

高等学校教学参考书

有机化学选论

第一辑

恽魁宏 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学选论

第一辑

恽魁宏 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京顺义县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5.875 字数 140,000

1985 年 5 月第 1 版 1985 年 6 月第 1 次印刷

印数 90,001—6,800

书号 13010·01003 定价 1.35 元

序 言

现行适用于高等工业学校四年制教学计划的有机化学教材,以基础知识和基本原理为主,其内容也叙述得较为简明扼要。教学过程中,在鼓励学生使用基本教材的基础上,阅读一些适合于工科学生需要的参考书,是提高教学质量的重要措施之一。为此,工科化学教材编审委员会有机化学编审小组除继续组织编写各种专题的参考书外,再组织编写定名为《有机化学选论》的系列小册参考书。本书的每一辑基本上属一个主题,系由多人分别编写的若干篇比较简短的专题文章组成,每辑由一位作者担任主编。各专题的内容仍围绕教学的需要,但取材可以扩展,并适当涉及各个方面的较新发展。这样可以便于多方面选材而丰富参考内容,有利于新事物的及时介绍,以适应工科不同专业各方面的需要。这套系列小册参考书将按出版的先后次序定其辑次。值此《有机化学选论》第一辑出版之际,谨以编委原意志此,敬希读者在使用过程中提出宝贵意见,以便不断改进。

徐寿昌

前 言

《有机化学选论》第一辑的内容是有关波谱和光化学的几个问题。现行的高等学校工科有机化学试用教材因限于教学大纲和教学时数的规定,有关这方面的内容未能编入。这些内容中的一部分对于工科有机化学来说也是较为重要的,因而在高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组组织编写《有机化学选论》之际,我们选择这方面的几个题目作为《选论》的第一辑,供有关学生和青年教师参考。

本书共收入五篇文章:质谱、紫外光谱、周环反应、有机光化学概要、光氧化反应和光卤化反应。它的取材力求结合工科有机化学,立足于基础知识、基本理论和基本反应,并在此基础上在深度和广度方面稍作引伸。

本书承南开大学周秀中教授审阅和华东化工学院徐寿昌教授复审,提出了宝贵意见,在此特致以衷心的感谢。

限于编者的水平,错误和不妥之处一定很多,敬希读者批评指正。

编者 1983 年 12 月于天津大学

目 录

质谱.....	任贵忠(1)
紫外光谱.....	胡曦岚(34)
周环反应.....	恽魁宏; 孙学瑾(61)
有机光化学概要.....	恽魁宏, 高鸿宾(114)
光氧化反应和光卤化反应.....	高鸿宾(148)

质 谱

(一) 质谱仪的构造、简单原理和质谱图

(二) 质谱中离子的主要类型及其形成

(三) 质谱在有机化学中应用举例

测定有机化合物的组成和结构是研究有机化合物的基础,也是有机化学的主要研究课题之一。

现代物理测定方法可以用极少量的样品,快速地、准确地得到有机化合物的分子量、分子式、原子在分子中的排列顺序和空间排布方式等确切的数据和线索,为有机化学的理论研究和有机化合物的工业生产提供依据。因此,现代物理测定方法现在已成为有机化学发展中必不可少的重要工具。尤其是质谱(MS)、紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)和核磁共振谱(NMR)等波谱方法在有机化学中应用更为广泛。

波谱图可以反映和记录有机化合物内部结构的原始资料。通过谱图掌握有机化合物的结构,学习有机化合物的特性和反应,研究有机化合物反应和结构的内在规律,这已成为现在有机化学书刊中的普遍现象。

质谱主要用于测定化合物的准确分子量,在此基础上确定化合物的分子式,并通过碎片的质谱峰提供有机化合物结构的资料。但质谱提供的化合物内部结构的信息必须与紫外、红外和核磁共振谱等提供的资料,以及化学分析的结果进行综合判断,才能得出正确的结论。近年来,色谱与质谱联用仪器的发展,更为有机化合物的结构测定提供了方便。

质谱和其他波谱不同,紫外、红外和核磁共振谱是吸收光谱,

是以分子吸收辐射能所引起的能量状态的变迁为基础的。质谱则不然,它不是吸收光谱,而是带正电的分子离子、碎片离子或亚稳态离子在电场或磁场作用下按质荷比记录的谱图。在高度真空($10^{-7}\sim 10^{-6}\text{mmHg}$)的条件下,把气态的样品,经高能电子流(超过化合物的电离势,一般有机化合物的电离势在 $8\sim 13\text{eV}$,相当于 $185\sim 300\text{kcal/mol}$ 的范围内)的轰击,失掉一个外层电子而产生分子离子(molecular ions),以 M^+ 表示。这样的分子离子一般是不稳定的,当具有足够的能量时,将根据原有机化合物的碳架和官能团的不同,进一步断裂为各种不同的碎片(fragments),参见

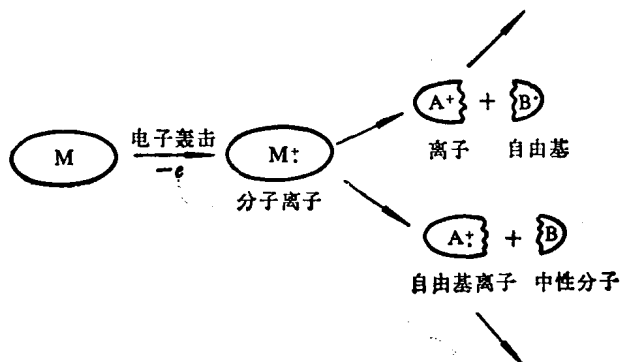


图1 分子断裂示意图

图1。在这些断裂的碎片中,各种带正电荷的碎片(正离子),在电场、磁场作用下按质量大小分离,而被质谱仪反映和记录为谱图,通过分子离子峰可以直接测得样品的精确的分子量,而通过对各种不同的碎片离子峰的种类、质量和强度的分析,根据各种化合物断裂时的不同规律,可以作为判断样品分子结构的线索。

(一) 质谱仪的构造、简单原理和质谱图

普通的质谱仪主要由三个重要部分所构成(参见图2),即离子化室(ionization chamber)、分析系统(analyzer section)和

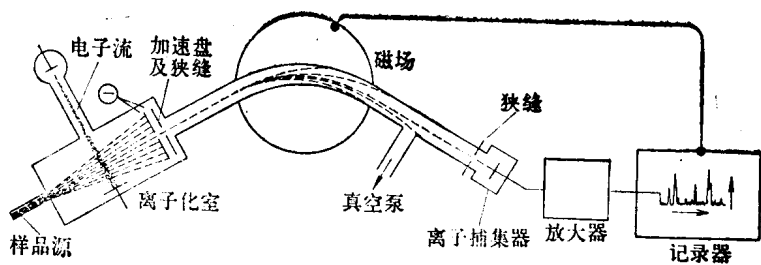


图2 质谱仪简图

离子捕集器(ion collector)。而后经放大器和记录器绘制为质谱图。

(1) **离子化室** 一般样品是在高真空的条件下，以气态进入离子化室而离子化。最常用的离子化法是电子轰击法，即把试样气体通过高能(50~70eV，相当于1150~1610kcal/mol能量)电子流。在高速电子的轰击下，试样分子首先失掉一个外层电子而生成分子离子 M^+ ，+代表分子离子带有一个正电荷，而·表示分子离子具有一个未成对的独电子，实际分子离子是带有独电子的自由基正离子。

由于高能电子流的能量大大超过典型有机化合物的键能(50~130kcal/mol)，因此，在一般情况下所生成的分子离子将能获得足够的能量，很快地进一步从一个或几个地方发生键的断裂，而生成不同的碎片。只有比较稳定的、寿命比较长的分子离子才能在质谱中出峰。

在这些断裂的碎片中，有自由基正离子(奇数电子的离子， A^+)、正离子(偶数电子的离子， A^+)、自由基($B\cdot$)、中性分子(B)，还有极少数的负离子。其中这些带正电荷的分子离子和碎片离子经过电位差在几千伏的离子加速盘(ion accelerator plates)加速后进入分析系统，而中性分子、自由基和负离子则不被加速，不进

入分析系统,与正离子分离,由真空泵抽走,在质谱图中没有反映。加速后的正离子在电场中其位能应与其动能相等,公式为:

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (I)$$

式中: v ——正离子运动的速度; m ——正离子的质量; e ——正离子的电荷; V ——正离子的加速电位。

(2) 分析系统 分析系统主要为磁分离器,加速后的正离子进入分析系统通过磁场的作用而分离。高速运动的各种碎片正离子,在磁场的作用下发生偏转,不再按直线前进,而是各按一定的弯曲轨道继续前进,这时其前进轨道的曲率半径(radius of deflection)取决于各离子的质荷比(m/e , 离子的质量与其所带电荷之比),较重的离子,即质荷比(m/e)大的离子曲率半径(r)大,弯曲程度小,而较轻的离子,即 m/e 小的离子则曲率半径(r)小,弯曲程度大。因为在磁场中,离子的运动是受向心力(Hev)与离心力(mv^2/r)两种平衡力所支配的,因此,在一定的离子运动速度和一定的磁场强度下, r 是和 m/e 成正比的,即

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad (II)$$

$$r = \frac{mv}{eH} \quad (III)$$

式中: H ——磁场强度; e ——正离子电荷; r ——曲率半径; v ——正离子运动的速度; m ——正离子的质量。

图3中 x, y 和 z 为不同的 m/e 。这样,相同 m/e 的离子以相等的曲率半径运动,按同样的轨道,汇集成离子流,通过狭缝,而为捕集器所收集。各种不同 m/e 的离子流,则以不同的曲率半径,沿不同的轨道到达捕集器,以达到按 m/e 使各种不同的碎片离子分离的目的。

对一定 m/e 的离子流,可以调整捕集狭缝的距离,使一定 r

的离子流可以通过，而为捕集器收集。但实际上质谱的扫描主要是通过改变磁场强度 H 或改变离子加速电位 V 的办法实现的，分别叫磁扫描和电扫描。其根据可以从(I)和(III)式中消去 v ，而导出：

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (\text{IV})$$

这个关系式说明对一个给定 m/e 的离子，其曲率半径 r 随着离子加速电位 (V) 的增大或磁场强度 (H) 的减小而增大。例如，当 V 增大时，所有不同 m/e 的离子，其运动的曲率半径 r 都相应增大。由于 r 增大的结果，图 3 中 $m/e=y$ 的离子在图 4 中将不能通过狭缝

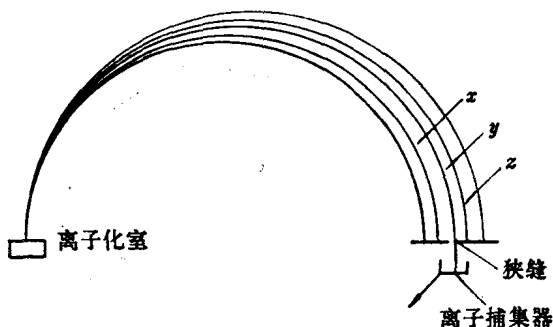


图 3 磁场中运动着的离子按 m/e 分离的情况

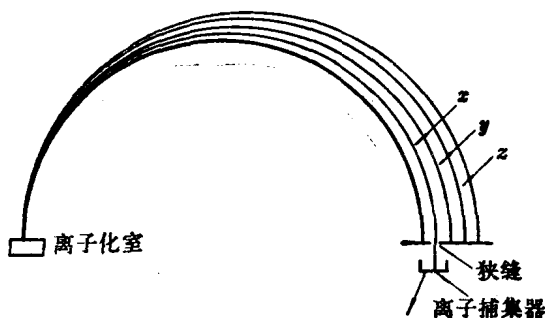


图 4 离子加速电位增加以后不同 m/e 的离子曲率半径 r 的变化

缝为捕集器收集，而原来 r 较小的 $m/e=x$ 的离子却由于 r 的增大，可以通过狭缝进入捕集器。即当离子加速电位增大时，曲率半径小弯曲程度大的较轻离子，就可以通过狭缝而为捕集器收集(参看图 5)。减小磁场强度 H 也可得到同样结果。这样，我们保持磁

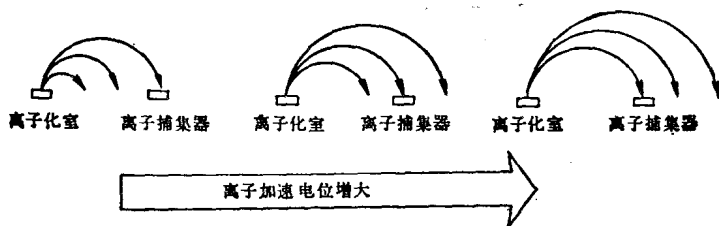


图 5 离子加速电位增大下离子捕集情况的变化

场强度 H 不变，而不断改变离子加速电位 V ，或保持 V 不变，而不断改变 H ，就可以使各种不同 m/e 的离子流获得必需的曲率半径而通过狭缝进入捕集器。

(3) 离子捕集器 离子捕集器按 m/e 的顺序，依次捕集通过狭缝的离子流。接受离子后产生电流信号，经放大后，一般用照相法或电子方法记录所产生的电流信号。信号的强度与离子的数量成正比，反映该离子的丰度(相对数量)，这样，即可得到质谱。

绝大部分的质谱是用条图(bar graph)表示的，即为质谱图。条图方便而且清楚，一般以横坐标表示 m/e ，纵坐标表示离子峰的相对强度，高低不同的条峰各代表相应质荷比(m/e)的离子，峰的高度反映离子的相对数量，即离子的相对丰度。通常把最高的峰人为地规定为 100%，叫基峰(base peak)，其他的峰是相对于基峰的百分比，因此叫相对强度。分子离子峰称为母峰(parent peak)，它的存在和强度是与分子离子的结构有关的。图 6 和图 7 为甲烷及 3-戊酮的质谱图。

m/e	相对强度, %
1	3.4
2	0.2
12	2.8
13	8.0
14	16.0
15	86.0
16	100.0
17	1.11

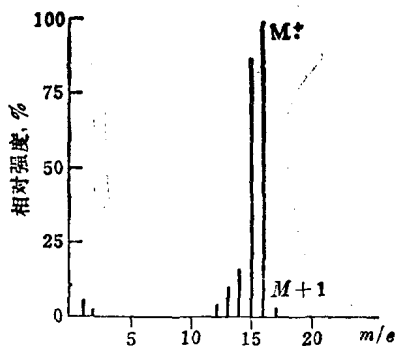


图6 甲烷的质谱

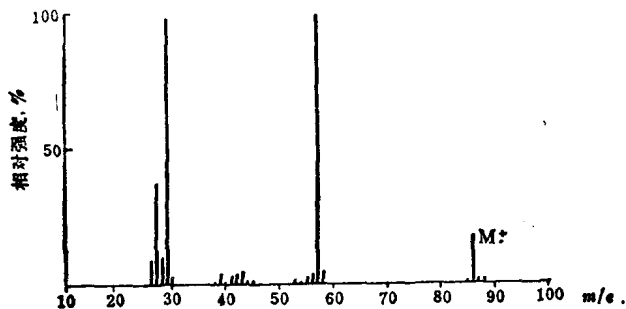
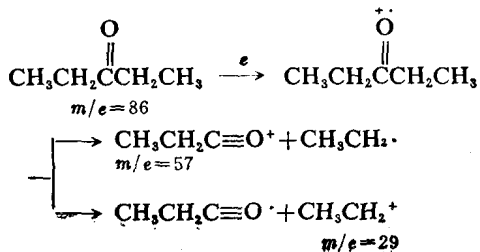


图7 3-戊酮的质谱

从图7看 m/e 为 86 的峰是分子离子峰, 但不是基峰, 最强的峰出现在 $m/e=57$ 处, 是基峰, 这是由于大部分分子离子进一步



断裂的结果。

由图 6 可以看出, 质谱既可以用条图表示, 也可以用图表来表示, 但图表不如条图清楚, 它一目了然。所以, 一般还是应用条图表示质谱较为普遍。

(二) 质谱中离子的主要类型及其形成

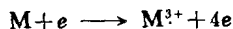
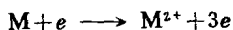
有机化合物分子经高能电子轰击而离子化后, 在质谱中出现的主要正离子有: 分子离子、碎片离子和亚稳离子 (metastable ions)。这些离子的丰度是与化合物的结构有关的, 轰击电压的大小也有一定影响。

(1) 分子离子 分子离子较容易生成, 离子化所需的能量较小, 因此, 分子的离子化首先是在高能电子流的轰击下, 失掉一个外层价电子, 而生成带有一个正电荷的、自由基型正离子(M^+), 即分子离子。



由分子离子在质谱中所形成的峰即为分子离子峰。在通常情况下, 分子失掉一个电子, 所形成的分子离子, 其质荷比为 $m/1$, 这时分子离子峰的质荷比值为 m , 就是该化合物分子的分子量, 也就是说, 这时分子离子的质量数即该化合物分子的分子量。所以, 用质谱可以直接地测定有机化合物的分子量, 比起经典的冰点降低或沸点升高法测定分子量, 既快又准确, 而且用样也很少。

当然, 有时分子在电子流的轰击下, 也可以失掉两个或三个电子, 而生成带有两个或三个正电荷的分子离子。如



这样, 在质谱中显示的分子离子峰将出现在质荷比为 $m/2$ 或 $m/3$ 处。这种两价、三价的离子峰一般较少见, 而且很弱, 但在芳环、杂

环和多 π 电子组成的化合物质谱中较常出现，也可作为这类化合物的特征之一。如在吡啶的质谱中，除在质荷比为79处出现分子离子峰外，在 $m/2$ ，即39.5处也出现峰，就是 M^{2+} 的分子离子峰。

分子离子峰的丰度决定于分子离子的稳定性和原化合物的分子结构。一般具有 π 电子体系的化合物，产生的分子离子较为稳定，如芳香族化合物和共轭多烯烃容易失掉一个 π 电子形成稳定的正离子，其分子离子峰较强，脂环化合物的分子离子峰也较强。但含有支链较多的脂肪族化合物和具有羟基等官能团的化合物，其分子离子较不稳定或极不稳定，因此，这些化合物的分子离子峰很弱，甚至不出现。从分子离子的稳定性看，各类化合物按递降的次序排列如下：

芳香环、共轭烯、烯、环状化合物、羰基化合物、

醚、酯、胺、酸、醇、多支链的烃类

所以分子离子峰出现为基峰的，多为芳环、杂环或共轭多烯，例如图8所示。而醇的分子离子峰则常常很弱或不出现分子离子峰，例如图9所示。

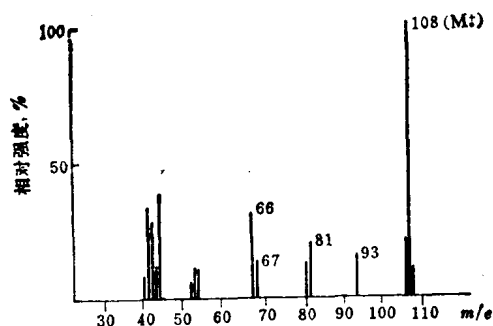


图8 4,6-二甲基吡啶的质谱

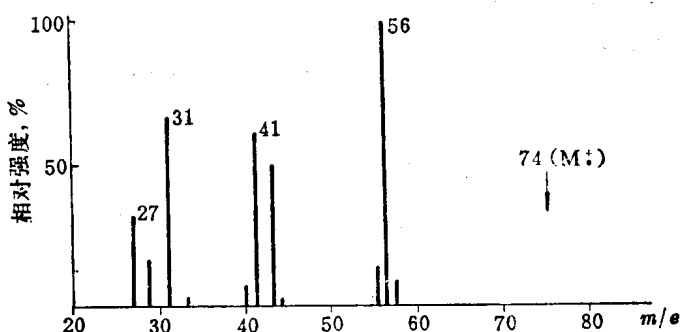


图9 1-丁醇的质谱

一般来说,质量数最高的峰就是分子离子峰,其质量数也就是化合物的分子量,但如上所述,由于有的分子离子峰很弱,甚至不出现,因此,最高质量数的离子峰不一定就是分子离子峰,可能是碎片离子峰,也可能是系统中产生的其他杂质离子峰。所以必须正确地辨认分子离子峰,才不致导出错误的论断。通常,只含有C、H和O的有机化合物质量数一定为偶数,因此分子离子峰也只能出现在 m/e 为偶数的部位,含偶数N原子的有机化合物也然,但含奇数N原子的有机化合物,因氮的化合价为奇数,其质量数必为奇数,所以除含有奇数N原子外,一般化合物的分子离子峰,其 m/e 值为偶数,这是分子离子峰的特征之一;其次,作为分子离子峰不可能出现比其质量数小3~14个质量单位的峰,这是不合理的;另外,通过降低电离电压,所有峰的强度都减低,但分子离子峰的强度则减低较慢,而丰度相对增加,必要时这也可作为辨认分子离子峰的依据。

分子离子峰的附近,在比分子质量数大一、二个质量单位的位置,常常出现伴随而生的 $M+1$ 峰或 $M+2$ 峰,这是由于自然存在的较重同位素所引起的结果,叫同位素峰。在质谱中含有不同同

位素的分子离子，同样按不同的质量分离为不同的质点到达捕集器，在不同的 m/e 位置出现峰。一般含较重同位素是少量的， $M+1$ 、 $M+2$ 同位素峰与分子离子峰相比也是较弱的小峰。但有的也不然，如溴化物、氯化物的同位素峰就表现为较强的峰。

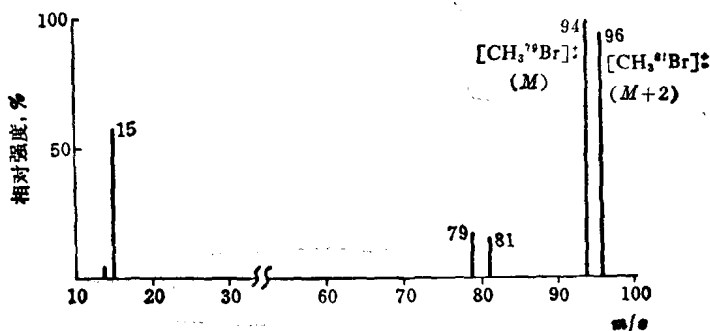


图 10 溴甲烷的质谱

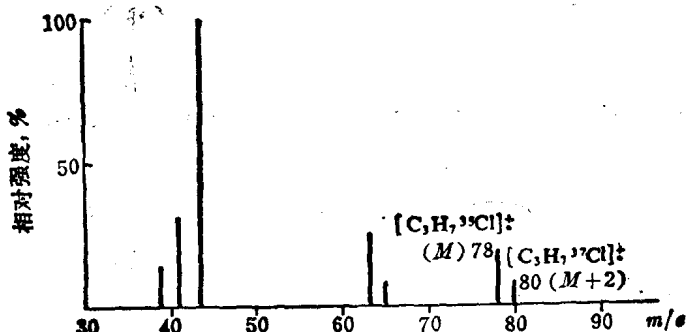


图 11 2-氯丙烷的质谱

从图中不难看出同位素峰($M+1$ 或 $M+2$)与母峰(M)的相对丰度是由同位素在自然界存在的丰度所决定的。溴代烷 M 与 $M+2$ 的丰度比接近 1:1，而氯代烷 M 与 $M+2$ 峰的丰度比则近似 3:1，这是与这些同位素存在的自然丰度相对应的。常见的几种同位素的自然丰度如表 1 所示。

表1 常见元素同位素的自然丰度

元 素	丰度, %					
氢	99.985	^1H	0.015	^2H		
碳	98.893	^{12}C	1.107	^{13}C		
氮	99.634	^{14}N	0.366	^{15}N		
氧	99.759	^{16}O	0.037	^{17}O	0.204	^{18}O
硫	95.0	^{32}S	0.76	^{33}S	4.22	^{34}S 0.014 ^{36}S
氟	100	^{19}F				
氯	75.53	^{35}Cl			24.47	^{37}Cl
溴	50.54	^{79}Br			49.46	^{81}Br
碘	100	^{127}I				

伴随分子离子峰出现的明显的同位素峰, 由于其与分子离子峰有固定的质量差和确定的丰度比, 可用以测定准确的分子量, 也常常可用以作为辨认分子离子峰的依据之一。

(2) 碎片离子 与有机化合物的键能比较, 离子化室轰击电子流的能量要大得多(50~70eV), 所以一般在生成分子离子时将使之获得足够的能量, 多数分子离子将进一步发生不同键的断裂, 而生成质量较小的碎片离子, 有的碎片离子还更进一步断裂, 而生成质量更小的碎片离子。但这样的断裂并不是任意的, 而是遵循着一定的规律, 形成尽可能更稳定的碎片离子。因此, 记录和研究这些离子及其断裂的规律, 可以得到待测分子结构的线索, 这是解释质谱, 阐明待测化合物的结构所必要的。

在断裂过程中, 虽有中性自由基、中性分子, 甚至负离子产生, 但这些一般不为质谱仪所反映和记录, 我们所关心的主要为正离子碎片。正离子碎片有两种, 一种为含有奇数电子的, 实际为自由基正离子, 如 $\text{A}^\cdot$ 、 $\text{B}^\cdot$, 分子离子($\text{M}^\cdot$)也属于含奇数电子的正离子; 另一种为含有偶数电子的正离子, 如 A^+ 、 B^+ 。其断裂方式