



# 第十四章 测定有机物结构的 物理方法



## 11.1 电磁波谱的基本概念

- ☛ 光是一种电磁波，也可以叫做电磁辐射。
- ☛ 它具有波粒二象性，就其波动性而言，  
 $v = C / \lambda$ （ $v$  为频率）
- ☛ 就其粒子性而言， $E = h v$ （其运动速度为 $C$ ）
- ☛  $\therefore E = h C / \lambda$ ，波长愈短，相应的能量愈大

- 在分子光谱中，根据波长或频率或波数，可以把电磁波分为几个区域。

	紫外可见光谱			红外光谱			核磁共振	
	远紫外	紫 外	可 见	近红外	红外	远红外	微 波	无线电波
波长(nm)	10	200	400	800	2500	25000	$5.0 \times 10^8$	$5.0 \times 10^9$
( $\mu\text{m}$ )					2.5	25		
波数( $\text{cm}^{-1}$ )					4000	400		
频率(MHz)							600	60



- 不同分子对不同波长的光的吸收是有选择性的，是量子化的。

当  $\Delta E = E_1 - E_0$  时，辐射能才能被吸收。

- ∴ 分子对光的吸收是与分子的结构密切相关的，把这些特定的辐射能就记录下来——分子的吸收光谱。

- 当电磁波照射化合物分子时，分子可以吸收一部分辐射能，激发分子中的电子（主要是价电子）跃迁到较高的能级——紫外可见光谱。
- 分子吸收了红外光，增加分子的振动和转动的能量——红外光谱。
- 分子吸收了无线电波，引起分子中某些原子核的自旋跃迁——核磁共振谱。



一定的有机物有其特定的吸收光谱。

### 分子光谱

转动光谱：在远红外与微波区，用途不大（转动能级的跃迁）。

振动光谱：中红外区，能差大于转动（振动能级的跃迁）。

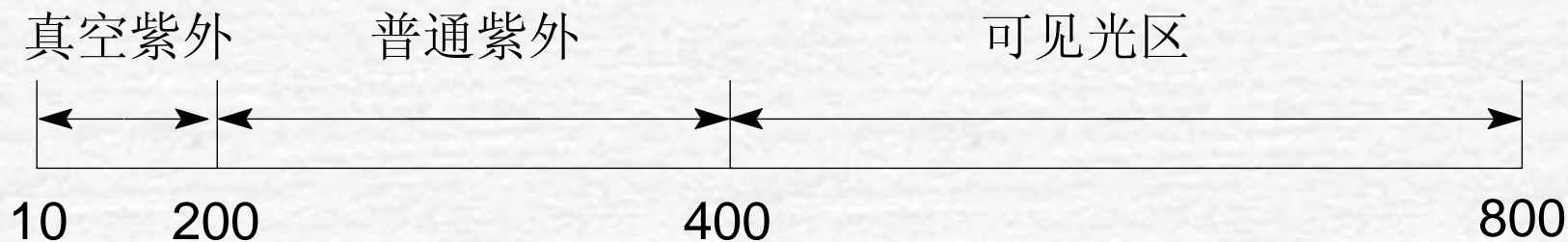
电子光谱：可见光与紫外光区，谱线不止一条，一般将吸收强度最大的波长作为特征峰标出（电子能级的变化）。

∴ 吸收光谱可以用来作为鉴定有机物结构的重要依据。

## § 11.2 紫外光谱 (UV) (Ultraviolet Spectra)

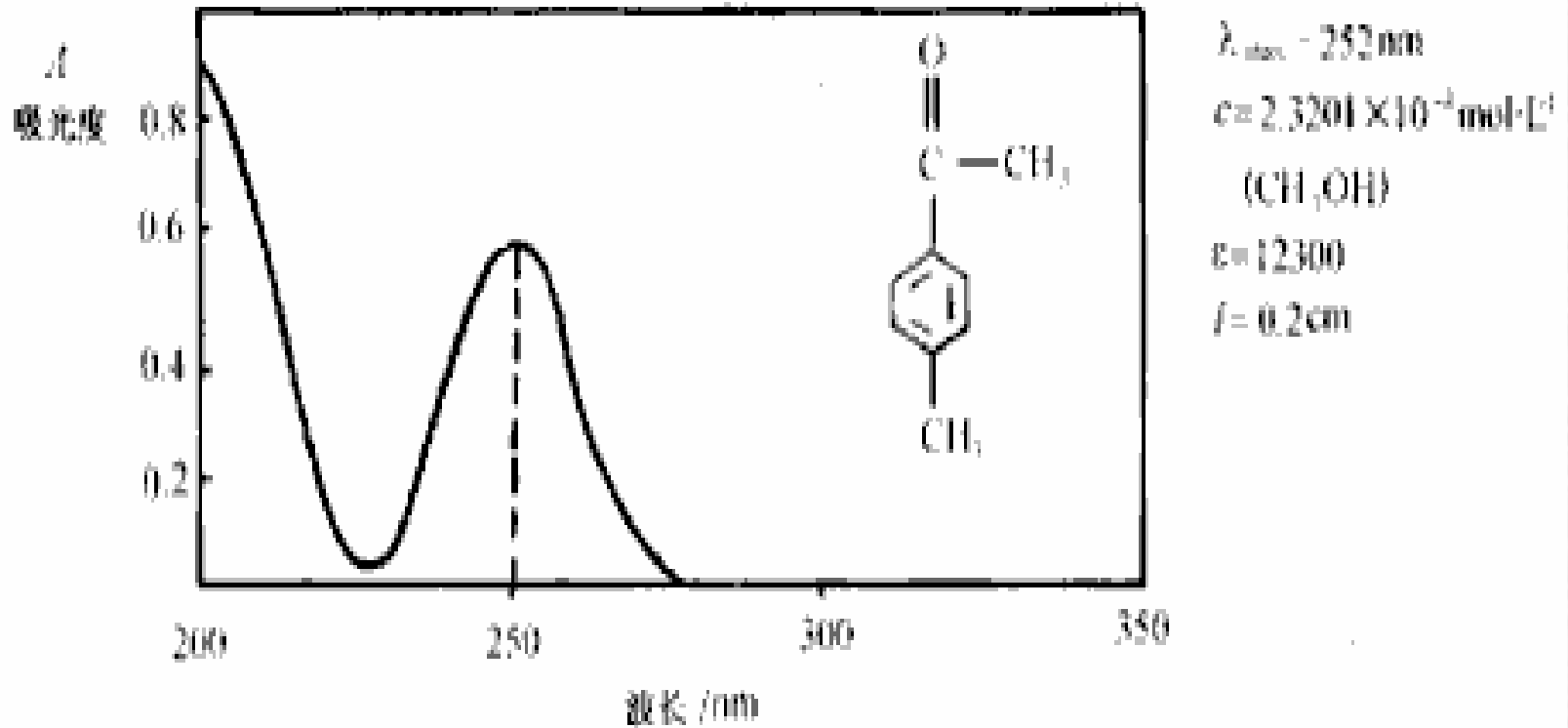
### 一、紫外光谱的产生:

- ☞ 一束光通过有机物时, 一定波长的光可能吸收很强, 而其它波长的光不吸收或很弱, 这样就可以被记录下来-----UV。
  - ☞ 紫外光: 10—400 nm, 可见光: 400—780 nm,
  - ☞ 远紫外: 10—200 nm ( $O_3$ 层空洞)
  - ☞ 近紫外: 200—400 nm 常用。
  - ☞ 跃迁能量高, 波长短  
跃迁能量低, 波长长
- 外层价电子跃迁--紫外光区域。
- \* 一般有颜色的化合物, 吸收可见光, 呈现其光互补色。



- 真空紫外：普遍仪器观察不到，要在真空条件下。  
 $E=609—300\text{KJ/mol}$ ，接近于化学键的能量。
- 普通紫外：氘灯，200—800 nm，普通紫外光谱仪。
- 可见光区：钨丝灯， $E=300—151\text{KJ/mol}$

## 二、紫外光谱的表示方法



$\lambda_{max} = 252 \text{ nm}$ ,  $c = 2.3201 \times 10^{-4} \text{ mol/L} (\text{CH}_3\text{OH})$ ,  
 $\epsilon = 12300$ ,  $l = 0.2 \text{ cm}$



根据Lambert——Beer定律:

$$A = \log I_0/I = \epsilon c l$$

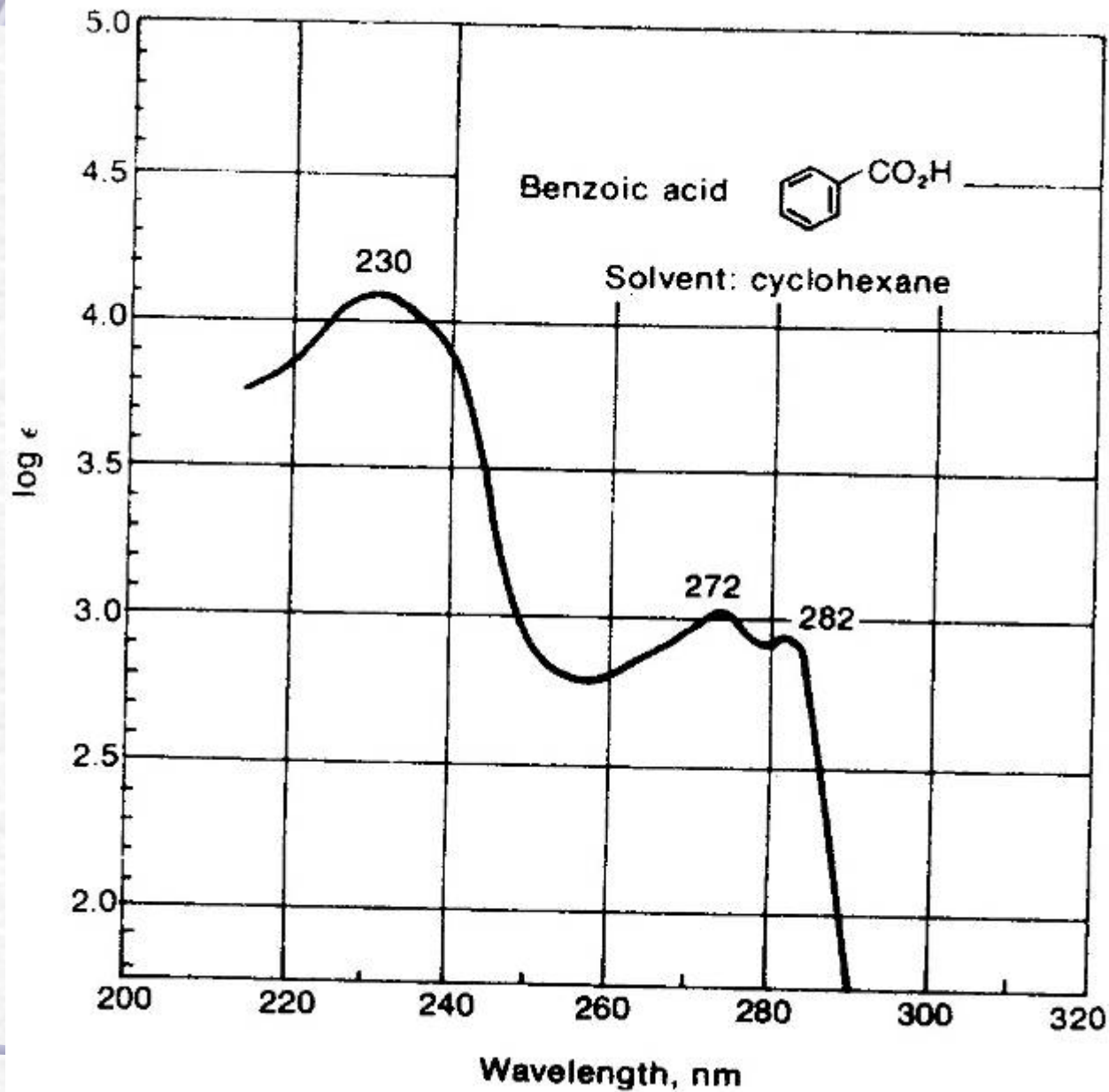
$I_0$ —入射光强度,  $I$ —透射光强度,  $\epsilon$ —摩尔吸光系数  
(L/mol·cm)

$C$ —浓度 (mol/L),  $L$ —样品管长 (cm)

$\epsilon$  的大小表示了分子在吸收峰的波长可以发生能量转移的可能性。

$\epsilon$  的范围 ( $10—10^5$ ,  $\log \epsilon = 1-5$ )。

一般  $\epsilon$  为 $10^4$ 以上, 属于允许的跃迁;  $\epsilon$  小于 $10^3$ , 转移的可能性小。



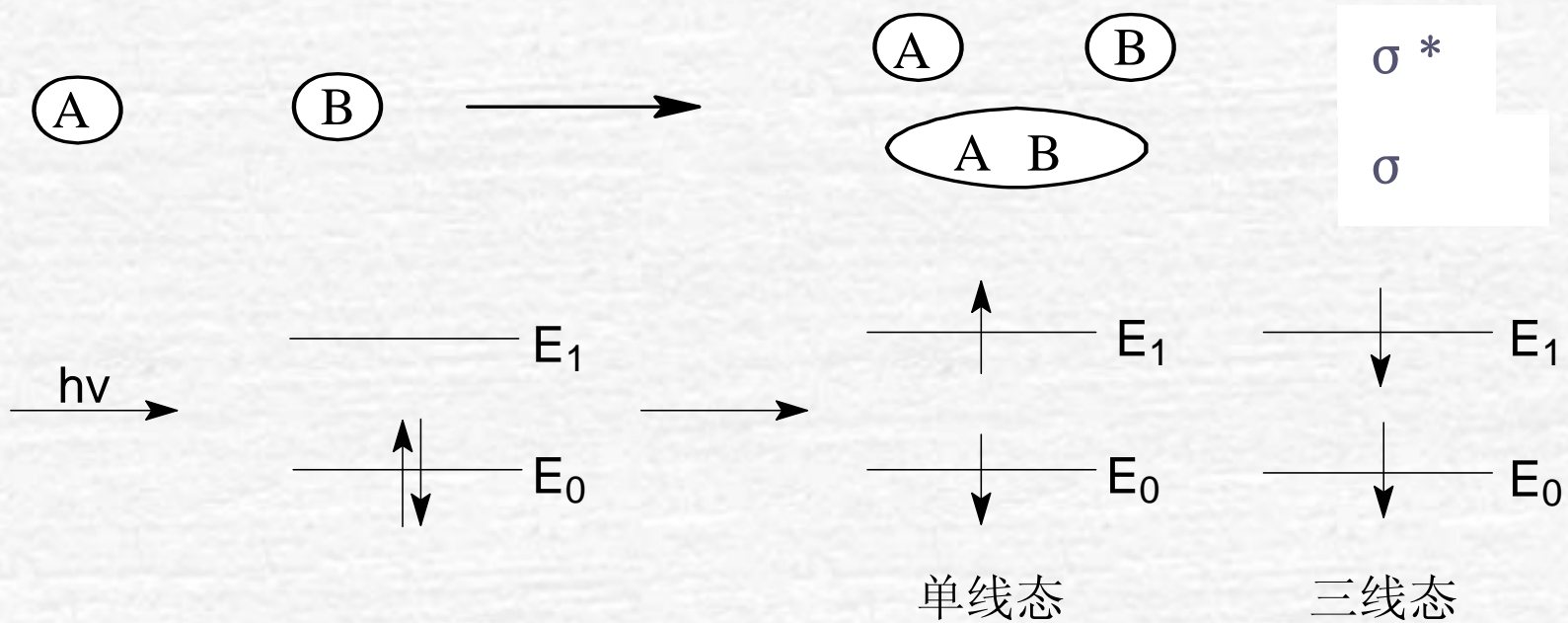
$$\lambda_{\max} = 230\text{nm}$$
$$\log \epsilon = 4.2$$

$$\lambda_{\max} = 272\text{nm}$$
$$\log \epsilon = 3.1$$

$$\lambda_{\max} = 282\text{nm}$$
$$\log \epsilon = 2.9$$

### 三、紫外光谱与有机物的分子结构

#### 1. $\sigma - \sigma^*$ 跃迁, 200 nm以下

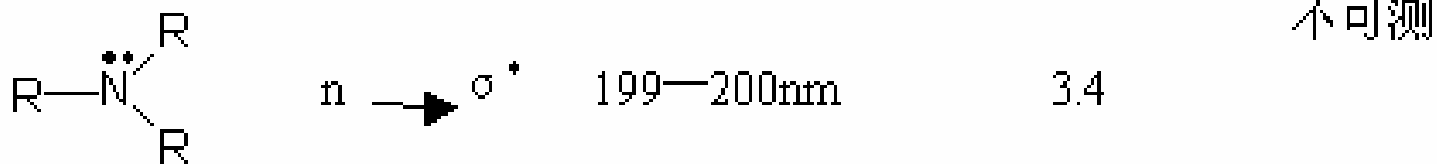
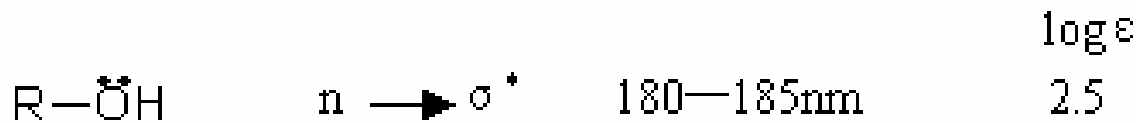
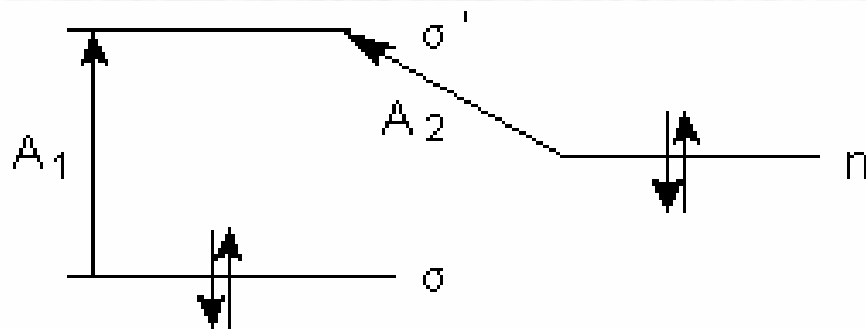
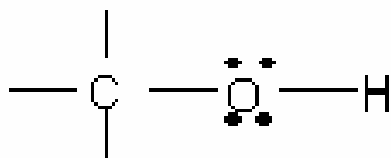


\* 紫外光中只有单线态

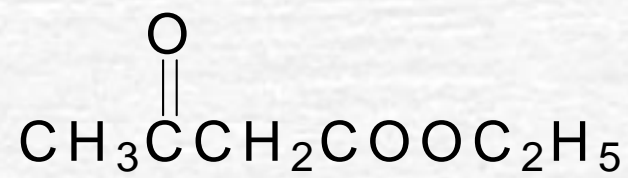
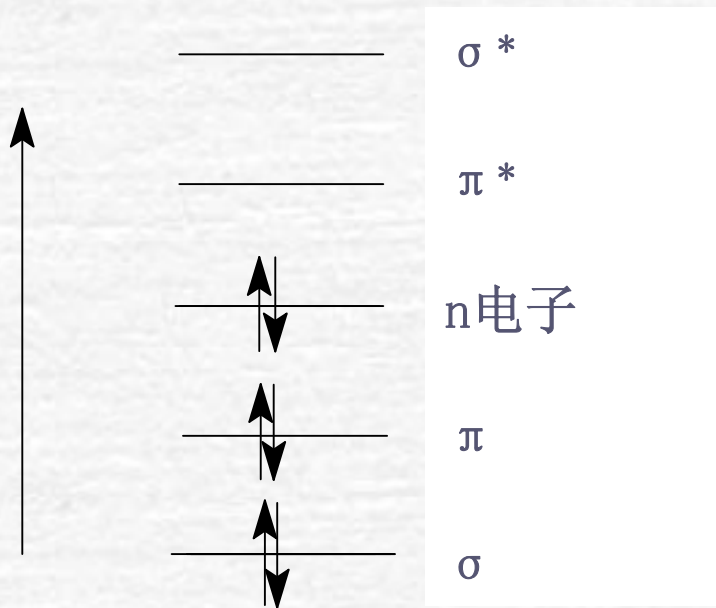
## 2. n 电子跃迁: 非键电子, N, O, S, X上的孤电子



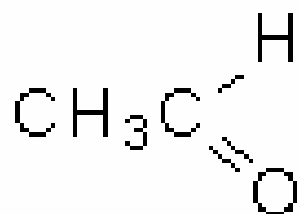
eg.





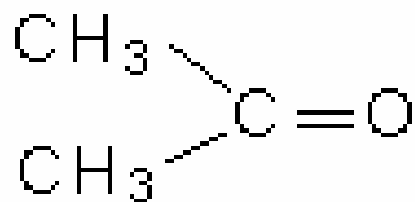


(2)  $n \longrightarrow \pi^*$  (275—295 nm)



( $n \xrightarrow{290\text{nm}}$   $\pi^*$ )

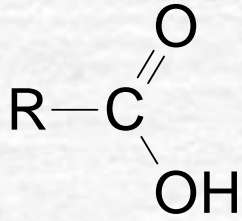
$\log \epsilon = 1-2.5$



( $n \xrightarrow{289\text{nm}}$   $\pi^*$ )

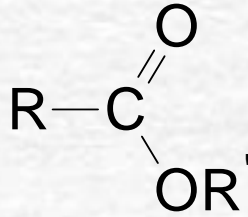
$\log \epsilon = 1-2$

但羧酸、酯、酰胺的羰基吸收移向低波段：



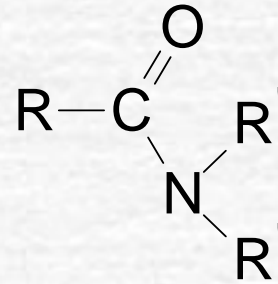
205nm

log  $\epsilon$  1-2



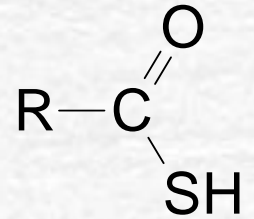
205nm

1-2



205nm

$\sim 2$

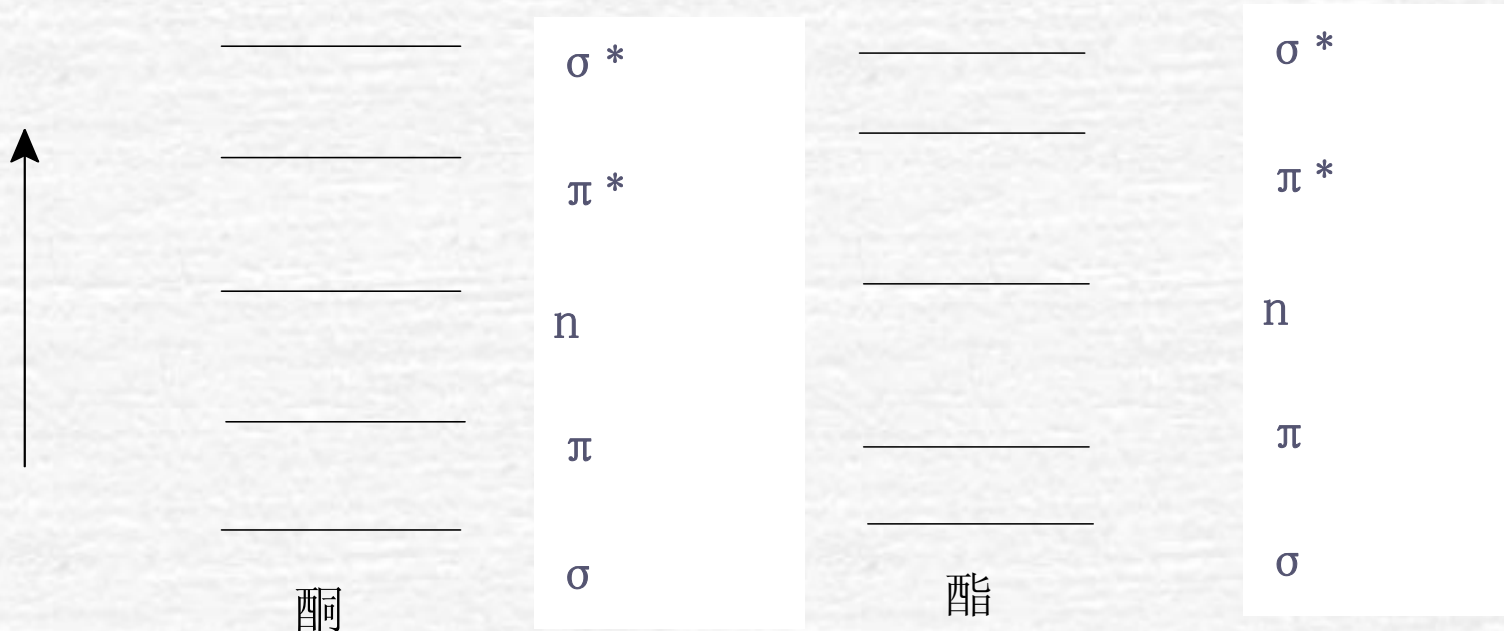


219nm

$\sim 3$

这是由于羰基与杂原子共轭，使  $\pi$  轨道能量降低，使  $\pi^*$  轨道能量升高的缘故。

$\pi^*$ 轨道能量升高， $n \rightarrow \pi^*$  能量增大。



据此可鉴别醛，酮。区分酸，酯，酰胺，而IR中， $C=O$ 在  $1710\text{ cm}^{-1}$  都有吸收。

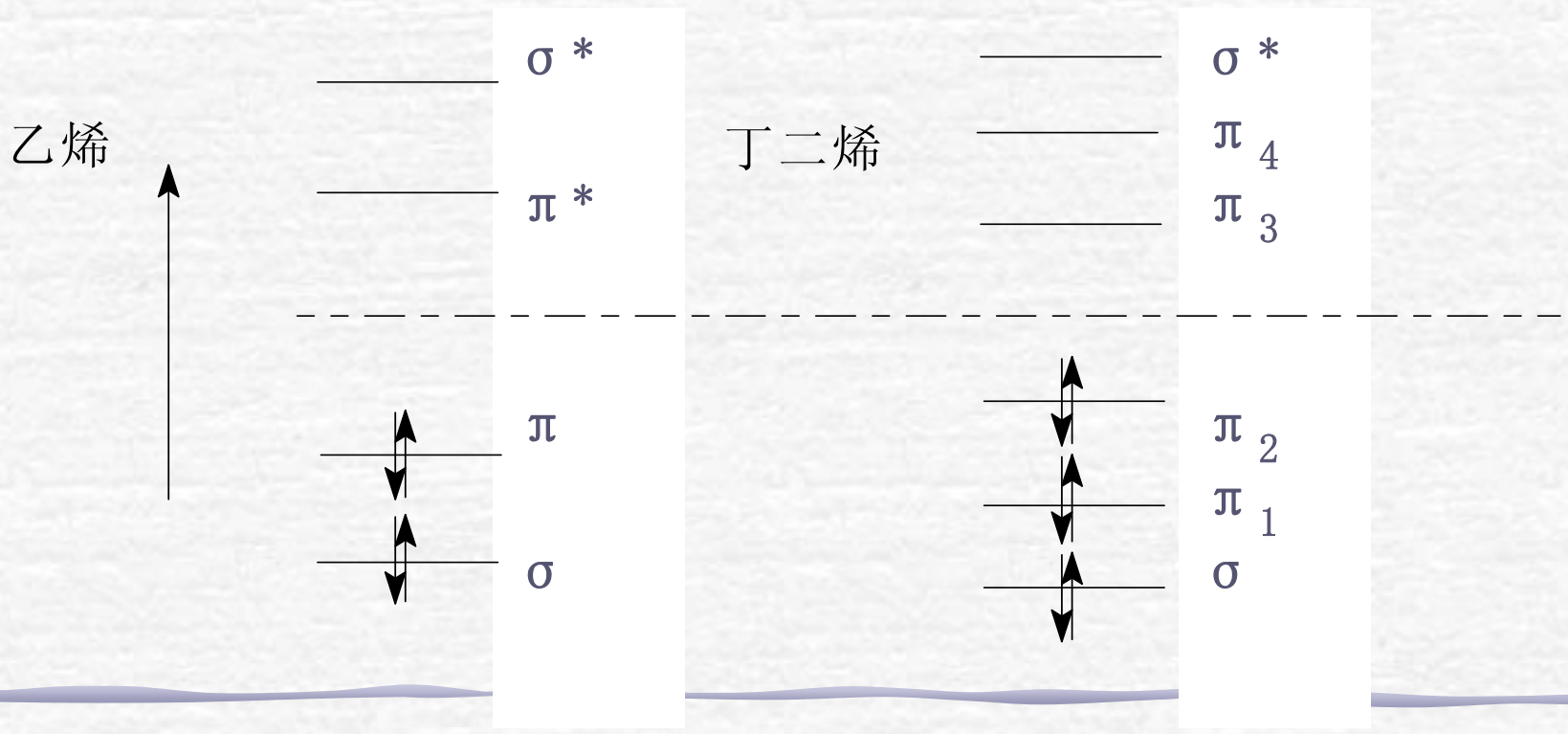


### 3. $\pi \longrightarrow \pi^*$ 跃迁

孤立的  $\pi \longrightarrow \pi^*$  跃迁，也在远紫外区，意义不大。

eg.  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$   $\pi \longrightarrow \pi^*$  162nm

但共轭以后，可到200 nm以上。



丁二烯的  $\pi \longrightarrow \pi^*$  的跃迁是  $\pi_2 \longrightarrow \pi_3$  , 所以

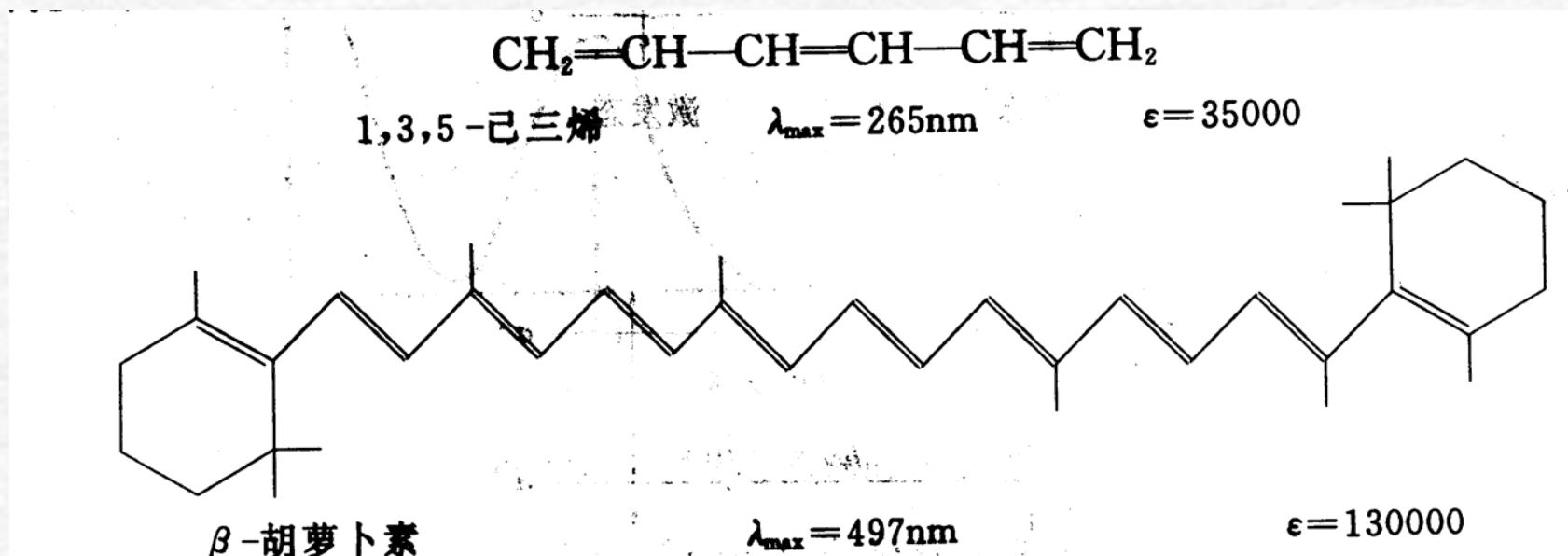


**217nm**

**$\log \epsilon = 4$**

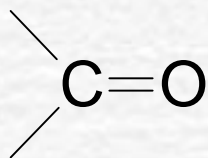
有实际意义的是  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  的跃迁。

1、共轭多烯类  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁。  $\text{H} - \left( \text{CH} = \text{CH} \right)_n - \text{H}$

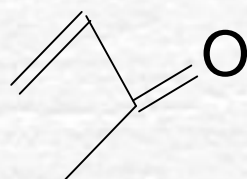


共轭链越长，能量差越小， $\lambda_{\text{max}}$ 长移（红移）。

2、共轭羰基系统为  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  的跃迁。



280—300nm       $\log \epsilon = 1-2$        $n \rightarrow \pi^*$



约 325 nm       $\log \epsilon = 2$        $n \rightarrow \pi^*$

220—250nm       $\log \epsilon = 4$        $\pi \rightarrow \pi^*$

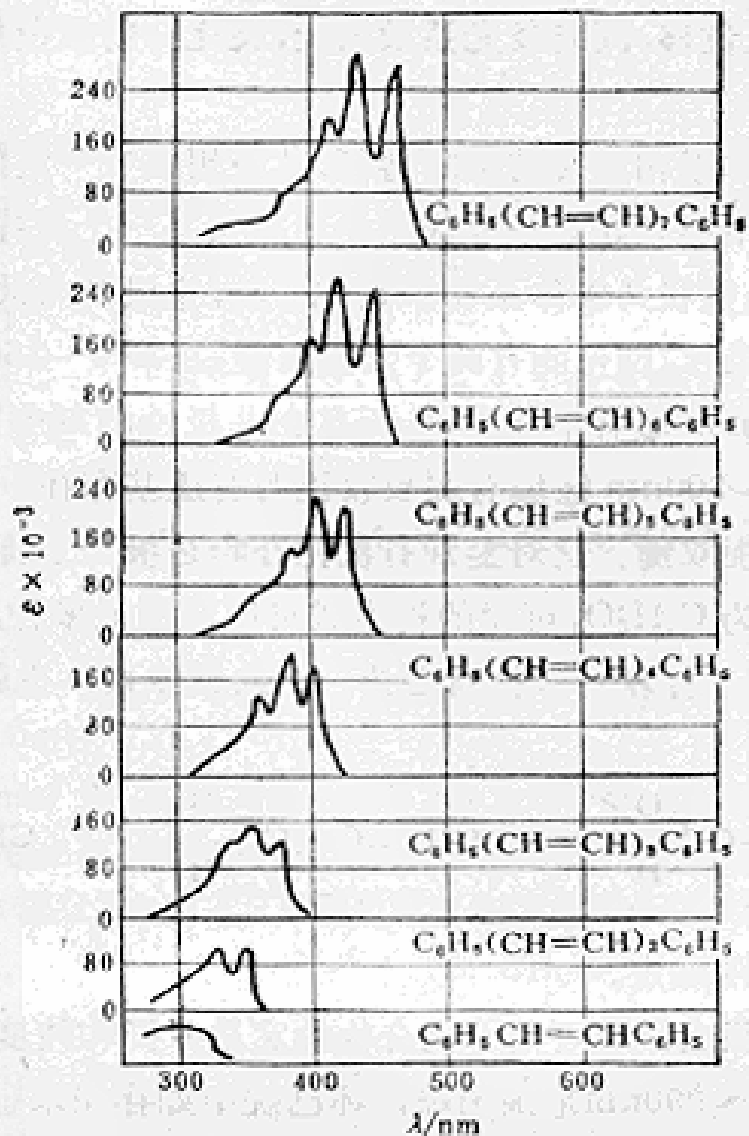
### 不饱和羰基的紫外光吸收

化合物	$\lambda_{max}/nm$
$CH_2=CHCHO$	217
$CH_3(CH=CH)CHO$	270
$CH_3(CH_2)(CH=CH)CHO$	312
$CH_3(CH_2)_2(CH=CH)CHO$	343
$CH_3(CH_2)_3(CH=CH)CHO$	370



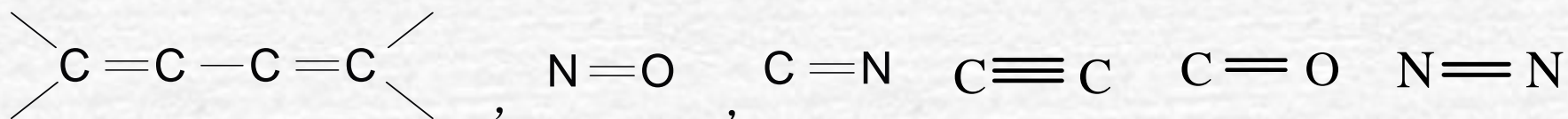
### 3、芳香族化合物

二苯基多烯，随着共轭链增长，红移， $\epsilon$  增大



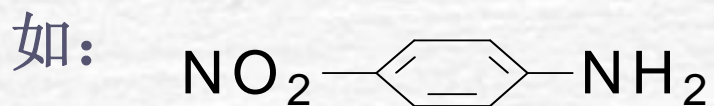
二苯基多烯的紫外和可见吸收光谱

#### 4、发色基和助色基:



等能够吸收紫外-可见光的孤立官能团叫做发色团。

本身在上述范围内无吸收，但引入后能使发色团的  $\lambda_{\text{max}}$  向长波方向移动。如  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{X}$  (Cl, Br, I) 等, p- $\pi$  共轭, 红移, 同时  $\epsilon$  增大, 这类官能团叫助色团。

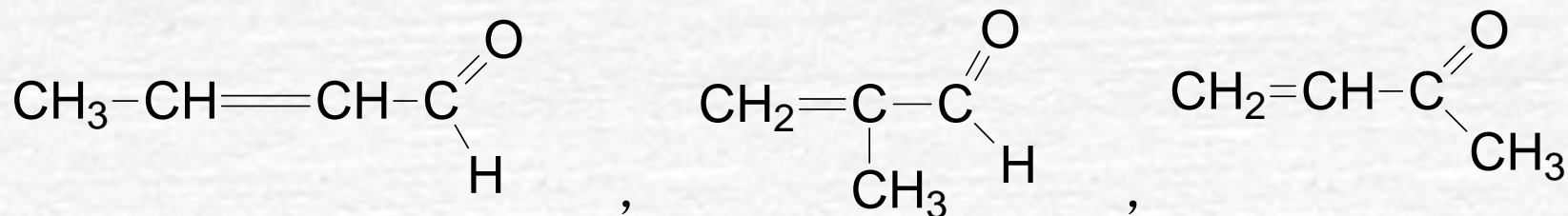


## 五、紫外光谱的应用

1. 与其它波谱配合使用，测定分子中是否有共轭，是否有发色团。

210—250 nm	强吸收	两个共轭双键
260—350 nm	强吸收	三至五个共轭双键
250—300 nm	半强吸收	苯环
250—300 nm	弱吸收	羰基
可见光吸收 nm	强吸收	五个以上的共轭双键
200—750 nm	无吸收	无苯环、非共轭

例： $C_4H_6O$  在UV上230nm有强吸收，所以有以下共轭结构存在：



再配合其它光谱测定其结构。

## 2. 定量分析，纯度测定

eg: 已知肾血液中有一化合物18—OH DOC，用UV测定239nm ( $\epsilon = 15000$ ) 的吸光度。l = 1 cm，实验测定  $\lambda_{\max}$  处  $I_0/I = 2$ 。  
(用标样测，再在相同条件下测未知物)。求浓度C = ?

$$\therefore \log I_0/I = \epsilon c l$$

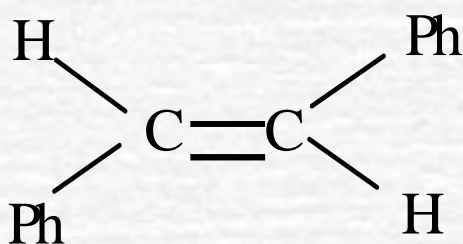
$$\therefore c = \log I_0/I / \epsilon l = \log 2 / 15000 * 1 = 2.007 * 10^{-5} \text{ mol/L}$$



又如：乙醇中如有微量乙醛，就可以在270—290nm出现吸收峰，

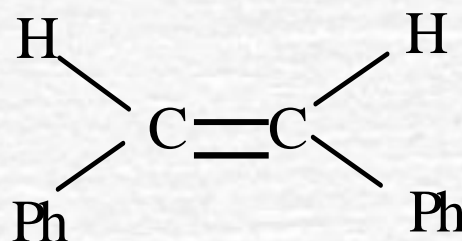
环己烷中若有苯，则在230—270nm有吸收峰。

### 3. 测定共轭体系的不同异构体：



$$\lambda_{\max} = 296\text{nm}, \quad \epsilon = 29000$$

(E)-1,2二苯乙烯



$$\lambda_{\max} = 280\text{nm}, \quad \epsilon = 10500$$

(Z)-1,2二苯乙烯

>

## § 11.3 红外光谱 (IR) (Infrared Spectra)

用处：定性、定量、结构鉴定

红外光：2—30  $\mu\text{m}$

已知：  $\nu = c/\lambda$  ,

$\therefore \nu$  (波数) =  $\nu/c = (c/\lambda) * (1/c) = 1/\lambda$

以透光率 =  $(I/I_0) \%$  为纵坐标 (吸收率强度)

$\nu$  为横坐标 (峰位置) ——  $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$

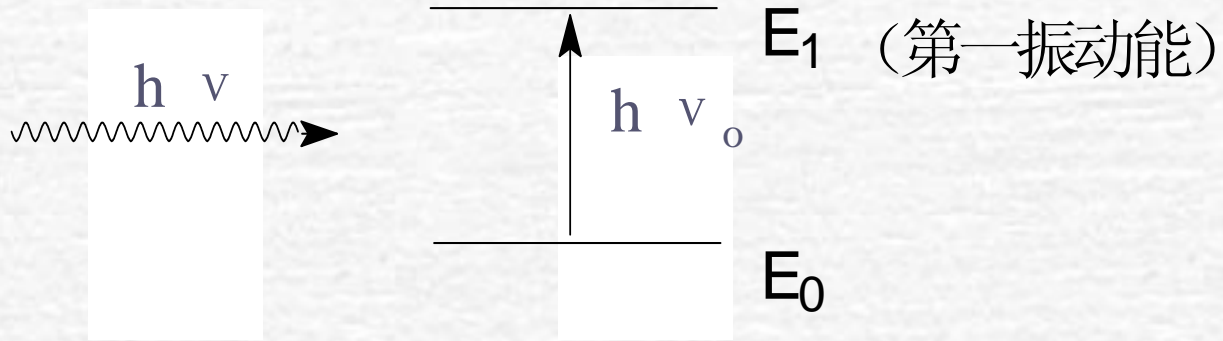
波长越短，波数越大；吸收频率越高，能量越高。

( $E = h\nu = hc/\lambda$ )

## 一、基本原理

红外光谱是由分子中成键分子的振动能级跃迁所引起的吸收光谱。分子振动所需能量恰好在红外光谱区。

当：



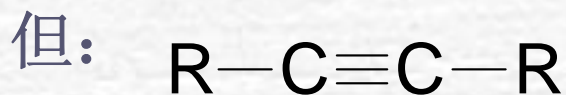
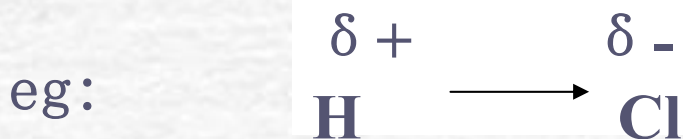
$E=h\nu = h\nu_0$ 时，也就是  $\nu = \nu_0$ 时，发生振动的基本跃迁，出现的吸收峰叫基频峰，基本跃迁在红外区域。

红外光能量数值约为1千卡（4.2千焦），UV为100千卡，而一般化学键键能为100千卡每摩尔，所以UV可引发化学反应，而红外光一般不会发生引发化学反应。

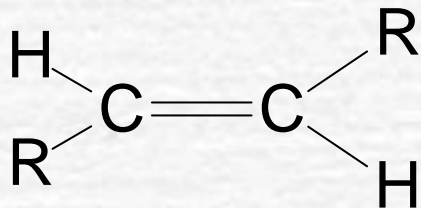


## ● 选律:

IR: 要求分子在跃迁过程中有**偶极距的改变**, 才是红外可见的。

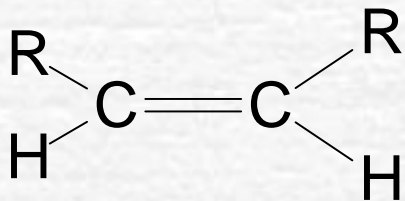


$\Delta \mu = 0$  是红外不可见的  
对于IR不可见的分子, 可用  
拉曼光谱鉴定。



**反式烯烃 ~ 970 (s)**

$\Delta \mu \neq 0$  则为红外可见的。

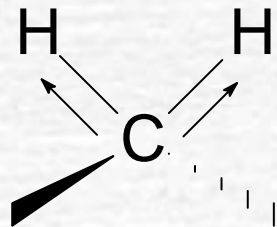


**顺式烯烃 ~ 710 (s)**

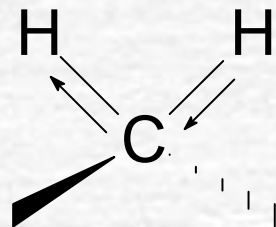


## 分子的振动方式:

(1) 伸缩振动: 键长变, 键角不变。

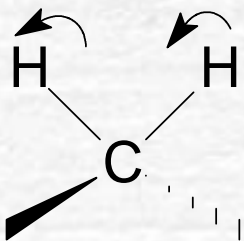


对称

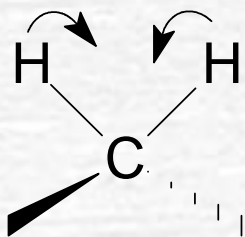


不对称

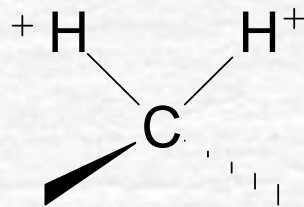
(2) 弯曲振动: 键长不变, 键角变。



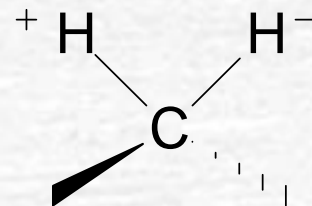
摇摆



剪切振动



面外摇摆



扭曲振动

- 一个复杂结构的分子可以有不同的振动方式。有些振动是来自分子局部的键或官能团。这些局部的振动，对于官能团的测定是最有用的。如上述(-CH<sub>2</sub>-)，它可以有六种不同的振动方式。

不同的振动方式，有不同的吸收频率。由于整个分子振动形成的吸收峰通常在1500cm<sup>-1</sup>以下，这些吸收峰对于鉴别官能团意义不大，但作为整个分子特征却是有用的。所以红外光谱在1500cm<sup>-1</sup> ~ 625cm<sup>-1</sup>的区域，通常称为指纹区(finger print region)

#### 4、胡克定律：（Hooke）

有机物近似看成双原子分子，分子的振动又可以近似按简谐振动来处理。



$$\nu = (1/2 \pi) * [k * (m_1 + m_2) / m_1 m_2]^{1/2} \quad k: \text{力常数}$$

$$\text{又} \because \nu = \nu / c$$

$$\therefore \nu = (1/2 \pi c) * [k * (m_1 + m_2) / m_1 m_2]^{1/2} = 1303 (k / \mu)^{1/2}$$

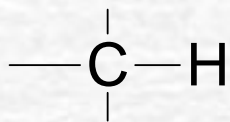
$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

由此可见，原子质量增大，振动减慢，波数  $\nu$  减小；反之原子质量减小，振动越快，波数  $\nu$  越大。

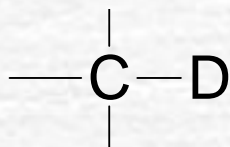


- ∴ C-H, O-H, N-H键（由于H的质量小）其伸缩吸收都在高波数区域。

eg:



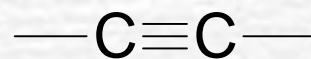
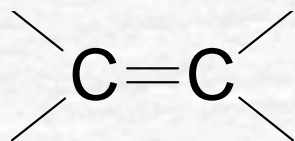
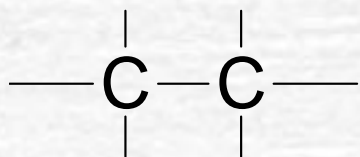
$$\nu \sim 3000\text{cm}^{-1}$$



$$\nu \sim 2600\text{cm}^{-1}$$

- 另外，k越大（键能大，键长短），波数  $\nu$  越高。

eg:



伸缩:  $\sim 1300\text{cm}^{-1}$

$\sim 1600\text{cm}^{-1}$

$\sim 2200\text{cm}^{-1}$



## 二、 IR的振动吸收区域

1、倍频区： $> 3700 \text{ cm}^{-1}$

不是基频，是一些基团的倍频。

eg:  $\text{—OH}$ 基频为 $3600 \text{ cm}^{-1}$ ，醇、酚的倍频在 $7150 \text{ cm}^{-1}$ 、 $6850 \text{ cm}^{-1}$

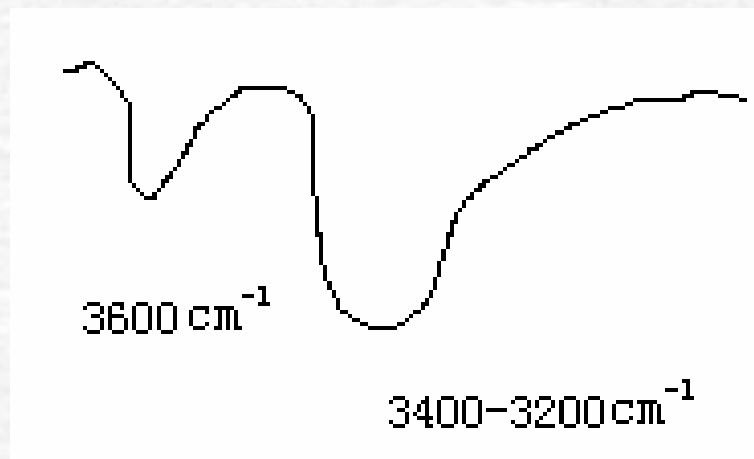
2、（第一组） $\text{X—H}$ 伸缩振动区（ $2400\text{—}3700 \text{ cm}^{-1}$ ）

（1） $\text{R—OH}$ 与酚  $3650\text{—}3590$  约 $3600 \text{ cm}^{-1}$

由于氢键的影响，红移。

$3400\text{—}3200 \text{ cm}^{-1}$ 之间有吸收。

（浓度低时，可以看到自由羟基峰）



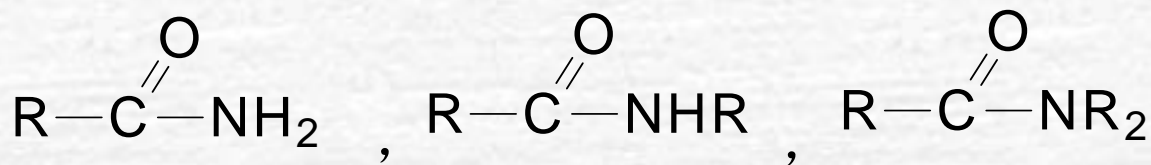
(2) N—H  $3500—3300\text{cm}^{-1}$  峰的数目与N上的取代基多少有关。

a)  $\text{R}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$  (有对称和不对称两种伸展方式)  
有双峰于  $3500—3300\text{cm}^{-1}$

b)  $\text{R}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R}' \end{matrix}$  在  $3500—3300\text{cm}^{-1}$  单峰

c) 三取代  $\text{R}-\text{N}\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$  无N—H键，无吸收

酰胺同理

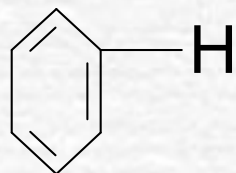


但酰胺有  $\text{C}=\text{O}$

(3)、C—H 3300—2700cm<sup>-1</sup> (波数值与碳氢键的力常数有关)

—C≡C—H 3300cm<sup>-1</sup> (s) strong

—C=C—H 3100cm<sup>-1</sup> (m)middle



3050-3010cm<sup>-1</sup> (v)variable

—CH<sub>3</sub> 或 —CH<sub>2</sub>— 2850-2960cm<sup>-1</sup> (m-s)

(4)、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$       一个在 $2800-2900\text{cm}^{-1}$       (w) weak  
一个在 $2700-2775\text{cm}^{-1}$       (w)  
不如NMR       $\delta$  :  $\sim 9\text{ppm}$

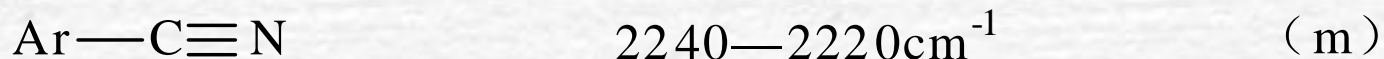
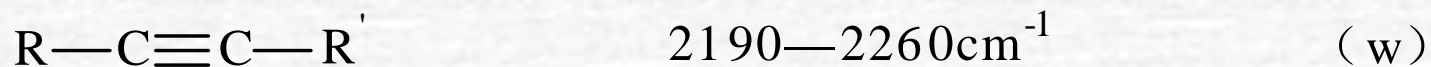
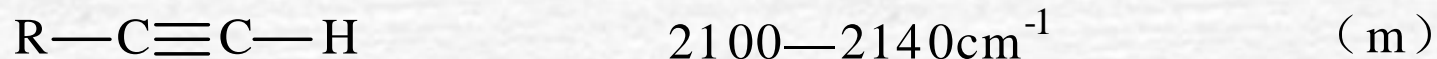
(5)、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$        $\therefore$  在 $2500\sim 2700\text{cm}^{-1}$  有宽峰      (s)  
分子间氢键

(6)、铵盐:  $2250-2700\text{cm}^{-1}$       (s)



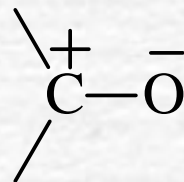
### 3、(第二组)：(1900—2300cm<sup>-1</sup>)

(1) 炔基：

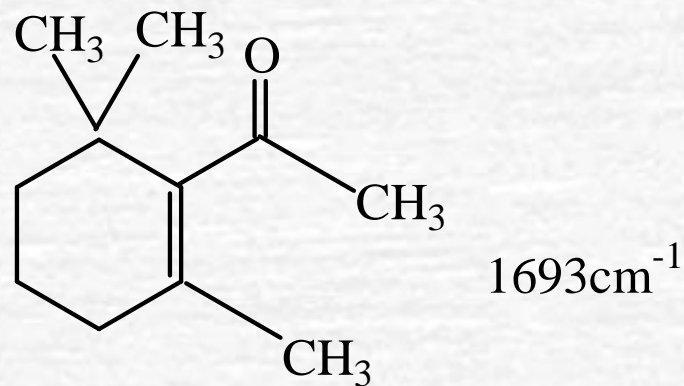
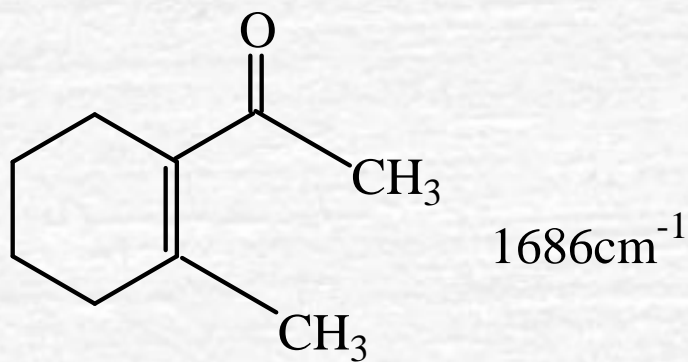
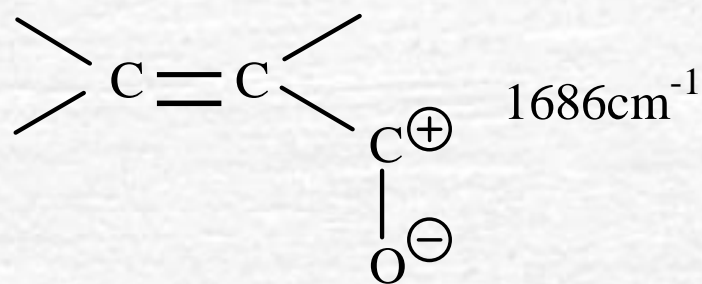
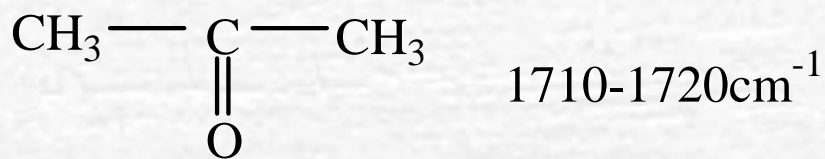


#### 4、（第三组）：（羰基）（ $1660-1800\text{cm}^{-1}$ ）（s）

（1）共振因素：任何因素能使得吸收频率向低频移动。



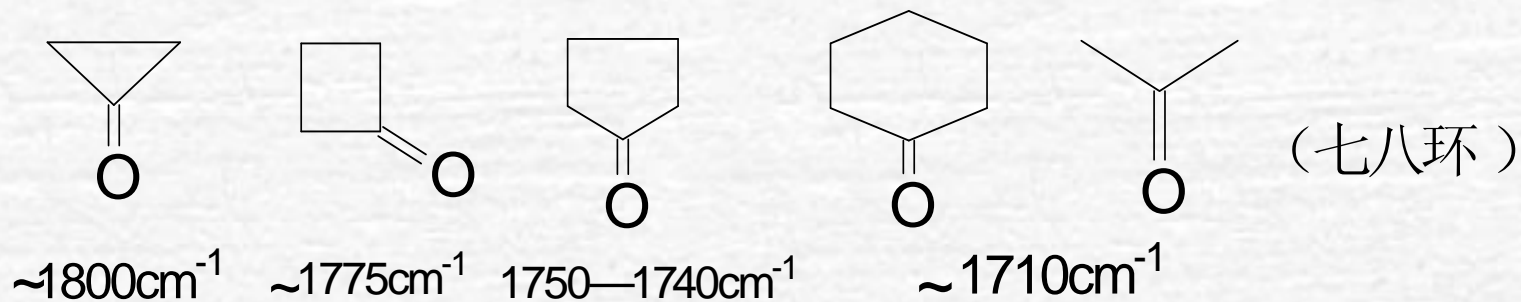
结构稳定，则羰基



（甲基位阻，影响共振）

 C=O 的倍频在 $3400\text{cm}^{-1}$ 左右 (w)

(2)、环大小的因素:



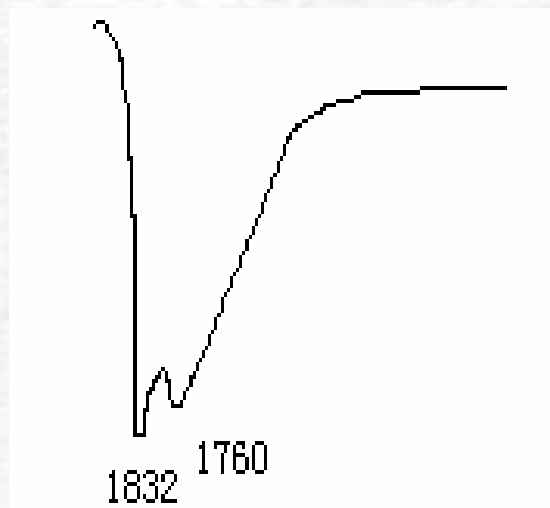
(3)、酮、酯、酰胺的区别:

酮  $1700\text{cm}^{-1}$    酯  $1710-1735\text{cm}^{-1}$    酰胺  $1800-1710\text{cm}^{-1}$

#### (4)、羧酸、羧酸酐:

$1710\text{cm}^{-1}$  当为  $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$  时, 有两个峰  $\left\{ \begin{array}{l} 1550-1620\text{cm}^{-1} \\ 1330-1420\text{cm}^{-1} \end{array} \right.$

酸酐, 双峰  $\left\{ \begin{array}{l} 1740-1790\text{cm}^{-1} \\ 1800-1850\text{cm}^{-1} \end{array} \right.$





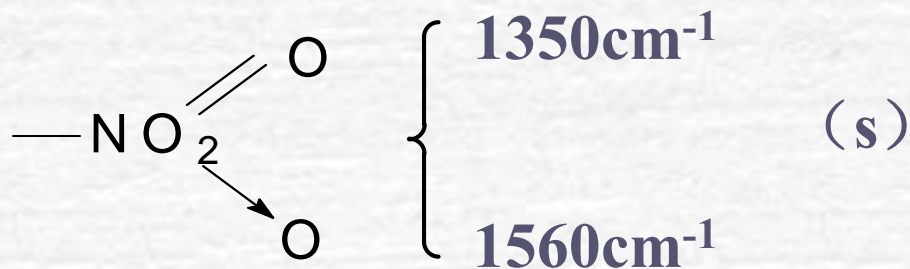
## 5、第四组：（1550—1680cm<sup>-1</sup>）



①烯类：1620—1680cm<sup>-1</sup>

②苯环：1600，1580，1500cm<sup>-1</sup> 有两到三个峰

## 6、第五组：（625—1500cm<sup>-1</sup>），指纹区（与标准图谱对比）。

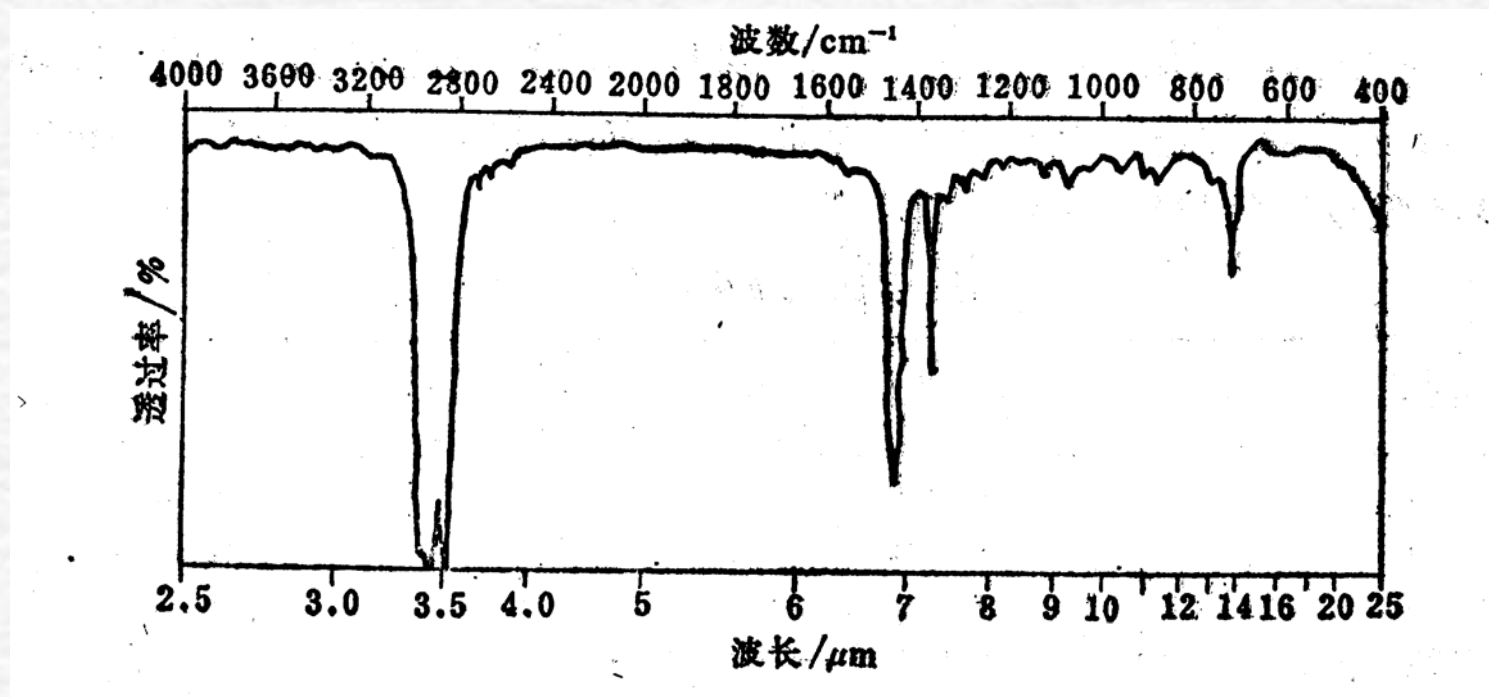


C-Cl, C-Br 在800—650cm<sup>-1</sup> (s)

### 三、应用

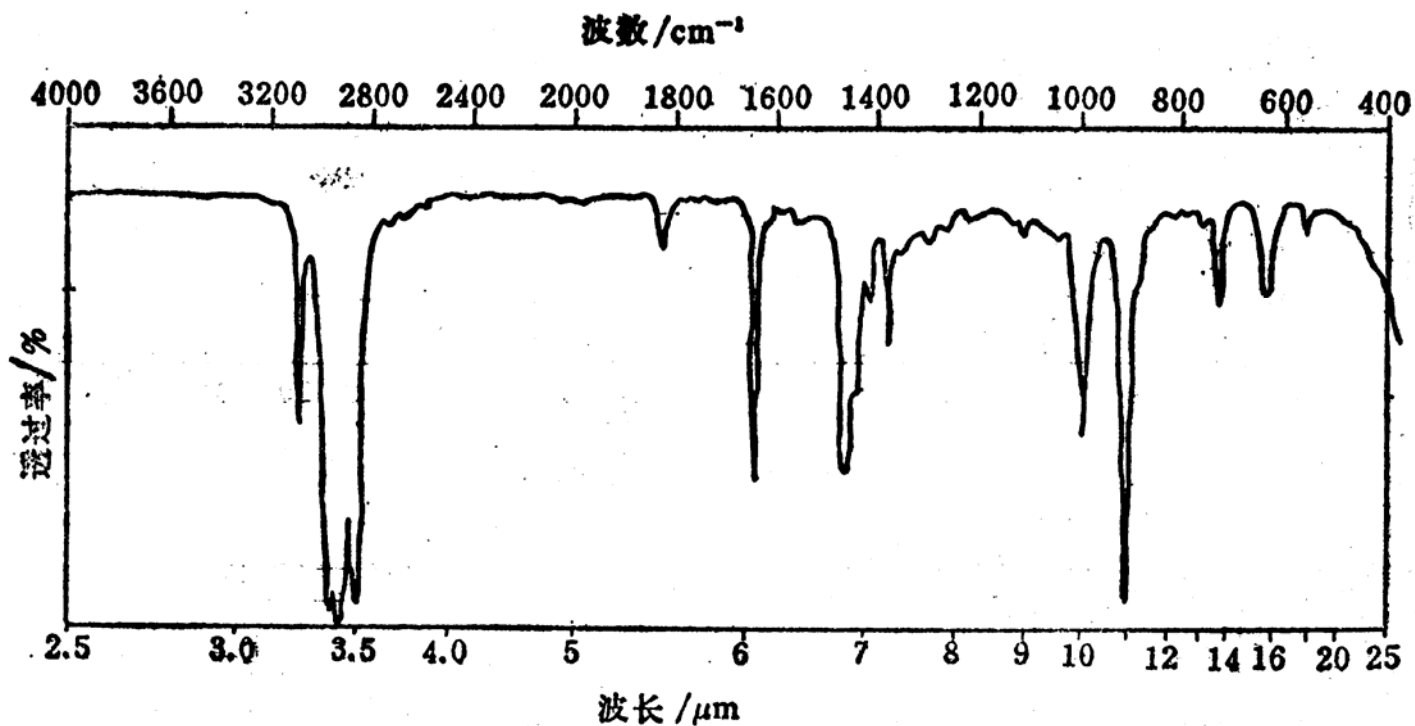
#### 1、结构鉴定:

#### 正丁烷的红外光谱



2850-2960cm<sup>-1</sup> C-H 伸缩振动; 1450-1470cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> 的剪式振动;  
1370-1380cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> 的平面摇摆振动; 720-750cm<sup>-1</sup>是存在四个或四个  
以上CH<sub>2</sub> 的吸收,若小于四个CH<sub>2</sub> 时,吸收峰在734-743cm<sup>-1</sup>.

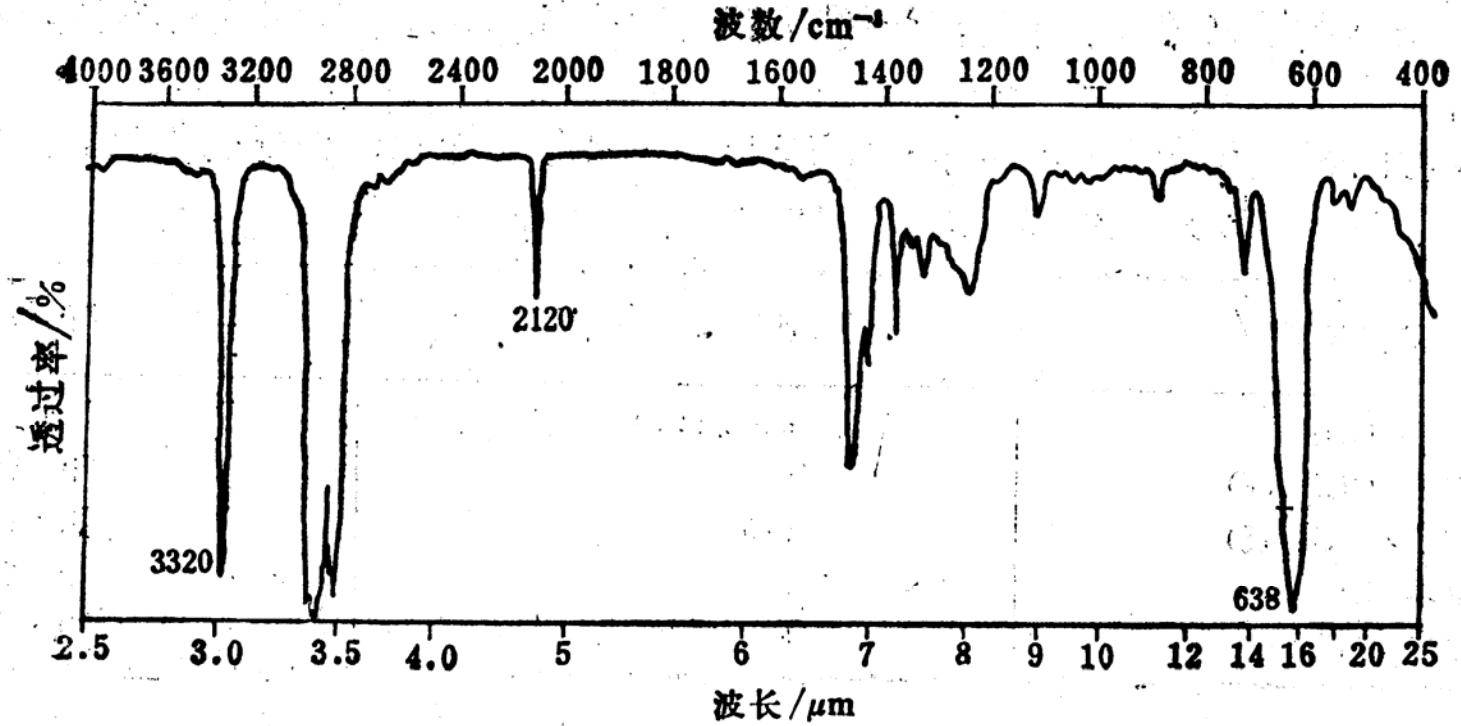
## 1-辛烯的红外光谱



$\text{=C-H}$  伸缩振动在  $3080\text{cm}^{-1}$ ; 弯曲振动在  $650-1000\text{cm}^{-1}$   
 $995\text{cm}^{-1}$ ,  $915\text{cm}^{-1}$ 。

$\text{C=C}$  伸缩振动在  $1640\text{cm}^{-1}$ 。

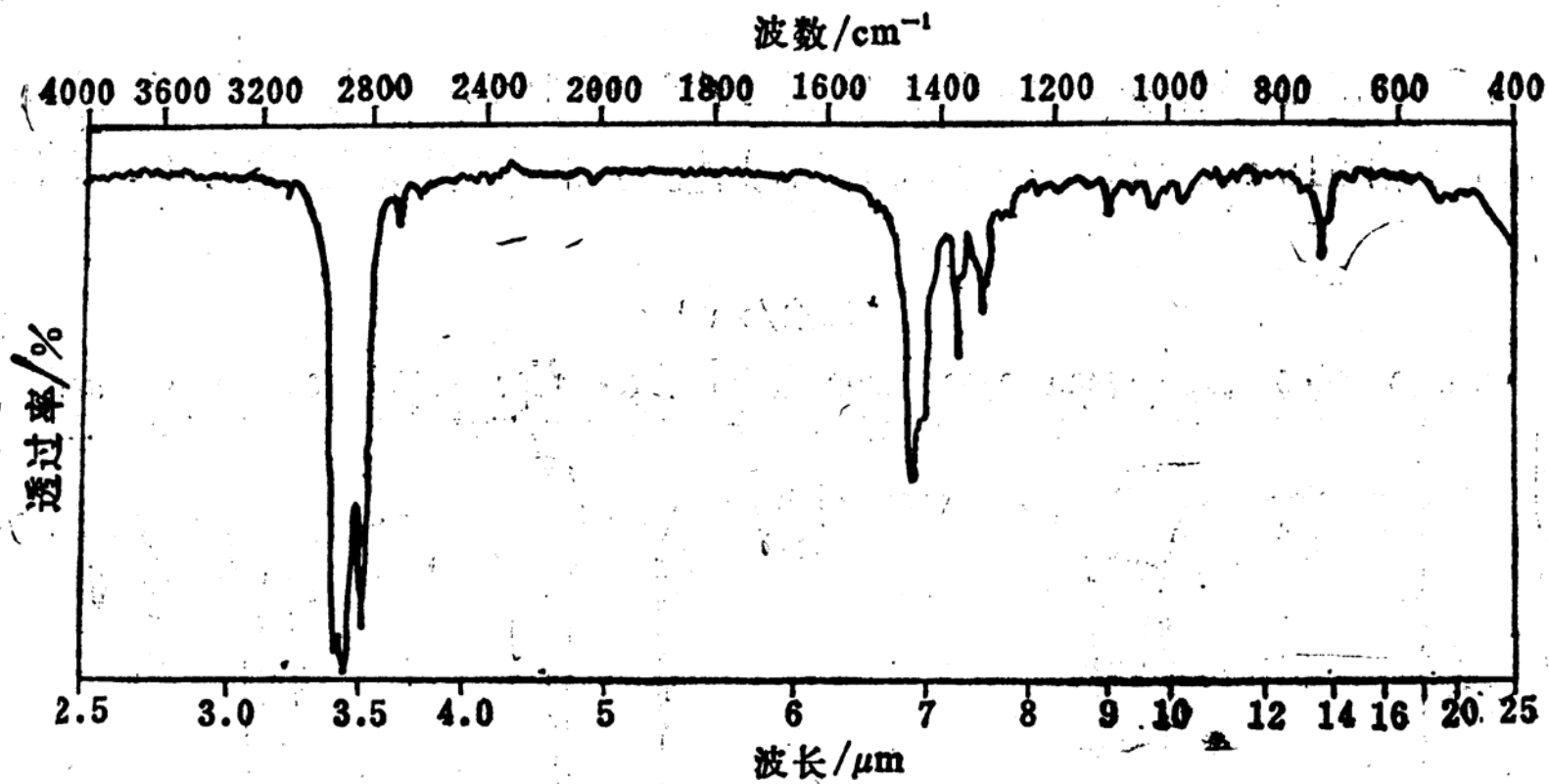
## 1-辛炔的红外光谱



$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动在 $3300\text{cm}^{-1}$ 和 $2150\text{cm}^{-1}$ ；弯曲振动在 $630\text{cm}^{-1}$



## 2-辛炔的红外光谱



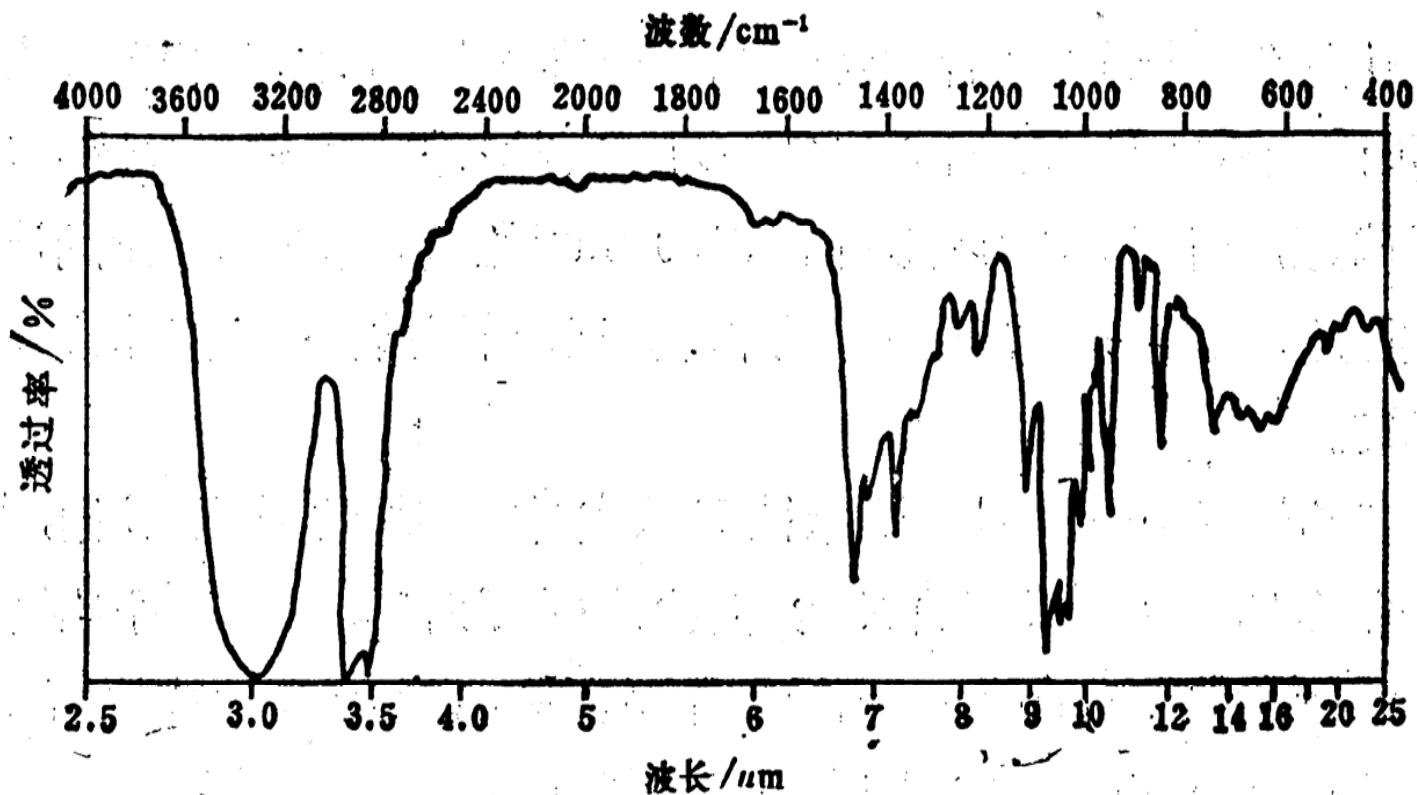


图 9-6 正丁醇的红外光谱

O—H 的吸收在  $3200-3400\text{cm}^{-1}$ ;  
 C—O 的吸收在  $1100-1200\text{cm}^{-1}$ 。

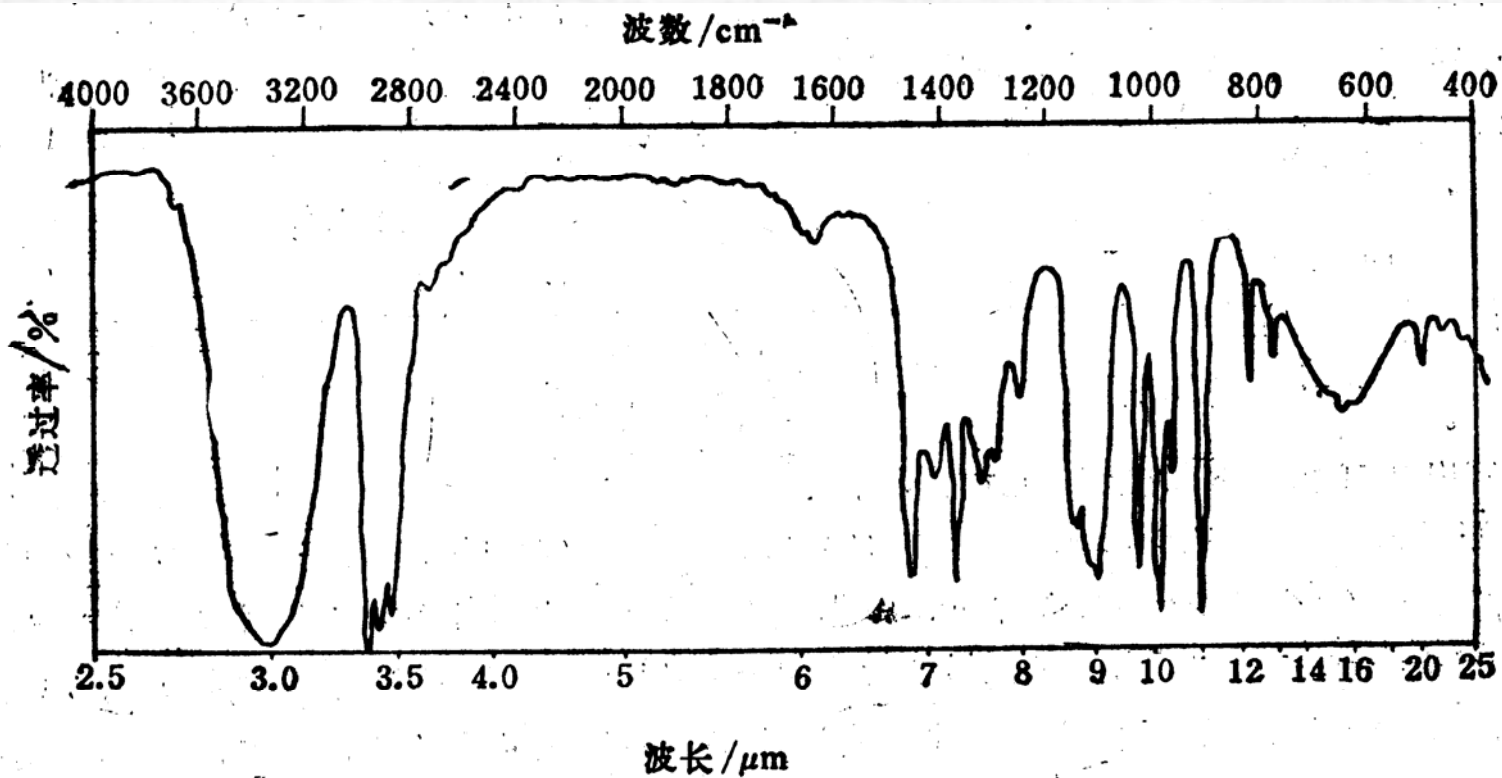


图 9-7 仲丁醇的红外光谱

C—O 吸收在 $1050-1085\text{cm}^{-1}$ 。

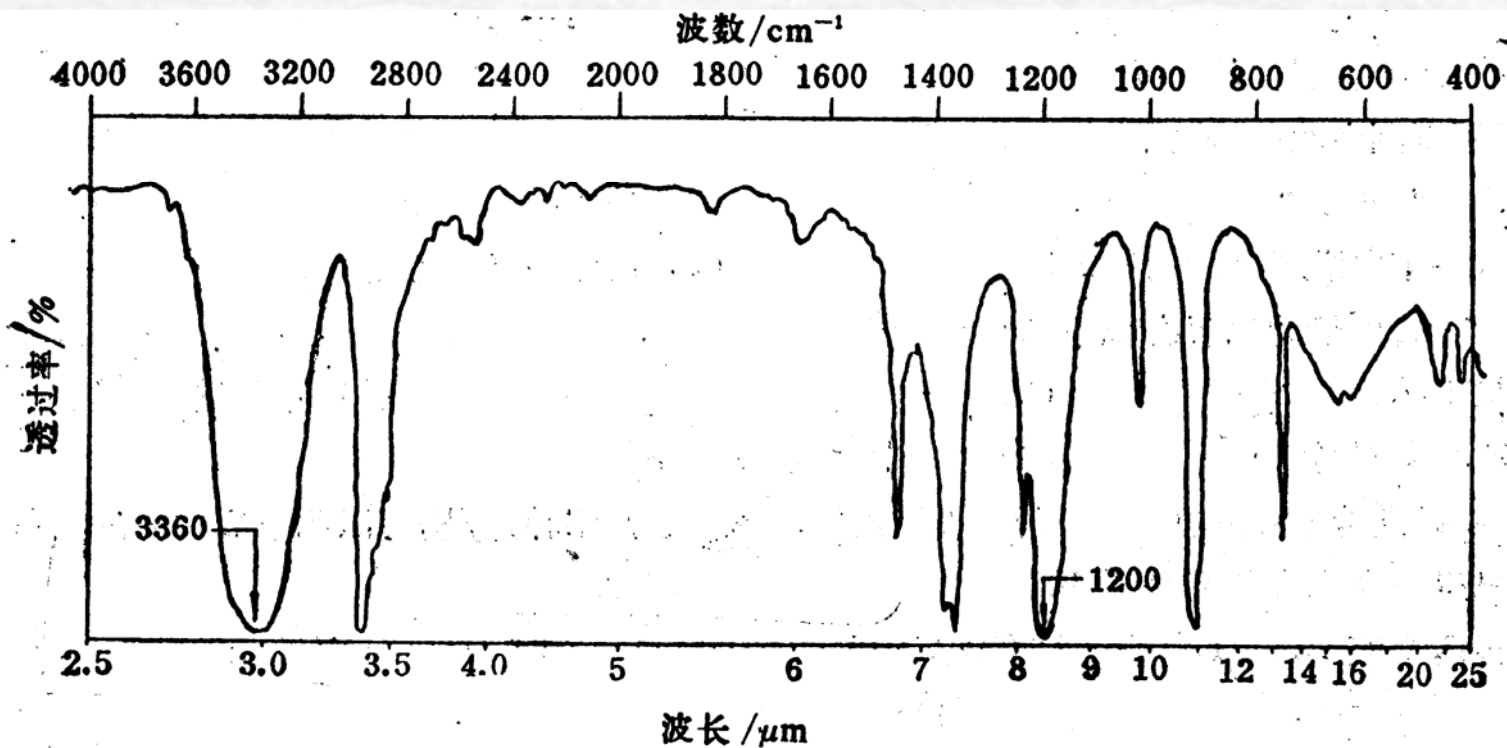


图 9-8 叔丁醇的红外光谱

C—O 吸收在 $1150-1200\text{cm}^{-1}$ 。



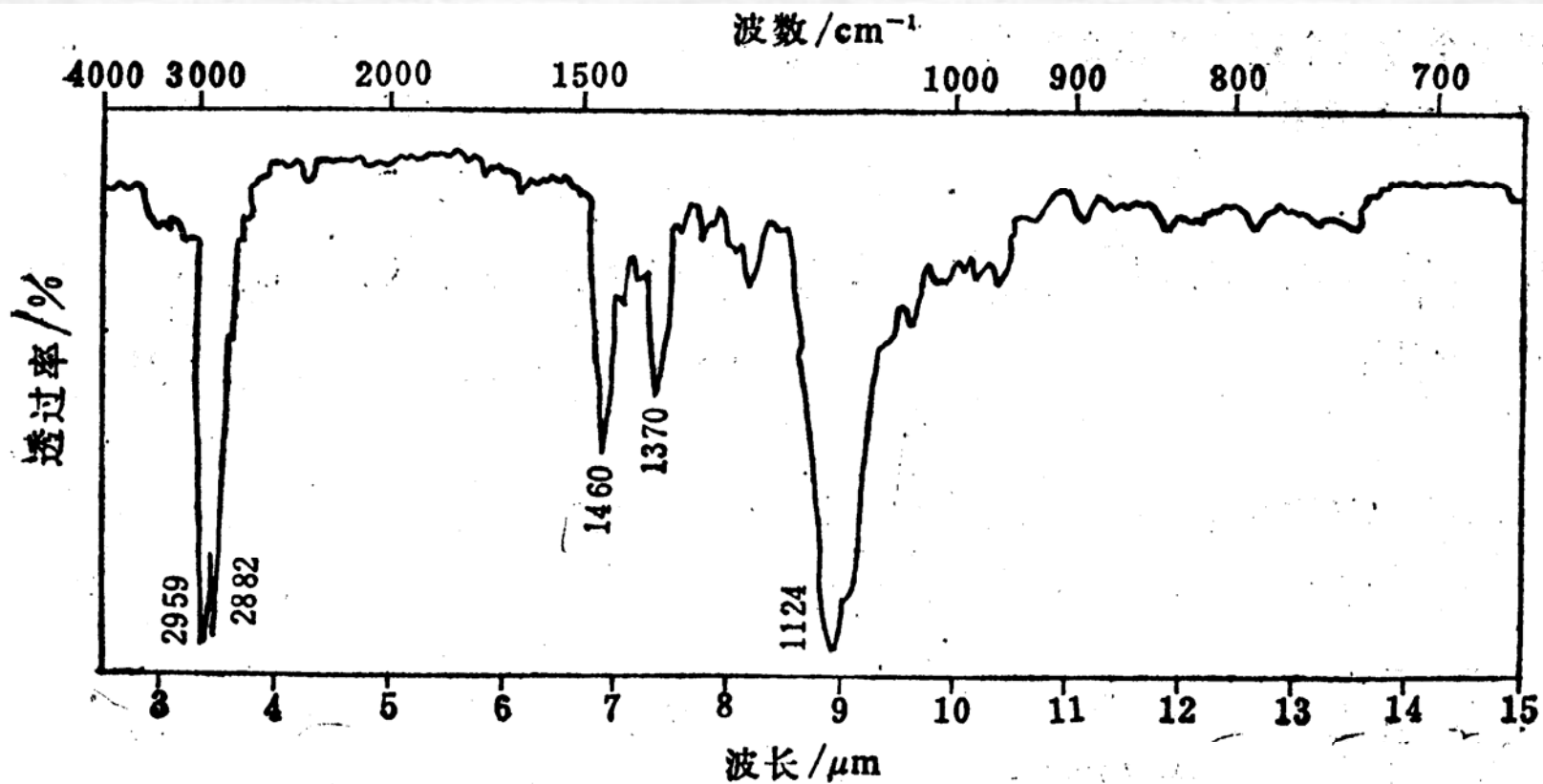
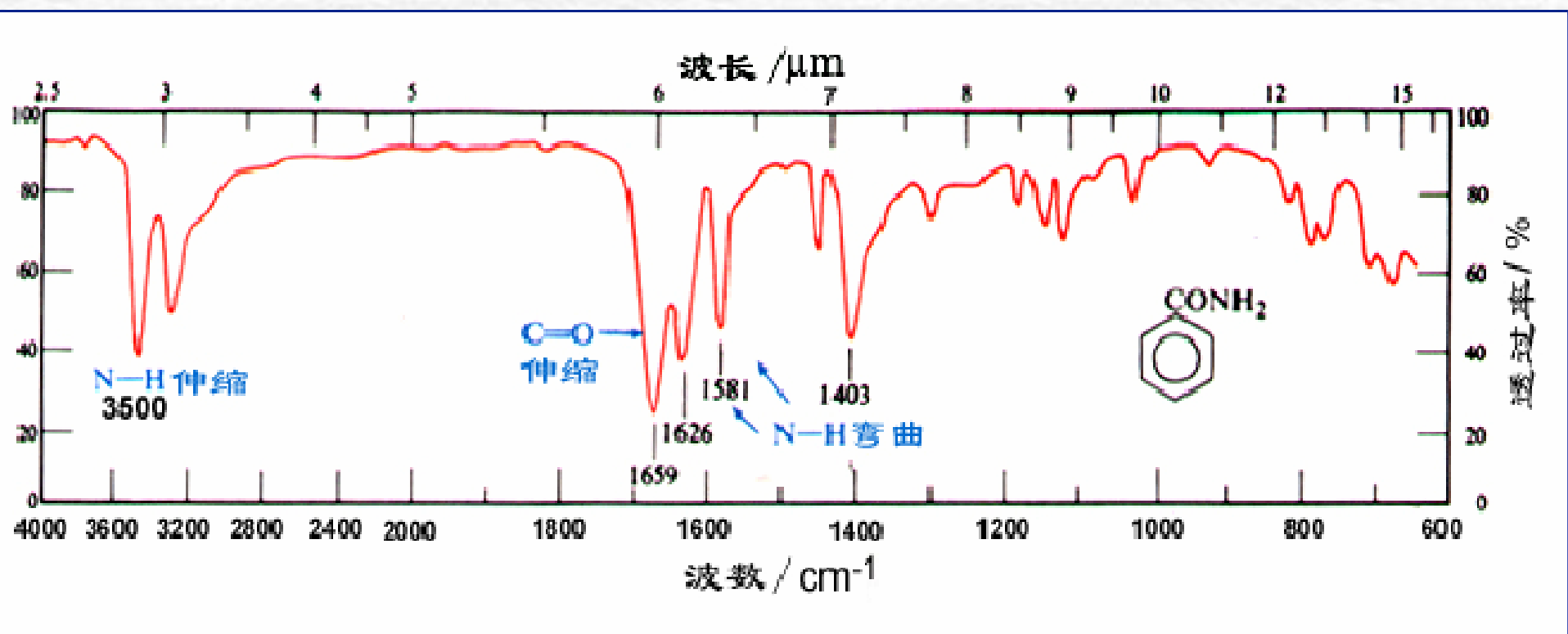
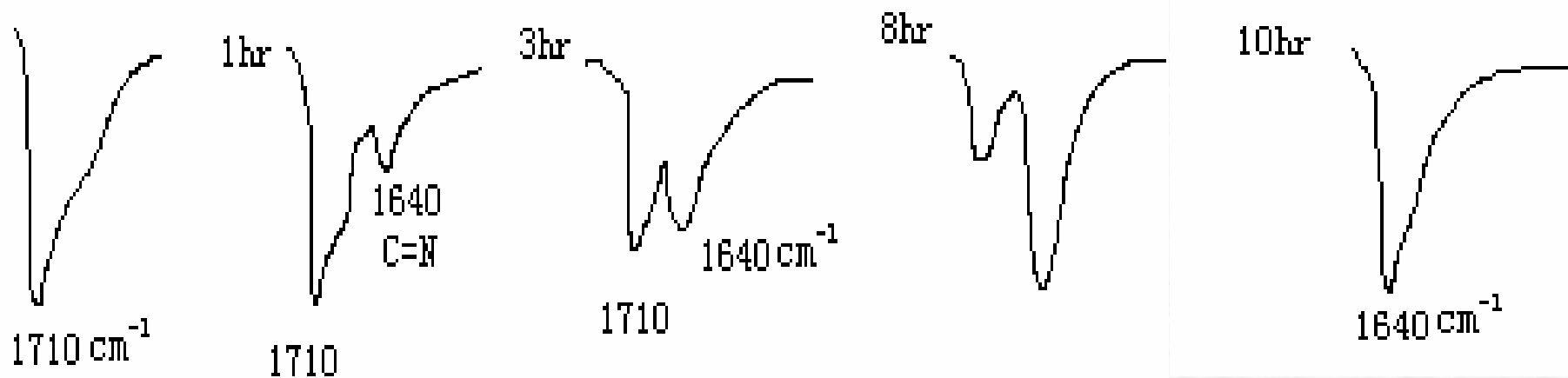
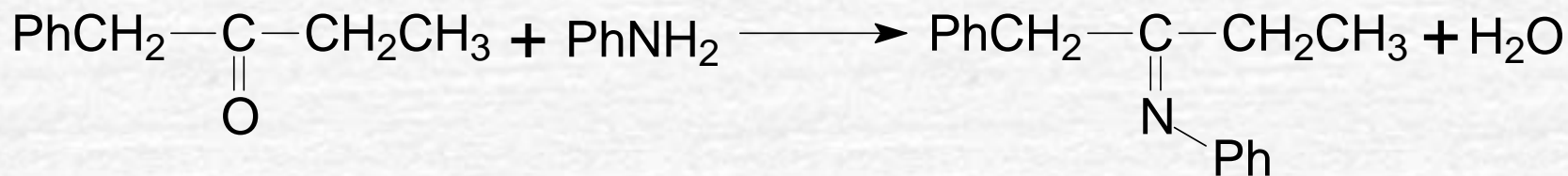


图 9-9 正丁醚的红外光谱

C—O—C 吸收在1050-1215cm<sup>-1</sup>。(s)



## 2、跟踪反应:

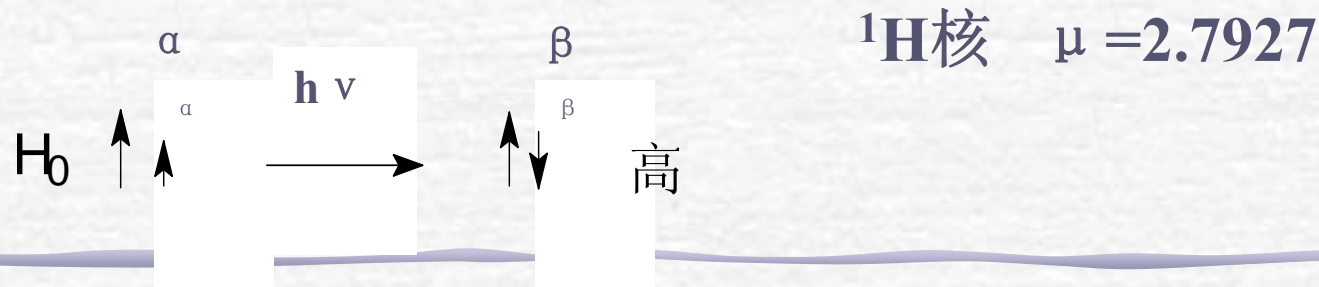


# § 11.4核磁共振 (NMR) (Nuclear Magnetic Resonance)

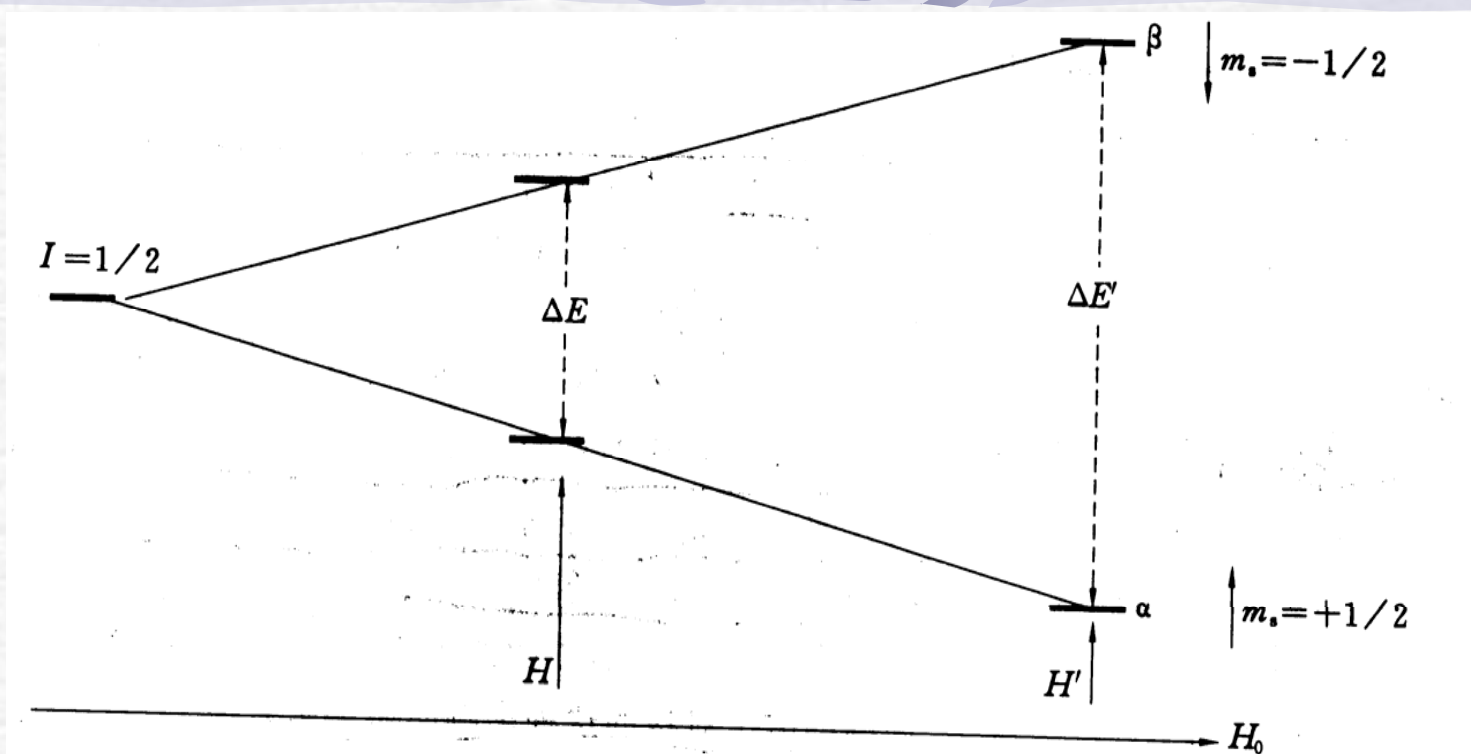
## 一、基本原理：

原子核是具有有一定质量、体积并带有电荷的微粒，当其质量和原子序数有一个是奇数时，它就会象陀螺一样，绕轴作自旋运动，即自旋量子数 $I \neq 0$ ，从而产生磁矩。

如： $^1_1\text{H}$ ， $^{13}_6\text{C}$ ， $^{31}_{15}\text{P}$ ， $^{19}_9\text{F}$  对于有机物来讲。 $^1\text{H}$ ， $^{13}\text{C}$ 尤为重要。  
在外加磁场中，自旋量子数为 $I$ 的核自旋可以有 $2I+1$ 个取向，对于 $^1\text{H}$ ，其 $I=1/2$ ，所以有两种取向。



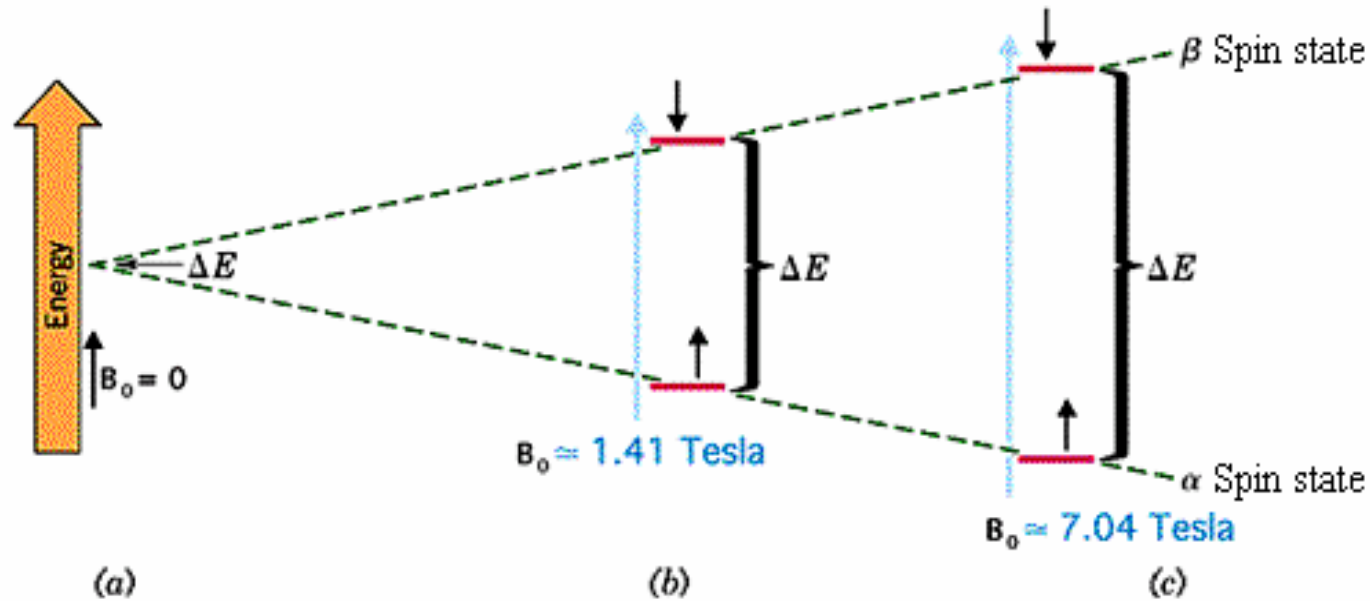




$$E_2 - E_1 = \mu B \quad (\mu \text{ 为磁矩, } B \text{ 为外加场强})$$

当以射频照射外加磁场  $B$  ( $H_0$ ) 中的核, 当  $h\nu = E_2 - E_1$  时, 则出现核磁共振 ( $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$ )。

$$h\nu = \Delta E = \gamma (h/2\pi) H_0 \quad (\gamma \text{ 为磁旋比})$$



**FIGURE 13.15** The **energy** difference between the two spin states of a proton depends on the strength of the applied external magnetic field,  $B_0$ . (a) If there is no applied field ( $B_0=0$ ), there is no energy difference between the two states. (b) If  $B_0 \approx 1.41$  Tesla, the energy difference corresponds to that of electromagnetic radiation of  $60 \times 10^6$  Hz (60 MHz). (c) In a magnetic field of approximately 7.04 Tesla, the energy difference corresponds to electromagnetic radiation of  $300 \times 10^6$  Hz (300 MHz). Instruments are available that operate at these and even higher **frequencies** (as high as 600 MHz).

$^1\text{H}$ 的核磁共振为质子核磁共振： $^1\text{H}$  NMR。

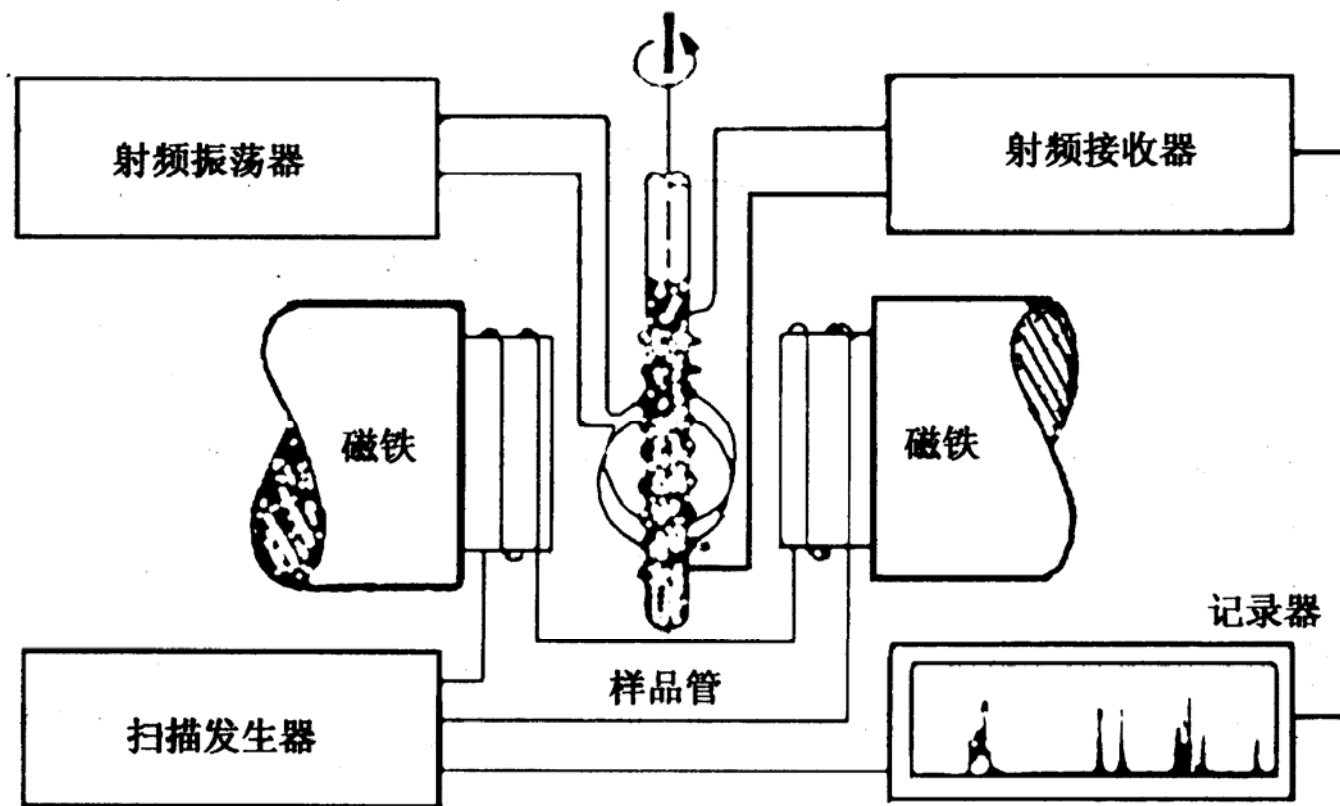
当外加总磁场 $H_0$ 或照射频率与 $\Delta E$ 相匹配时，样品中某一类的氢核便能发生能级跃迁。部分氢核吸收了电磁波的能量，自旋反转，由低能级（ $\alpha$ ）跃迁到高能级（ $\beta$ ）。

实现核磁共振的方法：

- (1) 固定外磁场强度 $B$ 改变电磁射频—扫频。（frequency sweep）
- (2) 固定电磁波射频 $\nu$ 改变外磁场强度—扫场。（场扫描field sweep）

目前仪器大多采用场扫描。

- NMR 波谱仪的工作原理图：





## 13.4 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

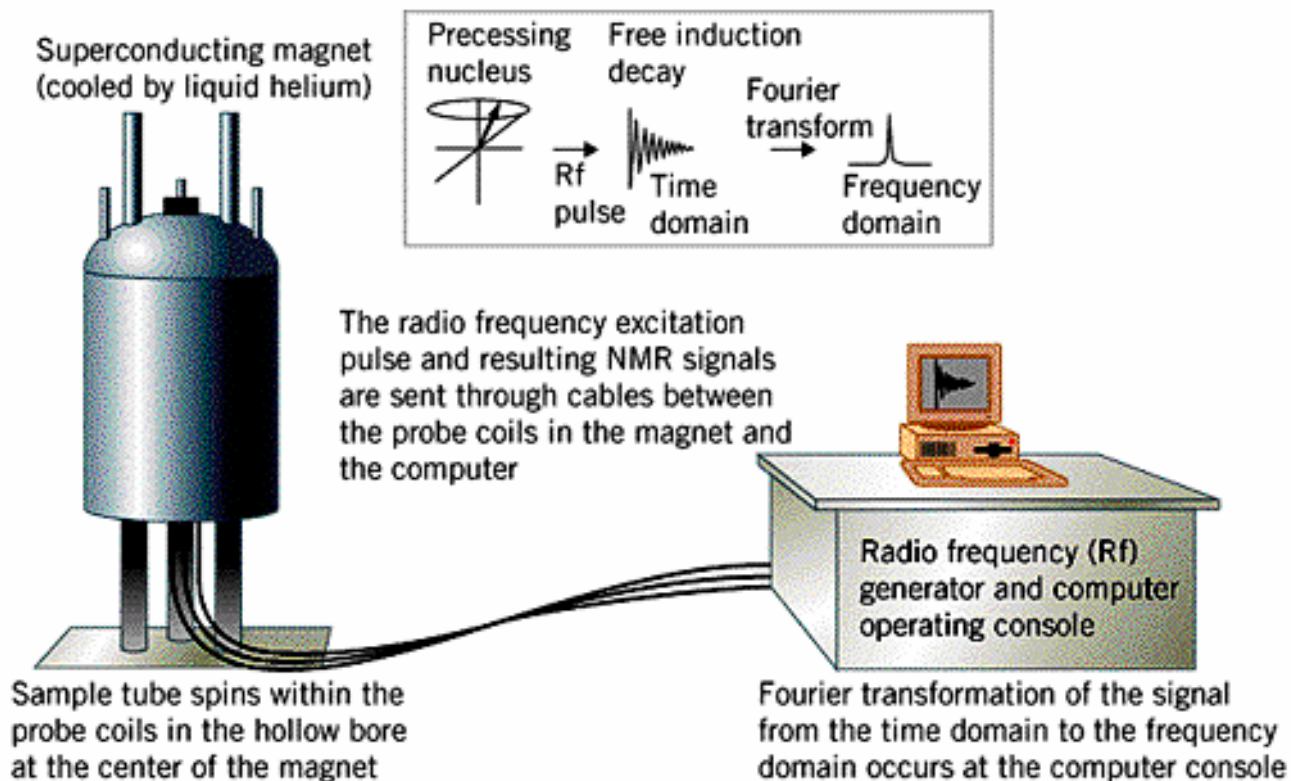


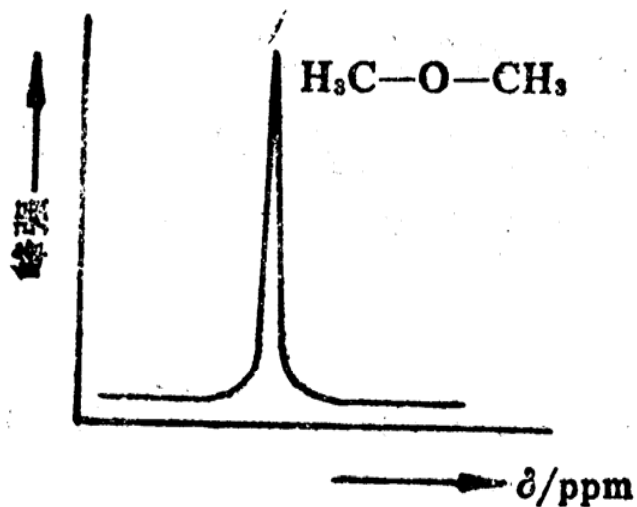
FIGURE 13.10 Diagram of a Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometer.

## 二、化学位移： $\delta$

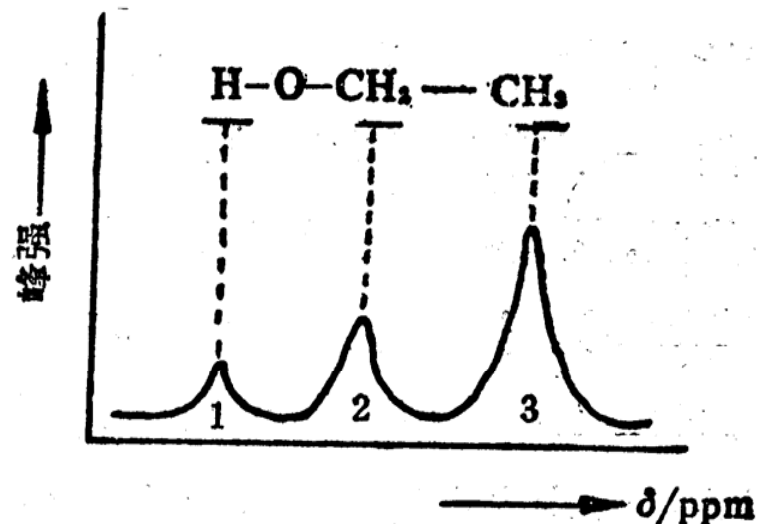
假如同一种核只在同一频率下共振，那么对于结构分析将毫无用处。但是核周围的电子旋转运动产生了另一个感应磁场。它总是与外加磁场B方向相反，所以核实际感受到的磁场大小与它周围电子对它的屏蔽有关。

$$E_2 - E_1 = \mu B(1 - \sigma), \quad (\sigma \text{ 为屏蔽常数})$$

由于各类氢核在分子中的位置不同。所受电子的屏蔽程度也不同，所以他们将在不同的频率处或磁场强度下发生共振。由屏蔽效应引起共振时磁场强度的移动——化学位移（chemical shift）。



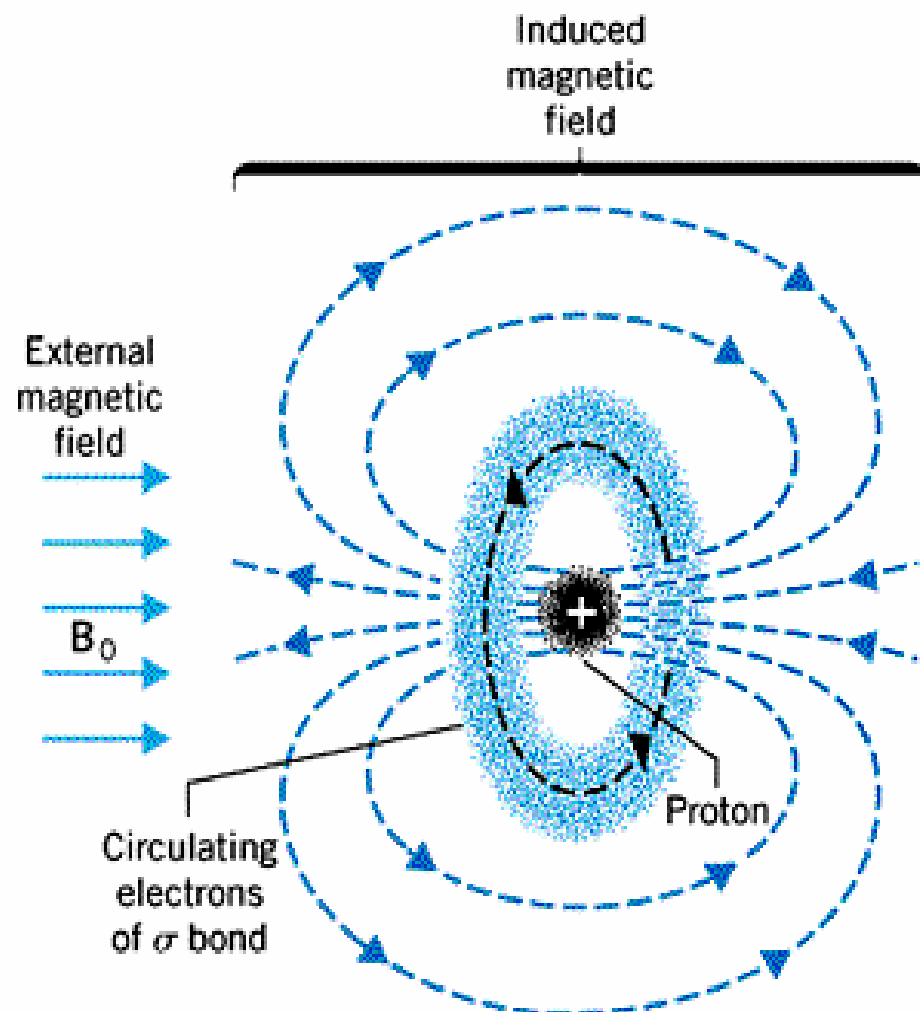
二甲醚的核磁共振谱



乙醚的低分辨核磁共振谱

实际上，氢核发生共振时的磁场强度（**chemical shift**）很大程度上取决于当时的磁环境，这种磁环境又由氢核周围的环电流及邻近的质子有关。

## 13.6 SHIELDING AND DESHIELDING OF PROTONS



**FIGURE 13.16** The circulations of the electrons of a C—H bond under the influence of an external magnetic field. The electron circulations generate a small magnetic field (an induced field) that shields the proton from the external field.



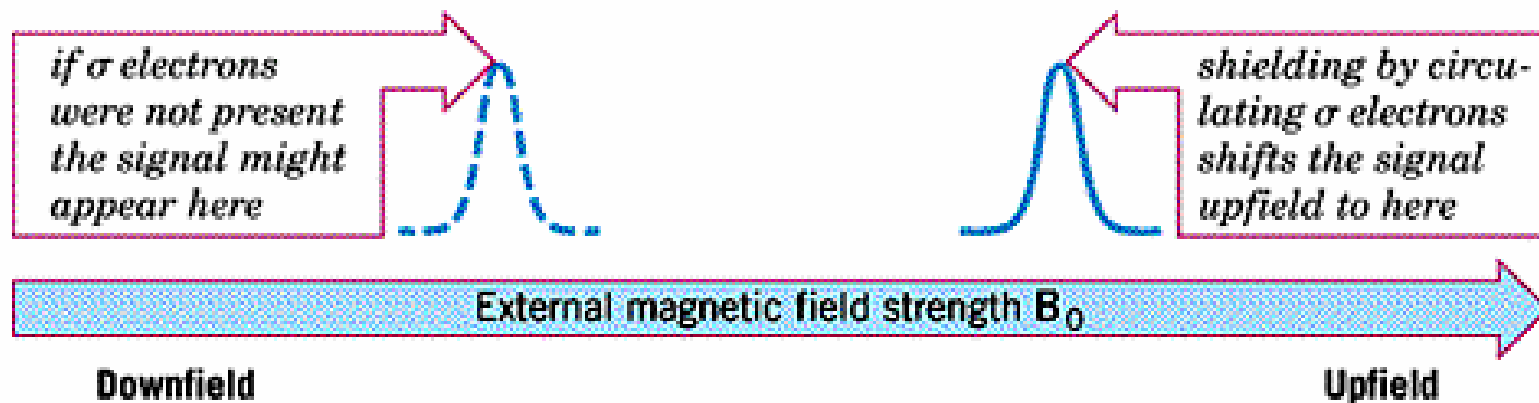


FIGURE 13.17 **Shielding** by  $\sigma$  electrons causes  $^1\text{H}$  **NMR** absorption to be shifted to higher external magnetic field strengths.

从左到右，从低场到高场

## 1、内标 (internal reference)

由于有机物中各类氢核的化学位移差为百万分之十左右，在几十和几百兆赫磁的仪器上，难以测定其精确值，因此一般采用相对值。

以TMS— $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 为标准  $\delta = 0$  ppm (单峰, 12H等同)

$$\delta = (\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}}) * 10^6 / \text{所用仪器的频率}$$

从左到右，从低到高。 ( $\tau = 10 - \delta$ )

例如：使用60MHz仪器，测得氯仿中氢核与TMS的频率差为437Hz，  
 $\delta = (437\text{Hz} - 0\text{Hz}) * 10^6 / 60 * 10^6 = 7.28\text{ppm}$

1ppm相当于60Hz。化学位移值的大小与仪器频率无关。

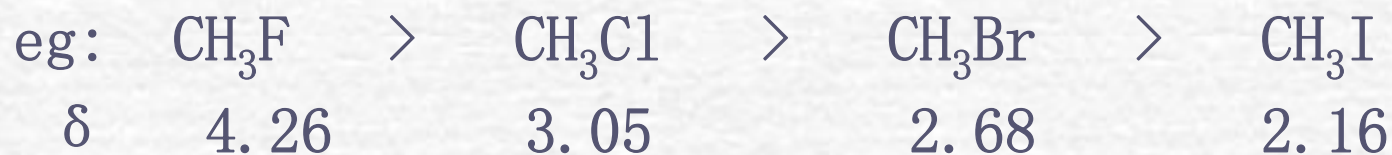
待测样品一般配成溶液，使用不含质子如 $\text{CDCl}_3$ ， $\text{CCl}_4$ ， $\text{CS}_2$   $\text{D}_2\text{O}$ 等。

## 2、影响 $\delta$ 的因素:

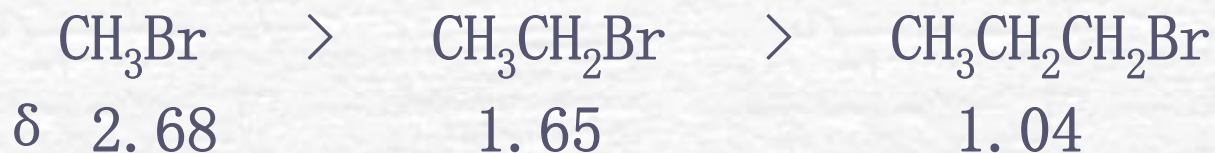
(1) 诱导效应 (inductive effect):

电负性大的元素, 能降低氢核周围电子云密度, 减小对氢核的屏蔽 (去屏蔽作用 deshielding), 增大  $\delta$ 。

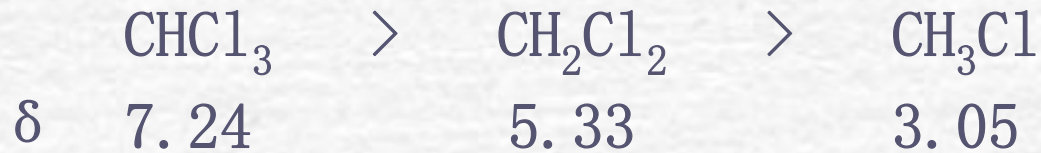
$E_2 - E_1 = \mu B(1 - \sigma)$  (在较低的场强下共振)。



当电负性大的元素距离加大时,  $\delta$  减小。



当电负性大的元素的数目增加时， $\delta$  增大。



(2)  $\pi$  键电子云屏蔽作用各向异性:

电子云非球型对称时，它对邻近不同位置的氢核的屏蔽效应不同，称为各向异性。

当  $\pi$  电子的环电流产生的磁场与外加磁场方向相反，屏蔽作用， $\delta$  值减小。

当  $\pi$  电子的环电流产生的磁场与外加磁场方向一致，去屏蔽， $\delta$  值增大。



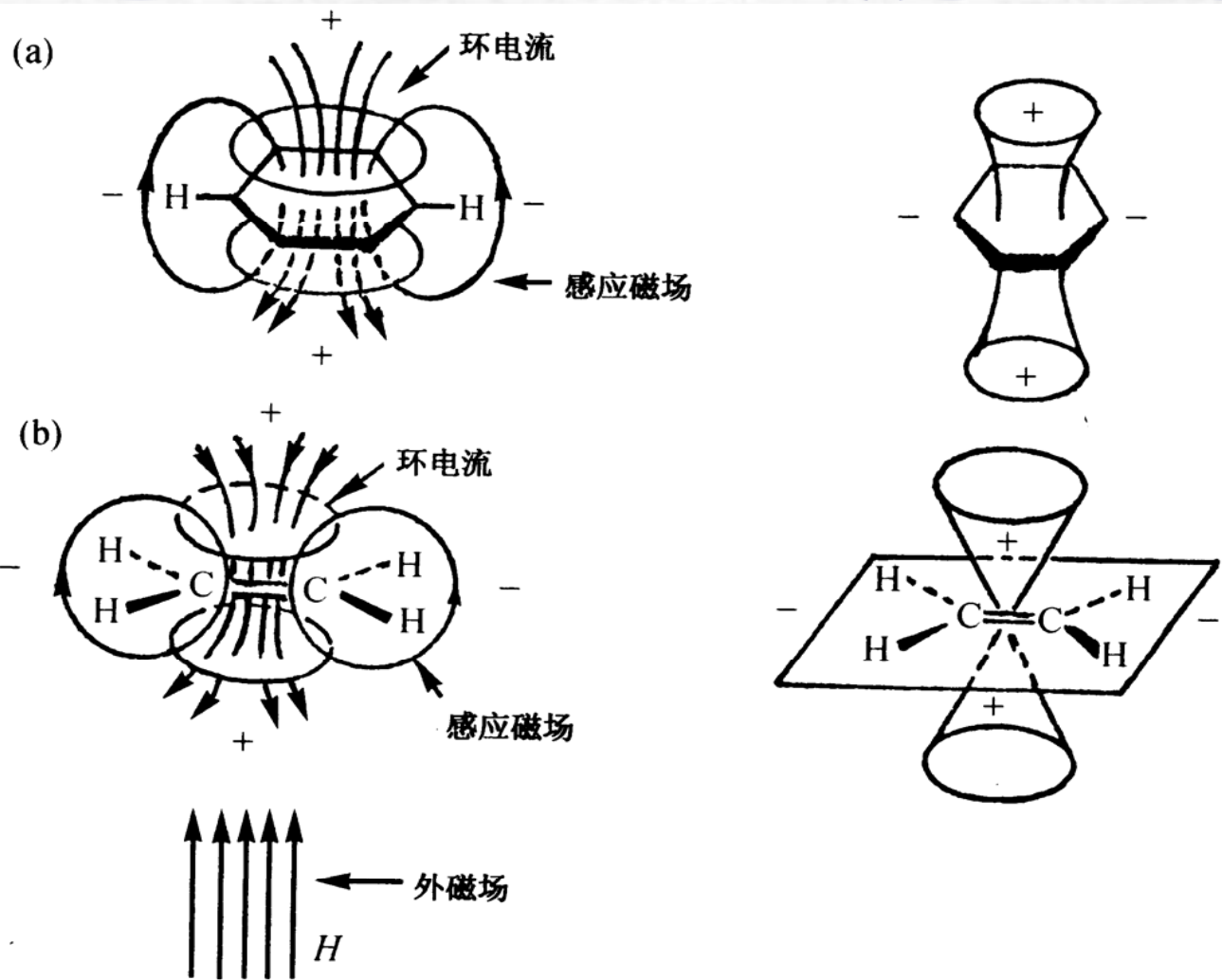


图 11.13 苯和乙烯的各向异性效应

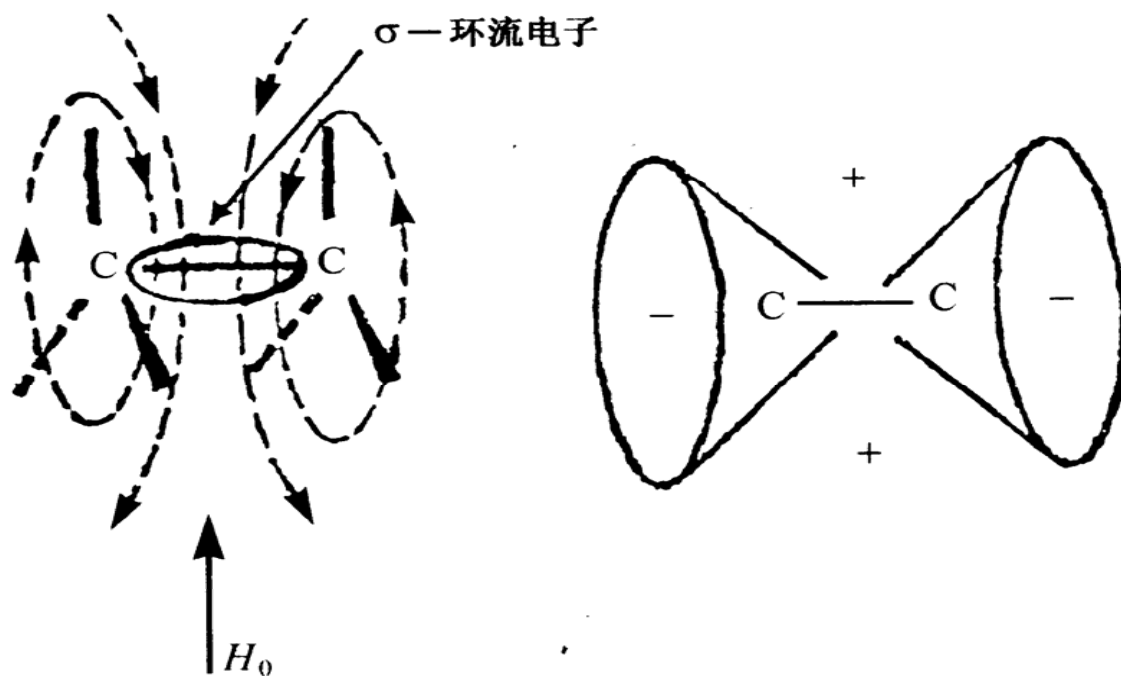
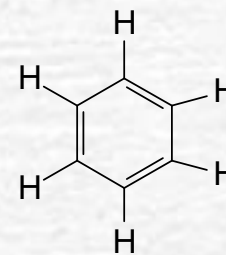
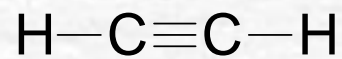
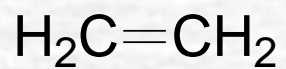
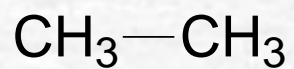
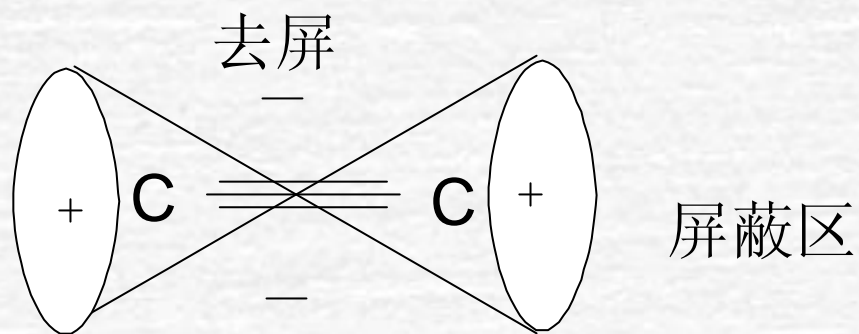


图 11.14 碳碳单键的屏蔽效应

当甲烷上的氢原子逐个被烷基取代后，剩下的氢受到越来越强的去屏蔽作用。

	$\text{CH}_4$	$\text{RCH}_3$	$\text{R}_2\text{CH}_2$	$\text{R}_3\text{CH}$
$\delta$	0.2	0.8-1.0	1.2-1.5	1.4-1.7

炔烃:



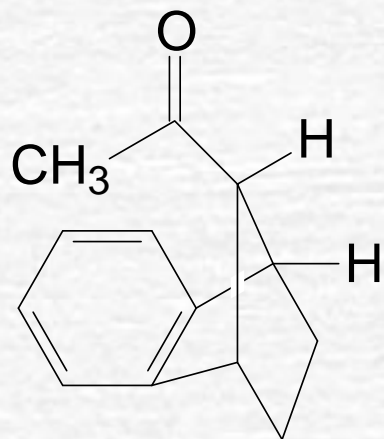
$\delta$  0.96

5.64

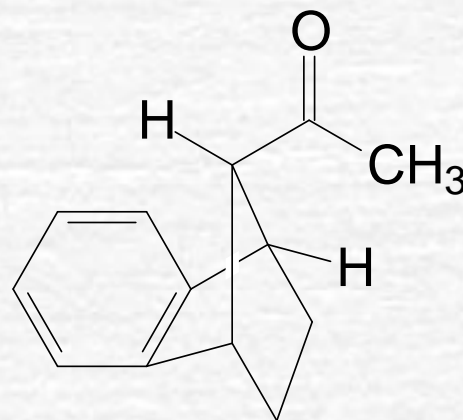
2.88

7.2

但要注意，苯环上的氢是顺磁的， $\delta$  增大。但环平面上下则是反磁的。



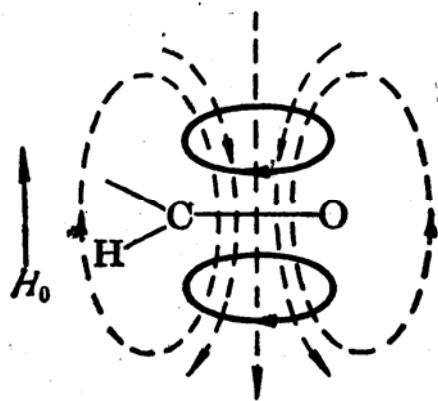
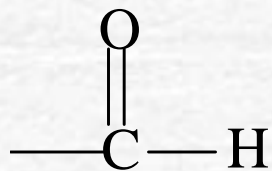
$\delta$  : 1.77



2.31

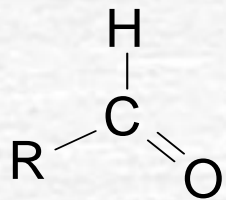


羰基：去屏蔽，同时氧原子的电负性大， $\delta$  值大。

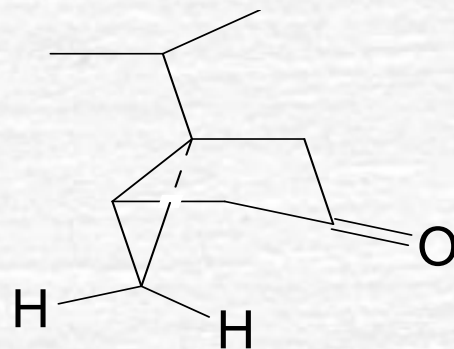


= 9.4~10 ppm

羰基平面内为去屏蔽区，其它为屏蔽区。

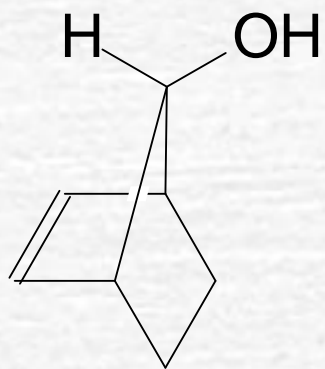


$\delta$  : 9.0



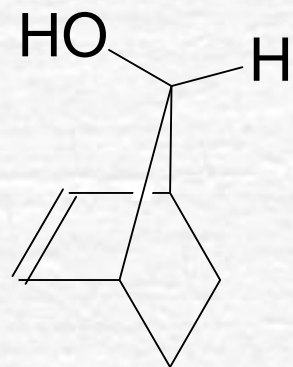
0.55 , 0.07

双键屏蔽作用:



$\delta$

3.55



3.75

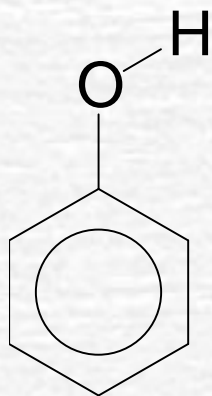
(3) 氢键：形成氢键， $\delta$  值增大。

氢键的多少样品的浓度、溶剂的性能、纯度有关。

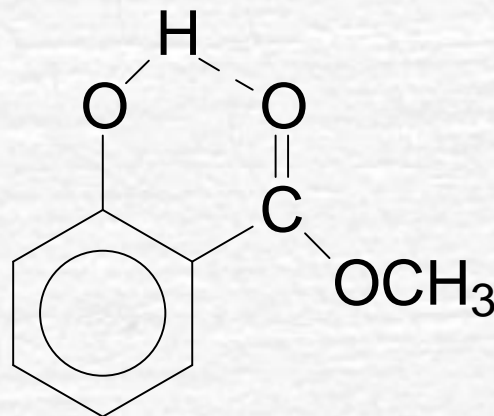
OH峰较宽，一般 R—OH  $\delta$  : 0.5-4.5ppm

Ar—OH  $\delta$  : 4.5-10ppm

eg:



$\delta$  5.6ppm



10.5ppm

表 11.2 不同类型的质子的化学位移(ppm)<sup>[a]</sup>

质子类型	化学位移	质子类型	化学位移
$\begin{array}{c}   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	0.9~1.8	$\begin{array}{c}   \\ \text{RN}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	2.2~2.9
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \end{array}$	1.6~2.6	$\begin{array}{c}   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	3.1~4.1
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \end{array}$	2.1~2.5	$\begin{array}{c}   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	2.7~4.1
$\begin{array}{c} -\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	2.5	$\begin{array}{c}   \\ \text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	3.3~3.7
$\begin{array}{c}   \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	2.3~2.8	$\begin{array}{c}   \\ \text{R}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	1~3 <sup>[b]</sup>
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$	4.5~6.5	$\text{RO}-\text{H}$	0.3~5.0 <sup>[b]</sup>



续表

质子类型	化学位移	质子类型	化学位移
Ar—H	6.5~8.5	ArO—H	6.0~8.0 <sup>[b]</sup>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	9~10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—H} \end{array}$	10~13 <sup>[b]</sup>

[a] 以 TMS 为标准。

[b] 与氧和氮相连的质子的化学位移与温度和溶液浓度有关,并且加 D<sub>2</sub>O 后,由于活泼 H 被 D 交换,因而活泼 H 的信号峰在图谱上消失。

### 三、积分曲线与氢原子数目

在 $^1\text{H}$ NMR谱图中有几组峰，则表示样品中有几类磁不等价质子，每一组峰的面积与质子数目成正比，峰面积的大小由核磁共振仪上的自动积分仪测定，并表示为积分曲线的高度。

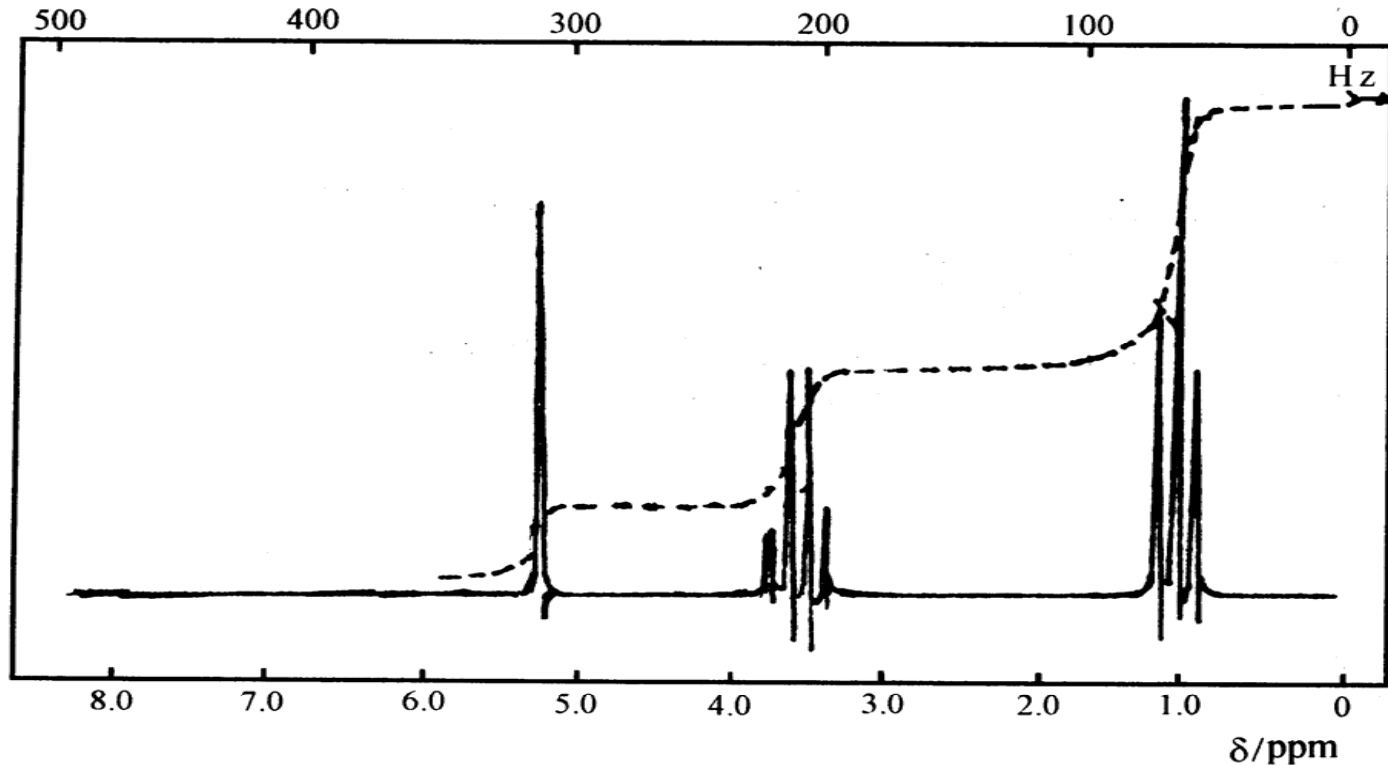
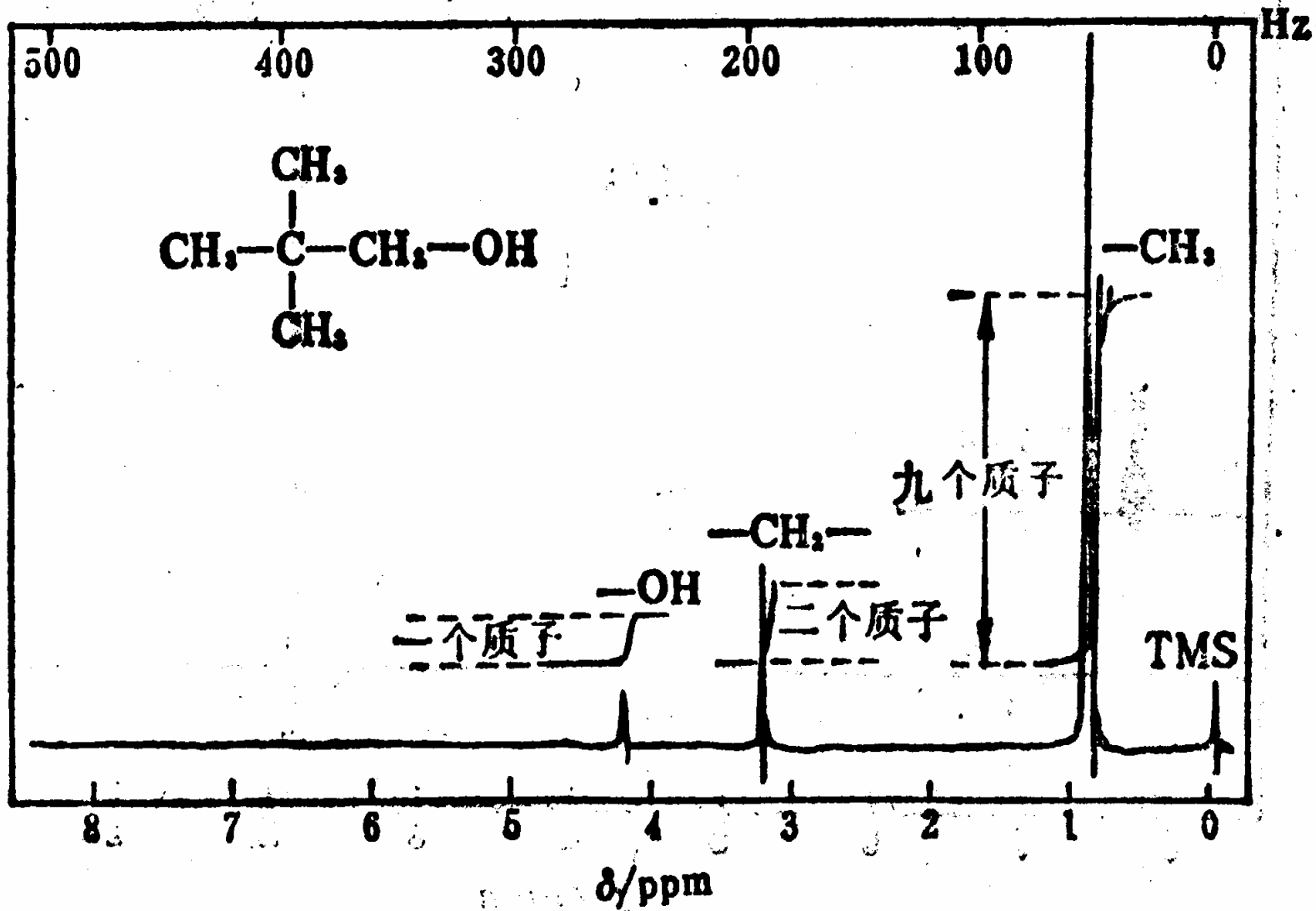
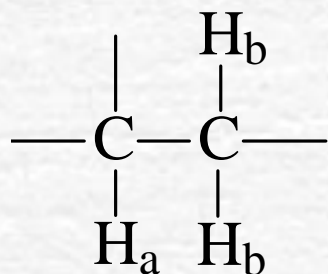


图 11.16 乙醇(含痕量盐酸)的 $^1\text{H}$ NMR 谱图



## 四、自旋偶分，自旋裂分

(1) 自旋偶合与自旋裂分：



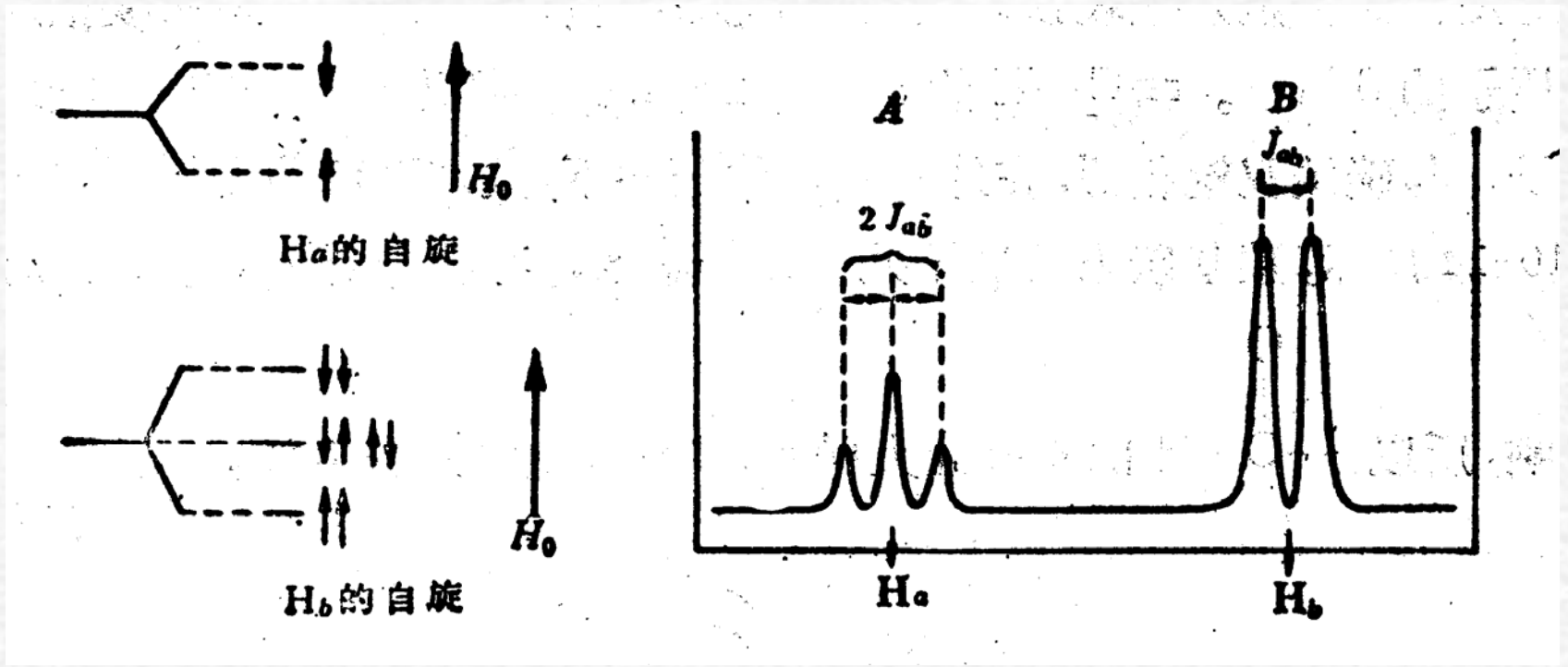
$\text{H}_a$  可与外加磁场方向相同，也可相反。  
在  $r_t$  为 1: 1.0000049，对  $\text{H}_b$  的影响造成  $\text{H}_b$  为双重峰（等同），同理， $\text{H}_b$  也会对  $\text{H}_a$  造成同样的影响。

这种相近质子之间的相互干扰——自旋偶合。

由干扰引起的谱线增多的现象——自旋裂分。



$H_a$  受到两个  $H_b$  的偶合，由于  $H_b$  自旋磁场可有四个可能性的组合，中两种组合是相同的，所以裂变为三重峰。



$J_{ab}$ : 偶合常数, 裂分峰与峰之间的距离, 单位: Hz  
它与外界磁场无关, 仅取决于分子结构。

化学位移相同的质子间不发生自旋裂分。

eg:  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  为单体, 两个甲基上的质子化学位移相同, 为磁等性质子。

(2)  $n+1$  规律:

裂分的峰与邻近碳原子上的质子数有关, 裂分后峰强度比为  $(a+b)^n$  的展开数。

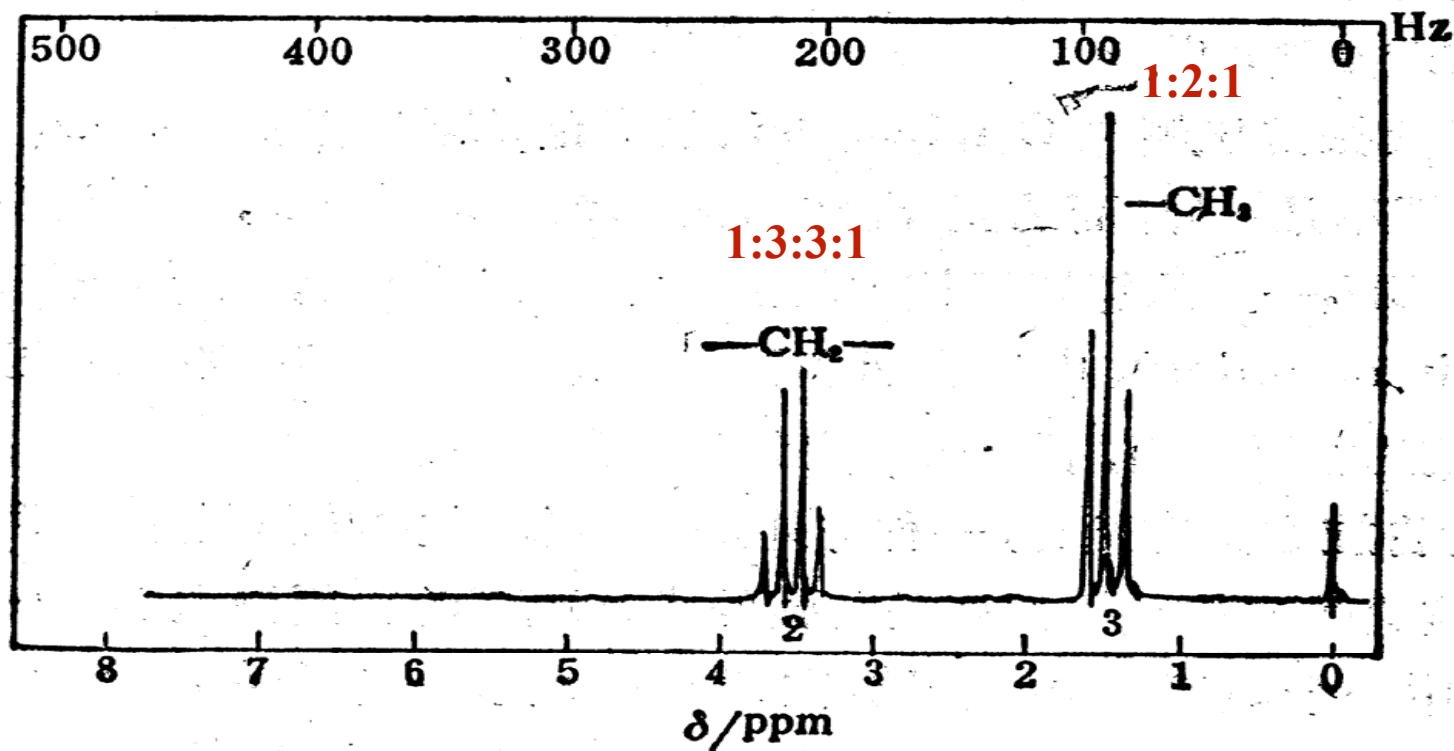
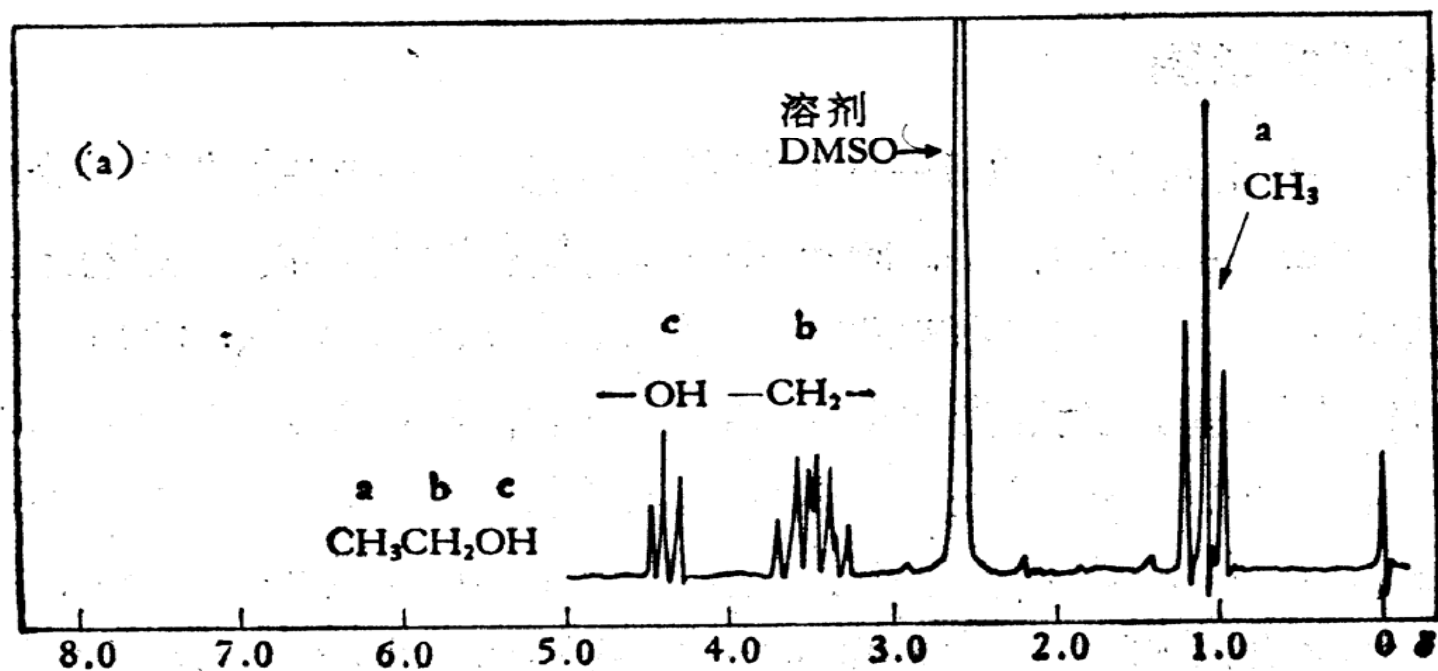


图 10-15 氯乙烷的核磁共振谱

但  $n+1$  规律仅是一种简略而不十分精确的分析方法，仅适合于一种图谱分析。

如： $\overset{a}{\text{CH}_3}-\overset{b}{\text{CH}_2}-\overset{c}{\text{OH}}$  在高分辨的NMR谱中  $J_{ab} \neq J_{bc}$ ，  
所以  $\text{CH}_2$  (H<sub>b</sub>) 本身被 H<sub>a</sub>，H<sub>c</sub> 分裂成八重峰。

$$(n+1) * (n' + 1) = (3+1) * (1+1) = 8。$$





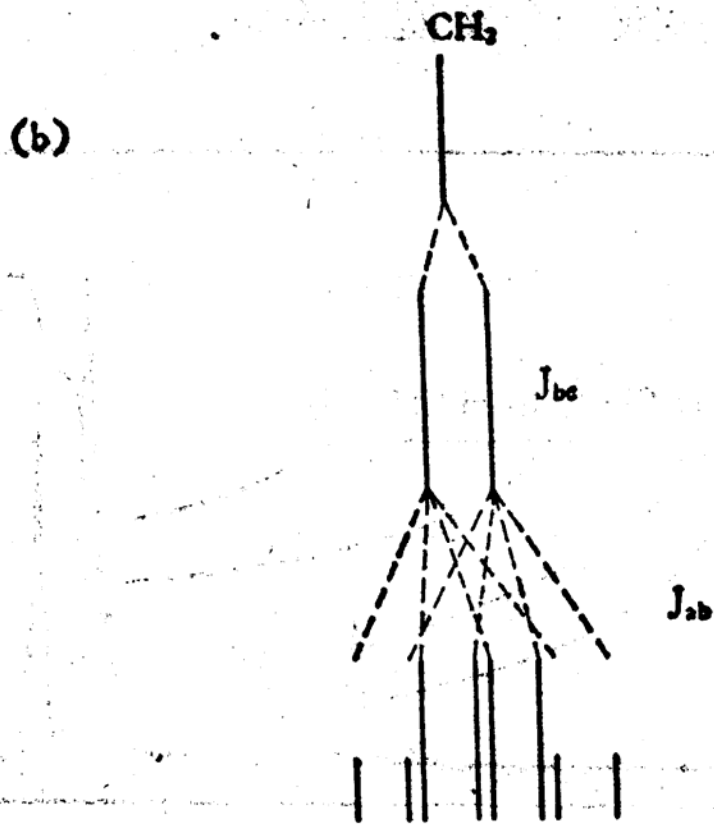
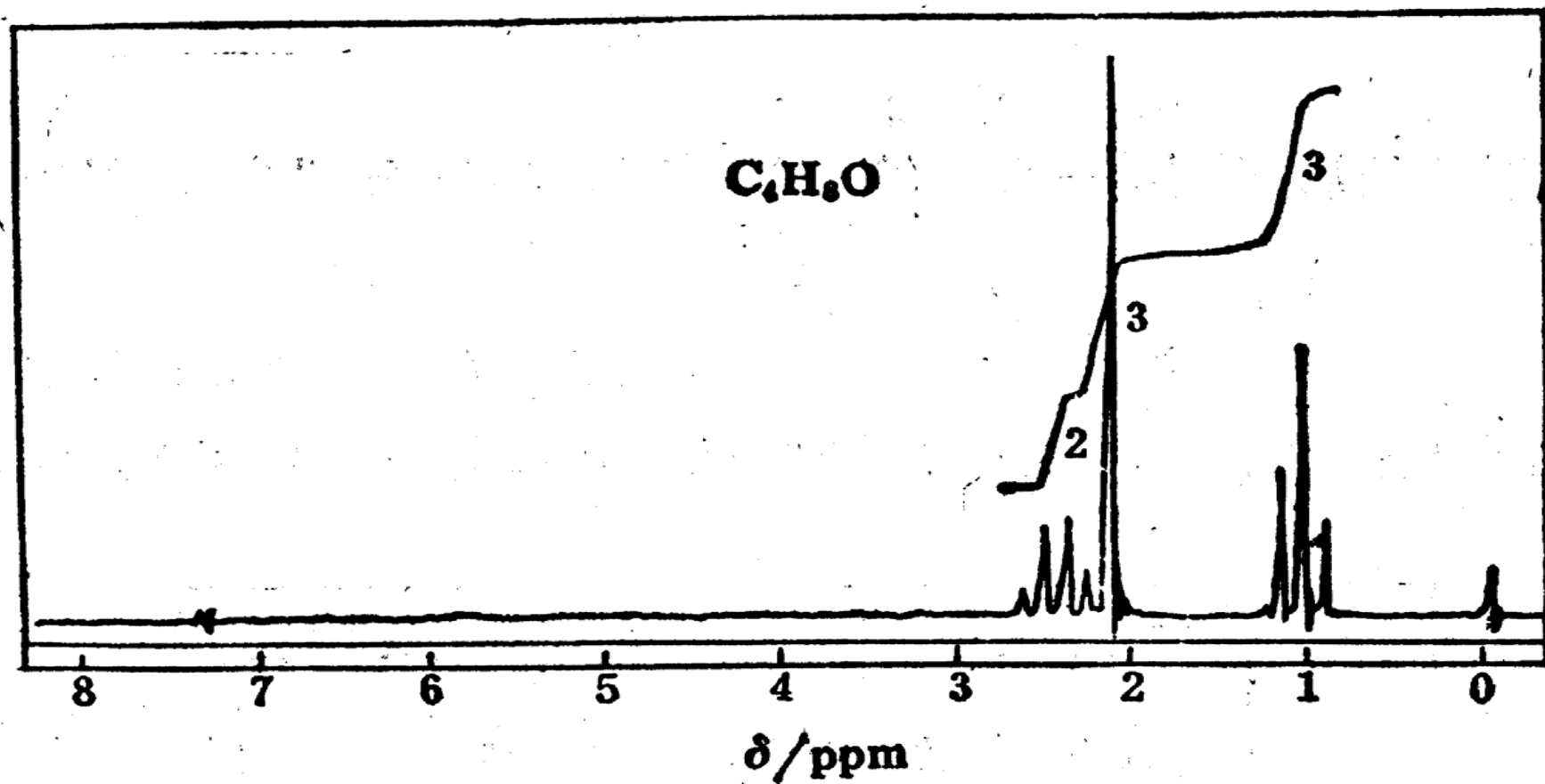


图 2.18 (a) 乙醇以二甲基亚砷作溶剂的氢核磁共振谱图, (b)  $-\text{CH}_2-$  氢的偶合分裂

## 五、图谱分析：

- ☛ 峰的位置——化合物有几种环境不同的质子
- ☛ 峰的数目——多少种质子
- ☛ 峰的面积——每种质子的数目
- ☛ 峰的裂分——邻近质子的关系

例1 某化合物分子式为 $C_4H_8O$ ，从IR谱图可见在 $1720cm^{-1}$ 处有强吸收峰，其NMR谱图如下，求该化合物的构造式。



解：根据分子式，计算不饱和度：

$$u = n_4 + 1/2 n_3 - 1/2 n_1 + 1$$

$n_4$ 、 $n_3$ 、 $n_1$  分别为化合物中一价、三价、四价原子的数目。

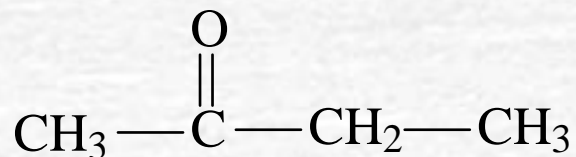
$$u = 4 + 0 - 1/2 * 8 + 1 = 1$$

不饱和度为1。IR谱图在 $1720\text{cm}^{-1}$ 处有强吸收峰，说明分子中有羰基。

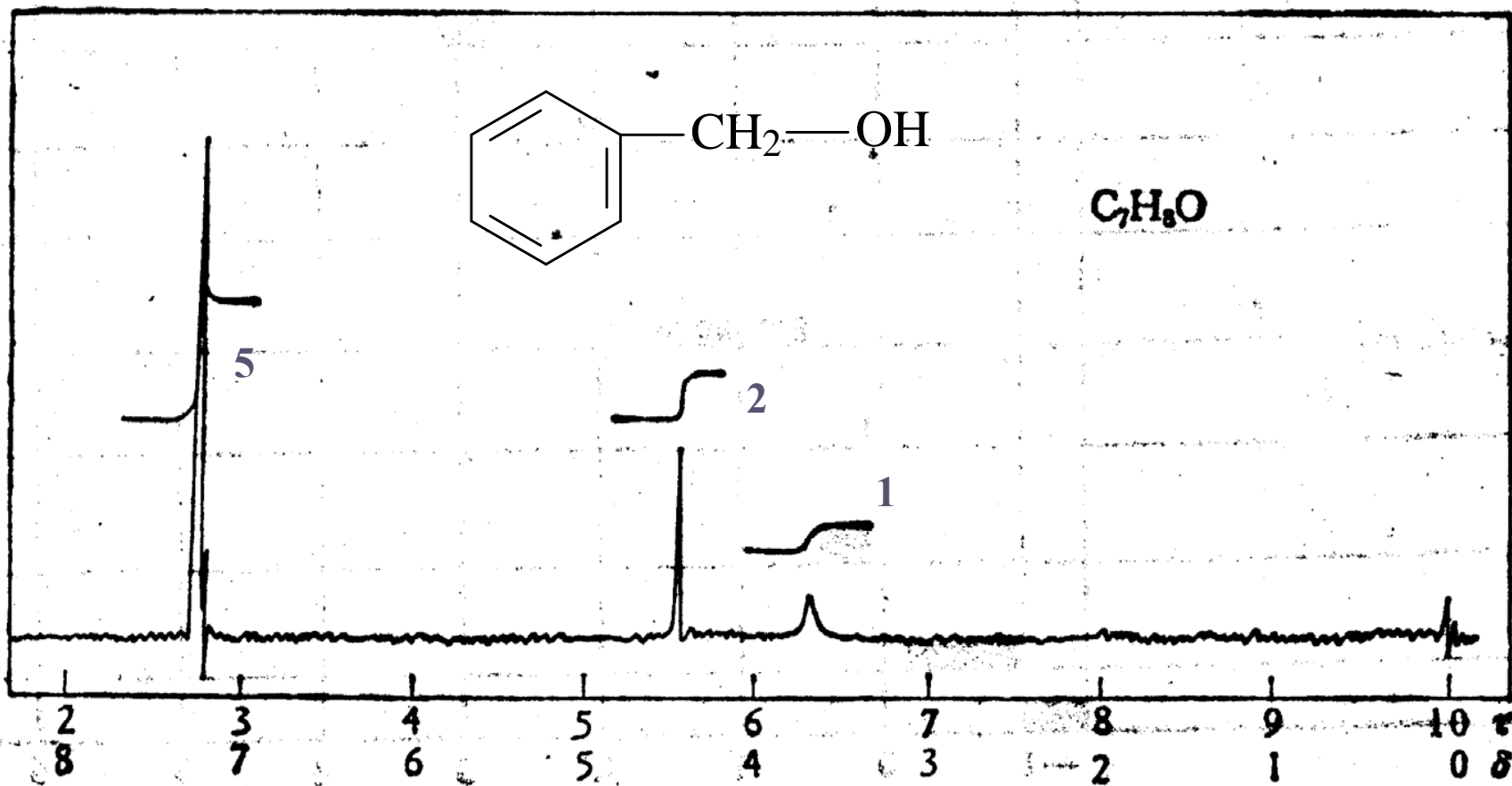
$^1\text{NMR}$ 谱图中有三组峰，说明有三种类型的氢。

氢原子比例为3：3：2

构造式为：







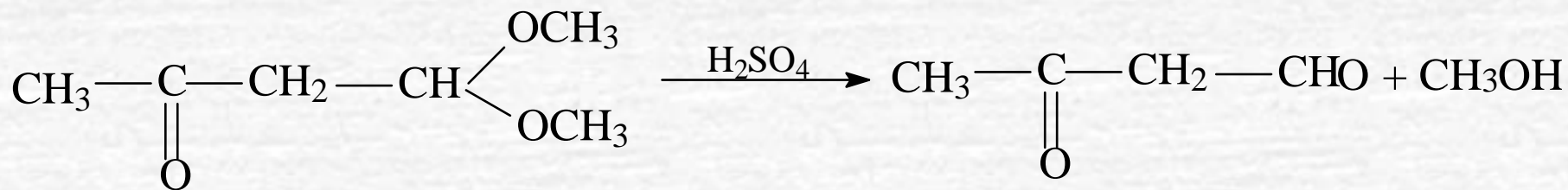
$$u = n_4 + \frac{1}{2} n_3 - \frac{1}{2} n_1 + 1 = 7 + 0 - \frac{1}{2} \cdot 8 + 1 = 4$$

某化合物(A)的分子式为 $C_6H_{12}O_3$ ，在 $1710cm^{-1}$ 处有吸收峰。(A)和碘的氢氧化钠溶液作用得黄色沉淀，与Tollen试剂作用无银镜产生。但(A)用稀 $H_2SO_4$ 处理后，所生成的化合物与Tollen试剂作用有银镜产生。(A)的 $^1NMR$ 数据如下：

(1) 单峰， $\delta = 2.1ppm, 3H$       (2) 双峰， $\delta = 2.6ppm, 2H$

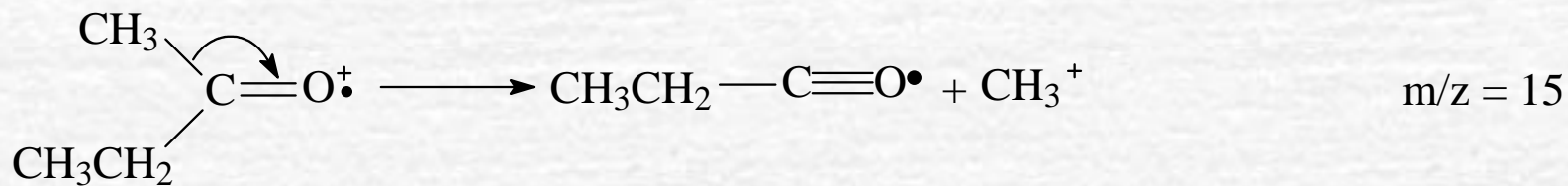
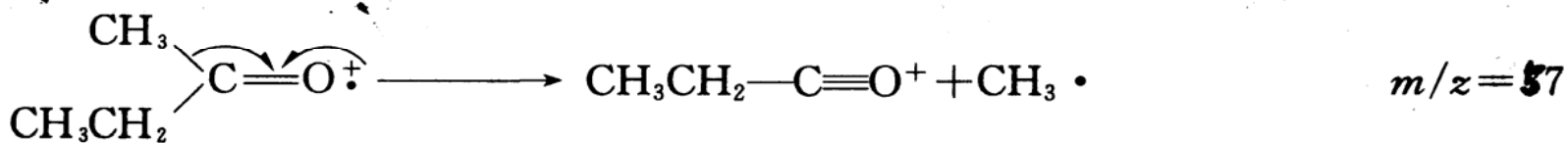
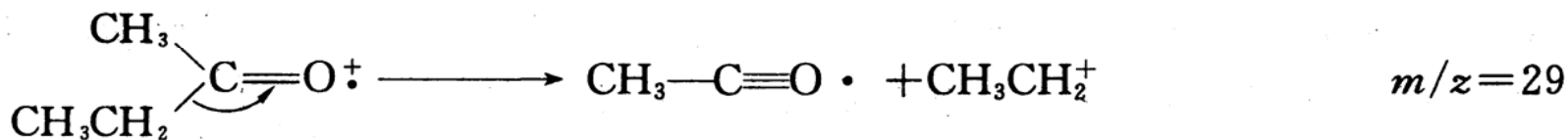
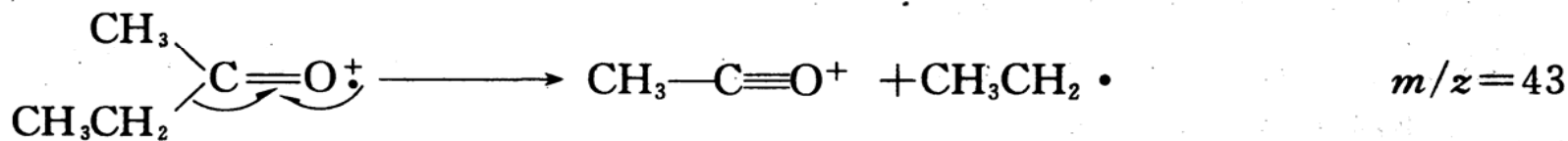
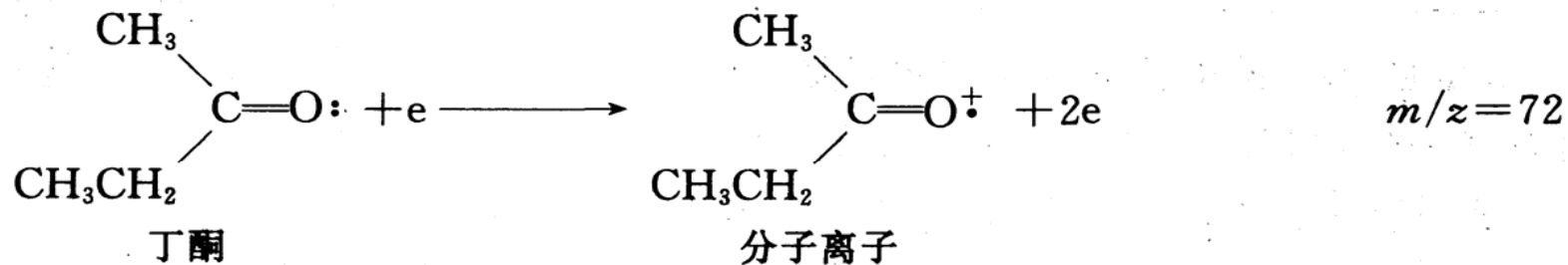
(3) 单峰， $\delta = 3.2ppm, 6H$       (4) 三峰， $\delta = 4.7ppm, 1H$

写出(A)的结构及反应式。





以丁酮为例：



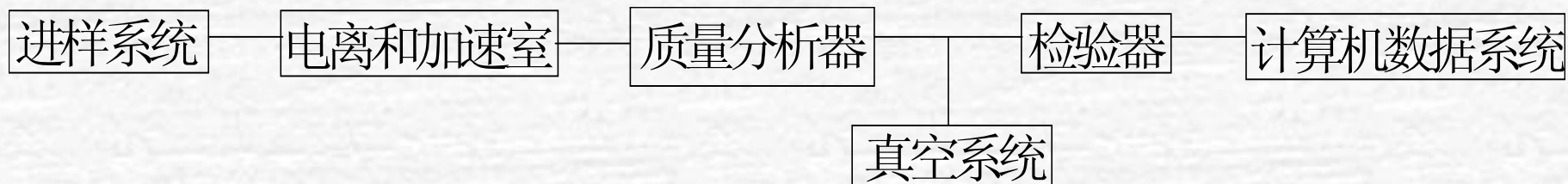


根据不同的 $m/e$  (质荷比)，在电场和磁场作用下进行分离。并在质谱仪中被记录反映下来，可以测得分子量。弹片中带正电荷的碎片，也可在电场磁场作用下按质荷比分离，记录根据其质量、强度、种类以及化合物断裂的规律——判断分子结构。

质谱可以告诉我们：**分子量和元素组成式的信息；结构单元及其连接顺序。**

质谱法的灵敏度远远超于其它方法（IR、UV），样品量为 $10^{-18}\text{mol}$ 时，可用质谱法确定肽的序列，甚至探讨蛋白质分子的折叠和非共价键作用。

## 2、质谱仪：



为离子源与质量分析提供真空环境

所得信号的强弱与离子的数量有关，反映离子的相对丰度。

### 3、质谱的表示方法:

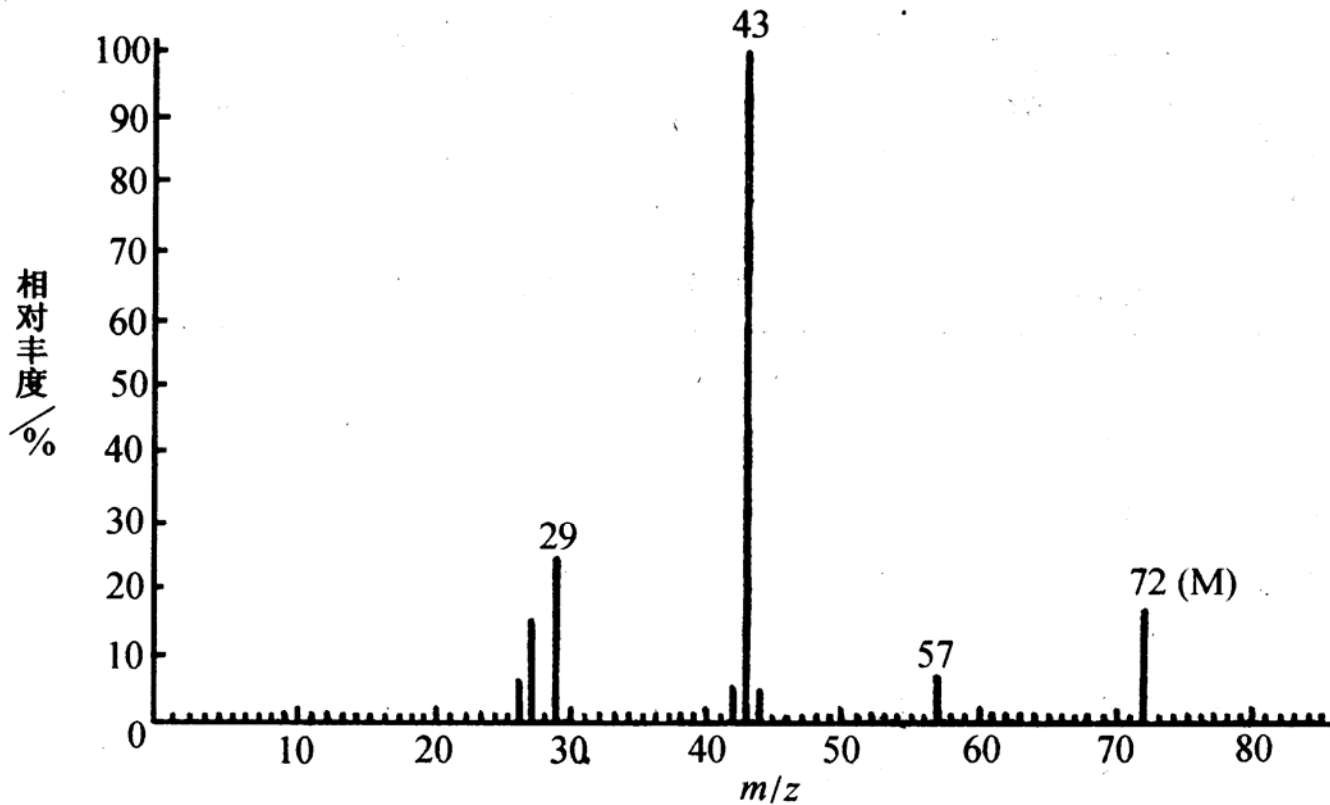


图 11.23 丁酮的质谱图

其中，丰度最大的离子为100%（基峰，basic peak，简称为B）

## 4、质谱峰的种类：

(1) 分子离子峰： ( $M$ 或 $M^+$ ) ——推测分子量

一般分子离子峰应为 $m/e$ 最高的离子。

但是也有例外：

- a. 当化合物中含有高分子量的杂质时。
- b. 化合物高温时热解。
- c. 分子离子由于结构的关系，分裂成碎片。
- d. 高熔点难挥发的化合物。

这时，可采用快原子轰击法(或化学电离、场致电离等)，使分子电离。



(2) 同位素峰: M+1, M+2峰。

表 11.5 有机化合物中常见元素的同位素及其丰度

元 素	丰 度 (%)					
碳	$^{12}\text{C}$	100	$^{13}\text{C}$	1.08		
氢	$^1\text{H}$	100	$^2\text{H}$	1.016		
氮	$^{14}\text{N}$	100	$^{15}\text{N}$	0.38		
氧	$^{16}\text{O}$	100	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
氟	$^{19}\text{F}$	100				
硫	$^{32}\text{S}$	100	$^{33}\text{S}$	0.78	$^{34}\text{S}$	4.40
氯	$^{35}\text{Cl}$	100			$^{37}\text{Cl}$	32.5
溴	$^{79}\text{Br}$	100			$^{81}\text{Br}$	98.0
碘	$^{127}\text{I}$	100				

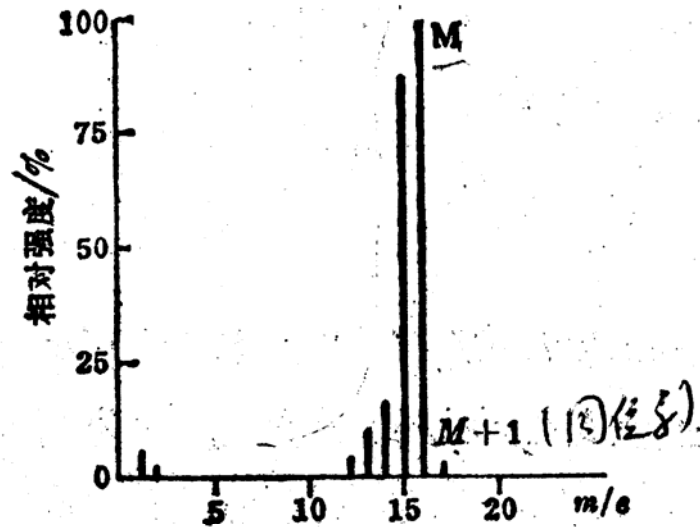


图 2-18 甲烷的质谱

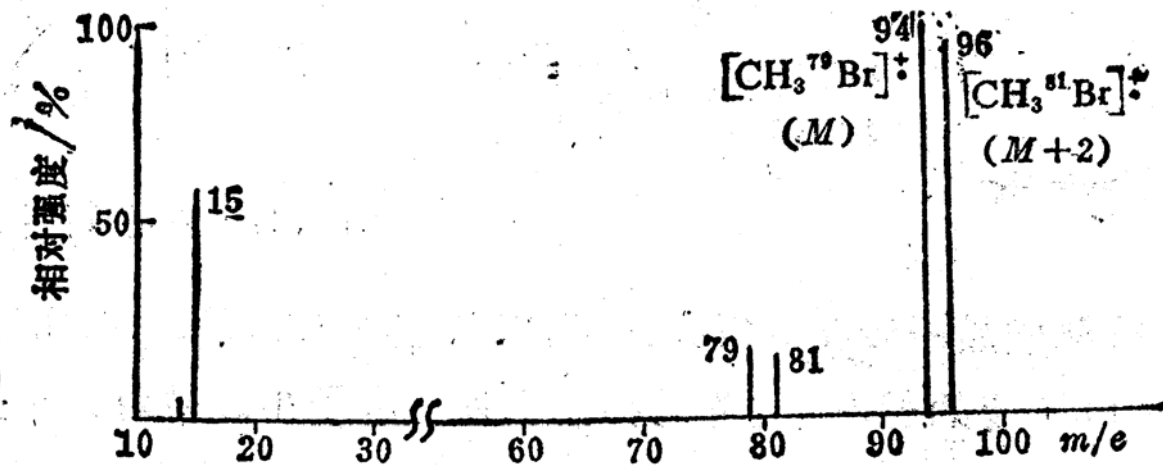


图 2-19 溴甲烷的质谱

### (3) 碎片峰:

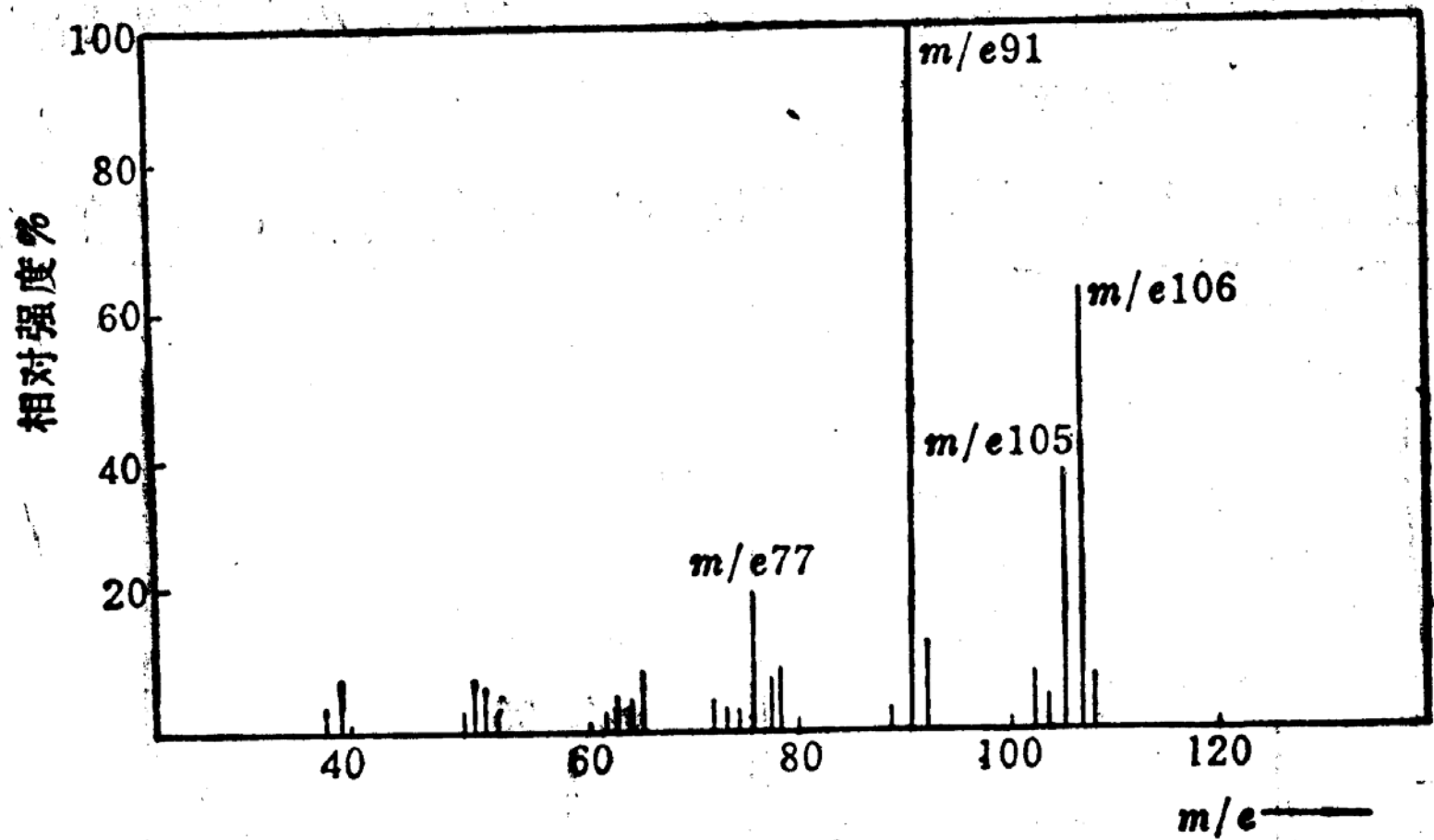
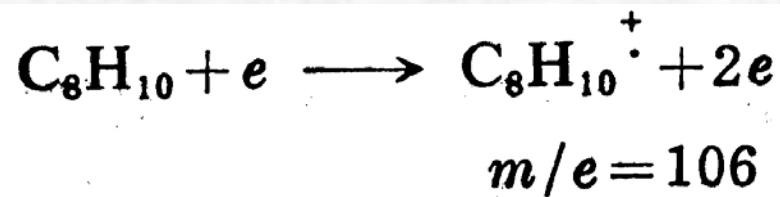
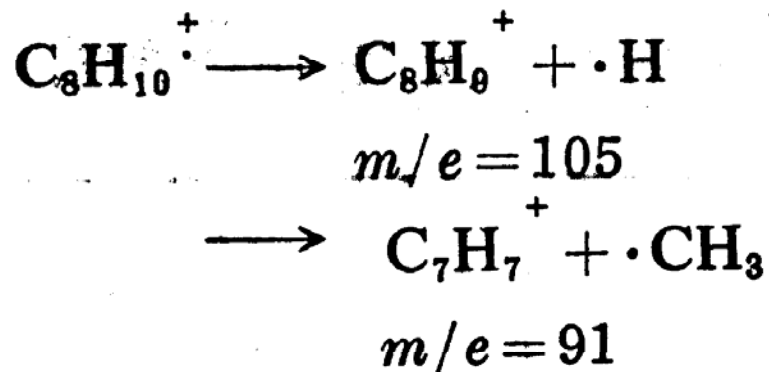


图 16-4 间二甲苯质谱

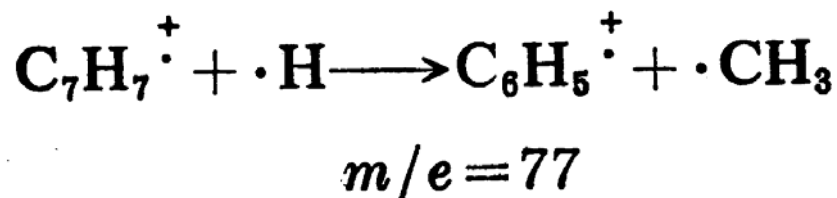
二甲苯产生主要离子峰的裂解过程可推测如下：



分子离子化



简单裂解



碰撞裂解



## 4. MS在有机化学中的应用:

### (1) 测分子量——辨认分子离子峰

一般分子离子峰应该是质荷比最高的离子。

但是①当化合物中含有高分子量的杂质时。②化合物高温是热解。③分子离子由于结构的关系分裂成碎片时可能有例外。

一般环状化合物的[M]强，而非环状化合物的分子离子峰很弱，甚至不存在。

通常决定质谱内质荷比最高值是不是分子离子可采用:

### a) 氮规律: (Nitrogen Rule)

只含C、H、O、N的化合物, N原子数是偶数, 分子量为偶数。

只含C、H、O、N的化合物, N原子数是奇数, 分子量是奇数。

∴当 $m/e$ 的最高值为奇数, 而  $[M+1]^+$ ,  $[M+2]^+$  与  $[M]^+$  的相对强度推断分子式中有偶数氮原子, 则该峰不是分子离子峰。

### b) 观察 $m/e$ 的最高值与邻近粒子的质量相差

∴分子离子分裂时, 产生质量比它小5-13的碎片是不可能的

∴所以当 $m/e$ 的最高值与邻近粒子的质量相差5-13时, 该 $m/e$ 必定不是分子离子。

c) 从常用的70eV改为15eV，使分子离子不裂分，相对强度增加。

d) 采用高分辨仪器确定分子式

$C_{11}H_{20}O_2$	分子量184	准确	184.1468
-------------------	--------	----	----------

$C_{11}H_{24}N_2$	分子量184	准确	184.1944
-------------------	--------	----	----------

(2) 由碎片的组成推断出分子结构

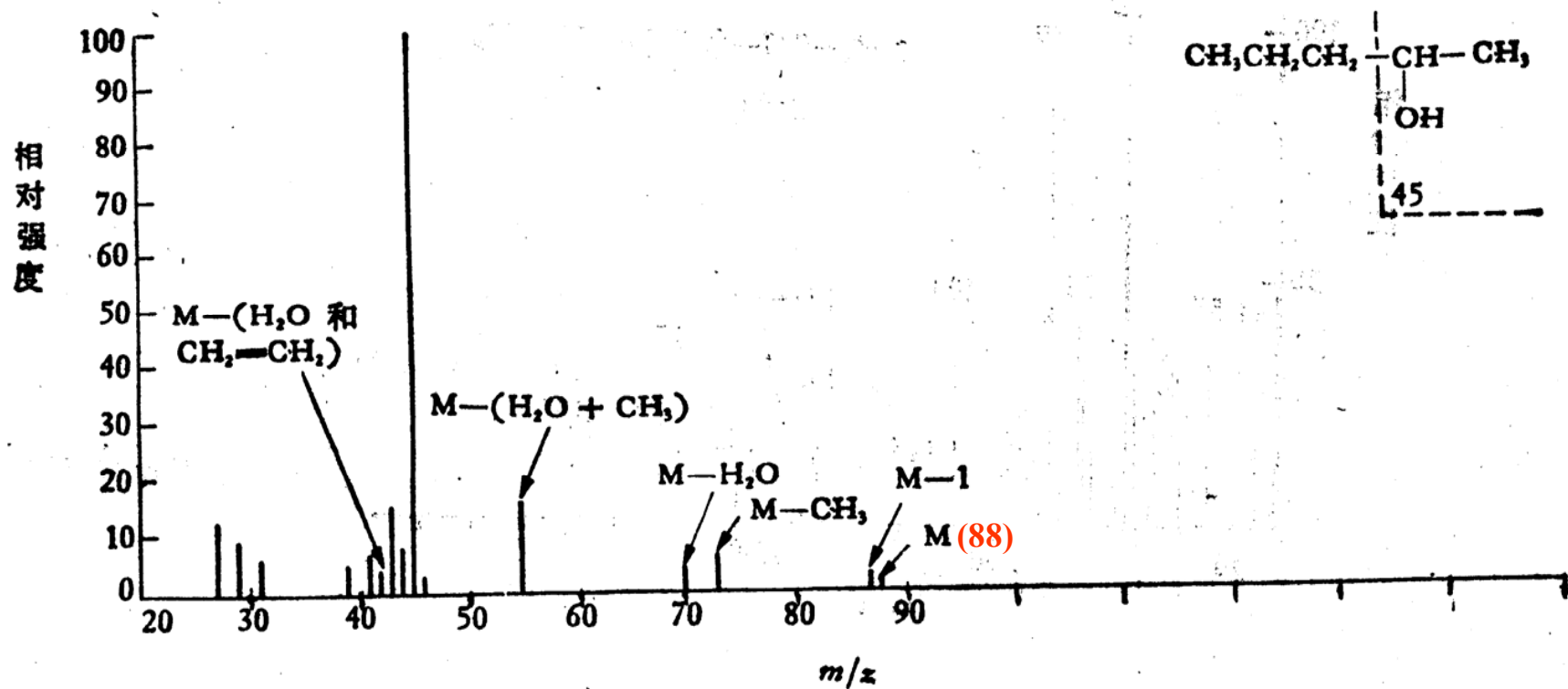
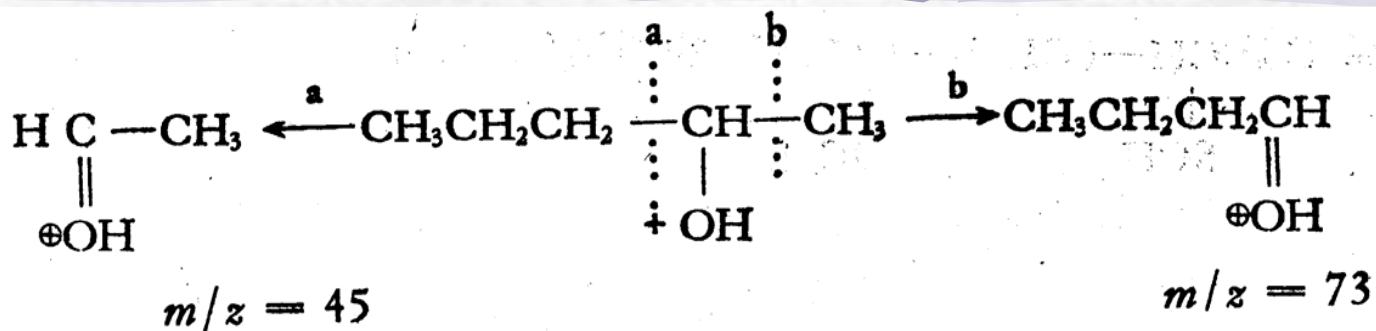


图 1.24 戊醇-2 的质谱图



### (3) 由同位素确定分子量和分子式

eg.  $C_6H_{12}O_2$  为例

分子量为:  $12*6+1*12+16*2=116$

同位素:  $^{13}C$  (如其中一个碳为同位素)

$$12*5+13*1+1*12+16*2=117$$

同理:  $^2H$ 或 $^{17}O$ ,  $^{18}O$ 也会产生不同的荷质比。

∴分子离子和碎片离子都有同位素簇存在 (isotopic cluster)

通常 $^2H$ 和 $^{17}O$ 的含量很低, 可忽略。

$^{12}C$ 与 $^{13}C$ 在自然界中的相对含量为100: 1.1

∴由 $^{12}C$ 产生的 $m/z=116$ 与 $m/z=117$ 离子的相对强度为:

$$100: 1.1*6$$

表 11.5 有机化合物中常见元素的同位素及其丰度

元 素	丰 度 (%)					
碳	$^{12}\text{C}$	100	$^{13}\text{C}$	1.08		
氢	$^1\text{H}$	100	$^2\text{H}$	1.016		
氮	$^{14}\text{N}$	100	$^{15}\text{N}$	0.38		
氧	$^{16}\text{O}$	100	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
氟	$^{19}\text{F}$	100				
硫	$^{32}\text{S}$	100	$^{33}\text{S}$	0.78	$^{34}\text{S}$	4.40
氯	$^{35}\text{Cl}$	100			$^{37}\text{Cl}$	32.5
溴	$^{79}\text{Br}$	100			$^{81}\text{Br}$	98.0
碘	$^{127}\text{I}$	100				

以甲烷为例，在100个甲烷分子中有1.11个分子为 $^{13}\text{C}$ ， $4 \times 0.016$ 个分子为 $^2\text{H}$ ，所以其  $\text{M}^{\bullet} + 1$  峰强度为： $1.11 + 4(0.016) = 1.17\%$

对于化合物  $C_w H_x N_y O_z$

$$\text{相对强度} = \frac{[M+1]^+}{[M]^+} = W \left( \frac{1.1}{100-1.1} \right) + X \left( \frac{0.015}{100-0.015} \right) \\ + Y \left( \frac{0.36}{100-0.36} \right) + Z \left( \frac{0.04}{100-0.04-0.20} \right)$$

$$\frac{[M+1]^+}{[M]^+} = \text{含碳数目} \star 1.1\% + \text{含氮数目} \star 0.36\%$$

粗略估计一个化合物含C的最高数

$$n = \frac{[M+1]^+}{[M]^+} * \frac{100}{1.1}$$



$m/z$	Intensity (as percent of base peak)	$m/z$	Intensity (as percent of $M^+$ )
27	59.0	72	$M^+$ 100.0
28	15.0	73	$M^+ + 1$ 4.5
29	54.0	74	$M^+ + 2$ 0.3
39	23.0		
41	60.0		
42	12.0		
43	79.0		
44	100.0 (base)		
72	73.0	} $M^+$	
73	3.3		
74	0.2		

Recalculated to base on  $M^+$



1.  $M^+$  为偶数，按照氮规律分子中应有偶数个N原子，包括零。
2. 根据  $M^+ + 1$  碳原子数=4.5/1.1=4
3. 由于  $M^+ + 2 = 0.2\%$  ,说明不含S, Cl, Br。
4. 由于分子量为72，式 $C_4N_2$ 不成立（分子量为76），所以分子内不含氮原子，假设不含氧，则 $H=72-(4*12)=24$ ，显然不合逻辑。所以分子中应含有C, H, O  
 $H=72-(4*12)-16=8$

分子式为： **$C_4H_8O$**

我们可以应用分子离子的同位素族的相对含量求化合物的分子式。

此项工作J. H Begnon和A. E Willams在1963年出版的“Mass and Abundance Table for Use in Mass Spectrometry”里，把分子量在500以下、只含C、H、O、N的化合物的[M+1]和[M]及[M+2]和[M]的相对强度都计算出来了。

从MS所得数值与其对比就可大约推测物质的分子式。