



有机化合物的结构分析

J.T.克拉克等 著

贾韵仪董庭威 译



上海翻译出版公司

有机化合物的结构分析

——波谱方法的组合应用

[瑞士] J·T·克拉克

E·普雷特施 J·塞布尔 著

贾韵仪 董庭威 译

上海翻译出版公司

内 容 提 要

本书分三部分。第一部分介绍有关质谱、红外光谱、质子核磁共振谱、¹³C核磁共振谱和紫外光谱的数据的描述,辅助测量,参考数据,术语和工作的基本原理。第二部分提出了包括各种有机化合物结构类型的30个问题,对每个问题都作了详细的解析。首先指出元素组成和结构特征,其次是结构组合,最后对波谱现象作了注释。第三部分则对各种波谱方法中值得注意的问题作了简短的补充说明。本书简明扼要地阐明了组合应用波谱数据来确定有机化合物结构的基本原理和技术,并对波谱分析的技术特点作了大量的陈述。

本书可作为高等院校化学、化工、生物化学、药学化学等专业的师生以及从事有机化学工作的研究人员和工厂技术人员的参考书。

STRUCTURAL ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS BY COMBINED APPLICATION OF SPECTROSCOPIC METHODS

J. T. CLERC

E. PRETSCH

J. SEIBL

ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY

1981

有机化合物的结构分析

——波谱方法的组合应用

【瑞士】 J·T·克拉克 E·普雷特施 J·塞布尔 著

贾韵仪 董庭威 译

上海翻译出版公司

(上海武定西路1251弄20号)

本书由上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 12.5 字数 303,000

1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷

印数 1—4,000

统一书号: 13311·22 定价: 2.60元

序

近二三十年来,有机分析的较大部分已被波谱方法所取代,在所有的化学实验室中,人们已在广泛地使用它们。同时,人们深刻地体会到,就结构分析而言,只要有可能,把它们组合起来应用,就能使这些现代方法获得最有效的使用,因为它们提供了相互补充的信息,从而它们的总有效性增加了。这个学科的重要性,导致了大量的教科书的涌现,有初级的也有高等的,论述各别的方法。然而,关于它们组合应用的论述却是少得可怜,而且在日常工作中极重要的很多实际方面也基本上被忽视了。

为了解决以波谱方法的组合应用作为有机结构分析课题的教学,我们认为,通过一些实例的论述,以说明和探讨处理问题的不同方法,并且这些实例还包括关于实际分析方面的陈述和提示,那将会受到欢迎。本书试图实现这些想法。我们选择了一组例题,打算尽可能地包括各类化学结构和波谱的论证,以此作为解析示范,并在解题的过程中,对特别实用的方面作出注释。我们希望读者不要因为我们的英语未达到牛津(Oxford)程度而烦恼。

我们要特别感谢教授S·斯顿赫耳(Dr. Sev Sternhell)博士审阅了手稿,以他这一方面的专长为提高本书的质量作出了重要的贡献。我们还感谢A·内兹梅来博士(Dr. A. Neszmélyi)审阅了手稿并提出了宝贵意见;H·P·迈尔(H. P. Meier)在复制谱图时给予技术上的帮助,以及R·施瓦曾巴希博士(Dr. R. Schwarzenbach),R·布奇博士(Dr. R. Büchi)和A·维利格博士(Dr. A. Villiger)帮助收集样品和数据。

译者序

近二十余年来,由于波谱仪的发展,波谱方法特别是:红外光谱、质子核磁共振谱、碳-13核磁共振谱、质谱和紫外光谱,已成为有机分析的重要工具。在我国各类化学实验室中,这些技术已在逐步推广使用。组合应用这些波谱方法,可得到各种相互补充的数据,使有机化合物的结构鉴定工作达到了新的水平。

关于这些波谱技术的原理和应用,国外已出版了大量的参考书和教科书,也有一些讨论个别方法的专著。目前国内也出版了一些专著和译著。然而关于波谱方法组合应用的著作,特别是包括碳-13核磁共振谱在内的组合应用的著作出版得非常少。这本书弥补了这一缺陷,简明扼要地介绍了组合应用波谱数据以解决有机化合物结构的原理和步骤。

本书的特点是,作者选择了具有不同结构类型的有机化合物三十个,它们的谱图形式在实际中也是经常遇到的,以它们作为实例说明组合应用波谱方法的原理。在解答例题以前,作者先对质谱,红外光谱,质子核磁共振谱,碳-13核磁共振谱和紫外光谱的数据、辅助测量、术语以及工作的基本原理作了简要的说明。在解答例题时,作者对每一张谱图进行解析,从中得出化合物的元素组成和结构特征,然后将这些结构碎片加以组合,推导出可能的结构式。通过对谱图的探讨排除相互矛盾的数据,确立正确的结构式。为了便于读者更好地理解谱图中的一些现象,作者对它们作了注释。在讨论了解决结构问题的原理和步骤以后,作者对各种波谱方法中值得注意的问题进行补充说明。在附注中,对各种波谱常用的一些数据,质子化学位移和碳-13化学位移的计算列表加以说明。在初步了解了每一种波谱方法的原理以后,结合实例熟悉各种波谱数据的组合应用,将有利于提高解析有机化合物结构问题的能力。

鉴于目前我国很多高等院校的有关专业已先后开设了“波谱分析”这门课程,在科研机构和一些工厂实验室中也已广泛应用了波谱分析方法,为了便于大家了解组合应用波谱数据以解决有机化合物结构的方法,我们翻译了这本书。在翻译过程中力求文字通顺,符合原意。由于译者水平有限,错误和不妥之处在所难免,乞求读者批评指正。

丁荣源同志对本书作了文字上的修饰和核对了原著,译者对此表示深切的感谢。

目 录

第一部分 引 论

数据的描述	1
质谱	1
红外光谱	2
质子 NMR 谱	2
碳-13 NMR 谱	2
紫外光谱	3
辅助测量	3
质谱	3
红外光谱	3
质子 NMR 谱	3
碳-13 NMR 谱	4
紫外光谱	4
参考数据	4
用于本书中的所有方法的综合图表	4
质谱	5
红外光谱	5
质子 NMR 谱	5
碳-13 NMR 谱	6
紫外光谱	6
术语	6
等频的核	6
磁等价	7
自旋系统的命名	7
工作的基本原理	7

第二部分 例 题

例题 1	8
元素组成和结构特征	10
结构组合	10
注释	11

质谱	11
红外光谱	12
质子和碳-13 NMR 谱	12
例题 2	13
元素组成和结构特征	15
结构组合	15
注释	16
质谱	16
红外光谱	16
质子 NMR 谱	16
碳-13 NMR 谱	17
例题 3	17
元素组成和结构特征	19
结构组合	19
注释	19
质谱	19
红外光谱	20
质子 NMR 谱	21
碳-13 NMR 谱	22
例题 4	23
元素组成和结构特征	24
结构组合	24
注释	25
质谱	25
红外光谱	25
碳-13 NMR 谱	25
例题 5	25
元素组成和结构特征	27
结构组合	27
注释	27
质谱	27
红外光谱	27
质子 NMR 谱	28
碳-13 NMR 谱	29
例题 6	29
元素组成和结构特征	30
结构组合	31
注释	31
质谱	31
红外光谱	31
质子 NMR 谱	32
碳-13 NMR 谱	32
例题 7	33
元素组成和结构特征	34

结构组合	34
注释	35
质谱	35
红外光谱	35
质子 NMR 谱	35
碳-13 NMR 谱	36
例题 8	36
元素组成和结构特征	38
结构组合	39
注释	39
质谱	39
红外光谱	40
质子 NMR 谱	40
碳-13 NMR 谱	40
例题 9	40
元素组成和结构特征	42
结构组合	43
注释	44
质谱	44
红外光谱	44
质子 NMR 谱	44
碳-13 NMR 谱	45
例题 10	45
元素组成和结构特征	47
结构组合	47
注释	48
质谱	48
红外光谱	48
质子 NMR 谱	48
紫外光谱	49
例题 11	49
元素组成和结构特征	50
结构组合	51
注释	51
酮的构型	51
长脂肪链的波谱特征	52
红外光谱	52
质谱	52
例题 12	53
元素组成和结构特征	55
结构组合	55
注释	56
质谱	56
质子 NMR 谱	57

碳-13 NMR 谱	57
例题13	57
元素组成和结构特征	59
结构组合	59
注释	60
质谱	60
红外光谱	60
质子 NMR 谱	60
例题14	61
元素组成和结构特征	62
结构组合	63
注释	64
质谱	64
红外光谱	64
质子 NMR 谱	64
碳-13 NMR 谱	64
例题15	65
元素组成和结构特征	66
结构组合	66
注释	67
质谱	67
例题16	67
元素组成和结构特征	69
结构组合	69
注释	70
质谱	70
红外光谱	71
质子 NMR 谱	71
碳-13 NMR 谱	71
例题17	71
元素组成和结构特征	73
结构组合	74
注释	74
质谱	74
质子和碳-13 NMR 谱	75
红外光谱	76
例题18	77
元素组成和结构特征	78
结构组合	79
注释	80
质谱	80
红外光谱	80
核磁共振谱	80
例题19	81

元素组成和结构特征	82
结构组合	83
注释	84
质谱	84
红外光谱	84
质子 NMR 谱	85
碳-13 NMR 谱	85
例题20	86
元素组成和结构特征	87
结构组合	88
注释	88
质谱	88
红外光谱	89
质子 NMR 谱	89
紫外光谱	89
例题21	90
元素组成和结构特征	91
结构组合	92
注释	92
质谱	92
质子 NMR 谱	93
碳-13 NMR 谱	93
例题22	93
元素组成和结构特征	95
结构组合	96
注释	96
质谱	96
红外光谱	96
质子 NMR 谱	96
碳-13 NMR 谱	97
例题23	97
元素组成和结构特征	99
结构组合	100
注释	101
质谱	101
红外光谱	101
质子 NMR 谱	102
碳-13 NMR 谱	102
例题24	102
元素组成和结构特征	104
结构组合	104
注释	105
质谱	105
红外光谱	105

质子 NMR 谱	106
碳-13 NMR 谱	106
例题25	106
元素组成和结构特征	108
结构组合	109
注释	111
质谱	111
质子和碳-13 NMR 谱	111
紫外光谱	112
例题26	112
元素组成和结构特征	113
结构组合	114
注释	115
质谱	115
碳-13 NMR 谱	116
例题27	116
元素组成和结构特征	118
结构组合	118
注释	120
结构组合	120
质谱	120
红外光谱	121
碳-13 NMR 谱	121
例题28	121
元素组成和结构特征	123
结构组合	123
注释	124
质谱	124
红外光谱	124
质子 NMR 谱	125
例题29	125
元素组成和结构特征	126
结构组合	127
注释	128
质谱	128
质子 NMR 谱	128
碳-13 NMR 谱	128
紫外光谱	129
例题30	129
元素组成和结构特征	130
结构组合	131

第三部分 简短的补充

不饱和度 双键等量数目的计算	133
由质谱得到的一般信息	134
以同位素峰的强度作为元素组成的证据	134
在低分辨质谱中作为元素组成的证据	135
高分辨数据	137
在质谱中的杂质	137
红外伸缩频率的预测	138
倍频、结合频谱带、费米共振	138
红外光谱中谱带的形状和强度	139
在红外光谱中的虚假的谱带	139
解析质子 NMR 谱的规则	140
一般规则	140
一级类型谱图的规则	140
高级类型谱图	142
高级类型谱图的简化	144
高磁场强度的应用	144
位移试剂的应用	147
谱图的计算机模拟	149
偏共振去偶谱图	151
碳-13 NMR 谱中信号的强度	153
饱和	153
核奥弗豪塞效应	153
其他的影响	154
溶剂信号的强度	154
分子对称性和构象平衡对 NMR 谱的影响	155
引言	155
对称性对 NMR 谱的影响	155
构象的快速平衡	155
实例	156
体积磁化系数的校正	157
紫外光谱中的溶剂	157
发色团的相互作用	157

附 录

周期表中所有天然元素的同位素分布型式	159
质量相关表	160

有机样品的质谱中经常作为杂质存在的一些重要溶剂的质谱.....	164
一些常用溶剂和悬浮剂的红外吸收光谱.....	166
取代烷烃中质子化学位移的计算.....	168
烯质子化学位移的计算.....	168
取代苯中质子化学位移的计算.....	170
脂肪族化合物中碳-13化学位移的计算	171
空间校正 S	172
构象校正 C	172
烯碳原子化学位移的计算.....	174
取代苯中碳-13化学位移的计算	175
取代吡啶中碳-13化学位移的计算	177
化合物的结构.....	178
主题索引(英汉对照).....	182

第一部分 引 论

因为我们希望强调结构分析的波谱方面,我们从当今最重要和最普遍应用的方法中选择资料,并且局限于红外、紫外、质子和碳-13核磁共振以及质谱。特殊的方法如其他核的核磁共振、喇曼光谱、旋光色散等,则没有考虑。为了把注意力集中于波谱,我们避免提供另外的信息,例如燃烧分析的结果、分子量测定、熔点、酸度等以及常常供人们使用特别和合成控制有关的化学方面的信息。当然,这些知识如果合用,也占有实际地位,通常也很有帮助。

在各别的波谱方法上提供基础课程不是我们的目的。本书是根据这种假定,即读者对每一方法的原理、专门名词和化学含意已具有初步知识,在阅读时能够理解波谱数据的意义。由入门课程提供的知识,通过这些例子和讨论,足以排除困难,完成值得一做的练习。

本书企图帮助化学家熟悉基本原理,让他的知识转移到一时尚未解决的实际应用上。因此我们有目的地选择预期在实际中会遇到的好的波谱,而不在非实质性的问题上浪费时间和精力。

习题的选择尽可能包括范围非常广的化合物种类和常用波谱的各个方面。在矛盾情况下则优先照顾后者。因此,有些重要的化合物种类被省略了。每一例题都给予充分地讨论,这也必然导致有些重复。当第一次看一遍本书时也许会感到不适应。然而,作为一本常用的参考书,读者一定会珍视这些赘语繁文。

在有机化合物的结构解析中,紫外/可见光谱是一种非常有力的工具。不管这一事实,在本书中我们对此方法不作过多的论述,其理由有两点:第一,紫外/可见光谱的应用一般需由量子化学作大量的计算。由于耗时和需用计算机,只有在特殊的情况下由实际分析者来完成。另外,对于具有扩展的发色团的化合物,例如多元芳环和杂环体系,紫外/可见光谱可以提供最多的信息。因为我们企图包括众多的化合物种类,此类只能涉及到少数。因此,在本书的内容中紫外/可见光谱并不占重要的地位。

数据的描述

质 谱

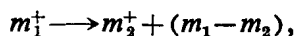
质谱图记录于日立RMU-6M(Hitachi RMU-6M)质谱仪上以棒图表示,其质量用强度的最大值标出,并以谱图中最强的峰(基峰)作标准。这是对数据快速察看最方便的概括,同时也使特征性质如强度分布、离子系列或同位素方式一目了然,从而克服了用列表或最早的对强度的说明不太精确和丧失弱信号的类似谱图的不足之处。

所有的谱图都是由在电子轰击的条件下配备有磁分析器的仪器作出的,从原始谱图中可以看到所谓的亚稳定峰。这些弱的、广为分散的信号(在棒图中看不到),是由离子在磁质量分析器前无场区域内加速后分解导致离子的降解而引起的。由于它们比正常的动能小,在

谱图中出现的这些过渡态的产物较标定的表观质量 m^* 低, 这可用动能差来决定, 并遵循下述方程式:

$$m^* = m_2^2 / m_1.$$

对于此类反应



此处 m_1 和 m_2 分别为过渡态的反应物和产物的质量, m^* 是信号的表观质量。这些过渡态信号虽然非常弱, 但构成了非常有用的具有诊断价值的信息, 因为在谱图中它们表明了反应物-产物的相关性; 从证明存在着假想开裂的具体证据的角度来看, 它们也使碎片间的质量差变得显著。此种容易获得的信息遵从格式以独立表格的形式附在大部分的质谱图中, 象其他的实验数据一样, 用作结构解析。这种表格是不完全的, 因为没有列出所有观察到的信号。

$$m^* = m_1 \longrightarrow m_2 + (m_1 - m_2).$$

红外光谱

红外光谱记录于珀金-埃尔默(Perkin-Elmer) 125 光谱仪上, 以透射率对频率作图示出。频率的刻度是颠倒的, 即频率自右向左增大。频率的数值以波数 $\tilde{\nu}$ 表示, 单位为 cm^{-1} 。在描绘图上面用波长 λ (用 μm 表示) 作为补充的刻度标定。在 $\tilde{\nu} = 2000\text{cm}^{-1}$ 时刻度有一个变化。这个数值右面的刻度相当于低频率, 与 2000cm^{-1} 点左面代表高频率数值的刻度相比较, 要扩大 5 倍。用作记录红外光谱的纸卷放于底部。用装有光栅单色器的双光束仪器, 并将基线调节到透射率为 80%~90%, 记录谱图。

质子 NMR 谱

原始的质子 NMR 谱全部直接复制, 一般用 100MHz 瓦里安 (Varian) HA-100 波谱仪在温度约 30℃ 时记录, 并以四甲基硅烷作内标。如果采用其他频率和其他类的标准, 那就要在谱图的解说词中指出, 并写上所用的溶剂。化学位移大于 $\delta = 10$ (或在 60MHz 谱图中 $\delta = 8.4$) 的信号作为第二张描绘图进行记录。这张描绘图相对于其余谱图的位移在解说词中以扫描出界给出。在本书中选择的表示方法, 照我们的看法是最合适的一种, 尽管必须按比例加以缩小从而降低了原谱图中积分数值和峰裂分测定的正确性。

碳-13 NMR 谱

如果没有其他资料可以提供, 描绘的质子宽带去偶谱图是用 22.63MHz 布鲁克-斯佩克特罗斯平(Bruker-Spectrospin) HX-90 B-SCFFT-12 波谱仪在温度约 28℃ 时以四甲基硅烷作内标进行记录的。脉冲傅里叶(Fourier)变换技术已普遍应用, 利用 8K 贮存作为数据累加。在已记载的 5000Hz 宽的谱图中, 这就导致数字分辨能力略低于 1Hz。对每一个信号给出化学位移, 不管它们是单峰或由于与不是质子的核偶合而成为多重峰中的一部分, 因为在实际中通常可以得到此类信息。

在有些情况下, 增加了偏共振去偶谱图, 但是就大多数的问题而言, 对于每一个峰, 从偏共振去偶谱图中摘录出来的更适用的一级类型多重性, 采用下列缩写表示出来: S = 单峰, D = 双重峰, T = 三重峰, Q = 四重峰。这种知识也用在那种由高级类型效应所导致的更复杂的多重性情况下, 但是多重谱线的基本特征仍是明显的。宽带和偏共振去偶两种谱图的表示

有下述缺点:实际上我们不可能在同一张有刻度的记录纸上,从准确的峰位置或从记录到的偏共振和宽带去偶谱中得到合用的信息。此外,在许多情况下,复制偏共振去偶谱图需要很大的篇幅以留给更琐细的信息。另一方面,由偏共振去偶谱图提供的信息有一个缺点,即读者对偏共振谱图不熟悉。依次使用两种表示形式很明显是一种折衷办法。

紫外光谱

在卡里(Cary) 14 光谱仪上记录紫外光谱,这既可用 $\log \epsilon$ (ϵ 是摩尔消光系数)对以 nm 表示的波长 λ 作图,也可把最大吸收的波长($\lambda_{\max}$ 以 nm 表示)和相应的 $\log \epsilon$ 值列成表。利用从质谱数据中得到的相应分子的质量,将测得的光密度(吸收度)转变成摩尔消光系数 ϵ 。

辅 助 测 量

质 谱

我们制止采用来自高分辨质谱测定法的元素组成的信息,因为实际化学家常常不能获得。如在我们的例子中,假使组合了各种波谱数据,通常就能确定元素组成。在情况不明时,高分辨的精确质量测量当然是值得选用的方法,也是非常值得推荐。

除高分辨工作外,质谱测定法由特殊的测量方法为获得辅助信息,提供了几种其他的可能性。除了应用正离子的方法外,其他的离子化方法象化学电离、场电离,或场解吸以及测定负离子谱图都可以增加分子质量的信息。通过在双聚焦仪器上(所谓的去聚焦技术)选择测量技术,可以增加由亚稳离子分析提供的重要碎片的起因和结局的信息,同时提高了灵敏度,或者由于碰撞活化引起有效的降解。假如组合波谱数据的解析不能获得一个明确的答案,就可以尽力进行这些附加的实验。

红外光谱

溶剂、浓度和样品的状态可以较大地影响红外光谱的形状。如果记录来自固态样品的谱图,那末吸收带就反映了分子结构和晶格。因此,如果样品具有多晶形,则相同化合物的谱图可以显示出明显不同的波谱数据。在溶液中几种构象异构物可以共存,溶剂效应可以影响光谱数据。因此在不同的溶剂中和/或在不同浓度时记录到的红外光谱,可以对样品的结构提供更多的信息。这对具有互变异构或强的氢键的样品特别适用。在后一种情况下,对于区别分子间氢键和分子内氢键,红外光谱是值得选用的方法,对于具有分子内氢键的样品,当溶液稀释时,将池的长度调节以补偿稀度,在 X—H 伸缩区域内的光谱形状就不会有改变。另一方面,如果分子间氢键占优势,在稀释时,由于游离的 X—H 伸缩振动,吸收带相对强度增强,而和氢键合的 X—H 的吸收则减弱。

在其他情况下,改变溶剂和/或浓度也可以得到更多有价值的信息。然而,由于缺少普遍应用性,本书对此不作详细的讨论。

质子 NMR 谱

在大多数实验室中作为常规方法可用的附加技术,如自旋去偶、位移试剂或不同磁场强

度的应用,可用一二个例子来说明。更加复杂的方法,例如同核奥弗豪塞(Overhauser)效应测量、自旋抓痒(spin-tickling)、偶合常数的符号测定等,则有意不谈,因为它们的应用通常是专家的工作。谱图的计算机模拟在149页讨论,因为很简单,而且应由化学家而不是由专家进行的。通常它用作对一级类型解析的检验。因为实际上所有装入傅里叶变换波谱仪内的微机都可以得到必要的计算机程序,在许多实验室中对于进行这类计算的设备自然而然地可以得到的。

碳-13 NMR 谱

有许多方法,象选择去偶、应用 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 偶合常数作为进一步的参数组、特殊的氘代、弛豫时间的测量、核奥弗豪塞效应的测量等在有关碳-13 NMR谱的教科书中都有详尽的讨论。因为论述它们通常很费时间,具有一般基础的人在未请教专家前不能进行这些操作。所以,这些方法的大多数不属于本书的内容而不作详细的讨论。然而,在不应用它们就不能解答习题的情况下,我们将对这些技术介绍参考资料。

紫外光谱

在紫外/可见光谱中,最大吸收的位置和对应的分子消光系数的数值和溶剂的极性密切相关。此外,UV吸收带的精细结构通常也受到影响。这些效应在理论上具有某些重要性,但对阐明有机化合物的结构没有太大的用处。

对于具有酸性和碱性基团的化合物,溶剂的酸性对UV光谱有很大的影响。关于酚,在酚羟基电离时可以观察到一种强的红移(λ_{max} 移向长波长)。此外也可看到 E_{max} 的显著增加(增色效应)。因此,比较在中性和碱性($\text{pH}=13$)溶剂中得到的谱图,可以证实酚基的存在。

当一个苯胺衍生物转变成苯胺基正离子,可以看到蓝移(λ_{max} 移向短波长)。因此比较在中性和酸性($\text{pH}=1$)溶液中获得谱图,可以用来证实苯胺衍生物的存在。

参 考 数 据

初学者和专家都需要大量的参考资料用来帮助解析谱图。在本书的最后部分,我们对每种单一的波谱方法增补了一小部分表,试图举例说明它们在实际上的用途。但是提供的数据,并不能满足所有读者的需要。所以,在本节中,我们列出了一些经过选择的参考材料,在我们的实验室中经常会用到它们。

用于本书中的所有方法的综合图表

— J. G. Grasselli, W. M. Ritchey
Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds
CRC Press, Inc. Cleveland, Ohio, 1973.

— E. Pretsch, J. T. Clerc, J. Seibl, W. Simon
Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden
Springer-Verlag, Berlin, 1976, 1981.