

• 研究论文 •

## 新化合物五氧化铀的电喷雾串联质谱法制备与表征

胡斌<sup>a</sup> 陈焕文<sup>a,b</sup> 张燮<sup>a</sup> 杨水平<sup>a</sup> 冯守华<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> 东华理工大学应用化学系 抚州 344000)

(<sup>b</sup> 吉林大学化学学院 长春 130012)

**摘要** 采用醋酸铀酰为原料在气相中制备了 HOUO<sub>2</sub>OH 负离子, 在一定条件下再与 O<sub>2</sub> 反应, 从而制备了 UO<sub>5</sub> 负离子, 并采用串联质谱法对 UO<sub>5</sub> 进行了表征, 考察了生成条件对制备 UO<sub>5</sub> 负离子的影响. 初步实验表明在不同能量作用下 UO<sub>5</sub> 负离子能释放出 O<sub>2</sub>. 探讨了气相中负离子与分子反应生成 UO<sub>5</sub> 负离子的可能机理, 指出通过调控分子与离子的碰撞时间和碰撞能量可以控制离子的电子活动半径, 合适的能量可使电子云的半径落在  $r_{\text{inert}} \leq r_{\text{reactive}} \leq r_{\text{decomposition}}$  之间, 从而促进某些化学反应的进行, 以合成某些通常状况下难以生成的物质.

**关键词** 串联质谱; UO<sub>5</sub>; 反应时间; 碰撞能量; 气相反应; 醋酸铀酰

## Preparation and Characterization of UO<sub>5</sub> by Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

Hu, Bin<sup>a</sup> Chen, Huanwen<sup>a,b</sup> Zhang, Xie<sup>a</sup> Yang, Shuiping<sup>a</sup> Feng, Shouhua<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000)

(<sup>b</sup> College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Negatively charged organic uranyl species (HOUO<sub>2</sub>OH), prepared with uranyl acetate using electrospray ionization multiple-stage tandem mass spectrometry, was reacted with oxygen to yield a novel UO<sub>5</sub> anion species in the gas phase. The molecular structure of UO<sub>5</sub> was confirmed by using collision-induced dissociation (CID) mass spectrometry experiments. The effects of experimental parameters on the yield of UO<sub>5</sub> anion were experimentally evaluated. Upon gas phase collisions, UO<sub>5</sub> anions released oxygen when a certain amount of energy was deposited on the UO<sub>5</sub> anions. The data have shown that the electron cloud radius ( $r$ ) of the polyatom anion (e.g. HOUO<sub>2</sub>OH) was tunable within the range  $r_{\text{inert}} \leq r_{\text{reactive}} \leq r_{\text{decomposition}}$  by changing the collision energy of CID. This mechanism can be further used to catalyze a certain type of chemical reactions.

**Keywords** ESI tandem mass spectrometry; UO<sub>5</sub>; reaction time; collision energy; gas-phase reaction; uranyl acetate

质谱法在有机分析中具有举足轻重的位置, 是现代分析科学中痕量、超痕量组分分析的重要工具, 并对生物、药品等特种材料的制备、表征及机理研究都具有重要意义<sup>[1~3]</sup>. 铀化学的研究和铀材料的合成, 无论对国防、能源, 还是对环境、生物、医学等学科的相关研究

均有重要意义<sup>[4~6]</sup>. 气相中金属离子-分子反应<sup>[5~9]</sup>可以去除溶剂的影响, 且可在快速合成的同时进行检测而不需要将产品与原料等分离纯化. 在气相中采用碰撞解离进行分子结构研究是在 20 世纪 80 年代后期发展起来的主要的串联质谱研究方法, 其原理已经得到了深入的研

\* E-mail: shfeng@mail.jlu.edu.cn

Received July 24, 2008; revised November 13, 2008; accepted February 6, 2009.

国家自然科学基金(No. 20505003)、东华理工大学研究生创新基金(No. DYCA09001)资助项目.

究和广泛的应用<sup>[10~15]</sup>. 本文通过控制离子的反应时间和碰撞能量, 采用电喷雾串联质谱, 利用羟基铀酰(HOUO<sub>2</sub>OH)首次在气相制备了五氧化铀负离子, 并对其结构进行了串联质谱鉴定. 研究表明串联质谱法不但在有机化学和分析化学中具有重要作用, 而且在无机化合物制备与合成方面具有原料用量少、清洁方便、反应不受溶剂影响等特殊的优势, 尤其是能够通过调节碰撞能量来改变反应物的反应活性, 因而也适合于研究某些通常状态下难以进行的反应.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二水合醋酸双氧铀[ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]: 分析纯, 中国原子能研究院制造. 实验时取固体二水合醋酸双氧铀溶解于 0.01% 的醋酸水溶液, 配制成浓度为  $1.0 \times 10^{-8}$  g/mL 的醋酸水混合溶液备用. LTQ-XL 型线性离子阱质谱仪: 美国 Finnigan 公司, 配备有电喷雾离子源, Xcalibur 数据处理系统. 医用氧气袋氧气, 气压: 5.0 kPa.

### 1.2 实验条件

设置 LTQ-MS 为负离子检测模式, 喷雾电压为 3.5 kV. 毛细管温度为 200 °C, 喷雾气(氮气)200.0 kPa. 醋酸铀酰溶液通过注射泵进样, 流速为 3  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 母离子的选择窗口为 1.0 Da. 在串联质谱制备表征 HOUO<sub>2</sub>OH 时, 调节控制离子反应时间为 30 ms, 碰撞诱导解离(CID)实验的碰撞能量为 30%. 在通过离子-分子反应生成  $\text{UO}_5$  时, 在四级质谱中选择母离子( $m/z$  304), 采用 0% 的碰撞能量和 3000 ms 的反应时间. 在此条件下通入氧气至离子阱内, 使离子与离子阱内痕量的氧气反应(离子阱内真空度为  $1.17 \times 10^{-3}$  Pa). 其他参数采用 LTQ-MS 系统自动优化. 除特别说明者外, 所有质谱记录时间为 1.0 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HOUO<sub>2</sub>OH 负离子的串联质谱制备和表征

在负电压电喷雾中, 醋酸铀酰易与醋酸形成带一个电荷的  $[\text{UO}_2(\text{Ac})_2]_n\text{Ac}^-$  ( $n=1\sim5$ ,  $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COO}$ ) 配合物, 形成基峰离子  $m/z$  447, 如图 1 所示. 选择  $m/z$  447 为母离子, 进行 CID 实验, 母离子丢失少量  $\text{CO}_2$  得到  $m/z$  403, 通过丢失  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$  自由基获得碎片  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$  ( $m/z$  388), 即为醋酸铀酰自由基负离子, 如图 1 所示. 选择  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$  ( $m/z$  388) 离子为反应物, 通过串联质谱进行 CID 实验, 获得系列碎片

离子<sup>[16]</sup>, 其解离途径如图 2 所示. 反应中获得的不同碎片, 均可以选择出来进行结构鉴定和化学反应. 其中二甲基醋酸铀酰离子( $m/z$  344)不会丢失  $\text{CO}_2$  得到双甲基铀酰离子, 表明  $\text{CH}_3\text{U}(\text{O}_2)\text{CH}_3$  负离子不稳定, 但羟基甲基铀酰离子( $m/z$  302)等可以与水等进行复分解反应<sup>[16]</sup>. 限于篇幅, 本文仅讨论双羟基铀酰离子( $m/z$  304)与氧气生成  $\text{UO}_5$  的反应.

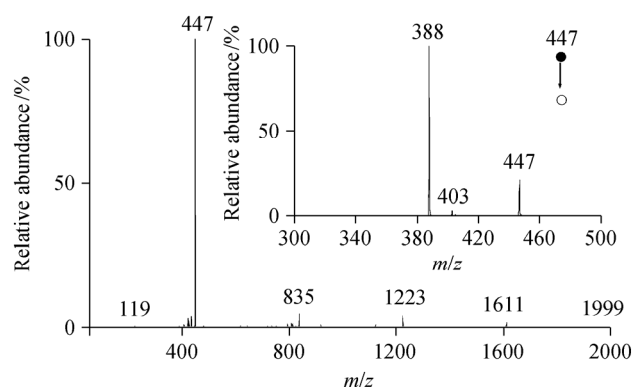


图 1 醋酸铀酰水溶液的电喷雾一级质谱图

Figure 1 Electrospray ionization mass spectrum of uranyl acetate in water solution

Inset: MS/MS spectrum of ions of  $m/z$  447

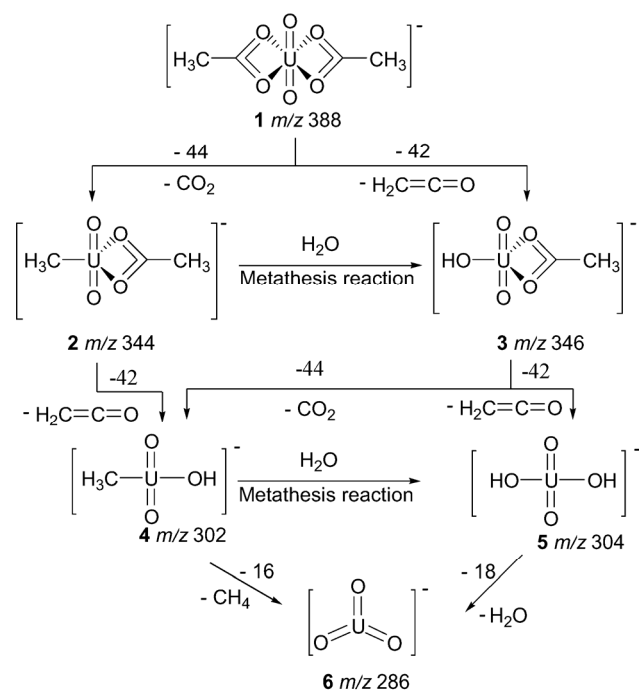


图 2  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$  的裂解途径及化学反应

Figure 2 Fragmentation pathways and chemical reactions of fragments of  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$

### 2.2 $\text{UO}_5$ 负离子的生成和表征

由于气相中消除了通常凝聚相中遇到的溶剂效应

影响, 在  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子( $m/z$  304)与氦气以 30% 能量碰撞进行 CID 时, 母离子脱水生成  $\text{UO}_3$  负离子, 表明  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子在  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  域形成电荷中心, 脱去水分子后电荷中心保持不变, 电子仍然能够分布在较大空间, 所以得到的  $\text{UO}_3$  负离子十分稳定. 如果选择  $m/z$  304 后施加 0% 的碰撞能量, 当反应时间大于 30 ms 时, 则可以观测到一定丰度的  $m/z$  336, 318 和低强度的  $m/z$  322. 如果增加反应时间为 3000 ms, 同时将氧气引入离子阱中, 使离子阱内氧气分压达到  $1.17 \times 10^{-3}$  Pa, 则在质谱中观测到高丰度的  $m/z$  336, 318 和较弱的  $m/z$  322 (如图 3 所示), 这主要是因为增加了离子阱内氧气的浓度以及延长了  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子与  $\text{O}_2$  的反应时间. CID 串联质谱研究表明, 虽然  $m/z$  336 离子比较稳定, 即较易于形成, 但是仍然能够自发地分解成为更加稳定的  $m/z$  318; 如果在 40% 碰撞能量作用下,  $m/z$  336 离子能够在数毫秒内全部转化为稳定的  $\text{UO}_5$  负离子.  $\text{UO}_5$  负离子非常稳定, 能够在低碰撞能量下稳定存在 10 s 以上; 但是, 当 CID 能量超过 50% 时,  $\text{UO}_5$  负离子可继续分裂成碎片离子  $m/z$  286 和少量  $m/z$  270, 分别通过释放 2 或 3 个 O 原子生成  $\text{UO}_3$  或  $\text{UO}_2$  负离子. 由此推测  $\text{UO}_5$  负离子结构可能为三角双锥结构(如图 4 中 8 所示), 而  $\text{HOUO}_4\text{OH}$  离子的结构则可能如图 4 中 7 所示. 但是, 其精确的结构还有待于进行深入研究后才可以确定.  $\text{UO}_5$  中氧的含量(元素比)达到 5/6, 是众多已知金属氧化物中氧含量较高的化合物之一. 初步实验数据表明,  $\text{UO}_5$  能够在一定条件下释放出其中的 O, 这些性质可能在新材料和新能源的开发中得到应用. 此外, 实验发现图 2 中所示的  $m/z$  322 离子经 CID 后又得到  $m/z$  304 离子, 结合当时的实验条件分析, 该离子可能为  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子加合一个水分子形成的产物. 该水分子能够在低 CID 能量作用下丢失, 表明水分子与  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子的结

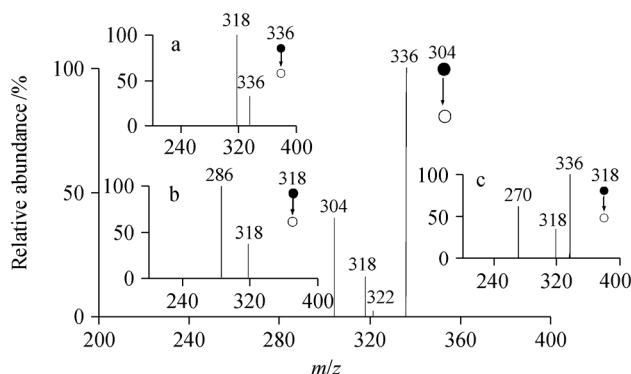


图 3  $\text{UO}_5$  离子的气相制备

Figure 3 Preparation of  $\text{UO}_5$  in the gas-phase

(a) Mass spectrum of ions of  $m/z$  336; (b) Mass spectrum of ions of  $m/z$  318 at 50% collision energy; (c) Mass spectrum of ions of  $m/z$  318 at 0% collision energy

合并不牢固, 没有形成有效的化学键. 因此, 从该反应的总效果来看, 实际上是  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子与  $\text{O}_2$  发生反应, 经过比较稳定的  $\text{HOUO}_4\text{OH}$  负离子过渡态, 再丢失水分子生成  $\text{UO}_5$ , 反应过程如图 4 所示. 文献调研表明国际上尚未对  $\text{UO}_5$  化合物进行过报道.

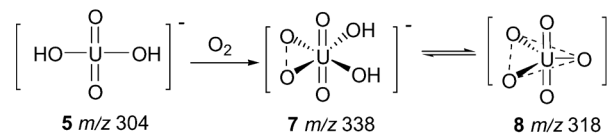


图 4 离子-分子反应生成  $\text{UO}_5$  的可能过程

Figure 4 Proposed equation summarizing the ion/molecule reaction to generate  $\text{UO}_5$  anions

### 2.3 $\text{UO}_5$ 生成条件的影响及可能机理

当不人为添加氧气到离子阱内时, 由于离子阱与大气直接相连, 仍然有少部分空气中的氧气能够存在离子阱中(离子阱内真空度为  $1.17 \times 10^{-5}$  Pa). 根据氧气在空气中的比例推算, 此时离子阱内氧气分压不大于  $0.25 \times 10^{-3}$  Pa. 从质谱进样口通入纯净氧气至离子阱时  $\text{UO}_5$  的信号( $m/z$  318)显著增强, 比未通入氧气增强 11 倍. 此时, 如果保持母离子  $m/z$  304 ( $\text{HOUO}_2\text{OH}$ ) 的碰撞能量为 0%, 改变离子的反应时间, 每次增加 1000 ms, 系统考察了离子反应时间对  $m/z$  318 和 336 的信号强度与母离子  $m/z$  304 的比值的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 当反应时间为 1 ms 时, 离子  $m/z$  304 为基峰,  $m/z$  318 和 336 的信号丰度很低, 反应时间延长为 2000 ms 时,  $m/z$  318 和 336 离子的信号丰度都明显提高了, 表明在此条件下  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  离子不会发生碎裂, 而是与  $\text{O}_2$  发生离子-分子反应. 336/318 信号比(即离子  $m/z$  336 与离子  $m/z$  318 相对强度比)随离子反应时间延长显著增强[如图 5(a)所示], 随着反应时间从 1 ms 到 8000 ms 336/304 信号比逐渐增大至 3.6, 在 9000 ms 下降至 1.8, 这可能因为反应时间太长部分离子在离子阱内转化为  $\text{UO}_5$  了. 336/304 信号比比 318/304 信号比高, 即 336/318 信号比是随反应时间增长而增大的, 这可能是因为  $\text{UO}_5$  离子与离子阱内水分子结合转化为  $m/z$  336 了, 即  $\text{UO}_5$  与  $\text{H}_2\text{O}$  逆向反应生成了  $\text{HOUO}_2(\text{O}_2)\text{OH}$  ( $m/z$  336), 反应如图 4 所示. 318/304 信号比在 1 ms 到 9000 ms 变化不是十分明显, 表明由  $\text{HOUO}_2\text{OH}$  负离子生成  $\text{UO}_5$  离子的整个过程能够比较平稳地进行. 如果选择母离子  $m/z$  304 的反应时间为 30 ms, 逐渐增加离子的碰撞能量, 结果发现随着碰撞能量的增加, 母离子  $m/z$  304 难以与  $\text{O}_2$  反应, 而是直接丢失  $\text{H}_2\text{O}$  后形成碎片离子  $m/z$  286. 如果同时延长反应时间达 2000 ms 并增加碰撞能量至 30%, 则可同时观测到  $m/z$  286, 304, 318, 336[如图 5(b)所示].

这些同时出现的碎片表明在此条件下母离子既能够与  $O_2$  反应, 也能够直接分解.

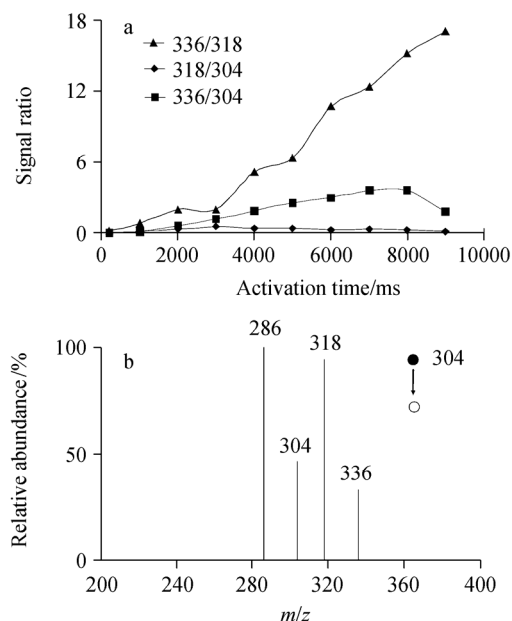


图5 生成条件对  $UO_5$  负离子生成的影响

Figure 5 Effects of working conditions on the preparation of  $UO_5$  anions

(a) Correlation of the reaction time and the signal ratios of different species; (b) mass spectrum of ions of  $m/z$  304 recorded using 30% collision energy and 2000 ms reaction time

实验表明  $HOUO_2OH$  负离子与  $O_2$  的反应和  $HOUO_2OH$  负离子的碎裂是一个可以通过选择碰撞能量和反应时间来进行控制的反应. 在串联质谱中进行碰撞诱导解离时, 一般通过电场来操纵带电粒子, 使带电粒子与小尺寸的中性分子(如氦分子)进行碰撞. 由于相对于多原子离子而言氦分子很小, 单次碰撞仅能够传递部分能量给多原子离子的某个部分(如原子或基团), 然后再将这些能量分散到整个多原子体系中. 在真空中, 维系离子化学结构的基本形式是化学键, 也可以用电子云来进行形象的描述. 当多原子离子体系的能量增加时, 电子云的分布半径( $r$ )将发生变化, 当  $r$  大于某个阈值  $r_{decomposition}$  时, 多原子离子解体, 原子之间重新组合, 对于原来的母离子而言, 其结果是发生了碰撞诱导解离作用; 如果  $r$  大于多原子离子体系基态时电子云的半径  $r_{inert}$ , 但是小于  $r_{decomposition}$ , 则多原子离子不解体, 但是电子云的分布半径和局部密度均可能发生变化, 即反应活性增加. 此时, 如果有合适的电子云受体在该多原子离子附近出现, 则有可能被俘获而形成新离子, 并且可能受受体的影响而重新分布, 甚至形成新的化学键. 在本实验中, 气相中连续的低能量碰撞将小部分能量传递到  $HOUO_2OH$  负离子上, 促使其电子云分布发生变化,

反应活性增加但不发生解离, 因此随着时间的增加能够显著地观测到该负离子与氧气反应后形成的产物; 当碰撞能量增加时, 虽然碰撞时间较短(如 30 ms), 仍然能够引起局部电子云的急剧变化, 导致负离子的解离而难以发生反应. 实验观测到在一定条件下, 如较长的反应时间(2000 ms)和较高的碰撞能(30%)作用下, 能够同时观测到母离子  $HOUO_2OH$  与氧气进行反应和本身解离后的产物. 这也表明这两个反应是相互竞争的反应, 能够在一定的条件下同时发生. 但是, 一旦与  $O_2$  发生反应, 则形成较稳定的化合物, 这是因为  $O_2$  具有一孤对电子, 可与 U 的空轨道配位, 而且 O 的电负性大, 能够吸引电子云, 使得原本活跃的电子云迅速朝 O 移动, 并重新分配; 此外, U 的  $Z^2/r$  较大且是非惰性元素电子构型, 在形成配合物时, 有很强的极化作用, 使配位键逐步向共价键过渡, 所以形成的  $UO_5$  很稳定. 显然, 研究结果表明如果通过碰撞对粒子中的电子云进行操控, 则可催化某些反应的发生, 甚至可用于设计新的化学反应.

### 3 结论

利用醋酸铀酰在电喷雾多级质谱丢失  $CO_2$  或  $CH_2CO$  得到的  $HOUO_2OH$  负离子为原料, 在气相中生成了  $UO_5$  新化合物, 并且对其结构进行了串联质谱表征. 研究了反应时间与碰撞能量对反应产物的影响, 表明可以通过控制碰撞能量来调节反应物电子云的分布特性, 从而促进某些化学反应. 初步实验表明  $UO_5$  负离子虽然能够在施加能量的情况下释放氧, 但其结构相对稳定, 能够在气相中稳定存在. 但是,  $UO_5$  负离子的结构和其他物理化学性质还有待于结合量化计算和系统实验进行深入研究. 利用质谱学方法原理进行新化合物的合成是一个正在发展中的前沿研究领域, 还有待于进行系统深入的研究. 目前, 多级串联质谱仪器比较昂贵, 现有方法本身也还难以在生产上进行大量制备. 但质谱方法合成中样品耗量(微克级)非常少, 可以节省大量试剂, 减少污染; 同时, 气相中离子-分子反应可以去除溶剂的影响, 对化学反应机理的研究以及新化合物的合成具有重要的意义, 甚至可设计新的化学反应以合成某些通常状况下难以生成的物质.

### References

- Huang, X.; Song, F.-R.; Liu, Z.-Q.; Liu, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1059 (in Chinese). (黄鑫, 宋凤瑞, 刘志强, 刘淑莹, 化学学报, **2008**, *66*, 1059.)
- Peng, S.-Y.; Huang, X.; Chen, J.-H.; Yang, Y.-M.; Shen, J.-H. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2883 (in Chinese).

- (彭蜀莹, 黄鑫, 陈俊华, 杨一鸣, 沈建华, 化学学报, **2007**, *65*, 2883.)
- 3 Li, Z.-L.; Liu, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 495 (in Chinese).  
(李智立, 刘淑莹, 化学学报, **1998**, *56*, 495.)
- 4 Ephritikhine, M. *New J. Chem.* **1992**, *16*, 451.
- 5 Gibson, J. K.; Marcalo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 776.
- 6 Groenewold, G. S.; Gianotto, A. K.; Cossel, K. C.; Stipdonk, M. J. V.; Moore, D. T.; Polfer, N.; Oomens, J.; Jong, W. A. D.; Visscher, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4802.
- 7 Scuderi, D.; Paladini, A.; Satta, M.; Catone, D.; Filipi, A.; Piccirillo, S.; Lagana, A.; Speranza, M.; Giardini Guidoni, A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *223*, 159.
- 8 Petrie, S. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 2006.
- 9 Wang, H.-Y.; Guo, Y.-L.; Zhang, L.; An, D.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 974 (in Chinese).  
(王昊阳, 郭寅龙, 张亮, 安登魁, 有机化学, **2002**, *22*, 974.)
- 10 Connell, C. J.; Glish, G. L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 81.
- 11 Murrell, J.; Despeyroux, D.; Lammert, S. A.; Stephenson, J. L. Jr.; Goeringer, D. E. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 785.
- 12 Bowen, R. D. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 364.
- 13 Palmer, P. T.; Limero, T. F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *270*, 62.
- 14 Plass, W. R.; Cooks, R. G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 1348.
- 15 McLuckey, S. A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, *3*, 599.
- 16 Hu, B.; Chen, L.-H.; Huan, Y.-F.; Zhang, X.; Li, M.; Liang, H.-Z.; Chen, H.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 912 (in Chinese).  
(胡斌, 陈兰慧, 郇延富, 张燮, 李明, 梁华正, 陈焕文, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 912.)

(A0807246 Li, L.; Lu, Z.)