

全国高等林业院校统编教材

植物化学成分结构的

光谱鉴定

主编：西南林学院

西南林学院

全国高等林业院校统编教材

植物化学成分结构的

光谱鉴定

主编：西南林学院 安银岭

编委：西南林学院 安银岭 沈小玲

胡英杰 胡旺云

中南林学院 何明 李忠海

主审人：云南大学 赵树年

审阅人：中科院昆明植物研究所 罗仕德

1997.2. 昆明

目 录

第一章 紫外光谱 (UV)	1
§ 1-1 光谱的基础知识	1
一、光的二象性及分类	1
二、分子能级与吸收光谱	6
§ 1-2 紫外光谱	8
一、电子跃迁与 UV	8
二、紫外光谱中几个常用的光谱术语	11
三、吸收带	13
四、共轭体系与吸收波长的关系	14
五、影响 UV 吸收的因素	15
六、不饱和有机化合物的 UV 吸收及计算方法	18
§ 1-3 UV 在鉴定有机化合物结构中的应用	29
一、对化合物结构骨架的印证	30
二、确定共轭体系	31
三、异构体的确定	32
第二章 红外光谱 (IR)	35
§ 2-1 IR 的基础知识	35
一、分子振动能级基频跃迁与峰位	36
二、分子的振动自由度与峰数	39
三、分子的偶极矩与峰强	40

四、影响峰位变化的因素	43
§ 2-2 IR 的解析	46
一、IR 的认识	46
二、IR 中的五个重要吸收区段	47
三、芳香族化合物的特征吸收	52
四、红外光谱解析	56

第三章 质谱 (MS) 62

§ 3-1 MS 基础知识 62

一、MS 仪的工作原理	62
二、质谱的表示方法	66
三、质谱仪的几项重要性能指标	67
四、质谱的离子化源	69

§ 3-2 MS 中的主要离子及其开裂 73

一、分子离子	73
二、碎片离子	81
三、亚稳离子	99
四、同位素离子	105
五、多电荷离子	111

§ 3-3 MS 解析 112

一、分子式的确定	112
二、MS 解析程序	117
三、天然产物的 MS 解析示例	119

第四章 核磁共振波谱 (NMR) 124

1-1 核磁共振原理	124
------------	-----

核的自旋与核磁矩	124
外磁场中自旋核的磁能级裂分	125
核磁共振的实现 - 条件及方式	125
饱和及弛豫	129
屏蔽效应	130

-2 NMR 图谱	131
-----------	-----

化学位移	132
影响化学位移的因素	134
吸收峰面积与氢核数目的关系	138
相邻核间的自旋 - 自旋耦合	139
耦合常数的应用	144
低级耦合和高级耦合	150
自旋去偶实验技术	154

-3 ^1H -NMR 谱解析	155
--------------------------	-----

官能团与质子化学位移的关系	155
^1H -NMR 谱解析的一般程序	157
^1H -NMR 谱解析示例	158

-4 ^{13}C -NMR 谱简介及应用	160
--------------------------------	-----

各类型 ^{13}C 核的化学位移	161
常见的几种 ^{13}C -NMR 谱	162
^{13}C -NMR 谱在结构解析中的应用	170

第五章 植物成分化学结构的光谱解析	173
-------------------	-----

§ 5-1 确定植物成分化学结构的意义	173
---------------------	-----

§ 5-2 植物成分结构确定的一般程序	174
---------------------	-----

一、分子式的确定	174
----------	-----

二、不饱和度	175
--------	-----

三、结构片断的辨认和组接	176
--------------	-----

四、母核骨架(碳架)类型的确定方法	177
-------------------	-----

五、结构解析的完成	178
-----------	-----

§ 5-3 解析实例	178
------------	-----

附录	205
----	-----

附录一 TLC及PC层析常用显色剂配制及显色方法	205
--------------------------	-----

附录二 常用的显示试剂	211
-------------	-----

附录三 各种有机溶剂的一些物理性质	212
-------------------	-----

附录四 常用溶剂物理常数和精制方法	214
-------------------	-----

附录五 常用有机溶剂物理常数和精制方法	215
---------------------	-----

附录六 液体色谱溶剂的性质	216
---------------	-----

附录七 常用有机溶剂的二元共沸混合物表	218
---------------------	-----

附录八 常用有机溶剂的三元共沸混合物表	219
---------------------	-----

附录九 其它溶剂表	219
-----------	-----

附录十 中国药典筛号与筛孔内径、目数对照表	220
-----------------------	-----

附录十一 乙醇浓度稀释表	221
--------------	-----

附录十二 碳、氢、氮和氧的各种组合的质量和同位素丰度比 (Beynon 表)	222
--	-----

附录十三 高分辨质谱中分子式的计算 (Lederberg 表)	267
---------------------------------	-----

主要参考书	283
-------	-----

第一章 紫外光谱(Ultraviolet spectra, UV)

§ 1-1 光谱的基础知识

一、光的二象性及分类

光波是电磁波的一种。而X射线、 γ 射线和无线电波也是电磁波。所有这些电磁波在本质上完全相同,只是波长和频率有所差别。如果把自然界存在的各种不同波长的电磁波按波长顺序列成一谱,即为电磁波谱(表1-1)。

表1-1 电 磁 波 谱

电 磁 波	波 长 cm	λ Å	频 率 ν Hz	波数 $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	能 量 E eV	物 理 现 象 (或来源)
γ 射 线	10^{-10}	0.01 Å	3×10^{20}	10^{10}	1.2×10^6	核跃迁(核反应)
	10^{-9}	0.1 Å	3×10^{19}	10^9	1.2×10^5	
X 光	10^{-8}	1 Å	3×10^{18}	10^8	1.2×10^4	电 子 散 射 内 层 跃 迁 电 迁 子
	10^{-7}	10 Å	3×10^{17}	10^7	1.2×10^3	
	10^{-6}	100 Å	3×10^{16}	10^6	124	
	1×10^{-5}	1000 Å	3×10^{15}	10^5	12.4	
紫 外 光	2×10^{-5}	2000 Å	1.5×10^{15}	50000	6.2	外 层
	4×10^{-5}	4000 Å	7.5×10^{14}	25000	3.1	

续表

电 磁 波		波 长 λ cm	$\text{\AA}$	频 率 ν Hz	波 数 $\bar{\nu}$ cm^{-1}	能 量 E eV	物 理 现 象 (或来源)
紫 青 绿 黄 橙 红	紫		4200 $\text{\AA}$	7.1×10^{14}	23800	3.0	电 子 跃 迁
	青		4900 $\text{\AA}$	6.1×10^{14}	20400	2.5	
	绿		5300 $\text{\AA}$	5.7×10^{14}	18900	2.3	
	黄		5900 $\text{\AA}$	5.1×10^{14}	17000	2.1	
	橙		6500 $\text{\AA}$	4.6×10^{14}	15400	1.9	
	红		7500 $\text{\AA}$	4.0×10^{14}	13300	1.6	
红 外 光	近红外	7.5×10^{-5} 10^{-4}	1μ	3×10^{14}	10000	1.2	分 子 振 动
	中红外	10^{-5}	10μ	3×10^{13}	1000	0.12	
	远红外	10^{-2} 10^{-1}	100μ 1mm	3×10^{12} 3×10^{11}	100 10	0.012 1.2×10^{-3}	
微 波			10mm	3×10^{10}	1	1.2×10^{-4}	子 转 动
无 线 电 波 (射 频 波)	超短波		100mm	3×10^9	0.1	1.2×10^{-5}	
			1m	3×10^8	0.01	1.2×10^{-6}	核 磁 运 动
	中波		10m	3×10^7	0.001	1.2×10^{-7}	
			100m	3×10^6	0.0001	1.2×10^{-8}	

无论何种电磁波均具有波-粒二象性,既具有波动性,又具有微粒性。光能产生干涉、衍射、偏振等现象、表明了光的波动性;而光电效应则明显地表明了光的微粒性。对不同波长的电磁波而言,波长较长的电磁波如可见光、红外线、无线电波等的波动性较为突出,波长较短的电磁波如X射线、 γ 射线等的微粒性就比较突出。对同一种波长的电磁波而言,则在传播过程中波动性较突出;与物质相互作用时微粒性较突出。对于电磁波的波动性和粒子性的特征,通常用物理量如波长(λ)、频率(ν)、速度(V)、波数($\bar{\nu}$)、能量(E)等来描述。

波长(λ)、频率(ν)、速度(V)之间的关系为:

$$\lambda = \frac{V}{\nu} \quad (1-1)$$

V 为电磁波的传播速度。各种电磁波在真空中传播的速度相同,以 C 表示,它等于 3.0×10^{10} cm/s。所以(1-1)式可改写成:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (1-2)$$

频率的单位是赫兹(周/秒),波长的单位则因波谱区的不同而采用不同的单位。例如X射线区常用($\text{\AA}$)作单位,紫外及可见光区常用纳米(nm)作单位,红外光谱区学用微米(μm)作单位,微波区常用厘米(cm)作单位,无线电谱区常用米(m)作单位。

上述物理量的单位,符号及换算关系列于表1-2。

表13-2 波长、频率、波数的单位、符号及换算

物理量	单位	符号	换算
波长 λ	微米	μ 或 μm	$1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$
	纳米(毫微米)	nm	$1\text{nm} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-7}\text{cm}$
	埃	$\text{\AA}$	$1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$
频率	周/秒	cps	$1\text{cps} = 1\text{Hz}$
	赫兹	Hz	$1\text{Hz} = 1\text{cps}$
	兆赫兹	MHz	$1\text{MHz} = 10^6\text{cps}$
波数 $\bar{\nu}$	厘米的倒数	cm^{-1} 或 $\bar{\nu}$	$\text{cm}^{-1} = 1/\lambda$

此外,各种不同波长光子的能量用E表示。光子的能量与波长或频率有关,这一关系由普朗克公式给出

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (13-3)$$

(1. -3) 式中 h 为普朗克常数, 它等于 $6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ (或等于 $6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)。由上式可以看出, 电磁波的频率愈高或波长愈小, 则光子的能量就愈高。所以, 电磁波的频率、波长或波数也是其能量高低的量度标尺。表 1-1 的数据已清楚地说明了此点。能量 E 的常用单位是电子伏特 (eV)、尔格 (erg)、焦耳 (J) 或卡 (cal)。其相互关系是:

$$1 \text{eV} = 1.60210 \times 10^{-12} \text{erg}$$

$$= 1.60210 \times 10^{-19} \text{J}$$

$$1 \text{eV} = 3.827 \times 10^{-20} \text{cal}$$

通过 (1. -3) 式, 可方便地计算各种不同波长或频率辐射光子的能量, 现举例说明。

例 试计算波长为 $7500 \text{\AA}$ 的可见光辐射的光子能量是多少 eV?

解

$$E = hc / \lambda$$

$$= 6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s} \cdot \frac{3.0 \times 10^{10} \text{cm/s}}{7500 \times 10^{-8} \text{cm}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-12} \text{erg}$$

$$= 1.56 \text{eV}$$

表 1-1 中所列的各种电磁波中, 以 γ 射线能量最高, 其次是 X 射线, 能量最低的是无线电波。当这些电磁波与物质相互作用时, 由于其能量不同, 产生的物理现象亦不同, 由此就建立了各种不同的光谱分析方法。诚然, 这些方法亦可根据光谱呈现的类型而分类。一般来说, 光谱可分成吸收、发射和喇曼光谱三种基本类型。列 1-3 列举了按这种分类的各种光谱分析方法。

由此可见, 本章所讨论的紫外光谱属于吸收光谱的范畴。

表16-3 按光谱类型分类的各种光谱分析法

吸收光谱	发射光谱	喇曼光谱(综合散射光谱)
紫外与可见分光光度法	光焰光度法	喇曼光谱分析法
红外分光光度法	发射光谱分析法	
原子吸收光谱法	荧光分析法	
微波波谱分析法	磷光分析法	
圆二色性光谱法	X-射线发射光谱法	
X-射线吸收光谱法	γ -射线光谱法	
电子自旋共振法		
穆斯鲍尔光谱法		

二、分子能级与吸收光谱

分子和原子一样,也有它的特征分子能级。分子内部的运动可分为价电子运动,分子内原子在平衡位置附近的振动和分子绕其重心的转动。因此分子具有电子能级、振动能级、和转动能级。对于双原子分子的电子、振动、转动能级如图1-1所示。图中A和B是电子能级,在同一电子能级A,分子的能量还因振动能量的不同而分若干“支级”,称为振动能级。图中 $V=0,1,2,\dots$ 等即为电子能级A的各振动能级。而 $V''=0,1,2,\dots$ 为电子能级B的各振动能级。分子在同一电子能级和同一振动能级时,它的能量还因转动能量的不同而分为若干“分级”,称为转动能级。图中 $j'=0,1,2,\dots$ 等即为A电子能级和 $V'=0$ 振动能级的转动能级。所以分子的能量E等于下列三项之和:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-4)$$

式中 E_e 、 E_v 、 E_r 分别代表电子能、振动能和转动能。

分子从外界吸收能量后,就能引起分子能级的跃迁,即从基态能级跃迁到激发态能级。分子吸收能量同样具有量子化的特征,即分子只能吸收等于二个能级之差的能量:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (1-5)$$

由于三种能级跃迁所需能量不同,所以需要不同波长的电磁辐射使它们跃迁,即在不同的光学区出现吸收谱带。

电子能级跃迁所需的能量较大,其能量一般在 $1\sim 20\text{eV}$ 。如果 5eV ,则由式(1-5)可计算相当的波长:

$$\text{已知 } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{S}$$

$$c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

$$\text{故 } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{4.136 \times 10^{-15} \times 3.0 \times 10^{10}}{5} = 2.48 \times 10^{-5} \text{ cm} = 248 \text{ nm}$$

可见,由于电子能级跃迁而产生的吸收光谱主要处于紫外及可见光区($200\sim 780\text{nm}$)。这种分子光谱称为电子光谱或紫外及可见光谱。

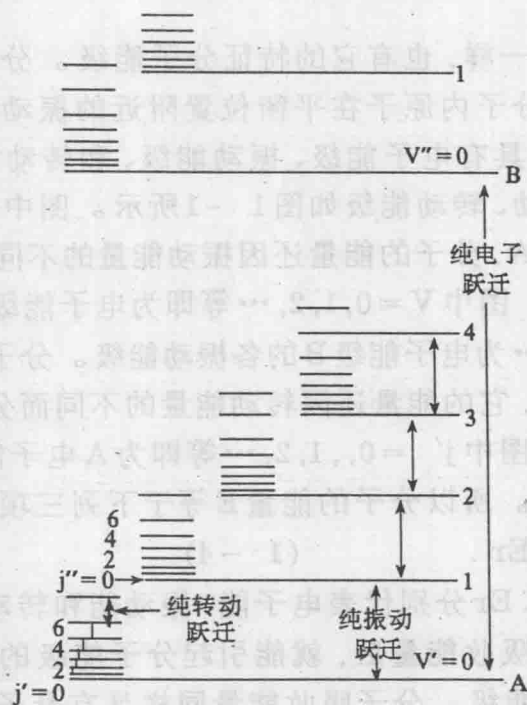


图 1-1 双原子分子的三种能级跃迁示意图(实际上电子能级间隔要比图示大得多,而转动能级间隔要比图示小得多。)

在电子能级跃迁时不可避免地要产生振动能级的跃迁。振动能级的能量差一般在 $0.025 \sim 1\text{eV}$ 之间。如果能量差是 0.1eV ，则它为 5eV 的电子能级间隔的2%，所以电子能级的跃迁并不是产生一条波长为 248nm 的线，而是产生一系列的线，其波长间隔约为 $248 \times 2\% = 5\text{nm}$ 。

实际上观察到的光谱要复杂得多。这是因为还伴随着转动能级跃迁的缘故。转动能级的间隔一般小于 0.025eV 。如果间隔是 0.005eV ，则它为 5eV 的0.1%，相当的波长间隔是 $248 \times 0.1\% = 0.25\text{nm}$ 。可见分子光谱远较原子光谱复杂。紫外光谱一般包含有若干谱带系，不同的谱带系相当于不同的电子能级跃迁。一个谱带系（即同一电子能级跃迁，如由能级A跃迁到能级B）含有若干个谱带，不同谱带相当于不同的振动能级跃迁。同一谱带内又包含有若干谱线，每一条谱线相当于转动能级跃迁，它们的间隔如上所述约为 0.25nm 。一般分光光度计的分辨率，观察到的为合并成较宽的带，所以分子光谱是一种带状光谱。不同波长范围的电磁波所能激发的分子和原子的运动情况如表1-1所示。

§1-2 紫外光谱(UV)

紫外光波包括 $4 \sim 400\text{nm}$ 范围。紫外区又可再分为近紫外区($200 \sim 400\text{nm}$)和远紫外区($4 \sim 200\text{nm}$)。由于空气中氧、氮、二氧化碳和水对远紫外区光波有吸收，为了避免这些物质的干扰，远紫外区的测试操作必须在真空中进行。因此这一区域波段又称为真空紫外区。一般用于有机分析的是近紫外光谱。相对说来，紫外光谱在反映分子结构特征性方面不及红外光谱，但是它的灵敏度高，对芳香化合物或共轭系统有特征性，所以紫外光谱在天然产物的结构研究中得到广泛应用。

一、电子跃迁与UV

紫外吸收光谱是由于分子吸收光能后，分子中的价电子在不同的分子轨道之间跃迁产生的。分子轨道可以认为是原子轨道相互作用而形成的。如图1-2所示，两个s原子轨道组成两个分子轨道，这两个

分子轨道称为 σ 轨道, 排布在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子。两个分子轨道中, 其中一个分子轨道 (即 σ 分子轨道) 是由两个 s 原子轨道重叠相加而成, 因而原子核之间电子云密度增大, 对两个原子核的吸引力增强, 降低了两个核间的正电排斥, 使体系能量降低。另一个分子轨道 (即 σ^* 分子轨道) 是由两个 s 原子轨道重叠相减而成, 因而原子核之间的电子云密度减小, 使体系能量升高。前者称为成键轨道, 用符号 σ 表示, 后者称为反键轨道, 用 σ^* 表示。

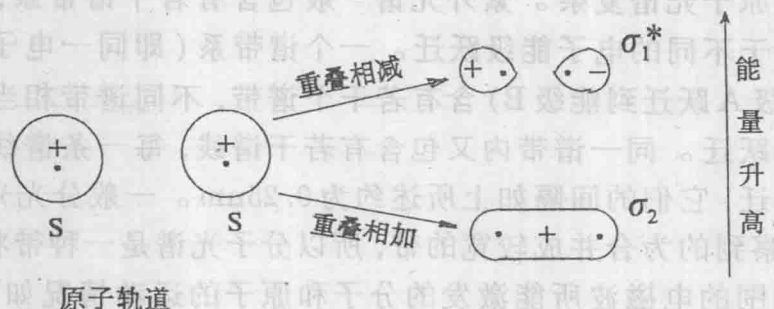


图 1-2 2 个 s 原子轨道形成的分子轨道

当两个 p 原子轨道平行地重叠起来, 组成两个分子轨道时, 该分子轨道称为 π 轨道, 同样地, π 轨道也有成键轨道和反成键轨道, 分别用符号 π 和 π^* 表示。成键 π 轨道能量较低, 反键 π^* 轨道能量较高。图 1-3 表示了 π 分子轨道的形成。

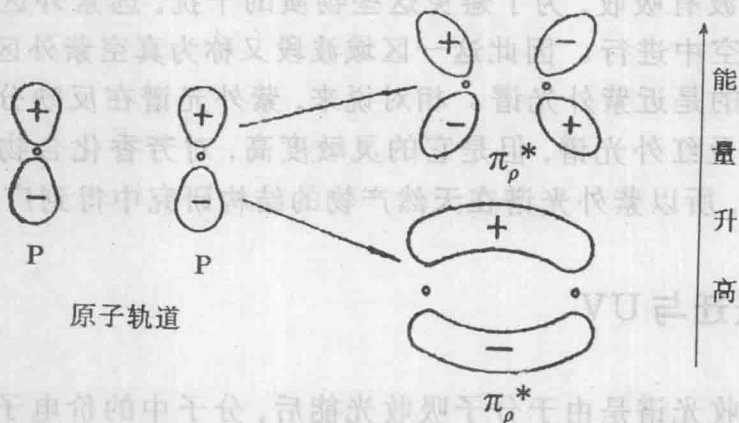


图 1-3 由 $p-p$ 原子轨道重叠形成的 π 分子轨道

由上所述, 排布在不同分子轨道上的价电子具有不同的能量, 处于低能级的价电子吸收一定能量之后就会跃迁到较高能级。下面介绍电子跃迁的类型。

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 由于在分子轨道中, σ 成键轨道的能量比 π 成键轨道和孤对电子所占的 n 轨道的能量低; σ^* 反键轨道的能量较 π^* 反键轨道能量高。因此, 分子中成键 σ 轨道上的价电子跃迁到反键 σ^* 轨道所需要的能量很大。由 (1-6) 式可知, 电子跃迁的能量越大, 激发这一跃迁所需波长越短。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需波长通常小于 200nm。能发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的是含有 σ 键的结构单位, 如 C-C 键, C-H 键等。例如甲烷中 C-H 键的 $\lambda_{\max}$ 为 125nm, 乙烷中 C-C 键的 $\lambda_{\max}$ 为 135nm。

仅仅能够产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物在 200~1000nm 范围内没有吸收带, 故这一类物质在紫外光谱测定中作为溶剂, 如己烷、庚烷、环己烷等。

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 由于分子中 n 轨道的能量较 σ 成键轨道的能量高, 因此, $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量低, 吸收波长较长, 一般在 150~250nm 范围内。例如:

CH_3Cl $\lambda_{\max}$ 172nm (ϵ 约 100)

CH_3OH $\lambda_{\max}$ 183nm (ϵ 约 150)

CH_3Br $\lambda_{\max}$ 204nm (ϵ 约 200)

CH_3NH_2 $\lambda_{\max}$ 215nm (ϵ 约 600)

由上述例子可以看出, 具有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物中, 一部分吸收波长小于 200nm, 在远紫外区, 另一部分吸收波长大于 200nm, 在近紫外区。其主要是原子的电负性不同。原子的电负性越强, 对电子控制牢, 激发电子所需的能量大, 则吸收波长短; 反之, 原子的电负性弱, 吸收光的波长向长波方向移动。

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 含有 π 电子的基团能发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。如 $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量低。非共轭的简单 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收波长较短, 如乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, $\lambda_{\max}$ 为 165nm, 但吸收强度很大, ϵ 为 10000。具有共轭双键的化合物, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收波长向长波方向移动。

4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 非键 n 轨道的能量较 σ 轨道和 π 成键轨道的能量

高,而 π^* 反键道较 σ^* 反键轨道能量低。因此, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是上述几种电子跃迁中所需能量最低的一种。吸收带通常出现在 $200 \sim 400\text{nm}$ 之间,吸收强度弱, ϵ 在 $10 \sim 100$ 之间。例如丙酮在 279nm 时的谱带即属于这种类型,其 ϵ 为 15。上述四种类型的电子跃迁,如果按照电子跃迁所需能量大小进行排列,其顺序为:



可用电子能级跃迁示意图 1-4 表示。

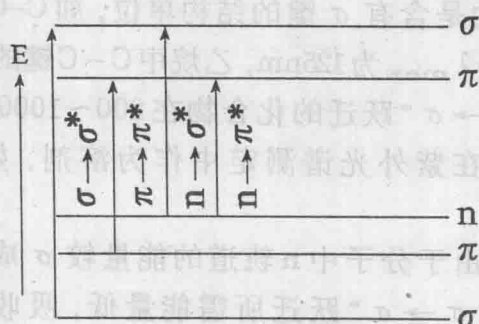


图 1-4 电子能级跃迁示意图

由图 1-4 可见,不同类型的电子跃迁所需能量不同,因而所吸收光的波长亦不同。有机化合物的紫外吸收光谱与电子跃迁的类型有着十分密切的关系。

二、紫外光谱中几个常用的光谱术语

1、生色团:有机化合物分子结构中含有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团,在紫外光区或可见光区产生吸收,如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}=\text{O}$ 等称为生色团。表 1-4 列出了某些生色团的吸收数据。

2、助色团:若化合物中引进氧、氮、硫、卤素等原子基团,能使吸收波长向长波方向移动,并使吸收强度增加,这种基团称为助色团,常见的助色团有 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ 等。

3、红移:由于共轭作用,引入助色团以及溶剂改变等原因,使吸收峰波长向长波方向移动。