

微液滴中 N,N -二甲基苯胺类化合物的氧化行为研究

李晶铃¹, 张小平¹, 胡平花¹, 郑明钰¹, 张兴磊¹,
胡丽云², 苏蕊², 陈焕文^{1,3}

(1. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

3. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

摘要: 小尺寸、高电场的微液滴具有独特的化学性质, 可以加速化学反应或实现液相中一些无法进行的反应。本文基于微液滴的化学特点, 搭建了微液滴喷雾质谱平台, 研究 N,N -二甲基苯胺(DMA)类化合物的氧化行为和裂解反应。利用微液滴在空气-水界面自发产生的超高电场, 使 DMA 类化合物发生氧化反应, 形成了丰富的、其他手段难以获得的高活性自由基阳离子(DMA⁺), 发现在整个微液滴反应中, DMA⁺ 占据主导地位, 引导其他氧化反应进行。另外, 通过改变 DMA 反应条件, 探究实验条件和取代基模式对产生 DMA⁺ 丰度和稳定性的影响, 结果表明, 对位有供电子基团有利于自由基阳离子的稳定。此外, DMA⁺ 解离后主要丢失氢自由基以及进一步发生甲基迁移反应丢失 HC≡N, 当 DMA 的对位连有供电子基团时, 会促进该迁移反应的发生。该研究有助于加深对水微滴化学促进氧化反应特性的理解, 有望将制备的高活性自由基阳离子等活性物种应用于化工或制药等领域。

关键词: 质谱; N,N -二甲基苯胺; 氧化反应; 自由基阳离子; 裂解机理

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)01-0174-09

doi: 10.7538/zpxb.2023.0055

Study on the Oxidation Behavior of N,N -Dimethylaniline Compounds in Microdroplets

LI Jing-ling¹, ZHANG Xiao-ping¹, HU Ping-hua¹, ZHENG Ming-yu¹,
ZHANG Xing-lei¹, HU Li-yun², SU Rui², CHEN Huan-wen^{1,3}

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,
East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China;

3. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: Microdroplets have many unique features such as small size and high electric field, therefore they can be accelerated to initiate chemical reactions and even promote

some reactions that cannot be carried out in liquid phase. *N,N*-Dimethylaniline (DMA) is commonly used in medicine as a raw material for the synthesis of pharmaceutical intermediates. At present, the study involving in the detection of DMA is mainly focused on quantitative detection, and there is few reports on oxidation reaction and gas phase dissociation reaction of DMA. In this paper, the oxidation behavior and dissociation reaction of DMA and related compounds were studied by microdroplet spray mass spectrometry and tandem mass spectrometry. It was found that the ultra-high electric field spontaneously generated by microdroplets at the air-water interface can enable the oxidation reaction of DMA and related compounds to form abundant radical cation $\text{DMA}^{\cdot+}$. By changing the reaction distance, carrier gas pressure, injection velocity, sample concentration and substituent groups, the influence of experimental conditions and substituent modes on the generation of $\text{DMA}^{\cdot+}$ was explored. The result showed that the presence of electron donor groups is benefit for the stability of radical cations. After the dissociation of $\text{DMA}^{\cdot+}$, the main product ions were generated by elimination of hydrogen radical and a successive elimination of $\text{HC}\equiv\text{N}$ *via* methyl migration reaction. In addition, when the electron-donating CH_3 group was connected with DMA, the intensity of related radical cation increased obviously, indicating that the electron-donating groups promoted the migration reaction. In conclusion, the stable transient intermediate $\text{DMA}^{\cdot+}$ that is difficult to prepare by other means, was obtained by microdroplet reaction in this study. This method is helpful to deepen the understanding of the chemical promoted oxidation reaction characteristics of water droplets and enriches the rearrangement reaction types of aniline compounds in gas phase dissociation. It is expected that the prepared active species such as high reactivity radical cations will be applied to chemical industry or pharmaceutical fields in the future.

Key words: mass spectrometry; *N,N*-dimethylaniline; oxidation reaction; radical cation; fragmentation mechanism

电喷雾质谱(ESI-MS)不仅是一种分析化合物的通用检测技术,还是研究分子结构、反应机理和动力学的强大工具^[1]。样品经电喷雾电离后通常产生加合离子,如 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 或 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 等准分子离子。然而,在特殊条件下还会产生自由基阳离子 $\text{M}^{\cdot+}$,如金属电极在高压条件下发生电化学氧化还原反应^[2-4],可利用该反应研究离子源开发、提高难电离化合物的电离效率以及蛋白质的相互作用等。最近有研究^[5-6]发现,即使不加高压,一些微液滴表面也存在电化学电池现象,可以产生电子、羟基自由基与水自由基阳离子等活性物种,并进一步诱导发生自发的氧化或还原反应。由于微滴反应的空气-水界面存在超高电场,可以形成羟基自由基和水自由基阳离子二聚体,该二聚体容易分解产生质子化水和羟基自由基等活性氧物

种^[4],进而促使其在微液滴中连续引发多种氧化反应^[7-9]。本课题组前期采用常压电晕放电电离质谱成功制备了高活性水自由基阳离子二聚体,并探究了其与 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等相互作用的机制与分析应用^[10-13]。

N,N-二甲基苯胺(DMA)在医学方面通常作为合成医药中间体的原料^[14],在食品方面可以用于合成香兰素^[15]。目前,DMA的研究主要集中在定量检测方面^[14,16],而对其氧化反应和气相解离反应机理的研究较少。Zare 课题组^[17]利用电化学质谱联用技术检测到了1种半衰期小于 $1\ \mu\text{s}$ 的瞬态中间体 $\text{DMA}^{\cdot+}$,该中间体的产生来自电化学氧化过程。张新星课题组^[18]探究了 $\text{DMA}^{\cdot+}$ 与吩恶嗪的 $\text{C}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 交叉偶联反应。

本文以微滴喷雾质谱和串联质谱技术为手

段,研究 DMA 类物质的氧化行为和裂解反应,同时考察不同实验条件和取代基模式对产生 DMA⁺ 的影响,并利用串联质谱技术探究 DMA⁺ 和质子化离子的解离反应。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电喷雾离子源(ESI):实验室自行研制搭建;LTQ-XL 型线性离子阱质谱(LTQ-MS)仪:美国 Finnigan 公司产品,配有 Xcalibur 数据处理系统。

甲醇、乙腈:均为色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司产品;*N,N*-二甲基苯胺、*N,N*-二乙基苯胺:上海百灵威有限公司产品;*N,N*-二甲基对甲苯胺、*N,N*-二甲基间羟基苯胺:上海阿拉丁生化科技有限公司产品; N_2 、He(纯度 > 99.999%):江西国腾气体有限公司产品;实验用去离子水:由东华理工大学质谱科学与仪器重点实验室提供。

1.2 反应装置操作

自行研制的微液滴反应装置示意图示于图 1,主要由 2 个通道组成,即样品通道 A 和气体通道 B。在样品通道 A 中,样品以 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 通过石英毛细管到达另一端;在气体通道 B 中, N_2 以一定的流速经过石英毛细管的上部,在石英毛细管尖端将样品溶液雾化成微液滴,在 N_2 的带动下,湿润的微液滴不断转移到毛细管尖端,形成的微液滴进入质谱在线分析检测。与电喷雾电离不同的是,该装置没有对溶液施加电压。在具体的实验过程中,需要对离子源参数进行优化以达到最佳检测效果,并调整位置使样品通道出来的微小液滴与质谱仪入

口保持在同一水平轴上。

1.3 质谱条件

线性离子阱质谱采用正离子检测模式,质量扫描范围 m/z 15~200。惰性气体气压、液体流速、样品浓度分别在 0.2~0.7 MPa、2~16 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、1~100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 之间优化;石英毛细管尖端与质谱仪入口之间的距离可以改变,并定义为反应距离,在 5~35 mm 之间优化。串联质谱分析时,离子的最大进入时间为 300 ms,母离子的隔离窗口宽度设定为 m/z 1.0,活化值 Q 为 0.25,碰撞活化时间为 30 ms,碰撞气体为氦气(纯度 99.999%),碰撞能量为 20%~30%,其他参数由 LTQ-Tune 软件系统自动优化,使目标离子的信号强度达到最佳。

1.4 电化学条件

在 CHI-660E 电化学工作站上进行线性扫描伏安(LSV)法实验,以直径 0.3 mm Pt 电极为工作电极,0.5 mm Pt 电极为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,扫描速率设置为 0.01 V/s。为测试氧化电位,用乙腈-甲醇(7:3, V/V)溶液分别制备 1 mmol/L *N,N*-二甲基苯胺、1 mmol/L *N,N*-二甲基对甲苯胺、1 mmol/L *N,N*-二甲基间羟基苯胺和 1 mmol/L *N,N*-二乙基苯胺溶液。

2 结果与讨论

2.1 *N,N*-二甲基苯胺的氧化行为与解离反应研究

以 DMA 为模型,使用注射泵将 DMA 样品溶液推进熔融石英毛细管中,该毛细管上方流经高压 N_2 ,将样品雾化为微小液滴。经质谱在线分析检测,可观测到基峰离子 DMA⁺ (m/z 121) 和低丰度离子 [DMA + H]⁺ (m/z 122),示于图 2a,与传统的电喷雾质谱实验结果(通常产生 [DMA + H]⁺) 不同。这主要是由于 DMA 形成的微液滴在外围自发产生了超高电场(~109 V/m),该电场使反应加速,去除了 DMA 中的电子形成 DMA⁺。有研究^[19]表明,微液滴表面可以充当电化学电池,而高电场产生的原因是由于带电离子选择性地分配到液滴表面,从而在液滴表面形成双层电离子,第 1 层是 OH⁻、HCO₃⁻ 等,第 2 层是带正电荷离子的积累。

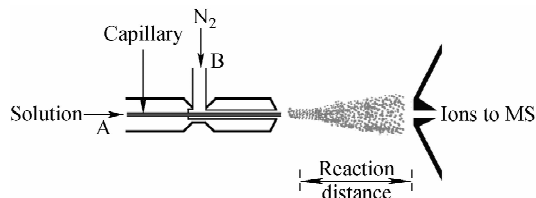
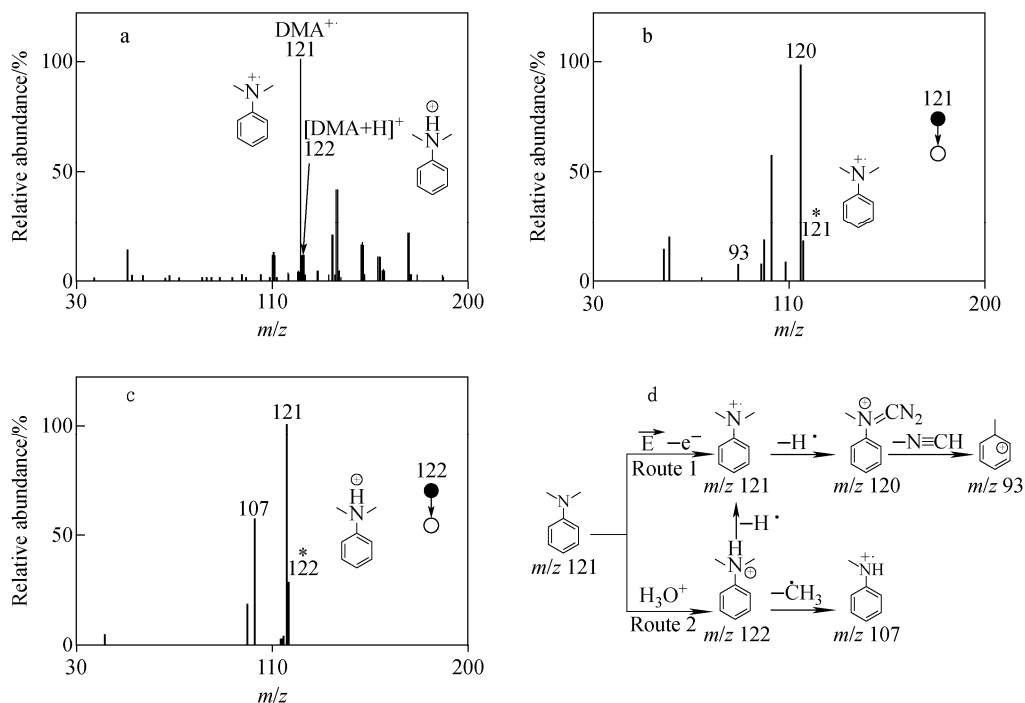


图 1 *N,N*-二甲基苯胺形成自由基离子的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the generation of *N,N*-dimethylaniline radical cations



注:a. DMA 的一级质谱图;b. $\text{DMA}^{\bullet+}$ 的二级质谱图;
c. $[\text{DMA}+\text{H}]^+$ 的二级质谱图;d. DMA 形成自由基阳离子和质子化离子的裂解反应过程

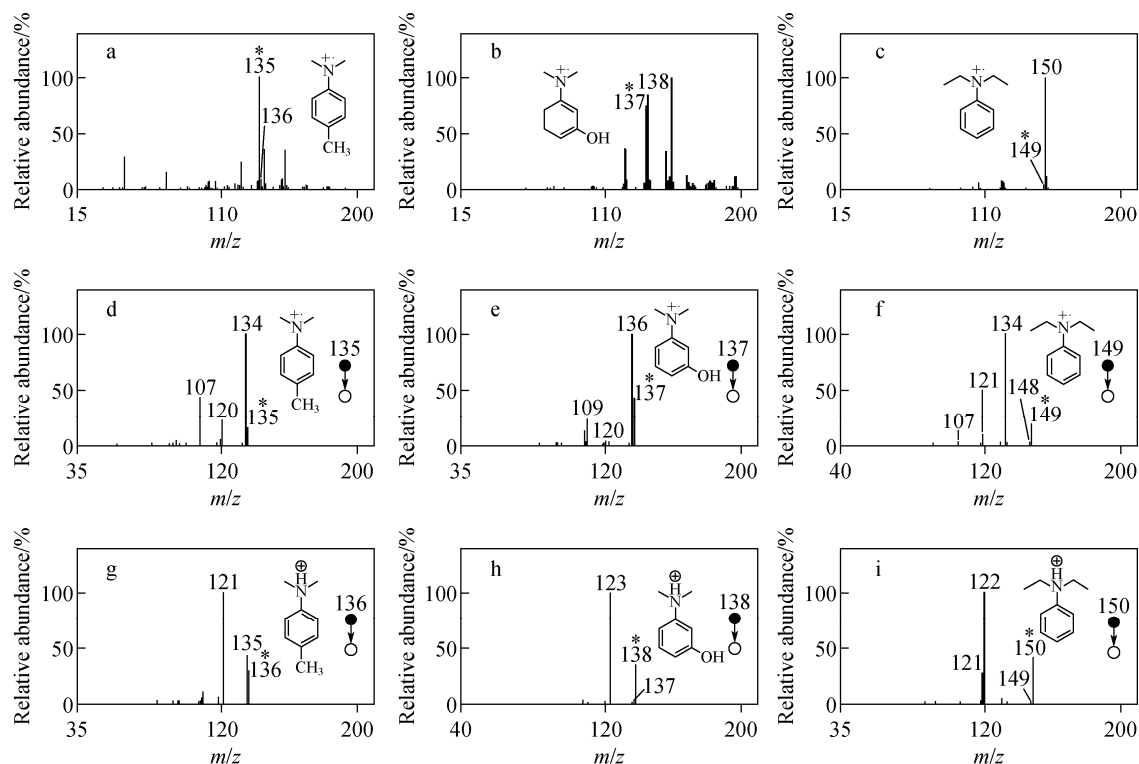
图 2 *N,N*-二甲基苯胺的氧化行为与裂解反应

Fig. 2 Oxidation behaviors and fragmentation processes of *N,N*-dimethylaniline

以 DMA 的氧化反应为例,讨论形成这些产物离子的机理过程。产生氧化反应的第一步是通过微液滴表面的超高电场从基底去除 1 个电子,形成自由基阳离子 m/z 121(图 2a)。在液态水中,1 个电子对底物的氧化需要一定的能量,因此会导致反应速度被限制。但在微液滴中,超高电场能够较好地克服这些能垒,加速反应,使物质被氧化形成大量的自由基阳离子^[20]。为探究自由基阳离子的解离反应,对 $\text{DMA}^{\bullet+}$ 进行串联质谱分析,结果示于图 2b。碎片离子 m/z 120 是由于丢失氢自由基形成共振稳定的芳香亚胺,其进一步发生甲基迁移反应,丢失 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 形成质子化甲苯 m/z 93,裂解反应过程示于图 2d。DMA 与质子化水分子发生质子转移反应形成低丰度的质子化离子 $[\text{DMA}+\text{H}]^+$ (m/z 122),其经过碰撞诱导解离主要产生 m/z 121、107 碎片离子,分别为丢失氢自由基和甲基自由基形成的 *N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子,以及丢失甲基自由基形成的 *N*-甲基苯胺自由基阳离子,示于图 2c,其裂解反应过程示于图 2d。

2.2 不同取代基对氧化行为与解离反应的影响

为进一步探究 *N,N*-二甲基苯胺类物质在水微滴化学中形成自由基阳离子的普适性,对 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺、3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺、*N,N*-二乙基苯胺等 3 种不同取代基官能团的 *N,N*-二甲基苯胺类物质进行研究。结果表明,不同取代基的 *N,N*-二甲基苯胺类物质与 *N,N*-二甲基苯胺有类似的规律,4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺、3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺和 *N,N*-二乙基苯胺在水微液滴中均形成了相应的自由基阳离子和质子化离子,分别为 m/z 135、136(图 3a), m/z 137、138(图 3b) 和 m/z 149、150(图 3c)。它们之间的显著差异在于自由基阳离子与质子化离子的相对丰度大小不一致,如,4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺的自由基阳离子丰度显著高于质子化离子,与 DMA 的行为完全一致;3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺的自由基阳离子丰度略低于质子化离子;而 *N,N*-二乙基苯胺的自由基阳离子丰度显著低于基峰质子化离子。产生这种现象的原因是,对位有甲基取代时,供电子效应明显,使自由基阳离子稳定



注: a. 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺的一级质谱图; b. 3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺的一级质谱图;
c. *N,N*-二乙基苯胺的一级质谱图; d. 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子的二级质谱图;
e. 3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子的二级质谱图; f. *N,N*-二乙基苯胺自由基阳离子的二级质谱图;
g. 质子化 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺的二级质谱图; h. 质子化 3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺的二级质谱图;
i. 质子化 *N,N*-二乙基苯胺的二级质谱图; 图中的结构与标有星号的离子相对应

图 3 不同取代基 *N,N*-二甲基苯胺衍生物的质谱图

Fig. 3 MS spectra of *N,N*-dimethylaniline derivatives containing different substituent groups

而形成较高丰度;当间位有羟基取代基时,供电能力减弱,导致形成的自由基阳离子丰度略低于质子化离子;当氮原子上的甲基被乙基替换时,较难形成自由基阳离子,可能是因为空间位阻增大不利于自由基阳离子的稳定。

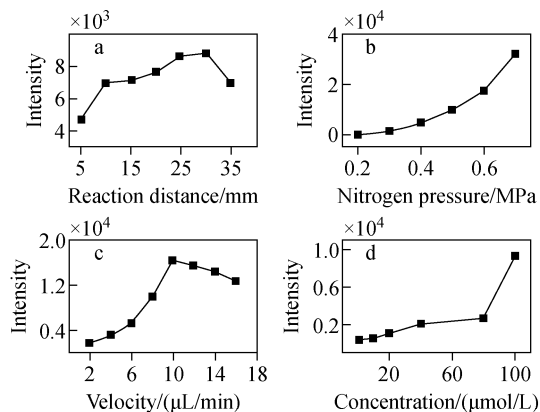
串联质谱可以为物质结构解析提供丰富的碎片数据,相当于一个小型的“气相化学实验室”。在气相化学实验中经常会观测到许多重排反应,如负氢迁移^[21]、苄基阳离子迁移^[22]、磺酰阳离子迁移^[23]、硫迁移^[24]、卤素迁移^[25-26]、甲基迁移^[27-28]等。含不同取代基模式的 *N,N*-二甲基苯胺类似物的自由基阳离子的解离行为与 DMA 自由基阳离子的解离行为一致,串联质谱数据示于图 3d~3i。如,通过分析 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子(m/z 135 \rightarrow)、3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子(m/z 137 \rightarrow)、*N,N*-二乙基苯胺自由基阳离子(m/z

149 \rightarrow)的串联质谱数据,它们均分别丢失氢自由基形成相应的共振芳香亚胺产物离子 m/z 134(图 3d)、 m/z 136(图 3e)和 m/z 148(图 3f),并分别进一步发生甲基迁移、甲基迁移、乙基迁移反应丢失 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 、 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ 分子,形成质子化二甲苯(m/z 107)、质子化间羟基甲苯(m/z 109)和质子化二甲苯(m/z 107)。从质谱数据可以发现,供电子基团能够促进甲基迁移反应的发生。3 种不同取代基模式 *N,N*-二甲基苯胺类物质的质子化离子经碰撞诱导解离后,主要分别产生丢失氢自由基与相应的甲基/乙基自由基后的碎片离子,示于图 3g~3i,解离模式与 DMA 一致。

2.3 *N,N*-二甲基苯胺发生氧化反应的条件优化

以 *N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子 m/z 121 信号强度为目标,对反应距离、 N_2 气压、样品流速、样品浓度等条件进行优化。选择反应

距离为 5、10、15、20、25、30、35 mm, 分别将样品注入质谱仪进行检测。结果表明, 随着反应距离的增加, 目标离子 m/z 121 的信号强度呈先增高后降低的趋势; 当反应距离达到 30 mm 时, 目标离子的信号强度最高, 示于图 4a。这是因为当喷嘴与质谱仪入口之间的距离过远时, 微滴无法完全到达。因此, 选择反应距离 30 mm。



注: a. 反应距离; b. N_2 气压; c. 样品流速; d. 样品浓度

图 4 实验参数对 *N,N*-二甲基苯胺自由基阳离子产物强度的影响
Fig. 4 Effects of experimental parameters on the strength of *N,N*-dimethylaniline radical cationic products

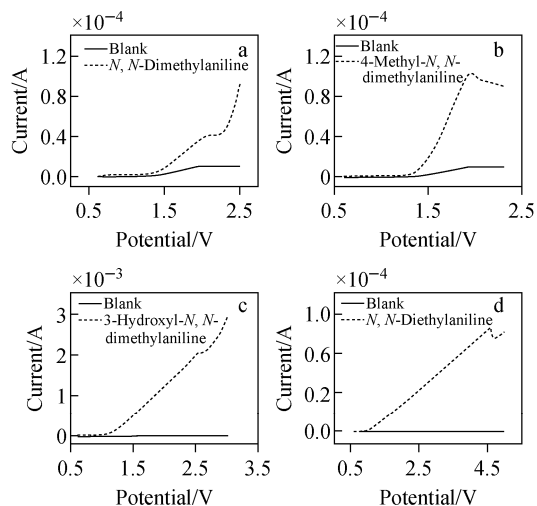
$\text{DMA}^{+\cdot}$ 的产生与 N_2 气压密切相关, 在自制离子源可以承受的气压范围内, 选择 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 MPa 进行实验。结果表明, 随着 N_2 气压的增加, m/z 121 离子丰度逐渐增强, 示于图 4b。这可能是由于气压越高, 微滴分离速度越快, 并将微滴尺寸变得更小。综合考虑安全、气体价格等因素, 选择 N_2 气压为 0.6 MPa。

为了获得高丰度的 $\text{DMA}^{+\cdot}$, 进一步对样品流速 2、4、6、8、10、12、14、16 $\mu\text{L}/\text{min}$ 进行优化。结果发现, 随着样品流速的增大, 目标离子信号呈先升高后降低的趋势; 当流速过高时, 雾化效率降低, 微滴尺寸变大, 使信号强度降低。在 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时, m/z 121 离子丰度最优, 示于图 4c。由于质谱进样浓度不宜过高, 因此选择 1、10、20、40、80、100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 对 m/z 121 进行实验, 结果示于图 4d。可见, 随着浓度的增加,

m/z 121 的信号强度呈上升趋势, 在 100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 时, 目标离子的信号强度达到最高, 可能是样品浓度越高, 分子间的接触越密集, 更容易形成 $\text{DMA}^{+\cdot}$ 。综上所述, 选择反应距离 30 mm, N_2 气压 0.6 MPa, 样品流速 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 样品浓度 100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 进行实验。

2.4 电化学实验测试

为探究含不同取代基模式的 *N,N*-二甲基苯胺类物质产生自由基阳离子和质子化离子丰度差异变化的原因, 对这些物质进行电化学实验测试, 结果示于图 5 和表 1。可以发现, 可将微液滴表面作为电化学电池, DMA 和 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺的氧化势低于 OH^- 的氧化势, 因此该类物质容易失去电子而被氧化为自由基阳离子, 示于图 5a、5b。3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺的氧化势略低于 OH^- 的氧化势, 示于图 5c, 因此可以失去电子而被氧化成自由基阳离子, 但比 DMA 困难。而 *N,N*-二乙基苯胺的氧化势远高于 OH^- , 示于图 5d, 因此底物不容易失去电子, 在电场中难以被氧化形成高丰度的自由基阳离子。该电化学实验结果与质谱微液滴反应的结果一致。



注: a. *N,N*-二甲基苯胺; b. 4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺; c. 3-羟基-*N,N*-二甲基苯胺; d. *N,N*-二乙基苯胺

图 5 不同取代基模式的 *N,N*-二甲基苯胺类物质的线性扫描伏安图

Fig. 5 Linear sweep voltammetry of *N,N*-dimethylanilines with different substituent groups

表1 线性扫描伏安法测定 OH^- 与底物的氧化电位Table 1 Determination of oxidation potentials of OH^- and substrates by linear sweep voltammetry

底物 Substrate	氧化电位 Oxidation potential/V
OH^-	2.72
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	2.0
4-甲基- <i>N,N</i> -二甲基苯胺	1.9
3-羟基- <i>N,N</i> -二甲基苯胺	2.5
<i>N,N</i> -二乙基苯胺	4.5

3 结论

本文以微滴喷雾质谱和串联质谱技术研究 DMA 及其衍生物的氧化行为和裂解反应。结果表明,利用微液滴在空气-水界面自发产生的超高电场可以使 DMA 及其衍生物发生氧化反应,形成丰富的自由基阳离子。产生该现象的原因是,由于 DMA 的氧化势低于 OH^- ,因此可以失去电子发生氧化反应而产生 DMA^+ 。通过改变反应距离、载气气压、进样流速、样品浓度等参数,探究实验条件对产生 DMA^+ 的影响。同时,考察了不同取代基模式对 DMA^+ 的影响,发现对位存在供电子基团有利于自由基阳离子的稳定。进一步通过串联质谱技术探究 DMA^+ 和 $[\text{DMA} + \text{H}]^+$ 的裂解行为,发现 DMA^+ 解离后主要丢失氢自由基以及进一步发生甲基迁移反应丢失 $\text{HC}\equiv\text{N}$,当 DMA 的对位连接供电子基团时,会促进该迁移反应发生; $[\text{DMA} + \text{H}]^+$ 解离后主要分别产生丢失氢自由基与相应的甲基/乙基自由基形成的碎片离子。该研究有助于加深对水微滴化学促进氧化反应特性的理解,丰富了苯胺类化合物在气相解离中的重排反应类型。

参考文献:

[1] GRONERT S. Mass spectrometric studies of organic ion/molecule reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101: 329-360.

[2] 裴继影,侯壮豪. 质谱电喷雾离子源中电化学与电晕放电氧化还原反应的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(12): 1 508-1 513.

PEI Jiying, HOU Zhuanghao. Research progress on electrochemistry-induced and corona dis-

charge-induced redox reactions in electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2018, 37(12): 1 508-1 513(in Chinese).

- [3] 张小平,钟达财,陈宏汉,陈焕文. 电喷雾萃取电离-串联质谱中 *N,N*-二甲基苯胺类化合物的特征碎裂反应[J]. *质谱学报*, 2020, 41(6): 529-534.
- ZHANG Xiaoping, ZHONG Dacai, CHEN Honghan, CHEN Huanwen. Characteristic fragmentation behavior of *N,N*-diethylaniline compounds by extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(6): 529-534(in Chinese).
- [4] 杨国平,吴小峰,黄科科,刘坤,陈焕文,冯守华. 调控纳微尺度分子组装的装置[J]. *质谱学报*, 2020, 41(2): 191-200.
- YANG Guoping, WU Xiaofeng, HUANG Keke, LIU Kun, CHEN Huanwen, FENG Shouhua. Instrumentation for nanoscale molecular assembly [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(2): 191-200(in Chinese).
- [5] ZHANG X, BARRAZA K M, UPTON K T, BEAUCHAMP J L. Time resolved study of hydroxyl radical oxidation of oleic acid at the air-water interface[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 683: 76-82.
- [6] 李可,范丽晶,米东伯,高校飞,陈焕文. 气相水二聚体自由基阳离子结构的质谱研究[J]. *质谱学报*, 2021, 42(6): 1 139-1 144.
- LI Ke, FAN Lijing, MI Dongbo, GAO Xiaofei, CHEN Huanwen. Study on the gas-phase structure of water dimer radical cation using mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(6): 1 139-1 144(in Chinese).
- [7] XING D, MENG Y, YUAN X, JIN S, SONG X, ZARE R N, ZHANG X. Capture of hydroxyl radicals by hydronium cations in water microdroplets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(33): e202207587.
- [8] QIU L, PSIMOS M D, COOKS R G. Spontaneous oxidation of aromatic sulfones to sulfonic acids in microdroplets[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2022, 33(8): 1 362-1 367.

- [9] 梁驰予,张新星. 芳香醛在微液滴中的自发氧化和水合及其在大气中的潜在意义[J]. 质谱学报, 2023, 44(2): 242-250.
LIANG Chiyu, ZHANG Xinxing. Spontaneous oxidation and hydration of aromatic aldehydes in microdroplets and its atmospheric implications [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(2): 242-250(in Chinese).
- [10] WANG M, GAO X F, SU R, HE P, CHENG Y Y, LI K, MI D, ZHANG X, ZZHANG X, CHEN H, COOKS R G. Abundant production of reactive water radical cations under ambient conditions[J]. CCS Chemistry, 2022, 4(4): 3 559-3 566.
- [11] ZHANG X P, REN X, ZHONG Y, CHINGIN K, CHEN H W. Rapid and sensitive detection of acetone in exhaled breath through the ambient reaction with water radical cations[J]. Analyst, 2021, 146(16): 5 037-5 044.
- [12] ZHANG X, REN X, CHINGIN K, XU J, YAN X, CHEN H. Mass spectrometry distinguishing C=C location and *cis/trans* isomers: a strategy initiated by water radical cations[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1 139: 146-154.
- [13] 高校飞,程金财,肖闪. 二硫-水自由基阳离子复合物中二中心三电子键的质谱研究[J]. 质谱学报, 2022, 43(4): 438-445.
GAO Xiaofei, CHENG Jincai, XIAO Shan. Mass spectrometric study of two-center three-electron bond in disulfide-water radical cation complexes[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(4): 438-445(in Chinese).
- [14] 张云峰,钱建钦,王建. HPLC-MS/MS法分析氟胞嘧啶中痕量基因毒性杂质 *N,N*-二甲基苯胺[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(2): 265-271.
ZHANG Yunfeng, QIAN Jianqin, WANG Jian. Determination of trace level of genotoxic impurity *N,N*-dimethylaniline in flucytosine by HPLC-MS/MS[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2017, 37(2): 265-271(in Chinese).
- [15] SAYONNET E, GTAU E, GRELLIER S, DEFOT B, CRAMAIL H. Divanillin-based epoxy precursors as DGEBA substitutes for biobased epoxy thermosets[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 6(8): 11 008-11 017.
- [16] 仇小丹,张雪,白玉. 实时直接分析质谱在环境污染
- 污染物筛查中的应用进展[J]. 质谱学报, 2023, 43(2): 146-157.
QIU Xiaodan, ZHANG Xue, BAI Yu. Application of direct analysis in real time mass spectrometry in environmental pollutant screening[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 43(2): 146-157(in Chinese).
- [17] BROWN T A, CHEN H, ZARE R N. Detection of the short-lived radical cation intermediate in the electrooxidation of *N,N*-dimethylaniline by mass spectrometry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(38): 11 183-11 185.
- [18] ZHANG D, YUAN X, GONG C, ZHANG X. High electric field on water microdroplets catalyzes spontaneous and ultrafast oxidative C-H/N-H cross-coupling[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(35): 16 184-16 190.
- [19] HAO H, LEVEN I, HEAD-GORDON T. Can electric fields drive chemistry for an aqueous microdroplet? [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 280.
- [20] ZHAO L, SONG X, GONG C, ZHANG D, WANG R, ZARE R N, ZHANG X. Sprayed water microdroplets containing dissolved pyridine spontaneously generate pyridyl anions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022, 119(12): e2200991119.
- [21] YAO L, CHAI Y, SUN C, PAN Y. Competitive proton and hydride transfer reactions via ion-neutral complexes; fragmentation of deprotonated benzyl *N*-phenylcarbamates in mass spectrometry [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2015, 50(2): 364-370.
- [22] SUN H, CHAI Y, PAN Y. Dissociative benzyl cation transfer versus proton transfer: loss of benzene from protonated *N*-benzylaniline[J]. Journal of Organic Chemistry, 2012, 77(16): 7 098-8 102.
- [23] WANG S, DONG C, YU L, GOU C, JIANG K. Dissociation of protonated *N*-(3-phenyl-2H-chromen-2-ylidene)-benzenesulfonamide in the gas phase; cyclization via sulfonyl cation transfer [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2016, 30(1): 95-100.
- [24] ZHANG X, CHEN H, JI Y, JIANG K, CHEN H. Sulfur transfer versus phenyl ring transfer in

- the gas phase; sequential loss of CH_3OH and $\text{CH}_3\text{O}-\text{P}=\text{O}$ from protonated phosphorothioates [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2019, 30(3): 459-467.
- [25] ZHANG X, CHENG S. Intramolecular halogen atom coordinated H transfer via ion-neutral complex in the gas phase dissociation of protonated dichlorvos derivatives[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28(10): 2 246-2 254.
- [26] LEI Y T, LU Y, ZHANG T C, QI Y, LU Y F. Rapid screening of testosterone in the aquatic environment using direct analysis in real-time (DART) mass spectrometry[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(12): 1-7.
- [27] REN X, ZHANG X, WANG Y F, CAO J Y, CHENG Y Y, FEN S H, CHEN H W. Intra-molecular and intermolecular methyl migration of fenthion studied by electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(4): 358-364.
- [28] 任响, 张小平, 王雨芬, 曹静瑜, 程媛媛, 冯守华, 陈焕文. 倍硫磷的甲基在分子内和分子间迁移的质谱研究[J]. *化学学报*, 2019, 77(4): 358-364.
- REN Xiang, ZHANG Xiaoping, WANG Yufen, CAO Jingyu, CHENG Yuanyuan, FENG Shouhua, CHEN Huanwen. Intramolecular and intermolecular methyl migration of fenthion studied by electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(4): 358-364 (in Chinese).
- (收稿日期:2023-05-15;修回日期:2023-06-26)