

有机化合物化学电离正、负离子质谱

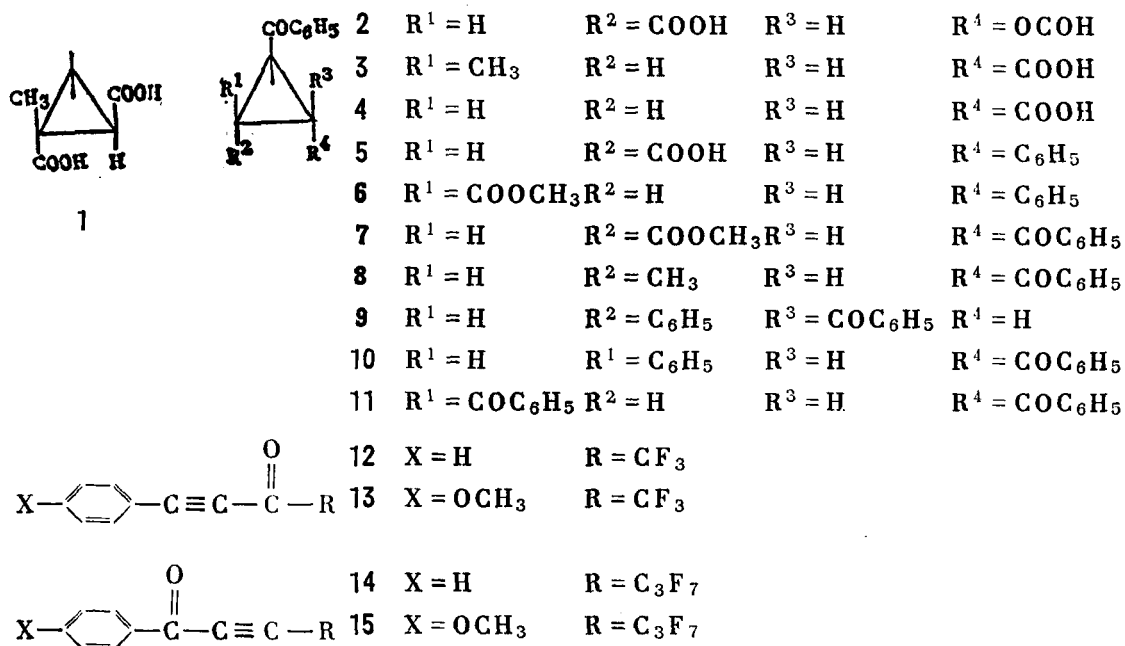
傅桂香 徐永珍 彭荣坤 沈延昌 忻元康

(中国科学院上海有机化学研究所)

〔摘要〕 本文包括两部分：(1)三取代环丙烷和含氟炔酮；(2)磷酸酯和磷酸化物。报导了11个三取代环丙烷和4个含氟炔酮的甲烷和异丁烷化学电离正、负离子质谱，还报导了一些对位取代苯乙腈磷酸酯和磷酸化物的EI正离子和甲烷化学电离正、负离子质谱。

一、三取代环丙烷和含氟炔酮

关于三取代环丙烷的电子电离(EI)质谱已经报导^{〔1〕}。在文献〔1〕中讨论了不同取代基的环丙烷的质谱断裂规律。本文将报导用化学电离方式测定相应三取代环丙烷和含氟炔酮的正、负离子质谱。三取代环丙烷(1—11)和含氟炔酮(12—15)的结构式如下：



1~11的CI正离子质谱数据列于表1。从表1可以看出， $(M+H)^+$ 均为基峰，环丙烷羧酸1~5形成特征碎片离子 $(M+H-H_2O)^+$ 和 $(M+H-CO_2)^+$ 。而带有两个羧基的环丙

表 1. 1~11的异丁烷化学电离正离子质谱的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	$(M+H)^+$	$(M+H-H_2O)^+$	$(M+H-CO_2)^+$	$(M+H-2CO_2)^+$
1	145(100)*	127(49)	101(0.5)	57(36)
2	235(100)	217(57)	191(17)	147(32)
3	205(100)	187(12)	161(24)	
4	205(100)	187(52)	161(46)	
5	267(100)	249(38)	223(57)	
6	281(100)			
7	309(100)			
8	265(100)	247(2)		
9	327(100)	309(5)		
10	327(100)	309(8)		
11	355(100)	337(4)		

化合物编号	$(M+H-CH_3OH)^+$	$(M+H-CH_3OH-CO)^+$	$(M-COC_6H_5)^+$	$C_6H_5CO^+$
1				
2				105(6)
3				105(5)
4				105(13)
5			161(8)	105(14)
6	249(61)	221(27)	175(6)	105(10)
7	277(18)	249(0.5)		105(5)
8			159(7)	105(10)
9			221(36)	105(49)
10			221(29)	105(49)
11				105(13)

* 括号内为相对丰度

烷1和2还生成 $(M+H-2CO_2)^+$ 。环丙烷羧酸甲酯6—7主要生成 $(M+H-CH_3OH)^+$ 和 $(M+H-CH_3OH-CO)^+$ 。8—11有特征离子 $C_6H_5CO^+$ 和 $(M-C_6H_5CO)^+$ ，另外还发现比较弱的 $(M+H-H_2O)^+$ 离子。

关于1~11的负离子质谱数据见表2。环丙烷羧酸^[2,3]2~5生成低丰度 M^- 。除2外 $(M-H)^-$ 为基峰，其它特征碎片离子有 $(M-COOH)^-$ 和 $(M-CO_2)^-$ 。化合物1生成特别稳定的 $(M-H)^-$ 和 $(2M-H)^-$ ，没有进一步断裂的碎片离子产生。二羧酸环丙烷2还形成特征的脱水离子 $(M-H_2O)^-$ 和 $(M-H_2O-CO_2)^-$ 。6~11的负离子谱非常简单，主要生成稳定的分子负离子和 $(M-C_6H_5CO)^-$ 离子。

和EI谱比较，CI正、负离子谱有特征的分子离子信息 $(M+H)^+$ 、 M^- 或 $(M-H)^-$ 和有利的结构信息而相应的EI谱分子离子峰非常弱。因此对三取代环丙烷，为获得分子量信息或定量分析，CI正、负离子谱，特别是负离子谱更为适合。

含氟炔酮类化合物的质谱还未见报导，我们测定了4个含氟炔酮12—15的甲烷化学电离

表 2. 1~11的异丁烷化学电离负离子质谱的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	M^-	$(M-H)^-$	$(M-COOH)^-$	$(M-CO_2)^-$	$(M-H_2O)^-$
1	144(8)	143(100)			
2	234(7)	233(53)	189(46)	190(100)	216(48)
3	204(19)	203(100)	159(21)	160(21)	
4	204(12)	203(100)	159(14)	160(2)	
5	266(33)	265(100)	221(12)	222(11)	
6	280(100)				
7	308(100)				
8	264(100)				
9	326(100)				
10	326(100)				
11	354(63)				

化合物编号	$(M-H_2O-CO_2)^-$	$(2M-H)^-$	$(M-CH_3OH)^-$	$(M-COC_6H_5)^-$
1		287(90)		
2	172(38)			
3				
4		407(7)		
5		531(6)		
6			248(0.5)	
7			276(4)	203(51)
8				
9				221(15)
10				221(17)
11				249(100)

表 3 12—15的甲烷化学电离正离子质谱的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	$(M+H)^+$	$(M+C_2H_5)^+$	$(M+C_3H_5)^+$	$(M-CF_3)^+$	$(M+H-CF_2)^+$	$X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{O}^+$	$(M-F-CO)^+$
12	199(100)	227(4.0)	239(2.4)	129(12.6)			
13	229(100)	257(9.5)	269(5.5)	159(7.4)			181(5.3)
14	299(100)	327(5.0)	339(2.8)		249(3.1)	105(2.9)	251(5.3)
15	329(100)	357(11.7)	369(5.7)		279(30.4)	135(2.2)	281(19.1)

正、负离子谱,其质谱数据见表3、4。12—15的CI正离子谱中 $(M+H)^+$ 为基峰,有离子-分子反应产生的加合离子 $(M+C_2H_5)^+$ 和 $(M+C_3H_5)^+$ 。12和13有 $(M-CF_3)^+$ 离子。14和15则出现 $(M+H-CF_2)^+$ 和 $(M-F-CO)^+$ 的重排离子。

含氟炔酮12和13的负离子质谱,特别简单,主要生成稳定的 M^- 和 $2M^-$,当 $X=OCH_3$ 时,还出现 $(M-CH_3)^-$ 离子峰。14和15除分子离子峰(基峰)外,还形成一系列由氟烷基

表 4 12—15的甲烷化学电离负离子质谱的主要碎片离子及其相对丰度

化合物编号	M^-	$2M^-$	$(M-CH_3)^-$	$(M-HF)^-$
12	198(100)	396(6.8)		
13	228(100)	456(1.4)	213(50.5)	
14	298(100)			279(4.6)
15	328(100)		313(7.5)	308(19.4)

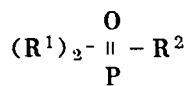
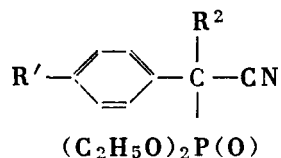
化合物编号	$(M-2F)^-$	$(M-CF_2)^-$	$(M-C_2F_4)^-$	$(C_5F_6)^-$
12				
13				
14	260(4.8)	248(3.9)	198(4.0)	174(17.3)
15	290(6.9)	278(17.3)	228(24.2)	174(22.3)

断裂和骨架重排离子, $(M-HF)^-$ 、 $(M-2F)^-$ 、 $(M-CF_2)^-$ 、 $(M-C_2F_4)^-$ 和 $(C_5F_6)^-$ 离子。由此看来, 当具有强的吸电子基团全氟烷基存在时 ($R > CF_3$), Cl 负离子比正离子质谱能提供更多的结构信息。

测试条件: 质谱仪 Finnigan 4021 GC/MS/DS; 反应气为异丁烷和甲烷; 电离室压力 0.28托; 离子源真空度 $\sim 5 \times 10^{-5}$ 托; 离子源温度 $250^\circ C$; 直接进样探头温度 $50 \sim 100^\circ C$ 。

二、磷酸酯和磷酰化物

有机磷酸酯的EI质谱^[4,5,6]已研究较多, J.L.Occolowtz等在文献(4)中对有机磷酸酯 $RP(O)(OR')_2$ 的质谱断裂规律进行了详细讨论。一般说来, 有机磷酸酯都有分子离子峰或 $(M+1)^+$ 峰, 主要发生C-P和C-O键断裂, 并有氢重排和脱烯烃的碎片离子。磷酰化物的EI^[7,8]和CI^[9]正离子谱均有报导。本文主要报导苯乙腈磷酸酯的对位取代衍生物和一些磷酰化物的EI正离子和甲烷化学电离正、负离子质谱。这些化合物的结构式如下:



- | | | | | | |
|---|---------------|--------------|----|--------------------|----------------------|
| 1 | $R^1 = H$ | $R^2 = H$ | 7 | $R^1 = C_6H_5CH_2$ | $R^2 = NHC_4H_9-N$ |
| 2 | $R^1 = CH_3$ | $R^2 = H$ | 8 | $R^1 = C_6H_5CH_2$ | $R^2 = NHC_6H_5$ |
| 3 | $R^1 = OCH_3$ | $R^2 = H$ | 9 | $R^1 = C_6H_5CH_2$ | $R^2 = NHCH_2C_6H_5$ |
| 4 | $R^1 = Cl$ | $R^2 = H$ | 10 | $R^1 = C_6H_5CH_2$ | $R^2 = CH - C_6H_5$ |
| 5 | $R^1 = H$ | $R^2 = CH_3$ | | | $ $ |
| 6 | $R^1 = OCH_3$ | $R^2 = CH_3$ | | | CN |

1~6的EI谱有明显的分子离子峰。分子离子的进一步断裂主要发生在C-P键, 生成稳

定的 $P-R^1C_6H_4^+CR^2CN$ 离子和由 H 重排产生的 $(P-R^1C_6H_4CHR^2CN)^+$ 离子。脱一个乙烯和二个乙烯的碎片离子峰, 其强度都比较低 (见表 5)。含磷碎片离子有 m/z 109 ($C_2H_5OP(O)OH$)、 m/z 81 ($P(O)(OH)_2^+$) 和 m/z 137 ($(C_2H_5O)_2P^+(O)$)。其断裂机理见参考文献 [4]。相应化合物的甲烷化学电离正离子谱, 由离子-分子反应产生的离子有 $(M+H)^+$ 、 $(2M+H)^+$ 、 $(M+C_2H_5)^+$ 和 $(M+C_3H_5)^+$ 。除化合物 4 和 6 外, 还生成 $(M-C_2H_4)^+$ 、 $(M-2C_2H_4)^+$ 和 $(P-R^1C_6H_4CHR^2CN)^+$ 离子。3 和 6, ($R^1 = OCH_3$) 有特征离子 $CH_3OC_6H_4^+CR^2CN$ 。各离子的相对强度见表 7。

表 5 1~6 的电子轰击电离正离子质谱数据

化合物编号	M^+	$(M-C_2H_4)^+$	$(M-2C_2H_4)^+$	(1)*
1 ⁽⁷⁾	253(58.1)	225(4.7)	197(2.9)	145(5.0)
2	267(37.4)	239(3.1)	211(3.1)	159(4.5)
3	283(37.3)	255(4.3)	227(5.3)	175(2.1)
4	287(13.9)	259(1.3)	231(0.6)	179(1.6)
5	267(38.2)	239(6.0)	211(4.0)	159(5.5)
6	297(29.5)	269(6.4)	241(3.6)	

化合物编号	(2)*	(3)*	$(C_2H_5O)_2P^+(O)$	$C_2H_5OP^+(O)OH$	$(HO)_2P^+(O)$
1 ⁽⁷⁾	116(46.5)	117(100)	137(14.3)	109(95)	81(36.5)
2	130(46.4)	131(100)	137(8.0)	109(84.95)	81(38.5)
3	146(100)	147(77.6)	137(4.95)	109(57.8)	81(32.7)
4	150(21.8)	151(31.2)	137(15.9)	109(100)	81(43.7)
5	130(28.0)	131(100)	137(9.1)	109(84.9)	81(38.2)
6	160(100)	161(41.4)	137(1.96)	105(23.3)	81(18.3)

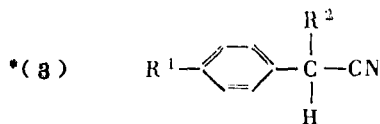
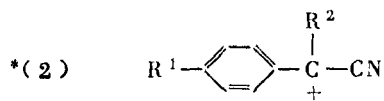
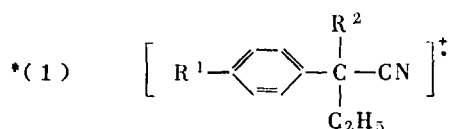


表 6 7—10 的电子轰击电离正离子质谱数据

化合物编号	M^+	$(M-R^1)^+$	R^1	R^2	$(M-R^2)^+$	$(R^1P=O+H)^+$	$(R^1)_2P^+$
7	301(11.6)	210(13.9)	91(100)	72(4.7)			
8	321(27.0)	230(9.6)	91(100)	92(13.0)			
9	335(23.9)	244(40.4)	91(100)	106(76.7)			
10	221(18.3)			116(13.6)	105(100)	77(37)	89(10.5)

膦酰化物(7~10)的EI和CI谱都比较简单。EI谱有特征的分子离子峰和由膦酰基的 α -断裂产生的 $(M-R^1)^+$ 、 R^1+ 和 R^2+ 离子峰。当 R^1 为芳基时, R^1+ 离子为基峰, R^1 为烷基时, 则基峰离子为 $R^2_2PO^+$ (见表6)。7~10的甲烷化学电离正离子质谱中除由离子-分子反应产生的 $(M+H)^+$ 、 $(M+C_2H_5)^+$ 和 $(M+C_3H_5)^+$ 离子外, 其它一些碎片离子和EI谱相同(见表8)。

表 7 1~6的甲烷化学电离正离子质谱数据

化合物编号	$(M+H)^+$	$(2M+H)^+$	$(M+C_3H_5)^+$	$(M+C_2H_5)^+$
1	254(100)	507(2.2)	294(8.6)	282(24.5)
2	268(100)	535(5.0)	308(14.1)	296(43.1)
3	284(100)	567(2.02)	324(7.9)	312(16.5)
4	288(100)	575(0.7)	328(7.7)	316(17.2)
5	268(100)	535(2.3)	308(10.0)	296(21.7)
6	298(100)	595(3.9)	338(3.6)	326(7.3)

化合物编号	$(M-C_2H_4)^+$	$(M-2C_2H_4)^+$	(1)*	(2)*
1	226(61.4)	198(29.3)	117(9.6)	
2	240(74.0)	212(23.5)	131(9.3)	
3	256(38.4)	228(7.8)	147(3.6)	146(8.9)
4				
5	240(43.2)	212(10.7)	131(8.4)	
6				160(42.3)

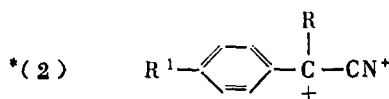
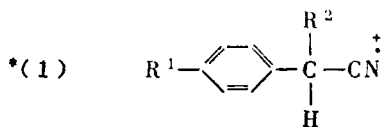


表 8 7~10的甲烷化学电离正离子质谱数据

化合物编号	$(M+H)^+$	$(M+C_3H_5)^+$	$(M+C_2H_9)^+$	$(M-R^1)^+$	R^1+	R^2+
7	302(100)	342(11.6)	330(34.4)	210(9.7)	91(14.0)	
8	322(100)	362(12.2)	350(38.0)	230(2.6)	91(18.5)	
9	336(100)	376(11.2)	364(34.6)	244(5.1)	91(20.7)	106(11.5)
10	222(100)	262(12.10)	250(31.8)			116(1.8)

由于磷的3d轨道可以接纳额外电子, 所以有机膦化合物的负离子质谱都比较特征。1~6的甲烷化学电离负离子谱有 M^- 、 $(M-H)^-$ 离子, 另外还生成一系列含磷碎片离子, m/z 63 (PO_2^-)、 m/z 79 (PO_3^-)、 m/z 108 ($C_2H_5OP(O)_2^-$) 和 m/z 137 ($C_2H_5O)_2PO^-$ 。各离子的相对强度见表9。2和5是两个构造异构体, 主要是甲基取代的位置不同, 他们的正离子谱几乎完全相同, 但是它们的负离子谱有区别, 2的基峰为 $(M-H)^+$, 而5的基峰则是 $(PO_3)^-$ 。

离子。因此可以利用负离子谱来区分它们。还发现,当 $R^2 = CH_3$ 时,它的负离子谱的基峰的均为 $(PO_3)^-$,而不是 $(M-H)^-$,这时 $(M-H)^-$ 离子的强度很低。从苯乙腈磷酸酯对位取代衍生物的负离子质谱数据可以看到,由于磷原子不直接和苯环相连,苯环上取代基(R^1)性质对负离子谱的碎裂影响不大,相反 R^2 的影响比较明显。

磷酸酯7~10的CI负离子谱有显著的 M^- 和 $(M-H)^-$ 。9未出现 $(M-2)^-$ (100%)和 $(M+32)^-$ 。具有结构信息的碎片离子有 $(R^2POH)^-$ 和 R^1PO^- 。10有特征的 R^{2+} 离子(见表10)。

表9 1~6的甲烷化学电离负离子质谱数据

化合物编号	M^-	$(M-H)^-$	$(M-H-C_2H_4)^-$	$(M-H-2C_2H_4)^-$	$(M-Cl)^-$
1	253(16.8)	252(100)	224(10.8)	196(2.0)	251(100)
2	267(21.6)	266(100)		211(6.0)	
3	283(17.76)	282(100)	254(20.5)	226(4.2)	
4	287(10.0)	286(66.8)			
5	267(13.0)	266(3.0)	238		
6	297(3.1)	296(2.7)	268(10.8)		

化合物编号	$(C_2H_5O)_2PO^-$	$C_2H_5O \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} P-O^-$	O_2P-O^-	$O=P-O^-$
1	137(3.6)	108(2.3)	79(30.3)	63(40.4)
2	137(1.1)	108(10.0)	79(68.2)	63(51.2)
3	137(3.5)	108(9.7)	79(78.4)	63(53.9)
4	137(2.4)	108(0.2)	79(0.3)	63(1.0)
5	137(68.3)	108(19.9)	79(100)	63(57.1)
6	137(15.3)	108(11.1)	79(100)	63(49.2)

表10 7~10的甲烷化学电离负离子质谱数据

化合物编号	M^-	$(M-H)^-$	$(M-2)^-$	$(M+32)^-$	$(R_2PO-H)^-$	R^1PO^-	$(R^2)^-$
7	301(19.8)	300(100)			118(49.9)	138(3.5)	
8	321(21.3)	320(100)			138(79.3)	138(79.3)	
9	335(15.6)	334(71.8)	333(100)	367(23.2)	152(62.7)	138(6.0)	
10	221(12.3)	220(100)			162(2.2)	76(0.2)	116(77.7)

从上述磷酸酯和磷酸化合物的正、负离子质谱数据对比可以看出:(1)EI谱有明显的分子离子和丰富的结构信息碎片离子,但谱图较复杂。CI正、负离子谱谱图简单,准分子离子 $(M+H)^+$ 、 $(M-H)^-$ 多半为基峰。CI正离子谱中有C-P键断裂正电荷位于C原子上的特征离子,而CI负离子谱则生成一系列含磷碎片离子,因此正、负离子谱可以互相补充,更有利于

结构分析、(2) 化合物1~6的R¹取代基性质对负离子质谱的碎裂影响不大, 而R²的影响比较明显。

实验条件: 质谱仪: Finnigan 4021 GC/MS/DS; 离子源温度 250℃; 反应气: 甲烷, 电离室压力0.28托; 离子源真空度 $\sim 5 \times 10^{-5}$ 托; 直接进样探头温度随样品不同而改变。

致谢: 本文第二部分中的化合物1~6由我所研究生丁贻祥同志提供。化合物7~10由我所龙海燕同志提供, 在此作者深表感谢。

参 考 文 献

1. 傅桂香, 徐永珍, 沈延昌, 黄耀曾 化学学报 (待发表)
2. G. A. Ropp, C. E. Melton, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3509 (1958)
3. Ito A., Matsumoto, K., Takeuchi, t, Org. Mass Spectrom. I 1279(1973).
4. J. L. Occolowitz, J. M. Swan, Aust. J. Chem. 19 1187(1966).
5. T. Nishiwaki, Tetrahedron, 22 1383 (1966) .
6. T. Nishiwaki, Tetrahedron 23 2181 (1967) .
7. R. A. Spence, J. M. Swan, S. H. B. Wright, Aust. J. Chem. 22 2359 (1969) .
8. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, 5. Trippett, J Chem. Soc C 1547 (1967)
9. S. D. Goff, B. L. Jelus, E. E. Schweizer, Org. Mass Spectrom. 12, 33 (1977)
10. Celestue L. Deolin, Briam. J. Walker J. Chem. Soc. Perkin Trans I 1428 (1973)

Positive and Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectra of Organic Compounds

Fu Guixiang, Xu Yongzhen, Pen Rongkun,
Shen Yanchang, Xin Yuankang
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Received 19, March, 1983

Abstract

This paper contains two parts, (1) Trisubstituted Cyclopropane and Fluorinated Alkynone; (2) Phosphate Ester and Phosphonyl Compounds. The positive and negative ion chemical ionization (PNCI) mass spectra of eleven trisubstituted cyclopropanes and four fluorinated alkynones have been reported with reagent gases methane and isobutane. The EI positive and PNCI mass spectra of p-substituted benzyl cyanide phosphate ester and phosphonyl compounds have been analysed with reagent gas methane.