

长链羰基化合物的质谱裂解规律 及其分子式的计算

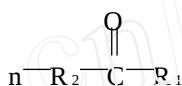
余志立 王燕云

(中国医学科学院中国协和医科大学 医药生物技术研究 所 北京 100050)

[摘要] 本文讨论了长链脂肪族羰基化合物的质谱裂解规律及其分子式的计算。

关键词: 长链 羰基 裂解规律 分子式

长链脂肪族羰基化合物如羧酸、甲酯、甲基酮、酰胺、乙酯、醛等, 具有相似的结构。



R₁: OH, OCH₃, CH₃, NH₂, OC₂H₅, H

图 1 结构式

结构相似的化合物将有裂解规律的相似性和特征碎片离子的相似性。根据“三相似”原则, 长链羧酸的特征碎片离子有 m/z 60, 73, 质量差为 13 amu, 还有 m/z 73, 129, 185, 质量差为 56 amu^[1-7]。甲酯的特征碎片离子有 m/z 74, 87, 质量差为 13 amu, 还有 m/z 87, 143, 199 等, 质量差为 56 amu^[1,3-9]。甲基酮的特征碎片离子有 m/z 58, 71, 质量差为 13 amu, 还有 m/z 71, 127, 质量差为 56 amu^[9]。酰胺的特征碎片离子有 m/z 59, 72, 质量差为 13 amu, 另还有 m/z 72, 128, 质量差为 56 amu^[9]。乙酯的特征碎片离子有 m/z 88, 101 质量差为 13 amu, 另还有 m/z 101, 157, 质量差为 56 amu^[9]。醛的特征碎片离子有 m/z 44, 57 等^[9](表 1)。

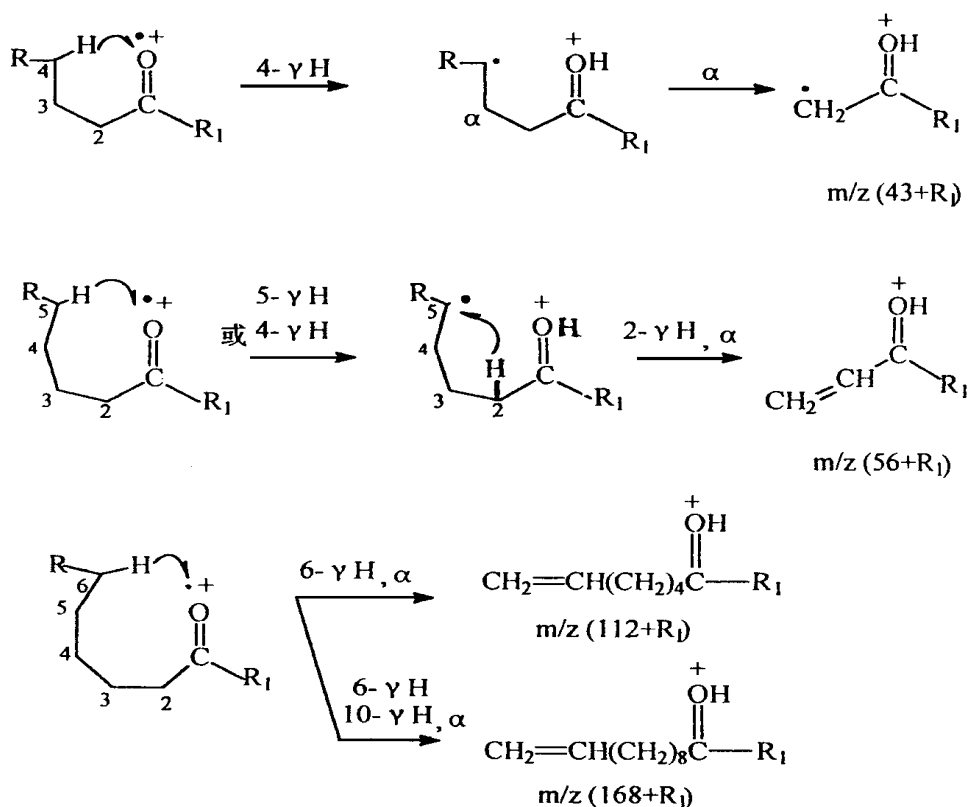
表 1 长链羰基化合物的特征碎片离子

化合物	MW	特征碎片离子 m/z	参考文献
n- C ₁₇ H ₃₅ COOH	284	60, 73, 129, 185, 241	1, 2, 3, 4, 5
n- C ₁₅ H ₃₁ COOH	256	60, 73, 129, 185	6
n- C ₁₄ H ₂₉ COOH	242	60, 73, 129, 185	6
n- C ₁₃ H ₂₇ COOH	228	60, 73, 129, 185	6, 7
n- C ₁₂ H ₂₅ COOH	214	60, 73, 129	6
n- C ₁₁ H ₂₃ COOH	200	60, 73, 129	1, 3, 5, 6

n- $C_9H_{19}COOH$	172	60, 73, 129	5, 9
n- $C_8H_{17}COOH$	158	60, 73	9
n- $C_7H_{15}COOH$	144	60, 73	9
n- $C_5H_{11}COOH$	116	60, 73	9
n- C_4H_9COOH	102	60, 73	9
n- $C_{25}H_{51}COOHCH_3$	410	74, 87, 143, 199, 255	4
n- $C_{17}H_{35}COOHCH_3$	298	74, 87, 143, 199, 255	7
n- $C_{13}H_{27}COOHCH_3$	242	74, 87, 143, 199	6
n- $C_{10}H_{21}COOHCH_3$	200	74, 87, 143	1, 3
n- $C_9H_{19}COOHCH_3$	186	74, 87, 143	5
n- $C_7H_{15}COOHCH_3$	158	74, 87	5, 9
n- $C_6H_{13}COOHCH_3$	144	74, 87	9
n- $C_5H_{11}COOHCH_3$	130	74, 87	9
n- $C_3H_7COOHCH_3$	102	74, 87	8, 9
n- $C_{11}H_{23}COCH_3$	198	58, 71	6
n- $C_{10}H_{21}COCH_3$	184	58, 71, 127	1, 3, 9
n- $C_9H_{19}COCH_3$	170	58, 71	9
n- $C_8H_{17}COCH_3$	156	58, 71	9
n- $C_7H_{15}COCH_3$	142	58, 71	9
n- $C_6H_{13}COCH_3$	128	58, 71	9
n- $C_5H_{11}COCH_3$	114	58, 71	9
n- $C_4H_9COCH_3$	100	58, 71	9
n- $C_{11}H_{23}CONH_2$	199	59, 72, 128	1, 3, 6
n- $C_8H_{17}CONH_2$	157	59, 72	9
n- $C_5H_{11}CONH_2$	115	59, 72	9
n- $C_4H_9CONH_2$	101	59, 72	9
n- $C_9H_{19}COOC_2H_5$	200	88, 101, 157	9
n- $C_6H_{13}COOC_2H_5$	158	88, 101	9
n- $C_4H_9COOC_2H_5$	130	88, 101	9
n- $C_{13}H_{27}CHO$	212	44, 57	9
n- $C_{11}H_{23}CHO$	184	44, 57	9
n- $C_{10}H_{21}CHO$	170	44, 57	9
n- $C_8H_{17}CHO$	142	44, 57	9
n- $C_6H_{13}CHO$	114	44, 57	9
n- $C_5H_{11}CHO$	100	44, 57	9

长链羧基化合物都有相似的特征碎片离子, 如 $m/z(43+R_1)$ 、 $(56+R_1)$ 、 $(112+R_1)$ 、 $(168+R_1)$ 等。 $m/z(43+R_1)$ 是典型的麦氏重排而得, 即, 4位碳上活泼氢向双键上重排, 然后 α 裂解。 $m/z(56+R_1)$ 是5位碳上氢向双键上重排, 2位碳上氢又向5位碳上转移, 然后 α 裂解而得。 $m/z(112+R_1)$ 可能是6位碳上氢向双键上重排, 然后 α 裂解而得。 $m/z(168+R_1)$ 可能是6位碳上氢向双键上重排, 10位碳上氢又向6位碳上转移, 然后 α 裂解而得(表2)。

表2 主要特征碎片离子的可能裂解方式



R_1	OH	OCH ₃	CH ₃	NH ₂	OC ₂ H ₅	H
	60	74	58	59	88	44
m/z	73	87	71	72	101	57
	129	143	127	128	157	

利用“三相似”原则, 很容易求得未知化合物的分子式。从草药猫爪草中提取一个生理活性物质, 即肿瘤坏死因子诱生剂RT-A₂, 它的 M^{+} 为256, 特征碎片离子有 m/z 60、73、129、185等(图2)。初步判断它是一个长链羧酸。然后求出 R_2 基团的碳数为15, 再计

算出它的分子式为 $C_{15}H_{31}COOH^{(10)}$ 。

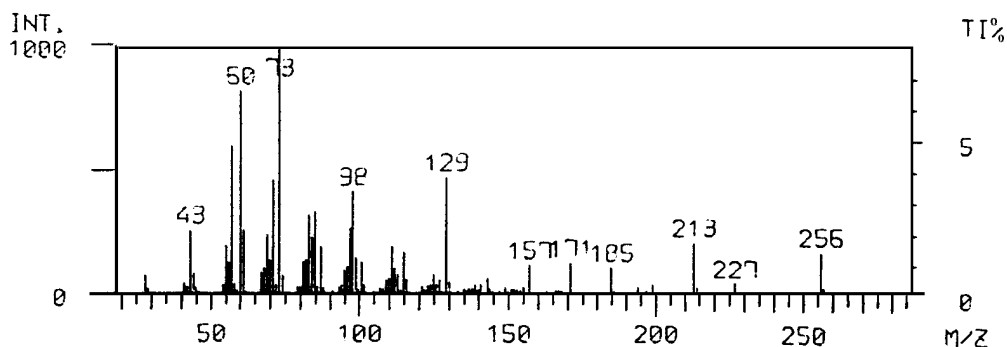


图2 RT-A₂的EI谱

$$CR_2 = \frac{M - COOH}{14} = \frac{256 - 45}{14} = 15.0$$

分子式 $C_{15}H_{31}COOH$

参考文献

- 1 F W M clafferty. Interpretation of Mass Spectral, third edition, 1980
- 2 S R Heller et al EPA /N IH Mass Spectra Data Base, 1978, 3: 2090
- 3 F W 麦克拉弗蒂 “质谱分析”第三版, 化工出版社, 1987.
- 4 丛浦珠 “质谱在天然有机化学中的应用”, 科学出版社, 1992
- 5 贺尊诗等 “有机农药质谱手册”, 东北师范大学出版社, 1992
- 6 S R Heller et al EPA /N IH Mass Spectra Data Base, 1978, Vol 2
- 7 K B IEMANN. Mass Spectrometry Organic Chemical application, 1962, 252
- 8 洪山海 “光谱解析法在有机化学中的应用”, 科学出版社, 1981, 296
- 9 S R Heller et al EPA /M N Mass Spectra Data Base 1978, Vol 1
- 10 周立等 “中国医学科学院学报”, 1995, 17(6): 456

Mass Spectral Fragmentation of Long Chain Carboxide Compounds and Calculation of the Molecular Formula

Yu Zhili, Wang Yanyun

(Institute of Medicinal Biotechnology, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Received 1996-09-03

Abstract

The mass spectral fragmentation of long chain carboxide compounds was discussed and calculation of molecular formula was proposed in the paper.

Key Words: fragmentation, carboxide compound, calculation of molecular formula