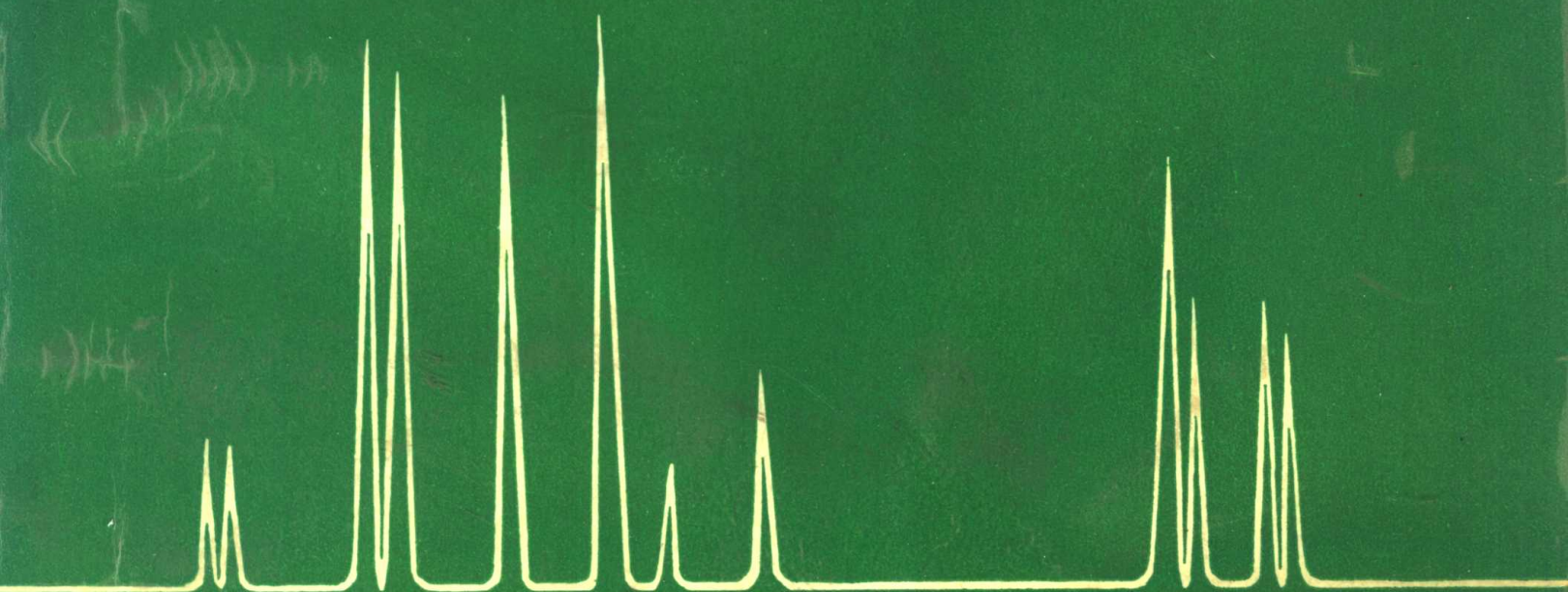


有机结构分析

伍越寰 编



YOUJI JIEGOU FENXI

中国科学技术大学出版社

有机结构分析

伍越寰 编

中国科学技术大学出版社

1993·合肥

(皖)新登字 08 号

有机结构分析

伍越寰 编

中国科学技术大学出版社出版
(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

安徽省霍山县印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

开本: 787×1092 1/16 印张: 19 字数: 469 千

1993 年 4 月第 1 版 1993 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1—3000 册

ISBN 7-312-00387-7/O·128 定价: 5.80 元

(凡购买中国科大版图书如有白页、缺页、倒页者, 由
本社发行部负责调换)

内 容 简 介

本书论述了质谱、核磁共振氢谱和碳谱、红外光谱、拉曼光谱和紫外光谱的基本原理及其在有机结构分析中的应用。此外还介绍了较新的发展,如质能谱、串联质谱、 ^{13}C 核磁共振中碳原子级数的确定等等。书中注重介绍各种波谱与有机化合物结构的关系,各种谱的解析技术以及这些技术的综合应用。每章都有一些实例和习题,书后附有习题解答,便于读者实际应用。

本书可用作大专院校化学有关专业的本科生及研究生的教学用书,也可作为从事波谱分析的科技人员的参考书。

前 言

本书是在近几年给我校各化学系及有关专业研究生所讲授的“有机结构分析”课的内容基础上加以整理、充实编写而成的。波谱分析测定有机化合物结构具有微量、快速、灵敏、准确等特点,已经成为化学工作者必须掌握的一种重要工具。目前国内全面介绍质谱、核磁共振氢谱和碳谱、红外光谱、拉曼光谱及紫外光谱并综合应用这些波谱来解析有机化合物结构的书极少,而适于大学本科高年级学生和研究生阅读的书籍尤为缺乏。

书中注重介绍各种波谱与有机化合物结构的关系,各种波谱在有机化合物结构分析中的解析技术以及这些技术的综合应用。读者可以从中学习并提高识谱本领。每章内容的编排力求简明扼要、通俗易懂,适宜于自学。

这里要着重指出:一般说来,确定有机化合物的结构只靠一种谱来解决是困难的,而通常在一种谱分析的基础上,利用另一种谱从不同的角度加以核对是可取的,这样可以避免或减少出错的可能性。同时要避免片面追求“四谱俱全”才能解决问题的极端倾向。在某些情况下,其他方面的信息如样品的来源、理化性质及元素分析等也都是有用的线索。

由于编者水平有限,书中错误之处在所难免,请读者予以指正。

编 者

1992年2月于中国科学技术大学近代化学系

• 1 •

目 录

前 言	i
第一章 质谱	1
1.1 基本原理	1
1.1.1 基本原理	1
1.1.2 测定方法	1
1.1.3 质谱图	3
1.1.4 分子量的确定	3
1.1.5 分子式的确定	4
1.2 分子离子(M^+)的裂解类型和裂解规律	9
1.2.1 M^+ 裂解类型及其机理	9
1.2.2 M^+ 裂解规律	18
1.3 亚稳离子	22
1.4 各类有机化合物的典型裂解模式	24
1.5 质谱的一些重要进展	38
1.5.1 软电离技术	38
1.5.2 气相色谱-质谱及液相色谱-质谱联机	41
1.5.3 质能谱	42
1.5.4 串联质谱	43
1.6 质谱在有机化学中的应用	43
1.6.1 质谱在有机结构分析上的应用	43
1.6.2 质谱在有机反应机理方面的研究	51
第二章 核磁共振氢谱	55
2.1 核磁共振的基本原理	55
2.1.1 核的自旋	55
2.1.2 核的进动	56
2.1.3 核磁能级	56
2.1.4 核磁共振	57
2.2 化学位移	57
2.2.1 化学位移的产生	58
2.2.2 化学位移的表示方法	58
2.2.3 影响化学位移的因素	59
2.2.4 化学位移的具体数值	65
2.3 自旋耦合与自旋裂分	75
2.3.1 自旋耦合与自旋裂分现象	75
2.3.2 $n+1$ 规律	75

2.3.3	自旋耦合常数	77
2.3.4	自旋耦合机理	77
2.3.5	耦合常数与结构的关系	78
2.3.6	自旋体系的分类	86
2.3.7	几种常见的二级谱体系	90
2.4	常见官能团的一些复杂图谱	93
2.4.1	取代苯环	93
2.4.2	取代杂芳环	94
2.4.3	单取代乙烯	94
2.4.4	正构长链烷基	95
2.5	解析复杂图谱的一些辅助方法	96
2.5.1	使用高磁场的核磁共振仪器	96
2.5.2	在试样中加入化学位移试剂	97
2.5.3	双照射即核磁双共振去耦法	99
2.5.4	核 Overhauser 效应 (NOE)	101
2.5.5	重氢交换	102
2.5.6	介质效应	102
2.6	核磁共振与反应动力学	102
2.7	核磁共振氢谱的解析	105
2.7.1	解析核磁共振氢谱的一般步骤	105
2.7.2	核磁共振氢谱解析举例	107
第三章	核磁共振碳谱	115
3.1	核磁共振碳谱原理	115
3.2	饱和与弛豫	116
3.2.1	自旋-晶格弛豫	116
3.2.2	自旋-自旋弛豫	117
3.3	测定核磁共振碳谱的脉冲 Fourier 变换法 (PFT)	118
3.4	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ 核磁共振中的 NOE	119
3.5	确定核磁共振碳谱谱线归属的各种实验方法	120
3.5.1	质子宽带去耦法	120
3.5.2	质子偏共振去耦法	122
3.5.3	APT 技术	123
3.5.4	选择性质子去耦	124
3.5.5	门控去耦	125
3.5.6	反门控去耦	125
3.5.7	其它标识技术	125
3.6	核磁共振碳谱测定技术	128
3.6.1	试样制备	128
3.6.2	^{13}C 化学位移的参考标准	128

3.7 ^{13}C 化学位移	128
3.7.1 ^{13}C 和 ^1H 化学位移的比较	128
3.7.2 ^{13}C 化学位移的屏蔽理论	130
3.7.3 影响 ^{13}C 化学位移 δ_0 的因素	132
3.7.4 ^{13}C 化学位移经验式的估算	141
3.8 ^{13}C 耦合常数	151
3.8.1 ^{13}C — ^1H 自旋耦合常数	151
3.8.2 ^{13}C 和杂原子 X 之间的耦合 ($\text{X}=\text{D}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}, ^{15}\text{N}$)	156
3.9 弛豫时间	158
3.9.1 ^{13}C 自旋-晶格弛豫 (T_1) 的机制	158
3.9.2 自旋-自旋弛豫 (T_2)	161
3.9.3 ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 在化学上的应用	162
3.10 核磁共振碳谱的解析方法	165
3.10.1 从核磁共振碳谱中得到的信息	165
3.10.2 核磁共振碳谱解析步骤	166
3.10.3 核磁共振碳谱解析实例	167
第四章 红外光谱与拉曼光谱	180
4.1 红外光谱的基本原理	180
4.1.1 红外光谱的波长范围	180
4.1.2 红外光谱的产生及其表示方法	180
4.1.3 红外光谱仪简介	182
4.2 红外谱图的峰数、峰位与峰强	183
4.2.1 红外谱图的峰数	183
4.2.2 红外光谱峰强的影响因素	184
4.2.3 红外光谱峰位的影响因素	185
4.3 红外光谱特征基团吸收频率的分组	189
4.4 红外光谱在结构分析中的应用	202
4.4.1 鉴定已知化合物的结构	202
4.4.2 确定未知化合物的结构	202
4.5 红外光谱推断分子结构的几个实例	203
4.6 拉曼光谱	206
4.6.1 基本原理	206
4.6.2 拉曼光谱的优点及其应用	210
第五章 紫外光谱	212
5.1 基本原理	212
5.1.1 紫外光的波长范围	212
5.1.2 紫外光谱的产生及其表示方法	212
5.2 影响紫外光谱吸收峰位置和强度的因素	215
5.2.1 影响吸收峰位置的因素	215

5.2.2 影响吸收峰强度的因素	219
5.3 分析紫外光谱的几个经验规律	220
5.4 加合原则	229
5.5 紫外光谱在有机化合物结构分析中的应用	230
5.5.1 鉴定已知化合物结构	230
5.5.2 确定未知不饱和化合物的结构骨架	231
5.5.3 异构体的判断	233
5.6 紫外光谱在定量分析中的应用	234
5.6.1 原理	234
5.6.2 分析步骤	234
第六章 五种图谱的综合解析	236
6.1 综合解析概述	236
6.1.1 解析练习和实际样品解析之间的差别	236
6.1.2 各种解析方法的优点及其局限性	236
6.1.3 各种图谱解析时的主要着重点	236
6.1.4 结构较复杂时采用的其它方法	239
6.2 综合解析方法	239
6.3 综合解析实例	242
习题解答	258
附录 1 从分子离子脱去的常见碎片	259
附录 2 常见的碎片离子	270
附录 3 常见官能团红外吸收特征频率表	273
附录 4 红外吸收和有机化合物结构相关表	287
参考文献	294

第一章 质 谱

质谱法(Mass Spectrometry)常简称为质谱(MS)。从60年代开始,质谱就广泛地应用于有机化学中分子结构的确定。今天质谱与核磁、红外、紫外被认为是有机结构鉴定的四大工具。质谱具有如下特点:

质谱的灵敏度高,通常只用几微克(μg)甚至更少的样品(10^{-10} 克)便可给出一张满意的质谱图。检出极限可达 10^{-14} 克。

质谱是唯一可以确定分子式的方法,这对推测结构至关重要。确定分子式一般需高分辨质谱仪,低分辨质谱仪能确定分子量,在某些情况下可确定分子式。

质谱分析速度快,几秒甚至不到一秒即可完成一次分析。

质谱要求被测化合物呈气相,因而能和气相色谱仪(Gas Chromatograph)联用,成为一种用途很大的化合物结构的定性和定量的分析方法。

1.1 基本原理

1.1.1 基本原理

具有 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的气态有机化合物分子于质谱仪的离子源中,经能量为约70eV的电子轰击或离子分子反应等适当的方法使样品分子失去一个电子产生(正)离子,并继续裂解为一系列的碎片离子,然后用磁场或磁场与电场等电磁方法将这些正离子按其质荷比的不同进行分离和鉴定。由于各化合物所形成的离子的质量以及各种离子的相对强度都是各化合物特有的,因此可以从质谱图型中确定分子量及其结构。

1.1.2 测定方法

目前用于有机化合物分析的仪器大致有如下三种:

单聚焦(Single Focusing)质谱仪(离子源出来的离子只经过一个磁场)。

双聚焦(Double Focusing)质谱仪(离子源出来的离子经过一个静电场和一个磁场)。

四极(Quadrupole)质谱仪(离子源出来的离子经过四根电极杆)。

前两种广泛采用,并多与气相色谱和计算机联用。图1.1所示的是单聚焦质谱仪的原理图。

质谱仪的主体为离子源、质量分析器和离子检测器。

通常在减压下样品加热气化送入电离室,用电子轰击等方法产生电离,形成的各种正离子在加速室高压电场(1000~8000V)的作用下得到加速,获得动能:

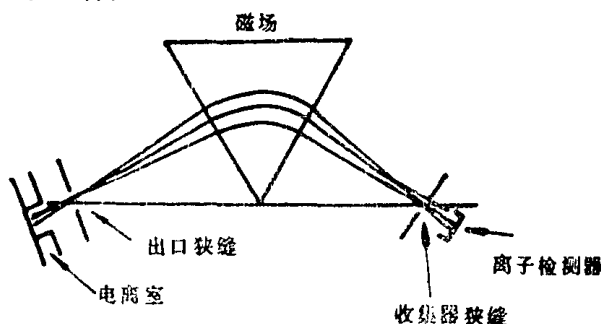


图 1.1 单聚焦质谱仪示意图

$$zV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1.1)$$

式中: m 为离子的质量, v 为离子运动速度, z 为离子所带电荷, V 为加速电压。

这些正离子经如此加速后, 进入一个磁场内, 其运动的轨道受到磁场的影响, 结果是使离子作弧形运动。此时由动能产生的离心力 $\left(\frac{mv^2}{R}\right)$ 和由磁场产生的向心力 $(Hzev)$ 是相等的, 即:

$$\frac{mv^2}{R} = Hzev \quad (1.2)$$

式中: H 为磁场强度, R 为离子在磁场中作弧形运动的曲率半径。

由(1.2)式 $v = \frac{HzeR}{m}$ 代入(1.1)式得:

$$m/z = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (1.3)$$

根据(1.3)式可以测量离子的质荷比(m/z), 这就是质谱仪的基本原理。

测量方法是在质谱仪的另一端有一离子捕集器(Ion Collector)。正离子经过一个可控制大小的狭缝进入离子捕集器内。这样, 捕集器可以测量离子数目的多少, 产生一个信号, 这些信号被记录下来, 便形成了质谱图, 通常称为电子撞击质谱(Electron Impact Mass Spectrum 简称 EIMS)。

常用的单聚焦质谱仪因为离子只用磁场作聚焦一次, 它的分辨率通常在 1000 以下。这样的仪器为低分辨仪器。双聚焦质谱仪一般是离子首先经过一个电场, 通过狭缝才进入磁场。这种仪器的分辨率可达 10 000 以上, 称为中分辨(10 000 至 30 000)或高分辨($R > 30 000$)仪器。

质谱仪的分辨率 R 定义为:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (1.4)$$

式中: M 为所测两个峰中质量较大者的质量数。 ΔM 为检测时可分辨的两个峰的质量差。需注意的是“可分辨”指两个峰之间的峰谷高度小于或等于两侧峰高的 10%。

双聚焦质谱仪比单聚焦仪器分辨率高的原因是: 从理论计算与实验结果均表明由一点出发的具有相同质荷比的离子, 以同一速度但以某一发散角进入磁场偏转后, 此离子束可以重新会聚在一点, 即磁场具有方向聚焦作用。事实上, 由离子源产生的同一质荷比的离子在加速前, 其初始动能略有差别, 故在加速后的速度也略有差别。因此它们经磁场偏转后不能准确地聚焦于一点, 即磁场具有能量色散作用。由于质荷比相同而动能略有差别的离子不能聚焦在一点, 使离子峰的宽度增加, 所以与邻近离子峰相交的程度增多, 致使分辨率低。

如果在离子源和磁场之间加一静电场, 使这些离子在通过静电场时因静电场和磁场一样也有能量色散作用, 当二者的能量色散数值相等, 方向相反时, 离子在通过扇形静电场和扇形磁场之后, 则离子的能量色散就会互相抵消, 即达到能量聚焦。这样, 离子在方向、能量都聚焦(即“双聚焦”)使质谱分辨率提高。

四极质谱仪亦称为四极滤质器, 由四根平行电极组成。在两对(处于对角位置的)电极上同时加上直流电压分量和射频电压分量, 当以一定条件扫描时, 某一瞬间只有某一质荷比的离子能通过电极, 从而达到质量分离。

四极质谱仪的最大优点是无磁滞, 因而可快速扫描, 适宜于色谱-质谱联用, 且结构简单体积小, 价格便宜。但四极质谱仪的分辨率较低(约 2000), 最高可检测的质量数约为 1200。

1.1.3 质谱图

不同质荷比的离子经质量分析器分开而后被检测,记录下的谱图称为质谱。

1. 质谱图的表示方法

质谱图的横坐标表示质荷比,通常用 m/z 表示,一般从左到右为质荷比增大的方向。因多电荷离子很罕见,质谱的横坐标实际上即为离子质量。纵坐标表示各离子流强度。因为不同的离子的峰强有很大差别,故记谱时一般同时使用几种不同灵敏度的检流计,因此在质谱图上同时有几条质谱谱峰线。在文献上发表和应用时,则纵坐标为各离子的相对强度(简称相对丰度)。相对强度的计算如下:以强度最大的一个峰(称为标准峰或基峰)的高度作为 100%,其余的峰按峰高比例计算出相对的百分强度表示之。由质谱仪直接记录下来的图是一个个尖锐的峰,在文献记载中一般都采用条图。甲苯的质谱图如图 1.2 所示。

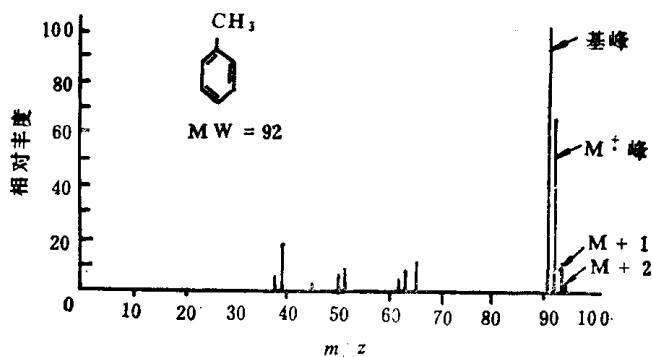


图 1.2 甲苯的质谱图

文献中也常用质谱表格的形式报导:

m/z 值	91	92	...
相对强度(%)	100	70	...

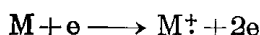
2. 质谱图离子峰的种类

一张质谱图上可以看到许多峰,这些峰的位置与强度是和分子的种类、结构及冲击电压有关。有机分子在离子源受到约 70 电子伏特的电子束轰击后,除了形成 M^+ (仅需 4~15eV) 外,还有多余的能量足以断裂分子离子中较不稳定的键,形成质量较小的碎片离子。因此,呈现在质谱图上的峰有以下几种类型:分子离子峰(由样品分子电离而产生的离子峰)、碎片离子峰(由分子离子碎裂所产生的离子峰)、同位素离子峰(由较重的同位素离子所产生的峰)、亚稳离子峰(从离子源出口到检测器之间产生的离子峰)、多电荷离子峰(由失掉两个以上电子所产生的离子峰)。所谓质谱分析,就是对上述诸峰一一加以识别和解析,以测定有机化合物的分子量、分子式和分子结构。

1.1.4 分子量的确定

1. 分子离子(Molecular Ion, M^+)峰的识别

质谱的一个很大用途是用来确定化合物的分子量。而要得到分子量首先要确定分子离子峰。所谓分子离子就是有机化合物分子受电子轰击后失去一个电子而形成的带正电荷的离子。由于有机分子的电子数都是偶数,所以单电荷的分子离子是一个自由基离子(奇电子离子)。



如何确定分子离子峰?从理论上讲,除了同位素峰外,分子离子峰是在质谱图上处于质荷比最高位置的峰。但当混有杂质或分子离子不稳定时,应当注意质谱中的最高质量数的峰不一定是由 M^+ 引起的。

纯样品的质谱中分子离子峰应具备下列条件:

(1) 在质谱中有最高质量数的质谱峰。但要注意: m/z 最高值可能是同位素离子峰, 但它是弱的; m/z 最高值可能是质子化离子 $(M+H)^+$, 特别在化学离解法中容易出现; 还可能有钠化的 (Natriated) 分子离子 $(M+23)^+$ 或缔合的 (associated) 分子离子 $(M+R)^+$; m/z 最高值不是 M^+ 而是碎片离子, 这可能是因为化合物不气化或 EI 谱中产生的 M^+ 不稳定而碎裂, 因而不产生分子离子峰。

(2) 分子离子具有奇数个电子 (金属有机化合物例外)。

(3) 氮规则 (Nitrogen Rule)。只含有 C, H, O, N 的化合物, 它的分子量是偶数或奇数与所含有氮原子的数目有关: 不含氮原子或含有偶数氮原子的化合物其分子量为偶数, 含有奇数氮原子的化合物其分子量为奇数。氮规则的成因是简单的。有机化合物主要由 C, H, O, N, P, S, Si, X 等元素组成, 其中只有氮原子化合价为奇数, 而质量数为偶数, 因此出现氮规则。

例如: C_2H_6 m/z 30, CH_3NH_2 m/z 31, H_2NNH_2 m/z 32。

若是碎片离子时, 此关系有两种情况: ① 电子转移等产生的奇数电子离子, 和 M^+ 将有同样的上述关系。② 由单纯断裂生成的偶数电子离子则刚好相反: 含有偶数氮原子的碎片离子的质量数是奇数, 含有奇数氮原子的碎片离子其质量数是偶数。例如: $CH_3N^+=NH-CH_3$ 的 m/z 为 59, $CH_2=NH_2^+$ 的 m/z 为 30。

(4) 合理的中性碎片 (小分子及自由基) 的丢失。即要注意 m/z 最高值与邻近离子的质量差是否合理。如: M^+ 丢失一个 H ($M-1$), CH_3 ($M-15$), H_2O ($M-18$), C_2H_4 ($M-28$)... 是合理的, 而一般由 M^+ 减去 4~13 个质量单位或减去 21~24 个质量单位是不可能的。因分子离子不可能掉下四个氢而保持分子的完整。所以如在 $M-4$ 到 $M-13$ 的范围存在峰, 则说明原所设想的分子离子峰并非分子离子峰。

(5) 降低电子轰击电压接近电离电压, 如把 EI 法从常用的约 70 eV 降为 15 eV, 若 M^+ 峰的相对强度增加, 则它很可能是分子离子峰。若它的相对强度反而减低, 则就不是分子离子峰。

(6) 用软电离法 (Soft Ionization) 核对。采用各种软电离技术, 可得到很强的分子离子峰或准分子离子峰 (参阅本章 5.1 节)。

(7) M^+ 峰和 $M+1^{1+}$ 或 $M-1^{1+}$ 峰的判别, 醚、酯、胺、酰胺、氰化物、氨基酸酯、胺醇等, 其 $M+1^{1+}$ 峰可能明显强于 M^+ 峰, 芳醛、某些醇或某些含氮化合物则可能 $M-1^{1+}$ 峰强于 M^+ 峰。因此, 这时应结合其它谱所得出的关于该化合物官能团的信息来判断分子离子峰。

2. M^+ 峰的强度和化合物结构的关系

M^+ 峰的相对强度依赖于分子离子的稳定性。当分子具有大的共轭体系时, 其稳定性高。其次是有 π 键化合物的分子离子稳定性较高。通常有机化合物在质谱中表现的稳定性有以下次序: 芳香环 > 共轭烯 > 烯 > 脂环 > 羰基化合物 > 直链碳氢化合物 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇 > 高度分支的烃类。芳烃和共轭烯烃的 M^+ 峰有时就是基峰, 环脂的 M^+ 峰有中等强度, 酯、胺以后的 M^+ 峰都很弱, 而醇和高度分支的烃类的 M^+ 峰则不易出现。

分子离子峰的相对强度随着同系物分子量的增大而减小。

1.1.5 分子式的确定

1. 高分辨质谱仪法

分辨率高的质谱仪可以把分子离子或碎片离子的 m/z 精确地测定出来 (精确测量到百万分之十以内)。因此可以得到分子式或碎片离子的元素组成。

以 $C_{11}H_{20}O_2$ 和 $C_{11}H_{24}N_2$ 为例, 两者的分子量都是 184, 但是从表 1.1 以每个元素的精确质量来计算, 那么前者的精确质量是 184.1468; 后者的精确质量是 184.1939。两者是有不同的。若是从仪器确定了分子离子的质荷比是 184.1944, 很明显, 该离子的元素组成是 $C_{11}H_{24}N_2$ 而不是 $C_{11}H_{20}O_2$ 。

表 1.1 一些同位素的原子量和自然含量的大约值

同位素	原子量 ($^{12}C=12.000000$)	自然含量	同位素	原子量 ($^{12}C=12.000000$)	自然含量
1H	1.007825	99.985	^{28}Si	28.976491	4.7
2H	2.014102	0.015	^{30}Si	29.973761	3.1
^{12}C	12.000000	98.9	^{31}P	30.973763	100
^{13}C	13.003354	1.1	^{32}S	31.972074	95.0
^{14}N	14.003074	99.64	^{33}S	32.971461	0.76
^{15}N	15.000108	0.36	^{34}S	33.967865	4.2
^{16}O	15.994915	99.8	^{35}Cl	34.968855	75.8
^{17}O	16.999133	0.04	^{37}Cl	36.965896	24.2
^{18}O	17.999160	0.2	^{79}Br	78.918348	50.5
^{19}F	18.998405	100	^{81}Br	80.916344	49.5
^{28}Si	27.976927	92.2	^{127}I	126.904352	100

目前大部分高分辨仪器都是和电子计算机联用, 从质谱仪得到的准确质量经计算机处理后, 可以求出相应的元素组成, 便可将整个质谱的每个离子的元素组成表示出来。从分子离子和碎片离子元素组成的相差, 比较容易将离子分裂的途径推断出来。从而比较容易推断出分子结构。

2. 用低分辨仪器——同位素丰度法

所有元素 (除 I、F、P 外) 都具有天然同位素, 其相对丰度已经确定 (见表 1.1), 因此在有机化合物的质谱中, 比最丰同位素 (如 ^{12}C , 1H , ^{14}N , ^{16}O , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{79}Br 等) 分子离子或碎片离子质量高 1, 2, 3, 4 或更高质量单位处出现的峰 $M+1$, $M+2$, $M+3$ ……, 一般是由较重的同位素引起的结果, 这种峰叫同位素离子峰。所以在质谱里, 分子离子 (或碎片离子) 不是单一的, 通常都是成簇的, 称之为同位素峰簇 (Isotopic Cluster)。

同位素离子峰的丰度理论上等于离子中存在该元素的原子数目乘该同位素的相对含量。例如 CH_4 , 因为 ^{13}C 的丰度是 ^{12}C 的 1.1%, 所以甲烷的 M^+ 在 $m/z=16$ 处伴随着一个 $m/z=17$ 的 $(M+1)^+$ 峰, 强度为 $m/z=16$ 峰的 1.1%。对于乙烷 CH_3CH_3 来讲, 在 $m/z=30 (M^+)$ 处伴随着一个 $m/z=31 (M+1)^+$ 的峰, 峰的强度为分子离子峰的 2.2%, 这是因为分子中有两个碳原子 (即 $1.1\% \times 2 = 2.2\%$)。

同位素丰度的具体计算公式。一般来说, 对于分子式为 $C_wH_xN_yO_z$ 的化合物, 其 $(M+1)^+$ 峰及 $(M+2)^+$ 峰对 M^+ 峰的相对强度可用下式计算:

$$\frac{(M+1)^+}{(M)^+} \% = W \left(\frac{1.1}{100 - 1.1} \right) + X \left(\frac{0.016}{100 - 0.016} \right) + Y \left(\frac{0.36}{100 - 0.36} \right) + Z \left(\frac{0.04}{100 - 0.04 - 0.20} \right) \quad (1.5)$$

式中: 1.1, 0.016, 0.36, 0.04 和 0.20 分别是 ^{13}C , ^2H , ^{15}N , ^{17}O , 和 ^{18}O 的自然含量。

由于 ^2H 和 ^{17}O 的自然含量很低, (1.5)式可简化成为:

$$\frac{(M+1)^+}{(M)^+} \% = \left[\frac{(1.1W)^2}{200} + 0.20Z \right] \% \quad (1.6)$$

反过来说, 我们可以应用一个分子离子同位素峰簇的相对强度来推测该化合物的分子式。方法是首先准确测定 M , $M+1$, $M+2$ 峰的相对强度, 然后根据质谱所得的 $M+1/M$, $M+2/M$ 的百分比与贝农 (Beynon) 表中的计算值相比较, 就可以推测分子式应该是什么 [J. H. Beynon 和 A. E. Williams 在 1963 年出版的“Mass and Abundance Table for Use in Mass Spectrometry”里, 把分子量在 500 以下, 只含 C, H, O, N 的化合物的同一质量的各种不同分子式与 $(M+1)^+/M^+$, $(M+2)^+/M^+$ 相对强度的关系制成表]。

例 1 一个 $m/z=102$ 的 M^+ 峰, 其实测的 $(M+1)/M\% = 6.747\%$, $(M+2)/M\% = 0.393\%$, 即可从 Beynon 表中查得此分子离子的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ 。

例 2 某一化合物, 质谱实验测得 $M^+ m/z=150$, M , $M+1$, $M+2$ 的相对丰度比如下:

m/z	丰度比
150(M)	100
151($M+1$)	10.2
152($M+2$)	0.88

根据 $(M+2)/M=0.88\%$ 可知分子中不含硫及卤素, 因为

$$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=4.4\%, \quad ^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=32.5\%, \quad ^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}=98.0\%$$

以上各值均大于 0.88%。

在 Beynon 表中, 分子量为 150 的式子共 29 个, 其中 $(M+1)/M$ 的百分比在 9~11 之间的式子有 7 个, 如下:

分子式	$M+1$	$M+2$
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4$	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
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	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

因为 M 为偶数, 根据 N 规则, 可排除含奇数 N 的式子, 剩下四个式子只有 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的 $M+1$ 与 $M+2$ 的相对丰度比与实验值相近, 所以该化合物的分子式应是 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。

要是化合物含有 Cl, Br, S 等元素时, 在分子离子区出现的同位素峰簇各峰的相对强度可用二项式 $(a+b)^n$ 计算:

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!} a^{n-2}b^2 + \dots + b^n \quad (1.7)$$

式中: a 为轻同位素的相对丰度; b 为重同位素的相对丰度; n 为分子中含同位素原子的个数。

代入 a , b , n 的具体数值, 展开式的各项有其相应的计算值。它们代表同位素峰簇的各峰

的相对强度。 a^n 表示离子全由轻同位素组成, $a^{n-1}b$ 表示离子含有一个较重同位素的原子, 余类推。

如在 CHCl_3 中含有 3 个 Cl 原子, 即 $n=3$, $(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3 = 27 + 27 + 9 + 1$ 。

因此在 $m/z(M^+)$ 附近, 各峰的丰度比为

$$m/z 118(M) : 120(M+2) : 122(M+4) : 124(M+6) = 27 : 27 : 9 : 1$$

含不同个数氯或溴原子的同位素簇的丰度比如图 1.3 所示。

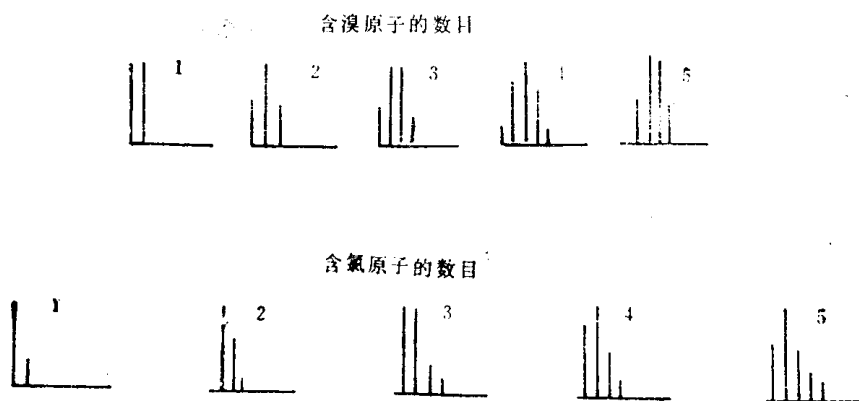
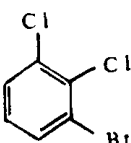


图 1.3 含有不同数目的氯或溴的分子离子的同位素簇

由于这些元素的同位素自然含量都很高, 所以在质谱里, 分子离子的同位素簇的丰度也就比较明显。因此, 从 $(M+2)/M$ 数值可估算出分子中含溴、氯、硫的数目。从 $(M+1)/M$ 可估算分子中含碳原子的数目, 也是很值得重视的。

$$\text{分子中碳原子数目} \approx (M+1)/M \div 1.1\% \quad (1.8)$$

当一个分子中含有不同的多种同位素时(如含 Cl 和 Br), 那么同位素峰簇各峰之间的强度比可按式计算: $(a+b)^m(c+d)^n$, 其中 a 和 b 分别为甲元素(Cl)的同位素相对丰度, c 和 d 分别为乙元素(Br)的同位素相对丰度(即 a, b, c, d 相应于 ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br 和 ^{81}Br 的丰度)。 m 和 n 相应为甲元素(Cl)和乙元素(Br)的原子数目。上式展开后, 代表相同质量数的项应相加。

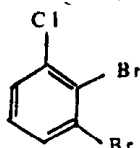
因此, 我们可以求出  的分子离子同位素峰簇各峰的强度比。

a, b, c, d 的丰度比例分别为 3:1 和 1:1; 且 $m=2, n=1$ 则:

$$\begin{aligned} (a+b)^2(c+d)^1 &= (a^2 + 2ab + b^2)(c+d) = a^2c + a^2d + 2abc + 2abd + b^2c + b^2d \\ &= 9M + 9(M+2) + 6(M+2) + 6(M+4) + 1(M+4) + 1(M+6) \end{aligned}$$

因此, 该分子离子同位素峰簇各峰的强度比为:

$$M : M+2 : M+4 : M+6 = 9 : 15 : 7 : 1$$

习题 1.1 画出  的 M^+ 同位素峰簇图形。

例 3 MS 测得某化合物的 M^+m/z 78, M , $M+1$, $M+2$ 相对丰度如下:

$M(78)$	34.0(100%)
$M+1(79)$	1.18(3.48%)
$M+2(80)$	1.7(5.0%)

$M+2$ 峰的相对丰度指出分子中应含有一个硫原子。Beynon 表不包括硫元素, 应从分子量中减去硫的质量, 并从 $M+1$, $M+2$ 的丰度中扣除硫的贡献:

M	$78-32=46$	
$M+1\%$	$3.48-0.78=2.70$	(^{33}S 的自然丰度是 0.78)
$M+2\%$	$5.0-4.4=0.6$	(^{34}S 的自然丰度是 4.4)

然后在组合质量的 46 项下查得与 $M+1\%$ 接近的只有三个式子:

	($M+1$)	($M+2$)
CH_6N_2	1.94	0.01
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	2.30	0.22
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}$	2.66	0.02

因为分子量为偶数, 根据“氮规则” $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}$ 不是所求, CH_6N_2 不合理, 因此唯一可能的式子为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 推得的分子式应为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ 。

在判断分子式是否合理而决定取舍时, 应根据“原子价总数规律”选择: 有机化合物中若氢原子以外的原子的原子价总和是偶数, 氢原子数就是偶数, 若氢原子以外的原子的原子价总和是奇数, 氢原子的总数也为奇数。因此分子中如增加一个一价原子(如卤素), 则烷基应少一个氢原子; 增加一个三价原子, 则烷基应增加一个氢原子。

例 4 分子量为 151 的某化合物经测定 m/z 151, 152, 153 的相对丰度如下:

$M(151)$	100%
$M+1(152)$	10.4%
$M+2(153)$	32.1%
$M+3(154)$	2.89%

由 $M+2/M=32.1$ 知道该化合物含有一个 Cl, $151-35=116$, 在 Beynon 表中分子量为 116 的分子式共有 25 个, 其中 $M+1$ 接近 10.4% 的有三个:

分子式	$M+1$	$M+2$
$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}$	8.75	0.54
$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$	9.12	0.37
C_9H_8	9.85	0.43

其中 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}$ 和 C_9H_8 各加一个 Cl, 就成为 $\text{C}_8\text{H}_4\text{OCl}$ 和 $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}$, 由于都含有一个 Cl, 根据“原子价总数规律”, 氢的数目应该是奇数, 而这两个式子都含有偶数个氢, 所以应删去, 剩余的 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$ 加一个 Cl 成为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}$, 这个式子含有原子价数为奇数的 N 和 Cl 各一个, 因此氢的数目应是偶数, 所以, 该分子式是 $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}$ 。

根据同位素丰度比与高分辨质谱给出精确的 M^+ 值都可推定分子式, 一般是以高分辨质谱给出的数据为主要依据。这是因为分子离子有时能捕获一个氢, 使 $M+1$ 峰的丰度超过了正常值(比单纯由重同位素引起的 $M+1$ 峰要高)。在这种情况下, 用同位素丰度比的方法确定分子式显然是不准确的。再加上该法存在一些限制, 如分子量一般限制在 250 原子质量单位之