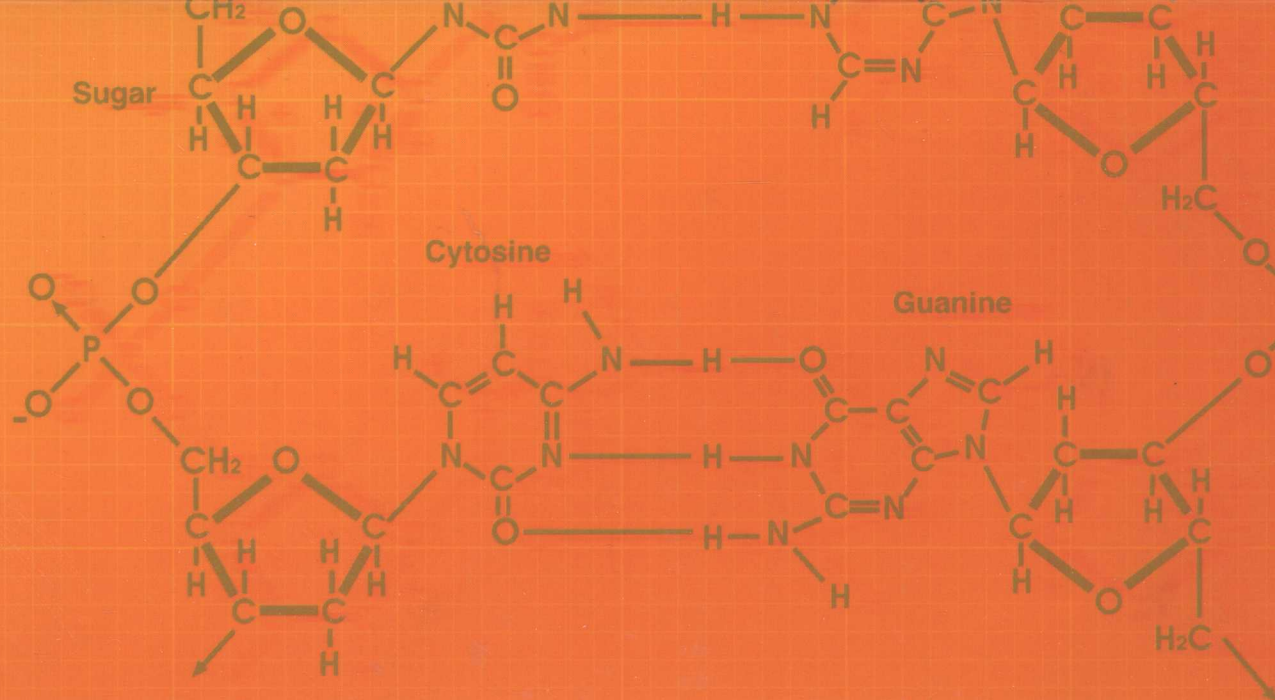
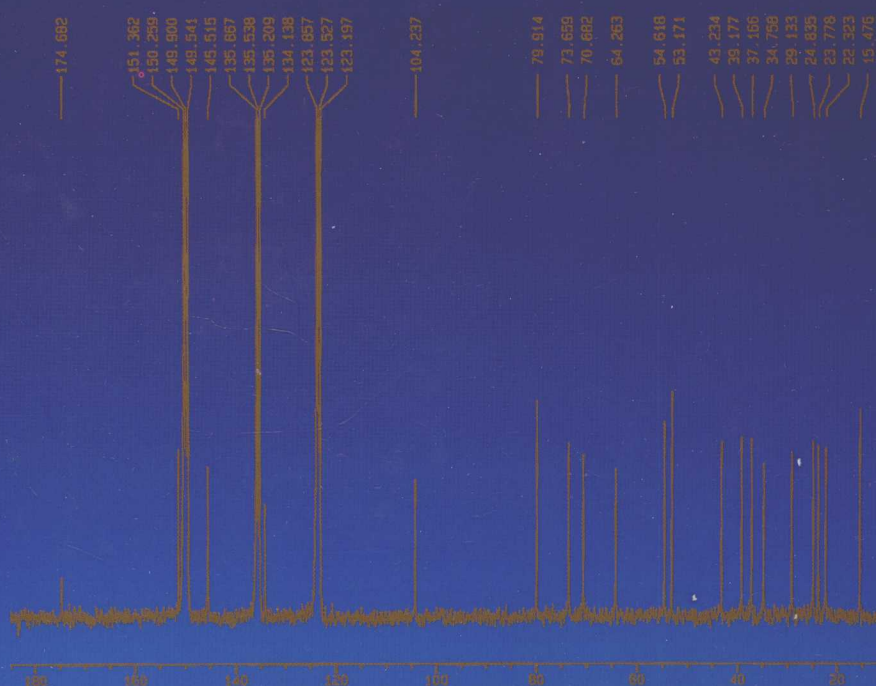




吴立军 编著

# 实用有机化合物光谱解析



人民卫生出版社  
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

# 实用有机化合物光谱解析

吴立军 编著

人民卫生出版社

### 图书在版编目 (CIP) 数据

实用有机化合物光谱解析/吴立军编著. —北京:  
人民卫生出版社, 2009. 11

ISBN 978-7-117-12071-5

I. 实… II. 吴… III. 有机化合物-光谱分析  
IV. O621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 114816 号

|                                                           |                        |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| 门户网: <a href="http://www.pmph.com">www.pmph.com</a>       | 出版物查询、网上书店             |
| 卫人网: <a href="http://www.hrhexam.com">www.hrhexam.com</a> | 执业护士、执业医师、<br>卫生资格考试培训 |

### 实用有机化合物光谱解析

编 著: 吴立军

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

E - mail: [pmph@pmph.com](mailto:pmph@pmph.com)

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 北京铭成印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 889×1194 1/16 印张: 54.5

字 数: 1773 千字

版 次: 2009 年 11 月第 1 版 2009 年 11 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-12071-5/R · 12072

定 价: 129.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

# 前言

《实用有机化合物光谱解析》是编者在 40 年天然产物研究的基础上,结合教学、科研工作实际而编成的,分为基础篇和应用篇两部分。

随着各种波谱仪器和谱学技术的进步及新方法的不断涌现,有机化合物结构确定的方法日趋完善。鉴于此,本书在基础篇对各种波谱方法的新进展进行了补充,而在应用篇中以天然产物为主、有机合成化合物为辅,对各类有机化合物的解析方法和规律作了详尽的描述和总结。本书图文并茂,是一本可读性很强的理论与应用兼顾的参考书。

在编写本书的过程中,力求做到内容编写深入浅出、循序渐进、密切联系实际,使全书紧密衔接、融会贯通。本书使用对象以医药院校的药学和中药学专业本科生、研究生为主,同时也可作为青年教师及从事化工化学工作者的自学用参考书。

本书的实测谱图和样品大部分由沈阳药科大学中药学院和制药工程学院的老师和研究生(大多化合物的结构由编者确定)提供。在编写过程中,博士研究生曲扬、王立波对全部化合物的实测谱图和数据进行了整理和校对,在此一并表示衷心的感谢!

尽管我们做了种种努力,但因编者学术水平及编写能力有限,不足之处在所难免,敬请广大师生和读者予以指正。

吴立军

2009 年 6 月

# 目 录

## 基础篇 有机化合物结构研究中的常用谱学方法

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第一章 紫外光谱 .....        | 1   |
| 第二章 红外光谱 .....        | 11  |
| 第三章 核磁共振谱 .....       | 14  |
| 第四章 有机质谱 .....        | 51  |
| 第五章 CD 谱 .....        | 63  |
| 第六章 单晶 X 射线衍射技术 ..... | 78  |
| 参考文献 .....            | 106 |

## 应用篇 化合物结构解析举例

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第一章 糖类化合物 .....         | 109 |
| 第一节 概述 .....            | 109 |
| 第二节 结构解析举例 .....        | 110 |
| 第三节 糖的波谱解析规律 .....      | 121 |
| 第二章 炔类化合物 .....         | 128 |
| 第一节 结构解析举例 .....        | 128 |
| 第二节 炔类化合物波谱解析规律 .....   | 146 |
| 第三章 酚酸类化合物 .....        | 148 |
| 第一节 概述 .....            | 148 |
| 第二节 结构解析举例 .....        | 151 |
| 第三节 酚酸类化合物波谱解析规律 .....  | 158 |
| 第四章 苯丙酸类化合物 .....       | 160 |
| 第一节 概述 .....            | 160 |
| 第二节 结构解析举例 .....        | 161 |
| 第三节 苯丙酸类化合物波谱解析规律 ..... | 175 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| <b>第五章 香豆素类化合物</b> .....  | 177 |
| 第一节 概述 .....              | 177 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 179 |
| 第三节 香豆素类化合物波谱解析规律 .....   | 206 |
| <b>第六章 木脂素类化合物</b> .....  | 207 |
| 第一节 概述 .....              | 207 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 209 |
| 第三节 木脂素类化合物波谱解析规律 .....   | 242 |
| <b>第七章 醌类化合物</b> .....    | 251 |
| 第一节 概述 .....              | 251 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 252 |
| 第三节 醌类化合物波谱解析规律 .....     | 257 |
| <b>第八章 黄酮类化合物</b> .....   | 260 |
| 第一节 概述 .....              | 260 |
| 第二节 黄酮及黄酮醇类化合物结构解析 .....  | 261 |
| 第三节 异黄酮类化合物结构解析 .....     | 301 |
| 第四节 二氢黄酮类化合物结构解析 .....    | 322 |
| 第五节 查耳酮类化合物结构解析 .....     | 328 |
| 第六节 黄烷类化合物结构解析 .....      | 340 |
| 第七节 紫檀素类化合物结构解析 .....     | 343 |
| 第八节 黄酮类化合物波谱解析规律 .....    | 374 |
| <b>第九章 吡酮类化合物</b> .....   | 383 |
| 第一节 概述 .....              | 383 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 384 |
| 第三节 吡酮类化合物波谱解析规律 .....    | 390 |
| <b>第十章 单萜类化合物</b> .....   | 392 |
| 第一节 概述 .....              | 392 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 393 |
| 第三节 环烯醚萜类化合物波谱解析规律 .....  | 434 |
| <b>第十一章 倍半萜类化合物</b> ..... | 436 |
| 第一节 概述 .....              | 436 |
| 第二节 结构解析举例 .....          | 438 |
| 第三节 倍半萜类化合物波谱解析规律 .....   | 474 |
| <b>第十二章 二萜类化合物</b> .....  | 475 |
| 第一节 概述 .....              | 475 |
| 第二节 卡萨烷型二萜类化合物结构解析 .....  | 476 |
| 第三节 二萜内酯型化合物结构解析 .....    | 493 |

|             |                          |     |
|-------------|--------------------------|-----|
| 第四节         | 紫杉烷型二萜类化合物结构解析 .....     | 517 |
| 第五节         | 对映-贝壳杉烷型二萜类化合物结构解析 ..... | 531 |
| 第六节         | 常见二萜类化合物波谱解析规律 .....     | 541 |
| <b>第十三章</b> | <b>三萜类化合物</b> .....      | 552 |
| 第一节         | 概述 .....                 | 552 |
| 第二节         | 齐墩果烷型三萜结构解析 .....        | 553 |
| 第三节         | 乌苏烷型三萜结构解析 .....         | 569 |
| 第四节         | 木栓烷型三萜结构解析 .....         | 590 |
| 第五节         | 羽扇豆烷型三萜结构解析 .....        | 596 |
| 第六节         | 达玛烷型三萜结构解析 .....         | 608 |
| 第七节         | 环阿屯烷型三萜结构解析 .....        | 660 |
| 第八节         | 降三萜型化合物结构解析 .....        | 672 |
| 第九节         | 三萜类化合物波谱解析规律 .....       | 685 |
| <b>第十四章</b> | <b>甾体类化合物</b> .....      | 692 |
| 第一节         | 概述 .....                 | 692 |
| 第二节         | 结构解析举例 .....             | 693 |
| 第三节         | 甾体类化合物波谱解析规律 .....       | 717 |
| <b>第十五章</b> | <b>有机含氮类化合物</b> .....    | 718 |
| 第一节         | 概述 .....                 | 718 |
| 第二节         | 结构解析举例 .....             | 718 |
| 第三节         | 有机含氮类化合物波谱解析规律 .....     | 735 |
| <b>第十六章</b> | <b>生物碱类化合物</b> .....     | 736 |
| 第一节         | 概述 .....                 | 736 |
| 第二节         | 结构解析举例 .....             | 737 |
| 第三节         | 生物碱类化合物波谱解析规律 .....      | 842 |
| <b>第十七章</b> | <b>化学合成药物</b> .....      | 844 |
| 第一节         | 概述 .....                 | 844 |
| 第二节         | 结构解析举例 .....             | 844 |
| 第三节         | 化学合成药物波谱解析规律 .....       | 864 |

## 有机化合物结构研究中的常用谱学方法

## 第一章

## 紫外光谱

紫外光谱是分子中的电子从成键轨道跃入反键轨道中的电子跃迁光谱,其应用范围非常广泛。本章内容主要是介绍紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用。有机化合物的结构可影响其紫外光谱的吸收波长和吸收系数,因此其结构信息可通过其紫外光谱的吸收波长和吸收系数获得。

### (一) 影响紫外光谱吸收波长的主要因素

#### 1. 共轭效应(conjugation effect)对 $\lambda_{\max}$ 的影响

##### (1) $\pi$ - $\pi$ 共轭对 $\lambda_{\max}$ 的影响

1) 共轭烯类  $C=C-C=C$  中,每个双键的  $\pi$  轨道相互作用,形成一个新的成键轨道和反键轨道,该作用过程可用图 1-1 表示。

由图 1-1 可知,丁二烯的成键轨道  $\pi_2$  与反键轨道  $\pi_3^*$  间的能量差值要比乙烯的  $\pi \rightarrow \pi^*$  间的能量差值要小得多,故实现  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  跃迁吸收的能量比  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收的能量要小,所以丁二烯吸收峰比乙烯吸收峰的波长要长。由此可见,共轭双键数目越多,吸收峰红移越显著。

按照休克尔(Huckel)分子轨道理论,随着共轭多烯双键数目增多,最高占据轨道(即成键轨道)

(highest occupied molecular orbital, HOMO)的能量逐渐增高,而最低空轨道(即反键轨道)(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能量逐渐降低,所以  $\pi$  电子跃迁所需的能量逐渐减小,吸收峰逐渐红移,如图 1-2 所示。

一些典型的例子如表 1-1 所示。

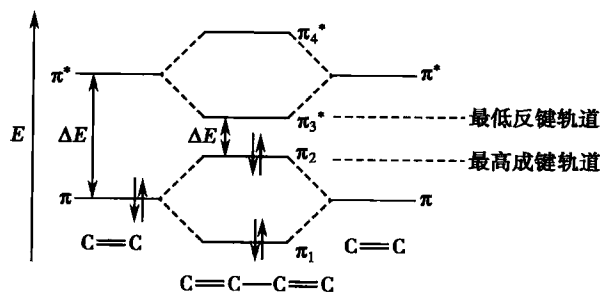


图 1-1 丁二烯的分子轨道

表 1-1 一些典型共轭烯烃的  $\lambda_{\max}$

| 化合物                         | 双键数 | $\lambda_{\max}$ (nm) | 颜色 |
|-----------------------------|-----|-----------------------|----|
| 乙烯                          | 1   | 175                   | 无  |
| 丁二烯                         | 2   | 217                   | 无  |
| 己三烯                         | 3   | 258                   | 无  |
| 二甲基辛四烯                      | 4   | 296                   | 淡黄 |
| 癸五烯                         | 5   | 335                   | 淡黄 |
| 二甲基十二碳六烯                    | 6   | 360                   | 黄  |
| $\alpha$ -羟基- $\beta$ -胡萝卜素 | 8   | 415                   | 橙  |

2) 两个不同发色团相互共轭时,对紫外光谱的影响与上述情形相似。例如  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  中,烯烃双键因与羰基相互共轭,产生新的分子轨道,其能级图如图 1-3 所示。

由图 1-3 看出:在烯烃中,  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  跃迁吸收的能量比单一的  $\text{C}=\text{O}$  中  $\pi \rightarrow \pi^*$  要小,因此该吸收峰由 170nm(乙醛)移到 218nm(丙烯醛)。共轭效应也能使  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁能量减小,吸收峰由 293nm(乙醛)移到 320nm(丙烯醛),吸收峰红移。

因此,  $\pi-\pi$  共轭使  $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$  吸收峰红移。当共轭体系因其他因素的影响而受到破坏时,其吸收峰  $\lambda_{\max}$  将会减小。当某些因素(如取代基)明显改变共轭体系的长度时,其紫外光谱将发生显著的变化。

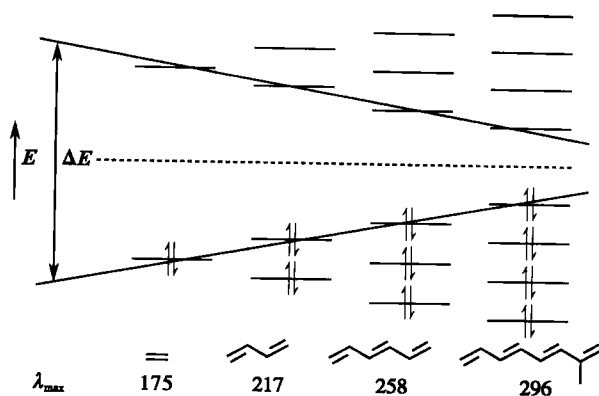


图 1-2 共轭多烯分子轨道能级示意图

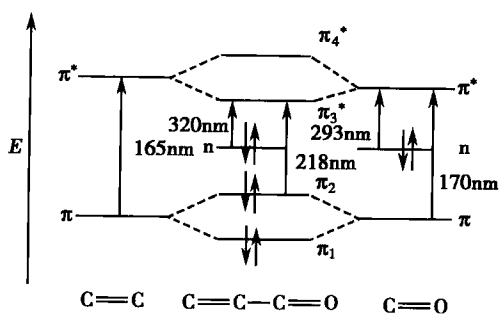


图 1-3 羰基与双键共轭的分子轨道

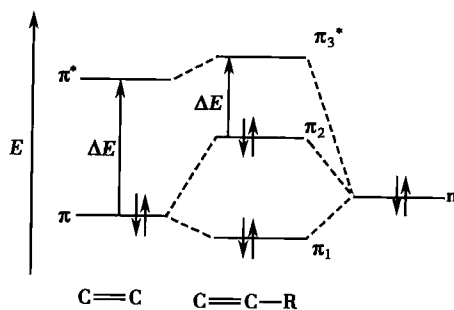


图 1-4  $\pi$  体系和助色团相互作用形成新的分子轨道能级示意图

(2)  $n-\pi$  共轭对  $\lambda_{\max}$  的影响:某些具有孤对电子( $n$  电子)的基团,如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{X}$ 、或  $-\text{NH}_2$ ,当它们被引入双键的一端时,将产生  $n-\pi$  共轭效应而形成新的分子轨道  $\pi_1$ 、 $\pi_2$ 、 $\pi_3^*$ 。如图 1-4 所示,其中  $\pi_2$  较  $\pi$  的能量增高,  $\pi_3^*$  较  $\pi^*$  的能量也增加,但前者增加得多,故  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  跃迁能  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  小于未共轭时的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能,使  $\lambda_{\max}$  向长波方向移动,同时  $\epsilon_{\max}$  也增强。

$n-\pi$  共轭体系越大,助色团的助色效应越强,吸收带越向长波方向移动,如表 1-2 所示。

表 1-2 一些助色团的助色效应

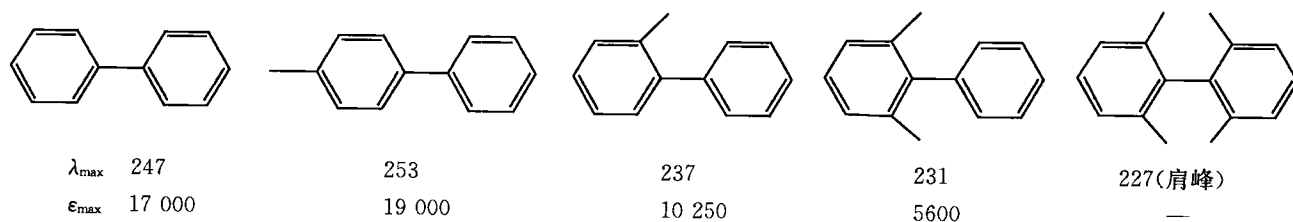
| 体系                                             | 助色团(X)使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max}$ 的增加值 |    |    |    |    |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----|----|----|----|
|                                                | $\text{NR}_2$                                            | OS | SR | Cl | Br |
| $\text{X}-\text{C}=\text{C}$                   | 40                                                       | 30 | 45 | 5  | -  |
| $\text{X}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ | 95                                                       | 30 | 85 | 12 | 30 |
| $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$                | 43                                                       | 17 | 23 | 2  | 26 |

(3) 1,3 超共轭效应(hyperconjugation)对  $\lambda_{\max}$  的影响:烷基取代双键碳上的氢以后,通过烷基的  $\text{C}-\text{H}$  键和  $\pi$  电子云重叠引起的共轭作用,使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁红移,但影响较小。

## 2. 立体效应(steric effect)对 $\lambda_{\max}$ 的影响

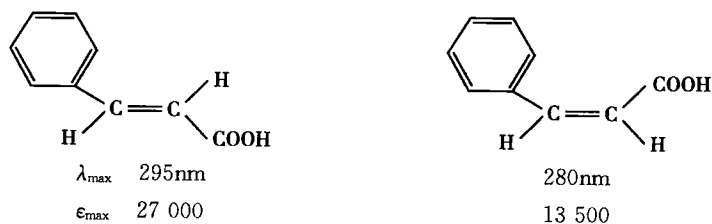
(1) 空间位阻对  $\lambda_{\max}$  的影响:要使共轭体系中各影响因素均成为有效的生色因子,各生色因子应处于同一平面,才能达到有效的共轭。若生色团之间,生色团与助色团之间太拥挤,就会相互排斥于同一平面之外,共轭程度降低,  $\lambda_{\max}$  减小。

联苯分子中,两个苯环基本处于同一平面,能产生有效共轭,其紫外吸收  $\lambda_{\max}$  247nm( $\epsilon$  17 000);甲基取代苯分子中,随着轴邻位取代基的增多,空间拥挤造成两个苯环不在同一平面,共轭体系受到破坏,  $\lambda_{\max}$  紫移。甲基的位置及数目对  $\lambda_{\max}$  的影响如下(溶剂为环己烷):



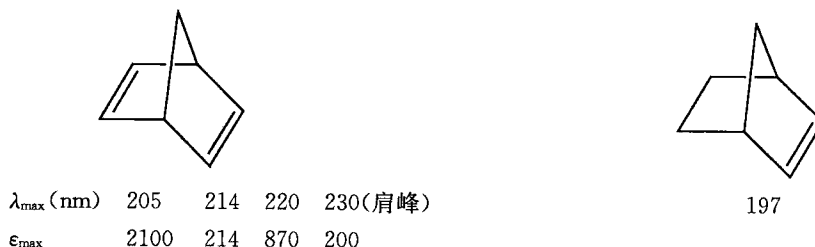
(2) 顺反异构对  $\lambda_{\max}$  的影响: 顺反异构多指双键或环上取代基在空间排列不同而形成的异构体。其紫外光谱有明显的区别, 一般反式异构体空间位阻小, 能形成有效共轭, 键的张力较小,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能量较小,  $\lambda_{\max}$  位于长波端, 吸收强度也较大。

肉桂酸异构体中, 反式肉桂酸为平面结构, 双键与处于同一平面的苯环容易发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁; 而顺式肉桂酸由于空间位阻较大, 双键与苯环共平面性差, 不易发生共轭。所以, 反式较顺式  $\lambda_{\max}$  位于长波端,  $\epsilon_{\max}$  值是顺式 2 倍。



(3) 跨环效应(transannular effect)对  $\lambda_{\max}$  的影响: 跨环效应是指非共轭基团之间的相互作用。分子中两个非共轭生色团处于一定的空间位置, 尤其是在环状体系中, 有利于电子轨道间的相互作用, 这种作用称作跨环效应。因此, 产生的光谱既非两个生色团的加和, 亦不同于二者共轭的光谱。

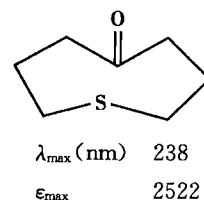
二环庚二烯分子中有两个非共轭双键, 与含有孤立双键的二环庚烯的紫外光谱有明显的区别。在乙醇溶液中, 二环庚二烯在 200~230nm 范围有一个弱的并具有精细结构的吸收带。这是由于分子中两个双键相互平行, 有利于空间相互作用。



在右面的化合物中, 羰基虽不与助色团 SR 相连, 但由于空间结构有利于  $\pi$  电子云和 S 原子上未成键的 3p 电子发生交盖, 出现孤立羰基反常的紫外光谱。

### 3. 溶剂的极性、溶液的 pH 值对 $\lambda_{\max}$ 的影响

(1) 溶剂极性对光谱的影响: 溶剂极性增加, 可使吸收光谱的精细结构消失, 对吸收峰波长位置和吸收强度亦有影响, 对波长的影响比对强度的影响更大, 下面主要讨论溶剂极性对波长的影响。



1)  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁:  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所产生的吸收峰随着溶剂极性的增大而向长波方向移动。在  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁中, 激发态的极性要强于基态。以乙烯为例, 在基态其  $\pi$  电子分布均匀, 极性较小; 而在激发态, 其中一个碳原子成为缺电子原子, 另一个碳原子成为富电子原子, 极性较大。极性大的激发态  $\pi^*$  与极性溶剂的作用较强, 能量下降较大; 而  $\pi$  轨道极性较小, 与极性溶剂作用较弱, 能量下降较小。故随着溶剂极性的增大,  $\pi$  及  $\pi^*$  之间能量差值变小,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收峰将向长波方向移动, 如图 1-5 所示。

2)  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁:  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所产生的吸收峰随着溶剂极性的增大而向短波方向移动。在多数  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁中, 基态的极性要强于激发态。以  $\text{C}=\text{O}$  为例, 在基态时, 碳氧双键的电子云偏向氧原子, 极性较大; 而在

激发态  $\pi^*$  时,氧离子上一个  $n$  电子跃迁至  $\pi^*$  轨道, $n$  电子的电子云转向双键,形成部分三键,极性较小。 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁基态和激发态的极性大小正好与  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁相反,所以在极性溶剂中, $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收峰将向短波方向移动。另一方面,极性溶质如羰基氧原子的两个  $n$  电子与溶剂形成氢键,使  $n$  轨道的能级降低较大;在激发态,羰基氧上的一个  $n$  电子跃迁至  $\pi^*$  轨道,

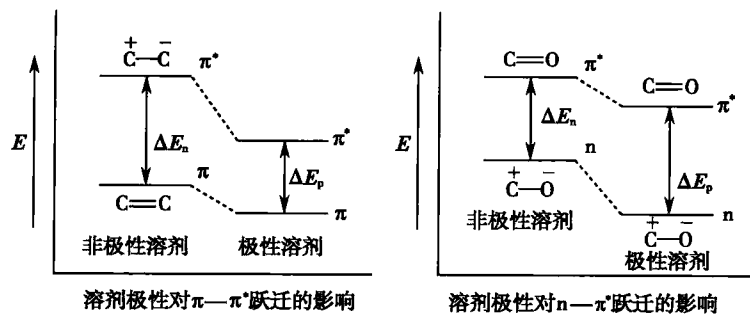
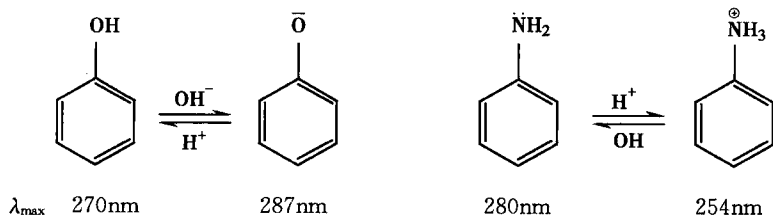


图 1-5 溶剂极性对光谱的影响

不利于氢键的形成, $\pi^*$  轨道的能级降低很小。因此, $n \rightarrow \pi^*$  跃迁能增大,吸收峰紫移。溶剂的极性越大,形成氢键的能力越强, $n \rightarrow \pi^*$  跃迁引起的吸收向短波方向位移的幅度越大。例如, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  异丙叉丙酮的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁在正己烷中  $\lambda_{\max}$  为 329nm,在氯仿中为 315nm,在甲醇中为 309nm,在极性最大的水中则为 305nm。

(2) 溶剂的 pH 值对  $\lambda_{\max}$  的影响:在测定酸性、碱性或两性物质时,溶剂的 pH 值对光谱的影响很大。例如酚类化合物和苯胺类化合物,由于它们在酸性、碱性溶液中的解离情况不同,从而使其共轭系统的长短不同,导致吸收光谱也不同。



## (二) 紫外光谱吸收系数( $\epsilon_{\max}$ )的主要影响因素

在紫外光谱中,通常用摩尔吸光系数  $\epsilon$  表示紫外光谱的强度,根据  $\epsilon$  的大小,通常将峰强分为以下几类:

|                                                           |      |
|-----------------------------------------------------------|------|
| $\epsilon_{\max} > 10\,000$ ( $\lg \epsilon_{\max} > 4$ ) | 很强吸收 |
| $\epsilon_{\max} = 5000 \sim 10\,000$                     | 强吸收  |
| $\epsilon_{\max} = 200 \sim 5000$                         | 中等吸收 |
| $\epsilon_{\max} < 200$                                   | 弱吸收  |

影响  $\epsilon_{\max}$  的主要因素可以用下式表示:

$$\epsilon_{\max} = 0.87 \times 10^{20} P \alpha$$

式中, $P$ —跃迁几率,取值范围从 0 到 1;

$\alpha$ —发色团的靶面积(target area)。

1. 跃迁几率对  $\epsilon_{\max}$  的影响 由电子跃迁几率可知,如果两个能级之间的跃迁几率是允许的,则跃迁几率大,吸收强度大;反之,则跃迁几率小,吸收强度很弱甚至观察不到吸收信号。 $\pi \rightarrow \pi^*$  是允许跃迁,故吸收强度大;而  $n \rightarrow \pi^*$  是禁止跃迁,故吸收强度很弱, $\epsilon_{\max}$  常小于 100。

2. 靶面积对  $\epsilon_{\max}$  的影响 靶面积越大,越容易被光子击中,强度越大。因此,发色团共轭范围愈长或共轭链愈长,则  $\epsilon_{\max}$  愈大。例如:

|           |                                                                                                     |                        |                          |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 乙烯        | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$                                                                    | $\lambda_{\max}$ 171nm | $\epsilon_{\max}$ 7900   |
| 1,3 丁二烯   | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$                              | $\lambda_{\max}$ 217nm | $\epsilon_{\max}$ 21 000 |
| 1,3,5-己三烯 | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\lambda_{\max}$ 258nm | $\epsilon_{\max}$ 35 000 |

### (三) 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用

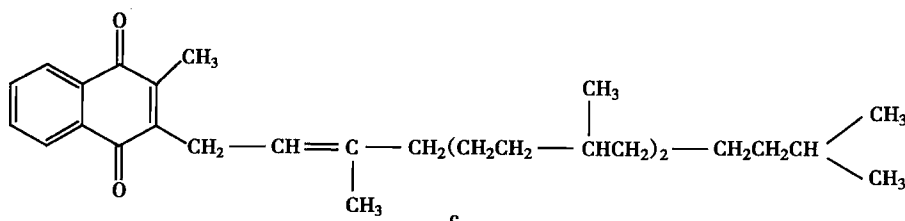
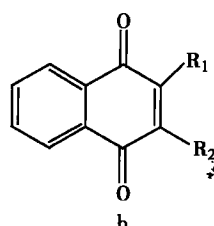
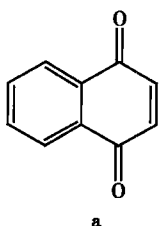
具有共轭效应的有机化合物可通过其在某一溶剂中测得的紫外光谱所提供的吸收波长和吸收系数及其变化规律解决结构研究中的有关问题。

1. 确定未知化合物是否含有与某一已知化合物相同的共轭体系 带有发色团的有机化合物,其紫外吸收峰的波长和强度已作为一般物理常数,用于鉴定工作。当未知化合物与已知化合物(称为模型化合物)的紫外光谱一致时,可以认为两者具有相同的共轭体系。

有对照品时,通常将检品与对照品在相同条件下的紫外吸收进行对照,若两个化合物相同,则其紫外光谱应完全相同。但要注意,紫外光谱完全相同,只能反映两者均含有某一特定的共轭体系,分子的结构不一定完全相同。例如:胆甾-4-烯-3-酮(A)和化合物(B)的紫外光谱相同,但两者的结构显然是不同的。这是因为紫外光谱只能表现化合物的发色团和显色的分子母核。这两个化合物的紫外光谱皆出于羰基的发色团  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁,所以光谱相同。

无对照品时,可查找有关文献进行核对,此时一定要注意测定溶剂等条件一定要与文献一致。常用文献有:①*The Sadtler Standard Spectra Ultra-Violet*,由 Sadtler Research Laboratory 编。给出了化合物的名称、分子式、试样来源、熔点或沸点、测定溶剂。至多给出化合物的 5 条谱带的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  (nm) 及相应的分子吸收系数(absorptivity,简称 A)。附有化合物名称索引(alphabetical index),化合物分类索引(chemical classes index),分子式索引(molecular formula index),光谱号索引及紫外光谱探知表(locator index)。Locator index 共有 5 栏,第 1 栏内给出化合物的最大吸收波长及相应的 A 值,每个化合物至多给出 5 条谱带及相应的 A 值,从左至右, $\lambda_{\max}$  由小到大排列,第 2 栏至第 5 栏依次给出峰数目、红外光谱序号、紫外光谱序号及溶剂(N—中性、A—酸性、B—碱性)。若测得未知位置化合物的紫外光谱,由此表可方便地查到与其近似的标准谱图序号,若未知物的紫外光谱数据及测定条件与此表某标准数据及测定条件完全相符,则可认为未知物的结构与标准谱的结构一致或部分一致。②*Organic Electronic Spectra Data* (Vol. I ~ IX), J. M. Kamlet 等主编,Interscience,1946 年出版,从分子式索引可查到化合物名称、 $\lambda_{\max}$ 、 $\lg \epsilon$ 、溶剂等。③*Ultra-violet Spectra of Aromatic Compounds*, A. Friedel 等编,John Wiley, New York, 1951 年出版。④*CRC Atlas of spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds*, Vol. I ~ XI, Vol. I 为名称索引, Vol. V 为分子式索引。

**例 1:** 维生素 K<sub>1</sub> 结构的确证。它有如下吸收带  $\lambda_{\max}$  249 ( $\lg \epsilon_{\max}$  4.28)、 $\lambda_{\max}$  260 ( $\lg \epsilon_{\max}$  4.26)、 $\lambda_{\max}$  325 ( $\lg \epsilon_{\max}$  3.38)。选择一个模型化合物 1,4-萘醌(a)的紫外光谱与之对照:1,4-萘醌的吸收带  $\lambda_{\max}$  250 ( $\lg \epsilon_{\max}$  4.6)、 $\lambda_{\max}$  330 ( $\lg \epsilon_{\max}$  3.8)。后来还发现该化合物与 2,3-二烷基-1,4-萘醌(b)更为相似,因此,推测该化合物具有上述骨架,最后通过其他多种方法确证了它的结构(c)。



当化合物本身不发色,在紫外区无吸收,或化合物本身结构十分复杂时,可以令其降解,并脱氢生成具有紫外吸收的芳烃,从而推定原化合物的骨架。

**例 2:** 贝母甲素结构的推定。朱子清、黄文魁等在 20 世纪 50 年代推定生物碱贝母甲素骨架就是采用这种方法,详见图 1-6 所示。

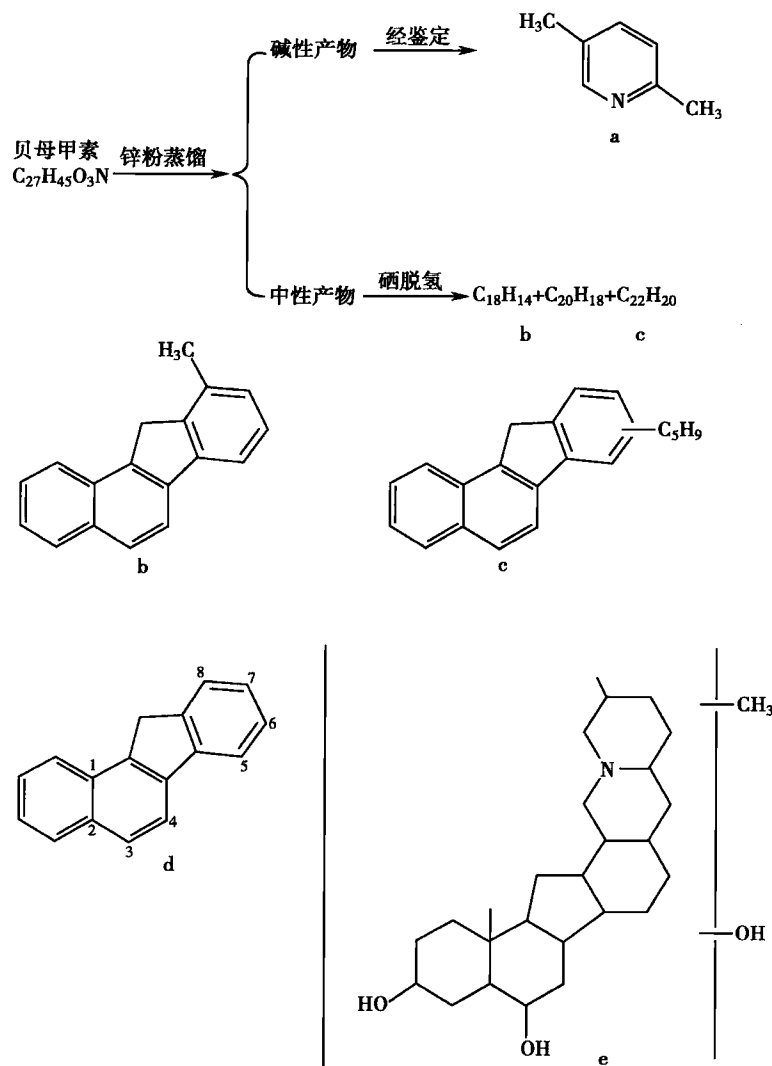


图 1-6 贝母甲素结构的推定

为了确证生成的芳烃  $C_{18}H_{14}$  (b)、 $C_{20}H_{18}$ 、 $C_{22}H_{20}$  (c) 的结构,寻找到模型化合物 1,2-苯并菲(d),将其紫外光谱与中性产物的两个降解产物(b)(c)的紫外光谱进行比较,它们的紫外光谱非常相似。经进一步鉴定,证明  $C_{18}H_{14}$  (b) 为 8-甲基-1,2-苯并菲,故可根据模型化合物和碱性产物(a)推定贝母甲素的骨架为(e)。

当有机化合物分子中含有两组发色团,而它们彼此之间被 1 个以上的饱和原子团隔开,不能发生共轭时,这个化合物的紫外光谱可以近似地等于这两组发色团光谱的叠加,这个原理称为“叠加原理”。叠加原理用于骨架的推定是很有用处的。

**例 3:** 四环素结构的确定。测定四环素的结构,发现其降解产物有如下结构,如图 1-7 所示。

但是方括号部分的 3 个甲氧基位置没有确定。从下式可以看出:它由两个发色团——萘系统和苯系

统组成,但这两个系统并未发生共轭,而是由一个 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 隔开。根据叠加原理,这个化合物的紫外光谱应该等于这两个系统的光谱之和。于是选用下列易于得到的模型化合物的光谱叠加起来与降解产物的紫外光谱进行比较,结果发现只有图 1-7b 和图 1-7d 的叠加光谱与该降解产物的紫外光谱最为吻合,从而确定了降解产物中 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ 部分为 1,2,4-三甲氧基苯。

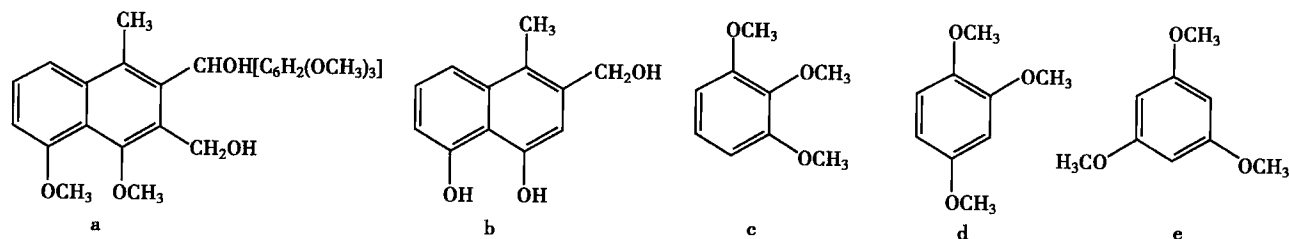


图 1-7 四环素结构的确定

由上例可知:骨架的推定,关键在于选择好的模型化合物。选择好的模型化合物,要注意考虑可能存在是否共平面的影响。例如在鉴定马钱子碱(图 1-8a)的结构时,如果选用图 1-8b 就不合适。如选用图 1-8c 作为模型化合物,则两者光谱非常吻合。马钱子碱(图 1-8a)  $\lambda_{\text{max}}$  257 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  16 000)、 $\lambda_{\text{max}}$  281 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  3700)、 $\lambda_{\text{max}}$  290 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  3400); 模型化合物(图 1-8c)  $\lambda_{\text{max}}$  257 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  16 000)、 $\lambda_{\text{max}}$  281 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  3400)、 $\lambda_{\text{max}}$  290 ( $\lg \epsilon_{\text{max}}$  3200)。

## 2. 确定未知化合物中的共轭结构单元

紫外光谱是研究不饱和有机化合物的常用方法之一。对于确定分子中是否含有某种发色团(不饱和部分的结构骨架)是很有帮助的。具体方法是:

(1) 将  $\lambda_{\text{max}}$  的计算值与实测值进行比较;

当用其他物理和化学方法判断某化合物的结构为(A)或(B)时,则可分别计算出(A)和(B)的  $\lambda_{\text{max}}$ ,再与实测值进行比较。

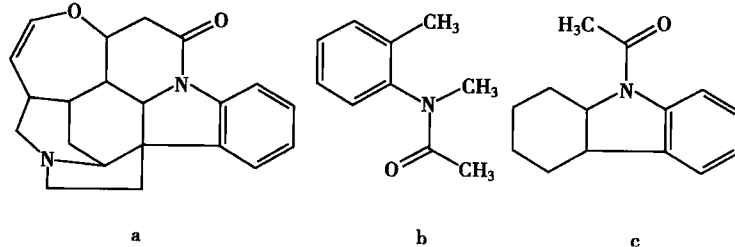
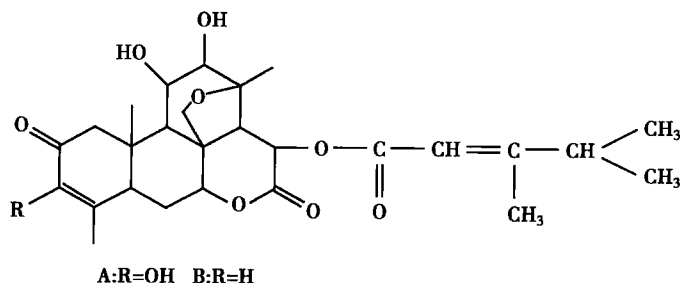


图 1-8 马钱子碱结构的确定

**例 4:** 从中药鸦胆子中提取得到一种苦木内酯化合物,经其他方法测得结构为(A)或(B),其紫外光谱分别为  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}}$  221nm, 280nm,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}}$  为 221nm, 328nm, 试问其结构应为何者?



解: 结构 A

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| a 骨架: $\alpha, \beta$ 六元不饱和酮基值 | 215nm |
| $\alpha$ -OH                   | +35nm |
| $\beta$ -烷基( $12 \times 2$ )   | +24nm |

$\lambda_{\text{max}}$  (计算值) = 274nm  
与实测值  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}}$  = 280nm 相近

b 骨架:  $\alpha, \beta$  不饱和酯基值  
 $\beta$ -烷基(12 $\times$ 2)

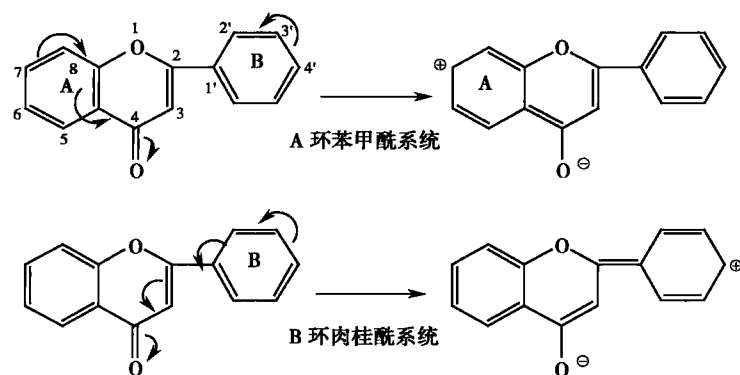
193nm  
 +24nm

$$\lambda_{\max}(\text{计算值}) = 217\text{nm}$$

与实测值  $\lambda_{\max}^{\text{Et}} = 221\text{nm}$  相近

两种结构(A)与(B)均有两个发色团骨架(a)与(b),一个为  $\alpha, \beta$  六元不饱和酮类骨架(a),一个为  $\alpha, \beta$  六元不饱和内酯骨架(b),根据规则计算,(A)的 a 部分  $\lambda_{\max}$  为 274nm; b 部分  $\lambda_{\max}$  为 217nm,而(B)的 a 部分  $\lambda_{\max}$  为 239nm; b 部分  $\lambda_{\max}$  为 217nm,因此与实测值相符的应为结构(A),当加入 NaOH 测定时( $\lambda_{\max}^{\text{Et}}$ )(A)结构中 a 骨架的烯醇羟基解离,故峰(280nm)红移至 328nm,(B)的结构与实测值结果不符,且在 NaOH 中测定时不会红移,因此可判断化合物结构为(A)。

(2) 与同类型的已知化合物紫外光谱进行比较:结构复杂的有机物,尤其是天然有机化合物,难以精确地计算出  $\lambda_{\max}$ ,故在结构分析时,经常将检品的紫外光谱与同类型的已知化合物的紫外光谱进行比较,根据该类型化合物的结构-紫外光谱变化规律,作出适宜的判断。现在,许多类型的化合物,如黄酮类、蒽醌类、香豆素类等,其结构与紫外光谱特征之间的规律是比较清楚的。同类型的化合物在紫外光谱上既有共性,又有个性。其共性可用于化合物类型的鉴定,个性可用于具体化合物的判断。例如,黄酮类化合物具有两个较强的吸收带:300~400nm(谱带 I)、240~285nm(谱带 II),这是黄酮类化合物的共性;但具体化合物又因结构的不同,其紫外光谱也各不相同。现以芦丁为例说明紫外光谱在测定黄酮类化合物结构中的应用。谱带 I 与 B 环的桂皮酰基系统有关,而谱带 II 与 A 环的苯甲酰基系统有关。



芦丁的甲醇溶液及加入各种鉴定试剂后的紫外光谱如表 1-3 所示。

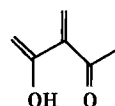
表 1-3 芦丁的甲醇溶液及加入各种鉴定试剂后的紫外光谱

| 试剂   | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ |       | 试剂    | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ |       |
|------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------------|-------|
|      | 谱带 I                        | 谱带 II |       | 谱带 I                        | 谱带 II |
| 甲醇   | 359                         | 259   | +三氯化铝 | 433                         | 275   |
| +甲醇钠 | 410                         | 272   | +醋酸钠  | 393                         | 271   |

以上芦丁紫外光谱的变化行为可作如下解释:

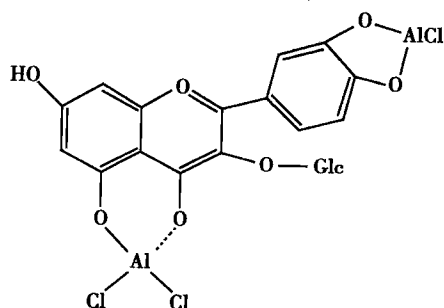
1) 甲醇钠是强碱,可以使所有的酚羟基解离,使吸收峰向红位移。芦丁由于 B 环 3',4' 两个酚羟基的解离可使谱带 I 红移 50nm(与甲醇中测定的光谱比较);又由于 A 环上 5,7 两个羟基的解离而使谱带 II 也向长波方向移动。

2) 三氯化铝( $\text{AlCl}_3$ )可与 B 环的邻二酚羟基以及 A 环和 C 环的



(迫位)结构形成螯合物,故

分别引起谱带 I 和谱带 II 红移。这说明,比较黄酮类化合物的甲醇溶液加入  $\text{AlCl}_3$  试剂前后测得的紫外光谱,对判断结构中是否具有邻二酚羟基及 5,7 位是否有酚羟基的结构是有用的。



3) 醋酸钠为弱碱,仅能使酸性较强的 7-OH 及 4'-OH 解离。若加入该试剂后,谱带 I 红移,说明 B 环上有 4'-OH(如芦丁),谱带 II 向红位移则表明有 7-OH 存在。

以上说明:紫外光谱不但可以用于推定不饱和结构骨架,而且有助于判断在共轭系统中取代基的位置、种类和数目。

(3) 分析紫外光谱的几个经验规律:当对某一化合物的结构(结构类型及其发色团)一无所知时,运用下述规律分析所得的紫外光谱,对推断化合物的某些结构可提供有益的启示。

1) 如果在 200~400nm 区间无吸收峰,则该化合物应无共轭双键系统,或为饱和的有机化合物。

2) 如果在 270~350nm 区间给出一个很弱的吸收峰( $\epsilon_{\max}=10\sim100$ ),并且在 200nm 以上无其他吸收,该化合物含有带孤对电子的未共轭的发色团。例如  $C=O$ 、 $C=N$  等。弱峰系由  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁引起。

3) 如果在紫外光谱中给出许多吸收峰,某些峰甚至出现在可见区,则该化合物可能具有长链共轭体系或稠环芳香发色团。如果化合物有颜色,则至少有 4~5 个相互共轭的发色团(主要指双键)。但某些含氮化合物及碘仿等除外。

4) 在紫外光谱中,其长波吸收峰的强度  $\epsilon_{\max}$  在 10 000~20 000 之间时,示有  $\alpha,\beta$  不饱和酮和共轭烯烃存在。

5) 化合物的长波吸收峰在 250nm 以上,且  $\epsilon_{\max}$  在 1000~10 000 之间时,该化合物通常具有长链共轭体系或芳香环的特征吸收。但芳香环被取代后共轭体系延长时, $\epsilon_{\max}$  可大于 10 000。

6) 充分利用溶剂效应和介质的 pH 影响与光谱变化的相关规律。增加溶剂极性将导致 K 带红移、R 带紫移,特别是  $\epsilon_{\max}$  发生很大变化时,可预测有互变异构体存在。若只有改变介质的 pH 值才能使光谱发生显著的变化,则表示有可离子化的基团,并与共轭体系有关:由中性变为碱性,谱带发生较大红移,酸化后又恢复原位表明有酚羟基、烯醇或不饱和羧酸存在;反之,由中性变为酸性时,谱带紫移,加碱后又恢复原位,则表明有氨(胺)基与芳环相连。

3. 确定构型(configuration)、构象(conformation) 对于具有相同官能团和类似骨架的各种异构体,如位置异构和顺反异构等,用其他光谱法往往难以区别,而运用紫外光谱可以得到满意的结果。

(1) 确定构型:有机分子的构型不同,其紫外光谱的重要参数  $\lambda_{\max}$  及  $\epsilon_{\max}$  也不同。通常,反式(*trans*)异构体的  $\lambda_{\max}$  及  $\epsilon_{\max}$  值较相应的顺式(*cis*)异构体大,这是由立体障碍引起的。例如,反式均二苯代乙烯的分子为平面型,烯烃上的双键与同一平面上的苯环容易发生共轭。故  $\lambda_{\max}$  (295.5nm) 较大, $\epsilon_{\max}$  (29 000) 也较大;而顺式均二苯代乙烯,则由于有立体障碍,苯环与乙烯双键未能完全在同一平面上,因此相互共轭程度比反式异构体要小,故顺式异构体  $\lambda_{\max}$  (280nm) 及  $\epsilon_{\max}$  (10 500) 值均较小。



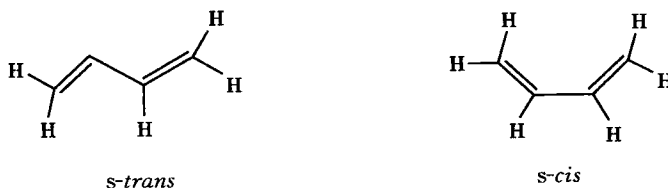
表 1-4 列出了一些化合物顺式和反式异构体的  $\lambda_{\max}$  和  $\epsilon_{\max}$ 。

表 1-4 一些化合物构型与紫外光谱的关系

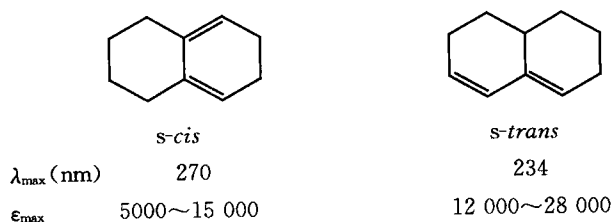
| 化合物           | 顺式异构体                 |                   | 反式异构体                 |                   |
|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|               | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ |
| 均二苯乙烯         | 280                   | 10 500            | 295.5                 | 29 000            |
| 甲基均二苯乙烯       | 260                   | 11 900            | 270                   | 20 100            |
| 1-苯基丁二烯       | 265                   | 14 000            | 280                   | 28 300            |
| 肉桂酸           | 280                   | 13 500            | 295                   | 27 000            |
| $\beta$ -胡萝卜素 | 449                   | 92 500            | 452(全反式)              | 152 000           |
| 丁烯二酸          | 198                   | 26 000            | 214                   | 34 000            |
| 偶氮苯           | 295                   | 12 600            | 315                   | 50 100            |

## (2) 确定构象

1) 共轭二烯类化合物的构象: 共轭二烯类化合物, 围绕其单键旋转可生成两种构象异构体, 即相对于单键的反式(*s-trans*)和顺式(*s-cis*)。

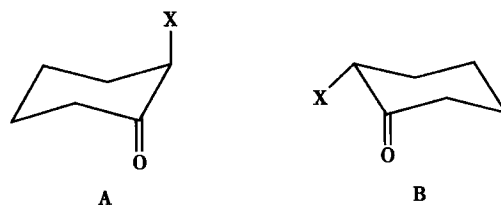


*s-trans* 式比 *s-cis* 式稳定, 所以 1,3-丁二烯和大多数无环二烯类主要以 *s-trans* 式存在, 但对于一些环状二烯结构和环状的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮类化合物, 则可能具有顺式和反式两种构象。且顺式异构体比相应的反式异构体的吸收波长要长, 而吸收强度则减弱。例如:



2)  $\alpha$ -卤代环己酮构象:  $\alpha$ -卤代环己酮有以下(A)和(B)两种构象:

构象(A)中, 卤原子处在直立键(a 键), 有利于卤原子 p 轨道与羰基的  $\pi$  轨道重叠, 形成 p- $\pi$  共轭, 因此吸收波长较长; 构象(B)中, 由于 F 效应(场效应), 使羰基结合能力加强, 羰基氧对其未成键的 n 电子拉得更紧, p 轨道电子能量降低,  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的能量增加。相应吸收峰紫移。故直立取代物的  $\lambda_{\max}$  都比环己酮的长, 而平伏键(e 键)取代物的  $\lambda_{\max}$  都比环己酮的短。



常见  $\alpha$ -卤代环己酮  $\lambda_{\max}$  的取代基位移值如表 1-5 所示。

表 1-5  $\alpha$ -卤代环己酮  $\lambda_{\max}$  的取代基位移值

| $\alpha$ -取代基 | $\lambda_{\max}$ 的位移值 |          | $\alpha$ -取代基 | $\lambda_{\max}$ 的位移值 |          |
|---------------|-----------------------|----------|---------------|-----------------------|----------|
|               | 直立键(a 键)              | 平伏键(e 键) |               | 直立键(a 键)              | 平伏键(e 键) |
| -Cl           | +22                   | -7       | -OH           | +17                   | -12      |
| -Br           | +28                   | -5       | -OAc          | +10                   | -5       |