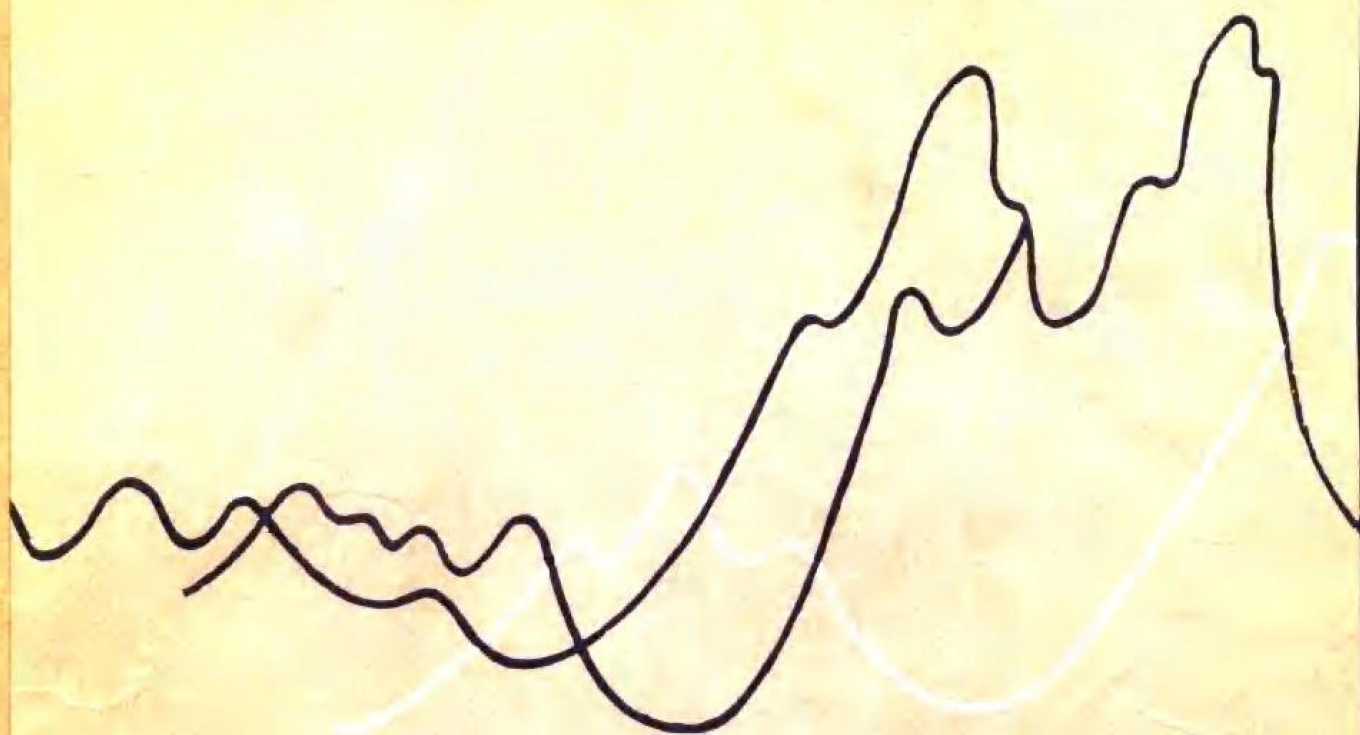


R. M. 西尔弗斯坦
G. C. 巴斯勒 著
T. C. 莫里



有机化合物 光谱鉴定

科学出版社

有机化合物光谱鉴定

R. M. 西尔弗斯坦

[美] G. C. 巴斯勒 著

T. C. 莫里尔

姚海文 马金石 黄骏雄 等译

周同惠 校

科学出版社

1982

内 容 简 介

本书以有机化合物的结构鉴定为目的,简要地叙述了质谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法和紫外光谱法等的基本原理,详细介绍了它们在有机化合物结构鉴定上的应用,并通过大量实例讲解了如何通过这些光谱方法鉴定有机化合物的结构。叙述简明扼要、实用价值较大,是从事有机化学、生物化学、药物化学、分析化学等方面工作的科技人员和有关专业的大学师生的一本较好的参考书。

R. M. Silverstein G. C. Bassler T. C. Morrill
SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF
ORGANIC COMPOUNDS
John Wiley, 1974

有机化合物光谱鉴定

R. M. 西尔弗斯坦
〔美〕 G. C. 巴斯勒 著
T. C. 莫里尔

姚海文 马金石 黄骏雄 等译

周同惠 校

责任编辑:王丽云 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 各地新华书店经售

1982年11月第1版 开本:850×1168 1/16

1982年11月第一次印刷 印张:18 1/2

印数:0001—2,600 字数:515,000

统一书号:13031·2019

本社书号:2758·13—4

定价:3.40元

译者前言

近二十年来,人们在有机化合物的结构测定上广泛使用了质谱、红外光谱、核磁共振波谱和紫外光谱等方法,并从这些光谱得到了各种相互补充的数据,对大量未知结构的有机化合物成功地进行了鉴定,从而使有机化合物的结构鉴定工作达到了新水平。这些光谱方法与经典的分析方法相比较,不仅具有快速、灵敏、准确和重复性好等优点,而且样品的需用量不多,因而被广泛地应用于各个部门中。目前,几乎所有的科学研究机构或高等院校和一些工厂试验室都已拥有上述几种仪器,这些近代分析仪器的性能也早已被广大科技人员所熟悉。因此,可以相信,今后随着这些仪器的发展和研究方法的改进,我们一定能获得更多有关有机化合物结构的知识。

从1963年原书第一版问世以来,光谱学已经取得了很大的发展,特别是质谱法和核磁共振波谱法的进展更加显著,为此作者已对原书内容作了较大的修改,并且补充了不少新内容,对一些重大的进展如位移试剂……等也作了简洁的说明。

本书是作者从实用有机化学家的角度出发撰写的,他们对于上述的每一种光谱方法都作了比较清

楚的介绍,内容简明扼要,叙述深入浅出,没有烦琐的数学推导或复杂的理论探讨,完全着重于对四种不同图谱的解析,并结合实例应用上述的光谱数据来阐明如何解释和确定一个未知有机化合物的结构问题。本书对于在有机合成、药物化学、生物化学、石油化工以及分析化学等方面从事科研、生产的广大科技人员是一本较好的参考书,可以帮助他们了解和熟练地掌握并运用这些光谱方法。

本书第二版的翻译工作是从1974年开始的。译完后才发现已出新版,乃按其第三版重新翻译。在翻译过程中,我们始终得到中国医学科学院药物研究所梁晓天教授的极大关怀与热情指导,周同惠教授认真校阅全部译文,对译稿作了不少修改,我们在此表示衷心感谢。

参加本书翻译工作的有黄骏雄(第一、二章),宋恩兰、金顺子(第三章),姚海文(前言、第四章及索引部分),朱丽兰(第五章),马金石(第六、七章)。全文最后由姚海文、马金石、黄骏雄定稿。由于译者的水平有限,译文中会有不少错误和不当之处,希读者批评指正。

1978年8月,北京

第三版序

(摘 译)

第三版是为适应光谱学领域内的迅速发展而准备的。本书假定读者对光谱法知识了解不多，主要是一本用于有机结构测定的光谱解释的入门书。然而，由于引用了相当多的参考材料，使本书对实用有机化学家来说，也是有用的第一手参考资料来源。

对第四章“核磁共振波谱法”的主要修改已经阐明了某些基本概念。基于对称性的概念，更充分地解释了化学位移等价和磁性等价。对许多较新的发展，如位移试剂，也作了扼要的叙述。

一些必不可少的修改（必然会使全书的篇幅有所增加）使本书的其它各章更易于被学生们看懂。我们对每一类化合物提供了有解释的红外光谱作为一种有用的教学方法，以避免一连串烦琐的数据。

如同在第二版中一样，第六章是包含有解释的一组图谱，第七章是没有解释但可参考 Beilstein 的一组图谱。旧版的第八章是涉及一组既无解释又缺参考文献的图谱，由于下述两种理由而被省略：第一，为了节省篇幅以抵销在各章叙述中所增加的内

容。第二，任何这样的习题组对学生的有效使用间都是很短的。

.....

在第一版中，我们提到：“目前在研究工作中广泛使用的各种方法，在大学中并没有系统讲……。”写第一版时，我们的看法是有机结构可以质谱、红外、核磁共振和紫外光谱等光谱法所取得相互补充的有用信息来阐明。从那时起，已经出版了一些与本书内容相似的很好的书籍。在每一本有机化学教科书中，几乎都把对这四种光谱方法的简要论述作为其中的一部分内容。在第一版中，我们提到：“不管用什么形式，这些材料（即光谱解释）不久将成为培养一个有机化学家的教材的一部分。”在第二版中，我们重复了这一句话。现在我们将不得不把“不久”一词改为“已经”。……

R. M. 西尔弗斯坦

T. C. 莫里尔

第 二 版 序

(摘 译)

由于下述理由,我们着手完全重写本书第一版:
(1)在第一版中的许多不足,已经不适用于继续教
及在实验室内利用本书作为参考资料。(2)质
和核磁共振波谱法的最近的显著进展,使本书
第二章和第四章已经过时。(3)我们从内心感到
兴的是我们最初的努力已被接受。

本书仍旧是一本初学阶段的介绍性的教学手
。然而,作为一本现成参考书对于实用化学家也

显然是有用的。

在第二版中,我们已经补充了每一种光谱法的
内容,增加了更新的参考材料和增添了许多新的习
题。

.....

R. M. 西尔弗斯坦

G. C. 巴斯勒

1967 年 1 月于加利福尼亚

第 一 版 序

(摘 译)

在过去几年中，我们已经着手从复杂的混合物中分离出少量的有机化合物，并且用光谱方法鉴定了这些化合物。

由于 San Jose 州立大学的 A. J. Castro 博士的建议，我们于 1962 年春季学期内，为应届毕业生和工业化学家班级开设了一门名为“有机化合物的光谱

鉴定”的课程。本书大部分取材于这一课程，并且用了与课程名称相同的书名。

.....

R. M. 西尔弗斯坦

G. C. 巴斯勒

1963 年 4 月于加利福尼亚

目 录

第一章 导论	1
参考文献	2
第二章 质谱法	4
2.1 引言	4
2.2 仪器	4
2.3 质谱图	8
2.4 分子式的测定	9
2.5 分子离子(母体)峰的判别	11
2.6 分子式的应用	12
2.7 碎裂	13
2.8 重排	14
2.9 衍生物	15
2.10 一些化学类型的质谱图	15
2.10.1 烃类	15
2.10.2 羟基化合物	17
2.10.3 醚	19
2.10.4 酮	21
2.10.5 醛	22
2.10.6 羧酸	23
2.10.7 羧酸酯	23
2.10.8 内酯	25
2.10.9 胺	26
2.10.10 环胺	26
2.10.11 脂肪族酰胺	27
2.10.12 脂肪族腈化物	27
2.10.13 硝基化合物	27
2.10.14 脂肪族亚硝酸酯	28
2.10.15 脂肪族硝酸酯	28
2.10.16 含硫化合物	28
2.10.17 卤素化合物	30
2.10.18 芳香族杂环化合物	31
2.10.19 其他类型	32
参考文献	32
附录 IIA	34
附录 IIB	61
附录 IIC	64
第三章 红外光谱法	65
3.1 引言	65
3.2 理论	65

3.3 仪器	70
3.4 样品处理	71
3.5 谱图解释	73
3.6 有机分子的特征基团频率	75
3.6.1 正烷烃(烷)	75
3.6.2 支链烷烃	76
3.6.3 环烷(环烷烃)	77
3.6.4 烯烃(烯)	77
3.6.5 炔烃(炔)	79
3.6.6 单核芳香烃	79
3.6.7 多核芳香族化合物	81
3.6.8 醇和酚	81
3.6.9 醚、环氧化物和过氧化物	84
3.6.10 酮	85
3.6.11 醛	88
3.6.12 羧酸	88
3.6.13 羧酸根阴离子	91
3.6.14 酯和内酯	91
3.6.15 酰基卤化物	92
3.6.16 羧酸酐	93
3.6.17 酰胺	94
3.6.18 内酰胺	95
3.6.19 胺	97
3.6.20 胺盐	97
3.6.21 氨基酸和氨基酸盐	98
3.6.22 腈	98
3.6.23 含有 $C\equiv N$, $C=N$, $-N=C=O$ 和 $-N=C=S$ 基团的化合物	98
3.6.24 含 $-N=N-$ 基团的化合物	98
3.6.25 含氮—氧键的共价化合物	100
3.6.26 有机硫化合物	100
3.6.27 含硫—氧键的化合物	102
3.6.28 有机卤化物	102
3.6.29 硅化合物	103
3.6.30 磷化合物	103
3.6.31 杂环芳香族化合物	104
参考文献	105
附录 III A	107
附录 III B	122
附录 III C	127
附录 III D	136

附录 III E	138	5.3.1 辐射光源	207
第四章 核磁共振波谱法	143	5.3.2 单色器	207
4.1 引言和理论	143	5.3.3 光度计	207
4.2 仪器和样品处理	145	5.3.4 样品区	207
4.3 化学位移	148	5.3.5 检测器区	208
4.4 简单的自旋-自旋偶合	152	5.4 样品处理	208
4.5 杂原子上的质子	156	5.5 有机化合物的特征吸收	209
4.5.1 氧原子上的质子	156	5.5.1 仅含 σ -电子的化合物	209
4.5.2 氮原子上的质子	159	5.5.2 含有 n -电子的饱和化合物	209
4.5.3 硫原子上的质子	161	5.5.3 含有 π -电子的化合物(生色团)	210
4.5.4 卤原子上的质子	161	5.5.4 Woodward 规则	211
4.6 质子和其它核的偶合	161	5.5.5 旋光色散	222
4.7 更复杂的自旋-自旋偶合	162	参考文献	223
4.7.1 定义	162	附录	224
4.7.2 磁性上等价	164	第六章 从谱图组求出化合物	225
4.7.3 具有三个偶合常数的 AMX, ABX 和 ABC 系统	166	6-1 乙酸苄酯	225
4.8 虚假偶合和假象简单图谱	168	6-2 二异丙基醚	227
4.9 不对称中心的影响	169	6-3 二异戊基二硫醚	229
4.10 构象固定体系 (rigid system) 中的邻位 偶合 (vicinal coupling) 和偕位偶合 (geminal coupling)	171	6-4 2-糠酸甲酯	231
4.11 远程偶合	172	6-5 β, β' -二溴二乙基醚	233
4.12 自旋-自旋去偶	172	6-6 2-巯基乙醇	235
4.13 位移试剂	174	6-7 异丁子香酚	237
4.14 ^{13}C NMR 波谱法	177	6-8 β, β' -硫代二丙酸二乙烯酯	240
参考文献	177	6-9 乙酰丙酸	240
附录 IV A	179	6-10 庚醛	242
附录 IV B	188	6-11 γ -戊内酯	242
附录 IV C	197	6-12 二苯基亚砷	245
附录 IV D	199	6-13 2, 3-二氢吡喃	248
附录 IV E	199	6-14 正丁酸甲酯	248
附录 IV F	200	6-15 β, β' -硫代二丙腈	251
附录 IV G	202	6-16 乙酸 2-二甲基氨基乙酯	251
附录 IV H	202	6-17 对氟代苯乙烯	253
第五章 紫外光谱法	203	6-18 4-氯代吡啶	256
5.1 引言	203	6-19 ϵ -己内酰胺	256
5.2 理论	204	6-20 二丁基二氟甲基膦化氧	259
5.3 仪器	207	6-21 山梨酸乙酯	260
		第七章 谱图组	263
		主题索引	283
		化合物索引	286

第一章 导 论

我们写这本书的主要目的，就是教给有机化学工作者如何从四种光谱图：质谱、红外、核磁共振、紫外所提供的相互补充的资料来鉴定有机化合物。实质上，是使被测的分子受四种能量测试，将其响应记录成光谱图。

用气相色谱或薄层色谱法从复杂混合物中所能分离出的少量纯化合物，对从事有机物鉴定和结构分析的化学工作者提出了一个难题。这些分离技术有两个特点：一是快速；二是用于处理毫克和微克量的样品最为有效。我们往往没有足够的时间，也没有足够的样品来用经典方法进行鉴定，包括钠熔、沸点、折射率、溶解度试验、官能团试验、衍生物制备、混合物熔点、燃烧分析、分子量以及降解产物经过类似操作再降解等等。

本书目的是使读者初步熟悉和掌握这四种光谱，从而可以解决许多**不知其历史情况和其他化学或物理数据**的鉴定问题。当然，在实际工作中，通常还可以得到其他的资料，例如样品的来源、有关分离的细节、合成步骤或其相似物质的资料等等。复杂的分子往往可由已了解其部分结构以及阐明种种特定问题而得到鉴定；这种过程与其说是鉴定，不如说是确证。在实际工作中，作少量化合物的物理处理时，如冷阱收集、从吸附剂上洗脱，除去溶剂、防止沾污、不稳定化合物的分解等等，往往会产生许多困难。水、空气、活塞上的油脂、溶剂杂质、增塑剂曾使许多研究遭到挫折。实际工作中得到的光谱图质量通常要比这里给出的差些。

出于教学上的原因，我们只讨论纯有机化合物。此处的“纯”是相对的，我们只能说：越纯越好。纯度的最终判断标准（对有足够挥发性的化合物）是在两根毛细管气相色谱柱上均显示出均一性，其中一根是极性固定相，另一根是非极性固定相。各种类型的液相色谱（吸附柱和液-液柱、纸层、薄层）可用于挥发性较小的化合物。本书给出的图谱是用重结晶至恒定熔点纯化后的样品或用气相色谱纯化后的样品而得到的。

许多情况下，可用几分之一毫克或甚至几微克的样品进行鉴定。毫克级鉴定是常规鉴定。当然，

不是所有的分子都这样容易鉴定，有时要辅以必要的化学操作。但是，根据四种光谱图中得到的资料，可以更合理地选择化学处理方法，从而可以再用这些能量法测试生成的产物。

这些光谱法也有其局限性。质谱法受挥发度和热稳定性的限制。然而，把样品插到很接近电子流的地方，也可以得到许多大分子量化合物（甾类、蒑类、肽类、多糖类和生物碱类）的质谱。在核磁共振波谱中，溶解度是一个限制因素。不过，由于有了种种重氢化溶剂，出现了微量样品管、CAT（信号累计平均仪）单元和 FT NMR（傅里叶变换核磁共振，第四章），因而也可以在稀溶液中得到较好的图谱。

必需的仪器的昂贵价格是个问题，这个问题要靠仪器制造业的迅速发展来解决。不过，由于节省时间，样品用量少，有资料可以利用等优点，远远抵偿了它的价格。通常做这些鉴定，学生、技术人员或分析人员只要几小时就可以；而在经典方法中需要大量的样品，就是熟练的分析人员也要几天甚至几周的时间。红外和紫外光谱计的发展，已超出了必需由熟练技术人员使用可靠仪器的阶段。由于这些仪器便宜、耐用而简单，所以已成为有机化学家的基本工具。某些简易的核磁共振波谱计，现在甚至对较中级的研究机构来说也可以装备得起，这类仪器实际上像红外光谱仪一样容易操作更高级的核磁共振波谱计，尤其是那些带计算机部分的波谱计，需要更熟练的技术人员操作。

核磁共振波谱法对有机化学的用途几乎从一开始就很明显，而质谱法的历史则稍有不同。质谱法由物理学家发明，为石油化学家广泛使用，而从事鉴定和结构测定的有机化学家却几乎完全把它忽视了。质谱计已为许多研究机构采用，但是大多数质谱计还是昂贵和复杂的，使用和维修需要高度的技术。现在市场上开始出现价廉而耐用的仪器。

对仪器本身的论述，我们只花了很少时间，这有三个原因：首先，这不是我们的目的；其次，我们没有这方面的素养，再者，已经有了许多优秀的著作。本书前四章有关光谱法的材料，是使分析工作者对每一种技术用于鉴定有机化合物时的作用有所了

解。其余部分是经过挑选的图谱。我们把质谱、红外、核磁共振、紫外谱图一一编组，每组图谱表示一个化合物。由这些图谱求出化学结构式(第六章)可供练习之用，或只用 Beilstein 参考书作鉴定(第七章)。除实际应用外，通过图谱求出有机化合物的结构，可以加深对现代结构有机化学的认识。

如果我们的图谱选择得当，应对教师和工业化学家有参考价值，并且这些材料可以作为培养有机化学家的教材。

光谱术语

为了使读者了解光谱法论文中使用的比较公认的规定，列出了下面一些定义。这些定义取自 1972 年 12 月出版的《分析化学》杂志，并应参考以后各年 12 月出版的《分析化学》杂志，以便及时了解这些规定有无变更。

吸光度， A (不用光密度、吸收能力或消光)。以 10 为底的透光度的倒数的对数

$$A = \log_{10}(1/T)$$

吸光系数， a (不用 k ；不用吸收指数，比消光或消光系数)。吸光度除以物质浓度和样品光路长度的乘积

$$a = A/bc$$

克分子吸光系数， ϵ (不用克分子吸收指数，克分子消光系数或克分子吸收系数)。吸光系数 a 和物质分子量的乘积。

埃， $\text{\AA}$ 。长度单位，等于镉红线波长的 $1/6438.4696$ 。为实用起见，认为它等于 10^{-8} 厘米。

Beer 定律(代表 Beer-Lambert 定律)。一种物质的吸光系数是常数，与其浓度的变化无关。

浓度， c 在单位量样品中所含某物质的量(在吸收光谱中，通常以每升的克数表示)。

频率。每单位时间中的周期数。

红外。电磁波谱中，从大约 0.78 到 300 微米的区域。

微米， μm 。长度单位，等于 10^{-6} 米 (不用 micron)。

毫微米， nm 。长度单位，等于 10^{-9} 米 (不用 millimicron)。

样品光路长度， b (不用 l 或 d)。内池或样品的长度，常以厘米表示。

摄谱仪。有进口狭缝和色散装置的仪器，采用

照相记录光谱区域。通过光学系统的辐射功率对时间积分，记录的量是辐射能的函数。

分光光度计。有进口狭缝，色散装置和一个或多个出口狭缝的仪器，在光谱区域中选定的波长下进行测量，或者对此区域扫描。检测的量是辐射功率的函数。

光谱学。物理科学中讨论光谱测量的分支。

透光度， T (不用透光率或透射)。透过样品的辐射功率与射入样品的辐射功率之比。

紫外。电磁波谱中从大约 10 到 380 毫微米的区域。若无附加说明，一般是指 200 到 380 毫微米的区域。

可见光。是指电磁波谱区域中人的眼睛所能见到的辐射能(从大约 380 到 780 毫微米)。

波长。测量沿传播线相邻波同相之间二点的距离；单位是埃、微米和毫微米。

波数。单位长度的波数。波数的常用单位是厘米的倒数， 厘米^{-1} 。按此单位，当波长用真空时的厘米数，则波数为波长的倒数。

参考文献

下面列出的参考书论述了有机化学工作者使用的各种光谱法，还包括了一些问题汇编。补充的参考文献列于每章之末。

- [1] Ault, A., *Problems in Organic Structure Determination*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [2] Baker, A. J., and T. Cairns, *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry*, Heyden, London, 1965.
- [3] Bentley, K. W., Ed., *Elucidation of Structure by Physical and Chemical Methods, Vol. 4 of Techniques of Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1972.
- [4] Brame, Jr., E. G., Ed., *Applied Spectroscopy Reviews*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [5] Brand, J. C. D., and G. Eglinton, *Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry*, Oldbourne Press, London, 1965.
- [6] Brittain, E., W. O. George, and C. H. J. Wells, *Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiments*, Academic Press, New York, 1970.
- [7] Browning, D. R., Ed., *Spectroscopy*, McGraw-Hill, Maidenhead, England, 1970.
- [8] Cairns, T., Ed., *Spectroscopy in Education*, Heyden, London: T. Cairns, *Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*, 1964, vol. 1; A. J. Baker and T. Cairns, *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry*, 1965, vol. 2; H. C. Hill, *Introduction to Mass Spectrometry*, 1966, vol. 3, A. J. Baker, G. Eglinton, P. J. Preston, and T. Cairns, *More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*, 1967, vol. 4.

- [9] Dyer, John R., *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965; *Organic Spectral Problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972.
- [10] Freeman, S. K., Ed., *Interpretive Spectroscopy*, Reinhold, New York, 1965.
- [11] Laszlo, P., and P. Stang, *Organic Spectroscopy*, Harper and Row, New York, 1971.
- [12] Mathieson, D. W., *Interpretation of Organic Spectra*, Academic Press, New York, 1965.
- [13] Nachod, F. C., and W. D. Phillips, Eds., *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, vol. 2, Academic Press, New York, 1962.
- [14] Nachod, F. C., and J. J. Zuckerman, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, vols. 3, 4, Academic Press, New York, 1971.
- [15] Pasto, D., and C. Johnson, *Organic Structure Determination*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969
- [16] Philip, J. P., *Spectra Structure Correlation*, Academic Press, New York, 1964.
- [17] Scheinmann, F., Ed., *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, 1970, vol. 1; *Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford.
- [18] Schwarz, J. C. P., Ed., *Physical Methods in Organic Chemistry*, Oliver and Boyd Edinburgh, 1964.
- [19] Shapiro, R. H., *Spectral Exercises in Structural Determination of Organic Compounds*, Rinehart and Winston, New York, 1969.
- [20] Trost, B., *Problems in Spectroscopy*, W. A. Benjamin, New York, 1967.
- [21] Whiffen, D. H., and I. Fleming, *Spectroscopy*, John Wiley, New York, 1966.
- [22] Williams, D. H., and I. Fleming, *Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [23] Winstead, M. B., *Organic Chemistry Structural Problems*, Sadtler Research Laboratories Philadelphia, 1968.

第二章 质 谱 法

2.1 引 言

质谱计是用一束电子流轰击被研究的物质,把形成的正离子碎片的图谱定量地记录下来。这种记录就是质谱图。正离子碎片是按照质量来分离的(严格说是按质荷比,但大部分离子为单电荷)。对于如何做到这一点,我们将以恰当的深度概述一下,以使有机化学家对质谱法用于化合物鉴定的能力有某些了解。

对质谱法的广阔领域,已有许多很好的教科书,其中包括 Biemann^[4]、Beynon^[3] 的著作,较近的有 Hamming 和 Foster^[10f] 的著作,以及 Budzikiewicz, Djerassi 和 Williams^[2,20] 的内容广泛的多卷著作。McLafferty^[10c] 和 Shrader^[10d] 的平装书扼要介绍了质谱法的初步入门。有关的杂志有“有机质谱学”(Organic Mass Spectrometry),“质谱学和离子物理学杂志”(Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics)和“质谱数据文献”(Archives of Mass Spectral Data)。图谱的汇编也已问世^[11-20];尚有几本内容较丰富的汇编:Hamming 和 Foster^[10f] 著作的附录 I (按化合物类型编排),《质谱数据集》^[10m]和奥尔德马斯顿汇集^[12c]。质谱资料索引有 ASTM 索引^[12a,b],八峰索引^[21],“有机质谱学”杂志的化合物索引和格勒诺布尔汇编^[22]。

质谱计的特点仍是价格昂贵,操作和维修都需要高度熟练的技术人员。尽管如此,质谱资料在专业杂志中已被经常报道。此外,在有机化学教科书和用于结构测定的问题指南中,质谱的讨论已很普遍。

2.2 仪 器

Shrader^[10f] 及 Hamming 和 Foster^[10d] 的著作中阐述了仪器的最近进展,作结构推断的质谱计按带电粒子分离方法的不同可以分为:

A. 磁场偏转(方向聚焦)

(1) 只有磁场(单位分辨)

(2) 双聚焦(磁场前有静电场,高分辨)

B. 飞行时间

C. 四极

有机化学家对仪器的起码要求是能以最接近的整数将被测化合物的分子量记录下来,因而这种记录应显示出,例如,质量 400 的峰,并可与质量 399 和 401 的峰区分开来。为了从测定同位素峰的强度(见 2.4 节)来选择可能的分子式,相邻的峰必须分离十分清楚。二个相邻峰之间的波谷人为地规定不应该超过较大峰高度的 10%,这种分辨程度称为“单位”分辨率。在几种单聚焦(磁聚焦)的仪器上,质量直到约 500 时都能达到这种分辨率。

为了测定仪器的分辨率,考虑强度近似相等的两个相邻峰,被选择的这两个峰应是在它们之间的峰谷高度为峰强度的 10% 左右。分辨率(R)为:

$$R = M/\Delta M$$

此处 M 是两峰中较高的质量数, ΔM 是两个质量数的差。

磁偏转质谱计有两种主要类型:低分辨和高分辨,低分辨仪器可以人为地规定是那些可以分离单位质量高达 m/e 2000 [$R = 2000/(2000-1999) = 2000$] 的仪器。单位质量(或低分辨)的图谱可用这类仪器得到。如果一种仪器能把质量相差至少为一万分之一到一万五千分之一的两个离子分离,那么一般可认为它是高分辨仪器。分辨率为 10,000 的仪器能分离质量为 500.00 和质量为 499.95 ($R = 500/0.05 = 10,000$) 的离子。这类重要的质谱计测定一个离子的质量足以精确到能测定它的原子组成。对高分辨质谱计仅作简单论述,因为大多数实验室没有这种仪器。

典型的 180 度单聚焦质谱计的示意图如图 2.1 所示。它有五个组成部分:

(1) 样品操作系统。它由进样装置、测量进样量的微量压力计、进入电离室样品的计量装置(分子泄漏器)和抽真空系统组成。气体进样通常只是简单地将气体从球管转移至体积计,然后进入电离室。液体采用各种分散装置进样,可把微滴管触到砂芯玻璃圆片或者汞或镓覆盖下的小孔上,也可简单地用注

射器针通过硅橡胶片或血清瓶盖注入。装有样品的球可在干冰下抽成真空，然后加热气化样品至进样系统。难挥发的液体和固体可用加热的进样系统。将样品直接插入电离室可不受难挥发和热不稳定的限制。对分子量大的萜类、甾类、多糖类、肽类和生物碱类能得到可重复的裂解图谱。但即使运用这些特殊技术，化合物也必须在其蒸气压为 10^{-7} 到 10^{-6} 毫米汞柱的温度下保持稳定。运用分子泄漏器的常规工作最好有 10^{-1} 到 10^{-3} 毫米汞柱蒸气压。液体和固体样品的用量从几毫克到少于 1 微克，视进样方法和鉴定器而定。

(2) 电离和加速室。从分子泄漏器出来的气流进入离子室(在压力约为 10^{-6} 到 10^{-5} 毫米汞柱下操作)，在此遭到从热丝上发射出与其成直角的电子流的轰击。与电子流相互作用而产生的正离子受排斥极和第一加速狭缝之间一个小静电场的作用，穿过第一加速狭缝。第一和第二加速狭缝之间的强静电场把离子加速到它的最终速度。离子流的附加聚焦狭缝装在二个加速狭缝之间。为了得到图谱，可改变加在分析管(图 2.1)上的磁场，也可改变第一和

第二离子狭缝之间的加速电压。因此，随质量(严格说按质荷比)而变化的离子连续地聚焦在收集器狭缝上。在近代仪器中，一次质量从 12 到 500 的扫描可以在 1 到 4 分钟内完成。然而几秒钟的扫描速度已用于获得气相色谱馏分的质谱图(见下面)。

(3) 分析管和磁铁。分析管是一根抽真空(10^{-7} 到 10^{-8} 毫米汞柱)的弯曲(图 2.1 弯曲 180°)的金属管，离子流从离子源经过它到达收集器。磁极块(大型仪器常用电磁铁)安装在与示意图(图 2.1)平面成垂直的位置，主要的要求是有一均匀稳定的磁场。

(4) 离子收集器和放大器。典型的离子收集器由一个或多个平行狭缝和一个 Faraday 圆筒组成；离子流由轴向冲入收集器，而讯号用真空管电流表或电子倍增器放大。

(5) 记录器。一种广为采用的记录器应用五个分开的检流计，同时记录在照相纸上(也常用紫外记录纸，不需湿法显影)。图 2.2a 表示五线检流计系统在灵敏度从上到下以 1:3:10:30:100 比例下降时记录的图谱。从留在坐标图范围内的最灵敏档记录

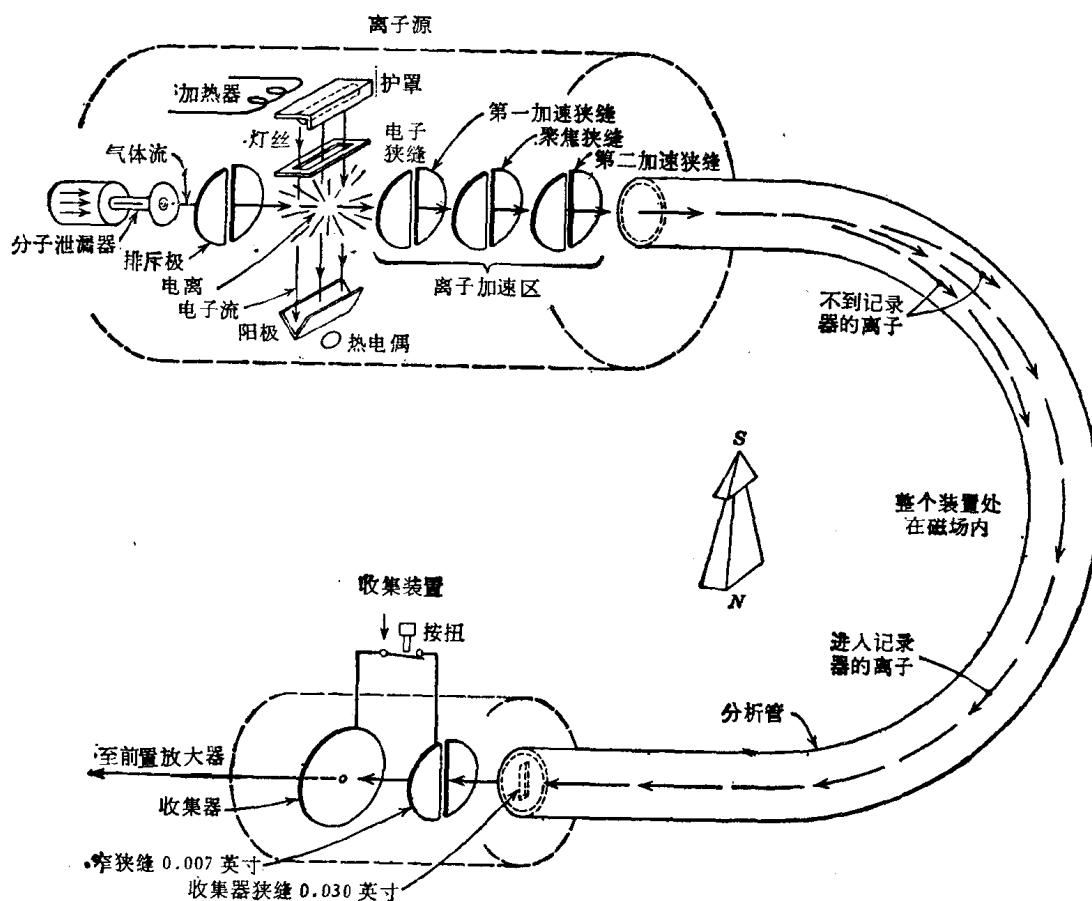


图 2.1 CEC 21-103 型质谱计示意图。单聚焦， 180° 扇形质量分析器。磁场与页面垂直。

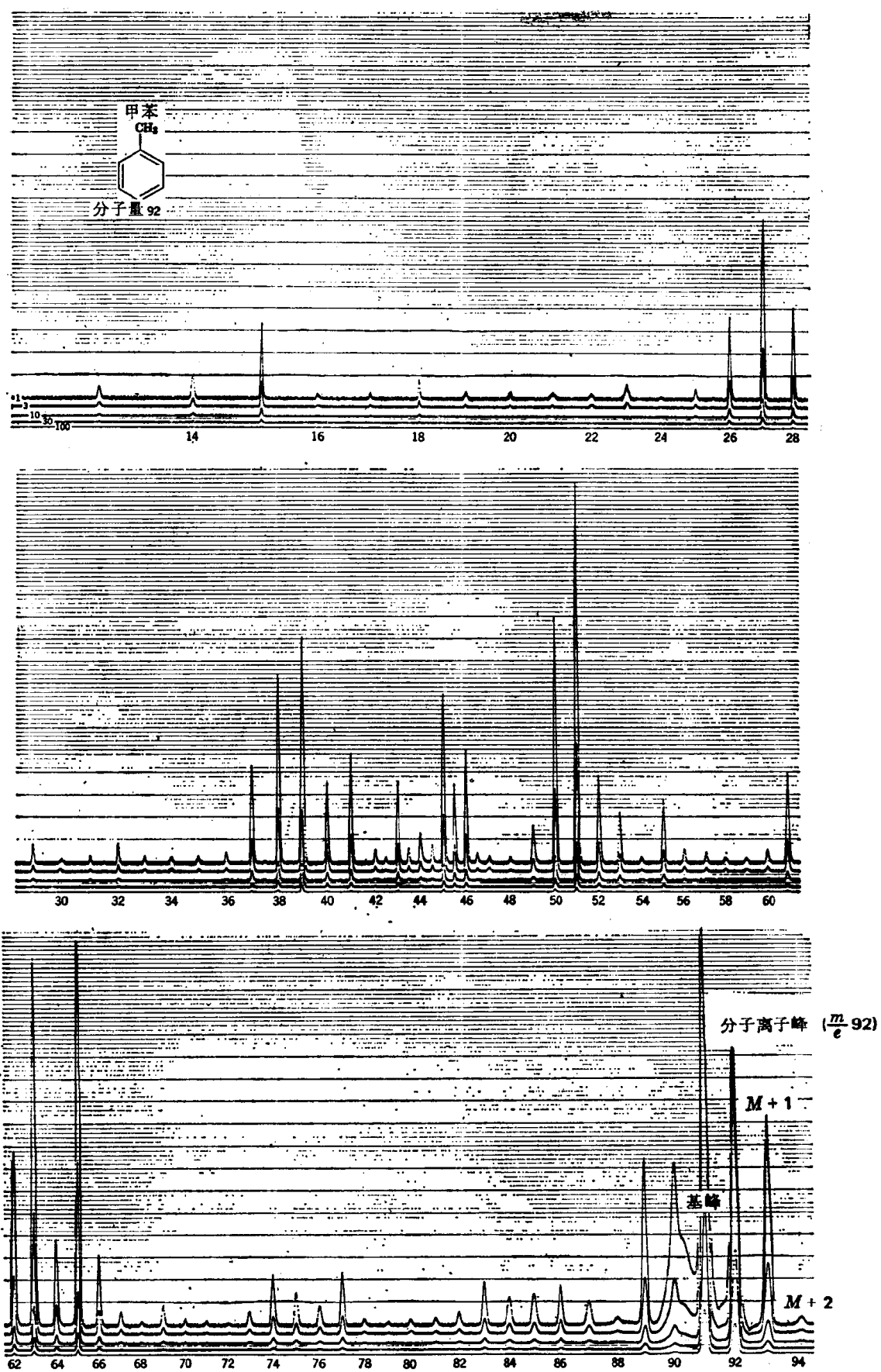
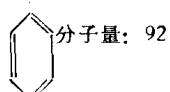


图 2.2a 五线检流计记录的质谱图。注意在 $m^* = (91)^2/(92) \approx 90$ 处的亚稳峰。

的谱线读出由基线算起的峰高,然后再乘以相应的灵敏度指数.峰高与每种质量的离子数目成正比.记录图形可以用表或图(图 2.2b 和 2.2c)表示.在本书及大多数发表的工作中,峰用质量除以电荷表示(m/e),因为一般讨论的是单电荷离子(即 $e=1$),这个值也就是与该峰相应的离子质量(m).图谱中带半数质量单位的峰表明发生了多次电离.这些峰代表带有双电荷的奇数质量.在 m/e 90 和 91(图 2.2a)之间还能看到一个宽而弱的“亚稳态”峰(见下面).

甲 苯
CH₃



m/e	基峰的%	同位素丰度	
		m/e	M 的 %
38	4.4	92(M)	100
39	16	93($M+1$)	7.37
45	3.9	94($M+2$)	0.29
50	6.3		
51	9.1		
62	4.1		
63	8.6		
65	11		
91	100 (基峰)		
92	68 (母体峰或分子离子峰)*		
93	4.9 ($M+1$)		
94	0.21 ($M+2$)		

图 2.2b 列表表示图 2.2a.

* 这二个术语可以互换,根据文献中的趋势,我们在这里大部分用“分子离子峰”.

标定记录器画出的峰的质量,在扫描质量数大的一端可能会有问题.一般操作是从精确调好的质

量数小的扫描端开始,一直计算到最后记录的峰.这样做通常是可行的,因为最灵敏的检流计可在每一质量单位记录出很小的离子流.有时图谱质量数高端的一些峰可能分布很宽,而本底图又不明显;这时可在样品中加入校正物.有些仪器装有自动质量打印装置,但是一般的经验认为这是不可靠的,尤其是在图谱上最关键的质量高的一端.一种能印出质量数和相对强度的质量数字转换器是有用的辅助装置.然而只要稍微调节不善就会引起扫描过程中整个质量单位的减少或增加,造成危害.

最好将数字转换器打印值与检流计的记录加以核对.

一种采用四个电极(“四极”)而没有磁场的质谱分析器已经出现^[10d](图 2.3).离子从顶端进入,以恒定的速度沿平行于电极的方向(z 方向)前进,而在 x 和 y 方向上发生振动.为此可以在电极上加一个直流电压和一个射频电压.其中有一个“稳定振动”,可以使一个离子从四极一端到达另一端而不碰到电极上.这种振动与此离子的质荷比有关.因此,只有一种单一 m/e 值的离子将经过分析器的全程,所有其他离子都作不稳定振动并撞在电极上.改变直流和射频而保持其比率不变,就可作质量扫描.用这类分析器可以得到高达 $R = 10,000$ 的分辨率.

在磁场前面引入静电场(双聚焦)可使一个粒子的质量得到小数点后三位或四位那样的高分辨率^[1,3-7,10c,10d].图 2.4a 和 2.4b 表示这样的双聚焦仪器的图例.电场中的正离子受到一个电场方向的力,因而离子经过电场的运动途径发生弯曲.在径向电场(与离子的飞行方向始终垂直)中,离子路径的曲率半径 r_c 与离子的能量和电场强度有关.电场是一种能量分析器,而不是质量分析器,在离子流进入

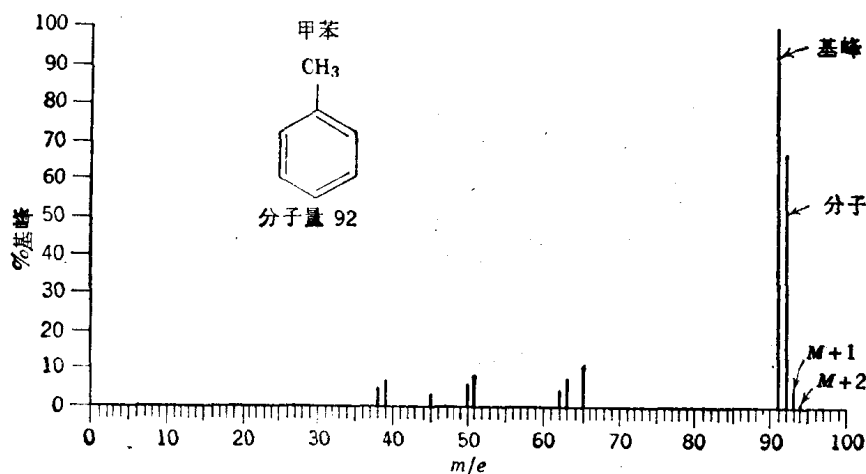


图 2.2c 图 2.2a 的图解表示.

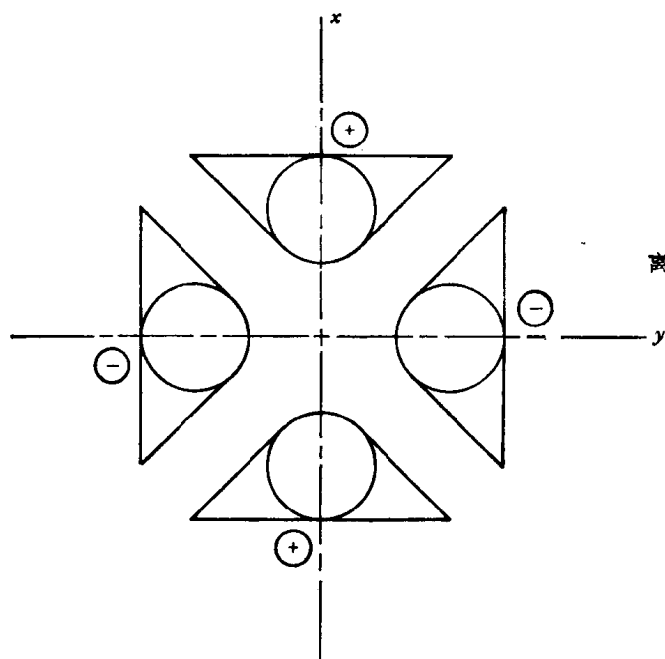


图 2.3 四极的排列。

磁场前用它来限制其能量分散。能量分散是简单的磁偏转分析器分辨率降低的主要因素之一。正确选择电场中的偏转角也可使离子流产生方向聚焦 Mat-tauch-Herzog 双聚焦质量分析器把 $31^{\circ}50'$ 静电场分析器和 90° 磁场分析器结合起来(图 2.4a)。多种质量离子流在离开静电场时,能量是均一的,而磁场产生了所要求的质量分散,把每种单一质量的离子流聚焦到不同点上。另一种常用的双聚焦装置是由 Nier 和 Johnson (图 2.4b) 发展的。电场和磁场都是 90° ,所有的离子都聚焦在检测器的同一点上。

当产生相对单一能量的离子时,用现有的高分辨商品仪器(不论几何形状)一般都能达到 40,000 量级的分辨率。在有机结构测定中,上述两种几何形状都被广泛地用于精确测定离子的质量。但是,由于价格昂贵和构造复杂,还只有少数实验室具备

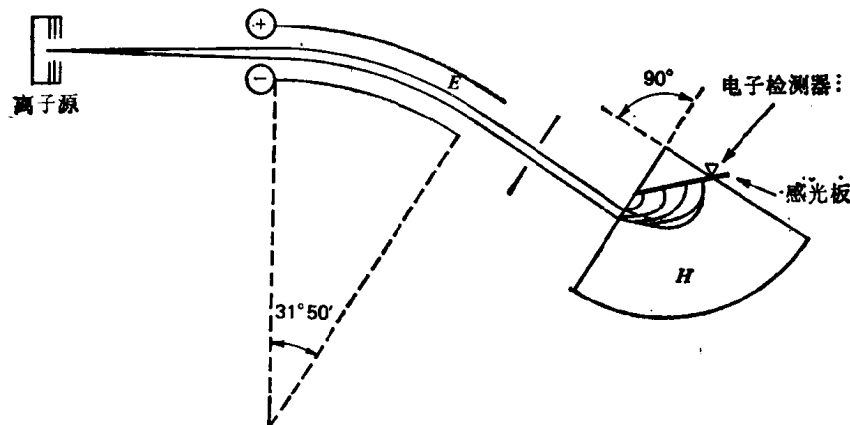


图 2.4a Mattauch-Herzog 双聚焦质量分析器。E: 电场, H: 磁场。

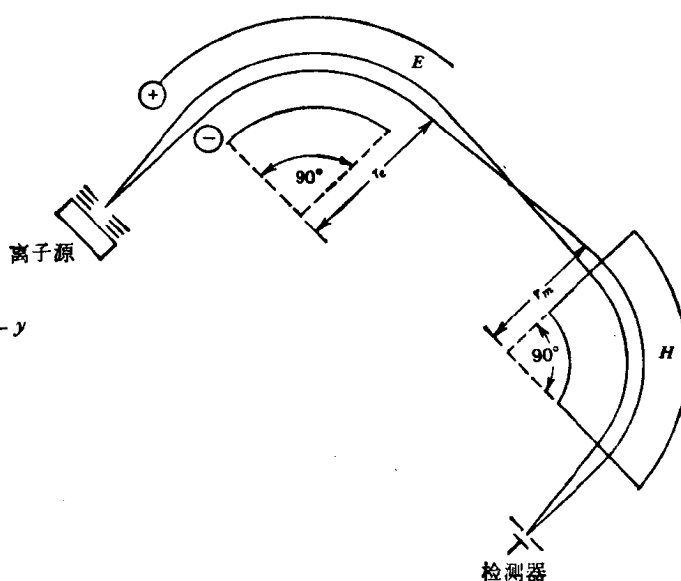


图 2.4b Nier-Johnson 双聚焦质量分析器。
E: 电场, H: 磁场。

这类仪器。

有些厂商提供一种通过一个接口与质谱计相连的气相色谱仪器。接口对样品在载气中的浓度起浓缩作用(图 2.5)^[10d, 10f]。扫描时间很快,足以在一个峰从气相色谱单元流出期间,可以得到几张质谱图。已发展了几种有效的浓缩装置^[10d, 10f]。

2.3 质 谱 图

质谱图通常是在电子流能量等于 70 电子伏特时得到的。最简单的情况是气态分子被电子流中某一电子撞击失去一个电子形成分子(母体)*离子。这是一种游离基正离子。例如对于甲醇就有



根据第一版中采用的习惯,母体游离基离子用十符号表示,在能肯定电荷位于某一特定

原子的时候,就把电荷表示在那个原子上。点表示奇数电子。许多这样的分子(母体)离子在 10^{-10} 到 10^{-8} 秒内分裂,在最简单情况时给出一个带正电的碎片和一个游离基,因而形成了许多碎片离子,其中每一个都能再分裂而产生更小的碎片。再以甲醇为例说明:

* 在第一和第二版中采用 P (母体),见第 7 页图 2.2b 的注解。