

通过惰性采样技术分析空气敏感化合物 采用 iASAP-CMS质谱法

Frank Porbeck; Advion, Ltd.

Pro. Ingo Krossing, Philippe Weis, Anke Hoffmann; Albert-Ludwigs-University of Freiburg

介绍

合成化学家进行的许多化学反应涉及空气敏感化合物，如金属催化剂和有机金属化合物，因此必须在手套箱中进行，或使用Schlenk line，以防止氧化和水解。通过大气压固相分析探针（ASAP®）采样后，将会遇到一个难题，如何将样品输送到质谱仪而不暴露于空气中。惰性ASAP探针（iASAP）是德国Albert-Ludwigs-University of Freiburg Ingo Krossing教授团队开发的一项改进技术，可在惰性气体环境中采样和运输，以防止化合物分解。

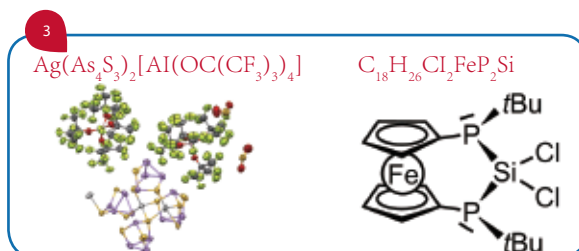
在本应用指南中，我们采用iASAP离子源，通过惰性采样，证明Advion expression^L CMS能够确认两种高度空气敏感化合物 $\text{Ag}(\text{As}_4\text{S}_3)_2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ 与 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Si}$ 的合成。该过程无需额外样品制备，就能够快速、便捷地监控空气敏感反应。



图1: 该仪器由一个用外部护套保护的扩展ASAP探针组成，装有三通阀，因此可以先用惰性气体冲灌系统，然后密封。这样可以通过iASAP探针对反应混合物进行取样并密封在惰性气体中，然后送至质谱仪进行分析

图2: 利用三通阀，iASAP可以简单地冲洗连接的气体的管线，而无需额外的真空管线（Schlenk line接口）

图3: 代表目标产物的两种合成化合物的分子结构



参考文献

- [1] 来自Philippe Weis的材料安全数据（Ingo Krossing教授团队）
- [2] 由卡塞尔大学Denis Kargin、Rudolf Pietschnig教授倾情提供的样本
- [3] D. Kargin 等, Dalton Trans. 2016, 45, 2180 - 2189.

Ag(As₄S₃)₂[Al(OC(CF₃)₃)₄]的合成

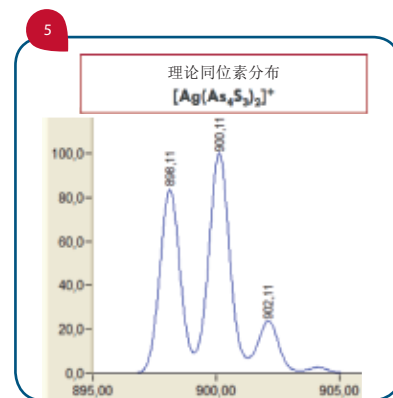
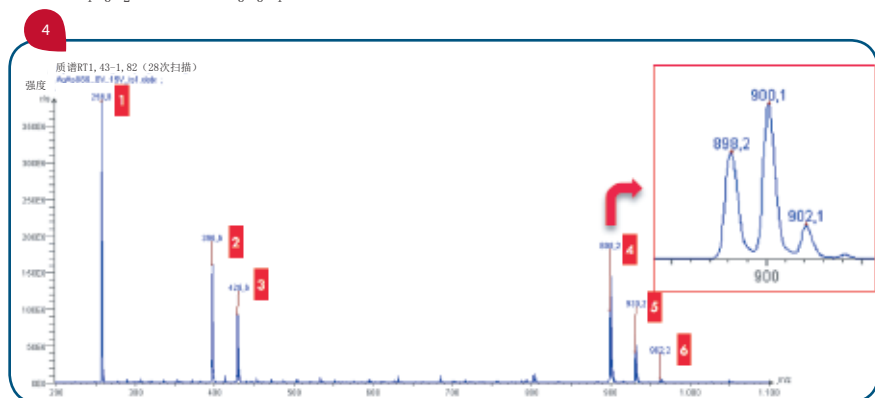


图4, 图5^[1]

质谱数据证实[Ag(As₄S₃)₂]的合成。与expression⁺ CMS上的iASAP分析获得的数据相比,理论同位素分布识别并确认了合成反应涉及的所有阳离子,如下: 1. [As₃S]⁺, 256.8 m/z 2. [HAS₄S₃]⁺, 396.6 m/z 3. [HAS₄S₄]⁺, 428.6 m/z 4. [Ag(As₄S₃)₂]⁺ 898.1 m/z 5. [Ag(As₄S₄)(As₄S₃)]⁺, 930.2 m/z 6. [Ag(As₄S₄)₂]⁺, 962.2 m/z

C₁₈H₂₆Cl₂FeP₂Si的合成

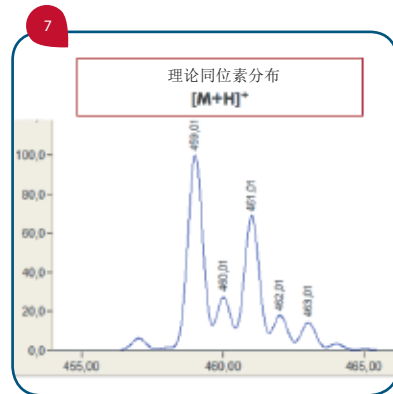
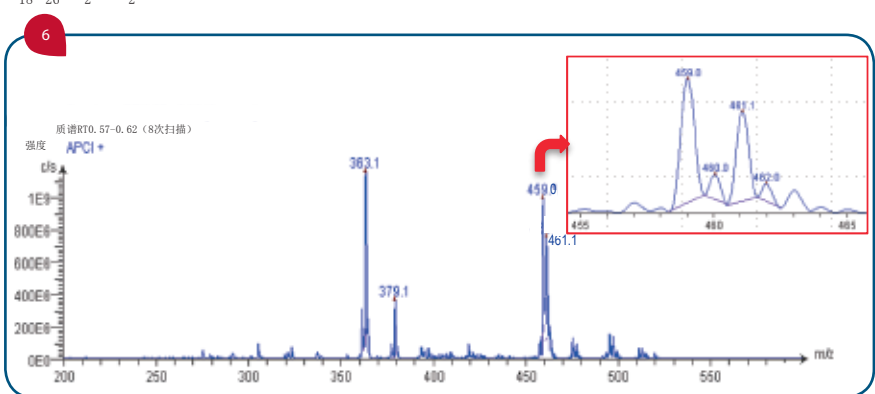


图6, 图7^[2]

质谱结果证实合成的P-Si-P二茂铁环蕃存在^[3]。m/z 459.0时,质谱信号强烈(图6),对应为该化合物的分子离子峰[M+H]⁺。通过同位素峰的分布与理论同位素峰分布的比较(图7)证实水解敏感化合物被合成

结果与讨论

从反应混合物中取样,通过iASAP探针将空气敏感反应物从Schlenk line转移到expression⁺ CMS。然后用CMS质谱仪进行分析(图1),由于存在磷硅键(图3),C₁₈H₂₆Cl₂FeP₂Si合成(图6,7)对水解特别敏感,然而采用该种惰性取样技术,移动到质谱仪后,仍然能被检测到。

结论

使用iASAP离子源,在手套箱或Schlenk line内进行反应,从中直接取样分析高度空气敏感的化合物,实现简单采样,并快速获得结果。该离子源具备高灵敏度,无需样品制备。通过理论同位素分布,很容易确定C₁₈H₂₆Cl₂FeP₂Si和Ag(As₄S₃)₂[Al(OC(CF₃)₃)₄],从而表明化合物成功合成。