

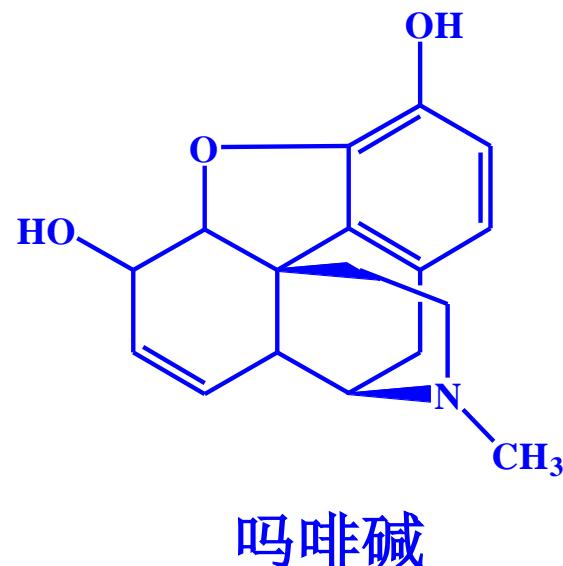
第八章 有机化合物的波谱分析

有机化合物的结构表征(即测定) —— 从分子水平认识物质的基本手段，是有机化学的重要组成部分。

化学方法：费时、费力、费钱，需要的样品量大。

鸦片中吗啡碱结构的测定，从1805年开始研究，直至1952年才完全阐明，历时147年。

现代仪器分析法：省时、省力、省钱、快速、准确，样品消耗量是微克级的，甚至更少。不仅可以研究分子的结构，而且还能探索到分子间各种积聚态的结构构型和构象的状况，对人类所面临的生命科学、材料科学的发展，具有极其重要的帮助。



对有机化合物的结构表征应用最为广泛的仪器分析法是：

紫外光谱(UltraViolet spectroscopy, UV)、

红外光谱(InfraRed spectroscopy , IR)、

核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

质谱(Mass Spectroscopy, MS).

§ 8-1 有机化合物的结构与吸收光谱

光是一种电磁波，具有波粒二相性。

波动性：可用波长(λ)、频率(ν)和波数($\bar{\nu}$)来描述。

根据量子力学理论，其波动性关系可描述为：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu}$$

式中： ν 为频率，单位为 Hz

c 为光速，其量值 $= 3 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

λ 为波长(cm)，也用nm作单位($1\text{nm}=10^{-7} \text{ cm}$)

$\bar{\nu}$ 1cm长度中波的数目，单位 cm^{-1}

微粒性，可用光量子的能量来描述：

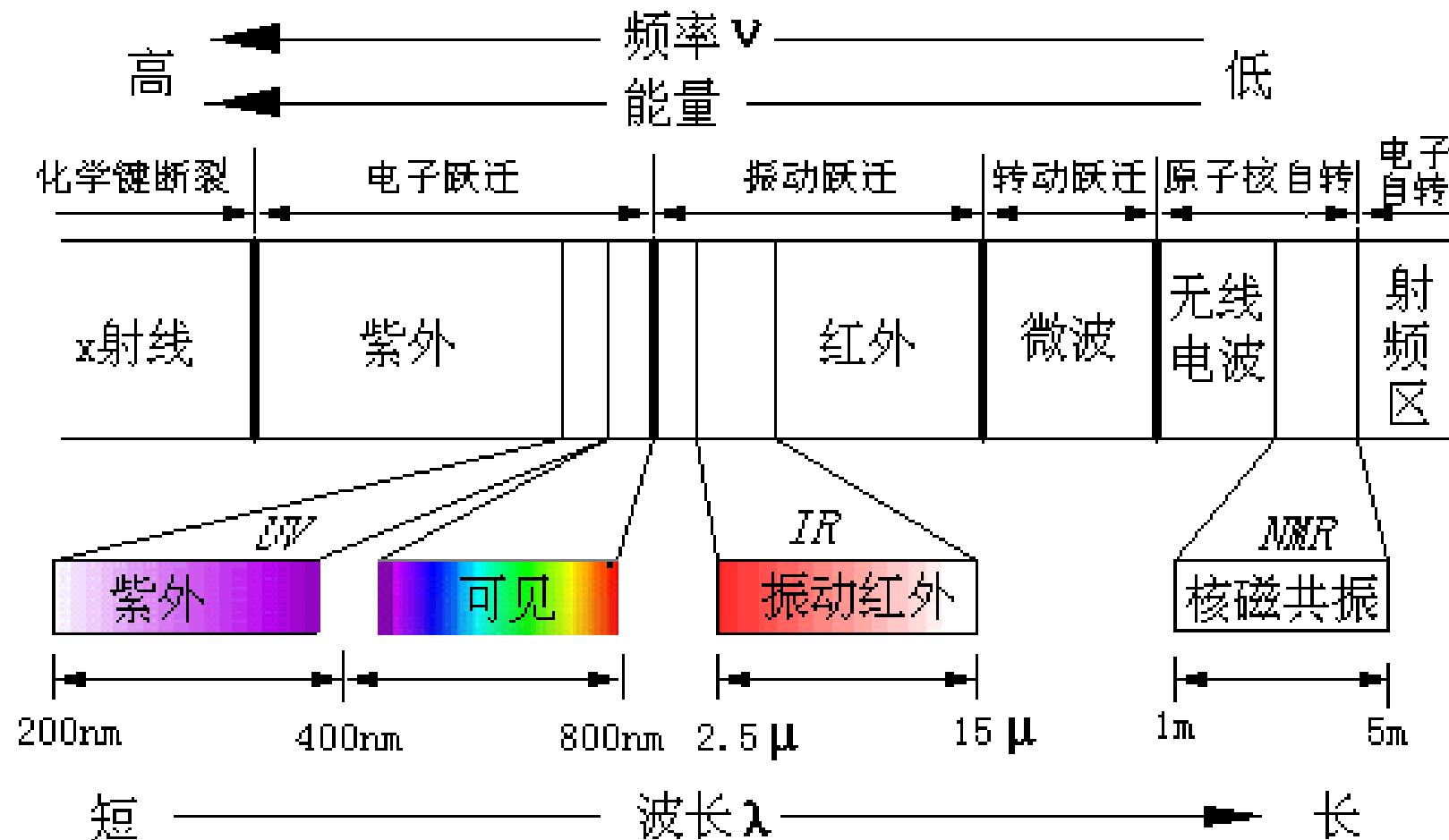
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中： E 为光量子能量，单位为 J

h 为 Planck 常数，其量值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$

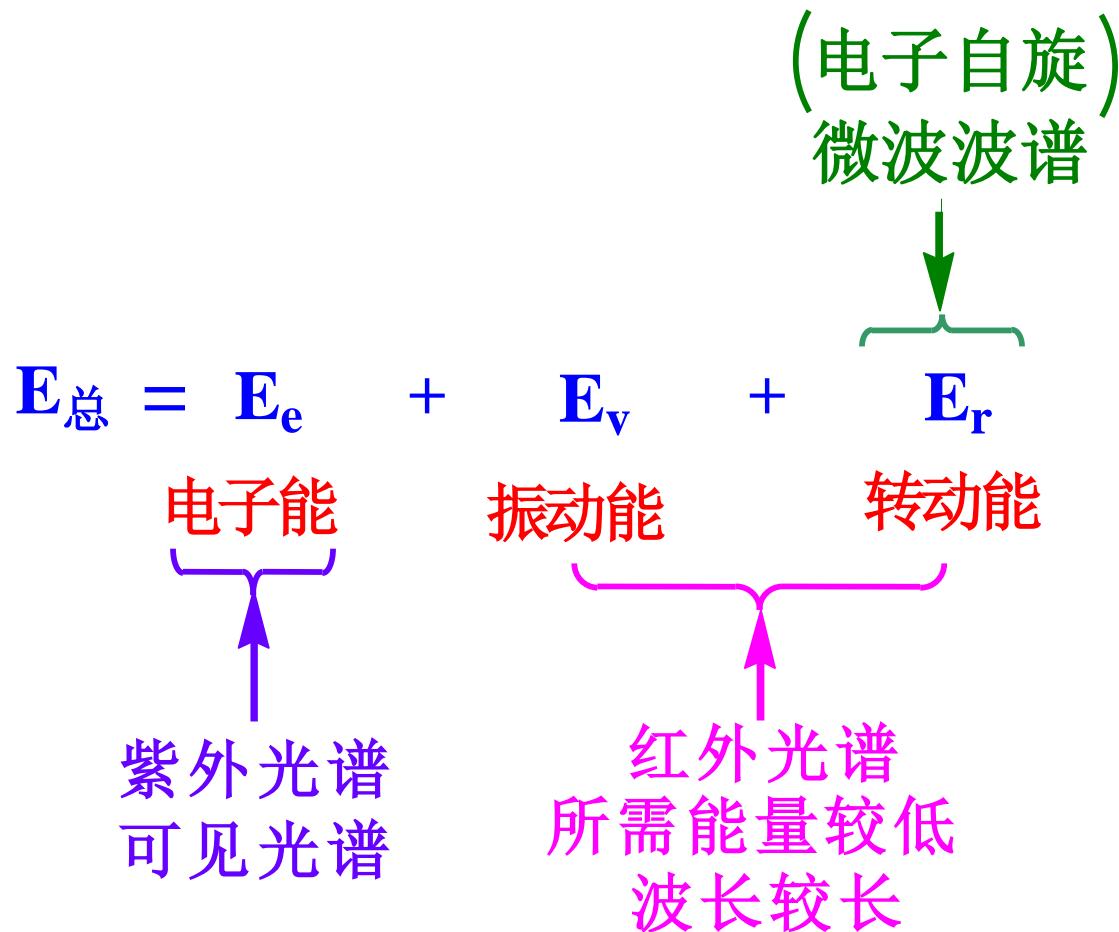
该式表明：分子吸收电磁波，从低能级跃迁到高能级，其吸收光的频率与吸收能量的关系。由此可见， λ 与 E 、 ν 成反比，即 $\lambda \downarrow$ ， $\nu \uparrow$ (每秒的振动次数 \uparrow) $E \uparrow$ 。

在分子光谱中，根据电磁波的波长 (λ)划分为几个不同的区域，如下图所示：



光波谱区及能量跃迁相关图

分子的总能量可分解为几个部分：



只有光子的能量恰好等于两个能级之间的能量时才能被吸收，对某一分子来说，它只能吸收一定波长的电磁波供激发某一特殊能态之用，这样就得到各种不同的吸收光谱而用来鉴别有机分子的结构。

吸收光谱：紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱

质谱：不是吸收光谱，是由高能电子冲击分子

生成的离子按质量数的顺序表现的谱线(EI)。

§ 8-2 紫外光谱 (UV)

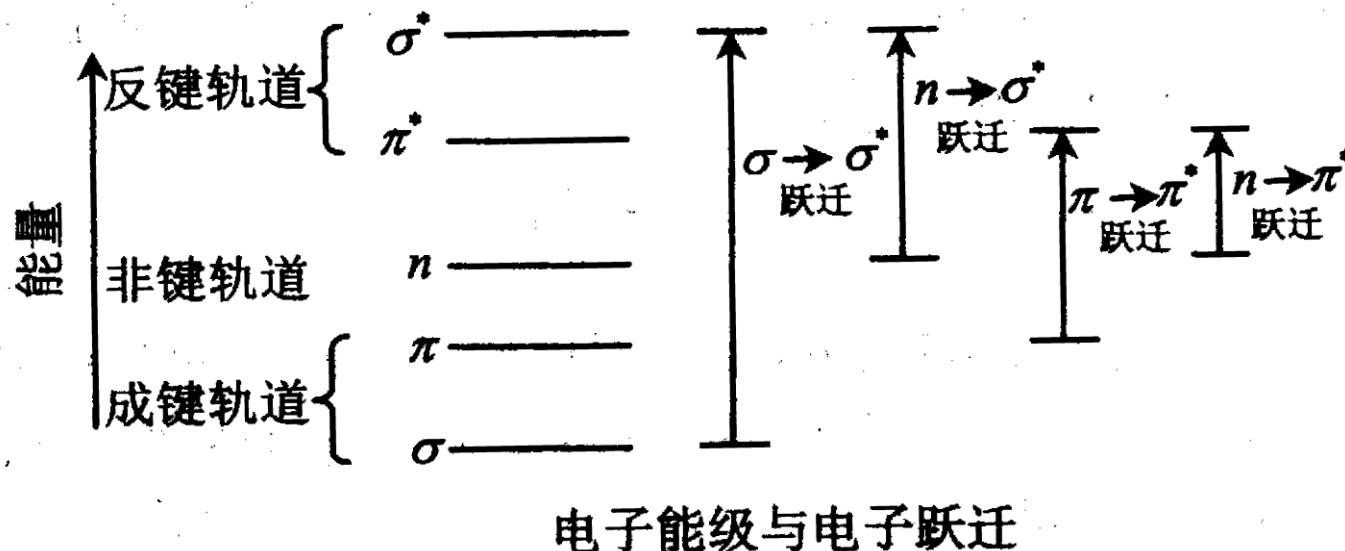
一. 紫外光谱的基本原理

紫外吸收光谱是由于分子中价电子的跃迁而产生的。

可以跃迁的电子有: σ 电子、 π 电子和n电子

跃迁的类型有: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

电子跃迁的相对能量大小



紫外光谱：分子中价电子经紫外或可见光照射时，电子从低能级跃迁到高能级，此时电子就吸收了相应波长的光，这样产生的吸收光谱叫紫外光谱。

电子跃迁各类与吸收峰波长的关系

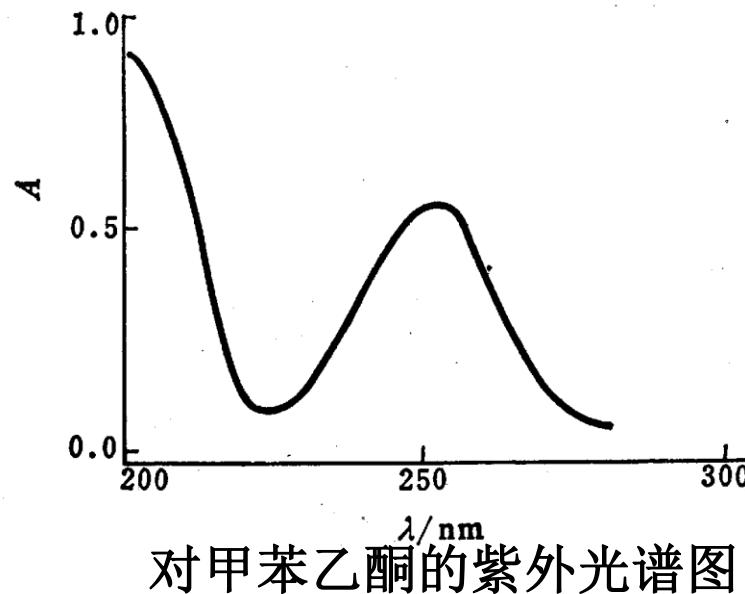
跃迁类型	吸收峰波长(nm)
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
$n \rightarrow \sigma^*$	< 200
(孤立双键) $\pi \rightarrow \pi^*$	~ 200
$n \rightarrow \pi^*$	$200 \sim 400$

◆ 紫外吸收光谱的波长范围是100 - 400 nm (纳米)，其中100 - 200 nm 为远紫外区，200 - 400 nm为近紫外区。

◆ 一般的紫外光谱是指近紫外区，即 200 – 400 nm，故常常只能观察 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。也即紫外光谱只适用于分析分子中具有不饱和结构的化合物。

二、紫外光谱图的组成

紫外光谱图由横坐标、纵坐标和吸收曲线组成的。



横坐标表示吸收光的波长，用nm（纳米）为单位；纵坐标表示吸收光的吸收强度，可以用A(吸光度)、T(透光度)或 ϵ (摩尔消光系数)中的任何一个来表示；

Lambert-Beer定律 —— 吸光度 A 计算

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cl$$

A : 吸光度； C : 溶液的摩尔浓度；
 ϵ : 消光系数； L : 样品池长度。

I_0 为入射单色光强度 I 为透射单色光强度

吸收曲线表示化合物的紫外吸收情况。曲线最大吸收峰的横坐标为该吸收峰的位置，纵坐标为它的吸收强度。

三、影响紫外光谱的因素

1. 紫外吸收曲线的形状及影响因素

紫外吸收带通常是**宽带**，因为在发生电子能级跃迁的过程中，伴随着振动和转动能级的变化。

影响吸收带形状的因素有：

被测化合物的结构、测定的状态、
测定的温度、溶剂的极性。

2. 吸收强度及影响因素

1) 能差因素：能差小，跃迁几率大

2) 空间位置因素：处在相同的空间区域跃迁几率大

3. 吸收位置及影响因素

生色基：能在某一段光波内产生吸收的基团，称为这一段波长的生色团或生色基。

这种基团主要是：碳碳共轭结构、含有杂原子的共轭结构、能进行 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团、能进行 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁并在近紫外区能吸收的原子或基团。

助色基：当具有非键电子的原子或基团连在双键或共轭体系上时，会形成非键电子与 π 电子的共轭($p-\pi$ 共轭)，从而使电子的活动范围增大，吸收向长波方向位移，颜色加深，这种效应称为**助色效应**。

能产生助色效应的原子或原子团称为助色基。

常见发色团

发色团	λ_{\max}	ϵ_{\max}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	162	15000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	20900
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	292.4	11.8
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	188 (279)	900 (14.8)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	210 (315)	25500 (11.8)
CH_3COOH	204	41
C_6H_6	255	215
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	282 (244)	450 (12000)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	270 (210)	1450 (6200)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$	280 (252)	1000 (10000)

常见助色团: $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 、 $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ 、 $-\ddot{\text{C}}\text{l}$ 、 $-\ddot{\text{B}}\text{r}$ 、 $-\ddot{\text{N}}\text{H}\text{R}$ 、 $-\ddot{\text{O}}\text{R}$...

红移现象：由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向长波方向移动的现象称为红移现象。

蓝移现象：由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向短波方向移动的现象称为蓝移现象。

增色效应：使 ϵ 值增加的效应称为增色效应。

减色效应：使 ϵ 值减少的效应称为减色效应。

4. 影响因素

1) 助色基的影响

使最大吸收向长波位移，颜色加深(助色效应)。

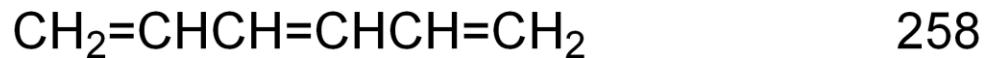
$\lambda_{\max}(\text{nm})$ 的增值

体系	NR ₂	OR	SR	Cl
X—C=C	40	30	45	5
X—C=C—C=O	95	50	85	20

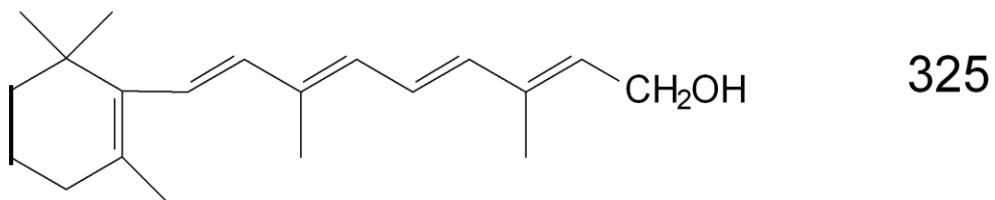
2) 共轭效应和超共轭效应影响

共轭效应：共轭效应促使吸收向长波方向移动。

例： 烯

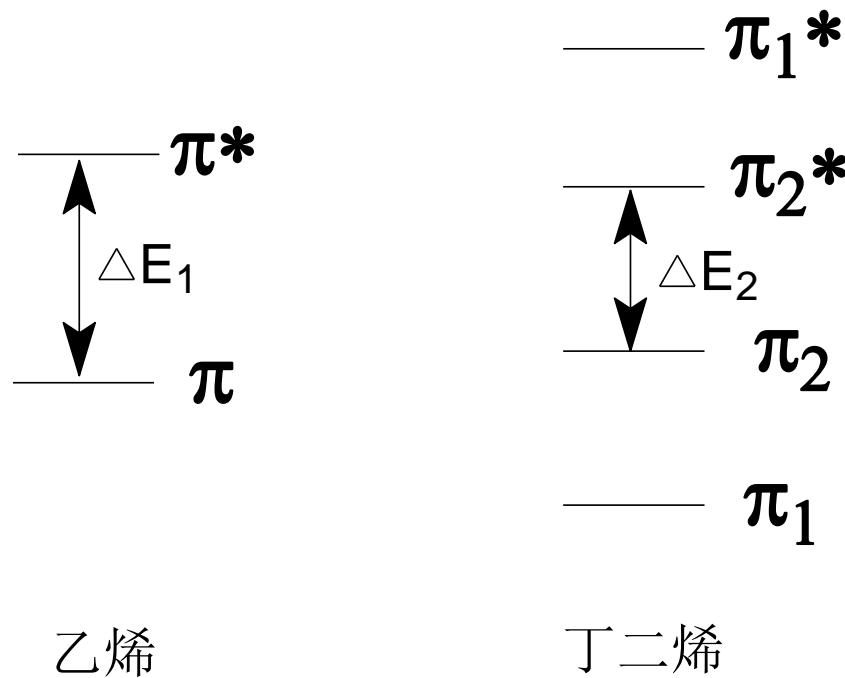


维生素A



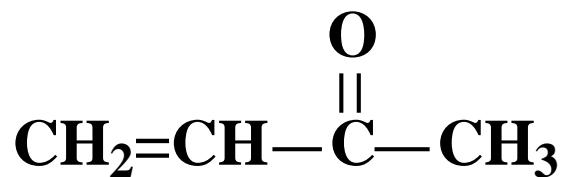
共轭体系越大，最高占有轨道和最低空轨道的能量差越小，吸收波长越长。

如图：乙烯和丁二烯 π 分子轨道能量示意图。

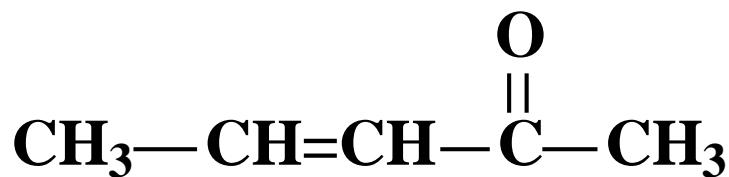


在丁二烯分子中，电子可有多种跃迁，但在有机分子中比较重要的是能量最低的跃迁，因为这种跃迁在近紫外区吸收。

超共轭效应影响



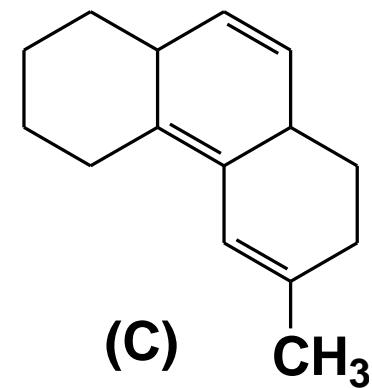
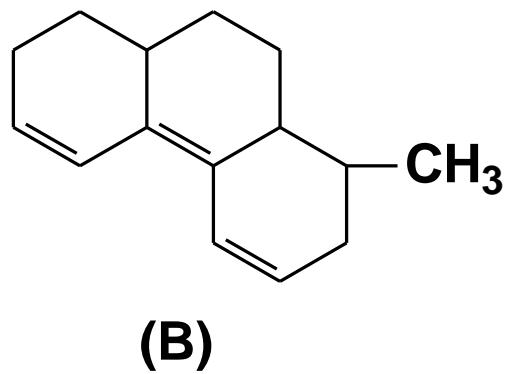
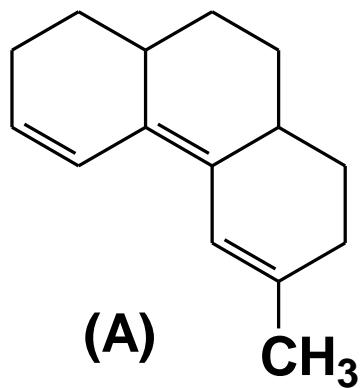
219



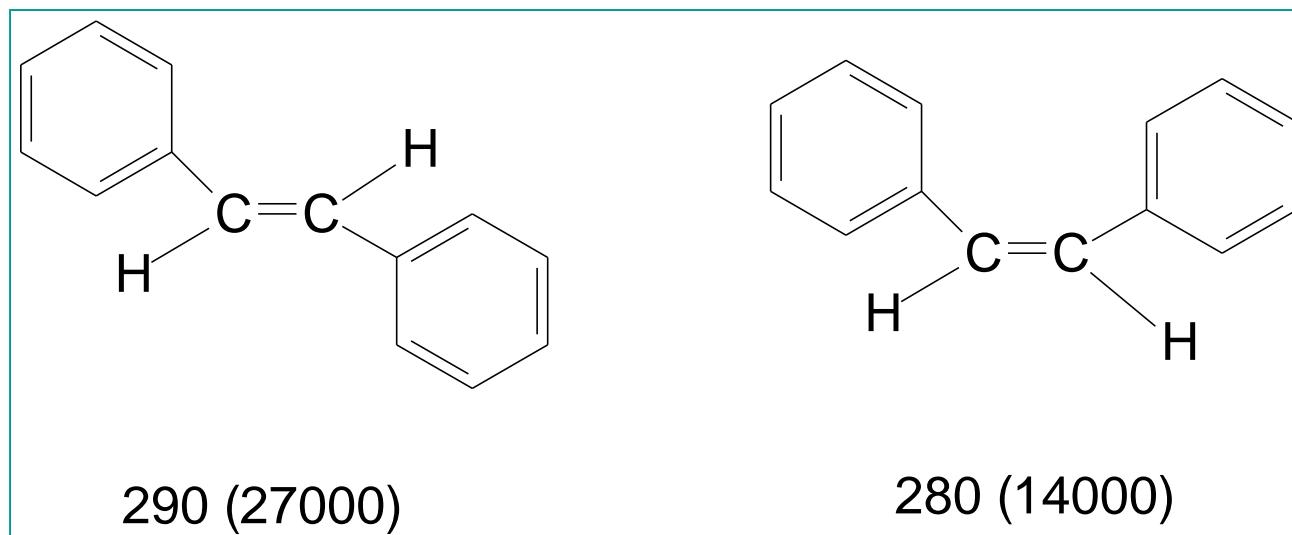
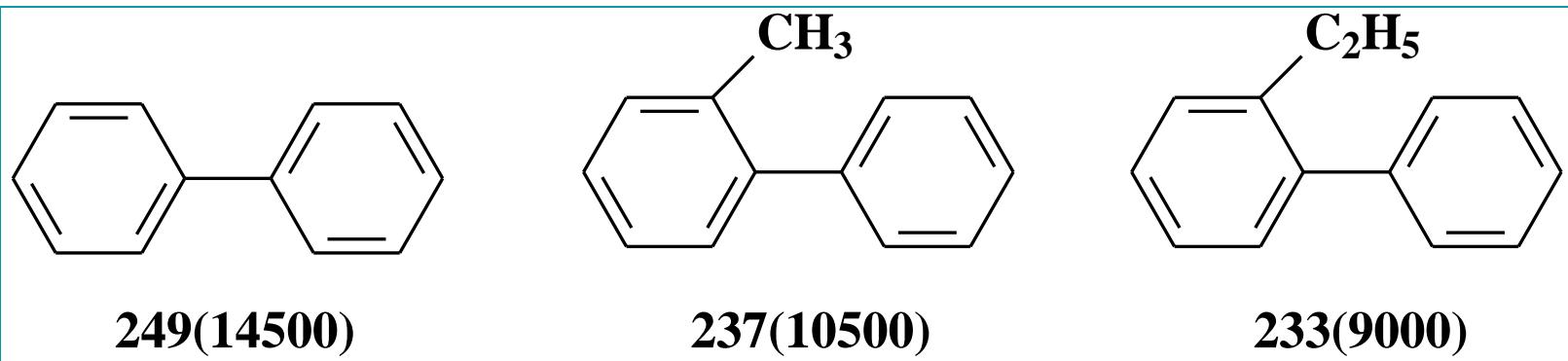
224

将烷基引入共轭体系时，烷基中的C-H键的电子可以与共轭体系的 π 电子重叠，产生 $\sigma-\pi$ 超共轭效应，从而使电子的活动范围增大，吸收向长波方向位移，超共轭效应增长波长的作用不是很大，但对化合物的结构鉴定，还是有用的。

[讨论] 按紫外吸收波长由长到短排列成序：



3) 空间位阻效应的影响



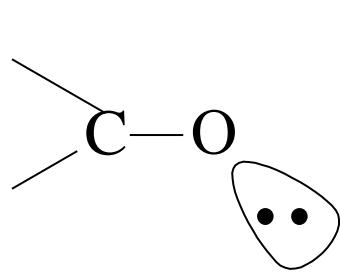
4) 溶剂的影响

溶剂对基态、激发态与n态的作用不同，对吸收波长的影响亦不同，极性溶剂比非极性溶剂的影响大，故在记录吸收波长时，需写明所用溶剂。

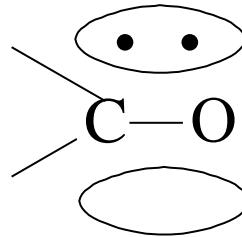
$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，溶剂极性增加，吸收红移。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，溶剂极性增加，吸收蓝移。

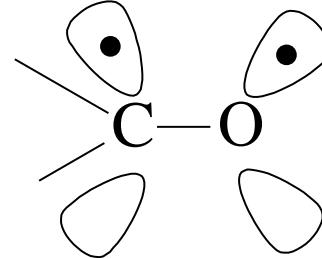
化合物	己烷	水
CH_3COCH_3	279	265
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	230 329	243 305



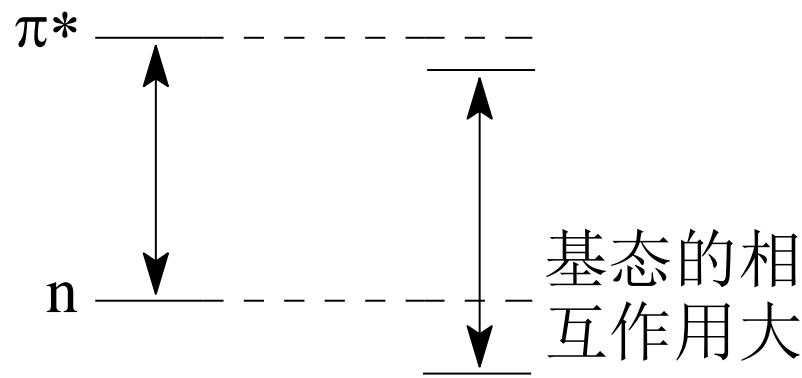
n轨道



π 轨道

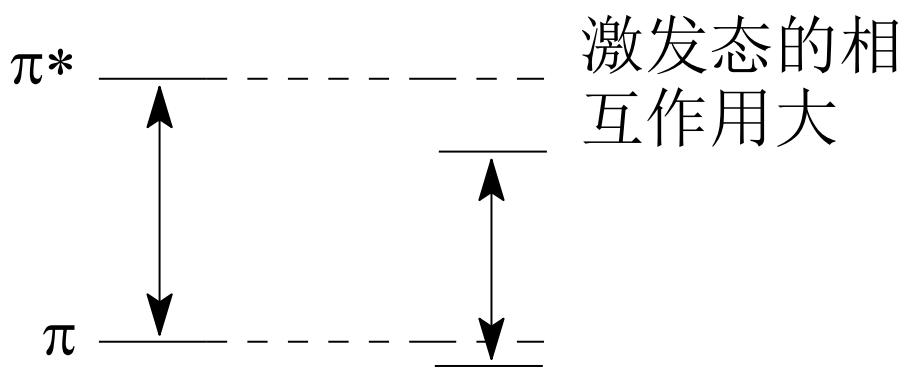


π^* 轨道



非极性溶剂 极性溶剂

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁



非极性溶剂 极性溶剂

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

化合物的最大吸收峰位置的计算规律：

综上所述，多种因素可以影响分子轨道的能量，使分子对光的吸收发生变化，人们通过实验总结了共轭二烯类化合物和 α, β -不饱和醛酮的 λ_{max} 的计算规律，这个规律称为**Woodward-Fieser**规则。此规则有利于判断取代基的数量和位置。

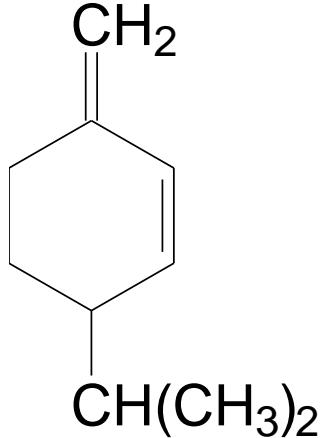
数值如表6.5 所示

表6.5 Woodward-Fieser规则

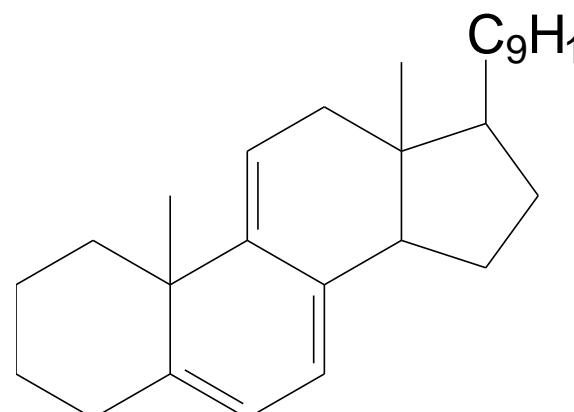
母体共轭二烯	$\lambda_{\text{己烷}}^{\text{max}}(\text{nm})$ 214	$\begin{array}{c} \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad R \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 母体为 α, β -不饱和酮	$\lambda_{\text{乙醇}}^{\text{max}}(\text{nm})$ 215
同环共轭二烯	253	α, β -不饱和醛 五元环 α, β -不饱和酮	207 202
每增加一个： 共轭双键 环外双键 烷基	30 5 5		30 5 $\alpha, 10; \beta, 12; \gamma, \delta, 18$
助色团： -Cl -Br -OR -SR -NR ₂ -OCOR	5 5 6 30 60 0		$\alpha, 15; \beta, 12$ $\alpha, 25; \beta, 30$ $\alpha, 35; \beta, 30; \gamma, 17; \delta, 31$ $\beta, 85$ $\beta, 95$ $\alpha, \beta, \gamma, \delta, 6$

一般计算值与实验值之间的误差约为±5nm

例：

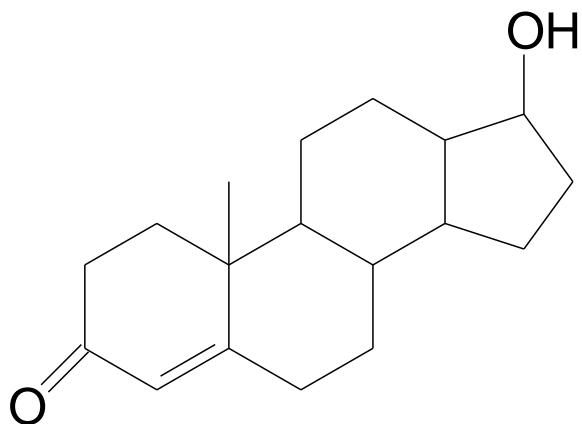


$$\lambda_{\max} = 214 + 5 + 5 \times 2 = 229 \text{ nm} \text{ (实验值231nm)}$$



基数 环外
共轭 取代基

$$\lambda_{\max} = 253 + 30 + 5 \times 3 + 5 \times 5 = 323 \text{ nm} \text{ (实验值320nm)}$$

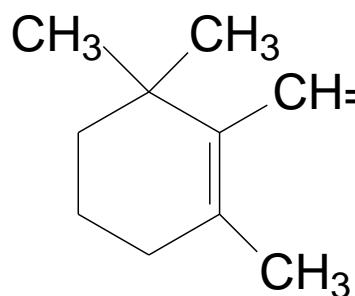


基数

环外

$$\lambda_{\max} = 215 + 12 \times 2 + 5 = 244 \text{ nm} \text{ (实验值241nm)}$$

β-取代



基数

延伸双键

$$\lambda_{\max} = 215 + 18 \times 3 + 30 = 299 \text{ nm} \text{ (实验值296nm)}$$

γ, δ-取代

四. 各类有机化合物的电子跃迁

1) 饱和有机化合物

① $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

吸收波长 $< 150\text{nm}$ 在远紫外区。

例：



② $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

分子中含有杂原子 S、N、O、X 等饱和化合物。
吸收波长: < 200nm (在远紫外区)

例: CH_3OH $\lambda_{\text{max}} = 183\text{nm}$ (150)

CH_3OCH_3 $\lambda_{\text{max}} = 185\text{nm}$ (2850)

某些含孤对电子的饱和化合物, 如: 硫醚、二硫化合物、
硫醇、胺、溴化物、碘化物在近紫外区有弱吸收。

例: CH_3NH_2 $\lambda_{\text{max}} = 213\text{nm}$ (600)

CH_3Br $\lambda_{\text{max}} = 204\text{nm}$ (200)

CH_3I $\lambda_{\text{max}} = 258\text{nm}$ (365)

这些化合物在吸收光谱上的差别，主要是由于原子的电负性不同，原子的电负性强，对电子控制牢，激发电子需要的能量大，吸收光的波长短；反之，原子的电负性较弱，对电子控制弱，激发电子需要的能量较小，可以在近紫外区出现吸收。

由于饱和烃、醇、醚等在近紫外区不产生吸收，一般分光光度计无法测出，因此在紫外光谱中常用作溶剂。

2) 不饱和脂肪族化合物

① $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (K带)

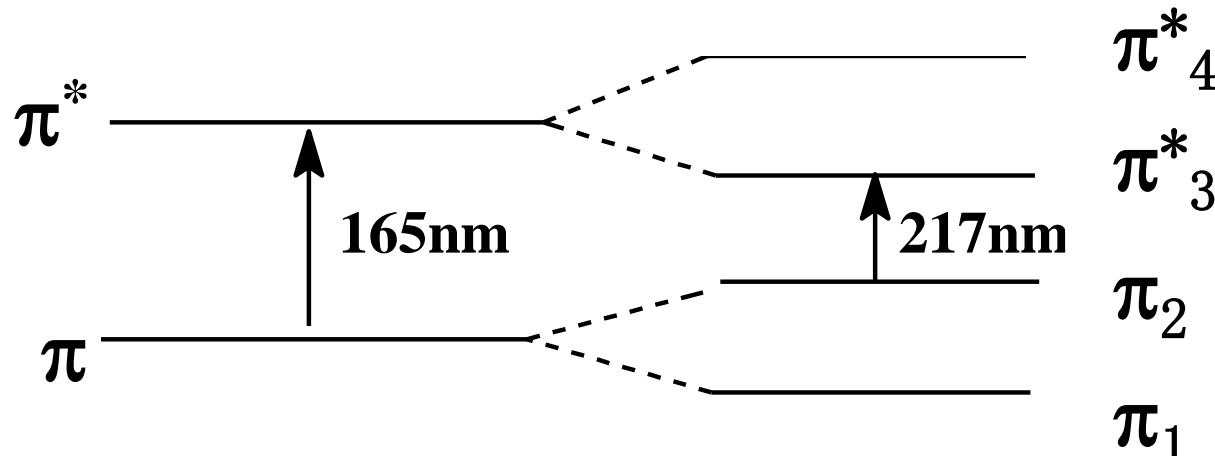
- 非共轭烯、炔化合物

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在近紫外区无吸收。

例: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\lambda_{\max} = 165\text{nm}$

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\lambda_{\max} = 173\text{nm}$

- 共轭体系的形成使吸收移向长波方向



电子能级

乙 烯

丁二烯

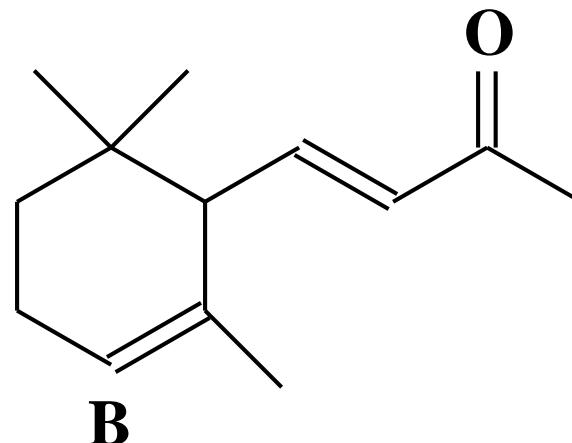
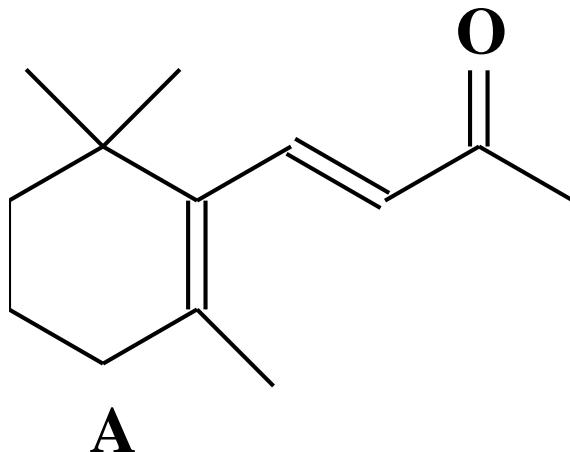
随共轭体系的增长，吸收向长波方向位移，吸收强度也随之增大。



摩尔消光系数： $\epsilon_{\max} \geq 10^4$

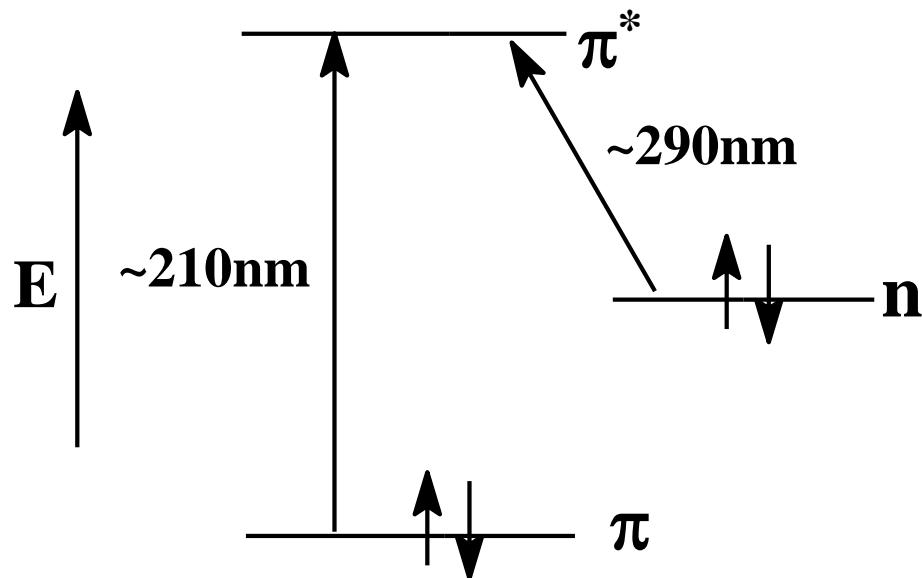
[讨论]

下面两个异构体(A与B)，能否用UV鉴别？
简单说明理由。



② $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (R带)

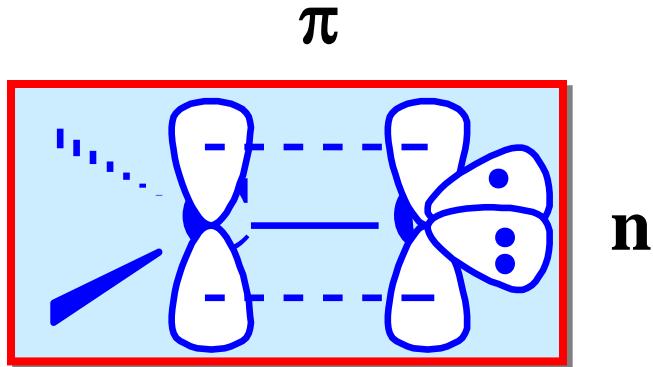
含有杂原子的双键或杂原子上孤对电子与碳原子的 π 电子形成p- π 共轭，则产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收。



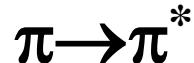
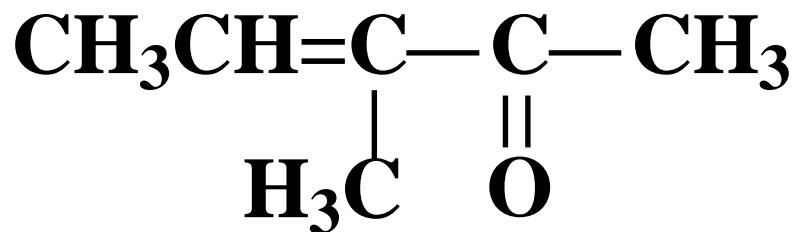
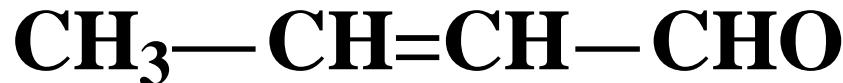
脂肪醛的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，吸收强度很弱： $\epsilon < 100$ 。禁阻跃迁。

n 轨道与 π 轨道在空间取向不同。



	λ_{\max}	ϵ_{\max}	溶剂
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_3$	279	15	己烷
CH_3CHO	290	16	庚烷



$$\lambda_{\max} = 217\text{nm}(16000) \quad \lambda_{\max} = 321\text{nm}(20)$$

$$\lambda_{\max} = 230\text{nm}(11090) \quad \lambda_{\max} = 310\text{nm}(42)$$

[讨论] a. 乙醛有两个吸收带,

$$\lambda_{\max}^1 = 190\text{nm} (\varepsilon_1 = 10000) \quad \lambda_{\max}^2 = 289\text{nm} (\varepsilon_2 = 12.5)$$

问: 这两个吸收带各属乙醛的什么跃迁?

3) 芳香族化合物

三个吸收带。 $\pi \rightarrow \pi^*$

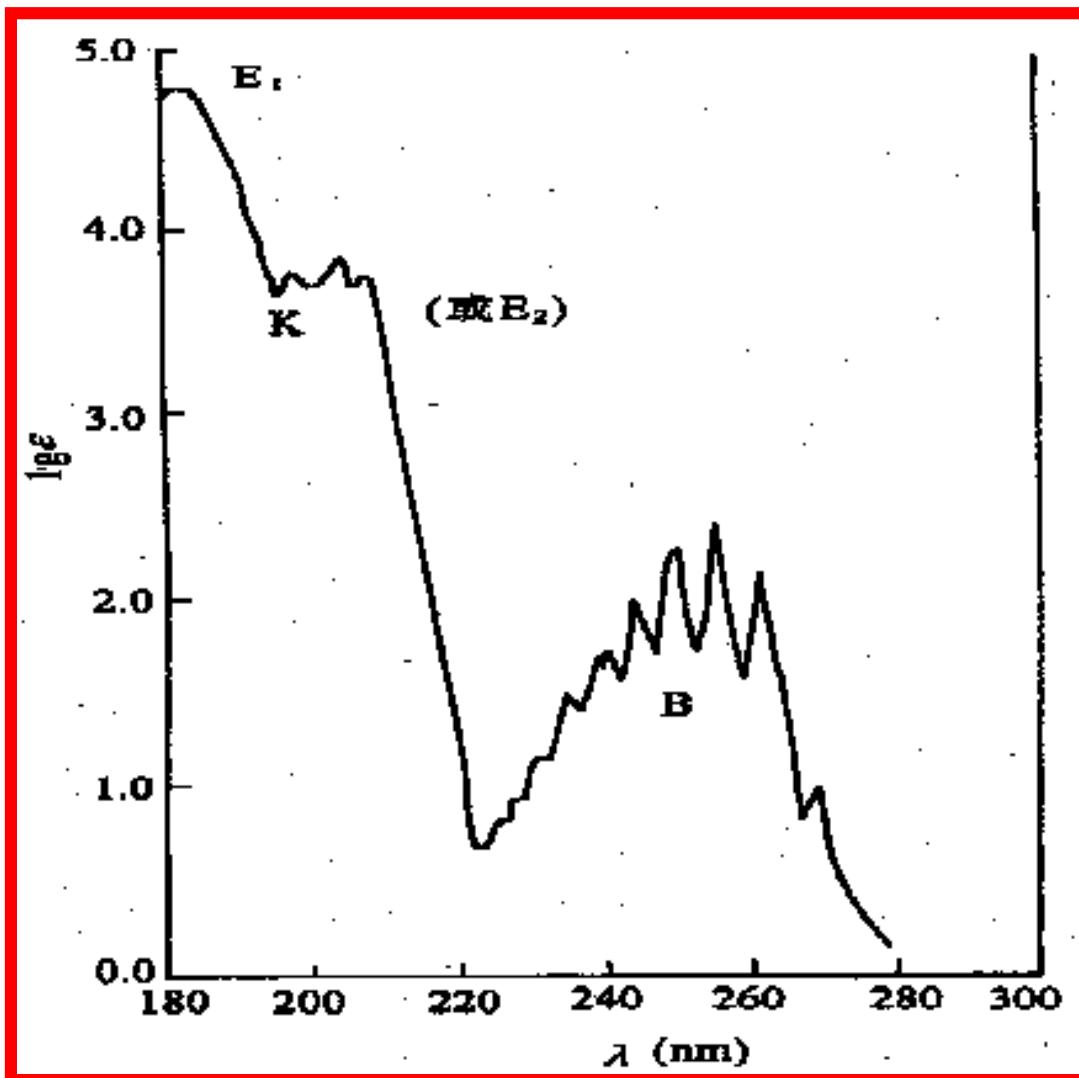
苯的紫外吸收

吸收带编号	I	II	III
吸收带位置	185	200	255
ϵ	60000	8000	230
吸收带命名	E1带	E2带	B带

E1带，吸收波长在远紫外区；

E2带， 在近紫外区边缘，经助色基的红移，进入近紫外区。

B带， 近紫外区弱吸收，结构精细 —— 芳环的特征吸收带。



五、应用

1. 推断官能团

如果一个化合物在紫外区有强的吸收，表明它可能存在共轭体系，吸收波长越长，共轭体系越大。

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ UV: $\lambda_{\text{max}} \sim 230 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 5000$)

可判断该化合物为: $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$ 或 $\text{CH}_2\text{=CH—CO—CH}_3$

2. 判断异构体

不同的异构体可能具有不同的紫外光谱，以此来判断属哪个异构体。

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$ 或 $\text{CH}_2\text{=CH—CO—CH}_3$,

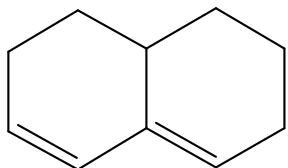
UV: $\lambda_{\text{max}} \sim 230 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 5000$)

$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—CHO}$ UV: $\lambda_{\text{max}} \sim 162 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 15000$)
 $\lambda_{\text{max}} \sim 290 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 12$)

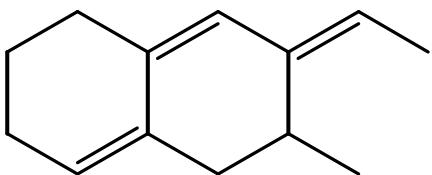
③ 推测分子结构

结合Woodward规则的计算结果

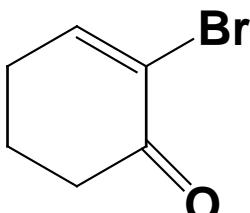
λ_{\max} = 母体二烯烃（或C=C-C=O）+ 环内双烯 + 环外双键 + 延伸双键
+ 共轭体系上取代烷基 + 共轭体系上取代的助色基



λ_{\max} = 214 nm + 5 nm + 3 × 5 nm = 234 nm (实验值235 nm)
母体二烯烃 环外双键 共轭体系上取代烷基



λ_{\max} = 214nm (母体二烯烃) + 3×5nm (环外双键)
+ 30nm (延伸双键) + 5 × 5nm(共轭体系上取代烷基)
= 284nm



λ_{\max} = 215 nm(C=C-C=O) + 12 nm(β-取代) + 25 nm (α-溴取代)
= 252 nm

§ 8-3 红外光谱

一.概述

分子运动的方式除了吸收紫外线产生的分子中价电子跃迁之外，还有分子中**化学键的振动和分子本身的转动**，这些运动也需要吸收一定的辐射能量，但这些能量低于电子跃迁所需要的能量，所以吸收的波长较长，落在红外区，故红外光谱又称振转光谱。

	波长 (μm)	波数 (cm^{-1})
近红外区：	0.75 ~ 2.5	13330 ~ 4000
中红外区：	2.5 ~ 15.4	4000 ~ 650
远红外区：	15.4 ~ 830	650 ~ 12

绝大多数有机化合物红外吸收波数范围：**4000 ~ 665 cm^{-1}** 39

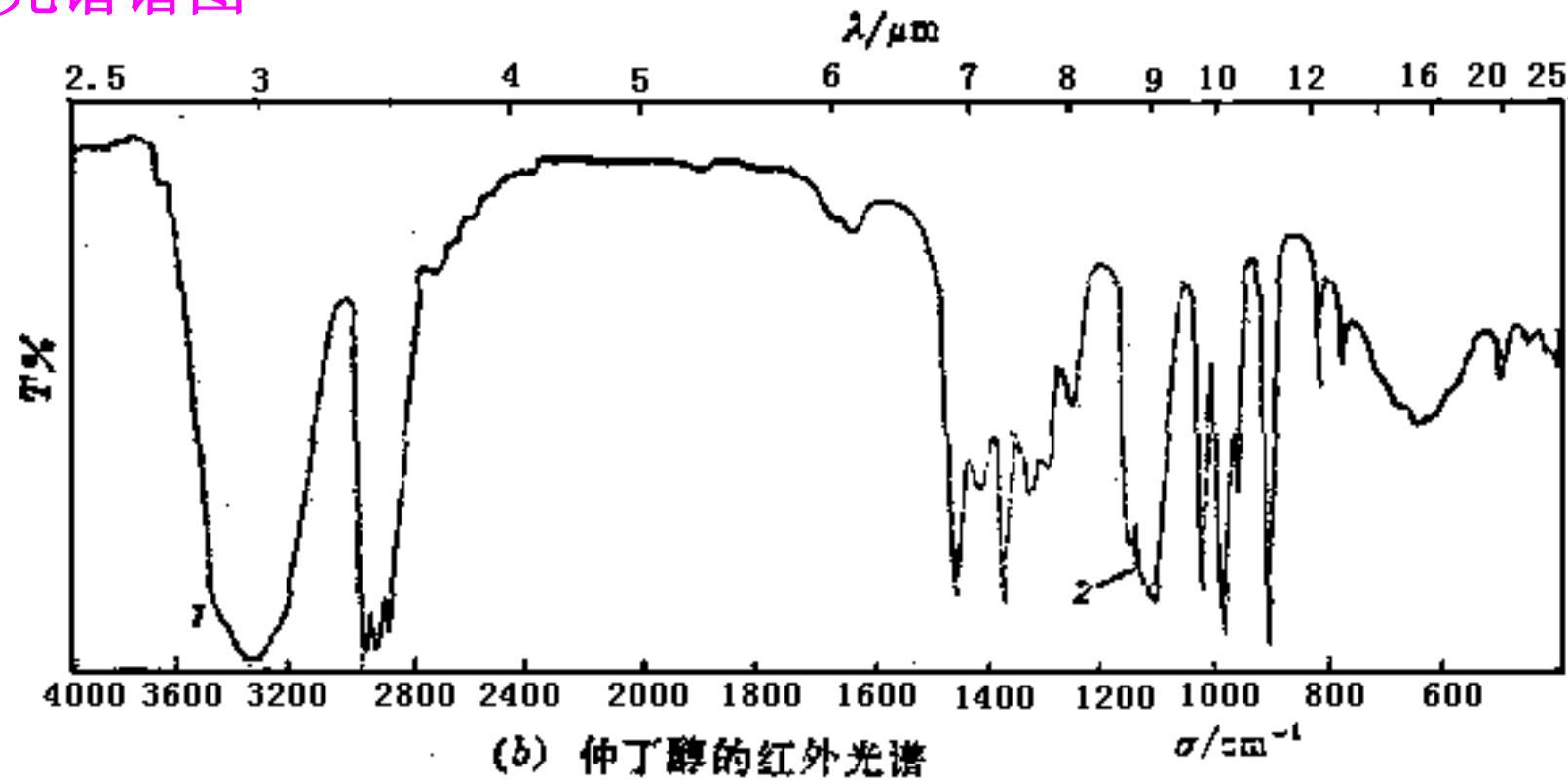
红外光谱是研究波数在4000-400 cm^{-1} 范围内不同波长的红外光通过化合物后被吸收的谱图。谱图以波长或波数为横坐标，以透光度为纵坐标而形成。

透光度用下式表示：

$$T \% = \frac{I}{I_0} \times 100 \% \quad \text{--- (1)}$$

I : 表示透过光的强度;
 I_0 : 表示入射光的强度。

红外光谱谱图



横坐标：波数($\bar{\nu}$) $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ ；表示吸收峰的位置。

纵坐标：透过率（ $T\%$ ），表示吸收强度。 $T\downarrow$ ，表明吸收的越好，故曲线的低谷表示是一个好的吸收带。

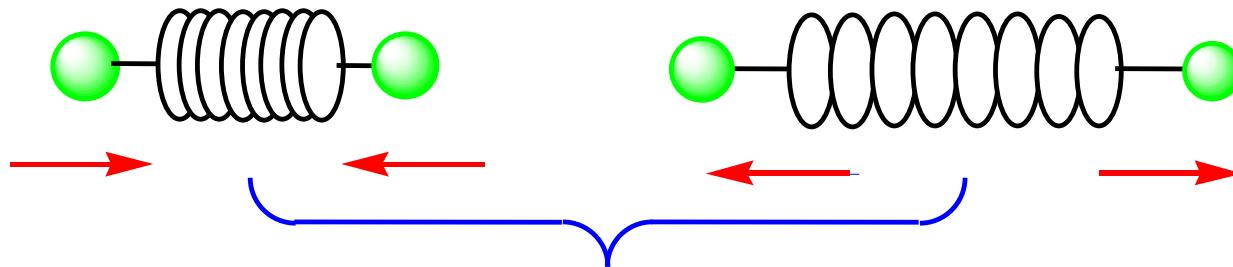
二. 基本原理

分子中的原子不是固定在一个位置上的，而是不停的振动。两个原子的距离可以发生变化，分子随原子间距离的增大，能量增高，分子从较低振动能级变为较高的振动能级。这种能级跃迁需要红外辐射提供能量，对于特定原子组成的分子，这两个能级之差是一定的，即对于特定的分子或基团，仅在一定的波长发生吸收。

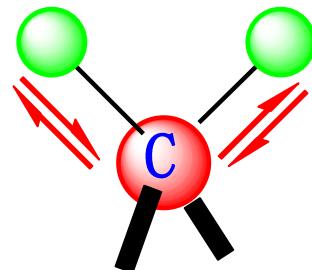
红外谱图中，从基态到第一激发态的振动吸收信号最强，所以红外谱主要研究这个振动能级跃迁产生的红外吸收峰。一般而言，一种振动方式对应于一个强的吸收。

1). 分子的振动方式

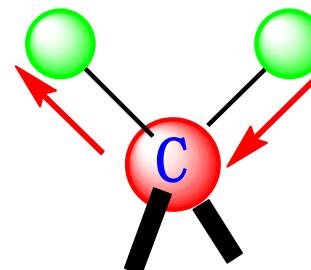
(1) 伸缩振动:



沿轴振动，只改变键长，不改变键角

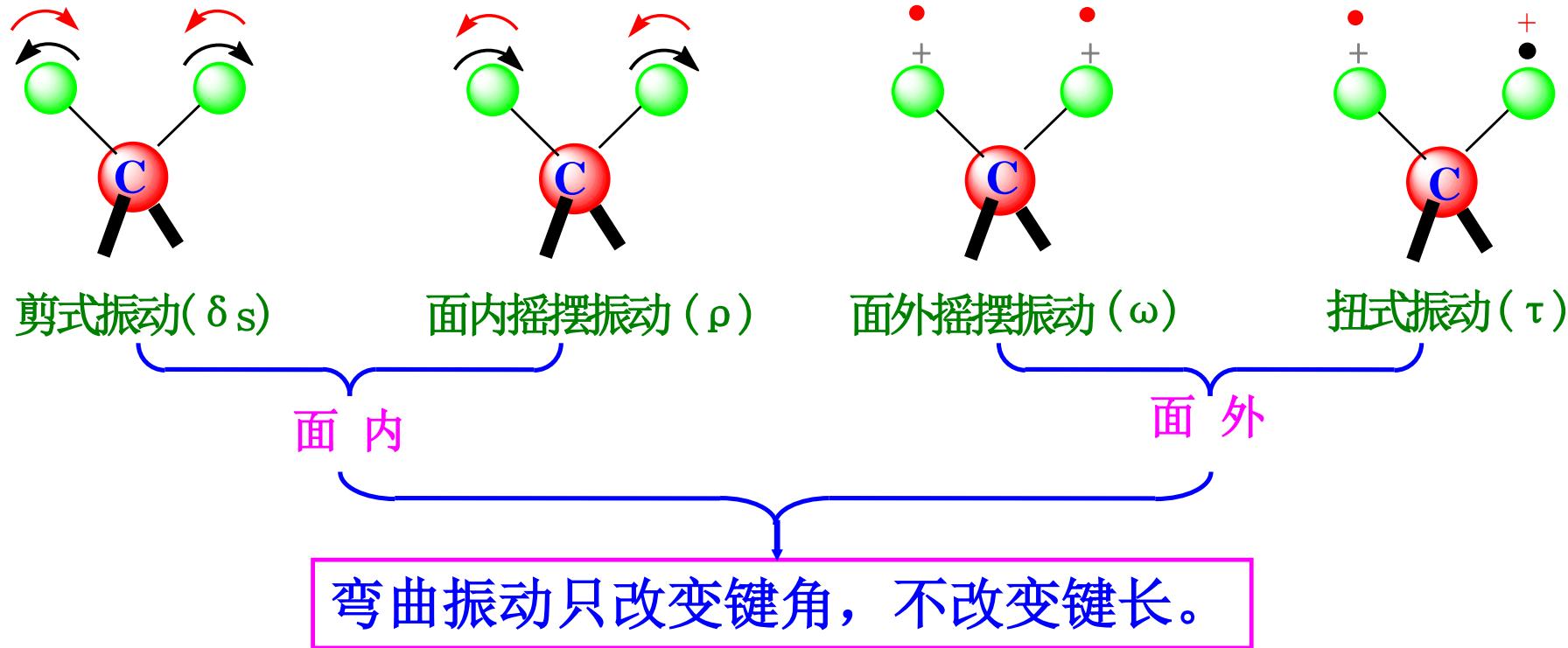


对称伸缩振动(ν_s)
(2853 cm^{-1})



不对称伸缩振动(ν_{as})
(2926 cm^{-1})

(2) 弯曲振动:



值得注意的是: 并不是所有的振动都能引起红外吸收,
只有偶极矩(μ)发生变化的, 才会有红外吸收。

H_2 、 O_2 、 N_2 电荷分布均匀, 振动不能引起红外吸收;

$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, 其 $\text{C}\equiv\text{C}$ (三键) 振动也不能引起红外吸收。

随原子数目增加，分子振动方式增加很快。因为振动方式是相应于红外吸收的，振动方式越多，红外吸收峰越多，因此，一般有机物的红外吸收是很复杂的。

对每一个吸收峰都进行解析是不可能的，所以我们把注意力放在那些较强的特征吸收峰上，研究官能团与这些特征吸收峰的关系，以达到识谱的目的。

2). 振动方程式 (Hooke定律)

双原子分子红外吸收的频率决定于折合质量和键力常数。

Hooke定律

$$\nu_{\text{振}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

式中: k — 化学键的力常数, 单位为 $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$

μ — 折合质量, 单位为 g

力常数 k 与 键长、键能 有关, 键能 \uparrow (大), 键长 \downarrow (短), $k \uparrow$ 。

例如：

化学键	键长 (nm)	键能 (kJ.mol ⁻¹)	力常数k (N.cm ⁻¹)	波数范围 (cm ⁻¹)
C—C	0.154	347.3	4.5	700~1200
C=C	0.134	610.9	9.6	1620~1680
C≡C	0.116	836.8	15.6	2100~2600

一些常见化学键的力常数：

键型	O—H	N—H	≡C—H	=C—H	C—H	C≡N	C≡C	C=O	C=C	C—O	C—C
<i>k/N.cm⁻¹</i>	7.7	6.4	5.9	5.1	4.8	17.7	15.6	12.1	9.6	5.4	4.5

折合质量 μ : 两振动原子只要有一个的质量 \downarrow ，
 $\mu \downarrow$ ，(ν) \uparrow ，红外吸收信号将出现在高波数区。



分子振动频率习惯以 $\bar{\nu}$ (波数) 表示：

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

故: $\bar{\nu}(\nu) \propto k$;
 $\bar{\nu}(\nu)$ 与 μ 成反比。

吸收峰的峰位: 化学键的力常数 k 越大, 原子的折合质量越小, 振动频率越大, 吸收峰将出现在高波数区(短波长区); 反之, 出现在低波数区(高波长区)

结论:

产生红外光谱的必要条件是:

1. 红外辐射光的频率与分子振动的频率相当，才能满足分子振动能级跃迁所需的能量，而产生吸收光谱。
2. 必须是能引起分子偶极矩变化的振动才能产生红外吸收光谱。

3). 分子的振动自由度与峰数

红外光谱吸收峰数目取决于分子的振动自由度！

含有n个原子的分子，在三维空间的总自由度数为 $3n$ 。

分子自由度数($3n$) = 平动自由度数+转动自由度数+振动自由度数

振动自由度数 = $3n$ — (平动自由度数+转动自由度数)

	线性分子	非线性分子
平动自由度数	3	3
转动自由度数	2	3
振动自由度数	$3n - 5$	$3n - 6$

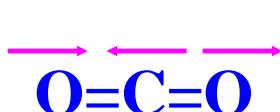
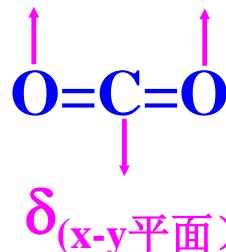
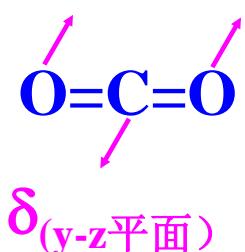
理论上每个振动自由度都可产生一个吸收，但实际上吸收数目往往比振动自由度少！

原因：

- 不发生瞬间偶极矩变化的振动过程不引起IR吸收；
- 频率完全相同的振动彼此发生简并；
- 强宽峰往往覆盖与它频率相近的弱而窄的峰。

CO₂分子的振动自由度与IR吸收峰数

$$\text{振动自由度数} = 3n - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$$

 v_s  v_{as}  $\delta_{(x-y\text{平面})}$  $\delta_{(y-z\text{平面})}$

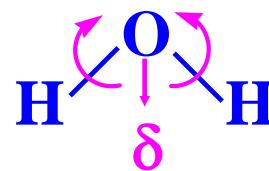
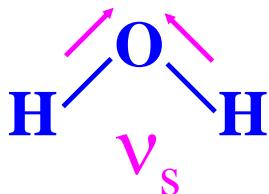
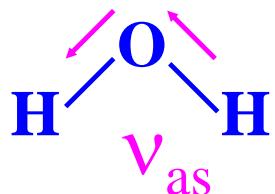
IR吸收峰:

2349cm^{-1}

667cm^{-1}

H₂O分子的振动自由度与IR吸收峰数

$$\text{振动自由度数} = 3n - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$$



H₂O分子的IR谱有三个吸收峰。

4). 分子的偶极矩与峰强

红外光谱吸收峰强是指每一峰的相对强度，用透光率表示。

强弱符号表示： vs (very strong, 很强)、 s (strong, 强)、 m (medium, 中)、 w (weak, 弱)、 v (variable, 可变)、 b (broad, 宽)

谱带的强度会因操作条件及仪器而异，但一般来说主要取决于化合物的吸收特征，如果化合物分子吸收红外光的振动过程中偶极矩变化越大则峰越强！

如果样品浓度加大，峰强也随之加大，这主要是由于几率增加的缘故。

三、有机化合物基团的特征频率

总结大量红外光谱资料后，发现具有同一类型化学键或官能团的不同化合物，其红外吸收频率总是出现在一定的波数范围内，我们把这种能代表某基团，并有较高强度的吸收峰，称为该基团的特征吸收峰(又称官能团吸收峰)。

红外光谱可分为两个区域 $\left\{ \begin{array}{l} \text{官能团区 } 4000\text{~}1350\text{cm}^{-1} \\ \text{指纹区 } 1350\text{~}650\text{cm}^{-1} \end{array} \right.$

官能团区：该区域出现的吸收峰，较为稀疏，容易辨认。

指纹区：这一区域主要是C—C、C—N、C—O等单键和各种弯曲振动的吸收峰，其特点是谱带密集、难以辨认。

官能团区分为：**X-H区、三键区和双键区。**

红外光谱的八个峰区

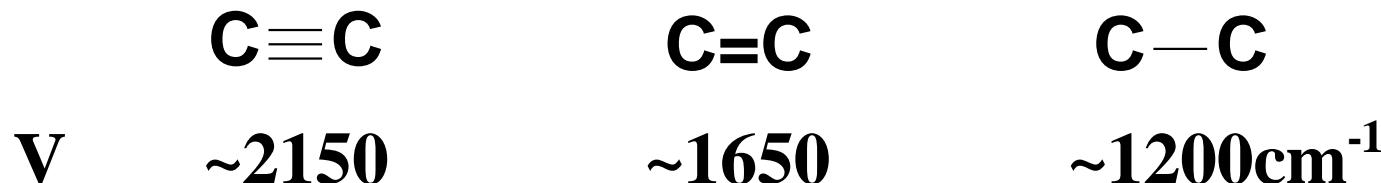
	波 长(μm)	波 数(cm^{-1})	键 的 振 动 类 型
①	2.7~3.3	3750~3000	$\bar{\nu}_{\text{O}-\text{H}}, \bar{\nu}_{\text{N}-\text{H}}$
②	3.0~3.3	3300~3000	$\bar{\nu}_{\text{C}-\text{H}}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}, \text{C}=\text{C}-\text{H}, \text{Ar}-\text{H})$
③	3.3~3.7	3000~2700	$\bar{\nu}_{\text{C}-\text{H}}(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, \text{C}-\text{H}, -\text{C}=\text{O})$
④	4.2~4.9	2400~2100	$\bar{\nu}_{\text{C}=\text{C}}, \bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$
⑤	5.3~6.1	1900~1650	$\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ (酸、醛、酮、酰胺、酯、酸酐)
⑥	5.9~6.2	1675~1500	$\bar{\nu}_{\text{C}-\text{C}}$ (脂肪族及芳香族, $\bar{\nu}_{\text{C}-\text{H}}$)
⑦	6.8~7.7	1450~1300	$\begin{array}{c} (\text{C}=\text{N}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \delta-\text{C}-\text{H} \quad \text{H} \text{ (面内)} \end{array}$
⑧	10.0~15.4	1000~650	$\delta_{\text{O}-\text{C}-\text{H}}, \text{Ar}-\text{H}$ (面外)

四. 影响官能团吸收频率的因素

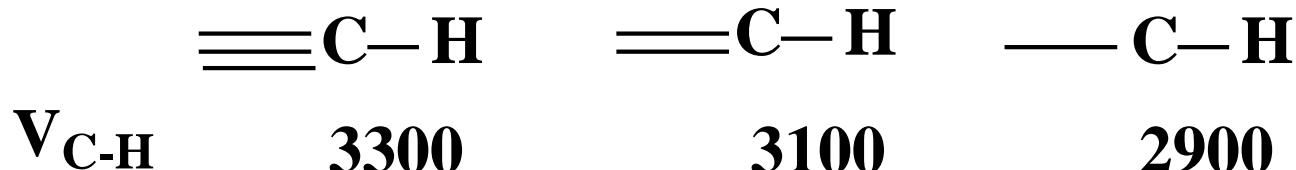
分子内基团的红外吸收会受到邻近基团及整个分子其它部分的影响，也会因测定条件及样品的物理状态而改变，所以同一基团的特征吸收会在一定范围内波动。

1. 形成键本身的影响因素

1) k 为键的力常数，它表示了化学键的强度，一般化学键越强， k 越大，红外吸收频率越大，即波数越大



2) 成键碳原子的杂化状态，一般组成化学键的原子轨道s成分越多，化学键力常数 k 越大，吸收频率越大；



3) 吸收频率还与组成化学键的原子质量相关，
 m_1, m_2 越小，红外吸收频率越大；

	C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
V	3000	1200	1100	800	550	500cm^{-1}

4) 弯曲振动与伸缩振动相比，需要的能级跃迁能量要小得多，所以弯曲振动的吸收频率比伸缩振动吸收频率要低得多。

C-H V 3000cm^{-1} δ 1340cm^{-1}

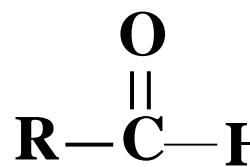
2. 邻近基团以及分子其它部分对红外吸收的影响

1) 电子效应

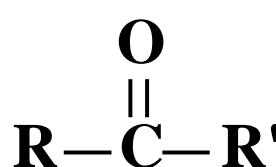
A. 诱导效应

以C=O为例,连有拉电子基团可增强C=O双键,加大力常数k,吸收向高波数移动;

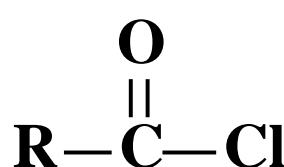
连有给电子基团可减弱C=O双键,减小力常数k,吸收向低波数移动。



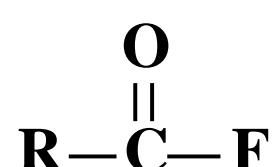
$\text{V}_{\text{C}=\text{O}}$



~ 1715



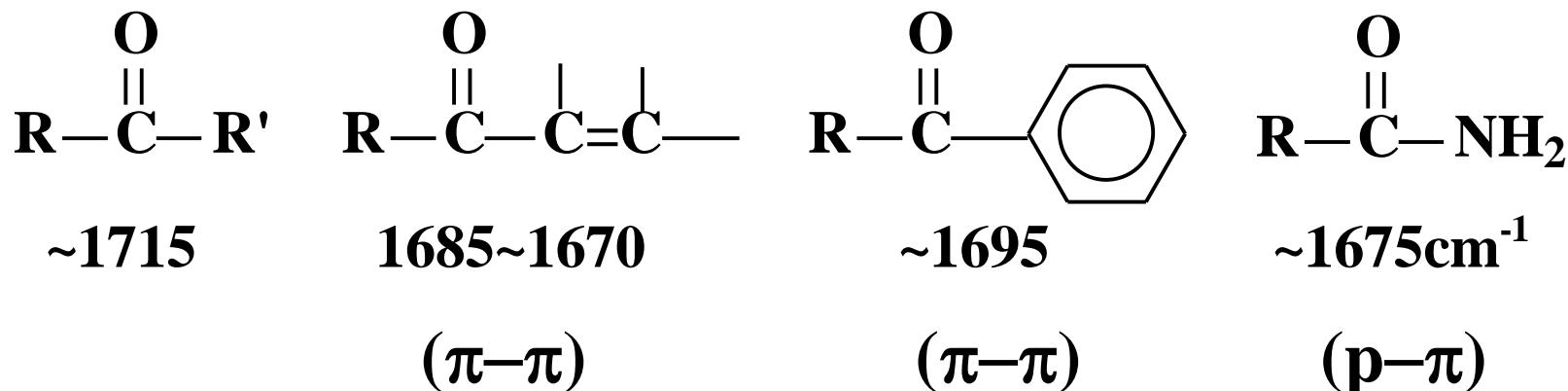
~ 1800



$\sim 1869 \text{cm}_{57}^{-1}$

B. 共轭效应

羰基与双键共轭，C=O键长增加，降低了羰基的双键性，使吸收频率移向低波数。

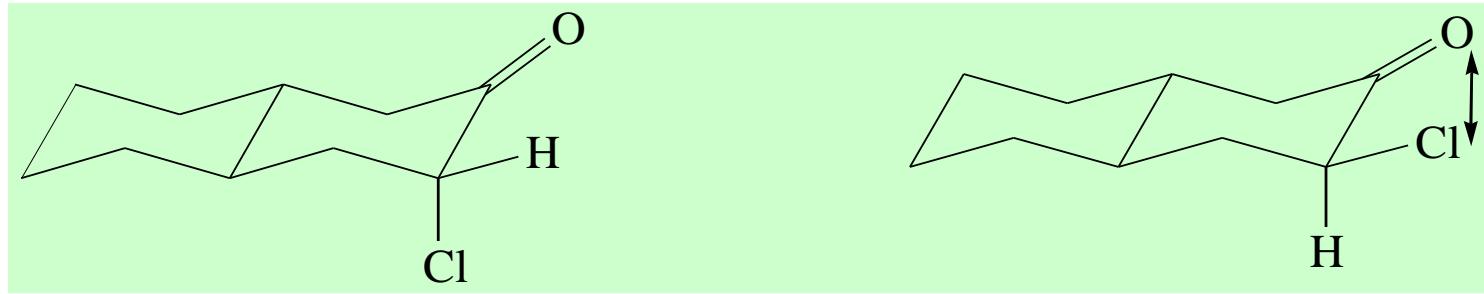


2) 空间效应

包括场效应、空间位阻效应，它们也使分子中电子密度分布发生变化而影响吸收峰的改变。

场效应

偶极场效应是通过空间相互作用，发生相互极化，引起相应基团的红外吸收谱带位移。

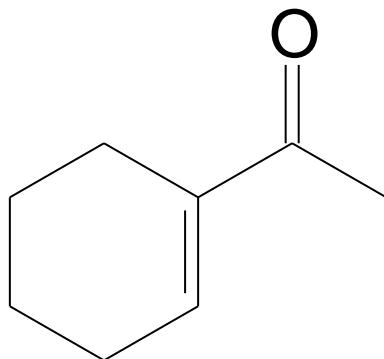


$\nu_{C=O}$

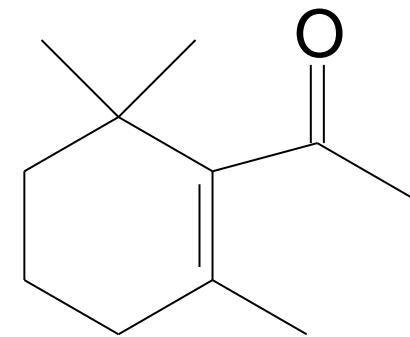
1725 cm⁻¹

1750 cm⁻¹

空间位阻效应



\bar{v} C=O(cm⁻¹) 1663



1693

后者的立体障碍比较大，羰基与双键不能很好的共平面，使环上双键与羰基共轭受到限制，故其双键性质强于前者，吸收峰出现在高波数处。

3) 氢键的影响

氢键使基团化学键的力常数减小，伸缩振动波数降低、峰形变宽。

醇羟基：游离态

3600-3640

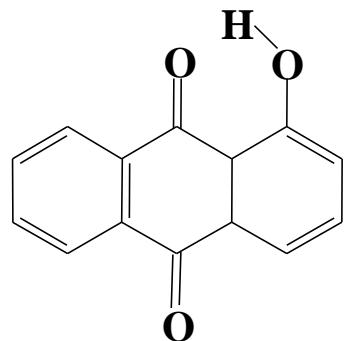
二聚体

3500-3600

多聚体

3200-3400

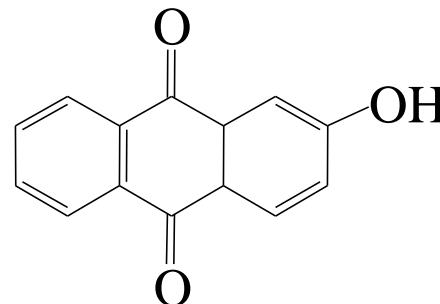
羧酸及胺类等化合物，分子间形成氢键后，其相应吸收频率均移向低波数。



$$\bar{\nu}_{C=O}(\text{缔合})=1622 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{C=O}(\text{游离})=1675 \text{ cm}^{-1}$$

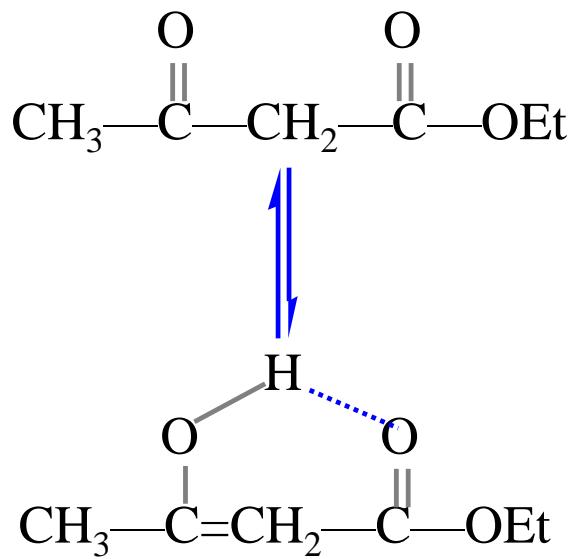
$$\bar{\nu}_{O-H}(\text{缔合})=2843 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_{C=O}(\text{游离})=1676 \text{ cm}^{-1}$$
$$1673 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{O-H}(\text{游离})=3615 \sim$$
$$3605 \text{ cm}^{-1}$$

互变异构



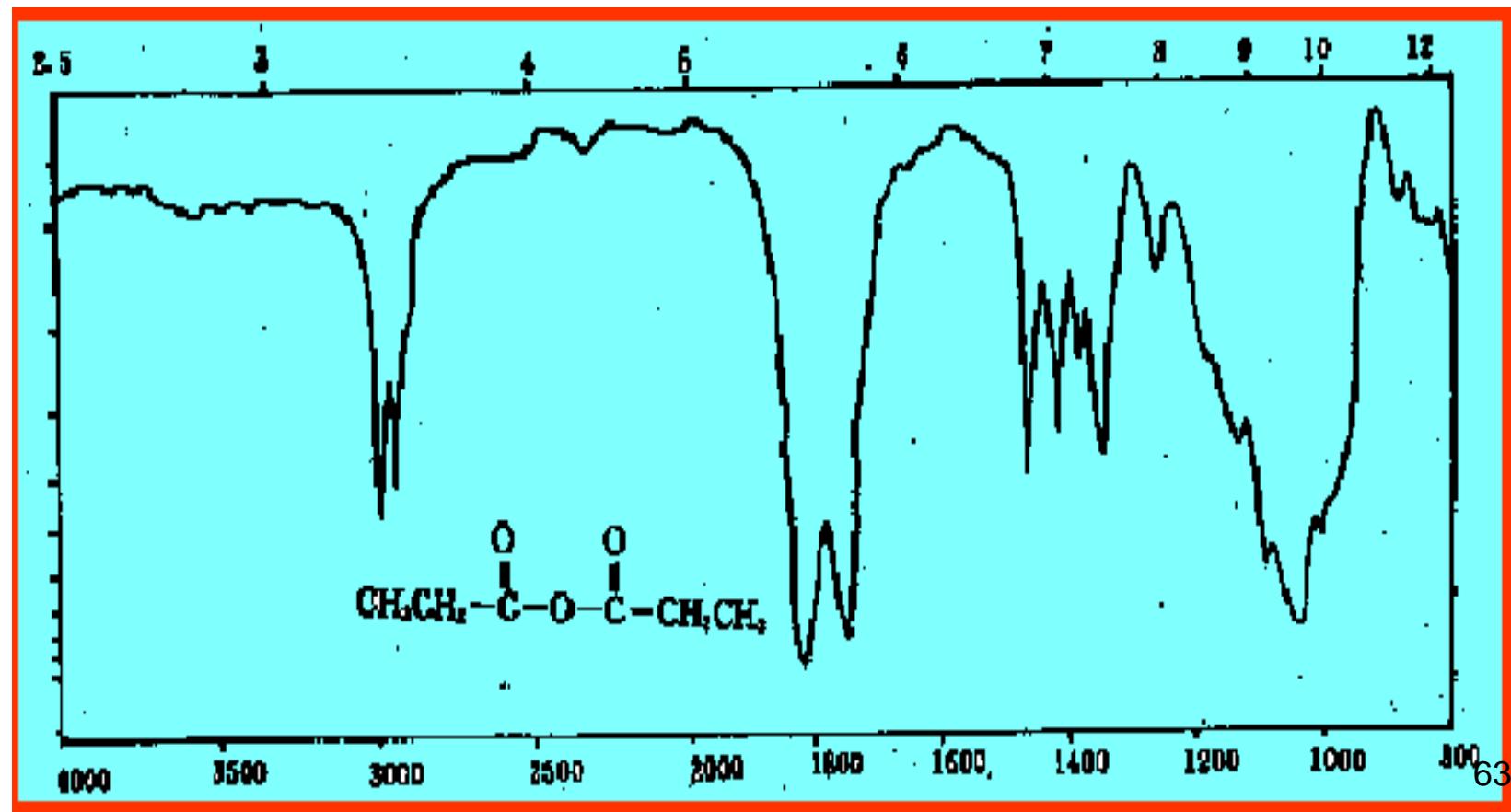
酮式

$$\bar{\nu}_{C=O} = 1738 \text{ cm}^{-1}$$
$$1717 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{C=O} = 1650 \text{ cm}^{-1}$$
$$\bar{\nu}_{O-H} = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

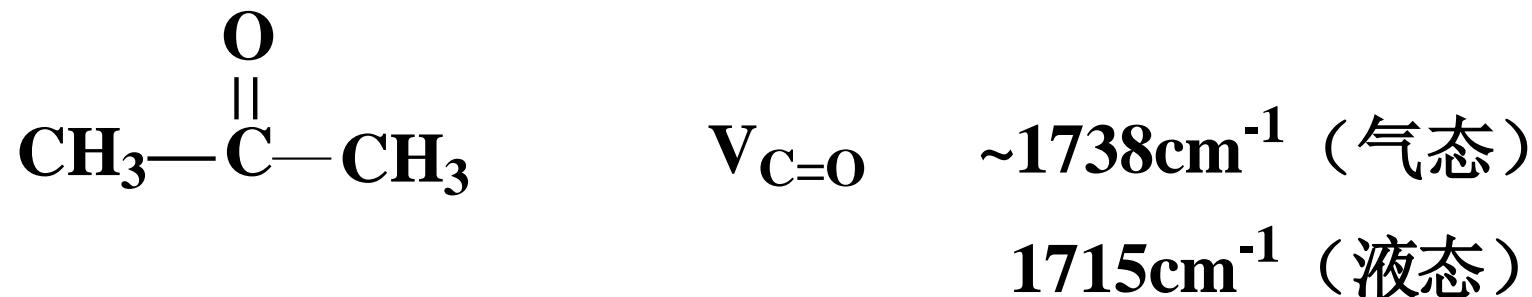
4) 振动的偶合

分子内两基团位置很近并且振动频率相同或相近时，它们之间发生强相互作用，结果产生两个吸收峰，一个向高频移动，一个向低频移动。



5) 样品物理状态的变化

样品在气态下测定可以提供游离分子的情况；在液态与固态样品由于分子间缔合和氢键的生成，常对峰位有影响。



五. 各类有机化合物的特征基团频率

化合物	吸收峰	振动	C-H 伸缩	C-H 弯曲
	烷烃	2960-2850cm ⁻¹		-CH ₂ -， 1460cm ⁻¹ -CH ₃ ， 1380, 1460 cm ⁻¹ 异丙基， 两个等强度的峰 三级丁基， 两个不等强度的峰

吸收化合物		振动峰	
		=C-H伸缩	=C-H弯曲
烯烃		C=C, C=C-C=C	
		1680-1620 强	1000-800
	>3000 (中) 3100-3010	RCH=CH ₂ 1645 (中) R ₂ C=CH ₂ 1653 (中) 顺RCH=CHR' 1650 (中) 反RCH=CHR' 1675 (弱)	910-905强 995-985强 895-885强 730-650 中且宽 980-965强
	三取代	1680 (中-弱)	840-790强
	四取代 无	四取代 1670 (弱-无)	无
共轭烯烃	与烯烃同	向低波数位移, 变宽	与烯烃同

化合物	振动		C-H弯曲
	C-H伸缩	C≡C, 苯环	
炔烃	3310-3300 较强	一取代 2140-2100弱 非对称二取代 2260-2190弱 对称 无	700-600 强
芳烃	3110-3010中	1600 中 1580 弱 1500 强 1450 弱-无	670 弱 倍频 2000-1650
取代芳烃	同芳烃	同芳烃 根据取代不同, 出现2-4个吸收峰	一取代: 770-730, 710-690强 二取代: 邻- 770-735强 间- 900-860 中 810-750 强 710-690 中 对- 833-810 强 泛频: 2000-1660

类 别	键和官能团	伸 缩	说 明
R-X	C-F C-Cl C-Br C-I	1350-1100 强 750-700 中 700-500 中 610-685 中	不明显
醇、酚、醚	-OH	游离 3650-3500 缔合 3400-3200 宽峰	
	C-O	1200-1000	不特征
胺	RNH_2 R_2NH	3500-3300 (游离) 缔合降低100 3500-3400 (游离) 缔合降低100	

类别	键和官能团	伸 缩 (cm ⁻¹)	说 明
醛、酮	C=O	1750-1680 (C=O) 醛 1730	脂肪酮 1715, 芳香酮 1695
	R-CHO (C-H)	2820, 2720 (C-H)	α,β-不饱和酮 1675
羧酸	C=O	1770-1750 (缔合时在1710)	
	OH	气相在3550, 液固缔合时在3000-2500 (宽峰)	
酰卤	C=O	脂肪族酰卤 1800 芳香族酰卤 ~1770	
酸酐	C=O	1860-1800 1800-1750	
酯	C=O	1735	
酰胺	C=O	1690-1650	δ _{N-H} 1620~1590(伯)
	NH ₂	3520, 3380 (游离) 缔合降低100	1550~1510(仲)
腈	C≡N	2260-2210	

六、红外谱图解析

红外谱图解析的基本步骤:

鉴定已知化合物:

1. 观察特征频率区: 判断官能团, 以确定所属化合物的类型。
2. 观察指纹区: 进一步确定基团的结合方式。
3. 对照标准谱图验证。

《Sadler Standard Spectra Collection》

《萨德勒标准光谱图集》

测定未知化合物：

1. 准备性工作：

了解试样的来源、纯度、熔点、沸点等；

经元素分析确定实验式；

有条件时可有MS谱测定相对分子量，确定分子式；

根据分子式计算不饱和度，其经验公式为：

$$\Omega = 1 + n_4 + 1/2 (n_3 - n_1)$$

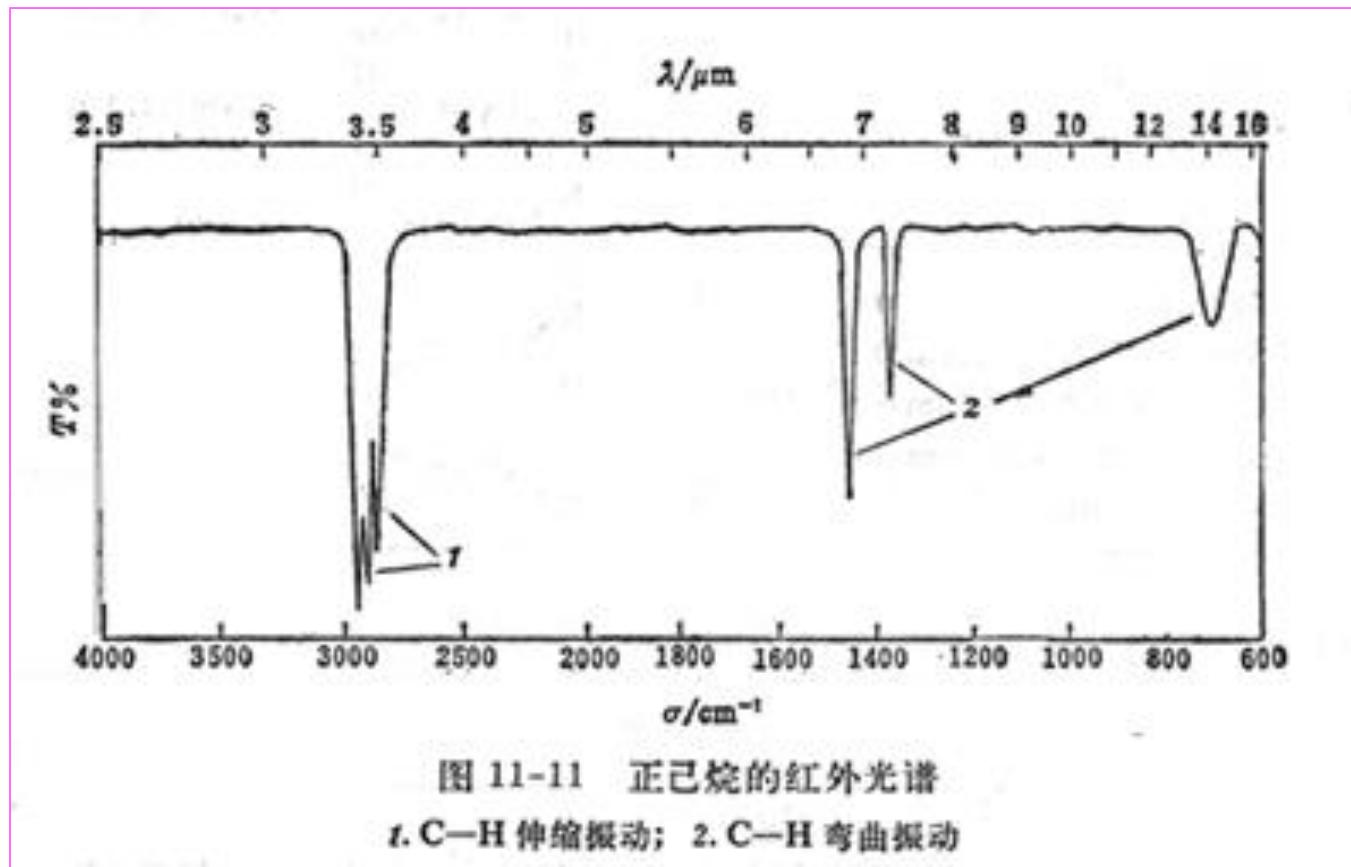
式中： Ω —代表不饱和度； n_1 、 n_3 、 n_4 分别代表分子中一价、三价和四价原子的数目。

双键和饱和环状结构的 Ω 为 1、三键为 2、苯环为 4。

2. 按鉴定已知化合物的程序解析谱图。

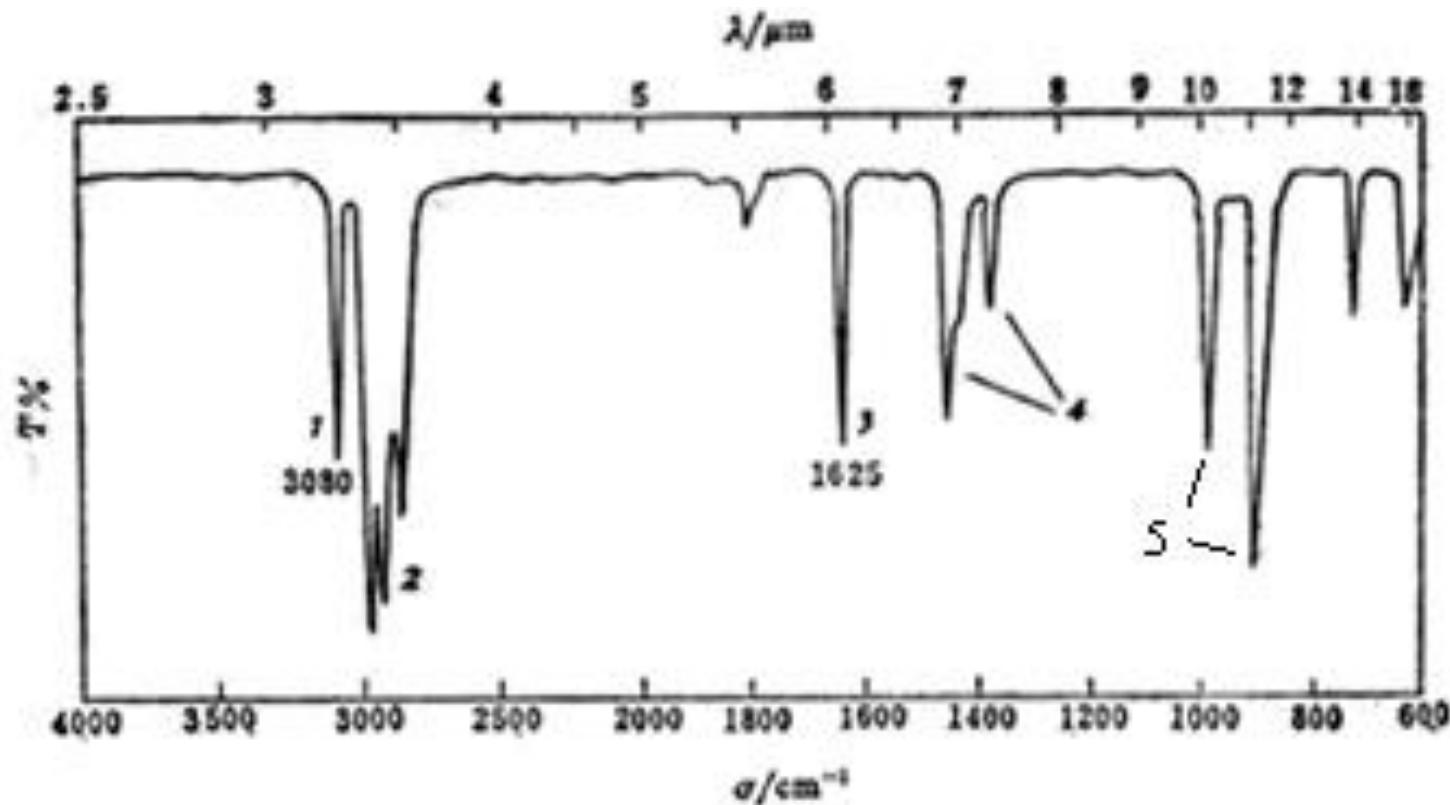
谱图解析示例：

1、烷烃：

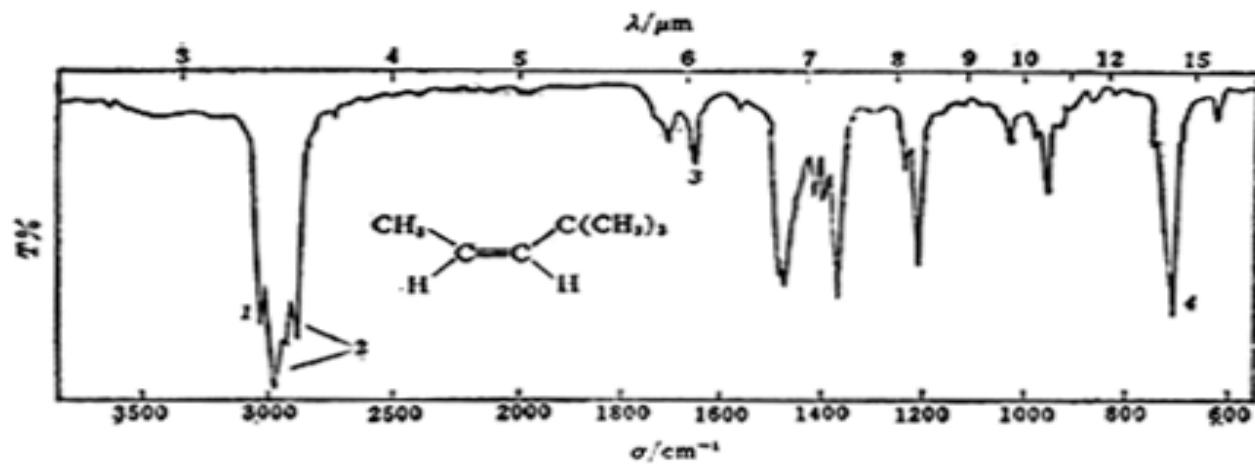


1. $2853\sim2962\text{cm}^{-1}$ C—H 伸缩振动；
2. 1460cm^{-1} 、 1380cm^{-1} C—H ($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$) 面内弯曲振动
 720 cm^{-1} $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>4$) 长链脂肪烃弯曲振动

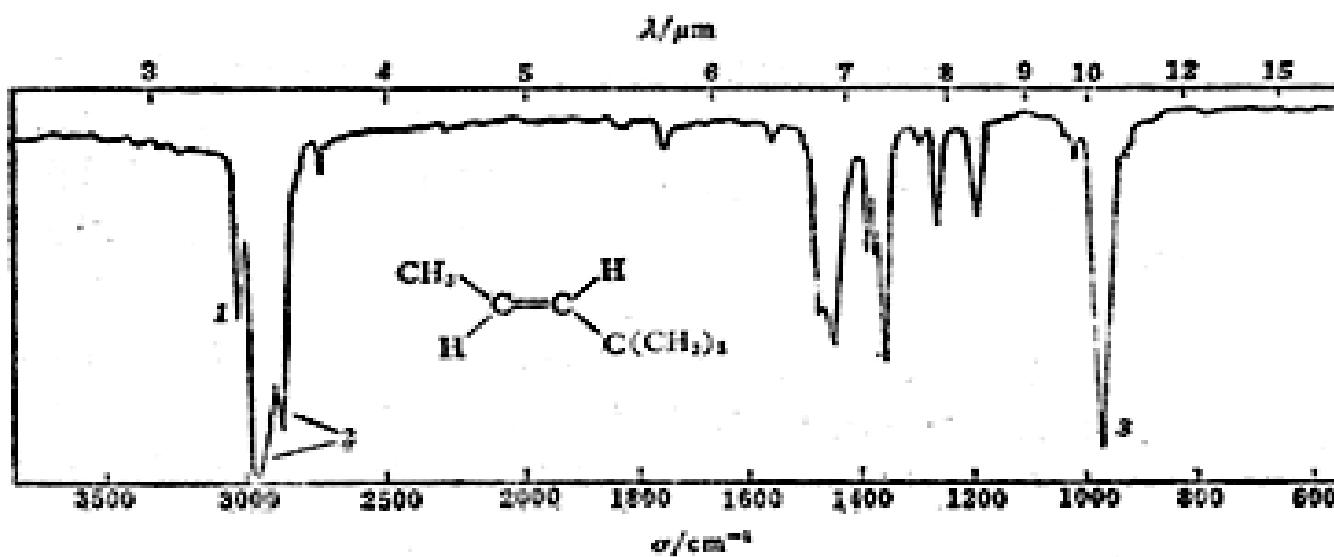
2、烯烃



1. 3030cm^{-1} =C-H伸缩振动;
2. C-H 伸缩振动;
3. 1625cm^{-1} C=C伸缩振动;
4. C-H (-CH₃、-CH₂) 面内弯曲振动;
5. 900, 990 cm⁻¹ 单取代烯烃



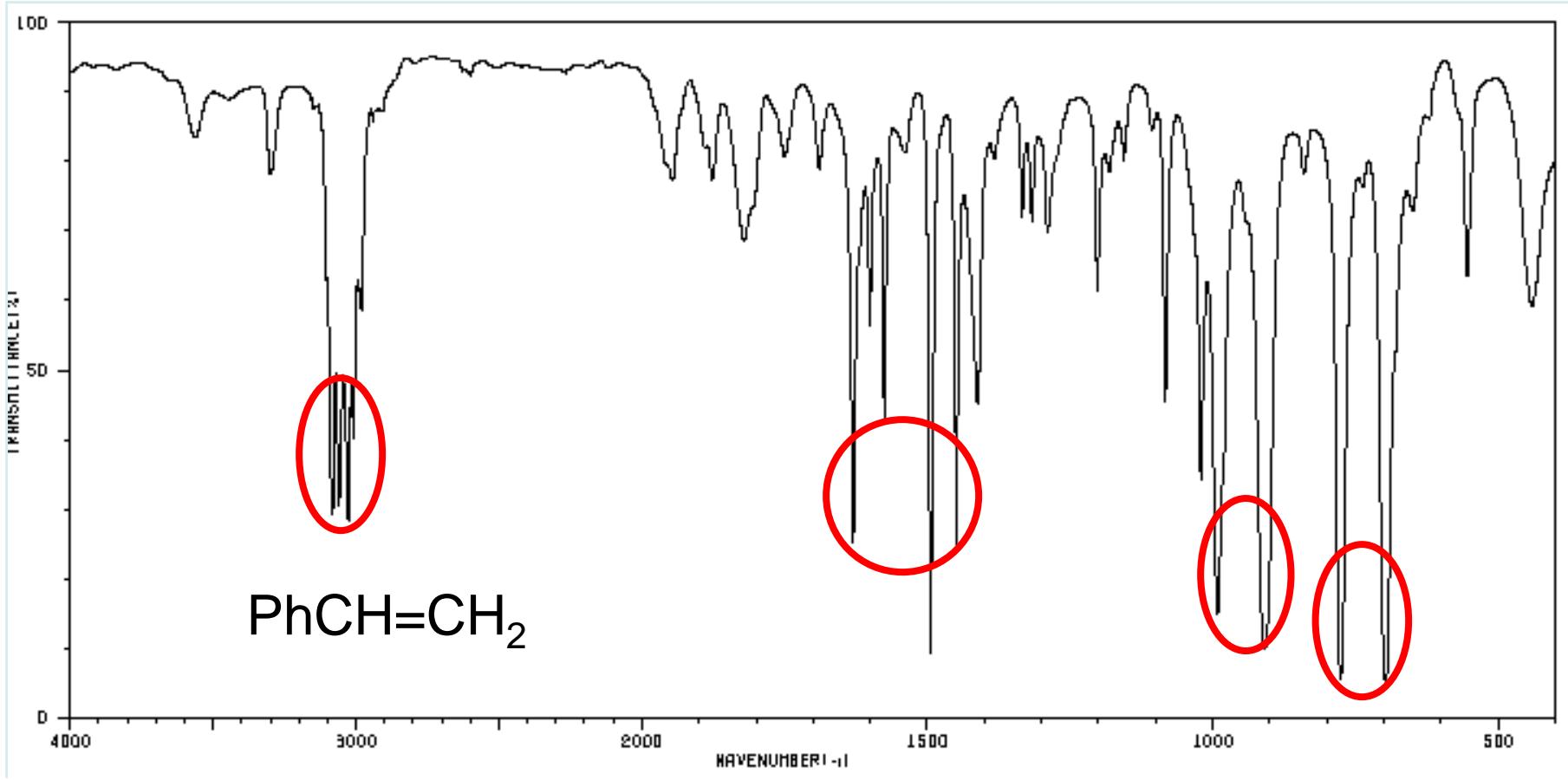
(a) 1. $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动; 2. $-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ 伸缩振动;
3. $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动; 4. $=\text{C}-\text{H}$ 摆动振动



(b) 1. $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动; 2. $-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ 伸缩振动;

明显差异:

1. $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动吸收峰: 顺式—
 1650cm^{-1} 。
反式—弱
2. $=\text{C}-\text{H}$ 的平面弯曲振动吸收峰位置:
顺式—
 700cm^{-1} ;
反式—
 965cm^{-1} 。



C-H 伸缩振动 $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$

C=C 骨架伸缩振动 $1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$

C-H 面外弯曲振动 $650\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (判断苯环和烯烃的取代)
(910, 990单取代烯烃; 700, 760, 单取代苯)

§ 8-4 核磁共振 (NMR)

- ◆ 紫外光谱指出化合物是否有共轭结构；
- ◆ 红外光谱指出未知物是什么类型的化合物；
- ◆ 核磁共振有助于指出它是什么化合物，目前最常用的是¹H和¹³C核磁共振谱。

一、基本原理

1). 原子核的自旋

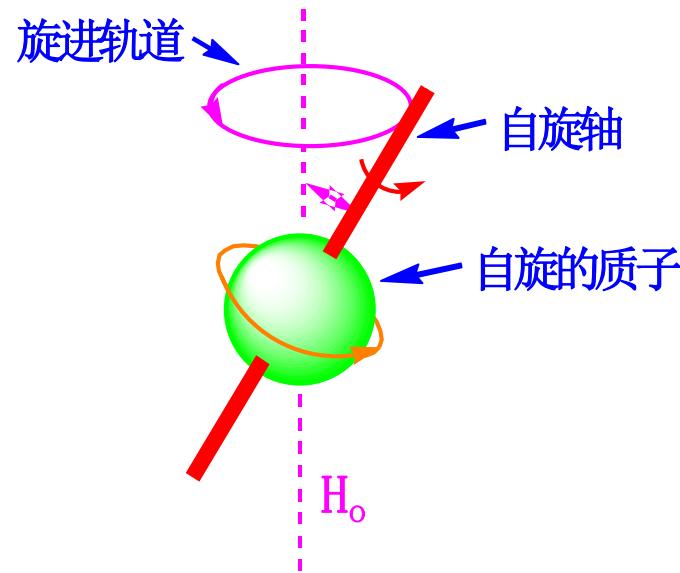
原子核象电子一样，也有自旋现象，从而有自旋角动量。

核的自旋角动量(ρ)是量子化的，不能任意取值，可用自旋量子数(I)来描述。

$$\rho = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$I=0、1/2、1、.....$$

$I=0, \rho=0$ ，无自旋，不能产生自旋角动量，不会产生共振信号。



I 的取值:

质量数 (A)	原子序数 (Z)	自旋量子数 (I)
奇 数	奇数或偶数	半整数 ($n + 1/2$) $n=0,1,2,\dots$
偶 数	奇 数 偶 数	整 数 0

只有当 $I > 0$ 时, 才能发生共振吸收, 产生共振信号。

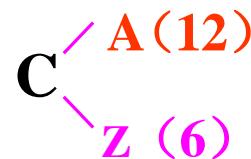
例如:



奇 - 奇

I 为半整数 ($1/2$)

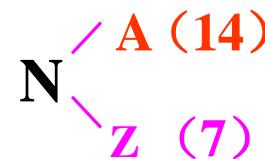
有共振吸收



偶 - 偶

$I = 0$

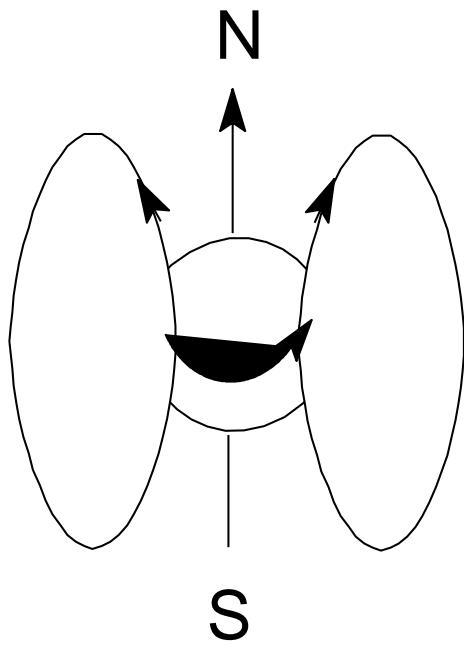
无



偶 - 奇

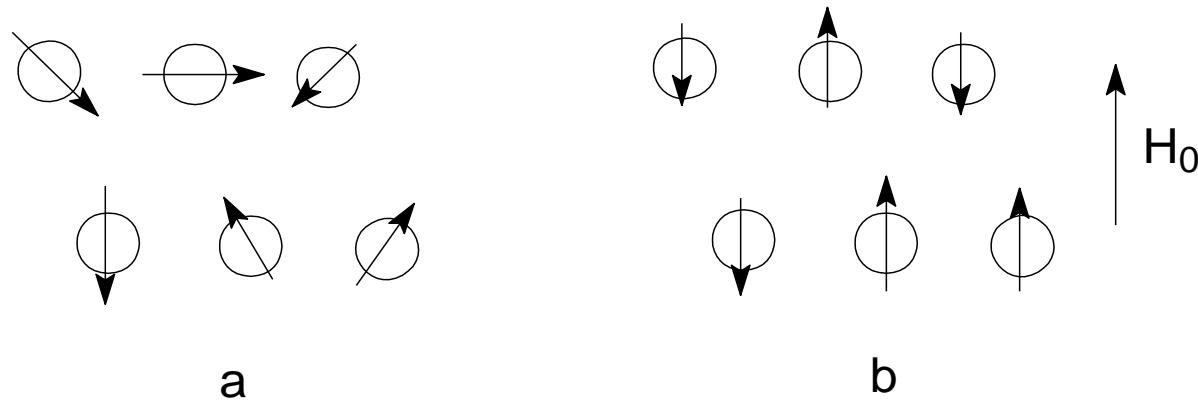
I 为整数

有共振吸收



原子核作为带电荷的质点，它的自旋可以产生磁场，磁场具有方向性，用磁矩表示，但并非所有的原子核自旋都可以产生磁矩，实验证明只有那些原子序数或质量数为奇数的原子核自旋才具有磁矩，如 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P 等，组成有机化合物的主要元素是氢和碳，现以氢为例说明核磁共振的基本原理。

2). 氢核在外加磁场中的取向



氢核带有正电荷，自旋会产生磁矩；在没有外磁场时，自旋磁矩取向是混乱的（图a）

在外磁场中（ H_0 ）它的取向分为两种，一种与外磁场平行，另一种则相反（图b），这两种不同的取向的自旋具有不同的能量。与外磁场相同取向的自旋能量较低，另一种能量较高，这两种趋向的能量差可用下式表示：

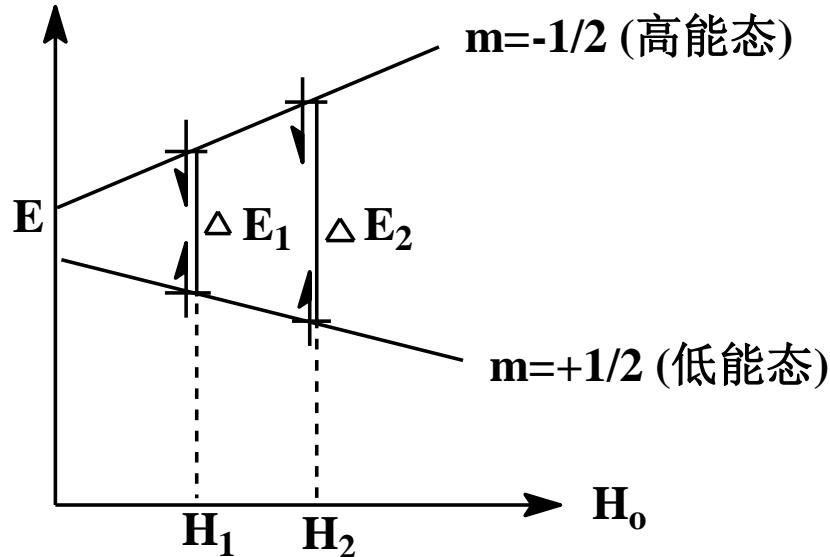
$$\Delta E = r(h/2\pi)H_0$$

式中h为 Planck 常数，r为旋磁比，对于特定的原子核，r为一常数， H_0 为外加磁场强度。

两种取向的能量差与外加磁场相关，外磁场越强它们的能差越大。⁸⁰

3). 磁共振的产生

下图表示外加磁场强度与两种自旋能差的关系：



¹H的自旋量子数I=1/2
自旋磁量子数m=±1/2
即氢核在外加磁场中有两种取向。

与外加磁场方向相同的自旋吸收能量后可以跃迁到较高能级，变为与外磁场方向相反的自旋。电磁辐射可以有效地提供能量。

当辐射能恰好等于跃迁所需要的能量时，即E_辐=hν = Δ E，就会发生这种自旋取向的变化，即核磁共振。

因两种自旋状态的能差 ΔE 与外磁场强度有关，所以发生共振的辐射频率也随外加磁场强度变化，其关系为：

$$\Delta E = r(h/2\pi)H_0 \quad E_{\text{辐}} = h\nu_{\text{辐}}$$

$$E_{\text{辐}} = \Delta E \quad \nu_{\text{辐}} = \frac{rH_0}{2\pi}$$

- 不同磁场强度时发生共振所需要的辐射频率；

4) 核磁共振仪的主要组成部分: P136 图6.18

1. 磁铁
2. 探头
3. 锁场单元
4. 匀场单元
5. 样品旋转管

样品管放在磁场强度很大的电磁铁两极之间, 用固定频率的无线电波照射, 在扫描发生器的线圈中通直流电, 产生一个微小的磁场, 使总磁场强度逐渐增加, 当磁场强度达到一定值 H_0 时, 样品中某一类型的质子发生能级的跃迁, 接收器就会收到信号, 经放大由记录器记录下来。

目前最常用的仪器为300MHz, 400MHz, 500MHz, 800MHz
一般兆赫数越高, 分辨率越好。

二. 屏蔽效应和化学位移

1. 屏蔽效应 (shielding effect)

对于一个特定的单独存在的核，共振条件是相同的，这对分析结构并无意义。但在有机分子中，原子以化学键相连，不可能单独存在，在原子周围总有电子运动。

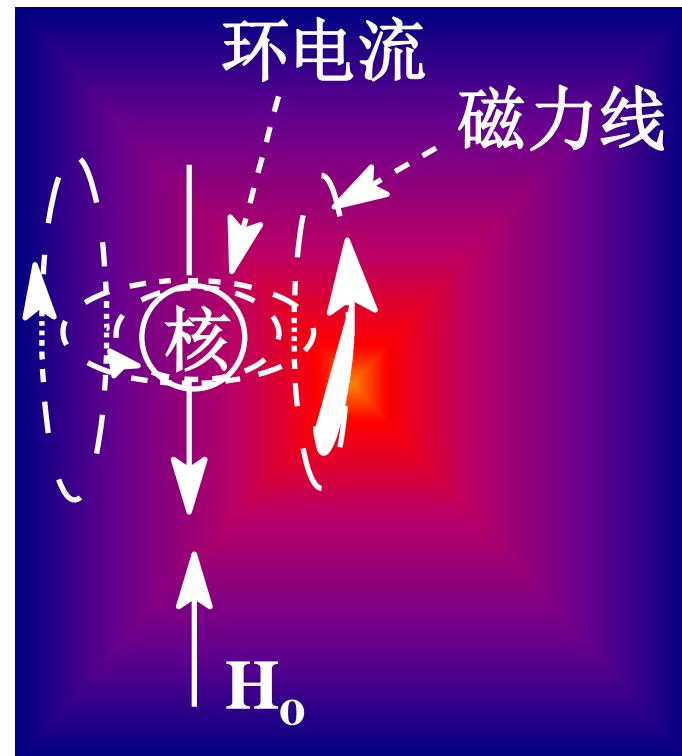
在外磁场的作用下这些电子可产生诱导电子流，从而产生一个诱导磁场，该磁场方向与外加磁场方向恰好相反。

这样使核受到外加磁场的影响 ($H_{\text{纯}}$) 要比实际外加磁场强度 ($H_{\text{扫}}$) 小，这种效应叫做屏蔽效应 (shielding effect)。

此时核受到的影响可用下式表示：

$$H_{\text{扫}} = H_0 + H_{\text{诱导}}$$

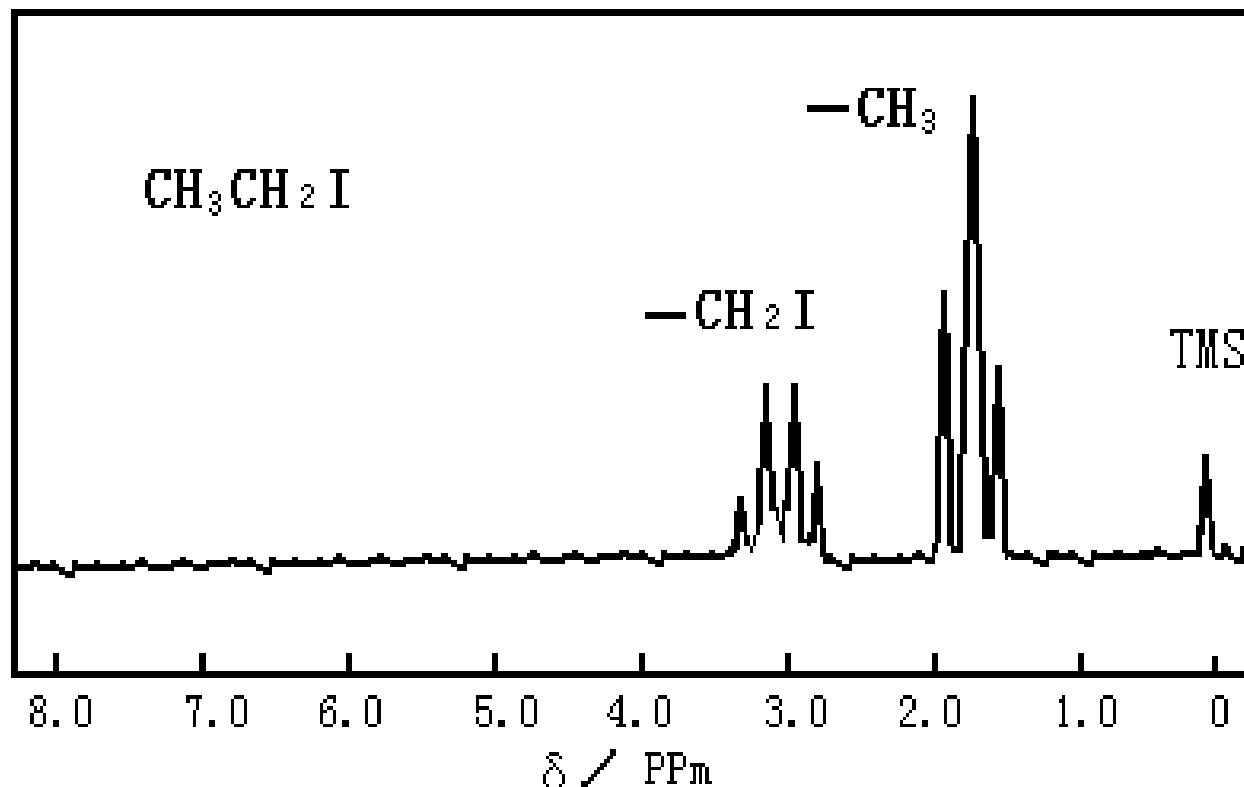
式中 $H_{\text{诱导}}$ 代表与外加磁场方向相反的诱导磁场强度；在一定辐射频率条件下，假定无屏蔽时，氢核发生共振的磁场强度为 H_0 ，那么此时 $H_{\text{扫}} = H_0$ ；



当屏蔽效应存在下要发生共振必须使外加磁场强度 $H_{\text{扫}}$ 大于 H_0 ，以抵消与外磁场方向相反的诱导磁场 ($H_{\text{诱}}$) 的影响，此时外加磁场强度应为 $H_{\text{扫}} = H_0 + H_{\text{诱导}}$

由于氢核在分子中所处环境不同，产生的抗磁诱导磁场强度不同，使不同氢核共振所需外加磁场强度 $H_{\text{扫}}$ 不同，在核磁谱图上就出现不同位置的共振吸收峰。

例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 有两种不同环境下的氢，在核磁谱图上出现两个不同位置的共振吸收峰。



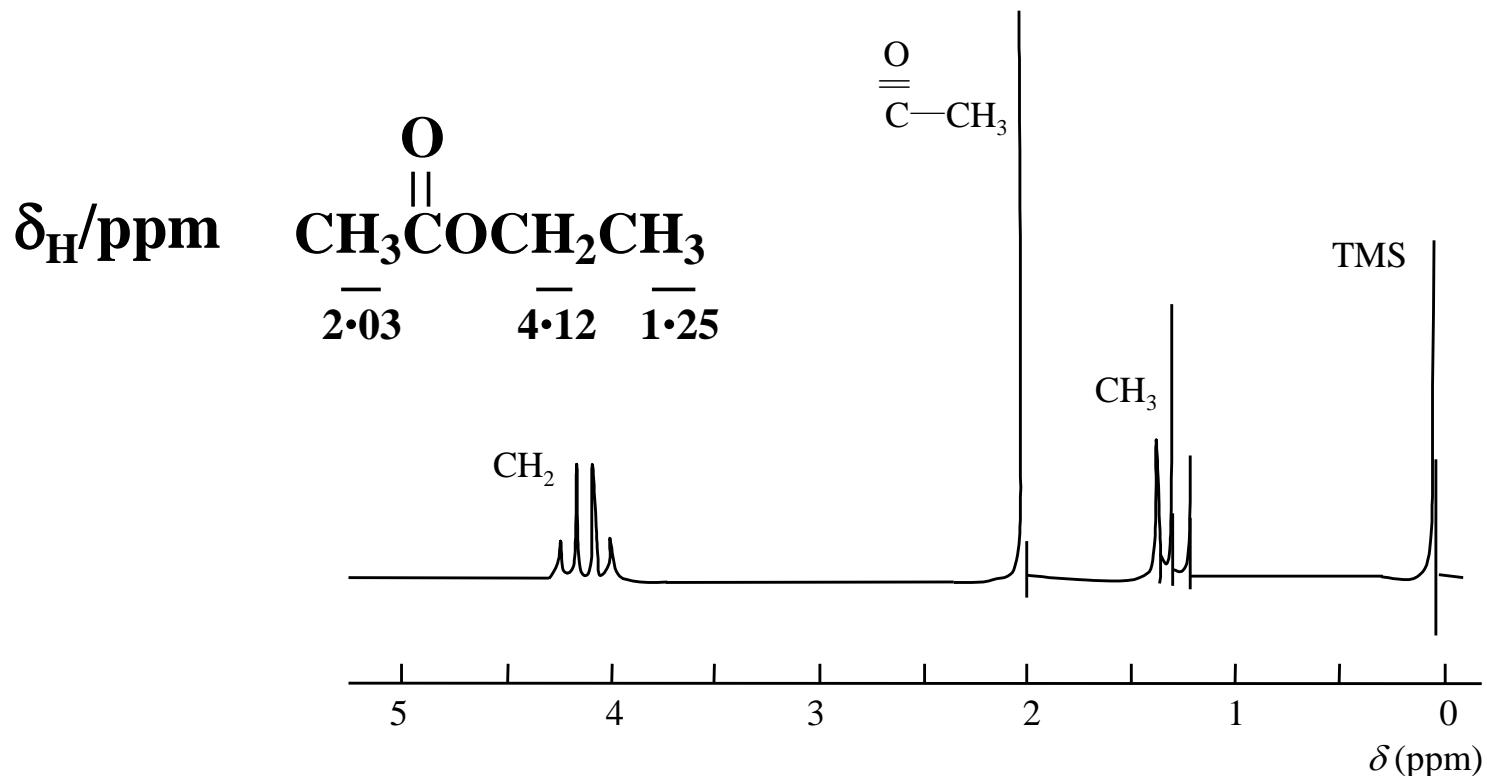
2. 化学位移

不同化学环境中的氢核，受到的屏蔽作用不同，它们的共振吸收出现在不同磁场强度下，用来表示这种不同位置的量叫作**化学位移(chemical shift)**。一般是以一个参考物为标准求出其它核相对于它的位置，叫做**相对化学位移**。

不同兆赫仪器上质子共振所需外加磁场强度不同，而核外电子的诱导磁场又与该外磁场强度成正比，所以为了使用不同仪器的工作者具有对照谱图的共同标准，通常用 δ 值表示化学位移。由于数值太小，所以乘以 10^6 ，单位ppm。

$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

核磁共振氢谱：化学位移



低场(downfield)

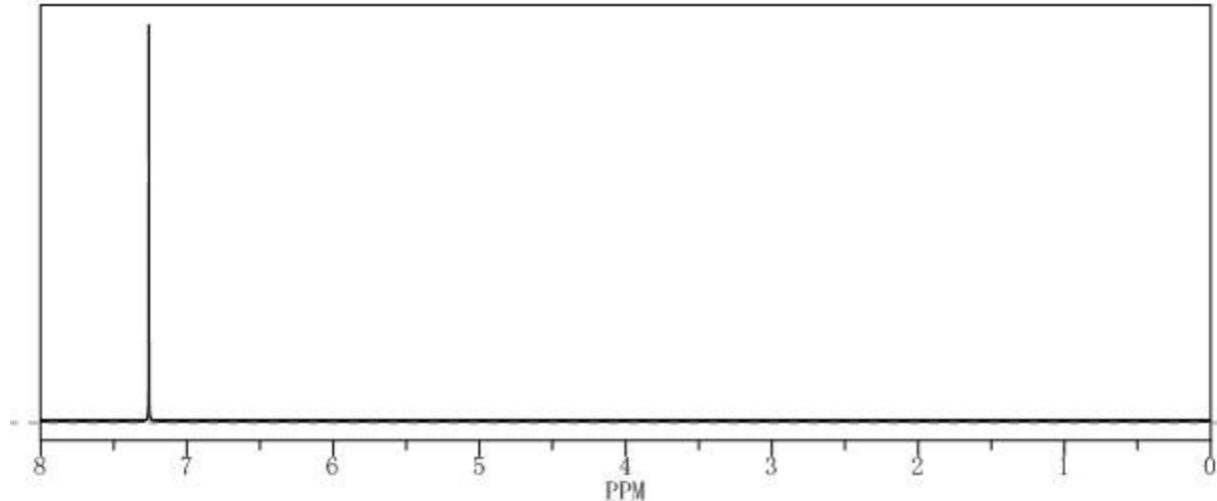
高频(high frequency)

去屏蔽(deshielded)

高场(upfield)

低频(low frequency)

屏蔽(shielded)



标准物: 四甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, TMS $\delta=0$ (单峰)

氯仿的化学位移

$$\text{例: } \text{CHCl}_3: \delta = \frac{437\text{Hz}}{60\text{MHz}} \times 10^6 = 7.28 \text{ ppm}$$

为什么选用**TMS**(四甲基硅烷)作为**标准物质**:

- (1) Si的电负性比C小，其质子受到较大的屏蔽，共振信号出现在高场(δ 值定为0)，绝大多数吸收峰均出现在它的左边。
- (2) 结构对称，只有一种质子，是一个单峰。
- (3) TMS沸点低(27°C)，易除去，样品易回收；
- (4) TMS稳定，与样品不反应、不缔合。
- (5) TMS溶解性好。

三. 影响化学位移的主要因素

1. 诱导效应的影响

- ◆ 电负性大的原子(或基团)与 ^1H 邻接时, 其吸电子作用使氢核周围电子云密度降低, 屏蔽作用减少, 共振吸收在较低场, 即质子的化学位移向低场移动, δ 值增大;
- ◆ 给电子基团增加氢核周围的电子云密度, 使屏蔽效应增加, 共振吸收在较高场, 即质子的化学位移向高场移动, δ 值减小。

- 取代基电负性越强， δ 移向低场

CH_3X 取代基 (X) 电负性与化学位移 δ 的关系

X	X的电负性	δ (ppm)
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.90	0
$-\text{H}$	2.20	0.13
$-\text{I}$	2.65	2.16
$-\text{NH}_2$	3.05	2.36
$-\text{Br}$	2.95	2.68
$-\text{Cl}$	3.15	3.05
$-\text{OH}$	3.50	3.38
$-\text{F}$	3.90	4.26

■ 取代基的诱导效应随C-链的延伸减弱：

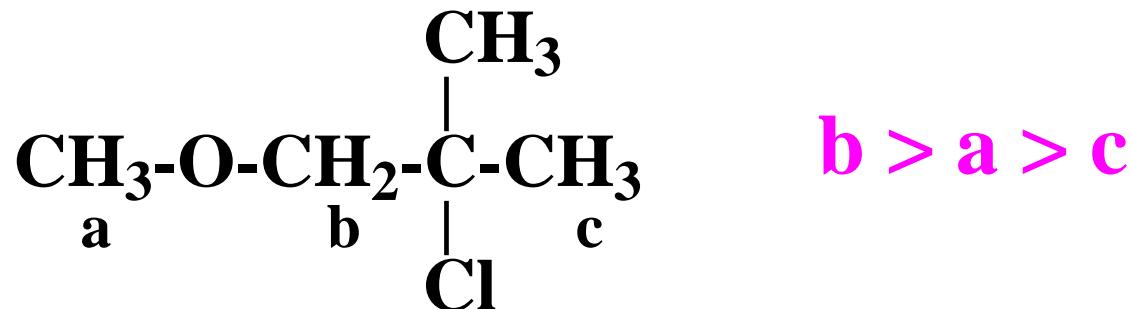
δ (ppm)	CH_3Br	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
	2.68	1.65	1.04	0.9

■ 取代基的数目越多，对 δ 的影响越显著：

δ (ppm)	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
	3.15	5.33	7.27

讨 论

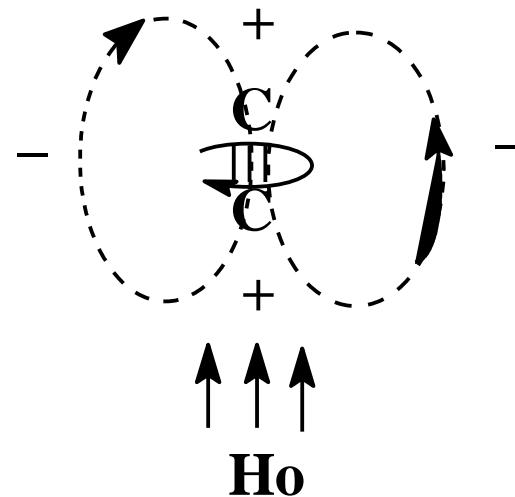
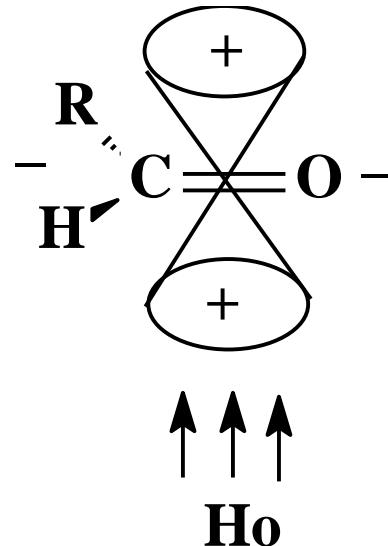
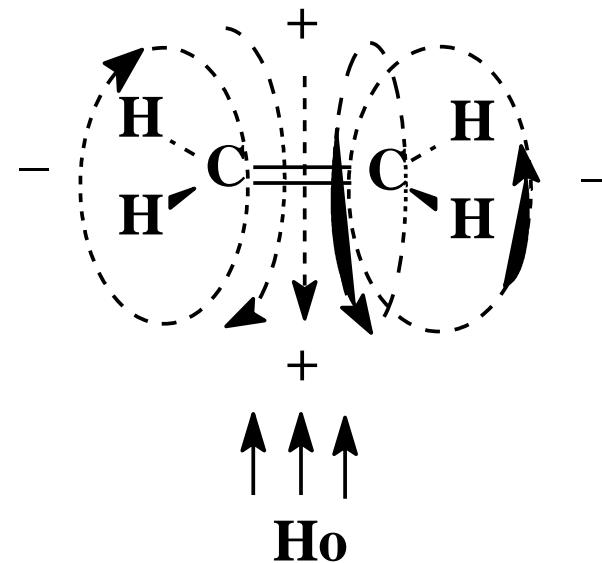
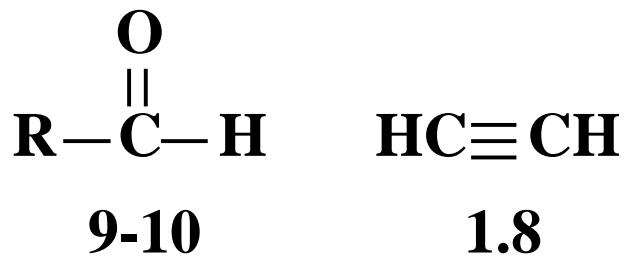
试比较下面化合物分子中 H_a H_b H_c δ 值的大小。



2. 磁各向异性效应

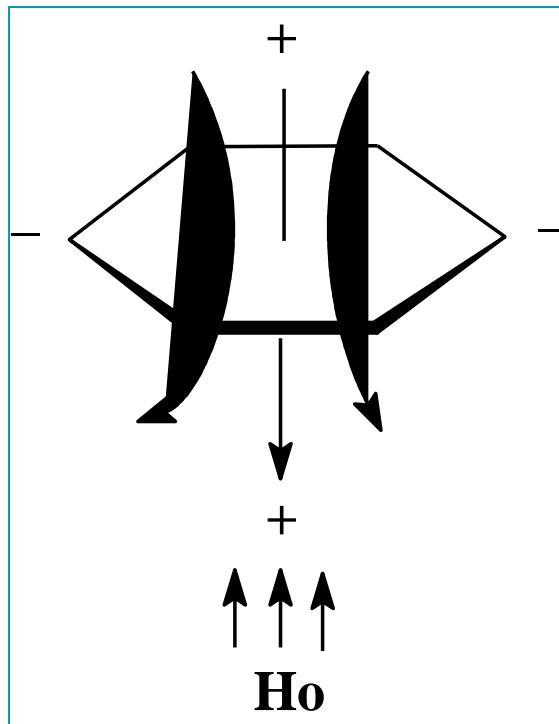
具有多重键或共轭多重键分子，在外磁场作用下， π 电子会沿分子某一方向流动，产生感应磁场。此感应磁场与外加磁场方向在环内相反（抗磁），在环外相同（顺磁），即对分子各部位的磁屏蔽不相同。

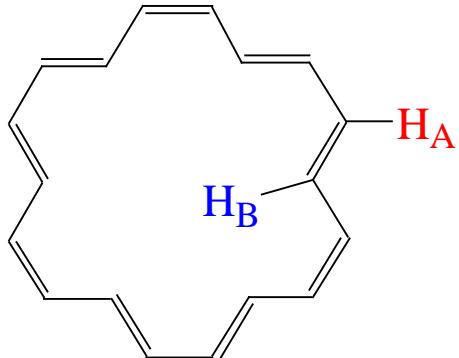
1) 双键与三键化合物的磁各向异性效应



2) 芳环的磁各向异性效应

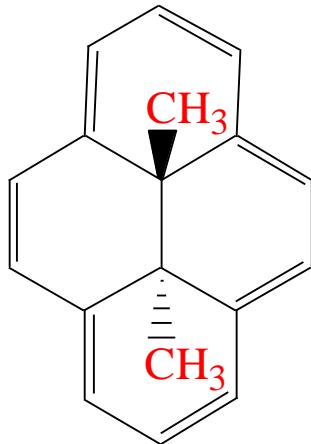
苯环平面上下方：屏蔽区，侧面：去屏蔽区。 $\delta_H = 7.26$





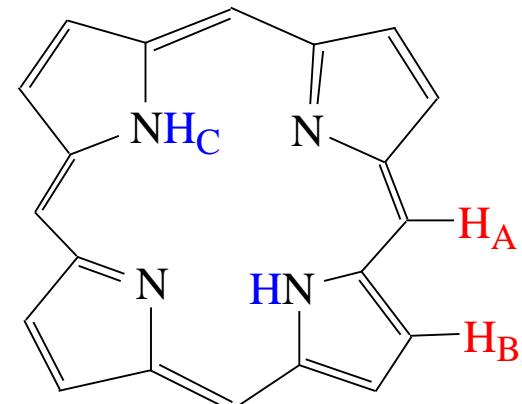
8

$H_A = 10.75 \text{ ppm}$
 $H_B = -4.22 \text{ ppm}$



9

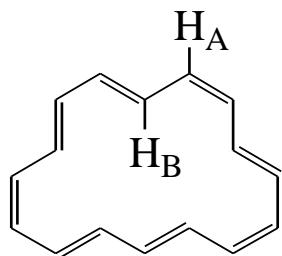
$CH_3 = -4.25 \text{ ppm}$
 环上氢 = 8.14 ppm



10

$H_A = 11.22 \text{ ppm}$
 $H_B = 9.92 \text{ ppm}$
 $H_C = -4.40 \text{ ppm}$

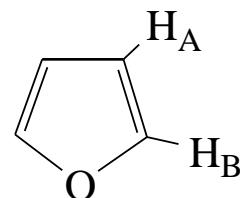
■ 可通过有无环电流效应判断是否具有芳香性。



11 [16]-轮烯

$H_A = 5.28 \text{ ppm}$
 $H_B = 10.3 \text{ ppm}$

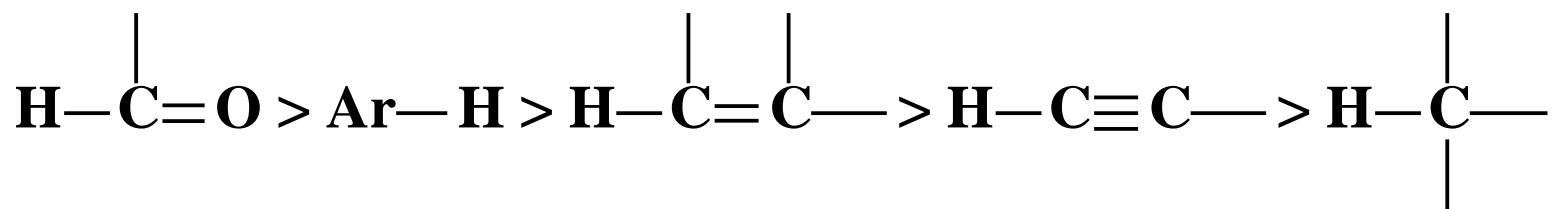
无芳香性



$H_A = 6.25 \text{ ppm}$
 $H_B = 7.30 \text{ ppm}$

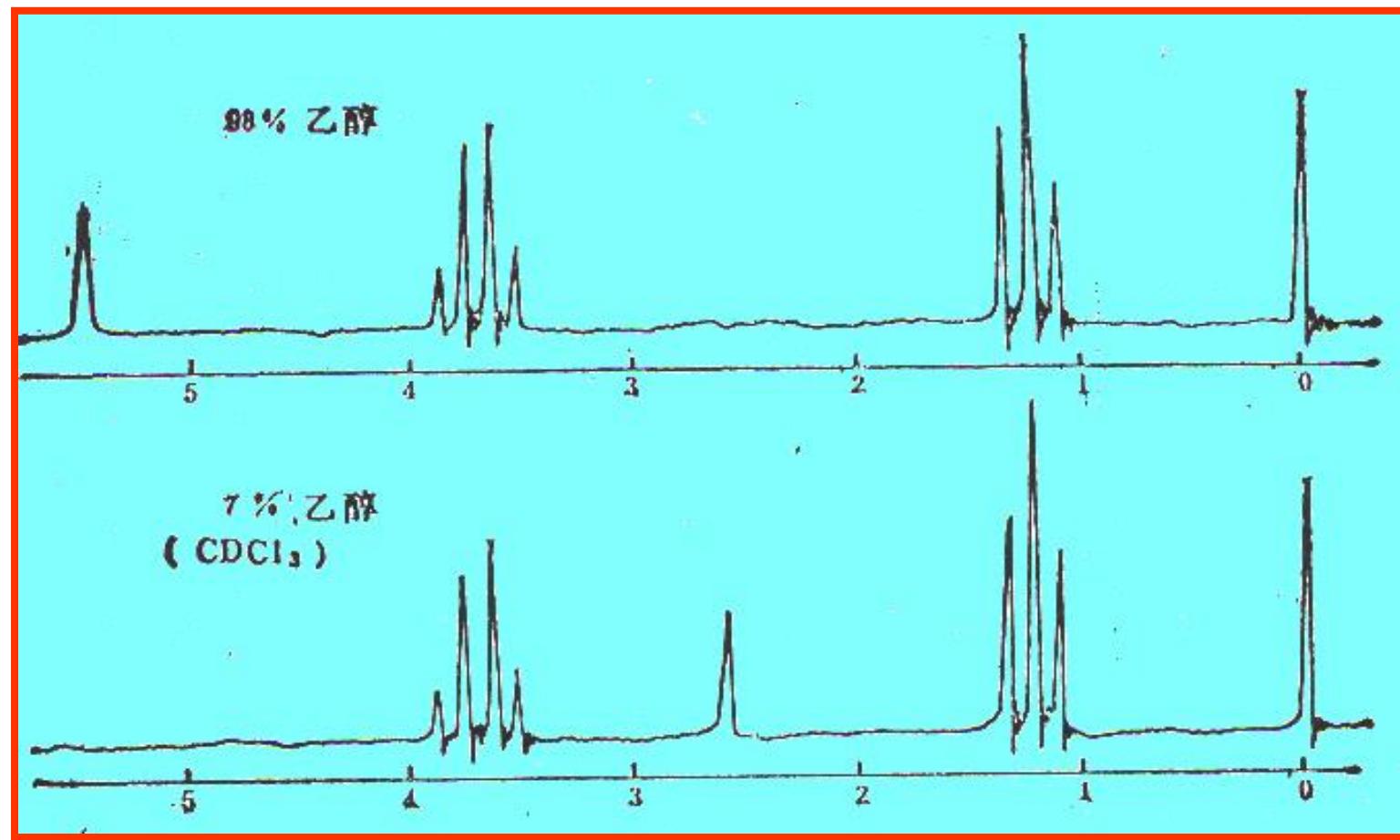
有芳香性

◆ 和 π 键碳原子相连的H，其所受屏蔽作用小于烷基
碳原子相连的H原子。 δ 值顺序：



3. 氢键的影响

具有氢键的质子其化学位移比无氢键的质子大。氢键的形成降低了核外电子云密度。



随样品浓度的增加，羟基氢信号移向低场。

氢键形成程度与样品的浓度、温度及所用溶剂的化学性质有关，因此在不同条件下-OH与-NH₂质子的化学位移变化范围较大。

醇 -OH $\delta=0.5-5$

酚 $\delta=4-7$

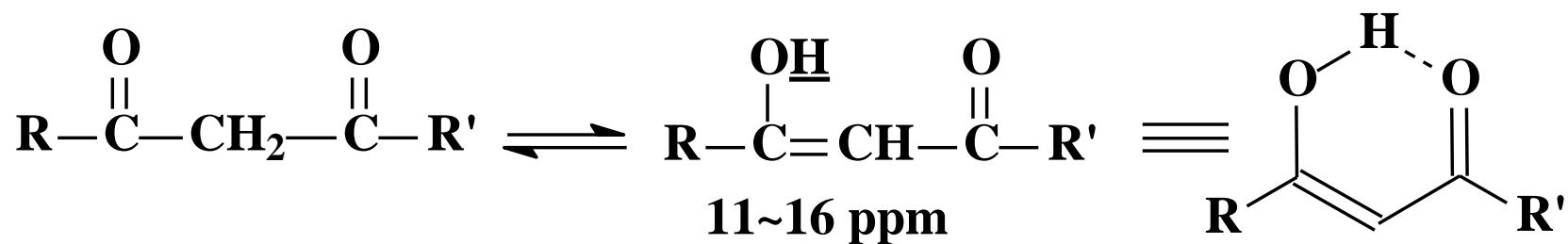
胺 -NH₂ $\delta=0.5-5$

酸 $\delta=10-13\text{ppm}$ (易以二聚体形式存在，双分子氢键)

高温使OH、NH、SH等氢键程度降低，信号的共振位置移向较高场。

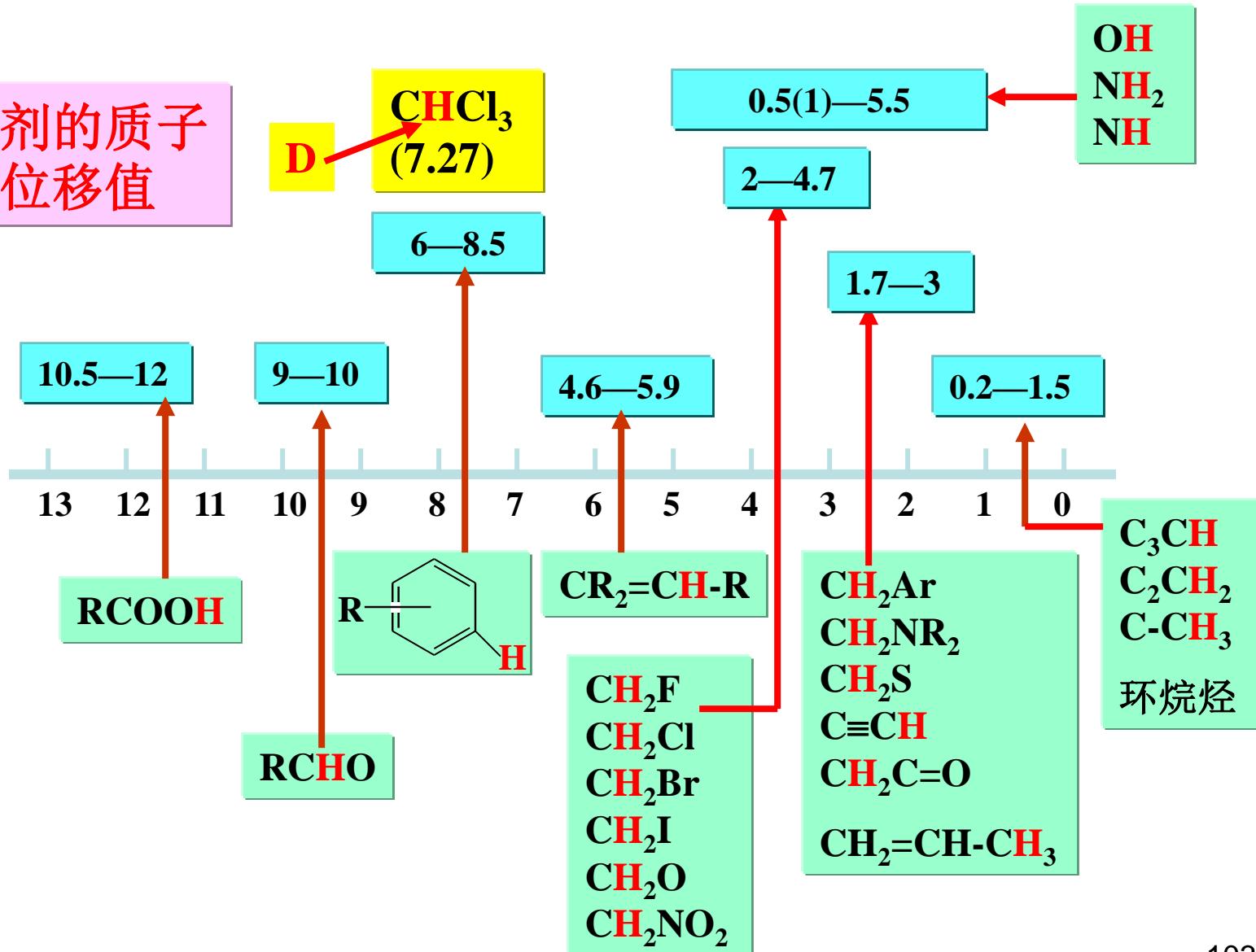
识别活泼氢可采用重水交换。

分子内氢键，其化学位移变化与溶液浓度无关，取决于分子本身结构。



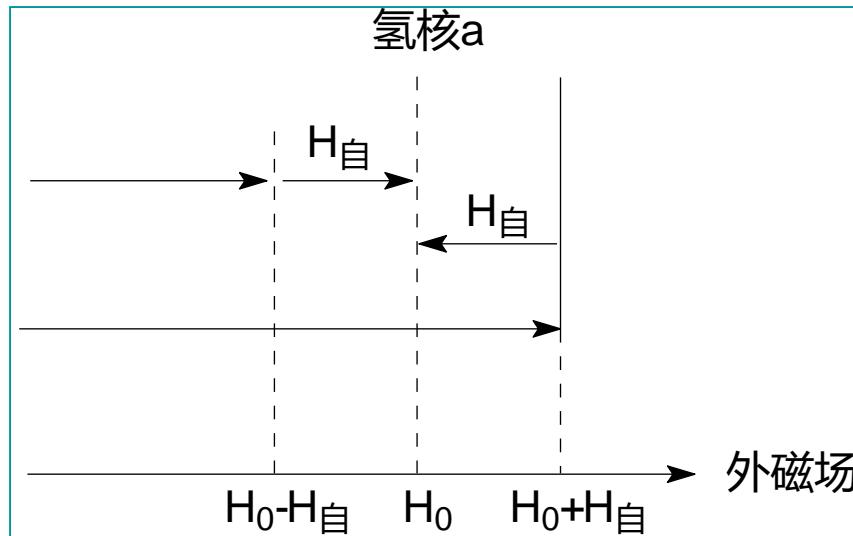
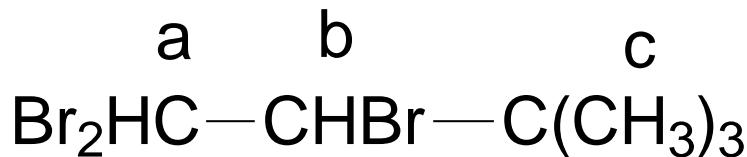
特征质子的化学位移值

常用溶剂的质子的化学位移值



四. 自旋偶合裂分

1. 两个相邻氢的偶合



Ha	$\delta=6.4$, 两重峰
Hb	$\delta=4.5$, 两重峰
Hc	$\delta=1.1$, 单峰

这种因自旋偶合发生分裂的现象叫自旋-自旋偶合裂分。

在核磁共振中，一般说来，相邻碳上的不同种的氢才可发生偶合，相间碳上的氢（H-C-C-C-H）不易发生偶合，同种相邻氢也不发生偶合。

例如：Br₂CHCHBr₂中的两个氢所处环境相同，尽管相邻也不发生偶合，该化合物的NMR谱图上只有一个单峰。

2. 偶合常数(J)

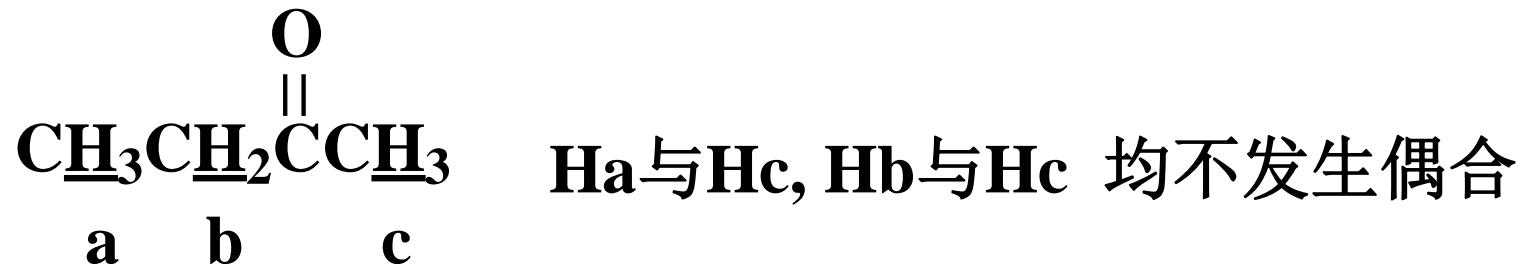
自旋-自旋偶合裂分后，两峰之间的距离，即两峰的频率差： $|\nu_a - \nu_b|$ 称为偶合常数，用符号 J 表示。单位:Hz

相互偶合的两组质子，彼此间作用相同，其偶合常数相同。

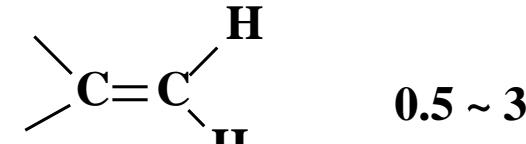
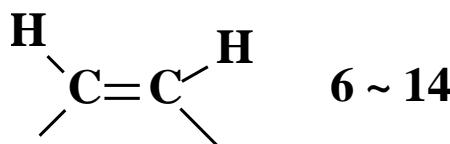
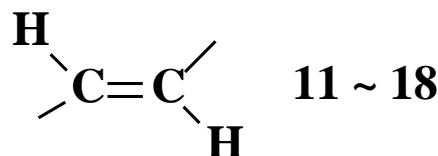
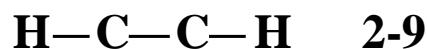
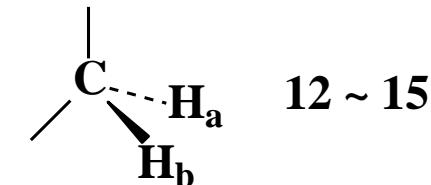


偶合常数与化学键性质有关，与外加磁场强度无关。数值依赖于偶合氢原子的结构关系。

偶合常数的大小，表示偶合作用的强弱。它与两个作用核之间的相对位置、核上的电荷密度、键角、原子序数以及核的磁旋比等因素有关。一般间隔四个单键以上，J值趋于零。



一些常见的偶合常数 (J/Hz)



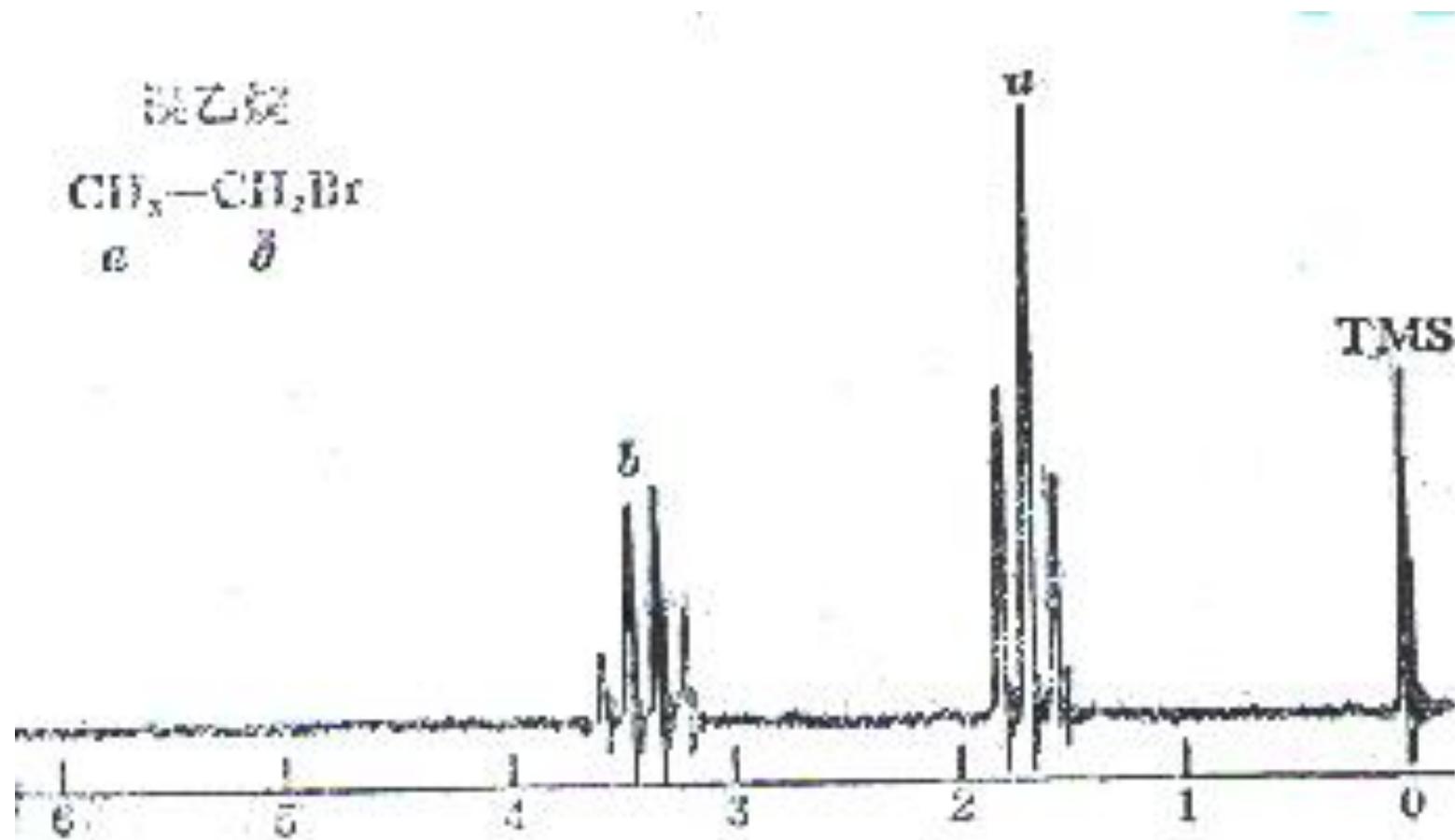
苯环H原子

邻位 7 ~ 8

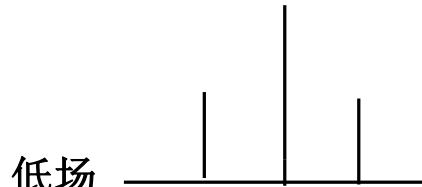
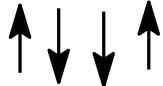
间位 2 ~ 3

对位 0 ~ 1

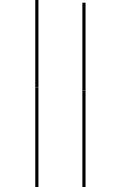
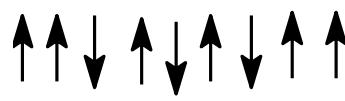
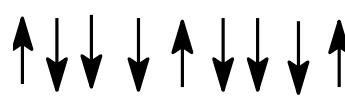
3. 多个相同氢与相邻氢的偶合



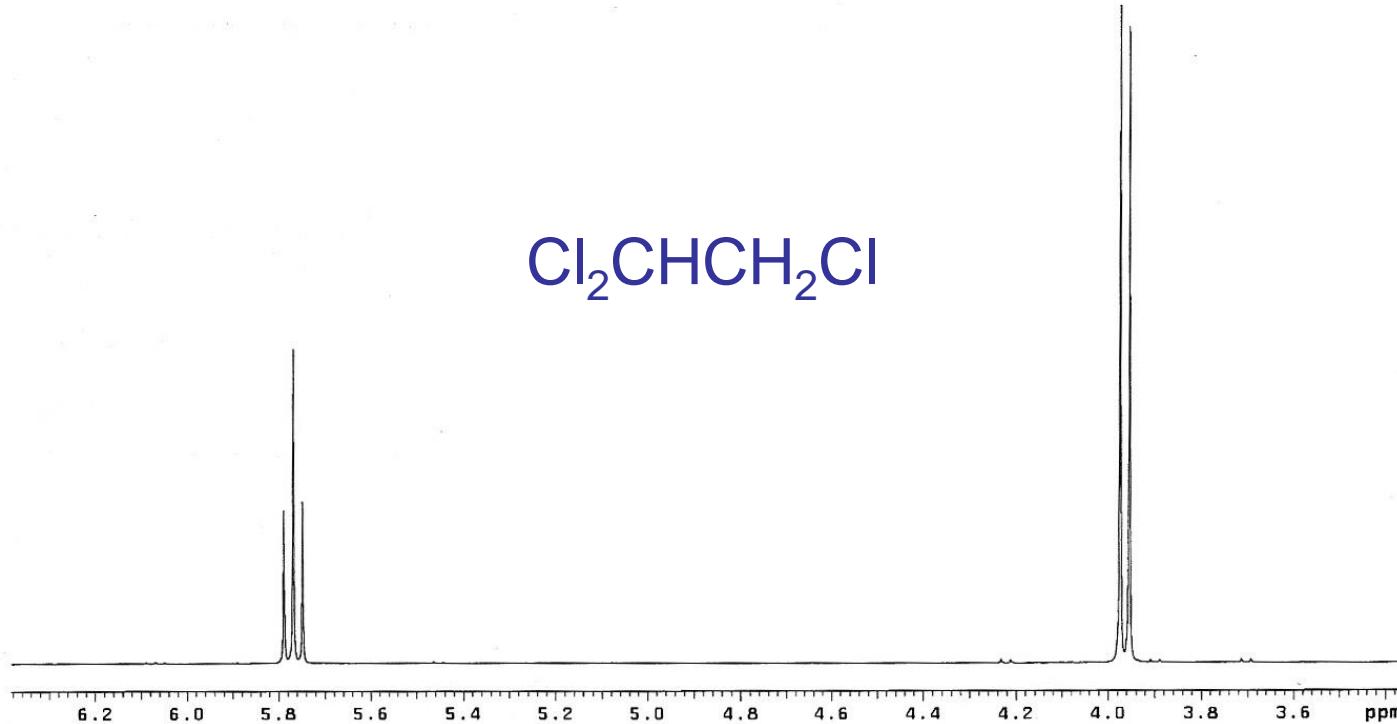
CH₂氢核自旋存在三种组合方式：

自旋状态	强度	CH ₃ 处磁微环境	结果	
	1	增强		三重峰
	2	不变		强度 1:2:1
	1	减弱		

CH₃三个氢核自旋有四种组合方式：

自旋状态	几率	CH ₂ 处磁微环境	结果	
	1	增强略多		四重峰
	3	增强略少		强度 1:3:3:1
	3	减弱略少		
	1	减弱略多		

1,1,2-三氯乙烷氢谱 (300MHz)



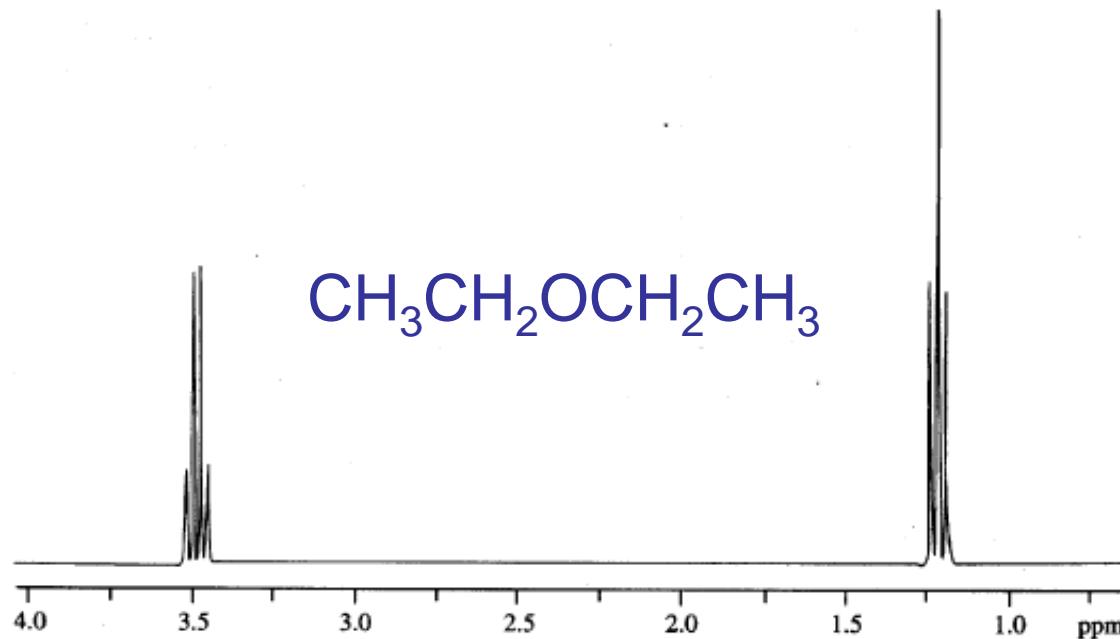
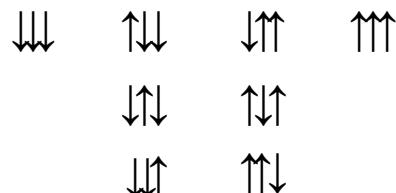
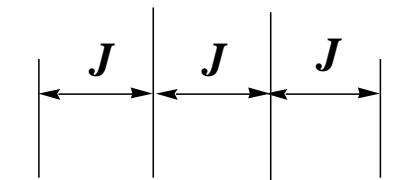


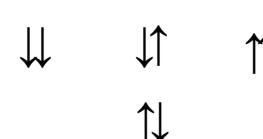
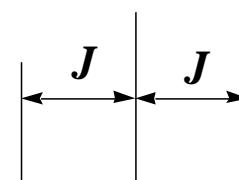
图 2-28 乙醚的氢谱 (300MHz)

CH_2 裂分峰



甲基自旋排布

CH_3 裂分峰

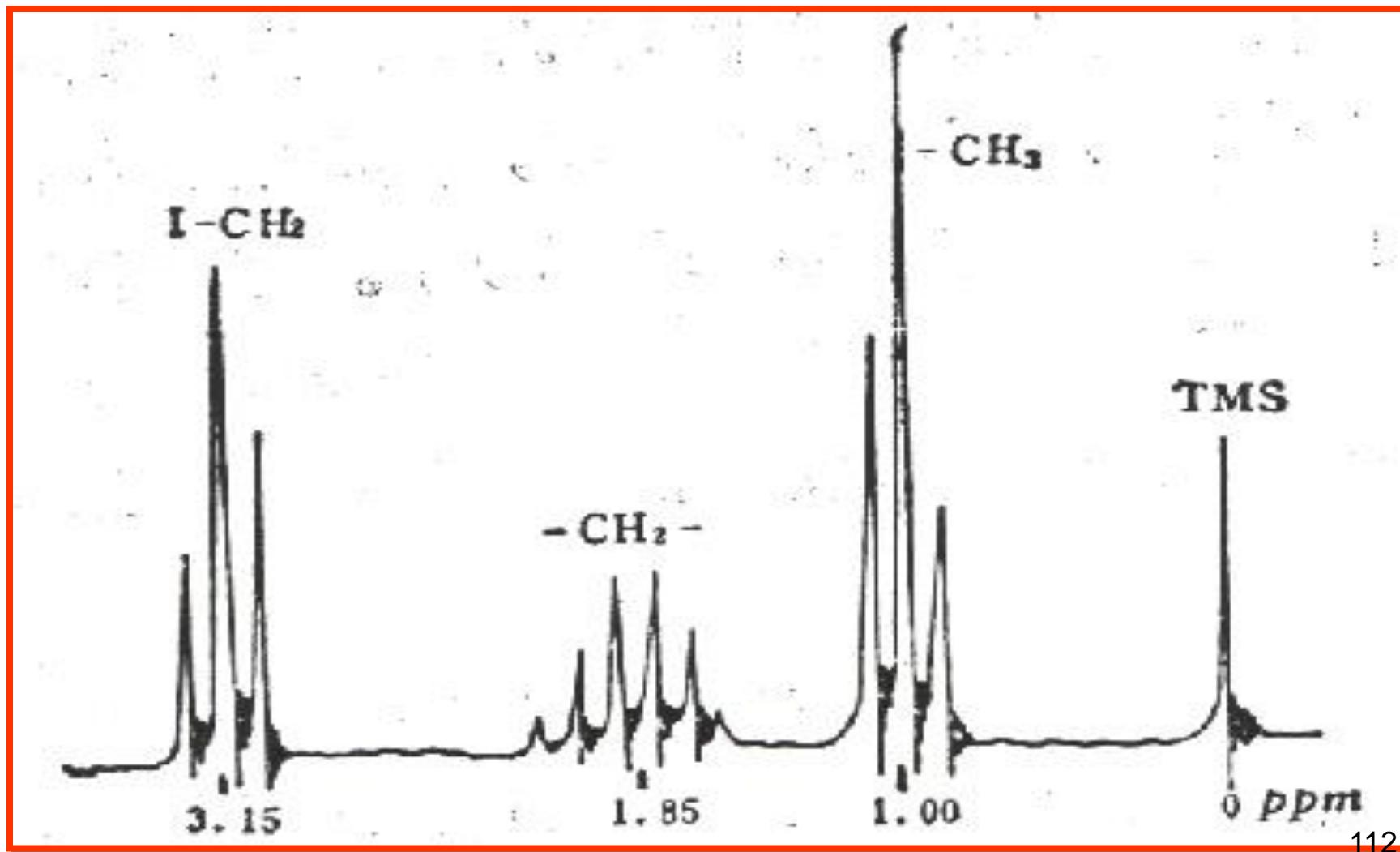


亚甲基自旋排布

n+1规律

- 1) 与n个等价核偶合, 谱线数目 $2nI+1$, $I=1/2$ 时, $n+1$ 规则
- 2) 相邻两条谱线间距离都相等 (J)
- 3) 谱线强度分布符合 $(a+b)^n$ 展开式的各项系数

如果邻近不同的核与所研究的核之间有着接近或相同的偶合常数,那么谱线分裂的数目为 $(n+m+1)$ 。



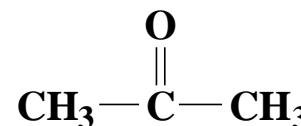
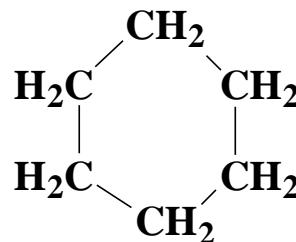
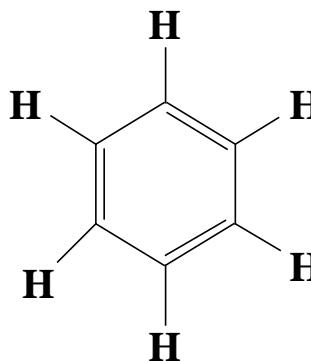
与 n 个氢核偶合产生的峰强和峰数

n	峰强度比	峰的总数	
0	1	1	singlet
1	1 : 1	2	doublet
2	1 : 2 : 1	3	triplet
3	1 : 3 : 3 : 1	4	quartet
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	5	quintet
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	6	sextet
6	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	7	septet

五、化学等价和磁等价

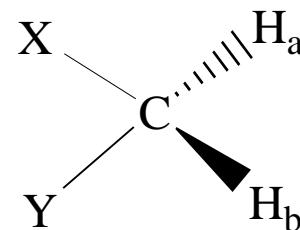
1. 化学等价 (Chemical equivalent)

分子中的两相同原子 (或两相同基团) 处于相同的化学环境。



化学等价的氢有等位氢和对映氢两种

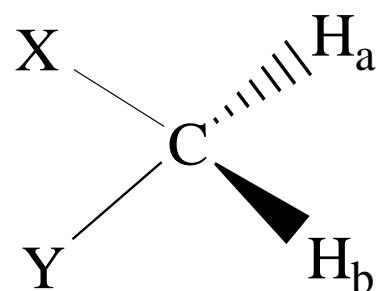
(1) 以 $-\text{CH}_2-$ 为例：



1) 当 $X=Y$ 时, H_a 和 H_b 可通过 C_2 旋转操作互换, 这两个氢称为等位 (homotopic) 氢, 则为化学等价。

例如: CH_2Cl_2

2) 当 $X \neq Y$ 时，没有对称轴，但 H_a 和 H_b 可通过对称面或二次旋转反演轴 S_2 使二者互换，则两个氢称为对映（enantiotopic）氢。在非手性溶剂中为化学等价；在手性溶剂中为化学不等价。



例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2BrCl

3) 当 $X \neq Y$ 时, H_a 和 H_b 不能通过任何对称操作互换, 则两个氢为非对映 (diastereotopic) 氢。它们为化学不等价。

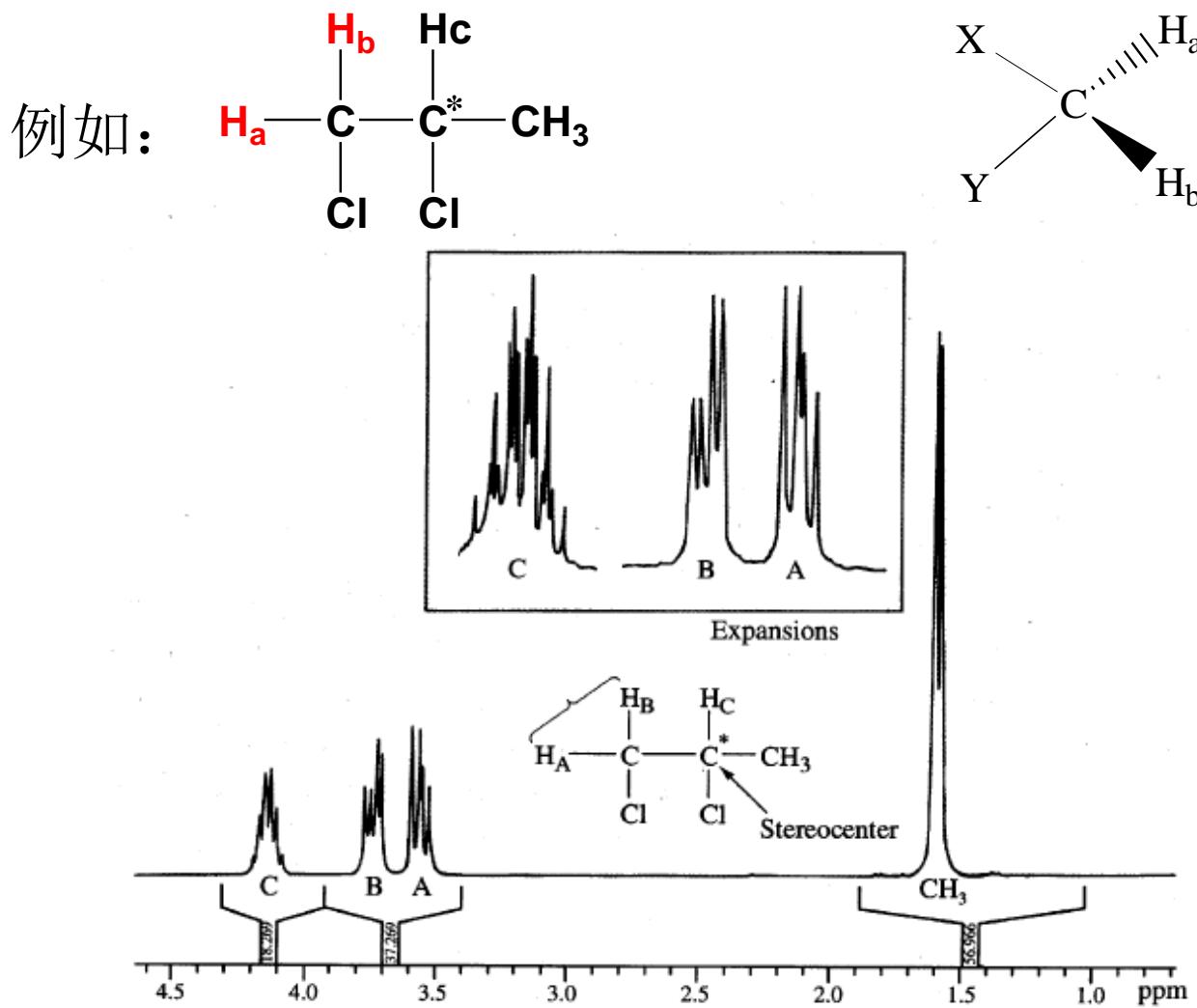


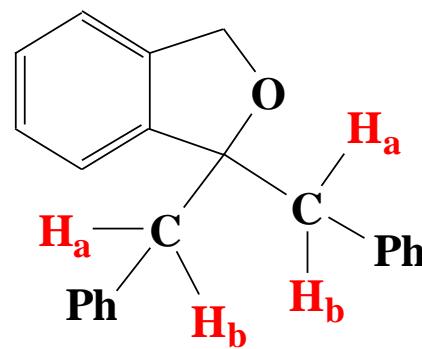
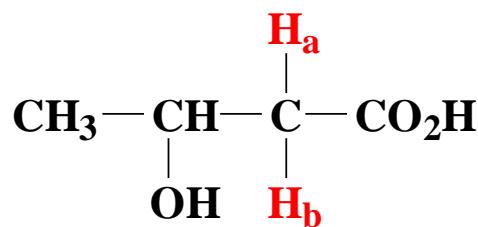
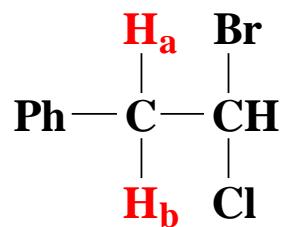
图 2-30 1,2-二氯丙烷氢谱 (300MHz)

判断H_a和H_b是否化学不等价的简单方法：

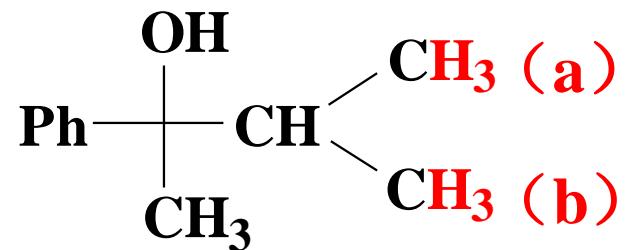
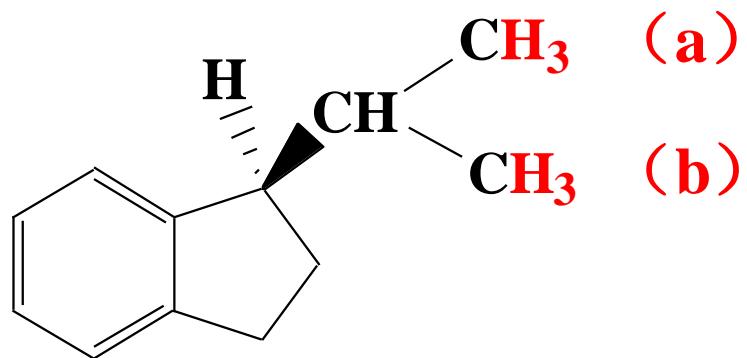
看X和Y两个取代基中是否有一个不对称碳原子与CH₂相连。

此处的不对称碳原子是指三个取代基不同，并非一定指手性碳原子。

例：



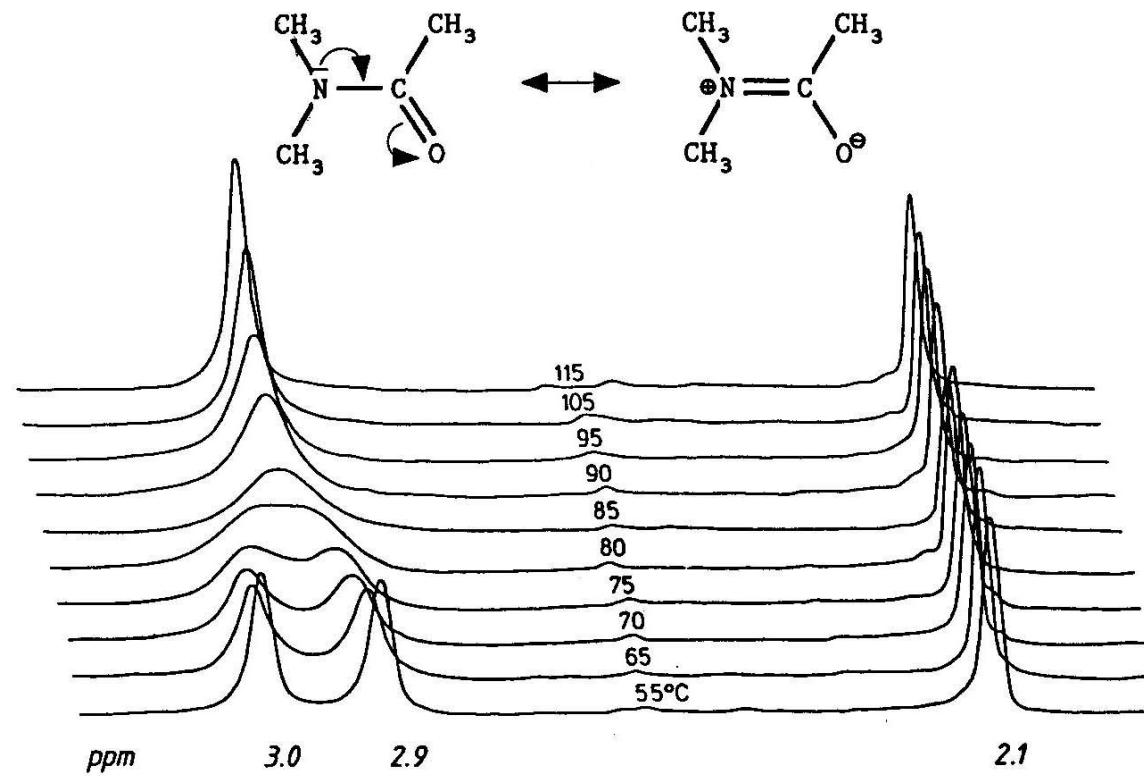
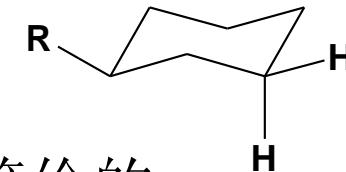
非对映氢对基团也适用：



H_a 和 H_b 化学不等价

总结：

- 1) 甲基上的三个氢（叔丁基）是化学等价的。
- 2) 固定环上的 CH_2 是化学不等价的。
- 3) 与不对称碳相连的 CH_2 的两个氢是化学不等价的。
- 4) 单键不能快速旋转时，同一原子的两相同基团是化学不等价的。

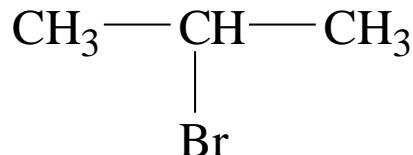


2. 磁等价 (Magnetic equivalent)

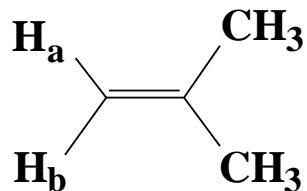
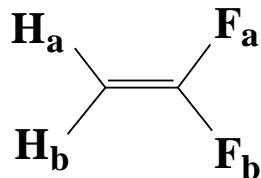
两个核（或基团）磁等价必须同时满足下列两条件：

- 1) 它们是化学等价的。
- 2) 它们对任意另一核的偶合常数J相同（数值及符号）。

磁等价：

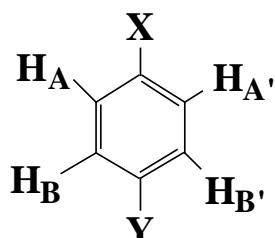


磁不等价：

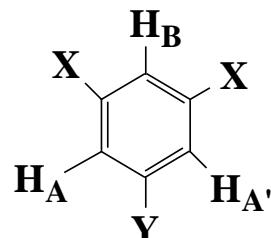


Ha和Hb磁不等价

Ha和Ha'磁不等价



A X和Y是非磁性核



Ha和Ha'磁等价

六、一级谱

1. 一级谱: 可用 $n+1$ 规律解析的图谱。

产生一级谱图 (first-order spectra) 的条件:

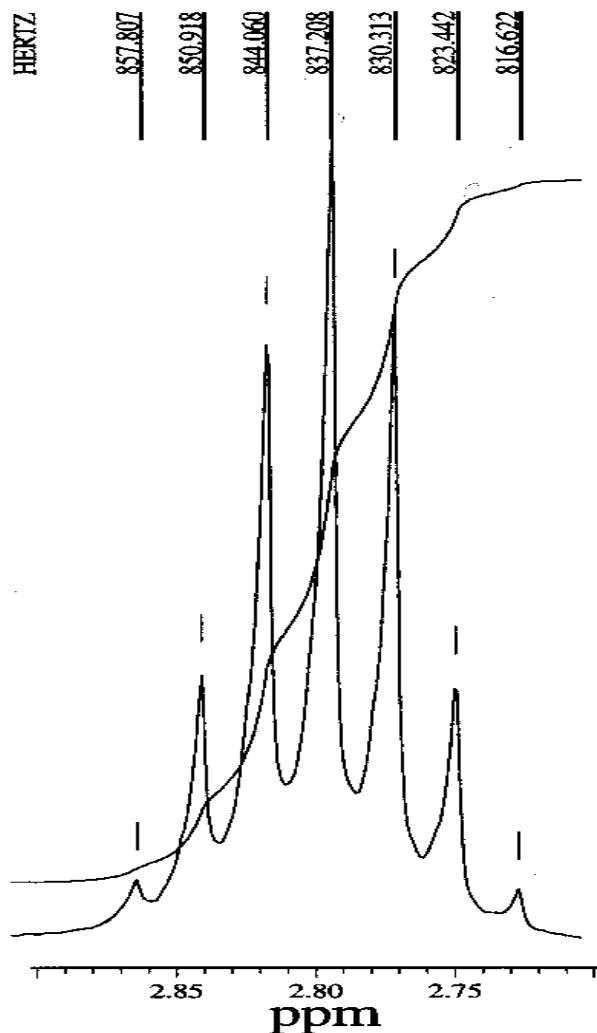
- 1) 两组相互偶合的氢 $\Delta\nu/J > 6$;
- 2) 同一核组 (其化学位移相同) 的核均为磁等价。

一级谱的特点:

- 1) 峰的数目可用 $2nl+1$ ($n+1$) 规律;
- 2) 峰组内各峰的相对强度可用二项式展开系数近似地表示。
- 3) 从图中可直接读出 δ 和 J 。

不能同时满足产生一级谱的两个条件时, 则产生二级谱 (second-order spectra)。

一级谱从图中可直接读出 δ 和 J



化学位移

$$\delta = 837.208 \text{ Hz} / 300 \text{ MHz} = 2.79 \text{ ppm}$$

偶合常数

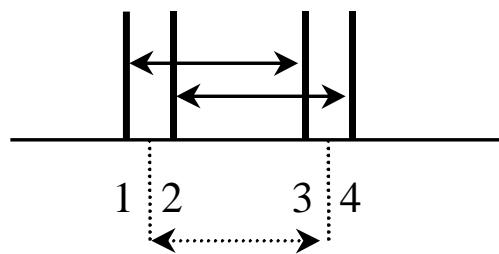
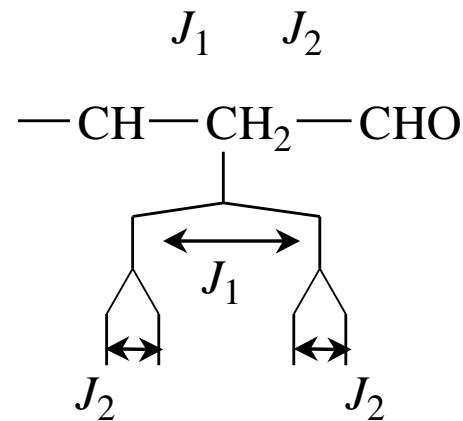
$$J = 837.208 - 830.313 = 6.895(6.9) \text{ Hz}$$

从左到右分别峰间距是 6.889, 6.858, 6.852, 6.895, 6.871 和 6.820 Hz, 六者平均值是 6.864 Hz, 一般取 J 为 6.9 Hz

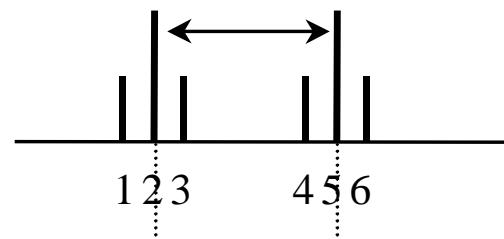
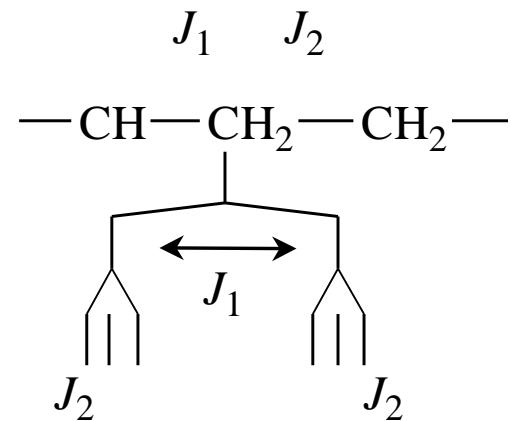
图2-32 以ppm和Hz为单位的某共振峰 (300MHz)

若偶合体系中有两个或两个以上的偶合常数J，则可按裂分情况分为：**dd**（四重峰），**dt**（六重峰），**ddd**（八重峰），**tt**（九重峰）系等。每组峰的中心位置就是化学位移。

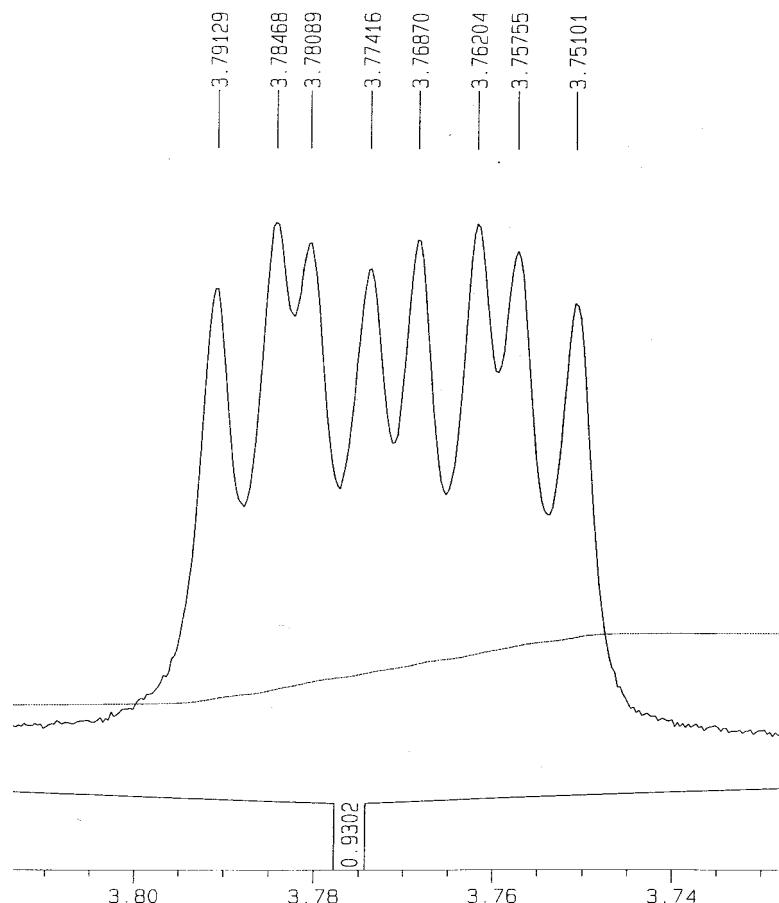
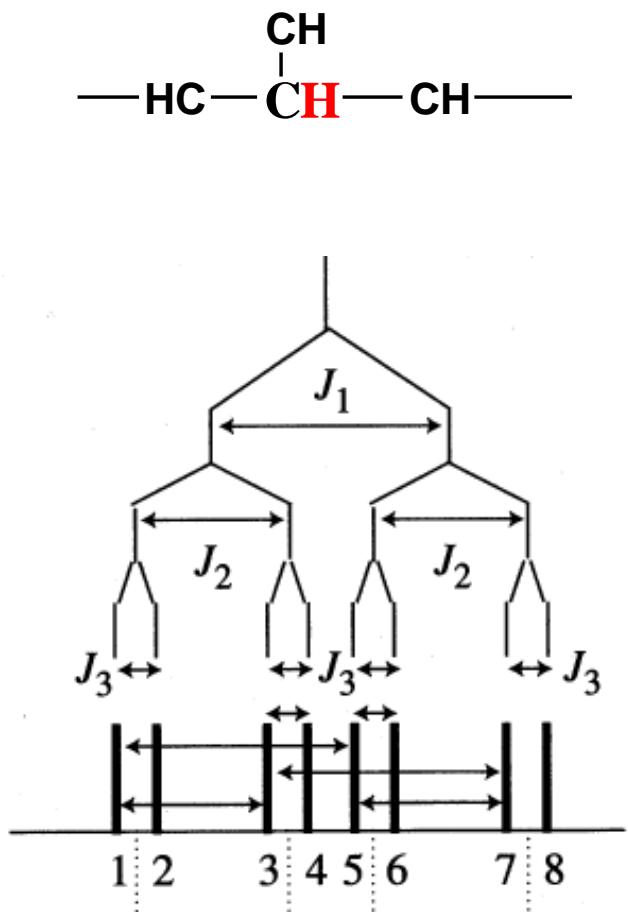
(1) **dd**体系：有两个不同的J



(2) **dt**体系：有两个不同的J值



(3) ddd 体系：有三个不同的J值



$$J_1 = (3.79129 - 3.76870) \times 400 = 9.0 \text{ Hz}$$

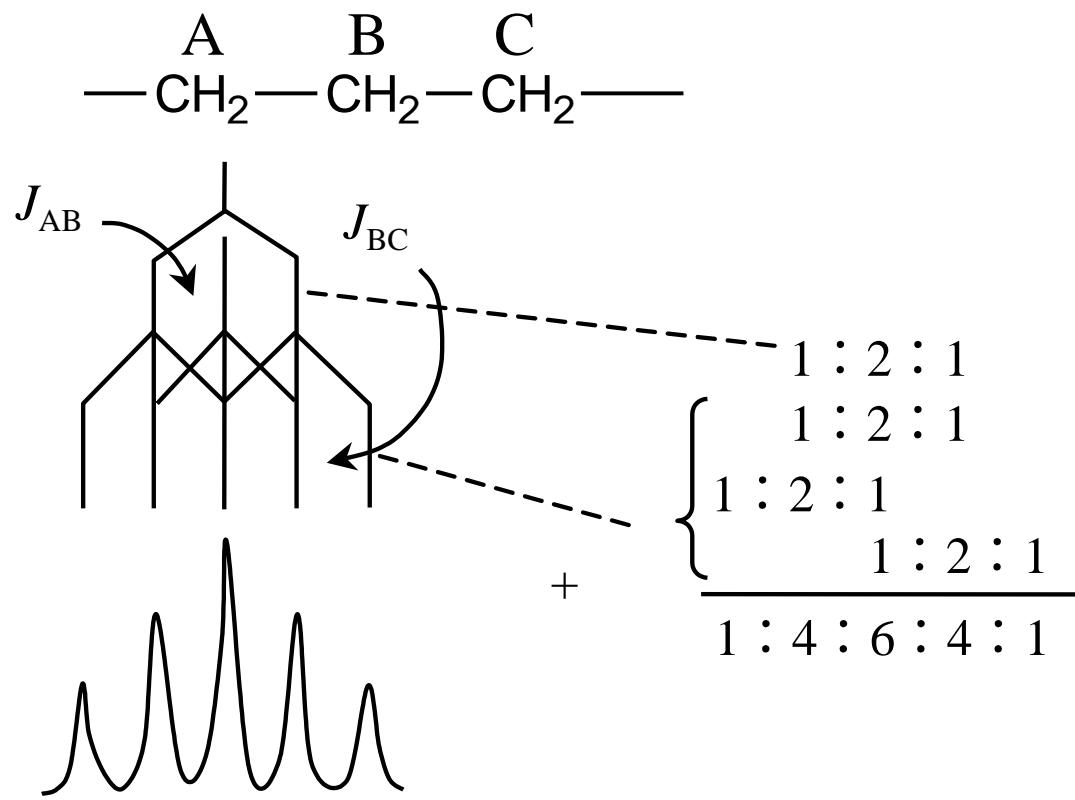
$$J_2 = (3.79129 - 3.78089) \times 400 = 4.2 \text{ Hz}$$

$$J_3 = (3.79129 - 3.78468) \times 400 = 2.6 \text{ Hz}$$

$$\delta = (3.77416 + 3.76870) / 2 = 3.77 \text{ ppm}$$

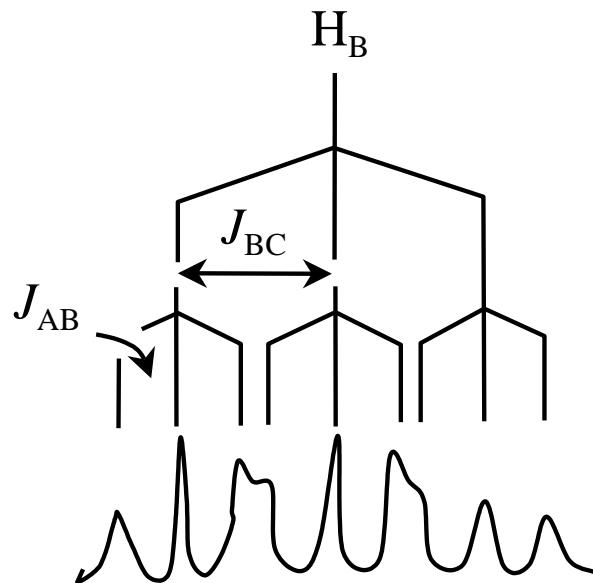
■ddd偶合体系J的测量

(4) tt体系: 有两个不同的J值



a) $J_{AB} = J_{BC}$ 时 H_B 的裂分峰形

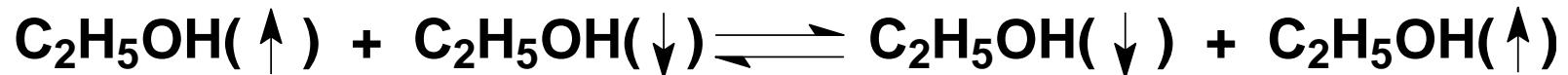
b) $J_{AB} \neq J_{BC}$ 时 H_B 的峰形变宽至出现9重峰



七、规律

1) 如果H与易变的键相连，常观察不到自旋-自旋偶合作用。

例：一般CH₃CH₂OH中-OH的氢原子与CH₂的氢原子之间的偶合观察不到，因为在少量无机酸存在下分子间发生交换过程。



一般情况下，这种交换相对于NMR跃迁所需的时间来说是快速的，消除了自旋-自旋相互作用。

但在高纯度醇中，交换缓慢到可以观察自旋-自旋相互作用的程度，-OH上氢的信号裂分为三重峰，CH₂的氢为八重峰。

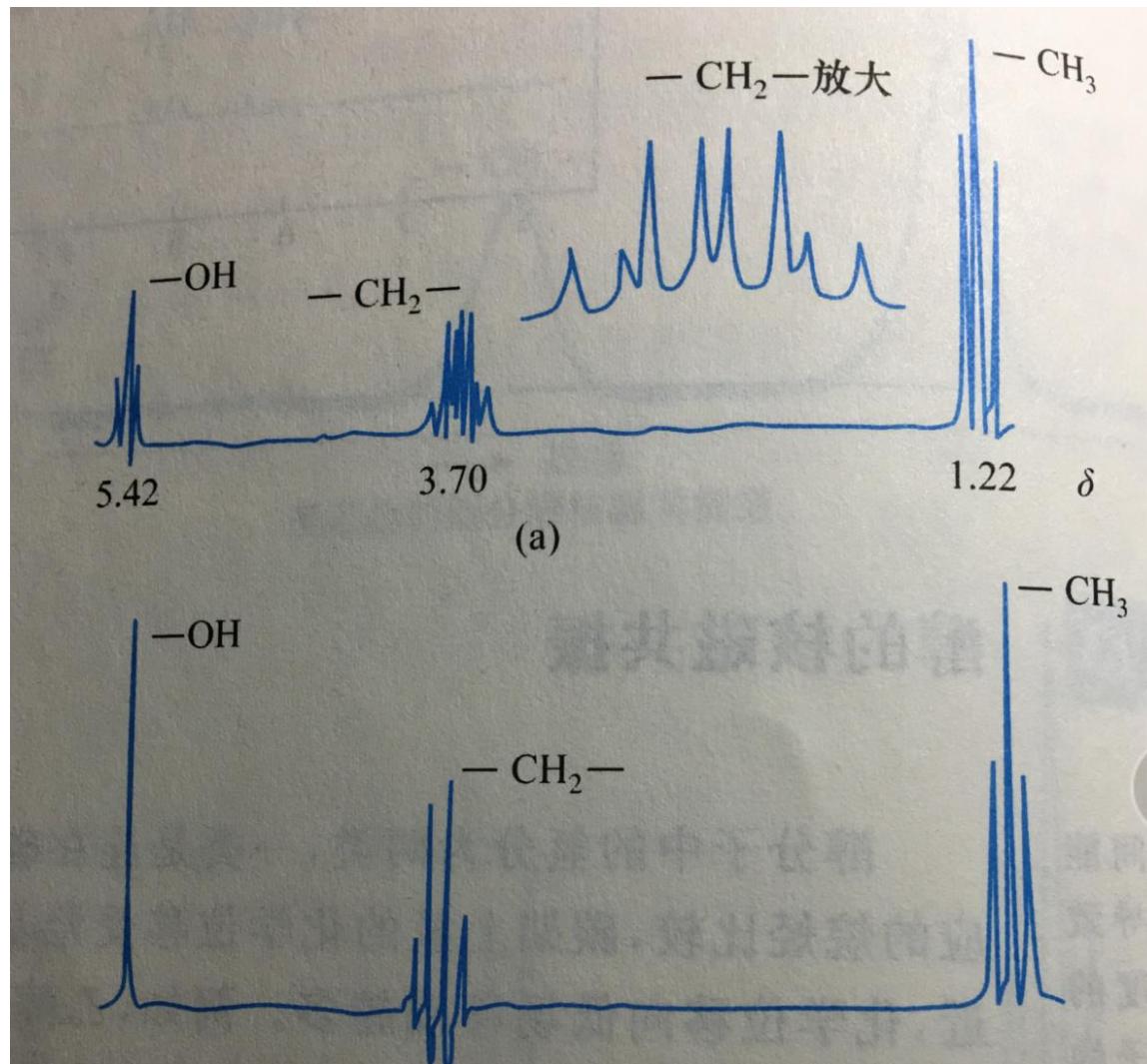
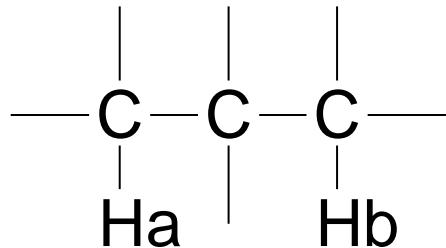


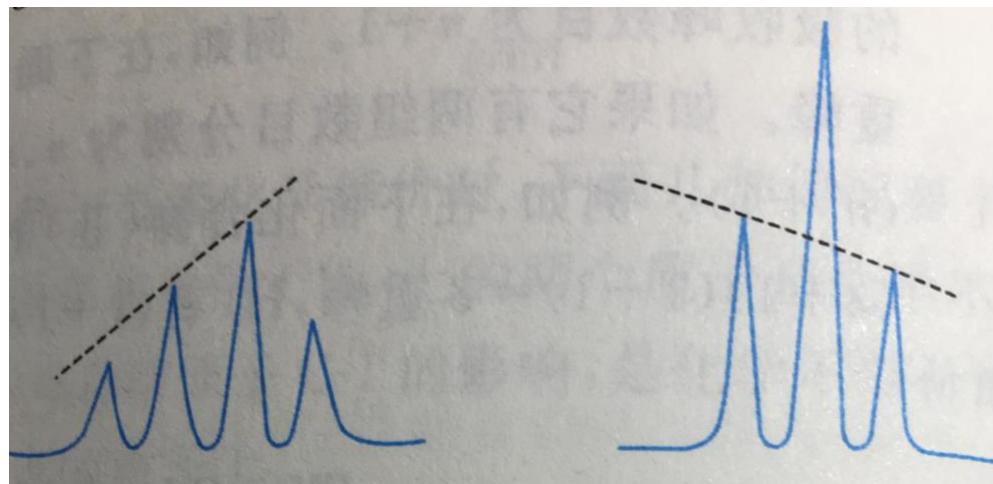
图 5-42 100 MHz 下乙醇的 NMR 谱图

(a) 高浓度乙醇 (b) 含有微量酸的乙醇

2) 自旋偶合主要发生在同一碳上或相邻碳上的氢，被三个以上共价键隔开的两个质子之间，基本上没有自旋偶合作用（共轭体系中的氢除外）



3) 两个自旋偶合的峰组都是相互靠着，即相应的“内侧”峰偏高，而外侧峰偏低，好像相互吸引一样，这个特征对于图谱上寻找两组彼此偶合的质子很有帮助。



八. 积分曲线与峰面积

- 有几组峰，则表示样品中有几种不同类型的质子；
- 每一组峰的强度(面积)，与质子的数目成正比。
- 各个阶梯的高度比表示不同化学位移的质子数之比。

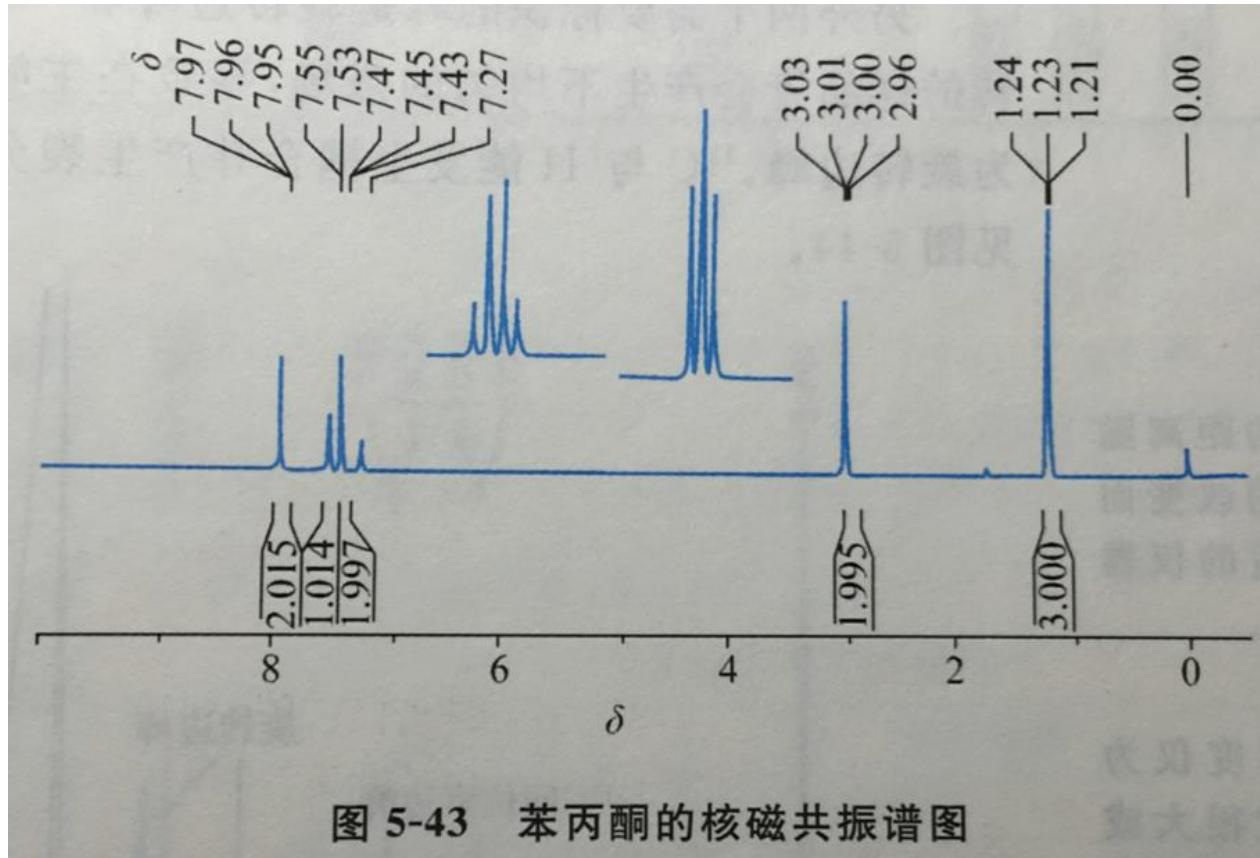


图 5-43 苯丙酮的核磁共振谱图

小结

谱图提供有机分子结构信息：

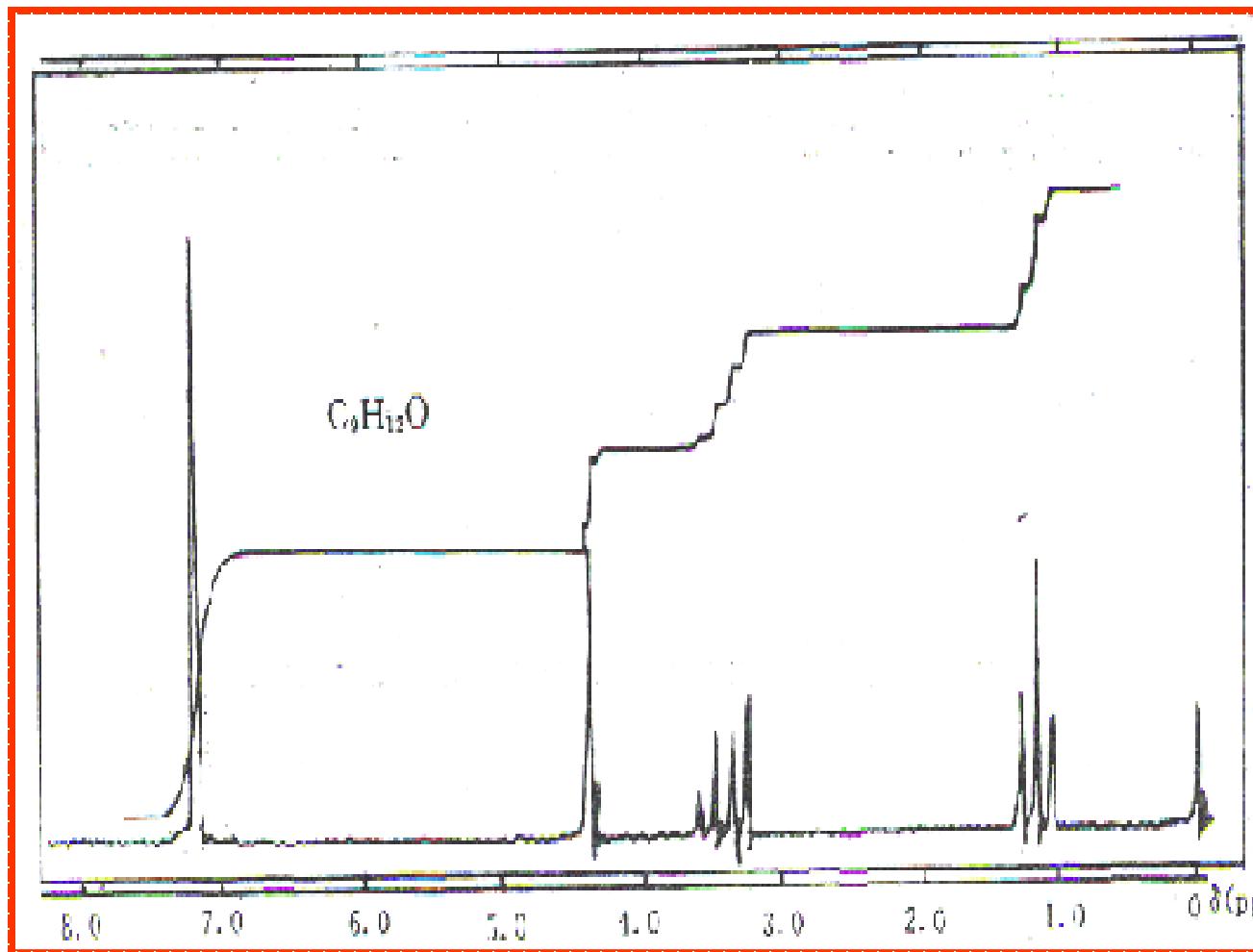
1. 由吸收峰的组数，判断有几种不同类型的H核；
2. 由峰强度(峰面积或积分曲线高度)，判断各类H的相对数目；
3. 由峰的裂分数目，判断相邻H核的数目；
4. 由峰的化学位移(δ 值)，判断各类型H所属的化学结构；
5. 由裂分峰的外形或偶合常数，判断哪种类型H是相邻的。

九、 ^1H NMR的图谱分析

- 1 标识杂质峰，最主要的是杂质峰是溶剂峰。
- 2 根据积分曲线(或峰面积)计算各组峰的相应质子数(现在的图谱上已标出)。
- 3 根据峰的化学位移确定它们的归属。
- 4 根据峰的形状和偶合常数确定基团之间的互相关系。
- 5 采用重水交换的方法识别-OH、-NH₂、-COOH上的活泼氢。
- 6 综合各种分析，推断分子的结构并对结论进行核对。

十、 ^1H NMR应用

例1：一化合物分子式 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ，根据其 ^1H NMR谱(下图)，试推测该化合物结构。

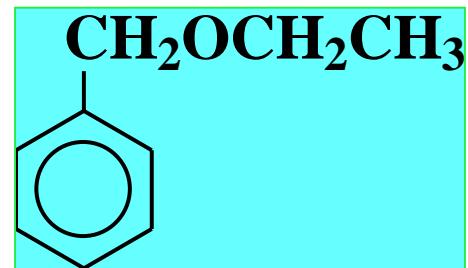


$\delta 7.2(5\text{ H}, \text{s})$

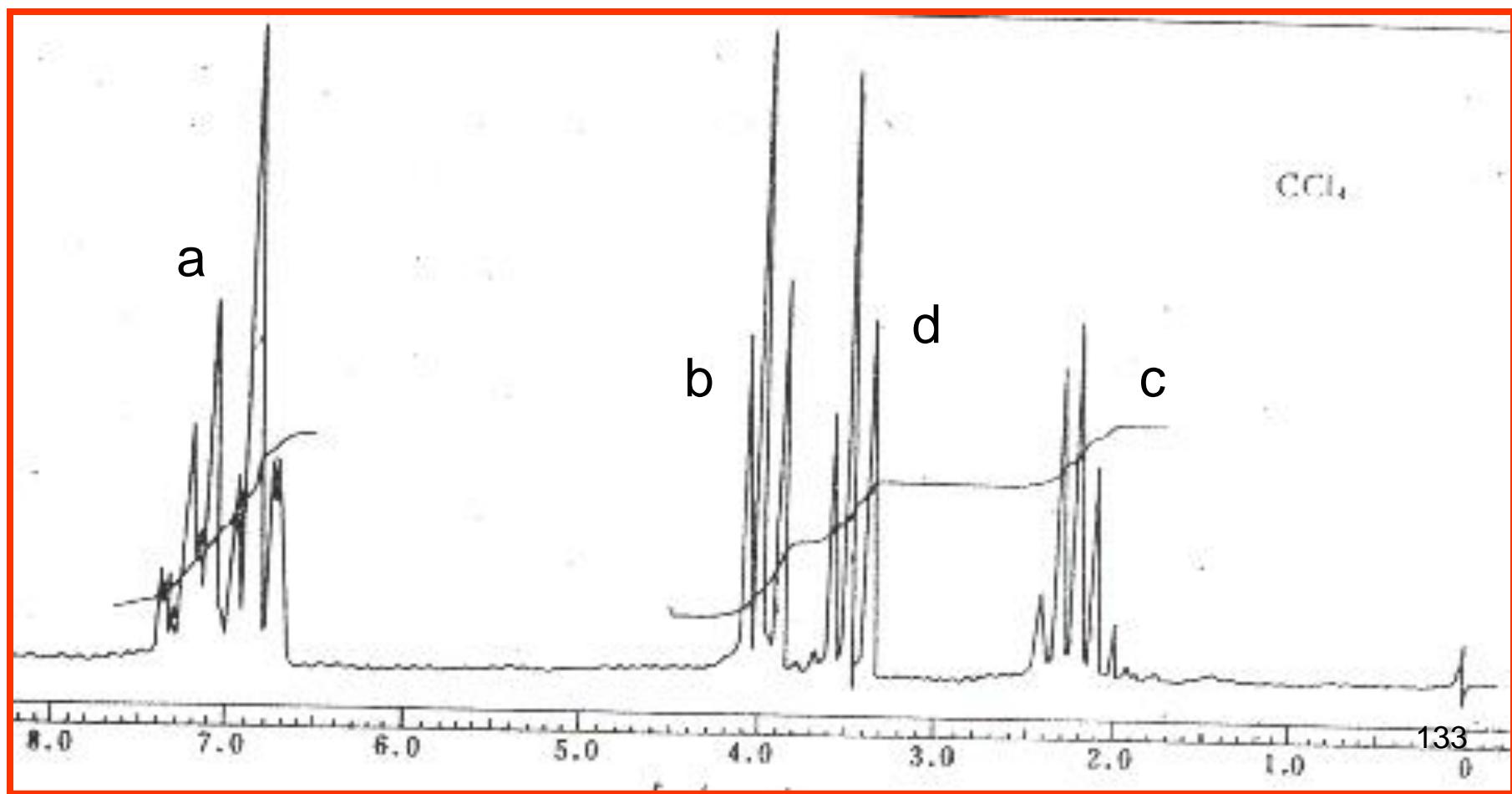
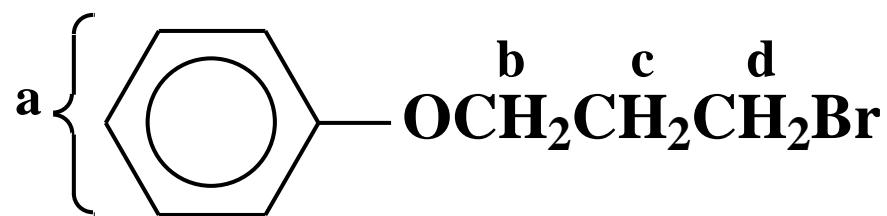
$\delta 4.3(2\text{ H}, \text{s})$

$\delta 3.4(2\text{ H}, \text{q})$

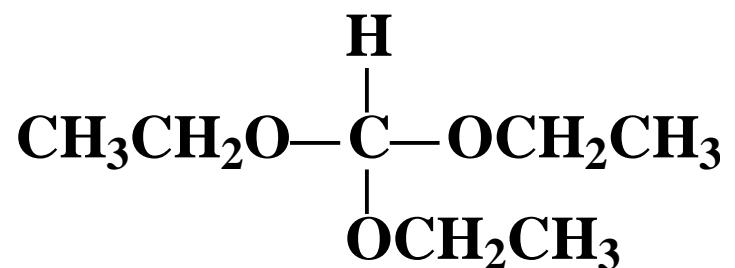
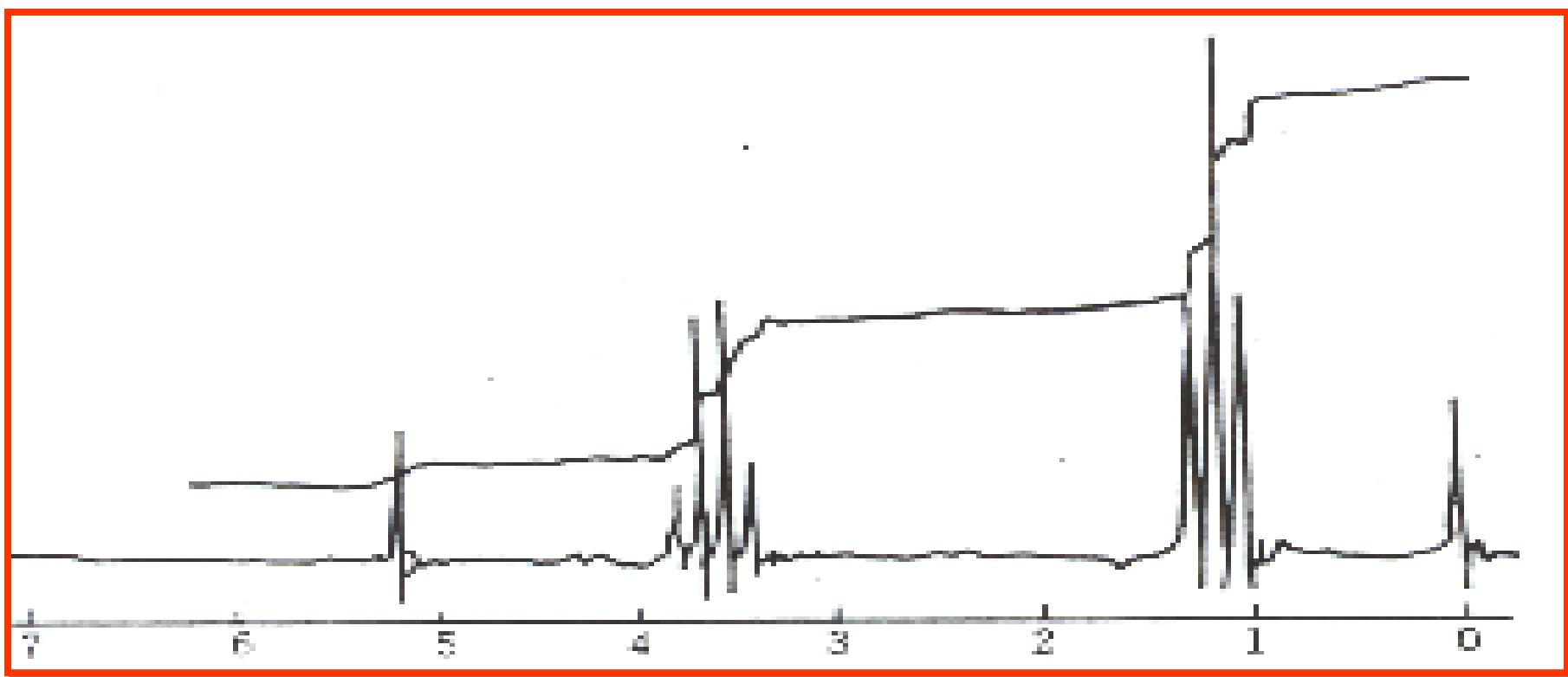
$\delta 1.2(3\text{ H}, \text{t})$



例2: 某化合物其核磁共振谱如下, 试指出各峰的归属。



例3：已知某化合物分子式C₇H₁₆O₃，其¹H NMR图谱如下，试求其结构。(1:6:9)



十一. ^{13}C 核磁共振谱(碳谱)

1). ^{13}C 核磁共振谱与 ^1H 谱的比较

相同点

^{13}C 核磁共振与 ^1H -NMR的原理是相同的；

提供化学不等价碳核的数目信息；

提供不等价碳核的化学环境信息；

不相同点

^{13}C 核的自旋 $I=1/2$ ，但磁矩小 ($\mu \sim 0.7$)，只有 ^1H 的 $1/4$ ；

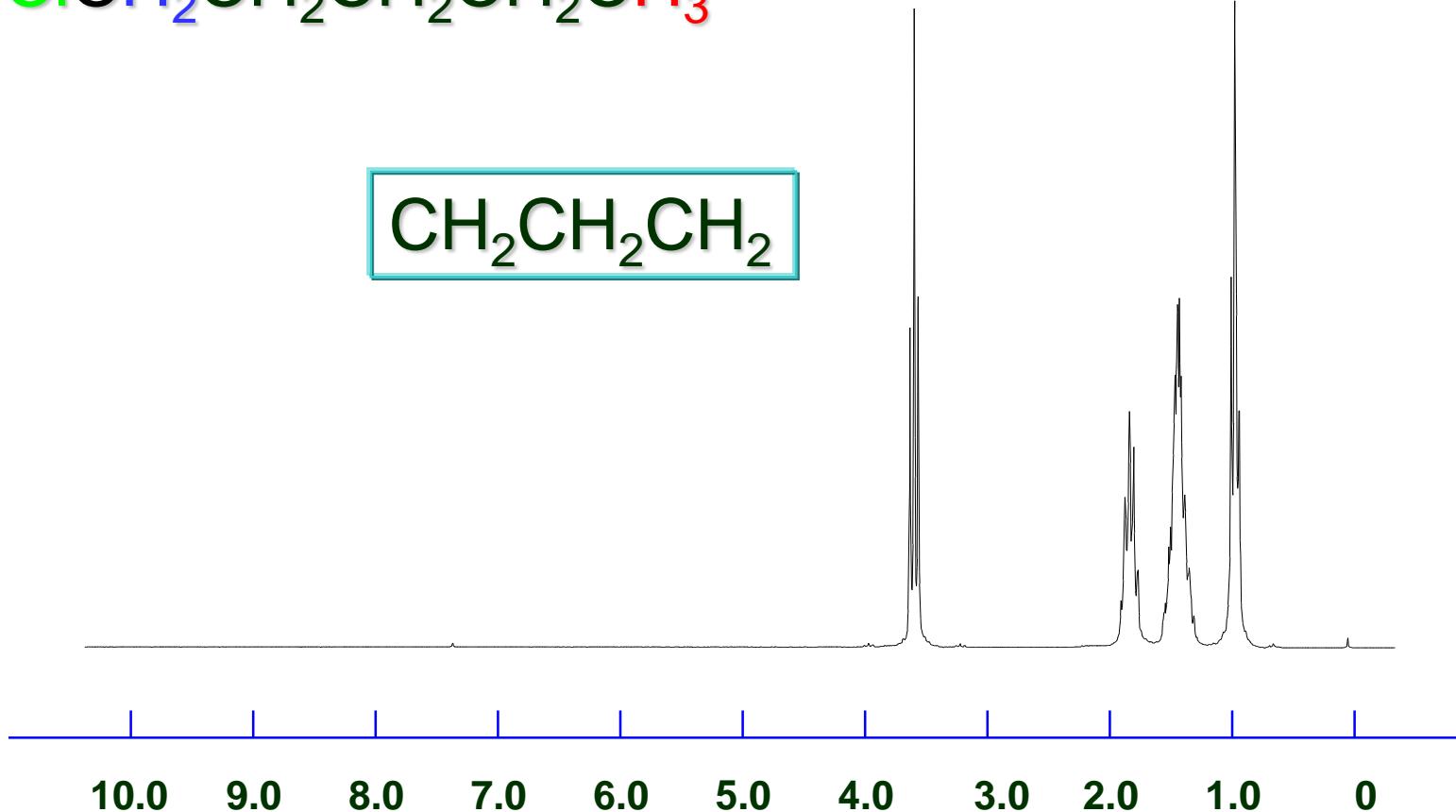
^{13}C 核的自然丰度低，只有1.1%；

^{13}C 核磁共振的灵敏度很低，只有 ^1H 的 $1/5800$ ；

^{13}C 核磁共振谱的获取较 ^1H 谱要困难的多，

需借助更高的实验技术 (PFT脉冲傅立叶变换) 135

¹H

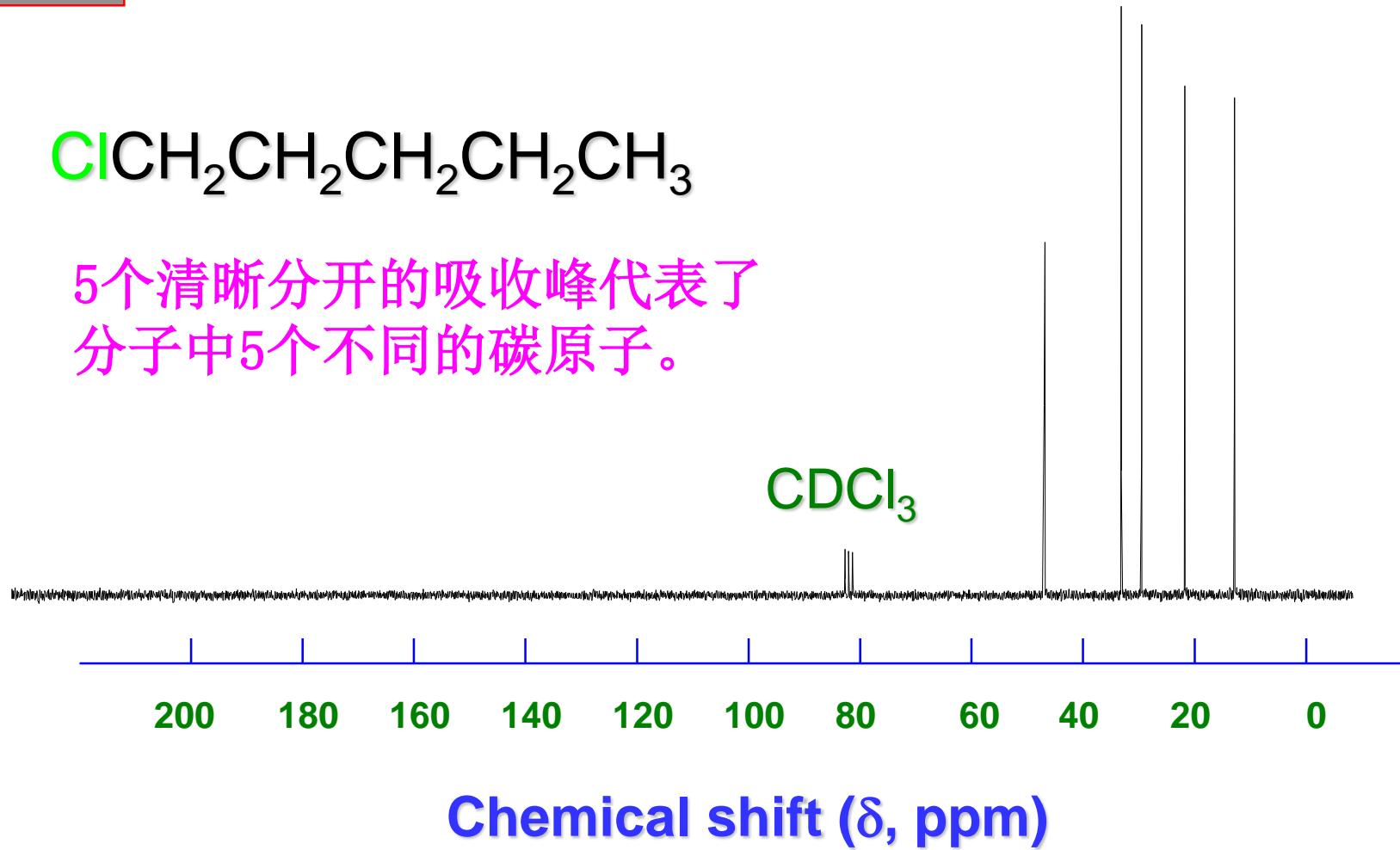


Chemical shift (δ , ppm)

¹³C



5个清晰分开的吸收峰代表了分子中5个不同的碳原子。



注意:这里峰的强度与碳原子的数目并不成比例.

^{13}C NMR质子去偶，主要采用以下两种方法：

1、质子宽带去偶

该方法可以去掉氢核对碳核的自旋偶合，得到分子中不同环境碳的简单谱图。与HNMR相同，采用TMS作为参照物。

例： $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

分子中有4种碳，有4个吸收峰，但是它们的峰高却不同。

此方法可以帮助确定化合物中碳的种数，但不能用峰的强度衡量各种碳的个数。

2、质子偏共振去偶

质子宽带去偶提供分子各碳所处环境的报告，推测分子的对称性。

质子偏共振去偶可获得与碳相连氢与该碳偶合的谱图，去除与碳相间氢核的偶合干扰，避免谱峰的交叉重叠现象。

与碳直接相连的氢对碳有偶合裂分，**峰裂分数遵守n+1规律**。

例： $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

a b c d

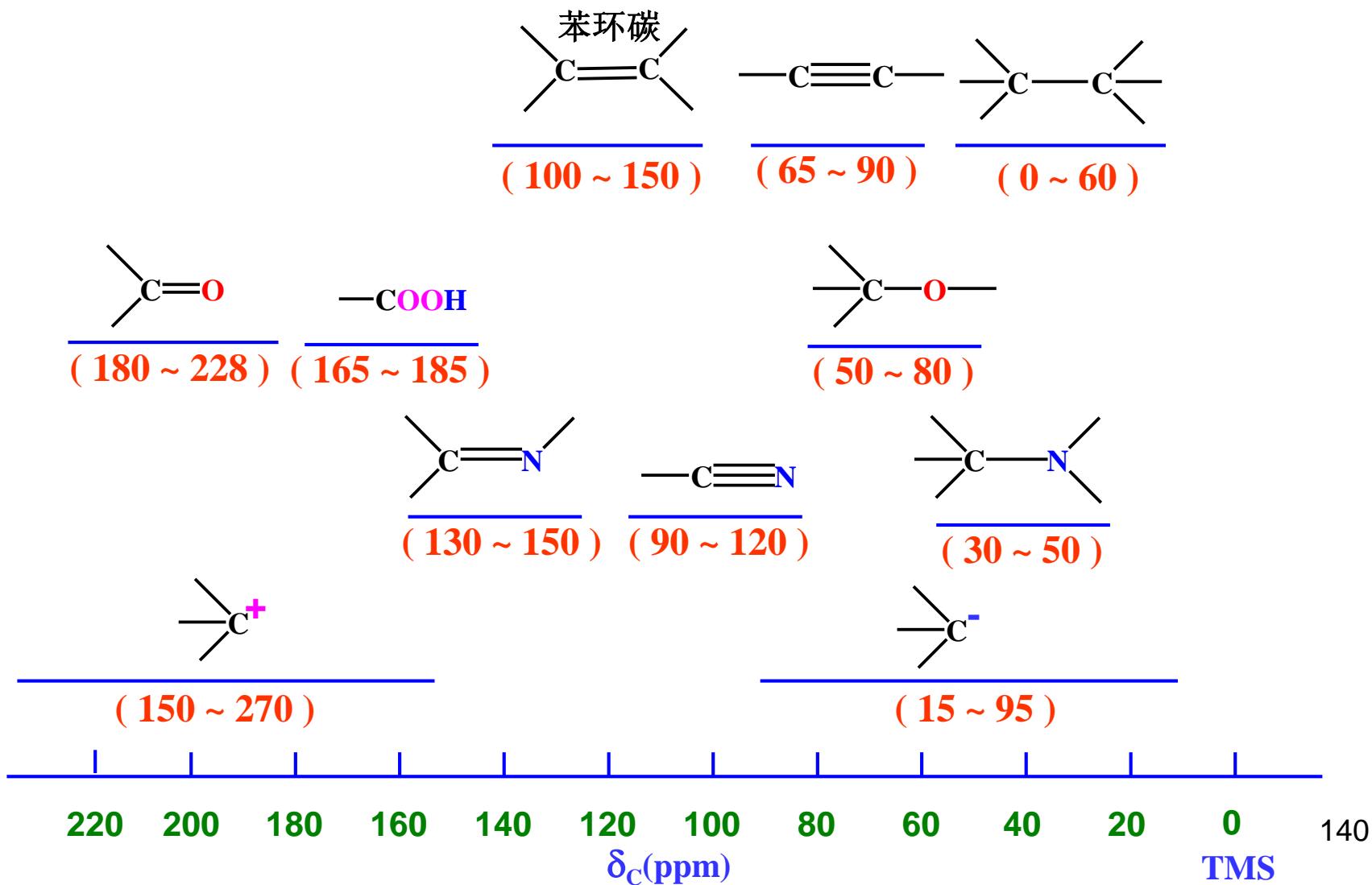
Ca和 Cd上均连有三个H，所以都分裂为四重峰；

Cc上连有两个H，裂分为三重峰；

Cb上没有H，为单峰。

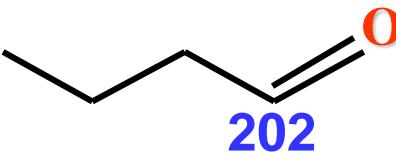
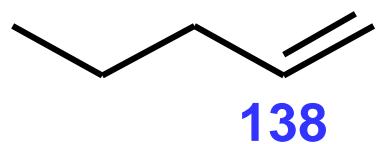
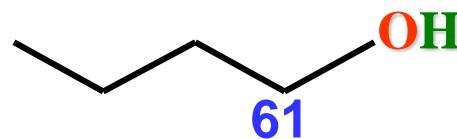
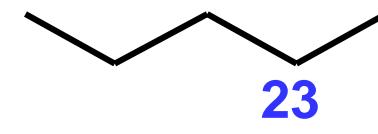
2). ^{13}C 核磁共振谱的化学位移

^{13}C 谱用宽带去偶方法可以精确测得的碳化学位移 δ 值, TMS作内标。



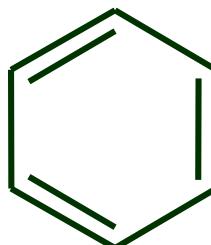
3). 影响¹³C谱化学位移的因素

- 碳原子的杂化状态；
- 碳原子上所连接原子或(和)取代基的电负性。

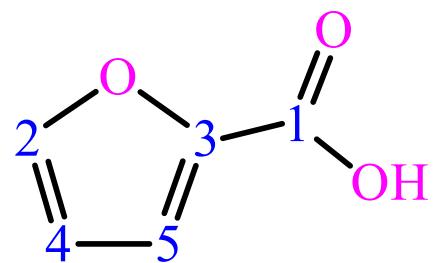


- ◆ sp³杂化的碳受到的屏蔽效应较sp²杂化的碳强；
- ◆ 连有电负性大的原子或基团的碳受到的去屏蔽效应强。

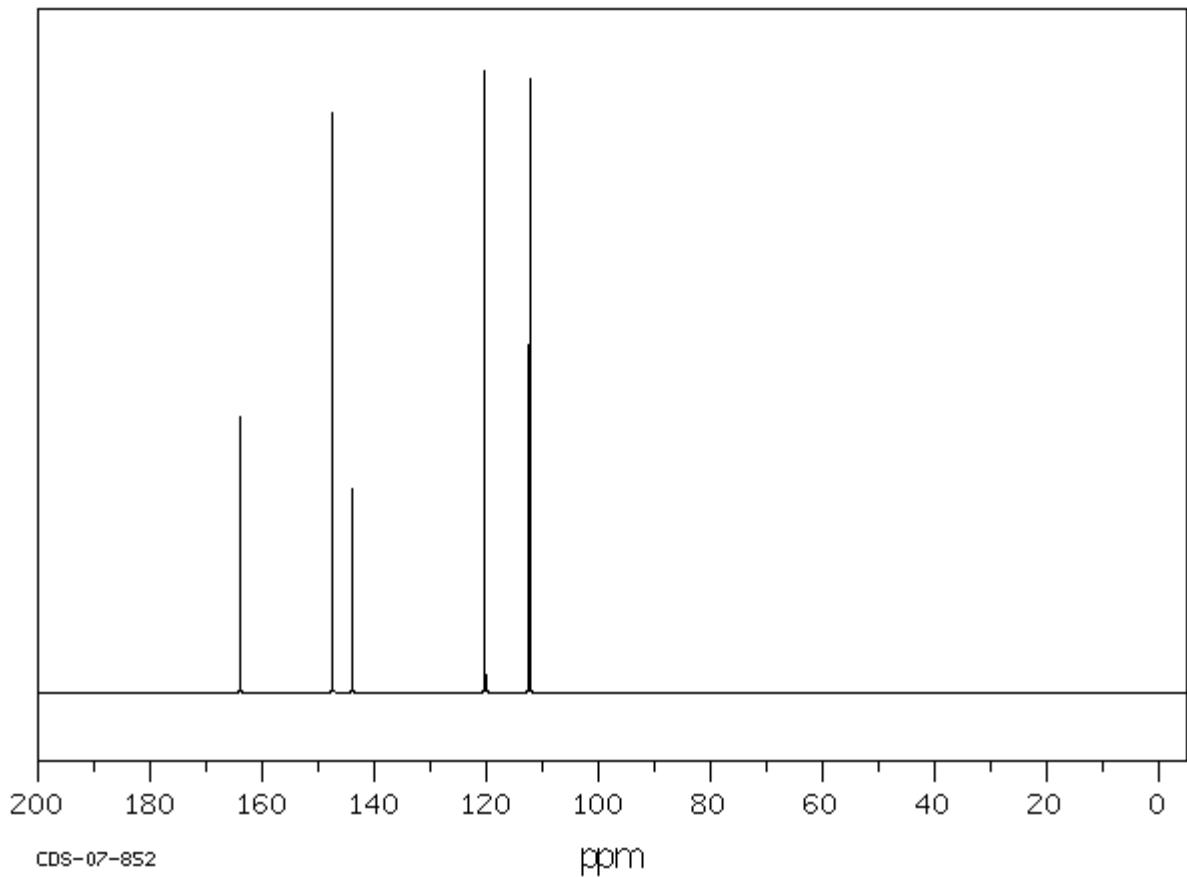
4). 不同类型碳的¹³C谱化学位移

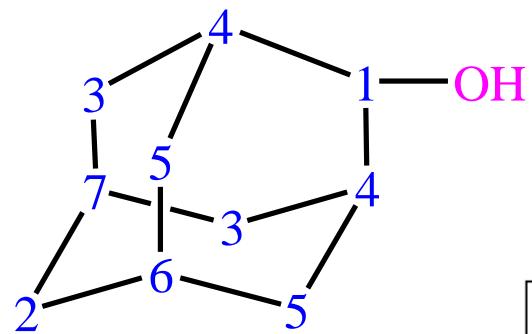
碳的类型	化学位移值	碳的类型	化学位移值
RCH_3	0-35	$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-90
R_2CH_2	15-40	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150
R_3CH	25-50		
R_4C	30-40		110-175

碳的类型	化学位移值	碳的类型	化学位移值
RCH_2Br	20-40	$\text{O}\text{ }\text{RCOR}$	160-185
RCH_2Cl	25-50	$\text{O}\text{ }\text{RCR}$	190-220
RCH_2NH_2	35-50		
RCH_2OH	50-65		
RCH_2OR	50-65		

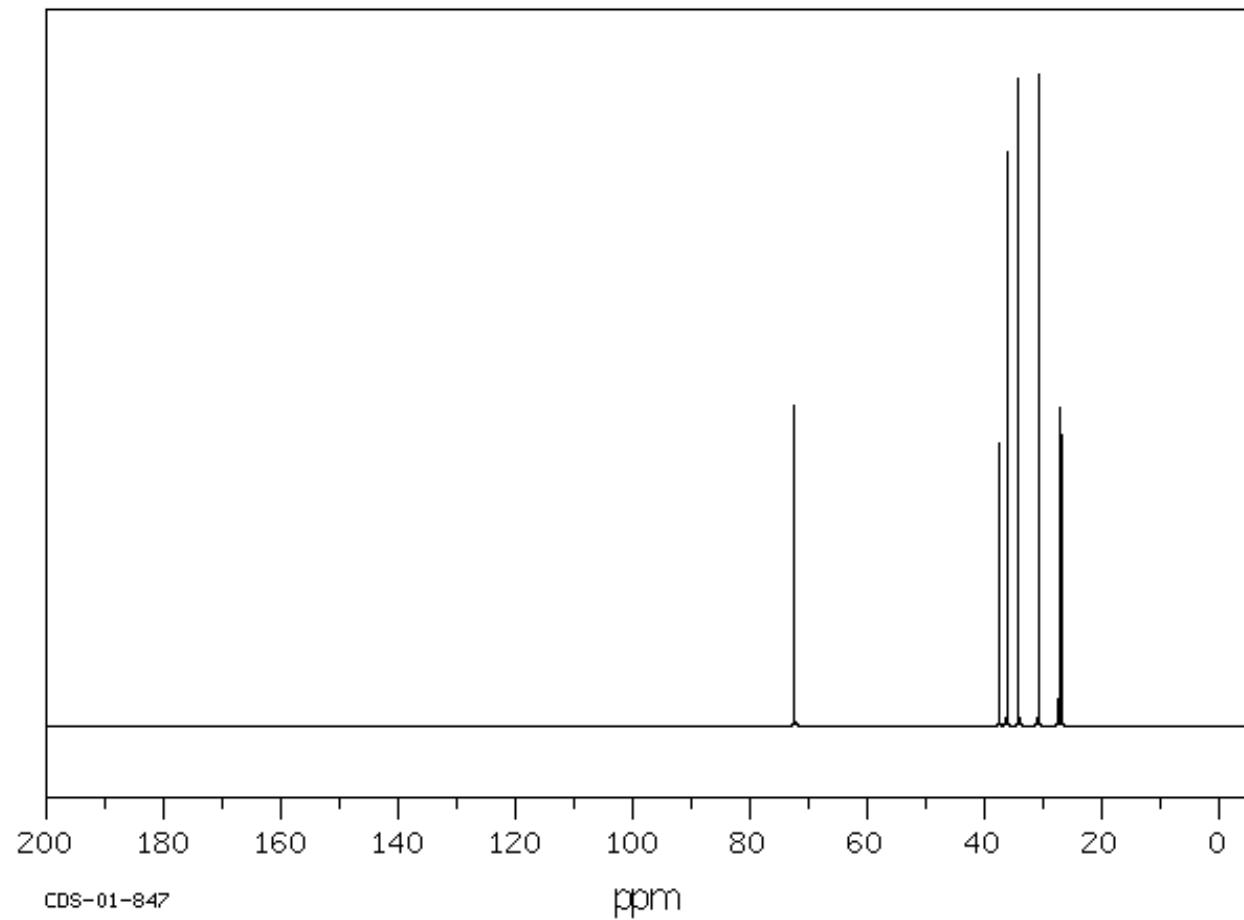


163.89	1
147.48	2
143.86	3
120.24	4
112.30	5





72.42	1
37.44	2
36.15	3
34.18	4
30.80	5
27.27	6
26.78	7

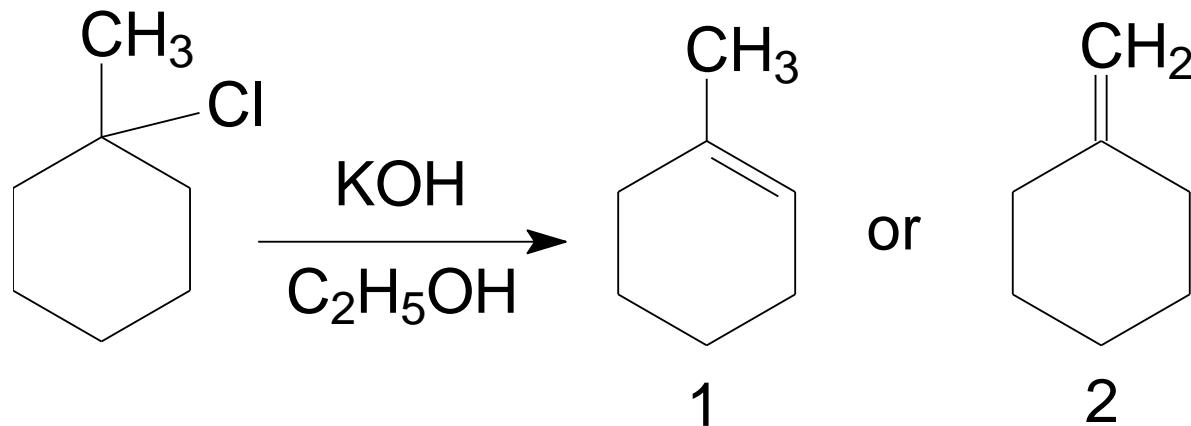


CDS-01-847

ppm

5) ^{13}C NMR的应用

例 1



对产物作质子宽带去偶¹³C NMR谱图, 可判断反应的消去方向:

产物1：有5个sp³杂化的碳，在0-60ppm应有5个峰；

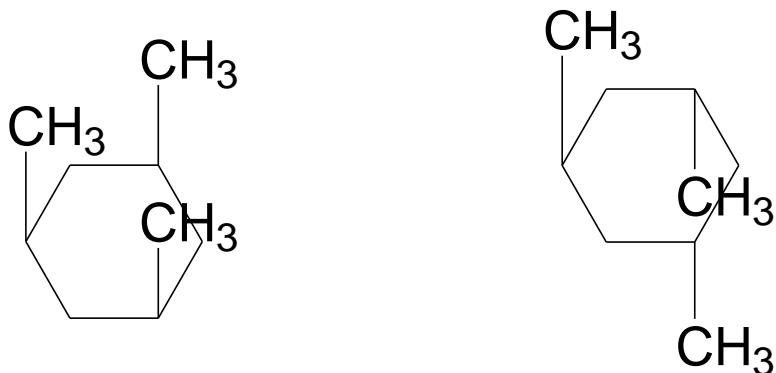
有2个sp²杂化的碳，在100-150ppm应有2个峰；

产物2：对称分子，虽有5个sp³杂化的碳，但因对称性，

在0-60ppm范围内只出现3个峰；

证明消去方向遵循莎伊切夫规则。

例2



全顺式和顺反反两种异构体很难用¹HNMR或其它方法加以区别, ¹³CNMR却很容易做到:

全顺式: 对称性好, 尽管分子中有9个碳, 但在0-60ppm范围内只出现 3个峰;

顺反反: 在0-60ppm范围内出现 6个峰;

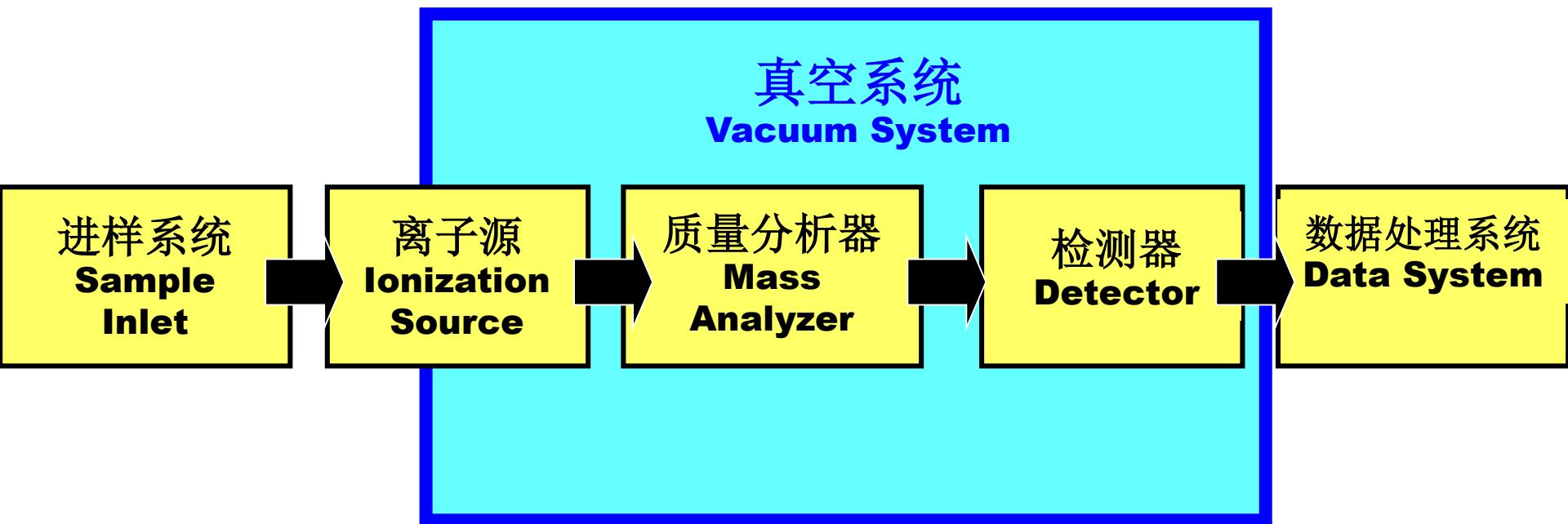
§ 8-5 质谱 (MS)

质谱特点：

- 1、高灵敏度，可测 10^{-15}mol 物质的量；
- 2、快速，数秒内即可完成测试；
- 3、能同时提供样品的精确分子质量和结构信息（高分辨质谱）；
4. 是唯一一种可以确定分子式的方法；
- 5、即可用于定性分析，也可用于定量分析；
- 6、能有效地与各种色谱连用，如GC-MS，HPLC-MS，LC-MS/MS，TLC-MS等，用于分析复杂体系；

一. 质谱仪和质谱分析的基本原理

1. 质谱仪的组成 Components of Mass Spectrometer



质谱仪的核心是离子源和质量分析器；

质量分析器：

磁质谱，四极杆，离子阱，飞行时间质谱，傅立叶变换-离子回旋共振质谱，静电场轨道阱质谱；

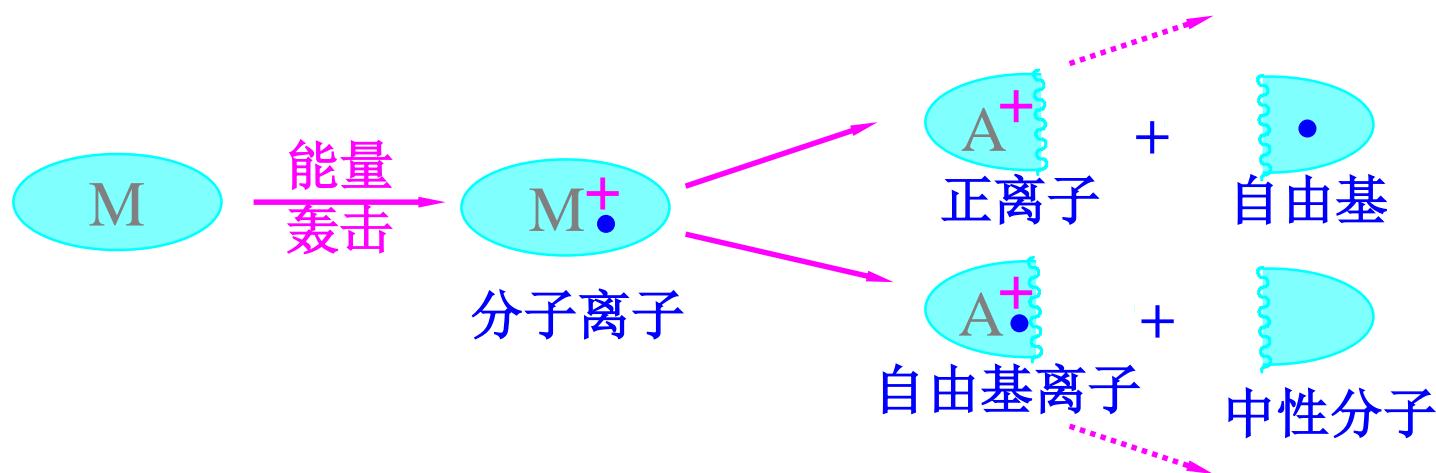
离子源，工作在真空状态下的有：

电子轰击源(EI)、化学电离源(CI)、场解析(FD)、基质辅助激光解析源(MALDI)、快原子轰击源(FAB)等；

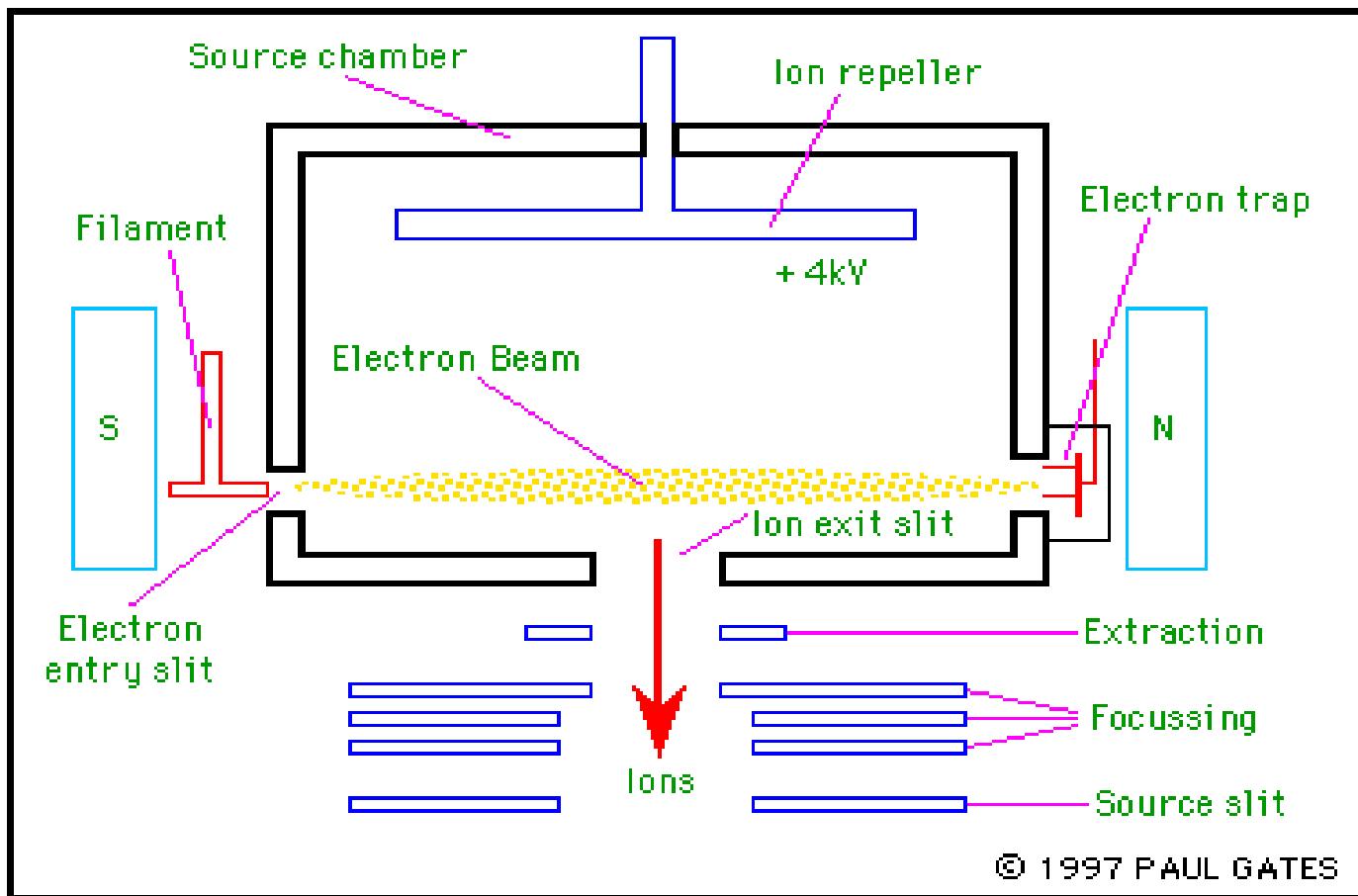
工作在大气压下的有：电喷雾离子源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)、大气压光化学电离源(APPI)、基质辅助激光解析源(MALDI)等

1) 离子源：使待测物从中性分子转化成离子。

以电子轰击法 (EI) 为例：使待测样品分子气化，用具有一定能量(70eV)的电子束轰击气态分子，使气态分子失去一个电子而成为带正电的分子离子。分子离子还可能进一步裂分成各种碎片离子，所有的正离子再经电场加速进入分析器。

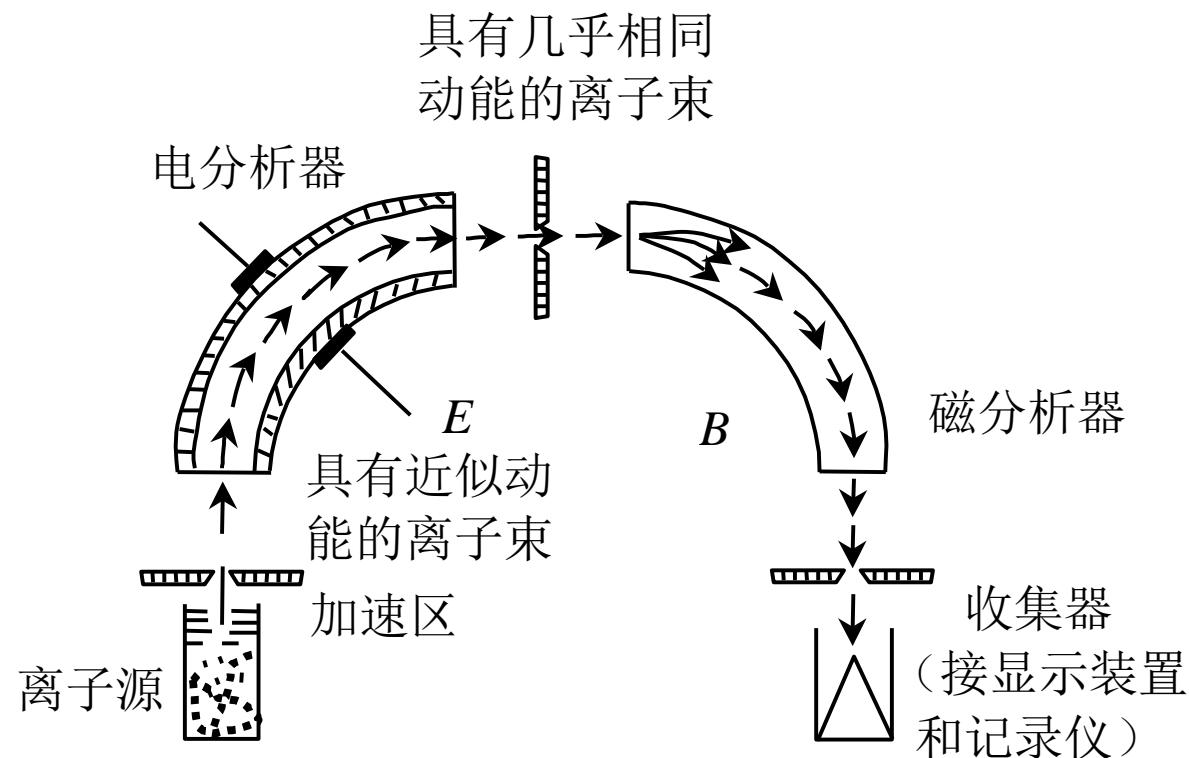


Electron ionization



分子离子化会产生正离子、负离子、自由基、中性小分子等，只有正离子才会被电场排斥，推出电离盒，进入分析器，其它离子或分子被真空系统抽出。

2) 质量分析器(以磁质谱为例):



双聚焦质量分析器原理图

离子在电场加速后，其动能与位能相等。

$$1/2mv^2 = zV$$

式中z表示电荷，V表示离子的加速电位；

m表示离子的质量；v表示离子速度；

加速的离子进入磁分析器时，在磁场作用下，每个离子按一定的弯曲轨道继续前进，离子动能产生的离心力和由磁场产生的向心力是相等的。

$$mv^2/R = Hzv$$

式中R表示曲率半径，H表示磁场强度；

z, m, v表示离子的电荷，质量和速度；

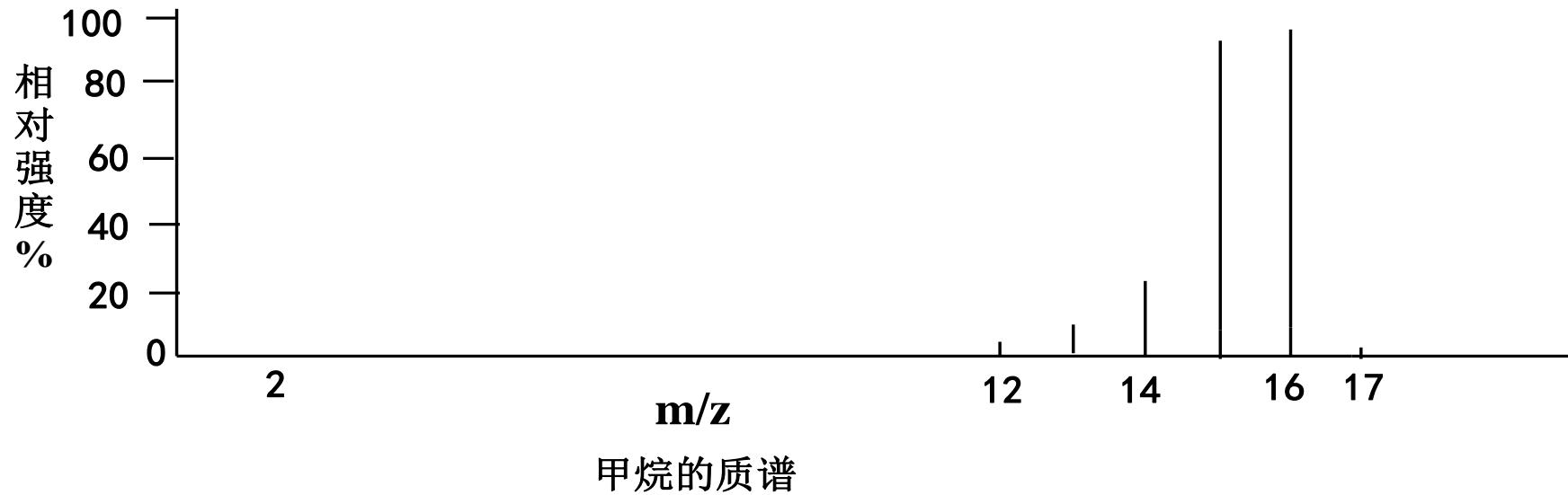
结合以上两式，得： $m/z=H^2R^2/2V$

该式即为**磁质谱的基本方程**。一般磁质谱仪保持加速电压（V）和离子的运动半径（R）不变，该离子的质荷比和磁场强度成正比。

3) 离子收集、检测系统：实验时通过改变磁场强度，便可将离子按质荷比大小使之分离，按质荷比的顺序相继通过离子收集器，检测器，记录所产生的信号，即得到化合物的质谱图，在整个测试过程中，仪器保持高真空。

二、质谱图

质谱图由横坐标、纵坐标和棒线(轮廓图)组成。

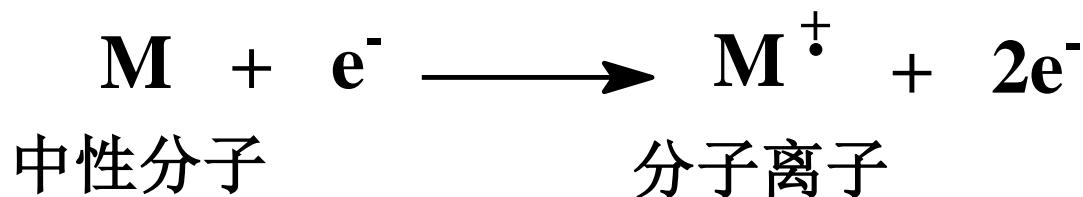


- ◆ 横坐标标明离子质荷比 (m/z) 的数值；
- ◆ 纵坐标标明各峰的相对强度；
- ◆ 棒线代表质荷比的离子；
- ◆ 图谱中离子越稳定，峰的相对强度越高；最强的一个峰称为**基峰**，将它的强度定为100。峰的强度与该离子出现的几率有关，丰度最高的阳离子是最稳定的阳离子。

三. 离子的主要类型、形成及其应用

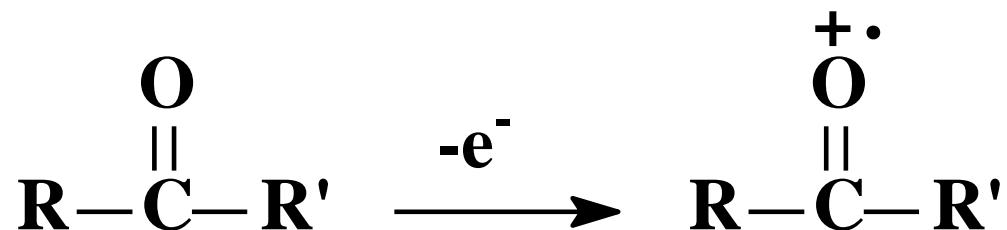
1. 分子离子

化合物分子通过某种电离方式，失去一个外层电子而形成的带正电荷的离子，该离子峰的强度取决于其稳定性和分子结构。

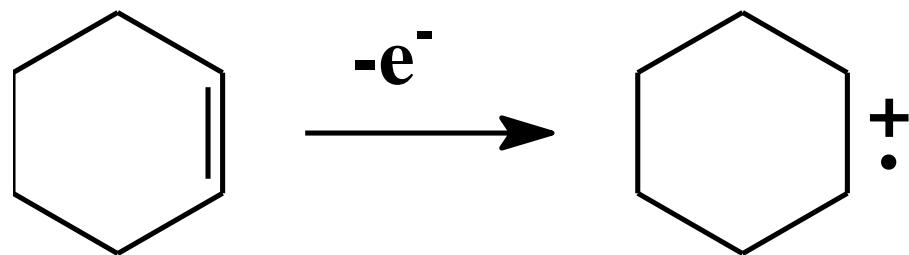


对于一般有机物电子失去的程度： $\mathbf{n} > \pi > \sigma$

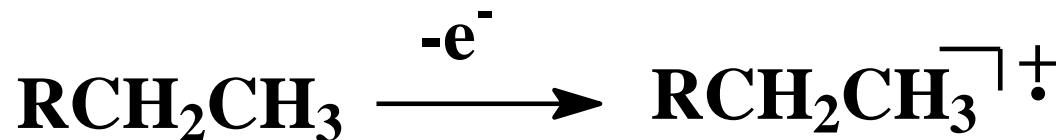
失去一个n电子形成的分子离子：



失去一个 π 电子形成的分子离子：



失去一个 σ 电子形成的分子离子：



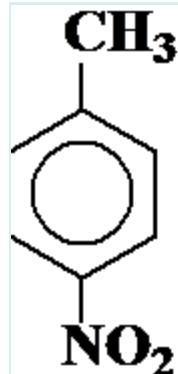
当正电荷位置不确定时用 $\boxed{\cdot}^+$ 表示。

分子离子峰主要用于分子量的测定 (z=1)。

[氮规则]

当分子中含有偶数个氮原子或不含氮原子时，分子量应为偶数；

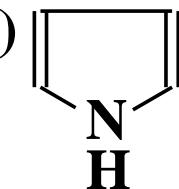
当分子中含有奇数个氮原子时，分子量应为奇数。



m/z 137 (M^+)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ m/z 88 (M^+)

试判断下列化合物分子离子峰的质荷比是偶数还是奇数？

- (i) CH_3I (ii) CH_3CN (iii) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (iv) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (v) 

EI质谱图

分子离子峰的特点：

- 1 分子离子峰一定是奇电子离子。
- 2 分子离子峰的质量数要符合氮规则。

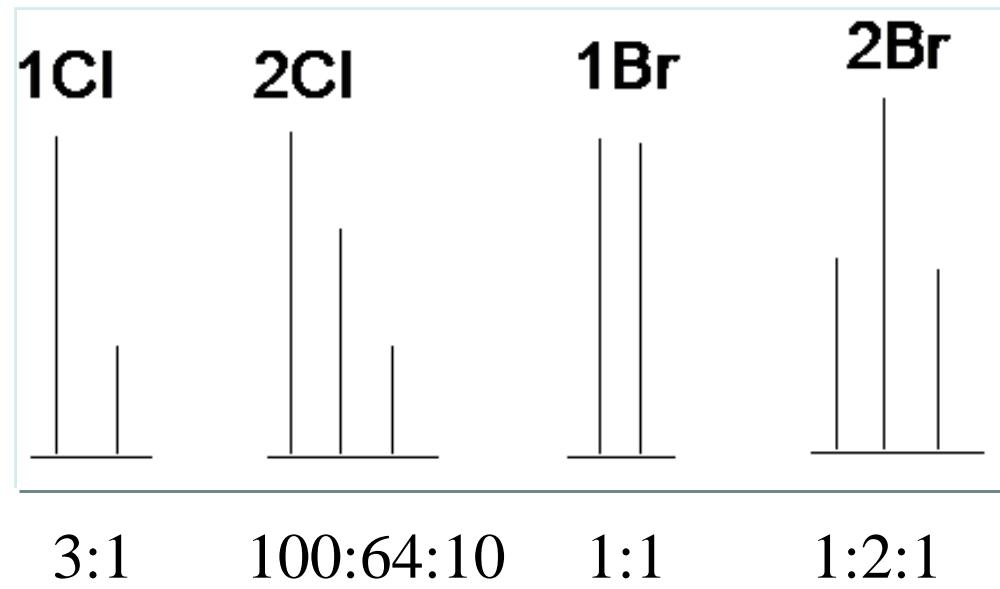
分子离子峰的应用：

分子离子峰的质荷比就是化合物的相对分子质量，
所以，用质谱法可测分子量。

2. 同位素离子

当分子中含有丰度较高的同位素原子时，母体峰附近会有质量较高的其它峰出现，这是同位素引起的同位素离子峰。

例：含1个Cl或Br的化合物，由于 $[Cl^{35}]:[Cl^{37}] = 3:1$, $[Br^{79}]:[Br^{81}] = 1:1$ ，则m/z值加2处的丰度应分别为分子离子峰丰度的1/3或几乎相等，故当分子中含有Cl或Br时，其丰度如图所示：



100

相対強度 / %

75

50

25

0

20

40

60

80

100

120

m/z



例：某化合物的质谱数据： $M=181$, $P_M\% = 100\%$

$$P_{(M+1)}\% = 14.68\% \quad P_{(M+2)}\% = 0.97\%$$

	分子式	M+1	M+2	
(1)	$C_{13}H_9O$	14.23	1.14	根据“氮规则”、
(2)	$C_{13}H_{11}N$	14.61	0.99	$M=181$, 化合物分
(3)	$C_{13}H_{25}$	14.45	0.97	子式为(2)。
(4)	$C_{14}H_{13}$	15.34	1.09	

问题 (1) 烃类化合物的分子离子的m/z值可能为奇数吗？

(2) 如果分子离子只含C、H和O原子，其m/z值是否既可以是奇数，也可以是偶数？

(3) 如果分子离子只含C、H和N原子，其m/z值是否既可以是奇数，也可以是偶数？

同位素离子峰的特点：

- 1 同位素一般比常见元素重，其峰都出现在相应一般峰的右侧附近。一定是奇电子离子。
- 2 同位素峰的强度与同位素的丰度是相当的。
- 3 分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度可用二项式 $(A+B)^n$ 的展开式来推算。

同位素离子峰的应用：

- 1 对于鉴定分子中的氯、溴、硫原子很有用 (P155, 表)。
- 2 根据实验测得的质谱中的同位素离子峰的相对强度和贝诺 (Beynon) 表，经过合理的分析可以确定化合物的分子式。

3. 碎片离子和重排离子

碎片离子和重排离子是分子离子的断裂产生的离子。

分子离子的断裂可分为两大类：简单开裂和重排开裂。

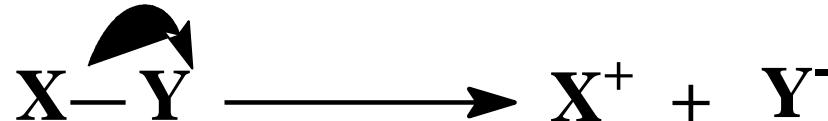
(1) 简单开裂有三种类型的开裂方式：均裂、异裂、半异裂；

“ \diagup ” 单电子转移 ； “ $\diagup\!\!\diagdown$ ” 双电子转移

均裂：两个电子构成的 σ 键开裂后，每个碎片各保留一个电子



异裂：两个电子构成的 σ 键开裂后，两个电子都留在其中的一个碎片上

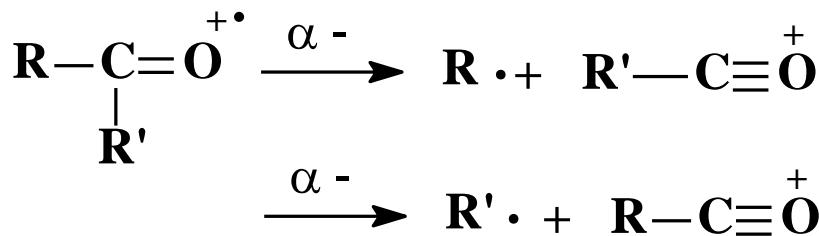
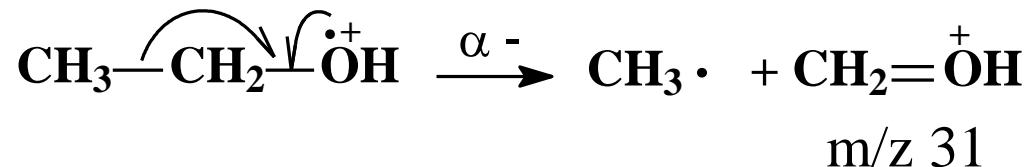
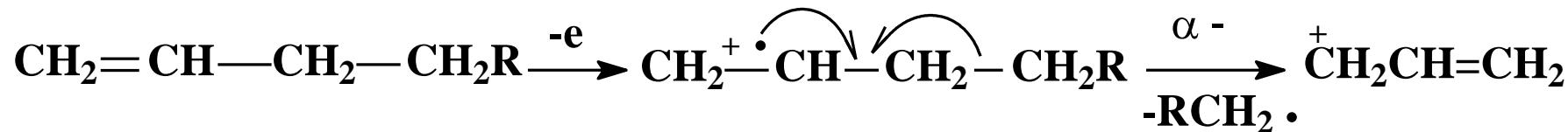
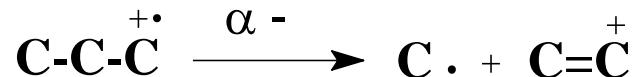


半异裂：已电离的 σ 键的裂解。

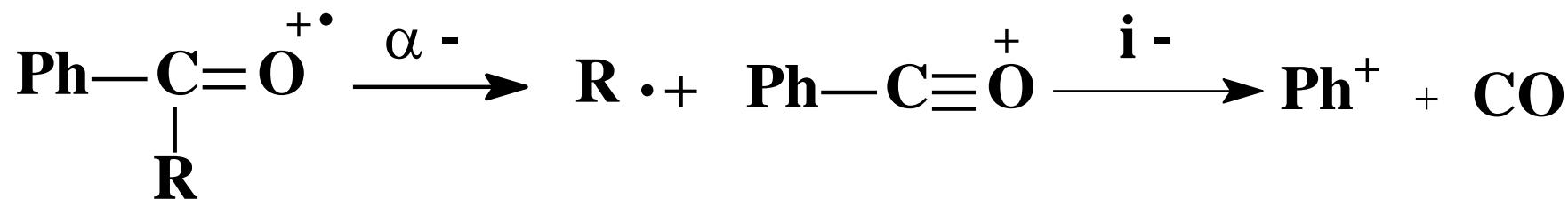
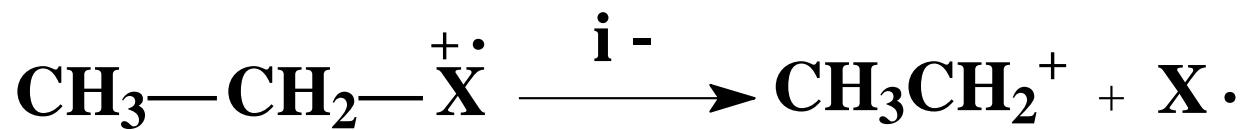
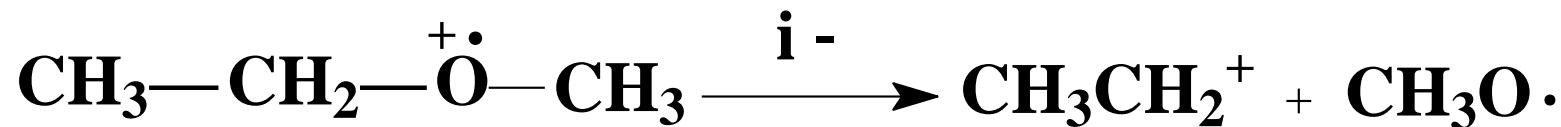
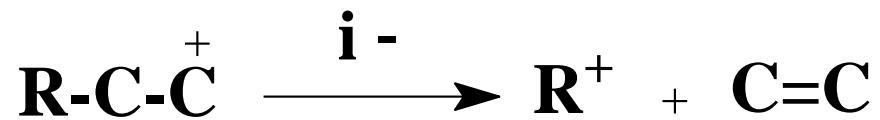


简单开裂有以下几种重要的裂解机制：

A. α -开裂 (这是最重要的裂解机制, 均裂)

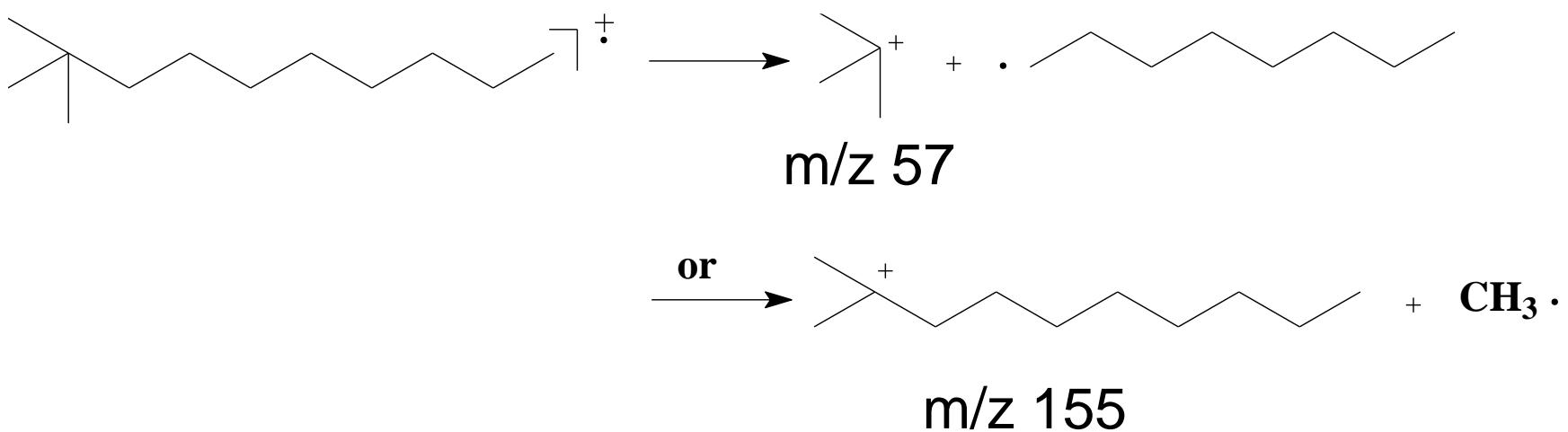


B 正电荷诱导裂解 (异裂)

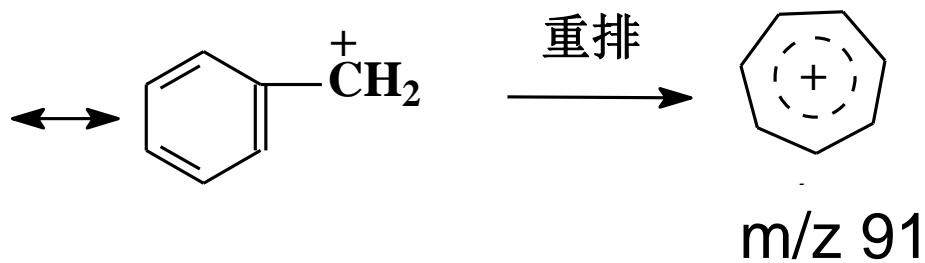
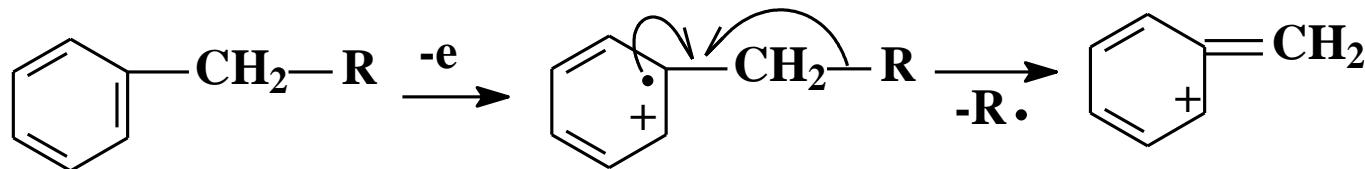
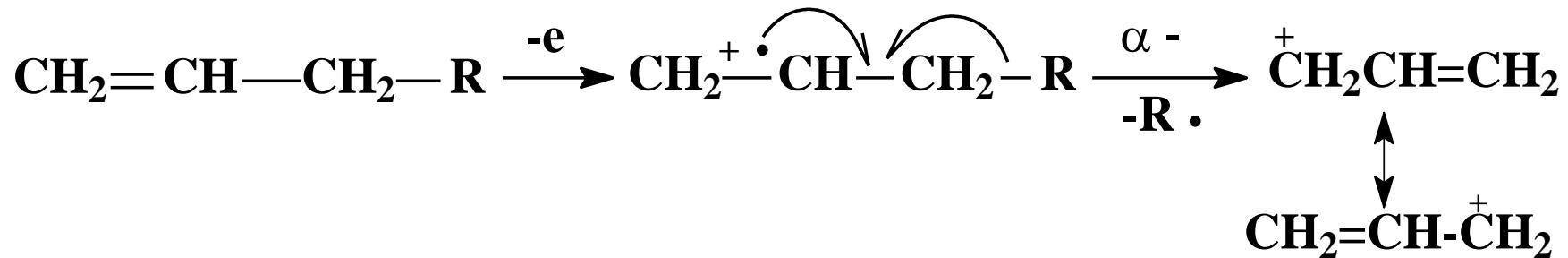


分子离子简单开裂形成碎片离子特点

(a) 有利于稳定C⁺的生成



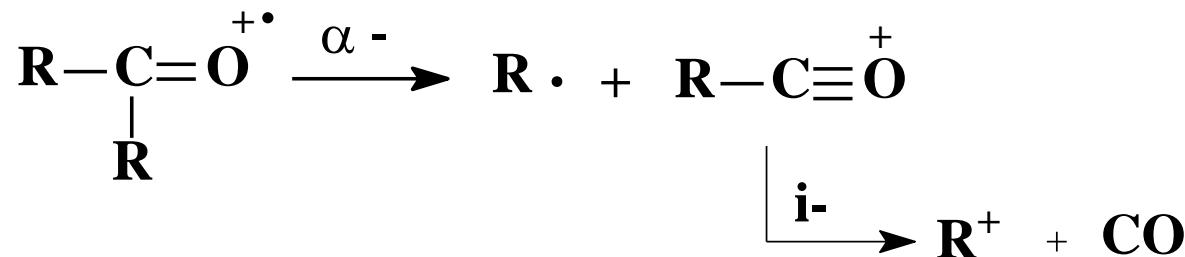
(b) 有利于共轭体系的生成



(c)当分子中含杂原子时, 裂解常发生于邻近杂原子的C-C键上, 这样得到的碎片离子较稳定, 正电荷一般仍由含杂原子的碎片保持;



(d)有利于小分子的开裂, 即在开裂时, 经常伴随着失去稳定的、小的中性分子, 如: CO, H₂O, ROH, H₂S, NH₃等。

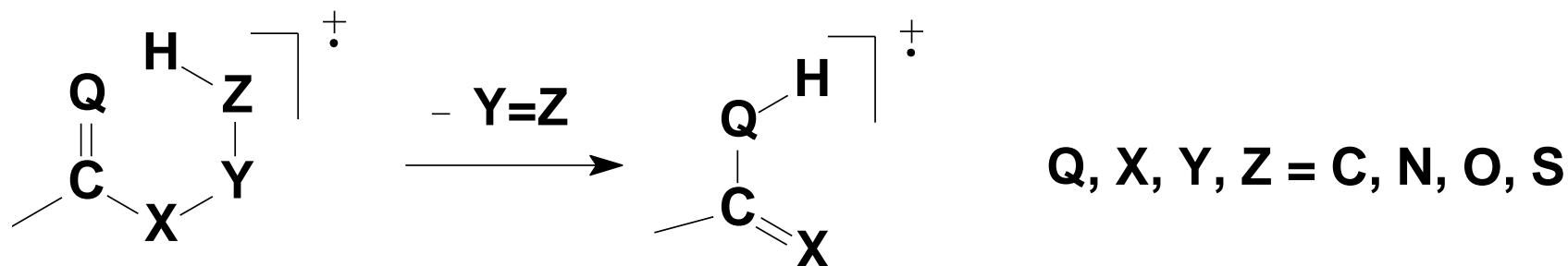


(2) 分子离子的重排开裂

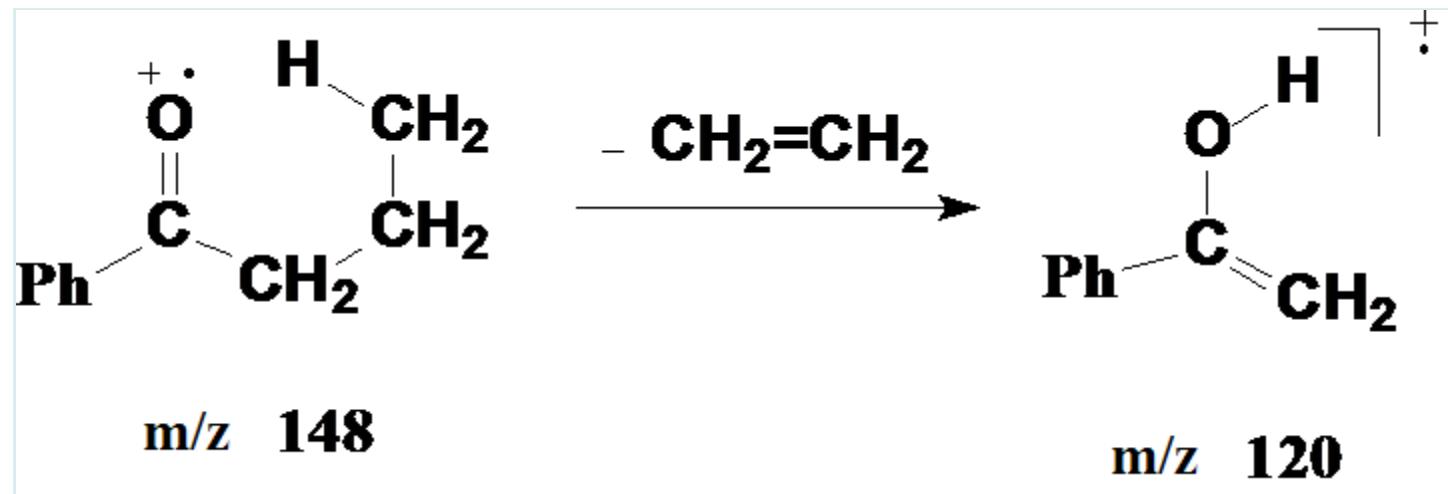
当分子离子裂解为碎片离子时，有些碎片的结构形式在原来的结构中不存在，即这些碎片的形成不仅是通过简单的键的断裂，同时伴随着分子内原子或基团的重排，这种特殊的碎片离子，称为重排离子。

常见的重排开裂有两种：麦氏重排开裂和逆狄尔斯-阿尔德开裂。

A. 麦氏重排开裂

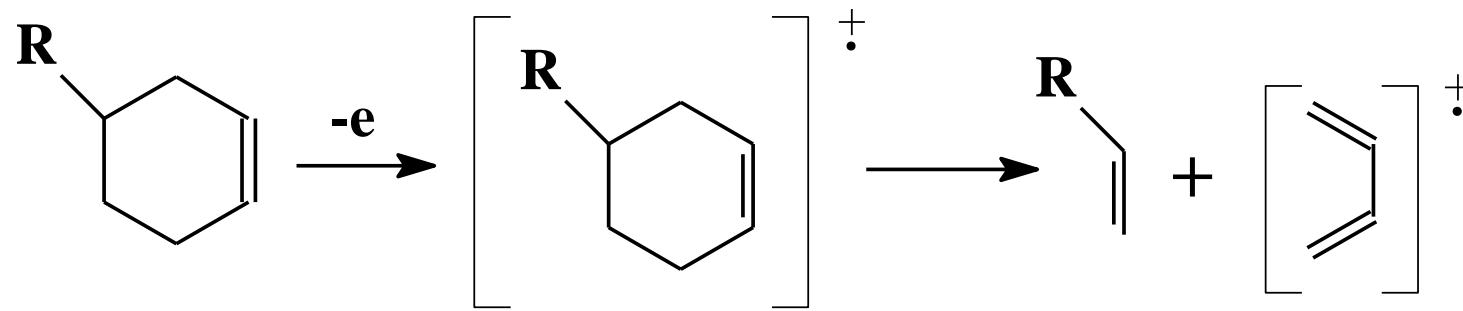


麦氏重排在结构鉴定中十分有用，在醛、酮、链烯、酰胺、酯（乙酯以上）等的质谱中，都可以找到由这种重排开裂而产生的离子峰。

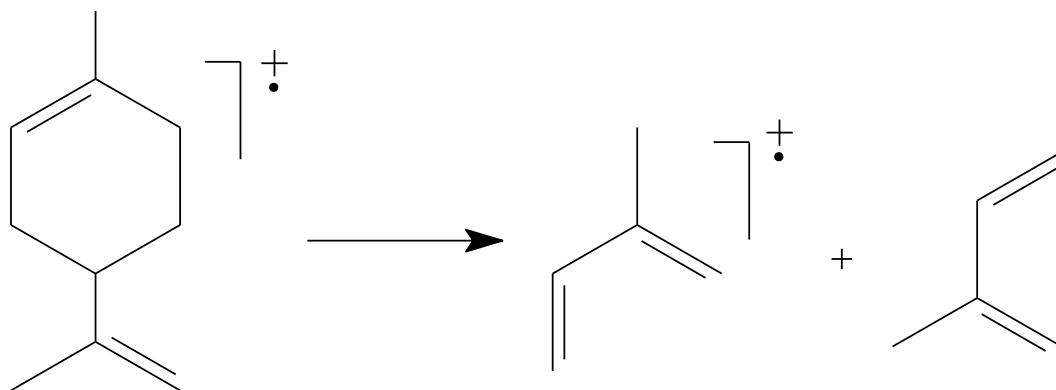


B. 逆狄尔斯-阿尔德开裂(retro Diels-Alder)

具有环己烯结构类型的化合物可发生RDA开裂，一般都形成一个共轭二烯游离基正离子及一个烯烃中性碎片。



在脂环化合物、生物碱、萜类、甾体和黄酮等质谱图上经常可以看到由这种重排开裂所产生的碎片离子峰。



四、利用质谱测分子量、确定分子式、推断结构

1. 分子量的测定

分子离子峰所在处的质量数就是待测化合物的分子量。

有些化合物分子离子较稳定，峰的强度较大：

- ◆芳香化合物 > 共轭多烯 > 脂环化合物 > 低分子量直链烷烃 > 某些含硫化合物。
- ◆直链的酮、酯、酸、醛、酰胺、卤化物等通常显示分子离子峰。

分子离子峰很弱或不存在（如脂肪族的醇、胺或支链烷烃），可采用以下方法来得到分子离子峰。

- (1) 降低电子能量（通常为70eV）。
- (2) 采用软电离技术。
- (3) 样品化合物衍生化。

2. 分子式的确定

确定了分子量并不能写出分子式，如何确定分子式呢？

一种方法是采用高分辨质谱，增加数据的精确度以确定可能的分子式；

^{12}C : 12.000000

^1H : 1.007825

^{16}O : 15.994914

^{14}N : 14.003050

采用高分辨质谱使数据精确到万分之一，以确定可能的分子式。

如：高分辨质谱仪测定某一化合物的精确质量为166.0630
(± 0.006)。

MW:
166.0570~166.0690

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$
166.0617	166.0630	166.0657 ₆

另一种方法是采用低分辨质谱，利用同位素确定分子式

表 6.11 自然同位素丰度比(以轻的同位素为 100 的换算值)

元 素	同 位 素 丰 度 比 (%)			
碳	^{12}C	100	^{13}C	1.08
氢	^1H	100	^2H	0.016
氮	^{14}N	100	^{15}N	0.38
氧	^{16}O	100	^{17}O	0.04
硫	^{32}S	100	^{33}S	0.78
氯	^{35}Cl	100		^{37}Cl 32.5
溴	^{79}Br	100		^{81}Br 98.0

从M+1峰与M峰强度的比值估算分子中含碳的数目。

$$\text{Number of Carbon Atoms} \cong \frac{I(M+1)}{I(M)} \div 1.1\%$$

式中I(M+1)和I(M)分别表示M+1峰和M峰的相对强度。

由C、H、N、O、S元素组成的化合物C_xH_yO_zN_uS_v，其同位素峰簇各峰的相对强度可近似表示为：

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} \times 100 \approx 1.1x + 0.37u + 0.8v$$

$$\frac{I(M+2)}{I(M)} \times 100 \approx \frac{[1.1x]^2}{200} + 0.2z + 4.4v$$

例题：某化合物的分子离子m/z 119, 相对丰度为75%， M+1的丰度为6.06%， M+2的丰度为0.38%， 试推算分子式。

解：

归一化计算，分子离子100%; M+1, 8.08%; M+2, 0.51%;

m/z 119， 奇数， 含1个N，

C原子数: $(8.08-0.37) / 1.1 = 7$

$0.51 - 1.1 \times 7 \times 1.1 \times 7 / 200 = 0.24$, 含1个O

$119 - 12 \times 7 - 16 - 14 = 5$, 5个H

分子式为C₇H₅NO

3. 推结构

EI质谱图解析步骤

1) 分子离子峰的确定：

- 最大质量数的峰可能是分子离子峰。
- 必须是奇电子离子（金属有机化合物除外）。
- 合理的中性碎片（小分子或自由基）的丢失。**M-3到M-13、M-20到M-25**之内不可能有峰。中性碎片的丢失是确定分子离子峰重要的考虑因素；

2) 分子式的确定

- A. 高分辨率质谱可以较准确确定未知物的分子式
- B. 利用低分辨质谱推导分子式

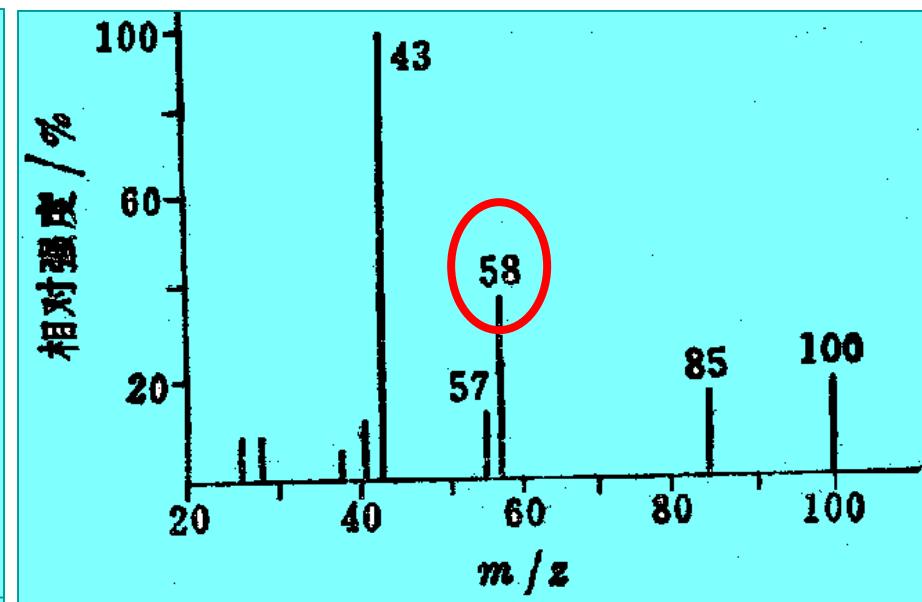
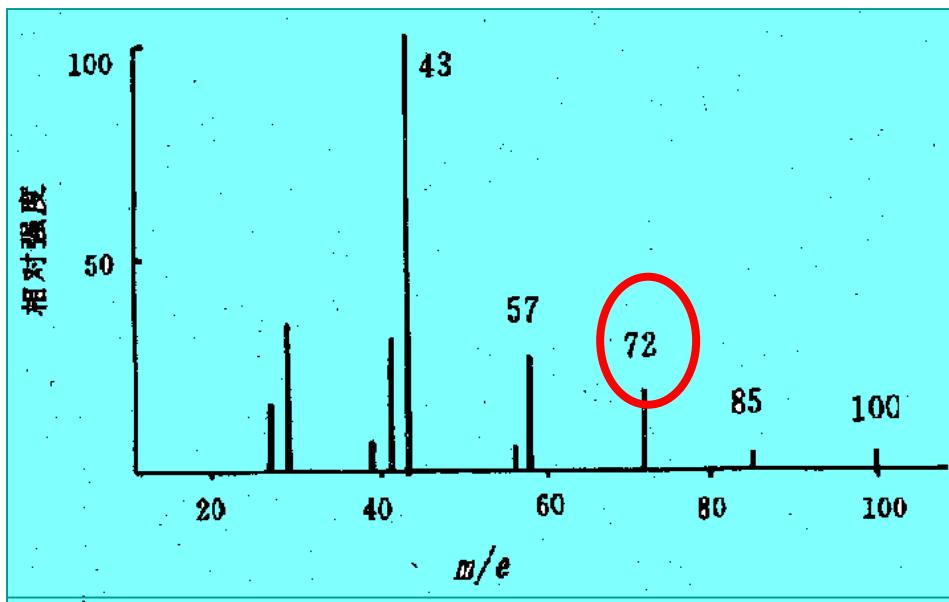
3) 质谱图的官能团的判断

- 芳环的判断 (m/z 39、51、65、77)
- 脂肪基团的系列峰 (m/z 29、43、57、71)
- 含氮化合物 (m/z 30、44、58、72)
- 醇和醚 (m/z 31、45、59、73)

4) 解析重要离子:

- ❖ **高质量端的离子**: 它与分子离子峰的关系密切, 反应化合物的结构特征;
- ❖ **重排离子**: 重排反应需要特定的条件, 故重排离子具有较多的结构信息; 一般重排产生奇电子离子, 不含氮的化合物, 重排离子的质量为偶数;
- ❖ **重要的特征性离子 (基峰)**

例1：分子式为 $C_6H_{12}O$ 的酮(A)、酮(B)，它们的质谱图如下，试确定酮(A)与酮(B)的结构。



化合物(A)

$C_6H_{12}O$

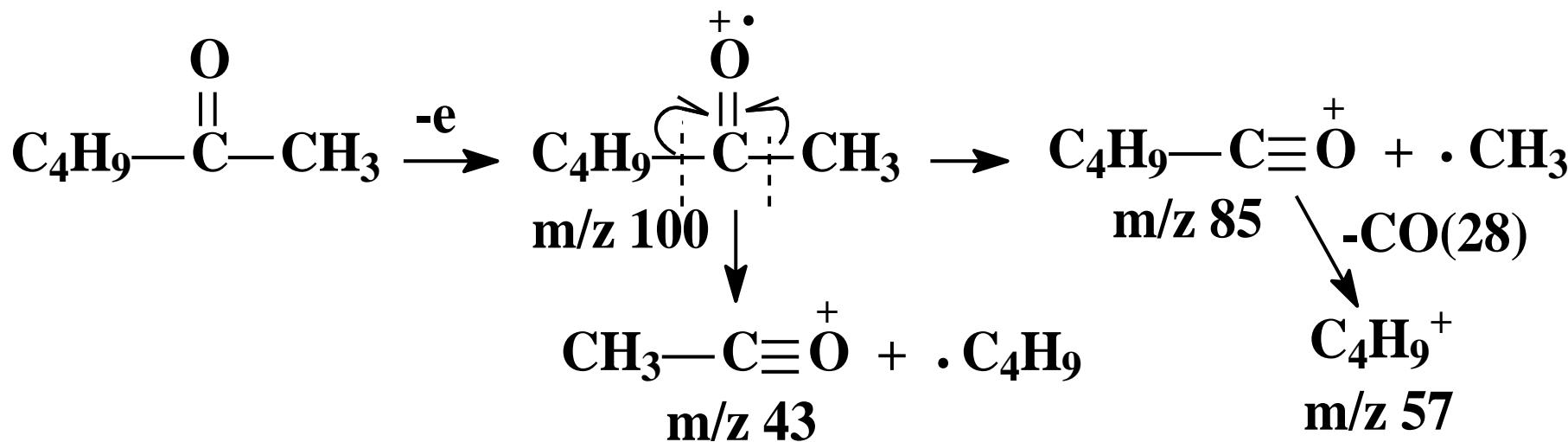
较强的离子峰 m/z 100, 85, 72, 57, 43

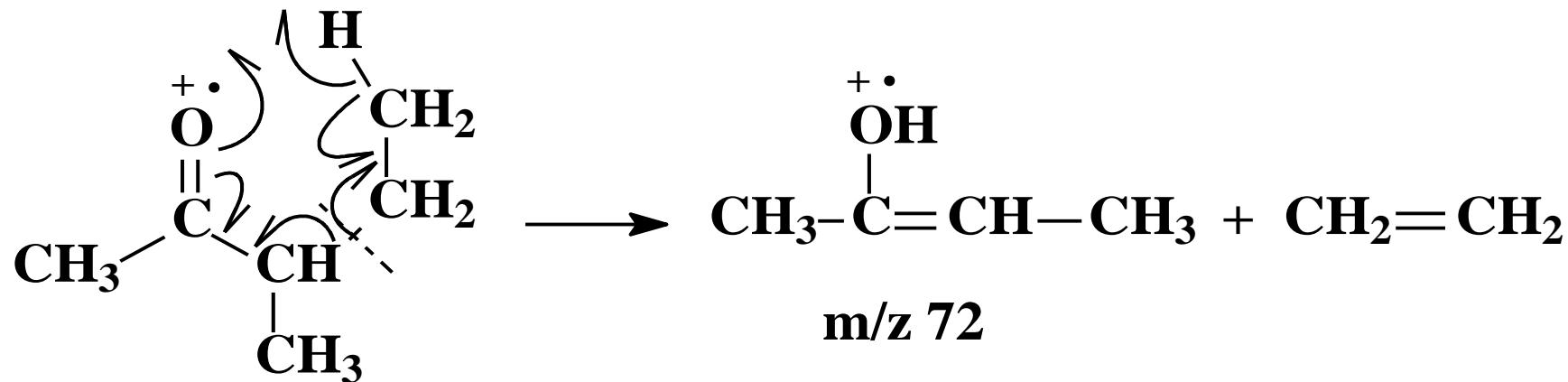
$m/z=100$ 可能是分子离子峰

$m/z=85(M-15)$ 去掉一个 CH_3 产生的碎片

$m/z=43(M-57)$ 去掉一个 C_4H_9 产生的碎片

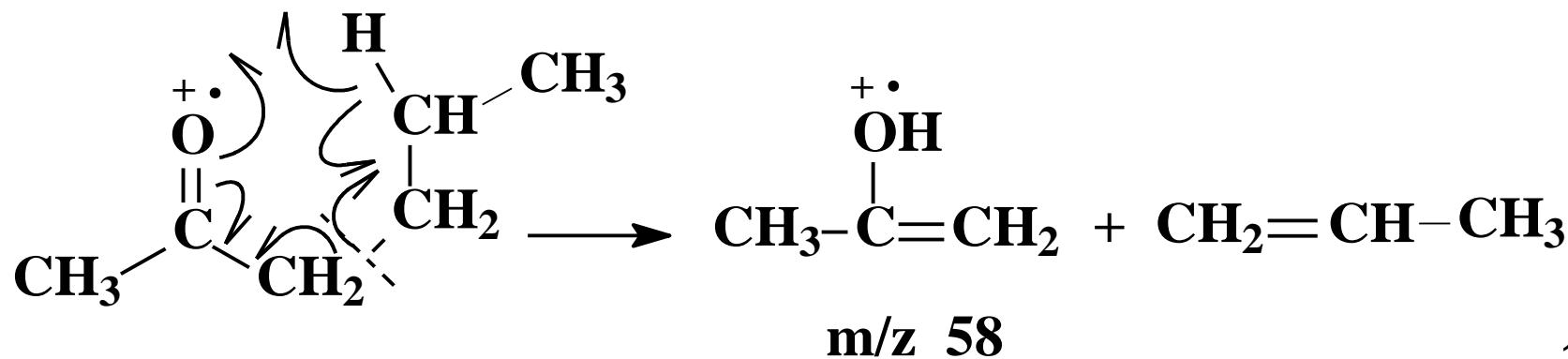
$m/z=57$ 可能是 $C_4H_9^+$ 碎片离子 (即 $M-15-28$)





则化合物A为3-甲基-2-戊酮

化合物B无72，但是有58的峰，其余都和化合物A相同，所以判断化合物B也为甲基丁基酮，它也能发生麦氏重排，因此化合物B为： $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



例2：在一未知物的质谱中，分子离子峰为m/z=148，基峰为m/z=105，其它各主要峰分别为m/z=133，120，77，71，43，经过精确测定分子峰的质量数确定该化合物的分子量是148，分子式为C₁₀H₁₂O。

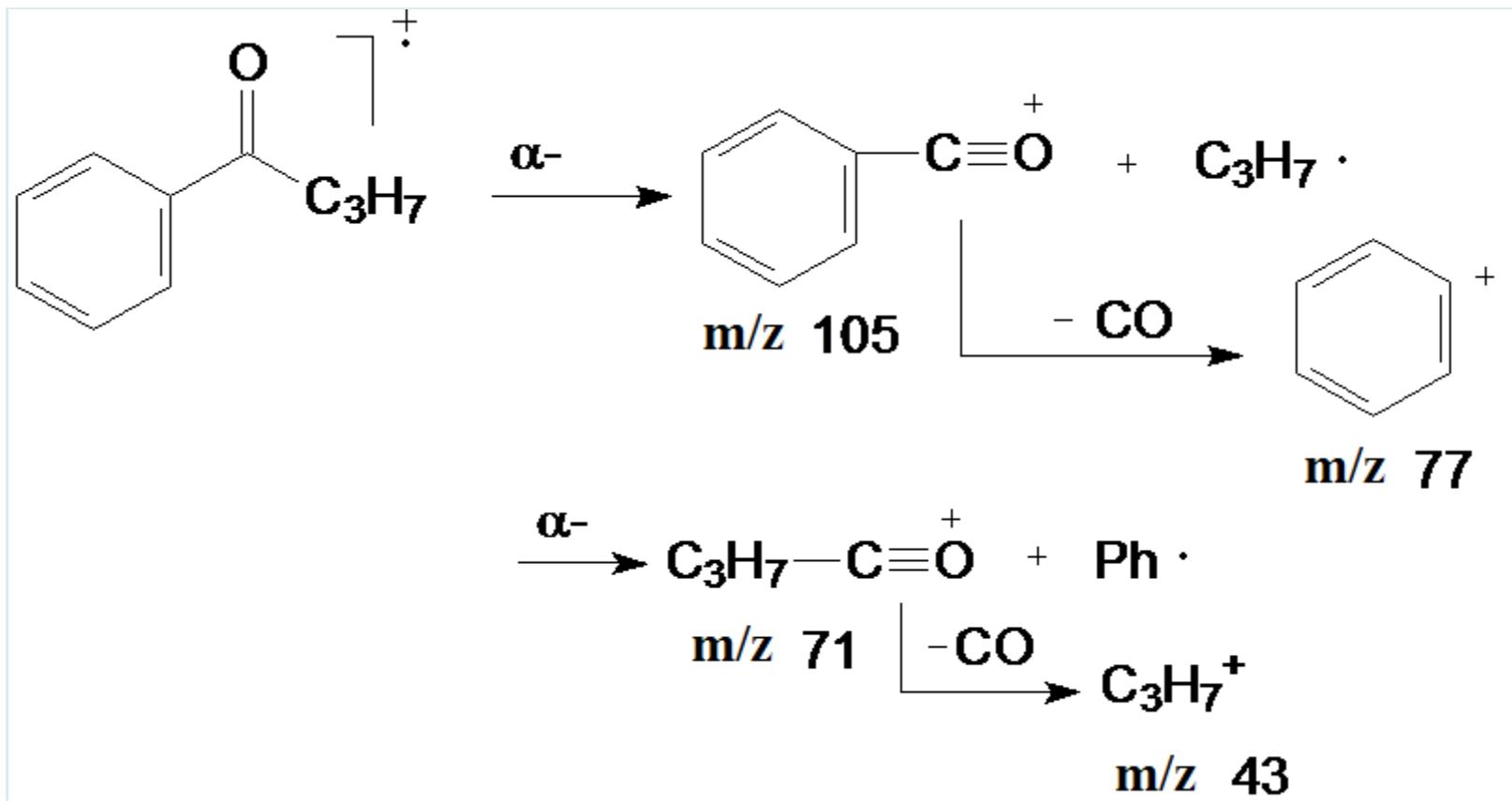
解：不饱和度= n_C + (n_N-n_H)/2 + 1=10+(0-12)/2+1=5

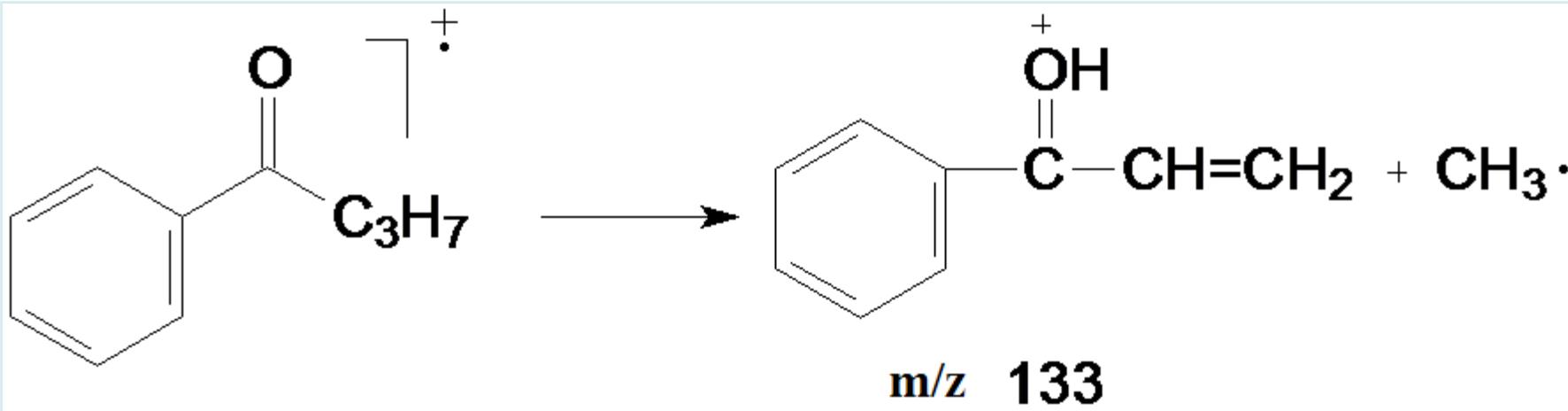
77的峰表明可能含有苯环，则除了苯环，分子中还应含有一个双键，由于分子中有一个氧，可假设余下的一个双键为C=O，这个假设与m/z 105 恰好相符，相当于 $\text{PhC} \equiv \text{O}^+$

m/z=105的离子如何产生的呢？

148-105=43,这个质量数相当于CH₃CO, C₃H₇, C₂H₄N, 由于分子中不含有N, 且只有一个氧, 表明是从原分子离子中失去一个C₃H₇, 得到m/z=105的离子。

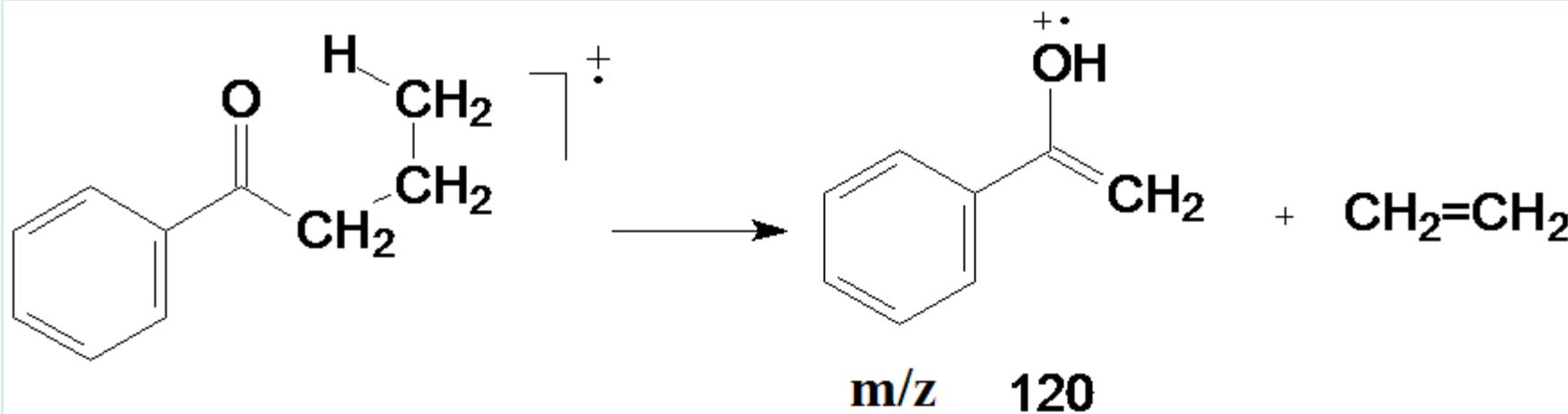
$m/z=133$ 相当于 $148-15=133$ ，即从原分子离子中失去一个甲基，所以此化合物应为 PhCOC_3H_7





那么 C_3H_7 的结构是什么样的呢？

$m/z=120$ 是由 $148-120=28$ 得到，表明失去一个乙烯分子



所以化合物的结构是： $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$