



面向 21 世纪 课 程 教 材



“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书


普通高等教育化学类专业规划教材

高等有机化学基础

(第三版)

荣国斌 © 编著

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

 化学工业出版社

高等有机化学基础

(第三版)

荣国斌 编著

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS
 化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学基础/荣国斌编著. —3版. —上海:华东理工大学出版社;北京:化学工业出版社,2009.5

(化学与应用化学丛书)

普通高等教育化学类专业规划教材

ISBN 978-7-5628-2483-1

I. 高... II. 荣... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 031889 号

面向 21 世纪课程教材

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

普通高等教育化学类专业规划教材

高等有机化学基础(第三版)

编 著 / 荣国斌

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏通州市印刷总厂有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 30

字 数 / 761 千字

版 次 / 1994 年 12 月第 1 版

2001 年 6 月第 2 版

2009 年 5 月第 3 版

印 次 / 2009 年 5 月第 1 次

印 数 / 12091—14090 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2483-1/O·202

定 价 / 58.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

编委会成员名单

总 顾 问

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

杨锦宗(中国科学院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

主任委员(以拼音为序)

陈光巨(北京师范大学)

陈六平(中山大学)

陈小明(中山大学)

杜一平(华东理工大学)

冯亚青(天津大学)

高士祥(南京大学)

龚跃法(华中科技大学)

何 仁(大连理工大学)

胡常伟(四川大学)

黄可龙(中南大学)

黄元河(北京师范大学)

蓝闽波(华东理工大学)

李浩然(浙江大学)

李祥高(天津大学)

林贤福(浙江大学)

穆 劲(华东理工大学)

聂 进(华中科技大学)

宁桂玲(大连理工大学)

荣国斌(华东理工大学)

童叶翔(中山大学)

王海水(华南理工大学)

王利民(华东理工大学)

谢如刚(四川大学)

杨光富(华中师范大学)

袁履冰(大连理工大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)

张文清(华东理工大学)

委 员(以拼音为序)

安永林(大连理工大学)

陈东红(华中科技大学)

陈国荣(华东理工大学)

陈立功(天津大学)

陈若愚(江苏工业学院)

方德彩(北京师范大学)

冯文芳(华中科技大学)

郭璇华(华南理工大学)

杭义萍(华南理工大学)

胡 坪(华东理工大学)

康诗钊(华东理工大学)

李方实(南京工业大学)

李桂玲(华中科技大学)

李明慧(大连工业大学)

李 奇(北京师范大学)

李硕凡(华南理工大学)	李向清(华东理工大学)	刘海燕(华东理工大学)
刘建宇(华南理工大学)	刘淑芹(大连理工大学)	卢 怡(华东理工大学)
鲁礼林(武汉科技大学)	罗 钊(华中科技大学)	罗曦芸(上海博物馆)
吕玄文(华南理工大学)	马思渝(北京师范大学)	潘铁英(华东理工大学)
钱 枫(华东理工大学)	秦 川(华东理工大学)	邵超英(东华大学)
舒谋海(上海交通大学)	宋慧宇(华南理工大学)	唐明生(郑州大学)
唐 乾(华中科技大学)	唐燕辉(华东理工大学)	陶晓春(华东理工大学)
童晓峰(华东理工大学)	王芳辉(北京化工大学)	王 磊(华东理工大学)
王立世(华南理工大学)	王 敏(华南理工大学)	王 氢(华东理工大学)
王全瑞(复旦大学)	王世荣(天津大学)	王文锦(华南理工大学)
王亚光(华东理工大学)	王 燕(华东理工大学)	王朝霞(华东理工大学)
伍新燕(华东理工大学)	徐志珍(华东理工大学)	许 琳(华南理工大学)
许艳杰(天津大学)	杨铁金(齐齐哈尔大学)	杨 毅(大连工业大学)
于建国(北京师范大学)	俞开潮(华中科技大学)	袁红玲(华中科技大学)
袁天佑(广西大学)	张春梅(华东理工大学)	张大德(华东理工大学)
张 敏(华东理工大学)	张绍文(北京理工大学)	张小平(北京师范大学)
张玉兰(华东理工大学)	张玉良(华东理工大学)	张兆国(上海交通大学)
张正波(华中科技大学)	赵 平(华东理工大学)	郑炎松(华中科技大学)
仲剑初(大连理工大学)	周丽绘(华东理工大学)	周志彬(华中科技大学)
朱 红(北京交通大学)	朱龙观(浙江大学)	邹 刚(华东理工大学)

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 hxyyyhx@163.com

第三版前言

高等有机化学基础是大学基础有机化学的后续教材。大学基础有机化学主要介绍有机化学的基本理论、概念及官能团转化,本书则对当代有机化学涉及各个方向的概貌作较为全面的介绍,重点围绕结构与性能的关系及反应过程这两大领域展开讨论。全书共分九章,分别是有机化合物的四谱综合解析、活泼中间体、有机反应机理和测定方法、周环反应、金属有机化学、有机光化学、天然产物化学、有机合成设计;最后对当代有机化学的发展及绿色有机化学进行论述。

本书的编写主要从以下几个方面考虑。

- 依据教育部化学类教学指导分委员会制定的应用化学专业和化学专业化学教学基本内容中对有机化学部分的要求来选材。编者认为,应用化学专业和化学专业的学生在化学的基础要求上应该是一致的,编写力求合理取材、清晰论述、注重逻辑,体现出教材应具有的新颖性、科学性和基础性。读完全书,读者将能在学到有关知识的同时领悟当代有机化学全貌,欣赏有机化学学科发展所带来的新景象和新成果。

- 主要以运用物理的和化学的实验方法所得出的结果来介绍正确处理和析有机化学中所涉及的重要的基本理论、概念和进展,努力提供发现问题和解决问题的策略。本书并未对一些具体的如加成、消除、取代、重排和氧化还原等有机反应作专题讨论。编者认为,由于此类内容多为描述性的,读者在了解和熟悉了本书所介绍的知识基础上是能够通过自学相关文献和参考书得以理解和掌握的。

- 能反映出有机化学学科本身的巨大进步及其与其他学科的交叉渗透和应用发展。在2001年出版的第二版基础上,书中进一步介绍了在过去的数年间有机化学所取得的令人鼓舞的新进展和新观点,同时在写作上注意循序渐进和启发思维,适于教学和自学。

- 要努力为培养科研创新型人才服务,并尽量提供与论述内容相关的具有实用参考意义的有机化学文献。熟悉和阅读与学习及科研相关的国内外专业期刊和著作是学生从事毕业论文和日后进行科研工作所必备的基本科学素养之一。本书精选了截至2008年底与书中所论内容相关的1400多篇综述性的知识进展论文及原创性的科学研究论文,其中近半数是2000年后发表的。读者对某个专题感兴趣时,可方便地通过这些参考文献得到更为宽广坚实的专门知识和实验技巧。

- 前八章均有以思考性为主的习题,书末附有部分习题参考答案、主题词索引、西文(中文)人名索引、西文符号与缩写及有机化学学科常用英文期刊及其缩写,方便读者对所需内容进行检索、复习和提高。

书中的部分内容已超出本科要求范围,教师可根据专业特色和对象适当取舍。同时,本书也可用作有关专业的硕士研究生教学用书。

书中的结构式和反应方程式均有 WORD 格式图片文本,可无偿提供用于教学,需要该文本的教师可向华东理工大学出版社发电子邮件索取。

有机化学学科范围日益广泛,发展迅速,可谓日新月异。本书编著者水平有限,也未能详尽全面地查考文献内容,在选材和编排上会有过简、过繁或不贴切地下了结论和评语之处,诚盼广大读者不吝赐教。

荣国斌(ronggb@ecust.edu.cn)

目 录

第1章 有机化合物的四谱综合解析	1
1.1 四谱提供的结构信息及特点	2
1.1.1 质谱	2
1.1.2 核磁共振谱	4
1.1.3 红外吸收光谱	9
1.1.4 紫外吸收光谱	10
1.2 四谱综合解析的策略	12
1.2.1 一般步骤	12
1.2.2 例题	14
1.2.3 注意事项	19
参考文献	21
习题	23
第2章 活泼中间体	26
2.1 物种的稳定性、活泼性和持久性	26
2.2 碳正离子	28
2.2.1 碳正离子的结构、产生和稳定性	28
2.2.2 非经典碳正离子	34
2.2.3 碳正离子的反应	38
2.3 碳负离子	39
2.3.1 碳负离子的结构、产生和稳定性	39
2.3.2 碳负离子的反应	46
2.3.3 碳负离子和互变异构	46
2.4 离子对	48
2.5 离子液体	50
2.6 自由基	51
2.6.1 自由基的结构、产生和稳定性	51
2.6.2 自由基的反应	56
2.6.3 自由基的检测	69
2.7 自由基离子	71
2.7.1 自由基离子的产生	71
2.7.2 溶剂化电子	72
2.7.3 自由基离子的反应	74
2.8 卡宾	75

2.8.1	卡宾的产生和稳定性	75
2.8.2	卡宾的结构和反应	76
2.8.3	类卡宾	79
2.8.4	稳定的卡宾	79
2.8.5	氮宾	80
	参考文献	81
	习题	86
第3章	有机反应机理和测定方法	90
3.1	有机反应机理和反应类型	91
3.2	有机反应的热力学和动力学要求	92
3.2.1	热力学	93
3.2.2	动力学	96
3.3	有机反应的热力学控制和动力学控制	99
3.4	电子移动的箭头符号和描述规则	101
3.5	有机反应机理的提出	104
3.6	研究有机反应机理的方法	108
3.6.1	产物及副产物的鉴定	108
3.6.2	中间体产物的确认	110
3.6.3	催化作用	112
3.6.4	同位素标记	112
3.6.5	立体化学	114
3.6.6	动力学测定	114
3.7	几个有机反应机理的研究实例	119
3.7.1	邻基参与效应	119
3.7.2	同芳性	126
3.7.3	单电子转移和自由基链式亲核取代反应	129
3.7.4	Favorskii 重排	136
3.7.5	烯烃的臭氧化反应	137
3.7.6	1-萘羧酸的脱羧反应	138
3.7.7	1,2-碳负离子的重排反应	139
3.7.8	碳酸二甲酯与苯甲酸/DMC 的甲基化反应	139
3.7.9	邻氨基苯甲酸酯的水解反应	140
3.7.10	正向和反向竞争的 Knoevenagel 缩合反应	142
3.8	Hammett 线性自由能方程	144
	参考文献	150
	习题	153
第4章	周环反应	158
4.1	分子轨道和对称元素	158

4.2 分子轨道对称守恒原理	160
4.3 电环化反应	161
4.3.1 前线轨道理论	163
4.3.2 能级相关图	164
4.3.3 芳香性过渡态理论	166
4.4 σ -迁移反应	170
4.4.1 $[1, j]$ 迁移反应	171
4.4.2 Cope 重排反应	173
4.4.3 Claisen 重排反应	175
4.5 环加成反应	177
4.5.1 环加成反应的分类和选律	177
4.5.2 Diels-Alder 环加成反应	178
4.5.3 1,3-偶极环加成反应	183
4.5.4 螯变反应	184
4.5.5 烯反应	185
4.6 周环反应的选择定则	185
参考文献	187
习题	190
第5章 金属有机化学	194
5.1 有机金属化合物的分类和命名	195
5.2 有机金属化合物的结构	196
5.2.1 离子键型	196
5.2.2 共价键型	197
5.2.3 缺电子键型	197
5.2.4 配位键型和反馈键	198
5.3 过渡金属有机配合物的构型	201
5.3.1 配体、配位数和常见的几何构型	202
5.3.2 氧化态	204
5.3.3 d 轨道的价电子数	205
5.3.4 18-16 电子规则	205
5.3.5 反应中的价电子数	207
5.4 有机金属化合物的制备	208
5.4.1 金属元素与烃类或卤代烃的反应	208
5.4.2 金属有机化合物和卤代烃及另一种元素卤代物的反应	209
5.4.3 金属元素的交换反应	209
5.4.4 烯(炔)烃的插入反应和取代反应	209
5.4.5 小分子配位反应	209
5.4.6 分解反应	210
5.4.7 碳环键合的配体配合物	211

5.5 有机金属化合物稳定性和反应性的影响因素	211
5.5.1 M—C 键	211
5.5.2 反馈键	212
5.5.3 价电子数和配位数	212
5.5.4 热力学和动力学	213
5.6 过渡金属有机化合物的基元反应	213
5.6.1 配体的配位和解离	214
5.6.2 氧化加成	216
5.6.3 还原消除	220
5.6.4 插入和反插入	221
5.6.5 配体和外来试剂的反应	223
5.7 几个过渡金属有机化合物催化的反应	226
5.7.1 Wacker 烯烃氧化反应	226
5.7.2 Monsanto 乙酸合成反应	227
5.7.3 氢甲酰化反应	228
5.7.4 水-气迁移反应	229
5.7.5 均相氢化反应	230
5.7.6 C—H 键的活化反应	232
5.7.7 钯催化的交叉偶联反应	233
5.7.8 烯丙基化反应	234
5.7.9 烯烃复分解反应	235
5.8 过渡金属卡宾配合物	238
参考文献	240
习题	243
第6章 有机光化学	245
6.1 有机光化学的基本概念	245
6.1.1 光化学和热化学	245
6.1.2 激发态、单线态和三线态	246
6.1.3 电子激发的选择定则	248
6.1.4 激发态行为	249
6.1.5 激发态分子的化学反应	251
6.2 烯烃的光化学	252
6.2.1 双键顺反异构化反应	252
6.2.2 加成反应	254
6.2.3 重排反应	257
6.3 苯类化合物的光化学	259
6.3.1 苯的激发态和光加成反应	259
6.3.2 芳环上的光取代反应	260
6.3.3 芳环化合物的光激发侧链重排反应	261

6.4 酮的光化学	262
6.4.1 酮的激发态	262
6.4.2 Norrish I 型反应	263
6.4.3 Norrish II 型反应	263
6.4.4 与烯烃的加成反应	264
6.4.5 烯酮的光化学反应	265
6.5 光激发的氧化反应	266
6.6 光激发的还原反应	269
6.7 光激发的消除反应	270
6.8 化学发光、生物荧光和绿色荧光蛋白	270
6.9 亚硝酸酯的光解反应	272
6.10 光激发的单电子转移反应	272
6.11 有机合成中的光化学	275
参考文献	276
习题	279
第7章 天然产物化学	281
7.1 初级代谢和次级代谢	282
7.2 生物碱	282
7.2.1 有机胺类化合物	285
7.2.2 异喹啉和喹啉类	285
7.2.3 吡咯烷类	286
7.2.4 喹啉里西啶类	286
7.2.5 吲哚类	286
7.3 维生素	286
7.4 昆虫信息素和农用天然产物	293
7.5 前列腺素和多烯酸	299
7.6 海洋天然产物	301
7.7 萜类和甾类化合物及它们的生源合成	304
7.8 毒品和违禁药品	313
7.9 气味分子的结构理论	316
7.10 中草药有效成分的提取分离	319
7.10.1 中草药化学成分的预试	319
7.10.2 中草药有效成分的分离纯化	322
7.11 次级代谢产物的生源途径	323
7.12 化学生物学	325
参考文献	326
习题	327

第8章 有机合成设计	329
8.1 现代有机合成化学的发展	329
8.2 有机化合物的数量和分子复杂度的量化	333
8.3 有机合成的内涵	334
8.3.1 合成和结构	334
8.3.2 合成和制备	336
8.3.3 合成和反应	337
8.4 反合成分析的策略和技巧	339
8.4.1 合成设计的会聚式和灵活性	339
8.4.2 反合成分析中的转化和切断	340
8.4.3 反应的选择性和专一性	344
8.4.4 官能团的保护和去保护	346
8.4.5 潜伏官能团和展现	350
8.4.6 官能团的反合成建立	352
8.4.7 在杂原子处切断	357
8.4.8 寻找对称单元	358
8.4.9 利用重排反应	358
8.4.10 在共同原子处切断	359
8.4.11 架桥基	360
8.4.12 模板反应	361
8.4.13 模型实验	363
8.4.14 模拟生物合成	364
8.4.15 合成树	365
8.5 合成反应	366
8.5.1 反应的考察	366
8.5.2 反应的实验操作	368
8.5.3 立体化学问题	373
8.5.4 串联反应	379
8.5.5 多组分反应	380
8.5.6 计算机辅助设计	381
8.5.7 组合化学、点击化学	382
8.5.8 成名反应、试剂和缩略词	383
8.6 几个天然有机化合物的全合成	384
8.6.1 石竹烯	384
8.6.2 前列腺素 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 和 PGE_2	386
8.6.3 孕甾酮	391
8.6.4 L-六碳单糖	394
8.6.5 薄荷醇	398
8.6.6 奎宁	401
参考文献	407

习题	412
第9章 当代有机化学展望	419
9.1 物理有机化学	419
9.2 合成有机化学	419
9.3 绿色有机化学	421
参考文献	428
部分习题参考答案	430
主题词索引	448
西文(中文)人名索引	454
西文符号及缩写	456
有机化学学科常用期刊及缩写	458

第 1 章 有机化合物的 四谱综合解析

有机化学的发展是和有机化合物分子结构测定方法的多样化、精确化和微量化的进展紧密结合在一起的。有机化学的诞生始自 **Wohler** 于 1928 年所做尿素的制备实验。当时,他将氰酸银 AgNOC (其时误以为是异氰酸银 AgOCN)与 NH_4Cl 反应得到氰酸铵 NH_4OCN ,后者受热后生成的固体产物经测定证实是尿素无疑,从而开启了有机化学的大门并产生了同分异构的概念。^[1]

有机化合物的结构分析一般需要解决三个问题:一是分子中含有哪些基团;二是基团之间是如何联结的,包括它们的空间排列;三是提出并验证整个分子结构模型。质谱、核磁共振谱、红外吸收光谱和紫外吸收光谱是目前有机化合物结构分析的最有力的工具,通常被称为有机化合物结构的波谱综合分析或四谱分析。^[2]

早期有机化合物结构的分析基本上是以化学反应为手段,利用特征反应确定官能团的。如用溴的 CCl_4 溶液或 KMnO_4 溶液可以确定碳碳双键,用皂化反应及中和当量鉴定羧酸并确定其相对分子质量等。但是利用化学反应性测定有机化合物的完整结构是一项十分困难的工作,因为某一种试剂只对分子的某一部分起作用,有的试剂则还会和分子中其他部位的官能团反应,因此要用不同的试剂去做实验。进行化学选择性、位置选择性和立体选择性均成功的反应并不容易。有机物的碳骨架一般具有较小的反应性,许多情况下还必须把骨架打碎,分别研究各个碎片的结构,然后再按一定的规律将碎片拼合起来。对于复杂分子常常还要研究多级碎片。因此,用化学方法测定有机物结构,样品的量需要较多且在测试后遭到毁坏。20 世纪 30 年代前后,以诺贝尔化学奖得主 **Wieland** 和 **Windaus** 为代表的有机化学家们以高度的智慧、经验和实验技能通过降解和化学反应的方法提出了甾类化合物胆甾醇和胆酸的结构。尽管他们给出的结构后来被发现并不正确,但在解析结构的过程中发展了大量新的有机反应,大大推进了现代有机化学的蓬勃发展。

20 世纪 50 年代前后,各种仪器分析方法迅速发展,其中简称“四谱”的质谱、核磁共振谱、红外和紫外吸收光谱四种仪器分析技术能从不同角度提供有机化合物的结构信息。这些信息相互补充,相互印证,在解决有机物结构,尤其是复杂分子结构分析问题时,发挥了经典的化学分析方法无可比拟的作用。一般说来单靠四谱中的任一种技术要解决问题是困难的,视实际情况选择几种技术(不一定四谱俱全)综合运用,可以避免或减少差错,较为满意地解决有机化合物结构分析的三个问题。利用波谱综合分析有机物结构,不仅能获得大量可靠的信息,而且分析速率快,所需样品少。目前,“四谱”已成为有机合成、天然产物研究、医药卫生、生物化学、材料化学等众多研究和生产领域不可缺少的工具。

本章在读者已具备每一波谱分析方法的基本原理、专用名词及其化学意义的基本知识基础上开展进一步论述。

1.1 四谱提供的结构信息及特点

1.1.1 质谱

质谱(MS, Mass Spectrometry)本质上是一种物理方法,但它与化学分析方法和计算机相结合,可解决大量的化学分析问题。^[3]在有机化合物的质谱图中,各种离子或离子系列的质荷比(m/z)及相对丰度提供了有机化合物的结构信息,这些信息主要是:化合物的相对分子质量、化学式、所含官能团和化合物类型以及基团之间的联结次序。

1. 化合物的相对分子质量

这是质谱提供的最重要的信息。质谱图中,分子离子峰的质荷比就是该化合物的相对分子质量。因此,在谱图中确定分子离子峰是测定相对分子质量的关键。一些结构不稳定的化合物在常规的电子轰击质谱中不产生分子离子峰或其丰度非常低,这时最好采用化学电离、快原子轰击等“软电离”技术来测定相对分子质量。

2. 化学式

推导未知化合物的化学式(即化合物的元素组成)是质谱的又一个重要用途。有两种方法可以推导化学式,一种是在低分辨质谱中的同位素丰度法,即利用分子离子与它的 $[M+1]$, $[M+2]$ 等同位素离子的相对丰度比来推导其元素组成;另一种是利用高分辨质谱精密测定分子离子的精确质量,然后根据每一种同位素的相对原子质量所特有的“质量亏损”推导出分子离子的元素组成。但要注意,不同的高分辨质谱有时也会给出不同的细微差异,这些差异会造成误解。^[4]

同位素丰度法是一种简便易行的推导化合物化学式的方法,但有一定的限制条件。当未知物的相对分子质量不大,且质谱中分子离子峰的相对强度较大时,利用同位素丰度法能较好地推导出化学式。但随着化合物的相对分子质量增大,低丰度的重同位素对 $[M+1]$ 、 $[M+2]$ 离子丰度的贡献不可忽略,且分子式的可能组成也大大增加,此法便不再适合了。当分子离子峰的相对丰度低于5%时,同位素峰丰度测量的相对误差较大,也不适宜使用上述方法。

在条件许可时,使用高分辨质谱测定分子离子的精密质量,然后由计算机计算推测其元素组成是最理想的方法。它比同位素丰度法精确,且在测定分子离子元素组成的同时,还可以同时测定主要碎片离子的元素组成,有利于进一步的结构分析。

3. 官能团和化合物类型

质谱图中各种碎片离子的 m/z 和丰度提供有关化合物所含官能团和化合物类型的信息。通常碎片离子很多,为了从中获得有价值的信息,可从以下三个方面去研究。

第一,重要的低质量端离子系列。在低质量区,一个特定 m/z 的离子只有少数几个元素组成和结构的可能性。例如, m/z 29, 只有 C_2H_5 和 CHO 两种可能。但 m/z 大的离子峰,如 m/z 129, 则可排出上百种可能结构。研究重要的低质量端离子系列可以得到有关化合物类型的信息。

第二,高质量离子的研究。随着离子质荷比增大,可能结构的数目呈指数上升。因此,直接研究高质量离子很困难。通常是研究小的中性丢失,即研究分子离子与高质量碎片离子的质量差。这些小的中性丢失很容易得到有明确解释的结构信息。例如, $[M-1]^+$ 表示从分子离子中失去一个 H, 一个强的 $[M-1]^+$ 暗示存在一个活泼 H 和缺乏其他活泼基团,

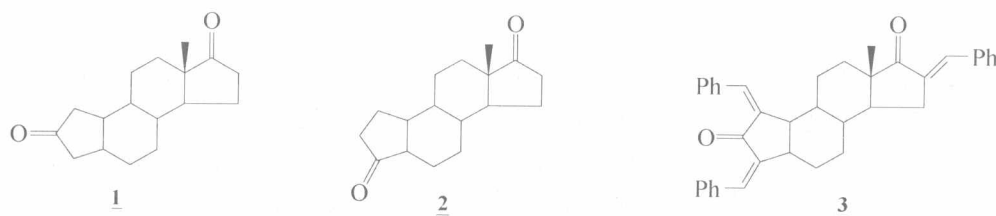
如苯甲醛的质谱图中就有强的 $[M-1]^+$ 峰,又如 $[M-15]^+$ 、 $[M-18]^+$ 、 $[M-20]^+$ 等总是表示分子离子失去 CH_3 、 H_2O 、 HF 。

第三,特征离子。尽管离子的单分子裂解是多途径和多级反应,能生成许多碎片离子,但一些由于官能团存在而引发的简单断裂或重排反应生成的离子常常具有特殊的质量数。理论上它们有许多可能的组成和结构,但实际上只有少数具有特征性结构的基团才能在质谱中产生这些峰。例如苯基的 m/z 77; 苄基的 m/z 91; 苯酰基的 m/z 105; 胺的 m/z 30; 伯醇的 m/z 31等。了解特征离子所代表的结构对于确定化合物类型及所含官能团非常有用。^[5]

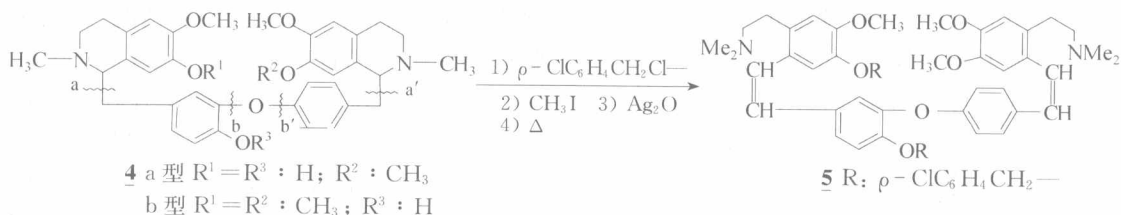
4. 基团之间的联结和空间结构

质谱中一些重排离子(属于一类特征离子)的产生需要相关基团处于特定的空间位置,因此这些离子的存在能够提供分子中某些基团的联结次序或空间排列。例如,只有处在芳烃邻位的基团或烯烃顺式的基团才能发生消去一个小分子的重排反应,生成特征的奇电子离子。

化合物 **1** 的结构曾被误解为 **2**, 因为它在碱性条件下仅得到和 2 分子苯甲醛缩合的反应产物。但 H/D 交换反应后用 MS 分析表明, 分子离子峰增值 6 个单位。若结构 **2**, 则只能净增加 5 个相对原子质量单位。再仔细分析和苯甲醛的缩合反应过程, 发现有中间体产物沉淀析出, 其溶解性很小, 估计可能由此而影响了反应的完全。改变溶剂再作反应, **1** 确实能和三分子苯甲醛反应生成 **3**, **1** 的结构也由此得到确认。



在对唐松草碱(**4a**)的结构进行测定时,从 ^1H NMR可知分子中有三个甲氧基官能团,但其中一个的位置难以确定。MS谱中可以看到较强的由a型断裂产生的碎片峰 m/z 206及 m/z 192,与已知的扁幅葛碱(**4b**)不同。在 R^1 和 R^2 中只能有一个是 CH_3 ,另一个是H,但因b型断裂很弱而难以确认。将酚羟基进行氘代或酰化后再作分析也未能解决问题。为此,再对其作结构改造,酚羟基转为对氯苄基醚后再 Hofmann 降解得到**5**,**5**在MS分析中a型裂分受到遏制而b型裂分明显,所得碎片峰有明显的 m/z 561,且561:563:565的强度比也与二氯代物一致。这样,通过氯代衍生物的制备和质谱解析达到了目的,而且几步反应的产率均很好,只需几毫克样品就解决了问题。



在进行质谱分析工作时,绝对纯的样品实际上是很少遇到的。最常见的杂质来自溶剂或仪器中的污染物,也可能是油脂或不明高聚物或是反应产生的不纯副产物。它们往往导致谱图的复杂,在解析时要注意。