

有机质谱法导论

[英] L. A. 科特 著

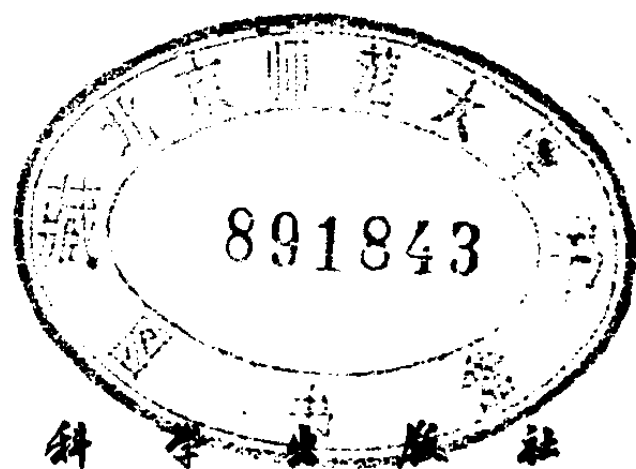
科学出版社

有机质谱法导论

〔英〕L. A. 科特 著

潘希明 译

141/53/20



1982

内 容 简 介

本书系根据《有机化合物光谱鉴定法导论》(An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds)第二卷中质谱法导论部分译出的。书中对有机质谱法从理论上结合实例作了深入浅出的系统介绍,论述了主要类型有机化合物的结构、裂解机制与质谱图之间的关系,并附有一定数量的习题和答案。本书可供在化学化工、石油、医疗、药化、植化、环保、食品检验等方面有关科研工作者和有机质谱分析工作者、大专院校师生参考,尤其便于读者自学。

有机质谱法导论

〔英〕I. A. 科特 著

潘希明 译

责任编辑 王玉生

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6月第一版	开本: 787×1092 1/32
1982年6月第一次印刷	印张: 4 3/8
印数: 0001—5,600	字数: 84,000

统一书号: 13031·1901

本社书号: 2578·13—4

定价: 0.70 元

译 者 前 言

本书系根据美国 F. 施凯曼主编的《有机化合物光谱鉴定法导论》(*An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*) 一书第二卷中 L. A. 科特所写质谱法导论部分译出的,取名《有机质谱法导论》。

书中对质谱法从理论上结合实例作了深入浅出的系统介绍,论述了主要类型有机化合物结构、裂解机制与质谱图的关系,并附有一定数量的习题和答案,通过演作这些习题将会加深对前面论述部分的理解和运用,是初学者和实际工作者不可多得的参考书。

在翻译过程中,对原书中个别句子做了必要的改动;有些明显的笔误已核对原参考文献作了改正;为使行文更加醒目,加了章节序号并将习题和答案作为附录译出。

由于译者水平所限,译文中缺点错误在所难免,诚望读者批评指正。

译 者

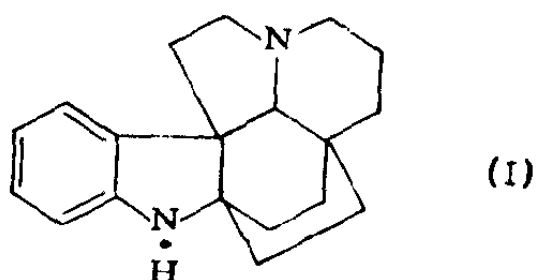
目 录

一	引言	1
二	仪器	3
三	质谱的表示法	7
四	图谱解析	10
	§ 4-1 确定分子式	10
	§ 4-2 同位素丰度分析	14
	§ 4-3 亚稳离子和亚稳峰	21
	§ 4-4 分子离子峰	24
五	裂解过程	30
	§ 5-1 符号	30
	§ 5-2 与分子结构有关的一些概念	33
六	主要类型有机化合物的裂解	53
	§ 6-1 饱和脂肪族烃类	53
	§ 6-2 烯类	56
	§ 6-3 芳香烃类	58
	§ 6-4 羟基化合物	60
	§ 6-5 醚类	66
	§ 6-6 醛类	68
	§ 6-7 酮类	69
	§ 6-8 羧酸类	71

§ 6-9 羧酸酯类	72
§ 6-10 酰胺类	74
§ 6-11 腈类	76
§ 6-12 胺类	77
§ 6-13 硝基化合物	82
§ 6-14 卤化物	83
§ 6-15 含硫化合物	84
§ 6-16 杂环化合物	84
七 由预定结构推断化合物的裂解	86
八 质谱图的解释	89
§ 8-1 只根据质谱图作结构分析	89
§ 8-2 结构分析示例	93
九 结束语	104
参考文献	106
附录 1 质谱习题	110
附录 2 质谱习题答案	118

一 引 言

人们为了阐明未知化合物的结构，虽然一整套光谱技术都可以使用，但是有时受具体条件的限制，使用的光谱技术却是有限的。为了测定天然存在的生物碱白坚木瑞亭的结构，分离了这一化合物，由于分离出的量很少就决定了采用的分析方法——用低分辨率质谱法与红外吸收光谱法，两者结合，阐明了它的分子式和结构 (I)^[1,2]。



举这个简单的例子是想着重说明质谱法的功能。对于质谱法来说，只要了解了产生质谱的过程以及与适当的模式化合物对比，就能知道可能是哪种化合物。利用由质谱所给出的这类精确结构的信息，即使产生质谱的过程知道得很少，也可以作一些十分有意义的推断。利用这一方法阐明化合物结构时，在搜集、贮存和分析数据方面使用计算机特别合适，使用这样一整套装置很复杂的结构也能迅速、可靠、圆满地解

决^[3]。但本文的目的是概述质谱的产生，介绍并举例说明手工解析方法。

使用质谱法时，化合物在蒸气相下被激发而离子化，然后得到的离子按照它们的质量/电荷比 (m/e) 分类。一张质谱图就是所生成的离子的质量、相对丰度的记录。这些都是与该化合物有关的特性，鉴别这些离子能推断出有关母体分子、该化合物具有的各种元素及其键的联结方式等。质谱法一个很大的优点是：高分辨率质谱仪使用低于一毫克的样品，就能象测定各碎片离子的唯一组成那样，迅速地测定出化合物的唯一分子式；低分辨率质谱仪测定的准确度稍差些。既然分子中相同的原子基团以相同的过程生成离子，那么同一化学类型的分子形成的质谱就是相似的，其差别多半是可以预测的。

二 仪 器

质谱仪原理的示意图如图 1 所示。有机结构分析质谱法通常是在极高的真空度下(10^{-5} — 10^{-8} 托), 使用高能电子束 (10 — 70eV) 在离子源内激发样品的气态分子, 必要时还要加温, 在离子源内分子由电子束作用生成离子, 失掉一个电子形成分子离子 $(M)^+$ (或母体离子); 这是最主要的过程, 也还有其他过程, 尤其是失掉两个电子生成双电荷离子 $(M)^{2+}$ 的过程。

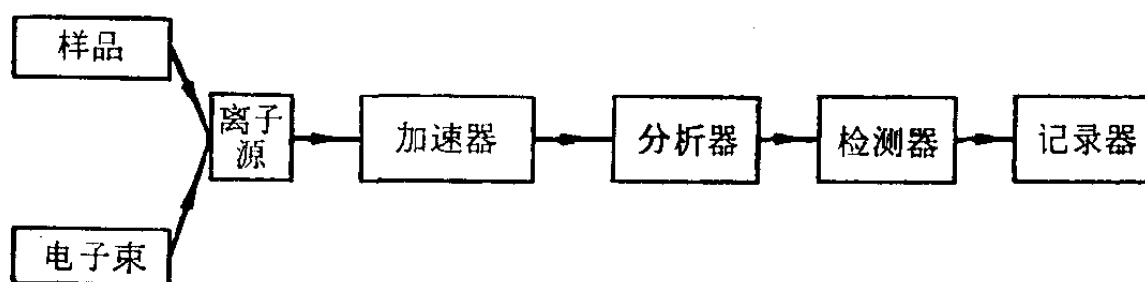


图 1 质谱仪示意图

[分子离子 $(M)^+$, 这一术语比母体离子 $(P)^+$ 这个术语好。现在趋向对各种离子, 包括分子离子, 使用后者, 表示这些离子能通过一些特定过程生成另外一些离子(子离子)。]

由电子束获得的能量还能使许多分子离子裂解, 生成较小质量的离子, 同时还生成一些中性碎片。离开离子源的所有正离子都被静电电压 V 加速, 然后进入与运动方向相垂直、强度为 H 的磁场(在分析器内)。这时, 它们的飞行方向将依 m/e 的大小而偏转(曲率半径为 r), 其关系为:

$$r^2 = km/e \frac{V}{H^2},$$

其中 k 是比例常数。也就是具有相同 m/e 的离子偏转程度相同；这是一个分类过程，有一系列收集器（对于每一个 m/e 值，有一个收集器），这些收集器能通过测量在同一时间内到达的电荷量来测量每一类离子的相对丰度。当然，比较方便的是使用一个固定的收集器——检测器，利用确定的有规律的方法改变 V 或 H ，把各类离子依次引到检测器进行测量。质谱法采用极低的压强，可以保证每一个离子到达收集器，而不与中性碎片或分子发生碰撞。有关各种质谱仪的作用方式和离子光学原理详细的分析，请看参考文献 [4(a)]。

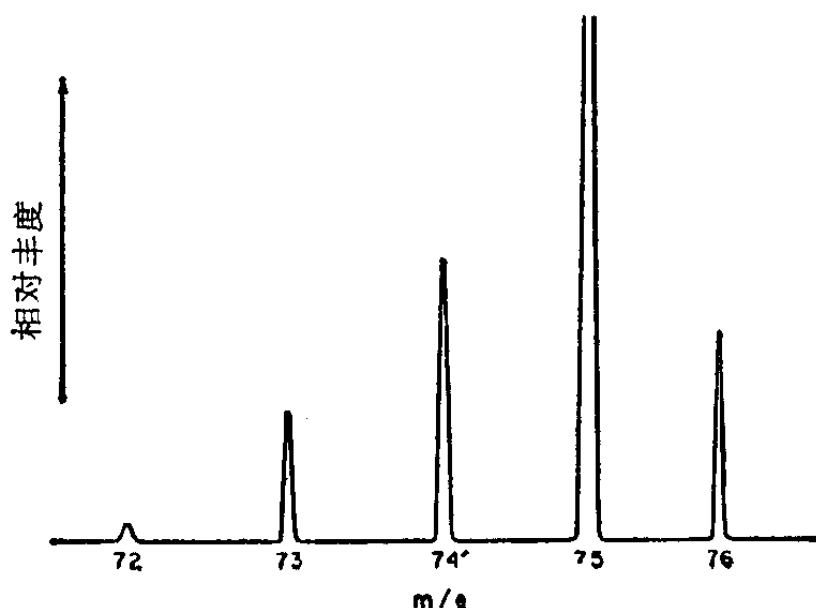


图 2 对-氯硝基苯的部分质谱图

记录质谱比较方便的是采用反射镜式电流计，因为它响应迅速。被检测的每一种 m/e 值的离子电流作用于电流计上，电流计的反射镜就把光束反射到光敏纸上，从而实现记录。记谱时，以灵敏度 $\times 1, \times 10, \times 100$ 同时记录，这可保证

每一种离子都有一个测量效果最好的数值被记录下来。对于一个分子量 350 的完全未知的化合物来说,需要 10 分钟方能画出长 4 米、宽 15 厘米的质谱图。该质谱图的一部分如图 2 所示。图中各峰在基线处较宽,因为在离子源内,实际生成的各个离子,即使在加速前,就已具有了一定大小的不同的速度了。 m/e 的标度不是线性的,而是沿 m/e 值增高的方向按指数规律减小,因此在 m/e 值高的地方两个峰底就重叠,图 3 是这种情况的示意图。

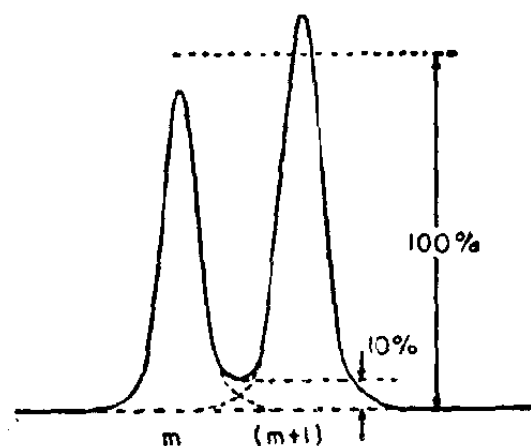


图 3 质谱图中离子峰的重叠

根据所用质谱仪的不同,在 m/e 标度的某一点,仪器就不能区分相差一个质量单位的两个离子;要能对这样两个离子加以区分,这是仪器的一个重要性能。如常用的工作图,一般规定:当两个峰之间峰谷的高度超过两峰平均高度的 10% (见图 3) 时,则两峰没有被分开;当峰谷高度不超过 10% 时,最大的一个 m/e 值叫做这个仪器的分辨率。(要注意:有些制造厂家给分辨率以不同的定义。)

质谱仪可分为高分辨率和低分辨率的两种。前一种仪器

分辨率超过 10000；后一种仪器分辨率大约低于 3000，相应的价格低廉。低分辨率质谱虽然得不到由高分辨率质谱所能得到的全部资料，但从以下的讨论会看到，对多数结构分析来说，低分辨率质谱是足够的了。

三 质谱的表示法

很明显，要采用与核磁共振谱或红外吸收光谱相同的方法，重复绘制质谱图是根本不行的。

质谱的基本资料，离子的质量连同它们的相对丰度，可以用两种方法表示。一种方法是将这些资料概括成一简单的棒式图，例如，图 4 表示丁酮的质谱，分子离子峰 (M) 在 m/e 72 处。

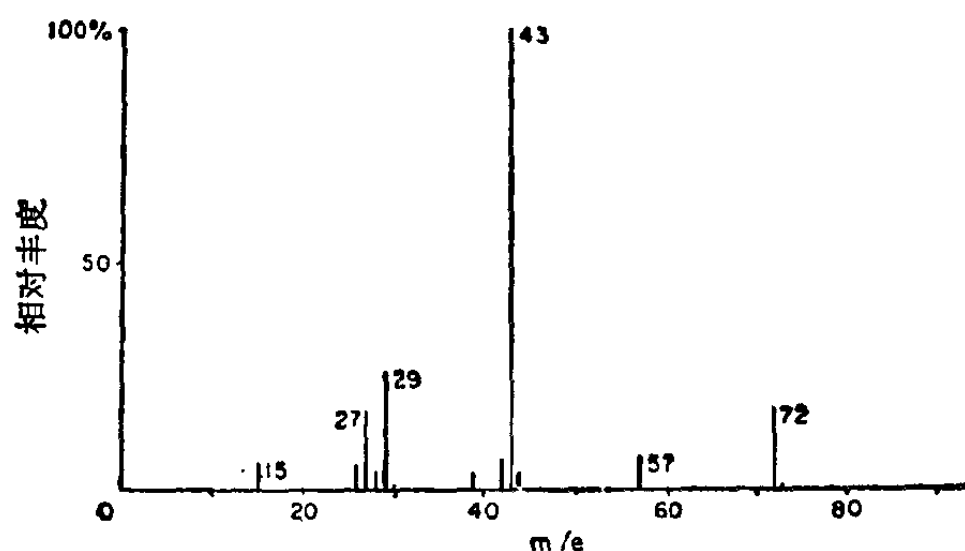


图 4 丁酮的棒式质谱图

这种表示法特别适合与其他谱作直观的比较，但相对丰度较低的离子不容易在同一标度上表示出来，而这些离子在解释图谱时往往是很重要的。例如，丁酮的 m/e 73 和 74 [分别是 $(M + 1)$ 和 $(M + 2)$] 就是这样的离子。

在一质谱中, $\sqrt{\quad}$ 有一种离子相对丰度最大(在这里, 就是 m/e 43 离子), 就把该离子的对应值定为这一质谱的基峰(B). 另一种表示法是画一表, 列出各离子 (m/e 值), 并用括号表示相对于基峰离子丰度(作为 100%)的相对丰度. 即使这样, 对处在分子离子附近的一些重要的低丰度离子, 最好还是给出它们对分子离子丰度(作为 100%)的相对丰度. 这样, 这一质谱就可等效地记为: m/e 72 (17.0%)M, 57(6.1), 44(2.5), 43(100)B (基峰), 42(5.2), 39(2.2), 29(24.5), 28(2.9), 27(15.7), 26(5.0) 和 15(5.2) 以及 m/e 74(0.3%) ($M + 2$), 73(4.7)($M + 1$) 和 72(100)(M).

(还有一种方法, 与上法等效, 是使用扩大的标度, 把任一特定的离子的丰度记录为对全部离子总丰度的百分率. 这种方法可以减弱测量不当的影响, 否则会受到基峰离子单次测量结果的影响.)

这两种表示法各有各的用处; 前一方法, 看上去它表示的更象原始谱. 不过两种方法都忽略了一种重要信息[见后, 亚稳离子峰(21 页, 93 页)]. 应该看到, 将质谱的原始数据手工转换成上述任何一种形式, 除了有限的图谱解析外都是很烦琐、很费时, 使人厌烦的. 质谱仪的检测器虽然可以与其他种类的记录器连用^[4b], 但是用得最广的还是反射镜式电流计. 最有效的还是发展与计算机联用, 当质谱数据产生时, 由数字式计算机收集、处理这些数据^[5, 6], 这样可以免除吃力的检查图谱的工作. 如果需要重复绘制质谱图时, 计算机监控绘图仪可以再绘制出棒式质谱图^[7].

对各种图谱解析时,若使解析有意义,最根本的是要知道几个参数;例如,对于核磁共振谱来说,就要知道溶剂。同样,质谱图也是取决于许多可变因素,只有在制谱条件相同时,比较才会有意义。

对于一些低沸点的液体,用通常的真空技术来处理;对于一些高沸点的液体和固体,用直接进样系统来处理,利用探针把它们送入离子源。其次,如若内压太高,就可能出现一些不需要的次级反应;如若温度太高,就可能发生一些热诱导反应。因此,压力和温度这两者都应当尽可能的低,而且要与便于解析的图谱绘制时的一致。这样,通常要记录温度。

质谱文献中绝大多数低分辨率质谱是用能量为 70eV 电子束测定的。能量较低电子束,除了产生的总峰数较少外,还可引起图谱发生明显的局部变化,因为裂解过程可能改变了。因此,离子化所用电子束能量应该与总离子电流一起记录下来。

还有其他一些方法能使化合物离子化,但这些方法还没有充分研究。例如场致离子化^[8]或化学离子化^[9]等,由于离子产生的整个过程不同了,这些方法绘出的质谱图与上述电子轰击离子化法绘出的图谱完全不同。

四 图 谱 解 析

§4-1 确定分子式

§ 4-1-1 C、H、N 和 O 的原子组合

对于丁酮 C_4H_8O 来说,当采用整数原子量 ^{12}C , 1H , ^{14}N , ^{16}O 时,算出来的分子量是 72;但是,整数分子量[原子质量单位 (a. m. u.)] 同是 72 的还有其他一些原子组合,其中一些原子组合列于表 1. 如果准确的话,原子量采用小数值,得到的总分子量在第四位或第五位有效数字就出现不同了.

表 1 C, H, N 和 O 原子的一些组合的精确质量,其表观总质量
72a. m. u., 以 1962 年原子量为基准 ($^{12}C = 12.000000$)

C_4H_8O	72.057511
$C_2H_4N_2O$	72.032360
$C_3H_4O_2$	72.021127
C_3H_6NO	72.045107
$C_3H_8N_2$	72.068745
C_5H_{12}	72.093896

假定一个 m/e 72 的未知物分子离子的精确质量能够测定,就能确定它的唯一的分子式. 在这个表中,最难的情况是区分 72.057511 和 72.068745. 也就是说,准确度必须优于 $11/72000$ 或优于 $1/7000$, 这和通常所说的必须精确地计算

和区分 m/e 7000 和 7001 两个峰是一样的。若质谱仪具有的分辨本领至少是 7000 的话,是能做到这一点的。当分子量高得多时,要通过精确质量测定来确定一个化合物唯一的分子式,就需要提高仪器的分辨率。为达到这一目的,就必须采用双聚焦方式或其他等效的方法,质谱仪通常就是按这种方式设计的^[4(a)]。实际上,测量精确质量本质上可以与作为标准的已知质量的离子在测量聚焦时所用的控制条件相比较来达到;作为标准的离子,总是选用其质量可与未知离子的质量进行比较的离子。

为便于从精确质量转换成唯一的原子组合,根据 1959 年原子量标准 ($^{16}\text{O} = 16.000000$)^[4(c)] 或 1962 年原子量标准 ($^{12}\text{C} = 12.000000$)^[10] 编印了对应表。每种表自成一套,每套均可单独使用(前者列出质量最高达 250 a. m. u. 所对应的原子组合,后者最高为 500 a. m. u.)。当然,对于精确质量测定工作,测定未知质量的参考标准要与所用的一套表相吻合。另一种表^[11(b)]是根据 1962 年原子量标准编纂的,与上表等效,但它对实验数据的处理方法与前者不同。还可选用的方法是使用数字式计算机处理数据;人们根据记载的化合物和实际经验,可以很容易地编制出一程序,使之能适应任何特定的范围,这样的程序对处理可能发生的情况是有益处的(见参考文献 [12],载有用 Fortran 语言编写的比较合适的程序)。

质谱仪正在处理未知化合物的时候,即可进行精确质量的测定(处理过程会限制测量的次数)或把整个图谱贮存在磁带上^[13]或照像底片上^[14],使用这种方式,测定就要在以后