

科學圖書大庫

有機光譜學

譯者 游瑞成

徐氏基金會出版

062

科學圖書大庫

有機光譜學

譯者 游瑞成

江苏工业学院图书馆
藏书章

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信

發行人 石開朗

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十年一月五日初版

有機光譜學

基本定價 7.20

譯者 游瑞成 天正化工公司顧問
鐘靈公司工程師

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。 謝謝惠顧

局版臺業字第1810號

出版者 財團法人 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱 13-306 號

發行者 財團法人 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 號

承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號

電話 9221763
9446842

電話 9719739

序

現代有機化合物之分子構造證明法中，利用光譜技術之分析法，其重要性已遠超過化學方法。Robert M. Silverstein 等所著之 *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 一書在說明各種光譜技術如何應用在有機化合物的確認上，使人一讀就能善用此技術於研究工作，或品質管理等多方面有關有機分析之業務。譯者游瑞成先生曾經在臺灣大學化學研究所從事有機矽化合物之合成研究，完成數種新化合物之合成及分子構造之確認，而借助於光譜技術處頗多。在此段時間中，他翻譯 Silverstein 等之書 *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 為中文版，可謂適合人物在適合時間作適合之事物，而對工業化中之我社會當有所貢獻。當此書得徐氏基金會支持將出版問世時，特作此序。

台灣大學化學研究中心

有機矽化學研究室

劉 盛 烈 序

民國六十八年九月

目 錄

序

第一章 緒論

第二章 質譜術

- 一、概論..... 4
- 二、儀器介紹..... 4
- 三、質譜的介紹..... 12
- 四、分子式的測定..... 14
- 五、分子離子峯的認識..... 18
- 六、分子式的應用..... 20
- 七、斷裂型態..... 22
- 八、重排..... 24
- 九、衍生物法..... 25
- 十、幾種重要化合物的質譜..... 25

第三章 紅外光譜

- 一、概論..... 90
- 二、原理..... 90
- 三、儀器與操作..... 90
- 四、樣品的處理..... 96
- 五、光譜的解說..... 100
- 六、有機化合物特性基的吸收頻率..... 102

第四章 核磁共振光譜

- 一、原理及簡介..... 196
- 二、儀器及樣品處理..... 200
- 三、化學位差..... 202
- 四、簡單自轉-自轉耦合..... 211
- 五、非碳上之質子..... 219

- 六、質子與其他原子核間的耦合..... 226
- 七、較複雜的自轉-自轉耦合..... 228
- 八、實際耦合及擬似簡易光譜..... 238
- 九、非對稱中心的影響..... 241
- 十、剛性系統的同碳及相隣碳上質子
耦合..... 244
- 十一、遠程耦合..... 246
- 十二、自轉-自轉的消耦合..... 246
- 十三、位差試劑..... 250
- 十四、碳-13核磁共振譜..... 254

第五章 紫外光譜

- 一、簡介..... 284
- 二、原理..... 284
- 三、儀器介紹..... 291
- 四、樣品的處理..... 293
- 五、有機化合物的特性吸收..... 294

第六章 光譜的應用

- 化合物 6-1 327
- 化合物 6-2 331
- 化合物 6-3 333
- 化合物 6-4 336
- 化合物 6-5 340
- 化合物 6-6 343
- 化合物 6-7 346
- 化合物 6-8 350
- 化合物 6-9 353
- 化合物 6-10 355
- 化合物 6-11 358

化合物 6-12	359
化合物 6-13	361
化合物 6-14	365
化合物 6-15	367
化合物 6-16	369
化合物 6-17	372
化合物 6-18	375

化合物 6-19	378
化合物 6-20	381
化合物 6-21	384

第七章 光譜練習

索引	407
----------	-----

第一章 緒論

寫作這本書的唯一目的，便是告訴有機化學研究者，如何利用紅外光譜、紫外光譜、質譜及核磁共振光譜的訊息，以檢驗及鑑定各有機化合物，當然這些訊息均以光譜的型態出現

對於一個從事化學研究者，經常會碰到他所能得到的純化合物僅是一點點而已。但却必須鑑定它，並加以推定此化合物的結構，這對一個化學家而言，實是一項極大的挑戰。但前面我們提及的四種光譜便可輕易的解決這項難題，這主要是因光譜法具有快捷及高效率的緣故。即使是僅僅數毫克 (milligram) 或數個微克 (microgram) 也可輕易地完成分析與鑑定工作。這便不是古典方法諸如：測沸點、溶解度、折射率、燃燒分析、官能基分析…等所能比擬。

本書的目標是希望達到內容有一適當的水準，而不致落於複雜及過分專門的地步。即使在這一水準的要求下，我們仍要求對於全無歷史背景，無化學或物理資料之下，而亦能滿意地解決有關鑑定上的問題。在我們實際的分析工作上，經常會有待測定物的局部結構均為已知，這樣便可大大的節省了無數的困擾。在分析的過程裏，物理上的處理該是最難的部分，諸如溶劑驅除，污染物的清除，以及如何自吸附劑 (absorbent) 上將待測物分離，如何維持不穩定物不致於遭破壞等，均較鑑定的工作來的困難。此外水、空氣、瓶蓋上的潤滑劑、溶劑內的不潔物均會影響光譜的結果。

但爲了教授上的理由，我們僅處理純的有機化合物。所謂純也僅是相對性的，我們僅能說：愈純愈佳。致於純的標準是在氣體色層分析儀 (gas chromatography) 中，不論是在極性或非極性受質的分析管 (Polar and nonpolar substrate capillary columns) 均能有一致性的結果一對有足夠的揮發性物質而言。若不是揮發性物質則可用不同型式的液相色層分析法 (liquid-phase chromatography)。本書的光譜均得自於經再結晶至熔點不變或經由氣體色層分析儀純化的有機化合物。

在通常的分析處理，鑑定工作只要有數毫克便夠了。當然並非所有的化合物均可輕易地獲得足夠資料，化學的處理仍是不可或缺的，但有了我們即將介紹的四種光譜，化學處理便可大大的減少，且可獲得更滿意的答案。但光譜在應用上仍然有其限制，例如質譜分析須待測物有相當的揮發性且對熱具有穩定性。儘管如此，對於質量大的分子如多糖類、生物鹼 (alkaloid)、縮氨酸 (Peptide) ……等亦均可輕易地獲得其質譜。以核磁共振儀鑑定則有溶解度上的限制，儀器的成本更是另一項的限制。但商業上儀器的發展仍是極令人吃驚的，目前儀器成本已大幅下降中。此中原因乃是這些儀器大量地節省時間，且只要少量的樣

品，便可獲得足夠豐富的資料，由此便可值回成本。以儀器分析只需數小時或更短時間，及極少的樣品便可。若以古典方法分析則需數天或數個星期，且需相當多量的樣品，分析上又需有更高的技巧。

紅外光譜及紫外光譜儀，現今已發展到相當完美的階段，即使再優秀的技師以古典方法仍無法與其相較。對有機化學而言，這是極便宜且簡單的工具。核磁共振儀，現在也已經有簡單的型式產生，其操作就如紅外光譜儀般地簡單。較複雜的核磁共振儀則需較高的技巧。

自核磁共振儀開始應用以來，對於有機化學研究者而言已成了不可或缺的工具。質譜儀的發展則有其不同的歷史。質譜儀是物理學家發展完成的，廣泛地應用於石油化學界。且曾經一度被有機化學家忽視其分析上的功能，目前應用的已相當地廣。大多數的質譜儀均較貴重且複雜，需較深的技巧。

光譜上的術語

爲使讀者了解光譜學方面較常用的一些術語，我們作了下面的一些介紹。這些名詞是採自1972年12月出刊的分析化學 (Analytical Chemistry)。讀者若欲知其應用上的變動，可查該期刊往後各期的12月版。

吸收 (Absorbance), A 。〔不是光密度 (optical density)，吸收量 (absorbancy)，或消光 (extinction)〕。吸收 A ，我們定義爲：

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$T = \frac{P}{P_0}$$

T 表穿透率， P_0 及 P 表光進入一介質及通過一介質後的強度 (intensity)。

吸收活度 (Absorptivity), A 。〔不是吸收指數 (absorbancy index)，比消光 (specific extinction)，或消光係數 (extinction coefficient)〕。吸收活度 a ，我們定義爲：

$$a = \frac{A}{bc}$$

a 之單位視 b ， c 而定。通常 b (光通過的徑長) 以 cm 表之； C (濃度) 則常以 gm/l 表之。此時 a 之單位爲 $\text{l}/\text{gm}\cdot\text{cm}$ 。

克分子吸收活度 (molar absorptivity), ϵ 。〔不是克分子吸收指數，克分子消光係數，亦非克分子吸收係數〕。 ϵ 的定義爲：

$$\epsilon = aW$$

W表吸光介質的分子量。

埃 (Angstrom) , \AA 。長度單位, 等於鎘發射之紅光 (red line) 波長的 $1/6438.4696$ 之長度。實用上均以 10^{-8} cm表之。

比爾率 (Beer's law) , 即物質的吸收活度 a , 與其濃度無關, 為一常數。

濃度 (Concentration) , C 。單位體積 (volume) 中所含物質 (substance) 的量。光譜上較常用的是每升所含之克數。

頻率 (Frequency) , 每單位時間的波數。

紅外光 (Infrared) , 波長在 0.78 至 300 微米 (micrometer) 的電磁波。

微米 (Micrometer) , μm 。長度單位, 等於 10^{-6} 米。〔不用 micron μ 〕。

毫微米 (Nanometer) , nm 。長度單位, 等於 10^{-9} 米。

樣品徑長 (Sample pate length) , b 。樣品管內徑之長度, 以 cm表之。

光譜儀 (Spectragraph) , 為具有分光及記錄能力的儀器, 能將通過光學系統之能量依時間而加以積分並記錄。

分光計 (Spectrometer) , 為具有入射細縫 (slit) , 分光設計及一至數個出口細縫的儀器, 且能在出口細縫處對光之不同波長作選擇性之計量, 或在一光波長之範圍內作掃描。

紫外光 (Ultraviolet) , 波長在 10 至 380 nm 間的電磁波。通常指的是 200 至 380 nm 間的光波。

可見光 (Visible) , 乃指人類眼睛所能看到的光波, 通常指 380 至 780 nm 間的光波。

波長 (Wavelength) , 乃指兩波動同相之兩點的距離, 通常以 \AA 或 μm 為單位。

波數 (Wavenumber) , 單位長度內的波動數。較常用的是每公分距離內的波動數, 單位為 cm^{-1} 。

第二章 質譜術

一、概 論

所謂質譜 (mass)，便是經由電子束轟擊待鑑定之物，使其斷裂成各種不同質量，且帶有正電荷之裂片。這些正離子在可變磁場內，依其質量之不同而分離〔嚴格地說，應該是依其質量與電荷之比值不同而分離；但實實上幾乎每個裂片均只荷一個電荷。〕，然後，記錄其間之相對數目。有機化學家便可由此而得到足夠的資料，以應用於化合物之鑑定。

需要較高的技術及成本，是質譜在應用上的一個缺點。質譜的論文通常發表在專門期刊上。其基本原理，在有機化學教科書也已成了很平常的教材。

二、儀器介紹

質譜儀依其分離帶電裂片的方式，計可分為三種：

A. 曲折磁場 (magnetic field deflection) 質譜儀。

(1) 單一分析磁場質譜儀，

(2) 雙聚焦 (double focusing) 質譜儀〔磁場前尚有靜電場，具有高分析能力。〕

B. 飛行時間 (time of flight) 質譜儀。

C. 四極 (quadrupole) 質譜儀。

有機化學家對儀器的最低要求，是正確地測出分子量，例如一分子量為400的化合物，便與分子量為399及401的化合物在儀器上顯示着不同的結果。同時為了利用同位素峯的強度〔 isotope peak intensities 〕參考第VI節〕，以尋求可能的分子式，則此化合物的同位素峯便須與其相隣之離子峯足夠分離，以資識別。對於光譜上任兩峯間的峯谷，若其高度均不大於較高一峯高度的10%時，則稱此儀器具有均一分析能力 (Unit resolution)，此時儀器便可分析至質量高於500的化合物。通常的單一聚集質譜儀便可達成。

現在我們來介紹一下儀器的分析能力 (resolution)。首先在質譜上找兩個強度大致相等的離子峯 (ion peaks)，且兩峯間的峯谷 (valley) 高度不大於峯高的10%，那麼分析能力 (R) 便可定義為：

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

M 是兩峯中質量數較大者之質量數 (mass number), ΔM 為兩峯之質量數差。

磁曲折質譜儀 (magnetic deflection mass spectrometer) 可分為高分析能力及低分析能力 (high resolution and low resolution) 兩種。所謂低分析能力是指儀器僅能辨別質量不大於 2000 且質量差不小於一單位者; 亦即, 可辨別質量為 2000 及 1999 [$R = 2000 / (2000 - 1999) = 2000$]。單位質譜 (unit mass spectra), 或稱低分析質譜 (low resolution mass spectra) 便是由此類儀器上獲得。質譜儀的分析能力 (R) 達 10000~15000 者稱高分析能力。 $R = 10000$ 時便可分辨質量為 500.00 及 499.95 的離子; 具有如此高分析能力的質譜儀, 便可以很精確地測定一離子的原子組成。本書內對於此種高分析能力的質譜儀, 將只做簡單的介紹, 因這種儀器非一般實驗室所易於擁有。

在圖 I 中, 我們介紹一種典型的 180° 彎曲單一聚集質譜儀, 其結構主要可分為五大部分。茲分別討論如下:

(1) 樣品處理系統 (sample handling system), 這一部份包括 (1) 樣品導入設計, (2) 微壓力計 (micromanometer), 用以測定導入之樣品量, (3) 分子漏口 (molecular leak), 測定樣品進入游離室 (ionization chamber) 的設計, 及 (4) 壓縮系統。導入氣體樣品時通常有一簡單的測量器, 以便將樣品由氣體球 (gas bulb) 導入容積測量器 (metering volume), 然後再由此而進入游離室。液體則經由阻斷裝置 (break-off device), 這個裝置是把一個微吸管 (micropipette) 接在一燒結玻璃碟 (sintered glass disc) 上, 再利用汞或鎵以阻斷活門。或利用皮下注射針, 經由矽酮橡皮隔膜 (silicon rubber dan) 注入, 然後含有樣品的球 (bulb) 在乾冰下被抽出, 並加熱把樣品氣化使其進入導入系統。導入系統的加熱通常只用於揮發性較低或固體樣品上。對於低揮發性或對呈現不安定的樣品可更進一步的直接注入游離室。即使應用這些技巧, 一化合物仍須於其蒸氣壓達 10^{-7} 至 10^{-6} Torr 的溫度下仍穩定 ($1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg}$) 才可以用質譜儀鑑定。在通常的操作下, 若應用分子漏口, 化合物仍須於其蒸氣壓在 10^{-1} 至 10^{-3} Torr 時穩定。樣品用量只要 10^{-3} g 或少至 10^{-6} g 即可, 端視導入方法及檢測器 (detector) 而定。

(2) 離子化及加速室 (ionization and accelerating chambers): 氣體流由分子漏口進入游離室 [操作壓力在 10^{-6} 至 10^{-5} Torr], 然後在其垂直方向以電子束轟擊。被電子束轟擊後產生的正離子便被斥力板 (repellers) 及第一加速細縫 (accelerating slit) 間的靜電場逼向前方。在第一及第二加速細縫間, 正離子為強有力的靜電場所加速, 且在兩個加速細縫間尚有一聚集離子束裝置。為了得到譜圖 (spectrum), 分析管 (analyser tube) 的磁場或第一第二加速細縫使用的電壓必須可以調整。這樣離子在不同磁場或電壓下便依質量 (嚴格地說應是 (質量/電荷) 比) 之大小順序依次聚集在收集細縫 (collectr slit) 上。目前的儀器分析質量自 12 到 500 只要 1 到 4 分鐘便可掃瞄 (scan) 完成。若質譜儀與 G.C. (gas chromatography) 聯合應用時, 掃瞄速度

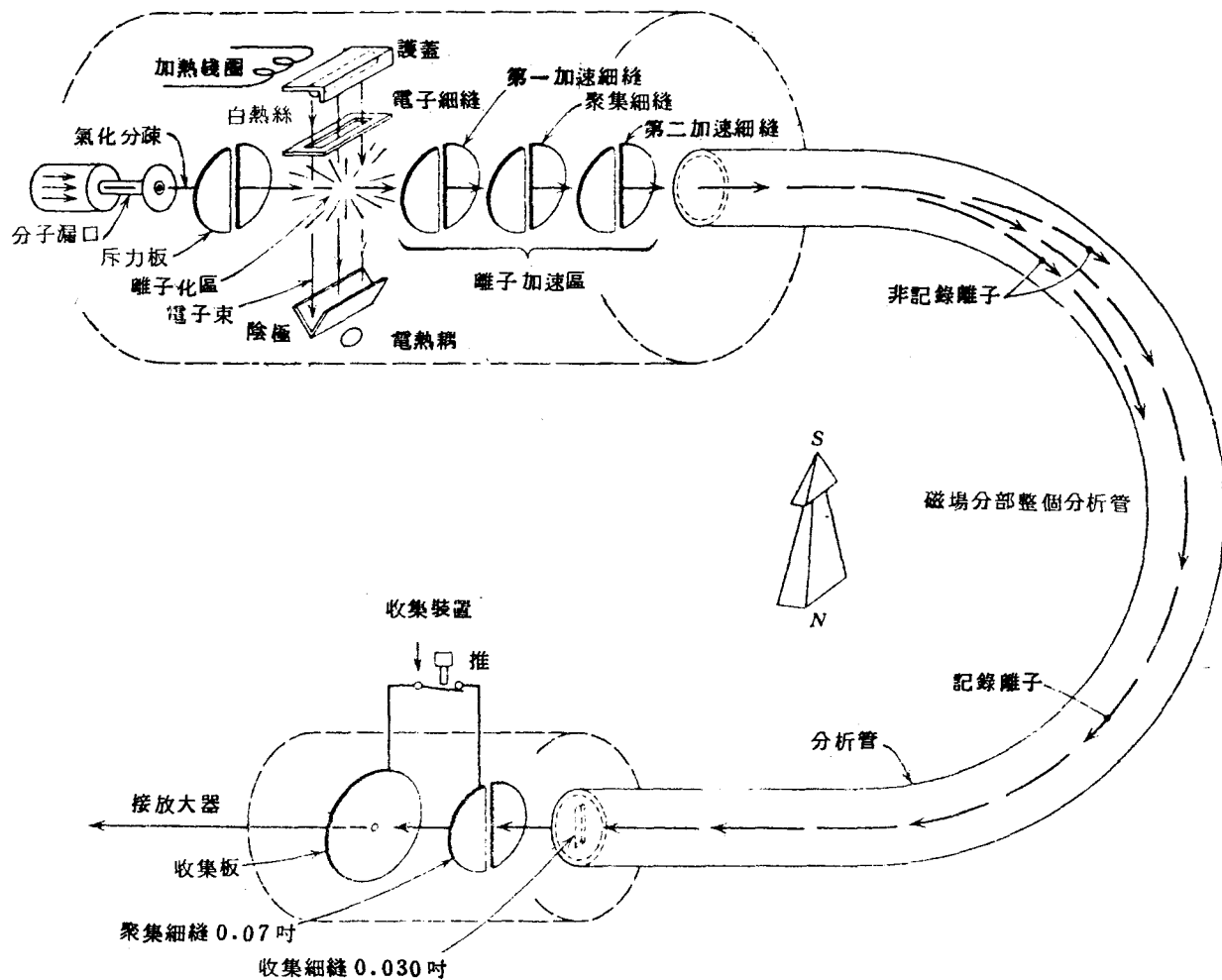


圖 1 單聚集 180° 扇形分析管質譜儀圖解，磁場垂直紙面。

可快至數秒之譜。

(3)分析管及磁鐵 (analyzer tube and magnet) : 在分析管內通常壓力須抽至 10^{-7} 到 10^{-8} Torr 。圖 1 中, 連接離子源及收集器的 180° 彎管為金屬所製, 在彎管的垂直方向裝有磁鐵, 以便產生磁場。這一磁鐵必須具備能產生均勻且穩定磁場 (uniform and stable magnetic field) 的條件。

4 離子聚集器及放大器 (ion collector and amplifier) : 一典型離子聚集器包含有一或數個準照細縫 (collimating slits) 及一個法拉第筒 (faraday cylinder) 。離子束沿軸飛行, 最後衝擊聚集器, 於是便產生一個訊號。這一訊號立刻被真空管電子測量器 (vacuum-tube electrometer), 或電子倍增器加以放大。

5 記錄器 (recorder) : 最常用的記錄器, 通常包含五個獨立的檢流器 (galvanometers), 能將結果迅速的記錄在感光紙上 [若為紫外綫記錄紙, 可以不經潮濕顯像 (wet development) 處理。] 圖 2a 的質譜, 是由五單元檢流器 (five-element galvanometer) 系統所記錄下來的, 其靈敏度因數 (sensitivity factor) 自上而下之比為 $1 : 3 : 10 : 30 : 100$ 。自底綫以上的峯高是讀自靈敏度最高的部分, 然後依其尺度乘以一靈敏度因數而得。峯高正比於各不同質量之離子數目。質譜通常是以表或圖的型式出現; 在本書中 [以及大多數發表的論文中], 每一峯均表示質量除以電荷之值 [亦即 m/e] 。但因通常的離子均為單一電荷 [即 $e = 1$], 所以所得的記錄, 事實上相當於記錄質量。多電荷離子在質譜上顯示的位置均出現於較低質量處 [例 $e = 2$ 出現在質量為本身的一半處], 而且通常出現於質量為單數的地方 [原因詳後] 。注意圖中 m/e 介於 90 及 91 間有一寬而較弱的離子峯, 我們稱之為介穩峯 (metastable peak) 。

對於質譜上離子峯之質量推算, 在高質量處, 極易發生問題。在實際處理均自低質量一端開始算, 這是因靈敏的檢驗器 (galvanometer) 可記錄下每一單位質量的微弱訊號, 藉著這些微弱的訊號, 便可推算下去。有時在高質量的一端會出現很寬的離子峯, 此時我們藉以推算讀數的訊號也因被覆蓋而無法應用。這時候可在樣品中加入一些校正化合物以解決之; 但這種方法不太可靠, 而且高質量帶的資料, 也正是我們最需要的。若輔助器能將結果數字化並印出質量數及其相對強度 (relative intensity) 來, 這種輔助器是相當地有價值。整理質譜時, 若是不小心, 可能使讀數引起一單位質量的增減, 而導致重大的錯誤。所以用數字機印出結果時最好與原譜對照。

除了前面介紹的單一聚焦 180° 扇形質量分析器 (single-focusing 180° sect. mass analyzer) 外, 尚有新發展完成的幾個型式。如圖 3, 為一四電極的分析器, 可完全不用磁場。

離子是由頂端進入, 在 Z 的方向以等速通過, 但在 X 及 Y 的方向却受到交流電及無線電週波電壓 (a dc voltage and a radio frequency voltage) 的振盪。在穩定振盪下可使離子通過此四重極 (quadrupole) 而不撞上內壁。這種振盪依質量與電荷比值而定, 也就是說某一瞬間只有一種 m/e 值的離子可以通過, 其他比值的在極內均因不穩定

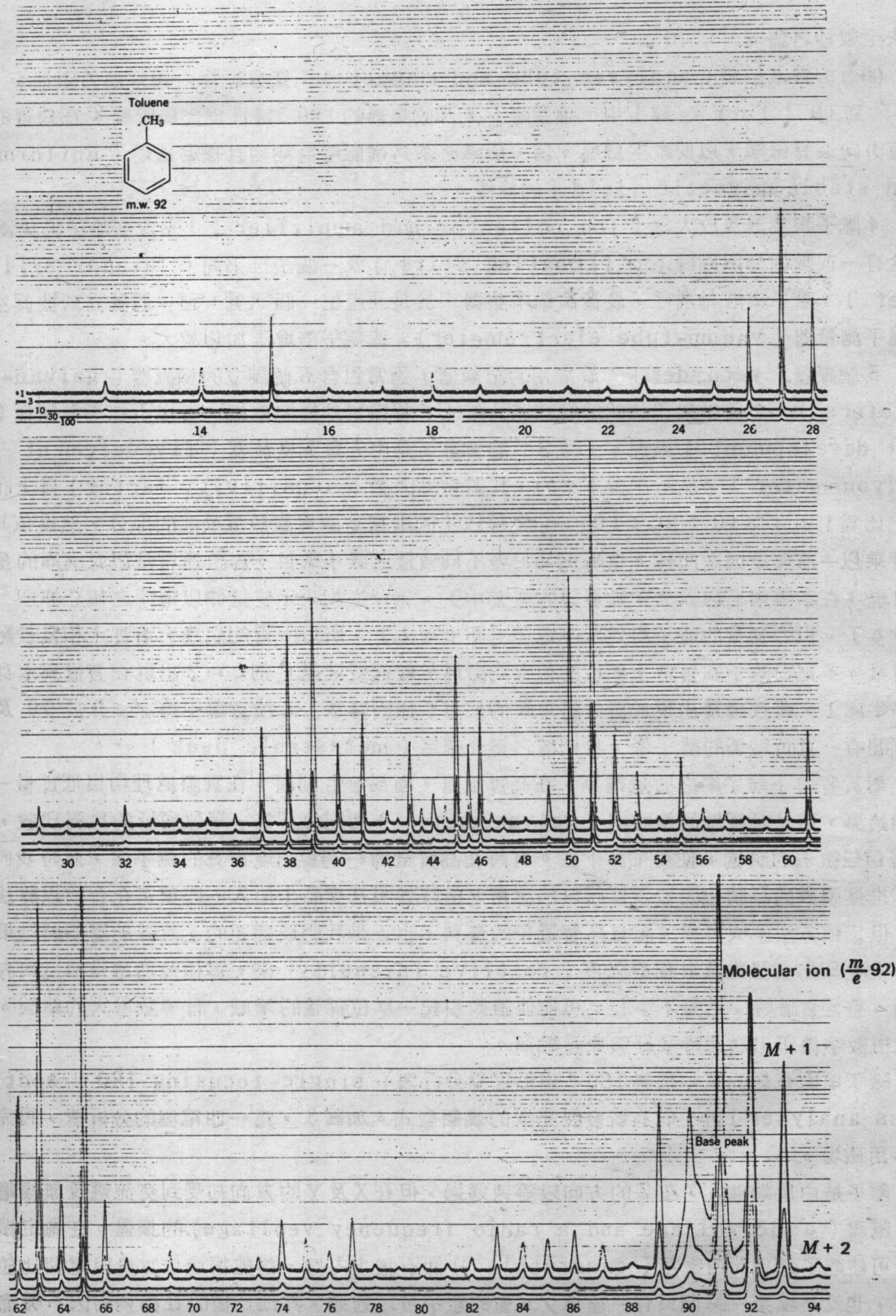
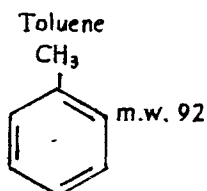


圖 2 a 由五單元檢流器所記錄下來的質譜，注意在 $m^* = (91)^2 / 92 = \text{ca. } 90$ 的介穩峯。



Isotope Abundances			
<i>m/e</i>	% of Base Peak	<i>m/e</i>	% of <i>M</i>
38	4.4	92 (<i>M</i>)	100
39	5.3	93 (<i>M</i> + 1)	7.23
45	3.9	94 (<i>M</i> + 2)	0.29
50	6.3		
51	9.1		
62	4.1		
63	8.6		
65	11		
91	100 (Base)		
92	68 (Parent or Molecular Ion Peak)*		
93	4.9 (<i>M</i> + 1)		
94	0.21 (<i>M</i> + 2)		

*母峰 (Parent Peak) 及分子離子峰 (Molecular Ion Peak) 意義相同，可互用。

圖 2b 之“表”表示法

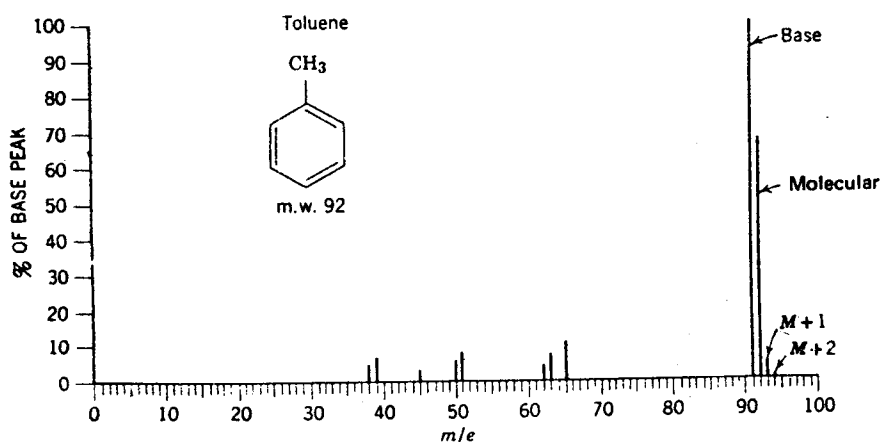


圖 2c 之“圖”表示法

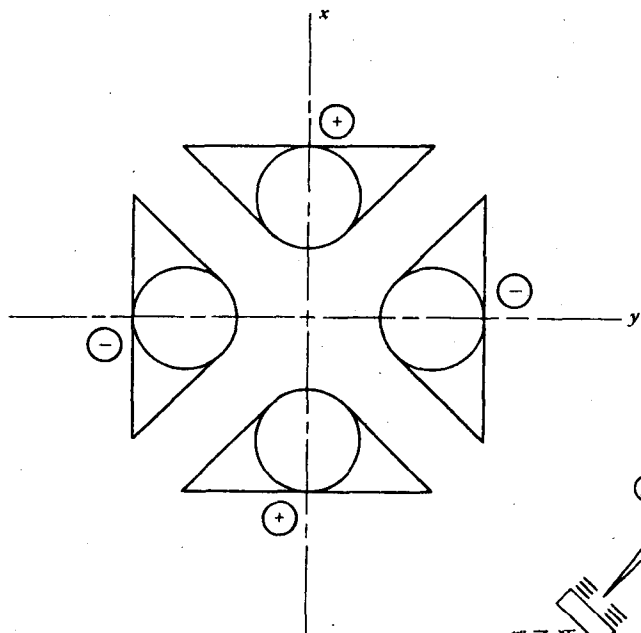


圖 3 四重極之裝置圖

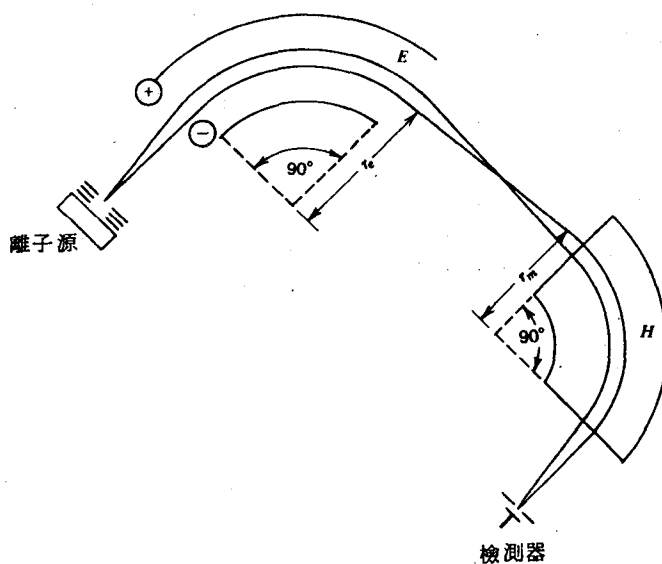


圖 4b Mir-Johnson 雙聚焦質量分析儀，
E 表電場，H 表磁場。

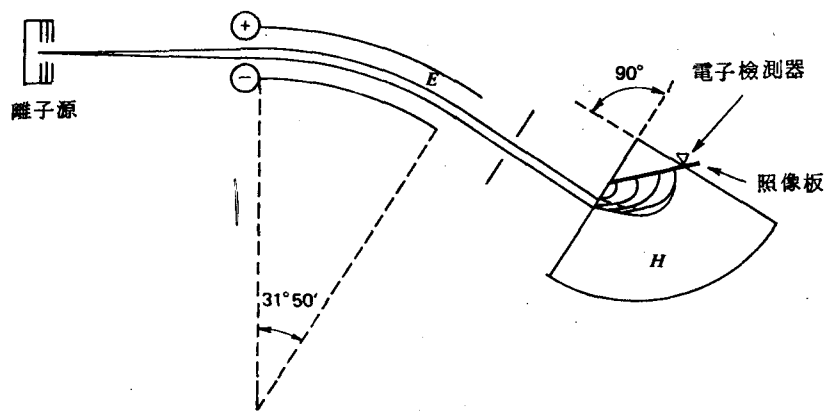


圖 4a Mattauch-Herzog 雙聚焦質量分析儀 E 表電場，H 表磁場。

而撞上市壁。質量的檢測 (scan) 是以改變交流電及無綫電週波而完成，但其週波比值則為不變。此型分析器的分析能力可高達 $R = 10,000$ 。

另有一類型的是在磁場前再加一靜電場〔亦即所謂的雙聚集型 (double focusing) 〕，此型的分析能力可測定離子質量至小數點第四位。如圖 4 a, 4 b 所顯示的即為此型儀器。在電場內運動的正離子因受電場引力影響，其軌跡成爲弧形。若使用放射狀靜電場〔電場的方向垂直於離子運動方向〕，其離子運動軌跡的曲率半徑 (radius of curvature) R_e ，爲離子的能量及靜電場強度的函數。因此電場成了能量的分析器，用以限制離子束進入磁場前的能量範圍。對一簡單的曲折磁場分析器而言，其分析能力隨著離子能量分佈的擴大而減小。因此磁場前加一靜電場，大大地提高了儀器的分析能力。此外適當的選擇靜電場的曲折角度也直接影響到離子束的聚集。

圖 4 a 的分析器即爲靜電場 $31^\circ 51'$ ，磁場 90° 的裝置。在此儀器中，自電場離開的爲含不同質量但能量相同的離子束，接著磁場便將其依質量之不同分散成單一質量離子束，並聚集在不同點上。

另一類型雙聚集裝置是 Nier 及 Johnson 發展成功的，如圖 4 b。其靜電場及磁場均爲扇形且成 90° 度角彎曲，所有的離子均聚集在檢出器 (detector) 的同一點上。

高分析能力 (high resolution) 的商業儀器，其分析能力 R 可高達 $40,000$ ，結構大致均如前所述者。由離子質量的測定，這一類儀器可以很精確的推定有機分子的結構 (organic structure)。但因成本高，加上儀器本身之構造及操作上的複雜，使得此類儀器之應用受到極大的限制。

現在已有數家廠商將氣體色層分析儀 (gas chromatography) 與質譜儀結合應用，如圖 5，其檢視時間 (scan time) 極短，可以在色層分析儀劃出一分子峯的時間內完成數張質譜。此外尚有數種高效率附屬設計也發展完成。

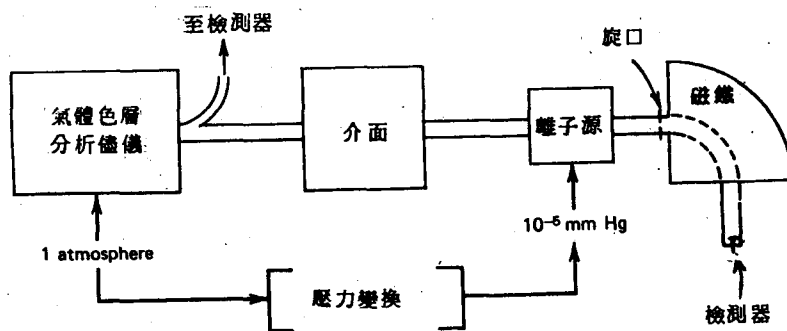


圖 5 氣體色層分析儀與質譜儀之聯合應用圖