

有机质谱

【例 1】 某化合物的质谱数据如下表，试推测其分子式。

m/z	130	131	132	133	134
RA	1.0	1.0	100	9.9	0.3

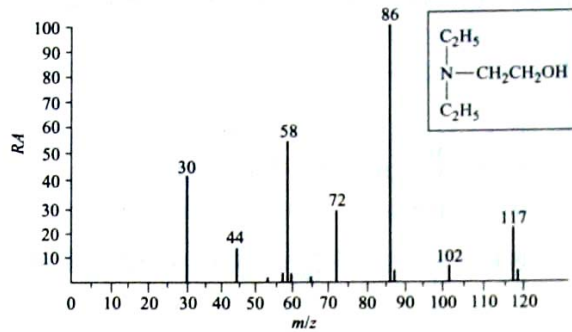
解 根据质谱数据，判断该化合物分子量 $M=132$ 。 $M=132$ (丰度 100%)， $M+1=133$ 的丰度为 9.9%， $M+2=134$ 的丰度为 0.3%。查 Beynon 表可知其中同位素丰度比与所给数据相符的分子式为 C_8H_9O 。该化合物不饱和度 $U=1+9+1/2(0-8)=6$ 。由不饱和度判断该化合物可能含有芳环 (不饱和度为 4)，另外可能含有双键和羰基。

【例 2】 某化合物的质谱数据如下表，试推测其分子式。

m/z	15	28	29	30	31	32	33	41	42	43	44	45	59	60	61	62
RA	1.4	7.1	63	6.9	100	34	0.69	0.1	0.1	0.2	1.5	1.4	0.5	28	0.7	0.13

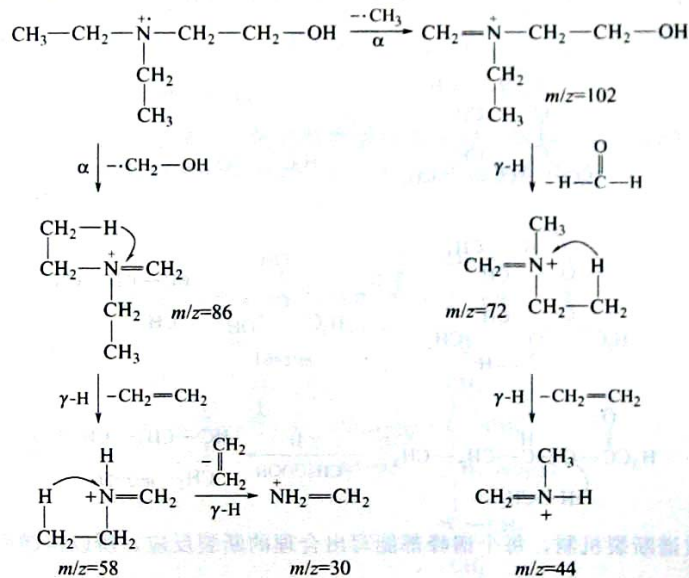
解 根据质谱数据，判断该化合物分子量 $M=60$ 。 $M=60$ (丰度 28%)， $M+1=64$ 的丰度为 0.7%， $M+2=62$ 的丰度为 0.13%。折算后 (分子离子峰强度按 100% 计) $M=60$ (丰度 100%)， $M+1=64$ 的丰度为 2.5%， $M+2=62$ 的丰度为 0.46%，查 Beynon 表可知其中同位素丰度比与所给数据相符的分子式为 $C_2H_4O_2$ 。该化合物不饱和度 $U=1+2+1/2(0-4)=1$ 。由不饱和度判断该化合物可能含有一个羰基。

【例 3】 如下 MS 谱图对应的可能结构如图所示，试根据质谱断裂机制验证化合物的结构。



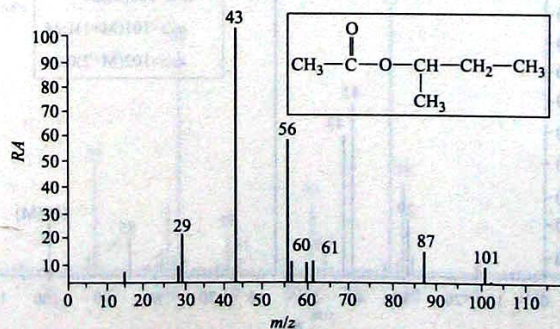
解 根据分子式计算该化合物分子量 $M = 117$ ，与质谱图分子离子峰 ($m/z = 117$) 一致。

可能的断裂反应如下：



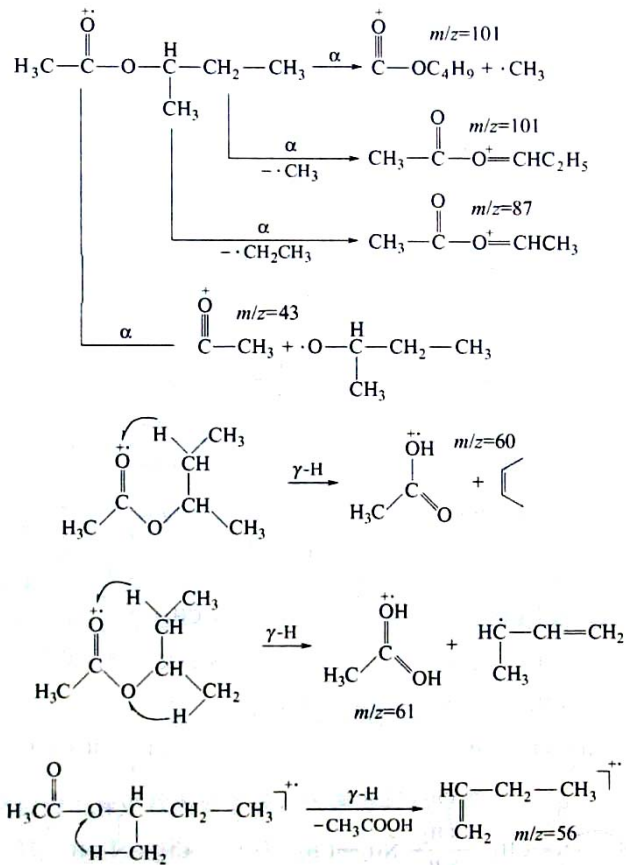
通过讨论质谱断裂机制，每个谱峰都能写出合理的断裂反应，所以该质谱图与给出的结构相符合。

【例 4】 试根据质谱断裂机制验证如下谱图是否是乙酸仲丁酯的 MS 谱图。



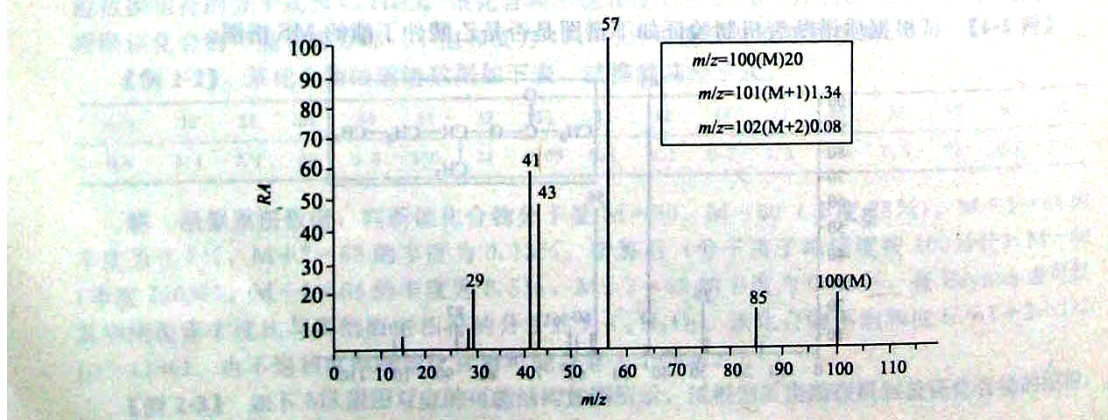
解 根据分子式计算该化合物分子量 $M=116$ ，质谱图最高质量峰 ($m/z=101$)，分子离子峰没出现。

可能的断裂反应如下：



通过讨论质谱断裂机制，每个谱峰都能写出合理的断裂反应，所以该谱图是乙酸仲丁酯的 MS 谱图。

【例 5】某未知化合物的谱图如下，试推断其结构。

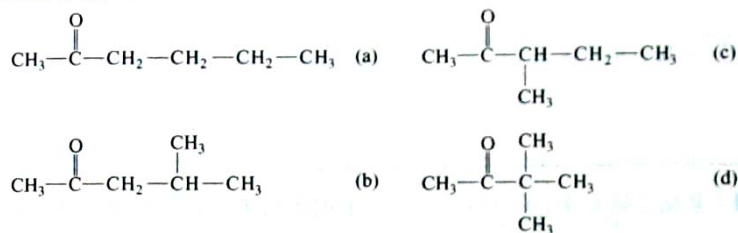


解 该化合物分子量 $M=100$ 。 $M=100$ (丰度 20%), $M+1=101$ 的丰度为 1.34%, $M+2=102$ 的丰度为 0.08%。折算后 (分子离子峰强度按 100% 计) $M=100$ (丰度 100%), $M+1=101$ 的丰度为 7.7%, $M+2=102$ 的丰度为 0.40%。查 Beynon 表可知其中同位素丰度比与所给数据相符的分子式为 $C_6H_{12}O$ 。

(1) 该化合物分子式为 $C_6H_{12}O$, $U=1+6+1/2(0-12)=1$, 由不饱和度判断该化合物可能含有一个羰基。

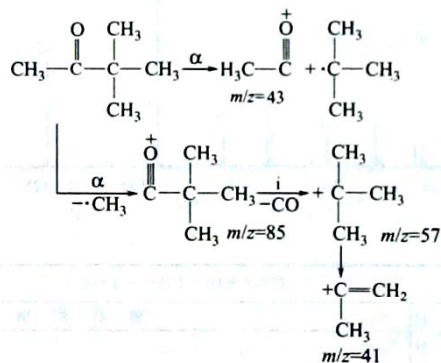
(2) 碎片离子 $m/z=85$ 为 $(M-15)$ 离子峰, 说明有甲基; 碎片离子 $m/z=57$ 可能为 $(C_4H_9^+)$; $m/z=43$ 可能为 $CH_3C\equiv O^+$, 所以化合物可能含有甲基酮结构。

(3) 可能的结构如下:

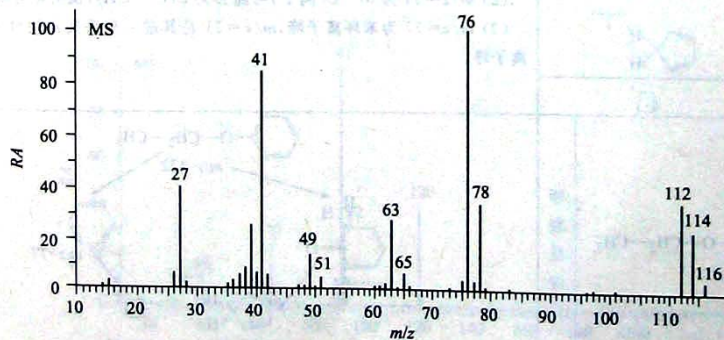


(4) 进一步考察, 谱图中没有出现偶数质量的重排峰, 结构 (a)、(b) 和 (c) 均可发生麦式重排反应, 产生偶数质量的重排峰; 故 (d) 是正确的结构式。

(5) 断裂反应如下:



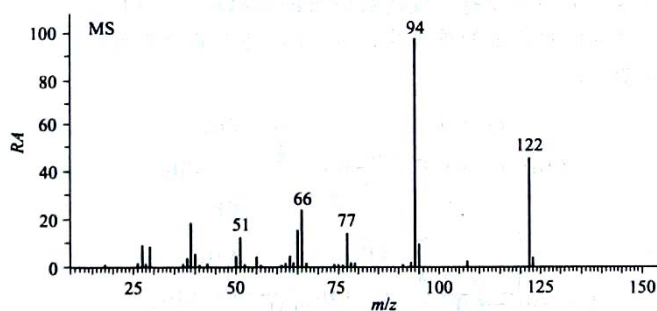
【例 6】 某未知物质谱图如下所示, 试推断其结构式。



解

	m/z	离子	解析依据
MS 解析	112	$M^{+\cdot}$	(1) 分子离子峰 $m/z=112$, $M : M+2 : M+4 = 9 : 6 : 1$, 含有两个 Cl。剩余质量: $112 - 2 \times 35 = 42$ (2) $m/z=76$ 为 $M-36$ 离子, 可能丢失 HCl。 $m/z=76, m/z=78=3-1$ 含有一个 Cl (3) $m/z=49$ 为 $CH_2=Cl^+$, 说明结构中含有 CH_2 (4) $m/z=41$ 为 $CH_2=CH-CH_2^+$, 说明结构中还含有 3 个碳, 可能为 3 个 CH_2 , 而且符合剩余质量 ($3 \times 14 = 42$)
	76	$[M-HCl]^+$	
	63	$[M-(\cdot CH_2-Cl)]^+$	
	49	$CH_2=Cl^+$	
	41	$CH_2=CH-CH_2^+$	
结构式		$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$	断裂反应

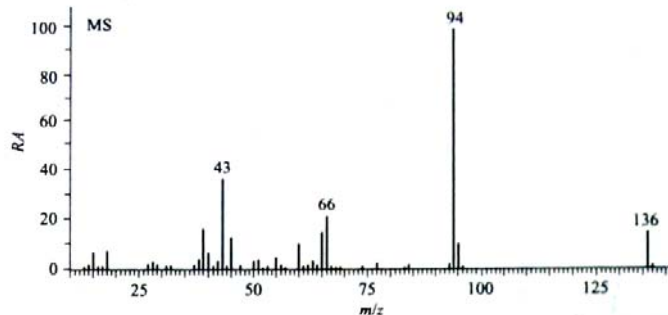
【例 7】某化合物 $C_8H_{10}O$ ($M=122$), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U = 8 + (0 - 10) / 2 + 1 = 4$		
	m/z	离子	解析依据
MS 解析	122	$M^{+\cdot}$	(1) 分子离子峰 $m/z=122$ 强度较大, 结合不饱和度 $U=4$, 说明该化合物含有苯环 (2) $m/z=94$ 为 $M-28$ 离子, 可能丢失 $CH_2=CH_2$, 说明化合物含有乙基 (3) $m/z=77$ 为苯环离子峰, $m/z=51$ 是其进一步丢失乙炔分子产生的碎片离子峰
	94	$[M-CH_2=CH_2]^+$	
	77		
	66		
结构式			断裂反应

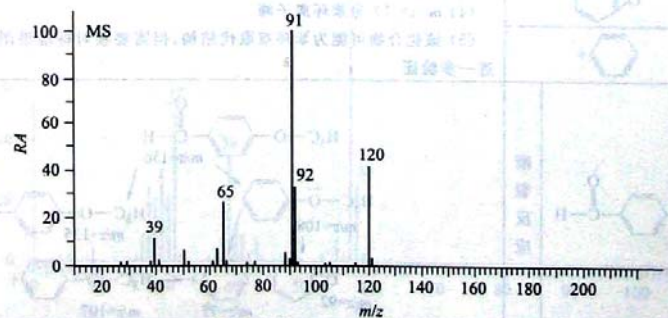
【例 8】某化合物 $C_8H_8O_2$ ($M=136$)，根据下列谱图解析此化合物的结构，并说明依据。



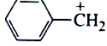

解

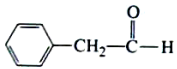
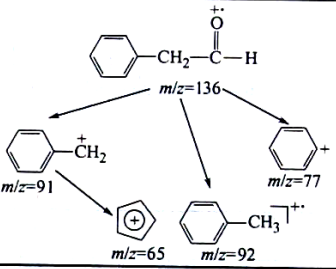
不饱和度	$U = 8 + (0 - 8) / 2 + 1 = 5$		
MS 解析	m/z	离子	解析依据
	136	$M^{+\cdot}$	(1) 分子离子峰 $m/z=136$ 强度较大, 结合不饱和度 $U=5$, 说明该化合物含有苯环 (2) $m/z=94$ 为 $M-42$ 离子, 可能丢失 CH_2-CH-O , 说明化合物可能为乙酸酯 (3) $m/z=43$ 为苯环离子峰, 说明可能含有 $CH_3-C=O$
	94	$[M-CH_2-CH-O]^+$	
	66		
43	$CH_3-C=O^+$		
结构式		断裂反应	

【例 9】某化合物 C_8H_8O ($M=120$)，根据下列谱图解析此化合物的结构，并说明依据。

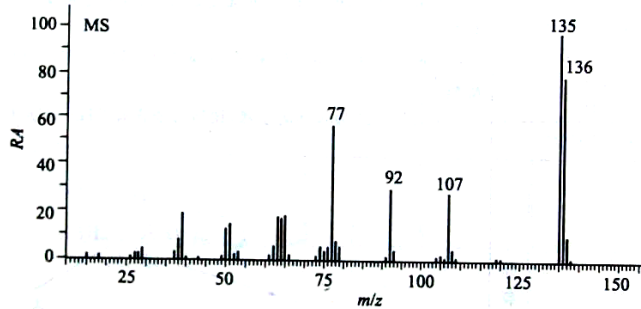


解



不饱和度		$U = 8 + (0 - 8) / 2 + 1 = 5$	
m/z	离子	解析依据	
120	M^+	(1) 分子离子峰 $m/z=120$ 强度较大, 结合不饱和度 $U=5$, 说明该化合物含有苯环	
92	$[M-CO]^+$	(2) $m/z=92$ 为 $M-28$ 离子, 可能丢失 CO, 说明化合物含有羰基, 这也符合不饱和度计算结果	
91		(3) $m/z=91$ 为基峰, 是苄基离子峰, $m/z=65$ 是其进一步丢失乙炔分子产生的碎片离子峰	
65			

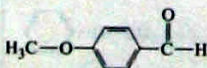
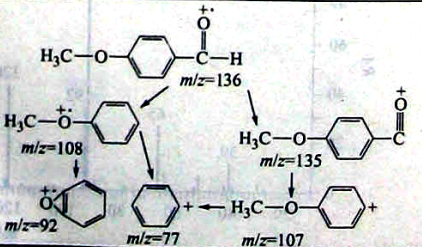
结构式	断裂反应
	

【例 10】某化合物 $C_8H_8O_2$ ($M=136$), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。

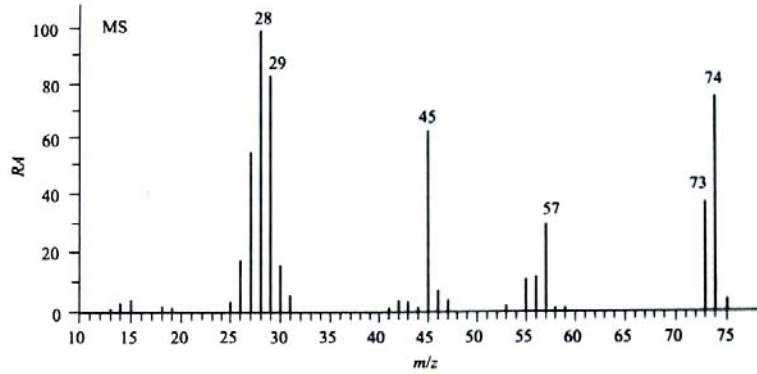


解

不饱和度		$U = 8 + (0 - 8) / 2 + 1 = 5$	
m/z	离子	解析依据	
136	M^+	(1) 分子离子峰 $m/z=136$ 强度较大, 结合不饱和度 $U=5$, 说明该化合物含有苯环	
135	$[M-H]^+$	(2) $m/z=135$ 为 $M-1$ 离子为基峰, 同时产生 $m/z=107$ ($M-HCO$) 离子峰, 说明化合物可能为芳醛。含有醛羰基, 这也符合不饱和度计算结果	
107	$[M-HCO]^+$	(3) $m/z=92$ 为芳醛丢失甲烷产生的特征碎片离子峰	
92		(4) $m/z=77$ 为苯环离子峰	
77		(5) 该化合物可能为苯环双取代结构, 但需要核对标准谱图或利用其他手段进一步验证	

结构式	断裂反应
	

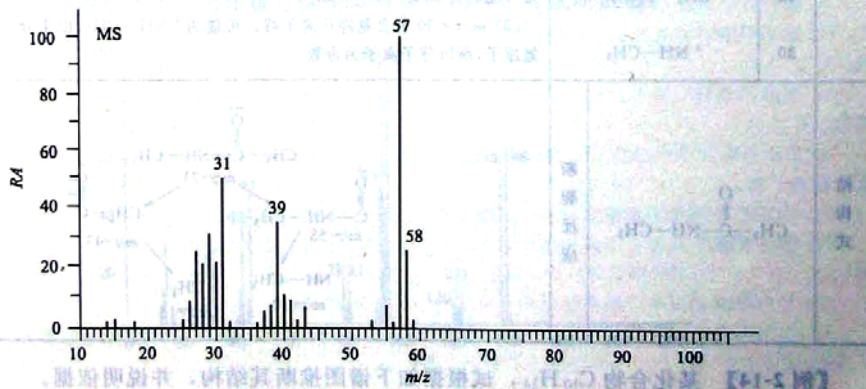
【例 11】 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



解

	m/z	离子	解析依据
MS 解析	74	M^+	(1) 由高质荷比端的 m/z 74 与相邻碎片离子峰 m/z 73 ($M-1$) 和 m/z 57 ($M-17$) 的合理断裂关系, 可判定 m/z 74 为分子离子峰 M^+ 。其质荷比为偶数, 表明分子中不含氮或含偶数个氮原子 (2) $m/z=57$ 为 $M-17$ 离子, 同时产生 $m/z=45$ ($COOH$) 离子峰, 说明化合物可能含有羧基 (3) $m/z=29$ 为乙基碎片离子峰, 说明化合物可能含有乙基
	73	$[M-H]^+$	
	57	$[M-HO]^+$	
	45	$[M-C_2H_5]^+$	
	29	$C_2H_5^+$	
结构式		<chem>CH3-CH2-C(=O)OH</chem>	断裂反应

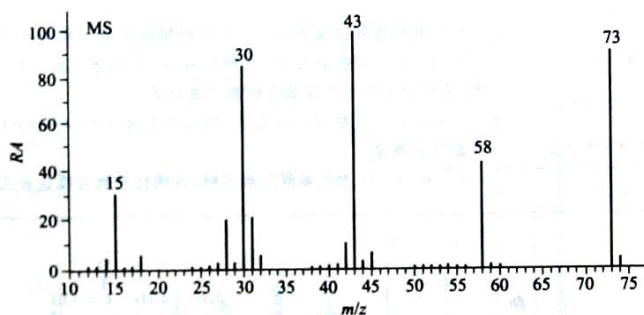
【例 12】 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



解

	m/z	离子	解析依据
MS 解析	58	$M^{+\cdot}$	(1) 由高质荷比端的 m/z 58 与相邻碎片离子峰 m/z 57 ($M-1$) 和 m/z 39 ($M-18$) 的合理断裂关系, 可判定 m/z 58 为分子离子峰 M^+ 。其质荷比为偶数, 表明分子中不含氮或含偶数个氮原子 (2) $m/z=39$ 为 $M-18$ 离子, 同时产生 $m/z=31$ ($CH_2=O^+H$) 离子峰, 说明化合物可能为醇 (3) $58-31=27$, 说明化合物可能含有乙烯基
	57	$[M-H\cdot]^+$	
	39	\triangle^+	
	31	$CH_2=O^+H$	
结构式	$CH_2=CH-CH_2-OH$	断裂反应	

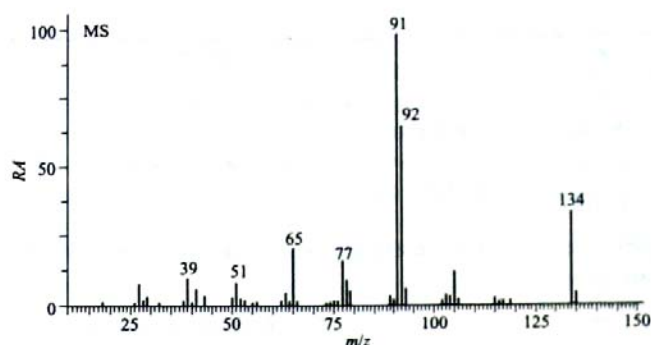
【例 13】 根据下列谱图解析未知化合物的结构, 并说明依据。



解

	m/z	离子	解析依据
MS 解析	73	$M^{+\cdot}$	(1) 由高质荷比端的 m/z 73 与相邻碎片离子峰 m/z 58 ($M-15$) 和 m/z 43 ($M-30$) 的合理断裂关系, 可判定 m/z 73 为分子离子峰 M^+ 。其质荷比为奇数, 表明分子中含奇数个氮原子 (2) $m/z=58$ 为 $M-15$ 离子, 同时 $m/z=43$ ($CH_3C\equiv O^+$) 为基峰, 说明化合物可能含有 $CH_3-C\equiv O$ 结构 (3) $m/z=30$ 为含氮碎片离子峰, 可能为 $^+NH-CH_3$, 由于分子中含有一个氮原子, 所以分子离子为奇数
	58	$[M-CH_3\cdot]^+$	
	43	$CH_3-C\equiv O^+$	
	30	$^+NH-CH_3$	
结构式	$CH_3-C(=O)-NH-CH_3$	断裂反应	

【例 14】 某化合物 $C_{10}H_{14}$, 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。

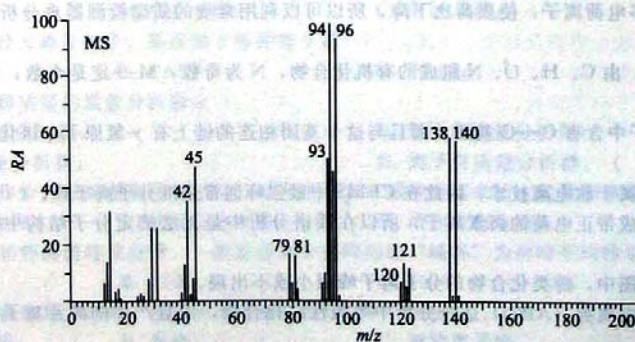


解

不饱和度		$U = 10 + (0 - 14) / 2 + 1 = 4$	
m/z	离子	解析依据	
134	$M^{+\cdot}$	(1) 分子离子峰 $m/z = 134$ 较大, 结合不饱和度 $U = 4$ 说明该化合物含有苯环 (2) $m/z = 91$ 离子为基峰, 为 $(M - 43)$ 碎片离子峰, 说明化合物可能为烷基苯。 $m/z = 65$ 是其进一步丢失乙炔分子产生的碎片离子峰 (3) $m/z = 92$ ($M - 42$) 为麦式重排丢失丙烯产生的特征碎片离子峰 (4) $m/z = 77$ 为苯环离子峰。 $m/z = 51$ 是其进一步丢失乙炔分子产生的碎片离子峰 该化合物可能为苯环烷基取代结构	
92	$[M - (C_3H_6)]^+$		
91	$[M - (C_3H_7)]^+$		
77			
65			
51			
39			

结构式	断裂反应
<chem>CCCC1=CC=CC=C1</chem>	

【例 15】根据如下 MS 谱图确定某未知液体的结构, 并说明依据。



解

	m/z	离子	解析依据
MS 解析	138	M^+	<p>(1) 根据分子离子峰 $m/z=138(M)$ 和 $m/z=140(M+2)$ 的峰强比为 1:1, 可知化合物含有 1 个 Br</p> <p>(2) $m/z=121/123(M-17)$ 碎片离子峰和 $m/z=120/122(M-18)$ 碎片离子峰, 说明化合物可能含有羟基</p> <p>(3) $m/z=94/96(M-44)$ 碎片离子峰和 $m/z=93/95(M-45)$ 碎片离子峰, 说明化合物可能含有羧基。进一步证明(2)推断含有的羟基为羧羟基</p> <p>(4) $m/z=45$ 为 $\overset{+}{\text{C}}\text{=O}-\text{OH}$ 离子峰。进一步说明化合物含有羧基</p> <p>(5) $m/z=45$ 为 $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}-\text{O}^{\cdot}$ 离子峰。 该化合物可能为溴取代的羧酸</p>
	140	$[M+2]^+$	
	121/123	$[M-\text{OH}]^+$	
	120/122	$[M-\text{H}_2\text{O}]^+$	
	94/96	$[M-\text{CO}_2]^+$	
	93/95	$[M-\text{COOH}]^+$	
	79/81	Br^+	
	45	COOH^+	
42	$\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}-\text{O}^{\cdot}$		
结构式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$		<p>断裂反应</p>