

〔美〕 F.W. 麦克拉弗蒂 著

质谱解析

第三版

化学工业出版社

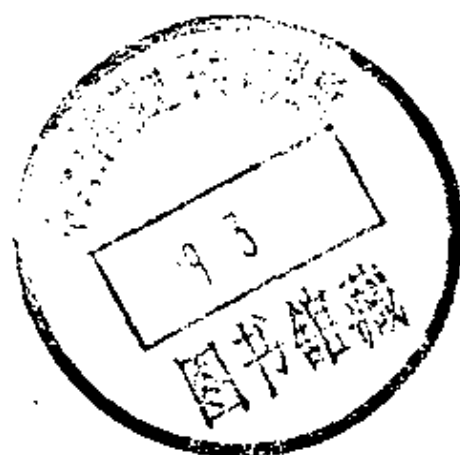
54.5158
246

质 谱 解 析

第 三 版

[美] F. W. 麦克拉弗蒂 著

王光辉 姜龙飞 汪聪慧 译



化 学 工 业 出 版 社

8810124

内 容 提 要

本书由浅入深地介绍如何运用质谱分析数据来推断有机化合物的分子结构。为了使读者便于掌握质谱图的解析方法,作者应用自由基定域的概念,总结了离子内部电子转移的规律,把质谱中繁杂的有机化合物单分子反应归纳为若干反应类型,并用它去解释常见的有机化合物质谱图。

本书是质谱工作者的重要参考书,也可供从事分析化学、有机化学、生物化学、药物、临床医学、环保、食品、石油、化工、地质等工作的广大科技人员参考,或作为高等院校有关专业的教学参考书。

Dt04/2+16

F.W. McLafferty

INTERPRETATION OF MASS SPECTRA

Third Edition

University Science Books Mill Valley, California 1980

质 谱 解 析

第 三 版

王光辉 姜龙飞 汪晓慧 译

责任编辑:任惠敏

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京市华昌印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂印张11字数301千字印数1—(2,670

1987年10月北京第1版1987年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3932定价2.75元

★S10183

第三版前言

自第二版以来，关于有机质谱的文献已增长一倍以上，对于解析技巧的需要则更为迫切。目前世界范围的仪器销售量估计每年为一千台左右。这些仪器所产生的未知质谱数量，按1960年的水平是难以想象的。现在带计算机的色谱/质谱仪是各实验室在分析复杂混合物时首先采用的工具。它们每天要输出100~1000张谱图。液相色谱/质谱仪和质谱/质谱仪的出现，使得未知质谱数量的增长速度进一步大幅度地提高。依靠自动化的计算机检索和谱图解析方法，虽然大大缩短鉴定未知物所需的时间（第10章），但是这仍然是只能帮助而不能取代一个熟练的谱图解析者。我以本书为教材已授课50次，听课的学生和实验化学家2000人。他们的兴趣和热情，对于本书的编写是一个巨大的鼓舞，书中许多章节都是根据他们的建议以及该领域的迅速发展而修改的。

在第三版中，编排上的主要变动是把基础教材和高等教材分开。在最近的六年中，我所讲的课程主要分为这两种类型。在其它大学任教的几位同行也认为，把基础教材分出来，有助于初学者。本书的前六章是基础教材，约占全书的三分之一；其余部分可供初学者深入阅读或作为高等课程的教材，它们对于解析实际的未知质谱也是有用的参考材料。第八章离子碎裂的详细机理，是本书新增加的部分。在这一章中，扩充了原第四章讲的高等教材，以反映正在迅速发展的、有关碎裂反应的知识。在第八章中，作者把这种碎裂反应与已知的物理有机化学原理相互联系，并以更易于总结和应用的分类方式加以分类。关于未知质谱图的计算机鉴别一章，篇幅较少，只着重指出这种方法日益增长的重要性。不久的将来，这种数据分析方法将成为现代质谱仪计算机的一种实时功能。这种在质谱图解析方面的革命将要求对本书再作修改。

最后，我要强调，我仍然相信，学习解析未知质谱图的最重要的方法，实际上就是练习谱图解析。本版已将许多用处不大的未知物谱删掉，补充了一些新的未知物谱，但许多旧的、有用的未知物谱仍被保留下来了。按照我的看法，这些未知物谱仍然是本书最好的教材。学生应在每次听完30~60分钟讲课或自学后，试看一、两张未知物谱。在与第十一章中答案核对之前，必须认真地尝试解析未知物谱，在谱图上写下算出的元素组成，可能的结构以及证明为合理的碎裂机理，供以后与本书的推理方法相比较。解析未知物谱是饶有兴趣的工作。在执教十五年之后，一般学生对于谱图解析的热情仍使我感到惊讶。

在此，我要感谢Willi Richter博士提供的一条毛泽东语录，它说明了本书出版的必要性。

“我们应该组织群众。”

F. W. 麦克拉弗蒂
1980.9于纽约州伊萨卡

致 谢

本书得以问世承蒙许多人的协助。书中的材料是在教学过程中积累起来的。帮助拟订教材和教学的有：J. W. Amy博士，R. D. Board博士，E. Bonelli博士，A. L. Burlingame博士，M. M. Bursey博士，D. C. DeJongh博士，R. B. Fairweather博士，J. N. Gerber博士，M. L. Gross博士，I. Howe博士，K. L. Rinnehart博士，J. W. Serum博士，S. Stallberg-Stenhagen博士，E. Stenhagen博士，G. E. Vanlear博士和W. E. Baitinger先生。认真阅读手稿并提出问题的有以下的博士后人员和 学生：M. A. Baldwin, M. P. Barbalas, P. F. Bente, III, R. D. Board, E. M. Chait, L. B. Dus old, W. F. Had don, H. Hauer, K. S. Kwok, J. G. LawLess, S. P. Levine, K. Lev sen, E. R. Lory, D. J. Mc Adoo, D. C. Mc Gilvery, I. K. Mun, G. M. Pesyna, R. M. Pristein, M. Senn, J. W. Serum, J. W. Shannon, P. J. Todd, R. Venkataraghaven, T. Wachs, C. G. Warner 和 P. C. Wszolck。G. M. Pesyna博士，S. L. McLafferty博士和I. K. Mun博士绘制了棒图。L. Mac Caskill 和 J. Scribe绘制了其他图。大部分手稿由L. M. Lawrence 和 C. B. Cook打字。H. M. Rosenstock博士曾检查电离能和出峰能量值，N. Turro教授仔细校过手稿。本书的大部分是作者在休假期于英国剑桥大学和法国爱科尔工学院编写的。作者深切地感谢 D. H. Willian博士，R. D. Bowen博士，R. Raphael博士，J. M. Thomas博士，P. Knewstubb博士，M. Fetizon博士，P. J. Arpino博士，P. Longevialle博士，H. E. Audier博士，A. Milliet博士，G. Guiochon博士和他们同事的热情好客以及剑桥邱吉尔学院对外国同行的深情厚谊。

术语和缩写式

·	游离基阳离子, 奇电子离子 (例如 CH_3^+)。
$\searrow$ (全箭头)	电子对转移。
$\hookrightarrow$ (鱼钩)	单个电子转移。
[]	括号中离子的相对丰度。
α 断裂	$\text{R} \dot{\text{C}}_a - \text{y}^+$; 与奇电子原子邻接原子的键断裂 (不是它们间的键断裂)。
A	出峰能量; 以前称出峰电位。
“A”元素	只有一种同位素的元素 (氢也归入“A”元素)。
“A + 1”元素	指一种元素, 它具有比最高丰度同位素高1amu的同位素, 但又不属于“A + 2”元素。
“A + 2”元素	指一种元素, 它具有比最高丰度同位素高2amu的同位素。
A峰	指一个峰, 其元素组成只含有最高丰度的同位素。
(A + 1) 峰	比A峰高一个质量单位的峰。
基峰	谱图中表现为最高丰度离子的峰。
CA	碰撞活化。
CI	化学电离。
环化, <i>rc</i>	能生成环状产物 (离子或中性物) 的反应。
道尔顿	一个原子质量单位 ($^{12}\text{C} = 12$ 道尔顿)
子离子	离子碎裂反应产生的离子。
置换, <i>rd</i>	指一种反应, 它经环化在一个碳 (或其他) 原子上形成一个新键, 同时失去与该碳原子相连的其他基团。
消除, <i>re</i>	指一种反应, 它经环化在离子的两部分之间形

$E_0(M^+ \rightarrow D^+)$	成一个新键同时失去连接这两部分的实际基团。
$E_a(M^+ \rightarrow D^+)$	发生反应 $M^+ \rightarrow D^+$ 的临界能; 亦称活化能, E_a 。半数的 M^+ 离子在离开离子源之前分解成 D^+ 所需要的离子内能。
EE^+ , 偶电子离子	外壳层电子全部成对的离子; 是一种“闭壳层”离子。
EI	电子电离。
eV	电子伏特 = $96.487 \text{ kJ/mol} = 23.06 \text{ kcal/mol}$ 。
FI	场电离。
GC/MS	气相色谱和质谱联用仪。
I	电离能; 以前称电离电位。
i	指反应是诱导引发的, 即电子被电荷中心吸引而发生反应。
同质异组成 (isobaric)	具有相同的整数质量但具有不同的元素组成。
同位素峰	指一个峰, 其元素组成中含有一个非最高天然丰度的同位素。
$k(E)$	描述一个离子分解反应中速率常数 (k) 随离子内能 (E) 改变的函数。
LC/MS	液相色谱与质谱联用仪。
m/z	以电荷数 (通常为 1) 除离子的质量; 也曾用于 m/e 表示。
m^* , 亚稳峰	离子在质谱仪的无场漂移区中分解而构成的峰。
mmu, 毫质量单位	0.001 原子质量单位。
M^+ , 分子离子	被电离了的分子; “分子离子峰”是指只含最高天然丰度同位素的分子被电离后构成的峰。
MI谱	亚稳离子谱。
MS/MS	串联质量分析器, 用于分离和鉴定离子, 例最

	复杂混合物组分的离子。
n -电子	未成键电子。
非同位素峰	一个峰, 其元素组成只含最高天然丰度的同位素。
OE! 奇电子离子	外壳层有未成对电子的离子; 即游离基离子。
Pa	帕斯卡 ($1\text{Pa}=0.0075\text{torr}$)
母离子, 前体离子	在任一反应中发生分解的离子。
$P(E)$	描述含有特定内能值离子的几率分布函数。
r , 重排	指一个反应, 其离子或中性产物中的原子排列与前体离子不同。
$r + db$	环加双键数。
rc, rd, re, rH	分别表示环化、置换、消除和氢转移的重排。
相对丰度	谱图中相对于基峰 (也可以标明相对于 Σ_{ions}) 的离子丰度 (峰高)。
σ 电子电离反应	一个简单断裂反应, 可以认为是 σ 键先被电离后再断裂的反应。
Σ_{ions}	谱图中所有离子丰度的总和。
Σ_{40}	谱图中质量数高于 40 (包括 40 在内) 的所有离子丰度的总和。
简单断裂	仅涉及一个键断裂的离子分解反应。
z	一个离子的电荷数 (通常“ e ”也用来表示这个意义)。

目 录

第三版前言

致谢

术语和缩写式

第一章 导论	1
1-1 质谱图的外貌	1
1-2 质谱的获得	4
1-3 离子的质量分析	6
1-4 离子丰度的测量	8
1-5 进样系统	9
1-6 分子结构信息	10
1-7 标准的谱图解析步骤	11
第二章 元素组成	15
2-1 稳定同位素：根据天然丰度分类	15
2-2 “ $A + 2$ ”元素：氧、硅、硫、氯和溴	17
2-3 “ $A + 1$ ”元素：碳和氮	20
2-4 “ A ”元素：氢、氟、磷和碘	24
2-5 环加双键值	26
2-6 练习	27
2-7 对丰度贡献的干扰	30
2-8 元素组成的推导	33
第三章 分子离子	35
3-1 作为分子离子的必要条件	35
3-2 奇电子离子	36
3-3 氮规则	36
3-4 峰的相对重要性	37
3-5 合理的中性丢失	38
3-6 分子离子丰度与结构的关系	41

第四章	离子碎裂的基本机理	51
4-1	离子的单分子分解	51
4-2	影响离子丰度的基本因素	52
4-3	游离基或电荷中心引发的反应	53
4-4	反应的分类	54
4-5	σ 键的断裂	56
4-6	游离基中心引发的反应 (α 断裂)	57
4-7	电荷中心引发的反应 (诱导断裂, i)	64
4-8	环状结构的分解	68
4-9	游离基中心引发的重排	72
4-10	电荷中心引发的重排	80
4-11	反应机理类型的总结	83
第五章	分子结构的推测	85
5-1	谱图的概貌	85
5-2	低质量离子系列	89
5-3	小的中性丢失	96
5-4	特征离子	97
5-5	最可能结构的确定	99
第六章	辅助技术	102
6-1	可供选择的电离方法	102
6-2	低挥发性样品	104
6-3	准确质量测量 (高分辨)	106
6-4	碰撞活化和亚稳离子谱	107
6-5	混合物分析	111
6-6	位移技术	112
6-7	化学衍生	114
第七章	单分子离子分解反应理论	116
7-1	能量沉积和速率函数, $P(E)$ 和 $k(E)$	116
7-2	热力学效应与动力学效应	118
7-3	准平衡理论	119
7-4	$P(E)$ 函数的推导	121
7-5	$k(E)$ 函数的计算	124
7-6	热化学关系	127

7-7 实例	128
第八章 离子碎裂的详细机理	132
8-1 离子的单分子分解	132
8-2 影响离子丰度的基本因素	133
8-3 游离基或电荷中心引发的反应	143
8-4 反应分类	148
8-5 σ 键断裂	150
8-6 游离基中心引发的反应 (无重排的单键断裂)	152
8-7 电荷中心引发的反应 (无重排的单键断裂)	155
8-8 环状结构的分解 (两个和三个键断裂)	160
8-9 氢重排	170
8-10 其他重排	184
第九章 常见各类化合物的质谱	193
9-1 烃类	194
9-2 醇类	205
9-3 醛类和酮类	211
9-4 酯类	217
9-5 酸和酐类	223
9-6 醚类	226
9-7 硫醇和硫醚类	232
9-8 胺类	235
9-9 酰胺类	240
9-10 腈类	243
9-11 脂肪卤化物	244
9-12 其他类型的化合物	246
第十章 未知物质谱图的计算机鉴别	249
10-1 检索: 概率法匹配系统	249
10-2 解析: 自训练解析和检索系统	252
10-3 PBM和STIRS的应用	254
第十一章 未知物谱解答	255
文献	284
附录一	294
表 A-1 核质量和同位素丰度表	294

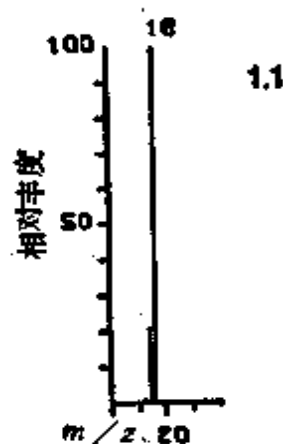
表 A-2	由氯、溴、硅、硫组合的天然丰度	295
表 A-3	电离能和质子亲合能	297
表 A-4	分子离子丰度与化合物类型的关系	299
表 A-5	常见中性碎片	301
表 A-6	常见碎片离子 (偶电子为主)	305
表 A-7	常见奇电子碎片离子	308
表 A-8	分子离子的常见元素组成	310
附录二		315
标准解析程序		315
反应机理的类型总结		315
索引		318

第一章 导 论

1-1 质谱图的外貌

与其他类型谱图比较，学习如何由质谱图识别一个简单分子要容易得多。质谱图直接给出分子及其碎片的质量，因此化学家不需要学习任何新的知识。这种方法与解数学难题相似。读者试看一张质谱图，自会明了。

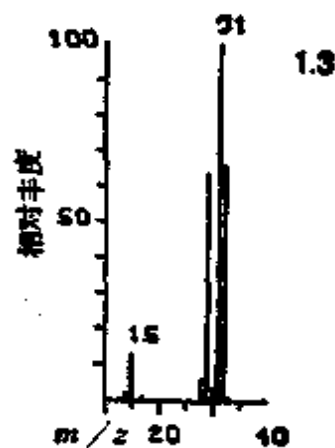
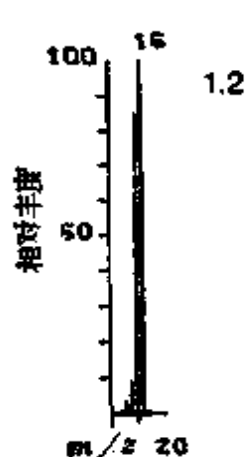
在一张质谱棒图（如未知物谱1.1）上，横坐标是质量（实际上是离子的质荷比 m/z ），纵坐标是相对丰度。假若读者需要提示，则请记住氢和氧原子量分别为1和16。对照第十一章上的未知物谱解答，检验你的答案。



现在试看另一张简单质谱图（未知物谱1.2）。若你所确定的结构的分子量和碎片质量与图谱上的相符，则你的结构是正确的（在查对答案前应设法解释每一张未知物谱，因为这是本书所讲授内容的重要组成部分）。

未知物谱1.3含有碳、氢和氧原子。显然，在一个分子量为32的分子中这些原子的组合方式是有限的。把各种可能的分子结构与谱图中的主要峰进行比较。

未知物谱1.1、1.2和1.3列出的数据包含了弱峰，这些峰对于推导同位素组成尤为重要（第二章）。质谱计的动态范围远大于所给出的三个数量级，这意味着远小于0.1%的离子丰度的测定值也有较好的重复性。书中所列的未知物质谱数据，其相对误差取 $\pm 10\%$ ，绝对误差取 ± 0.2 （两者中取大者）。对于现代仪器，只要



未知物谱 1.1

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
1	<0.1	17	21
16	1.0	18	100

未知物谱 1.2

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
1	3.1	15	85
12	1.0	16	100
13	3.9	17	1.1
14	9.2		

未知物谱 1.3

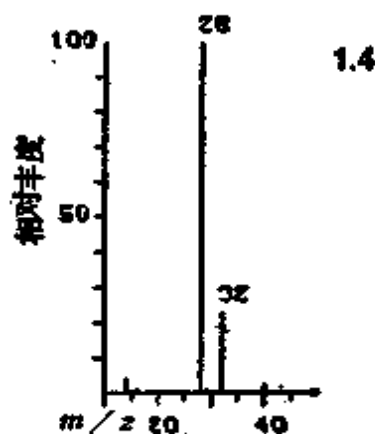
m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	0.3	28	6.3
13	0.7	29	64
14	2.4	30	3.8
15	13	31	100
15.5	0.2	32	66
16	0.2	33	1.0
17	1.0		

用相当少量的样品和很短的测量时间就能达到这样的重复性。

由这些化合物测得的谱图包含了由仪器本底产生的附加峰（未列出）。这是由仪器器壁解吸的物质或从不同来源漏入的物质所造成的。为避免混淆，在样品送入仪器前通常要扫描一张本底质谱图。未知物谱1.4就是这样一张本底谱。读者能鉴别其中任何物质吗？（目前先不考虑相对丰度仅为百分之几的异常峰，它们的重要意义将在以后讨论）

未知物谱 1.4

m/z	相对丰度
14	4.0
16	0.8
17	1.0
18	6.0
20	0.3
28	100
29	0.8
32	23
34	0.1
40	2.0
44	0.10



未知物谱1.5是其中一个纯组分的质谱，你能识别它吗？

未知物谱 1.5

m/z	相对丰度
12	8.7
16	9.6
22	1.9
28	9.8
29	0.1
44	100
45	1.2
46	0.4

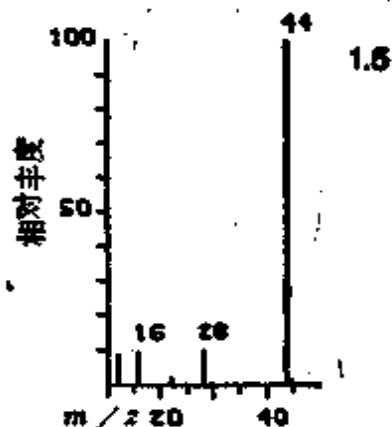


图1-A是火星大气层实测质谱图（已扣除了CO和CO₂的谱峰）。谱图来自美国国家航空和航宇局“海盗”任务。

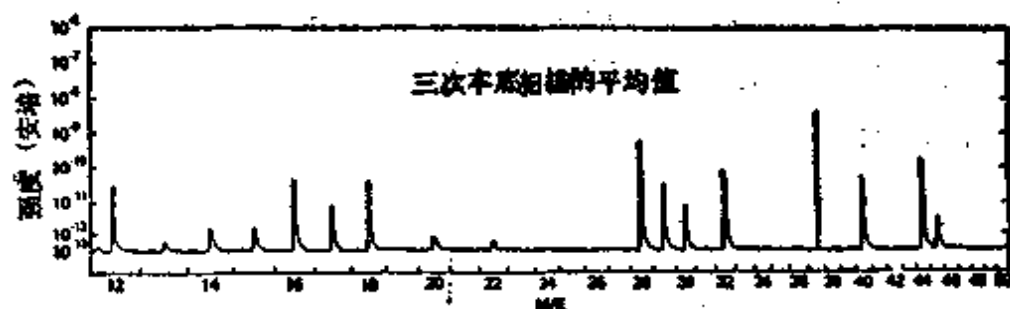


图 1-A 火星大气层气体质谱(对数强度标尺)

1-2 质谱的获得

本书对于质谱学的许多重要领域几乎未予叙述，这是不得已的。有关质谱学的方法、技术和仪器的详尽介绍可在许多专著中找到（参阅文献目录）。质谱学的参考文献汇编也能从化学文摘和联合王国化学情报中心获得。

正如用于化学分析的许多反应一样，质谱计的基本目的是把样品转化为代表原始分子的可测产物。形成的产物——气体正离子，也是颇不寻常的，它们的质量和相对丰度示于质谱图中（分子的负离子碎片，由于特征性差和灵敏度低，通常没有什么用处）。这些离子是在离子源中形成的。图1-B是离子源的示意图。离子源中的本底压力（无样品蒸汽压）约为 10^{-5} Pa (7.5×10^{-8} torr) 或 10^{-10} atm。

电子电离(EI) 在这个方法中用以产生离子的“反应物”是能量约为70eV的电子束。它们由炽热灯丝发射，经过电离室飞向对面的阳极。被汽化的样品分子流在约 10^{-2} Pa 压力下进入离子源，与电子束相互作用，形成包括正离子在内的各种产物。正离子由一个小的推斥（或拉出）电位推出离子源，而后被加速送入质量分析器。大部分样品分子和电子电离产物（约99.999%）被离子源的真

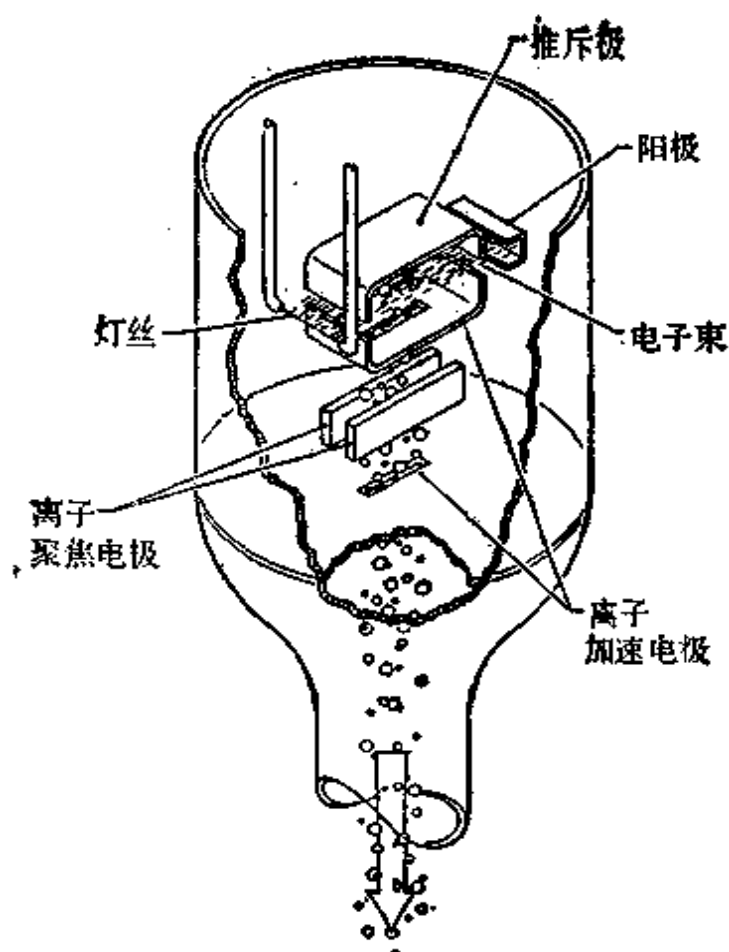


图 1-B 质谱计离子源

空泵不断抽走。

化学电离 (CI) (Munson and Field 1966; Fales 1971) 在一个特殊的离子源中,以电子轰击高压(100Pa) 甲烷或其他气体,可产生大量的反应离子例如 CH_5^+ 。它们通过电荷交换等种种离子分子反应,与引入的样品分子相互作用。不同类型的分子能被特定的正或负反应离子有选择地电离。如胺和醚等含杂原子的分子通常产生丰富的 $(M+1)^+$ 离子,而饱和烃则常产生 $(M-1)^+$ 离子。这两种类型离子都有助于确定分子量,因为与EI谱的分子离子比较,它们的碎裂程度大为减少。提高EI源中样品压力也经常能产生这样的 $(M+1)^+$ 特征离子 (McLafferty 1957)。场电离 (FI) (Beckey 1977; Shulten 1979) 和其它“软电离技术”(6-1节)具有相似的用途。

1-3 离子的质量分析

利用各种技术能够把来自离子源的离子束，按照离子的质量（实际上是质荷比 m/z ）加以分离。经常使用的分离技术是磁偏转、四级滤质器、飞行时间、射频、回旋共振和摆线聚焦。前两种分离技术是在商品质谱计中最常用的。在一般参考文献中都能找到关于这些分离技术的详细介绍。

扇形磁场 图1-C是单聚焦（方向聚焦）质谱计。在它的离子加速电极间（图1-B）有一个很大的电位差（1~10kV）。调节加在排斥极和离子聚焦极上的小电位，能使射出离子源出口狭缝的离

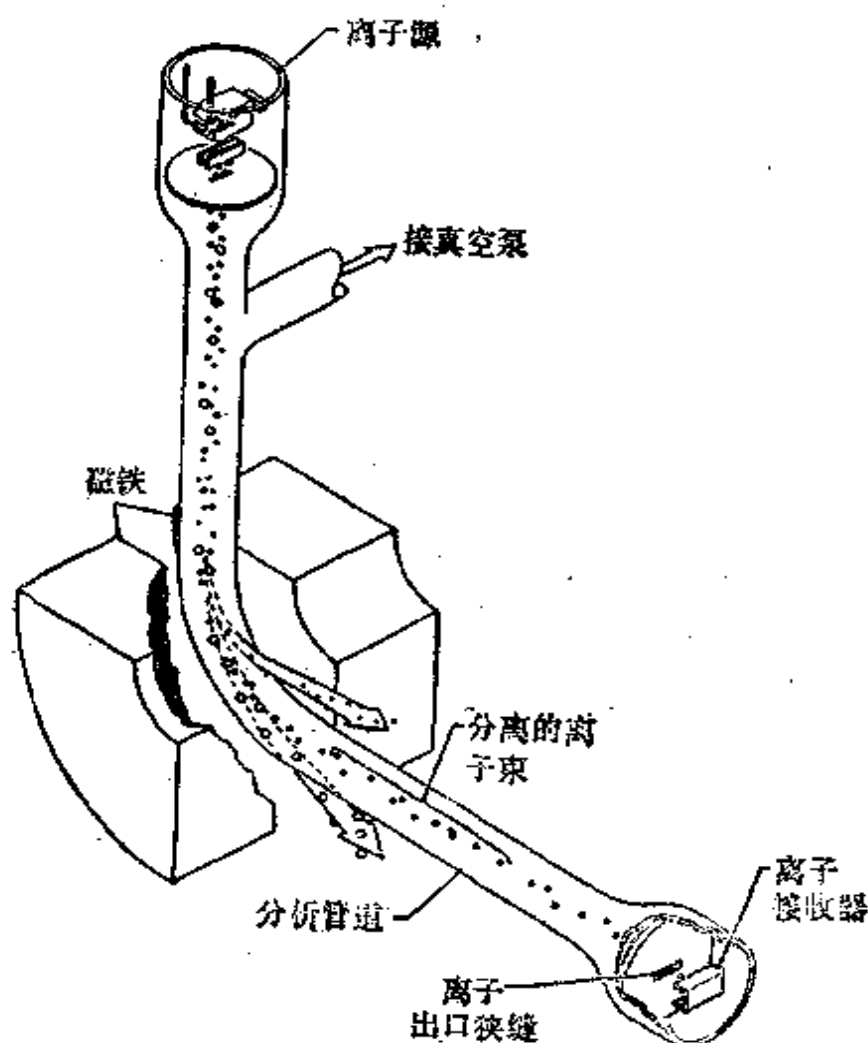


图 1-C 单聚焦磁偏转质谱计

子流达到最大值。这个狭缝起着质量分析器的离子光学系统入射焦点的作用。质量分析器把质荷比(m/z)相同的发散离子束聚焦于出口狭缝上。

磁场起着质量分析器的作用。能够通过出口狭缝的离子的 m/z 值取决于磁场中离子轨道半径 (r , cm), 磁场强度 (B , G) 和离子加速电位 (V , V), 并由下列基本方程式确定 (Beynon, 1960)

$$m/z = 4.82 \times 10^{-5} B^2 r^2 / V \quad (1.1)$$

该方程式是根据以下条件推导的: 凡带有单位电荷 e 的离子 (用 e 与离子的电荷数 z 相区别) 在加速区都获得相同的动能 $eV = \frac{1}{2}mv^2$ (但速度 v 不同); 磁场的作用力 Bev 等于离心力 mv^2/r 。要特别指出, 一个 $m/z=100$ 的离子从形成到离开离子源需要 1×10^{-6} s (10V 排斥电压, 5mm 距离), 而经过 5kV 加速后飞行 1 米需要 1×10^{-6} s。

四极滤质器(图1-D) 离子由离子源射入四根杆端的中心。在两组相对的杆上供给极性相反的直流电压和射频电压, 依靠由此产生的组合电场达到质量分离。由交变射频场产生的振荡轨道, 使较轻的离子撞在正极杆上, 而较重的离子撞在负极杆上。除了指定质量的离子外, 其他离子全部滤掉。Dawson(1976) 认为这种现象好比以适当频率反转的马鞍座能保持一个球, 使它不从马鞍座落下。

与磁偏转仪器比较, 四极质谱仪器的优点是聚焦一个特定质量

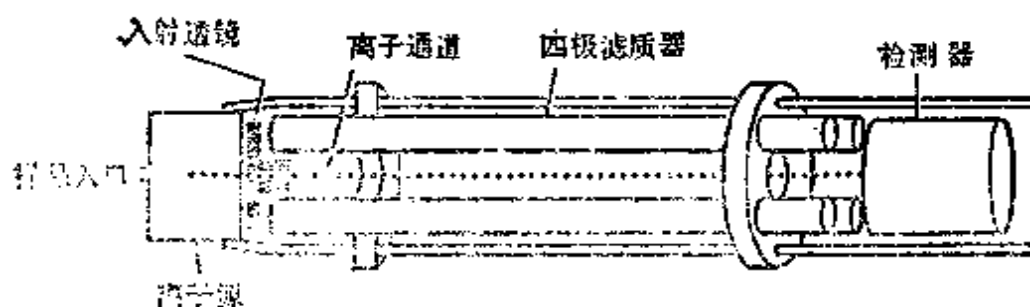


图 1-D 四极质谱计 (承 Hewlett-Packard 许可)

所需的电场可以迅速改变（小于 10^{-3}s ）。这对于计算机控制的测量，如多离子检测，特别有利（参阅1-5节）。

1-4 离子丰度的测量

打在收集器上的正离子流产生与离子丰度成正比的中和电子流。利用现代的电子技术，能够非常灵敏而精确地测量这种电子流。把离子讯号经过电子倍增器放大以后，能够检出到达收集器的单个离子，按照质谱计电离效率和透过率计算，每引入约 10^5 个样品分子只能在收集器上产生一个离子，但是由 ng 样品仍可获得一张有用的谱图，而用特殊检测技术则可检出 10^{-12}g 样品。因此，质谱法能用于各种研究和分析课题，对这些课题多数常用的结构分析工具的灵敏度往往是不够的。

改变对质量分离有影响的磁场和电场强度，将使不同 m/z 值的离子到达收集器。当在一条记录纸上记录离子讯号时，连续改变场强就能产生一张图1-E那样的质谱图。在线计算机能测量每个峰峰顶所对应的场强和离子流，从而获得一系列成对的质量和丰度值。上述任一系统都能在约1秒内记录一张完整的质谱图，这一点对于色谱-质谱联用极其重要（见下文）。然而，扫描速度影响到离子丰度测量精度，后者对于由同位素比推导元素组成是很重要的。请用已知样品检查一下你的仪器性能，看看你是否无谓地牺牲了仪器测量精度。

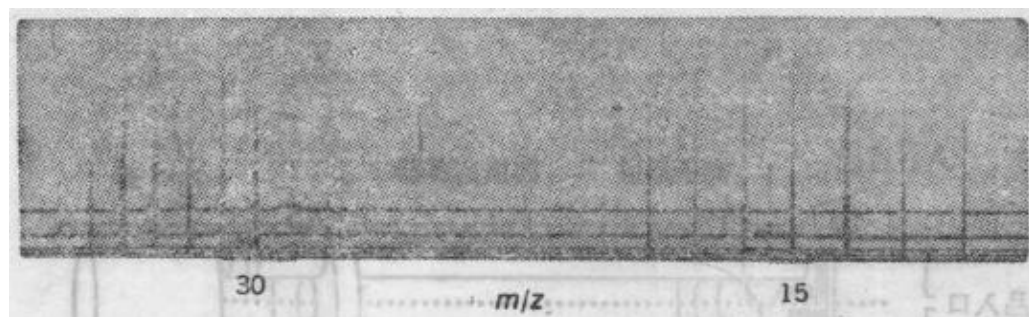


图 1-E 用灵敏度为 $\times 1, \times 3, \times 10, \times 30, \times 100$ 检流计，由磁偏转仪器测得的未知物1.3质谱
 m/z 18, 19, 20, 25, 26和27峰主要是由本底产生的

1-5 进样系统

样品必须汽化，以使样品分子在电离前互相分开。为了研究低挥发性化合物，最好选择直接导入离子源的方法：用进样杆把样品通过真空闭锁装置送入离子源中，样品在源中被加热汽化（图1-F）。采用这种系统可以获得分子量为1000~2000、ng量非极性分子的质谱。要特别注意，在直接进样系统中所用的样品容易过多，视力恰好能看见一粒小晶体就足够了。加热速度也要小心控制，以免样品汽化太快。挥发性较强的样品可以通过贮罐系统导入：将过量的样品（约0.1mg）汽化并导入一个抽空的加热贮罐中，样品以恒定的流速由贮罐通过一个小孔（分子漏缝）流入离子源。这种进样方式提高了谱图测量的重复性，有利于多组分体系的定量分析及未知谱和参考谱的对比。贮罐系统应全部由玻璃做成，并保持恒温（无热或冷点），以避免样品的催化、热分解或冷凝。

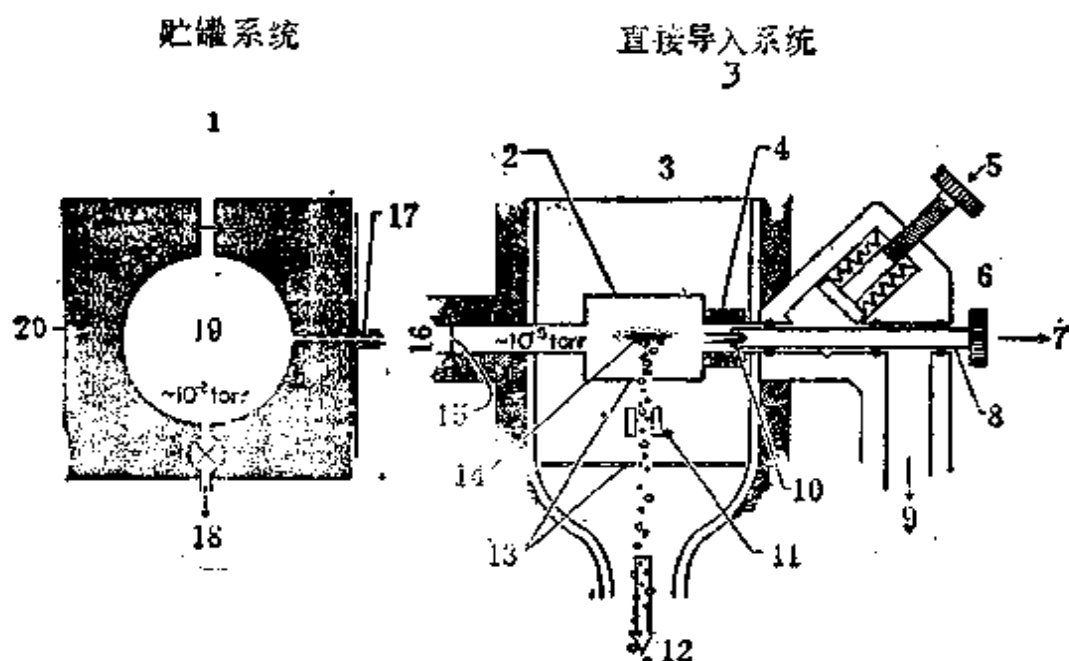


图 1-F 贮罐和直接进样系统

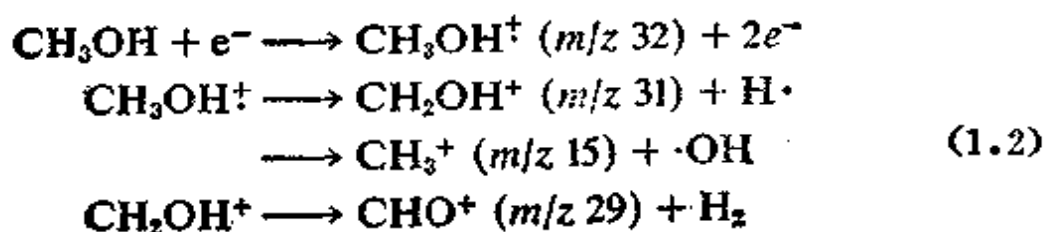
1—进样方式：①经胶垫注射 ②真空闭 ③小瓶（“聚四氟乙烯垫圈”）；2—离子源；3—真空腔体；4—样品加热器；5—关闭；6—真空闭锁；7—移出样品；8—直接进样杆；9—泵；10—样品；11—离子聚焦极；12—离子束；13—离子加速电极；14—电子束；15—针孔漏缝；16—比例放大；17—加热导管；18—泵；19—汽化样品的贮罐，约 10^{-2} torr；20—样品炉

质谱计也能与气相色谱仪直接联用 (GC/MS; 参阅 6-4 节和 McFadden 1973), 此时流出组分直接进入离子源, 并在组分流过离子源的过程中记录下它们的全谱。顺序测量两个或更多峰的多离子检测法, 对事先选定的化合物既有很强的专一性, 又有很高的灵敏度。除毛细管柱外, 在样品导入离子源前通常需要借助分流器或载气分离器来降低样品压力。关于高效液相色谱仪与质谱计的联用方法 (LC/MS) 本书也作了介绍 (参阅 6-4 节, Dawkins 和 McLafferty 1978, Arpino and Guiochon 1979)。

1-6 分子结构信息

本书的主要目的是要说明如何从电子电离质谱导出分子结构信息。一般化合物的谱图包含约 2^{50} 比特的信息 (即由电子轰击分子而得到的质量和强度值)。这些信息与分子的结构有关。谱图解释过程就是设法把谱图信息转变为对分子结构尽可能全面而可靠的预言。

所用的 70eV 电子能量远远超过分子电离所需的能量 (约 10 ± 3 eV)。在电离室中样品压力低到足以忽略离子与分子或电子发生二次碰撞的程度 (低于 10^{-2} Pa)。电子与分子相互作用的最初结果是从分子中逐出另一个电子并形成分子离子。部分 (有时全部) 分子离子进一步分解, 产生谱图上的碎片离子。例如, 甲醇谱图 (未知物谱 1.3) 上的主要峰可能是通过反应式 1.2 的单分子过程形成的:



“点”表示游离基, 因此符号 $\cdot$ 代表游离基离子。含有这样一个未成对电子的碎片称为“奇电子”离子 (OE); 同理, 仅带有成

对电子的离子称为“偶电子”离子(EE)。从反应式1.2, 可以看出在一个离子的单分子分解过程中只能形成一个离子, 而一个游离基产物(中性或离子化的)一定是由一个 OE^+ 离子产生的。应该再强调一下, 只有单分子反应是重要的, 因此离子源中的样品压力应很低, 以避免离子分子反应。

在解释EI质谱图时, 通过对分子离子(M^+)的识别, 不仅可以确定分子量, 往往还能定出元素的组成。若无 M^+ 存在, 则化学电离或场电离(CI或FI, 6-1节)常常能提供这个信息。EI的碎片离子反映了构成分子的组成部分。谱图解释工作就是要设法推导出在原始分子结构中这些组成部分是如何结合在一起的。现在已有了大量的各种复杂分子的谱图与结构间关系的报道。

1-7 标准的谱图解析步骤

在“20个问题”的游戏中最有效的方法通常是把未知物先按主要类别分类, 例如“此人是男性吗?”。质谱图的解析与此相似, 如果能够按照最佳的顺序去应用谱图中的数据, 那么就可以最大限度地避免钻入“死胡同”。为了学会使用从质谱图中得到的各种数据, 读者应该在解释未知物谱时遵循本书给出的要点逐步进行。这个方法以表的形式列于附录二, 供读者解释一个未知物谱时参考。

这是一个适用于一般质谱图的通用简化方法。头几步凭经验能很快完成, 无需多加思考。然而, 读者在学习解释谱图时应按次序做每一步, 并把你的假设和每步的结论记录下来, 最好就记录在谱图上。若对于一个具体的谱图特征出现一个以上的可能解释, 则应把它们全部记录下来。

有关样品的其他数据 在解释谱图时很重要的一点是把能够得到的一切有关结构的其他数据(化学、光谱、样品历史)都考虑在内。当其他研究工作者把样品送到质谱实验室分析时, 令人不解的是他们常常不提供其他有关数据。由于这些数据对谱图解析是很重要的, 而只有送样者本人对这些数据才有最广泛和透彻的了解, 所以完全应该让他们自己解释谱图。编写本书的动机之一就是让质谱

学不仅为质谱工作者，而且也为其科学工作者所掌握。

一张有用谱图的获得 应用本书所提出的谱图解析方法有一个前提，即未知物谱必须是纯化合物的质谱（若样品中存在几个化合物，则得到的谱图是各组分质谱的线性叠加）。即使样品纯度很高，在进样时也必须注意避免热分解或催化分解。异常的峰也可能来自漏气、残留样品（记忆效应）或色谱柱流失所产生的本底。样品谱应减去在取得该样品谱之前或之后所记录的本底谱。但是，要注意样品的存在可能影响本底物质的解吸速率，把仪器上做过的全部样品记载在工作日记上，有助于鉴别污染物。除非对扫描时间有严格限制，不然谱图一般应从 $m/z12$ 或（至少） $m/z29$ 扫描到远高于估计的样品分子量的质量。若在高质量区仍有非本底峰出现，则应扫描到更高的质量数（本书的谱图数据通常从 $m/z12$ 开始，因为在有机分子质谱中低于此值的数据没有什么用处）。若有化学电离或场电离装置，则可以利用这些手段单独测量分子量。

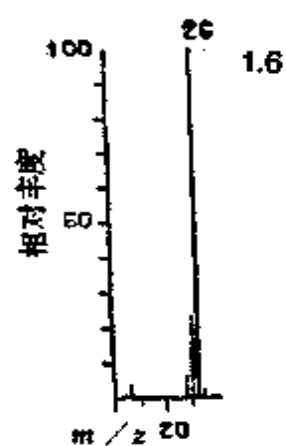
质荷比的测量值必须正确（ $\pm < 0.5$ 质量单位）。常出现的本底峰，如空气峰（未知物谱1.4），可用作内标。在有疑问时应加入质量内标，如全氟煤油 $C_{10}F_{2n+2}$ ，作第二次扫描。对于带计算机数据处理系统的仪器，检查标定质量的准确度通常是十分方便的。峰丰度测量的重复性也应该检查，多氯和多溴化物，例如 C_2Cl_6 ，是合适的标样，因为它们的同位素丰度能够准确计算（第二章）。

多电荷离子和亚稳离子 质谱图上大多数峰的质量数是整数（关于精确质量差，参阅6-3节），但是有两种类型的峰可能出现在非整数质量上，使质量数容易标错。多电荷离子出现在分数质量上，例如图1-E（未知物谱1.3）上的 $m/z15.5$ 峰实际上是质量数为31的双电荷离子（参阅第六章）。

在磁偏转（非四极）质谱仪器的谱图上亚稳峰也可能出现在分数质量上，但是这类峰很容易识别，因为它比正常峰宽而弥散。加速后的亚稳离子在未被磁场偏转前发生分解，就形成了亚稳峰。对于 $m_1 \rightarrow m_2$ 分解反应，亚稳分解产物 m^* 将出现在 $m/z = m_2^2/m_1$ 上。在图1-E中质荷比约为26.8~27.3处的宽峰是由亚稳分解 m/z

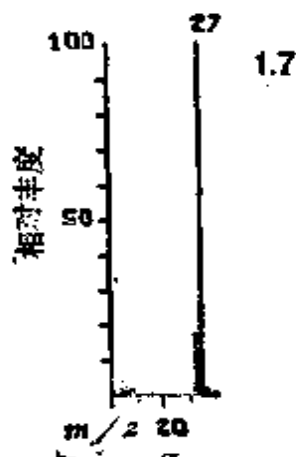
未知物谱 1.6

m/z	相对丰度
12	0.9
13	3.6
24	6.1
25	23
26	100
27	2.2



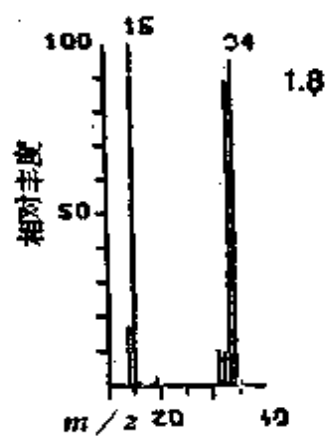
未知物谱 1.7

m/z	相对丰度
12	4.2
13	1.7
13.5	0.9
14	1.6
26	17
27	100
28	1.6



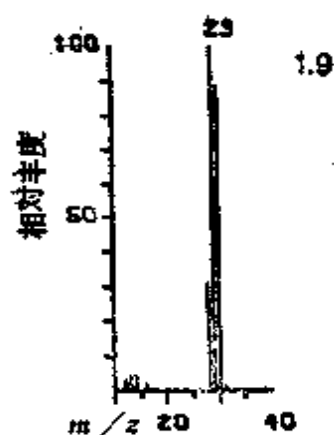
未知物谱 1.8

m/z	相对丰度
14	17
15	100
16	1.0
19	2.0
20	0.3
31	10
32	9.3
33	89
34	95
35	1.1



未知物谱 1.9

m/z	相对丰度
12	3.3
13	4.3
14	4.4
16	1.7
28	31
29	100
30	89
31	1.3



$31^+ \rightarrow 29^+$ 产生的 (参阅6-3节), 类似的峰也能通过离子的“碰撞活化”产生。

在读第二章之前, 试解释未知物谱1.6和1.9 (忽略大峰旁的小峰)。等到读者实在无法解释时, 再翻到第十一章求助。

第二章 元素组成

质谱峰与分子及其碎片相对应。除了这些峰的质量外，还能由此推导出元素组成。最有权威的方法是用高分辨质谱仪精确测定质量，以足够的精度测定一个峰的质量，就能够毫不含糊地确定其元素组成（6-3节）。然而，由于同位素的天然丰度是已知的，即使用单位质量分辨率的仪器，也能建立一个能够推导许多离子元素组成的简单而有用的方法。在解释第一章未知物质谱时，作为异常峰而忽略的那些“同位素峰”是由丰度较小的同位素产生的。即使你能得到有关元素组成的高分辨数据，全面了解同位素丰度的用法仍是很重要的，因为这是理解质谱图的基本知识。作为入门教材，2-7和2-8节或许可以省略。

2-1 稳定同位素：根据天然丰度分类

一个化学纯的有机化合物将给出一张混合物的质谱，因为构成它的元素不是同位素纯的。回忆一下氮元素的情况。J. J. Thomson 爵士（1913）发现，氮不是在化学原子量20.2上产生一个峰，而是在质量数20.0和22.0上产生两个峰，其相对丰度为10:1。在有机化合物常见的元素中，许多元素有一个以上丰度显著的同位素。这些常见元素的同位素丰度列于表2-1中；其他元素的同位素丰度列于附录一的表A-1中。然而，本书所涉及的化合物质谱，其所含元素只包括表2-1中11个元素。

同位素对质谱图的影响示于未知物谱2.1中，在 m/z 36和38处有两个分子离子。根据表2-1的数据，由它们特征的同位素比（3:1），很容易识别这个元素。把 m/z 36解释成 m/z 38失去两个H的碎片离子是完全错误的，所以熟悉表2-1的数据非常重要。应该指出，所有这些元素的最低质量的同位素，恰好是丰度最大的。元素按同

表 2-1 常见元素的天然同位素丰度^①

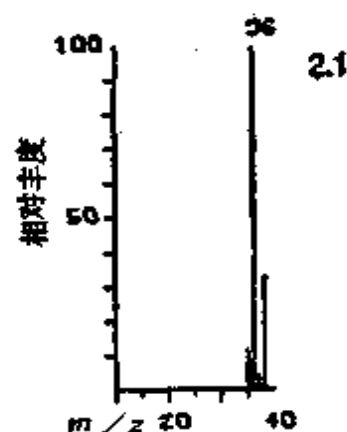
元 素	A		A + 1		A + 2		元素类型
	质量, %		质量, %		质量, %		
H	1	100	2	0.015			"A"
C	12	100	13	1.1 ^②			"A + 1"
N	14	100	15	0.37			"A + 1"
O	16	100	17	0.04	18	0.20	"A + 2"
F	19	100					"A"
Si	28	100	29	5.1	30	3.4	"A + 2"
P	31	100					"A"
S	32	100	33	0.80	34	4.4	"A + 2"
Cl	35	100			37	32.5	"A + 2"
Br	79	100			81	98.0	"A + 2"
I	127	100					"A"

① Wapstra and Gove(1971)。

② 1.1 ± 0.02 , 取决于来源。

未知物谱 2.1

m/z	相对丰度
35	12
36	100
37	4.1
38	33



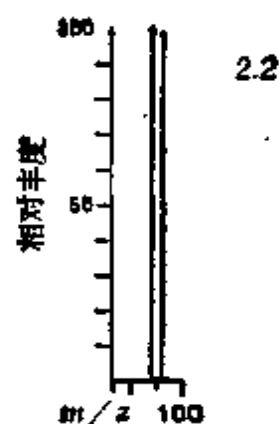
位素丰度可以分为三大类：“A”，只有一个天然同位素的元素；“A + 1”，有两个同位素的元素，而其中第二个同位素比丰度最大的同位素重一个质量单位；“A + 2”，这类元素有一个比丰度最大的同位素重二个质量单位的同位素。“A + 2”元素是容易识别的，因此读者应该首先寻找这些元素。对于质谱峰，我们也将使用相似的分类法；A峰是指其主要元素组成或只包含丰度最大的同位素的峰；A + 1峰是高一个质量单位的峰等等。

2-2 “A + 2” 元素：氧、硅、硫、氯和溴

若第二个同位素比丰度最大的同位素离子重一个以上质量单位，则谱图的外观将具有明显的特征。溴和氯是最引人注目的普通例子，硅和硫则稍差一些。由谱图上的同位素簇离子往往很容易识别在一个离子中是否存在这些元素。因此，象未知物谱2.1那样，未知物谱2.2和2.3中的元素可以由相隔两个质量单位的离子的特征同位素比来辨认（暂时忽略与大峰相邻的小峰）。粗略地看一下棒图，往往就能很容易地识别出这样一些同位素簇离子。为了简化起见，目前的讨论只涉及分子离子数据。

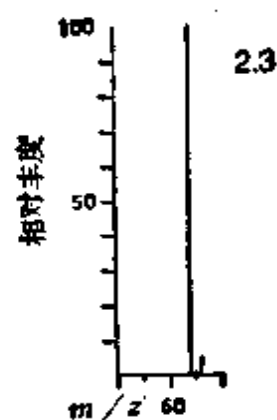
未知物谱 2.2

m/z	相对丰度
94	100
95	1.1
96	96
97	1.1



未知物谱 2.3

m/z	相对丰度
64	100
65	0.9
66	5.0



若在分子中存在一个以上这些元素的原子，则其谱图更为特征。对于溴化氢， m/z 80和82的同位素分子离子 ($H^{79}Br$ 和 $H^{81}Br$)的相

对比例约为1:1。 Br_2 的质谱在质量数158、160和162处有明显的分子离子，其相对丰度为1:2:1，分别由 $^{79}\text{Br}_2$ 、 $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ 和 $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ 以及 $^{81}\text{Br}_2$ 离子所产生。含有3个溴原子的离子，不管其结构如何，都以类似的方式按1:3:3:1的比例产生相互间隔2个质量单位的4个峰。含2个氯原子的离子由于 $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 的同位素比为3:1，将按9:6:1的比例产生3个峰（参阅图2-A）。

由氯、溴、硫和硅同位素不同组合产生的特征图型示于图2-B的棒图上。并按 $[(A+2)]/[A]$ 丰度比递增的次序排列。由不同“A+2”元素组合的同位素峰丰度比值列于附录一的表A-2。这些数值是按二项式的展开式

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}a^{n-3}b^3 + \dots$$

算出的。因此对于一个含四个氯原子的峰， $(A+4)$ 与A的丰度比应为 $4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 0.325^2/2 = 0.635$ 。

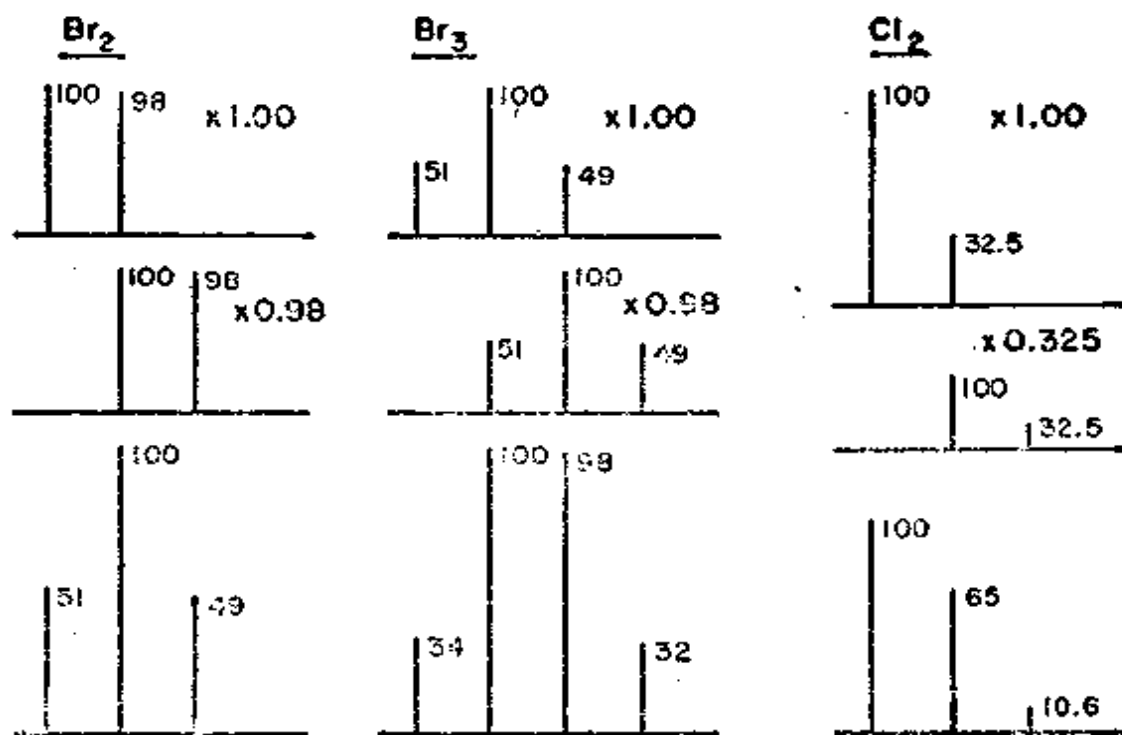


图 2-A 溴和氯的同位素峰图型

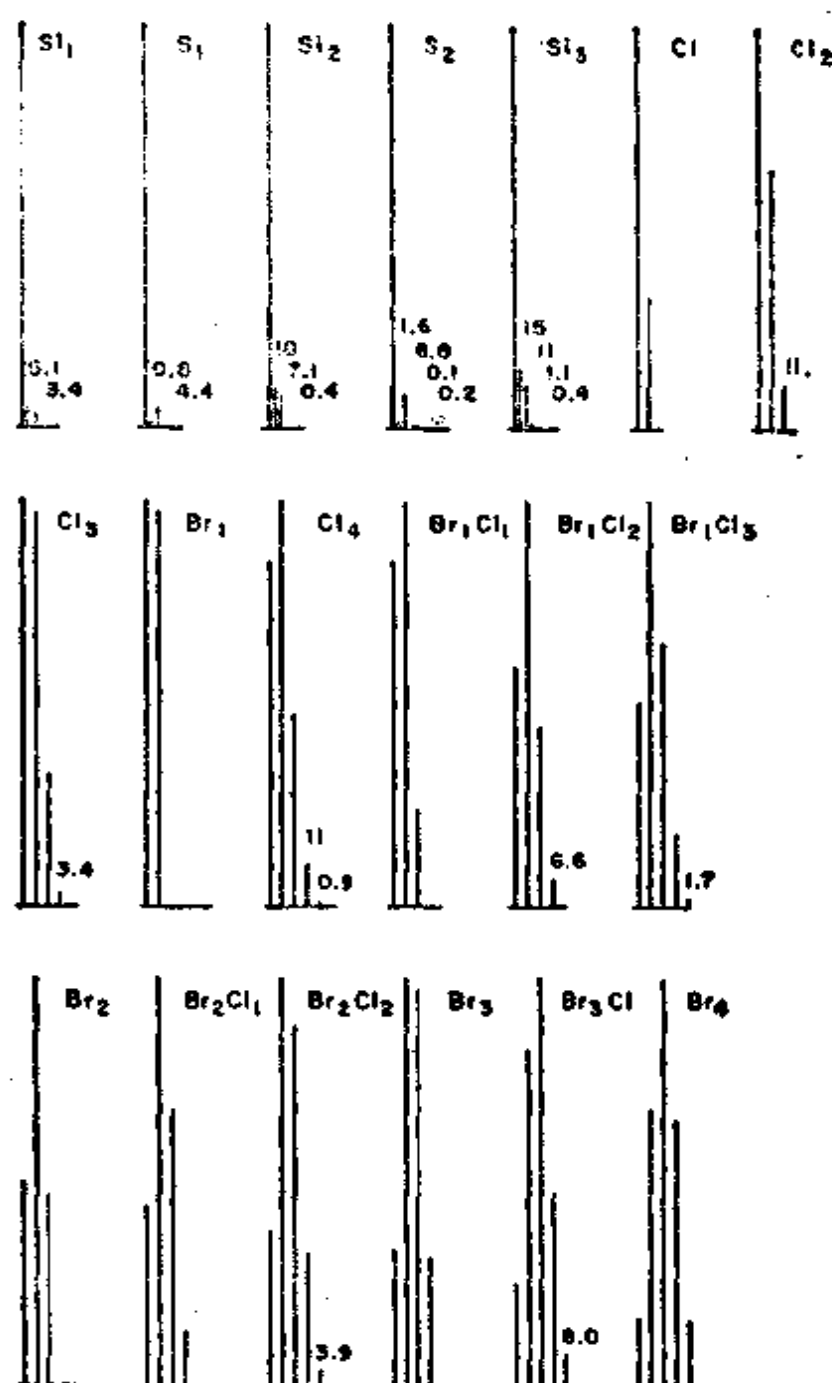


图 2-B “A+2”元素组合的同位素丰度

氧及其同位素丰度的精度 氧的 $A+2$ 同位素的相对丰度很低 (0.2%), 因此为了推导氧原子数, 丰度的测量精度必须很高 (例如: 未知物谱 2.3)。对于本书的未知物谱, 假设 $[(A+n)]/[A]$ 值的可能相对误差为 $\pm 10\%$ 或绝对误差为 $\pm 0.2\%$ (按最高峰丰度为 100 计), 两者中取其大者。结果在计算氧原子数时造成的误差

$\geq O_1$ 。而且，离子中经常有可能存在几个碳原子，它们对“A+2”峰也会做出小的贡献。所以，通常必须在确定了“A+1”元素和其他“A+2”元素之后再计算氧原子数。

“A+2”元素的否定 不应该忽视“否定”数据的价值。首先检查“A+2”元素的另一理由是人们时常发现它们并不存在。考虑质谱图中任一峰A（碎片离子或 M^+ ）及高两个质量单位的峰（“A+2”峰）。假如 $[A+2]/[A]$ 小于3%，则A峰不可能含有Si、S、Cl或Br元素的最大丰度同位素（假如A有多个离子结构式，则由这个比值能确定不含这些元素的离子所占的比例）。由表2-1看出，若A峰含一个 ^{28}Si 原子则 $[A+2]/[A] \geq 3.4\%$ 。因为在自然界中每100个 ^{28}Si 原子必定伴随着3.4个 ^{30}Si 原子。假如某些其他组成的离子对A+2峰有贡献，则 $[A+2]/[A]$ 的比会大于3.4%。

2-3 “A+1”元素：碳和氮

表2-1中三个“A+1”元素是氢、碳和氮。但是 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 的比例非常小，所以我们可以把氢当作“A”元素。每一元素独立地显示其同位素丰度。例如在未知物谱2.2中 CH_3Br 分子的碳原子，对 m/z 95峰（ $^{13}\text{CH}_3^{79}\text{Br}^+$ ）的贡献为 m/z 94峰（ $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}^+$ ）丰度的1.1%，对 m/z 97峰（ $^{13}\text{CH}_3^{81}\text{Br}^+$ ）的贡献为 m/z 96峰（ $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}^+$ ）丰度的1.1%。根本不含“A+1”元素的未知物谱2.3所给出的 $[m/z 65]/[m/z 64]$ 比接近于一个碳原子应有的值，但实际上 m/z 65峰是由 ^{33}S $^{16}\text{O}_2^+$ 和 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 产生的。这就更增加了为什么应该首先鉴别“A+2”元素的理由。

在一个离子中碳原子数的增加，使得其中出现 ^{13}C 同位素原子的几率也随之增加。例如 C_{10} 离子的 $[A+1]/[A]$ 10倍于 C_1 的几率，或 $10 \times 1.1\% = 11\%$ 。这个事实提供了一个推导碳原子数的方法，显然这个方法对解释有机物质谱是极其重要的（暂时不要担心对“A+1”元素——氮的检定，3-3节的氮规则将有助于此）。在表2-2列出了各种数目 ^{12}C 原子含1个 ^{13}C 原子的几率。0.011/C原子这个数值，随不同的有机物来源而稍有起伏，相对变化为2%左右，

例如石油中这个值就比现代植物中的低。我们将忽略在一般的含氢离子中由氘产生的很小贡献[1.1%相当于 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=1.08\%$ 和 $1.5\text{H}/\text{C}$, $\pm 0.5\text{H}/\text{C}$ 只改变 $(A+1)$ 峰丰度的 $\pm 0.7\%$ 和 $(A+2)$ 峰丰度的 $\pm 1.5\%$]。

试计算未知物谱2.4中 m/z 43和58离子的最大碳原子数目(先检验“ $A+2$ ”元素。计算结果说明 m/z 43峰是 m/z 58离子失去什么基团构成的?)

表 2-2 碳和氢的同位素贡献

如果峰A的丰度为100 (扣除同位素对它的贡献后) 那么它的同位素贡献如下:

	(A+1)	(A+2)		(A+1)	(A+2)	(A+3)
C_1	1.1	0.00	C_{16}	18	1.5	0.1
C_2	2.2	0.01	C_{17}	19	1.7	0.1
C_3	3.3	0.04	C_{18}	20	1.9	0.1
C_4	4.4	0.07	C_{19}	21	2.1	0.1
C_5	5.5	0.12	C_{20}	22	2.3	0.2
C_6	6.6	0.18	C_{21}	24	2.8	0.2
C_7	7.7	0.25	C_{22}	26	3.3	0.3
C_8	8.8	0.34	C_{23}	29	3.9	0.3
C_9	9.9	0.44	C_{24}	31	4.5	0.4
C_{10}	11.0	0.54	C_{25}	33	5.2	0.5
C_{11}	12.1	0.67	C_{26}	39	7.2	0.9
C_{12}	13.2	0.80	C_{27}	44	9.4	1.3
C_{13}	14.3	0.94	C_{28}	55	15	1.3
C_{14}	15.4	1.1	C_{29}	66	21	4.6
C_{15}	16.5	1.3	C_{30}	110	60	22

(注)若有其他元素, 则每个原子加上如下的值:

(A+1): N, 0.37; O, 0.04; Si, 5.1; S, 0.8

(A+2): O, 0.20; Si, 3.4; S, 4.4; Cl, 32.5; Br, 98.0

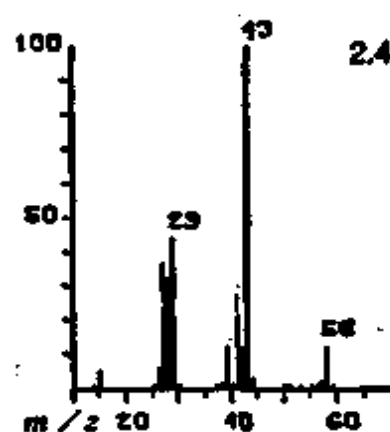
(A+4)的典型值: C_{25} , 0.02; C_{40} , 0.13; C_{100} , 5.7

应该指出, 在未知物谱2.4中有许多小峰, 例如由强峰失去氢的峰或由双电荷离子构成的峰, 它们对推导结构是无关紧要的。在本书的其他未知物谱中不重要的峰常被省略。请读者找出未知物谱

2.5中分子离子的元素组成。在这张谱图中分子离子是最强峰（基峰），这说明该分子具有高度稳定性。

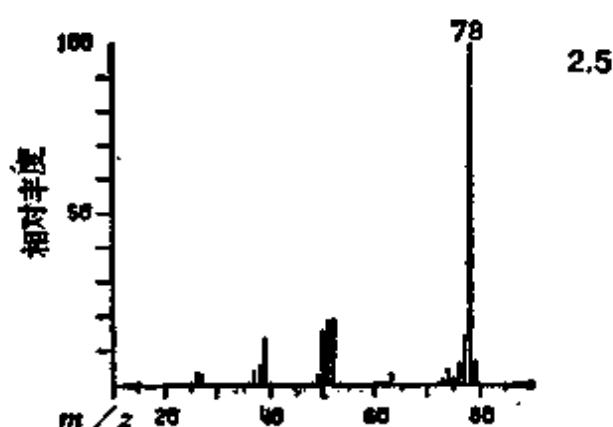
未知物谱 2.4

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	0.1	40	1.6
13	0.3	41	27
14	1.0	42	12
15	5.3	43	100
25	0.5	44	3.3
25.5	0.4	48	0.1
26	6.1	49	0.4
26.5	0.1	50	1.2
27	37	51	1.0
27.5	0.1	52	0.3
28	32	53	0.7
29	44	54	0.2
30	1.0	55	0.9
36	0.1	56	0.7
37	1.0	57	2.4
38	1.8	58	12
39	12	59	0.5



双C-13 未知物谱2.5还有一个较小，但很重要的 m/z 80 峰，其相对丰度为0.18%。如果 m/z 78离子含有一个 ^{16}O 原子，而把 m/z 80峰看作它的重同位素 ^{18}O 的贡献，那么这将意味着 m/z 78离

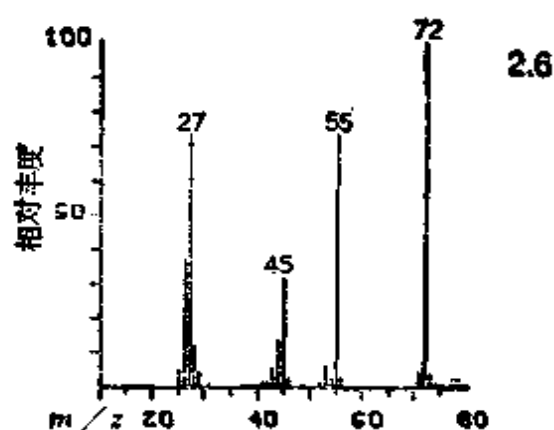
子所含的碳原子不超过5个。然而 m/z 79 峰的丰度指出有6个碳原子存在。实际上 m/z 80 峰是由含2个 ^{13}C 原子和4个 ^{12}C 原子的 C_6H_6^+ 离子形成的。这种 $(A+2)^+$ 离子相对于 A^+ 离子的丰度，正象 $[(A+1)^+]/[A^+]$ 一样，依赖于碳原子数目，其丰度也列于表2.2中。



当然，同位素对 $(A+2)^+$ 的贡献也可能来自“ $A+2$ ”元素本身。由 $(A+1)^+$ 丰度值确定碳和氮原子数以后，必须再检验 $(A+2)^+$ 值，以鉴定氧。虽然 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值 (0.2%) 很小，按本书给定的丰度精度 (± 0.2 绝对值或 $\pm 10\%$ 相对值，取两者中大的)，计算氧原子

未知物谱 2.5

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	0.2	53	0.8
13	0.4	60	0.2
14	0.4	61	0.4
15	1.0	62	0.8
24	0.4	63	2.9
25	0.8	64	0.2
26	3.2	72	0.4
27	2.6	73	1.0
36	0.9	74	3.9
37	3.8	75	2.2
39	13	76	7.0
40	0.4	77	15
50	16	78	100
51	19	79	6.8
52	20	80	0.2



未知物谱 2.6

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
25	5.2	46	2.5
26	38	52	1.4
27	74	53	6.0
27.5	0.3	54	2.3
28	12	55	74
29	4.3	56	2.6
31	0.5	57	0.2
41	1.2	71	4.3
42	1.3	72	100
43	6.8	73	3.5
44	14	74	0.5
45	32		

数的误差为 ± 1 个原子。试推导未知物谱2.6中 m/z 72和 55 峰的元素组成，这些数据是否提供了有关未知物分子结构的信息？

2-4 “A”元素：氢、氟、磷和碘

根据实验数据的精度确定或估计了每种“A+2”和“A+1”元素的数目后，这个峰余下的质量一定是由同位素“A”元素提供的。根据价键规则，利用一定数量“A”元素完成对总元素组成（或几个可能组成）的确定。

试看以下部分谱图

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
127	100	129	0.0
128	0.0		

该谱图中不可能存在“ $A + 2$ ”或“ $A + 1$ ”元素。除磷外，所有“ A ”元素都是单价的，所以这个离子一定是由这些元素（哪一个？）中的一个、一对或这些元素与磷的组合所构成的（因而 H_3P 是一个可能的结构）。

下面两个例子的碎片离子具有相同的质量。

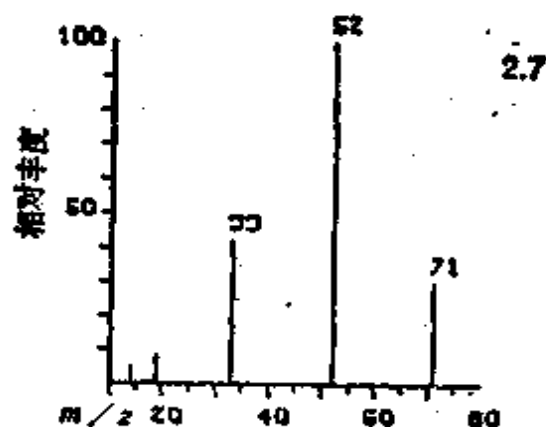
m/z	相对丰度	相对丰度
69	100	100
70	1.1	0.0
71	0.0	0.0

“ $A + 2$ ”元素最大数目是多少？“ $A + 1$ ”元素最大数目是多少？根据第一栏的数据，存在1个碳原子的可能性应该是明显的。读者考虑过 N_3 吗？符合该数据的组成是 CF_3 和 PF_3 。

试用这个方法解释未知物谱2.7和2.8。

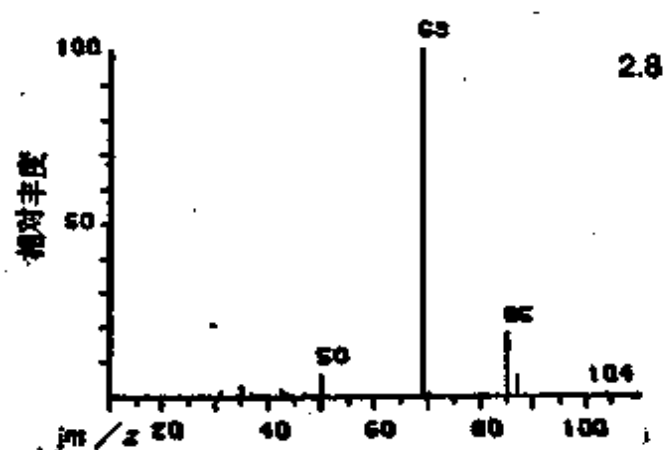
未知物谱 2.7

m/z	相对丰度
14	5.2
19	8.4
33	36
52	100
53	0.4
71	30



未知物谱 2.8

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	0.36	50	6.3
19	0.2	66	0.3
31	1.8	69	100
35	3.0	70	1.2
37	1.0	85	18
42.5	1.7	86	0.2
43.5	0.6	87	5.9
47	0.5	104	0.7
49	0.2	106	0.2



2-5 环加双键值

在分子式为 $C_xH_yN_zO_n$ 的分子中，按其所含元素的价键，环和双键的总数应等于 $x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$ 。对于离子，计算值的末位可能是 $\frac{1}{2}$ 。为获得真实值，这个分数必须舍去。看了专栏 2.1 中的例子，读者就会更明瞭如何应用这个方法。按吡啶算出的

值 4 代表这个分子的 1 个环和 3 个双键。按苯酰基离子算出的值 5.5 代表苯的 1 个环和 3 个双键, 以及羰基的双键。找出未知物谱 2.4 中 m/z 43 和 58 的经验式, 并计算其环和双键数。

专 栏 2.1

对于通式 $C_xH_yN_zO_n$

(更普遍的情况是 I, II, III, IV_x , 式中 $I = H, F, Cl, Br, I$; $II = O, S$; $III = N, P$;

$IV = C, Si$ 等) 总的环加双键数 $= x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$

对于一个偶电子离子(见 3-2 节), 算出的值末位是“ $\frac{1}{2}$ ”。

例: C_5H_5N 环加双键数 $= 5 - 2.5 + 0.5 + 1 = 4$

如吡啶 (奇电子离子)

C_7H_6O 环加双键数 $= 7 - 2.5 + 1 = 5.5$

如 $C_6H_5CO^+$, 苯酰基 (偶电子离子)

若存在其他元素, 则把这些元素算作与它们价键相当的 C、H、N、O 元素的附加原子。因此, 硅原子数应该加在碳原子数上, 卤素的原子数应加在氢原子数上; 磷原子数加在氮原子数上。应该指出, 这个公式建基于元素的最低价态, 没有考虑处于更高价态的元素所形成的双键。因而, 按这个公式, CH_3NO_2 (硝基甲烷) 只有一个双键, $CH_3SO_2CH_3$ (二甲基砜) 没有双键, 而 H_3O^+ 则给出负值。

2-6 练 习

大量经验指出, 必须通过实践才能培养由同位素丰度计算元素组成的能力 (这也许是因为化学家必须习惯于这样的事实, 即经他仔细提纯的化合物, 在质谱上表现为不同同位素分子的混合物)。了解这个方法是很重要的。因为这是解释未知物谱关键性的第一步。为了避免混乱, 在学习这个方法时应遵循以下步骤: 表 2-3 中用叔丁基噻吩 $C_8H_{12}S$ 谱图中分子离子 M^+ 区域的数据说明了这个方法。

表 2-3 叔丁基噻吩谱图的 M^+ 区域数据

m/z	相对丰度	归一化	S_1	O_1	C_8	C_9	$^{13}CS_1$
139	0.5	2					
140	25	100	100	100	100	100	
141	2.5 ± 0.25	10 ± 1.0	0.8	0.0	8.8	9.9	8.8
142	1.2 ± 0.2	4.8 ± 0.8	4.4	0.2	0.2	0.3	0.1
143	0.1 ± 0.2	0.4 ± 0.8					0.4

(i) 把估计的实验误差加到“相对丰度”栏中的原始数据上(不是加在(ii)步归一化后的数据上)。

(ii) 把这组峰的全部数据归一化(包括实验误差在内),亦即以置A峰为100所需的因子乘全部数据。

(iii) 找出所有可能的 $A+2$ 元素(氧的值是不精确的),把它们对丰度的贡献分别列在单独一栏中(在本例中 $A+2$ 元素为 S_1 和 O_1 ,实际上在此阶段可以考虑的氧原子多达三个)。

(iv) 确定可能的碳原子数,同样把它列入单独的一栏内。减去 ^{33}S 对 m/z 141的贡献后碳同位素的贡献在8.2~10.2%范围内;因而,可能的碳数为 C_8 和 C_9 。但是, S_1 和 C_9 总共为140质量单位,等于A峰的质量,而 C_9S 是一个完全不可能的离子组成,所以 C_8 是最可能的碳数。题为 ^{13}CS 的一栏显示每8.8个 $^{12}C_7^{13}C^{32}S$ 离子伴随4.4% $\times 8.8 = 0.4$ 个 $^{12}C_7^{13}C^{34}S$ 离子。由此估计出对 m/z 143的相应贡献。

(v) 由差数确定“A”元素数。假设的 C_8S 组成总共占有A峰140质量单位中的128($96 + 32 = 128$)质量单位,则剩余的质量数显然应选择 H_{12} 给以补足。

读者能否用这个方法指出未知物2.9~2.14的部分谱图中峰的元素组成和环加双键数?未知物谱2.9、2.10和2.12~2.14的峰包含分子离子(M^+);而未知物谱2.11的峰,则是由分子离子 M^+ 失去一个表中指明的碎片而产生的。

未知物谱 2.9

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
130	1.0	133	9.9
131	2.0	134	0.7
132	100		

未知物谱 2.10

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
73	26	76	80
74	19	77	2.7
75	41	78	<0.1

未知物谱 2.11

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
84	0.0	87	1.3
85	40(M-19) ⁺	88	0.0
86	2.0		

未知物谱 2.12

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
179	2.2	182	55
180	1.1	183	8.3
181	7.4	184	0.6

未知物谱 2.13

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
171	0.1	174	100
172	98	175	6.5
173	6.7	176	0.5

未知物谱 2.14

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
128	0.0	133	12
129	30	134	32
130	100	135	1.7
131	31	136	3.4
132	98	137	0.0

2-7 对丰度贡献的干扰

元素的最大原子数 在上面计算A峰元素组成时,我们假定对(A+1)和(A+2)的唯一贡献来源于A中元素的低丰度同位素。然而,这不一定正确,对(A+1)和(A+2)峰(有时对A峰),可能还存在另外的必须加以校正的重要贡献。这些对(A+1)和(A+2)峰贡献可能来自其他碎片离子(或杂质、本底、离子分子反应)。此外,诸如(A-1)峰中的(A+2)元素的重同位素也可能对(A+1)峰作出贡献。因此,不加校正的计算只能给出每种原子在元素组成中的最大数目。

来自其他碎片离子的干扰 根据未知物谱2.4中 m/z 42离子相对丰度,计算 m/z 41的碳原子数,得到的碳原子数大到荒谬的地步: $[42^+]/[41^+] = 12/27 = 44\%$, 这相当于表 2.2 中40个碳原子。虽然这个结果对于碳原子的最大数来说是正确的,但几乎没有什么

用处。得到这样一个值的原因是 m/z 42 峰的大部分强度来自另一个碎片离子 $^{12}\text{C}_3\text{H}_3^+$ ，它仅含丰度最大的同位素。这个峰是化学式为 C_3H_{0-7} 的一组峰中的一个，在这组峰中每个峰与邻峰相差 1 个质量数。未知物谱 2.4 ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的质谱) 中还有几组其他的峰，分别相当于碎片离子 C_1H_{0-3} 、 C_2H_{0-5} 和 $\text{C}_4\text{H}_{0-10}$ 。其中唯有 m/z 为 15、29、43 和 58 的 A 峰 (分别相当于 CH_3^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_3H_7^+ 和 C_4H_9^+)，其相应的 (A + 1) 和 (A + 2) 峰不含干扰离子。

因此，通常只有用每组峰中高质量端的重要峰进行同位素丰度计算，才是最有用的。读者能否推导未知物谱 2.5 和 2.6 中其他任何离子的元素组成？

来自较低质量峰中“A + 2”元素的干扰 溴代甲烷的全谱 (未知物谱 2.2) 也包含由丢失 H 原子产生的碎片离子： CBr^+ ，3%； CHBr^+ ，2% 和 CH_2Br^+ ，4% (以 CH_3Br^+ 为 100% 计)。每个碎片必定给出一对强度比为 1:1 的 ^{79}Br 和 ^{81}Br 峰，而伴随每个 ^{12}C 峰一定有 1.1% ^{13}C 峰 (参阅图 2-C)。最终的质谱图 (在图 2-C 中最后一张图) 是这些离子贡献的线性叠加。对于基峰 m/z 94、 $[(A + 1)]/[A]$ 为 5.0%，这个值表明最多有 4 或 5 个碳原子。为了校正 $\text{CH}_2^{81}\text{Br}$ 对这个峰的贡献，必须先根据 $[\text{C}^{79}\text{Br}^+]$ 校正 C^{81}Br^+ 成分对 $[m/z 93]$ 峰的贡献，而后算出 $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ 的丰度。然而，按 $[m/z 97]/[m/z 96]$ 的比值计算 A + 1 元素要简单得多，因为 m/z 94 和 96 肯定含有相同碳原子数。由于较低质量碎片离子不可能干扰这个 A + 1 峰， $[(A + 1)]/[A]$ 的比值 1.1% 正确地指出一个碳原子的存在。从这里再次看到通常只有使用峰组中高质量端的重要峰所作的同位素计算，才是最有用的。此处所指峰的重要性取决于计算所需的峰的丰度准确度。在未知物谱 2.14 中 m/z 137 峰的丰度为 $0.0 \sim \pm 0.2\%$ ，所以 $[m/z 137]/[m/z 136] \leq 6\%$ ，或 0~5 个碳原子。若读者不能区别重叠的同位素贡献，则参阅图 2-D 的分解图。

总之，若存在 n 个“A + 2”元素，则 A + 1 峰和可能的其他 (A + 2n + 1) 峰，将包含来自 A - 1 峰 [和可能的其他 (A - 2n - 1) 峰] 的贡献。在使用 $[(A + 1)]/[A]$ 式计算碳原子数时，应对同位素干扰

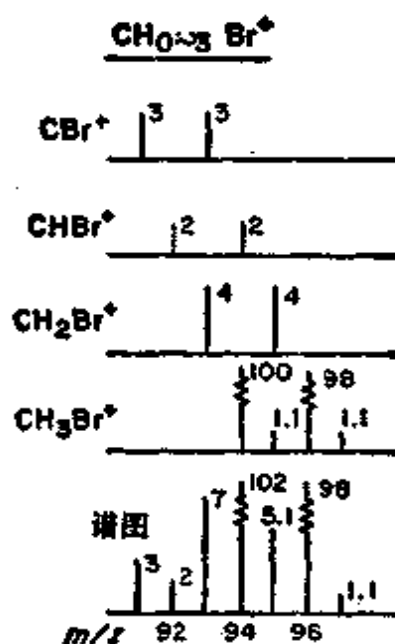


图 2-C 在 CH_3Br 质谱图
中的同位素峰

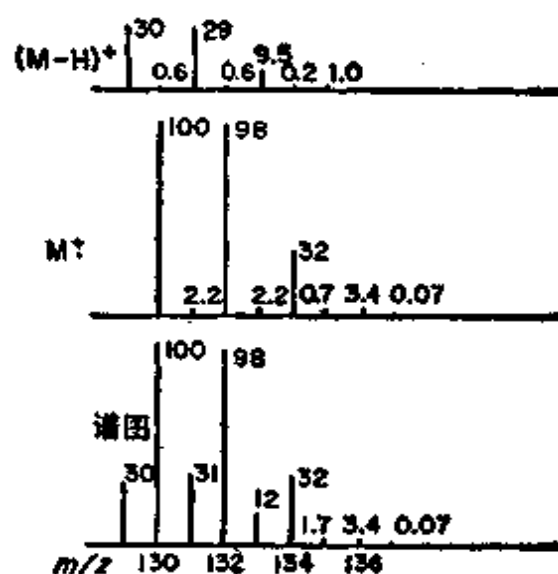


图 2-D 在 C_2HCl_3 质谱图
中的同位素峰

进行校正。最好使用相当于最高质量的 $[(A + 2n + 1)] / [A + 2n]$ ，因为 $A - 1$ 峰对这些峰不可能有同位素贡献。

元素数目的偏低计算 偶尔 A 峰的丰度中有相当大的一部分会属于 $A - 1$ 峰中 $A + 1$ 元素，或 $A - 2$ 峰中 $A + 2$ 元素的同位素贡献。例如，正丁基苯的质谱有以下一组峰：

图 2-E

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
91	100	93	3.9
92	56	94	0.1

$[m/z 93] / [m/z 92]$ 等于 7.1%，相当于 6.4 个碳原子。可是， $m/z 92$ 主要是 C_7H_8^+ 。实际上 $m/z 92$ 中的 7.7% 和 $m/z 93$ 中的 0.25%，分别来源于 $^{12}\text{C}_6^{13}\text{CH}_3^+$ 和 $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_2\text{H}_7^+$ ，因而 $^{12}\text{C}_6^{13}\text{CH}_3^+ = 3.56\%$ ， $^{12}\text{C}_7\text{H}_8^+ = 47.3\%$ 。它们的比是 7.7%，正好与 7 个碳原子的估计值一样。

2-8 元素组成的推导

上面我们从组成已知的离子的丰度，导出了溴代甲烷质谱中峰的丰度。但是，对于一个未知物谱，我们面临着相反的问题。下面建议的方法将使读者较快地找到这样一个问题的所有合理答案。

1. 最高质量峰 首先选择那些能够给出准确而有用的元素组成的峰。在最高质量，尤其是包含 M^+ 的峰组中（所谓峰组就是仅相差一定数量氢原子的一簇峰），对 A 、 $A+1$ 等峰的同位素干扰是最小的，而在任何一个特定的峰组中质量最高的峰又是受同位素干扰最小的峰。

2. 最大丰度 在上述前提下，计算元素组成的准确度随峰的丰度增大而提高。

3. A峰的选择 一个峰组中的 A 峰应是仅含最大丰度同位素（如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{35}Cl ）的最高质量峰。这个峰也称为“非同位素”峰。先尝试以峰组中最强的峰作为 A 的第一候选者，若在比 $A+2$ 更高的质量数上有一个次强峰，则试取它代替前者作为 A 峰。之后，若 $[A-2]/[A]$ 大于 30%，则检查可能的 Cl/Br 同位素图型，以弄清楚这些是否为同一元素组成的同位素峰。例如， Br_4 同位素获的最强峰实际是 $A+4$ 峰。应该指出，在分子离子区 $(M-2)^+$ 峰通常远弱于 M^+ 或 $(M-1)^+$ 峰，但 $(M-1)^+$ 峰有时会比 M^+ 峰强。下一步计算所选 A 峰的可能元素组成。假若在实验误差范围内找不到一个元素组成能够解释比 A 峰更高质量峰的丰度，则在这些峰中至少有一个峰肯定含有非同位素离子，并可当作 A 峰。试以图 2-E 中正丁基苯质谱的 m/z 91~94 为例。因为 m/z 91 不可能含有 7 个以上碳原子，所以若把 m/z 91 当作 A 峰，则没有一个元素组成能够解释 m/z 92 的丰度，因此应把 m/z 92 当作 A 峰。

4. 其它 A 峰 检查一下，在顺序相差 1 个质量单位的峰组中，能否从其中较低质量峰中获得有关元素组成的有用数据。也有可能这些峰在组成上的差别不止是氢原子数不同。即使是“否定的数据”（2-2 节）也是有用的。

5. 确定元素组成的一致性 在实验误差内符合所观察到的同位素丰度的元素组成不一定是正确的, M^+ (假若它存在的话) 的元素组成给出在任何较低质量峰中能够找到的每种元素的最大数目。同理, 碎片离子的组成通常会在某种程度上显示其相互一致性。假如在实验误差内碎片离子有一个以上可能的元素组成,⁹ 则可用上述一致性推断可能性更大的元素组成。在分子离子与碎片离子之间存在的常见质量差列于附录一表 A-5, 并在 3-5 节中讨论。碎片离子的一般结构式列于表 A-6 和 A-7 (参阅 5-2 节)。表 A-8 则给出含有 11 个常见元素的分子离子的元素组成。利用这些数据检验你是否已考虑了全部的可能性。

第三章 分子离子

在质谱图中，分子离子 M^+ 是最有价值的信息。谱图中的碎片峰，必须在分子离子的质量和元素组成所限定的分子范围内。遗憾的是，某些类型化合物的分子离子，由于稳定性差，在EI谱中没有明显的丰度。现在越来越多的质谱仪器配备了软电离装置，如化学电离或场电离(CI或FI, 6-1节)。应该尽可能用这样的数据来确定分子量。然而，即使有CI或FI的佐证，仍应按本章介绍的方法鉴定未知物谱。因为，用这种方法能够获得有用的结构信息并证实被确定的分子离子。

按照习惯，质谱工作者是根据化合物所含每种元素的最大丰度同位素质量来计算分子量的(即分子离子峰的质荷比)。对于有相当强度的 m/z 79和80峰的苯(C_6H_6)而言，我们认为分子离子的质量是78($C=12$, $H=1$)。在 Br_2 的质谱中，尽管最强离子的质荷比是160(2-2节)，但我们仍认为 Br_2 分子的 M^+ 是158，它是最大丰度同位素 $^{79}Br_2$ 的质量的2倍。按照这些限制，假如在一个纯化合物的EI质谱图中有分子离子的话，那么它一定出现在谱图的最高质荷比处。但是，还应该用其他方法进一步检验这个峰是否代表分子离子。这些检验方法一般只能否定而不能肯定一个分子离子。

3-1 作为分子离子的必要条件

在一个纯化合物质谱(不含本底和离子分子反应等产生的附加峰)中，作为一个分子离子必要的，但非充分的条件是：

1. 它必须是谱图中最高质量的离子。
2. 它必须是奇电子离子(3-2节)。

3. 它必须能够通过丢失合理的中性碎片，产生谱图中高质量区的重要离子(3-5节)。

假如被检查的离子未通过上述检验, 则它绝不可能是分子离子。假如它通过全部检验, 则它可能是, 也可能不是分子离子。

3-2 奇电子离子

样品分子失去一个电子而被电离成离子, 因而分子离子是一个游离基离子。带有未成对电子的分子离子或碎片离子称为奇电子离子 (OE), 并以符号 $\cdot$ 标志。外层电子完全成对的离子称为偶电子离子 (EE), 以符号 $+$ 标志。把离子分为游离基离子和偶电子离子, 对于离子分解反应的解释和分类极为方便、有用。

这个概念可以用标出外层电子结构的最简形式 (反应式 3.1~3.3) 形象地表示出来。通常可以画出许多正则共振形式来近似地表示离子中的电子分布。注意符号 $\cdot$ 只指带未成对电子的离子, 而不是指另有一个电子加到所表示的分子上。在 CH_4 上加一个电子, 将给出负离子 CH_5^- 。



若读者能确定假设的分子离子的元素组成, 则环加双键公式将立即给出该离子是否是一个奇电子离子。对于通式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$, 任何一个奇电子离子的 $x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$ 值是一个整数。有关例子请参阅专栏 2.1。

3-3 氮 规 则

在有机化合物中常见的多数元素, 其最大丰度的同位素质量和价键之间有一个巧合, 即除氮原子外, 两者或均为偶数或均为奇数。由此而产生所谓的“氮规则”, 可陈述如下:

假若一个化合物含有偶数个氮原子，则其分子离子的质量将是偶数。例如，下列分子产生偶质量分子离子： H_2O , m/z 18; CH_4 , m/z 16; C_2H_2 , m/z 26; CH_3OH , m/z 32; CClF_3 , m/z 104; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, m/z 94; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, m/z 284; 胆甾醇, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, m/z 386; H_2NNH_2 , m/z 32; 氨基吡啶, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$, m/z 94。奇数个氮原子产生奇质量分子离子： NH_3 , m/z 17; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, m/z 45; 喹啉, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, m/z 129。因此，若最高质荷比的离子出现在奇数质量数上，则作为分子离子，它必须有奇数个氮原子。

这个规则不仅适用于分子离子，而且也适用于所有离子，因而氮规则也可概述如下：

含偶数个氮原子的奇电子离子，其质量是偶数。同理，含偶数个氮原子的偶电子离子，其质量将是奇数。一开始读者也许会弄混，但在习惯于使用这个规则之前，只要记住分子离子是一个奇电子离子，就能由第一种陈述法容易地推导出这个规则。

未知物谱3.1 指出下列离子是奇电子还是偶电子离子： C_2H_4 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OS}$ 、 $\text{C}_{29}\text{F}_{59}$ 、 H_2O 和 $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO}$ 。其中哪些离子将出现在偶数质量数上。

3-4 峰的相对重要性

如4-4节所讨论的， OE^+ 离子在碎裂机理上具有特殊的意义。因此，应该指出所有重要的 OE^+ 离子，并把它们直接标在谱图上。这是“标准解释步骤”的第二步（在附录二中）。一个峰，在扣除了含有低丰度同位素的离子对它的贡献之后，其重要性（2-6节）通常将随着下列数值的增加而增大：(i) 丰度值，(ii) 谱图中的质量数，(iii) 峰组中的质量数（特别是峰组中氢原子数最多或其次的 OE^+ 峰）。

重要的 OE^+ 离子不大可能出现在谱图的低质量端。因此，在这个区域，强的偶质量峰通常是由含奇数氮原子的离子，如 CH_4N^+ (m/z 30) 产生的，由此导出氮规则的一个推论：

没有重要的偶质量离子，特别是较低 m/z 值的偶质量离子，

表明存在一个偶数分子量。

但是，反之往往并不一定成立。强的偶质量离子的存在，不一定意味着有一个奇质量 M^+ 。这个规则对解释没有分子离子的季戊烷（分子量72）质谱，（图3-A）是很有用的。

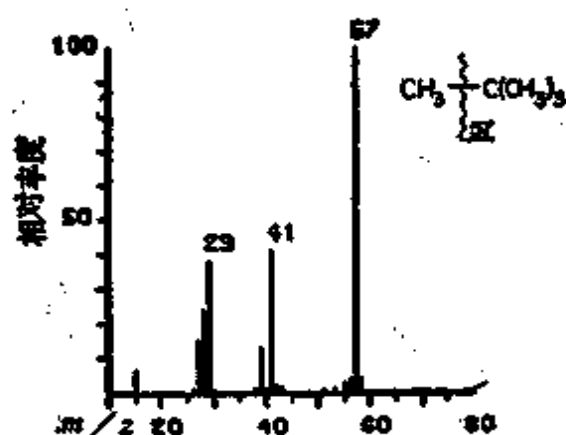


图 3-A 季戊烷质谱

3-5 合理的中性丢失

在分子离子的分解过程中，通常仅有少数几种低质量中性碎片被失去，凡是与最高质量离子相隔一个异常的质量或元素组成的地方出现一个“重要”离子时，

表明前者不是一个分子离子。比最高质荷比低5个质量单位的地方出现一个强的离子（与其邻近离子比较），表明失去5个氢原子，这是一种不大可能的分解反应。从分子离子失去的小中性碎片，通常都是以单键相连的基团。例如，假设图3-A是一个未知的纯化合物质谱， m/z 57可能被看作 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHNH}_2^+$ 的分子离子。它通过丢失 NH_2 和 CH_3 产生 m/z 41 和42离子。然而，一个重要的 $(M-\text{CH}_2)^+$ 峰是非常少见的。因此，即使 m/z 57在谱图中是最高质量的非同位素峰，但非同位素离子 m/z 43的存在否定了它作为分子离子的可能性。 CH_2 这样一个质量差通常出现在下述场合：由一个较大离子分解产生两个同系离子，例如 $\text{C}_5\text{H}_{12}^+$ 分解产生 C_4H_9^+ 和 C_3H_7^+ 。但是，这也可能是由于一个意外的，与未知物同系的杂质分子离子造成的。

由失去质量为4~14和21~25的中性碎片而产生重要的峰是极不可能的。读者应该记住这个质量范围。附录一表A-5是一个较完整的表，其中列出了常失去的中性碎片。Speck(1978)给出了失去

● 原文误为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}_2$ ——译注。

各种中性碎片而形成的离子的相对丰度上限。例如, $(M-2)^+$ 通常比 M^+ 或 $(M-1)^+$ 弱很多 (2-6节)。

如果丢失的中性碎片的元素组成能被推断出来, 那么这个方法将是一个对分子离子更有效的检验手段。例如, 较强的³⁵ $(M-15)^+$ 离子是常见的,³⁵但较强的 $(M-NH)^+$ 离子则也许是异常的。失去质量为35的中性碎片, 仅在含氮时才是合理的。

假设下列离子是谱图中主要的高质量离子, 其中最高质量离子可能是分子离子吗?

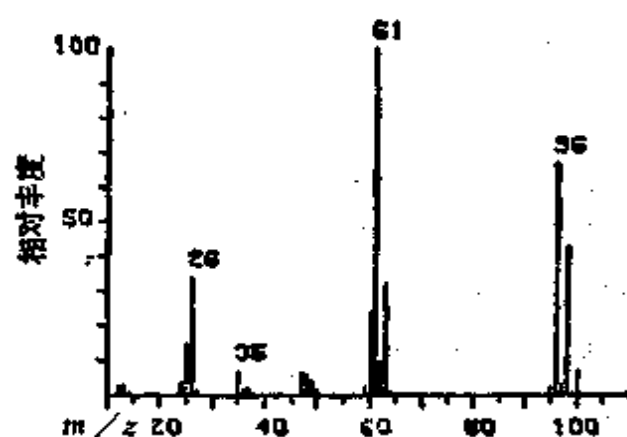
未知物谱3.2 $C_{10}H_{15}O$ 、 $C_{10}H_{14}O$ 、 $C_9H_{12}O$ 、 $C_{10}H_{13}$ 、 $C_8H_{10}O$

未知物谱3.3 C_9H_{12} 、 C_9H_{11} 、 C_9H_9 、 C_8H_9 、 C_8H_7 、 C_7H_7

对于未知物谱3.4和3.5, 鉴别和检验分子离子是重要的一步。
提示: 对于未知物谱3.4, 用 $[64^+]/[63^+]$ 和 $[99^+]/[98^+]$ 计算碳原子数, 因为 m/z 62和97分别含有 m/z 60和95 中一个 $(A+2)$ 元素的同位素贡献。

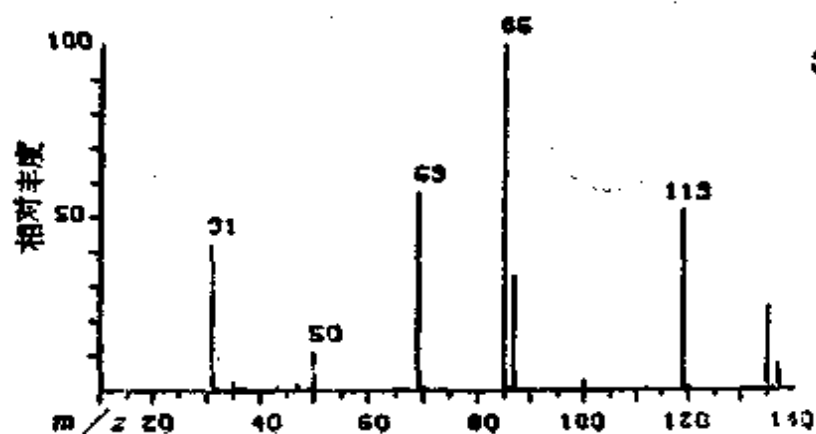
未知物谱 3.4

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	2.7	49	4.2
13	3.0	50	1.8
14	0.6	51	0.7
24	4.0	59	2.6
25	15	60	24
26	34	61	100
27	0.7	62	9.9
31	0.3	63	32
35	7.0	64	0.7
36	1.9	95	1.5
37	2.3	96	67
38	0.7	97	2.4
47	6.5	98	43
47.5	0.2	99	1.0
48	5.9	100	7.0
		101	0.1



未知物谱 3.5

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
31	42	85	100
32	0.5	86	1.1
35	2.5	87	33
37	0.7	88	0.4
43	0.5	100	2.8
47	1.7	119	52
49	0.6	120	1.2
50	11	135	24
69	57	136	0.5
70	0.7	137	7.7



3-6 分子离子丰度与结构的关系

分子离子 $[M^+]$ 的丰度主要取决于其稳定性和分子电离所需的能量(附录一表A-3)。一定的结构特征往往定量地表 现在这些性质上,因而 $[M^+]$ 的强弱提供了分子结构的信息。表A-4按丰度降低的顺序列出各种类型化合物典型的 $[M^+]$ 值,图3-B~3-Y是反映这种倾向的谱图(这些图在本书下文经常提及)。

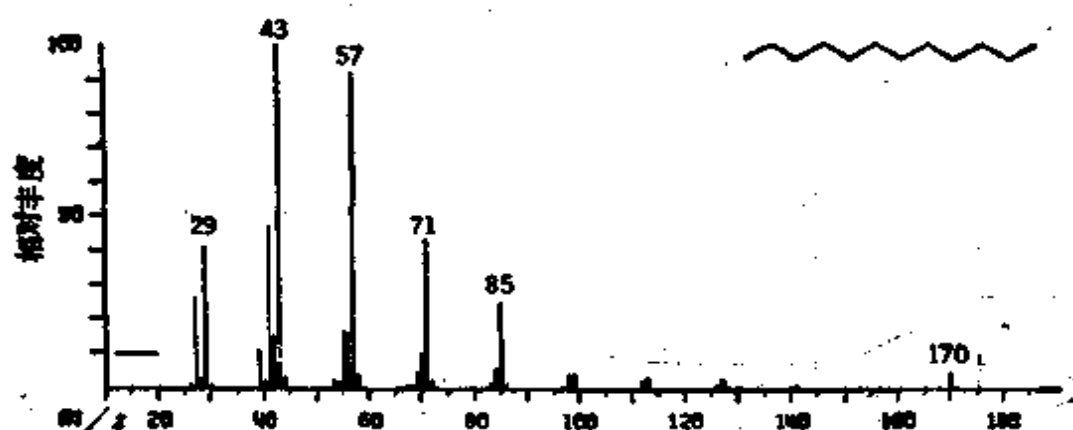


图 3-B 正十二烷质谱

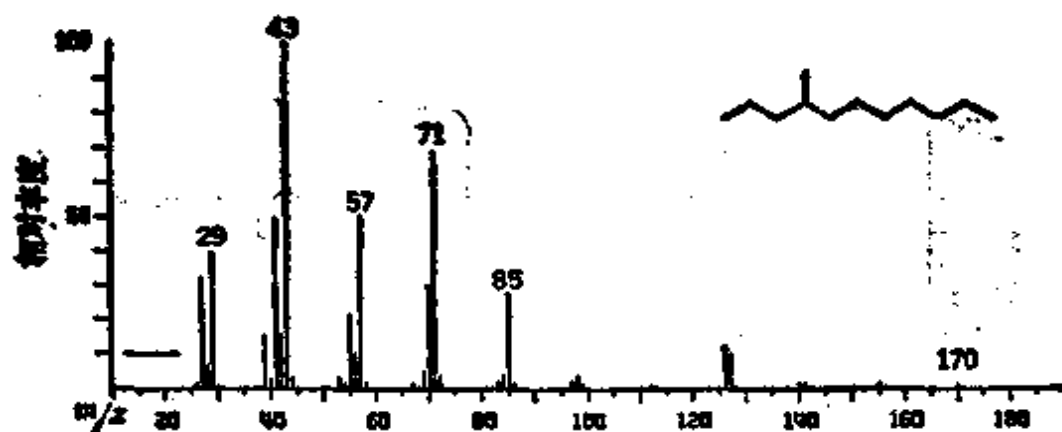


图 3-C 4-甲基十一烷质谱

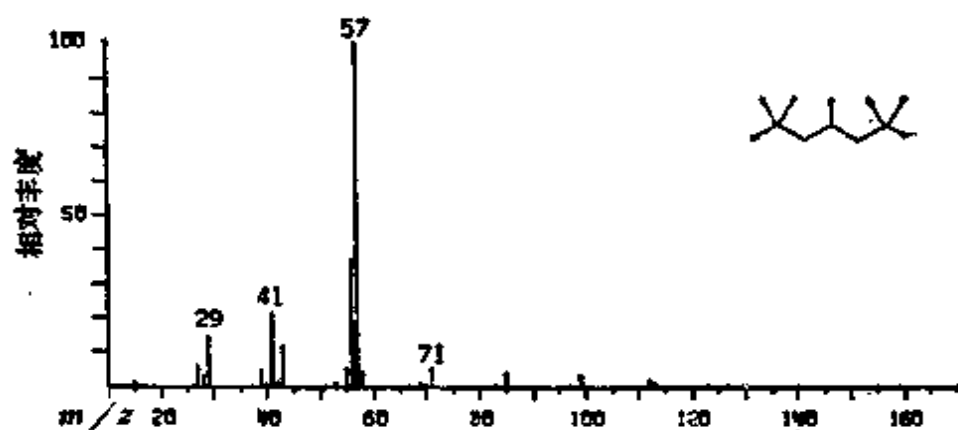


图 3-D 2,2,4,6,6-五甲基庚烷质谱

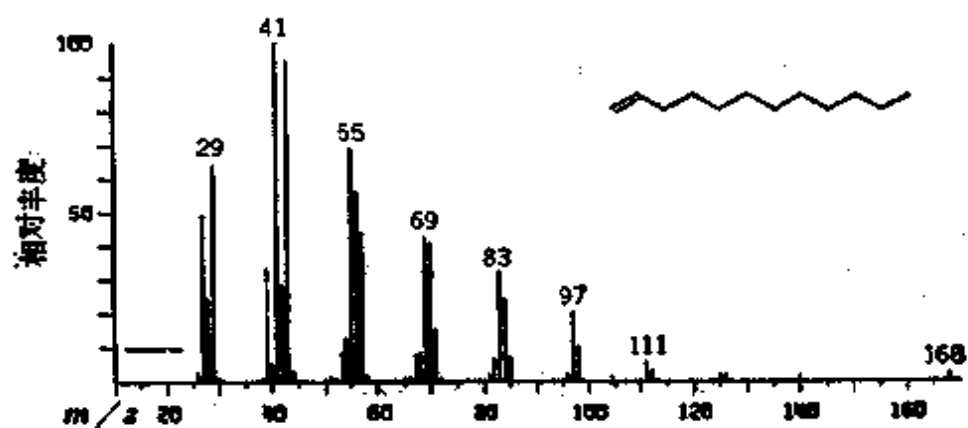


图 3-E 1-十二烯质谱

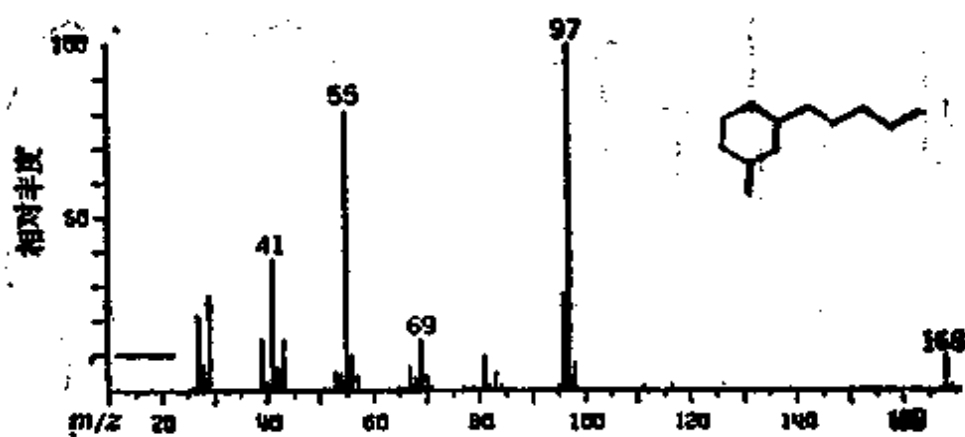


图 3-F 1-甲基-3-正戊基环己烷质谱

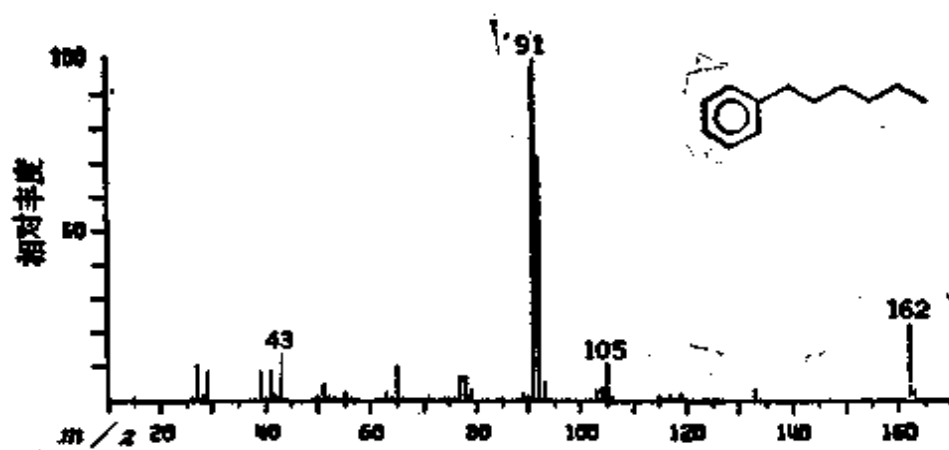


图 3-G 1-苯基正己烷质谱

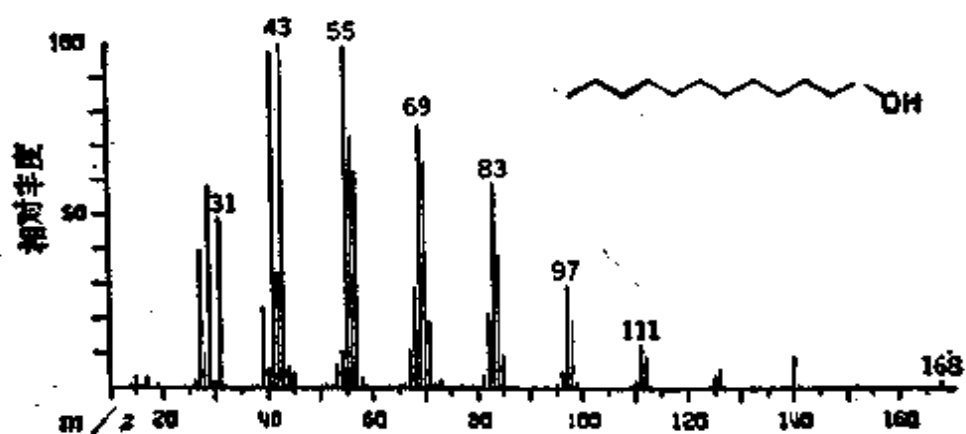


图 3-H 1-十二醇质谱

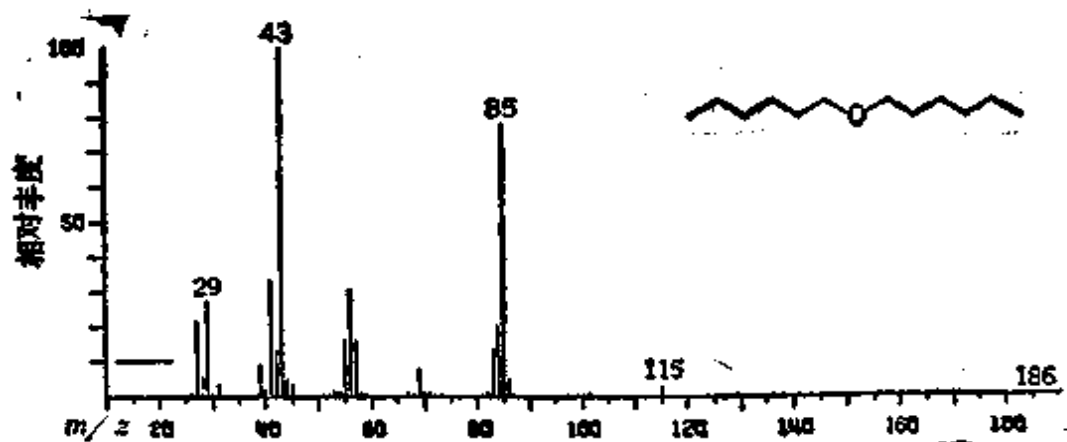


图 3-I 正己醚质谱

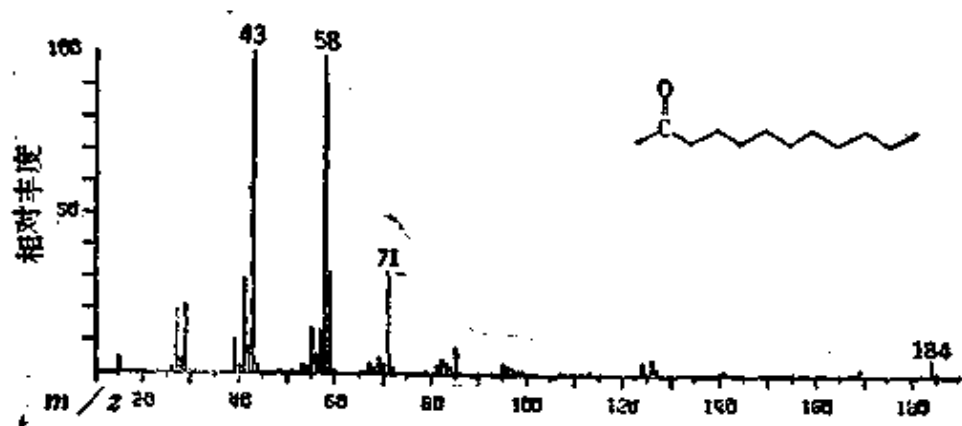


图 3-J 2-十二酮质谱

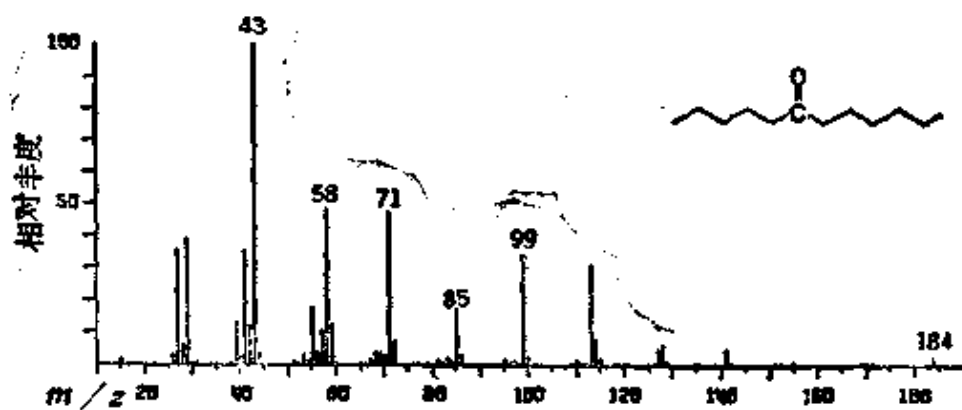


图 3-K 6-十二酮质谱

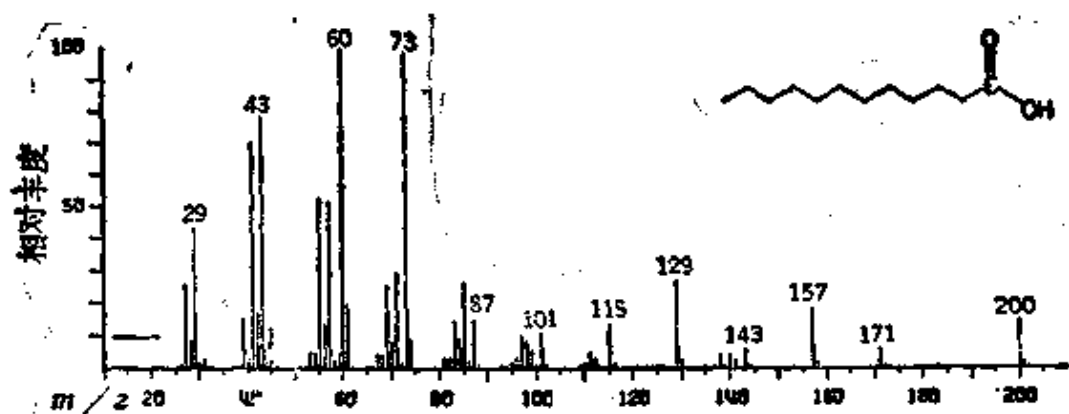


图 3-L 正十二酸质谱

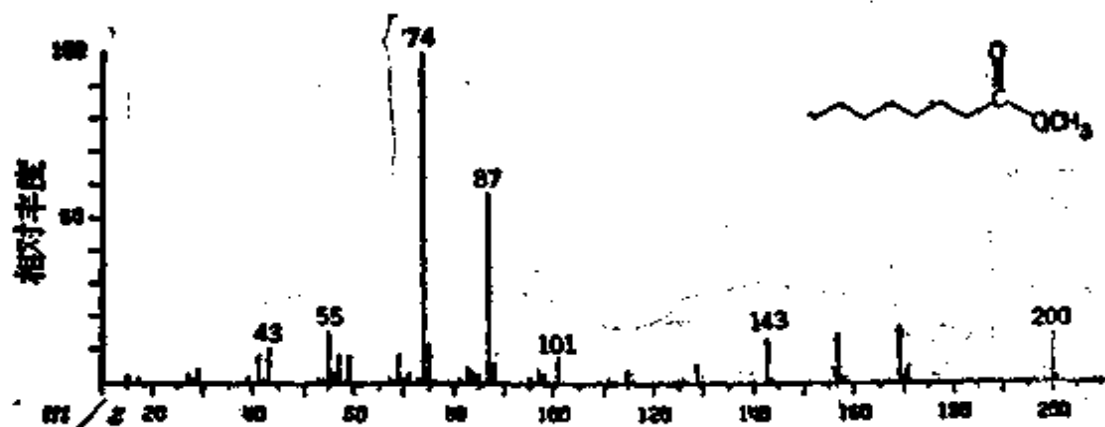


图 3-M 正十一酸甲酯质谱

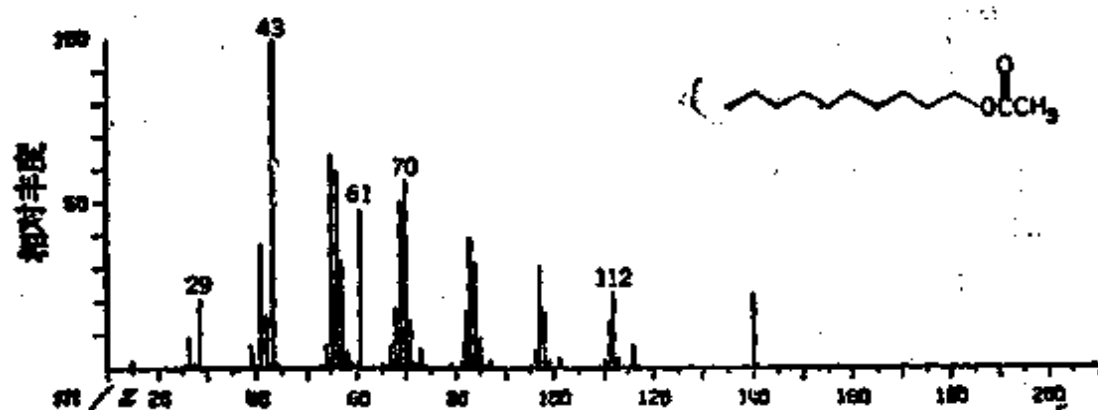


图 3-N 乙酸正癸酯质谱

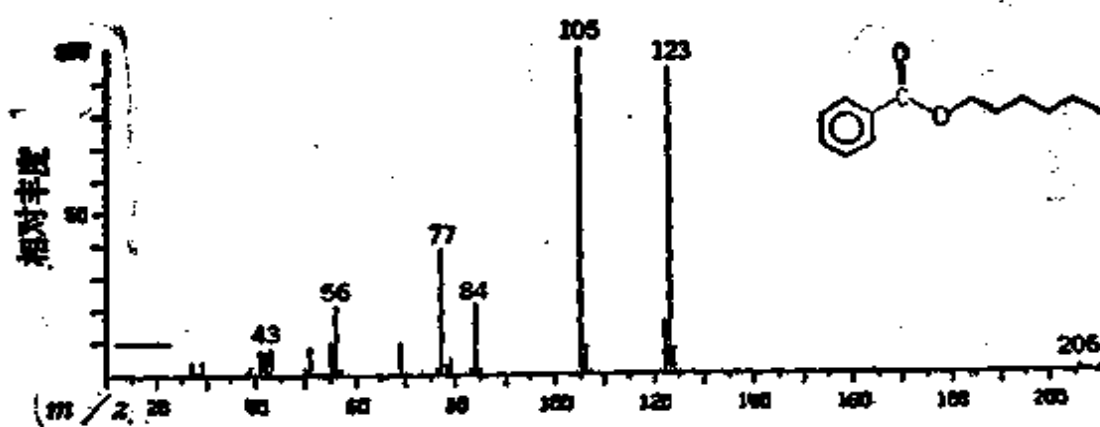


图 3-O 苯甲酸正己酯质谱

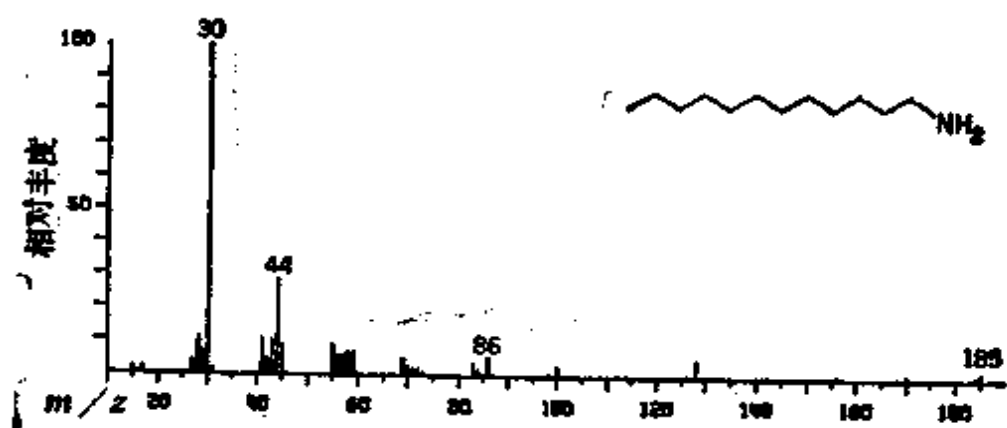


图 3-P 正十二胺质谱

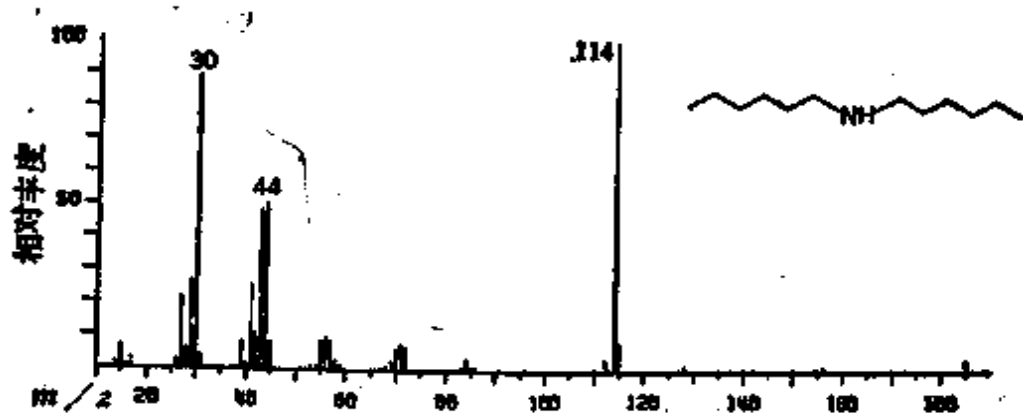


图 3-Q 二正己胺质谱

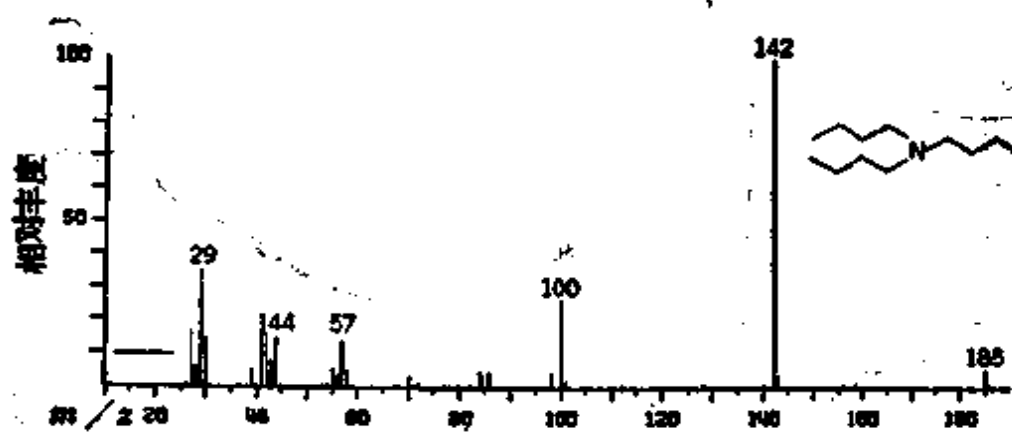


图 3-R 三正丁基胺质谱

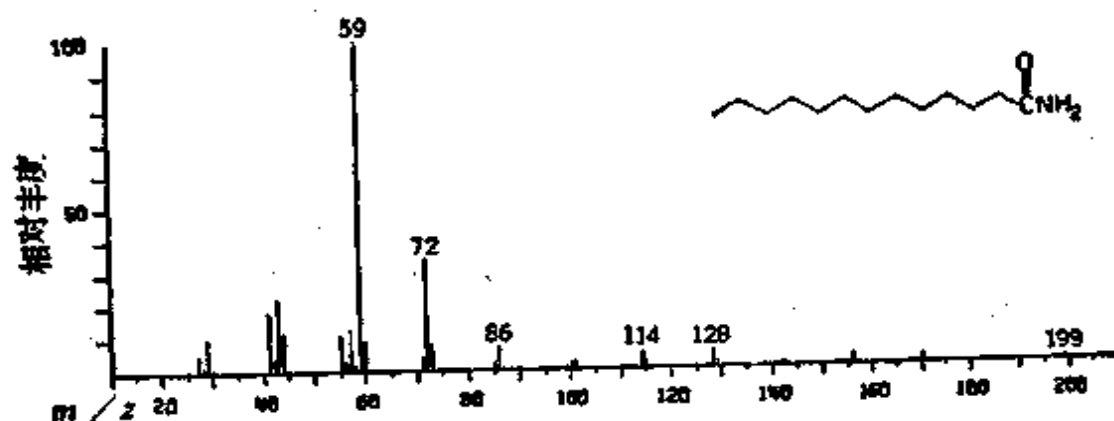


图 3-S 十二烷基酰胺质谱

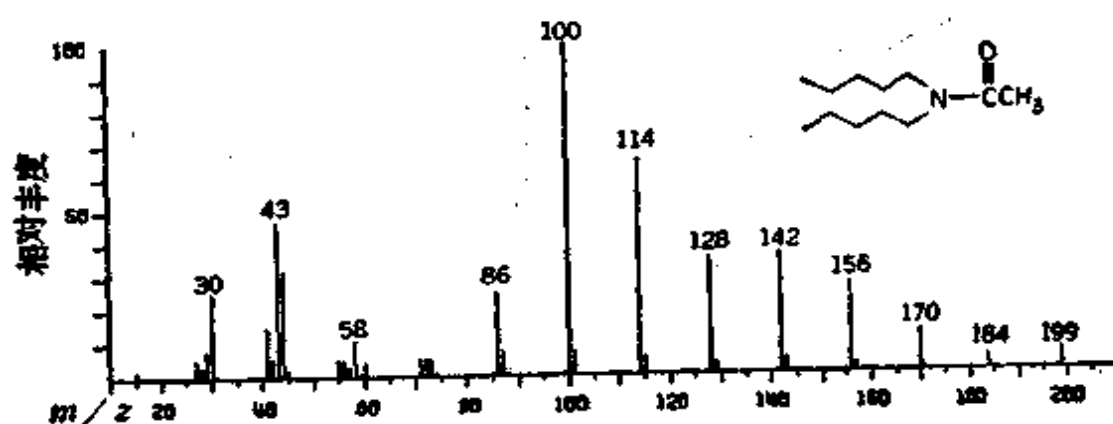


图 3-T N,N-二戊基乙酰胺质谱

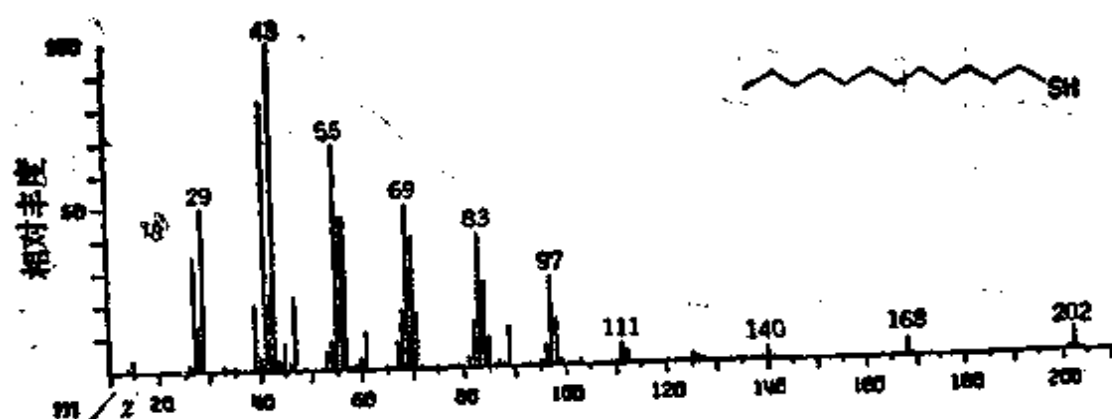


图 3-U 正十二硫醇质谱

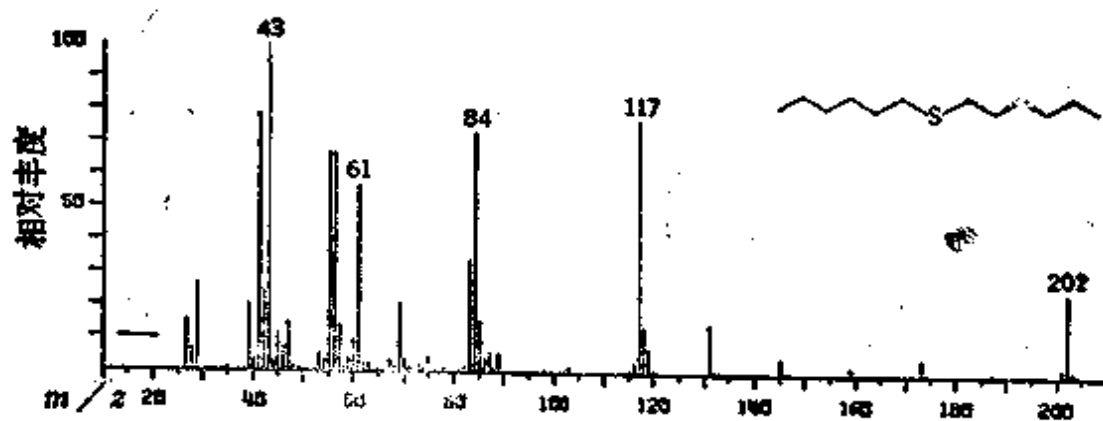


图 2-V 二正己硫醚质谱

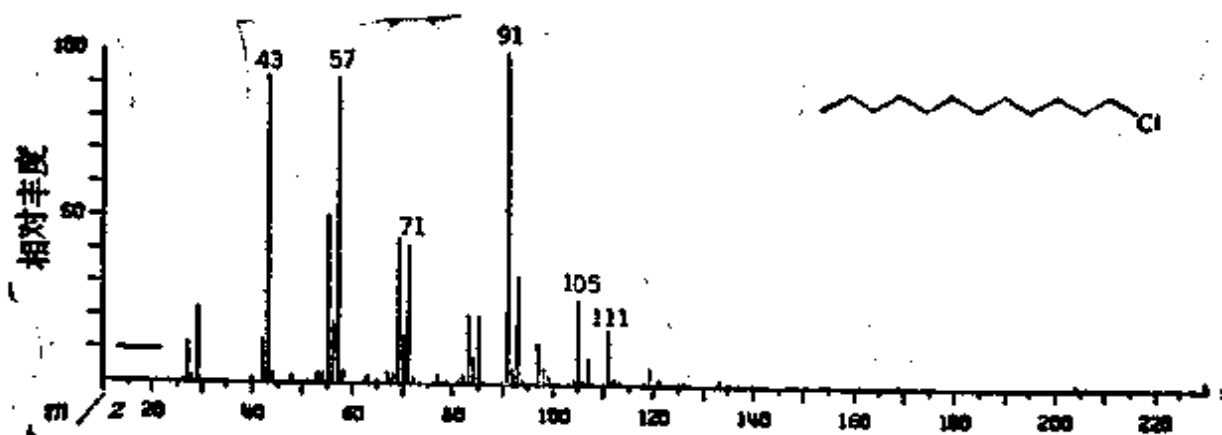


图 2-W 1-氯代十二烷质谱

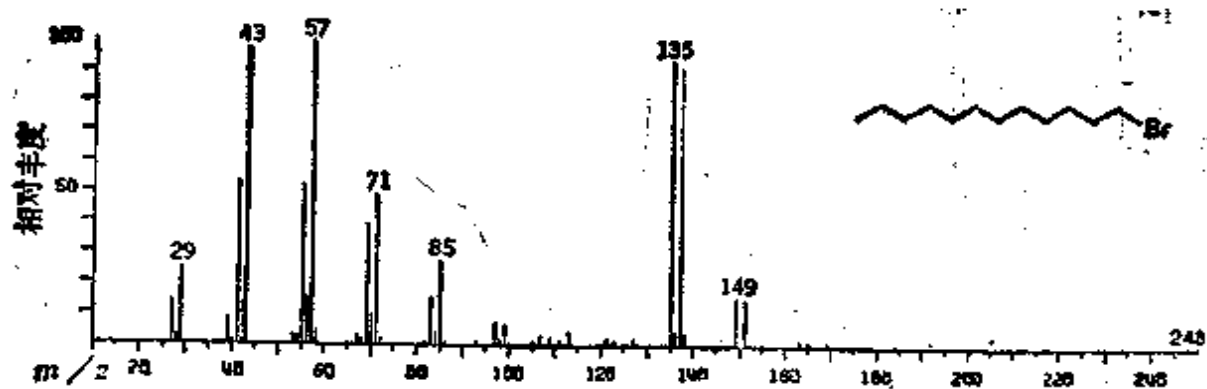


图 3-X 1-溴代十二烷质谱

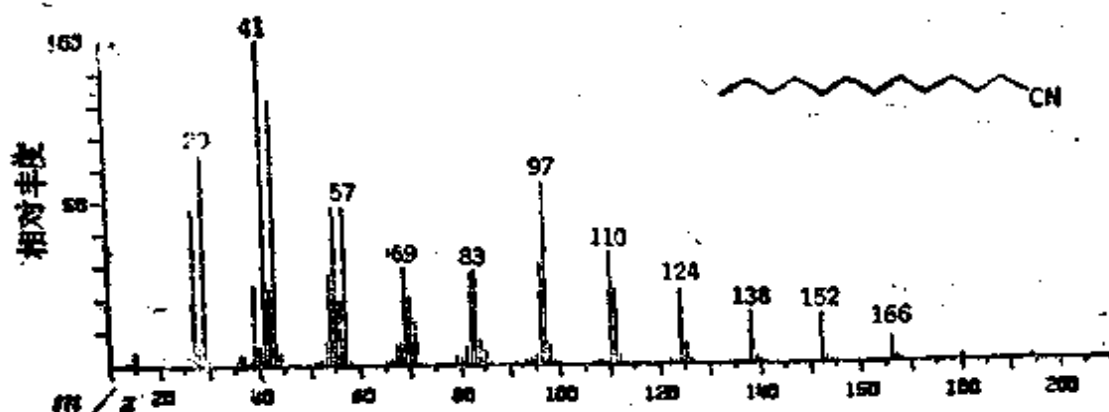


图 3-Y 正十二烷基胺质谱

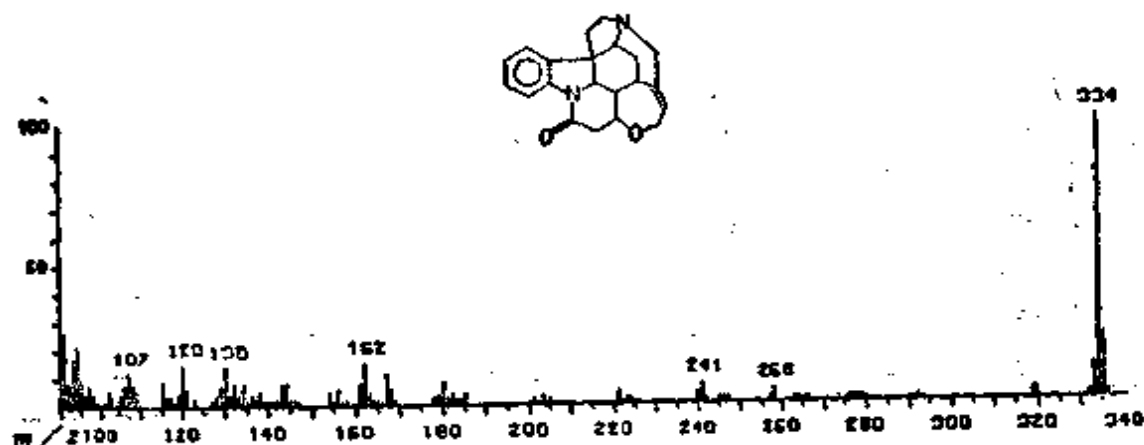


图 3-Z 马钱子碱质谱

在一般情况下，分子的化学稳定性与分子离子 M^+ 的稳定性有平行关系，并反映在分子离子的丰度上。 $[M^+]$ 通常随不饱和度和环的数目的增加而增大，例如在马钱子碱的谱图中 M^+ 的丰度非常显著(图3-Z)。分子量的影响不甚明显。链长增至 C_6 或 C_8 时 $[M^+]$ 通常显著下降(参阅附录一表A-4)，而更长的直链化合物的 $[M^+]$ 常常回升。支链会显著降低 M^+ 的稳定性，从而减小其丰度。

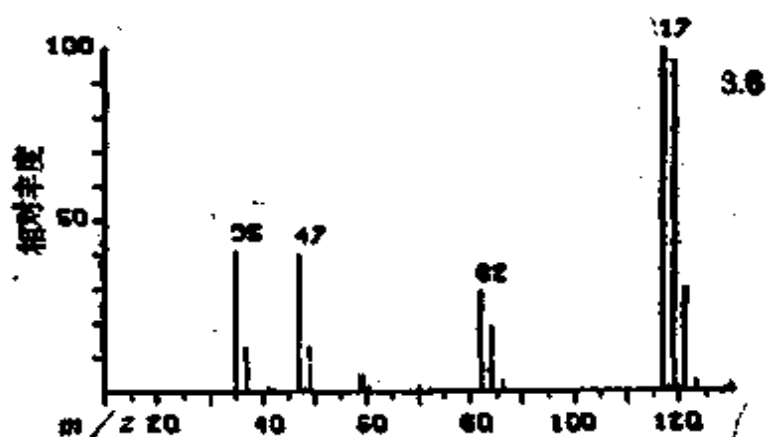
分子电离所需的能量越低(亦即其电离电位越低)，能形成的低内能的分子离子“冷离子”越多， $[M^+]$ 也越高。如附录一表A-3所示，杂原子外层未成键电子被电离的容易程度，按周期表纵列自上而下，或按横行自右至左的方向增大。这个事实解释了硫醇的 $[M^+]$ 为什么比相应的醇大得多(图3-H和3-U)。伯胺的 $[M^+]$

(图3-P) 较之相应的醇增长得虽少, 但仍明显可见。

在学习下一个重要章节——碎裂机理之前, 再试看一个未知物谱3.6。

未知物谱 3.6

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
35	41	82	29
37	13	83	0.3
41	1.2	84	19
42	0.8	85	0.2
47	40	86	2.9
48	0.5	117	100
49	13	118	1.0
58.5	4.7	119	96
59.5	4.5	120	1.0
60.5	1.4	121	30
70	1.4	122	0.3
72	0.9	123	3.1



第四章 离子碎裂的基本机理

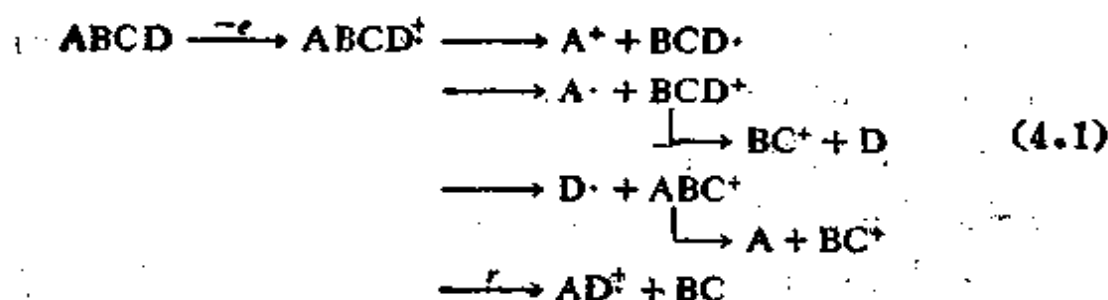
我们最初把质谱说成分子及其碎片质量的显示(第一章),是过于简单化了,因为其中忽略了质谱第二个重要量度——离子丰度。一个特定的碎片离子相对于分子离子和其他碎片离子的丰度,能够提供有关该碎片及其在分子中所处环境的宝贵信息。然而,为了利用这些数据,我们必须了解决定碎片离子丰度的因素。本章将对这些因素作一些经验性的初步讨论,而把更为详尽的机理讨论放在第八章中,关于质谱形成的基本过程介绍放在第七章中。然而,应该特别强调指出,目前我们有关质谱反应的知识还有严重的局限性。对于较复杂的分子,为了认识由哪种可能的结构会产生所观察到的质谱特征,我们必须研究同类分子的谱图。

这种离子分解反应可以看作化学中的一个新领域。但是,对于大多数学习本书的化学家来说,幸好离子分解反应与裂解、光解、辐射分解以及其他高能反应极其相似,甚至与凝聚相(液相)有机反应也有着许多大致的相似之处。它最大的特点是质谱计中每一个反应都涉及到离子,而且往往还涉及到游离基碎片。对它们的综合效应,有机化学家有时会感到陌生,有时他们甚至会怀疑重排反应获得的结构信息的可靠性。然而,现在已发表的,广泛而详细的研究报告令人信服地证明这些离子分子反应是通过化学上合理的过程而发生的。

4-1 离子的单分子分解

质谱反应属于单分子反应。离子源中的样品蒸汽压通常低到足以忽略双分子(离子-分子)或其他碰撞反应的程度。所形成的分子离子具有范围较宽的内能。那些足够“冷”的离子不会在被收集前分解,它们在谱图上以 M^+ 出现;而处于高激发态的 M^+ 离子,将

通过各种与能量有关的反应分解。每个分解反应产生一个离子和一个中性碎片。这种初级产物离子可以有足够的能量进一步分解。在ABCD的质谱中(反应式4.1)BCD⁺的丰度取决于它的形成和分解的平均速率,²⁰而[BC⁺]则取决于几个互相竞争和连串反应的相对速率。异构化是一个可能的单分子反应。OE⁺离子AD⁺的形成涉及到ABCD⁺中原子连接次序的重排。



4-2 影响离子丰度的基本因素

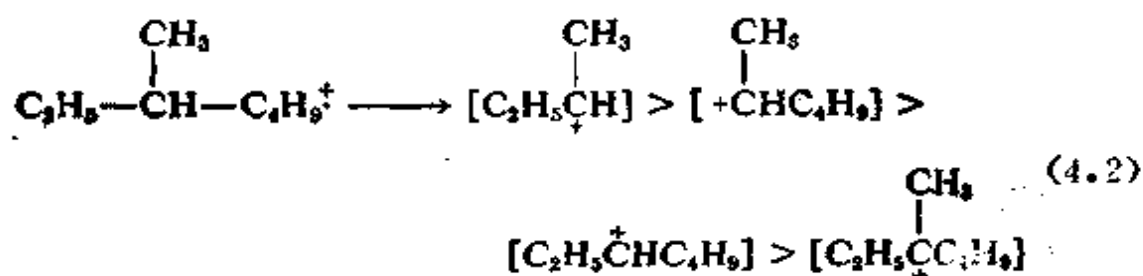
在一般情况下,质谱中最强的碎片离子峰与形成最稳定产物(离子和中性碎片)的反应相对应。立体效应也是一个关键性的因素,但对于这个问题的综合讨论将放在第八章中。

产物离子的稳定性 影响产物离子丰度的最重要因素是它的稳定性。主要的离子稳定形式是杂原子中未成键轨道的电子共享,如乙酰基离子 $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \equiv \overset{+}{\text{O}}$ (后者与 $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$ 等电子), 和共振稳定,如烯丙基阳离子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}}_2 \longleftrightarrow \overset{+}{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

Stevenson规则 (1951) 奇电子离子的单键断裂能产生两组离子和游离基产物: ABCD^+ 分解为 $\text{A}^+ + \cdot\text{BCD}$ 或 $\text{A}^\bullet + \text{BCD}^+$ 。较易保留未成对电子的碎片应具有较高的电离能量 (I 、表A-3), 这就使得 I 值较低的碎片离子有较高的形成几率。 I 值较低的离子一般也比较稳定, 所以它应该是键断裂所产生的互补离子对中较强

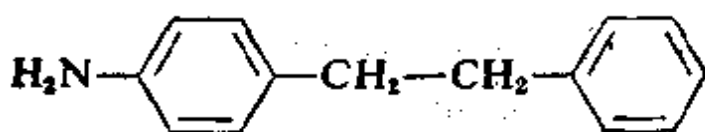
的一个离子 (Audier 1969; McLafferty et al. 1970; Harrison et al. 1971)。

最大烷基的丢失 在反应中心失去最大烷基游离基是一个普遍的倾向,^⑨ 离子的丰度随着它稳定性的增加而降低, 这是一种值得注意的例外情况:



中性产物的稳定性 若反应产物能为未成对电子提供有利的位置, 则该反应途径的重要性也随之增加。碳原子上的离域作用 (如烯丙基) 或支化度的增加 (如叔丁基游离基) 都能改善其游离基的稳定性。象氧这样的负电中心 (如烷氧基) 也是有利的位罝。中性产物也可以是一个分子。稳定的小分子, 诸如 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 C_2H_4 、 CO 、 NO 、 CH_3OH 、 H_2S 、 HCl 、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 和 CO_2 等, 常是容易形成的中性产物 (附录一表 A-5)。

未知物谱4.1 预测下列化合物质谱中的最强离子



4-3 游离基或电荷中心引发的反应

为了预测占优势的分解途径, 我们简单地假设, 在分解离子中未成对电子和正电荷有其最有利的中心, 而反应是由这些中心所引发的。这样一个中心被认为是特定反应类型的驱动力, 这些反应类型反映了这个中心的化学性质。虽然这个方法最多只能近似地描述实际电子的移动方向, 但却是一个把大量不同结构离子的反应相互联系并帮助记忆的简便方法。

假定分子离子中最有利的游离基和电荷中心, 是由失去分子中最低电离能 (I , 附录一表 A-3) 的电子形成的, 其相对的能量要求与导致紫外光谱的电子跃迁相似。电离的难度通常遵循 $\sigma \cdot > \pi \cdot > n$ -电子的次序。



在分子一侧的符号 $^+$ 代表未指定游离基中心的奇电子离子。在分子中使用符号 $\cdot$ 或 $+$, 如 CH_3^+CH_3 , 表示游离基或电荷的定域。

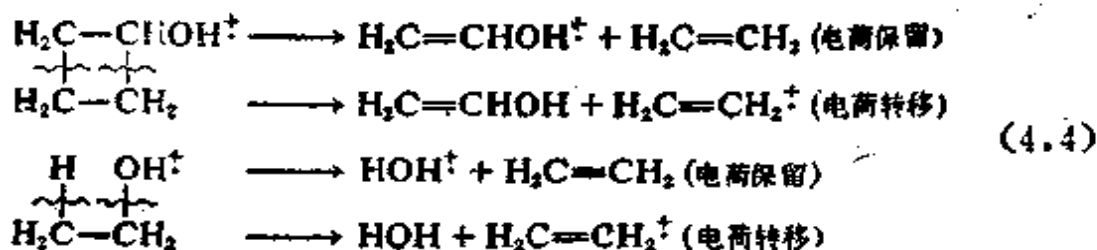
4-4 反应的分类

一个奇电子分子离子 (OE^+), 如果只发生单键断裂的分解反应, 一定产生一个偶电子碎片离子 (EE^+) 和一个中性游离基碎片。



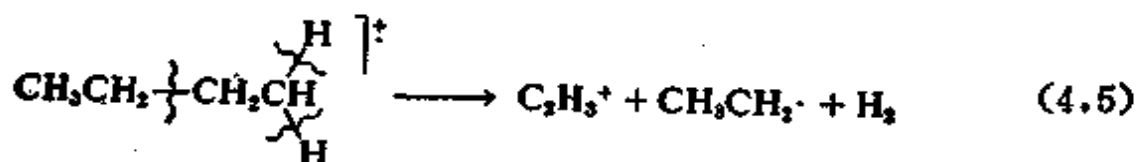
两个碎片互相争夺电荷和未成对电子。由这类反应所产生的两个碎片离子, 其丰度仅偶尔相等 (Stevenson规则, 4-2节)。

与此相反, 一个 OE^+ 离子是由 M^+ 断裂两个键形成的。重排和涉及环开裂的反应是产生强 OE^+ 离子的两条途径:

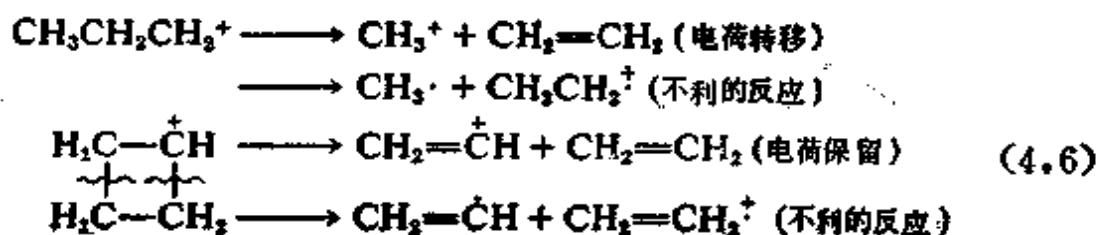


这里又是两个碎片互相争夺电荷和游离基。同理, M^+ 中 3 个

键断裂产生一个 EE^+ 离子,



偶电子离子的分解反应, 受到优先形成一个 EE^+ 离子和 EE° 中性碎片的强烈影响 (“偶电子规则”, Karni and Mandelbaum, 1980)。一个 OE^+ 离子的产生必然伴随着一个游离基中性碎片的形成, 而这个反应牵涉到能量上不利的电子对分离:



EE^+ 离子继续分解的倾向 (无论是电荷转移还是电荷保留), 取决于产物离子相对于其前体离子的稳定性, 以及中性产物的稳定性。

本章所讨论的七种类型阳离子碎裂方式不包括表4-1方括弧中的碎裂方式。涉及单键、双键和三键断裂的奇电子离子分解反应, 分别在4-5~4-7, 4-8~4-9和4-11节中讨论; 单键和双键断裂的 EE^+ 分解反应, 则分别在4-7和4-10节中介绍。要特别指出, OE^+ 离子只有在一个 OE^+ 前体离子有2个键断裂时才容易形成。这就是为什么要求读者把重要的 OE^+ 离子标出的原因 (3-4节)。

小结: 在附录二总结了本章其余部分所讨论的离子分解反应。

表 4-1 离子分解反应类型

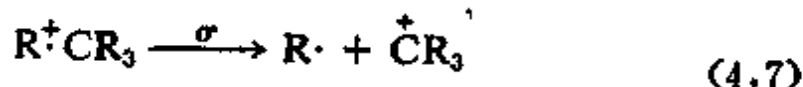
前体离子	断键数	产物离子 ^①	
		电荷保留	电荷转移
OE ⁺ (M ⁺)	1	EE ⁺ (<i>a</i>)	EE ⁺ (<i>i</i>)
OE ⁺ (M ⁺)	2	OE ⁺ (<i>aa</i>)	OE ⁺ (<i>ai</i>)
OE ⁺ (M ⁺)	3	EE ⁺ (<i>aaa</i>)	(EE ⁺ (<i>aa</i> <i>i</i>)) ^②
EE ⁺	1	[OE ⁺] ^②	EE ⁺
EE ⁺	2	EE ⁺	[OE ⁺] ^②

① 符号*a*和*i*分别指文中所介绍的*a*和诱导断裂。两个*i*反应导致与两个*a*反应相同的电荷行为(保留和转移)。括弧内的反应产物将在第八章中讨论。

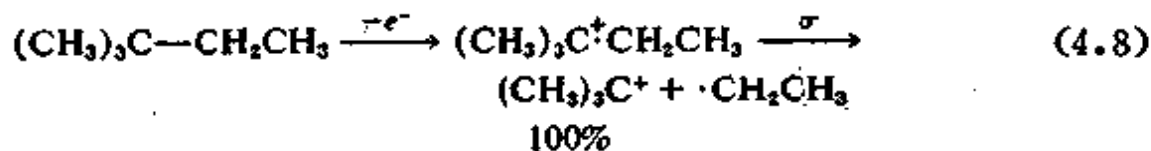
② 不利的反应。

4-5 σ 键的断裂

烷烃:



若电离时失去的电子来自某个单键,则在这个位置的断裂肯定是有利的。较强的碎片离子一定是能较好地稳定正电荷的离子。对于饱和烃,这样一种单键电离是能量最低的过程。用这个观点能够说明烷烃倾向于在高取代而更易电离的碳原子上开裂的原因。(百分数表示相对于谱图基峰的离子丰度)



再比较图3-B~3-D和姥鲛烷谱图(图4-A)中同系离子 $C_nH_{2n+1}^+$ (一种EE⁺离子系列, 5-2节) 的丰度。对于相同碳原子的 σ 电离, 例如形成图4-A中重要的 m/z 113和183峰的电离, 适用最大烷基丢失的规则: $[(M-C_8H_{13})^+] < [(M-C_{11}H_{23})^+]$ 。由次级碎裂所形成的强 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子, 如 m/z 43和57, 将在5-1节中讨论

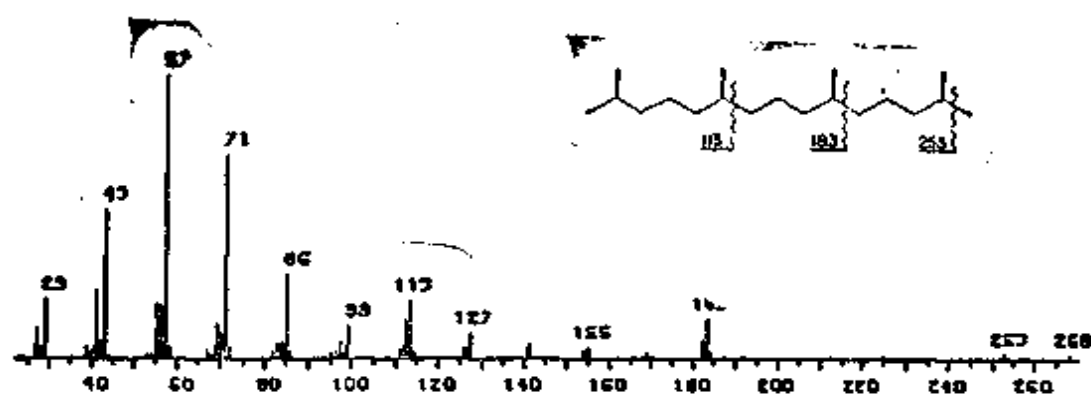
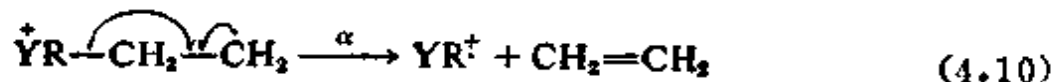


图 4-A 姥蛟烷 (2,6,10,14-四甲基十五烷) 质谱

4-6 游离基中心引发的反应 (α 断裂)

反应式4.9~4.12概括了本节所讨论的反应。

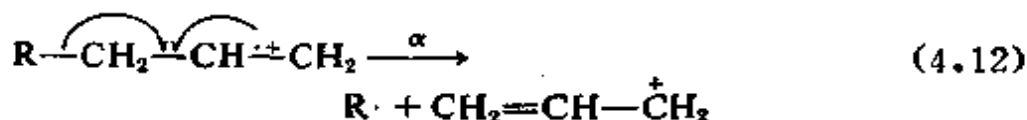
饱和中心:



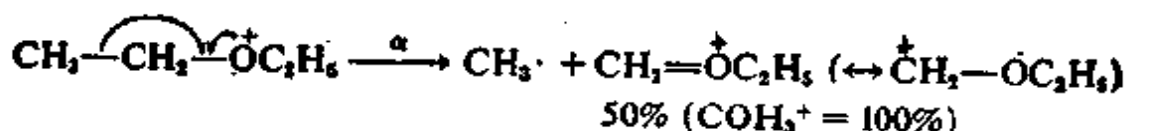
不饱和杂原子:



烯烃 (烯丙基断裂):



游离基中心对反应的引发是由电子强烈的成对倾向造成的。由游离基中心提供一个奇电子与邻接原子形成一个新键, 与此同时这个 α 原子的另一个键断裂。因此, 这种断裂通常称为“ α 断裂反应”:



(4.13)

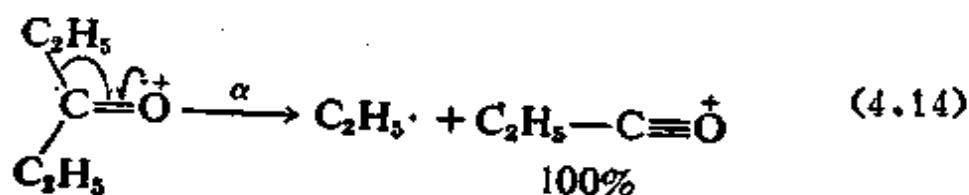
鱼钩形的半箭头表示单电子转移，整箭头表示电子对转移。

反应的驱动力与构成中性游离基高度反应活性（如二聚作用，氢的消去等）的因素相似。游离基中心同电荷中心争着引发一个反应的倾向，与游离基中心给电子的倾向有平行的关系： $\text{N} > \text{S}$ 、 O 、 π 、 $\text{R}^{\cdot} > \text{Cl}$ 、 $\text{Br} > \text{H}$ ，其中 π 表示一个不饱和中心， $\text{R}^{\cdot}$ 表示一个烷基（但是这个顺序并不意味着，在没有更强的驱动力的场合下氯原子不能引发游离基中心的反应）。一个特定中心的给电子能力，受到它的分子环境的影响。利用一般的共振和诱导效应，通常可以估计这种影响。

一个脂肪族醚（4.13）的电离，主要是通过丢失氧原子上的 n 电子完成的。把未成对电子给邻接的 $\text{C}-\text{O}$ 键的同时，从 α 碳原子的另一键转来一个电子，随后这个单电子键断裂，产生烷基游离基和共振稳定的氧鎓离子。这个离子的双键特征越强，反应的临界（活化）能越低。要特别注意，在这个分解反应中只有游离基中心移动，而电荷中心仍保留在氧原子上。

未知物谱4.2 预测在1-羟基-2-氨基乙烷的质谱图（Harrison et al. 1971）中最强的产物离子是哪一个？

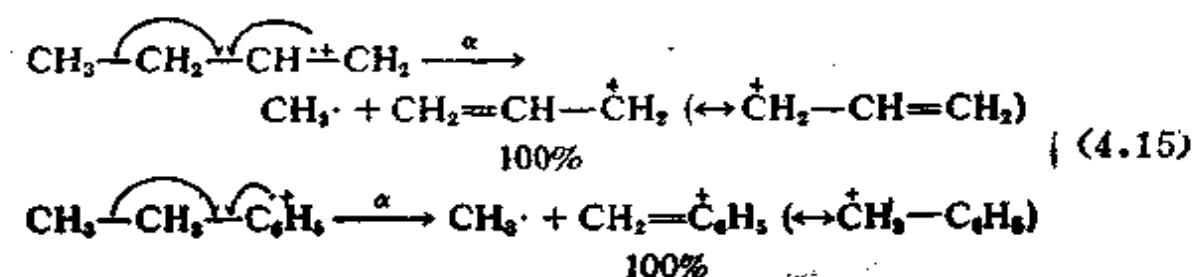
同理羰基的 α 断裂也可以用形成稳定的酰鎓离子来直观地表达，如反应式4.14（见图3-J和3-K）。



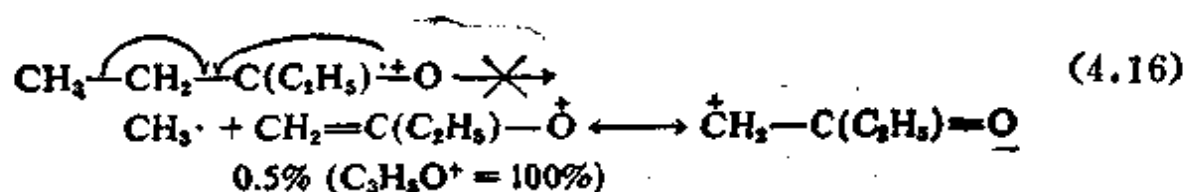
(4.14)

由一个烯烃双键（或苯基 π 系统）引发的反应，产生一个烯丙

基（或苯甲基）离子（反应4.15），此时游离基中心可以在双键的任何一个原子上。



在羰基双键上发生一个烯丙基型的断裂是不利的，因为形成的离子的共振稳定性差。



未知物谱4.3 失去一个氢而形成强峰是一个不常见的碎裂过程。试根据未知物谱4.3，假设一个能合理发生这种氢丢失的结构。

最大烷基游离基的丢失 这个规则适用于 α 断裂反应。要特别

注意：羰基有2个 α 键；醇 $\text{HO}-\text{C}-$ 或伯胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-$ 有3个 α

键；醚 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 有6个 α 键；叔胺 $\text{N}(\text{C}-)$ 有9个 α 键。

按照这个规则，可以预言3-甲基-3-己醇（图4-B）应该在 m/z 73、87和101显示特征峰，其丰度按反应4.17所示的次序递减。

未知物谱 4.3

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	1.1	52	1.4	70	1.8
26	3.3	53	8.7	71	3.8
27	8.0	54	0.3	72	0.5
37	4.1	57	3.9	81	0.9
38	4.9	58	6.6	82	1.0
39	13.5	59	5.1	83	0.5
40	0.4	60	0.7	95	1.0
45	21	61	1.6	96	0.6
46	0.9	62	1.9	97	100
47	1.9	63	3.0	98	56
48	0.8	64	0.5	99	7.6
49	3.1	65	2.4	100	2.4
50	3.6	68	0.7		
51	4.0	69	6.2		

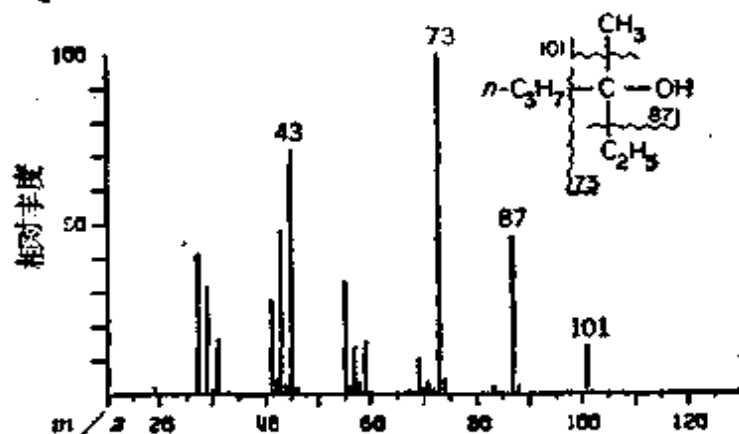
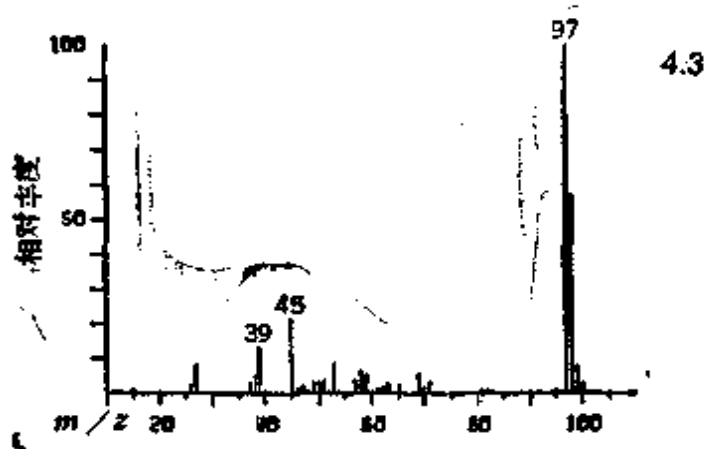
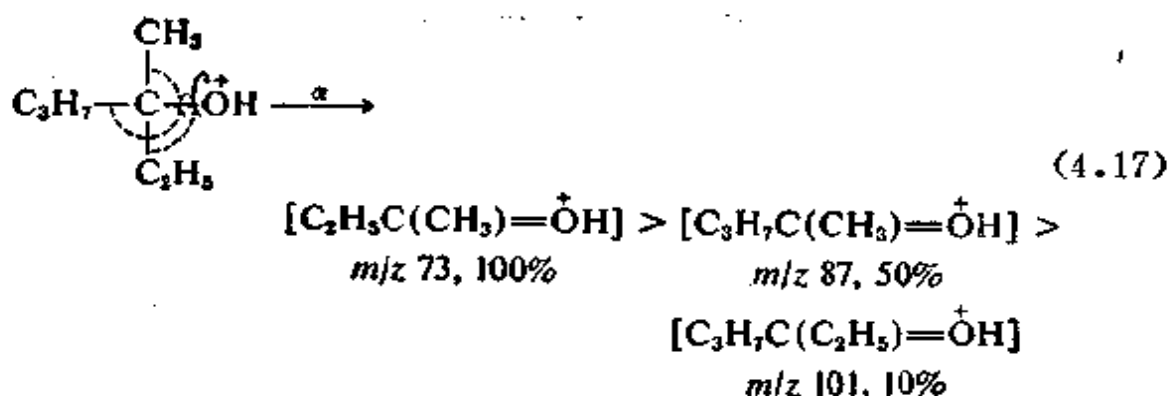


图 4-B 3-甲基-3-己醇质谱



氮原子有很强的给电子能力，由此而产生的巨大驱动力，使得 α 断裂反应在脂肪族胺中占主导地位。在叔丁基胺中唯一的 α 基团是甲基，由丢失甲基产生谱图（图4-C）的主峰。右侧的纵坐标表示这个峰占全部收集离子的58%。在二乙胺中有两个 α 甲基和四个 α 氢（图4-D）。甲基丢失仍是主要的，占总离子流30%；而 H 的丢失只占6%（ m/z 30大峰将在4-10节中讨论）。对于正烷基胺（ $\text{R}-\text{NH}_2$ ， $\text{R}=\text{CH}_3 \sim n-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ）， m/z 30是最强的离子。以氨基取代正十二烷的端基氢原子，使谱图发生明显的变化（见图3-B和3-P）。

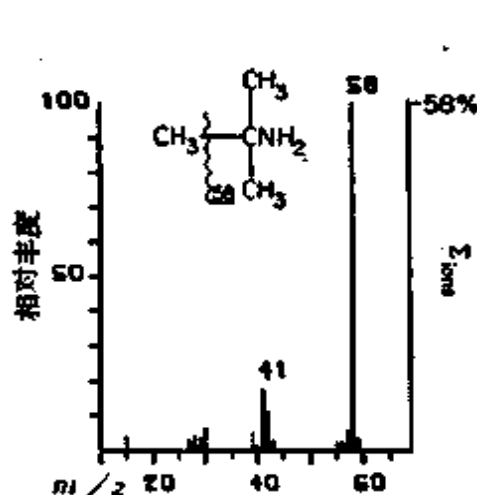


图 4-C 叔丁基胺质谱

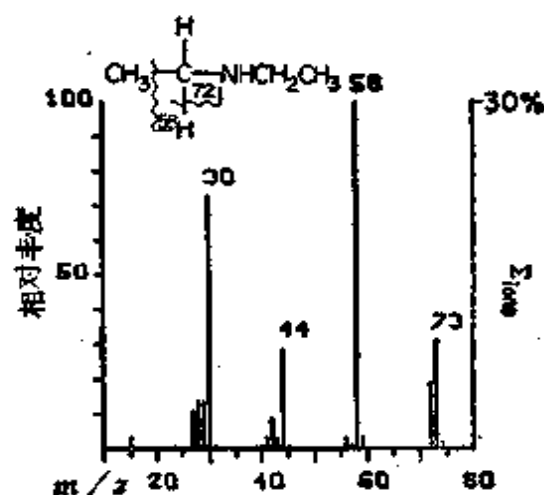
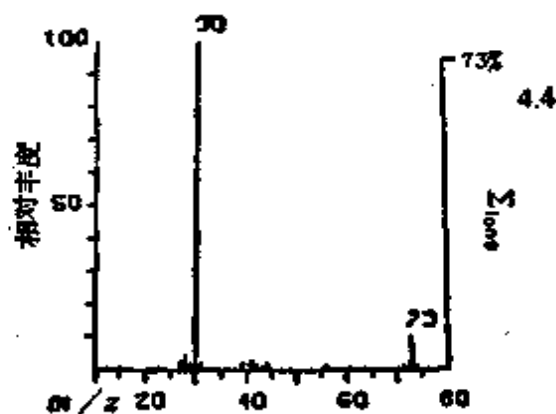


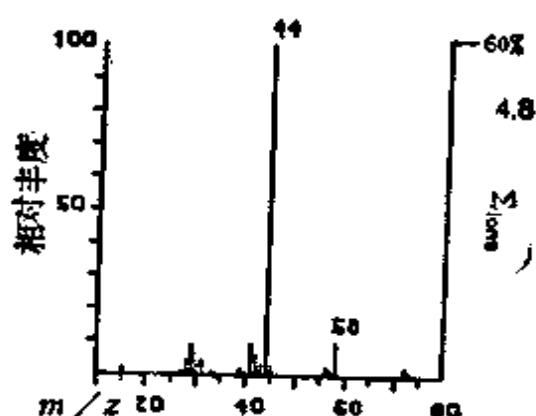
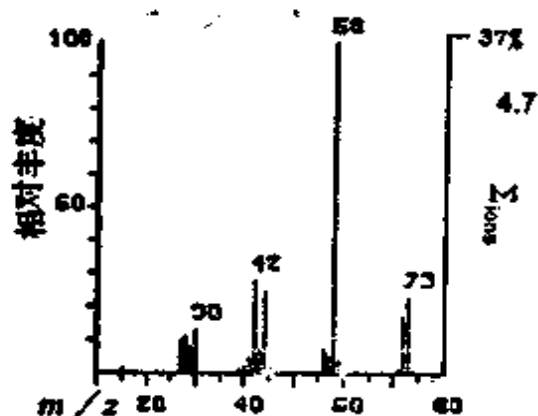
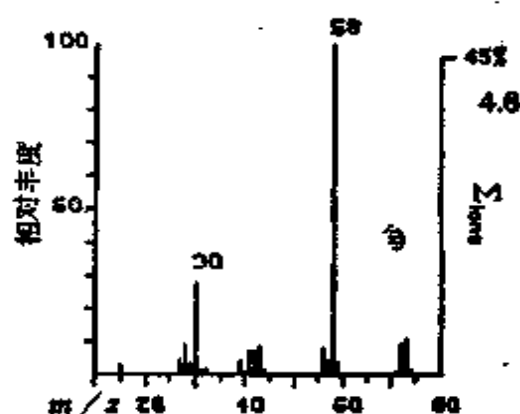
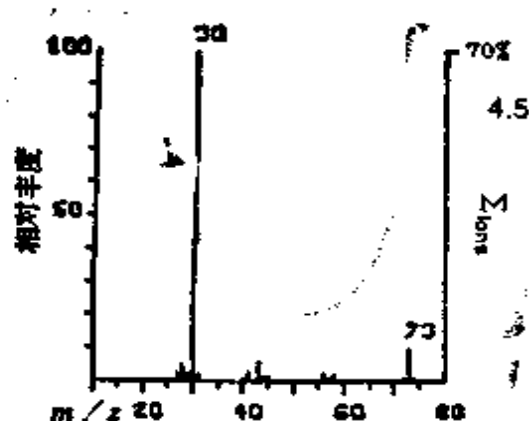
图 4-D 二乙胺质谱

用未知物谱4.4~4.8检验你对这些概念的理解程度。这些未知物谱都是异构烷基胺 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ 的谱图。

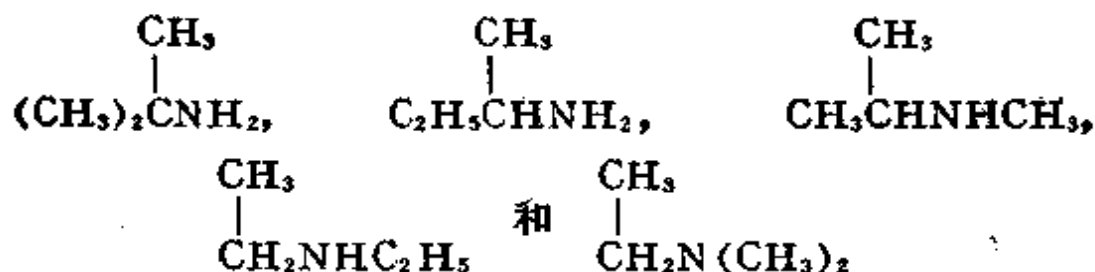
未知物谱 4.4~4.8

m/z	相对丰度				
	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
15	0.7	0.5	3.1	1.3	1.9
27	2.9	2.7	4.6	10	0.8
28	4.6	5.1	9.1	11	4.2
29	2.2	2.2	3.6	8.1	9.1
30	100	100	29	13	2.9
31	2.1	2.2	1.3	0.3	4.1
32	0.3	0.3	1.8	0.0	0.4
33	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1
39	1.9	0.2	4.2	1.2	2.0
40	0.4	0.6	1.1	2.1	0.8
41	2.9	2.8	7.4	4.5	9.4
42	1.7	0.4	7.4	28	6.0
43	1.2	5.8	8.8	7.2	3.1
44	2.0	1.3	1.6	25	100
45	0.4	1.6	0.2	1.8	2.8
56	1.1	2.1	8.1	7.3	2.3
57	0.2	1.1	4.2	5.0	1.6
58	0.3	1.9	100	100	10
59	0.0	0.1	3.9	3.9	0.4
71	0.0	0.0	0.6	1.0	0.4
72	1.0	1.3	9.6	17	2.3
73	10	10	11	23	1.2
74	0.8	0.5	1.3	1.1	0.1





首先写出分子量为73的八个可能的胺。从基峰为 m/z 58 的四张谱图开始，在你写出的结构中哪一个易于失去15? (即哪一个有 α 甲基?)。它们应具有下列结构式:



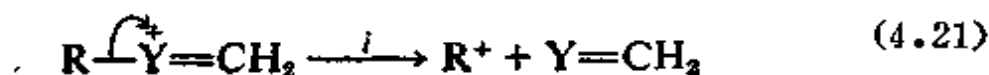
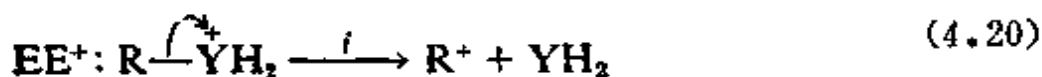
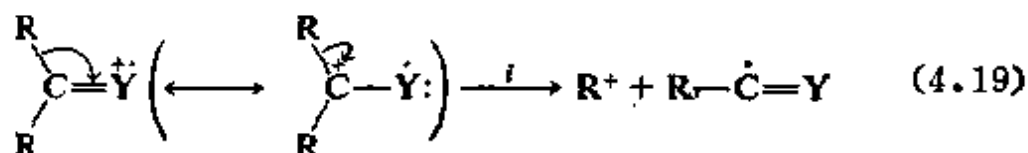
其中两个结构的谱图是图4-C和4-D, 余下的三个 α -甲基胺包含在其他异构 C_4 胺的谱 (未知物谱4.4~4.8) 中; 但是其中仅有两张谱的基峰是质量58, 为什么? 从可能的分子结构来看, 这一点

应该是明显的。

为了确定未知物4.4~4.8的结构，试预测全部异构C₄烷基胺谱图的主要离子。有一个异构体的谱图未包括在这些未知物谱中，是哪一个？

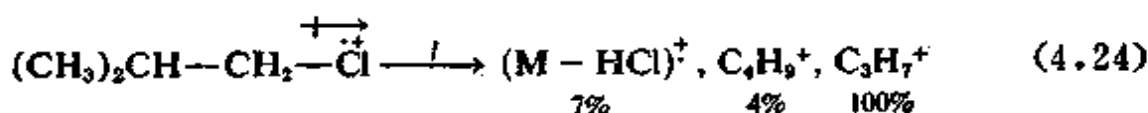
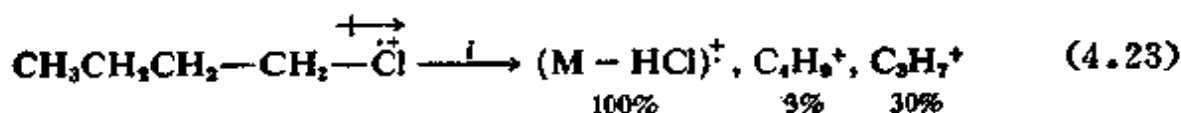
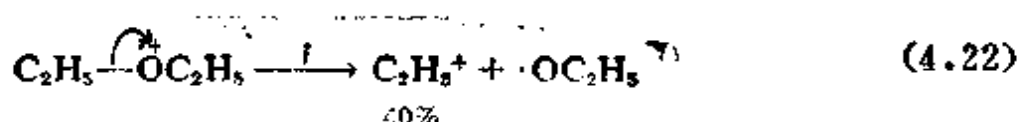
4-7 电荷中心引发的反应（诱导断裂，*i*）

反应式4.18~4.21概括了本节所要讨论的反应。



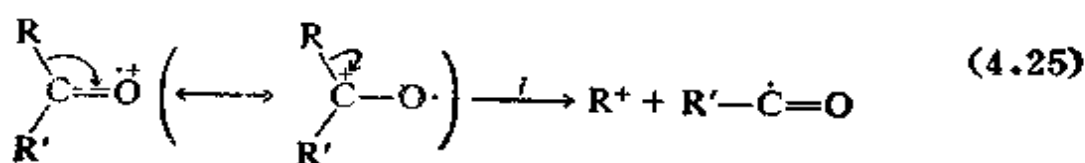
由正电荷引发的断裂反应涉及到正电荷对一对电子对的吸引。由RY形成R⁺的倾向是：卤素>O、S>>N、C；对于周期表同一行的元素，这种倾向平行于Y的诱导效应（*i*）。在决定前体离子形成和分解过程中的反应产物时，电荷稳定通常比游离基稳定更重要（4-2节）。由于*i*断裂需要电荷转移，与游离基中心反应相比较，它是不利的。

在影响α或*i*反应的能力方面，氧属于中等水平。在脂肪族醚中定域在氧上的正电荷能引发电子对转移，并产生烷基离子和烷氧基游离基。在这个反应中发生了电荷中心的移动（反应4.22，见图3-1）。

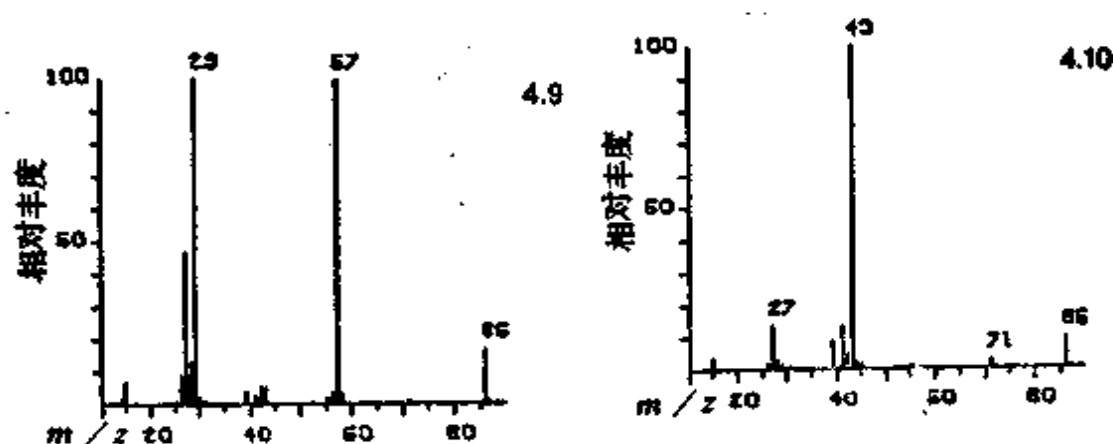


应该指出，在这个反应中所断裂的键 $(\text{R}'-\overset{\text{+}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{OR})$ 与游离基中心引发的断裂不同 $(\text{R}'-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\text{OR}, \text{反应} 4.13)$ 。许多硝基烷烃，碘代烷烃，溴代仲和叔烷烃以及氯代叔烷烃，较易产生这个反应；但是C—Y键较强的 RCH_2-Y 化合物，如正烷醇和氯代正烷烃，则很难产生这个反应。在这些化合物的分解产物中，如反应4.23所示， $[(\text{M}-\text{HY})^+] > [(\text{M}-\text{Y})^+]$ （见4-9节）。正如诱导效应所预期的那样，若一个距电荷中心较远的键有较易极化的电子，则这个键也将受到电荷中心的影响。在反应4.24中 CH_2Cl 的丢失比在反应4.23容易得多。

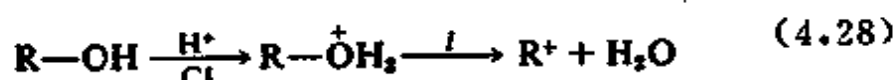
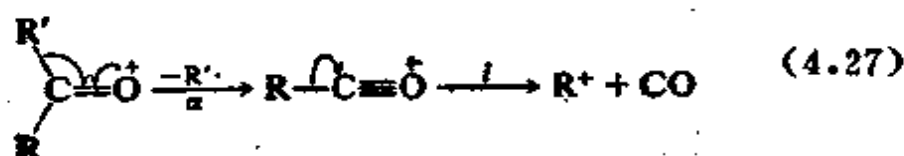
电荷诱导效应不会使杂原子的多重键断裂。在有羰基(4.25)的场合，电子对被吸引到电荷中心，形成正则共振结构；然后，由后者的诱导断裂产生烷基离子和酰基游离基。但是，与饱和杂原子上的 α 和 i 反应(4.13和4.22)相反，这些产物恰好与由 α 断裂(反应4.14)所形成的烷基游离基和酰鎓离子互补。



由反应4.14和4.25可以估计到脂肪族酮将产生4个主要离子，它们是由羰基的2个键的断裂而生成的。占优势的酰鎓离子应是由失去较大烷基而形成的离子，而占优势的碳鎓离子应是二者中较稳定的一个。未知物谱4.9和4.10是3-戊酮和3-甲基-2-丁酮的谱图。它们分别对应哪一个化合物？



偶电子离子 如4-4节所述，一个占优势的 EE^+ 离子分解过程是产生另一个 EE^+ 离子和一个中性分子。例如反应4.26和4.27的第二步就是。这两个反应都是两步反应，分别产生与反应4.22和4.25相同的产物。然而它们在能量上是不利的，所需的能量比相应的一步反应多0.2~0.8eV(20~80千kJ/mol)。



化学电离(CI)所产生的初始离子，主要是 EE^+ 离子，如 $(M + H)^+$ 和 $(M - H)^+$ ，场电离也常产生 EE^+ 离子(6-1节)。在 $(M +$

H^+ 离子分解过程 (4.28) 中, 质子亲合能 (附录一表 A-3) 较低的分子通常更容易丢失 (Field 1972)。麻黄素的电子电离谱 (图 4-E) 没有分子离子, 产生 $\text{CH}_3\text{NH}=\text{CHCH}_3$ (m/z 58) 离子的 α 断裂反应支配了整个分解过程, 因而能够说明分子其他部分的峰很弱。然而, 化学电离谱有丰富的 m/z 166 和 148 离子, 前者是能够指示分子量的 $(\text{M} + \text{H})^+$ 离子, 后者是由诱导断裂 (4.28) 产生的 $(\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O})^+$ 离子, 它能够指示羟基的存在。

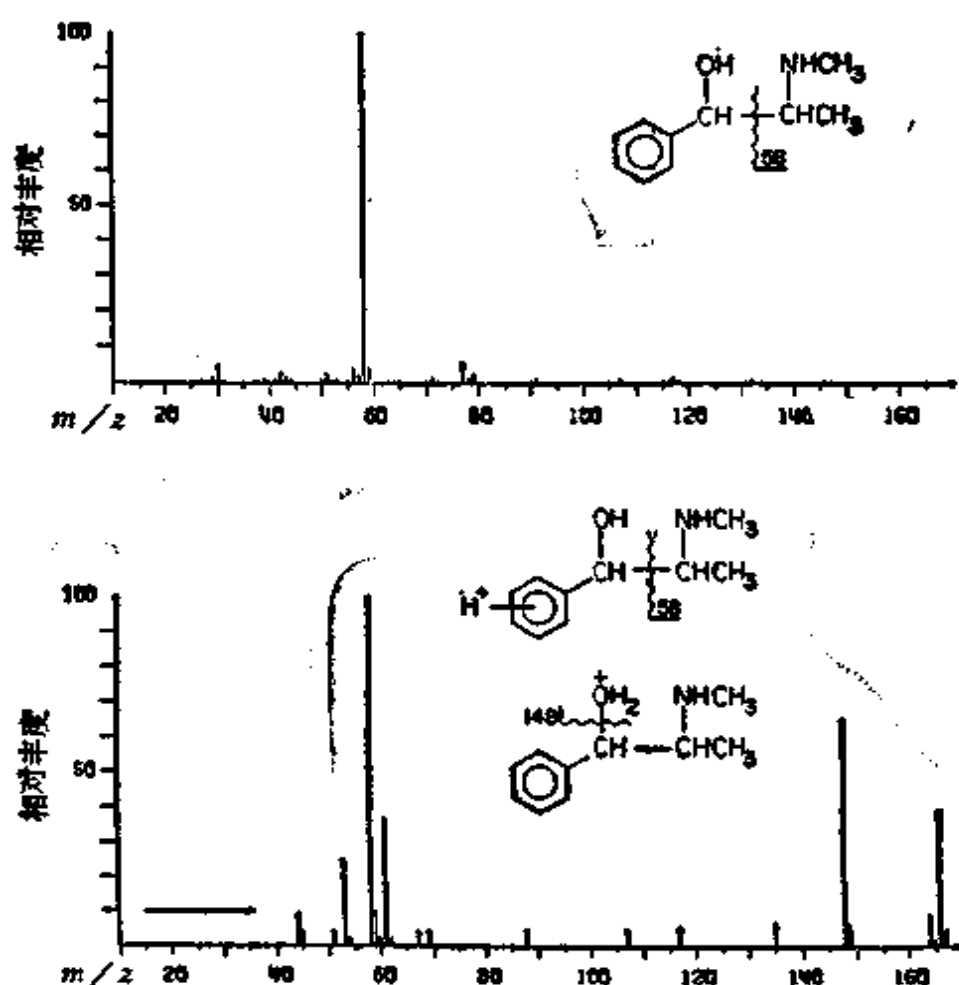
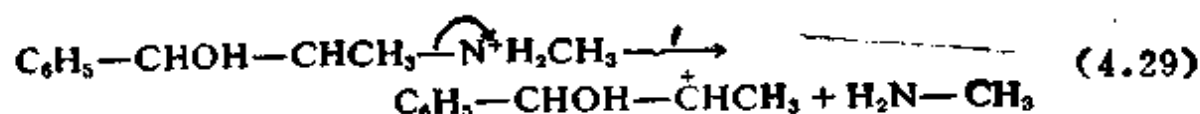


图 4-E 麻黄素电子电离和化学电离 (甲烷反应气) 质谱

尽管氨基发生电荷中心反应的倾向很弱, 但是化学电离谱中, 由这个反应产生的 m/z 135 小峰 (式 4.29) 是很有用的, 因为它指示

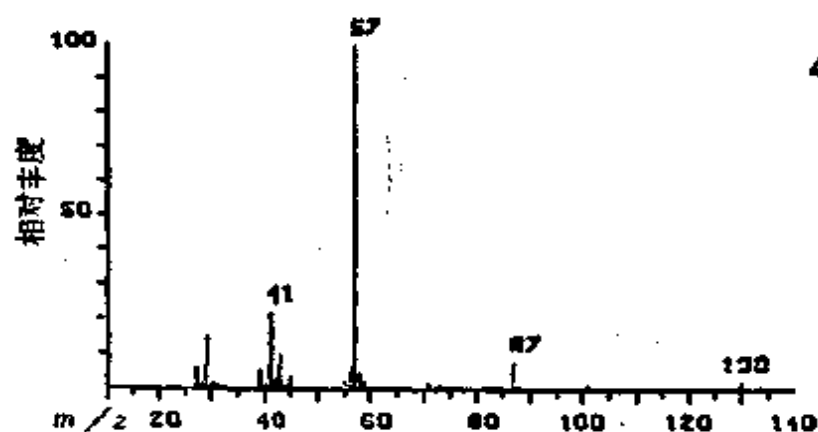
N-甲基的存在。



在未知物谱4.11中, m/z 130峰的元素组成为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, 应用上述机理阐明这个分子的结构。(提示: 附录一表A-4的分子离子数据也有参考价值。)

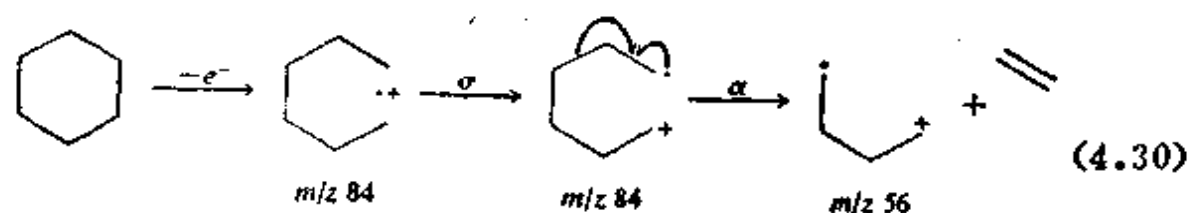
未知物谱 4.11

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	6.1	42	2.9	59	2.2
28	1.6	43	9.8	71	1.7
29	15	44	1.0	73	1.1
30	0.5	45	3.6	87	7.9
31	1.2	55	2.3	88	0.5
39	5.6	56	4.8	101	0.7
40	0.9	57	100	115	0.2
41	22	58	4.5	130	2.1 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$



4-8 环状结构的分解

一个环的单键断裂只产生一个异构离子, 为了产生一个碎片离子必须断裂 2 个键 (4.30)。因此, 分解产物一定是一个奇电子离子 (4-4节), 它是由非环状异构体通过 α 断裂反应形成的。在反应



过程中未成对电子与邻近碳原子形成一个新键，同时该 α 碳原子的另一键断裂。环己烷的质谱示于图4-F（也可参阅图3-F）。要特别指出，重要的 OE^+ 离子 C_4H_8^+ (m/z 56) 是所有 C_4H_8^+ 离子中含氢原子数最多的离子（3-4节）。

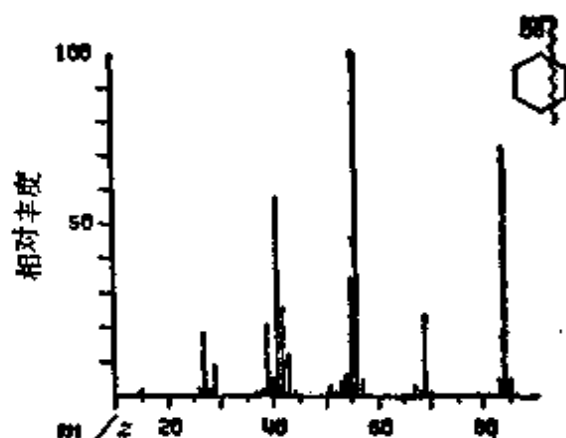
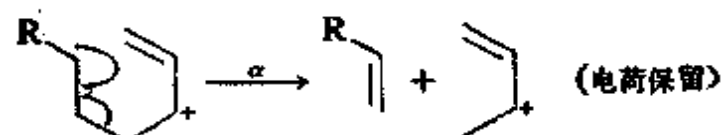


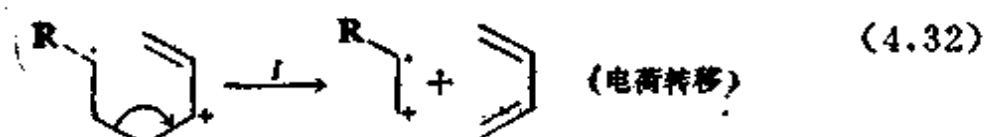
图 4-F 环己烷质谱

在环己烯中 π 电子提供了一个产生初始电荷和游离基的有利中心（反应4.31）。由这个未成对电子的贡献，通过 α 断裂产生一个非环状离子。第二次这种反应将消去一个中性分子 C_2H_4 ，而产生一个离子化的1,3-丁二烯。这样一个过程相当于逆Diels-Alder反应。在产生一个 OE^+ 产物的反应中，未成对电子和电荷的稳定是一个重要的驱动力。要特别指出，反应4.31的离子产物对于这两者的稳定作用比反应4.30好得多。



III

m/z 54: R = H, 80% ($\text{C}_6\text{H}_5^+ \approx 100\%$)
 ($I = 9.1$) R = C_6H_5 , 0.4%



R = H ($I = 10.5$), < 5%
 R = C_6H_5 ($I = 8.4$), 100%

正如其他烷烃的断裂反应一样，逆 Diels-Alder 反应只有在无其他更有利的断裂时才是重要的。例如，增加一个官能团，能大大地降低由这个反应产生的离子丰度。未知物谱 4.12 和 4.13 是 α 和 β -紫罗酮的质谱图（图 4-G）。指出它们分别与下面哪一个结构对应，并证明你的选择。

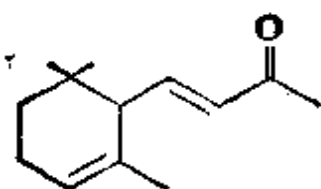
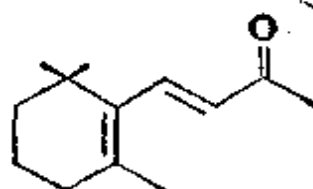
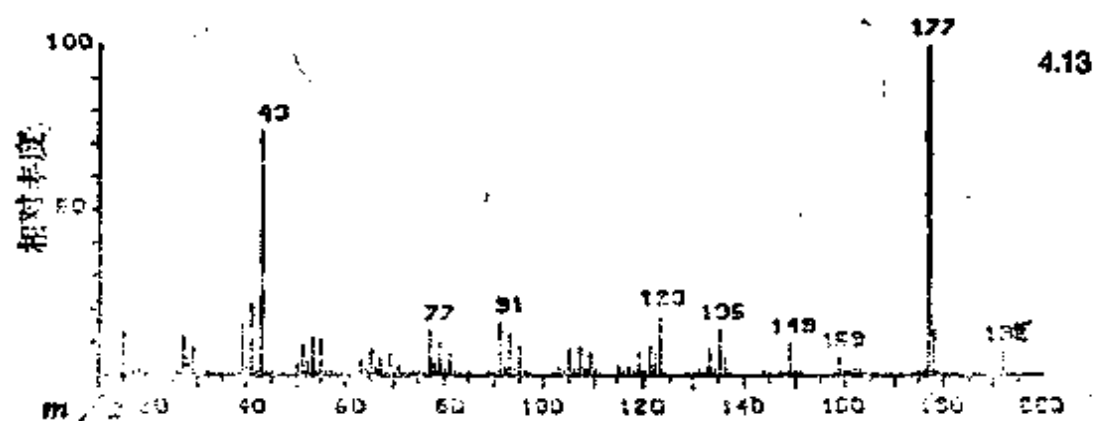
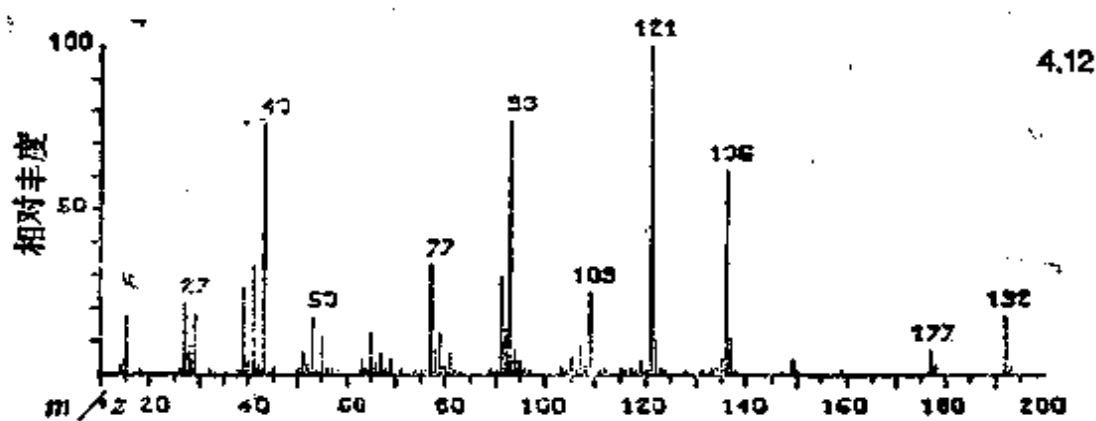
 α -紫罗酮 β -紫罗酮

图 4-G



电荷转移 反应4.31的最后一步是1个键的均裂反应，分裂的2个碎片各保留1个电子。然而，异裂 (i) 也是可能的 (4.32)，由正电荷移动产生电离的烯烃 (图4-H)。在过渡态两个烯烃互相争夺电子。根据 Stevenson 规则，电离能 (I) 较低者将是较易失去电子的产物 (附录一表 A-3)。因此，在 $R=H$ 时，丁二烯的电

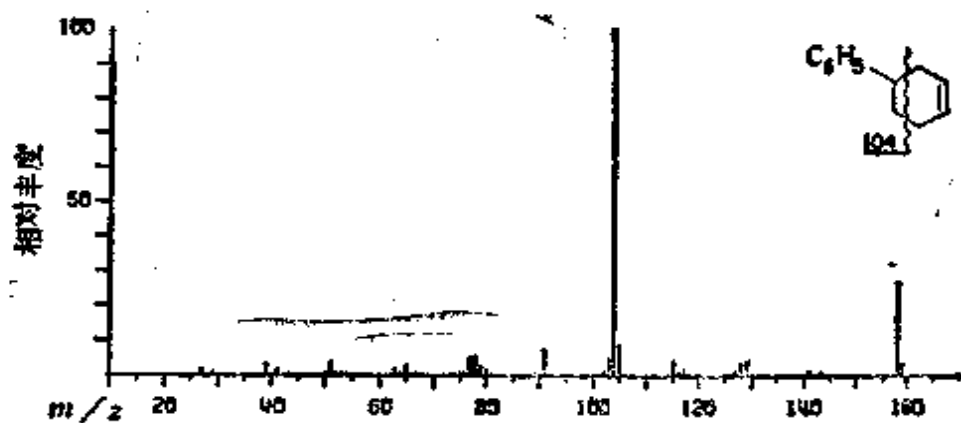
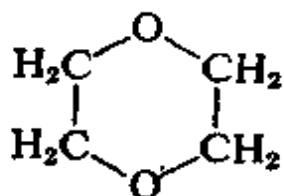


图 4-H 4-苯基环己烯质谱

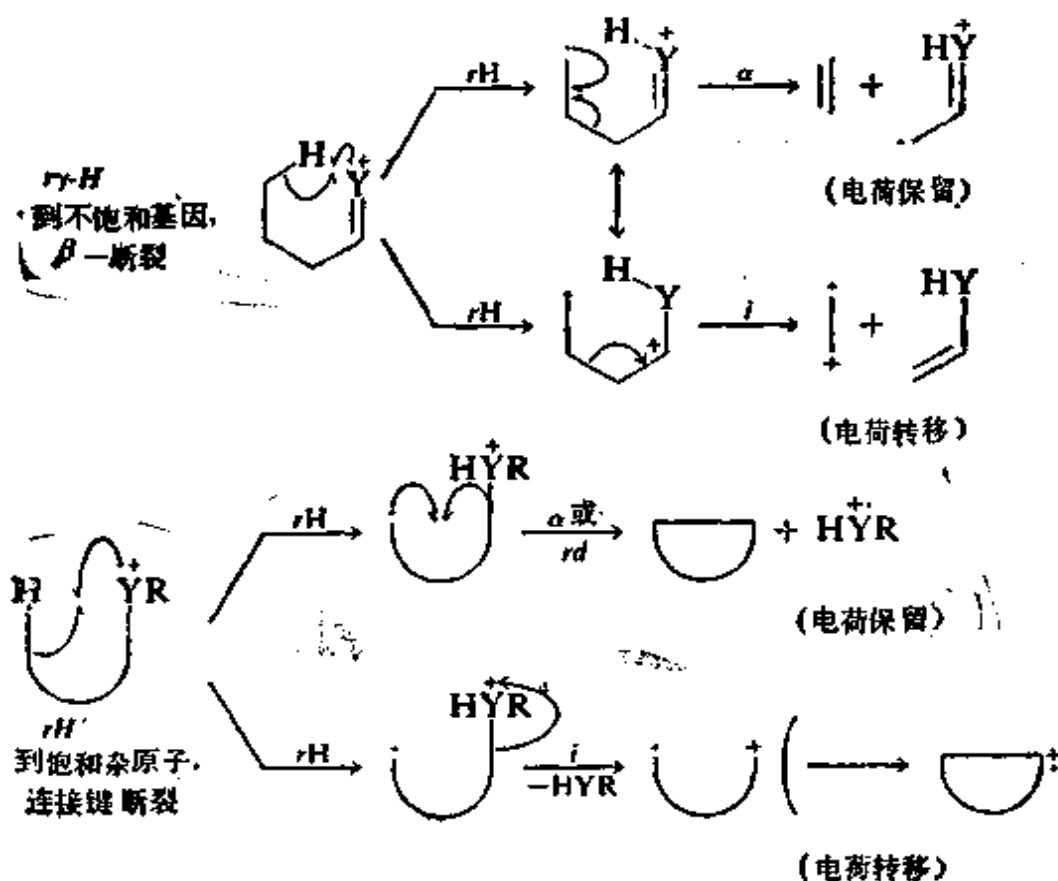
离比乙烯容易，而在 $R = \text{苯基}$ 时，苯乙烯离子的形成则更为有利。若 I 值相近，则两种离子均应出现。找出这两个互补离子，注意它们的质量和恰好等于分子量。

未知物谱4.14 未成键电子的电离也能引发环的开裂。试预测对二噁烷质谱中一个强的奇电子离子碎片。

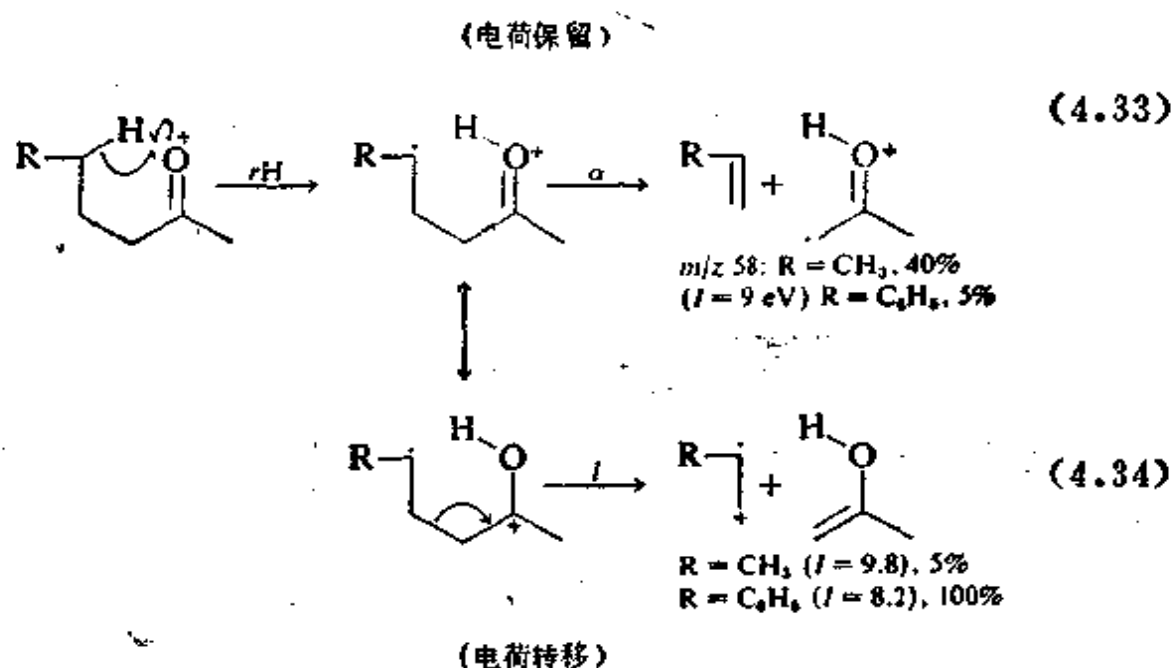


4-9 游离基中心引发的重排

还有一些重要的质谱反应，由它们产生的离子，其原子的排列未保持原始分子的连接关系。前体离子的一部分在分解前或分解过程中与另一部分发生反应。有时这样的重排很广泛，以致得到的产物离子对于推断结构毫无用处（或导致误解）。这种随机重排常见于发生 σ （有时 π ）电离的场合。幸而，许多重排是根据现已完全清楚的“特定”机理完成的，因此这些产物离子对于推断结构是很有价值的。由游离基中心引发的氢原子重排——本节的主要内容，是许多结构所具有的重要反应类型。



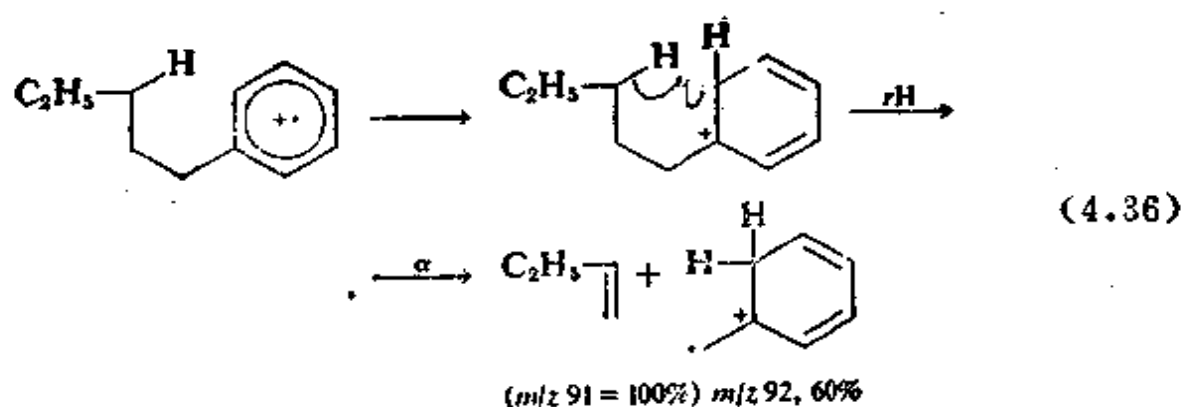
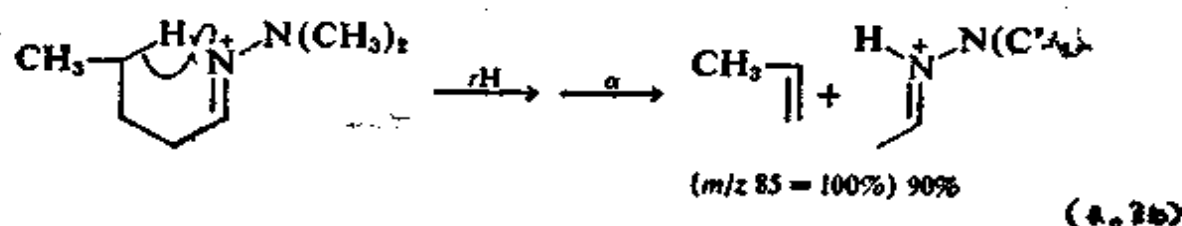
γ -H重排到不饱和基团上并伴随发生 β 断裂 一个未成对电子也能通过空间与一个邻近原子形成一个新键，如反应4.14所示，这个新键的第二个电子是由该邻近原子的另一个键转移来的，结果导致这个键的断裂（反应4.33）。这个反应一般称为麦氏重排(McLafferty, 1956, Kingston, Bursey and Bursey 1974)。对于含有羰基这样的不饱和官能团化合物， γ -H是通过一个在立体化学上有利的六元环过渡态转移的。然而，在这个过程中最初的断裂没有使离子中任一部分丢失，而只引起游离基中心位置的改变。新的游离基立即诱发一个 α 断裂反应，导致处于羰基 β 位置的碳碳键断裂，与此同时失去一个烯烃或其他稳定分子，形成奇电子离子。因为在这个重排反应中 M^+ 有2个键断裂，所以能够形成一个 OE^+ 离子。



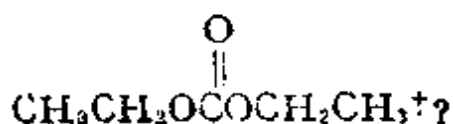
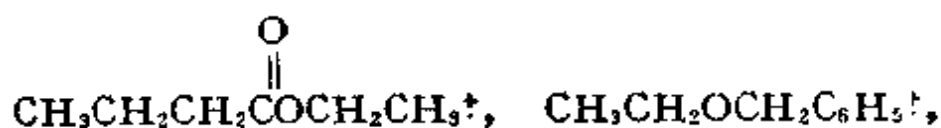
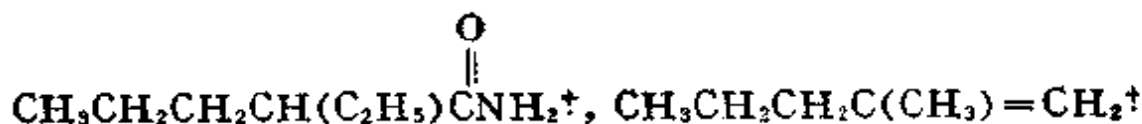
要特别注意，在反应过程中同时有2个键形成，这说明了这类反应所特有的低临界能的原因。这种重排部分驱动力来自产物离子中游离基中心的共振稳定（产物离子与烯丙基游离基是等电子的），这就要求在反应的第二步 β 键断裂。为此，需要 γ -H转移，以产生

合适的反应中间体。

对下列许多种不饱和的官能团，上述这种通过六员环中间体的重排能够产生 OE^+ 特征离子。如醛、酮（图3-J和3-K）、酯（图3-M~3-O）、酸（图3-I）、酰胺（图3-S和3-T）、碳酸酯、磷酸酯、亚硫酸酯、亚胺、脞、脎（反应4.35）、烯、炔和烷基苯（4.36，见图3-G）等。

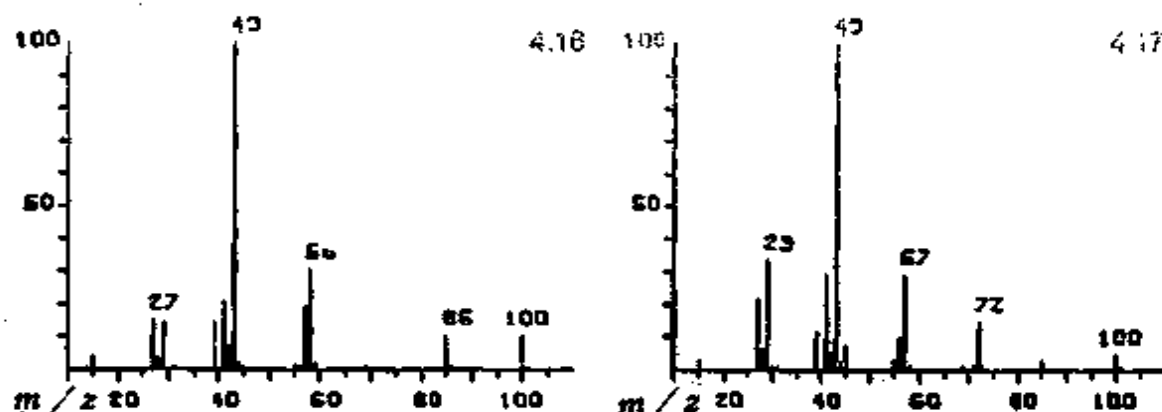


未知物谱4.15 下列结构的 M^+ ，通过六员环H重排形成的 OE^+ 特征离子的质量是多少？



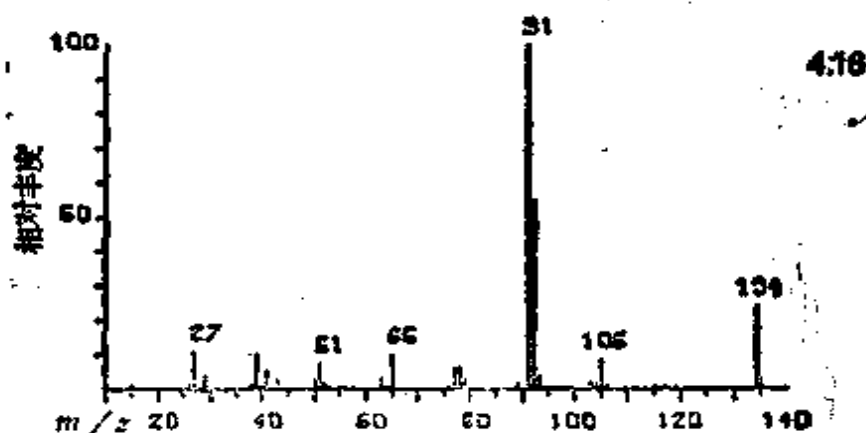
用鱼钩形箭头画出每一结构的重排机理。

未知物谱4.16和4.17 这是3和4-甲基-2-戊酮的谱图，指出它们所对应的结构。



要注意，这两个异构体有相同的 α 断裂峰 (m/z 43和85) 和 β 断裂峰 (m/z 15和27)；唯有 β 断裂重排才使这两个异构体得以区别，因它能给出 α 位置上取代基的特征。在支链、烯丙基、氧或其他活泼中心上的氢有较强的重排倾向。

未知物谱4.18 一个重要的奇电子离子是否有助于解释这张未知物谱？



在重排反应中也有可能发生电荷转移 (反应4.34)。在 离解过渡态中，分解的产物互相争夺电荷，这一点与环开裂过程中互补

未知物谱 4.18

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	0.3	52	1.9	92	55
26	1.2	53	1.1	93	3.9
27	11.	55	0.5	103	2.0
28	1.1	63	3.3	104	1.4
29	3.9	64	1.0	105	8.5
38	1.2	65	10	106	0.8
39	10.	66	0.7	115	1.0
40	0.9	76	0.6	116	0.3
41	5.3	77	5.9	117	0.7
42	0.4	78	6.2	119	0.8
43	2.7	79	2.7	134	24.
50	2.7	89	1.7	135	2.7
51	7.4	91	100		

OE⁺离子的形成相似(4-8节)。占优势的离子产物应是电离能(I)较低的碎片(Stevenson规则1951)。虽然在4-甲基-2-戊酮的谱图(未知物谱4.16)中重排产物 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3^+$ (m/z 58, $I=9.1\text{eV}$)的丰度为30%, 远大于互补离子 C_4H_8^+ ($I=9.7\text{eV}$)的丰度; 可是一个5-苯基的取代(图4-D)却颠倒了这个比例关系, 使得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2^+$ (m/z 104, $I=8.4\text{eV}$)丰度成为100%。在 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的谱图中 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}^+]$ ($I=10.2\text{eV}$) $\gg$ $[\text{C}_2\text{H}_5^+]$ ($I=10.5\text{eV}$), 可是在 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_3\text{H}_7$ (正或异丙基)的谱图中 $[\text{C}_3\text{H}_6^+]$ ($I=9.8\text{eV}$) $>$ $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}^+]$ 。虽然由电荷保留得到的OE⁺产物在重排中获得1个氢原子, 但是由电荷转移得到的OE⁺产物却失去1个氢原子⁶。因此, 前者在其峰组中通常具有最多氢原子, 而后者可能少1个氢原子。它们的质量和正好等于 M^+ 的质量, 例如在图4-I中, $58 + 104 = 162$ 。

氢重排到饱和杂原子上并伴随邻键断裂 由分子内氢原子转移而引发的另一类重要的质谱反应, 与一个饱和杂原子上最初的游离基中心有关, 例如反应4.38。又是这个未成对电子与一个邻近的、

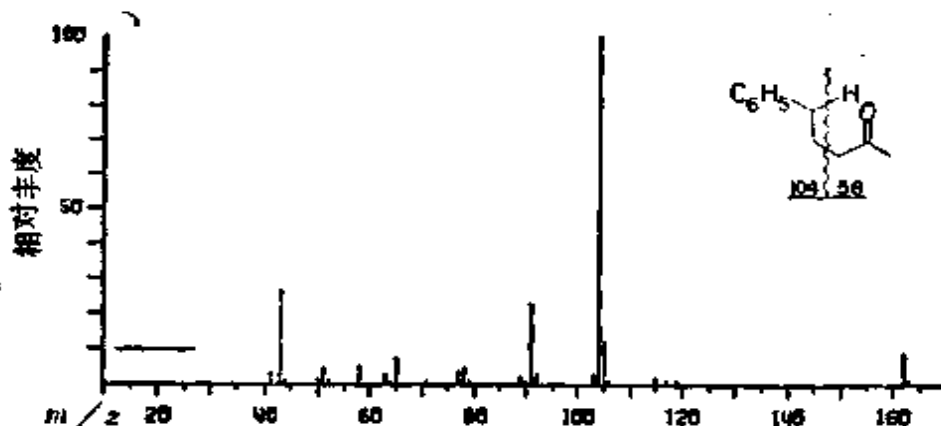
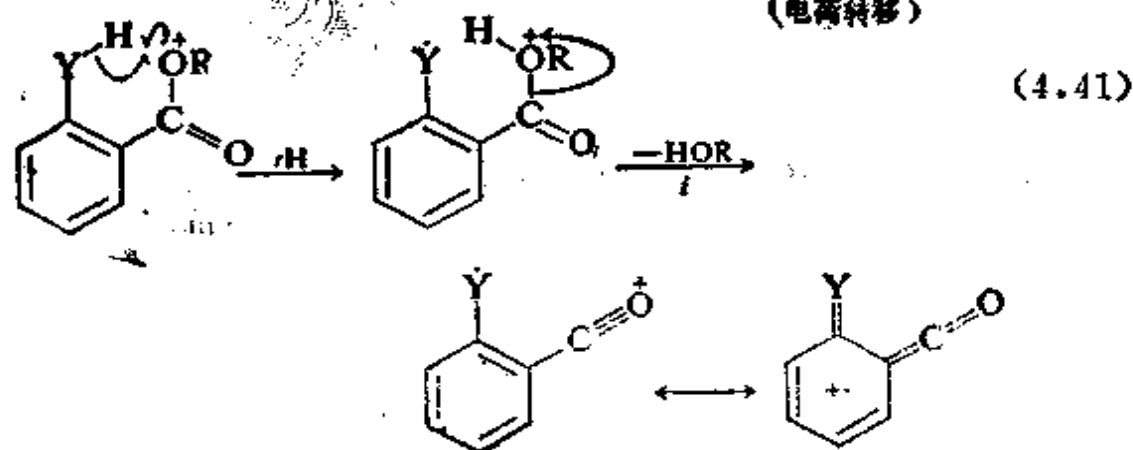
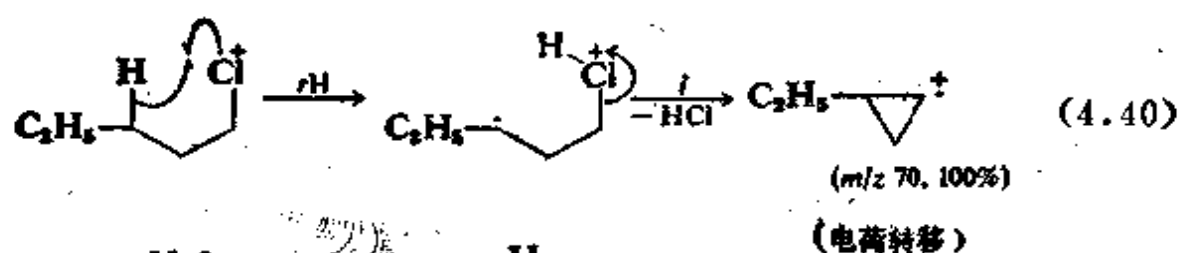
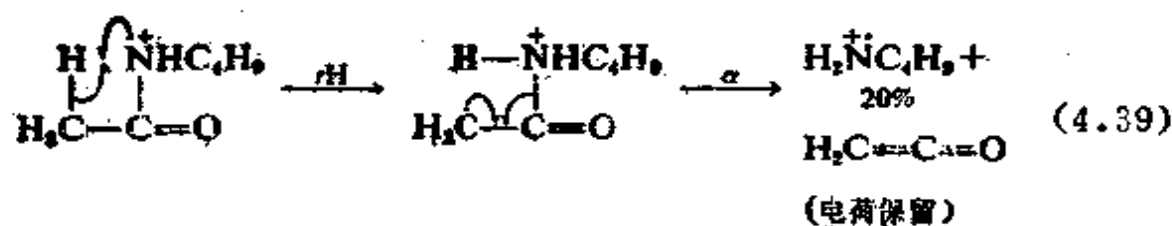
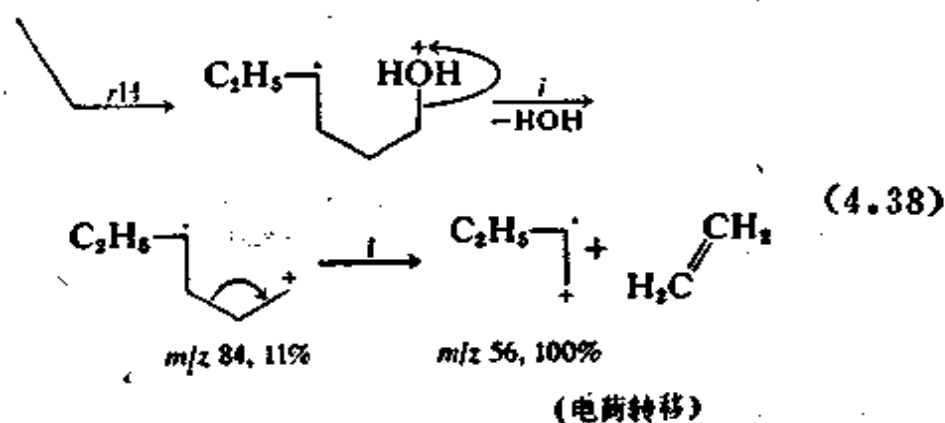
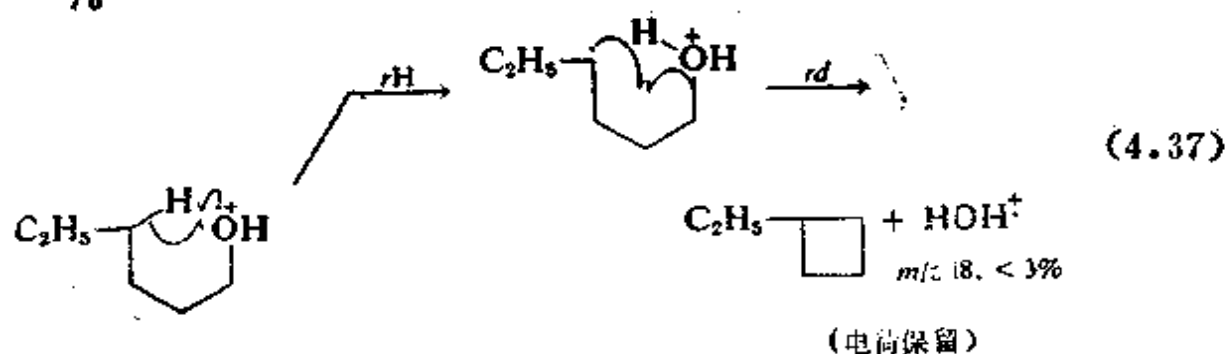


图 4-I 5-苯基-2-戊酮质谱

处于适当构型的氢原子形成一个新键，与此同时一个与氢原子相邻的键断裂。随后可能发生一个电荷中心引发的反应，即杂原子的一个键断裂，形成 $(M - H_2O)^+$ 峰。进一步的电荷中心引发反应，将通过相距杂原子 2 个或更多个键的键断裂，产生次级产物 (4.38)。在反应第一步中转移的是哪一个氢原子，对于新形成产物的影响不大（六员环中间体不是必需的）。而且，由于产生的含杂原子的碎片是饱和的，它对电荷的争夺力很弱（附录一表 A-3），这就使得电荷转移 (4.38, 4.40) 更为普遍。电荷转移反应对电负性原子团有利。电离能较高的饱和小分子，如 H_2O 、 C_2H_6 （反应 4.38 第二步）、 CH_3OH 、 H_2S 、 HCl 和 HBr ，常以这种方式丢失（见图 3-H, 3-T, 3-U, 3-W 和 3-X，但在 3-P 中未出现这种丢失）。为了保留电荷，反应第二步应该是一个游离基中心反应 (4.37, 4.39)。能够指示芳香环取代基位置的“邻位效应”反应 (4.41) 是通过以下两个因素的协同作用引发的，一个适于重排的活泼氢和一个由电荷转移产生的稳定离子。

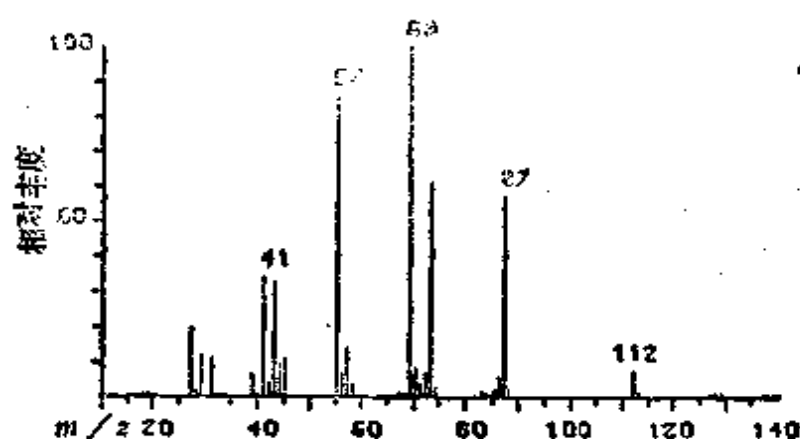
未知物谱 4.19 此谱涉及以前介绍过的一些重要观点，因此在阅读下文以前必须理解它的解答。关于亚稳离子分解而形成的 m/z 96.5 峰的用处，将在 6-4 节中讨论。



未知物谱 4.19

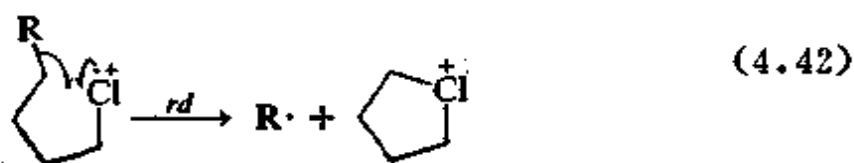
m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	0.7	45	11.	84	0.8
18	1.1	46	0.2	85	1.7
19	0.9	55	66.	86	5.6
27	20.	56	6.6	87	37.
28	2.0	57	14.	88	3.4
29	12.	58	3.6	96.5	0.1
30	0.6	59	1.0	112 ^①	7.4
31	11.	69	100.	113	1.0
39	6.4	70	8.4	127	0.3
40	1.0	71	3.7	128	0.6
41	34.	72	7.1	129 ^①	0.9
42	4.0	73	61.	130	0.1
43	33.	74	2.8		
44	9.2	83	1.6		

① 用高分辨质谱测得的 m/z 112和129离子的元素组成分别为 C_8H_{16} 和 $C_8H_{17}O$ 。



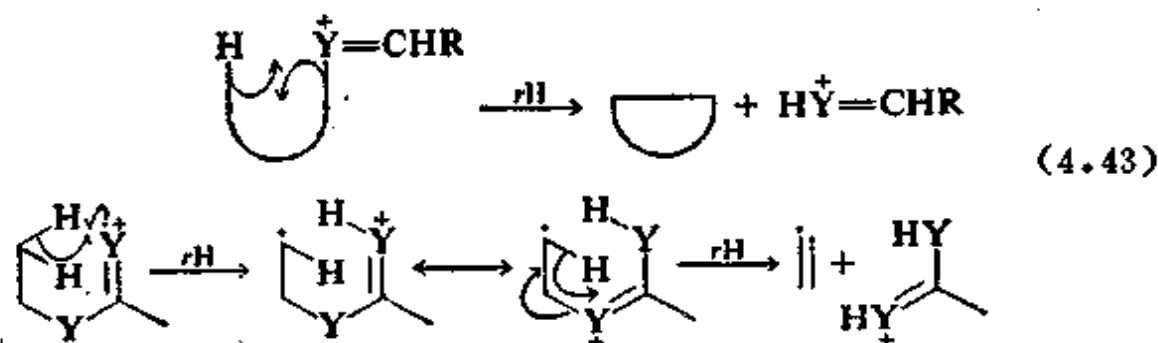
置换反应(rd) 在这里简单提一下几种非氢重排类型中的一种(见8-10节)。在分子内部两个原子或基团(常常是带游离基中心)能够互相作用,形成一个新键,与此同时其中一个基团(或两者)的另一键断裂。例如,1个烷基被置换而环化成1个二价氯离子的机理,能够解释1-氯和1-溴代烷烃谱中最强的峰(图3-W和3-X)。对于支链卤代烷和那些较易发生游离基中心反应的官能团来

说, 这个反应就不那么重要了。正十二烷硫醇的质谱 (图3-U) 给出下列 $C_nH_{2n+1}S^+$ 离子: $n=1$, 23% (由 α 断裂产生的 $CH_2=SH^+$); $n=2$, 9%, $n=3$, 1%; $n=4$, 11% (五员环) 和 $n=5$, 2%。要特别指出, 在正十二烷基胺的谱图 (图3-P) 中也有类似的“离子系列” (5-2节)。



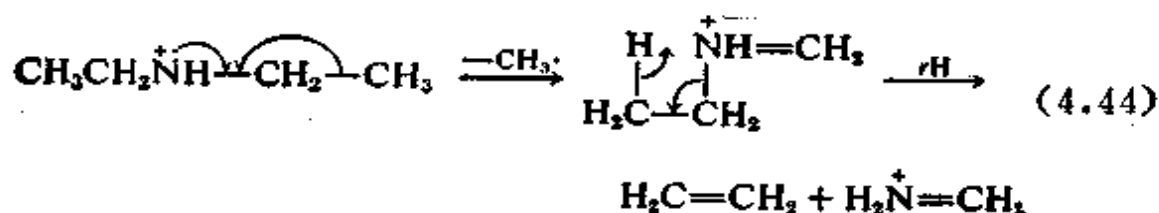
4-10 电荷中心引发的重排

若在非环状偶电子离子的分解反应过程中电荷中心位置不变, 电子仍保持成对 (从能量观点来看, 这些都是合乎需要的), 则这种分解反应一定包括重排。质子亲和能低的分子的丢失, 有利于与氢重排有关的分解反应。各种不同的反应机理都有可能出现。产物离子中的原子因发生攀移重排而达到混乱程度, 因此在解释这些产物离子所暗示的结构时要特别小心。但是, 氢重排到一个含杂原子的不饱和官能团上并失去一个不饱和中性碎片的氢重排过程, 却能提供宝贵的信息。在二乙胺的质谱 (图4-D) 中次强峰就是由这个反应产生的 (反应4.44)。为实现这种重排在氮原子上要有一个乙



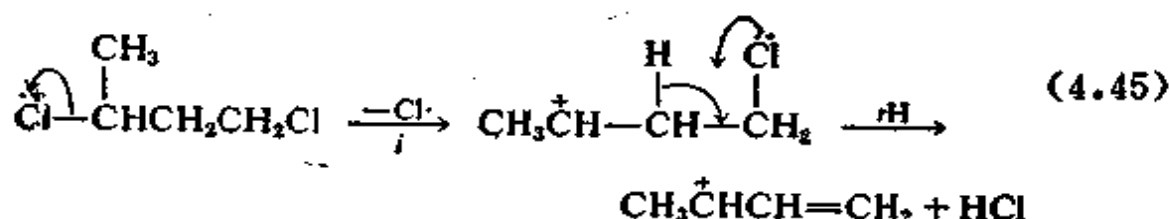
基或更大的基团, 以满足过渡态对空间的要求。这个反应能给

出 $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2$ (图4-C), $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (未知物谱4.6和4.7^①) 三个化合物的谱图差别。尽管这三个谱图上也显示由 α 断裂产生的基峰 $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$, 但是它们的 m/z 30 峰比二乙胺的弱得多 (要注意, 这个峰仍是明显的, 所以在利用这样的数据时必须小心)。



未知物谱4.20 预测 *N*-甲基-*N*-异丙基-*N*-正丁基胺 质谱的主要峰。

偶电子离子也能产生与电荷中心 (或不饱和杂原子) 无关的氢重排, 例如反应4.45。然而在利用所得到的峰确定官能团位置时要特别小心。注意, m/z 55 在 1,3 和 1,1-二氯丁烷的谱图中都是基峰 (图4-J)。



两个氢原子的重排 (有时称为麦氏 +1 重排), 是酯和具有类似官能团化合物的特征分解反应。借助与反应4.43相似的机理, 用第二个氢原子的转移, 能给这种重排以合理的解释。EE⁺产物离子的共振稳定, 是促进这一反应的附加驱动力 (在这个反应中有 3 个键断裂)。虽然这个离子的丰度很低, 但是根据它在形成过程中丢失

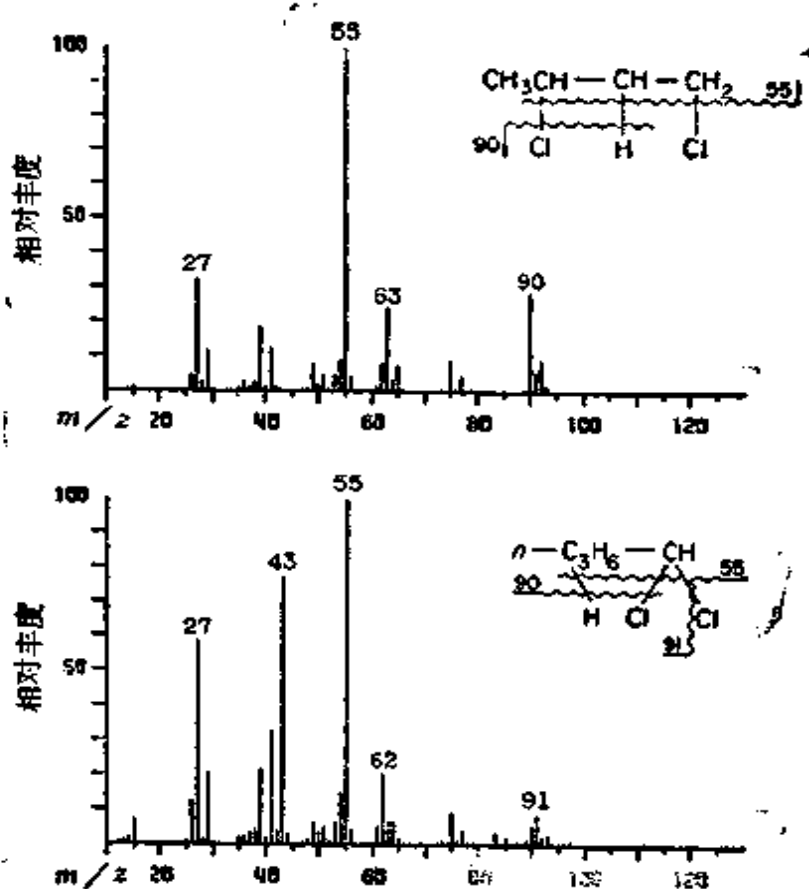
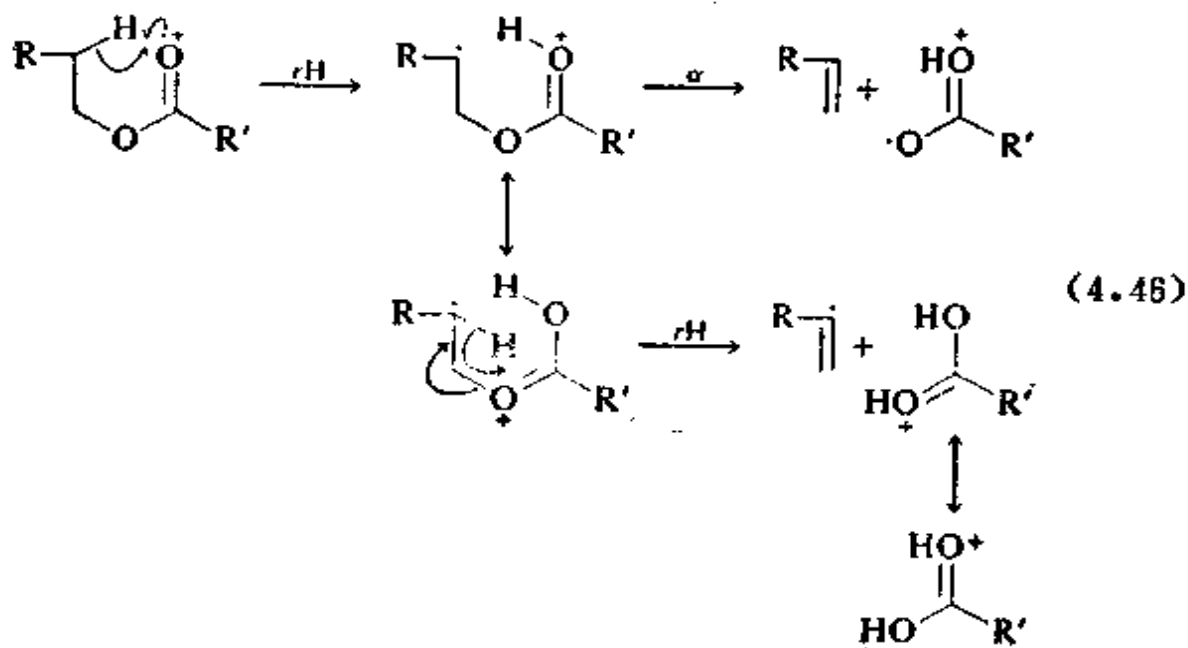


图 4-J 1,3和1,1-二氯丁烷的质谱

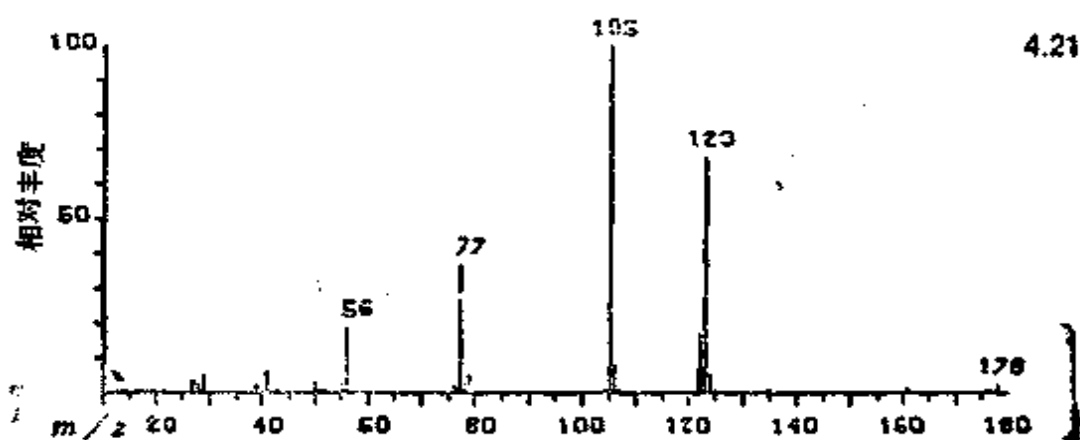
识别它。这种重排提供了酯（图3-N和3-O），硫酯，酰胺（图3-T）和磷酸酯的有用的特征。



上述机理之一应有助于解释未知物谱4.21。

未知物谱 4.21

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	3.6	56	19.	121	0.3
28	2.5	57	1.5	122	17.
29	5.1	65	0.4	123	68.
39	2.4	76	2.0	124	5.3
40	0.3	77	37.	125	0.5
41	6.0	78	3.0	135	1.3
42	0.3	79	5.1	149	0.3
43	0.9	80	0.3	163	0.3
50	3.0	104	0.7	178	2.0
51	1.1	105	100.	179	0.3
52	0.8	106	7.8		
55	2.7	107	0.5		



4-11 反应机理类型的总结

附录二中的总结，是要利用本章的例子着重说明常见的离子反应类型。当读者打算预测一个分子的谱图时，可以把它作为检验表使用。但是，为更有效地利用这张表，读者必须了解前几章的内容。

在表中使用下列惯用符号：R表示一个烷基，但它也可能包含

另一官能团。若一个碎片含一个以上R基团，它们不一定是相同的。Y表示一个杂原子官能团，但是它不受所标价键的限制（因而“YR”实际上可能是一个氯原子）。U表示一个由两个或多个原子连接的饱和键；□表示一个稳定的环状或不饱和分子。在丢失烷基的反应中，最大烷基丢失通常占优势。

第五章 分子结构的推测

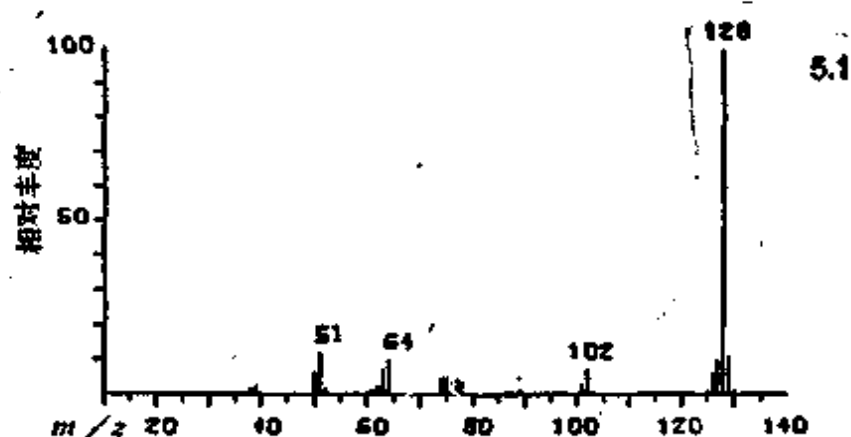
从质谱图中可获得几种主要类型的结构信息。若你手头没有从其他来源获得关于未知分子的结构信息,则这些结构信息特别有用。谱图的概貌和低质量峰能给出化合物类型的一般特征;而在形成高质量峰时丢失的中性碎片,能提供特定结构特征的信息。知道未知物的分子类型后,就可以根据这类分子的碎裂行为,推测未知物的结构。读者应按照附录二中的标准解释步骤就本章所叙述的每种类型结构信息,检查未知物谱。

5-1 谱图的概貌

一个有经验的质谱工作者粗略地看一下棒图,就能获得有关未知物分子的许多信息。读者已经知道分子离子的质量和相对强度与分子的大小和稳定性的关系(3-6节)。此外谱图中强离子的数量和它们在质量标尺上的分布,能说明分子的类型和所含有的官能团。例如,看一看未知物谱5.1,就知道这是一个高度稳定的分子。

未知物谱 5.1

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
38	1.8	64	10	102	7.1
39	3.9	64.5	1.1	103	0.6
40	0.2	74	4.7	125	0.8
50	6.4	75	4.9	126	6.1
51	12	76	3.3	127	9.8
53	1.6	77	4.1	128	100
61	1.4	78	2.7	129	11
62	2.7	87	1.4	130	0.5
63	7.4	89	0.7		
63.5	0.9	101	2.7		



导出它的元素组成；这个组成所对应的环加双键数必定与这个分子的稳定性一致。在该分子中不仅没有弱键，而且很明显地看出，主要断裂过程发生的几率也很低。未知物可能的结构是什么呢？

若一个分子是几个稳定的子结构通过相当弱的键连接起来的，则其谱图只有几个主要的碎片离子，如尼古丁（图5-A）。

在未知物谱5.2中， m/z 43峰是谱图中最主要的离子。从分子的化学反应性可以预计到，在这个离子形成时所断裂的键是分子中最弱的键。

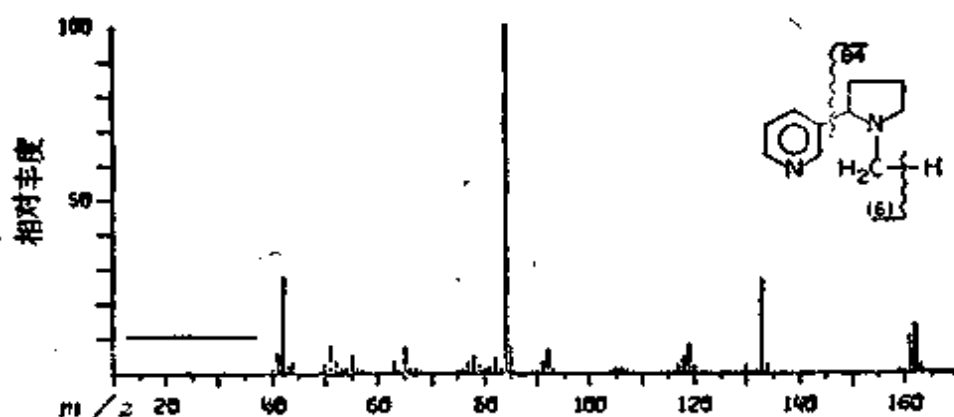


图 5-A 尼古丁质谱

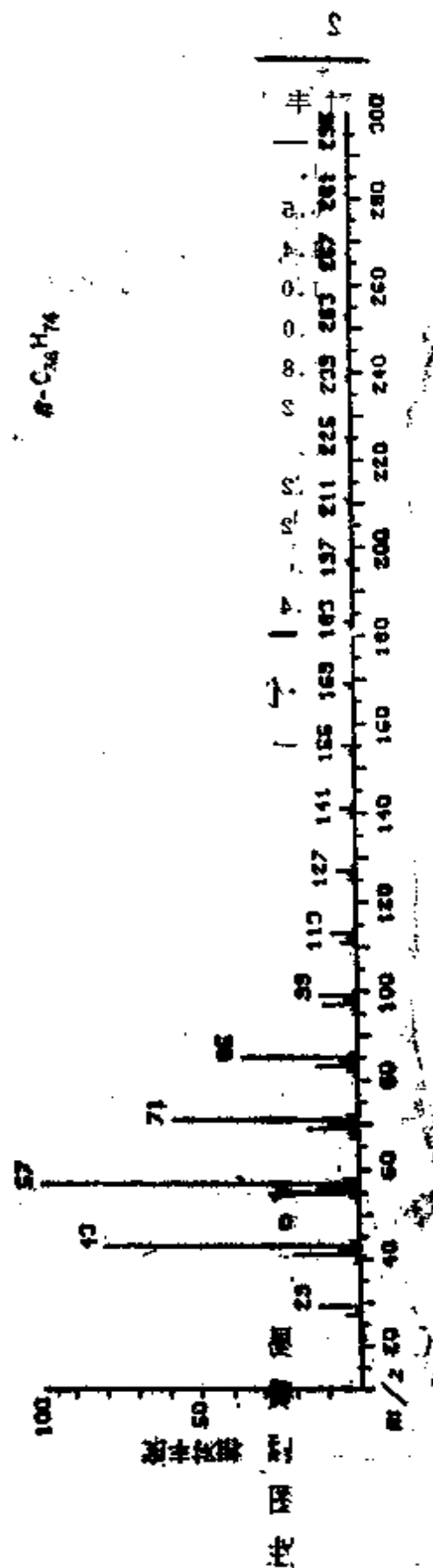
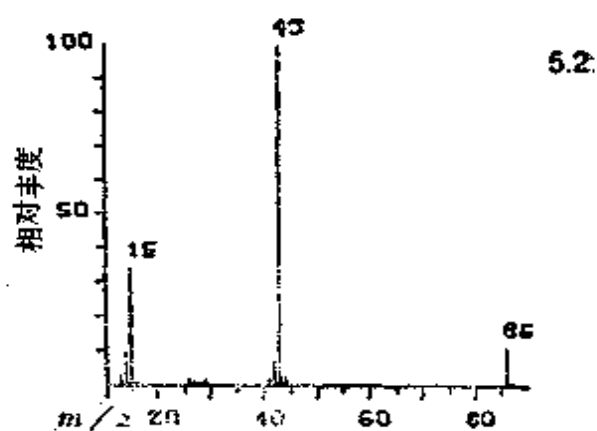


图 5-B 正三十六烷质谱

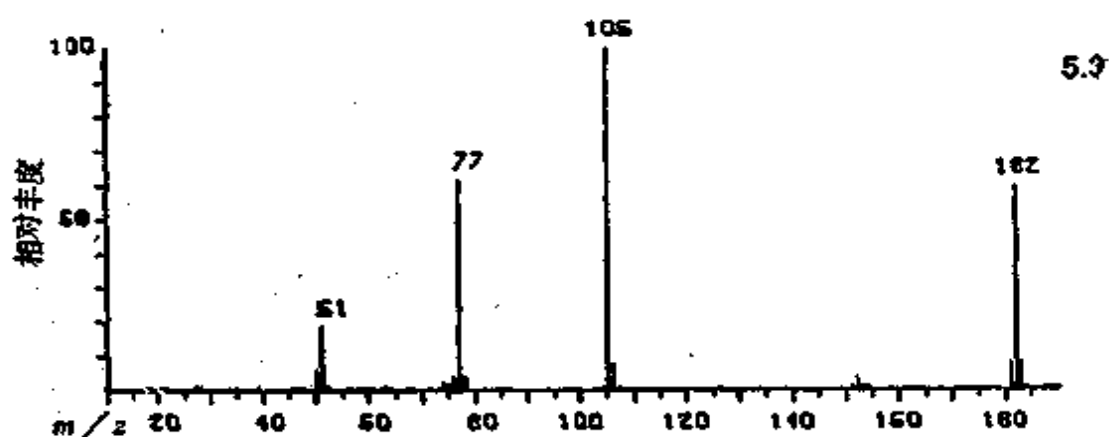
m/z 506 和 507 峰的相对强度分别是 0.46% 和 0.18%; $\text{C}_{36}\text{H}_{74}^{+}$ 的相对丰度从 m/z 309 = 0.7% 有规律地降至 m/z 505 = 0.1%。

未知物谱 5.2

m/z	相对丰度
15	34.
16	0.5
27	1.4
28	1.0
29	2.0
41	1.8
42	7.2
43	100.
44	2.2
45	0.2
85	11.
87	0.4



未知物谱5.3是一个仅有几个主要峰的较大分子的谱图。在评价 m/z 51峰时不要忘记一个峰的重要性随着它的质量和强度的降低而减少。



在正构烷烃中最容易断裂的键（仲碳之间的 σ 键），其键强几乎相等，因而在得到的质谱（图3-B和5-B）上，出现许多强度有规律变化的峰。读者要熟悉这些典型的“栅栏”状谱，以便一眼就能认出它们。要特别注意图3-B和5-B这两张谱，尽管它们的分子量不同，却有惊人的相似性。除 M^+ 外，全部重要峰都是偶电子离子。

未知物谱 5.3

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
38	0.4	75	1.7	127	0.4
39	1.1	76	4.3	151	1.1
50	6.2	77	62.	152	3.4
51	19.	78	4.2	153	1.8
52	1.4	104	0.4	154	1.4
53	0.3	105	100.	181	7.4
53	1.3	106	7.8	182	5.5
64	0.6	107	0.5	183	8.3
74	2.0	126	0.6	184	0.8

在分子离子的初级分解反应中,反应速率相差不多,初级产物离子的二级分解也是如此。由此可解释烷基离子的丰度随着其碳数的减小而增加的现象。在二级反应中形成较稳定的重排产物的可能性增大了,这使得较小的离子,如 C_3H^+ 和 C_4H^+ ,多数具有较稳定的支化的碳鎓离子结构。因此,在较高级的正构烷烃中,离子的分布在 C_3 和 C_4 区域达到最大值。

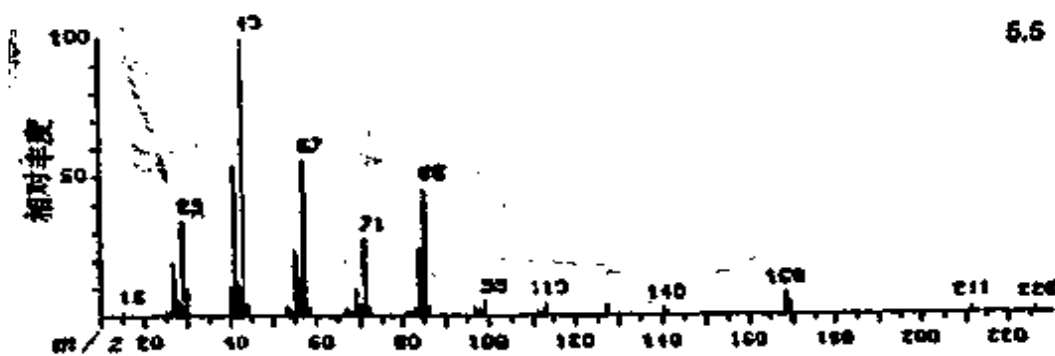
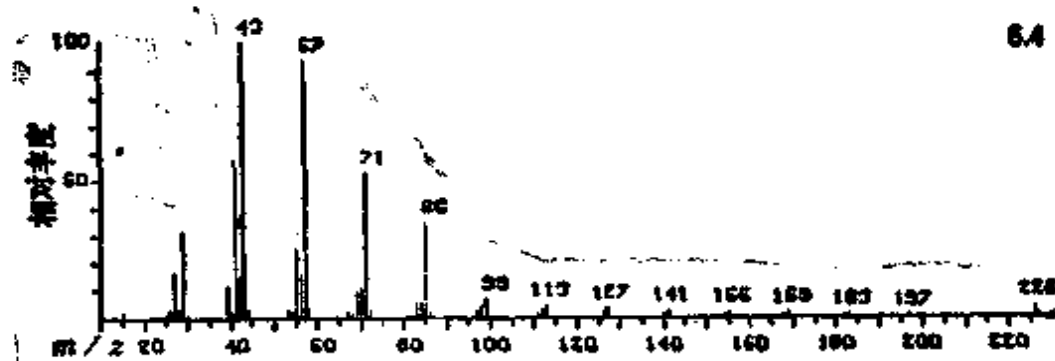
一个碳原子上的进一步取代能增加它的键断裂的几率。比较图 3-B, 3-C 和 4-A。在重读 4-5 节后试解释一下未知物谱 5.4~5.6, 它们是 $C_{10}H_{22}$ 异构体。不要忘记,由 σ 键断裂产生的是 $EE^+ C_nH_{2n+1}^+$ 离子,不是 $OE^+ C_nH_{2n}^+$ 离子,未知物谱中的 OE^+ 离子可暂时忽略。

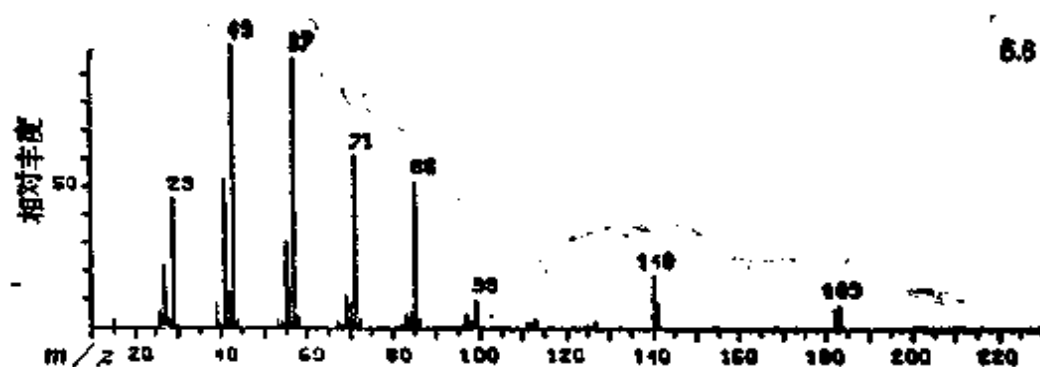
5-2 低质量离子系列

仔细研究图 3-B~3-Y 上的质谱和本章提到的“栅栏”峰系列,特别注意其中低质量部分的谱图,读者会发现许多谱图中有若干间隔 14 个质量单位的峰组。另有一些峰组有较小的质量间隔 (12 或 13 个质量单位)。这种低质量离子系列的重要性在于能提供有关特定子结构的一般信息 (杂原子, 环加双键值)。在更高质量端的个别峰代表初级断裂产物,它们标志着特定的结构特征,是更重要

的峰。尽管次级分解通常包括重排 (EE^+ , 4-10节), 但在未知物谱 5.4~5.6 中由此产生的低质量离子系列 $C_nH_{2n+1}^+$ 仍然是烷基链存在的可靠标志。虽然在未知物谱 5.5 中, $[C_3H_7^+] > [C_4H_9^+] > [CH_3^+]$, 但是接在叔碳原子上的烷基实际上是 CH_3 和 C_4H_9 (而不是 C_3H_7)。正是 CH_3 和 C_4H_9 的丢失分别产生了“重要”的 m/z 211 和 169 峰。

在由较高质量峰推测特定结构之前, 应力求鉴别任何低质量离子系列。在较低质量区域, 对于一个特定的质量值仅有少数几种可能的离子组成, 并且这些离子通常都是 EE^+ 。一个相当强的 m/z 29 峰, 通常是 $C_2H_5^+$ 或 CHO^+ ; 而 m/z 129 峰, 严格说起来, 有成百种同分异构的可能性。因此, 由低质量离子系列获得的数据能够限制高质量离子的可能组成。

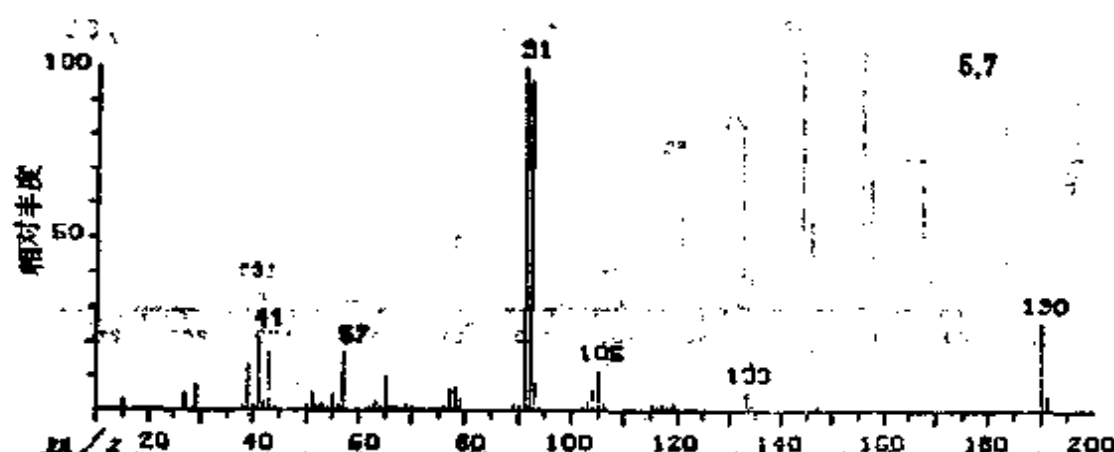




间隔CH₂基团的系列 许多结构特征都能给出一个从谱图低质量端开始的重要的同系离子系列，如在烷烃谱图中连续的烷基离子系列C_nH_{2n+1}⁺。在形成低质量离子时，重排几率很高，因而能产生一个与高质量区离子相比，丰度变化小而又完整的同系离子系列。例

未知物谱 5.7

<i>m/z</i>	相对丰度	<i>m/z</i>	相对丰度	<i>m/z</i>	相对丰度
15	3.2	64	0.8	94	0.2
27	5.4	65	10.	98	0.3
29	7.1	66	0.7	102	2.6
39	18.	67	0.6	104	5.9
40	1.7	69	1.4	105	12.
41	21.	70	0.9	106	1.1
42	3.0	71	0.5	117	1.9
43	17.	75	0.4	118	0.6
44	0.6	76	0.5	119	2.2
50	1.5	77	6.1	120	0.2
51	8.1	78	6.5	133	5.1
52	1.5	79	8.8	134	0.6
53	1.9	83	0.3	147	1.1
55	4.7	89	1.8	161	0.3
56	2.0	90	1.4	175	0.1
67	17.	91	100.	190	26.
68	0.8	92	96.	191	4.1
69	2.4	93	7.5	192	0.3



如表5-1所示， C_nH_{2n+1} 烷基系列在 m/z 15、29、43 等位置上有峰。若添加 1 个氧原子（列如以 OH 取代 H），则得到一个饱和醇和醚所特有的 $C_nH_{2n+1}O^+$ 离子系列—— m/z 31、45、59 等（参阅图 3-H 和 3-1）；饱和胺产生 $C_nH_{2n+1}N^+$ 离子系列—— m/z 30、44、58 等，唯一的差别是这些 EE^+ 离子具有偶数质量（图 3-P ~ 3-R）。环加双键值增加 1，质量数就减少 2。脂肪族醛和酮给出 $C_nH_{2n-1}O^+$ 离子系列—— m/z 29、43、57 等（图 3-J 和 3-K）。可惜，这个系列与 C_nH_{2n+1} 系列重叠，因为 CO 在质量上相当于 C_2H_2 ，读者一定要设法确定这些峰的元素组成，若 $[44^+]/[43^+]$ 只有 2.2%，则 43^+ 峰不可能属于 C_nH_{2n+1} 系列。同样在表 5-1 中也可以看到 $C_nH_{2n+1}O^+$ 离子（醇、醚）和 $C_nH_{2n-1}O^+$ 离子（酸、酯）在 31、45、59 等质量数上的重叠。附录一表 A-6 是一张更完整的表。

在评价离子系列时应运用衡量峰重要性的标准。不要忘记，在一个峰组（含有不同氢原子数的一簇峰）中，含氢原子最多的峰是

在评价离子系列时应运用衡量峰重要性的标准。不要忘记，在一个峰组（含有不同氢原子数的一簇峰）中，含氢原子最多的峰是

表 5-1 常见离子系列 (见附录一表A-6和A-7)

官能团 ^①	化学式	指数 Δ ^②	m/z 值
烷基	$C_nH_{2n+1}^+$	+2	15 29 43 57 71 85
醛、酮	$C_nH_{2n-1}O^+$	+2	29 43 57 71 85
胺	$C_nH_{2n+2}N^+$	+3	30 44 58 72 86
醚、醇	$C_nH_{2n+1}O^+$	+4	31 45 59 73 87
酸、酯	$C_nH_{2n-1}O_2^+$ *	+4*	45 59 73 87
硫醇、硫化物	$C_nH_{2n+1}S^+$	+5	83 ^③ 47 61 75 89
氯代烷基	$C_nH_{2n}Cl^+$	-6	35 49 63 77 91
腈	$C_nH_{2n-3}N^+$ **	-1	40 54 68 82 96
烯基、环烷基	$C_nH_{2n-1}^{+**}$	0	27 41 55 69 83 97
烯烃、环烯烃			
烷基-Y ^④	$C_nH_{2n}^{+***}$	+1	28 42 56 70 84 98
芳烃	C_nH_{2n}	-2到-8	38 39 50~52 63~65 75~78 ^⑤

① 与一个饱和脂肪族子结构相连。

② Δ =质量-14n+1(Droney 1976)。

③ H_2S^+ 离子。

④ 其中HY是一个电离能高的分子。

⑤ 在特定的谱图中所有这些峰可能都很弱, 附近有时还有其他峰。

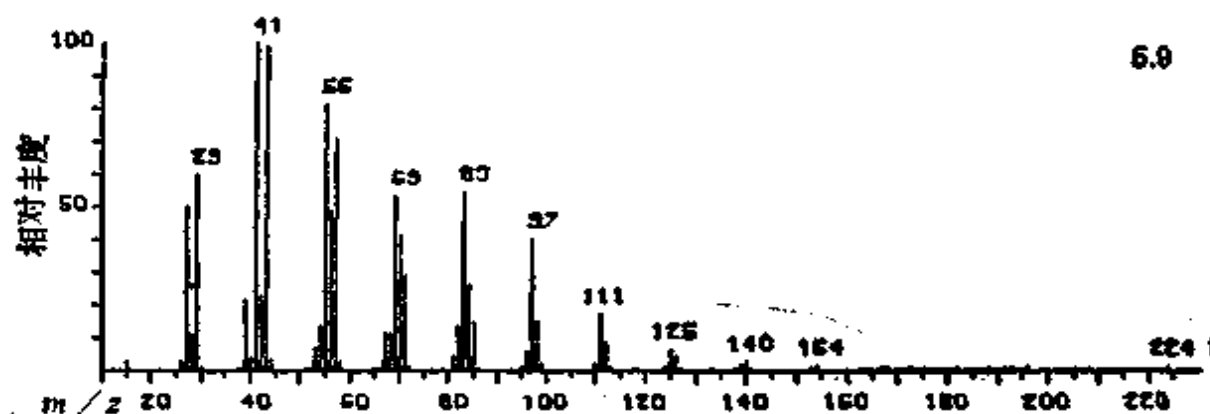
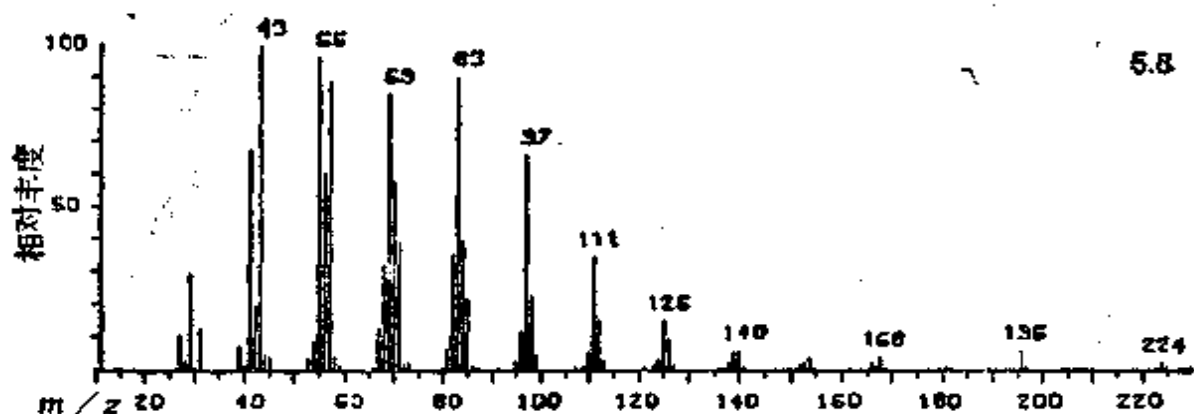
* 原文误为: $C_nH_{2n-1}O$, +3——译注。

** 原文误为: $C_nH_{2n-1}^{+}$ ——译注。

*** 原文误为: $C_nH_{2n}^{+}$ ——译注。

最重要的。烷烃的质谱(图3-B和3-C, 未知物谱5.4~5.6)包含 $C_nH_{2n-1}^+$ 和 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子系列。显然, 不应把 $C_nH_{2n-1}^+$ 离子系列当作一个烯基或环烷基存在的标志(表5-1)。这两个离子系列也出现在1-十二烯的质谱图中。然而, 此处的 $C_nH_{2n-1}^+$ 离子系列比 $C_nH_{2n+1}^+$ 更重要, 因为前者一直延伸到较后者高得多的质量数。应该特别注意, 在这张谱图中 OE^+ 离子系列 $C_nH_{2n}^+$ 也十分重要。

未知物谱5.8和5.9十分相似, 两者都有已知为 $C_{15}H_{32}^+$ 的 m/z 224 峰。然而, 其中只有一张谱图含有一个重要的离子系列(应该特别指出, 最好从低质量端开始寻找)。它们可能是哪一种类型分子?



间隔CH和C的离子系列 氢/碳之比，远小于2的化合物不会产生一个间隔 CH_2 的重要离子系列（见未知物谱5.1、萘， C_{10}H_8 ）。这类化合物的低质量离子仍然是一个特征的系列。例如，芳烃就有一个重要系列，即 m/z 38~39、50~52、63~65和75~78 ($\text{C}_n\text{H}_{0.5n} \sim \text{C}_n\text{H}_n$)。含氧和氮原子的杂环化合物以及在芳香环邻近有这些原子的化合物，由于CH被N或 CH_2 被O所取代，除在上述的 m/z 值上有峰外，还在 m/z 40、53、66和79上有附加峰（附录一表A-6的“高”芳香系列）。尽管芳香系列峰的丰度常常很低，可是它所具有的独特质量数（表5-1），通常使它十分容易被辨认。要特别指出，与未知物谱5.7相比，未知物谱5.8和5.9中没有芳香系列。把图3-B~3-Y当作未知物谱，读者能否用这个系列推断哪一张谱图含有芳香基团。

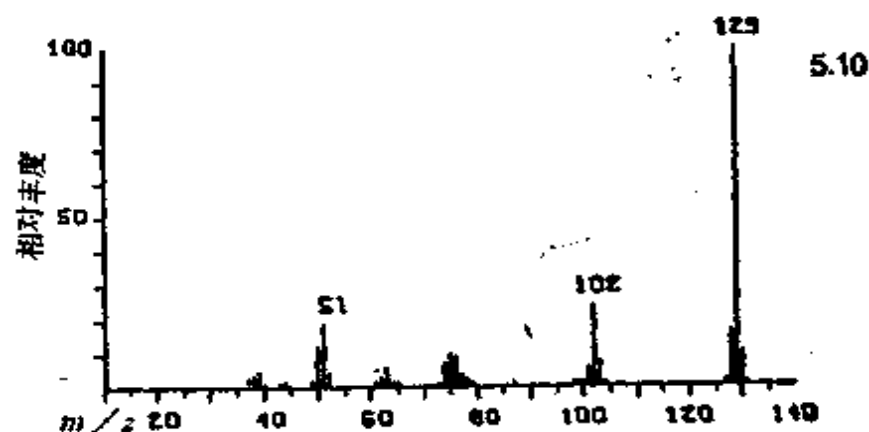
如图3-W和3-X所示，氢原子被卤原子X所取代，改变了同系离

子系列，使其间隔变为 CHX 或 CX_2 ，从而引起谱图概貌的明显变化。此外，电负性卤原子比氢原子容易丢失，所以也出现质量间隔 X 和 HX 的离子。氯和溴，由于“同位素簇离子”的存在，很容易被鉴别。氟和碘只有一个天然同位素—— ^{19}F 和 ^{127}I ，但是根据由它们造成的不寻常的质量差，这些离子通常也能被识别。

在解释未知物谱 5.10 和 5.11 时，要特别注意谱图的概貌和它们的离子系列。

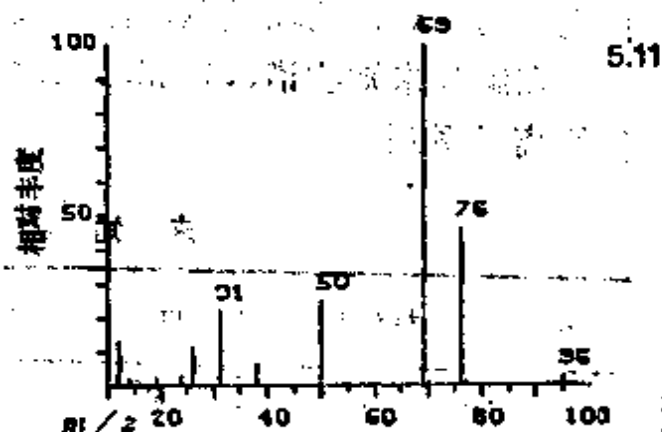
未知物谱 5.10

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
38	3.7	62	3.2	88	0.3
39	4.8	63	5.8	98	1.2
40	0.6	64	1.5	99	0.9
43	0.4	64.5	3.9	100	0.9
44	1.6	65	0.8	101	5.6
49	2.0	74	7.1	102	24.
49.5	0.6	75	9.9	103	7.6
50	1.2	76	9.0	104	0.6
50.5	0.4	77	3.8	127	1.8
51	19.	78	2.5	128	16.
51.5	1.0	79	0.5	129	100.
52	4.2	81	0.4	130	10.
53	0.4	87	0.9	131	0.5



未知物谱 5.11

m/z	相对丰度
12	13.
14	2.1
19	2.0
24	2.7
26	11.
31	22.
32	0.3
38	6.2
50	25.
61	0.3
69	100.
70	1.1
76	46.
77	1.2
95	2.4



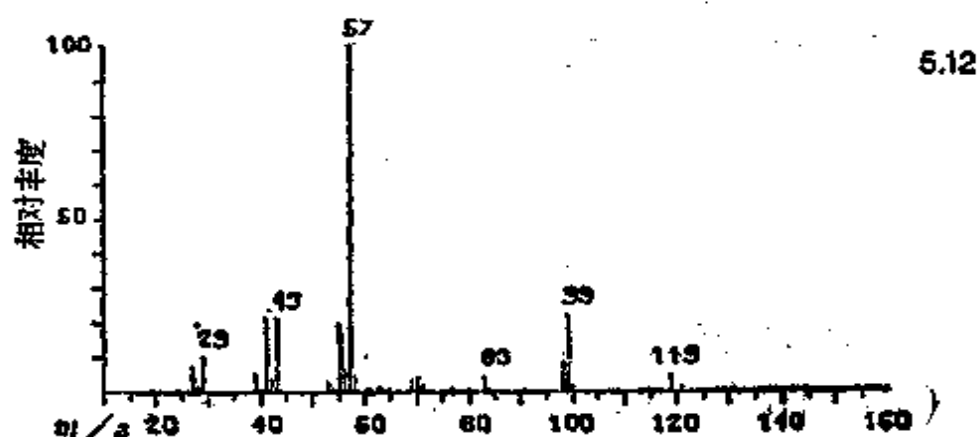
5-3 小的中性丢失

在一张谱图中, 最容易得到明确解释的信息恐怕就是高质量数离子形成时失去的中性碎片, 尤其是直接由分子离子失去的中性碎片。例如, $(M-1)^+$ 、 $(M-15)^+$ 、 $(M-18)^+$ 和 $(M-20)^+$ 等重要离子, 几乎总是表示从分子离子分别丢失 H 、 CH_3 、 H_2O 和 HF 。在这样大的初级离子形成过程中, 随机重排的几率非常之低, 因而

是由分子离子失去 C_2H_5 而形成的。这样的小中性丢失表明了分子的某种结构。读者能否从未知物谱5.12中找出两个重要离子系列？

未知物谱 5.12

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	7.0	55	19.	84	0.8
28	1.5	56	6.5	91	0.3
29	10.	57	100.	93	0.2
30	0.2	58	4.4	98	8.4
36	0.4	63	1.1	99	22.
39	5.4	65	0.4	100	1.6
40	0.7	69	3.3	105	0.3
41	21.	70	3.9	112	0.2
42	3.6	71	1.7	119	4.7($Al - C_2H_5$) ⁺
43	21.	77	1.0	120	0.3
44	0.7	79	0.3	121	1.5
49	0.2	83	4.2	143	0.1



5-4 特征离子

从一个较大的离子推导结构信息是比较困难的，因为这种离子在理论上可能的组成很多。尽管如此，但在许多特殊的质量数（尤其是代表一定元素组成的质量数）上，仍只有少数具有特征结构的基团，才能在质谱图上产生这些峰。这类特征离子特别有助于判断

分子的可能碎片。读者一定已经熟悉其中一些特征离子,如胺的 m/z 30, 苯基的 m/z 77和苯酰基的 m/z 105 (未知物谱 5.3)。若图5-C是未知物谱, 则有经验的质谱工作者根据 m/z 149上的基峰会立即猜测到是邻苯二甲酸酯。在包含29000种不同化合物的数据库 (Stenhagen et al., 1974)中, 具有 m/z 149 基峰的谱图一半以上是邻苯二甲酸酯类。邻苯二甲酸酯是质谱中普遍存在的杂质, 因为它们色谱柱的填料和管、螺帽衬垫, 垫圈等塑料制品增塑剂的常用组分。

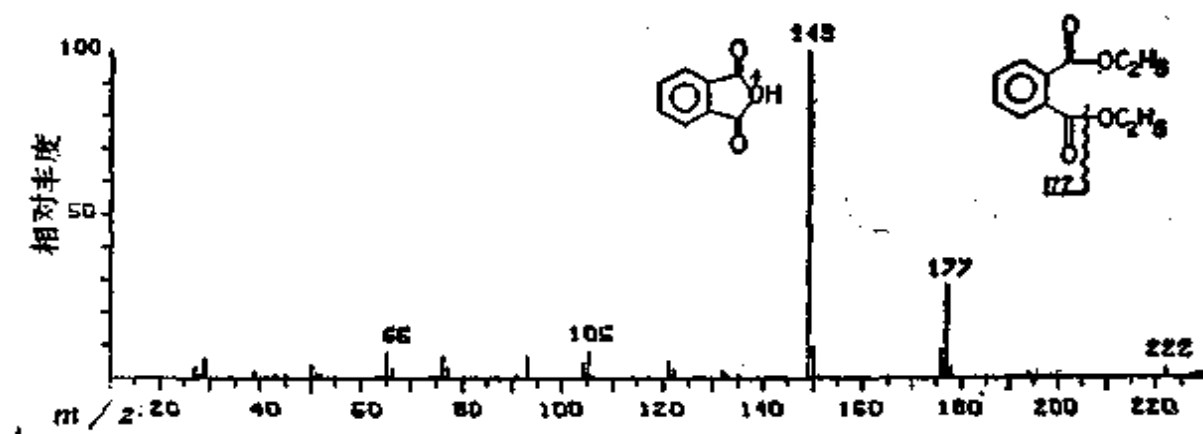


图 5-C 邻苯二甲酸二乙酯质谱

因此, 谱图解释的下一步就是要指出所有重要峰所代表的可能的结构含意。当存在一个以上的可能解释时, 一定要把它们全部记下来。以后, 如果谱图中的其他证据排除了其中的某些可能性, 则剩下的可能性将变得更有意义。在附录一表 A-6 中, 把偶电子离子的可能结构作为离子系列的一部分列出。附录一表 A-7 列出常见的奇电子离子碎片。《Mass Spectral Correlations》(McLafferty and Venkataraghavan 1981) 指出了—一个峰可能代表的组成和结构, 《Eight-Peak Index of Mass Spectra》(质谱数据中心——MSDC, 1970) 提供了按化合物谱图中最强峰、次强峰等的 m/z 值排列的化合物一览表。

5-5 最可能结构的确定

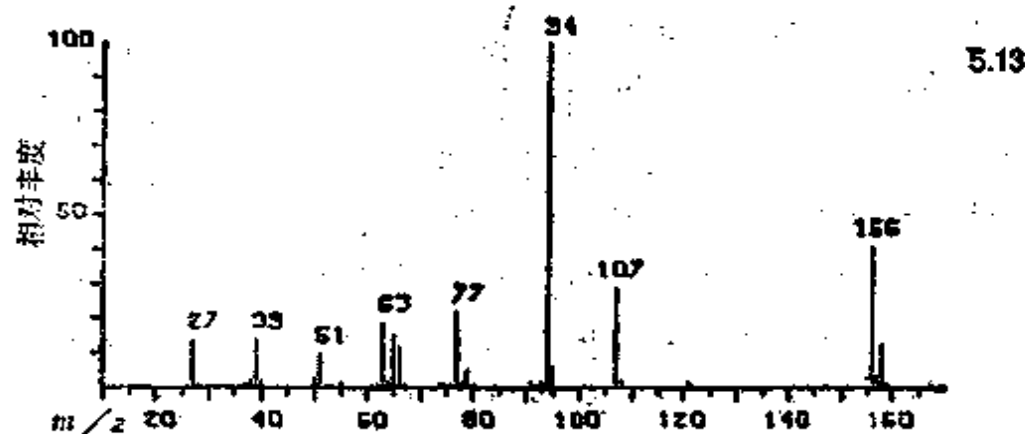
为了推导最符合逻辑的结构，现在必须使用上述的全部信息和假设。要总结出一个从这些材料推导结构的通用方法是很困难的，因为每种情况都与具体的谱图和可获得的其他信息有关。虽然在寻找最符合逻辑的、有效的方法时，实践和经验是极其宝贵的，但是讲一下有关这个方法的某些要点，也许还是有帮助的。

用大多数光谱方法推导一个分子结构的过程，包括假设一个具体结构，预测它的谱图，而后将它与未知谱比较。“标准解释步骤”（附录二）前八步的主要目的是要提出可能的结构供进一步检验。因此，在这一阶段，读者应该复查通过这些步骤获得的信息、假设及它们所暗示的可能分子结构。在对其中每一结构进行严格检验之前，尽管在谱图中常有足够的信息可用以迅速地缩小可能结构的范围，但是仍应努力把所有可能的结构列出。即使排除了其他结构，只剩下一个可能的分子结构，也并不意味着这个结构就是正确的，除非能找到该化合物的参考谱。

只要可能，就应该把已确定的所有可能结构的参考谱拿来进

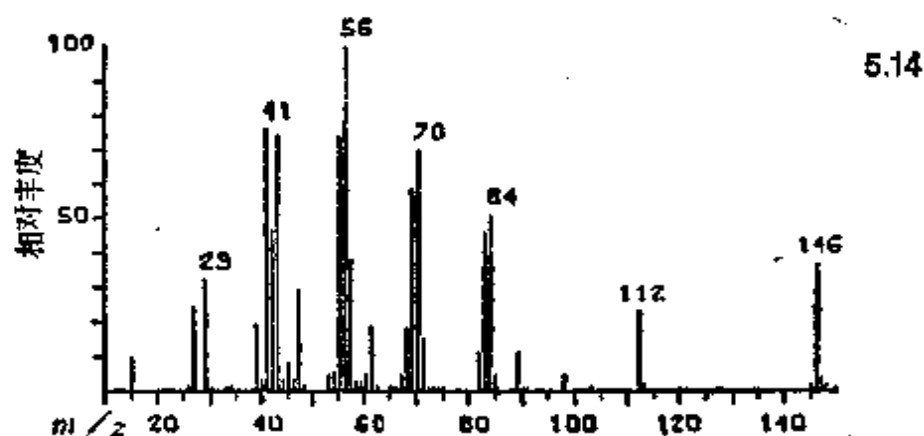
未知物谱 5.13

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	14.	64	2.0	92	0.5
28	1.1	65	15.	93	1.6
38	2.2	66	12.	94	100.
39	14.	67	0.7	95	6.6
40	2.1	74	0.9	96	0.4
41	0.3	75	0.6	107	29.
50	3.0	76	0.6	108	2.2
51	10.	77	22.	121	1.6
52	0.9	78	1.8	156	41.
63	0.5	79	5.0	157	3.7
55	1.5	80	0.5	158	13.
63	19.	91	1.5	159	1.2



未知物谱 5.14

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	9.2	54	5.7	82	11.
26	1.3	55	74.	83	46.
27	24.	56	100.	84	51.
28	6.1	57	38.	85	4.9
29	32.	58	2.9	87	1.0
30	0.8	59	3.0	88	0.7
33	0.4	60	4.9	89	11.
34	1.1	61	18.	90	0.6
39	19.	62	1.6	91	0.5
40	4.0	63	0.9	97	4.3
41	76.	67	4.0	98	0.3
42	47.	68	18.	103	0.9
43	74.	69	59.	112	23.
44	3.3	70	70.	113	2.0
45	8.2	71	15.	145	1.7
46	3.6	72	0.8	146	37.
47	29.	73	0.9	147	3.7
48	1.6	74	0.6	148	1.8
53	4.7	75	1.1		



比较。在《Registry of Mass Spectral Data》(Stenhagen et al. 1974) 中收集了19000种不同化合物的棒图。《EPA/NIH Mass Spectral Data Base》(Heller and Milne 1978)收集了25600种不同化合物的棒图，并标出了它们的化学结构式。假如没有参考谱，应试用第四和七章的规则和第八章的谱图与分子结构关系，预测未知物谱。特殊技术将在第六章中讨论。

读者可根据“标准解释步骤”试给未知物谱 5.13 和 5.14 确定结构。

第六章 辅助技术

常规的质谱图所提供的结构信息是有局限性的，应用一些特殊的质谱技术可以部分地弥补这种局限性。虽然详细地叙述这些技术已超出了本书的范围，但是读者对这些技术所能解决的问题必须有基本的了解。

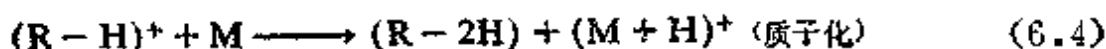
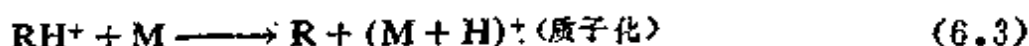
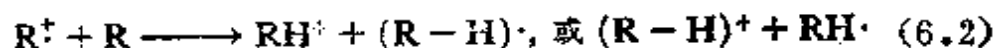
6-1 可供选择的电离方法

低能电子 降低轰击电子的能量也就降低了分子离子的平均内能（但不是最低内能）。为了推断化合物的结构，除了有一张常规质谱图外，再取得一张低电子能量（大约15eV）质谱图，有时是很有益处的，因为在低电子能量的条件下不会发生高能反应，而后者所产生的二级反应产物离子，往往不能反映分子的原来结构（虽然该离子也能提供“离子系列”的信息；5-2节）。然而，降低低电子能量能增加一级重排反应的几率，这和亚稳离子分解时这类反应的增加是一样的（6-4节）。然而，降低电子能量虽然可以提高分子离子的相对丰度，但是由于所有离子的绝对丰度低了，因此在低电子能量条件下检出分子离子就更难了（只有当分子离子被高分子量的杂质的碎片离子所掩蔽时，降低电子能量才有助于识别分子离子）。

化学电离 (CI) 除了电子电离技术之外，其他最常用的电离技术或许就是CI (Munson and Field 1966; Field 1968, 1972; Richter and Schwartz 1978; Arsenault 1980)。在CI条件下样品分子与“反应气”离子在高压（~100Pa）离子源中发生离子-分子反应。通常由样品分子得到或失去1个氢而形成高丰度的离子。这些偶电子离子一般具有较低的内能。因此用EI得不到分子离子的化合物，大多数（虽然不是全部）在CI条件下可以产生能

指明分子量的离子。甚至在EI条件下,较高的样品压力也会引起和CI相类似的离子-分子反应,这些反应对于测定分子量是有用处的 (McLafferty 1957)。

为了实现化学电离,引入离子源的反应气RH的浓度要比样品浓度大得多 (约 $10^4:1$),这些反应气被电子轰击所电离 (通常是比EI更为剧烈的条件,例如500V)或者放电将其电离 (Hunt 1975)。反应气分子离子 R^+ 能进一步与其他反应气体分子反应而生成活泼的离子,然后这些离子再与样品分子M反应:



虽然可能发生各种各样的电离反应,但是最普遍的反应是质子化反应 (6.3和6.4)、失去氢负离子的反应 (6.5) 和电荷交换反应 (6.6)。质子亲合能高于反应气的样品分子容易发生质子化反应;质子亲合能较低的分子,例如链烷,通常容易发生失去氢负离子反应;使用高电离电位的反应气,例如氦气,容易发生电荷交换反应。这些偶电子离子 (由6.3至6.5反应所生成) 和奇电子离子 (由6.6反应所生成) 的碎裂一般服从第四和第八章所陈述的机理 并与离子的内能有关,这些内能取决于离子-分子反应时的放热量,离子源温度和压力以及其他的仪器因素。因此,CI质谱图除了能提供分子量信息之外,还可以提供结构信息。

场电离 (FI) 若在MS的离子入口狭缝与“场发射体”之间加高电压 (约10kV),则在发射体上能产生高达 $1V/\text{\AA}$ 的电场 (Beckey 1977; Schulten 1979)。一般采用长满微针的细丝或

剃刀片的刀口作场发射体。在这样高的电场下，一个电子能够通过隧道效应从一个分子中逸出。这一过程需要的能量少于通常的电子电离所需的能量，因而可以得到丰度较高的低内能分子离子。有些化合物，其常规的EI质谱图没有明显的 M^+ 峰，但在其FI质谱图中可以观察到 M^+ 峰。在场发射体表面或其邻近也可能发生离子-分子反应。一般来说，在测量挥发性分子的分子量时，CI比FI更为常用；FI最有效的应用方式是低挥发性样品的“场解吸(FD)”(6-2节)。

离子回旋共振(ICR) 一个低动能的离子在磁场中作回旋运动其频率依赖于离子的质量。在ICR质谱计中通常测量RF^①能的吸收和其频率的函数关系，从而构成质谱图。在这种仪器中，离子的寿命较长(ms)，因此在较低的压力下(约 10^{-2} Pa)仍有较高的离子-分子反应截面，而且双共振的特点使它有可能鉴定这些反应的反应物和产物。这种技术对于与离子能量学有关的测量，如质子亲和能以及气相-离子活性的研究特别有用。

负离子 对于某些特殊的电负性化合物，虽然其EI负离子质谱图能够提供有用的结构信息(Fales 1971; Bowie and Janposri 1976; Jennings 1979b; Dillard 1980)，但一般来说用EI产生负离子，灵敏度是很低的。然而，对于许多电负性化合物，CI方法(Hunt et al. 1976)能够达到比任何化合物的EI-MS更低的检出极限。这些离子的碎裂，特别是用CA引起的碎裂(6-3节; Bowie 1973; Bursey et al. 1979)，可以提供分子的结构信息。

6-2 低挥发性样品

常用的直接进样杆进样方式，要求样品必须具有足够的蒸气压和热稳定性，以便在离子源中汽化。这就大大地限制了质谱在一些重要的样品，例如生物大分子，工业聚合物和石油残渣上的应用。通过近几年积极的研究已经找到了一些有希望的方法，例如电雾化

① “射频”的缩写——译注。

(Dole et al. 1971; Friedman 1979), 快速加热 (Gaffney, Pierce and Friedman 1977), 铜-252等离子体解吸 (Macfarlane and Torgerson 1976; Macfarlane 1980), 激光直接电离 (Posthumus et al. 1978), 离子轰击 (Benninghoven and Sichtermann 1978), 和稀溶液液滴的瞬时汽化 (Lory and McLafferty 1980) 这里将介绍两种较常用的、较可靠的技术, 即直接电离和场解吸。

直接电离 把固体样品暴露于CI离子源的等离子体中, 可以降低对样品挥发性的要求 (Baldwin and McLafferty 1973a)。这种“直接化学电离”特别适用于把稀溶液直接引入离子源中并用溶剂作为CI的反应气 (见下面LC/MS)。在CI的等离子体中, 通电加热涂于丝上的样品薄层可以实现“解吸化学电离” (Hunt et al. 1978)。用直接“在束”电子轰击也能够使低挥发性样品电离 (Dell et al. 1975)。

场解吸 (FI)发射体是长满了微针的细丝, 其形状如同“瓶刷”; 把低挥发性样品的溶液涂在FI发射体上, 由溶液沉积在发射体表面的样品在强电场下能被电离 (Beckey 1977; Schulten 1979)。虽然FI基本上是一种“软电离”技术, 但是电加热发射体使其温度高于场解吸所需要的最低温度, 因此也能诱发很多的离子碎裂反应。

热裂解 分子量很高的复杂混合物, 如细菌、植物标本、煤、高聚物和污泥等, 它们的热分解产物的质谱图能够给出有用的结构信息 (Meuzelaar et al. 1980)。为了减少二次反应, 样品用量要少 ($10^{-4} \sim 10^{-7}g$)。同时最好选择易于重复的裂解条件, 诸如用射频加热方法把金属丝迅速加热到居里点温度。也可采用激光、火花和其他瞬时加热方法。特别使人感兴趣的是在MS真空室中的居里点热裂解和快速重复多次扫描取得产物质谱图的自动化系统。在每小时分析约30个样品时, 这个系统仍然可以给出高度重现的质谱图, 使它有可能区分不同菌株的细菌。

6-3 准确质量测量 (高分辨)

足够准确地测量离子的质量, 可以准确无误地定出离子的元素 (和同位素) 组成。这个技术常称为高分辨质谱, 因为通常用双聚焦仪器 (图6-A) 来做这种测量 (McDowell 1963)。然而, 如果没有干扰峰 (这种峰需要高分辨率将其分开), 那么具有1000~2000分辨率的单聚焦或四极质谱计也能获得足够准确的质量 (约10ppm)。用离子回旋共振质谱计进行高分辨质量测量是一种有发展前途的技术 (Comisarow 1979; Ledford et al. 1980)。

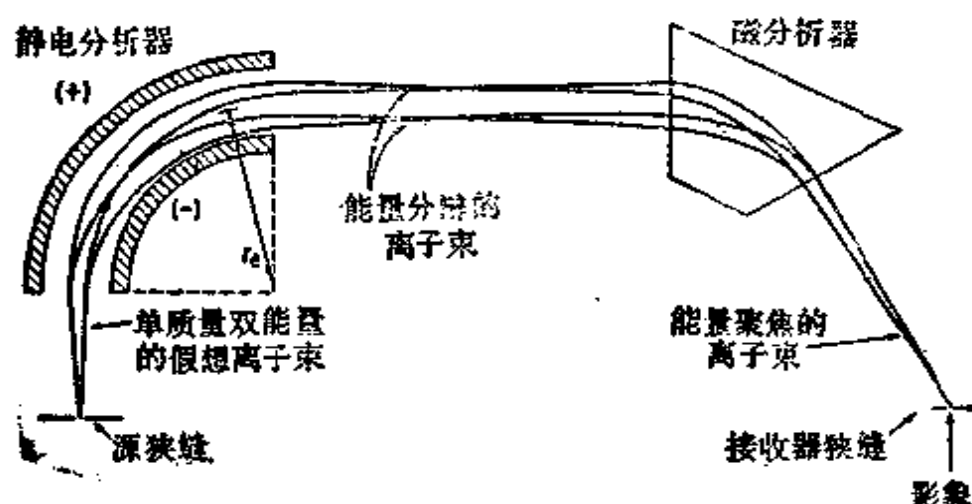


图 6-A Nier-Johnson 双聚焦质谱计

用两组离子轨迹说明对色散离子和离子动能的聚焦作用 (夸大了的图; Ligon 1979)

用这个方法可以确定离子的元素组成, 因为任何一种同位素原子量并不正好是整数。如果我们把作为标准的 ^{12}C 的质量定为 12.00000000 (见附录一表 A-1), 那么下列元素的质量 m 将分别为 $^1\text{H}=1.00782506$ 、 $^{14}\text{N}=14.00307407$ 、 $^{16}\text{O}=15.99491475$ (末位有效数字, 10^{-8} 道尔顿, 相当于 9.3eV 的能量)。每一个同位素都具有唯一的, 特征的“质量亏损”; 离子的质量则包含了总的质量亏损。因此由离子的质量可以鉴定它的同位素和元素组成。例如一个具有

质量为 43.0184 的离子必定是 $C_2H_3O^+$ ；它不可能是 $C_3H_7^+$ ($m=43.0547$)， $C_2H_5N^+$ ($m=43.0421$)， $CH_3N_2^+$ ($m=43.0296$)， $CHNO^+$ ($m=43.0058$) 或 C_2F^+ ($m=42.9984$)。为了区分这些组成，要求测量质量的准确度达到 130 ppm。

元素组成信息的用处随着质量的增加而呈指数形地上升，与此同时对质量测量准确度也有更高的要求。图 6-B 表示分子量为 310 的各种可能的准确质量，它们含有的元素仅限于碳、氢、不多于 3 个氮原子和 4 个氧原子。要注意，对其中许多离子的鉴别要求测量质量的准确度达到 2 ppm，除了最精密的仪器，这个准确度要求已接近于仪器所能达到的极限 (Kilburn et al. 1979)。

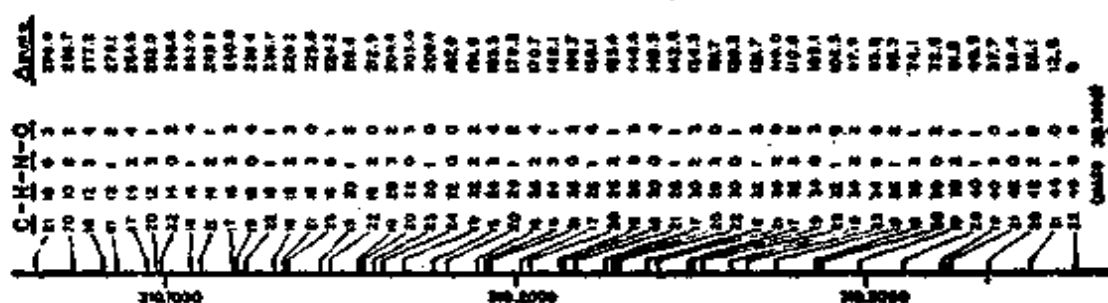


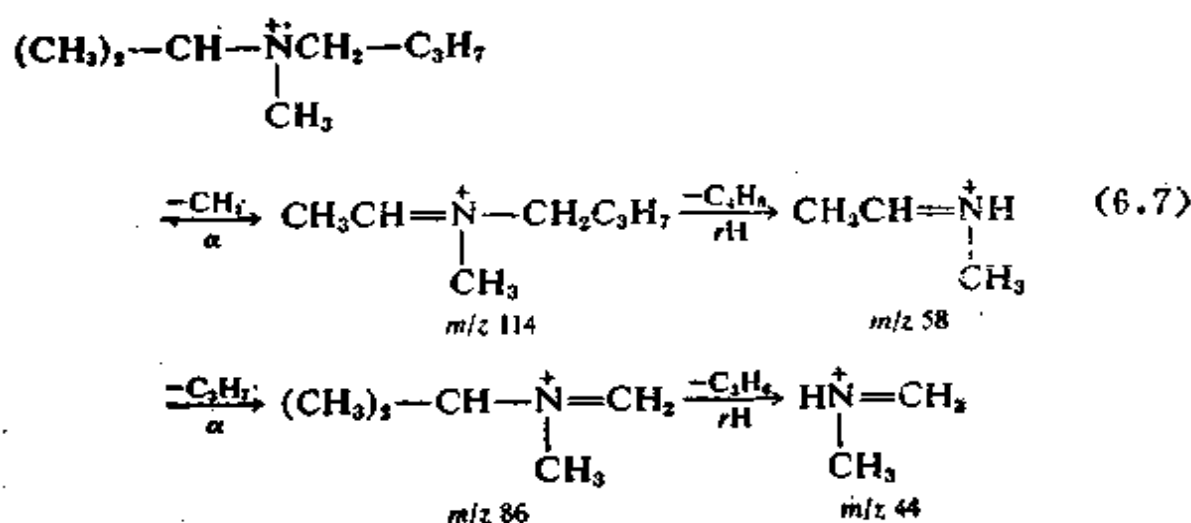
图 6-B m/z 310 的可能离子 (含碳、氢、不多于 3 个氮原子和不多于 4 个氧原子) 的准确质量

用已知组成的离子作为参考峰 (其准确质量是已知的)，比较未知峰和参考峰的焦点位置就可以得到未知峰的精确质量。手动的“峰匹配”能够达到 ppm 级的准确度，但是很花时间 (2~10 min 测量一个峰)。然而用近代的在线计算机，甚至当扫描时间短到 10 s/10 倍质量数时也可以测量丰度为百分之几以上的所有峰的准确质量并计算其元素组成。

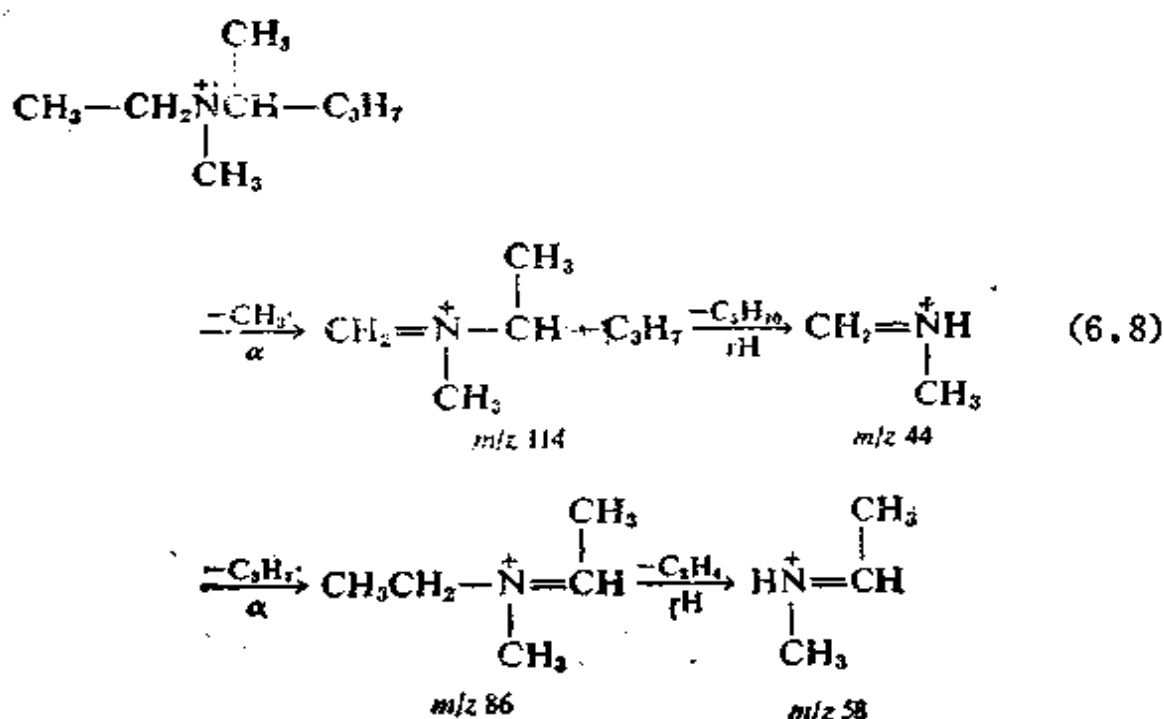
6-4 碰撞活化和亚稳离子谱

“双共振技术”对于许多波谱学方法是很有用处的。在质谱学中也有相似的技术，可用以研究单个碎片离子的再分解，即取得这

些离子的二次质谱图。正如通常的质谱图可以表征分子的结构，这些二级质谱图能够提供关于碎片离子的结构信息。譬如设想有一个分子 A_2B_2C ，若在其质谱图中出现 AB^+ 和 ABC^+ 离子峰，则表明这个分子可能是 $A-B-C-B-A$ 或者是 $A-B-B-C-A$ 。如果没有发生重排，那么只有结构为 $A-B-C-B-A$ 的分子，其碎片离子 ABC^+ 的二级质谱图中才可能出现 AB^+ 。在 N -甲基- N -异丙基- N -正丁胺的质谱图中（图9-R）， α 断裂给出强的 m/z 86和114离子，它们进一步重排和分解分别得到另外两个丰度较高的 m/z 44和58离子（6.7）。如果这是一张未知物的质谱图，那么还应当考虑到未知物可能是 N -甲基- N -乙基- N -2-戊胺，因为它也有这些峰（6.8）。然而，如果在 m/z 114的二次质谱图中观察到 m/z 58，那么就可以排除未知物是后一个化合物的可能性，因为它应该给出 m/z 114 $\rightarrow m/z$ 44。



仪器 观察碎片离子进一步分解的最简单方法是用单聚焦磁质谱计（图1-C）。如果质量为 m_1 的离子在进入磁场之前的无场漂移区中分解而生成质量为 m_2 的离子，那么在质谱图中质量为 m^* 处将出现一个峰， m^* 由 m_1 和 m_2 所确定。如果被离子源加速的是 m_1 离子，而被磁场偏转的是 m_2 离子，那么 $m^* = m_2^2/m_1$ 。这个等式可以用尝试法求解，即尝试性地假定质谱中某个主要的正常峰为 m_1 ，另



一个为 m_2 ，而 m_1 和 m_2 的质量差是合乎逻辑的中性丢失物的质量（附录一表A-5）。注意这个等式可能有一个以上的答案（例如 $m^*=10.0$ 可以由 $m/z 40 \rightarrow 20$ ， $90 \rightarrow 30$ 等所产生）。借助正置或倒置双聚焦质谱计，采用加速电压和静电分析器电压以及磁场的各种组合（Cooks et al. 1973; Boyd and Beynon 1977）可以获得唯一的答案。在通常操作条件下，四极质谱计不能给出离子的二次质谱图，但是串联的四极质谱系统（Yost and Enke 1979）是很有希望的。

分解类型 最有用的二次质谱图是自发分解产生的“亚稳离子”（MI）质谱图（Cooks et al. 1973），和由离子分子碰撞所产生的“碰撞活化”（CA）质谱图（McLafferty 1979; McLafferty et al. 1973a, 1973b; Cooks 1978）。具有适当寿命（约 10^{-5} s）的亚稳离子，会在无场区中分解。例如异丙醇分子离子（质量为60）失去 CH_4 ，产生 $m/z 32.3 (44^2/60)$ 的“亚稳峰”（图6-C）。中心位置在 $m/z 18.7$ 的“平顶形亚稳峰”是由于分解时有大量的动能释放。

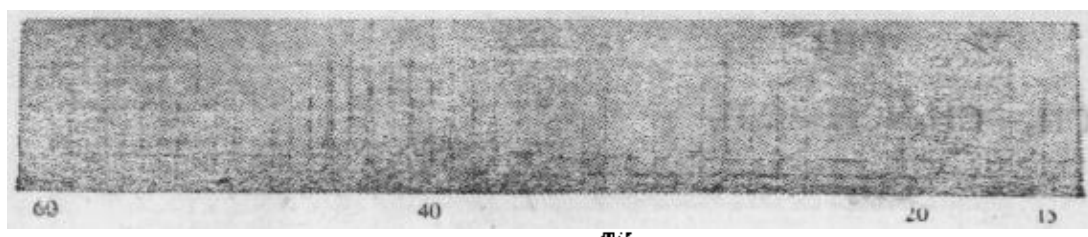


图 6-C 异丙醇的质谱图

未知物谱6.1 根据图6-C中的 m/z 18.7, 8.0 (图中未表示出)和其他亚稳峰指出适当的离子分解反应。再用亚稳离子数据试解释未知物谱4.19。

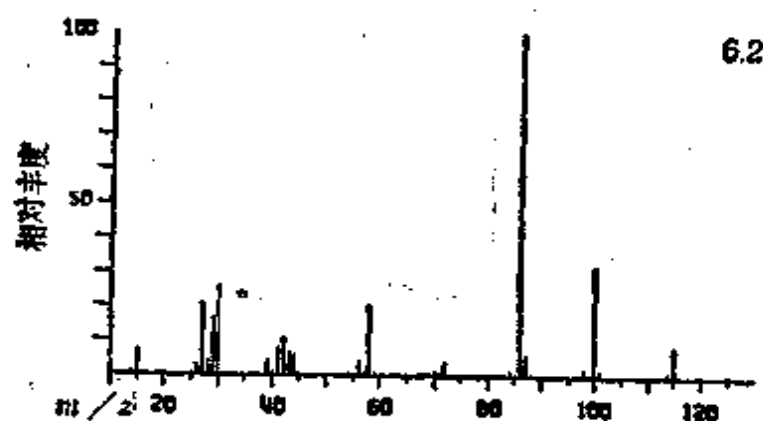
如果在无场区中离子束的通道上有压力为约 10^{-2} Pa的气体,例如氮气,那么就会发生离子与分子的碰撞,离子的部分平动能被转变为范围较宽(0~20eV)的内能,并引起离子在漂移区中分解。因此CA谱不仅和通常的EI质谱图相似,能给出高能反应所产生的峰,也能给出长寿命离子在阈能值分解时所产生的MI谱。CA谱能够由漏气产生(早期抽气较差的仪器中的“Aston”带),例如小心地拧松漂移区的法兰盘并把法兰盘包在一个充满氮气的口袋里就可以产生CA谱。若把差动抽气碰撞室或氮分子束(McLafferty et al. 1980 a)置于离子的聚焦点附近,则效果更好。

CA谱作为离子结构的“指纹” 在相同实验条件下,某个分子,譬如甲苯的常规EI质谱图和样品的来源无关,因此它可以作为一种很有用的指纹来鉴定化合物。同理,某个离子的CA谱实际上是和它的来源及内能无关(对于高能分解而生成的峰,误差为 $\pm 5\%$)。例如由 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$ 和5 α -娠烷-20 β -醇-3-酮(它有一个 CH_3CHOH —侧链)得到的 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ 离子,它们的CA谱在实验误差范围内是相同的,而和 $\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_2^+$ 的CA谱有明显的差别(McLafferty et al. 1973b)。MI谱中峰的丰度以及CA谱中由较低能量过程产生的峰的丰度都受到前体离子内能的影响,因此用CA谱鉴定离子结构时,要把该离子MI谱中出现的峰从它的CA谱中扣去。

未知物谱6.2 利用宽峰所指示的二次分解反应确定唯一可能的异构体。

未知物谱 6.2

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15.5	宽峰	70	1.2
30	25	71	1.1
31	0.4	72	3.6
33.6	宽峰	84	1.1
39.1	宽峰	85	0.5
41	8.2	86	100.
42	10.	87	5.9
43	7.3	98	1.3
44	5.7	100	32.
56	4.2	101	2.2
57	1.3	114	1.4
58	19.	115	8.3
59	0.7	116	0.6



6-5 混合物分析

一个混合物的质谱图应该是各组分在相同的实验条件下按相同的量所得到的质谱图的线性叠加。因此如果能够从一张未知物的混合物质谱中正确地识别其中一个组分，减去该组分的参考谱图(“谱图扣除”)，而后继续解释剩余的质谱图。

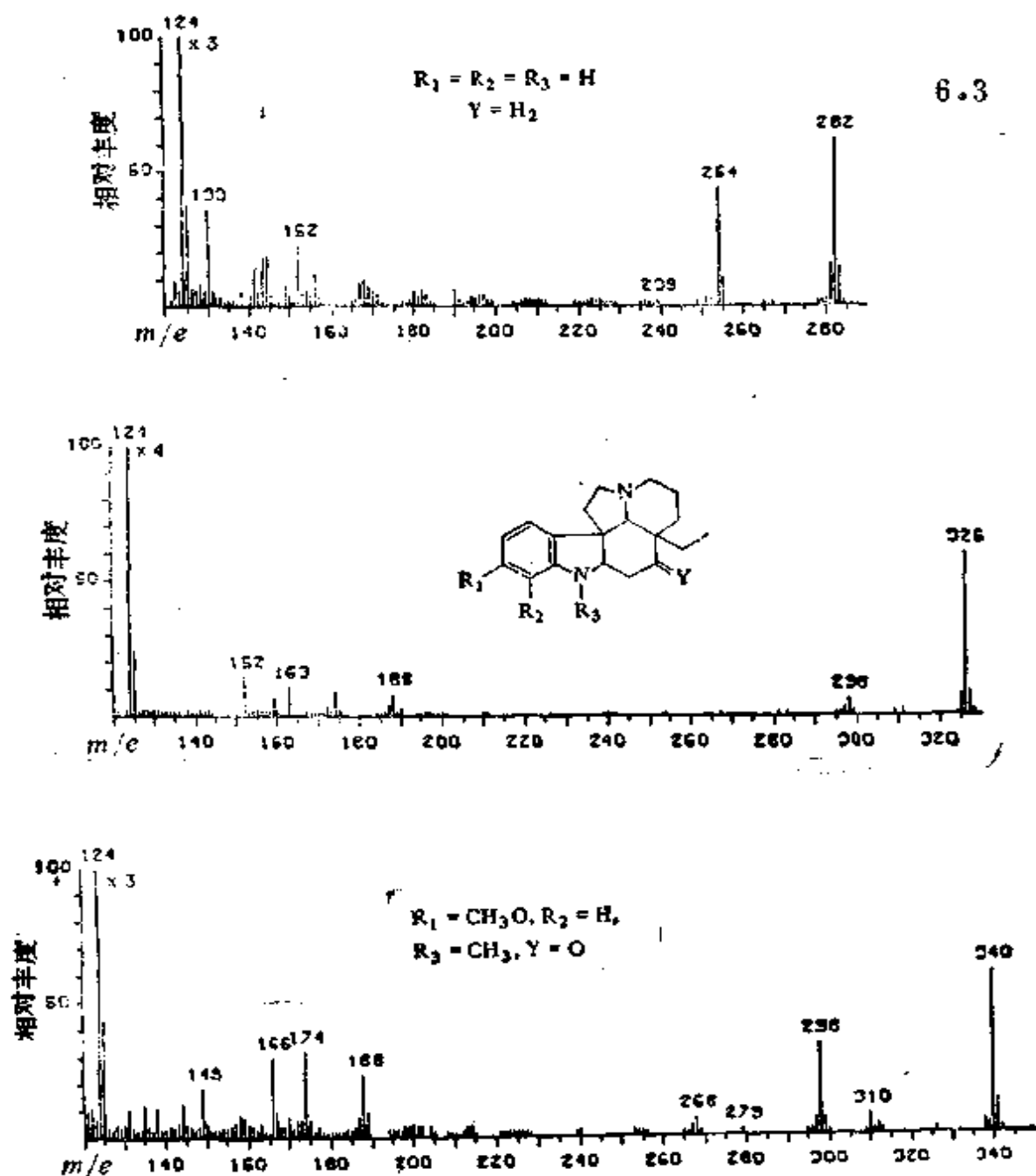
在大约1940~1960年期间（在出现气相色谱之前），分析用质谱计的一个主要应用是常规定量分析轻碳氢化合物的混合物和其他常见气体的混合物。由于丰度的重现性能达到 $\pm 0.5\%$ ，这个方.可用于20个组分以上的混合物的常规分析。最近定量质谱又重新引起人们的极大兴趣（Millard 1978）。

分离-鉴定系统 对于分析复杂的混合物，例如人的体液、植物的提取物、工业过程和法庭科学的样品等，气相色谱与质谱联用仪（GC/MS）已被证明是非常有用的。用一个在线计算机可以快速取得并贮存GC流出物的有用质谱图，其速度达到每秒一张图。不适合于用GC分离的混合物，可以用高效液相色谱（LC）分离，LC/MS联用是特别有价值的，因为对蒸气压的要求，MS不象GC那么苛刻（Dawkins and McLafferty 1978; Arpino and Guiochon 1979）。MS/MS（McLafferty 1980a）是另一个分离-鉴定系统，最近已有许多关于它的各种独特应用的报道。由混合物各个组分生成的离子被质量分析器所分离，然后用二次质谱（CA或MI）鉴定各个组分。目前用MS/MS鉴定未知混合物的组分尚有很大困难，因为很难找到适合于所有组分的“软电离”条件，并且目前还只有很少的CA和MI参考谱图可供使用。然而MS/MS在分析复杂混合物中某个（或某些）特定组分时，往往有其独特的优点，因为可以采用对该组分最佳的电离条件（高能或低能EI，CI，FI/FD，负离子或双电荷离子），并且可以用已知的混合物取得校正谱图。与GC或LC相比较，在常规或连续分析时，MS分离的优点是瞬时分离。

6-6 位移技术

在一个大的分子，例如生物碱，中增加一个小官能团会引起谱图的改变，在许多情况下，这种改变仅仅表现为含有此官能团的碎片离子的质量增加。而这些离子的相对强度没有很大的变化。一个明显的例子是同位素取代：对于氘标记的化合物，每个离子的质量将随着它含有的氘原子数目而增加，每含有1个氘原子，离子的质

量就增加1，但是同位素效应对离子相对丰度的影响一般是很小的。在不活泼位置上（例如一个环，尤其是一个芳香环）的1个氢被1个具有弱影响的基团（例如甲基、甲氧基或氯）所取代，给出的离子丰度往往和原来谱图中对应离子的丰度相似。用这个方法可以揭示一个分子中取代基的性质和位置；Biemann(1962)把它称为“位移技术”，并证实了它对于研究吲哚碱的结构有很大用处。

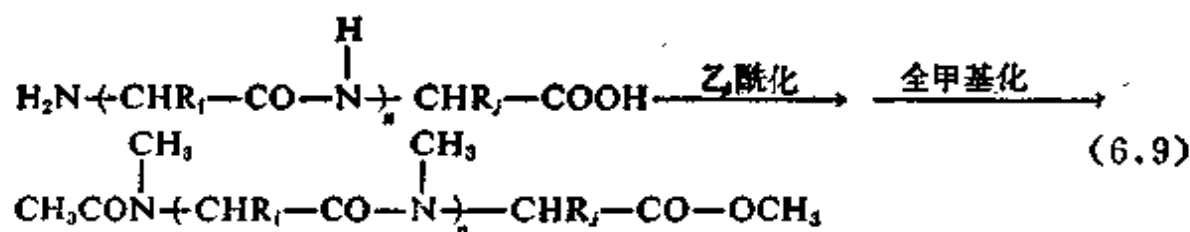


这些稳定的环状结构包含了对分解有巨大影响的官能团，因而减小了分子中取代基对谱图的影响。如果分子中仅含有弱影响的基团，例如萜类或甾醇类分子，那么这个方法是不适用的。

未知物谱6.3 比较未知的吡啶碱（中间谱图）和两个结构为已知的吡啶碱谱图。未知物中含有哪些官能团？它们最可能位于分子骨架上的什么位置？

6-7 化 学 衍 生

用化学方法把一个化合物转变为一个适当的衍生物可以提高化合物的蒸气压或者使其质谱图易于解释，从而使质谱数据得到改善。能够降低分子中离子性基团极性的衍生，一般可以提高该化合物的蒸气压。例如，对于分子量较高的低聚肽（含有10个氨基酸），可以先将其末端氨基乙酰化，然后再把羧基和酰胺基全甲基化（式6.9），这样就可以使它具有足够的挥发性。为了提高样品的挥发性，三甲基硅烷化大概是使用得最广泛的技术。此外把醇转变为三甲基硅醚，对于离子的碎裂还可以产生有益的影响（例如得到强的 $(M-15)^+$ 峰，由它可以知道分子量）。1,2-二醇和丙酮缩合生成丙酮化物是更为有用的挥发性衍生物。



引入一个对离子碎裂途径起主导作用的官能团（例如氨基，乙二醇缩酮）将引起质谱图的重大变化。例如用这个方法可以促使甾族化合物分子某一部分碎裂，而在原来的质谱图中几乎没有关于这部分结构的信息（9-6节）。

从衍生化产物的质谱图可以知道分子在衍生化前后的变化，因此衍生化可以作为未知物分子的某些特定结构特征的化学检验方

法。例如，从氘交换后的产物质谱图中能够容易地计算出分子中能烯醇化的氢原子的数目；交换并不需要很完全，因为需要加以观测的只是具有最大氘原子数的产物质量（不是相对强度）。用 CI 电离作这种交换特别方便，例如用 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 或 NH_3/ND_3 作为电离反应气进行氘交换 (Hunt et al. 1972; Lin and Smith 1979)。

第七章 单分子离子分解反应理论

为了能够充分了解质谱在阐明化合物结构中所起的作用，特别是了解它的局限性，人们必须熟悉一些有关离子的单分子分解的基本理论。7-1 和 7-2 节 适于作讲授谱图解释基本技巧的入门课程。

(更为详尽的有关知识请参阅 Lifshitz 1977 and Levensen 1978)

7-1 能量沉积和速率函数, $P(E)$ 和 $k(E)$

样品分子被 70eV 电子电离后，产生的分子离子具有范围很宽的内能值（0 到 20eV 以上），平均值为几个电子伏特（1eV = 23kcal = 96.5kJ）。在 Wahrhaftig 图（图7-A）的上半部分，这种能量的分布是用几率函数 $P(E)$ 来描述的。这个范围的能量分布与在凝聚相反应中常见的 <1eV 的热能分布有显著的不同。最初形成的 M^+ 离子包括由“冷”到“红热”的离子；因此毫不奇怪，它们会表现出各种各样的分解行为。

在质谱的一般操作条件下，形成的气相离子只能发生单分子反应。由于没有碰撞，引起离子分解或异构化的能量完全是从最初的电离过程中获得的（加上它的前体分子原来就有的少量热能）。任何一种分解或异构化反应的几率都能用速率常数 k 来表达。显然它一定是随其前体离子的内能 E 而变化的。图7-A（下半部分）给出了设想的函数 $k(E)$ ，它表明了 $\lg k$ 随 E 的变化。从中可以看出，具有最低内能值的那些离子不会有明显的分解速率，故将以 M^+ 的形式出现在谱图上。若离子在离子源中发生分解（寿命大约为 10^{-5} s 或更短），则其速率常数必然大约为 10^6s^{-1} 或更高。这样，在代表反应 $M^+ \rightarrow AD^+$ 的曲线上，由 $\lg k = 6$ 确定了为生成 AD^+ ， M^+ 必须具有的最低内能，这一能量略高于反应临界能 $E_0(AD^+)$ 。用反应临界能这一术语要比用“活化能”更为可取，它定义为 M^+ 的零点能与反

应 $M^+ \rightarrow AD^+$ 中活化复合物的零点能的差值 (Robinson and Holbrook 1972; Maccoll 1980)。当 M^+ 的能量较高时, $k(M^+ \rightarrow AB^+)$ 变得比 $k(M^+ \rightarrow AD^+)$ 还要大, 因此有利于 AB^+ 的形成 (亚稳离子 m^+ 的分解将在以后讨论)。

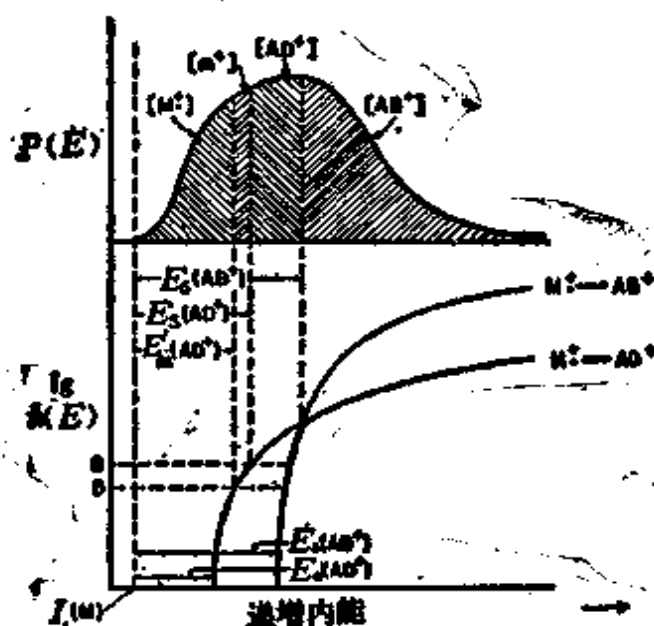


图 7-A Wahrrhaftig图: $ABCD^+$ 的单分子离子分解时 $P(E)$ 和 $k(E)$ 的关系

各符号定义见正文 (Wahrrhaftig 1962)

离子的实际丰度由 $P(E)$ 和 $k(E)$ 二者所决定。未解离的 M^+ 离子的相对比例, 取决于离子源内分解所需要的最低能量, 以及具有低于这一内能值的 M^+ 离子所占的相对比例。图 7-A 中的垂直虚线表示出了这些关系, $P(E)$ 曲线的阴影部分代表生成的离子的相对比例。当降低电离电子的能量时, 具有较高能量的 M^+ 离子数目比具有较低能量的 M^+ 离子数目减少得更多 (注意所有离子都减少了), 这样未分解的 M^+ 离子的相对比例就增加了。

此处应注意, $P(E)$ 曲线的阴影部分表示 AD^+ 和 AB^+ 的初始丰度。那些具有足够内能的离子还会继续分解, 得到的产物离子 (以及未分解的 AD^+ 和 AB^+) 的丰度则将取决于 AD^+ 和 AB^+ 的 $P(E)$ 及 $k(E)$ 函数。

7-2 热力学效应与动力学效应

在图 7-A 的假想体系中, $[AB^+] > [AD^+]$ 表明了单分子分解的另一个重要方面, 即具有最低临界能的反应并不一定能产生丰度最高的离子。在凝聚相的合成反应中也可以看到类似的情况, 用升高反应温度的方法, 通过“动力学控制”可提高预期产物的产率。在图 7-A 中, 反应 $ABCD^+ \rightarrow AD^+$ 的焓较为有利, 而 $ABCD^+ \rightarrow AB^+$ 的熵较为有利。这种情形可以从图 7-B 中的过渡态得到合理的解释。在经重排生成 AD^+ 的反应中, 两个新键的生成补偿了 $A-B$ 和 $C-D$ 两个键断裂所需要的能量。而在生成 AB^+ 的反应中, 由于需要断开 $B-C$ 键, 反应的临界能较高。然而, 生成 AD^+ 所要求的空间条件要比生成 AB^+ 苛刻得多, 在描述这种过渡态时, 常用到两个术语, 即“紧密”和“疏松”活化复合物。对于具有较高能量的 $ABCD^+$ 离子来说, 一旦在 $B-C$ 键上积累了足够的能量, 它马上就会离解。而在生成 AD^+ 的反应中, 则必须在满足能量要求的同时 A 和 D 处于成键距离之内。在 $ABCD^+$ 的所有可能的构象中, 只有很少一部分能满足这个要求。

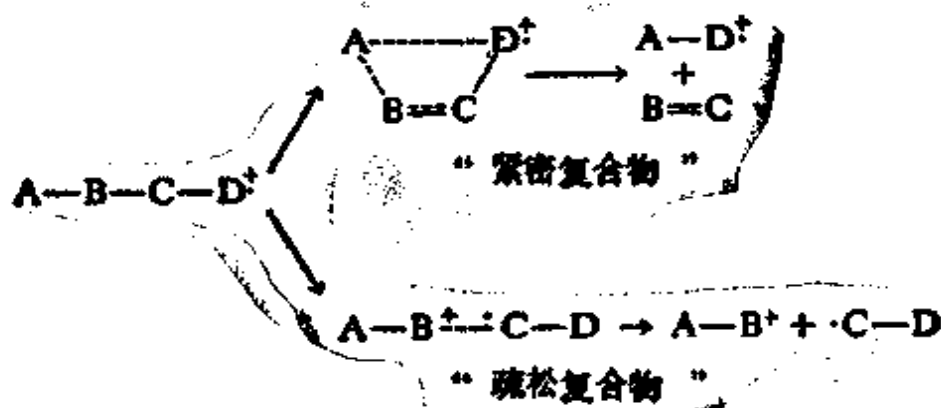


图 7-B

这些作用相反的焓和熵效应通常导致许多互相竞争的初级反应, 以及随后的二级和更高级的连串反应。这样, 在一个较大分子的质谱图上就会出现几百个峰。这些反应的竞争性, 意味着分子结

构上的微小变化可能导致峰强度的很大差别。因此，在解释一个未知物谱图时，研究一下与其紧密相关的化合物的谱图是有帮助的。

7-3 准平衡理论

准平衡理论 (quasi-equilibrium theory, 简称为 QET) 是对质谱行为的物理描述。它最初是由 Rosenstock 等 (1952) 提出的，现已得到公认。分子的电离大约需要 10^{-16} s，最初产生的是键长没有发生变化的激发态分子离子 (Franck-Condon 过程)。除了最小的分子外，分子离子的所有可能的能态间的跃迁非常迅速，足以在离子分解之前，建立起这些能态间的“准平衡”。一个离子可能发生的各种分解反应的几率只取决于它的结构与内能，而与最初使用的电离方法、前体离子的结构或离子生成的历程都无关。这样，离子的分解就只取决于其内能与函数 $k(E)$ 了。当我们用电荷与游离基定域来形象地描述分子离子时，电离过程中电子实际上是否从这一位置上移走，就无关紧要了。这种方法只是为了描述分解前的电子基态。已经发现了少数不符合 QET 的情况，通常是一些小分子 (电子状态较少，能态之间的间隔较大)、近似于孤立态的电子激发态以及非常快速的分解 ($<10^{-11}$ s)。

热化学的出峰能量 $A_r(AD^+)$ 是指由中性的基态分子产生 AD^+ 所需要的最低能量。临界能 $E_0(AD^+)$ 是 M^+ 分解产生 AD^+ 所需要的最低内能。因此， $A_r(AD^+) = I(M) + E_0(AD^+)$ ，(这些及以后将讨论的其它关系均表示在图 7-C 中) 内能小于 E_0 的分子离子，无论给予它多长的分解时间，都是不能分解的。然而内能超过 E_0 的 M^+ 离子，在离子源中产生 AD^+ 的几率则取决于速率常数 k ； $\ln[M^+]_0/[M^+] = kt$ 。当前体离子以 M^+ 或 AD^+ 的形式离开离子源的几率相等时，我们定义 $E_r(AD^+)$ 为该前体离子的内能 (图 7-A)。这样测得的出峰能量要比热化学值高出大约 $E_r - E_0$ ，这个差值称为“动力学位移”；虽然它通常小于 0.01eV，但有时也可高达 2eV。在测量低能反应的 E_0 时，可采用下述方法使这种动力学位移造成的误差减少至最小：观察缓慢的亚稳分解产生的离子 (Baldwin

1979), 或者在检测产物离子时用非常高的灵敏度, 如在光电离研究中所采用的检测方法 (McLoughlin and Traeger 1979)。

除了具有最低出峰电位的碎片离子外, 对于其他碎片离子, 如图 7-A 中的 AB^+ , 还有另外一种动力学因素, 即“竞争位移”, 也会使出峰能量的测量值比 $E_0(AB^+)$ 大。当 M^+ 离子所具有的能量相当于使反应 $M^+ \rightarrow AB^+$ 的速率常数为 $k=10^6 s^{-1}$ 时, 大多数的 M^+ 离子不会按照 $M^+ \rightarrow AB^+$ 分解, 而是产生 AD^+ 。这是由于后一反应的 k 值要大得多。 M^+ 的内能必须是图 7-A 中所示的 $E_c(AB^+)$ 才能使 AB^+ 和 AD^+ 的生成速率相等。

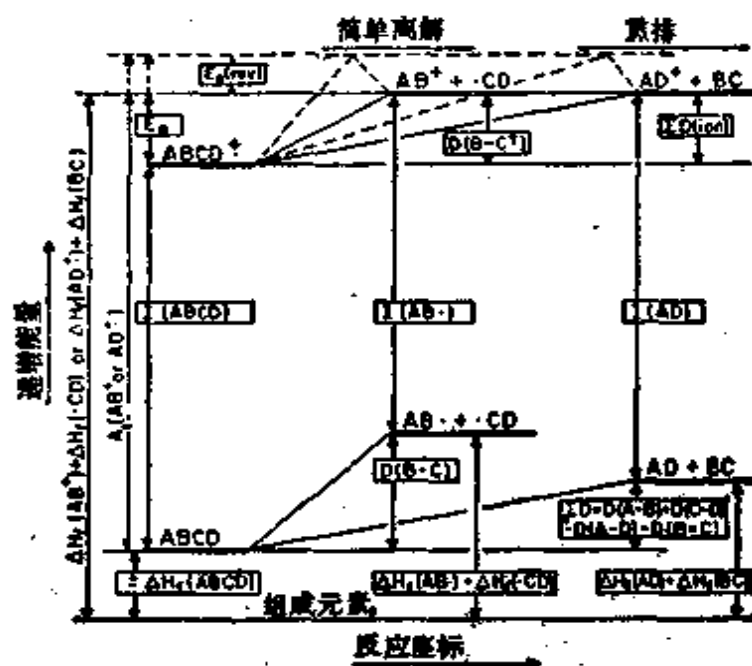


图 7-C 在质谱仪器中单分子离子分解时热化学的能量关系

MI (亚稳离子) 谱 在无场漂移区中, 亚稳离子分解的速率常数比在离子源中分解所要求的最低值略低一些。因而产生 MI 谱的分解反应的 k 值范围就比较窄, 约为 $10^5 \sim 10^6 mol/s$ 。图 7-A 表示, 在 M^+ 的 MI 谱中能量处在 $E_m(AD^+)$ 和 $E_c(AD^+)$ 之间的 M^+ 产生 AD^+ [表示为 $m^*(M^+ \rightarrow AD^+)$] 的几率最高。其丰度由 $P(E)$ 曲线下窄条

里的相应面积表示。紧密复合物的反应会造成较大的动力学位移，因而容易产生丰度较高的亚稳离子 (Hickling and Jennings 1970)。同样，亚稳离子 $m^*(M^+ \rightarrow AB^+)$ 一定是由这样一些分子离子产生的，即其内能所对应的 k 值在 $10^5 \sim 10^6$ 之间，但是这些分子离子在离子源中按照 $M^+ \rightarrow AD^+$ 分解的几率要比亚稳分解高得多 (见图7-A)。因此，若以 M^+ 的 $P(E)$ 曲线下的相应面积表示具有上述内能的分子离子，则其中只有很小的部分产生 $m^*(M^+ \rightarrow AB^+)$ 。

7-4 $P(E)$ 函数的推导

估算分子离子 $P(E)$ 的大多数方法都要测定由 M 产生 M^+ 的过程中所转移的能量，此外还必须加上电离前分子的内能。由于电离是垂直跃迁，产生 M^+ 所需的能量取决于被逐出的电子在中性分子中的能级。这样，结构特征对分子能态的能量影响就会反映在从这个能态经电离而生成 M^+ 的内能上。 M^+ 的 $P(E)$ 函数，如图7-A所示，是将每一能态的能量对该能态的相对跃迁几率 (Franck-Condon 因子) 作图而得的，它是与中性分子的内能密切相关的。光电子能谱能够描述光电离的这种跃迁几率，因而提供了一个估算 $P(E)$ 的有用方法。通过校正步骤可以将这一估算作得更为准确 (Meisels et al. 1972)。校正后得到的 1,2-二苯乙烷及它的对氨基衍生物的 $P(E)$ 曲线示于图7-D (McLafferty et al. 1970)。

$P(E)$ 曲线的能量下限是由电离能 (I) 所限定的。在一个分子中，如图7-C中的ABCD，加上取代基会引起 I 的变化，这是因为取代基使得ABCD $^+$ 与ABCD(中性)的稳定能发生不同变化所致。各种各样取代的芳香化合物，其电离能都表现出与对位取代的 σ^+ 常数有很好的相关性。注意图7-D和附录一表A-3中的 I 数据。高于 I 的 $P(E)$ 函数形状也与分子结构有关。例如在引入的取代基上发生孤对电子或 π 电子的电离时，可以产生一些有特征性的新低能态，从而增加了 $P(E)$ 曲线相应的低能部分 (图7-D)。

分子离子 M^+ 形成后立即产生的一级产物离子 A^+ ，其 $P(E)$ 函数 (见图7-E) 由下列因素所决定：(1) M^+ 的 $P(E)$ ；(2) 由 M^+ 形成

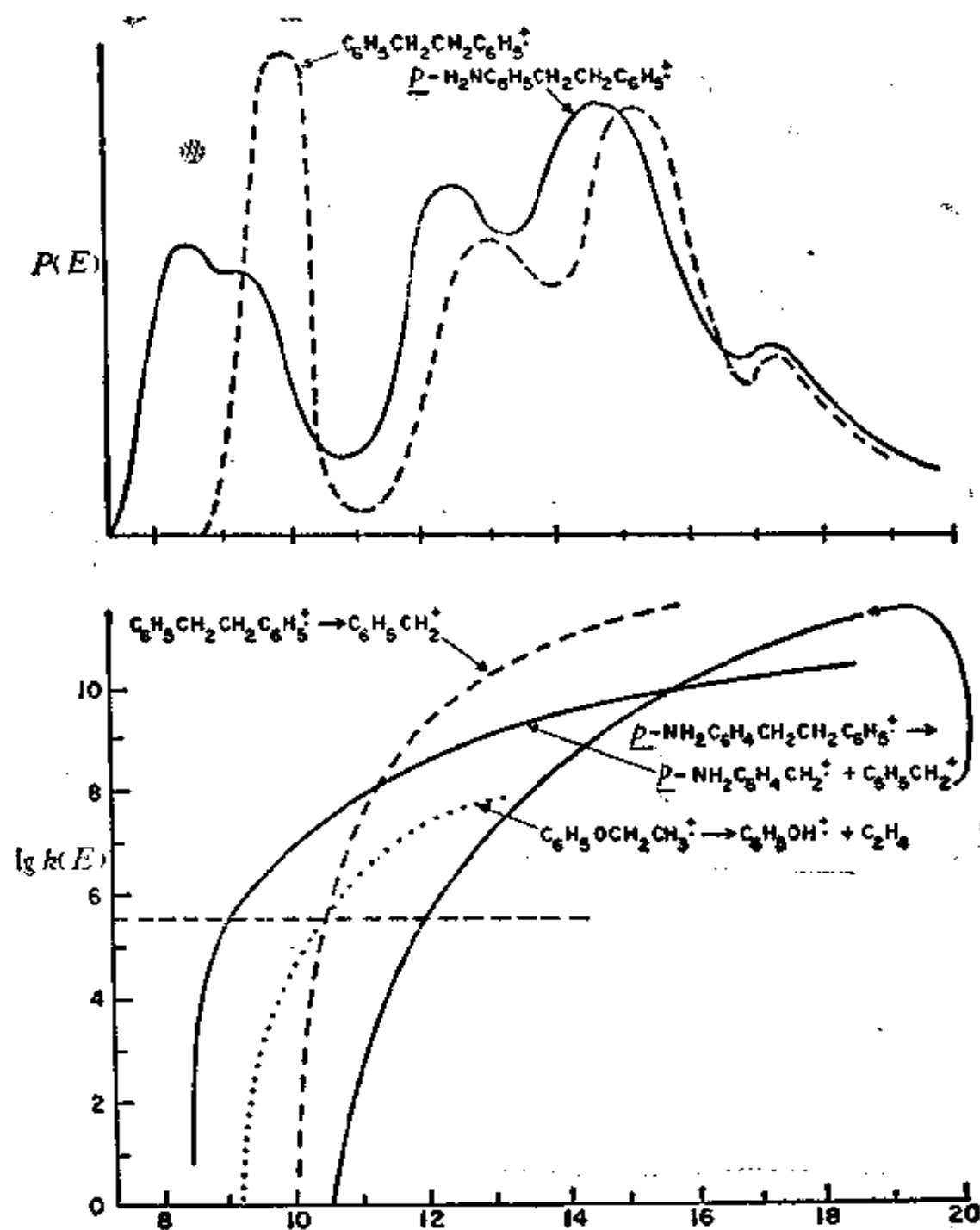


图 7-D 反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 和 $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 的 $P(E)$ 和 $k(E)$ 函数以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$ 的 $k(E)$ 函数的近似描述

注意，能量标尺与图 7-A 不同，作过修改，以表明加上 $p\text{-NH}_2$ 取代基所引起的效应

A^+ 反应的 $k(E)$; (3)与生成 A^+ 反应相竞争的其他反应($M^+ \rightarrow B^+$, $M^+ \rightarrow C^+$)的 $k(E)$; (4) M^+ 中的过剩能量在 A^+ 离子和中性产物 N^0 间的分配。图7-F表明了由2-己酮和2-十一酮产生的 $C_3H_5O^+$ 的 $P(E)$ 。后一个 $P(E)$ 的平均能量要低得多,这主要是因为 M^+ 过剩能量是按照离子产物和中性产物的振动自由度数目的比例进行分配。这一点

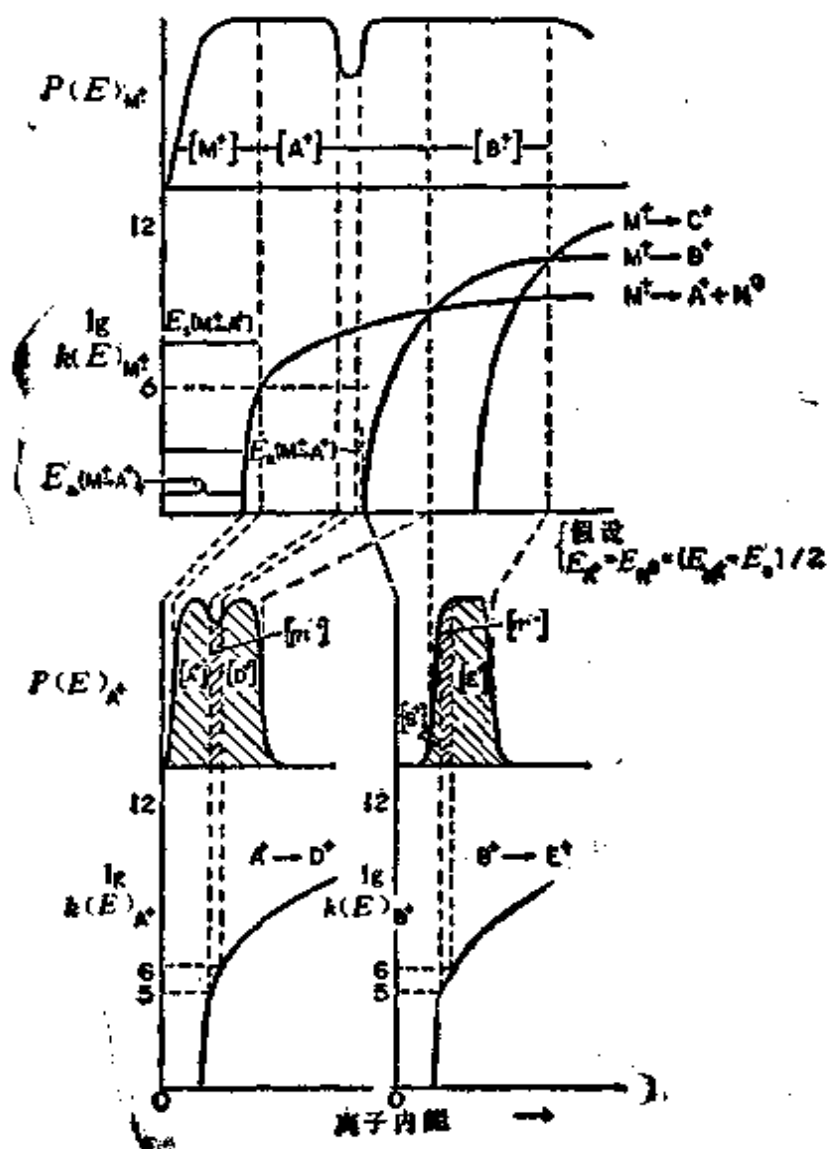


图 7-F 在质谱中分子离子和产物离子的 $P(E)$ 和 $k(E)$ 间的关系 (符号的定义见正文)

对于过程 $M^+ \rightarrow A^+ + N^0$, 假定 $E_0(\text{rev})=0$, 且 M^+ 的过剩能量被均等地分配给 A^+ 和 N^0 (McAdoo et al. 1974; Bente et al. 1975.)

可以在所谓“自由度”效应中看到(Bente et al. 1975),它说明了一个特定的碎片离子在进一步分解时,其亚稳离子丰度 $[m^*]$ 与形成这一碎片离子的分子离子的大小之间的关系。通常对于同系列化合物的分子离子来说,可以看到 $\lg([m^*]/[AB^+])$ 与产生 AB^+ 的分子离子振动自由度数目的倒数有线性关系。

7-5 $k(E)$ 函数的计算

在离子可以达到的能态中,有一部分对应于能够进行分解的活化复合物。这部分能态中的最低能量则相当于能引起反应的最低能量 E_0 。一个特定反应的速率常数是其活化复合物的能态总数与分解离子的所有其他能态总数之比的函数。Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus(RRKM)理论给出了这种关系(Robinson and Holbrook 1972):

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{Z^\ddagger \sum P^\ddagger(E - E_0)}{Z^* \rho^*(E)} \quad (7.1)$$

式中 h 为Planck常数, Z 为绝热的自由度配分函数, ‡ 指活化复合物, * 指活化分子(在这里是指离子), $P^\ddagger(E - E_0)$ 是处在 $E - E_0$ 能量范围内的能态数, $\rho(E)$ 为状态密度。与有效自由度相反,绝热自由度不能自由地将其能量贡献给解离的键。在活化分子中,非束缚的内能 E 随机地分布在所有自由度上。而在活化复合物中,有一个自由度已经被转换为平动坐标所需要的 E_0 ,因此只有 $E - E_0$ 可以用于分配。配分函数中包括了对称性因子,它是等同反应途径的数目。

用RRKM形式表达的理论是较为可取的,因为它对状态作了精确计算。然而在讨论质谱反应时,人们仍在继续使用这个理论的近似形式,

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (7.2)$$

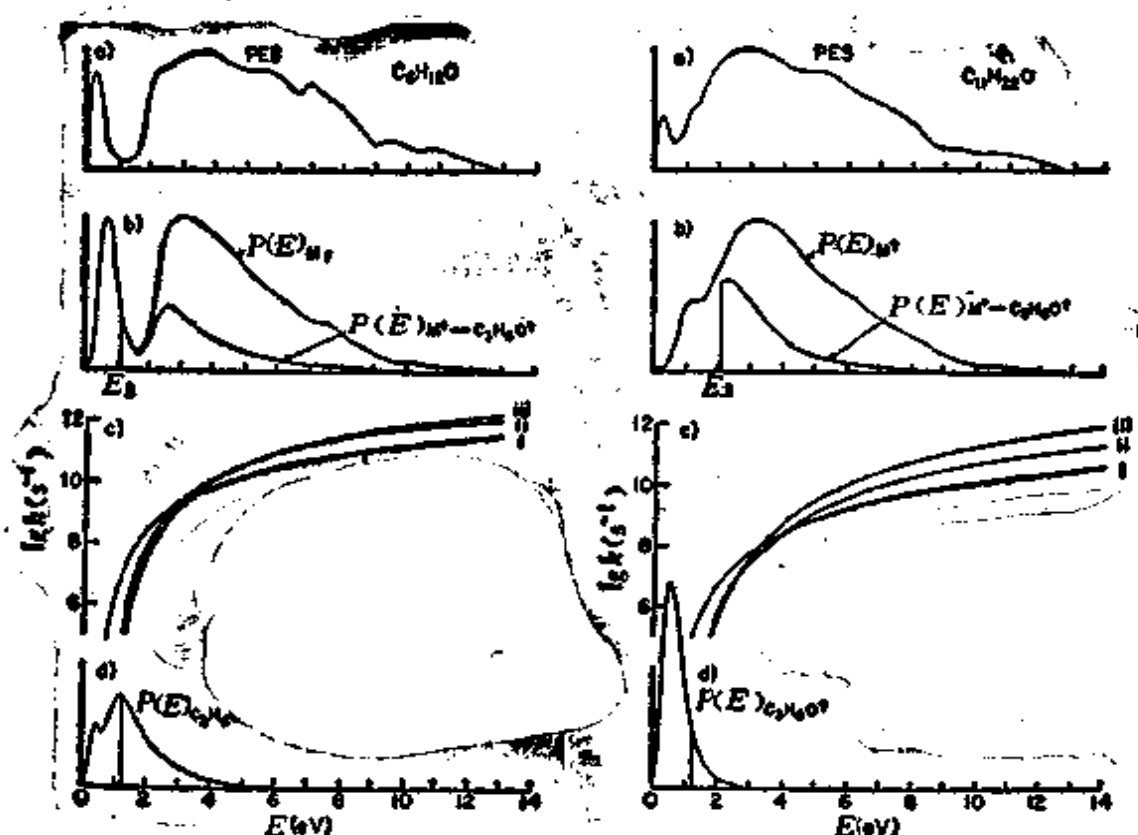


图 7-F 2-己酮和2-十一酮的有关数据和计算结果

(a) 分子的光电子能谱 (实验数据); (b) 函数 $P(E)_{M^+}$ 和 $P(E)_{M^+-C_2H_5O^+}$ 的计算曲线; (c) $k(E)$ 函数的计算曲线 (i) $M^+ \rightarrow C_2H_5O^+$, (ii) $M^+ \rightarrow C_2H_5O^+$, (iii) $M^+ \rightarrow C_nH_m^+$; (d) $P(E)_{C_2H_5O^+}$ 函数的计算值。在 1.2eV 的垂直线表示 $C_2H_5O^+ \rightarrow C_2H_5O$ 的“亚稳窗口”

此处 ν 为频率因子, E 为反应离子的内能, n 为振动自由度数。 (定性地说, ν 的大小与活化复合体的疏松程度有关)。这一理论的预言性比较差, 特别是对低能离子的分解更是如此。

一般说来, RRKM 理论中反映能态数目的那些项是最易受分解离子的结构特征影响的。足以引起反应的能量 E_0 在活化复合物中存在的几率, 取决于活化复合物中能够储存能量的能态数目与离子中可以分配内能的其他能态的数目之比。当过剩内能 $E - E_0$ 较小时, k 将随 E 的增加而迅速上升 (见图 7-A), 这是由于 P^+ 随 E 的增加而按比例增长的程度远大于 ρ^+ 的增长。 k 随 E 增加的速度将随

$E - E_0$ 变大而降低, 当 E_0 相对于 E 来说变得非常小时, k 趋近于常数。最大反应速率受到键解离时两个原子分开所需时间 (约 10^{-13} s) 的限制, 而这一时间取决于它的振动频率。

根据方程式 (7-1) 可以进一步预见结构上的变化是如何通过对 (1) E_0 , (2) $P^\ddagger/\rho^*$, 和 (3) $Z^\ddagger/Z^*$ 的影响而对 $k(E)$ 函数起作用。

(1) E_0 。如果结构上的变化使得临界能增大, 则活化复合物的过剩能 $E - E_0$ 必然降低, 因此处于 E 和 E_0 之间的状态数也随着减小。这样, 由于在反应坐标上积累能量 E_0 的几率降低了, k 将成为一个较小的值。能态是量子化的, 因此在 $E = E_0$ 时, 只能得到活化复合物的基态; 方程式要求 $E < E_0$ 时, $k = 0$ 。最小速率

$$k_{\min} = \frac{1}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z^*} \frac{1}{\rho^*(E_0)}, \quad (7.3)$$

将随着 E_0 的增大而减小, 因为 E_0 的增大使得 $\rho^*(E_0)$ 增大。应该注意, 由于 $k(E)$ 的斜率变化, 所以 E_0 的增大将同时引起 E_i 和动力学位移 $E_i - E_0$ 的增大。

(2) $P^\ddagger/\rho^*$ 。分子结构上的某些变化能使状态数增加、减少, 或能量值改变。这种结构上的变化将引起 $P^\ddagger/\rho^*$ 的变化, 从而也引起 $k(E)$ 函数的变化。

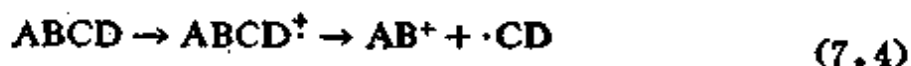
如果其他参数不变, 而反应离子的振动自由度数 (n) 增加, 则 $\rho^*(E)$ 也将增大。这将使 $k_{\min}$ 降低, 并且往往由此引起动力学位移增大。动力学位移是达到 $k = 10^6$ 时所必需的过剩内能值。决定 $P^\ddagger/\rho^*$ 的主要因素是振动自由度的性质 (能级和简并)。所有这些自由度都假定是有效的。有效的内转动能态即所谓“自由转子”, 其数目在活化分子变为活化复合物时也有可能发生变化。如果在一个反应中, 内转动能态数的增加是靠振动能态数的减小而获得的, 则认为这个反应具有一个“疏松复合物”。例如, 活化复合物中 C—C 键的伸展将会增加所连接基团的旋转, 而降低这一键的振动频率。如果过渡态的转动自由度都冻结了, 那么就说这个反应具有一个“紧密复合物”。重排反应就是这种情况的最常见的例子。在重排

反应中, 过渡态要求原子相互靠近, 这样就有效地阻止了基团绕邻接键的旋转。自由转子数目的变化对速率常数有重要影响, 因为转动能态密度要比振动能态密度高得多。由此可以预言, 具有紧密复合物参加的反应, 其 k 值将随 E 的增加而比较缓慢地上升 (即图 7-A 中 $k(E)$ 的斜率比较小), 从而将显示出大得多的动力学位移。

(3) $Z^\ddagger/Z^*$ 配分函数中包括了对称因子, 因为总速率将正比于等同反应途径的数目。 $Z^\ddagger/Z^*$ 也反映了活化复合物与活化分子的转动惯量之比。 $Z^\ddagger/Z^*$ 的值通常在 1 到 10 之间。

7-6 热化学关系

方程式 7.4 是一个产生偶电子离子和中性游离基的简单断裂反应。这一反应的热化学关系示于图 7-C 中。令 $\Delta H_f(ABCD)$ 代表由组成元素形成 ABCD 时的生成热, $D(B-C)$ 为 B—C 键的解离能。



$A_e(AB^+)$ 为 AB^+ 的热化学的出峰能量, 因而 $A_e(AB^+) - I(ABCD) = E_0(ABCD^\ddagger \rightarrow AB^+)$ 。活化复合物所具有的能量, 可能比基态下产物的能量的总和还要高。这一过剩能量反映了逆反应的临界能 $E_0(\text{rev})$ 可以忽略不计, 因为绝大多数气相游离基的复合反应是不需要活化能的。类似的结论也适用于离子的简单断裂反应。然而对于重排反应来说, $E_0(\text{rev})$ 则常常是一个不容忽视的值。在这些重排反应, 例如方程 7.5 中有两个键断裂, 两个键生成, 从而得到一个奇电子离子和一个分子。



若 $E_0(\text{rev})$ 可以忽略不计, 则 E_0 就等于这一离子的键解离能, 并且由热化学关系 (图 7-C) 可直接导出。对于反应 7.4 来说:

$$E_0(AB^+) = \Delta H_f(AB^+) + \Delta H_f(\cdot CD) - \Delta H_f(ABCD^{\ddagger}) \quad (7.6)$$

$$= \Delta H_f(AB\cdot) + I(AB\cdot) + \Delta H_f(\cdot CD) - \Delta H_f(ABCD) - I(ABCD) \quad (7.7)$$

$$= I(AB\cdot) + D(AB-CD) - I(ABCD) \quad (7.8)$$

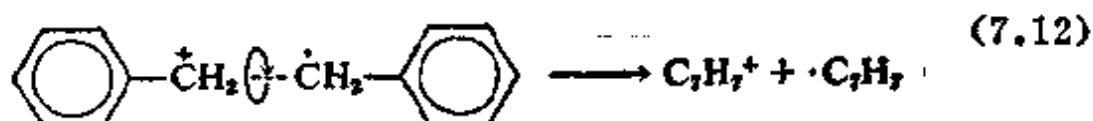
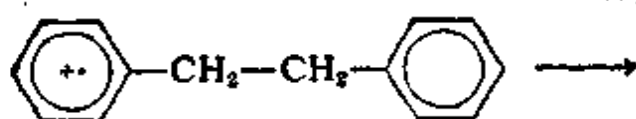
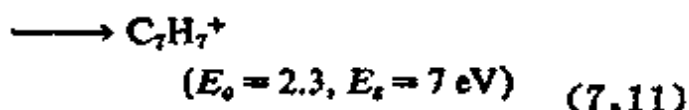
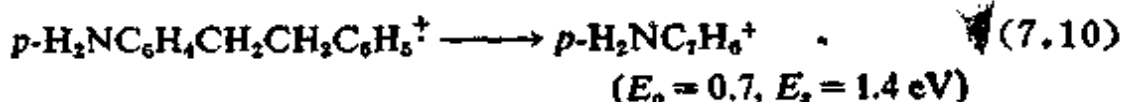
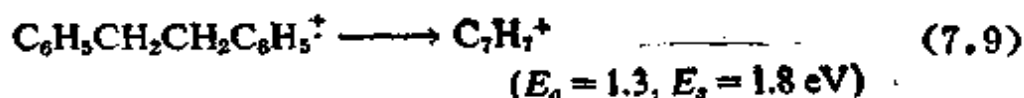
现已将大量的离子热化学数据汇编成册，其中多数是较小分子的数据 (Rosenstock et al. 1977)。其他有关物质的生成热是可以估算出来的 (Bowen and Williams 1977)。

应该注意，方程式 7.8 所用的是中性物质的键解离能。而对于中性物质的键解离能，有机化学家们完全可以运用他们的直觉以及反应机理的知识。对于同一个分子离子 [$I(M)$ 值是相同的] 的两个竞争反应来说，方程式 7.8 预言了 ΔE_0 由两个反应各自生成的游离基的 ΔI 以及相应解离键的 ΔD 所决定。这就证实了相关性研究的结论，即产物的相对稳定性与相对键强是质谱反应的重要推动力。 $I(AB\cdot)$ 项反映了产物离子 AB^+ 的电子亲合能，因此随着产物离子稳定正电荷能力的增加， $I(AB\cdot)$ 降低了，从而 E_0 也降低了。从有机化学可以得到有关影响这种稳定化作用诸因素的详细知识，特别是对于芳香系更是如此。取代的苄基游离基就是一个很好的例证； $I(YC_7H_7^{\cdot})$ 的实验值与 σ^+ 常数紧密相关。对于 YC_7H_6R 型的化合物来说，方程式 7.8 中剩下的一项 $I(M)$ 通过 σ^+ 与较小的正 ρ 值相关。

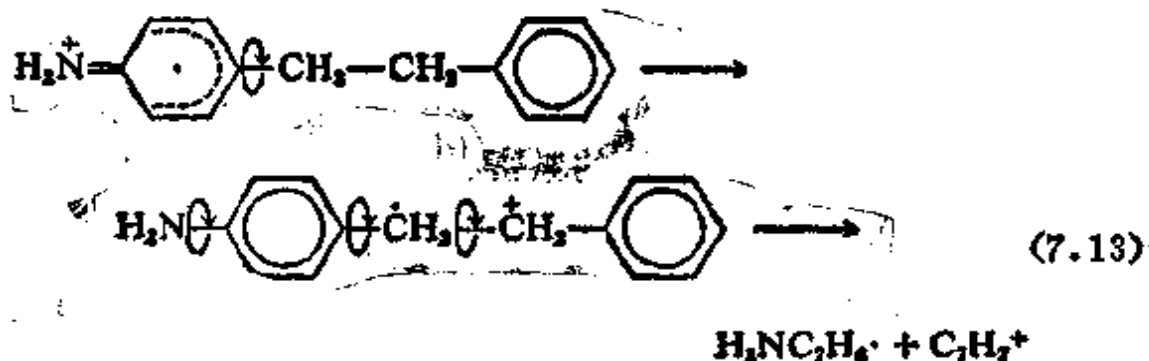
7-7 实 例

用一些模拟计算可以阐明方程式 7.1 的应用，尤其是说明“疏松”或“紧密”活化复合物概念的用途，这些模拟计算已用于较大的分子 (反应 7.9 至 7.11)。假定在反应 7.9 中活化复合物比原来的离子增加了 1 至 2 个自由转子，在反应 7.10 中减少了 1 个自由转子，则实验数据与计算出的 $k(E)$ 函数 (图 7-D) 符合得最好。在反应式 7.9 中，产物离子稳定性的重要性 (见第四章) 表明活化复合物更类似于产物，而不是它的前体离子。在这样一个模型中，中心的 C—C 键将基本上解离，从而降低围绕该键旋转的势垒，并增加

活化复合物中自由转子的数目。



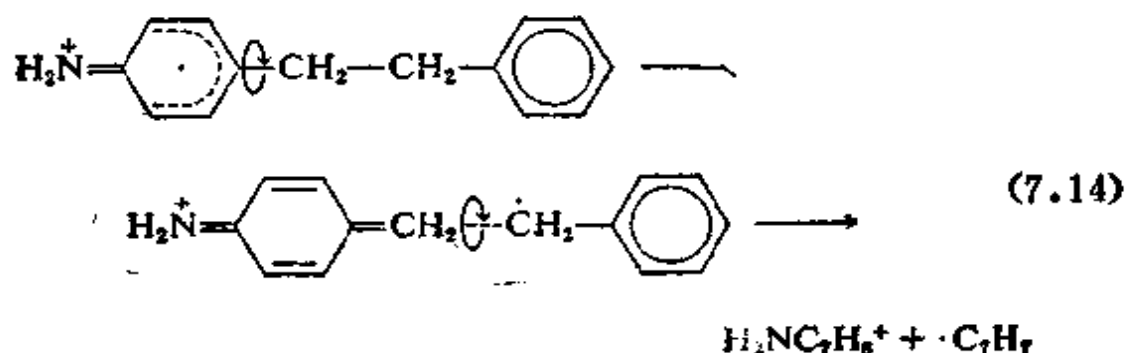
对氨基-1,2-二苯乙烷的分解表现出完全不同的情形。对位氨基的存在，应该降低苄基游离基的电离电位，降低 E_0 ，并从而降低动力学位移。然而这些现象都未观察到，这表明活化复合物的“疏松度”大大地降低了。氨基的存在将增加分子离子中N—C键



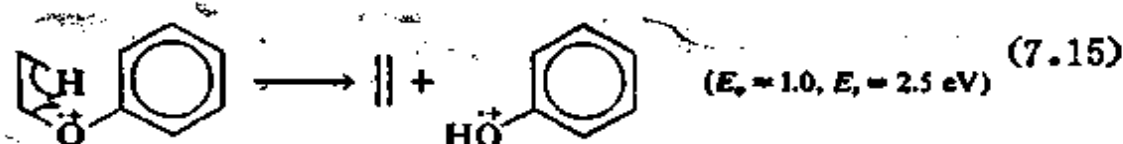
的电子密度，然而在活化复合物中，由于部分地形成了共振稳定的对氨基苄基离子，绕C(芳基)—CH₂键的自由旋转应减少，以抵销增加的绕中心C—C键的旋转。这一点表明，反应式(7.10)的

活化复合物构型要比其活化分子“紧密”得多。这与反应7.9的情形正好相反。

由于反应(7.11)的 I 值降低, 这一反应的临界能甚至比反应(7.9)还高, 而动力学位移和竞争位移的总量甚至增加得更多。在70eV的谱图中, 这一反应的产物离子具有明显的丰度, 表明反应(7.11)的 $k(E)$ 的增加要比反应(7.10)快得多。在反应(7.11)的过渡态中, 氨基和与其相接的芳环上的部分电荷必然减少, 邻接键的双键特性也随之减弱, 因而过渡态的自由转子的增加一定比反应7.9还多。



RRKM 计算已被用于苯乙醚分子离子的主要分解反应, 即失去 C_2H_4 产生苯酚离子的反应。为说明其机理, 人们提出了一个四员环过渡态的反应历程, 计算时假定活化复合物丧失了3个自由转子, 所得结果与观察到的产物离子丰度是一致的。在图7-D中应注意, 临界能、活化复合物的紧密程度以及离子的大小是决定 $k(E)$ 曲线形状最重要的因素。



如果在结构上很小的变化能导致新的反应, 而这个反应的速率常数在较宽的前体离子内能范围内具有较高值, 那么这种结构上的小变化可能对质谱图有很大的影响。例如, n -十二烷和1-氨基- n -

十二烷的谱图（图3-B和3-P）是大不相同的，这主要是由于形成 $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ 离子的新反应具有较高的速率常数。反应临界能的增加降低了 $k(E)$ 曲线的斜率，因此较高能量的反应一定得有足够疏松的活化复合物才能具有竞争性。

结构对于分子离子 $P(E)$ 函数的影响同样也会反映在质谱图上，特别是分子离子和亚稳离子的丰度上。在1,2-二苯乙烷中，增加1个间位氨基，仅使苄基断裂的临界能降低了0.2eV，而电离能却降低了1.1eV；这使得分子离子的丰度增大了一倍。在1,2-二苯乙烷中引入1个对位硝基，不会使分子的 I 值或苄基离子的 A 值 ($10.5 \pm 0.2\text{eV}$) 发生明显变化。然而硝基却能大大地增加 $P(E)$ 曲线上10.5eV左右的 M^+ 总数，这可能是因为电离发生在硝基上的缘故，结果使得亚稳分解 $\text{M}^+ \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7^+$ 所产生的离子丰度成倍地增加。应注意在图7-D中，在对应于这种亚稳分解所要求的能量区域中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ 离子的总数是很少的。

第八章 离子碎裂的详细机理

目前已有许多出色的综述，详尽地讨论了离子的单分子反应机理 (Howe and Williams 1973; Bursey et al. 1973; Kingston et al. 1974, 1975; Johnstone 1975, 1977, 1979; Levsen 1978; Bowen et al. 1979; Williams 1979; Nibbering 1979; McLafferty 1980b)。为了进一步学习，读者应该参考这些综述。在这里作全面讨论是不可能的，和第四章一样，本章的重点将放在专门用于解释EI、CI、FI、CA和MI质谱图的机理上。

8-1 离子的单分子分解

为了复习和再次强调对于推断结构具有重要意义的那些正离子反应，图8-A给出质谱中发生的竞争和连串的单分子反应。一级分解产物例如 ABC^+ 和 CD^+ 代表了原分子中的部分结构，因而提供了分子结构的直接信息。然而当离子内能较低时，异构化反应能够和一级分解反应相竞争。异构化后（或伴随着异构化）生成的二级离

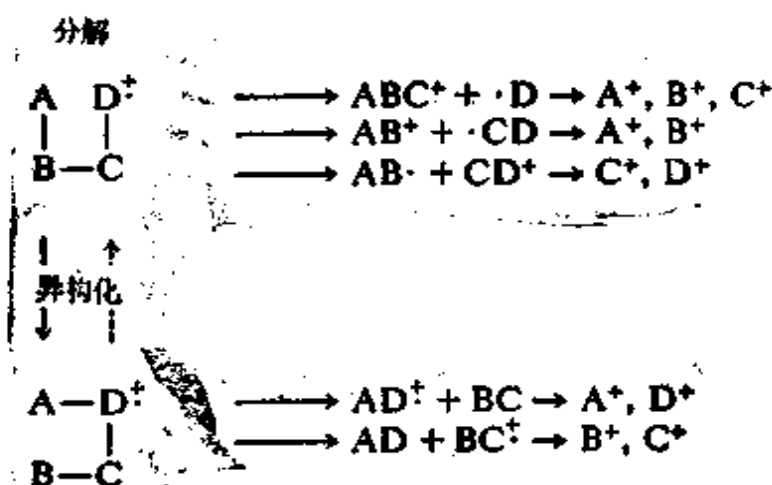


图 8-A

子产物可以是经重排的碎片离子 (AD^+ , BC^+)。一些能够反映分子结构的专一性重排反应通常涉及到离子先直接异构化成某种特定的结构,而这种结构具有更为有利的分解途径。经历随机重排的离子,通常需要较高的临界分解能,因此在分解之前有若干个异构化步骤(或异构平衡)互相竞争。在连串的分解反应中,一个或数个中间离子在分解时发生异构化的机会大为增加,因此得到的产物,不能很好地反映分子的原来结构。然而在低质量数的“离子系列”中,这些产物是有用的,它可以反映特定子结构中杂原子和环加双键的数目。

8-2 影响离子丰度的基本因素

在解释质谱图时,了解产物的稳定性、空间效应和键的不稳定性对离子分解途径的影响是很重要的。其中产物的稳定性最为重要;对于竞争反应,相对临界能是由相应的一对离子和中性产物的生成热,即它们的稳定性,来确定的(图7-C;这里假定相应逆反应的临界能可以忽略或近似)。增加产物离子的稳定性还可以减少它们的二级分解,因此对于增加产物离子的丰度具有双重重要性。然而产物的稳定性并不是唯一的重要因素,否则分子离子通过异构化和分解过程的某些组合生成最稳定的产物;这样分子离子将只产生极少的峰。决定离子丰度的第二位重要因素是反应历程中决定速率的那一步反应的空间条件,这一步反应可以是居先的异构化反应。通常重排途径具有更严格的条件(紧密活化复合物),因此对具有较高内能的前体离子而言,临界能较高的简单断裂反应(疏松活化复合物)具有更大的竞争性。

例如(Bente et al. 1975)在2-十一烷酮的质谱图(与2-十二烷酮的质谱图,图3-J,极为相似)中,由简单 α 断裂而生成的一级离子 $C_2H_5O^+$ (100%)和由重排而生成的 $C_3H_7O^+$ (50%)占据了主要地位。这些反应的临界能分别为2.5eV和1.0eV,从图7-F的 $P(E)$ 曲线($[M^+]=10\%$)得到的 M^+ 离子平均初始能为3.8eV。 $C_3H_7O^+$ 离子在形成时平均内能为2.3eV,在它们离开离子源之前

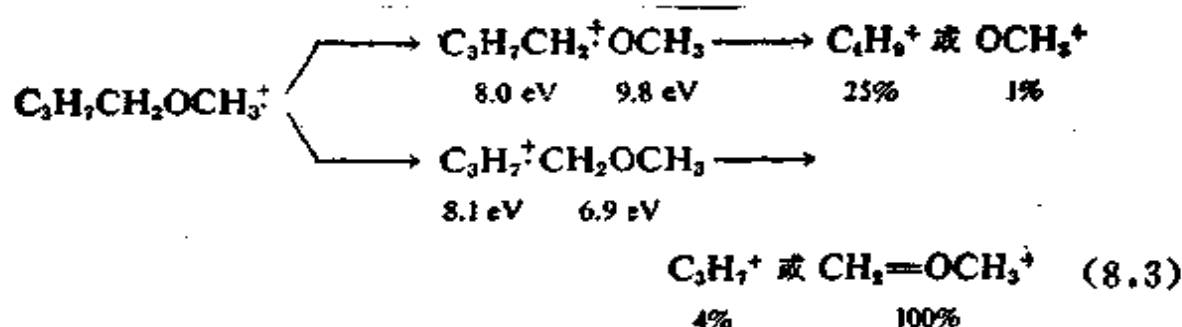
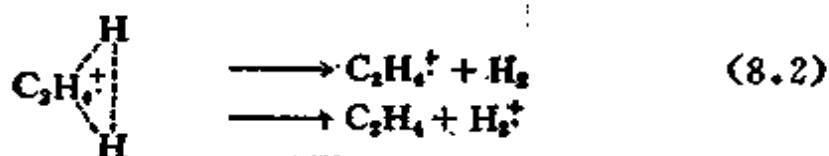
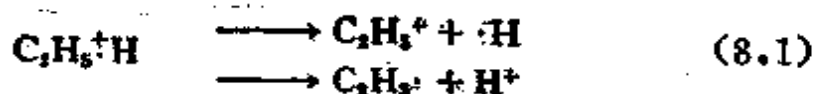
有25%发生分解(图7-E)。

键的不稳定性 在7-4节中已讨论过, 如果逆反应的临界能可以忽略,^⑧那么 $ABCD^+ \rightarrow AB^+ + \cdot CD$ 的临界能等于中性分子中 $AB-CD$ 键的分解能加上 AB^+ 游离基的电离能。对于竞争反应, 键分解能一般是2到4eV, 而游离基的电离能是6到10eV(附录一表A-3)。因此在确定各种可能的竞争反应的相对活化能时, 游离基电离能的差别一般较为重要。此外, 增加键的不稳定性的因素, 例如碳上支化程度的效应, 往往也能增加产物离子的稳定性。

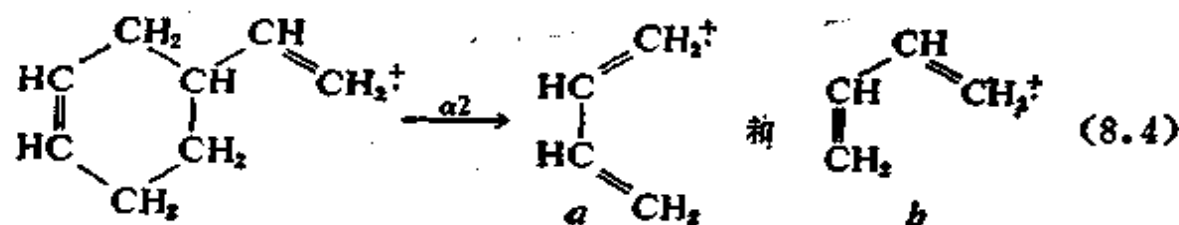
然而对于产生稳定性近乎相同的离子的竞争过程, 键的稳定性可以成为决定性因素。以芳烃离子 $Br-CH_2C_6H_4CH_2-I^+$ 为例, 失去Br或I将生成苄基离子, 其相应的游离基具有近于相等的电离能。然而C-I键比C-Br键弱, 因此I比Br更容易失去。在 $C_6H_5CH_2COOCH_2C_6H_5$ 的质谱图中, 正如所预期的那样, 基峰是 $C_7H_7^+$ 。同位素标记(Hoffman and Wallace 1973)表明这些离子中有65%是由C-O键断裂而生成的, 因为在中性分子中C-O键比C-C键弱。

OE⁺分解时的电荷竞争 Stevenson规则叙述了OE⁺分解时支配电荷保留或转移的规则, 它是从能量上考虑的。在离子分解时, 分裂的碎片互相争夺不成对电子, 失利者就成为离子。在M⁺分解时, 如果只有一个键断裂(8.1), 那么就有两个刚出现的游离基互相争夺电子; 如果有两个键断裂(8.2), 那么就有两个刚出现的分子互相争夺电子。从能量上考虑, 具有较高电离能(I)的碎片易于保留不成对电子而成为中性产物。为作出这种预言, 在附录一表A-3中给出分子, 游离基和其他较不稳定的中性物(例如烯醇)的I值。当甲基正丁醚离子的杂原子键断裂时, 游离基保留在氧上较为有利, 这一点可以由质谱图中 $[C_4H_9^+] > [OCH_3^+]$ 得到证实。然而对于 α 断裂反应, 生成 $CH_2=OCH_3^+$ 的反应较为有利, 它在能量上低1.2eV, 因而 $CH_2=OCH_3^+$ 是质谱图的基峰。

在空间效应看来不很重要时, Stevenson规则也可以成为唯一的决定因素。在两个竞争反应中, 如果同一键的简单断裂是决定速



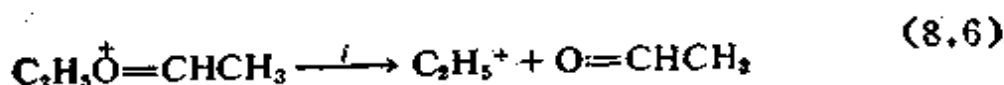
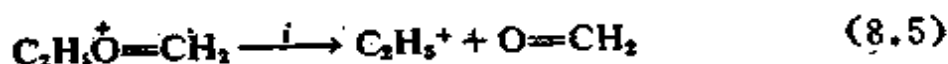
率的步骤，那么对于这两个反应，空间效应应该相似并且都很小。例如，4-乙烯基环己烯（丁二烯的二聚体）分子离子的逆 Diels-Alder 反应得到两个相同的产物， C_4H_6 和 C_4H_6^+ ，电荷或者留在原位上或者发生转移（8.4）。同位素标记的研究表明两个途径生成几乎相同量（ $[b]/[a]=1.15$ ）的 C_4H_6^+ 离子，这个差异与构象对活化复合物中刚出现的产物 a 和 b 的电离能的影响是一致的。其他二烯二聚体也同样有很小的甚至可以忽略的空间效应（Turecek and Hanus 1980）。



Stevenson 规则的原始表达式（1951）与后来被质谱学家使用了多年的表达式略有不同（Harrison et al. 1971 p1316n）。

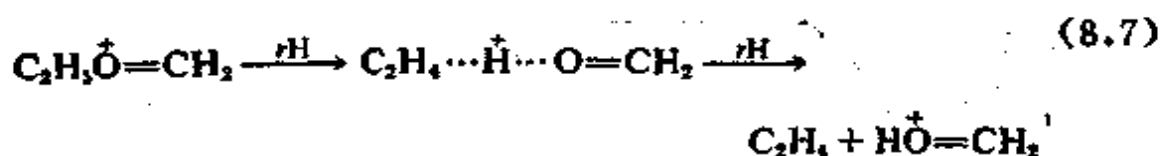
EE⁺分解时的电荷竞争 Field(1972) 和 Bowen 等（1978）提

出了与Stevenson规则十分相近的、适用于 EE^+ 离子的规则。这个规则指出在 EE^+ 离子的碎裂反应中,形成质子亲合能(PA)较低的中性产物在能量上是有利的。首先考虑 EE^+ 离子单键断裂的情形, $AY^+ \rightarrow A^+ + Y$ 。根据Field(1972)的观点,逆反应 $A^+ + Y \rightarrow AY^+$ (忽略了临界能)的倾向性取决于分子Y对离子 A^+ 的亲合能。分子Y对特定离子 A^+ 的相对亲合能应该与它对质子的亲合能相近,因此不同的 AY^+ 离子失去相同 A^+ 离子的倾向大致上应该与相应的Y分子的质子亲合能次序(附录一表A-3)相反。由此可以预言,从一个质子化胺中失掉 NH_3 ($PA=9.1\text{eV}$)的倾向要比从相应的质子化醇中失掉 H_2O ($PA=7.7$)的倾向小得多,而后者又要比从相应的质子化卤化物中失掉 HCl ($PA=6.4$)的倾向小,实际观察到的情况正是这样。反应式8-5和8-6中的前体 EE^+ 离子具有相同的内能,失去甲醛($PA=7.9\text{eV}$)的倾向一定比失去乙醛($PA=8.3$)的倾向要大。然而对一个特定的 EE^+ 离子来说,在估价失去中性分子的竞争反应时(形成不同的 A^+ 离子),还必须考虑到互补产物离子的稳定性也影响着相对的能量需求,同时产物的丰度还受到进一步分解的影响(Harrison and Onuska 1978; Respondek et al. 1978)。



Bowen等(1978)认为:对于 EE^+ 离子在低能量阈值下发生的重排反应(4.43式),质子亲合能数值对预言产物的相对丰度也同样是有用的,因为在这种反应中有一个结合质子的中间体(8.7式)。在 $C_2H_5O=CH_2^+$ (8.5)的MI谱图中,没有 $C_2H_5^+$,而主峰却为 $HO=CH_2^+$ 。 C_2H_4 ($PA=7.3\text{eV}$)争夺质子的能力不如 CH_2O ($PA=7.9$)。然而对于能量较高的离子来说,空间效应将起着较为重要的作用,这是由于形成紧密活化复合物和可能存在逆反应活化能的原

故。因此从一个具有较高能量的前体离子生成 $C_2H_5^+$ (8.5) 的倾向增加了；在 $C_2H_5O=CH_2^+$ 的CA谱中，产物离子的 9% 是 $C_2H_5^+$ ，58% 是 $CH_2=OH^+$ (8.7)。后者一定也可以通过H直接重排到氧而形成（见反应4.43），在这种情况下，活化复合物应该不如反应8.7那样紧密。



Benoit和Harrison(1977)指出，某些类型的化合物如醇和醚或醛和酮，其电离能数值与PA值有关；对于碱也发现了类似关系(De Kock and Barbachyn 1979)。这样，支配 OE^+ 分解的Stevenson规则和支配 EE^+ 分解的规则有着定性的相关性。然而，应该重申，对于基本上是动力学而不是热力学控制的反应，这些规则有可能导致错误的推断。

最大烷基丢失 近来Zahorsky(1979)对各种类型的化合物的分子离子 M^+ 在失烷基游离基的竞争过程中所产生的离子的相对丰度作了广泛的定量研究，在许多情况下，由失去乙基或更大游离基而得到的产物离子的相对丰度反比于它们的质量。如果初级产物离子发生进一步分解，那么必须把所有二级产物的丰度加到它们的前体离子的丰度上。乙基丙基丁基代甲醇在 13eV 时(以减小二级分解)的 α 断裂，产生 m/z 129, 115 和 101 峰，其丰度分别为 78, 85 和 100%；而预言的丰度为 $129/101 = 78\%$ 及 $115/101 = 88\%$ 。在甲基二烷基甲醇中(4.17式)，失去甲基而生成的离子，其丰度为预言的 25% 到 45%。如果竞争过程的出峰能量不相等，则在低电子能量下也会发现偏差。在形成高稳定性离子，如烷基胺的 α 断裂产生亚胺离子时，较大烷基产物的游离基稳定化作用的增大导致出峰能量降低；这样

● 原文误为：101/129——译注。

对在电离能的阈值附近丢失最大的烷基就不再有利了。

产物丰度与失去烷基的质量之间的定量关系(Zahorsky 1979)给人以深刻印象, 这个关系或许是“自由度”效应的另一种表述。所谓自由度效应是指同系的前体离子产生的亚稳离子产物的丰度与分解离子的振动自由度的数目(对于同系物来说, 它与质量是紧密相关的)有反比关系(McAdoo et al. 1974; Bente et al. 1975; 见7-4节)。

空间因素 空间因素以多种方式影响单分子反应途径的竞争性, 其中最重要的是反应过程中活化复合物的“疏松度”或“紧密度”的影响(见7-5, 7-7节)。在形成反应过渡态时自由转子的增加或减少(连同活化能)是决定 $k(E)$ 函数的主要因素。对于减少反应临界能起重要作用的结构因素, 往往具有不利的空间因素。例如(7-7节)由 $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ 形成 $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 的两个竞争反应。尽管第一个产物由于具有较高的共振稳定化作用, 因而其临界能比第二个产物低1.6eV, 但共振稳定化同时使得反应活化复合物的键级增加, 从而自由转子数降低。

由于重排反应中的活化复合物要更为紧密, 随着前体离子内能的增加, 重排反应的竞争能力急剧地减弱。在许多情况下, MI谱中的主要重排产物, 在常规EI谱中却很难观察到。在重排反应中活化复合物的形成几率是很小的; 例如在 $\gamma\text{-H}/\beta\text{-}$ 断裂的重排反应中(4.33式), 能使 $\gamma\text{-H}$ 处在与游离基成键距离的构象, 只占分子离子各种可能构象的很少一部分。分子离子的空间限制可减少能发生重排反应的构象, 甚至使它们完全不可能形成。16-甾酮类可以发生 $\gamma\text{-H}/\beta\text{-}$ 断裂的重排, 其 $\gamma\text{-H}$ 和羰基氧最近距离为1.5Å。然而11-甾酮类或15-甾酮类就不能发生这种重排, 其相应的距离分别为1.8和2.3Å。分子离子的这种不利的空间因素可以通过异构化而改变; 在12-酮萜类中, 20-H尽管开始时处于3Å的距离, 但它还是发生了重排, 显然这是通过先发生13-17C—C键断裂而产生的(Djerassi and Tokes 1966)。

如果竞争产物的稳定性相差很小, 那么重排过渡态的环大小在

更大程度上取决于空间因素。因而，在氢重排到一个饱和杂原子上的反应中（4-9节，反应4.37和4.40），杂原子的共价半径影响着有利于反应的环的大小。在烷基氯和烷基溴中，失去HCl和HBr是以1,3消除（五员环）为主（4.40式）；在硫醇中， H_2S 的1,3消除占大约40%，1,4消除为60%；而在醇中，失去 H_2O 则以1,4消除为主（4.38式，Budzikiewicz et al. 1967）。Kuster和Seibl(1976)发现由 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{CHOH}$ 形成的 EE^+ 离子 $n\text{-C}_5\text{H}_{11}-\text{CH}=\text{OH}^+$ 能够通过1,3和1,4消除而失去 H_2O ，两个途径具有等同的重要性。同样，化合物 $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$ 的置换反应（4.42）可以产生一个 $(\text{M}-\text{R})^+$ 环状离子，当 $\text{Y}=\text{Cl}$ 、 Br 和 SH 时，五员环离子占优势，而当 $\text{Y}=\text{NH}_2$ 时则六员环离子占优势。

人们甚至也观察到了构象的影响，由2-氯戊烷失去HCl的1,3消除（8.56，由2-羟基戊烷失去 H_2O 也有类似的结果）表明，对于反式-4-D $[(\text{M}-\text{DCI})^+]/\{[(\text{M}-\text{DCI})^+]+[(\text{M}-\text{HCl})^+]\}=0.26$ ，而对于顺式-4-D此值为0.30（图8-B中a和b，Green 1976）。尽管同位素效应是大的，但实验数据的显著差别说明，通过一个五员环过渡态，消除顺式氢是有利的。类似的1,3-二甲基环戊烷的顺式差向异构体要比反式的更加稳定。

空间因素也可以影响产物的稳定性；例如由图8-Bc通过 α 断裂，失去甲基产生的碎片离子是最强的，但是对于d来说这个碎片离子

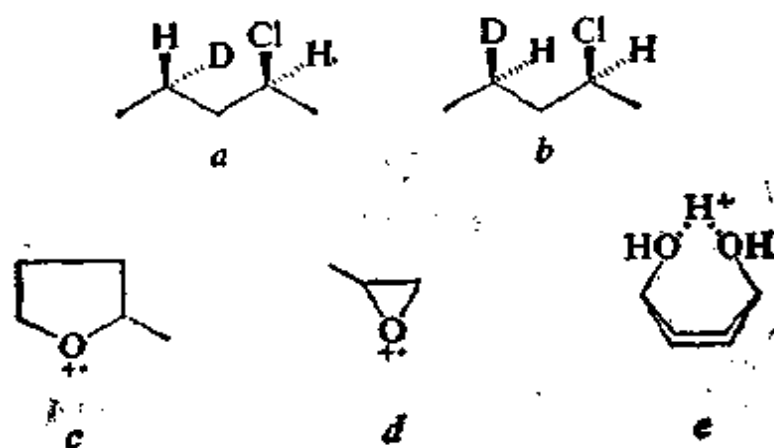
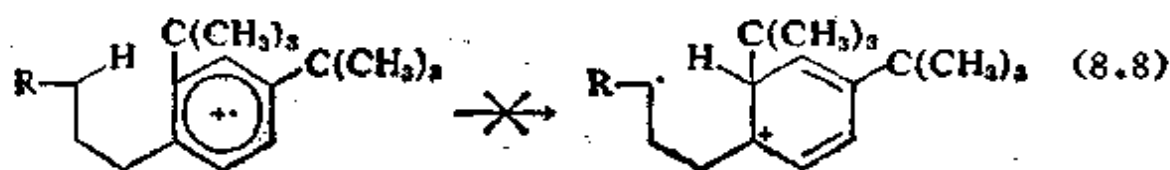


图 8-B

的丰度只占1%，因为后者所形成的产物离子的张力很大。质子化的顺式-1,4-环己二醇 σ 要比相应的反式离子更为稳定，因为后者不可能有桥式的H键（Winkler and McLafferty 1974; Van Gaever et al. 1977）。

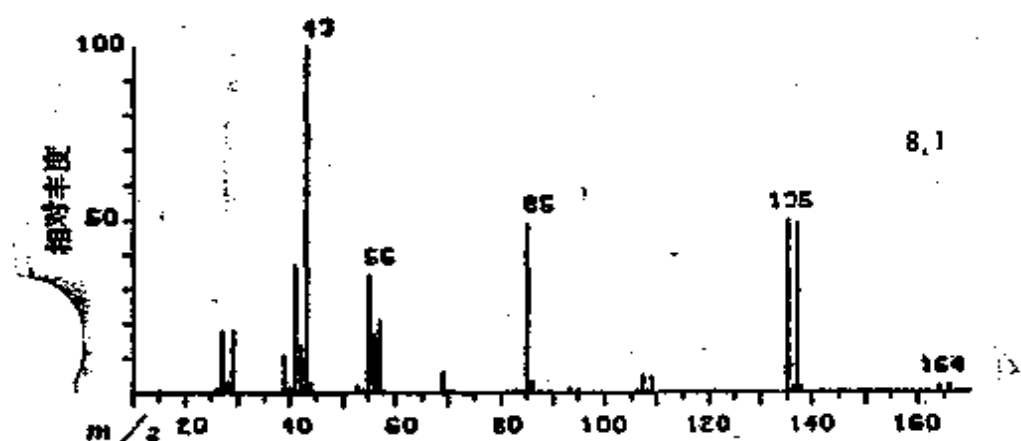
“邻位效应”重排（Schwarz 1978），如4.41式所示，是一个芳香环上邻位基团之间的反应，处于间位和对位的取代基发生相应反应的几率要小得多，因为不大可能具备反应所要求的构象。当芳环上两个邻位都被取代时， γ -H重排转移到芳环上是不利的（反应4.36和8.8）。空间拥挤也能增加反应速率。邻位二叔丁基苯产生 $(M - CH_3)^+$ 的出峰能量就比相应的间位和对位异构体低0.9eV，这归因于相应分子离子的张力能的差别（Arnett et al. 1967）。



一个在能量上有利的反应，有时能够克服极为不利的空间因素而顺利进行。最引人注意的一个例子就是一个质子可以从平面甾体分子的一端转移到另一端，这两端之间的距离大约为10 Å（Longevialle and Botter 1980）。例如3,20-二氨基类固醇的质谱图中通个 α 断裂形成的显著峰分别对应于亚铵离子（20位氨基） X^+ 及 $(M - X + 1)^+$ 离子。后者的亚稳分解反应包括失去3-氨基及1个氢原子，同位素标记研究表明这个氢最初是在氮-20上的。理论上的计算与下列解释相符，即在引发 α 断裂期间，亚铵离子 X^+ 从D-环上脱离的速度很慢，以致甾体的剩余部分有时间（约 10^{-11} s）旋转。这样A-环的3-氨基就能够接近 X^+ 并夺走一个质子，在效果上这相当于氢从20位转移到了3位。请注意这个历程与反应8.7的相似性。

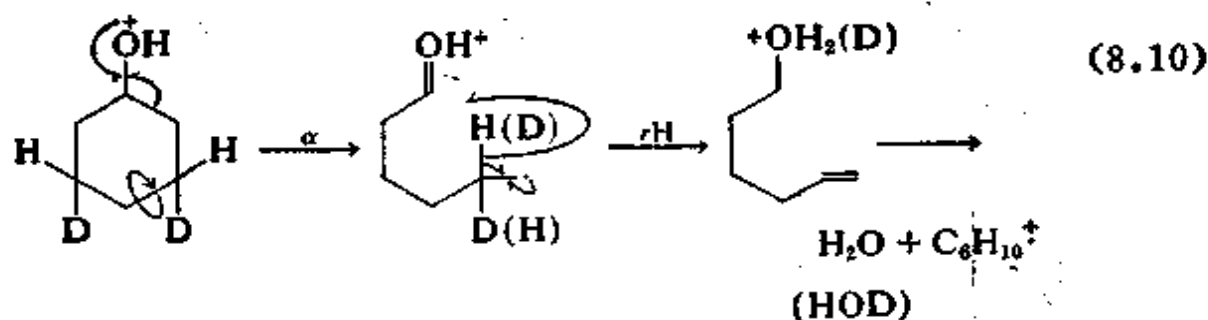
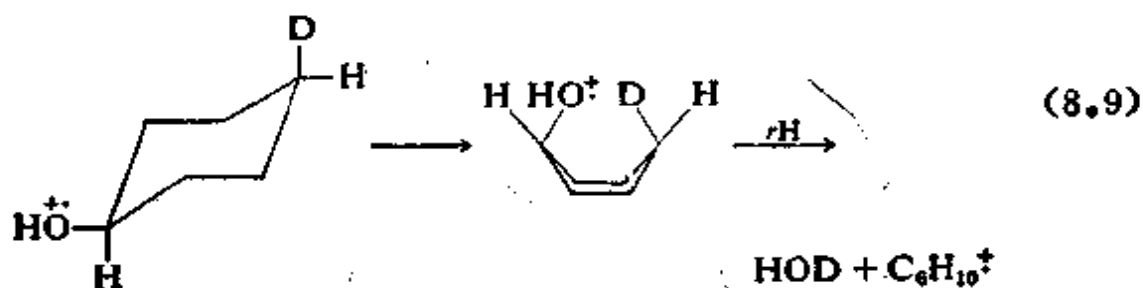
未知物谱 8.1 这个离子系列有何特殊性?

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	0.6	56	17.	106	0.6
27	19.	57	21.	107	5.0
28	3.5	58	0.9	108	0.7
29	18.	69	6.0	109	4.7
30	0.4	70	0.5	121	0.5
39	11.	71	0.5	123	0.4
40	2.1	83	0.7	135	50.
41	37.	84	0.6	136	2.2
42	14.	85	49.	137	49.
43	100.	86	3.2	138	2.1
44	3.4	93	1.2	164	2.2
55	34.	95	1.2	166	2.2



立体结构的推测 近年来广泛的研究表明,在许多情况下,质谱信息能够被用来区分立体异构体 (Brion and Hall 1966, Eadon 1977)。Green(1976) 和Mandelbaum(1977)的综述特别值得一读。然而在解释这些质谱数据时要十分谨慎。如果能够将未知物的质谱行为与最相近的分子或相反的异构体的质谱行为进行对比,则可大大提高推断的可靠性。Green等 (1970) 报道过的一个典型的例子涉及环己醇和氯代环己烷的失 H_2O 和失 HCl 。氙标记的研究表明,在上述两个化合物中,1,4消除都有立体特异性 (8.9),但1,3消除只在氯化物中有立体特异性。这就说明在水的1,3消除之

前已经发生了环的断裂, 可能如反应8.10所示。对于 1,4 取代的环己烷, 取代基之间最近距离是 $1.7 \text{ \AA}$, 而对 1,3 异构体, 是 $2.3 \text{ \AA}$ 。HCl 的 1,3 消除的立体特异性可能是由于 C—Cl 键比 C—OH 键长约 $0.4 \text{ \AA}$ 所致。



由 Cl 产生的离子在稳定性上的差别对确定立体化学也是有价值的, 例如 图 8-Be。环状二醇分子内的氢键可以通过它对气相碱度和酸度的影响检测出来 (Winkler and Stahl 1979)。

热力学和动力学效应的比较 在预言质谱图时, 一个根本的难题是如何衡量在各种可能的互相竞争的碎裂途径中有利的能量需求被空间效应所抵消的程度。在解释一个未知物质谱时人们必须判断, 一个重要峰的出现多大的程度上归因于有利的能量因素或空间因素。许多重排反应是逐步进行的, 因此必须预言每一步反应的难易程度, 以便估计决定速率的那一步反应的竞争力。

在预言丰度时遇到的另一个问题是结构对能量沉积函数 $P(E)$ 的影响。分子量较高的 2-链烷酮能给出一个特有的 $C_3H_7O^+ (m/z 59)$ 峰, 它显然是由一个与反应 4.46 相似的低能量双氢重排产生的, 在

2-十一烷酮中这个峰的丰度是基峰的20%，而在2-己酮中，这个峰的丰度 $<1\%$ 。图7-F的 $P(E)$ 函数可以解释这个差别，在2-己酮的 $P(E)$ 函数上有一个“低谷”，它表明内能从1到2eV的分子离子比较少。必须重申，研究相近分子的谱图，对于解释或预言质谱图都是很重要的。

8-3 游离基或电荷中心引发的反应

把这个机理运用到较为复杂的分子，其中电荷和非配对电子可定域在若干个可能的位置上，这就需要权衡各个位置的相对重要性，并且进一步预言在每个位置上游离基和电荷作为反应的引发体的相对重要性。这些因素将在本节讨论，此外还将讨论一些分解反应，它类似于自由基或电荷中心引发反应，但没有形式上的引发中心。

可能的定域位置的相对重要性 一个含有若干无相互作用的官能团的分子，其电离能(I)通常相当于最低电离能的官能团所特有的 I 值。这一点可以由图8-C中胺、硫醚和硒醚这些基团来加以说明，显然在甘氨酸中电负性的羧基影响了胺的 I 值(Svec and Junk 1967)。这些多取代的分子所产生的丰度最高的离子对应于最低电离能位置上的游离基中心所引发的 α 断裂产物；图8-C中后两行化合物的质谱图中基峰分别是 $\text{H}_2\text{N}=\text{CH}_2^+$ ， $\text{CH}_3\text{S}=\text{CH}_2^+$ 和

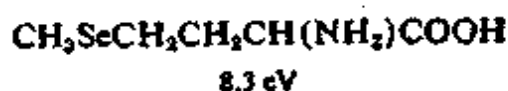
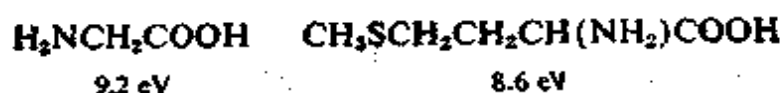
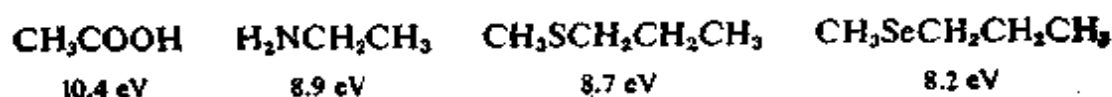


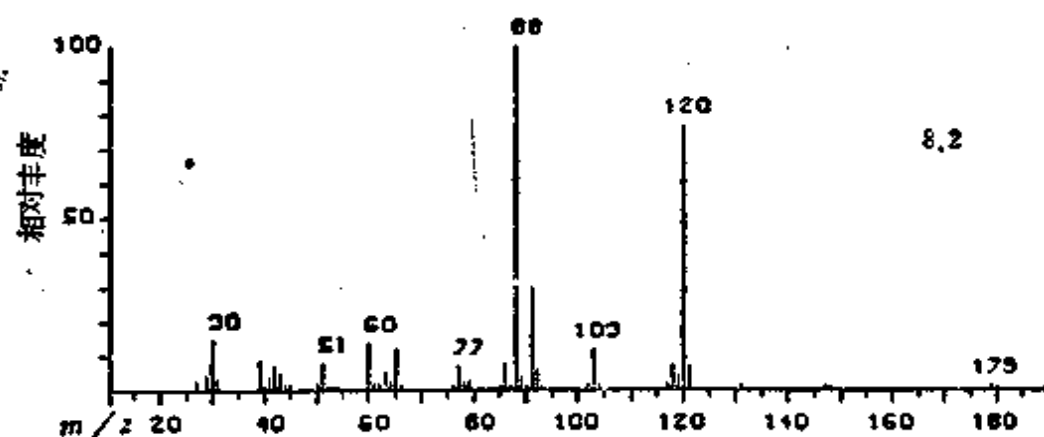
图 8-C

$\text{CH}_3\text{Se}=\text{CH}_2^+$ 。对于后两个化合物, 尽管 α 断裂比 $(\text{M}-\text{COOH})^+$ 峰的出峰能量高出约2.5eV, 但上述离子仍然是基峰。这里应注意, 较高能量的 $\text{CH}_3\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ 的二级分解也会产生额外的 $\text{CH}_3\text{Y}=\text{CH}_2^+$ 离子。

未知物谱 8.2 某种基本营养品的衍生物

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
29	4.6	62	1.9	93	0.5
30	15.	63	5.3	102	1.7
31	3.6	64	2.6	103	12.
39	8.9	65	12.	104	1.8
40	1.4	66	0.6	117	2.2
41	4.2	76	1.0	118	7.3
42	6.9	77	7.1	119	4.0
43	5.0	78	2.0	120	77.
44	1.9	79	2.6	121	7.1
45	1.8	85	1.2	122	0.3
50	1.7	86	7.9	131	0.9
51	7.9	87	1.8	147	0.5
52	1.6	88	100.	148	0.6
53	0.8	89	3.9	179	1.3
54	0.8	90	1.4	180	1.4 ^①
60	14.	91	30.		
61	2.0	92	5.9		

① 丰度随样品压力的增高而增加。

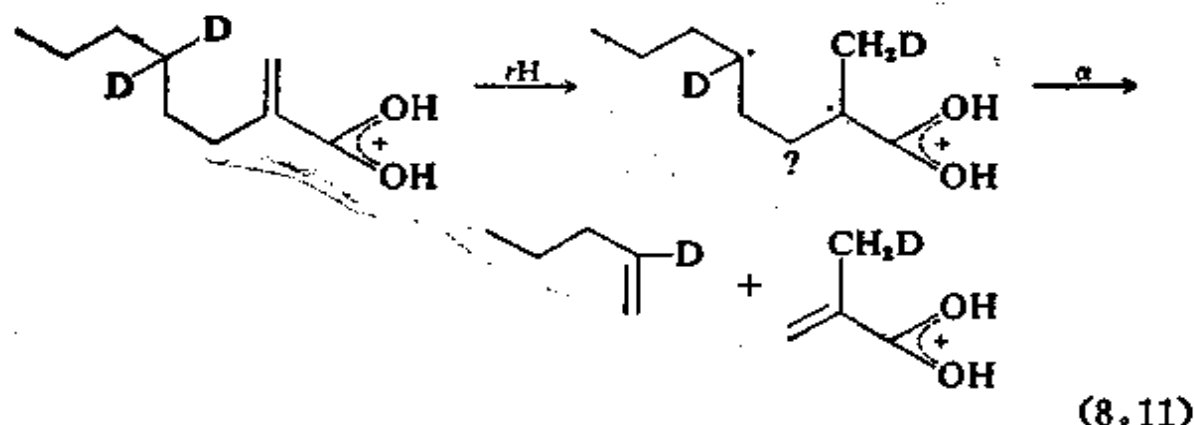


电荷和游离基稳定的比较 当产物稳定性起着决定反应途径的作用时,产物具备一个能稳定电荷的环境,一般比能稳定不成对电子的环境更为重要。例如正丁基异构化为叔丁基能使游离基的生成热降低0.4eV,却能使离子的生成热降低1.5eV。由一个邻接的杂原子提供未成键电子作为共享电子(例如 H_2NCH_2 、 HOCH_2)所起的稳定化作用主要对离子有效。虽然在电负性杂原子上游离基的稳定(例如 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$)通常比电荷的稳定更为重要,但前者造成的稳定性差别不大明显。例如 CH_3O^+ 三线态的生成热比 $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ 高2.9eV(因而较为不稳定),但 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 的生成热只比 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 低0.1eV(Dill et al. 1979)。由 α 断裂生成 $\text{CH}_2=\text{OH}^+ \longleftrightarrow {}^+\text{CH}_2-\text{OH}$ 时,有部分新键形成,部分地补偿了键断裂所需要的能量;然而由 CH_3OR 的诱导断裂生成 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 和 R^+ 时,并没有能补偿能量的新键形成。

游离基引发和电荷中心引发的比较 一般来说,在分子离子内电荷的最初位置具有能稳定正电荷的最有利环境。在许多情况下,这也是产物离子电荷稳定化的最好位置,有利于发生正电荷不迁移的反应。对于 OE^+ 离子,这种电荷保留反应是游离基引发的(表4-1)。它一般要比电荷引发反应更为普遍;其原因已在8-2节中根据Stevenson规则给予说明。在第四章里已讨论了有利于发生这些反应的官能团类型,如果只有电负性取代基存在,那么往往更易发生电荷引发反应。

新生的游离基/电荷中心的引发 在第四章中所用的游离基/电荷中心的概念基本上是作为一种方法,用来引导人们考虑各种可能的分解途径并指出所得产物的稳定性和对空间的要求。然而作为解释质谱机理的一种手段,它的一些简化假设造成了其应用的局限性。在有些情况下,偶电子离子所经历的分解反应可以被认为具有游离基引发的特点,尽管从表面上看这些离子中的所有电子都是成对的。kraft 和 Spiteller(1967)报道了这类反应的第一个例子(反应8.11),他们指出这个反应是通过六员环中间体发生专一性氢重排,即“ γ -H重排到一个不饱和基团,并伴随 β 断裂”,它与反应4.33,4.35和4.36极为相似。和这些反应一样,生成稳定产物是反应8.11

的主要推动力。促使稳定的 EE^+ 离子分解的这种推动力，其重要性可能要超过在设想的中间体中生成两个不成对电子所需要能量的补偿。

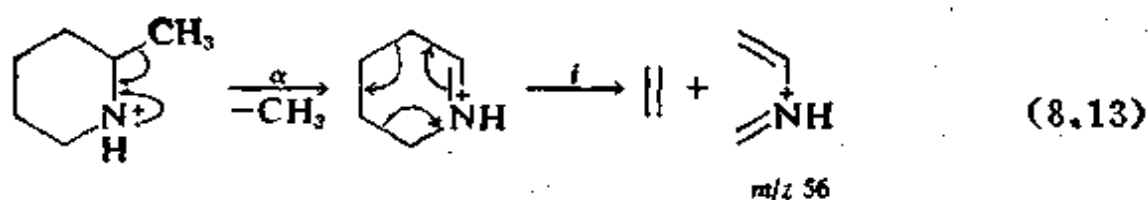
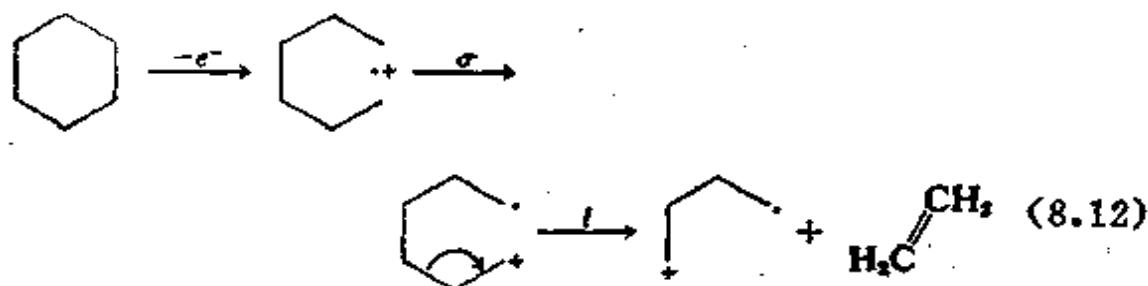


在EI质谱图中有上述 γ -H/ β -断裂重排的不饱和分子，其质子化的 EE^+ 分子离子往往在它们的CI质谱图中也能给出对应的重排。已有人用同位素标记研究了脂肪族和芳香族的酯类以及苯基链烷。虽然此处发生重排的氢可来自若干位置，但在某些情况下其位置分布和相对应的 OE^+ 分子离子的重排十分相似 (Benoit and Harrison 1976, Leung and Harrison 1977)。在另一些情况下，位置分布与离子化反应气体的质子亲合力有关，因而推测它与行将碎裂的 MH^+ 内能有关 (Audier et al. 1977)。

在 EE^+ 离子中，当反应中心的电荷密度很低时，也能发生通常被视为电荷引发的反应。前回已经例举了 $CH_3\dot{C}HCH_2CH_2Cl$ 失去HCl的例子 (反应4.45)。游离基/电荷中心引发机理的例外，大多数属于稳定的 EE^+ 离子的分解。如果按最稳定的电荷中心引发的分解途径不是特别有利，那么就必须考虑在其他位置上不成对电子或电荷引发的更为有利的反应。

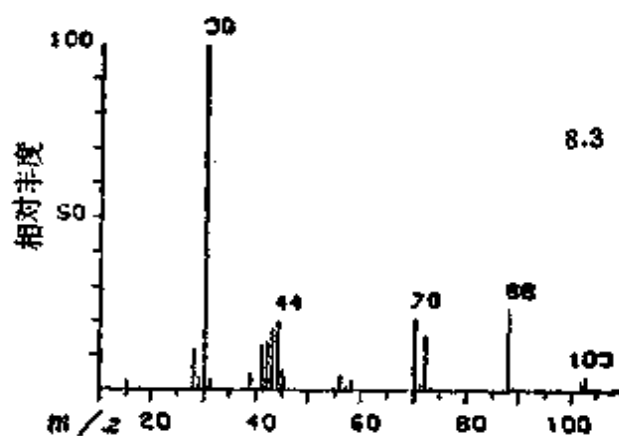
在应用游离基/电荷概念来解释反应机理时，不必担心在某些情况下由游离基或电荷引发的反应会产生相同的产物。在反应4.30中环状离子的分解也可以被写成电荷引发反应 (8.12)。在二甲基吡啶的质谱图中，一个重要的峰 (m/z 56) 是由 α 断裂生成的产物

离子按逆Diels-Alder分解而形成的(反应8.13) (Budzikiewicz et al. 1967, p. 316)。环上先发生 α 断裂, 随后失去 C_2H_4 和 CH_3 , 同



未知物谱 8.3 含有1个羟基

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	2.9	43	18.	72	16.
28	12.	44	20.	73	0.7
29	3.8	45	5.7	88	24.
30	100.	56	4.5	89	1.1
31	3.4	57	1.3	102	2.5
39	4.6	58	3.1	103	4.1
41	13	70	21.	104	0.2
42	14	71	2.2		



样也可以生成上述离子。相反, 逆 Diels-Alder 反应 4.31 可被写为游离基引发反应。

8-4 反应分类

在 4-4 节中, 单分子离子反应的分类是以离子和中性产物相分离时它们之间断键的数目为依据的。在这里我们将更详细地考虑每一大类中各种有代表性的反应类型。表 8-1 用设想的离子 $ABCD^+$ (OE^+) 和 $ABCD^+$ (EE^+) 来说明这些反应类型, 其中每个字母代表 1 个原子、官能团或若干个基团, 如 1 个烷基链。在 A 和 D 之间形成新键可以构成 1 个环, 这个环由它们的若干基团结合而成, 还可以构成 $A=D$ 双键。符号“ a ”和“ i ”分别表示游离基或电荷引发的各种反应类型。正如上一节讨论过的那样, 有些反应必须认为是由

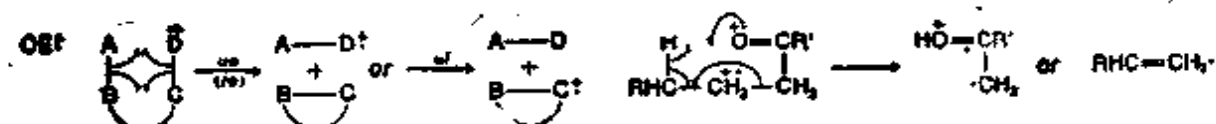
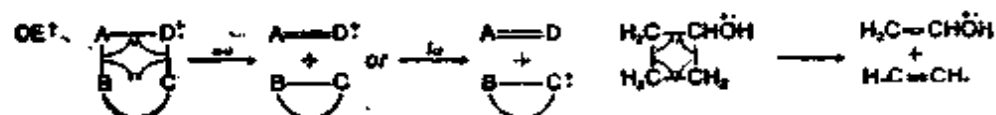
表 8-1 离子分解的类型

离子类型	反应物	产物		实例
		电荷保留	电荷转移	
一 键断裂				
OE ⁺	AB · CD	$\xrightarrow{a}$	AB · + CD ⁺ (AB ⁺ + ·CD)	C ₂ H ₅ -CH(CH ₃) ₂ → C ₂ H ₅ ⁺ ·CH(CH ₃) ₂
OE ⁺	AB- $\dot{C}$ D	$\xrightarrow{a}$	AB · + CD ⁺	C ₂ H ₅ - $\dot{S}$ CH ₃ → C ₂ H ₅ ⁺ + ⁺ SCH ₃
OE ⁺	$\begin{array}{c} AB-\dot{C}D \\ \\ AB-\dot{C}=\dot{D} \end{array}$	$\xrightarrow{i}$	AB ⁺ + ·CD	$\begin{array}{l} C_2H_5-\dot{O}CH_3 \longrightarrow C_2H_5^+ + \cdot OCH_3 \\ C_2H_5-\dot{C}R=\dot{O} \longrightarrow C_2H_5^+ + \cdot CR=O \end{array}$
OE ⁺	AB- $\dot{C}H\dot{D}$	$\xrightarrow{a}$	AB · + C= $\dot{D}$	C ₂ H ₅ - $\dot{C}H_2\dot{O}R \longrightarrow C_2H_5^+ + CH_2=\dot{O}R$
EE ⁺	$\begin{array}{c} AB-\dot{C}H\dot{D} \\ \\ AB-\dot{C}=\dot{D} \end{array}$	$\xrightarrow{i}$	AB ⁺ + C=O	$\begin{array}{l} (CH_3)_3C-\dot{C}R_2\dot{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + CR_2=CH_2 \\ C_2H_5-\dot{O}=CH_2 \longrightarrow C_2H_5^+ + O=CH_2 \end{array}$
OE ⁺	$\begin{array}{c} A \\ \\ B \end{array} \begin{array}{c} \cdot C \\ \\ D \end{array}$	$\xrightarrow{a}$	$\begin{array}{c} A \\ \\ B \end{array} C^+ + \cdot D$	$\begin{array}{c} D \\ \\ D_2C-S-H \end{array} \longrightarrow D_2C=\dot{S}O + \cdot H$
OE ⁺	$\begin{array}{c} \cdot A \\ \\ B \end{array} \begin{array}{c} \cdot C \\ \\ D \end{array}$	$\xrightarrow{a}$	$\begin{array}{c} \cdot A \\ \\ B \end{array} C + \cdot D$	$\begin{array}{c} \dot{C}l \\ \\ (CH_2)_5 \end{array} \begin{array}{c} \cdot CH_2R \\ \\ \cdot CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \dot{C}l \\ \\ (CH_2)_5 \end{array} CH_2 + \cdot R$
EE ⁺	$\begin{array}{c} \cdot A \\ \\ B \end{array} \begin{array}{c} \cdot C \\ \\ D \end{array}$	$\xrightarrow{a}$	$\begin{array}{c} A \\ \\ B \end{array} C + D^+$	$\begin{array}{c} H_3\dot{C} \\ \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} \cdot CH_2R \\ \\ \cdot CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H_3\dot{C} \\ \\ H_3C \end{array} CH_2 + R^+$

续表

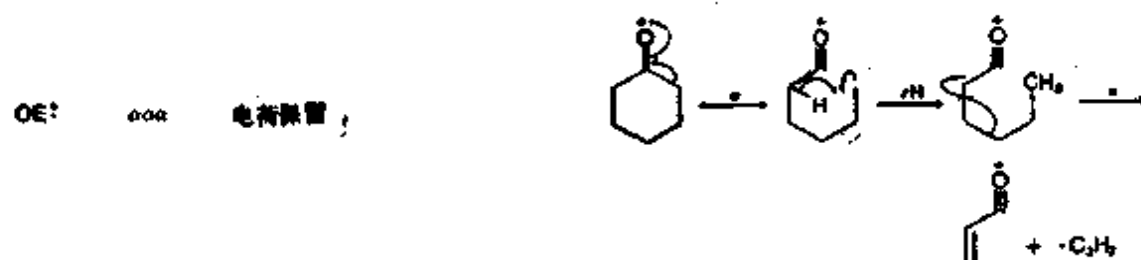
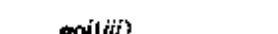
离子 类型	反应物	产物		实例
		电荷保留	电荷转移	

两键断裂



离子 类型	反应物	产物		实例
		电荷保留	电荷转移	

三键断裂

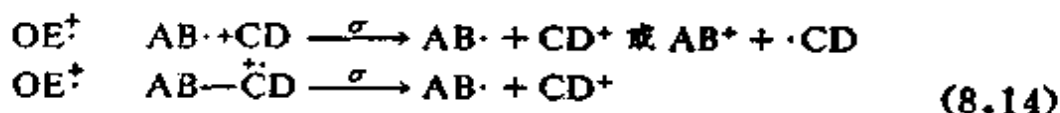
OE⁺  电荷保留 不常见的电荷转移EE⁺  电荷保留 不常见的电荷转移

“刚生成的游离基或电荷”所引发的，才能符合这些反应类型中的一种。

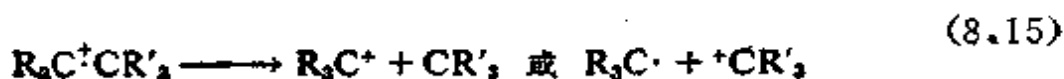
在表8-1中，除了最前面的三个反应之外，在其余的反应中每个键断裂都伴随一个新键（或部分键）形成，使这些反应在能量上更为有利。这些反应包括置换重排（*rd*）和消除重排（*re*）反应。置换重排（4-9和8-10节）包括向自由基中心环化并置换，如 $A-B-C-D \xrightarrow{+} A-B-C + \cdot D$ （反应4.42和4.43），和在游离基中心的邻近基团协助置换，如 $A-B-\overset{+}{C}-D \xrightarrow{+} B=\overset{+}{C}-A + \cdot D$ 。消除重排包括从离子内部挤出一个分子或其他小的稳定中性物。因此这些反应与氢重排相似，只是在反应 $A-B-C-D^+ \longrightarrow A-D^+ + B=C$ 中A不是代表氢而是代表一个更大的基团。

下面将以 σ 键断裂，游离基引发和电荷引发为标题分别讨论这些分解类型。

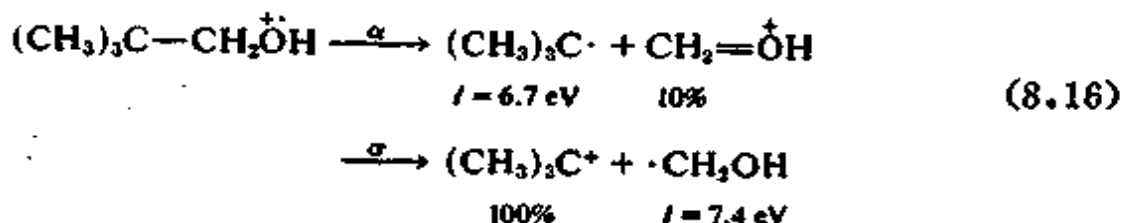
8-5 σ 键断裂



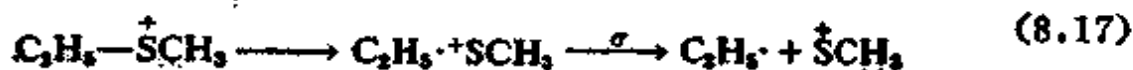
如果定域化的电离位置在要断裂的C—C σ 键上，那么两个碳中有一个带电荷而另一个带游离基（反应8.15）。按照分子离子中键极化的观点（ $AB \cdot + CD$ 和 $AB + \cdot CD$ ），较有利的反应是电荷和游离基两者都保留在原位的反应（即电荷和不成对电子移动的距离都不到一个键长）。当 $C_2H_5-CH(CH_3)_2^+$ 发生 σ 键断裂时，极化成 $C_2H_5 \cdot + CH(CH_3)_2^+$ 是较为有利的，因而产物 $^+CH(CH_3)_2$ 的丰度应该高于 $C_2H_5^+$ 。从 $C_2H_5CH(CH_3)_2^+$ 失 CH_3 可得产物 $(C_4H_9^+)$ ，其丰度仅为 $C_3H_9^+$ 的一半，后者为失 C_2H_5 得到的产物。这正是“失去最大烷基”规则所预期的结果。



如果分子离子中标称的电离位置是在其他官能团上,那么 σ 键断裂可以被看作相当于电荷转移反应,譬如在饱和官能团上的 α 断裂并发生电荷转移。在 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ 的质谱图中 $[\text{C}_4\text{H}_9^+] > [\text{CH}_2=\text{OH}^+]$ (反应8.16),这些丰度和 Stevenson 规则的预言一致。在伯碳和仲碳上的 σ 键断裂需要较高的能量,因而竞争力较弱。从这类反应生成的烷基离子丰度去推断结构可能会发生错误,因为在这种情况下离子往往发生了异构化 (Borchers et al. 1977; Levsen 1978, Lavanchy et al. 1979)。



在划分“ σ 电离”引发的反应时,我们有点主观地把诸如反应 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SCH}_3 \xrightarrow{\sigma} \text{C}_2\text{H}_5^+ + \cdot\text{SCH}_3$ 划归这类反应(表8-1),尽管在分子离子中保留在硫的未成键轨道上的电荷肯定比保留在C—S键轨道上的更多。从电子转移考虑,它应该划归 α 断裂反应,因为两者都是保留反应。这个反应对 $\text{AB}-\text{CD} \xrightarrow{\sigma} \text{AB}^+ + \cdot\text{CD}$ 这类诱导反应来说是互补反应。然而 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SCH}_3$ 的 α 断裂反应是特指产生 $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_2=\text{SCH}_3^+$ 的反应,因此把产生 $\cdot\text{SCH}_3$ 的反应划归 α 断裂反应将会引起混乱。另一方面,沿着反应坐标必有明显的 σ 电离阶段,例如8.17,因此至少在反应的最后一阶段是类似于烷烃



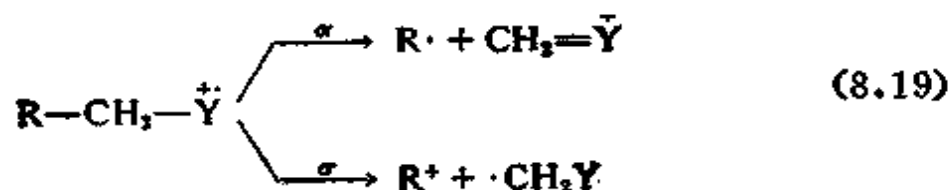
的“ σ 电离”反应。为此,必须认识到在一个原子上的 n 或 π 电子的电离,一般不会导致该原子的键断裂。这种断裂对于 π 电子是烯键的断裂,而对于 n 电子则导致带电原子价数减少而成为不稳定物(例

如, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{R} \longrightarrow \text{RO}^+ + \cdot\text{R}$ 。对于具有 d (或更高) 壳层电子的元素, 例如硫, 这个效应大为减小。 CH_3S^+ (三线态) 的生成热比 $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{S}}\text{H}$ 大 0.4eV 左右, 但是 CH_3O^+ (三线态) 的生成热却比 $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ 高出约 3eV (C_2 复合物 $\text{H}_2 \cdots \cdots \text{CHO}^+$ 的生成热比 $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ 高出 1.3eV ; Dill et al. 1979)。

8-6 游离基中心引发的反应 (无重排的单键断裂)



在解释质谱图时, 一个 OE^+ 离子的 α 断裂是最常见的质谱反应。在这类反应中, 一个不成对的电子被用来与邻接的 (α) 原子形成一个新键。(对于自由基引发的重排, 见 8-9 节, 新键是通过空间与另一个原子连接), 同时伴随着 α 原子上另一个键的断裂 (反应式 4.13 到 4.15)。这个反应是有竞争力的, 因为新键的形成在能量上补偿了一个键断裂所需的能量, 在这一过程中给出一个电子, 有助于稳定正电荷 (8.19)。根据 Stevenson 规则 (Harrison et al. 1971) 如果 $\text{R}\cdot$ 的电离能 (I) 低于 $\cdot\text{CH}_2\text{Y}$ 的电离能, 那么伴随这种断裂可能发生电荷转移 (反应 8.16)

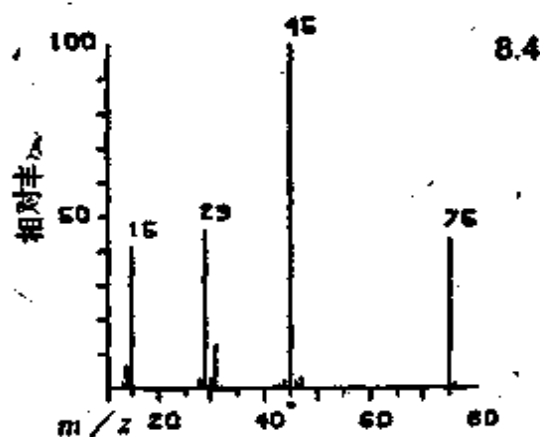


对于一个特定的游离基位置, 通常可能有若干个竞争的 α 断裂反应, 因为 α 原子的数目可以是 1 个或更多 (叔胺有 3 个), 而每一个 α 原子又可以有多至 3 个取代基, 其中任何一个在 α 断裂时均有可能失去。在这些可能性中, 除失去最大烷基是有利的反应外 (8-2 节), 以失去电离能最高的游离基在能量上是有利的。要特别指出, 若强峰是由失去 H, 也就是最小的烷基形成的, 则不可能发

生其他的 α 断裂。未知物谱5.12体现了这些规则，可以再试作一次解释。如果在 OE^+ 前体离子中有若干可能的游离基中心，那么最有利的 α 断裂产物离子对应的自由基通常具有最低的电离能（对于 $AYB^+ \rightarrow A^+ + \cdot YB$ 或 $AY\cdot + B^+$ ，如果 $A\cdot$ 和 $\cdot YB$ 的生成热之和等于 $AY\cdot$ 和 $\cdot B$ 的生成热之和，那么上述规则是正确的）。要注意形成游离基中心的优先顺序（4-4节） $N > S, O, \pi, R\cdot > Cl, Br > H$ ，一般和相应游离基的 I 值相反。例如（附录一表A-3）， $H_2N-CH_2\cdot$, 6.2eV; $HS-CH_2\cdot$, 7.3; $HO-CH_2\cdot$, 7.4; $C_6H_5-CH_2\cdot$, 7.3; $CH_2=CH-CH_2\cdot$, 8.1; $Cl-CH_2\cdot$, 8.7; $H-CH_2\cdot$, 9.8eV。Remberg和Spiteller(1970)测量了同一个分子中这些官能团的竞争性对于 α 断裂产物离子丰度的影响。对于化合物 $C_2H_5CH(OCH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2-CY-C_2H_5$ ，当 $-CY-$ 为以下各种基团时，得到 $C_2H_5C=\overset{+}{Y}$ 与 $C_2H_5CH=OCH_3^+$ 离子的丰度比为： $-CHCl-$ ， $-CHBr-$ ， $-CHI-$ ， <1 ， $-CHOH-$ ，5， $-CHSH-$ ，5，

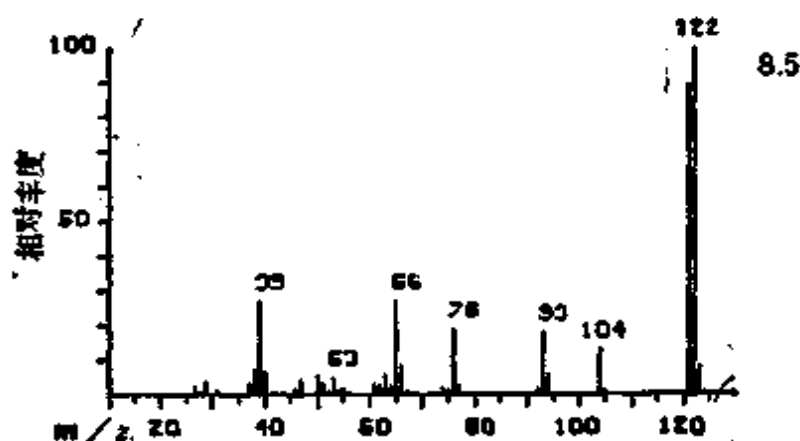
未知物谱 8.4

m/z	相对丰度
13	2.0
14	6.5
15	41
28	2.8
29	46
30	3.4
31	13
32	0.8
43	0.9
44	2.3
45	100
46	2.3
47	3.5
75	44
76	1.4



**未知物谱 8.5 摄食柳树的鞘翅目叶甲科幼虫，其防御
分泌物的主要组份**

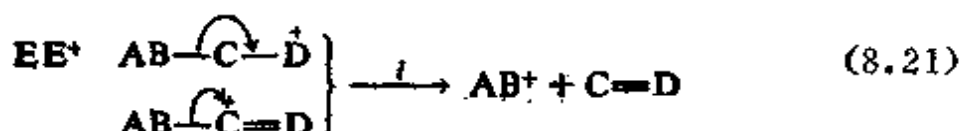
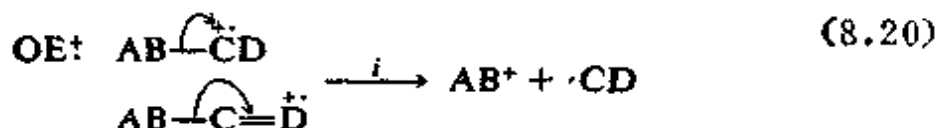
m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	2.0	52	0.7	75	1.4
28	0.6	53	4.9	76	19
29	3.6	54	0.5	77	2.3
31	1.0	55	1.6	92	1.8
37	3.3	61	2.9	93	18
38	7.2	62	2.8	94	5.8
39	27	63	5.6	95	0.4
40	6.6	64	2.6	104	13
46	1.4	65	27	105	1.0
46.5	0.5	66	8.5	121	69
47	4.3	67	1.1	122	100
50	5.4	68	0.4	123	7.9
51	3.4	74	1.9	124	0.7



—CO—, 50; —CH(SCH₃)—, 100; —CH(OCH₃)—, 100;
—C(—OCH₂CH₂O—)—(乙二醇缩酮), 500; —CH(NH₂)—, 1000;
—CHN(CH₃)₂—, 2000。按照Harrison等人(1971)方法估算的 *I*
值已列入附录一表A-3, 以反映这些相对速率。

未知物谱8.4是较难的习题, 因为它没有分子离子, 如果你遇到很大困难, 可以利用答案开头部分给出的元素组成。

8-7 电荷中心引发的反应 (无重排的单键断裂)



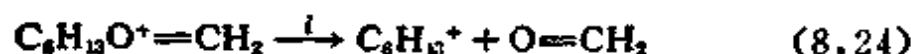
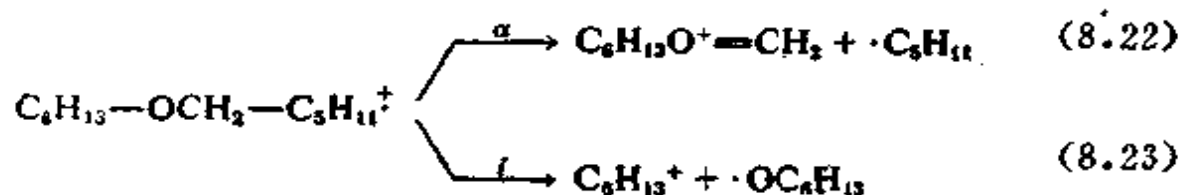
一个单键的诱导(i)断裂要求电荷转移(表8-1), 因此在前体离子和产物离子中电荷有不同的结构环境。就阳离子的单分子分解而言, 电荷稳定化对决定占优势的分解产物是一个重要因素, 因此单键 i 断裂的竞争性受到很大的限制。只有很少的几类 OE^+ 前体离子, 其 i 断裂可以与游离基引发的反应相竞争, 而在 EE^+ 分解时, 两个键断裂的反应一般更为有利, 因为电荷中心没有转移。

OE^+ 单键诱导断裂 烷烃的 σ 电离需要10到11eV电离能(I)。凡不能明显降低电离能的电负性取代基, 例如 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{CN}$, 在分子被电离后, 不能提供对电荷定域特别有利的位置, $[\text{R}-\overset{+}{\text{Y}}] < [\text{R}-\overset{+}{\text{Y}}]$ 。这就使得电荷容易从这样的位置转移, $\text{R}-\overset{+}{\text{Y}} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{Y}^\cdot$ 。这样的反应(4.23和4.24)也可以看作诱导电子被电负性取代基拉回而发生的 σ 键断裂, $\text{R}-\overset{+}{\text{Y}} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{Y}^\cdot$ 。

在 i 反应 $\text{R}-\overset{+}{\text{Y}} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{Y}^\cdot$ 中真正的电荷转移要求 $I(\text{RY}) > I(\text{RH})$, 且 $I(\text{Y}^\cdot) > I(\text{R}^\cdot)$ 。能满足这些条件的最常见官能团仍然有很大的电负性, 它们包括 $\text{Br}^\cdot$ 、 $\text{I}^\cdot$ 、和含氧的官能团, 例如羟基($\text{HO}^\cdot$), 烷氧基($\text{RO}^\cdot$), 醛基($\text{HCO}^\cdot$), 羧基($\text{HOOC}^\cdot$)和酯基($\text{ROOC}^\cdot$)。对于这些基团 $I(\text{Y}^\cdot) < 10\text{eV}$, 但对一个较大的烷基游离基 $I(\text{Y}^\cdot) > I(\text{R}^\cdot)$ 。有分枝的 $\text{R}^\cdot$ 自由基甚至有更强的争夺电荷能力, 在 $\text{C}_4\text{H}_9-\text{SCH}_3$ 的质谱图中(见等式8.17), $[\text{C}_4\text{H}_9^+]/[\text{CH}_3\text{S}^+]$ 比值以叔丁基异构体为最大, 这与Stevenson规则定性相符。在反

应式8.16和8.19中发生的电荷转移表现出类似的效应。

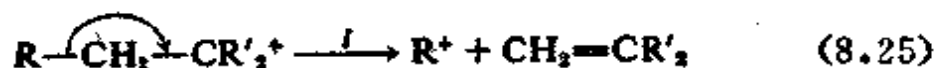
如果一个反应能生成一个更为稳定的离子，那么电荷转移反应对能量的严格要求会使得它们的竞争力很弱。这一点对于弱电负性基团可能是正确的，因为这类基团的同系物具有低得多的游离基电离能。尽管 $I(\cdot\text{NH}_2) \gg 8\text{eV}$ ，但由 $\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ 生成 $\text{RCH}_2^+ + \cdot\text{NH}_2$ 是可以忽略的，因为 $I(\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2) = 6.2\text{eV}$ 。在 $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 的质谱图中，当 $n \leq 16$ 时， $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ 是基峰。连串反应和竞争反应一样，会使得这种简化的解释导致错误推断，有时会使得电荷转移反应的产物离子表现出意外高的丰度。在 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}-\text{O}-n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ 的质谱图中（图3-1），尽管 $I(\cdot\text{OC}_6\text{H}_{13}) > 8\text{eV}$ 和 $I(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2^+) < 7\text{eV}$ （这必然影响8.22和8.23反应之间的竞争），但实际上仍然是 $[\text{C}_6\text{H}_{13}^+] \gg [\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}=\text{CH}_2^+]$ 。出现矛盾的一个重要原因是发生了二次分解（8.24），这种二次分解在电子电离能低时可以被抑制。



EE⁺单键诱导断裂 EE⁺离子分解的临界能一般高于OE⁺分解的临界能：两步反应，例如8.22加上8.24，要比相应的一步反应，8.23，不利，前者的临界能要比后者高0.2到0.8eV。尽管如此，反应8.24是重要的，因为使用70eV电子时，生成的大部分 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}=\text{CH}_2^+$ 离子具有足够高的内能。从EE⁺离子失去小的稳定分子是有利的；由于 $I(\text{CO}) = 14\text{eV}$ ，酰基离子的一般反应， $\text{RCO}^+ \longrightarrow \text{R}^+ + \text{CO}$ ，是不足为奇的。在反应8.24中， $I(\text{CH}_2\text{O}) = 10.9\text{eV}$ ，比互补的伯烷游离基（C₃或更大）的电离能（ $I \approx 8\text{eV}$ ）大得多。在包括上

述反应在内的任何反应中,生成高丰度的 CH_3^+ (和 H^+)是不常见的,因为 $I(\text{CH}_3\cdot) = 9.8\text{eV}$ (见未知物谱5.2),它使反应临界能十分明显地升高。然而从 α 断裂反应(尤其是由弱电负性官能团引发的 α 断裂反应)生成的较大的 EE^+ 离子进一步分解时电荷不转移反应往往更具有竞争性。和正烷基醚的反应特性(反应8.22到8.24)相反,由高和低电子电离能所得到的 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—O—CH}(\text{CH}_3)_2$ 质谱图(Djerasi and Fenselau 1965)表明, α 断裂产物 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—O}=\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$ 进一步分解而生成 $\text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{HO}=\text{CHCH}_3$ 的反应明显比形成 $\text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{O}=\text{CHCH}_3$ 的反应有利(8-10节)。根据反应8.7,上述结果和下列竞争分子的质子亲合能一致, C_4H_9 的 $\text{PA} \approx 8.3\text{eV}$ 而 CH_3CHO 的 $\text{PA} = 8.3\text{eV}$; C_6H_{12} 的 $\text{PA} \approx 8.3\text{eV}$ 而 CH_2O 的 $\text{PA} = 7.9\text{eV}$ 。

大多数稳定的偶电子离子,电荷中心所处的原子具有重键的特性, $\text{R}_2\text{C}=\text{Y}^+$ 。但也有一些例外,常见的是电荷中心在碳原子上的离子, R_3C^+ (CH_3S^+ 具有中等稳定性,但 RCH_2S^+ 离子很容易重排成 $\text{RCH}=\text{S}^+\text{H}$; Dill et al. 1979)。这样的 EE^+ 烷基离子能通过8.25反应进一步分解。图8-D是 $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ 和 $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ 的质谱图。在后一个质谱图中 C_4H_9^+ 是基峰,它应部分地归因于由 α 断裂所得 EE^+ 产物的进一步分解(反应8.26)。在2-甲基壬烷的质谱(图8-D)中按照反应8.25将发生 $(\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7)^+ \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ 。该反应较为次要,因为一级烷基离子,例如在这个例子中生成的正庚基离子,一般来说,发生异构化比8.25那样的分解反应快得多(Lavanchy et al. 1979)。



电荷不转移的 EE^+ 单键断裂(“偶电子规则”的例外) 一个 EE^+ 离子发生键断裂时,可能通过不同反应途径而生成互补离子。在这些互补离子中,由电荷转移反应 $\text{RY}^+ \longrightarrow \text{R}^+ + \text{Y}$ 生成 EE^+ 离子一般比

由电荷保留反应生成 $R^+ + Y^+(OE^+)$ 更为有利 ($C_2H_5O^+ = CH_2$ 和 $CH_3CH=O^+CH_3$ 的碰撞活化质谱 (原理见6-4节) 所给出的 OE^+ 离子分别为总离子流的5%和10%), 然而并不是所有游离基的电离能都是低于和它互补的偶电子中性物的电离能。在1,3和1,4-二硝基苯的质谱图中, 产物离子 $C_6H_4^+$ (失去 N_2O_4) 和 $C_6H_3^+$ (失去 HN_2O_4) 的丰度几乎一样高 (只有 NO^+ 是丰度更高的产物离子)。这不仅是由于 $I(C_6H_4) < I(NO_2)$, 而且还由于包括生成 EE^+ 及电荷保留的其他反应, 例如从 $O_2N-C_6H_4^+$ 失去 HNO_2 而生成 $C_6H_3^+$, 没有更大的竞争

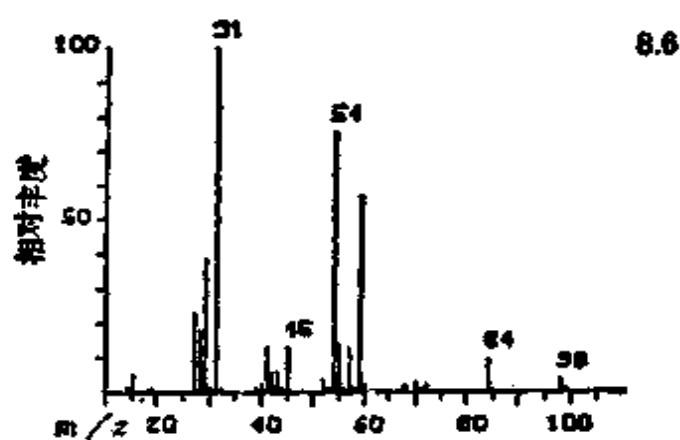
EE^+ 离子分解产生 OE^+ 和 OE^0 产物的例子。



改变样品压力的研究表明, 未知物谱8.6所给出的 m/z 99 丰度并不是由于离子-分子反应所造成的。表中标明的 C_3H_4N 和 C_3H_7O 是根据准确质量测量的结果。在未知物谱8.7中 OE^+ 和 EE^+ 离子可能成为难点。

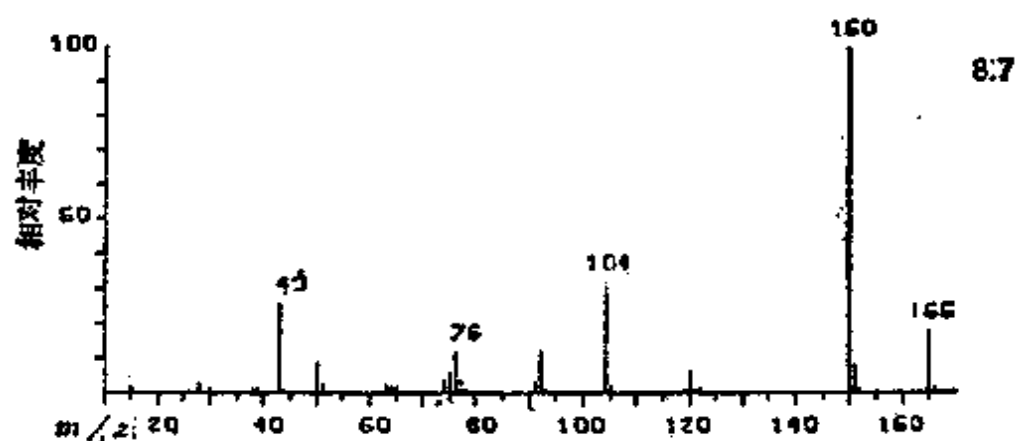
未知物谱 8.6

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	4.8	43	6.1	59	57 C_3H_7O
27	23	44	1.5	60	2.1
28	18	45	13	68	1.7
29	39	46	0.3	69	0.4
30	1.6	52	3.5	70	3.0
31	100	53	0.7	71	1.0
32	1.8	54	76 C_3H_4N	72	2.0
39	1.2	55	14	84	9.5
40	2.5	56	1.3	85	0.8
41	13	57	13	98	8.5
42	5.9	58	1.0	99	0.5



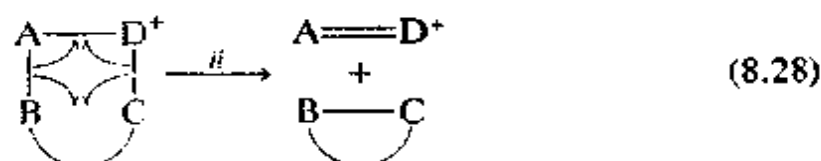
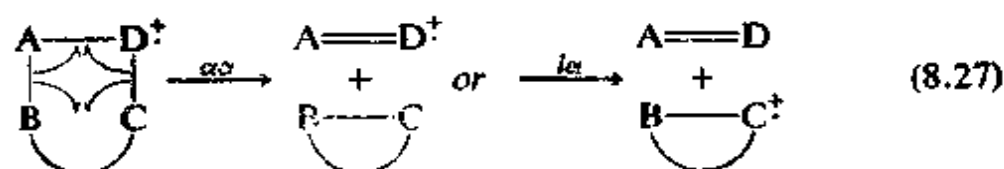
未知物谱 8.7

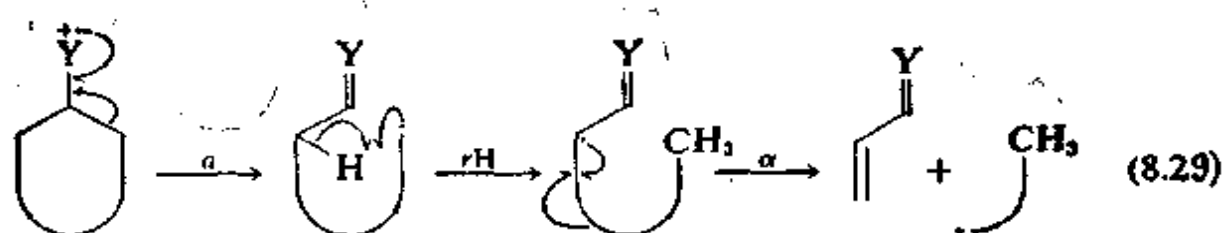
m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	2.1	65	1.6	120	0.5
28	2.7	74	4.0	121	0.6
30	1.4	75	6.0	122	1.0
38	1.2	76	12	134	0.6
39	1.3	77	3.8	135	1.2
43	26	78	0.5	150	100
44	0.6	91	3.2	151	8.3
50	9.0	92	12	152	0.9
51	2.9	93	1.0	165	18
52	0.4	104	32	166	1.6
63	2.3	105	2.4	167	0.2
64	2.1	119	1.1		



8-8 环状结构的分解

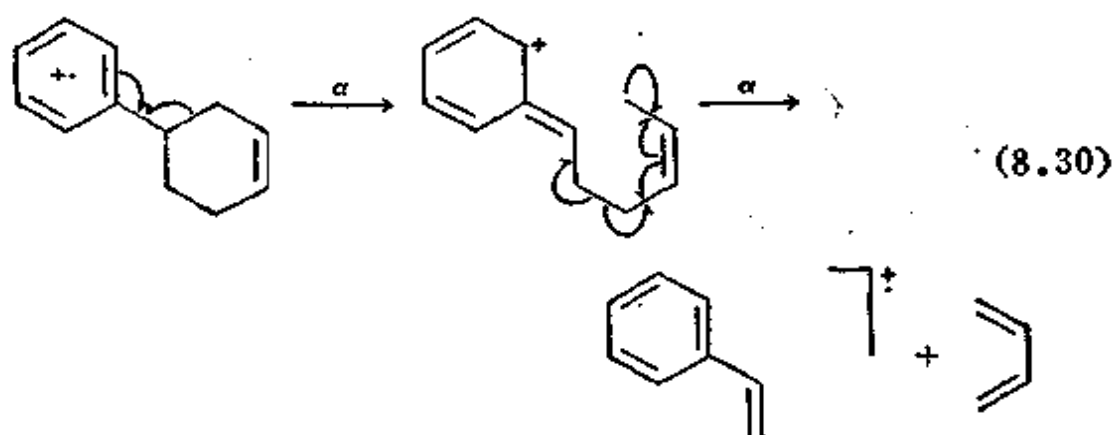
(两个和三个键断裂)





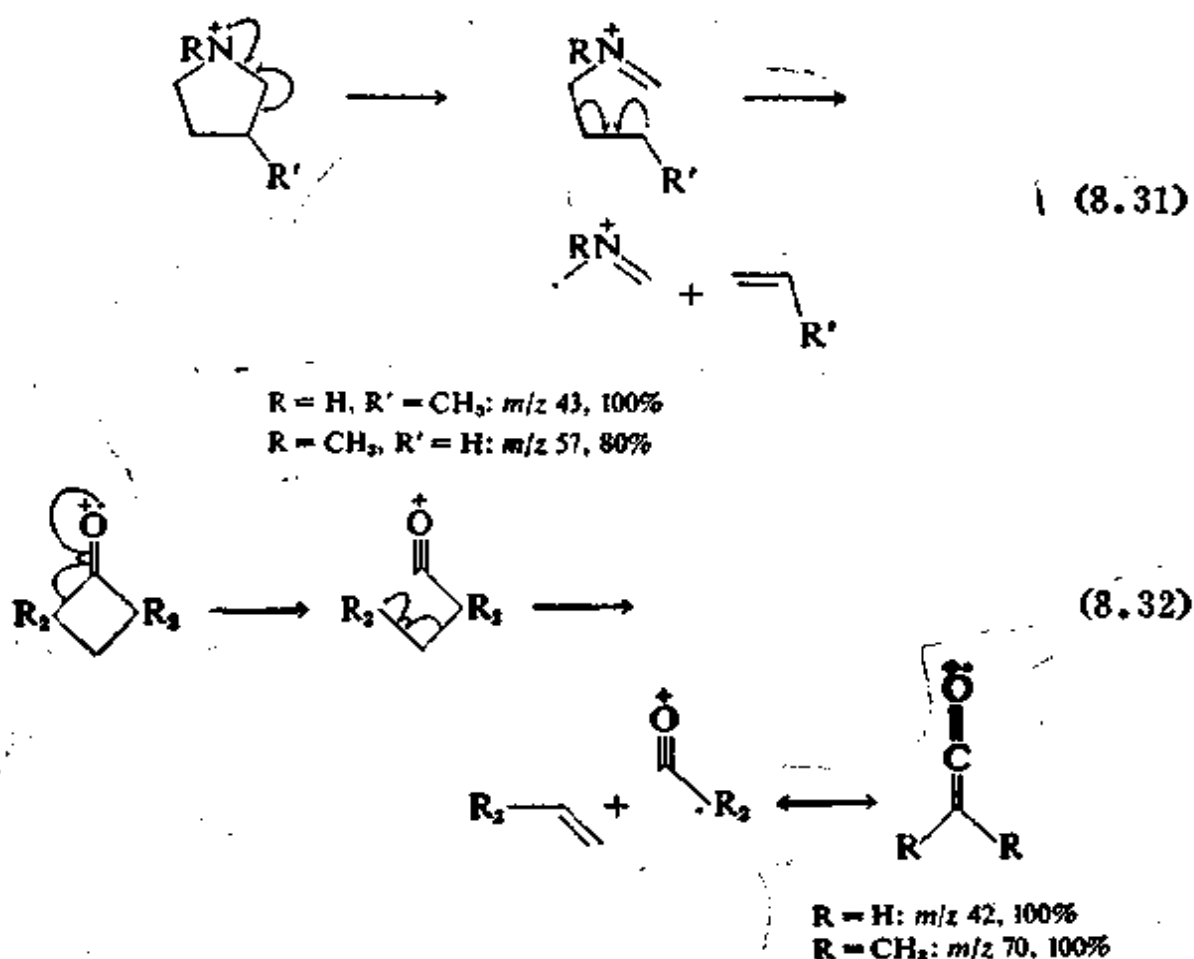
在环碎裂时，环上至少有两个键断裂才能生成产物离子。对于一个 OE^+ 前体离子，这种断裂将产生一个 OE^+ 产物离子。必须有第三个键的断裂才能产生一个 EE^+ 产物。后者的稳定性往往使生成这样的产物更为有利。

两个键断裂 在4-8节中给出的一些例子说明，一个 OE^+ 环状离子的两个键断裂可以产生高丰度的产物。这些反应包括环的电离，例如环己烷中的 σ 电子（反应4.30）、二噁烷中的 π 电子（未知物谱4.14）、和环己烯中的 π 电子（逆 Diels-Alder 反应），以及电荷保留和电荷转移反应（反应式4.31和4.32）。然而，如果后一种反应能产生高丰度的产物，则往往可以用另一种电离中心引发的电荷保留反应给予更好的解释。比如反应8.30就可以代替反应4.32，其中 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ 。



正如重排反应中特别提到的（4-9节），游离基位置稳定化是生成 OE^+ 离子的反应的一个重要推动力；在反应4.33中， γ 位置上的氢发生重排的一个重要原因是重排后能生成一个共振稳定的游离基产物， $\cdot\text{CH}_2-\text{CR}=\text{O}^+\text{H} \longleftrightarrow \text{CH}_2=\text{CR}-\text{O}^+\text{H}$ 。逆 Diels-Alder

反应 (4.31) 的双烯产物 OE^+ 离子或反应式 8.30 中的苯乙烯 OE^+ 离子，都有一个共轭的 π 系统，它起了稳定游离基（以及电荷）的作用，但是从相似的环己烷分解 (4.30) 得到 C_4H_8^+ 产物并不是共振稳定的（它与环丁烷电离后生成的离子有相同的结构；Nishishita et al. 1977）。在五员环中含有一个杂原子的脂环化合物 (8.31)，或者有一个杂原子与四员环邻接的脂环化合物 (8.32)，都可以起到稳定游离基的作用。这两种情况的产物离子都是与烯丙基自由基等电子的。对于更大的环来说这种烯烃丢失将导致同系产物离子的



游离基中心与双键之间相隔的原子数过多，因而减弱了稳定作用。六员环异构物 1,2-二甲基哌啶发生类似 8.31 的反应而生成 $(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4)^+$ (图 8-E)，其丰度只有 1%。对于较大环的环烷酮，类似 8.32 的反应就不那么重要了。 $(\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6)^+$ 的丰度在 2,5-二甲基环戊酮的质谱图中是 10%，而在 3,3,5-三甲基环己酮的质谱图中 (图 8-F)

只有4%。

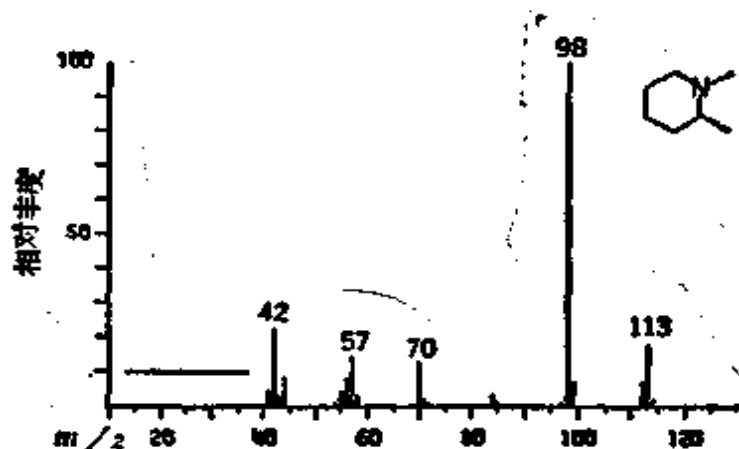


图 8-E 1,2-二甲基吡咯的质谱图

对于环醚，消去烯烃的趋势是比较弱的，至少有部分原因是由于电荷引发反应对它们比较有利（见未知物谱4.14的答案和第十一章）。在反应8.31中，3-甲基四氢呋喃表现出与它的含氮相似物十分不同的特性，仅生成3%的 $\cdot\text{CH}_2-\text{O}^+=\text{CH}_2$ ， m/z 44，但是由失去 CH_2O 而生成的 C_4H_8^+ 却是100%。对于六员环的相似物——四氢吡喃，反应式8.33给出推测的反应机理。这个机理也可以写成先发生 α 断裂，再发生 β 断裂。这个图谱还有丰度很高的 $(\text{M}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)^+$ 离子（8.33），但是和8.31相似的两次 α 断裂却很少。含氮的五员和六员环相似物，3-甲基吡咯烷（8.31）和吡啶，其相应的 $(\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{NH})^+$ 离子丰度分别为2%和40%（虽然有一部分可以

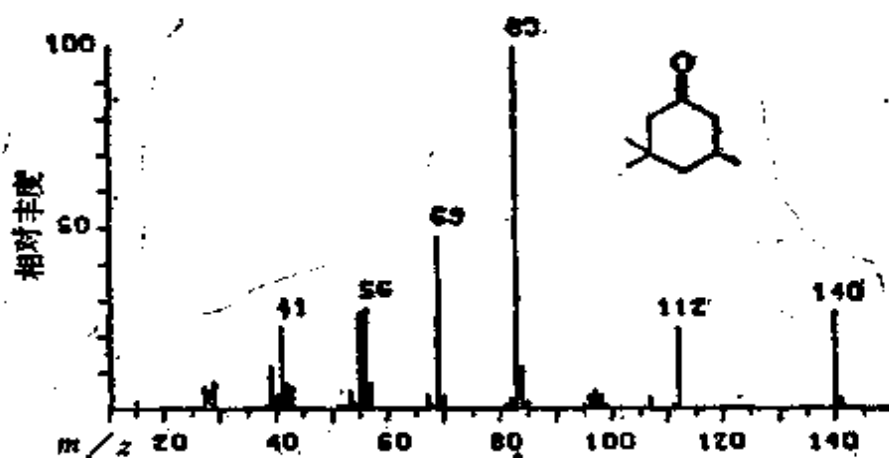
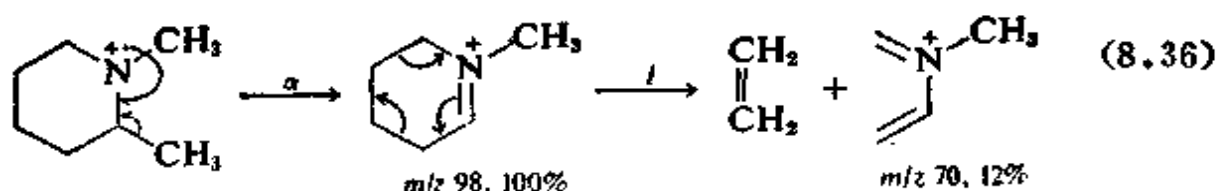
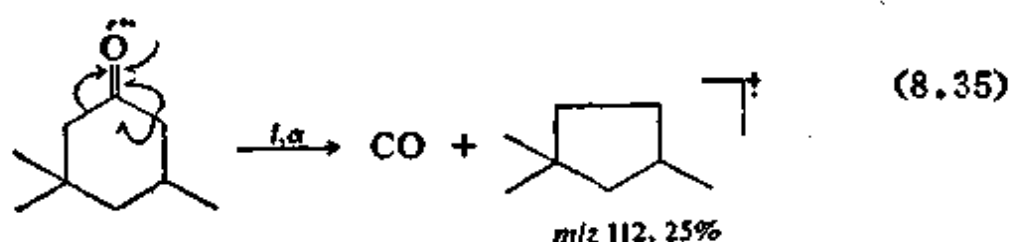
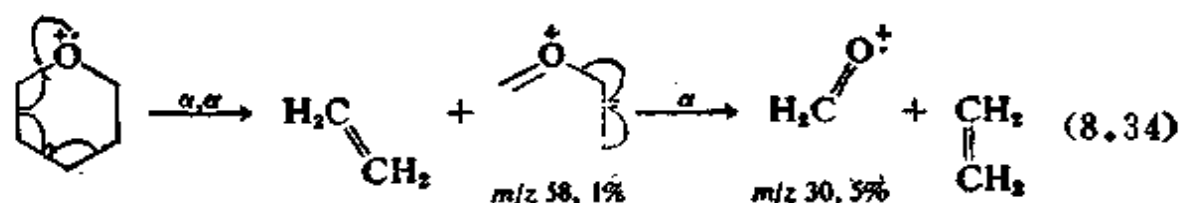
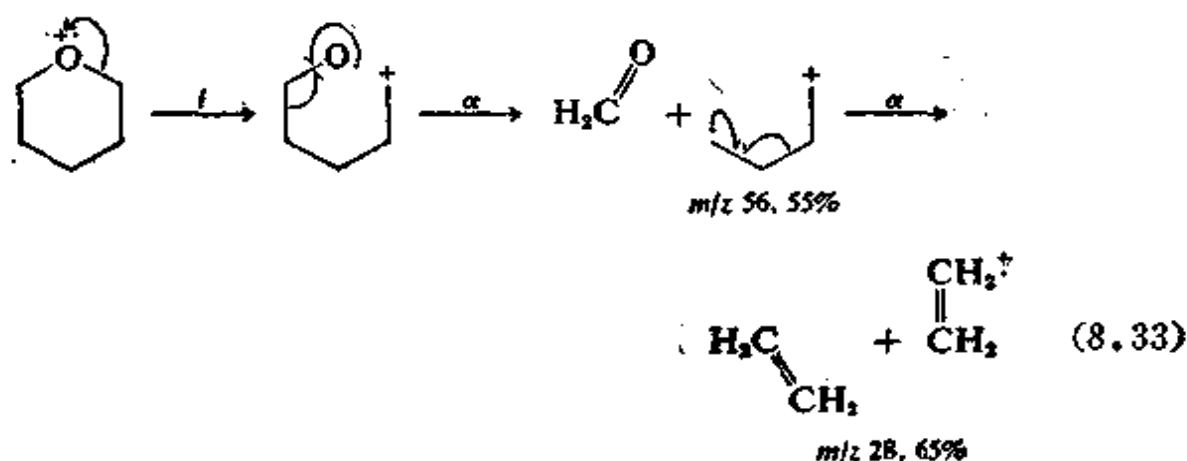


图 8-F 3,3,5-三甲基环己酮的质谱图

失去 C_2H_5 。环烷酮可发生与8.33相似的反应 (图 8-F), 失去的是一氧化碳 (8.35)。



环状 EE^+ 离子也以相似的方式发生环的破裂, 在无电荷转移时产生 EE^+ 产物离子。在1,2-二甲基哌啶的质谱图中 (图8-E), 由 α 断裂失去甲基而产生基峰 (“失去最大烷基”规则要求失去烷基), 见8.36。这个 EE^+ 发生逆Diels-Alder断裂而产生 m/z 70离子, 其

丰度比较低, 反映出这个环状离子有较高的稳定性 (8.36; 亦见反应8.13)。对于含氧的相似物2-甲基四氢吡喃, ($M - CH_3$) 峰也是基峰, 而它的逆Diels-Alder分解只产生丰度低得多 (4%) 的离子; 按照*i*, α 反应8.33失去 CH_3CHO 生成 $C_4H_8^+$, 其丰度为30%。

三键断裂 有官能团取代的环状化合物 ($\geq$ 五员环), 其质谱图通常反映一个产生 EE^+ 离子的环开裂的分解途径, 它对解释结构十分有用 (图8-G和8-F, 反应8.37和8.38)。游离基引发的开环使游离基和电荷分离开, 这与反应8.31和8.32的第一步相似。反应的第二步是不成对电子发生转移, 使它能享有烯丙基的稳定化作用; 这一步也可以通过氢重排来完成, 如反应8.37和8.38中的第二步。对于那些容易按反应8.31和8.32消除烯烃的化合物, 上述重排反应 (失去一个烷基自由基, 其中只包含一个环上的碳) 是没有竞争力的, 它只产生小于3%的产物离子, 但2,2,4,4-四甲基环丁酮是例外, 它能产生8%的 $(M - C_3H_7)^+$ 。另外环的大小对于H重排反应 (8.37和8.38) 不产生什么影响; 环己胺的裂解行为与8.37一样, 对于无取代基的五员至十员的环烷酮, 生成的 $C_3H_5O^+$ 产物离子丰度均大于90%。对于环上有杂原子的环状化合物, 例如1,2-二甲基哌啶 (图8-E) 或四氢吡喃, 这个反应途径的重要性要差得多。

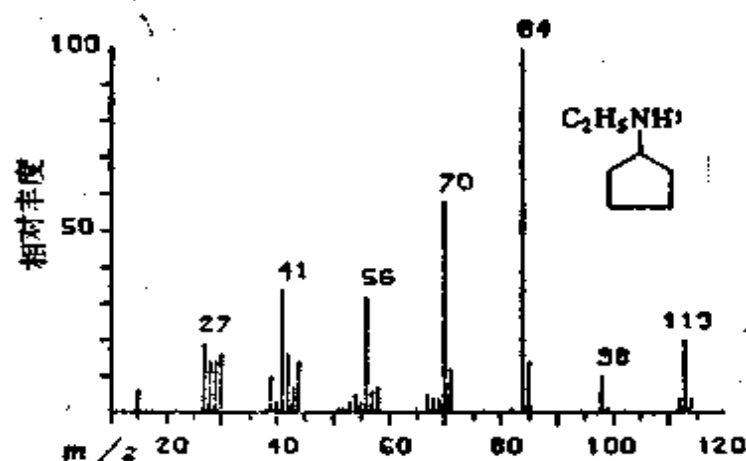
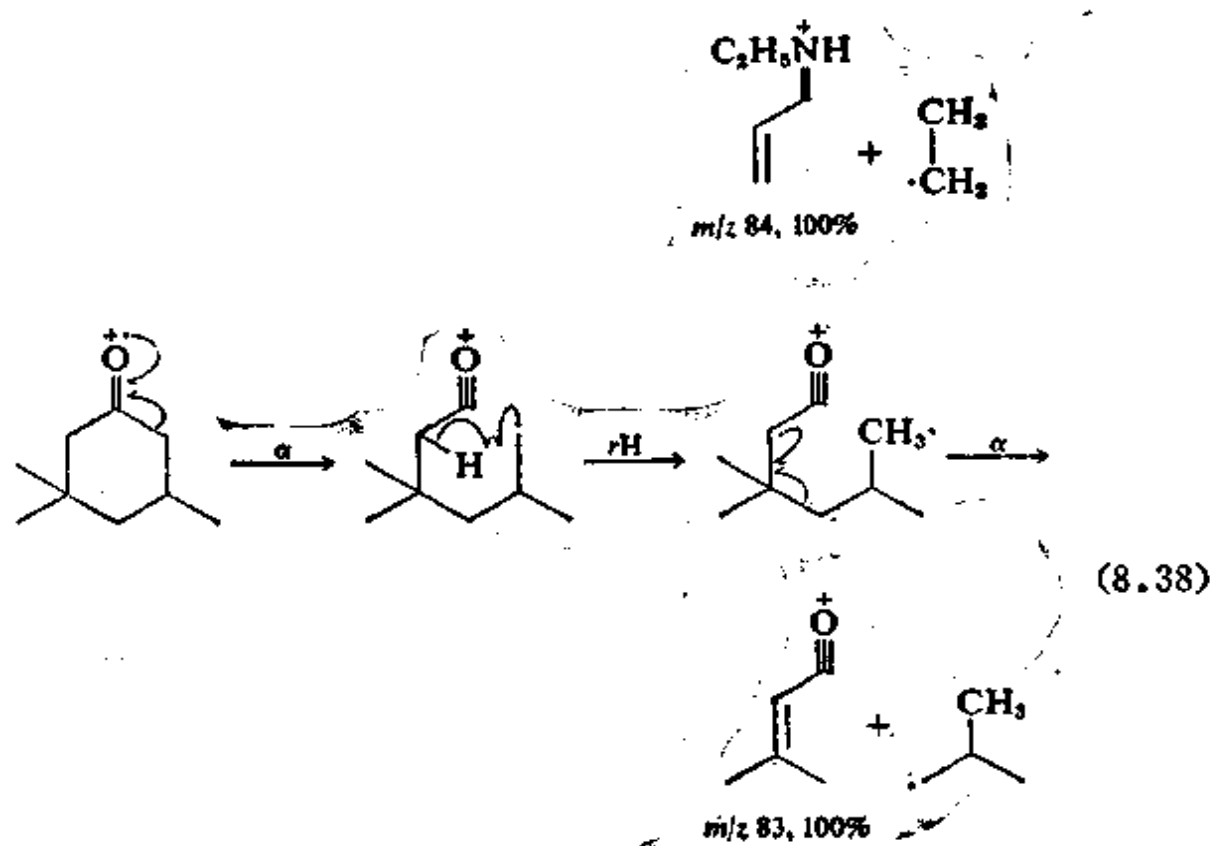
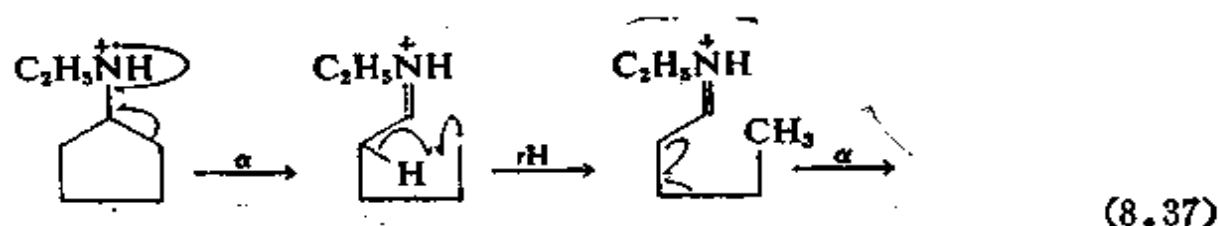
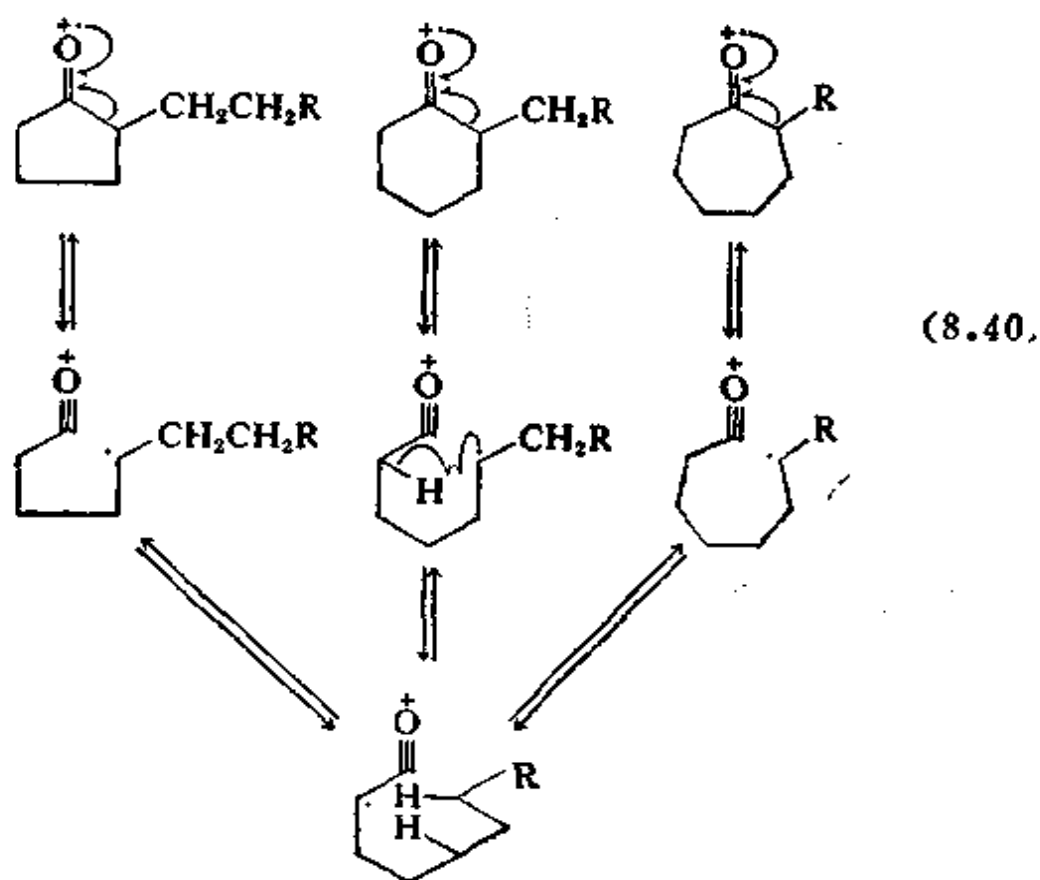
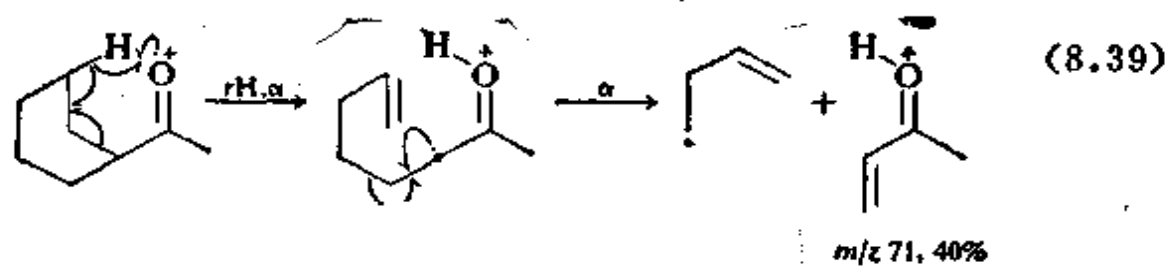


图 8-G N-乙基环戊胺的质谱图



这个 α , γ H反应对于一些特殊类型的化合物例如甾族化合物的结构鉴定有很大用处 (9-6节)。然而, 用它解释未知物的质谱图时要十分小心, 因为对于这样的脂环化合物有许多可能的分解途径 (Kingston et al. 1975; Schwarz et al. 1979), 例如从2-R-环己酮失去 RC_2H_5O (Seibl and Gaumann 1963), 从环烷酮失去 H_2O 和反应8.39。在反应机理方面, 特别引人感兴趣的是开环的脂环离子重新成环, 以增加或减少原来环的大小, 即“Fetizon-Seibl”重

排⁹ (Seibl and Gaumann 1963; Audier et al. 1975)。在这个反应 (8.40) 中, 第二次氢重排导致重新成环, 并与 α 断裂失去烷基的反应 (8.38) 相竞争。有些结构特征能增加参与第二次重排的氢的不稳定性, 因而它们就能促进这个重排反应。

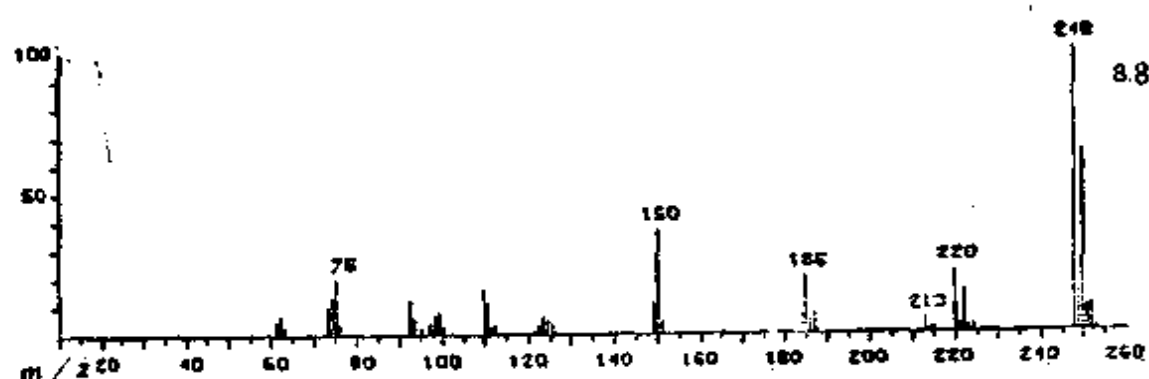


农药DDE, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ 在空气中被照射时,生成一种化合物,其质谱图如未知物谱8.8所示。

未知物谱 8.8

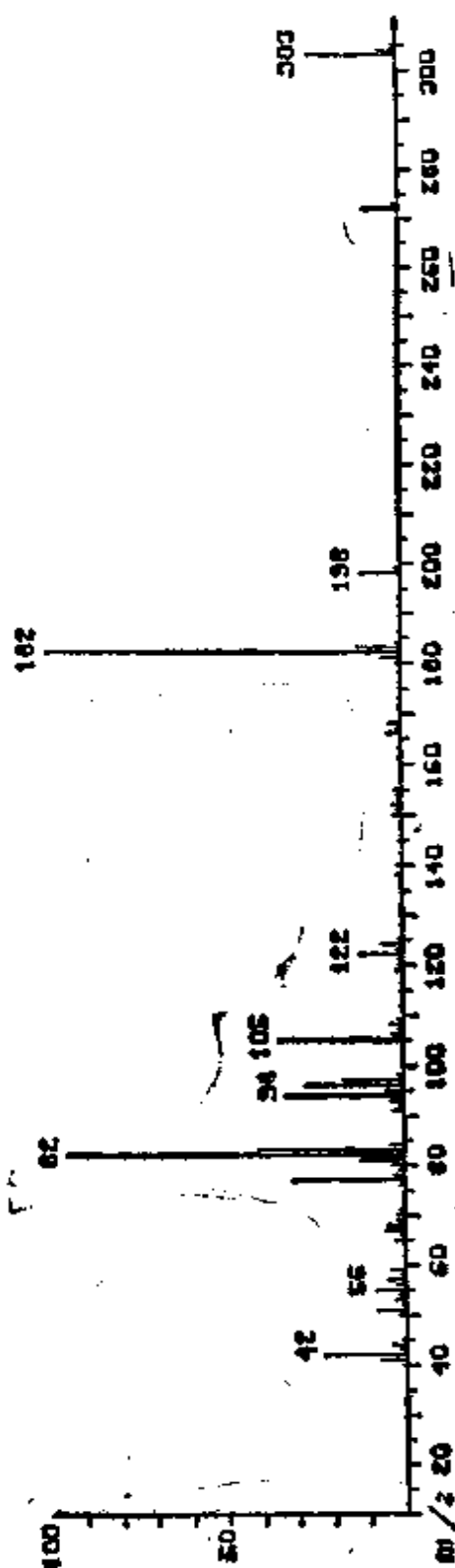
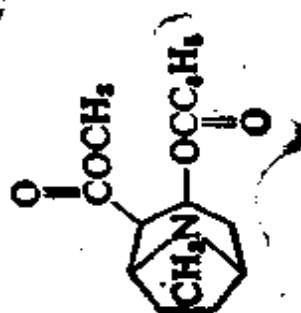
m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
149	11 ^①	188	1.0	224	2.3
150	37	213	4.9	225	0.3
151	5.1	214	0.7	243	100
152	0.3	215	1.8	249	14
184	6.5	220	22	250	64
185	20	221	2.8	251	9.2
186	4.4	222	15	252	9.9
187	6.9	223	2.3	253	1.5

① 没有记录低于 m/z 60的数据;其余数据示于棒图中。



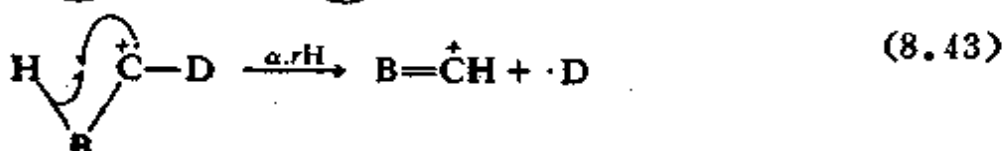
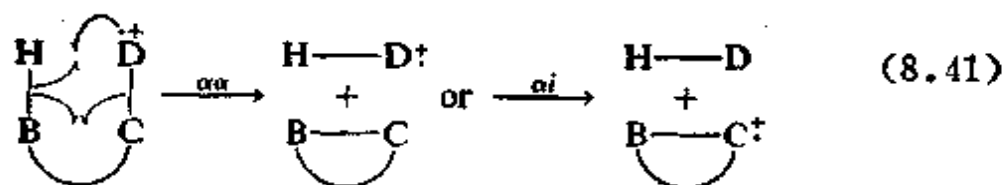
未知物谱8.9是从可疑的走私者口袋中发现的微量白色粉末的质谱图。这张质谱图是否与预期的2 β -甲酯基-3 β -苯甲酸基莨菪烷即柯卡因谱图相一致 (图8-H)?

H-8



8.9

8-9 氢重排



从熵的角度考虑，重排反应是不利的。因为只有在很少的一部分时间里离子处于反应所要求的构象。因此反映重排反应特点的“紧密的活化复合物”必需在能量上比较有利，以补偿熵的不利，才能产生重要的产物离子。分子离子要发生这种重排反应就必须有很大一部分离子具有反应所要求的内能，即 $P(E)$ 函数在这个内能处必须没有“低谷”（7-4节）。 OE^+ 重排的第一步是把游离基和电荷分离开，使它们能独立起作用，如同环开裂的第一步反应（8-8节）。第二个键的断裂产生一个 OE^+ 产物，在这个反应中，自由基和电荷稳定化对反应的倾向有重要的影响。还可能发生第二个氢重排并产生一个稳定的 EE^+ 产物。虽然反应所要求的构象必须在空间上是可能的，但对于竞争的重排反应，空间差别的影响一般比能量因素的影响小。然而普遍观察到氢比大官能团容易发生重排，这可能是位阻起了重要作用。复习第4-9和4-10节中关于游离基引发重排和电荷引发重排的差别和相似处，所有这些都将在这一节中提到。

氢重排是最常见最明了的反应，一般来说它对于推断结构也是最有用的。最早应用同位素标记进行质谱反应研究的一例是关于从

丁酸●失去 C_2H_4 生成高丰度的 $C_2H_4O^+$ 离子 (Happ and Stewart 1952; 反应4.33)。这种重排的详细机理引起人们的特殊兴趣, 因为它们与光化学有很大的相似性。Nicholson(1954) 首次指出酮的Norrish I型重排和它们的质谱图中失去烯烃的特征反应有很好的平行性。对此1970年以前的文献已有全面的综述 (Bursey et al. 1973; Kingston et al. 1974, 1975)。由于重排反应包含两个或更多反应步骤, 因此当官能团数目增加时, 预言各个反应途径的发生几率就更困难了。因为这些官能团影响了可能发生转移的氢的不稳定性、可能的接受中心对氢的亲合性以及重排后中间体发生离解反应的倾向。在预言复杂分子的质谱图时, 总是要查看结构相似的参考物谱图。

氢的不稳定性 在游离基引发的重排反应中, 第一步是移动不成对电子的位置。因此它在新位置上的稳定性影响了重排反应总的竞争性。在下列位置上的氢容易发生重排: 支化度较高的碳原子上的氢; 与不饱和键相邻的碳原子上的氢 (比如苄基, 反应式8.44); 或者电负性原子, 如氧上的氢。例如经过重排后从 $HOCH_2CH_2-C_6H_5^+$ 和 $H_3COCH_2C_6H_5^+$ 失去 CH_2O 而生成的 $C_7H_8^+$, 丰度分别为60%和10% (从 $H_2CCH_2CH_2C_6H_5^+$ 生成的 $C_7H_8^+$, 丰度小于10%)。

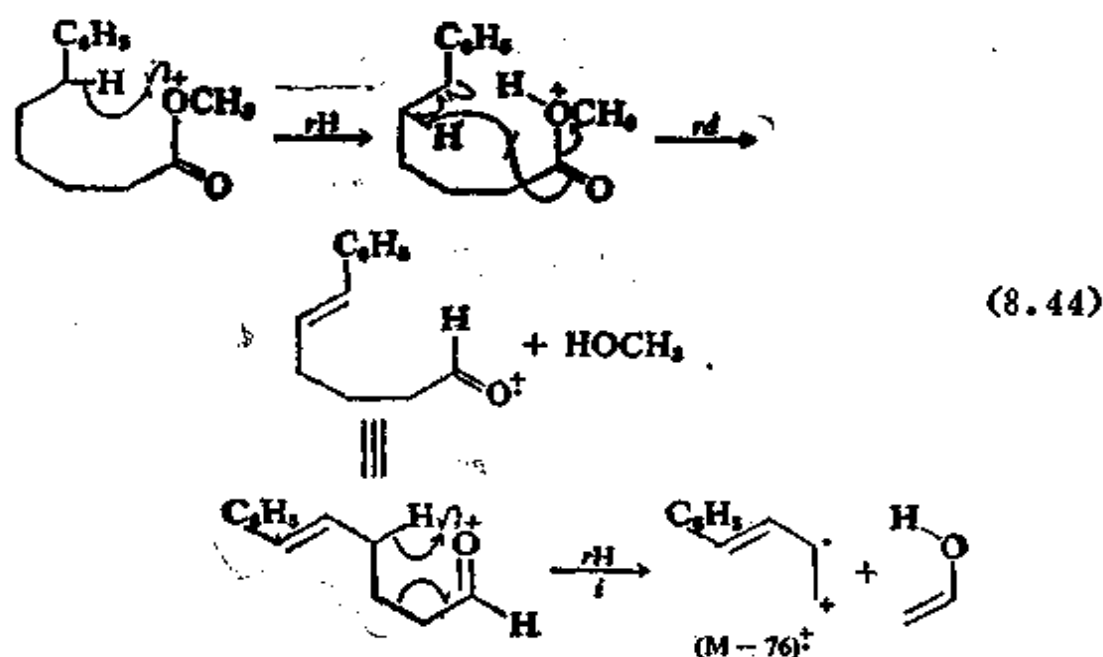
氢被活化后能导致某些通过独特的环系过渡态而完成的重排。在甲酯的谱图中, 被活化的氢能引起 $(M-CH_3OH)^+$ 特征峰。随着 α -H重排会产生 $(M-76)^+$ 峰 (反应8.44, Meyerson and Leitch 1966), 对于相隔较远的官能团间发生的重排 (8.45), 可能有许多二级反应。在这类反应中氢被一些官能团, 如酮基、氨基、醚、羟基和三甲基硅氧基, 以及链的支化和链的不饱和键所活化。

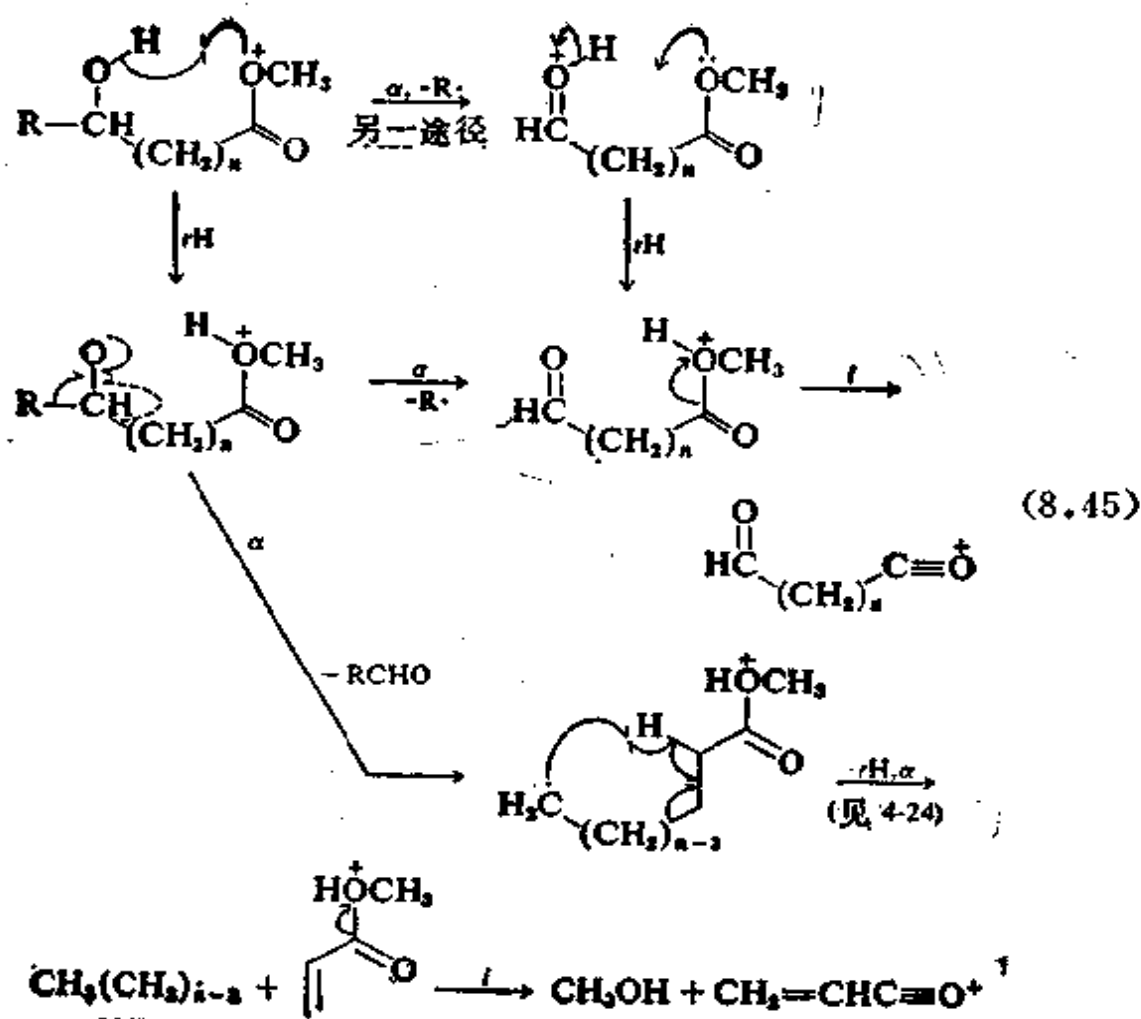
在 EE^+ 离子中氢的重排可包括质子转移。反应的趋势反映了新、旧位置上质子亲合性的相对大小。这种反应在化学电离中是十分常见的; Longevialle等 (1979) 指出羟基和出现在同一个分子中的氨基有等同的CI质子亲合截面。虽然 H^+ 随后很快地从 $-OH_2^+$

● 原文误为: 乙酸 (acetic acid) ——译注。

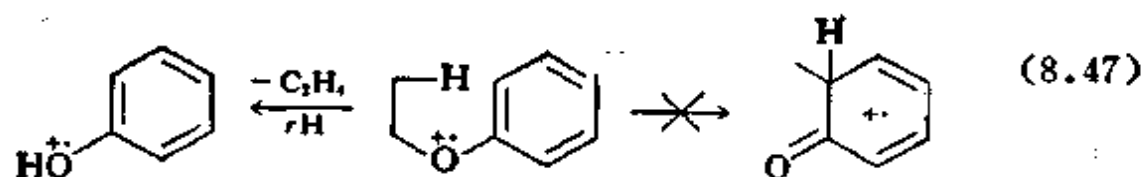
转移到 $-\text{NH}_2$ ，但是分子空间环境的限制，使得失去 H_2O 具有竞争性。

位置的接受能力 发生氢重排的第一步反应是否有利也取决于这一步反应所引起的电荷中心稳定性的相对变化。例如，Benoit等(1977)发现在链烷酸酯重排的第一步，即 $\text{H}-\text{CHR}'\text{CH}_2-\text{OCOR}^+\longrightarrow\cdot\text{CHR}'\text{CH}_2-\text{OC}(\text{OH})\text{R}'$ (反应 4.46)，释放 0.6 到 1.1eV 的热量 (因而不是决定速率的步骤)，这表示电荷的稳定性明显地增加了。如果在同一个 OE^+ 离子中有两个位置争夺重排的氢 (8.46)，那么在相同的空间条件下，它们的质子亲合性必将决定转移的相对几率。由附录一表A-3 可见，在常见的官能团中，那些含氮的官能团一般是最能接受重排氢的，其次是含硫和含氧的官能团。在含氧的官能团中，醚、酮和酯的接受能力高于酸、醛和醇以及烯烃和芳烃的双键。在苯乙醚中，氢是通过四员环的过渡态重排到氧上 (7-4节)，而不是通过通常更为有利的六员环重排到邻位上 (8.47)。使氢难于接近其接受位置的空间因素也是很重要的。例

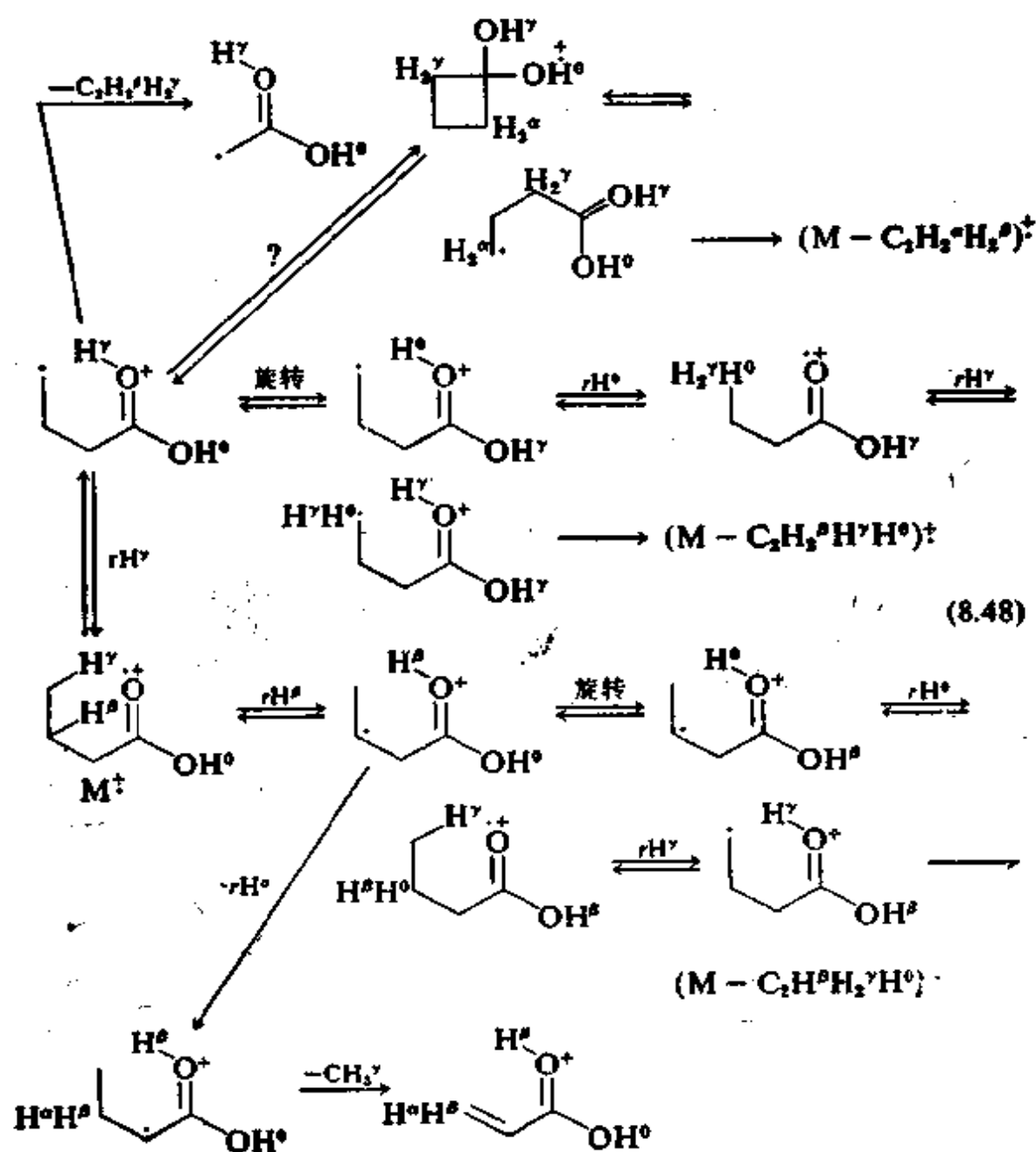




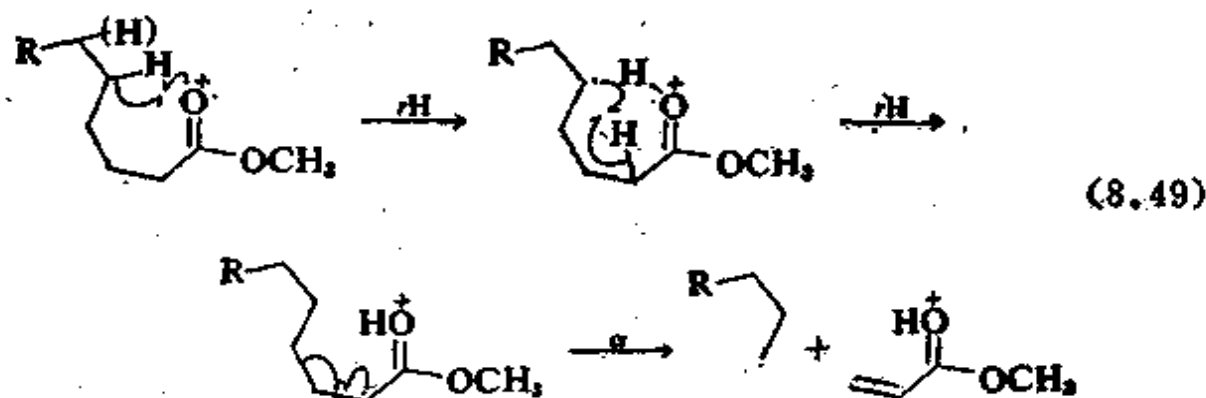
当芳香环的邻位上有较大的取代基时， γ -H重排到芳香环上（反应式8.8）要遇到很大的障碍。当然必须强调只有当H重排在整个反应途径中是决定速率的步骤时，这种空间因素才是重要的。



产物的稳定性 现已清楚, γ -H 极其易重排到不饱和官能团上的原因并不是由于六员环过渡态的空间选择性, 也不是由于协同反



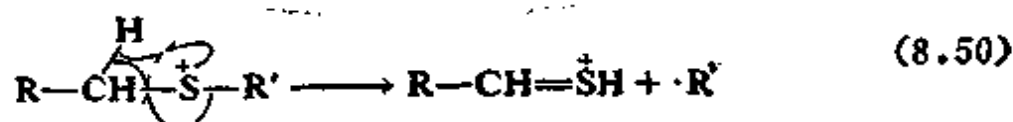
应 (concerted reaction)。用重氢标记的研究表明在低电子电离能的条件下, γ -H 重排的专一性变弱了; 对于正丁酸, 在反应的阈值能处, β -H 的转移实际上比 γ -H 的转移更占优势, 因此在分解之前除了 α 氢之外, 所有的氢都发生了广泛的攀移 (scrambling) (8.48; McAdoo et al. 1978)。最初的 γ -H 和 β -H 转移分别导致 C_2H_4 和 CH_3^+ 的丢失。它们是两个丰度最高 (分别为 100% 和 25%) 的一级产物, 反映了它们的高稳定性。在 OE^+ 产物中, 不成对电子处于共振稳定态 ($\cdot CH_2-C(OH)=\overset{+}{O}H \longleftrightarrow CH_2=C(OH)_2^+$), 而 EE^+ 产物提供了相似的电荷稳定作用: $CH_2=CHC(OH)=\overset{+}{O}H$ 。其他位置上的氢转移反应也能生成后一种类型的产物 $CR_2=CR'CR''=Y^+H$, 如反应式 8.49 所示。这个反应在推导结构时有实际用处, 因为产物包含了 β 碳上的取代基 (γ -H 重排指出 α 位的取代基)。 α , β 无取代基的链烷酸甲酯通过反应 8.49 中 δ -H 或 ϵ -H 转移能生成很强的 $m/z 87$ 峰 (图 3-M)。这个反应虽然要求额外的重排步骤, 但从 EE^+ 产物的稳定性可以得到能量的补偿 (Dinh-Nguyen et al. 1961; Kraft and Spiteller 1969)。



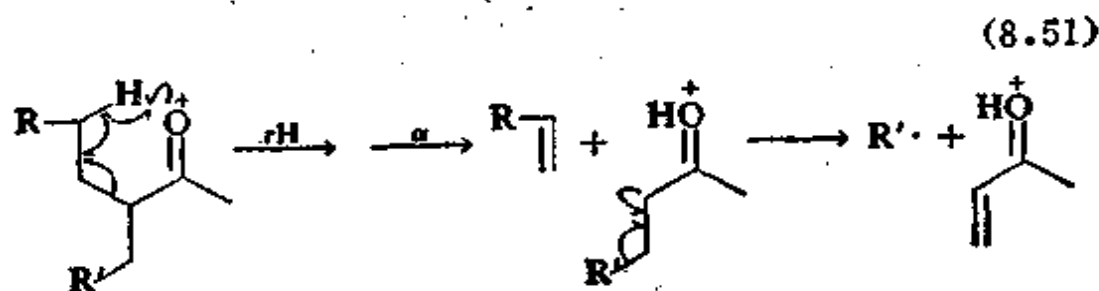
前面已经提过, 在许多种情况下, 重排的竞争性在很大程度上取决于产物的稳定性。无取代基的五到十员环的环烷酮, 可以有各种不同的重排过渡态, 但它们都给出高丰度的 $CH_2=CH-C\equiv O^+$ 离子。尽管酯的反应途径 $H_2-R-OCR'=\overset{+}{O} \longrightarrow R\cdot + R'C(OH)_2^+$ (反应 4.46) 需要额外的重排步骤, 但它还是产生了特征

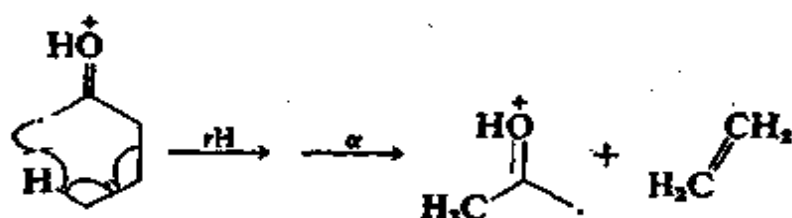
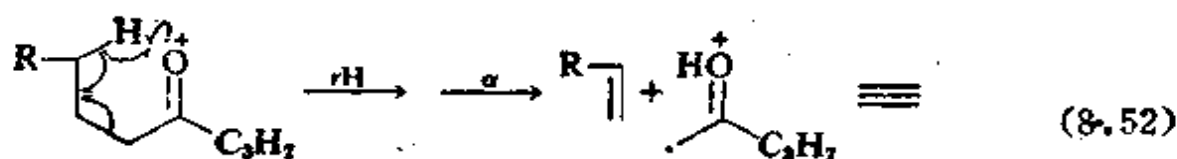
的产物离子。分子量较高的酮和酯均能发生类似的双氢重排（例如 $\text{H}_2-\text{R}-\text{CH}_2\text{COCH}_3^+ \longrightarrow \text{R}^\bullet + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$, $m/z 59$ 以及 $\text{H}_2-\text{R}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3^+ \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$, $m/z 75$ ），并产生明显的峰。低质量的 M^+ 不易发生上述双氢重排反应，这显然是由于形成所要求的低内能 M^+ 离子的几率很低的缘故（7-4节）。对于后一种双氢重排，产物离子的质量高于简单的键断裂产物，这是因为两个氢都转移到产物离子中；但在 8.37, 8.38 和 8.48 反应中并非如此，因为有一个 H 从刚出现的产物离子中转移出去。

要特别指出，在一个 OE^+ 前体离子中由两个键断裂而生成 OE^+ 离子的一般规则，要求这两个键必须都是在两个即将生成的产物之间。在一个产物内部的重排不能算作一个键断裂，例如在 $\gamma\text{-H}$ 之后发生 α 断裂并失去 $\text{R}^\bullet$ （反应 8.45 中第二行），或在反应阈能的条件 下由 $\text{RCH}_2\text{SR}'$ 通过“置换反应”（8-10节）生成更为稳定的 $\text{RCH}=\text{SH}^+$ 异构体（8.50）。这样的重排使其中一个产物发生了异构化，而这种异构化增加了产物的稳定性。这种类型的广泛异构化将在本节末的“随机重排”中予以讨论。

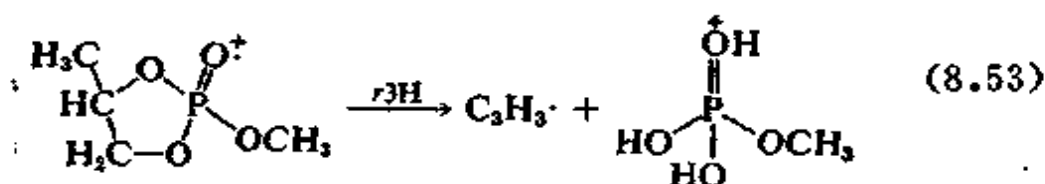


连串重排 由重排生成的 OE^+ 产物仍然有一个不成对电子，因而还能进一步发生游离基引发的反应并生成二级产物。例如链烷酮的 $\gamma\text{-H}$ 重排产生一个 OE^+ 产物，其 α 位置上有游离基，它能导致第二次的 α 断裂（8.51）或发生一个“连串”的重排（8.52）





立体化学 重排反应的特点是要形成一个紧密的活化复合物，一般来说这一点严格地限制了重排反应的竞争性（重读8-2节）。然而有些重要的分解途径竟包含着多次重排步骤（8.44, 8.45, 8.48, 8.49）。8.53给出一个不寻常的例子（Abbott et al. 1979）。

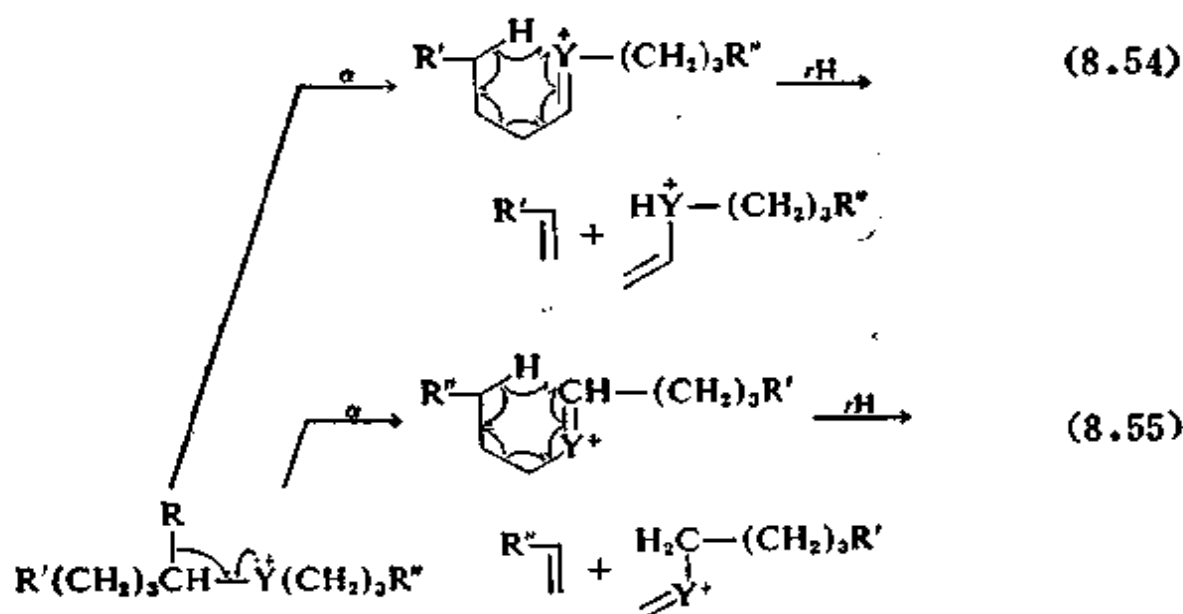


随机重排 一个缺少反应中心的离子，其临界分解能必然是高的，这就为各种可能的居先和同时的重排提供了更多的竞争机会。发生这种伴随的重排趋势愈强，产物离子愈不能反映前体离子的本来结构。然而所得的“低质量离子系列”（5-2节）仍可以指明一般的结构特点。这种“随机重排”为高电离能分子产生的分子离子所特有，烷烃以及有卤素，氰基和硝基取代的烷烃均属于这类分子。在 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ 的质谱图中有 C_2H_5^+ 离子峰，在 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 的质谱图中有 CCl_3^+ 离子峰。而在 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 的质谱图中上述这些峰的丰度更高。链的支化和不饱和减少了这种攀移的趋势，但未必能消除它们；季戊烷（图3-A）产生 C_2H_5^+ 和 C_3H_7^+ 峰，全氟代苯产生 CF_3^+ 。氢的攀移甚至更是普遍。正如上述机理所预期的那样，在甲基环己烷和甲苯的质谱图中基峰分别是 $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ 和

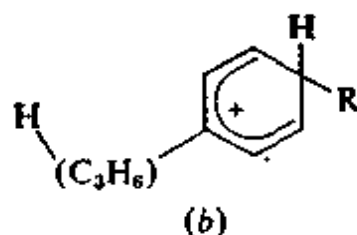
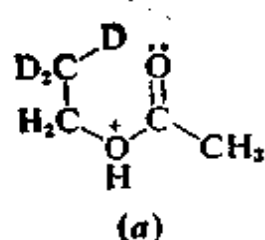
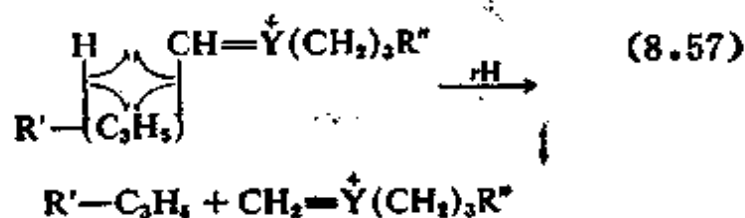
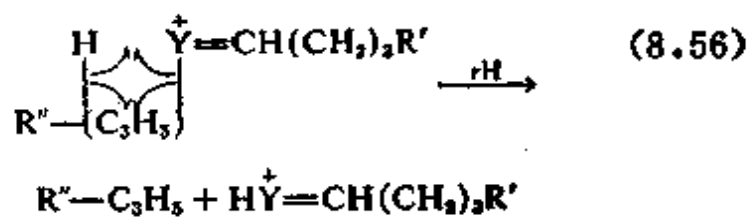
$(M-H)^+$, 但是从 $C_6H_{11}CD_3$ 得到的 $(M-CHD_2)^+$ 和 $(M-CH_2D)^+$ 峰却高于 $(M-CD_3)^+$, 而从 $C_6H_5CD_3$ 得到的 $(M-H)^+$ 具有比 $(M-D)^+$ 更高的丰度。

最容易生成的 EE^+ 离子一般是那些高稳定性的离子, 因此有许多重排能够和这些 EE^+ 离子的进一步分解相竞争或相伴随 (8.54到8.57; McLafferty 1980b)。在某些有利的情况下, EE^+ 离子的重排与其对应的 OE^+ 离子重排十分相似。质子化乙酸乙酯也可按8.54反应式通过六员环过渡态发生特定的氢转移 (8.58(a), Pesheck and Buttrill 1974)。8.58(b)~(d)的 EE^+ 离子 ($R=H$ 或 C_2H_5 ; $R'=CH_3$ 或 C_6H_5 ; Benoit and Harrison 1976; Leung and Harrison 1977) 表现出惊人的相似行为, 它们都发生氢转移并失去 C_3H_6 , 而在转移的氢中有30%左右的 α -H, 20%左右的 β -H 和约50% γ -H。有说服力的证据表明上述结果并不是由于在氢转移并失去 C_3H_6 之前发生了 C_3H_7 基团中的H转移所造成的。对于奇电子离子, 通过饱和环过渡态发生的这类重排, 譬如由丙基苯基醚的 OE^+ 分子离子失去 C_3H_6 的类似反应表现出与上述相似的H位置分布, 从 $n-C_4H_9OC_6H_5$ 和 $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{O}=CH_2$ 失去 C_4H_8 也有相似的情况 (8.56; Budzikiewicz et al. 1967)。具有阈值能的 EE^+ 离子所发生的置换重排 (8.59) 表现出很高的专一性。这是由于产物 $CH_2=CH_2$ 比 $CH_3CH:$ 稳定并且在离解之前缺少H重排的位置。

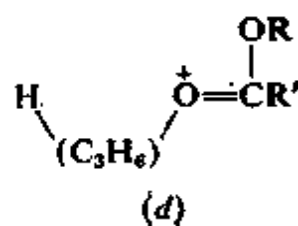
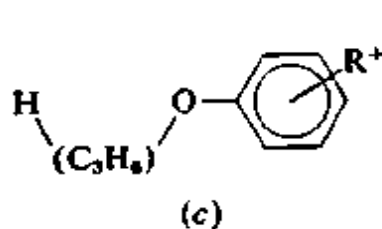
然而很多 EE^+ 分解比上述分解反应更缺少专一性, 因此把未知物结构和分解反应相联系时必须特别谨慎。例如, 一些含有不饱和键的 EE^+ 离子, 在由 α 断裂而生成的那些离子中, 通常可以观察到不饱和键位置上发生8.54到8.57反应。在4-10节中讨论了8.56的一个例子 (反应4.44)。和游离基引发重排 (4-9节) 一样, 如果不饱和键处于重排过渡态的环中, 那么需要六员环使双键从氢的接受位置移开 (8.54和8.55)。如果在这个位置上只有单键 (8.56和8.57), 则要求这个键断裂 (可能和H重排协同), 并且可观察到各种大小环的过渡态。虽然象4.44这样的反应可以产生高丰度的产物, 但是这个反应在形式上对应于四员环的中间体, 从轨道对称性考虑, 它

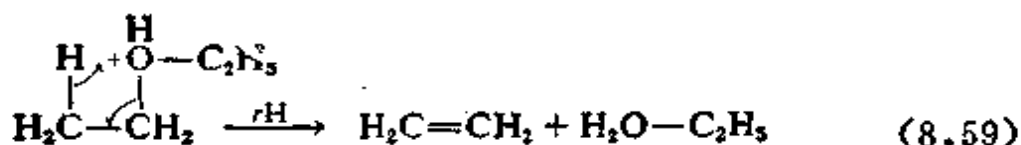


(8.55)



(8.58)

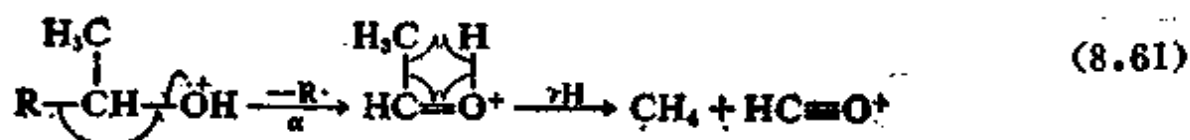
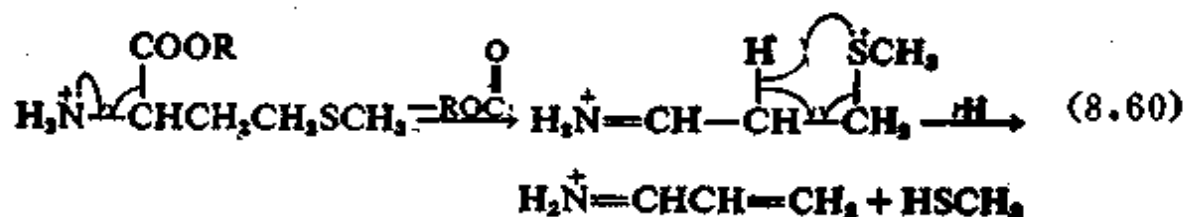




是不利的 (Pescheck and Buttrill 1974; Williams 1977)。对于胺, 反应8.56一般优先于反应8.57, 这对推断结构十分有用 (图4-D和未知物谱4.7; 未知物谱4.20和6.2)。Uccella等 (1971) 发现在亚稳离子分解时, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}^+=\text{CH}_2$ 是专一地失去 $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ (反应8.56), 但是 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}^+=\text{NH}_2$ (反应8.57) 和 $\text{CD}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$ 在失去乙烯时经历了完全的H/D 攀移, 这种现象和上述的优先次序是一致的。对于含氧的离子, 四个异构的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ 离子都有利于失去 C_2H_4 而生成 COH_3^+ , 对于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+=\text{OH}$ 来说 COH_3^+ 是分别由反应8.56 和8.57 生成的。对于 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+=\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}^+=\text{OCH}_3$ 来说生成 COH_3^+ 的反应包含了更为复杂的重排 (Tsang and Harrison 1971; McLafferty and Sakai 1973)。结构相当的含硫 EE^+ 离子可发生8.54到8.57的反应及许多其他反应。例如, 由 σ 键断裂而得到的产物 $\text{R}-\text{CHR}'-\text{S}^+$ 是不稳定的 (H_3CS^+ 是例外; Dill et al. 1979), 它可重排成 $\text{R}-\text{CR}'=\text{SH}^+$ (Van de Graaf and McLafferty 1977)。请注意相似的 OE^+ 离子的协同反应 (8.50)。

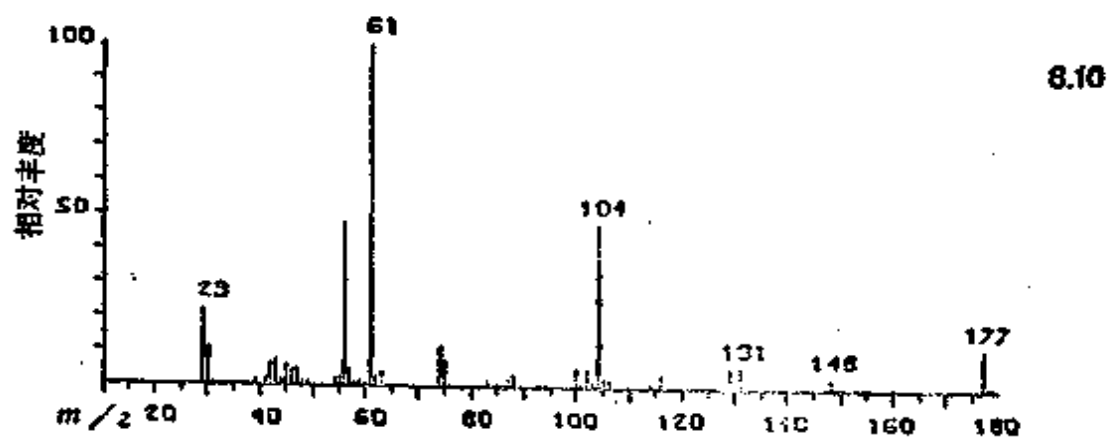
不能为H转移提供空轨道的离子, 如反应8.59的饱和 EE^+ 离子, 不会发生氢的攀移。对于烷烃分子离子以及质子化的烷烃来说, 一般也是如此 (Houriet et al. 1977)。但是对于 EE^+ 烷基离子并非如此, 由 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 经化学电离而生成的 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$ 离子, 在分解之前发生了完全的氢攀移。这可能与溶液中的重排相似, 包含了诸如氢负离子转移到饱和阳离子位置的反应, (Lavanchy et al. 1977)。异构的正辛烯 OE^+ 分子离子 (Borchers et al. 1977), 当它具有足以分解的内能时, 在 10^{-9}s 内就能发生异构化而成为结构

上能相互转化的异构离子混合物。但是在 10^{-9} s 内不分解的离子其异构化是不完全的。可见，在不饱和的 OE^+ 离子中，游离基引发的 H 重排显然是比较容易的。最后还应提到，在一个 EE^+ 离子中，氢能重排到一个既没有电荷也没有不饱和键的位置上（反应 4.45, 8.60 和 8.61）。4.45 和 8.60 的 HY 消除能形成一个双键，它与前体离子中已有的一个双键共轭。看来产物稳定性是这类反应的主要驱动力。



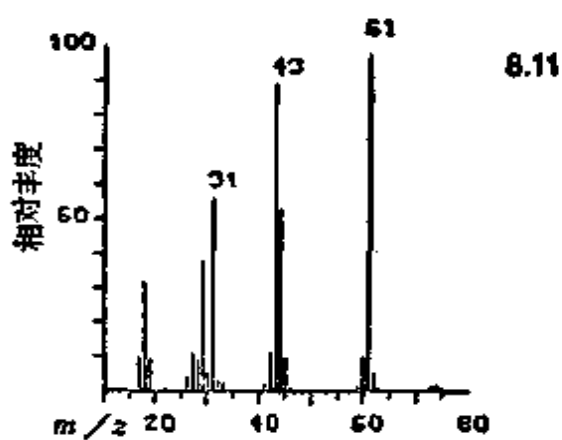
未知物谱 8.10

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
29	22	57	5.1	103	1.8
30	11	58	1.2	104	48
31	0.8	59	1.8	105	2.6
39	1.8	60	0.8	106	2.3
40	0.4	61	100	114	1.1
41	2.3	62	3.0	116	3.9
42	6.7	63	4.3	117	0.2
43	7.9	74	12	129	6.1
44	2.1	75	8.0	130	0.4
45	6.2	76	0.6	131	6.3
46	4.9	83	2.1	132	0.4
47	5.3	85	0.7	133	0.3
48	1.6	86	0.5	148	3.2
49	1.3	87	2.2	160	0.6
54	2.4	88	3.5	177	12
55	2.7	100	5.6	178	1.2
56	48	101	0.6	179	0.7
		102	5.4		



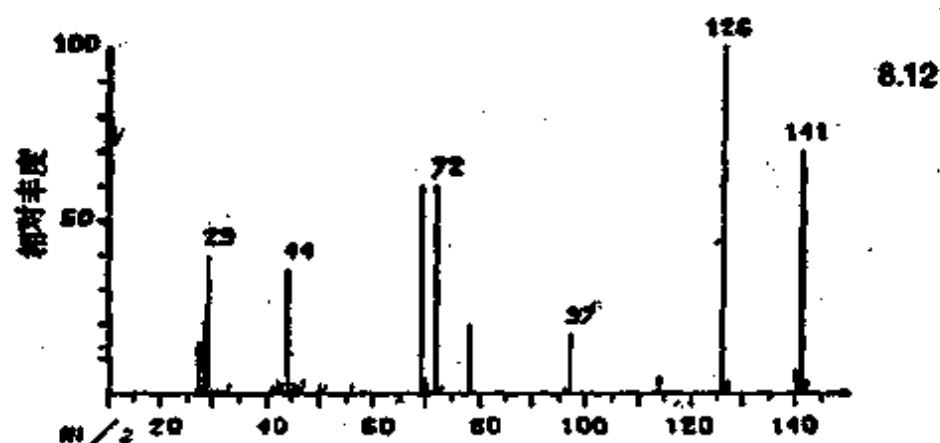
未知物谱 8.11

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
17	9.8	30.4	0.3	45	9.9
18	32	31	56	46	0.5
19	9.2	32	2.9	60	10
27	11	33	2.4	61	100
28	9.0	42	11	62	5.2
29	38	43	89	63	0.6
30	5.3	44	$53C_2H_4O^+$	73	0.6
				74	$1.3C_3H_5O_2^+$
				75	0.9



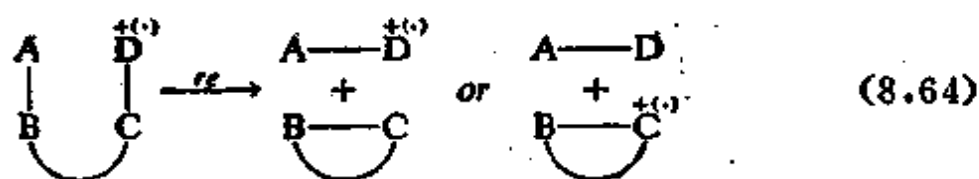
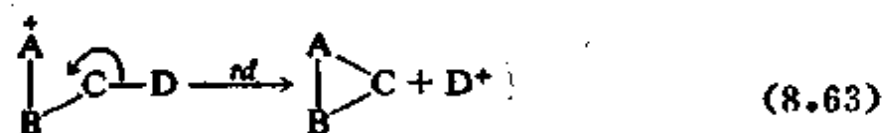
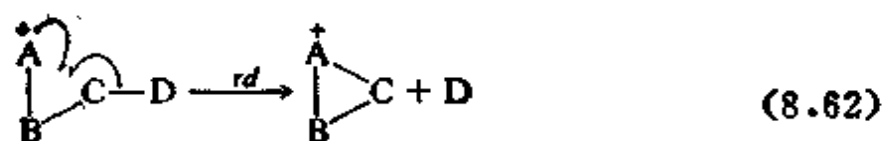
未知物谱 8.12

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	15	47	4.0	96	1.4
28	21	50	2.9	97	17
29	40	51	2.7	98	0.4
30	1.3	56	2.7	113	0.6
31	1.3	69	60	114	4.5
32	1.0	70	4.7	126	100
33	2.6	71	0.5	127	3.6
41	2.4	72	60	128	0.3
42	3.9	73	2.3	140	7.0
43	3.4	74	0.4	141	70
44	36	77	0.4	142	3.4
45	3.3	78	20	143	0.2
46	2.6	79	0.5		



在未知物谱8.3中, EE^+ 重排 $C_4H_9NO^+ \rightarrow C_4H_8N^+$ 是未知物分子中有羟基的重要标志。有个相似的反应有助于推断未知物谱8.10的化合物结构, 未知物是从自然界中分离出来的 α -氨基酸的乙酯衍生物。

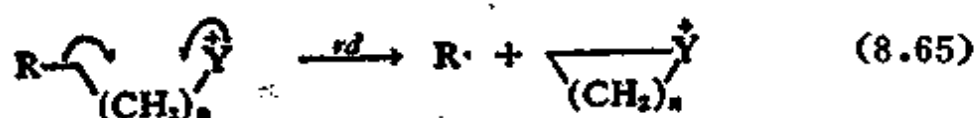
8-10 其他重排



以 70eV 电子电离生成的分子离子中，累积了范围很宽的内能 ($>15\text{eV}$)，因而可观察到各种各样的重排反应。一般来说，只有在能得到十分相近化合物的谱图时，非氢重排对于推断未知物谱的化学结构才有用处。谱图解释者必须提防由这些反应的离子产物导出错误结论。许多非氢重排是通过几步“随机重排”完成的 (8-9 节)，因此它在推断结构上的用处仅仅是提供“离子系列”类型的信息。例如烷基离子容易发生骨架重排和氢重排 (Lavanchy et al. 1979)。那些对于推断结构有用的重排在这里被分为“置换”和“消除”重排类。在这些反应中，离子的两个部分之间形成键，同时还发生一个键断裂而放出离子的外端部分 (“置换, rd ”)，或发生两个键断裂而挤出离子的中段碎片 (“消除, re ”)。在这里向读者推荐 Bosshardt 和 Hesse (1974) 的综述报告。

置换反应 这类反应在能量上是有利的，因为有一个新键形成可以补偿一个键断裂所需的能量。但是这种新键的形成有一定的空间要求，它与成键的两个原子的取代程度以及前面讨论的其他因素有密切关系。这种空间要求抵消了能量上的有利因素。因此，如果这些原子中有一个是一价的，那么这类反应在空间上明显地有利，

这就是处处能见到氢重排的主要原因。包含氢迁移的置换反应（反应8.50）可能是重要的，但是那些最引人注目的 $\gamma\delta$ 反应的例子，是一价元素氯和溴参与的反应（反应4.42和8.65， $Y=Cl, Br$ ）。对于卤素来说，尽管游离基引发反应的趋势一般是较弱的，但是对于 $Y=Cl$ 而 $R=C_2H_5\sim C_8H_{17}$ ，与 $n=4$ 对应的峰($m/z91$)是基峰（图3-W），同系离子 $n=5$ 的峰通常具有5~20%的丰度。对于 $Y=Br$ ，对应于 $n=4$ 的 $m/z135/137$ 离子构成主要的峰（图3-X和未知物谱8.1）。链的支化或者其他的取代能大大地减少这种置换反应；显然这个反应所需要的能量仅低于其他仲碳键断裂。能稳定 $R\cdot$ 产物的取代基有助于这个反应的进行；在 ω -氨基链烷酸甲酯的质谱图中有强度显著的 $(M-\cdot CH_2COOCH_3)^+$ 峰。

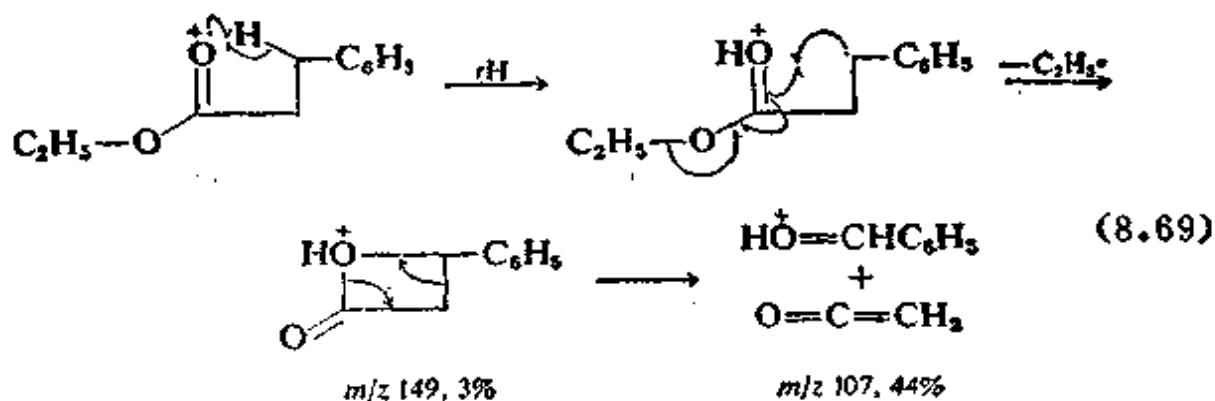
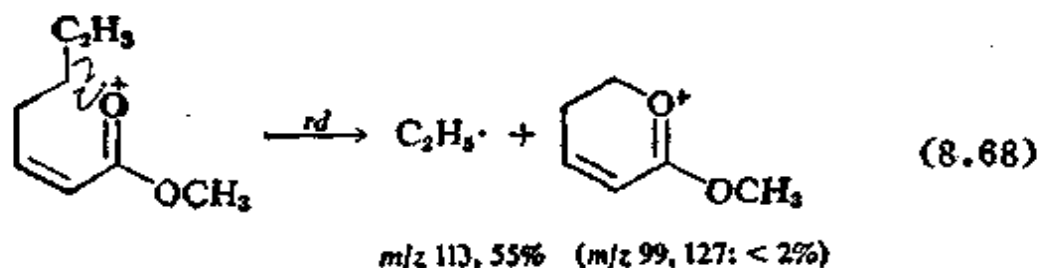
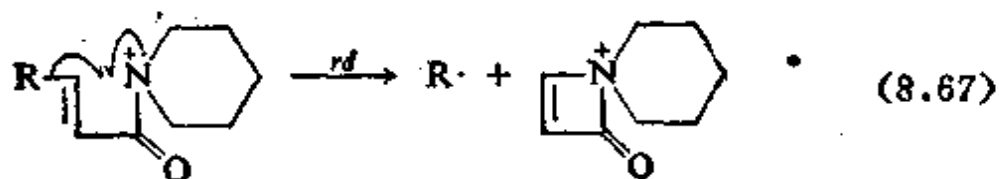
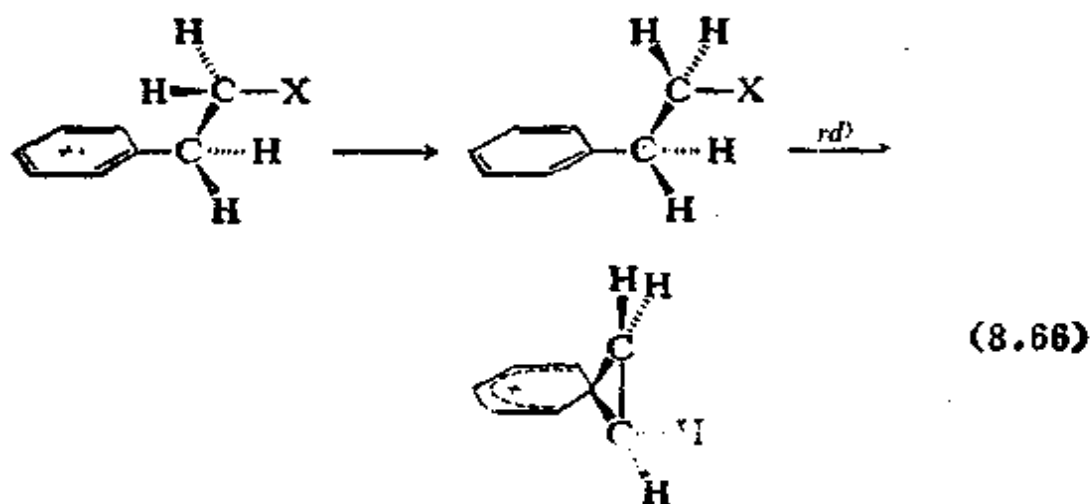


正十三腈的质谱图（图3-Y）有重要的离子系列峰 $m/z82, 96, 110, 124, \dots$ 。反应8.65能够说明为何这个离子系列中 $m/z110$ ($n=6$)的强度最高，该离子所具有的大环，反映出 $C-C\equiv N$ 的键角较大。在8-2节中讨论了反应8.65通过五员 ($Y=Cl, Br, SH$) 或六员 ($Y=NH_2$) 环而进行的趋势。一个三员环中间体也可能是重要的，例如从 $R-CH_2CH_2SH$ 生成环状的 $C_2H_4SH^+$ （质子化1, 2-环硫乙烷（Van de Graaf and McLafferty 1977））。

Green等（1978）指出这个反应与游离基化学中饱和碳上的均裂取代有极好的平行关系，并且涉及在被进攻的碳上的构型转化。另一个与溶液化学有很好平行关系的例子是在2-苯基溴代乙烷中发生置换并失去 $Br\cdot$ 而生成亚乙基苯鎓（“phenonium”）离子（8.66；Koppel and McLafferty 1976）。Levsen et al. (1977)指出反应8.67中发生的环化是与氮而不是与氧成环，请注意，在这个反应中，一个乙烯基键裂开了。在8.68中显然发生了与氧的环化。

置换也能在一个不受迁移基团进攻的原子上发生。例如 Resink等（1974）指出，从3-苯基丙酸乙酯中失去 $C_2H_5\cdot$ 和 $CH_2=CO$ 的过

程涉及在氧上的置换，它把双键特性移到相邻的 C—O 键以取代在该氧上的烷基 (8.69)。特别要指出， $R'-COOR \rightarrow R' \cdot + {}^+OCOR$ 的断裂，一般来说是不利的（由 $C_2H_5OCOC_6H_5$ 得到的 $[C_2H_5^+] = 2\%$ ）。



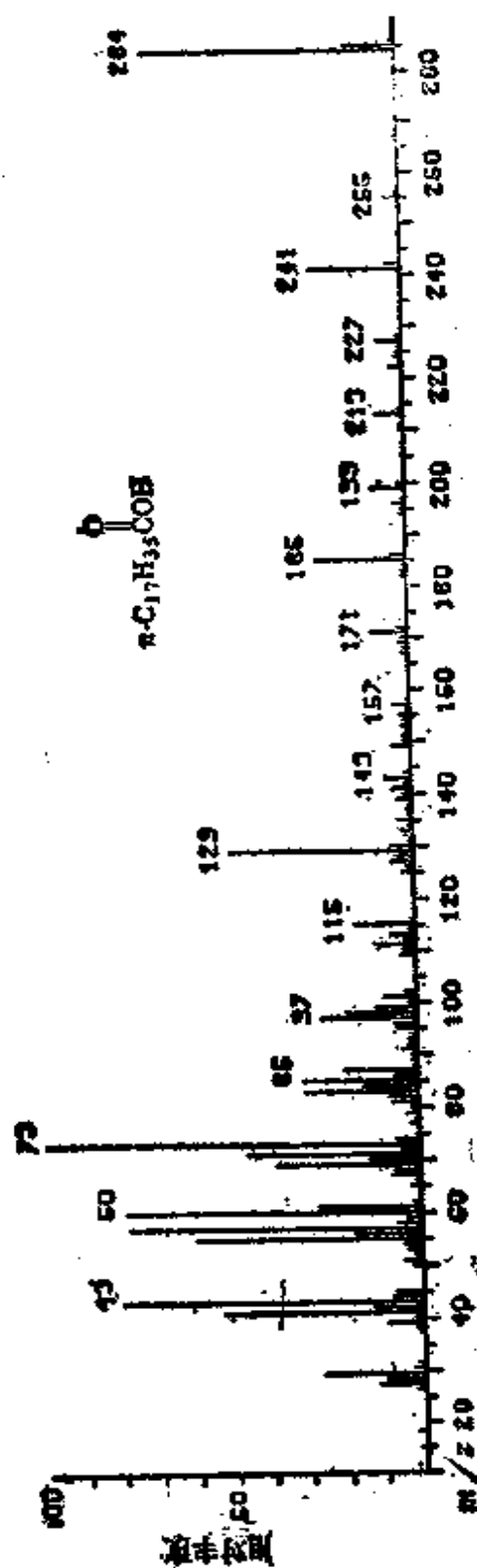
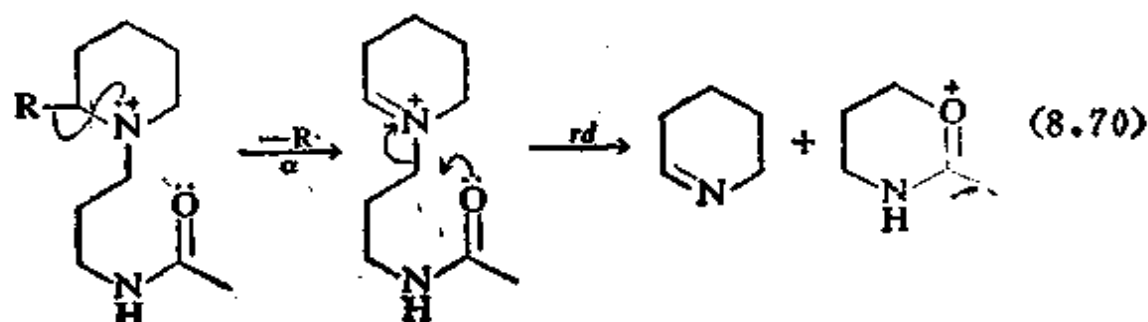


图 8-1 正十八酸的质谱图

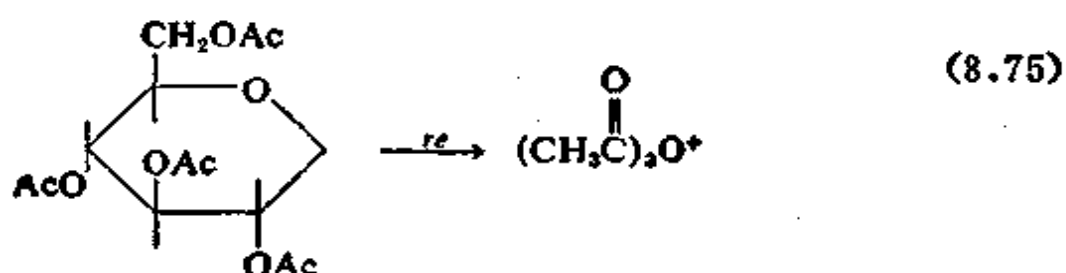


电荷中心的置换反应也是可能发生的 (8.70; Seiler and Hesse 1968); 请注意这个反应与 8.68 取代反应的相似性。在脂肪酸衍生物 (正烷基-Y) 的质谱图中, 由反应 8.49 所得产物开始的离子系列中, 有一个间隔 $(\text{CH}_2)_4$ 的特征周期, 这一现象可能是由类似的置换反应所引起的。因此在正十八酸的质谱图 (图 8-I; 并见图 3-L) 中这个离子系列在 m/z 73, 129, 185 和 241 达到极大值。链烷酸甲酯 (图 3-M) 则在 m/z 87, 143, 199, 255……达到极大值。

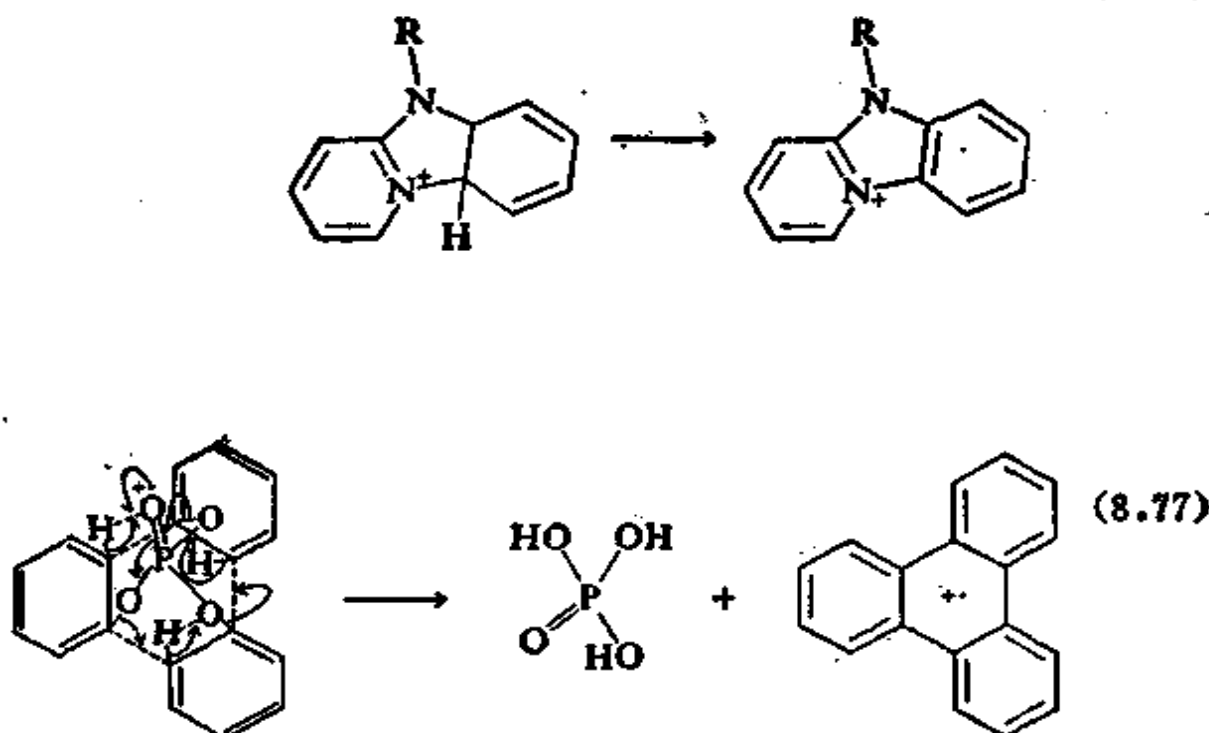
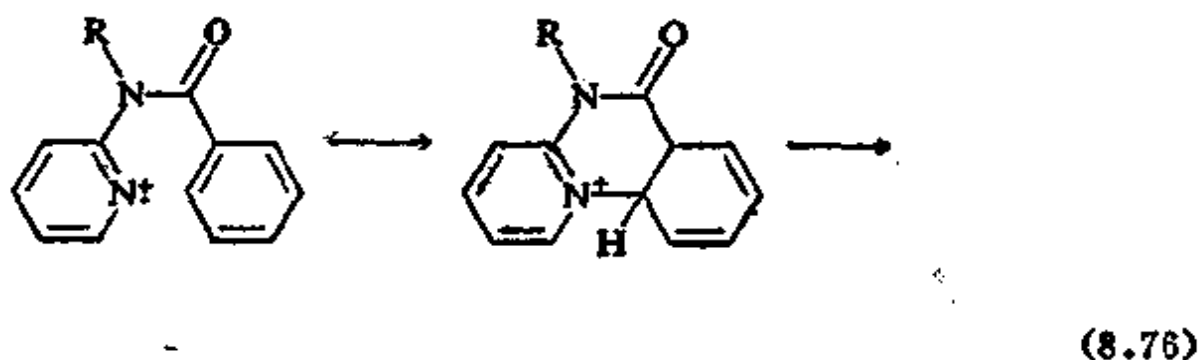
未知物谱 8.13 列出一个置换重排反应式, 用它能合理解释 β -紫罗酮的质谱图 (未知物谱 4.13) 中的一个丰度较大的离子。

消除反应 这类反应可用示意通式 $\text{ABCD}^+(\text{OE}^+ \text{ 或 } \text{EE}^+) \longrightarrow \text{AD}^+ + \text{BC}$ 表示, 对于 $\text{A}=\text{H}$ 的化合物, 这个反应就是氢重排。本节所讨论的非氢消除反应中, 某些类型的 A 基团具有很强的迁移趋势, 通常被消去的是小的稳定中性物 BC, 而新的 AD^+ 离子在稳定性上明显超过前体离子。

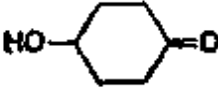
含氧官能团的重排比较常见, 甲氧基迁移的重排可能是例证最多的非 H 重排。在不少多甲氧基化合物 (例如糖的衍生物) 以及其他脂环化合物中已经发现了这类反应 (Budzikiewicz et al. 1967; Winkler and Grutzmacher 1970)。具有 3 个或更多甲氧基的环烷, 通过反应 8.71 能产生谱图中较大的峰。三甲基硅基的迁移也较常见。虽然这些反应常是通过五到八员环过渡态进行的 (Brooks 1979), 但 8.72 的远程重排产生了谱图的基峰。反应 8.73 到 8.75 是 EE^+ 离子的消除反应的例子。



消除反应往往也能发生在两个大基团，尤其是芳香性基团键合之后。已发现许多2'-氮杂苯酰替苯胺类化合物 (Broxton et al. 1977) 在芳香环之间发生环化之后先失去CO再失去H(8.76)；环上的氮提供了类似于游离基的中心，作为反应开始时进攻的位置，而生成的较大环系起了稳定非配对电子和电荷的作用。多次通过这种步骤，可以从磷酸三苯酯中消去H₃PO₄(8.77)。



续表

被消除的中性物		分子 (R = 烷基, Ar = 芳基)
m/z	化学式	
43	HCO ₂	$\text{ROCCH}=\text{CHCOR}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
60	CF ₃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$
64	C ₄ H ₈	
60	COS	RSCOR
64	C ₂ H ₄ S	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CR}$
64	SO ₂	$\text{RSO}_2\text{R}, \text{ArSO}_2\text{OR}$

许多消除反应, 例如8.76和8.77, 能逐出小的稳定游离基或分子, 例如H、CO、H₃PO₄、H₂O、H₂S和HCl。表 8-2 给出了这些反应的例子。

第九章 常见各类化合物的质谱

现在，我们要运用上述的原理去解释常见类型的有机化合物。对读者来说重要的是对各种质谱信息能否可靠地证明各个结构特点作出判断。请注意，随着反应引发位置数目的增加，可能碎裂的途径数目成指数增加。通过酯与酮或醚的比较就可以看到这一点。

本章的意图是说明如何将机理应用于个别化合物，而并不想给出一个有机结构-质谱特性的综合目录。有关各种类型化合物的分子结构与质谱谱图的相关性现均有详尽的报道。在许多研究工作中使用了标记同位素和其他专门技术来阐述机制。在 Budzikiewicz, Djerassi 和 Williams (1967) 那一本内容广泛的著作中，对 1967 年前的文献作了极好的归纳。此处推荐以该书为基本的参考书。本章中化合物的分类参照了它的格式，大量具体的材料可在专门性的杂志中找到，如 *Organic Mass Spectrometry* (Heyden, London) 和 *International Journal of Mass spectrometry and Ion Physics* (Elsevier, Amsterdam)。在 CA 的 *Mass Spectrometry* (Chemical Abstract, Columbus, Ohio) 标题下给出了最近文献的详尽索引和摘要。

在处理含一个以上官能团的化合物时，要记住，一个特定官能团影响分子离子碎裂的能力会有很大的差别。例如，虽然在 $C_2H_5CH(OCH_3)(CH_2)_6CH_3$ 的谱图中 α 断裂峰 $C_2H_5-CH=OCH_3$ ，比谱图中其他任何峰高二倍以上，但在 $C_2H_5CH(OCH_3)(CH_2)_4CH(NH_2)C_2H_5$ 谱图中（第 8-6 节）它不到 $C_2H_5-CH=N^+H_2$ 峰高的 10%。协同效应也是常见的，含有两个官能团的分子能够进行其中任何一个基团单独存在时不能发生的反应。应该重申上述的注意事项，读者需随时把所提出的结构和与此密切相关的实际化合物质谱特点进行对照。

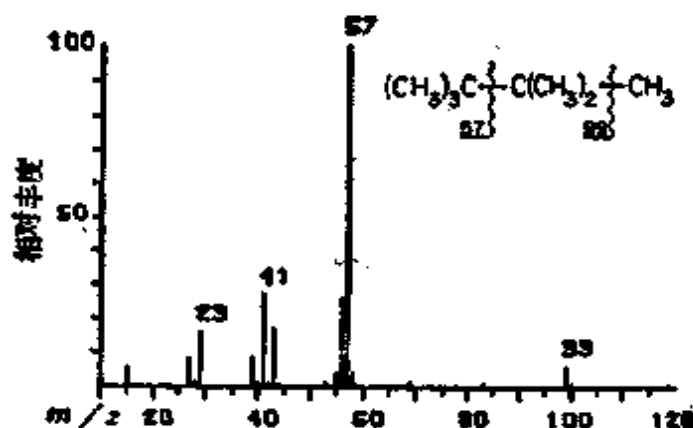
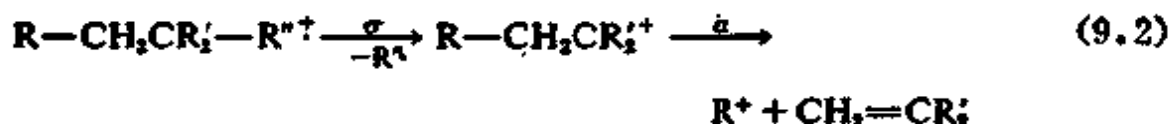
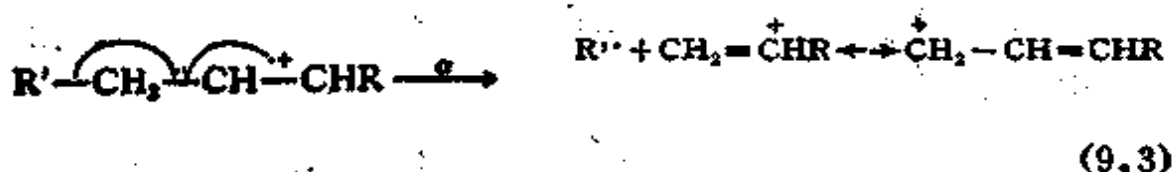


图 9-A 2,2,3,3-四甲基丁烷质谱



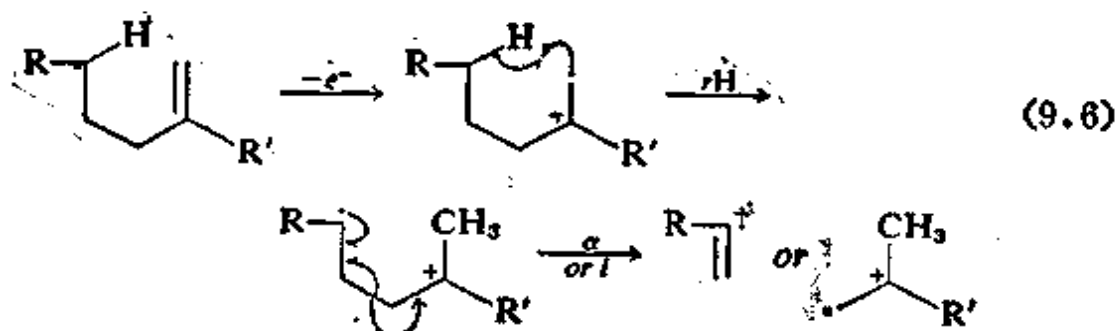
未知物谱 试再解释一遍5.4~5.6的未知物谱(它们是 $C_{16}H_{34}$ 的异构体)。

不饱和脂肪烃 在链烷烃中加一个双键能引起 $C_nH_{2n-1}^+$ 和 $C_nH_{2n}^+$ 系列离子丰度的增加,如1-十二碳烯谱图(图3-E)所示。注意,低质量端 $C_nH_{2n-1}^+$ 烷基离子系列的重要性增加了。对较低分子量的化合物来说,加一个双键可增加 $[M^+]$ 。顺式和反式异构体通常有十分相似的质谱图。



烯烃离子不但显示烯丙基断裂(反应4.15和9.3),而且也显示出通过双键迁移进行异构化的强烈倾向。链烯烃,特别是多烯的质谱往往与双键位置无关,除非双键是高度取代或者有许多双键一起作用,如在 $C_6H_5CH_2-\dot{C}H-R$ 的苄基断裂中。这样,在别罗勒烯中生成 $C_5H_5^+$ 离子的烯丙基断裂过程受到阻碍,因为断裂的键也是乙烯基键。但是在香叶烯中这种断裂增加了,此时断裂的键是双烯丙

意, 在该重排中开裂的键正好与简单的烯丙基断裂相同。当然离子可以由各种方式产生; 其他机理也能产生重要的 OE^+ 离子。链烷烃给出显著的 $\text{C}_n\text{H}_{2n}^+$ 离子系列, 且 OE^+ 离子可以来自于9.5那样的特殊骨架重排。



一般说来, 炔属 (Woodgate et al., 1972; Lifshitz, 1977) 和丙二烯系 (Wiersig et al., 1977) 化合物的裂解特性类似于链烯烃。

未知物谱 你现在应能较容易地区分5.8和5.9两未知物谱。

饱和脂环烃类 虽然环烷的分子离子丰度比对应的非环烷大, 但它们的谱图往往更难以解释。1-甲基-3-*n*-戊基环己烷谱图中的基峰相当于失去 C_5H_{11} 。正癸基环己烷类似地给出最大峰 $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ 是第二大峰, 情况类似于较大的链烷烃 (反应9.1)。在正十一烷基环戊烷的谱图中 C_5H_7^+ 和 C_5H_8^+ 也是最大的, 但并未掩盖 $\text{C}_n\text{H}_{2n}^+$ 系列。对取代环烷的碰撞活化研究 (Bor Chers et al., 1977) 和未取代环烷的光解离子研究 (Benz and Dunbar, 1979) 表明, 大于和等于六员环的分子离子在离解前不会发生骨架异构化, 而较小的环会发生开环, 首先形成1-链烯烃离子。骨架分解必须涉及到至少2根键的断裂, 这种断裂可能是在这些化合物中观察到的大量随机断裂。同位素标记法指出甲基环己烷谱图中 (图9-B) 占优势的 $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ 峰是由于失去取代甲基所形成的。不过在甲基环戊烷中该峰只有一半是由这种方式产生 (表明在五员环中有较

大程度的环内断裂)，环己烷本身显示的 $(M - CH_3)^+$ 离子为基峰的27%。甲基环己烷的 $(M - C_2H_4)^+$ 峰的形成可按初始电离发生在环内支链处的 σ 键予以合理说明(9.7)，标记法指明60%峰来自于该位置上 C_2H_4 的消除。

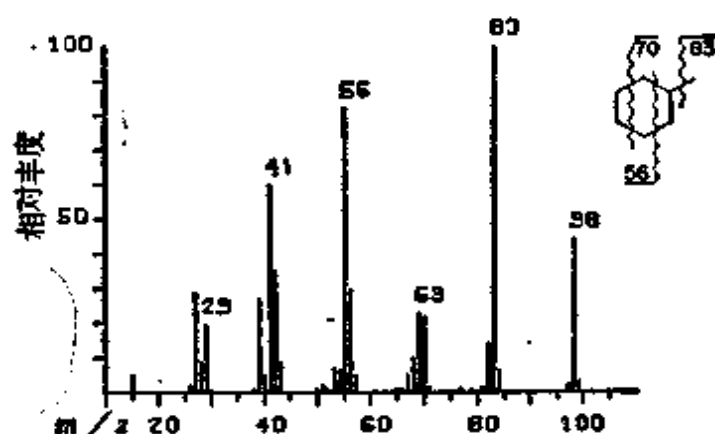
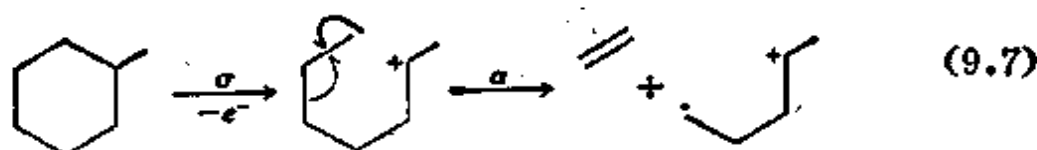
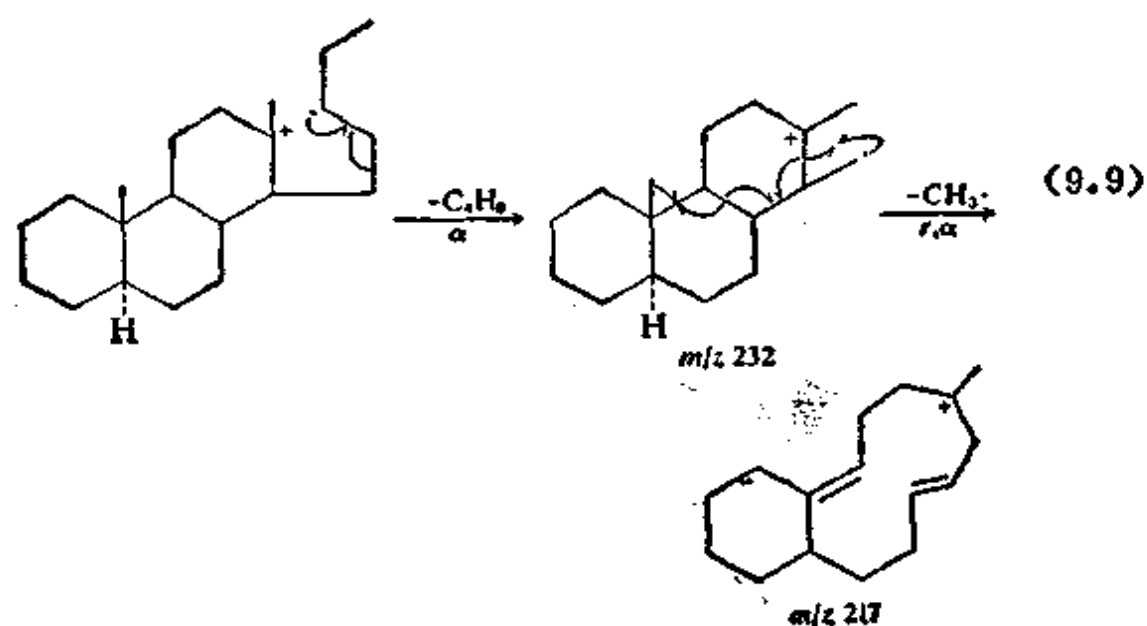
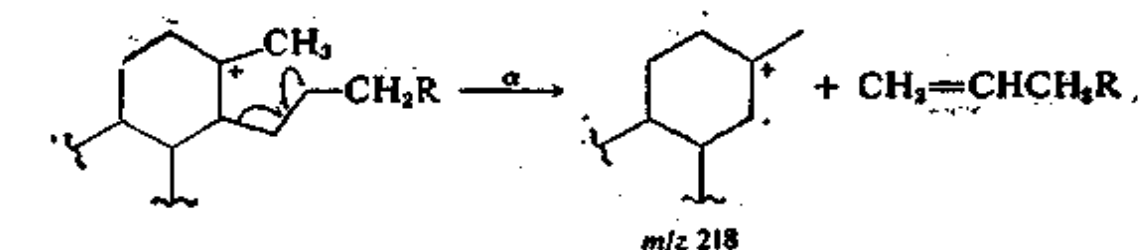
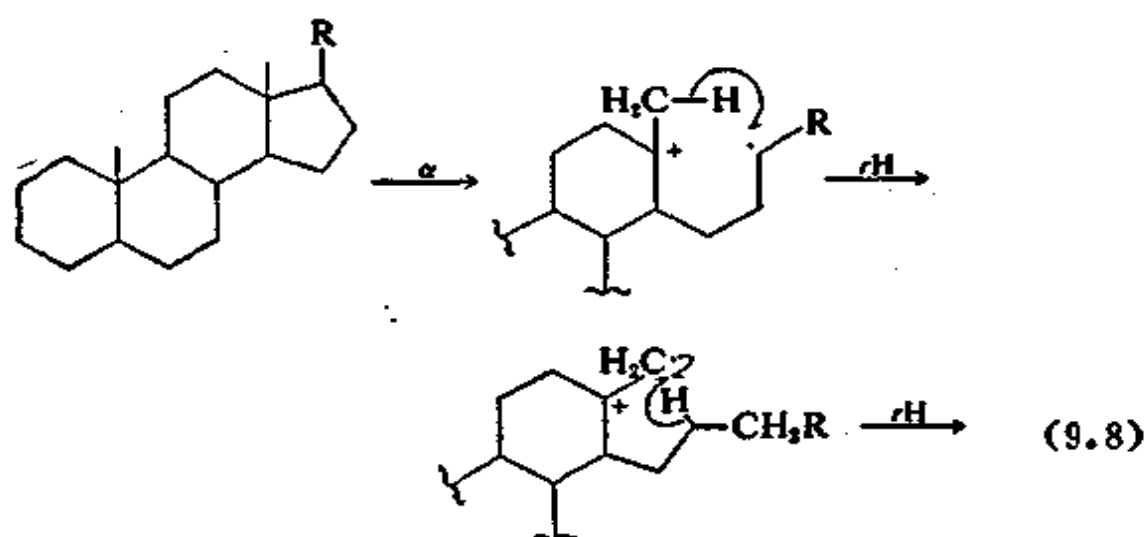


图 9-B 甲基环己烷质谱图



然而，仔细探讨谱图和结构的相关性能给出这类化合物有价值的结构信息；Djerassi和他的学生对甾族碳氢骨架的详细研究提供了范例 (Tokes et al., 1968)。例如，在5- α -娠烷质谱图中 (图 9-C)， $(M - CH_3)^+$ 来自丢失角上的甲基 (主要为C19)。通过17-20键环外断裂失去 C_2H_5 的反应可以忽略不计，因为D环13-17间的断裂有利于产生稳定的叔亚碳鎓离子。这种离子能发生游离基中心的反应，通过交错氢转移 (反应式9.8) 和14-15断裂产生特征的 $m/z 218 OE^+$ 离子，或者把电子给邻近的键，并引起15-16断裂构成 $m/z 232$ 峰 (反应式9.9)。基峰 $m/z 217$ 的基本部分起源于 $m/z 232$ 失去C19的甲基；(9.9)表示一个可能的机理。最后， $m/z 149$ 主要由A环和B环构成，不过它的形成是经历了一个复杂的历程，它包括三氢转移的复杂机理。尽管这一过程有明显的随机性，但A/B环的立体化学对该过程的作用是特征的；5- β -顺式异构体的质谱图中(m/z

$m/z 149$]/ $[m/z 151]$ 大大低于5- α -异构体。该效应与C17的取代基无关并且已被Seifert等人(1972)用来确定在极复杂的石油混合物中存在的 $C_{22} \sim C_{24}$ 甾族酸立体异构体；之所以提出石油的成因来自于动物的贡献，是因为哺乳动物的胆汁酸一般与已鉴定的特殊甾族化合物有关。



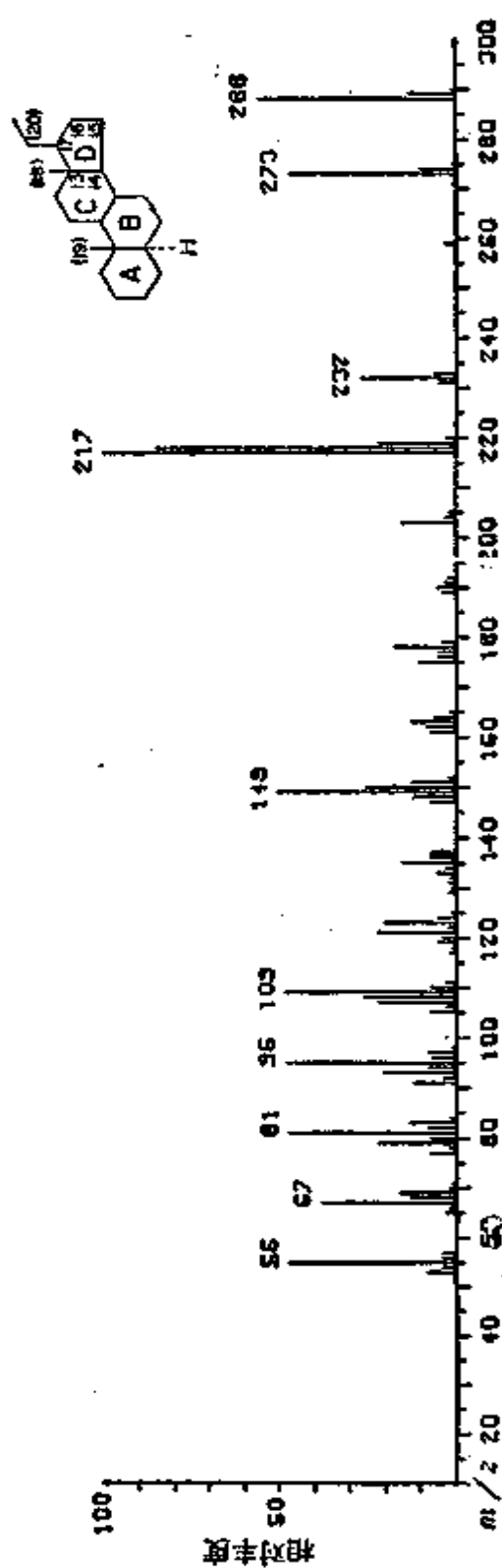
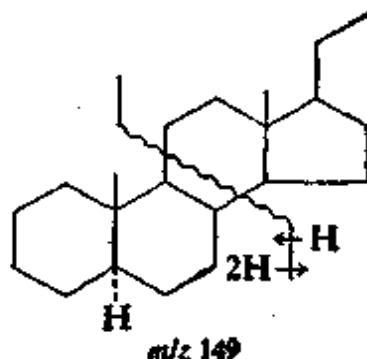


图 9-C 5-α-甾烷的质谱图

不饱和脂环烃类 对很多类型的环烯烃来说，双键的位置对质谱图几乎没有影响。 C_5H_8 的十个异构体，都有不大于环戊烯的环，显示了类似的谱图，各种 C_7H_{10} 异构体（环加双键数为3）和有高度不饱和性的其他化合物也是如此。含有一个环己烷环和一个环外双键的单萜烯烃（ $C_{10}H_{18}$ 环加双键数为2），其谱图与初始异构化成环己烯结构，再加上甲基迁移那样的其他重排相符。



另一方面，环己烯衍生物能经历相当特殊的碎裂，如环己烯本身的谱图所示（图9-D），基峰的形成可用如下的机理加以合理说明，即移去一个氢，未配对的一个电子转移到烯丙基的游离基位置，接着失去甲基（反应9.10）。重要的奇电子离子 $m/z 54$ 是由逆Diels-Alder反应（4.31, 9.11）产生的，它足以明确地表现环己烷结构的特征。该反应产生二烯和单烯的碎片；同许多氢重排反应一样，两个

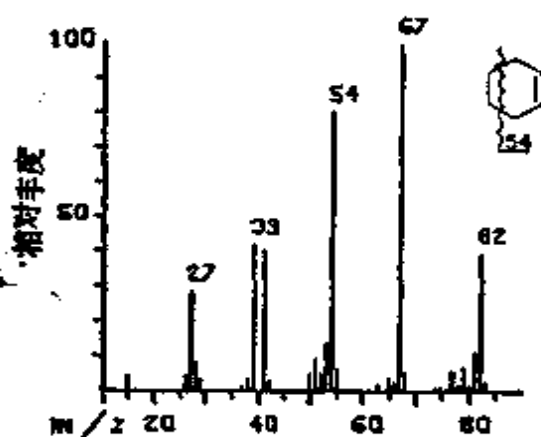


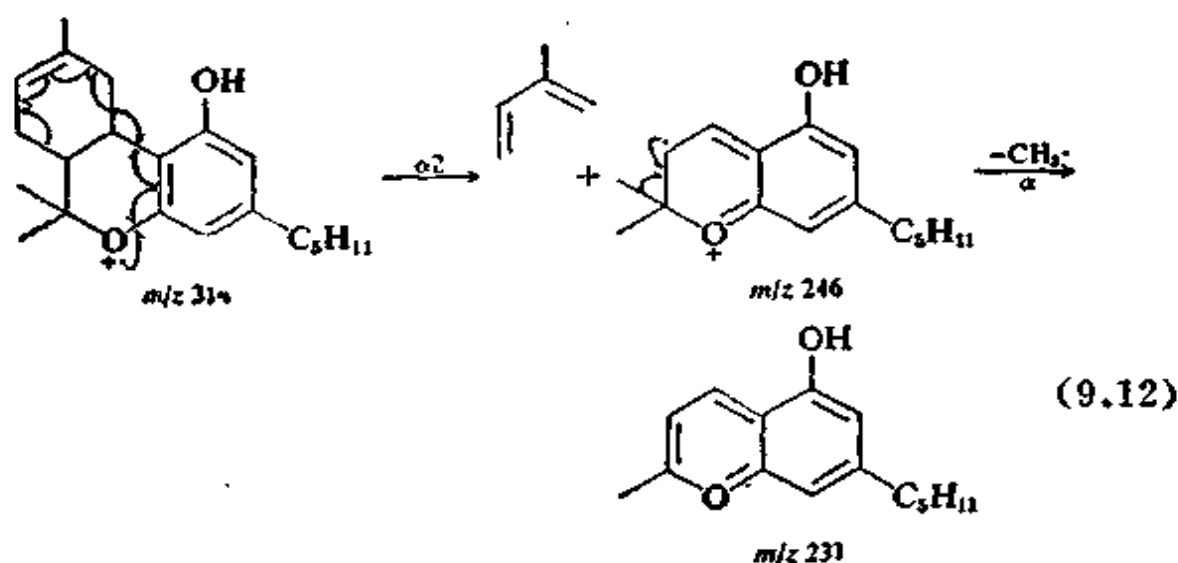
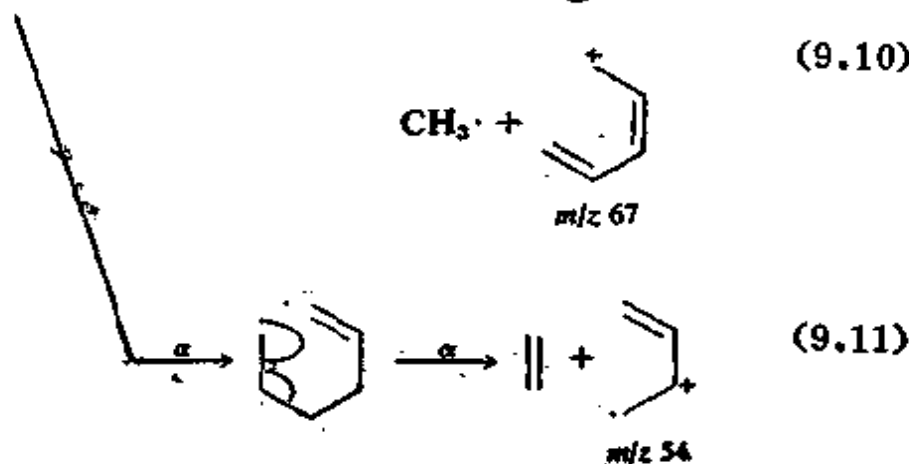
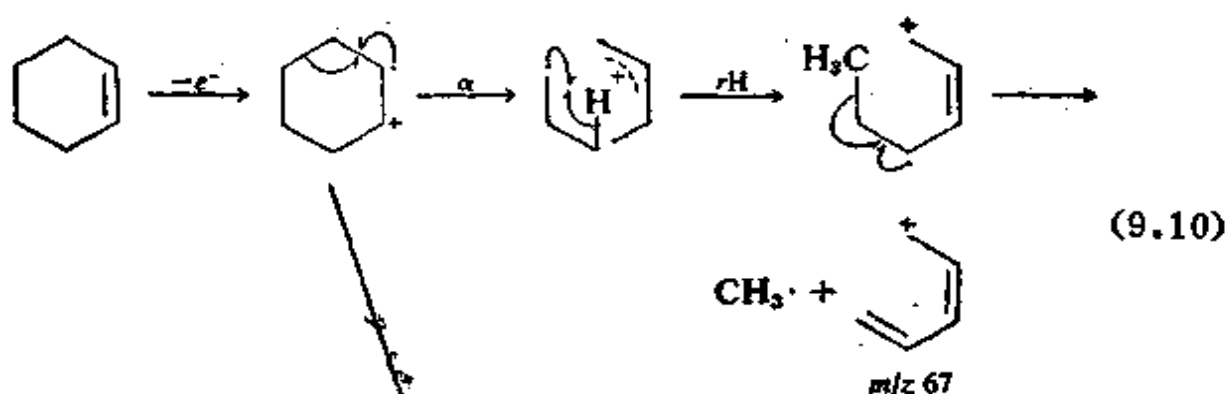
图 9-D 环己烯的质谱图

碎片对正电荷是有竞争的。四氢大麻酚产生重要的 $m/z 246$ 峰，它相当于失去 C_5H_8 ，形成离子化的单烯；反应9.12是对电子位移的一个可能的合理说明。注意从 $m/z 246OE^+$ 离子失去 CH_3 给出了基峰，这与由 EE^+ 产物离子获得芳香稳定性是相一致的。

逆Diels-Alder反应也是偶电子离子分解的常见方式，因此 $m/z 231$ 峰的基本部分也可以由 $(M-CH_3)^+$ 离子失去 C_5H_8 构成。

未知物谱 用 α 和 β -紫罗酮谱图（未知物谱4.12和4.13）说明这种反应。

芳香烃类 苯（未知物谱2.5）、萘（未知物谱5.1）、异喹啉

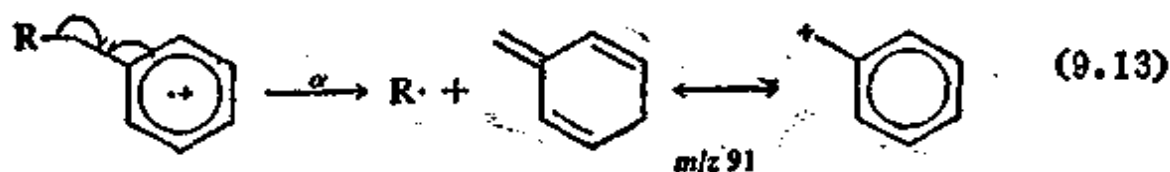


(未知物谱5.10)、正丁苯(未知物谱4.18)、正己苯(图3-G)和正辛苯(未知物谱5.7)的谱图已在上面给出。将芳核加到链烷烃上能显著地影响谱图。分子离子峰比相应的链烷烃高,双电荷离子常常是丰富的(1~5%)。芳香环的断裂过程通常需要相当高的能量,并且伴随着氢、乃至骨架,的高度攀移,这就导致了特有的“芳香离子系列”(附录一表A-6)。当环上有吸电子取代基时, $C_nH_{n+5} \sim$

$C_nH_{0.5n}$ ($n=3\sim6$) 离子常是主要的; 若有给电子取代基存在或者为杂环化合物时, 则 $C_nH_{0.5n}\sim C_nH_{1.2n}$ 系列更为典型。烷基取代基在环上的位置对谱图没有什么影响 (例如: 邻、间和对位二甲苯有非常类似的谱图)。

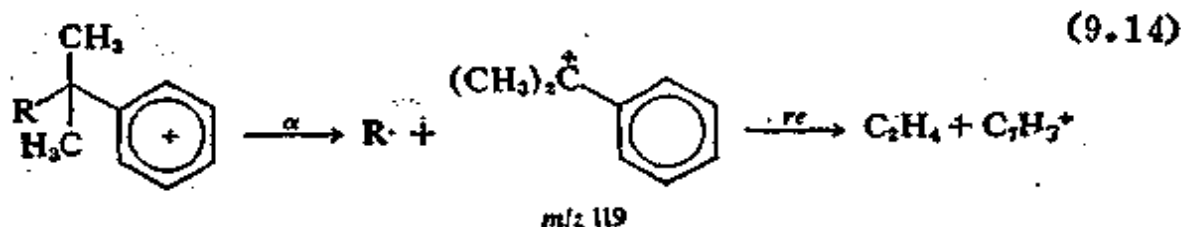
从图3-G中可以看到苯基链烷烃另一个特征同系离子系列, 相应的质量为 $C_6H_5(CH_2)_n^+$ (m/z 77, 91, 105, 119……), 与低质量离子系列相比, 各个离子的丰度更多地取决于分子结构。然而, 由芳香核稳定的离子能够通过各种碎裂途径形成, 因此大峰的存在 (例如 m/z 91) 仅意味着分子含有数个可能的结构特征中的一个或者几个。

图3-G中该系列最特征的离子相当于最大烷基的苄基的开裂。因此, 1-苯基链烷烃显示丰富的 $C_7H_7^+$ 离子 (反应9.13)。可以用共振稳定的苄基离子来描述产物 $C_7H_7^+$, 但在个别情况下把类似稳定性的草镞离子表示为主要产物 (就大多数解释性机理而言, 这样



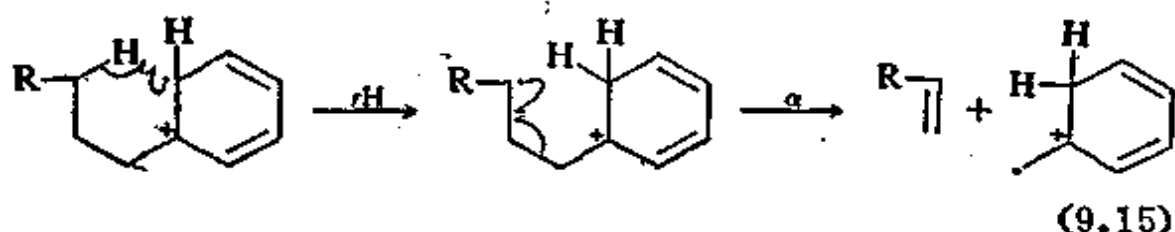
区别是无关紧要的)。例如能量上足以失去 $H\cdot$ 的甲苯分子离子能够异构化成稳定性低的环庚三烯分子离子, 后者失 H 形成草镞离子。能量较高的甲苯离子在异构化之前有较强的丢失 $H\cdot$ 形成苄基离子的倾向, 但具有足够高内能的苄基离子 ($\Delta H_f=9.2\text{eV}$) 能够异构化 (临界能 2eV) 成比较稳定的草镞离子 ($\Delta H_f=9.0\text{eV}$)。这样从甲苯或环庚三烯形成的 $C_7H_7^+$ 异构体是离子化的电子能量的敏感函数, 在阈能处形成纯粹的草镞离子, 在 15eV [草镞离子]/[苄基离子]变为最小值1:1, 而在 70eV 则为2:1 (McLafferty and Bockoff, 1979; Grubb和Meyerson对早期工作做了评论, 1963)。在多烷基芳香族化合物中用这种重排能够解释某些环-烷基键的竞争

断裂,例如在二甲苯中突出的 $(M - CH_3)^+$ 峰,从一级的苄基产物离子消去烯,也能给出显著丰度的 $C_6H_5(CH_2)^+$ 离子 (反应9.14)。



(假定9.14中的 m/z 119离子的分解是通过“苯代环丙烷”中间体,在 α - ^{13}C 标记的相似物中, 65% ^{13}C 在形成 C_7H_7^+ 时失去了。)

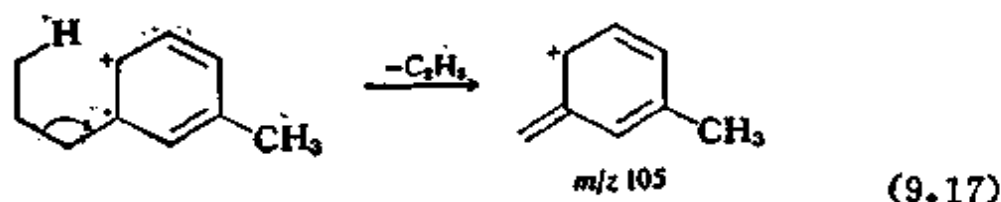
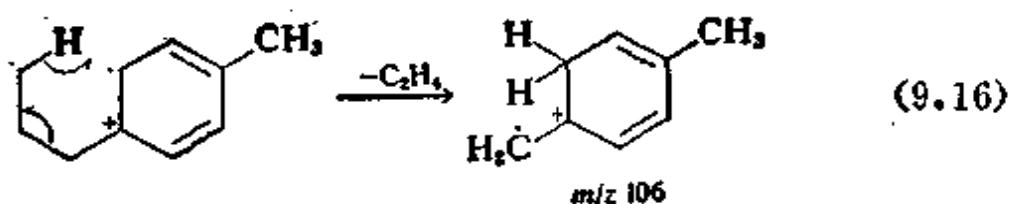
当烷基支链是丙基或更大的基团时,通过六员环过渡态的氢重排能产生特征的 OE^+ 离子 (反应4.36, 9.15)。 α 位置的取代基团因有利于苄基断裂 (9.13) 而倾向于减弱这种重排。



注意在反应9.15中开裂的键与简单的苄基断裂 (反应9.13) 是相同的,在具有极性不饱和官能团的类似反应中 (比较反应式4.33和4.14) 情况就不是这样。有时发生这些竞争反应的几率能够按照它们最初的正则结构式中电荷相对稳定性予以合理说明。在间丙基甲苯和对丙基甲苯的质谱图中相应的重排离子 $\text{C}_9\text{H}_{10}^+$ 的相对丰度与苄基断裂形成的 C_8H_9^+ 离子丰度相比较,分别为5.5和0.9%。当 γ 位或者邻位完全被取代时,重排不易发生,后一种情况大概是由于立体阻碍的原因 (反应式8.8)。

多芳基和多环芳香化合物 高级芳烃的性能可以由上述的烷基苯推知。分子离子和双电荷离子有较高的丰度。有类似特点的支链烷基断裂;不饱和系统的分解受氢和骨架的急剧迁移所支配。

未知物谱 再解释一遍未知物谱4.18和5.7。



9-2 醇 类

饱和脂肪醇类 前面给出了以下化合物的质谱图：甲醇（未知物谱1.3），异丙醇（图6-C），3-甲基-3-己醇（图4-B），4-癸醇（未知物谱4.19），1-十二烷醇（图3-H），1-十六烷醇（未知物谱5.8），甘油（未知物谱8.11），2-氨基乙醇（未知物谱4.2），和 α -(氨甲基-1-乙基)-苄醇（图4-E）。

羟基加到烷烃上降低了离子化能量，尽管此时分子离子的稳定性增加了，但它的丰度还是降低了（往往观察不到，如在图9-E中），这是由于通过离子化的羟基所引发的反应使分解更为容易。醇类能发生离子-分子反应，并给出与压力有关的 $(M+H)^+$ 峰，它对推断分子量有用，从而弥补了 M^+ 的缺少（6-1节）。热和催化脱氢及样品脱水（特别在金属贮器系统中），能够给出 $(M-2)^+$ 、 $(M-18)^+$ 和 $(M-20)^+$ 那样的“假峰”，尽管这些峰也能产生通过电子-碰撞-诱导碎裂，相应的CA或亚稳离子产物（6-4节）的存在对后者提供了简便的证明。强的 m/z 18峰无重要意义，因为水很可能来自样品导入系统中的解吸或者是作为一种杂质存在于样品中。就游离基中心和电荷中心的引发反应能力而言，羟基是属于中等的，因此醇类的质谱显示许多第四章和第八章概述的反应类型。含氧离子占它们的谱图中总丰度的百分数以叔醇为最大，伯醇最小。除1-链烷醇外， α 断裂（反应4.17）是最有用的特征反应。在

3-甲基-3-庚醇 (图9-E)的谱图中这个反应产生重要的 m/z 73、101和105峰(9.18), 它们的丰度反应了所失烷基的大小。通过环化置换反应 (8.65) 形成的 $C_nH_{2n+1}O^+$ 离子就不那么重要了。

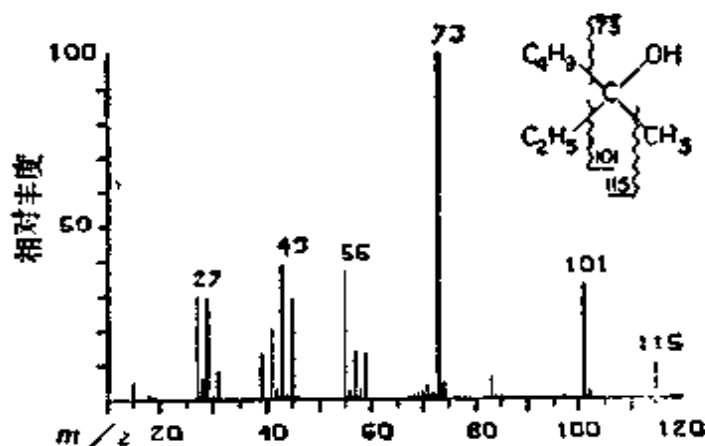
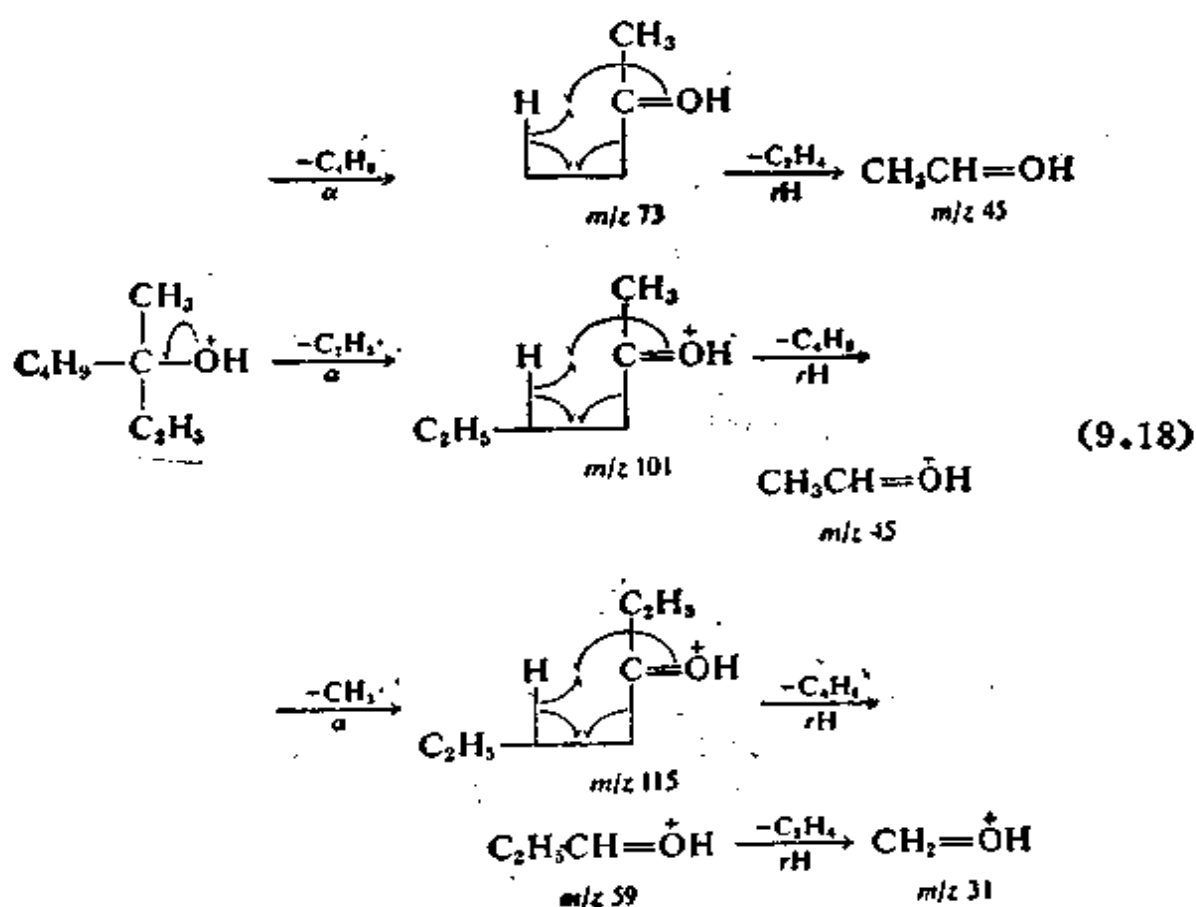


图 9-E 3-甲基-3-庚醇质谱图



这些 EE^+ 离子的进一步分解有许多可能的途径（能够产生 EE^+ 离子的唯一简单断裂，反应4.26，仅给出 H^+ ）。氢原子重排到和双键相连的碳原子上并消除 C_nH_{2n} （反应式8.57）能够说明 m/z 31、45和59峰。其中最丰富的离子预计是从最丰富的一级产物离子失去最大的 C_nH_{2n} 分子获得的。此外，8.45式的重排也能产生 m/z 59和73离子。

$C_nH_{2n+1}O^+EE^+$ 离子的主要竞争分解反应是脱水，它促成了 m/z 55, 83和97峰的形成（反应4.45）。丰富的 m/z 29和43峰部分来自于 CHO^+ 和 $C_2H_5O^+$ ，它们也可从 $C_nH_{2n+1}O^+$ 离子分解产生。在使用 EE^+ 离子的二次反应产物（如这里提及的和9.18所示的）确证结构时应要小心。

醇分子离子的其他可能的主要分解途径是失去 H_2O 和 $(H_2O + C_nH_{2n})$ ($n \geq 2$)，反应4.38。可从预计的 m/z 112和42的丰度看出，在支链的醇中这种反应缺少竞争性。相反，大部分直链醇，如1-十二烷醇（图3-H）的谱图，显示了这种分子离子脱水构成的一级产物。由简单 α 断裂（ m/z 31）和置换反应（8.65）产生的 $C_nH_{2n+1}O^+$ 离子是次要的。谱图的剩下部分很类似于链烯烃，如把1-十六烷醇与1-十六烯的谱图相比较（未知物谱5.8和5.9）就能看出它们的相似性。1-链烷醇突出的离子系列 $C_nH_{2n-1}^+$ 、 $C_nH_{2n}^+$ 、 $C_nH_{2n+1}^+$ （部分可能由 M^+ 直接产生）能提供碳骨架有否支链或其他结构特点的证据；碎裂特性一般与相应烃类相似。

未知物谱 复习未知物谱4.19, 5.8, 5.9, 8.3和8.11。

脂环醇类 图9-F是2-甲基环己醇的谱图。在较多取代的环键处发生 α 断裂（反应4.14）是有利的（9.19 > 9.20）。通过乙烯消除的进一步反应给出 OE^+ 离子 m/z 44、58、72和86。不过，此反应不如移去氢有利，后者将游离基移至烯丙基位置（8-8节）。消除烷基给出稳定的 $C_3H_5O^+$ （9.19）或 $C_4H_7O^+$ （9.20）离子。标记研究表明有一个次要过程（反应9.21），它包括由初始游离基产物转移羟基氢（对重排来说这是一种有利类型的氢）而给出庚醛分子离子。庚醛和由类似途径形成的2-甲基己醛离子的进一步分解也会产生

m/z 44和58的峰。

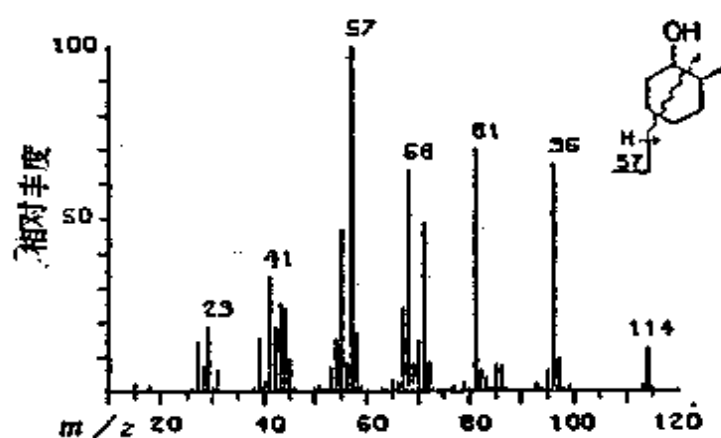
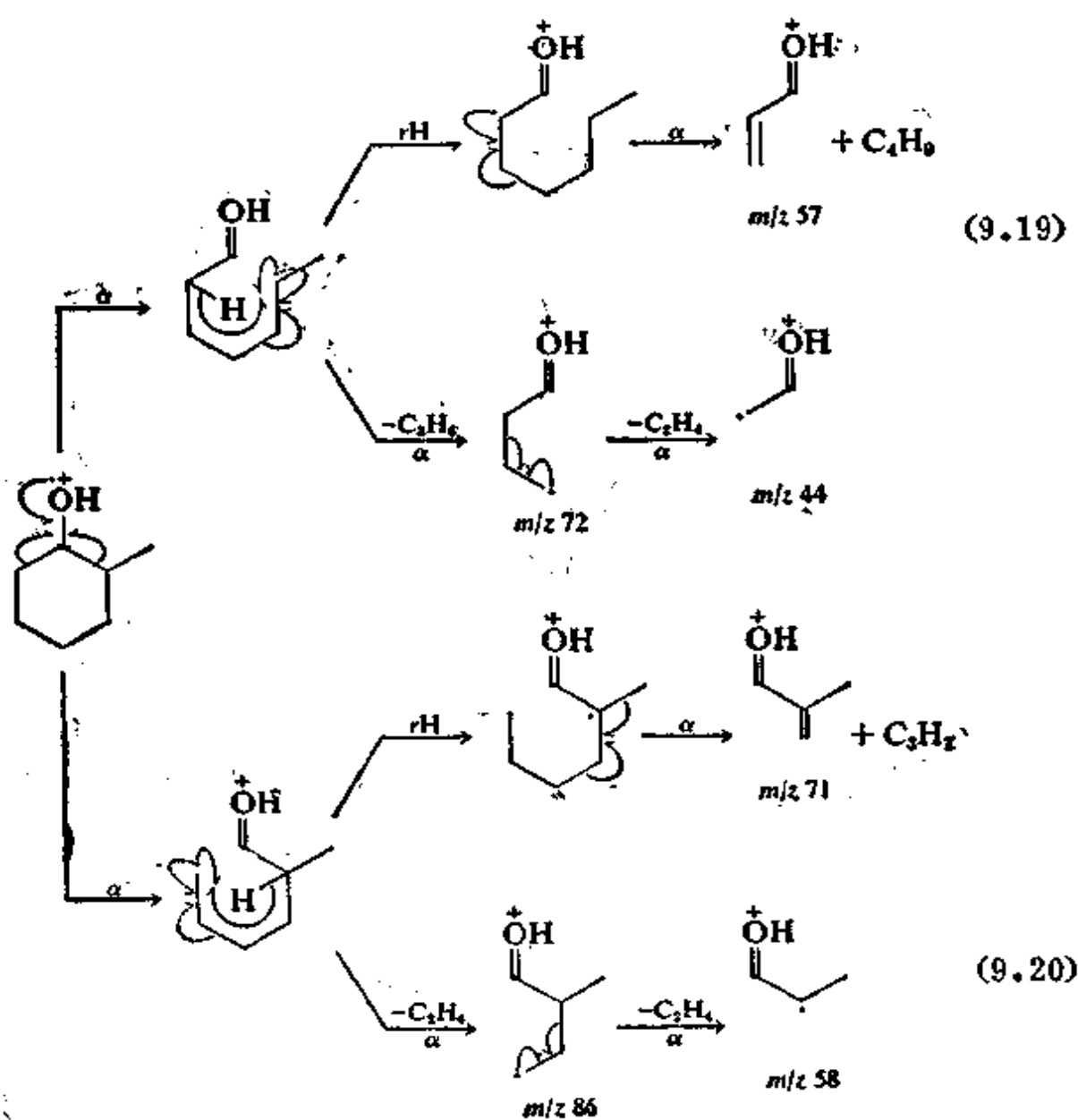
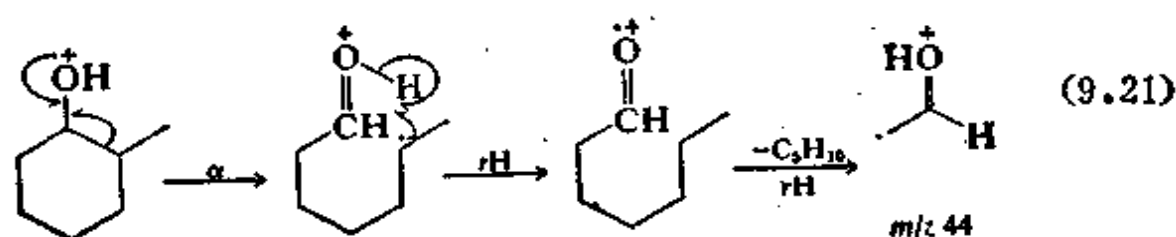


图 9-F 2-甲基环己醇的质谱图





同无环醇类的质谱一样，失 H_2O (反应4.38) 是 M^+ 分解的另一个主要途径。这主要包括 3、4 和 5 碳上的氢原子；4-H 转移 (反应8.9) 涉及到船式过渡态中被消除基团的顺式立体化学。谱图的烃类离子与这种二环脱水产物进一步分解的预期产物一致， m/z 68 和 54 的 OE^+ 离子意味着消除象 C_2H_4 或 C_3H_6 那样稳定的桥连基团 (注意，失去最大烷基游离基的“规则”不能用在这种分子的消除上；此时 C_5H_8^+ 离子应当更稳定，因而比 C_4H_6^+ 离子更丰富)。

酚类 邻甲苯酚的质谱图 (图 9-G) 说明在芳香环上的羟基有许多特征碎裂。 $(\text{M}-\text{CO})^+$ 奇电子峰以及经常伴随它产生的 $(\text{M}-\text{HCO})^+$ ，在辨认这种官能团时特别有用。显而易见的机理 (9.22) 是消除氧和与它邻接的环上碳；氘标记研究指出失去 CHO 的反应伴随着大量的氢转移。

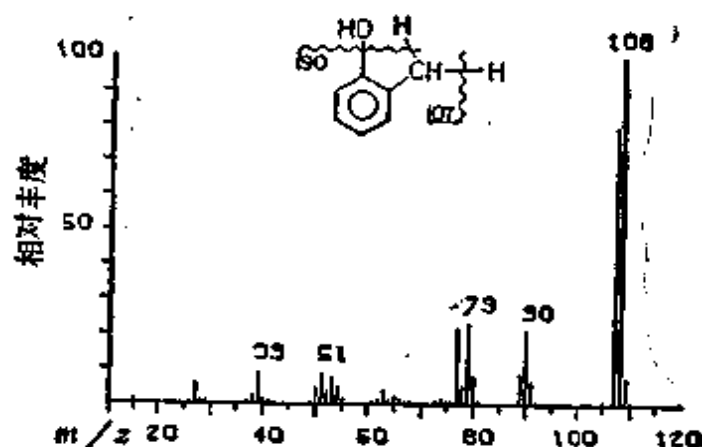
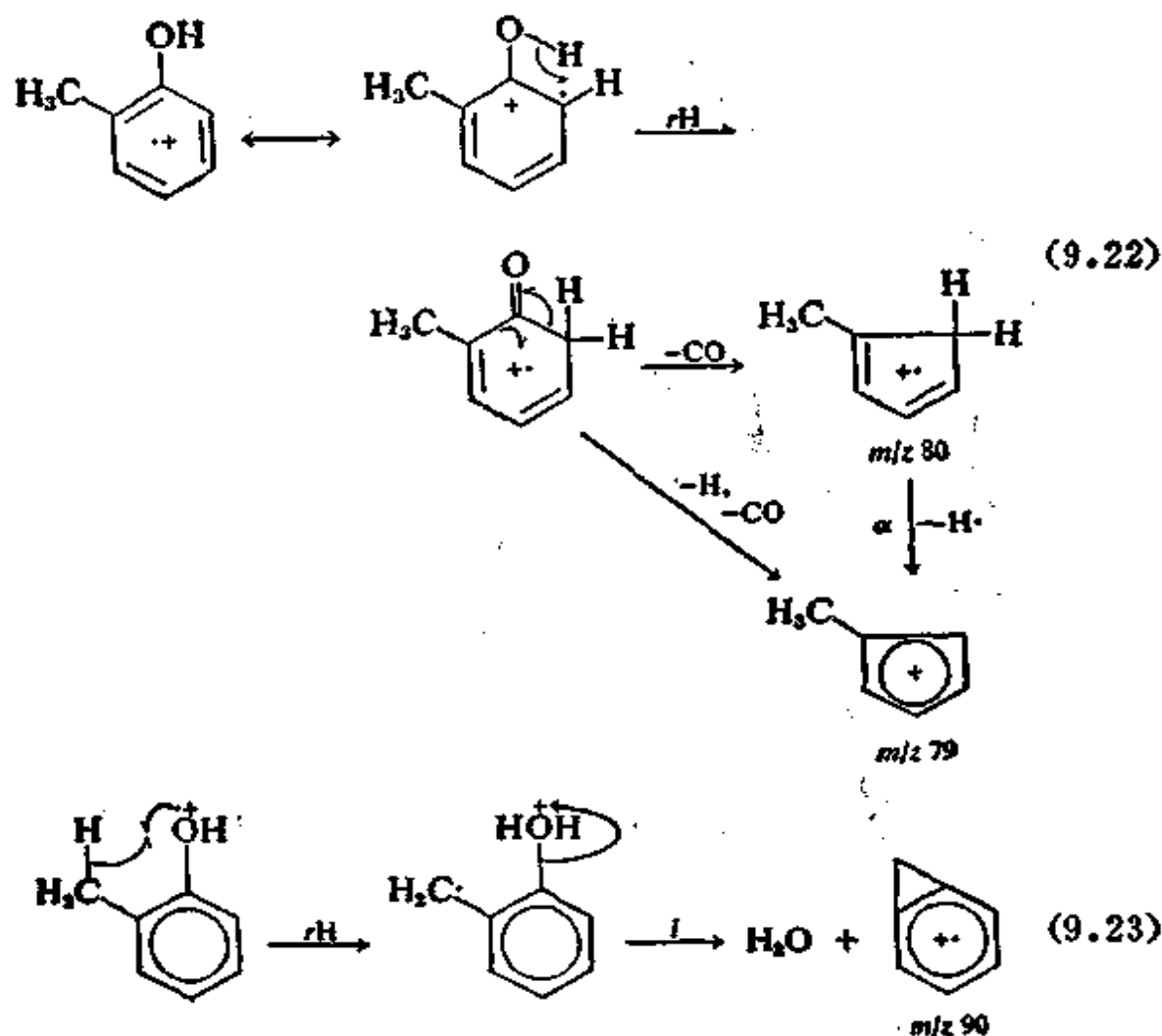


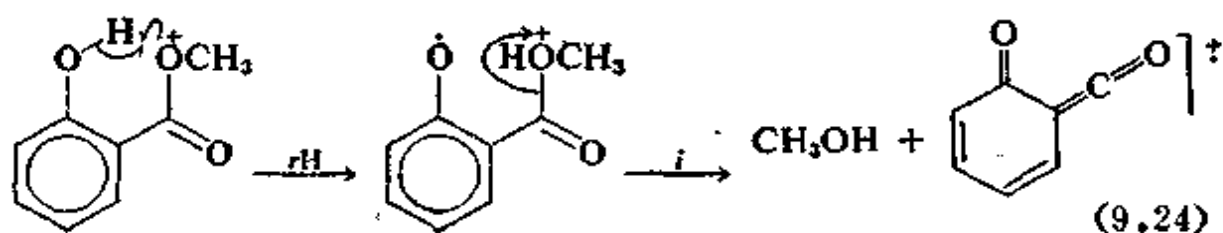
图 9-G 邻甲苯酚的质谱图

在该谱中 $(\text{M}-18)^+$ 的特征 OE^+ 离子是“邻位效应”的一个例子 (9.23；见反应4.41)；在相应的间和对位异构体中 $(\text{M}-18)^+$ 峰的丰度仅为 3% 和 2%，较大的 $(\text{M}-1)^+$ 峰是失去苯基氢原子而产



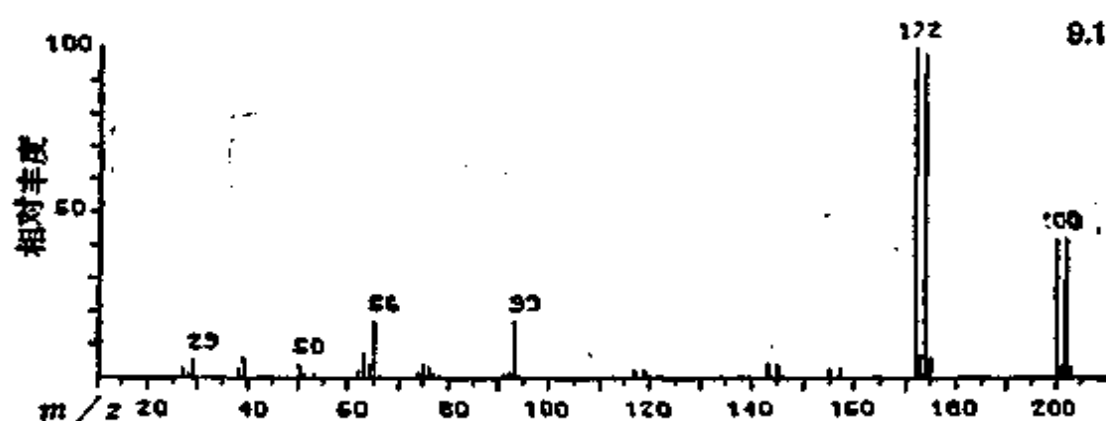
生的。

含有其他官能团的醇类 羟基氢具有转移到游离基位置的强烈倾向。对于邻位效应的重排，酚中的羟基氢原子能很容易地充作氢的给予体。水杨酸甲酯的基峰归因于失去甲醇 (9.24)，而间位和对位异构体的相应丰度低于1%。对于9.23和9.24产物离子来说可



未知物谱 9.1

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	3.2	77	1.6	156	0.3
28	1.7	78	0.6	157	2.8
29	5.5	91	1.4	158	0.3
38	3.2	92	1.9	172	98
39	6.1	93	17	173	6.7
43	0.4	94	1.1	174	100
50	4.0	117	2.2	175	6.5
51	1.3	118	0.3	176	0.5
53	1.3	119	2.2	185	0.3
55	0.3	120	0.7	187	0.3
63	7.8	129	0.3	200	42
64	4.6	131	0.3	201	3.7
65	17	143	4.0	202	42
66	1.2	144	0.7	203	3.8
74	2.1	145	4.0	204	0.2
75	3.9	146	0.7		
76	3.5	155	2.7		



能还有与上述不同的异构体结构。你能利用这些相关性解答未知物谱9.1吗?

9-3 醛类和酮类

脂肪醛类和酮类 未知物谱 1.9、4.9、4.10、4.16、4.17 和

5.2分别给出了甲醛、3-戊酮、3-甲基-2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、3-甲基-2-丁酮和2,3-丁二酮的谱图；图3-J和3-K为2和6-十二烷酮；9-H至9-J为2-乙基己醛，6-甲基-2-庚酮，和6-甲基-5-庚烯-2-酮的谱图。

羰基加在链烷烃上会大大降低离子化能量；其典型值为9.4至9.8eV（附录一表A-3）低于相应的脂肪醇类。即使稍带支链的较大醛和酮，它们的分子离子也常有可觉察的丰度。

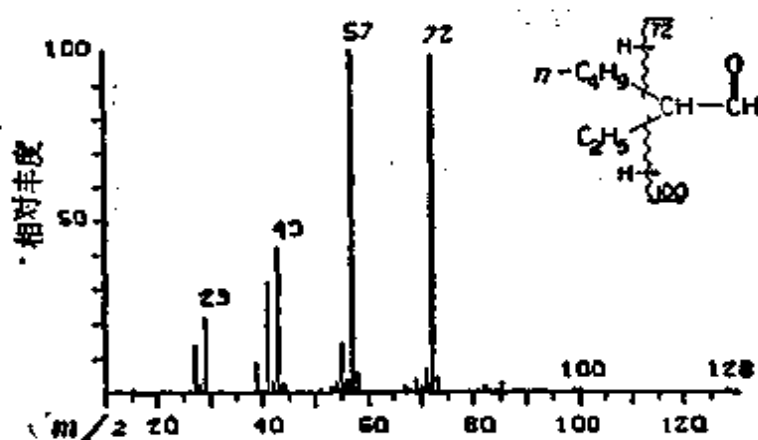


图 9-H 2-乙基己醛质谱图

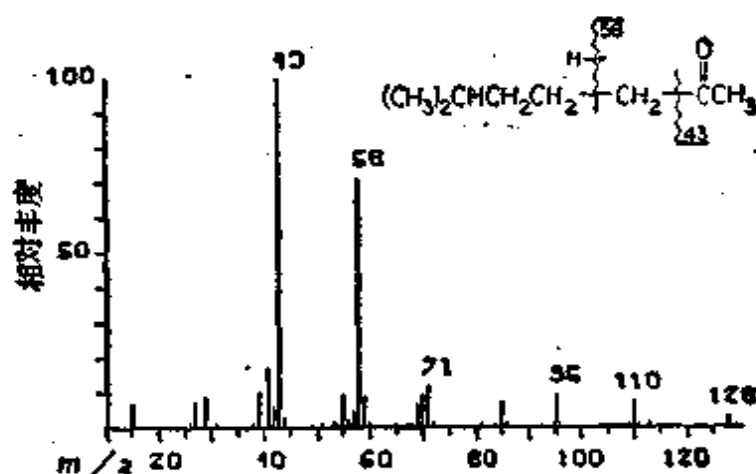


图 9-I 6-甲基-2-庚酮质谱图

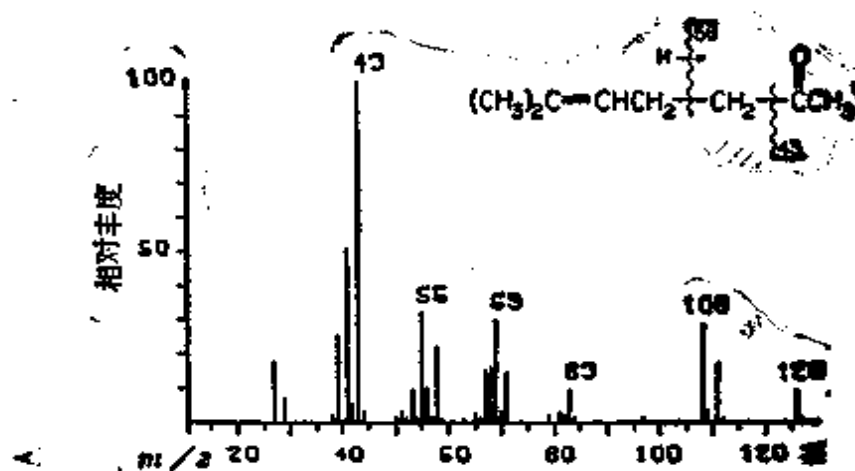
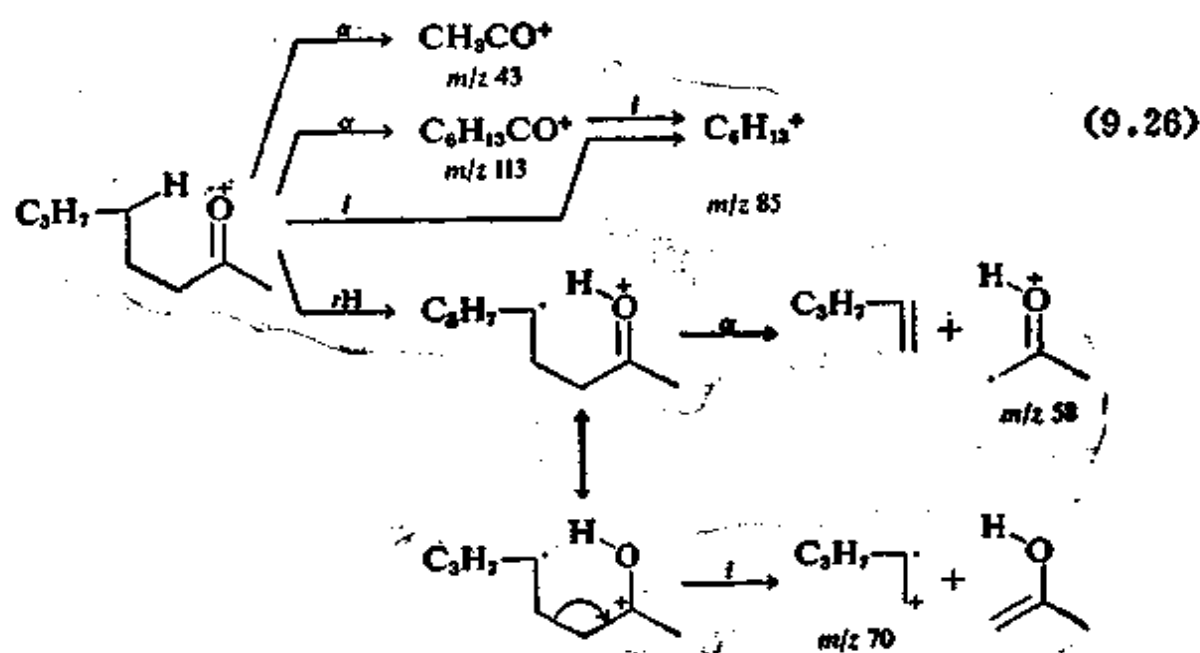
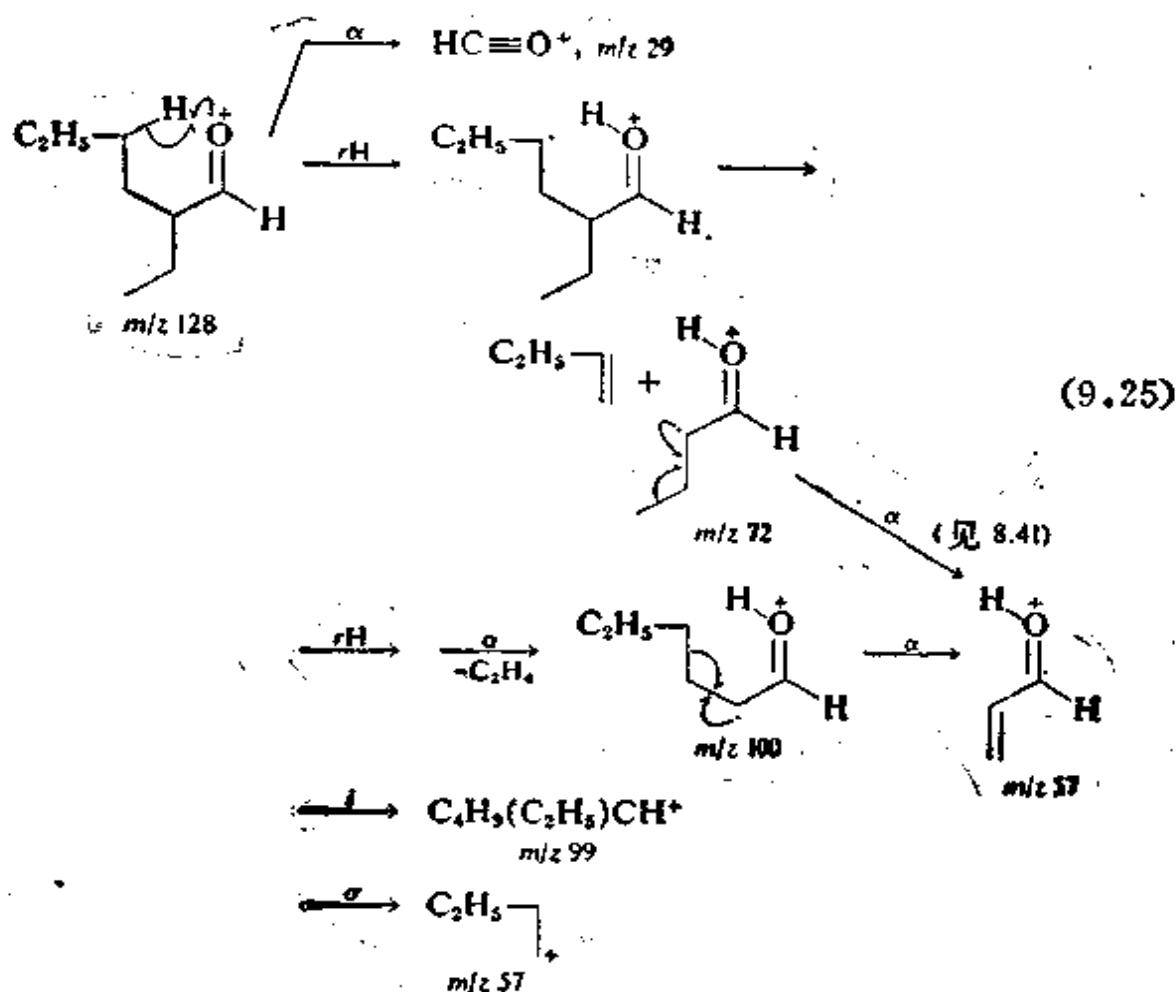


图 9-J 6-甲基-5-庚烯-2-酮质谱图

羰基化合物谱图的特征峰为第四章和第八章讨论过的许多碎裂途径的主要类型提供了例子。其中许多被应用于反应9.25和9.26, 且合理地说明了2-乙基己醛(图9-H)和6-甲基-2-庚酮(图9-I)特征峰的形成。对醛类来说 α 断裂反应的重要性一般比酮类小。对较小的醛和带高电负性官能团的醛如 C_3F_7CHO , 它们的 $CHO^+(m/z 29)$ 峰才是突出的。只有当形成的 RCO^+ 离子相当稳定时, 如芳香醛, 产生 $(M-H)^+$ 的另一种 α 断裂才较为明显。脂肪酮类的 α 断裂比较突出, 产生一对酰离子(图9-I中的 m/z 113和43)和一对烷基离子(m/z 85和15)。通常失去较大的烷基形成的酰基正离子有较大的丰度, 而较大丰度的烷基离子常常就是比较稳定的离子。

然而具有 $C_nH_{2n+1}CO^+$ 通式的离子也能通过其他键的断裂产生。“交错氢重排”(Kraft and Spiteller 1969; 反应8.49)为此提供一个重要的驱动力。醛和酮类显示特征的离子系列15、29、43、57..., 它来自 $C_nH_{2n+1}CO^+$ 和 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子。虽然用高分辨数据区分它们是最好的办法, 但是有时也能根据低的 $[(A+1)^+]/[A^+]$ 值来否定某个 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子的存在(2-3节)。

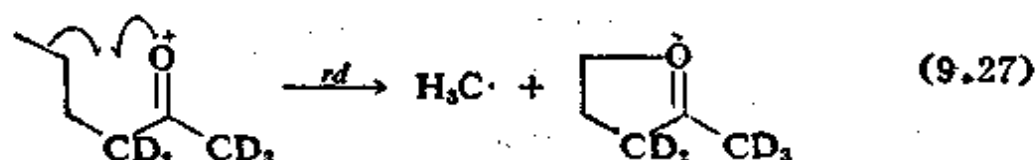
先发生 γ 氢原子重排再发生 β 断裂能够给出烯醇离子(图9-H



中的 m/z 72 和 100, 图 9- I 中的 m/z 58) 和它的互补链烯炔离子, 反应 4.33 和 4.34, 这些竞争产物的相对丰度取决于它们的电离能 (附录一表 A-3); 对于醛类这个反应并不是那么专一。从 2-乙基己醛产生的任一个 OE^+ 烯醇离子的进一步 α 裂解均将导致共振稳定的 $C_3H_5C^+$ 离子。对比 α 断裂和 β 断裂反应产物, 可为 α 位置上的取代基提供证据。如果酮的两个烷基链均含有 γ 氢原子, 这两个氢原子都能够重排并伴随失去两个烯分子 (“连串重排”, 8.52)。

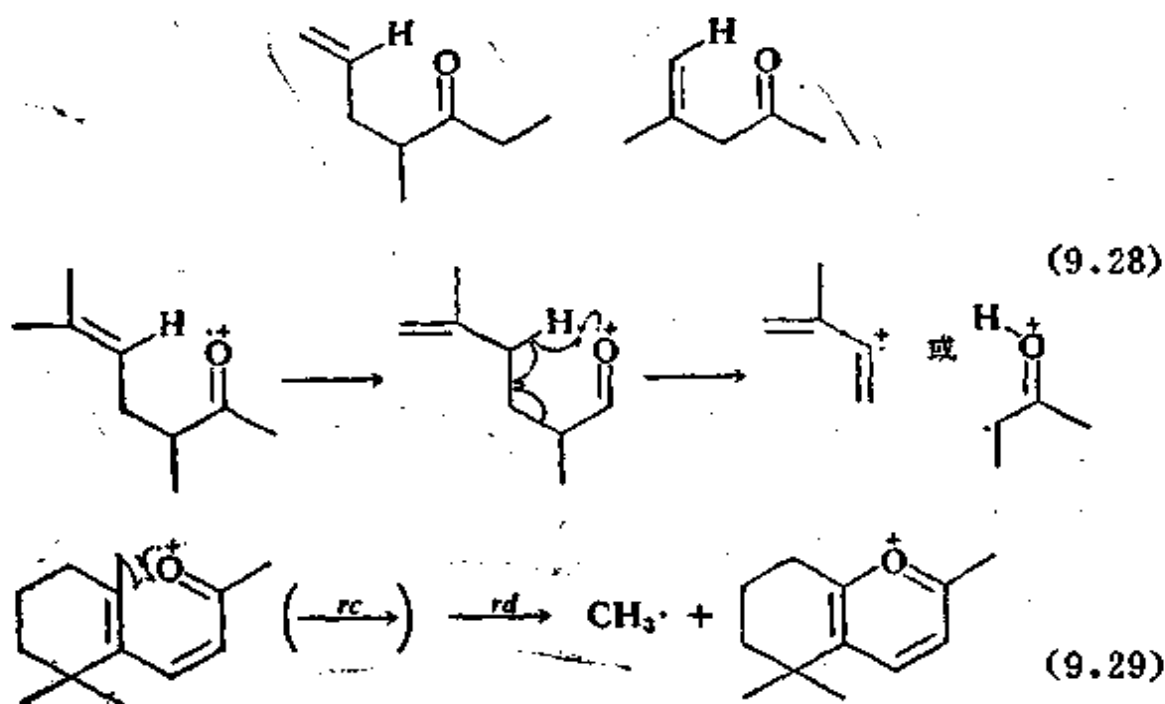
有关较大的 n -烷基醛的相应 $(M - C_2H_4)^+$ 离子也有报道。脂肪醛和脂肪酮类均能显示异常的 $(M - 18)^+$ 失水峰。

在低能离子 (尤其是亚稳离子) 分解的条件下可观察到酮的某些异常裂解。这对分子量低的酮来说不那么重要, 可能是因为所形成的具有合适内能的分子离子太少了 (图 7-F)。 $R'CH_2COCR_3^+$ 分解的产物包括由双氢重排 (8-9 节) 而得的 $CH_3C(=OH)CR_3$ 、丢失链烷的 $(M - HCR_3)^+$ (Litton et al., 1976) 和置换反应 9.27 的产物 (McLafferty et al., 1969)。



不饱和酮类 如果 γ 氢位于乙烯基上, 那么由氢重排和以后 β 断裂所形成的离子将显著减少。因此在 4-甲基-6-庚烯-3-酮和 4-甲基-4-戊烯-2-酮 (9.28) 中这些 OE^+ 峰的丰度很低。然而, 在 6-甲基-5-庚烯-2-酮 (图 9-J) 中, 双键异构化到比较有利的位置 (反应 9.28) 是可能的, 故可看到中等丰度的 $C_3H_5O^+$ 和 $C_3H_7^+$ 重排离子, 不过 $[C_3H_5O^+]$ 要低于相应的饱和衍生物。与链烯炔行为相似的双键异构化 (反应 9.5) 并非在所有 M^+ 中都明显存在; 烯丙基断裂产物 m/z 69 (图 9-J) 照例比 α 断裂的 m/z 83 离子更丰富 (Dias et al., 1972)。

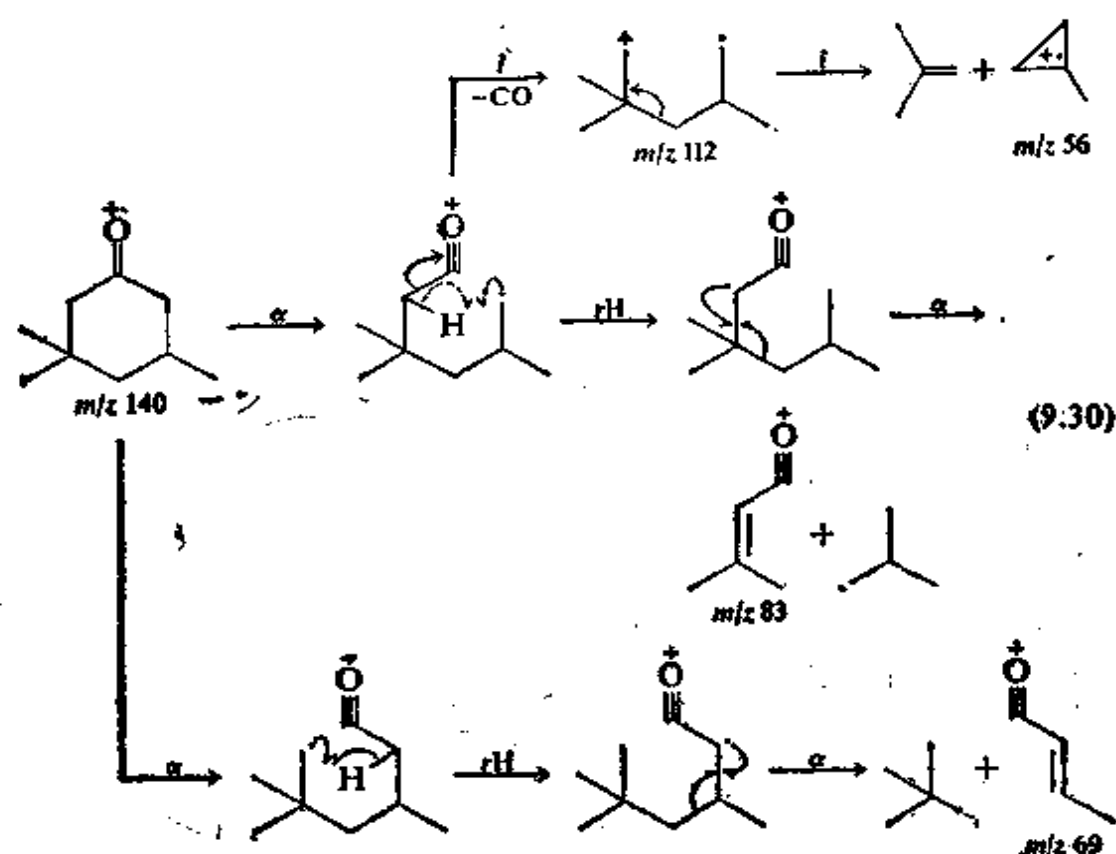
有时在羰基位置上的置换反应 (8-10 节) 也是可能的; 在 β -紫罗酮的谱图 (未知物谱 4.13) 中, 这一反应 (9.29) 说明了相应的 $(M - CH_3)^+$ 基峰。



脂环酮类 3,3,5-三甲基环己酮的质谱图 (图 8-F) 显示了在环酮中另外一些主要碎裂途径。它们类似于环醇和 8-8 节中讨论过的情况。

芳香醛和酮类 这类化合物通常按预期的途径发生碎裂 (见水杨醛, 未知物谱 8.5; 对硝基苯乙酮, 未知物谱 8.7; 5-苯基-2-戊酮, 图 4-I; 二苯甲酮, 未知物谱 5.3; 和 3,6-二氯苄酮, 未知物谱 8.8)。例如, 苯甲醛显示特征的 $(M - H)^+$ 和 $(M - CHO)^+$ 离子并能够发生失去 CO 的反应 (表 8.2), 特别是羰基在环内时 (如蒽醌) 更是如此。尽管有许多受取代基影响的因素支配了由 $Y-C_6H_4-COR^+$ 形成的 RCO^+ 离子的丰度, 但它的丰度仍服从自由能 ($\sigma\rho$) 的线性相关。(McLafferty et al., 1970)。

未知物谱 这类化合物不少已作为未知物谱给出: 1.9, 4.9, 4.10, 4.12, 4.13, 4.16, 4.17, 5.2, 5.3, 8.5, 8.7, 和 8.8。



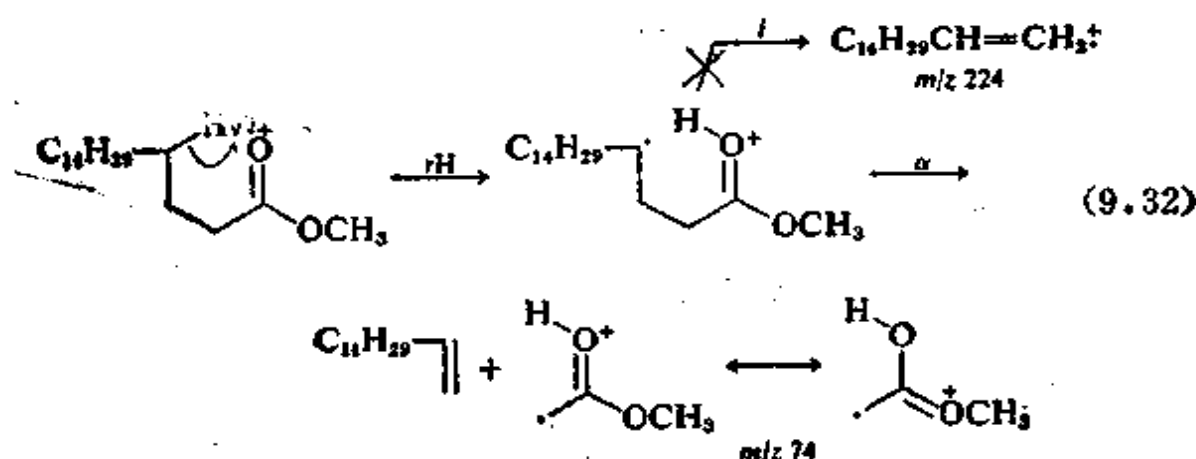
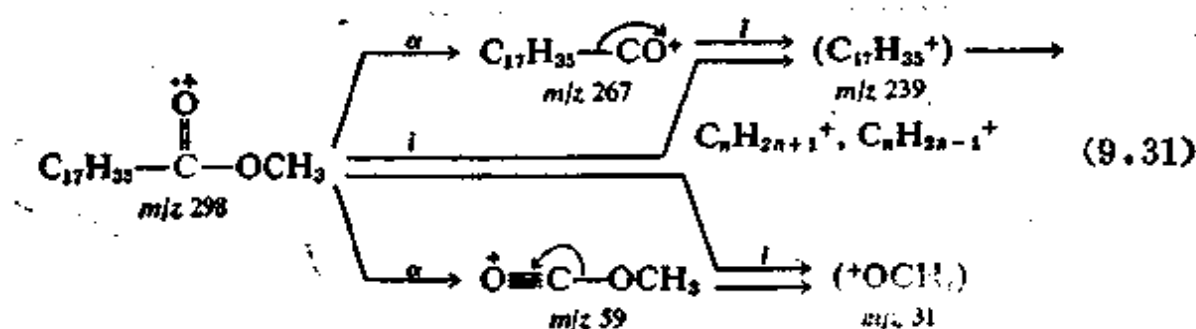
9-4 酯 类

脂肪甲酯 Stenhagen(1972)和他的合作者在1950年对脂肪酸酯质谱的典型研究大概是首次清楚地表明质谱法对推断复杂的天然产物分子结构的价值。正十一烷酸甲酯的质谱显示于图3-M中；图9-K为3,7,11,15-四甲基十六烷酸甲酯，(从乳酯中得来)。即使对于高分子量的正脂肪酸甲酯，也能观察到相当显著的分子离子，实际上 $[M^+]$ 是随分子量的增高 ($C > 6$) 而增加，随链支化程度而降低的。

酯类的羰基氧和饱和氧原子都能够起反应引发中心的作用，并按照这些官能团的各自特性给出预期的反应途径，另外还有一些新的反应显然是它们联合作用的结果。

不含有其他官能团的甲酯显示了预期的羰基反应— α 裂解 (反应9.31) 和伴随 γ 氢重排的 β 断裂 (反应9.32)。正链烷酸甲酯，

例如图3-M, 其 α 断裂给出特征的 $(M-31)^+$ 和 59^+ 离子, 它们的丰度随分子量增加而降低。除低分子量的酯之外, $(M-59)^+$ 烷基离子和 CH_3O^+ 离子都非常弱。烷基部分的进一步分解产生特征的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ 离子系列。



链的支化(图9-K)增加了叔碳原子处的断裂, 由此导致 $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n^+$ 离子系列, m/z 59、(73)、87、101... 发生特征的变化。但是直链烷酸酯的 $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n^+$ 系列显示出寻常的周期性, 即 m/z 87、143、199、255... ($n=1, 5, 9, 13$) 等离子的丰度异常增大, 它完全不同于正链烷烃的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ 系列, 后者的丰度随分子量增加而有规则地下降。 m/z 87的形成过程是: δ 或 ϵ 氢的初始迁移, 随着交错氢转移, β 和 γ 碳原子之间的键断裂(反应8.49)。该系列中其他相隔四个主链碳原子的最大峰(图3-M中 m/z 87和143; 图9-K中 m/z 101、171、241和311, 多半是置换反应的结果),

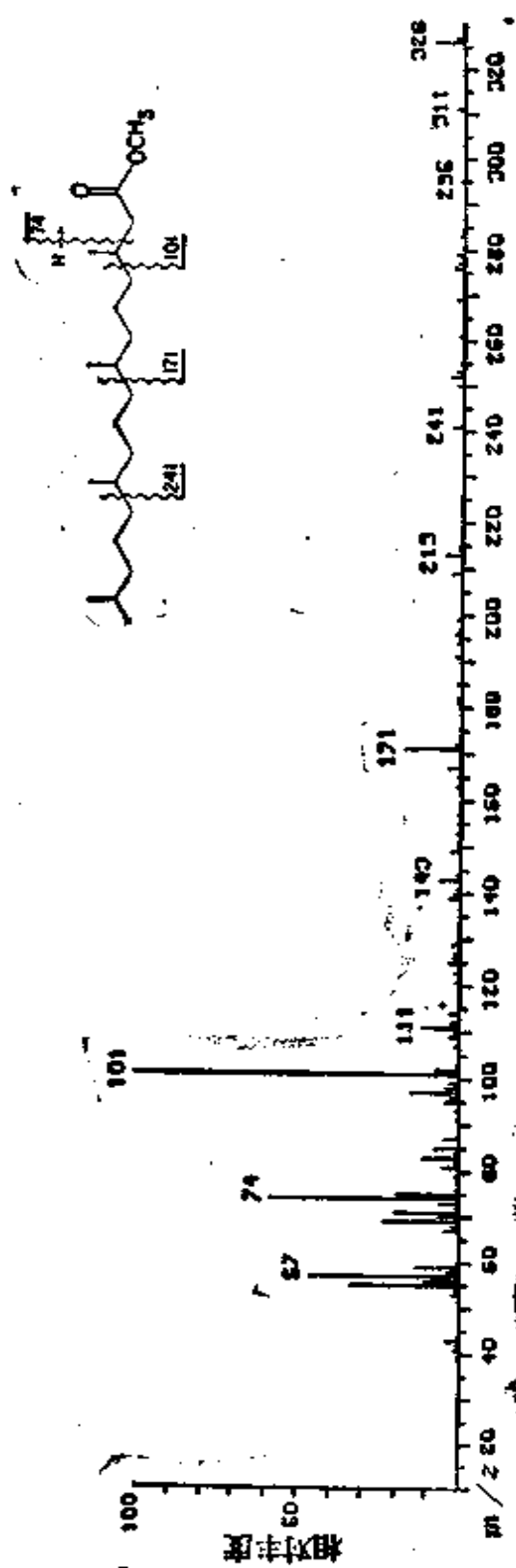


图 3--K 3,7,11,15-四甲基十六烷酸甲酯质谱图

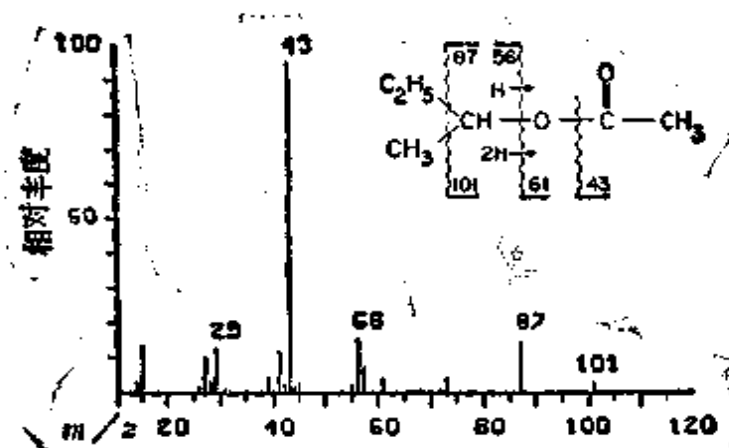
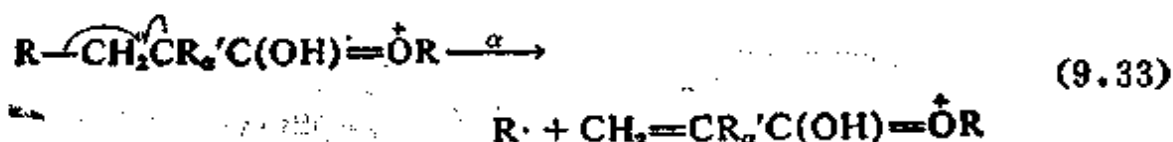


图 9-L 乙酸仲丁酯质谱图

m/z 116 处 M^+ 峰的丰度是 0.10%

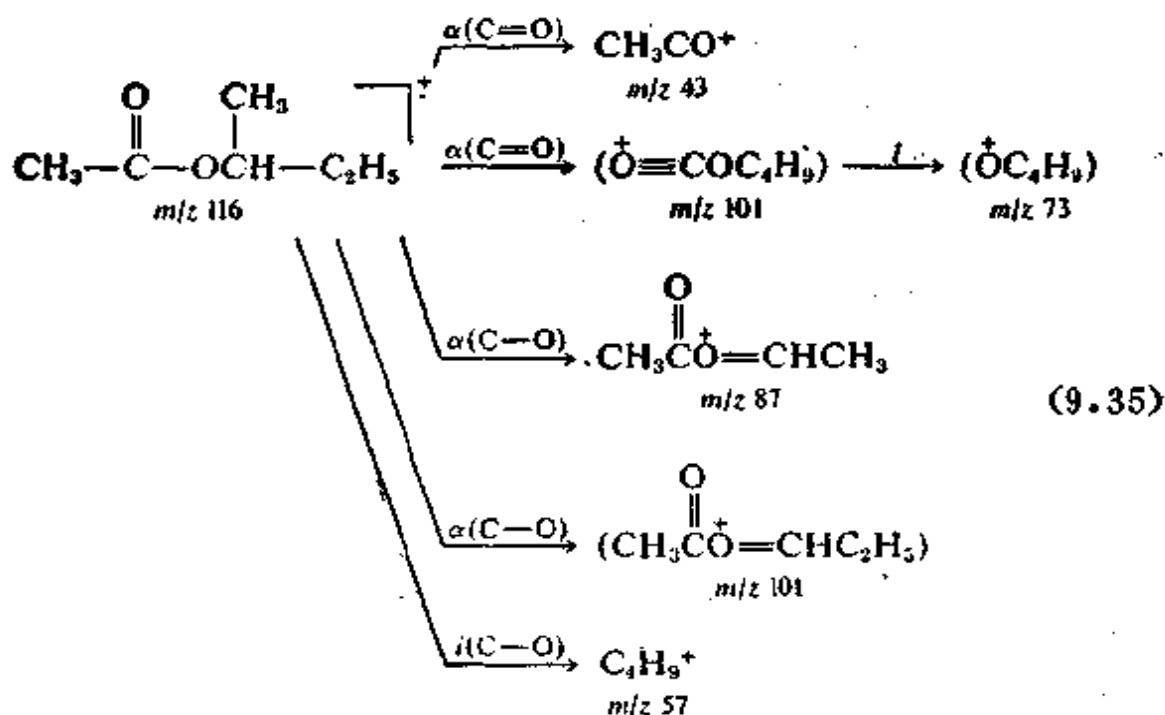
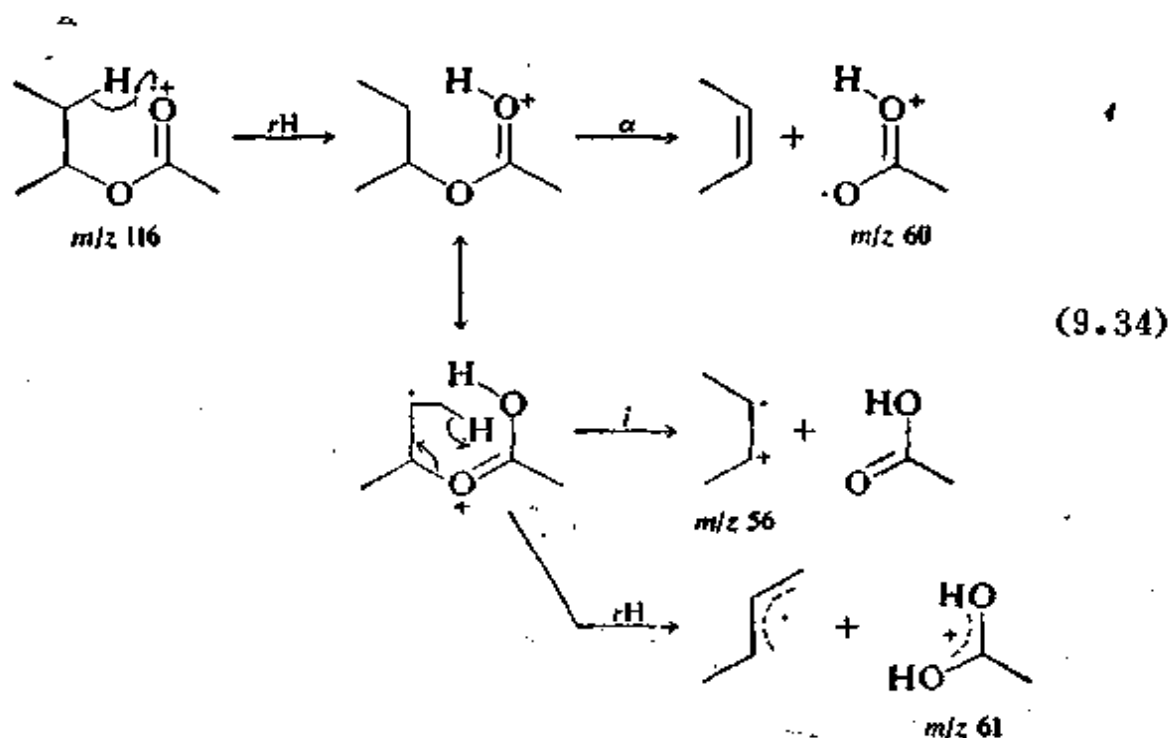
由于链支化而得到了增强 (图 8-1)。Stenhagen 和他的合作者鉴定了另一种不寻常的重排, 这种重排所产生的 $C_nH_{2n+1}CO^+$ 离子涉及到以 $C_3H_7^+$ 形式失去的 α , β 和 γ 碳原子。在全取代的碳原子上断键产生的烷基离子可能是很强的离子。 $n-C_{16}H_{33}$, $(CH_3)_2-CH_2^+COOCH_3$ 的谱图显示丰度为 60% 的 $C_{21}H_{43}^+$ 峰 (m/z 115, 100%; m/z 74, 75%)。长碳链酸的甲酯中还有双氢重排的倾向, 并产生 m/z 75 (见 8-9 节)。如果 R_α 基团是乙基或更大一些的基团, 那么第二次 β 键断裂能给出共轭的 EE^+ 离子 (9.33; 反应式 8.51)。



如果醇基 R 的大小由 $(M-OR)^+$ 和 $ROCO^+$ 离子确定, 那么重排离子 $CR_\alpha R'_\alpha C(OH)OR^+$ 的质量可用来确定 α 取代基的大小。然后, 伴随 β - γ 键断裂的交错氢重排, 由产物与重排离子的质量差确定 β 取代基。图 9-K 中 m/z 59, 295 离子表明 $R-COOCH_3$; m/z 74 (和 75) 表明 $R'-CH_2-COOCH_3$, m/z 101 指示 $R''-CHCH_3-CH_2-COOCH_3$ 。

乙酯和高级酯 当 R' 大于丁基时 $RCOOR'$ 的分子离子峰通常变得相当小 (乙酸正癸酯, 图 3-N)。乙酸仲丁酯的谱图 (图 3-L) 说明这类酯还有另外一些可能的反应。一个氢 (反应 4.33) 和两个

氢（反应4.46）的重排是非常特征的（反应9.34）。对一个氢的重排反应，丙酯或更高系列的酯更易形成链烯炔离子，这符合酸和链烯炔的电离能。虽然双氢重排只产生中等丰度的偶电子离子，但是从它低的环加双键值和很不寻常的离子系列（47、61、75…）你应能把它识别出来。



羰基 α 断裂 (9.35) 产生强的 m/z 43 离子; 另一个 $(M - CH_3)^+$ 峰 (m/z 101) 是小的。后者实际上也能由饱和氧原子引发的另一个 α 断裂产生。由失去最大基团的类似断裂, 产生了重要的 m/z 87, 该峰为区别该谱图与乙酸正丁酯谱图提供了依据, 因为后者的 α 断裂给出 m/z 73 峰。注意, m/z 59、73、87... 离子系列可以认为是 $C_nH_{2n+1}O^+$ 或是 $C_nH_{2n+1}COO^+$ 。在甲酸酯中大峰由 α 断裂后, 接着失去 CO 而形成 $(HCOOCHR_2^+ \rightarrow HCOO^+ = CHR \rightarrow HOCHR^+ + CO)$ 。

在饱和氧原子上的电荷中心引发 $(RCOOR'^+ \rightarrow RCOO^+ + R'^+)$, 当 R 基团小且 R' 稳定时能给出重要的峰。这样, 对乙酸正、仲、和叔丁酯来说, $[(M - CH_3COO)^+]/\Sigma_{m/z}$ 分别为 1、3 和 17%。按 4.38 反应预计, $C_nH_{2n+1}CH_2CH_2OCOR^+$ 应当产生 $C_nH_{2n}^+$ 和 $C_{n+2}H_{2n+4}^+$ 离子 (图 3-N)。

醇部分的氧和 α 碳能够以醛分子形式消除而产生很不寻常的 OE^+ 离子。(这种机理在图 9-L 的谱图中并不重要)。硫酯 $R-C_2H_4S-COR$, 能给出有意义的 $(M - C_2H_4S)^+$ 离子 (表 8-2)。

如果酯的醇和酸部分都有足够的长度 (丁酸乙酯或更大一些), 9.23 和 9.24 的氢重排能连续发生。如果酸的 α 碳原子上无取代基, 这些特征离子将出现在 m/z 60 和 61。

含其他官能团的酯 如同上面提到的那样, 酯基的饱和氧原子也能够充作氢原子转移到它上面去的一个中心。在苯甲酸酯的 4.41 反应中, 邻位取代基上若有 α 氢原子存在, 可给出相当于失去醇分子的特征产物离子。若在十八烷酸甲酯中引入 9、10 位双键, 则 $(M - CH_2OH)^+$ 将成为谱图中最大峰。链烷酸甲酯的 C-6 位置上若有不稳定的氢存在, 常给出特征的 $(M - 32)^+$ 和 $(M - 76)^+$ 峰 (反应 8.44)。只有当游离基中心是稳定的时, 从 M^+ 失去 ROH 才明显有利; 然后该 OE^+ 离子常失去 CO (如邻位取代的苯甲酸酯) 或 CH_2CO 。游离基中心稳定化的要求在其他酯的 EE^+ 和某些 OE^+ 碎片离子中也能得到满足, 这些酯含有不稳定氢原子, 如 8-9 节讨论的反应 8.45。

链烯酸酯的质谱与双键位置关系不大，双键明显地容易迁移。例如链烯酸甲酯常显示链烷酸甲酯的特征离子， m/z 74 和 87。它的吡咯烷衍生物谱图 (Anderson et al., 1974) 和离子分子反应 (Ferrer-Correia et al., 1975) 是区别双键异构体的有效方法。环化能明显导致在 δ 位置上的置换 (反应 8.68)。不饱和的甲酯和乙酯显示消除 CO_2 和 $\text{HCO}_2\cdot$ (表 8-2) 的峰。烯醇的乙酸酯和其他不饱和的乙酸酯给出相当于失去乙烯酮的离子。多醋酸基化合物能显示 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{O}^+$ 那样的特征峰 (反应 8.75)，它的形成一定包括乙酰基的迁移。

芳香酯 上面列举的酯的常见反应在芳香酯中也存在 (见苯甲酸正丁酯质谱图，未知物谱 4.21；苯甲酸正己酯质谱图 3-O；对羟基苯甲酸正丙酯质谱图 10-A；苯基丙氨酸甲酯质谱图，未知物谱 8.2；和邻苯二甲酸二乙酯质谱图 5-C)。电荷留在含芳基的碎片上极其有利，这一点并不奇怪。如果芳香环上有烷基，它们将经历上述芳烯烃的典型碎裂，在鉴定这种环异构体时“邻位”效应 (反应 4.41) 是有用的。

因为芳香环能降低键的离解能 (反应 4.41 和 8.44)，稳定离子和游离基中心 (反应 8.47)，并提供重排、置换和消除反应所需的不饱和中心 (4.36, 8.69, 8.76 和 8.77)，所以各种新的反应途径都是可能的。如同 4.36 反应， $(\text{M} - \text{CH}_2\text{CO})^+$ 是乙酸芳酯谱图的特征峰 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ 谱图的基峰)。

图 5-C 是邻苯二甲酸二乙酯谱图。除了预期的碎裂外，邻苯二甲酸酯还给出高度特征的 m/z 149 峰。对于邻苯二甲酸二正丁酯，该峰的形成可用反应 9.36 给予合理说明。

9-5 酸 和 酐 类

酸类显示明显的分子离子，它的相对丰度随着正链烷酸 (高于 C_6) 分子量的增加而增加。在多羧酸中 M^+ 很弱或者不存在，但常能利用分子-离子反应形成的 $(\text{M} + 1)^+$ 离子来确定分子量。

脂肪酸 将正十二烷酸 (图 3-L) 及正十八烷酸 (图 8-I) 和

谱图中常发现 CO_2 的丢失, 不过这也可能是热脱羧的结果。脂肪二羧酸有时显示出失 $36(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $46(\text{CH}_2\text{O}_2)$ 的特征峰。

芳香酸 芳香酸谱图的显著特征是失去 OH , 尔后接着失去

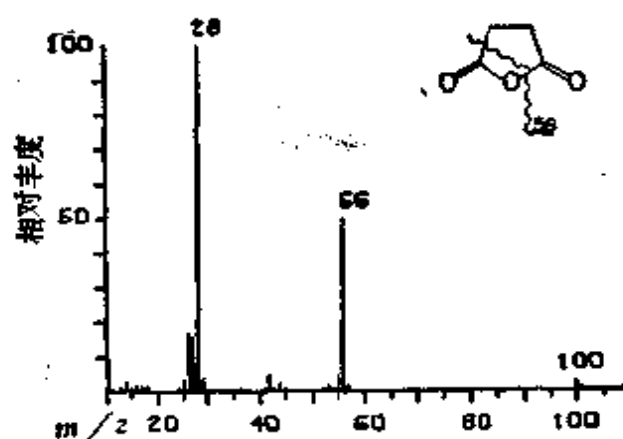
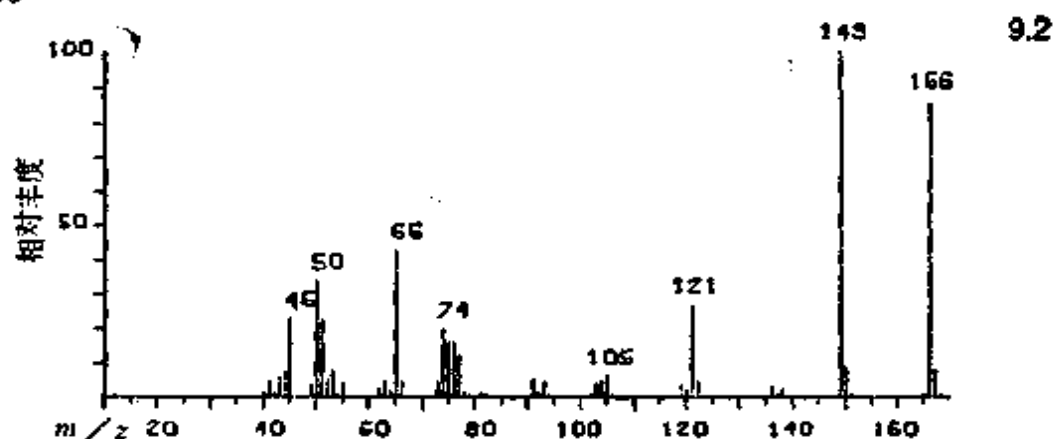


图 9-M 琥珀酐的质谱图

未知物谱 9.2

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
40	1.6	73	4.5	119	3.6
41	4.5	74	20	120	2.0
42	1.4	75	16	121	27
43	5.9	76	16	122	4.8
44	7.6	77	12	123	0.4
45	23	78	1.7	136	3.3
46	0.3	79	0.8	137	1.0
49	4.0	80	0.3	138	2.2
50	34	81	1.4	148	0.4
51	23	82	0.7	149	100
52	5.4	91	5.0	150	9.0
53	7.3	92	1.8	151	1.0
54	0.7	93	4.3	165	0.5
55	4.1	94	0.7	166	86
63	4.7	103	5.8	167	7.9
64	1.9	104	4.9	168	1.0
65	43	105	6.2		
66	4.6	106	0.5		



CO。在邻位取代基上不稳定的氢，通过“邻位”效应导致占优势的 $(M - H_2O)^+$ 峰，接着再失 CO。热解脱水和脱羧对芳香酸来说是常见的。

酸酐 图9-M为琥珀酐的质谱图。脂肪酸的酸酐显示小的或者可忽略的分子离子峰，但是在较高的样品蒸气压下也能形成有用的 $(M + H)^+$ 离子。在不饱和的酸酐中 $[M^+]$ 通常是显著的。对于混合酸酐，即 $RCO-O-COR'$ ，酰基离子 RCO^+ 和 $R'CO^+$ 一般是最 大峰；它们失去 CO 是预料之中的反应。二元羧酸的环酐质谱图中的特征峰是 $(M - CO_2)^+$ ，后者常进一步碎裂，失去 C_2H_2 或 CO。 $(M - CO)^+$ 峰是很少见的。

9-6 醚 类

脂肪醚 未知物谱4.11给出的是异丁醚的质谱图，图9-N和3-I 为异丙基正戊基醚和正己醚质谱图。

与结构上相似、分子量相当的醇相比，脂肪醚的分子离子峰有较大的丰度，不过 M^+ 峰仍然是弱得微不足道。另外，由离子-分子反应形成的 $(M + 1)^+$ 峰可以提供分子量信息。

醚的碎裂类似于胺类，不过 α 裂解的倾向较小而电荷中心断裂的倾向则大得多，因为氧原子对电子有较高的诱导吸引作用。异丙基正戊基醚主要的一级断裂 (Djerassi and Fenselau, 1965) 应属于这两种断裂类型 (反应 9.37)。对竞争的 α 断裂来说，从叔碳原子上失去 CH_3 形成 m/z 115 几乎与仲碳原子上失去较大的丁基同样有

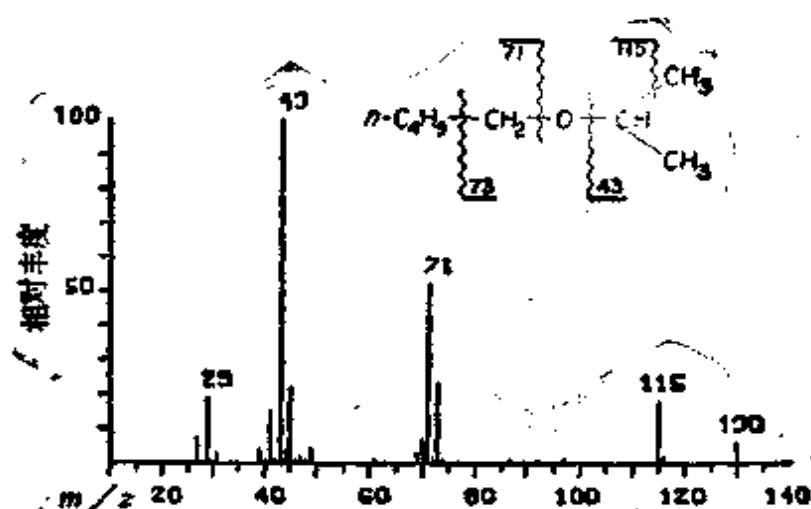
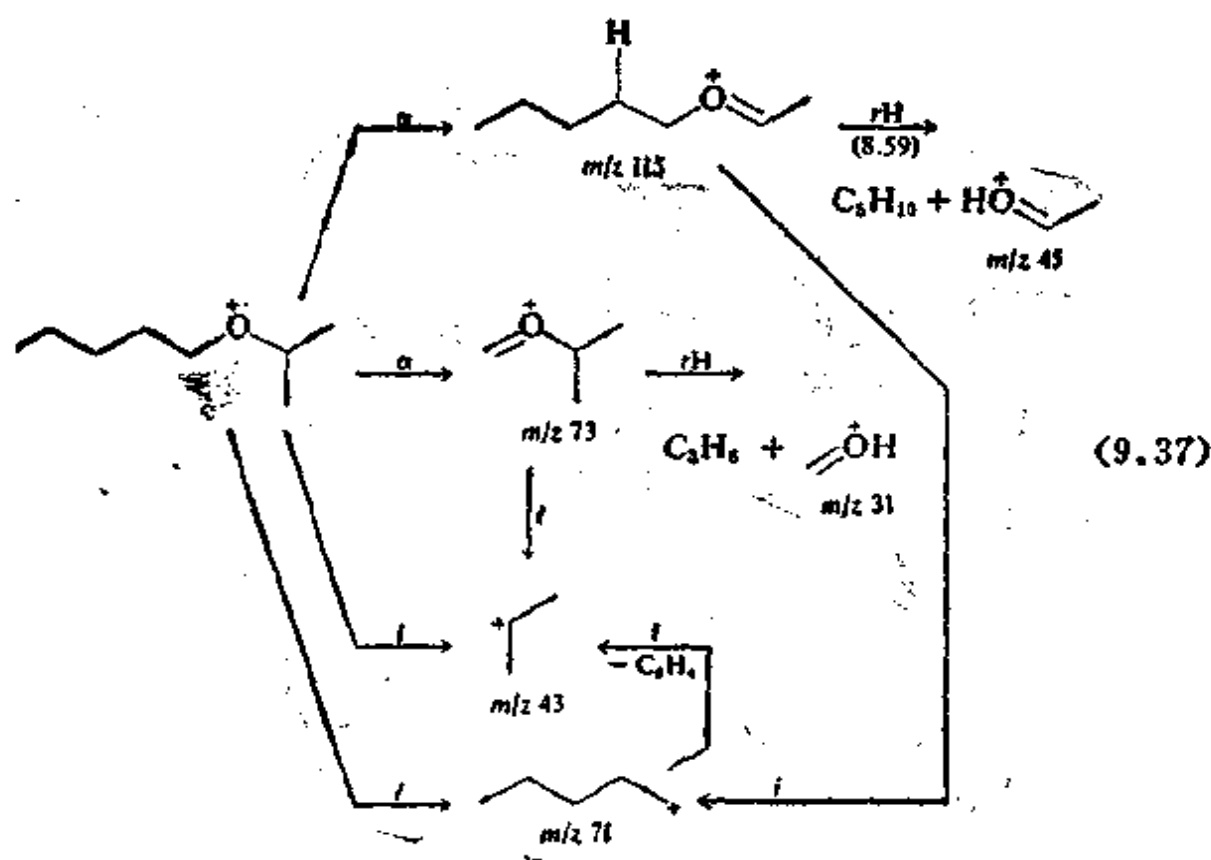


图 9-N 异丙基正戊基醚的质谱图
(m/z 101 的相对丰度随样品蒸汽压增加而增加。)

利。这些离子可以经失去烯分子的重排形成与 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^+$ 离子系列 (m/z 31、45、59…) 相同的二级产物离子 (反应 8.59, 而不是 8.58)。和胺类谱图大不相同, 丰度最大的离子 C_3H_7^+ 和 $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, 是



由电荷中心引发的反应所产生。氘标记表明基峰 $C_3H_7^+$ 的 40% 是由 $C_5H_{11}^+$ 进一步分解产生的。

在该谱图中明显缺乏重要的奇电子离子。高级直链醚能显示丰富的 $C_nH_{2n+1}^+$ ；4.38 的机理能说明这种类型离子在某些特殊情况下呈现的丰度。例如乙基正己醚和正己醚（图 3-1）在它们的谱图中有突出的 m/z 56 和 84（4.38 的电荷保留反应给出 $C_nH_{2n+1}OH^+$ ，按相应的链烷醇分子离子类推，它们的丰度应当是小的）。 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子的另一个来源是丢失 H_2O ，在高级正烷醚中它构成弱的 $(M - H_2O)^+$ 峰。正己基和较高级的醚经历双氢原子的重排，产生 ROH_2^+ 离子（例如，正己醚的 m/z 103），后者在分解时是提供 R^+ 离子的另一个来源。

脂环醚和不饱和醚 Seibl (1970, p. 126) 给出了这类化合物的一个实例，即 2,6,6-三甲基-2-乙烯基四氢吡喃（图 9-O）。反应 9.38 合理地说明了主要峰的形成过程；另外还有一些反应途径也是可能的，例如通过电荷中心引发（见 8-8 节）。

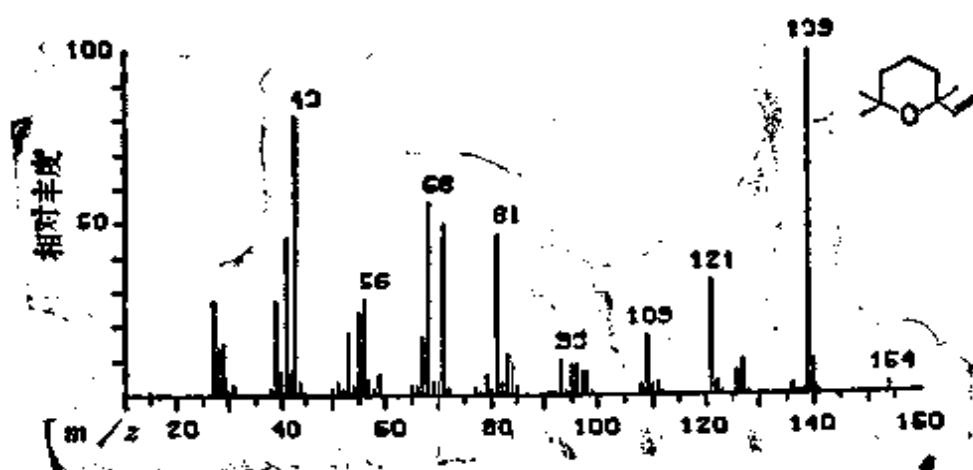
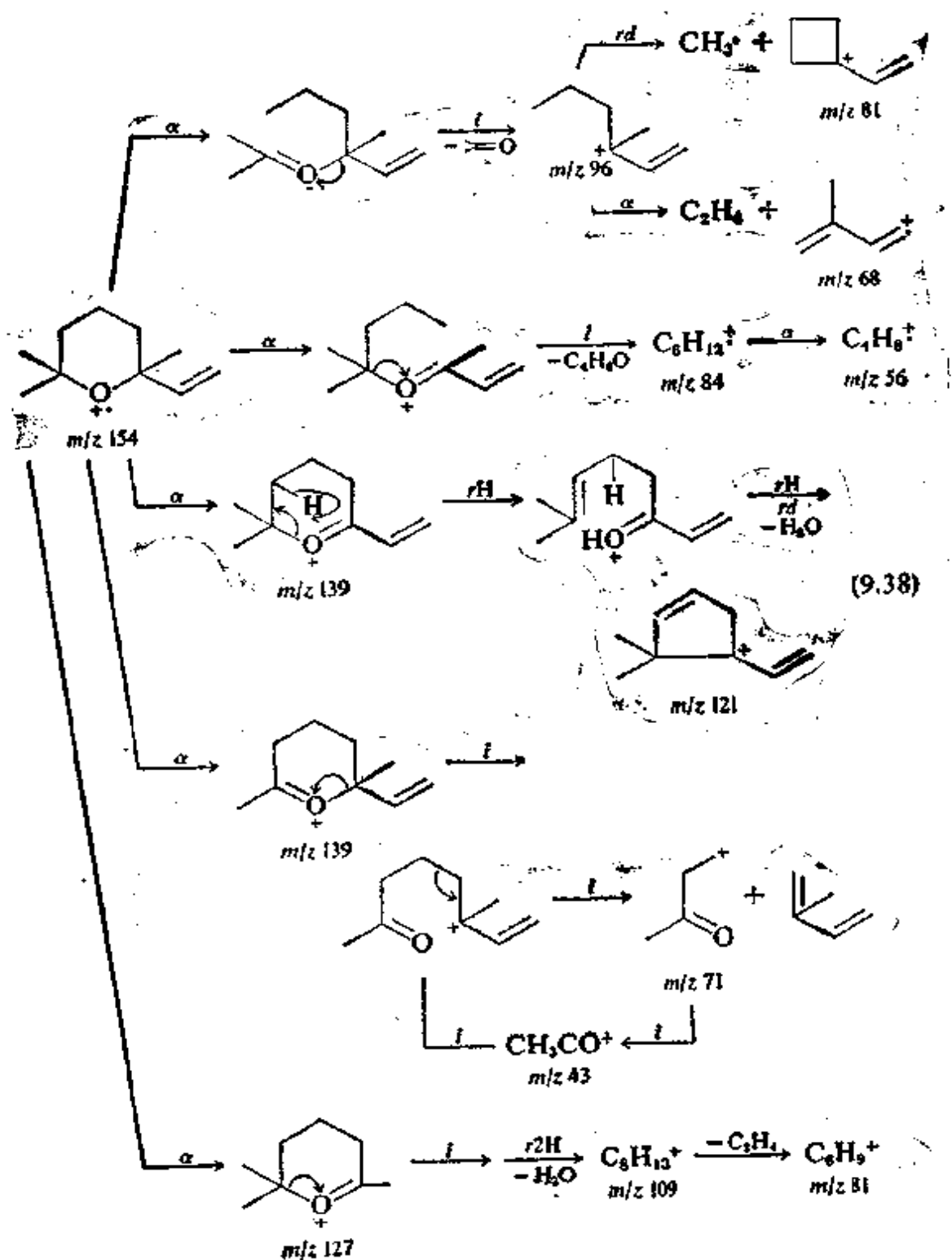


图 9-O 2,6,6-三甲基-2-乙烯基四氢吡喃的质谱图

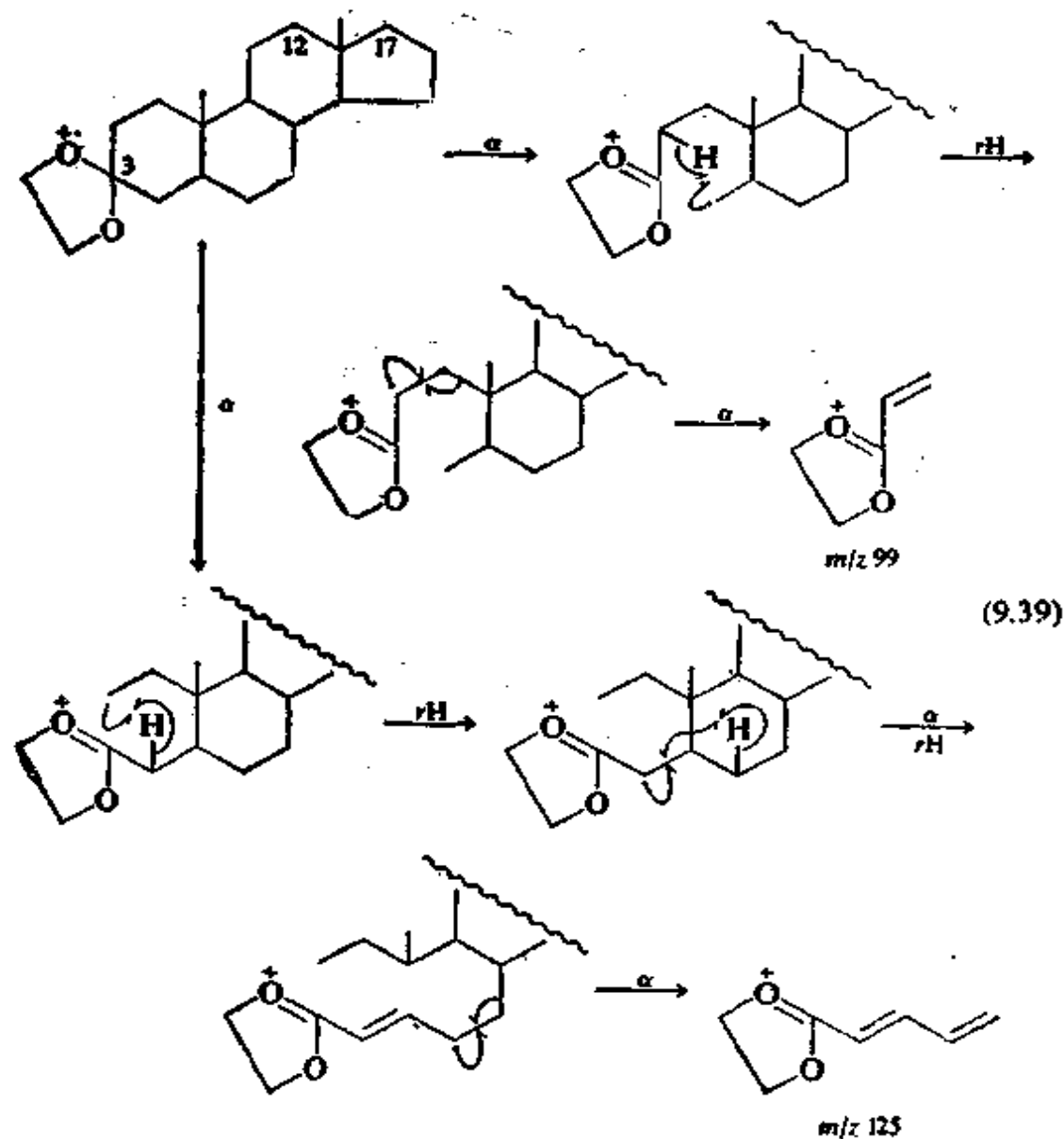
芳香醚 苯甲醚的质谱显示了下述特征峰： $(M - CH_3)^+$ 、 $(M - CH_3 - CO)^+$ 、 $(M - CH_2O)^+$ 、 $(M - OCH_3)^+$ 和 $(M - CHO)^+$ （该峰较小，但在某些衍生物中很重要），谱图具有典型的芳香甲氧基化合物的质谱特性。乙基或者更高的烷基芳香醚通过消除 C_nH_{2n} 给出高度特征的 OE^+ 离子： $C_6H_5OC_nH_{2n+1}^+ \rightarrow C_6H_5OH^+$ （反应式

8.47; 请再查对未知物谱5.13, 1-苯氧基-2-氯乙烷的谱图)。苄醚同样给出有意义的 $C_6H_5CH_2OH^+$ 峰和 $C_6H_5CH^+$ 峰。



缩酮和缩醛 (未知物谱 8.4 是甲缩醛, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) 在同一个碳原子上的两个烷氧基提供了强有力的反应引发中心。 α 断裂的活化能由于产物离子的共振稳定而大为降低, $\text{R}-\text{CH}(\text{OR}')_2 \xrightarrow{\alpha} \text{R}'\text{O}-\text{CH}^+=\text{OR}' \longleftrightarrow \text{R}'\text{O}^+=\text{CH}-\text{OR}'$ 。可惜, 这会导致简单的缩醛和缩酮分子离子变得微不足道。也观察到某些由其他官能团引起的反应, 例如从甲醛缩醛类消除 H_2CO (表 8-2)。不过一般说来上述醚类的离子分解历程对缩醛和缩酮也是适用的。

有趣的例子是乙二醇缩酮对甾族质谱的显著影响, 如 Fétizon, Djerassi 及其合作者的经典著作中所示, 图 9-P 为 5α -雄甾烷-3-酮



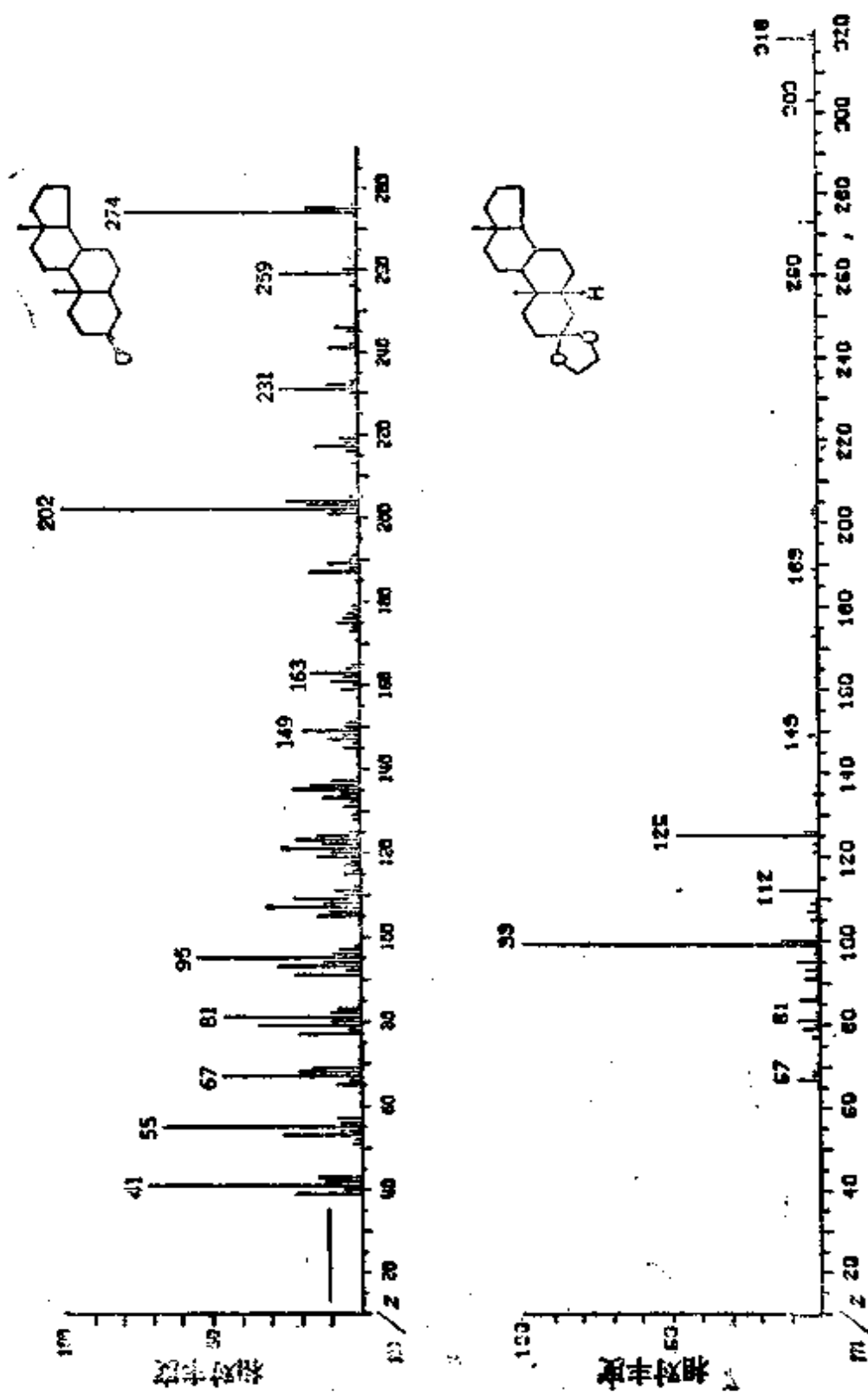


图 9-P 5α-雄甾烷-3-酮及其乙二醇缩酮的质谱图

和它的乙二醇缩酮衍生物的谱图。两个主要峰的形成机理列于9.39中；有趣的是它们十分类似于相应的3-氨基苯固醇的碎裂，你能解释 m/z 112峰吗？

未知物谱9.3 一个化合物可能是12或者17-甾酮（见5.39）。 $C_5H_7O_2^+$ 峰在它的乙二醇缩酮质谱中是大峰，它是哪一个化合物？

9-7 硫醇和硫醚类

硫醇和硫醚的质谱 (Sample and Djerassi 1966; Van de Graaf and McLafferty 1977; Dill et al., 1979) 类似于相应的醇和醛。异丙基正戊基硫醚的谱图 (图9-Q) 可以与异丙基正戊基醚 (图9-N) 相比拟；图3-U和3-V是正十二烷硫醇和双正己硫醚的谱图。若干最为明显的差别是由硫化物的低电离能引起的，它约比相应的氧化物低1eV。这样就可能形成更多的低能量分子离子，大大增加了 $[M^+]$ 。 σ 键发生电离，导致C—S键的断裂，电荷留在

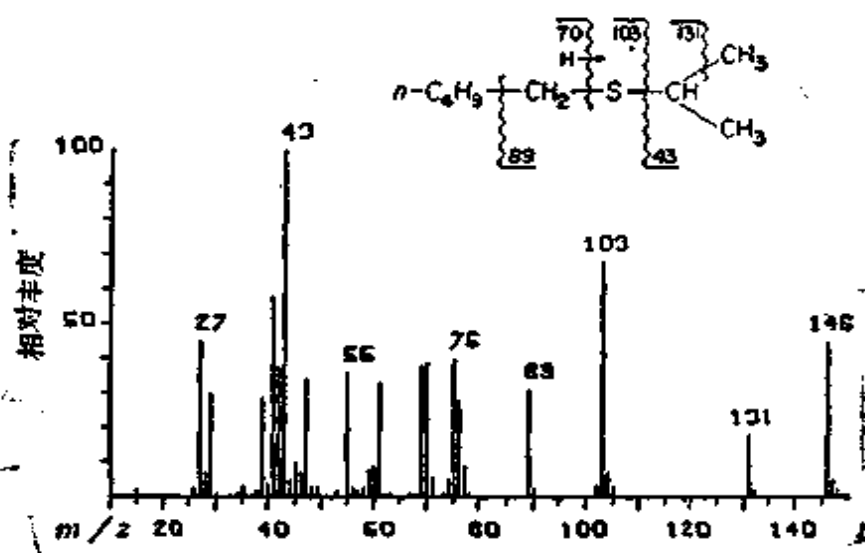
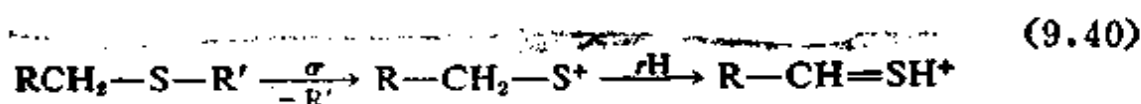


图 9-Q 异丙基正戊基硫醚的质谱图

硫原子上 (反应 8.17和 8.50)，产物离子通过异构化得以稳定 (反应9.40)，象 HS^+ 、 H_2S^+ 、 H_3S^+ 和 CH_3S^+ 离子具有足够的稳定性，



因而构成了对鉴定有用的离子系列。请注意,几乎没有其他类型的化合物给出 m/z 33、34、和 35 的峰。

硫醇类 图3-U是正十二硫醇谱图。 α 断裂(见反应4.13)产生最大的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}^+$ 峰(离子系列 47、61、75…),然而在链的其他位置上断裂产生这些离子要比相应的醇更为普遍。在直链硫醇中 $[89^+] > [75^+]$ 或 $[103^+]$, 这表明形成 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}^+$ 是一个有利的置换反应(8.65)。碳氢离子系列 27、41、55…, 和 15、29、43…特别大, 且 $n > 3$ 时 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+ > \text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ 。在仲硫醇中 $(\text{M}-\text{SH})^+$ 是显著的, 这与醇缺少 $(\text{M}-\text{OH})^+$ 大不相同。在伯硫醇中 $(\text{M}-\text{SH})^+$ 峰被 $(\text{M}-\text{SH}_2)^+$ 所取代; 该峰和占优势的 $(\text{M}-\text{SH}_2-\text{C}_n\text{H}_{2n})^+$ ($n \geq 2$) 峰出现于 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}^+$ 离子系列 (28、42、56…) 中 (反应 4.38)。

芳香硫醇具有类似于酚的碎裂历程, 主要差别在于前者额外形成 $(\text{M}-\text{S})^+$ 、 $(\text{M}-\text{SH})^+$ 和 $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 。

硫醚类 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 的质谱图 (来自土豆中, 似洋葱肉的气味; Waller 1972, p. 716) 显示出相当大的 M^+ (35%) 和 α 断裂峰 ($\text{CH}_3\text{S}^+=\text{CH}_2$, 25%), 基峰是 CH_3SH^+ , 它类似于 4.37 和 4.39 氢重排所产生的那种离子, 第二大峰是 σ 键断裂形成的 CH_3S^+ 。除了 α 断裂的产物外, 同样, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SR}$ 化合物也形成典型的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^+$ 峰。

如在异丙基正戊基硫醚谱图中所见 (图 9-Q), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}^+$ 的离子系列峰也起因于 σ 键电离; 这就解释了眼下的 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}^+$ (m/z 103) 和部分 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 75) 离子。类似于异丙基正戊基醚的特性 (图 9-N 和反应 9.37), α 断裂产生 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}^+=\text{CH}_2$ (m/z 89) 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SC}_5\text{H}_{11}$ (m/z 131) 离子, 按 8.56 氢重排反应它们的进一步分解应当产生 $\text{HS}^+=\text{CH}_2$ (m/z 47) 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SH}^+$ (m/z 61)。按反应 8.55, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SC}_5\text{H}_{11}$ 的分解是形成 m/z 75 峰的另一种模式。

与异丙基正戊基醚不同, 硫醚的质谱图显示了特征的 OE^+ 离子

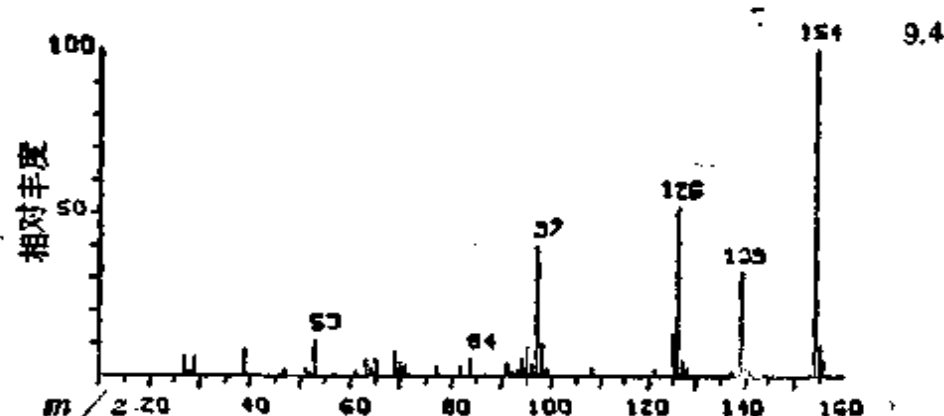
m/z 76, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}^+$ 和 m/z 70, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ (加上 m/z 42, C_3H_6^+), 它们相当于反应4.37和4.38的竞争产物 (就二硫化物而言形成这种电荷保留离子是优势的途径)。两个氢原子重排构成的离子, 如 m/z 77 (多半是 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}_2^+$), 也能形成, 但具有较小的丰度。另一方面由电荷中心引发的产物 C_5H_9^+ (反应4.22) 非常小, 但在醚的谱图中它是显著的, 这可能是由于4.37的竞争, 不过伴随的产物 C_3H_7^+ 仍然为基峰。

苯基烷基硫醚具有对应于醚的典型反应, 不过还显示另外的骨架重排, 后者使结构解释复杂化。对难以发生一般断裂的化合物, 消除 SH 是常见的。芳香二硫化物常经历失去 S_2 和/或 HS_2 的附加反应。

未知物谱 9.4 已知含有一个羟基, 你能根据质谱图推断此事吗? 再解释一遍未知物谱4.3、5.14、和8.10。

未知物谱 9.4

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
27	6.0	82	3.0	125	13
29	5.8	84	5.2	126	52
39	8.0	91	4.0	127	4.5
47	1.7	92	1.5	128	2.6
51	2.7	93	2.0	137	1.2
52	1.0	94	5.2	139	32
53	11	95	8.7	140	2.7
61	1.9	96	3.9	141	1.6
63	4.8	97	40	153	0.8
64	2.3	98	10	154	100
65	5.2	99	2.3	155	9.8
69	7.2	100	0.4	156	5.1
70	4.2	108	2.3	157	0.5
71	3.2	109	2.1		
77	2.6	121	0.2		

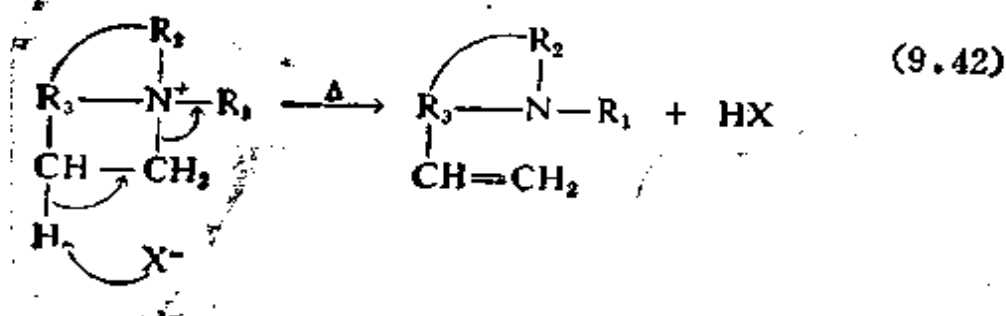
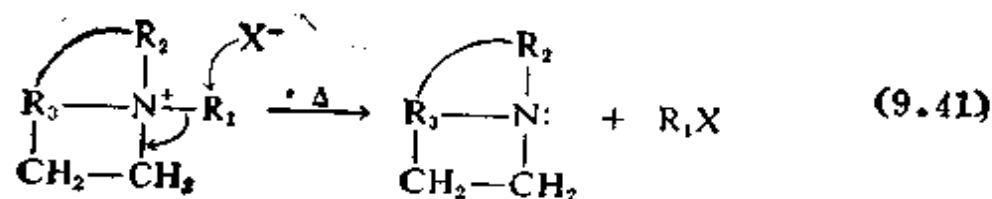


9-8 胺 类

脂肪胺类具有非常低的电离能；尽管如此，由于氨基为引发反应提供了巨大的驱动力（ α 断裂或 α 断裂加上失去烯的重排几乎总是构成基峰，反应式 4.44），所以分子离子丰度仍是低的，甚至可忽略不计。幸好脂肪胺有质子化的强烈倾向，在适当高的样品压力下产生特征的 $(M+H)^+$ 峰。胺盐在质谱仪中不会汽化；可是它们在仪器中受热时会发生分解而释放出游离胺和酸，对应于 HCl (m/z 36 和 38) 或 HBr (m/z 80 和 82) 强峰的呈现有力地表明这一种盐的存在，因为电子碰撞诱导反应不会产生这样大丰度的离子。

吲哚生物碱衍生物的研究表明，在质谱仪中受热的季氮化合物 ($R \rightleftharpoons H$) 按两种主要途径分解，产生不同的叔胺 (Hesse and Lenzinger 1968)。对于溴和碘盐，脱烷基形成胺和 卤代烷是有利的 (反应 9.41)。对氟化物来说，包括移去季氮 β 位上一个氢原子的霍夫曼热降解是有利的 (反应 9.42)。

脂肪胺类 1-氨基十二烷烃 (图 3-P) 和若干 $C_{12}H_{25}N$ 异构体胺 (未知物谱 4.4 到 4.8；图 4-C 和 4-D) 的质谱图已经给出，且它们的谱图特点已在 4-6 节中作了讨论。二乙基正丙胺，双正己胺，三正丁胺和麻黄素的质谱图分别示于未知物谱 6.2 和图 3-Q、3-R 与 4-E 中。N-甲基-N-异丙基-N-正丁胺 (未知物谱 4.20，见第



十一章; Djerassi and Fanslau, 1965) 和双(3-甲基丁基) 胺的质谱在图9-R和9-S中给出。

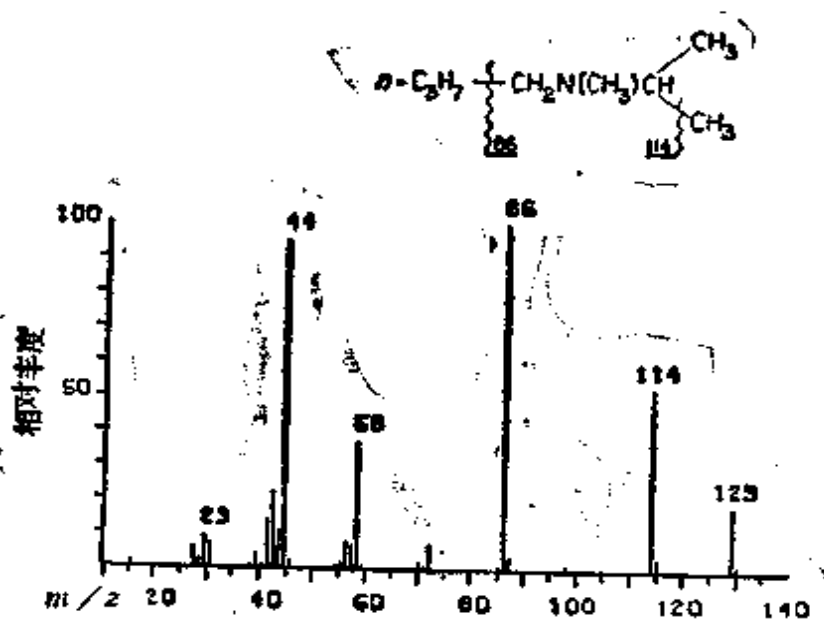


图 9-R N-甲基-N-异丙基-N-正丁胺的质谱图
(m/z 130 峰的丰度随样品压力增加而增加)

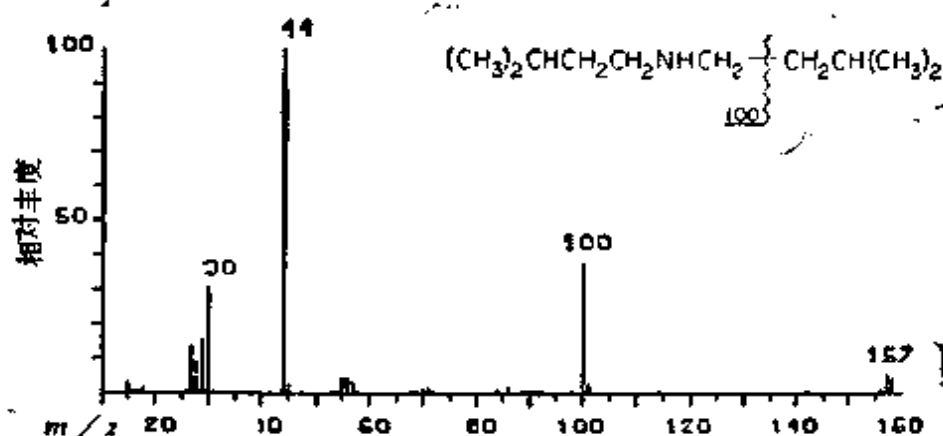
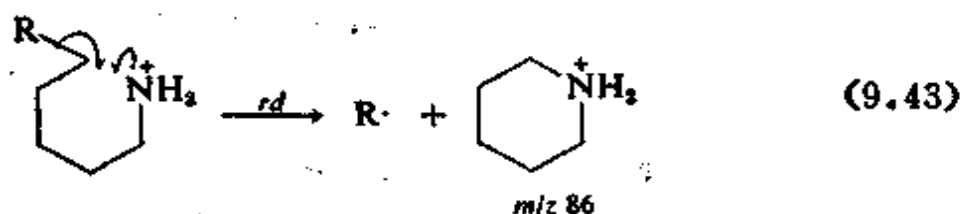
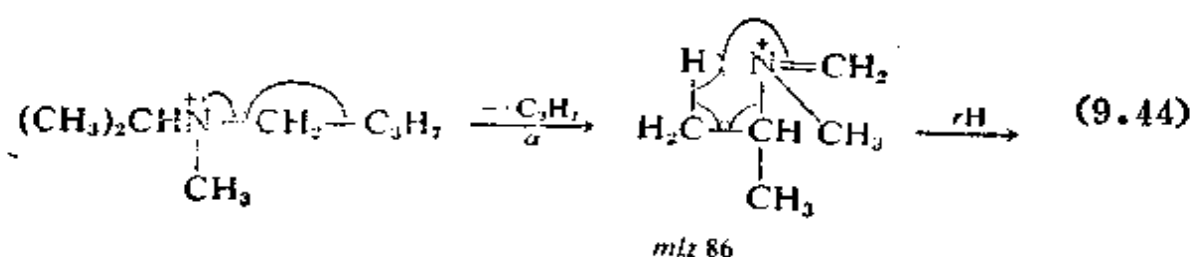


图 9-S 双(3-甲基丁基)胺质谱图
(m/z 168峰的丰度随样品压力增加而增加)

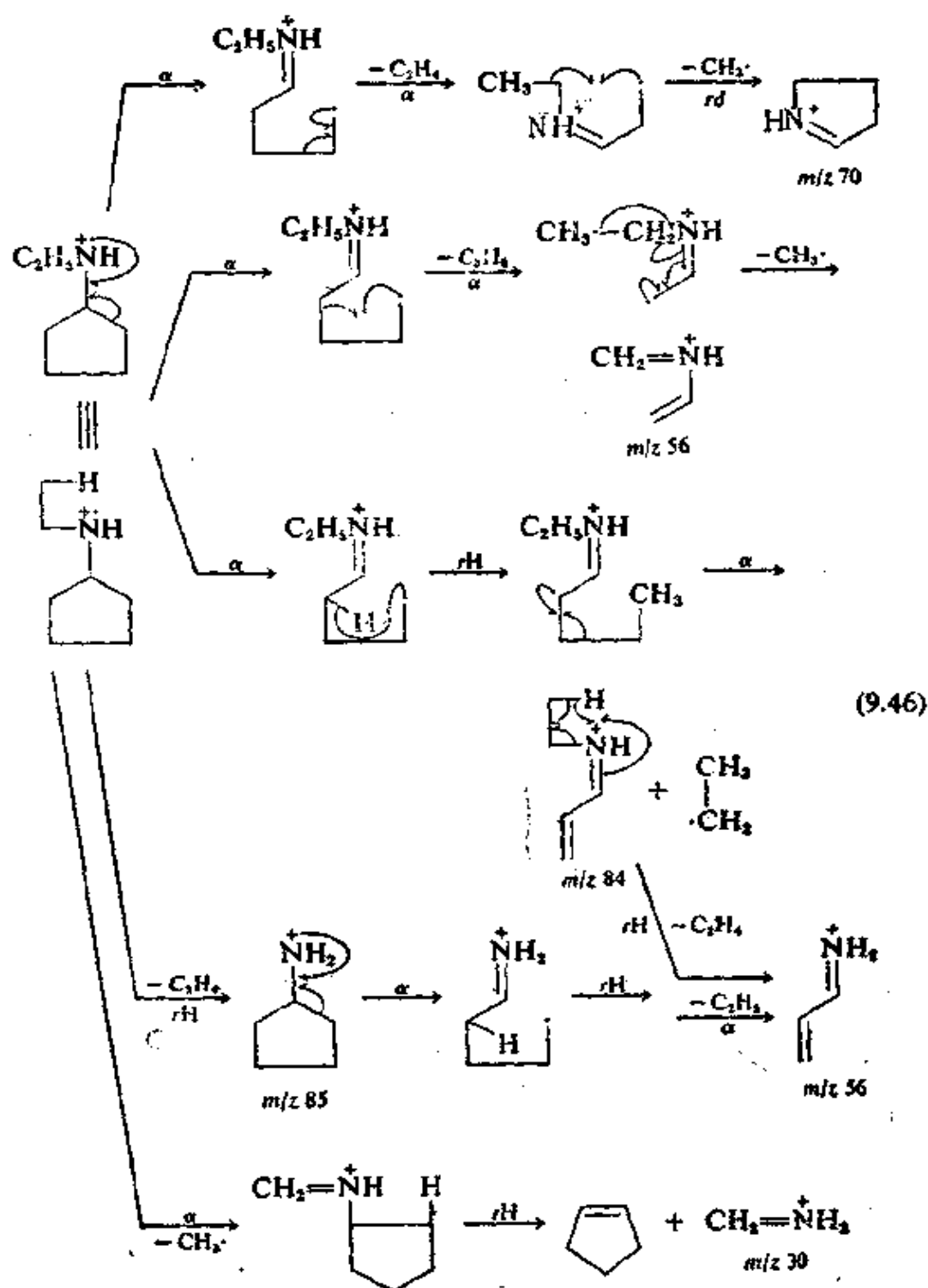
α 裂解是胺类的优势反应，一般在正烷基胺和 α 取代的伯胺中构成基峰，而且优先失去最大烷基（反应式 4.17）。这种断裂解释了图 3-P 中的基峰 m/z 30，图 9-R 中的基峰 m/z 86 和峰 m/z 114，以及图 9-S 中的 m/z 100。不过 $C_nH_{2n+2}N^+$ 离子系列峰也可以由其他途径形成。对于正烷基伯胺，利用置换反应 (9.43；亦见 8.6) 可以解释那些较小的峰，其中最大的峰是 m/z 86。对高级正烷基伯胺， m/z 44 峰 (β 断裂) 变得越来越重要（在正十六胺谱图中 m/z 44 为 40%）， m/z 58 和 72 (γ 和 δ 断裂) 次之。对更高分子量的胺来说，碳氢型的峰也增强了；在 $[C_6H_{13}CH(CH_3)]_2NH$ 谱图中， α 断裂构成的烷基离子 (m/z 85) 的丰度为 34%，但 α 断裂形成的亚胺离子 (m/z 156) 丰度只有 15%。

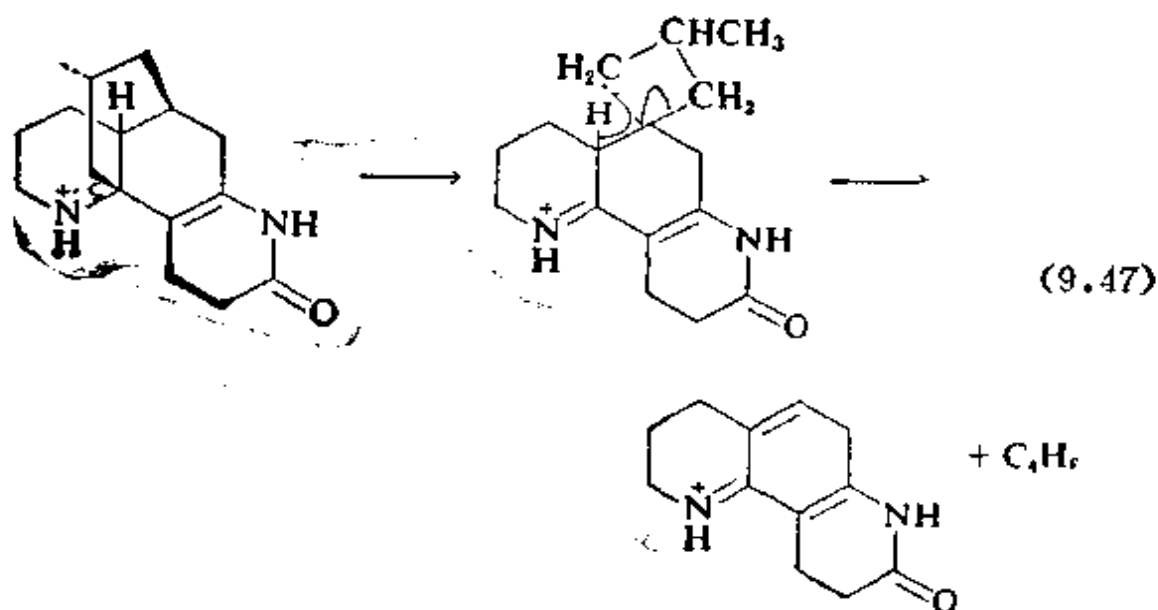


一级亚胺离子的一些二级重排分解能够产生其他的 $C_nH_{2n+2}N^+$ 离子。这种最常见的反应 (9.44；亦见 8.56) 产生图 9-R 中的重要离子 m/z 44 和 58，和图 9-S (见 8-9 节) 中次要的离子 m/z 30。另一个可能的重排 (9.45；见反应 8.55) 看来能解释双(3-甲基丁基)胺谱



峰，特别是较低质量的峰，对具体结构特点不是很特征的。小的 $m/z 85$ 峰看来主要由乙基失去 C_2H_4 形成的（见反应 4.37 和 4.39）。





同样的机理可说明脱-*N*-甲基- α -暗石松碱谱图,即失去 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 桥以及一个氢原子,由此形成 $(M-57)^+$ 离子 (9.47)。 $(M-\text{C}_4\text{H}_8)^+$ 的丰度比 $(M-\text{C}_4\text{H}_9)^+$ 低得多。(尼古丁,吲哚生物碱和马钱子碱的质谱分别示于图 5-A、未知物谱 6.3 和图 3-Z)。

在 8-8 节中已讨论了其他可能的环胺反应类型。含氮的五员环以链烯烃的形式抛出两个环上碳和它们的取代基 (反应 8.31)。对较大的环化合物,如 1,2-二甲基哌啶 (图 8-F),这个反应不那么重要 (m/z 71, 1%; 见反应 8.34)。 α 断裂形成的 EE^+ 离子 (m/z 98, 100%) 能经历逆 Diels-Alder 反应 (8.36), 产生 12% 丰度的 m/z 70。

未知物谱 用未知物谱 4.4~4.8、4.20、5.10、6.2、8.2、8.3、8.9 和 8.10 来检验你的知识。

9-9 酰胺类

伯酰胺,如正十二酰胺 (图 3-S) 的质谱特性与相应的酸及其甲酯 (图 3-L 和 3-M) 很类似。仲酰胺 (如图 9-T 的 *N*-仲丁基乙酰胺) 和叔酰胺 (如图 3-T 的 *N,N*-二戊基乙酰胺) 的特性类似于较高级醇的酯,可是在那些饱和杂原子引发的反应中,十分明显氮原子

有更强的主导作用。通常酰胺给出的分子离子峰比它们的对应酯更为明显，而且具有经分子-离子反应形成 $(M+1)^+$ 离子的强烈倾向。

正十二烷酸和它的酰胺（图3-L和3-S）的谱图如此惊人地相似，以致无需用任何其他的机理解释。含氮峰均向低一个质量数位移， β 断裂-氢重排峰将产生 m/z 59、73、87… 离子系列，失去烷基产生离子系列 44、(58)、72、86…。较长的烷基链应以 $(CH_2)_4$ 的间隔出现极大值 m/z 72、128、184 和 240，不过这种效应不那么明显。正如预期的那样，许多碳氢峰，如 $C_nH_{2n+1}^+$ 和 $C_nH_{2n-1}^+$ ，的丰度不如在类似的酸谱图中那么大。

仲、叔酰胺的谱图显示了预期的附加反应，如 N—R 键的 β 断裂伴随一个或者（特别是）两个氢原子的重排（图9-T中的 m/z 60；反应4.46）。在叔酰胺中象反应4.46和8.52那样的连续重排是可能的，它从氮上的两个链和酸的部分上发生，这样 *N,N*-二乙基己酰胺显示了突出的 $(M-C_4H_9)^+$ 、 $(M-C_4H_9-C_2H_5)^+$ 、 $(M-C_4H_9-C_2H_4)^+$ 和 $(M-C_4H_9-C_2H_5-C_2H_4)^+$ 等峰（ m/z 分别为115、88、87和60）。仲、叔酰胺的分解也反映了氮原子的强引发反应倾向。由它诱导的 α 断裂形成的 $(M-C_2H_5)^+$ 和弱的 $(M-CH_3)^+$ 离子示于图9-T中，这些离子按反应8.56进一步氢重排产生 $H_2N^+=CHCH_3$ 和 $H_2N^+=CHC_2H_5$ 。与酯类相比，酰胺的 C—N 键断裂所给出的烷酰离子（在图3-T和9-T中为 CH_3CO^+ ）大为减少（在仲丁基乙酸酯中 CH_3CO^+ 为基峰，图9-L）。C—N 键断裂且电荷留在氮原子上的反应通常是不利的，但在对比仲酰胺（图9-T， m/z 72）和叔酰胺（图3-T， m/z 156；亦见反应式8.17）时，后者得到显著的增加。某些酰胺（例如二乙基乙酰胺）能直接丢失乙烯酮（反应4.39），这与不饱和乙酸酯行为相类似。在 *N*-芳基酰胺的谱图中此反应提供了很特征的峰。只有当生成的离子 $(M-RCONHR)^+$ 非常稳定且 R 基团很小时，才能发生电荷离开酰胺官能团的氢重排（反应4.34 或者反应4.38）。由于酰胺的电离能大为降低，所以保留电荷的倾向比酯大，不过，较复杂分子的乙酰胺，如甾族化合

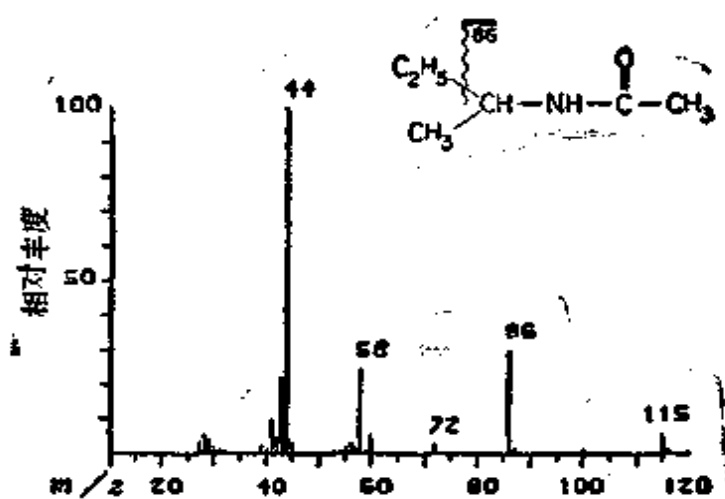
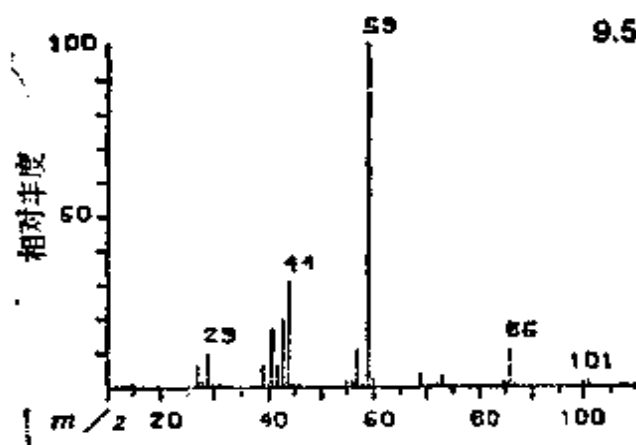


图 9-T 仲丁基乙酰胺质谱图

物，常显示特征的 $(M - \text{CH}_3\text{CONH}_2)^+$ 峰。



未知物谱 9.5

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
15	1.0	41	17	60	2.6
16	0.4	42	6.4	61	0.2
27	6.4	43	20	69	3.6
28	2.1	44	31	73	3.4
29	9.8	45	1.3	85	1.7
30	0.8	46	0.9	86	11
31	0.7	57	11	87	0.4
39	7.1	58	1.1	100	1.3
49	1.0	59	100	101	1.7

9-10 腈 类

脂肪腈的电离能特别高，它反映在这些化合物于电子碰撞下所经历的异常骨架重排上。看来不能象对待其他简单类型的化合物那样，把离子分解的基本法则（第四章和第八章）应用于腈类。就 $YCH_2\cdot$ 的电离能来说，除 $Y=H$ 外（8-2节）在附录一表A-3中列出的常见官能团中 $Y=CN$ 具有最高值。此外，腈类的主要含氮离子系列， $C_nH_{2n-1}N^+$ 和 $C_nH_{2n-2}N^+$ ，与常见的碳氢系列 $C_nH_{2n-1}^+$ (27、41、55...) 及 $C_nH_{2n-2}^+$ (26、40、54...) 是同质量异组成的 (isobaric)。

脂肪腈的分子离子峰是弱的或者微不足道，不过在芳香化合物中它们常是强的。幸而脂肪腈具有分子离子反应形成 $(M+1)^+$ 峰的倾向。

图3-Y 是正十二烷基腈的质谱图，它的整个外观按质谱的准则来看是独特的。在缺乏特征性方面它类似于正链烷烃或链烯烃谱图（图3-B和3-E），但它在较高质量处有强峰并且有成对的质量仅相差1的重要峰。 $(CH_2)_nCN^+$ 系列 (40)、54、68、82... 在谱图的上半部占优势；通常相应于 $C_nH_{2n-1}N^+$ (41、55、69、83...) 的氢重排系列在 n 为3~6时比较重要。前一系列的最大峰是置换反应8.65形成的 $(CH_2)_5CN^+$ 。链的支化确实增加了该系列中相应离子的丰度，不过使用这种数据确定结构时必须小心。 $C_nH_{2n-1}N^+$ 奇电子系列类似于1-链烯烃，1-链烷醇，和硫醇的 $C_nH_{2n}^+$ 系列（图3-E、3-H和3-U），只不过由 $C\equiv N$ 代替 $-CH=CH_2$ 而已。这些离子大概是通过氢重排失去烯烃形成的；Rol(1968) 提出，4-甲基戊腈丰富的 $C_5H_5N^+$ 离子是由 δ 氢迁移接着断裂 γ 键产生的。

烷基腈谱图另一个不寻常的特点是 $[(M-1)^+] > [M^+]$ 。如果分子中存在不稳定的氢，会发生 $H-CN$ 的丢失。 α 断裂是不利的，因需要形成四键 $C\equiv N^+$ 以稳定氮上的正电荷。对正癸基腈来说，由 β 断裂加上氢重排（反应4.33）而给出的 $CH_2C\equiv NH$ 是不明显的；高分辨测量说明 m/z 41 峰的 82% 来自 $C_3H_5^+$ （这个过程对较小分子

比较重要)。

氰基的配价键电子也说明了难于形成 $(M-CN)^+$ 的原因, 这和吸电子基团, 如氯和溴 (反应 4.23), 的行为大不相同; 实际上 CN 的行为在这一点上与 F 极其类似。只有较低质量的烃离子才具有较大丰度, 这使人联想起链烷烃的谱图; $C_nH_{2n-1}^+$ 离子是由失去 C_nH_{2n+1} 接着又失去 HCN (反应 4.45) 的结果, 这又与卤素原子的特性相似。

不饱和腈和芳香腈的分子离子丰度比较高, 那些无 α 氢的分子, 其 $(M-H)^+$ 峰不明显。另外, 还有许多具有很独特裂解途径的例子的报道。

未知物谱 5.11 和 8.6 值得再解释一遍。

9-11 脂肪卤化物

下面列举了卤化物的质谱图: HCl, 未知物谱 2.1; CH_3F , 1.8; CH_3Br , 2.2; CCl_4 , 3.6; $CClF_3$, 2.8; 1,2- $C_2H_2Cl_2$, 3.4; C_2HCl_3 , 2.14; C_2ClF_5 , 3.5; CF_3CN , 5.11; 1-溴己烷, 8.1; 3-(氯甲基)-庚烷, 5.12; 1-苯氧基-2-氯乙烷, 5.13。图 4-J, 3-W, 3-X, 9-U 和 9-V 分别为 1,1 和 1,3-二氯丁烷, 1-氯十二烷, 1-溴十二烷, 3-氯癸烷, 和 3-溴癸烷的质谱图。

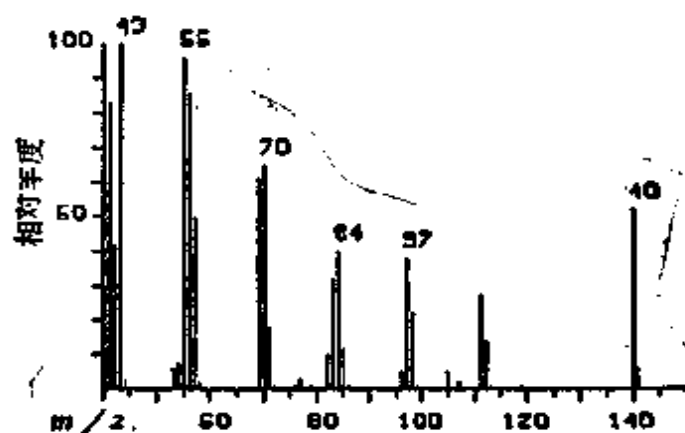


图 9-U 3-氯代癸烷的质谱图

在 m/z 176 和 178 上呈现小的分子离子峰 (0.15% 和 0.05%)

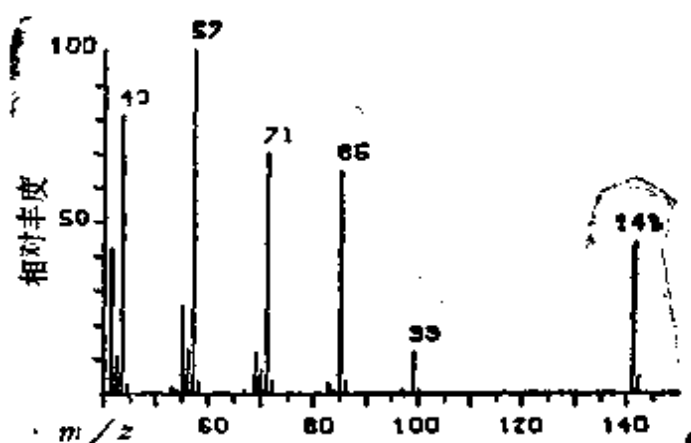


图 9-V 3-溴代庚烷的质谱图
在 m/z 220 和 222 上呈现小的分子离子峰 (0.1%)

中等大小分子量或带有某些支链的烷基卤化物 (除氟化物外) 均有可测量的分子离子。对全卤化物, M^+ 常是微不足道的, 除非它们是不饱和的。离子中氯和溴原子的存在以及它的数目通常可从它的“同位素簇离子”特征来辨认 (2-2节和附录一表 A-2)

卤素对质谱反应的影响相当小, 由于碳碘键的强度特别低, 碘是最有影响力的。卤素原子对电子的诱导吸引也影响碳卤键断裂, 其次序为 $F > Cl > Br > I$, 和上面正好相反。然而, 能够增强这些键的电子配价倾向呈现了相同的次序 (氟最大), 因此明显地抵销了前一效应。

烷基卤化物的谱图中 $C_nH_{2n}X^+$ 离子有两个主要来源。一种来源是 α 断裂形成 $R_2C=X^+$ 离子, α 断裂倾向按照如下预期的给电子能力次序增强, 即 $F > Cl > Br > I$ 。该反应对所有溴和碘的化合物 (除低分子量化合物外) 都是不重要的。对氯化物来说, 该反应只是对叔碳原子上的氯才是重要的。对较低分子量的氟化物来说, α 断裂确实给出异常丰富的 $(M-H)^+$ 离子, 这与烷基氟化物的特性类似。许多烷基卤化物的弱 $C_nH_{2n}X^+$ 离子系列是十分特征的, 因而可作一般鉴定用。

$C_nH_{2n}X^+$ 离子的第二个来源是 8.65 的置换反应 (8-10 节)。大于 5 个碳原子的正烷基氯化物或溴化物谱图中, 该反应导致异常丰富的 $C_4H_9Cl^+$ 或 $C_4H_9Br^+$ 离子 (图 3-W 和 3-X 及未知物谱 8.1)。链

的支化大大地降低这些离子的丰度，而且对氟化物和碘化物来说这些离子是微不足道的。

在烷基卤化物的谱图中来自 C—X 键断裂形成 $(M-HX)^+$ 和 $(M-X)^+$ 离子的比例有明显的差别，前者伴有烯烃特征的二级离子，而 $(M-X)^+$ 离子是以进一步失去 C_nH_{2n} 为其分解特点。在氟化物和伯（较小的烷基）、仲氯化物谱图（图 3-W 和 9-U）中可以观察到显著的、失去 HX 的 OE^+ 离子。只有当 X 上未配对电子的给电子倾向为氢的转移所抵销时，才能明显克服 C—X 键的高稳定性。与 $(M-X)^+$ 大不相同， $(M-HX)^+$ 的形成强烈地受到其他官能团存在的影响。

对叔碳和有活性的氯化物（例如烯丙基氯），溴化物（图 9-V），碘化物来说占优势的过程一般是形成 $(M-X)^+$ 和较低的 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子（电子轰击也能产生具有特别低的出峰能的 R^+ 离子，这是一种离子对过程， $R-X \longrightarrow R^+ + X^-$ ）。不过 $C_nH_{2n-1}^+$ 离子作为该类型的低质量离子有显著的丰度，它们一般由 $C_nH_{2n}X^+$ 离子失去 HX 形成（反应 4.45）。

全卤化物的质谱特性类似于烃类，具有高度的重排倾向。通常最小的全卤烷基离子是最稳定的，例如 CF_3^+ (m/z 69) 在全氟链烷烃谱图中是最丰富的离子。

未知物谱 包括 2.14、3.4、3.5、3.6、5.12 和 8.1 在内的含卤化合物。

9-12 其他类型的化合物

许多评论文章提供了其他类型化合物碎裂特性的重要细节和在特定研究领域内的应用。这里给出的仅是本书第三版以来的参考文献；早先的工作请查阅第二版，Budzikiewicz 等人 (1967)，Hamming 和 Foster (1972)，以及 Porter 和 Baldas (1971) 等的综合性著作。J. H. Bowie (1977, 1979) 对特殊类型化合物的质谱特性作了广泛的文献评论。推荐如下的参考文献索引，由此可查到原始文献：联合王国 CIS, *Mass Spectrometry Bulletin*；化学文摘服

务社, C. A. (标题为: *Mass Spectrometry*); Johnstone(1975, 1977, 1979) 和 Williams(1971, 1973), *Mass Spectrometry; Analytical Chemistry* 上每二年一次的质谱法评论 (Burlingame et al., 1978, 1980); 以及 *Organic Mass Spectrometry* 和 *Biomedical Mass Spectrometry* 杂志上的索引。

各类化合物

生物碱: Hesse和Sastry (1980)。

氨基酸: Vetter (1980)。

胆汁酸类: Elliot (1980)。

糖类: Radford和De Jongh (1980)。

脂肪酸, 类脂物: Odham和Wood (1980)。

杂环: Games(1979)。

金属有机化合物: Spaulding (1979)。

氮杂环: Dougherty等人 (1980)。

核酸: Hignite (1980)。

多肽: Arpino和McLafferty(1976), Morris(1979), Biemann(1980)。

酚类: Mabry和Vlubelen (1980)。

卟啉类: Jackson (1979)。

甾族: Brooks(1979), Budzikiewicz(1980), Zaretskii (1976)。

萜烯类和类萜: Enzell 和 Wahlberg (1980)。

应用

抗生素: Borders 和 Hargreaves (1980)。

生物活性化合物: Nakanishi 和 Occolowitz (1979)。

药物: Millard (1979)。

环境科学: Safe(1979), Dougherty等人 (1980)。

行星外生命: Boettger (1980)。

食品科学: Horman (1979)。

激素: Brooks (1980)。

医学用途: Frigerio和Castagnoli (1974), Frigerio (1980), Fenselau (1978)Caprioli等人 (1980)。

代谢: Jellum(1979), Grostic和Bowman(1980)。

有机地球化学: Eglinton等人 (1979), Pillinger (1979)。

农药和杀虫剂: Sphon和Brumely(1980)。

石油和煤: Lumpkin和Aczel(1978)。

信息素: Anderson等人 (1980)。

生物材料的热解质谱法: Meuzelaar等人 (1980)。

稳定同位素: McCloskey和Krahmer (1977), Klein和Klein (1979), Sjovall(1980)。

维生素和辅助因素: Elliot (1980)。

第十章 未知物质谱图的计算机鉴别

在解析未知物的质谱图时,使用计算机技术既能加快速度又能增加所获得的信息。它特别适用于解析几乎得不到其他结构信息的未知物谱。例如在分析复杂的有机混合物时,如污染物、体液、昆虫信息素、药物代谢物和石油,用自动的气相色谱/质谱系统所得的谱图就是如此。一般说来,这类计算机系统对于解析工作者只起辅助的作用。如果你对上述章节的解析过程有一个基本了解,则该系统对你将有更大用处。总之,目前计算机的这种算法很快(少于1min)且容易获得,应该利用它。

近来发表了许多有关计算机算法的评论(Pesyna and McLafferty 1976; Smith 1977; Chapman 1978; Henneberg 1980; McLafferty et al. 1980b)。应当研究这类系统的原理和已经提出的算法所能提供的具体信息。按照可能的工作方法把它们分为两种类型,即未知物质谱的检索系统和解析系统,是有好处的(Pesyna and McLafferty 1976)。第一种类型中概率法匹配(Probability Based Matching, 简称PBM)或许是使用最广的系统,它已被证明是最为有效的(Pesyna et al. 1976; McLafferty et al. 1980b)。唯一能够广泛应用的解析系统是自训练解析和检索系统(Self-Training Inter Pretive and Retrieval System, 简称STIRS, Kwok et al. 1973)。二者均可经TYMNET和TELENET计算机网络系统由康奈尔大学的计算机服务站供给校外用户使用。PBM也可经TYMNET网络系统从NIH-EPA化学信息系统(Dr. G. W. A. Milne, NIH, Bethesda, MD)获得。

10-1 检索:概率法匹配系统

如果一个未知物谱图和一个参考谱图能满意地匹配,那就构成

了分子鉴定的最终证明 (5-5节)。不过, 在评价这种鉴定的可靠性时还需考虑到质谱法的局限性。经常可以看到, 立体和几何异构体的谱图之间峰-丰度在很小的实验误差范围之内是一致的, 并且在其他非常类似的化合物谱图之间也可能有此情况。要得到最可靠的谱图比较, 需用同一仪器并在接近相同的实验条件下取得未知物和参考物的质谱。不过, 为了在实际上行得通, 在进行比较之前必须先缩小未知物的可能结构数目, 使它限制在为数较少的现有参考化合物的范围以内。

为了尽快地缩小未知物的可能分子结构数目, PBM 系统将未知物谱与所有能得到的参考物谱进行比较 (目前的谱图库有 41429 张谱图, 分别属于 32403 个不同化合物)。这些谱图当然来自各种不同出处, 并且是在各种实验条件下得到的, 因此对同一个化合物来说未知物谱和参考物谱之间可能在丰度上有很大的差异。设计检索程序时, 这是一个主要难题。通过对几百个任选未知物谱图的鉴定表明原始的 PBM 系统 (Pesyna et al. 1976) 优于其他现有的系统。最近作出的某些修改使 PBM 系统又得到显著的改善 (McLafferty et al. 1980b)。

PBM 综合了两个特点: (a) 数据“加权”, 已证明对谱图库的资料检索是有价值的; (b) “逆检索”。加权包括了低分辨质谱中两种主要的数据类型: 质量和丰度。特定丰度所出现的概率是对数-正态分布。大多数质量值出现的概率也是以预料的方式变化, 如同在第三章峰的“重要性”的规则中所讨论的那样。较大的分子碎片倾向于分解成较小的碎片; 结果是每增加 130 个质量单位 m/z 值出现的概率约降低 1/2。PBM 的第二个特点, “逆检索”, 对混合物的成分鉴定是有价值的。PBM 能确定参考物谱图的峰是否存在于未知物的谱图中, 而不是未知物谱图的峰是否存在于参考物谱图中。这样, 逆检索实际上不考虑未知物中不属于参考物谱图的那些峰, 因为它们可能来自混合物的其他成分。

PBM 的检索结果也是用统计方法予以评价的。它根据未知物谱与参考谱的符合程度求出检索结果的实际置信度。譬如, 若说置

信度是90%，那就意味着，在标出的结构相似级别范围内，PBM检出的参考谱，有90%的可能性是正确的。（计算置信度时还假定：在被检索的参考谱库中有该未知物谱图。）PBM按照两种不同的结构相似程度（1级和4级）给出置信度结果。所谓1级匹配，只有当被检出的谱所代表的化合物与未知物是相同的或者是立体异构体时，才认为答案是正确的。对于4级匹配，这个规定就放宽了，它还包括环上取代位置不同的异构体、同系物以及1个碳原子或一个双键位置不同的化合物（双键位置之差应在链长的25%以内）。

表 10-1 1-十二碳烯作未知物谱的PBM最佳匹配值

参 考 物	置信度, %	
	1 级	4 级
1-十二碳烯	69	94
1-十二碳烯	59	87
1-十二碳烯	59	87
1-十二碳烯	47	73
1-十二碳烯	38	64
5,6-亚甲基癸烷	32	55
甲基十一硫醇	29	52
1-十五碳烯	23	42
十一醇	22	41
1-十三碳烯	17	32
6-甲基庚醇	14	28

表 10-1 是 Hennberg 博士 (1980) 提供的一个未知物谱图的 PBM 检索结果，这是对已提出的各种检索方法作比较研究的部分结果。1-十二碳烯是正确答案，数据库中该化合物的所有五个谱图都作为最佳匹配值被 PBM 查出。数据库中还有其他十三个 $C_{12}H_{24}$ 异构体化合物的谱图，其中一个给出的匹配置信度接近于上面五个 1-十二碳烯谱图中最差的那个匹配值。很明显，对真正的未知物来说 1 级的鉴定结果还有相当大的疑问（这是因为烃类异构体谱图常常相似的缘故，见 9-1 节）当然，从最佳的五个匹配值选出的谱图

是属同一个化合物，从这一点看还是提供了有用的证据。如果需要更可靠的鉴定，则应当在相同实验条件下获得1-十二碳烯的参考谱图，作比较用。

10-2 解析：自训练解析和检索系统

如果PBM不能鉴定该未知物（数据库中若没有相应的参考谱图，PBM就不能鉴定），那么可以使用解析性的算法，以寻找部分的结构信息。这种方法有助于未知物的谱图解析和结构鉴定。STIRS把质谱碎裂规则的知识与按经验寻找参考谱图间的相关性结合起来。为实现前者，选出十六类质谱数据，它们分别表示具有结构特色的特定类型；例如，低质量离子可以反映诸如氨基和芳香环等给电子类的特征，而从分子离子丢失中性碎片质量能够表明有电负性官能团（第五章）。不过，并没有预先确定了谱图/结构的相关性，而是把未知物谱中的数据按十六类划分，逐类与所有参考物谱图库中相应的数据匹配以找出最相似的谱图。如果某一个子结构在这些化合物的大部分中存在，则它很可能存在于未知物中，因此STIRS能鉴别特定的分子结构。然而它不能预言某一种子结构不存在，因为一种子结构的质谱特征会因存在更有力的主导碎裂途径的基团而变得不重要。STIRS系统的数据库包括来自29468个不同有机化合物的信息，这些化合物含有下述常见元素：H、C、N、O、F、Si、P、S、Cl、Br和/或I，而无别的元素。

为了利用STIRS系统提供的信息，人们从每个数据类别中找出最佳匹配的参考物谱图，由此分析它们所代表的化合物并确定它们的共同结构特征^⑤。为了帮助解析工作者完成这一过程，可用计算机检验已得到的数据，以确定600个常见子结构中有哪些存在于未知物中（McLafferty et al. 1980b）。预言未知物中存在某一个子结构的置信度也是由STIRS实现的，这是根据任选900个未知谱图用统计方法计算出来的。STIRS还能预言产生该质谱图的未知物的分子量。对任选的未知物，第一选择值的正确性为91%，第一或第二选择值的正确性则为95%（McLafferty et al. 1980b）。该程序

还能预言未知物的环加双键值 (Dayringer and McLafferty 1977), 以及通过与同位素的理论丰度对比的方法预测未知物谱图的簇峰中氯与溴原子数目 (Mun et al. 1977)。

图10-A说明STIRS所能提供的主要信息, 图中给出的化合物是从三个STIRS数据类别中找到的, 是与所示的未知物谱匹配最佳的化合物。2A类数据是在 m/z 6~88范围内取4个丰度最大的偶数质量峰和四个丰度最大的奇数质量峰。从这类数据可知, 与未知物数据匹配最佳的12个参考化合物都含有一个苯基 (其中9个^①是二

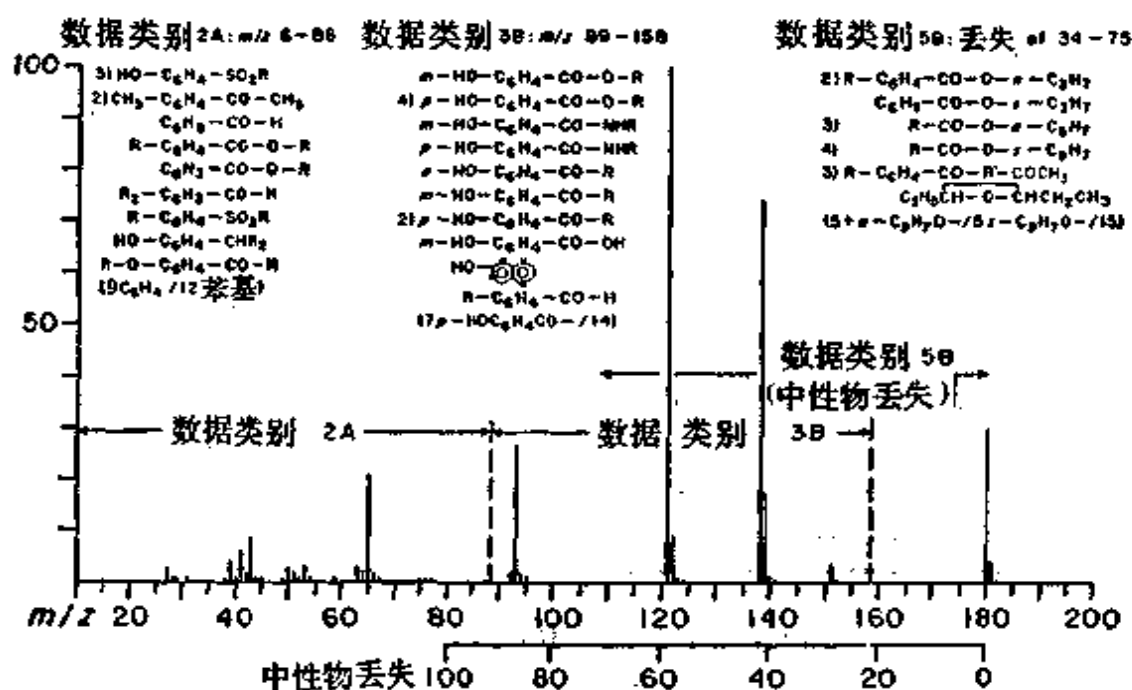


图 10-A 苯基苯甲酸正丙酯质谱图

取代), 这有力地说明未知物也含有一个苯基。3B类采用了完全不同的谱图数据, 在 m/z 89~158范围内取7个丰度最大的峰。还是几乎所有最佳匹配的参考化合物都含有苯基, 此外大部分参考化合物在芳环上都同时有羟基和羰基取代。但要注意许多官能团都含有羰基, 例如: 酯、酰胺、酮、酸和醛。然而, 分子离子的中性碎片丢失 (第五章) 却能更好地反映这些官能团的性质。5B类数据是

① 原文误为: 8个——译注。

从质量在34~75的中性丢失值中取5个丰度最大的峰。其中大部分最佳匹配化合物是丙酯。把二取代苯基(76)、羟基(17)、羰基(28)和丙氧基(59)的质量相加,由这些子结构单元给出预测的分子量为180,它相当于未知物谱图中的最高质量峰,由此表明该分子为羟基苯甲酸丙酯。解析者也会注意到 $(M-29)^+$ 比 $(M-15)^+$ 大得多,这实际上是正丙酯的有力证明(4-6节的 α 断裂),可是STIRS并未作出这种区分。2A和2B类数据给出的最佳匹配化合物在环的邻、间、对位置上是不一致的。解析者应认识到在作这种区分时质谱法通常是很差的(再次重申,STIRS是辅助工具而不能代替训练有素的解析者)。计算机还要对照600个子结构检查这些最佳匹配化合物,STIRS从中找出置信度最高的子结构。结果列于表10-2中。

表 10-2 用STIRS子结构预测
 $p\text{-OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7$ 的谱图

子 结 构	数据类别	置信度 (%)
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	3B	95
$\text{HO}-\text{aryl}-$	3B	95
$-\text{aryl}-\text{CO}-$	3B	95
$\text{aryl}-\text{CO}-\text{O}-$	3B	78
$-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$	5B	94

10-3 PBM和STIRS的应用

要精通本书前面几章所述的质谱解析方法,需要实践;要把PBM和STIRS有效地应用于真正的未知物也是如此。把这些算法有意留在本书的末尾加以叙述,是由于要真正理解它们的用途还需要对谱图解析有全面透彻的了解。按照我个人的看法,许多实验室对各类未知物经过多年的应用之后,已经令人信服地表明它对谱图解析者有实际帮助,它很快地缩小化合物的可能范围,并在特殊情况下提供出连有经验的谱图解析者也不能察觉的结构信息。由于现在能够相当容易和廉价地获得PBM和STIRS的结果,所以在难度较大的未知谱图上应经常地使用它。

第十一章 未知物谱解答

解 答 须 知

如同在本书的其他地方所强调的那样，学习谱图解析的最重要方法是由未知物谱图找出结构的实践。不管本书作正规教科书还是作自修指南，重要的是把各种未知物谱图都做一遍。在试图解答个别的习题时，只有在你认为已解出了答案或者再也不能做下去时才能利用本章的解答。在你需要帮助时，应该利用给出的解答以克服个别困难，并且力求得出自己的答案，不应当利用参考谱图来解题。选择这些未知物谱的目的是为了说明课本中陈述的原理。由于其中大部分是常见的分子，所以，从具有完善索引的参考谱图库中查出它们，那就什么也学不到了。

应遵照鉴定提纲的所有可应用的步骤解题（见附录二），这些步骤是读者在本书中已经掌握了。本章的解答将按照这个顺序，不过由于篇幅所限，无法对每个未知物谱作逐点讨论。

谱图来自本实验室的谱图库或者取自文献。对于杂质、离子-分子反应以及本底对数据的影响，凡有必要处均作了校正。天然同位素对峰的丰度贡献的精确程度为：相对于峰的丰度的 $\pm 10\%$ ，或者相对于谱图中最大峰的丰度的 $\pm 0.2\%$ ，两者中取较大者。对谱图解析意义不大的小峰被省略了，这包括在相差单位质量的峰组中其低端质量低于 1% （相对于丰度最大的峰）的不重要峰。或者是谱图低质量端丰度低于 1% 的不重要峰。

1.1 这是水的质谱图。如果谱图中任一峰与分子的质量（即分子量）相符，那么该峰一定处于最高质量。所以该谱图指明样品的分子量为18。该分子必定含有不大于氧原子量的元素，如氢，碳，氮或氧，它们的原子量分别为1，12，14和16。明显的组合是

H₂O。质量17和16的峰证实这一点，它们分别代表分子的碎片 HO 和 O。〔水〕

1.2 该谱图表明分子量是16，这与 CH₄ 相符。谱图中的其他峰也证实了这一点，其中每一个峰相应于一个碳原子与少量氢原子的组合。〔甲烷〕

1.3 分子量32相应于2个或少于2个氧原子。氧分子被排斥在外，因为它唯一可能的碎片应为质量数16。推测元素组成为 CH₄O。唯一可能的排列是 CH₃OH，完全可以证实谱图中其他峰是这一结构的碎片。〔甲醇〕

1.4 根据对空气的主要气体成分是氮、氧、和氩的了解，识别出大峰28、32和40分别为 N₂、O₂ 和 Ar。29和34是氮和氧的重同位素。这些天然同位素的重要性将在以后讨论。质量14、16和20的峰代表单原子和双电荷离子（例如 $m/z \text{Ar}^{2+} = 40/2 = 20$ ）。 m/z 17 和 18 的峰来自于水（未知物谱1.1）；质量44的峰在未知物谱1.5中讨论。〔氮，氧，氩，水〕

1.5 如果质量45和46的同位素峰可忽略不计的话，那么谱图的基峰（最大峰）表明分子量为44。主要峰12和16指明化合物含有碳和氧， m/z 28相当于 CO。注意在质量13、14、15处没有峰，后者是 CH₄ 和 CH₃OH 谱图中反映 CH₃ 组的峰。二氧化碳的化学式确实符合观察到的峰， m/z 22相应于 CO₂⁺。〔二氧化碳〕

1.6 若忽略 m/z 27，则我们会立即看出分子量是26。唯一明显合乎逻辑的原子组合是 C₂H₂，这一组合也能由质量12(C₁)与24(C₂)峰推导出来。 m/z 13和25峰分别相应为 CH 和 C₂H，剩下的小峰包括重同位素。〔乙炔〕

1.7 〔氟化氢〕

1.8 〔氟化甲烷〕

1.9 〔甲醛〕

2.1 该谱图也许表明38为分子量，它可能失去两个氢原子而形成丰富的碎片离子 (m/z 36, $[M-2]^+$)。但文中的提示使我们注意到表2-1中天然氯同位素质量35和37丰度比3/1。因此，谱图应为

H^{35}Cl 和 H^{37}Cl 的混合物谱，其比例相当于 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的同位素丰度比。〔氯化氢〕

2.2 质量94和96的大峰应当引起你的注意，溴有79和81的同位素而且它们的丰度接近于相等。因为质量94和96峰代表分子离子，除去溴原子后剩下15个质量单位，对此最合理的归属为 CH_3 。质量95和97的峰来自 ^{13}C 同位素。〔溴甲烷〕

2.3 首先看 $A+2$ 元素。 $[m/z66]/[m/z64]=5.0\%$ ；同位素丰度表指出具有这种比值的只能是两种元素，即 $\text{Si}(3.4\%)$ 和 $\text{S}(4.4\%)$ 。前者超出容许的最大相对误差(10%)，因而该元素应是 S ， ^{32}S 的丰度是0.8%，与 $[(A+1)^+]$ 一致。(虽然 S_2 也有相符的质量，但此时 $m/z66$ 峰的丰度应是8.8%，因为2个 S 原子之中含1个 ^{34}S 的几率要加倍。)若在 $m/z64$ 中存在1个 S 原子，则需要确认余下的32质量单位；显然可能是 O_2 。每1个氧原子贡献于 $m/z66$ 同位素峰的几率是0.2%，或者说加上1个硫原子的总值为4.8%，这与观察值5.0是一致的。 M^+ 与 ^{32}S 的质量差32也可以指认为 CH_4O ，不过(将于2-3节中讨论)这会导致对 $m/z65$ 的1.1% ^{13}C 贡献，从而使预测的丰度太大。〔二氧化硫〕

2.4 如果 $m/z43$ 峰是 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ，那么43/44丰度比应是2个 ^{13}C 原子提供的2.2%。观察到的比值更接近于3个碳原子的预测值，如离子组成 C_3H_7 。不过，始终应当注意到来自仪器“本底”贡献的可能性，它多半引起碳原子数增加(不是降低，为什么?)。另一方面，如果氧原子存在于 $m/z43$ 离子中，那么 $\text{C}_2\text{H}_3^{18}\text{O}$ 应当对 $m/z45$ 有0.2%贡献。可惜这恰巧接近这些未知物谱图的丰度数据的绝对误差界限。

为了计算 $m/z58$ 大峰的碳原子数，请注意质量59/58的丰度比为4.4%。表2-2指明，它相当于4个碳原子。除非 $m/z59$ 包含杂质或者是额外的碎片离子的贡献，碳原子数不可能少于4。这样， $m/z58$ 相当于 C_4H_{10} (丁烷)。失去15给出基峰 $m/z43$ 的最合理中性碎片是 CH_3 ，从而证实了碎片离子 $m/z43$ 的组成是预计的 C_3H_7^+ 。〔正丁烷〕

2.5 $[m/z79]/[m/z78]$ 的值6.8%恰好相当于6个碳原子(表2-2)。扣除碳原子后,在 $m/z78$ 中还应当含有6个氢原子,元素组成估计是 C_6H_6 。可能的结构是芳香分子的苯,它的分子离子应当有明显的高稳定性。〔苯〕

2.6 $m/z71\sim74$ 的谱图区域表明除氧外不可能有其他“ $A+2$ ”元素,否则 $[m/z74]/[m/z72]$ 要大于3%。根据 $[73]/[72]$ 值,从表2-2查出基峰 $m/z72$ 含有3个碳原子。对此 $m/z74/72$ 比值应当是0.04,而实际值却是0.5%。查常见的同位素表2-1可说明这一点。 C_3 只解释了分子量72中的36个质量单位。72与36的质量差以及 $m/z74/72$ 的比值均能用来说明存在2个氧原子的设想,其几率将是分子中1个 ^{18}O 原子几率的二倍。这样,按表2-2 $m/z74/72$ 比例应当是 $0.04\% + 2 \times 0.20\% = 0.44\%$,与实际值0.5%相符。分子组成式为 $C_3H_4O_2$ 。类似的计算表明 $m/z55$ 为 $C_3H_3O^+$ (失OH)。干扰峰的存在妨碍了这种算法在其他峰上的应用($m/z46/45$ 表明最大值有 C_7)。在解释谱图时,突出的 $m/z27$ 一定是 $C_2H_3^+$ (它的丰度太大以致不可能质量是54的双电荷离子)。 $C_3H_4O_2 - C_2H_3 = CO_2H$,可以(尽管不是必须)认为 $m/z45$ 是羧基。唯一的具有该组成的酸分子是 $CH_2=CHCOOH$ 。〔丙烯酸〕

2.7 读者应当注意到谱图中同位素比例的显著特点,即 $[M+1^+]/[M^+]$ 的比值低,碎片离子也有类似丰度比。按这些比值,碳、氧、硅、硫和氟元素全部都不在考虑之列。丰富的 $[M-19]^+$ 和 $[M-2 \times 19]^+$ 以及 $m/z19$ 峰,表明有氟。〔三氟化氮〕

2.8 根据 $m/z104/106$ 和 $85/87$ 二者的丰度比,“ $A+2$ ”元素氟的存在应当是明显的。 $m/z69/70$ 丰度比表明有1个碳原子,这与 $m/z85/86$ 和 $50/51$ 一致。这些离子每一个余下的质量应是由“A”元素提供的,看来只有氟元素是适宜的。〔氟代三氟甲烷〕

2.9 $[m/z134]/[m/z132]$ 比值(见表11-1)清楚地表明不会有硅、硫、氯或溴原子存在。 $[m/z133]/[m/z132]$ 值指示 C_9 (不过,相对误差范围若稍大一些, C_8 和 C_{10} 二者也应当考虑。),但这仅解释了 $m/z134$ 的0.7值中的0.44。 ^{18}O 很好地说明了这个差值。 $m/z132$

中余下的质量值应来自“A”元素，它说明有8个氢。 $(C_9H_8O, r + db = 6)$

表 11-1 未知物谱2.9数据

m/z	相对丰度	$O \leq 4$	C_9	O_1
130	1.0			
131	2.0			
132	100	100	100	100
133	9.9 ± 1.0		9.9	
134	0.7 ± 0.2	≤ 0.8	0.44	0.20

2.10 由 $m/z78$ 峰的丰度(见表11-2)立即看出不可能有“A + 2”元素存在。对“A + 1”元素来说，表2-2告诉我们这可能是 C_3 和 C_2N_3 。据第三章中讨论的理由， $m/z76$ 分子离子不会含有奇数氮原子，所以 C_3 是正确的。“A”元素的可能组合为 H_9P 。 $(C_3H_9P, r + db = 0)$

表 11-2 未知物谱2.10数据

m/z	相对丰度	归一化	C_1	C_2	N_3	(N_2)
73	26					
74	19					
75	41					
76	80	100	100	100	100	100
77	2.7 ± 0.27	3.4 ± 0.34	3.3	2.2	1.1	0.72
78	< 0.1	< 0.13	0.0	0.0		

2.11 如果 $m/z86$ 和 87 仅是 $m/z85$ 的同位素峰^⑥，那么一个硅原子的存在解释了它们的相对丰度。 $m/z84$ 离子的缺少实际上也证明了在 $m/z85$ 中无氢原子。“A”元素的合理组成是 F_3 。 $(SiF_3, r + db = 0)$

2.12 丰度最大的峰 $m/z182$ (见表11-4)不可能包含除氧以外的“A + 2”元素；“A + 1”元素所显示的丰度太大，以致对氧进行计算之前必须予以估算。 $[m/z183]/[m/z182]$ 值为15.1%，相当于

表 11-3 未知物谱2.11数据

m/z	相对丰度	归一化	Si,	$C_{<1}$ ①
84	0.0	0.0		
85	40	100	100	100
86	2.0 ± 0.2	5.0 ± 0.5	5.1	<1.1
87	1.3 ± 0.2	3.3 ± 0.5	3.4	
88	0.0 ± 0.2	0.0 ± 0.5		

① 注意在计算“A+1”元素前必须扣除“A+2”元素的所有同位素贡献(包括对A+1的贡献)。

$C_{13} \sim C_{15}$ (规定的误差范围10%意味着需考虑取13.6到16.6%范围内的值)。如果没有氧存在,那么 C_{13} 、 C_{14} 和 C_{15} 贡献于184的丰度值分别为0.9、1.1、和1.3。由实验得到的 $[m/z184]/[m/z182]$ 值可以是0.73到1.45,允许组成为 $C_{13}O_{0-2}$ 、 $C_{14}O_{0-1}$ 和 C_{15} 。不过, $C_{13}O_2$ (质量188)和 $C_{14}O$ (质量184)都是不可能的,且 $m/z182$ 含 C_{15} 是可能的,但 $C_{15}H_2$ 的分子式却不大可能($182 - 15 \times 12 = 2$)。下一步要确定“A”元素,剩下的可能性是 $C_{13}H_{26}$ 、 $C_{13}H_7F$ 、 $C_{13}H_{10}O$ 和 $C_{14}H_{14}$ 。为了进一步缩小范围,必须提高实验精度或从其他光谱获得组成信息。 $[C_{13}H_{26}$ 、 $C_{13}H_7F$ 、 $C_{13}H_{10}O$ 和 $C_{14}H_{14}]$

表 11-4 未知物谱2.12数据

m/z	相对丰度	归一化	C_{13}	C_{14}	C_{15}	O_1
179	2.2					
180	1.1					
181	7.4					
182	55	100	100	100	100	100
183	8.3 ± 0.83	15.1 ± 1.5	14.3	15.4	16.5	
184	0.6 ± 0.2	1.1 ± 0.36	0.94	1.1	1.3	0.2

2.13 失去 H_2 形成强峰是不寻常的;如果 $m/z172$ 是 $(M-2)^+$ 峰,缺少 $(M-3)^+$ 也将是不寻常的。你应当识别出,相差两个质量单位、丰度又近乎相同的两个峰可能来自Br(表11-5)。对于 $m/z173$:175,以及 $m/z172$:174这个判断是正确的。用 $m/z172$ 作A峰表明有

表 11-5 未知物谱2.13数据

m/z	相对丰度	归一化	Br ₁	C ₈	O ₁
171	0.1				
172	98	100	100	100	
173	6.7	6.9 ± 0.7		6.6	
174	100	102 ± 10	98	(102)	(102)
175	6.5	6.7 ± 0.7		6.6	
176	0.5	0.5 ± 0.2		(0.18)	(0.2)

Br₁和C₈。当然后者也能从 $[175^+]/[174^+]$ 中推导出来, 因为 $m/z174$ 峰的离子几乎全部具有 $^{12}\text{C}_8^{81}\text{Br}$ 组成。这也意味着 $[176^+]/[174^+]$ 比值能够指明除Br₁以外的其他“A + 2”元素, 所以至少应该存在一个氧。 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}, r + db = 4]$

2.14 为了从该峰组推导出元素组成, 首先应从丰度最大的峰着手。存在一个或数个“A + 2”元素是显而易见的。虽然 $[m/z132]/[m/z130]$ 比值0.98有力地提示Br₁的存在, 但却被更高的质量比值所否定。注意 $[129]/[131]/[133]/[135]$ 的系列比非常类似于 $[130]/[132]/[134]/[136]$ 的系列比, 且这些值与图2-B和表A-2中的Cl₃同位素簇离子完全相符。“A + 1”元素的数目由只含 ^{37}Cl 同位素的那些峰所指明; $[m/z137]/[m/z136]$ 比值 0.0 ± 0.2 表明碳数 ≤ 5 。(表示这些同位素贡献的棒图见2-7节) 质量差25应由“A + 1”和“A”元素提供 ($130 - 3 \times 35 = 25$), 考虑到价键的限制, 唯一可能的组合是C₂H这种指定也与缺少 $(M - 2)^+$ 峰一致。 $[\text{C}_2\text{HCl}_3, r + db = 1]$

3.1 C₂H₄⁺, $m/z28$; C₃H₇O⁺, $m/z59$; C₄H₉N⁺, $m/z71$; C₄H₈NO⁺, $m/z86$; C₇H₅ClBr⁺, $m/z203$; C₆H₄OS⁺, $m/z124$; C₂₉F₁₉⁺, $m/z1469$; H₃O⁺, $m/z19$ 和C₃H₉SiO⁺, $m/z89$ 。

3.2 C₁₀H₁₅O⁺是偶电子离子, 所以不可能是分子离子。

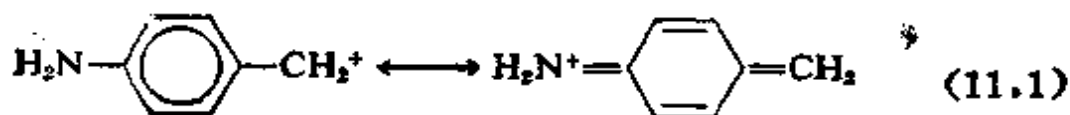
3.3 C₉H₁₂⁺是奇电子离子。其他离子分别代表失去H、H₂ (例如H + H₂)、CH₃、CH₃ + H₂和C₂H₅, 所有这些都可能失去。正丙基苯将呈现这一谱图。

3.4 m/z 96和98的大峰存在,使人对 m/z 100 为分子离子产生怀疑。不过,常见的同位素中没有一种与这种同位素簇离子类型相当。低质量离子为阐明这个问题提供了有用的线索。特别要注意 m/z 63/61的比值,*这是氯的信息标志。从 m/z 96形成 m/z 61失去35个质量单位,这是分子中第二个氯的线索。将 96/98/100 质量的同位素丰度与图2-B或表A-2核对,可以证实这一点。从 m/z 97/96计算 M^+ 的碳数,切勿忘记 $(M-1)^+$ 的同位素离子 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 把 m/z 95丰度的65%贡献于 97 峰: $(3.3\% - 0.65 \times 3.0\%)/67\% \times 1.1\% = 1.8$ 或约 C_2 。不过计算是多余的,因为分子式缺26个质量单位 ($M^+ - \text{Cl}_2 = 98 - 70$),最合理的是 C_2H_2 。若无标样,要区分 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 的可能异构体是困难的。〔反式-1,2-二氯乙烯〕

3.5 m/z 135~137的同位素簇离子表明有一个氯原子, m/z 135最多含有2个碳原子, $0.5/(1.1\% \times 24) = 2.0$ 。用类似的方法可以确定低质量离子: m/z 119, C_2Cl_0 ; m/z 85, C_1Cl_1 ; m/z 69, C_1Cl_0 ; m/z 31, C_1Cl_0 。缺少氢原子的迹象以及某几对含相同氯原子数目的离子之间相差19质量单位,暗示了氟为失去的元素。这样。组成式 CF^+ , CF_2^+ , CF_3^+ , CClF^+ , C_2F^+ , C_2F_2^+ 和 C_2ClF^+ 在质量上将相应于该图中那些主要峰。读者应当早就注意到 m/z 135和137峰缺少作为分子离子峰的若干必要条件。因为没有含多于2个碳原子或1个氯原子的离子的迹象,所以解释该谱图的最可能结构是 CClF_2CF_3 。〔氯代五氟乙烷〕

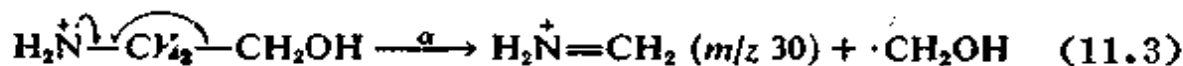
3.6 〔四氯化碳〕

4.1 第一个法则强调产物离子稳定性的重要性。高度稳定的对氨基甲苯离子 (11.1) 产生该谱图中最大丰度的峰。



4.2 氧或氮原子的自由基中心都能引发 α 断裂(11.2, 11.3)。氮原子的给电子能力优于氧,在氮上更容易发生离子化(表A-3), m/z 30离子比 m/z 31稳定。实际上 $[m/z$ 30] = 50% 总离子流,

而 $[m/z\ 31] = 2.5\%$ 。



4.3 把 $m/z\ 97$ 当作 A 峰, $m/z\ 98$ 当作 $(A+1)$ 同位素峰, 那么 $[m/z\ 98]/[m/z\ 97]$ 的比值显得太大, 因此应当首先考虑 $m/z\ 98$ 为 A 峰 (见表 11-6)。第一步先寻找“ $A+2$ ”元素, $[m/z\ 100]/[m/z\ 98] = 4.3$ 这个比值与 S_1 一致。如果 $m/z\ 98$ 是分子离子, $m/z\ 97$ 也一定含有硫; 在计算“ $A+1$ ”元素之前必须扣除 $m/z\ 97$ 的 ^{34}S 对 $m/z\ 99$ 的贡献。余下的丰度 $(13.6 - 0.8 - 7.9 = 4.9)$ 与 C_4 或者 C_5 一致。其中只有元素组成 C_5H_6S ($r+db=3$) 是合理的 ($C_4H_{10}S$

表 11-6 未知物谱 4.3 数据

m/z	相对丰度	归一化	S_1	(S_1)	C_5
97	100	179		(179)	
98	56	100	100	(1.4)	100
99	7.6	13.6 ± 1.4	0.8	(7.9)	5.5
100	2.4	4.3 ± 0.4	4.4		0.1

给出 $r+db = -4$)。其他峰的丰度很低, 这导致按同位素丰度测定它们的元素组成不可靠, 不过 $m/z\ 45$ 仍可合理地确认为 CHS 。

$m/z\ 98$ 通过了分子离子的所有检验, 这种离子应当具有相当稳定的形式。⁹ 失氢的特征反映了谱图中优势的反应机制, 这种丢失来自硫原子或 π 系统 ($r+db=3$) 上的或者它们二者的自由基中心。与此一致的可能结构是 2 或 3-甲基噻吩或者硫杂-2,5-环己二烯。
〔2-甲基噻吩〕

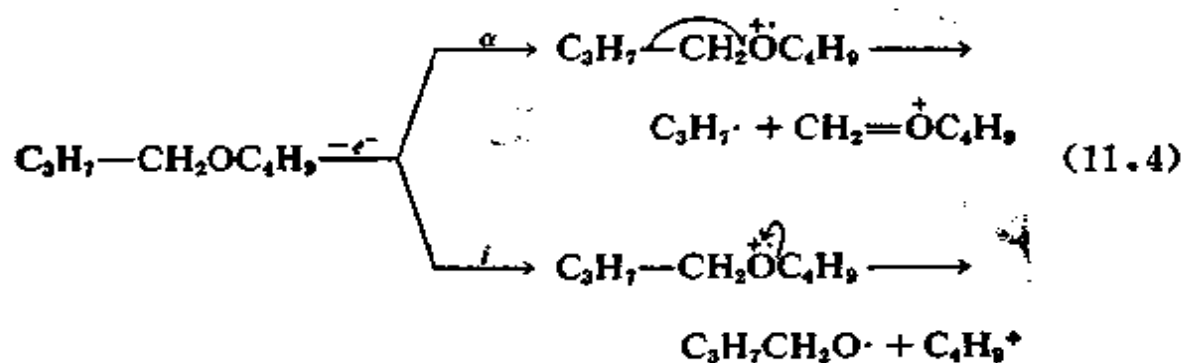
4.4 至 4.8 虽然这些化合物已知为 C_4 胺的异构体, 但在若干例子中如果采用 $m/z\ 74/73$ 比例计算 M^+ 的元素成分, 则得到过高的碳

数，这主要由于离子-分子反应产生了 $(M+1)^+$ (见 6-1 节)。当使用右边的纵坐标时，请注意：按总离子流百分数计算的各个基峰丰度有显著差异；在评价不同谱图中峰的相对重要性时它是有用的。(感谢 R. D. Grigsby 博士对此点的建议)

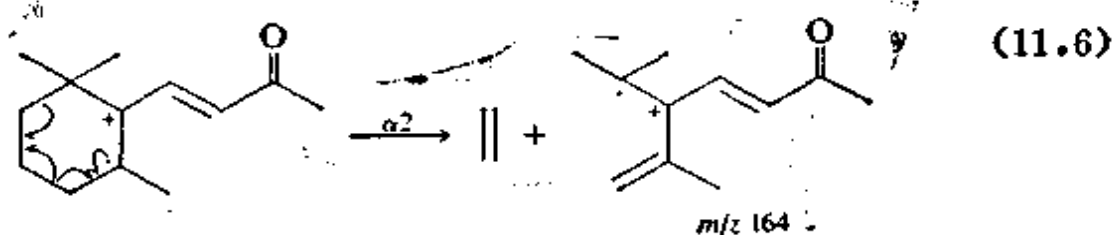
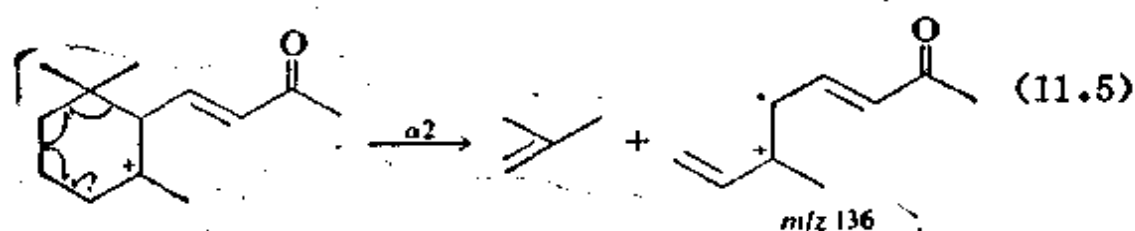
在解答本书中的例题时，要注意 α 甲基的丢失反应与失去其他 α 取代基的反应相竞争。 α 甲基失去的几率比 α 氢大，但比 α 乙基小。这有助于把未知物 4.8 确认为 $C_2H_5CH(CH_3)NH_2$ 。列出的五个 α -甲基胺中 (见课本)，只有 $(CH_3)_2CHNHCH_3$ 和 $CH_3CH_2N-(CH_3)_2$ 尚未鉴定；第一个有较大的 $(M-CH_3)^+/M^+$ 比值，所以是未知物 4.6。第二个按其谱图中的 m/z 44 可确定为未知物 4.7； m/z 44 是通过类似于 $C_2H_5NHC_2H_5$ 形成 m/z 30 的重排 (见 4-10 节) 从 $(M-1)^+$ 离子消除 C_2H_4 而构成的。

余下的异构体是 $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ 和 $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$ 。前两个能产生丰富的 m/z 30 离子，因而属未知物 4.4 和 4.5。这些谱图惊人地相似，反映了断裂时胺官能团

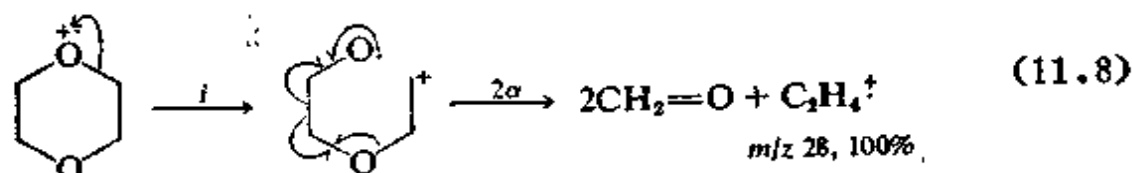
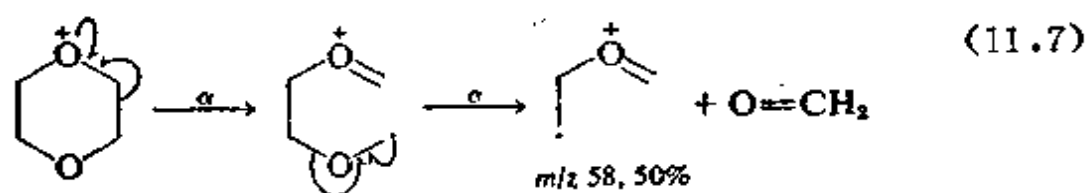
图中 $(M-43)^+$ 是该系列离子中最为丰富的, 这说明在一个或 2 个 α 碳原子上有 1 或 2 个丙基取代基。由于 $(M-CH_3)^+$ 和 $(M-C_2H_5)^+$ 分别是 $(M-C_3H_7)^+$ 的 3% 和 10%, 所以 α 碳原子上不大可能有甲基或乙基的存在。醚的其他常见的裂解反应, 即通过 C—O 键断裂产生烷基离子的反应有力地表明未知物为丁醚 (m/z 57)。当然 $C_8H_{18}O$ 一定是二丁醚, 组成式为 $C_3H_7CH_2OC_4H_9$ 。按照上面讨论的 $(M-CH_3)^+$ 和 $(M-C_2H_5)^+$ 丰度, $C_3H_7CH_2OCH(CH_3)-C_2H_5$ 的可能性较小。〔二异丁醚〕



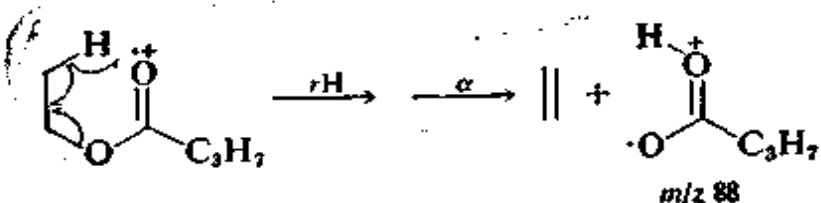
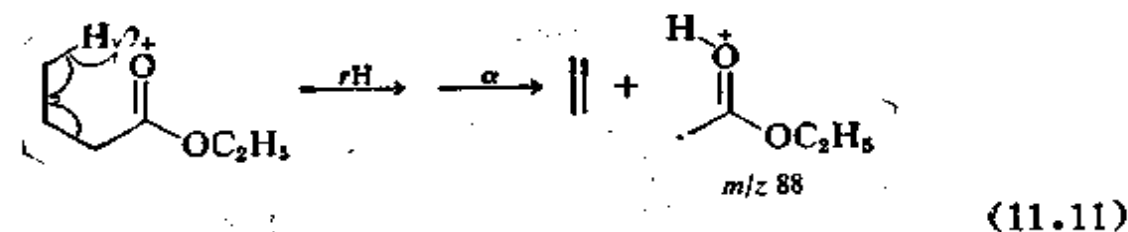
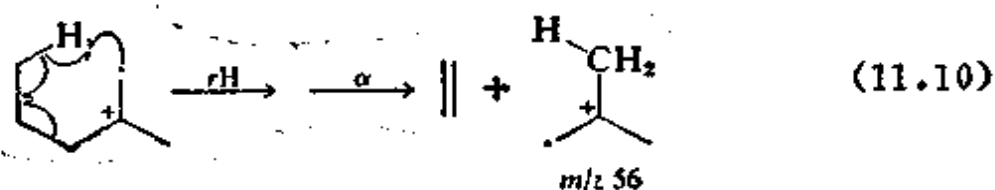
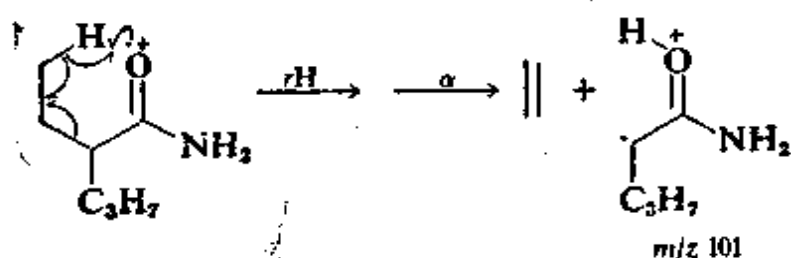
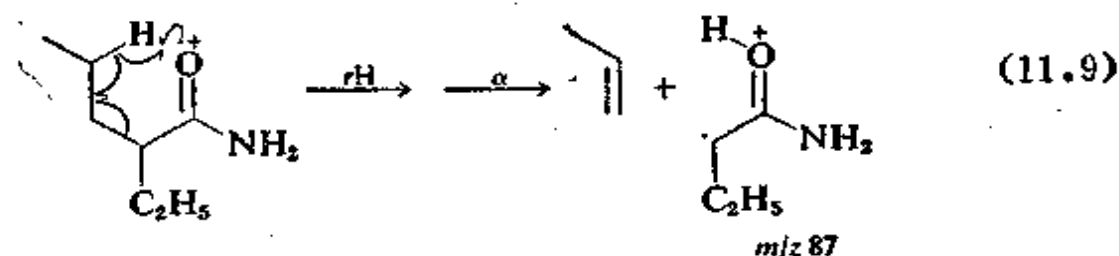
4.12, 4.13 下面列出这些异构体预期发生的逆 Diels-Alder 反应。第二个谱图中 m/z 164 低的丰度是由于失去 CH_3 的置换反应的竞争结果 (见反应 9.29)。〔4.12, α -紫罗酮; 4.13, β -紫罗酮〕

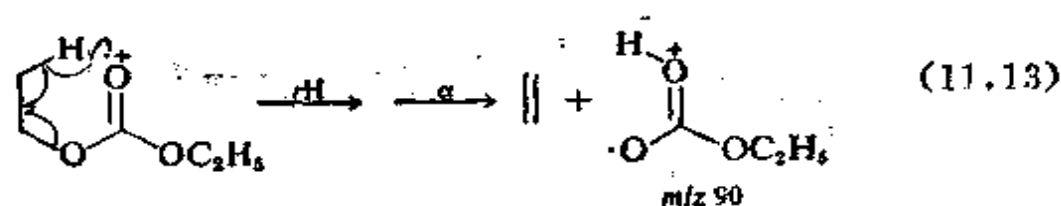
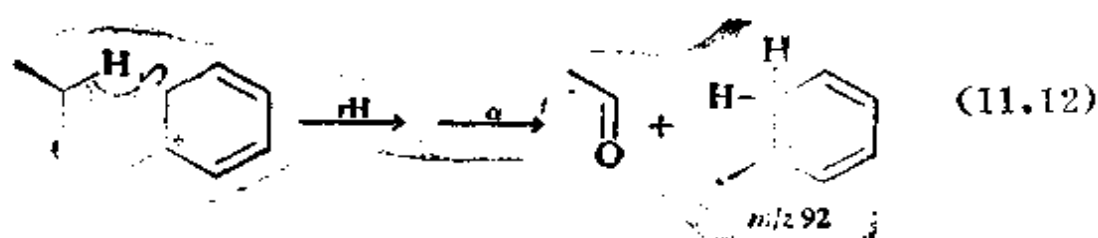


4.14 见反应11.7和11.8

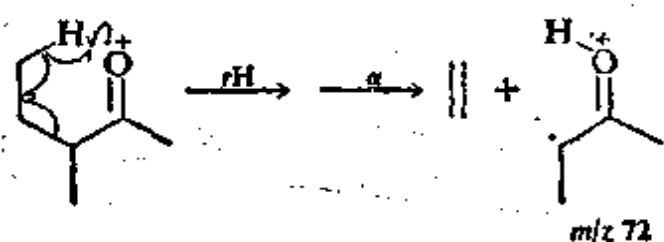
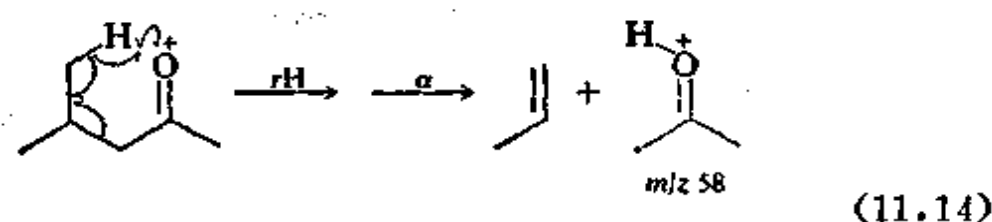


4.15 见反应11.9至11.13



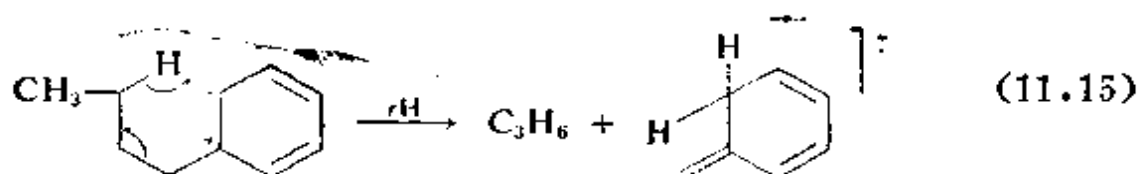


4.16, 4.17 见反应 11.14。〔4.16, 4-甲基-2-戊酮; 4.17, 3-甲基-2-戊酮〕



4.18 明显的分子离子 m/z 134 不含氧以外的“ $A > 2$ ”元素,但含有10个或11个碳原子,它与 $C_{10}H_{14}$ 一致。根据 $r + db = 4$, 预计有苯基。 C_7H_7 和 C_7H_8 (m/z 91 和 92) 及“芳香系列离子”(5-2节)的存在支持了这个判断。该分子是 $C_4H_9-C_6H_5$ 的异构体。读者应当把 m/z 92 C_7H_8 作为一个重要的奇电子离子标出,注意它是在基峰的高质量端(规则 iii, 3-4节)。重排形成 $C_7H_8^+$ 和 α 断裂构成 $C_7H_7^+$ 均表明 α 位置上无取代基(还可参照表 A-6 和 A-7),即 $C_6H_5-CH_2-C_3H_7$ 。低的 m/z 43/29 丰度比值指明烷基链无支链。〔正丁

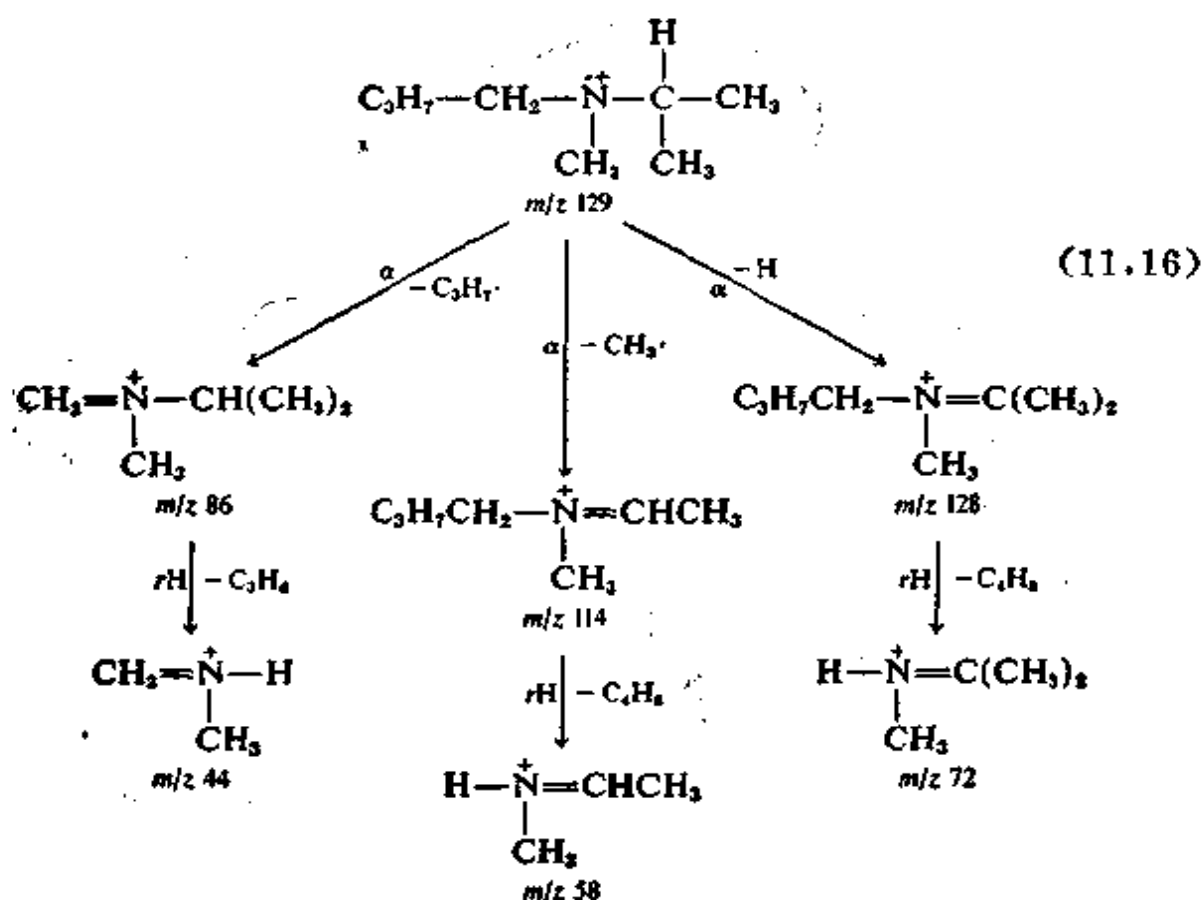
苯]



4.19 质量45、73和87的离子多半有2个，4个(?)和5个碳原子，每个含有1个氧原子。由于上述每个离子和 m/z 129离子的环加双键值为1/2，故它们是饱和的 EE^+ 离子。 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}^+$ 不可能为分子离子，它是偶电子离子。 m/z 112是奇电子离子。质量130可能是分子离子，但它的丰度落在来自 m/z 129重同位素贡献的预期实验误差范围内。离子系列 m/z 31、45、59、73、87暗示了(表A-6)醇或醚官能团是分子的主要特征基团。缺少 M^+ 表明(表A-4)它不是一个直链醚。合理的假设是 m/z 130为分子离子， m/z 112是醇失去 H_2O 形成的 $(\text{M}-18)^+$ 。由醚 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 失去 ROH 形成重要的 OE^+ 离子是很少见的。此外，从伯醇 RCH_2OH 失去 H_2O 是更容易，以致 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^+$ 离子的丰度通常是低的。丰富的 $(\text{M}-43)^+$ 和 $(\text{M}-57)^+$ 离子表明辛醇的结构为 $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$ 。缺少 $(\text{M}-15)^+$ 和 $(\text{M}-29)^+$ 离子说明不存在支链。另一线索是亚稳离子 m/z 96.5(见6-4节)。对于 m/z 130 $\rightarrow$ 112的跃迁预期亚稳峰出现在96.4；对于 m/z 129 $\rightarrow$ 112则在 m/z 97.0，但后者牵涉到失去17个质量单位，这是不大可能的。〔4-辛醇〕

4.20 α 断裂反应能造成3个不同基团的丢失(反应11.16)： $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 。这些反应将产生 m/z 86、114和128峰，按照最大烷基失去规则它们的丰度按预期的次序降低。这些离子每一个都能发生N—C键断裂，伴随氢重排失去烯烃(反应4.44)。有关化合物谱图的更详尽的讨论请参见图9-R和9-8节。

4.21 可以假定质量178为分子离子，约有12个碳原子。 m/z 105和123似乎含有7个碳原子。由于 m/z 123丰度大， m/z 122虽为奇电子离子，但不重要。不过应当注意质量56峰， $(\text{M}-122)^+$ 。



同芳香离子系列（见5-2节）一样，谱图中有一个直至 C_4 的弱烷基离子系列。 $(\text{M}-15)^+$ 、 $(\text{M}-29)^+$ 和 $(\text{M}-43)^+$ 为失去烷基的弱离子，主要离子是 $(\text{M}-55)^+$ 和 $(\text{M}-56)^+$ ，而不是 $(\text{M}-57)^+$ 。根据表A-5，常见失55的反应是从酯失 C_4H_8 （双氢重排），且失掉56的奇电子离子也支持这一点。表A-7指出了相应的结构为 $\text{C}_4\text{H}_8-\text{R}^+$ 。其他2个丰富的离子提供了最后的线索， m/z 77和105应当是苯基和苯甲酰基，暗示该化合物是苯甲酸丁酯。很可能不是仲或叔丁基；例如 $(\text{M}-15)^+$ 和 $(\text{M}-29)^+$ 的丰度就比 $(\text{M}-43)^+$ 低。
〔苯甲酸丁酯〕

5.1 可能的分子离子 m/z 128的组成多半是 C_{10}H_8 ，但是根据同位素丰度不能排除 C_9 组成式。分子离子具有很高的稳定性，几乎没有重要碎片离子，这种情况很类似于芳香系列（表A-6）。大的 M^+ 是芳香族化合物的特征。组成式 C_{10}H_8 要求环加双键值为7（ $10-8/2+1$ ）。此外，为要区别若干可能的异构体，参考谱图是必需的。

〔紫〕

5.2 质量86的元素组成象是 $C_4H_6O_2$ (用同位素丰度核对, 它比 $C_5H_{10}O$ 好)。对 m/z 43来说 $C_2H_3O^+$ 组成式显然是可取的。质量15应是 CH_3^+ 。谱图的概貌 (质量45和15占优势) 暗示了 C_2H_3O 和 CH_3 基团容易失去。如果 CH_3 是 C_2H_3O 的一部分, 剩下就是 CO 。缺少其他峰使人联想到对称结构, $CH_3CO-COCH_3$ 。大多数组成式为 $C_4H_6O_2$ 的其他化合物将给出另一些碎片峰。 $(M-CH_3)^+$ 比 CH_3 要小, 这是由于在伴随的碎片 $-COCOCH_3$ 上有电负性基团。当 CH_3-CO 键断裂时, 电荷先留在 CH_3 基团上。〔2,3-丁二酮〕

5.3 注意181到184的丰度与未知物谱2.12相同。满足这些数据的4个可能的元素组成式中只有 $C_{13}H_{10}O$ 与分子离子的特性相符, 它能产生 m/z 105碎片 $C_7H_5O^+$ 和 m/z 77碎片 $C_6H_5^+$ 。丰富的 m/z 182离子说明这是一个稳定的分子离子, 并与环加双键值9一致。注意未知物谱5.1和5.3之间有明显的相似之处, 39、51、63和77峰暗示了分子的芳香特征。由于谱图简单, 分子通常应当是稳定的, 具有一根或数根高度不稳定的键。若把主要碎片, $C_6H_5^+$ 和 $C_7H_5O^+$ 组合起来, 则得到假设的分子式, 而其差值是 CO , 所以这些子结构是 C_6H_5- 和 C_6H_5-CO- 。〔二苯甲酮〕

5.4, 5.5, 5.6 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子系列很明显, 根据它的分布应考虑正链烷 $C_{16}H_{34}$ 是产生谱图5.4的化合物 (把该谱图与图3-B与5-B相比较)。未知物谱5.5和5.6的若干突出的 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子与 $C_nH_{2n}^+$ 离子成对地呈现。支链为R烷基的化合物失去 $R+H$, 也属常见的分解反应。未知物谱5.5中 m/z 211、168~169、140~141 (弱) 和84~85等峰表明链的支化相应于 C_1-C_{15} 、 C_4-C_{12} 、 C_6-C_{10} 和 $C_{10}-C_6$ 。组成 $n-C_4H_9-CH(CH_3)-$ 能解释这些数据。实际上化合物是 $CH_3(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_9CH_3$, 可是 $CH_3(CH_2)_3-CH(CH_3)(CH_2)_4CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 也应有类似突出的烷基离子。未知物谱5.6中 m/z 182~183、140~141及85离子比 $n-C_{16}H_{34}$ 谱图中相应离子丰富, 这表明支链相应于 C_3-C_{13} 、 C_6-C_{10} 和 $C_{10}-C_6$ 。符合这些数据的最初假设为 $C_3H_7-CH(C_2H_5)-$ 基团,

但因 $(M - C_2H_5)^+$ 的丰度低, 因而又不大可能。这种否定的信息 (没有显著地丢失 C_1 , C_2 , C_4 或 C_5) 是非常有价值的。 $CH_3-(CH_2)_5CH(n-C_3H_7)(CH_2)_5CH_3$ 能够符合以上数据。〔正十六烷, 5-甲基十五烷和7-正丙基十三烷〕

5.7 离子系列的信息极有利于解答该未知物谱。因为没有氧存在, m/z 15、29、43、57和71峰表明为 $C_nH_{2n+1}^+$ 系列, $n=1\sim5$ 。 m/z 105、92和91的同位素丰度分别指明它们是 $C_8H_9^+$ 、 $C_7H_8^+$ 和 $C_6H_7^+$ 。该系列和烷基离子系列的存在 (表A-6) 说明离子系列77、91、105、119、133、147和161代表 $C_6H_5(CH_2)_n$, $n=0\sim6$ 。与未知物谱4.18类似的谱图表明重要的 OE^+ 离子可能是 γ -氢重排至苄基位产生的, 因而化合物是 $C_6H_5-CH_2-C_7H_{15}$ 。实际上烷基链是非支化, 这与 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子系列的丰度关系一致。在 $C_6H_5(CH_2)_n^+$ 系列中第二个最大值 m/z 133并不是链支化的结果; 相隔 $(CH_2)_4$ 的局部最大峰可在官能团取代的正链中找到, 例如脂肪酸 (图8-I)。〔正辛基苯〕

5.8, 5.9 在两张谱图的上面一张中重要的 OE^+ 系列 $C_nH_{2n}^+$ 暗示 (表5-1, A-7) 未知物是 C_nH_{2n} 或 $C_nH_{2n+1}Y$ 分子。注意在图3-E、3-H、3-N和3-U中的这些系列。唯一真正的差别是未知物谱5.8中存在“+4指数”系列, 即包括 m/z 31、45、59、73和87离子的系列, 它是饱和醇或醚的征兆。〔5.8, 正十六醇; 5.9, 1-十六烯〕

5.10 m/z 129是分子离子的合理候选者; 它意味着分子含有奇数氮原子。丰富的偶数质量离子, 如102、98和78, 是偶电子离子。假设的分子离子具有高的丰度, 与芳香类型的离子系列一致。由于某些异构体也可能有 C_9H_7N 分子式 (环加双键值为7), 与参考谱图对比, 可作出肯定的鉴定。〔异喹啉〕

5.11 许多征兆表明该化合物与前面那一个完全不同。质量76、69、50、31和26的最大碳原子数分别为2、1、1、1和1。质量95或者不是分子离子, 或者另有一个奇数氮原子。同样, 突出的 m/z 76、50和26离子或者是奇电子碎片离子, 或者含有奇数氮原

子。没有氢原子存在（没有一组相差单位质量的系列峰，如66、67、68、69）。在质量31、50和69的离子系列中，有经验者会发现有价值的线索（见表A-6）。甚至氢的缺少也会使得12、14和19低质量峰成为寻找组成原子的线索。分子离子为 m/z 95的假设与质量19和 $M-19$ ，26和 $M-26$ 一致。所以未知物应为 $F-CF_2-CN$ 。
〔三氟乙腈〕

5.12 你对 m/z 119-121双峰的怀疑能够为质量105~107、91~93和77~79所证实；这是氯代烷基离子系列。同位素丰度指明 C_nH_{2n+1} 离子系列是谱图的另一个重要特点，它与 m/z 148作分子离子的 $C_8H_{17}Cl$ 元素组成一致。相当于 $(M-C_2H_5)^+$ 和 $(M-CH_2Cl)^+$ 的峰暗示子结构是 $C_2H_5-C-CH_2Cl$ ，合理的分子应为 $(C_2H_5)_3C-CH_2Cl$ 。然而，由于不可能从该结构形成 $C_4H_9^+$ 基峰，建议取另一个结构，即 $C_4H_9-(C_2H_5)CHCH_2Cl$ 。如果把电荷迁移和电荷保留所形成的产物考虑在内，最大烷基 C_4H_9 丢失的峰实际大于 C_2H_5 ： $[(M-C_4H_9)^+] + [C_4H_9^+] > [(M-C_2H_5)^+] + [C_2H_5^+]$ 。如果采用下述的电离能（ I ，表A-3），Stevenson规则与观察到的丰度相符： $I(n-C_4H_9\cdot) = 8.0\text{eV}$ ， $I(\cdot CH(C_2H_5)CH_2Cl) = 8.2\text{eV}$ ； $I(C_2H_5\cdot) = 8.4\text{eV}$ ， $I(\cdot CH(C_4H_9)CH_2Cl) = 8.2\text{eV}$ （见8-6节）。
〔3-(氯甲基)庚烷〕

5.13 你应该能辨认以下离子： m/z 156， M^+ ， C_8H_9OCl ； m/z 107， $C_7H_7O^+$ ，和 m/z 94， $C_6H_5O^+$ ， OE^+ 。芳香离子系列表明苯环的存在（高丰度的 m/z 77相当可靠地说明它是单取代的）。 $C_6H_5O^+$ 峰说明氧是接在苯环上的。 $(M-CH_2Cl)^+$ 比 $(M-Cl)^+$ 大得多的事实，说明了 CH_2Cl 基团的不稳定性， C_6H_5O 基团的 α 断裂正好解释这一点。由氢重排伴随失去 C_2H_3Cl 而产生的强峰对该化合物来说是预料之中的，由此解释了基峰 m/z 194 OE^+ 离子。〔2-氯乙基苯基醚〕

5.14 质量146~148峰应被认为是同位素簇离子。按表2-1最可能的元素是硅和硫。一个硫原子可以较好地符合质量148/146比值，这样在 m/z 147上留下的余数（包括扣除来自 m/z 145的 ^{34}S 贡

献)表明有 8 或 9 个碳原子(对 Si_1 来说近似于 C_5)。硫(或硅)也存在于 m/z 89 离子中,但它们不会出现在质量 112、98 或 84 离子中。若假定 m/z 146 是分子离子且不含氮原子,则明显地有丰富的奇电子离子系列:质量 42、56、70、84、98 和 112。表 A-7 指出它们为烯烃系列;丰富的 $(M-34)^+$ 和 $(M-62)^+$ 表明未知物为硫醇。这个结论为烷基离子系列和 m/z 47、61、75、89、103 离子系列所支持。质量 89 是最丰富的离子,相应为正烷基硫醇所形成的环状离子(反应式 4.42)。为了有力地证明这一结论,可以把这个谱图与正十二硫醇和正十二醇的谱图,图 3-U 和 3-H 进行比较。〔正辛硫醇〕

6.1 与下列亚稳峰相当的分解过程为: m/z 8.0, $45 \rightarrow 19$; m/z 16.2, $59 \rightarrow 31$ 或 $45 \rightarrow 27$; m/z 18.7 (平顶型), $45 \rightarrow 29$; m/z 24.1, $28 \rightarrow 26$; m/z 28.5, $59 \rightarrow 41$; m/z 37.1, $41 \rightarrow 39$; m/z 39.1, $43 \rightarrow 41$; m/z 40.1, $44 \rightarrow 42$; m/z 42.1, $44 \rightarrow 43$ 。

6.2 那些大峰的同位素丰度表明元素组成为 CH_4N 、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}$ 。这与饱和胺离子系列及分子组成 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ 一致。最大峰和第二大峰分别相当于失去 C_2H_5 和 CH_3 。在氮原子的 α 碳上应当存在乙基和甲基,但没有更大的烷基。然而有许多 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ 胺异构体符合上述特征。

3 个扩散峰相应为 $58^+ \rightarrow 30^+$ 、 $100^+ \rightarrow 58^+$ 和 $86^+ \rightarrow 58^+$ 的亚稳分解。由这类偶电子离子失去 C_nH_{2n} 的最常见途径是涉及 C—N 键断裂的电荷中心引发的重排反应(见反应 4.44)。这样, $(M - \text{CH}_3)^+ \rightarrow (M - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6)^+$ 反应指示 $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} - \text{C}_3\text{H}_7$ 结构,而 $(M - \text{C}_2\text{H}_5)^+ \rightarrow (M - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_4)^+$ 的途径表明存在 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5$ 。唯一含有上述两种子结构的 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ 异构体是 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。〔二乙基正丙基胺〕

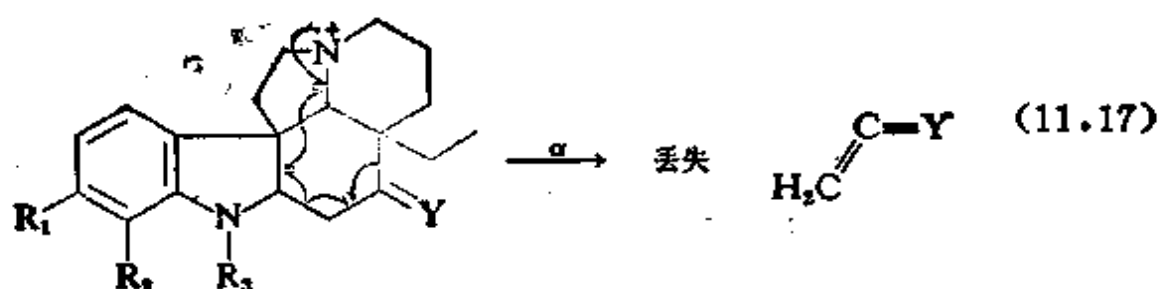
6.3 (A) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$, $\text{Y} = \text{H}_2$;

(B) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{H}_2$;

(C) $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{O}$;

见 Biemann 1962, p. 309。

A, B 中的 $(M - 28)^+$ 峰, 和 C 中的 $(M - 42)^+$ 峰能用反应 11.17 解



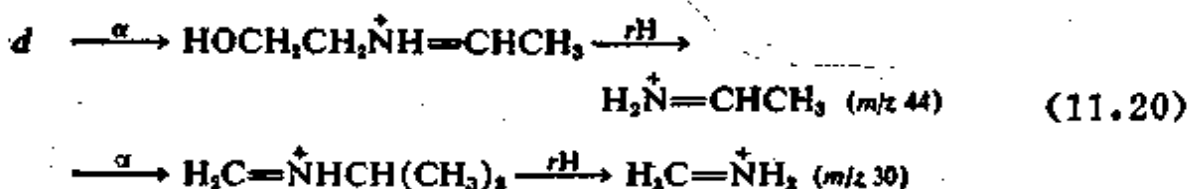
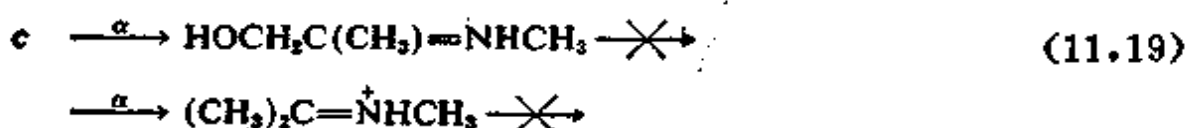
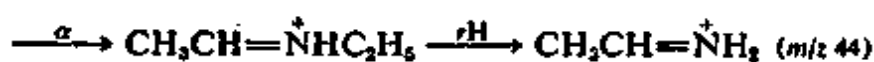
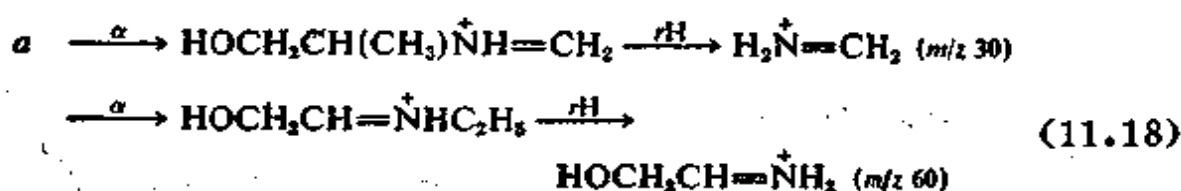
释。

8.1 比较丰富的 $(M-2)^+$ 离子在质谱中是不常见的，所以 164/166 应按可能的同位素簇离子验算。许多这样的离子对都表明有 1 个溴原子。 m/z 15、29、43、57、71 和 85 的离子系列指示 C_6 烷基，或者 C_5 羰基。含溴离子系列 m/z 79-81、93-95、107-109、121-123 和 135-137 对于存在烷基链和指认 m/z 164-166 离子为 $C_6H_{13}Br$ 分子式是一个有力的支持。失去小的乙基并不比同一碳原子上丢失 $C_6H_{13}Br$ 更有利；按照合理的解释，丰富的 m/z 135-137 离子应是通过置换反应 4.42 产生的。〔1-溴己烷〕

8.2 m/z 180 离子与压力有关，很可能是 $(M+1)^+$ 离子，估计为 C_{11} ； M^+ (m/z 179) 含有奇数氮原子。 m/z 120 和 88 峰的最大碳原子数分别为 8 和 3。低质量峰表明未知物有芳香族、饱和胺 (m/z 30) 和含氧 (m/z 31, 45) 官能团。 $-CO-OCH_3$ 甲酯可能是产生 $(M-31)^+$ 、 $(M-32)^+$ 和 $(M-59)^+$ 峰的原因 (表 A-5)。谱图中两个最大峰， m/z 88 和 91 是由同一根键断裂产生的 ($88+91=179$)； m/z 91 可能是 $C_6H_5CH_2^+$ 。电荷较多地保留在 m/z 88 暗示它被胺基部分所稳定，看来 $-CH(=NH_2^+)COOCH_3$ 是唯一可能含羧甲基官能团的基团；这也与高丰度的 m/z 120 峰一致。 m/z 131 峰很可能是通过同时失去 CH_3O 和 NH_3 产生的。〔苯丙氨酸甲酯〕

8.3 根据 m/z 88 的 C_6 组成， m/z 103 离子应当为 C_7 。丰富的 m/z 30、44、58、72 离子系列是饱和胺的征兆。这样 m/z 103 组成应当是 $C_7H_{13}NO$ ，并且通过了 M^+ 的检验。由胺引发的 α 断裂应当是优势的反应；假定有羟基存在， $(M-CH_3)^+$ 和 $(M-CH_3O)^+$

峰则分别表示 $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ 和 $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ 部分。可能的分子是 (a) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHC}_2\text{H}_5$, (b) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (c) $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_3$, (d) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ 和 (e) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 。从上述任何一个结构式看除了 $(\text{M}-\text{H})^+$ 外不再可能有其他的 α 丢失。基峰 $m/z 30$ 应该是 α 断裂物 ($m/z 88$ 或 72) 之一, 经氢重排 (反应 4.44) 进一步分解产生的。对于具有叔胺结构的 b 和 e 这个反应是不可能的。其他胺的反应顺序如下:

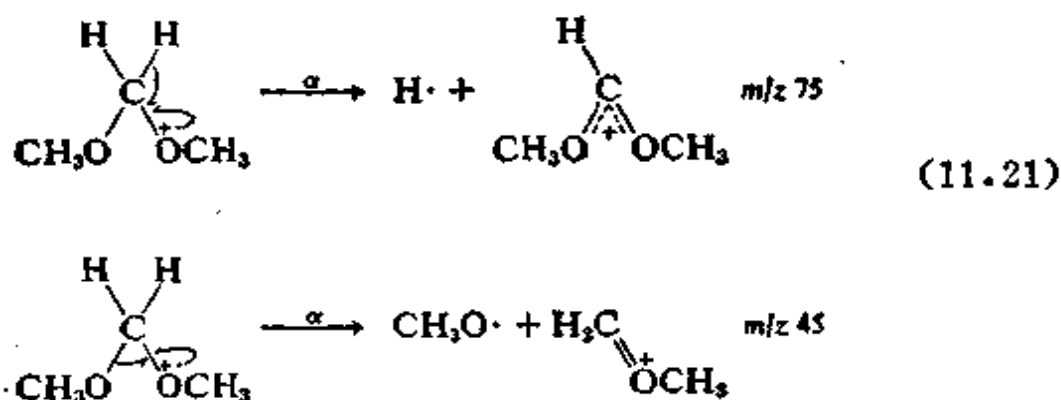


因此, c 应给出弱的 $m/z 30$ 和 44 峰。a 的 $m/z 88$ 离子主要是由支化度较高的 α 碳上失去 CH_3 而产生的, 所以应存在一个显著的 $m/z 60$ 离子。从结构 d 能正确地预测到丰富的 $m/z 30$ 和 44 峰。注意显著的 $m/z 70$ 离子是与稳定结构 $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{N}}\text{H}=\text{CHCH}_3$ 一致的。〔N-(2-羟乙基)-N-异丙胺〕

8.4 你是否已确定 $m/z 75$ 的组成为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 和 $m/z 45$ 为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$? 如果没有, 那么假设这些数据已由高分辨质谱提供, 再解释一遍该未知物谱。

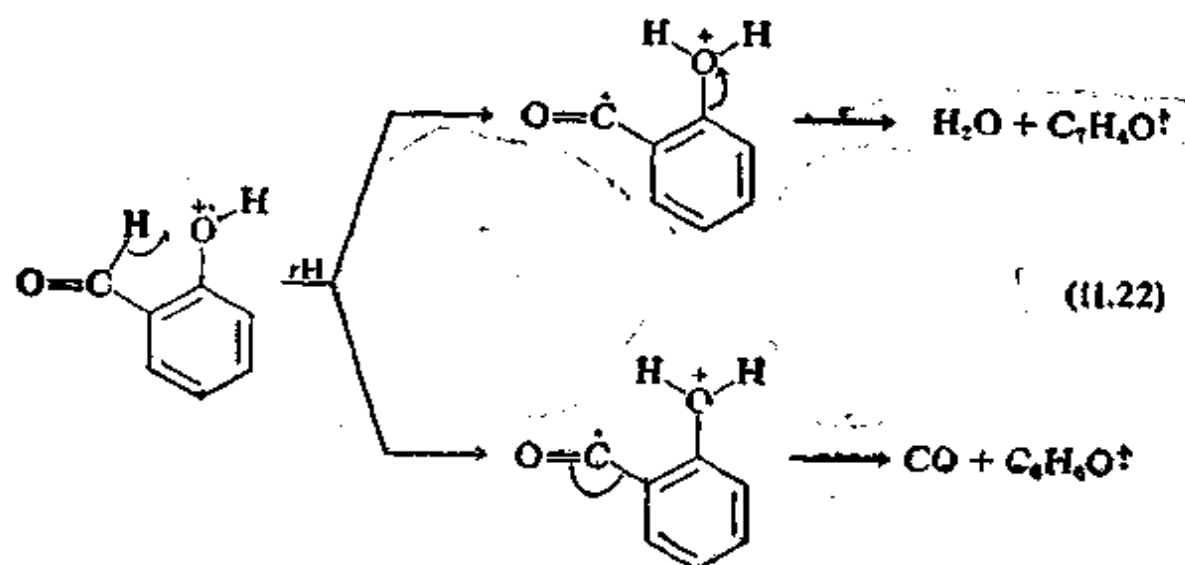
由于缺少分子离子并且同质量的各种元素组成式适用于每个主要离子，该谱图的解析是不容易的。但还是有许多学生能在相当短的时间内得出正确的结构，主要因为数据相当好地符合这个结构。没有参考谱图而要含糊地排除许多其他可能的结构是困难的。不过，这样一种“最佳猜测”往往是可贵的。

对分子量如此低的化合物，缺少 M^+ 表明存在一个饱和结构(表 A-4)；对丰富的 m/z 31、45 和 75 离子来说 CH_3O^+ 、 $C_2H_5O^+$ 、 $C_3H_7O^+$ 是最合适的假定。这样， m/z 75 一定含有两个官能团，缺少 $(M-18)^+$ 奇电子离子说明这两个官能团中没有一个羟基。丰富的 CH_3^+ 暗示存在 1 个 CH_3O ，除非 CH_3 是接在吸电子基团上，否则按相对离子稳定性的预测， CH_3^+ 的丰度是低的。 CH_3O 基团很可能是接在 $-CH_2-$ 上，因为它不可能是 $CH_3OCH(CH_3)-$ 或者 $CH_3OC(CH_3)_2-$ 基团的组成部分。要是这些基团存在， m/z 59 或 73 离子的丰度应比观察值大。谱图中丰富的离子很少，说明存在一个简单的分子结构，因此 m/z 75 离子中的两个含氧官能团之一很可能与 m/z 45 离子中的那一个官能团相同。如果不存在羟基， m/z 75 离子最合理的结构是 $(CH_3O)_2CH-$ ，并且该分子是 $CH_3OCH_2OCH_3$ 。应当再次强调这不是一种用质谱法作严格证明的方法，而是一种假设可能结构，然后用参考谱图或者其他的技术对假设的结构进行核对的方法。〔甲醛缩二甲醇〕



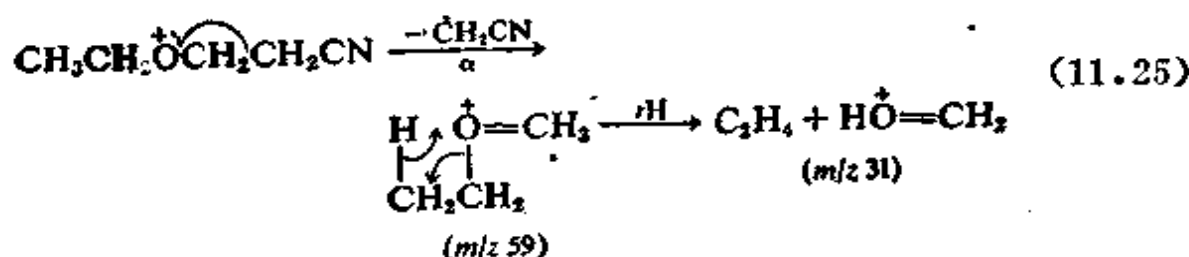
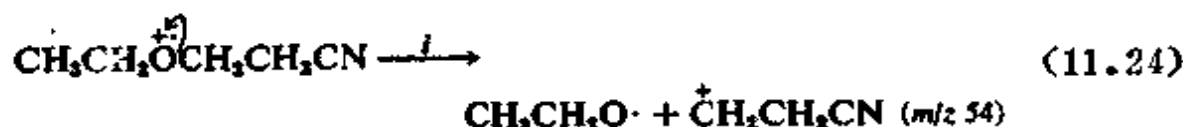
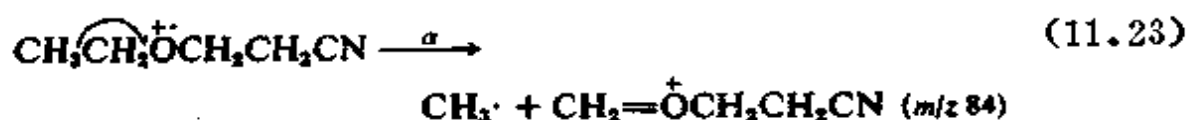
8.5 质量122离子看来有 7 个碳原子和 2 个氧原子，所以它可能为 $C_7H_6O_2$ ，环加双键值等于 5。 m/z 104 很可能有 7 个碳原子，还

应当注意到它与 m/z 94和76都为奇电子离子。 m/z 122看来是分子离子的第一候选者；它的丰度表明分子的稳定性很高。在低质量区域突出的离子系列说明它是芳香烃类；环加双键值5相应为苯环加上另1个环或者双键。明显的 $(M-1)^+$ 峰表示存在着不稳定的氢原子， $(M-18)^+$ 表示容易失去 H_2O （表A-5指出它来自羟基）。 $(M-18)^+$ 和 $(M-29)^+$ 离子很可能是 $C_6H_5O^+$ 和 $C_6H_5O^+$ ，它们分别由失去CO和COH形成，因为失去 C_2H_4 和 C_2H_5 会产生不常见的不饱和结构。 $(M-29)^+$ 表示存在CHO—基团，这就解释了按上述环加双键计算值所预料的那个额外双键。根据存在不稳定的氢、苯基、—OH和—CHO，明显的结构假设是 $HO-C_6H_4-CHO$ ，这与 m/z 76 $C_6H_5^+$ 一致。奇电子离子 m/z 104表明这是一个邻位异构体； $(M-CO)^+$ 峰在酚类的谱图中也常能找到。〔水杨醛〕

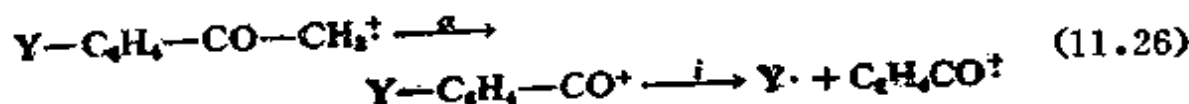


8.6 若把 m/z 98当作分子离子，则 m/z 99/98比例太大了； m/z 84使 m/z 99成为非常可能的候选者。这说明分子具有奇数氮原子，并且这一假定与指认 m/z 54为 C_3H_4N (EE^+ , $r+db=2$)是一致的。因为 m/z 59含氧 (EE^+ , $r+db=0$)， m/z 84离子最合理的组成为 C_4H_6NO (EE^+ , $r+db=2$) 这样 M^+ 应为 C_5H_9-NO 。重要的 m/z 为31、45和59的离子使人联想到醇或醚官能团（表A-6）。表A-6提供 m/z 54为 $-C_2H_4CN$ ，而且腈基的存在也解释了不寻常的 $(M-1)^+$

和 $(M-27)^+$ 离子。根据 $(M-15)^+ \gg (M-29)^+$, $m/z 59$ 离子最可能是 $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-$ 。这些离子之中唯一与基峰 $m/z 31$ 不矛盾的是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-$ 。(β -氰基乙醚)



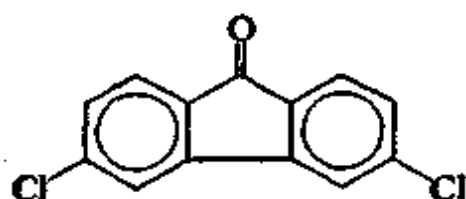
8.7 $m/z 150$ 离子看来有 C_7 和 O_3 的组成; 这与 $m/z 165$ 的 C_8 和 O_3 的组成一致。质量104峰最多有七个碳原子。 $m/z 43$ 离子的同位素比例指明它的组成是 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 。没有一项检验能排除 $m/z 165$ 为分子离子, 所以未知物一定含有奇数氮原子。质量104和76峰可能是重要的奇电子离子。看来分子是比较稳定的。因为谱图中出现了少数几个丰富的碎片离子, 低的芳香系列暗示有电负性取代基。丰富的 $(M-15)^+$ 表明易失去 CH_3 , 且 $m/z 43$ 和 $(M-\text{CH}_3)^+$ 使乙酰基 $-\text{COCH}_3$ 成为这种丢失的可能来源。如果乙酰基接在苯基上, 那



么反应 11.26 解释了丰富的 $m/z 104$ 离子。偶电子离子产生丰富的奇电子离子的分解反应是很少见的, 它要求 Y 有强的吸电子性。 $m/z 76$ 提供了补充证明, 通常它是由二取代芳香化合物 (表 A-7) 形成。如是这样, 第二个官能团含有 $165 - (76 + 43) = 46$ 质量单位, 而且很可能是 NO_2 , 即 $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3 (m/z 150) - \text{C}_7\text{H}_4\text{O} (m/z 104)$ 。失去

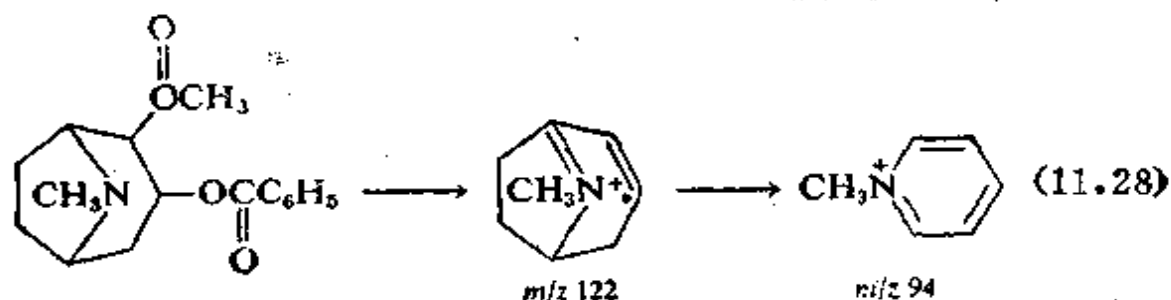
NO_2 是硝基芳香物的典型反应(表A-5); $m/z120$ 离子可能是 $(\text{M} - \text{CH}_3 - \text{NO})^+$, $m/z92$ 离子可能是 $(\text{M} - \text{CH}_3\text{CO} - \text{NO})^+$ 。〔对硝基苯乙酮〕

8.8 根据同位素丰度 $m/z284$ 峰的分子组成可能是 $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{OCl}_2$ 。这相当于氧原子代替DDE中的 CH_2Cl_2 部分, 环加双键值由9增加到10, $m/z248$ 峰通过了分子离子的检验。不存在含氯原子2个以上的其他峰。丰富的 220OE^+ 离子为氧的存在提供了有力的补充证明; 这意味着失去 CO , 因为从高芳香性分子中失去 C_2H_4 是不大可能的。注意 $m/z150\text{OE}^+$ 离子的可能元素组成为 C_{12}H_4 ; 它不包括氯或氧, 所以它一定是 $(\text{M} - \text{Cl}_2 - \text{CO})^+$ 。这也证明 $m/z220\text{OE}^+$ 离子是 $(\text{M} - \text{CO})^+$, 而不是 $(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4)^+$ 。失去 CO 的大峰暗示了酚或者桥环羰基; 后者符合化学上的合理性。〔3,6-二氯芴酮〕



(11.27)

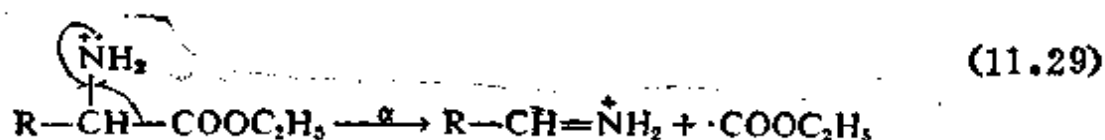
8.9 $m/z303$ 峰在质量和同位素丰度上与Cocaine的 M^+ 相当, 而且该峰的相对丰度与环分子的稳定性相符。有芳香离子系列, 突出的(68)、82和96离子与二环烷胺的 EE^+ 系列(表A-6)和/或环烷基 OE^+ 系列(表A-7)一致; 这个结论又为丰富的 $m/z42$ 、55、83、97离子所支持。 $(\text{M} - 31)^+$ 、 $(\text{M} - 105)^+$ 和 $(\text{M} - 121)^+$ 处的高质量强峰分别是甲酯、苯甲酰、和苯甲酰基存在的有力证明。而提供元素组成的高分辨信息使所有这些证明更为可靠; 例如 $m/z122$ 大峰



也可能是失去苯甲酸基团和乙酸而形成的稳定 EE^+ 离子, $C_8H_{12}N^+$ 。 $m/z94$ 相当于该离子失去 C_2H_4 (反应4.31)。〔柯卡因〕

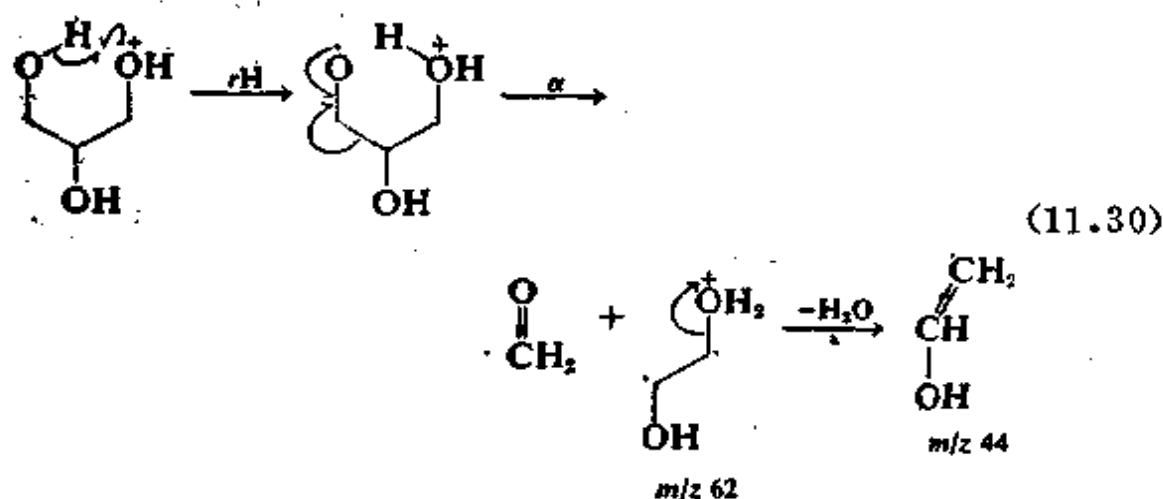
8.10 若未知物是氨基酸乙酯, 则至少存在2个氧原子和1个氮原子。 $m/z177/179$ 比例说明它们是同位素簇离子, 且对 $m/z177$ 来说其丰度与1个硫原子和近8个碳原子的计算值一致。峰 $m/z148$ 、131、104和61很可能含有1个硫原子。为计算元素组成, $177 - 32(S_1) - 32(O_2) - 14(N) = 99$, 该质量的组成是 C_8H_3 (对乙酯来说不可能有这样的组成式), 或者更可能是 C_7H_{15} 。没有一项试验能排除 $m/z177(C_7H_{15}NO_2S)$ 为分子离子。由于存在氮原子, 其他奇电子离子难以识别。

众多的官能团存在使低质量离子系列的意义更难以评价。在烷基胺离子系列中看来 $m/z30$ 是唯一有重要性的离子; 这一事实加上明显的 $(M-17)^+$, 表明有游离的胺基。表A-6的含硫离子系列中烷基硫醇或硫化物的 $m/z47$ 、61、75的系列提供了分子中硫原子的结构信息。 $(M-15)^+$ 、 $(M-29)^+$ 和 $(M-46)^+$ 估计为乙酯的峰。根据表A-5, $(M-48)^+$ 离子可能来自甲硫基, 这就支持了 $m/z61$ 基峰的结构为 CH_3SCH_2 的指定, 从而证实了 $m/z116$ 是由分子离子失去该基团而形成的。 $(M-73)^+$ 预期为 $R-COOC_2H_5$, 这是考虑到 R^+ 是稳定的, 例如发生在 α -氨基酸的情况下(表A-5)。稳定的 R^+ 也说明为何缺少预期的 $(M-C_2H_4)^+$ 和 $(M-C_2H_3)^+$ 峰。 $R-CH(NH_2)COOC_2H_5$ 中的 R 必须有 $177 - 102 = 75$ 质量单位, 它一定包括 CH_3SCH_2- , 因此分子结构为 $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)-COOC_2H_5$ 。 $m/z56$ 离子的形成可用反应式8.60加以合理解释。〔蛋氨酸乙酯〕



8.11 元素组成的最大值无特殊意义。 $m/z75$ 峰不可能是 M^+ ; 否则 $m/z61$ 将是 $(M-14)^+$ 。缺少偶数质量峰表明真正的 M^+ 是偶数质量。31、45、(59、73)离子系列表明未知物有饱和含氧官能团;

第二个系列是 $m/z75$, $m/z61$ (组成应为 $C_2H_5O^+$; 在无分子-离子反应的情况下, $C_3H_9O^+$ 不会有如此高的丰度, 另外 $m/z62$ 也不可能是 $C_3H_9O^+$)。 $m/z30.4$ 亚稳峰表明 $m/z61$ 能失去 H_2O ($30.4 = 43^2/61$); 对此最合理的结构是 $-CH_2OCH_2OH$ 和 $-CH(OH)CH_2OH$ 。值得注意的 OE^+ 离子是 $m/z74$ 、62 和 44 (还有 32? 你是否已注意了这些峰?)。 $m/z74$ 形成的最可能过程是失去 H_2O (或 ROH), 所以 $m/z92$ ($74 + 18$) $C_3H_8O_3$ 或者更高一级的同系物是 M^+ 的可能候选者。象 $HOCH_2CH_2OCH_2OH$ 和 $CH_3OCH_2OCH_2OH$ (如果稳定的话) 这些化合物应当给出显著的 $m/z45$, $(M - 17)^+$ 和 $RCH_2O^+ = CH_2$ 。甘油, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, 是另一个合理结构; 氢重排能解释 $m/z62$ 和 44 峰。〔甘油〕



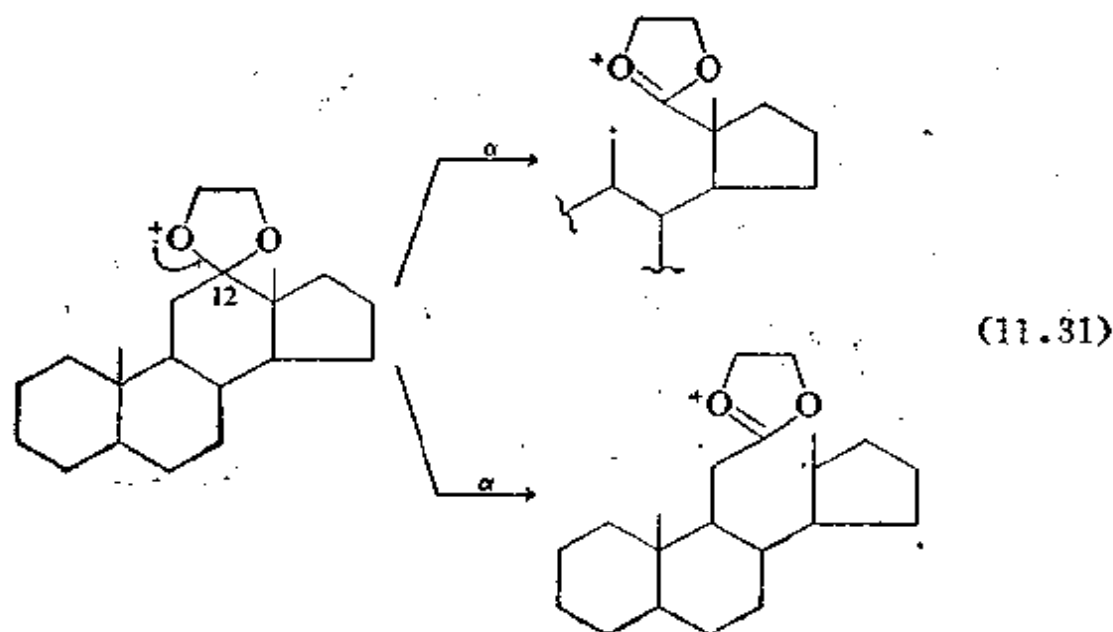
8.12 若未知物含有奇数氮原子, 则 $m/z141$ 可能是 M^+ ; 看来它含有 C_4NO (或 C_3N_2O), $m/z126$ 相当于 C_3NO 。余下的质量似乎应有“ A ”元素 F 和/或 P 。其他离子的碳数最大计算值是: $m/z114$, 97 和 78, C_2 , $m/z72$, C_3 。因此 $(M - 69)^+$ 峰仅失去 C_1 , 并可以合理地确定为 $(M - CF_3)^+$, 这说明丰富的 $m/z69$ 为 CF_3 。这样, M^+ 必须为 $C_4H_5NOF_3$, $r + db = 1$ 。不寻常的 $(M - 27)^+$ 离子一定是由于失去 C_2H_5 , 而不是 HCN , 形成。作为氟化物 $r + db$ 应大于 1。表 A-5 指出, 乙酰胺可以解释 $(M - C_2H_5)^+$, 因而分子结构应为 $CF_3CONHC_2H_5$ 。按含氮官能团的 α 断裂, 它应当给出丰富的 $(M - CH_3)^+$ 和 $m/z72$, 羰基的 α 断裂应给出 $m/z97$ 和 72 (再次形成)。应注

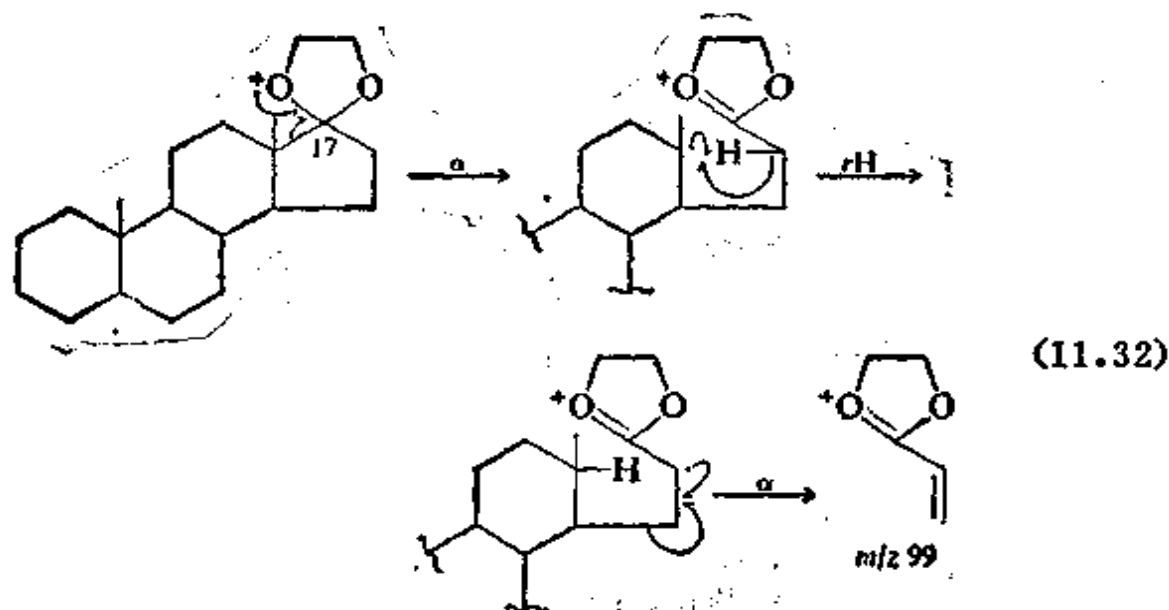
意, $m/z 72$ 按反应 4.44 的氢重排分解能产生 $m/z 44$: $\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 。〔N-乙基三氟乙酰胺〕

9.1 这是一个有诀窍的题目; 如果你把质量 172 OE^+ 离子不正地鉴定为 $(\text{M}-\text{CO})$ 的话, 那么你可能会认为化合物是酚类, 其实不是。它的元素组成是 $\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}$, 可能的 M^+ 离子是 $m/z 200$, 元素组成为 $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}$ 。不要遗漏表 A-1 的步骤; 如果 C_2H_4 部分直接接于环上, 那么不可能发生重排失 C_2H_4 。不过, 如果它接在另一个原子 (如氧) 上后者又接在环上, 这到很有可能。〔对溴苯乙醚〕

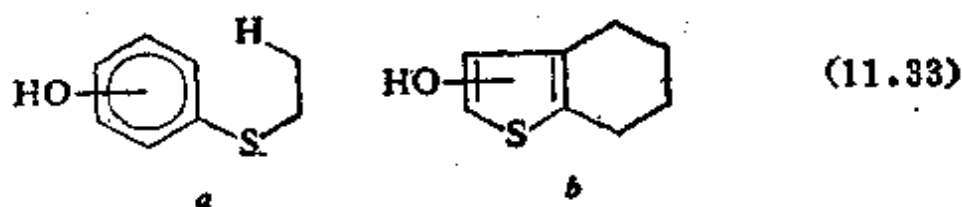
9.2 按同位素峰的计算, $m/z 166$ 和 149 峰的元素组成分别为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 和 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3$ (每一个环加双键值都等于 6)。 $m/z 166$ OE^+ 离子是分子离子的合理候选者。谱图中有特征的低质量芳香离子, 并且 $m/z 149$ $[(\text{M}-17)^+]$ 、 $m/z 121$ $[(\text{M}-17-28)^+]$ 和 $m/z 45$ (CHO^+) 强峰均为羧基的存在提供了强有力的证明。除去 C_6H_5- 和 $-\text{COOH}$ 部分, 分子式中仅留下未解释的 CO_2 。因此苯二甲酸是合理的假设。虽然 $m/z 122$ 峰强度稍大于预计的同位素贡献值, 但是如为“邻位效应”将给出丰度高得多的 $m/z 122$ (和 104) 峰。〔对苯二甲酸〕

9.3 12 位异构体的 α 断裂导致两种可能的自由基离子, 但没有一个能按类似于反应 9.39 的机制转移氢并给出 $m/z 99$ $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+)$ 。然而就 17-酮衍生物来说最弱键的 α 断裂能导致 $m/z 99$ 离子。



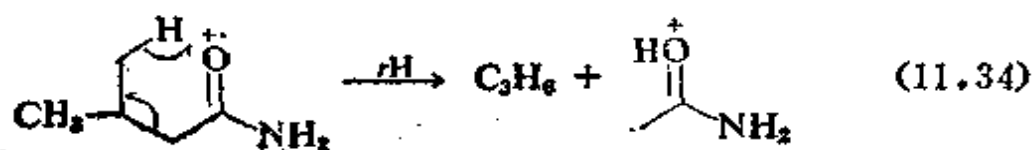


9.4 $m/z 154$ 的同位素丰度指示 $C_8H_{10}OS$ 组成, $r + db = 4$; 该峰也能通过 M^+ 检验。有芳香离子系列, 且 69、82、95~7 和 108 峰说明硫接在芳香环上 (表 A-6), 不过由不饱和基团或环取代的噻吩也是可能的。 $m/z 47$ 和 61 峰表明烷基部分也与硫相接。 $m/z 126 OE^+$ 峰的组成为 C_6H_6OS (切勿忘记 $m/z 125$ 对 $m/z 127$ 峰的同位素贡献), 或者为 $(M - C_2H_4)^+$; 它可能的形成机制包括结构 *a* 的反应 8.47, 和结构 *b* 的反应 4.31。 $m/z 121$ 峰 $(M - CH_3 - H_2O)^+$ 表明羟基可能在邻位。 $m/z 98$ 和 $m/z 97$ 离子可能仍然含硫, 其组成明显为 $(M - C_2H_4 - CO)^+$ 和 $(M - C_2H_4 - CHO)^+$, 与酚型羟基一致。〔邻羟基苯基乙基硫醚〕



9.5 如果质量 101 峰是分子离子, 那么它一定含有奇数氮原子。 $(M - CH_3)^+$ 离子看来不会超过 4 个碳原子, $m/z 59$ 有 2 个碳原子和最多 1 个氧原子。表 A-6 中包括 $m/z 59$ 在内的任何偶电子系列均为同位素丰度所否定。实际上, 这个碎片离子的识别是鉴定未知

物9.5的主要关键所在。由于 m/z 59最多含 C_2 和 O_1 以及已经表明存在的氮,故 C_2H_5NO 是 m/z 59离子的合理组成式,它是一个 $(M-42)^+$ 的奇电子离子。表A-7提供 HN_2CO-CH_2-Z-H 或 $HON=CH-CH_2-Z-H$; Z 为42个质量单位,表A-5提出为 C_3H_6 或 CH_2CO 。与此相应的是,突出的 $(M-15)^+$ 和 m/z 43峰暗示端基或是一 $CH-(CH_3)_2$ 或是一 $COCH_3$ 。需要研究类似化合物的参考谱图,才能区分可能的酰胺与脲结构。〔3-甲基丁酰胺〕



文 献

- Abbott, S. J., S. R. Jones, S. A. Weinman, F. M. Bockhoff, F. W. McLafferty, and J. R. Knowles. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:4323.
- Andersson, B. A., W. H. Heimermann, and R. T. Holman. 1974. *Lipids*, 9:443.
- Andersson, B. A., L. Lundgren, and G. Stenhagen. 1980. In Waller 1980. 1:855-894.
- Arnett, E. M., J. C. Sanda, J. M. Bollinger, and M. Barber. 1967. *J. Am. Chem. Soc.* 89:5389.
- Arpino, P. J., and G. Guiochon. 1979. *Anal. Chem.* 51:682A.
- Arpino, P. J., and F. W. McLafferty. 1976. In Nachod *et al.* 1976. 6:1-89.
- Arsenault, G. P. 1980. In Waller 1980.
- Audier, H. E. 1969. *Org. Mass Spectrom.* 2:283.
- Audier, H. E., M. Fetizon, and J.-C. Tabet. 1975. *Org. Mass Spectrom.* 10:639 and references cited therein.
- Audier, H. E., A. Milliet, C. Perret, J.-C. Tabet, and P. Varenne. 1977. *Nouv. J. Chim.* 1:269.
- Baer, T. 1979. In Bowers 1979. 1:153.
- Baldwin, M. A. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:601.
- Baldwin, M. A., and F. W. McLafferty. 1973. *Org. Mass Spectrom.* 7:1353.
- Beckey, H. D. 1977. *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry*. Pergamon Press. 335 pp.
- Benninghoven, A., and W. K. Sichterhmann. 1978. *Anal. Chem.* 50:1180.
- Benoit, F. W., and A. G. Harrison. 1976. *Org. Mass Spectrom.* 11:599.
- . 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:3980.
- Benoit, F. W., A. G. Harrison, and F. P. Lossing. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:78.

- Bente, P. F., III, F. W. McLafferty, D. J. McAdoo, and C. Lifshitz. 1975. *J. Phys. Chem.* 79:713.
- Benz, R. C., and R. C. Dunbar. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:6363.
- Beynon, J. H. 1960. *Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Chemistry*. Elsevier. 640 pp.
- Biemann, K. 1962. *Mass Spectrometry: Organic Chemical Applications*. McGraw-Hill. 370 pp.
- . 1980. In Waller 1980. 1:469-526.
- Boettger, H. 1980. In Waller 1980.
- Borchers, F., K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis, and R. Wolfschutz. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:1716.
- Borchers, F., K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis, and H. U. Winkler. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:6359.
- Borders, D. B., and R. Hargreaves. 1980. In Waller 1980. 1:567-610.
- Bosshardt, H., and M. Hesse. 1974. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 13:252.
- Bowen, R. D., B. J. Stapleton, and D. H. Williams. 1978. *Chem. Commun.* p. 24.
- Bowen, R. D., and D. H. Williams. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:475.
- Bowen, R. D., D. H. Williams, and H. Schwarz. 1979. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 18:451.
- Bowers, M. T., ed. 1979. *Gas Phase Ion Chemistry*. Academic Press, 2 vols. 345 and 346 pp.
- Bowie, J. H. 1973. *J. Am. Chem. Soc.* 95:2547.
- . 1977 and 1979. In Johnstone 1977, pp. 217-241; 1979, pp. 262-284.
- Bowie, J. H., and S. Janposri. 1976. *Org. Mass Spectrom.* 11:1290.
- Boyd, R. K., and J. H. Beynon. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:163.
- Brion, C. E., and L. D. Hall. 1966. *J. Am. Chem. Soc.* 88:3661.
- Brooks, C. J. W. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A.* 253:53.
- . 1980. In Waller 1980. 1:611-660.
- Broxton, T. J., Y. T. Pang, J. F. Smith, and F. W. McLafferty. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:180.
- Budde, W. L., and J. W. Eichelberger. 1979. *Organic Analysis Using GC/MS*. Ann Arbor Science. 241 pp.
- Budzikiewicz, H. 1980. In Waller 1980.
- Budzikiewicz, H., C. Djerassi, and D. H. Williams. 1967. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day. 690 pp.
- Burlingame, A. L. 1970. *Topics in Organic Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience. 471 pp.

- Burlingame, A. L., T. A. Baillie, P. J. Derrick, and O.S. Chizhov. 1980. *Anal. Chem.* 52:214R.
- . 1980. *Anal. Chem.* 52:000R.
- Burlingame, A. L., C. H. L. Shackleton, I. Howe, and O. S. Chizhov. 1978. *Anal. Chem.* 50:346R.
- Bursey, J. T., M. M. Bursey, and D. G. I. Kingston. 1973. *Chem. Rev.* 73:191-233.
- Bursey, M. M., D. J. Harvan, C. E. Parker, L. G. Pederson, and J. R. Hass. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:5489.
- Caprioli, R.M., J. Liehr, and W. Seifert. 1980. In Waller 1980. 1:007-1084.
- Chapman, J. R. 1978. *Computers in Mass Spectrometry*. Academic Press.
- Chemical Abstracts Service, C. A. *Selects Mass Spectrometry*. Columbus, Ohio.
- Comisarow, M. 1979. *27th Conf. Mass Spectrom. Allied Topics*. Seattle.
- Cooks, R. G., ed. 1978. *Collision Spectroscopy*. Plenum Press, 458 pp.
- Cooks, R. G., J. H. Beynon, R. M. Caprioli, and G. R. Lester. 1973. *Metastable Ions*. Elsevier. 296 pp.
- Dawkins, B. G., and F. W. McLafferty. 1978. In K. Tsuji and W. Morozowich, eds., *GLC and HPLC Determination of Therapeutic Agents* (Dekker), pp 259-275.
- Dawson, P. H. 1976. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Elsevier.
- Dayringer, H. E., and F. W. McLafferty. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:53-54.
- DeKock, R. L., and M. R. Barbachyn. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:6515.
- Dell, A., D. H. Williams, H. R. Morris, G. A. Smith, J. Feeney, and G. C. K. Roberts. 1975. *J. Am. Chem. Soc.* 97:2497.
- Dias, J. R., Y. M. Sheikh, and C. Djerassi. 1972. *J. Am. Chem. Soc.* 94:473.
- Dill, J. D., C. L. Fisher, and F. W. McLafferty. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:6526 and 6531.
- Dillard, J. 1980. In Waller 1980. 1:927-950.
- Dinh-Nguyen, N., R. Ryhage, S. Ståhlberg-Stenhagen, and E. Stenhagen. 1961. *Ark. Kemi.* 18:393; 28:289.
- Djerassi, C., and C. Fenselau. 1965. *J. Am. Chem. Soc.* 87:5747, 5752.
- Djerassi, C., and L. Tokes. 1966. *J. Am. Chem. Soc.* 88:536.
- Dole, M., H. L. Cox, Jr., and J. Gieniec. 1971. *Adv. Chem. Ser.* 125:73.
- Dougherty, R. C., and D. Schuetzle. 1980. In Waller 1980. 1:951-1006.
- Dromey, R. G. 1976. *Anal. Chem.* 48:1464.

- Eadon, G. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:671.
- Eglinton, G., et al. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A.* 293:69.
- Elliot, W. H. 1980. In Waller 1980. 1:229-254.
- Enzell, C. R., and I. Wahlberg. 1980. In Waller 1980. 1:311-438.
- Fales, H. 1971. In Milne 1971, p. 179.
- Fenselau, C. 1978. *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*. Academic Press. pp. 103-186.
- Ferrer-Correia, A. J. V., K. R. Jennings, and D. K. Sensharma. 1975. *Chem. Commun.* p. 973.
- Field, F. H. 1968. *Accounts Chem. Res.* 1:42.
- . 1972. In Maccoll 1972, p. 133.
- Friedman, L. 1979. Personal communication.
- Frigerio, A. 1980. *Adv. Mass Spectrom.* 8:1076.
- Frigerio, A., and N. Castagnoli, Jr. 1974. *Mass Spectrometry in Biochemistry and Medicine*. Raven Press. 389 pp. See also subsequent volumes in this series.
- Gaffney, J. S., R. C. Pierce, and L. Friedman. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:4293.
- Games, D. E. 1979. In Johnstone 1979, pp. 285-311.
- Green, M. M. 1976. In N. L. Allinger and E. L. Eliel, eds., *Topics in Stereochemistry* (Interscience), pp. 35-110.
- Green, M. M., R. J. Cook, J. M. Schwab, and R. B. Roy. 1970. *J. Am. Chem. Soc.* 92:3076.
- Green, M. M., R. J. Giguere, and J. R. P. Nicholson. 1978. *J. Am. Chem. Soc.* 100:8020.
- Gross, M. L. 1978. *High-Performance Mass Spectrometry: Chemical Applications*. American Chemical Society. 358 pp.
- Grostic, M. F., and P. B. Bowman. 1980. In Waller 1980. 1:661-692.
- Grubb, H. M., and S. Meyerson. 1963. In McLafferty 1963, p. 453.
- Hamming, M. G., and N. G. Foster. 1972. *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Academic Press. 694 pp.
- Happ, G. P., and D. W. Stewart. 1952. *J. Am. Chem. Soc.* 74:4404.
- Harrison, A. G., C. D. Finney, and J. A. Sherck. 1971. *Org. Mass Spectrom.* 5:1313.
- Harrison, A. G., and F. I. Onuska. 1978. *Org. Mass Spectrom.* 13:35.
- Hartman, K. N., S. Lias, P. Ausloos, H. M. Rosenstock, S. S. Schroyer, C. Schmidt, D. Martinsen, and G. W. A. Milne. 1979. *A Compendium of Gas Phase Basicity and Proton Affinity Measurements*. U.S. National Bureau of Standards.

- Heller, S. R., and G. W. A. Milne. 1978. *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*. NSRDS-NBS 63. U.S. Government Printing Office. 3975 pp.
- Henneberg, D. 1980. *Adv. Mass Spectrom.* 8:1511.
- Henneberg, D., and G. Schomburg. 1968. *Adv. Mass Spectrom.* 4:333.
- Hesse, M., and F. Lenzinger. 1968. *Adv. Mass Spectrom.* 4:163.
- Hesse, M., S. D. Sastry, and K. M. Madyastha. 1980. In Waller 1980. 1: 751-820.
- Hickling, R. D., and K. R. Jennings. 1970. *Org. Mass Spectrom.* 3:1499.
- Hignite, C. 1980. In Waller 1980. 1:527-566.
- Hoffman, M. K., and J. C. Wallace. 1973. *J. Am. Chem. Soc.* 95:5064.
- Horman, I. 1979. In Johnstone 1979, pp. 211-233.
- Houle, F. A., and J. L. Beauchamp. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:4067.
- Houriet, R., G. Parisod, and T. Gaumann. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:3599.
- Howe, I., and D. H. Williams. 1968. *J. Chem. Soc. (C)*. p. 202.
- . 1973. *Organic Mass Spectrometry*. McGraw-Hill. 245 pp.
- Hunt, D. F., C. N. McEwen, and T. M. Harvey. 1975. *Anal. Chem.* 47:1730.
- Hunt, D. F., C. N. McEwen, and R. A. Upham. 1972. *Anal. Chem.* 44:1292.
- Hunt, D. F., J. Shabanowitz, F. K. Botz, and D. A. Brent. 1977. *Anal. Chem.* 49:1160.
- Hunt, D. F., G. C. Stafford, Jr., F. W. Crow, and J. W. Russell. 1976. *Anal. Chem.* 48:2098.
- Jackson, A. H. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:21.
- Jellum, E. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:13.
- Jennings, K. R. 1979a. In Bowers 1979. 2:124.
- . 1979b. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:125.
- Johnstone, R. A. W. 1975, 1977, 1979. *Mass Spectrometry*, Vols 3, 4, and 5. The Chemical Society, London.
- Karni, M., and A. Mandelbaum. 1980. *Org. Mass Spectrom.* 15:53.
- Kilburn, K. B., P. H. Lewis, J. G. Underwood, S. Evans, J. Holmes, and M. Dean. 1979. *Anal. Chem.* 51:1420.
- Kingston, D. G. I., J. T. Bursey, and M. M. Bursey. 1974. *Chem. Rev.* 74:215.
- Kingston, D. G. I., B. W. Hobrock, M. M. Bursey, and J. T. Bursey. 1975. *Chem. Rev.* 75:693-730.
- Klein, E. R., and P. D. Klein. 1979. *Biomed. Mass Spectrom.* 6:515.
- Koppell, C., and F. W. McLafferty. 1976. *J. Am. Chem. Soc.* 98:8293.
- Kraft, M., and G. Spiteller. 1967. *Chem. Commun.* p. 943.
- . 1969. *Org. Mass Spectrom.* 2:541.

- Kuster, T., and J. Seibl. 1976. *Org. Mass Spectrom.* 11:644.
- Kwok, K.-S., R. Venkataraghavan, and F. W. McLafferty. 1973. *J. Am. Chem. Soc.* 95:4185.
- Land, D. G., and H. E. Nursten. 1979. *Progress in Flavour Research*. Applied Science.
- Lavanchy, A., R. Houriet, and T. Gaumann. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:79.
- Ledford, E. B., Jr., S. Ghaderi, R. L. White, R. B. Spencer, P. S. Kulkarni, C. L. Wilkins, and M. L. Gross. 1980. *Anal. Chem.* 52:463.
- Lehman, T. A., and M. M. Bursey. 1976. *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*. Wiley. 230 pp.
- Leung, H.-W., and A. G. Harrison. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:582.
- Levsen, K. 1978. *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*. Verlag Chemie, Weinheim. 312 pp.
- Levsen, K., G. E. Gerendsen, N. M. M. Nibbering, and H. Schwartz. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:125.
- Levsen, K., R. Weber, F. Borchers, H. Heimbach, and H. D. Beckey. 1978. *Anal. Chem.* 50:1655.
- Lifshitz, C. 1977. *Adv. Mass Spectrom.* 7:3.
- Ligon, W. V., Jr. 1979. *Science*. 205:151.
- Lin, Y. Y., and L. L. Smith. 1979. *Biomed. Mass Spectrom.* 6:15.
- Litton, J. F., T. L. Kruger, and R. G. Cooks. 1976. *J. Am. Chem. Soc.* 98:2011.
- Longevialle, P., and R. Botter. 1980. Euchem Conference, Lunteren, Holland.
- Longevialle, P., J.-P. Girard, J.-C. Rossi, and M. Tichy. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:414.
- Lory, E. R., and F. W. McLafferty. 1980. *Adv. Mass Spectrom.* 8:954.
- Lumpkin, E., and T. Aczel. 1978. In Gross 1978, pp. 261-273.
- Mabry, T., and A. Ulubelen. 1980. In Waller 1980. 1:1131-1158.
- Maccoll, A., ed. 1972. *Mass Spectrometry*. MTP Int. Rev. Sci. Butterworths. 300 pp.
- . 1980. *Org. Mass Spectrom.* 15:109.
- Macfarlane, R. D. 1980. In Waller 1980. 1:1209-1220.
- Macfarlane, R. D., and D. F. Torgerson. 1976. *Science*. 191:930.
- Mandelbaum, A. 1977. In H. B. Kagan, ed., *Stereochemistry* (G. Thieme, Stuttgart). 1:137-180.
- Mass Spectrometry Data Centre. 1975. *Eight-Peak Index of Mass Spectra*. AWRE, Aldermaston, Berkshire, England.

- McAdoo, D. J., P. F. Bente III, M. L. Gross, and F. W. McLafferty. 1974. *Org. Mass Spectrom.* 9:525.
- McAdoo, D. J., D. M. Witiak, F. W. McLafferty, and J. D. Dill. 1978. *J. Am. Chem. Soc.* 100:6639.
- McCloskey, J. A., and V. I. Krahmer. 1977. *Adv. Mass Spectrom.* 7:1483.
- McDowell, C. A., ed. 1963. *Mass Spectrometry*. McGraw-Hill.
- McFadden, W. H. 1973. *Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Wiley. 463 pp.
- McLafferty, F. W. 1956. *Anal. Chem.* 28:306.
- . 1957. *Anal. Chem.* 29:1782.
- , ed. 1963. *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press. 730 pp.
- . 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:93.
- . 1980a. *Accounts Chem. Res.* 13:33.
- . 1980b. *Org. Mass Spectrom.* 15:114.
- McLafferty, F. W., B. L. Atwater (Fell), K. S. Haraki, K. Hosakawa, I. K. Mun, and R. Venkataraghavan. 1980b. *Adv. Mass Spectrom.* 8:1564.
- McLafferty, F. W., P. F. Bente III, R. Kornfeld, S.-C. Tsai, and I. Howe. 1973a. *J. Am. Chem. Soc.* 95:2120.
- McLafferty, F. W., and F. M. Bockoff. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:1783.
- McLafferty, F. W., R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente III, S.-C. Tsai, and H. D. R. Schuddehage. 1973b. *J. Am. Chem. Soc.* 95:3886.
- McLafferty, F. W., D. J. McAdoo, and J. S. Smith. 1969. *J. Am. Chem. Soc.* 91:5400.
- McLafferty, F. W., and I. Sakai. 1973. *Org. Mass Spectrom.* 7:791.
- McLafferty, F. W., P. J. Todd, D. C. McGilvery, and M. A. Baldwin. 1980a. *J. Am. Chem. Soc.* 102:3360.
- McLafferty, F. W., and R. Venkataraghavan. 1981. *Mass Spectral Correlations*, 2d ed. American Chemical Society.
- McLafferty, F. W., T. Wachs, C. Lifshitz, G. Innorta, and P. Irving. 1970. *J. Am. Chem. Soc.* 92:6867.
- McLoughlin, R. G., and J. C. Traeger. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:434.
- Meisels, G. G., C. T. Chen, B. G. Giessner, and R. H. Emmel. 1972. *J. Chem. Phys.* 56:793.
- Meuzelaar, H. L. C., J. Haverkamp, and S. D. Hileman. 1980. *Pyrolysis Mass Spectrometry of Biomaterials*. Elsevier.
- Meyerson, S., and L. C. Leitch. 1966. *J. Am. Chem. Soc.* 88:56.
- Millard, B. J. 1978. *Quantitative Mass Spectrometry*. Heyden, London.

- _____. 1979. In Johnstone 1979, pp. 186-210.
- Milne, G. W. A., ed. 1971. *Mass Spectrometry: Techniques and Applications*. Wiley-Interscience. 521 pp.
- Morris, H. R. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:39.
- Mun, I. K., R. Venkataraghaven, and F. W. McLafferty. 1977. *Anal. Chem.* 49:1723-6.
- Munson, M. S. B., and F. H. Field. 1966. *J. Am. Chem. Soc.* 88:2621.
- Nachod, F. C., J. J. Zuckerman, and E. W. Randall, eds. 1976. *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 6. Academic Press.
- Nakanishi, K., and J. L. Occolowitz. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:3.
- Nibbering, N. M. M. 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:103.
- Nicholson, A. J. C. 1954. *Trans. Faraday Soc.* 50:1067.
- Nishishita, T., F. M. Bockhoff, and F. W. McLafferty. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:16.
- Odham, G., and G. Wood. 1980. In Waller 1980. 1:153-210.
- Pesheck, C. V., and S. E. Buttrill, Jr. 1974. *J. Am. Chem. Soc.* 96:6027.
- Pesyna, G. M., and F. W. McLafferty. 1976. In Nachod *et al.* 1976, 6:91-155.
- Pesyna, G. M., R. Venkataraghaven, H. E. Dayringer, and F. W. McLafferty. 1976. *Anal. Chem.* 48:1362-8.
- Pillinger, L. T. 1979. In Johnstone 1979, pp. 250-261.
- Porter, Q. N., and J. Baldas. 1971. *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*. Wiley-Interscience. 564 pp.
- Posthumus, M. A., P. G. Kistemaker, H. L. C. Meuzelaar, and M. C. Ten Noever de Brauw. 1978. *Anal. Chem.* 50:985.
- Radford, T., and D. C. DeJongh. 1980. In Waller 1980. 1:255-310.
- Remberg, G., and G. Spiteller. 1970. *Chem. Ber.* 103:3640.
- Resink, J. J., A. Venema, and N. M. M. Nibbering. 1974. *Org. Mass Spectrom.* 9:1055.
- Respondek, J., H. Schwarz, F. Van Gaever, and C. C. Van de Sande. 1978. *Org. Mass Spectrom.* 13:618.
- Richter, W. J., and H. Schwarz. 1978. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17: 424-439.
- Robinson, P. J., and K. A. Holbrook. 1972. *Unimolecular Reactions*. Wiley.
- Rol, N. C. 1968. *Rec. Trav. Chim.* 87:321.
- Rosenstock, H. M., K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron. 1977. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6, Suppl. 1. 783 pp.

- Rosenstock, H. M., M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, and H. Eyring. 1952. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 38:667.
- Safe, S. 1979. In Johnstone 1979, pp. 234-249.
- Sample, S. D., and C. Djerassi. 1966. *J. Am. Chem. Soc.* 88:1937.
- Sanders, J. H., and A. H. Wapstra. 1976. *Atomic Masses and Fundamental Constants*. 5:655. Plenum Press.
- Schulten, H.-R. 1979. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 32:97-183.
- Schwarz, H. 1978. *Topics Current Chem.* 73:231-263.
- Schwarz, H., C. Wesdemiotis, K. Levsen, H. Heimbach, and W. Wagner. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:244.
- Seibl, J. 1970. *Massenspektrometrie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main.
- Seibl, J., and T. Gaumann. 1963. *Helv. Chim. Acta.* 46:2857.
- Seifert, W. K., E. J. Gallegos, and R. M. Teeter. 1972. *J. Am. Chem. Soc.* 94:5880.
- Seifer, K., and M. Hesse. 1968. *Helv. Chim. Acta.* 51:1817.
- Sjovall, J. 1980. *Adv. Mass Spectrom.* 8:1069.
- Smith, D. H., ed. 1977. *Computer-Assisted Structure Elucidation*. Amer. Chem. Soc. 151 pp.
- Spaulding, T. R. 1979. In Johnstone 1979, pp. 312-346.
- Speck, D. D., R. Venkataraghavan, and F. W. McLafferty. 1978. *Org. Mass Spectrom.* 13:209.
- Sphon, J. A., and W. C. Brumley. 1980. In Waller 1980, 1:713-750.
- Spiteller, G. 1966. *Massenspektrometrische Strukturanalyse Organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim. 354 pp.
- Stenhagen, E. 1972. In Waller 1972, p. 11.
- Stenhagen, E., S. Abrahamsson, and F. W. McLafferty. 1974. *Registry of Mass Spectral Data*. Wiley. 3358 pp.
- Stevenson, D. P. 1951. *Disc. Faraday Soc.* 10:35.
- Svec, H. J., and G. A. Junk. 1967. *J. Am. Chem. Soc.* 89:790.
- Thomson, J. J. 1913. *Rays of Positive Electricity*. Longmans, Green.
- Tokes, L., G. Jones, and C. Djerassi. 1968. *J. Am. Chem. Soc.* 90:5465.
- Tsang, C. W., and A. G. Harrison. 1971. *Org. Mass Spectrom.* 5:877.
- Turecek, F., and V. Hanus. 1980. *Org. Mass Spectrom.* 15:4.
- Uccella, N. A., I. Howe, and D. H. Williams. 1971. *J. Chem. Soc. (B)* 1933.
- United Kingdom Chemical Information Service. *The Mass Spectrometry Bulletin*. Nottingham University, NG7 2RD, England.

- Van de Graaf, B., and F. W. McLafferty. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:6806, 6810.
- Van Gaeve, F., J. Monstrey, and C. C. Van de Sande. 1977. *Org. Mass Spectrom.* 12:200.
- Vetter, W. 1980. In Waller 1980. 1:439-468.
- Wahrhaftig, A. L. 1962. Personal communication.
- Waller, G. R., ed. 1972. *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience. 872 pp.
- Waller, G. R., and O. C. Dermer, eds. 1980. *Biochemical Applications of Mass Spectrometry, Suppl. Vol.* Wiley. 1279 pp.
- Wapstra, A. H., and N. B. Gove. 1971. *Nuclear Data Tables*. 9:267.
- Watson, J. T. 1976. *Introduction to Mass Spectrometry*. Raven Press. 239 pp.
- Wiersig, J. R., A. N. H. Yeo, and C. Djerassi. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:532.
- Williams, D. H., ed. 1971 and 1973. *Mass Spectrometry*, Vols. 1 and 2. The Chemical Society, London.
- . 1977. *Accounts Chem. Res.* 10:280.
- . 1979. *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A*. 293:117.
- Winkler, F. J., and H. F. Grutzmacher. 1970. *Org. Mass Spectrom.* 3:1117.
- Winkler, F. J., and F. W. McLafferty. 1974. *Tetrahedron*. 30:2971.
- Winkler, F. J., and D. Stahl. 1979. *J. Am. Chem. Soc.* 101:3685.
- Wolf, J. F., R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, Jr., J. L. Beauchamp, and R. W. Taft. 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99:5417.
- Woodgate, P. D., K. K. Mayer, and C. Djerassi. 1972. *J. Am. Chem. Soc.* 94:3115.
- Yamdagni, R., and P. Kebarle. 1976. *J. Am. Chem. Soc.* 98:1320.
- Yost, R. A., and C. G. Enke. 1979. *Anal. Chem.* 51:1251A.
- Zahorszky, U. I. 1979. *Org. Mass Spectrom.* 14:66, and references cited therein.
- Zaretskii, Z. V. 1976. *Mass Spectrometry of Steroids*. Wiley. 182 pp.

附录一

表 A-1 核质量和同位素丰度表

质量①	元素	同位素(质量), 百分丰度②
1.00782506	H	^1H (2.0140), 0.015
4.00260336	He	^3He (3.0160), 0.00013
7.0160048	Li	^6Li (6.0151), 8.0
9.0121828	Be	
11.00930533	B	^{10}B (10.0129), 24.8
12.00000000	C	^{12}C (13.0034), 1.1
14.00307407	N	^{14}N (15.0001), 0.37
15.99491475	O	^{16}O , 0.04; ^{17}O (17.9992), 0.20
18.9984046	F	
19.9924405	Ne	^{20}Ne , 0.26; ^{21}Ne (21.9914), 9.7
22.9897703	Na	
23.9850443	Mg	^{24}Mg , 12.9; ^{26}Mg , 14.2
26.9815406	Al	
27.9769286	Si	^{28}Si (28.9765), 5.1; ^{29}Si (29.9738), 3.4
30.9737633	P	
31.9720728	S	^{32}S (32.9715), 0.80; ^{33}S (33.9679), 4.4; ^{34}S , 0.015
34.9688530	Cl	^{35}Cl (36.9659), 32.5
39.9623842	Ar	^{36}Ar , 0.34; ^{38}Ar , 0.06
38.9637069	K	^{39}K , 0.01; ^{40}K , 7.4
39.9625821	Ca	^{40}Ca , 0.67; ^{42}Ca , 0.14; ^{44}Ca , 2.2; ^{46}Ca , 0.19; ^{48}Ca , 0.19
48.9478721	Ti	^{46}Ti , 10.7; ^{47}Ti , 9.9; ^{48}Ti , 7.5; ^{49}Ti , 7.2
50.9439844	V	^{50}V , 0.24
54.9380464	Mn	
55.9349339	Fe	^{54}Fe , 6.4; ^{56}Fe , 2.4; ^{58}Fe , 0.36
58.9331879	Co	
57.9353358	Ni	^{58}Ni , 38.2; ^{60}Ni , 1.7; ^{62}Ni , 5.3; ^{64}Ni , 1.3
62.9295898	Cu	^{63}Cu , 44.7
63.9291400	Zn	^{64}Zn , 56.9; ^{66}Zn , 8.4; ^{68}Zn , 38.0; ^{70}Zn , 1.3

续表

质量①	元素	同位素(质量), 百分丰度②
74.9216003	As	
79.9165253	Se	⁷⁶ Se, 1.8; ⁷⁸ Se, 18.1; ⁷⁹ Se, 15.2; ⁸⁰ Se, 47.2; ⁸² Se, 18.0
78.9183320	Br	⁷⁹ Br (80.9163), 98.0
83.9115053	Kr	⁷⁸ Kr, 0.52; ⁸⁰ Kr, 4.0; ⁸² Kr, 20.0; ⁸⁴ Kr, 20.3; ⁸⁶ Kr, 30.5
106.905091	Ag	¹⁰⁷ Ag, 93.0
118.9022073	Sn	¹¹² Sn, 3.0; ¹¹⁴ Sn, 2.0; ¹¹⁵ Sn, 1.1; ¹¹⁶ Sn, 43.5; ¹¹⁷ Sn, 23.2; ¹¹⁸ Sn, 73.2; ¹¹⁹ Sn, 26.1; ¹²⁰ Sn, 14.4; ¹²² Sn, 18.1
126.9044755	I	
131.9041563	Xe	¹²⁴ Xe, 0.37; ¹²⁶ Xe, 0.33; ¹²⁸ Xe, 7.1; ¹²⁹ Xe, 59.0; ¹³⁰ Xe, 19.3; ¹³¹ Xe, 78.9; ¹³² Xe, 34.9; ¹³⁴ Xe, 23.0
132.905436	Cs	
196.966548	Au	
201.970643	Hg	¹⁹² Hg, 0.50; ¹⁹⁴ Hg, 33.7; ¹⁹⁶ Hg, 50.5; ¹⁹⁸ Hg, 77.6; ²⁰⁰ Hg, 44.4; ²⁰¹ Hg, 23.0
207.976658	Pb	²⁰⁴ Pb, 2.8; ²⁰⁶ Pb, 45.1; ²⁰⁷ Pb, 43.2
238.050816	U	²³⁵ U, -0.8

① 最高丰度的同位素质量。

② 以最高丰度的同位素为100%。

表 A-2 由氯、溴、碘、碲组合的天然丰度

氯原子 数目	质量	溴原子数目				
		0	1	2	3	4
0	A		100.0	51.0	34.0	17.4
	A + 2		96.0	100.0	100.0	66.0
	A + 4			49.0	98.0	100.0
	A + 6				32.0	66.3
	A + 8					16.0
1	A	100.0	76.6	43.8	26.1	14.2
	A + 2	32.5	100.0	100.0	85.1	60.3
	A + 4		24.4	69.9	100.0	100.0
	A + 6			13.7	48.9	80.1
	A + 8				8.0	30.5
	A + 10					4.3
2	A	100.0	61.4	38.3	20.4	11.9
	A + 2	65.0	100.0	100.0	73.3	54.3
	A + 4	10.6	45.6	89.7	100.0	100.0
	A + 6		6.6	31.9	63.8	94.2
	A + 8			3.9	18.7	47.3
	A + 10				2.0	11.8
3	A	100.0	51.2	31.3	16.4	
	A + 2	97.5	100.0	92.0	64.5	
	A + 4	31.7	65.0	100.0	100.0	
	A + 6	3.4	17.6	49.9	77.7	
	A + 8		1.7	11.6	31.8	
	A + 10			1.0	6.5	
	A + 12				0.5	

续表

氯原子 数目	质量	溴原子数目				
		0	1	2	3	4
4	A + 14					
	A	76.9	43.8	24.1	13.6	
	A + 2	100.0	100.0	78.7	57.7	
	A + 4	48.7	83.6	100.0	100.0	
	A + 6	10.5	33.2	83.4	91.1	
	A + 8	0.9	6.3	21.4	47.2	
	A + 10		0.5	3.7	13.9	
	A + 12			0.3	2.2	
	A + 14				0.1	
	A	61.5	37.7	19.2		
5	A + 2	100.0	98.3	68.9		
	A + 4	65.0	100.0	100.0		
	A + 6	21.1	52.0	76.4		
	A + 8	3.4	14.6	33.5		
	A + 10	0.2	2.2	8.5		
	A + 12		0.1	1.1		
	A + 14			0.1		

质量	氯原子数目				
	6	7	8	9	10
A	51.2	43.9	33.8	26.3	21.0
A + 2	100.0	100.0	87.9	76.9	68.3
A + 4	81.2	97.5	100.0	100.0	100.0
A + 6	35.2	52.8	65.0	75.8	86.6
A + 8	8.5	17.1	26.4	36.9	49.2
A + 10	1.1	3.3	6.8	12.0	19.2
A + 12	0.06	0.36	1.1	2.6	5.2
A + 14		0.02	0.10	0.36	0.97
A + 16				0.03	0.12
A + 18					0.01

质量	硅原子数目				
	1	2	3	4	5
A	100.0	100.0	100.00	100.00	100.00
A + 1	5.1	10.20	15.30	20.40	25.50
A + 2	3.4	7.1	11.00	15.16	19.60
A + 3		0.35	1.05	2.13	3.60
A + 4		0.12	0.37	0.80	1.42
A + 5			0.02	0.07	0.19
A + 6				0.02	0.05

质量	硫原子数目				
	1	2	3	4	5
A	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
A + 1	0.80	1.6	2.4	3.2	4.0
A + 2	4.4	8.8	13.2	17.6	22.0
A + 3		0.07	0.21	0.42	0.70
A + 4		0.19	0.58	1.2	1.9
A + 5				0.02	0.05
A + 6				0.03	0.09

表 A-4 分子离子丰度与化合物类型的关系 (C_n 表示 n 个碳原子的正烷基链)

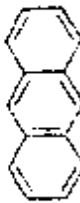
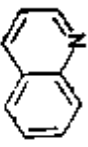
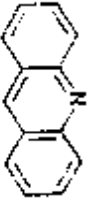
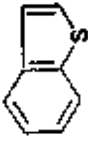
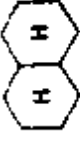
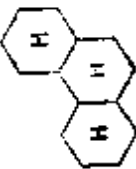
化合物类型	相对于最强离子的分子离子强度				
	M.W. ~ 76	M.W. ~ 130	M.W. ~ 185	M.W. for $[M]^+ < 0.1\%$	
芳族		 100	 100	100	> 500
杂环		 100	 100	100	> 500
		 100	 100	100	> 500
环烷		 70	 90		> 500
硫醇	C_2SH	C_7SH	$C_{10}SH$	40	> 200
硫醚	C_1SC_2	C_1SC_4	C_1SC_6	45	> 200
共轭烯烃	己三烯	别罗勒烯	—	40	> 500
炔烃	$C_2C \equiv CC_2$	$C_3C \equiv CC_4$	$C_{11}C \equiv C$	20	> 500
	$C_4C \equiv CC$	$C_4C \equiv CC$		7	
酰胺	C_3CONH_2	C_4CONH_2	$C_{11}CONH_2$	1	—
	$HOOC(C_1)_2$	$C_1CON(C_1)_2$	$C_1CON(C_1)_2$	4	5
酸	C_2COOH	C_3COOH	C_4COOH	0.5	9

表 A-5 常见中性碎片

$\Delta^{\text{①}}$	质 量	组 成 式	例②③	④
-4	79	Br	$R\frac{1}{2}Br$	
-3	51 65	C_2HN, C_4H_5N	某些氮杂环化合物	
-2	38	H_2O_2	某些多元羧酸	
-2	39 53 67	C_nH_{2n-3}	烯丙酯和某些环醚酯特殊重排失去($C_nH_{2n-1}-2H$); 某些炔丙基或丙二烯衍生物	
-1	26 40 54 68	C_nH_{2n-2}	芳香族, 链烯基芳基醚; 聚异戊二烯中③的 $M^+-69-(68)_n$	
-1	54	C_3H_2O	环 $-CO-CH=CH-$	
0	26 40	$C_nH_{2n}CN$	$R\frac{1}{2}CN, R\frac{1}{2}CH_2CN$ (仅适用于稳定的 R^+)	
0	27 41 55 69 等	C_nH_{2n-1}	$RCOOR'$ 特殊重排失($R-2H$)或($R'-2H$)+($R-H$), 也来自羧酸酯、酰胺、较大的酮等; 失去活泼的 C_nH_{2n-1} 基团③	
+1	27 (±14: 同系物杂质)	HCN	氮杂环化合物、氰化物、芳胺、烯胺、亚胺	
+1	28 42 56	C_nH_{2n}	RCH_2COCH_2R 特殊重排失($R-H$)或($R-H$), 也来自许多饱和官能团; 逆 Diels-Alder ②	
14		N	$Ar-NO$	
28		N_2	$Ar-N=N-Ar, >C=N_2$ 环 $-N=N-$	
28		CO	芳香含氧化合物(羰基, 酚类)、环酮、 $R\frac{1}{2}C=O^+③$	
42 56 70		$C_nH_{2n}CO$	不饱和链烷酸酯、乙酰胺; 二酮、环酮和复杂的酮; 特殊氢重排失 $-CR_2-CO-$	
+2	29	CH_3N	某些不饱和的, $Ar-N(CH_3)_2$	

续表

Δ ①	质 量	组 成 式	例②③
+2	48, 57, 71	HNCO	由胺基甲酸酯、环酰胺、尿嘧啶类失—NR—CO—
	1	H	不稳定H、烷基氟化物、较低的氟化物和醚（稳定的 RCO^+ ），环丙基化合物
	15, 29, 43, 57, 71等	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	烷基丢失（ α 断裂或有利的支链位置）；伴随氢重排由环烷基消除烷基②
	29, 43, 57	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO} \frac{1}{2} \text{R}$ （仅适用于稳定的 R^+ ）
+3	127	I	$\text{R} \frac{1}{2} \text{I}$
	2, 16, 30, 44, 58, 72等	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	从支链位置失 RH ；主要从偶电子离子失 H_2 或 CH_4
	16	NH_3	芳香的或其他的胺；很少能生成高丰度离子
	30	NO	硝基芳香化合物、硝基酯、N-亚硝基化合物
+4	44	CONH_2	$\text{R} \frac{1}{2} \text{CONH}_2$ （仅适用于稳定的 R^+ ）
	16	O	N-氧化物、某些亚砷；低环氧化物、硝基化合物、酞类、脂环酮、二酮烯胺
	30	CH_2O	ROCH_2OR 、环醚、甲氧基芳香化合物③
	44, 58, 72等	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{CO}$	$\text{RCOCH}_2\text{R}'$ ；特殊氢重排 $\rightarrow (\text{R}' - \text{H})^+$ （仅适用于稳定的离子）③
+4	44	CO_2	碳酸酯、环酐③、内酯、 $\text{CH}_3\text{---N}$ 和 Ar---N —酞酰胺
	44	CS	噻吩类、 Ar---S---Ar
	2, 3, 4	H_n	硼烷、硅烷、磷类
	17	NH_3	胺类：不常见，除非有能够稳定电荷的其他基团
	17	OH	酸、酯；重排（如 $o\text{---NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ）

Δ^0	质 量	组 成 式	例②③
+5	31, 45, 59	$C_nH_{2n+1}O$	$R-\frac{1}{2}OR'$; $RCO-\frac{1}{2}OR'$
	59, 73	$C_nH_{2n+1}CO_2$	$R-\frac{1}{2}OCOR'$; $R-\frac{1}{2}COOR'$ (仅适用于稳定的 R' 和小的 R') ③
	73	C_3H_9Si	$(CH_3)_3Si-$
	18	H_2O	醇类 (伯醇有利); 较高级的醛、酮、醚类 ③
	13, 32, 46, 60, 74	$C_nH_{2n+1}OH$ ($n=0, 1, 2$) $C_nH_{2n+1}OH + C_nH_{2n}$	由 $R'CH_2OR$ 和带活泼氢的 $R'COOR$ 失 ROH , 这些离子进一步失去 C_nH_{2n} ($n>1$)
+6	46, 60	$CO + C_nH_{2n+1}OH$	由带活泼氢的 $R'COOR$ 失 $CO + HOR$; 环 $-OCHRO-$
	46	NO_2	硝基芳香化合物、硝基酯类
	60, 74	$C_nH_{2n+1}COOH$	$R'COO-R-H$ (稳定的 R' , 小的 R')
	60	COS	硫代碳酸酯
	32	S	硫化物、多硫化物 ③、芳香硫醇
+7	46	CH_3S	甲基芳香硫化物、某些环硫代烷烃
	33	$CH_3 + H_2O$	某些醇
	19, 35, 47	$C_nH_{2n}F$	氟代烷烃
	33, 47, 61	$C_nH_{2n+1}S$	$R-\frac{1}{2}SR'$, R' 比 R' 更稳定; 在芳香硫醇和异硫氰酸酯中 ($M-33$) ⁺
	20	HF	$R-\frac{1}{2}HF$ (伯氟代烷有利)
+7	34, 48, 62, 76	$H_2S, H_2S + C_nH_{2n}$	硫醇 (伯硫醇有利); 甲硫醚; 这些离子进一步失去 C_nH_{2n} ($n>1$)

续表

Δ ①	质 量	组 成 式	例②③
	48, 62, 76, 90	$C_nH_{2n+2}SiOH$	带不稳定H的甲硅烷醚, 如从 $(CH_3)_3SiOR$ 失去质量90
+8	77, 91	C_nH_{2n-7}	$R'-C_6H_4-R$ (稳定的 R^+)
	35, 49	$HF + C_nH_{2n+1}$	$C_nH_{2n+1} \frac{1}{2} R \frac{1}{2} HF$
	35, 49, 63	$C_nH_{2n}Cl$	氯化物 (不稳定键断裂)
+9	36, 50, 64	$(C_nH_{2n+1}OH)_2$	二醇、甲氧基醇类等
	36	HCl	$R \frac{1}{2} HCl$ (醒目的 ^{37}Cl , 伯氯代烷有利)
	64	SO_2	RSO_2R , $Ar-SO_2OR^c$

① $\Delta = \text{质量} - 14n + 1$ (Dromey 1976)。

② 能给出主要峰的特殊断裂通常可指示特殊的结构单元 (第四章)。通过二级分解 (包括随机重排在内) 形成的低质量偶电子离子, 子 ("离子系列") 常有显著的丰度, 因此这类离子一般用来指示化合物类型, 而不是特定的结构单元。

③ 参见表8-2的消除重排。

表 A-6 常见碎片离子 (偶电子为主)

$\Delta\text{①}$	m/z	组 成 式	化 合 物 类 型 ②
x	31, 50, 69, 100, 119, 131, 169, 181, 193	C_nF_m	全氟烷烃
x	38, 39, 50, 51, 63, 64, 74, 75, 76	芳香系列 (低)	对具有电负性取代基的芳香化物比较丰富
x	39, 40, 51, 52, 65, 66, 77, 78, 79	芳香系列 (高)	对具有给电子取代基, N和O杂环化物比较丰富
x	45, 57, 58, 59, 69, 70, 71, 85	环内含硫芳香系列	噻吩类
x	69, 81-84, 95-97, 107-110	环外含硫芳香系列	硫接在芳香环上
x	73, 147, 207, 221, 281		二甲基硅氧烷
-6	77 91 105 119 113	$C_6H_5C_nH_{2n}$	苯烷基 (特殊断裂, 也有重排)
	105 119 133	$C_nH_{2n+1}C_6H_4CO$	苯甲酰基 (特征峰); 119及更高质量, 不饱和的或环的
	93 77 91	$C_nH_{2n+1}O_2$	苯氧基 ROCOOR' 特殊重排失去(R-2H)或者(R-2H) +(R-H)
-5	49 63 77 91 105	$C_nH_{2n}Cl$	氯代烷基; R(CH ₂) ₅ Cl的 m/z 91最大
-4	78 92 106 120 134	$C_8H_4NC_nH_{2n}$	吡啶基、氨基芳香化合物 (特殊断裂, 也有重排)
	79 93 107 121	C_nH_{2n-5}	萜烯类及其衍生物 (重排); 其他 m/z 离子也是常见的
	107 121 135	$C_nH_{2n+1}C_6H_4O$	$HOC_6H_4CHR \frac{1}{2} Y, RC_6H_4OCH_2 \frac{1}{2} Y, C_6H_5CHOR$, 等
-2	93 107 121 135	$C_nH_{2n}Br$	溴代烷基; R(CH ₂) ₅ Br的 m/z 135最大
	39 53 67 81 95 109	C_nH_{2n-3}	二烯类、炔类、环烯类③
	81 95 109	$C_nH_{2n-1}O$	呋喃烷基 (特征峰); 多不饱和或环氧化合物 (醇、醚、醛类)

续表

$\Delta^{\text{①}}$	m/z	组成式	化合物类型 ^②
-1	54 68 82 96 110 124 138	$C_nH_{2n}CN$	烷基氰化物、环酰胺、二环胺
0	83 97 111 125	$C_nH_3SC_nH_{2n}$	噻吩类 (特征峰)、硫杂苯基
	27 41 55 69 83 97 111	C_nH_{2n-1}	烯类、环烷类 ^③
	55 69 83 97	$C_nH_{2n-1}CO$	烯基、环烷羰基 (特征峰); 二不饱和的环醇或环醚 ^③
+1	56 70 84 98	$C_nH_{2n}N$	烯胺、环酰胺、环胺类 ^③
	56 70 84 98 112 126	$C_nH_{2n}NCO$	烯基异氰酸酯
+2	15 29 43 57 71 85 99 113	C_nH_{2n+1}	烷基
	29 43 57 71 85 99	$C_nH_{2n+1}CO$	饱和羰基 (特征峰); $m/z > 43$; 环醚类 环烷醇类 ^③
+3	30 44 58 72 86 100 114 128	$C_nH_{2n+2}N$	烷基胺类 (特定的; 也属二次重排反应)
	44 58 72 86 100	$C_nH_{2n+2}NCO$	酰胺、脲类、氨基甲酸酯 (若干特征峰)
	72 86 100 114	$C_nH_{2n}NCS$	烷基异硫氰酸酯
+4	31 45 59 73 87 101	$C_nH_{2n+1}O$	脂肪醇、脂肪醚 (若干特征峰)、高级酮的双氢重排
	45 59 73 87 101	$C_nH_{2n-1}O_2$	酸、酯、环缩醛、缩酮 (若干特征峰)
	87 101 115 129等	$C_nH_{2n-3}O_3$	$ROCO-R'-CO-Y$ (特征峰; $Y=R'', OR''$ 等)
31	45 59 73 87 101	$C_nH_{2n+3}Si$	烷基硅烷 (常见的重排); 在 Me_3SiOR 中的 $m/z 73$
45	59 73 87 101	$C_nH_{2n-3}S$	硫杂环烷; 不饱和的、取代的硫化化合物 ^③
60 74 88 102		$C_nH_{2n+2}NO$	$RCONHR'$, $RCONR'$ 通过特殊重排失去 $(R'-2H)$ 或 $(R'-2H)+(R-H)$ 或 $(R'-2H)+(R'-H)$

续表

$\Delta^{\text{①}}$	m/z	组成式	化合物类型 ^②
+4	60 74 83 102	$C_nH_{2n}NO_2$	$R-\frac{1}{2}CR_2-ONO$ (特征峰)
	46	NO_2	硝酸酯类
+5	19 33 47 61 75 89 103 117	$C_nH_{2n+3}O$	醇、多元醇、 $ROR' \rightarrow ROH;^+(R' > n-C_3)$
	33 47 61 75 89 103 117	$C_nH_{2n+1}O_2$	$RCOOR'$ 通过特殊重排失去 $(R'-2H)$ 或 $(R'-2H)+(R-H)$; 以及高级的酯等; $ROR'OH$, $HOROH$, $ROR'OR''$, $ROR'COOR''$ (若干特征峰)
	33 47 61 75 89 103	$C_nH_{2n+1}S$	烷基硫醇、烷基硫醚 (若干特征峰)
	(还有 34, 35, 45)		
	103 117	$C_nH_{2n-3}S_2$	二硫杂环戊二烯基
	103 117	$C_nH_{2n+3}Si$	$(CH_3)_2SiOCHR-\frac{1}{2}R'$

① 见表 A-5 注, "X" 指间隔不同于 CH_2 单元的一种系列。

② 见表 A-5 注。

③ 也可以从高 2 个质量单位的高丰度离子系列失去 H_2 或 C_2H_4 而形成。

表 A-7 常见奇电子碎片离子①

Δz	m/z	组成式	化合物类型
-7	76 90 104 118 132③	C_nH_{2n-4}	R-苯基 $\frac{1}{2}HY^*$, R-苯基 $\frac{1}{2}YY'$, R-苯基 $\frac{1}{2}C_nH_{2n-1}\frac{1}{2}HY^*$
-6	77 91 105 119 133③	$C_nH_{2n-1}N$	R-吡啶基 $\frac{1}{2}HY^*$, R-苯基 $\frac{1}{2}N(R')\frac{1}{2}YY'$, 等(见 76, 90...)
-5	92 106 120	C_nH_{2n-6}	R-苯基 $\frac{1}{2}CR'R''\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$
-3	92 106 120 134③ 94 108 122	$C_nH_{2n-6}O$ $C_nH_{2n+1}C_6H_4OH$	(-O-苯基-R) $\frac{1}{2}HY^*$, (-O-苯基-R) $\frac{1}{2}YY'$, R-苯基 $\frac{1}{2}COCHR'\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$ R-苯基 $\frac{1}{2}O\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$, HO-苯基(R) $\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$
	66 80 94	$C_nH_{2n+2}S_2$	RSS $\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$, H $\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}SS\frac{1}{2}Z\frac{1}{2}H$
	66 80 94	C_nH_{2n-4}	环烯烃 $\frac{1}{2}YY'$, $C_nH_{2n-4}\frac{1}{2}YY'$, 环烷酮 $\frac{1}{2}YY'$
-1	68 82 96 110	C_nH_{2n-2}	环烷基 $\frac{1}{2}HY$, 环烷基 $\frac{1}{2}YY'$, $C_nH_{2n-2}\frac{1}{2}YY'$, 从酮等失去 $C_nH_{2n}+H_2O$
0	41 55 69 83 97 111 125③	$C_nH_{2n-1}N$	烷基氟化物 (非特征的)
+1	126③	C_nH_{2n-14}	R-苯基 $\frac{1}{2}HY^*$, R-苯基 $\frac{1}{2}YY'$, R-苯基 $\frac{1}{2}C_nH_{2n-1}\frac{1}{2}HY^*$

表 A-8 分子离子的常见元素组成①

m/z	组成
16	CH_4
17	H_3N
18	H_2O
26	C_2H_2
27	CHN
28	C_2H_4 , CO , N_2
30	C_2H_6 , CH_2O , NO
31	CH_3N
32	CH_3O , H_3N^+ , H_2Si , O_2
34	CH_3F , H_3P , H_2S
36	HCl
40	C_3H_4
41	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$
42	C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, CH_3N_2
43	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, HN_3
44	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_3H_8 , C_2HF , CO_2 , N_2O
45	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, CH_3NO
46	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, CH_3Si , CH_2O_2 , NO_2
48	$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$, CH_4S , CH_3P
50	C_4H_2 , CH_3Cl
52	C_4H_4 , CH_3F_2
53	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, HF_2N
54	C_4H_6 , F_2O
55	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$
56	C_4H_8 , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$
57	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, C_4H_{10} , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$
59	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, CH_3N_3
60	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, C_2HCl , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, COS
61	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, CH_3NO_2 , CClN
62	$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{P}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$
64	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{FO}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, SO_2
66	C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, CF_2O , F_2N_2
67	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\text{CH}_3\text{F}_2\text{N}$, ClO_2
68	C_3H_6 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$, C_3O_2 , CH_3ClF
69	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$
70	C_4H_{10} , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$, CH_2N_4 , CHF_3
71	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$, F_3N
72	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, C_3H_{12} , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}$
73	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$

m/z	组成
74	$C_3H_{10}O$, $C_3H_8O_2$, $C_3H_{10}N_2$, C_3H_6S , $C_2H_6N_2O$, $C_3H_{10}Si$, C_3H_2Cl , $C_2H_6N_2O$, $C_2H_2O_3$, CH_6N_4
75	C_3H_9NO , $C_2H_5NO_2$, C_3H_2ClN
76	$C_3H_8O_2$, C_3H_6S , C_3H_2Cl , C_4H_6F , C_4N_2 , C_3H_6P , C_3H_6FO , $C_2H_2O_3$, C_2H_4OS , CH_6Si_3 , CH_2N_2S , CS_2
77	CH_3NO_2
78	C_4H_6 , C_3H_7Cl , $C_4H_2N_2$, C_7H_6OS , C_2H_3ClO , $C_2H_3FO_2$, CF_2N_2 , $CH_6N_2O_2$
79	C_3H_5N
80	C_4H_6 , $C_4H_4N_2$, $C_3H_6F_2$, C_2H_3ClO , C_2H_2ClF , CH_2O_2S , HBr
81	C_3H_7N , $C_3H_3N_2$, $C_2H_5F_3N$
82	C_4H_{10} , $C_4H_6N_2$, C_3H_2O , C_2H_2ClF , $C_2H_2N_4$, C_2HF_3 , $CClFO$
83	C_3H_6N , $C_2H_6N_2$, C_4H_3NO
84	C_4H_{12} , C_3H_2O , $C_4H_6N_2$, $C_4H_4O_2$, $C_2H_4N_4$, C_4H_4S , $C_2H_3F_3$, CH_2Cl_2
85	$C_3H_{11}N$, C_4H_7NO , C_3H_7NS , CH_2N_4
86	$C_4H_{10}O$, $C_4H_8O_2$, C_4H_{14} , $C_4H_{10}N_2$, C_2H_6S , C_4H_3Cl , $C_2H_6N_2O$, $C_2H_7N_2S$, $CHClF_2$, HF_2O , Cl_2O , F_2OS
87	$C_3H_{12}N$, C_4H_7NO , $C_3H_3N_2$, C_3H_3NS , C_3H_2ClN , ClF_2N , F_2NO
88	$C_3H_{12}O$, $C_4H_8O_2$, $C_4H_{12}N_2$, C_4H_4S , $C_3H_6N_2O$, $C_2H_4O_3$, $C_4H_{12}Si$, C_4H_2Cl , CF_4
89	$C_4H_{11}NO$, $C_3H_7NO_2$, C_3H_2ClN
90	$C_4H_{10}O_2$, $C_4H_{10}S$, C_4H_7Cl , $C_2H_6O_3$, $C_3H_{10}OSi$, C_2H_4OS , C_3H_3ClO , $C_2H_6N_2O_2$, $C_2H_6N_2S$, $C_2H_2O_4$, $C_4H_{11}P$
91	$C_2H_6NO_2$, CH_3N_2S , C_2H_6ClN
92	C_3H_6 , C_2H_6Cl , C_3H_6ClO , $C_2H_4O_2S$, $C_3H_6O_3$, C_3H_6FSi , $C_4H_6N_2$, C_6H_4O
93	C_4H_7N , C_3H_7NO , $C_4H_3N_3$
94	$C_3H_6N_2$, C_7H_{10} , C_6H_6O , C_3H_7ClO , $C_2H_2S_2$, $C_2H_6O_2S$, C_3HF_3 , $C_2H_3ClO_2$, C_3Cl_2 , CH_3Br
95	C_3H_5NO , C_4H_7N , $C_4H_3N_3$, C_2F_3N
96	C_7H_{12} , C_6H_8O , $C_3H_6N_2$, $C_3H_4O_2$, $C_4H_6N_2O$, $C_2H_2Cl_2$, $C_2H_2F_2$, $C_2H_6F_2Si$
97	C_3H_7NO , $C_4H_{11}N$
98	C_3H_{14} , $C_4H_{10}O$, $C_3H_4O_2$, $C_4H_6N_2O$, $C_3H_6N_4$, $C_3H_{10}N_2$, C_3H_6S , $C_4H_2O_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_2HClF_2 , CCl_2O
99	$C_4H_{13}N$, C_3H_7NO , C_4H_3NS , $C_4H_3NO_2$, CH_3F_2NS
100	$C_4H_{12}O$, $C_3H_8O_2$, C_7H_{10} , $C_4H_4O_2$, $C_3H_6N_2S$, $C_3H_{12}N_2$, C_6H_6F , $C_3H_{12}Si$, C_4H_4OS , $C_3H_6N_2O_2$, $C_2H_3F_3O$, C_2F_4
101	$C_4H_{11}N$, $C_3H_{11}NO$, $C_4H_7NO_2$, C_4H_7NS , $C_2H_6N_2S$
102	$C_4H_{14}O$, $C_3H_{10}O_2$, $C_3H_{10}S$, $C_4H_{10}N_2O$, $C_4H_6O_3$, $C_2H_2F_4$, $C_3H_6N_2S$, C_4H_6 , $CHCl_2F$, CHF_3S , HF_2PS , Cl_2S
103	$C_4H_7NO_2$, C_7H_3N , $C_3H_{13}NO$, $C_4H_{13}N_3$, C_4H_2ClN , $C_2H_2ClN_2$
104	$C_3H_{12}O_2$, $C_3H_{12}S$, C_4H_2Cl , $C_4H_6O_3$, C_2H_4OS , C_4H_6 , $C_4H_{13}F$, $C_4H_4N_2$, $C_4H_{12}N_2O$, $C_4H_{12}OSi$, C_4H_2ClO , $C_3H_6N_2S$, $CClF_3$, SiF_4
105	C_7H_7N , $C_3H_7NO_2$, $C_4H_{11}NO_2$, C_4H_2ClN , $CBrN$
106	C_4H_{16} , $C_3H_{11}Cl$, $C_4H_6N_2$, C_7H_6O , $C_4H_{10}O_2$, C_4H_2ClO , $C_4H_{10}OS$, $C_2H_4O_2S$, C_2H_2Br
107	C_2H_6N , C_4H_6NO , $C_2H_3NO_2$

<i>m/z</i>	组成
108	$C_3H_6N_2$, C_3H_{12} , C_7H_6O , C_4H_6ClO , C_3H_3ClSi , $C_3H_3ClO_2$, $C_6H_4O_2$, $C_2H_5S_2$, C_2H_5Br , $C_2H_4O_3S$, SF_4
109	C_6H_7NO , $C_7H_{11}N$, $C_2H_4ClNO_2$
110	C_3H_{14} , $C_7H_{10}O$, $C_3H_6N_2O$, $C_3H_4Cl_2$, C_7H_7F , $C_6H_6O_2$, $C_4H_6N_4$, $C_2H_4O_3S$, $C_2H_5O_3P$, $C_2H_5ClO_2$, $C_6H_{10}N_2$
111	$C_7H_{13}N$, C_3H_5NO , $C_3H_3NO_2$, $C_4H_3N_3O$, C_2ClF_2N , C_6H_5FN , $C_5H_5N_3$, C_7H_5NS
112	C_6H_{14} , $C_7H_{12}O$, $C_6H_6O_2$, $C_4H_{11}N_2$, C_3H_5S , $C_3H_6N_2O$, $C_3H_4O_2$, $C_4H_4N_2O_2$, $C_2H_6Cl_2$, C_6H_5FO , C_6H_5Cl , C_6H_5OS , C_3F_4 , $C_3H_3F_3O$, CH_2BrF
113	C_7H_7N , $C_6H_{11}NO$, $C_3H_7NO_2$, C_3H_7NS , C_3H_4ClN , $C_3H_3NO_2$, $C_2H_5F_2NP$
114	$C_7H_{17}O$, $C_6H_{10}O_2$, C_4H_{10} , $C_4H_6N_2$, $C_4H_6N_2O_2$, C_3H_4OS , $C_6H_4F_2$, $C_3H_2O_3$, C_6H_7Cl , $C_4H_6N_2S$, $C_2H_4Cl_2O$, C_2HCl_2F , C_2HClF_2O , $C_2HF_3O_2$
115	C_6N_3NO , $C_7H_{11}N$, $C_3H_5NO_2$, C_3H_5NS , C_4H_3NOS , $C_3H_3N_2S$, $C_3H_{13}N_3$
116	$C_6H_{12}O_2$, $C_7H_{10}O$, $C_6H_{12}S$, C_9H_8 , $C_6H_{16}N_2$, $C_3H_{18}Si$, C_6H_5Cl , $C_3H_{10}N_2O$, $C_3H_5O_3$, $C_4H_6N_2O_2$, $C_4H_4O_4$, $C_4H_6N_2S$, $C_4H_4S_2$, $C_2H_3Cl_2F$, C_2ClF_3
117	C_6H_7N , $C_6H_{13}NO$, $C_3H_{11}NO_2$, C_4H_6ClN , $C_4H_7NO_2$, $C_2H_4ClN_2$
118	$C_6H_{14}O_2$, $C_6H_{14}S$, $C_3H_{10}O_3$, C_7H_{10} , $C_7H_{14}N_2$, $C_3H_{10}OS$, $C_6H_{11}P$, $C_7H_{11}F$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{14}OSi$, $C_4H_{10}N_2O_2$, $C_4H_4O_4$, C_4H_3ClS , $C_4H_6N_2S$, $C_4H_{14}Si_2$, C_2H_5Br , $C_2H_2ClF_3$, $CHCl_3$
119	C_7H_5NO , $C_6H_5N_3$, C_6H_6N , $C_4H_6NO_3$, C_4H_5NOS
120	C_6H_{12} , C_6H_6O , $C_4H_6O_3S$, $C_2H_5S_2$, $C_7H_6N_2$, $C_6H_{13}Cl$, $C_3H_{12}O_3$, $C_6H_4N_2O$, $C_5H_4N_4$, $C_4H_6O_4$, C_3H_5OCl , $C_4H_{12}O_2Si$, C_2H_5Br , CCl_2F_2
121	C_6H_7N , C_7H_7NO , $C_6H_7N_3$, $C_4H_3N_6$, C_7H_5FN
122	$C_6H_{10}O$, $C_7H_{10}N_2$, $C_7H_6O_2$, $C_4H_7ClO_2$, $C_3H_{10}S_2$, C_3H_{14} , C_2H_7Br , C_3H_7F , $C_3H_6N_2O$, $C_4H_{10}O_2S$, $C_4H_4Cl_2$, $C_3H_6O_3S$, $C_2H_6N_2S_2$, C_2H_5BrO
123	C_7H_6NO , $C_6H_5NO_2$, $C_3H_{13}N$, $C_6H_5N_3$, $C_4H_5F_3N$, $C_7H_5NO_2S$
124	C_3H_{18} , $C_6H_{12}O$, $C_7H_6O_2$, C_7H_6S , $C_3H_6N_2O$, $C_3H_4N_6$, $C_4H_6ClO_2$, $C_3H_6Cl_2$, $C_3H_4O_3S$, C_6H_5F , $C_7H_{12}N_2$, C_7H_5FO , $C_3H_6N_2O_2$, $C_4H_5F_3O_2$, $C_3H_3ClO_2$, C_2H_5BrO , $C_2H_4S_2$
125	$C_6H_{13}N$, $C_4H_{11}N_3$, C_6H_7NS , $C_7H_{11}NO$, $C_6H_7NO_2$, $C_3H_6NO_3P$, $C_2H_4ClNO_2$
126	C_6H_{16} , $C_6H_{14}O$, $C_4H_6Cl_2$, $C_7H_{10}O_2$, $C_3H_6N_2O_2$, C_7H_7Cl , $C_6H_{10}N_2O$, $C_6H_6O_3$, $C_7H_{10}S$, $C_3H_4Cl_2O$, $C_2H_4S_3$, $C_7H_{14}N_2$, C_7H_7FO , C_4H_5OS , $C_4H_6N_4O$, $C_4H_5F_3O$, $C_3H_2N_6$, $C_2Cl_2O_2$
127	$C_7H_{13}NO$, $C_4H_{11}N$, C_4H_2ClN , $C_3H_6N_2O$, $C_3H_3NO_3$, $C_6H_5NO_2$, $C_2H_3N_3S$, C_2Cl_3FN
128	$C_6H_{16}O$, C_7H_{20} , $C_7H_{12}O_2$, $C_7H_{12}S$, $C_3H_6N_2$, $C_6H_6O_3$, C_6H_5OS , C_4H_5ClO , $C_4H_6N_2OS$, $C_3H_6Cl_2O$, $C_{10}H_6$, $C_2H_6Cl_2Si$, $C_2H_2Cl_2O_2$, CH_2BrCl , $C_2H_5ClO_2S$, $C_6H_{11}F$, HI
129	$C_6H_{19}N$, $C_7H_{13}NO$, $C_4H_{11}NO_2$, C_6H_7N , $C_7H_5N_3$, $C_3H_{13}N_3$, $C_2H_7NO_3$, C_6H_7NOS , $C_4H_7N_3S$, $C_2H_4ClN_3$, $C_4H_3NO_2S$
130	$C_7H_{14}O_2$, $C_6H_{16}O$, $C_6H_{16}O_3$, $C_6H_4N_2$, $C_{10}H_{14}$, C_6H_6O , $C_7H_{14}S$, $C_6H_{14}N_2O$, C_4H_4ClF , $C_3H_6O_4$, $C_3H_6S_2$, $C_3H_3Cl_2F$, $C_3H_{10}N_2O_2$, $C_2H_6N_4S$, $C_3H_3ClF_3$, $C_3H_2N_2O_2S$, C_2HCl_3 , $CHBrF_2$
131	C_3H_6N , $C_7H_{17}NO$, $C_3H_5NO_3$, $C_7H_5N_2$, $C_4H_{11}N_3$, $C_6H_{13}NO_2$, $C_4H_5N_3S$, CF_3NOS
132	$C_7H_{16}O_2$, $C_6H_{12}O_3$, $C_{10}H_{12}$, C_6H_6O , $C_7H_{16}S$, $C_3H_6N_2$, $C_6H_{16}OSi$, $C_6H_6O_4$, $C_6H_{12}OS$, C_6H_5ClO , $C_2H_{12}N_2O_2$, $C_3H_{12}N_2S$, $C_3H_6O_2S$, $C_3H_5ClO_2$, $C_4H_4OS_2$, $C_3H_{12}Si_3$, $C_3H_6N_2S_2$, $C_2H_5Cl_3$, $C_2Cl_2F_2$, $C_2F_4O_2$
133	$C_6H_{17}N$, C_6H_7NO , $C_7H_7N_3$, $C_3H_{11}NO_2$, $C_4H_5NO_2S$, C_3H_5BrN , $C_2H_5ClF_3N$
134	$C_6H_{16}O$, $C_{10}H_{14}$, $C_6H_{14}O_4$, $C_6H_6N_4$, $C_3H_{10}O_2S$, $C_3H_6O_2$, $C_6H_{10}N_2$, C_3H_5S , $C_7H_{10}Cl$, $C_4H_6N_2O$, $C_6H_{14}OS$, $C_6H_{11}ClO$, $C_6H_{11}ClSi$, $C_3H_{10}S_2$, $C_3H_7ClO_2$, $C_3H_3F_6$, $C_2Cl_2N_2$, $C_3H_5Cl_2F_2$

<i>m/z</i>	组成
135	$C_6H_{13}N$, C_6H_9NO , C_7H_9NS , $C_8H_9N_2$, $C_7H_9NO_2$, $C_8H_9N_2O$, $C_8H_9NO_2S$, C_3H_6BrN , $C_3F_9N_2$
136	$C_6H_{12}O$, $C_{10}H_{16}$, $C_8H_9O_2$, C_4H_2Br , $C_8H_{12}N_2$, $C_8H_{12}Si$, C_8H_2S , C_8H_2Cl , $C_7H_9N_2O$, $C_7H_9O_2$, $C_8H_{12}S_2$, $C_8H_9N_2O_2$, $C_8H_9N_2S$, $C_8H_{12}O_4$, $C_8H_{12}OS$, $C_8H_9ClO_2$, $C_8H_9N_2O$, C_2HClF_4 , CCl_3F
137	$C_8H_{11}NO$, $C_8H_{11}N$, $C_7H_9NO_2$, C_7H_9NS , C_7H_9ClN , $C_8H_9N_2O$, $C_8H_9F_3N$, $C_8H_9N_2S$, $C_3H_7NO_2$
138	$C_{10}H_{16}$, $C_8H_{14}O$, $C_8H_{10}O_2$, $C_8H_{10}S$, $C_7H_9O_2$, $C_8H_9N_2O_2$, C_8H_7Cl , $C_7H_{10}N_2O$, C_7H_9OS , $C_8H_9N_2$, $C_8H_9N_2O$, $C_8H_{11}O_2P$, $C_8H_{10}O_2S$, C_3H_7BrO , $C_3H_5S_2$, $C_2H_7BrO_2$, C_2F_6
139	C_7H_9NS , $C_8H_{11}N$, $C_7H_{13}N_2$, $C_7H_9NO_2$, $C_8H_9NO_2$, $C_8H_9N_2O_2$, C_8H_9NOS
140	$C_8H_{14}O$, $C_{10}H_{20}$, C_8H_2Cl , $C_8H_{12}O_2$, $C_8H_{12}S$, $C_7H_9O_2$, $C_8H_{10}Cl_2$, C_7H_9OS , C_8H_9FO , $C_8H_9N_2$, $C_8H_9F_2$, C_7H_9ClO , $C_8H_9N_2O_2$, $C_8H_9N_2S$, $C_8H_9O_4$, $C_8H_9S_2$, $C_8H_9Cl_2O$, C_2H_5BrCl
141	C_8H_9NO , $C_7H_{11}NO_2$, $C_8H_{11}N_2O$, $C_8H_9NO_2$, $C_8H_{11}N$, $C_7H_{13}N_2$, $C_8H_9N_2S$, $C_8H_9F_3NO$, $C_8H_9F_3N$
142	$C_8H_{14}O_2$, $C_8H_{14}O$, $C_{10}H_{22}$, $C_8H_9O_4$, $C_8H_{14}S$, $C_7H_9Cl_2O_2$, C_7H_9ClO , $C_{11}H_{18}$, $C_8H_{11}F$, $C_8H_{10}N_2$, $C_7H_{14}N_2O$, $C_8H_{10}O_2$, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_8H_9O_2S$, $C_8H_9N_2OS$, $C_8H_9Cl_2O$, $C_8H_9ClF_2O$, C_8H_9BrCl , C_2HBrF_2 , CH_3I
143	$C_{10}H_{18}N$, $C_8H_{17}NO$, $C_7H_{13}NO_2$, $C_8H_{12}N$, $C_7H_{10}ClN$, $C_8H_{12}N_2O$, $C_8H_9NO_2$, C_8H_9NOS , $C_8H_9N_2S$, C_3Cl_3N
144	$C_8H_{14}O_2$, $C_8H_{14}O$, $C_8H_{10}N_2$, $C_7H_{12}O_3$, $C_8H_9O_4$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{11}H_{18}$, $C_8H_{10}S$, $C_8H_{12}Cl$, $C_7H_{10}N_2O$, $C_7H_{10}OS$, $C_8H_9ClN_2$, $C_8H_9N_2O_2$, $C_8H_9Cl_2$
145	$C_{10}H_{18}N$, $C_8H_{12}NO$, $C_8H_{12}N_2$, $C_7H_{12}NO_2$, $C_8H_{11}NO_2$, $C_8H_{11}N_2S$, $C_8H_9N_2O_2S$
146	$C_8H_{14}O_2$, $C_8H_{14}O_3$, $C_8H_{10}S$, $C_8H_{10}O_4$, $C_8H_{10}O_2S$, $C_{11}H_{18}$, $C_{10}H_{18}O$, $C_8H_{10}N_2$, $C_{10}H_{17}F$, $C_8H_{10}N_2O$, $C_7H_{12}OSI$, $C_7H_{14}OS$, $C_7H_9N_2$, $C_8H_{12}N_2O_2$, $C_8H_9Cl_2$, $C_8H_9OS_2$, $C_8H_9Cl_3$, $C_8H_9BrN_2$, C_2HCl_3O , $CHBrClF$
147	$C_{10}H_{18}N$, $C_8H_{12}NO$, $C_8H_{12}N_2$, $C_8H_9NO_2$, $C_7H_{12}N_2O$, $C_8H_{12}NO_2$, $C_8H_9NO_4$, $C_2H_5BrN_2$
148	$C_{11}H_{18}$, $C_8H_{12}O$, $C_8H_9O_2$, $C_8H_9N_2$, $C_8H_{12}N_2$, $C_8H_{12}O_2S$, C_8H_7Cl , $C_8H_{10}N_2O$, $C_8H_9O_3$, C_8H_9S , $C_7H_{10}O_2$, $C_7H_{10}OS$, $C_7H_9N_2O_2$, $C_8H_{12}O_4$, $C_8H_9N_2O$, $C_8H_9O_3S$, $C_8H_9F_2O$, $C_8H_9Cl_3O$, C_2Cl_3F , $CBrF_3$
149	$C_8H_{12}N$, $C_8H_{11}NO$, $C_7H_{12}N_2O$, $C_8H_{11}N_2$, $C_8H_9NO_2$
150	$C_{10}H_{18}O$, $C_8H_{10}O_2$, $C_8H_{14}S_2$, $C_8H_{10}N_2O$, $C_8H_{11}ClO_2$, $C_8H_{11}Br$, $C_{11}H_{18}$, $C_8H_{14}N_2$, $C_8H_{10}S$, $C_8H_9O_3$, $C_7H_9N_2S$, $C_8H_{14}O_4$, $C_8H_{14}O_2S$, $C_8H_9N_2O$, $C_8H_9F_4$, C_2F_6 , $C_2H_2Cl_2F$
151 ^①	(见 <i>m/z</i> 137) $C_7H_9NO_2$
152	(见 <i>m/z</i> 138) C_8H_9ClO , $C_8H_{10}Cl_2$, CCl_4
153	(见 <i>m/z</i> 139) $C_8H_{14}NO$, C_7H_9ClNO
154	(见 <i>m/z</i> 140; $C_{10}H_{18}O$ 在数据库出现率最高) C_2ClF_6 , $C_8H_{10}OS$ C_8H_9ClO, C_2ClO
155	(见 <i>m/z</i> 141) C_8H_9NS
156	(见 <i>m/z</i> 142) $C_7H_9ClO_2$, C_8H_9Br , $C_8H_9O_3$
157	(见 <i>m/z</i> 143) C_8H_9BrN
158	(见 <i>m/z</i> 144) CF_3S
159	(见 <i>m/z</i> 145) $C_8H_9NS_2$, $C_8H_9ClN_2O$
160	(见 <i>m/z</i> 146) $C_7H_{12}Si_2$, C_8H_9Br , $C_8H_{10}Si_2$
161	(见 <i>m/z</i> 147) $C_8H_9Cl_2N$

m/z	组成
162	(见 m/z 148) $C_{10}H_{11}Cl$, $C_8H_6N_2S$, $C_8H_{11}Br$, C_4F_6 , $C_6H_4Cl_2O$, $CHBrCl_2$
163	(见 m/z 149) $C_7H_9N_3$, C_3H_2BrNS , CCl_3NO_2
164	(见 m/z 150) C_8H_6OS , $C_8H_6N_2O_2$, $C_3H_2ClN_2$, $C_7H_9O_4$, $C_6H_4N_4O_2$, C_3H_5BrO , $C_3H_5O_2S_2$, C_2Cl_4 , $CBrClF_2$
165	(见 m/z 137, 151) $C_8H_7N_2O$
166	(见 m/z 138, 152) $C_{11}H_{10}$, $C_8H_6O_4$, $C_8H_6O_2S$, $C_8H_6S_2$, $C_6H_4N_4O_2$, $C_6H_4N_2S$, $C_3H_5N_2O_4$, C_3ClF_5 , C_3F_8O
167	(见 m/z 139, 153) $C_7H_{11}N_3$, $C_7H_9NO_4$, $C_7H_9NS_2$
168	(见 m/z 140, 154) $C_{12}H_{12}$, $C_9H_{10}N_2O$, $C_8H_6O_4$, $C_8H_6O_2S$, $C_7H_9S_2$, $C_6H_4N_2O_4$, C_6HF_6 , C_3H_4I , $C_2HCl_2F_2$, Cl_4Si
169	(见 m/z 141, 155) C_8H_6ClNO , $C_7H_7NO_2S$
170	(见 m/z 142, 156) $C_9H_{10}NO_2$, $C_9H_{10}S_2$, $C_7H_9S_4$, $C_2Cl_2F_4$, C_3F_8S
171	(见 m/z 143, 157) $C_7H_9NO_2S$, $C_8H_6N_2O_3$, $C_8H_6ClN_2S$
172	(见 m/z 144, 158) $C_{12}H_6F$, $C_8H_6Cl_2$, $C_8H_6ClO_2$, $C_7H_9O_2S$, $C_8H_6N_2O_2S$, C_8H_6BrO , $C_8H_6O_6$, CH_2Br_2
173	(见 m/z 145, 159) C_8H_6ClNOS , $C_8H_6ClN_3$
174	(见 m/z 146, 160) $C_{11}H_{10}S$, $C_{10}H_6O_2$, $C_{10}H_6OS$, $C_8H_6N_2O_2$, C_8H_6BrF , C_6F_6
175	(见 m/z 147, 161) $C_8H_6N_2O_2$, $C_8H_6N_2S_2$, $C_7H_{11}ClNO_2$

- ① 按 m/z 值列成表, 以*Registry of Mass Spectral Data* (Stenhagen et al. 1974) 中出现几率的递减次序排列化合物。只包括H、C、N、O、F、Si、P、S、Cl、Br和I元素的较合理组成。注意, 这些都是奇电子离子组成; 许多常见的偶电子碎片离子的组成式与此仅相差 ± 1 个氢原子, 所以能按 ± 1 个质量单位从那些列出的组成中找到它们。表A-5、A-6和A-7也可用来提供碎片离子的元素组成。在McLafferty和Venkataraghavan (1981) 书中给出了更完整的表, 该表列出可能的结构归属及其出现的几率。
- ② 如上所见, 可能性最大的分子离子组成式往往会落入同系物的系列。故对质量高于150的离子, 所列出的组成式不包括那些比它低 CH_2 而已列入低一级的同系物质量表中的组成式 (指低14个质量单位)。

附录二

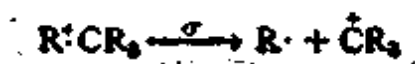
标准解析程序

1. 研究所有可得到的信息 (光谱、化学、样品历史)。拟定获得谱图的明确方法。核对质荷比。
2. 根据同位素丰度, 在可能的情况下推导出所有峰的元素组成; 计算环加双键数值。
3. 检验分子离子是否正确; 它必须是谱图中最高质量峰, 属奇电子离子, 且给出合理的中性碎片丢失。
4. 标出“重要的”奇电子离子。
5. 研究谱图的概貌。分子稳定性, 不稳定键。
6. 根据下列信息假设并列出的可能的结构:
 - (1) 重要的低质量离子系列;
 - (2) 由高质量离子所指明的、来自 M^+ 的重要一级中性碎片加上由 CA 和 MI 谱图所指明的二级碎裂的碎片;
 - (3) 重要的特征离子。
7. 假设分子结构; 对照参考谱图, 和类似化合物谱图作检验, 或者根据离子分解机理所预期的谱图作检验。

反应机理的类型总结

(见4-11节和表8-1)

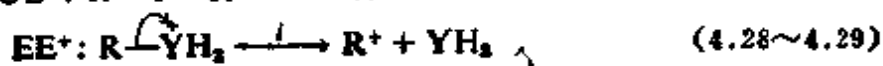
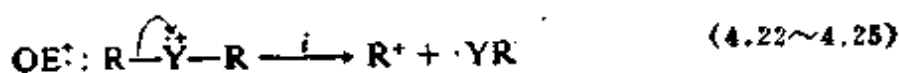
σ 电子离子化:



链烷:

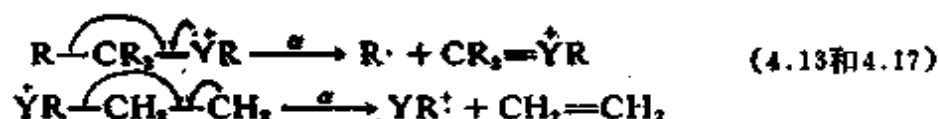
(4.8)

电荷中心引发 (诱导效应 i): 卤素 $>O, S \gg N, C$ 。电子对吸引, 键断裂, 正电荷中心移动; 形成最稳定的 R^+ 是有利的; 但不如游离基引发重要。

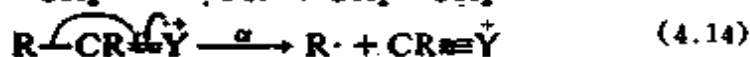


游离基中心引发 (α 断裂, α): $\text{N} > \text{S}, \text{R}, \text{O}, \text{X} > \text{Cl}, \text{Br} > \text{H}$ 。给出一个电子, 与邻近一个原子形成新键, 同时该原子的另一个键断裂, 游离基中心移动; 失去最大的烷基游基是有利的。

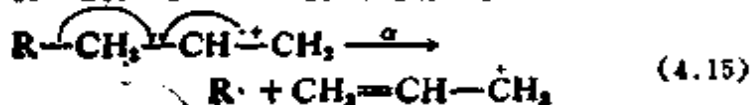
饱和中心:



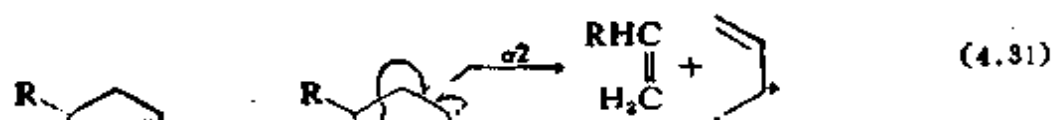
不饱和杂原子



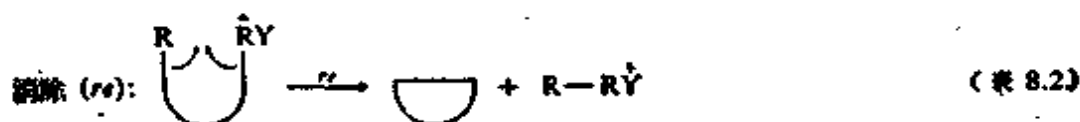
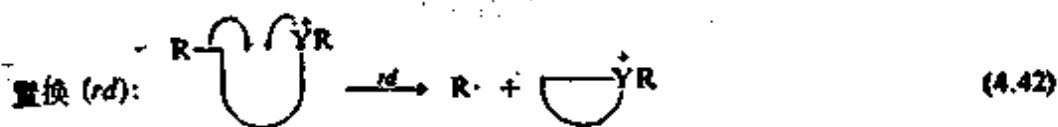
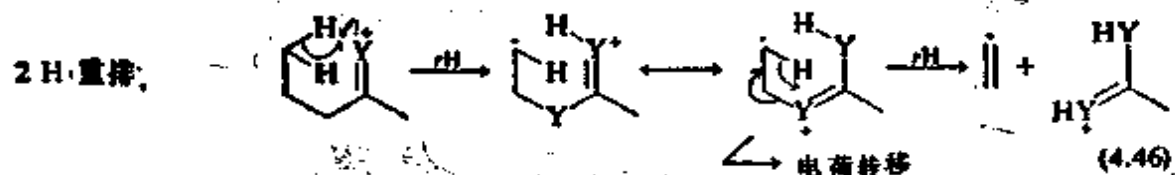
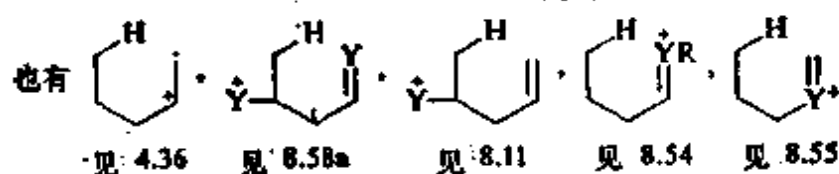
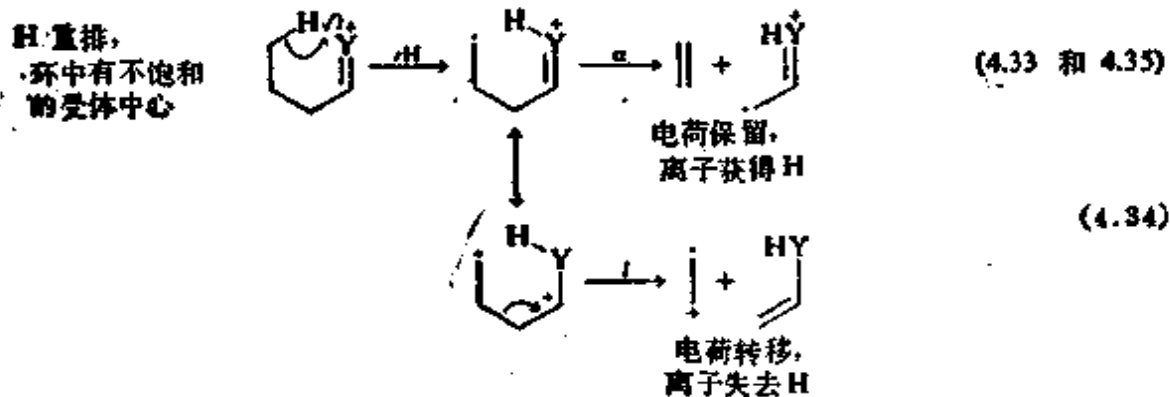
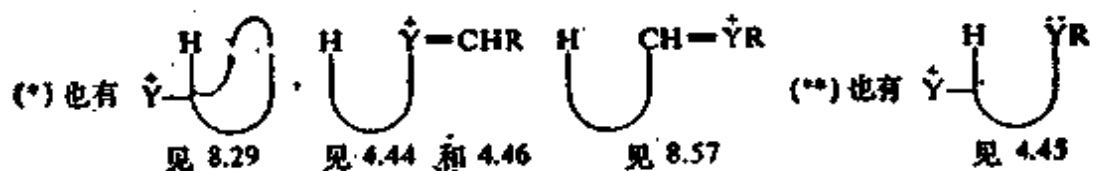
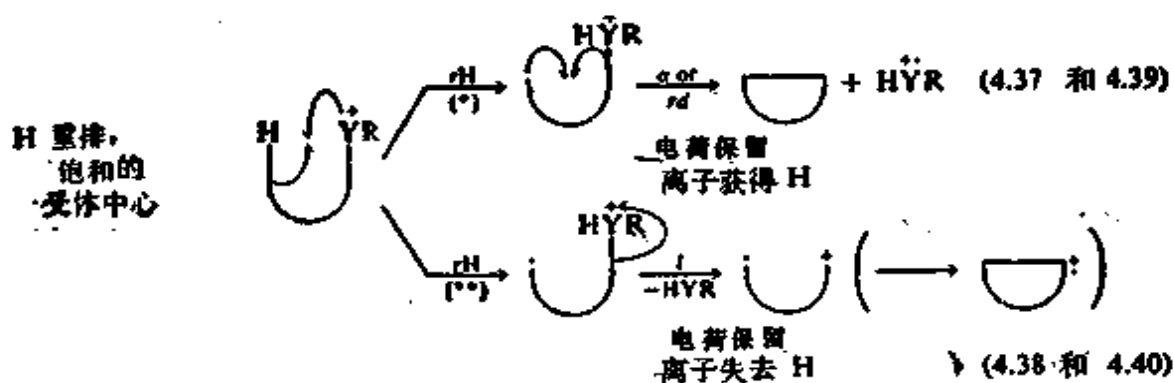
链烯(烯丙基断裂)



逆Diels-Alder (双 α 断裂)



重排 (γ): 由游离基中心经空间与另一个原子形成一根新键, 同时该原子的另一个键断裂; 通常要求下一步的反应是失去中性碎片。过渡态的大小受产物稳定性、形成和断裂键的稳定性以及立体因素的影响; 如果环中受体中心有双键, 那么常见的是六员环重排。



索引

一 画

乙二醇缩酮 230
 Ethylene ketal
 甾酮类的 231, 232, 282
 甾酮类的
 of ketosteroids
 乙炔 256
 Acetylene
 谱图 (未知物1.6) 13
 乙胺 143
 Ethylamine
 乙基二甲胺 264
 Ethyldimethylamine
 谱图 (未知物4.7) 62, 63
N-乙基三氟乙酰胺 282
N-Ethyl trifluoroacetamide
 谱图 (未知物8.12) 183
 2-乙基己醛 213, 214
 2-Ethylhexanal
 质谱图 212
 乙基正己基醚 228
 Ethyl *n*-hexyl ether
 乙基丙基丁基甲醇 137
 Ethyl propyl butyl carbinol
 乙基邻羟基苯基硫醚 283
 Ethyl *o*-hydroxyphenyl sulfide
 谱图 (未知物9.4) 234
N-乙基环戊胺 165, 238
N-Ethylcyclopentylamine
 质谱图 165
 乙基苯基醚 122, 128~131, 173

Ethyl phenyl ether
 4-乙烯基环己烯 135
 4-Vinylcyclohexene
 乙烯键断裂 204
 Vinylic bond cleavage
 乙酸丁酯 (正和叔) 222
n-and *tert*-Butyl acetate
 乙酸正癸酯 220
n-Decyl acetate
 质谱图 45
 乙酸仲丁酯 220, 222
sec-Butyl acetate
 质谱图 219
 乙酸芳酯 223
 Aryl acetates
 乙酸烯醇酯 223
 Enol acetates

二 画

二乙胺 (质谱图) 61
 Diethylamine,
N,N-二乙基己酰胺 241
N,N-Diethylhexanoamide
 二乙基代正丙胺 273
 Diethyl-*n*-propylamine
 谱图 (未知物6.2) 111
 2-十一烷酮 121~123, 133, 143
 2-Undecanone
 1-十二烯 195, 251
 1-Dodecene
 质谱图 42
 2-和6-十二烷酮 212, 215

2-and 6-Dodecanone

质谱图 44

十二酰胺 240

Dodecanamide

质谱图 47

1-十二醇 205~207

1-Dodecanol

质谱图 43

十八烯酸甲酯 222

Methyl octadecenoate

1-十六烯 207, 270, 271

1-Hexadecene

谱图 (未知物5.9) 94

二元羧酸 224

Dicarboxylic acids

二(正己基)胺 235, 237

bis-(*n*-Hexyl)amine

质谱图 46

二(正己基)硫醚 232, 233

bis-(*n*-Hexyl)sulfide

质谱图 48

N,N-二戊基乙酰胺 240

N,N-Dipentylacetamide

二甲苯 203

Xylenes

双(3-甲基丁基)胺 237

bis-(3-Methylbutyl)amine

质谱图 237

2,3-二甲基辛烷 157

2,3-Dimethyloctane

质谱图 158

1,2-二甲基哌啶 163~165, 240

1,2-Dimethylpiperidine

质谱图 163

二次离子轰击 105

Secondary ion bombardment

二苯甲酮 270

Benzophenone

谱图 (未知物5.3) 89

1,2-二苯基乙烷 121, 122, 129,

131

1,2-Diphenylethane

二项展开式 18

Binomial expansion

二胺 258

Diamines

二氧化硫 20, 257

Sulfur dioxide

谱图 (未知物2.3) 17

二氧化碳 256

Carbon dioxide

谱图 (未知物1.5) 3

3,20-二氨基类固醇 140

3,20-Diaminosteroids

3,6-二氯苄酮 279

3,6-Dichlorofluorenone

谱图 (未知物8.8) 168

1,3和1,4-二硝基苯 158

1,3-and 1,4-Dinitrobenzene

二硫醚 234

Disulfides

2,3-丁二酮 270

2,3-Butanedione

谱图 (未知物5.2) 88

七氟代丙醛 213

Heptafluoropropionaldehyde

三 画

三(正丁基)胺 235~237

tris-(*n*-Butyl)amine

质谱图 46

2,6,6-三甲基-2-乙烯基四氢吡喃

228,229

2,6,6-Trimethyl-2-vinyltetrahydropyran

质谱图 228

3,3,5-三甲基环己酮 162, 163, 216

3,3,5-Trimethylcyclohexanone

质谱图 163

三甲基硅烷基衍生物重排 188, 189

Trimethylsilyl derivatives rearrangements

三氟化氮 258

Nitrogen trifluoride

谱图(未知物2.7) 25

三氟代乙腈 272

Trifluoroacetonitrile

谱图(未知物5.11) 96

三氯乙烯 261

Trichloroethylene

部分谱图(未知物2.14) 30

飞行时间质谱仪 6

Time-of-flight mass spectrometer

2-己酮 123~125, 143

2-Hexanone

马钱子碱 240

Strychnine

质谱图 49

土豆 233

Potatoes

四 画

水 255

Water

谱图(未知物1.1) 1

水杨酸甲酯 210

Methyl salicylate

水杨醛 276, 277

Salicylaldehyde

谱图(未知物8.5) 154

反-1,2-二氯乙烯 262

trans-1,2-Dichloroethylene

谱图(未知物3.4) 39

反应气 103

Reagent gas

反应引发 53, 54

Reaction initiation

反应分类 148~150

Reaction classification

反应离子 5, 102

Reagent ions

分子离子 35~50

Molecular ion

可能组成 310

possible compositions

必要条件 35

requirements

丰度与结构 41

abundance versus structure

分离鉴定系统 112

Separation-identification systems

分数质量 12,13

Fractional masses

双电荷离子 13

Doubly-charged ions

2,2,4,6,6-五甲基庚烷

2,2,4,6,6-Pentamethylheptane

质谱图 42

双共振 104,107

Double resonance

双键转移 196,215

Double-bond migration

双聚焦质谱仪 106,107

Double-focusing mass spectrometer

开壳层电子 (见奇电子离子)

Open-shell ions (see Odd-electron ions)

中性产物稳定性 53

Neutral product stability

中性物丢失 96~97,301

Neutral losses

合理丢失 38,39

logical losses

化学电离 5,66,102,103 135,136

Chemical ionization

烯醇化氢原子 115

enolizable hydrogen atoms

化学衍生物 114

Chemical derivatives

化学信息系统 249

Chemical Information System,

NIH-EPA

气相色谱仪/质谱仪 112,10

Gas chromatograph/mass spectrometer

火星大气 4

Martian atmosphere

元素组成 15~34

Elemental compositions

分子离子 310

of molecular ions

同位素干扰下的测定 30~32

determination with isotopic interference

推导法则 33

rules for deducing

内能值 116

Internal energy values

计算机数据系统 107

Computer data systems

五 画

正十一烷基环戊烷 197

n-Undecylcyclopentane

正十一酸甲酯 217

Methyl *n*-undecanoate

质谱图 45

正十二胺 235,237

n-Dodecylamine

质谱图 46

正十二烷 (质谱图) 41

n-Dodecane

正十二烷腈 243

n-Dodecyl cyanide

- 质谱图
- 正十二硫醇
- n*-Dodecanethiol
- 质谱图
- 正十二酸 223, 224
- n*-Dodecanoic acid
- 质谱图 44
- 正十八酸 187, 188
- n*-Octadecanoic acid
- 质谱图 187
- 正十三烷腈 185
- n*-Tridecane nitrile
- 正十六烷 271
- n*-Hexadecane
- 谱图 (未知物5.4) 90
- 正十六醇 205~207, 271
- n*-Hexadecanol
- 谱图 (未知物5.8) 94
- 正丁胺 264
- n*-Butylamine
- 谱图 (未知物4.4) 62
- 正丁烷 257
- n*-Butane
- 谱图 (未知物2.4) 22
- 正丁基苯 267
- n*-Butylbenzene
- 谱图 (未知物4.18) 75
- 正三十六烷 194
- n*-Hexatriacontane
- 质谱图 87
- 正己烷 180
- n*-Hexane
- 正己基苯 202, 203
- n*-Hexylbenzen
- 正己醚 (质谱图) 43, 228
- n*-Hexyl ether
- 7-正丙基十三烷 271
- 7-*n*-Propyltridecane
- 谱图 (未知物5.6) 91
- 正辛烯 180
- n*-Octene
- 正辛基苯 202, 203, 271
- n*-Octylbenzene
- 谱图 (未知物5.7) 92
- 正辛硫醇 273
- n*-Octyl mercaptan
- 谱图 (未知物5.14) 101
- 正癸基环己烷 197
- n*-Decylcyclohexane
- 正癸基氰 243
- n*-Decylcyanide
- 电子对转移 (见电荷转移)
- Electron pair transfer
- (see Charge migration)
- 电子电离 4
- Electron ionization
- 低能电子 102, 117
- low-energy electrons
- 电负性取代基 104, 155, 156
- Electronegative substituents
- 电荷中心引发 53, 54, 64~68
- Charge-site initiation
- 电荷中心稳定作用 145~148
- Charge-site stabilization
- 电荷交换离子化 103
- Charge exchange ionization

- 电荷保留 54,55,73,78
 Charge retention
 电荷转移 54,55,64,72,73,78,
 155~157
 Charge migration
 电荷竞争 135~137,152
 Charge competition
 电离, σ, π, η 电子 54
 Ionization, σ, π, η -electrons
 电离法 102~104
 Ionization methods
 电离能 49.52,134,143,141
 Ionization energy
 游离基 152,156
 radicals
 数值 297
 values
 电雾化 104
 Electrospray
 甲苯 177
 Toluene
 甲基基-1-丙烷 204
 Toly-1-propane
 甲烷 256
 Methane
 谱图 (未知物1.2) 2
 4-甲基十一烷 (质谱图) 41
 4-Methylundecane,
 5-甲基十五烷 271
 5-Methylpentadecane
 谱图 (未知物5.5) 90
 2-甲基-1-十五烯 196
 2-Methyl-1-pentadecene
 甲基二烷基甲醇类 137
 Methyl dialkyl carbinols
 3-甲基-2-丁酮 264
 3-Methyl-2-butanone
 谱图 (未知物4.10) 66
 3-甲基丁酰胺 284
 3-Methylbutyramide
 谱图 (未知物9.5) 242
 3-甲基-3-己醇 205~207
 3-Methyl-3-hexanol
 2-甲基壬烷 157
 2-Methylnonane
 质谱图 158
 甲基正丁基醚 134,135
 Methyl *n*-butyl ether
 1-甲基-3-正戊基环己烷 197
 1-Methyl-3-*n*-pentylcyclohexane
 质谱图 42
 1-甲基四氢呋喃 139
 1-Methyltetrahydrofuran
 2-甲基四氢吡喃 165
 2-Methyltetrahydropyran
 3-甲基四氢呋喃 163
 3-Methyltetrahydrofuran
 4-甲基-4-戊烯-2-酮 215
 4-Methyl-4-penten-2-one
 4-甲基戊腈 243
 4-Methylpentanonitrile
 3和4-甲基-2-戊酮 267
 3-and 4-Methyl-2-pentanone
 谱图 (未知物4.17和4.16) 75
N-甲基-*N*-异丙基-*N*-正丁基胺
 235,236,269

N-Methyl-*N*-isopropyl-*N*-
#-butylamine

质谱图 236

3-甲基吡咯烷 163

3-Methylpyrrolidine

甲基环己烷 177, 197, 198

Methylcyclohexane

质谱图 198

2-甲基环己醇 207, 208

2-Methylcyclohexanol

质谱图 208

甲基环戊烷 197

Methylcyclopentane

甲基环氧乙烷 139

Methyloxirane

甲基苯基醚 228

Methyl phenyl ether

6-甲基-2-庚酮 212 213

6-Methyl-2-heptanone

质谱图 212

4-甲基-6-庚烯-3-酮 215

4-Methyl-6-hepten-3-one

6-甲基-5-庚烯-2-酮 213~215

6-Methyl-5-heptene-2-one

质谱图 213

3-甲基-3-庚醇 205~207

3-Methyl-3-heptanol

质谱图 206

2-甲基哌啶 146

2-Methylpiperidine

2-甲基链烷 194

2-Methylalkanes

甲基噻吩 263

2-Methylthiophene

谱图 (未知物4.3) 60

β -甲硫基丙醛 233

β -(Methylthio)-propionaldehyde

甲醇 256

Methanol

谱图 (未知物1.3) 2

甲酸酯 222

Formate esters

甲醛 256

Methanal

谱图 (未知物1.9) 14

甲醛缩醛类 230

Formaldehyde acetals

甲醛缩二甲醇 230, 275, 276

Methylal

谱图 (未知物8.4) 153

3,7,11,15-四甲基十六酸甲酯
217~218

Methyl 3,7,11, 15-tetramethy-
lhexadecanoate

质谱图 219

2,2,3,3-四甲基丁烷 (质谱图)
195

2,2,3,3-Tetramethylbutane

2,2,4,4-四甲基环丁酮 165

2,2,4,4-Tetramethylcyclobu-
tanone

四极质谱仪 7,8

Quadrupole mass spectrometer

四氢大麻酚 201

Tetrahydrocannabinol

四氢呋喃类 163

- Tetrahydrofurans
 四氢吡喃类 163,165
 Tetrahydropyrans
 四氯化碳 262
 Carbon tetrachloride
 谱图 (未知物3.6) 50
 丙二烯系化合物 197
 Allenic compounds
 丙烯酸 253
 Acrylic acid
 谱图 (未知物2.6) 24
 尼古丁 240
 Nicotine
 质谱图 86
 未知物的计算机鉴定 249~254
 Computer identification of
 unknowns
 未知物解答 255~284
 Solutions to unknowns
 未配对电子 (见游离基中心和奇电
 子离子)
 Unpaired electron (see Radical
 site and Odd-electron ions)
 本底 3,12
 Background
 石油 248
 Petroleum
 对苯二甲酸 282
 Terephthalic acid
 谱图 (未知物9.2) 225
 对氨基-1,2-二苯基乙烷 53,
 121,122,127~131,138
p-Amino-1,2-diphenylethane
 对羟基苯甲酸正丙酯 253
n-Propyl-*p*-hydroxybenzoate
 对硝基苯乙酮 279
p-Nitroacetophenone
 谱图 (未知物8.7) 160
 对溴苯基乙基醚 282
p-Bromophenyl ethyl ether
 谱图 (未知物9.1) 211
 生物活性化合物 247
 Bioactive compounds
 生物碱 247,273,274
 Alkaloids
 谱图 (未知物6.3) 113
 甘油 281
 Glycerol
 谱图 (未知物8.11) 182
 甘氨酸
 Glycine
 术语表 XV
 Glossary
 以前样品的记忆 12
 Memory of previous samples
 出峰能量 117,297
 Appearance energy
 卟啉类 247
 Porphyrines
 代谢 248
 Metabolism
 史蒂文森规则 52,54,71,76,
 134~137,145,151,152,196
 Stevenson's rule
 3-戊酮 264
 3-Pentanone

谱图 (未知物4.9) 66

可靠性顺序 251

Reliability ranking

六 画

亚乙基苯鎓离子 185,186

Ethylenebenzenium ion

氖 15

Neon

动力学位移 119

Kinetic shift

动力学效应 118,137,142

Kinetic effects

仲丁胺 264

sec-Butylamine

谱图 (未知物4.8) 62,63

N-仲丁基乙酰胺 240~241

N-sec-Butyl acetamide

质谱图 242

异丁胺 264

Isobutylamine

谱图 (未知物4.5) 62

异丁醚 264,265

Diisobutyl ether

谱图 (未知物4.11) 68

异丙基正丁基醚 157

i-Propyl n-butyl ether

异丙基代甲胺 264

Isopropylmethylamine

谱图 (未知物4.6) 62

异丙基正戊基硫醚 227

isopropyl n-pentyl ether

质谱图 227

异丙基正戊基硫醚 232,233

Isopropyl n-pentyl sulfide

质谱图 232

异喹啉 271

Isoquinoline

谱图 (未知物5.10) 95

回旋离子轨迹 104

Cycloidal ion path

多电荷离子 12

Multiply-charged ions

多核芳香化合物 204

Polynuclear aromatic compounds

多烯 195

Polyenes

多离子监测 8,10

Multiple-ion monitoring

多烷基芳香物 203

Polyalkylaromatics

多酯酸基化合物 223

Polyacetoxy compounds

自由转子 127~131,138

Free rotors

自训练解析和检索系统

249,252~254

Self-Training Interpretive and

Retrieval System

自由度 124 138

Degrees of freedom

自由能($\sigma\rho$)相关 200

Free-energy($\sigma\rho$) correlations

光电子谱 121

Photoelectron spectrum

场电离 103,104

- Field ionization
 烯类质谱 196
 mass spectra of alkenes
 场解吸 105
 Field desorption
 在束电子电离 105
 In-beam electron ionization
 有机地球化学 248
 Organic geochemistry
 有机氟化物 245
 Fluorides,organo
 有机氯化物 244,246
 Chlorides,organo
 有机溴化物 244,246
 Bromides,organo
 有机碘化物 244,246
 Iodides,organo
 杀虫剂 248
 Insecticides
 杂环 247
 Heterocyclics
 全卤化合物 246
 Perhalogenated compounds
 共享电子稳定性 52
 Electron-sharing stabilization
 共振稳定化 52
 Resonance stabilization
 闭壳层电子(见偶电子离子)
 Closed-shell ions(see Even-electron ions)
 产物离子稳定性 52
 Product ion stability
 同位素丰度
 15~34,248,294,295
 Isotopic abundances
 同位素簇离子 17
 Isotopic clusters
 同位素攀移 180
 Isotopic scrambling
 污泥 105
 Sewage sludge
 农药 248
 Pesticides
 行星外生命 247
 Extraplanetary life
 全氟苯 177
 Perfluorobenzene
 全氟链烷 12,246
 Perfluoroalkanes
 亚稳离子
 12,14,107~110,180,205
 Metastable ions
 平顶峰 109
 flat-topped
 理论 120
 负离子 4,104
 Negative ions
 扫描范围 12
 Scan range
 束缚质子的中间体 136
 Proton-bound intermediate
- ## 七 画
- 卤化物 244~246
 Halides
 抗生素 247

Antibiotics

邻甲基酚 209, 210

o-Methylphenol

质谱图 209

邻位效应

77, 140, 173, 204, 209, 210, 223,

226

Ortho effect

邻苯二甲酸二乙酯(质谱图) 98

Diethyl phthalate

邻苯二甲酸二正丁酯 223, 224

Di-n-butylphthalate

邻苯二甲酸酯类 98, 222, 223

Phthalates

极化性 65

Polarizability

连串反应 52, 118, 132, 133

Consecutive reaction

医学用途 248

Medical uses

别罗勒烯 195, 196

allo-Ocimene

芳烃 201~205

Aromatic hydrocarbons

吲哚生物碱衍生物 235

Indole alkaloid derivatives

低挥发性样品 104, 105

Low volatility samples

吡咯烷类 162

Pyrrolidines

吡咯烷衍生物 223

Pyrrolidine derivatives

位移技术 112

Shift technique

灵敏度 8

Sensitivity

苄基离子 59, 203

Benzyl ion

苄基断裂 204

Benzylic cleavage

苄醚 229

Benzyl ethers

均裂取代 185

Homolytic substitution

串联质谱法 112

Tandem mass spectrometry

阿斯顿带 110

Aston bands

4-辛醇 205~207, 268

4-Octanol

谱图(未知物4.19) 79

八 画

苯 258

Benzene

谱图(未知物2.5) 23

苯乙醚 122, 128~131, 172

Phenetole

苯甲酸乙酯 185

Ethyl benzoate

苯甲酸正丁酯 269

n-Butyl benzoate

谱图(未知物4.21) 83

苯甲酸正己酯 223

n-Hexyl benzoate

质谱图 45

苯甲醛 216

Benzaldehydes

α -苯基乙酸苄酯 134

Benzyl α -phenylacetate

1-苯基正己烷 (质谱图) 43

1-Phenyl-*n*-hexane

苯基代环丙烷 204

Phenylated cyclopropane

苯基丙氨酸甲酯 274

phenylalanine methyl ester

谱图 (未知物8.2) 144

5-苯基-2-戊酮 (质谱图) 77

5-Phenyl-2-pentanone

3-苯基丙酸乙酯 185

Ethyl 3-phenylpropionate

4-苯基环己烯 (质谱图) 71

4-Phenylcyclohexene

苯基烷基硫醚 234

Phenyl alkyl sulfides

苯基链烷 201~204

Phenylalkanes

苯酰替氮杂苯胺类 190

Azabenzanilides

肽 114, 247

Peptides

环己胺类 164

Cyclohexylamines

环己烷 198

Cyclohexane

质谱图 69

环己烯衍生物 69, 201

Cyclohexene derivatives

环己醇 141

Cyclohexanol

环化反应 (见重排)

Cyclization reaction (see Rearrangements)

环加双键 26, 27

Rings plus double bonds

环位置异构体 201

Ring position isomers

环庚三烯 203

Cycloheptatriene

环结构 68

Cyclic structures

二根键断裂 161~165

two bonds cleaved

三根键断裂 165~167

three bonds cleaved

环烯 201

Cycloalkenes

环烷 197~200

Cycloalkanes

环烷胺 238

Cycloalkylamines

环烷酮 162~167

Cycloalkanones

环境科学应用 247

Environmental applications

环醚 163, 164

Cyclic ethers

转动态 126

Rotational states

叔丁胺 (质谱图) 61

tert-Butylamine

叔丁基噻吩 27

t-Butylthiophene

乳脂 217

Butterfat

质子化 103

Protonation

CI的有效截面 171

cross section for CI

质子桥接离子 140,142

Proton-bridged ion

质子亲合能 103, 136, 137, 146, 157

Proton affinity

数值 297

Values

质量亏损 106

Mass defect

质量分离 6

Mass separation

质量分离/质谱鉴定 112

MS/MS

质量标尺辨认 12

Mass-scale assignment

质量标样 12

Mass standard

单分子离子分解 11,51, 116~131

Unimolecular ion decompositions

单分子离子分解理论 116~131

Theory of unimolecular ion decompositions

张力能 140

Strain energies

贮气器系统 9,205

Reservoir system

奇电子离子 10,36,37

Odd-electron ions

放电电离 103

Electric discharge ionization

软电离 5,102~104

Soft ionization

软电离法获分子量 35

Molecular weight by soft ionization

取代基的协同效应 193

Synergistic effects

取代基效应 216

Substituent effects

参考谱图 99

Reference spectra

空间条件 118, 124~131, 138, 139,141,198,209

Steric requirements

空间效应 134

Steric effects

居里点热解 105

Curie-point pyrolysis

定域化电荷 (见电荷中心)

Localized charge (see Charge site)

定量分析 112

Quantitative analysis

甾族化合物 198,199,247

Steroids

乙二醇缩酮衍生物 230

ethylene ketal derivatives

甾酮类 138

Ketosteroids

直接化学电离 105

Direct chemical ionization

直接进样探头 9

Direct probe

细菌 105

Bacteria

炔属化合物 197

Acetylenic compounds

季氮化合物 235

Quaternary nitrogen compounds

金属有机化合物 247

Metallorganic compounds

弥散峰 107~111

Diffuse peaks

构象效应 138

Conformational effects

非整数质量 12

Nonintegral masses

九 画

逆Diels-Alder反应 69, 70, 135,
161, 201

Retro-Diels-Alder reaction

逆检索 250

Reverse search

活化复合物 117

Activated complex

活化能 (参见临界能)

Activation energy (see Critical
energy)

氟代甲烷 256

Fluoromethane

谱图 (未知物1.8) 13

柯卡因 279

Cocaine

谱图 (未知物8.9) 168

氢正离子移去 103

Hydride abstraction

香叶烯 195, 196

Myrcene

胆汁酸类 199, 247

Bile acids

食品科学 247

Food science

诱导效应 64, 148~150, 245

Inductive effect

诱导断裂 (见电荷中心引发)

Inductive cleavage (Charge-site
initiation)

药物 247

Drugs

顺-1,4-环己二醇 140

cis-1,4-Cyclohexanediol

烃类 194~205

Hydrocarbons

栅栏形峰系列 89

Picket-fence peak series

重要的奇电子离子 37

Important odd-electron ions

重排 148~150

Rearrangements

三甲基硅烷基迁移 188

trimethylsilyl migration

三氢转移 193

triple hydrogen transfer

中心接受能力 172~174

- site receptivity
 不饱和烃 195~197
 unsaturated hydrocarbons
 双氢 81,142,175,215,220,228
 double hydrogen
 立体化学 177
 stereochemistry
 电荷中心 80~82,136,145,146,
 148,177~183
 charge-site
 甲氧基迁移 188
 methoxy migration
 甲基迁移 201
 methyl migration
 光化学相似性 171
 photochemical analogies
 过渡态大小 171,178,188
 transition state size
 交错氢转移 198,213,218
 reciprocal hydrogen transfer
 连串的 176,215
 consecutive
 质子化分子 178,180
 protonated molecules
 质子转移, 长距离 140
 proton transfer, long range
 放热的 172
 exothermic
 构象(必要条件) 170
 conformation(requirements)
 环烷酮 166
 cycloalkanones
 氢 170~183
 hydrogen
 氢(类型相关) 76,81,171,
 172
 hydrogen(type dependence)
 氢(较远的) 140,171,172
 hydrogen(more distant)
 骨架的 184
 skeletal
 1,5-H, 偶电子离子 146
 1,5-H, even-electron ion
 专一性的 133
 specific
 消除 184,188~192,220
 elimination
 随机的 133,177~183,194
 random
 1,4-H(β -H) 139~142,
 175,174
 1,4-H(β -H)
 1,5-H(γ -H, McLafferty)
 73~76,138~142,174,175,
 204,214,218
 1,5-H(γ -H, McLafferty)
 1,6-H(δ -H) 175,218,243
 1,6-H(δ -H)
 1,7-H(ϵ -H) 171,175,218
 1,7-H(ϵ -H)
 羟基迁移 224
 hydroxyl migration
 置换 79,176,184~188,
 191,192,216,223,237
 displacement
 McLafferty 73~76

McLafferty
 McLafferty + 1 81
 McLafferty + 1
 临界能 116, 119, 130
 Critical energy
 信息素 248
 Pheromones
 标准解析程序 (附录) 11~14
 Standard interpretation procedure
 哌啶类 162~166
 Piperidines
 姥鲛烷 (2, 6, 10, 14-四甲基十五烷), (质谱图) 57
 Pristane (2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane)

十 画

氩 256
 Argon
 谱图 (未知物1.4) 3
 氧 256
 Oxygen
 同位素 17~20
 isotopes
 谱图₂ (未知物1.4) 3
 热力学效应 118, 142
 Thermodynamic effects
 热化学关系式 127, 128
 Thermochemical relationships
 热分解 235
 Thermal decompositions
 热能分布 116

Thermal energy distribution
 热脱水 205, 224
 Dehydration, thermal
 热脱烃 235
 Dealkylation, thermal
 热脱羧 225
 Decarboxylation, thermal
 热解 105, 248
 Pyrolysis
 特征离子 97
 Characteristic ions
 特指的分子离子峰 35
 "The" molecular-ion peak
 离子-分子反应 5, 102, 103, 104, 223
 Ion-molecule reactions
 离子丰度 117
 Abundance of ions
 测量 1, 8, 12
 measurement
 基本因素 52, 133~143
 basic factors
 解释价值 37
 importance for interpretation
 离子对电离 246
 Ion pair ionization
 离子加速 4, 6
 Ion acceleration
 离子动能 7
 Kinetic energy, ion
 离子光解 197
 Ion Photodissociation
 离子系列 89~95, 177

Ion series

芳香的 94, 95, 202

aromatic

烷基离子 56, 91~93

alkyl ions

离子拉出 4

Draw-out, ion

离子回旋共振 104

Ion cyclotron resonance

高分辨 106

high-resolution

离子透过率 (或称传输率) 8

ion transmission

离子源 5

Ion source

离子碎裂机理 51~84, 132~192

Mechanisms of ion fragmentation

反应, 分类 54~56

reaction, classification of,

评论 132

reviews

总结 (附录二) 附录二

summary

载气分离器 10

Carrier-gas separator

配分函数 124~127

Partition function

配键电子 245

Back-donation of electrons

峰匹配 107

Peak matching

峰的重要性 37~39,

93, 250

Importance of peaks

高分辨率质谱 106, 107

High-resolution mass spectrometry

高聚物 105

High polymers

高锰烯 196

Homosqualene

准平衡理论 119

Quasi-equilibrium theory

准确质量测定 106~107

Exact mass measurements

竞争反应 52, 118, 132

Competitive reactions

竞争位移 120

Competitive shift

振动自由度 125, 126

Vibrational degrees of freedom

振动频率 126

Vibrational frequency

脂环烃

Alicyclic hydrocarbons

不饱和的 201

unsaturated

饱和的 194, 195

saturated

脂肪酸 247

Fatty acids

脂肪酸甲酯 188

Methyl alkanoates

脂肪醇类

Aliphatic alcohols

环的 207~209

- alylic
 饱和的 205~207
 saturated
 脂族烃 56
 Aliphatic hydrocarbons
 不饱和的 195~197
 unsaturated
 饱和的 194,195
 saturated
 扇形磁场 6,7
 Magnetic Sector
 核质量 294,295
 Nuclidic masses
 紧密的活化复合物 118,124~131
 Tight activated complex
 酐类 223~226
 Anhydrides
 样品导入 9~10
 Sample introduction
 样品衍生化 114~115
 Derivatization of samples
 样品挥发性 9,104,105
 Volatility of samples
 消除反应(见重排)
 Elimination reactions(see Rearr-
 angements)
 胺盐 235
 Amine salts
 ω -氨基链烷酸酯 185
 ω -Aminoalkanoates
 氨基酸 238,247
 Amino acids
 振烷 198~200
 5- α -Pregnane
 质谱图 200
 能量吸收函数 116,117,142
 Energy deposition function
 核酸 247
 Nucleic acids
 十一 画
 萘 270
 Naphthalene
 谱图(未知物5.1),85
 偶电子规则 55
 Even-electron rule
 违例 157~159
 violations of
 偶电子离子 146,238
 Even-electron ions
 质子亲和能 138
 proton affinity
 诱导断裂 66
 inductive cleavage
 2-硒代戊烷 143
 2-Selenopentane
 排斥板,离子 4,7
 Repeller, ion
 维生素 248
 Vitamine
 烯丙基效应 58,164
 Allylic effects
 烯类(见不饱和脂肪烃)
 Olefins (see Aliphatic hydrocar-
 bons, unsaturated)
 硅同位素 17~20,295,296

Silicon isotopes

船式过渡态 209

Boat-form transition state

混合物分析 111

Mixture analysis

辅助因素 248

Cofactors

酚类 209, 210, 247

Phenols

液相色谱仪/质谱仪 112

Liquid chromatograph/mass spectrometer

N-(2-羟乙基)-*N*-异丙胺 274, 275*N*-(2-Hydroxyethyl)-*N*-isopropylamine

谱图 (未知物8.3) 147

6-羟基十一烷 139

6-Hydroxyundecane

2-羟基戊烷 139

2-Hydroxypentane

烷基离子系列 91~93

Alkyl ion series

脱-*N*-甲基暗石松碱 240des-*N*-Methyl obscurine

蛋氨酸乙酯 279, 280

Methionine ethyl ester

谱图 (未知物8.10) 181

基峰 22

萜烯类 201, 247

Terpenes

麻黄素

Ephedrine

化学电离质谱图 67

chemical ionization mass spectrum

质谱图 67

鱼钩符号 58

Fishhook symbolism

 α 断裂 57~64, 148~150

Alpha cleavage

官能团竞争效应 153

competitive effect of functional groups

断键数 54

Bonds, number cleaved

草鎇离子 203

Tropylium ion

十二 氮

氮 256

Nitrogen

同位素 20~24

isotopes

规则 36

rule

给电子能力 61

electron-donating ability

谱图 (未知物1.4) 3

2-氯乙基苯基醚 272

2-Chloroethyl phenyl ether

谱图 (未知物 5.13) 99, 100

1-氯十二烷 244

1-Chlorododecane

谱图 43

氯化氢 257

Hydrogen chloride

- 谱图 (未知物2.1) 16
- 氯代三氟甲烷 258
- Chlorotrifluoromethane
- 谱图 (未知物2.8) 26
- 氯代五氟乙烷 262
- Chloropentafluoroethane
- 谱图 (未知物3.5) 40
- 氯代环己烷 141
- Cyclohexyl chloride
- 3-(氯甲基)庚烷 244, 272
- 3-(Chloromethyl)heptane
- 谱图 (未知物5.12) 97
- 氯同位素 17~20, 295, 296
- Chlorine isotopes
- 3-氯癸烷 244, 245, 246
- 3-Chlorodecane
- 质谱图 244
- β -氯乙醚 278
- β -Cyanoethyl ethyl ether
- 谱图 (未知物8.6) 159
- 氰化物 243
- Cyanides
- 氰化氢 256
- Hydrogen cyanide
- 谱图 (未知物1.7) 13
- 最大烷基丢失 53, 56, 59, 137, 150, 209
- Loss of the largest alkyl
- 硫同位素 17~20, 295, 296
- Sulfur isotopes
- 硫酯 222,
- Thioesters
- 硫醇 232, 233
- Thiols
- 硫醚 232~234
- Thioethers
- 植物标本 105
- Plant specimens
- 疏松的活化复合物 128, 124~127
- Loose activated complex
- 5 α -雄甾烷-3-酮 230
- 5 α -Androstan-3-one
- 乙二醇缩酮 (质谱图) 231
- ethylene ketal
- α -紫罗酮 265
- α -Ionone
- 谱图 (未知物 4.12) 70, 71
- β -紫罗酮 188, 216, 265
- β -Ionone
- 谱图 (未知物4.13) 70, 71
- 腈类 243
- Nitriles
- 琥珀酐 (质谱图) 225
- Succinic anhydride
- 等离子解吸 105
- Plasma desorption
- 游离基中心反应 57~64
- Radical-site reactions
- 引发 53, 54, 143~148, 152~154
- initiation
- 重排 73~80
- rearrangements
- α 断裂 57
- α -cleavage
- 稳定化 145~148

stabilization

游离基离子 (见奇电子离子)

Radical ions (see Odd-electron ions)

链烯 195~197

Alkenes

链烯酸酯 222

Alkenoate esters

链烷酸 223—225

Alkanoic acids

十 三 画

酮 211~216

Ketones

酯 217~223

Esters

煤 105, 248

Coal

溴 18

Bromine (Br_2)

1-溴十二烷 244

1-Bromododecane

质谱图 48

1-溴己烷 244, 274

1-Bromohexane

谱图 (未知物8.1) 141

溴化氢 17

Hydrogen bromide

溴代甲烷 20, 257

Methyl bromide

部分谱图 (未知物2.2) 17

溴甲基-(碘甲基)-苯 134

Bromoethyl-(iodomethyl)-

benzene

溴同位素 17~18 295, 296

Bromine isotopes

3-溴-3-苯基丙酸 224

3-Bromo-3-phenylpropionic acid

3-溴癸烷 244, 245

3-Bromodecane

质谱图 245

催化加热脱氢 205

Dehydrogenation, catalytic and thermal

碎片离子质量 305~309

Fragment ion masses

新戊烷 178

Neopentane

解吸化学电离 105

Desorption chemical ionization

酰胺类 240, 241

Amides

酰基正离子 58

Acylium ion

置换反应 (见重排)

Displacement reactions (see Rearrangements)

数据加权 250

Data weighting

频率因素 124, 125

Frequency factor

概率法匹配 249~252,

Probability Based Matching

碰撞活化 14, 107~110, 158, 197, 205

Collisional activation

*不稳定性 134

Lability

溶解 56, 150~152

 α -bond dissociation

硫化合物 232

sulfur compounds

键离解能 127, 134

Bond-dissociation energies

十 四 画

酸 223~226

Acids

碳同位素 20~24

Carbon isotopes

谱图概貌 85~89

Appearance of the spectrum

谱图扣除 111

Spectrum stripping

谱图的信息量 10

information content of a
spectrum谱图的线性叠加 12, 30~32,
111

Linear superposition of spectra

谱图/结构相关 252

Spectra/structure correlations

缩写式 8~10

Abbreviations

缩酮 230~232

Ketals

缩醛 230

Acetals

十 五 画

熵 118

Entropy

箭头符号 58,

Arrow symbolism

羰基 58, 65

Carbonyl group

醋酸 143, 171

Acetic acid

十六画以上

醚 58, 226~229

Ethers

糖(酰化的) 190

Sugars(acylates)

糖类 247

Carbohydrates

2-噻丁烷 151

2-Thiabutane

2-噻戊烷 143

2-Thiapentane

霍夫曼热降解 235

Hofmann degradation, thermal

激光电离 105

Laser ionization

激素 247

Hormones

醛类

Aldehydes

芳香的 216

aromatic

脂肪的 211~215

aliphatic

瞬时加热法 105

Flash-heating methods

磷酸三苯酯 190

Triphenyl phosphate

其 他

A类元素 24

"A"elements

A + 1类元素 20~23

"A + 1"elements

A + 2类元素 17~20

"A + 2"elements

A峰 33

A peak

Fetizon-Seibl 重排 168

Fetizon-Seibl rearrangement

Franck-Condon 过程 119, 121

Franck-Condon process

$k(E)$ 函数 116, 117, 124~

$K(E)$ function

McLafferty 重排 73~76

McLafferty rearrangement

McLafferty + 1重排 81

McLafferty + 1 rearrangement

Norrish II型重排 171

Norrish Type 2 rearrangement

$P(E)$ 函数 116, 117, 121~1

$P(E)$ function

Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

理论 124~127

Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

theory

Spiteller值 153, 154

Spiteller values

Wahrhaftig图 116, 117

Wahrhaftig diagram