

质谱

一、质谱的基本知识

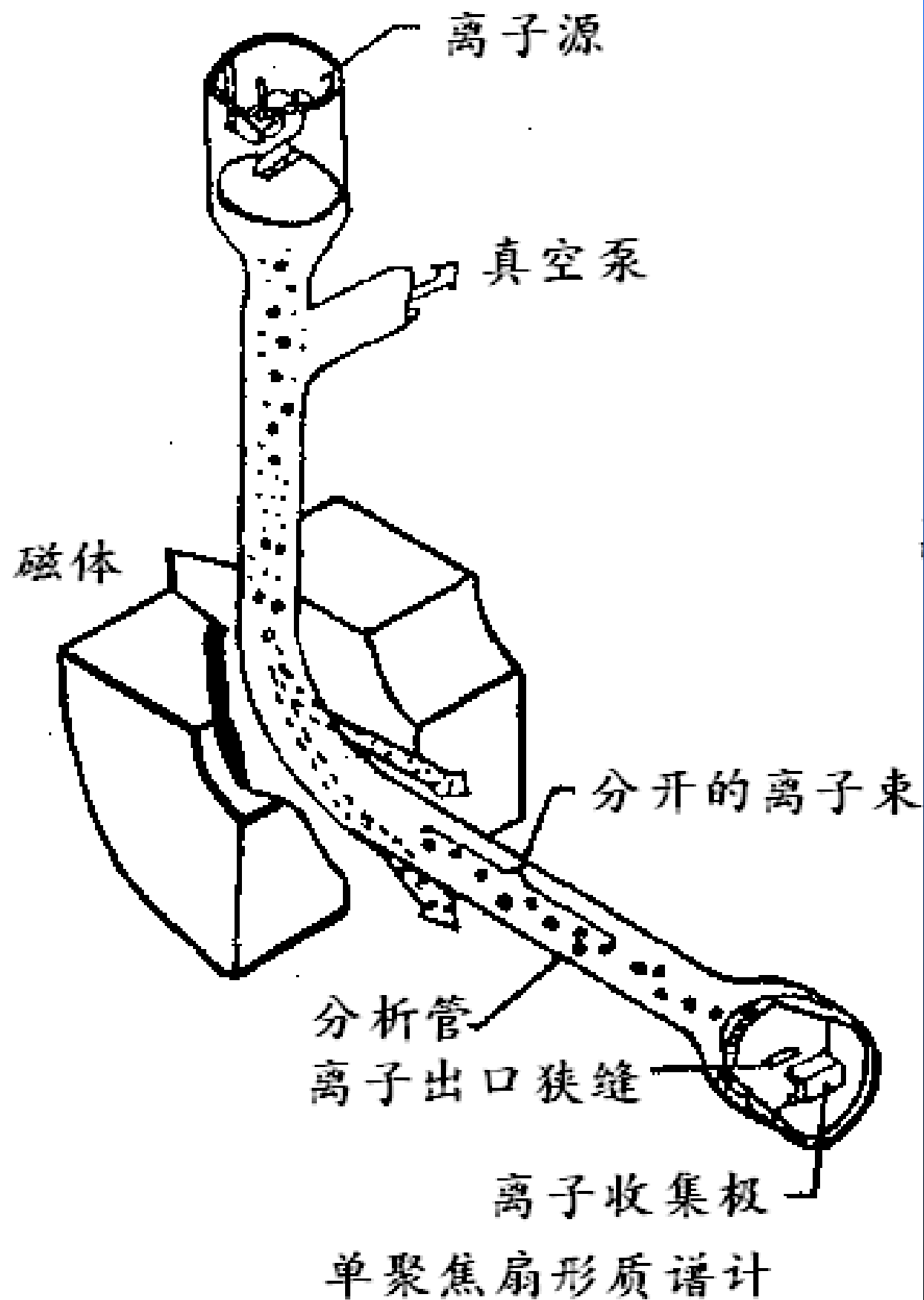
1、定义

化合物分子在真空条件下受电子流的“轰击”或强电场等其他方法的作用，电离成离子，同时发生某些化学键有规律的断裂，生成具有不同质量的带正电荷的离子，这些离子按质荷比 (m/z) 的大小被收集并记录的图谱。

2、质谱计框图



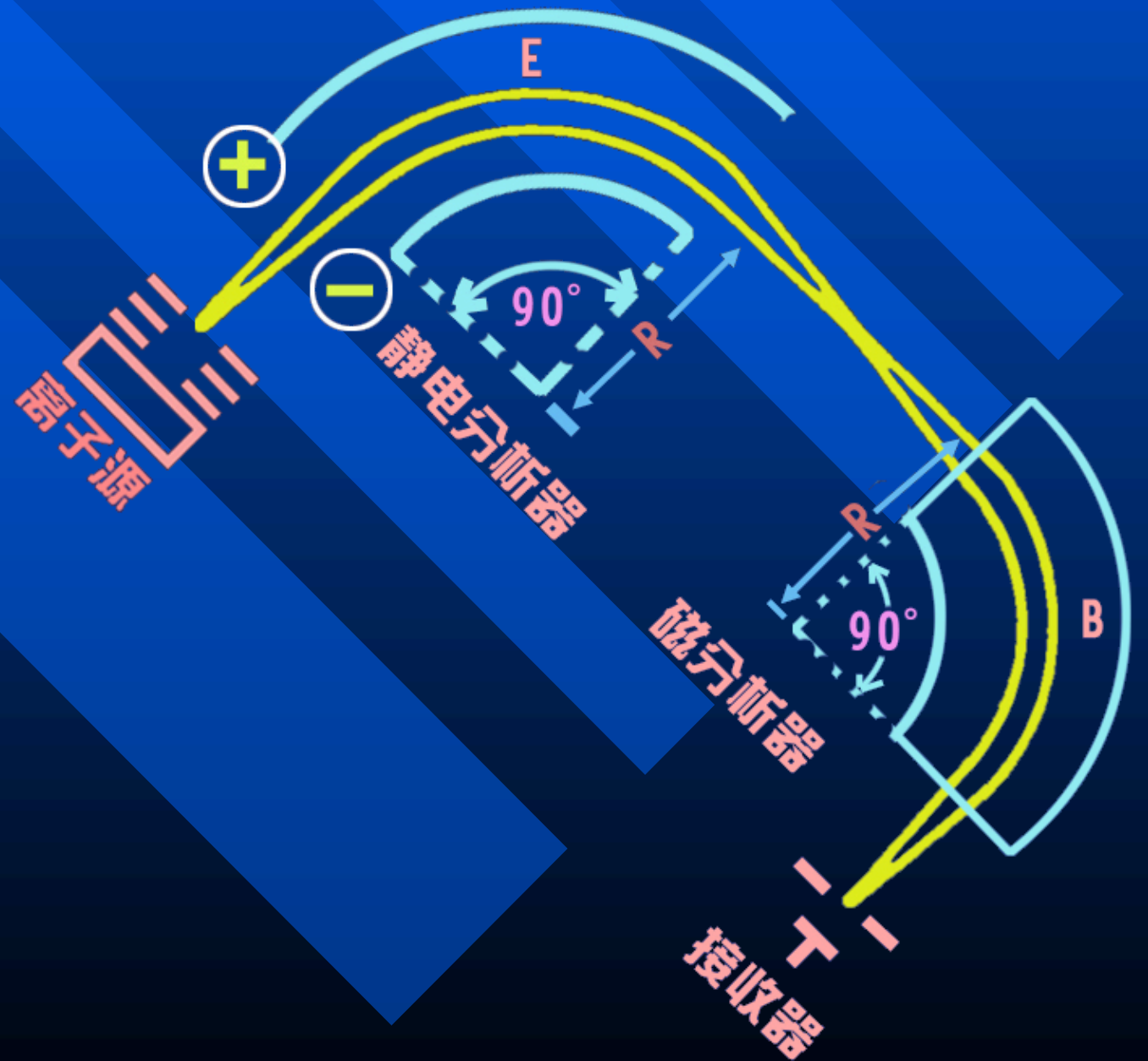
单聚焦质量分析器



双聚焦质谱计:静电分析器 + 磁分析器

静电分析器由两个同心圆板组成，两圆板之间保持一定的电位差(E)。

加速后的离子通过静电场和磁场后，达到能量聚焦、方向聚焦和质量色散的目的，使仪器的分辨率大大提高。



$$R = \frac{m_1}{m_2 - m_1} = \frac{m_1}{\Delta m}$$

故在两峰质量数较小时，要求仪器分辨率越大。

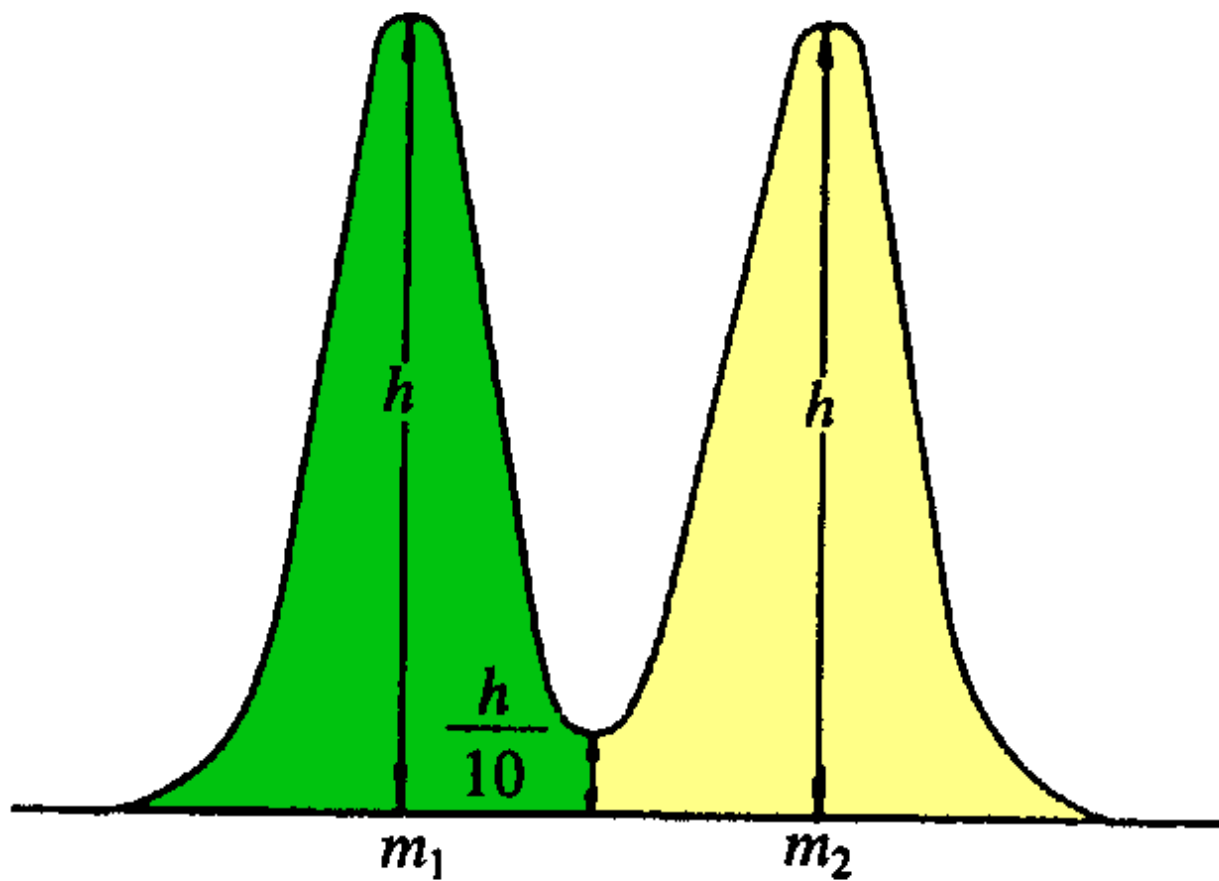


图 21-1 质谱仪 10% 峰谷分辨率

静电分析器加在磁分析器之前。加速后的离子在静电分析器中,受到外斥内吸的电场力(zE)的作用,迫使离子作弧形运动。

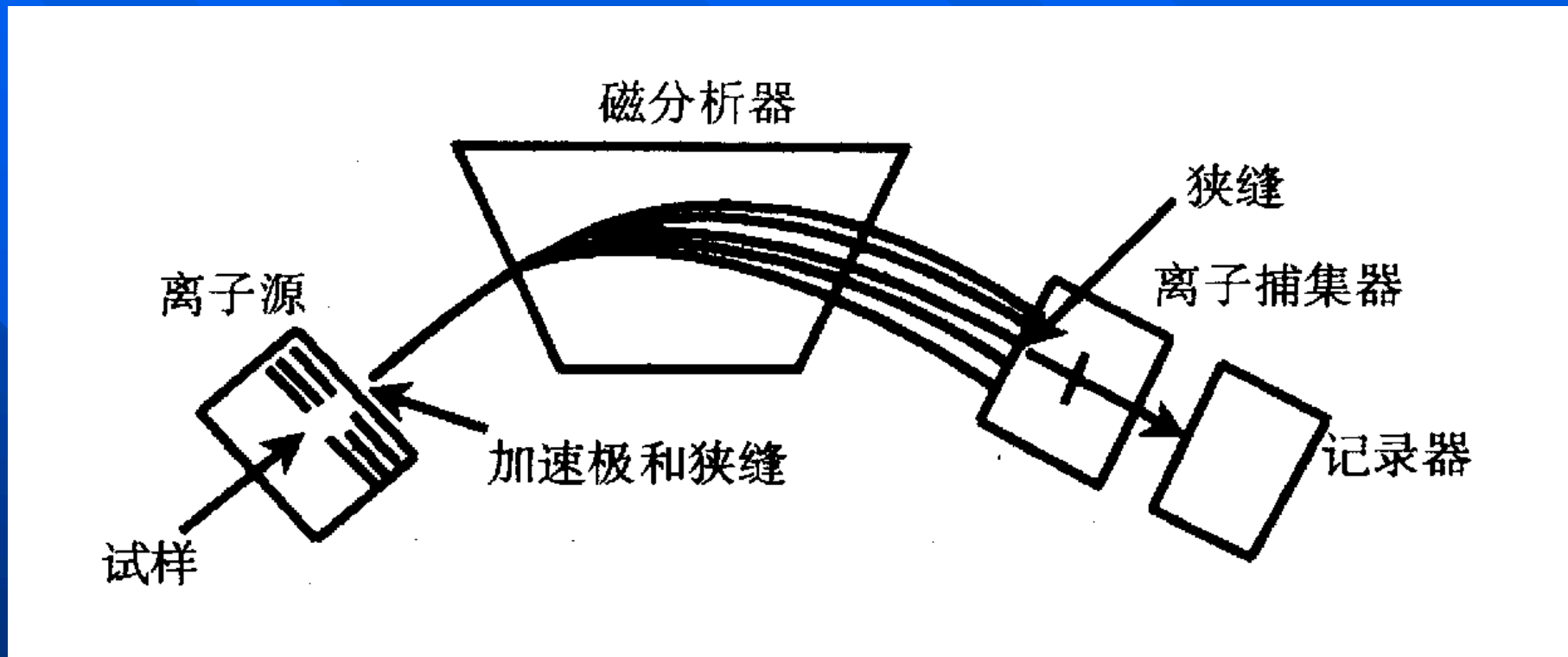
$$zE = \frac{mv^2}{R}$$

结合 $\frac{1}{2}mv^2 = zV$, 导出 $R = \frac{2V}{E}$

静电分析器只允许具有特定能量的离子通过,达到能量聚焦,提高仪器分辨率。

V:加速电压. E: 电位差.v: 速度. m: 质量.

3、基本原理



质谱仪示意图

离子在质谱仪中被电场加速。加速后其动能和位能相等,即:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV$$

m : 离子质量; v : 离子速度; z : 离子电荷; V : 加速电压

被加速的离子进入磁分析器时，磁场再对离子进行作用，让每一个离子按一定的弯曲轨道继续前进。

其行进轨道的曲率半径决定于各离子的质量和所带电荷的比值 m/z 。

离子动能产生的离心力(mv^2/R)与由磁场产生的向心力($Hzev$)相等：

$$\frac{mv^2}{R} = Hzev$$

$$v = \frac{RHze}{m}$$

R: 曲率半径

H: 磁场强度

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV$$

$$m/z = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

质谱的基本方程

4、离子化的方法

(1) 电子轰击 (electron impact, EI)

- 轰击电压 50-70eV
- 有机分子的电离电位一般为7-15eV
- $$M + e \rightarrow M^{+\cdot} \text{ (分子离子) } + 2e$$
- 过剩的能量使分子离子进一步裂解
- 有些化合物的分子离子不出现或很弱

(2) 化学电离 (chemical ionization, CI)

高能电子束与小分子反应气(如甲烷、丙烷等)作用, 使其电离生成初级离子, 初级离子再与样品分子反应得到准分子离子。

以CH₄为例:



准分子离子相对强度较大, 碎片离子峰数目较少。

(3) 场致离 (FI) 和场解吸 (FD)

场致离 (field ionization, FI)

- 气态样品分子在在强电场 (10^7 - 10^8 V/cm) 的作用下发生电离。
- 要求样品分子处于气态, 灵敏度不高, 应用逐渐减少。

场解吸 (field desorption, FD)

- 样品不需汽化, 将样品吸附在作为场离子发射体的金属丝上, 送入离子源, 然后通以微弱电流, 使样品分子从发射体上解吸下来, 并扩散至高场强的场发射区, 进行离子化。
- 适用于难汽化、热不稳定的样品。如: 糖类。
- **FI、FD分子离子峰较强, 碎片离子峰较少。**

(4)快原子轰击(fast atom bombardment, FAB)

- 用高能量的快速Ar原子束轰击样品分子(用液体基质负载样品并涂敷在靶上, 常用基质有甘油、间硝基苯醇、二乙醇胺等),使之离子化。
- FAB灵敏度高, 适用于对热不稳定、极性强的分子, 如肽、蛋白质、金属有机物等。
- **样品分子常以质子化的 $[M+H]^+$ 离子出现**
- 基质分子会产生干扰峰。

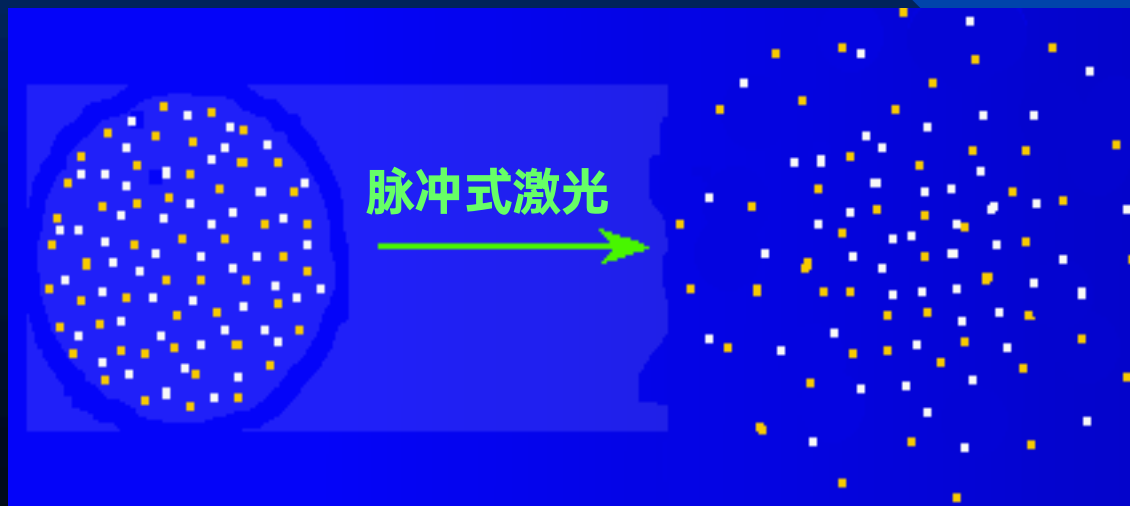
(5) 电喷雾电离 (ESI)

样品溶液在电场的作用下形成带高度电荷的雾状小液滴，在向质量分析器移动的过程中，液滴因溶剂不断挥发而缩小，导致表面电荷密度不断增大，当电荷之间的排斥力足以克服液滴的表面张力时，液滴发生裂分，如此反复进行，最后得到带单电荷或多电荷的离子。

(6) 基质辅助激光解析电离(MALDI)

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

- 使热敏感或不挥发的化合物由固相直接得到离子。
- 待测物质的溶液与基质的溶液混合后蒸发，使分析物与基质成为晶体或半晶体，用一定波长的脉冲式激光进行照射时，基质分子能有效的吸收激光的能量，使基质分子和样品分子进入气相并得到电离。



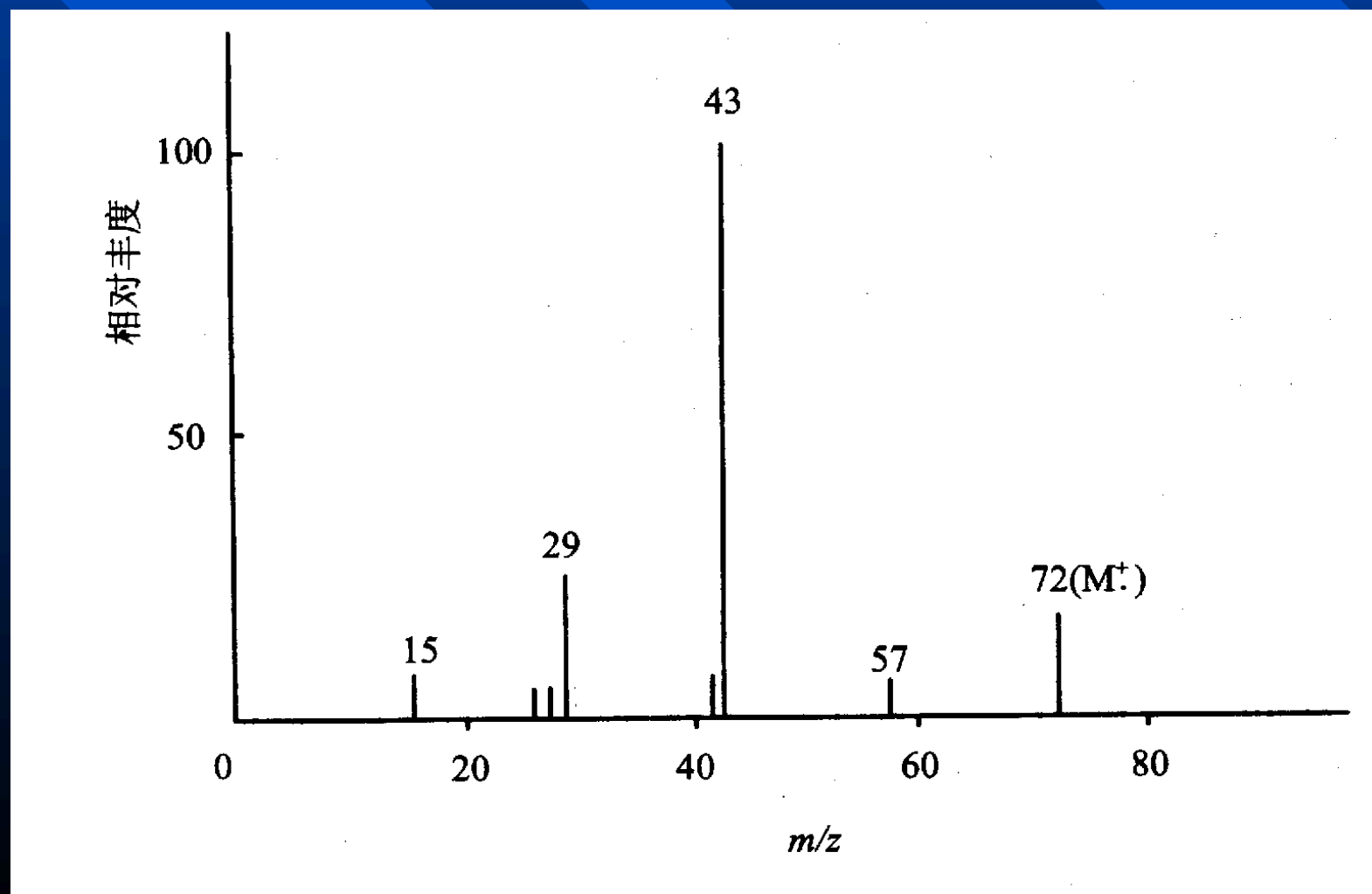
MALDI适用于生物大分子，如肽类，核酸类化合物。可得到分子离子峰，无明显碎片峰。此电离方式特别适合于飞行时间质谱计。

5、质谱图的组成

质谱图由横坐标、纵坐标和棒线组成。

横坐标标明离子质荷比 (m/z) 的数值，纵坐标标明各峰的相对强度，棒线代表质荷比的离子。图谱中最强的一个峰称为基峰，将它的强度定为100。

丁酮的质谱图



6、质谱术语

基峰：

- 离子强度最大的峰，规定其相对强度（RI）或相对丰度（RA）为100。

精确质量：

- 精确质量的计算基于天然丰度最大的同位素的精确原子量。

如：

¹H	1.007825	¹²C	12.0000000
¹⁴N	14.003074	¹⁶O	15.994915

CO、N₂、C₂H₄ 的精确质量依次为：

27.9949、28.0062、28.0313

7、质谱中的各种离子

(1) 分子离子：

分子被电子束轰击失去一个电子形成的离子。

分子离子用 $M^{+\cdot}$ 表示，是一个游离基离子。

在质谱图上，与分子离子相对应的峰为分子离子峰。

分子离子峰的应用：

分子离子峰的质荷比就是化合物的相对分子质量，所以，用质谱法可测分子量。

(2) 同位素离子

含有同位素的离子称为同位素离子。

与同位素离子相对应的峰称为同位素离子峰。

(3) 碎片离子

分子离子在电离室中进一步发生键断裂生成的离子。

(4) 重排离子

经重排裂解产生的离子称为重排离子。

其结构并非原来分子的结构单元。

(5) 母离子与子离子

任何一个离子（分子离子或碎片离子）进一步裂解生成质荷比较小的离子。

前者称为母离子，后者称为子离子。

(6) 奇电子离子与偶电子离子

具有未配对电子的离子为奇电子离子。 $M^{+\cdot}$ ， $A^{+\cdot}$

这样的离子同时也是自由基，具有较高的反应活性。

无未配对电子的离子为偶电子离子。如： D^+

(7) 多电荷离子

失掉两个以上电子的离子是多电荷离子。

(8) 准分子离子

比分子量多或少 1 质量单位的离子称为准分子离子，

如： $(M+H)^+$ 、 $(M-H)^+$

不含未配对电子，结构上比较稳定。

(9) 亚稳离子

从离子源出口到达检测器之前裂解并被记录的离子称亚稳离子，其动能小于离子源生成的离子，以低强度于表观质量 m^* （跨2~3质量单位）处记录下来，其 m/z 一般不为整数。 $m^* = m_2^2 / m_1$

在质谱中， m^* 可提供前体离子和子离子之间的关系。

离子在离子源的运动时间约 10^{-6} s 数量级，寿命小于 10^{-6} s 的离子在离子源内进一步裂解。离子从离子源到达检测器的时间约为 10^{-5} s 数量级，离子寿命大于 10^{-5} s，足以到达检测器。寿命在 10^{-6} s 到 10^{-5} s 的离子可产生亚稳离子。

二、分子离子与分子式

(1) 分子离子峰的识别

- 在质谱图中，分子离子峰应是最高质荷比的离子峰。
(同位素离子及准分子离子峰除外)。
- 分子离子峰是奇电子离子峰。
- 分子离子能合理地丢失碎片 (自由基或中性分子)。
- **符合氮律：**
当化合物不含氮或含偶数个氮时，分子量为偶数；
当化合物含奇数个氮时，该化合物分子量为奇数。

常见由分子离子丢失的碎片及可能来源

碎片离子	丢失的碎片及可能来源
M-1, M-2	H·, H ₂ 醛、醇等
M-15	·CH ₃ 侧链甲基、乙酰基、乙基苯等
M-16	·NH ₂ , O 伯酰胺、硝基苯等
M-17, M-18	·OH, H ₂ O 醇、酚、羧酸等
M-19, M-20	·F, HF 含氟化物
M-25	·C≡CH 炔化物
M-26	CHCH, ·CN 芳烃、腈化物
M-27	·CHCH ₂ , HCN 烃类、腈化物
M-28	CH ₂ CH ₂ , CO 烯烃、丁酰基类、乙酯类、醌类
M-29	·C ₂ H ₅ , ·CHO 烃类、丙酰类、醛类
M-30	NO, CH ₂ O 硝基苯类、苯甲醚类
M-31	CH ₃ O·, ·CH ₂ OH 甲酯类、含 CH ₂ OH 侧链
M-32	CH ₃ OH 甲酯类、伯醇、苯甲醚类
M-33	H ₂ O + CH ₃ ·, HS· 醇类、硫醇类
M-34	H ₂ S 硫醇类、硫醚类
M-35, M-36	Cl·, HCl 含氯化合物
M-41	·C ₃ H ₅ 丁烯酰、脂环化合物
M-42	C ₃ H ₆ , ·CH ₂ CO 丙酯类、戊酰基、丙基芳醚
M-43	·C ₃ H ₇ , CH ₃ CO· 丁酰基、长链烷基、甲基酮
M-44	CO ₂ 酸酐
M-45	C ₂ H ₅ O·, ·COOH 乙酯类、羧酸类
M-47, M-48	CH ₃ S·, CH ₃ SH 硫醚类、硫醇类
M-56	C ₄ H ₈ 戊酮类、己酰基等
M-57	·C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ CO· 丙酰类、丁基醚、长链烃
M-59	C ₃ H ₇ O· 丙酯类
M-60	CH ₃ COOH 羧酸类、乙酸酯类
M-61	CH ₃ C(OH) ₂ 乙酸酯的双氢重排
M-61, M-62	C ₂ H ₅ S·, C ₂ H ₅ SH 硫醇类、硫醚类
M-79, M-80	Br·, HBr 含溴化物
M-127, M-128	I·, HI 含碘化物

(2) 分子离子峰的相对强度 (RI)

- 芳环（包括芳杂环） > 脂环化合物 > 硫醚、硫酮
> 共轭烯

分子离子峰比较明显。

- 直链醛、酮、酸、酯、酰胺、卤化物等通常显示分子离子峰。
- 脂肪族醇、胺、亚硝酸酯、硝酸酯、硝基化合物、腈类及多支链化合物容易裂解，分子离子峰通常很弱或不出现。

(3) 分子式的推导

低分辨质谱数据 (同位素相对丰度)

高分辨质谱数据 (分子量的尾数)

- **如何判断分子式的合理性**

该式的式量等于分子量;

符合氮律;

不饱和度要合理。

*利用低分辨质谱数据，推导分子式：

同位素相对丰度算法、查 Beynon 表法

常见元素天然同位素的相对丰度 (RA)

同位素 \ 元素 RA	C	H	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A+1	1.1	0.016	0.37	0.04	—	5.1	—	0.8	—	—	—
A+2	—	—	—	0.2	—	3.4	—	4.4	32.5	98.0	—

同位素相对丰度的算法:

■ 对于C, H, N, O组成的化合物, 其通式: $C_xH_yN_zO_w$

$$R/(M+1) / R/(M) \times 100 = 1.1x + 0.37z$$

(2H 0.016, ^{17}O 0.04忽略)

$$R/(M+2) / R/(M) \times 100 = (1.1x)^2 / 200 + 0.2w$$

■ 含硫的样品 $^{32}S : ^{33}S : ^{34}S = 100 : 0.8 : 4.4$

$$R/(M+1) / R/(M) \times 100 = 1.1x + 0.37z + 0.8S$$

$$R/(M+2) / R/(M) \times 100 = (1.1x)^2 / 200 + 0.2w + 4.4S$$

若某一元素有两种同位素，在某化合物中含有 m 个该元素的原子，则分子离子同位素峰簇的各峰的相对丰度可用二项式 $(a+b)^m$ 展开式的系数推算

若化合物含有 i 种元素，它们都有非单一的同位素组成，总的同位素峰簇各峰间的强度可用下式表示：

$$(a_1+b_1)^{m_1} (a_2+b_2)^{m_2} \dots (a_i+b_i)^{m_i}$$

■ 含重同位素（如 Cl, Br）的样品

$$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 100 : 32.5 \approx 3 : 1; \quad ^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 100 : 98 \approx 1 : 1$$

◎ 分子中含**1 Cl**, $(a+b)^1, M : M+2 \approx 3 : 1$

◎ 分子中含**2 Cl**, $(a+b)^2, M : M+2 : M+4 \approx 9 : 6 : 1$

◎ 分子中含**1 Br**, $(a+b)^1, M : M+2 \approx 1 : 1$

◎ 分子中含**2 Br**, $(a+b)^2, M : M+2 : M+4 \approx 1 : 2 : 1$

◎ 分子中含**1 Cl** 和 **1 Br**

$$(a_1+b_1)(a_2+b_2), \quad M : M+2 : M+4 \approx 3 : 4 : 1$$

$$(3a+b)(a+b) = 3a^2 + 4ab + b^2$$

*查Beynon表法

C H N O m/z M+1 M+2

理论计算值，会出现不符合N律和不符合UN的一般规律。

例如：已知某化合物的质谱图中，M为166；M+1为10.15，M+2为1.1。按Beynon表可以查到分子量为166的一些分子式为：

	M+1	M+2		M+1	M+2
$C_8H_8NO_3$	9.27	0.98	$C_9H_{10}O_3$	10.00	1.05
$C_8H_{10}N_2O_2$	9.65	0.82	$C_9H_{12}NO_2$	10.38	0.89
$C_8H_{12}N_3O$	10.02	0.65	$C_9H_{14}N_2O$	10.75	0.72
$C_8H_{14}N_4$	10.40	0.49	$C_9H_2N_4$	11.28	0.58

由上述数据可以看出， $C_9H_{10}O_3$ 最符合上述条件。

* 高分辨质谱法

精确质量，与分辨率有关

* 试误法

精确质量的尾数 = $0.007825y + 0.003074z - 0.005085w$

* 查表法

H N O

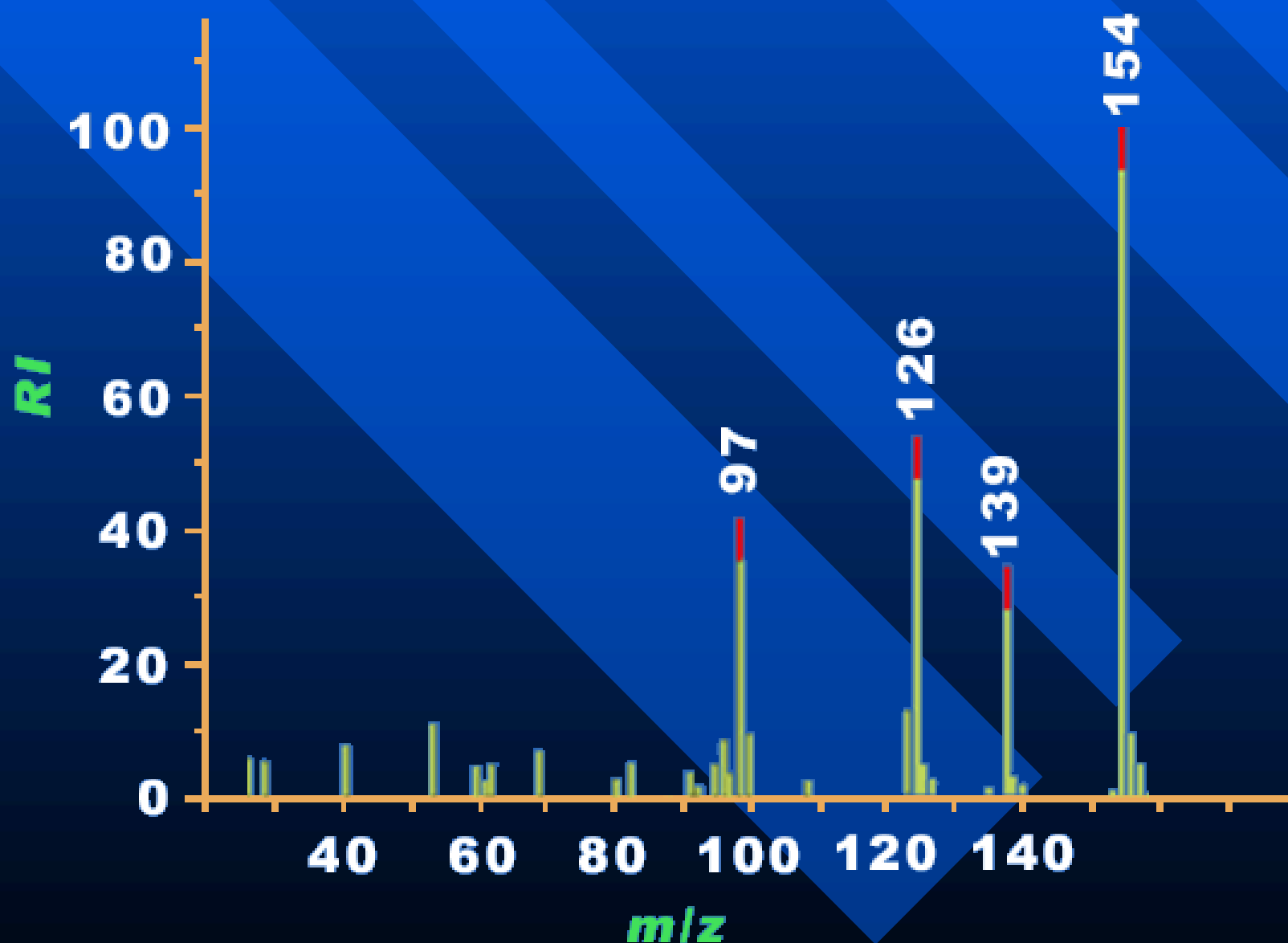
Beynon and Lederbey 制作了高分辨质谱法数据表，
可查出对应于某精确质量的分子式。

* 计算机处理

例： 设 m/z 154为分子离子峰, $154-139=15$, 合理

m/z 154 155 156 157

RI 100 9.8 5.1 0.5



***m/z* 154 155 156 157**

***RI* 100 9.8 5.1 0.5**

$$RI(M+2) / RI(M) \times 100 = (1.1x)^2 / 200 + 0.2w + 4.4S$$

$$5.1/100 \times 100 = 4.4S \quad S=1(\text{含1个硫})$$

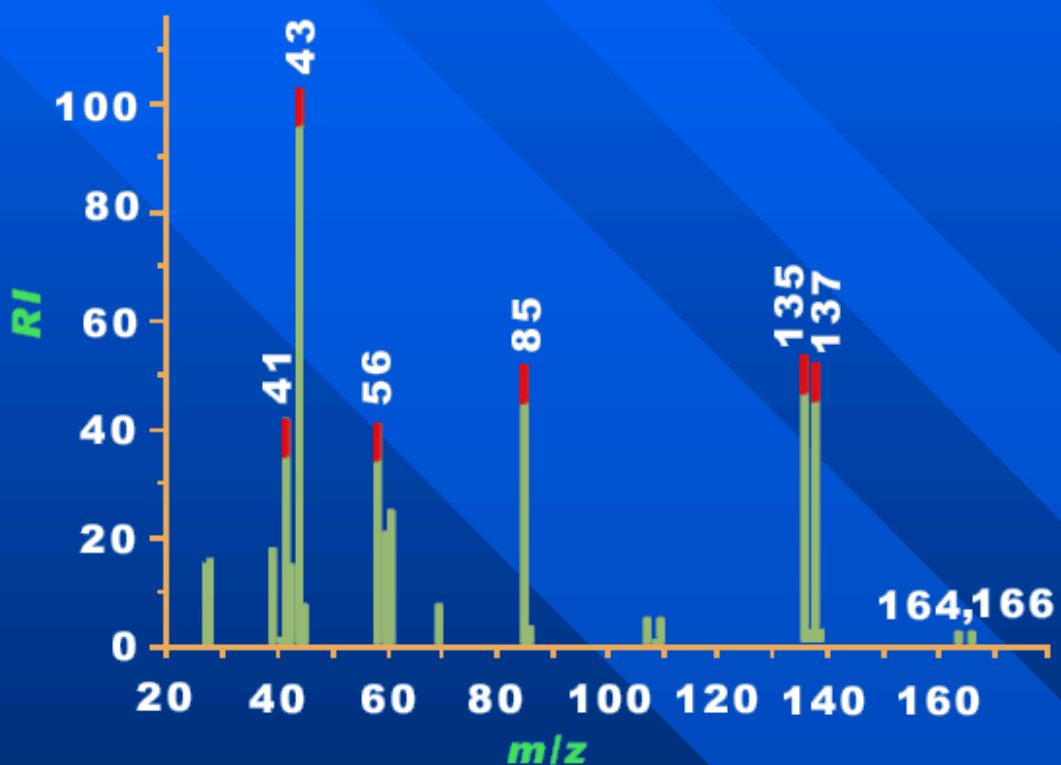
$$RI(M+1) / RI(M) \times 100 = 1.1x + 0.37z + 0.8S$$

$$\text{C数目} = (9.8 - 0.8) / 1.1 \approx 8$$

$$\text{H数目} = 154 - 32 - 12 \times 8 = 26 \quad \text{不合理}$$

分子式为 **$C_8H_{10}OS$**

例：化合物的质谱图如下，推导其分子式



$164:166=1:1$, $164-85 = 79$ (Br),

$164:166 \approx 1:1$, 分子中含有1Br,
不含氮或含偶数氮

m/z:

85 (49), 86 (3.2), 87 (0.11)

$85 \div 12 = 7$, 7个及以下C

$$RI(M+1) / RI(M) \times 100 = 1.1x + 0.37z + 0.8S$$

$$x = 3.2/49 \times 100 / 1.1 \approx 6$$

$$x = 6, y = 13$$

$$x = 5, w = 1, y = 9$$

m/z:

164 UN=0

C₅H₉BrO UN=1

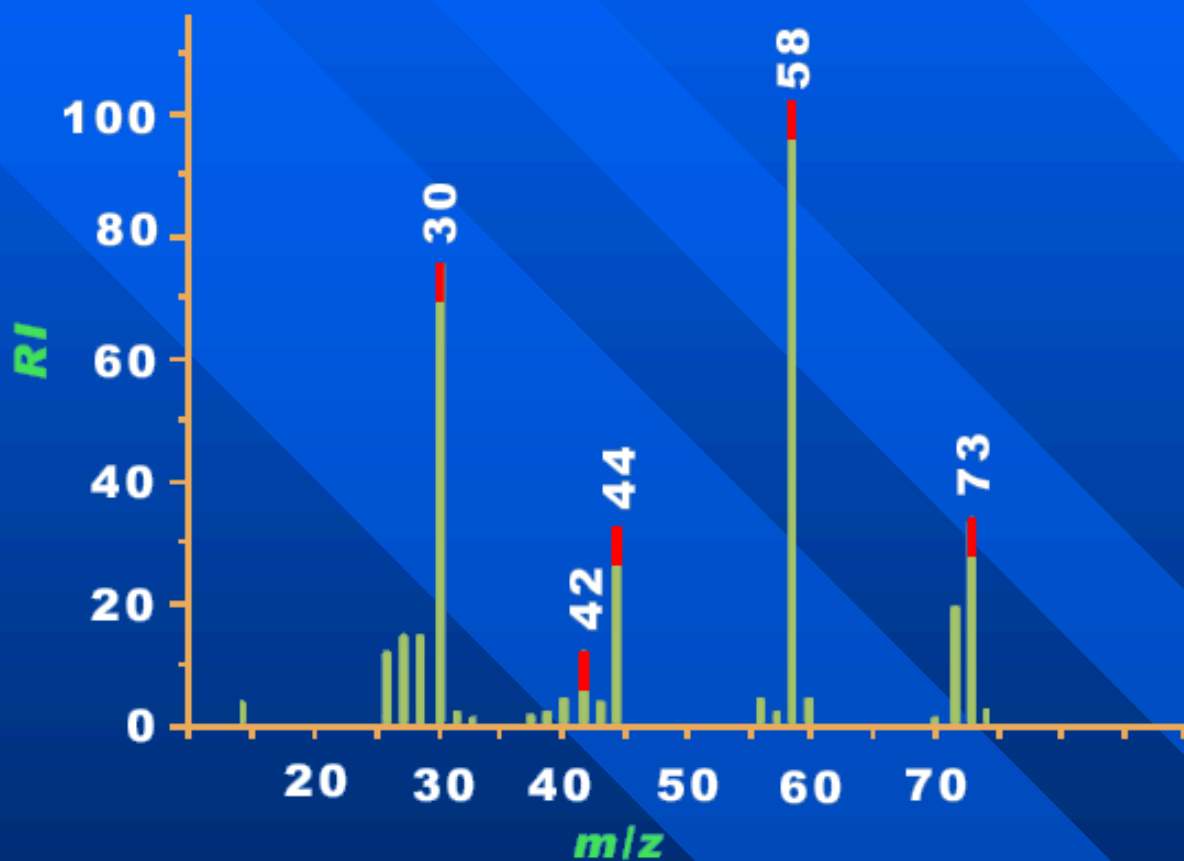
$$RI(M+2) / RI(M) \times 100 = (1.1x)^2 / 200 + 0.2w = 0.11/49 \times 100 = 0.22$$

w=0, 故C₆H₁₃Br合理。

例：化合物 A 的质谱数据及图如下，推导其分子式。

化合物 A 的 MS 数表(部分)

m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI
15	3.03	39	0.81	56	3.5
27	11	40	1.3	57	1.3
28	14	41	3.6	58	100
29	13.9	42	8.7	59	3.9
30	73	43	3.2	71	0.36
31	1.3	44	29	72	19
32	0.38	45	0.89	73	31
				74	1.9



图中高质荷比区 m/z 73, 74
 设 m/z 73为 M^+ ，与相邻强度较大的碎片离子58之间
 (15) 为合理丢失峰($\cdot\text{CH}_3$)，
 可认为 m/z 73为分子离子峰，74为 $(M+1)$ 峰。因 M^+ 的 m/z 为奇数，说明 A 中含有奇数个氮。

通过计算可知，分子中碳的数目 $< 5 (73-14)/12)$ 。

若为4，则 $73 - 14 - 12 \times 4 = 11$ ，可能的分子式为

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ ， $\Omega = 0$ 。该式组成合理，符合氮律。

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ， $\Omega = 1$ 。应有 $M+2$ 峰，所以不可能

例：化合物 B 的质谱数据及图如下，推导其分子式。

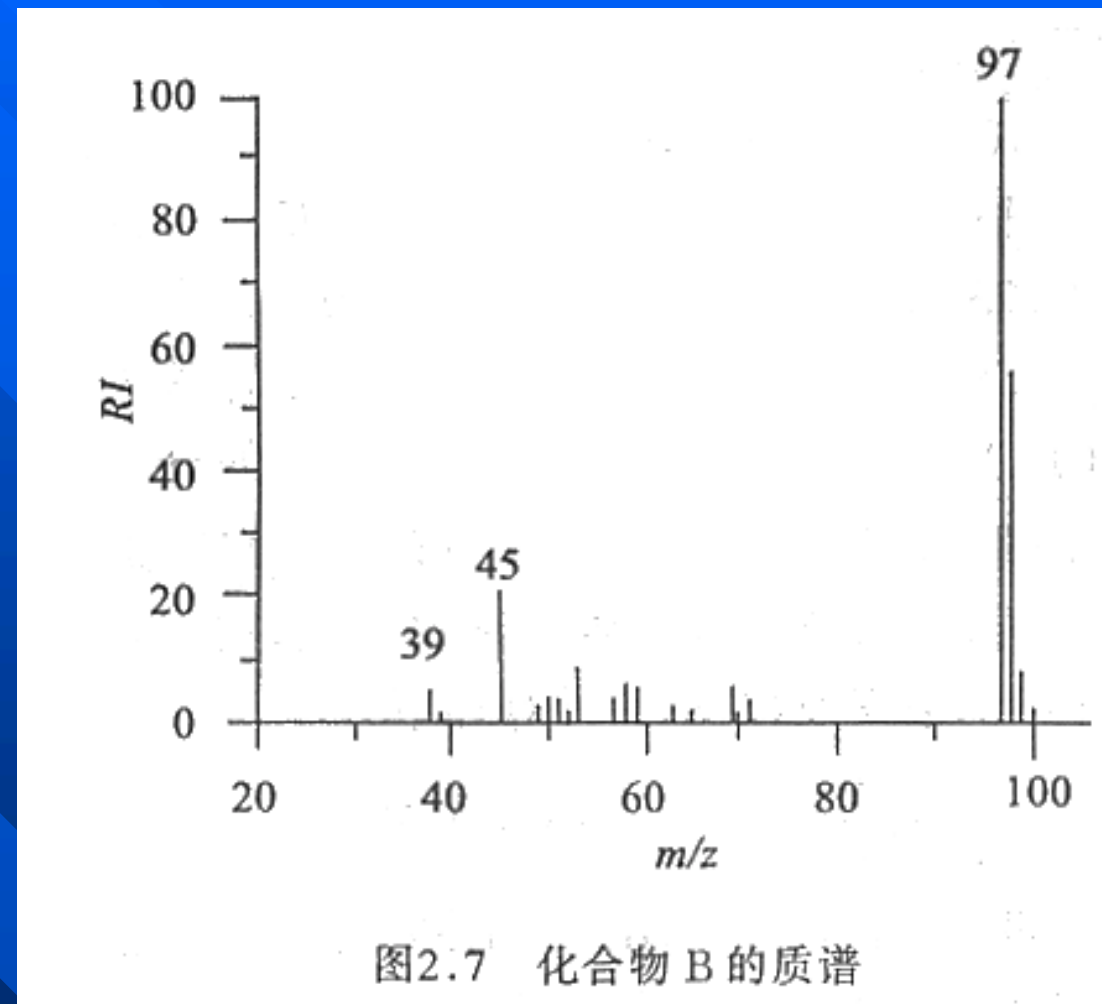
化合物 B 的 MS 数表 (部分)

m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI
38	4.9	52	1.4	69	6.2
39	13	53	8.7	70	1.8
45	21.	57	3.9	71	3.8
49	3.1	58	6.6	97	100
50	3.6	59	5.1	98	56
51	4.0	63	3.0	99	7.6
		65	2.4	100	2.4

解： m/z 97 为分子离子峰，由于 m/z 97 与 m/z 98 的相对强度之比约为 2:1，既不符合 C,H,N,O,S 化合物的同位素相对丰度比，又不符合 Cl,Br 原子组成的同位素峰簇的相对丰度比，故 m/z 97 可能不是分子离子峰。设 m/z 98 为分子离子峰，与 m/z 71, 70 关系合理，可认为 m/z 98 为 M^+ ， m/z 97 为 $(M-1)$ 峰。化合物不含氮或偶数氮。

由表中数据可知，

m/z 98 (56) M^+ ，99 (7.6) $(M+1)$ ，100 (2.4) $(M+2)$



则 $RI(M+1) / RI(M) \times 100 = 13.6$, $RI(M+2) / RI(M) \times 100 = 4.3$

由 $(M+2)$ 相对强度为 4.3 判断化合物中含有一个硫原子,

$98 - 32 = 66$, $66 \div 12 = 5.5$, 说明碳原子数目只能小于等于 5;

若为 5, $66 - 12 \times 5 = 6$, 可能分子式为 C_5H_6S , $\Omega = 3$ 是合理的。

若为 4, $66 - 12 \times 4 = 18$, 此时分子式假设为 $C_4H_{18}S$, $\Omega = -4$,

故不合理; 假设分子中含有一个氧, 此时分子式为 C_4H_2OS ,

$\Omega = 4$ 也是合理的。

所以化合物 B 的分子式可能为 :

C_5H_6S 或 C_4H_2OS

三、有机质谱中的裂解反应

裂解反应是指离子（分子离子或碎片离子）进一步裂解生成质荷比较小的碎片离子的反应。

有机质谱裂解反应机理

电荷 - 自由基定位理论：

分子离子中电荷或自由基定位在分子的某个特定位置上（应首先确定这个特定位置），然后以一个电子或电子对转移来引发裂解。

单电子转移引发的裂解反应叫均裂。

双电子转移引发的裂解反应叫异裂。

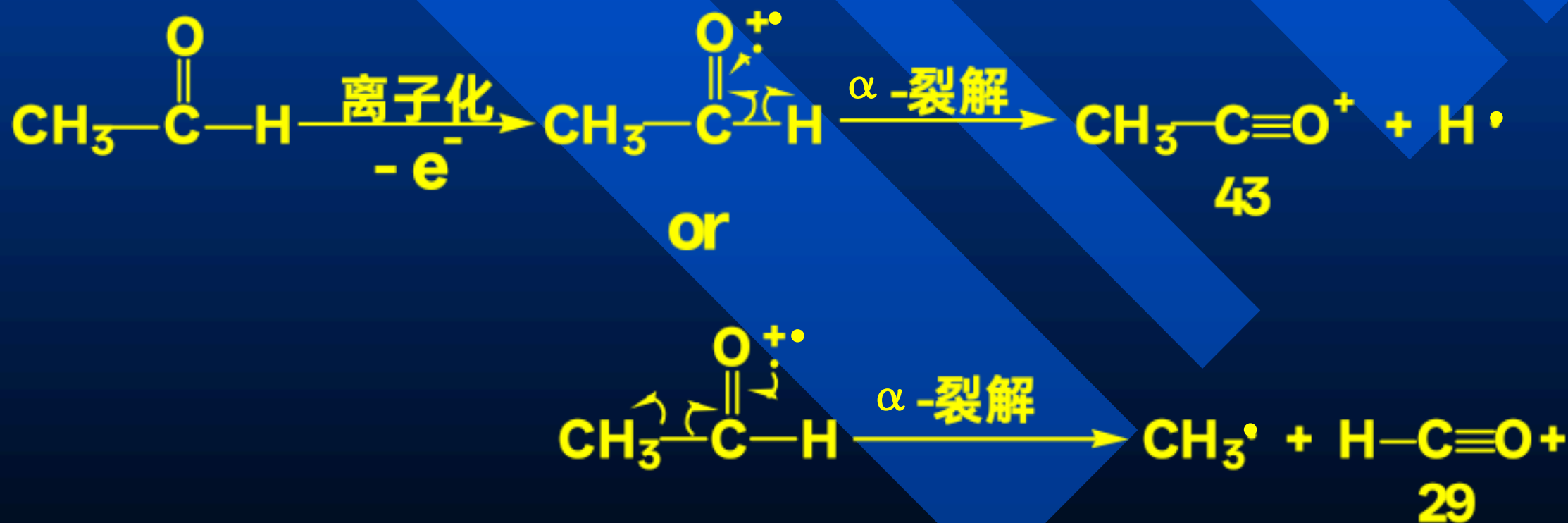
分子离子化时，自由基或电荷位置优先发生在电离电位最低的电子上。(失去电子的容易度)

电离电位由小到大排列：

- 非键n电子 (O,S,N等) < 共轭π电子 < 非共轭π电子 < σ电子
- 同一周期：从左到右，I值增大，如N < O < F
- 同一族：从上到下，I值减小，如Se < S < O

1、自由基位置引发的裂解反应： α -裂解

含C-Y或C=Y(Y=O,N,S)基团的化合物，在自由基位置引发的在 α -位裂解的反应（均裂）。产生自由基醇、醚、硫醇、硫醚、胺类、醛、酮、酯等。



杂原子对正离子具有稳定作用：N > S, O

2、电荷位置引发的裂解反应：*i*-断裂

- 正电荷诱导、吸引一对电子（ σ 成键电子）而发生分裂，正电荷移位（异裂）。产生正离子
- 分为奇电子离子型和偶电子离子型。
- 吸电子顺序： $X > S, O > > N, C$



* *i*-碎裂一般都产生一个碳正离子。

* 对于没有自由基的偶电子离子，只可能发生 *i*-碎裂。

α -断裂与 *i*-断裂是两种相互竞争的反应。

N 一般进行 α -断裂；卤素则易进行 *i*-断裂

3、 σ -断裂

当化合物不含杂原子、双键时，只能发生 σ -断裂。



4、自由基位置引发的重排反应(失去中性分子)

- 生成的某些离子的原子排列并不保持原来分子结构的关系，发生了原子或基团的重排。
- 伴随着一个以上原化学键的断裂和新键的形成。
- 质量奇偶不变，失去中性分子。

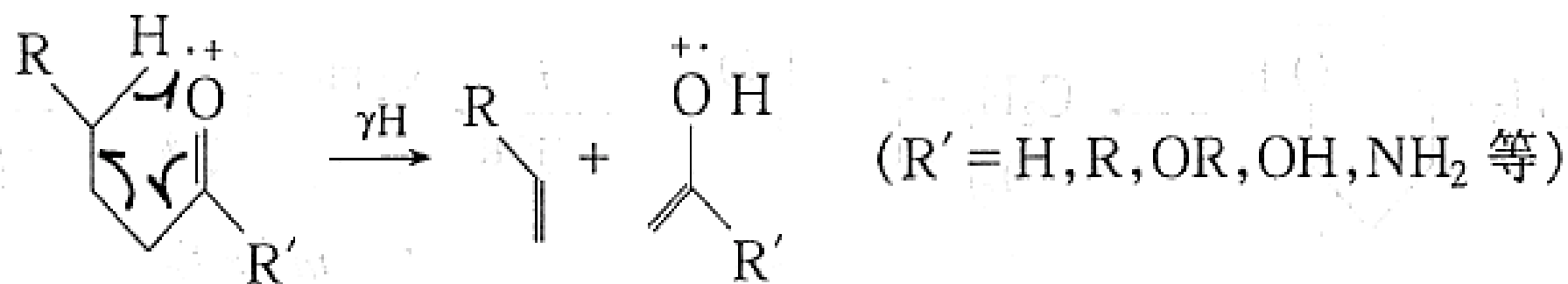
常见的有麦克拉夫悌(McClafferty)重排开裂(麦氏重排)和逆Diels-Alder 开裂

麦氏重排:

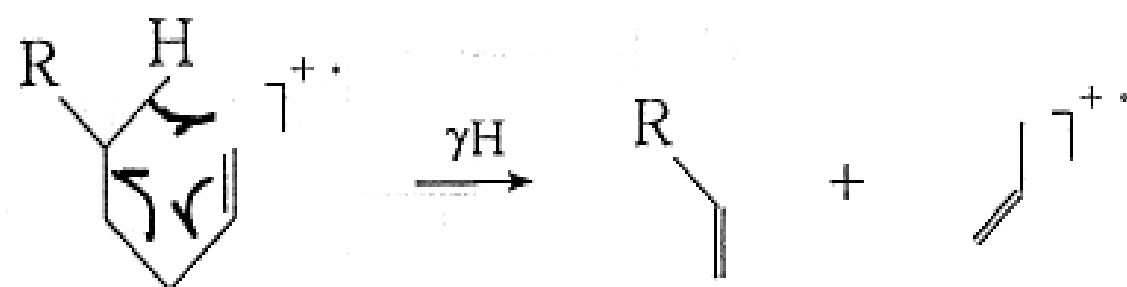


具有 γ -氢原子的侧链苯、烯烃、环氧化合物、醛、酮等经过六元环状过渡态使 γ -H转移到带有正电荷的原子上，同时在 α 、 β 原子间发生裂解，这种重排称为麦克拉夫梯重排裂解。

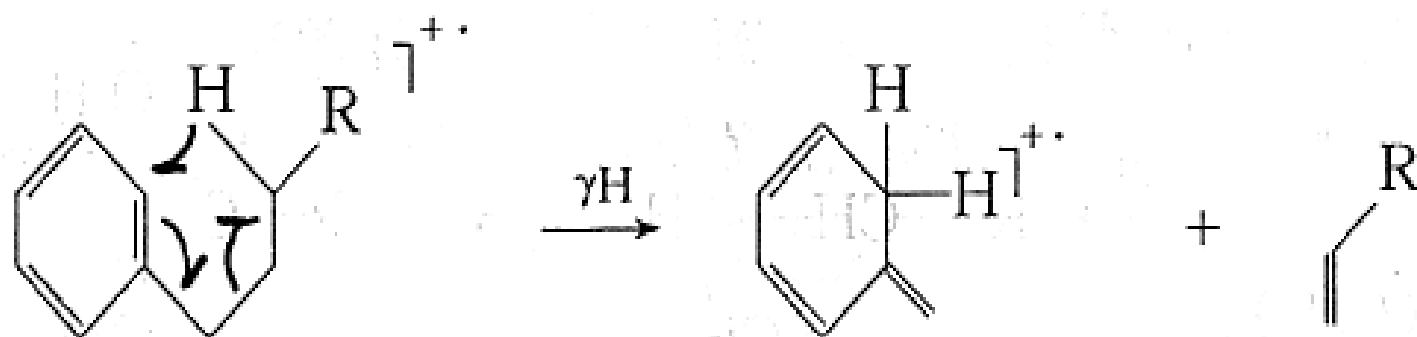
羰基化合物:



烯烃化合物:



烷基苯:



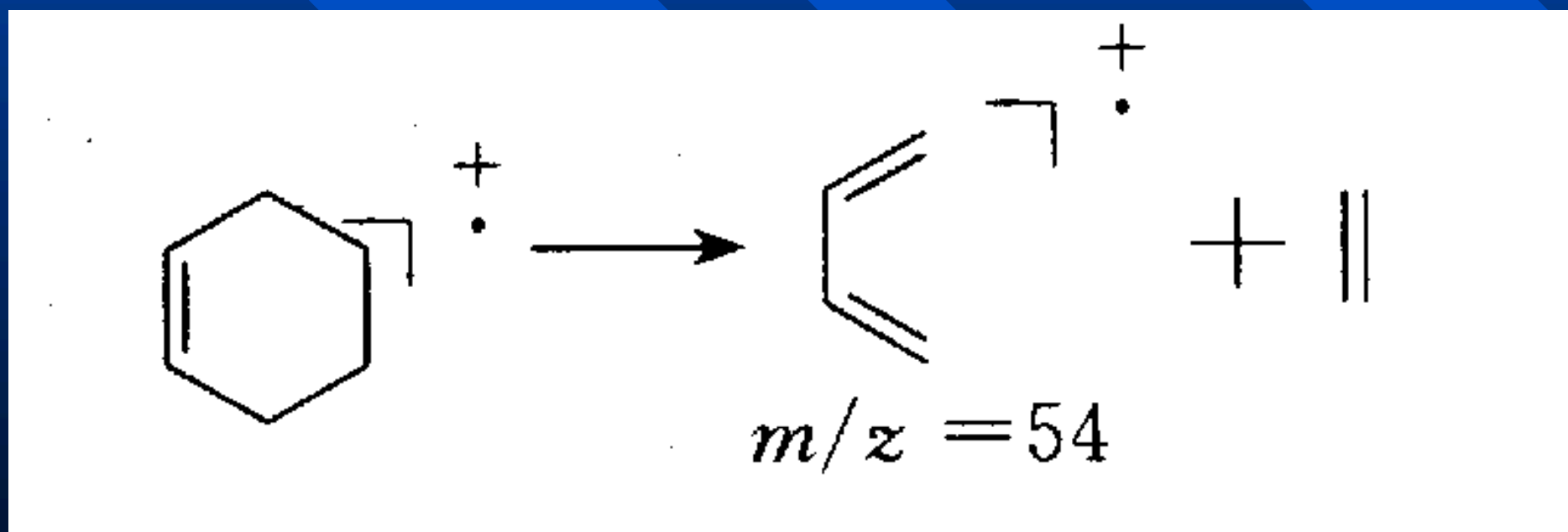
THANK YOU | SUCCESS

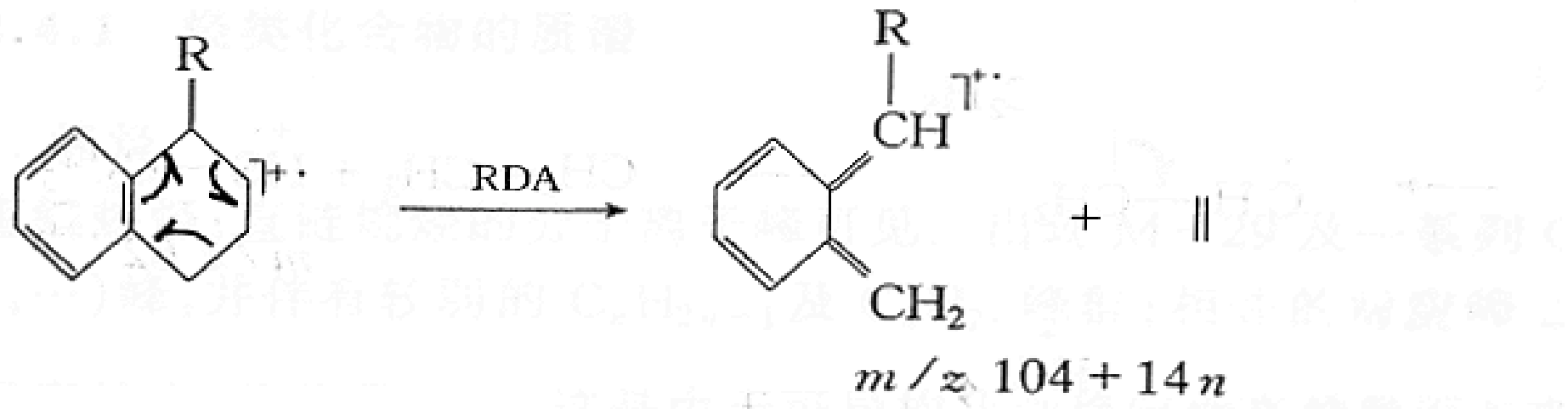
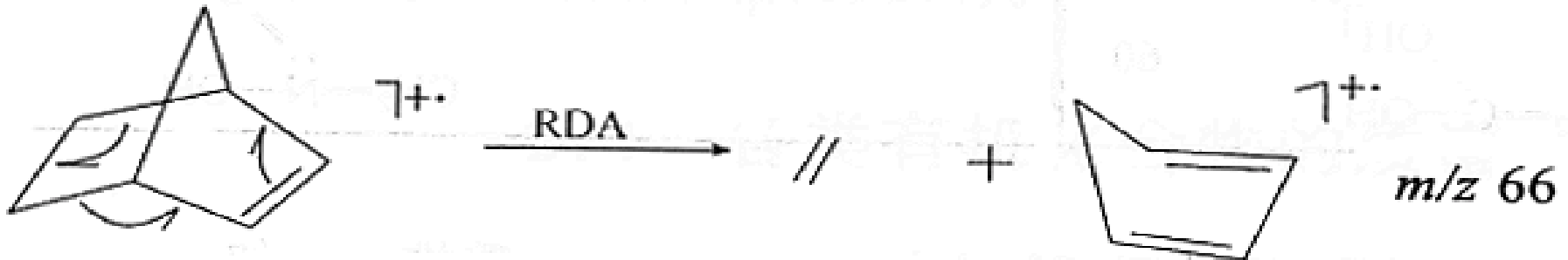
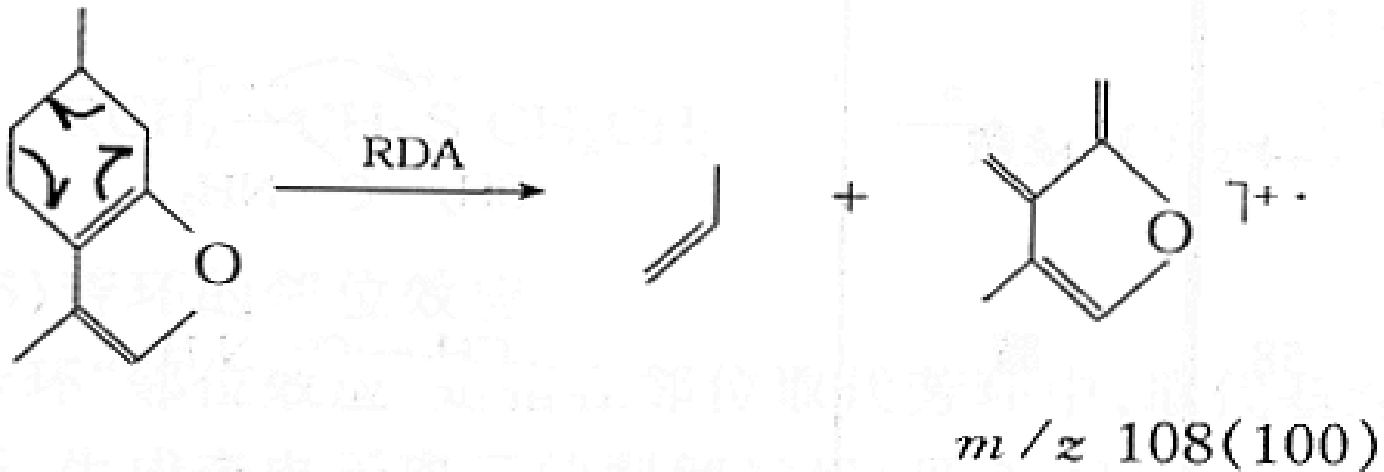
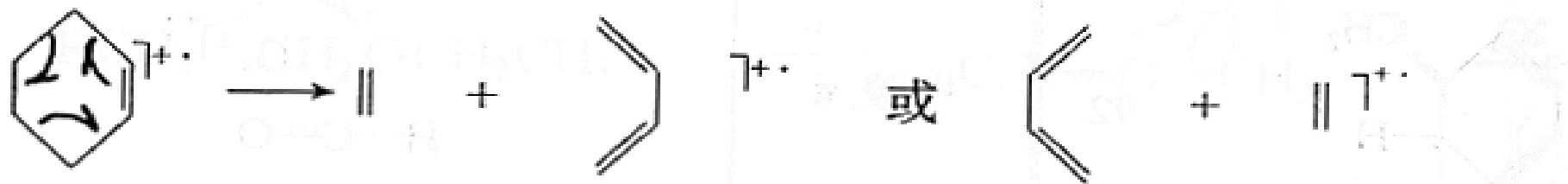
2026-1-20

可编辑

逆Diels-Alder 开裂:

具有环己烯结构类型的化合物可发生此类裂解，一般形成一个共轭二烯正离子和一个烯烃中性碎片:

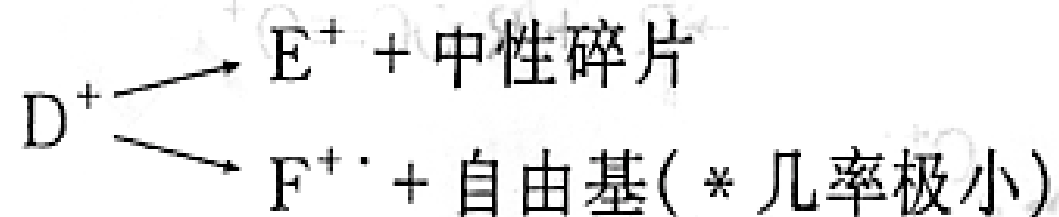
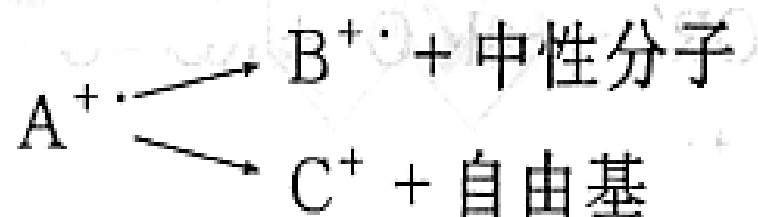




四、有机化合物的一般裂解规律

1. 偶电子规律

偶电子离子裂解，一般只能生成偶电子离子。

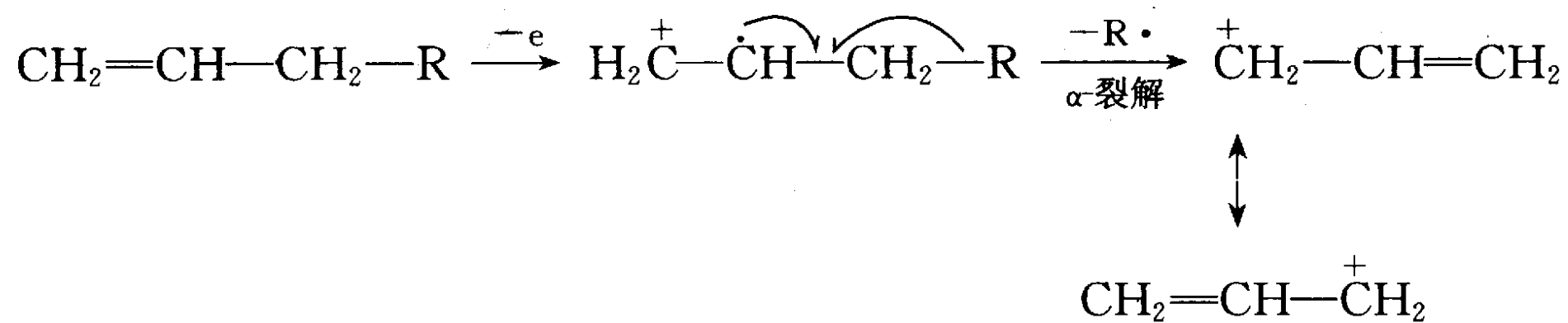


2、裂解与分子结构的关系

(a) 有利于稳定碳正离子的形成



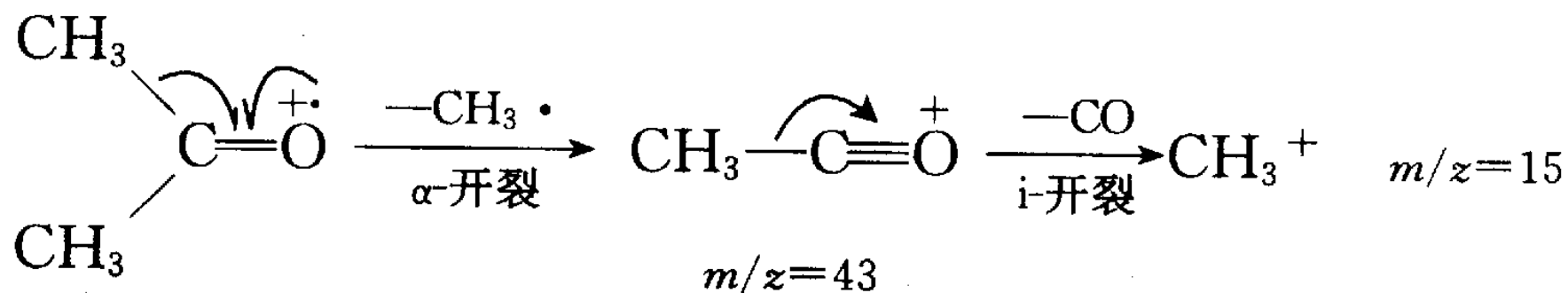
(b) 有利于共轭体系的形成



(c) 当分子中存在杂原子时，裂解常发生于邻近杂原子的 C-C 键上



(d) 有利于形成稳定的中性小分子(象H₂O, CO, NH₃, ROH等)



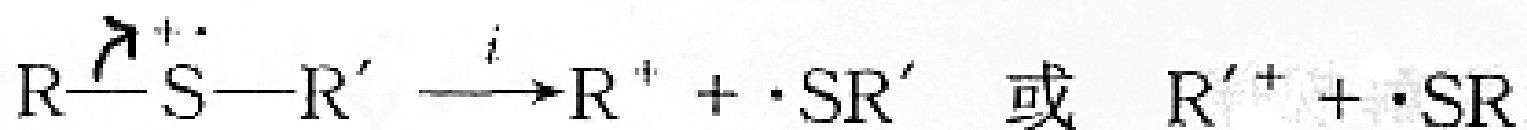
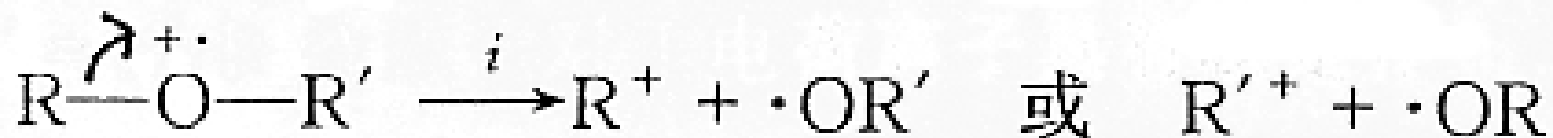
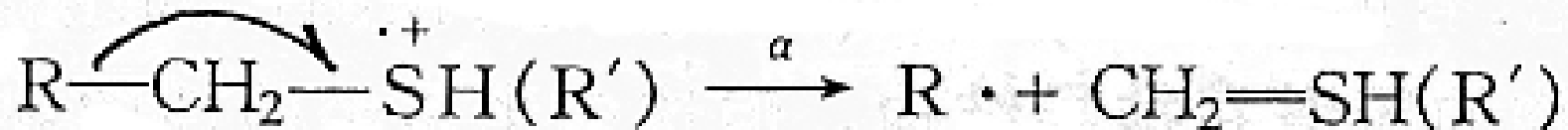
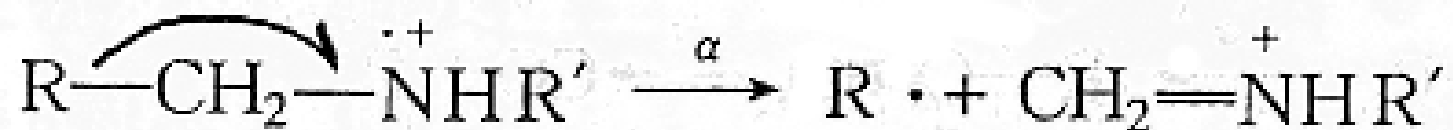
3. 烃类化合物的裂解

优先失去大基团，优先生成稳定的正碳离子。



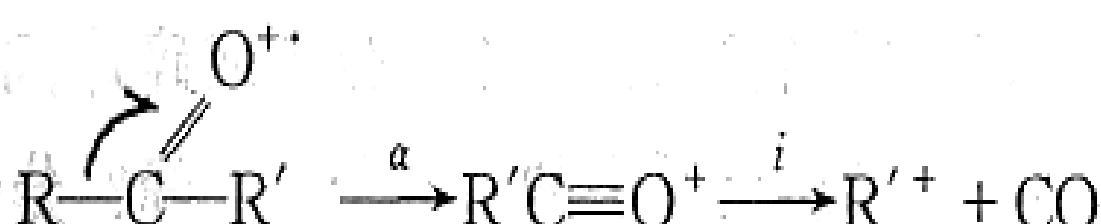
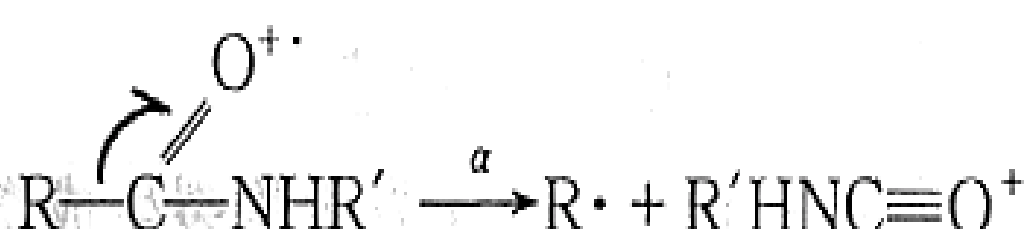
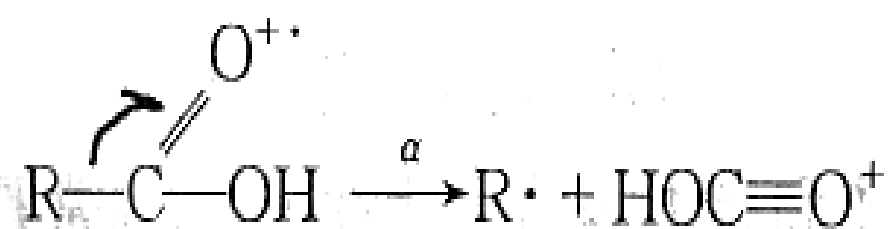
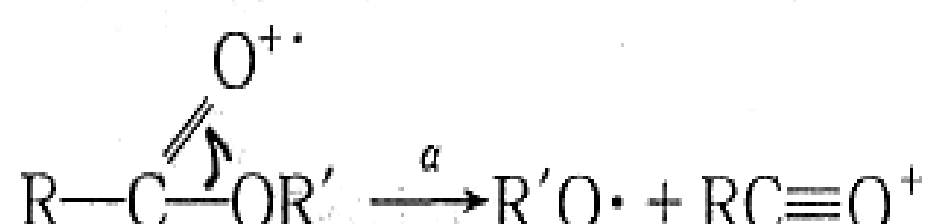
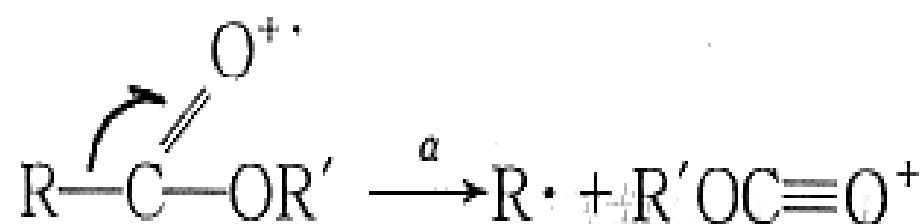
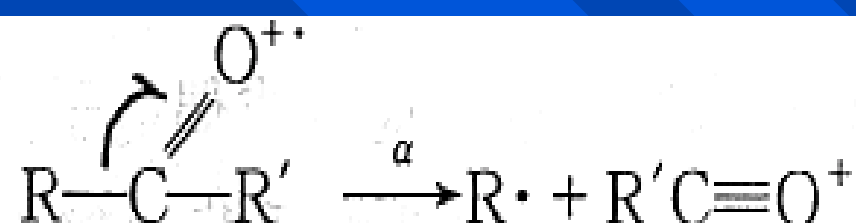
4.含杂原子化合物的裂解（羰基化合物除外）

胺、醇、醚、硫醇、硫醚类化合物，主要是自由基位置引发的 $C_{\alpha} - C_{\beta}$ 间的 σ 键裂解（称 α -断裂，正电荷在杂原子上）和正电荷诱导的碳 - 杂原子之间 σ 键的异裂（称*i*-异裂），正电荷发生位移。

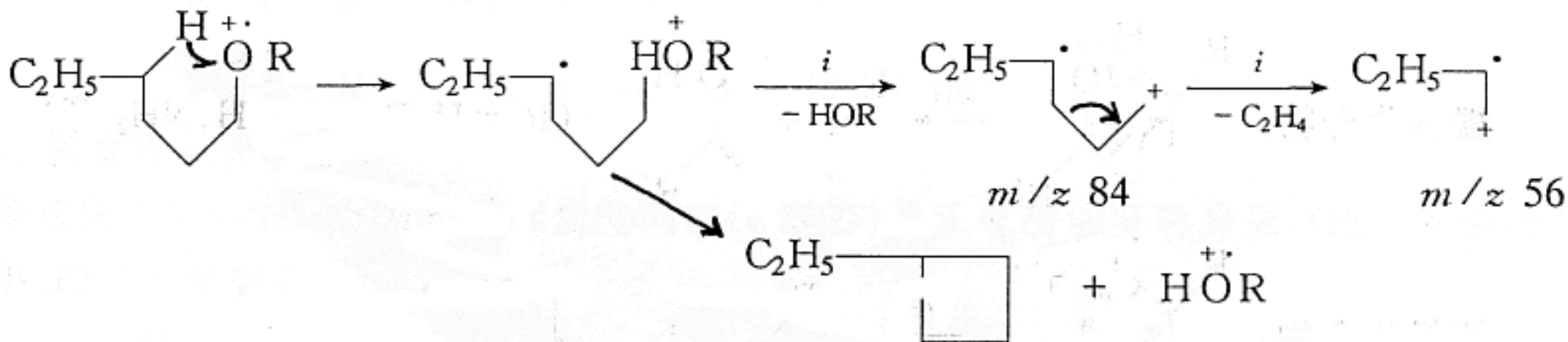
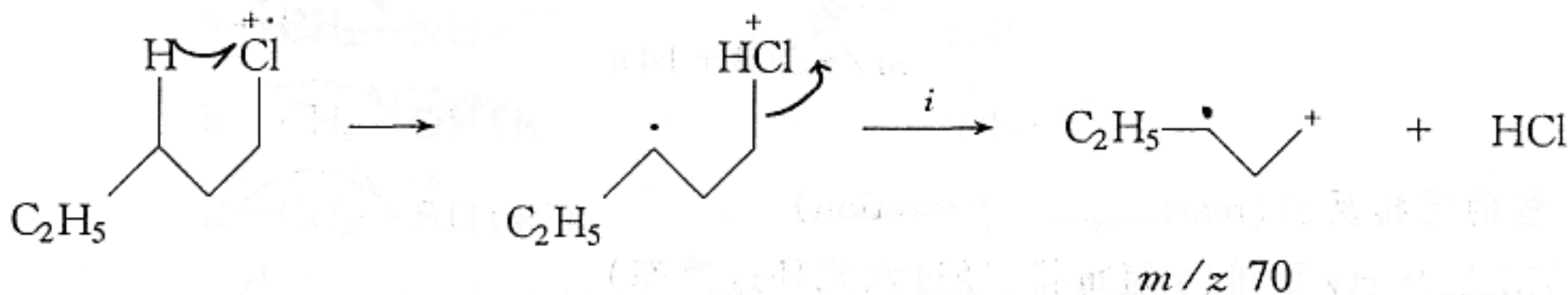
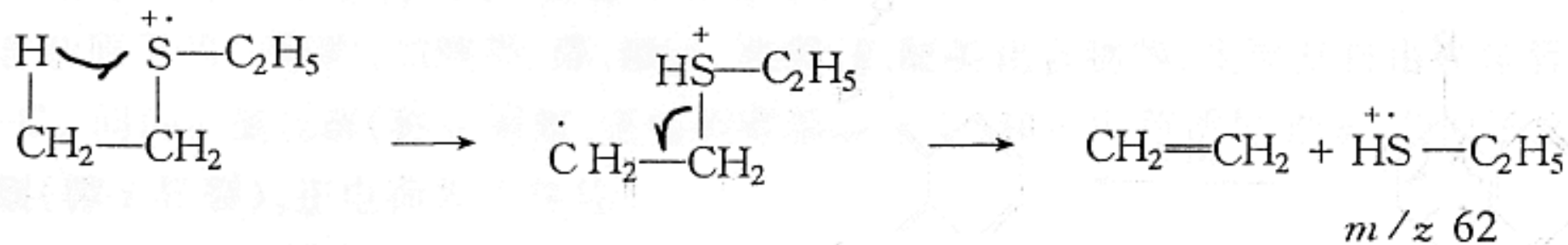


5. 羰基化合物的裂解

自由基引发的均裂及正电荷诱导的异裂。



6. 自由基引发或正电荷诱导，经过四、五、六元环过渡氢的重排

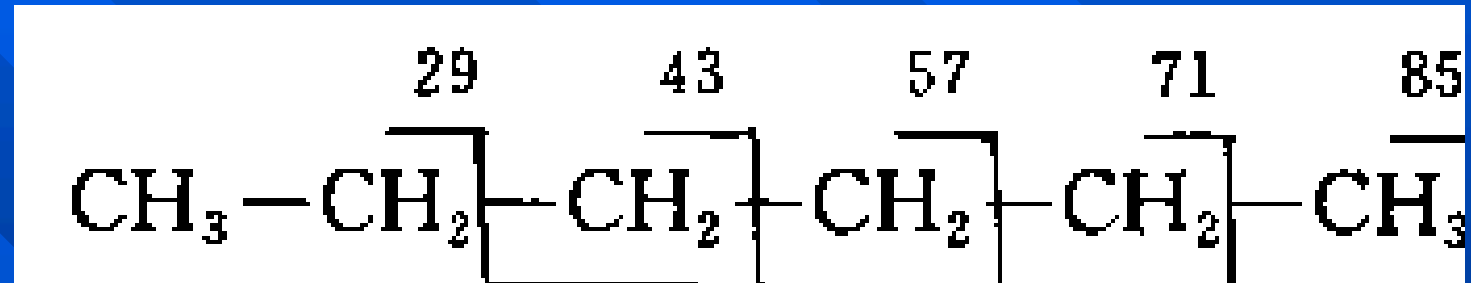


五、各类有机化合物的质谱

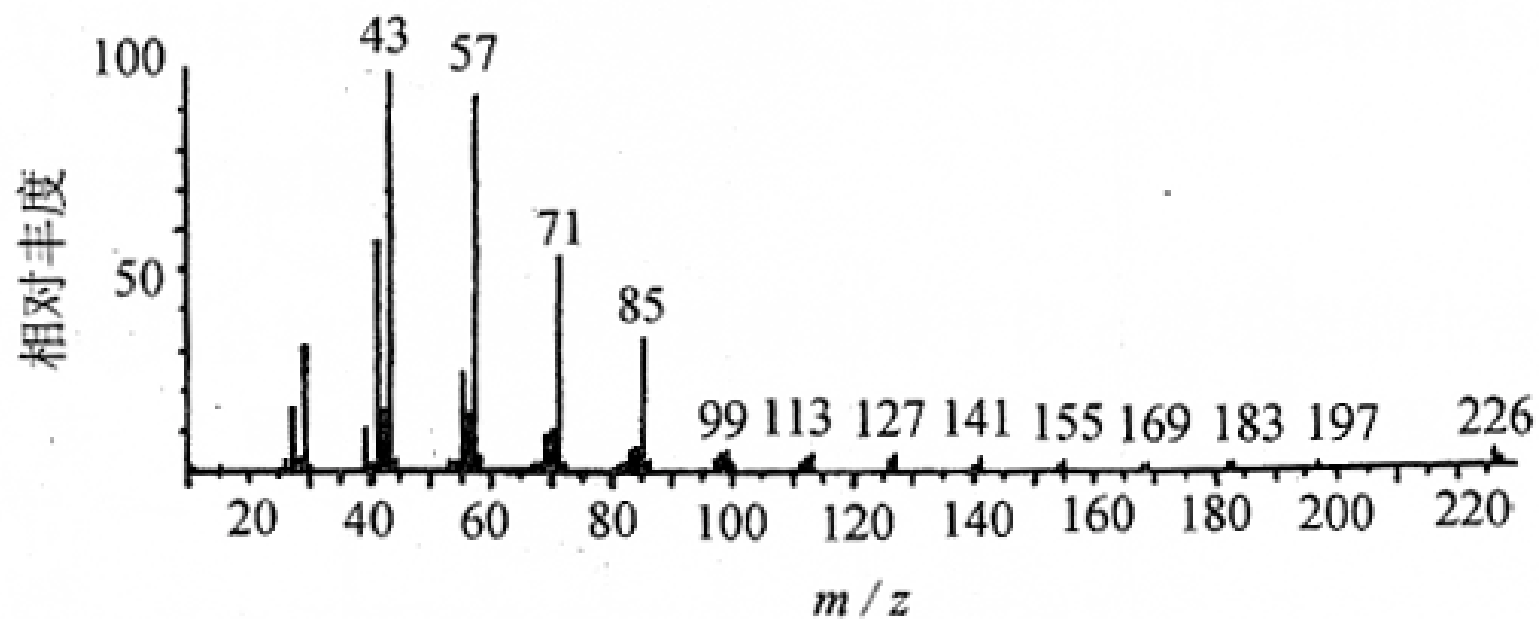
5.1 烃类化合物的质谱

1. 烷烃

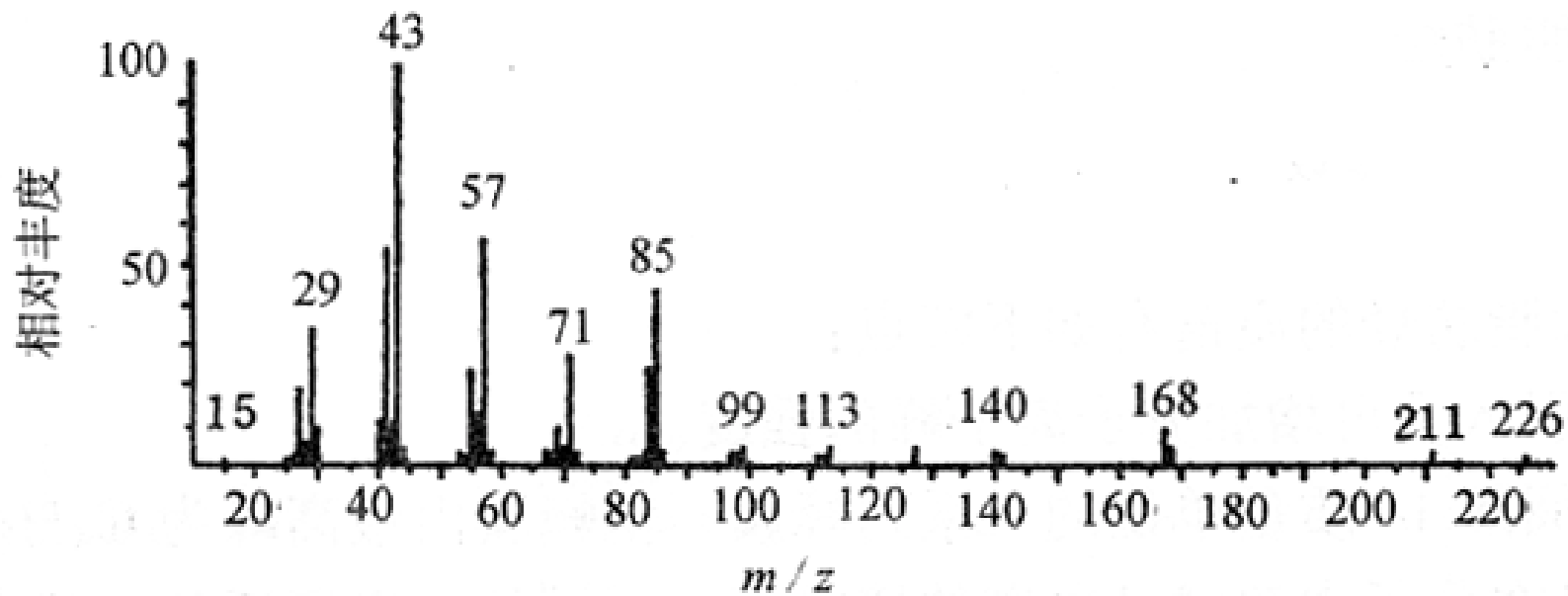
直链烷烃：



- 1) 显示弱的分子离子峰。
- 2) 由一系列峰簇组成，峰簇之间差14个单位。
(29、43、57、71、85、99...)
- 3) 各峰簇的顶端形成一平滑曲线，最高点在C₃或C₄。
(异丙基、叔丁基正离子)
- 4) 比 M⁺· 峰质量数低的下一个峰簇顶点是 M - 29。



正十六烷质谱



5-甲基十五烷的质谱

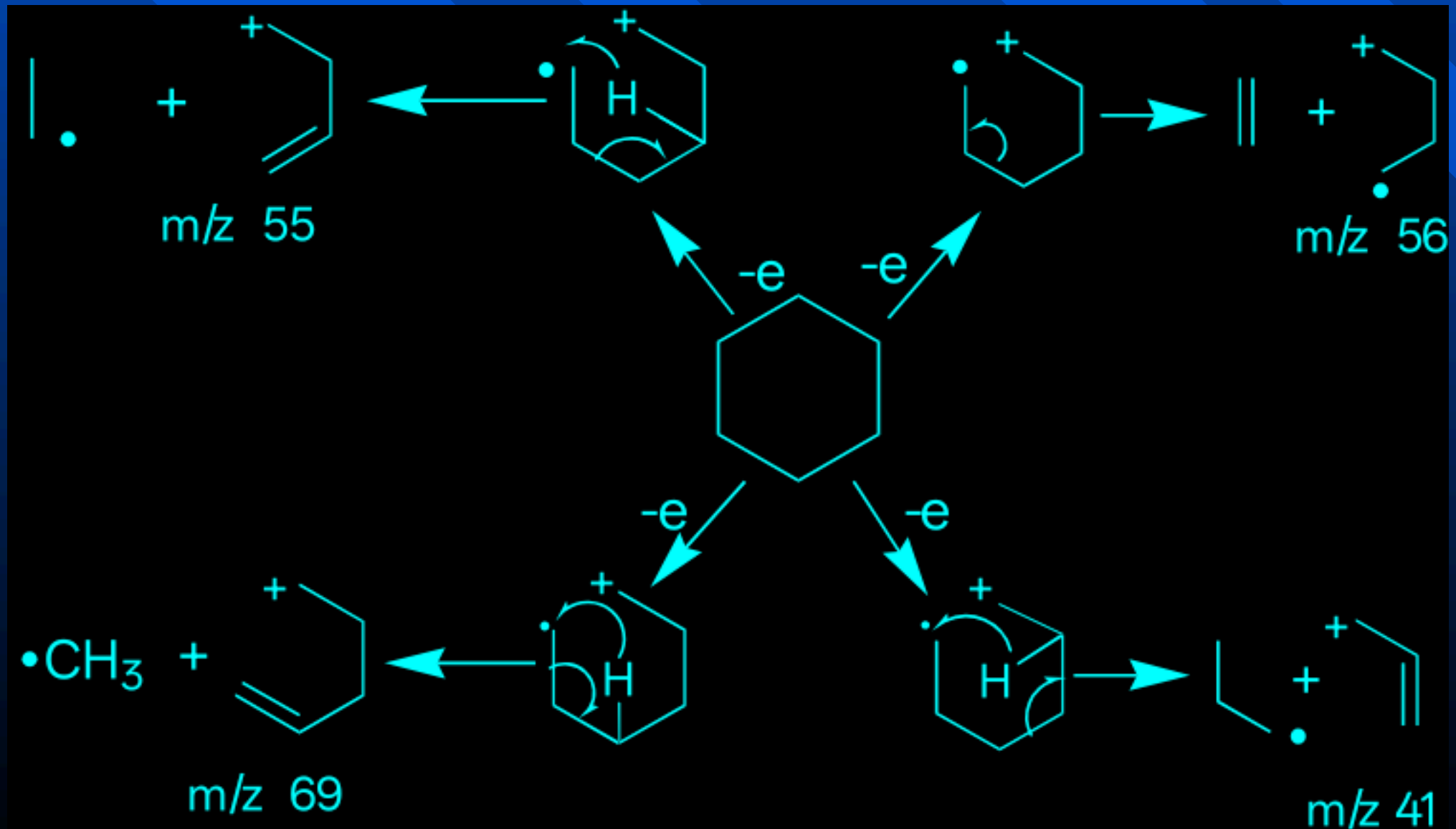
支链烷烃：

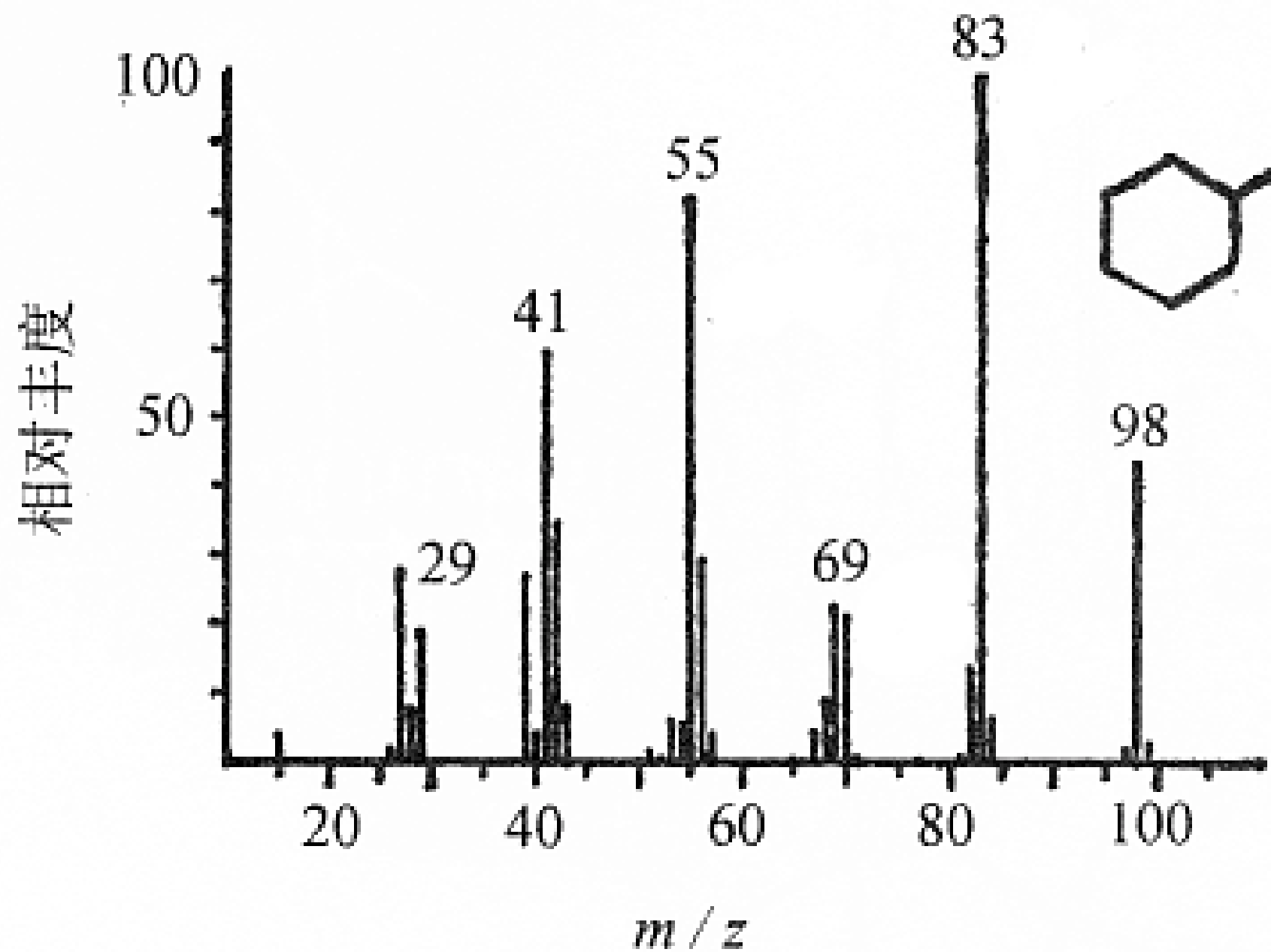
- 1) 分枝烷烃的分子离子峰强度较直链烷烃降低。
- 2) 各峰簇顶点不再形成一平滑曲线，因在分枝处易断裂，其离子强度增加。
- 3) 在分枝处的断裂，伴随有失去单个氢原子的倾向产生较强的 C_nH_{2n} 离子。
- 4) 有甲基分枝的烷烃将有 $M - 15$ ，这是直链烷烃与带有甲基分枝的烷烃相区别的重要标志。

环烷烃：1) 由于环的存在，分子离子峰的强度相对增加。

2) 常在环的支链处断开，给出 C_nH_{2n-1} 峰，也常伴随氢原子的失去，因此该 C_nH_{2n-2} 峰较强。
(41、55、56、69...)

3) 环的碎化特征是失去 C_2H_4 (也可能失去 C_2H_5)。

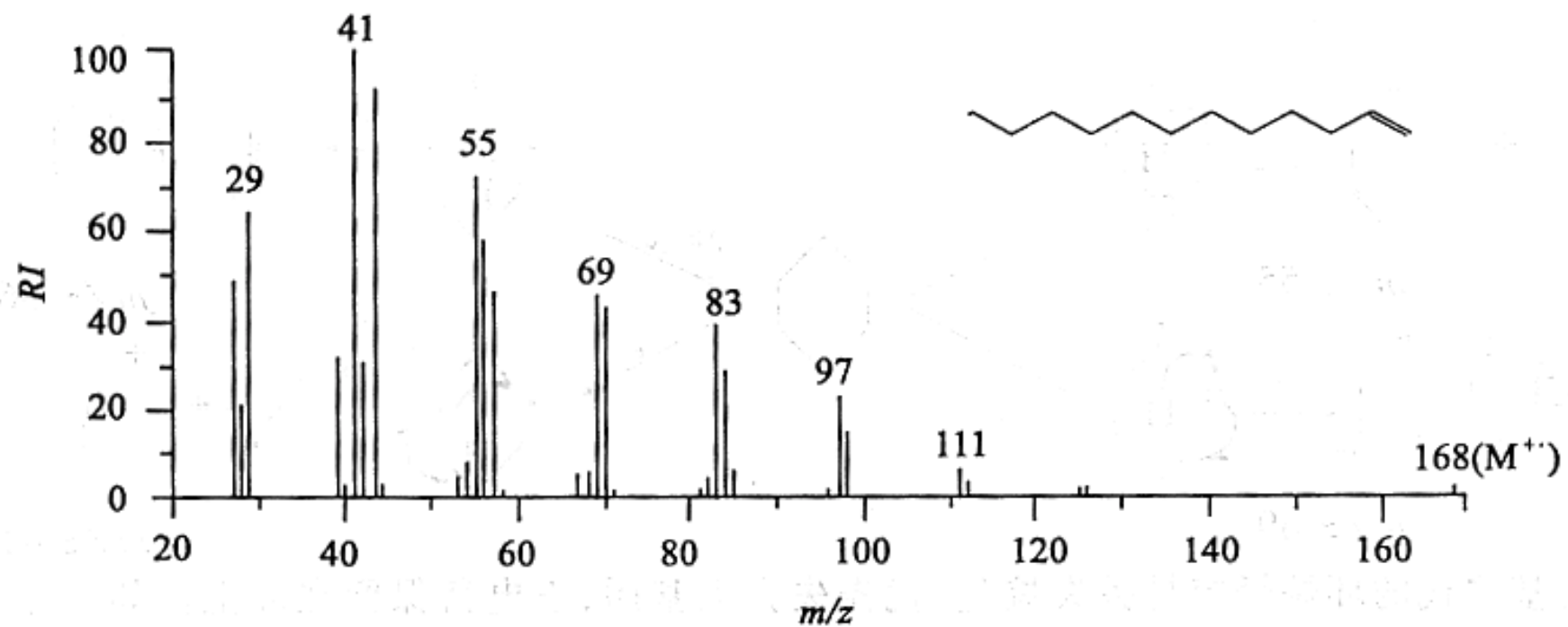




甲基环己烷质谱

2. 烯烃

- 1) 由于双键的引入，分子离子峰增强。
- 2) 相差14的一簇峰， $(41 + 14n)$ 41、55、69、83...
- 3) 断裂方式有 β 断裂； γ -H、六元环、麦氏重排。
- 4) 环烯烃及其衍生物发生 RDA 反应。



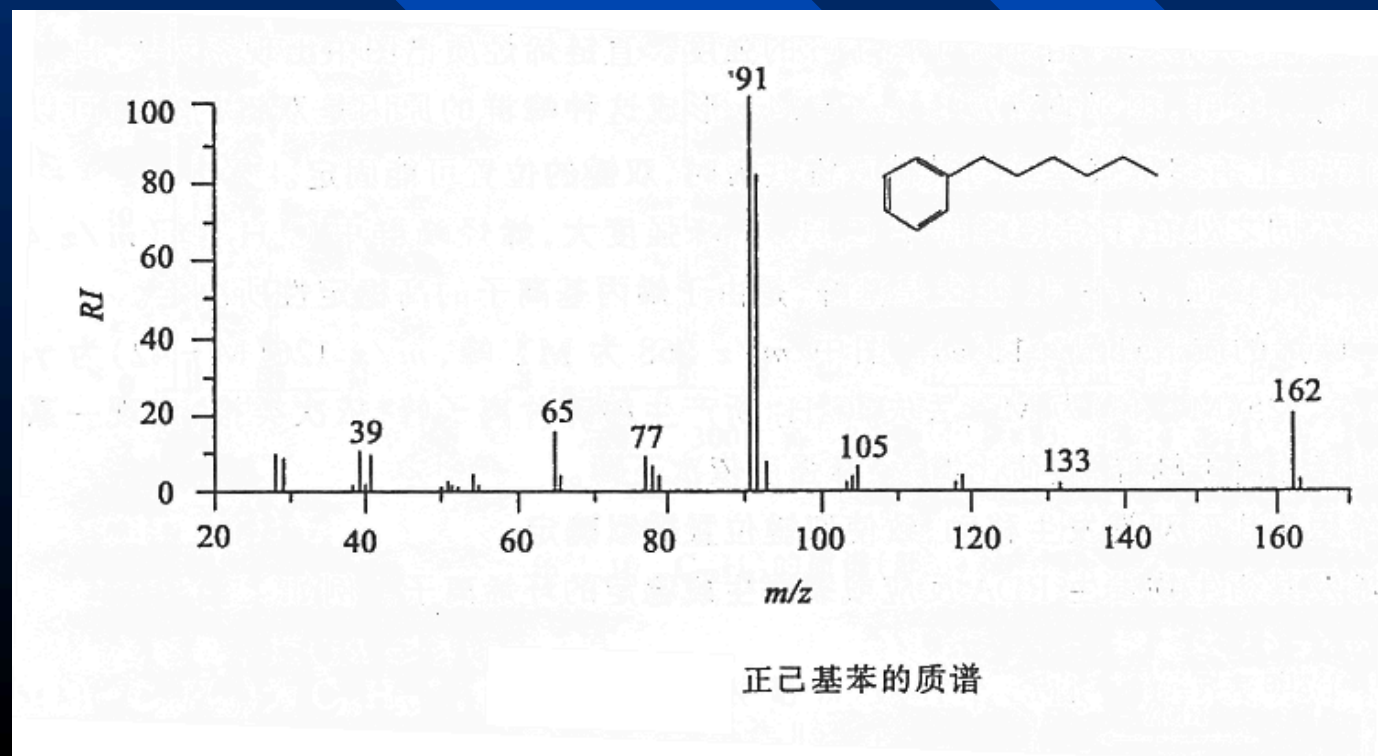
1-十二碳烯的质谱

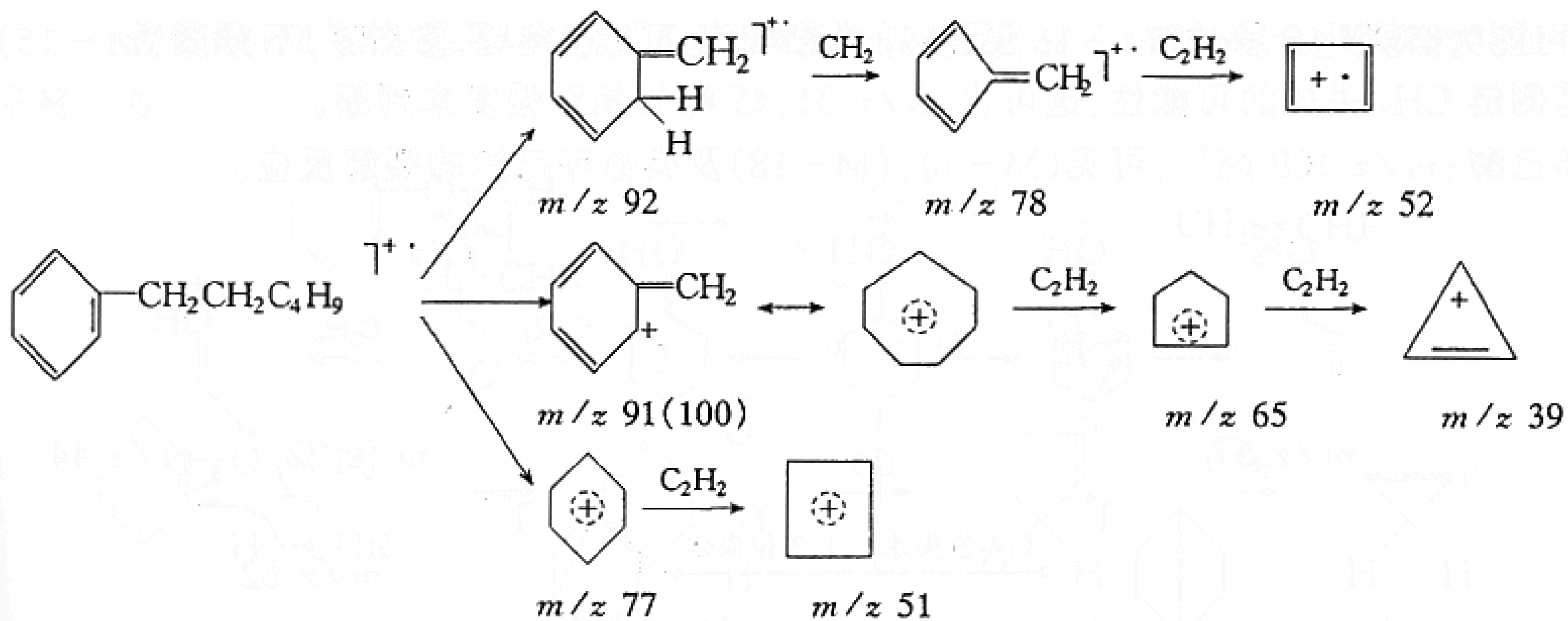
环烯：RDA反应



3.芳烃

- 1) 芳烃类化合物稳定，分子离子峰强。
- 2) 有烷基取代的，易发生 $C_{\alpha} - C_{\beta}$ 键的裂解，生成的苄基离子往往是基峰。 $91 + 14n$ - - 苄基苯系列。
- 3) 也有 α 断裂，有多甲基取代时，较显著。
- 4) 四元环重排；有 γ -H，麦氏重排；RDA 裂解。
- 5) 特征峰：39、51、65、77、78、91、92、93





5.4.2 醇、酚、醚

1. 醇

- 1) 分子离子峰弱或不出现。
- 2) $C_{\alpha} - C_{\beta}$ 键的裂解生成 $31 + 14n$ 的含氧碎片离子峰。
伯醇: $31 + 14n$; 仲醇: $45 + 14n$; 叔醇: $59 + 14n$
- 3) 脱水: $M - 18$ 的峰。
- 4) 麦氏重排: 失去烯、水; $M - 18 - 28$ 的峰。
- 5) 小分子醇出现 $M - 1$ 的峰。

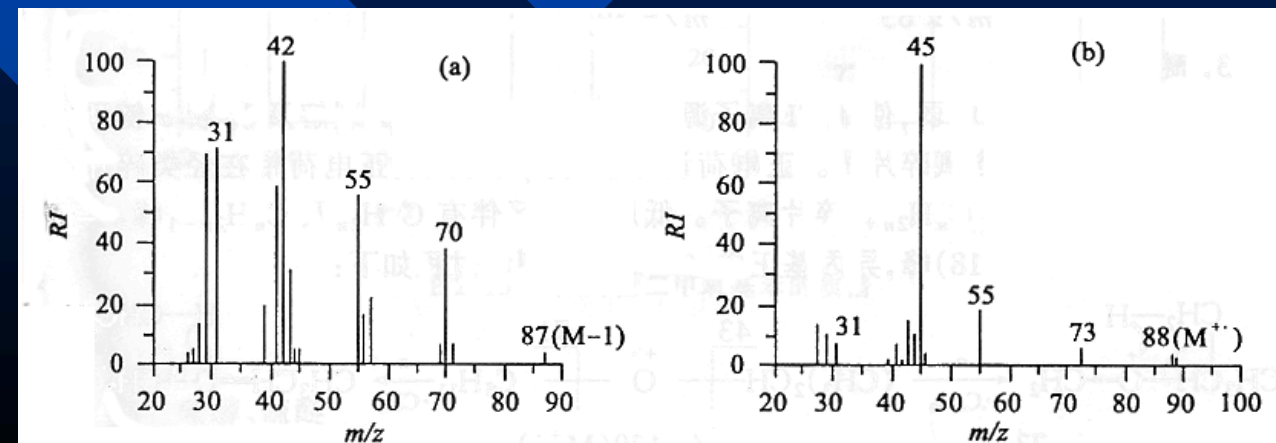
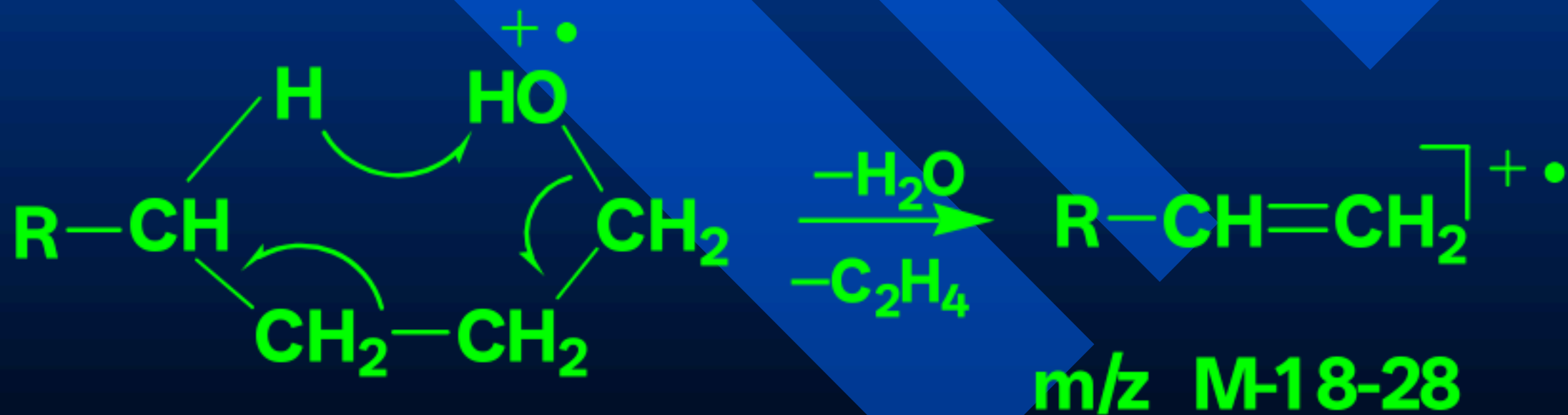
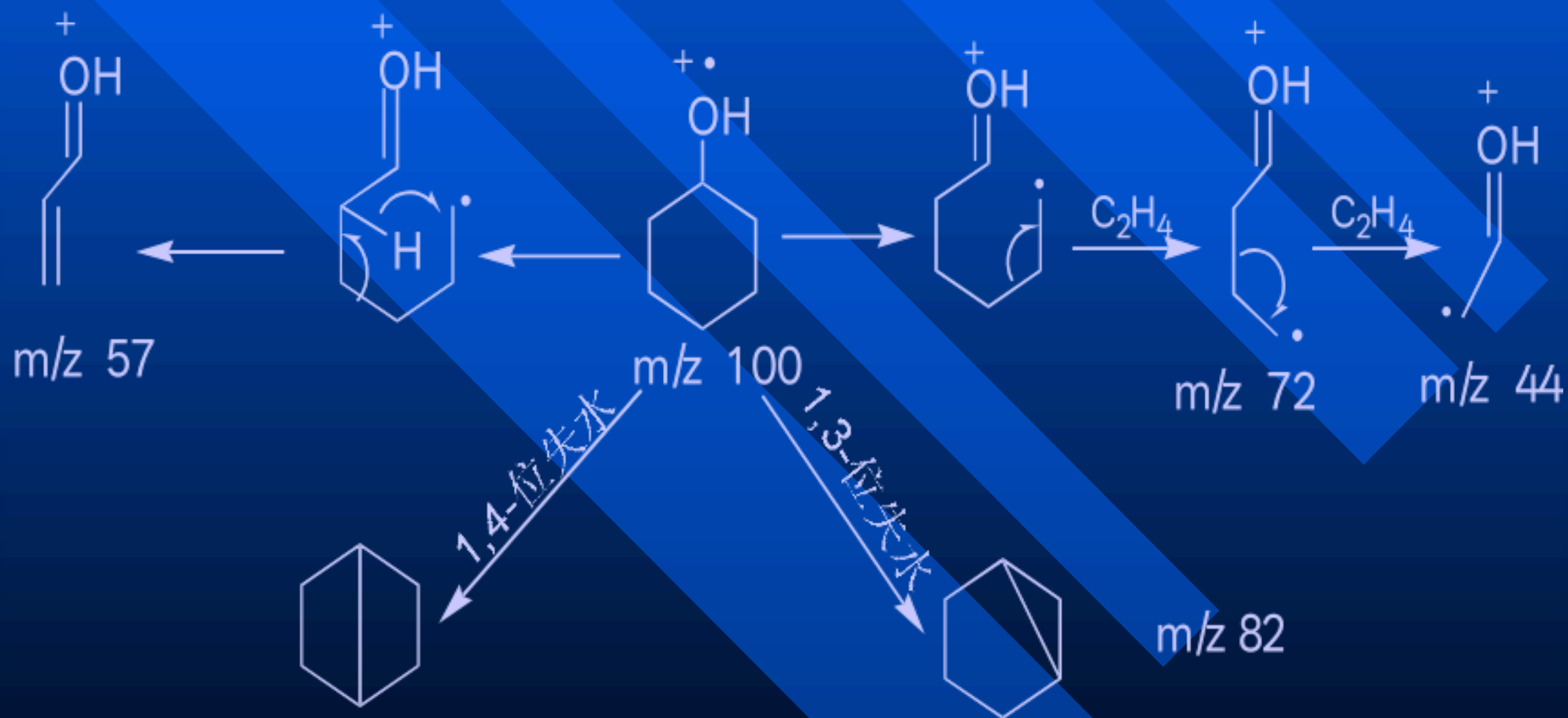


图2.12 正戊醇(a)及2-戊醇(b)的质谱



环己醇

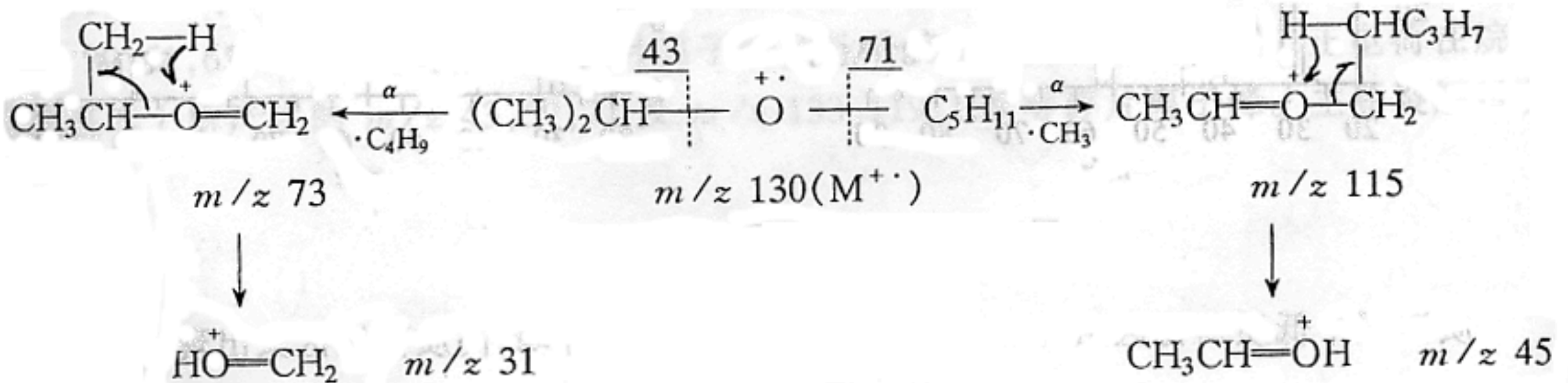


3. 醚

脂肪醚：1) 分子离子峰弱。

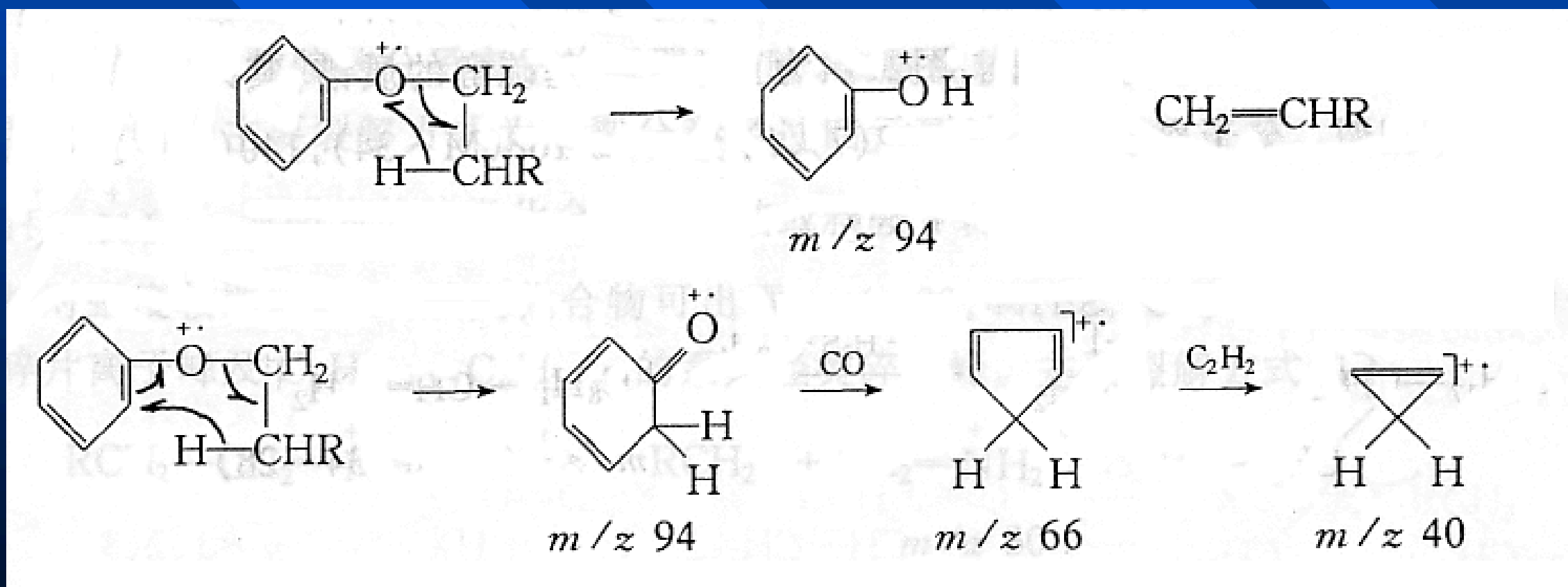
2) α -裂解及碳-碳 σ 键断裂，生成系列 $C_nH_{2n+1}O$ 的含氧碎片峰。(31、45、59...)

3) i -裂解，生成一系列 C_nH_{2n+1} 碎片离子。(29、43、57、71...)



芳香醚：1) 分子离子峰较强。

2) 裂解方式与脂肪醚类似，可见 77、65、39 等苯的特征碎片离子峰。

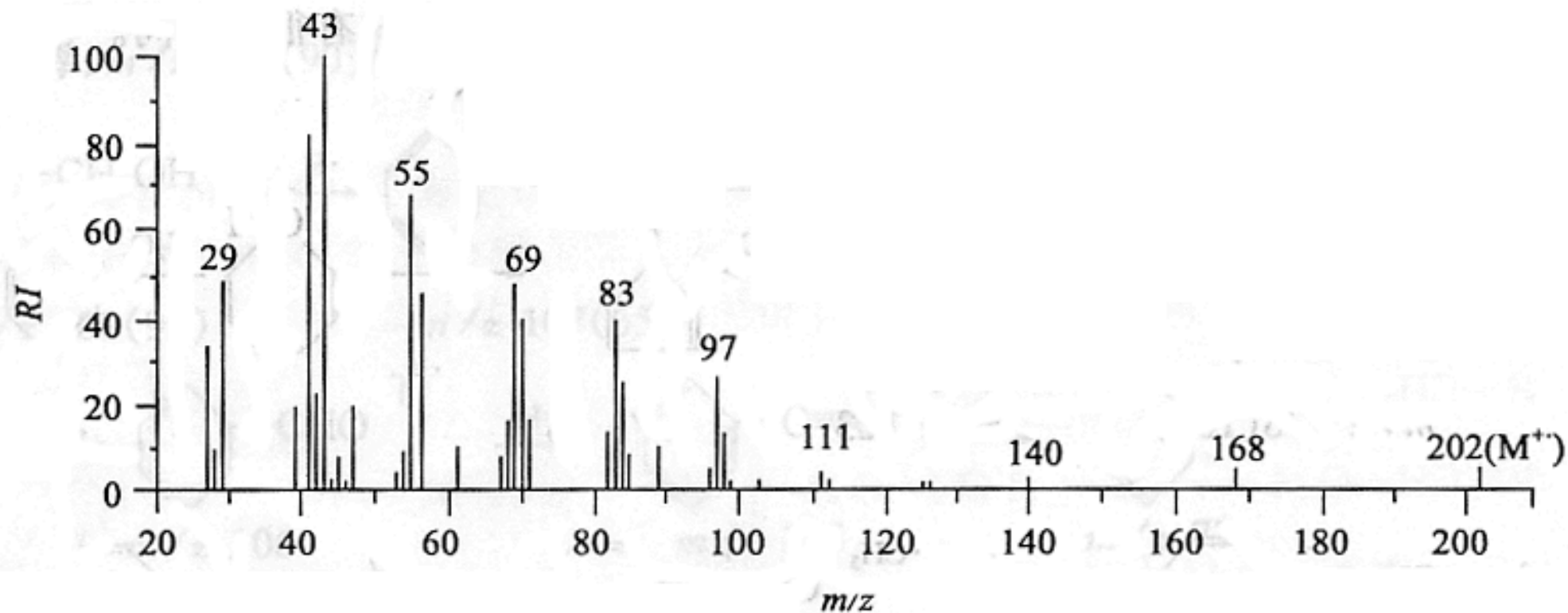


5.4.3 硫醇、硫醚

硫醇与硫醚的质谱与相应的醇和醚的质谱类似，但硫醇和硫醚的分子离子峰比相应的醇和醚要强。

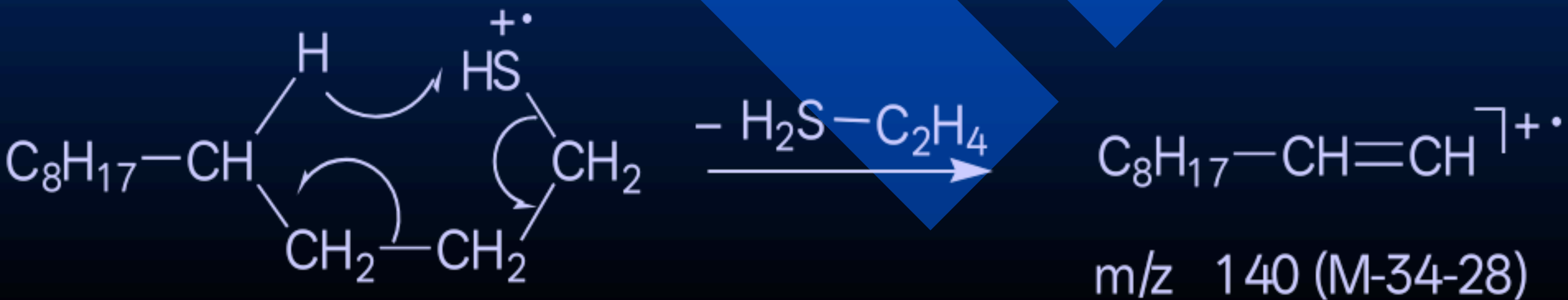
1. 硫醇

- 1) 分子离子峰较强。
- 2) α 断裂，产生强的 $C_nH_{2n+1}S^+$ 峰，出现含硫特征碎片离子峰。
($47+14n$; 47、61、75、89...)
- 3) 出现 $(M-34)$ ($-SH_2$), $(M-33)$ ($-SH$), 33 (HS^+), 34 (H_2S^+) 的峰。



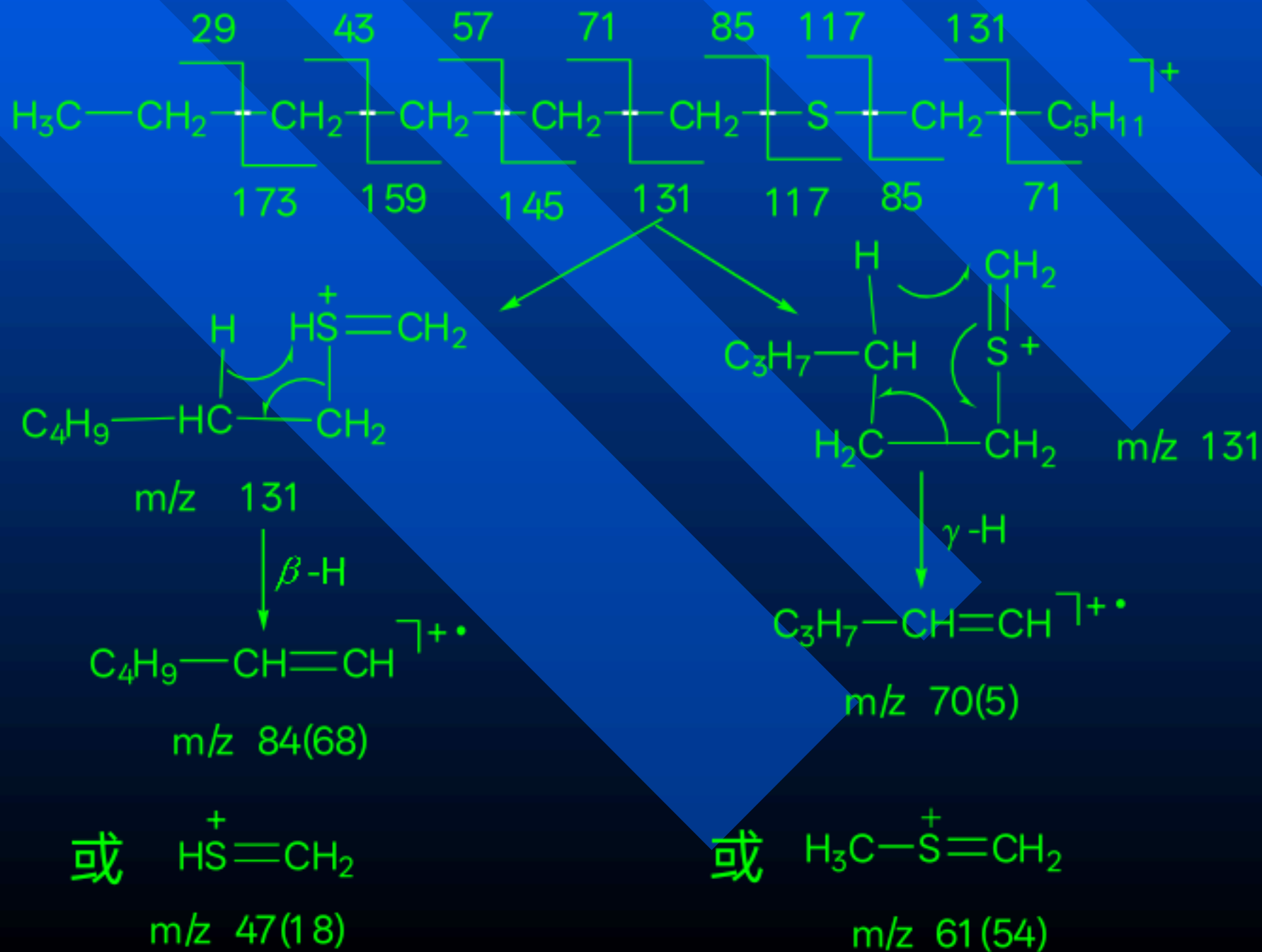
正十二烷基硫醇的质谱

例如 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$



2. 硫醚

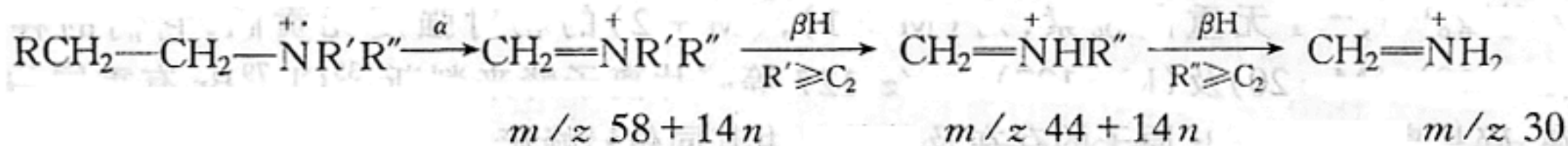
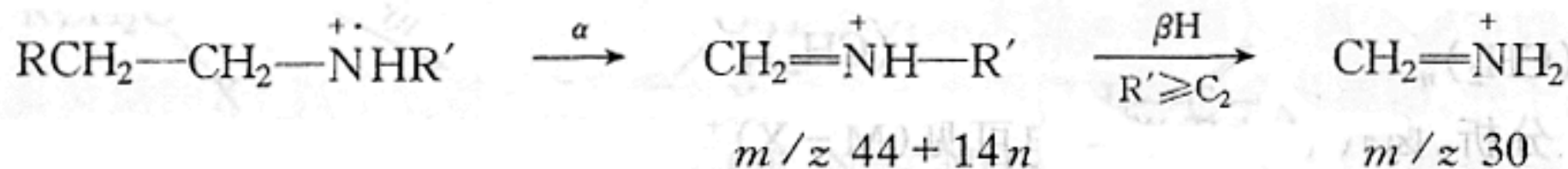
- 1) 硫醚的分子离子峰较相应的硫醇强。
- 2) α 断裂、碳 - 硫 σ 键裂解生成 $C_nH_{2n+1}S^+$ 系列含硫的碎片离子。



5.4.4 胺类化合物

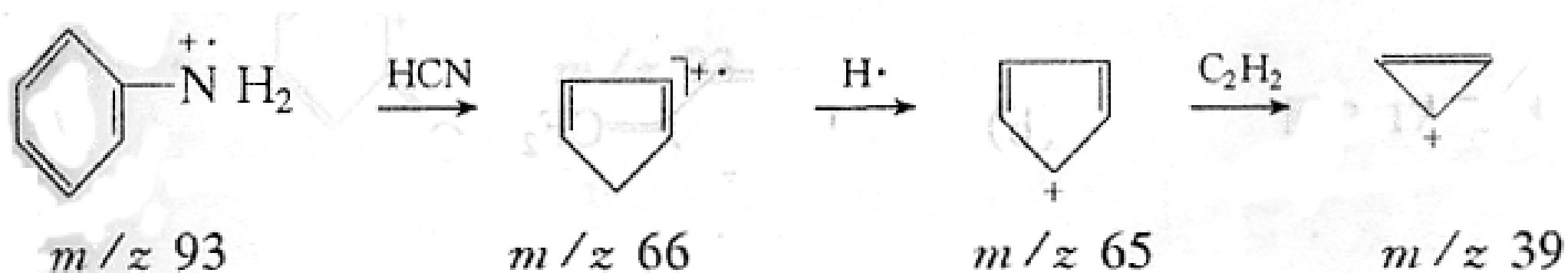
1. 脂肪胺

- 1) 分子离子峰很弱；往往不出现。
- 2) 主要裂解方式为 α 断裂和经过四元环过渡态的氢重排。
- 3) 出现 30、44、58、72... 系列 $30 + 14n$ 的含氮特征碎片离子峰。



2. 芳胺

- 1) 分子离子峰很强，基峰。
- 2) 杂原子控制的 α 断裂。



5.4.5 卤代烃

脂肪族卤代烃的分子离子峰弱，芳香族卤代烃的分子离子峰强。

分子离子峰的相对强度随 F、Cl、Br、I 的顺序依次增大。

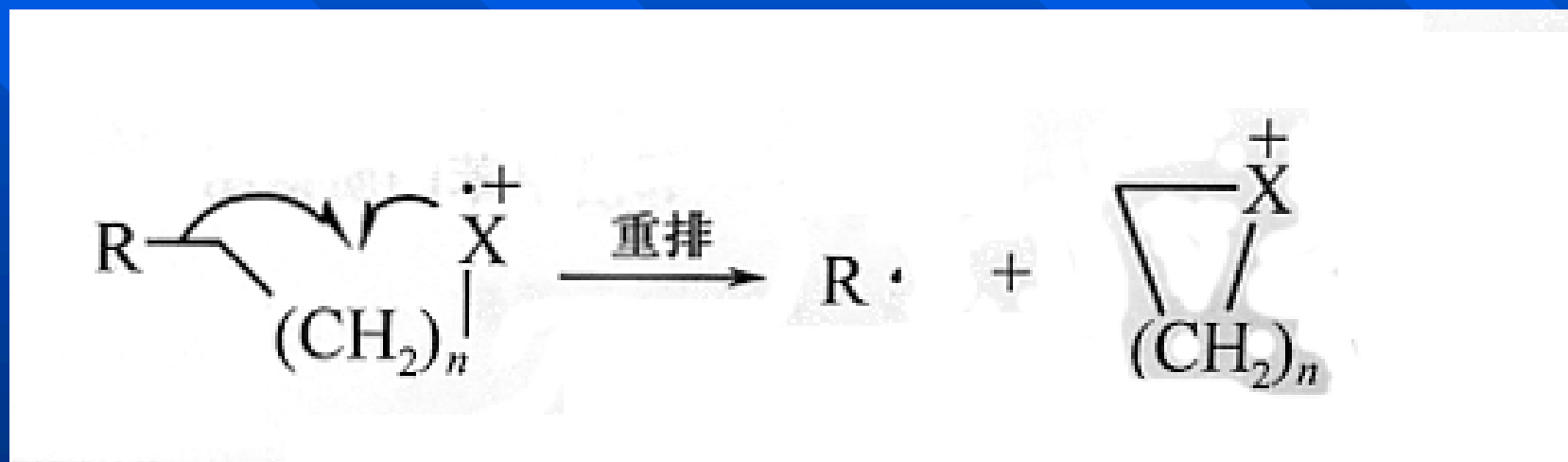
1) α 断裂产生符合通式 $C_nH_{2n}X^+$ 的离子



2) i 断裂，生成 $(M - X)^+$ 的离子



3) 含 Cl、Br 的直链卤化物易发生重排反应，形成符合 $C_nH_{2n}X^+$ 通式的离子



注意：

- ① 可见 $(M - X)^+$, $(M - HX)^+$, X^+ , C_nH_{2n} , C_nH_{2n+1} 系列峰。
- ② ^{19}F 的存在由 $(M - 19)$, $(M - 20)$ 碎片离子峰来判断。
- ③ ^{127}I 的存在由 $(M - 127)$, m/z 127 等碎片离子峰来判断。
- ④ Cl、Br 原子的存在及数目由其同位素峰簇的相对强度来判断。

5.4.6 羰基化合物

1. 醛

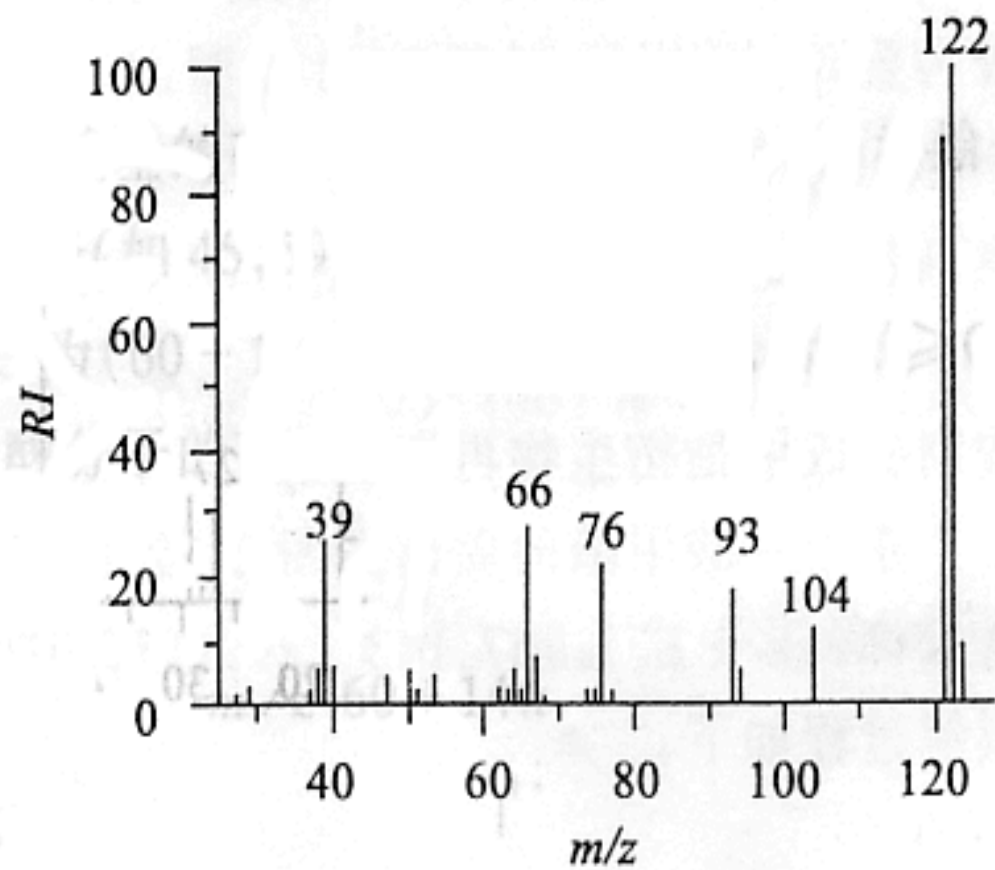
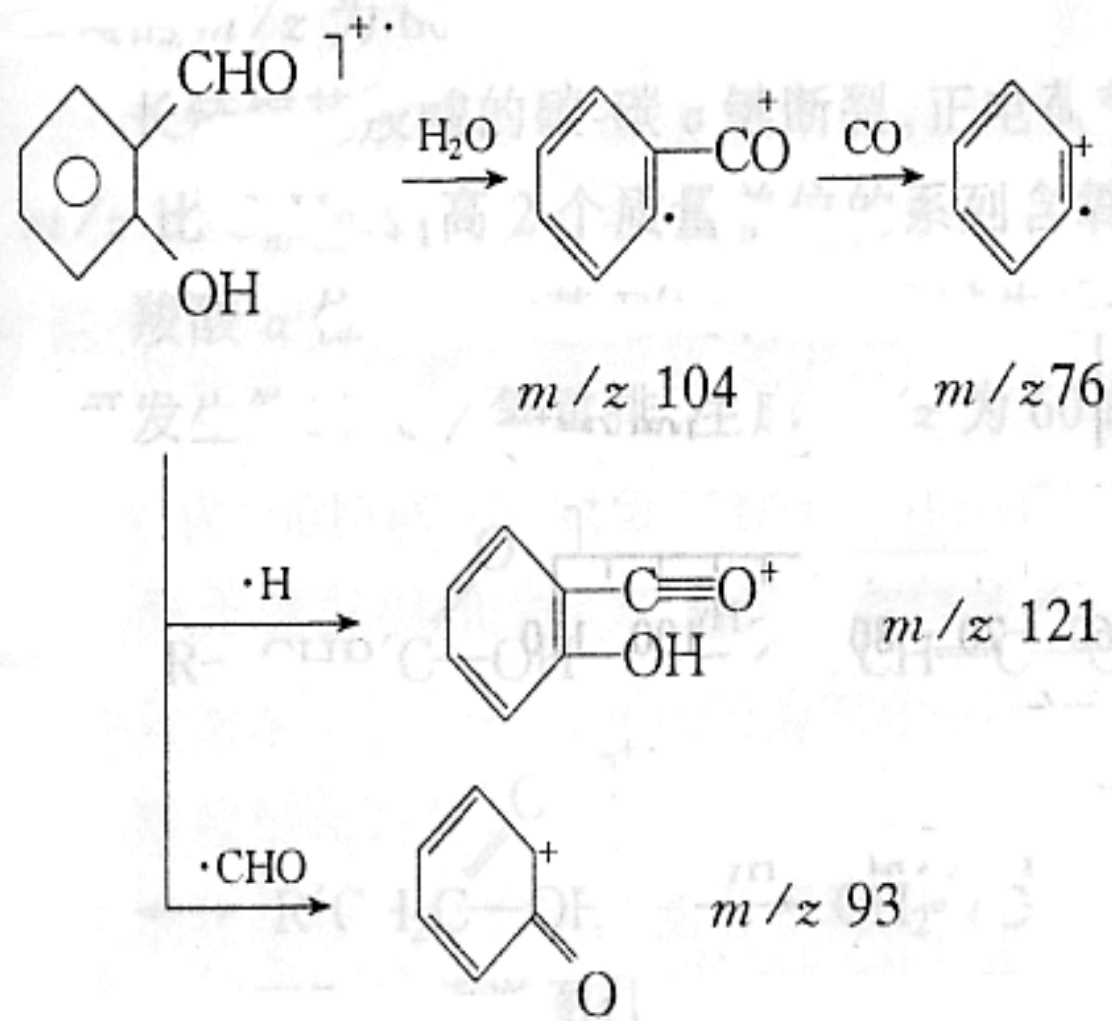
脂肪醛：1) 分子离子峰明显。

2) α 裂解生成 $(M - 1)$ ($-H\cdot$), $(M - 29)$ ($-CHO$) 和强的 m/z 29 (HCO^+) 的离子峰；同时伴随有 m/z 43、57、71... 烃类的特征碎片峰。

3) γ -氢重排，生成 m/z 44 ($44 + 14n$) 的峰。

芳醛：1) 分子离子峰很强。

2) $M - 1$ 峰很明显。



水杨醛的质谱

2. 酮

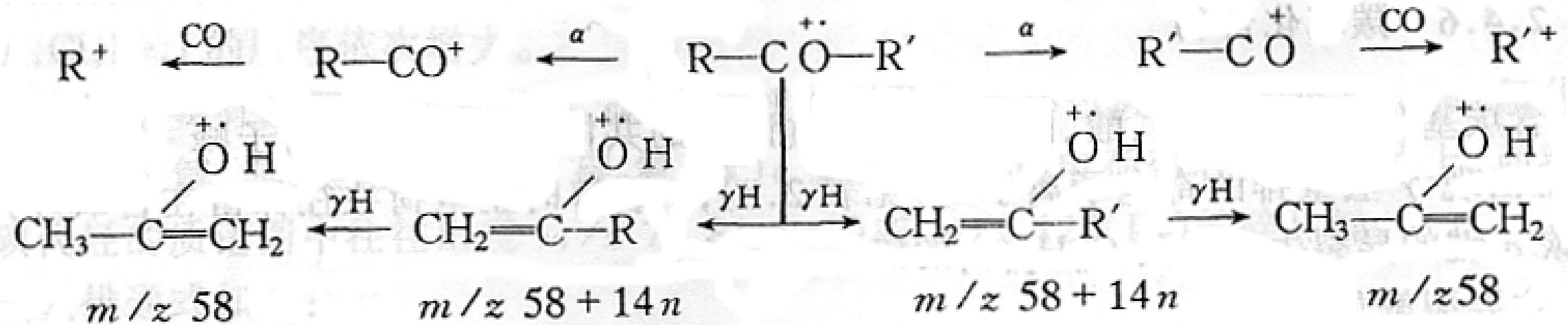
1) 酮类化合物分子离子峰较强。

2) α 裂解 (优先失去大基团)

烷系列: $29 + 14n$

3) γ -氢重排

酮的特征峰 m/z 58 或 $58 + 14n$



3. 羧酸类

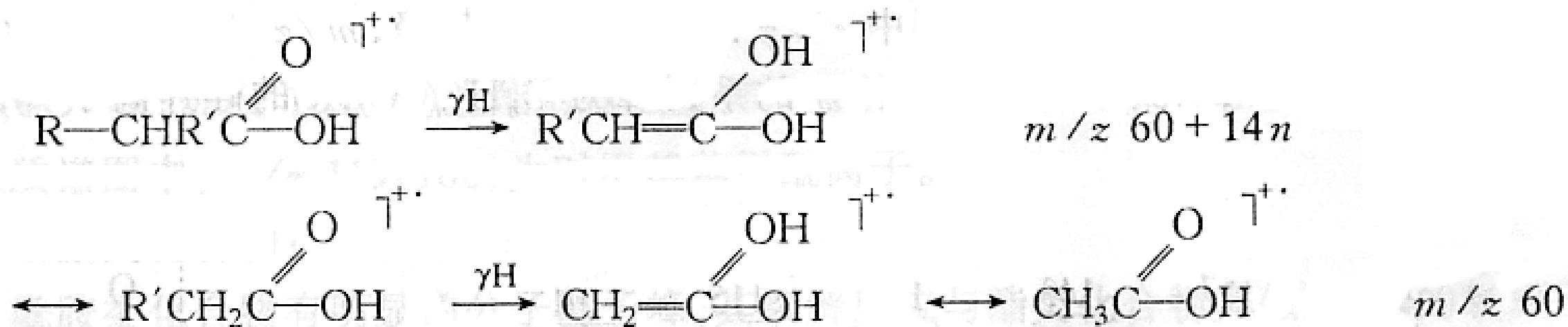
脂肪酸：1) 分子离子峰很弱。

2) α 裂解

出现 $(M - 17)$ (OH), $(M - 45)$ (COOH),
 m/z 45 的峰及烃类系列碎片峰。

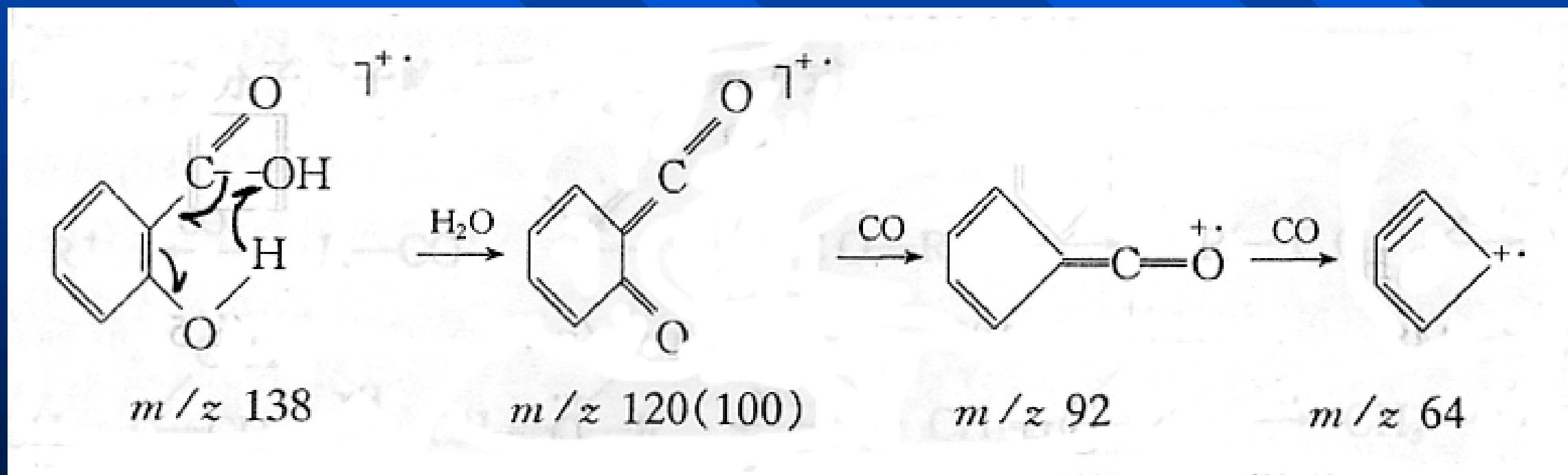
3) γ -氢重排 羧酸特征离子峰 m/z 60 ($60 + 14n$)

4) 含氧的碎片峰 (45、59、73...)



芳酸：1) 分子离子峰较强。

2) 邻位取代羧酸会有 $M - 18$ ($-H_2O$) 峰。



4. 酯类化合物

1) 分子离子纷纷较弱，但可以看到。

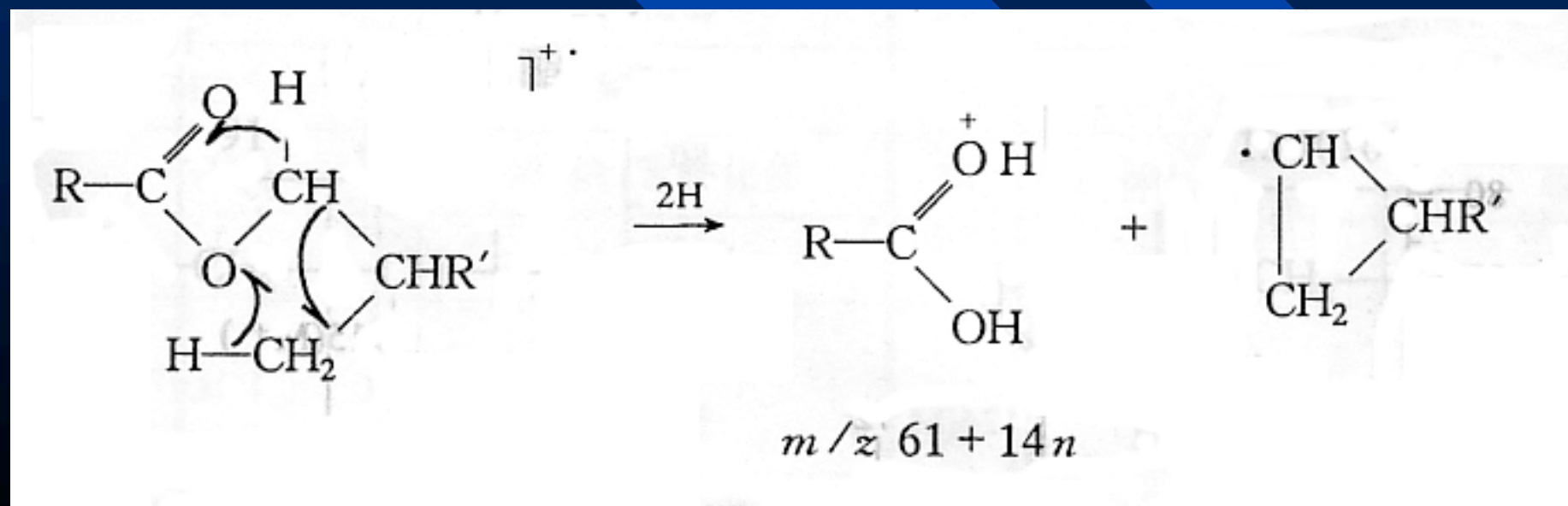
2) α 裂解，强峰

(M - OR) 的峰，判断酯的类型； $(31 + 14n)$

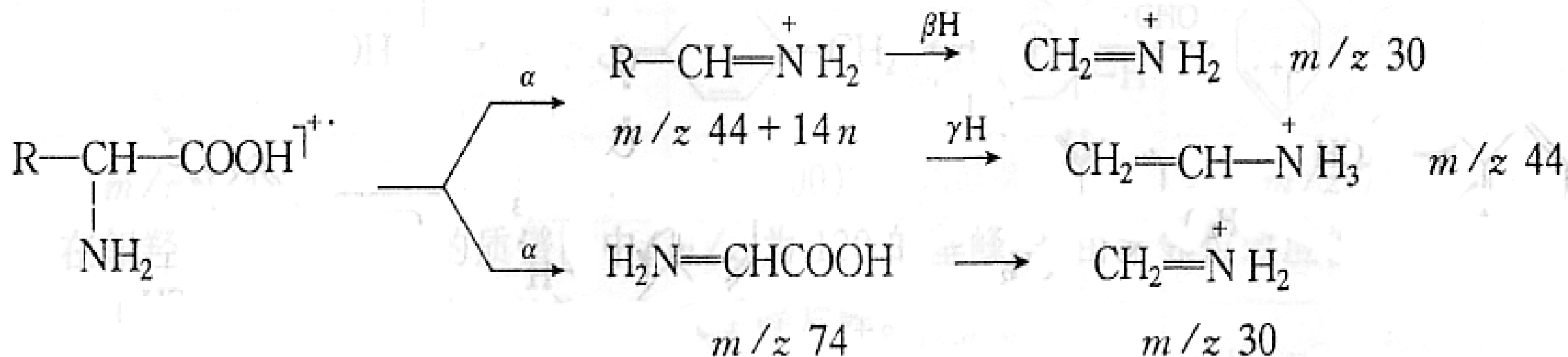
(M - R) 的峰， $29 + 14n$; $59 + 14n$

3) 麦氏重排，产生的峰： $74 + 14n$

4) 乙酯以上的酯可以发生双氢重排，生成的峰： $61 + 14n$



6. 氨基酸与氨基酸酯



小结:

羰基化合物中
各类化合物的
麦氏重排峰

醛、酮: $58 + 14n$

酯: $74 + 14n$

酸: $60 + 14n$

酰胺: $59 + 14n$

5.4.7 质谱图中常见碎片离子及其可能来源

m/z	元素组成 或结构	可能来源	m/z	元素组成 或结构	可能来源
29	CHO^+	醛, 酚, 呋喃	47	$\text{CH}_2=\text{SH}^+$	甲硫醚, 硫醇
	C_2H_5^+	含烷基化合物	50	$\text{C}_4\text{H}_2^{+\cdot}$	芳基, 吡啶基化合物
30	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	脂肪胺	51	C_4H_3^+	同上
31	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	醇, 醚, 缩醛	52	$\text{C}_4\text{H}_4^{+\cdot}$	同上
	CH_3O^+	甲酯类	55	C_4H_7^+	烷, 烯, 丁酯, 伯醇, 硫醚
33	CH_3OH_2^+	醇, 多元醇, 羟基酯		$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$	环酮
34	$\text{H}_2\text{S}^{+\cdot}$	硫醇, 硫醚	56	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$	环胺
35	H_3S^+	硫醇, 硫醚		$\text{C}_4\text{H}_8^{+\cdot}$	环烷, 戊基酮等
	Cl^+	氯化物	57	C_4H_9^+	丁基化物, 环醇, 醚
36	$\text{HCl}^{+\cdot}$	氯化物	58	$\text{CH}_3\overset{+\cdot}{\text{C}}\text{OCH}_3$	甲基酮
39	C_3H_3^+	烯, 炔, 芳香化物		$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$	脂肪叔胺
41	C_3H_5^+	烷, 烯, 醇		$\text{EtCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	α -乙基伯胺
42	$\text{C}_3\text{H}_6^{+\cdot}$	环烷烃, 环烯, 戊酰基	59	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$	α -取代醇, 醚
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	环氮丙烷类		COOCH_3^+	甲酯
43	CH_3CO^+	含 CH_3CO -化合物		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\overset{+\cdot}{\text{N}}\text{H}_2$	伯酰胺
	$\text{CONH}^{+\cdot}$	伯酰胺类	60	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^{\dagger+\cdot}$	羧酸
	C_3H_7^+	烃基, 丁酰基		$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^{+\cdot}$	饱和含硫杂环
44	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	脂肪胺	61	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	醋酸酯的双氢重排
	CONH_2^+	伯酰胺		$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	硫醚
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}^{+\cdot}$	脂肪醛	63	C_5H_3^+	芳香化物
			64	$\text{C}_5\text{H}_4^{+\cdot}$	同上

m/z	元素组成 或结构	可能来源	m/z	元素组成 或结构	可能来源
45	COOH^+	脂肪酸	65	C_5H_5^+	芳香化物
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	含乙氧基化物	66	$\text{C}_5\text{H}_6^{+\cdot}$	同上, 酚类
	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}-\text{CH}_3$	甲基醚	77	C_6H_5^+	苯基取代物
	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{O H}$	α -甲基醇	78	$\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$	同上
	$\text{HC}=\text{S}^+$	硫醇, 硫醚	79	$\text{C}_6\text{H}_7^+, \text{Br}^+$	芳香化物, 溴代烃
			80	$\text{HBr}^{+\cdot}$	溴代烃
91			C_7H_7^+	苄基化合物	
46	NO_2^+	硝酸酯	94	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^{+\cdot}$	苯醚, 苯酚类
	CH_2S^+	硫醚	105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	苯甲酰类化合物

5.5 质谱图的解析

5.5.1 质谱图解析的方法和步骤

1. 指认质谱谱峰的 m/z 值

2. 分子离子峰的确定

3. 对质谱图作一总的浏览

分析同位素峰簇的相对强度比及峰形，判断是否有

Cl、Br S、Si、F、P、I 等元素。

4. 分子式的确定 ----- 计算不饱和度

5. 研究重要的离子

(1) 高质量端的离子 (第一丢失峰 $M - 18 - OH$)

(2) 重排离子

(3) 亚稳离子

(4) 重要的特征离子

烷系: 29、43、57、71、85...

芳系: 39、51、65、77、91、92、93

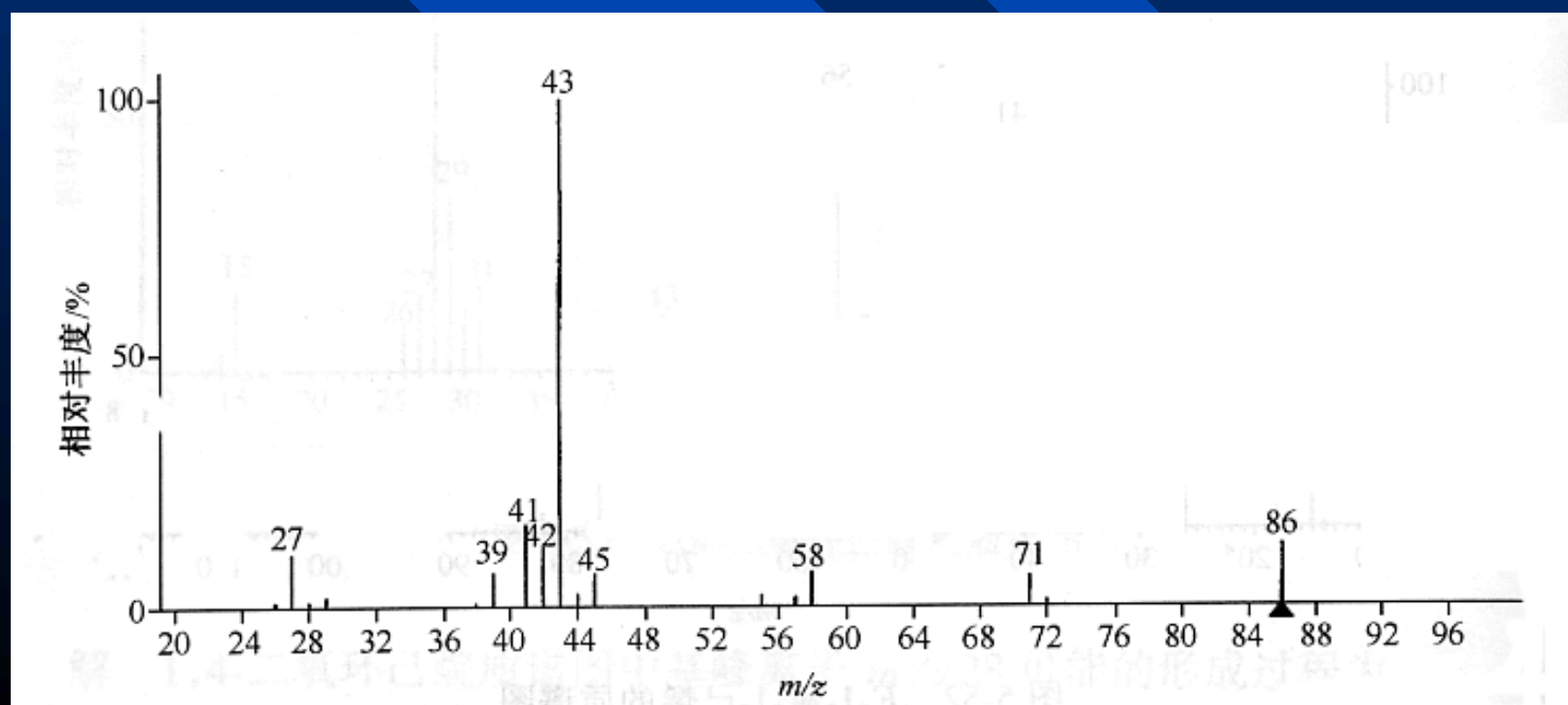
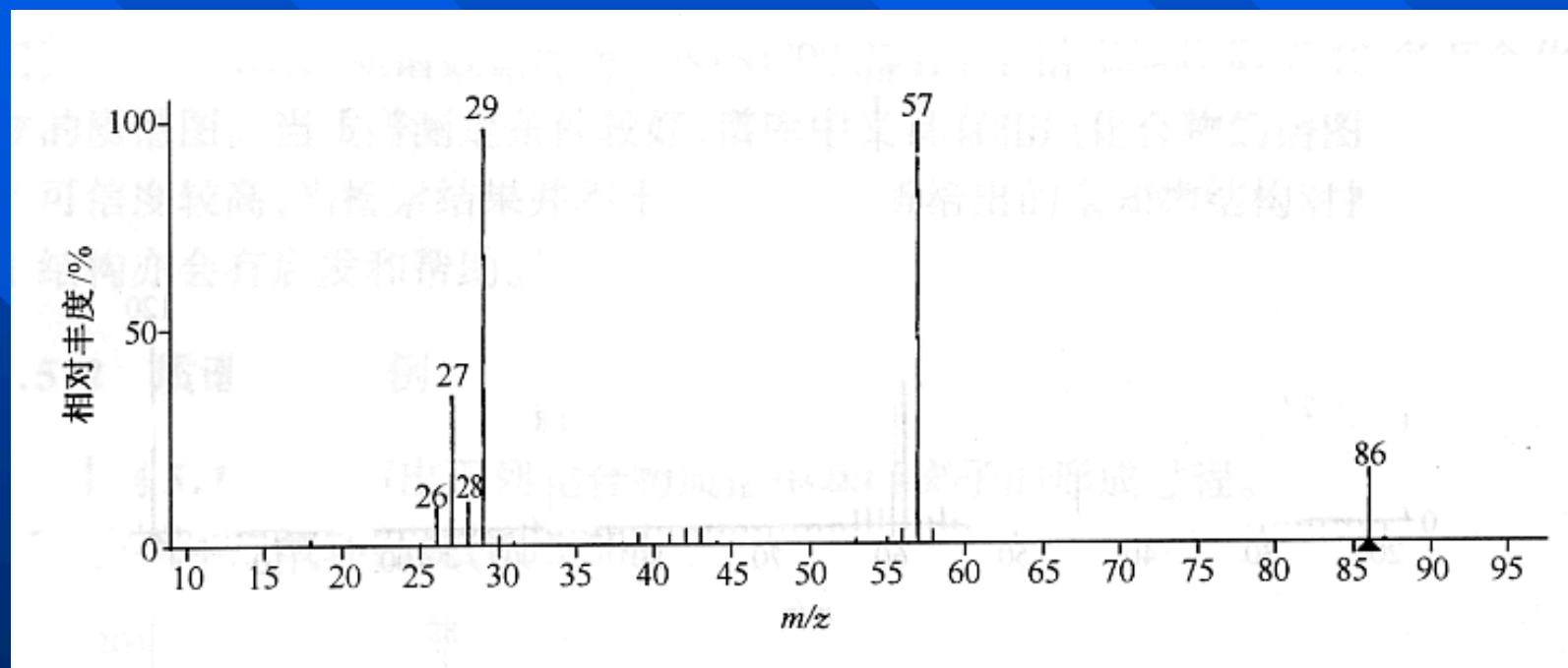
氧系: 31、45、59、73 (醚、酮)

氮系: 30、44、58

6. 尽可能推测结构单元和分子结构

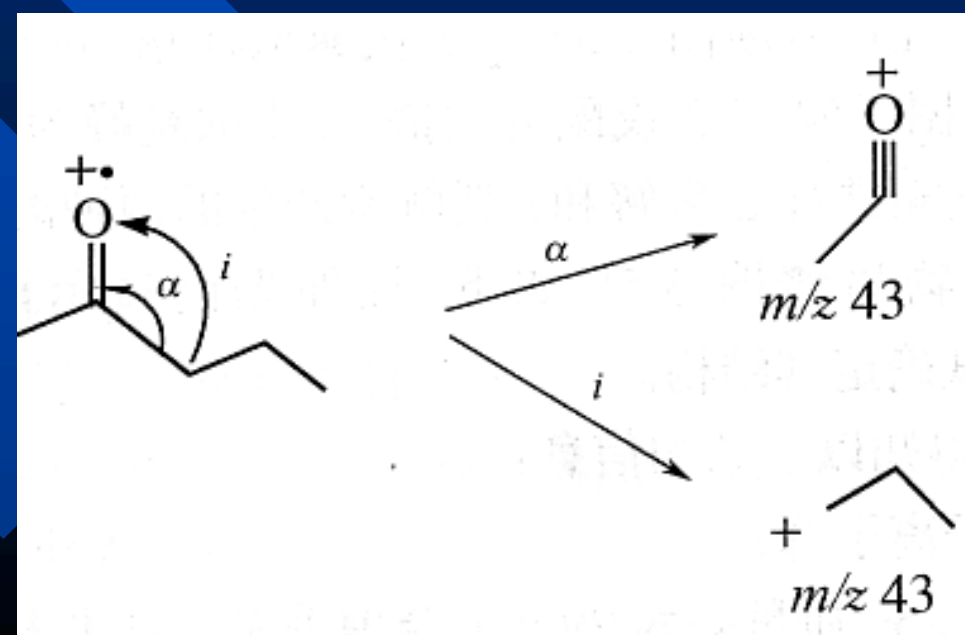
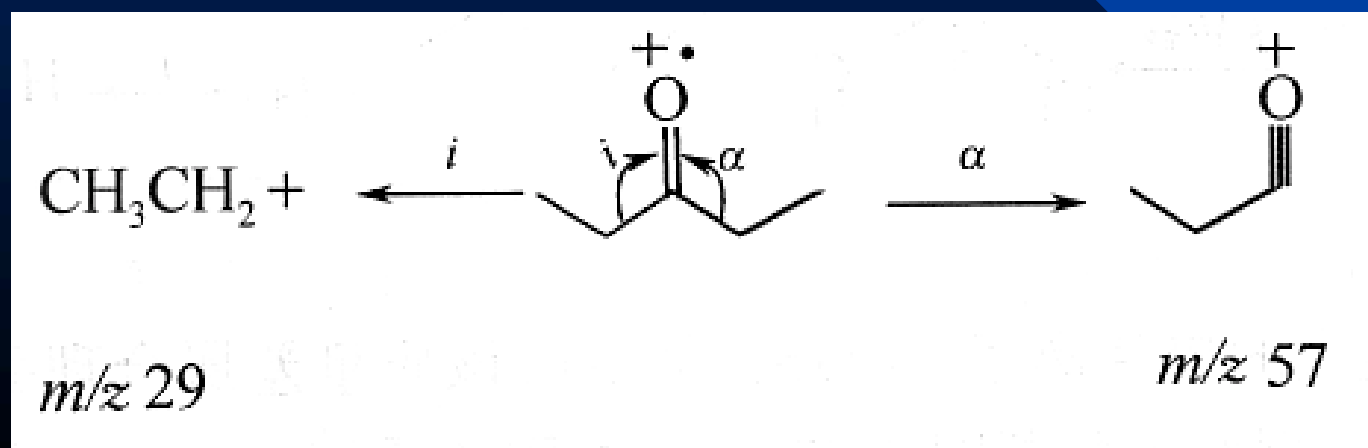
7. 对质谱的校对、指认

1、试判断质谱图1、2分别是2-戊酮还是3-戊酮的质谱图。写出谱图中主要离子的形成过程。

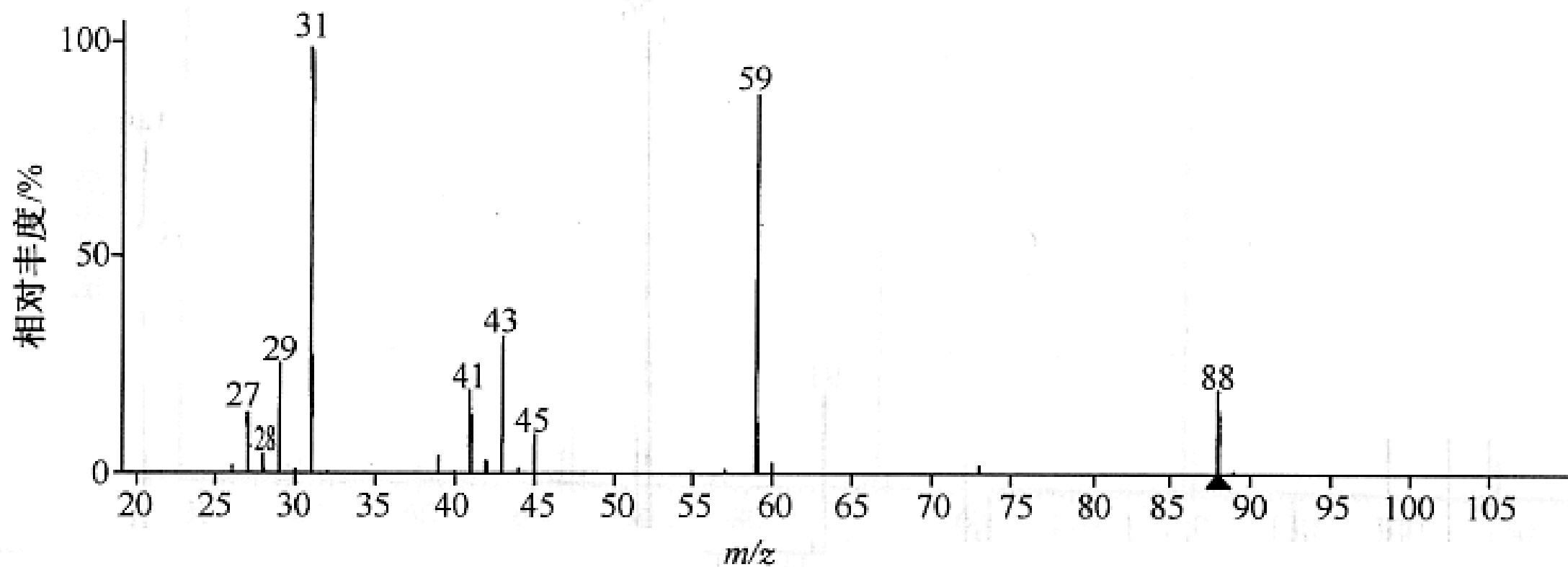


由图1可知， m/z 57 和 m/z 29 很强，且丰度相当。 m/z 86 分子离子峰的质量比最大的碎片离子 m/z 57 大 29 u，该质量差属合理丢失，且与碎片结构 C_2H_5 相符合。所以，图1应是 3-戊酮的质谱， m/z 57、29 分别由 α -裂解、 i -裂解产生。

由图2可知，图中的基峰为 m/z 43，其它离子的丰度都很低，这是 2-戊酮进行 α -裂解和 i -裂解所产生的两种离子质量相同的结果。



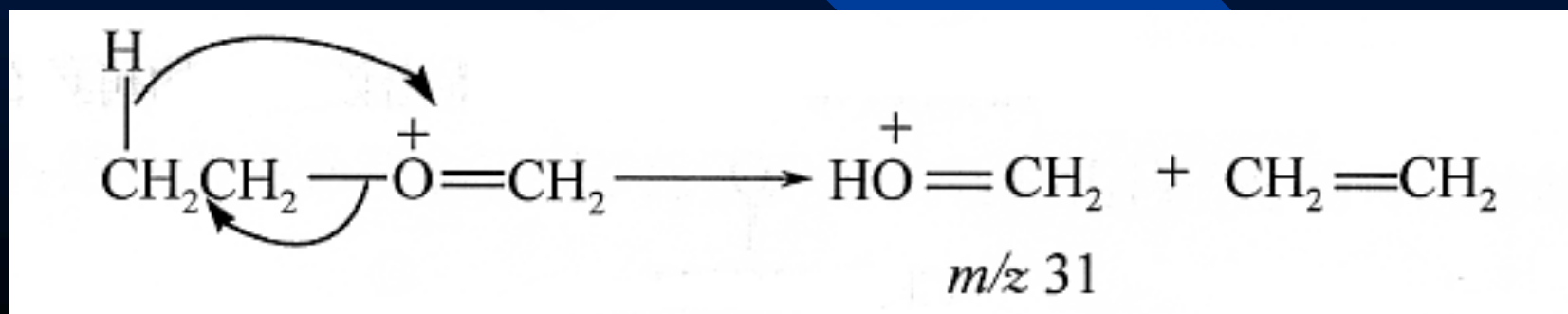
2. 未知物质谱图如下，红外光谱显示该未知物在 $1150 \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ 有强吸收，试确定其结构。



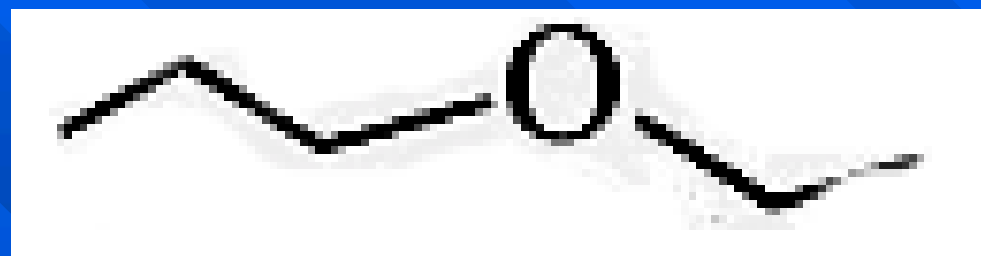
从质谱图中得知以下结构信息：

- ① m/z 88 为分子离子峰；
- ② m/z 88 与 m/z 59 质量差为 $29u$ ，为合理丢失。且丢失的可能的是 C_2H_5 或 CHO ；
- ③ 图谱中有 m/z 29、 m/z 43 离子峰，说明可能存在乙基、正丙基或异丙基；
- ④ 基峰 m/z 31 为醇或醚的特征离子峰，表明化合物可能是醇或醚。

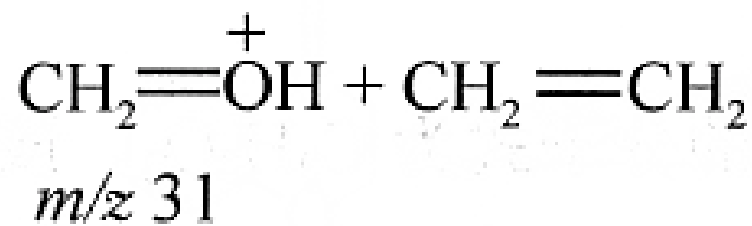
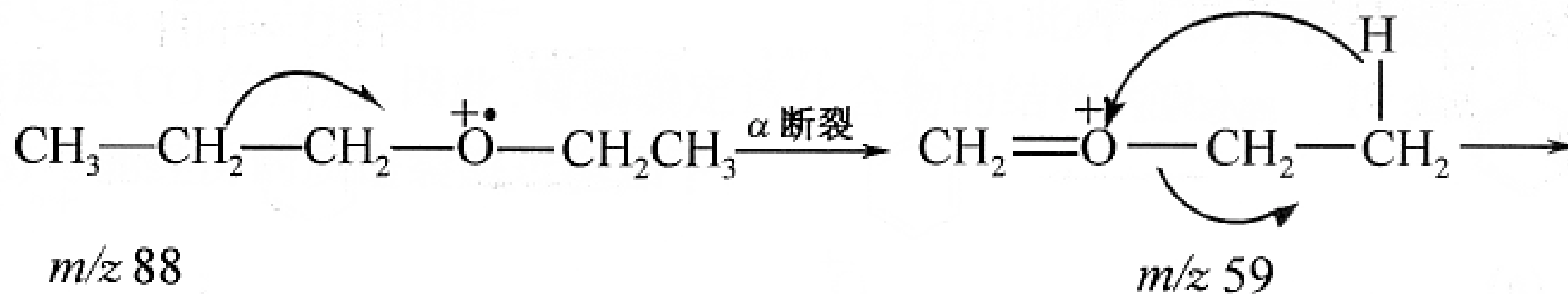
由于红外谱 $1150 \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ 有强吸收，为醚。因为醚的 m/z 31 峰可通过以下重排反应产生：



据此反应及其它质谱信息，推测未知物可能的结构为：



质谱中主要离子的产生过程



THANK YOU | SUCCESS

2026-1-20

可编辑