

第6章. 现代光谱技术

前言:

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。过去，主要依靠化学方法进行有机化合物的结构测定，其缺点是：费时、费力、费钱，试剂的消耗量大。

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。



而现在的结构测定，则采用现代仪器分析法，其优点是：省时、省力、省钱、快速、准确，试剂耗量是微克级的，甚至更少。

它不仅可以在研究分子的结构，而且还能探索到分子间各种集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，是极其重要的。

对有机化合物的研究，应用最为广泛的是：

紫外光谱 (ultraviolet spectroscopy 缩写为UV)、

红外光谱 (infrared spectroscopy 缩写为IR)、

核磁共振谱 (nuclear magnetic resonance 缩写为NMR)

质谱 (mass spectroscopy 缩写为MS)。

Spectroscopy

- ❖ 分子吸收电磁波的能量后，从较低能级跃迁到较高能级，便产生波吸收谱，称波谱。
- ❖ 不同的分子，跃迁的能级差不同，则吸收的光的波长不同，就产生不同的波谱。
- ❖ 分子内部的运动：
 - 原子核间的相对振动 (IR) —— 振动能级
 - 电子运动 (UV/Vis) —— 电子能级
 - 原子核自旋运动 (NMR)

常见有机波谱

常见有机波谱

紫外吸收光谱 (UV)

Ultraviolet Spectrum

荧光发射光谱 (FL)

Fluorescence Spectrum

磷光发射光谱

Phosphorescence Spectrum

与电子能级跃迁有关

红外吸收光谱 (IR)

Infrared Spectroscopy

与分子的振动及转动能级跃有关

核磁共振谱 (NMR)

Nuclear Magnetic Resonance

与核自旋能级有关

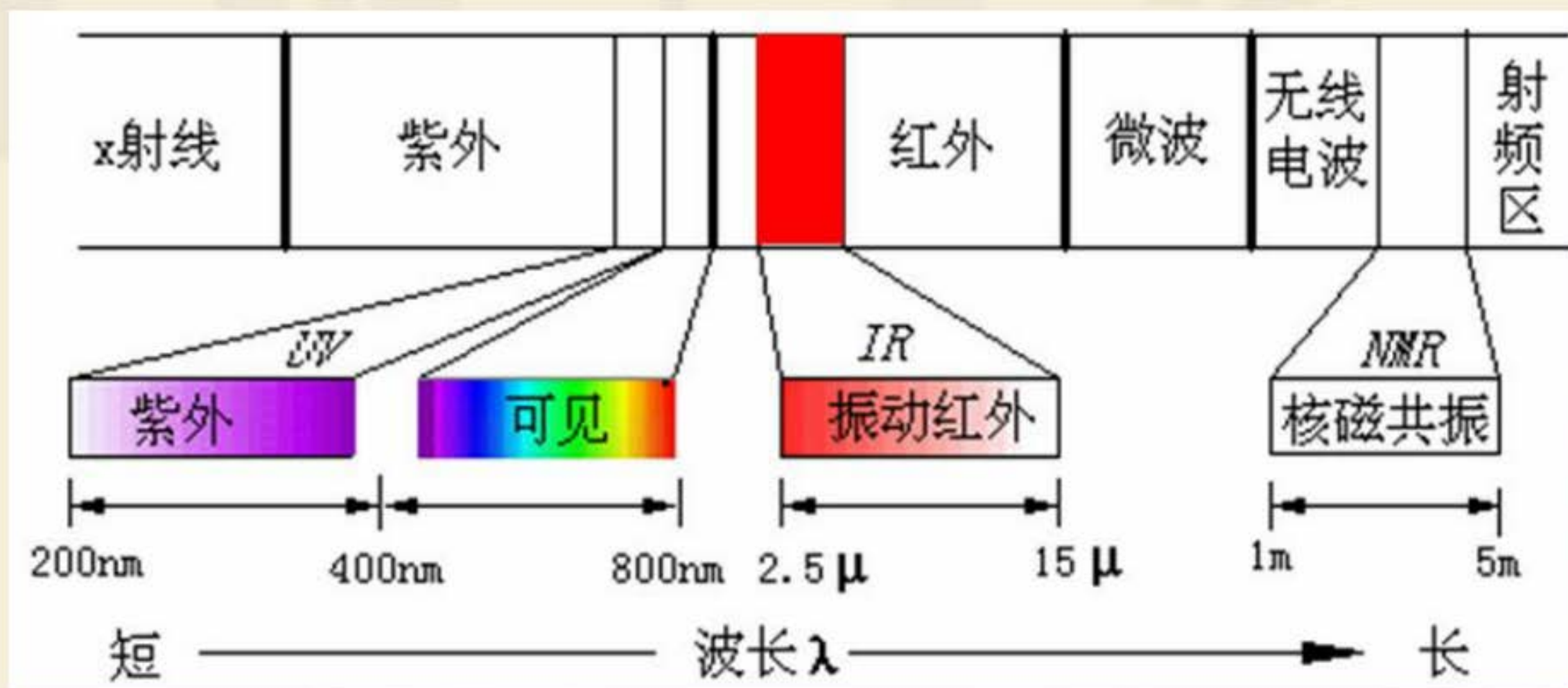
质谱 (MS)

Mass Spectrum

仅与分子及碎片的结构、离子的稳定性有关

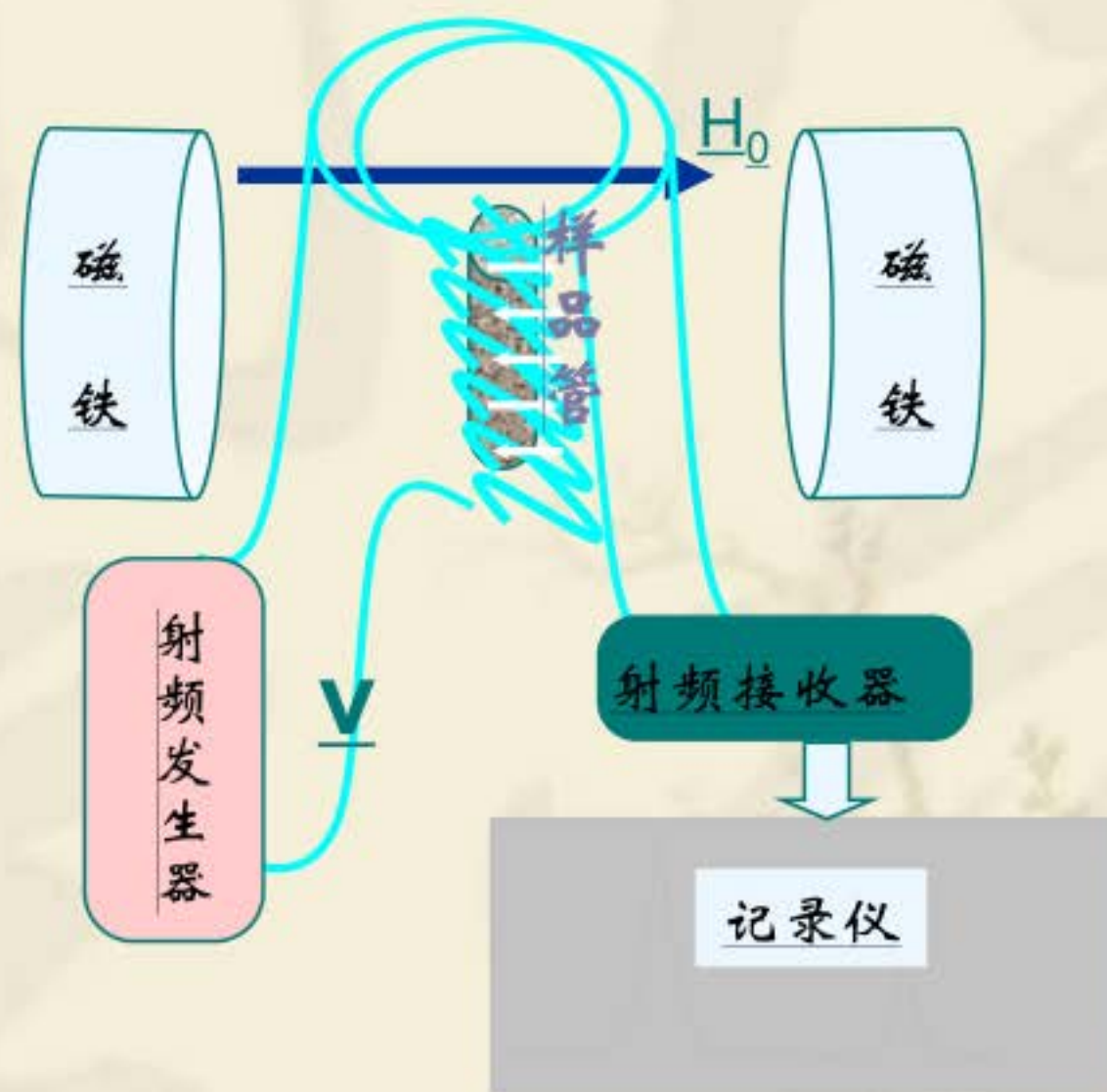
在分子光谱中，根据电磁波的波长 (λ)
划分为几个不同的区域，如下图所示：

光波谱区



6.1 核磁共振

NMR (Nuclear Magnetic Resonance)



核磁共振波谱学是近几十年发展的一门新学科。

今天，核磁共振已成为化学、物理、生物、医药等研究领域必不可少的实验工具。

Nobel prize

1943年，O.Stern---测定质子磁矩；

1944年，I.I.Rabi---测定原子核磁矩的共振方法；

1952年，E. M. Purcell 和 F. Bloch----核磁共振现象；

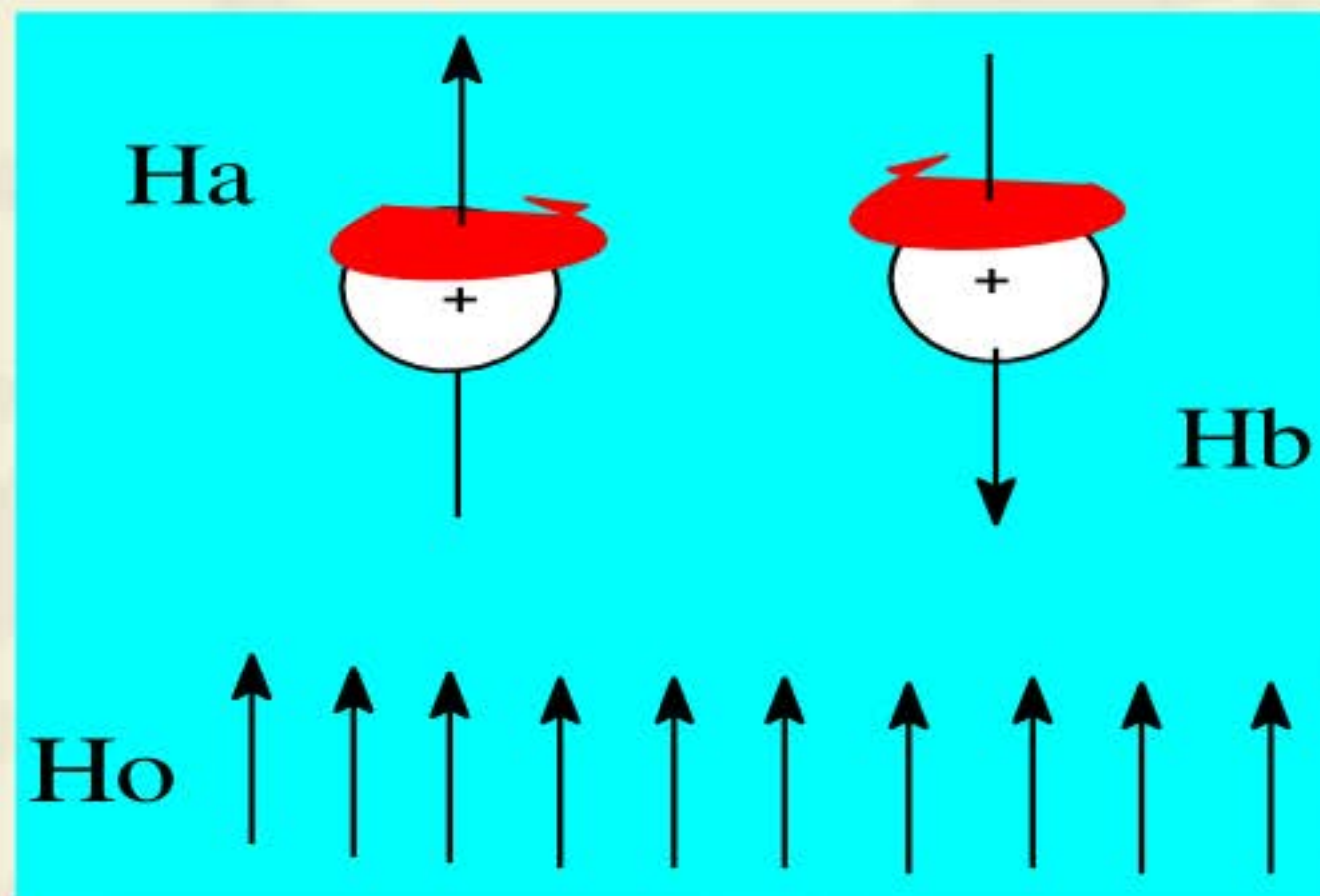
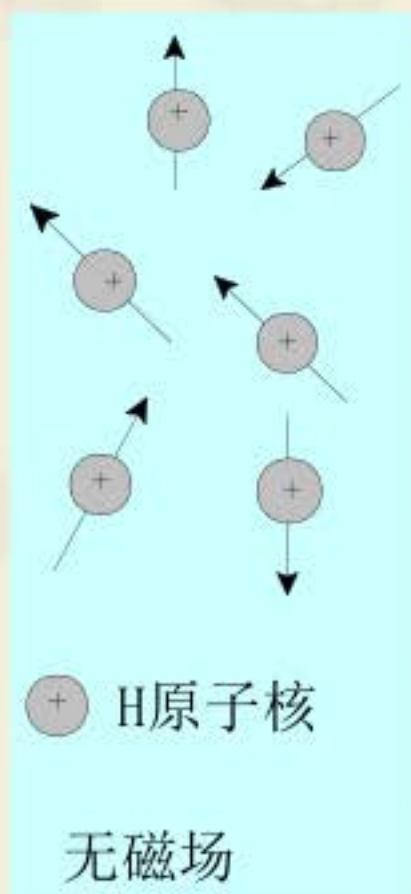
1991年，R.R.Ernst-----傅立叶变换核磁共振



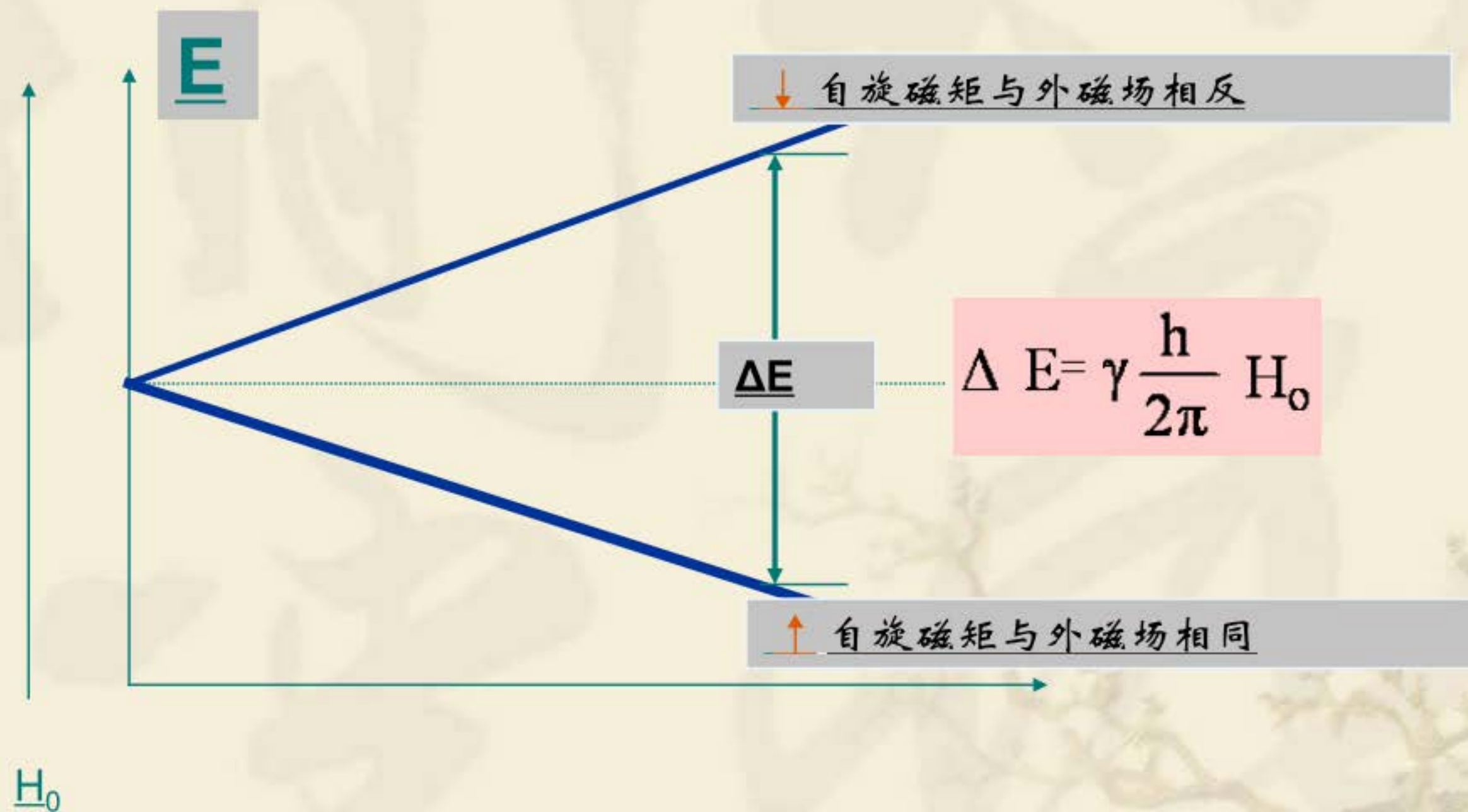
Alfred Bernhard Nobel
October 21, 1833 - December, 10, 1896

一、核磁共振的基本原理

(一) 原子核的自旋与自旋取向



外磁场中，磁性原子核的两种自旋取向造成两种不同能级。



磁旋比 γ ——物质的特征常数因原子核的不同而不同

(二) 核磁共振 (跃迁) 的条件

核磁共振的条件: $E = \Delta E$

电磁波能量与频率
的关系:

$$E = h\nu$$

质子能级差与外磁
场的关系:

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



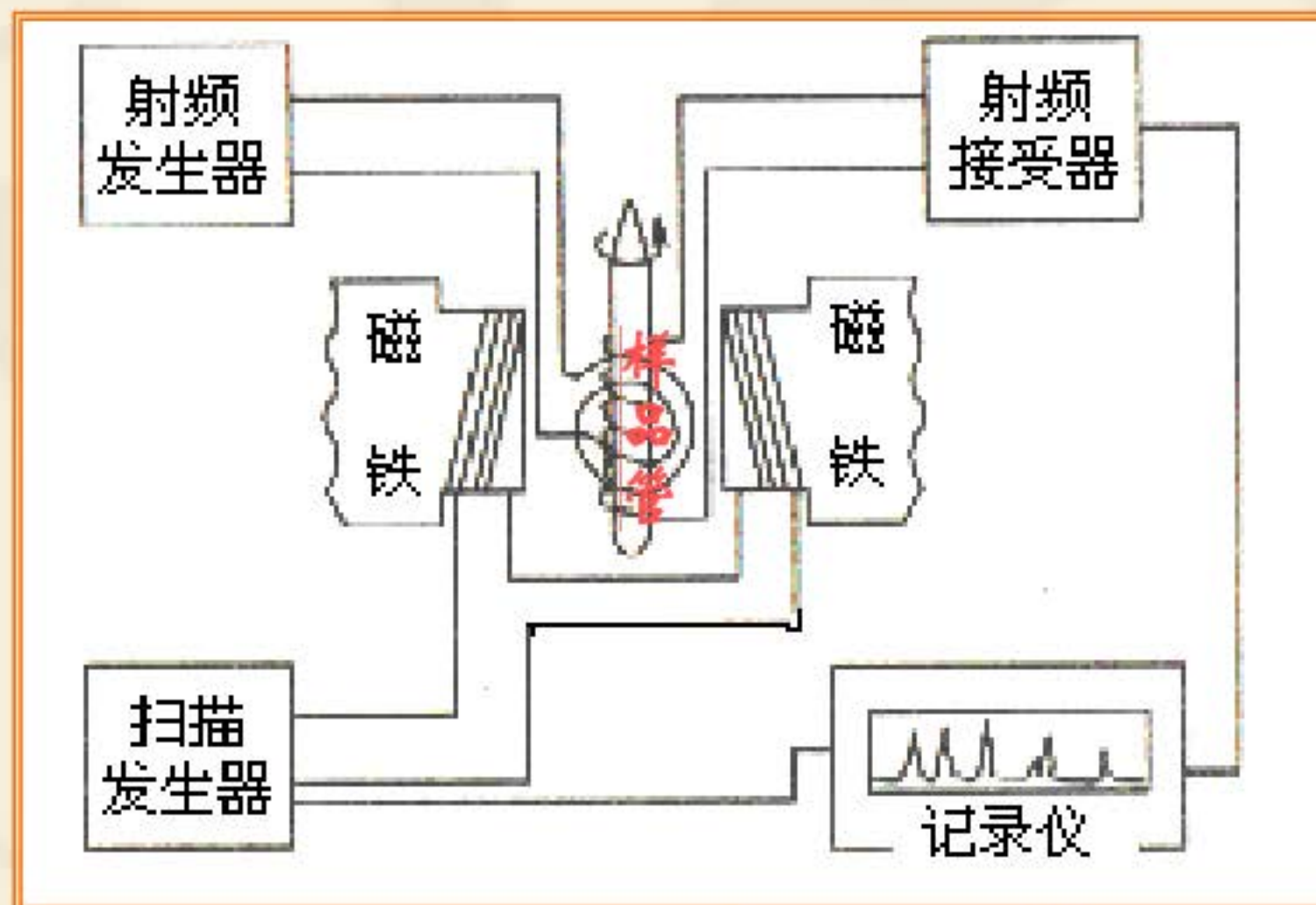
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

实现核磁共振的方式:

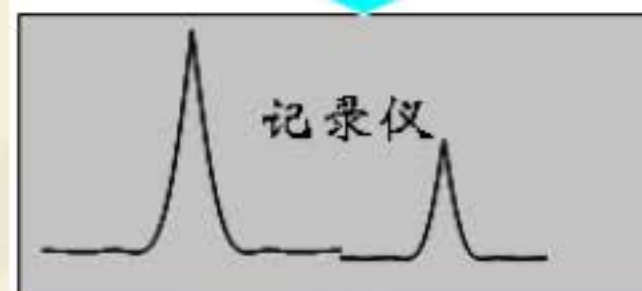
保持外磁场强度不变, 改变电磁辐射频率-----扫频

保持电磁波辐射频率不变, 改变外磁场强度-----扫场

(三) 核磁共振仪

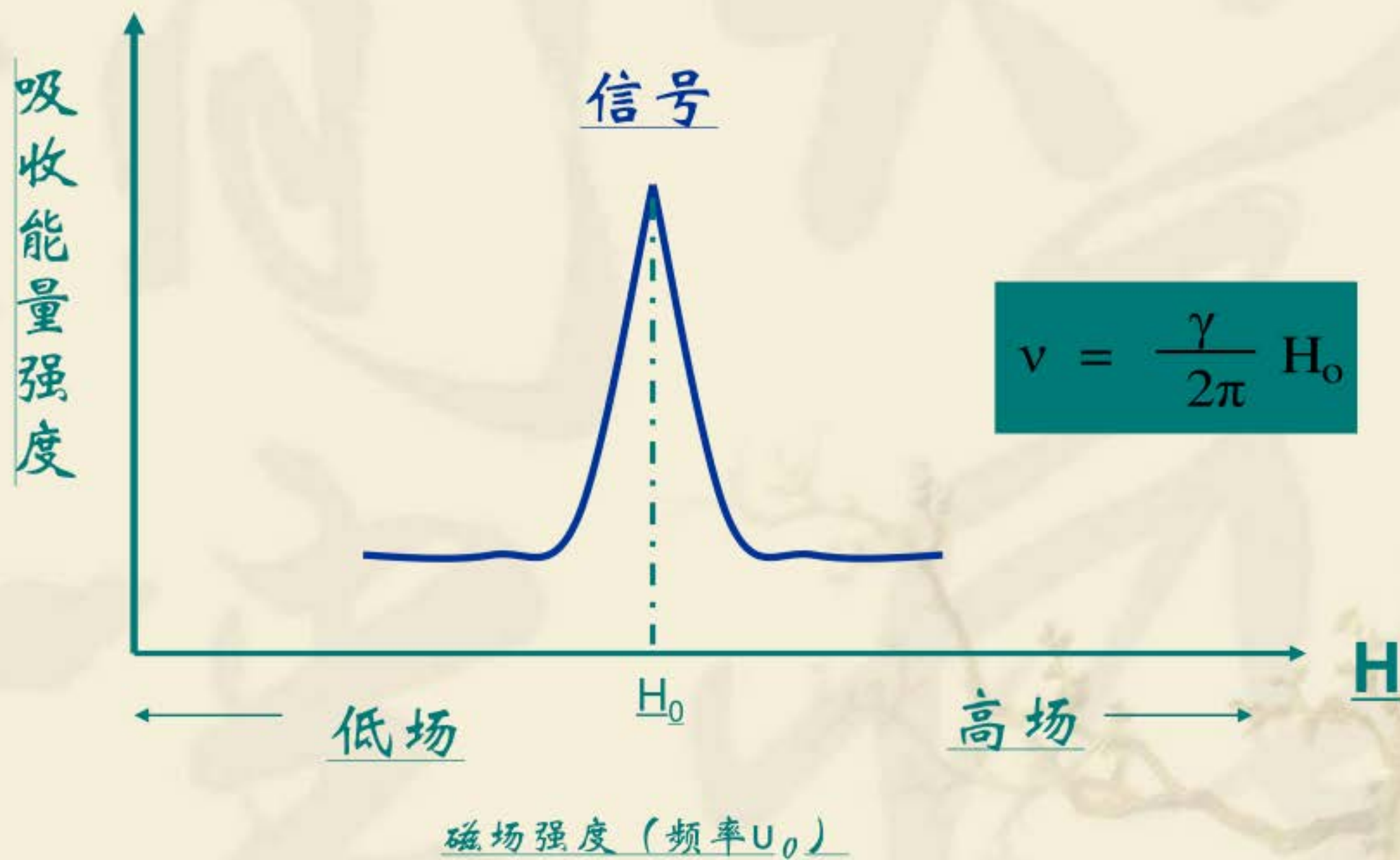


$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$



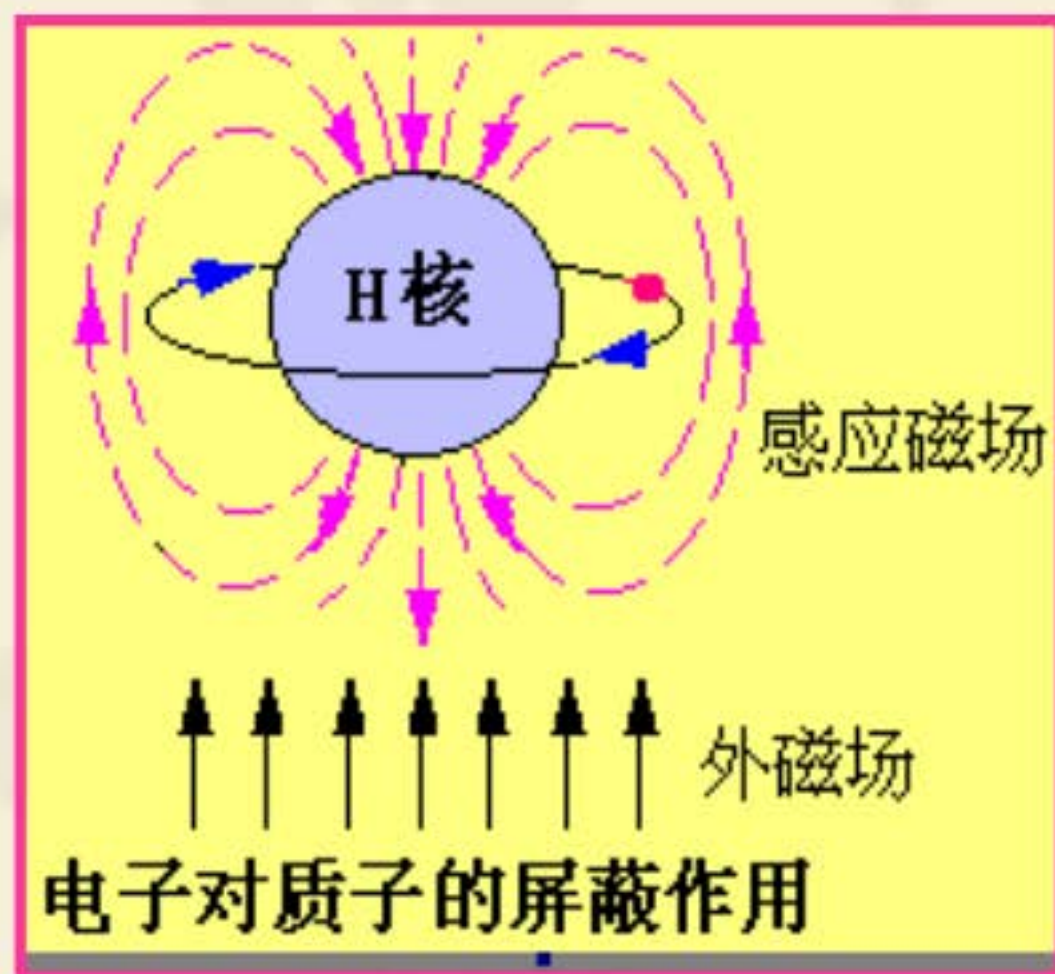
^1H NMR工作原理

核磁共振谱示意图：



二、 ^1H -NMR 的化学位移

(一) 屏蔽效应

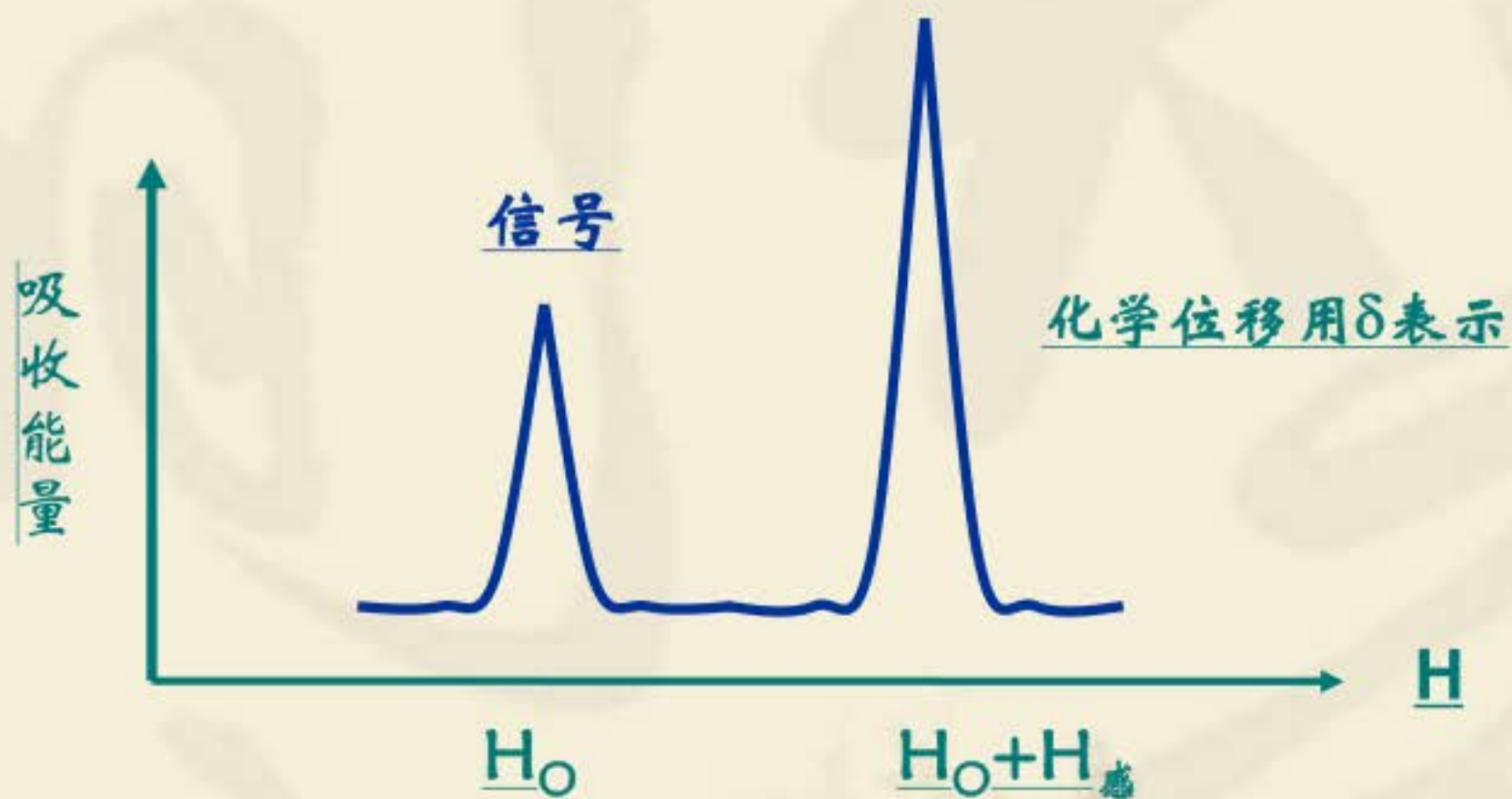


$$H_{\text{实}} = H_0 - H_{\text{感}}$$

为使氢核发生共振，须提高外磁场强度以抵消诱导磁场

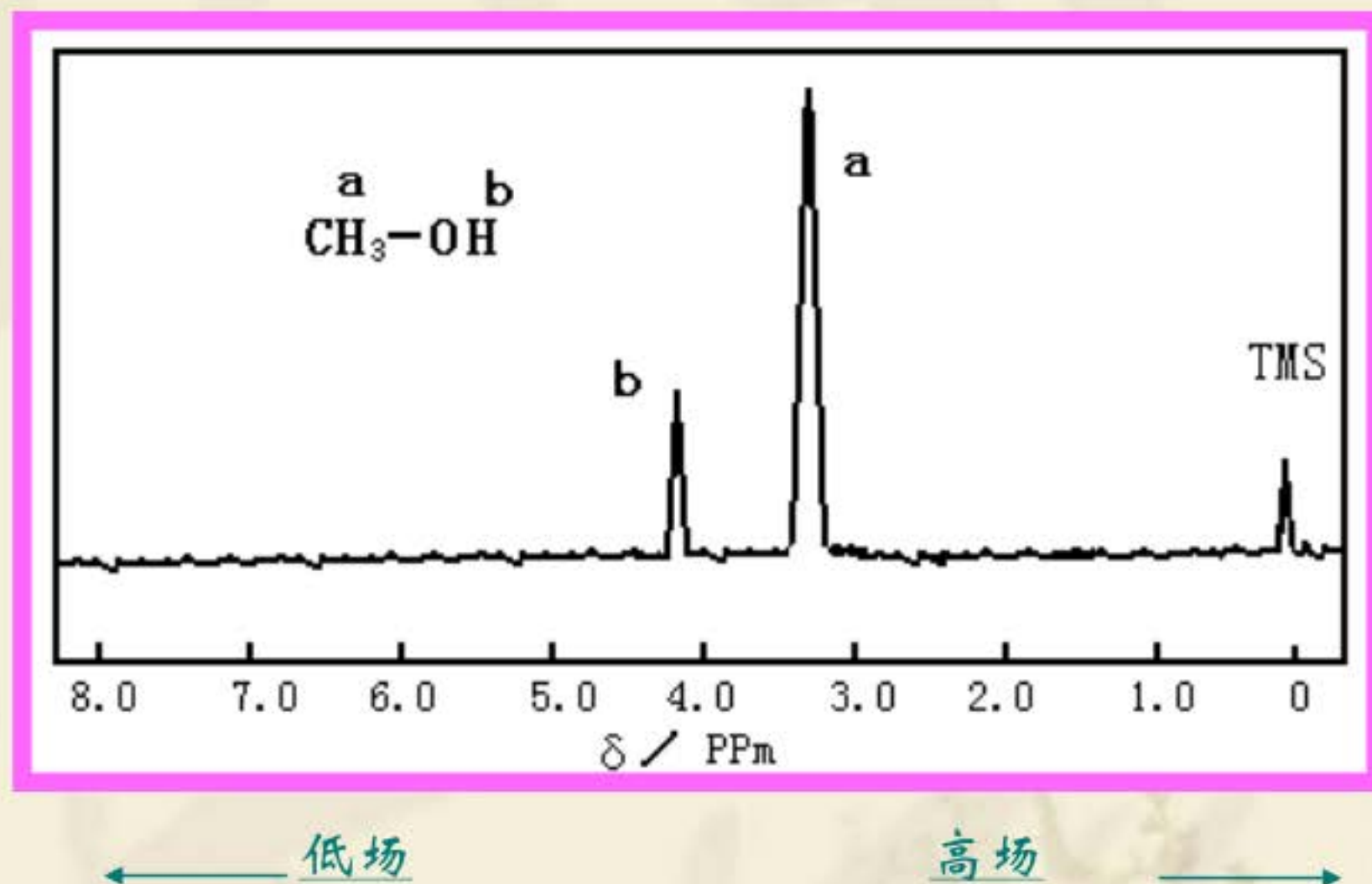
由此产生了化学位移

化学位移



由电子云的屏蔽作用引起的，共振时磁场强度移动的现象——**化学位移**。
屏蔽大小与核外电子云密度相关。

有机分子中，与不同基团相连的氢原子核周围的电子云密度不一样，因此它们的信号就在不同的位置出现。



同种核(如 H 核) 由于在分子中的化学环境不同而在不同共振频率强度下显示的吸收峰，称为化学位移。

(二) 化学位移的表示

- 精确测定化学位移的绝对值有困难

在100MHz的仪器上，质子产生共振的磁场变化范围为100Hz，电子屏蔽数值也很小。通常在测量时加一基准物。

$$(1\text{MHz}=10^6\text{Hz})$$

基准物：四甲基硅烷 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

试样的共振频率

标准物质TMS的共振频率

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

感生磁场 H' 非常小，只有外加磁场的百万分之几，为方便起见，故 $\times 10^6$

化学位移

核磁共振仪所用的频率

说明

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

- 规定TMS的化学位移为零。
- TMS屏蔽强，一般化合物的峰在其左边（比其低的磁场共振）。
- 一般化合物的 δ 值为负数，IUPAC规定为正值。
- 由于化学位移是一个相对值，因此，无论在外磁场的感应强度下发生共振，某个氢核的化学位移是不会变的。

例如：在60M Hz仪器上，测得苯中氢核的信号频率为436Hz，其化学位移为：

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

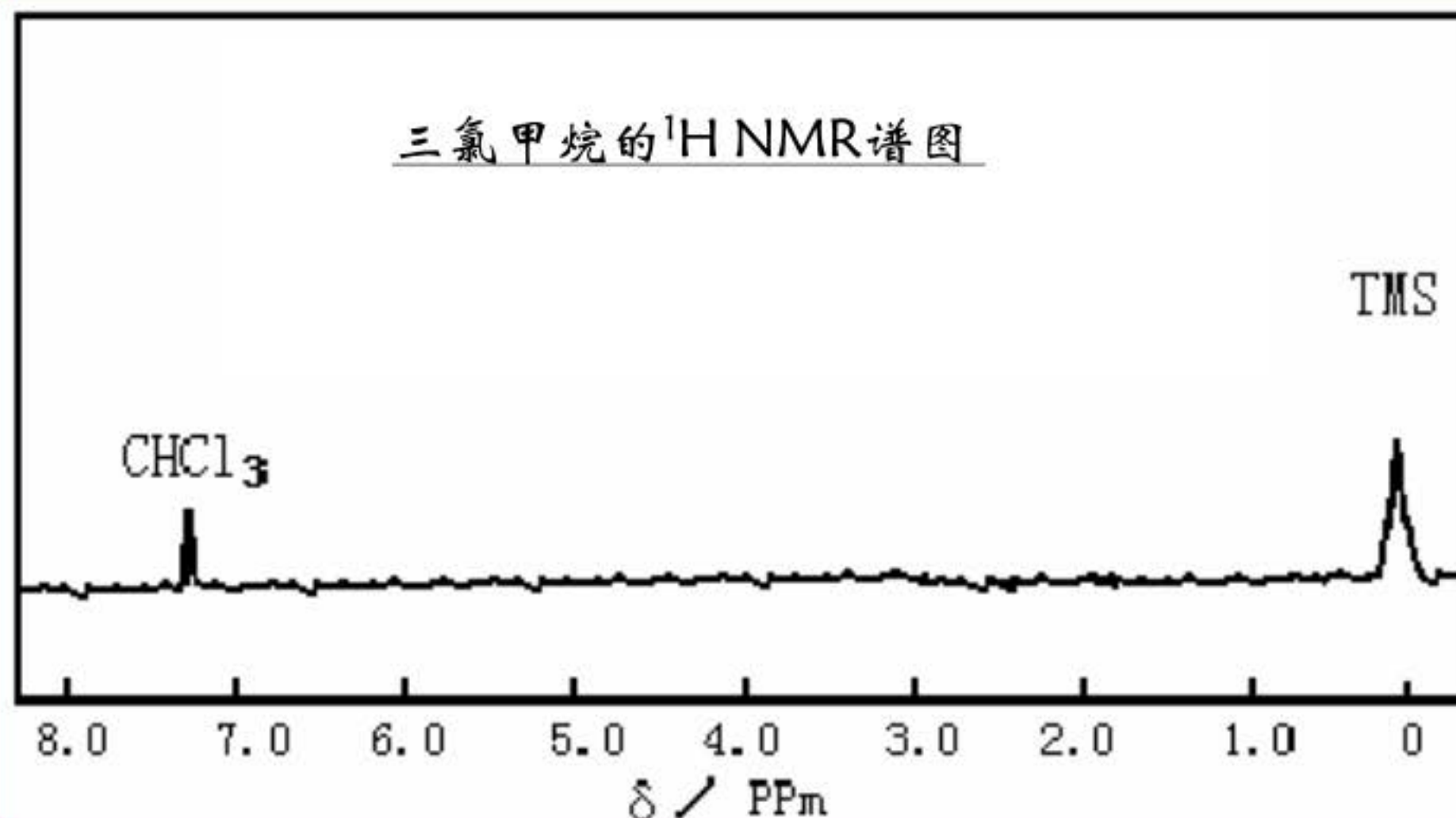
$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6$$

$$\delta = \frac{436 \text{ Hz} - 0}{60 \times 10^6} \times 10^6 = 7.27$$

若在300M Hz仪器上，测得苯中氢核的信号频率为2181Hz，其化学位移为：

$$\delta = \frac{2181 \text{ Hz} - 0}{300 \times 10^6} \times 10^6 = 7.27$$

三氯甲烷的 ^1H NMR谱图



低场 ← 向左 磁场强度 向右 → 高场

(δ 增大)

(δ 减小)



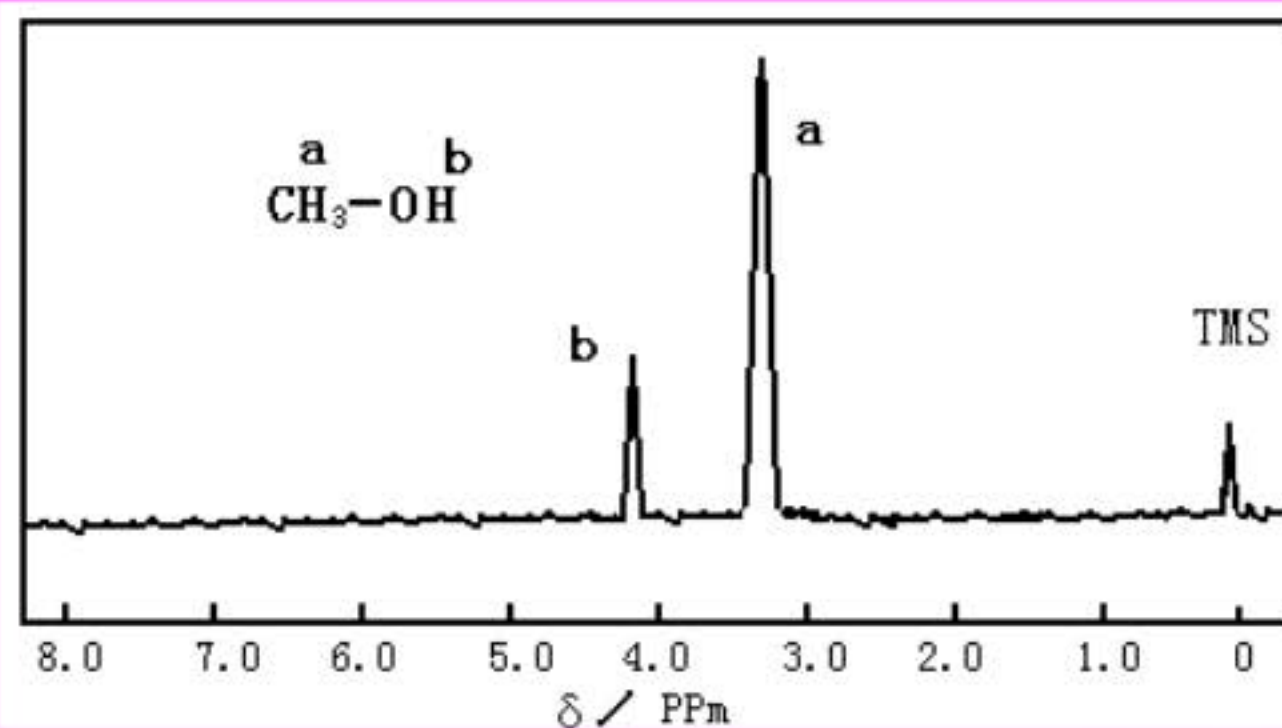
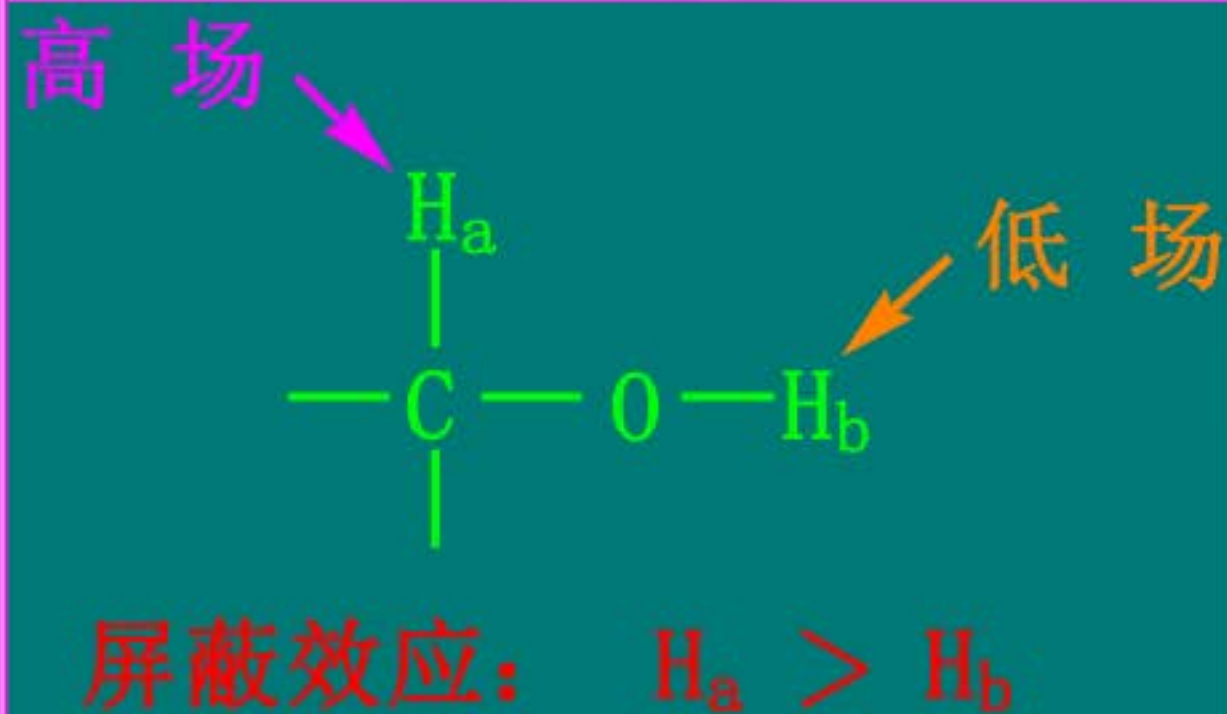
(三)、影响化学位移的因素

由电子云屏蔽作用引起的，共振时磁场强度移动的现象 —— 化学位移

凡影响电子云密度的因素都将影响化学位移。
其中影响最大的是：诱导效应和各向异性效应。

(1) 相连原子的电负性(诱导效应)

相连原子的电负性 \uparrow ，通过诱导效应，使H核的核外电子云密度 \downarrow ，屏蔽效应 \downarrow (去屏蔽)，共振信号 \rightarrow 低场。



例：比较下面化合物分子中H的 δ 值的大小：

1.

δ

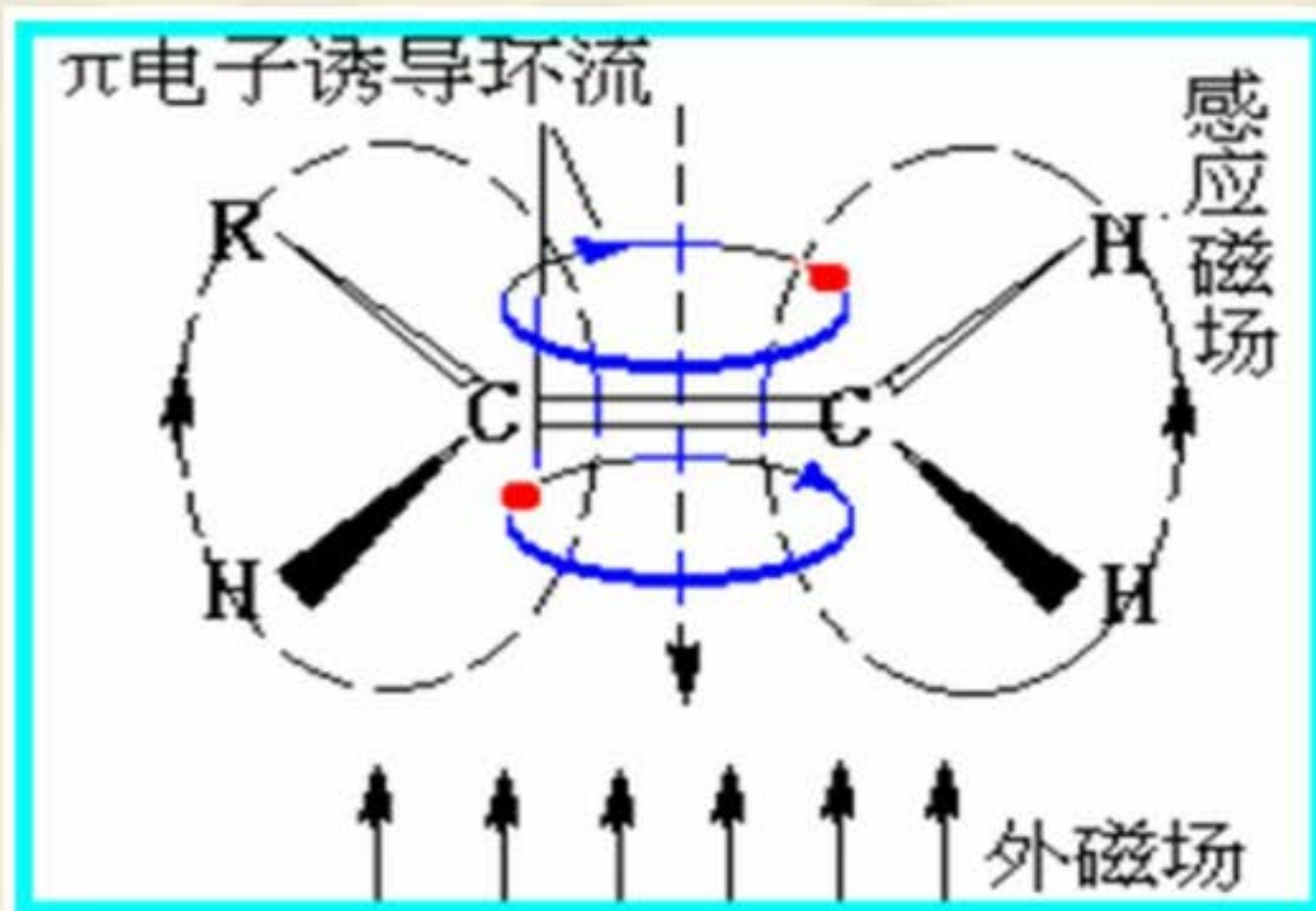
CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	$\text{CH}_3\text{-H}$
$\overline{4.26}$	$\overline{3.40}$	$\overline{3.05}$	$\overline{2.68}$	$\overline{2.16}$	$\overline{0.23}$

2. $\text{H-CH}_2\text{F}$ $\text{H-CH}_2\text{OCH}_3$ $\text{H-CH}_2\text{N(CH}_3)_2$ $\text{H-CH}_2\text{CH}_3$

δ 4.26 3.2 2.2 0.9

(2) 各向异性效应—相连重键的影响

A. 双键碳上的质子



◆ 各向异性：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：

① 在环内相反（抗磁，屏蔽效应）；

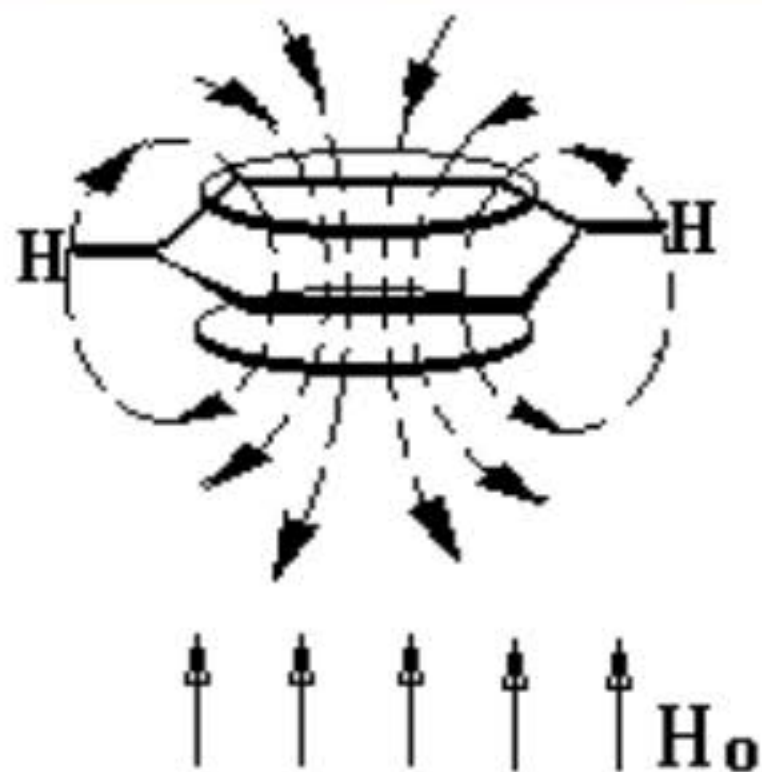
② 在环外相同（顺磁，去屏蔽效应）。

即对分子各部位的磁屏蔽不相同。

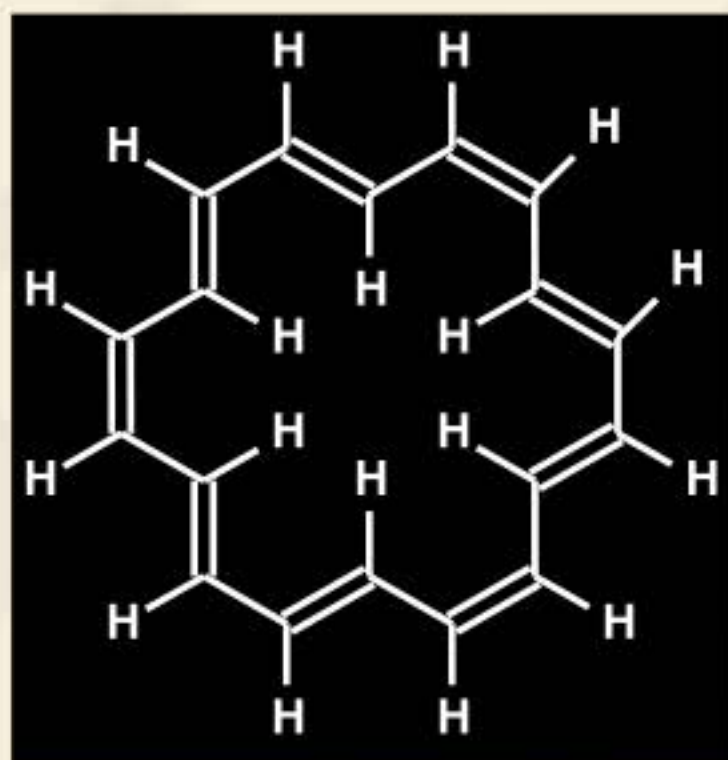
烯烃双键碳上的质子位于 π 键环流电子产生的感生磁场与外加磁场方向一致的区域（称为去屏蔽区），去屏蔽效应的结果，使烯烃双键碳上的质子的共振信号移向稍低的磁场区，其 $\delta = 4.5 \sim 5.7$ 。

B 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， $\delta_{\text{H}} = 7.26$ 。



苯环中 π 电子诱导
环流产生的磁场



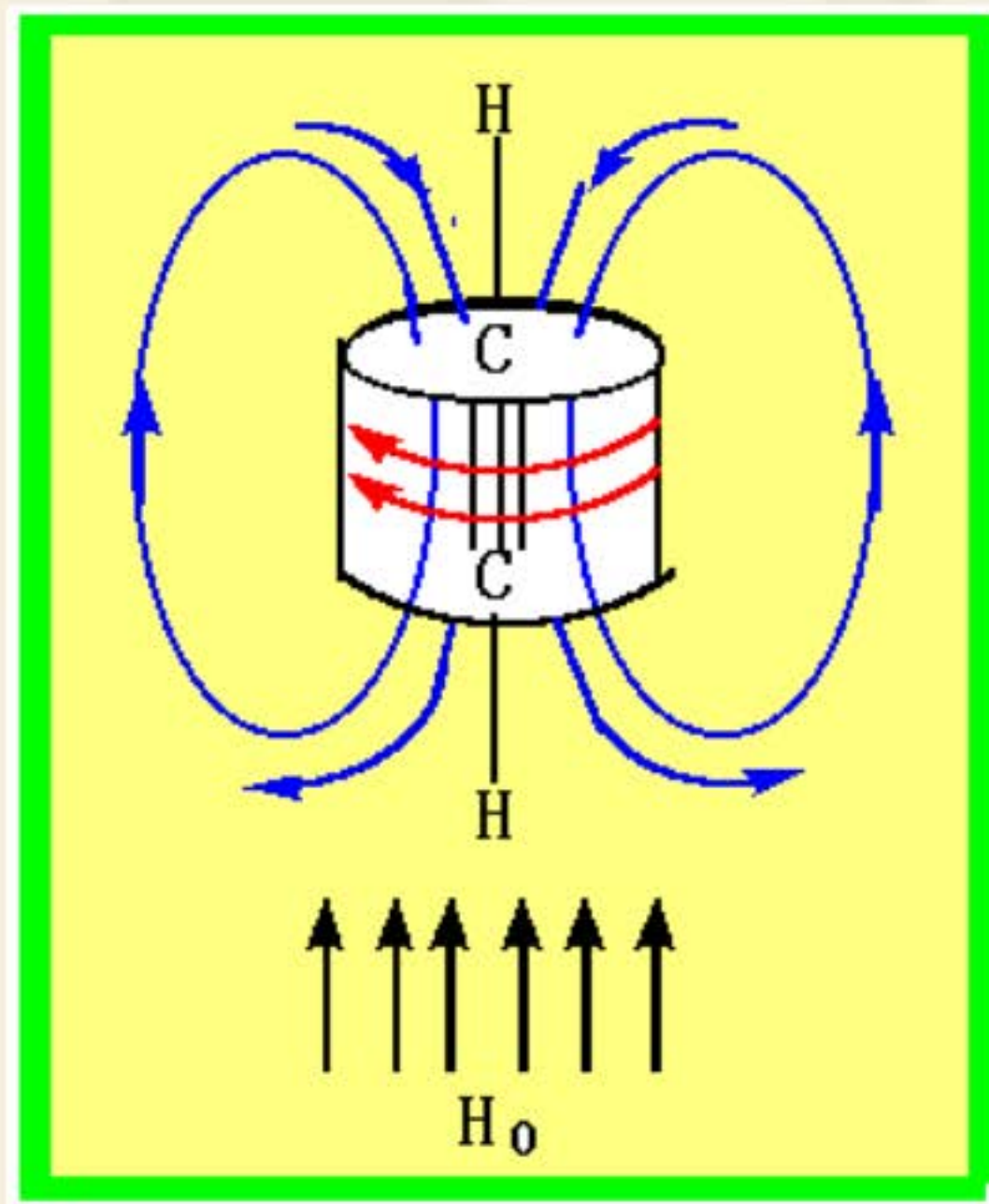
18-轮烯：

$\delta_{\text{内氢}} = -1.8\text{ppm}$

$\delta_{\text{外氢}} = 8.9\text{ppm}$

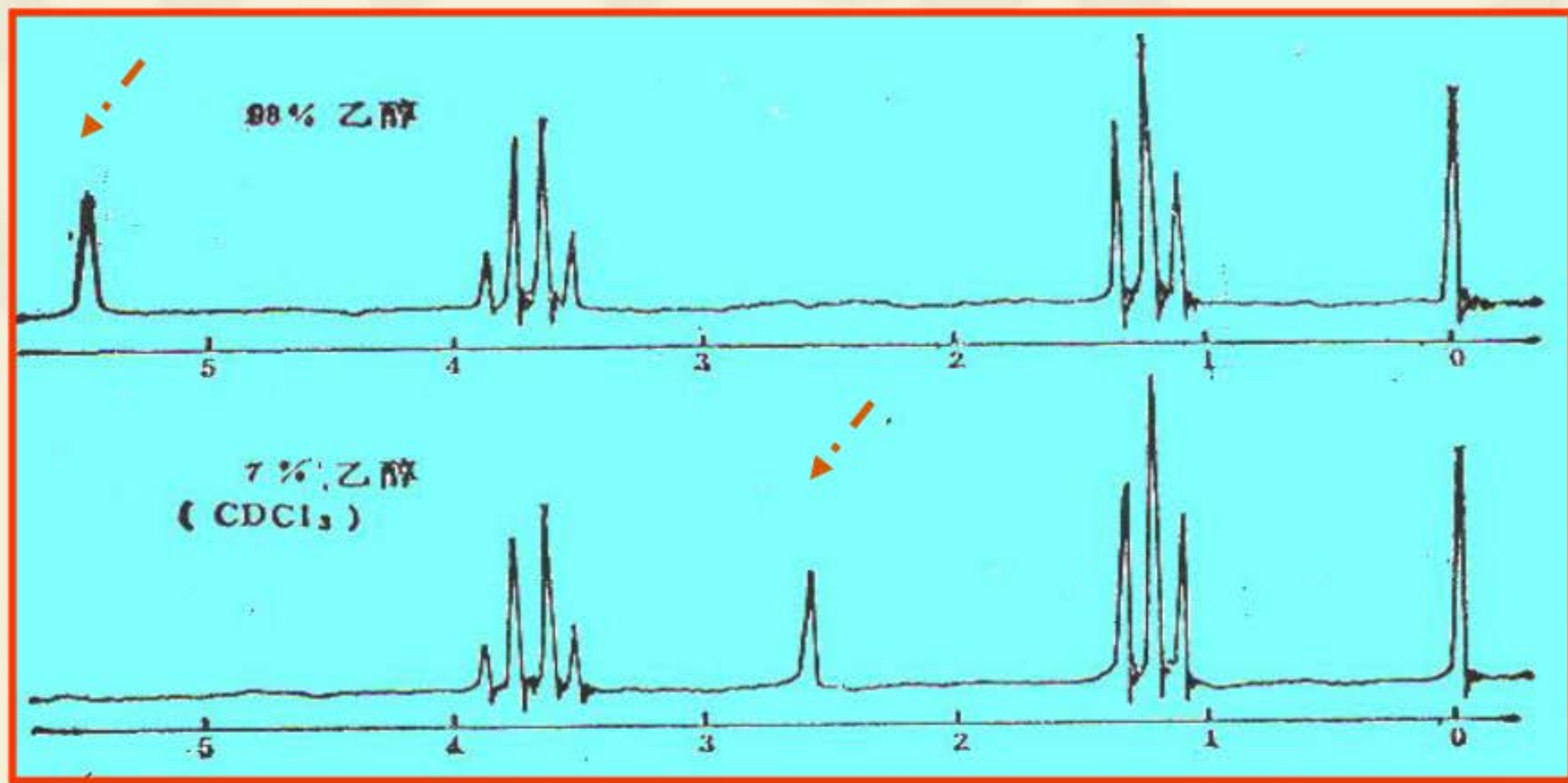
C 三键碳上的质子

碳碳三键是直线构型， π 电子云围绕碳碳 σ 键呈筒型分布，形成环电流，它所产生的感应磁场与外加磁场方向相反，故三键上的H质子处于屏蔽区，屏蔽效应较强，使三键上H质子的共振信号移向较高的磁场区，其 $\delta = 2 \sim 3$ 。



(3) 氢键的影响

氢键的形成降低了核外电子云密度，使氢信号移向低场。



随样品浓度的增加，羟基氢信号移向低场。

三. 积分曲线与质子的数目

核磁共振谱中吸收峰的面积（强度）的大小与产生该峰的等位氢原子数目成正比。

化学环境、化学结构、立体结构相同的氢原子称为等位氢原子。每一种等位H显示一组吸收峰。

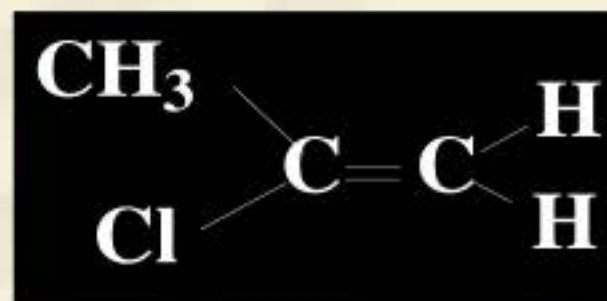


1

2

3

3

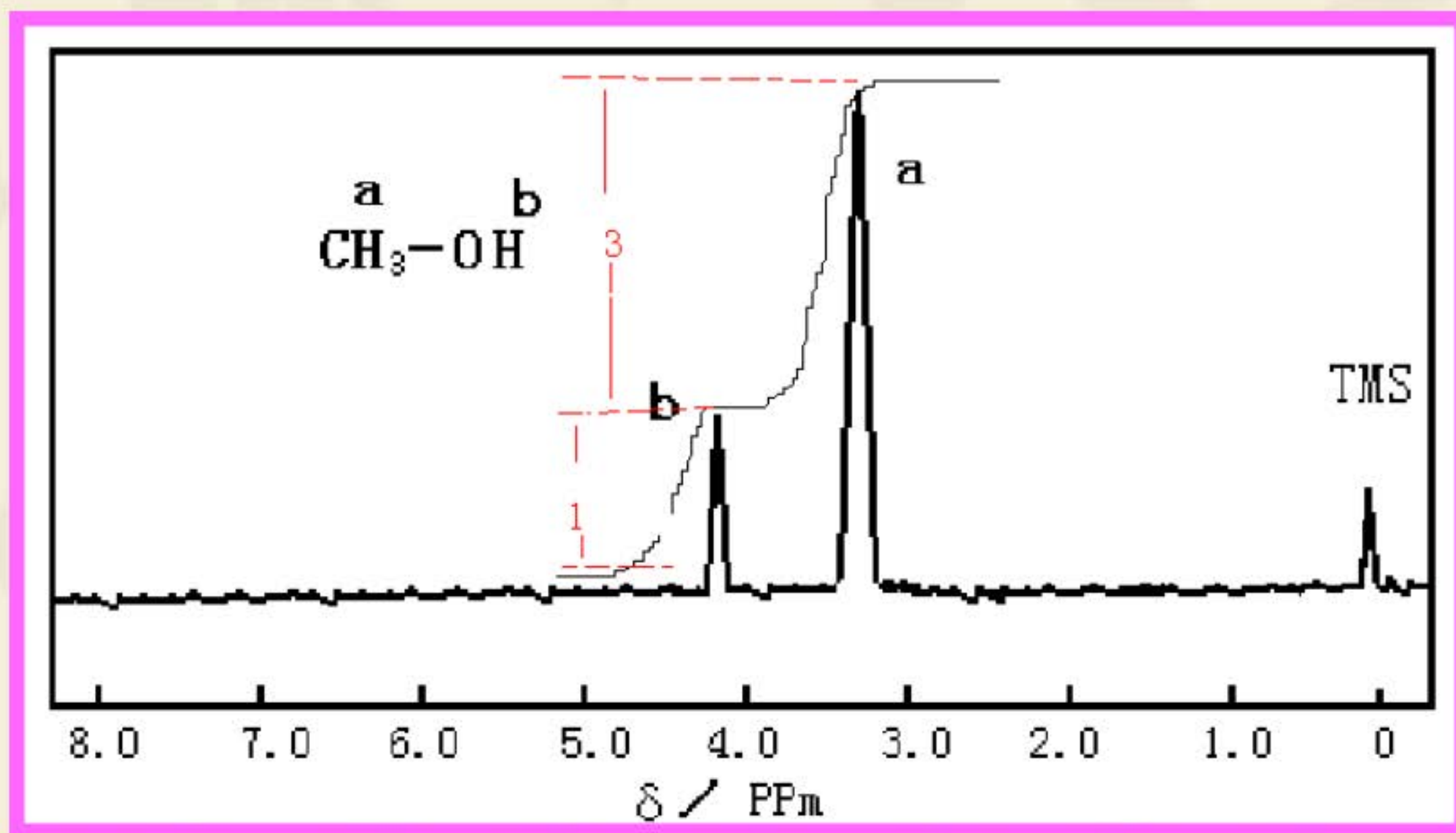


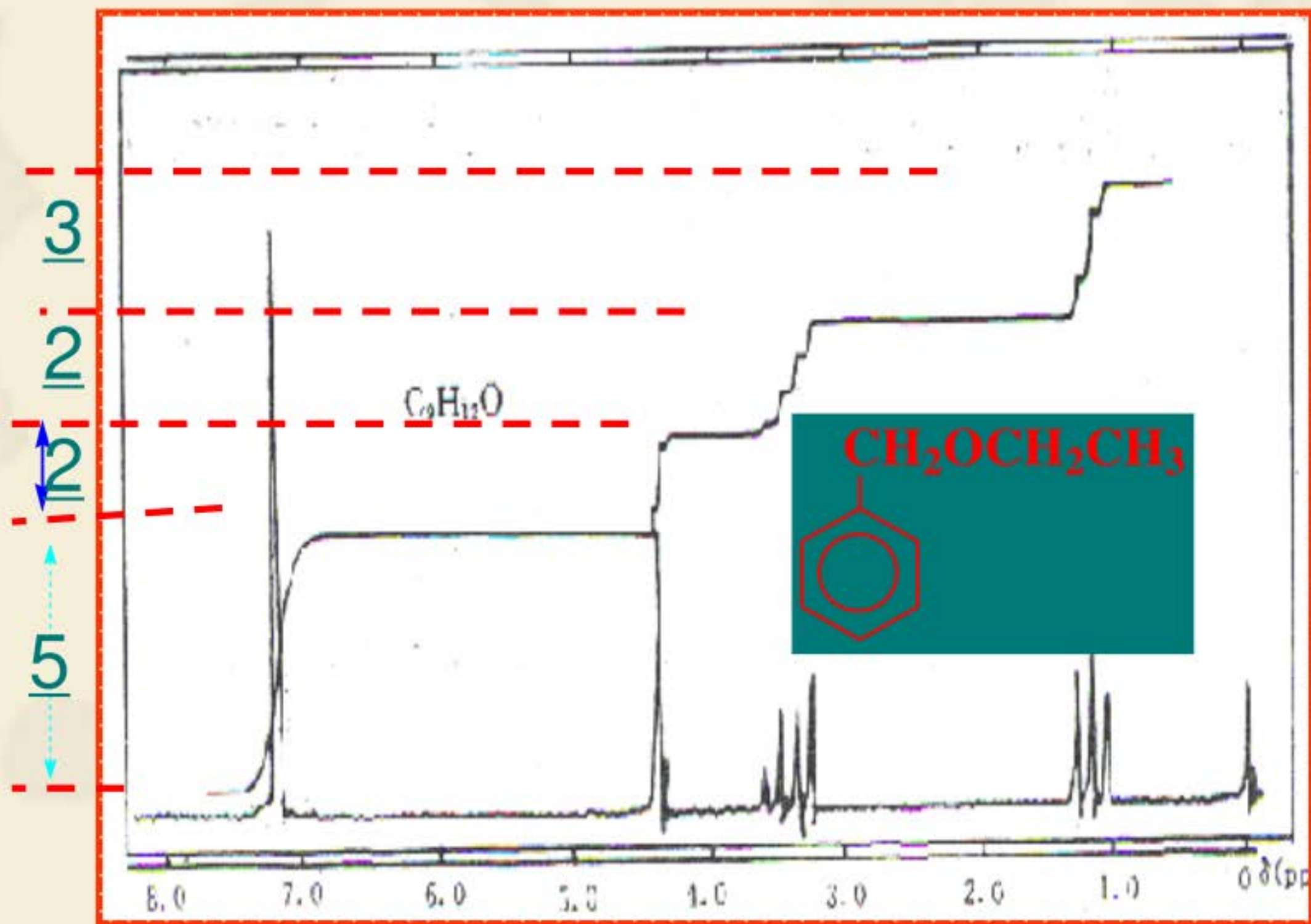
等位氢种类

有几组峰，则表示样品中有几种不同类型的质子。

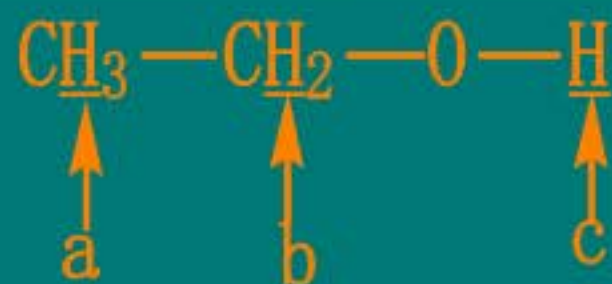
每一组峰的强度(面积)，与质子的数目成正比。

各个阶梯的(积分)高度比表示不同化学位移的质子数之比。

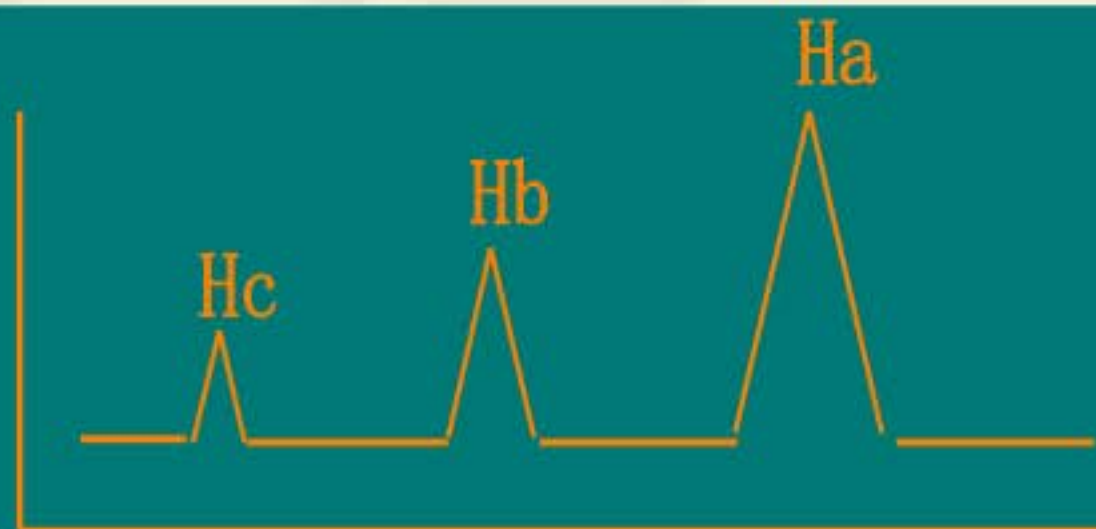




一个化合物究竟有几组吸收峰，取决于分子中H核的类型，有几种不同类型的H核，就有几组吸收峰。



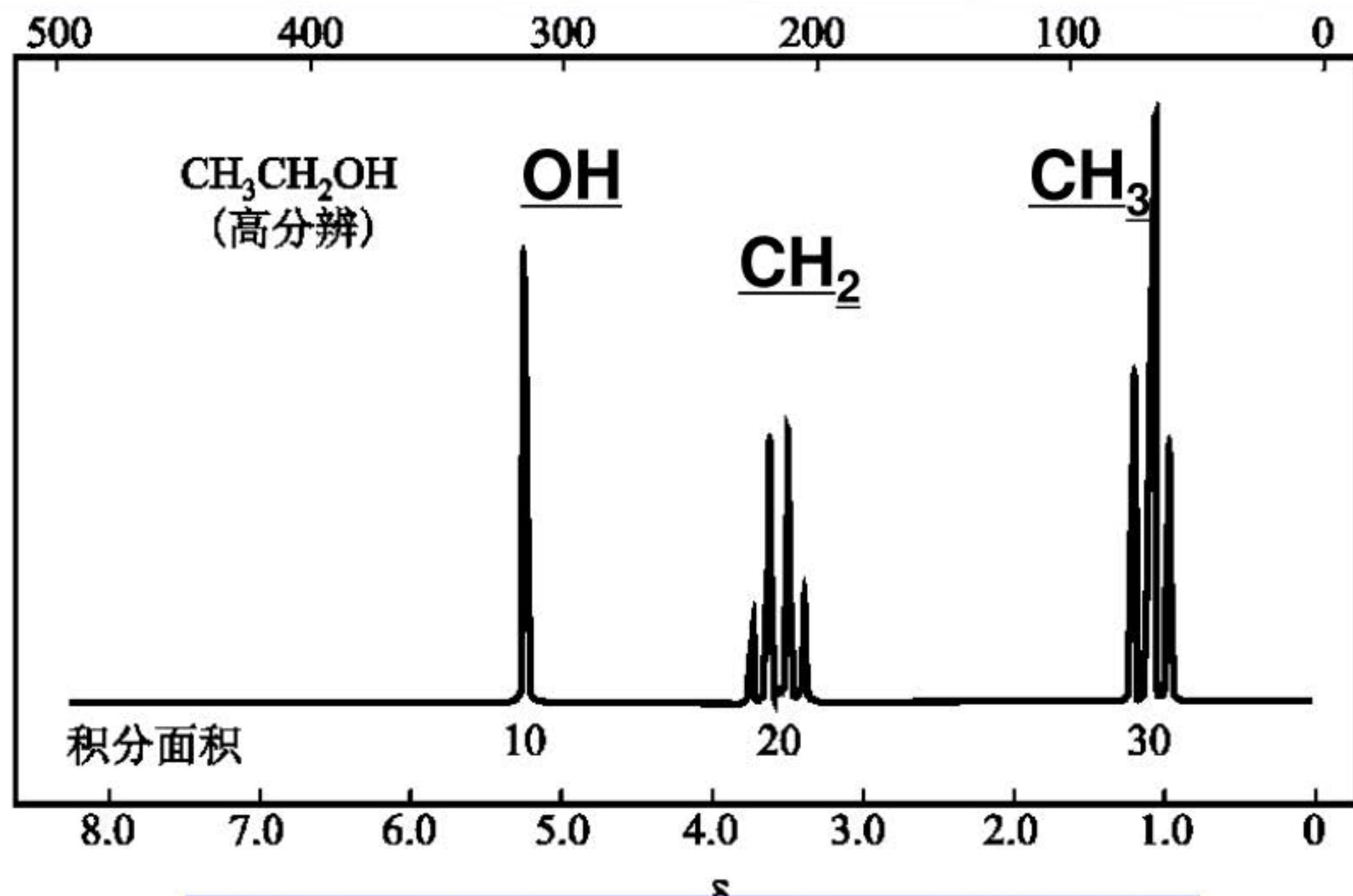
屏蔽效应: $\text{H}_a > \text{H}_b > \text{H}_c$



低分辨率谱图

核磁共振谱仪测定 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 时 CH_3- 和 CH_2- 的共振吸收峰似乎都应是单峰

但在高分辨率核磁共振谱仪测定 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 时 CH_3 -和 $-\text{CH}_2-$ 的共振吸收峰都不是单峰，而是多重峰。



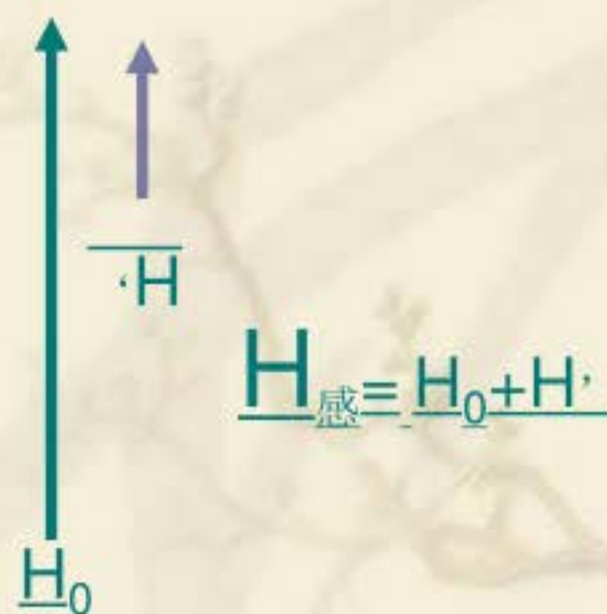
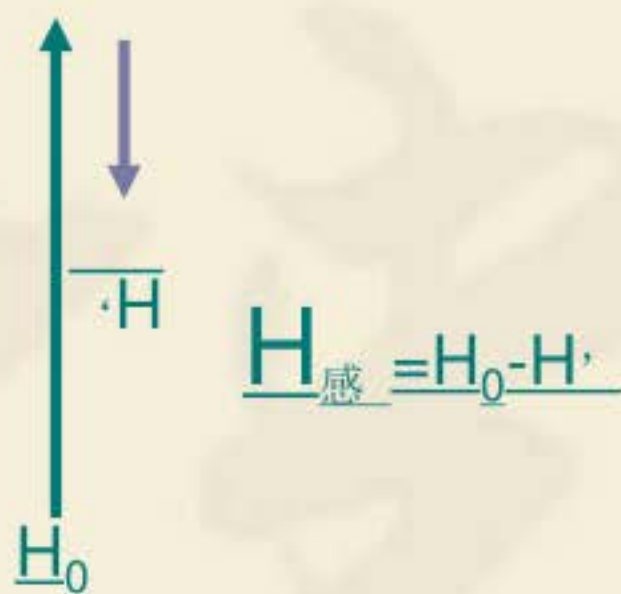
自旋核与自旋核之间的相互作用。自旋-自旋耦合引起的谱带增多的现象。

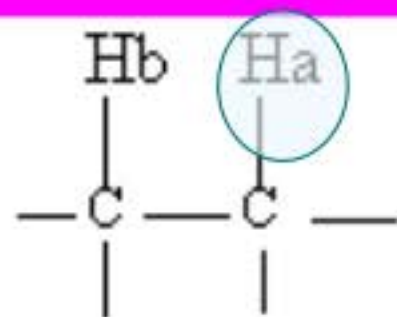
四. ^1H -NMR 的自旋耦合及自旋裂分

自旋耦合的起因:

自旋耦合-----**原子核**之间的相互作用 (自旋干扰)

自旋裂分-----耦合引起的谱线分裂增多现象

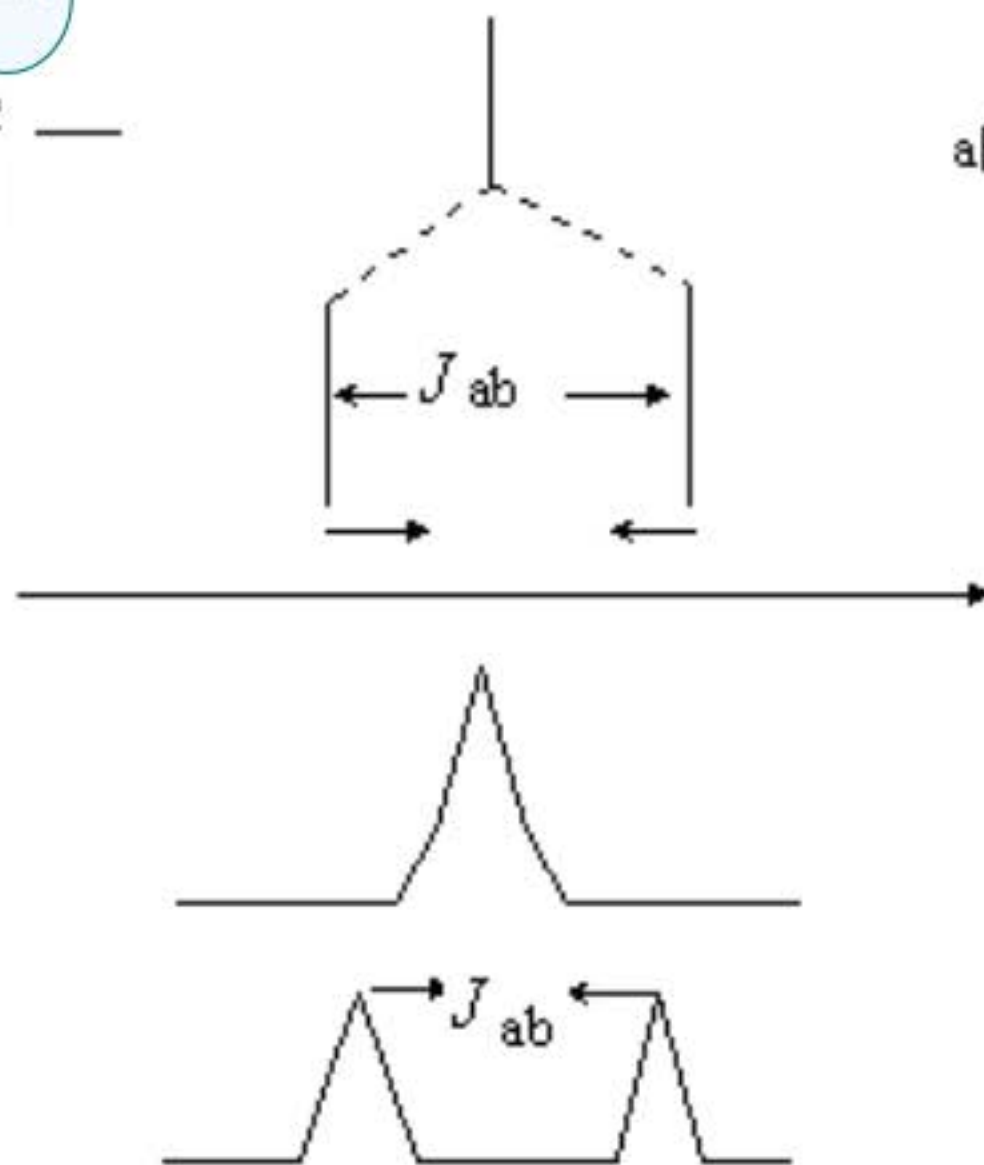




a的信号受b的影响裂分成双峰

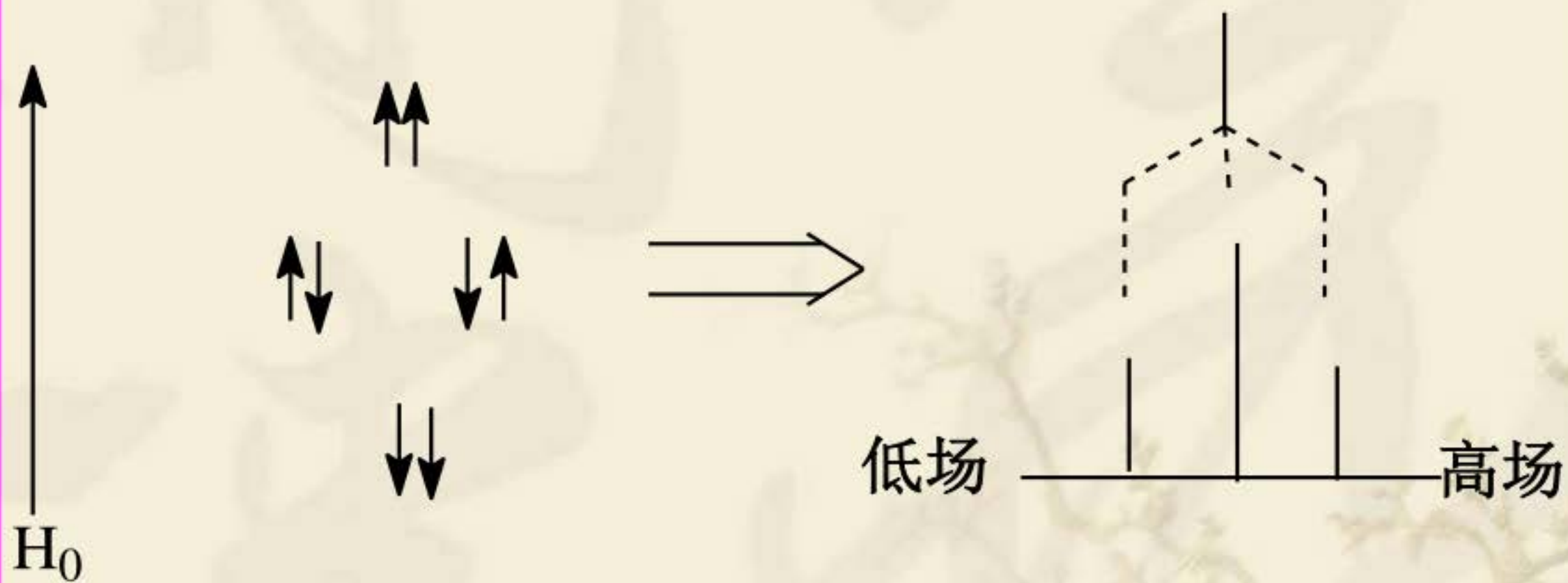
外加磁场

H_0





自旋状态



➤ 裂分规律：

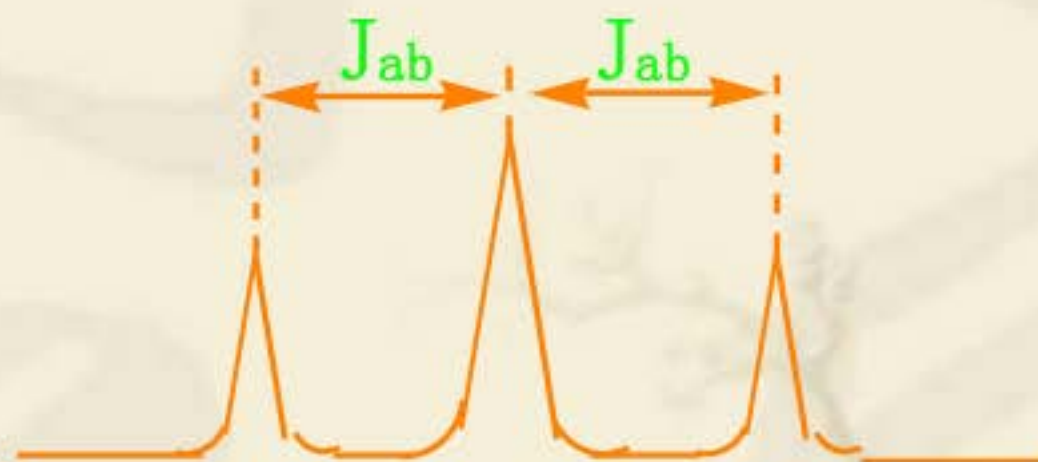
相同的H核所具有的裂分峰数目，由邻近H核的数目（n）决定。

1) 峰的裂分数目符合 $n+1$ 规律

2) 各峰强度比符合二项式 $(a+b)^n$ 展开系数之比

➤ 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：
 $|V_a - V_b|$ 。单位： Hz 。 J 的大小反映核自旋相互干扰的强弱。



偶合常数与**化学键**性质有关，与外加磁场强度、使用仪器的频率无关。数值依赖于偶合氢原子的结构关系。

注意:

- ❖ 非邻位碳上的氢，不发生自旋裂分，J值趋于零。



- ❖ 等位H核之间不发生自旋裂分。如CH₃CH₃;

BrCH₂CH₂Br只有一个单峰。

举例说明

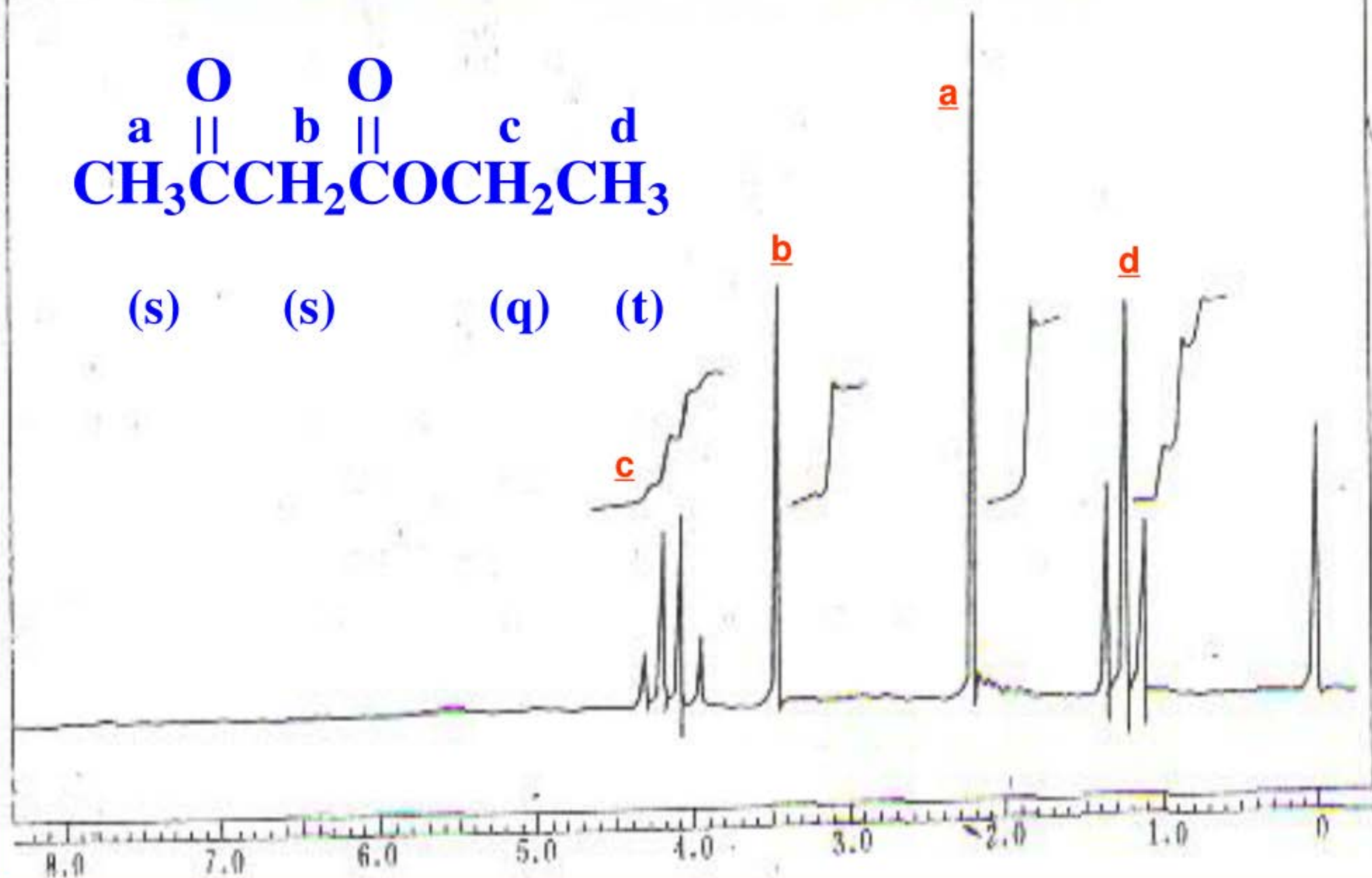


(s)

(s)

(q)

(t)



四. ^1H -NMR 的谱图解析

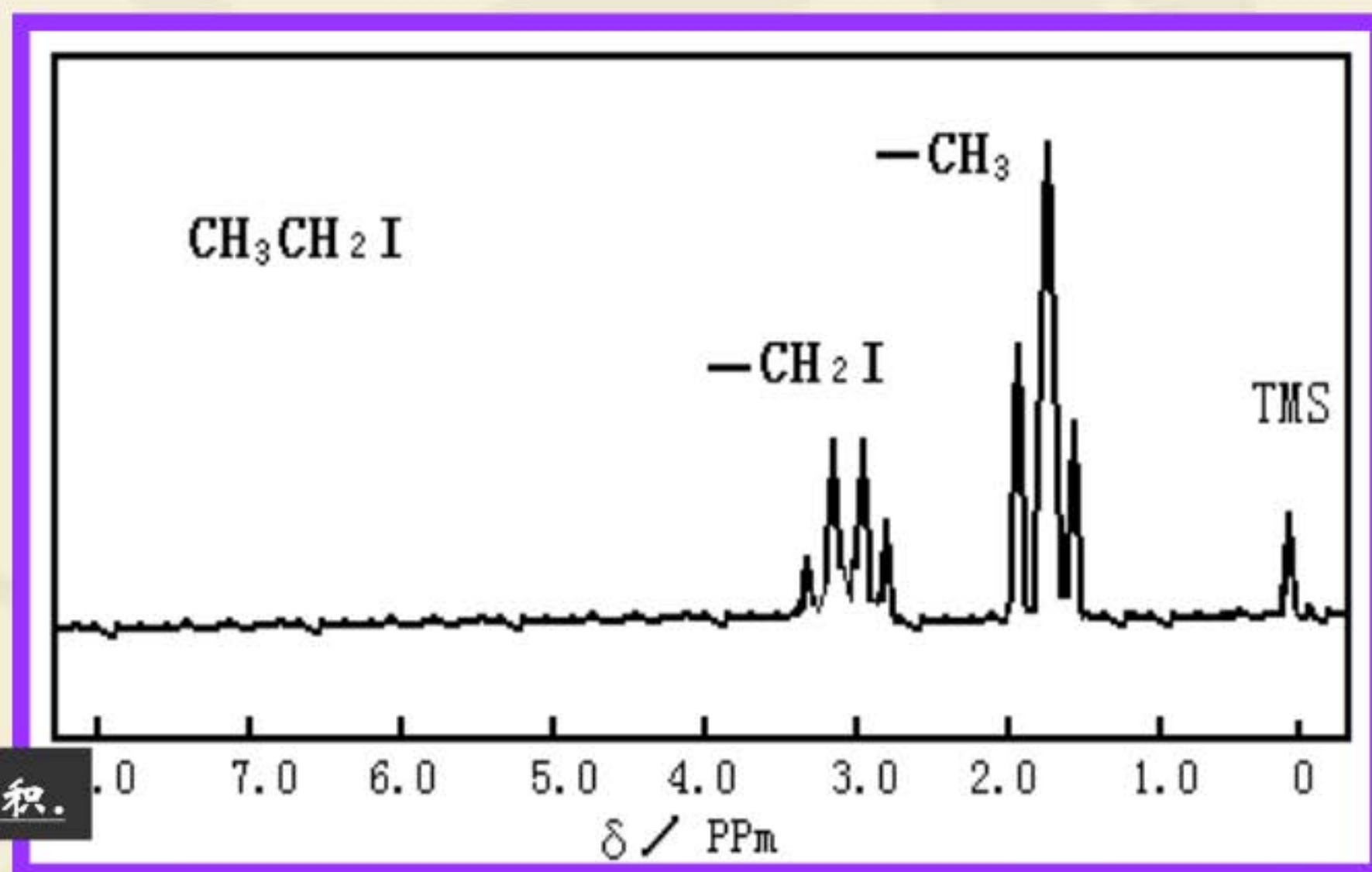
参数:

化学位移

裂分数目或偶合常数

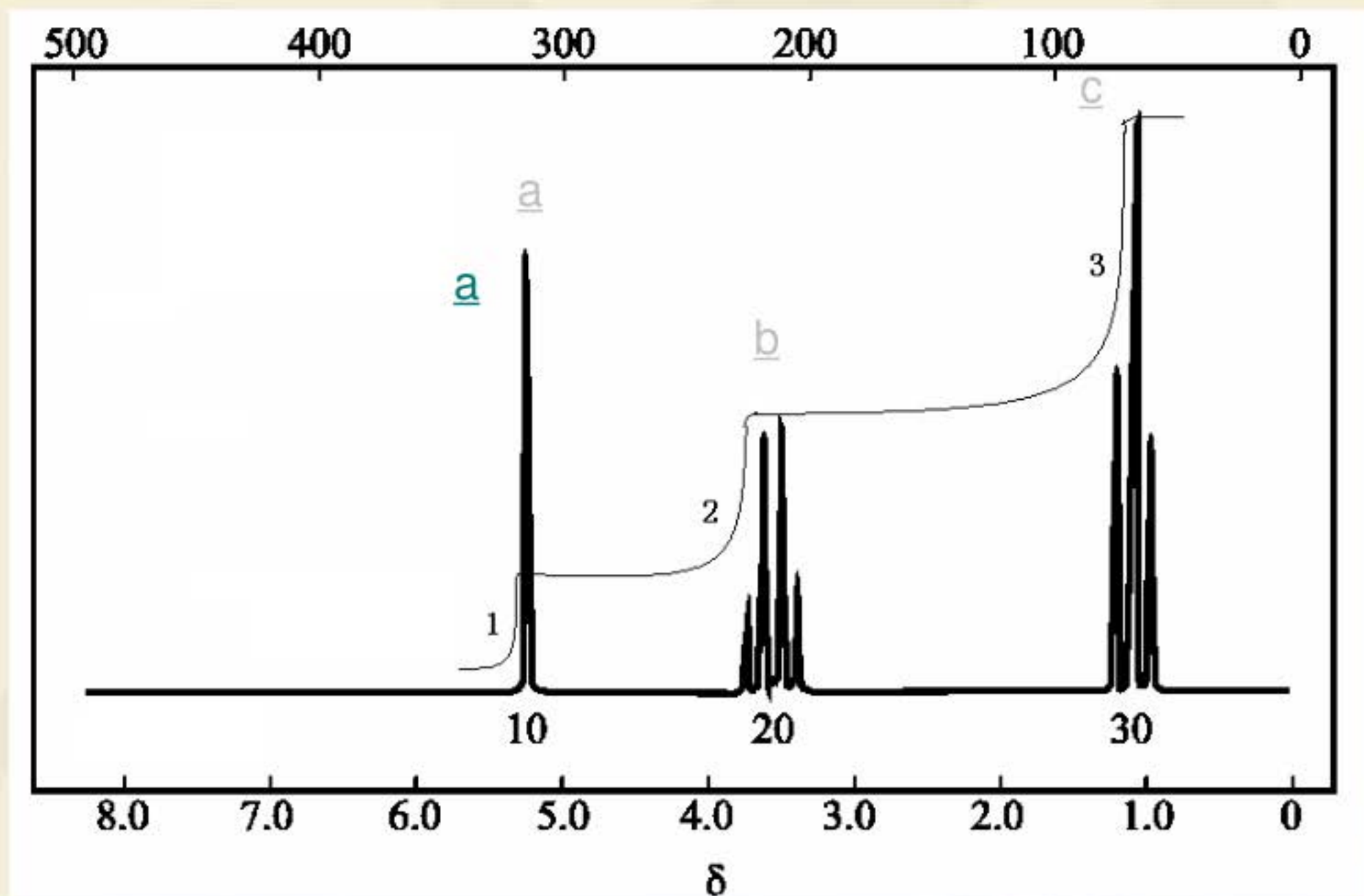
峰的积分面积/高度

峰的①位置; ②数目; ③面积.



- 1) 峰的化学位移值 (δ 值) --各类型H所处的化学环境;
- 2) 峰的裂分数目或偶合常数--相邻H核的数目;
- 3) 峰的面积--H的相对数目。

例1. 某化合物分子式为 C_2H_6O ，其NMR谱图如下图所示：



试推断该化合物的结构。

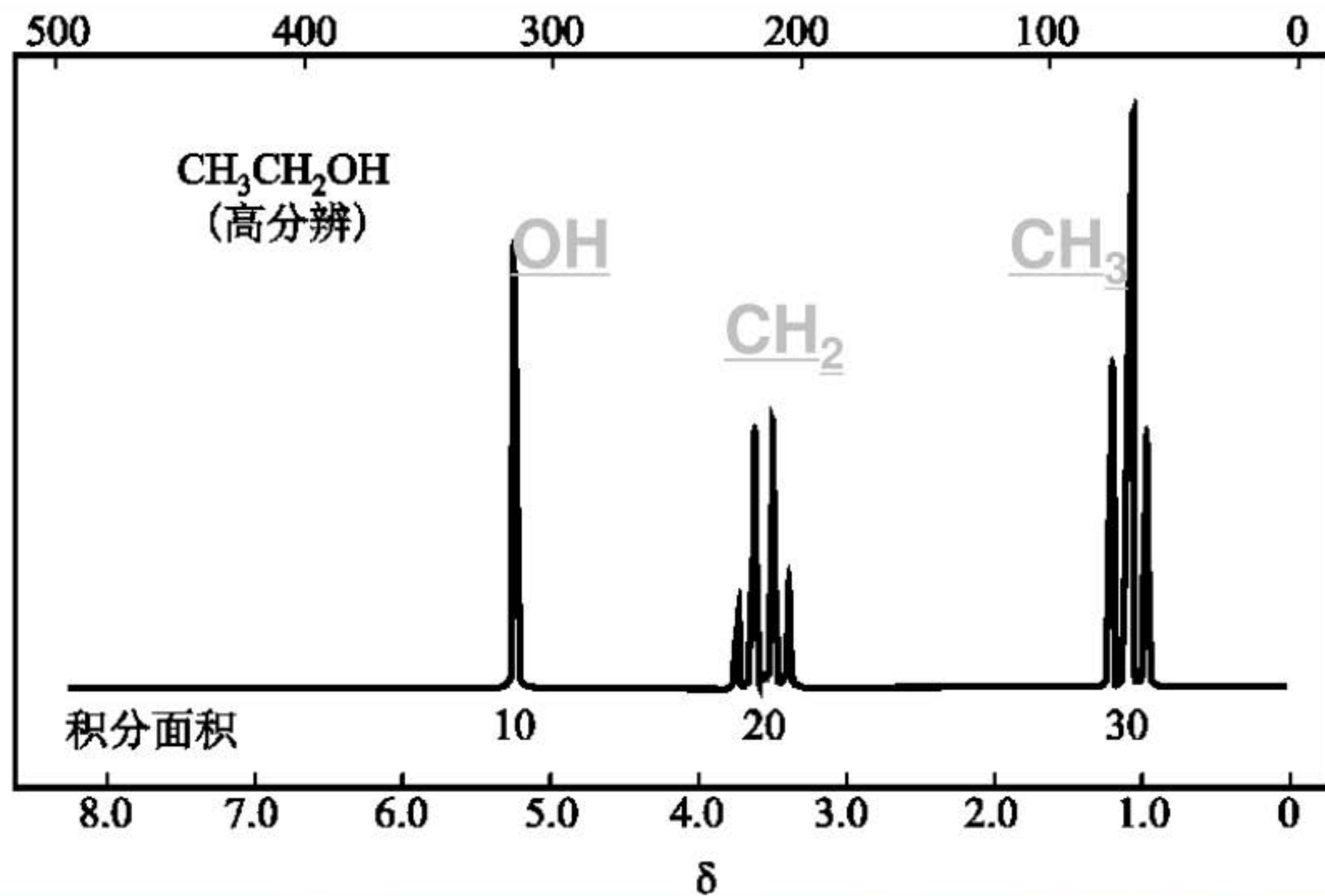
解：由分子式可知，不饱和度为0；该化合物是一个饱和化合物；
由谱图可知：

(1) 有三组吸收峰，说明有三种不同类型的H核；

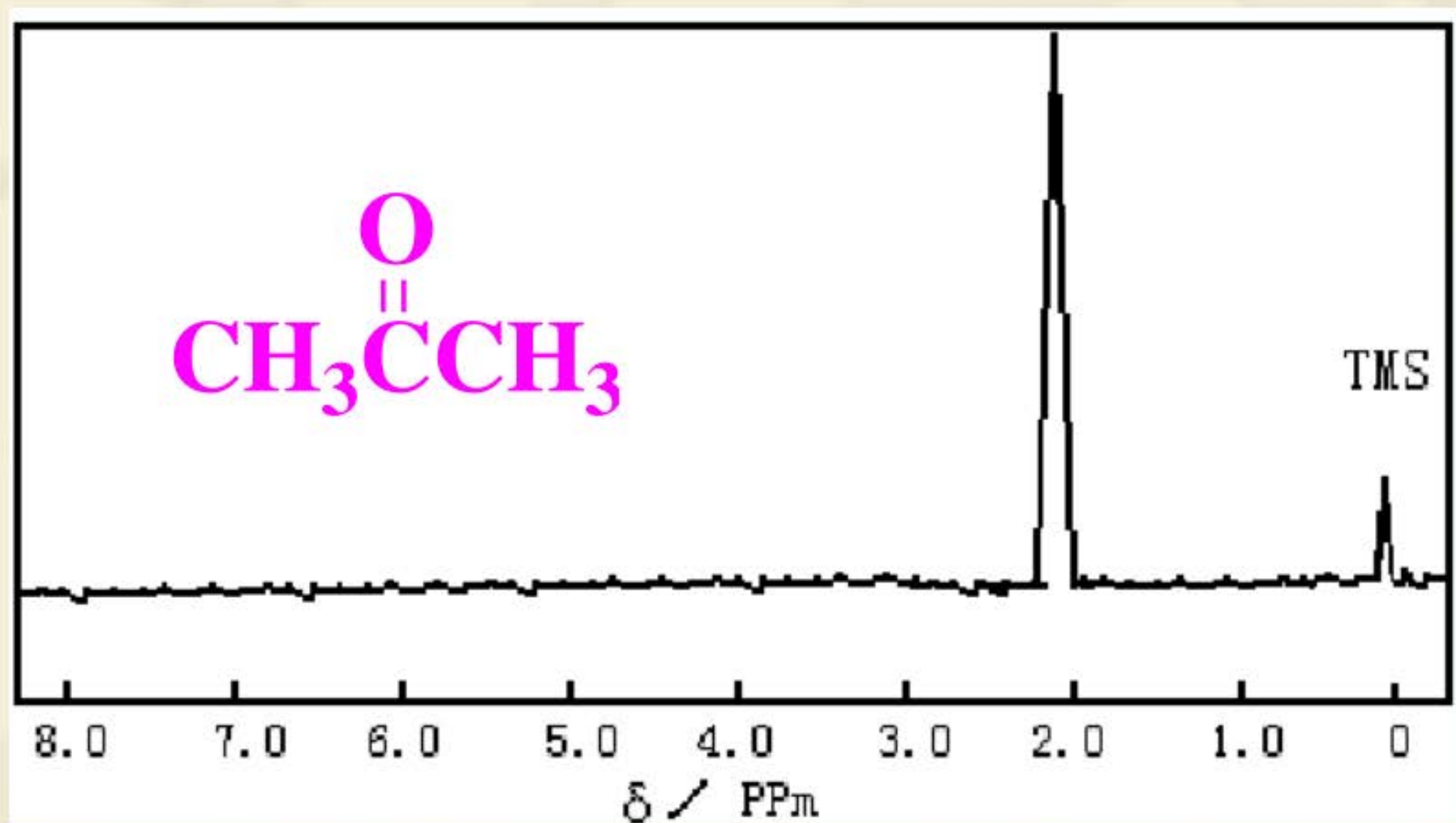
(2) 该化合物有6个氢，有积分曲线的阶高可知a、b、

c各组吸收峰的质子数分别为1、2、3；

(3) 由化学位移值可知：Hc的共振信号在高场区，其屏蔽效应最大，该氢核离O原子最远；而Ha的屏蔽效应最小，该氢核离O原子最近。



例2. 分子式为 C_3H_6O 的某化合物的核磁共振谱如下，试确定其结构。



计算不饱和度；谱图上只有一个单峰，说明分子中所有氢核的化学环境完全相同。结

合分子式可断定该化合物

3 已知下列信息，判断化合物的结构

分子式: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 。 IR : 3000cm^{-1} 1700cm^{-1}

^1H NMR: 11.3 (s 1H) 2.3 (q 2H) 1.2 (t 3H)

$\Omega=1$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

单峰:singlet; 二重峰:doublet; 三重峰:triplet;

四重峰:quartet; 多重峰:multiplet; 宽峰:broad.

附注:

特征质子的化学位移值

常用溶剂的质子的化学位移值

