

光谱解析与 有机结构鉴定

赵瑶兴 孙祥玉 编著

中国科学技术大学出版社

光谱解析与有机结构鉴定

赵瑶兴 孙祥玉 编著

中国科学技术大学出版社

1992

(皖)新登字 08 号

内 容 提 要

本书是在中国科学技术大学研究生院开设相应课程使用讲义的基础上加以补充编写的。

全书共六章。前五章阐述有机质谱、红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振 (^1H 和 ^{13}C) 基本原理和仪器使用方法,并介绍一些新的进展。在此基础上,着重讨论谱线与有机化合物结构的关系,以实例说明光谱解析的一般程序。第六章为综合光谱解析,讨论如何选用适当的光谱方法,或配合化学手段、参考生源学说,推断有机化合物及天然产物的结构。书中编入各类例解 50 例,按照程序做了详细解析。

本书可作为大专院校与化学有关的大学生和研究生的学习用书,也可供从事有机化学和相关学科的教学和研究工作者参考。

光谱解析与有机结构鉴定

赵瑶兴 孙祥玉 编著

责任编辑 田天恩

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 邮政编码: 230026)

测绘出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 29 字数: 760 千

1992 年 6 月第 1 版 1992 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—2500 册

ISBN7-312-00204-8/O·79 定价 14.70 元

序

当代对有机化学的研究,尤其在有机化合物包括天然产物的结构鉴定中,物理分析方法起着极为重要的作用,化学手段逐渐居于辅助地位。其中有机质谱、红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振(^1H 和 ^{13}C)已成为有机化学工作者最常用的分析工具。因此,熟悉上述光谱方法,掌握光谱解析技能,从谱图中获得尽可能多的结构信息,实为从事与有机化学有关的科学工作者的必需。

本书的基础是先后在中国科学技术大学研究生院为研究生开设课程的讲义:“有机化合物光谱鉴定”(孙祥玉编)和“光谱解析”(赵瑶兴编)。撰写成书时,在内容上加以补充,以期能成为对大学生、研究生和有关化学工作者有广泛适应性的参考书。由于作者水平所限,书中疏误之处敬请各方批评指正。

全书共六章。前五章分别阐明上述光谱方法的基本原理和实验方法,在此基础上着重讨论谱线与有机化合物结构的关系及其在有机结构鉴定中的应用,以实例说明光谱解析的一般程序。第六章为综合光谱解析,讨论如何选用不同的光谱方法,彼此补充,相互印证,或配合化学手段,参考生源学说,推断一些有机化合物和天然产物的结构。

考虑到一般有机化学工作者的兴趣在于实际应用,关于波谱学的理论未加深入讨论,而把注意力集中于将波谱学与有机结构理论相结合,对有关谱线与有机化合物结构关系的实例进行较为细致的分析。由于各种光谱对有机化合物提供的结构信息不同,各章重点和材料安排也不尽相同。书中还对一些光谱方法新进展如:软电离离子源、质能谱、FT-红外光谱、差示光谱、光声光谱、核磁共振二维谱等作了扼要介绍。

为便于学习和有利于光谱解析能力的训练,本书收入各种典型的光谱图和数表,介绍常用的标准谱图集和文献资料的使用方法,并编入大量例题,其中有些取自国内外近期刊物。对例题作了较详细地解析,旨在引导读者通过训练逐步提高分析问题和解决问题的能力,从而能独立解析光谱,推断比较复杂的有机化合物结构。

一些复杂的有机化合物,特别是天然产物的结构鉴定多有不同的难度,仅靠光谱方法往往不易顺利解决,但若恰当地与化学手段配合可以更好地发挥光谱方法的威力。对天然产物的结构鉴定,引入生源学说具有一定的指导意义。

几年来曾多次邀请中国医学科学院药物研究所梁晓天教授和中国科学院感光化学研究所蒋丽金教授来院讲学,深受研究生的欢迎。书中吸收了他们的先进学术思想,引用了他们的一些材料。两位教授均仔细看过本书的编写大纲,并对内容取舍和全书的结构提出许多宝贵的建议。蒋丽金教授还在百忙中逐字逐句地审阅了全部书稿,特向他们表示衷心感谢!

在本书编写过程中得到科大研究生院和中国科学技术大学出版社的支持和关注。责任编辑田天恩老师为本书出版做了大量细致的编辑工作,并对书稿中的一些问题提出修改意见,作者谨此一并致谢。

作者

一九九一年春,于北京

目 次

绪论	(1)
第一章 有机质谱	(6)
引言	(6)
1.1 有机质谱的基本原理	(6)
1.1.1 质谱学原理和有机质谱在有机结构鉴定中的作用	(6)
1.1.2 质谱仪器	(7)
1.1.3 有机质谱的发展	(10)
1.2 质谱中的离子	(14)
1.2.1 分子离子	(15)
1.2.2 同位素离子和离子元素组成的确定	(25)
1.2.3 碎片离子和假分子离子	(27)
1.2.4 亚稳离子	(29)
1.3 分子式的测定	(30)
1.3.1 由低分辨质谱推定可能的分子式	(30)
1.3.2 由高分辨质谱测定分子式	(35)
1.3.3 不饱和数(UN)的计算	(35)
1.4 有机化合物裂解的一般规律	(36)
1.4.1 影响裂解的结构因素	(37)
1.4.2 裂解反应类型	(43)
1.4.3 各类有机化合物主要的裂解反应类型	(81)
1.5 谱图解析的一般程序	(81)
1.5.1 作图要求和数据处理	(81)
1.5.2 谱图全貌的特点	(82)
1.5.3 考察低质量端的离子峰	(83)
1.5.4 考察高质量端的离子峰	(84)
1.5.5 考察中部质量区离子峰,亚稳峰和特征峰	(86)
1.5.6 推断结构	(86)
1.6 质谱图谱集和数据表的使用	(86)
1.7 质谱解析实例	(87)
第二章 红外光谱	(97)
引言	(97)
2.1 红外光谱的基本原理	(98)
2.1.1 分子能级和分子光谱	(98)
2.1.2 分子振动和红外吸收频率	(99)
2.1.3 多原子分子的振动光谱	(104)
2.1.4 吸收谱带的强度	(107)

2.2 红外分光光度计和实验方法	(108)
2.2.1 仪器结构和工作原理	(108)
2.2.2 一般样品的制备方法	(111)
2.2.3 特殊的光谱技术	(115)
2.2.4 仪器条件的选择	(116)
2.3 振动光谱技术的进展	(116)
2.3.1 Fourier 变换红外光谱	(116)
2.3.2 差示光谱	(117)
2.3.3 Raman 光谱	(118)
2.4 基团与振动频率的关系	(121)
2.4.1 振动频率与质量、键能的关系	(121)
2.4.2 基团频率	(121)
2.4.3 影响谱带位移的因素	(122)
2.5 基团频率与分子结构	(132)
2.5.1 氢原子成键的伸缩振动频率区($3700-2400\text{cm}^{-1}$)	(132)
2.5.2 三键和聚集双键伸缩振动频率区($2400-1900\text{cm}^{-1}$)	(141)
2.5.3 双键伸缩振动频率区($1900-1600\text{cm}^{-1}$)	(143)
2.5.4 骨架振动和指纹区(1600cm^{-1} 以下)	(147)
2.5.5 重要有机化合物的红外光谱与结构的关系	(159)
2.6 红外光谱解析	(160)
2.6.1 样品纯度	(160)
2.6.2 检查谱图应该注意的问题	(161)
2.6.3 谱图解析的一般程序	(163)
2.7 标准谱图的使用	(165)
2.8 红外光谱例解	(169)
第三章 紫外可见光谱	(173)
引言	(173)
3.1 紫外光谱的基本原理	(174)
3.1.1 分子轨道能级和电子跃迁类型	(174)
3.1.2 吸收强度和吸光度的加合性	(177)
3.1.3 自旋多重性和电子跃迁选择定则	(178)
3.1.4 Franck-Condon 原理, 电子光谱的振动精细结构	(180)
3.1.5 溶剂效应	(182)
3.2 紫外光谱仪和实验方面的一些问题	(184)
3.2.1 紫外分光光度计	(184)
3.2.2 溶剂	(185)
3.2.3 吸收池	(186)
3.2.4 样品溶液的配制	(186)
3.2.5 紫外光谱的发展	(187)
3.3 紫外光谱与有机化合物结构的关系	(189)
3.3.1 简单分子的吸收光谱	(189)
3.3.2 共轭分子的吸收光谱	(196)

3.3.3 芳香体系的紫外光谱	(199)
3.3.4 立体结构因素对紫外光谱的影响	(205)
3.3.5 平衡体系的紫外光谱	(210)
3.3.6 预测 K-带位置的几个经验规则	(211)
3.4 紫外光谱解析	(215)
3.4.1 紫外光谱在有机结构鉴定中的应用	(215)
3.4.2 光谱解析应注意的问题	(223)
3.5 紫外光谱谱图集和数据表	(224)
3.6 紫外光谱例解	(225)
第四章 ^1H 核磁共振	(228)
引言	(228)
4.1 核磁共振的基本原理	(229)
4.1.1 核的自旋	(229)
4.1.2 核的磁化与核磁共振	(230)
4.1.3 弛豫和弛豫机制	(232)
4.1.4 化学位移的表示方法	(233)
4.2 核磁共振仪和实验方法	(233)
4.2.1 核磁共振仪简介	(233)
4.2.2 样品和样品管	(234)
4.2.3 溶剂	(234)
4.2.4 标准物质	(235)
4.2.5 记录和积分	(236)
4.2.6 旋转边峰和同位素边峰	(237)
4.3 影响化学位移的因素与各类氢核的化学位移	(238)
4.3.1 化学位移与结构的关系	(238)
4.3.2 溶剂效应	(243)
4.3.3 各类氢核的化学位移,经验计算公式	(245)
4.4 自旋偶合与偶合常数	(253)
4.4.1 自旋偶合和自旋分裂	(253)
4.4.2 偶合常数与结构的关系	(255)
4.5 谱图解析	(264)
4.5.1 核的等价性	(264)
4.5.2 几种常见的自旋系统	(265)
4.5.3 虚假远程偶合	(276)
4.5.4 假象简单图谱	(278)
4.5.5 分子的对称性	(279)
4.5.6 活泼氢与动态核磁共振	(282)
4.5.7 简化图谱的几种方法	(290)
4.5.8 谱图解析的一般程序	(293)
4.6 标准谱图和数据表的使用	(296)
4.7 ^1H NMR 谱图解析实例	(297)
第五章 ^{13}C-核磁共振	(307)

引言	(307)
5.1 ^{13}C -核磁共振实验方面的问题	(307)
5.1.1 脉冲 Fourier 变换核磁共振检测原理	(307)
5.1.2 扫描次数	(309)
5.1.3 氘锁和溶剂	(310)
5.1.4 样品和标准物	(311)
5.2 化学位移	(311)
5.2.1 影响化学位移的因素	(311)
5.2.2 各类碳核的化学位移	(315)
5.3 自旋偶合与偶合常数	(325)
5.3.1 碳-氢偶合	(327)
5.3.2 碳-碳, 碳-氘偶合	(333)
5.3.3 碳-杂原子偶合	(335)
5.4 自旋-晶格弛豫(T_1)	(335)
5.4.1 自旋-晶格弛豫的机制	(335)
5.4.2 自旋-晶格弛豫提供的结构信息及其应用	(337)
5.5 碳-13谱的测绘技术和谱图解析	(341)
5.5.1 ^{13}C NMR 测绘技术	(341)
5.5.2 谱图解析程序	(349)
5.6 二维核磁共振谱(2D NMR)	(349)
5.6.1 化学位移相关谱	(351)
5.6.2 J 分解二维核磁共振谱	(354)
5.6.3 2D-INADEQUATE 技术	(355)
5.7 ^{13}C NMR 谱图解析实例	(357)
第六章 综合光谱解析	(365)
6.1 光谱解析的一般程序	(365)
6.1.1 样品的纯化和纯度的鉴定	(365)
6.1.2 分子量和分子式的确定	(365)
6.1.3 不饱和类型	(367)
6.1.4 官能团和部分结构	(367)
6.1.5 结构式的推定	(368)
6.1.6 用全部光谱材料核对推定的结构式	(368)
6.2 化学方法和其它经典分析方法的应用	(368)
6.3 生源学说与天然产物的结构鉴定	(372)
6.3.1 生源学说简介	(372)
6.3.2 生源学说对天然产物结构鉴定的引导作用	(378)
6.4 综合光谱解析实例	(379)
主要参考书	(429)
附录 I 红外吸收位置(cm^{-1})	(430)
附录 II 常见低质量碎片离子	(448)

谱图目录

MS

1-1	4-壬酮的质谱	(6)
1-6	5-胆甾烯-3,16,22,26-四醇质谱	(11)
1-10	二乙醇缩庚醛的 EI 谱	(20)
1-11	正三十烷质谱	(21)
1-12	葡萄糖的质谱	(22)
1-14	2-羟基乙硫醇质谱	(26)
1-17	环己烷的质谱	(38)
1-18	十六烷烃的质谱	(44)
1-20	甲基环己烷的质谱	(45)
1-21	甲苯的质谱	(46)
1-22	正丙基苯的质谱	(46)
1-23	1-十一烯烃的质谱	(47)
1-24	异丙基正戊基醚的质谱	(47)
1-25	各级醇的质谱	(49)
1-26	单萜烯环醚的质谱	(51)
1-27	正丙基苯基甲酮的质谱	(52)
1-28	壬醛的质谱	(53)
1-29	水杨酸正丁酯质谱	(56)
1-30	邻和对-甲基苯甲酸甲酯质谱	(57)
1-31	薄荷酮的质谱	(58)
1-32	正十二烷基肼的质谱	(59)
1-33	正二十六酸甲酯质谱	(62)
1-34	正十二羧酸质谱	(63)
1-35	环己醇的质谱	(64)
1-36	5- α -雄甾烷-3-乙二醇缩酮的质谱	(66)
1-37	环己烯质谱	(67)
1-38	4-甲基-2-乙基苯酚质谱	(68)
1-39	降冰片烯质谱	(70)
1-40	4-苯基环己烯质谱	(71)
1-41	α -和 β -紫罗酮的质谱	(73)
1-42	1-氯代十二烷质谱	(74)
1-43	己硫醚的质谱	(75)
1-44	正壬胺的质谱	(75)
1-45	邻苯二甲酸二丁酯的质谱	(76)
1-46	Δ^2 -10-苯基-2-八氢化萘酮的质谱	(80)
1-47	萘的质谱	(82)
1-48	菸碱的质谱	(83)

2-1	聚苯乙烯红外光谱	(97)
2-6	苯甲酰氯的红外光谱	(103)
2-10	苯的红外光谱	(105)
2-11	正十二烷的红外光谱	(106)
2-17	氯仿,四氯化碳和二硫化碳的红外光谱	(112)
2-20	六氯丁二烯的红外光谱	(114)
2-31	丙酸酐的红外光谱	(127)
2-32	苯甲醛的红外光谱	(128)
2-33	环戊酮的红外光谱	(128)
2-34	乙酰乙酸乙酯的红外光谱	(129)
2-36	硬脂酸的红外光谱	(132)
2-37	乙醇的红外光谱(气态)	(133)
2-38	苯酚的红外光谱(液态)	(133)
2-39	邻甲基苯甲酸的红外光谱	(135)
2-40	乙酸的红外光谱(气态)	(135)
2-41	正辛胺的红外光谱	(136)
2-42	2-甲基丙酰胺的红外光谱	(136)
2-43	二乙胺的红外光谱	(136)
2-44	<i>N</i> -异丙基乙酰胺的红外光谱	(137)
2-45	正己胺的红外光谱	(137)
2-46	二乙胺盐酸盐的红外光谱	(137)
2-47	1-己炔的红外光谱	(138)
2-48	1-癸烯的红外光谱	(139)
2-49	氯甲基环氧乙烷的光谱	(139)
2-50	正丁醛的光谱	(140)
2-51	菸碱的红外光谱	(140)
2-52	2-甲基丙硫醇的红外光谱	(141)
2-53	2-辛炔的红外光谱	(142)
2-54	邻-氰基甲苯的光谱	(142)
2-55	乙酸乙酯的红外光谱	(143)
2-57	苯叉丙酮的红外光谱	(146)
2-58	2-氯代乙基乙烯基醚的光谱	(146)
2-59	异戊二烯的光谱	(146)
2-60	二苯酮肟的光谱	(147)
2-61	苯乙酮的红外光谱	(148)
2-62	吡啶的红外光谱	(148)
2-63	2,6,8-三甲基-4-壬醇的红外光谱	(150)
2-64	2,2-二甲基丙酸甲酯的红外光谱	(150)
2-66	硝基苯的红外光谱	(152)
2-67	亮氨酸的红外光谱	(152)
2-68	正丙醚的红外光谱	(153)
2-69	茴香醚的红外光谱	(154)

2-70	乙酸苯酯的红外光谱	(155)
2-71	2-丁酮的红外光谱	(155)
2-72	苯乙炔的红外光谱	(157)
2-73	对-甲苯磺酸乙酯的红外光谱	(158)
2-74	O,O'-二异丙基亚磷酸酯的红外光谱	(159)
2-78	仲丁基苯的红外光谱	(162)
2-79	对-乙酰氨基苯甲醛的红外光谱	(162)
2-80	二苯胺的红外光谱	(164)

UV

3-1	苯乙酮的紫外光谱	(173)
3-17	异丙叉丙酮的紫外光谱	(183)
3-31	苯的紫外光谱	(200)
3-32	苯、萘、蒽、并四苯的吸收光谱	(203)
3-33	菲的紫外吸收光谱	(204)
3-34	一叶秋碱的紫外光谱	(209)
3-35	酚红在不同 pH 时的紫外光谱	(211)
3-36	胆甾-4-烯-3-酮和异丙叉丙酮的紫外光谱	(216)
3-37	利血平及其简单模型化合物的紫外光谱	(219)

¹H NMR

4-1	乙苯的共振谱	(228)
4-7	1,2-二氯丙烷的共振谱	(237)
4-10	乙醇的共振谱	(242)
4-11	丙烯酸的 ¹ H NMR 谱	(243)
4-14	正丙醇和异丙醇的共振谱	(254)
4-16	乙酸丁酯的共振谱	(255)
4-20	对-氟基氟苯的共振谱	(262)
4-20	O,O'-二乙基-丙酮基膦酸酯的共振谱	(263)
4-24	顺-β-乙氧基苯乙烯的共振谱	(266)
4-26	1,1,2-三氯乙烷共振谱	(267)
4-28	苯基丙二酸的共振谱	(268)
4-29	2,6-二甲基吡啶的共振谱	(268)
4-31	α-呋喃甲酸甲酯的共振谱	(269)
4-33	环氧乙烷基苯的共振谱	(270)
4-34	丙烯腈的共振谱	(271)
4-35	1,2,4-三氯苯的共振谱	(271)
4-37	秦艽乙素的共振谱	(271)
4-43	各类取代苯的共振谱	(274)
4-48	间-二硝基苯的共振谱	(280)
4-52	苯甲硫醇的共振谱	(283)
4-53	各级醇的共振谱	(284)
4-55	对-羟基苯甲酸的共振谱	(285)
4-56	没食子酸的共振谱	(285)
4-57	甲胺盐的共振谱	(286)

4-60	乙酰丙酮的 ¹ H NMR 谱	(289)
4-61	穿心莲内酯乙酰化物的共振谱	(291)
4-62	正己醇的共振谱	(293)
4-63	雄烷-2β-醇的共振谱	(294)
5-20	9-羟基三环-2,5-癸二酮的 ¹ H 化学位移相关图	(352)
6-1	白花丹酸的 ¹ H NMR 谱	(370)

¹³C NMR

5-1	胆固醇的共振谱	(308)
5-2	乙醇 ¹³ C NMR 谱	(309)
5-4	各类化合物的 δ _c 范围	(315)
5-5	各类羰基碳的 δ _c 范围	(324)
5-6	丙酮 ¹³ C NMR 共振谱	(326)
5-8	3-甲氧基-4-羟基苯甲醛的 ¹³ C NMR 谱	(330)
5-9	三氟乙酸甲酯的 ¹³ C NMR 共振谱	(334)
5-10	顺丁烯二酸二乙酯的 ¹³ C NMR 谱	(342)
5-11	雄甾醇酮的共振谱	(343)
5-14	2,4,6-三氯嘧啶的共振谱	(346)
5-16	邻苯二甲酸二乙酯的 ¹³ C NMR 谱	(347)
5-17	乙酰丙酮互变异构体系的 ¹³ C NMR 谱	(348)
5-18	菸酰胺的质子选择去偶谱	(348)
5-19	对甲氧基苯甲醛的 ¹³ C NMR 谱	(350)
5-21	Cyperene 的 ¹ H- ¹ H 和 ¹ H- ¹³ C 化学位移相关谱	(353)
5-22	千里碱的 ¹ H- ¹³ C 化学位移相关谱	(354)
5-25	Cyclonervitasteryl acetate 的2D-INAD EQUATE 谱	(356)

数表目录

MS

1-1	有机化合物中常见元素及其天然同位素的质量和相对丰度	(7)
1-2	常见的中性分子和自由基裂片	(16)
1-3	各类化合物分子离子峰的相对丰度	(23)
1-8	中性分子和自由基的电离电势(eV)	(41)
1-9	各类有机化合物主要断裂方式和碎片离子特征	(81)

IR

2-2	各种棱镜的透光区域和适用分光范围	(109)
2-4	甲基和亚甲基的变形振动频率	(149)
2-5	醇的 ν_{C-O} 吸收频率与羟基结构关系	(153)
2-6	取代乙烯的 γ_{C-H} 谱带位置	(156)

UV

3-2	各种溶剂的短波吸收极限	(185)
3-3	含杂原子饱和烃衍生物的紫外吸收位置	(189)
3-4	乙烯及其同系物的吸收光谱数据	(190)
3-5	环烯的紫外吸收位置和强度	(190)
3-6	脂肪族醛、酮的紫外吸收	(191)
3-7	α -取代环己酮 R-带位置的计算参数	(192)
3-8	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ 型化合物中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收光谱数据	(192)
3-9	一些亚胺基化物的吸收特征	(193)
3-10	一些偶氮化物的吸收特征	(194)
3-11	各类硝基化物的吸收特征	(194)
3-12	若干生色团的紫外吸收特征	(195)
3-13	共轭多烯体系的吸收光谱数据	(197)
3-14	一些不饱和羧酸及其衍生物 K-带吸收数据	(199)
3-15	苯的吸收谱带及其各种命名符号	(200)
3-16	苯烷基取代物的吸收光谱数据	(201)
3-17	助色团取代苯的吸收光谱数据	(201)
3-19	一些生色团取代苯的吸收特征	(202)
3-20	典型的联环芳烃光吸收性质	(203)
3-21	杂环化合物母体的吸收光谱数据	(205)
3-25	计算共轭烯烃 $\lambda_{\max}$ 的 Woodward-Fieser 规则	(212)
3-26	计算共轭不饱和醛酮 $\lambda_{\max}$ 值的经验参数	(213)
3-28	计算苯甲酰基衍生物 K-带 $\lambda_{\max}$ 值的经验参数	(215)

^1H NMR

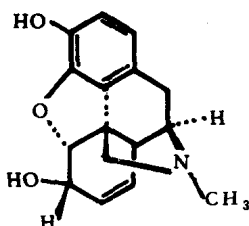
4-1	一些核的常数	(229)
-----	--------	---------

4-2	重氢溶剂残余氢核的化学位移	(235)
4-3	烷基化物(RY)的化学位移	(245)
4-4	取代基的屏蔽常数	(247)
4-5	骨架类型与烷烃取代基的屏蔽常数	(247)
4-6	取代基对烯氢化学位移的影响	(248)
4-7	取代基对苯环芳氢化学位移的影响	(249)
4-8	一些芳杂环化合物的化学位移	(250)
4-9	活泼氢的化学位移	(251)
4-10	一些环状化合物的化学位移	(252)
4-14	一些有机化合物的偶合常数(J)	(257)
4-15	^1H 与 ^{19}F 的偶合常数	(263)
4-16	^1H 与 ^{31}P 的偶合常数	(264)
4-17	各类自旋体系的预计谱线数	(276)
^{13}C NMR		
5-1	常用溶剂的化学位移(δ_{C})	(310)
5-4	直链烷烃的 δ_{C} 值	(315)
5-5	一些线型和支链烷烃的 ^{13}C 化学位移参数	(316)
5-6	烷烃取代基的位移参数	(317)
5-7	饱和环状化合物的 δ_{C} 值	(317)
5-8	取代基对 SP^2 碳化学位移的增值	(318)
5-9	一些烯碳的化学位移 δ_{C}	(319)
5-10	单取代苯环 ^{13}C 化学位移增值	(320)
5-11	芳杂环中碳的化学位移	(322)
5-12	吡啶取代基的化学位移增值	(323)
5-13	各类羰基化物的化学位移	(325)
5-14	各类有机化物 $^1J_{\text{CH}}$ 值示例	(328)
5-15	一些有机化物的 $^2J_{\text{CH}}$ 值	(332)
5-16	含 D, ^{19}F , ^{31}P 的化合物中碳-杂偶合常数	(333)

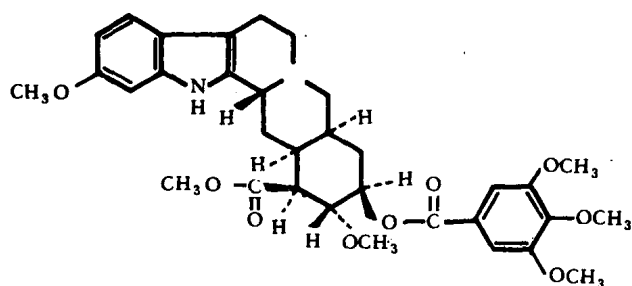
绪 论

化学发展的历史表明,化学上的重大进展很多都是将物理学的成就应用于化学的结果.有机结构鉴定更是如此.

过去有机化合物的结构鉴定工作是极其困难的.上世纪和本世纪50年代以前的经典方法主要通过颜色反应、化学降解和合成等手段完成这项工作.一个有机化合物结构的确定需要消耗大量的样品,花费漫长的时间.例如吗啡(Morphine)自1903年从鸦片中离析得到纯品后,许多实验室纷纷开展了旨在阐明这个重要化合物结构的研究工作,1881年从吗啡的锌粉蒸馏物中离析出菲,刚刚捕捉到有关吗啡结构的影子.直到1925年在大量工作的基础上,Gulland 和 Robinson 才有可能提出吗啡的结构式.



如果把 Gates 于1952年完成吗啡的全合成算作它的最后结构证据的话,前后经历了150年,所消耗的原料就难以估计了.自从紫外-可见光谱,红外光谱进入有机化学实验室后便大大加快了结构鉴定工作的步伐.由萝芙木或蛇根草中提取得到的利血平(Reserpine),含有6个不对称碳原子,存在64个可能的旋光异构体,利血平是其中的一个.与吗啡比较,利血平的结构更为复杂.



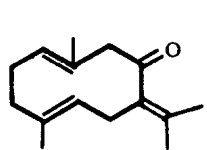
自1952年分离出纯品后,在当时可能使用的光谱技术特别是紫外-可见光谱(见第三章)分析的配合下,结构鉴定研究工作进展很快,连同1956年 Woodward 完成全合成,确证了利血平的结构,总共花费不到5年的时间.

近30年来,由于新技术和新型物理仪器的出现及其在有机化学中的广泛应用,例如质子核磁共振(氢谱)碳-13核磁共振(碳谱),有机质谱和 X-晶体衍射等的应用,使有机结构鉴定跨入了新的阶段.应用光谱方法进行有机结构鉴定,不仅消耗样品少(毫克、甚至微克的样品即可满足),分析速度快,而且大多数测定工作是在非破坏性过程中进行的,既可以回收一些珍贵的样品,又可得到直接

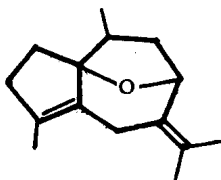
可靠的结构信息。

目前有机结构鉴定基本上以光谱分析为主,化学分析方法成为辅助手段.下面再以几个天然产物的结构鉴定过程为例,说明光谱分析方法的威力。

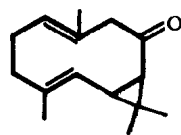
由杜鹃植物中提取得到的萜类化合物杜鹃酮(Germacrone)最后确定结构为(1)式.〔*J. Naturforsch.*,1961;16(b):298.〕



(1)



(2)



(3)

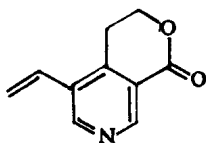
开始研究这个化合物时,发现含有氧,又不与2,4-二硝基苯肼作用,所以命名为杜鹃醇.但与 Grignard 试剂 (CH_3MgBr) 作用又不给出活泼氢的反应,当环化脱氢时,可以得到五、七并环的萜类骨架的衍生物,因此将其结构写作(2)式.当时并不能判断这种写法正确与否。

不久,红外光谱问世,可以明确地确定分子中有羰基存在.嗣后由大量的化学数据证明分子属于一种十员环体系.紫外-可见光谱分析 λ_{max} ($\log \epsilon$): 211 (4.1), 240 (3.5), 314 (2.7). 其中 λ_{max} 240nm, 314nm 分别为 α , β -不饱和酮的 K -带和 R -带,确定结构式为(1),定名为杜鹃酮.短波 λ_{max} 211吸收可能属于两个孤立双键跨环效应引起.但是后来有人因为在红外光谱中观察到在 869.5cm^{-1} (11.5μ) 附近出现一个强的谱带,疑为三元环的特征谱带,故又将杜鹃酮的结构改为(3)式.紫外光谱中的 λ_{max} 240nm 被解释为由于羰基与碳—碳双键间借三碳环接引而发生相互作用的结果。

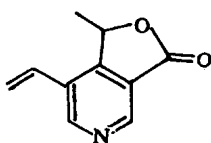
核磁共振应用于化学,很容易地否定了三元环结构的存在.根据核磁共振数据,综合其它光谱材料和化学反应,最后确定杜鹃酮的化学结构仍为(1)式.由于羰基周围比较拥挤,空间位阻较大,杜鹃酮不能与2,4-二硝基苯肼发生正常的缩合反应是容易理解的。

杜鹃酮的结构确定,经历了30多年之久,最后还是由光谱方法给以肯定。

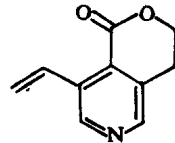
另一个例子是秦艽甲素结构的推断.这个分子的结构并不复杂,根据几个光谱的数据不难画出为以下几个可能的吡啶衍生物:



(4)



(5)



(6)

开始时,苏联人曾通过化学降解,得到3,4,5-羧基吡啶.他们还发现,样品用酸性氧化铬氧化时得到了醋酸,因而提出秦艽甲素为含有一个碳甲基的五员内酯的吡啶衍生物(5). (5)式有一个不对称碳,应当表现旋光性,然而秦艽甲素并没有光活性。

两年以后,一位印度化学家用红外光谱发现秦艽甲素的羰基谱带应为六员环内酯的特征,而

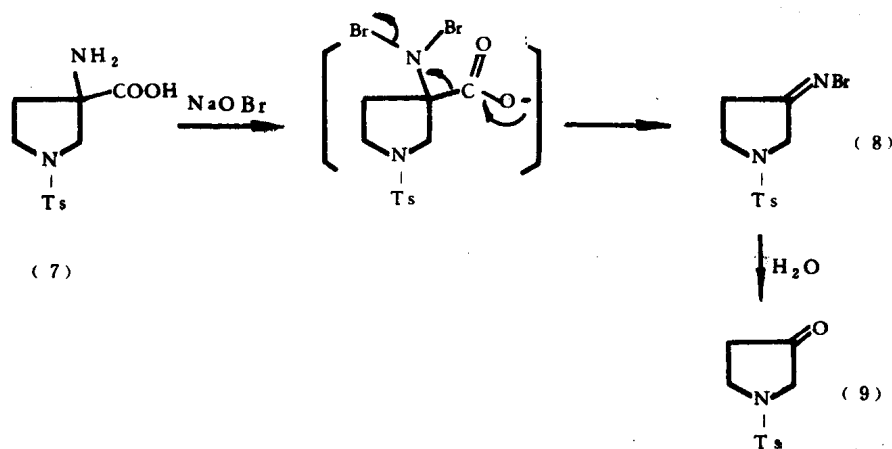
且重复苏联人的化学实验也没有得到醋酸,说明不含有碳甲基,经合成证明了式(4)结构〔药化学报,1964;11:412〕。

不久,核磁共振进一步验证了结构式(4)的正确性。由秦艽甲素吡啶环两个 α -H的化学位移与吡啶 α -H比较都在较低场,证明它的结构也不是类似物(6),虽然(6)也具有六员环内酯结构,并且用铬酸氧化时也会产生3,4,5-三羧基吡啶。

像秦艽甲素这样比较简单的分子,只要手边仪器方便,再做少量化学反应,就可以很快确定其结构。然而在光谱方法尚未普遍应用的年代,对秦艽甲素结构的鉴定却兜了一个大圈子,也花了几年的时间。

应用光谱方法快速可靠的特点,对及时鉴定反应产物的结构,了解反应状况更是非常方便的有效手段,成为研究化学反应、合成化学和探索反应机制的得力工具。

例如,南瓜子氨基酸(7)与次溴酸钠的反应〔药化学报,1962;9:725〕,仅用红外光谱观察体系中原料和产物某些谱带的消长情况,即可以判断反应大体分两个阶段:开始反应不久,反应液的羧基($\text{C}=\text{O}$ 和 COO^-)逐渐消失,而在 $6.8\mu\text{m}$ (1645cm^{-1})出现较弱的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动带;放置过夜后, $6.8\mu\text{m}$ 谱带消失,代之以在 $5.69\mu\text{m}$ (1757cm^{-1})出现极强的五元环羰基特征谱带。表明反应首先生成不稳定的溴亚胺中间产物(8),然后水解得3-羰基环丁胺衍生物(9)。



反应的方向常与加入原料间的不同比例和先后次序有关。曾用对-硝基苯酚与多聚甲醛在酸的催化合成亚甲基桥齐聚物(10)〔有机化学,1986;56:145〕,反应结果除得到预期齐聚物外,还离析到两种意外产物(11)和(12)。(11)的产量较高,其红外光谱未见有羟基,在 $1200-1050\text{cm}^{-1}$ 之间出现很强的碳—氧伸缩振动谱带;(12)得量较少,红外光谱表明除有强的碳—氧伸缩振动谱带外,还有羟基存在。(11)和(12)的核磁共振谱都表示出三种不同的亚甲基,(11)的亚甲基化学位移 $\delta 5.38\text{ppm}$ (4H), 4.98ppm (4H), 3.89ppm (2H);(12)的亚甲基化学位移 $\delta 5.34\text{ppm}$ (4H), 4.98ppm (4H), 3.94ppm (4H)。各自的两个高场峰都显示有远程偶合。结合质谱测得的分子量和裂解碎片数据,顺利地推出它们的结构。

反应产物(11)和(12)的含量与聚甲醛的用量和加料速度有关。显然,二噁环的形成是苯环上的羟甲基、酚羟基与过量甲醛缩合的结果。这类产物的结构鉴定完全用化学分析方法恐怕是很费事的。