

## 2-异噁唑啉衍生物质谱中的 M+2 或 M+3 峰\*

傅桂香 李超忠 卞伟年 吴元伟

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

**[摘要]**在研究 2-异噁唑啉衍生物的电子轰击(EI)质谱时,发现在四极质谱仪上测试,其质谱图中不出现分子离子峰而产生非常特征的 M+3 峰,而在高分辨磁质谱仪上测试,则出现 M+2 峰,同样没有分子离子峰,这种现象在一般有机化合物的质谱中是罕见的。在磁质谱仪上研究了样品汽化温度对[M+2]峰的影响,并利用高分辨质谱数据研究其裂解机理。

**关键词:**2-异噁唑啉 EIMS HRMS

一般有机化合物的 EI 质谱很少出现 M+2 峰,至于 M+3 峰则更为罕见。醌类化合物在离子源内容易发生氢化反应生成 M+2 峰<sup>[1-3]</sup>。最近又有报道在醌亚胺染料的 EI 质谱中发现它们的 M+2 峰显著大于 M 峰<sup>[4]</sup>。本文所研究的是完全不同于醌类的另一类型化合物,即在 5-位碳上连有两个拉电子基团的新型 2-异噁唑啉衍生物,在四极质谱仪上获得的 EI 质谱图不出现分子离子峰,而生成特征的 M+3 峰。一般有机化合物,特别是具有亲质子基团时,在四极质谱仪上测定,容易生成 M+1 峰。改用磁质谱仪测定,其结果是生成 M+2 峰。为了搞清楚 M+2(或 M+3)峰产生的原因,我们重点研究了两个化合物的 M+2 峰和汽化温度的关系,同时测定了这两个化合物的高分辨质谱数据,以利于研究生成离子的结构和裂解机理。

### 1 实验

样品:按文献[5,6]方法合成,化合物结构已由 IR、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 以及元素分析确证。

质谱测试条件:低分辨 EI 质谱分别在 Finnigan 4021 和 Finnigan MAT 8430 质谱仪上测定。电子能量 70eV,分辨率 1000,离子源温度分别为 250℃和 150℃,直接进样探头温度 40~180℃。高分辨质谱数据同样在 Finnigan MAT 8430 质谱仪上获得,分辨率为

1994年7月20日收

\* 第6届全国F四极质谱学术会议论文

8000,其它条件同上。

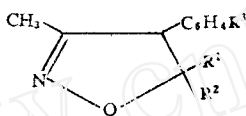
## 2 结果和讨论

本文所研究的 9 种 2-异噁唑啉衍生物的结构式见表 1。

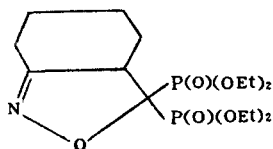
表 1 9 种化合物的结构

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	MW	M+3(%)
1	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	COOMe	H	355	358(100)
2	SO <sub>2</sub> Ph	COOEt	H	373	376(46.1)
3	COOEt	COOEt	H	305	308(69.3)
4	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	H	433	436(48.5)
5	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	463	466(29.9)
6	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	Cl	467	470(1.2)
7	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	478	481(1.6)
8	CN	COOEt	H	258	259* (40.6)

\* 259 M+1



(1~8)



(9) MW397 M+3 400(100)

化合物 1~9 的质谱均在四极质谱仪上测得,除化合物 8 外,均产生 M+3 峰,当 R<sup>3</sup>=H 时,M+3 的相对强度都很高,一般都在 30% 以上,甚至有的化合物的 M+3 峰为基峰(见表 1)。只有当 4-位苯环上有强的拉电子基团 Cl 和 NO<sub>2</sub> 存在时,M+3 峰的相对强度明显减弱,仅 1% 左右。而化合物 8 则生成 M+1 峰 *m/z*259,而未出现 M+3 峰。上述实验结果说明 R<sup>3</sup> 基团的电负性和 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 基团的大小均对 M+3 峰的生成有影响,化合物 8 只出现 M+1 峰,说明 R<sup>1</sup> 为 CN 时,基团较小,因此其空间位阻也相应减小,使分子更加稳定,不易发生开环和氢化反应。

以化合物 1 和 3 为例,在磁质谱仪上考察汽化温度对 M+2 峰影响,结果见表 2。

表2 化合物1和3的 M+2 峰随温度的变化

化合物1		化合物3	
加热温度	M+2(%)	加热温度	M+2(%)
100℃	20	50℃	—
150℃	25	100℃	10
180℃	90	150℃	18

从表2可以看出,当汽化温度低于100℃时,未观察到M和M+2峰,当汽化温度100℃时,出现明显的M+2峰,随着温度的升高,其强度不断增大,基本上看不到M峰。化合物1在汽化温度150℃时获得的质谱图见图1。此外还测得化合物1和3的高分辨质谱数据,见表3和表4。高分辨测定数据证明  $m/z$ 357和307分别为化合物1和3的M+2H峰(357.1303  $C_{16}H_{22}NO_6P$ , 307.1409  $C_{16}H_{21}NO_5$ )。

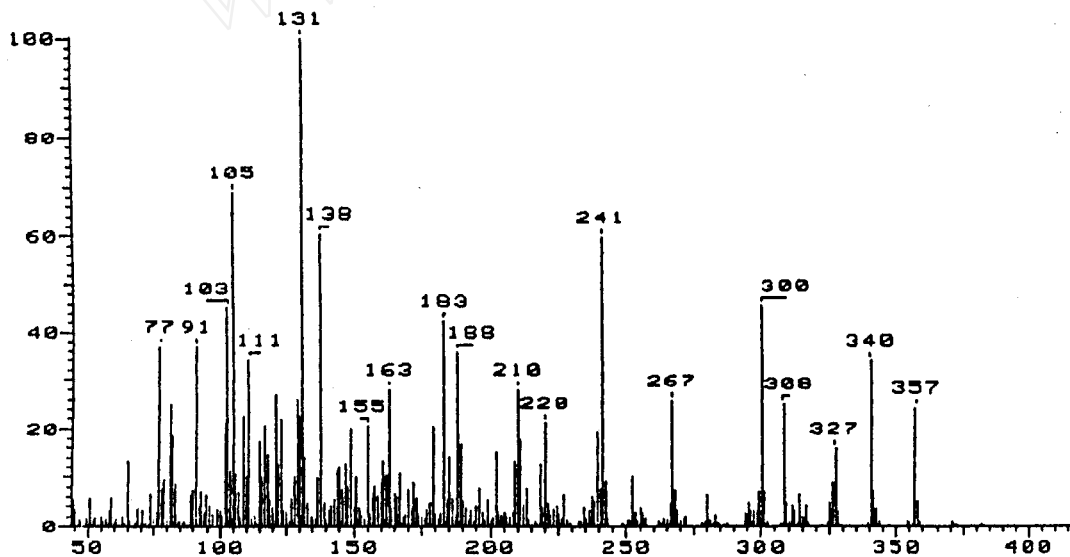


图1 化合物1的质谱图(汽化温度150℃)

从 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR、IR和元素分析都确证2-异噁唑啉环的结构,如何解释质谱上出现的M+2或M+3峰,根据上述实验结果,我们推测M+2或M+3的产生是由于5-位碳上连有两个很强的拉电子基团,使2-异噁唑啉环不稳定,容易发生开环。在离子源中,由于样品汽化需要较高的温度,因而汽化温度的升高,促进了2-异噁唑啉环打开,然后接收两个或三个氢原子,从而呈现M+2或M+3峰。从高分辨质谱数据分析,这类化合物的开裂方式,主要是从5-位碳和氧之间的C—O键断裂。以化合物3为例,对其裂解机理进行了探讨,见图2。

从上述实验结果得知,M+2或M+3峰的生成与下列因素有关:(1)化合物本身的结构;(2) $R^1$ 和 $R^2$ 基团的大小,空间位阻碍的影响;(3) $R^3$ 基团的电负性;(4)汽化温度的升高促使异噁唑啉环的开裂和加氢反应,至于M+2和M+3峰H原子的来源,文献中报



## 参考文献

- 1 Oliver R W A, Rashman R M. J Chem Soc (B), 1968, 1141
- 2 Heiss J, Zeller K P, Rieker A. Org Mass Spectrom, 1969, 2, 1325
- 3 Oliver R W A, Rashman R M. J Chem Soc (B), 1968, 1141
- 4 汪聪慧. 质谱学报, 1993, (2), 19
- 5 Yuan Chengye, Li Chaozhong. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1992, 69, 75
- 6 Yuan Chengye, Li Chaozhong. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1993, 78, 47

## M+2 or M+3 Ion Peaks in the EI Mass Spectra of 2-Isloxazoline Derivatives

Fu Guixiang, Li Chaozhong, Qi Weinian, Wu Yuanwei  
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of  
Sciences, Shanghai 200032, China)

Received 1994-07-20

### Abstract

The EI mass spectra of 2-isoxazoline derivatives exhibit strong M+2 (or M+3) ion peaks and do not show any molecular ion peaks. The relationship between the intensities of M+2 ion peaks and the evaporation temperature has been investigated. In order to understand the structure of M+2 ions and the other fragment ions, the high resolution mass spectra of compound 1 and 3 have been examined.

Key Words: 2-isoxazoline, EIMS, HRMS.