

仪器分析谱学 质谱学

杜定准

洪春雁

中国科学技术大学

仪器分析谱学 质谱学

杜定准

洪春雁

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国科学技术大学

第一章 质谱基本原理

一、质谱术语

1、电离离子源：(1) 硬电离：a. 电子轰击 (EI—elect. impact ionization), b. 离子轰击 (II), c. 放电型, d. 冷阴极型, e. 表面型, f. 激光 (LI) 等电离离子源；(2) 软电离：a. 化学电离 (CI), b. 光致 (PI), c. 场电离 (FI), d. 场解吸 (FD), e. 等离子体解吸, f. 激光解吸, g. 大气压电离 (电喷雾电离；大气压化学电离), h. 快原子轰击 (FAB), i. 液体二次离子 (LSI) 等电离离子源。

2、质荷比 (m/z 或 m/e)：质量数与电荷数之比；

3、基峰——最强峰，令其强度 $I_f=100$ ；

4、绝对丰度=绝对峰强=离子流强度 (Σ)；i 峰相对丰度=i 峰相对峰强 $=I_i/I_f$ ；

5、分子离子 (峰)：由物质分子丢失一个电子而生成的带正电离子，记作 $M^{+\bullet}$ ；

6、碎片离子：广义上它是由分子离子裂解产生的所有离子；

7、奇电子离子 ($OE^{+\bullet}$)：带有未配对电子的离子，如 $CH_3^{+\bullet}$ ；偶电子离子 (EE^+) 无未配对电子的离子，它比 $OE^{+\bullet}$ 较稳定，如 $CH_2=N(CH_3)_2^+$ ；

8、准分子离子 $M+H^+$ 和 $M-H^+$ ：CI 法： $M+H^+ \rightarrow M-H$ ， $M+H=M+1$ (峰)；
 $M-H=M-1$ (峰)；如醚类 $R-O-R'+H^+ \rightarrow R-\dot{O}H-R'$ ($M+1$ 峰)；

9、亚稳离子：离子源内产生 $m_1^+ + m_2^+$ (中性碎片)，飞行途中，产生 $m_1^{+\bullet} = m_2^{+\bullet} +$ (中性碎片)，动能被中性碎片带走， $m_2^{+\bullet}$ 被磁场偏转程度比 m_2^+ 应具有的大。表观质量 $m^* = m_2^2/m_1$ ，其特点：(1) 亚稳离子峰钝， $\Delta m \approx (2 \sim 3)u$ ；(2) 峰矮；(3) m^* (表观质量) $\neq$ 整数。应用：解析 m^* 的母 (m_1) 子 (m_2) 峰关系，以判断开裂方式。

10、多电荷离子 (失去两个及以上电子的离子)：其质荷比 (m/z) 下降，可用以测定大分子质量。

11、同位素和同位素离子峰簇。(见谱例 11.9.10, 习题 2、3、28、29、33、25)。

二、质谱中常用的一些规则

1、氮规则：在含 C、H、N、O、S、卤素化合物中，分子离子峰质量数 (以最丰同位素原子量计算) 的奇偶性与含 N 数的奇偶性一致。
(尤其注意含氯化合物)

2、正负原子价总数奇偶性一致规则——正价氢个数与其它负价原子 (如 N、卤素) 价数总和的奇偶性一致 (偶性的 C、O、S 不必考虑)。

例：由元素分析或质谱知有一个氯原子，由质谱知含碳数在 8 以上，质谱的分子离子峰 $M=151$ 。扣除氯后的 C、H、N、O 质量数 $=151-35=116$ 。查贝农表质量数为 116 的 C、H、N、O 组成是 C_8H_4O 、 C_8H_6N 和 C_9H_8 。综合分子式即： C_8H_4OCl 、 C_8H_6NCl 和 C_9H_8Cl 三种可能性。因为 4 (偶数) H 不一致于 1 (奇数) Cl，8 (偶) H 不一致于 1 (奇) Cl，所以 C_8H_4OCl 和 C_9H_8Cl 都不可能组成合理的分子式，舍去。只有 C_8H_6NCl 是可能的。因为 6 (偶) H 与 1 (N) + 1 (Cl) = 2 (偶) (总价数) 保持奇偶一致。

3、含 C、H、N、O 离子的电子数与质量数奇偶性规则 (注： R^+ 表偶数电子离子， $R^{+\bullet}$ 表奇数电子离子)：

$$[\text{质量数}] \xrightarrow{\text{奇偶性}} [(\text{离子电子数}) + (\text{含 N 数}) + 1]$$

(1) 含有 $(2i+1)$ 个 N 时，两者奇偶性一致。 m/z 23 (奇) 的 $CH_3CH_2N(CH_3)_2$ 属单电子离子；70 的 $C_3H_7-C \equiv N^+H$ 应是偶数电子离子。

(2) 含有 $2i$ 个 N 时，两者奇偶性相反 ($i=0,1,2,\dots$)。如： $C_6H_5^+(77)$ 是偶电子离子； $C_7H_6N_2(118)$ 是单电子离子。

4、偶数电子规则：奇电子离子 ($OE^{+\bullet}$) 分裂时，可生成偶电子离子 (EE^+) (和自由基 $\cdot$)，或者生成奇电子离子 ($OE^{+\bullet}$) (和中性分子或偶电子分子) 这两种离子品种；但，偶电子离子 (EE^+) 分裂，只可能生成偶电子离子 (EE^+) (和偶电子分子) 一种离子种类，一般不能产生自由基。

5、同位素峰簇峰强比规则 (注意 $M+H$ 峰对 $M+1$ 峰迭加的干扰)：

$$(1) \quad {}^{35}Cl/{}^{37}Cl = [M]/[M+2] = 75.53/24.47 = 100/32.4 = 3.09/1 \approx 3:1$$

$$(2) \quad {}^{79}Br/{}^{81}Br = [M]/[M+2] = 50.52/49.48 = 100/97.9 \approx 1:1$$

(3) 含 C、H、N、O 时, $[M]/[M+1]/[M+2]/\dots \approx 100/(1.1n_C + 0.38n_N)$
 $/(0.006n_C^2 + 0.2n_O)/\dots$ (忽略 ^2H 、 ^{17}O 高级无穷小含量)

(4) 某一种元素 n 个原子:

$[M]/[M+1]/[M+2]/\dots$ 或 $[M]/[M+2]/[M+4]/\dots = [(a+b)^n \text{ 展开式各项值比}]$, 其中, a 、 b 分别是其轻、重同位素丰度或丰度比值。如某含三个氯的化合物质谱同位素峰峰强比 $= [M]/[M+2]/[M+4]/[M+6] = [(75.53\% + 24.47\%)^3 \text{ 或 } (100 + 32.4)^3 \text{ 或 } (3.09 + 1)^3 \text{ 展开式各相关项值比}] = 100/99.8/31.9/3.47 \approx [(3+1)^3 \text{ 各相关项值比}] = 27/27/9/1$ 。

(5) 多种元素: $[M]/[M+1]/[M+2]/\dots$ 或 $[M]/[M+2]/[M+4]/\dots =$

$[(a_1 + b_1)^{n_1} \cdot (a_2 + b_2)^{n_2} \cdot (a_3 + b_3)^{n_3} \dots \text{ 展开式各相关项值比}]$, 具体情况具体分析计算。

6、精密质量规则——由高分辨质谱所获离子的精密质量数可以用精确原子量计算法解析。科大图书馆, 洪山海, 《光谱解析法在有机化学中的应用》中有附录 I (Beynon 贝农表)、附录 II (高分辨质谱中分子式的计算, Lederberg 表), 322 页有两个附录的使用说明, 可以进行综合分子式计算和解析。现代质谱仪软件可根据高分辨质谱数据直接给出可能分子式及可信度, 供你选择。

7、分子离子合理丢失中性碎片规则见表 1。

8、常见的脱离裂(解碎)片(中性碎片、游离基、离子)规则, 见表 2。

表 1 从分子离子丢失的中性裂片

离子	中性裂片	可能的推断	离子	中性裂片	可能的推断
M-1	H	醛(某些酯和胺)	M-41	C ₂ H ₅	烯烃(烯丙基裂解), 丙基酯, 醇, 环烷
M-2	H ₂	—	M-42	C ₃ H ₆	丁基酮, 芳香醚, 正丁基芳烃, 烯, 丁基
M-14	—	同系物	M-42	CH ₂ CO	甲基酮, 芳香乙酯, ArNHCOCH ₃
M-15	CH ₃	高度分支的碳链, 在分支处甲基裂解	M-43	C ₃ H ₅	高度分支碳链分支处有丙基, 丙基酮, 环酰胺
M-16	CH ₃ + H	高度分支的碳链, 在分支处裂解	M-43	NHCO	醛, 酯, 正丁基芳烃
M-16	O	硝基物, 亚砷, 吡啶 N-氧化物, 环氧	M-43	CH ₃ CO	甲基酮
M-16	NH ₂	ArSO ₂ NH ₂ , —CONH ₂	M-44	CO ₂	酯(碳架重排), 酐
M-17	OH	醇 R + OH, 羧酸 RCO + OH	M-44	C ₃ H ₆	高度分支的碳链
M-17	NH ₃	—	M-44	CONH ₂	酰胺
M-18	H ₂ O, NH ₄	醇, 醛, 酮, 胺等	M-44	CH ₂ CHOH	醛
M-19	F	氟化物	M-45	CO ₂ H	羧酸
M-20	HF	—	M-45	C ₂ H ₅ O	乙基醚, 乙基酯
M-26	C ₂ H ₂	芳烃	M-46	C ₂ H ₅ OH	乙酯
M-26	C≡N	腈	M-46	NO ₂	Ar—NO ₂
M-27	CH ₂ —CH	酯, R ₂ CHOH	M-47	C ₂ H ₄ F	氟化物
M-27	HCN	氮杂环	M-48	SO	芳香亚砷
M-28	CO, N ₂	醛, 甲酸酯等	M-49	CH ₂ Cl	氯化物(注意 ^{37}Cl 同位素峰)
M-28	C ₂ H ₄	芳香乙醚乙酯, 正丙基酮环烷烃, 烯烃	M-53	C ₄ H ₅	丁烯酯
M-29	C ₂ H ₅	高度分支的碳链, 在分支处乙基裂解	M-55	C ₄ H ₇	丁酯, 烯
M-29	CHO	醛	M-56	C ₄ H ₆	Ar—n—C ₄ H ₁₁ , ArO—n—C ₄ H ₉ , Ar—O—i—C ₄ H ₉ 戊基酮, 戊酯
M-30	C ₂ H ₆	高度分支的碳链, 在分支处裂解	M-57	C ₄ H ₉	丁基酮, 高度分支碳链
M-30	CH ₃ O	芳香甲醚	M-57	C ₂ H ₅ CO	乙基酮
M-30	NO	Ar—NO ₂	M-58	C ₄ H ₁₀	高度分支碳链
M-30	NH ₂ CH ₂	伯胺类	M-59	C ₄ H ₇ O	丙基醚, 丙基酯
M-31	OCH ₃	甲酯, 甲醚	M-59	COOCH ₃	R + COCH ₃
M-31	CH ₂ OH	醇	M-60	CH ₃ COOH	乙酸酯
M-31	CH ₃ NH ₂	胺	M-63	C ₂ H ₄ Cl	氯化物
M-32	CH ₃ OH	甲酯	M-67	C ₄ H ₇	戊烯酯
M-32	S	—	M-69	C ₄ H ₆	酯, 烯
M-33	H ₂ O + CH ₃	—	M-71	C ₄ H ₁₁	高度分支碳链, 醛, 酮, 酯
M-33	CH ₂ F	氟化物	M-72	C ₄ H ₁₂	高度分支碳链
M-33	HS	硫醇	M-73	COOC ₂ H ₅	酯
M-34	H ₂ S	硫醇	M-74	C ₄ H ₆ O ₂	一元羧酸甲酯
M-35	Cl	氯化物(注意 ^{37}Cl 同位素峰)	M-77	C ₆ H ₅	芳香化合物
M-36	HCl	氯化物	M-79	Br	溴化物(注意 ^{81}Br 同位素峰)
M-37	H ₂ Cl	氯化物	M-127	I	碘化物
M-39	C ₃ H ₃	丙烯酯			
M-40	C ₃ H ₄	芳香化合物			

表2 有机化合物质谱中一些常见裂片离子* (正电荷未标出)

m/z	裂片离子	m/z	裂片离子
14	CH_2	74	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} + \text{H} \right)$
15	CH_3	75	$(\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}), \text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$
16	O	77	C_6H_5
17	OH	78	$(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H})$
18	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4$	79	$(\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}), \text{Br}$
19	F		
20	HF	80	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} + (\text{CH}_3\text{SS} + \text{H}), \text{HBr}$
26	$\text{C}\equiv\text{N}$	81	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
27	C_2H_3	82	$(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{N}$
28	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}, \text{N}_2$	83	C_6H_{11}
29	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	85	$\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_6\text{C}=\text{O}$
30	$\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{NO}$	86	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{COCH}_2 + \text{H}), \text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2$
31	$\text{CH}_2\text{OH}, \text{OCH}_3$	87	COOC_3H_7
33	SH	88	$(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H})$
34	H_2S	89	$(\text{COOC}_3\text{H}_7 + 2\text{H}), \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$
35	Cl	90	$\text{CH}_3\text{CHONO}_2, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}$
36	HCl	91	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2, (\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} + \text{H})$
39	C_3H_3		$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} + 2\text{H}), \text{C}_7\text{H}_7^+$
40	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	92	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 + \text{H}), \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$
41	$\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} + \text{H})$	94	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O} + \text{H}), \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$
42	C_3H_6		
43	$\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3\text{C}=\text{O}, \text{CONH}$	95	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}-\text{C}=\text{O}$
44	$\text{CO}_2, (\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}), \text{CH}_2\text{CHNH}_2, \text{CONH}_2$	96	$(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{N}$
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{COOH}$	97	$\text{C}_7\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$
46	$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{H}), \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+, \text{CH}_2=\text{O}^+\text{CH}_3$	98	$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \right)$
47	$\text{NO}_2, \text{CH}_2\text{S}^+, \text{HC}=\text{S}^+$	99	C_7H_{15}
48	$\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_3\text{S}$	100	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_2 + \text{H}), \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$
49	$\text{CH}_3\text{S} + \text{H}$	101	COOC_4H_9
54	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	102	$(\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{H})$
55	$\text{C}_4\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+ (\text{不图})$	103	$(\text{COOC}_4\text{H}_9 + 2\text{H})$
56	$\text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_5\text{N} (\text{不图})$	104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$
57	$\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{O}$	105	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2$
58	$(\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{H}), \text{C}_2\text{H}_5\text{CHNH}_2$		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCH}_3$
59	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}_2$		
60	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$		
61	$\text{COOCH}_3(\text{NH}_2\text{COCH}_2 + \text{H}), \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$		
62	$(\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}), \text{CH}_2\text{ONO}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$		
63	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COCH}_3 \end{array} + 2\text{H} \right), \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_2\text{SCH}_3$		
64	$(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{N}$		
65	$\text{C}_5\text{H}_9, \text{CF}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{CO}$		
66	$\text{C}_5\text{H}_{10}, (\text{C}_3\text{H}_5\text{CO} + \text{H})$		
67	$\text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$		
68	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} + \text{H} \right), \text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2$		
69	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2 \end{array}$		

三、分子量和综合分子式的确定

(一) 由电子轰击质谱(EI)确定分子离子峰(分子量)

1、一般取高 m/z 端峰簇中强度为首者,即 M^{++} 峰,溴化物及多氯化物除外;它一定是一个奇电子离子。 M^{++} 所在的 m/z 值即为分子量。

2、由“氮规则”推测: m/z 数是奇数: $\text{C}_i\text{H}_m\text{O}_n\text{N}_{2i+1}$, $i=0,1,2,\dots$; m/z 数是偶数: $\text{C}_i\text{H}_m\text{O}_n\text{N}_{2i}$ 。

反过来,如确实含氮数为奇数(或偶数),则 m/z 数是奇(或偶)的才是分子离子峰 M^{++} ,否则就不

是。(因为分子离子必定是单电子离子)

3、判断它与高 m/z 区其它离子(峰)间的各种质量差的合理性。

4、由分子离子峰强度判断分子离子稳定性、估计分子结构类型。反之亦然。

EI 的分子离子峰强度与分子离子稳定性的大致关系(强 $\rightarrow$ 弱 $\rightarrow$ 甚至峰消失):芳香类>脂环>硫醚、硫酮>共轭烯>直链烷>酰胺>酮>醛>胺>酯>醚>羧酸>支链烷>腈>伯醇>仲醇>叔醇>缩醛。

5、当离子峰间距不合理时,先判断 $(M+1)$ 峰或 $(M-1)$ 峰,再定 M 峰。

(1) M^{++} 峰很小或无, $M+1$ 峰较强, 属含 O、N 类: 醚、酯、胺、酰胺、氰化物、氨基酸、胺、醇等。但要注意, $(M+H)^+$ 峰对 $(M+1)^+$ 峰的迭加。

(2) M^{++} 峰很小或无, $(M-1)^+$ 峰较强, 属含 O、N 类: (芳) 醛、醇、腈等。

(3) 无 M^{++} 峰: 缩醛醇等极易在未电离或加速前就先失水, 生成 $(M-18)$ 峰。考察最高质荷比区两峰间是否差 3, 即 $m_1 - m_2 = 3$, 解析为 $M^+ = m_2 + 18(H_2O) = m_1 + 15(CH_3)$, 是先失水的标志。(见习题 14)

轰击

6、 M^{++} 峰极小或无时, 可降低电子能量, M^+ 峰会增强。若改换软电离(如 CI 化学电离等)技术, 则可获得准分子离子 $M+H^+$ 和 $M-H^+$ 峰, 从而求得分子量 M 。

(二) 由 CI、FI、FD 或 FAB 质谱确定分子离子峰(分子量)

软电离可产生正的或负的离子谱。若为负离子谱, 一般为 $(M-H)^-$, 它加 1 即为 M (分子离子峰和分子量)。若为正离子谱, 易形成 $(M+H)^+$ 或 $(M-H)^+$ 峰。如以离解室使用 CH_4 为反应气为例(也可以使用 NH_3 或 RNH_2 或 H_2O), CH_4 被电子轰击成 CH_4^{++} 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ 、 C^+ 及 H^+ , $CH_4^{++} + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3^+$, 或 $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$; $CH_5^+ + M \rightarrow (M+H)^+ + CH_4$ 或 $(M-H)^+ + CH_4 + H_2$ 或 $(M+CH_3)^+$, 即生成 $(M+H)^+$ 峰或 $(M-H)^+$ 峰或 $(M+17)^+$ 峰。通过解析, 可求得 M 。用 NH_3 作反应气时, 若样品分子具有碱性, 则有利于生成 MH^+ , 即 $(M+H)^+$; 若具有酸性, 则易生成 $(M-H)^+$ 峰。反应通式: $R^{++} + R \rightarrow RH^+ + (R-H)$ 或 $RH + (R-H)^+$, $RH^+ + M \rightarrow (MH)^+ + R$, $(R-H)^+ + M \rightarrow (M-H)^+ + R$ 。

软电离质谱突出了分子离子峰, 但也减降了离子种类和峰强, 丢失许多有用信息。

例: (《仪器分析谱图解析与练习》P50 第 20d): 由 CI 谱, $(M+H)^+ = 111$, $M = 110$; EI 谱中, M^+ 峰不出现, $M-15(CH_3) = 110-15=95$, $95-CH_2=81, \dots$, 与谱吻合。故, 求得分子量=110。

(三) 由高分辨质谱确定分子量和元素组成式

根据高分辨质谱中分子离子峰的精确质量定出分子量; 加上对杂原子数目的限制, 谱仪计算机给出分子离子的可能元素组成式和质谱图中重要(大强度)碎片离子的可能元素组成式, 供选择。

(四) 由普通质谱数据推测未知物元素组成——同位素丰度法

由有机常见元素同位素及其丰度表 3 知, 最丰同位素 (^{12}C 、 1H 、 ^{14}N 、 ^{16}O 、 ^{19}F 、 ^{30}P 、 ^{32}S 、 ^{35}Cl 、 ^{79}Br 、 ^{127}I) 也是该元素最轻同位素。最轻同位素组成的分子的质量对应于质谱中的分子离子峰 M^{++} , 比 M 多 1、2、3、……个质量数的 $(m/z) M+1$ 、 $M+2$ 、 $M+3$ 、……峰是部分或全部由重同位素贡献的。这些轻、重同位素离子峰构成的同位素峰簇的位置、强度比和分布与同位素种类、个数有密切关系, 从而可推测元素种类及组成。

1、由 C、H、N、O 组成的化合物, 若设定 M^{++} 峰强度为 100, 则 $M+1$ 峰强度

$$(1)、(m+1)(\%) = [M+1]/[M]\% = \left\{ n_C \frac{1.1}{100-1.1} + n_H \frac{0.0145}{100-0.0145} + n_N \left(\frac{0.365}{100-0.365} \right) + n_O \left(\frac{0.037}{100-0.037} \right) \right\} \div [1.1n_C + 0.0145n_H + 0.366n_N + 0.037n_O]\% \approx [1.1n_C + 0.37n_N]\%, (m+1 \text{ 的数值在 } 0 \sim 1 \sim 20 \text{ 左右内})$$
$$\text{或} \approx 1.08n_C + 0.02n_H + 0.37n_N$$

$$(2)、m+2 \text{ 峰的强度 } (m+2)(\%) = (M+2)/M\% \approx \left\{ n_C(n_C-1) \left(\frac{1.1}{100} \right)^2 + n_H(n_H-1) \left(\frac{0.0145}{100} \right)^2 + n_N(n_N-1) \left(\frac{0.365}{100} \right)^2 + n_O(n_O-1) \left(\frac{0.037}{100} \right)^2 + \frac{1.1}{100} n_C \cdot \frac{0.0145}{100} n_H + \left(\frac{1.1}{100} n_C \cdot \frac{0.365}{100} n_N + \right.$$

$$+ \left(\frac{1.1}{100}\right)n_C \cdot \left(\frac{0.204}{100}\right)n_O + \frac{0.0145}{100}n_H \cdot \frac{0.365}{100}n_N + \frac{0.0145}{100}n_H \cdot \frac{0.037}{100}n_O + \frac{0.365}{100}n_N \cdot \frac{0.037}{100}n_O$$

$$+ \left(\frac{0.204}{100}\right)n_O (\text{由}^{18}\text{O产生}) \% \approx \left[\frac{(1.1n_C)^2}{200} + 0.2n_O\right] \% = (0.006n_C^2 + 0.2n_O) \% \left(\text{或} = \frac{(1.08n_C + 0.02n_H)^2}{200} + 0.2n_N \right)$$

$$(3) \therefore C \text{ 原子个数 } n_C = \text{Int} \left[\frac{(m+1)(\%)}{1.1(\%)} \right] = \text{Int} \left[\frac{M+1}{1.1M} \times 100 \right] \text{ 或}$$

$$= \text{Int} \{ [(M+1)/M - 0.37n_N] / 1.1 \}$$

(4)、O 原子个数 $n_O \approx \text{Int} \{ [(m+2) - (1.1n_C)^2 / 200] / 0.2 \}$ 同时可从分子量及已解析其它元素组成式量的差额推算氧原子个数。

2、化合物中若含 S 及 C、H、N、O，则有：

$$m+1 = \frac{M+1}{M} \times 100 \approx 1.1n_C + 0.37n_N + 0.8n_S$$

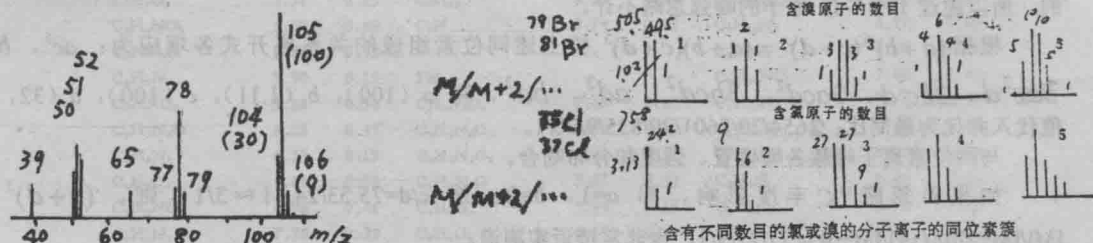
$$m+2 = \frac{M+2}{M} \times 100 \approx (1.1n_C)^2 / 200 + 0.2n_O + 4.4n_S$$

利用分子离子同位素峰簇相对强度可推测化合物分子式如下：先准确测定 M 、 $M+1$ 、 $M+2$ 峰相对强度，再求得 $m+1 = (M+1)/M(\%)$ ， $m+2 = (M+2)/M(\%)$ ，然后到贝农 (Beynon) 表 (洪山海，《光谱解析法在有机化学中的应用》中附录 I (P608~652)) 中根据分子量 (M) 条目下的 $m+1$ 、 $m+2$ 值查得若干个可能的综合分子式，利用多种“规则”进行筛选，可得 1 至几个综合分子式结果。

表 3 有机化合物常见元素同位素及其丰度

A	A+1	A+2	元素	同位素	质量数	天然丰度/%	同位素	质量数	天然丰度/%	同位素	质量数	天然丰度/%
$^1\text{H}100$	$^2\text{H}0.015$		氢	^1H	1.00782504	99.9855	^2H	2.01410177	0.0145	—	—	—
$^{12}\text{C}100$	$^{13}\text{C}1.11$		碳	^{12}C	12.000000	98.8920	^{13}C	13.0033546	1.1080	—	—	—
$^{14}\text{N}100$	$^{15}\text{N}0.37$		氮	^{14}N	14.003074	99.635	^{15}N	15.0001089	0.365	—	—	—
$^{16}\text{O}100$	$^{17}\text{O}0.04$	$^{18}\text{O}0.20$	氧	^{16}O	15.9949146	99.759	^{17}O	16.99914	0.037	^{18}O	17.99916	0.204
$^{32}\text{S}100$	$^{33}\text{S}0.78$	$^{34}\text{S}4.3$	硫	^{32}S	31.9720718	95.018	^{33}S	32.97146	0.750	^{34}S	33.96786	4.215
$^{35}\text{Cl}100$	$^{37}\text{Cl}32.5$		氯	^{35}Cl	34.9688527	75.537	^{37}Cl	36.96590	24.463	—	—	—
$^{79}\text{Br}100$	$^{81}\text{Br}98$		溴	^{79}Br	78.918336	50.52	^{81}Br	80.9163	49.48	—	—	—
			碘	^{127}I	126.904477	100	—	—	—	—	—	—

例：



解：1) 选最高 m/z 峰簇中强度为首者 m/z 105 暂定为 M^{+*} 峰。

2) $M(105)$ 100, $(M+1)(106)$ 8~9 (正式谱能读准), $(M+2)(107)$ 0.2~0.4, $m+1=(8\sim9)/100=8\sim9(\%)$, $m+2=(0.2\sim0.4)/100=0.2\sim0.4(\%)$ 。

3) 查贝农表质量数=105 条目下，落在 $m+1$, $m+2$ 范围内的有二个综合式：

	$m+1$	$m+2$
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	8.06	0.28
C_8H_9	8.79	0.34

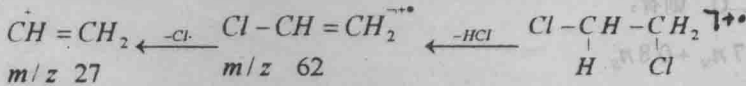
4) 用各种规则检验：(1) 因为分子离子峰质量 105 是一个奇数，“氮规则”预示分子式中含 N 数只能是奇数。N 或 N_3 , ……，所以只能取 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ 。(C_8H_9 不满足“氮规则”，舍去)。(2) 所有的分子离子 (这里是 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^{+*}$) 只可能是奇电子离子，即含 C、H、N、O 的这个分子的质量数也必须是奇数 (105)，检验结果吻合 (但此规则不能淘汰 $\text{C}_8\text{H}_9^{+*}$)。(3) 另根据“正负原子价总数规则”，H

个数 7 是奇数, 其它负价数总和为 1 (来自 N), 也是奇数, 相符合; 而 C_8H_9 又遭淘汰。

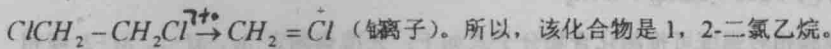
3. 含有除 C、H、F、P、I 外还含有属 (A+2) 型同位素元素 S、Cl、Br 时:

(1) 当只含有一种 (A+2) 元素 (S、Cl、Br) 的 n 个原子时, 其同位素离子峰强度比 $[M]/[M+2]/[M+4]/\dots=[(a+b)^n]$ 展开式各项值比。解析时可以先假设元素种类和原子个数 n , 进行计算各同位素离子峰强度比, 再与质谱相应峰强比核对, 最后可判断预设是否正确。

例 (习题 33): 由高质量端得 $M^{+}=98$, $M+2=100$, $M+4=102$; $[M]/[M+2]/[M+4]=9.5/6.2/1$ 。此峰簇特征 (峰位, 峰强比及分布) 接近含有 2 个氯原子的情况。设其为 $C_xH_yCl_2$, 2 个氯原子产生的同位素峰强比 $=(75.53+24.42)^2$ 展开式各项值比 $=9.52/6.18/1$ 。与谱吻合。当脱除氯化氢后, $C_xH_yCl^{+}$ 的同位素离子峰应出现于 $M-36=62$, $(M+2)-36=64$ 。其峰强比 $=75.53/24.47 \approx 3/1$;



m/z 98。分子离子 98 的 β -开裂即生成 49 和 51 (强度比也是 3:1) 的含一个氯的铷离子:



含不同个数氯或溴原子的同位素离子峰强度比见第 5 页图。在解析此类问题求解碳原子个数 (C 数 $\approx [M+1]/[M]\% \div 1.1\%$) 时, 如果 ($M-1$) 峰较强, 由 (A+2) 型元素 (S、Cl、Br) 中次轻同位素 (^{34}S , ^{37}Cl , ^{81}Br) 对 ($M-1$)+2= $M+1$ 峰的贡献也较可观。

因此, 在计算碳个数时, 应从实测谱 ($M+1$) 峰强度中扣除这个 (A+2) 同位素峰的贡献。这时的基准点选在 A 同位素 (^{32}S , ^{35}Cl , ^{79}Br) 贡献的 ($M-1$) 峰强。剩下的就是简单的应用数学问题了。

(2) 两种元素, 每种都有两种同位素各有 m, n 个原子形成的同位素离子峰相对强度比。

(a) 一种是 A+1 类元素, 另一种是 A+2 类元素:

如 CCl_4 的离子峰, CCl_3^{+} 的峰强分析:

$^{12}C/^{13}C \rightarrow a=98.9, b=1.1$ 或 $a=100, b=1.11$, 碳原子数 $m=1$,

$^{35}Cl/^{37}Cl \rightarrow c=75.54, d=24.46$ 或 $c=100, d=32.38$, 氯原子数 $n=3$ 。

先分析各同位素离子峰组成: $^{12}C^{35}Cl_3$, $^{13}C^{35}Cl_3$, $^{12}C^{35}Cl_2^{37}Cl$, $^{13}C^{35}Cl_2^{37}Cl$, $^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_2$, $^{13}C^{35}Cl^{37}Cl_2$, $^{12}C^{37}Cl_3$, $^{13}C^{37}Cl_3$; 它们对应着 $M, M+1, M+2, \dots, M+7$ 。因为 ^{13}C 丰度远小于 ^{37}Cl 的, 所以超过 1 个 ^{13}C 原子的峰强忽略不计。

根据 $(a+b)^m(c+d)^n=(a+b)(c+d)^3$, 按上述同位素组成的关系展开式各项应为: $ac^3, bc^3, 3ac^2d, 3bc^2d, 3acd^2, 3bcd^2, ad^3, bd^3$, 将 $a(100), b(1.11), c(100), d(32, 38)$ 值代入并化为最简比: $2654/30/2601/29/835/9/90/1$ 。

与同位素离子峰簇各峰位置、强度和分布吻合。

如果再忽略 ^{13}C 丰度影响, 即 $a=1, b=0$; 选 $c/d=75.53/24.41 \approx 3/1$ 。则, $(c+d)^3$ 应为 $[M]/[M+2]/[M+4]/[M+6]=27/27/9/1$, 也非常接近实测谱。

此种峰强比分析方法, 只要掌握同位素质量增量规律和同位素丰度比规律, 就可以举一反三。

(b) 两种元素都是 A+2 同位素型的峰强比:

例: $C_2H_4Cl_2Br$, ^{13}C 丰度与 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 丰度相比, 可忽略, 从而成为 2 个 Cl 和 1 个 Br 的同位素问题。

(下划线式的概率计算中要乘以 C_2^1 即有 2 个 Cl 可选)

离子增量峰组成: $^{35}Cl_2^{79}Br, ^{35}Cl_2^{81}Br + \underline{^{35}Cl^{37}Cl^{79}Br}, ^{37}Cl_2^{79}Br + \underline{^{35}Cl^{37}Cl^{81}Br}, ^{37}Cl_2^{81}Br$ 四

项对应于 $M, M+2, M+4$ 和 $M+6$ 。峰强比为 $(a+b)^2(c+d)$ 展开式对应各峰组成同位素丰度项的数值比, $a=100, b=32, c=100, d=97.3$ 。即 $a^2c/(a^2d+2abc)/(b^2c+2abd)/b^2d=10/16/6.3/1$ 。余类推。

4. 考虑 C_mH_nS 时, $a=[^{12}C]=100, b=[^{13}C]=1.1, c=[^{32}S]=100, d=[^{33}S]=0.78, e=[^{34}S]=4.43$, 忽略 $[^2H]=0.015$, 多项式表达式可由 $(a+b)^m(c+d+e)$ 入手推导。

Baynon 表之一頁

	m+1	m+2		m+1	m+2		m+1	m+2
C ₂ H ₂ O	7.68	0.45	CH ₂ N ₂ O ₂	2.81	0.43	C ₂ H ₁₁ N	8.14	0.29
C ₂ H ₂ N	8.06	0.28	C ₂ H ₂ NO ₂	2.80	0.83	C ₂ H ₁₀	8.87	0.35
C ₂ H ₂	8.79	0.34	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.17	0.64	C ₂ H ₉	9.76	0.42
106			C ₂ H ₂ O ₂	3.53	0.85	C ₂ H ₈	10.71	0.49
CH ₂ N ₂ O ₂	2.03	0.82	C ₂ H ₂ N ₂ O	5.54	0.33	III		
CH ₂ N ₂ O ₂	2.41	0.62	C ₂ H ₂ N ₂	5.91	0.15	C ₂ HN ₂ O ₂	4.48	0.48
CH ₂ N ₂ O ₂	2.78	0.43	C ₂ H ₂ NO ₂	5.90	0.54	C ₂ H ₂ N ₂ O	4.86	0.30
C ₂ H ₂ NO ₂	2.76	0.83	C ₂ H ₂ N ₂	6.27	0.37	C ₂ HNO ₂	4.84	0.69
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.14	0.64	C ₂ H ₂ O ₂	6.64	0.19	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	5.21	0.51
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.51	0.45	C ₂ H ₂ NO	6.63	0.59	C ₂ H ₂ N ₂ O	5.59	0.33
C ₂ H ₂ N ₂ O	3.89	0.26	C ₂ H ₂ N ₂	7.00	0.41	C ₂ H ₂ N ₂	5.96	0.15
C ₂ H ₂ O ₂	3.49	0.85	C ₂ H ₂ O	7.38	0.24	C ₂ H ₂ O ₂	5.57	0.73
C ₂ H ₂ NO ₂	3.87	0.66	C ₂ H ₂ N	7.73	0.46	C ₂ H ₂ NO ₂	5.94	0.55
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	4.24	0.47	C ₂ H ₂	8.11	0.29	C ₂ H ₂ N ₂ O	6.32	0.37
C ₂ H ₂ N ₂	5.88	0.15		8.84	0.34	C ₂ H ₂ N ₂	6.69	0.19
C ₂ H ₂ O ₂	4.60	0.68	109			C ₂ H ₂ O ₂	6.67	0.59
C ₂ H ₂ N ₂ O	6.24	0.36	CH ₂ N ₂ O ₂	2.08	0.82	C ₂ H ₂ NO	7.05	0.41
C ₂ H ₂ N ₂	6.61	0.19	CH ₂ N ₂ O ₂	2.45	0.62	C ₂ H ₂ N ₂	7.42	0.24
C ₂ H ₂ O ₂	6.59	0.58	C ₂ H ₂ NO ₂	2.81	0.83	C ₂ H ₂ O	7.78	0.46
C ₂ H ₂ NO	6.97	0.41	C ₂ HN ₂ O	4.82	0.30	C ₂ H ₂ N	8.15	0.29
C ₂ H ₂ N ₂	7.34	0.23	C ₂ HN ₂ O ₂	5.18	0.51	C ₂ H ₂	9.04	0.36
C ₂ H ₂ O	7.70	0.46	C ₂ H ₂ N ₂ O	5.55	0.33	C ₂ H ₂	8.89	0.35
C ₂ H ₂ N	8.07	0.28	C ₂ H ₂ N ₂	5.93	0.15		9.77	0.43
C ₂ H ₂	8.81	0.34	C ₂ HO ₂	5.54	0.73	112		
107			C ₂ H ₂ NO ₂	5.91	0.55	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	4.50	0.48
CH ₂ N ₂ O ₂	2.05	0.82	C ₂ H ₂ N ₂ O	6.29	0.37	C ₂ H ₂ N ₂ O	4.87	0.30
CH ₂ N ₂ O ₂	2.42	0.62	C ₂ H ₂ N ₂	6.66	0.19	C ₂ H ₂ NO ₂	4.85	0.70
CH ₂ N ₂ O ₂	2.80	0.43	C ₂ H ₂ O ₂	6.64	0.59	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	5.23	0.51
C ₂ H ₂ NO ₂	2.78	0.83	C ₂ H ₂ NO	7.02	0.41	C ₂ H ₂ N ₂ O	5.60	0.33
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.15	0.64	C ₂ H ₂ O	7.39	0.24	C ₂ H ₂ N ₂	5.98	0.15
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.53	0.45	C ₂ H ₂ N	7.75	0.46	C ₂ H ₂ O ₂	5.58	0.73
C ₂ H ₂ O ₂	3.51	0.85	C ₂ H ₂	8.12	0.29	C ₂ H ₂ NO ₂	5.96	0.55
C ₂ H ₂ NO ₂	3.89	0.66	C ₂ F	8.85	0.35	C ₂ H ₂ N ₂ O	6.33	0.37
C ₂ HN ₂ O	5.52	0.33		9.74	0.42	C ₂ H ₂ N ₂	6.71	0.19
C ₂ H ₂ N ₂	5.90	0.15	110			C ₂ H ₂ O ₂	6.69	0.59
C ₂ HNO ₂	5.88	0.54	CH ₂ N ₂ O ₂	2.10	0.82	C ₂ H ₂ NO	7.06	0.41
C ₂ H ₂ N ₂ O	6.25	0.37	C ₂ H ₂ N ₂ O	4.84	0.30	C ₂ H ₂ N ₂	7.44	0.24
C ₂ H ₂ N ₂	6.63	0.19	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	5.20	0.51	C ₂ H ₂ O	7.80	0.46
C ₂ H ₂ O ₂	6.61	0.58	C ₂ H ₂ N ₂ O	5.57	0.33	C ₂ H ₂ N	8.17	0.29
C ₂ H ₂ NO	6.98	0.41	C ₂ H ₂ N ₂	5.94	0.15	C ₂ H ₂	9.06	0.36
C ₂ H ₂ N ₂	7.36	0.23	C ₂ H ₂ O ₂	5.55	0.73	C ₂ H ₂	8.90	0.35
C ₂ H ₂ O	7.72	0.46	C ₂ H ₂ NO ₂	5.93	0.55		9.79	0.43
C ₂ H ₂ N	8.09	0.29	C ₂ H ₂ N ₂ O	6.30	0.37	113		
C ₂ H ₂	8.82	0.34	C ₂ H ₂ N ₂	6.68	0.19	C ₂ HN ₂ O ₂	3.78	0.46
108			C ₂ H ₂ O ₂	6.66	0.59	C ₂ HN ₂ O ₂	4.14	0.67
CH ₂ N ₂ O ₂	2.06	0.82	C ₂ H ₂ NO	7.03	0.41	C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	4.51	0.48
CH ₂ N ₂ O ₂	2.44	0.62	C ₂ H ₂ O	7.41	0.24	C ₂ H ₂ N ₂ O	4.89	0.30
			C ₂ H ₂ O	7.76	0.46	C ₂ HO ₂	4.50	0.88

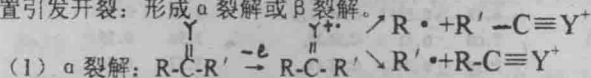
第二章 质谱裂解机理和裂解规律

由质谱数据推导分子结构，类似于在用鸟枪霰弹击碎花瓶后，再将一堆碎片拼接复原出花瓶结构的过程。了解质谱碎片破裂机理，有助于正确推断分子结构。

一、裂解反应机理

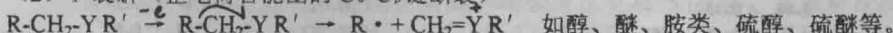
1、自由基位置引发裂解反应

自由基（游离基）有强烈的电子配对倾向，在其位置易引发分裂，同时伴随原键开裂和新键生成。分子离子化时，自由基或电荷优先发生在最低电离电位电子（可查资料）位置上。电离电位（I）小→大顺序是：非键 n 电子（O、N、S 等杂原子未成键电子或称孤对电子）< 共轭 π 电子 < 非共轭 π 电子 < σ 电子。同一族元素自上而下，I 减，如 O > S > Se；同一周期元素，自左至右，I 增，如 N < O < F。这种关系常使用在判别多可能性裂解的优先程度上。因此，C-Y 或 C=Y，基团（Y 是 O、N、S）化合物常被邻近自由基位置引发开裂：形成 α 裂解或 β 裂解。



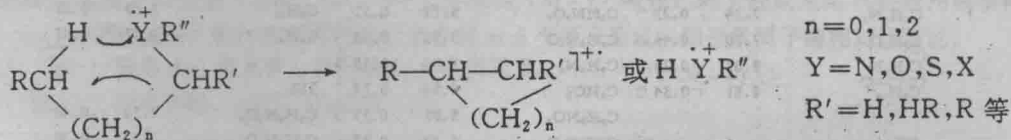
如醛、酮、酸、酯、酰胺等。

(2) β 裂解（正电荷官能团的 C-C 键断裂）

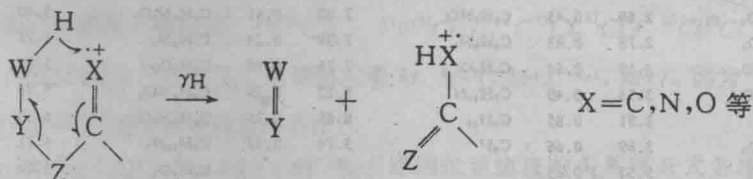


2、自由基位置引发重排反应

在质谱裂解反应中，某些新生离子中原子排列并不保持原分子结构的关系，而是重排某些原子或基团。重排反应伴随多键断裂和新键生成。自由基（中心）位置引发的氢经过四、五、六元环过渡态进行重排的通式：



McLafferty 重排（γ-氢重排）是特殊原子或基团的 γ 位氢转移，经六元（环）过渡态（因能量低）的重排。通式：



(1) γ-H 重排到不饱和基团上，伴随发生 α 裂解，电荷保留在原位；

(2) γ-H 重排到不饱和基团，伴随发生 β 裂解(i 裂解)，电荷移位。

3、电荷位置引发裂解反应

由于正电荷具有吸引和极化与缺电子原子相邻的一对 σ 成键电子的能力，从而由（正）电荷中心引发邻 α 位或 β 位的异(i)裂解（又称诱导裂解——Inductive Cleavage），常用 i 表示。正电荷发生移位。异裂解又分为奇电子离子型（OE⁺）和偶电子离子型（EE⁺）。

(1) OE⁺ 型：R-Y-R' $\xrightarrow{\cdot}$ R⁺ + YR'（如醚，Y 是 O）。

RR'C=Y (→RR'C-Y) $\xrightarrow{\cdot}$ R⁺ + R'C=Y 或 R⁺ + RC=Y，Y 是 O，即羰基类。

(2) EE⁺ 型：R-YH₂ $\xrightarrow{\cdot}$ R⁺ + YH₂（中性碎片，在质谱中无峰）

R-Y=CH₂ $\xrightarrow{\cdot}$ R⁺ + Y=CH₂

如，Y 代表 C，(CH₃)₃C-CH₂-CH₂ $\xrightarrow{\cdot}$ R-CH₂⁺ + CH₂（中性）

↓ (CH₃)₃C⁺（易产生）+ CH₂=CH₂（电中性）

Y 代表 O（由上一级 β 分裂而来）：R-O-CH₂-R' $\xrightarrow{\cdot}$ R-O=CH₂⁺ + R' + CH₂=O（中性）

R'-C-R $\xrightarrow{\cdot}$ R'-C=O⁺ + R + CO（中性小分子）

Y 代表 N（由上一级 β 裂解而来），如：CH₃CH₂-NH-CH₂-R $\xrightarrow{\cdot}$ CH₃CH₂-NH=CH₂⁺ + R + CH₂=CH₂ + CH₂=NH₂⁺

α 裂解和 i 裂解是互为竞争的，一般 α 裂解趋势大。α 裂解趋势依赖游离基处给电子的能力：

N > S、O、π、R > Cl > Br > I，π 代表不饱和键基团。

i 裂解强弱的顺序是：卤素 > O、S >> N、C。可见，卤素易进行 i 裂解，而 N 更倾向于 α 裂解。

二、裂解类型和规律

1、α 裂解：在 N、O、S、C=X、C≡X (X 是 O、N、S、C) 等原子 (或基团) 的 α 位开裂。中心原子 (团) 上有游离电子，多为均裂。

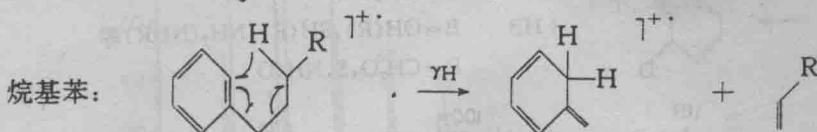
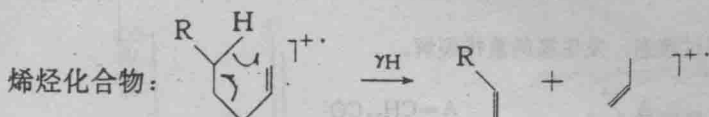
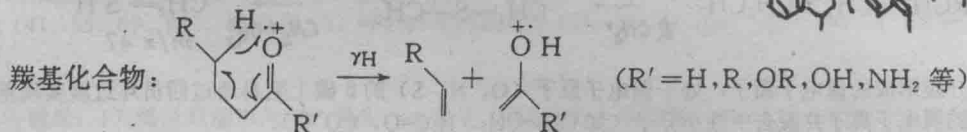
2、β 裂解：当中心原子或功能团上有正电荷时，在它的 β 位键 (即 C_α-C_β 键) 开裂，如杂原子 (O、N、S) 化合物；醇、醚、胺、硫醇、硫醚的 C_α-C_β 开裂，烷基苯的苄基 (型) 开裂，烯丙 (型) 开裂。

3、逆 Diels-Alder 反应 (Retro-Diels-Alder, 即 RDA)

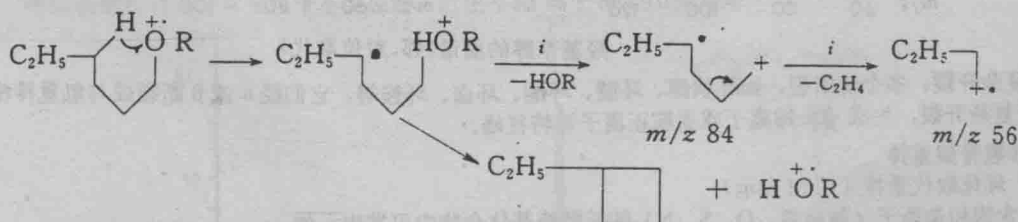
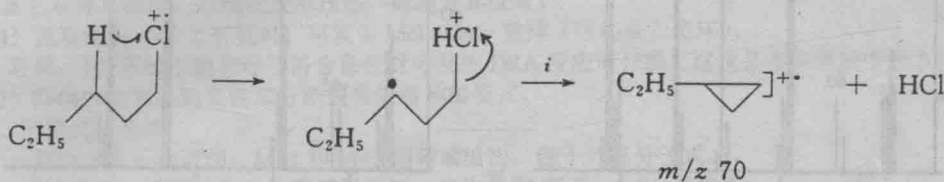
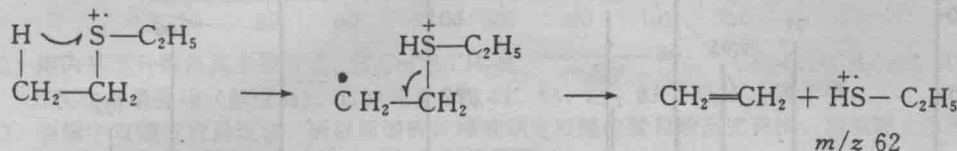
在上述环己烯外连接不同类型结构，可类推到多种结构化合物：

4、氢的重排

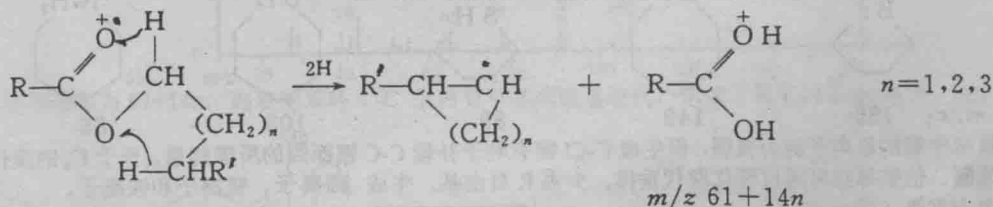
(1)、McLafferty 重排 (经六员环过渡态 γ-H 重排)：



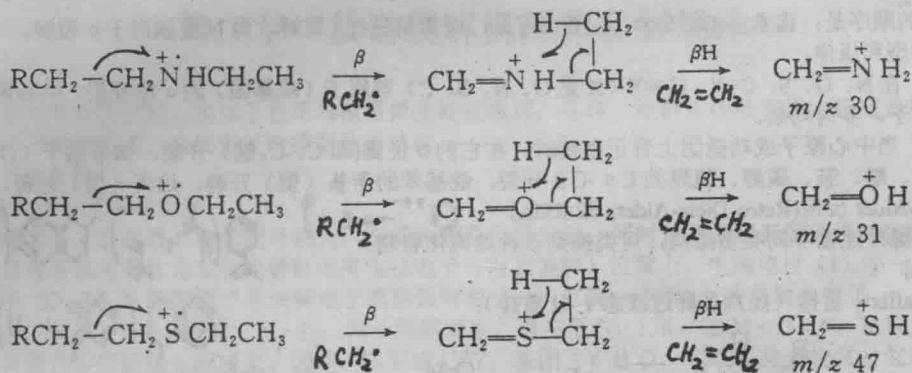
(2)、自由基引发或正电荷诱导，经由四或五或六员环过渡态氢的重排。如：



(3)、长链酯基的双氢重排。酰胺、酰亚胺、碳酸酯、磷酸酯等也有类似的重排。



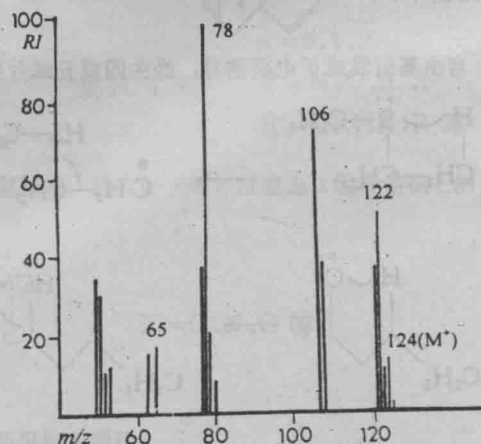
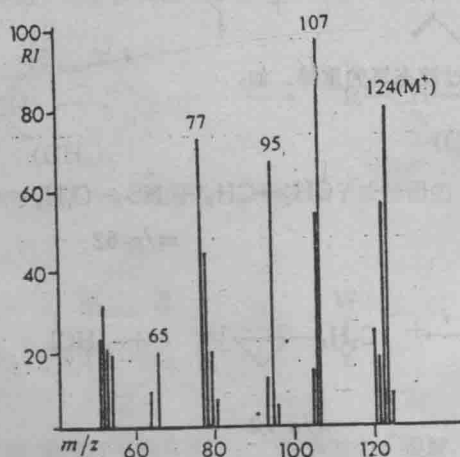
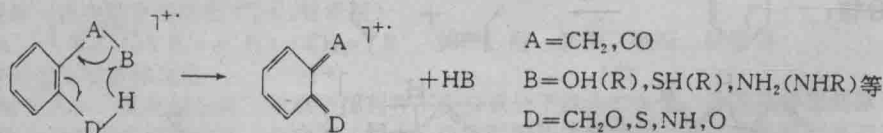
(4)、偶电子离子氢的重排 (β-氢重排)



由上一级开裂形成的偶电子离子，处于偶电子原子（O、N、S）的β碳上氢易通过四元环过渡态实现重排，生成更小的偶电子离子并脱去中性小分子（如CH₂=CH₂、H₂C=O、CO等）。

(5) 芳环邻二取代效应重排：

芳环邻位二取代基间如形成六元环过渡态，发生氢的重排裂解。



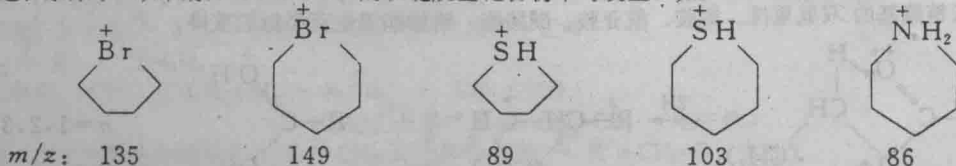
羟基苯醇的质谱(邻、对位取代)

5、复杂开裂：多个键断裂，如环状醇、环醚、环酮、环卤、环胺等，它们经α或β断裂或与氢重排相结合实行复杂开裂，生成 𬺰离子或亚胺正离子等特征峰。

6、非氢骨架重排

(1) 环化取代重排 (用rd表示)

它在含饱和杂原子（如卤素、O、S、N）的长链烷基化合物中可发生。如：



尽管在反应中氯的给电子能力极弱，但生成C-Cl键有利于补偿C-C键断裂的所需能量。长于C₆的溴代烃、硫醇、硫醚、伯胺等都可经环化取代重排，失去R自由基，生成 𬺰离子、硫离子和铵离子。

(2)、消去重排 (用re表示)

由于基团迁移，消除中性小分子或自由基碎片（如CO、CO₂、CS₂、SO₂、HCN、CH₃CN、CH₃等）而实现重排。形式很多，比较复杂。

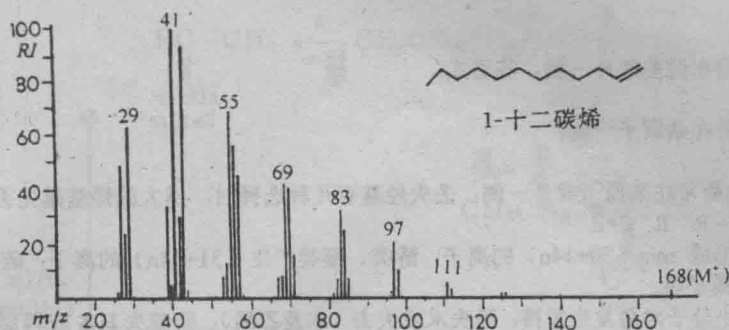
第三章 常见官能团的质谱裂解模式

一、烷烃

- 1、直链烷烃：1) 弱 M^+ 峰；2) 有一系列峰簇，簇间差 14 (CH_2)，簇中最高峰成分组成式为 C_nH_{2n+1} ，(如 29、43、57、...)，其余有 C_nH_{2n} 、 C_nH_{2n-1} 等；3) 各峰簇顶点间组成平滑弧线(鲸鱼形)弧线最高处在 C_3 (m/z 43) C_4 (m/z 57) 处。4) 最邻近 M^+ 峰的峰簇中最强峰是 $M-29$ (直链烷烃的不易失 CH_3 特征)，而不是 $M-15$ (甲基支链的特征)。
- 2、分枝烷烃：1) 其 M^+ 峰强比直链的还要低。分枝越多， M^+ 峰越小，直至消失。2) 谱外貌与直链烷烃迥异，因烷烃枝化处易断，其离子峰强度增。稳定顺序(强度)： $\dot{C}R'R''R''' > \dot{C}HR'R'' > \dot{C}H_2R' > \dot{C}H_3$ 。
- 3) 枝化处断裂伴随失去 1 个氢，生成 C_nH_{2n} 离子。4) 如有分枝甲基，就有 $M-15$ 峰。
- 3、环烷烃包括萜类及甾体化合物环经部分。1) 环存在使 M^+ 峰强较前增；2) 通常断在支链处，给出 C_nH_{2n-1} 峰(41、55、69、83)，峰较强。3) 环的碎化特征是失 $CH_2=CH_2$ 和 C_2H_5 ，出现 m/z 28、29 和 $M-28$ 、 $M-29$ 峰。

二、烯

- 1、链烯：1) 烯烃双键引入使之易失 π 电子，致使 M^+ 峰增强；



- 2) 烯丙基型开裂是其主裂方式， $H_2C=CH-CH_2-R \xrightarrow{-R\cdot} \dot{C}H_2-CH=CH_2$ (m/z 41) 带正电荷且往往是最强峰(基准峰)。直链烯会出现 41、55、69、83 等 C_nH_{2n-1} 离子峰。

- 3) 裂解中双键位置易迁移，所以质谱碎片峰难确定双键位置和顺反式异构。当双键上多取代或双键与其它双键共轭时，双键位置不迁移，能确定其位置！

- 4) 当双键的 γ -C 上有氢时，可发生 McLafferty 重排(因构成六员环)。

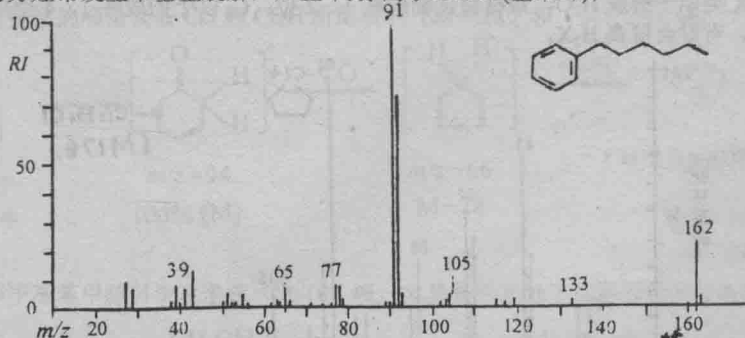
- 2、环烯：1) 环状不饱和烃当符合条件时可发生 DRA 反应而开裂，这也是多环烯的主裂方式。

- 2) 环状不饱和烃的支链部分断裂类似链经的模式。

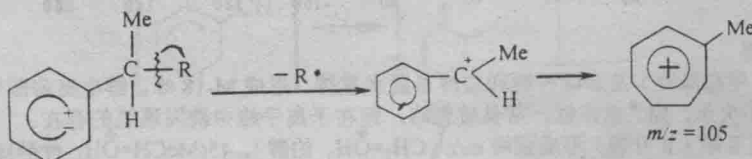
三、芳烃及烷基苯

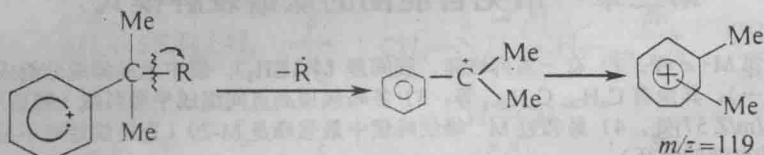
- 1、一般分子离子峰较强， $M+1$ 和 $M+2$ 能精确给出，便于计算分子式。

- 2、带烷基侧链的芳烃常发生苄基型裂解，产生苄基离子 m/z 91(基准峰)；



若基准峰换为 $91+14n$ ，则表明苯环 α -C 上另有甲基或烷基取代，形成了取代的苄基离子，如：





草鎗离子有时继续裂解生成环戊烯基离子 $C_5H_5^+$ 和环丙烯基离子 $C_3H_3^+$ ，出现 m/z 65 和 39 峰。

3、带有正丙基或更长侧链的芳烃 (含 γ -H) 经麦克拉夫悌 (McLafferty) 重排生成 $C_7H_8^{+}$ 离子 (m/z 92)。

4、侧链 α 裂解虽较少发生，但仍有可能。因此其谱中亦可见 77^+ (苯基 C_6H_5 双电子离子)。 78^+ (苯重排) 和 79^+ (苯+H) 的离子峰。

5、多环芳烃类似烷基苯裂解，其分子离子峰更强。

四、含饱和和杂原子 (N、O、S、X) 的脂族化合物

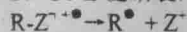
$R' R'' R''' C-Z$ 形式 ($R' R'' R'''$ 是 H 或 R，杂原子 Z 是 NH_2 、 NHR 、 NR' 、 OH 、 OR 、 SH 、 SR 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 等) 的化合物质谱的分子离子峰都较低，有些甚至不出现；它们在杂原子附近的裂解方式上具有共同性。

(一) 裂解方式：

1) $C_\alpha-Z$ 键断裂，正电荷在烷基碎片一侧。其通式：



2) $C_\alpha-Z$ 键断裂，正电荷在杂原子一侧：



3) $C_\alpha-C_\beta$ 键断裂，正电荷常在杂原子碎片一侧；丢失烷基有几种选择时，越大的烷基越先丢失。



由于这种断裂，胺类可形成 m/z (30+14n) 的离子；醇类、醚类产生 (31+14n) 的离子；硫醇、硫醚类质谱中出现 (47+14n) 的离子峰。

4)、此类化合物在失去小分子时会发生重排：醇失水或失去 (水及乙烯)；硫醇失 H_2S 或再加上失乙烯；卤化物失 HX (或有少量情况失 H_2X)。但例外的是伯胺并无明显失 NH_3 离子，因为 N 原子导致 $C_\alpha-C_\beta$ 键断裂趋势增大，生成 NH_3 的几率减小。醇失水或硫醇失 H_2S 后能被进一步碎裂从而产生一系列烯类离子 (m/z 41+14n)。

(二) 卤化物

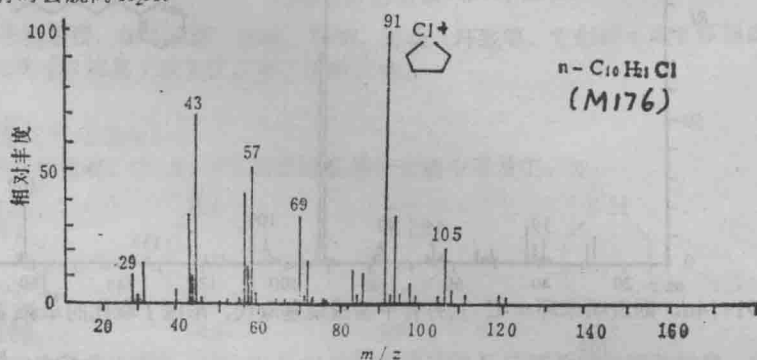
1. 脂族卤化物 $M^{\bullet}$ 峰不明显，而卤素直接连到苯环上的芳族卤化物，其 $M^{\bullet}$ 明显。

2. 氯化物，溴化物及碘化物的同位素峰很特征，易于识别。

3. $C-X$ (卤素) 键开裂，氟和氯的卤化物易生成 X 的自由基和 R^+ ；而溴和碘的卤化物易生成烷基自由基和 $X^{\bullet}$ 离子。

4. $C_\alpha-C_\beta$ 键开裂，形成鎂离子 $CH_2=X^+$ ，此类开裂容易程度： $F > Cl > Br > I$ ，所以 $CH_2=F^+$ 峰很强， $CH_2=I^+$ 峰很弱。

5. 卤化物脱 HX 类似于醇脱 H_2O ，短链卤化物脱在 1、2 位； C_4 以上的脱在 1、4 位间。分子量小的碘化物或溴化物，有时会脱离 H_2X 。



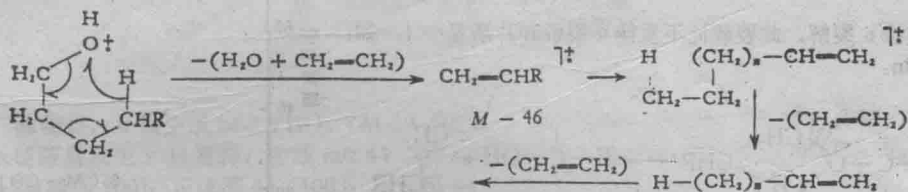
(三) 羟基化合物

1) 醇：所有伯醇 (甲醇除外) 及多碳仲醇和叔醇易脱水重排，形成 M-18 峰。醇电离前即失水成烯类者将看不到 $M^{\bullet}$ 。即使不失水， $M^{\bullet}$ 也很低，常易被忽略，但在分子离子峰中能发现氧的存在。

2) 脂肪族 $C_\alpha-C_\beta$ 键易断 (β 开裂) 形成强峰 m/z ($CH_2=OH^+$ ，伯醇)，45 ($MeCH=OH^+$ ，仲醇) 或 59 ($Me_2C=OH^+$ ，叔醇)。

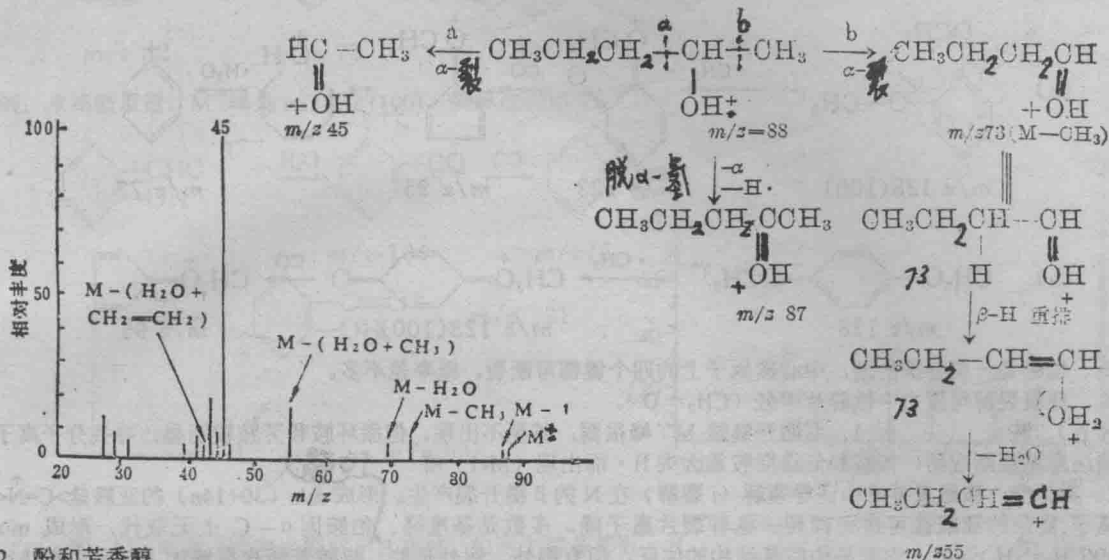
叔醇)，这对鉴定醇的类型（伯、仲、叔）极重要。又因脱水后的醇与相应烯的质谱相似，利用 31 或 45 或 59 峰的存在与否则可区分醇和烯。越大的取代基越易先脱离，尤以仲醇为甚。

3) 长于 C_3 的开链伯醇容易发生 1、4 位失水的麦氏(McLafferty)重排，脱水的同时也脱乙烯，生成 $M-46$ 峰，如：



这个链烯离子还会继续脱乙烯而产生一系列 $M-(18+28n)$ 峰。仲醇和叔醇一般不发生此裂解。但若 β -C 上有甲基时，则可失丙烯形成 $M-60$ (失丙烯和水) 峰。

4) 丙烯醇型不饱和醇的质谱有 $(M-1)$ 强峰，这是因为生成共轭离子： $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{+\cdot\text{H}} \text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}^+\text{OH}$

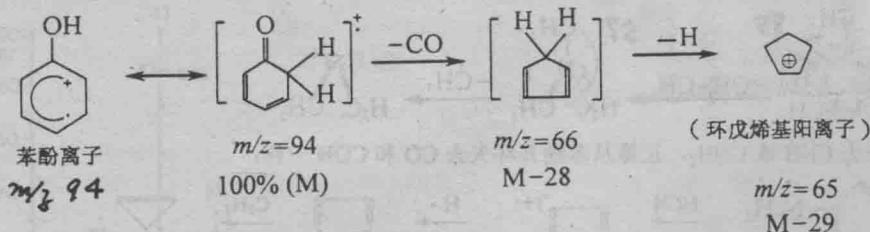


2. 酚和芳香醇

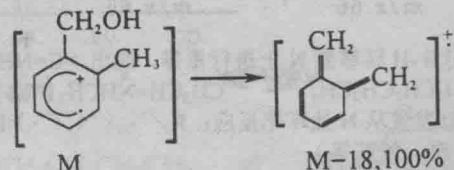
1)、酚和芳香醇的 M^+ 很强，酚的 M^+ 峰往往是其基准峰。

2) 苯酚的 $(M-1)$ 峰不强，但甲基苯酚和苯甲醇(苄醇)的 $(M-1)$ 峰很强，因为生成较稳定的苄基离子($\text{C}_6\text{H}_5^+-\text{OH}$, $m/z 107$)。

3) 酚类和苄醇类最特征的峰是失去 CO 和 COH 所形成的 $(M-28)$ 和 $(M-29)$ 峰：



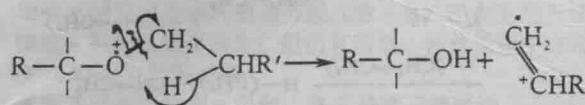
4) 甲酚、多元醇和甲基苯甲醇可失水形成 $(M-18)$ 峰，尤其是甲基处于苄基邻位时(邻位效应)：



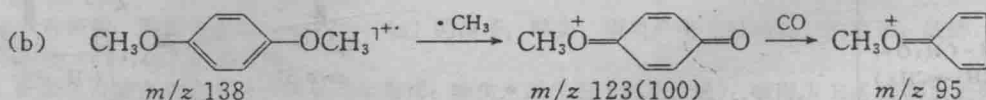
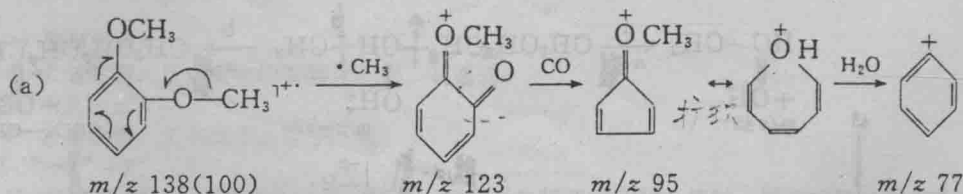
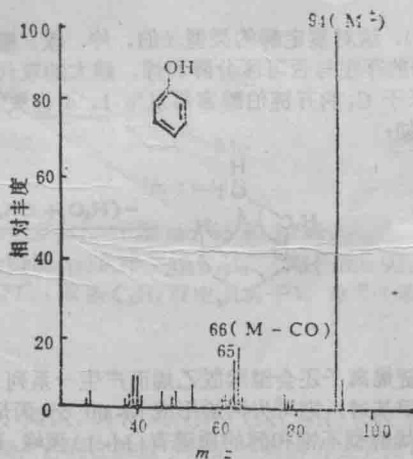
(四)、醚 1、醚的裂解方式类似醇的。醚的 M^{+} 也很弱，但尚可看到。芳香醚的 M^{+} 较强。

2、C-O 键开裂 (α 裂) 比醇类易，因开裂生成的 $RO\cdot$ 比醇开裂生成的 $HO\cdot$ 稳定，离子峰系列 29、43、57、71 等。

3、重排 α 裂解。此裂解比不重排 α 裂解碎片质量少 1，如：
28 + 14n。



4、芳香醚只发生氧原子 α 裂解和麦氏重排或扩环重排，不发生醚 O 原子的 C-C 键的 i 裂解。



5、缩醛是一类特殊的醚。中心碳原子上的四个键都可断裂，概率差不多。

6、环醚裂解可脱去中性碎片甲醛 ($CH_2=O$)。

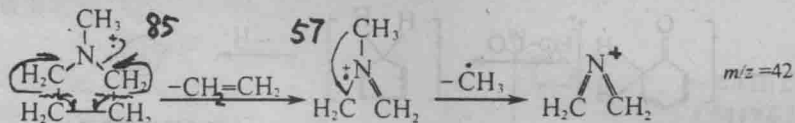
(五)、胺

1、脂肪开链胺 M^{+} 峰很弱，甚至不出现。但脂环胺和芳胺较明显。寻找分子离子峰注意氮规则应用，芳胺和低级脂胺常因失 $H\cdot$ 而出现 $(M-1)$ 峰。

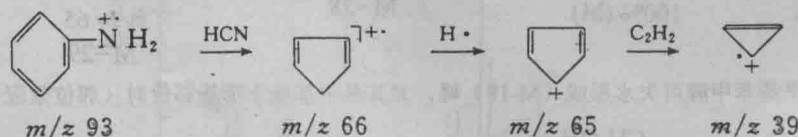
2、类似醇，胺最重要峰由诱导裂解 (i 裂解) 在 N 的 β 键开裂产生。形成 m/z $(30+14n)$ 的亚胺盐 $>C=N^+$ 离子，复杂的亚胺盐可进而碎裂。这种裂片离子峰，多数是基准峰。伯胺因 $\alpha-C$ 上无取代，形成 m/z $30(CH_2=NH_2^+)$ 强峰。它常是伯胺基结构的佐证，但有例外。例外是仲、叔胺若两次裂解加上氢原子重排也可能形成 m/z 30 峰，不过峰较弱。

3、伯胺的 $M-17$ (NH_3) 峰一般都不出现。胺类极特征峰是 m/z 18 (NH_4^+) 峰。醇类也有 m/z 18 (H_2O^+) 峰。区别在于胺的 m/z 18 峰与 17 峰强比值远大于醇类的这两峰比值。

4、脂环亚胺和芳胺可以在 N 原子 β 位双侧环上发生 β 裂解：



从苯胺开环失去 CNH 或 CNH₂，正像从苯酚开环失去 CO 和 COH 一样：



5、与醚醇相似，胺在 α 开裂的同时 $\beta-H$ 转移到 N 上进行重排，给出 $>C=NH^+$ 的离子。 $(CH_3)_2CH-N(CH_3)\cdot -C_4H_9 \xrightarrow{-CH_3} CH_3CH=N^+(CH_3)-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-CH_2CH_2CH_2CH_3} CH_3CH=N^+(CH_3) \quad (m/z \quad 58)$

6、和卤代烃类似，长链伯胺也可以发生从 N 处环化反应： $R-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{-R\cdot} \text{cyclic amine}$

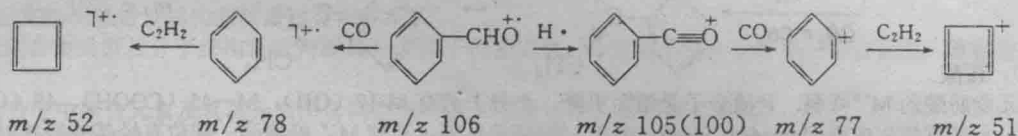
五、含羰基化合物 (醛、酮、酸、酯、酰胺等)。

1、分子离子峰都可见：

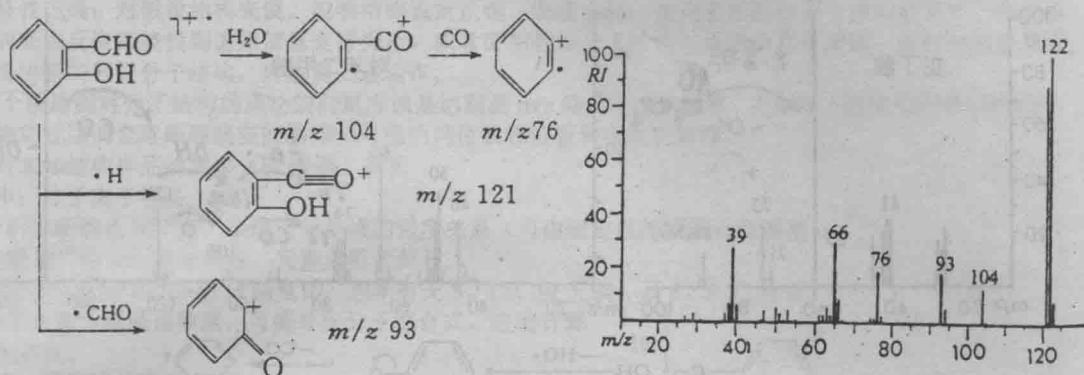
- 2、羰基 $C=O$ 是 σ 键加 π 键，不可能断裂。 α 裂解时，正电荷往往保留在含氧碎片上。 $RCH_2C(=O^{\bullet})X \rightarrow X-C\equiv O^+ + RCH_2\cdot$ 或 $RCH_2-C\equiv O^+ + X\cdot$ ， X 是 H 、 R 、 OH 、 OR 、 NH_2 、 NHR 等。
- 3、羰基较远的 $C-C$ σ 键的异裂生成系列 C_nH_{2n+1} 碎片峰。此类化合物的这类开裂比连在 O 、 N 、 S 杂原子上的饱和烃类的开裂更常见。
- 4、 γ -H 重排 (麦氏重排) 对于酯、酸、酰胺常在羰基一侧存在电荷。
- 5、脱离小分子的重排。小分子有 H_2O 、 $CH_2=CH_2$ 、 $CH_2=O$ 、 CO 等。
- 6、 C_4 长链烷氧基的羧酸酯的双氢重排。

(一)、醛:

脂醛 M^+ 峰明显， α 裂生成 $M-1$ ($H\cdot$)、($M-29$ (HCO)) 和强的 m/z 29 (HCO^+) 峰。具有 γ -H 的丁醛及更长链醛易发生 γ -H 重排，生成 m/z 44 ($CH_2CH\dot{O}H$) 或 $(44+14n)$ 奇电离子峰。如：乙醛、丙醛的 m/z 29 (峰强 100)；正戊醛 44 (100)；正壬醛 44 (70)、57 (100)；2-甲基丁醛 57 (100)、 γ -氢重排 58 (峰强 65)。芳醛的 M^+ 峰较强。苯甲醛 m/z 105 (100) 是 ($M-1$) 峰：

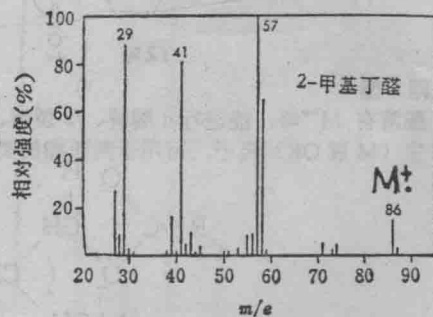
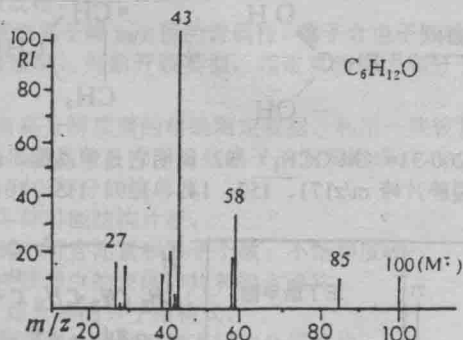


例：水杨醛质谱， M^+ 峰是 m/z 122 (100)，裂解过程如下：



(二) 酮： M^+ 峰强，发生 α 裂和 γ -H 重排。如两个烷基都有 γ -H，可发生两次 γ -氢重排。

例：下图中， m/z 43 (100) 为 $C_3H_7^+$ 或 CH_3CO^+ ，多一个 CH_2 (14) 是 m/z 57，而不是 58，稍强的 58 峰解释为乙酰基与 γ 氢重排生成 $CH_3C(O^+H)=CH_2$ m/z 58。



所以结构可有：

