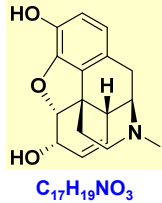


2.16 有机化合物的结构解析——质谱 (MS)

结构测定



鸦片中吗啡碱结构的测定，
从1805年开始研究。
直至1952年才完全阐明，
历时147年。

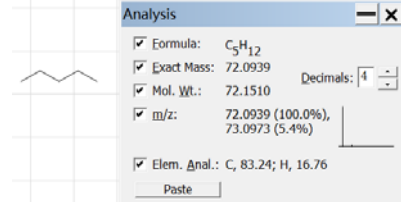
依靠化学方法进行有机化合物的结构测定，费时、
费力、费钱，试剂的消耗量大。

1

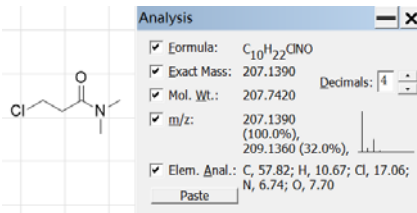
1. 元素分析 (EA)

1.9.1

- 测量样品中一些元素的百分比
- 根据百分比推算各元素的整数比 (**经验式**)
- **C、H、N、X**等 (O不能测)
- 测相对分子量，确定**分子式**



2



Q: O的含量是怎么得出的?

- 分子式中元素排列的先后顺序: C、H、O、N、S、F、Cl、Br、I、P, 其他元素按字母排在后面 (英文是C、H、其他元素按字母顺序排在后面)

3

物理性质

有机化合物 结构鉴定

化学反应

mp
bp
d
n
[α]

Q: 连续谱线 vs 非连续谱线

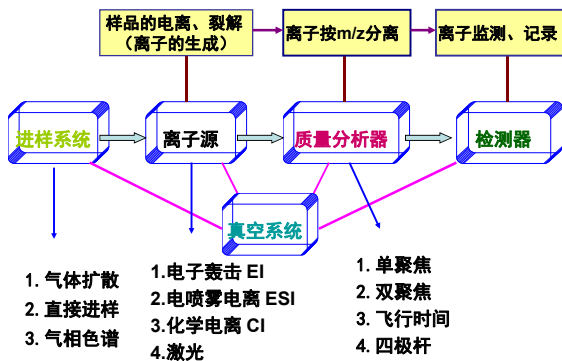
- 紫外-可见光谱 (UV)
- 红外光谱 (IR)
- 核磁共振谱 (NMR)
- 质谱 (MS)

突出优点:
1. 灵敏度高, 样品用量低;
2. 是唯一可以确定分子式的方法。

4

2. 质谱分析的基本原理

2.15



5

质谱图中的几个参数

> 分子离子:

由分子失去一个价电子而生成的正离子, 数值等于该化合物的相对分子质量。

> 质荷比 (m/z):

离子的相对质量(m)与其所带电荷(z)之比, 作为质谱图的横坐标。

> 相对丰度:

质谱图的纵坐标, 以谱图中最大离子强度为100%进行归一化所得的强度, 反映出到达检测器的某种离子数量的多少。

> 基峰: 谱图中相对丰度为100%的峰。

> 质谱图: 按质荷比大小排列成的谱图。

> 碎片离子: 分子离子进一步断键后形成。

6

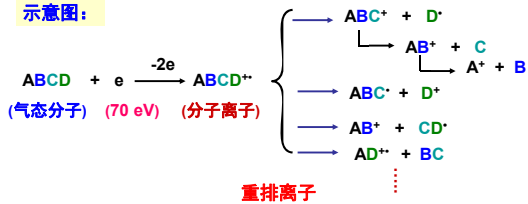
质谱的种类:

● 电子轰击电离法 (电子电离法, EI)——硬电离

原理:

利用一定能量的电子与气相中的样品分子相互作用(“轰击”),使分子失去价电子,电离成分子离子。当分子离子具有的能量大于某些化学键的键能时,分子离子便发生裂解,生成各种**碎片离子**。

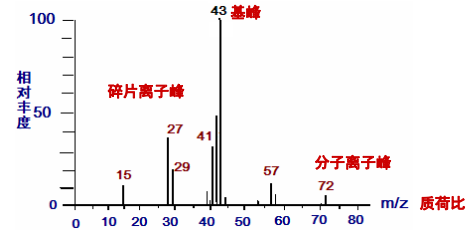
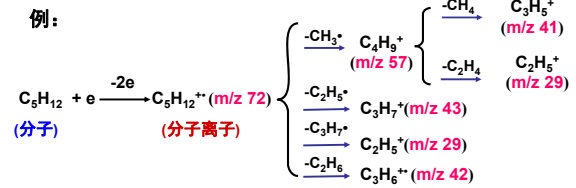
示意图:



7

7

例:



8

8

电子轰击法的优点:

- 灵敏度高 (1 ng);
- 重现性好;
- 能提供丰富的结构信息。

缺点:

- 70 eV的轰击电子能量较高,部分化合物的分子离子检测不到——**硬电离**;
- 样品要先气化,才能电离,不适宜受热易分解或不易气化的分子。

9

9

● 化学电离法 (CI)

● 快原子轰击法 (FAB)

● 二次质子质谱法 (SIMS)

● 电喷雾电离法 (ESI)

● 基质辅助激光解吸电离 (MALDI)

● 基质辅助激光解吸电离-时间飞行质谱 (MALDI-TOF)

软电离

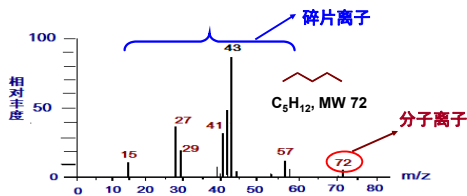
优点:

- 对样品的破坏性小;
- 质量测定范围大;分子量测定准确;
- 样品纯度要求不高;
- 适合分析生物大分子。

10

10

3. 质谱离子的主要类型及在结构解析中的应用



◆ 分子离子——相对分子量的测定

分子离子的质荷比等于该化合物的相对分子量。通常用 M^{\bullet} 或 $M^{+\bullet}$ 表示。

“+”代表分子离子带一个电子电量的正电荷,“-”代表带有一个不成对的电子,是一个奇电子离子。

11

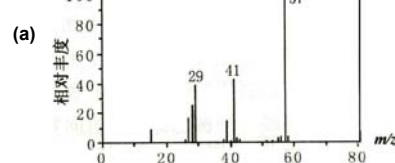
11

分子离子峰必须符合的条件:

- 必须是谱图中排除了同位素离子的最高m/z的离子
- 质量奇偶性必须符合氮规则 (nitrogen rule)

氮规则:假如一个化合物中没有或含有偶数个氮原子,则其分子离子的质量必定是偶数;如果分子中含有奇数个氮原子,则其分子离子的质量一定是奇数。

例:



已知化合物(a)中不含氮原子;故m/z 57不是分子离子峰。

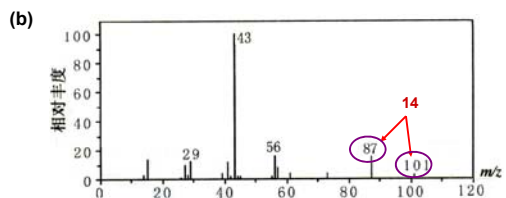
12

12

• 有合理的中性丢失。

质量差在4~14和21~25之间是不合理的。

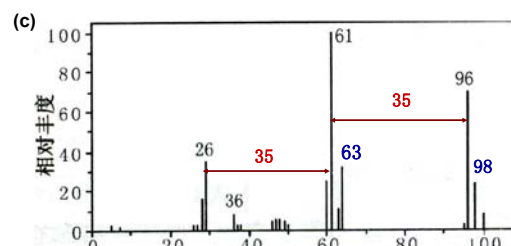
若与最高质量离子相差一个异常质量差的地方出现重要离子，则最高质量离子不是分子离子，是碎片离子或杂质离子。



相邻两个离子的质量差为14，故m/z 101不是分子离子峰。

13

13



- (1) 该化合物不含氮，根据氮规则，分子离子为偶数；
- (2) m/z 96 和 m/z 98 丰度比为3:1，与³⁵Cl和³⁷Cl的丰度比相同；
- (3) m/z 96 和 m/z 61 的质量差为35，等于氯原子质量；
- (4) m/z 61 和 m/z 63 丰度比为3:1，还含有一个氯原子；
- (5) m/z 61 和 m/z 26 的质量差为35，等于氯原子质量。

所以m/z 96 是分子离子峰。

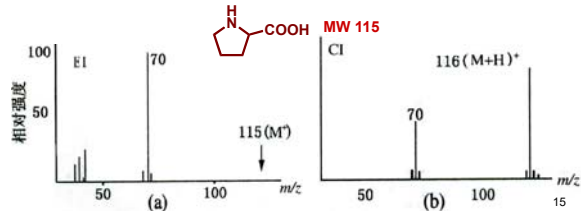
14

14

图例(a)和(b)中的最大质荷比离子都不是分子离子。如果上述两个化合物都是纯化合物，它们的分子离子峰应该比在谱图上显示的所有离子的质荷比大。然而它们的分子离子峰稳定性差，不能被检测。

分子离子峰的相对稳定性：

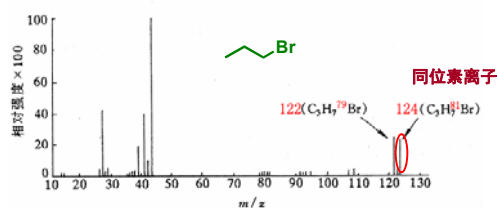
芳香化合物 > 共轭烯烃 > 脂环化合物 > 硫醚 > 直链烷烃 > 硫醇 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 羧酸 > 支链烷烃 > 醇。



15

15

◆ 同位素离子——推测离子的原子组成、确定分子式



组成有机化合物的许多元素有一个以上丰度显著的稳定同位素。

质谱中以组成元素最大丰度的同位素的质量计算分子离子和碎片离子的质荷比，其他同位素组成的离子就叫同位素离子 (isotopic ion)。

16

16

有机化合物中常见元素的稳定同位素及丰度

同位素 A	丰度%	同位素 A+1	丰度%	同位素 A+2	丰度%
¹ H	100	² H	0.015		
¹² C	100	¹³ C	1.1		
¹⁴ N	100	¹⁵ N	0.37		
¹⁶ O	100	¹⁷ O	0.04	¹⁸ O	0.2
²⁸ Si	100	²⁹ Si	5.1	³⁰ Si	3.4
³² S	100	³³ S	0.8	³⁴ S	4.4
³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	32.5
⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	98

17

17

常见元素可分为三类：

- “A”元素：只有一种天然同位素；如：F, P, I。
- “A+1”元素：有一个比丰度最大的同位素重一个单位的同位素，如：C, H, N；
- “A+2”元素：有一个比丰度最大的同位素重二个单位的同位素，如：Cl, Br, S, Si。

M+1 峰：分子中含有一个 A+1 类元素的重同位素；

M+2 峰：分子中含有一个 A+2 类或两个的 A+1 类元素的重同位素。

上述峰的强度取决于分子中的同位素数目和它们的天然丰度——可以推断分子和碎片离子的原子组成。

18

18

推断方法:

1. 判断分子内是否含A+2类元素

³⁰Si (3.4%)、³⁴S (4.4%)、³⁷Cl (32.5%)、⁸¹Br(98%)

2. 计算分子内含碳原子的个数

¹³C : ¹²C = 1.1 : 100 同位素丰度法C 原子数的上限 $\approx ([M+1] / [M]) \div 1.1\%$

↓ 结合相对分子质量、氮规则和价键理论
推算出合理的分子式

19

例:

M 峰, m/z 132 (100%); M+1峰, m/z 133 (9.9%);
M+2峰, m/z 134 (0.7%)。

解: (1) 因 $[M+2] : [M] = 0.7 : 100$, 不含 Cl, Br, S, Si 等A+2类元素;(2) C 原子数的上限 $= ([M+1] / [M]) \div 1.1\% = (9.9/100) \div 1.1\% = 9$

(3) 分子中除碳之外其余组成元素的相对原子质量之和:

 $132 - 12 \times 9 = 24$;

(4) 根据N, O, H 的相对原子质量推导出可能的组成方式:

C_9H_{24} , $C_9H_{10}N$, C_9H_8O
 ↓ ↓ ↓
 不符合价键理论 不符合氮规则 合理结构

20

- 同位素离子峰出现在分子离子或碎片离子的高质量一端。
- 同位素离子的丰度与组成该离子的元素种类及原子数目有关——推测离子中所含的Cl、Br等特殊元素及其原子组成。

该方法的局限性:

- 分子离子峰的丰度低, 测量误差大;
- 由离子—分子反应而生成M+H离子, 使M+1峰的丰度变大;
- 相对分子质量大于250时, 低丰度同位素的贡献不可忽视, 可能组成大大增加。

21

• 高分辨质谱 (HRMS, high-resolution mass spectrometry) 法

原理: 除了碳原子的相对原子质量为12.0000000之外, 其它原子及每一种同位素都有特征的质量亏损, 而不是整数, 因而不同同位素的原子组合具有相同的整数质量, 而小数部分不同。

四个具有 m/z = 98 的化合物的精确质量:

C_7H_{14} $C_6H_{10}O$ $C_5H_6O_2$ $C_5H_{10}N_2$
 98.1096 98.0732 98.0368 98.0845

优点:

- 不受样品中杂质的干扰;
- 同时测定分子离子和碎片离子的组成;
- 测定结果比同位素丰度法准确。

几种常见的同位素的精确质量

同位素	质量
¹ H	1.00783
¹² C	12.000000
¹⁴ N	14.0031
¹⁶ O	15.9949
³² S	31.9721
³⁵ Cl	34.9689
³⁷ Cl	36.9659
⁷⁹ Br	78.9183
⁸¹ Br	80.9163

22

21

22

Analysis

Formula: C₁₀H₂₂ClNO

Exact Mass: 207.1390

Mol. Wt.: 207.7420

m/z: 207.1390 (100.0%), 209.1360 (32.0%)

Elem. Anal.: C, 57.82; H, 10.67; Cl, 17.06; N, 6.74; O, 7.70

可替代元素分析

23

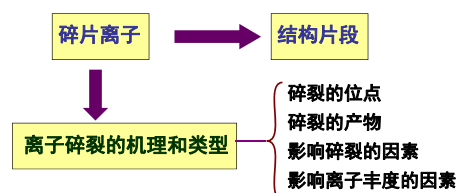
23

◆ 碎片离子——结构片段的确定

分子离子在离子源中断裂生成的带正电荷的离子。

**** 不带电荷的自由基和中性分子碎片无法被检测到。**

在电子轰击电离时, 分子离子的碎裂十分复杂, 并且碎片离子的m/z和相对强度与物质分子结构密切相关, 是质谱研究的重点之一。



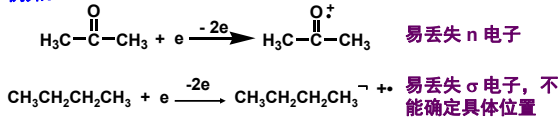
24

24

(1) 碎裂的一般规律 (自学了解)

- 碎裂的原因是分子离子具有多余的能量和带有一个不成对电子。碎片离子都是由分子离子经一级、二级或更高级裂解产生的。
- 在电子轰击电离(EI)时, 电离电位低的电子容易丢失。
n 电子 > π 电子 > σ 电子 (由于各种 σ 电子的电离电位接近, 可能出现在分子的不同位置上), 分子电离后生成的阳离子自由基就定域在丢失的电子的原来位置上。

例如:

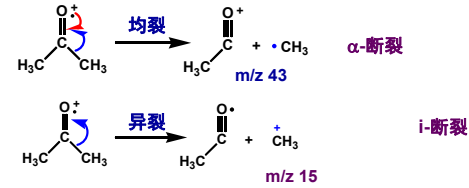


25

25

- 定域在离子某一位置的“+”能引发它邻近的化学键断裂。

例如: 根据化学键发生均裂还是异裂, 可分为i-断裂、α-断裂等:



- 裂解产物的稳定性将决定几个可能的反应中, 哪一个更占优势, 也决定产物离子的相对丰度。

上面例子中, 因为乙酰基正离子(m/z 43)的稳定性高于甲基正离子(m/z 15), 所以前者为基峰, 丰度远远大于后者。

26

26

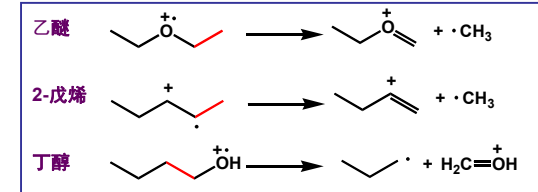
(2) 碎裂的类型 (自学了解)

- σ 键的均裂**
主要发生在烷烃和有长的烷基链的化合物中, 生成通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^{\cdot+}$ 的离子。
- α-断裂**
因游离基单个电子的成对倾向而引发的在α-位的化学键的均裂, 正电荷保持在原来的位置。常发生在羰基化合物、醇、醚、胺、烯等化合物中。
- i-断裂**
由于正电荷对电子的吸引而引起的一对成键电子的转移, 即化学键的异裂, 同时正电荷的位置发生转移。

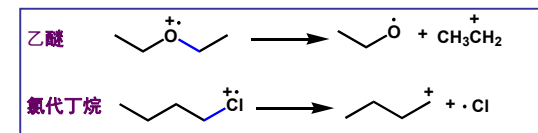
27

27

α-断裂:



i-断裂:



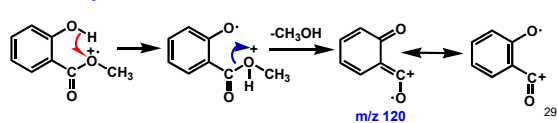
28

28

(3) 影响碎裂的因素 (自学了解)

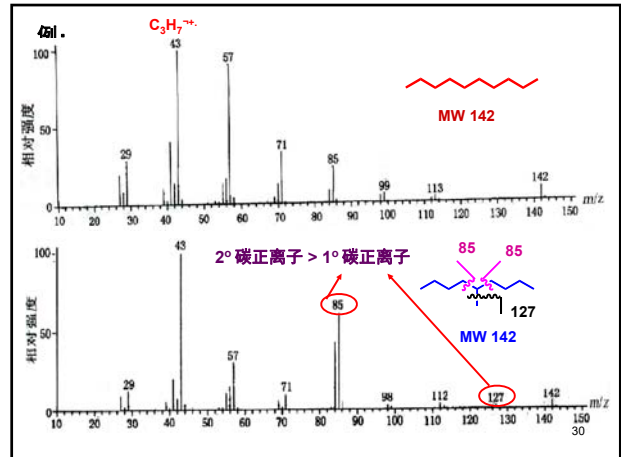
- 化学键的相对强度**
烷烃中 C-H > C-C, 所以 C-C 键断裂为主, 生成通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^{\cdot+}$ 的系列离子。
- 产物离子的稳定性**
碎片离子越稳定, 约占优势, 丰度也越大。
- 官能团的相对位置**
特别是对于一些发生重排的碎裂反应来说, 尤其重要。

MacLafferty 重排:

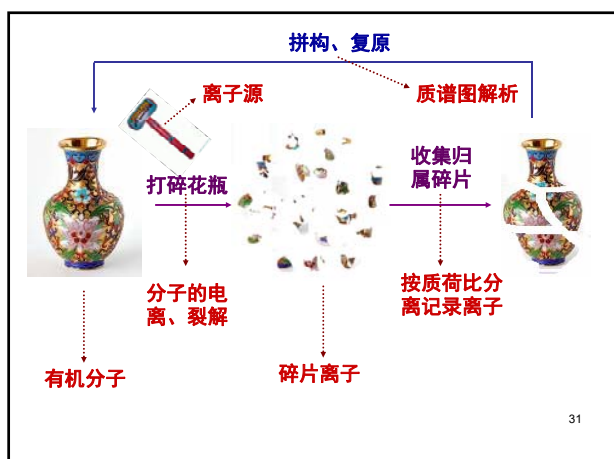


29

29



30



31

4. 烷烃的质谱

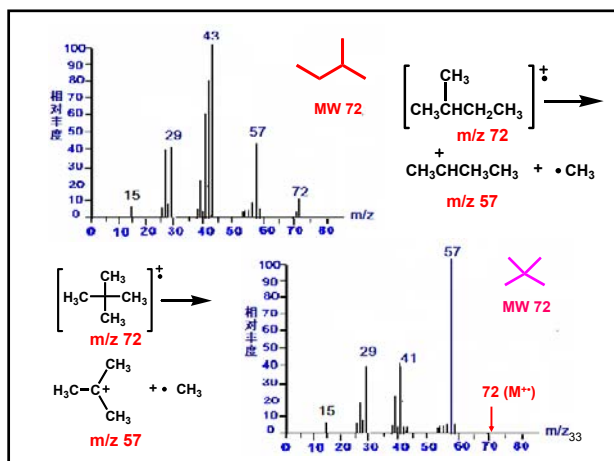
直链烷烃:

- (1) 弱而清晰的分子离子峰和典型的 $C_nH_{2n+1}^+$ 离子系列;
- (2) 丰度最大的离子是 $C_3H_7^+$ ($m/z = 43$) 或 $C_4H_9^+$ ($m/z = 57$);
- (3) 随 m/z 增大, $C_nH_{2n+1}^+$ 离子丰度逐渐下降, 最高点在 C_3 或 C_4 。

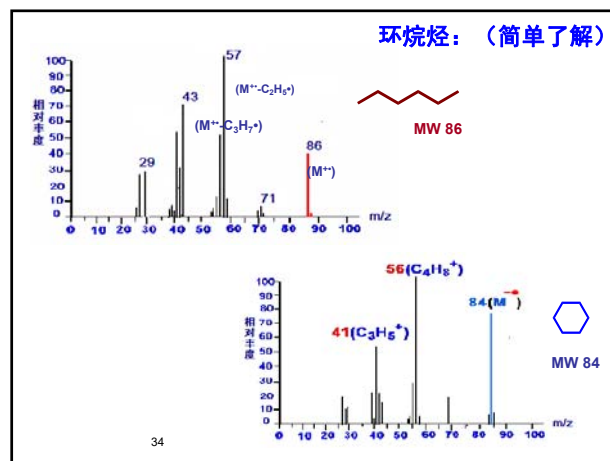
支链烷烃:

- (1) 与直链烷烃相似, 分子离子峰丰度下降, 有时检测不到。
- (2) 支链的C-C键容易断裂, 生成稳定性高的仲或叔碳离子, $C_nH_{2n+1}^+$ 系列离子的丰度分布与直链不同。
- (3) 根据丰度异常的离子质荷比确定支链的位置和大小。

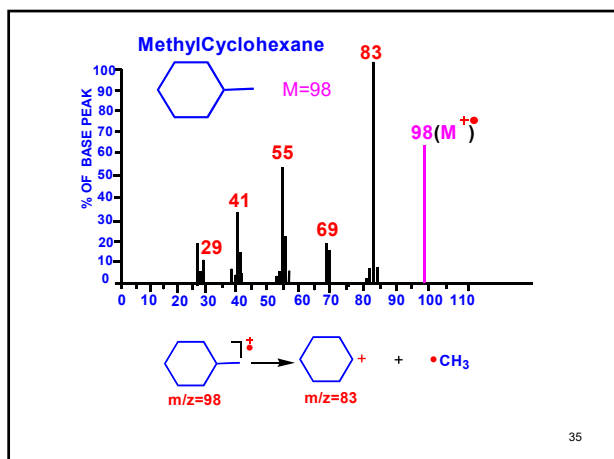
32



33



34



35

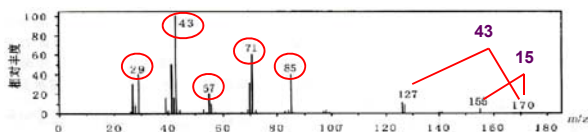
环烷烃的质谱特征:

- 分子离子丰度比对应的非环烷烃大。
- 环上的侧链烷基容易失去, 生成稳定的、即丰度大的仲碳离子。
- 若侧链多于一个, 大的烷基优先失去。单环环烷烃的低质量端, 有典型的 $C_nH_{2n-1}^+$ 系列而不是 $C_nH_{2n+1}^+$ 系列。

36

实例：

某未知烃的EI质谱



1) 确定分子离子峰；

m/z 170 是分子离子峰；但丰度太小，无法判断元素组成。

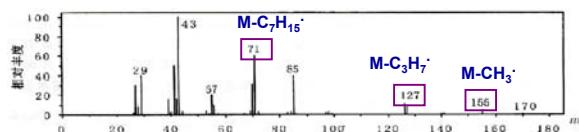
2) 根据质谱图，判断分子类型；

具有 $C_nH_{2n-1}^+$ 通式，含有长链烷烃；此外分子量为170 ($C_{12}H_{26}$)，没有其它杂峰，进一步确认是烷烃。

37

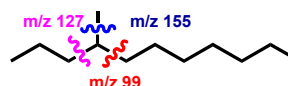
37

某未知烃的EI质谱—续



3) 判断分子结构；

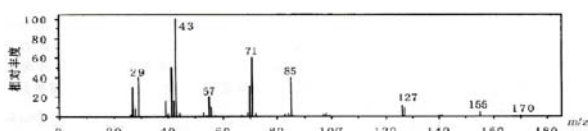
根据丰度异常的 m/z 71, 127, 155 推断出分子所含的碎片分别为：
 $R = 99$ (C_7H_{15}), $R^1 = 43$ (C_3H_7), $R^2 = 15$ (CH_3)，所以最后确定分子的结构是：4-甲基十一烷。



38

38

质谱报告



• 谱图

• 分子离子峰、基峰

• 相对丰度较大或重要的碎片峰

• m/z (相对丰度) 的格式

MS (EI): 114 (M^+ , 3), 99 (18), 71 (24), 57 (93), 43 (100), 29 (19).

39

39

质谱部分要求掌握的知识点

- 质荷比 m/z
- 分子离子峰
- 碎片离子峰
- 基峰
- 相对丰度
- 同位素峰
- 质谱图

40

40

本章重点及难点

- 掌握烷烃、普通单环烷烃、桥环烃和螺环烃的命名方法。
- 掌握自由基链反应机理，了解过渡态理论。
 氢的活性： $3^\circ H > 2^\circ H > 1^\circ H > CH_4$
 自由基的稳定性： $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C > \cdot CH_3$
 不同卤素反应的选择性：溴 $>$ 氯
- 掌握乙烷、丁烷、环己烷（椅式、船式）的构象，掌握椅式的a键和e键及键的顺反关系，能根据要求画出不同化合物的构象。

41

41

- 了解三元和四元环化合物的活性，掌握相应的特殊化学性质：与卤素、卤化氢、 H_2O 的加成反应。
 $\geq C5$ 与开链烷烃类似
- 了解小环烷烃结构特点（角张力、扭转张力、范氏张力、弯曲键）。
- 了解烷烃的制备方法（与后续章节关联）
- 对烷烃和环烷烃的物理性质要有一定的了解。

42

本章作业

- 1-3 / (1), (3)
- 2-1/ (1)
- 2-2 / (1), (3)
- 2-3/ (2)
- 2-4 / (1), (2), (3)-6, (5)
- 2-5 / (2), (3), (10)
- 2-7 / (1)
- 2-8
- 2-9 / (3), (5)

