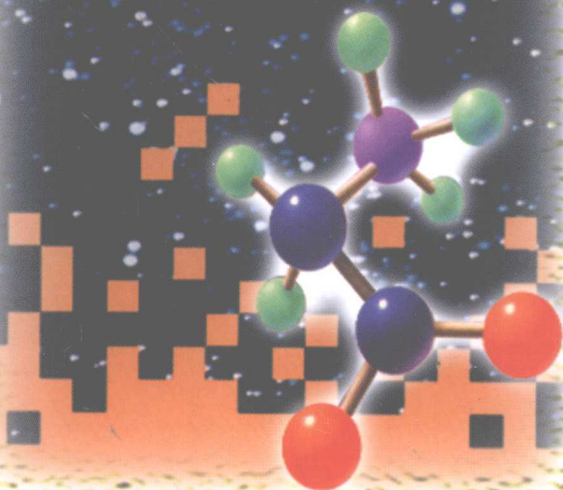
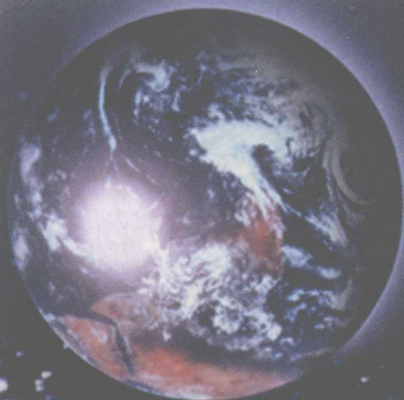




中国科学院研究生教学丛书



有机分子结构 光谱鉴定

(第二版)

赵瑶兴 孙祥玉 编著



科学出版社

www.sciencep.com

—12

中国科学院研究生教学丛书

有机分子结构光谱鉴定

(第二版)

赵瑶兴 孙祥玉 编著

0656.4
2347.02

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为中国科学院研究生教学丛书之一。

全书共六章。前五章分别阐述有机质谱、红外光谱、紫外-可见光谱和核磁共振(^1H 和 ^{13}C)的特点及其在分子结构鉴定中的应用方式,着重讨论谱线与分子结构的关系,与有机结构理论相结合用于识谱和谱图解析,并简单介绍相关的 Raman 光谱、圆二色谱、顺磁共振等。第六章讨论用于复杂分子结构鉴定的组合光谱,并扼要讨论化学方法与光谱解析的配合作用和生源学说对天然产物结构鉴定的启发和引导作用。

本书对一般光谱常识的介绍资料有所删减,补充了质谱与核磁共振新进展与有机分子结构鉴定密切相关的部分内容,并增加了有助于提高解析能力的光谱资料和典型的例解,力求接近学科前沿。

本书可作为高等院校有机化学及相关专业研究生的教学用书,也可供有关师生和研究工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机分子结构光谱鉴定/赵瑶兴,孙祥玉编著. —2版. —北京:科学出版社,2010

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-026212-7

I. 有… II. ①赵…②孙… III. 有机化合物-分子结构-光谱分析-研究生-教材 IV. O656.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 228924 号

责任编辑:丁 里 胡华强 王志欣 / 责任校对:钟 洋

责任印制:张克忠 / 封面设计:槐寿明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010年1月第 二 版 印张:25

2010年1月第五次印刷 字数:584 000

印数:8 501—12 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

主任：白春礼

副主任：何岩 师昌绪 杨乐 汪尔康

沈允钢 黄荣辉 叶朝辉

委员：朱清时 叶大年 王水 施蕴渝

余翔林 冯克勤 冯玉琳 高文

洪友士 王东进 龚立 吕晓澎

林鹏

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

主编：汪尔康

副主编：朱清时

编委：蒋耀忠 庞文琴 袁倬斌 张玉奎

于德泉

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军,这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生。当前,中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要的基础性工作。由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科

学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书,不仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言,下自成蹊。”我相信,通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘,《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花,也将似润物春雨,滋养莘莘学子的心田,把他们引向科学的殿堂,不仅为科学院,也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

沈元祥

第一版序

《有机分子结构光谱鉴定》一书是赵瑶兴、孙祥玉两位教授在光谱鉴定方面的专著。内容深入浅出,讲述了各种谱学方法的特点与应用方式。两位教授在中国科学院研究生院多年来讲授谱学鉴定,所积累的丰富经验,在本书中都得到了充分的体现。

本书主要介绍了一般常用的所谓“四谱”,即紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱(氢谱及碳谱)与质谱。它们是结构解析的常规武器。同时,本书在相关章节中也扼要地介绍了一些不太常用的谱学手段,如 Raman 光谱、旋光谱、圆二色谱、电子自旋共振及化学诱导动态核极化等。

目前有关谱学鉴定的数据资料,已有一些手册进行了搜集与归纳。但如何很好地利用这些数据来进行结构鉴定,尤其是对于未知结构的鉴定,还是一件不太容易的工作。本书即是解决这个难题的好助手。

四种光谱对于结构鉴定提供不同的信息,但不是每种场合都要采用全部手段。如何有所选择,在一些情况下有无必要采用少量的化学手段加以配合,是一种“艺术”。在解析复杂的天然产物结构时,生源学说也能提供一定的启发性的线索。作者对这两个方面也有所论述。

本书结构解析的“案例”取舍精当,使读者可以体会到“实战”的全过程,是一部不可多得的总结。本书具有简明扼要的特点,易为大学生、研究生所接受,并对从事结构鉴定的专业研究人员也有很高的参考价值。

梁晓天

北京南纬路中国医学科学院药物研究所

2002年5月

第一版前言

光谱分析方法,以其快速、准确、试样微量且大部分为非破坏性实验的特点,为有机分子结构鉴定提供丰富的信息,已成为与有机化学相关的生产、科研、检验等各个领域的重要分析工具。熟悉光谱信息,掌握光谱解析技能,实为从事与有机化学有关的科学工作者的必需,也是相关研究生和大学生学习的重要课程。

本书是作者在中国科学院研究生院编印的讲义、光谱解析讨论题选编及 1992 年出版的《光谱解析与有机结构鉴定》等教材和参考书的基础上,参考有关专著和文献,并结合作者教学和研究工作的点滴收获和体会编写的。本书不仅可作为研究生的教学用书,也可供大学师生和有关化学工作者参考。

全书涉及分子光谱、核磁共振、有机质谱 3 部分,分作 6 章写成。前 5 章分别阐述红外光谱、紫外-可见光谱、 ^1H -核磁共振、 ^{13}C -核磁共振和有机质谱的基本原理和实验方法,介绍光谱学的新进展,着重讨论谱线与分子结构的关系及其在有机分子结构鉴定中的应用,并在相关章节扼要介绍 Raman 光谱、旋光谱、圆二色谱、电子自旋共振等其他光谱方法。第 6 章为鉴定复杂分子的组合光谱,讨论如何选用适当的光谱,将其组合起来,彼此补充,相互论证,进行综合解析,或配合化学手段,或参考生源学说,推断复杂的有机分子和天然产物的结构。

鉴于一般化学工作者的兴趣在于应用,本书对波谱学理论、方法学原理等都未加深入阐述,而是把注意力集中在将光谱信息与有机结构理论相结合,对有关谱线与分子结构关系作细致讨论。根据各类光谱的特点,本书对具体资料作了总结归纳,如以振动方程和对称性选择定则归纳振动光谱,以分子轨道能级和电子跃迁类型归纳紫外光谱,以屏蔽效应和自旋系统偶合关系归纳核磁共振,以轨道能量、键能和碎片稳定性归纳质谱断裂规律。书中收入了各类有机化合物的谱图和光谱参数数据表,每章选用典型的例题,内容力求接近学科前沿。

多年来,中国科学院研究生院邀请国内外许多著名科学家来院讲学,特别是梁晓天院士和蒋丽金院士曾多次应邀来院讲学授课,深受研究生的欢迎。本书吸收了他们先进的学术思想,引用了他们的一些讲演资料。众多科学家的优秀研究成果和系统的科学总结为本书的编写提供了丰富的资料,在此我们深表谢忱!

本书的出版,得到梁晓天院士、佟振合院士和徐广智教授的举荐以及黄明宝教授的大力支持。脱稿后,梁晓天院士在百忙中看了全稿,提出许多指导性的修改意见,并提笔为小书作序。对关心本书的各位教授,我们表示衷心感谢!

感谢科学出版社胡华强先生和王志欣博士对本书的出版所付出的辛勤劳动。还应提及历届选修该课程的研究生,他们以活跃的思想 and 敏锐的分析才能对本书涉及的内容和解题思路曾做过有益的讨论。由于我们的水平所限,书中或许还有一些不妥之处,恳请读者批评指正。

赵瑶兴 孙祥玉

中国科学院研究生院玉泉路教学园区

2002 年 6 月

第二版前言

《有机分子结构光谱鉴定》一书自 2003 年 3 月出版发行以来连年重印,至 2007 年 12 月第四次印刷已累计发行 8500 册。在此期间,国内外有许多相关的著作问世,其中不乏再版的佳作,但广大读者仍以高度的热情对本书给予了一定的关注,作者对此深感欣慰。

本书力图对基本原理和研究方法作简单扼要的介绍,便于理解分子结构与光谱参数的关系;从实际应用出发,以系统光谱数据、图谱和研究成果为基本资料,着重深入讨论谱线与分子结构的关系,将光谱原理与有机结构理论结合,贯穿于全书的理论阐述、识谱和谱图解析中;并注意光谱解析与化学方法相配合,以及天然产物分子结构鉴定过程中生源学说的引导作用。

此次再版对以下两方面作了修改和补充:

(1) 删减一般入门介绍资料,补充光谱方法的新进展,特别是有机质谱和核磁共振新进展与有机分子结构鉴定密切相关的部分内容。

(2) 增加引用旨在提高识谱能力和解析能力的光谱资料和解析实例。配套出版《有机分子结构光谱解析》(作者编著,科学出版社出版)一书,以期为本书作进一步的补充。

我们永远感激师辈梁晓天院士和已故蒋丽金院士在学术上对我们的诸多指导,感谢关心本书出版的佟振合院士、徐广智教授、樊美公教授、余翔林教授、黄明宝教授等,感谢科学出版社的大力支持。

由于我们的水平有限,书中疏漏和错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

作者

2008 年 12 月 25 日于北京

目 录

《中国科学院研究生教学丛书》序	1
第二版前言	
第一版序	
第一版前言	
第 0 章 绪论	1
参考文献	4
第 1 章 有机质谱	5
1.1 有机质谱的基本原理	5
1.1.1 质谱计和质谱检测	5
1.1.2 有机质谱及其在有机分子结构研究中的作用	8
1.2 质谱中的离子	9
1.2.1 分子离子	10
1.2.2 同位素离子和离子元素组成	14
1.2.3 碎片离子和假分子离子	16
1.2.4 亚稳离子	18
1.3 有机质谱的发展	19
1.3.1 软电离离子源	19
1.3.2 混合物的质谱分析	26
1.3.3 离子回旋共振和 Fourier 变换质谱	27
1.4 分子式的测定和不饱和数的计算	28
1.4.1 由低分辨质谱推定可能的分子式	28
1.4.2 由高分辨质谱测定分子式	32
1.4.3 不饱和数的计算	32
1.5 有机分子质谱断裂的一般规律	33
1.5.1 质谱断裂过程和有关的理论解释	33
1.5.2 影响质谱断裂的结构因素	36
1.5.3 质谱断裂反应类型	46
1.5.4 各类有机化合物主要的裂解反应类型	79
1.6 有机质谱解析	80
1.6.1 质谱解析的一般程序	80
1.6.2 有机质谱例解	83
参考文献	89

第 2 章 红外光谱	90
2.1 电磁辐射与分子光谱	90
2.1.1 电磁辐射与电磁波谱	90
2.1.2 能级跃迁和分子光谱	90
2.2 红外光谱的基本原理	92
2.2.1 振动方程和振动能级跃迁选律	92
2.2.2 多原子分子的振动光谱	95
2.2.3 吸收谱带的强度和振动能级跃迁的对称性选择定则	97
2.2.4 红外光谱检测	98
2.3 有机基团与振动频率的关系	99
2.3.1 振动频率与成键原子的质量、键能的关系	100
2.3.2 有机分子的基团频率	100
2.3.3 影响谱带位移的因素	101
2.4 基团频率与分子结构	111
2.4.1 氢原子成键的伸缩振动频率区($3700\sim 2400\text{cm}^{-1}$)	111
2.4.2 叁键和聚集双键伸缩振动频率区($2400\sim 1900\text{cm}^{-1}$)	118
2.4.3 双键伸缩振动频率区($1900\sim 1600\text{cm}^{-1}$)	119
2.4.4 骨架振动和指纹区(1600cm^{-1} 以下)	122
2.4.5 重要有机化合物的红外光谱与结构的关系	132
2.5 远红外光谱和近红外光谱	133
2.5.1 远红外光谱	133
2.5.2 近红外光谱	134
2.6 Raman 光谱	135
2.7 红外光谱解析	138
2.7.1 谱图解析的一般程序	138
2.7.2 红外光谱例解	139
参考文献	143
第 3 章 紫外-可见光谱	144
3.1 紫外光谱的基本原理	144
3.1.1 分子轨道能级和电子跃迁类型	144
3.1.2 Franck-Condon 原理, 电子光谱的振动精细结构	145
3.1.3 吸收强度和吸光度的加合性	146
3.1.4 自旋多重性和电子跃迁选择定则	147
3.1.5 溶剂效应	149
3.1.6 紫外光谱检测	150
3.1.7 双波长分光光度法	152
3.1.8 光声光谱	153
3.2 紫外光谱与有机化合物结构的关系	154

3.2.1	简单分子的吸收光谱	154
3.3.2	脂肪族共轭分子的吸收光谱	159
3.2.3	芳香体系的紫外光谱	163
3.2.4	立体结构因素对紫外光谱的影响	170
3.2.5	平衡体系的紫外光谱	175
3.3	旋光光谱和圆二色谱	177
3.3.1	旋光光谱	177
3.3.2	圆二色谱	178
3.3.3	ORD 和 CD 在研究立体化学中的应用	179
3.4	紫外光谱解析	180
3.4.1	紫外光谱解析的一般方法	180
3.4.2	模型化合物的应用	181
3.4.3	试剂和化学反应的配合作用	183
3.4.4	紫外光谱例解	185
	参考文献	187
第 4 章	^1H-核磁共振	188
4.1	核磁共振的基本原理	188
4.1.1	核的自旋与核磁共振	188
4.1.2	宏观磁化强度矢量和旋转坐标	191
4.1.3	弛豫和弛豫机理	192
4.1.4	化学位移及其表示方法	193
4.1.5	核磁共振检测	193
4.2	^1H 化学位移和结构的关系	196
4.2.1	屏蔽和屏蔽常数	196
4.2.2	影响化学位移的结构因素	196
4.2.3	氢键和溶剂效应	200
4.2.4	各类氢核的化学位移及其经验计算参数	203
4.3	自旋偶合与偶合常数	210
4.3.1	自旋偶合和自旋分裂	210
4.3.2	偶合常数与结构的关系	213
4.4	电子自旋共振和化学诱导动态核极化	224
4.4.1	电子自旋共振与自由基的结构	224
4.4.2	化学诱导动态核极化与自由基反应机理	227
4.5	^1H -NMR 谱图解析	229
4.5.1	核的等价性	229
4.5.2	几种常见的自旋系统	230
4.5.3	分子的对称性	241
4.5.4	虚假远程偶合	244

4.5.5	假象简单图谱	245
4.5.6	活泼氢与动态核磁共振	246
4.5.7	简化图谱的几种方法	253
4.5.8	谱图解析的一般程序	257
4.5.9	$^1\text{H-NMR}$ 例解	260
	参考文献	266
第5章	^{13}C-核磁共振	267
5.1	$^{13}\text{C-NMR}$ 特点和实验方法	267
5.1.1	$^{13}\text{C-NMR}$ 特点	267
5.1.2	PFT- $^{13}\text{C-NMR}$ 谱检测	267
5.2	^{13}C 化学位移与结构的关系	269
5.2.1	影响化学位移的因素	269
5.2.2	各类碳核的化学位移及其经验计算参数	273
5.3	自旋耦合与偶合常数	283
5.3.1	碳-氢偶合	284
5.3.2	碳-碳、碳-氟偶合	289
5.3.3	碳-杂原子偶合	290
5.4	自旋-晶格弛豫	291
5.4.1	自旋-晶格弛豫的机理	291
5.4.2	自旋-晶格弛豫提供的结构信息及其应用	293
5.5	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱的测绘技术	297
5.5.1	不去偶的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱	297
5.5.2	质子宽带去偶——噪声去偶	297
5.5.3	偏共振去偶	297
5.5.4	门控去偶和反转门控去偶	299
5.5.5	质子选择去偶	302
5.6	核磁共振进展	303
5.6.1	自旋回波 J -调制和极化转移技术	303
5.6.2	二维核磁共振	307
5.6.3	多维核磁共振	322
5.7	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱图解析	323
5.7.1	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱图解析一般程序	323
5.7.2	2D-NMR 谱的应用和解析思路	324
5.7.3	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱例解	324
	参考文献	335
第6章	复杂分子的组合光谱	336
6.1	组合光谱解析	336
6.1.1	各类光谱在分子结构鉴定中的作用	336

6.1.2 组合光谱的解析程序	336
6.2 化学方法与其他经典分析方法的配合作用	338
6.3 生源学说与天然产物的结构鉴定	341
6.3.1 生源学说简介	341
6.3.2 生源学说对天然产物结构鉴定的引导作用	346
6.4 组合光谱例解	347
参考文献	378
主要参考书目	379
常用缩写词	380

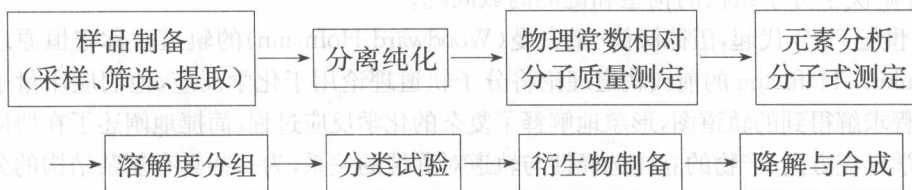
第 0 章 绪 论

化学科学的建立离不开化学分析,化学和物理学的发展又是分析化学的基础。与化学和物理学的发展过程相应,有机分子结构鉴定方法大体可分为两个阶段,即经典的化学分析方法和仪器(光谱)分析为主、化学手段为辅的分析方法。

20 世纪中期以前,为经典化学分析为主的阶段。

18 世纪天平的应用,开始了化学的定量研究,质量守恒定律、当量等概念相继提出,为分析化学奠定了基础。

19 世纪初期的原子学说、原子-分子论和中期提出的原子价学说及化学结构理论、元素周期律,为初期分子结构理论的基础。19 世纪后半叶,在质量作用定律和化学反应动力学学建立的基础上,逐渐形成以定量分析(重量法、容量法)、反应平衡、溶解平衡、颜色反应、降解、合成等为基本手段的经典分析方法——有机化合物系统鉴定法^[1]。其基本过程如下:

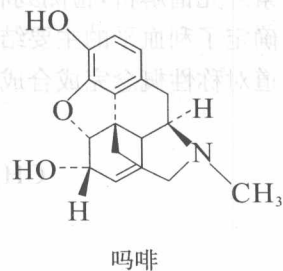


制备衍生物后,通过大量的资料积累,可以测定很多未知物的结构,也能较快地了解某一化合物纯品是否为已知的有机化合物。但要测定一些比较复杂的未知有机化合物的分子结构,还要进行一系列化学反应,如降解、氢化、氧化、脱氢、氘代、重排等。通过鉴定这些反应产物属于哪种已知物,综合逻辑推理,可预测未知物的可能分子结构,最后由熟知的有机反应进行全合成。只有合成化合物的物理、化学性质和生物活性与目标分子完全相同,才能最终证明分子结构鉴定是正确的。

用这种经典的有机分子结构鉴定方法鉴定复杂结构的未知物,有时需要消耗上吨重的原料、以千克计的纯样品,经历漫长的探索。

以吗啡(morphine)的结构鉴定为例,自 1803 年从鸦片中的析得到纯品后,许多实验室纷纷开展旨在阐明这个重要化合物的分子结构研究。1881 年从吗啡的锌粉蒸馏中分离出菲,才捕捉到有关吗啡分子结构的影子。直到 1925 年,在大量研究工作的基础上,格兰德(Gulland)和罗宾森(Robinson)提出吗啡分子的结构式^[2]。

如果把盖茨(Gates)于 1952~1956 年完成吗啡的全合成^[3]算作它的最后结构鉴定结果的话,前后经历了一个半世纪,所消耗的原料难以估计。



20 世纪中期以后,为以仪器(光谱)分析为主、经典化学方法为辅的阶段。

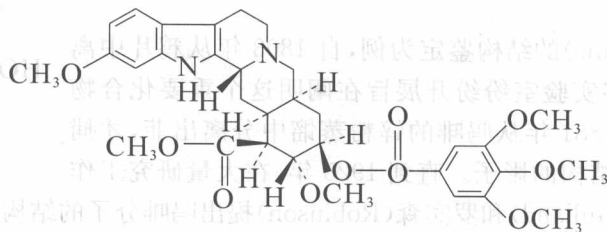
在这一阶段中,有机分子结构鉴定方法快速发展,首先源于近代化学的兴起。20 世纪进入近代化学时代,基于化学与物理学相结合,揭示了物质(原子与分子)的微观结构,加深了对化学反应规律的理解和推广应用。

20 世纪初,普朗克(Planck)的量子论、玻尔(Bohr)的氢原子模型以及柯塞尔(Kössel)、路易斯(Lewis)的原子价电子理论等作为初等量子论是微观物质结构理论的雏形。1905 年爱因斯坦(Einstein)发表相对论,并提出光具有波动性和粒子性的二象性,德布罗意(de Broglie)的波动方程在 Einstein 光的二象性理论的基础上,提出物质(电子)的二象性。1926 年提出的量子力学方程——薛定谔(Schrödinger)方程,建立起描述物质二象性的状态方程,由方程的解成功地阐明了电子等微观物质的运动状态,并导出能级和能级跃迁选律概念。这些重要的结论和概念是后来广泛应用的波谱学的理论基础。

1927 年海特勒(Heitler)、伦敦(London)对氢分子用 Schrödinger 方程作量子力学处理,阐明了氢分子的结构,创立了量子化学,建立分子中共价键的价键(valence bond, VB)理论。1928~1931 年密立根(Mulliken)提出的分子轨道(MO)理论,鲍林(Pauling)的价键理论和杂化轨道理论,以及休克尔(Hückel)将 MO 推广到共轭体系而发展的简化分子轨道(HMO)理论,将近代以量子化学为基础的原子-分子理论用于讨论多原子分子的结构中,并解决了分子结构的构型和键的离域问题。

20 世纪 50 年代起,伍德沃德-霍夫曼(Woodward-Hofmann)的轨道对称守恒原理和福井谦(Fukui)-Hofmann 的前线轨道理论将分子轨道理论用于化学反应,他们应用量子力学波动方程求解得到的轨道图,形象地解释了复杂的化学反应过程,简捷地阐述了在协同反应中的化学反应方向、产物的立体选择性与轨道对称性的关系,为一些具有复杂结构的分子合成设计提出有益的启示。

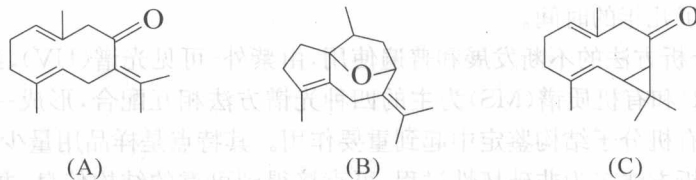
近代化学和物理学的发展不仅为有机分子结构鉴定奠定了理论基础,同时也为先进的机械工业和电子工业提示了必要的设计思想,使各种光谱仪器得以问世。首先,紫外-可见光谱仪和红外光谱仪进入有机化学实验室,大大加快了有机分子结构鉴定的步伐。例如,由萝芙木或蛇根草提取出的利血平(reserpine)与吗啡分子结构比较更为复杂,自 1952 年离析出纯品后,得到当时可能使用的光谱技术的配合,特别是尼尔斯(Nears)通过紫外光谱解析,检测到利血平分子含有吲哚和没食子酸衍生物两个共轭体系(见 3.4.2),确定了利血平的主要结构单元,分子结构鉴定工作进行很快。1956 年 Woodward 等用轨道对称性概念完成合成^[4],总共花费不到 5 年时间。



利血平

利血平结构的快速成功鉴定,说明仪器分析的威力。还有一些例子,分子结构并不很复杂,但长期用经典的化学方法迟迟不能解决,随着仪器分析技术的发展,才得以确定。

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(A)^[5]。



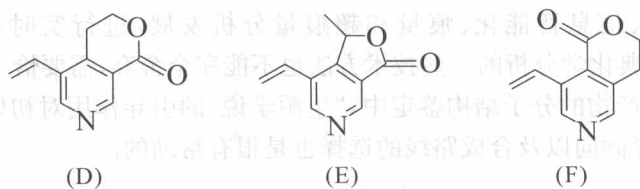
开始研究这个化合物时,发现该化合物含有氧,又不与2,4-二硝基苯肼作用,因此命名为杜鹃醇。但与格利雅(Grignard)试剂(CH_3MgBr)作用又不给出活泼氢,当环化脱氢时,可以得到五、七骈环的萜类骨架的衍生物,因此将其结构写作(B)。当时并不能判断这种写法正确与否。

不久,红外光谱问世,可以明确地确定分子中有羰基存在。此后大量的化学数据证明分子属于一种十元环体系。紫外-可见光谱分析数据为 $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon)$: 211nm(4.1), 240nm(3.5), 314nm(2.7)。其中 λ_{max} 240nm和314nm分别为 α,β -不饱和酮的K带和R带,故确定结构式为(A),定名为杜鹃酮^[6]。短波211nm吸收可能属于两个孤立双键跨环效应引起。但是因为后来有人在红外光谱中观察到在 869.5cm^{-1} ($11.5\mu\text{m}$)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(C)。紫外光谱中的 λ_{max} 240nm被解释为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研究,很容易地否定了三元环结构的存在。根据核磁共振数据,综合其他光谱材料和化学反应,最后确定杜鹃酮的化学结构仍为(A)。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以下几个可能的吡啶衍生物结构式:



原苏联学者曾通过化学降解得到3,4,5-三羰基吡啶。他们还发现,样品用酸性氧化铬氧化时得到了乙酸,因而提出秦艽甲素为含有一个碳甲基的五元内酯的吡啶衍生物(E)。但(E)有一个不对称碳,应当表现旋光性,而秦艽甲素并没有光活性。

后来,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元环内酯的特征,而且重复上述化学实验也没有得到乙酸,说明不含有碳甲基,经合成证明了(D)^[7]。

不久,核磁共振进一步验证了结构式(D)的正确性。由于秦艽甲素吡啶环两个 α -H的化学位移与吡啶 α -H相比都在较低场,证明它的结构也不是类似物(F),虽然(F)也具