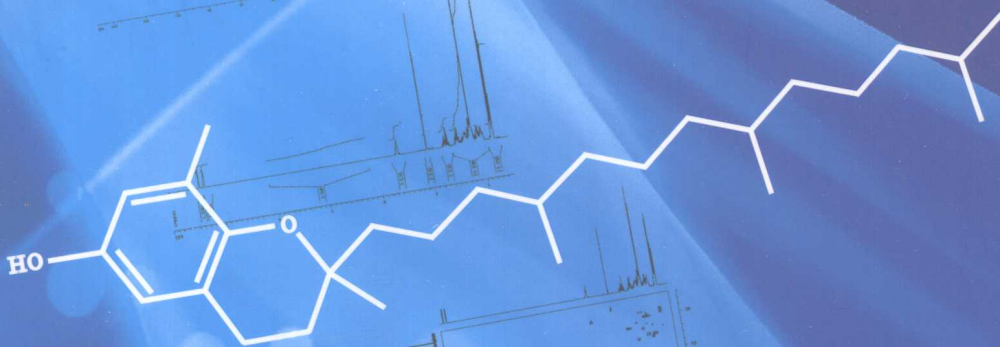


波谱

综合解析指导

汪 媛 阿里木江·艾拜都拉 编著



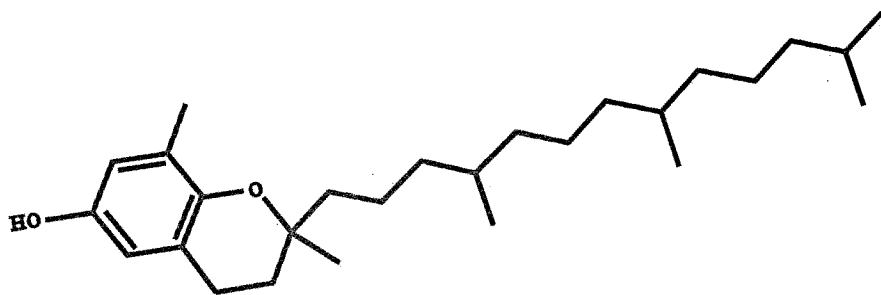
化学工业出版社

波谱



综合解析指导

汪 瑗 阿里木江·艾拜都拉 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书的编写旨在使读者通过学习掌握解析波谱实验结果及推测未知物分子结构的方法和技巧,并学会简便而准确地对所推测的结果进行验证的方法。

本书首先对有机化合物波谱解析所必须掌握的知识要点作了言简意赅的阐述,附有解析波谱必备的大量的波谱数据。在此基础上精选了 61 个由简至繁的未知结构的有机化合物作为实例,详细而规范地进行了波谱实验结果的综合解析及其所推测结果的验证。为使读者方便快捷地找到波谱解析过程中经常用到的数据,书末特别增加了“实用图表检索指南”,以方便查阅。

本书实例丰富,具有较强的参考价值,既可供高等院校化学、化工各专业特别是有机化学、分析化学、药物化学、应用化学、环境监测等相关专业的师生阅读学习,也可供上述专业领域的科研人员和工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

波谱综合解析指导/汪瑗,阿里木江·艾拜都拉 编
著. —北京:化学工业出版社,2008.1
ISBN 978-7-122-01825-0

I. 波… II. ①汪…②阿… III. 波谱分析 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 000297 号

责任编辑:成荣霞 梁虹

文字编辑:李玥

责任校对:洪雅姝

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 422 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00 元

版权所有 违者必究

序

近几十年来，波谱分析的各种技术得到了迅速的发展，它们已广泛地应用于国民经济各产业部门、科学研究领域和分析测试领域。

本书作者多年从事研究生的波谱分析教学和中草药有效成分的谱学研究。针对研究生学习波谱分析中遇到的困难和研究工作中遇到的波谱解析的问题，本书侧重有机化合物的波谱综合解析。在书中，对有机化合物波谱解析所必须掌握的知识要点作了较为精炼的阐述；选用典型例题（包括作者研究工作中的问题），说明了未知有机化合物的电子轰击质谱、电喷雾多级质谱、红外光谱、拉曼光谱、 ^1H 核磁共振谱和 ^{13}C 核磁共振谱等波谱解析的基本方法。在用波谱实验结果的综合解析方法得到未知物分子结构的同时，还通过电子轰击质谱离子碎裂机理、应用核磁共振化学位移近似计算及其软件进行核磁共振化学位移的近似计算方法，验证用波谱解析方法获得的分子结构的正确性。

书中精选了 61 个由简至繁的有机化合物作为实例，详细和规范地进行了波谱实验结果的综合解析及其结果的验证。简单有机化合物的实例包括了电子轰击质谱、红外光谱、 ^1H 核磁共振谱和 ^{13}C 核磁共振谱解析的详细过程。复杂有机化合物的实例包括了电喷雾多级质谱、二维同核多量子相关核磁共振谱、二维异核多量子相关核磁共振谱解析的详细过程。书中还选用了在研究工作中遇到的未知结构的天然产物，介绍了对其波谱的综合解析并推测其分子结构的技巧。

本书为学习波谱分析的大学生、研究生，应用波谱分析的化学、化工等领域的科技工作者及从事波谱分析教学的教师，提供了大量很具实用价值的解析方法和实例。谨此向读者推荐。

许振华

北京大学化学与分子工程学院

2008 年 3 月

前言

波谱——红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振波谱，自诞生以来一直受到化学工作者的重视，特别是在研究天然产物、化学合成未知物分子结构等方面，波谱技术功不可没。几十年来，波谱技术不断完善与发展，为化学、生物化学、药理学等各领域的科研工作提供了可靠的依据，并且越来越成为不可或缺的手段。因此，对于化学工作者来说，熟悉和掌握波谱知识和波谱解析的方法是十分必要的。而对于多数化学工作者和学习者而言，更重要的是学习谱图解析的方法、掌握谱图解析的技巧，本书即是基于此目的而编写的。

本书第1章主要介绍了质谱、红外光谱、核磁共振解析所必须掌握的知识要点，举例讲述各谱单独解析的基本方法，并给出解析波谱必要的的数据，没有深入地论述波谱理论，目的在于使读者了解解析波谱前所需要准备的谱学知识和解谱时必要的的数据。第2章重点介绍红外光谱、质谱、核磁共振波谱综合解析推测未知物分子结构的基本方法，以23个由简至繁的未知物波谱综合解析、推测分子结构的实例，说明如何通过谱图的综合解析正确地推测分子结构。第3章通过几个不同系列的有机化合物波谱综合解析、推测分子结构的24个实例，使读者深入体会各类有机化合物波谱特征，并在推测有机化合物分子结构时，把握特征，少走弯路。第4章注重综合解析中二维核磁的解析方法，以11个结构较复杂的实例，详细阐述了二维同核多量子相关核磁共振谱，二维异核多量子、单量子相关核磁共振谱在准确推测分子结构中的作用及解析方法。第5章用3个结构较复杂的实例，分别说明对于实际工作中遇到的天然产物、合成的未知物结构分析的技巧。为使读者方便快捷地找到波谱解析过程中经常用到的数据，我们在书末特别增加了“实用图表检索指南”，以方便查阅。

在本书的编写过程中，参阅了部分国内外出版的相关教材、专著和学术论文，在此向本书的文献作者一并表示真诚的谢意。

本书在编写过程中得到首都师范大学化学系05级、06级部分硕士研究生在解谱等方面的帮助，在此致以诚挚的感谢。

北京大学化学与分子工程学院许振华教授在百忙之中为本书作序，在此致以诚挚的谢意。对为本书出版付出辛勤劳动的出版社的各位编辑及工作人员致以诚挚的谢意。

由于编者水平有限，对于书中可能出现的不足，敬请读者予以指正。

编者
2008年5月

目 录

第 1 章 波谱解析知识要点	1
1.1 质谱解析	1
1.1.1 质谱的基本原理简述及其在分子结构推测中的重要作用	1
1.1.1.1 质谱基本原理简述	1
1.1.1.2 离子的主要类型	2
1.1.1.3 质谱在分子结构推测中的重要作用	3
1.1.2 基本解析方法	3
1.1.2.1 确定有机化合物分子式	3
1.1.2.2 推测分子结构	7
1.1.3 推测分子结构实例	12
1.1.4 重要质谱数据表	16
1.2 红外光谱和拉曼光谱解析	19
1.2.1 红外光谱的基本原理	19
1.2.1.1 红外光谱的波长范围	19
1.2.1.2 红外光谱的产生	19
1.2.1.3 分子振动方式	20
1.2.2 红外光谱峰的强度	21
1.2.2.1 峰强度的表示方法	21
1.2.2.2 影响红外峰强度的因素	21
1.2.3 红外光谱峰的分类	21
1.2.3.1 红外光谱峰基本分类	21
1.2.3.2 红外光谱峰的特征	22
1.2.3.3 红外光谱的重要吸收区段	24
1.2.3.4 各类有机化合物的红外光谱特征	25
1.2.4 红外光谱的解析	32
1.2.4.1 已知分子结构化合物的红外峰归属练习	33
1.2.4.2 红外光谱在解析分子结构中的应用	34
1.2.5 拉曼光谱知识要点简介	35
1.2.5.1 拉曼光谱基本原理	35
1.2.5.2 拉曼光谱在有机分子结构分析中的应用	37
1.3 核磁共振波谱解析知识要点	44
1.3.1 核磁共振的基本原理	44

1.3.1.1	原子核的自旋	45
1.3.1.2	核的自旋进动和磁能级分裂	45
1.3.1.3	核磁共振现象的产生	46
1.3.2	化学位移	46
1.3.2.1	化学环境	46
1.3.2.2	屏蔽常数 (σ)	46
1.3.2.3	化学位移 (δ)	47
1.3.3	自旋耦合与自旋分裂	47
1.3.4	核磁共振氢谱	48
1.3.4.1	^1H 核磁共振谱图	48
1.3.4.2	^1H 的化学位移	48
1.3.4.3	自旋耦合与耦合常数 J	57
1.3.4.4	一级谱图与高级谱图	59
1.3.4.5	^1H NMR 谱图解析	62
1.3.5	核磁共振碳谱 (^{13}C NMR 谱)	62
1.3.5.1	^{13}C NMR 谱概述	63
1.3.5.2	^{13}C NMR 的谱图	63
1.3.5.3	^{13}C NMR 的化学位移	65
1.3.5.4	^{13}C NMR 的耦合常数	75
1.3.6	二维核磁共振谱	78
第 2 章	波谱综合解析基本方法指导	80
2.1	结构简单的未知物波谱综合解析与分子结构推测的一般步骤	80
2.1.1	分子量的确定与分子式的推断	80
2.1.2	计算不饱和度 UBD 与不饱和类型确定	81
2.1.3	活泼 H 识别	82
2.1.4	分子结构片段的确定与连接	82
2.2	波谱综合解析推测未知物分子结构的实例	82
2.2.1	运用 2~3 种波谱实验结果推测未知物分子结构的实例	82
2.2.2	应用电子轰击质谱、红外吸收光谱、 ^1H 核磁共振综合解析, 推测未知物分子结构的实例	85
2.2.3	应用电子轰击质谱、红外吸收光谱、 ^{13}C 核磁共振谱和 ^1H 核磁共振谱, 综合解析推测未知物分子结构的实例	97
第 3 章	不同类型有机化合物的波谱综合解析	137
3.1	脂肪烃衍生物的波谱综合解析	137
3.2	苯衍生物的波谱综合解析	151
3.3	杂环衍生物的波谱综合解析	178

第4章 各种波谱方法与二维核磁的综合解析	200
第5章 较复杂实际问题的波谱综合解析	246
5.1 天然产物的波谱综合解析	246
5.2 实验室合成化合物的波谱综合解析	251
5.3 两种同系列天然产物的波谱综合解析	254
参考文献	261
实用图表检索指南	262

第1章 波谱解析知识要点

1.1 质谱解析

推测有机化合物的分子结构，质谱是最重要的也是不可或缺的工具。它能够提供分子量信息以及极为丰富的碎片离子信息。高分辨率质谱可给出精确的质量，从而直接获得分子式。依据有机质谱碎裂机理，可以清楚地表征各种碎片离子的来源与去处，给出重要离子的元素组成，为有机化合物的结构诊断提供可靠的证据。

我们需要明确这样的问题：应用质谱正确地推测分子结构，最需要掌握和了解哪些质谱的基本原理；需要熟练运用哪些质谱的概念和基本规律。本节我们将指出解析质谱的知识要点，列举较为典型的电子轰击质谱图解析以及应用电喷雾多级质谱推测分子结构的方法。

1.1.1 质谱的基本原理简述及其在分子结构推测中的重要作用

质谱即以某种方式使分子电离破碎，然后按离子的质荷比 (m/z) 大小顺序排列成谱。质谱的表示方法包括质谱图与数据表，质谱的重要信息是各类离子的质荷比与相对丰度。

解析有机质谱，需要将实验中给出的数字具体化为离子结构和分子结构，是很抽象的工作，因此必须对重要的原理、概念、规律有透彻的了解，才能使解析质谱得心应手。

1.1.1.1 质谱基本原理简述

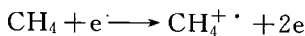
(1) 样品电离

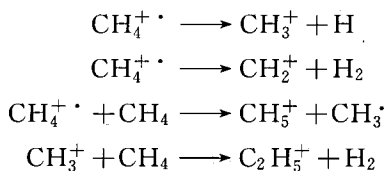
电子轰击质谱 (EI)。电离是利用一定能量的电子与分子碰撞，电子轰击质谱在电离过程中所需能量一般在 $15\sim 100\text{eV}$ ，有机化合物电离电位一般在 $10\text{eV}\pm 3\text{eV}$ ，初始能量使分子电离为正分子离子，剩余能量使分子离子进一步电离形成碎片离子。

而采用各种软电离技术时，实验中往往对真空度要求较低，样品电离与 EI 均有所不同。如电喷雾质谱 (ESI-MS)，电离过程是使样品溶液从加数千伏电压的毛细管喷出，形成静电喷雾雾滴，通过逆向热氮气帘，溶剂蒸发表面电荷密度增大，当库仑力等于雾滴表面张力时，发生库仑爆炸，样品离子化。ESI 的特点是只形成准分子离子 $[M+H]^+$ 或 $[M-H]^-$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+K]^+$ 、 $[M+NH_4]^+$ 等，可确定分子量，若使用的是高分辨率电喷雾质谱还可获得正确的分子式，ESI 也可以获得多电荷离子，扩大检测范围。

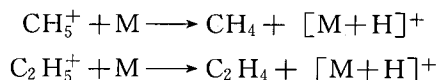
又如大气压化学电离方式 (CI)，其原理是利用离子-分子反应使样品分子电离，离子源中通反应气 $P=10^2\text{Pa}$ (正常质谱真空度 10^{-2}Pa)，样品为反应气的 0.1% ，反应气电离，与样品发生分子-离子反应。

例如：反应气为 CH_4





反应气体与样品分子反应



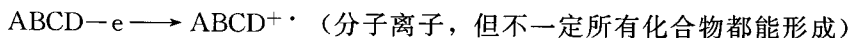
形成准分子离子, 可确定分子量, 若使用的是高分辨率质谱可确定分子式。

(2) 离子的分离

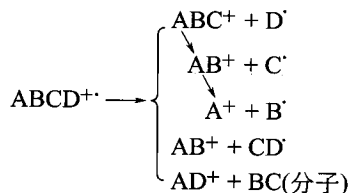
离子分离有多种方法, 诸如单聚焦、双聚焦磁偏转分离, 四极杆质量分析器分离, 离子阱分析器分离, 飞行时间质谱分离, 傅里叶变换离子回旋共振质谱分离等各种分离方式, 其原理叙述简明而准确的著作很多, 本书不再阐述。

1.1.1.2 离子的主要类型

① 分子离子 质谱中最有价值的离子, 在 EI 条件下, 可发生如下反应:



② 碎片离子 分子离子进一步碎裂而形成。

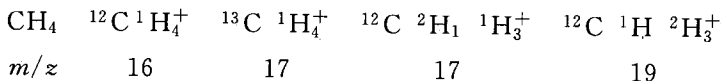


可形成 ABC^+ 、 AB^+ 、 AD^+ 等。

③ 同位素离子 有机物中很多元素都有一个以上丰度显著的稳定同位素, 化学纯实际是同位素纯混合物。例如: C 稳定同位素丰度比 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 100 : 1.1$; H 稳定同位素丰度比 $^1\text{H} : ^2\text{H} = 100 : 0.015$ 。

CH_4 有多种同位素组合, 如 $^{12}\text{C} \ ^1\text{H}_4$ 、 $^{13}\text{C} \ ^1\text{H}_4$ 、 $^{12}\text{C} \ ^2\text{H}_1$ 、 $^{12}\text{C} \ ^1\text{H}_3^2\text{H}$ 等, 所以说 CH_4 是多种同位素纯甲烷的混合物。

质谱可区分各同位素组成的离子, 如 CH_4 可由不同同位素离子组成:



m/z 16 为分子离子, 其他为同位素离子。

同位素离子在质谱中的规律:

- 同位素离子峰出现在分子离子、碎片离子峰高质量一侧;
- 同位素离子丰度与元素种类、原子数目相关。

	CH_4		$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	
	$^{12}\text{C} \ ^1\text{H}_4^+$	$^{13}\text{C} \ ^1\text{H}_4^+$	$^{12}\text{C}_{10} \ ^1\text{H}_{22}^+$	$^{12}\text{C}_9 \ ^{13}\text{C}_1 \ ^1\text{H}_{22}^+$
m/z	16	17	142	143
离子丰度	100	1.1	100	11

有机化合物常见元素同位素丰度见表 1-1。

表 1-1 有机化合物常见元素同位素丰度

同位素	天然丰度	同位素	天然丰度	同位素	天然丰度
^1H	100	^2H	0.015		
^{12}C	100	^{13}C	1.1		
^{14}N	100	^{15}N	0.37		
^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.2
^{28}Si	100	^{29}Si	5.1	^{30}Si	3.4
^{32}S	100	^{33}S	0.8	^{34}S	4.4
^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
^{79}Br	100			^{81}Br	98
^{19}F	100				
^{31}P	100				
^{127}I	100				

④ 多电荷离子 MS 中相同质量 m 的离子在 m/z 的 $1/n$ 处出现 n 个电荷的离子峰 (此处的多电荷离子不同于电喷雾质谱的多电荷离子)。在 EI 离子源中一般只有芳香烃、大共轭体系出现多电荷离子, 如苯 C_6H_6 分子离子 m/z 78, 在 m/z 39 出峰, 离子带有两个电荷。

⑤ 负离子 MS 中负离子出现概率仅万分之一, 形成原因一般为电子俘获或电离成对, 而在化学电离源中负离子具有高产率, 如 F^- 、 Cl^- 、 O^- 、 N^- , 通常用于农药检测。

⑥ 离子-分子反应生成离子 (应避免) 一般形成原因是样品浓度高, 获得原子或原子团, 应尽量避免。但醚、酯、腈、胺易与 H^+ 结合形成 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 在质谱解析中应予以注意。

⑦ 亚稳离子 (研究离子碎裂机理) 从离子源到检测器运动过程中碎裂的离子称为亚稳离子, 亚稳离子隐含着分子离子 M^+ 与碎片离子、碎片离子与碎片离子之间的亲缘关系。

1.1.1.3 质谱在分子结构推测中的重要作用

有机化合物分子在质谱仪的离子源中遵循一定规律电离成分子离子、碎片离子, 因此各种不同系列的化合物会形成自己的特征离子和特征质谱图, 这些特征为推测未知物分子量、分子式、分子结构提供重要依据, 也是其他谱学方法难以取代的。

其次由于质谱给出了分子离子、各种碎片离子的质荷比和各种离子的相对丰度, 而各种离子间又存在着类似子、母之间的亲缘关系, 因此在分析未知有机化合物的分子结构中有着至关重要、不可或缺的作用。

若确定了质谱中的分子离子, 则确定了未知物的分子量, 再依据分子离子峰区域同位素离子相对丰度规律、分子离子、碎片离子相互之间的质量关系, 碎片离子质荷比、各离子相对丰度体现出的化合物特征, 或借助元素分析获得分子及各离子元素组成, 进一步可推测出有机化合物的大致结构。

1.1.2 基本解析方法

1.1.2.1 确定有机化合物分子式

质谱解析, 首先要解决的问题是确定分子的元素组成, 即确定分子式, 然后依据质谱离

子碎裂机理、化合物质谱特征、特征离子，推测分子的基本结构。对于结构不太复杂的分子，只应用质谱一种单一的手段就可以解决分子结构的推测与确定。但是在解析质谱之前要明确几个重要的基本概念。

(1) 基本概念

① 分子离子 一般意义上，分子失去一个价电子而生成的离子即分子离子。实际上我们观察到的分子离子是质谱图给出的与分子量相对应的信息，用不同的离子化方法得到的分子离子意义有所不同，EI 条件下分子量对应的峰称为分子离子峰，所表征的是分子离子，表示为 $M^{+\cdot}$ ，是奇电子离子；而用软电离方法，如化学电离 (CI)、快原子轰击电离 (FAB)、电喷雾电离 (ESI 单电荷条件) 等，与分子量相对应的峰称为准分子离子峰，表示为 $[M+H]^+$ 等。

② 奇电子离子 带有未成对电子的分子离子或碎片离子称为奇电子离子，表示为 $OE^{+\cdot}$ 。

③ 偶电子离子 外层电子完全成对的离子称为偶电子离子，表示为 EE^+ 。

④ 氮规则 组成有机化合物的常见元素中，元素最大丰度同位素的质量与化合价有一种巧合：最大丰度同位素的化合价是奇数，其质量值也是奇数；最大丰度同位素的化合价是偶数，其质量值也是偶数 (表 1-2)。

表 1-2 最大丰度同位素化合价与质量值

最大丰度同位素	H	P	F	Cl	Br	I	C	O	Si	S
化合价	奇	奇	奇	奇	奇	奇	偶	偶	偶	偶
质量值	奇	奇	奇	奇	奇	奇	偶	偶	偶	偶

表 1-2 中这些元素相互组合为分子时，分子量一定是偶数。而氮元素却例外，最大丰度同位素 ^{14}N 质量是 14amu，化合价是 3，是奇数而不是偶数。于是就自然形成了氮规则：如果化合物不含氮原子或含偶数个氮原子，则其分子离子的质量是偶数；若含有奇数个氮原子，则其分子量值是奇数。

因此，如果质谱图中最高质荷比的离子质量值是奇数，分子离子必含奇数个氮原子。

氮规则适用于所有离子，若含有偶数个氮原子的奇电子离子质量值必将是偶数；同理，含有偶数个氮原子的偶电子离子质量值一定是奇数。

⑤ 基峰 质谱中相对丰度最大的峰称为基峰，规定其相对丰度为 100%，其他峰的丰度以基峰为准，得到的百分比就是其他峰的相对丰度。

⑥ 中性碎片丢失 分子离子或高质量端的碎片离子在碎裂过程中，可能会丢失中性游离基或中性分子，形成 m/z 更小的碎片离子，反映在质谱图中就是峰之间的 m/z 差值，可以表示离子碎裂过程中的中性丢失。分子离子在碎裂过程中，若丢失中性游离基，则形成偶电子离子；若丢失中性分子，则形成奇电子离子。如果推断出所丢失中性碎片的元素组成，对推测出分子离子元素组成的确定有重要参考价值。

⑦ 不饱和度 规定分子中含有一个双键或一个环不饱和度为 1，如苯环不饱和度为 4 (三个双键+一个环)、三键不饱和度为 2。计算不饱和度对确定分子结构有重要意义，不饱和度计算公式如下：

$$\text{UBD} = 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 - n_1)$$

当 N 化合价为 5 时:

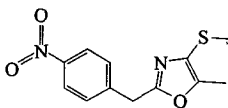
$$\text{UBD} = 1 + n_4 + \frac{1}{2}(3n_5 - n_1)$$

当同一分子中有多个 N 原子, 化合价 3 价、5 价同时存在计算不饱和度:

$$\text{UBD} = 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 + 3n_5 - n_1)$$

式中, n_4 为 4 价原子个数; n_3 为 3 价原子个数; n_1 为 1 价原子个数; n_5 为 5 价原子个数。

例如: 化合物分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$ 为硝基取代的化合物, 分子中有 1 个 3 价 N 原子, 1 个 5 价 N 原子, 结构式如下:



$$\begin{aligned}\text{分子不饱和度 } \text{UBD} &= 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 + 3n_5 - n_1) \\ &= 1 + 12 + \frac{1}{2}(1 + 3 - 12) = 9\end{aligned}$$

(2) 分子离子峰判别

无论从事有机合成还是天然产物研究, 运用质谱方法确定研究目标产物或中间产物的正确分子式都是至关重要的步骤。确定分子式的前提是识别质谱图中的分子离子峰, 而分子离子峰必须具备以下必要条件:

- 在质谱图中, 分子离子是同位素离子以外的最高质量的离子;
- 分子离子必须是奇电子离子, 符合氮规则;
- 分子离子与邻近的离子质量差值必须符合合理的中性丢失, 即此质量差不在 4~14 和 21~25 范围内 (没有任何中性分子或中性游离基质量在此范围内)。

确定分子离子峰, 上述三个条件缺一不可, 但符合以上三个条件也有可能不是分子离子, 例如, 有些化合物分子离子峰太弱几乎观察不到, 有些化合物如醛、酮、胺、醚、酯、腈等易形成 $[\text{M}+1]^+$ 峰, 因此确定分子离子峰要加倍小心。

(3) 分子式的确定

正确写出分子式是推测分子结构的关键性步骤, 一种方法是应用同位素离子丰度比的特殊规律推测分子式; 另一种方法是以元素分析配合, 依据质谱图分子离子区域峰的相对丰度特征确定分子离子峰、分子离子质量值, 写出正确的分子式; 还有一种方法是用高分辨质谱确定分子式。我们着眼于谱图解析, 因此只考虑前一种方法。

首先利用同位素离子丰度推导分子式, 有机物中稳定同位素主要有三类:

① A 类 只有一个稳定同位素的元素: F、P、I;

② A+1 类 两个同位素, 丰度小的同位素比丰度大的那个重 1 个质量单位;

例如: ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^2H 是丰度小的同位素, 但比最大丰度同位素 ^{12}C 、 ^{14}N 、 ^1H 重 1 个质量单位。

③ A+2 类 比最大丰度同位素重 2 个质量单位。

例如: ^{37}Cl ^{81}Br ^{34}S ^{30}Si ^{18}O

如果 M^+ 峰伴随有 $\text{M}+1$ 峰, 则有一个 A+1 类同位素; 伴随有 $\text{M}+2$ 峰, 则有一个 A+2

类或两个 A+1 类同位素；伴随有 M+3 峰，则有一个 A+2 类和 A+1 类同位素或三个 A+1 类同位素等，依次类推。

① 分子中 Cl、Br 的识别。Cl、Br 属于 A+2 类同位素：

丰度比 $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 100 : 32.5 \approx 3 : 1$

$^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 100 : 98 \approx 1 : 1$

若含 2 个 A+2 类 Cl：

丰度比 $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} \approx 3 : 2$

② 分子中硫、硅原子识别和数量确定（[M]、[M+1]、[M+2] 表示同位素相对丰度）。S、Si 属于 A+2 类同位素：

丰度比 $\text{S}[\text{M}] : [\text{M}+2] = 100 : 4.4$ (2 个 S； $[\text{M}] : [\text{M}+2] : [\text{M}+4] = 100 : 8.8 : 0.19$)

$\text{Si}[\text{M}] : [\text{M}+2] = 100 : 3.4$

计算 S 原子数目 = $[\text{M}+2]/[\text{M}] \div 4.4\%$ ；计算 Si 原子数目 = $[\text{M}+2]/[\text{M}] \div 3.4\%$ 。

“A+2”类元素很容易从谱图中同位素丰度比辨认，图 1-1 是“A+2”类元素同位素丰度棒图，熟悉这些图形的特征，对判断是否存在“A+2”类元素，这类元素在分子中的原子数目，提供很大方便；图 1-2 是分子中有 5 个氯原子的对二氯苯三氯乙烯（DDT）质谱分子离子区域。

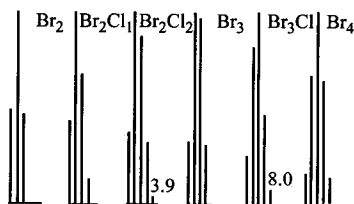
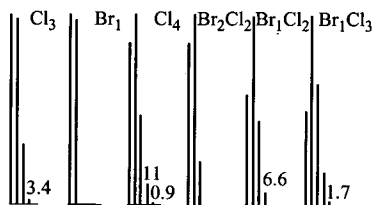
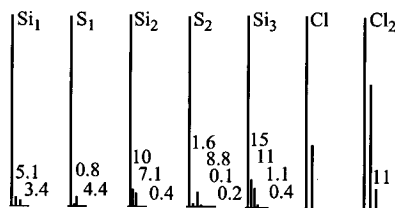


图 1-1 “A+2”类元素同位素丰度棒图

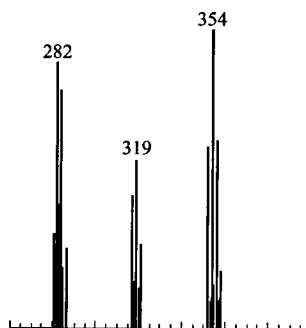


图 1-2 含 5 个氯原子的 DDT 高质量端质谱图

③ 分子中碳原子个数确定。

C 属于 A+1 类元素 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 100 : 1.1$

分子中含 1 个碳原子 $[\text{M}] : [\text{M}+1] = 100 : 1.1$

含 10 个碳原子 $[\text{M}] : [\text{M}+1] = 100 : 11$

计算碳原子数上限 = $\frac{[\text{M}+1]}{[\text{M}]} \div 1.1\%$ (取整)

考虑 ^{15}N (相对丰度 0.37%) 的影响, 精确公式:

$$\frac{[M+1]}{[M]} = 1.1\%x + 0.37\%z$$

式中, x 为碳原子数; z 为氮原子数。

考虑 ^{33}S 对 $[M+1]$ 有 0.8% 贡献, 计算碳原子数上限时予以扣除。

$$\text{碳原子数上限} = \left(\frac{[M+1]}{[M]} - 0.8\% \right) \div 1.1\%$$

④ A 类元素 (F、P、I) 识别。含 A 类元素的化合物分子离子峰丰度低, 与相邻碎片离子峰质荷比相差较大, 如相差 19、31、127 等。含 F 的有机化合物, 分子离子峰容易漏判, 因在离子化过程中易形成 $M-H$ 峰。

含 A 类元素的化合物, 往往碳原子数上限会失常。

例如:

$142[M^+]$	$143[M+1]$	碳原子数	化合物
相对丰度 100%	相对丰度 11%	10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
相对丰度 100%	相对丰度 1.1%	1	CH_3I (I 为 A 类元素)

⑤ 高分辨率质谱实验结果的应用。实际工作中往往应用高分辨率质谱, 直接给出精确的分子量以及元素分析结果, 这样写出正确分子式变得比较容易, 为波谱解析提供了极大方便, 在第 2~5 章里, 可以见到这样的实例。

1.1.2.2 推测分子结构

若要解析质谱推测出正确的分子式, 首先要了解离子的碎裂机理的要点。

1.1.2.2.1 离子碎裂机理

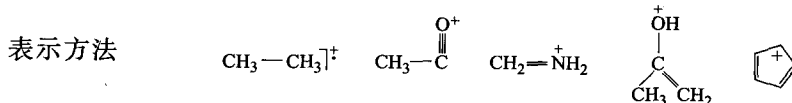
(1) 术语与概念

① 化学键均裂与异裂

均裂: 断键时成对电子分属两个碎片。

异裂: 断键时一对电子转移。

② 离子结构式



以上各种分别为离子电荷位置不确定的奇电子离子和电荷位置确定的偶电子离子。

(2) 离子碎裂的一般规律

① 分子中电离电位最低的电子最易丢失 ($n > \pi > \sigma$), 正电荷、游离基未成对电子定域于丢失电子的位置;

② 离子碎裂因素: 体系有过剩能量、离子中有正电荷或未成对电子;

③ 一级碎裂离子 (由分子离子直接碎裂形成) 最具价值;

④ 离子相对丰度取决于其稳定性;

⑤ 影响碎裂的因素

a. 从化学键相对丰度看有机物化学键断裂的顺序, 优先断裂 $\text{C}-\text{Cl}$, 其次断裂 $\text{C}-$ C 等。

例如：

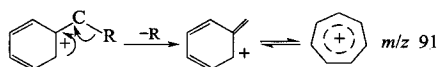
化学键	C—C	C—H	C—Cl	C—F
单键键能/(kJ/mol)	345	409	338	485

b. 碎裂产物稳定性

① 伯、仲、叔、季正碳离子稳定性依次增强；

② 与 π 电子系统相邻的正碳离子稳定（离域 π 电子分散作用）。

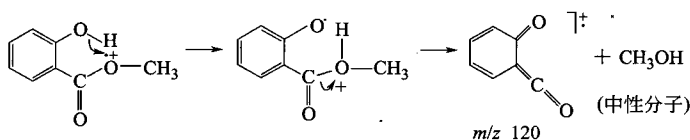
例如：苯的衍生物形成的苄基离子或苧离子 m/z 91 非常稳定。



③ 与杂原子相邻的正碳离子稳定，杂原子稳定 C 正电荷能力比较： $N > S > O > Cl$ 。

c. 立体效应

复杂分子，若有 γ -H 或与芳香烃邻位可构成六元环过渡，经麦氏 H 重排或邻位重排形成稳定的奇电子离子 OE^+ 非常稳定，例如水杨酸甲酯质谱中 m/z 120 是强峰。



1.1.2.2.2 正离子碎裂类型

(1) 简单碎裂

① σ 键断裂（均裂） 例如：C—C σ 键断裂；C—X σ 键断裂（正电荷在杂原子一方）。

② α 断裂 游离基引发 α 位化学键均裂。

③ i 断裂 正电荷引发的断裂过程（异裂：正电荷转移）。

有些离子碎裂过程 i 断裂和 α 断裂同时存在。

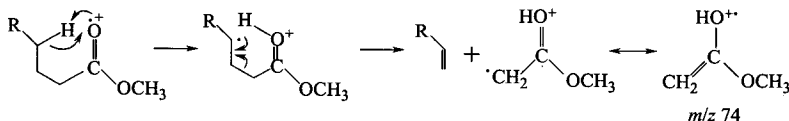
(2) 原子、基团重排碎裂

重排：指离子碎裂时，某位置的原子或基团与离子中另一部分反应，改变了位置，形成的离子未保持原离子中原子排序。重排离子的形成与在质谱中的识别很重要，但会增加解析难度。

① 氢重排 氢重排分为麦氏重排和邻位效应氢重排。

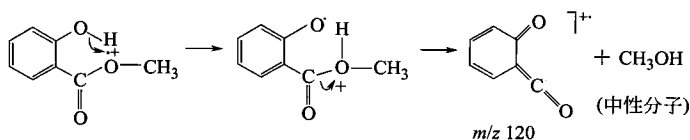
a. 麦氏重排 长链醛、酮、酸、酯、酰胺、碳酸酯、磷酸酯、烯、炔、烷基苯等，有 γ -H 均可以发生麦氏重排。

γ -H 借助六元环重排，断 α 、 β 位 C—C 键，丢失中性烯烃分子。过程如下：



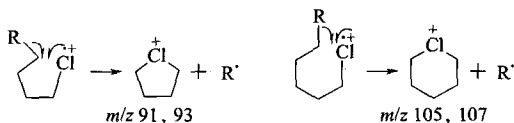
b. 邻位效应氢重排。

例如：

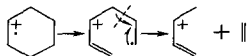


② 原子团重排 卤代烃类化合物的离子碎裂会发生原子团重排。

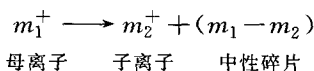
例如：



③ 复杂碎裂 例如：环己烷的复杂碎裂。



④ 对研究离子碎裂机理至关重要的亚稳离子 从离子源到检测器运动过程中碎裂形成的离子称为亚稳离子，亚稳离子寿命仅为 5×10^{-6} s。其中在离子源和质量分析器之间（即第一无场区）碎裂的离子对分析离子碎裂机理有以下作用：



$$m_1^+ \text{ 的能量 } zV = m_1 v_1^2 / 2$$

$$m_1^+ \text{ 的速度 } v_1 = \sqrt{2zV/m_1}$$

$$\text{到达质量分析器前 } m_1^+ \text{ 碎裂 } m_1^+ \longrightarrow m_2^+$$

m_2^+ 以速度 v_1 进入磁场偏转

$$Hzv_1 = \frac{m_2 v_1^2}{R} \quad (1-2)$$

$$\text{将式(1-1) 代入式(1-2) 整理, 得 } \frac{m_2^2}{m_1} = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

$$\text{设 } m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad \frac{m^*}{z} = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

亚稳离子有质量 m_2 、速度 v_1 。在谱图中不出现在 m_1 位置，也不出现在 m_2 位置，出现在 $m^* = (m_2^2/m_1)$ 的位置。

认识亚稳离子对分析质谱图中某些离子碎裂推测离子的元素组成有重要意义。

1.1.2.2.3 常见有机化合物质谱及化合物特征离子

在进行有机物质谱解析之前，除了要掌握相关概念和机理外，还要了解各种常见有机化合物质谱特征和特征离子。

(1) 碳氢化合物质谱特征

① 烷烃 离子碎裂主要断裂方式为 C—C σ 键断裂。

系列离子通式： m/z $15 + 14n$ ，即 $C_n H_{2n+1}^+$ 系列离子。

直链烃分子离子峰弱，但清晰，支链烃测不到分子离子峰。

环烷烃： $C_n H_{2n-1}^+$ 系列离子， m/z $27 + 14n$ 。

② 烯烃与炔烃 烯烃质谱特点：分子离子峰略强于烷烃，系列离子通式： $C_n H_{2n-1}^+$ ， m/z $27 + 14n$ 。烯烃分子易发生丙烯基 α 断裂，长链烯烃发生麦氏重排。

炔烃质谱特征与烯烃质谱特征相似，系列离子通式 $C_n H_{2n-3}^+$ ， m/z $25 + 14n$ 。

③ 环烯烃 分子离子丰度较大，低质量端出现系列离子 $C_n H_{2n-3}^+$ ，特殊碎裂机理：逆狄尔斯-阿尔德反应 (RDA)。

④ 芳烃 分子离子峰强度大（无取代苯、稠环基峰）、碎片离子少（低质量端弱），烷