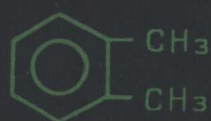


有机结构分析

陈德恒 著



科学出版社

有机结构分析

陈德恒 著

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书是依据陈德恒教授在中国科学院化学研究所和成都有机化学研究所举办的讲习班上所讲授的讲义编写而成的。内容包括质谱、核磁共振、红外和拉曼光谱以及紫外光谱的基本原理,和在有机结构分析上的应用。一些比较新的发展,如 ^{13}C 核磁共振、傅里叶变换的红外光谱和质能谱等等,也略有提及。本书所注重的是实际的应用,每章都有一些习题和实例,可以用作大专院校化学或化工系高年级学生的课本;也可作为有机化学或分析化学方面的研究人员的参考书。

有 机 结 构 分 析

陈德恒 著

责任编辑 尚久方 刘培文

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 各地新华书店经营

*

1985年4月第一版 开本:787×1092 1/16

1985年4月第一次印刷 印张:18 3/4

印数: 1—4,500 插页: 2

平 1—6,200 字数: 316,000

统一编号: 13035·2825

本社编号: 3832·13—4

布脊精装 4.30 元
定 价: 平 装 3.30 元

序

1979年夏天,中国科学院化学研究所在北京举办了一个有机化学讲习班。听课的是来自各地大学和科研单位的化学工作人员。我负责讲授有机化学中光谱、波谱和质谱应用的一部分。这本书是依据当时的讲义改编成的,所以保留了很多讲课时的语气。两年后,在成都有机化学研究所,我又用这份讲义,再一次讲了这门课程。同时,参考了同学们的反映,将讲义作了一些必要的修改。

这本书注重的是实际的应用。在理论方面,只是作了一些定性的介绍。在我任教的加拿大麦基尔大学里,这些内容是大学本科生高年级的课程,也是有机化学研究生必修的科目。本书里每章都有一些习题。有些实例,是来自我自己研究时遇到的问题。希望这些能对从事有机化学研究的朋友有些帮助。我也尝试引入一些比较新近的发展,如 ^{13}C 核磁共振、傅里叶变换的红外光谱和质能谱等等。但由于时间所限,也略去了很多在有机化学上重要的物理方法。

本来是没有打算编写成书的,但是听课的同学都觉得有这个必要,化学研究所的同事们也给予适当的鼓励,我也就只好尽力而为了。讲义的记录和整理,是由化学研究所黄志镡教授主理,王东、费昌沛、何晓华、辜嘉铭几位同学笔录。在这里,我向他们表示感谢。没有他们热心的帮助,这本书是不可能问世的。

我还要感谢中国科学院化学研究所和成都有机化学研究所为两次讲习班安排了一切必需的条件。最后,我对参加这两次讲习班的同学表示我的感谢和敬意。他们的热情、努力和进取心对我是一种鼓励。我深信,他们会为中国的现代化做出有用的贡献。

陈 德 恒

1981年7月于北京

目 录

序.....	iii
第一章 质谱.....	1
§ 1.1 基本原理	1
§ 1.2 不易挥发的样品处理方法	7
§ 1.3 分子量与分子式的确定	8
§ 1.4 亚稳离子 (metastable ion)	14
§ 1.5 离子的分裂	16
§ 1.6 主要化合物类型的裂解方式	18
§ 1.7 分裂和重排	33
§ 1.8 用质谱确定结构	39
§ 1.9 质谱在蛋白质结构分析方面的应用	42
§ 1.10 其它离解方法	43
§ 1.11 质谱仪与气相色谱仪的联合使用	46
§ 1.12 质能谱	47
参考文献	49
第二章 核磁共振波谱.....	50
§ 2.1 核磁共振的基本原理	50
§ 2.2 影响化学位移的因素	52
§ 2.3 由化学位移推断化合物结构	59
§ 2.4 溶剂对化学位移的影响	64
§ 2.5 自旋偶合自旋裂分	68
§ 2.6 有关苯环氢的一些问题	77
§ 2.7 位移试剂	80
§ 2.8 偶合常数与结构的关系	86
§ 2.9 核磁共振与对映性, 非对映性观念的关系	94
§ 2.10 双照射或双共振去偶	98
§ 2.11 奥佛好塞效应	100
§ 2.12 核磁共振与反应动力学	100
§ 2.13 碳-13 的核磁共振波谱	106
§ 2.14 ^{13}C 的化学位移与结构的关系	111
§ 2.15 ^{13}C 化学位移经验式的估计	115
§ 2.16 ^{13}C nmr 谱在立体化学上的应用	119
§ 2.17 固体试样的核磁波谱	125
§ 2.18 结论	126
参考文献	126
第三章 红外光谱与拉曼光谱.....	128
§ 3.1 波长、频率和能量的关系	128

§ 3.2 基本原理	128
§ 3.3 选律	130
§ 3.4 红外光谱样品的处理及容器	132
§ 3.5 特征基团的红外光谱吸收频率	135
§ 3.6 影响吸收频率的一些基本因素	140
§ 3.7 红外光谱特征基团吸收频率分组	143
§ 3.8 红外光谱推断分子结构的实例	159
§ 3.9 拉曼光谱	161
§ 3.10 红外光谱的新进展	167
参考文献	170
第四章 紫外光谱	172
§ 4.1 基本概念及原理	172
§ 4.2 各类化合物的紫外光谱	176
§ 4.3 应用紫外光谱确定结构的实例	191
§ 4.4 紫外光谱在定量分析上的应用	192
参考文献	193
第五章 利用不同的谱图作结构确定的实例	195
习题答案	206

第一章 质 谱

从六十年代开始, 质谱就广泛地应用于有机化学中分子结构的确定。尤其是在只有微量的化合物时, 质谱差不多是唯一决定结构的办法。最近十年来, 随着仪器的发展, 质谱仪 (mass spectrometer) 可以和不同的分离方法联用。例如, 气相色谱仪 (gas chromatograph) 与质谱仪联用, 成为一个用途很大的化合物结构的定性和定量的分析方法。另外, 质谱仪和电子计算机的联合使用, 又增加了质谱仪的能力。这些都使得对质谱的认识和运用成为有机化学不可缺少的一个部分。

§ 1.1 基本 原 理

1. 质谱仪的原理

获得质谱的基本方法是: 将分子离解成为不同的、带电荷的离子, 将这些离子加速, 引进磁场内; 这些离子在磁场内轨道的偏转和它们的质量与电荷的比例 (简称质荷比, mass to charge ratio 以 m/z 表示, 以前的文献用 m/e 表示) 有关; 一个化合物的质谱就是这些不同质荷比的离子和它们的相对强度 (relative intensity) 所形成的图谱。

很明显, 可以有很多不同的方法把化合物引进仪器里面, 也可以有不同的离解方法。

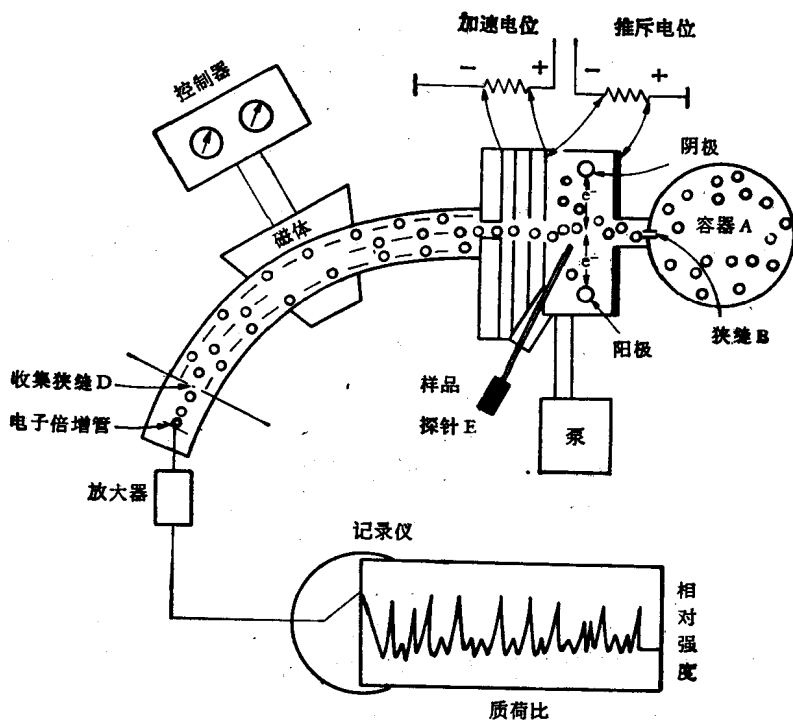


图 1.1 单聚焦质谱仪示意图

在这里,我们先把目前最常用的一种质谱仪的原理略作解释,并以一个气体化合物为例。图 1.1 是这样一个质谱仪的简图。假设化合物的分子量是 M ,它在室温时是气态,或是低沸点的液体(质谱仪的真空度约为 10^{-6} 到 10^{-7} 毫米汞柱之间)。它就可以在气态状态被引进容器 A 里。从容器 A 经过一个可控制的狭缝 B,化合物慢慢地进入离解室(ionization chamber)内,在那里,这些分子被一束加速了的电子撞击,这些电子的能量,通常是在 70 电子伏特(electron volt)左右。分子和电子撞击的结果,可以产生不同的反应,其中一个反应就是分子本身的一个电子被撞击而脱掉,形成了一个带正电的离子(反应 1)。



因为大部分有机化合物都是含有偶数电子的,所以形成阳离子时,它就变成带有奇数电子的离子,表示为 M^+ 。“+”号代表阳离子,“·”号代表不成对的单电子。除了反应 1 以外,还会发生其它的反应。分子可以和撞击的电子结合起来,形成一个带负电的离子(反应 2)。



同样,如此形成的阴离子也是带有奇数个电子,所以表示为 M^- 。

目前,应用在有机化学结构分析上的质谱仪,大部分都是只测量阳离子的质谱。

这些阳离子 M^+ 很多能继续产生反应,形成碎片离子(fragment ion)。这些碎片离子也可以继续分裂,形成更多不同的离子(如图 1.2)。于是,一种化合物在离解室内就可以产生很多质荷比不一样的离子。

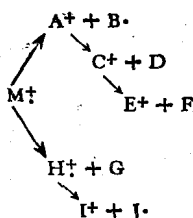


图 1.2 阳离子分裂示意图

在离解室内如此形成的各种阳离子,用一个电位场将它们略作加速,通过第二个可控制大小的狭缝,进入一个高电压(约为 1000 至 8000 伏特)的区域。在此,阳离子的速度增加。这些离子的速度 v 跟它的质量 m ,所带的电荷 z 和电压 V 有如下的关系

$$zV = \frac{1}{2} m v^2 \quad (3)$$

这些阳离子,经如此加速后,继续进入一个磁场内,阳离子的轨道受到磁场的影响,发生偏转(图 1.3),它的轨道半径 r 跟磁场的强度 H 、阳离子本身质量、电荷与速度的关系是:

$$r = \frac{mv}{zH} \quad (4)$$

将(3)和(4)合并,就可以得到下列的一个关系式:

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (5)$$

根据(5),可以测量离子的质荷比(m/z),这就是质谱仪的基本原理。

测量的方法是：在质谱仪的另一端，有一离子捕集器 (ion collector)。阳离子经过一个可控制大小的狭缝 D，进入离子捕集器内。这样，捕集器可以测量离子数目的多少，产生一个讯号，这些讯号被记录下来，便形成了质谱。这样形成的质谱，通常称为电子撞击质谱 (electron impact mass spectrum 简称 EIMS)。

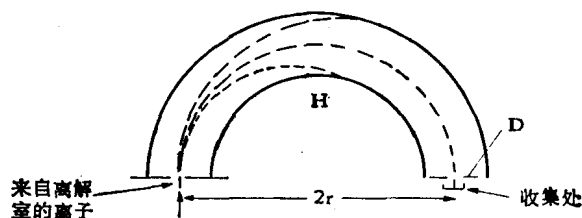


图 1.3 离子在磁场内轨道偏转示意图

2. 质谱的表达形式

根据方程式 (5)，大部分质谱仪都将 r (即离子捕集器的位置) 和 V 定在一个定值上，而将磁场强度 H 随时间而改变。很明显，当 H 由低变向高值时，被离子捕集器测量到的离子的质荷比 m/z 也随之而由低变为高值。记录这些讯号强弱的一个办法就是用一个感光的记录仪，随着每一个 m/z 值离子数目的多少，用峰的高低强度表示出来。用这个方法记录得到的质谱通常是象图 1.4 的样子。图 1.4 中的数字标记代表质荷比 m/z 的递增。这讯号来自仪器本身。表示磁场强度 (也就是质荷比) 的改变和方向。这讯号叫做质量标志 (mass marker)，以它作为标准可以得到各离子峰的质荷比的数值。

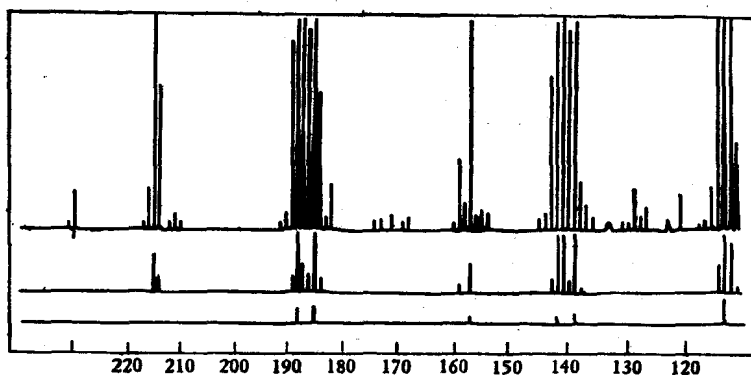


图 1.4 从质谱仪得到 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 的部分质谱图

在图 1.4 里有三列讯号，这是质谱本身。每一个峰就代表了那个 m/z 的离子的强度。需要三列的缘故，是用它们表示不同的灵敏度。它们的相对灵敏度是 1:10:100。用这个办法，可以将强度相差很大的离子表示出来。有些质谱仪有五个行列的，它们的相对灵敏度是 1:5:10:50:100。

图 1.4 是从质谱仪得到的实在的质谱。但在文献上发表和应用的时候，都是将图 1.4 简化成为图 1.5。简化的方法是：首先选择图 1.4 里最强的一个峰，把它的强度作为 100%。这个峰通常称为基峰 (base peak)。其它离子峰的强度就与基峰作相对比较，求出它们的相对强度，简称丰度。于是，用 m/z 和丰度就可以绘成图 1.5。这在解释质谱应用上是比较简单的。在这本书里，以后所有的质谱都是用这个方式表达的。

另一个表达方式是质荷比和相对强度用表格形式表示，如图 1.6。用表格方式是比较节省纸张空间，而且也可以比较准确地表示出相对强度。

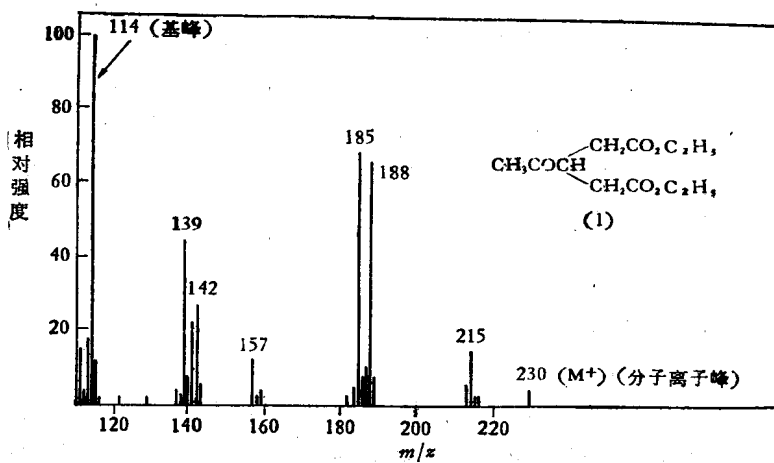


图 1.5 经过处理的 CH_3COCH 部分质谱图

但是从直观的角度来说，图 1.5 的方式是一目了然的。

m/z	相对强度	m/z	相对强度
26	0.38	56	4.8
27	6.1	57	100.
28	1.6	58	4.5
29	15.	59	2.2
29.5	0.35	60	0.09
30	0.55	71	1.7
31	1.2	72	0.23
32	0.05	73	1.1
39	5.6	74	0.05
40	0.97	87	7.9
41	22.	88	0.66
42	2.9	89	0.15
43	9.8	101	0.74
44	1.0	102	0.05
45	3.6	115	0.24
46	0.10	130	2.1
55	2.3	131	0.21

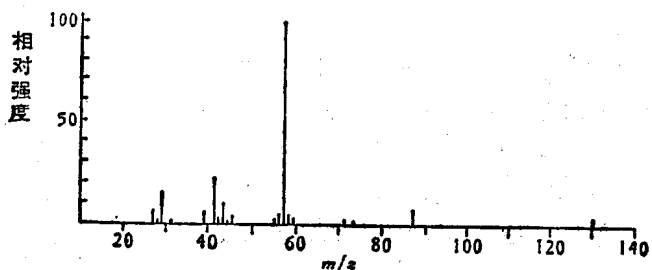


图 1.6 一个样品的质谱图和用表格形式表示

m/z	相对强度	m/z	相对强度	m/z	相对强度	m/z	相对强度	m/z	相对强度	m/z	相对强度
15	6	36	1	53	118	70	16	87	9	104	15
16	1	37	2	54	26	71	7	88	6	105	62
17	1	38	4	55	18	72	1	89	21	106	82
18	5	39	23	56	31	73	3	90	8	107	27
19	2	40	4	57	6	74	16	91	18	108	2
23	0	41	18	58	10	75	26	92	13	109	2
24	0	42	8	59	2	76	29	93	6	110	2
25	2	43	36	60	2	77	107	94	4	111	2
26	12	44	10	61	2	78	141	95	3	112	2
27	37	45	15	62	10	79	22	96	1	113	9
28	50	46	5	63	38	80	4	97	3	114	10
29	40	47	1	64	36	81	5	98	12	115	71
30	4	48	1	65	15	82	172	99	9	116	18
31	25	49	2	66	6	83	11	100	5	117	32
32	2	50	17	67	3	84	22	101	23	118	6
34	1	51	60	68	3	85	3	102	149	119	2
35	0	52	16	69	82	86	5	103	64	120	1
121	2	153	4	185	79	217	1	249	1	286	0
122	1	154	5	186	34	218	1	250	1	287	0
123	2	155	88	187	11	219	1	251	0	288	0
124	2	156	126	188	3	220	2	252	0	289	2
125	8	157	43	189	1	221	1	253	2	291	1
126	56	158	9	190	3	222	1	254	1	293	0
127	188	159	10	191	1	223	1	255	1	300	1
128	418	160	14	192	3	224	1	256	2	302	0
129	113	161	16	193	1	225	3	257	19	304	0
130	14	162	8	194	2	226	2	258	764	310	0
131	28	163	3	195	5	227	1	259	310	311	0
132	9	164	2	196	4	228	2	260	44	312	1
133	3	165	3	197	6	229	17	261	6	313	0
134	3	166	3	198	3	230	20	263	2	314	0
135	2	167	7	199	3	231	7	264	0	315	0
136	2	168	6	200	2	232	2	265	3	317	0
137	5	169	5	201	4	233	1	266	2	318	1
138	8	170	4	202	5	234	1	267	0	319	0
139	56	171	3	203	2	235	1	268	1	321	0
140	11	172	2	204	1	236	1	269	0	322	0
141	9	173	8	205	3	237	2	270	0	323	0
142	4	174	17	206	1	238	1	271	1	324	0
143	10	175	21	207	3	239	5	272	0	325	0
144	4	176	14	208	2	240	2	274	1	326	0
145	3	177	6	209	2	241	3	276	1	327	0
146	1	178	3	210	10	242	1	277	0	329	0
147	3	179	3	211	79	243	2	278	0	335	0
148	2	180	3	212	1000	244	1	279	0	338	0
149	3	181	3	213	467	245	2	281	1	339	1
150	2	182	8	214	107	246	1	283	1	340	1
151	2	183	42	215	16	247	1	284	0	341	0
152	3	184	299	216	2	248	1	285	1	342	0

图 1.7 经过电子计算机处理的质谱

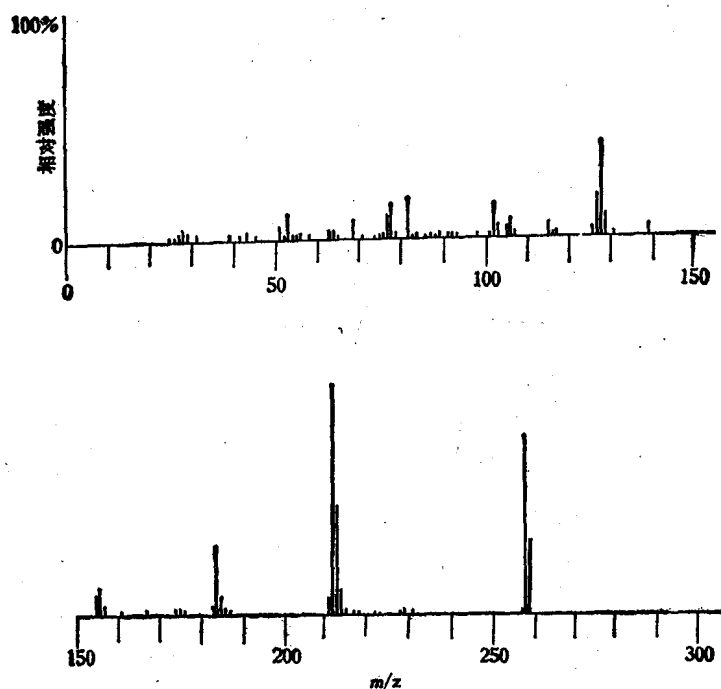
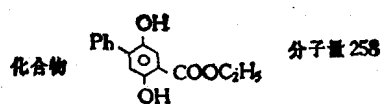


图 1.8 经过电子计算机绘出的质谱图

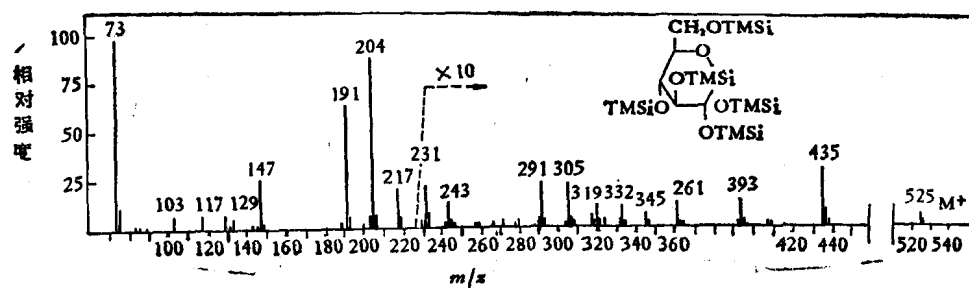


图 1.9 三甲基硅醚化葡萄糖的质谱图

最近几年来,随着电子计算机的发展,很多质谱仪都和电子计算机联用,所以记录的讯号可以由电子计算机直接处理,并表达出来。图 1.7 和图 1.8 是从电子计算机处理后印出来的图谱。它们与图 1.5 和图 1.6 基本上没有区别,只不过是免除了人工处理的部分。

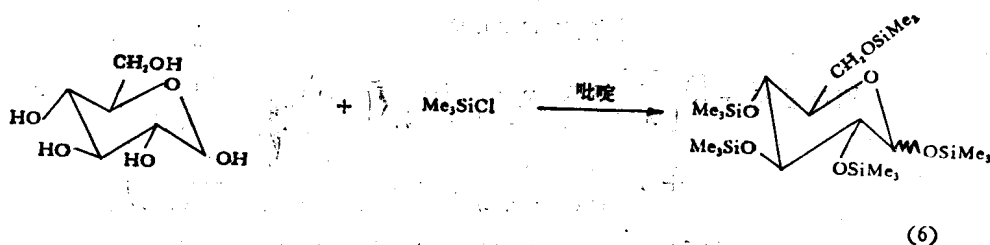
§1.2 不易挥发的样品处理方法

在上一节里,样品必须是变成气态进入离解室内,与电子撞击才会产生离子而得到质谱。要是想研究的样品是固体或是高沸点的液体,怎样才能获得它们的质谱呢?应用在有机化学上的质谱仪,通常都用“直接送入”(direct insertion)的方法。参看图 1.1 的 E 部分。那是一个“直接送入”的器具(direct insertion probe)。样品可以附在这个器具的尖端,直接插入离解室内,然后增高温度,直至这个样品达到 10^{-6} 毫米汞柱左右的蒸气压力。由于质谱仪的真空度很高(10^{-6} 至 10^{-7} 毫米汞柱),便会有足够量的样品变为气态,从而可以得到质谱。一般来说质谱分析所需要的样品量很少。只要几个微克,甚至更少的量,便足以产生适当的质谱了。所以,质谱的应用,在微量的结构分析上是极其重要的。

当然,有许多样品用“直接送入”的办法还是不能产生合适的质谱。很多极性高的化合物,如 α -氨基酸、碳水化合物等;或者是高分子量的化合物,它们的蒸气压实在太低了,增加温度只不过使样品热分解,所以得到的质谱并不代表完整的样品本身。

一个解决办法是:先将样品用化学方法处理,把它变成一个比较易挥发的衍生物,然后测定衍生物的质谱。由于衍生物的来源是知道的,从它的质谱,我们往往可以推断出本来样品的结构。

举葡萄糖为例。它的质谱不能用 EI 办法得到,但可以将它用下列方法变成三甲基硅醚(trimethylsilyl ether)的衍生物。



这个衍生物的质谱(图 1.9),是很容易获得和解释的。

其它的化学处理的方法,例如将-OH 官能团甲醚化或乙酰化。一般来说,三甲基硅化(trimethyl-silylation)是最好的方法。原因有二:第一是大部分的官能团都可以被三甲基硅化。第二是因为三甲基硅基的形状是球形,它可以增加化合物的挥发性。所以三甲

基硅化的处理方法,在质谱上的应用是很广泛的。

此外,还有其它解决不易挥发样品的办法,就是用不同于 EI 的离解方法,这些将在后面再加以讨论。

§1.3 分子量与分子式的确定

1. 由同位素确定分子量和分子式

质谱的一个很大的用途是用来确定化合物的分子量,并且由此而得到分子式。一个化合物的分子量在质谱中,应该是可以从分子离子 (molecular ion, M^+) 的质荷比获得。从理论上说,分子离子的质荷比应该是一个质谱内的最高值。

在解释质谱时,计算分子量的方法是采用每一个元素最普通的同位素的质量来计算的(见表 1.1)。以 $C_6H_{12}O_2$ 为例,它的分子量是:

$$12(^{12}\text{C 的质量}) \times 6 + 1(^1\text{H 的质量}) \times 12 + 16(^{16}\text{O 的质量}) \times 2 = 116$$

它的分子离子的质荷比也就是 116 了。但是因为差不多每一个元素都有同位素的缘故, $C_6H_{12}O_2$ 的分子离子除了 116 以外,还有由于其它同位素形成的分子离子。例如,其中一个碳可能是 ^{13}C 这个同位素。所以有些离子的质荷比应该是:

$$12 \times 5 + 13(^{13}\text{C 的质量}) \times 1 + 1 \times 12 + 16 \times 2 = 117$$

同样,由于 ^2H 或 ^{17}O 或 ^{18}O 的同位素也可以产生不同的质荷比。所以在质谱里,分子离子不是单一的,通常都是成簇的,称之为同位素簇 (isotopic cluster)。不光是分子离子,碎片离子也是有同位素簇的。

同位素簇的相对强度是可以估计的。以 $C_6H_{12}O_2$ 为例,因为 ^{12}C 与 ^{13}C 在自然界的相对含量是 100:1.1(见表 1.1)。所以,由 ^{12}C 产生的 $m/z = 116$ 的离子与 $m/z = 117$ 的离子的相对强度之比也就是 100:1.1。还有 ^2H 或 ^{17}O 也同样可以产生 $m/z = 117$ 的离子。一般来说,一个只含碳、氢、氧、氮的化合物其分子离子 $[M]^+$ 与由同位素形成的分子离子 $[M+1]^+$ 的相对强度可以从下列方程式计算出来:

分子式 $C_wH_xN_yO_z$

$$\text{相对强度} = \frac{[M+1]^+}{[M]^+} = W \left(\frac{1.1}{100-1.1} \right) + X \left(\frac{0.015}{100-0.015} \right) + Y \left(\frac{0.36}{100-0.36} \right) + Z \left(\frac{0.04}{100-0.04-0.20} \right) \quad (7)$$

其中 1.1, 0.015, 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。

上列方程式中,由于 ^2H 和 ^{17}O 的自然含量很低,可以简化成为:

$$\frac{[M+1]^+}{[M]^+} \cong \text{含碳数目} \times 1.1\% + \text{含氮数目} \times 0.36\% \quad (8)$$

同样可以简化地估计 $[M+2]^+$ 与 M^+ 的相对强度:

$$\frac{[M+2]^+}{[M]^+} = \frac{(\text{含碳数目} \times 1.1\%)^2}{2} + \text{含氧数目} \times 0.20\% \quad (9)$$

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 ($^{12}\text{C} = 12.000000$)	自然含量	同位素	原子量 ($^{12}\text{C} = 12.000000$)	自然含量
^1H	1.007825	99.985	^{29}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

反过来说,我们可以应用一个分子离子同位素簇的相对强度来推测该化合物的分子式. 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,只含碳、氢、氧、氮的化合物的 $[M+2]^+$ 和 $[M+1]^+$ 与 $[M]^+$ 的相对强度都计算出来了. 从质谱所得的数值与该书计算值相比就可以大约推测分子式应该是什么.

一个比较粗略也是比较简单的方法就是应用方程式 (8) 与 (9). 一个化合物含碳的最高数目应该是:

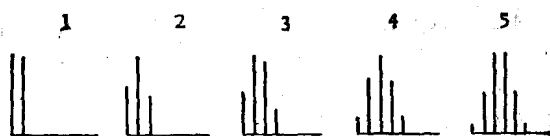
$$\frac{[M+1]^+}{[M]^+} \times \frac{100}{1.1} \quad (10)$$

含氧的数目也就可以用已知的含碳数目代入方程式 (9) 内估计了.

要是—个化合物含有溴、氯、硅、硫或其它金属元素,这些元素的存在是很容易从质谱推断出来的. 这是由于这些元素的同位素的自然含量都很高;所以在质谱里,分子离子的同位素簇的丰度也就比较明显. 例如: CH_3Br 的分子离子应该是 $[M]^+ = 94$ (由于 ^{79}Br). 同样,应该有同位素峰 $[M+2]^+ = 96$ (由于 ^{81}Br),而且, $[M+2]^+$ 和 $[M]^+$ 的相对强度应该是 97.5 与 100 之比(即 ^{81}Br 和 ^{79}Br 的自然含量之比,见表 1.1).

同样,含氯、硅或硫的化合物的 $[M+2]^+$ 与 $[M]^+$ 的相对强度也可以从表 1.1 推断

含溴原子的数目



含氮原子的数目

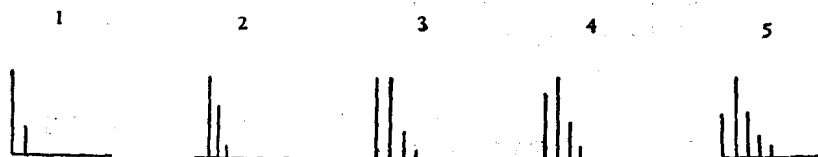


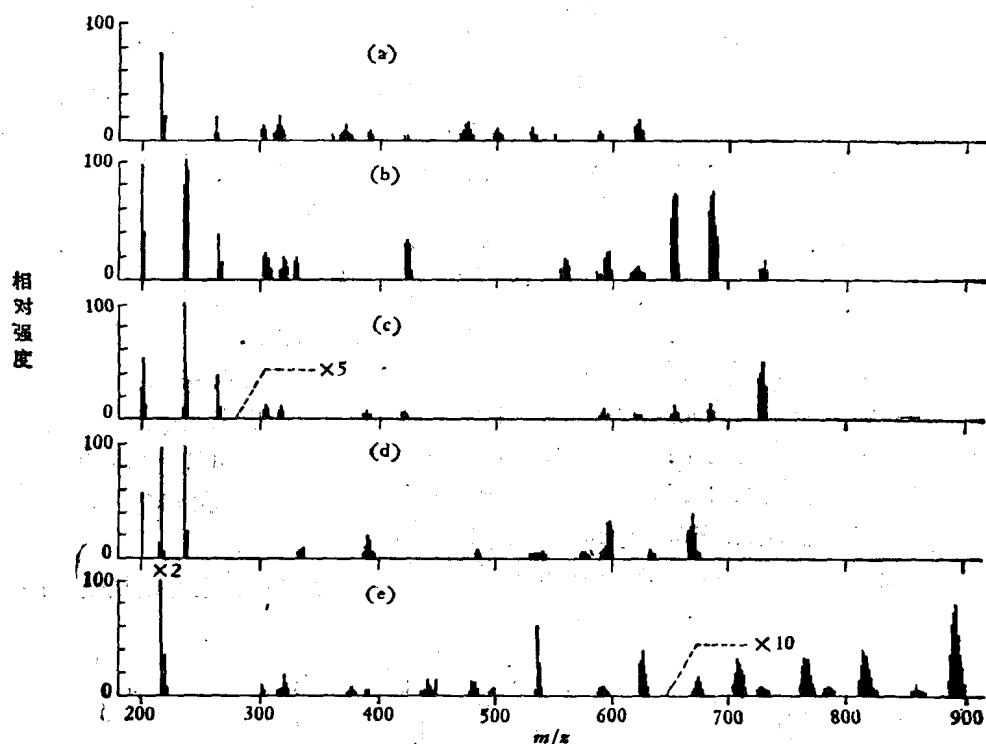
图 1.10 含有不同数目的氯或溴的分子离子的同位素簇

出来。图 1.10 是表示含有不同数目的溴或氯的分子离子(或碎片离子)的同位素簇的相对强度。

含有金属元素的化合物,也可以用同样的方法估计它的分子离子的同位素簇。这里以 PtCl_2 为例,铂有好几个同位素,它们的相对自然含量如表 1.2。以 ^{194}Pt 和 ^{35}Cl 计算 M 的时候, PtCl 与 PtCl_2 的同位素簇就如表 1.3。这是与实际观察到含铂化合物的质谱(图 1.11)互相吻合的。

表 1.2 铂同位素的质量和自然含量

质 量 数	准 确 质 量	自 然 含 量%
192	192.0231	0.78
194	194.0240	32.9
195	195.0264	33.8
196	196.0268	25.2
198	198.0290	7.19



- a) 反式 $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{---CH}_3\text{---C}_6\text{H}_5\text{---P})_2\text{PtCl}_2$
 b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---C}_2\text{H}_5\text{---C}_6\text{H}_5\text{---P})_2\text{PtCl}_2$
 c) $(\text{P---C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{---C}_2\text{H}_5\text{---C}_6\text{H}_5\text{---P})_2\text{PtCl}_2$
 d) [顺式 $(n\text{---C}_4\text{H}_9)_3\text{---P}]_2\text{PtCl}_2$
 e) $(t\text{C}_4\text{H}_9\text{---CH}_3\text{---C}_6\text{H}_5\text{---P})$

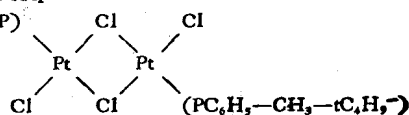


图 1.11 含铂化合物的质谱

引自 *Organic Mass Spectrometry*, 5, 1307(1971)

表 1.3 含铂和氯化物的同位素簇的相对强度(M 以 ^{194}Pt 和 ^{35}Cl 为准计算)

组 成	$[M]$	$[M + 1]$	$[M + 2]$	$[M + 3]$	$[M + 4]$	$[M + 5]$	$[M + 6]$
PtCl	1.0	1.0	1.1	0.3	0.3		
PtCl_2	1.0	1.0	1.6	0.6	0.6	0.1	0.1

2. 如何确定分子离子

从理论上说,分子离子应该是质谱中质荷比最高的一个离子。但实际上,在一个化合物的质谱中,质荷比最高值并不一定是分子离子。这可以有不同的原因。一是化合物含有高分子量的杂质,质谱仪当然会把化合物与杂质的质谱同样记录下来。另一个可能性是由于化合物的沸点高,所以在气化时,由于高温可能使化合物热分解,因此得到的质谱只不过是热分解产物的质谱。还有一种可能性,就是分子和电子撞击,产生分子离子的时候,这些分子离子由于结构的关系很容易分裂成为碎片离子。在质谱中所看到的只是碎片离子,而看不到分子离子。

从最后一点来看,分子离子的相对强度,很明显是与化合物本身的结构有关。一般的情况是这样:环状化合物的分子离子的相对强度是比较强的,尤其是含苯环的衍生物,分子离子有可能是整个质谱内最高的峰(基峰)。相对来说,非环化合物的分子离子的强度很弱,甚至根本不存在。

在应用质谱的时候,要决定质谱内质荷比最高值是不是分子离子,通常可以考虑采用下列几个方法,第一点是利用所谓氮规律(Nitrogen Rule)。也就是说:只含有碳、氢、氧、氮的化合物,它的分子量是偶数或是奇数,是跟所含有氮原子的数目有关。含有偶数氮原子的,分子量就是偶数;含有奇数氮原子的,分子量就是奇数。所以要是质谱中质荷比的最高值是奇数,而从它的 $[M+1]^+$ $[M+2]^+$ 与 $[M]^+$ 的相对强度推断的分子式是含有偶数的氮原子,那它就不可能是分子离子了。

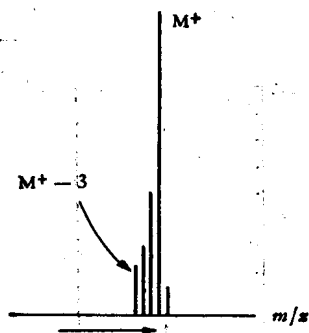


图 1.12 分子离子失去氢原子的分布情况

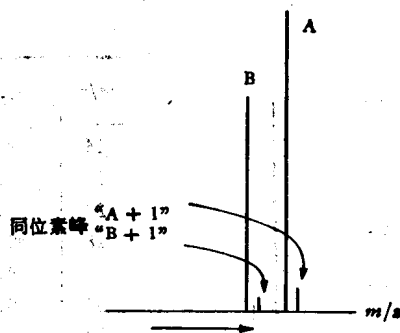


图 1.13 A 不是分子离子

第二是观察质荷比最高值与邻近离子的质量相差。由于分子离子分裂的时候,产生质量比它小 5 至 13 的碎片离子是不可能的。所以,要是质荷比最高值与邻近的离子的质量相差 5 至 13,那就可以断定这质荷比最高值一定不是分子离子了。在极偶然的情况下,分子离子可能会分裂,失去 3 至 5 个氢原子,形成碎片离子。但是在这种情况下,通常