



国家卫生健康委员会“十三五”规划教材配套教材
全国高等学校配套教材
供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

第2版

有机化学 学习指导与习题集

主 编 陆 阳

副主编 罗美明 李柱来 李发胜



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



国家卫生健康委员会“十三五”规划教材配套教材
全国高等学校配套教材
供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学

学习指导与习题集

第2版

主 编 陆 阳

副主编 罗美明 李柱来 李发胜

编 者 (以姓氏笔画为序)

王全瑞 (复旦大学)

余 瑜 (重庆医科大学)

刘雅茹 (中国医科大学)

张静夏 (中山大学)

李发胜 (大连医科大学)

陆 阳 (上海交通大学)

李柱来 (福建医科大学)

罗美明 (四川大学)

杨小钢 (武汉大学)

聂长明 (南华大学)

杨若林 (上海交通大学)

顾生玖 (桂林医学院)

何 炜 (陆军军医大学)

徐 红 (贵州医科大学)

学术秘书 杨若林 (兼)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导与习题集 / 陆阳主编. -- 2版

-- 北京: 人民卫生出版社, 2018

全国高等学校五年制本科临床医学专业第九轮规划教材配套教材

ISBN 978-7-117-27045-8

I. ①有… II. ①陆… III. ①有机化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 191129 号

人卫智网 www.ipmph.com 医学教育、学术、考试、健康,
购书智慧智能综合服务平台
人卫官网 www.pmph.com 人卫官方资讯发布平台

版权所有, 侵权必究!

有机化学学习指导与习题集
第 2 版

主 编: 陆 阳

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 河北新华第一印刷有限责任公司

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 12

字 数: 315 千字

版 次: 2008 年 5 月第 1 版 2018 年 11 月第 2 版

2019 年 3 月第 2 版第 2 次印刷 (总第 14 次印刷)

标准书号: ISBN 978-7-117-27045-8

定 价: 28.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

前 言

有机化学是医学及相关专业的重要基础课程,复习、练习既是学习有机化学的重要过程,也是学习有机化学的有效方法。为了帮助广大医学生更好地掌握有机化学相应的教学内容,根据2017年7月人民卫生出版社在北京召开的全国高等学校五年制临床医学专业第九轮规划教材主编人会议精神,我们组织编写了《有机化学学习指导与习题集》(第2版)。本书为夏淑珍主编的《有机化学学习指导与习题集》的修订版,也是《有机化学》(第9版)的配套教材。本书学习指导部分各章与《有机化学》(第9版)各章相对应,并由主干教材的同一编委负责修订本配套教材的相应内容,其内容由以下五个部分组成:

基本要求:根据教学大纲,概括说明各章应掌握、熟悉和了解的内容,便于学生明确本章学习目的和要求。

总结:归纳总结各章应掌握的基本概念、基本理论和各类化合物的主要反应,使学生对本章内容一目了然。

重点和难点:对每章的重点和难点进行提炼和总结,便于学生掌握和学习。

复习题:紧扣《有机化学》(第9版)内容,补充相当数量的习题,题型多样,内容丰富,有助于学生开阔思路,提高解决实际问题的能力。

参考答案:各章复习题的参考答案均放在各章后,供学生参考。有些题(如鉴别题、合成题、推导结构题等)的答案不是唯一的,学生在做题时,不要受参考答案的束缚,充分独立思考,根据基本原理,找出正确答案。

本书末附有本书编委提供的三套阶段性测试题和六套综合测试题,在每套测试题后提供本套题的参考答案。阶段性测试题所选题目分别针对《有机化学》前期、中期、末期的教学内容,有利于学生学习一个阶段后进行归纳总结和自我测试。综合测试题的内容涵盖了全书应掌握、熟悉的基本概念和基本理论,题目具有相应的广度和深度,综合性较强。供学生期末复习参考,并可自我评价掌握有机化学的程度。

限于编者的水平,书中难免存在错误或欠妥之处,恳请读者批评指正。

主编

2018年7月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 立体化学	5
第三章 有机化合物的结构测定	10
第四章 烷烃和环烷烃	16
第五章 烯烃和炔烃	22
第六章 芳香烃	32
第七章 卤代烃	38
第八章 醇 硫醇 酚	43
第九章 醚	50
第十章 醛和酮	54
第十一章 羧酸和取代羧酸	61
第十二章 羧酸衍生物	68
第十三章 胺和生物碱	76
第十四章 杂环化合物和维生素	86
第十五章 脂类	90
第十六章 糖类	100
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	108
第十八章 核酸与辅酶	115
阶段测试题(一)	119
阶段测试题(二)	127
阶段测试题(三)	134
综合测试题(一)	142
综合测试题(二)	149
综合测试题(三)	156
综合测试题(四)	162
综合测试题(五)	171
综合测试题(六)	180

第一章

绪 论

一、基本要求

掌握:杂化轨道的概念, sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化碳原子的结构及其特点。

熟悉:有机化合物和有机化学的概念, 共价键理论, 有机化合物分子的极性和分子间作用力、共轭酸碱和 Lewis 酸碱的概念, 有机化合物简化 Lewis 结构式。多官能团化合物和混合官能团化合物的概念。

了解:分子轨道理论和共振的含义, 有机化合物分类、主要的官能团及有机反应类型。

二、总结

有机化合物指含碳的化合物; 有机化学是关于有机化合物结构、性质及变化规律的科学。

碳原子通过其 4 个价电子与其他原子的价电子共享电子对, 生成具有稀有气体外层电子构型的稳定分子。碳原子能够与其他碳原子通过单键、双键或三键相互结合形成各种链状或环状结构, 碳原子还能与氢、氧、硫、氮、磷、卤素等许多其他元素的原子通过化学键相结合。构成有机分子最主要的化学键是共价键。

有机分子中, 各原子具有稳定的稀有气体原子的 8 电子外层电子构型(He 为 2 电子)的规律称为八隅律。

用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式, 其简化式称为 Lewis 简化式。例如:

化合物	Lewis 结构式	Lewis 简化式
甲烷	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 或 CH_4
乙烯	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} & : & \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} & = & \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ 或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
乙炔	$\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{HC}\equiv\text{CH}$

一个原子含有几个单电子就能与其他原子的几个自旋方向相反的单电子形成共价键的性质是共价键的饱和性；原子尽可能地沿着原子轨道最大重叠方向形成共价键的性质为共价键的方向性。共价键的方向性使构成共价分子的原子的各原子具有一定的空间构型。

形成分子的原子不同类型能量相近的原子轨道重新组合，形成数量相同但能量、形状和空间方向与原来轨道不同的新原子轨道称为杂化轨道。有机化合物的碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道。这种原子轨道重新组合的过程称为杂化。

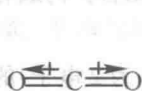
激发态碳原子的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道类似葫芦，一头大一头小。 sp^3 杂化碳的结构为四面体型，碳原子位于四面体的中心，四个 sp^3 杂化轨道环绕在碳原子的周围，指向四面体的四个顶点，相邻两个杂化轨道间的夹角近似为 $109^\circ 28'$ 。饱和碳原子为 sp^3 杂化。

激发态碳原子的一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道发生杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道。 sp^2 杂化轨道类似葫芦，一头大一头小，但比 sp^3 杂化轨道略短。 sp^2 杂化碳原子的三个 sp^2 杂化轨道处于同一平面，其夹角近似为 120° ，余下的一个未参与杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面。烯烃双键碳原子为 sp^2 杂化。

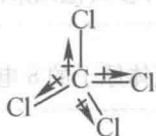
激发态碳原子的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道发生杂化形成 2 个 sp 杂化轨道。 sp 杂化轨道类似葫芦，一头大一头小，但比 sp^2 杂化轨道略短。 sp 杂化碳原子的两个 sp 杂化轨道呈直线形。碳原子余下的两个互相垂直的 p 轨道，均垂直于两个 sp 杂化轨道所呈的直线。炔烃三键碳原子为 sp 杂化。

键长(单位为 pm)是指成键两个原子核间距离。碳碳双键比碳碳单键的键长短，而比碳碳三键的键长长。分子中一个原子分别与另外两个原子形成的共价键之间的夹角称为键角。离解能是裂解分子中某一个共价键时所需的能量，键能是指分子中同种类型共价键离解能的平均值。相同原子形成的共价键为非极性共价键，电负性不同的原子形成的共价键为极性共价键，成键电子云靠近电负性较大的原子，使其带部分负电荷；电负性较小的原子带部分正电荷。一般，成键两个原子的电负性差值等于或大于 1.7 的元素间形成离子键；电负性差值小于 0.7 的元素间形成非极性共价键，电负性差值在 0.7~1.7 的两种元素间形成的共价键为极性共价键。

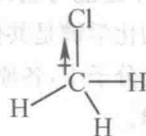
双原子分子键的极性就是分子的极性。含两个以上原子的分子的极性与各个键的极性以及键的方向和分子的形状相关。有些分子具有极性键，却是非极性分子。例如：



二氧化碳
(非极性分子)



四氯化碳
(非极性分子)



一氯甲烷
(极性分子)

化合物分子的极性影响其沸点、熔点及溶解度等物理性质和化学性质。

一个极性分子的偶极正端与另一极性分子的偶极负端之间的吸引力称为偶极—偶极作用力。运动过程中非极性分子能产生瞬时偶极。瞬时偶极能导致非极性分子间的相互作用。

氢键存在于以共价键与其他原子键合的氢原子与另一个原子之间($Z-H\cdots Y$)，通常发生氢键作用的氢原子两边的原子(Z, Y)是 O、N 等电负性较强的原子。氢键既存在于分子间，也存在于分子内。

根据分子骨架的不同，有机化合物分为开链化合物和环状化合物。环状化合物又分成碳环化合物和杂环化合物。碳环化合物分为芳香族化合物和脂环化合物。杂环化合物成环的原子含有

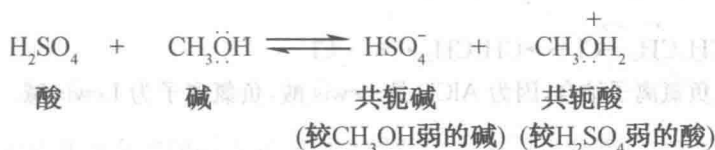
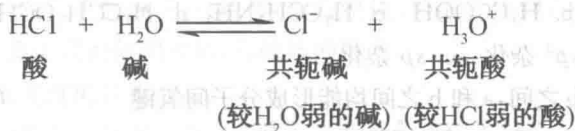
氧、硫或氮等杂原子。有机化合物中能体现其性质的原子或基团通常称为官能团。含有相同官能团的化合物有相似的理化性质。

含有多个官能团的有机化合物包括：分子中含有多个相同官能团的多官能团化合物和分子中含有多个不相同官能团的混合官能团化合物。多官能团化合物和混合官能团化合物的官能团间的相互影响通常与它们之间的相对位置有关。

许多有机反应要经过形成不稳定的中间体或过渡态的中间过程才能生成产物。对反应过程的描述称为反应机制。

共价键的均裂是指成键的两个原子从共享的一对电子中各得到一个电子，分别形成带有单电子的原子或基团即自由基。这种经过均裂生成的自由基参与的反应称自由基反应。一般自由基反应在光、热或过氧化物存在下进行。共价键的异裂是指在有机反应中共价键非均等的断键过程，即成键的两个原子之一得到了原来共享的一对电子，异裂形成两个带相反电荷的离子。这种经共价键异裂，有正离子和负离子生成的反应，称为离子型反应。

能给出质子的物质是酸，能接受质子的物质是碱。酸给出质子后产生的酸根为原来酸的共轭碱。酸越强，其共轭碱越弱；同样，碱接受质子后形成的质子化物为原来碱的共轭酸。碱越强，其共轭酸越弱。在酸碱反应中平衡总是有利于生成较弱的酸和较弱的碱。



Lewis 酸是能接受一对电子形成共价键的物质，Lewis 碱是能提供一对电子形成共价键的物质。酸是电子对的接受体；碱是电子对的给予体。

分子轨道是通过相应的原子轨道线性组合而成。在组合产生的分子轨道中，能量低于原子轨道的称为成键轨道；高于原子轨道的称为反键轨道。

共振理论认为：一个分子或离子可以用两个或两个以上只是电子位置不同的 Lewis 结构式（即共振式）表示，共振式的群体或共振杂化体而非任何一个共振式代表分子或离子的真实结构。同一个化合物分子或离子的不同共振式的所有原子的相对位置不变，不同共振式中只有电子的位置改变。

三、重点和难点

重点：杂化轨道的概念，碳原子的 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化类型及其结构特点。

难点：杂化轨道理论，共振理论。

四、复习题

1. 写出下列化合物的 Lewis 简化式。

a. 丙酮 b. 乙酸 c. 乙胺 d. 乙醚

2. 分别指出下列化合物各个碳原子的杂化类型。

a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ b. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ c. $\text{HC}\equiv\text{CH}$

3. 讨论下列化合物生成分子间氢键的方式。

a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

4. 写出氯乙烷中碳氯键的异裂和均裂的化学反应式。

5. 下列哪个化合物能与负氯离子结合。

a. CH_4 b. AlCl_3

6. 指出下列化合物各具有什么官能团,并指明其中的多官能团化合物和混合官能团化合物。

a. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ b. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ c. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHO}$

d. $\text{ClH}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ e. HOCH_2COOH f. OHCCH_2CHO

g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

五、参考答案

1. a. H_3CCOCH_3 b. H_3CCOOH c. $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$ d. $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

2. a. sp^3 杂化 b. sp^2 杂化 c. sp 杂化

3. a 和 a 之间, b 和 b 之间, a 和 b 之间均能形成分子间氢键

4. 异裂 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\rightarrow}{\text{Cl}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \overset{\cdot}{\text{Cl}}$

均裂 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\leftarrow}{\text{Cl}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{Cl}$

5. AlCl_3 能与负氯离子结合,因为 AlCl_3 是 Lewis 酸,负氯离子为 Lewis 碱。两者能发生酸碱反应。

6. a. 官能团为碳碳双键;

b. 官能团为碳碳双键,是多官能团化合物;

c. 官能团为碳碳三键和羰基,是混合官能团化合物;

d. 官能团为碳碳双键和卤素,是混合官能团化合物;

e. 官能团为羟基和羧基,是混合官能团化合物;

f. 官能团为羰基,是多官能团化合物;

g. 官能团为羟基。

(陆 阳)

第二章

立体化学



一、基本要求

掌握:手性、手性碳原子、手性分子、对映体、非对映体、外消旋体和内消旋体等概念和 R/S 及 D/L 构型命名、Fischer 投影式的使用规则、对映体的性质。

熟悉:旋光度和比旋光度的计算方法。

了解:对映体的化学拆分方法和一对对映体在生物活性上的差异。

二、总结

分子中的原子或基团在空间的不同排列方式产生的不同化合物,互为立体异构体。立体异构体可分构型异构体和构象异构体。构象异构是由于碳碳单键的旋转或环的扭曲而引起的原子或基团在空间不同排列方式导致的异构现象,而构型异构是指分子中的原子或基团在空间的固定排列方式不同导致的异构现象。构型异构又可分顺反异构和对映异构。对映异构体是一对不能重叠的镜像异构体,它们对偏振光的作用不同,若一个是左旋体,另一个必然是右旋体。

手性是化合物产生旋光现象的内因,是对映异构体的基本性质。手性是指实物与其镜像不能重叠的现象,其本质是结构的不对称性。连有四个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子。分子中只有一个手性碳原子的化合物具有手性,存在一对对映体。

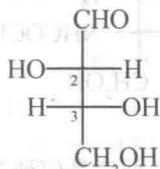
彼此成镜像关系,又不能重叠的一对构型异构体,互为对映异构体(简称对映体)。对映体的比旋光度值相等,符号相反(即旋光方向相反);两者的熔点、沸点和溶解度等物理性质相同。在非手性环境中,对映体的化学性质也是相同的,例如,乳酸的一一对映体分别与氢氧化钠作用,两者的反应速率相同。由于机体的内环境是手性的,所以一对对映体往往会产生截然不同的生理活性作用。

化合物能使偏振光的偏振面旋转的性能称为旋光性。单一对映体都具有旋光性。化合物的旋光性用比旋光度 $[\alpha]_D$ 表示,比旋光度是旋光性化合物的一种物理常数。

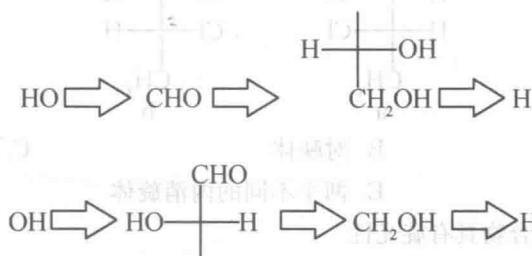
Fischer 投影式是基于有机分子立体结构在平面上的投影建立的表示连接手性碳原子的四个基团空间排列的一种简便方法。



②根据 *R/S* 构型标记法,命名分子中手性碳的构型。例如:标记下列 2,3,4-三羟基丁醛的一个立体异构体的 Fischer 投影式中手性碳的构型:



先标出每个手性碳的编号,再分别比较每个手性碳上所连的四个基团或原子的优先级次序。 C_2 、 C_3 上所连四个原子或基团的优先级次序分别为:



“ C_2 ”上所连的四个基团在空间为逆时针排列,因此 C_2 为 *S* 构型;“ C_3 ”上所连的四个基团在空间的为顺时针排列, C_3 为 *R* 构型。上述 2,3,4-三羟基丁醛分子的构型为“2*S*,3*R*”。

一对对映体的等量混合物称为外消旋体,通常用符号 \pm 或 *dl* 表示。外消旋体无旋光性。含手性碳,又存在对称面的化合物为内消旋体,内消旋体无旋光性。

彼此不成镜像关系的立体异构体互为非对映体。非对映体之间具有不同的物理性质。例如,沸点、溶解度等都不相同。

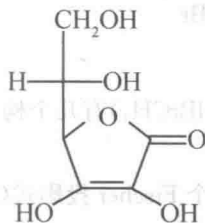
三、重点和难点

重点:手性的概念,对映体的性质和 *R/S* 构型命名、Fischer 投影式的使用规则。

难点:手性的概念,*R/S* 构型命名。

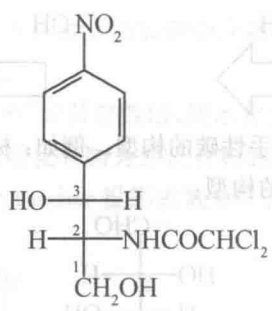
四、复习题

1. 维生素 C 的结构式如下,其分子中有几个手性碳。



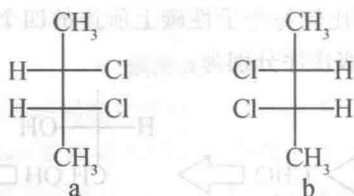
维生素C

2. 下列化合物为氯霉素的 Fischer 投影式,用 *R/S* 命名其分子构型。



(3~5 题为单选题)

3. 下列是两个 Fischer 投影式(a 和 b), 两者是何种关系



- A. 非对映体 B. 对映体 C. 相同化合物
D. 外消旋体 E. 两个不同的内消旋体

4. 下列哪一种类型化合物具有旋光性

- A. 非手性分子 B. 内消旋化合物 C. 外消旋体
D. 单一对映体 E. 一对对映体的等量混合物

5. 下列哪一种关于化合物的旋光方向与其构型关系的叙述是正确的

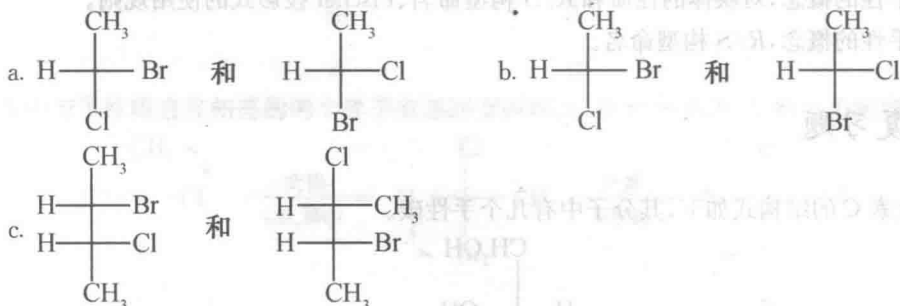
- A. 无直接对应关系 B. R-构型为右旋 C. S-构型为左旋
D. R-构型为左旋 E. S-构型为右旋

6. (S)-2-碘丁烷的比旋光度($[\alpha]_D^{25}$)为 $+16.9^\circ$ 。请思考下列问题:

(1) 在 24°C 观察(R)-和(S)-2-碘丁烷的等量混合物的旋光度是多少?

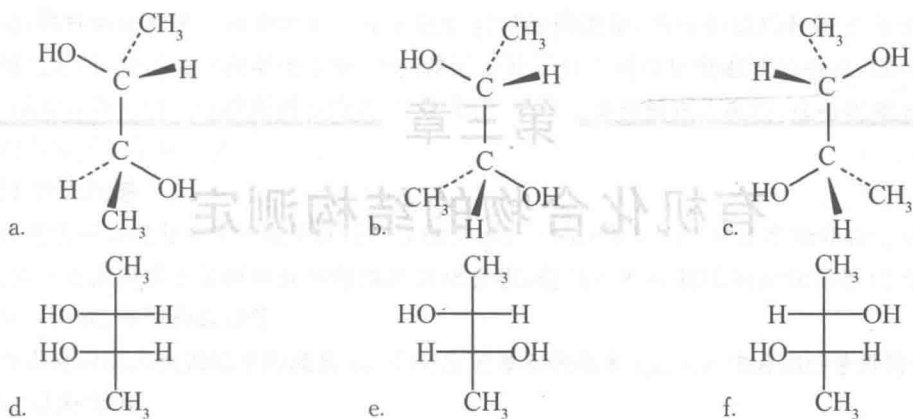
(2) 使用 1dm 样品管, 在 24°C 测定浓度为 1.0g/ml 的 25%(R)和 75%(S)-2-碘丁烷混合物的旋光度, 观察的旋光度是多少?

7. 指出下列各组中两个化合物的关系(相同化合物, 对映体, 或非对映体)。



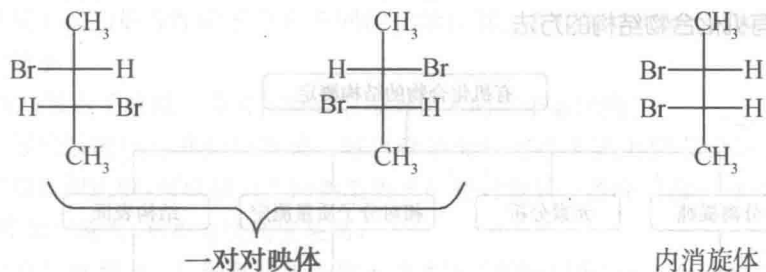
8. 指出 2,3-二溴丁烷($\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_3$)有几个构型异构体, 其中有几个内消旋体, 有几对对映体。分别写出其 Fischer 投影式。

9. 指出下列 3 个透视式(a~c)与 3 个 Fischer 投影式(d~f)的相互对应关系。



五、参考答案

- 2个
- 2R,3R
- C
- D
- A
- (1) 观察的旋光度为零
(2) +8.5°
- a. 对映体 b. 相同化合物 c. 非对映体
- 有三个构型异构体, 一个内消旋体, 一对对映体



9. a与d; b与e; c与f互为对映体

(顾生玖)



旋光异构(二)

手性中心: 凡连有四个不同基团的碳原子称为手性中心, 手性中心的存在是产生旋光性的必要条件。

第三章

有机化合物的结构测定

一、基本要求

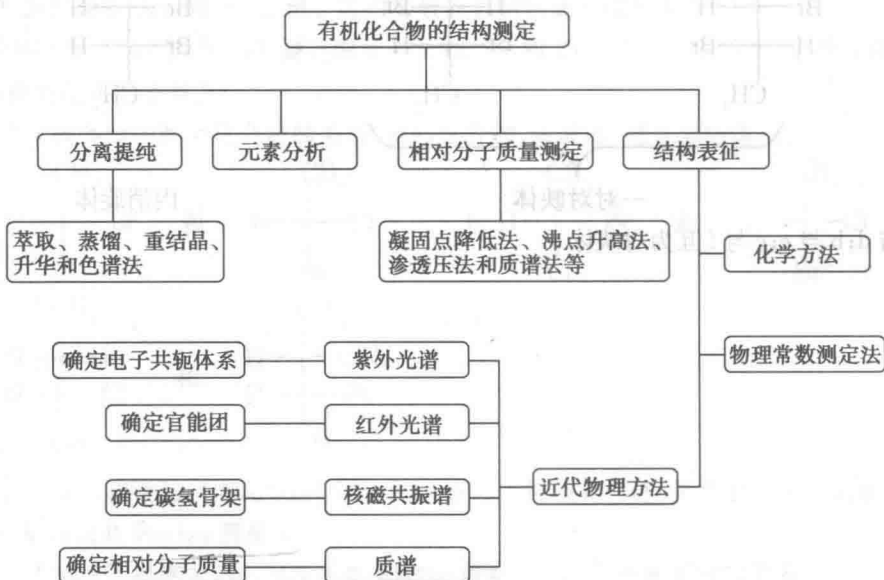
掌握：紫外光谱图谱、红外光谱图谱、核磁共振氢谱图谱解析的基本方法。

熟悉：研究有机化合物结构的方法；紫外光谱鉴别有机化合物的类别；红外吸收与分子振动形式的关系、常见特征吸收峰和相关峰的特点；化学位移、自旋偶合与自旋裂分的规律；质谱的解析。

了解：紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的基本原理。

二、总结

(一) 研究有机化合物结构的方法



(二) 吸收光谱

分子及分子中的原子、电子、原子核等以不同形式(包括电子运动、原子的振动及分子转动等)

进行运动,每种运动能量是量子化的。而电磁辐射可提供能量,当辐射能恰好等于分子运动的某两个能级之差时,分子会吸收电磁辐射,用仪器记录分子对不同波长电磁波的吸收,就可得到相应的谱图,即为吸收光谱。吸收光谱有紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振谱,这些吸收光谱从不同角度反映出分子的结构特征。

(三) 紫外光谱

紫外光谱是有机分子中价电子跃迁产生的光谱。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在紫外和可见区产生吸收,因此紫外光谱适用于分析具有共轭体系的化合物,包括不饱和基团的共轭关系以及共轭体系中取代基的位置、种类和数目等。

紫外光谱的最大吸收峰处的波长 λ_{\max} 和对应的摩尔吸收系数 ϵ_{\max} 为该化合物的紫外特征数值。

(四) 红外光谱

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁(同时伴随转动能级跃迁)而产生的。通常使用的波数是 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。分子的振动方式可分为伸缩振动(ν)和弯曲振动(δ)两大类。构成化学键的原子的质量越小,则振动频率或波数越高。键的力常数 k 越大,则振动频率或波数越高。

红外光谱分为官能团区和指纹区两大区域。根据官能团区域中的特征吸收峰的位置,判别可能存在的官能团;找出该官能团的相关峰,可以推测未知化合物中所含的官能团。由此再仔细归属指纹区的有关谱带,进行综合分析。

(五) 核磁共振谱

核磁共振谱是强磁场中自旋的原子核吸收电磁波引起共振跃迁所产生的吸收光谱。本书主要讨论核磁共振氢谱。

1. 化学位移 给出分子中的质子所处的不同化学环境。

化学位移取决于核外电子云的密度,影响电子云密度的因素包括:诱导效应,各向异性效应,氢键及溶剂效应等。有机化合物中的氢核受到的屏蔽效应增强, δ 值减小;去屏蔽效应使质子的 δ 值增大。化学环境不同的不等性质子具有不同的化学位移。利用化学位移值的差别能区分各类化学环境不同的质子。

2. 积分曲线与氢原子数目 给出各吸收信号所代表的质子数比值。

各类质子信号的强度的与其数目有关。每组峰的面积与产生该组信号的质子数目成正比。比较各组信号的峰面积比值,可以确定不同类型质子的相对数目。各峰的面积可用阶梯式的积分线高度来表示,峰面积越大,则积分线高度越高。

3. 自旋偶合和自旋裂分 反映邻接碳上磁不等性质子的数目的 $n+1$ 、 $(n+1)(n^2+1)$ 规律等。

有机化合物分子中相邻不等性质子由于自旋而产生的磁性相互作用,称为自旋偶合。自旋偶合所引起的核磁共振峰裂分而使峰增多的现象称为自旋裂分。

相邻的不等性质子分裂峰中各小峰之间的距离称为偶合常数,用符号 J 表示。 J 值的大小反映了核之间自旋偶合的程度,相互偶合而引起峰裂分的两组吸收峰具有相同的 J 值。对某一特定化合物,其 J 值为一常数。

一个信号的分裂峰数决定于邻接碳上的等性质子数 n ,分裂峰数为 $n+1$ 。各分裂峰的强度比等于二项式 $(a+b)^n$ 展开式各项系数, n 为邻接碳上质子的数目。

4. 解析 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的一般步骤 主要是从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中寻找信号的位置、数目、强度及裂分情况的信息。

由信号数确定化合物中存在几类质子;从积分阶梯曲线高度及质子总数求出各类质子的数目;从 δ 值识别各类质子的归属;从信号的裂分数目及 J 值找出相互关系,确定出邻接碳上

的质子数。对于较复杂的化合物,还需结合红外光谱、紫外光谱和质谱等,推测化合物的结构。

(六) 质谱

质谱是基于化合物分子破坏后所得的碎片离子按质荷比(质量与所带电荷之比 m/z)排列而成的一种谱图,质谱不属于吸收光谱。质谱主要用来精确测定化合物的相对分子质量及通过碎片离子的质荷比以及强度推测化合物的结构。

一般情况下分子离子峰的 m/z 值可表示该分子的相对分子质量。碎片离子开裂形式主要有单纯开裂和重排开裂,离子碎片为阐明分子结构提供信息。利用质谱中出现的分子离子、碎片离子、同位素离子、重排离子以及亚稳离子等,可分析、确定有机化合物的相对分子质量和分子式。进一步可根据分子结构的裂解方式及经验规律,鉴定化合物的官能团,给出分子的结构信息。

(七) 多谱联用

对于结构较为复杂的有机化合物,往往需要同时利用多种波谱法进行综合分析。

质谱主要确定有机化合物的相对分子质量,推测可能的分子式;紫外光谱确定该化合物中是否具有共轭结构;红外光谱确定该化合物中可能具有的官能团;核磁共振谱确定分子的骨架信息。综合以上分析,就可以得出正确的分子结构式。

三、重点和难点

重点:紫外光谱图谱、红外光谱图谱、核磁共振氢谱图谱解析的基本方法。

难点:红外吸收与分子振动形式的关系、常见特征吸收峰和相关峰的特点;化学位移、自旋偶合与自旋裂分的规律;质谱的分子离子峰、同位素峰。

四、复习题

1. 选择题

- (1) 紫外-可见光谱的产生是由外层价电子能级跃迁所致,其能级差的大小决定了? ()
 - 吸收峰的强度
 - 吸收峰的数目
 - 吸收峰的位置
 - 吸收峰的形状
- (2) 化合物中,下面哪一种跃迁所需的能量最高? ()
 - $\sigma \rightarrow \sigma^*$
 - $\pi \rightarrow \pi^*$
 - $n \rightarrow \sigma^*$
 - $n \rightarrow \pi^*$
- (3) CH_3-CH_3 的哪种振动形式是非红外活性的? ()
 - $\nu_{\text{C-C}}$
 - $\nu_{\text{C-H}}$
 - $\delta_{\text{as-CH}}$
 - $\delta_{\text{s-CH}}$
- (4) 苯环上哪种取代基存在时,其芳环质子化学位移值最大? ()
 - $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $-\text{OCH}_3$
 - $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - $-\text{CHO}$
- (5) 含奇数个氮原子有机化合物,其分子离子的质荷比值为? ()
 - 偶数
 - 奇数
 - 不一定
 - 决定于电子数
- (6) 二溴乙烷质谱的分子离子峰 M 与 $M+2$ 、 $M+4$ 的相对强度为? ()
 - 1:1:1
 - 2:1:1
 - 1:2:1
 - 1:1:2
- (7) 红外光可引起物质的哪个能级跃迁? ()
 - 分子的电子能级的跃迁,振动能级的跃迁,转动能级的跃迁