

# 第九章

## (Chapter 9)

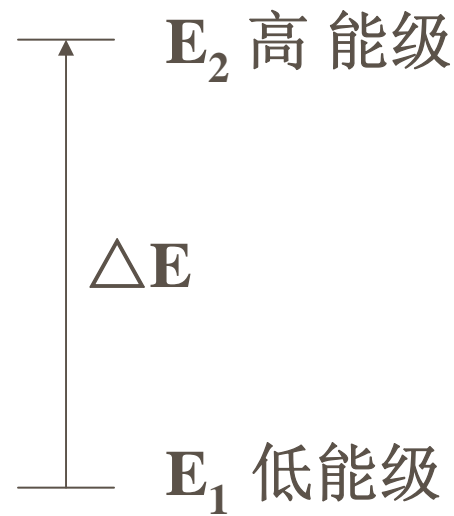


**核磁共振、红外光谱和质谱**  
**Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,**  
**Infrared Spectroscopy and Mass**  
**Spectrometry**

波谱(Spectroscopy)：紫外光谱(Ultraviolet Spectroscopy, UV)、红外光谱(Infrared Spectroscopy, IR)、核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)、质谱(Mass Spectrometry, MS)。

上世纪60年代初发展起来

基本原理：利用不同波长的光或电磁波对微观粒子—分子、原子、电子、质子.....的激发作用来揭示分子的内在结构。



# § 9.1 核磁共振谱

(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

## 核磁共振的基本原理 (Principles of NMR)

用波长1~10m的无线电波照射分子, 它所提供的能量能引起暴露在强磁场中的某些原子核(如氢核或 $^{13}\text{C}$ 核等)的能级跃迁, 这样产生的吸收光谱称为核磁共振谱 (NMR)。

凡原子系数为单数或质量数为单数的原子核 $^1\text{H}$ 、 $^6\text{C}^{13}$ 、 $\text{N}^{15}$ 、 $^{17}\text{C}^{35}$ 、 $^{15}\text{P}^{31}$ 、 $^9\text{F}^{19}$  等均能产生核磁共振。以 $^1\text{HNMR}$  最重要。

## 质子在强磁场中的行为

质子的自旋态  $\left\{ \begin{array}{l} \text{量子数} = +1/2 \\ \text{量子数} = -1/2 \end{array} \right.$

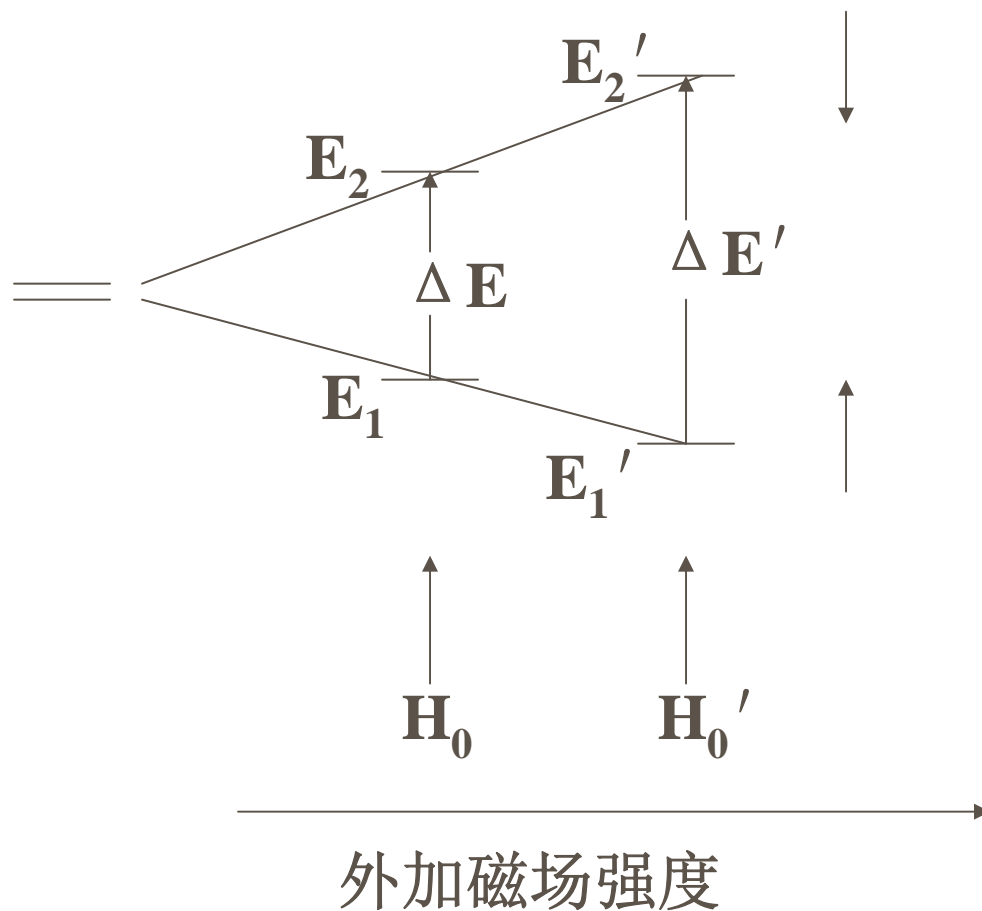
基态：能量相等

质子---旋转着的带电质点      磁矩, 方向与旋转轴重合

在外加磁场  $H_0$  中,

自旋态  $\left\{ \begin{array}{l} \text{磁矩与 } H_0 \text{ 同向平行 低能级 } E_1 \\ \text{磁矩与 } H_0 \text{ 反向平行 高能级 } E_2 \end{array} \right. \Delta E$

氢核在外磁场作用下自旋能级的分离 (An external magnetic field causes the two nuclear spin states to have different energies.)





能级差  $\Delta E$  较小，质子只要吸收波长较长的无线电波（1~10m）就能发生能级跃迁（共振）。且  $\Delta E$  与外加磁场强度  $H_0$  成正比。

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

当外加磁场强度一定时，

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$


$\gamma$  --- 质子的特征常数(磁旋比)

$h$  --- 普朗克常数

$\nu$  --- 质子发生能级跃迁时的吸收频率

例 将  $H^1$  置于 14100Gs 的磁场中，使  $H^1$  跃迁需吸收电磁波的频率

$$\nu = \frac{26750}{2 \times 3.1416} \times 14100 \approx 60 \times 10^6 \text{ Hz (60MHz)}$$



若固定照射频率  $\nu$ ，改变磁场强度  $H_0$ ，当两自旋态间的能级差  $\Delta E$  正好与  $\nu$  的能量相等时，质子发生能级跃迁。

例  $\nu = 100\text{MHz}$ ，质子跃迁时的磁场强度  $H_0$  为：

$$100 \times 10^6 = \frac{26750}{2 \times 3.1416} \times H_0$$

$$H_0 = 23489\text{Gs}$$

核磁共振仪（书上册p202，图9.3）

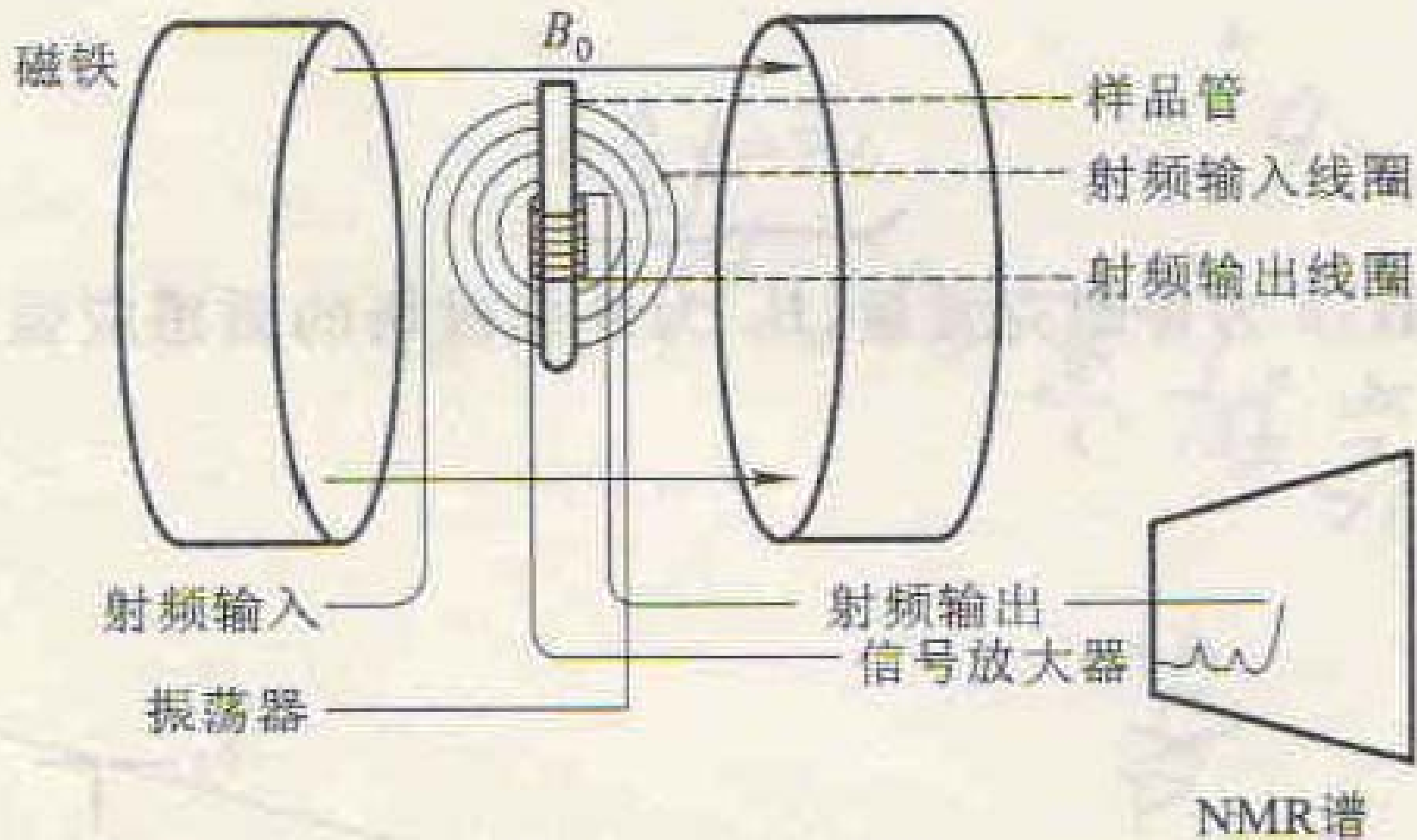


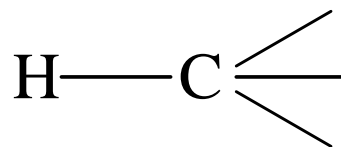
图 9.3 • 核磁共振仪示意图



# 化学位移 (Chemical Shifts)



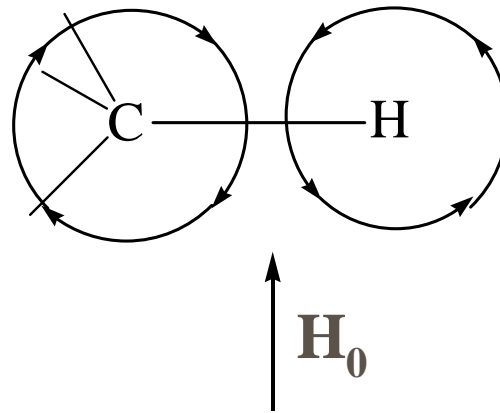
独立质子



有机化合物分子中的质子

原子核(如质子)由于化学环境所引起的核磁共振信号位置的变化称为化学位移。 (**The dependence of the resonance position of a nucleus that results from its molecular environment is called its chemical shift.**)

## 屏蔽效应 (shielding effect)



碳-氢键上的电子在外加磁场中产生感生磁场, 其方向与外加磁场相反, 起着减弱外加磁场的作用, 感生磁场的这种作用称为屏蔽效应。

屏蔽效应与氢核周围电子云密度成正比。

根据屏蔽效应可预料不同类型的氢在核磁共振谱中出现的先后次序：



核外电子云密度： $\text{H}_c < \text{H}_b < \text{H}_a$

屏蔽效应： $\text{H}_c < \text{H}_b < \text{H}_a$

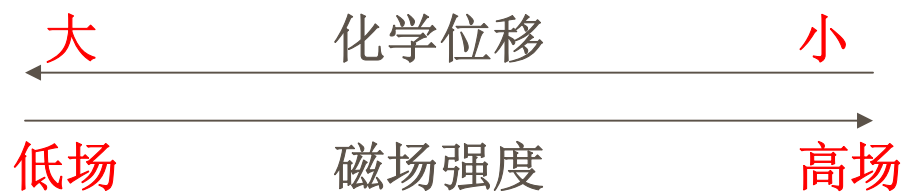
吸收峰出现次序： $\text{H}_c \longrightarrow \text{H}_b \longrightarrow \text{H}_a$

—————→  
低      磁场强度      高  
Downfield                      upfield

# 化学位移的测定 (Measurement of Chemical Shifts)

标准物质：四甲基硅烷 (tetramethylsilane),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , 简称为：**TMS**

样品中质子信号对于**TMS**都在低磁场



化学位移：用信号离**TMS**若干ppm（百万分之一）表示。

$$\text{化学位移} (\delta) = \frac{\text{信号位置} - \text{TMS峰的位置}}{\text{核磁共振仪所用频率}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

用ppm单位表示化学位移与仪器的频率无关



# 结构对化学位移的影响 (Effects of Molecular Structure on $^1\text{H}$ Chemical Shifts)

氢核周围电子云密度	屏蔽效应	化学位移 $\delta$	共振吸收峰位置
小	小	大	低场
大	大	小	高场

# 1. 与电负性较大的原子或基团相连时,可使邻近基团的氢核共振移向低场

卤原子的电负性减小  
—————→  
甲基质子受到的屏蔽效应增加  
—————→

	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$
$\delta$ /ppm	4.3	3.1	2.7	2.2

与甲基相连的原子电负性减小  
**Decreasing electronegativity of attached atom**  
—————→  
甲基质子受到的屏蔽效应增加  
**Increasing shielding of methyl protons**  
—————→

	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
$\delta$ /ppm	4.3	3.2	2.2	0.9



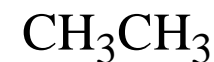
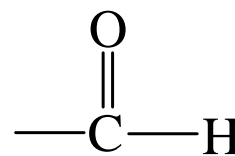
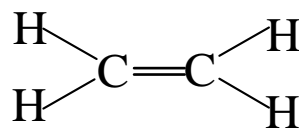
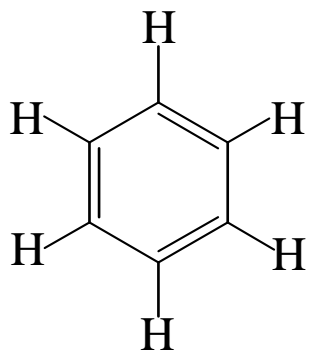
吸电子基对屏蔽效应的影响有加和性(The deshielding effects of electronegativity substituents are cumulative.)

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}$
$\delta$ /ppm	7.3	5.3	3.1

## 2. 甲基在烷烃中是吸电子基

	$\text{CH}_3\text{—H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C—H}$
$\delta$ /ppm	0.23	0.86	1.33	1.5

3. 双键质子与苯环所受屏蔽较小(Vinyl protons in alkenes and aryl protons in arenes are substantially less shielding than protons in alkanes.)



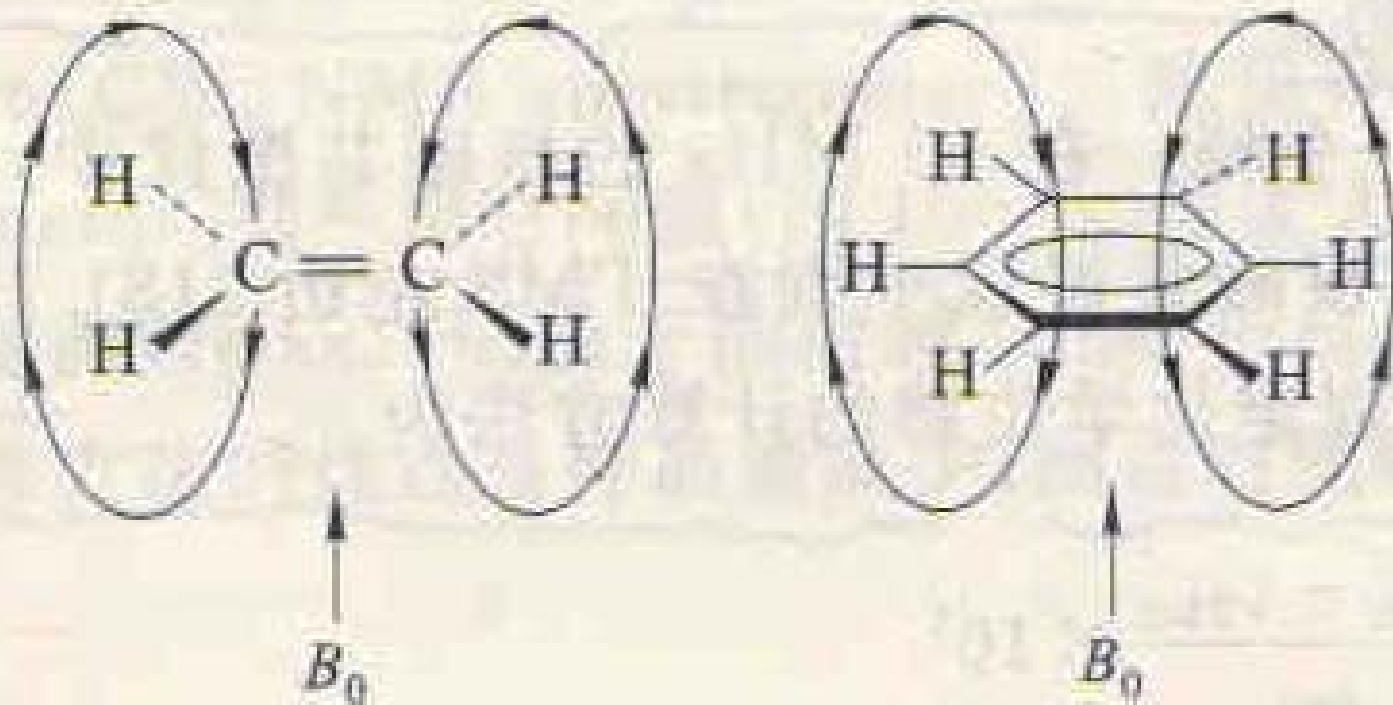
$\delta$  /ppm

7.3

5.3

9~10

0.9



(a) 烯烃

(b) 芳烃

图 9.6  $\pi$  电子所产生的感应磁场

## 等价质子和不等价质子(Equivalent protons and nonequivalent protons)

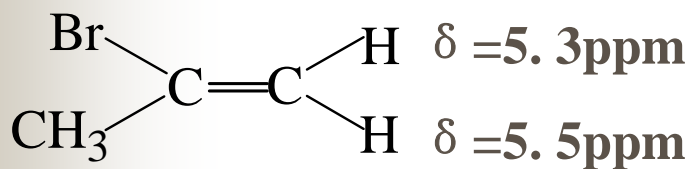
化学不等价 (chemically nonequivalent) 质子：化学位移不同的质子。(Protons that have different chemical shifts are said to be chemically nonequivalent .)

判断两个质子是否化学等价的方法：分别用一个试验基团取代，如两个质子被取代后得到相同的结构，则是等价的。

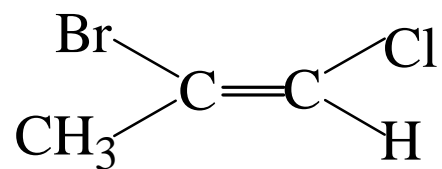
$^1\text{NMR}$  谱图中所出现的吸收峰的组数等于化合物分子中等价质子的种数。



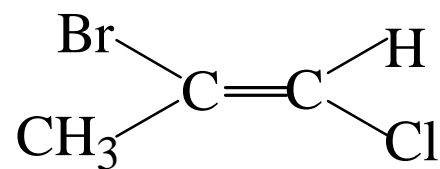
丁烷的 $^1\text{NMR}$ 谱图中只有两组吸收峰



2-溴丙烯

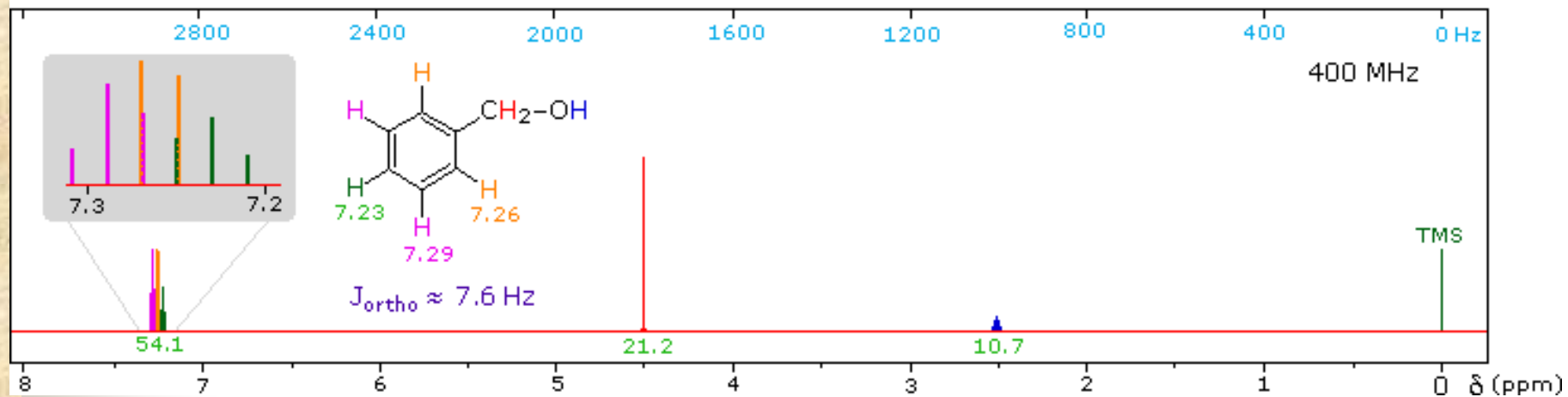
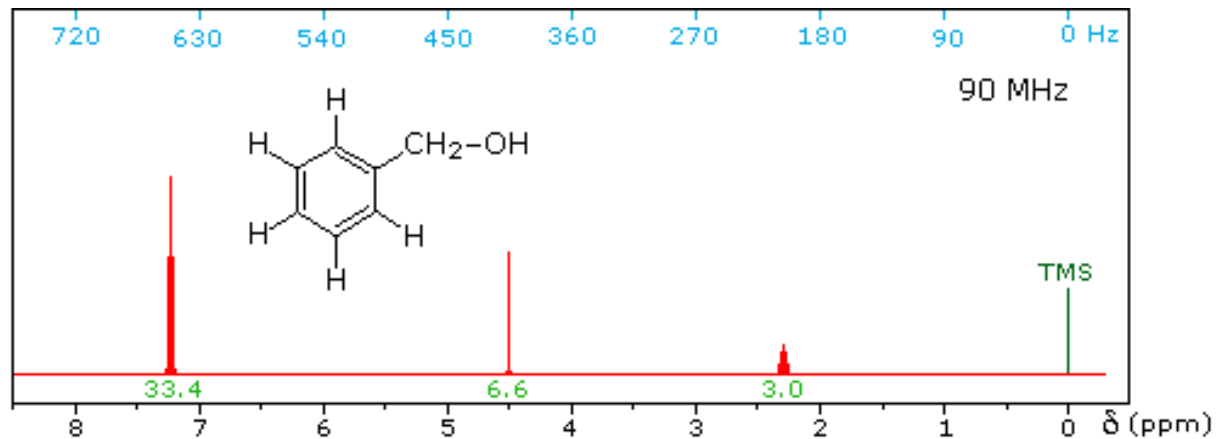


(Z)-1-氯-2-溴丙烯



(E)-1-氯-2-溴丙烯

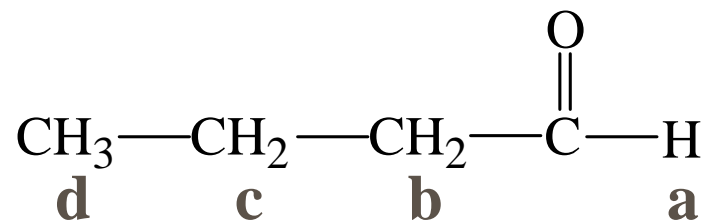
2-溴丙烯的<sup>1</sup>NMR谱图中有三组吸收峰





# 积分曲线 (Integration)

吸收峰面积之比等于等价质子间原子个数之比



四种等价质子出现四组吸收峰

低场  $\xrightarrow{\text{磁场强度}}$  高场

吸收峰出现次序:  $\mathbf{H}_a \longrightarrow \mathbf{H}_b \longrightarrow \mathbf{H}_c \longrightarrow \mathbf{H}_d$

化学位移  $\delta$  :  $\delta_{\text{Ha}} > \delta_{\text{Hb}} > \delta_{\text{Hc}} > \delta_{\text{Hd}}$

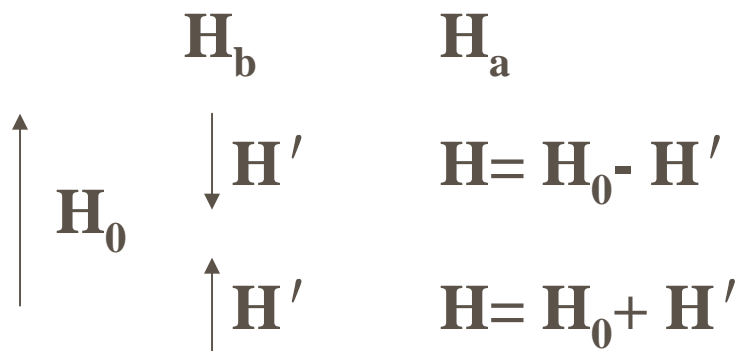
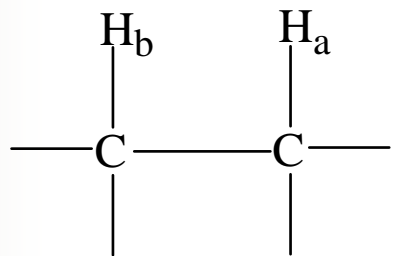
峰面积之比:  $1 : 2 : 2 : 3$

不同结构环境的质子的化学位移 **P207**

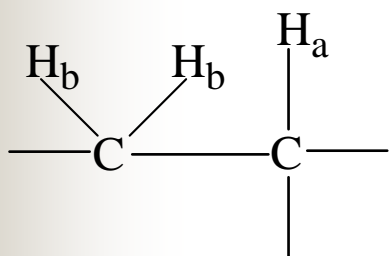
# 自旋裂分 (Spin-spin Splitting in $^1\text{H}$ NMR Spectra)

裂分原因: 氢核( $\text{H}_b$ )在外磁场 $\text{H}_0$ 的两种自旋态( $\uparrow$ 或 $\downarrow$ )可产生两种方向的局部磁场 $\pm \text{H}'$ , 这种磁场将会对邻近的氢核( $\text{H}_a$ )产生屏蔽效应。

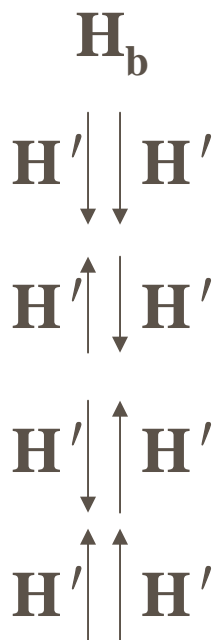
1.



$\text{H}_a$ : 二重峰 1 : 1



↑  
 $H_0$



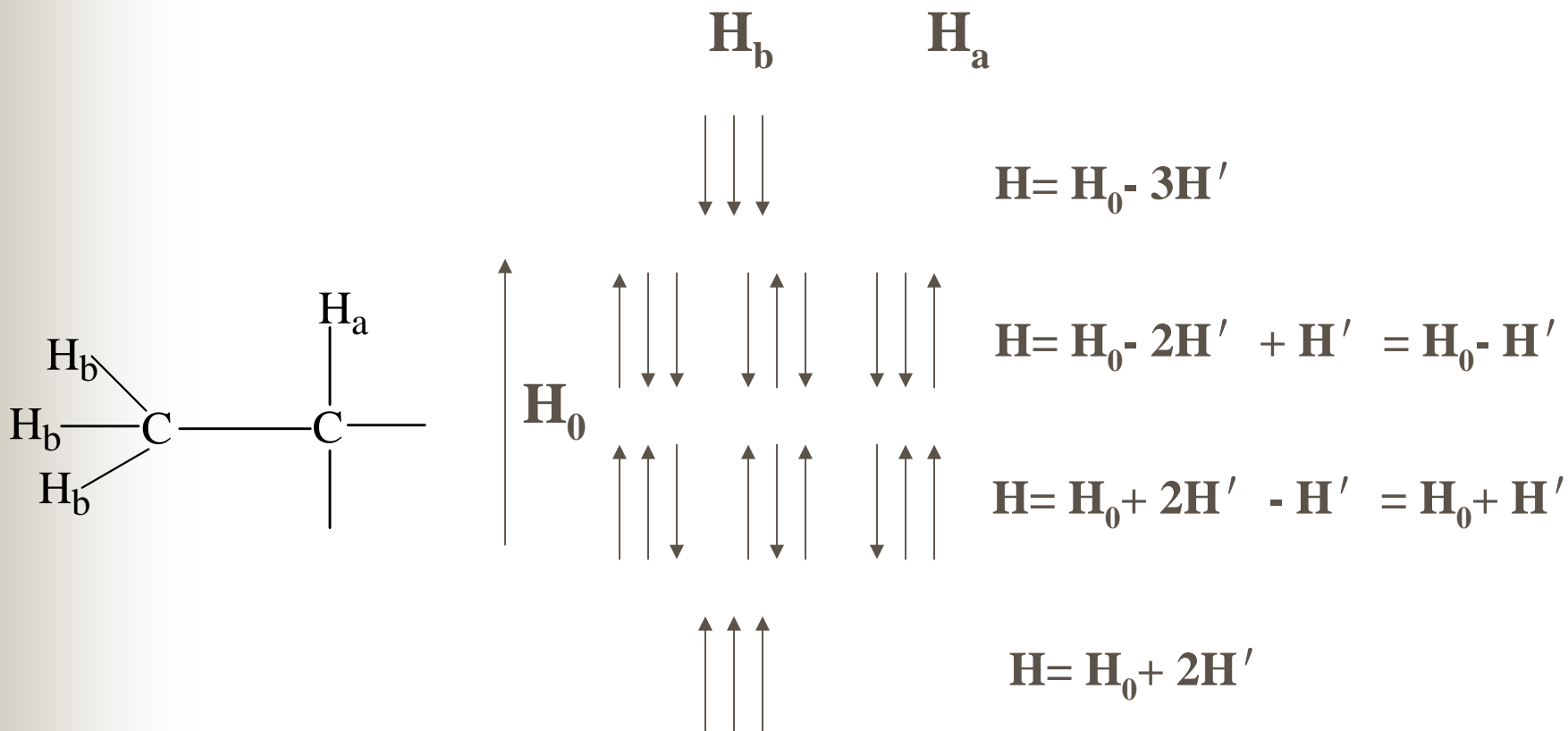
$$H = H_0 - 2H'$$

$$H = H_0 + H' - H' = H_0$$

$$H = H_0 - H' + H' = H_0$$

$$H = H_0 + 2H'$$

**$H_a$ : 三重峰 1 : 2 : 1**



**$\text{H}_a$ : 四重峰 1 : 3 : 3 : 1**



自旋-自旋偶合(**spin-spin coupling**): 分子中位置相近的质子之间自旋的相互影响。

自旋裂分(**spin-spin splitting**): 自旋偶合使核磁共振信号分裂为多重峰。

偶合常数 (**coupling constant**): 相邻两个峰之间的距离, **J**, 单位: 赫兹 (**Hz**) 。

单峰 (**singlet**): **s.**

双峰 (**doublet**): **d.**

三重峰(**triplet**): **t.**

四重峰 (**quartet**): **q.**

多重峰 (**multiplet**): **m.**

宽峰: **b.或br.**

根据质子信号裂分状况可得出如下规律：

**1. (n+1) 规律(n+1 rule):** 与某一个质子邻近的质子数为n时，核磁共振信号裂分为n+1重峰。(Protons that have  $n$  equivalent neighboring protons split into  $n+1$  peaks in their NMR absorption.) 强度：p208。

—CH可使相邻H裂分为：1+1=2重峰

—CH<sub>2</sub>可使相邻H裂分为：2+1=3重峰

—CH<sub>3</sub>可使相邻H裂分为：3+1=4重峰

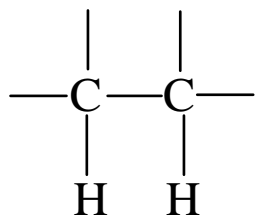
$$\Delta \nu = \delta_{\text{Ha}} - \delta_{\text{Hb}}$$

$\Delta \nu / J_{\text{ab}} > 6$ 以上，可用 (n+1) 规律

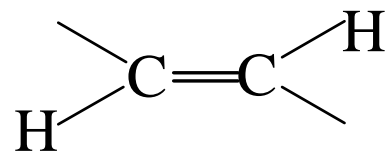


2. 等价质子之间不产生自旋裂分。(Chemically equivalent protons don't show spin spin-spin splitting.)

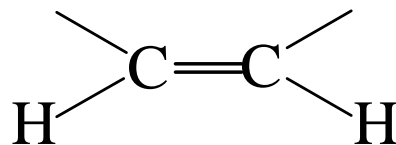
3. 三键偶合(两个质子之间相隔三个共价键, three-bond coupling or vicinal coupling ), 自旋偶合最强。



利用 $^1\text{NMR}$  可以测定顺反异构体的构型



**$J=5\sim 14\text{Hz}$**



**$J=12\sim 18\text{Hz}$**

# $^1\text{H}$ NMR的应用 (Uses of $^1\text{H}$ NMR Spectra)

例1. 下列化合物的 $^1\text{H}$ NMR谱图中只有一个单峰，试推测它的结构：



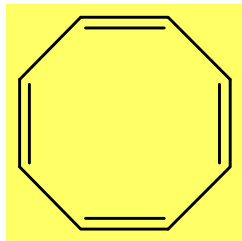
分析：分子式 $\text{C}_8\text{H}_8$ ，不饱和度 = 5 


$\delta_{\text{H}} = 5.8\text{ppm} \Rightarrow$  有 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$

只有一个单峰  $\Rightarrow$  分子中所有质子都是等价的

$\Rightarrow$  可能为环状化合物

$\therefore$  此化合物为






不饱和度  $\Omega = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1$   
(Unsaturation site)

**x** ----- 碳原子的个数

**y** ----- 一价原子的个数

**z** ----- 三价原子的个数





**例2.** 分子式为 $C_4H_8$ 的某化合物, 其 $^1H$ NMR谱图中出现两组峰:  $\delta \sim 1.5ppm$ 为二重峰(面积3),  $\delta \sim 5.5ppm$ 为四重峰(面积1), 试推出其结构。

分析: 分子式为 $C_4H_8$ , 不饱和度=1

$\delta \sim 5.5ppm \Rightarrow$  有 $C=C-H$

只有两组峰  $\Rightarrow$  有两种等价质子

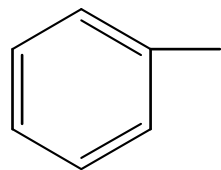
$\therefore$  此化合物为  $CH_3CH=CHCH_3$

例3. 根据 $^1\text{H}$ NMR谱推测下列化合物的结构:

$\text{C}_8\text{H}_{10}$ ,  $^1\text{H}$ NMR  $\delta_{\text{H}}$ : 1.2(t, 3H), 2.6(q, 2H), 7.1(b, 5H)ppm。

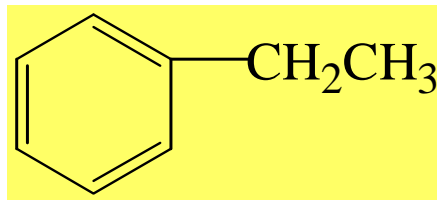
分析: 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10} \Rightarrow$  不饱和度=4

7.1(b, 5H)ppm有  $\Rightarrow$



1.2(t, 3H), 2.6(q, 2H)  $\Rightarrow$   $\text{CH}_3\text{CH}_2-$

$\therefore$  此化合物为





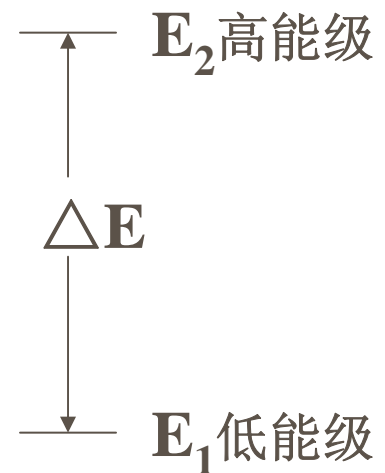
## § 9.2 红外光谱

### (Infrared Spectroscopy)

中红外区：波长(wavelength)  $\lambda = 2.5 \mu\text{m}$  或波数(wavenumbers)  $= 4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$

光子能量较小，它只能引起分子的振动能级及转能级的跃迁。

分子的结构决定了分子的振动频率，从而决定了发生振动能级跃迁时吸收峰的波长和位置，这是利用红外光谱测定结构的重要依据。





# 红外光谱的一般特征

**红外光谱图**：横坐标：频率（波数 $\text{cm}^{-1}$ ）或波长（ $\mu\text{m}$ ）  
(IR spectra) 纵坐标：吸收百分数（A）或透射百分数（T）

红外光谱的频率 (frequencies): **4000~625  $\text{cm}^{-1}$**

谱图中的吸收带是由于键的振动 (**vibrations**)（包括伸缩**stretching**振动和弯曲**bending**振动）所产生

各种键的振动所产生的谱带在一定频率范围内出现

有机化合物中的重要官能团X—H, X=Y, X≡Y等键具有特征红外光谱吸收带

**3700~1500cm<sup>-1</sup>: 官能团区 (functional groups region)**, 由一对键连原子间的伸缩振动而产生的吸收带, 较为特征。吸收带的位置与整个分子关系不大。

例如: 羰基  **1690~1750cm<sup>-1</sup> 强吸收带**

**1400~650 cm<sup>-1</sup>: 指纹区 (fingerprint region)**, 由键的弯曲振动产生, 吸收带的位置和强度随化合物而异。

# 红外光谱的基本原理

## (Principles of Infrared Spectroscopy)

### 双原子分子的振动

简谐振动

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} = 1303 \sqrt{K \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

分子的振动是量子化的，具有一定的振动能级，能量为：

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) hc \nu_0 \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \text{等}$$

$$\text{能级差 } \Delta E = hc \nu_0$$



红外光谱中的吸收带由分子吸收一定频率的红外光, 发生振动能级的跃迁而产生。

## 产生红外吸收峰的条件

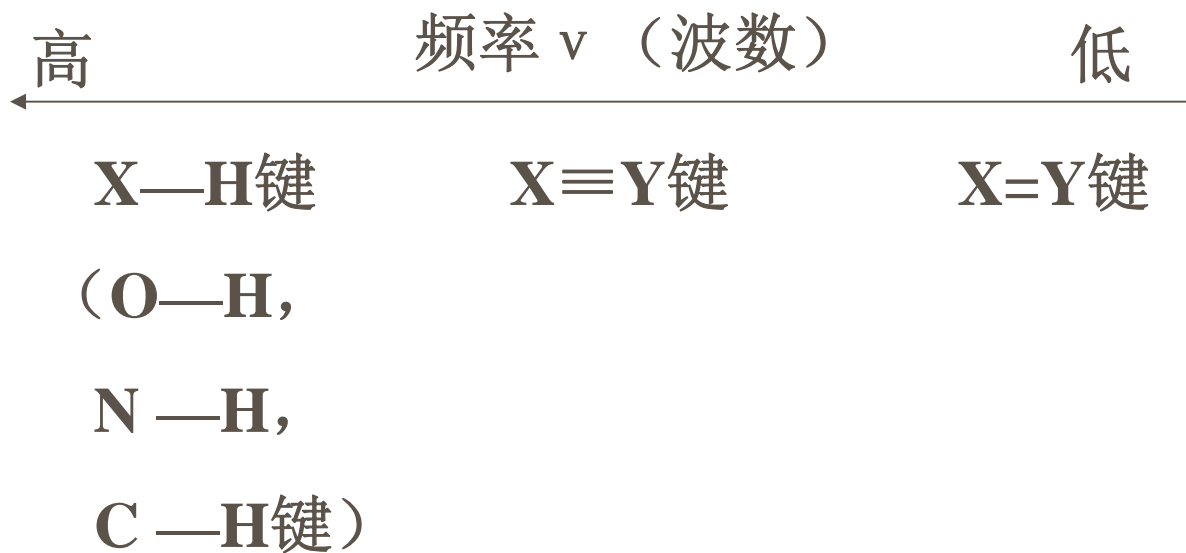
1. 跃迁只能在两个相邻能级之间发生

$$hc \nu = \Delta E = hc \nu_0, \nu = \nu_0$$

2. 分子振动时, 偶极矩的大小和方向必须有一定变化。

## 质量和力常数的影响

$$\nu = 1303 \sqrt{K \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$





## 红外光谱的剖析

p220

$$\text{不饱和度} = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1$$

**x:** 碳原子个数

**y:** 一价原子个数

**z:** 三价原子个数

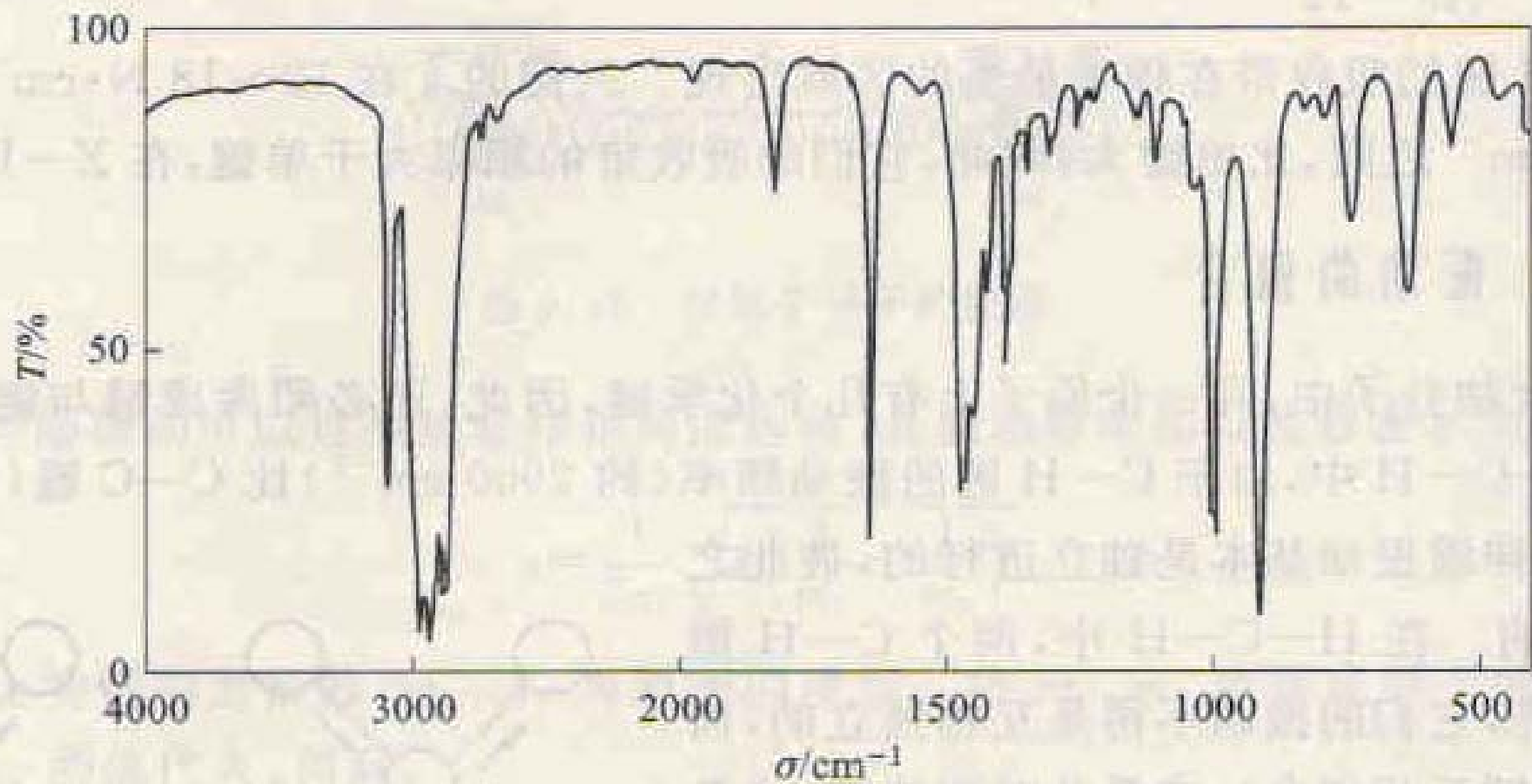


图 9.23 化合物  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  的红外光谱

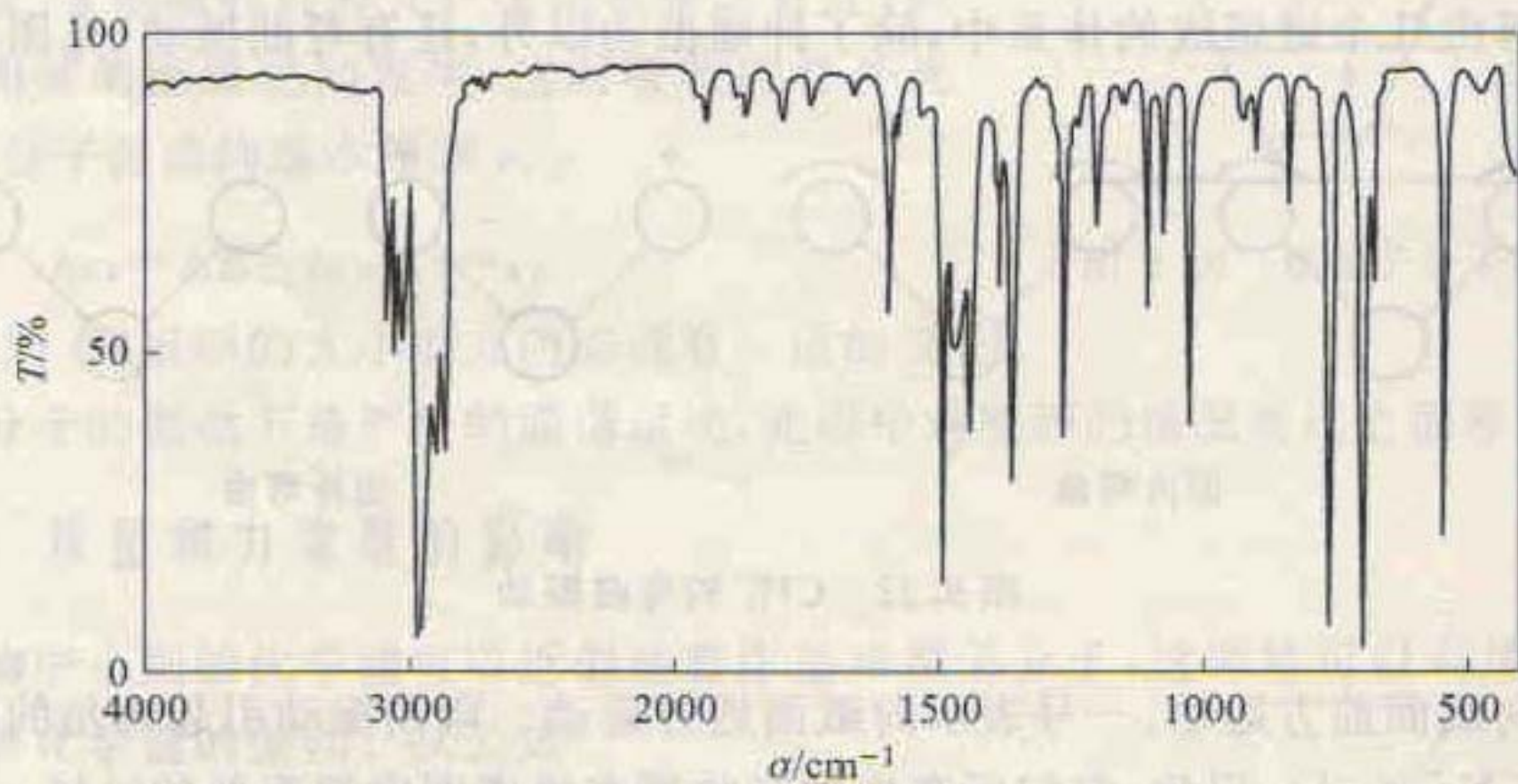


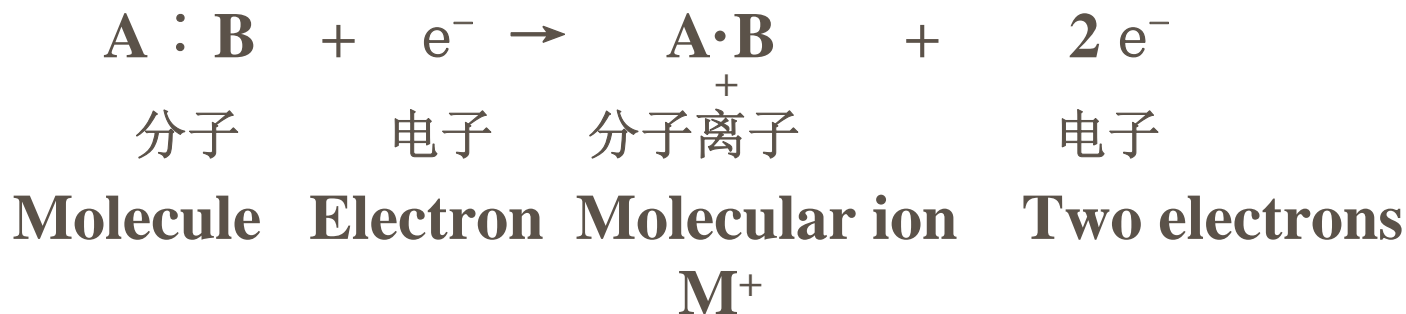
图 9.24 化合物  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  的红外光谱

# § 9. 3 质谱 (Mass Spectrometry)

## 质谱的基本原理

质谱：将有机化合物的蒸气在高真空下用高能电子流轰击，使有机分子变成一系列的碎片，这些碎片可能是分子离子，同位素离子，碎片离子，重排离子，多电荷离子、亚稳离子等等，通过这些碎片可以确定化合物的分子量，分子式和其结构。

特点：灵敏度高，只需 $10^{-8}$ – $10^{-9}$ g样品。



分子离子的质量 = 化合物的分子量



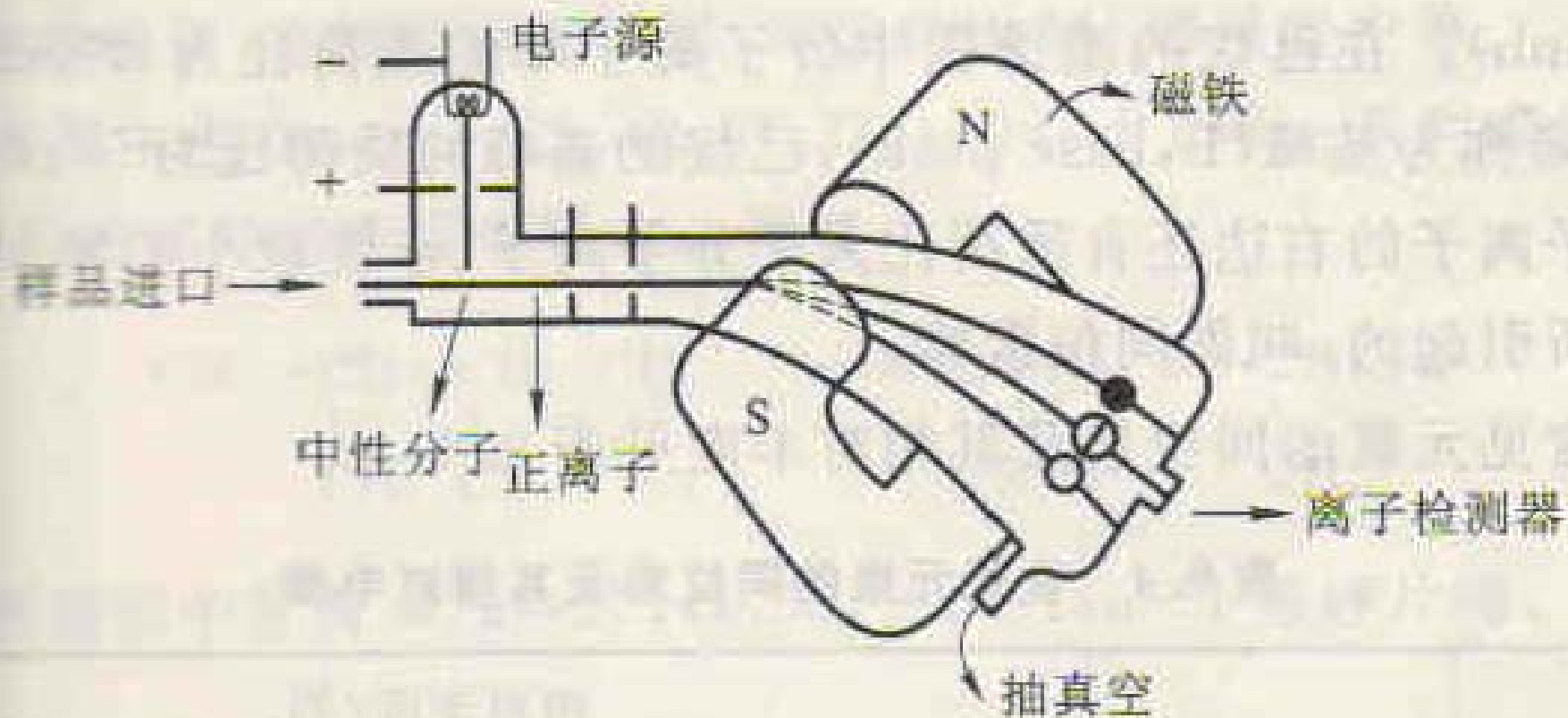


图 9.25 质谱仪示意图



## 质谱图 (Mass Spectra)

横坐标：质荷比 (mass-to-charge ratio)  $m/z$  = 碎片的质量

纵坐标：相对丰度 (relative intensity)

每一条直线代表某一质荷比的碎片的相对丰度

### 分子离子峰 (Molecular ion peak) $M^+$

基峰 (base peak)：丰度为100%的峰。

同位素峰(Isotopic peak)：由于有同位素存在所引起，在分子离子的右边，质荷比大于分子离子、丰度较小的峰  $M+1$ ， $M+2$ 等。



# 烃类的质谱特征

## 烷烃和环烷烃 (alkanes and cycloalkanes)

	直链烷烃 unbranched alkanes	支链烷烃 branched alkanes	环烷烃 cycloalkanes
分子离子峰 $M^+$ 强度	较弱	很弱	中等
烷烃: 常出现 $m/z=29, 43, 57, 71, \dots, 14n+1$ 等碎片峰。			
单环烷烃: 常出现 $m/z=27, 41, 55, 69, \dots, 14n-1$ 等碎片峰。			

## 烯烃和炔烃 (alkenes and alkynes)

烯烃:  $M^+$ 强度中等, 有 $m/z=27, 41, 55, 69\dots\dots$ 等碎片峰。

炔烃:  $M^+$ 强度较弱。

芳烃 (arenes) :  $M^+$ 较大, 常为基峰; 常有 $m/z=39, 50-53, 63-65, 75-78$ 等碎片峰。

## 卤代烃的质谱特征

氯代烃和溴代烃常有丰度较大的 $M+2$ 峰;

含有两个氯或溴原子的化合物:  $M+4, M+6$ 等峰也有一定的丰度。