

00000030

066-7.31
D79

汉英对照有机波谱分析纲要

杜廷发
刘静宇 编著
胡慎信

国防科技大学出版社
·长沙·

图书在版编目(CIP)数据

汉英对照有机波谱分析纲要/杜廷发等编著. —长沙:国防科技大学出版社, 2001. 5

ISBN 7-81024-714-X

I. 有… II. ①杜… III. 有机化学-波谱分析-方法 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 73983 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:文慧

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

*

850 × 1168 1/32 印张:8 字数:201 千

2001 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1 - 1000 册

*

定价:20.00 元

前 言

有机波谱分析是对有机化合物结构鉴定最主要的有效手段。近 20 年来,有机波谱分析无论在仪器还是在技术方面都有了重大的进展:红外与核磁采用傅立叶变换,既缩短了分析时间,又减少了试样量;使用超强磁场和数据的二维显示,极大地提高了复杂图谱的分辨率;计算机化的波谱仪已经几乎毫无例外地装备在各种型号的仪器上,进行数据处理与控制。毫无疑问,我们完全可以寄希望于波谱仪器与技术的进步来解决相当复杂而深奥的有机结构测定的实际问题。化学工作者,尤其是分析工作者,仅停留在对波谱分析基本知识的了解之上,那是远远不够的。因此,本书就是为那些已经学过或正在学习波谱分析的初、中级知识(内容见杜廷发所编研究生教材《现代仪器分析》,国防科技大学出版社,1994 年)学生或实验化学工作者提供的中、高级教材或参考书。本书的特点是以简明、精练、实用为原则,为此各章、节内容均成条目化,没有繁琐的推导和冗长的陈述。为了进一步提高学生和读者有机波谱分析的专业英语水平,以利于他们能深入阅读更加高深的波谱分析英文专著,或撰写可供在国际期刊上发表的波谱分析论文,本书采用汉英对照的形式,这也是我们的一种尝试。

最后,值得强调的是,学习和掌握解析化合物结构的有机波谱最重要的方法就是更多地、反复地练习谱图的解析。不能指望仅靠记住甚至能背诵几条解析图谱的原则与定律就能熟练地解析图谱。为此,我们专门列出一章“习题与答案”供读者练习。当然,应该尽可能地通过思考、查数据、拼结构等各种办法,先解析出可能的结构之后,对照答案,这样才会加快提高自身波谱的解析能力。还要指出的是,想要成为一个熟练的波谱解析行家,这些练习题是

远远不够的,应当对成百上千道这样的练习题进行解析,才能练就过硬的本领。

在编写和出版本书的过程中,得到了许多单位和同仁的鼓励与支持,在此仅向他们表示衷心感谢! 由于我们学识浅薄,实际经验有限,书中错误恐在所难免,衷心希望并热忱欢迎各位专家与广大读者批评指正。

作者

2000 年 10 月

目 录

第一章 质谱法(MS)

1.1 质谱图的产生	(1)
1.2 分子式的测定	(4)
1.3 碎裂过程	(11)
1.4 基本有机化合物的碎裂	(14)
1.5 质谱的解析	(28)

第二章 紫外与可见光谱法(UV&Vis)

2.1 基本原理	(36)
2.2 电子光谱的表示法	(37)
2.3 仪器	(38)
2.4 溶剂	(39)
2.5 发色团与助色团	(39)
2.6 共轭作用	(39)
2.7 一些发色团体系	(41)

第三章 红外光谱法(IR)

3.1 红外辐射的吸收	(51)
3.2 红外光谱的测量与实际应用	(53)
3.3 各种有机化合物的红外光谱	(55)

第四章 核磁共振波谱法(NMR)

4.1 基本原理	(64)
4.2 仪器	(67)
4.3 NMR 参数	(69)

4.4	经常遇到的一些偶合系统	(74)
4.5	质子 NMR 波谱的解析	(83)
4.6	^{13}C NMR 波谱	(88)

第五章 习题与答案

5.1	说明	(101)
5.2	习题	(101)
5.3	答案	(124)

CONTENTS

Chapter 1 MASS SPECTROMETRY (MS)

1.1	Production of spectra	(127)
1.2	Determination of molecular formulae	(131)
1.3	Fragmentation processes	(139)
1.4	Fragmentations of basic organic compounds	(142)
1.5	Interpretation of a mass spectrum	(157)

Chapter 2 ULTRAVIOLET AND VISIBLE SPECTROSCOPY

(UV & Vis)

2.1	Basic principles	(166)
2.2	Presentation of electronic spectrum	(168)
2.3	Instrumentation	(168)
2.4	Solvents	(170)
2.5	Chromophores and auxochromes	(170)
2.6	Conjugation	(170)
2.7	Chromophoric systems	(172)

Chapter 3 INFRARED SPECTROSCOPY(IR)

3.1 Absorption of infrared radiation	(184)
3.2 Measurement and practical use of IR	(186)
3.3 The infrared spectra of different organic compounds	(188)

Chapter 4 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE(NMR)

SPECTROSCOPY

4.1 Basic principles	(199)
4.2 Instrumentation	(202)
4.3 The NMR parameters	(205)
4.4 Commonly encountered coupled systems	(211)
4.5 Interpretation of proton NMR spectra	(221)
4.6 ^{13}C NMR spectroscopy	(226)

Chapter 5 EXERCISES AND ANSWERS

5.1 Notes	(239)
5.2 Exercises	(239)
5.3 Answers	(243)

第一章 质谱法(MS)

●大概从 1960 年以来,质谱就越来越多地用于解决有机结构问题了。

●质谱法的原理涉及对离子按其质量与电荷比值(m/z)进行分离与测量。

●质谱法的特点:

只需消耗极少量的样品就能测定分子量与分子式;碎裂形成的离子能提供分子结构方面的有用信息;对于大多数有机化合物能够获得其质谱图,甚至对热不稳定的和不挥发性的样品,如分子量在 10000 或更大的肽分子的质谱也是可以测得的。

1.1 质谱图的产生

●使用如图 1.1 所示的质谱仪能有效地获得样品的质谱图。

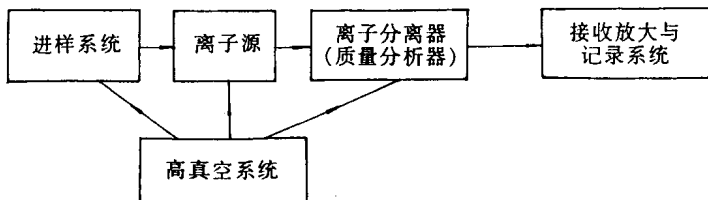


图 1.1 质谱仪简化框图

1.1.1 进样系统

★加热进样

挥发性的液体可以通过隔膜用注射器将其引进到一个小的低压加热容器内(压力约 10^{-2} mmHg, 或 1.33 Pa), 该容器连接约 10^{-6} mmHg ($\sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa) 压力的离子源。

★直接进样

挥发性很低的液体或固体, 通过一个真空闭锁装置, 将其引进到离子源中的一个金属探针顶端的玻璃样品室内。

★气相色谱法

来自毛细管气相色谱柱的洗提物能直接送入离子源, 因为离子源能适应这类柱子流出的相当小的气体流速 ($1 \sim 2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) 而不致使其压力有太大的增加。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 是分析少量混合化合物最有效的方法。

★液相色谱法

来自高效液相色谱的洗提物含有洗提溶剂和样品化合物, 不能直接引入离子源, 因为这样会使离子源压力有过大的增加。已经研究出了一些除掉洗提溶剂的方法, 其中最有效的可能就是热喷射法。

1.1.2 电离(离子化)

★最多的是用电子电离 (EI), 离子源中的压力约为 10^{-6} mmHg ($\sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa), 样品被电子束轰击 (电子能量通常为 70 eV)。

★其他的电离方法

化学电离 (CI)、场解吸 (FD) 和快速原子轰击 (FAB) 统称为“软电离”。这些方法通常能揭示完整的分子离子或相应的质子化的分子离子。

1.1.3 离子分析

★在离子源中产生的离子,使用磁场和(或)电场能按其 m/z (质量/电荷)进行分离,对于磁扇单聚焦质谱仪(见图 1.2)来说,有以下基本方程

$$m/z = H^2 r^2 / zV$$

★图谱既可通过改变 H ,也可以通过改变 V 进行扫描。一般采用磁扫描,因为借助于“霍尔效应”探头能获得线性 m/z 扫描。

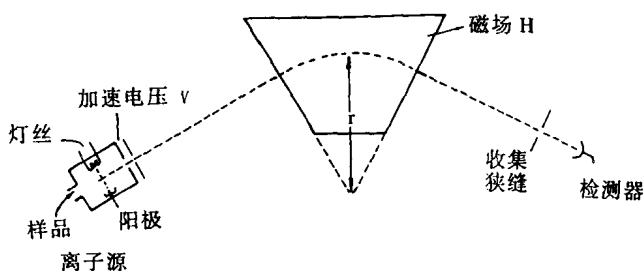


图 1.2 单聚焦质谱仪

1.1.4 分辨能力

★按照 10%谷值的定义(见图 1.3),质谱仪的分辨能力(R)为

$$R = M/\Delta M$$

1.1.5 图谱的记录

★质谱的示波记录曲线(见图 1.4)需要进行繁琐的计算,以

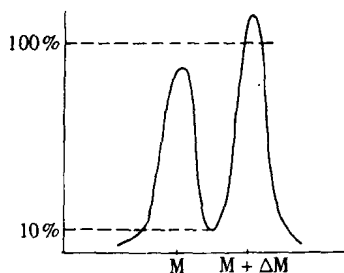


图 1.3 10%谷值的分辨率

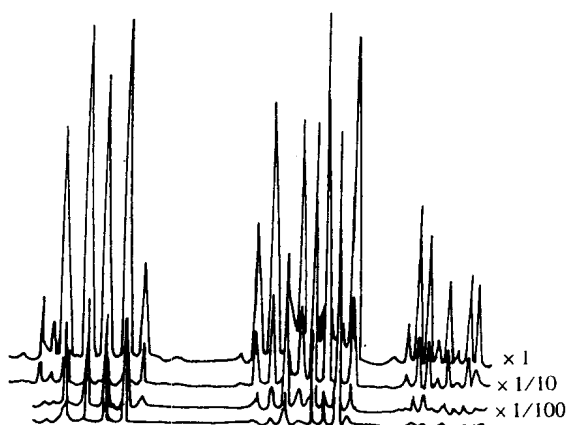


图 1.4 MS 的示波记录曲线

便赋予 m/z 值。

★现代质谱仪采用计算机收集和处理数据。经过规范化处理之后,数据既能以表格形式又能以条图形式显示出来(见图 1.5)。

1.2 分子式的测定

1.2.1 分子离子

★从完整的分子中去掉一个电子就形成了一个通常称为“分子离子”的 M^+ 。因

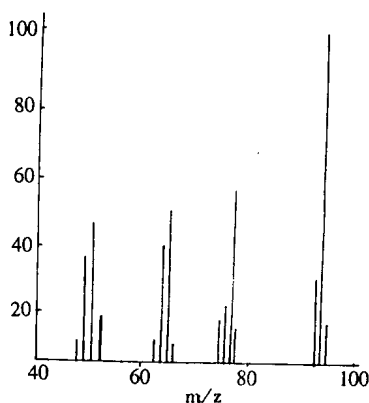


图 1.5 MS 的条图

此,由分子离子的 m/z 值就可以得到样品的分子量。 $M^{\cdot} + e \rightarrow M^+ + 2e$ 。

★分子离子的认定

●必须小心

(a) 大多数离子都以反映其组成元素自然丰度的“同位素簇”形式出现(见表 1.1)。

(b) 最高 m/z 值的同位素簇不一定归因于分子离子。

(c) 较高分子量的杂质可能干扰图谱。

●应通过考虑从分子离子中能否合理地派生出碎片离子来考查一个分子离子的可靠性。

表 1.1 某些一般同位素的自然丰度与原子量

同位素	自然丰度	原子量	同位素	自然丰度	原子量
^1H	99.98	1.0078246	^{30}Si	3.12	29.973759
^2H	0.016	2.0141002	^{32}S	95.02	31.972074
^{12}C	98.89	12.0000000	^{33}S	0.75	32.971461
^{13}C	1.11	13.0033554	^{34}S	4.22	33.967864
^{14}N	99.64	14.0030738	^{35}Cl	75.53	34.968854
^{15}N	0.36	15.0001088	^{37}Cl	24.47	36.965903
^{16}O	99.76	15.9949151	^{79}Br	50.52	78.918348
^{17}O	0.04	16.9991322	^{81}Br	49.48	80.916344
^{18}O	0.20	17.9991616	注: ^{19}F 、 ^{31}P 和 ^{127}I 不含同位素。		
^{28}Si	92.18	27.976928			
^{29}Si	4.71	28.976492			

例如:从不含 F 的分子中失去 19 或 20 质量单位是不大可能的;对于大多数有机分子来说,失去 5~14 质量单位是不可能的;失去 15 质量单位($\cdot\text{CH}_3$)是非常普遍的;等等。从分子离子中丢失的一些常见中性碎片列于表 1.2。

表 1.2 分子离子丢失的一些常见中性碎片 (M - X)

丢失的质量数(X)	碎片组成	可能的推断(R 为芳基或烷基)
1	H [•]	
15	CH ₃ [•]	
16	NH ₂ [•]	RCONH ₂ , RSO ₂ NH ₂
	O	RNO ₂ , R ₃ NO, R ₂ SO, R ₂ SO ₂
17	OH [•]	RCO ₂ H, RNO ₂ , R ₃ NO, RNHOH, R ₃ COH
18	H ₂ O	脂肪醇, 醛, 酮及羧酸
19	F [•]	RF
20	HF	氟代烷
26	C ₂ H ₂	芳香化合物
	CN [•]	RCN
27	HCN	N-杂芳香化合物
28	C ₂ H ₄	麦氏重排物和逆狄尔斯-阿尔德反应物
	CO	醌, 苄酮, HCO ₂ R
29	C ₂ H ₅ [•]	
	CHO [•]	ArOH, RCHO, O-杂芳香化合物
30	CH ₂ O	ArOCH ₃
	NO [•]	RNO ₂
31	CH ₃ NH ₂	烷基甲胺
	CH ₃ O [•]	RCO ₂ CH ₃
32	CH ₃ OH	烷酸甲酯
	S	R ₂ S
33	HS [•]	RSH

丢失的质量数(X)	碎片组成	可能的推断(R 为芳基或烷基)
34	H ₂ S	烷基硫醇
35/37	Cl [•]	RCl
36/38	HCl	氯代烷
41	C ₃ H ₅ [•]	烯烃, 脂环
42	C ₃ H ₆	RCOC ₄ H ₉ , ArC ₄ H ₉
	CH ₂ CO	CH ₃ CO ₂ R, CH ₃ CONHR
43	C ₃ H ₇ [•]	ArC ₄ H ₉ , RCOC ₃ H ₇ , 烷烃
	CH ₃ CO [•]	RCOCH ₃
44	CO ₂	RCO ₂ H, RCO ₂ R, (RCO) ₂ O
45	C ₂ H ₅ O [•]	RCO ₂ C ₂ H ₅
	CO ₂ H [•]	RCO ₂ H
46	C ₂ H ₅ OH	烷酸乙酯
	NO ₂ [•]	RNO ₂
47	CH ₃ S [•]	RSCH ₃
48	CH ₃ SH	烷甲基硫醚
	SO	R ₂ SO, R ₂ SO ₂
55	C ₄ H ₇ [•]	烯烃
56	C ₄ H ₈	ArC ₅ H ₁₁ , ArOC ₄ H ₉ , RCOC ₅ H ₁₁ , 四氢化萘 (RDS 反应产物)
57	C ₄ H ₉ [•]	烷烃, RCOC ₄ H ₉ , ArC ₅ H ₁₁
	C ₂ H ₅ CO [•]	烷基乙基酮
60	CH ₃ CO ₂ H	乙酸烷基酯

●氮律

除非分子中存在奇数氮原子,真正的分子离子峰都具有偶数 m/z 比值。这个规则适合所有含 C、H、N、O、P、S、Si 以及卤素的有机分子。

●原子价总数规则

有机分子,或者更确切地说,分子离子中具有奇数化合价的原子(H、N、P 以及卤素)数目之和一定是偶数。

1.2.2 精确质量的测定

★原子的原子量是非整数的(见表 1.1)(当用碳-12 作为标准时),因此,不同组成的分子或碎片,尽管有相同的整数质量(标称质量),但几乎没有相同的精确质量。

★于是,离子 A 和 B(标称质量 200):

A $C_{11}H_{24}N_2O$ 200.1883

B $C_{10}H_{20}N_2O_2$ 200.1520 $\Delta M = 0.0363$

$$R = M/\Delta M = 200.152/0.0363 = 5513.8$$

用现代双聚焦 MS 仪能测定离子的 m/z 值,其精度为 $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$ 。故 A 或 B 的精确质量能被测出,且误差仅为 ± 0.0004 ,这样的误差在大多数情况下允许确定出分子(或离子)式。

★选择与观测到的分子量相吻合的分子式,计算机分析是最好的方法。

1.2.3 同位素的自然丰度

★在分子离子中,很多元素是由两个或更多同位素组成的(见表 1.1)。在 m/z M 、 $M+1$ 、 $M+2$ 等的分子离子同位素簇当中,这种由它们的元素组成的特征强度比的模式能用以确定分子式,这种方法称之为“同位素丰度法”。

★将此法变成一种可靠的方法之前,要求分子离子是足够强

的,而且要特别仔细地获得准确的强度数据。

表 1.3 贝农表的某些片断

标称质量及元素组成	M + 1	M + 2	标称质量及元素组成	M + 1	M + 2
12			$C_4H_3N_3O_2$	5.59	0.53
C	1.08		⋮	⋮	⋮
13			160		
CH	1.10		$C_5H_3N_2O_4$	6.45	0.98
⋮	⋮		$C_5H_{10}N_3O_3$	6.83	0.80
28			$C_5H_{12}N_4O_2$	7.20	0.63
N_2	0.76		⋮	⋮	⋮
CO	1.12	0.2	181		
CH_2N	1.49		$C_7H_5N_2O_4$	8.56	1.13
⋮	⋮	⋮	$C_7H_7N_3O_3$	8.94	0.96
56			⋮	⋮	⋮
CH_2N_3	2.26	0.02	205		
C_2O_2	2.24	0.41	$C_8H_{17}N_2O_4$	9.84	1.24
C_2H_2NO	2.61	0.22	$C_8H_{19}N_3O_3$	10.21	1.07
$C_2H_4N_2$	2.99	0.03	⋮	⋮	⋮
C_3H_4O	3.35	0.24	250		
C_3H_6N	3.72	0.05	$C_{11}H_{26}N_2O_4$	13.22	1.61
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
125					
$C_3HN_4O_2$	4.86	0.50			
$C_4HN_2O_3$	5.22	0.71			

★对于分子(或离子)式 $C_wH_xN_yO_z$, $(M + 1)/M$ 和 $(M + 2)/M$ 能分别写成

$$\begin{aligned}
 (M + 1)/M &= w\left(\frac{1.1}{100 - 1.1}\right) + x\left(\frac{0.015}{100 - 0.015}\right) \\
 &\quad + y\left(\frac{0.36}{100 - 0.36}\right) + z\left(\frac{0.04}{100 - 0.04 - 0.2}\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\approx 1.1w + 0.36y \\ (M+2)/M &= \frac{w(w-1) \times 1.1^2}{2(100-1.1)^2} + \frac{0.2z}{100-0.2} \\ &\approx 0.006w(w-1) + 0.2z \end{aligned}$$

因为 $(M+1)/M$ 和 $(M+2)/M$ 一般分别表示成 $M+1$ 和 $M+2$, 故有

$$\begin{aligned} M+1 &\approx 1.1w + 0.36y \\ M+2 &\approx 0.006w(w-1) + 0.2z \end{aligned}$$

★J.H. 贝农列出了质量数 500 以下 C、H、N 和 O 原子所有可能组合式的 $M+1$ 和 $M+2$ 值(见表 1.3)。

★由 S、Si、Cl 以及 Br 这些典型的 $A+2$ 元素的自然丰度形成的相当大而又特征的 $M+2$ 值,使得离子中即使只有一个这样的原子存在,也能很容易地被辨认出来。

1.2.4 用同位素丰度法测定分子式

★根据贝农表,由 $M+1$ 和 $M+2$ 推出 $C_wH_xN_yO_z$ 。例如,某最大质量区的同位素簇:80($M=100$),81($M+1=5.13$),82($M+2=0.10$)。对于标称质量 80,贝农表中列出的 $M+1$ 和 $M+2$ 值如下:

表 1.4 标称质量 80 之贝农表列数据

80	M + 1	M + 2
CH ₄ O ₄	1.30	0.80
C ₃ H ₂ N ₃	4.42	0.08
C ₄ H ₂ NO	4.78	0.29
C ₄ H ₄ N ₂	5.15	0.11
C ₅ H ₄ O	5.51	0.32
C ₅ H ₆ N	5.88	0.14
C ₆ H ₈	6.61	0.18