

鳴謝

本資料冊的出版，有賴香港中文大學化學系、香港考試及評核局，以及教育統籌局科學教育組的通力合作。對於曾在不同方面給予支持和貢獻的人士，我們至為感銘，尤以中文大學麥建華博士及吳基培教授不計較地付出了時間和精神來預備本冊子的豐富內容。

我們同時感謝聖公會曾肇添中學潘廣祥老師、中華傳道會安柱中學鄧伯強老師和聖公會李炳中學盧惠昌老師，他們所給寶貴的意見至為重要，令本冊子能予教授高級程度化學科課程提供有用的資料。

我們熱切期望本資料冊有助提高新修訂的高級程度化學科課程課題 12.8「有機化合物的結構測定」一節的學與教，並成為方便各香港中學學生和教師使用的指引。

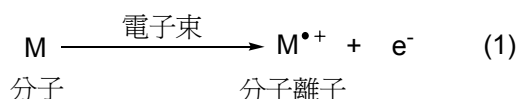
引言

檢測有機化合物的結構在有機化學的領域是十分重要的，因為只有確認了某化合物的結構，化學家才可以訂定有效率的途徑來合成這化合物，以及深入研究這化合物的化學、物理或生物的特質。

傳統上檢測有機化合物的結構會使用「元素分析」來確定其實驗式，以及運用一系列的測試來找出其物理性質及化學性質。這些測試方法對只有小量可供測試樣本或所測試化合物的結構十分複雜等情況下，均不適用。

當代技術激發眾多先進儀器分析技巧不斷地發展，與簡單化學測試比較，這些技巧可提供較多詳盡的資訊，讓我們更了解化合物的結構。**質譜法**是最常用儀器分析技巧中之一。質譜法有助我們測定某化合物的分子質量和分子式，以及化合物的結構特徵。

要獲取某化合物的**質譜**，只要把微量樣本注入**質譜儀**。樣本會在低壓下受熱氣化，氣態分子被含高能量的電子束撞擊時，會失去一顆電子而生成分子離子。**分子離子**本質上是一顆帶不成對電子的自由基陽離子（公式 1）。



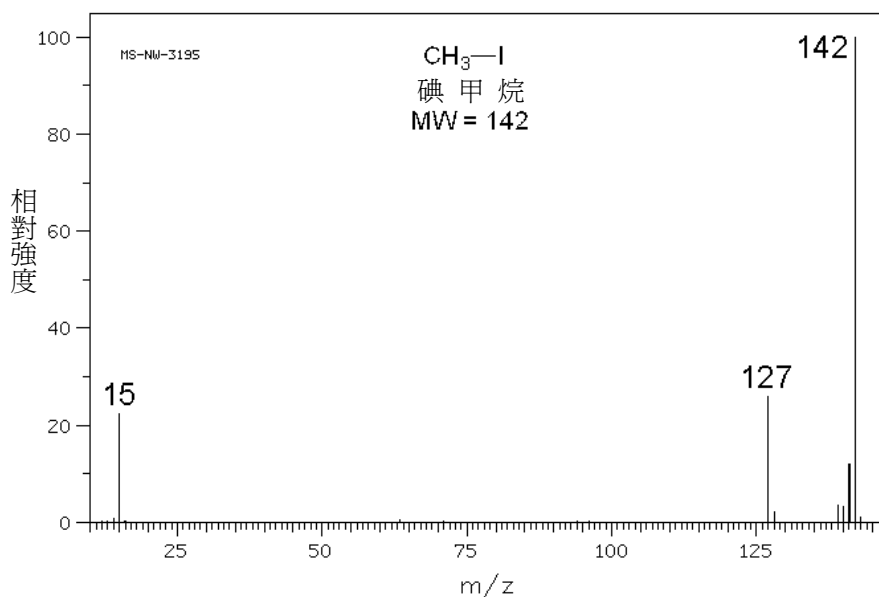
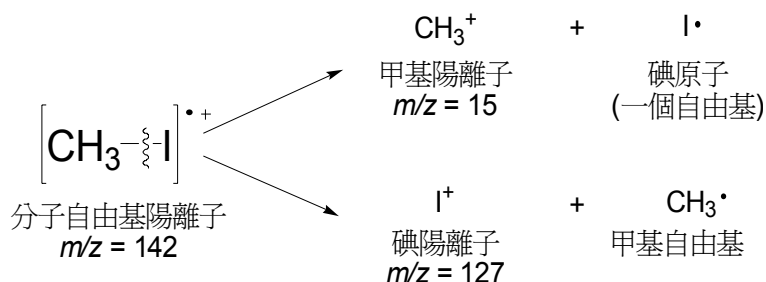
分子離子會進行碎裂。所生成的碎塊可以是陽離子、自由基（原子團）、不帶電荷的分子或自由基陽離子。

質譜展示分子離子和碎塊離子的**質量電荷比** (m/z) 及其強度。由於所生成的絕大部分離子均帶+1 電荷，故離子物種的 m/z 值等於其質量（按 $^{12}\text{C}=12.00$ 計算）。

一般來說，靠近官能基的某些鍵較易斷裂，所生成的碎塊在質譜中會展示為不同的峰。峰的強度與所涉及化學鍵和碎塊離子的穩定性相關，穩定性較高的離子所佔的量較大，故在檢測器錄得峰的強度也較高，因此這些離子的峰強度較大。這些碎裂提供了探究分子結構的寶貴資料。

分子自由基陽離子的峰稱為**分子離子峰**， m/z 值較小的峰則與其他碎塊離子有關。強度最高的峰稱為**基本峰**，這峰源自最穩定的物種。

以下圖所示碘甲烷的質譜為例。質譜中基本峰處於 $m/z=142$ ，這亦是分子離子峰。這峰源自碘甲烷的自由基陽離子。這個自由基陽離子的 C-I 鍵較易斷裂，生成甲基陽離子 (CH_3^+ , $m/z = 15$) 和碘原子，又或生成碘陽離子 (I^+ , $m/z = 127$) 和甲基自由基。若比較各峰的強度，可得以下結論：分子自由基陽離子較其兩個碎塊離子有著較高的穩定性。

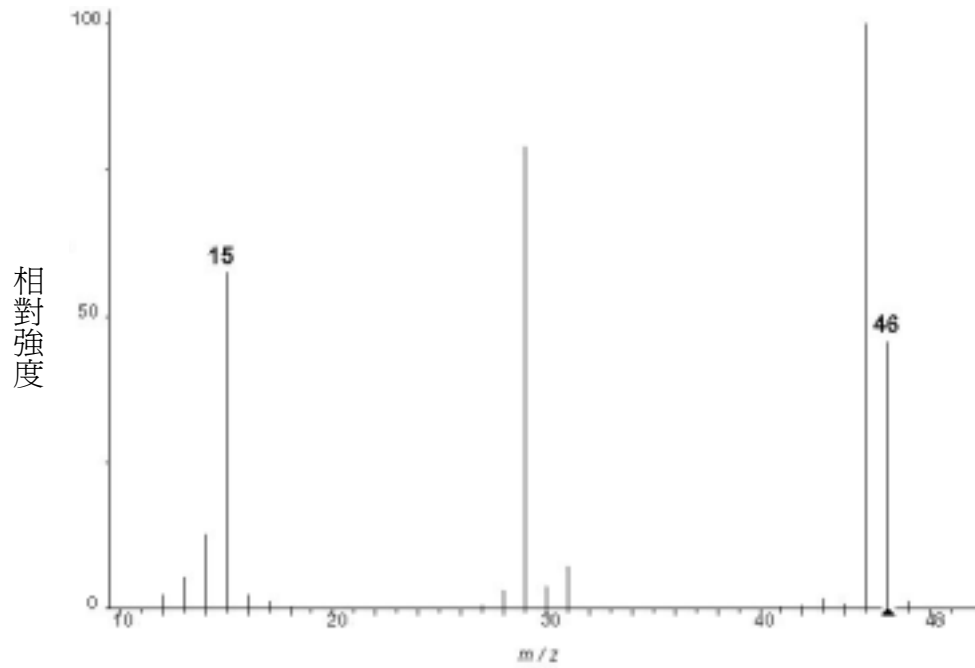


© <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 17/8/2005)

習作和建議答案

1. 化合物 A 的質量組成爲：C 52.1%、H 13.2% 和 O 34.7%。這化合物與鈉和鉀等活潑金屬不起反應。以下是化合物 A 的質譜。

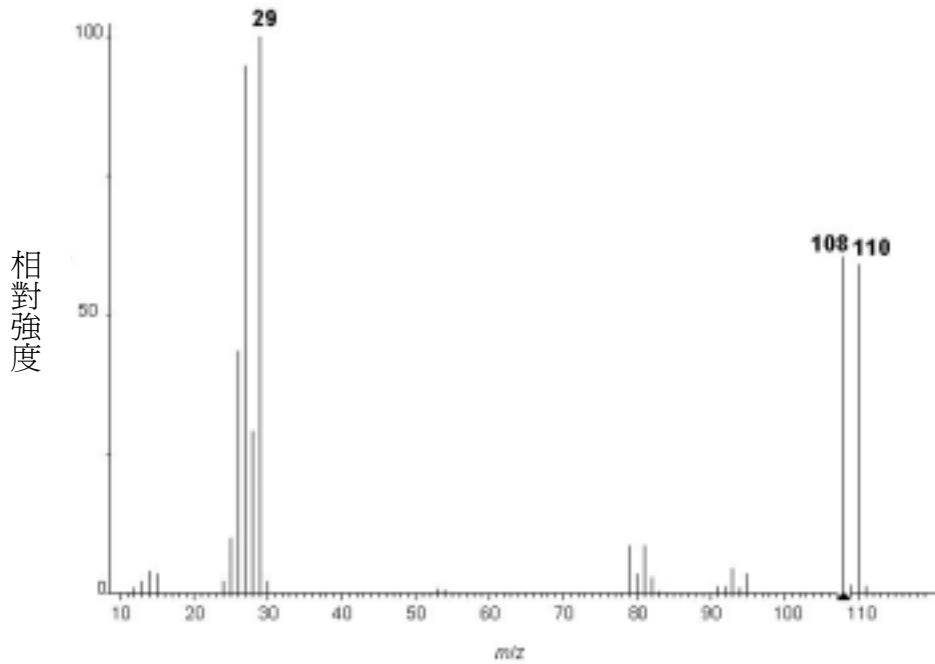
(相對原子質量：C = 12.0、H = 1.0、O = 16.0)



National Institute of Standards and Technology 授權複印

- 計算化合物 A 的實驗式。
- 利用質譜的資料，推斷化合物 A 的分子式。
- 繪出化合物 A 所有可能的結構。
- 哪一碎塊導致 $m/z = 15$ 處的峰？
- 鑑定化合物 A。

2. 以下是鹵烷 B 的質譜。

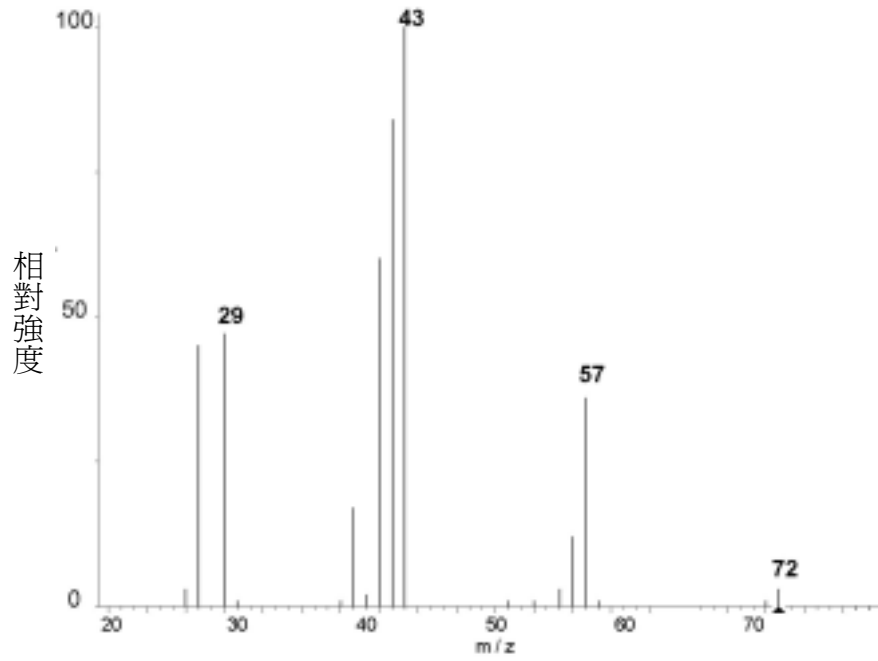


National Institute of Standards and Technology 授權複印

(相對原子質量：F = 19.0、Cl = 35.5、Br = 79.9、I = 126.9)

- 哪一碎塊導致 $m/z = 29$ 處的基本峰？
- 推斷該鹵烷含哪個鹵素，並加以解釋。按你的推斷，鑑定鹵烷 B。
- 為什麼在 $m/z = 108$ 和 110 處的兩個峰強度相若？

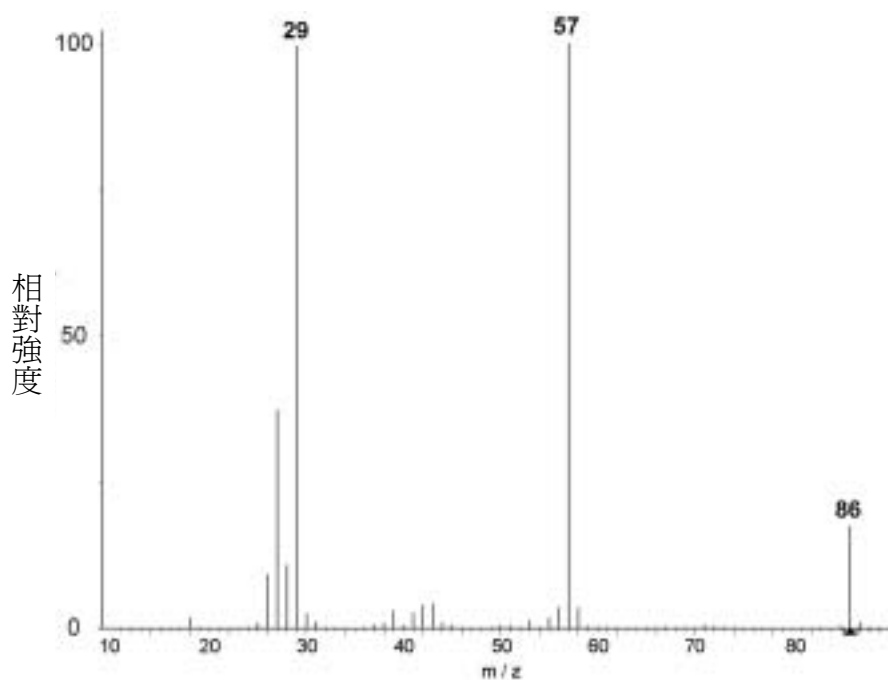
3. 下圖顯示某碳氫化合物的質譜：



National Institute of Standards and Technology 授權複印

- 假設可檢測到分子離子，試列出這化合物的分子式。
- 繪出這碳氫化合物所有異構物的結構式。
- 根據所標示各峰的相對強度，提出這碳氫化合物最合理的結構。

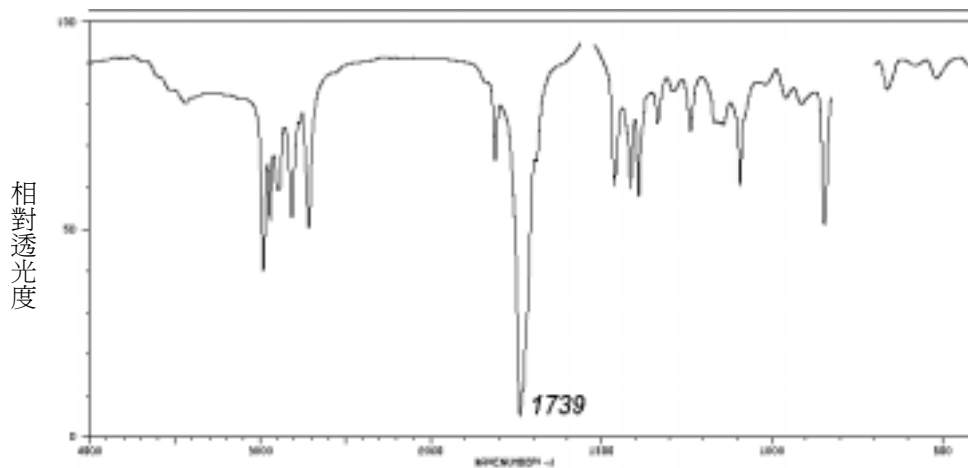
4. 以下顯示無環化合物 C 的質譜。這化合物與 2,4-二硝基苯肼反應生成橙色沈澱，但與酸化重鉻(VI)酸鉀則無可見反應。



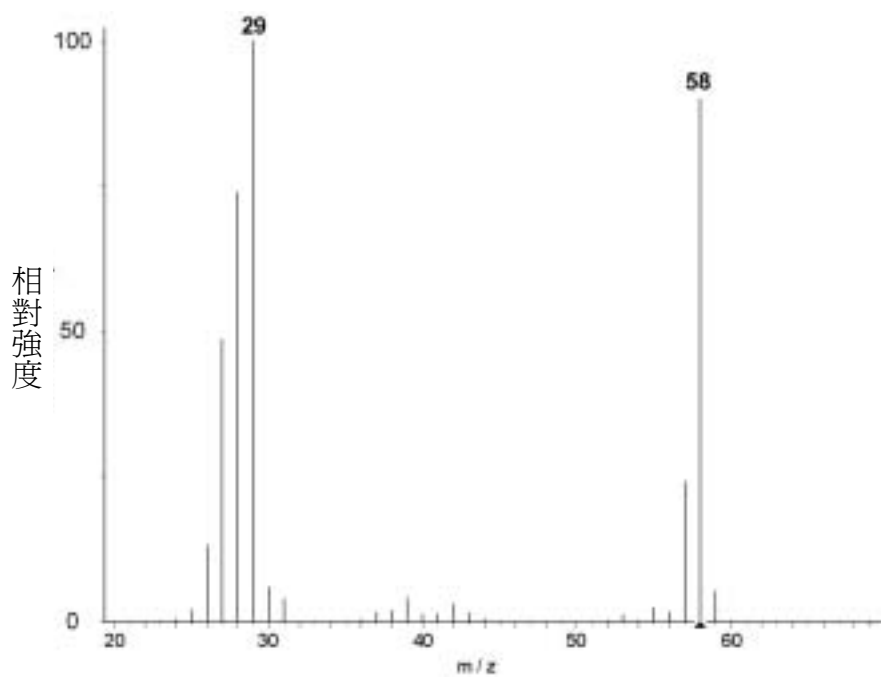
National Institute of Standards and Technology 授權複印

- (a) 根據化學測試的結果，化合物 C 中含有哪個官能基？
(b) 推斷化合物 C 的分子式。
(c) 在 $m/z = 29$ 和 57 處的峰分別由哪些碎塊導致？
(d) 根據以上資料鑑定化合物 C。

5. 以下是化合物 D 的紅外線光譜和質譜。根據這些譜圖推斷這化合物的結構。

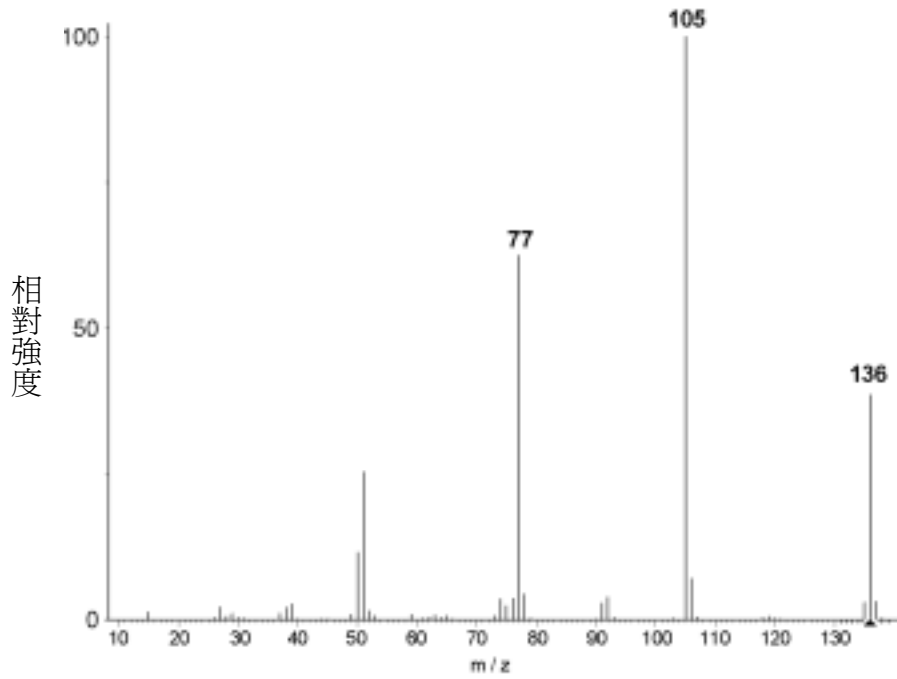


National Institute of Standards and Technology 授權複印
(© <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>, 03 May 2005)



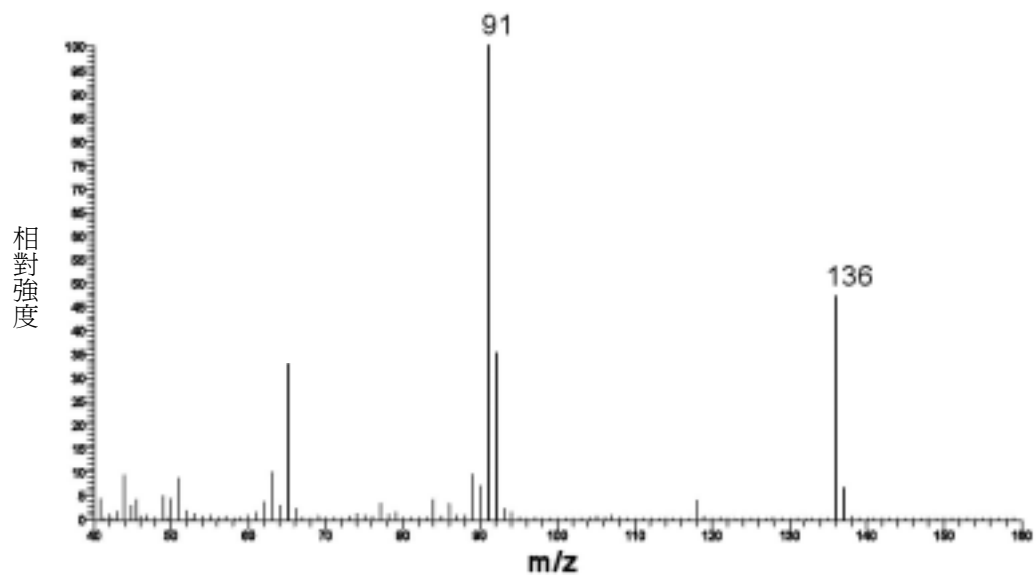
National Institute of Standards and Technology 授權複印

6. 化合物 E 是有果味且具揮發性的有機液體，以下是它的質譜。鑑定在 $m/z = 77$ 和 105 處的碎塊，然後推斷這化合物的結構。



National Institute of Standards and Technology 授權複印

7. 化合物 F 是一種易溶於碳酸鈉水溶液的單取代芳香族化合物，以下是它的質譜。鑑定在 $m/z = 91$ 處的基本峰，然後提出這化合物的一個結構。



參考資料

1. Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*, 4th ed.; Prentice-Hall: New Jersey, 2004; Chapter 13.
2. Ege, S. N. *Organic Chemistry: Structure and Reactivity*, 4th ed.; Houghton Mifflin: Boston, 1999; Chapter 11.
3. Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th ed.; McGraw-Hill: Berkshire, 1995; Chapter 4.
4. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1998; Chapter 2.