

文章编号: 1001-3555(2007)02-0178-04

四种 N-杂环卡宾钯配合物的电喷雾质谱研究

胡霄雪, 郑书展, 彭新高, 夏春谷¹⁾

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用电喷雾质谱技术研究了四种 N-杂环钯卡宾配合物, 优化出较适宜检测的电喷雾质谱条件: 极性较高的溶剂(如乙腈), 较低的离子源温度, 样品浓度以 1.0×10^{-4} mol/L 左右为宜, 使用较低锥孔电压(5~35 V). 在此实验条件下, 在全扫描电喷雾正离子谱中都会出现 $[M-I + CH_3CN]^+$ 及 $[M-I]^+$ 的质谱峰. 通过源内碰撞诱导电离(CID)技术进一步分析样品在溶液中的性质. 实验说明 ESI 不仅可作为一种分析工具, 也可作为获得更多信息的一种方法, 来研究有机金属基团在溶液中的性质.

关键词: 电喷雾质谱; N-杂环卡宾; 钯

中图分类号: O652.2 **文献标识码:** A

自 1968 年 Öfele 和 Wanzlick 等人独立发表了首批 N-杂环卡宾(NHC)金属配合物的结构及制备的文章起^[1, 2], N-杂环卡宾(NHC)及其过渡金属配合物已经得到广泛地研究和应用, 并且在近几年成为有机金属化学及均相催化的研究热点^[3, 4]. 尤其是 Pd(II)的 N-杂环卡宾配合物, 已证明可以有效催化芳基卤化物与硼试剂、烯烃、炔烃的偶联反应, Suzuki 反应, Stille 反应, Heck 反应等^[5-9]. 目前对 N-杂环钯卡宾配合物的表征多采用核磁共振及 X 射线衍射. 电喷雾质谱(ESI-MS)技术是上世纪 80 年代末发展起来的一种软电离质谱技术, 电喷雾是靠强电场使样品分子电离, 能直接分析溶液样品, 因而特别适合分析强极性、难挥发或热不稳定的化合物, 短短十几年来 ESI-MS 取得了迅速的发展^[10], 在有机金属化合物的分析方面也已得到广泛的应用^[11, 12]. 与 X 射线衍射要求样品必须为固体, 核磁共振虽在溶液状态下检测样品, 但对溶剂的要求较严格相比较而言, 电喷雾质谱所需的溶剂普通且廉价, 所需样品量少, 由于样品以溶液状态进行检测, 得到的信息可能更接近于真实反应液中的样品存在形式, 且可以通过改变电离电压使待测化合物分子进一步碎裂, 提供更多的样品信息. 本实验采用电喷雾质谱技术对四种 N-杂环钯卡宾配合物进行了详细研究, 考察了溶剂种类、样品浓

度、电离温度和电离电压等电离参数的改变对样品检测的影响, 优化出较适宜检测 N-杂环钯卡宾配合物的电喷雾质谱条件. 同时, 通过实验进一步获得样品在溶液中更多的结构信息.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

Waters ZQ4000 质谱检测器(电喷雾离子源(ESI), 内置注射泵), MassLynx 化学工作站(美国 Waters 公司).

乙腈及甲醇为分析纯, 迪马公司进口分装. 二氯甲烷, N、N-二甲基甲酰胺, 四氢呋喃均为分析纯, 国产试剂. N-杂环卡宾钯配合物 1-4(见图示 1)根据文献^[5, 8, 13]合成, 已由 NMR 及 XRD 检测确定结构.

1.2 实验方法

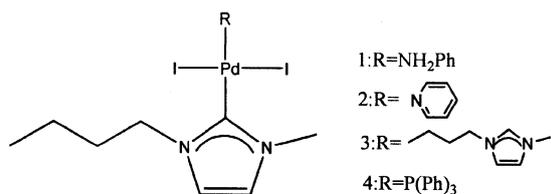
1.2.1 溶剂的影响 取适量样品 1 分别溶于四氢呋喃, N、N-二甲基甲酰胺, 二氯甲烷, 甲醇及乙腈中, 进行 ESI 正负离子检测, 考察溶剂对样品电离的影响. 检测新配制与配制 24 h 后的样品甲醇及乙腈溶液, 考察样品在溶液中的稳定性. 质谱条件: 离子源温度 80 °C, 去溶剂气温度 120 °C, 毛细管电压 3.5 kV 和 -3.5 kV, 锥孔电压 15 V 和 -15 V, 氮气流量为 200 L/h.

收稿日期: 2007-01-11; 修回日期: 2007-02-27.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 2053080).

作者简介: 胡霄雪, 女, 生于 1978 年, 硕士生, 工程师.

1) 通讯联系人, Tel: (0931)4968089; E-mail: cgxia@lzb.ac.cn.



图示 1 四种 N-杂环卡宾钯配合物的分子式

Scheme 1 The schematic structure of four palladium(II) NHC complexes

1.2.2 离子源温度的影响 取适量样品 1 配制为乙腈溶液, 在其它质谱条件不变的情况下, 改变离子源及去溶剂气温度, 进行 ESI 正离子检测, 考察温度对样品电离情况的影响. 离子源及去溶剂气温度分别设为: 50 °C、70 °C; 80 °C、100 °C; 100 °C、120 °C.

1.2.3 样品浓度的影响 将样品(1~4)配制成浓度为 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} mol/L 的系列乙腈溶液, 进行 ESI 正离子检测, 考察样品浓度对其电离情况的影响. 质谱条件: 离子源温度 80 °C, 去溶剂气温度 100 °C, 毛细管电压 3.5 kV, 锥孔电压 15 V, 氮气流量为 200 L/h.

1.2.4 源内 CID 取浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的样品(1~4)乙腈溶液, 在其它质谱条件同上不变的情况下, 改变锥孔电压, 进行 ESI 正离子检测, 即进行源内碰撞诱导电离(CID)检测, 考察不同锥孔电压下同一品质谱图的变化. 锥孔电压分别设为: 5 V、15 V、25 V、35 V、45 V、60 V.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

以极性较弱的四氢呋喃, N、N-二甲基甲酰胺, 二氯甲烷为溶剂时, ESI 正负离子检测无可分析信号, 说明样品在这几种溶剂中未能充分离子化. 以极性较强甲醇及乙腈为溶剂时, ESI 正负离子检测有清晰、可分析的数据. 即适用于 N-杂环卡宾配合物 ESI 检测的溶剂要具备较高的导电性, 此结果与文献^[14]相符. 但对比新配制与配制 24 h 后样品的正离子质谱图, 以甲醇为溶剂的两图差异明显, 而以乙腈为溶剂的两图基本无差别, 说明样品在甲醇中不稳定, 在乙腈中较稳定, 选用乙腈为检测用溶剂较好.

2.2 离子源温度的影响

由检测到的质谱数据可知, 随着离子源及去溶

剂温度升高, 质谱峰信号强度略有下降但降幅不大, 说明离子源温度的改变对样品检测影响不大, 但最好保持较低温度.

2.3 样品浓度的影响

以样品 3 质谱图中 $[M-I + CH_3CN]^+$ (即待测的 N-杂环卡宾钯配合物失去一个碘负离子, 结合一个乙腈分子形成的单电荷正离子) 峰的强度为纵坐标, 样品的浓度为横坐标作图, 得到样品浓度与质谱峰强度的工作曲线 (见图 1). 由图可见, 当样品

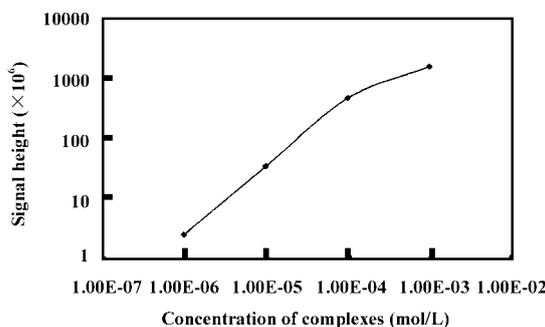


图 1 样品浓度对质谱峰 $[M-I + CH_3CN]^+$ 信号强度的影响

Fig. 1 Effect of sample concentration on intensity of $[M-I + CH_3CN]^+$

浓度较低时, 质谱峰强度随其升高而上升的速率较快, 但当样品浓度升高过一定量 (1.0×10^{-4} mol/L) 后, 质谱峰强度随样品浓度的升高上升的速率减缓. 其它样品检测结果相同. 由此判断电喷雾质谱检测中在达到大于一定信噪比的情况下, N-杂环卡宾配合物溶液的浓度不宜过高, 以配制到 1.0×10^{-4} mol/L 左右的稀溶液为宜.

2.4 源内 CAD

样品 1~4 的质谱图中都可观察到 $[M-I + CH_3CN]^+$ 及 $[M-I]^+$ 的质谱峰, 且随锥孔电压由 5 V 升至 35 V, $[M-I + CH_3CN]^+$ 的峰强度相应减弱而 $[M-I]^+$ 的峰强度相应增加, 但对比相同电压下不同样品的 $[M-I + CH_3CN]^+$ 及 $[M-I]^+$ 峰强度时, 都表现为样品 $1 < 2 < 3 < 4$ 的关系. 电压高于 35 V 后 $[M-I + CH_3CN]^+$ 及 $[M-I]^+$ 的质谱峰均迅速消失.

样品 1、2 在电压为 5 V 时最强质谱峰均为 $[M-I-R + 2CH_3CN]^+$ (m/z 453.2) 即 $[PdI(Bmim)(CH_3CN)_2]^+$, 随着电压的逐渐升高最强质谱峰依次变为 $[M-I-R + CH_3CN]^+$ (m/z 412.2)、 $[M-I-R]^+$ (m/z 371.1). 样品 1、2 的谱图中均出现 m/z 为 871.1、912.0、950.2 的质谱峰簇, 对应为 $[Pd_2I_3(Bmim)_2]^+$ 、 $[Pd_2I_3(Bmim)_2(CH_3CN)]^+$ 及 $[Pd_2I_3$

$(\text{Bmim})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, 即可能存在双核钯卡宾阳离子(见图2). 样品3、4在电压为5 V时最强质谱

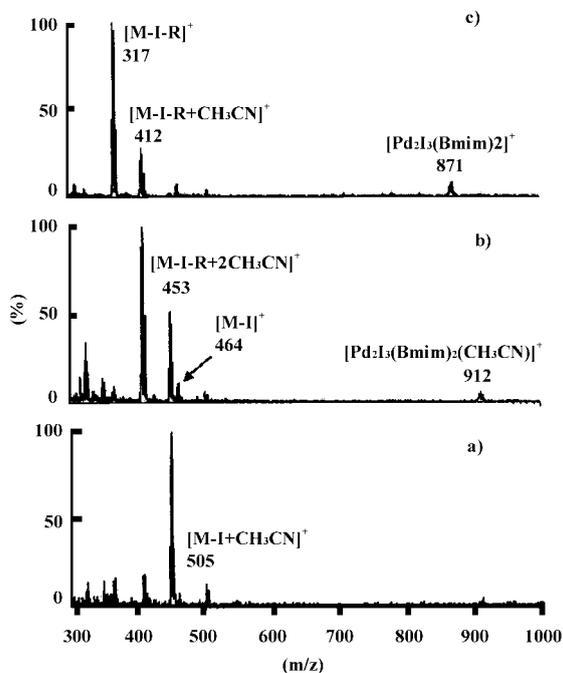


图2 样品1和2乙腈溶液的质谱图

Fig. 2 Observed spectra of sample 1 and 2 at

a) CV = 5 V; b) CV = 15 V; c) CV = 35 V in MeCN

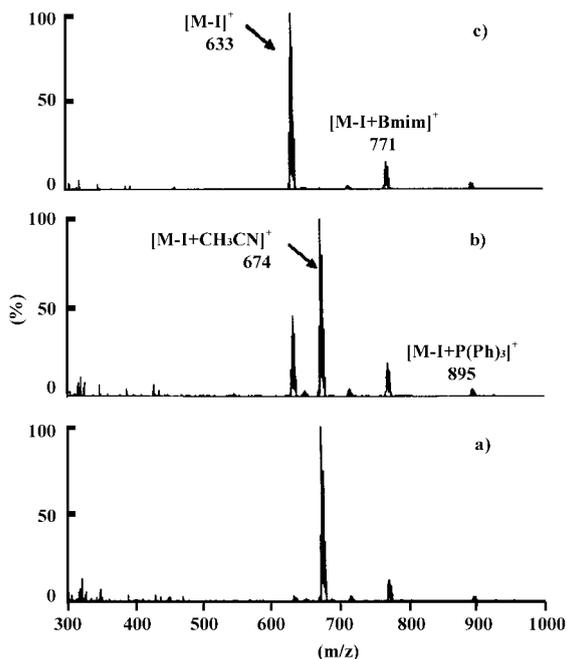


图3 样品3和4乙腈溶液的质谱图

Fig. 3 Observed spectra of sample 3 and 4 at

a) CV = 5 V; b) CV = 15 V; c) CV = 35 V in MeCN

峰均为 $[\text{M-I} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 随着电压的逐渐升高最

强质谱峰变为 $[\text{M-I}]^+$, 谱图中无明显 m/z 为 453.2、412.2 及 371.1 的峰簇出现. 样品3、4的谱图中也均未出现 m/z 为 871.1、912.0、950.2 的质谱峰簇, 而是观察到 $[\text{M-I} + \text{Bmim}]^+$ 的峰簇和 $[\text{M-I} + \text{P}(\text{Ph})_3]^+$ 的峰簇(见图3).

由以上现象可见, 在本实验条件下, 检测时使用较低锥孔电压(5 ~ 35 V)为宜; N-杂环钯卡宾配合物倾向于离解掉一个卤素离子, 以 $[\text{M-I}]^+$ 及 $[\text{M-I} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$ 的单电荷阳离子形式存在; 作为钯的配位基团, 三苯基膦、1-甲基-3-丁基咪唑的配位能力明显高于苯胺、吡啶.

3 结 论

由本实验可以看出, 由于N-杂环钯卡宾配合物良好的离子化性质, 只要选用合适的溶剂, 只需很少的样品量就可得到清晰、可分析的电喷雾质谱信号. 观察目前通用的N-杂环钯卡宾配合物表征方法, X射线衍射要求样品必须为固体, 核磁共振虽在溶液状态下检测样品, 但对溶剂的要求较严格. 相比较而言, 电喷雾质谱所需的溶剂普通且廉价, 所需样品量少, 由于样品以溶液状态进行检测, 得到的信息可能更接近于真实反应液中的样品存在形式, 且可以通过改变电离电压使待测化合物分子进一步碎裂, 提供更多的样品信息. 由此可见, 电喷雾质谱技术不仅可以作为N-杂环钯卡宾配合物的一种表征工具, 也可作为获得更多信息的一种方法, 来研究有机金属基团在溶液中的性质.

参考文献:

- [1] Öfele k. *J. Organomet. Chem.* [J], 1968, **12**: 42 ~ 45
- [2] Wanzlick H W, Schönherr H J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1968, **7**: 141 ~ 142
- [3] Herrmann W A, Köcher C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1997, **36**: 2 162 ~ 2 187
- [4] Herrmann W A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 2002, **41**: 1 290 ~ 1 309
- [5] Herrmann W A, Elison M, Fischer J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1995, **34**: 2 371 ~ 2 374
- [6] Herrmann W A, Reisinger C P, Spiegler M. *J. Organomet. Chem.* [J], 1998, **557**: 93 ~ 96
- [7] Weskamp T, B hm V P W, Herrmann W A. *J. Organomet. Chem.* [J], 1999, **585**: 348 ~ 352
- [8] Herrmann W A, B hm V P W, Gst ttmayr C W K, et al. *J. Organomet. Chem.* [J], 2001, **617** ~ **617**: 616 ~

628

- [9] Gstöttmayr C W K, Böhm V P. W, Herdtweck E, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 2002, **41**: 1 363 ~ 1 365
- [10] Pramanik B N, Ganguly A K, Gross M L. *Applied Electrospray Mass Spectrometry (电喷雾质谱应用技术)* [M], Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005, 1 ~ 10
- [11] Traeger J C. *Inter. J. Mass Spectrom.* [J], 2000, **200**: 3 878 ~ 401
- [12] Plattner D A. *Inter. J. Mass Spectrom.* [J], 2001, **207**: 125 ~ 144
- [13] Pytkowicz J, Roland S, Mangeney P, *et al.* *J. Organomet. Chem.* [J], 2003, **678**: 166 ~ 179
- [14] Pramanik B N, Ganguly A K, Gross M L. *Applied Electrospray Mass Spectrometry (电喷雾质谱应用技术)* [M], Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005, 27

ESI-MS Analysis of Four Palladium(II) Complexes Bearing N-heterocyclic Carbenes

HU Xiao-xue , ZHENG Shu-zhan , PENG Xin-gao , XIA Chun-gu

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The successful detection of four palladium(II) bearing N-heterocyclic carbenes by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) is reported. Requirements for the optimum signal-to-noise ratio in ESI mass spectra include: polar solvents (such as acetonitrile), low ionization source temperature, low skimmer voltage (5 ~ 35 V). Under these conditions, a reliable $[M-I + CH_3CN]^+$ and $[M-I]^+$ signal was gave. By utilizing "In-Source" collision induced dissociation(CID)technology, it is possible to obtain more useful information to elucidate or confirm the structure of the samples. It is indicate that ESI is not only an analytical tool but also a means of obtaining additional information about the nature of organometallic species in solution.

Key words: ESI-MS; N-heterocyclic carbenes; Palladium