

高等学校教学参考书

有机化合物 波谱分析基础

周询钧编



1/15

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化合物 波谱分析基础

周洵钧 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书
有机化合物波谱分析基础
周洵钧 编

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
二二〇七工厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 5.25 插页 2 字数 125,000

1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷

印数 00,001—5,050

书号 13010·01082 定价 1.20元

序 言

本世纪五十年代以后,紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱已成为有机化学工作者测定有机化合物结构的有力工具,在实际工作中逐渐取代了经典的官能团化学分析法甚至元素定量分析。因此就要求一个有机化学工作者必须具备运用四谱分析的技能。而且,当时也已有不少专著陆续出版,供学习参考。

六十年代以后,在基础有机化学教材中也开始编入一些有关四谱基本知识的内容。最近,我国自编的基础有机化学教材中,也都有四谱的叙述。但是在基础有机化学中,要编写的材料甚多,限于篇幅,对四谱只能作极为简单的描述。而各种专著,对于学习有机化学的同学来说,或者对于讲授基础有机化学的有关教师作为备课参考来说,似觉分量过多,没有充分时间阅读。因此编者写了这本简单的小册子,作为基础有机化学的课外参考书,并为进一步学习波谱分析打下基础。也因为这个原因,在这本小册子中不涉及仪器的描绘,只是在讲清楚波谱必需的情况下,简单地叙述一些仪器的基本原理。基础有机化学只要求同学对四谱有一个基本概念,能够分析一些简单的波谱,知道有这样一些工具和方法可以利用测定有机化合物的结构,并不要求对仪器有所了解。就是对一般有机化学工作者来说,除非专门从事波谱工作,否则只要具备分析波谱的能力,也不一定要求对仪器有详细的了解。这就是编者所依据的宗旨。

在四谱中,只在紫外光谱中编入一些定量分析应用,这是因为运用紫外光谱作定量分析方法简单、灵敏度高的缘故。其它三谱虽然也逐渐发展到定量分析,但在目前来说,还未十分普遍,方法

上也比较麻烦,因此在这本小册子中只着重在化合物结构分析,对定量方面未作叙述。

限于编者水平,错误之处,在所不免。衷心希望读者来信指正,俾将来有机会时更正。

编 者

八一年五月

目 录

序言	1
第一章 紫外光谱	1
一、光和分子的相互作用	1
二、紫外光谱	3
三、结构和溶剂对吸收峰的影响	6
1. 共轭对 $\pi-\pi^*$ 吸收峰的影响	6
2. 溶剂的影响	7
四、紫外光谱的应用	8
1. 定量分析方面的应用	8
2. 定性方面的应用	11
习题	17
第二章 红外光谱	18
一、红外光谱的理论基础	18
二、样品的处理	24
三、几种主要振动的吸收区域	25
1. 倍频区	25
2. X—H伸展区($2400-3700\text{ cm}^{-1}$)	26
3. 叁键和集聚双键伸展区($2100-2400\text{ cm}^{-1}$)	27
4. 双键伸展区($1600-1800\text{ cm}^{-1}$)	27
5. 指纹区(1600 cm^{-1} 以下)	27
四、几类主要有机化合物的典型红外光谱	29
1. 烷烃	29
2. 烯烃	30
3. 炔烃	31
4. 芳香烃	32
5. 醚	34

6. 醇	34
7. 羰基化合物	36
习题	41
第三章 核磁共振谱	49
一、核的自旋和磁性	49
二、核磁共振	50
三、化合物中质子的核磁共振	53
四、弛豫历程	57
1. 纵向弛豫	57
2. 横向弛豫	58
五、自旋-自旋偶合	58
六、AB、AB ₂ 体系等非一级波谱	69
七、影响化学位移的一些因素	76
1. π 电子体系	76
2. 质子交换的影响	78
3. 氢键的影响	81
八、一些质子化学位移的范围	82
九、偶合常数和结构的关系	83
十、核磁共振的一些有关技术	86
1. 位移试剂	86
2. 双照射法	87
十一、自然丰度 C ¹³ 核磁共振谱	90
1. 基本原理	91
2. 自旋回音法	96
3. 宽带去偶和离频去偶	97
4. 各类有机化合物碳谱化学位移的范围	100
习题	100
第四章 质谱	107
一、基本原理	107
二、同位素的自然丰度	111

三、分子离子的结构和稳定性.....	114
四、亚稳离子的生成.....	117
五、分子离子峰的确定.....	119
六、离子的碎裂过程.....	121
1. 简单碎裂.....	122
2. 重排碎裂.....	123
七、各类化合物的主要碎裂形式.....	126
1. 烷烃.....	126
2. 环烷烃.....	127
3. 烯烃.....	128
4. 芳烃.....	129
5. 醇.....	129
6. 酚.....	133
7. 醚.....	133
8. 羰基化合物.....	135
9. 酯.....	136
10. 胺.....	137
11. 酰胺.....	139
12. 含卤物.....	139
13. 含硫化合物.....	140
八、质谱的分析.....	140
1. 对分子离子峰的分析.....	140
2. 对于子离子谱峰的分析.....	140
习题.....	150
参考书目.....	158

第一章 紫外光谱

一、光和分子的相互作用

在本书要讨论的紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱中，除质谱外，其余三种都是由于一定频率的电磁辐射和分子或原子中某种能级间相互作用所产生的。光或其它电磁辐射可以看作是波动，也可以看作是高速运动着的微粒。它们具有两重性。就其波动性质来说，则：

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (1-1)$$

式中： λ ——波长，单位是 nm；

ν ——频率，单位是赫(Hz)；

c ——光速， $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 或 $3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

就其微粒性而言，则每一个以光速运动着的微粒，其能量(E)为：

$$E = h \cdot \nu \quad (1-2)$$

式中： h ——普朗克(Planck)常数， $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。从式(1-1)可以得出：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1-3)$$

将(1-3)代入(1-2)，则得

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1-4)$$

从式(1-2)及(1-4)可以看到，一个电磁辐射的频率愈高(亦即波长愈短)，它的能量愈大。电磁辐射可以分为几个区域，分别称为无线电波、微波、红外光波、可见光波、紫外光波和 X-射线。它们各自的波长(λ)、频率(ν)、波数(σ ，波长的倒数、单位 cm^{-1} ，即每厘米

中的周数)、能量(E)如图 1-1 所示:

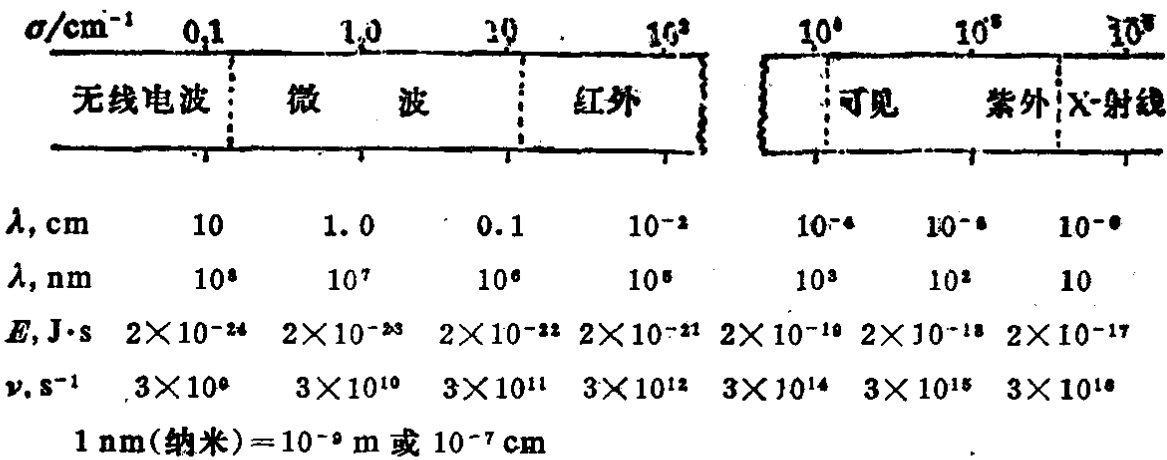


图 1-1

化合物的分子也具有各种不同的能量, 如平移能、转动能、振动能、电子跃迁能等等。这些能量, 除平移能外, 都是量子化了的, 也就是说它们的能量不是连续的, 而是有间隔地成为各种不同的能阶, 如图 1-2。

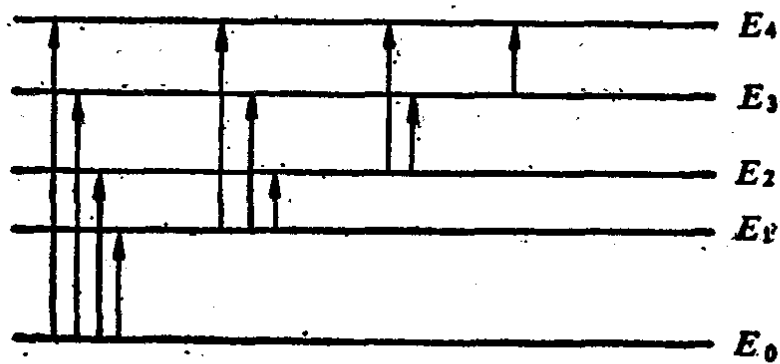


图 1-2

化合物分子在吸收了一定的能量后, 可以从一个能阶, 跃迁到另一个较高的能阶。例如吸收了 $\Delta E_{1-0}=E_1-E_0$ 的能量后, 可以从 E_0 跃迁到 E_1 ; 吸收了 $\Delta E_{2-0}=E_2-E_0$ 的能量后, 可以从 E_0 跃迁到 E_2 ; 吸收了 $\Delta E_{2-1}=E_2-E_1$ 的能量后, 可以从 E_1 跃迁到 E_2 ……等等。如果将一组连续的电磁辐射对某种分子进行扫描, 则在电磁辐射和分子相互作用被吸收时, 即可发出吸收信号, 通过一定方法, 将这些吸收信号予以检测纪录, 即成波谱。紫外光谱和红外光

谱，它们的吸收范围相应地在紫外光区和红外光区。核磁共振中的电磁辐射，相当于无线电波区。

二、紫外光谱(Ultraviolet Spectrum)

紫外光谱所反映的是化合物分子中价电子在各能阶间跃迁的情况。

当两个半充满的原子的 s 轨道相互作用时，可以形成两个分子轨道，一个是成键轨道，能量较原来的 s 轨道低，叫做 σ 轨道；另一个是反键轨道，能量较原来的 s 轨道高，叫做 σ^* 轨道。在一般情况下，两个电子都填充在 σ 轨道上。当两个半充满的 p 轨道相互作用形成 σ 或 π 键时，也是如此(图 1-3)。

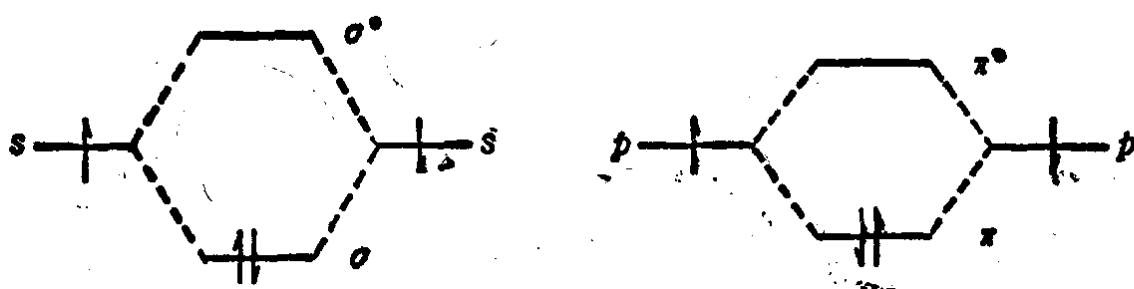


图 1-3

当两个半充满的 p 轨道形成 π 键，而其中一个原子还有未参与成键的轨道时，则在分子轨道中除 π 、 π^* 轨道外，还有一个能阶和原来轨道相同的非键轨道 n 。如果原来在这个轨道中有两个电子，则这两个电子仍填充在非键轨道上。

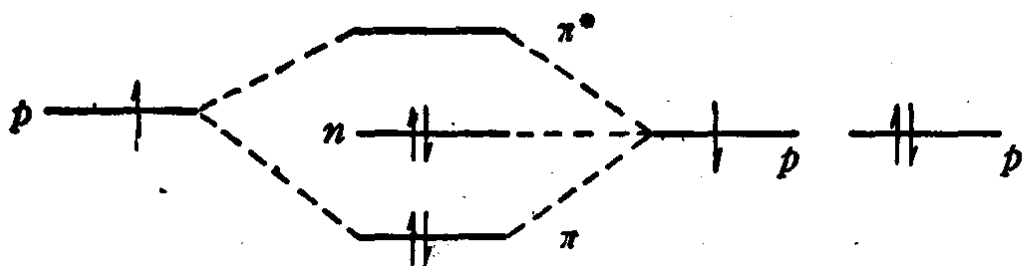


图 1-4

例如羰基中除 σ 、 σ^* 、 π 、 π^* 轨道外，还有两个充满的非键轨道 n

(图 1-5)。

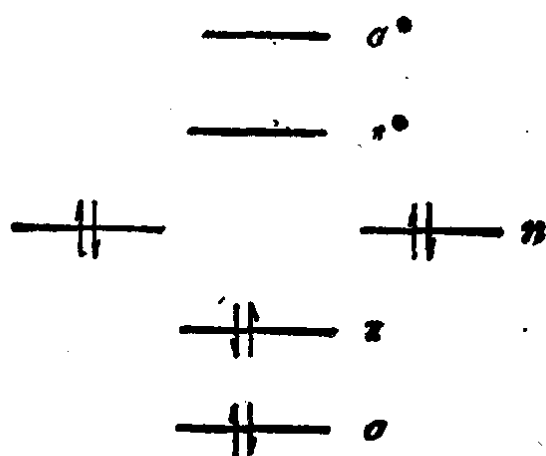


图 1-5

上述分子轨道中的电子,在吸收了一定能量后,能跃迁到能量较高的轨道中。其中以 $n \rightarrow \pi^*$ 所需的能量最小(吸收光的波长最长), $n \rightarrow \sigma^*$ 次之, $\pi \rightarrow \pi^*$ 又次之, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 较大, $\sigma \rightarrow \pi^*$ 更大,而 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 所需的能量最大(相应的吸收光的波长最短)。一般说来, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 吸收波长为 150nm 附近的光波, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 吸收 180nm 以下的光波, $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收 200nm 附近的光波, $n \rightarrow \pi^*$ 则吸收 200—400 nm 的光波。这些光波都在紫外区,形成紫外吸收光谱。但 200nm 以下的紫外光波,空气对它就有吸收,只有在真空条件下,才能测得化合物的吸收,而且有机化合物的 σ 键很多,即使设法测得这些吸收,对化合物的结构测定并无多大帮助。因此一般紫外光谱仪,测定范围均在 200—400nm,只反映 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 三种跃迁。上述三种跃迁虽然在 200—400nm 范围之内均有吸收峰,但以 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的强度最大,比 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 约强 10—100 倍。例如烯丙胺($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$)的紫外光谱如图(1-6)所示。 λ_{max} 在 185nm 的是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰,在 220nm 的是氮原子的未共有电子跃迁到 C—N 键的 σ^* 轨道的吸收峰,当样品的浓度低时,这个吸收峰就不明显。

按照上述原理,似乎吸收峰应该只发生在某一特定的波长区,

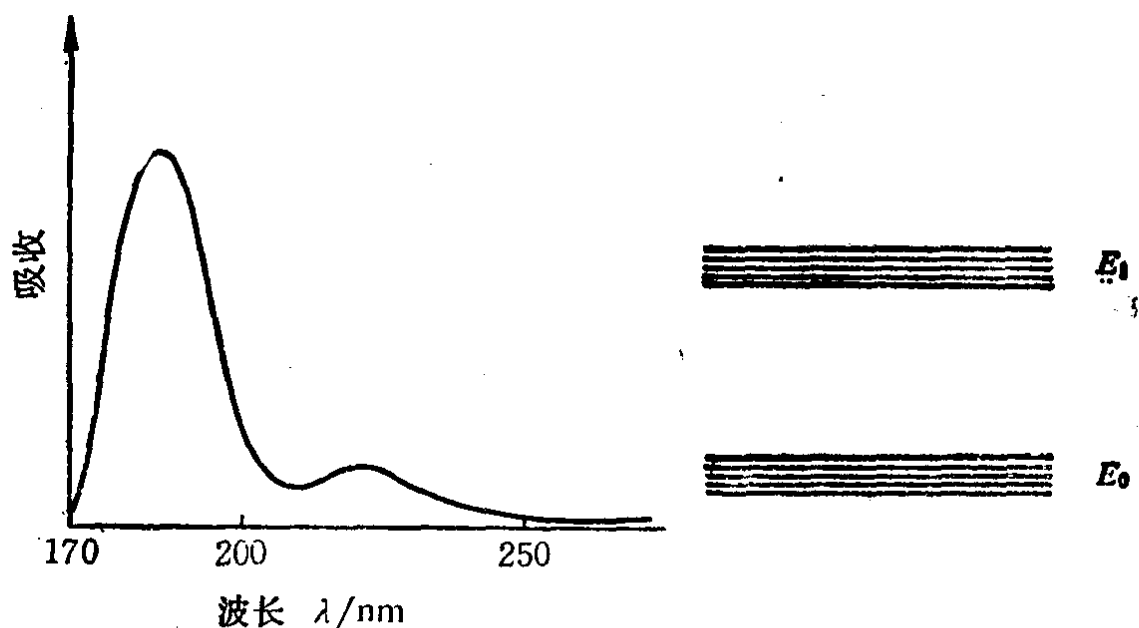


图 1-6 烯丙胺的紫外光吸收谱

图 1-7

也就是说吸收峰非常窄。但事实上都象图 1-6 那样，有一定的宽度。这是因为分子具有不同的振动能、转动能……等等。所以跃迁电子的 E_0 并不完全相同，不是一条线，而是一组线，如图 1-7 所示 $E_1 - E_0$ 不是单一值，而是很多不同的值形成一组能量相近的能级，在波谱中即表现为有一定宽度的峰。吸收峰的最高点的 λ 即为 $\lambda_{\max}$ ，和 $\lambda_{\max}$ 相应的摩尔吸收系数为 $\epsilon_{\max}$ 。

紫外光谱既然是某种特定结构的价电子跃迁的吸收光谱，因此一个复杂的化合物，只要它引起紫外吸收光谱的结构单位和某一简单化合物相同，则这两个化合物的紫外光谱，是可以十分相近的。例如胆甾-4-烯-3-酮(Cholesta-4-ene-3-one)的紫外光谱，就和 4-甲基-3-戊烯-2-酮的十分相似(图 1-8)，因为两者在紫外光区发生吸收的结构单位都是 α, β -不饱和酮。

紫外光谱由于波谱比较简单，容易辨认；仪器价格相对来说也比较便宜；灵敏度高， 10^{-3} — 10^{-5} 摩尔浓度的溶液即可检出；可以进行定量测定，所以仍不失为有机化合物分析鉴定中的一个有力工具。

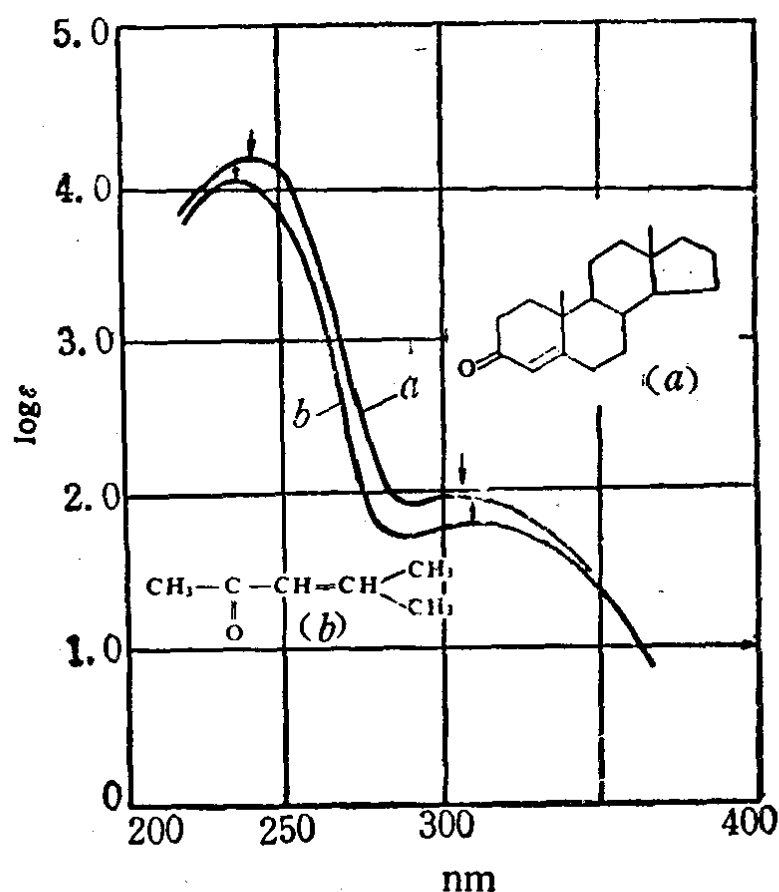


图 1-8 胆甾-4-烯-3-酮(a)和4-甲基-3-戊烯-2-酮(b)的紫外吸收光谱

三、结构和溶剂对吸收峰的影响

1. 共轭对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰的影响

两个或两个以上的 π 键相互作用, 形成共轭体系时, 分子轨道发生下面的变化。

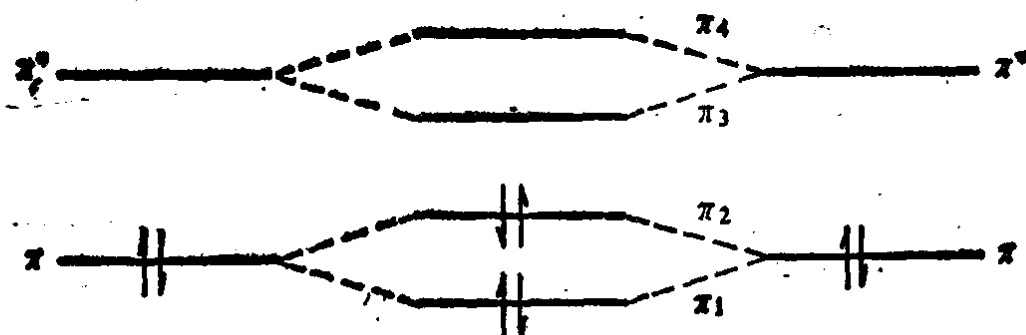


图 1-9

四个价电子填充在成键的 π_1 和 π_2 轨道。由于 π_2 和 π_3 间的能量

差比原来的 π 和 π^* 间的减少, 因此发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的 ΔE 减少, 反映在紫外光谱是 $\lambda_{\max}$ 向波长增加的方向移动。这在波谱学中称为向红移动或红移(Bathochromic Effect 或 Red Shift)。例如乙烯的 $\lambda_{\max} \sim 185\text{nm}$, 丁二烯的 $\lambda_{\max} = 217\text{nm}$ 。共轭体系愈大, 则它的最高被占轨道和最低空轨道之间的能量差愈小, 它的 $\lambda_{\max}$ 的波长愈长。

2. 溶剂的影响

溶剂的极性对化合物的 $\lambda_{\max}$ 的影响, 因 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁而不同。

(1) 对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 极性溶剂对 π 和 π^* 轨道都能起稳定作用, 但 π^* 轨道比 π 轨道的极化强, 因此极性溶剂对 π^* 的稳定作用要比对 π 的强。其结果是降低了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量(图 1-10), 表现在紫外光谱中也是向红移动。

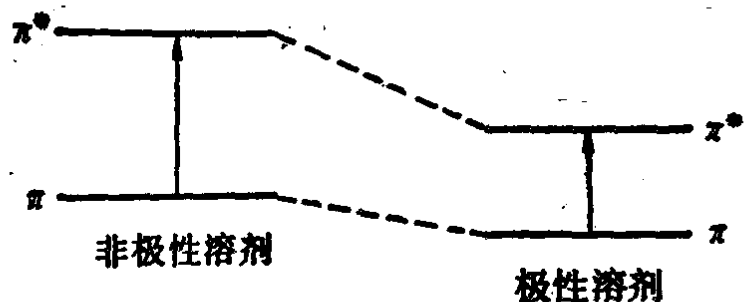


图 1-10 溶剂的极性对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

(2) 对 $n \rightarrow \pi^*$ 的影响 极性溶剂, 特别是能和未共有电子对形成氢键的极性溶剂, 例如乙醇、水等, 则使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁必须首先克服氢键的键能, 使 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁能量增加。反映在紫外光谱中则是 $\lambda_{\max}$ 向波长较短的方向移动。在波谱学中称为向紫移动或紫移(Hypsochromic Effect 或 Blue Shift)。例如 4-甲基-3-戊烯-2-酮在异辛烷、氯仿和水中的紫外光谱就反映了溶剂对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响(表 1-1)。

表 1-1 4-甲基-3-戊烯-2-酮在不同溶剂中的紫外吸收光谱

溶 剂	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
异 辛 烷	230.6	321
氯 仿	237.6	314
水	242.6	与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰合并

四、紫外光谱的应用

1. 定量分析方面的应用

紫外光通过样品, 不仅它的 $\lambda_{\max}$ 有定值, 而且在一定的条件下它的吸收度和该化合物的浓度成比例关系, 亦即可以应用兰伯特-比尔(Lambert-Beer)定律。

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (1-5)$$

式中: A ——吸收度;

I_0 ——入射光强度;

I ——透过光强度;

ϵ ——摩尔吸收系数;

c ——浓度, 单位 mol/L;

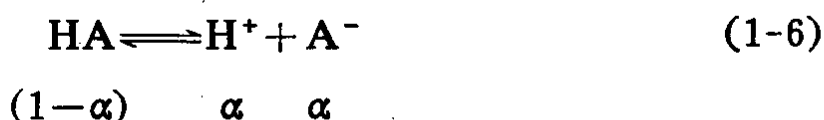
l ——样品池长度, 单位 cm。

一个化合物的 ϵ , 可以通过测定该化合物已知浓度的溶液的吸光度求出。一旦 ϵ 被测定后, 即可以倒过来利用它来测定该样品的浓度。例如某一苯胺溶液, 在 1 cm 的样品池中, 测定在苯胺的 $\lambda_{\max}$ (280nm) 处的透光度(亦即 I/I_0) 为 0.30。苯胺的 $\epsilon_{\max}$ 为 1430。根据上述公式, 则:

$$c = -\log 0.30 \times \frac{1}{\epsilon \cdot l} = 3.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{或 } 3.65 \times 10^{-4} \times 93 \times \frac{1}{10} \text{ g/100 ml} = 3.40 \times 10^{-3} \text{ g/100 ml}$$

利用紫外光谱工作曲线法做定量分析,不仅灵敏度高,简单便利,而且准确度也高。因此常利用它来测定酸碱平衡、络合物的组成,也可以利用它来进行动力学和反应机理的研究。只要上述各种问题涉及的化合物在紫外光区有不同的特征吸收峰即可。例如下面的酸在水中的电离问题。



如果 HA 和 A⁻ 在紫外光区某一特定 λ 处都有吸收,而溶液的 ϵ 在这个特定的 λ 处是 HA 和 A⁻ 的 ϵ 之和,应先分别测定 HA 和 A⁻ 的 ϵ_{HA} 和 ϵ_{A^-} ,则溶液的 ϵ 为

$$\begin{aligned} \epsilon &= \alpha \epsilon_{\text{A}^-} + (1-\alpha) \epsilon_{\text{HA}} \\ &= \alpha \epsilon_{\text{A}^-} + \epsilon_{\text{HA}} - \alpha \epsilon_{\text{HA}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

$$\therefore \alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{HA}}}{\epsilon_{\text{A}^-} - \epsilon_{\text{HA}}} \quad (1-8)$$

由此求得 α , 即可以计算 K_a 。

又如测定某一络合物的组成,可以把其中一个组分加以固定,而将另一组分逐渐加入,同时测定溶液的吸收度。也可以保持溶液的总浓度不变,但改变它们的摩尔分数,同时测定溶液的吸收

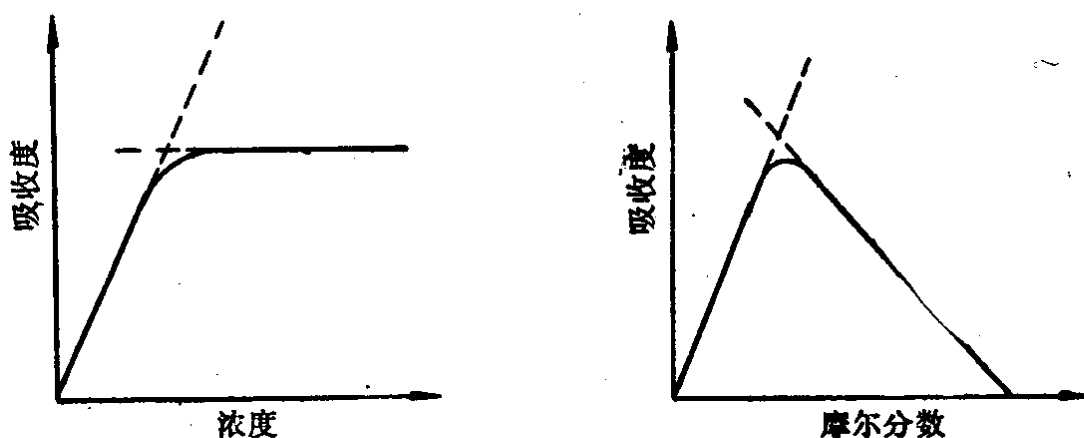


图 1-11