

某些 2-联萘基硼 N,O 双齿螯合物的质谱研究

景治中* 赵媛媛

(武汉大学分析测试科学系 武汉 430072)

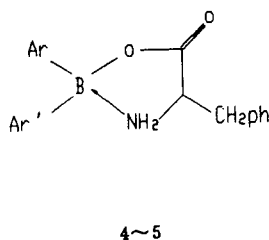
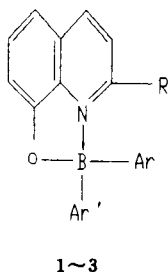
袁国正

(武汉大学化学系 武汉 430072)

[摘要] 本文报导含有 2-联萘基的二芳基硼 8-羟基喹啉类螯合物及苯丙氨酸螯合物的质谱研究。结果表明,这类化合物容易通过硼上去烃化或经历从 B-N 键上的消除反应形成含三配位硼的硼杂 FDA 噁唑啉环。与 2-联萘骨架相关的两类 σ - π 重排现象,即 2-联萘骨架自身的 π 化重排以及包括硼原子在内的 π -芳化也被探讨。后者涉及氢转移的同时逐出中性分子碎片(N,O-双齿配体)。

关键词: 1,1'-联萘 硼螯合物 质谱

结构特殊的多芳基硼化合物,如二乙胺合三(2-苯并噁唑基)硼烷^[1]及三(五氟苯基)硼烷^[2],在电子电离质谱中常有某些有意义的裂解和重排现象。这不仅对其结构鉴定有意义,对某些逆质谱合成也有启示。本文论述某些 2-联萘基硼-N,O-双齿螯合物 1~5 在电子电离质谱中因联萘骨架引起的裂解和重排现象。化合物结构如下:



1. Ar = Ar' = 2-Binaphthyl, R = H
2. Ar = Ar' = 2-Binaphthyl, R = CH₃
3. Ar = Binaphthyl, Ar' = ph, R = H

4. Ar = Ar' = 2-Binaphthyl
5. Ar = 2-Binaphthyl, Ar' = ph

1 实验

供实验用的硼化合物按文献^[3]合成。质谱分析在 VG ZAB-3F 质谱仪上完成。EI 源

1996-09-09 收

* 通讯联系人

温度 200℃, 电子能量 70eV, 进样探头温度 150℃。精确质量测量采用峰匹配法, 仪器分辨率 10000。CID-MIKES 使用氮作为碰撞气, 碰撞池压力为 10^{-4} Pa。

2 结果与讨论

表 1 所列为化合物 1~5 的 EIMS 的主要离子数据。图 1 为化合物 2 的 EI 谱, 表 2 给出其主要离子的高分辨质量测定结果。结果表明, 这类化合物因联萘骨架引起的质谱反应有如下几种情况。

表 1 化合物 1~5 EIMS 主要离子

离子 化合物	M^{+}	$[M - Ar]^{+}$ $[M - Ar']^{+}$	$[M - ArH]^{+}$ $[M - Ar'H]^{+}$	$[M - L]^{+}$	$[BINA + H]^{+}$	$[BINA - H]^{+}$
1	661(22)	408(76)	-	516(13)	-	252(28) 78(100)
2	675(17)	422(100)	-	516(21)	-	252(84)
3	485(34)	408(58) 232(100)	-	340(4)	-	
4	681(4)	-	427(33)	516(33)	254(100)	252(65)
5	505(20)	-	427(68) 251(8)	340(38)	254(100)	

L = 8-Hydroxyquinoline, 8-Hydroxyquinoline, phehylalanine

BINA = 2-Binaphthyl, 括号内为离子的相对丰度

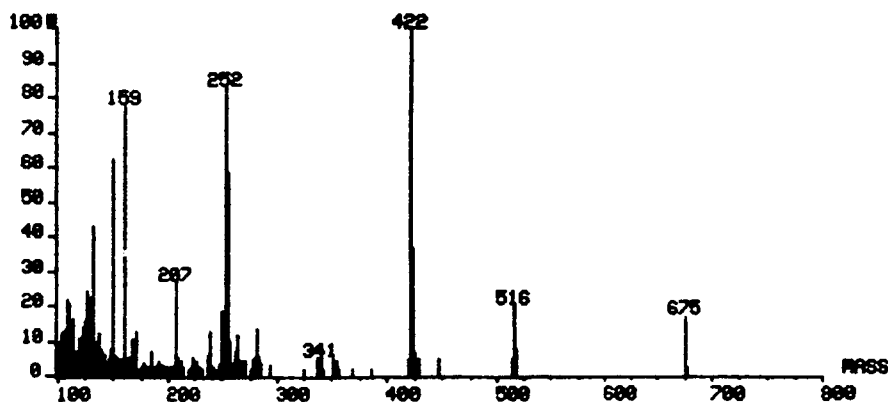


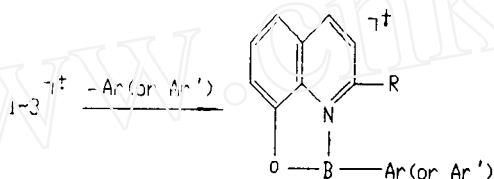
图 1 化合物 2 的 EIMS

2.1 硼上去烃化

以 8-羟基喹啉或 8-羟基喹哪啶为双齿配体的螯合物, 即化合物 1~3 均在分子离子的四配位硼原子 α 位发生裂解, 失去一个芳基, 形成含三配位硼的硼杂噁唑啉环。由于硼杂噁唑啉环的相对稳定性^[4], 该离子有较高的相对丰度, 甚至为基峰(式 1)。

表 2 化合物 2 主要离子的精确质量测量数据

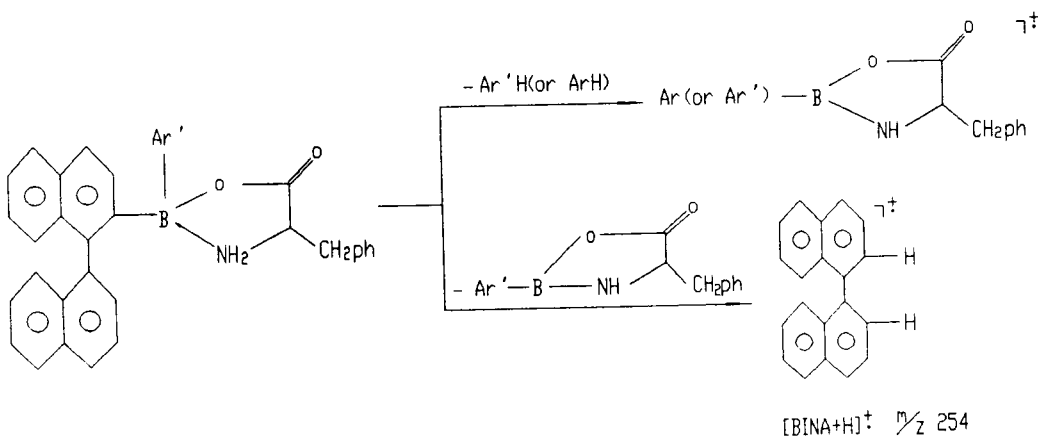
质荷比	元素组成	计算质量 u	测量质量 u	测量误差 ppm
675	C ₅₀ H ₃₄ BNO	675.2733	675.2737	0.4
516	C ₄₀ H ₂₅ B	516.2043	516.2021	-2.2
422	C ₃₀ H ₂₁ BNO	422.1716	422.1711	-0.5
252	C ₂₀ H ₁₂	252.0939	252.0908	-3.1



式 1

2.2 B-N 键上的 β -消除

含苯丙氨酸双齿配体的硼螯合物,即化合物 4 和 5,因 N 上含氢原子,硼杂咪唑啉离子的形成是通过 B-N 键上 β -消除中性分子 ArH(或 Ar'H)完成的,即硼上去烃化同时伴随 N 上的氢向芳基上转移,生成离子 $[M - Ar'H]^+$ (m/z 427),相对丰度为 33%,而离子 $[BINA + H]^+$ (m/z 254)的丰度则很高,为基峰(式 2)。

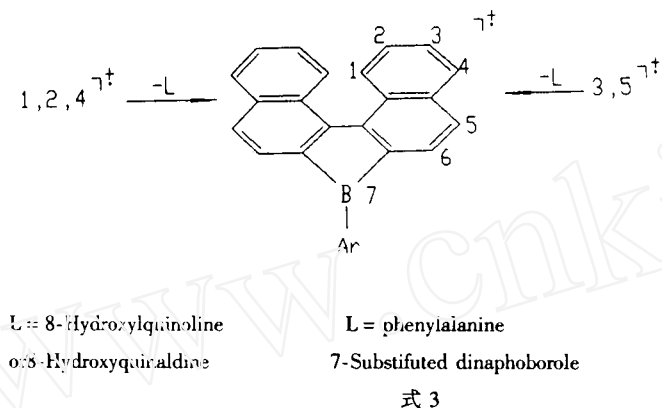


式 2

2.3 π -化重排

硼上含双 2-Binaphthyl 基的硼螯合物,即化合物 1、2、4 的质谱中均存在丰度明显而质荷比同为 516 的碎片离子,高分辨精确质量测定(表 2)证实其元素组成为 C₄₀H₂₅B。显然,

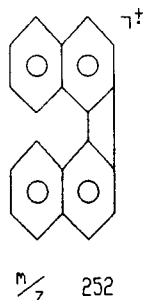
这是由分子离子经联萘骨架 2-位氢转移同时丢失中性分子(即丢失游离的 N,O-双齿配体 L)形成双萘并稳定的 π 化五员硼杂茂结构(dinaphthoborale)所致(式 3)。



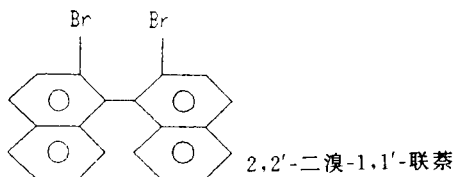
硼上含单 2-Binaphthyl 基的相应化合物 3、5 也存在类似的重排离子(m/z 340)。

2.4 m/z 252 离子的结构

由该离子的精确质量(表 1)知道,它的元素组成是 $C_{20}H_{12}$,其结构可能是:



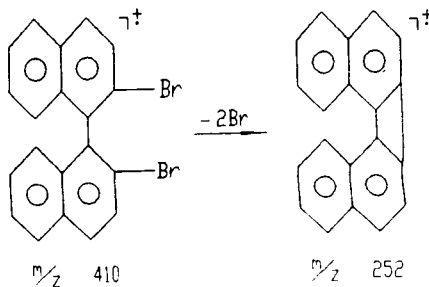
在化合物 1~5 的质谱中,凡含有 2-Binaphthyl 基的离子都可能产生 m/z 252 离子。作者曾采用 B/E 和 B^2/E 联动扫描以企找到它的前级离子,都未发现有关 m/z 252 的亚稳裂解。为了证明离子 m/z 252 的结构,我们合成了化合物 6:



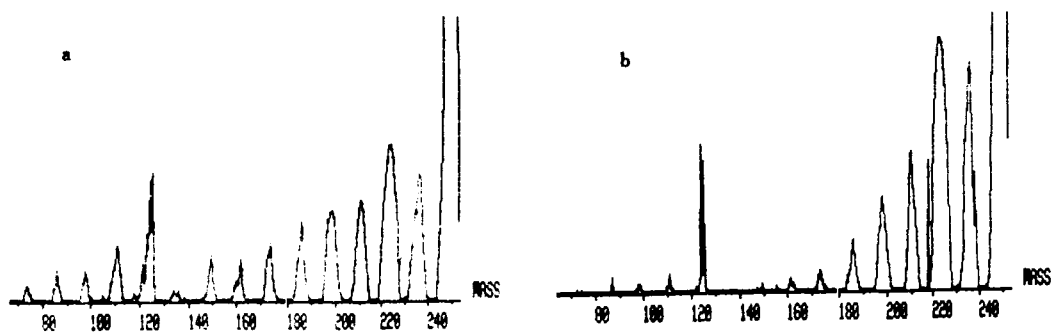
该化合物的质谱如图 2 所示,离子 m/z 252 为基峰(式 4),在相同实验条件下做化合物 2 和化合物 6 的离子 m/z 252 的 CID-MIKES,得到相似的谱图(图 3),只是信号强度有所不同,因此可以确定它们具有相同的结构^[5]。



图 2 2,2'-二溴-1,1'-联萘的 EIMS



式 4

图 3 m/z 252 离子的 CID-MS/MS a. 化合物 6 b. 化合物 2

参 考 文 献

- 1 景治中等. 分析测试通报, 1991, 10(4): 16
- 2 Emeleus H. J., Sharpe A. G. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 18, New York, Academic Press, 1976: 258
- 3 袁国正等. 有机化学, 1996, 16(2): 139
- 4 Hohaus E., Riepe W. *Z Naturforsch*, 1973, 286, 440.
- 5 Charles Merritt Jr *et al.* *Mass Spectrometry (Part B)*, Marcel Dekker, INC, New York: 1980. 267, 269

Mass Spectra of 2-Binaphthyl Boroh Chelates Cotaining N, O-Bidentate Ligands

Jing Zhizhong*, Zhao Yuanyuan

(Department of Analysis Science, Wuhan Univevsity, Wuhan 430072, China)

Yuan Guozheng

(Department of Chemistry, Wuhan Univevsity, Wuhan 430072, China)

Received 1996-09-09

Abstract

The mass spectra of 2-Binaphthyl-containing diaryboron chelates of 8-Hydroxyquinolines and phenylalanine were studied. The formation of 1,3,2-oxazaborolidine-ring form the fragmentatidn of chelate-5-ring, via either loss of arylgroup from boron or β -elimination of ArH from B - N bond, are primary routes. The two $\sigma - \pi$ type rearrangements of 2-Binaphthyl unit, either within the ligand or to the boron, have been observed also. The latter process involves the expulsion of the neutral species (N, O-bidentate ligands), accompanied by hydrogen migration.

Key words: 1,1'-Binaphthy, boron chelates, mass spectrometry

* To whom the correspondence should be addressed.