

有机化合物的光谱鉴定

唐恢同 编著

北京大学出版社



SPECTROSCOPIC IDENTIFICATION

有机化合物的光谱鉴定

唐恢同 编著

北京大学出版社
422835

有机化合物的光谱鉴定

唐恢同 编著

责任编辑:朱新邨

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 15.125 印张 375 千字

1992 年 9 月第一版 1992 年 9 月第一次印刷

印数:0001—2 500 册

ISBN 7-301-01756-1/O · 275

定价:9.75 元

422835

内 容 简 介

作者根据十余年的教学经验,编写了这本有机光谱鉴定教材。全书分六章。第一章绪论,复习经典有机结构鉴定的程序。本章只限于鉴定一般有机分子的一级和二级结构,并不涉及生化大分子和高聚物,后者有不同的表征方法。

第二章叙述有机质谱方法,指出用高、低分辨质谱数据确定分子式或碎片离子化学式的原理和方法、质谱碎裂机制以及各种离子源的原理和特点。

第三章讲解红外光谱在有机结构鉴定中的作用、特点及限制;从双原子分子的简谐振子模型出发,讨论了多原子分子振动的基本原理、各类常见官能团的特征频率、影响这些特征频率的因素等。

第四章紫外和可见光谱,讲解有关电子光谱的基本概念、经验规律和实际应用。本章还简单介绍了旋光谱和圆二向色性谱的原理和应用。

第五章讨论核磁共振方法,分析分子内部的结构因素及外部实验条件对实验结果的影响,以及运用这些知识于有机分子一级、二级结构测定的具体方法。本章还初步介绍了近年来发展起来的两维核磁共振方法,以及它在结构鉴定中的重要作用。

第六章为光谱数据的综合。从研究工作的实际出发,介绍如何从合格的光谱数据所提供的结构信息开始,逐步拼接出完整的分子结构式,并通过一些实例,使初学者能尽快把所学内容用于日常工作中。

书后附录提供了光谱鉴定中有用的数据表和计算公式,供读者参考。本书适合具有大学数理基础知识的读者阅读和自学。

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 质谱	(7)
2.1 质谱计简介	(7)
2.2 用质谱数据导出化合物的分子式	(9)
2.2.1 用 M^+ 的高分辨数据导出分子式	(11)
2.2.2 利用分子离子区域同位素强度的统计分布确定 分子式	(15)
2.3 分子离子峰和分子离子区域	(20)
2.4 有机质谱的碎裂机制	(26)
2.4.1 质谱碎裂反应遵循的一般规律	(28)
2.4.2 一些最基本的质谱碎裂机制	(29)
2.5 影响质谱碎裂反应的因素	(41)
2.6 一些常见的有机化合物的质谱碎裂特性	(43)
2.6.1 烷烃	(43)
2.6.2 烯烃	(45)
2.6.3 芳香烃	(48)
2.6.4 醇类	(49)
2.6.5 酚和其它芳香醇类	(52)
2.6.6 醛类	(54)
2.6.7 酮类	(55)
2.6.8 羧酸及其酯类	(58)
2.6.9 醚、缩醛、缩酮	(60)
2.6.10 胺类	(63)
2.6.11 酰胺	(66)

2.6.12	腈类	(67)
2.6.13	硝基化合物	(68)
2.6.14	卤代烷	(69)
2.6.15	含硫化合物	(70)
2.7	常用的几种“软”电离方法	(73)
2.7.1	化学电离(简写作 CI)	(73)
2.7.2	快原子轰击质谱(简写作 FAB)	(76)
2.7.3	场解吸质谱(简写作 FD)	(80)
2.8	亚稳离子质谱和它的应用	(85)
2.9	用质谱数据确定结构的一些实例	(94)
2.10	本章小结	(99)
	习题	(100)
第三章	红外光谱	(103)
3.1	红外光谱的基本原理	(105)
3.2	复杂有机分子的红外光谱	(124)
3.2.1	烷烃的特征吸收频率	(127)
3.2.2	烯烃的特征吸收频率	(129)
3.2.3	芳香烃的特征吸收频率	(131)
3.2.4	三重键和积累双键区的吸收特征	(133)
3.2.5	醇和酚类的特征吸收频率	(136)
3.2.6	醚类的特征吸收频率	(138)
3.2.7	胺类和铵盐的特征吸收频率	(140)
3.2.8	羰基的特征吸收频率	(144)
3.2.9	硝基化合物的红外特征频率	(154)
3.2.10	肟类的红外特征频率	(155)
3.2.11	一些含硫官能团的特征吸收频率	(156)
3.2.12	一些无机负离子的红外吸收频率	(157)
3.3	影响有机红外吸收峰位置的因素	(159)
3.3.1	振动的机械偶合和 Fermi 共振	(159)

3.3.2 电子效应	(161)
3.3.3 空间效应	(162)
3.3.4 分子的对称性	(163)
3.3.5 实验条件的影响	(163)
3.4 拉曼光谱	(166)
3.5 Fourier 变换红外光谱简介	(169)
3.6 识谱练习	(177)
习题	(188)
第四章 紫外和可见光谱	(192)
4.1 电子跃迁的一般性质	(195)
4.2 有机电子光谱的经验规律	(207)
4.2.1 共轭双烯衍生物	(207)
4.2.2 共轭的不饱和醛酮类	(209)
4.2.3 芳香族化合物	(211)
4.2.4 有颜色的分子	(216)
4.3 电子光谱在有机结构鉴定中的应用	(222)
4.4 旋光色散和圆二向色性	(228)
第五章 核磁共振	(240)
5.1 核磁共振的基本原理	(240)
5.2 核磁共振氢谱	(251)
5.2.1 化学位移	(252)
5.2.2 积分强度	(265)
5.2.3 自旋分裂和偶合常数	(267)
5.2.4 自旋系的分类,化学等价和磁等价	(280)
5.2.5 一些常见的二级 ^1H NMR 谱	(291)
5.2.6 温度对 ^1H NMR 的影响	(306)
5.2.7 Karplus 方程及其应用	(316)
5.2.8 简化 ^1H NMR 图谱的方法	(320)
5.2.9 ^1H 核和其它磁性核的偶合	(332)

5.2.10	^1H NMR 在结构鉴定中的应用	(336)
5.3	核磁共振碳谱	(342)
5.3.1	^{13}C 化学位移	(354)
5.3.2	T_1 的测量	(365)
5.3.3	^{13}C NMR 谱中的偶合常数	(368)
5.3.4	^{13}C NMR 在有机化合物结构鉴定中的应用	(374)
5.4	二维核磁共振谱(2D NMR)	(380)
5.4.1	自旋回波	(381)
5.4.2	极化转移	(385)
5.4.3	测量天然丰度 ^{13}C — ^{13}C 的 $^1J_{\text{CC}}$ (INADEQUATE)	(389)
5.4.4	二维 NMR 的基本原理	(392)
5.4.5	有机结构鉴定中常用的几种 2D NMR	(394)
第六章	光谱数据的综合	(408)
	习题	(435)
附录		(444)
附录一	常见的碎片离子	(444)
附录二	普通碎片离子系列(主要为偶电子离子)	(446)
附录三	Lederberg 表的 BASIC 程序	(448)
附录四	有机质谱用的同位素纯净的原子量表	(449)
附录五	分子离子峰的相对丰度与化合物类别 及分子量的关系	(450)
附录六	由有机分子的(H,O,N)组合产生的小数	(452)
附录七	一些典型的 J_{HH} 值(Hz)	(476)

第一章 绪 论

在现代自然科学的许多领域中,都会遇到鉴定或测定一个有机化合物的结构这类问题。这原来是经典有机化学中的重要内容之一,那时主要利用化合物的化学性质,也就是通过被测化合物在一系列典型反应中的行为,来推断它的结构。用这种方法成功地测定了成千上万种有机化合物的结构,其中包括一些极为复杂的分子结构。这种经典的方法需要较多的试样、高度的技巧和智慧,工作量大、花费时间又很长,比如鸦片里的吗啡碱,它的结构测定和合成从1805年开始,一直持续到1952年,耗尽了多少化学家的毕生精力,终于完全阐明。今天,他们的辛勤和坚韧不拔的精神仍然鼓励着人们去进取。E. Fiescher 对于葡萄糖分子构型的测定,距今已有近百年,也依然闪烁着机智的异彩。

随着仪器和方法的进展,目前可以主要借助化合物的物理性质(光谱、质谱、核磁共振)来测定分子的结构了。这意味着有了一些更加精巧有力的工具,使过去看来比较困难的问题变得容易一些,但是还远远不能夸口说已经能够解决有机化学中所有的结构问题了。

现在先通过一个简单的例子,来复习一下经典的有机化合物结构鉴定的主要程序;然后按照同样的程序,依次讲解质谱(MS)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)和可见光谱、核磁共振谱(NMR)的基本原理以及它们在有机物结构鉴定中的应用。

例如从一种天然香脂中,析离出一种酸性结晶化合物,通过钠融法知道它不含氮、硫、卤素等。元素分析数据如下:20.52 mg 样品得到54.83 mg CO_2 和10.05 mg H_2O 。

化合物的含碳%为:

$$\frac{54.83 \times 12.01/44}{20.52} \times 100\% = 72.88\%$$

化合物的含氢%为:

$$\frac{10.05 \times 2.016/18}{20.52} \times 100\% = 5.44\%$$

化合物的含氧%为:

$$100\% - 72.88\% - 5.44\% = 21.68\%$$

由此可得碳、氢、氧原子数目之比为:

$$\frac{72.88}{12.01} : \frac{5.44}{1.008} : \frac{21.68}{16.00} = 9:8:2$$

于是分子式可表示为:



为确定 n 值,通常用 Rast 熔点降低法做一个粗略的分子量测定,按照公式

$$M = \frac{K \cdot W \cdot 100}{a \cdot \Delta T}$$

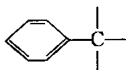
式中, W —样品重量(mg), a —溶剂(一般用纯樟脑)重量(mg), ΔT —樟脑熔点降低的度数; K —樟脑的熔点降低系数,在适当的浓度范围内,它的值取为39.8。

现称取50.2mg 上述样品和504.0mg 纯樟脑一起在小试管内融熔,冷却后测得其熔点比纯樟脑降低了26.2℃。于是

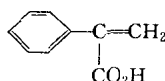
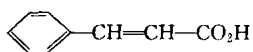
$$M = \frac{39.8 \times 50.2 \times 100}{504.0 \times 26.2} = 149.0$$

可知 $n=1$,即该化合物的分子式是 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ 。

为测定它的结构,需要做一系列化学实验,其中对结构测定有用的是:氧化得到苯甲酸,表示该化合物中有:

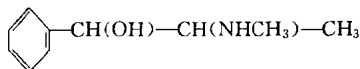


这一结构单元;由 Br_2/CCl_4 和催化氢化实验得知含1个双键;酸强度测定指出有一个羧基。据此,可以写出下面2种可能的结构式:

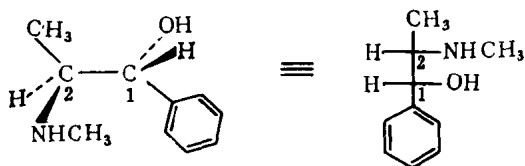


经臭氧化和水解,得到的是苯甲醛,于是可以提出该种香脂中析离的酸性化合物是苯丙烯酸,但未指出它是顺式还是反式的构型,这有待于进一步的鉴定。

假如分子中有手性碳原子,结构问题将变得比较复杂,因为必须指定手性碳原子的构型。例如从中国麻黄中提取出来的麻黄素,它的分子式是 $C_{10}H_{15}NO$,按上述经典的结构测定方法,定出它的一级结构是:



为指定这两个手性碳原子的构型,需要非常细致的研究工作。实际上,麻黄素的学名应当叫作 D-(-)-erythro-1*R*-2*S*-麻黄素:



围绕它的结构和合成的研究工作有数以百计的论文。今天,光谱方法(NMR, CD 和 ORD),尤其是单晶 X 光衍射的方法,已成为解决这类问题的强有力的工具。

经典结构鉴定的程序可小结如下:

- (1) 元素的定性分析;
- (2) 元素的定量分析;
- (3) 测定分子量,以求出分子式;
- (4) 官能团的定性鉴定;
- (5) 通过化学反应提出“部分结构”;

(6) 由“部分结构”拼凑出完整的结构,并用化学方法加以鉴别;

(7) 用标准样品对照,或进行合成,以最后证实所提出的结构式的正确性。

光谱鉴定方法的程序是相似的,仍以上述苯丙烯酸为例,图1-1至图1-4是它的低分辨质谱、红外光谱、紫外光谱和60MHz 核磁共振谱。

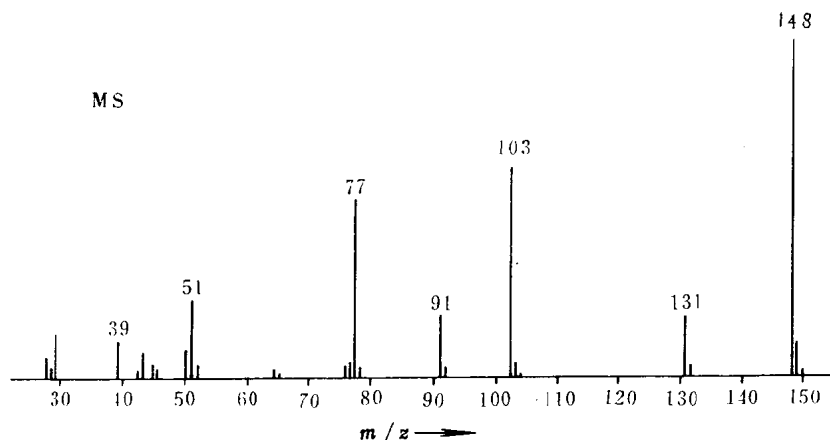


图1-1 苯丙烯酸的质谱

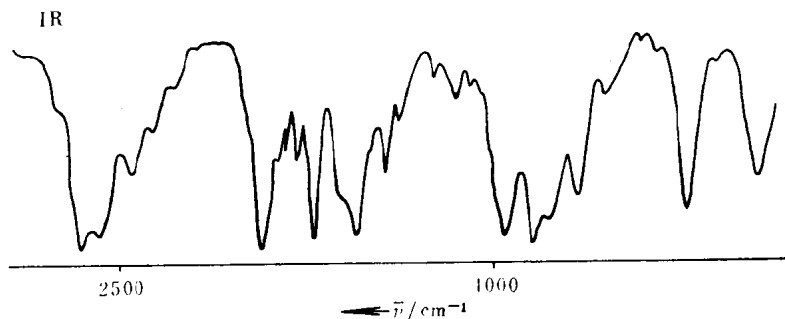


图1-2 苯丙烯酸的红外光谱

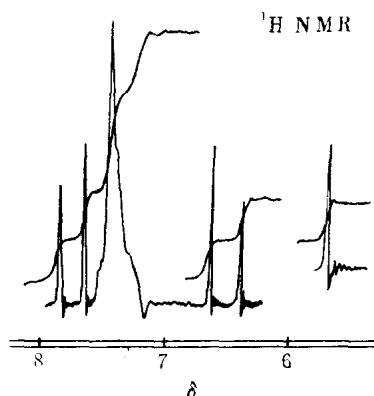


图1-3 苯丙烯酸的核磁共振氢谱

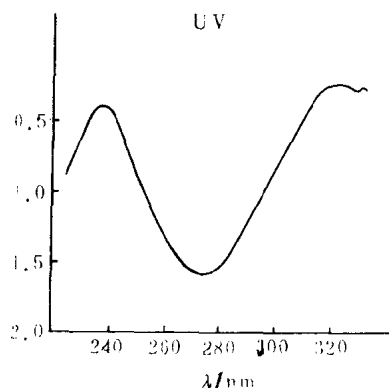
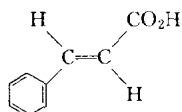


图1-4 苯丙烯酸的紫外光谱

从质谱分子离子区强度的统计分析,可以立即写出它的分子式是 $C_9H_8O_2$, 质谱的碎片峰还指示分子中可能存在苯环和羧基 ($-CO_2H$); 红外光谱明显看出存在苯环、羧基和双键, 并得到紫外, 尤其是核磁共振谱明确无误的支持; NMR 图谱中双键上质子的偶合常数指出这两个质子是反式配置的, 于是写出下列结构式:



用红外图谱库中该化合物的图谱进行对照(指纹鉴定), 可以基本肯定鉴定结果的正确性。

在这里, 质谱代替了经典鉴定程序中的(1)——(3)(假定分子离子峰存在), 即可以直接测定化合物的分子式, 它的碎片峰还能提供一级结构的有用信息; 红外光谱主要用于官能团的鉴定以及分子中“环加双键”数($r+db$)归属的指定; 紫外和可见光谱可以反映分子中共轭体系的情况; 核磁共振氢谱能证实上述结论, 并提供二级分子结构(一般在溶液中)的许多细节。它们单独使用时都有一定局限性, 但如果配合起来, 就能够成为结构鉴定的有力工具。

应当指出, 从事有机化学研究工作的各种科技人员, 具有比较

丰富的有关有机化合物反应和结构方面的专业知识,也熟悉用化学方法推导化合物结构的过程,因而比较容易掌握光谱鉴定有机化合物的方法,因为与经典的化学方法相比,它们是十分相似的,都是用可靠的部分结构来拼凑出完整的分子结构。在光谱和质谱方法中,要求把光谱数据、质谱数据与分子中的某部分结构联系起来,这就需要了解有机化合物的分子之所以产生这些光谱和质谱数据的原因,并逐渐熟悉它们。

诚然,光谱和质谱在许多领域都有很成功的应用,但是本课程主要讨论它们在有机化合物结构鉴定中的应用,并且假定被测化合物都是足够纯净的。

要求在学完这个短小的课程之后,能够学会像上面的例题那样,用综合的光谱数据来阐明一些比较简单的有机化合物的结构。

第二章 质 谱

质谱在有机化合物结构鉴定中的作用主要有两个：

- (1) 确定化合物准确的分子式；
- (2) 提供某些一级结构的信息。

下面先介绍质谱计的简单原理，然后结合实例来说明它是如何起到上述作用的。

2.1 质谱计简介

质谱计基本上是一种测量带电粒子质荷比(写作 m/z)的装置，最常见的一种所谓电磁式质谱计，是利用带电粒子在电场和磁场中偏转的行为来进行测量的。

如图2-1所示，在离子源中用高能电子束(例如50~70eV)轰击处于气态的分子，那么分子中最容易逸出的电子(电离电位最低的电子)将首先被解离，成为带单位正电荷的“分子离子”(用 M^+ 表示)。碰撞使分子离子具有过剩的能量，发生进一步的碎裂反应，形成一系列的碎片离子，这些碎片离子可能带正电荷、也可能带负电荷，也可能是中性的。

将分子离子和碎片离子引入到一个强的正电场中，使之加速，设加速电位是 V (通常用6 000~8 000V)，则所有带单位正电荷的离子获得的动能都是一样的：

$$e\bar{V} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-1)$$

由于动能达数千 eV，可以认为，这时各种带单位正电荷的离子都有近似相同的动能。

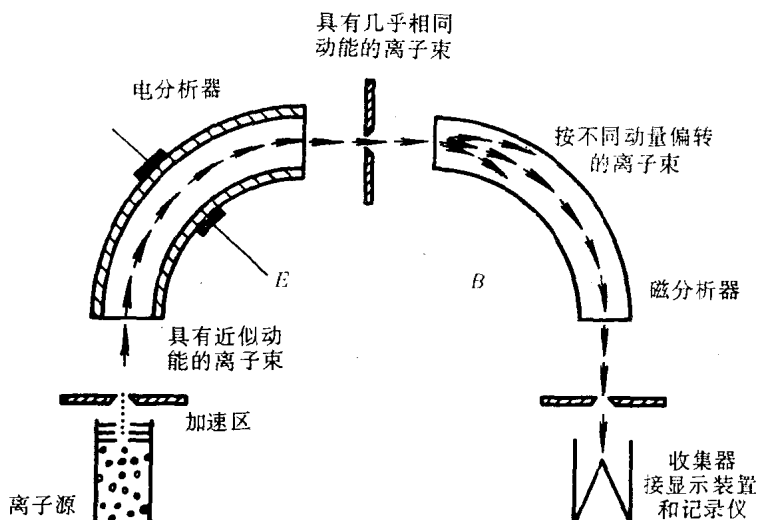


图2-1 双聚焦质谱计示意图

令加速后的正离子进入一个正电场 E (称为电分析器), 这时带电离子受电场作用发生偏转 (参看图2-1), 偏转产生的离心力与静电力平衡, 稳态时有:

$$eE = \frac{mv^2}{R} = \frac{2}{R} \cdot \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-2)$$

式中, R —偏转半径, m —离子质量, v —离子速度。

设置一个狭缝, 则通过狭缝的离子 (R, E 相同) 将有非常相近的动能。可见, 电分析器的功能是滤除由于初始条件有微小差别而导致的动能差别, 挑出一束由不同的 m 和 v 组成的、具有几乎完全相同动能的离子。

再将这束动能相同的离子送入一个磁场区, 使它受劳伦茨力的作用而发生偏转 (称为磁分析器), 稳态时离心力与劳伦茨力平衡:

$$Bev = \frac{mv^2}{R} \quad (2-3)$$

$$v = \frac{BeR}{m} \quad (2-4)$$

其中, B 为磁场强度, 其它和式 (2-2) 相同。将式 (2-4) 代入式 (2-1), 整理后可得:

$$m/e = \frac{B^2 R^2}{2V} \quad (2-5)$$

m/e 称为质荷比, 现在统一写作 m/z 。对于带单位正电荷的离子, $z = 1$, 这时质荷比就是质量值。当固定偏转半径 R 和加速电位 V 时, 扫描磁场强度 B 将可以测量各束离子 (按 m/z 值逐一到达收集狭缝) 的 m/z 值和它的相对强度 (反映这束离子数目的多少), 质谱就是以强度对 m/z 值作图而形成的图谱。

由于近代离子光学和电子技术的成就, 这种测量可以做得非常精确, 一般双聚焦高分辨商品仪器的分辨率已在 10^4 以上。利用峰匹配技术, 使测量精度可达 10^7 或更高, 如果以同位素纯的 ^{12}C 作为分子量、原子量的相对标准, 即规定:

$$^{12}\text{C} = 12.000000$$

称为原子量质量单位 (简写作 amu), 则上述测量精度相应于测准到 amu 的小数点以后第4位。

低分辨 (分辨率低于1千) 和中等分辨 (分辨率低于2万) 的质谱计价格比较便宜, 它们一般提供低分辨数据。由于操作和维护也比较容易, 是我们经常遇见的。

2.2 用质谱数据导出化合物的分子式

现在来讨论质谱在有机化合物结构鉴定中的第一个功能——测定分子式。这里顺便指出, 一个未知物在没有准确测定分子式的情况下, 就去拼凑它的结构式, 往往会事倍功半, 甚至劳而无功。

先复习有关原子量、分子量的一些基本知识。

分子是由各种原子组成的, 而原子则由质子、中子和电子这些