

化学电离质谱学(四)

姜龙飞

(晨光化学工业研究院)

六 分 析 应 用

1. 热不稳定极性大分子有机化合物的结构测定

热不稳定极性大分子有机化合物都是难汽化、易分解的物质。许多重要的生物化学物质都属于这种类型。过去主要使用场解吸技术测定它的分子量。现在解吸化学电离技术(DCI)和快速原子轰击电离技术(FAB)发展很快,并有逐渐取代场解吸技术垄断地位的趋势。解吸化学电离技术适用于中等极性大分子化合物。它的特点是操作简便,不仅能给出较强的准分子离子,而且还有许多特征的碎片离子,足以对已知类型化合物的结构作出可靠的鉴定。

U. Rapp 等人^[135]以氨和异丁烷为反应气获得了多糖类化合物,薯蓣皂甙(含三个糖, M868),胆红素(M584),甘油三硬脂酸酯(M890),甘胆酸(M483),三肽(Bac-Pro-Leu-Gly-OMe, M399)等各种类型化合物的DCI谱。在大多数场合下,准分子离子 $(M+H)^+$ 或 $(M+NH_4)^+$ 都是基峰。Vine 等人^[132]以氨为反应气研究了强心甙(洋地黄毒糖甙和异羟基洋地黄毒糖甙),G-毒毛旋花子甙,铃兰毒甙的化学电离谱。除G-毒毛旋花子甙外,其他甙都给出了较强的 $(M+NH_4)^+$ 离子。

最近在作者的实验室,以脉冲加热的方法获得了分子量在1000左右的二种未知甙元糖,多肽和硬脂酸重金属盐的快速解吸化学电离谱^[16](Fast Desorption Chemical Ionization—FDCI)。两种未知甙元糖的FDCI谱都具有很强的结构特征,二者的碎裂机理也很相似。主要离子包括:1)准分子离子(M917和1055);2)由准分子离子逐步失去多个糖残基的碎片离子及其脱水产物离子。根据这些离子与准分子离子之间的质量差,不仅可以推出原始糖的结构,而且可以获得糖与糖之间和糖与甙元之间的连接方式(见图23)

在两种多肽的FDCI谱中准分子离子的相对强度分别为64%(五肽)和82%(六肽)。主要碎裂过程是肽键断裂,伴随一个氢原子转移。根据这些离子或它们进一步失去中性分子的产物,可以推出肽中氨基酸序列(见图24)。

2. 微量成分的分析

化学电离质谱的灵敏度比电子电离质谱高1—2个数量级,谱图简单而特征,准分子离子在谱图中往往是基峰,这些特点使得化学电离质谱特别适于混合物中微量成分分析。根据分析对象的情况,化学电离质谱可以直接或者与气相色谱和液相色谱联合应用于微量分析。

1982年11月12日收,分四期发表。

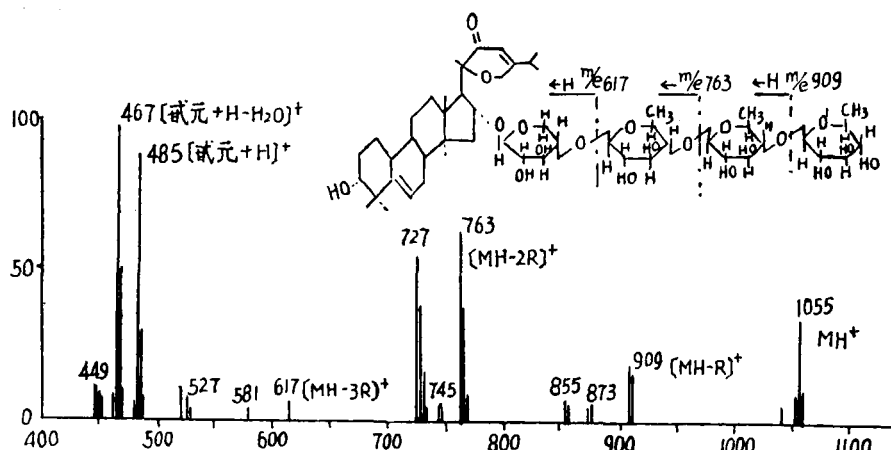


图23 甙元糖 FDCI 谱 (反应气——异丁烷)

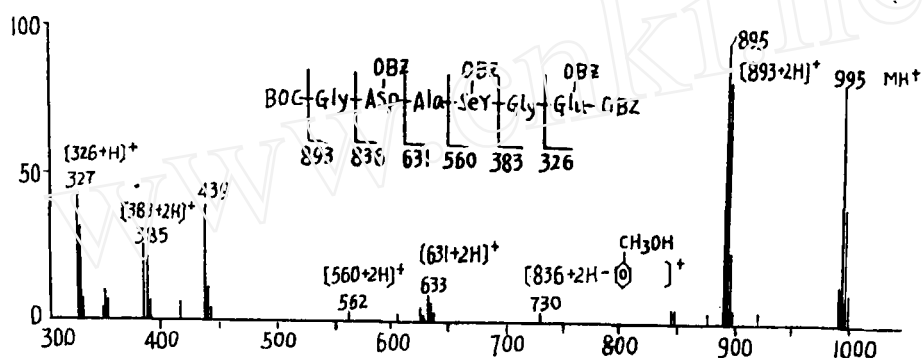


图24 六肽的FDCI谱 (反应气——异丁烷)

定量用的内标可采用氘标记化合物或分子量接近的同系物, 因为化学电离法对结构、大小相似的分子具有几乎相同的灵敏度。

吉住秀夫等人^[133]用直接进样的化学电离法, 以氘同位素标记化合物 (CBPA-D₅) 为内标测定了人血清中的 5-(4'-氯-正丁基)-吡啶羧酸 (CBPA), 测量误差 $\pm 2\%$ 。Hornbeck 等人^[134]对于人血中的 haloperidol (一种治精神病的药物) 以甲烷/氨为反应试剂, Trifluoperidol 为内标, 用质子化分子进行单离子检测, 灵敏度达到 1 毫微克/毫升。Safirstein 等人^[136]将直接化学电离法用于临床分析, 鉴定尿、血、胃等体液中的微量药物。冈田等人^[153]报道了高纯溶剂中 ppm 量级微量杂质的化学电离质谱定量方法。Petty^[137]等人用色谱/化学电离质谱法, 以同系物为内标对胆甾醇中多种高级不饱和和脂肪酸作了定量分析, 灵敏度达到微微克分子量级。

将化学电离质谱与碰撞诱导分解技术联用, 可以对难挥发复杂混合物中的微量成分进行直接定性或定量分析。Kondrat^[26]采用这种方法分析可可液提取液, 检出 1 ng 以下的可可因。利用跳跃改变扇形电场电压的多离子检测法, 可以作毫微克量级的定量分析。这个方法的优点是显而易见的。它避免了色谱分离的麻烦, 只要选择适当的反应试剂和磁场电流, 就可进行可靠的鉴定。

3. 结果鉴定

在化合物结构鉴定方面, 化学电离质谱和电子电离质谱的数据常常是互相补充的。根据文献的报道, 化学电离质谱在结构鉴定方面的应用可以分为以下几个方面。

(1) 官能团的鉴别

I. 由中性丢失鉴别官能团

用高能质子化反应试剂, 如氢、甲烷等与有机物反应时质子化的位置主要在官能团上。由于具有较高的过剩能量, 质子化官能团常常能作为中性分子从质子化分子中丢失。最常见的中性丢失是 HX 、 H_2O 、 HCN 、 HCOOH 、 ROH 、 RSH 、 NH_3 。因此, 从中性丢失能够确定分子中存在的官能团(见表2)。但是必须指出, 中性丢失也能够通过重排发生, 如酮、醛、醚的失水^[83-87, 90, 91], 烷基苯和酯的失烯烃^[81, 88, 89], 苯甲酸失二氧化碳^[138]等。这种重排只有在分子的其它部分具备一定的条件下才能发生。例如酮的失水是通过 C_3 和 C_4 上的氢转移实现的, 这些碳上的氢越活泼, 水越易失去; 而在低级酮的情况下则没有失水峰。再如质子化苯甲酸由于苯环的存在能够失去二氧化碳, 而质子化脂肪族羧酸则无此反应。因此由中性丢失推断官能团时, 必须结合谱图上其它特征离子进行考虑。

表2 中性丢失

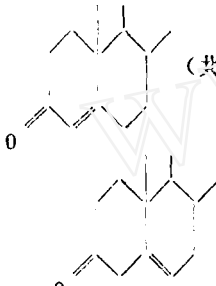
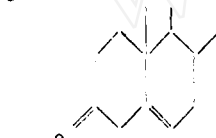
中性丢失 (与质子化分子的质量差)	元素组成	可能的化合物
17	NH_3	胺类化合物。
18	H_2O	醇、羧酸、 C_3 以上的醛和酮、硝基化合物, 环氧烷、醚($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, R 和 R' 为环己基, 丙烯基, 苄基, 特丁基)
20	HF	氟化物
27	HCN	氰化物
28	CO	甲酸酯
28、42、56...	$\text{C}_n\text{H}_{2n}(n=2, 3, 4\cdots)$	C_2 以上的酯及烷基苯
29	HCHO	苯甲醇、醚($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, R 和 R' 为环己基、丙烯基、苄基、特丁基)
30	NO	芳香族硝基化合物
31	HNO	硝基化合物
32、46、60...	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}(n=1, 2, 3\cdots)$	酯、醚
34、36	$\text{H}_2\ ^{32}\text{S}$ 、 $\text{H}_2\ ^{34}\text{S}$	硫醇、二硫醇
36、38	H^{35}Cl 、 H^{37}Cl	氯化物
42、56、70...	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}=\text{C}=\text{O}(n=0, 1, 2, 3\cdots)$	苯酯、乙烯酯
44	CO_2	苯甲酸、苯甲酯
46	HCOOH	羧酸
	NO_2	芳香族硝基化合物
47	HNO_2	硝基化合物
48、62、76...	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}(n=1, 2, 3\cdots)$	硫醚
63	HNO_3	硝酸酯
80、82	H^{79}Br 、 H^{81}Br	溴化物
127	I	碘化物

II. 利用选择性反应试剂与官能团的特殊反应鉴别官能团。

下面是几种常用的选择性反应试剂:

① 氨 氨的质子亲和力为846千焦/克分子。它能与含氧、氮原子的官能团的化合物反应,产生质子化分子和加合离子 $(M + NH_4)^+$ 。对于单官能团脂肪族化合物,官能团的质子亲和力是影响质子化分子和加合离子丰度比的主要因素。因此,根据它们的比可以鉴别不同的官能团(见表3)。

表3 在氨化学电离谱中官能团的质子亲和力对于 MH^+ 与 $(M + NH_4)^+$ 比例的影响^[41]

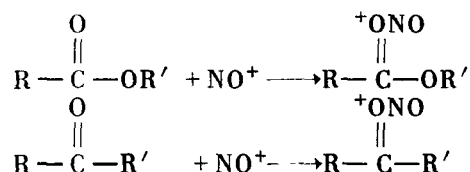
化 合 物	质子亲和力(千焦/克分子)	$[MH]^+$	$[M + NH_4]^+$
$CH_3(CH_2)_9NH_2$	880	97	3
$CH_3(CH_2)_9NHCOCH_3$	859	71	79
$CH_3(CH_2)_9OCOCH_3$	851	69	33
$CH_3(CH_2)_9COOCH_3$	842	11	89
$CH_3(CH_2)_9CH_2CH_2OH$	775	2	98
$CH_3(CH_2)_9COOH$	773	2	98
 (共轭酮)*	—	85	15
	—	5	95

* 共轭酮的质子亲和力因共轭 π 电子的离域作用而大大提高

对于多官能团化合物,影响氨化学电离反应的因素比较复杂。其中主要的是:质子亲和力、质子化位置、 NH_4^+ 加成位置和取代基效应^[139]。除了质子化反应和加成反应外,在一定条件下还会发生取代反应: $M + NH_4^+ \rightarrow (M + NH_4 - HX)^+ + HX$ 和消去反应 $M + NH_4^+ \rightarrow (M - X)^+ + NH_3 + HX$ 。(X为官能团)Yong Yeng Lin 等^[154]用氨为反应气根据 $(M + H)^+$ 、 $(M + NH_4)^+$ 、 $(M + NH_4 - HX)^+$ 和 $(M - X)^+$ 四种离子的丰度比鉴别了34种 C_{27} —甾族化合物。大体上甾族酮和烯主要产生 $(M + NH_4)^+$ 和 $(M + H)^+$ 离子,而醇和酯则给出 $(M + NH_4)^+$ 、 $(M + NH_4 - HK)^+$ 和 $(M - X)^+$ 离子。由于官能团的位置不同,这些离子的丰度比有显著的变化。

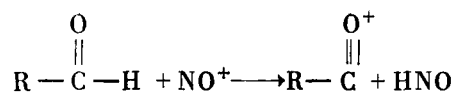
② 一氧化氮^[61,62] 对于具有不同官能团的化合物,一氧化氮能通过电荷交换,亲电加成,氧化、氢负离子和氢氧负离子转移等反应、产生特征离子。

A. 酯和酮 由 NO^+ 对羰基氧亲电加成反应产生很强的 $(M + NO)^+$ 离子。

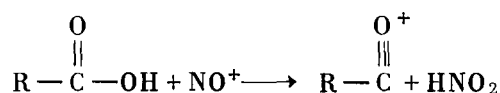


B. 醛 除 NO^+ 对羰基氧的亲电加成外,还易失去一个氢负离子而给出丰富的 $(M - H)^+$

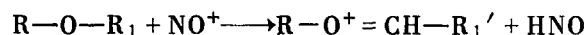
离子。



C. 酸 除 NO^+ 对羰基氧的亲电加成外, 还易失去一个氢氧负离子而给出 $(\text{M}-\text{OH})^+$ 离子。

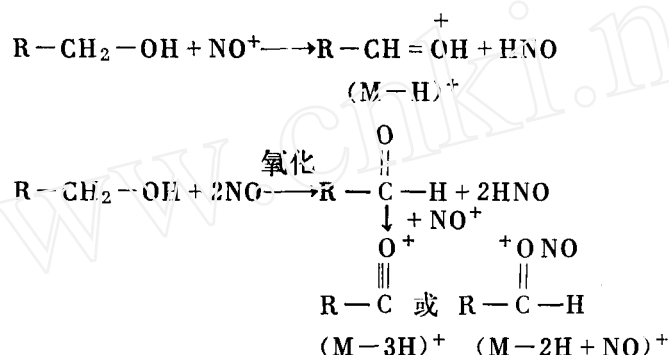


D. 醚 没有亲电加成产物, 只给出 $(\text{M}-\text{H})^+$ 离子。

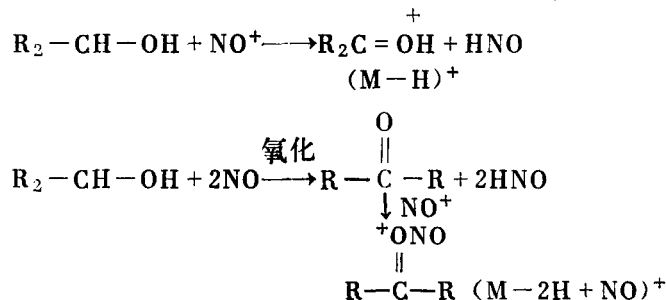


E. 醇 用 NO 为反应试剂可以区别伯、仲、叔醇。

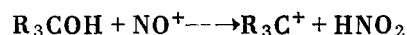
a) 伯醇 给出 $(\text{M}-\text{H})^+$ 、 $(\text{M}-3\text{H})^+$ 和 $(\text{M}-2\text{H} + \text{NO})^+$ 离子, 反应式如下:



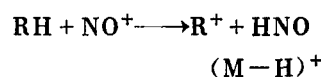
b) 仲醇 给出 $(\text{M}-\text{H})^+$ 和 $(\text{M}-2\text{H} + \text{NO})^+$, 反应式如下:



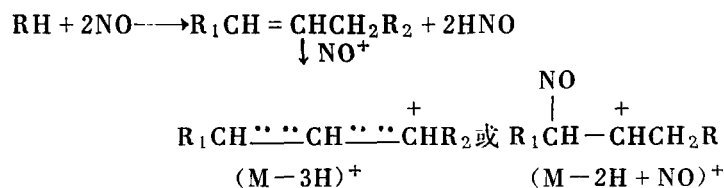
c) 叔醇 只给出 $(\text{M}-\text{OH})^+$ 离子, 反应式如下:



F. 烷烃 除甲烷、乙烷外, NO^+ 能与多数烷烃反应, 给出 $(\text{M}-\text{H})^+$ 、 $(\text{M}-3\text{H})^+$ 和 $(\text{M}-2\text{H} + \text{NO})^+$ 离子。反应式如下:



脱氢



G. 烯烃 除乙烯外, NO^+ 能与多数烯烃发生亲电加成反应, 夺取烯丙基活泼氢的反应和电荷交换反应。最后一个反应只有在电离电位小于 9.3eV 的支化烯烃和双烯的情况下发生。三种反应分别产生 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 、 $(\text{M} - \text{H})^+$ 和 M^+ 离子。 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 离子通过复杂的重排、环化产生的碎片离子, 能标志碳碳双键的位置。

H. 炔烃 二烷基炔的 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 离子一般为基峰、其强度随烷基链的增长而增大。炔-1的 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 离子比相应的二烷基炔的低得多。 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 离子通过复杂的重排, 环化产生的碎片离子, 能标志碳碳叁键的位置。

除氨和一氧化氮外, 乙醇胺、乙二胺、丁二酮等反应试剂, 也能通过与有机物选择性反应鉴别某些官能团^[56, 140]。

III. 用测定活泼氢的方法鉴别官能团^[63, 141]

在化学电离条件下, 许多有机物官能团上的活泼氢, 能够通过大量的碰撞, 与作为反应试剂的重水发生同位素交换, 而产生质量高于氘化分子的离子。用这个方法, 可以测定有机物官能团上的活泼氢的数目, 从而区别不同官能团的化合物, 如伯、仲、叔醇和胺等。

通常, 羟基、羧基、氨基、酰胺基和巯基上的氢原子, 能够通过与重水的同位素交换, 完全被氘所取代; 而大多数酯、醛、酮和不饱和脂肪烃不能与重水发生同位素交换反应。对于苯及其衍生物, 凡质子化位置在取代基上的苯衍生物, 如苯胺、苯酚、苯甲醛等, 与杂原子相连的活泼氢能被氘所取代, 并在高于氘化分子 MD^+20 和40质量单位处观察到含一和二个 D_2O 的簇离子。例如, 苯胺的两个氢原子能被氘取代, 产生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_3^+$ 离子以及氘化苯胺与 D_2O 结合而产生的簇离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_3^+ \cdot \text{D}_2\text{O}$ (m/e 117) 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_3^+ \cdot (\text{D}_2\text{O})_2$ (m/e 137)。凡是质子化位置在苯环上的苯及其衍生物, 如苯、甲苯、联苯和卤代苯, 其苯环上的氢原子能被氘所取代, 而且氘化分子不会与 D_2O 结合而产生簇离子。例如在苯的情况下, 苯环上六个氢原子能够全部被氘所取代, 而产生很强的 C_6D_7^+ 离子。在单取代苯的情况下, 苯环上五个氢原子能被氘所取代。在二元取代苯(例如二甲苯)的情况下, 观察到同位素交换反应的速度受到取代基位置的影响。邻位和对位二甲苯苯环上的四个氢原子能被氘迅速取代, 产生很强的 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{D}_5^+$ 离子; 而在间位二甲苯的重水化学电离谱上仅观察到较小的 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HD}_4^+$ 离子。这说明苯环上只有三个氢原子能与重水发生缓慢的同位素交换反应, 而在两个甲基间位上的氢原子, 则很难被氘取代。显然用这个方法很容易把间位二甲苯与邻、对位二甲苯区别开来。

活泼氢的测定方法是鉴别官能团的一个有力手段, 尤其是在阐明生物活性大分子结构方面, 这个方法常能提供有价值的信息。

(2) 双键位置的测定

用电子电离法测定烯烃双键位置需要事先把它做成衍生物, 因为不同双键位置的烯烃具有完全相似的电子电离谱。自化学电离技术发展以后, 许多人曾使用不同反应试剂直接测定双键位置^[143-145, 155]。Budzikiewicz^[79]总结了用各种反应试剂——四甲基硅烷, 氮/甲基乙烯基醚, 一氧化氮, 异丁烷和甲胺, 测定长链烯烃中双键位置的效果。他认为异丁烷和一氧化氮应该是在测定双键位置时首先选择的反应试剂, 而其它反应试剂则由于种种原因不能给出满意的结果。在此之后, Rosalind^[142]提出, 使用改进的甲基乙烯基醚(MVE)反应体系—— $\text{N}_2/\text{CS}_2/\text{MVE}$ 能给出清晰、简单、具有双键特征的谱图, 而避免了在使用 N_2/MVE 体系时特征离子淹没在强的烷基碎片离子中的缺点。不管使用异丁烷、一氧化氮还是 $\text{N}_2/\text{CS}_2/\text{MVE}$ 作为反应试剂, 它们的共同特点都是通过对双键的加成反应产生加合离子, 然

后由后者的重排产生一组指示双键位置的特征离子。

I. 异丁烷

反应离子 $C_4H_9^+$ 对烯烃双键的进攻，产生 $(M + C_4H_9)^+$ 加合离子；后者通过中间过渡态的烯丙断裂 (allylic cleavage) 和氢重排，产生指示双键位置的特征 C_nH_{2n+1} 离子。

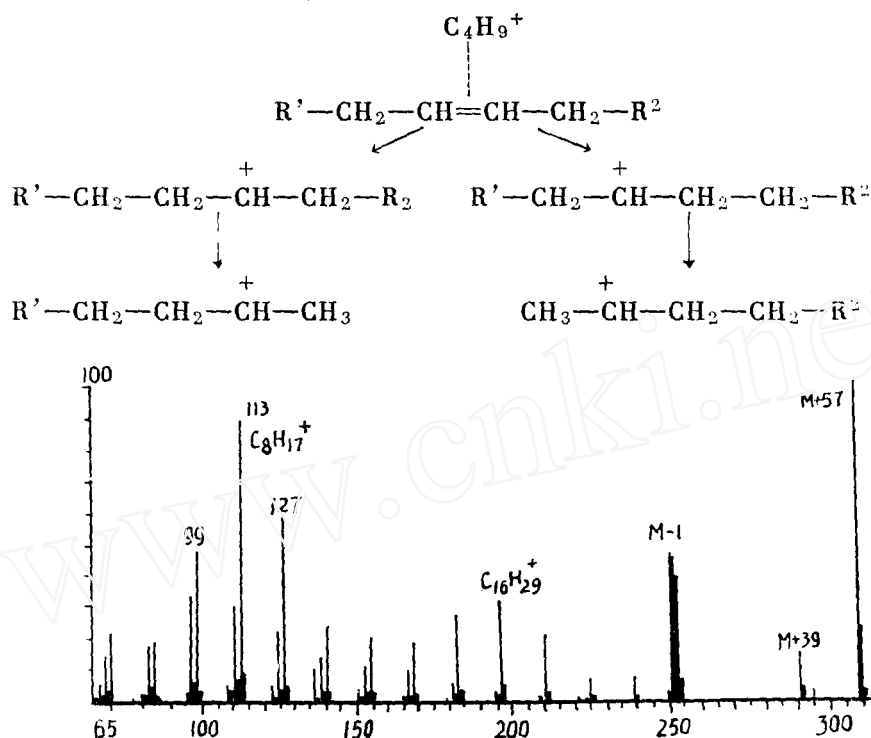


图25 顺式十八烯-6 的异丁烷化学电离谱

在由烯丙断裂产生的两个特征离子中，较低质量离子的丰度比高质量离子大，并且随着双键向链中心移动，高质量离子逐渐淹没在烷基碎片中。

烯烃的顺反异构体对加成反应有不同的影响。由于空间位阻，反式异构体的加成反应比顺式困难，因而相应的 $(M + C_4H_9)^+$ 离子的丰度较低。由它产生的特征离子很弱，不能用以确定双键的位置 (见图26)。但是，由 $(M + C_4H_9)^+ / (M + H)^+$ 比值可以区别顺反异构体 (见表3)。

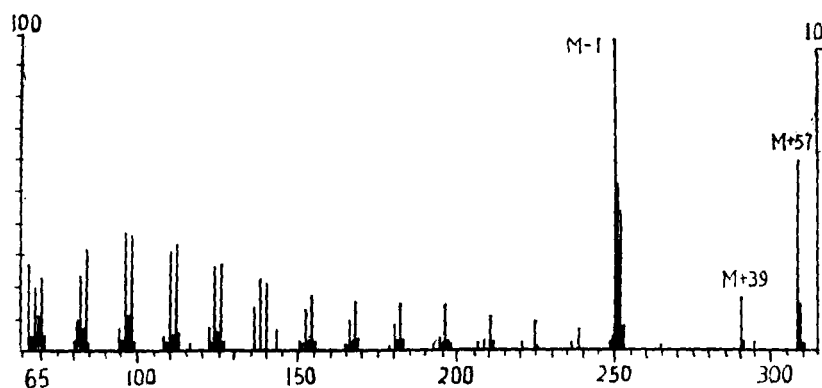


图26 反式十八烯-6 的异丁烷化学电离谱

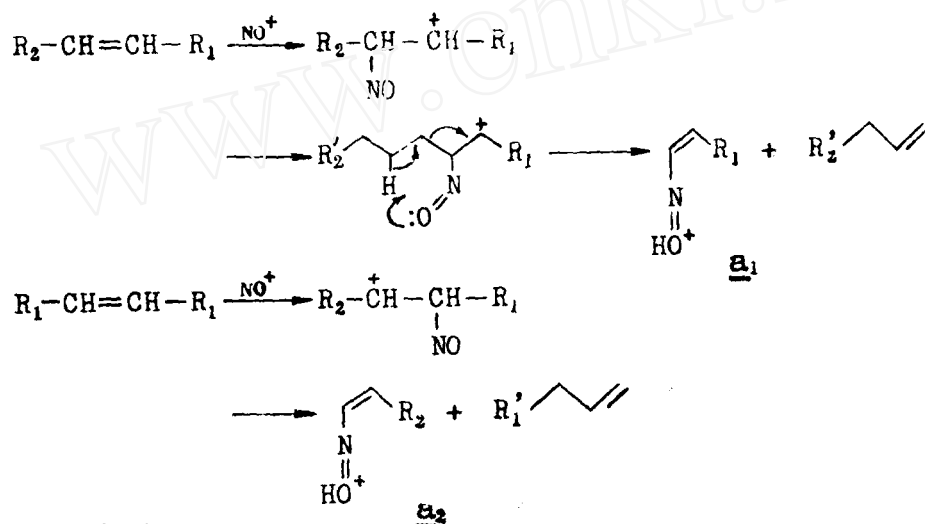
表3 在顺反异构烯烃的异丁烷化学电离谱中
 $(M + C_4H_9)^+ / (M + H)^+$ 的比

顺 式 异 构 体		反 式 异 构 体	
十八烯-6	2.11	十八烯-6	0.62
十八烯-7	1.46	十八烯-7	0.89
十八烯-9	1.97	十六烯-5	0.72
十七烯-5	1.95		

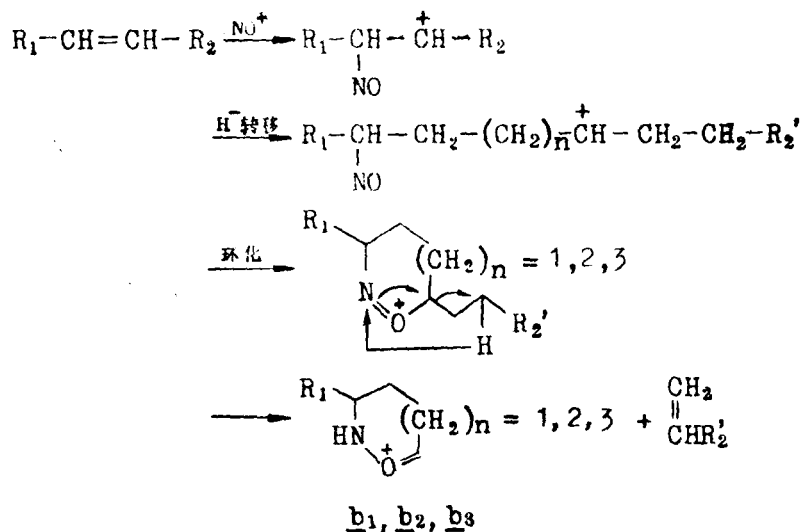
II. 一氧化氮

由 NO^+ 对烯烃双键的进攻而产生的 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 加合离子,通过复杂的环化和重排反应,给出一系列含 NO 的特征离子。由它们的质量可以判断双键的位置(见图27)。 $(\text{M} + \text{NO})^+$ 加合离子主要有以下两种断裂方式,分别产生a系和b系离子。

① a 系离子的形成



② b 系离子的形成



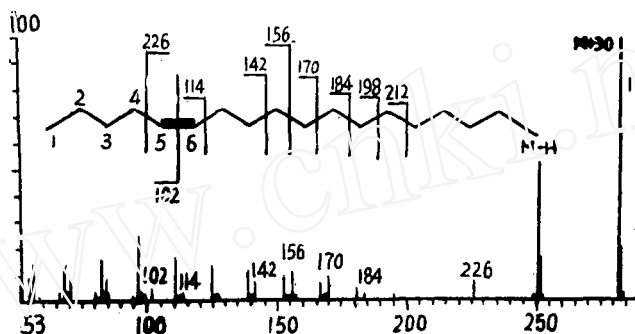
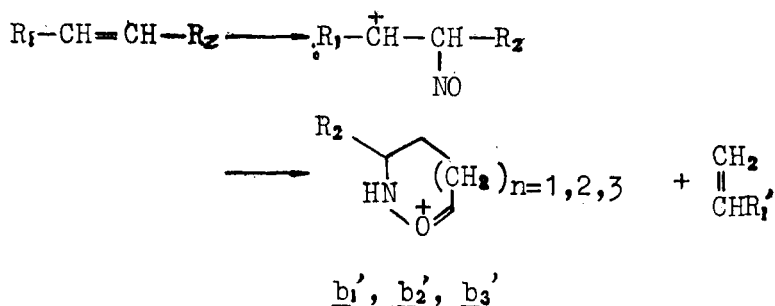


图27 十八烯-5的一氧化氮化学电离谱

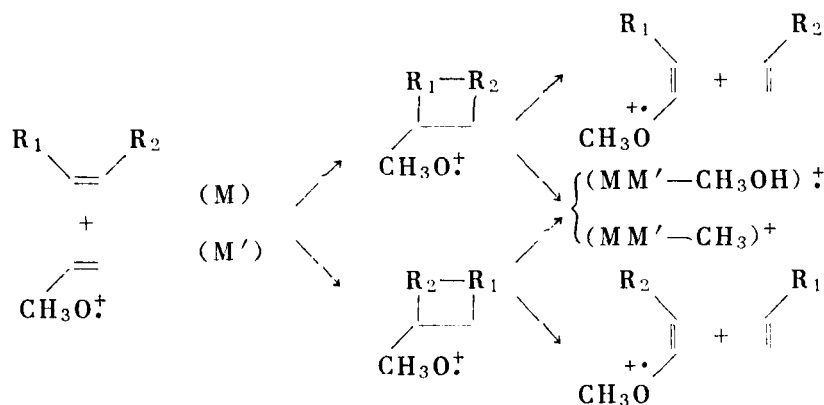
与异丁烷化学电离相同，一氧化氮对烯烃双键的加成反应也受到顺反异构体的影响（见表4）。

表4 在顺反异构烯烃的一氧化氮化学电离谱中
(M+NO)⁺/(M-H)⁺的比

顺 式 异 构 体		反 式 异 构 体	
十八烯-6	2.11	十八烯-6	0.57
十八烯-7	1.43	十八烯-7	0.64
十八烯-9	1.38	十六烯-5	0.88
十七烯-4	2.49		

III N₂/CS₂/MVE反应体系

在这个反应体系中，N₂:CS₂:MVE的最佳比例为75:20:5。氮为电荷交换试剂，二硫化碳则起着缓冲试剂的作用。由于二硫化碳的低复合能（~10eV），它能减少甲基乙烯基醚和样品分子的碎裂程度，简化谱图，使指示双键位置的特征离子易于辨认。在反应体系中甲基乙烯基醚是主要反应试剂，它的分子离子（游离基）能够打开烯烃的双键，形成一个短寿命的四中心复合物（Four Centre Complex）。后者开裂，产生指示双键位置的特征离子（见图28）。



用这个方法也能测定不饱和脂肪酸酯，如昆虫性激素的双键位置（见图29）。

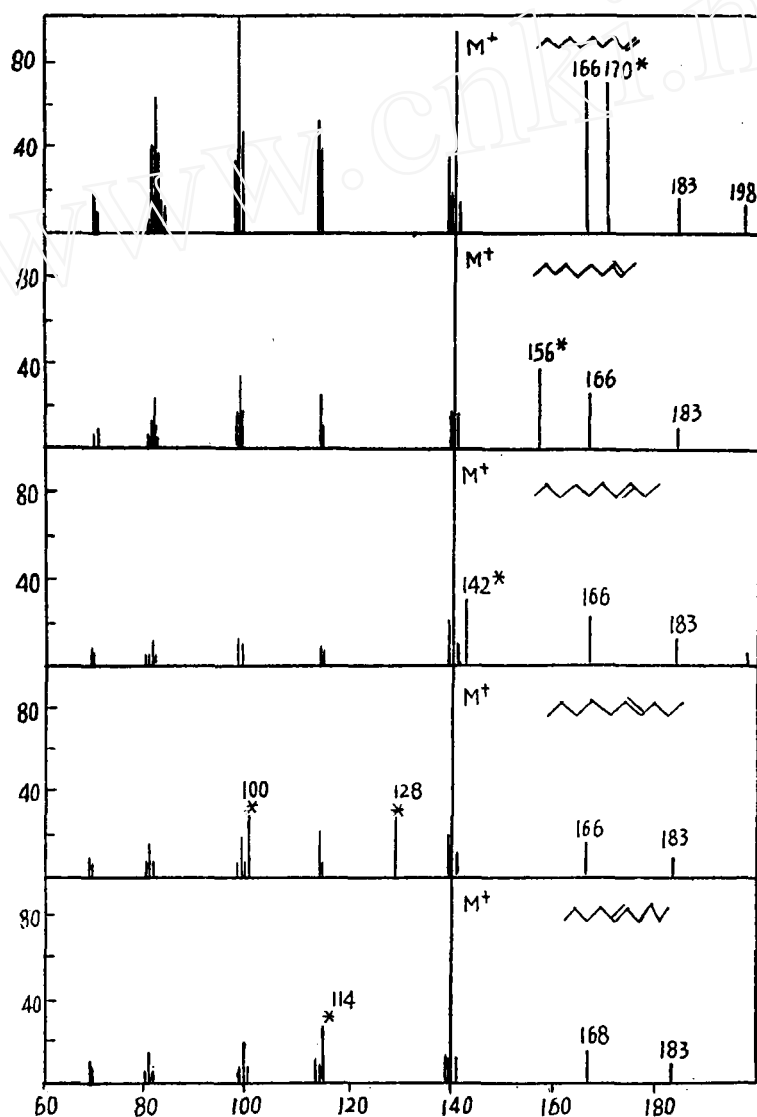


图28 异构癸烯的 $N_2/CS_2/MVE$ 化学电离谱（*表示能够指示双键位置的特征峰）

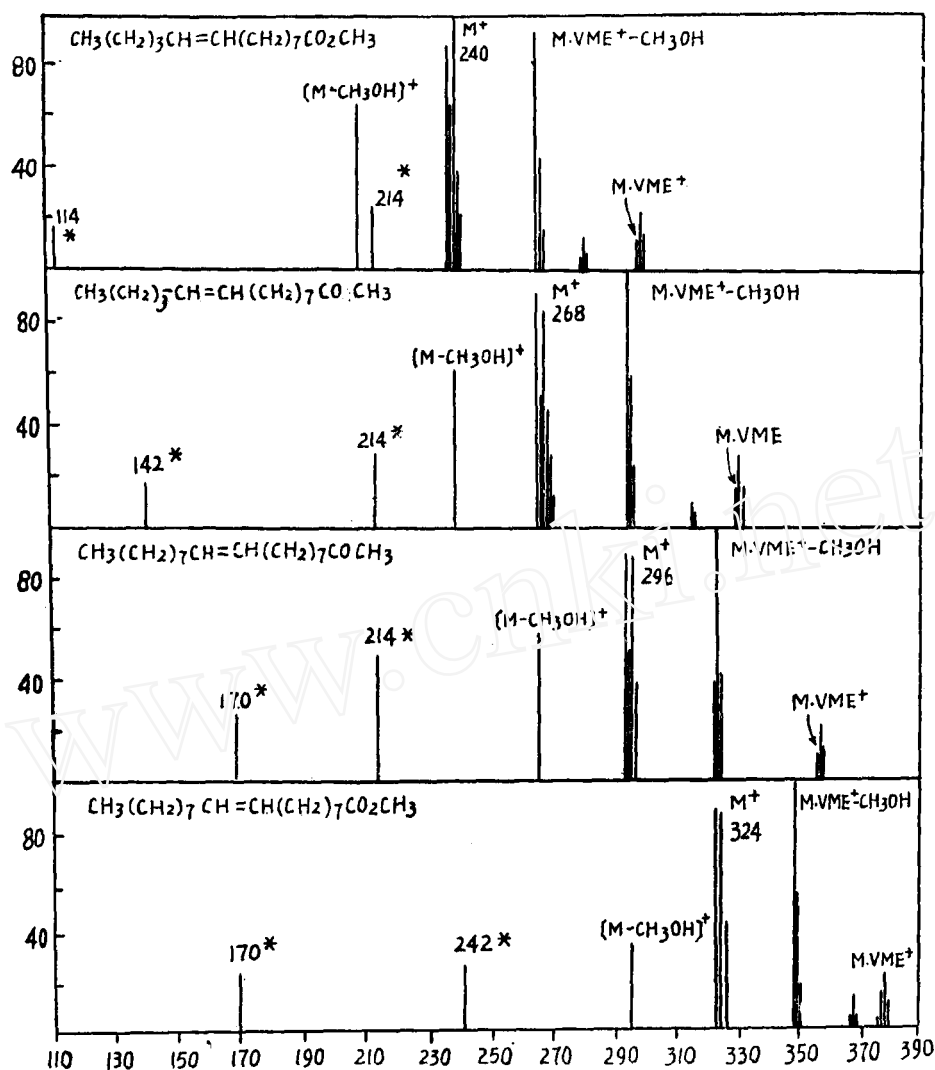
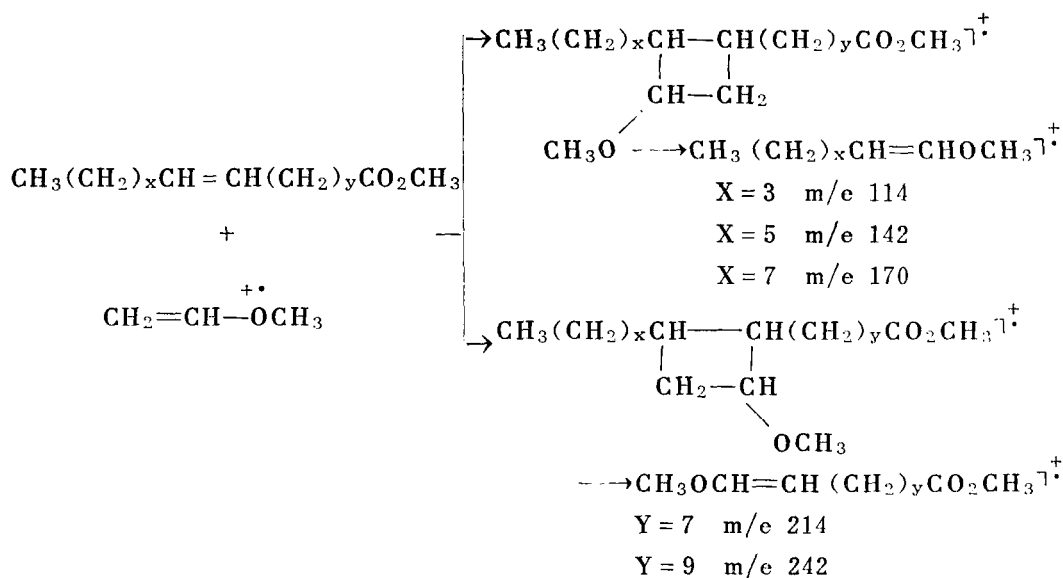


图29 不饱和脂肪酸甲酯的 $N_2/CS_2/MVE$ 化学电离谱 (*表示能够指示双键位置的特征峰)



以上三种测定双键位置的方法,都是通过加合离子的特征断裂获得能够指示双键位置的特征离子。所以它们一般不适用于空间位阻较大的、在双键位置上有取代基的烯烃化合物。对于在双键位置上无取代基的烯烃,端烯在谱图上的双键特征比内烯强,顺式异构体比反式异构体强。

(3) 立体异构化合物的鉴别

在鉴别立体异构物方面,化学电离谱比电子电离谱更有用。空间结构对化学电离谱的影响,可以归纳为以下几个方面。

I. 空间位阻对于立体异构化合物准分子离子丰度的影响

当反应离子的体积较大和反应接近热中性时,反应离子对样品分子中某一基团的进攻将受到空间位阻的显著影响。“在测定双键位置”一节中,我们已看到了加合离子的丰度受顺反烯烃空间位阻的影响。以甲烷为反应气测得的挂一降冰片(exo-norborneol)和桥一降冰片(endo-norborneol)的化学电离谱完全一样;但是以异丁烷为反应气测得的化学电离谱,则在(M-H)⁺离子的丰度上显示了明显的差别。(M-H)⁺离子是通过丢失活泼的 α 氢原子产生的。在桥一降冰片中 α 氢原子处于桥环外位置。在反应离子进攻时,空间位阻小,因而(M-H)⁺离子的丰度较强(5%)。在挂一降冰片中 α 氢原子处于桥环内位置。在反应离子进攻时,空间位阻大,因而(M-H)⁺离子弱(0.5%)。

对于空间位阻的影响,丁二酮是一个比其他试剂更为敏感的反应试剂^[140]。丁二酮的主要反应离子是(CH₃CO)₃⁺,它能与含氮的化合物,如腈和硝基化合物,以及含羰基的化合物,如酯、酮等反应,给出乙酰化分子和质子化分子。Hass等人^[146]用丁二酮/氮为反应试剂研究了乙酸和丙酸4-特丁基环己酯顺反异构体的化学电离谱。在顺式异构体的场合,特丁基和羰基处于同一方向,空间位阻大,影响乙酰化和质子化反应的进行。而对于空间位阻较小的反式异构体,乙酰化和质子化反应比较容易发生。因此,在谱图上反式异构体的乙酰化分子和质子化分子的丰度,显著大于顺式异构体(见表5)。

II. 内部氢键的形成对于立体异构化合物质子化分子丰度的影响

凡在质子转移反应中官能团之间能形成内部氢键的化合物,不仅有较高的质子亲和力,而且产生的质子化分子也比较稳定。例如环丙烷衍生物PhO $\triangle$ OR (R=Ph, Bu, Me₃C, Me₂CH)^[147],其顺反异构体的质子化分子丰度有显著差别。顺式异构体质子化分子,由于两个氧原子间氢键的稳定作用,其丰度比反式大。再如1,4-环己醇顺式异构体质子化分子,由于两个羟基之间形成氢键,比较稳定,不易失去中性水分子;而反式异构体由于两个羟基相隔较远,其行为就象一元醇一样,极易失水。因此,顺式异构体质子化分子与其脱水离子丰度之比约八倍于反式异构体^[148]。

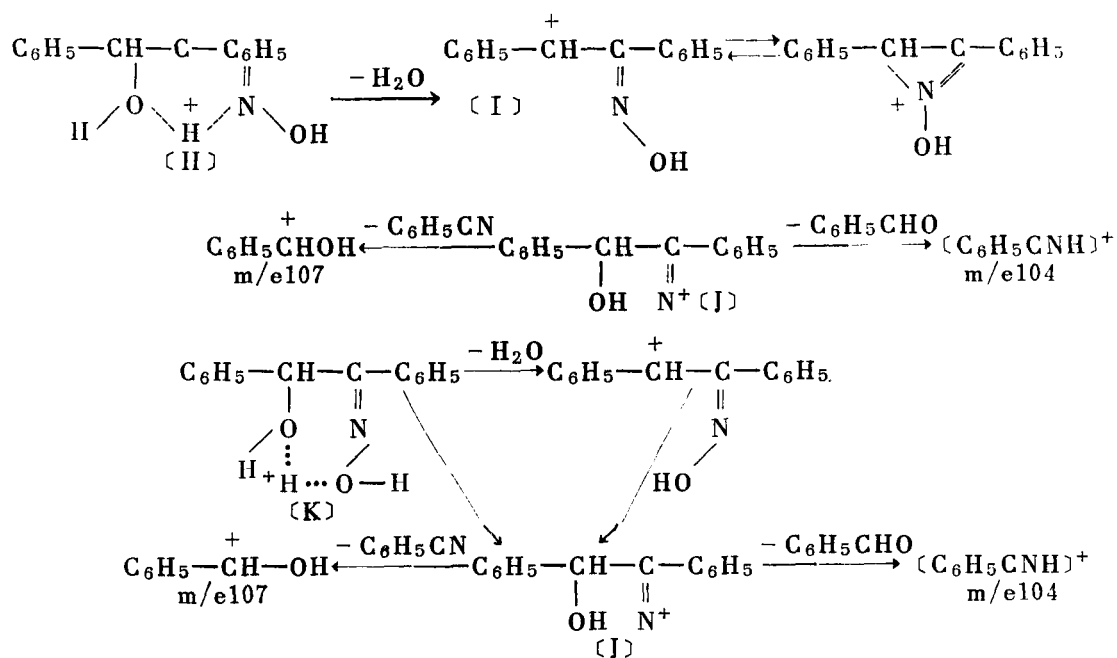
III. 内部官能团的相互作用对于立体异构体质子化分子碎裂的影响

由化学电离产生的准分子离子比较稳定,在碎裂前能保持原来的构型,因而不同的空间结构能对它的碎裂行为发生不同的影响,从而在谱图上显示一定的差别。

Harrison等^[149]报导了苯偶姻肟(benzoin Oxime)的两个立体异构体E和Z在化学电离谱上的区别。异构体E有较强MH⁺和(MH-H₂O)⁺离子,而异构体Z则有较强的m/e107和m/e104离子。作者从立体化学的角度解释了这种现象。

表 5 4-特丁基环己酯顺反异构体的丁二酮/氨
(0.4毛:0.25毛) 化学电离谱

化 合 物	m/e	相对强度
乙酸4-特丁基环己酯 (顺式)	139	100
	199(M + H) ⁺	2.8
	241(M + CH ₃ CO) ⁺	6.0
乙酸4-特丁基环己酯 (反式)	139	100
	199(M + H) ⁺	5.9
	241(M + CH ₃ CO) ⁺	15.7
丙酸4-特丁基环己酯 (顺式)	139	100
	143	8.8
	195	12.3
	213(M + H) ⁺	28
	255(M + CH ₃ CO) ⁺	5.6
丙酸4-特丁基环己酯 (反式)	139	100
	143	9.2
	195	14.3
	213(M + H) ⁺	57
	255(M + CH ₃ CO) ⁺	18.1



异构体 E 的质子化发生在苄基上, 形成由内部氢键稳定的质子化分子〔H〕, 由〔H〕失水产生共振稳定的离子〔I〕。由〔I〕重排形成离子〔J〕比较困难, 因为这种重排要求羟基围绕碳氮双键旋转180°。与此相反, 异构体 Z 的质子化分子〔K〕既可直接失水, 也可通过羟基的重排形成离子〔J〕。后者进一步失去中性的苯甲醛和苯甲腈分子, 而产生较强的 m/e 104 和

107 离子。

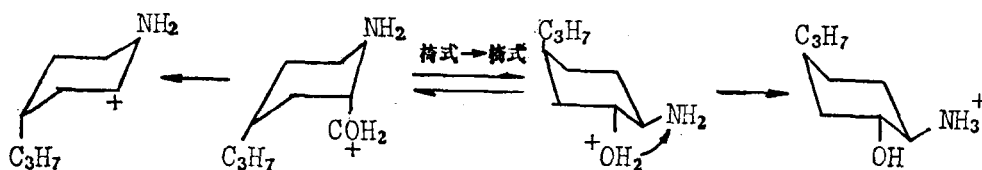
Harrison 等^[150]还报道了立体异构现象对一系列二羧酸及其衍生物的化学电离谱的影响。所有顺式异构体, 如马来酸 $\begin{pmatrix} \text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{pmatrix}$, 柠康酸 $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{pmatrix}$, 邻苯二甲酸

$\begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \diagup \\ \text{COOH} \end{pmatrix}$ 和环己烷二羧酸 $\begin{pmatrix} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{COOH} & \text{COOH} \end{pmatrix}$, 由于二个羧基官能团的相互作用, 其质

子化分子都容易失水而形成稳定的质子化环状酐, 例如质子化马来酸酐 $\begin{pmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{pmatrix} \text{OH}^+$ 。因

此, 顺式异构体的脱水峰要比不能形成环状酐的反式异构体强得多。Michel 等^[151]人报道了戊醛糖和己醛糖缩二甲醇和缩二乙硫醇的各种构型在氨和异丁烷化学电离谱上的区别。这种差别也可以用质子化分子失去甲醇或乙硫醇而形成环状离子的难易程度加以解释。

Pierre 等^[152]人以异丁烷为反应气, 利用 $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$ 离子的丰度测定了 β -氨基环己醇在气相中两种构象的比例。 β -氨基环己醇的质子化发生在羟基和氨基上的比例几乎相等。质子与氨基结合能形成稳定的质子化分子; 而质子与羟基结合则脱水生成 $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$ 离子。当氨基与羟基相邻, 而键角小于 90° 时, 羟基上的质子能很快转移到氨基上形成稳定的质子化分子; 若键角为 180° 时, 则氮和氧之间的质子转移不可能发生, 质子化羟基全部以中性水分子的形式丢失而形成 $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$ 离子。由于质子的转移比构象的转变更快, 根据质子化分子及其脱水离子的比, 可以估计处于动态平衡的两种构象的相对量。



化学电离质谱在立体化学上的应用大有前途, 有关这方面的研究正在日益增多。

七 结 论

自七十年代以后, 化学电离质谱技术在仪器、方法、理论和应用上发展很快, 每年发表的有关文献达300—400篇之多。本文根据大量文献, 回顾了化学电离技术的发展概况, 系统总结了有关化学电离的基本理论、质子化分子的碎裂方式、反应试剂的种类和适用范围、在化学电离条件下离子分子反应的类型、以及基本类型有机化合物的化学电离谱的特征及其形成机理。最后介绍了化学电离技术在分析上的应用及其发展动态。

除了在分析上的应用外, 化学电离质谱还是研究气相离子分子反应的重要方法。用化学电离方法, 已经测定了对有机化学反应有重要意义的一系列有机物的碱性和酸性, 研究了某些典型的离子分子反应。从得到的结果可以更清楚地透视无溶剂干扰的有机化学反应的本

质。以金属离子为反应试剂的化学电离不仅在分析上有意义,而且有助于对有机金属络合物形成机理的了解,本文不再详介。(完)

参考文献见本刊资料栏

征 稿 简 则

《质谱学杂志》是中国质谱学会办的质谱学技术科学的综合性学术刊物。读者对象是从事质谱学理论、质谱仪器研制和质谱分析应用的科技人员及大专院校质谱学有关专业的师生,其它科技部门科技人员也可作为参考。

一、本刊征集文章内容为:

1. 质谱学理论、质谱分析应用以及质谱仪器研制和生产的学术论文、技术报告或综合性评论;
2. 质谱学领域与质谱学有关的其它科技领域里的新成果、新技术、新产品、新工艺、学术活动和经验交流等国内外科技动态以及书刊、文献介绍及评论;
3. 质谱学理论、应用和仪器的讲座。

二、来稿要求:

1. 来稿应主题明确,数据可靠,论证严密,文字精练。文前要有300字以内的中文摘要,并在文末给出英文题目、作者姓名及文章摘要。论文、技术报告、综合性评论和讲座文稿一般字数以5千字左右为宜,科技动态字数在3千字以内。
2. 来稿请用16开方格稿纸。用钢笔抄写,字迹应清晰,并加注标点符号。文中名词术语、计量单位前后要统一,单位要用国家标准(特殊情况请注明)。插图须用黑墨按制图规范描绘在描图纸上,图中文字说明用铅笔缮写清楚。插图位置应在文中标出并注明插图的序号、图题和图注。插图大小以 $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{1}{4}$ 页稿纸的面积大小为宜,并用纸袋另装,切勿贴在文章内。
3. 引用的参考文献附于文末,只列出主要且已经公开发表过的文献。文献书写格式为:

〔编号〕作者,书名,出版者,页数,(年份)

〔编号〕作者,期刊名,卷数,期数,页数(年份)

三、投稿须知:

1. 来稿请写明作者真实姓名、职称、工作单位与详细通讯地址,发表时署名听便。
2. 稿件切勿一稿几投,如曾寄它处,务请注明。来稿一经发表,将按篇酌情致以稿酬。不刊登者将退回。

来稿请寄:北京市2724信箱《质谱学杂志》编辑部。