

波谱有机化学

〔日〕高橋浩 著

21.15

化 学 工 业 出 版 社

波谱有机化学

〔日〕 高橋浩 著

程能林 译

化 学 工 业 出 版 社

全书分两大部分，总论介绍结构式与波谱的关系，各论讨论各种类型有机物结构特征与波谱测定的方法。本书特点是保持了一般有机化学教科书的体系，在学习结构式的同时掌握波谱，通过波谱了解有机物的性质与反应特性。说理简洁，由浅入深，书中备有少量综合性例题与习题，通过反复练习加深对波谱的理解。

本书可供大专院校化学专业高年级学生或研究生学习参考，也可供化工厂、制药厂及科研单位从事有机化学和波谱工作的人员参考。

译稿曾承暨南大学云申君同志审阅，北京化工学院金日光同志校核。

薬学博士

高橋浩 著

スペクトル有機化学

三共出版株式会社，1978

波谱有机化学

程能林 译

化学工业出版社出版

(北京和平门内大街十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $6 \frac{1}{16}$ 字数132千字印数1—6,800

1982年2月北京第1版1982年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3364定价0.65元

序

有机化合物是用短线将C、H、O、N等符号连接而成的结构式来表现的。这样的结构式称作有机化学的“语言”，无论是化合物的性质还是反应式都可用它来表示，因此，必须掌握这种表达方式。然而，有机化学是自然科学的一个分支，由于忽视了直接接触化合物需通过物质本身来学习的这一基本方法，因而对化合物的结构式达不到真正理解，充其量不过是表面上的死记硬背而已。

波谱是直接向我们传递物质内部情况的一种原始信号，学习有机化学的学生应该持有这样一种态度，即在掌握结构式的同时了解波谱，通过波谱学习有机化合物的性质与反应特性。

从这个角度出发，本书一方面保持了有机化学教科书的原有体系，同时全面地采用了波谱，以此来修正过去往往容易从概念上对结构式的描述和对有机电子理论的解释，从实际测定的波谱及其数据作基础，掌握化合物的结构，以探求深入理解，这便是本书之目的。本书可作理、工、医、药、农、教育、家政等各院系、大学前期课程中的基础教育与一般教育的有机化学教科书或参考书，随着所涉及问题的展开，也可以用在大学后期课程中作有关有机化合物结构判定法的教科书。

本书一开始就列举了基本化合物的波谱图谱，以理解该化合物基团的特征吸收，其次参照波谱数据表格也可广泛应用于其它化合物的结构和反应特性上。因为是教科书，说明要力求简洁，不足之处举例补充，本书习题很多，便于反复

练习，以加深对波谱的理解。习题由比较简单的和难度稍大的题目混合组成，希望学生力争做些更难的题目。

本书始终是从有机化学的角度进行归纳的，完全避免了物理化学的严谨讨论。好在有关波谱的专著出版较多，高年级学生定要加深这方面的学习。

由于本人才疏学浅，书中叙述难免有不充分或错误之处，敬请诸位读者批评指正。

最后，对参加波谱测定的同事以及为本书出版尽力的三共出版株式会社的西尾文一氏及石山慎二氏表示感谢。

著者 1978年7月

目 录

总 论

第一章 结构式与波谱	1
1.1 结构式	1
1.2 有机化合物的分离与精制	1
1.3 有机结构与吸收光谱	2
第二章 紫外 (UV) 光谱	5
2.1 电子跃迁	5
2.2 单一发色基团的吸收	7
2.3 溶剂效应	7
第三章 红外 (IR) 光谱	10
3.1 分子振动	10
3.2 键与吸收位置	12
第四章 核磁共振 (NMR) 谱	14
4.1 在磁场中表现的核磁	14
4.2 化学位移	16
4.3 自旋偶合常数	17
4.4 氢核磁共振谱	18
4.5 C-13核磁共振谱	21
第五章 质谱 (MS)	24
5.1 分子裂解	24
5.2 分子离子	25
5.3 裂分作用	27
第六章 旋光色散谱 (ORD) 与圆二色性 (CD) 光谱	30
6.1 旋光性	30

6.2 圆二色性	31
6.3 Cotton效应	33

各 论

第七章 饱和烃	36
7.1 紫外光谱	36
7.2 红外光谱	36
7.3 核磁共振谱	37
7.4 质谱	41
习题	42
第八章 不饱和烃	45
8.1 紫外光谱	47
8.2 红外光谱	50
8.3 核磁共振谱	51
8.4 质谱	55
习题	55
第九章 芳香烃	57
9.1 紫外光谱	57
9.2 红外光谱	64
9.3 核磁共振谱	66
9.4 质谱	69
习题	71
第十章 卤化物	74
10.1 紫外光谱	74
10.2 红外光谱	75
10.3 核磁共振谱	75
10.4 质谱	79
习题	82
第十一章 醇、酚、醚	85

11.1 紫外光谱	85
11.2 红外光谱	86
11.3 核磁共振谱	89
11.4 质谱	94
习题	96
第十二章 羰基化合物	102
12.1 紫外光谱	102
12.2 旋光光谱, 圆二色性光谱	106
12.3 红外光谱	110
12.4 核磁共振谱	113
12.5 质谱	116
习题	118
第十三章 羧酸及其衍生物	127
13.1 紫外光谱	127
13.2 红外光谱	128
13.3 核磁共振谱	134
13.4 质谱	134
习题	139
第十四章 胺	145
14.1 紫外光谱	145
14.2 红外光谱	145
14.3 核磁共振谱	148
14.4 质谱	151
习题	153
第十五章 腈、硝基化合物	158
15.1 紫外光谱	158
15.2 红外光谱	159
15.3 核磁共振谱	160
15.4 质谱	161

习题	162
第十六章 杂环化合物	167
16.1 紫外光谱	167
16.2 红外光谱	168
16.3 核磁共振谱	169
16.4 质谱	173
习题	174
答案	176

总 论

第一章 结构式与波谱

1.1 结构式

有机化学是用结构式来描述的一门学科。从结构式就可以推测出该化合物的性质，化学反应及合成方法也都能用结构式来描述，所以，首先要熟悉结构式，这对学习有机化学是很必要的。可是，即使用电子显微镜来观察化合物结构式也不能直接用肉眼看到。也正是这一点，使有机化学变得难以理解了。然而，使用波谱虽然间接，却能比较简便地了解结构式。

也就是说，将化合物放入测定仪器中，不久波谱在一张纸上被记录下来。根据解析所记录的信号，便知该化合物的结构式。利用化学反应固然也可知道结构式，但由于往往要求熟练的技术，所以一般都首先利用测定波谱的方法。

1.2 有机化合物的分离与精制

有机化合物如果最初就是纯的就好了，可惜通常总是其中掺有杂质。在这样的状态下是不可能知道该化合物结构的。因此，首先应将需要的化合物从其它的物质中分离出来并加以精制，得到纯有机化合物。对杂质进行的波谱测定，往往是定量地测定杂质在化合物中的组成比。

分离精制的操作，在有机化学实验中是主要的工作，对

此, 其它参考书中已有详细的介绍, 这里只做个简单介绍。

第一步操作是萃取。一般使用的萃取方法是將水作为一相, 有机溶剂为另一相, 靠不断改变所测物质在水相与溶剂相的分配比来达到有效地分离。

其次, 是进行重结晶、蒸馏、升华等操作。在精制固体的方法中, 重结晶是最重要的, 但对溶剂的选择则要求严格。蒸馏是精制液体最有效的方法, 一般进行减压蒸馏, 特别是对微量成分的蒸馏则要求认真操作。升华是把固体减压加热直接变成蒸气, 再将蒸气冷却得到固体的方法, 这种操作只限于升华性能较好的物质。

最近经常使用的方法有色谱法。这种方法不仅用于分离、精制, 也能用来测定纯度和成分。尤其是气相色谱和液相色谱法, 后者应用范围更广泛些。柱型色谱法用于分离精制较为方便。微量物质可采用薄层色谱法。

1.3 有机结构与吸收光谱

分子吸收电磁波从低能态激发到高能态时, 其吸收光的频率 ν 与吸收能 E , 普朗克 (Planck) 常数 h [$=6.6256 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$] 之间有着如下关系

$$E = h\nu$$

频率 ν 为 1 秒钟时间内波振动的次数, 用赫兹 (Hz) 表示。

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

c 为光速 [$2.998 \times 10^{10} \text{cm/sec}$], λ 为波长单位以纳米表示, $\text{nm} = 10^{-9} \text{m}$ 。

波数 n 表示在 1cm 长度内波的数目, 单位为 cm^{-1} 。波数与波长之间存在着

$$n = \frac{1}{\lambda}$$

的关系。

一般使用的能量单位因不同的光谱而异，总体上应预先知道相互间能量大小的关系。

表 1-1 电磁波与光谱

电 磁 波	光 谱	波 长	激 发 能 Kcal/mol	激发的种类
远紫外线	真空紫外光谱	100~200nm	286~143	σ 电子跃迁
紫 外 线	紫外光谱	200~400nm	143~72	n 及 π 电子跃迁
可见光线	可见光谱	400~800nm	72~36	n 及 π 电子跃迁
近红外线	近红外光谱	0.8~2.5 μ m	36~11	振动倍音
红 外 线	红外光谱	4,000~650cm ⁻¹ (2.5~15 μ m)	11~0.2	振动键的变形
远红外线	远红外光谱	650~100cm ⁻¹ (15~100 μ m)	0.2~ 2.86 $\times 10^{-2}$	振动与转动
微 波		cm	10 ⁻³	
无线电波	顺磁共振谱 核磁共振谱	m (~10 ⁻⁶ Hz)	10 ⁻⁵	电子自旋及 核自旋跃迁

本书介绍的吸收光谱有紫外(UV) 光谱、红外(IR) 光谱及核磁共振(NMR)谱三种。可见光谱在看到颜色的情况下包括在紫外光谱内。

圆二色性(CD)光谱是与UV光谱相同的吸收光谱，它表现出左右圆偏振光的吸收差。旋光(ORD)谱虽然与CD谱用于相同的目的，但它表现出左旋性与右旋性的折射率之差，故不是吸收光谱。

质谱(MS)是由电子冲击生成的离子按质量数的顺序表现的谱线，它不是吸收光谱。

以上波谱是以横轴记录与分子结构有关的数值，纵轴是

在记录纸上表现的强度。以下介绍的“波谱有机化学”就是通过记录纸记录的波谱来研究有机化学的。

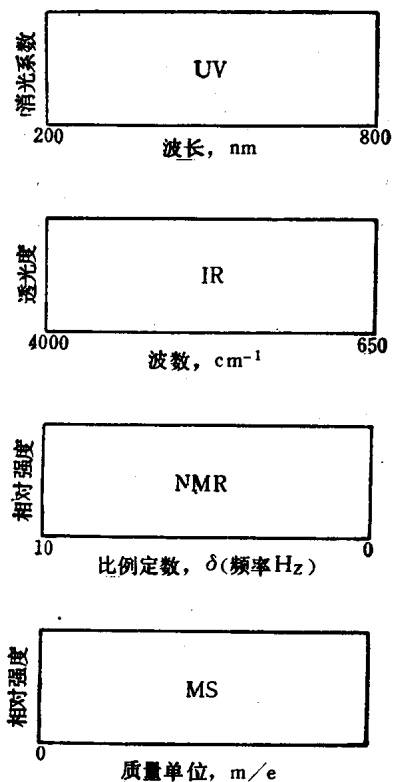


图 1-1 经记录的光谱纵轴与横轴

第二章 紫外 (UV) 光谱

2.1 电子跃迁

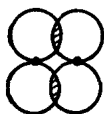
分子经可见光或紫外光照射时，电子就从基态跃迁到能量高的激发态。此时，电子就吸收了与激发能相应波长的光。

原子之间的键有 σ 键与 π 键。 σ 键是在键轴方向互相联接的， π 键是在键轴垂直方向互相联接的。 σ 键的电子云重叠程度大，故键结合较强，而 π 键是电子云侧面重叠，故键结合较弱。

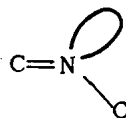
此外，在氧、氮、卤素原子中有两个电子不与其它原子结合，而在原子内配对成非键电子。非键电子 (n 电子) 比成键电子受原子核束缚小，一般活动性大。



σ 电子



π 电子



n 电子

虽然各种电子在基态时都处于稳定态，但一经可见光或紫外光从外部照射，各种电子不再停留在基态，而是发生激发。

UV 谱的吸收位置决定于电子跃迁的能量大小。在由活动性大的 π 电子形成共轭 π 键的化合物中，由于电子跃迁容易，故可用较小的能量从基态跃迁到激发态。相反， σ 键的电子难以被激发，需要较大的能量才能激发。

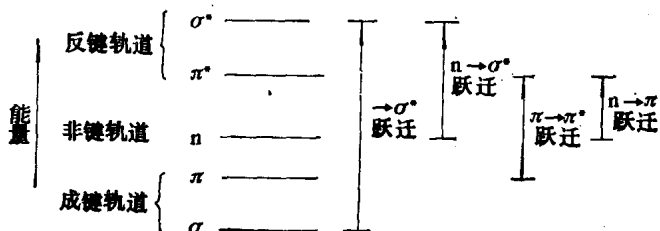
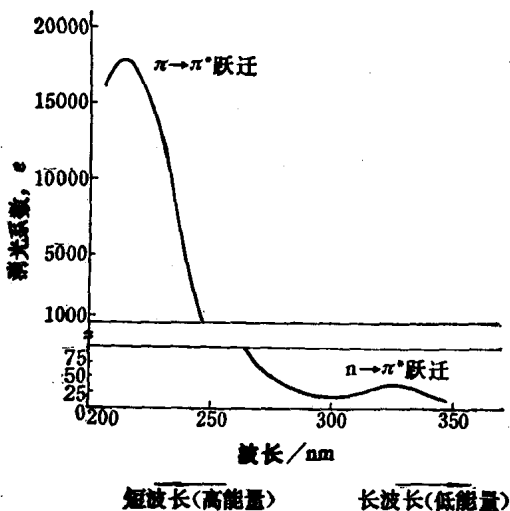


图 2-1 电子能级与电子跃迁

图 2-2 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 的UV谱 (甲醇)

电子有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁、 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，一般使用的分光光度计由于波长范围在200nm以上，所以只能观察到跃迁能小的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带在短波长一端观察到强吸收， $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带在长波长一端观察到的是弱吸收。

记录纸上记录的光谱横轴为波长 nm ，纵轴为吸光度 A 或透光度 T 。根据兰伯特-比尔(Lambert-Beer)定律

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

c ：溶液的摩尔浓度；

l ：样品池长度， cm 。

由于吸光度 A 与溶液浓度和样品池长度成正比，所以，可将 A 换算成化合物固有的比例常数，即消光系数 ε 。UV谱采用这种重新换算过的 ε 或 $\log \varepsilon$ 为纵轴。

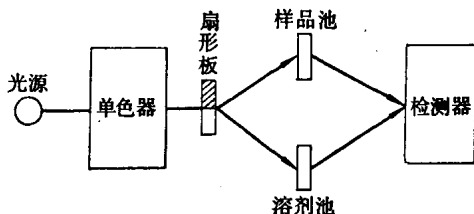


图 2-3 紫外可见分光光度计示意图

2.2 单一发色基团的吸收

$\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}=\text{O}$ 等不饱和均称为发色团，含有这些键的分子可以吸收紫外光和可见光。当发色基团的共轭程度增加，或者是 NH_2 、 OH 和卤素一类助色基团与发色基团发生共轭时，则吸收向长波长一端移动，并且消光系数增大。

孤立存在的发色基团分子几乎不受周围影响，而以一定的消光系数吸收那些由发色基团所特定的波长的光。

2.3 溶剂效应

UV谱受溶剂的影响。与非极性溶剂相比，在极性溶剂

表 2-1 单一发色基团的吸收带

发色基团	吸收位置, nm(ϵ)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
>C=C<	170~200(~13000)	
—C=O (醛)	~190 ^① (~10000)	290~295(~20)
—C=O (酮)	~180 ^① (~10000)	~280(~20)
—COOH		~205(~50)
—COOR		~210(~70)
—CONH ₂		~205(~70)
—NO ₂	~210(~16000)	~280(~20)
>C=N-	~170(~7000)	~240(~80)

① 系指 $n \rightarrow \sigma^*$ 吸收带。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 为更短波长。

中 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带向短波长一端移动, 反之, $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带向长波长一端移动。

例如, 羰基的 n 轨道电子虽然在基态时氧原子处于定域状态, 但激发变成 π^* 轨道时电子向碳原子一方发生跃迁。即对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁来说, 与激发态相比基态为极性结构。

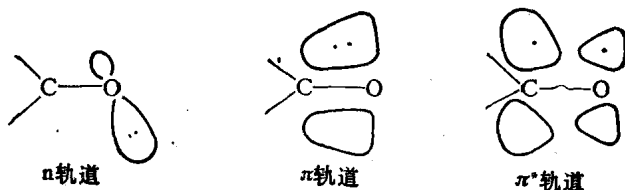


图 2-4 C=O键的电子云