

# 环钯化二茂铁亚胺-膦配合物的电喷雾离子阱质谱研究

于阿娟, 韦 堃, 吴养洁

(郑州大学化学系, 河南省化学生物与有机化学重点实验室, 河南省高校应用化学重点实验室, 郑州 450052)

**摘要** 采用电喷雾离子阱质谱法(ESI-MS)对10种环钯化二茂铁亚胺-膦配合物的质谱特征进行了研究, 获得了其结构碎片信息, 对其质谱裂解途径进行了解析. 结果表明, 在正离子检测方式下可以得到强的准分子离子峰 $[M-Cl]^+$ 簇, 它们的(+ ) ESI-MS $^n$  ( $n=1\sim 3$ ) 质谱主要产生碳-膦键断裂的碎片, 同时也能观察到Pd-P或Pd-C键的断裂, 这些特征为此类化合物及其结构类似物的结构推断提供了依据.

**关键词** 环钯化二茂铁亚胺-膦配合物; 电喷雾离子阱质谱; 裂解机理

中图分类号 O626; O657.63

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0881-04

由于环钯化合物是催化生成C—C键和C-杂原子键偶联反应的有效催化剂之一<sup>[1~11]</sup>, 因此已有形式多样的含氮、磷、硫等配位基团的环钯化合物的合成报道, 并广泛地用于催化Suzuki等反应<sup>[12~17]</sup>. 近期, 本实验室将有机膦配体引入环钯化二茂铁亚胺, 合成了10种环钯化二茂铁亚胺-膦配合物. 本文分析和讨论了它们的质谱裂解规律, 并对断裂产生的碎片进行较为详细的解析, 其结果将有助于阐明此类化合物的结构与性能, 在可能的情况下, 为环钯化合物催化Heck反应的机理提供佐证.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 Series LC/MSD Trap XCT液质联用仪, 美国Agilent公司, 含电喷雾离子化源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)与LC/MSD Trap Software 5.3数据处理系统, 并配有直接进样所用的注射泵和1.0 mL进样器, 具有“软电离”和扩展的多极离子阱质谱功能.

环钯化二茂铁亚胺-膦配合物由本实验室合成. 由乙酰基二茂铁与不同的胺缩合生成相应的二茂铁亚胺, 在 $Na_2Ac$ 存在下, 与 $Li_2PdCl_4$ 的甲醇溶液进行环钯反应, 生成环钯化二茂铁亚胺二聚体, 最后在 $CH_2Cl_2$ 中经 $PPh_3$ 或 $Cy_3P$ 解聚得到环钯化二茂铁亚胺-膦配合物. 其结构示于图1, 通过红外

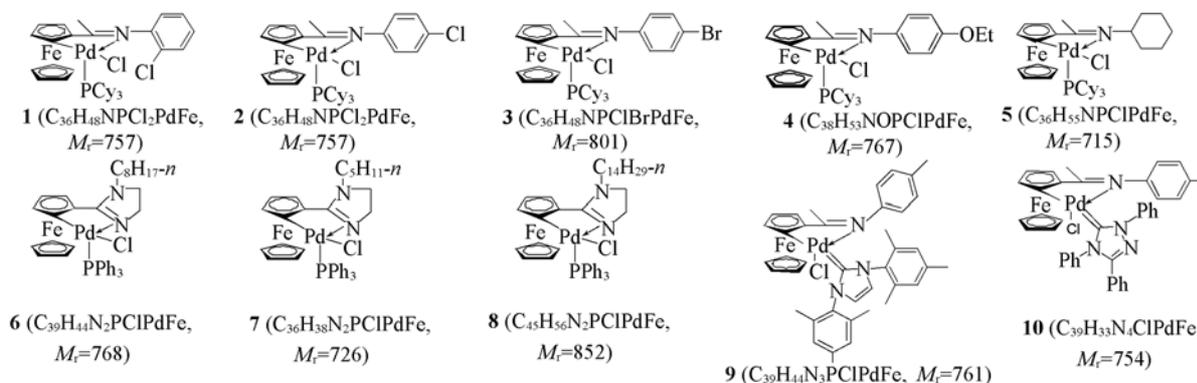


Fig. 1 Structures of cyclopalladated ferrocenylimines

收稿日期: 2006-06-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20472074)和河南省杰出人才创新基金(批准号: 0621001100)资助.

联系人简介: 吴养洁(1928年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 从事物理有机、金属有机、大环化学研究.

E-mail: wyj@zhu.edu.cn

(IR)、紫外(UV)、核磁共振(NMR)和质谱(MS)确证.

电喷雾离子阱质谱中所使用的甲醇和甲酸均为色谱纯,购自 Acros 公司. 实验时取适量样品,用甲醇-甲酸(体积比 100:0.5)配制成质量浓度约为 10 mg/L 的待测溶液.

## 1.2 ESI-MS<sup>n</sup> 分析条件

正离子检测:毛细管电压为 4.0 kV,干燥气温度 300 °C,雾化气流速  $1.03 \times 10^5$  Pa,干燥气流速 5.00 L/min,碰撞气为氦气,检测方式为 LC/MS<sup>n</sup> ( $n=1 \sim 3$ )全扫描质谱,注射泵直接进样,样品流速为 5  $\mu$ L/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱分析

采用电喷雾离子化的软电离方式对 10 种环钯化二茂铁亚胺-膦配合物进行质谱分析. 结果表明,在正离子检测方式下,Cl 取代的化合物 **1** ~ **10** 的一级质谱均得到强的准分子离子  $[M - Cl]^+$  峰簇, Pd—Cl 键能很小, Cl 极易离去,这有利于环钯催化剂与卤代芳烃或烯烃的氧化加成,有利于环钯催化剂对反应的催化过程.

采用电喷雾离子阱技术对化合物进行多级质谱分析,可以获得丰富的结构信息. 本实验对 10 种环钯催化剂分别进行了 ESI-MS<sup>n</sup> ( $n=1 \sim 3$ )质谱分析,通过分析比较了它们的结构以及子离子的异同,获得质谱裂解规律. 10 种化合物产生的多级质谱数据列于表 1; 分别以化合物 **1**, **6**, **9** 为例,图 2 ~ 图 4 给出了其质谱裂解推测结果.

Table 1 ESI-MS<sup>n</sup> ( $n=1-3$ ) data of cyclopalladated ferrocenylimines

Compd.	$M_r$	MS	MS <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>
		$[M - Cl]^+$ ( $m/z$ , % relative abundance)	( $m/z$ , % relative abundance)	italic peak
<b>1</b>	757	722(100)	406(1), 442(1), 520(4), 602(21), 603(19), 686(8)	519(16), 520(11)
<b>2</b>	757	722(100)	406(2), 442(1), 603(4), 639(2), 686(1)	520(10), 603(100)
<b>3</b>	801	766(75), 768(100)	406(17), 486(1), 520(1), 602(27), 603(27), 686(1)	520(16), 603(45)
<b>4</b>	767	732(100)	406(3), 452(1), 483(1), 566(1), 649(10)	451(11), 483(5), 566(43)
<b>5</b>	715	680(100)	400(2), 597(5)	400(4), 514(4)
<b>6</b>	768	733(100)	471(3), 577(100), 655(18)	577(100), 469(1)
<b>7</b>	266	91(100)	427(7), 429(6), 535(99), 613(23)	535(100), 427(2)
<b>8</b>	852	817(100)	553(2), 555(4), 661(100), 739(34)	661(100), 553(2)
<b>9</b>	761	726(100)	303(100), 304(20), 422(3)	
<b>10</b>	754	719(100)	297(8), 298(38), 422(21), 641(97)	

实验结果表明,在二级全扫描质谱图中,化合物 **1** ( $M_r = 757$ ) 主要产生 5 个子离子<sup>[18]</sup>, 质荷比 ( $m/z$ ) 分别为: 406(1), 442(1), 602(21), 603(19), 686(8), 其中  $m/z$  686(8) 是由  $m/z$  722(100) 发生  $i$  断裂丢失  $\cdot$ Cl 而得到的;  $m/z$  603(19) 是由  $m/z$  722(100) 发生  $i$  断裂和  $\sigma$  断裂失去一分子 HCl 和一分子环己基自由基而得到的;  $m/z$  603(19) 继续失去一个 H 原子得到  $m/z$  602(21); 同时  $m/z$  722(100) 失去一分子 HCl 和两分子环己基自由基得到  $m/z$  520(4), 这充分说明了 P—C 键易断裂, 键能小. 在图谱中同时还能观察到少量的  $m/z$  406(1) 和 442(1), 其中  $m/z$  442(1) 是  $m/z$  722(100) 发生  $\sigma$  断裂, Pd—P 键完全断裂,  $m/z$  442(1) 继续失去一分子 HCl 得到  $m/z$  406(1). 对  $m/z$  603(19) 进行三级全扫描, 同样可以看到  $m/z$  520(11), 519(16), 其中  $m/z$  519 是由  $m/z$  520 失去一个 H 原子得到的. 对于结构相似的化合物 **2** 和 **3**, 在二级全扫描质谱图中同样也有失去一分子 HCl (或 HBr) 的  $m/z$  686 和一分子环己基自由基的  $m/z$  603, 失去两分子环己基自由基的  $m/z$  520, 失去三分子环己基自由基和一分子 HCl (或 HBr) 的  $m/z$  406. 化合物 **4** 的二级全扫描质谱图中, 苯环上的 OEt 断裂程度小, 只观察到  $m/z$  406 (丢失  $\cdot$ PCy<sub>3</sub> 和  $\cdot$ OEt 的碎片), 这说明 C—O 键键能大, 不易断裂, 谱图中能同时观察到  $m/z$  686 发生  $\sigma$  断裂分别失去一分子环己基自由基、二分子环己基自由基、三分子环己基自由基和一分子三环己基膦的碎片:  $m/z$  649(10), 566(1), 649(1), 452(1). 化合物 **5** 的谱图较为简单, 只观察到失去一分子环己基自由基和一分子三环己基膦的碎片:  $m/z$  597(5), 400(2).

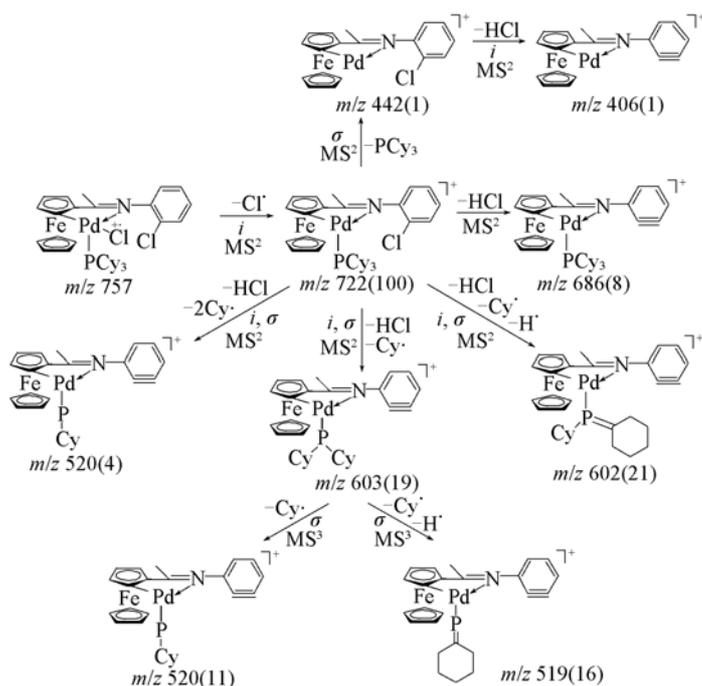


Fig. 2 Proposed mechanism of the generation of fragment ions of compound 1

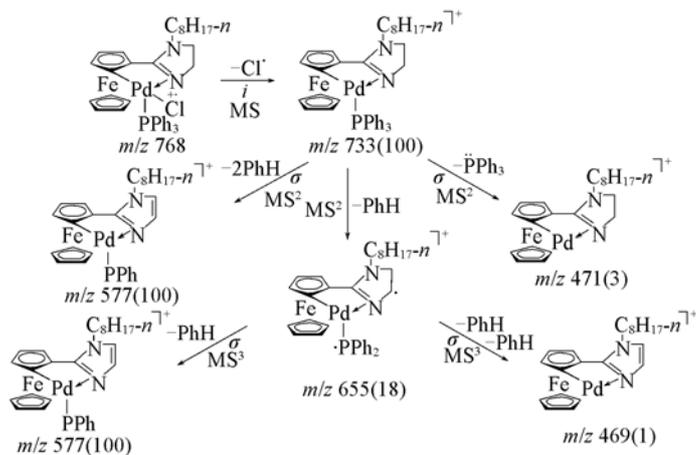


Fig. 3 Proposed mechanism of the generation of fragment ions of compound 6

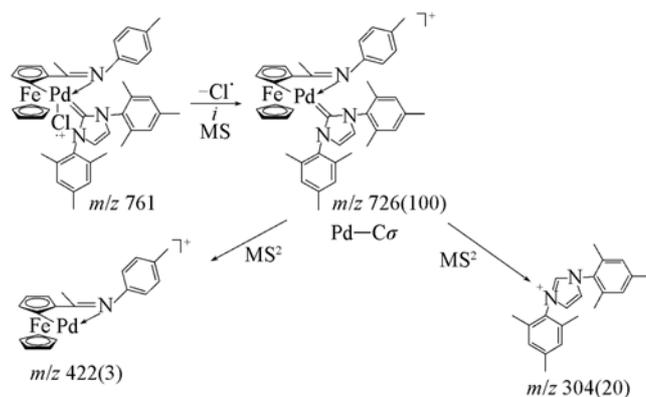


Fig. 4 Proposed mechanism of the generation of fragment ions of compound 9

化合物 6, 7 和 8 中 Pd—P 键发生  $\sigma$  断裂较为直观, 在二级全扫描质谱图中,  $m/z$  471 (3), 429 (6), 555(4) 分别为母离子失去三苯基膦的碎片。

化合物 9 和 10 的二级全扫描谱图中能观察到明显的 Pd—C 键发生  $\sigma$  断裂后都生成的离子  $m/z$  422, 而  $m/z$  303 (100) 和 297 (8) 为相应的碎片离子峰。

## 2.2 质谱行为特征

通过比较 10 种环钯化二茂铁亚胺-膦配合物的各级子离子的关系,发现在正离子检测方式下,它们的质谱断裂方式存在共性,即 MS 质谱均产生 Pd—Cl 键的断裂,化合物 **1**~**8** 的 MS<sup>2</sup>, MS<sup>3</sup> 均观察到 Pd—P 键的断裂,从化合物 **9**, **10** 的 MS<sup>2</sup> 也可以直观看到 Pd—C 键的断裂. 这些结果显示了环钯化二茂铁亚胺-膦配合物的质谱裂解特征,从而有助于这类化合物及其类似物结构的阐明.

感谢徐晨、马骥、李敬亚同志提供了环钯化二茂铁亚胺-膦配合物样品.

## 参 考 文 献

- [1] Suzuki A. . J. Organomet. Chem. [J], 1999, **576**: 147—168
- [2] Kotha S. , Lahiri K. , Kashinath D. . Tetrahedron[J], 2002, **58**: 9633—9695
- [3] ZHOU Shao-Lin(周少林), XU Li-Wen(徐利文), XIA Chun-Gu(夏春谷), *et al.* . Organic Chemistry(有机化学)[J], 2004, **24**: 1501—1512
- [4] Pickett T. E. , Roca F. X. , Richards C. J. . J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 2592—2599
- [5] Weng Z. Q. , Teo S. H. , Koh L. L. , *et al.* . Organometallics[J], 2004, **23**: 4342—4345
- [6] Kwong F. Y. , Lam W. H. , Yeung C. H. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2004: 1922—1923
- [7] Navarro O. , Kaur H. , Mahjoor P. , *et al.* . J. Org. Chem. [J], 2004, **69**: 3173—3180
- [8] Ozdemir I. , Cetinkaya B. , Demir S. , *et al.* . Catalysis Lett. [J], 2004, **97**: 37—40
- [9] Wu Yang-Jie, Hou Jian-Jun, Yun Hong-Ying, *et al.* . J. Organomet. Chem. [J], 2001, **637—639**: 793—795
- [10] Wu Yang-Jie, Yang Liang-Ru, Zhang Jin-Li, *et al.* . ARKIVOC[J], 2004, (ix): 111—121
- [11] Yang Liang-ru, Zhang Jin-li, Wu Yang-jie, *et al.* . Acta Chim. Sinica[J], 2003, **61**(7): 959—962
- [12] Bedford R. B. . Chem. Commun. [J], 2003: 1787—1796
- [13] Beletskaya I. P. , Cheprakov A. V. . J. Organomet. Chem. [J], 2004, **689**: 4055—4082
- [14] Chen C. L. , Liu Y. H. , Peng S. M. , *et al.* . Organometallics[J], 2005, **24**: 1075—1081
- [15] GONG Jun-Fang(龚军芳), LIU Guang-Yu(刘广宇), ZHU Yu(朱玉), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **2**(7): 1266—1271
- [16] Gong Jun-fang, Liu Guang-yu, Wu Yang-jie, *et al.* . J. Organomet. Chem. [J], 2005, **690**(17): 3963—3969
- [17] Zhang Jin-li, Zhao Liang, Wu Yang-jie, *et al.* . J. Organomet. Chem. [J], 2006, **691**(6): 1301—1306
- [18] NING Yong-Cheng(宁永成). Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机光谱学)[M], Beijing: Science Press, 2000: 266—321

## Studies on Cyclopalladated Ferrocenylimine-phosphine Complexes by Electrospray Ionization Trap Mass Spectrometry

YU A-Juan, WEI Kun, WU Yang-Jie\*

(Department of Chemistry, Henan Key Laboratory of Chemical Biology and Organic Chemistry,  
Key Laboratory of Applied Chemistry of Henan Universities, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract** The mass spectrometric characteristics of ten cyclopalladated ferrocenylimine-phosphine complexes were investigated *via* electrospray ionization trap mass spectrometer (ESI-MS) in a multi-stage MS full scan mode. The mass spectra were interpreted according to the fragments of these compounds and their fragmentation patterns were proposed. The results indicate that the strong  $[M - Cl]^+$  ion cluster was obtained in the positive mode. The positive ion produced by full scan ESI-MS<sup>n</sup> ( $n = 1-3$ ) of each compound gave characteristic fragment ions formed *via* the cleavages of the C—P bond and Pd—C bond in these molecules. These characteristics can be applied further to the elucidation of fragmentation of this analogue.

**Keywords** Cyclopalladated ferrocene derivative; Electrospray ionization trap mass spectrometry; Fragmentation mechanism  
(Ed. : H, J, Z)