

註：檢體混合於基質 (matrix) 中置於檢體板上，以雷射光照射 (N_2 雷射, 337 nm)，基質吸收能量傳輸給晶格，因晶格擾動而產生離子，讓離子檢體進入分析器進行分析。

2-4 分子離子與其子離子之裂解

受到能量因素與結構因素的影響，各化合物的裂解反應不會相同，因此質譜不會相同。能量愈高愈不安定，離子愈容易分解，但若分子離子擁有穩定因素足以分布能量 (如完整的共扼系統) 時，分子離子會相對安定，不易分解。雖進一步發生分解，生成穩定離子或中性分子，也一樣走向安定。另外，從不同的角度，這些安定因素會導致離子的電荷與不成對孤獨電子 (自由基) 的所在位置不同 (與游離能有關)，隨之會導致裂解途徑的不同，質譜也會跟著不同。簡言之，能量驅動分解，也控制離子的安定性，但分解的過程與結果還是要仰賴化學結構來決定。

所以，離子有為何裂解 (部分已如前段所述)、如何裂解、何處裂解等必須了解的問題。若能掌握後二者的重點，對解讀質譜一定會有很大的助益。

2-4-1 離子如何裂解——裂解的誘因與其所導致的裂解反應

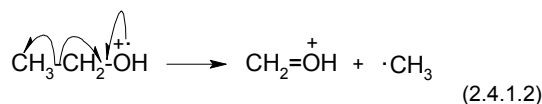
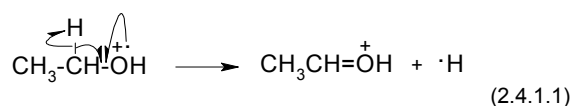
通常，EIMS 分析的是陽離子，所以認識陽離子是學習的開始。分析中的分子離子總是奇數電子陽離子 (自由基陽離子; odd-electron cation 或 radical cation)，而其子離子 (daughter ion) 則可能是奇數電子陽離子或偶數電子陽離子 (even-electron cation) (詳見後述)。奇數電子陽離子的電子不成對，較不安定 (除非有穩定的因素)，所以質譜上的離子峰主要來自偶數電子陽離子。換言之，奇數電子陽離子較喜歡脫去中性自由基，把自己變成偶數電子陽離子。

所以，因為有偶數或奇數電子的不同，陽離子有偶數電子陽離子及奇數電子陽離子兩種，他們的裂解方式不同，這是因為自由基會引發 homolytic cleavage；正電荷的誘導會引發 heterolytic cleavage。此兩種裂解反應的機轉不同，能顯示裂解反應的特點並限制裂解模式 (裂解途徑)，進而顯示化學

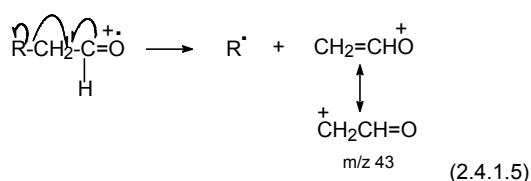
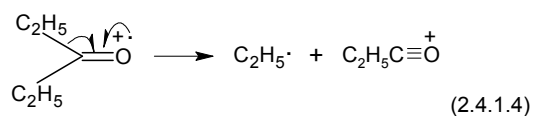
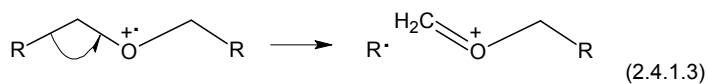
結構的特徵。所以，自由基及電荷與為何裂解有關，也與如何裂解有關，他們如何裂解說明如下：

1. 自由基引發的裂解反應（即電子配對傾向所引發的裂解反應）

電子的配對傾向，索求一個電子形成新鍵而使電子轉移，才引發的裂解反應是 homolytic cleavage (homolysis)。此反應的結果是斷裂鍵的兩個電子，分別留在斷鍵後的兩個碎片，其中一個電子被自由基取走一起生成新鍵，另一個則留在斷鍵後的基團生成新的自由基。所以，因為是自由基所引起，只有奇數電子陽離子才發生本反應。在此種反應的方程式中，電子的移動以魚鉤箭頭表示。



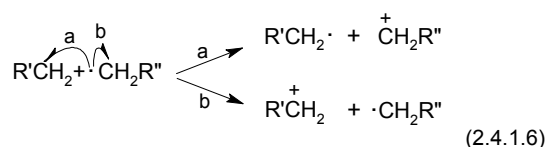
註：C-O 鍵的 α 鍵斷裂，所以此斷裂稱 α -cleavage；自由基提供電子與斷鍵的電子生成新鍵。



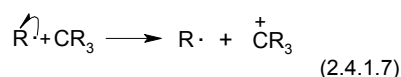
註：C=O 鍵的 β 鍵斷裂稱 β -cleavage； π 電子也有機會被游離故也是 α -cleavage。

烷類化合物只有 σ 鍵，而且 C-C 的游離能比 C-H 低，所以被轟掉的電子是 C-C 鍵的電子，電荷與自由基就在 σ 鍵上。此種自由基所誘發的裂解與其他 homolytic cleavage 相同，但因斷裂的鍵同時也是離子化的鍵，只有一個電子移動，斷鍵後沒有新鍵生成，兩個碎片一個分配到電子一個得到電荷（雖然已有學者稱此斷裂為 hemi-heterolytic cleavage，但筆者因前述理由姑且稱之為 quasi-homolytic cleavage）。斷鍵後電荷留在兩碎片中的哪一個都有可能，由游離能決定，但三級及四級碳是電荷應該處的位置。

註：筆者改稱 quasi-homolytic cleavage 的理由是電荷所在的鍵斷裂只需單一電子移動（使用單鉤的魚鉤箭頭），兩個碎片之一分得電子，而且電荷留在原位（與 heterolytic cleavage 的移位不同，詳見後述）。



註：電荷在自由基之左或右都可能，但若右側支鏈多（三級或四級碳）電荷在右的機率大。



依上述，homolytic cleavage 的裂解反應會產生自由基與偶數電子陽離子。但若在裂解之前發生氫原子轉移（稱為重排；分子離子啟動重排反應大多是從 homolytic cleavage 開始），轉移後的裂解反應則大多會產生奇數電子陽離子及中性分子（如 McLafferty rearrangement 反應的啟動即是 homolytic cleavage，其他詳見後述）。

就引發 homolytic cleavage 的能力而言，此能力相當於自由基提供電子生成新鍵的能力： $\text{N} > \text{S} > \text{O}$ ， π ， $\cdot\text{R} > \text{Cl}$ ， $\text{Br} > \text{H}$ ，陰電性高的原子索取電子成

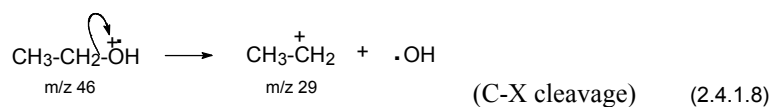
陰離子的趨勢大，不容易提供電子；相反地，陰電性低的原子容易提供電子，較容易發生 homolytic cleavage。所以，電荷及自由基在 N 原子時喜行 homolytic cleavage，不喜發生 heterolytic cleavage（詳見下節）。

因為偶數電子陽離子不以 homolytic cleavage 為裂解反應（無誘導因素），在解釋偶數電子陽離子的裂解反應時，應該忽略自由基碎片的產生。換言之，只有奇數電子陽離子才會裂解產生自由基。

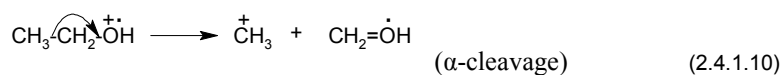
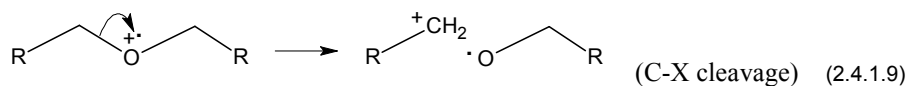
2. 正電荷引發的裂解反應（即正電荷需求電子才引發的裂解反應）

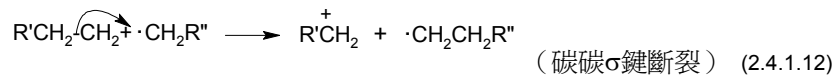
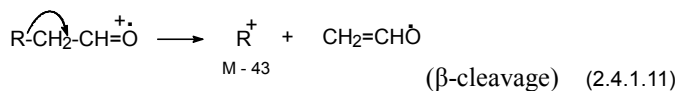
正電荷取走化學鍵的兩個電子所引發的裂解反應是 heterolytic cleavage（heterolysis）。此反應，斷裂鍵的兩個電子都留在（移到；以雙鉤箭頭表示）帶正電荷的這一邊，此碎片的正電荷消失並生成自由基或中性分子，同時正電荷也移到斷鍵的另一邊生成偶數電子陽離子（電荷移動是本反應的特徵）。此種裂解反應讓奇數電子陽離子產生偶數電子陽離子及自由基；而讓偶數電子陽離子產生偶數電子陽離子及中性分子。所以，因正電荷所引發的裂解，奇數電子陽離子與偶數電子陽離子（兩者均有正電荷，均發生此反應）有所不同，分述如下。

奇數電子陽離子的裂解



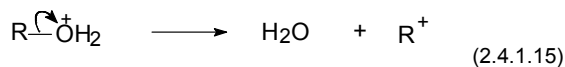
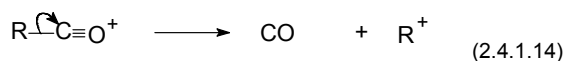
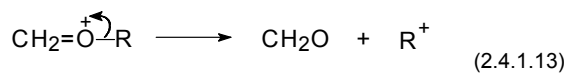
註：化學鍵的兩個鍵結電子全移到正電荷（一個補正電荷；另一個為自由基）生成自由基，斷鍵的另一端因失去一電子而帶正電荷。所以，若斷鍵後正電荷需要移到鍵的另一端，必定要採用 heterolytic cleavage。



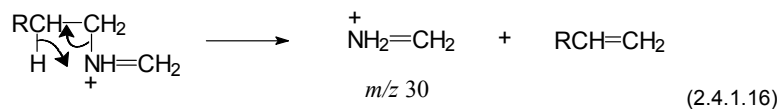


奇數電子陽離子也會引發 heterolytic cleavage，故此種離子選擇 heterolytic cleavage 或 homolytic cleavage 有競爭性，以生成安定離子為優先選擇。故，採 heterolytic cleavage 或 homolytic cleavage，要看生成何離子而定（即由結構決定）。

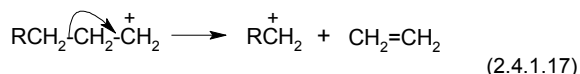
偶數電子陽離子的裂解



註：先經 rearrangement 後再脫離水分子。



註：先經 rearrangement 後再脫去烯烴分子。



註：此種碳碳 \(\sigma\)-鍵斷裂是烷鏈離子減 28 的原因。

偶數電子陽離子引發 heterolytic cleavage 無競爭性問題，只產生中性分子及偶數電子陽離子。

就電荷引發 heterolytic cleavage 索取電子的能力而言： $X > S, O, \pi, \cdot R \gg N, C$ 。所以，陰電性決定索取電子的能力，陰電性原子索取電子的能力大，

喜發生 heterolytic cleavage，這是鹵化物不喜產生 X^+ 的理由。

上述提供給模擬裂解的建議是：

自由基提供電子的能力強時，應進行 homolytic cleavage；電荷索取電子的能力強則應進行 heterolytic cleavage。更重要的，上述的說明也明確指出**所有的裂解都因自由基或電荷所引發**，其所導致之鍵斷裂是因化學鍵電子被抽空才發生。依此，上述的反應例可歸納出電荷或自由基的移動原則如下：

1. 自由基引發鍵斷裂時，自由基不成對電子總是 β 位移動（自由基跳過一個碳移動，如式 2.4.1.1-2.4.1.4）；quasi-homolytic cleavage 則是自由基與電荷分別各據兩端之碳原子後斷裂（如式 2.4.1.7）。其他如 allylic cleavage、benzylic cleavage、retro-Diels-Alder cleavage、McLafferty rearrangement 等也都屬 β 位移動，因為一般將電荷與自由基放在雙鍵上；式 2.4.1.5 中羰基的 homolytic β -cleavage 雖是 γ 位移動，但另有一部分之分子離子的電荷與自由基在羰基的雙鍵上（羰基之 π 電子被游離），其斷裂應是 β 位移動。

2. 電荷引發鍵斷裂時有三種情形：

heterolytic α -cleavage：電荷總是 β 位移動（正電荷跳過一個碳移動，如式 2.4.1.10、2.4.1.14、2.4.1.17）。

heterolytic β -cleavage：發生於羰基的 β 鍵斷裂，電荷總是 γ 位移動（正電荷從氧原子跳過兩個碳移動，如式 2.4.1.11）。其實，因一部分的分子離子的電荷與自由基在羰基的雙鍵上，其正電荷的移動也是 β 位移動，相當於 heterolytic allylic cleavage。〔註：電荷與自由基在羰基的雙鍵上是指被轟掉的是 π 電子，此種解釋正可用來解釋不飽和雙鍵與羰基雙鍵之裂解何以有 α -cleavage 之外還有 β -cleavage。〕

heterolytic C-X cleavage：電荷會 α 位移動，電荷由陰電性原子移到碳原子（如式 2.4.1.8、2.4.1.9、2.4.1.13、2.4.1.15）。

分子離子只靠 homolytic cleavage 及 heterolytic cleavage 即可完成裂解，所以掌握住以上這些電荷或自由基的移動原則，即可掌握「如何裂解」也可掌握「何處裂解」，故寫出裂解反應方程式不會有困難。