

第十四章 有机化合物的波谱知识

电磁波谱的基本概念

光是一种电磁波，也可以叫做电磁辐射。

它具有波粒二象性，就其波动性而言， $\nu = C/\lambda$ （ ν 为频率）

就其粒子性而言， $E = h\nu$ （其运动速度为 C ）

$\therefore E = h C/\lambda$ ，波长愈短，相应的能量愈大

在分子光谱中，根据波长或频率或波数，可以把电磁波分为几个区域。P417（照书讲）。 5.0×10^8 5.0×10^9 cm^{-1}

当电磁波照射化合物分子时，分子可以吸收一部分辐射能，激发分子中的电子（主要是价电子）跃迁到较高的能级——紫外可见光谱。

分子吸收了红外光，增加分子的振动和转动的能量——红外光谱。

分子吸收了无线电波，引起分子中某些原子核的自旋跃迁——核磁共振谱。

不同分子对不同波长的光的吸收是有选择性的，是量子化的。

当 $\Delta E = E_1 - E_0$ 时，辐射能才能被吸收。

\therefore 分子对光的吸收是与分子的结构密切相关的，把这些特定的辐射能就记录下来——分子的吸收光谱。

一定的有机物有其特定的吸收光谱。

分子光谱	{	转动光谱：在远红外与微波区，用途不大（转动能级的跃迁）。
		振动光谱：中红外区，能差大于转动（振动能级的跃迁）。
		电子光谱：可见光与紫外光区，谱线不止一条，一般将吸收强度最大的波长作为特征峰标出（电子能级的变化）。P419 页表 14-1（照书讲）

∴ 吸收光谱可以用来作为鉴定有机物结构的重要依据。

注：紫外光谱表示方法。

二、紫外光谱的产生 (Ultraviolet Spectra)

紫外光：100—400 nm，可见光：400—780 nm，

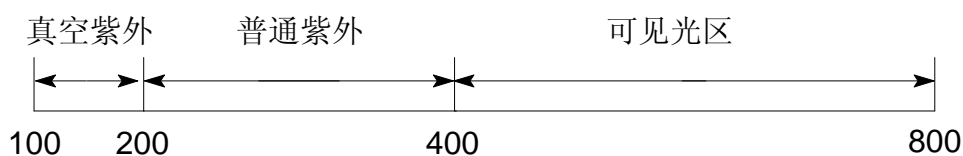
远紫外：100—200 nm (O_2 和 CO_2 吸收， O_3 层空洞)

近紫外：200—400 nm 常用。

跃迁能量高，波长短 }
跃迁能量低，波长长 } 电子跃迁，(外层价电子)，→ 紫外光

有颜色的化合物，可见光，(光的互补)。

一束光通过有机物时，一定波长的光可能吸收很强，而其它波长的光不吸收或很弱，这样就可以被记录下来-----UV。



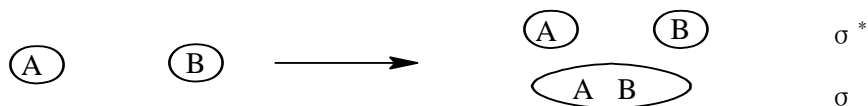
真空紫外：普遍仪器观察不到，要在真空条件下。E=609—300KJ/mol，接近于化学键的能量。

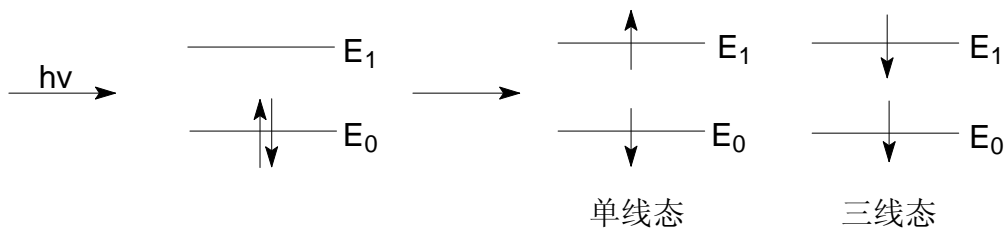
普通紫外：氘灯，200—800 nm，普通紫外光谱仪。

可见光区：钨丝灯，E=300—151KJ/mol

P419 页，价电子跃迁 (照书讲)

1. $\sigma - \sigma^*$ 跃迁，200 nm 以下

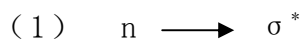




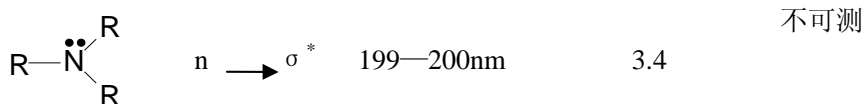
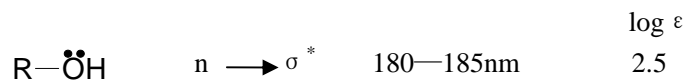
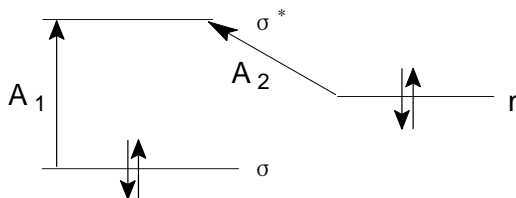
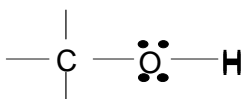
紫外光中只有单线态

2. n 电子跃迁:

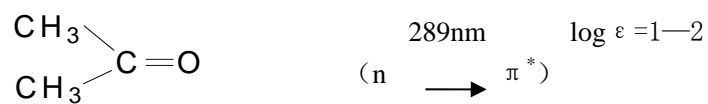
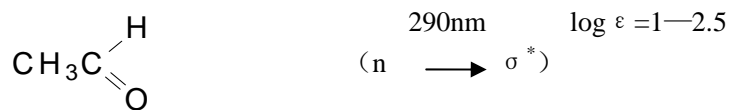
非键电子, N, O, S, X 上的孤电子

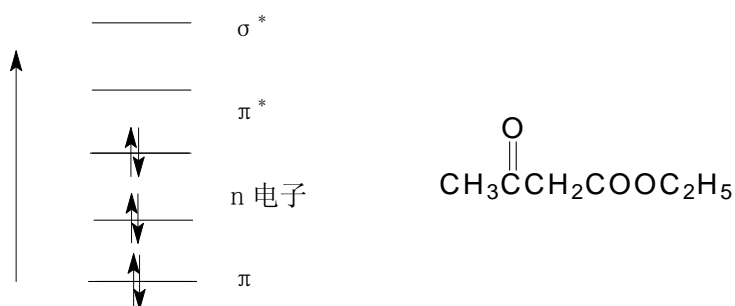


eg.

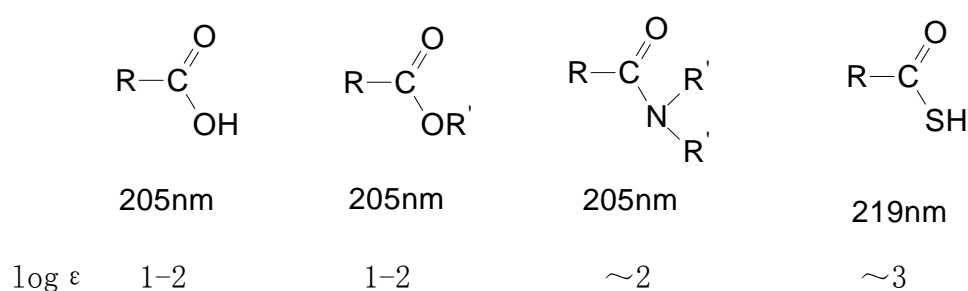


b). $n \longrightarrow \pi^*$ (275—295 nm)



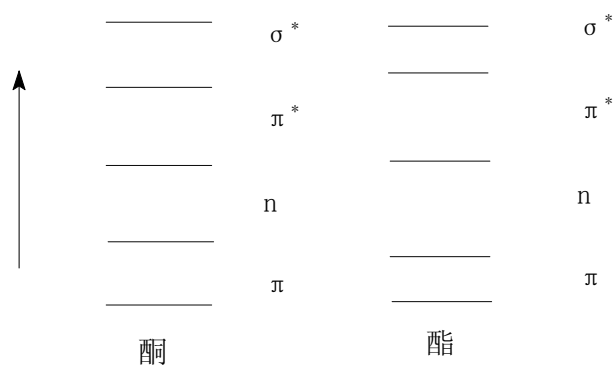


但羧酸、酯、酰胺的羰基吸收移向低波段



这是由于羰基与杂原子共轭，使 π 轨道能量降低，使 π^* 轨道能量升高的缘故。

π^* 轨道能量升高， $n \longrightarrow \pi^*$ 能量增大。



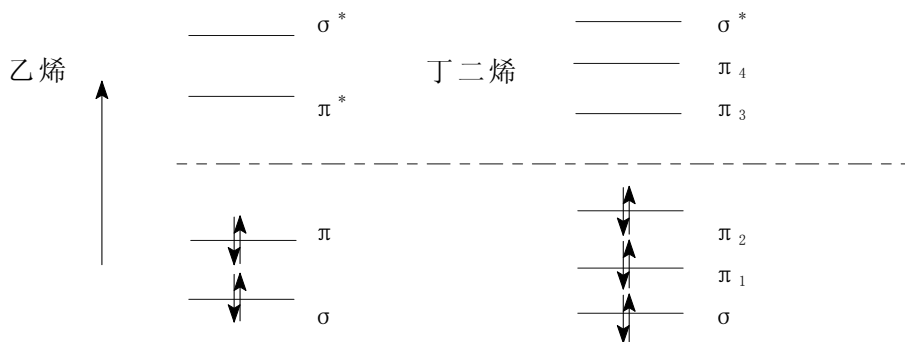
据此可鉴别醛，酮。区分酸，酯，酰胺，而 IR 中，C=O 都在 1710 cm^{-1} 有吸收。

(3) $\pi \longrightarrow \pi^*$ 跃迁

孤立的 $\pi \longrightarrow \pi^*$ 的，也在远紫外区，意义不大。

eg. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $\pi \longrightarrow \pi^*$ 162nm

但共轭以后，可到 200 nm 以上。



丁二烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁是 $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ 。



217nm

$\log \epsilon = 4$

二、紫外光谱的表示方法

4-甲基-3-戊烯-2-酮，A——吸光度

根据 Lambert——Beer 定律， $A = \log I_0/I = \epsilon c l$

I_0 ——透射光强度， I ——入射光强度， ϵ ——摩尔吸光系数(L/mol·cm)

C ——浓度 (mol/L)， L ——样品管长 cm

ϵ 的大小表示了分子在吸收峰的波长可以发生能量转移的可能性。

ϵ 的范围 (10 —— 10^5 ， $\log \epsilon = 1-5$)。

一般 ϵ 为 10^4 以上，属于允许的跃迁

ϵ 小于 10^3 ，转移的可能性小。

三、紫外光谱与有机物的分子结构

有实际意义的是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。

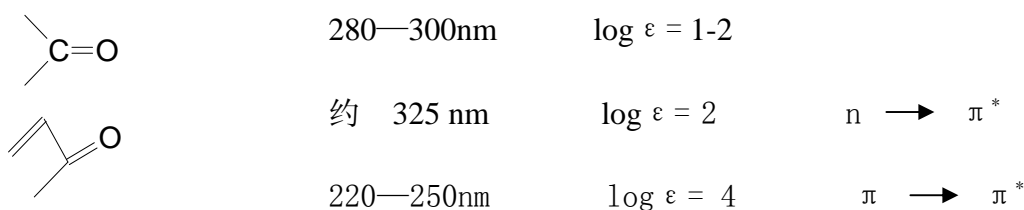
1、共轭多烯类 $\pi \longrightarrow \pi^*$ 的跃迁。



共轭链越长，能量差越小， λ_{max} 长移（红移）可见光。

1, 3, 5-己三烯和-胡萝卜素，叶绿素。

2、共轭羰基系统为 $\pi \longrightarrow \pi^*$ 和 $n \longrightarrow \pi^*$ 的跃迁。



3、芳香族化合物

二苯基多烯，随着共轭链增长，红移， ϵ 增大

4、发色基， $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ ， $\text{N}=\text{O}$ ， $\text{C}=\text{N}$ 等吸电子基，与共轭体系相连

时，红移（某一个基团或结构系统能在紫外光及可见光区出现吸收，那么这一基团或结构系统算为. 这一波长范围的发色 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ ， $-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}-$ 团），而不算为发色团。

助色基：本身在上述范围内无吸收，但引入后能使发色团的 λ_{max} 向长波方向移动。如 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{X}$ (Cl, Br, I) 等， $\text{P}-\pi$ 共轭，红移，

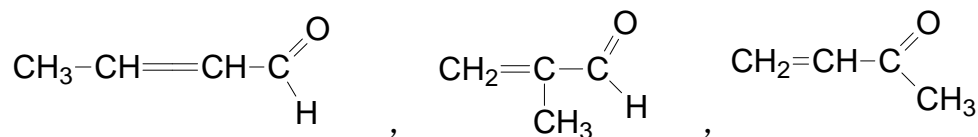


5、应用：与其它波谱配合使用，测定分子中是否有共轭，是否有发色团。

- | | | | |
|----|---------|------|----------|
| 1) | 210—250 | 强吸收 | 两个共轭双键 |
| | 260—350 | 强吸收 | 三至五个共轭双键 |
| | 250—300 | 半强吸收 | 苯环 |
| | 250—300 | 弱吸收 | 羰基 |

可见光吸收 强吸收 五个以上的共轭双键
 200—750 无吸收 无苯环、非共轭

例: C_4H_6O 在 UV 上 230nm 由强吸收, 所以有以下共轭结构存在:



再配合其它光谱测定

2) 定量分析, 纯度测定

eg: 已知肾血液中有一化合物 18—OH DOC, 用 UV 测定 239nm ($\epsilon = 15000$) 的吸光度。l = 1 cm, 实验测定 λ_{\max} 处 $I_0 / I = 2$ 。(用标样测, 再在相同条件下测未知物)。求浓度 C = ?

$$\because \log I_0 / I = \epsilon c l \qquad \therefore c =$$

又如: 乙醇中如有微量乙醛, 就可以在 270—290nm 出现吸收峰,

环己烷中有苯, 在 230—270nm 有峰。

3) 测定共轭体系的不同异构体。P₂₃₃ (E) > (Z) λ 值

P₁₁₄ 作业, 十六

第三节 红外光谱

用处: 定性、定量、结构鉴定

红外光: 2—30 μm

$$\text{已知: } \nu = c / \lambda, \quad \bar{\nu} = \nu / c = (c / \lambda) * (1/c) = 1 / \lambda$$

透光率 = $(I / I_0) \%$ 为纵坐标 (吸收率强度)

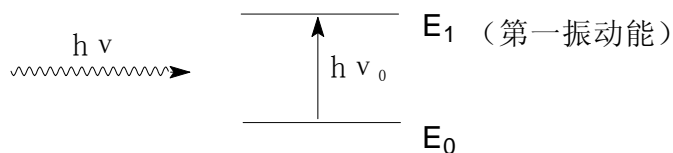
$\bar{\nu}$ 为横坐标 (峰位置) 波数

波长越短，波数越大；频率越高，能量越高。(E=h v = hc/λ)

(一) 基本原理

1、红外光谱是由分子中成键分子的振动能级跃迁所引起的吸收光谱。分子震动所需能量恰好在红外光谱区。

当：



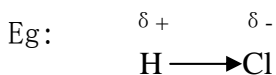
E=h v =hc 时，发生振动的基本跃迁，出现的吸收峰叫基频峰，基本跃迁在红外谱。

红外光能量数值约为 1 千卡 (4.2 千焦)，UV 为 100 千卡，而一般化学键键能为 100 千卡每摩尔，所以 UV 可引发化学反应。

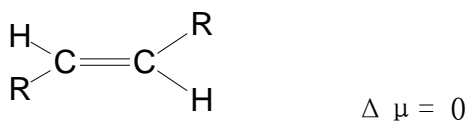
电磁波谱示意图：P417

2、选律：

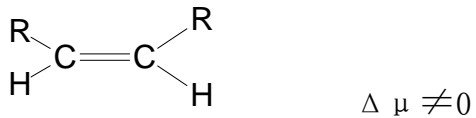
IR：要求分子在跃迁过程中有偶极距的改变，才是红外可见的。



但：



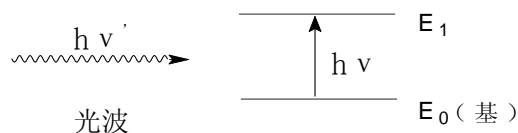
都是红外不可见的



则为红外可见的

对于 IR 不可见的分子，可用拉曼光谱鉴定。

略：拉曼光谱不是吸收光谱，而是散色光谱。



其中， $h\nu' \neq E_1 - E_0$ ，通常光子与分子撞击不发生能量转移，而是产生瑞利散射。(Raleigh scattering)

在有些情况下，光子与分子自由能量交换。 $h\nu$

\therefore 散射光能量变为 $h\nu' - h\nu$ ，称为斯托克斯线 (Stokes line)，分子从第一级的能回到基态，把能量 $h\nu$ 传给光 ($h\nu' + h\nu$)，称为反斯托克斯线 (anti-Stokes line)，(较弱)。

拉曼光谱就是专有 Stokes line。

早期做拉曼光谱很麻烦，一是光波的 ν 不单一；二是光波强度不足，散射线不易测量，但这两个困难均被激光所克服。最常用的光谱是 He—Ne，激光源 (同 IR) 6328 Å。

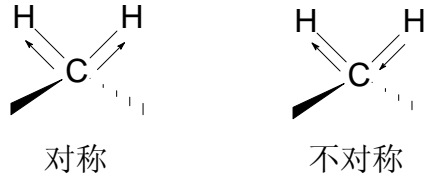
对于拉曼光谱而言，能量转移的可能性是要求分子从低能到高能有一个极化率的改变。

Eg: CCl_4 , $\Delta\mu = 0$ ，但在电场的作用下，可以产生极化，而且极化率很高。

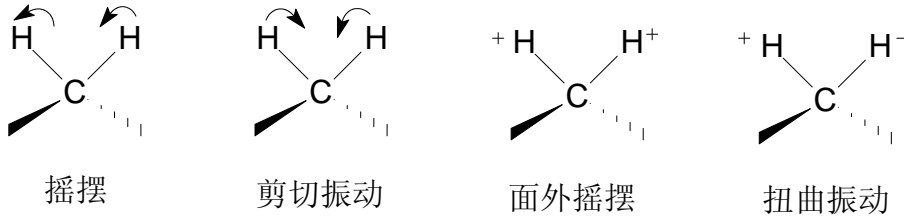
\therefore 拉曼可见。

3、分子的振动方式

(1) 伸缩振动，键长变，键角不变。P₄₂₂



(2) 弯曲振动，键长不变，键角变。P₄₂₂



不同的振动方式，有不同的吸收频率，由于整个分子振动形成的吸收峰通常在 1500cm^{-1} 以下，这些吸收峰对于鉴别官能团意义不大，但作为整个分子特征却是有用的。

4、胡克定律：(Hooke)

有机物近似看成双原子分子，分子的振动又可以近似按简谐振动来处理。

$$\textcircled{\text{A}} \text{---} \textcircled{\text{B}} \quad \nu = (1/2 \pi) * [k * (m_1 + m_2) / m_1 m_2]^{1/2} \quad k: \text{力常数}$$

$$\text{又} \because \nu = v / c \quad \therefore v = (1/2 \pi c) * [k * (m_1 + m_2) / m_1 m_2]^{1/2} = 1303 (k / \mu)^{1/2}$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

原子质量越小，振动越快，波数 ν 越大。

\therefore C-H, O-H, N-H 键（由于 H 的质量小）其伸缩吸收都在高波数区域。



另外，k 越大（键能大，键长短），波数 ν 越高。





(二) IR 的振动吸收区域

1、倍频区： $> 3700\text{cm}^{-1}$

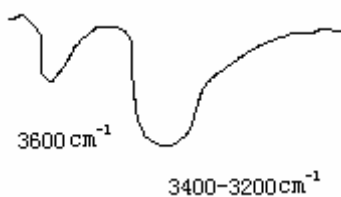
不是基频，是一些基团的倍频。

eg: —OH 基频为 3600cm^{-1} ，醇、酚的倍频在 7150cm^{-1} ， 6850cm^{-1}

2、(第一组) X—H 伸缩振动区 ($2400\text{—}3700\text{cm}^{-1}$)

(1) R—OH 与酚 $3650\text{—}3590$ 约 3600cm^{-1}

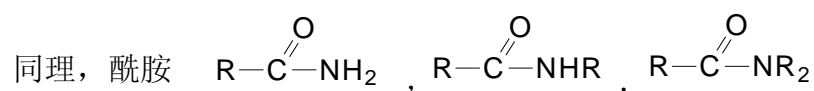
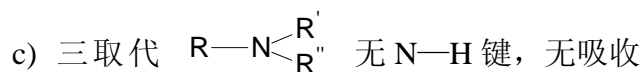
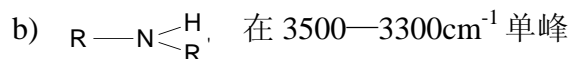
由于氢键的影响，红移。 $3400\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 之间有吸收。(浓度低时，可以看到自由羟基峰)



(2) N—H $3500\text{—}3300\text{cm}^{-1}$ 峰的数目与 N 上的取代基多少有关



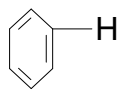
有双峰于 $3500\text{—}3300\text{cm}^{-1}$



(3)、C—H 3300—2700cm⁻¹ (波数值与碳氢键的力常数有关)

—C≡C—H 3300cm⁻¹ (s) strong

—C=C—H 3100cm⁻¹ (m) middle

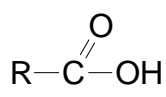
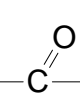
 3050-3010cm⁻¹ (v) variable

—CH₃ 或 —CH₂— 2850-2960cm⁻¹ (m-s)

(4)、 一个在 2800—2900cm⁻¹ (w) wide

一个在 2700—2775cm⁻¹ (w)

不如 NMR δ : ~9ppm

(5)、 分子间氢键
∴ 在 2500~2700cm⁻¹ 有宽峰 (s) } 用  区别

(6)、铵盐: 2250—2700cm⁻¹ (s)

3、(第二组): (1900—2300cm⁻¹)

(1) 炔基:

R—C≡C—H 2100—2140cm⁻¹ (m)

R—C≡C—R' 2190—2260cm⁻¹ (w)

R—C≡C—R 看不到

(2) —C≡N 2260—2290cm⁻¹ (m)

Ar—C≡N 2240—2220cm⁻¹ (m)

(3) Z=X=Y

 1950—2400cm⁻¹

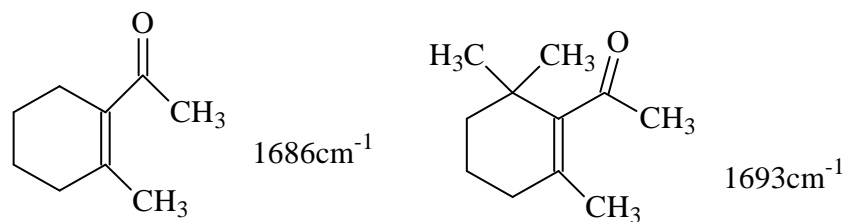
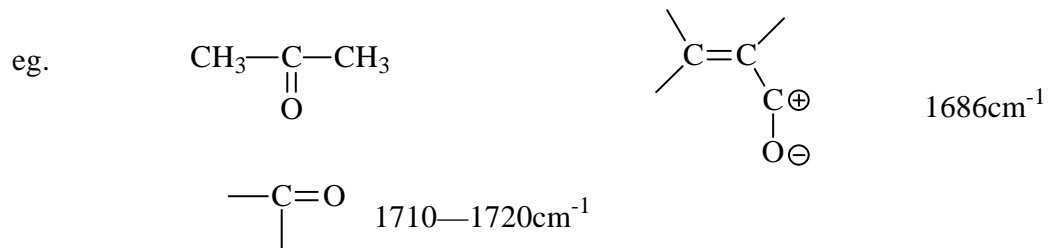
eg. O=C=O 2349cm⁻¹ 有吸收(干扰)

4 、

(第

三组): (羰基), (1660—1800cm⁻¹) (s)

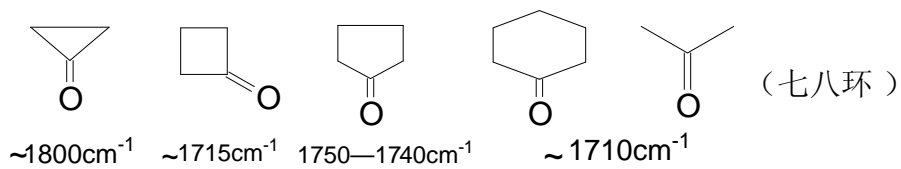
(1) 共振因素：任何因素 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}^+-\text{O}^- \\ \diagdown \end{matrix}$ 使结构稳定，则羰基的吸收频率向低频移动。



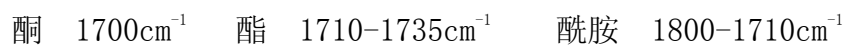
(甲基位阻，影响共振)



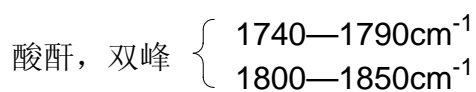
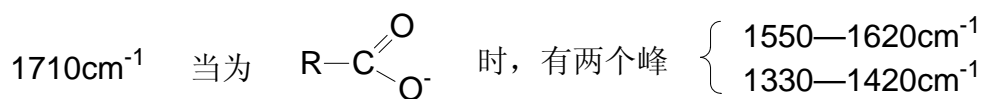
(2)、环大小的因素：



(3)、酮、酯、酰胺的区别：



(4)、羧酸、羧酸酐：

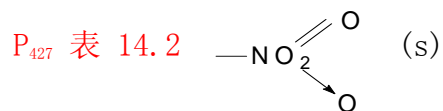


5、第四组：(1550—1680 cm^{-1}) $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (m)

① 烯类：1620—1680 cm^{-1} (反式看不到)

② 苯环：1600, 1580, 1500 cm^{-1} 有两到三个峰

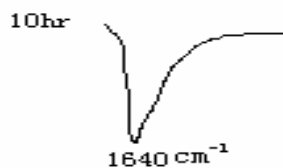
6、第五组：(625—1500 cm^{-1})，指纹区（与标准图谱对比）。



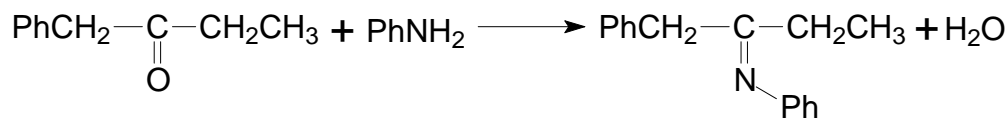
C-Cl, C-Br 在 800—650 cm^{-1} (s)

(三) 应用

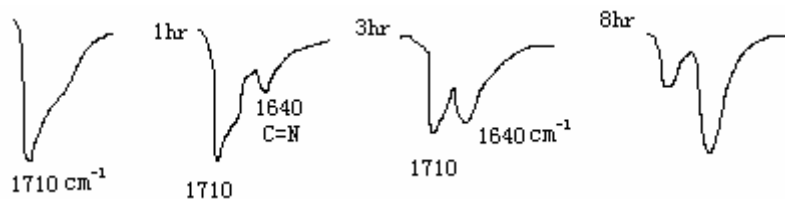
1、结构鉴定：P₄₂₇₋₄₃₅



2、跟踪反应：



开始



(七) 核磁共振 (NMR)

一、基本原理 (nuclear magnetic resonance)

1、对于自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子（中子数和质子数均为偶数的核）。如 ^{12}C ，中子、质子均为 6， $I=0$ ，例如： ^1H ， ^{13}C ， ^{31}P ， ^{19}F 质子核就会做自旋运动，从而产生磁矩，对于有机物来讲。 ^1H ， ^{13}C 尤为重要。

在外加磁场中，自旋量子数为 I 的核自旋可以有 $2I+1$ 个取向，对于 ^1H ，其 $I=1/2$ ，所以有两种取向。



(略) $E_2 - E_1 = \mu B$ (μ 为磁矩, B 为外加场强)

当以射频照射外加磁场 B (H_0) 中的核，当 $h\nu = E_2 - E_1$ 时，则出现核磁共振

($\nu = \gamma H_0 / 2\pi$)。 $h\nu = \Delta E = \gamma * (h/2\pi) * H_0$ (γ 为磁旋比)

假如同一种核只在同一频率下共振，那么对于结构分析将毫无用处。但是核周围的电子旋转运动产生了另一个感应磁场。它总是与外加磁场 B 方向相反，所以和所实际感受到的磁场大小与他周围电子对它的屏蔽有关。

$E_2 - E_1 = \mu B(1 - \sigma)$, (σ 为屏蔽常数)。

实现核磁共振的方法:

固定外磁场强度及改变电磁射频—扫频

固定电磁波射频 ν 改变外磁场强度—扫场。

部分氢核吸收了电磁波的能量，自旋反转。

由低能级 (α) 跃迁到高能级 (β)

^1H 的核磁共振算为质子核磁共振。 ^1H NMR

当外加总磁场 H_0 与照射频率相匹配时，样品中某一类的氢核便能发生能级跃迁。

由屏蔽效应引起共振时，磁场强度的移动由于各类氢核在分子中的位置不同。所受电子的屏蔽程度也不同，所以他们将在不同的频率处或磁场强度下发生共振。也就是化学位移 (chemical shift) 不同。

测定化学位移时，可以固定射频 ν ，改变场强 B(场扫描 field sweep)。也可以固定 B，改变 ν (frequency sweep)，目前仪器大多采用场扫描。

2、NMR 波谱仪的工作原理图。P439

二、化学位移： δ ：由屏蔽效应引起的共振时磁场强度的移动，称为化学位移。

1、内标 (internal reference)

以 TMS— $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ $\delta = 0$ ppm (单峰, 12H 等同)

$$\delta = (\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}}) * 10^6 / \text{所用仪器的频率}$$

P236 从左到右，从低到高

∴有机物中各类氢核的化学位移差为百万分之十左右，在几十和几百兆赫磁的仪器上，难以测定其精确值。 $\tau = 10 - \delta$

同一类氢核的个数与其相应的共振峰的面积成正比，后者可以从谱仪中用面积积分求出，并表示为积分曲线的高度。

待测样品一般配成溶剂，不含质子，如 CDCl_3 ， CCl_4 ， CS_2 等。

2、影响 δ 的因素：

δ 与仪器的频率无关。P442。

(1) 诱导效应 (inductive effect)。

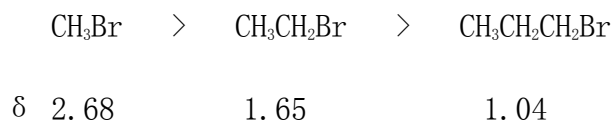
电负性大的元素，能降低氢核周围电子云密度，减小对氢核的屏蔽(去屏蔽作用 deshielding)。增大 δ 。

$$E_2 - E = \mu B(1 - \sigma) \quad (\text{在较低的场强下共振})。$$

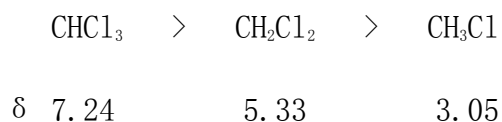
eg: $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$

δ 4.26 3.05 2.68 2.16

当电负性大的元素距离加大时， δ 减小。



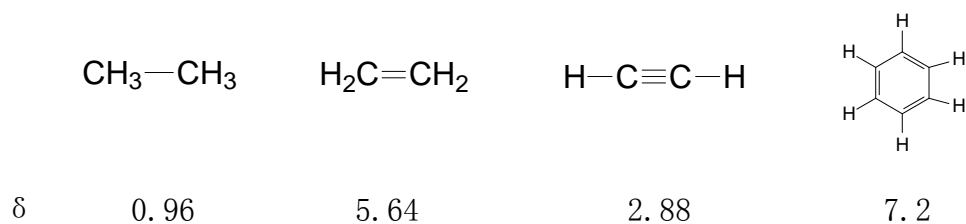
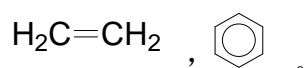
当电负性大的元素的数目增加时， δ 增大。



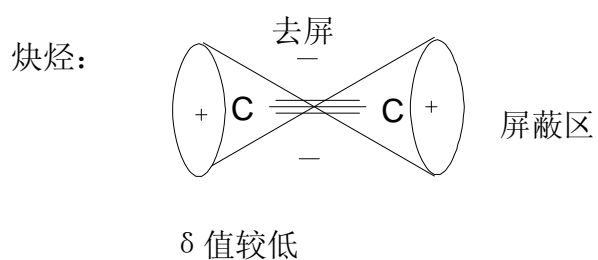
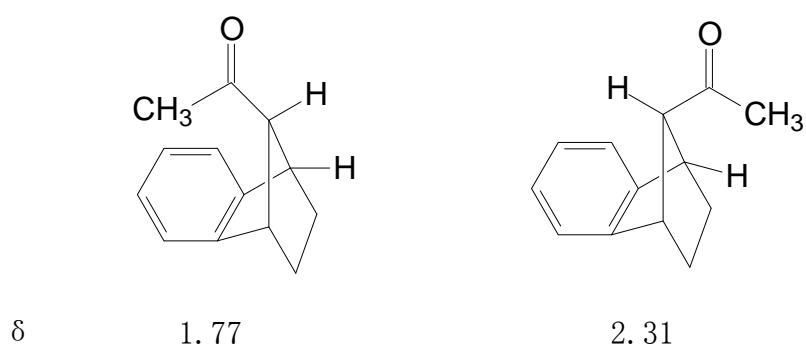
电子云非对称和对称时，他对邻近不同位值的氢核的屏蔽效应不同，称为诱导效应。

(2) π 键电子云屏蔽作用各向异性

π 电子的环电流产生的磁场与外加磁场方向一致，去屏蔽， δ 值增大，如：



但要注意，苯环上的氢是顺磁的， δ 增大。但环平面上，下则是反磁的。

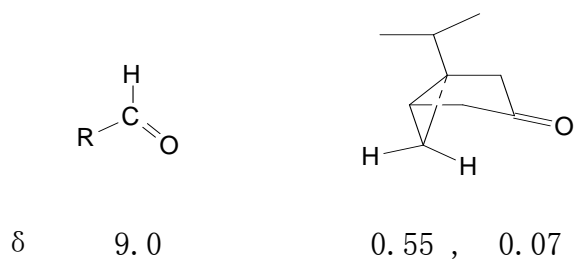


羟基：去屏蔽，同时氧原子的电负性大， δ 值大。

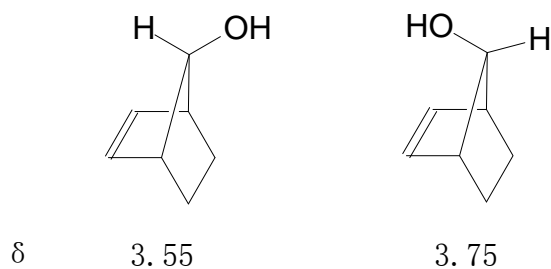
eg: —CO—H $\delta = 9.4\sim 10$ ppm

双键两端为去屏蔽区，其他为屏蔽区

eg:



双键屏蔽作用:



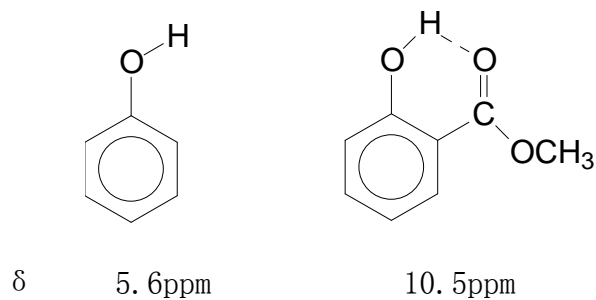
(3) 氢键：形成氢键， δ 值增大

氢键的多少样品的浓度、溶剂的性能、纯度有关。

\therefore OH 峰较宽，一般在 R—OH ， δ : 0.5-4.5ppm

Ar—OH ， δ : 4.5-10ppm。

eg:



P₄₄₄表 14.3, 不同类型质子的 δ

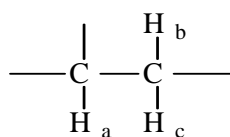
三、积分曲线与氢原子数目

在 ^1H NMR 谱图中有几组峰，则表示样品中有几类磁不等价质子，每一组峰的面积与质子数目成正比，峰面积的大小由核磁共振仪上的自动积分仪测定。

P₄₄₈。

四、自旋偶分，自旋裂分

(1) 自旋偶合与自旋裂分。



H_a 可与外加磁场相同，也可相反。

in ,rt 为 1: 1.0000049

对 H_b 的影响造成 H_b 为双重峰（等同），同理， H_b 也会对 H_a 造成同样的影响。

P₄₄₅ 图 14.27 H_a 对 H_b 的影响。

这种相近质子之间的相互干扰——自旋偶合。

由于干扰引起的谱线增多的现象——自旋裂分。

但 H_a 受到两个 H_b 的偶合，由于 H_a 自旋磁场可有四个可能性的组合，其中两种组合是相同的，所以裂变为三重峰。



但化学位移相同的质子间不发生自旋裂分。

eg: $\text{CH}_3\text{---CH}_3$ 为单体，两个甲基上的质子化学位移相同，为磁等性质子。

(1)n+1 规律：

裂分的峰与邻近碳原子上的质子数有关，裂分后峰强度比为 $(a+b)^n$ 的展开数。

(如三个 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, P₂₄₁ 图 11—17)

J_{ab} : 偶合常数, 裂分峰与峰之间的距离, 单位: Hz

它与外界磁场无关, 仅取决于分子结构。

但 $n+1$ 规律仅是一种简略而不十分精确的分析方法, 仅适合于一种图谱分析。

如: $\overset{a}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{b}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{c}{\text{O}}\text{H}$ 在高分辨的 NMR 谱中: $J_{ab} \neq J_{bc}$ 。所以 CH_2 (Hb) 本身被 Ha, Hc 分裂成八重峰。 $(n+1) * (n' + 1) = (3+1) * (1+1) = 8$ 。

五、图谱分析, 照书讲 P₄₅₈

峰的数目——多少种质子

峰的位置——化合物有几种环境不同的质子

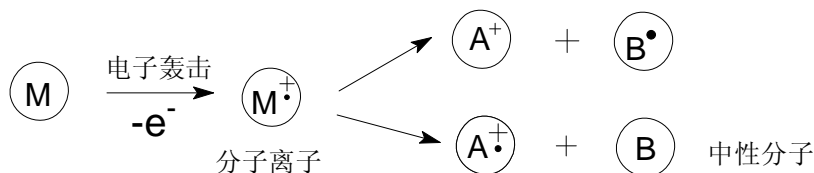
峰的强度——每种质子的数目

峰的裂分——邻近质子的关系

(七) 质谱与分子量的测定 (mass spectrometer)

1、基本原理: UV、IR、NMR 吸收光谱, 分子跃迁。

MS 则是:



根据不同的 m/e (质荷比), 在电场和磁场作用下进行分离。

在质谱仪中被记录反映下来, 则根据 M^+ 可以测得分子量, 弹片中带正电荷的, 也可在电场磁场作用下按质荷比分离, 记录根据其质量、强度、种类以及化

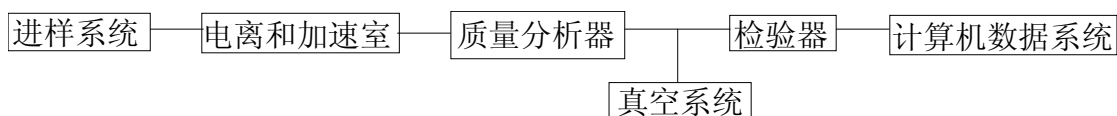
合物断裂的规律——判断分子结构。

分子量和元素组成式的信息。

结构信息：结构单元及其连接顺序。

质谱法的灵敏度远远超于其它方法（IR、UV），样品量为 10^{-18} mol 时，可用质谱法确定肽的序列，甚至探讨蛋白质分子的折叠和非共价键作用。

2、质谱仪：



为离子源与质量分析提供真空环境

3、MS 在有机化学中的应用

(1) 测分子量——辨认分子离子峰

eg: 图 14-47, 横坐标: m/e , 纵坐标: 相对丰度 (离子丰度)

二、质谱的表示方法: P₄₆₁ 图 14.45

横坐标: m/e

纵坐标: 相对强度 (离子丰度)

其中, 丰度最大的离子为 100% (基峰, basic peak, 简称为 B)

三、质谱峰的种类

1、分子离子峰: M^+ (M 或 M^+) ——推测分子量

一般分子离子峰应为 m/e 最高的离子:

但是: (1) 当化合物中含有高分子量的杂质时。

(2) 化合物高温时热解。

(3) 分子离子由于结构的关系, 分裂成碎片。

(4) 高熔点难挥发的化合物。

例外。

可采用快原子轰击法(或化学电离、场致电离等)，使分子电离。

2、同位素峰：M+1，M+2 峰。P₄₆₃

¹²C, ¹³C, 丁酮, ¹²C, 100%, ¹³C, 1.08%*4=4.7%

⁷⁹Br, ⁸¹Br, ⁷⁹Br, 100%, ⁸¹Br, 98%

³⁵Cl, 100%, ³⁷Cl, 32.5%

3、碎片峰：P₂₄₈.

4、采用高分辨质谱

C₁₁H₂₀O₂ 分子量 184 准确 184.1468

C₁₁H₂₄N₂ 分子量 184 准确 184.1944

(1) 由同位素确定分子量和分子式

eg. C₆H₁₂O₂ 为例

分子量为：12*6+1*12+16*2=116

同位素：¹³C 12*5+13*1+1*12+16*2=117

同理：²H 或 ¹⁷O, ¹⁸O 也会产生不同的荷质比。

∴有同位素族存在 (isotopic cluster)

通常 ²H 和 ¹⁷O 的含量很低，可忽略。

¹²C 与 ¹³C 在自然界中的相对含量为 100: 1.1

∴由 ¹²C 产生的 m/z=116 与 m/z=117 离子的相对强度为 100: 1.1*6

对于化合物 C_w H_x N_y O_z

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

$$\frac{[M+1]^{\dagger}}{[M]^{\dagger}} = \text{含碳数目} \star 1.1\% + \text{含氮数目} \star 0.36\%$$

$$\text{同样, 根据 } \frac{[M+2]^{\dagger}}{[M]^{\dagger}} = \frac{(\text{含碳数目} \star 1.1\%)^2}{2} + \text{含氧数目} \star 0.20\%$$

∴我们可以应用分子离子的同位素族的相对含量求化合物的分子式。

此项工作 J. H Begnon 和 A. E Willams 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 C、H、O、N 的化合物的 [M+1] 和 [M] 及 [M+2] 和 [M] 的相对强度都计算出来了。

从 MS 所得数值与其对比就可大约推测分子式。

$$\text{粗略估计一个化合物含 C 的最高数 } n = \frac{[M+1]^{\dagger}}{[M]} \star \frac{100}{1.1}$$

(2) 确定分子离子峰

P₄₆₃₋₄₆₅

一般, 分子离子峰应该是质荷比最高的离子。

但是①当化合物中含有高分子量的杂质时。②化合物高温是热解。③分子离子由于结构的关系分裂成碎片时。例外。

一般环状化合物的 [M] 强, 而非环状化合物的分子离子峰很弱, 甚至不存在。

通常决定质谱内质荷比最高值是不是分子离子

可采用:

a) 氮规律: (Nitrogen Rule)

只含 C、H、O、N 的化合物, N 原子数是偶数, 分子量偶数

只含 C、H、O、N 的化合物，N 原子数是奇数，分子量是奇数

∴ 当 m/e 的最高值为奇数

而 $[M+1]^+$ ， $[M+2]^+$ 与 $[M]^+$ 的相对强度推断分子式中有偶数氮原子，则该峰不是分子离子峰。

b) 察 m/e 的最高值与邻近粒子的质量相差

∴ 分子离子分裂时，产生质量比它小 5-13 的碎片是不可能的

∴ 所以当 m/e 的最高值与邻近粒子的质量相差 5-13 时，该 m/e 必定不是分子离子。P₁₁

c) 低质谱仪的能量

从常用的 10eV 改为 15eV，使分子离子不裂分，相对强度增加。

(3) 采用高分辨仪器确定分子式

$C_{11}H_{20}O_2$ 分子量 184 准确 184.1468

$C_{11}H_{24}N_2$ 分子量 184 准确 184.1944

(4) 有碎片的组成推断出分子结构