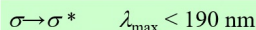


紫外

6.4 非共轭有机化合物的紫外光谱

6.4.1 饱和烷烃化合物



| | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 甲烷 | 乙烷 | 环丙烷 |
| λ_{\max} 125 nm | λ_{\max} 135 nm | λ_{\max} 190 nm |

烷烃碳原子上的氢由杂原子 (O, N, S, X) 取代时, 产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 这种跃迁为禁阻跃迁, 吸收弱。

| 化合物 | 跃迁 | $\lambda_{\max}, \text{nm}$ | $\log \epsilon$ |
|-------|--------------------------|-----------------------------|-----------------|
| R—OH | $n \rightarrow \sigma^*$ | 180 | 2.5 |
| R—O—R | $n \rightarrow \sigma^*$ | 180 | 3.5 |
| R—NH | $n \rightarrow \sigma^*$ | 190 | 3.5 |
| R—SH | $n \rightarrow \sigma^*$ | 210 | 3.0 |

6.4.3 含杂原子的双键化合物

除了 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外, 还有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 只有 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带一般出现在紫外光区。

1. 饱和羰基化合物

醛、酮类化合物 $C=O$ 有四种跃迁:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 λ_{\max} 120~130 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 λ_{\max} ~160 nm

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 λ_{\max} ~180 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 λ_{\max} 270~300 nm, $\epsilon < 100$

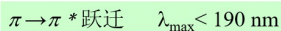
$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁为禁阻跃迁, 吸收谱带弱, 称R带 (R源于德文Radikalartig-基团), 呈平滑宽带形, 谱带位置对溶剂很敏

羧酸、酯、酰氯、酰胺类化合物中, 极性杂原子的引入, 使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 显著蓝移。

| 化合物 | 跃迁 | $\lambda_{\max}, \text{nm}$ | $\log \epsilon$ |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|
| R—CHO | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 190 | 2.0 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 290 | 1.0 |
| RCOR' | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180 | 3.0 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 280 | 1.5 |
| RCOOH | $n \rightarrow \pi^*$ | 205 | 1.5 |
| RCOOR' | $n \rightarrow \pi^*$ | 205 | 1.5 |
| RCONH ₂ | $n \rightarrow \pi^*$ | 210 | 1.5 |
| RCOCl | $n \rightarrow \pi^*$ | 240 | 1.5 |

杂原子上未成键电子对 $C=O$ 中 π 电子的共轭作用, 最高占有轨道和最低空轨道的能量均有所升高, 但对 $C=O$ 中 n -轨道能级一般无明显影响, 导致 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量升高, λ_{\max} 蓝移

6.4.2 烯、炔及其衍生物



同一碳原子上杂原子数目愈多, λ_{\max} 愈向长波移动。

| 化合物 | 跃迁 | $\lambda_{\max}, \text{nm}$ | $\log \epsilon$ |
|-----|-------------------------|-----------------------------|-----------------|
| C=C | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 175 | 3.0 |
| C≡C | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 170 | 3.0 |

杂原子 O, N, S, Cl 与 $C=C$ 相连, 由于杂原子的助色效应, λ_{\max} 红移。其中, N, S 的影响较 O 原子大, Cl 更次之。

| | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$ | $\text{CH}_2=\text{CHSCH}_3$ |
|-------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| λ_{\max} | 185 nm | 190 nm | 228 nm |
| ϵ_{\max} | 10000 | 10000 | 8000 |

一般酮的R带在270~280 nm, 而醛略向长波移动, 在280~300 nm范围。

共轭烯烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁均为强吸收带, $\epsilon \geq 10^4$, 称为K带 (德文Konjugierte)。

共轭烯烃的K带 λ_{\max} 的 Woodward-Fieser 规则

| 异环或开环共轭双烯母体 | λ_{\max} 基值, nm |
|-------------------------|-------------------------|
| | 214 |
| 同环共轭双烯母体 | λ_{\max} 基值, nm |
| | 253 |
| λ_{\max} 增值, nm | |
| 延长一个共轭双键 | 30 |
| 环外双键 | 5 |
| 双键上每个烷基 | 5 |
| 双键上每个极性基团: | |
| —OCOR | 0 |
| —OR | 6 |
| —SR | 30 |
| —Cl, Br | 5 |
| —NR ₂ | 60 |

(1) 选择较长共轭体系作为母体, 若同时存在同环双键和异环双键时, 应选取同环双键作为母体。

(2) 交叉共轭体系只能选取一个共轭键, 分叉上的双键不算延长双键。

(3) 某烷基位置为两个双键共有, 应计算两次。

如下列化合物中C-10计算了两次:

(4) 若环张力或立体结构影响到 π - π 共轭时, 计算值与实际测量误差较大。

α, β -不饱和醛、酮的K带 λ_{\max} 的Woodward-Fieser规则

| | $\begin{array}{c} \text{---C=C---C=C---C=O} \\ \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \end{array}$ | $\lambda_{\max}, \text{ nm}$ |
|-----|--|--|
| 基数: | 五元环的 α, β -不饱和酮 | 202 |
| | 开链或大于五元环的 α, β -不饱和酮 | 215 |
| | α, β -不饱和醛 | 210 |
| 增值: | | |
| | 延伸一个共轭双键 | 30 |
| | 环外双键 | 5 |
| | 共轭双键同环 | 39 |
| | 烷基或环烷基 | α 10 β 12 γ 或以上 18 |
| | 极性基团 | |
| | —OH | α 35 β 30 γ 50 |
| | —OAc | α, β, γ 6 |
| | —OCH ₃ | α 35 β 30 γ 17 |
| | —Cl | δ 31 α 15 β 12 |
| | —Br | α 25 β 30 |
| | —NR ₂ | β 95 |
| | —SR | β 85 |

6.5.3 α, β -不饱和酸、酯

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生K带 λ_{\max} 210~230 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生R带 λ_{\max} 260~280 nm

当 α 或 β 位连有极性基团时，导致 λ_{\max} 较大程度红移。

计算不饱和酸、酯的K带 λ_{\max} 的Nielsen规则

| | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=C---CO}_2\text{R} \\ \diagdown \quad \\ \beta \quad \alpha \end{array}$ | $\lambda_{\max}, \text{ nm}$ |
|----|--|------------------------------|
| 基值 | 双键上 α 或 β 单取代 | 208 |
| | 双键上 α, β 或 β, β 双取代 | 217 |
| | 双键上 α, β, β 三取代 | 225 |
| 增值 | 环外的 α, β -双键 | 5 |
| | 不饱和双键在五元或七元环内 | 5 |
| | 延长共轭双键 | 30 |
| | γ 或以上烷基 | 18 |

6.6 芳香族化合物的紫外光谱

6.6.1 苯及其衍生物的紫外吸收

苯分子有三个吸收带，皆是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。

180~184 nm E₁带 (强吸收带)

200~204 nm E₂带 (强吸收带)

230~270 nm B带 (弱吸收带)

E带 (德文Ethylenic-乙烯型)

B带 (德文Benzenoid-苯型)

助色团单取代苯的紫外吸收

| 化合物—X | 溶剂 | E ₂ 带 | | B带 | |
|-------------------------------|-------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|
| | | $\lambda_{\max}, \text{ nm}$ | ϵ_{\max} | $\lambda_{\max}, \text{ nm}$ | ϵ_{\max} |
| —H | 环己烷 | 203 | 7400 | 254 | 204 |
| —OH | 水 | 210 | 6200 | 270 | 1450 |
| —O ⁻ | 碱性水溶液 | 235 | 9400 | 287 | 2600 |
| —NH ₂ | 水 | 230 | 8600 | 280 | 1430 |
| —NH ₃ ⁺ | 酸性水溶液 | 203 | 7500 | 254 | 169 |
| —COOH | 水 | 230 | 11600 | 273 | 970 |
| —COO ⁻ | 碱性水溶液 | 224 | 8700 | 268 | 560 |
| —Cl | 乙醇 | 210 | 7500 | 257 | 170 |
| —SH | 己烷 | 236 | 10000 | 269 | 700 |

生色团取代苯的特征紫外吸收 λ_{\max} (ϵ_{\max})

| 化合物 | E ₁ | K | B | R |
|----------------------|----------------|-------------|------------|-----------|
| PhCH=CH ₂ | | 248 (15000) | 282 (740) | |
| PhC≡CH | | 236 (12500) | 278 (650) | |
| PhC≡N | | 221 (12000) | 269 (830) | |
| PhCHO | 200(28500) | 240 (13600) | 278 (1100) | |
| PhNO ₂ | 208(9800) | 251 (9000) | 292 (1200) | 322 (150) |
| PhCOCH ₃ | | 243 (13000) | 279 (1200) | 315 (55) |
| PhCH=CH—CHO | 218 (12400) | 284 (25000) | | 351 (100) |
| PhCH=CHPh (反式) | 229 (16400) | 296 (29000) | | |
| PhCH=CHPh (顺式) | 225 (24000) | 274 (40000) | | |

2. 二取代苯

两个取代基为同种类型定位取代基时， λ_{\max} 红移值近似为两者单取代时 λ_{\max} 红移值较大者。

两个取代基为不同类型的定位取代基时，取代基的相对位置不同，对 λ_{\max} 值有不同的影响。

两个取代基为邻位或间位时， λ_{\max} 的红移值接近于两者单取代时的红移值之和；两个取代基为对位二取代时， λ_{\max} 的红移值远大于两者单取代时的红移值之和。

苯甲酰基类化合物ArCOX的K带 λ_{\max} 值的经验参数

| 母体基值 | | | λ_{\max} , nm |
|----------|----------------------------|------|-----------------------|
| | X=烷基或环烷基 | | 246 |
| | X=H | | 250 |
| | X=OH或OR | | 230 |
| 苯环上取代基增值 | | | |
| | 烷基或环烷基 | o, m | 3 |
| | | p | 10 |
| | —OH, OCH ₃ , OR | o, m | 7 |
| | | p | 25 |
| | —O— | o | 11 |
| | | m | 20 |
| | | p | 78 |
| | —Cl | o, m | 0 |
| | | p | 10 |
| | —Br | o, m | 2 |
| | | p | 15 |
| | —NH ₂ | o, m | 13 |
| | | p | 58 |
| | —NHCOCH ₃ | o, m | 20 |
| | | p | 45 |

谱图解析顺序:

- 了解样品的来源和背景。
- 确定分子所含基团及化学键的类型。先观察高波数范围(1350cm⁻¹以上)基团特征吸收峰,并兼顾1350~1000 cm⁻¹的谱带,检测出官能团,估计分子类型。
- 观察位于1000~650 cm⁻¹的C—H变形振动吸收峰,确定烯烃和芳香环的取代类型。
- 红外光谱图上吸收峰并非全部解释清楚,一般只要解释一些较强的峰,但是对一些特征性的弱峰也不能忽视。
- 在实际工作中对未知化合物结构的最后确定还要与标准样品的谱图或与标准谱图核对。特别要注意与位于1350~625 cm⁻¹的指纹区谱带核对。若未知化合物是新化合物,还需要质谱和碳谱等其他谱图数据。

红外

5.5 有机化合物基团的红外特征吸收

5.5.1 烷烃 (Alkane)

C—H stretch < 3000cm⁻¹

CH₃ 2960cm⁻¹ (ν_{as})
2870cm⁻¹ (ν_s)
1465cm⁻¹ (δ_{as}^c)
1375cm⁻¹ (δ_s^c)

两甲基的振动偶合
C(CH₃)₂ 1385cm⁻¹ (δ_s^c)
1370cm⁻¹ (δ_s^c)
C(CH₃)₃ 1395cm⁻¹ (δ_s^c, m)
1365cm⁻¹ (δ_s^c, s)

CH₂ 2926cm⁻¹ (ν_{as})
2850cm⁻¹ (ν_s)
1465cm⁻¹ (δ_{as})
环丙烷、环氧乙烷以及含卤素相连的CH₂的碳氢伸缩振动可达到3050 cm⁻¹。

CH ν_{as} 很弱, 2890~2880 cm⁻¹出现一个弱峰。

碳碳骨架振动在指纹区1250~720 cm⁻¹。

5.5.3 炔烃 (Alkyne)

≡C-H stretch 3260~3340 cm⁻¹ (s)

≡C-H bend 610~700 cm⁻¹ (w)

C≡C stretch 2150 cm⁻¹ (m)

5.5.4 芳香烃 (Aromatics)

=C-H stretch 3100~3000cm⁻¹ (s)

=C-H bend overtone 2000~1650cm⁻¹ (w)

=C-H bend 900~650cm⁻¹ (s)

C=C stretch in pairs(2-4) 1600-1450cm⁻¹ (m)

紫外光谱与有机分子结构的关系:

(1) 化合物在220~400 nm内无吸收, 说明该化合物是脂肪烃、环烷烃或它们的简单衍生物(如氯化物、醇、醚、羧酸类等), 也可能是非共轭烯烃。

(2) 在220~250 nm范围有强吸收带($\epsilon \geq 10000$), 说明分子中存在两个共轭的不饱和键(如共轭二烯或 α, β -不饱和醛、酮)。

(3) 在200~250 nm范围有强吸收带(ϵ 1000~10000), 结合在250~290 nm范围有中等强度吸收带(ϵ 100~1000)或显示不同程度的精细结构, 说明分子中有苯环存在。前者为E带, 后者为B带, B带为芳环的特征谱带。

(4) 在250~350 nm范围有低强度的吸收带(ϵ 10~100), 并且在200 nm以上无强吸收带, 则说明分子中含有饱和醛、酮羰基, 弱峰系由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起。

(5) 在300 nm以上的高强度吸收, 说明化合物具有较大的共轭体系。如果化合物有颜色, 则至少有4~5个相互共轭的双键结构。若高强度具有明显的精细结构, 说明为稠环芳烃、稠环杂芳烃或其衍生物。

5.5.2 烯烃 (Alkene)

=C-H stretch 3100~3000cm⁻¹;

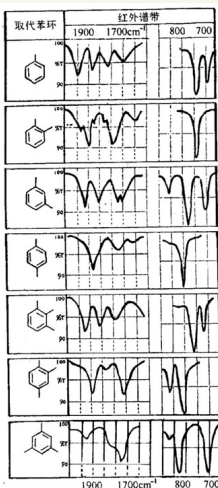
=C-H bend 650~1000cm⁻¹

C=C stretch 1680~1620cm⁻¹

| 取代烯烃 | $\nu_{C=C}$, cm ⁻¹ | δ_{C-H} (面外) cm ⁻¹ |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| RCH=CH ₂ | 1645 (m) | 990 (s), 910 (s) |
| R ₁ R ₂ C=CH ₂ | 1660~1640 (m) | 890 (s) |
| R ₁ CH=CHR ₂ (顺式) | 1660~1635 (m) | 730~665 (m) |
| R ₁ CH=CHR ₂ (反式) | 1675~1665 (w) | 970 (s) |
| R ₁ R ₂ C=CHR ₃ | 1690~1670 (w~m) | 820 (s) |
| R ₁ R ₂ C=CR ₃ R ₄ | 1670 (w~0) | |

部分三重键及累积双键的伸缩振动

| 化合物 | 基团 | 谱带位置, cm ⁻¹ | 强度 |
|--------|--------|------------------------|-----|
| 重氮盐 | H—N≡N | 2280~2240 | s |
| 腈 | —C≡N | 2250~2240 | s~m |
| 异腈 | H—N≡C | 2200~2100 | s |
| 丙二烯 | —C=C=C | 2100~1950 | s~m |
| 烯酮 | —C=C=O | 2155~2130 | vs |
| 烯亚胺 | —C=C=N | 2050~2000 | vs |
| 异氰酸酯 | —N=C=O | 2280~2250 | s |
| 异硫代氰酸酯 | —N=C=S | 2140~1990 | s |
| 硫代氰酸酯 | —S=C≡N | 2180~2140 | s |
| 氰酸酯 | —O—C≡N | 2260~2200 | s |
| 叠氮类 | —N≡N≡N | 2160~2120 | s |

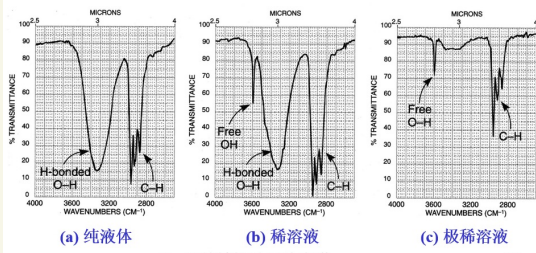


- 取代苯环
- 单取代 770~730 (vs) 和 710~690 (s)
- 邻二取代 770~730 (vs)
- 间二取代 810~750 (vs) 和 725~680 (s)
- 对二取代 860~800 (vs)
- 1,2,3-三取代 780~760 (s) 和 745~705 (s)
- 1,2,4-三取代 885~870 (s) 和 825~805 (s)
- 1,3,5-三取代 865~810 (s) 和 765~730 (s)

27

5.5.5 醇和酚 (Alcohols and Phenols)

O-H stretch 3670~3233cm⁻¹ (s)
3650~3600cm⁻¹ (free OH, sharp); 3400~3300cm⁻¹ (H-bonded OH, broad)



O-H伸缩振动红外光谱

O-H bend 1420~1260cm⁻¹ (w)

C-O stretch 1250~1000cm⁻¹ (m)

碳氧键的伸缩振动 ν_{C-O} ，可以用来分辨各级醇：

| | |
|----------|-----------------------|
| 一级醇 (伯醇) | 1050 cm ⁻¹ |
| 二级醇 (仲醇) | 1100 cm ⁻¹ |
| 三级醇 (叔醇) | 1150 cm ⁻¹ |
| 酚 | 1200 cm ⁻¹ |

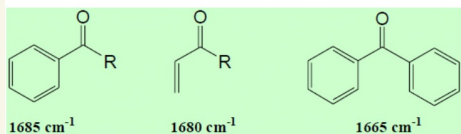
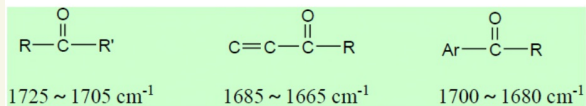
5.5.6 胺类 (Amines)

- N-H stretch 3500~3200 cm⁻¹ (m)
伯胺 (RNH₂) 3500~3200 cm⁻¹ 双峰 $\nu_{as(N-H)}$ 和 $\nu_{s(N-H)}$
仲胺 (R₂NH) 3300 cm⁻¹ 单峰 ν_{N-H}
叔胺 (R₃N) 无N-H
胺盐 (R₃NH)⁺ 3200~2200 cm⁻¹ 宽峰
- N-H bend 1650~1550 cm⁻¹
伯胺 (RNH₂) 1650~1550 cm⁻¹ (m)
仲胺 (R₂NH) 1500 cm⁻¹ (w)
- C-N stretch 1230~1050 cm⁻¹
脂肪胺 1230~1050 cm⁻¹ (w)
芳香胺 1360~1250 cm⁻¹ (m)

2. 酮 (Ketones)

C=O stretch ~1715 cm⁻¹

与双键共轭时，向低频位移。



C-CO-C stretch 1300~1100 cm⁻¹ (m~s) 一个或多个峰的骨架振动

- 脂肪酮 1220~1100 cm⁻¹
- 芳香酮 1300~1220 cm⁻¹

4

5.5.7 醚类 (Ethers)

C-O-C stretch 1250~1000 cm⁻¹ (s)

1. 醛 (Aldehyde)

C=O stretch ~1725 cm⁻¹

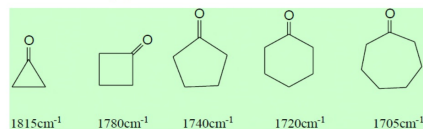
与双键共轭时，向低频位移。

| | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| R-CHO | C=C-CHO | Ar-CHO |
| 1740~1720 cm ⁻¹ | 1700~1680 cm ⁻¹ | 1700~1660 cm ⁻¹ |

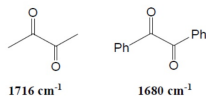
CO-H stretch ~2820 cm⁻¹
~2720 cm⁻¹ 双峰 (m)

费米共振产生的，是区别醛与酮的特征谱带。

环酮化合物的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰随环张力增大向高频移动。

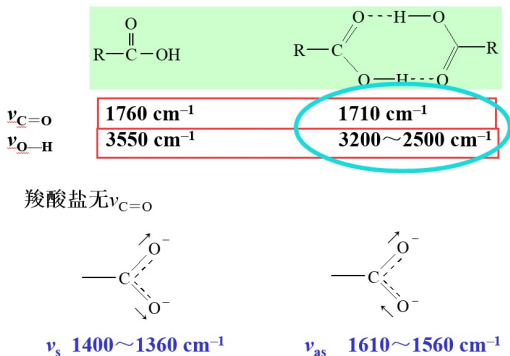


α -二酮 (1,2-二酮) 在1730~1710 cm⁻¹有一强峰。



39

3. 羧酸 (Carboxylic Acids)

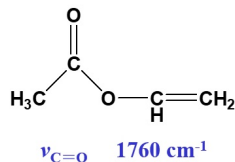
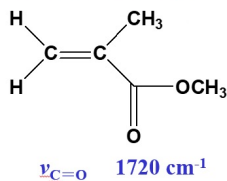


4. 酯 (Esters)

C=O stretch $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$

羰基与双键共轭时, $\nu_{\text{C=O}}$ 的振动频率降低。

酯的氧原子与C=C双键共轭时, $\nu_{\text{C=O}}$ 的振动频率升高。



C-O-C stretch 1330~1000 cm^{-1} (m~s) 二个或多个峰。

5. 酰胺 (Amides)

1) C=O stretch 1690~1620 cm^{-1} 酰胺I带

2) N-H stretch 3540~3100 cm^{-1}

伯酰胺 (CONH₂) 3540~3100 cm^{-1} 双峰 $\nu_{\text{as(N-H)}}$ 和 $\nu_{\text{s(N-H)}}$

仲酰胺 (CONHR) 3300 cm^{-1} 单峰 $\nu_{\text{N-H}}$

叔酰胺 (CONR₂) 无N-H

3) N-H bend 1650~1530 cm^{-1} 酰胺II带

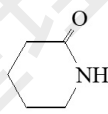
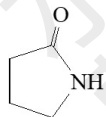
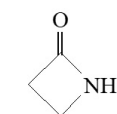
伯酰胺 (CONH₂) 游离态 $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$; 缩合态 $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$

仲酰胺 (CONHR) 1570~1530 cm^{-1}

叔酰胺 (CONR₂) 无N-H

4) C-N stretch 1335~1200 cm^{-1} 酰胺III带

内酰胺的羰基伸缩振动频率 $\nu_{\text{C=O}}$ 随环数的减小而升高。



7. 酰氯 (Acid chlorides)

C=O stretch 1810~1750 cm^{-1}

脂肪族酰氯 1810~1770 cm^{-1}

共轭酰氯 1780~1750 cm^{-1}

C-Cl stretch 730~550 cm^{-1}

内酯的羰基峰位置与环的大小和取代基有关。



6. 酸酐 (Anhydrides)

C=O stretch 1850~1800 cm^{-1} I带
1780~1740 cm^{-1} II带

C-O-C stretch 1100~1000 cm^{-1} (s)

5.5.9 硝基化合物 (Nitro compounds)



5.5.10 卤化物 (Halogens)

碳卤键的红外特征吸收

| C-X | $\nu_{\text{C-X}}, \text{cm}^{-1}$ | 峰强度 |
|------|------------------------------------|-----|
| C-F | 1400~1000 | 很强 |
| C-Cl | 800~600 | 强 |
| C-Br | 650~510 | 强 |
| C-I | 600~485 | 强 |

5.5.11 含其他杂原子的化合物

(1) 含硫、磷、硅等杂原子的有机化合物

S-O; P-O; Si-O stretch 1400~1000 cm⁻¹

(2) 硫醇

-S-H stretch ~2550 cm⁻¹ (w)

(3) 亚砷 (-SO-)

S=O stretch 1070~1030 cm⁻¹ (s)

(4) 砷 (-SO₂-)

S=O stretch 1350~1300 cm⁻¹ (s) ν_{as}
1160~1120 cm⁻¹ (s) ν_s

(5) 磺酸酯 (-SO₃-)、硫酸酯 (RO)₂SO₂

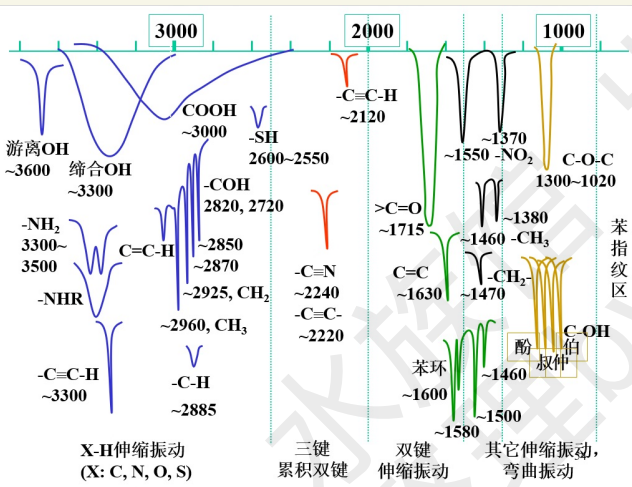
S=O stretch 1400~1300 cm⁻¹ (s) ν_{as}
1160~1120 cm⁻¹ (s) ν_s
S-O stretch 1000~750 cm⁻¹ (s)

(6) 磷酸酯 (RO)₃P=O

P=O stretch 1300~1240 cm⁻¹ (s)
P-O stretch 1050~1030 cm⁻¹ (m)
R-O stretch 1088~920 cm⁻¹ (s) 1~2个峰
R₃P=O 1210~1140 cm⁻¹

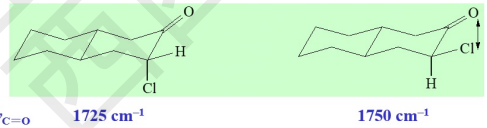
(7) 硅酸及其酯 Si-O stretch 1100~1000 cm⁻¹ (s)

(8) 硼化合物 B-O stretch 1380~1310 cm⁻¹ (s)
B-N stretch 1550~1330 cm⁻¹ (s)
B-C stretch 1240~700 cm⁻¹ (s)



(3) 偶极场效应

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。

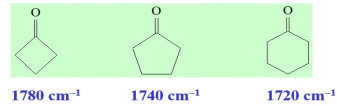


这类 α -卤代酮的场效应使羰基振动频率升高，称为“ α -卤代酮规律”。在晶态化合物的红外研究中， α -卤代酮场效应的现象很普遍。

2. 键的张力

环的张力增大，环内双键削弱，伸缩振动频率降低，而环外双键增强，振动频率升高，强度也增强。

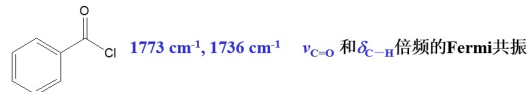
随着环的缩小，环内角逐渐减小。环内形成 σ 键的p电子成分增加，而环外 σ 键的p-电子成分相应减少，这样环外s电子成分增加，键长变短，使羰基的伸缩振动上升。可以预料，由于环的缩小，所有环外键的伸缩振动都应随着增加。



(2) Fermi共振

当一振动的倍频与另一振动的基频频率相近，并且具有相同的对称性时，由于相互作用也可能发生共振耦合，使原来很弱的倍频的强度显著地增加，称为Fermi共振。

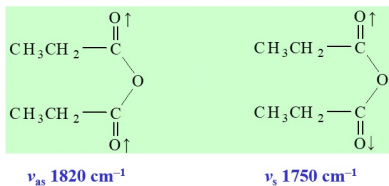
RCOH 2800 cm⁻¹, 2700 cm⁻¹ ν_{C-H} 和 δ_{C-H} 倍频的Fermi共振



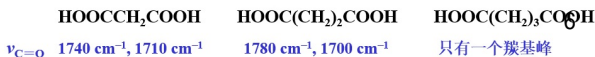
3. 振动偶合和费米共振

(1) 振动偶合

同一分子邻近的两个基团具有相近的振动频率和相同对称性，它们之间可能会产生相互作用使谱峰裂分成两个吸收带，称为振动偶合。

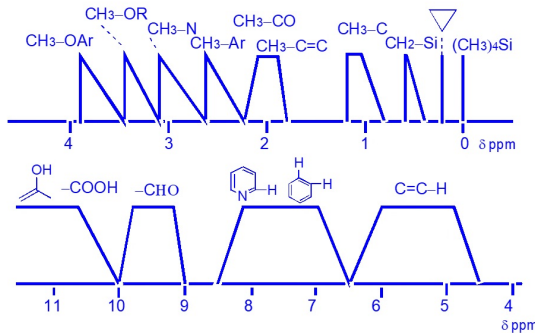


相隔三个或以上的碳原子时则没有振动偶合



核磁氢谱

2.3.5 各类质子的化学位移



1. 取代基的电子效应—诱导效应 (Inductive Effects)

- 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 |

1. 饱和碳氢化合物 (Alkanes)

CH_3 ~ 1 ppm

CH_2 $\sim 1.2-1.4$ ppm

CH $\sim 1.4-1.7$ ppm

Shoolery经验公式: 亚甲基 (CH_2) $\delta = 1.25 + \sum\sigma$

次甲基 (CH) $\delta = 1.5 + \sum\sigma$

羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和双键 ($\text{C}=\text{C}$) 类似, 双键平面为去屏蔽区(-), 双键上下方为屏蔽区(+).

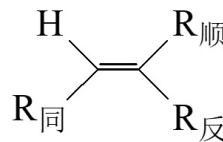
2. 烯烃 (Alkenes)

- ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$): 4.5~6.0ppm
- ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$): 1.6~2.6ppm

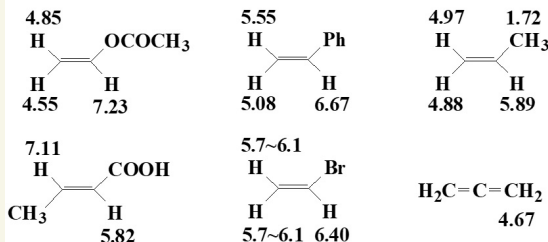
| 结构 | δ (ppm) | 结构 | δ (ppm) |
|--|----------------|---------------------------------|----------------|
| $\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ | 4.5~6.0 | $\text{C}=\text{CH}-\text{O}-$ | 6.0~8.1 |
| $\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ | 5.8~6.7 | $-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-$ | 4.0~5.0 |
| $-\text{CH}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-$ | 6.5~8.0 | $-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-$ | 3.7~5.0 |
| $\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$ | 4.0~5.0 | $\text{C}=\text{CH}-\text{N}-$ | 5.7~8.0 |

烯烃化学位移的经验公式:

$$\delta_{\text{C}=\text{H}} = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}$$



一些烯烃的化学位移:



5. 炔 (Alkynes)

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ $\sim 1.7-3.1$ ppm

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ $\sim 1.6-2.6$ ppm

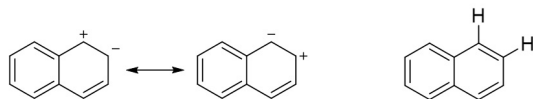
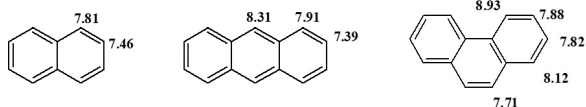
$-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ $\sim 2.1-3.0$ ppm

3. 芳香化合物 (Aromatics)

Ar-H δ 6.5-8.0ppm

Ph-CH- δ 2.3-2.7ppm

稠环芳烃抗磁环流的去屏蔽效应增强，使稠环上的氢的化学位移比苯环大。



6. 卤代烷烃 (Alkyl halides)

- 碘化物 (CH—I) : 2.1~4.0ppm,
- 溴化物 (CH—Br) : 2.7~4.1ppm,
- 氯化物 (CH—Cl) : 3.1~4.1ppm,
- 氟化物 (CH—F) : 4.2~4.8ppm.

9. 胺 (Amines)

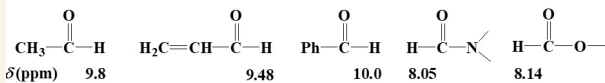
CH—NH₂ \sim 2.2-2.9 ppm

CH—NH₂ \sim 0.5-4.0 ppm

10. 醛 (Aldehydes)

CHO \sim 9-10 ppm

-CH-CHO \sim 2.1-2.4 ppm



11. 酮和酯 (Ketones and Esters)

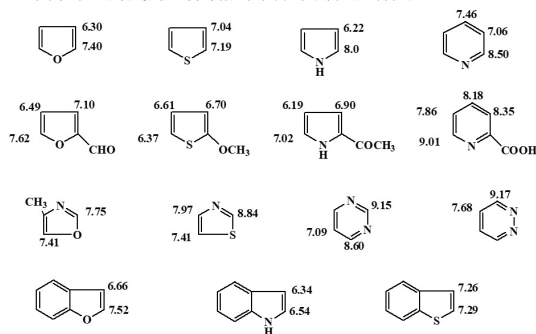
-CH-C=O \sim 2.1-2.4 ppm

-CO₂CH- \sim 3.8-4.2 ppm

-CO₂CH₃ \sim 3.8 ppm

4. 杂芳环 (Hetero-aromatics)

杂芳环上的氢的 δ 与其相对杂原子的位置有关。



7. 醇 (Alcohols)

CH—OH \sim 3.2-3.8 ppm

CH—OH \sim 0.5-5.0 ppm

8. 醚 (Ethers)

CH—OR \sim 3.2-3.8 ppm

环氧化合物 \sim 2.5-3.5 ppm

12. 酸 (Carboxylic Acids)

-CH—CO₂H \sim 2.1-2.4 ppm

-CO₂H- \sim 11-12 ppm, 宽峰, 可用D₂O来交换

13. 酰胺 (Amides)





















-CH—CONH \sim 2.1-2.5 ppm

-CONH- \sim 5.0-9.0 ppm, 宽峰

-CONH₂ 出现两个峰

-CON—CH- \sim 2.2-2.9 ppm

14. 环状化合物 (Cyclic Compounds)

| | | | | |
|--|--|--|---|---|
|  0.22 |  1.96 |  1.51 |  1.44 |  1.54 |
|  1.92 7.01 |  2.57 5.95 |  2.28 5.60 |  1.65 1.96 5.59 |  5.86 2.15 |
|  2.54 |  2.72 4.73 |  3.75 1.85 |  3.52 1.44 |  3.55 |
|  1.62 |  2.23 2.54 |  2.75 1.59 |  2.74 1.50 |  4.70 1.68 3.80 |

耦合

同碳氢 (H-C-H) 的偶合常数 2J

| 化合物 | J , Hz | 化合物 | J , Hz |
|----------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| CH_4 | -12.4 | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | +2.3 |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | -14.1 | $\text{CH}_2=\text{O}$ | +40.2 |
| CH_3COCH_3 | -14.9 | $\text{CH}_2=\text{NOH}$ | +9.9 |
| CH_3CN | -16.9 | $\text{CH}_2=\text{CHF}$ | -3.2 |
| $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ | -20.4 | $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ | -2.0 |
| CH_3OH | -10.8 | $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ | -1.8 |
| CH_3Cl | -10.8 | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | -1.4 |
| CH_2Cl_2 | -7.5 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ | +2.1 |
| CH_2I | -9.2 | $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ | +1.1 |
| 环己烷 | -12.6 | $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ | +7.1 |
| 环戊烷、环丁烷 | -11~16 | $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ | -9.0 |
| 环丙烷 | -4.3 | 环氧乙烷 | +5.5 |





(2) 烯烃化合物

1) 化合物的立体化学: $^3J_{\text{反}} > ^3J_{\text{顺}}$

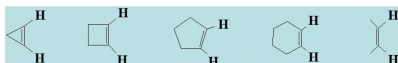


$$^3J_{\text{顺}} = 7 \sim 11\text{Hz} \quad ^3J_{\text{反}} = 12 \sim 18\text{Hz}$$

2) 取代基的电负性: 随着电负性的增加, 3J 下降

| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| $^3J_{\text{顺}}(\text{Hz})$ | 19.3 | 10.0 | 7.3 |
| $^3J_{\text{反}}(\text{Hz})$ | 20.4 | 16.8 | 14.6 |

3) 环大小对 3J 的影响: 随着环数增加, 3J 增加



(Hz) 0~2 2~4 5~7 8~11 7~11

15. 活泼氢 (active hydrogens)

-OH、-NH、-SH受氢键、温度、浓度等因素影响很大, δ 不固定。

| 化合物类型 | δ , ppm | 化合物类型 | δ , ppm |
|------------|----------------|------------------------|----------------|
| 醇 | 0.5~5.5 | RSO_3H | 11~12 |
| 酚 (分子内缔合) | 10.5~16 | ArSH | 3~4 |
| 其他酚 | 4~8 | RNH_2 | 0.4~3.5 |
| 烯醇 (分子内缔合) | 15~19 | ArNHR | 2.9~4.8 |
| 羧酸 | 10~13 | RCONHR | 6~8.2 |
| 脞 | 7.4~10.2 | RCONHAr | 7.8~9.4 |
| 硫醇 | 0.9~2.5 | Si-H | 3.8 |

(2) 取代基

吸电子基团使 2J 的绝对值减小。

| | | | | | |
|------------|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 饱和化合物 | CH_3 | CH_3OH | CH_3Cl | CH_3F | CH_3I |
| 2J (Hz) | -12.4 | -10.3 | -10.8 | -9.6 | -7.5 |

若取代基通过共轭或超共轭作用, 使 ρ 负值增加, 如: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}$; $^2J = -16.5\text{Hz}$; $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}_2$; $^2J = -20.4\text{Hz}$ 。由于三键有很强的 π 键电子效应, 使 2J 的负值增加。

杂原子的孤电子对产生的超共轭作用使 2J 正负向变化, 如甲胺 (+4Hz) 和乙醚 (+2.3Hz) 以及下列:

影响 2J 的因素

(1) 键角

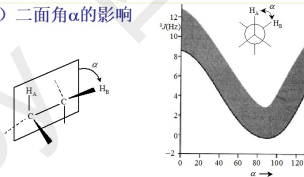
2J 随键角减小而增大。

(3) 环的大小

随环数的增加, 2J 的绝对值增大。



1) 二面角 α 的影响



Karplus 经验公式: $^2J = A + B\cos\alpha + C\cos2\alpha$
其中: $A=7$, $B=-1$, $C=5$

Karplus 修正公式:

$$^3J = 8.5\cos^2\alpha - 0.28 \quad (\alpha = 0^\circ \sim 90^\circ)$$

$$^3J = 11.5\cos^2\alpha - 0.28 \quad (\alpha = 90^\circ \sim 180^\circ)$$

2) 取代基的电负性:

随着电负性的增加, 3J 下降

| | | | | | |
|------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| 化合物 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiR}_3$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ |
| 3J (Hz) | 8.9 | 8.0 | 7.6 | 7.2 | 7.0 |

3. 3J ($^3J_{\text{邻}}$ 或 $^3J_{\text{vic}}$)

$$^3J_{\text{H-H}} = 0 \text{ to } +20\text{Hz}$$

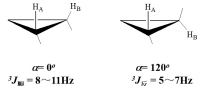
3) 环大小对 3J 的影响

三元环: $^3J_{\text{邻}}(8 \sim 11\text{Hz}) > ^3J_{\text{vic}}(5 \sim 7\text{Hz})$

四元环: $^3J_{\text{邻}}(10.4\text{Hz}) > ^3J_{\text{vic}}(4.9\text{Hz})$

五元环: 根据取代基来定

六元环: $J_{\text{aa}} > J_{\text{ab}} \approx J_{\text{bb}}$

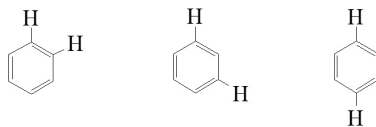


取代基的空间取向也会影响 3J 的大小



(3) 苯环与杂芳环化合物

芳环氢:



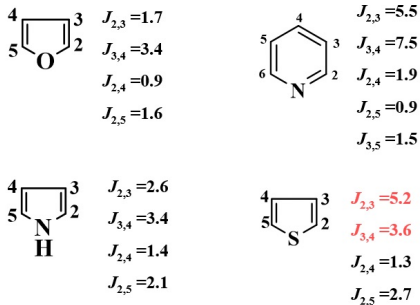
3J : 6~9Hz

4J : 1~3Hz

5J : 0~1Hz

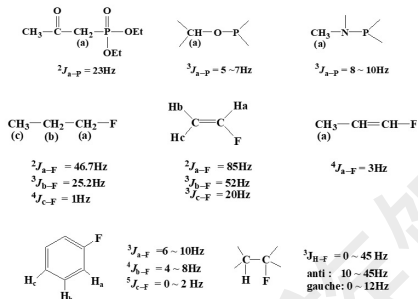
杂芳环:

与杂原子位置有关, 紧接杂原子的 3J 较小。



5. 氢核与其他核的偶合

与 ^{13}C 的偶合强度很小, 与 ^{19}F 、 ^{31}P 的偶合常数很大。



相邻碳氢 (H-C-C-H) 的偶合常数 3J

| 化合物 | J , Hz | 化合物 | J , Hz |
|---|------------|---|------------|
| CH_3CH_3 | 8.0 | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (cis, trans) | 11.5, 19.0 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}$ | 7.6 | $\text{CH}_2=\text{CHF}$ (cis, trans) | 4.7, 12.8 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | 7.6 | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (cis, trans) | 11.7, 17.9 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | 7.2 | $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ (cis, trans) | 11.5, 18.6 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OAc}$ | 7.0 | $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (cis, trans) | 10.2, 17.2 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$ | 8.9 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ (cis, trans) | 10.0, 16.8 |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ | 5.9 | $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$ (cis, trans) | 7.0, 14.1 |
| 环丙烷 (cis, trans) | 8.97, 5.58 | 环丙烯 (1-2) | 1.3 |
| 环氧乙烷 (cis, trans) | 4.45, 3.10 | 环丁烯 (1-2), (2-3) | 2.9, 1.0 |
| 环丁烷 (cis, trans) | 10.4, 4.9 | 环戊烯 (1-2), (2-3) | 5.3, 2.3 |
| 环戊烷 (cis, trans) | 7.9, 6.3 | 环戊烯 (3-4: cis, trans) | 9.3, 5.7 |
| 环己烷 (a, a) | 12.5 | 环己烯 (1-2), (2-3) | 8.8, 2.1 |
| 环己烷 (a, e like, e) | 3.7 | 环己烯 (3-4: cis, trans) | 2.9, 8.9 |
| 四氢呋喃 (α - β : cis, trans) | 7.9, 6.1 | 苯 | 7.5 |

2.5.1 单取代苯环

(1) 第一类取代基团: 对邻、间、对位氢的 δ 影响不大。

$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CHR}$, $-\text{C}\equiv\text{CR}$, $(-\text{Cl}, -\text{Br})$

(2) 第二类取代基团:

给电子取代基, 邻、对位氢的 δ 值均移向高场, 但 H_a 的 δ 向高场移动较小。

$-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}'\text{R}''$

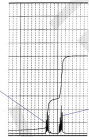
(3) 第三类取代基团:

吸电子取代基, 邻、间、对位氢的 δ 值均移向低场, 但 H_a 的 δ 值移动较大。

$-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$

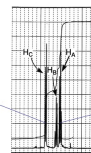
$-\text{CONHR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{NR}$

m位粗看三重峰、



o, p位复杂

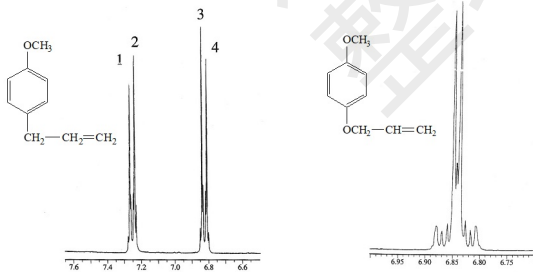
o位粗看三重峰



m, p位复杂

2. 对位二取代苯环

属于AA'BB'体系, 其谱图左右对称, 粗看似AB体系。



对丙烯基苯甲醚的部分氢谱 (300MHz)

对甲氧基苯乙烯丙基醚的部分氢谱 (300MHz)

3) 邻位二取代苯环

取代基团相同, 属于典型的AA'BB'体系, 其谱图左右对称。

取代基团不同, 属于ABCD体系, 其谱图最复杂。但若两个取代基团分属第二和第三类时, 或使用高频仪器时, 苯环上的每个氢都可解析。

4. 间位二取代苯环

取代基团相同, 属于AB₂C体系;

取代基团不同, 属于ABCD体系。

隔离H因无 3J 耦合, 经常显示粗略的单峰。

2) 计算不饱和度 (unsaturation number)

$$\text{UN} = (2\text{C} + 2 - \text{H} + \text{N})/2$$

不饱和度大于4时, 应考虑含苯环 (三个双键和一个环)。

3) 对每个峰的 δ 进行分析, 推断该峰组可能归属的基团, 并估算其相邻基团。

4) 确定谱图中各峰组所对应的氢原子数目, 对氢原子进行分配。

5) 分子对称性的考虑。

6) 对每个峰组的峰形J都进行分析。

7) 简化谱图。

8) 组合可能的结构式。

9) 对推出的结构进行指认。

2.8 核磁共振氢谱的解析

解析步骤:

1) 区分出杂质峰、溶剂峰、旋转边带等¹⁰

核磁碳谱

常用溶剂的 δ_C (ppm) 及 J_{CD} (Hz)

| 溶剂 | 质子溶剂 | 氘代溶剂 | J_{CD} |
|---------|-------------------|-------------------|----------|
| 氯仿 | 77.2 | 76.9 | 27 |
| 甲醇 | 49.9 | 49.0 | 21.5 |
| DMSO | 40.9 | 39.7 | 21 |
| 苯 | 128.5 | 128.0 | 24 |
| 乙腈 | 1.7, 116.7 | 1.3, 116.2 | |
| 乙酸 | 20.9, 178.4 | 20.0, 178.4 | 20 |
| 丙酮 | 30.7, 206.7 | 29.8, 206.5 | |
| DMF | 30.9, 36.0, 167.9 | 30.1, 35.2, 167.7 | |
| CCl_4 | 96.0 | | |
| CS_2 | 192.8 | | |

3. 立体效应

(1) 取代烷基的密集性:

当碳原子上的氢被烷基取代后, δ 值增大。取代烷基越大、分支越多, δ 也越大;

例: 伯碳 < 仲碳 < 叔碳 < 季碳

| | CH_3R | CH_2R_2 | CHR_3 | CR_4 (R = CH_3) |
|----------------|---------|-----------|---------|----------------------|
| δ (ppm) | 5.7 | 15.4 | 24.3 | 31.4 |

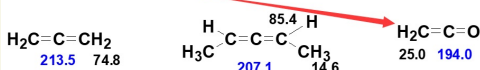
3.5 各类碳核的化学位移

对于支链烷烃的 δ_C 计算, 需加校正项 S

$$\delta_C = -2.6 + 9.1n_\alpha + 9.4n_\beta - 2.5n_\gamma + 0.3n_\delta + S$$

| 基团 | δ_C , ppm | 基团 | δ_C , ppm |
|-----------|------------------|-------------|------------------|
| $R-CH_3$ | 8~30 | CH_3-O | 40~60 |
| R_2CH_2 | 15~55 | CH_2-O | 40~70 |
| R_3CH | 20~60 | $CH-O$ | 60~75 |
| $C-I$ | 0~40 | $C=O$ | 70~80 |
| $C-Br$ | 25~65 | $C\equiv C$ | 65~90 |
| $C-Cl$ | 35~80 | $C=C$ | 100~150 |
| CH_3-N | 20~45 | $C\equiv N$ | 110~140 |
| CH_2-N | 40~60 | 芳香化合物 | 110~175 |
| $CH-N$ | 50~70 | 酸、酯、酰胺 | 155~185 |
| $C-N$ | 65~75 | 醛、酮 | 185~220 |
| CH_3-S | 10~20 | 环丙烷 | -5~5 |

6) 累积双键的中间 sp 杂化碳的 ^{13}C 化学位移值在很低场, 为200ppm左右, 而两端 sp^2 杂化碳却移向高场, 为80ppm, 这是由于相同碳上两个定域 π 键引起的顺磁屏蔽增加的结果。乙烯酮分子中的亚甲基碳由于氧原子的共轭效应带有部分负电荷, 化学位移明显向高场位移, 为25ppm。



1. 碳原子的杂化轨道

sp^3 0~60ppm

sp^2 100~200ppm

sp 60~90ppm

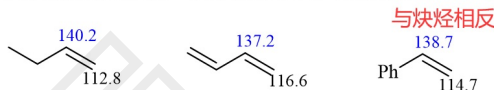
羰基比烯碳处于较低场, 是由于其电子跃迁类型为 $n \rightarrow \pi^*$, 平均激发能 ΔE 值较小之故。

2. 碳原子的电子云密度

核外电子云密度增大, 屏蔽作用增强, 化学位移向高场移动。

| | $(CH_3)_3C^+$ | $(CH_3)_3CH$ | $(CH_3)_3Cl$ |
|----------------|---------------|--------------|--------------|
| δ (ppm) | 330 | 24 | 10.7 |

共轭双键化合物, 中间碳原子因共轭作用移向高场。

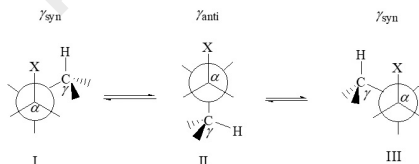


重原子效应:

重原子(碘)外围有丰富的电子, 对其相邻的碳核产生抗磁性屏蔽作用, 足够与其电负性作用抵消, 并引起 δ 向高场位移。

诱导效应随着与取代基距离的增大而减弱, $\alpha-CH_2$ 最强, $\beta-CH$, 次之, 但是 $\gamma-CH$, 移向高场, 显示了空间效应对 δ 的影响。

(2) γ -旁位效应 (γ -gauche effect): 各种取代基团均使 γ -碳原子的 δ 稍稍移向高场。



3.5.2 烯烃

1. 烯烃 δ_C 的特点

1) 乙烯: 123.3ppm, 取代乙烯: 100~150ppm;

在氢谱中, 苯环的环电流效应使苯环的氢比链烯的氢共振位置明显移向低场; 而在碳谱中, 核的磁各向异性效应对碳的化学位移影响较弱, 烯与苯环中的碳大致在同一范围内出现。

2) 取代烯烃: $\delta(>C)= > \delta(-CH)= > \delta(CH_2=)$; 端位烯烃 ~ 110ppm;

3) 烯烃对饱和碳原子的 δ 影响不大。除了 α -碳原子的 δ 值向低场位移4~5ppm, 其它(β -、 γ -、...、碳原子)的 δ 值一般相差在1ppm以内;

4) 顺、反烯烃的烯碳的 δ 相差不大, 约1ppm; 但双键 α 碳原子顺式向高场移动约5ppm。



5) 共轭双键的中间两个烯碳原子 δ_C 值处于较低场。

| $H_2C=C-CH=CH-CH=CH_3$ | δ_C |
|------------------------|------------|
| H_2C | 113.9 |
| CH | 137.5 |
| CH | 132 |
| CH | 129 |
| CH_3 | 17.6 |

2. 取代烯烃 δ_C 的近似计算

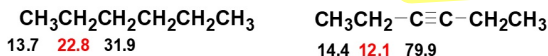
$$\delta_C = 123.3 + \sum Z_1 + \sum Z_2 + \sum S$$

3.5.3 炔烃

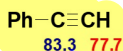
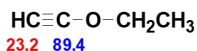
炔烃 δ_C 值的特点:

(1) 炔烃的化学位移一般在**60~90ppm**。

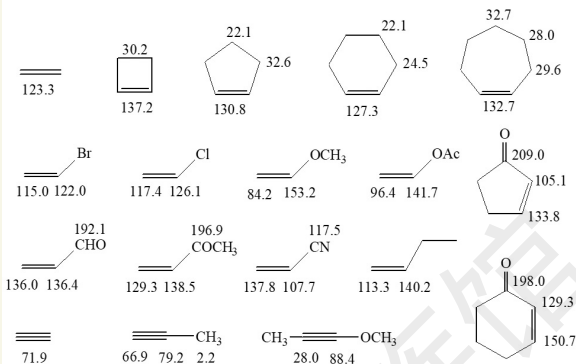
(2) 与炔烃相连的饱和原子的 δ_C 向高场移动**10~15ppm**。



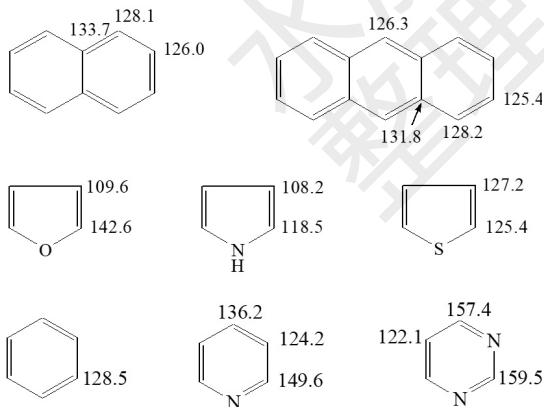
(3) 炔烃与极性基团相连时, 相连的炔碳移向低场, 不相连的炔碳移向高场。



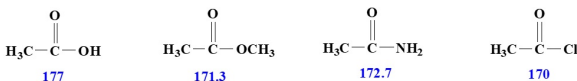
一些烯烃和炔烃化合物的 δ_C 值



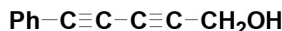
3. 稠环及芳杂环的 δ_C 值



(3) 羧酸、酯、酰氯、酰胺 **155~185ppm**

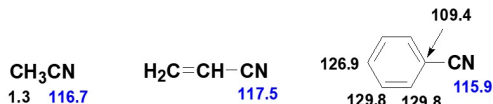


(4) 共轭双炔中间两个炔碳的 δ_C 值接近, 小于两侧炔碳。



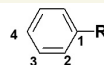
80.8 **72.2** **73.5** 78.3

(5) 腈类化合物的炔碳的 δ_C 位于低场 (**110~140ppm**)



3.5.4 芳烃

1. 芳烃 δ_C 值的特点:



(1) 苯环 $\delta_C=128.5\text{ppm}$ 。间位碳原子的 δ_C 几乎不受取代基影响。给电子取代基(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$)使邻、对位碳原子的 δ_C 移向高场; 吸电子取代基(如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}$)使邻、对位碳原子的 δ_C 移向低场。

(2) 大多数取代基使C1的 δ_C 向低场移动, 但少数屏蔽效应大的取代基(如 $-\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$)使C1的 δ_C 移向高场。

(3) 取代基的分支越多, 使C1的 δ_C 增加越明显。

| 取代基团 | $-\text{H}$ | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
|---------------|-------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 相对苯的 δ | 0 | +9.3 | +15.6 | +20.2 | +22.4 |

3.2.6 羰基化合物

羰基碳原子的 δ 在最低场。

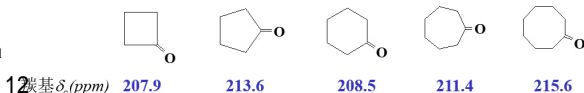
(1) 醛 **190~208ppm**

(2) 酮 **190~220ppm**

醛酮的羰基 δ_C (ppm)

| 化合物 | $\delta(\text{C}-1)$ | $\delta(\text{C}-2)$ | $\delta(\text{C}-3)$ | $\delta(\text{C}-4)$ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO} \end{matrix}$ | 204.6 | 41.1 | 15.5 | |
| $\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO} \end{matrix}$ | 205.6 | 42.4 | 23.4 | |
| $\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO} \end{matrix}$ | 193.3 | 136.0 | 136.4 | |
| $\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3 \end{matrix}$ | 27.5 | 212.5 | 41.6 | 18.2 |
| $\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COCH}_3 \end{matrix}$ | 24.5 | 212.8 | 44.3 | 26.5 |
| $\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COC}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ | 28.6 | 45.6 | 218.0 | |
| $\begin{matrix} 2 & 1 \\ \text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3 \end{matrix}$ | 90.2 | 175.5 | | |
| $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3 \end{matrix}$ | 128.0 | 137.1 | 197.5 | 25.7 |

(4) 环酮: 与环大小有关




















3.6.1 ^1H 与 ^{13}C 的偶合

1. 一键碳氢的偶合常数 ($^1J_{\text{CH}}$): 120~320Hz














(1) s电子成分的影响

$$^1J_{\text{CH}} = 5 \times s\%$$

一些特征化合物的 $^1J_{\text{CH}}$ (Hz)

| | | | |
|------|---|---|---|
| 杂化方式 |  125 |  160 |  250 |
| 电负性 |  140 |  145 |  170 |
| |  180 |  200 |  205 |
| 环的张力 |  161 |  134 |  129 |
| |  176 |  150 |  145 |
| |  125 |  140 | |

一些特征化合物的 $^2J_{\text{CH}}$ (Hz) 值

| | | | |
|-----|--|--|--|
| 键角 |  -6.2 |  3.1 |  3.4 |
| 电负性 |  -11.0 |  -8.7 |  -7.6 |
| |  7-9 |  25 |  25-30 |
| |  -4.9 |  -3.4 |  -3.4 |
| |  -2.5 | | |

3. ^{31}P 与 ^{13}C 的偶合

5价P: 1J 50~180Hz; 2J 、 3J 4~15Hz

3价P: 1J 20~50Hz; 2J 、 3J 3~20Hz

一些化合物的 ^{31}P 与 ^{13}C 的偶合常数J (Hz) 值

| 化合物 | $^1J_{\text{CP}}$ | $^2J_{\text{CP}}$ | $^3J_{\text{CP}}$ | $^4J_{\text{CP}}$ | $^5J_{\text{CP}}$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ | 144 | 6.3 | — | — | — |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ | 143.4 | 7.3 | 6.9 | — | 6.2 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ | 158.6 | — | 7.4 | — | 4.9 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ | 105 | 10 | — | — | — |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ | — | — | 7.6 | 12 | 5 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$ | 100 | 14.6 | — | 12.3 | — |
| $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ | -13.6 | — | — | — | — |
| $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | -12.4 | 19.6 | — | 6.7 | — |

(2) 取代基的影响: 吸电子取代基使J值增大。

(3) 环张力的影响: 环张力增大, J值也增大。

↑

(1) $^2J_{\text{CH}}$ 5~60Hz

s电子成分越多, $^2J_{\text{CH}}$ 值越大。

与杂原子相连, 也使 $^2J_{\text{CH}}$ 值增大。

(2) 直链烃 $^3J_{\text{CH}}$ 0~30Hz

芳烃、杂芳烃 $^3J_{\text{CH}}$ 7~15Hz, 一般 $^3J_{\text{CH}} > ^2J_{\text{CH}}$ 。

1. 氘 (D) 与 ^{13}C 的偶合

$^1J_{\text{CD}}$ 20~30Hz, $J_{\text{CH}}/J_{\text{CD}} = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6.51$

$^2J_{\text{CD}}$ 更小, 通常忽略不计。

因氘的自旋量子数 $I=1$, 使 ^{13}C 信号分裂为 $2n+1$ 峰, 如氘代丙酮 $\text{CD}_3\text{COCOD}_3$ 在碳谱的29.2ppm处出现七重峰。

2. ^{19}F 与 ^{13}C 的偶合

$^1J_{\text{CF}}$ 150~350Hz, 裂分符合 $n+1$ 规律

$^2J_{\text{CF}}$ 20~60Hz; $^3J_{\text{CF}}$ 4~20Hz; $^4J_{\text{CF}}$ 0~5Hz

一些化合物的 ^{19}F 与 ^{13}C 的偶合常数 J_{CF} (Hz)值

| 化合物 | $^1J_{\text{CF}}$ | $^2J_{\text{CF}}$ | $^3J_{\text{CF}}$ | $^4J_{\text{CF}}$ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| CH_3F | -157.5 | — | — | — |
| CF_3CH_3 | -271.0 | 41.5 | — | — |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | -287.0 | 35.3 | — | — |
| $\text{F}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | -243.9 | 29.1 | — | — |
| CF_3COOH | -283.2 | 44 | — | — |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{F}$ | -165.4 | 19.8 | 4.9 | <2 |
| $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ | -287 | — | — | — |
| $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | -270 | 37.5 | 4 | — |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | -245.3 | 21.0 | 7.7 | 3.3 |
| $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ | -237.6 | 22.8 | 7.8 | 1.7 |

当 $\theta=45^\circ\text{C}$ (DEPT-45°谱), CH、CH₂和CH₃峰为正峰;
 当 $\theta=90^\circ\text{C}$ (DEPT-90°谱), 仅出现正的CH峰;
 当 $\theta=135^\circ\text{C}$ (DEPT-135°谱), CH和CH₃峰为正峰, CH₂峰为负峰;
 DEPT谱中不出现季碳峰。

71

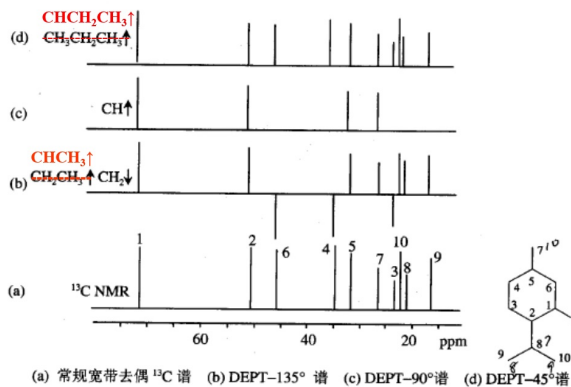


图 3-7 薄荷醇的 DEPT 谱

5) 推出结构单元, 组合可能的结构式。

经验计算可以进一步验证结构。

如有必要时进行偏共振谱的偶合分析及含氟、磷化合物宽带去偶谱的偶合分析。

6) 化合物结构复杂时, 结合其他谱 (MS, ¹H NMR, IR, UV) 解析, 必要时还可以查阅标准谱。

7) 对推出的结构进行碳谱指认。

3.9 核磁共振碳谱的解析

解析步骤:

- 1) 计算不饱和度。
- 2) 分析质子宽带去偶谱, 区分出杂质峰、溶剂峰。

一般情况下, 若样品不含氟、磷, 质子宽带去偶谱中每一条谱线对应于一种化学环境不同的碳。

如果峰数目高于分子中碳原子的数目, 可能有杂质峰的存在; 若谱峰的数目与分子中的碳原子数目相等, 则分子中无对称因素存在, 每个碳的化学环境都不相同; 反之, 谱峰的数目少于分子中碳原子的数目, 则分子中存在某种对称结构。

异构体的存在, 会使谱峰数目增加。

样品中若含有氟或磷, 要考虑氟或磷的偶合裂分, 注意它们与¹³C之间不仅存在¹J, 而且还存在²J、³J等。

3) 确定碳原子的级数。

由质子偏共振去偶谱, 确定碳原子的级数, 并推断可能的基团及与其相连的官能团。

按照 (n+1) 规律, 季碳为单峰、叔碳为二重峰、仲碳为三重峰、伯碳为四重峰, 由此可计算化合物中与碳原子相连的氢原子数目。若此数目小于分子式中的氢原子数, 两者之差值为化合物中的活泼氢原子的数目, 说明分子中可能含有—OH, —COOH, —NH₂, —NH—等官能团。

4) 分析各峰的 δ 值, 判断可能的基团。

若某基团的 δ 值较正常值向低场位移较大, 说明该碳与电负性大的氧或氮原子相连。

由羰基C=O的 δ 值可判断为醛、酮类还是酸、酯、酰胺类羰基。

在sp²杂化的芳香环区, 由苯环碳吸收峰的数目和季碳数目, 判断苯环的取代情况。

质谱

FAB可完成连FD都有困难的、高极性、难汽化的化合物的电离。样品多调匀于基质(一般为甘油等)中。基质应具有流动性、低蒸气压、化学惰性、电解质性和好的溶解性。

FAB得到的是准分子离子峰(M+H)⁺。

当分析极性样品(糖类),常加入NaCl水溶液,得到(M+Na)⁺离子峰。

N 规则

(2) 分辨率 (resolution)

分辨率R是指质荷比相邻的两质谱峰的分辨能力。若近似等强度的质量分别为M₁及M₂的两个相邻峰正好分开,则质谱仪的分辨率定义为:

$$R = \frac{M}{\Delta M}; \quad \text{式中 } M = \frac{M_1 + M_2}{2}; \quad \Delta M = M_2 - M_1$$

国际上规定R_{10%}: 两峰间的峰谷高度为峰高的10%时的测定值

1.2.4 快原子轰击 (fast atom bombardment, FAB)

FAB: 是一种广泛应用的软电离技术。快原子轰击利用的重原子一般为 He 或 Ar。

场解吸: 原理与FI相同,但样品是被沉积在电极上。

FD适用于难汽化的、热不稳定样品。FD的准分子离子峰比FI的强,质谱图比FI的还要简单。

1.5.2 低分辨质谱-同位素丰度法

从低分辨质谱数据(同位素峰簇各峰的强度比)推测元素组成:

从M+1峰与M峰强度的比值估算分子中含碳的数目。式中I(M+1)和I(M)分别表示M+1峰和M峰的相对强度。

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

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:

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

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

1.4 分子量的确定

1.4.1 分子离子峰(M⁺)的辨认

- 1) 最大质量数的峰可能是分子离子峰。
- 2) 必须是奇电子离子。
- 3) 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。

氮规则

当化合物不含氮或含偶数个氮时,其分子量为偶数。
当化合物含奇数个氮时,其分子量为奇数。

Cl: 3:1 Br: 1:1

表 1-4 常见低质荷比碎片离子


| m/z | 碎片离子 | 可能来源 | m/z | 碎片离子 | 可能来源 |
|-----|---|------------------|-----|--|------------|
| 15 | CH ₃ ⁺ | 甲基, 烷基 | 58 | CH ₂ COCH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NCH ₂ ⁺ | 甲基酮, 叔胺 |
| 27 | C ₂ H ₅ ⁺ | 烯 | 59 | C ₂ H ₅ O ⁺ , COOCH ₃ ⁺ | 醇, 醚 |
| 29 | CHO ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ | 醛, 酚, 咪唑 | 60 | CH ₂ C(OH) ₂ ⁺ , C ₂ H ₅ S ⁺ | 羧酸, 硫醚 |
| 30 | NO ⁺ , CH ₂ =NH ₂ ⁺ | 硝基, 脂肪胺 | 61 | CH ₃ C(OH) ₂ ⁺ | 乙酸酯 |
| 31 | CH ₂ =OH ⁺ , CH ₃ O ⁺ | 醇, 醚, 缩醛, 甲酯 | 63 | C ₂ H ₃ ⁺ | 芳基 |
| 34 | H ₂ S ⁺ | 硫酸, 硫醚 | 64 | C ₂ H ₄ ⁺ | 芳基 |
| 39 | C ₃ H ₃ ⁺ | 烯, 炔, 芳基 | 65 | C ₂ H ₅ ⁺ | 芳基 |
| 41 | C ₂ H ₅ ⁺ | 烷基, 烯 | 71 | C ₂ H ₅ CO ⁺ | 酮, 酯 |
| 43 | CH ₃ CO ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺ | 乙酰基, 烷基 | 73 | CO ₂ C ₂ H ₅ ⁺ , (CH ₃) ₃ Si ⁺ | 乙基酯, 三甲基硅烷 |
| 45 | COOH ⁺ , C ₂ H ₅ O ⁺ , CH ₃ S ⁺ | 脂肪酸, 乙氧基, 硫酸, 硫醚 | 77 | C ₆ H ₅ ⁺ | 芳基 |
| 47 | CH ₃ S ⁺ , CH ₂ =SH ⁺ | 芳基 | 78 | C ₂ H ₃ ⁺ | 芳基 |
| 50 | C ₂ H ₅ ⁺ | 芳基 | 91 | C ₂ H ₇ ⁺ | 烷基 |
| 51 | C ₂ H ₃ ⁺ | 炔, 烯, 环酮 | 94 | C ₂ H ₅ O ⁺ | 苯醚 |
| 55 | C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₅ O ⁺ | 环胺, 环烷, 戊基酮 | 105 | C ₆ H ₅ CO ⁺ , CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ ⁺ | 苯甲酰基 |
| 56 | C ₂ H ₅ N ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺ | 丁基, 环醇, 丙酸酯 | 127 | I ⁺ | 碘化物 |
| 57 | C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₅ CO ⁺ | | 128 | HI ⁺ | 碘化物 |
| | | | 149 |  | 邻苯二甲酸酯 |

表 1-5 常见中性碎片

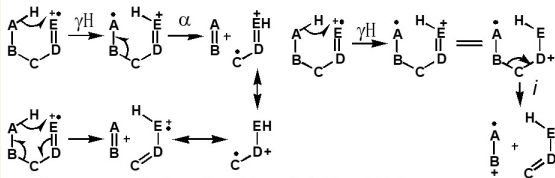
| 丢失碎片质量 | 碎片分子式 | 丢失碎片质量 | 碎片分子式 |
|--------|------------------------------------|--------|---|
| 1 | H | 47 | CH ₃ SH, CH ₃ S |
| 15 | CH ₃ | 48 | CH ₃ SH, SO |
| 16 | O, NH ₂ | 49 | CH ₃ Cl |
| 17 | OH, NH ₃ | 52 | C ₂ H ₆ , C ₂ N ₂ |
| 18 | H ₂ O | 57 | C ₂ H ₅ CO, C ₂ H ₅ |
| 19 | F | 58 | C ₂ H ₅ NCS, NO + CO, CH ₃ COCH ₃ |
| 20 | HF | 59 | CH ₃ O-C=O, CH ₃ CONH ₂ , CH ₃ COOH |
| 26 | C ₂ H ₅ , CN | 60 | CH ₃ COOH, C ₂ H ₅ OH |
| 27 | HCN, C ₂ H ₂ | 61 | CH ₃ ClS |

| 丢失碎片质量 | 碎片分子式 | 丢失碎片质量 | 碎片分子式 |
|--------|--|--------|--|
| 28 | CO, C ₂ H ₄ | 63 | CH ₂ CH ₂ Cl |
| 29 | CHO, C ₂ H ₂ | 64 | S ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ |
| 30 | CH ₂ NH ₂ , CH ₃ NH, CH ₂ O, NO ⁺ | 65 | C ₂ H ₂ |
| 31 | CH ₃ O, CH ₂ OH, CH ₃ NH ₂ | 69 | CF ₃ , C ₂ H ₆ |
| 32 | CH ₃ OH, S | 71 | C ₂ H ₅ I, C ₂ H ₅ O |
| 33 | HS, CH ₃ +H ₂ O, CH ₂ F | 73 | CO ₂ CH ₂ CH ₃ |
| 34 | H ₂ S | 75 | C ₂ H ₄ |
| 35 | Cl | 76 | C ₂ H ₄ , CS ₂ |
| 36 | HCl, 2H ₂ O | 77 | C ₂ H ₃ , CS ₂ H |
| 38 | C ₂ H ₂ , F ₂ | 78 | C ₂ H ₄ |
| 39 | C ₂ H ₃ , HC ₂ N | 79 | Br, C ₂ H ₃ N, C ₂ H ₇ |
| 40 | CH ₂ CN, CH ₃ -C≡CH | 80 | HBr |
| 41 | CH ₂ =CHCH ₂ | 91 | C ₂ H ₂ |
| 42 | CH ₂ =C=O, C ₂ H ₆ | 105 | C ₂ H ₅ CO, C ₂ H ₃ |
| 43 | CH ₃ CO, C ₂ H ₃ , CH ₂ =CH-O | 119 | CF ₃ -CF ₂ |
| 44 | CO ₂ , C ₂ H ₃ NH, CH ₂ =CHOH, C ₂ H ₅ , CONH ₂ | 122 | C ₂ H ₃ COOH |
| 45 | C ₂ H ₅ O, COOH, CH ₃ CHOH | 127 | I |
| 46 | C ₂ H ₅ OH, NO ₂ | 128 | HI |

| Some Common Losses From Molecular Ions | | |
|--|------------------------------------|---|
| Ion | Possibly lost groups | Possible inference |
| M-15 | CH ₃ | — |
| M-16 | O | Ar-NO ₂ , >N ⁺ -O ⁻ , Sulphoxide |
| M-16 | NH ₂ | ArSO ₂ NH ₂ , -CONH ₂ |
| M-17 | OH | — |
| M-17 | NH ₃ | — |
| M-18 | H ₂ O | Alcohol, Aldehyde, Ketone, etc |
| M-19 | F | Fluorides |
| M-20 | HF | Fluorides |
| M-26 | C ₂ H ₂ | Aromatic hydrocarbon |
| M-27 | HCN | Aromatic nitriles, Nitrogen heterocycles |
| M-28 | CO | Quinones |
| M-28 | C ₂ H ₄ | Aromatic ethyl ethers, Ethyl esters, n-Propyl ketones |
| M-29 | CHO | — |
| M-29 | C ₂ H ₂ | Ethyl ketones, Ar-n-C ₃ H ₇ |
| M-30 | C ₂ H ₆ | — |
| M-30 | CH ₂ O | Aromatic methyl ether |
| M-30 | NO | ArNO ₂ |
| M-31 | OCH ₃ | Methyl ester |
| M-32 | CH ₃ OH | Methyl ester |
| M-32 | S | — |
| M-33 | H ₂ O + CH ₃ | — |

(1) McLafferty重排

麦氏重排可产生两种重排离子，其通式为：



说明：**D=E**代表一个双键（或叁键）基团；

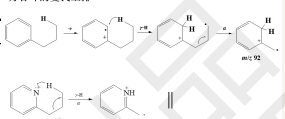
C可以是碳原子也可以是杂原子；

H是相对于不饱和键γ位置碳原子A上的氢原子。

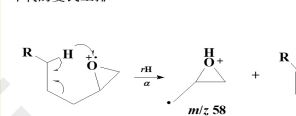
只要满足条件（不饱和基团及其γ氢的存在），发生麦氏重排的几率较大。重排离子如仍满足条件，可再次发生该重排。麦氏重排有生成两种离子的可能性，但含π键的一侧带正电荷的可能性大些。

| Some Common Losses From Molecular Ions (continued) | | |
|--|----------------------------------|--|
| Ion | Possibly lost Groups | Possible inference |
| M-33 | HS | Thiols |
| M-34 | H ₂ S | Thiols |
| M-41 | C ₃ H ₅ | Propyl ester |
| M-42 | CH ₂ CO | Methyl ketone, Aromatic acetate, ArNHC(=O)CH ₃ |
| M-42 | C ₂ H ₆ | Butyl ketone, Aromatic propyl ether, Ar-n-C ₄ H ₉ |
| M-43 | C ₃ H ₇ | Propyl ketone, Ar-n-C ₃ H ₇ |
| M-43 | CH ₂ CO | Methyl ketone |
| M-44 | CO ₂ | Ester, Anhydride |
| M-44 | C ₂ H ₄ | — |
| M-45 | CO ₂ H | Carboxylic acid |
| M-45 | OC ₂ H ₅ | Ethyl ester |
| M-46 | C ₂ H ₅ OH | Ethyl ester |
| M-46 | NO ₂ | Ar-NO ₂ |
| M-48 | SO | Aromatic sulphoxide |
| M-55 | C ₄ H ₇ | Butyl ester |
| M-56 | C ₅ H ₉ | Pentyl ketone, Ar-C ₅ H ₁₁ , ArO-C ₄ H ₉ |
| M-57 | C ₃ H ₅ | Butyl ketone |
| M-57 | C ₂ H ₅ CO | Ethyl ketone |
| M-58 | C ₄ H ₁₀ | — |
| M-60 | CH ₂ COOH | Acetate |

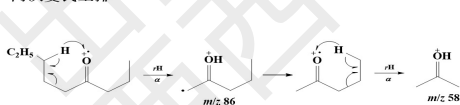
芳香环的麦氏重排



环氧的麦氏重排



两次麦氏重排



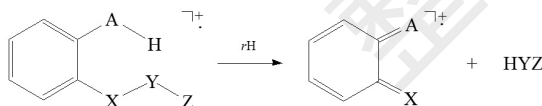
常见的麦氏重排离子（最低质量数）

| 化合物类型 | 最小重排离子 | m/z | 化合物类型 | 最小重排离子 | m/z |
|-------|--|-----|-------|---|-----|
| 醛 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 44 | 甲酯 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 74 |
| 酮 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 58 | 胺 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 41 |
| 羧酸 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 60 | 硝基化合物 | $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ | 61 |

(2) 含杂原子化合物的氢重排

含卤素、氧、硫的化合物失去HX、H₂O及乙烯，通过四、五、六元环过渡态来实现。

苯环的邻位效应



3. 环烷烃

(1) 由于环的存在，分子离子峰的强度相对增加。

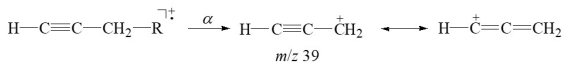
(2) 通常在环的支链处断开，给出C_nH_{2n-1}峰，也常伴随氢原子的失去，有较强的C_nH_{2n-2}峰。

(3) 环的硝化特征是失去C₂H₄（也可能失去C₂H₅）。

1.7.3 炔烃

(1) 分子离子峰较强。

(2) 类似烯烃的炔丙基分裂，炔的α-断裂产生m/z39的偶电子离子。



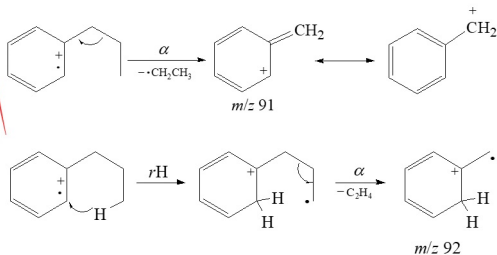
(3) 端位炔易失去H⁺，形成很强的M-1峰。



1.7.4 芳香族化合物

1. 烷基取代苯

- (1) 分子离子峰较强
- (2) 简单断裂生成苄基离子 $C_7H_7^+$, m/z 91的峰一般都较强。
- (3) 当相对苯环存在 γ 氢时, 易发生McLafferty重排, m/z 92的峰有相当强度。

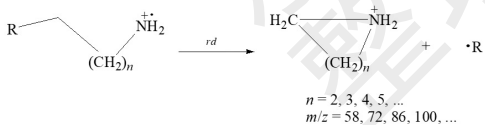


苯环衍生物重排反应丢失的中性碎片和自由基

| 取代基 | 丢失的中性碎片 | 取代基 | 丢失的中性碎片 |
|-------------|----------------|----------|--------------|
| $-NO_2$ | NO, CO | $-F$ | C_2H_2 |
| $-NH_2$ | HCN | $-OCH_3$ | CH_2O, CHO |
| $-NHCOCH_3$ | C_2H_2O, HCN | $-OH$ | CHO, CO |
| $-CN$ | HCN | $-SH$ | CS, CHS |

1.7.7 胺类化合物

- (1) 脂肪胺分子离子峰很弱, 芳香胺的分子离子峰相对较强。
- (2) 易发生 α -断裂, 生成 $m/z(30+14n)$ 30, 44, 58, 72等偶电子离子峰。
- (3) α -断裂生成的 EE^+ 可发生四元环氢重排裂解或 i -断裂。
- (4) 长链的一级胺可发生取代重排反应, 生成 m/z 58, 72, 86, 100系列峰。而长链醇则不发生取代重排反应。

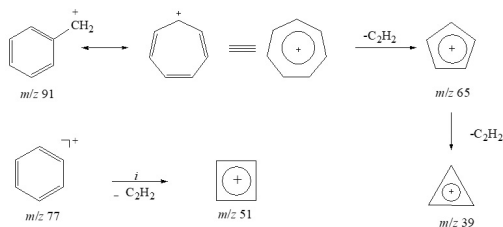


1.10 质谱图的解析

质谱图解析的方法和步骤

- 1) 分子离子峰的确定
- 2) 分子式的确定
- 3) 质谱图的总体判断
 - 芳环的判断 (m/e 39, 51, 65, 77)
 - 脂肪基团的系列峰 (m/e 29, 43, 57, 71)
 - 含氮化合物 (m/e 30, 44, 58, 72)
 - 醇和醚 (m/e 31, 45, 59, 73)
- 4) 研究重要离子
 - 高质量端的离子
 - 重排离子
 - 亚稳离子
 - 重要的特征性离子 (强峰)
- 5) 推测结构单元和分子结构
- 6) 对质谱的核对、指点

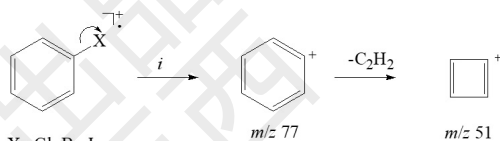
- (4) 苯环碎片离子依此失去 C_2H_2 , 化合物含苯环时, 一般可见 m/z 39, 51, 65, 77等峰。



2. 杂原子取代的芳香族化合物

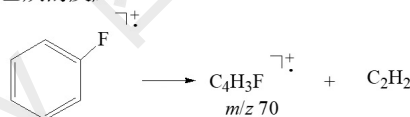
(1) 卤代芳烃

- a. 分子离子峰较强
- b. 氯、溴、碘取代的芳烃易发生 i -断裂, 形成 Ar^+ 离子。



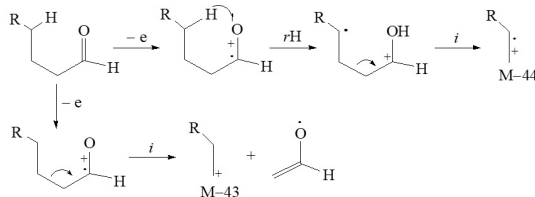
X: Cl, Br, I

- c. 氟代苯的C-F很稳定, 不易发生 i -断裂, 只能发生丢失乙炔的反应。



1. 醛

- (1) M-1和M-29是常见碎片。
- (2) 发生 γ -H重排时, 生产 $m/z(44+14n)$ 峰。
- (3) M-43和M-44是常见峰。
- (4) 与酮区别是能发生脱水反应, 生成M-18峰。



2. 酮

- (1) 分子离子峰一般较强。
- (2) 主要发生 α -断裂, 优先丢失大基团。
- (3) 常发生 γ -H的McLafferty重排。

7.1.1 各种图谱的主要着重点

1. 质谱

- (1) 由分子离子峰 M^+ 确定分子量(但必须注意并非总是可能的)。
- (2) 氯、溴等原子的鉴别(从 $M+2$ 、 $M+4$ 峰识别)。
- (3) 含氮原子的推断(N规则)。
- (4) 由简单的碎片离子推断可能的结构片断。

3. 核磁共振碳谱

- (1) 确定碳原子数。
- (2) 从偏共振去偶谱中确定与碳原子相连的氢原子数。
- (3) 区分 sp^3 碳原子、 sp^2 碳原子、 sp 碳原子和羰基碳原子。
- (4) 从羰基碳的化学位移确定羰基的类型。
- (5) 确定芳香族或烯烃取代基数目以及推断出取代类型。
- (6) 确定甲基是否与杂原子相连。

7.2.1 综合解析的一般程序

1. 分子式的确定

- (1) 由高分辨质谱仪测得准确分子量并给出分子式,或者从质谱的分子离子峰及其同位素的相对强度,即 M^+ 峰与 $(M+1)$ 、 $(M+2)$ 峰之比,来确定分子式。以高分辨质谱给出的数据为主要依据。
- (2) 通过元素分析法,确定元素组成,推导出分子式。
- (3) 利用各种谱图确定碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等的原子数来确定或验证分子式。

氢谱的偶合裂分及化学位移是找出相邻基团的重要线索。碳谱的 δ 值及其是否表现出分子的对称性确定取代基的相互位置也起一定作用。

质谱主要碎片离子间的质量差额、亚稳离子、重要的重排离子都可能得出基团相互连接的信息。

不饱和基团形成大的共轭体系可以从紫外光谱中反映出来。

在红外光谱中,某些基团的吸收位置可反映该基团与其他基团相连接的信息(如羰基与双键共轭时,红外吸收频率移向低波数)。

一般来说,对某一给定的结构部分,必须在所列出的全部图谱中全部出现才行。若在某一图谱中未出现的话,则应反过来重新考虑在什么地方发生了错误。

若已找出的结构单元中的不饱和基团的不饱和数低于分子的不饱和数,除应考虑已确定的结构单元的相互连接之外,还应考虑分子中环的组成。

在组成分子的可能结构时,应注意安排好不饱和键和杂原子的位置,因它们的位置对氢谱、碳谱、质谱、红外、紫外均可能产生重要影响。

当组成几种可能的结构时,某些谱图的数据可能已超出该官能团的常见数值,这种情况是可以容许而不能轻易地加以排除的。若所推测的结构与已知谱图有明显矛盾时,应予以除去。

2. 核磁共振氢谱

- (1) 积分曲线计算和分配全部质子数。
- (2) 由化学位移区分羧酸、醛、芳香族、烯烃、炔烃、烷烃的质子,以及判断与杂原子、不饱和键相连的甲基、亚甲基和次甲基。
- (3) 从自旋偶合研究与其相邻取代基的关系。
- (4) 加入重水或酸混摇后测试,可鉴定出活泼氢。

5. 红外光谱

- (1) 含氧官能团的判断(特别是确定OH, C=O等)。
- (2) 含N官能团的判断(特别是确定NH, C≡N, NO₂等)。
- (3) 有关芳香环的信息。
- (4) 有无炔烃、烯烃,特别是双键取代类型的判断。

6. 紫外光谱

- (1) 判断分子有无共轭体系以及共轭体系的大小。
- (2) 当吸收峰显示精细结构时,可知苯环的存在。

2. 分子结构片断的确定

紫外光谱判断有无共轭体系,红外光谱判断有哪些官能团,核磁共振谱和质谱碎片判断官能团及其取代关系。

首先以某一个谱图(经常是氢谱或碳谱)得到的信息为基础,推断可能是属于哪一类的化合物,然后用其他图谱取得更多信息来补充和验证,得出最后结论。

具体做法上以某些官能团为出发点,通过对有关谱图数据的分析,找出其相邻的基团,从而扩大为未知物分子的结构单元。

3. 确定谱图中没有检出的剩余结构单元

方法是从化合物的分子式(或分子量)中扣除所有指定的已知结构单元的分子式(或分子量),并求出剩余结构单元的不饱和数。剩余分子式(或分子量)对于判断剩余单元的结构可提供若干启示。

4. 利用已确定的结构单元,组成该化合物的几种可能结构

如果已找出的结构单元的不饱和基团与分子的不饱和数相等,则考虑它们之间各种相连顺序的可能性。

5. 选出最可能的结构

以所推出的每种可能结构为出发点,对各种谱图进行指认。如果对每种谱图的指认均很满意,说明该结构是合理的、正确的。当几种可能的结构与谱图均大致符合时,可以对某些碳原子或某些氢原子的 δ 值进行计算,从计算值与实测值相比的结果,找出最可能的结构。

在指认不能顺利完成,或计算值与实测值差别很大时,说明该结构是不合理的,此时应重新推出别的结构式,并再通过指认来校验该结构的合理性。