



质谱技术丛书

有机质谱解析

王光辉 熊少祥 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

质 谱 技 术 丛 书

有机质谱解析

王光辉 熊少祥 编著

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机质谱解析/王光辉, 熊少祥编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 8

(质谱技术丛书)

ISBN 7-5025-7566-9

I. 有… II. ①王…②熊… III. 有机分析-质谱法 IV. 0657. 63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 098087 号

质谱技术丛书

有机质谱解析

王光辉 熊少祥 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 李晓红

责任校对: 边涛

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 13 字数 247 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7566-9

定价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书序

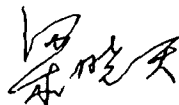
自 1912 年第一台质谱仪雏形诞生以来, 质谱技术已经历了近百年的发展历程。在这期间, 先后六次有 10 位从事质谱研究的学者荣获诺贝尔奖, 这反映了质谱技术对科学发展的重要贡献且备受关注。

在质谱技术发展初期, 它主要被用于同位素丰度的测定。到 20 世纪 40 年代, 质谱研究转向有机物的定性和定量分析, 并得到十分迅猛的发展。到 20 世纪 80 年代, 由于出现了生物大分子的离子化方法, 使质谱分析研究跨入生物大分子研究领域, 成为蛋白质组学及代谢组学的主要研究手段。在 20 世纪后期, 无机质谱也得到了长足的发展和更广泛的应用。目前质谱技术已在原子能、生物学、医药、化学、环境科学、食品科学、法医学、刑侦科学、化工、石油化学、地质学等十分宽广的领域中成为不可缺少的分析手段。随着质谱技术应用领域的不断扩大, 对人才的需求也急剧上升, 为此, 仅美国化学会每年都要举办 4~5 期各类质谱技术学习班, 各种质谱书刊大量涌现。

在 20 世纪后期, 我国经济开始腾飞, 这为我国科学技术的快速发展提供了良好的基础。伴随而来的就是对分析技术的迫切要求。在此大背景下, 迎来了我国质谱分析的大发展。近些年来我国每年购置质谱仪的数量急剧上升, 仅 2004 年一年已突破 600 台。与此同时, 一支规模颇大的质谱技术队伍也逐步形成。提高质谱工作者的素质, 以保证质谱仪器的使用水平和效率, 成了当务之急。

目前国内虽已出版了数种质谱专著或翻译本, 但还显得很稀缺, 尤其是缺少较系统全面、深入浅出地介绍关于质谱技术的基础性知识和前沿发展动态的通俗易懂读物。出版这套丛书就是为满足这些需要的一种尝试。

质谱技术丛书共分九分册: 赵墨田等的《无机质谱概论》, 黄达峰等的《同位素质谱技术与应用》, 刘虎生等的《电感耦合等离子体质谱技术与应用》, 王光辉、汪正范等的《有机质谱仪器》, 王光辉、熊少祥等的《有机质谱解析》, 盛龙生、苏焕华等的《色谱质谱联用技术》, 杨松成等的《有机质谱在生物医药中的应用》, 王维国等的《有机质谱在环境农业和法庭科学中的应用》, 苏焕华等的《有机质谱在石油化学中的应用》。这套丛书的编著者都是多年在质谱第一线上辛勤耕耘的质谱专家, 有深厚的基础知识和丰富的实际经验, 出版这套丛书将为这一领域中的初学者提供完整的参考资料。知悉这套丛书即将出版, 我很高兴, 特书此序。



2005 年 7 月

前 言

半个多世纪以来，有机质谱学家对各类有机物在电子电离质谱 (EI) 中的离子裂解规律进行了系统详尽的研究，积累了丰富的知识。因此，当分析某类化合物时，查阅前人对该类化合物总结的离子裂解规律是十分有益的。然而，有机化合物种类繁多，繁杂的裂解规律不容易记忆，给使用质谱的人员，尤其是那些非质谱专业人员带来不便。

纵观科学发展的历史，人类总是不断地探索事物发展过程中更加本质的规律，它可以概括和解释更广泛事物的发展和变化。正是这种动力促使人们在质谱学研究中，力图总结出离子碎裂过程中更为基本的反应推动力，从而把繁杂的各类有机物的离子裂解规律归纳为较少的若干条基本裂解反应规律，根据这些规律及化合物的结构式，可以预测该化合物在质谱中大致应该产生哪些重要的碎片离子。以 Cornell 大学的 McLafferty 教授为代表的有机质谱学家，从电子在有机物离子中的转移规律出发，把离子的裂解历程归纳为若干基本裂解反应类型，成功地解释了各类有机物质谱的形成。但是，他们对离子裂解历程的解释虽然比较形象，容易掌握，却过于简单化，因而会遇到一些不好解释的例外。而以 Cambridge 大学的 William 教授为代表的有机质谱学家从能量学的观点出发，解释离子的碎裂反应，是比较严谨的方法，但因为缺少热力学数据，在实际使用中受到很大限制。

本书试图以精炼易懂的语言，层次清晰的逻辑和精选的实例，向读者侧重介绍 McLafferty 教授的观点以及他归纳的裂解反应类型。其间也介绍能量学的方法，因为两者是互相印证和补充的。还应指出，McLafferty 教授的观点以及他归纳的基本裂解规律，在一定范围内也适用于解释用其他离子化方法产生离子的碎裂历程以及碰撞诱导裂解历程。编著本书的初衷是希望读者花费较少的时间，就能掌握质谱图解析的基本方法。本书是质谱解析的入门读物，因而只引用了一些基础性参考资料，至于更高深的理论和更专门的领域，还需读者去阅读相关的专门参考书（主要参考文献中的 [4] [5]）。希望本书能成为有机质谱学工作者有益的参考书，谬误之处恳请读者指正。

作 者

2005 年 6 月

内 容 提 要

本书是有机质谱解析的入门书，也是对经典有机质谱理论与应用的全面介绍。书中作者不但着重对以 McLafferty 为代表的电子转移理论与基本规律（离子裂解的基本机理）和以 William 为代表的用能量学观点解释离子碎裂反应的理论（离子的丰度），进行深入浅出的介绍。同时作者还依据自身数十年从事质谱技术与教学工作经验，将这两种经典质谱学理论有机地结合运用，使其相互印证和补充。书中列举大量有机化合物的典型质谱和解析实例，可供读者加深理解和进行质谱图解析时参阅。

本书可供各行业中从事有机质谱工作的技术人员学习参考，也可作为从事有机化合物合成与结构研究的人员学习参考。

目 录

第一章 基础知识	1
一、原子中电子的排布	1
二、奇电子离子与偶电子离子	4
三、氮规则	4
(一) 不含氮的有机物	4
(二) 含氮的有机物	5
四、环加双键值	7
五、同位素峰	7
六、单分子反应	13
第二章 离子的丰度 (能量学)	14
一、质谱图中质荷比及离子丰度所包含的结构信息	14
二、影响碎片离子丰度的基本因素 (1)——产物的稳定性	16
(一) 基本概念	16
(二) 离子的稳定形式	17
(三) 游离基的稳定形式	18
(四) 离子稳定性与游离基稳定性的相对重要性	18
(五) 失去稳定的中性分子	19
(六) Stevenson 规则	21
(七) 偶电子规则	22
三、影响离子丰度的基本因素 (2)——空间因素	23
四、影响离子丰度的基本因素 (3)——键的不稳定性	26
第三章 离子裂解的基本机理——电子转移规律	27
一、电荷及游离基定域的概念	27
(一) 基本概念	27
(二) 电荷中心与电离能	27
(三) 电离能的高低顺序	28

二、 σ 断裂——简单的键断裂	29
(一) 反应通式	29
(二) 反应趋势	30
三、 α 断裂——游离基中心诱导的键断裂	30
(一) 反应通式	30
(二) 反应推动力	33
(三) 反应趋势	33
四、 i 断裂——电荷中心诱导的键断裂 (诱导断裂)	37
(一) 反应通式	37
(二) 反应趋势	38
五、环的开裂	41
六、重排反应	43
七、游离基诱导的重排反应	45
(一) 氢重排 (rH) 到不饱和杂原子上	45
(二) 氢重排到饱和杂原子上 (不必是六元环)	46
(三) 影响氢重排的因素	46
八、电荷诱导的重排反应	55
九、 α 断裂, i 断裂与氢重排的竞争	59
(一) 杂原子性质的影响	59
(二) 化学环境的影响	60
十、置换反应 (rd)	64
十一、消除反应 (re)	67
十二、特殊的重排反应	69

第四章 常见有机化合物的质谱图

一、碳氢化合物	71
(一) 脂肪烃	71
(二) 脂环烃	76
(三) 芳香烃	81
(四) 炔烃	81
二、醇	84
(一) 饱和脂肪醇	84
(二) 多元醇	86
(三) 不饱和脂肪醇	87
(四) 脂环醇	88
(五) 酚	89

三、酮	91
(一) 脂肪酮	91
(二) 脂环酮	94
(三) 芳香酮	97
四、醛	98
(一) 饱和脂肪醛	98
(二) 不饱和脂肪醛	100
(三) 芳香醛	102
五、酸	104
(一) 脂肪酸	104
(二) 芳香酸	105
(三) 酸酐	107
六、酯	107
(一) 脂肪酸甲酯	107
(二) 脂肪酸高级酯	108
(三) 芳香酯	110
七、醚	112
(一) 脂肪醚	112
(二) 脂环醚	113
(三) 芳香醚	115
(四) 缩酮	116
八、胺	118
(一) 脂肪胺	118
(二) 环烷基胺	119
(三) 环胺	120
(四) 芳香胺	121
九、酰胺	122
十、腈	128

第五章 由质谱图推测分子结构	130
一、基本方法	130
(一) 应用质谱技术能获得的结构信息	130
(二) 推测分子结构	131
二、实例	132

附录	153
-----------------	-----

I	天然元素的原子量和同位素丰度表.....	153
II	碳的同位素分布.....	156
III	氯和溴组合的天然同位素丰度的分布模式.....	158
IV	常见的由分子离子失去的中性物.....	159
V	分子的气相质子亲和度 (PA) 和碱度 (GB)	161
VI	离子和中性物的热化学数据.....	166
主要参考文献		195

第一章 基础知识

本章讲述一些基础知识，尽管本书的大多数读者都学过这些基础知识，但复习这些知识将有助于理解以后各章的内容。

一、原子中电子的排布

根据量子力学的计算，原子的电子层结构如下：

第一层，主量子数 $n=1$ ，角量子数 $l=0$ ，磁量子数 $m=0$ 只有 s 轨道 ($1s$)，电子云密度分布为球形 (图 1-1)，可容纳自旋相反的两个电子。

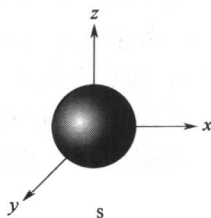


图 1-1 s 轨道上电子云的密度分布

第二层， $n=2$ ，分为两个副层： $l=0$ ， $m=0$ 为 s 层 ($2s$)，电子云密度分布为球形。 $l=1$ ，为另一副层，称 p 层 ($2p$)，有三个能量相同的 p_z 、 p_y 、 p_x 轨道，分别对应于 $m=0$ ， ± 1 ，电子云密度分布为哑铃形 (图 1-2)。 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 分别可容纳自旋相反的两个电子，因此第二层共可容纳 8 个电子。在 p 轨道中，自旋平行的电子数目最多的状态，其能量最低。因此若原子中有 3 个 p

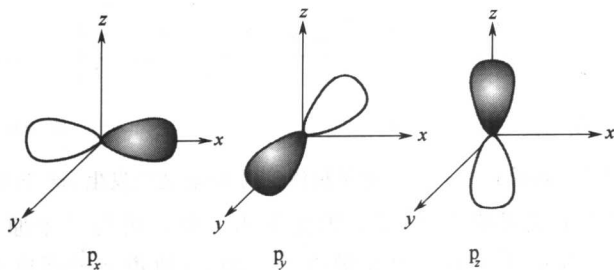


图 1-2 p 轨道上电子云的密度分布

电子, 则这些电子应以自旋平行排布在 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道。若以一对自旋相反的电子首先占据一个 p 轨道, 剩余一个电子占据另一个 p 轨道, 则这种电子排布状态的能量不是最低的。

在有机物的电子电离质谱 (EI) 中主要是涉及 C, H, N, O, 因此这里将只讲述到第二层电子层结构。 ^{12}C 有 6 个电子, ^{14}N 有 7 个电子, ^{16}O 有 8 个电子, 这些电子的排布列于表 1-1。

表 1-1 ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O 的电子排布

^{12}C	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow\downarrow$	$2p$ $\uparrow$	$2p$ $\uparrow$	$2p$ $\square$
			p_x	p_y	p_z
^{14}N	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow\downarrow$	$2p$ $\uparrow$	$2p$ $\uparrow$	$2p$ $\uparrow$
			p_x	p_y	p_z
^{16}O	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow\downarrow$	$2p$ $\uparrow\downarrow$	$2p$ $\uparrow$	$2p$ $\uparrow$
			p_x	p_y	p_z

按照价键学说, 两个原子中未成对的电子以自旋相反的方式配对而形成共价键。

碳原子中有两个未成对的 $2p$ 电子, 因此碳应为两价, 但实际上碳为四价。这一现象可用轨道杂化来解释: 碳原子被激发后, 一个 $2s$ 电子跃迁到 $2p$ 空轨道上, 然后 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道 (即 p_x , p_y , p_z) 杂化形成 4 个能量相等的杂化轨道 (sp^3 杂化轨道), 因此处于激发态的碳有

4 个能量相等, 自旋平行的电子 (图 1-3), 可与 4 个原子或原子团形成共价键, 因此碳为四价, 可表示为 CR_4 。 sp^3 杂化轨道与 p 轨道的电子云密度分布不同, 前者大部分电子云集中在一个方向, 而后者电子云分布是两个方向对称的 (图 1-4), 碳的 4 个 sp^3 杂化轨道上电子云分别指向正四面体的 4 个顶端 (图 1-4)。若碳与 4 个氢原子形成甲烷分子, 则碳处于正四面体中心, 4 个氢原子处于正四面体顶端, 形成的键角为 109.5° 。

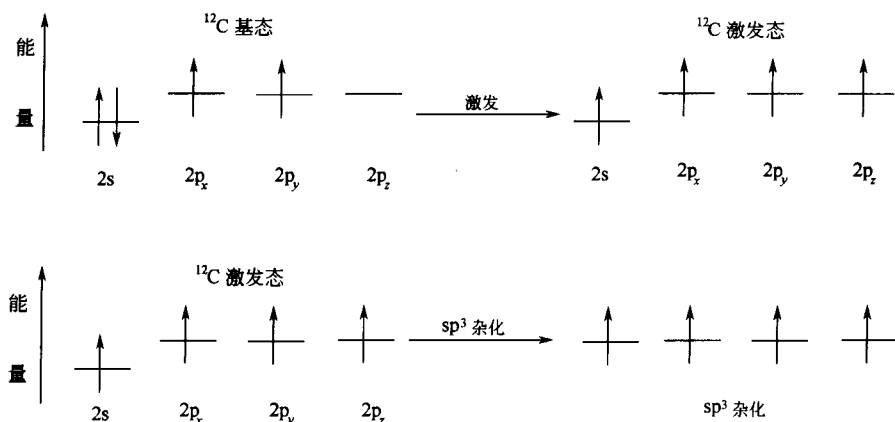
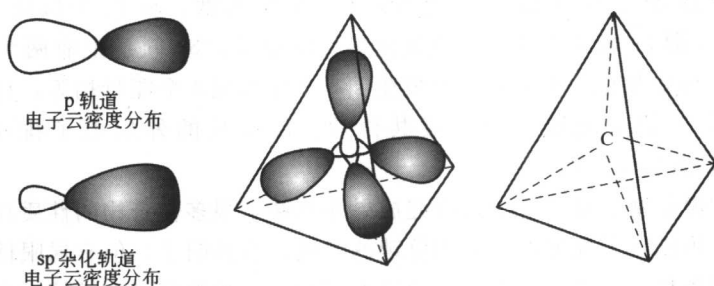


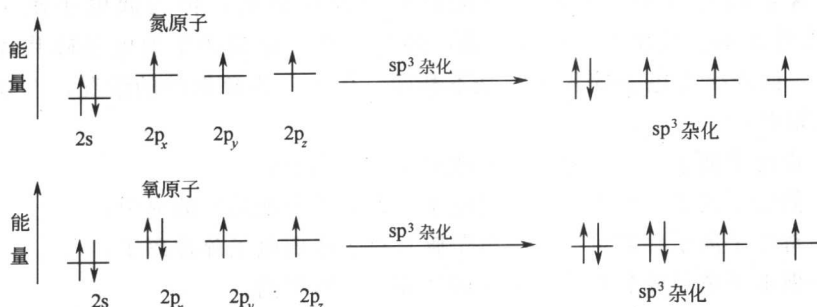
图 1-3 碳原子中一个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 轨道后发生 sp^3 杂化

氮原子有 3 个未成对的 $2p$ 电子, 因此氮为三价, 可与 3 个原子或原子团形成共价键。此外, 氮原子上有一对非键电子 (即 $2s$ 轨道上的孤电子对), 称为 n 电子。含氮化合物可表示如下: $\ddot{\text{N}}(\text{R})_3$, $\ddot{\text{N}}$ 上的 “ $\cdot\cdot$ ” 表示 n 电子。

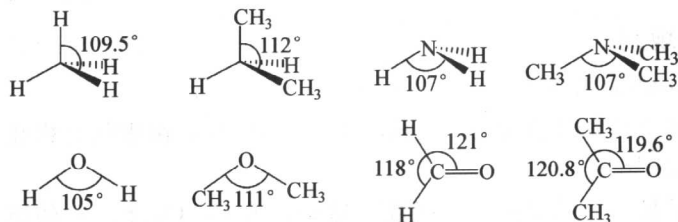
图 1-4 一个 s 轨道与 3 个 p 轨道杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道

氧原子有两个未成对的 2p 电子，因此氧为二价，可与两个原子或原子团形成共价键。含氧化合物可表示如下： $\ddot{O}(R)_2$ ， $\ddot{O}$ 上的“..”表示 n 电子。

氮和氧的未成对电子如果直接用 p 轨道与其他原子，如氢原子成键，那么形成的氨和水分子的键角应为 90° （因为 p_x ， p_y ， p_z 轨道是相互垂直的），但实际上，氨分子的键角 $\angle HNH = 107^\circ$ ，而水分子的键角 $\angle HOH = 105^\circ$ 。这是因为氮和氧在与氢原子成键之前，先发生 2s 和 2p 轨道的杂化，形成 4 个能量相等的，具有四面体结构的 sp^3 杂化轨道（图 1-5），然后未成对电子（氮有 3 个，氧有两个）以 sp^3 杂化轨道与氢原子成键。 sp^3 杂化轨道的键角应为 109.5° ，不符合氨及水分子的实际键角，这是因为氮和氧的孤电子对（非键电子对）只有一个核的作用，轨道中的 s 成分较多，体积较大，使键角受压而变小。氮只有一对孤电子对，而氧有两对孤电子对，因此水分子比氨分子的键角受压更大，因而键角更小。

图 1-5 氮和氧原子的 sp^3 杂化轨道

作为例子，下面列出一些化合物的键角：



在有机质谱中有时还会遇到 Si, P, S 等元素。Si 的外层电子排布为 $\text{Si}(3s^2 3p^2)$, 即 3s 轨道上有两个自旋反平行的电子, 3p 轨道上有两个自旋平行的电子, Si 与 C 相似, 可被激发并发生 sp^3 杂化形成 4 个能量相等, 自旋平行的电子而与 4 个原子或原子团形成共价键。P 和 S 的外层电子排布分别为: $\text{P}(3s^2 3p^3)$, $\text{S}(3s^2 3p^4)$ 。

价键学说是基于量子力学的研究成果并总结了很多化合物的性质和反应而发展起来的, 用比较形象的方式说明价键的形成, 容易明了, 但有局限性, 有些现象无法得到解释, 因而后来发展了分子轨道理论。然而前者比较接近本书用以说明裂解历程的方法, 因此在这里只介绍价键学说。

掌握原子中电子的排布, 键角等知识, 有助于推断离子将会发生的裂解, 重排, 置换, 消除等反应。例如氧在外层 2p 轨道上有两个未成对电子而硫则在外层 3p 轨道上有两个未成对电子, 根据这种相似和差异可预言醚和硫醚质谱图的大致异同。关于这些, 在第三章将有较详细的讨论。

二、奇电子离子与偶电子离子

在化合物分子中, 电子都是配对的。化合物分子被电子轰击, 失去一个电子而形成单电荷的分子离子, 此离子必然含有一个未成对的电子, 因此分子离子是一个游离基离子。分子离子碎裂可产生含有一个未成对电子的碎片离子。所有这些含有未成对电子的离子称为奇电子离子, 用“+·”号表示。奇电子离子类似于游离基, 一般来说, 它比较活泼, 较容易碎裂。由一个奇电子离子碎裂也可产生不含未成对电子(即电子全配对)的碎片离子, 称为偶电子离子, 用“+”符号表示。从热力学观点考虑, 偶电子离子碎裂产生偶电子碎片离子是有利的, 而产生奇电子碎片离子是不利的, 但也有少数例外的情况。上述各点可归纳如下:

- ① 奇电子离子——含有一个未成对电子的离子;
- ② 偶电子离子——不含未成对电子(即电子全配对)的离子;
- ③ 奇电子离子碎裂可产生奇电子碎片离子或偶电子碎片离子;
- ④ 偶电子离子碎裂产生偶电子碎片离子是有利的。

在电子电离(EI)质谱中主要是产生单电荷离子, 因此以下各章讲述的离子都是指单电荷离子, 不再特别指明。

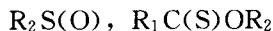
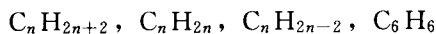
三、氮规则

(一) 不含氮的有机物

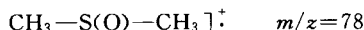
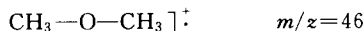
不含氮的有机物常指含有 C, H, O, S, P, Si, 卤素的有机化合物, 通常具有如下特点。

- (1) 分子量(单同位素)为偶数 这是因为 C, O, S, Si 的原子量都是偶

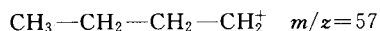
数, 并且它们的价键也为偶数, 而 H, P 和卤素的原子量虽然为奇数, 但它们的价键也为奇数, 因此不含氮的有机物的分子量应为偶数。分子中无论含有奇数或偶数个这些元素, 都不会影响分子量的奇偶性。例如, 下面这些分子的分子量都是偶数。



(2) 奇电子离子的质荷比为偶数 例如:



(3) 偶电子离子的质荷比应为奇数 例如:

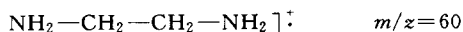


(二) 含氮的有机物

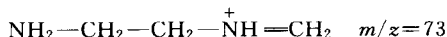
氮为三价, 原子量为偶数, 因此, 含氮化合物的分子具有以下特性。

(1) 分子量(单同位素) 含有奇数氮的有机物, 其分子量为奇数; 含有偶数氮的有机物, 其分子量为偶数。

(2) 奇电子离子 含有奇数氮的奇电子离子的质荷比为奇数; 含有偶数氮的奇电子离子的质荷比为偶数。例如:



(3) 偶电子离子 含有奇数氮的偶电子离子的质荷比为偶数; 含有偶数氮的偶电子离子的质荷比为奇数。例如:



氮规则有助于从质谱图推测化合物的类型。从质谱图 1-6 可看到 m/z 200 与 m/z 169 相差 31Da, 暗示 m/z 200 可能为分子离子, 而失去的 31Da 可能为甲氧基。该化合物的分子量为偶数(200), 而碎片离子的质荷比除 $m/z=74$ 为偶数外, 其余都是奇数。根据氮规则不含氮化合物的分子离子(奇电子离子)的质荷

比为偶数，而大部分碎片离子为偶电子离子，其质荷比为奇数，因此推测质谱图 1-6 可能为不含氮化合物的谱图。 $m/z=74$ 离子是由分子离子经氢重排而产生的奇电子碎片离子（第三章将详细论述这类氢重排反应）。

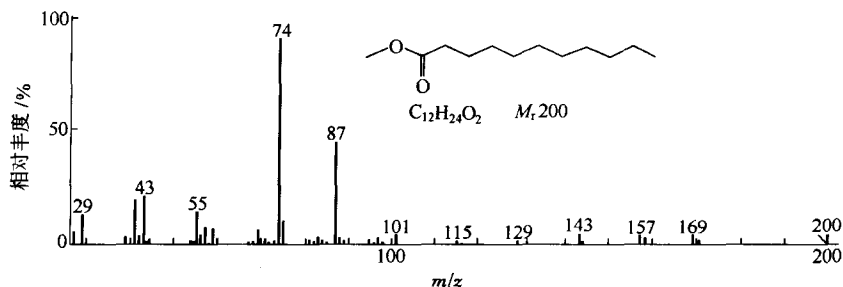


图 1-6 不含氮化合物的质谱图

从质谱图 1-7 可推测该化合物的分子量可能为 199（奇数），而碎片离子的质荷比绝大多数为偶数，根据氮规则可推测该谱图可能为含奇数氮化合物的谱图。

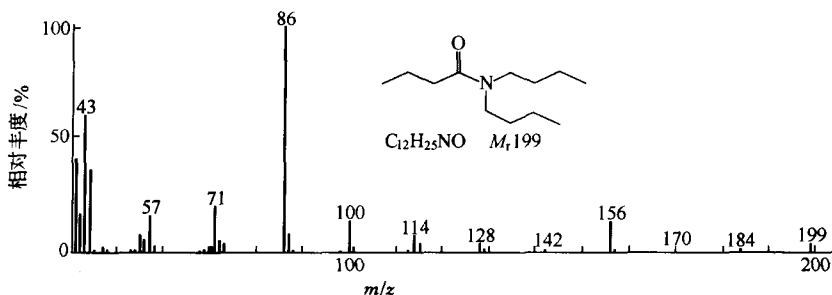


图 1-7 含奇数氮化合物的质谱图

这里要特别指出，醛类化合物，例如正己醛，虽然不含氮但其质谱图中大多数突出的峰为偶数（图 1-8）， m/z 100 离子可能是分子离子（因为由它合理地失去一分子水得到 m/z 82 离子），虽然它提示了质谱图对应的化合物不含氮或含偶数氮，但它的丰度很低，确认它为分子离子峰，不是十分可靠。正己醛的分子离子的主要碎裂反应通道是先发生氢的重排，然后再碎裂而产生多种奇电子碎片离

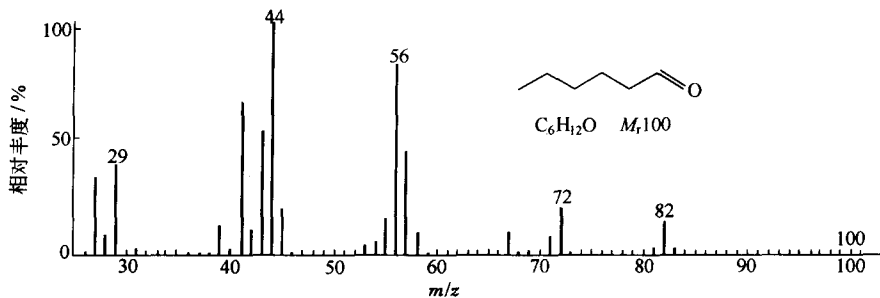


图 1-8 正己醛的质谱图

子（第三章将讲述这类经历氢重排后的碎裂反应），构成了质谱图中 m/z 为偶数的峰。由此可见单纯根据氮规则来判断质谱图对应的未知物是否含氮，存在误判的可能；若能取得可靠的分子量信息，可减少这种失误。相对而言，精确测定离子的 m/z 并由其推算元素组成，显然对于解析未知物质谱图具有更高的可靠性。

四、环加双键值

分子中双键的数目和环数的总和就是该分子的环加双键值。苯有三个双键和一个环，因此苯的环加双键值为 4。环己烷只有一个环，因此环己烷的环加双键值为 1。从分子式 $C_xH_yN_zO_n$ 可计算出环加双键值（若有 Si 或 P，则 Si 的数目应加到 C 的数目 x ，P 的数目应加到 N 的数目 z ）。若该分子为全饱和而且无环，氢（H）的数目应为 $2x+2+z$ ，而实际 H 的数目为 y ，因此该分子的环加双键值应为：

$$\text{环加双键值} = (2x + 2 + z - y) / 2$$

根据环加双键值可推测化合物类型，例如环加双键值为 7 的烃类可能为萘类化合物。

五、同位素峰

自然界中大多数元素含有同位素，在有机质谱中常见同位素的天然丰度^①列于表 1-2（其他元素的同位素丰度可详见附录 I）：

表 1-2 有机质谱中常见同位素的天然丰度

A		A+1		A+2	
元素	丰度/%	元素	丰度/%	元素	丰度/%
¹ H	100	² H	0.012		
¹² C	100	¹³ C	1.08~1.12 ^①		
¹⁴ N	100	¹⁵ N	0.37		
¹⁶ O	100	¹⁷ O	0.04	¹⁸ O	0.21
¹⁹ F	100				
²⁸ Si	100	²⁹ Si	5.08	³⁰ Si	3.35
³¹ P	100				
³² S	100	³³ S	0.80	³⁴ S	4.52
³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	31.96
⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	97.28
¹²⁷ I	100				

① 数值的大小取决于碳的来源。

摘自：NIST, Atomic Weight and Isotopic Composition for All Elements.

① 文中的丰度全部是指相对丰度——编者注。