

同位素标记结合质谱碎裂原理追踪元素的反应轨迹

王振鹏^{1,3}, 刘健安^{1,3}, 李书沐^{1,3}, 魏金超^{1,3}, 韩娟娟^{1,3}

辛斌^{1,3}, 汪福意^{1,2}, 赵镇文^{1,2*}

(1.中科院化学所北京质谱中心, 北京 100190; 2.中科院化学所活体分析化学重点实验室, 北京 100190; 3.中科院化学所分析测试中心质谱组, 北京 100190)

摘要:绿色化学是指在生产和制造化学品的过程中, 通过人为在分子水平上的设计减少或消除危险物质的使用, 以及有毒有害物质生成的一门新兴化学。其特点是仔细合理规划分子设计和化学合成以减少不良后果^[1,2]。在设计合成反应过程中, 经常会使用含有 ²D、¹³C、¹⁸O 同位素标记的反应物来研究反应机理。本文发展了 ¹³C 同位素作标记结合质谱碎裂规律的新方法。这种方法通过确定反应产物中目标碳原子是否为 ¹³C 同位素标记, 再根据所设计的化学反应路径反推出该 ¹³C 同位素来源于哪种反应物, 从而确定原子的反应轨迹。研究表明: 这种方法能准确鉴定出产物分子结构中的目标碳原子来源于反应物结构中的被标记碳原子, 为绿色化学研究反应机理提供了很大帮助。

关键词: 质谱; 同位素标记; 质谱碎裂原理; 反应机理; 绿色化学

1 仪器、试剂和分析条件

实验使用质谱仪为日本岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪, 载气为氦气 (纯度 99.999%)。试剂: 二氯甲烷 (色谱纯) 购自 Sigma 公司。被测样品为本所绿色化学实验室送来的含有 ¹³C 同位素标记的乙酸反应体系。用色谱纯二氯甲烷将乙酸反应体系溶解成 0.1 mg/ml 待测溶液。

气相色谱条件: 80 KPa 恒压模式进样, 分流模式 (分流比: 1/10), 进样口 250 °C, 色谱柱升温程序为: 50 °C 保持 2 min, 以 20 °C/min 升到 250 °C 保持 20 min, 质谱条件为: 激发电子能量 70 eV, 检测质量数: 20-650 Da。

2 结果与讨论

被测样品是一个含有反应物: 苯甲醚、二氧化碳、氢气和产物: 苯酚、乙酸的混合体系 (反应方程式见图 1)。通过气质联用仪分析可以将产物和未反应完的反应物分离开 (见图 2)。

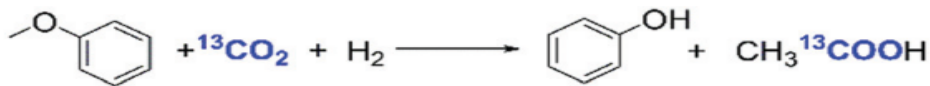


图1 被测反应体系反应方程式

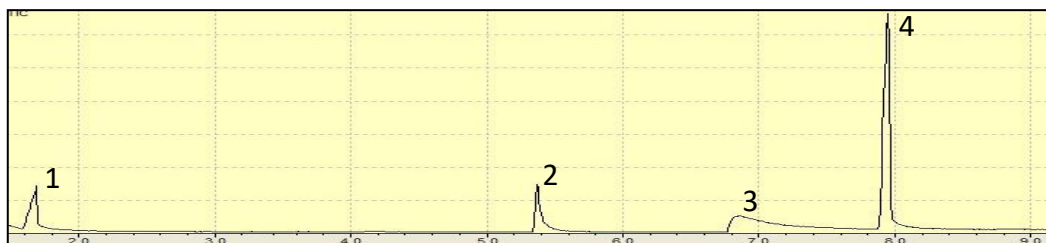


图2 反应体系气相色谱图

对图中每个色谱峰进行质谱分析，并进行 NIST 标准质谱图库检索后知道 1#峰为乙酸、2#峰为苯甲醚、3#峰为苯酚、4#峰为乙酸苯酯。通过深入分析乙酸实际质谱图和标准质谱图发现：分子离子峰和两个主要碎片离子峰都发生了[M+1]⁺质量数位移（见图3）。

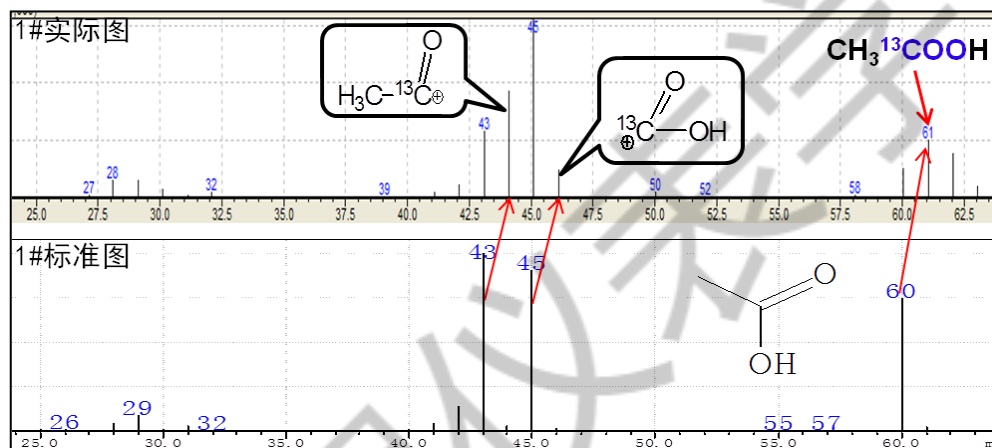


图3 乙酸实际质谱图与标准质谱图

根据质谱图中分子离子峰产生[M+1]⁺质量数位移可以推出产物乙酸分子结构中的1个碳原子被¹³C同位素标记。再根据质谱碎裂原理可以推出标准质谱图中[43]⁺Da和[45]⁺Da两个碎片离子分别是由 $\text{H}_3\text{C}-{}^{13}\text{C}^+$ 和 ${}^{13}\text{C}-\text{OH}^+$ 这两个离子产生的，而在实际质谱图中，这两个碎片离子峰同时发生了[M+1]⁺质量数位移，从而可以推出¹³C同位素标记在乙酸的羧基官能团碳原子上。再结合化学反应方程式（见图1），就能确定在该反应中乙酸羧基官能团上的碳原子来自于反应物二氧化碳。

3 结论

选用含有¹³C同位素标记的底物作为反应物来研究反应机理，可以结合EI质谱碎裂原理推导出生成物分子结构中哪个原子被¹³C同位素标记，再结合化学反应方程式就可以推出这个同位素原子来源于哪个反应物，从而可以清楚的显示出原子的反应轨迹，为研究化学反