



有机化学 四谱基础

罗惠萍 王逸兴 合编
林泽琛 邱敏葆



有机化学四谱基础

罗惠萍 王逸兴 编

浙江理工大学出版社

责任编辑 罗惠萍

浙江理工大学出版社

浙江理工大学印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张6.25 字数142千字

1988年6月第一版

1988年6月第一次印刷

印数1—3000

ISBN 7-308-00060-5

TQ·001 定价：1.25元

前 言

近年来,随着有机化学结构分析及近代仪器的迅速发展,四谱(紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振谱、质谱)教学已成为有机化学教学中的重要组成部分。

一般高等学校的理科有关专业,除开设有机化学课程外,均另设仪器分析课程讲授四谱内容,而工科类的有关专业,由于受到学时数的限制,四谱内容往往放在有机化学课程之内,而不单独设课。这样,如何在少学时范围内讲好四谱的内容,一直是有机化学教师共同关心的问题。

目前,有关四谱的教材和参考书很多。虽有机化学教材中也包括有关四谱的章节,但有的内容非常之多,不适应少学时课程所用;而有的内容又过于简要,学后仍达不到初步应用的目的。为此,我们进行了少学时有机化学四谱基础示范教学的尝试,目的是尽量做到在少学时范围(约12~16学时)内讲好四谱内容,重点强调有机化合物结构与四谱的关系。在示范教学的基础上,我们将这部分内容进行整理,编写成“有机化学四谱基础”。

本书可作为有机化学教材中“四谱”部分的补充教材,对少学时范围内讲授和学习“四谱”的师生有一定的参考价值,也可作为工矿企业有关科技人员掌握“四谱”基本知识的入门用书。

参加本书编写的有:罗惠萍(紫外光谱部分),王逸兴(红外光谱部分),林泽琛(核磁共振谱部分),邱敏葆(质谱部分)。

全书由浙江大学化学系胡耿源副教授审阅,在编写过程中曾得到苏企询教授的指导和帮助,在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限,错误难免,敬请批评指正。

编者

1987年11月于浙江

目 录

第一章 紫外光谱	1
§1.1 基本知识	1
一、电磁波与光谱区的关系	2
二、紫外吸收光谱的特点	3
§1.2 可见-紫外分光光度计及实验方法	3
一、可见-紫外分光光度计简介	3
二、实验方法	5
§1.3 电子跃迁的类型	5
一、基态电子	5
二、原子轨道与分子轨道	5
三、分子轨道能级图及电子跃迁类型	6
§1.4 紫外光谱中常用的术语	7
一、发色团	7
二、助色团	8
三、红移现象	8
四、蓝移现象	8
五、吸收带	8
1.5 紫外吸收光谱与分子结构的关系	11
一、饱和有机化合物	11
二、单烯烃和共轭烯烃	12
三、醛、酮化合物	14
四、芳香族化合物	16
§1.6 几种效应	20
一、超共轭效应	20
二、空间效应	22
三、溶剂效应	24
§1.7 伍德沃德-菲泽 (Woodward-Fieser) 的经验规则	27
§1.8 紫外吸收光谱的应用	32

一、定量分析	32
二、定性分析	33
第二章 红外光谱	38
§2.1 基本知识	38
§2.2 振动方式	39
§2.3 红外分光光度计及实验方法	42
一、红外分光光度计简介	42
二、实验方法	43
§2.4 主要官能团的特征频率和识图要领	44
一、烷烃	45
二、烯烃	47
三、炔烃	50
四、芳烃	52
五、卤代烃	55
六、醇、酚、醚	56
七、醛、酮	63
八、羧酸	66
九、胺和酰胺	67
§2.5 特征基团的红外光谱频率吸收区域	71
第三章 核磁共振谱	82
§3.1 基本知识	82
一、核的自旋	82
二、共振条件	84
§3.2 核磁共振波谱仪及实验方法	85
一、核磁共振波谱仪简介	85
二、实验方法	86
§3.3 化学位移	87
一、化学位移的产生	87
二、化学位移的表示方法	89
三、影响化学位移的因素	91
§3.4 核磁共振谱与分子结构的关系	95

一、NMR谱中信号的数目,即氢核等价性问题.....	95
二、NMR谱中信号的位置,即化学位移.....	97
三、NMR谱中信号的面积,即氢核计数.....	107
§3.5 自旋偶合与偶合常数.....	109
一、自旋-自旋偶合	109
二、偶合常数.....	112
§3.6 图谱解析示例.....	116
第四章 质谱	124
§4.1 基本知识.....	124
§4.2 质谱仪及实验方法.....	125
一、质谱仪简介.....	125
二、实验方法.....	129
§4.3 质谱图.....	129
§4.4 离子的类型.....	130
一、分子离子.....	130
二、同位素离子.....	132
三、碎片离子.....	135
四、多电荷离子.....	140
五、亚稳离子.....	141
§4.5 化合物的鉴定.....	142
一、饱和脂肪烃类.....	142
二、芳香烃.....	146
三、醇和醚.....	150
四、醛和酮.....	153
§4.6 结构测定实例.....	157
综合习题	170
综合习题答案	186

第一章 紫外光谱(UV)

Ultraviolet Spectrum

§1.1 基本知识

一、电磁波与光谱区的关系

一个有机分子的总能量应该是其振动能、转动能、电子能的总和。不论何种能量，其能级都是量子化的。用一定波长的电磁波照射样品，当其能量($\Delta E = h\nu$)刚好符合某种能级跃迁所需要的量子化能量时，就会产生相应的吸收光谱。电磁波与对应光谱区之间的关系可简单表示如下(图1.1)：

光谱区域	宇宙射线	γ 射线	X射线	远紫外光	近紫外光	可见光	红外光			微波	无线电波
							近红外	中红外	远红外		
跃迁能级	核与内层电子			价电子			振动与转动			转动	核磁共振
波长 λ	0.1 4 200 400 800										
	3 30 300 500										

图1.1 电磁波与光谱区对照图

电磁波的波长单位因光谱区不同而异，红外光谱(简称IR)波长用微米(μm)为单位，紫外光谱(简称UV)波长用纳米(nm)为单位。

紫外吸收光谱可分为两个区域，波长从4~200nm为远紫外区（又称真空紫外区），波长从200~400nm为近紫外区。波长从400~800nm则为可见光区。常用的可见-紫外分光光度计测定光谱范围包括近紫外区及可见光区两个部分。但由于远紫外区的光波能够被空气中的氧所吸收，因此必须将空气除掉，在真空条件下才能测得化合物的吸收，这对有机化合物的结构分析用途不大。

二、紫外吸收光谱的特点

1. 紫外吸收光谱区所对应的电磁波波长较短，能量较大，它反映了分子中价电子能级跃迁的情况，所以又称为电子光谱。主要应用于共轭体系（共轭烯烃和不饱和共轭醛、酮）及芳香族化合物的分析。

2. 由于电子能级改变的同时，往往伴随有振转能级的跃迁，所以电子光谱图虽然比较简单，但峰形较宽，往往以吸收带的形式出现，峰上的齿状部分就是所谓的振转结构。一般来说，利用紫外吸收光谱进行定性分析时，信号较少，不及利用红外吸收光谱有效。

3. 紫外吸收光谱常用于共轭体系的定量分析，灵敏度高，只要有 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol物质即可检出。

4. 紫外吸收光谱图以波长 λ (nm) 为横坐标，以吸光度 A 或吸光系数 k 为纵坐标。吸光度与吸光系数之间的关系遵循兰伯特-比耳（Lambert-Beer）定律：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kcl = \lg \frac{1}{T}$$

式中： T ——透射率（或透射比）；

I_0 ——入射光强度；

I ——透过光强度；

c ——被测液浓度；

l ——被测液厚度，亦称样品槽厚度。

当被测液浓度 c 的单位采用 mol/L ，被测液厚度 l 的单位采用 cm 时，则相应的吸光系数 k 称为摩尔消光系数，用符号 ϵ ($\text{L/mol}\cdot\text{cm}$) 表示。当被测液浓度 c 的单位采用百分浓度 ($\text{g}/100\text{ml}$)，被测液厚度 l 的单位采用 cm 时，则相应的吸光系数 k 称为比消光系数，用符号 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 表示。紫外吸收图谱中常以 ϵ (或 $\lg \epsilon$) 为纵坐标。

光谱曲线中最大吸收峰所对应的波长相当于跃迁时所吸收光线的波长，称为 λ_{max} 。和 λ_{max} 相应的摩尔消光系数为 ϵ_{max} ，它表示该化合物分子对 λ_{max} 的入射光吸收作用的大小。 ϵ_{max} 大于 10^4 为强吸收， ϵ_{max} 小于 10^3 为弱吸收。以丙酮、甲基乙烯酮为例，其紫外吸收光谱如图1.2所示。

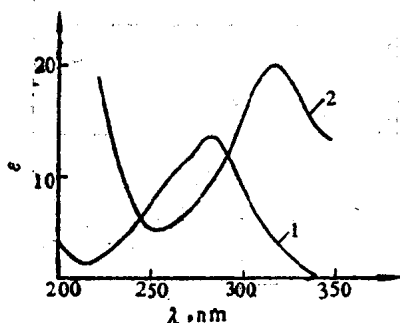


图1.2 丙酮(1)和甲基乙烯酮(2)的紫外光谱图

§1.2 可见-紫外分光光度计及实验方法

一、可见-紫外分光光度计简介

图1.3为双光路可见-紫外分光光度计示意图。

常用的可见-紫外分光光度计共分三个部分：

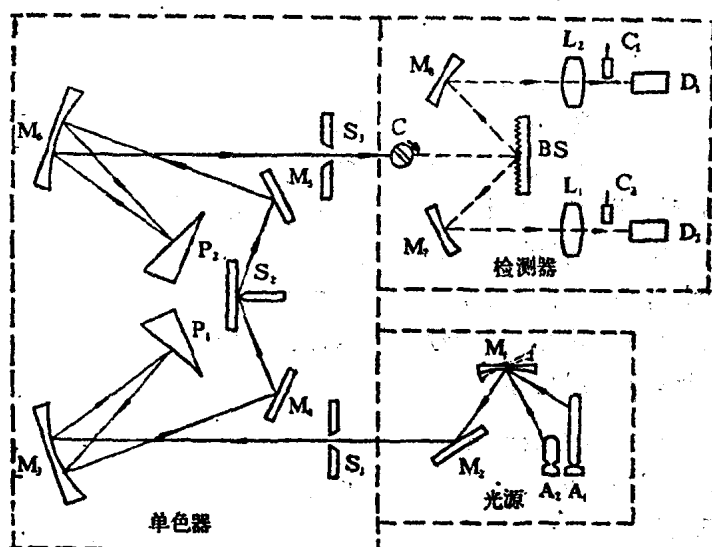


图1.3 可见-紫外分光光度计示意图

A_1 —钨丝灯； A_2 —氢灯； M_1, M_3, M_6, M_7, M_8 —凹面反射镜； M_2, M_4, M_5 —平面反射镜； S_1, S_2, S_3 —狭缝； P_1, P_2 —棱镜； C —切割器； BS —裂光器； L_1, L_2 —聚光镜； C_1 —参比槽； C_2 —样品槽； D_1, D_2 —检测器

1. 光源

可见光区的光源采用钨丝灯 A_1 ；紫外光区的光源采用氢灯 A_2 。

2. 单色器

它是将混合光波分散为单色光波的装置。测定可见光区的光波时使用火石玻璃棱镜或光栅为色散系统，测定紫外光区的光波时使用石英棱镜或光栅为色散系统。

3. 检测器

由吸收槽、受光器和测量记录器三部分组成。

吸收槽是盛样品溶液的槽，亦称样品槽 C_2 。测定可见光波时使用玻璃吸收槽，测定紫外光波时使用石英吸收槽。

受光器是检测光强度的装置。目前大多采用光电池，光电管和电子倍增光电管。

测量记录器将光电管产生的电流经电子放大管放大，以补偿法测量并记录。

二、实验方法

1. 用标准溶液校正分光光度计的波长位置是否正确。
2. 选择在测量波段内不吸收的溶剂。
3. 将样品在所选溶剂中配置成合适浓度的溶液。溶液浓度以调节透射比在20~65%之间为宜。
4. 将样液装在吸收槽内放入光路中，经扫描后得到以波长 λ 为横坐标，以吸光度 A 或摩尔消光系数 ϵ （或 $\lg\epsilon$ ）为纵坐标的紫外光谱图。

§1.3 电子跃迁的类型

一、基态电子

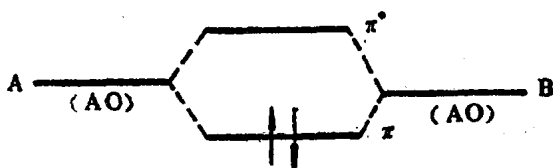
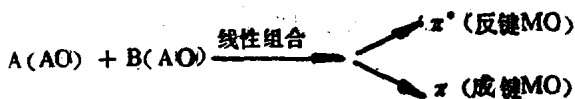
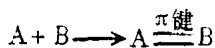
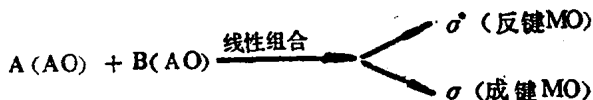
有机化合物分子中的基态价电子有三种：

1. σ 电子 构成 σ 键。
2. π 电子 构成 π 键。
3. n 电子 又称非键电子或未成键的孤对电子，它们比成键电子受原子核束缚小，活动性较大。

二、原子轨道与分子轨道

当A、B两原子构成 σ 键时，它们的原子轨道（AO）经过

线性组合生成两个分子轨道 (MO)，一为 σ 成键分子轨道，另一为 σ^* 反键分子轨道。成键分子轨道的能量比原来两个原子轨道低，反键分子轨道的能量比原来两个原子轨道高。两个成键的 σ 电子在基态时都处于能量较低的 σ 成键分子轨道。



三、分子轨道能级图及电子跃迁类型

有机分子中的分子轨道可分为 σ 、 π 、 n 、 π^* 、 σ^* 几种。

各种分子轨道的能量分布如图1.4所示。

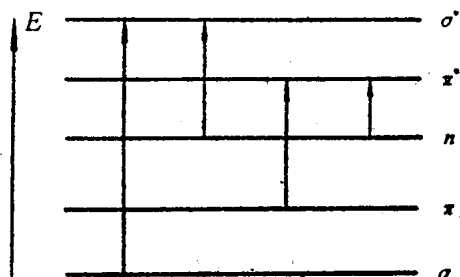


图1.4 分子轨道能级图

电子在基态时可以分别处于 σ 、 π 成键轨道或 n 非键轨道，当它们受到可见光或紫外光照射激发后，能跃迁到能量较高的 π^* 或 σ^* 反键轨道。

电子跃迁的常见类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $n \rightarrow \sigma^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \pi^*$ 四种。这些电子跃迁所需能量大小的次序为：

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

几乎所有有机分子的可见-紫外吸收光谱都是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的。

§1.4 紫外光谱中常用的术语

一、发色团 (Chromophore)

凡在近紫外区或可见光区能产生吸收的原子团或结构系

统，称为发色团（或生色基）。近紫外及可见光谱区的波长为200~800nm，那么像 >C=O 、 >C=C-C=C< 这样的基团和结构系统就是发色团，而 $\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—H}$ 、 $\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ 、 >C=C< 在这一波长范围内无吸收，所以就不是发色团。

二、助色团 (Auxochrome)

有些基团本身在上述波长范围内无吸收，但当它们被引入分子后能使分子中发色团的 λ_{max} 向长波方向移动，吸收强度增加，这些基团就称为助色团（或助色基）。助色团常常是带有非键电子对的基团，如 —Cl 、 —NH_2 、 —OH 等。

三、红移现象 (Bathochromic Shift)

在某些因素的影响下（详见§1.6几种效应），紫外吸收曲线的最大吸收峰将向长波方向移动，而且往往伴随着吸收强度的增加，这种现象称为红移现象。

四、蓝移现象 (Hypsochromic Shift)

在某些与上述相反因素的影响下（详见§1.6几种效应），紫外吸收曲线的最大吸收峰将向短波方向移动，吸收强度亦同时减小，这种现象称为蓝移现象。

五、吸收带 (Absorption Band)

光谱学常根据电子跃迁的类型将吸收峰分为不同的吸收带。相同类型的跃迁即归属于相同的吸收带，它们的摩尔消光

系数 ϵ 值也比较接近。 ϵ 值的大小表示分子在吸收峰波长时发生某种跃迁的可能性。从理论上讲,有些跃迁是允许的,有些跃迁是禁阻的。 ϵ 值大于 10^4 的跃迁属于允许的跃迁; ϵ 值小于 10^3 时,则表示发生这种跃迁的可能性比较小。

吸收带具体划分如下:

1. R带

由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带称为R带。吸收带的波长一般在270nm以上,吸收强度很弱,摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 小于100。

2. K带

分子中共轭双键体系由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带称为K带。它的吸收波长 $\lambda_{\max}$ 比R带的短,吸收强度很强,摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 大于 10^4 。

3. B带

由苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带称为B带。它的摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 为230~7000。苯在230~270nm谱带上出现精细结构的吸收,中心在256nm处,摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 约为250。当苯环被取代后,精细结构的小峰往往消失。

4. E带

E带相当于芳香族化合物的特征吸收,它又分为 E_1 、 E_2 两个吸收带。二者可分别看成是苯环中的乙烯键和共轭乙烯键所引起的,也属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型。当苯环上有助色团(如—OH, —Cl等)取代时, E_2 带向长波方向移动;当有发色团取代而且与苯环共轭时, E_2 带的吸收强度大大地增加,此时的 E_2 带就相当于K带。

各种电子跃迁类型和紫外光谱吸收带之间的关系见表1.1所示。

表1.1 各种电子跃迁和吸收带的关系

电子结构	化合物	电子跃迁类型	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	吸收带
σ	乙烷	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	10000	—
	水	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7000	—
n	甲醇	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	—
	正碘丁烷	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
π	乙烯	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10000	—
	乙炔	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6000	—
π 和 n	丙酮	$\pi \rightarrow \pi^*$	约150	—	—
	丙酮	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1860	—
	丙酮	$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
$\pi-\pi$	丁二烯-1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21000	K
	己三烯-1,3,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35000	K
芳香族 π	苯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	约184	60000	E_1
	苯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	约204	7900	E_2
	苯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	约256	250	B
芳香族 $\pi \rightarrow \pi$	苯乙烯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	244	12000	K
	苯乙烯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	282	450	B
芳香族 $\pi \rightarrow \sigma$	甲苯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	208	2460	E_2
	甲苯	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	262	174	B

续 表

电子结构	化合物	电子跃过的类型	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	吸收带
芳 π - π 和 n	苯乙酮	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	240	13000	K
	苯乙酮	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1110	B
	苯乙酮	$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
芳 π - π	苯酚	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6200	E ₂
(助色基)	苯酚	芳 $\pi \rightarrow \pi^*$	270	1450	B

§1.5 紫外吸收光谱与分子结构的关系

一、饱和有机化合物

1. 烃类 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)

仅有C—C键和C—H键的饱和烃只发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁, 此类跃迁所需要的能量较大, 它们的吸收光谱都出现在远紫外区。如:

$$\lambda_{\text{CH}_4} = 125\text{nm}$$

$$\lambda_{\text{C}_2\text{H}_6} = 135\text{nm}$$

$$\lambda_{\text{其它}} \approx 150\text{nm}$$

正因为饱和烃的紫外光谱出现在远紫外区, 所以在一般的紫外测定中, 正己烷、环己烷等常被用作溶剂。

2. 含有孤对电子的化合物 ($n \rightarrow \sigma^*$)

含有杂原子(如O、N、S、X等)的有机化合物, 都含有 n 非键电子, 它可以发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁。有的吸收带出现在远紫外区, 也有的吸收带出现在近紫外区。