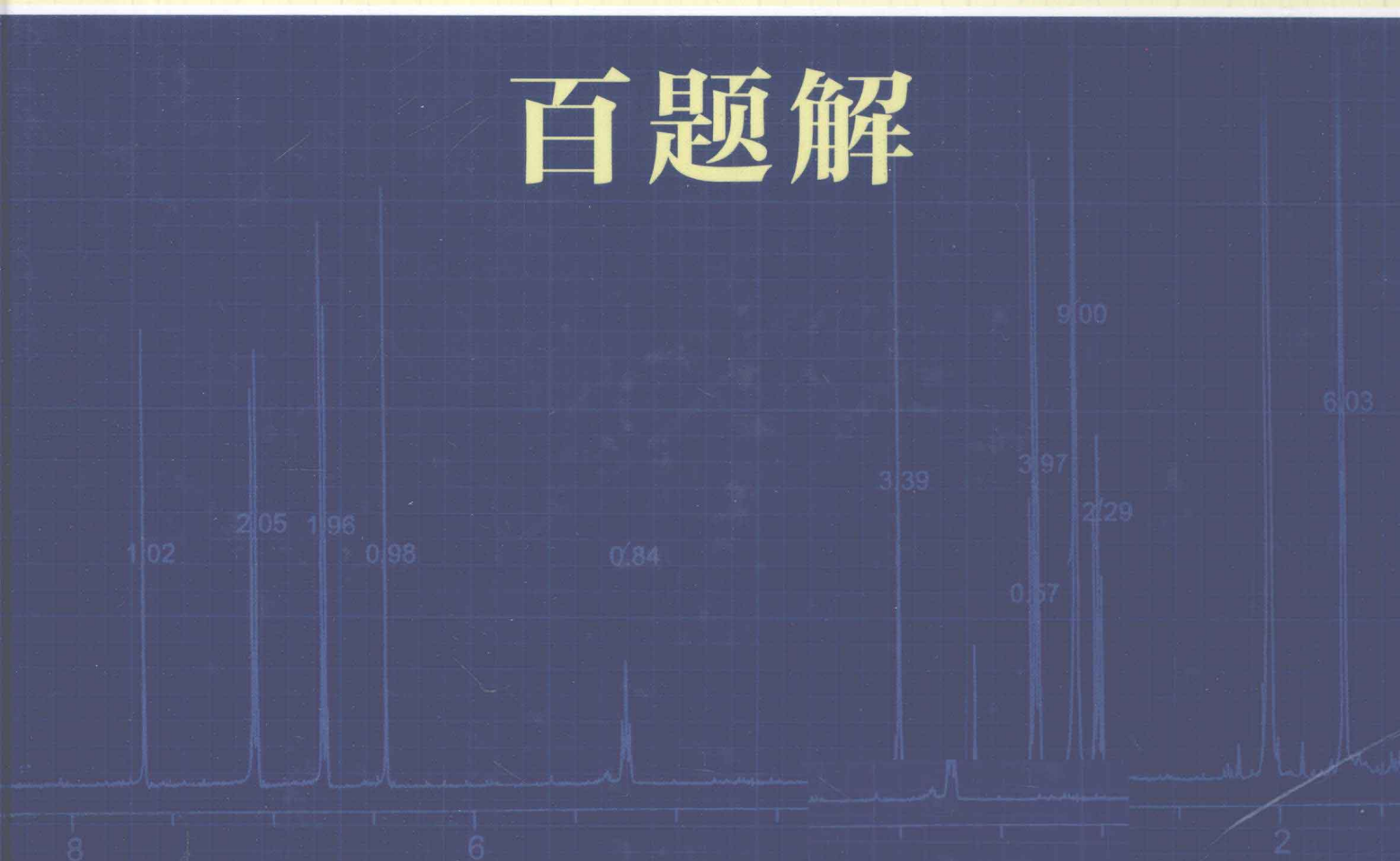


主编/吴立军 王晓波

实用有机化合物光谱解析

百题解



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

实用有机化合物光谱解析

百题解

主 编 吴立军 王晓波

编 者 (以姓氏笔画为序)

王立波 (哈尔滨医科大学药学院)

王晓波 (中国人民解放军第 210 医院)

曲 扬 (辽宁中医药大学)

吴立军 (沈阳药科大学)

高慧媛 (沈阳药科大学)

人民卫生出版社

前 言

《实用有机化合物光谱解析百题解》是编者在编撰出版“实用天然产物系列丛书”《实用天然产物有机化学》(人民卫生出版社, 2007 年)、《实用有机化合物光谱解析》(人民卫生出版社, 2009 年)的基础上, 再次结合多年的天然产物研究、教学及科研等实际工作编写而成的。

在继承前述系列丛书优势的前提下, 本书重点对十六大类 100 余种天然有机化合物实例进行结构解析, 旨在通过大量的实物谱图, 以提供解析思路或分析途径的方式与读者进行交流, 便于读者对化合物结构分类及解析过程有更加确切的认识和掌握, 并能独立地完成结构解析过程。本书是一本旨在提高读者分析问题和解决问题的能力, 实用性强, 理论与应用兼顾的参考书。

随着谱学技术的进步, 每年都会涌现出诸多新的研究内容和成果, 因此涉及天然有机化合物结构分析的内容显得更加基础和重要, 对结构进行解析的能力已成为广大从事生命科学和药学研究人员不可或缺的一项基本功。基于此, 本书的使用对象以广大医药院校相关专业的教职人员、研究生、本科生以及其他相关领域从事研究的科研人员为主, 同时也可作为成人本科教育或自学用参考书。

本丛书是由吴立军和王晓波教授担任主编, 高慧媛副教授、王立波和曲扬博士担任编委共同完成的。在编写过程中, 始终得到人民卫生出版社和兄弟院校有关同行的热情鼓励和支持, 提出了很多宝贵的意见和建议, 在此一并表示衷心的感谢!

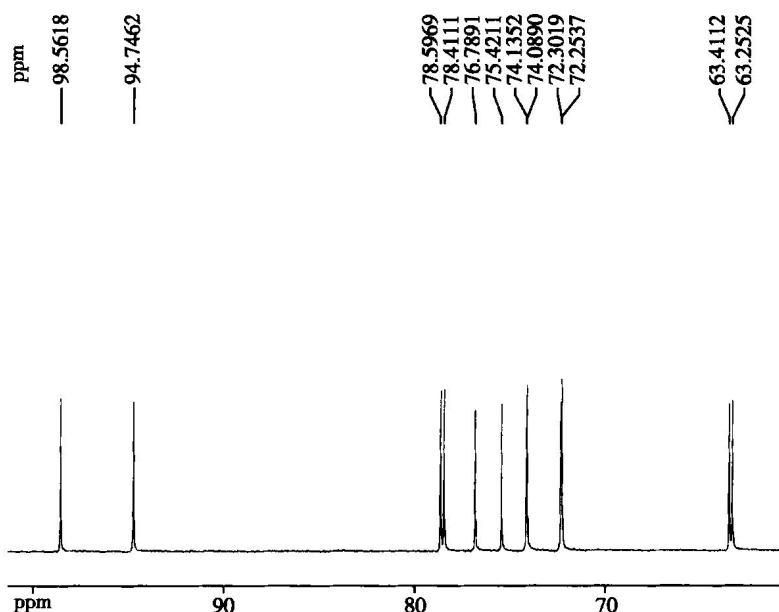
尽管我们做了种种努力, 但因学术水平及编写能力有限, 不当之处在所难免, 敬请广大读者和同仁予以批评指正。

编 者
2010 年 9 月

目 录

第一章 糖类化合物·····	1
第一节 单糖类化合物 ·····	1
第二节 双糖类化合物 ·····	12
第二章 炔类化合物·····	15
第三章 酚类化合物·····	29
第一节 简单酚酸类 ·····	29
第二节 简单酚苷类 ·····	32
第四章 简单苯丙素类化合物·····	38
第一节 简单苯丙素类 ·····	38
第二节 简单苯丙素苷类 ·····	41
第五章 香豆素类化合物·····	50
第一节 简单香豆素类 ·····	50
第二节 其他类型香豆素类 ·····	59
第六章 木脂素类化合物·····	69
第一节 二苄基丁烷型木脂素 ·····	69
第二节 芳基萘型木脂素 ·····	73
第三节 骈双四氢呋喃型木脂素 ·····	75
第四节 联苯环辛烯型木脂素 ·····	77
第五节 苯并二氧六环型木脂素 ·····	81
第六节 降木脂素 ·····	84
第七章 醌类化合物·····	89
第一节 蒽醌类化合物 ·····	89
第二节 菲醌类化合物 ·····	96
第八章 黄酮类化合物·····	105
第一节 黄酮类化合物 ·····	105
第二节 黄酮醇类化合物 ·····	110
第三节 异黄酮类化合物 ·····	118

第四节	二氢黄酮类化合物	126
第五节	查耳酮类化合物	130
第六节	异黄烷类化合物	134
第九章	吡酮类化合物	139
第十章	单萜类化合物	144
第十一章	倍半萜类化合物	164
第一节	愈创木烷型倍半萜类化合物	164
第二节	吉马烷型倍半萜类化合物	172
第三节	苍耳烷型倍半萜类化合物	175
第十二章	二萜类化合物	180
第一节	卡萨烷型二萜类化合物	180
第二节	二萜内酯类化合物	191
第三节	紫杉烷型二萜类化合物	197
第四节	贝壳杉烷型二萜类化合物	208
第十三章	三萜类化合物	223
第一节	达玛烷型四环三萜类化合物	223
第二节	环阿屯烷型四环三萜类化合物	238
第三节	葫芦烷型四环三萜类化合物	244
第四节	齐墩果型五环三萜类化合物	254
第五节	乌苏酸型五环三萜类化合物	256
第六节	木栓烷型五环三萜类化合物	269
第七节	羽扇豆烷型五环三萜类化合物	271
第十四章	甾类化合物	283
第一节	甾醇类化合物	283
第二节	乙型强心苷元类化合物	303
第十五章	生物碱类化合物	313
第一节	原小檗碱型生物碱	313
第二节	苯菲啶型生物碱	320
第十六章	化学合成药物	328

图 1-2 化合物 1 的 ^{13}C -NMR 谱

知此化合物为糖类化合物。

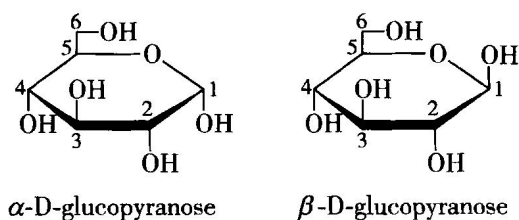
途径一：根据氢谱中提供两个端基质子的化学位移和偶合常数 [δ : 5.21 (1H, d, $J=3.7\text{Hz}$), 4.63 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$)] 可知此图谱中含有两组糖, 并且 1、2 位质子的二面角接近 60° 和 180° 。

途径二：根据碳谱数据可知此图谱中含有两个端基差向异构的葡萄糖, 即 α -D-吡喃葡萄糖和 β -D-吡喃葡萄糖。

根据氢谱中, δ : 5.21 (1H, d, $J=3.7\text{Hz}$) 质子的积分与 δ : 4.63 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$) 质子的积分比为 2:1; 可知在水中葡萄糖以 α -D-吡喃葡萄糖和 β -D-吡喃葡萄糖的形式存在, 其中 α -D-吡喃葡萄糖占优势, 原因是在 β -D 和 α -D 两种构型中, 前者由于兔耳效应(场效应), 其稳定性较后者的稳定性差, 故主要以 α -D-吡喃葡萄糖为主。

【答案】

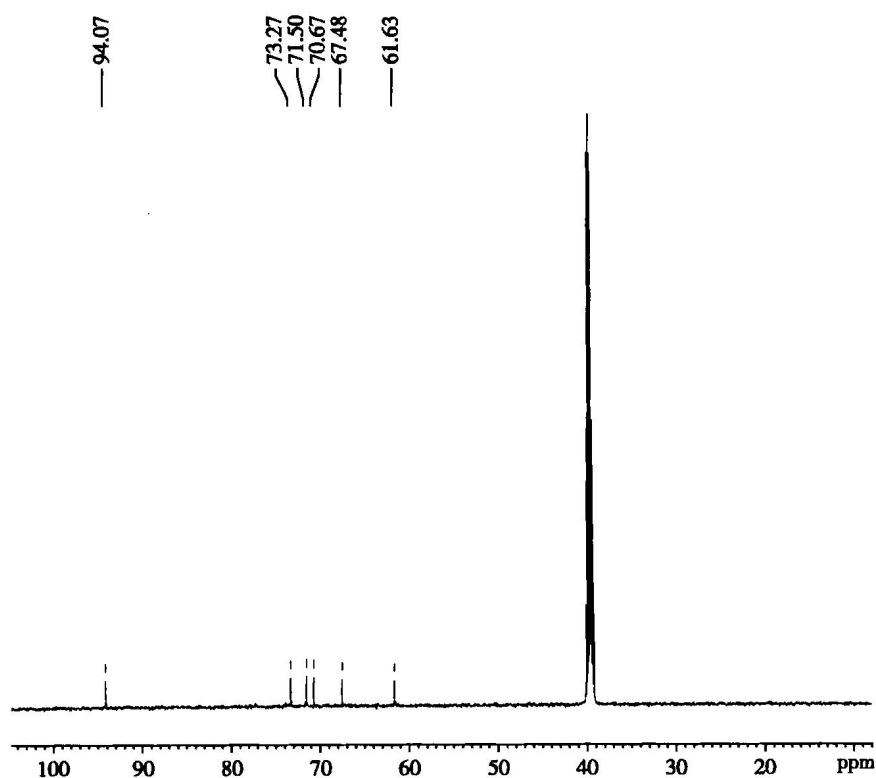
α -D-吡喃葡萄糖 (α -D-glucopyranose)、 β -D-吡喃葡萄糖 (β -D-glucopyranose)^[1] 的结构如下, 其核磁共振数据见表 1-1。



化合物 1 的结构

表 1-1 化合物 1 的核磁共振数据

位置	化合物 1		吡喃葡萄糖(参考值)	
	α -D-吡喃葡萄糖	β -D-吡喃葡萄糖	α -D-吡喃葡萄糖	β -D-吡喃葡萄糖
	^{13}C -NMR	^{13}C -NMR	^{13}C -NMR	^{13}C -NMR
1	94.7	98.6	92.9	96.7
2	74.1	76.8	72.5	75.1
3	75.4	78.4	73.8	76.7
4	72.3	72.3	70.6	70.6
5	74.1	78.6	72.3	76.8
6	63.3	63.4	61.6	61.7

图 1-5 化合物 2 的 ^{13}C -NMR 谱

【解析思路】

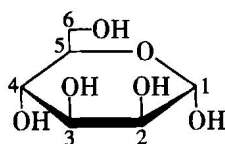
根据化学反应：10% (体积分数) 的硫酸乙醇试剂显黑色及 Molisch 反应呈阳性，可知此化合物为糖类化合物。

根据氢谱中提供 1 个端基质子的化学位移 [δ : 6.22 (1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)] 以及图谱中提供的 12 个质子数目，可知此化合物为单糖。

根据碳谱中碳的化学位移及碳的数目，可知此化合物为 α -D-甘露糖。

【答案】

α -D-吡喃甘露糖 (α -D-mannopyranose)，结构如下，其核磁共振数据见表 1-2。



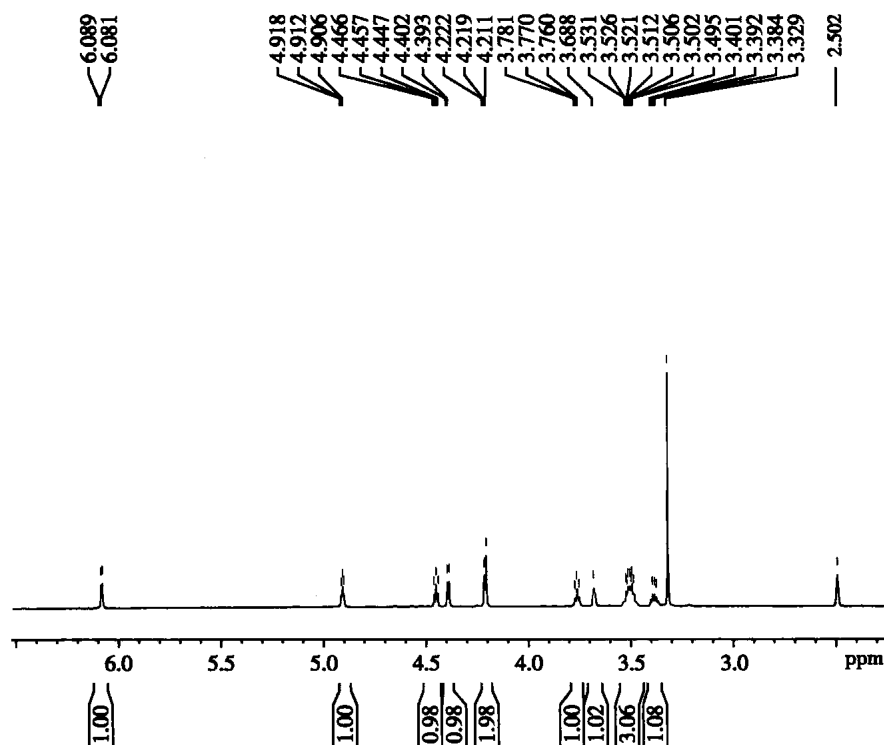
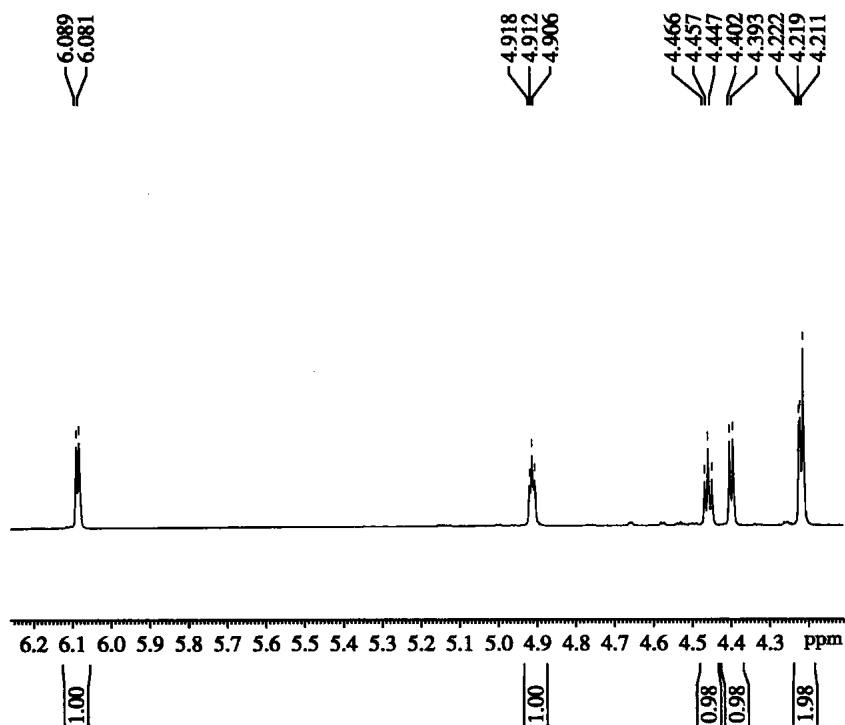
化合物 2 的结构

表 1-2 化合物 2 的核磁共振数据

位置	^1H -NMR (J/Hz)	^{13}C -NMR
1	6.22 (1H, d, 2.4)	94.1
2	—	71.5
3	—	70.7
4	—	67.5
5	—	73.3
6	—	61.6

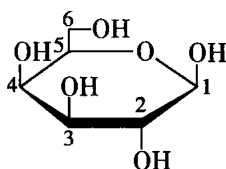
化合物 ③

白色固体(甲醇); 易溶于水; 10%(体积分数)的硫酸乙醇试剂显黑色。Molisch 反应显阳性。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300MHz)、 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75MHz) 谱图见图 1-6~图 1-9, 试解析其结构。

图 1-6 化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 1-7 化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 部分放大谱(1)

【答案】

α -D-吡喃半乳糖(α -D-galactopyranose), 结构如下, 其核磁共振数据见表 1-3。



化合物 3 的结构

表 1-3 化合物 3 的核磁共振数据

位置	$^1\text{H-NMR}$ (J Hz)	$^{13}\text{C-NMR}$
1	6.08 (1H, d, 2.4)	92.7
2	—	68.9
3	—	69.0
4	—	69.5
5	—	70.4
6	—	60.7

化合物 4

白色粉末(甲醇); 10%(体积分数)的硫酸乙醇试剂显黑色。Molisch 反应显阳性。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300MHz)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75MHz) 谱图见图 1-10~图 1-13, 试解析其结构。

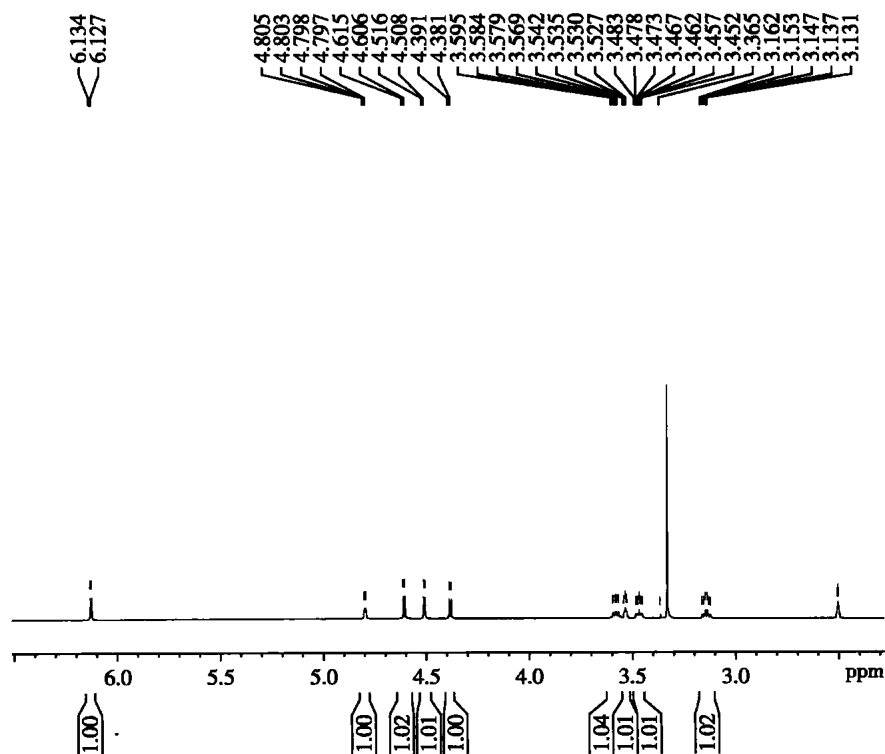
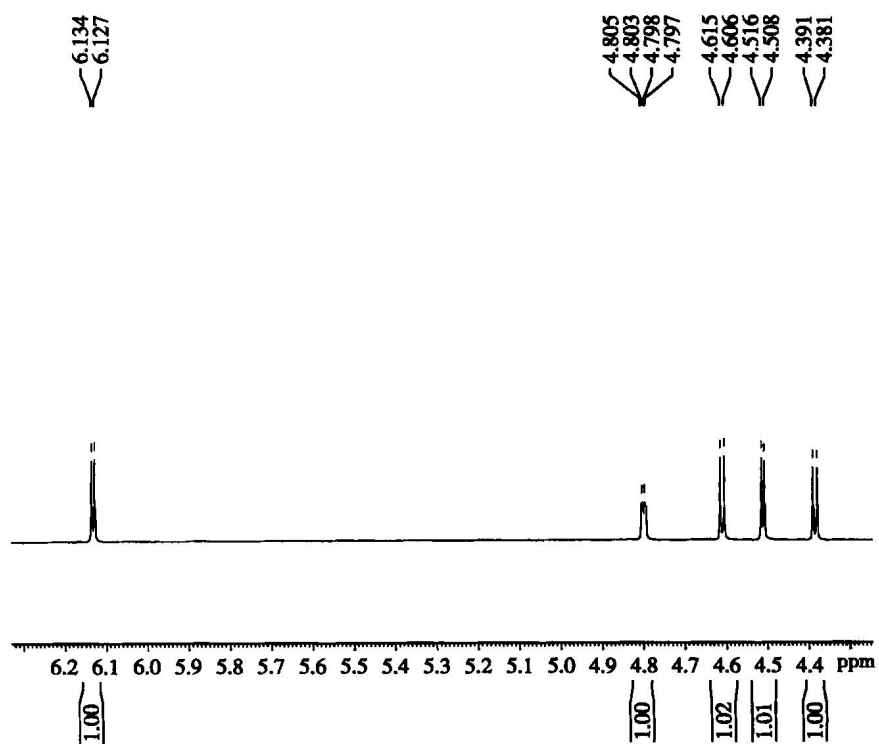
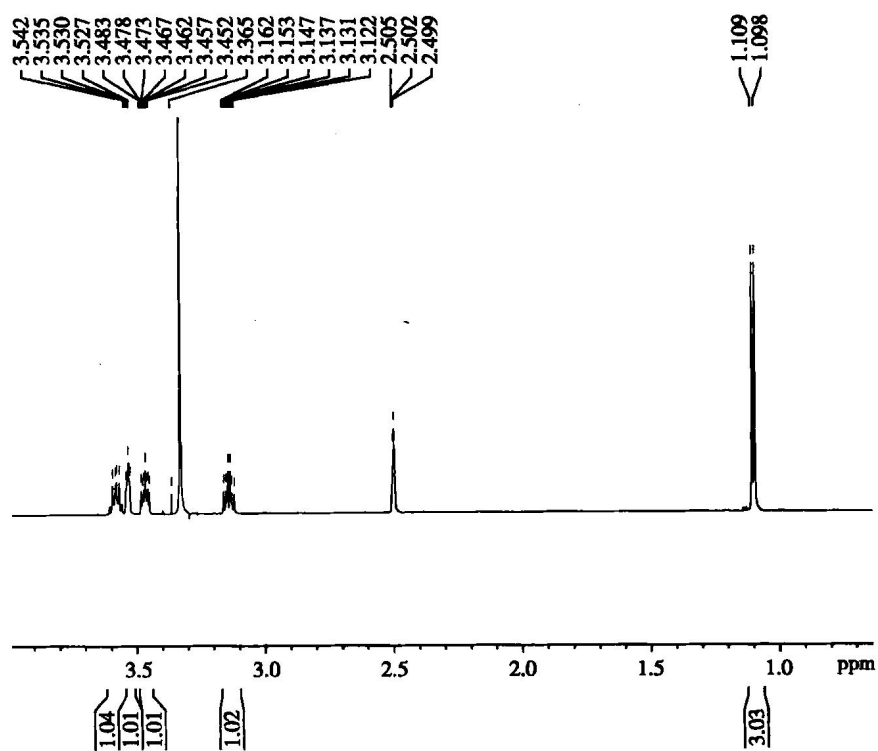
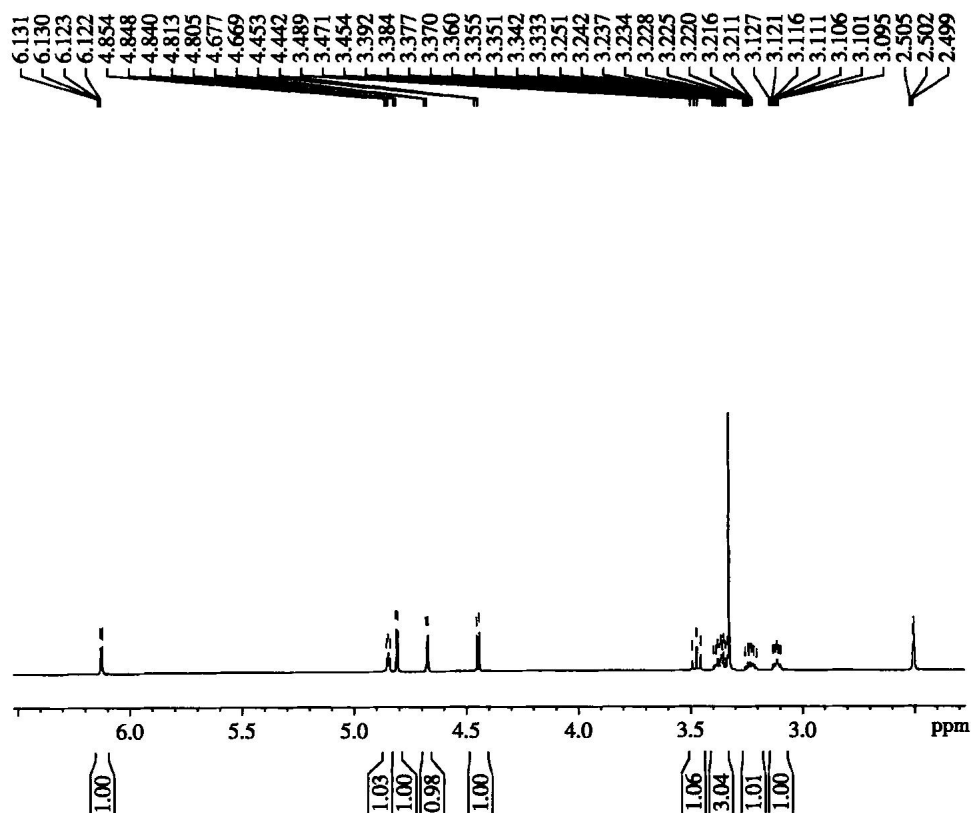
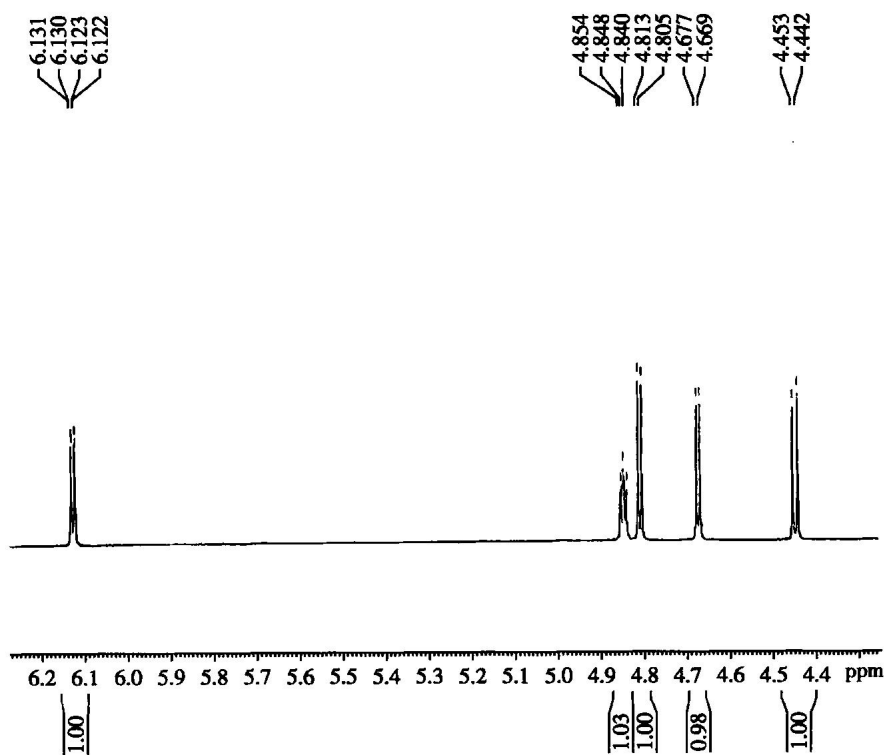


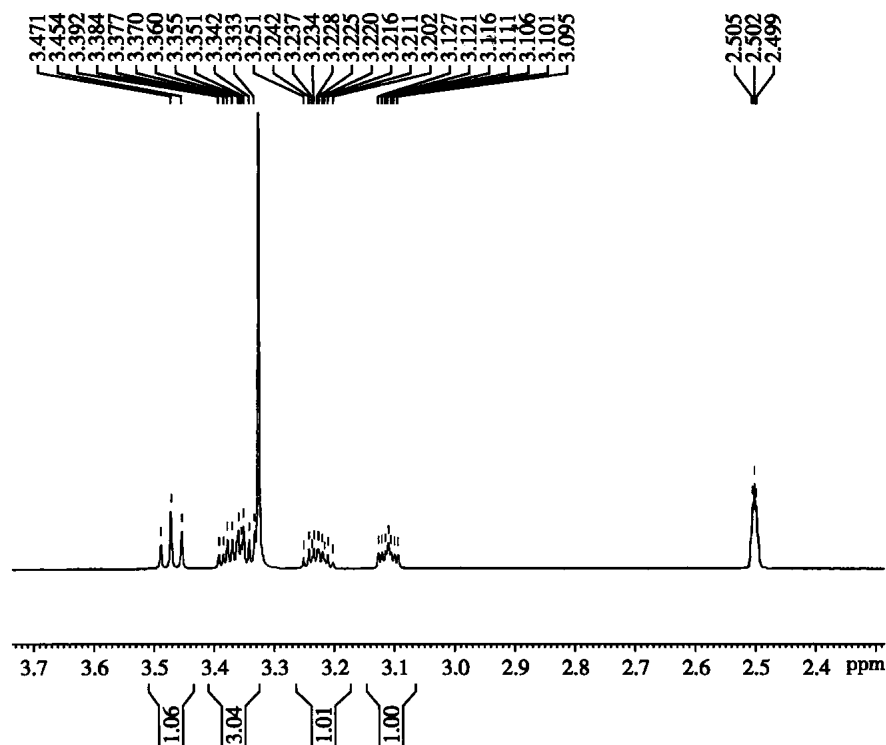
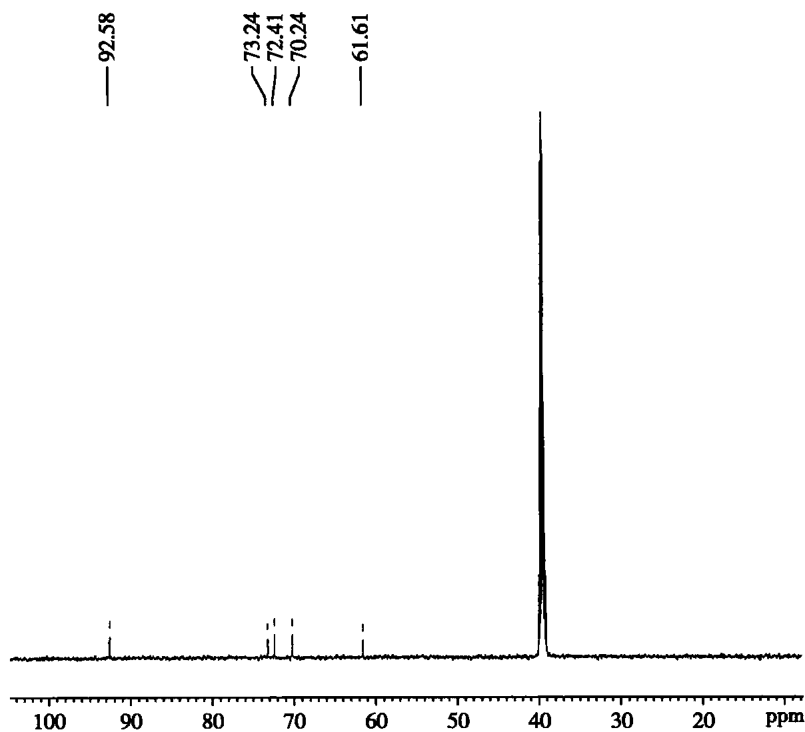
图 1-10 化合物 4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

图 1-11 化合物 4 的 ^1H -NMR 部分放大谱(1)图 1-12 化合物 4 的 ^1H -NMR 部分放大谱(2)

化合物 5

白色晶体(甲醇); 10%(体积分数)的硫酸乙醇试剂由暗红色变成黑色。Molisch 反应显阳性。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300MHz)、 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75MHz) 谱图见图 1-14~图 1-17, 试解析其结构。

图 1-14 化合物 5 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 1-15 化合物 5 的 $^1\text{H-NMR}$ 部分放大谱(1)

图 1-16 化合物 5 的 ^1H -NMR 部分放大谱(2)图 1-17 化合物 5 的 ^{13}C -NMR 谱

【解析思路】

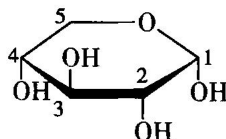
根据化学反应：10% (体积分数) 的硫酸乙醇试剂由暗红色变成黑色及 Molisch 反应呈阳性，可知此化合物为糖类化合物。

根据氢谱中提供 1 个端基质子的化学位移 [δ : 6.13 (1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)] 可知此化合物为一单糖。

根据图谱中提供的 4 个活泼质子的化学位移 [δ : 4.85, 4.80, 4.67, 4.45 (各 1H)], 以及碳谱中给出的 5 个碳信号，确定此糖为五碳糖，根据化学位移可知此化合物为 α -D-吡喃木糖。

【答案】

α -D-吡喃木糖 (α -D-xylopyranose), 结构如下, 其核磁共振数据见表 1-5。



化合物 5 的结构

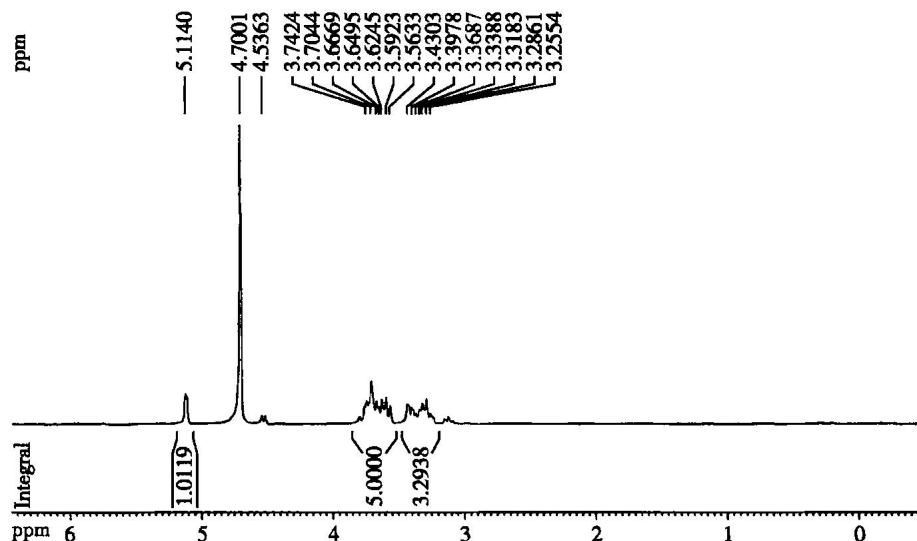
表 1-5 化合物 5 的核磁共振数据

位置	$^1\text{H-NMR}$ (J/Hz)	$^{13}\text{C-NMR}$
1	6.13 (1H, d, 2.4)	92.6
2	—	72.4
3	—	73.2
4	—	70.2
5	—	61.6

第二节 双糖类化合物

化合物 6

白色颗粒状粉末 (氯仿 - 甲醇), 难溶于氯仿、丙酮, 易溶于水; m.p.133~135℃; 10% (体积分数) 的硫酸乙醇试剂显色: 由暗红色变成黑色, Molisch 反应显阳性。薄层酸水解后经展开分析, 只检出葡萄糖。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 300MHz)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75MHz) 谱图见图 1-18 和图 1-19, 试解析其结构。

图 1-18 化合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

【解析思路】

根据化学反应可知此化合物为葡萄糖苷类化合物。

结合碳、氢谱提供的端基质子和端基碳数目可知, 此图谱中含有两组葡萄糖的信息, 且根据端基质子的耦合常数可知端基构型分别为 β 和 α 。那么两组糖是独立的分子还是同一结构上的糖基单元, 需要通过碳谱中的化学位移来确定: δ : 102.3, 75.4, 78.4, 72.3, 76.8, 63.4 为 β -D 吡喃型葡萄糖的碳信号; δ : 94.8, 72.3, 74.1, 78.6, 72.3, 63.2 为 α -D 吡喃型葡萄糖的碳信号。其中根据后者第 4 位碳向低场位移至 δ :

78.6(通常为 δ : 72 前后), 可知两糖为同一结构中的两个单元, 且连接位置为 1 $\rightarrow$ 4 连接。

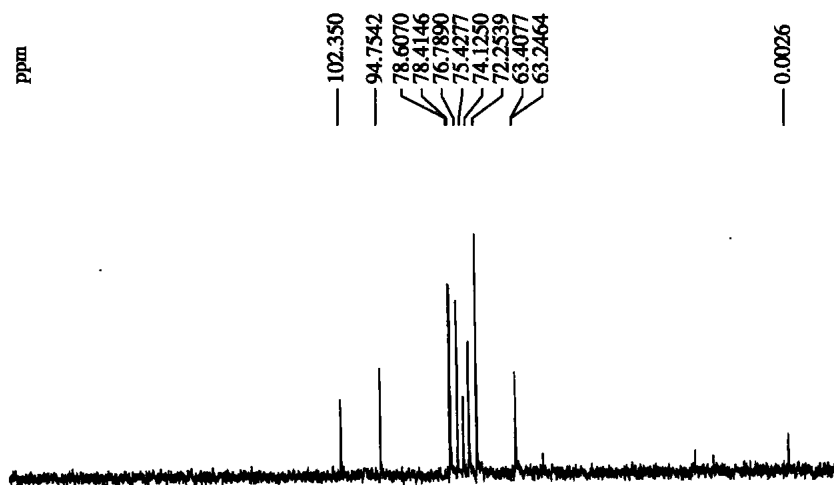
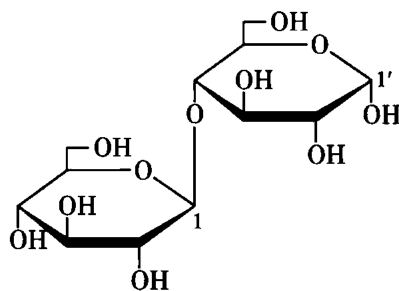


图 1-19 化合物 6 的 ^{13}C -NMR 谱

根据上述信息可知, 此化合物的结构为 α -D 吡喃型葡萄糖基与 β -D 吡喃型葡萄糖以 1 $\rightarrow$ 4 连接, 即纤维素二糖 (α -cellobiose)。

【答案】

纤维素二糖 (α -cellobiose), 结构如下, 其核磁共振数据见表 1-6。



化合物 6 的结构

表 1-6 化合物 6 的核磁共振数据

位置	化合物 6	纤维素二糖(参考值)
	^{13}C -NMR	^{13}C -NMR
1	102.4	103.9
2	75.4	74.7
3	78.4	77.4
4	72.3	71.1
5	76.8	77.2
6	63.4	62.4
1'	94.8	93.2
2'	72.3	72.9
3'	74.1	72.9
4'	78.6	80.1
5'	72.3	71.6
6'	63.2	61.8

参 考 文 献

- [1] 吴立军. 天然药物化学. 第 5 版. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 89.

(王立波 吴立军)

第二章

炔类化合物

炔类化合物及其衍生物是一类重要的植物次生代谢产物，这类化合物在结构上含有一个或多个乙炔基团。天然产物中来自菊科植物的一些炔类化合物显示出对植物、昆虫较好的生长调节作用。

炔类化合物碳信号的化学位移(δ)为 60~80，常与烷氧基团上的碳信号化学位移趋近，但当化合物为非末端叁键结构时，炔基碳会以季碳形式存在，信号较为低矮，很容易识别，若有末端烯碳结构，则总会与处于化学位移(δ) 2.8 前后的质子信号相对应，此外其在 UV、IR 谱中，会因叁键结构的存在而产生特征性的紫外及红外吸收。

化合物 1

黄色油状物，10% H_2SO_4 显色为黄褐色，HR-FAB-MS 显示其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ，该化合物的 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500MHz)、 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125MHz)、DEPT、HSQC、HMBC 谱图见图 2-1~图 2-5，试解析其结构。

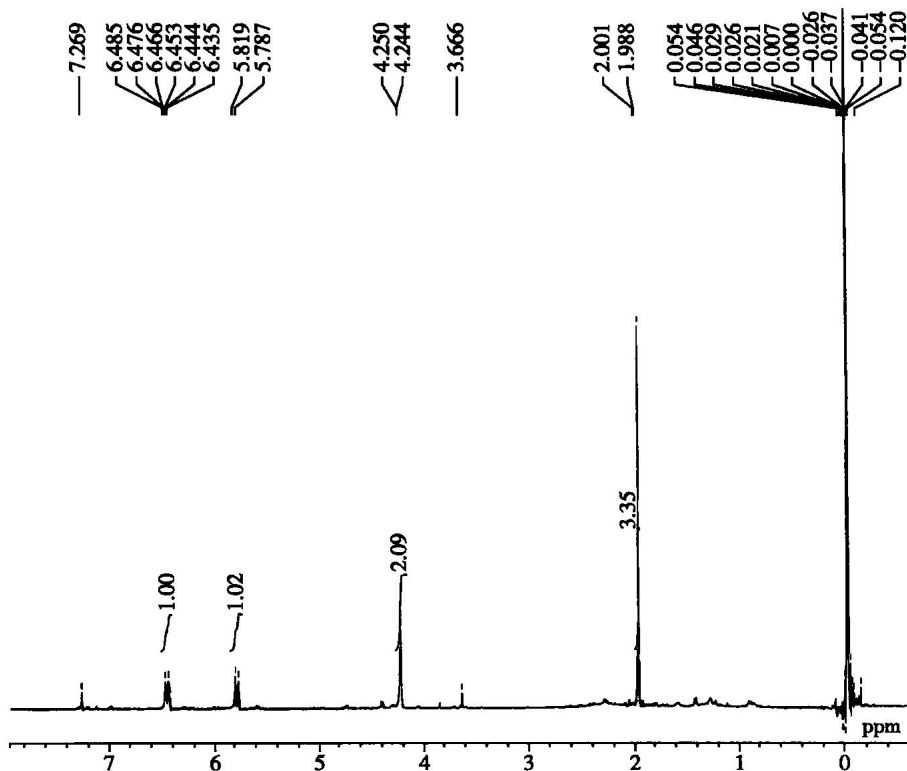


图 2-1 化合物 1 的 ^1H -NMR 谱

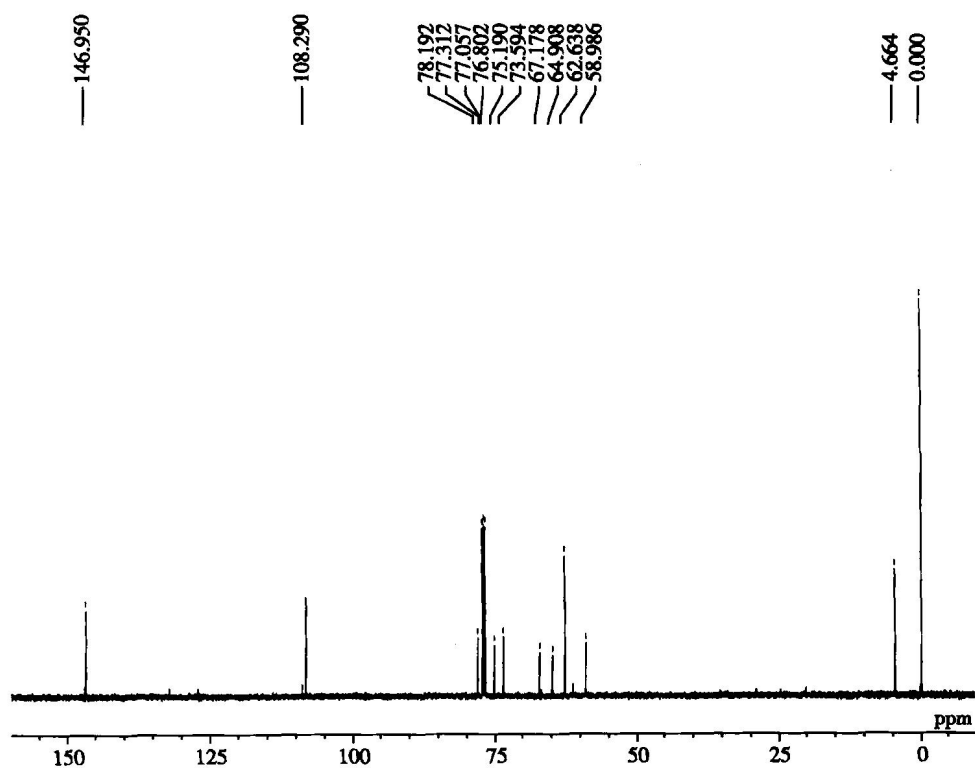
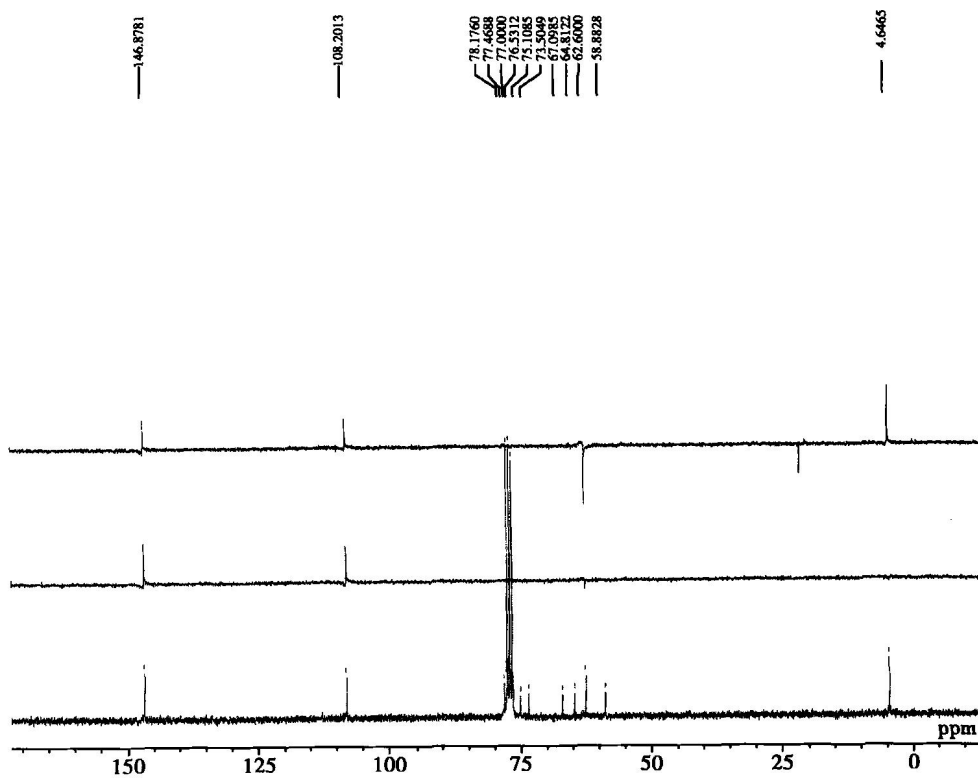
图 2-2 化合物 1 的 ^{13}C -NMR 谱

图 2-3 化合物 1 的 DEPT 谱