



河南省“十二五”普通高等教育规划教材

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

■ 主编 刘宏民



郑州大学出版社



河南省“十二五”普通高等教育规划教材

郑州大学研究生核心学位课程建设项目
经河南省普通高等教育教材建设指导委员会审定
审定人 张雁冰

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

■ 主编 刘宏民



郑州大学出版社

郑州

图书在版编目(CIP)数据

实用有机光谱解析/刘宏民主编. —郑州:郑州大学出版社,
2015.9

ISBN 978-7-5645-0639-1

I. ①实… II. ①刘… III. ①有机分析-光谱分析 IV. 0657.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 212519 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:张功员

全国新华书店经销

郑州龙洋印务有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:23.75

字数:565 千字

版次:2015 年 9 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371-66966070

印次:2015 年 9 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-0639-1

定价:58.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

实用有机 **光谱** 解析
SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

作者名单

主 编 刘宏民

副主编 贾 陆 曹书霞 吴春丽
毕跃峰 可 钰 单丽红

编 委 (按姓氏笔画排序)

可 钰 毕跃峰 刘宏民
吴春丽 单丽红 贾 陆
曹书霞

实用有机 **光谱** 解析
SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

内 容 提 要

本书全面而系统地阐述了紫外、红外、核磁共振吸收光谱和质谱的基本原理,并以大量实用的各种光谱数据和实例讲解讨论了光谱学在有机化合物及药物结构解析中的应用。书中以较多篇幅论述了光谱知识在有机化合物及药物结构解析中的方法思路,以提高读者利用光谱分析方法解决实际问题的能力。

本书可用于从事有机化合物、药物以及天然药物结构鉴定、谱学研究的工作者,也适合于化学、药学及相关学科的高等院校师生。

实用有机 光谱 解析
SHIYONG YUJI GUANGPU JIEXI

主 编 简 介



刘宏民,男,1960年生,博士,教授,博士生导师,郑州大学药学院院长,河南省生物医药产业技术创新战略联盟理事长。国家有突出贡献的中青年专家,享受国务院政府特殊津贴。中国药学会理事,中国药学会药物化学专业委员会委员,国家食品药品监督管理局新药审评专家,河南省执业药师协会副理事长,河南省药学会药物化学专业委员会主任委员,《中国药物化学杂志》《国际药学研究杂志》《Drug Discoveries & Therapeutics》编委,“十一五”“十二五”规划教材《药物化学》教材编委。主持国家重大新药创制专项,国家科技支撑计划等多项国家级研究课题。现任中国民主促进会中央委员、河南省政协委员等职。在有机化学、药物化学、天然药物化学方面有较深的造诣,曾编、译、著多部波谱解析、有机化学、药物化学及天然药物化学类教材及专著。

实用有机 **光谱** 解析
SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

再 版 前 言

以紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱为主的波谱学方法是人类认识微观分子世界、确证有机化合物分子结构的重要技术手段,广泛应用于有机化学、药物化学、临床医学乃至石油化工、高分子、材料等众多学科和领域,具有很强的理论性和实用性。光谱解析技术结合日新月异的计算机技术、各种分离技术,几乎所有天然的或合成的化合物的结构鉴定成为可能,除小分子外,核磁共振技术和质谱技术在生物大分子的结构确证上也发挥着越来越重要的作用。人们可以从分子水平上认知有机化合物的结构与性能,研究非共价键相互作用时结构与性能的关系。总而言之,光谱学的应用范围越来越广泛。

本书自2007年7月第一版出版以来,受到广大读者欢迎,一些学校的教师和读者也提出了不少好的建议。随着我国科学技术整体水平的提高,大型有机光谱分析仪器使用的普及,光谱解析技术也有更新的进展。为了全面提高本书的质量,在郑州大学研究生核心学位课程建设项目的大力支持下,我们综合了多方面的意见和建议,在保持原书的体系、结构不变的基础上,对第一版的内容进行了修订。本着对读者负责和精益求精的精神,编者对原书通篇进行字斟句酌的思考、研究,力求消除一切瑕疵和错误。但由于水平所限,书中难免还会出现缺点和错误,敬请读者批评指正。

编者

2015年8月于郑州大学

实用有机 **光谱** 解析
SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

初 版 前 言

建立在有机光谱学基础上的有机光谱分析和结构鉴定是化学、药学和物理学的前沿学科之一。它对有机化学、药物化学、天然药物化学、生物化学乃至精细化工、环境化学等应用化学领域均起着积极的推动作用。它在化学化工、药物合成、植物化学、石油、橡胶及其环境保护、能源、材料等领域具有广泛的应用。因此,这门学科既有很强的理论性也具有很高的实用性。

20 世纪 60 年代以来,利用四大光谱(UV、IR、NMR、MS)技术鉴定有机化合物和药物结构已经得到普遍推广应用。我国对天然产物的结构研究及工业产品的分子水平的研究也在迅猛发展。近十多年来,我国用于有机光谱分析的大型仪器越来越普及,有关的研究工作者及相关专业的高等院校师生迫切需要实用性强的合适的参考书。

自 20 世纪 70 年代后期,随着脉冲傅立叶变换核磁共振光谱仪的商品化,碳谱和二维核磁共振等新技术、新方法迅速发展;有机质谱新技术、新方法的迅速发展,使有机结构分析开始了一个新的时期。在此之前人们较多注意未知物和已知物光谱数据的比较,此后更多的是根据光谱数据直接确定结构;早期紫外和红外光谱的作用较大,随着综合运用紫外、红外、核磁、质谱数据的机会增多,碳谱以及二维谱的作用也占据了重要位置。

作者在长期从事有机光谱分析科研和教学工作的基础上,加以系统整理写成了本书,书中同时兼顾专著和教材的特

点。本书在内容安排上既注重理论阐述的系统性,也注重运用光谱技术解决实际问题的方法和能力的提高;除了对传统四大光谱的基本理论和应用系统介绍之外,还强化了有机质谱的若干新技术、新方法在有机化合物和药物结构分析中的应用;重点阐述了碳谱、几种测定碳原子级数的方法,二维核磁共振同核、异核的各种相关谱等在有机化合物和药物结构分析中的应用的基本内容。书中还以较多篇幅论述了光谱原理在有机化合物及药物结构解析中的方法思路,以提高读者利用光谱分析方法解决实际问题的能力。

由于本书力图反映学科的新进展、新方法,论述面广,有一定的难度和深度,书中难免有论述不当或不妥之处,恳请读者提出宝贵意见。

编者

2007 年 7 月于郑州大学

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

目 录

1 紫外光谱法	1
1.1 电磁辐射	1
1.2 紫外吸收光谱的产生和形状	2
1.2.1 紫外吸收光谱的产生	2
1.2.2 紫外吸收光谱的形状	4
1.3 紫外吸收光谱的基本理论	5
1.3.1 Lambert-Beer 定律	5
1.3.2 光谱的测定及其表示方法	7
1.3.3 紫外光谱法几种常用术语	8
1.3.4 电子跃迁和所产生的吸收带	10
1.3.5 影响紫外吸收光谱的主要因素	14
1.4 各类有机化合物的紫外光谱	18
1.4.1 仅含有 σ 电子的化合物	18
1.4.2 含有杂原子的饱和化合物	18
1.4.3 含有 π 电子的化合物(非共轭)	18
1.4.4 共轭分子	20
1.4.5 芳香族有机化合物	28
1.5 紫外光谱仪	35
1.5.1 紫外光谱仪发展史简介	35
1.5.2 紫外光谱仪基本结构	35
1.5.3 紫外光谱仪基本类型	36
1.6 紫外光谱的解析和应用	37
1.6.1 UV 谱在定性分析上的应用	37
1.6.2 定量分析	40

2 红外光谱法	42
2.1 基本原理	43
2.1.1 分子的振动	43
2.1.2 红外光谱选律	45
2.1.3 红外光谱的表示方法	46
2.2 影响振动吸收频率的因素	47
2.2.1 影响振动频率的外部因素	47
2.2.2 影响振动频率的内部因素	49
2.3 红外光谱仪简介及实验技术	57
2.3.1 色散型红外光谱仪	57
2.3.2 傅立叶变换红外光谱仪(干涉型红外光谱仪)	59
2.3.3 红外光谱实验方法	60
2.4 有机化合物官能团特征频率	62
2.4.1 烷烃	63
2.4.2 烯烃	66
2.4.3 炔烃及丙二烯	68
2.4.4 芳烃	69
2.4.5 醇和酚	73
2.4.6 醚	76
2.4.7 羰基化合物	77
2.4.8 胺类	88
2.4.9 酰胺	91
2.4.10 腈类化合物	93
2.4.11 硝基化合物	94
2.4.12 卤素化合物	95
2.4.13 含硫化合物	96
2.4.14 含磷化合物	98
2.4.15 含硅化合物	99
2.5 红外光谱的解析	100
2.5.1 特征红外吸收分区	100
2.5.2 红外光谱解析的一般步骤	101
2.5.3 标准谱图简介	103
2.5.4 谱图解析示例	104
3 核磁共振氢谱	110
3.1 核磁共振基本理论	111
3.1.1 原子核的自旋运动	111
3.1.2 自旋核在外磁场中的性质	112
3.1.3 核的弛豫	114

3.2	核磁共振仪与核磁共振光谱的测定	115
3.2.1	连续波核磁共振仪	115
3.2.2	脉冲-Fourier 变换核磁共振仪	116
3.2.3	样品和溶剂	117
3.2.4	核磁共振光谱	118
3.3	化学位移	121
3.3.1	化学位移的产生——电子的屏蔽效应	121
3.3.2	化学位移标准物质和化学位移的表示	122
3.3.3	影响化学位移的因素	123
3.3.4	化学位移与分子结构	132
3.4	自旋偶合	144
3.4.1	自旋-自旋偶合的基本概念	144
3.4.2	偶合常数 J	148
3.4.3	自旋偶合系统的分类	155
3.4.4	高级偶合	158
3.4.5	与杂原子相连质子的 NMR 谱	166
3.5	复杂图谱的简化及双共振技术	167
3.5.1	高频核磁共振光谱	167
3.5.2	双照射技术	168
3.5.3	核 Overhauser 效应 (NOE)	169
4	核磁共振碳谱	171
4.1	概 述	171
4.1.1	^{13}C -NMR 谱的特点	172
4.1.2	实验技术	175
4.2	化学位移	181
4.2.1	影响化学位移的因素	181
4.2.2	常见各类化合物的化学位移	183
4.3	偶合常数	195
4.4	弛豫时间	196
4.4.1	有关纵向弛豫的理论	197
4.4.2	弛豫时间的测定	198
4.4.3	T_1 的应用	199
4.5	碳原子级数的确定	200
4.5.1	J 调制法或 APT 法	200
4.5.2	INEPT 法	202
4.5.3	DEPT 法	203
4.6	^{13}C -NMR 谱的解析	206
4.6.1	样品的准备	206

4.6.2	利用 ¹³ C-NMR 谱进行结构分析的一般步骤	206
5	二维核磁共振谱简介	211
5.1	二维核磁共振谱概述	211
5.1.1	二维核磁共振谱与一维核磁共振谱的区别	211
5.1.2	二维核磁共振谱的分类	212
5.1.3	二维核磁共振谱的表现形式	212
5.2	常用的二维核磁共振谱(2D-NMR)	212
5.2.1	2DJ 谱	212
5.2.2	2D 相关谱	215
5.2.3	2D-INADEQUATE(双量子谱)	217
6	质谱	220
6.1	质谱基本知识	220
6.2	质谱仪器	224
6.2.1	真空系统	224
6.2.2	进样系统	224
6.2.3	电离方式和离子源	225
6.2.4	质量分析器	237
6.2.5	检测与记录	246
6.2.6	质谱仪器性能指标	246
6.2.7	色谱-质谱联用技术简介	250
6.3	质谱中离子的类型	254
6.3.1	分子离子	254
6.3.2	同位素离子及分子式的确定	258
6.3.3	碎片离子	264
6.3.4	亚稳离子	265
6.3.5	重排离子	267
6.3.6	多电荷离子	267
6.4	质谱中的裂解反应	267
6.4.1	影响离子裂解的因素	268
6.4.2	常见的几类裂解反应	269
6.5	常见各类化合物的质谱特征	278
6.5.1	烃类化合物	278
6.5.2	羟基化合物	283
6.5.3	醚类化合物	286
6.5.4	胺类化合物(类似于醇)	287
6.5.5	醛、酮类化合物	289
6.5.6	羧酸类化合物	291
6.5.7	羧酸酯类化合物	292

6.5.8	酰胺化合物	294
6.5.9	腈类化合物	294
6.5.10	卤素化合物	295
6.5.11	硝基化合物	295
6.5.12	杂环化合物	296
6.6	质谱图解析	296
6.6.1	质谱图解析的一般步骤	296
6.6.2	质谱图解析实例	297
7	谱图综合解析	305
7.1	有机化合物结构综合解析程序	305
7.1.1	综合光谱解析的顺序与重点	305
7.1.2	分子内结构单元的确定方法	306
7.2	综合解析示例	323
7.3	有机光谱在药物结构确证中的应用实例	345
参考文献		365

1

紫外光谱法

分子吸收波长范围在 200 ~ 800 nm 区间的电磁波产生的吸收光谱称为紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-Visible Absorption Spectra),简称紫外光谱(UV)。紫外光谱和红外光谱均属于吸收光谱,但紫外光谱属于分子中处于基态的电子跃迁所致的吸收,吸收光谱学研究的课题是光与物质相互作用过程的有关问题。

1.1 电磁辐射

辐射是一种能量形式,具有电和磁的特性,故又称为电磁辐射或电磁波。电磁波可理解为在空间传播的交变电磁场,它在真空中的传播速度是 30 万公里/秒。无线电波、红外线、可见光、紫外线、X 射线、 γ 射线都是电磁波,但是它们的波长(或频率)不同,产生的方式不尽相同,特性和作用也有很大差异。如按波长(或频率)排列,它们就构成了电磁波谱。电磁波有时也指用天线发射或接收的无线电波,而红外线、可见光等电磁波则统称为“光波”。

根据量子理论,电磁波是由能量不同的光子组成,当电磁波的光子以巨大的速度碰撞有机化合物分子时,能量相当的光子将把能量传给被碰撞的分子中的电子、原子核或整个分子。结果,在连续的电磁波带中,出现中断、缺少的波段。化学家通过仪器把这些信号“捕捉”起来,并放大、记录转化为 UV-Vis、IR、NMR 谱。UV、IR 又称分子吸收光谱。

近代物理学的发展,人们已经认识到电磁波具有波粒二象性,Plank 方程把电磁波的波动性和粒子性联系了起来。

$$\text{Plank 方程:} \quad E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = hc(\nu) = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

$$(h = 6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \text{ 或 } 6.624 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒})$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ 尔格} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 23.06 \text{ kcal/mol}$$

$$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ \AA}$$

例 1.1: 波长为 200 nm 的光, 其波数及能量为多少?

答: 波数(ν) = $1/\lambda = 1/200 \times 10^{-7} = 50000 \text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} E &= h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{6.624 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{200 \times 10^{-7}} \\ &= 9.936 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= \frac{9.936 \times 10^{-19}}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.2 \text{ eV} \end{aligned}$$

电磁波的波长在 $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^{-14} \text{ cm}$ 之间, 包括了无线电波到宇宙射线的无限范围, 因此电磁辐射除能引起外层电子、原子核自旋态、分子的振动、转动能级跃迁外, 还会引起分子内层电子或其他类型能级的跃迁。不同种类的跃迁, 可形成各种谱, 这些谱都能提供分子内部不同方面的结构信息。表 1.1 列出了电磁波和各种跃迁类型的关系:

表 1.1 电磁波谱的分区及特性

波长范围	电子辐射光区	能级跃迁类型	波谱技术
$10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ nm}$	γ 射线区	核内部能级跃迁	Mössbauer
$10^{-2} \sim 10 \text{ nm}$	X 射线区	核内层电子能级跃迁	电子能谱(X 射线谱)
$10 \sim 400 \text{ nm}$	紫外光区	核外层电子能级跃迁	紫外光谱
$400 \sim 800 \text{ nm}$	可见光区	(价电子或非键电子)	可见光谱
$2.5 \sim 25 \text{ }\mu\text{m}$	红外光区	分子振动-转动能级跃迁	红外光谱
$0.1 \sim 50 \text{ cm}$	微波区	分子转动能级跃迁	纯转动光谱
		电子自旋能级跃迁(磁诱导)	电子顺磁共振谱
$50 \sim 500 \text{ cm}$	射频区	核自旋能级跃迁(磁诱导)	核磁共振谱

1.2 紫外吸收光谱的产生和形状

1.2.1 紫外吸收光谱的产生

原子或分子中的电子, 总是处在某一种运动状态之中。每种状态都具有一定的能量, 属于一定的能级。当这些电子吸收了外来辐射的能量, 就从一个能量较低的能级跃迁到另一个能量较高的能级。因此, 每一种跃迁都对应着吸收一定能量(即一定波长)的辐射。例如, 如果有连续频率的辐射照射于单原子元素的蒸气, 就可以得到一系列吸收光谱, 相应于该元素的原子从基态跃迁到其他较高能级的激发态。这种原子光谱是不连续的线状光谱。这是由于谱线的频率(ν)或波长(λ)与跃迁前后两个能级的能量差 ΔE 之间的关系服从普朗克条件, 两个能级之间的能量差一般为 $1 \sim 10 \text{ eV}$, 因此各条谱线的频率或波长差别较大, 呈线状分开。

分子吸收光谱形成的机理与原子光谱形成的机理是相似的,也是由于能级之间的跃迁所引起的。当用适当光源照射分子时,分子中处于基态的电子可以吸收具有适当能量的辐射而跃迁至激发态,从而得到分子的吸收光谱。但是由于分子内部运动所牵涉的能级变化比较复杂,分子吸收光谱也就比较复杂。

所有分子都处在运动的状态,在一定的温度下具有确定的能量。即分子的能量具有量子化的特征,分子每种运动方式都处于一定的能级。

$$E_{\text{总}} = E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}}$$

E_0 : 分子固有的内能,不随运动而改变。也称零点能。

$E_{\text{平}}$: 分子的平动能,是连续变化的,只是温度的函数,对分子光谱没什么意义。

$E_{\text{电}}$: 与分子内电子状态有关的能量。

$E_{\text{振}}$: 组成分子的原子或原子基团间相互移动产生的能量,也就是分子振动而产生的能量。

$E_{\text{转}}$: 由于分子绕轴旋转而产生的能量。

$E_{\text{转}}$ 、 $E_{\text{振}}$ 、 $E_{\text{电}}$: 是量子化的,是产生分子吸收光谱的原因。量子化即指每个分子只能存在一定数目的转动、振动和电子能级,也就是说,分子有它自己的特征能级图。如图 1.1 所示:

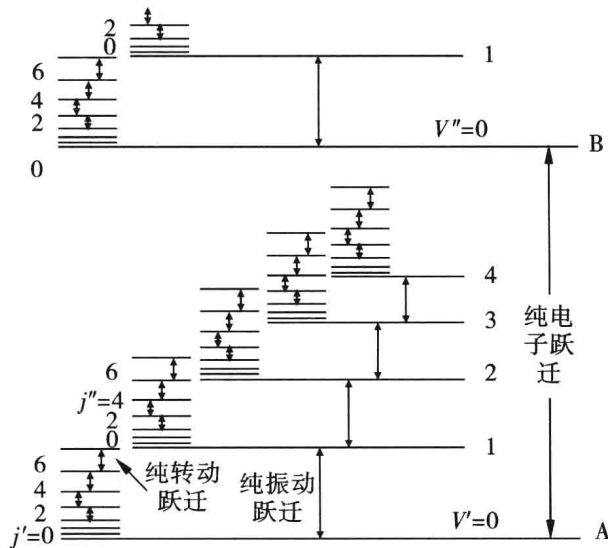


图 1.1 分子特征能级图

因此分子吸收电磁波后,将会产生电子能级的跃迁以及振动、转动能级的跃迁。一般转动能级之间的能量差在 0.005 ~ 0.05 eV (远红外区) 之间; 振动能级之间的能量差在 0.05 ~ 1 eV (红外基频区) 之间; 电子能级之间的能量差在 1 ~ 20 eV (紫外-可见区见表 1.2) 之间, 所以由于分子内部电子能级的变化而产生的光谱位于紫外-可见区。