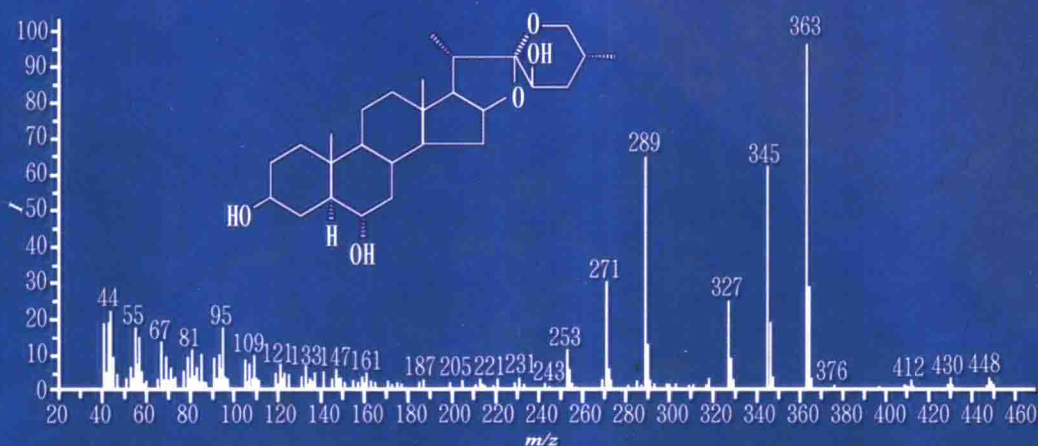




天然有机质谱学

丛浦珠 李笋玉 编著



中国医药科技出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

天然有机质谱学

丛浦珠 李笋玉 编 著

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075 号

内 容 简 介

本书是一部描述天然有机化合物的质谱特征与裂解方式和天然有机化合物分子结构的质谱推导与测定的专著。在书首的概论中介绍了质谱的六大基本结构裂解方式,在其后的 39 章中描述了天然有机化合物的质谱特征,在第 40 章中举例介绍了天然有机化合物分子结构的质谱推导和测定。本书内容丰富,共讨论了 7150 个化合物的质谱,并列举了它们的质谱离子和相对丰度,以供读者查阅对照。本书可供从事一般有机化学、植物及中草药化学、有机质谱学的科研、生产工作者和大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然有机质谱学/丛浦珠,李笋玉编著. —北京: 中国医药科技出版社,2002.8

ISBN 7-5067-2595-9

I. 天… II. 丛 III. 李 IV. 天然有机化合物-质谱学 V. 0629

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 039835 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

北京友谊印刷有限公司 印刷
全国各地新华书店 经销

*

开本 787×1092mm $\frac{1}{16}$ 印张 93 $\frac{1}{4}$

字数 2263 千字 印数 1—3000

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

定价:218.00 元

本社图书如存在印装质量问题,请与本社联系调换(电话:62244206)

前 言

1987 年作者曾出版了 1978 年交稿、资料收集到 1976 年的《质谱学在天然有机化学中的应用》一书,该书描述了 2000 个天然有机化合物的质谱裂解方式和质谱特征。使作者和出版社未曾预料到的是该书极受广大读者欢迎,不到 1 年时间即销售一空,许多同志来信求书,连出版社仓库的样书也买走了。但是由于我国图书征订渠道不畅,征订数字不准,致使出版社始终不敢重印或再版该书。1998 年中国医药科技出版社得知广大读者的强烈愿望再版该书,因而有了出版意向。1987 年至今 15 年已经过去了,资料收集截止到的 1976 年,也过去了 22 年。22 年来,有机质谱和天然有机化学事业发展迅速,面貌大变,新的天然有机化合物成 5 倍、10 倍地增加;质谱仪器更趋完善,新技术不断出现,质谱应用更广泛,数据更丰富。15 年前的书显然已经陈旧,不能重印或再版,必须重写新书。在这样的形势下,作者的第五本书《天然有机质谱学》就诞生并与广大读者见面了。

《天然有机质谱学》是集 40 年文献资料的汇总、整理、作者从事有机质谱 36 年的工作积累,特别是作者尝试单独或首先使用质谱解析天然有机化合物分子结构 300 例的成功经验、两项新发现——“有机化合物分子式的组合方式和分布规律”和“八元环过渡态氢重排 β -裂解”的实际运用,以及研究了 7100 多个天然有机化合物的质谱裂解方式和质谱特征之大成写作成功的,全书仍分 40 章、约 230 万字简述了质谱的六大基本裂解方式,描述了数十大类天然有机化合物的类型裂解方式,记载了 7100 个天然有机化合物的质谱数据,单辟一章描述了单独或首先用质谱解析有机分子结构 20 例。与作者 1987 年的书相比,内容更为丰富,学术观点更加成熟、新颖,记录的化合物超过 3 倍多,是前书不能相比的。

有机质谱学是有机化合物分子结构鉴定和测定的科学,用质谱解析分子结构是质谱应用的高级阶段,只有能够做到用质谱推导分子结构,才算是质谱应用的高水平。我们希望我国的质谱工作者和广大有机化学、特别是天然有机化学工作者与我们一道、共同努力达到这一国际先进水平。

本书的写作,数据繁多,工作量极大,写作时间又短,加上作者水平有限,错误必不能免,望读者鉴谅和批评指正。

作者于北京
2001 年 12 月

目 录

概 论	(1)
第一节 有机质谱的现代技术	(1)
第二节 有机质谱的基本原理	(2)
第三节 有机质谱中的基本裂解方式	(4)
第四节 有机质谱中的特征裂解方式	(6)
第五节 有机质谱中的次级特征裂解方式	(11)
第六节 天然有机化合物的质谱地貌	(15)
第七节 天然有机质谱的类型裂解方式	(15)
第八节 天然有机化合物结构解析的注意事项	(16)
第一章 吲哚生物碱	(18)
第一节 简单吲哚生物碱类	(18)
第二节 白雀胺类生物碱	(25)
第三节 老刺木碱类生物碱	(29)
第四节 依波加明类生物碱	(32)
第五节 老刺木胺类生物碱	(35)
第六节 咔唑类生物碱	(38)
第七节 麦角生物碱类	(48)
第八节 其他吲哚生物碱类	(52)
第二章 二氢吲哚生物碱	(59)
第一节 白坚木碱类生物碱	(59)
第二节 具有另外双键的白坚木碱类	(65)
第三节 具有其他环系的白坚木碱类	(67)
第四节 阿枯米辛类生物碱	(69)
第五节 马钱子碱类生物碱	(72)
第六节 白坚替定及其类似物	(76)
第三章 氧化吲哚生物碱	(81)
第一节 C_2 氧化吲哚生物碱类	(81)
第二节 C_7 氧化吲哚生物碱类	(87)
第三节 其他氧化吲哚生物碱	(91)

第四章 四氢吡咯吲哚生物碱	(94)
第一节 单四氢吡咯并吲哚类	(94)
第二节 多聚四氢吡咯吲哚类	(101)
第五章 β-咔啉生物碱	(106)
第一节 简单取代的 β -咔啉类	(106)
第二节 铁屎米酮类	(115)
第六章 四氢-β-咔啉生物碱	(125)
第一节 简单取代的四氢- β -咔啉类	(125)
第二节 阿码碱及其类似物	(128)
第三节 四环四氢- β -咔啉类	(135)
第四节 维洛西民生物碱类	(142)
第五节 白雀定及有关的生物碱	(149)
第六节 阿枯米林及有关的生物碱	(152)
第七节 阿卡捷林及其类似物	(156)
第八节 象牙烷类生物碱	(161)
第九节 鸭脚木林和相关的生物碱	(166)
第十节 与四氢- β -咔啉有关的二元生物碱	(168)
第七章 喹啉生物碱	(177)
第一节 简单取代的喹啉生物碱类	(177)
第二节 喹诺酮类生物碱	(180)
第三节 呋喃喹啉生物碱类	(191)
第四节 吡啶酮类生物碱	(201)
第五节 喜树碱及其相关化合物	(212)
第八章 四氢异喹啉生物碱	(217)
第一节 简单取代的四氢异喹啉生物碱	(217)
第二节 芳基取代的四氢异喹啉生物碱	(221)
第三节 异喹诺酮生物碱类	(223)
第四节 简单取代的二元四氢异喹啉生物碱	(224)
第五节 苄基异喹啉生物碱	(225)
第六节 苯酞基四氢异喹啉生物碱	(233)
第七节 栗碱类生物碱	(236)
第八节 异栗碱类生物碱	(237)

第九节 原阿朴啡类生物碱·····	(239)
第十节 桔拉林生物碱及其有关化合物·····	(242)
第九章 高苄基四氢异喹啉生物碱·····	(250)
第一节 苯乙基四氢异喹啉生物碱·····	(250)
第二节 高阿朴啡类生物碱·····	(251)
第三节 高原阿朴啡类生物碱·····	(253)
第四节 螺苄基四氢异喹啉生物碱·····	(255)
第五节 四氢原小檗碱类生物碱·····	(260)
第六节 原鸦片碱类生物碱·····	(267)
第十章 阿朴啡生物碱·····	(271)
第一节 氮原子上无甲基取代的阿朴啡类·····	(271)
第二节 氮原子上有甲基取代的阿朴啡类·····	(275)
第三节 <i>N</i> -酰基和 <i>N</i> -羟基取代的阿朴啡类·····	(281)
第四节 <i>C</i> ₇ 羟基和 <i>C</i> ₇ 乙酰氧基阿朴啡类·····	(283)
第五节 6a,7 去氢阿朴啡类·····	(285)
第六节 <i>C</i> ₇ 甲基、羟基和 <i>C</i> ₇ 二甲基阿朴啡类·····	(286)
第七节 4,5-二氧基阿朴啡类·····	(288)
第八节 <i>C</i> ₇ 氧化阿朴啡类·····	(289)
第九节 阿朴啡生物碱的 <i>N</i> -氧化物·····	(291)
第十节 阿朴啡季胺盐类·····	(292)
第十一节 双阿朴啡类·····	(294)
第十二节 氨乙基菲类·····	(296)
第十三节 异阿朴啡类·····	(299)
第十一章 双苄基四氢异喹啉生物碱·····	(303)
第一节 单二苯醚双苄基四氢异喹啉类·····	(303)
第二节 头对头双二苯醚双苄基四氢异喹啉类·····	(306)
第三节 头对尾双二苯醚双苄基四氢异喹啉类·····	(315)
第四节 头对头双二苯醚双苄基四氢异喹啉亚胺类·····	(320)
第五节 头对头三二苯醚双苄基四氢异喹啉类·····	(324)
第六节 三二苯醚双苄基四氢异喹啉亚胺类·····	(326)
第七节 单联苯、单联苯单二苯醚和单联苯双二苯醚双苄基四氢异喹 啉类·····	(327)
第八节 双苄基四氢异喹啉生物碱 <i>N</i> -氧化物·····	(331)
第九节 开环双苄基四氢异喹啉类·····	(336)

第十节	苄基四氢异喹啉阿朴啡二元生物碱类	(337)
第十二章	其他异喹啉生物碱	(346)
第一节	刺桐生物碱类	(346)
第二节	石蒜碱类	(351)
第三节	山小星蒜碱类	(353)
第四节	文殊兰碱类	(355)
第五节	血根碱类	(361)
第六节	吐根碱类	(367)
第十三章	其他菲核生物碱	(373)
第一节	吗啡烷类生物碱	(373)
第二节	蛙儿藤碱类	(381)
第三节	马兜铃酸及其甲酯类	(383)
第四节	马兜铃内酰胺类	(385)
第十四章	四氢高异喹啉生物碱	(389)
第一节	三尖杉碱类	(389)
第二节	丽春花定类	(397)
第三节	高刺桐生物碱类	(401)
第十五章	莨菪烷类生物碱	(404)
第一节	莨菪醇及其相关物	(404)
第二节	莨菪醇类的羧酸酯	(406)
第十六章	双吡咯烷类生物碱	(414)
第一节	开环双吡咯烷生物碱类	(414)
第二节	闭环双吡咯烷双酯类生物碱	(422)
第十七章	其他吡咯烷类生物碱	(434)
第一节	小星蒜碱类	(434)
第二节	多花水仙碱类	(438)
第三节	一叶萩碱类	(439)
第四节	石斛碱类	(443)
第五节	百部碱类	(445)
第六节	达力宁类	(446)
第七节	劳林类	(447)

第十八章	氮杂环己烷类生物碱	(450)
第一节	石松碱类	(450)
第二节	苦参碱类	(453)
第三节	无叶豆碱类	(457)
第十九章	肽生物碱	(466)
第一节	环中不含羟基脯氨酸的 14 元环肽生物碱	(466)
第二节	环中含有羟基脯氨酸的 14 元环肽生物碱	(471)
第三节	13 元环肽生物碱类	(474)
第二十章	二萜生物碱	(477)
第一节	C_{18} 和 C_{19} 二萜生物碱类	(478)
第二节	C_{20} 二萜生物碱类	(500)
第二十一章	甾族生物碱	(514)
第一节	氨基孕甾烷类生物碱	(514)
第二节	贝母碱类生物碱	(521)
第三节	其他甾族生物碱	(530)
第二十二章	其他类型生物碱	(541)
第一节	菸草中的生物碱	(541)
第二节	吡啶倍半萜生物碱	(543)
第三节	秋水仙碱类生物碱	(546)
第四节	精胺和亚精胺类生物碱	(548)
第五节	铁海棠碱类生物碱	(552)
第二十三章	黄 酮	(556)
第一节	简单取代的黄酮类	(556)
第二节	具有 C_3 、 C_6 和 C_8 甲氧基取代的黄酮类	(564)
第三节	具有 C_2 、 C_3 羟基或甲氧基双取代的黄酮类	(579)
第四节	异戊烯基取代的黄酮类	(582)
第五节	其他黄酮类	(594)
第二十四章	黄 烷 酮	(605)
第一节	简单取代的黄烷酮类	(605)
第二节	C_6 、 C_8 甲氧基取代的黄烷酮类	(610)
第三节	C_2 - 羟基取代的黄烷酮类	(612)

第四节 异戊烯基取代的黄烷酮类	(614)
第五节 其他黄烷酮类	(628)
第二十五章 异黄酮和异黄烷酮	(638)
第一节 异黄酮类	(638)
第二节 异黄烷酮类	(657)
第二十六章 查耳酮	(667)
第一节 简单取代的查耳酮类	(668)
第二节 C-异戊烯基查耳酮类	(673)
第三节 具有偕二甲基色烯结构的查耳酮类	(676)
第四节 各种变形异戊烯基查耳酮类	(678)
第五节 二氢查耳酮类	(682)
第二十七章 与黄酮有关的化合物	(687)
第一节 黄烷类和异黄烷类	(687)
第二节 鱼藤酮类	(695)
第三节 紫檀烷类	(698)
第四节 高异黄酮、高异黄烷酮、高异黄烷和苯乙基色酮类	(705)
第五节 双黄酮类	(711)
第六节 黄酮甙类	(718)
第二十八章 香豆精	(727)
第一节 简单取代的香豆精类	(727)
第二节 简单取代的呋喃香豆精类	(733)
第三节 异戊烯基和 1,1-二甲基烯丙基香豆精类	(734)
第四节 变形异戊烯基香豆精类	(737)
第五节 O-异戊烯基和 O-变形异戊烯基香豆精类	(762)
第六节 呋氧基香豆精类	(766)
第七节 木脂素香豆精类	(768)
第八节 双香豆精类	(769)
第九节 异香豆精和二氢异香豆精类	(773)
第二十九章 单 萜	(783)
第一节 无环单萜类	(783)
第二节 单环单萜类	(788)
第三节 双环单萜类	(797)

第四节 其他单萜类	(808)
第三十章 倍 半 萜	(813)
第一节 金合欢烷类	(813)
第二节 没药烷类	(821)
第三节 桉烷(芹子烷)类	(829)
第四节 二氢- β -沉香呔喃类	(844)
第五节 杜松烷类	(849)
第六节 雅檯蓝烷类和朱栾烷类	(856)
第七节 土青木香烷和甘松烷类	(863)
第八节 愈创木烷类	(865)
第九节 伪愈创木烷类	(874)
第十节 香木兰烷类和广藿香烷类	(880)
第十一节 胡萝卜烷类	(885)
第十二节 吉码烷类	(887)
第十三节 葎草烯类	(895)
第十四节 丁香烷类	(896)
第十五节 榄烷类	(898)
第十六节 血菟烷类	(900)
第十七节 檀香烷类	(902)
第十八节 岩兰草烷和别岩兰草烷类	(903)
第十九节 三环戊烷类和丁香三环烷类	(904)
第二十节 乳烷类和咖普烷类	(905)
第二十一节 香草烷、花侧柏烷和凹顶藻烷类	(906)
第二十二节 其他内酯倍半萜类	(908)
第二十三节 原陡头菌烷芳香酸酯类	(913)
第二十四节 含卤倍半萜类	(916)
第二十五节 其他倍半萜类	(921)
第三十一章 二 萜	(933)
第一节 直链二萜类	(933)
第二节 松香烷类	(935)
第三节 五针松烷类	(949)
第四节 海州常山烷类	(963)
第五节 新海州常山烷类	(966)
第六节 贝壳杉烷类	(977)
第七节 岩蔷薇烷类	(986)

第八节 右松脂烷类	(995)
第九节 紫杉烷类及相关的二萜类	(1001)
第十节 其他二萜化合物	(1013)
第三十二章 三 萜	(1040)
第一节 齐墩果烷类	(1040)
第二节 熊果烷类	(1059)
第三节 木栓烷类	(1066)
第四节 酒花烷和新酒花烷类	(1070)
第五节 羽扇豆烷类	(1075)
第六节 羊齿烷、乔木烷和绵马烷类	(1079)
第七节 锯齿石松烷类	(1081)
第八节 苦胡芦烷及其相关化合物	(1082)
第九节 环木波罗烷	(1084)
第十节 达码烷类	(1090)
第十一节 羊毛甾烷类	(1093)
第十二节 绿玉树烷类	(1098)
第十三节 其他三萜类	(1100)
第十四节 一些三萜甙的举例	(1107)
第三十三章 胡 萝 卜 素	(1114)
第一节 长链共轭烯类	(1115)
第二节 单环长链共轭烯类	(1120)
第三节 双环长链共轭烯类	(1122)
第四节 其他胡萝卜素类	(1128)
第三十四章 甾 醇	(1131)
第一节 胆甾烷和胆甾烷醇类	(1131)
第二节 胆甾-5-烯类	(1134)
第三节 胆甾-7-烯类	(1137)
第四节 胆甾-22-烯、胆甾-5,22-二烯和胆甾-23-烯类	(1139)
第五节 胆甾-7,22-二烯和胆甾-8,22-二烯类	(1143)
第六节 其他胆甾-22-二烯类	(1147)
第七节 胆甾-24(28)-烯及其相关物	(1149)
第八节 胆甾-4-烯-3-酮及其相关物	(1154)
第九节 其他甾醇类	(1157)

第三十五章 其他甾体化合物	(1164)
第一节 孕甾烷类	(1164)
第二节 甾体皂甙元类	(1169)
第三节 强心甙元类	(1177)
第四节 昆虫脱皮激素类	(1185)
第五节 睡茄甾内酯类	(1191)
第三十六章 木脂素	(1202)
第一节 2,3-二苄基丁烷类	(1202)
第二节 2,3-二苄基丁内酯类	(1203)
第三节 4-苯基四氢萘类	(1206)
第四节 4-苯基四氢萘并丁内酯类	(1208)
第五节 4-苯基萘并丁内酯类	(1210)
第六节 2,5-二苯基四氢呋喃类	(1212)
第七节 2-苯基-4-苄基四氢呋喃类	(1215)
第八节 双并- α -苯基四氢呋喃类	(1216)
第九节 联苯环辛二烯类	(1220)
第十节 新木脂素类	(1228)
第三十七章 醌	(1234)
第一节 对苯醌类	(1234)
第二节 萘醌类	(1238)
第三节 蒽醌类	(1246)
第四节 二萘醌类	(1256)
第五节 丹参醌类	(1258)
第六节 双二萘醌类	(1262)
第三十八章 色酮、呋酮、缩酚酸、缩酚酮和三缩酚酸	(1266)
第一节 色酮类	(1266)
第二节 呋酮类	(1271)
第三节 缩酚酸类	(1284)
第四节 缩酚酮类	(1291)
第五节 三缩酚酸类	(1297)
第三十九章 其 他	(1302)
第一节 苦木素类	(1302)
第二节 番荔枝内酯类	(1308)

第三节	环烯醚萜甙类	(1315)
第四节	多氧环己烯类	(1317)
第五节	间苯三酚类	(1318)
第六节	苯酞类	(1320)
第七节	柠檬苦素类	(1321)
第八节	抗菌素及其他代谢物	(1323)
第四十章	天然有机化合物分子结构的质谱推导	(1329)
第一节	分子式的确定	(1329)
第二节	根据类型裂解方式测定结构	(1335)
第三节	根据一般有机质谱裂解方式测定结构	(1356)
第四节	使用质量比较法测定结构	(1371)
第五节	使用其他方法测定结构	(1376)
化合物英文名称索引		(1379)

概 论

有机质谱学(Organic mass spectrometry)是一门把有机化合物分子电离并打碎,研究这些碎片离子形成的裂解方式(fragmentation pattern),并据此推断有机化合物分子的化学结构的科学。按照带电的分子即分子离子(molecular ion)和带电的碎片、即碎片离子(fragment ion)的质量 m 和所带之电荷数 z 之比值 m/z (简称质荷比)的大小、依次排列所成的谱图,称为质谱(mass spectrum),测定化合物的质谱仪器称为质谱计(mass spectrometer)。质谱不是光谱,是带电粒子或离子(ion)的质量谱,所以它没有波长和透光率,但为了提高仪器的灵敏度(sensitivity)和分辨率(resolution),仪器中具有类似光学仪器中的聚焦(focusing)设备,即所谓的离子光学(ion optics)装置,调节这个装置,使离子束的密度增大,通透性增强。

按照服务的学科,质谱又可分成无机质谱,同位素质谱和有机质谱3个部分。有机质谱是最大的分支,它又可分为一般有机质谱和天然有机质谱。前者服务于通常有机化合物、如烷、烯、醇、醚、醛、酮、酸、酯、胺、酰胺等化学试剂和小分子人工合成化合物的分析,主要是结构验证或结构定性鉴定;天然有机质谱主要服务于天然来源有机化合物、最多的是中草药及植物的化学成分的化学结构鉴定和测定。有机质谱还可服务于临床代谢、核苷、多糖、肽及蛋白质的测定,即所谓生物医学质谱,用于环保、商检、食品、化工、地质、法医、禁毒和兴奋剂等领域,多为一般有机质谱分析,通常设有标准图谱库计算机检索。

本书是一部描述天然有机化合物质谱科学的书,书中列出了7100多个天然有机化合物的质谱数据,解释了各类天然有机化合物的类型裂解方式,指出识别这些化合物的质谱特征,最后还举例说明,如何单独用质谱或首先用质谱推导新化合物的结构。

概括起来说,有机质谱能够给出有机化合物的分子量、分子式,分子离子和碎片离子、碎片离子和碎片离子之间的生缘关系,以及揭示生成碎片离子的裂解方式和有机分子结构类型关系的规律性。

第一节 有机质谱的现代技术

有机质谱发展至今约有50年,经过多年大量改进,有机质谱已经达到相当高的水平和完善的程度,主要表现在以下3个方面。

一、提高了分辨率和灵敏度

仪器由开始的低分辨率、只能给出分子离子的名义质量(nominal mass)、即整数质量,到今天的四位小数的精确质量(accurate mass)、即所谓高分辨数据,从而能够提供分子式和碎片离子式。样品的使用量已达到可被忽视的程度。

二、先进的电离技术

50 年来新的电离技术不断产生,陈旧的不断淘汰,保留至今、适用于各项分析的现代电离技术有电子轰击电离(electron impact ionization, 简作 EI), 化学电离(chemical ionization, 简作 CI), 场解吸附电离(field desorption ionization, 简作 FD), 快原子轰击(fast atom bombardment, 简作 FAB), 二次离子质谱(secondary ion mass spectrum, 简作 SIMS), 电子喷雾电离(electrospray ionization, 简作 ESI), 大气压化学电离(atmospheric pressure chemical ionization, 简作 APCI) 和基质辅助激光解吸电离(matrix assisted laser desorption ionization, 简作 MALDI) 等。EI 法是最经典、结构解析最可靠的、适于大多数极性不大的有机样品的电离, CI、FD、FAB、SIMS、ESI 和 APCI 等电离方法是为了获得 EI 法得不到分子离子的准分子离子($M+1$ 或 $M-1$) 才采用的电离方法, 在这些电离方法中, 也能产生少数碎片离子, 这些电离方法只能视为 EI 法的补充。CI 适用于非极性受热不稳定的化合物, ESI 极性、非极性都适用, 其他适用极性大的化合物, MALDI 主要用于大分子的电离。

三、各种联用技术

这里是指气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, 简作 GC/MS), 液相色谱-质谱联用(Liquid Chromatography-mass Spectrometry, 简作 LC/MS), 以及质谱-质谱联用(tandem mass spectrometry, 简作 MS/MS), 所有质谱和联用质谱都再与计算机数据系统(data System, 简作 DS) 联用。联用仪中的质谱仪可以是所有类型的质谱仪, 包括古老的磁扇形(magnetic sector)质谱, 四极(quadrupole, 简作 Q)质谱, 离子阱(ion trap, 简作 IP)质谱和飞行时间(time of flight, 简作 TOF)质谱。傅立叶变换离子回旋共振(fourier transform ion cyclotron resonance)质谱(简作 FTMS)具有串连质谱的特性, 但尚不能与 GC 和 LC 联用。

联用技术效率高, 使用广泛, 数据信息多样可靠, 是现代有机实验室必备的分析装置。

第二节 有机质谱的基本原理

有机化合物的分子在质谱仪(以磁扇形质谱为例)的离子源内受到热电子撞击(EI)后, 绝大多数是失去 1 个电子, 只有极少数能够失去两个电子。撞击能量(用电子伏特 eV 计量)较高时, 分子离子还要裂解, 生成碎片离子, 这些碎片离子大多也失去 1 个电子。分子离子和碎片离子除具有质量(用原子质量单位, atomic mass unit, 简作 amu, 或道尔顿, dalton, 简作 da 计量)外, 更重要的是在离子源、加速电场、静电场、磁场和离子倍增器中表现为带有单电荷的离子, 在加速电场中加速后, 它成为一束连续不断进入分析器(包括静电场和磁场)的离子束, 离子束就是不在导线中定向流动的电流, 或称离子流。现在我们来研究离子流的运动情况。

从离子源射出的离子, 其动能为 $\frac{1}{2}mv^2$, 而在加速电场中所获得 的电势能为 eV , 这个电势能立即转化为动能, 两者相等, 即

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

式中的 m 为离子的质量, v 为离子的运动速度, e 为失去 1 个电子后形成离子后所带的

1 个正电荷, v 为加速电压。实验时加速电压常保持不变, 因而离子的电势能和动能也常保持一个定值。但因为各种离子的质量不同, 因而运动速度也不同; 离子的运动速度的平方与其质量成反比, 所以质量越大, 速度越小, 质量越小, 速度越大。

在质谱中, 离子是从磁场间隙的侧面进入磁场的, 因而离子的运动方向与磁场方向垂直, 亦即带正电荷离子的运动方向, 磁场方向和离子在磁场中受力的方向, 三者都相互垂直。三者的关系可用左手定则表示: 伸出左手, 四指指向离子流的方向, 手掌向着磁场的 N 极, 则姆指的方向就是离子流在磁场中受力的方向。亦即离子在磁场中不断向前, 并不断受到一个与磁场和离子流都垂直的力, 三者合力的方向就使离子的运动轨道变得弯曲, 最终变为圆周运动。离子作圆周运动时离心力为 $\frac{mv^2}{R}$, 向心力为 Hev , 离心力和向心力相等, 亦即

$$\frac{mv^2}{R} = Hev \quad (2)$$

式 2 中的 m, e, v 和式 1 中的相同, R 为离子作圆周运动时的轨道半径, H 为磁场强度。改变式 1, 代入式 2, 并消去速度 v 得

$$v^2 = \frac{2eV}{m} \text{ 和 } \frac{m}{R} \cdot \frac{2eV}{m} = He \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

两边平方、化简并移项, 得

$$m/e = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (3)$$

式 3 为质谱的基本公式, 它说明了质谱的基本原理。式的左边是质荷比, 即离子的质量对其所带电荷之比。在质谱图中, 各种离子的谱线顺序就是质荷比大小的顺序, 质谱图中横坐标表示了离子的质荷比(单电荷离子的质荷比也可直称为质量数)。

但是当我们使用 ESI 和 APCI 等对较大分子进行电离时, 所得准分子离子常带有几个乃至几十个电荷, 这时我们就要在上面的公式推导中加入电荷数 z , 如此

$$zeV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1')$$

$$\frac{mv^2}{R} = Hzev^2 \quad (2')$$

由此二式可推导出质谱的另一基公式为

$$m/z = \frac{H^2 R^2 e}{2V} \quad (3')$$

因为 $e = 1$, 式 3 和式 3' 可以通用, 但以式 3' 更为合理。

根据式 3 或式 3', 我们可以看出质谱中下面的基本关系:

一、离子的质荷比与离子在磁场中运动的轨道半径平方成正比

这就是说, 离子的质荷比越大, 其在磁场中的运动轨道半径越大, 反之越小。这一关系说明磁场对不同质荷比的离子具有质量色散(mass dispersion)作用。当保持加速电压和磁场强度不变时, 不同质荷比的离子在磁场中将依照质荷比的大小依次排列起来, 如果在磁场的适当的位置, 即离子的聚焦曲线上放置一块感光板, 则可把各种质荷比的离子拍摄下来, 影线的深浅粗细取决于不同质荷比的离子的数量, 这就是无机质谱中常用的质谱仪(mass spectrograph)的原理。