

## 1,2-氧硼杂戊环衍生物的质谱研究

傅桂香 徐永珍 周伟克 张高益

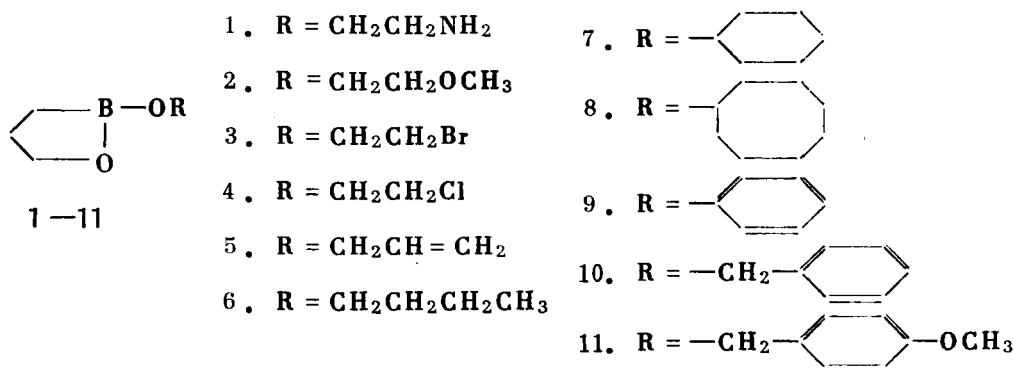
(中国科学院上海有机化学研究所)

**〔摘要〕** 本文报道24个1,2-氧硼杂戊环衍生物的质谱, 研究不同取代基对质谱断裂的影响。2-氧取代基-1,2-氧硼杂戊环, 如果在取代基的 $\beta$ -位有杂原子存在, 则杂原子对硼有配位作用, 可形成分子内络合物结构, 其配位键的强弱次序为 $N > O > Br > Cl$ 。不同的烷氧基(OR), 分子离子峰的强度也明显不同。2-苯基-1,2-氧硼杂戊环有强的分子离子峰及骨架重排离子 $m/z$  91, 从质谱图上可观察到这个化合物在空气中的自氧化现象。双-1,2-氧硼杂戊环衍生物能在生成稳定的1,2-氧硼杂戊环离子, 两环中间为碳链时, 容易发生环外碳氧键和碳碳键断裂, 当两环中间为苯环时, 分子离子峰较强, 邻位、间位和对位三种异构体的质谱不同。

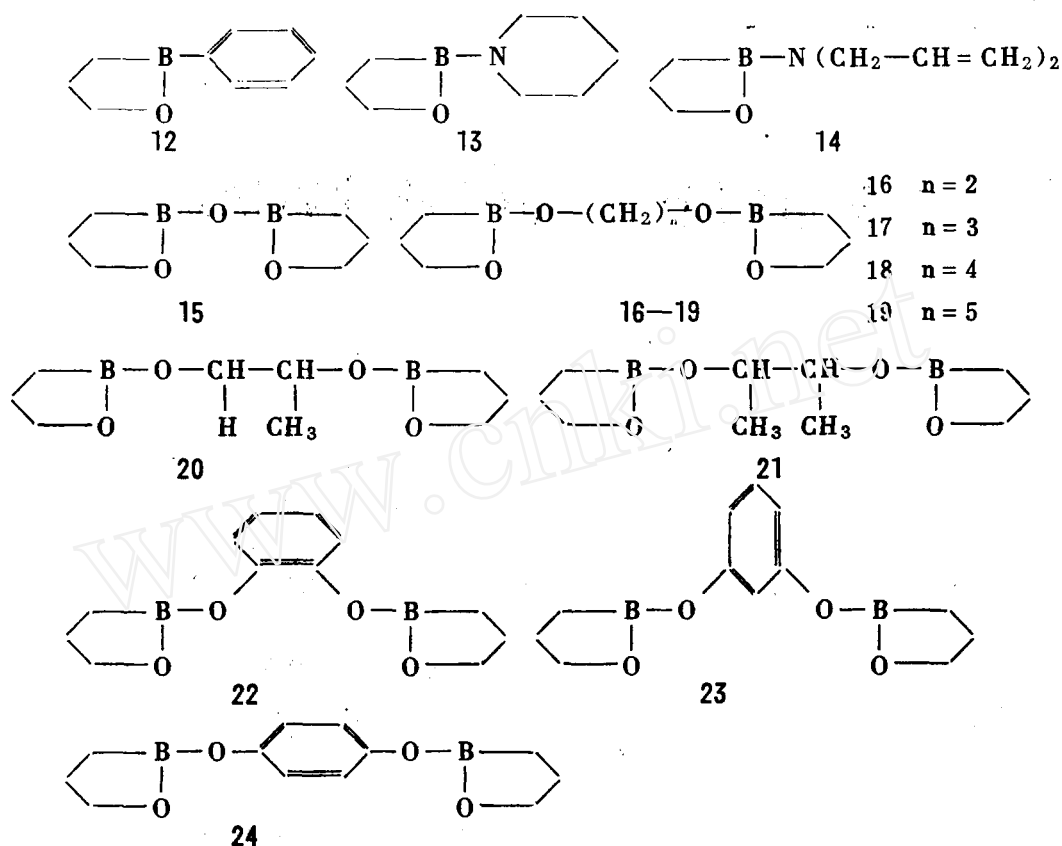
环状和非环状硼酸酯的质谱已有报道<sup>[1-4]</sup>, 直链的三烷氧基硼烷能发生伴随有一个或两个氢原子转移的C-O键断裂, 支链的烷氧基硼烷则主要发生 $\alpha$ -断裂, 而未观察到氢原子的转移。在环状硼酸酯中这两种断裂都发生。一般B-O键不断裂。苯基硼酸酯有显著的骨架重排发生<sup>[2-4]</sup>。

环状和网络状有机硼化合物由于结构因素比较特殊, 因而是有机硼化学研究比较活跃的领域。本文将报道一系列1,2-氧硼杂戊环衍生物的质谱, 研究不同取代基对质谱碎裂的影响。这些化合物的合成及光谱数据见文献<sup>[5]</sup>。

1,2-氧硼杂戊环衍生物的结构式如下:



1983年3月19日收



化合物1—4由于 $\beta$ -取代原子的不同, 分子离子 $M^+$ 或质子化分子离子 $(M+1)^+$ 的强度明显不同(见表1)。其相对强度顺序为 $N > O > Br > Cl$ 。可能是氮和氧对环上硼原子有较强的配位作用<sup>[6]</sup>, 形成分子内氮(氧)—硼键配位络合物结构, 因此分子离子比较稳定。而Br和Cl比N和O的配位作用小得多, 故分子离子的稳定性差, 其相对强度也很低。

推测化合物1—4的碎裂机理如图1所示:

当 $X = OCH_3$ , Br和Cl时, 可以通过环状转移到环上与硼相邻的碳原子上, 生成 $(OCH_2CH_2CH_2X)^+$ 离子。而 $X = NH_2$ 时, 没有发现这种重排离子。

化合物5(侧链为烯丙氧基)出现 $M^+$ ,  $(M-15)^+$ ,  $(M-29)^+$ ,  $m/z 45$  ( $HO^+ = BOH$ )和 $m/z 42$  ( $C_3H_6$ )等离子。

化合物6、7和8的侧链为直链烷氧基和环烷氧基取代的衍生物, 它们的质谱图上出现弱的 $M^+$ 和 $(M+1)^+$ 峰, 有一系列 $(M - C_nH_{2n+1})^+$  ( $n=1\sim 3$ )离子, 烷基和烯烃离子。含硼

碎片离子有 $m/z 87$  ( $\left\langle \begin{array}{c} -B-OH_2^+ \\ | \\ -O \end{array} \right\rangle$ )和 $m/z 45$  ( $HO = BOH$ )。7和8还分别形成特征性的环烯离子,

环辛烯离子 $m/z 110$ 为基峰。

由芳氧基取代的1,2-氧硼杂戊环衍生物9-11, 有非常特征的分子离子峰以及由C-O键简单断裂、环外B-O键断裂并伴随H重排而生成的芳氧基离子也很特征。含硼碎片离子不明显。图2为化合物10的EI质谱。

2-苯基-1,2-氧硼杂戊环<sup>[7]</sup>有强的 $M^+$ 离子和 $(M-C_3H_6)^+$ 离子(基峰)。另外还出现由骨架重排而产生的 $m/z 91$  ( $C_7H_7$ )<sup>+</sup>离子及其进一步断裂的碎片离子, 这种重排现象在文

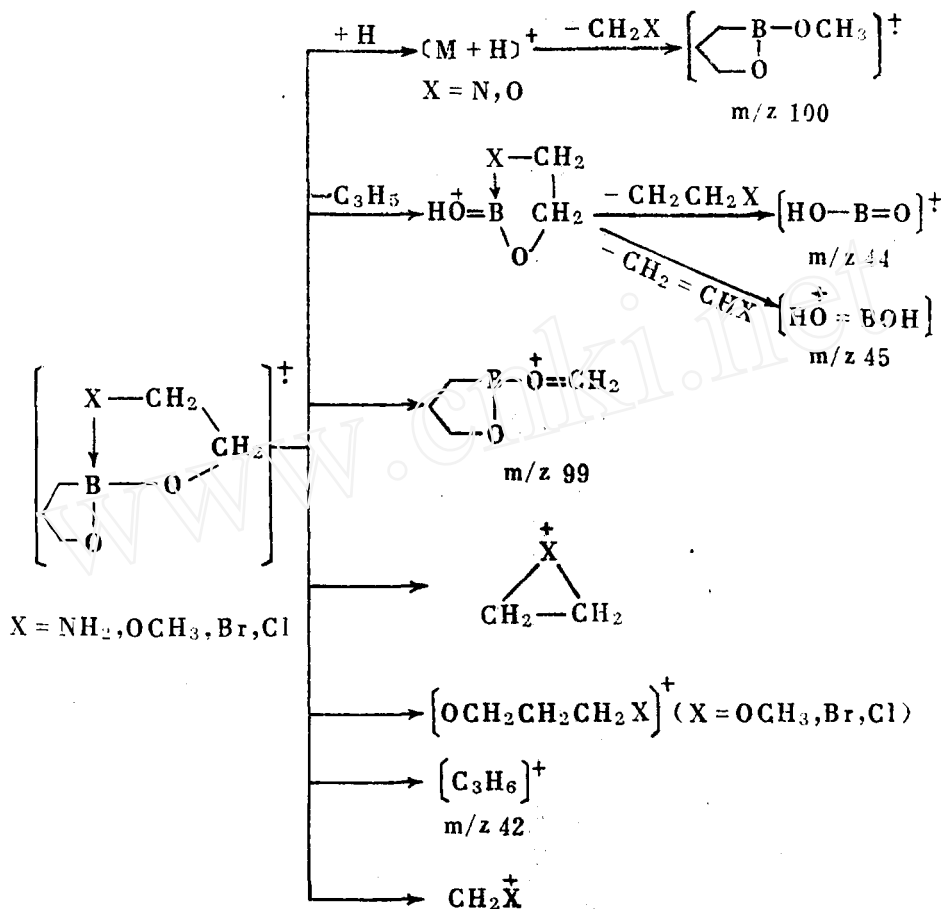


图1 化合物1-4碎裂机理

文献<sup>[4]</sup>中已有报道。由于侧链上B—C键的存在，在这个化合物的质谱上观察到在空气中的自氧化现象，见图3和图4。

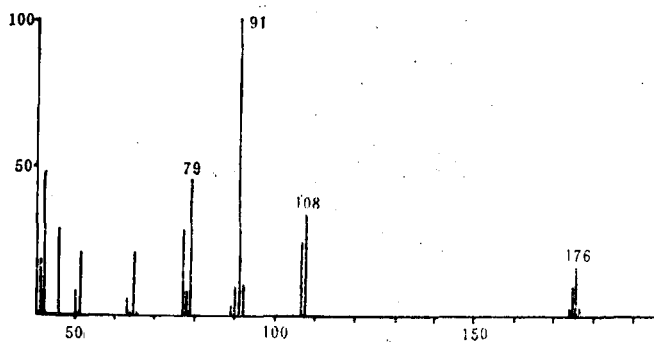


图2 化合物10的EI质谱

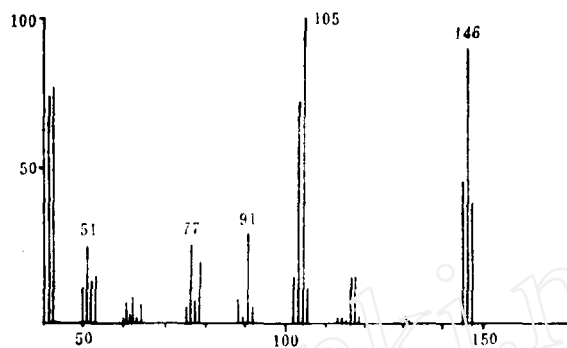


图 3 化合物12的E1质谱

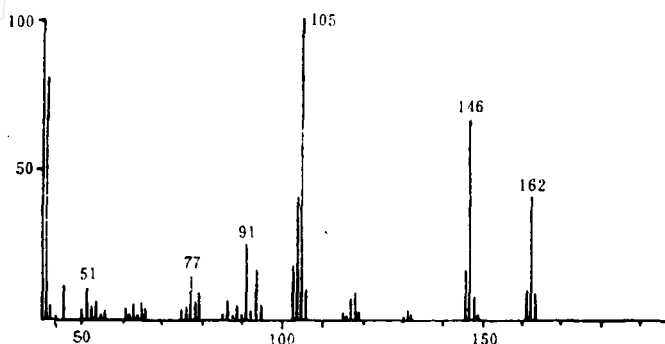
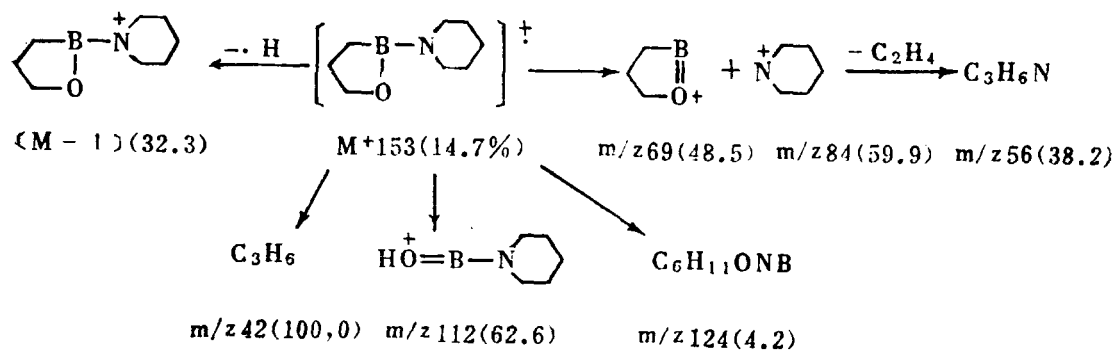
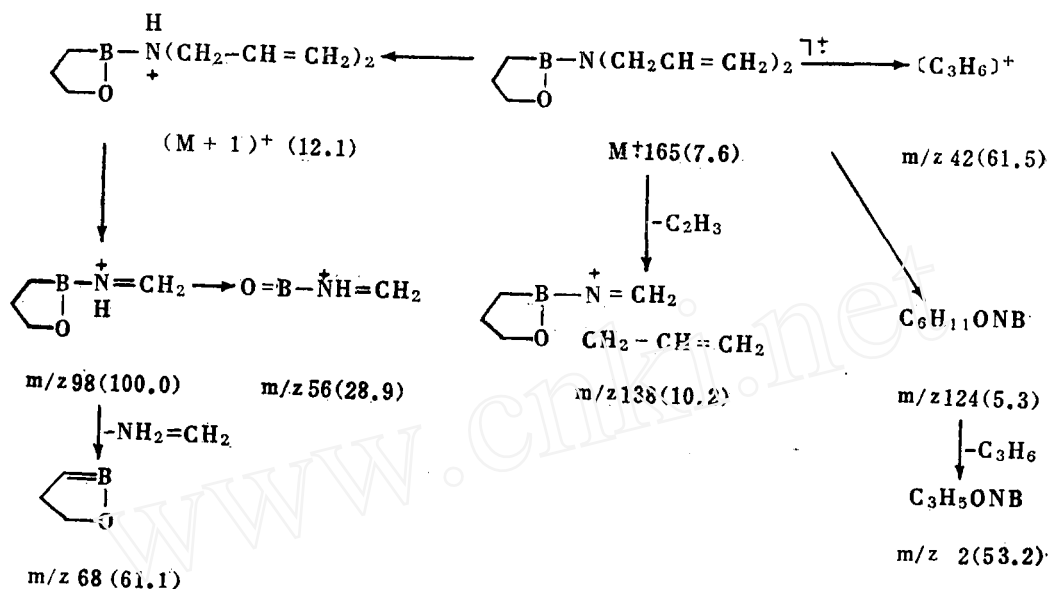


图 4 化合物12的自氧化质谱

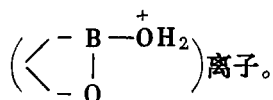
2-六氢吡啶基-1,2-氧硼杂戊环13生成强的 $(M-1)^+$ 峰, 其它特征离子的形成机理如下:



2-烯丙胺基-1,2-氧硼杂戊环14出现 $M^+$ 和 $(M+1)^+$ 峰, 推测其进一步碎裂机理如下:



双-1,2-氧硼杂戊环衍生物15有弱的 $M^+$ ，进一步发生环开裂生成 $(M-15)^+$ 和 $(M-C_3H_6)^+$ 离子。环外B-O键断裂生成1,2-氧硼杂戊环离子 $m/z$  69和伴随H重排而形成的 $m/z$  87



双-1,2-氧硼杂戊环衍生物16~21的质谱数据见表2，从表2可以看出这些化合物都出现 $M^+$ 和 $(M+1)^+$ 离子，但有些强度比较低。由于环外碳-氧键、碳-碳键断裂形成一系列特征碎片离子，特别是碳-氧键断裂形成的含碳链的碎片离子更为显著。1,2-氧硼杂戊环离子本身也比较稳定，其强度比在单环衍生物中强。图5为化合物18的EI质谱。

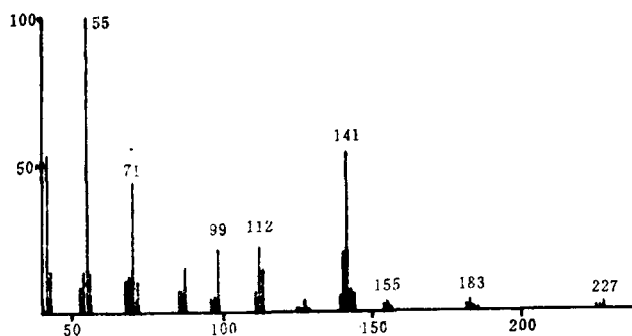
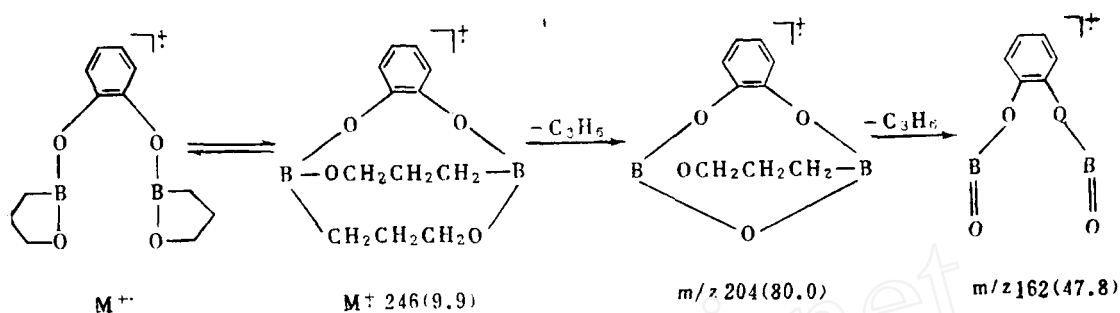


图5 化合物18的EI质谱

化合物22—24为双-1,2-氧硼杂戊环的邻、间和对位苯二酚衍生物，它们的质谱数据见表3。从表3可以看出，这三个异构体都有特征的分子离子峰，且对位最强，最稳定。邻位和对位容易生成 $(M-C_3H_6)^+$ 和 $(M-2C_3H_6)^+$ 离子，两者的丰度都以邻位最强。而间位的相应离子丰度却很低。可能在邻位时分子内两个氧硼杂戊环由于空间结构因素而相互作用，形成网络状结构，故容易失去 $C_3H_6$ 。间位和对位的主要特征是B-O键断裂，失去硼氧杂戊



环碎片。这三个异构体都生成强的苯二酚离子，特别是间位的苯二酚离子为基峰。对位的基峰离子为  $m/z 178 [M-68]^+$ ，邻位为  $m/z 42 [C_3H_6]^+$ 。因此可以利用质谱来区分这三个异构体。图6为化合物24的EI质谱。

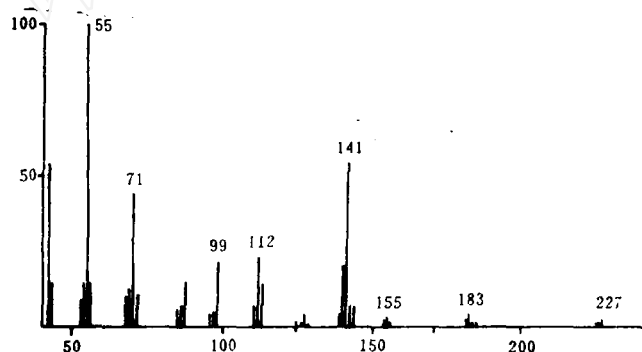


图6 化合物24的EI质谱

从上述二十四个化合物的质谱分析可以得出如下结论:

1. 2-氧取代基-1,2-氧硼杂戊环, 如果在取代基的  $\beta$ -位有杂原子取代 (N, O, 卤素等), 则杂原子对硼有配位作用, 形成分子内配位络合物结构, 其配位键的强弱次序为  $N > O > Br > Cl$ 。
2. 不同的烃氧基 (OR), 分子离子峰的强度不同, 次序为芳氧基  $>$  环烷氧基  $>$  直链烷氧基。侧链为烷氧基时, 生成一系列  $[M - C_n H_{2n+1}]^+$  离子 (R = 烷基) 和环烯离子 (R = 环烷基)。侧链为芳基时, 主要发生 C-O 键简单断裂和有 H 原子重排而生成特征芳基离子。
3. 2-苯基-1,2-氧硼杂戊环有强的  $M^+$  和  $[M - C_3H_6]^+$  离子峰, 同时还出现由骨架重排而产生的  $m/z 91$  离子。由于侧链上 B-C 键的存在, 从质谱上可观察到这个化合物的自氧化现象。
4. 双-1,2-氧硼杂戊环衍生物16~24能生成稳定的1,2-氧硼杂戊环离子, 两环中间为碳链时, 容易发生环外碳氧键或碳碳键断裂。当两环间为苯环时, 分子离子峰较强, 邻、间和对位三种异构体的质谱不同, 特别是邻位由于空间结构因素可能会形成网络状结构。
5. 所有这些化合物都生成特征的  $[C_3H_6]^+$  离子。

**质谱测试条件:** 质谱仪 Finnigan 4021, 离子源温度  $250^\circ\text{C}$ , 电离电压70电子伏特, 直接进样探头温度随样品不同而改变 ( $30\sim 210^\circ\text{C}$ )。

表1 化合物1~4的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	$M^+$	$(M+H)^+$	$(M-C_3H_5)^+$	$(OCH_2CH_2CH_2X)^+$
1	129 (35.4)	130 (100.0)	88 (9.3)	
2	144 (43.0)	145 (97.8)	103 (44.7)	89 (76.8)
3	192 (2.6)		151 (3.7)	137 (0.8)
4	148 (1.1)		107 (2.4)	93 (3.8)

化合物编号	$\begin{matrix} + \\ X \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} B \\ // \\ O^+ \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ B-OCH_2 \\   \\ O \end{matrix}$	$HO=BOH^+$
1	44 (92.8)	69 (5.3)	99 (12.9)	45 (7.5)
2	59 (100.0)	69 (7.6)	99 (3.9)	45 (71.3)
3	107 (19.5)	69 (7.0)	99 (14.9)	45 (100.0)
4	63 (8.2)	69 (1.7)	99 (10.8)	45 (65.2)

化合物编号	$(HO-B=O)^+$	$(C_3H_6)^+$	$\left[ \begin{matrix} B-O-CH_3^+ \\   \\ O \end{matrix} \right]$
1	44 (92.8)	42 (51.6)	100 (37.9)
2	44 (4.7)	42 (28.3)	100 (4.0)
3	44 (64.5)	42 (82.9)	100 (0.8)
4	44 (21.4)	42 (100.0)	

表2 化合物16~21的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	$M^+$	$(M+1)^+$	$(M-15)^+$	$(M-29)^+$	$(M-43)^+$	$(M-57)^+$	$C_3H_6^+$
16	198 (4.7)	199 (7.6)	185 (2.6)	169 (1.6)	155 (6.3)		42 (84.9)
17	212 (16.4)	213 (32.1)	197 (1.6)	183 (1.1)	169 (16.8)	155 (3.1)	42 (62.4)
18	226 (1.2)	227 (1.8)			183 (5.9)		42 (55.7)
19	240 (1.0)	241 (2.1)			197 (3.6)		42 (75.3)
20	212 (0.8)	213 (1.0)	197 (0.5)	183 (2.5)	169 (5.9)	155 (6.4)	42 (64.2)
21	226 (11.2)	227 (17.8)	211 (2.4)	197 (8.5)	183 (20.1)	169 (9.6)	



续表 2

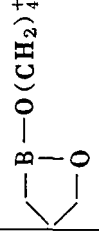
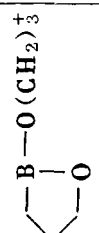

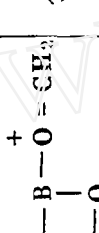
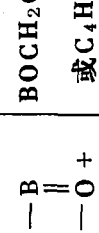
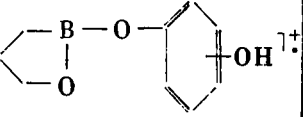
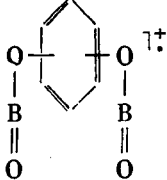
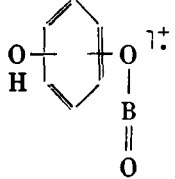
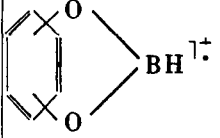
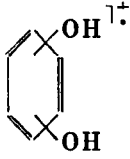
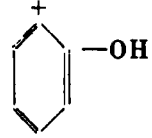
化合物编号						BOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 或 C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
16			113 (87.0)	99 (5.1)	69 (51.2)	55 (26.7)	41 (100.0)
17		127 (100.0)	113 (9.2)	99 (7.1)	69 (9.4)	55 (27.5)	
18	141 (64.6)	127 (4.0)	113 (13.3)	99 (22.1)	69 (13.0)	55 (100.0)	
19	141 (1.3)	127 (3.8)	113 (8.9)	99 (6.7)	69 (100.0)	55 (42.5)	
20		127 (21.8)	113 (35.2)	99 (6.2)	69 (26.7)	55 (46.5)	41 (100.0)
21	141 (100.0)		113 (40.9)		69 (20.1)	55 (46.9)	41 (7.7)


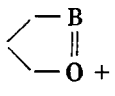
表3 化合物22~24的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	$M^+$	$(M-C_3H_6)^+$		
22	246 (9.9)	204 (80.0)	178 (3.2)	162 (47.8)
23	246 (5.3)	204 (1.1)	178 (29.7)	162 (0.9)
24	246 (31.2)	204 (22.5)	178 (100.0)	162 (15.2)

化合物编号				
22	136 (35.2)	120 (11.9)	110 (16.6)	93 (2.6)
23	136 (25.5)	120 (0.7)	110 (100.0)	93 (9.6)
24	136 (94.2)	120 (6.2)	110 (47.0)	93 (16.0)

化合物编号			$C_4H_5^+$	$C_3H_6^+$
22	81 (2.8)	69 (6.3)	53 (9.2)	42 (100.0)
23	81 (19.3)	69 (16.2)	53 (23.1)	42 (39.4)
24	81 (15.1)	69 (5.8)	53 (25.9)	42 (73.2)

## 参 考 文 献

1. P. J. Fallon, P. Kelly, J. C. Lockhart, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1**, 133 (1968)
2. S. Hammerum, C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 217 (1974)
3. R. H. Cragg, J. F. J. Todd, A. F. Weston, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 1077 (1972)
4. R. J. Bose, M. D. Peters, *Can. J. Chem.* **49**, 1766 (1971)
5. 周伟克, 张高益, 丁宏勋, *有机化学* **19** (1982), 第二次全国金属有机化学讨论会论文摘要集.
6. Б. М. Золотарев, О. С. Чижов, А. С. Блешинская, О. Г. Болдырева, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР Сер. хим.* **2226** (1979)
7. А. С. Блешинская, Б. М. Золотарев, О. С. Чижов, В. А. Дорохов, О. Г. Болдырева, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР Сер. хим.* **1566** (1980)

## The Mass Spectra of 1,2-Oxaborolanes Derivatives

Fu Guixiang, Xu Yougzheng, Zhou Weike, Zhang Gaoyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Received 19, March 1983

### Abstract

The mass spectra of twenty four 1,2-oxaborolanes derivatives have been determined and the mass spectrometric fragmentation pattern has been discussed. For compounds 1~4, 2-aminoethoxy-, 2-methoxyethoxy-, 2-bromoethoxy- and 2-chloroethoxy-1,2-oxaborolanes, the relative abundance of  $M^+$  peaks were correlated with different hetero-atoms, (N, O, Br and Cl). Between boron and hetero-atom may be formed co-ordinate bond and inter-molecular complex structure. Difficulty was encountered with determination of the mass spectrum of 2-phenyl-1,2-oxaborolane (12) due to its easy conversion to 2-phenyloxy-1,2-oxaborolane. The mass spectrum of compound (12) exhibited significant peak for ion  $m/z$  91  $C_7H_7^+$ , resulting from skeletal rearrangement. The spectra of some 1,2-oxaborolane and bis-(1,2-oxaborolane) derivatives showed only weak molecular ions.