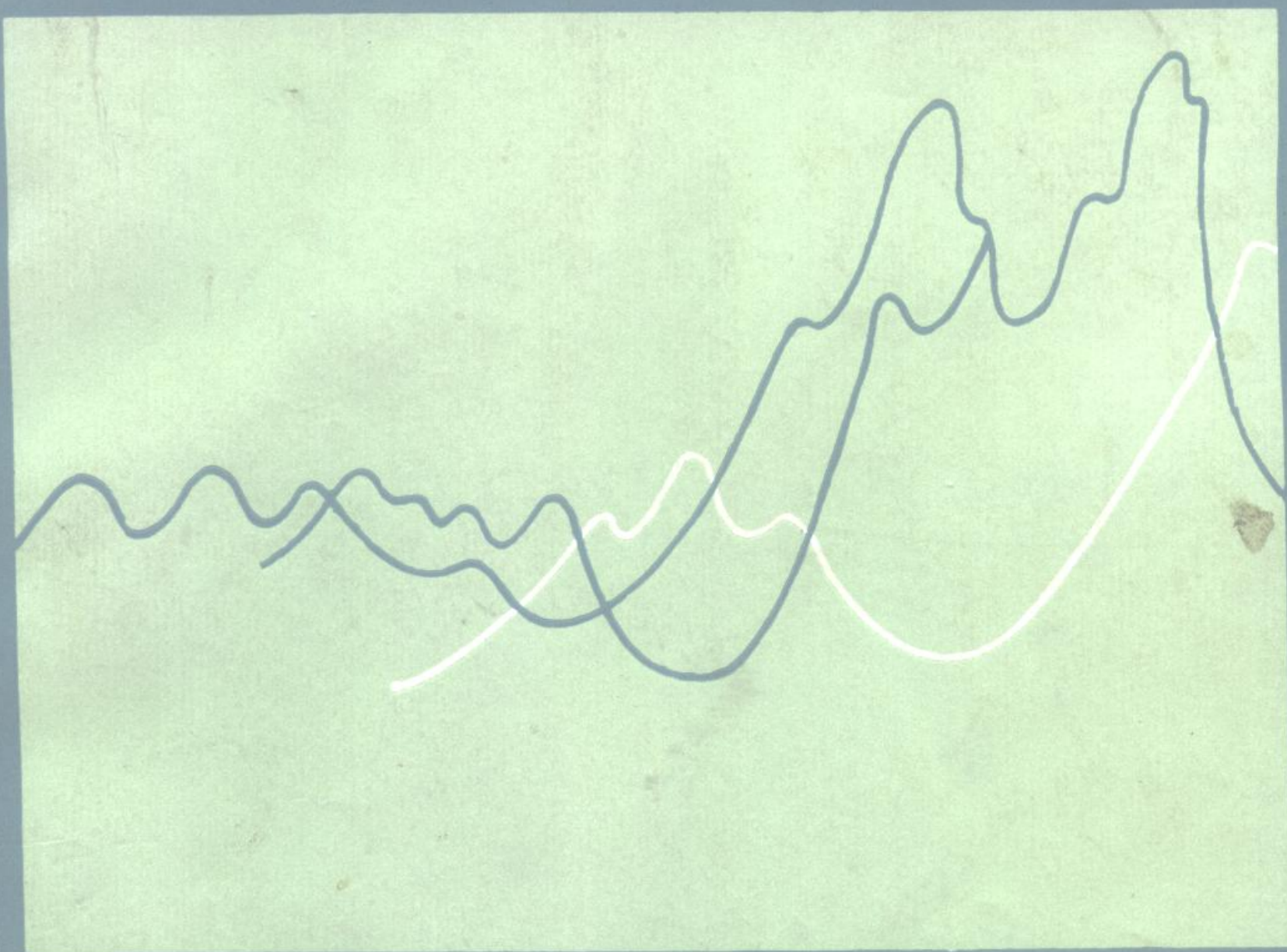


R. M. 西尔弗斯坦
〔美〕 G. C. 巴斯勒 著
T. C. 莫里尔



有机化合物 光谱鉴定

(第二版)

科学出版社



有机化合物光谱鉴定

(第二版)

R. M. 西尔弗斯坦
[美] G. C. 巴斯勒 著
T. C. 莫里尔

姚海文 译

周同惠 校

科学出版社

1988

04 6907
内 容 简 介

本书以有机化合物的结构鉴定为目的,简要地叙述了质谱法、红外光谱法、 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振波谱法和紫外光谱法等的基本原理,详细介绍了它们在有机化合物结构鉴定上的应用,并通过实例讲解了利用上述各种光谱方法鉴定有机化合物的结构。书末并附有摘译自日本荒木峻等编的本书习题的解答。本书叙述简明扼要,实用价值较大,是从事有机化学、石油化工、生物化学、药物化学、分析化学等方面工作的科技人员和高等院校有关专业的教师、研究生的一本很好的参考书。

R. M. Silverstein G. C. Bassler T. C. Morrill
**SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF
ORGANIC COMPOUNDS**

4th Ed.

John Wiley, 1981

有机化合物光谱鉴定

(第二版)

R. M. 西尔弗斯坦

G. C. 巴斯勒 著

T. C. 莫里尔

姚海文 译

周同惠 校

责任编辑 刘培文 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1982年11月第一版

1988年4月第二版 开本: 850×1168 1/16

1988年4月第二次印刷 印张: 27 1/2

印数: 7601—10,800 字数: 815,000

ISBN 7-03-000389-6/O·106

定价: 8.40 元

译者前言

近二十年来,人们在有机化合物的结构测定上广泛使用了质谱、红外光谱、核磁共振波谱和紫外光谱等方法,并从这些光谱得到了各种相互补充的数据,对大量未知结构的有机化合物成功地进行了鉴定,从而使有机化合物的结构鉴定工作达到了新水平。这些光谱方法与经典的分析方法相比较,不仅具有快速、灵敏、准确和重复性好等优点,而且样品的需用量不多,因而被广泛地应用于各个部门中。目前,几乎所有的科学研究机构或高等院校和一些工厂试验室都已拥有上述几种仪器,这些近代分析仪器的性能也早已被广大科技人员所熟悉。因此,可以相信,今后随着这些仪器的发展和研究方法的改进,我们一定能获得更多有关有机化合物结构的知识。

从1963年原书第一版问世以来,光谱学已经取得了很大的发展,特别是质谱法和核磁共振波谱法的进展更加显著,为此作者已对原书内容作了较大的修改,并且补充了不少新内容,对一些重大的进展,如 ^{13}C 核磁共振波谱法,已另列一章。

本书是作者从实用有机化学家的角度出发撰写的,他们对于上述的每一种光谱方法都作了比较清楚的介绍,内容简明扼要,叙述深入浅出,没有烦琐的数学推导或复杂的理论探讨,完全着重于对四种不同图谱的解析,并结合实例应用上述的光谱数据来阐明如何解释和确定一个未知有机化合物的结构问题。本书对于在有机合成、药物化学、生物化学、石油化工以及分析化学等方面从事科研、生产的广大科技人员是一本很好的参考书,可以帮助他们了解和熟练地掌握并运用这些光谱方法。

本书第一版(《有机化合物光谱鉴定》,姚海文、马金石、黄骏雄等译)是根据原书第三版于1982年翻译出版的,出版以来,深受广大读者欢迎。原书第四版1981年问世。作者之一R. M. 西尔弗斯坦教授特地从美国邮赠译者新版。新版中将核磁共振波谱法分成两章,即 ^1H 核磁共振波谱法和 ^{13}C 核磁共振波谱法。其他各章也都作了一些修改,并增加了不少新内容。为了节省篇幅,新版中的第七章从谱图组求出化合物,已由原有的21个化合物减为8个。第八章是未加说明的图谱组,读者可通过已熟练掌握的这些光谱方法的知识,从图谱组确定有机化合物的结构。

为了供广大读者解答本书各章习题时参考之用,译者摘译了日本荒木峻、益子洋一郎、山本修编的“有机化合物光谱鉴定(第四版)——习题部分”,放在本书末的附录中。这本书是日文译者继将英文原版书译成日文后,又将原书中的各章习题、补充题和附表及其解答合编成另册,并已于1984年5月由东京化学同人株式会社出版发行。为节省篇幅,中译本只列出习题解答,有关习题和图表可参见正文相应处。

本书是从原书第四版翻译而成的。参加本书第一版翻译的有姚海文、马金石、黄骏雄、朱丽兰、宋恩兰、金顺子等。翻译过程中曾得到梁晓天、李芥春、朱善农等教授的帮助与指导;任淑媛高级工程师也给予大力支持与协助;航天工业部北京材料工艺研究所各级领导热情支持和关心本书的翻译出版;中国医学科学院药物研究所周同惠教授认真审阅了全部译稿,并提出许多宝贵意见,译者在此表示衷心感谢。

限于译者水平,书中定有错误与不足之处,望读者批评指正。

序

主要由于 ^{13}C 核磁共振波谱法的迅速发展,促使我们着手准备出版第四版,在第三版中, ^{13}C 核磁共振波谱法仅占少数几段篇幅,而在第四版中,已单独辟为一章。“问题组”中许多题现已包括五种图谱,除了前几版中的质谱、红外光谱、质子核磁共振波谱和紫外光谱之外,增加了 ^{13}C 核磁共振波谱。

其它各章也有修改,使篇幅略有增加,我们希望在某些方面阐述得更清楚些。本书的修订也促使我们将参考材料重新加以整理。

我们从第三版序言中摘录下面一段:

“在第一版中(1963),我们提到:“目前在研究工作中广泛使用的各种方法,在大学中并没有系统讲授……。”写第一版时,我们的看法是有机结构可以从质谱、红外、核磁共振和紫外光谱等光谱法所取得的相互补充的有用信息来阐明。从那时起,已经出版了一些与本书内容相似的很好的书籍。在每一本基本有机化学教科书中,几乎都把对这四种光谱方法的简要论述作为其中的一部分内容。在第一版和第二版中,我们提到:“不管用什么形式,这些材料(即光谱解释)不久将成为培养一个有机化学家的教材的一部分。”现在我们将不得不把“不久将”一词改为“已经”。作者之一(T. C. 莫里尔)具有一种切身的体会,他回顾到十多年前第一次接触到光谱方法,是1962年在圣何塞州立学院的研究生课程中,当时 R. M. 西尔弗斯坦和 G. C. 巴斯勒是教师,他们的讲稿是本书第一版的基础”。

有些修改是由于我们的同事,Robert R. Lalonde, Conrad Schuerch 和 Alan Harley 等博士(纽约州立大学环境科学和林学系)以及 Craig Van Antwerp 博士(Rochester 理工学院)的启发和有益的讨论的结果。几位书评作者的意见也给了我们极大的帮助。

R. M. 西尔弗斯坦

T. C. 莫里尔

第 一 版 序

(摘 译)

在过去几年中,我们曾着手从复杂的混合物中分离出少量的有机化合物,并且用光谱方法鉴定了这些化合物。

由于圣何塞州立学院的 A. J. Castro 博士的建议,我们于 1962 年春季学期中,为研究生和工业化学家开设了一门名为“有机化合物光谱鉴定”的课程。本书的大部分内容取材于这一课程,并且采用了与课程名称相同的书名。

R. M. 西尔弗斯坦

G. C. 巴斯勒

1963 年 4 月于加利福尼亚

目 录

第一章 导论	1	3.6.1 正烷烃(烷)	98
第二章 质谱法	3	3.6.2 支链烷烃	99
2.1 引言	3	3.6.3 环烃(环烷烃)	100
2.2 仪器	3	3.6.4 烯烃(烯)	100
2.3 质谱图	7	3.6.5 炔烃(炔)	102
2.4 分子式的测定	8	3.6.6 单核芳香烃	103
2.5 分子离子峰的判别	10	3.6.7 多核芳香族化合物	104
2.6 分子式的应用	12	3.6.8 醇和酚	104
2.7 碎裂	13	3.6.9 醚、环氧化物和过氧化物	107
2.8 重排	14	3.6.10 酮	108
2.9 衍生物	14	3.6.11 醛	111
2.10 一些化学类型的质谱图	15	3.6.12 羧酸	111
2.10.1 烃类	15	3.6.13 羧酸根阴离子	113
2.10.2 羟基化合物	17	3.6.14 酯和内酯	113
2.10.3 醚	20	3.6.15 酰基卤化物	115
2.10.4 酮	21	3.6.16 羧酸酐	115
2.10.5 醛	23	3.6.17 酰胺	116
2.10.6 羧酸	24	3.6.18 内酰胺	118
2.10.7 羧酸酯	24	3.6.19 胺	119
2.10.8 内酯	26	3.6.20 胺盐	119
2.10.9 胺	27	3.6.21 氨基酸和氨基酸盐	120
2.10.10 脂肪族酰胺	28	3.6.22 腈	121
2.10.11 脂肪族腈	28	3.6.23 含有 $C \equiv N$, $C=N$, $-N=C=O$ 和 $-N=C=S$ 基团的化合物	121
2.10.12 硝基化合物	29	3.6.24 含 $-N=N-$ 基团的化合物	121
2.10.13 脂肪族亚硝酸酯	29	3.6.25 含氮—氧键的共价化合物	121
2.10.14 脂肪族硝酸酯	29	3.6.26 有机硫化合物	122
2.10.15 含硫化合物	29	3.6.27 含硫—氧键的化合物	123
2.10.16 卤素化合物	31	3.6.28 有机卤化物	124
2.10.17 芳香族杂环化合物	33	3.6.29 硅化合物	125
2.10.18 天然产物	33	3.6.30 磷化合物	125
2.10.19 其他类型	36	3.6.31 芳香族杂环化合物	125
参考文献	37	参考文献	126
习题	38	习题	127
附录 IIA	40	附录 IIIA	136
附录 IIB	84	附录 IIIB	136
附录 IIC	87	附录 IIIC	147
第三章 红外光谱法	88	附录 IIID	152
3.1 引言	88	附录 IIIE	154
3.2 理论	88	附录 IIIF	156
3.3 仪器	93	第四章 质子核磁共振波谱法	159
3.4 样品处理	94	4.1 引言和理论	159
3.5 谱图解释	96	4.2 仪器和样品处理	161
3.6 有机分子的特征基团频率	97	4.3 化学位移	162

4.4 简单的自旋-自旋偶合	167	5.3.7 杂环芳香族化合物	230
4.5 杂原子上的质子	171	5.3.8 醇	232
4.5.1 氧原子上的质子	171	5.3.9 醚	233
4.5.2 氮原子上的质子	174	5.3.10 卤化物	233
4.5.3 硫原子上的质子	175	5.3.11 胺	234
4.5.4 卤原子上的质子	175	5.3.12 含碳的官能团	234
4.6 质子和其它核的偶合	175	5.4 自旋-自旋偶合	236
4.7 化学位移等价和磁性上等价	177	5.5 峰归属问题	237
4.7.1 化学位移等价	177	5.6 “交叉”实验	239
4.7.2 磁性上等价	178	5.7 二级效应	241
4.8 具有三个偶合常数的 AMX, ABX 和 ABC 系统	181	5.8 定量分析	243
4.9 强偶合和弱偶合的自旋系统	182	参考文献	244
4.10 手性中心的影响	183	习题	244
4.11 刚性构象体系中的邻位偶合和偕位 偶合	185	附录 VA	250
4.12 远程偶合	186	附录 VB	251
4.13 自旋-自旋去偶	186	附录 VC	251
4.14 位移试剂	186	附录 VD	252
参考文献	189	第六章 紫外光谱法	266
习题	190	6.1 引言	266
附录 IVA	194	6.2 理论	266
附录 IVB	196	6.3 样品处理	269
附录 IVC	198	6.4 有机化合物的特征吸收	270
附录 IVD	199	6.4.1 仅含 σ -电子的化合物	270
附录 IVE	203	6.4.2 含有 n -电子的饱和化合物	271
附录 IVF	204	6.4.3 含有 π -电子的化合物(生色团)	271
附录 IVG	206	参考文献	286
附录 IVH	206	习题	287
附录 IVI	215	第七章及第八章的引言	288
第五章 ^{13}C 核磁共振波谱法	216	第七章 从谱图组求出化合物	289
5.1 引言	216	化合物 7-1 乙酸苄酯	289
5.2 谱图的解释(吸收峰的归属)	221	化合物 7-2 2-糠酸甲酯	293
5.2.1 偏共振去偶	223	化合物 7-3 β, β' -二溴二乙基醚	294
5.2.2 选择性质子去偶	223	化合物 7-4 2-巯基乙醇	296
5.2.3 化学位移试剂	223	化合物 7-5 异丁子香酚	301
5.2.4 氘代	223	化合物 7-6 乙酰丙酸	302
5.2.5 化学位移等价	224	化合物 7-7 二丁基二氟甲基膦化氧	306
5.3 化学位移	224	化合物 7-8 山梨酸乙酯	307
5.3.1 烷烃	225	第八章 练习题	311
5.3.2 烷烃上的取代基效应	226	主题索引	371
5.3.3 环烷和饱和杂环	227	化合物索引	374
5.3.4 烯烃	227	附录	
5.3.5 炔烃	229	1. 第二一六章习题的解答	378
5.3.6 芳香族化合物	230	2. 第八章练习题的解答	391

第一章 导 论

我们写这本书的主要目的，就是教给有机化学工作者如何从四种光谱图：质谱、红外、核磁共振、紫外所提供的相互补充的资料来鉴定有机化合物，实质上，是使被测的分子受四种能量测试，将其响应记录成光谱图。

用色谱法从复杂混合物中所能分离出的少量纯化合物，对从事有机物鉴定和结构分析的化学工作者提出了一个难题。这些分离技术有两个特点：一是快速；二是用于处理毫克和微克量的样品最为有效。我们往往没有足够的时间，也没有足够的样品采用经典方法进行鉴定，包括钠熔、沸点、折射率、溶解度试验、官能团试验、衍生物制备、混合物熔点、燃烧分析、分子量以及降解产物经过类似操作再降解等等。

本书目的是使读者初步熟悉和掌握这四种光谱，从而可以解决许多**不知其历史情况和其他化学或物理数据**的鉴定问题。当然，在实际工作中，通常还可以得到其他的资料，例如样品的来源、有关分离的细节、合成步骤或其相似物质的资料等等。复杂的分子往往可由已了解其部分结构以及阐明种种特定问题而得到鉴定；这种过程与其说是鉴定，不如说是确证。在实际工作中，作少量化合物的物理处理时，如冷阱收集、从吸附剂上洗脱，除去溶剂、防止沾污、不稳定化合物的分解等等，往往会产生许多困难。水、空气、活塞上的油脂、溶剂杂质、增塑剂曾使许多研究遭到挫折。实际工作中得到的光谱图质量通常要比本书中给出的差些。

出于教学上的原因，我们只讨论纯有机化合物。此处的“纯”是相对的，我们只能说：越纯越好。纯度的最终判断标准（对有足够挥发性的化合物）是在两根毛细管气相色谱柱上均显示出均一性，其中一根是极性固定相，另一根是非极性固定相。各种类型的液相色谱（吸附柱和液-液柱、纸层、薄层）可用于许多化合物。本书给出的图谱是从纯化后的样品得到的。

许多情况下，可用几分之一毫克或甚至几微克的样品进行鉴定。毫克级鉴定是常规鉴定。当然，不是所有的分子都这样容易鉴定，有时要辅以必要

的化学操作。但是，根据四种光谱图中得到的资料，可以更合理地选择化学处理方法，从而可以再用这些能量法测试生成的产物。

这些光谱法也有其局限性。质谱法受挥发度和热稳定性的限制。然而，也可以得到许多大分子量化合物——甾类、萜类、肽类、多糖类和生物碱类——的质谱，这是利用特殊技术获得其正离子的。对于核磁共振波谱法，溶解度是一个限制因素。不过，由于有了种种氘代溶剂，和发展了微量样品管和傅里叶变换核磁共振，因而也可从许多类型的化合物中得到较好的图谱。

必需的仪器价格昂贵是个问题，这个问题由仪器制造业的迅速发展来解决。不过，由于节省时间，样品用量少，有资料可以利用等优点，远远抵偿了它的价格。通常做这些鉴定，学生、技术人员或分析人员只要几小时就可以；而在经典方法中需要大量的样品，就是熟练的分析人员也要几天甚至几周的时间。红外和紫外光谱仪的发展，已超出了必须由熟练技术人员使用可靠仪器的阶段。因为这些仪器便宜、耐用而简单，所以已成为有机化学家的基本工具。某些简易的核磁共振波谱仪，现在甚至对较中级的研究机构来说也可以装备得起，这类仪器实际上像红外光谱仪一样容易操作。更高级的核磁共振波谱仪，尤其是那些带计算机部分的波谱仪，需要更熟练的技术人员操作。

核磁共振波谱法对有机化学家的用途几乎从一开始就很明显，而质谱法的历史则稍有不同。质谱法由物理学家研制出来，为石油化学家广泛使用，而从事鉴定和结构测定的有机化学家前不久却把它忽视了。质谱仪现已为许多研究机构所采用。

对仪器本身的论述，我们只用了很少时间，这有三个原因：1 这不是我们的目的；2 我们没有这方面的素养；3 已经有了许多优秀的著作。本书前五章有关光谱法的材料，是使分析工作者对每一种技术用于鉴定有机化合物时的作用有所了解。其余部分是经过挑选的图谱。我们把质谱、红外、核磁共振（ ^1H 和 ^{13}C ）、紫外谱图一一编组，每组图谱表示一种化合物，由这些图谱求出化学结构（第七章）可供练

习之用,并能用 Beilstein 参考书作鉴定,或者只提供图谱而不经鉴定(第八章)。除实际应用外,通过图谱求出有机化合物的结构,可以加深对结构有机化学现代概念的理解。

如果我们的图谱选择得当,应对教师和工业化学家有参考价值,这些材料已以各种形式成为培养有机化学家的教材。

第二章 质 谱 法

2.1 引 言

质谱仪是用一束电子流轰击被研究的物质,把形成的正离子碎片的图谱定量地记录下来。这种记录就是质谱图。正离子碎片是按照质量来分离的(严格说是按质荷比,但大部分离子为单电荷)。对于如何做到这一点,我们将以恰当的深度概述一下,以使有机化学家对质谱法用于化合物鉴定的能力有某些了解。

对质谱法的广阔领域,已有许多很好的教科书^[1-36];其中包括一般的^[1-15,34-36]和专门的专题著作^[30-33]。有关的杂志有“有机质谱学”(Organic Mass Spectrometry),“质谱学和离子物理学杂志”(Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics)和“生物医学质谱学”(Biomedical Mass Spectrometry)。质谱数据和质谱汇编也已出版^[16-29];参考资料包括 Hamming 和 Foster^[7]附录 I (以化合物类别编排),质谱数据汇集^[28],CRC^[22]和 NIH-CIS^[27]收集的质谱数据集。Middleditch^[11]一书的第七章包括了其它汇集的广泛详尽的列表。质谱资料索引有 ASTM 索引^[16,17]和“有机质谱学”杂志的化合物索引。

质谱仪的特点仍是价格昂贵,操作和维修都需要高度熟练的技术人员。尽管如此,质谱资料在专业杂志中已被经常报道。此外,在有机化学教科书和用于结构测定的问题指南中,质谱的讨论已很普遍。

2.2 仪 器

本节我们将阐述利用电子轰击方法得到的质谱。

作结构推断的质谱仪按分离带电粒子的方法可以分为:

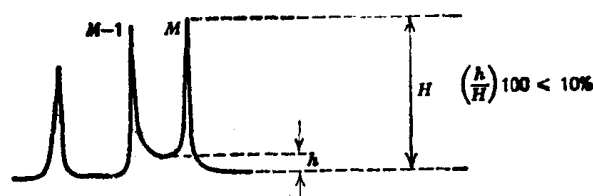
- A. 磁场偏转(方向聚焦)
 - (1) 只有磁场(单位分辨)
 - (2) 双聚焦(磁场前有静电场,高分辨)
- B. 飞行时间
- C. 四极

有机化学家对仪器的起码要求是能以最接近的整数将被测化合物的分子量记录下来,因而这种记录应显示出,例如,质量 400 的峰,并可与质量 399 和 401 的峰区分开来。为了从测定同位素峰的强度(见 2.4 节)来选择可能的分子式,相邻的峰必须分离十分清楚。二个相邻峰之间的波谷人为地规定不应该超过较大峰高度的 10%,这种分辨程度称为“单位”分辨率。在几种单聚焦(磁聚焦)的仪器上,质量直到约 500 时都能达到这种分辨率。

为了测定仪器的分辨率,考虑强度近似相等的两个相邻峰。被选择的这两个峰应是在它们之间的峰谷高度为峰强度的 10% 左右。分辨率(R)为:

$$R = M/\Delta M$$

此处 M 是两峰中较高的质量数, ΔM 是两个质量数的差。



磁偏转质谱计有两种主要类型:低分辨和高分辨。低分辨仪器可以人为地规定是那些可以分离单位质量高达

$m/e 2000$ [$R = 2000/(2000 - 1999) = 2000$] 的仪器。单位质量(或低分辨)的图谱可用这类仪器得到。如果一种仪器能把质量相差至少为一万分之一到一万五千分之一的两个离子分离

$$(R = 10,000 - 15,000)$$

那么一般可认为它是高分辨仪器。分辨率为 10,000 的仪器能分离质量为 500.00 和质量为

$$499.95 (R = 500/0.05 = 10,000)$$

的离子。这类重要的质谱仪测定一个离子的质量足以精确到能测定它的原子组成。对高分辨质谱仪仅作简单论述,因为大多数实验室没有这种仪器。

典型的 180 度单聚焦质谱仪的示意图如图 2.1 所示。这种低分辨仪器有五个组成部分:

(1) 样品操作系统。它由进样装置、测量进样量的微量压力计、进入电离室样品的计量装置(分子

泄漏器)和抽真空系统组成。气体进样通常只是简单地将气体从球管转移至体积计,然后进入电离室。液体采用微滴管触到砂芯玻璃圆片或者汞或镓覆盖下的小孔上,也可简单地用注射器针通过血清瓶盖注入。装有样品的球可在干冰下抽成真空,然后加热气化样品至进样系统。难挥发的液体和固体可用加热的进样系统。将样品直接插入电离室可进一步减少难挥发和热不稳定性所引起的限制。

直接进样技术减低了分析上必需的挥发度。由于电离要在气态下发生,因此,仍旧需要有一定的挥发度和热稳定性。对分子量大的萜类、甾类、多糖类、肽类和生物碱类能得到可重复的裂解图谱。但即使运用这些特殊技术,化合物也必须在其蒸气压为 10^{-7} 到 10^{-6} 毫米汞柱的温度下保持稳定。运用分子泄漏器的常规工作最好有 10^{-1} 到 10^{-3} 毫米汞柱蒸气压。液体和固体样品的用量从几毫克到少于1微克,视进样方法和鉴定器而定。

(2) 电离和加速室。从分子泄漏器出来的气流进入离子室(在压力约为 10^{-6} 到 10^{-5} 毫米汞柱下操作),在此遭到从热丝上发射出与其成直角的电子流的轰击。与电子流相互作用而产生的正离子受排斥

极和第一加速狭缝之间一个小静电场的作用,穿过第一加速狭缝。第一和第二加速狭缝之间的强静电场把离子加速到它的最终速度。离子流的附加聚焦狭缝装在二个加速狭缝之间。为了得到图谱,可改变加在分析管(图 2.1)上的磁场,也可改变第一和第二离子狭缝之间的加速电压。因此,随质量(严格说按质荷比)而变化的离子连续地聚焦在收集器狭缝上。在大多数仪器中,一次质量从 12 到 500 的扫描可以在 1 到 4 分钟内完成。然而几秒钟的扫描速度已用于获得气相色谱馏分的质谱图(见下面)。

(3) 分析管和磁铁。分析管是一根抽真空(10^{-7} 到 10^{-8} 毫米汞柱)的弯曲(图 2.1 弯曲 180°)的金属管,离子流从离子源经过它到达收集器。磁极块(大型仪器常用电磁铁)安装在与示意图(图 2.1)平面成垂直的位置,主要的要求是有一均匀稳定的磁场。

(4) 离子收集器和放大器。典型的离子收集器由一个或多个平行狭缝和一个 Faraday 圆筒组成;离子流由轴向冲入收集器,讯号用电子倍增器放大。

(5) 记录器。一种广为采用的记录器应用五个分开的检流计,同时记录下来。图 2 2a 表示五线检流

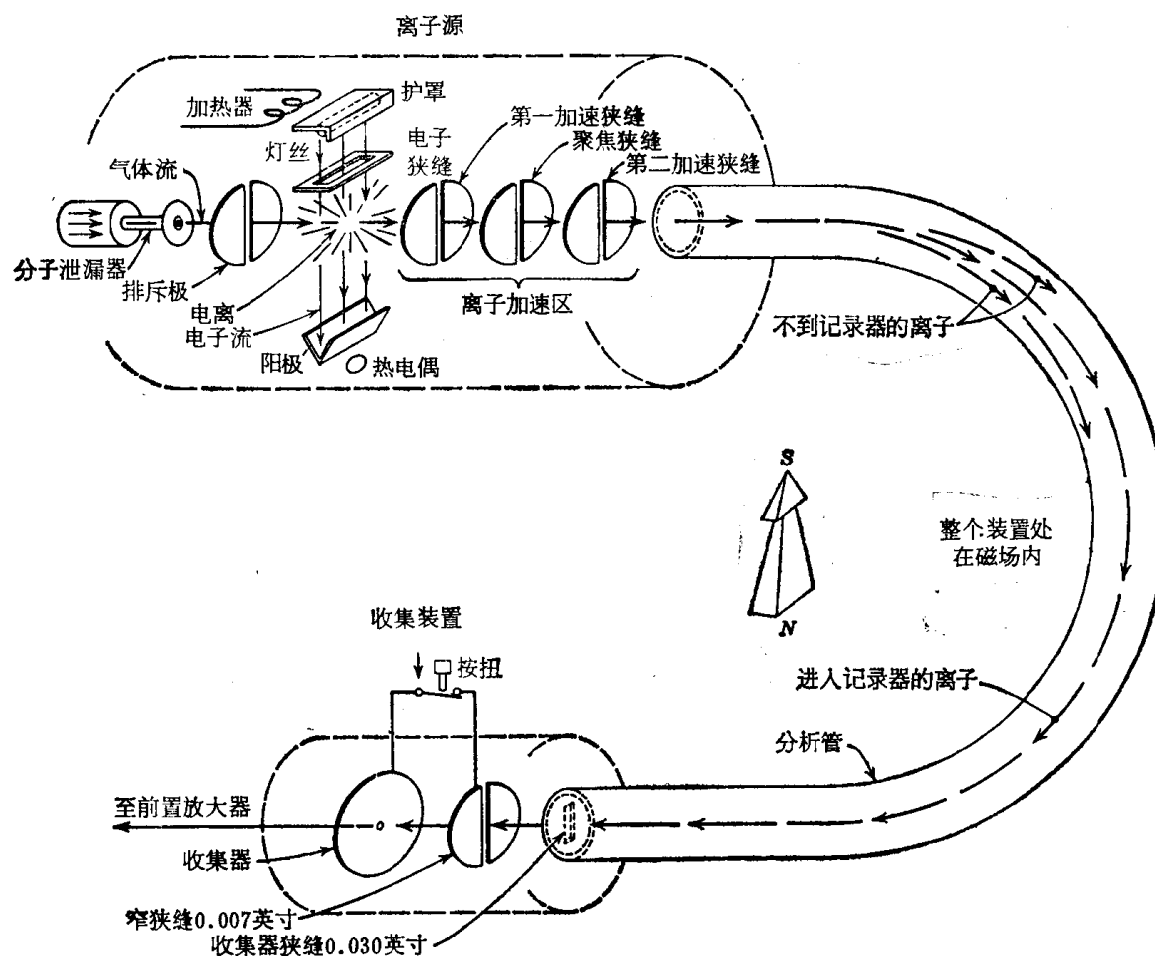


图 2.1 CEC 21-103 型质谱仪示意图。单聚焦, 180° 扇形质量分析器。磁场与页面垂直。

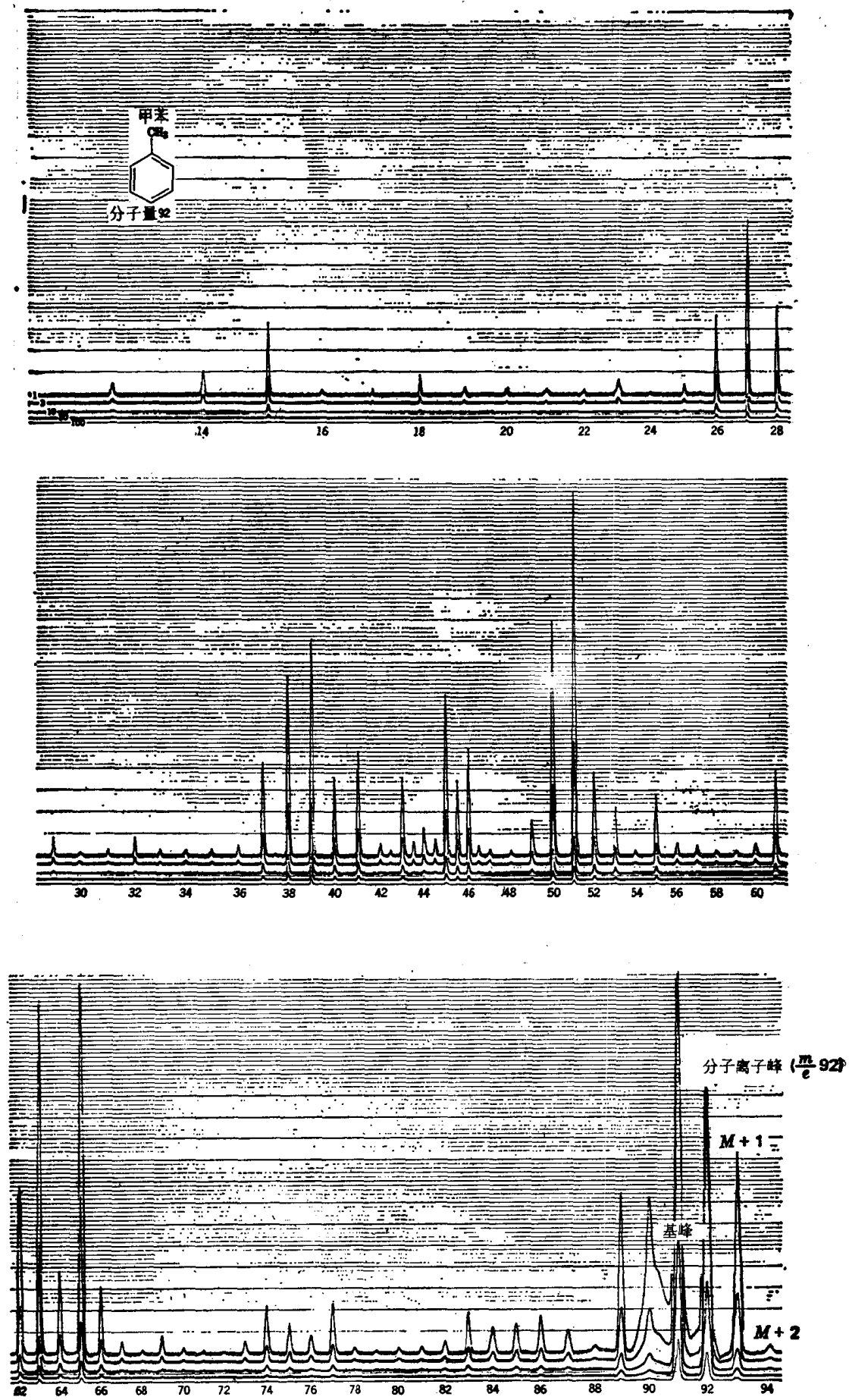
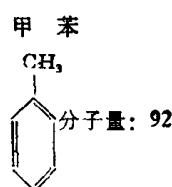


图 2.2a 五线检流计记录的质谱图。注意在 $m^* = (91)^2/(92) \approx 90$ 处的亚稳峰。

计系统在灵敏度从上到下以 1:3:10:30:100 比例下降时记录的图谱。从留在坐标图范围内的最灵敏档记录的谱线读出由基线算起的峰高，然后再乘以相应的灵敏度指数。峰高与每种质量的离子数目成正比。记录图形可以用表或图(图 2.2b 和 2.2c)表示。

在本书及大多数发表的工作中，峰用质量除以电荷表示 (m/e)，因为一般讨论的是单电荷离子 (即 $e = 1$)，这个值也就是与该峰相应的离子质量 (m)。图谱中带半数质量单位的峰 (例如， $m/e 43.5$) 表明发生了多次电离。这些峰代表带有双电荷的奇数质量。在 $m/e 90$ 和 91 (图 2.2a) 之间还能看到一个宽而弱的“亚稳态”峰 (见下面)¹⁾。



m/e	基峰的%	同位素丰度	
		m/e	M 的%
38	4.4	92(M)	100
39	16	93($M + 1$)	7.37
45	3.9	94($M + 2$)	0.29
50	6.3		
51	9.1		
62	4.1		
63	8.6		
65	11		
91	100 (基峰)		
92	68 (分子离子峰)		
93	4.9($M + 1$)		
94	0.21($M + 2$)		

图 2.2b 列表表示图 2.2a.

标定记录器画出的峰的质量，在扫描质量数大的一端可能会有问题。一般操作是从精确调好的质量数小的扫描端开始，一直计算到最后记录的峰。这样做通常是可行的，因为最灵敏的检流计可在每一质量单位记录出很小的离子流。有时图谱质量数高端的一些峰可能分布很宽，而本底图又不明显；这时可在样品中加入校正物。有些仪器装有自动质量标记器，但是在特别需要它们的地方——图谱上质量高的一端——它们常常是不可靠的。一种能印出质量数和相对强度的质量数字转换器是有用的辅助装置。然而只要稍微调节不善就会引起扫描过程中整个质量单位的减少或增加，造成危害。最好将数字转换器打印值与检流计的记录加以核对。

一种采用四个电极(“四极”)而没有磁场的质谱分析器已经出现(图 2.3)。离子从顶端进入，以恒定的速度沿平行于电极的方向(z 方向)前进，而在 x 和 y 方向上发生振动。为此可以在电极上加一个直流电压和一个射频电压。其中有一个“稳定振动”，可以使一个离子从四极一端到达另一端而不碰到电极上。这种振动与此离子的质荷比有关。因此，只有一种单一 m/e 值的离子将经过分析器的全程，所有其他离子都作不稳定振动并撞在电极上。改变直流和射频而保持其比率不变，就可作质量扫描。用这类分析器可以得到高达 $R = 10,000$ 的分辨率。

在磁场前面引入静电场(双聚焦)可使一个粒子的质量得到小数点后三位或四位那样的高分辨率。图 2.4 表示这样的双聚焦仪器的图例。电场中的正离子受到一个电场方向的力，因而离子经过电场的运动途径发生弯曲。在径向电场(与离子的飞行方向始终垂直)中，离子路径的曲率半径 r_c 与离子的能

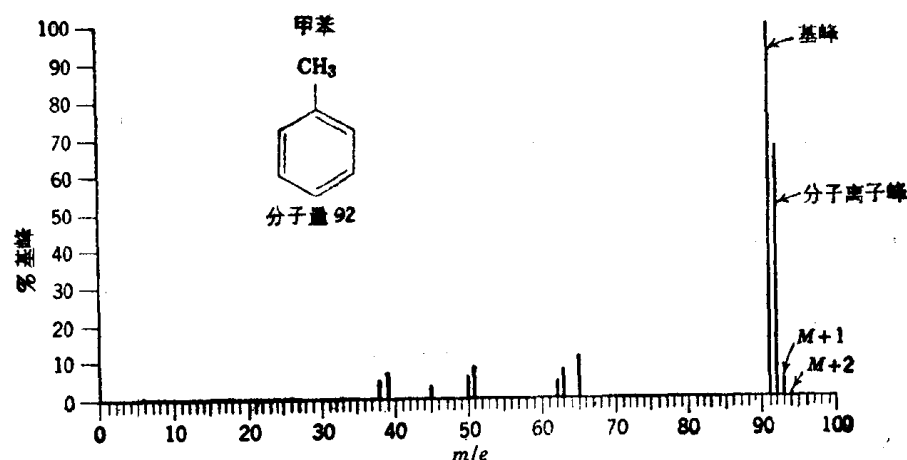


图 2.2c 图 2.2a 的图解表示。

1) 已建议用符号 Z 代替 e 。

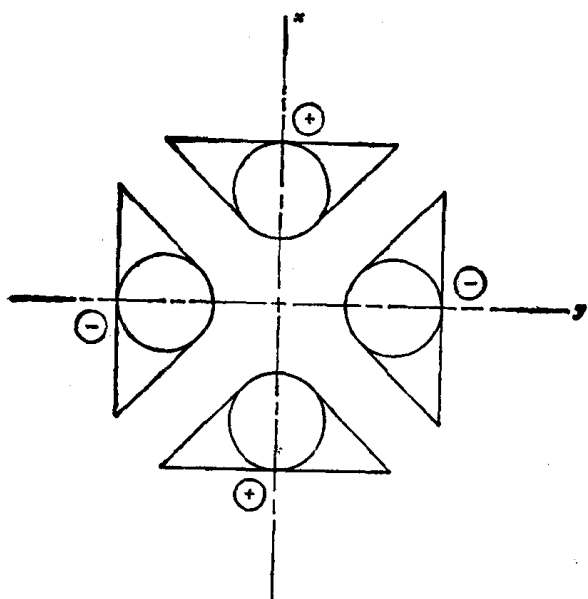


图 2.3 四极的排列。

量和电场强度有关。电场是一种能量分析器，而不是质量分析器，在离子流进入磁场前用它来限制其能量分散。能量分散是简单的磁偏转分析器分辨率降低的主要因素之一。正确选择电场中的偏转角也可使离子流产生方向聚焦。Nier-Johnson 双聚焦质量分析器是由 90° 电场和 90° 磁场组成的分析器(图 2.4)。多重质量离子流在离开电场分析器时在能量上是均一的，磁场产生所需要的质量分散，同时将每个单一质量的离子流聚焦在同一点。另一种常用的双聚焦装置是 Mattauch-Herzog 质量分析器，它具有 90° 的电场和 $31^\circ 50'$ 扇形磁场，将各种离子聚焦在检测器的不同点上。

当产生相对单一能量的离子时，用现有的高分辨商品仪器（不论几何形状）一般都能达到 40,000 量级的分辨率；在有机结构测定中，上述两种几何形状都被广泛地用于精确测定离子的质量。但是，由于价格昂贵和构造复杂，还只有少数实验室具备这类仪器。

有些厂商提供一种通过一个接口与质谱仪相连的气相色谱仪器。利用载气具有较高扩散能力的特点，接口对载气中样品的浓度起浓缩作用(图 2.5)。扫描时间很快，足以在一个峰从气相色谱单元流出期间，可以得到几张质谱图。浓缩装置降低了从气相色谱仪中逸出气体的压力，以使气体压力对质谱仪的检测器是适宜的。

2.3 质谱图

质谱图通常是在电子流能量等于 70 电子伏特

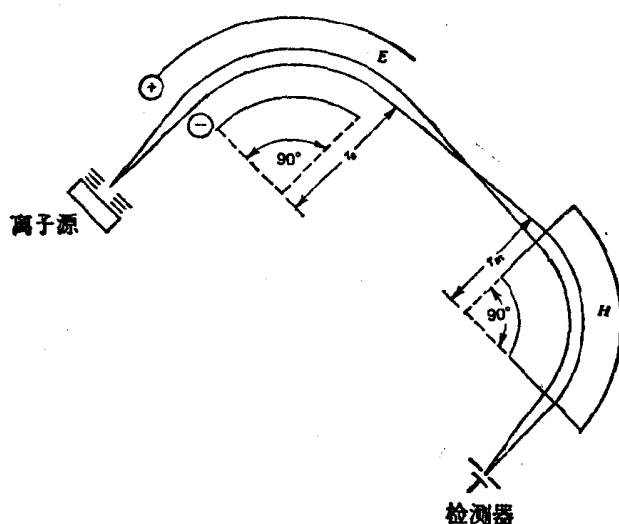
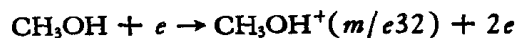


图 2.4 Nier-Johnson 双聚焦质量分析器。

E: 电场. H: 磁场。

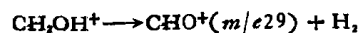
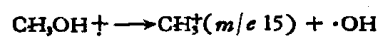
时得到的。最简单的情况是气态分子被电子流中某一电子撞击失去一个电子形成分子 (M^+) 离子，这是一种游离基正离子。例如对于甲醇就有



当能肯定电荷位于某一特定原子时，就把电荷表示在那个原子上：



点表示奇数电子。许多这样的分子离子在 10^{-10} 到 10^{-3} 秒内分裂，在最简单情况时给出一个带正电的碎片和一个游离基，因而形成了许多碎片离子，其中每一个都能再分裂而产生更小的碎片。再以甲醇为例说明：



如果某些分子（母体）离子在足够长的时间内（约 10^{-6} 秒）保持完整以到达检测器，我们就可以看到一个分子离子峰。重要的是判断分子离子峰，因为它能给出化合物的分子量。这个分子量是最接近

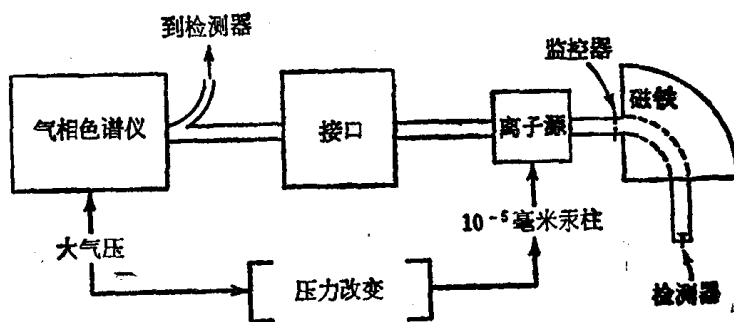


图 2.5 气相色谱仪-质谱仪的组合。

整数的分子量，而不只是有机化学家熟悉的用所有其他分子量测定法得到的近似值。

质谱图是带正电荷碎片(包括母体离子)的质量与它们相对浓度的一种表示。在图谱上最强的峰称为基峰，规定其强度为 100%，而其他峰的强度，包括分子离子峰的强度(峰高×灵敏度系数)用基峰的百分率来表示。当然，有时分子离子峰可以是基峰。在图 2.2a 中分子离子峰是 m/e 92，而基峰是 m/e 91。

图谱可以用表或图解表示，图解的优点是它表示的图形能凭经验很快地辨认出来。然而图必需画得很容易区别开质量单位，否则就会造成全部混乱。例如把 m/e 79 的峰错看成 m/e 80。遗憾的是印在杂志中的许多图都很难看清楚。用于印出这种线图的计算机程序已经有了。我们使用的印刷格子可以容易地辨别单个质量单位和图形。除同位素峰和分子离子峰外，强度小于 3% 的峰不表示出来，除非它有特殊的意义。

分子离子峰是除同位素峰外质量数最高的峰。这些同位素峰的存在是因为有些分子含有较普通同位素重的同位素。我们将要说明如何从同位素峰对分子离子峰的相对强度来测定分子式。在第七到第八章的一些例题中，附在质谱图旁有一个单独的表，此表中分子离子峰的强度作为 100%，同位素峰的强度以分子离子峰的相对强度表示(图 2.2b)。

如果一个离子(m_1)在加速后但在进入磁场前碎裂，那么它是以质量 m_1 被加速，但在磁场中则以 m_2 被散开，这样生成的离子流以一个低强度的宽峰在表观质量 m^* 处被记录下来。 m^* 的数值由下式给出：

$$m^* = (m_2)^2 / m_1$$

相应于质量 m^* 的离子流产生的峰称为亚稳态峰。从亚稳态峰质量的测定可以知道， m_2 是直接来自 m_1 失去一个中性碎片而得来的。例如图 2.2a 中 m/e 90 左右的宽峰就是亚稳态峰。 m_1 峰是分子离子(m/e 92)峰，而 m_2 峰在 m/e 91。虽然这种技术在解释图谱时有用，但本书中不采用。它的应用已在参考文献 [1, 4, 5,] 中讨论。

2.4 分子式的测定

一个确切的分子式(或碎片式)通常可从足够精确的质量测定(高分辨质谱计)中得出。之所以能做

到这一点是因为原子质量不是整数(见表 2.1)。例如我们可以把表观质量为 28 的 CO ， N_2 ， CH_2N 和 C_2H_4 区别开来。

^{12}C 12.0000	$^{14}\text{N}_2$ 28.0062	^{12}C 12.0000	$^{12}\text{C}_2$ 24.0000
^{16}O 15.9949		$^1\text{H}_2$ 2.0156	$^1\text{H}_4$ 4.0312
		^{14}N 14.0031	
27.9949	28.0062	28.0187	28.0312

因此，观察到的 CO 分子离子质量是碳和氧最丰富的同位素真实质量的总和，这与根据原子量得到的 CO 分子量不同，原子量是一种元素的所有天然同位素的平均重量(例如 $\text{C}=12.01$ ， $\text{O}=15.999$)。从高分辨率质谱仪的输出中用算术试错法来找分子式是相当费事的。为此配备了一些表(附表 IIA)、计算法和计算机程序^[13,18,21,23,24]。为简化起见，我们用单位质量分辨的结果和同位素峰的强度来得到可能的分子式，因为大多数实验室没有高分辨质谱仪。从同位素峰的强度来测定可能的分子式仅限于那些情况，即分子离子峰相当强，以至同位素峰大到能精确地测定。在高分辨质谱图中，甚至对一个很弱的分子离子峰的位置也能准确地测量。

表 2.1 同位素的确切质量

元素	原子量	核素	质 量
氢	1.00797	^1H	1.00783
		$\text{D}(^2\text{H})$	2.01410
碳	12.01115	^{12}C	12.00000 (标准)
		^{13}C	13.00336
氮	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
氧	15.9994	^{16}O	15.9949
		^{17}O	16.9991
		^{18}O	17.9992
氟	18.9984	^{19}F	18.9984
硅	28.086	^{28}Si	27.9769
		^{29}Si	28.9765
		^{30}Si	29.9738
磷	30.974	^{31}P	30.9738
硫	32.064	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
氯	35.453	^{35}Cl	34.9689
		^{37}Cl	36.9659
溴	79.909	^{79}Br	78.9183
		^{81}Br	80.9163
碘	126.904	^{127}I	126.9045

表 2.2 列出了常见元素的主要稳定同位素和它们的相对丰度，相对丰度是根据每 100 个含最常见

表 2.2 常见元素的相对同位素丰度

元素	丰 度		
碳	¹² C 100	¹³ C 1.08	
氢	¹ H 100	² H 0.016	
氮	¹⁴ N 100	¹⁵ N 0.38	
氧	¹⁶ O 100	¹⁷ O 0.04	¹⁸ O 0.20
氟	¹⁹ F 100		
硅	²⁸ Si 100	²⁹ Si 5.10	³⁰ Si 3.35
磷	³¹ P 100		
硫	³² S 100	³³ S 0.78	³⁴ S 4.40
氯	³⁵ Cl 100	³⁷ Cl 32.5	
溴	⁷⁹ Br 100	⁸¹ Br 98.0	
碘	¹²⁷ I 100		

的同位素的分子计算的。注意这种表示法与许多同位素丰度表不同,在这些同位素丰度表中,一种元素的所有同位素总和等于 100%。

假设一种化合物含有一个碳原子,那末对每 100 个含 ¹²C 原子的分子约有 1.08 个“分子”含有 ¹³C 原子,这些分子将产生一个强度约为分子离子峰 1.08% 的 $M+1$ 峰。其中含有的 ²H 原子也使 $M+1$ 峰增加一个很小的高度。如果化合物含有一个硫原子, $M+2$ 峰将约为分子离子峰的 4.4%。 $M+1$ 和 $M+2$ 峰已在图 2.2 中表示出。

运用 Beynon²⁾ 设计的表可大大有助于选择与一定质量和同位素丰度相适应的分子式。这个表目前已扩充到质量 500^[3],能用于高分辨率的质谱法。用同位素测定质量超过 250 的分子式已失效。在附录 IIA 中列出一种简化的 Beynon 表。在我们经过本书中图谱的练习后,它的用处将会更清楚。在实际工作中,由于分辨不完全、双分子碰撞(见下面)或杂质峰重叠的影响,使测得的同位素峰往往比计算结果稍高。这个表仅限于含 C、H、O、N 的化合物。因为 S、Cl 或 Br 对 $M+2$ 有较大的同位素贡献,所以它们的存在往往很容易看出。我们将看到还能测定氯和溴的原子数。碘、氟和磷只有一种同位素。它们的存在通常可以从对应于分子量 $M+1$ 的可疑小峰、从碎片图形、从与我们有关的其他谱图或从化合物的来历中推导出来。

如果只有 C、H、N、O、F、P、I, ($M+1$)% 和 ($M+2$)% 的近似估计值可以用下式计算:

$$(M+1)\% = 100 \left\{ \frac{[(M+1)]}{[M]} \right\}$$

$$\approx 1.1 \times \text{C 原子数} + 0.36 \times \text{N 原子数}^{2)}$$

$$(M+2)\% = 100 \left\{ \frac{[(M+2)]}{[M]} \right\}$$

$$\approx \frac{(1.1 \times \text{C 原子数})^2}{200} + 0.20 \times \text{O 原子数}^{2)}$$

这些方程式在对有关化合物的分子式有个初步设想的情况下是有用的。

很难过分强调寻找分子离子峰的重要性。将再次指出的是它给出一个确切数值的分子量。即使在分子离子峰很小的情况下(因而不能精确测定 $M+1$ 和 $M+2$),只要再有一些补充资料常常就可以进行鉴定。这些资料可以从样品的来源和历史、碎片图形和其他图谱中得到。让我们练习由一种有机化合物得到的同位素丰度数据来选择一个分子式。已知下列数据:

m/e	%
150(M)	100
151($M+1$)	10.2
152($M+2$)	0.88

分子离子峰质量为 150;因而我们知道了分子量。这种 $M+2$ 峰显然不可能有硫或卤素原子。查看附录 IIA 中质量 150 那项, $M+1$ 峰为分子离子峰的 10.2%,因而可列出一些经验式,它们对 $M+1$ 峰的由计算所得的同位素贡献——任意规定为——在 9.0 和 11.0 之间。同时还列出 $M+2$ 的计算值:

经验式	$M+1$	$M+2$
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4$	9.25	0.38
$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2$	9.23	0.78
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	9.61	0.61
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3$	9.98	0.45
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	9.96	0.84
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$	10.34	0.68
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$	10.71	0.52

根据“氮规则”(见第 2.5 节),我们立即可从这些经验式中删去三个,因为它们含有奇数氮原子。 $M+2$ 峰是分子离子峰的 0.88%,这与 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 最相符合。然而不能没有其他根据就排除 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ 。注意质量 150 是这些分子式中常见同位素的质量的总和,采用的同位素质量都是整数(碳 12、氮 14 等等)。

1) Beynon 的第一个表以 $\text{O} = 16.000000$ 为基准。它的扩充表是以目前采纳的标准 $\text{C} = 12.000000$ 为基准。

2) $[M+1]$ 是 $M+1$ 峰的强度, $[M]$ 是 M 峰的强度。