

质谱法研究有机反应活泼中间体

郭寅龙, 王昊阳, 张 祥, 钱 荣

(中国科学院上海有机化学研究所上海质谱中心, 上海 200032)

Mass Spectrometric Study on Reactive Intermediates of Organic Reactions

GUO Yin-long, WANG Hao-yang, ZHANG Xiang, QIAN Rong
(Shanghai Mass Spectrometry Center, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese
Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: The researches have three main branches: (1) ESI-FTICRMS is used for structural characterization of the reactive ionic intermediates of Pd⁰-catalyzed reaction of allenes with boronic acids in the presence of AcOH; (2) Tandem mass spectrometry is used to predict the chemical transformations of 2-pyrimidinyloxy-N-arylbenzyl amine derivatives. The strategy “from gas phase to condensed phase” means to collect and summarize the chemical information of the compound in the mass spectrometric process to provide valuable clues of possible chemical analogous transformations or reactions of the compound in solution; (3) Characterization of the key radical cationic intermediates in the reaction of selectfluor with multi-phenyl-substituted olefins was achieved by ESI-MS/MS, which supports the SET mechanism in this electrophilic fluorination reaction.

Key words: mass spectrometry; reactive intermediates; organic reactions

中图分类号: O657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-63-02

1 质谱法研究金属催化的有机反应机理^[1-3]

在研究金属催化有机反应机理的过程中, 由于其中间体具有很高的活性, 对氧气和水都非常敏感, 因此常见的核磁、X 射线衍射的方法很难实现中间体的分离和表征以及对其机理的证明。用 ESI-FTICRMS 观测醋酸与四三苯基磷钯的简单反应, 观察到清晰的钯复合物离子信号后, 确定了用 ESI-MS 捕捉和表征中间体离子的

可行性。然后, 对 Pd(0)催化的联烯与有机硼酸反应展开了研究, 成功地捕获并表征了其中三个重要的中间体, 验证了从基元反应角度提出的该反应的机理。运用这种方法研究钯催化的三组分串联双加成环化反应, 该反应一锅法、高区域、高立体选择性地合成了 *cis*-吡咯烷衍生物。从基元反应角度推测该反应存在两种可能的反应机理: 一种是碳钯化形成烯丙基钯物种的机理, 另一种是通过氮杂钯物种的还原消除合成 *cis*-吡咯烷衍生物。通过对活性中间体离子的捕捉

和表征,发现该反应是通过第一种机理完成整个催化循环的,提出了合理的反应机理。

2 质谱法研究 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺衍生物的化学转化^[4-7]

在研究 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺衍生物在多级质谱过程时,发现了类型丰富的气相化学反应,其中有些类型未见报道,例如嘧啶环的气相 Smiles 反应;对氨基磺酰基正离子的重排反应;芳香环的 Retro-Michael 反应;还发现气相中嘧啶氮引发的苄基迁移反应,在凝聚相(液相或固相)中由于氢键和溶剂化效应,嘧啶氮的亲核性常被掩盖。这些独特的气相化学反应,揭示出这些离子或中性基团本质的反应活性。此外总结了这一类化合物在多级质谱过程中的主要产物离子的结构,这些信息将大大促进 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺类衍生物的降解及代谢途径和环境行为等方面的研究。在气相反应的研究中,发现了 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺类衍生物分子内一些潜在的反应中心,于此基础上研究了这些反应中心在凝聚相中所引发化学反应,建立了一种“从气相到凝聚相”的研究思路,为快速发现一类化合物的潜在的反应中心提供了新的方法。研究结果显示大多数 2-嘧啶氧基-*N*-芳基苄胺类衍生物在酸性条件下会发生 Smiles 重排反应,其中一些化合物在酸性条件下发生与气相中十分类似的缩合脱水反应。研究这些反应与除草活性的变化的关系,有助于理解该类先导化合物的构效关系和作用机理。

3 质谱捕获有机反应中的自由基中间体^[4-7]

ESI/TOF-MS 因其很高的灵敏度,在捕获有机反应中的自由基活性中间体方面具有很强的优势。在亲电氟化反应中,一直存在单电子转移 SET 和 SN2 两种反应途径之争。选取二苯烯,三苯烯,四苯烯做底物,研究它们与亲电氟化试剂 Selectfluor 之间的反应,利用质谱成功地捕获了此类反应中的自由基中间体,从而证明了单电子转移 SET 机理的存在。

参考文献:

- [1] Qian R, Guo H, Liao Y X, et al. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(30): 4 771-4 774.
- [2] Guo H, Qian R, Liao Y X, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127(37): 13 060-13 064.
- [3] Qian R, Guo H, Liao Y X, et al. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006; 20(4):589-594.
- [4] Wang H Y, Guo Y L, Lu L. J Am Soc Mass Spectr, 2004,15(12):1 820-1 832.
- [5] Wang H Y, Zhang X, Guo Y L, et al. J Am Soc Mass Spectr, 2005, 16(9):1 561-1 573.
- [6] Wang H Y, Tang Q H, Zhang X, et al. J Am Soc Mass Spectr, 2006,17(2):253-263.
- [7] Wang H Y, Zhang X, Guo Y L, et al. Rapid Commun Mass Spectrom, 2005, 19(12):1 696-1 702.
- [8] Wang H Y, Liao Y X, Guo Y L, et al. Synlett, 2005, (8):1 239-1 242.
- [9] Zhang X, Liao Y X, Qian R, et al. Org Lett, 2005,7(18):3 877-3 880.
- [10] Zhang X, Wang H Y, Guo Y L. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006; 20: 1 877-1 882.