制正丁醇和叔丁醇的分压均为 0.4×10^{-5} Torr, 选取反应时间分别为0、50 ms、100 ms、500 ms、1 s和1.5 s的反应结果进行比较, 并以反应时间-相对丰度作图, 如图3所示. 图3(a)为正丁醇的反应时间-产物丰度的关系, 图3(b)为叔丁醇的反应时间-产物丰度的关系, 发现二苯基磷卡宾阳离子与正丁醇反应更易产生加成峰, 而与叔丁醇反应更易产生加水峰($M+18$). 且与叔丁醇的反应活性更高, 实现了对这对同分异构体的区分.

4 结论

本实验在气相中快速制备了二苯基磷卡宾阳离子, 提供了一种气相制备磷卡宾活性中间体的方法. 并通过其分子-离子反应, 对二苯基磷卡宾阳离子的气相性质进行了研究, 利用反应结果对乙腈、甲酸、丙烯腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、叔丁醇、三乙胺、苯和苯乙烯共10种有机小分子试剂进行了定性检测. 通过绘制反应产物相对丰度-反应时间曲线, 比较了在与二苯基磷卡宾阳离子反应时, 正丁醇和叔

表 1 二苯基磷卡宾阳离子的气相反应结果

编号	分子试剂	分子量	加成峰	其他反应峰
a	乙腈	41	226	—
b	甲酸	46	231	203
c	丙烯腈	53	238	—
d	二氯甲烷	84/86/88	269/271/273	220/222
e	乙酸乙酯	88	273	—
f	正丁醇	74	259	203
g	叔丁醇	74	259	203
h	三乙胺	101	286	100/102
i	苯	78	263	—
j	苯乙烯	104	289	—

图2 二苯基磷卡宾阳离子的气相分子-离子反应. (a) 乙醇; (b) 甲醇; (c) 丙烯腈; (d) 二氯甲烷; (e) 乙酸乙酯; (f) 正丁醇; (g) 叔丁醇; (h) 三乙胺; (i) 苯; (j) 苯乙烯

图3 反应产物相对丰度-反应时间曲线. (a) 正丁醇; (b) 叔丁醇(网络版彩图)

丁醇这对同分异构体的反应活性, 对这对同分异构体进行了区分. 本文报道了一种气相制备-反应-检测的新方法, 利用该方法不仅可以在气相中制备反应活性中间体, 利用分子-离子气相反应研究其气相活性, 还可用于对有机小分子进行定性检测. 通过固定反应时

间, 控制阀门调节分子试剂在离子阱中的分压, 利用质量流量控制器获取进入阱中参与反应的分子试剂的流量还可实现对有机小分子的定量检测, 对实现有机小分子混合物的定性定量检测, 制定检测标准有一定的促进作用.

参考文献

- 1 Fenn JB, Mann M, Meng CK, Wong SF, Whitehouse CM. *Science*, 1989, 246: 64–71
- 2 Fenn JB, Mann M, Meng CK, Wong SF, Whitehouse CM. *Mass Spectrom Rev*, 1990, 9: 37–70
- 3 Schröder D. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1521–1532
- 4 Coelho F, Eberlin MN. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5261–5263
- 5 Gronert S. *Chem Rev*, 2001, 101: 329–360
- 6 Gronert S. *Mass Spectrom Rev*, 2005, 24: 100–120
- 7 Meyer MM, Khairallah GN, Kass SR, O’Hair RAJ. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2934–2936
- 8 Schlangen M, Schröder D, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1641–1644
- 9 Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10096–10115
- 10 Rijs NJ, González-Navarrete P, Schlangen M, Schwarz H. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3125–3135
- 11 Zhou S, Li J, Schlangen M, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10877–10880
- 12 Zhou S, Li J, Schlangen M, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11678–11681
- 13 Zhou S, Li J, Schlangen M, Schwarz H. *Chem Eur J*, 2016, 22: 4336–4339
- 14 Li J, Zhou S, Schlangen M, Weiske T, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13072–13075
- 15 Yue L, Li J, Zhou S, Sun X, Schlangen M, Shaik S, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10219–10223
- 16 Chai Y, Shen S, Weng G, Pan Y. *Chem Commun*, 2014, 50: 11668–11671
- 17 Chai Y, Xiong X, Yue L, Jiang Y, Pan Y, Fang X. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2016, 27: 161–167
- 18 Jankiewicz BJ, Adeuya A, Yurkovich MJ, Vinueza NR, Gardner SJ, Zhou M, Nash JJ, Kenttämaa HI. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 9198–9201
- 19 Pates GO, Guler L, Nash JJ, Kenttämaa HI. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9331–9342
- 20 Jankiewicz BJ, Reece JN, Vinueza NR, Nash JJ, Kenttämaa HI. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9860–9865
- 21 Tian Z, Kass SR. *Chem Rev*, 2013, 113: 6986–7010
- 22 Thoen KK, Gao L, Ranatunga TD, Vainiotalo P, Kenttämaa HI. *J Org Chem*, 1997, 62: 8702–8707
- 23 Thompson RS, Guler LP, Nelson ED, Yu YQ, Kenttämaa HI. *J Org Chem*, 2002, 67: 5076–5084
- 24 Bier ME, Syka JEP. Ion trap mass spectrometer system and method. US Patent, 1995-05-30
- 25 Meyer MM, Chan B, Radom L, Kass SR. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5161–5164

Rapid synthesis of phosphenium cations and detection of organic molecules in the gas phase

Xinchi Yin, Qi Yin, Ge Ma, Yu Huang, Yuanjiang Pan*

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

**Corresponding author (email: panyuanjiang@zju.edu.cn)*

Abstract: The article provides a method to synthesize phosphonium cations in the gas phase, and detect organic molecules by ion-molecule reactions. The active diphenylphosphonium cations were generated from the collision induced dissociation of methyltriphenylphosphonium cations by tandem mass spectrometry. There were 10 different kinds of molecules selected to make ion-molecule reaction with diphenylphosphonium cations, including acetonitrile, formic acid, acrylonitrile, dichloromethane, ethyl acetate, *n*-butanol, *t*-butanol, triethylamine, benzene, and styrene. The detection of these 10 kinds of molecules and the resolution of a pair of isomeric compounds *n*-butanol and *t*-butanol were both achieved. By adjusting the flow rate of molecules in a certain reaction time, different abundance of product peaks will be obtained. The quantitative analysis of molecules can be completed by making standard curves. This method is simple and convenient. It also offers an approach to make research of the gas phase reactivity of phosphonium cations.

Keywords: phosphonium cation, ion-molecule reaction, organic small molecule, qualitative and quantitative detection

doi: [10.1360/N032017-00123](https://doi.org/10.1360/N032017-00123)