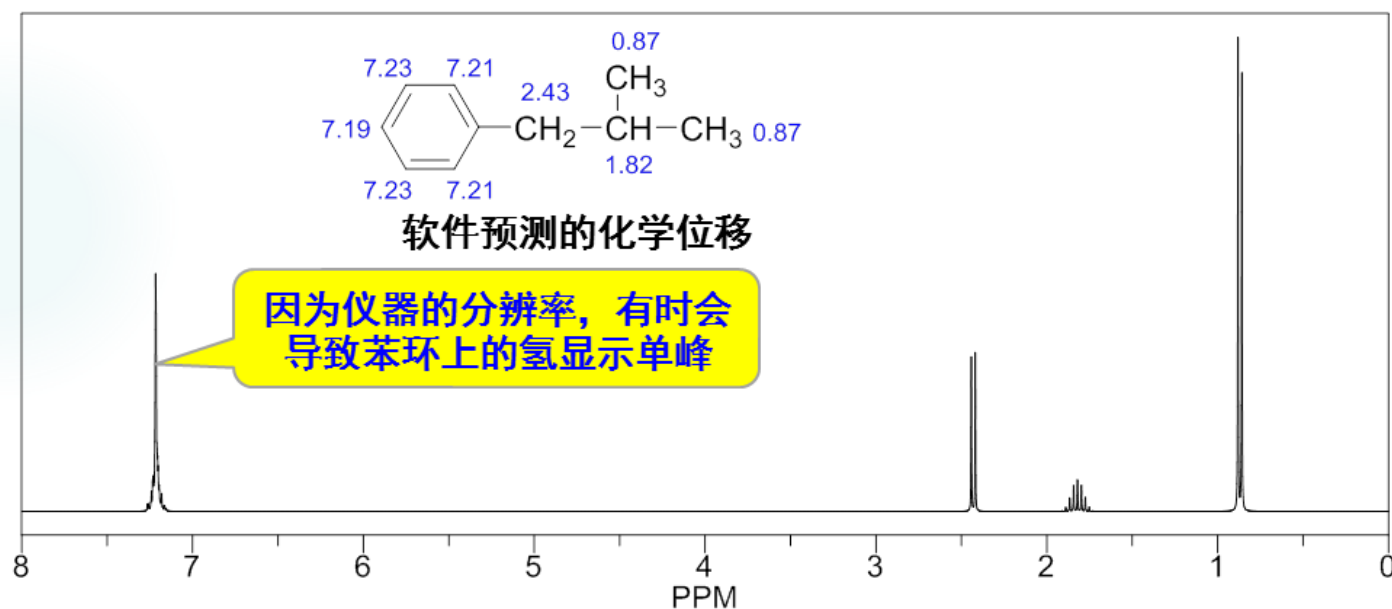
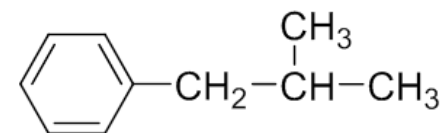


7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

给出一个或几个符合下列核磁共振氢谱数据的结构式：

(1) $C_{10}H_{14}$ 1H NMR: δ 0.88 (二重峰, 6H); δ 1.86 (多重峰, 1H); δ 2.45 (二重峰, 2H); δ 7.12 (单峰, 5H)。

分析: δ 7.12-7.23 (单峰, 5H)——苯环上5个质子



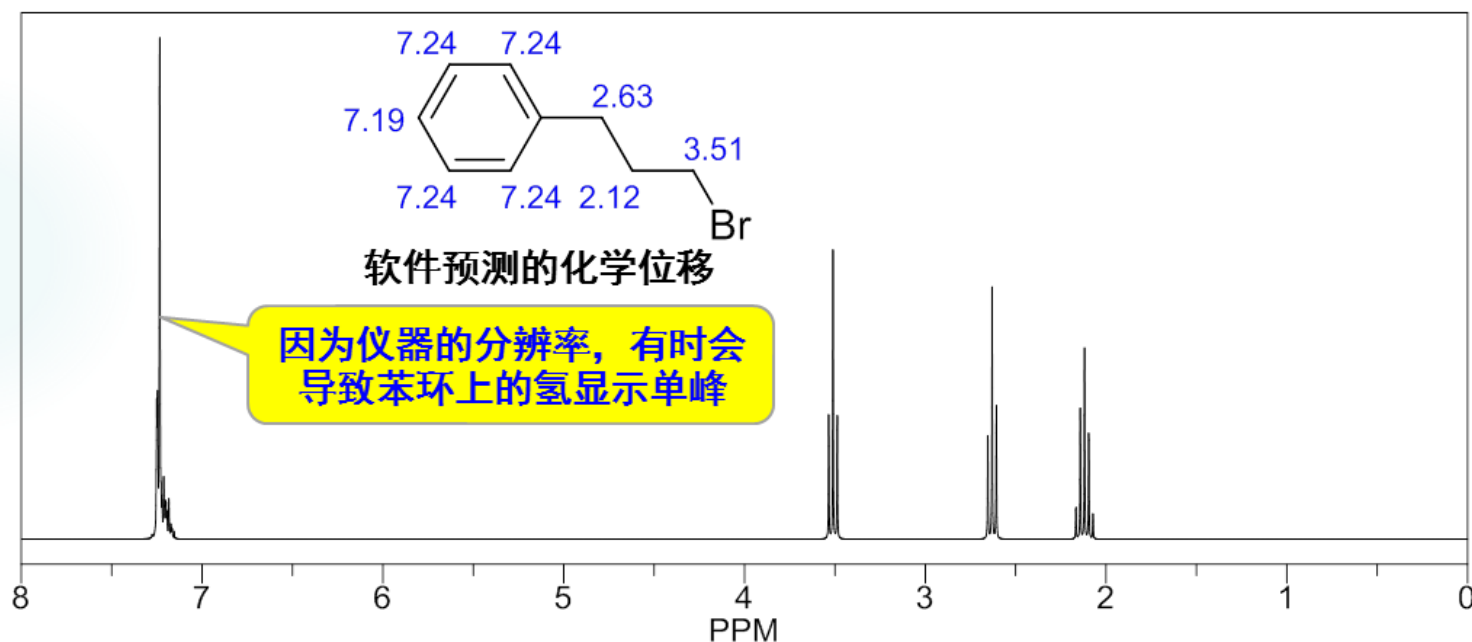
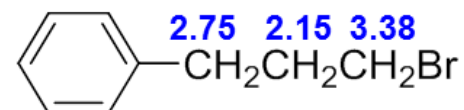
7. 光谱分析基础

7.4 核磁共振谱

软件预测的化学位移

(2) $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ ^1H NMR: δ 2.15 (五重峰, 2H); δ 2.75 (三重峰, 2H); δ 3.38 (三重峰, 2H); δ 7.19 (单峰, 5H)。

分析: δ 7.19-7.23 (单峰, 5H)——苯环上5个质子

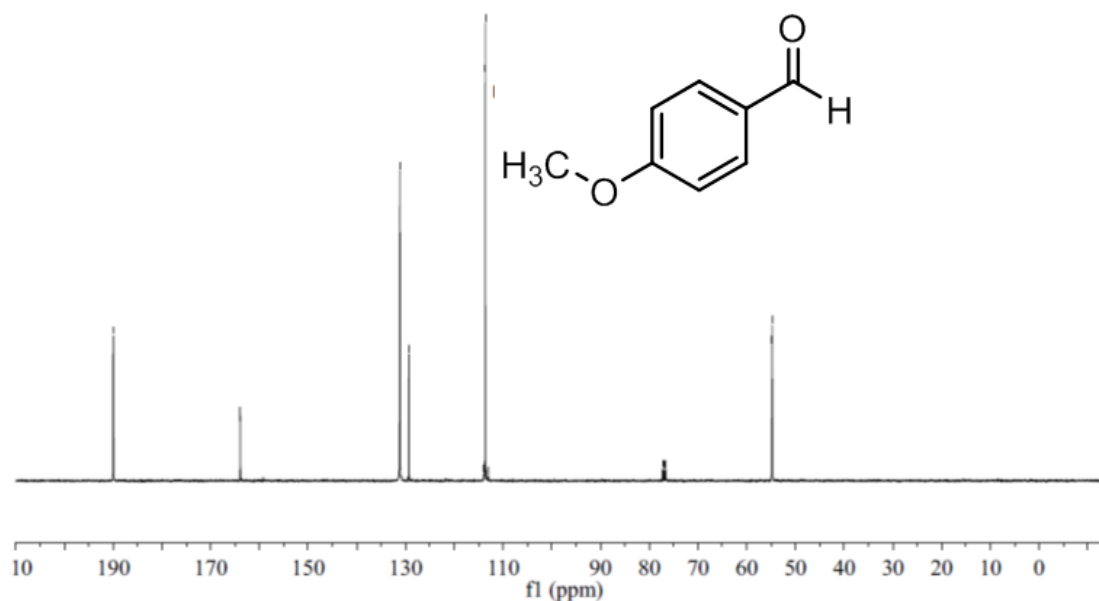


7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

7.4.7 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)

碳元素 ^{12}C ($I = 0$) 没有核磁响应, 而 ^{13}C 天然丰度仅为 ^{12}C 的1.1%, 含碳化合物的核磁共振信号很弱, 相当于 ^1H NMR灵敏度的1/5800。

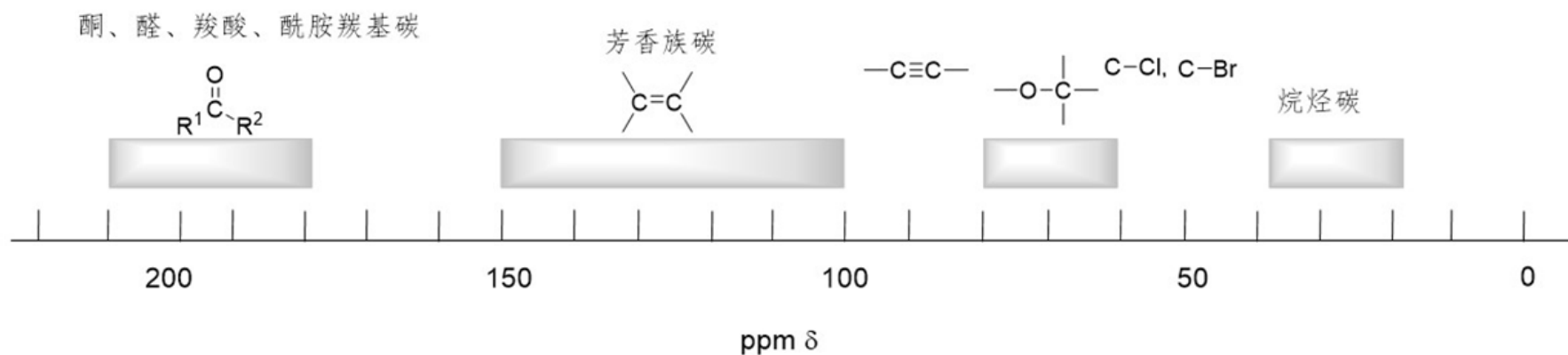
我们通常看到的 ^{13}C NMR是质子宽带去偶谱, 相同环境的碳均以单峰出现。



7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

1、 ^{13}C NMR的化学位移

^{13}C 的化学位移是 ^{13}C NMR谱的重要参数，是由碳核所处的化学环境决定的。
碳原子的轨道杂化 (sp^3 、 sp^2 、 sp) 在很大程度上，决定着 ^{13}C 化学位移的范围。

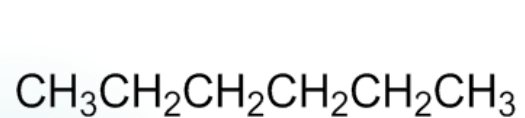




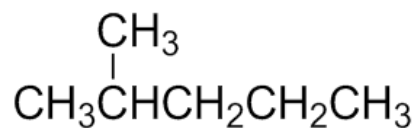
7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

相同化学环境的碳只出一个信号峰，例如：

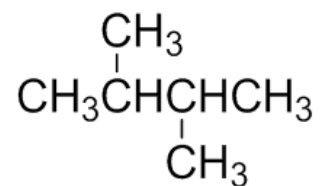
信号峰数目：



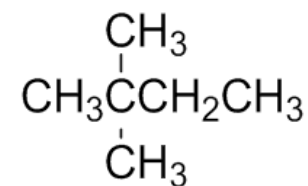
3



5



2

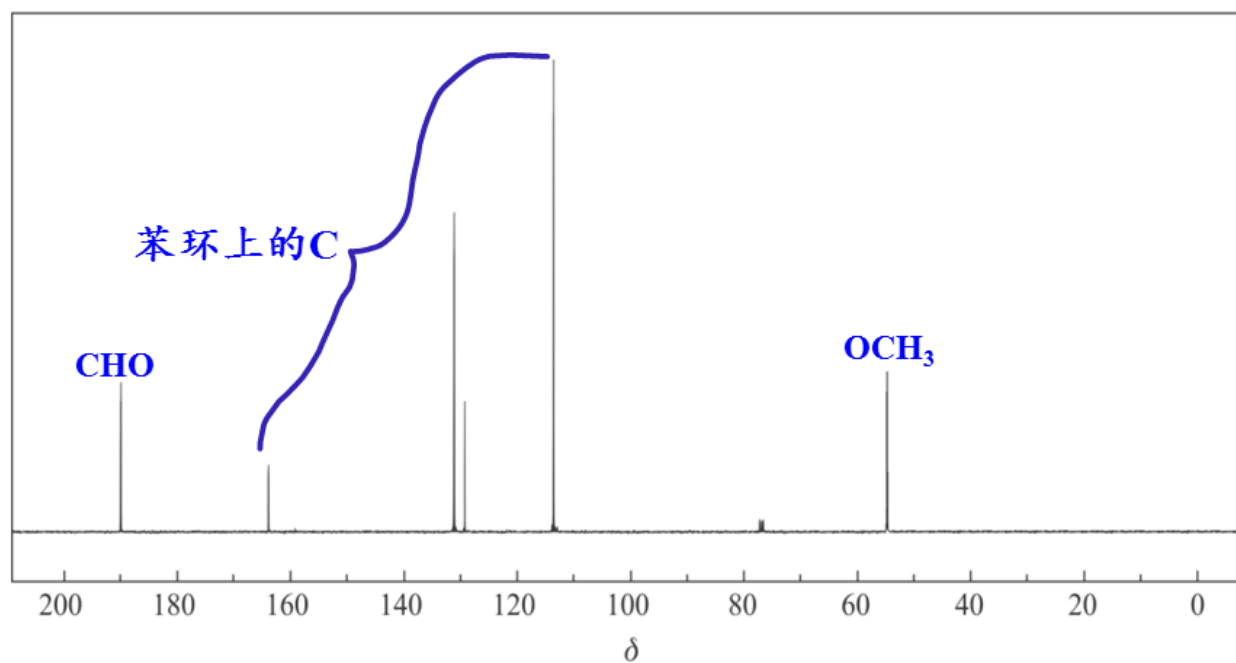
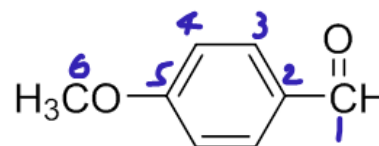


4

7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

2、 ^{13}C NMR谱图解析

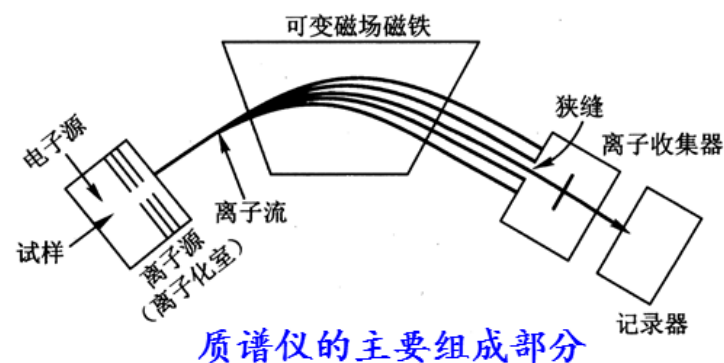
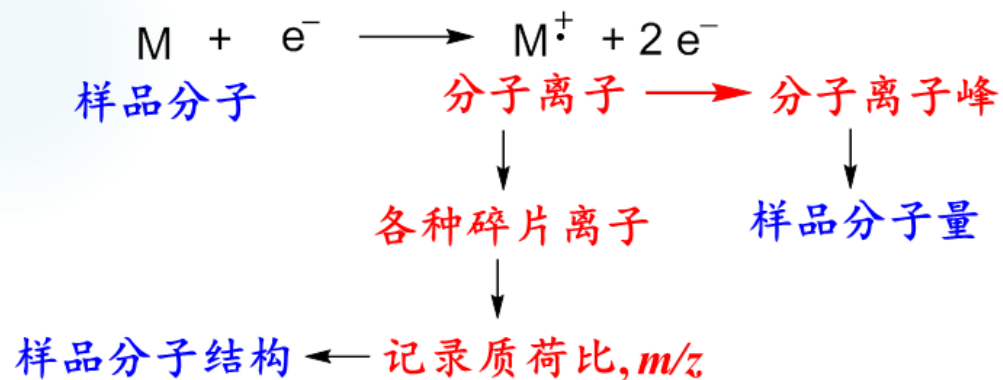
对甲氧基苯甲醛的 ^{13}C NMR谱图



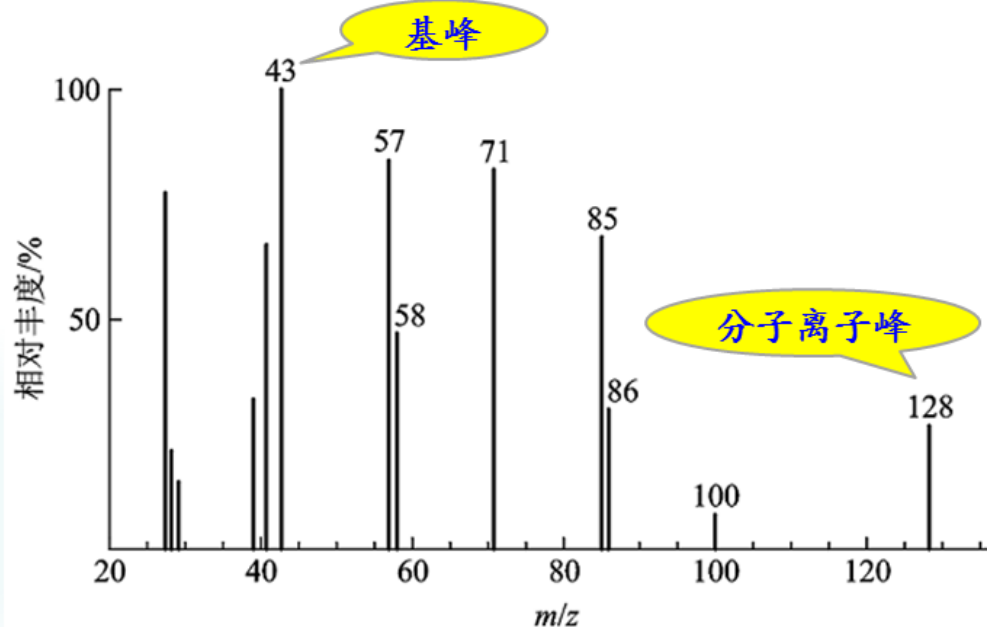
7. 光谱分析基础 7.5 质谱

7.5.1 质谱的基本原理

质谱 (mass spectrometry, **MS**) 分析是一种测量离子质荷比 (质量-电荷比) 的分析方法, 其基本原理是: 使样品分子气化, 用具有一定能量的电子束轰击气态分子, 使其失去一个电子而形成带正电荷的**分子离子**, 它能进一步裂解成各种**碎片离子**, 将这些离子加速引入磁场, 由于这些离子的质量与电荷的比值(简称**质荷比, m/z**)不同, 在磁场中运行轨道偏转不同, 将它们按质荷比大小依次排列而得到谱图。



7. 光谱分析基础 7.5 质谱



丰度为100%的基峰：

该碎片离子的稳定性最高。

m/z 为128的分子离子峰：

测试样品的分子量为128。

在质谱图中，横坐标为质荷比(m/z)，纵坐标为相对丰度，谱图中最高峰称为基峰(base peak)，它的丰度为100%。

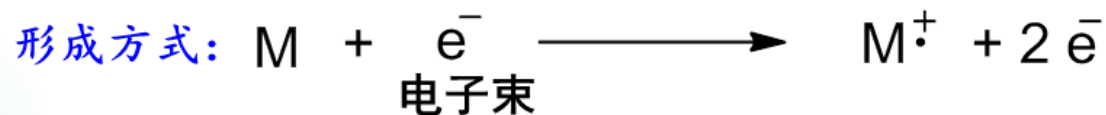
7. 光谱分析基础 7.5 质谱

7.5.2 离子峰的主要类型

1、分子离子峰

分子被电子束轰击失去一个电子生成的自由基分子正离子称为分子离子。

表示为： $M^{\cdot+}$ 或 $M^{+\cdot}$



应用：这种离子的质荷比也就是化合物的相对分子质量。

注意：分子离子峰的质量数要符合氮规则，即不含氮或含偶数氮的有机物的相对分子质量为偶数，含奇数氮的有机物的相对分子质量为奇数。

单选题 2分

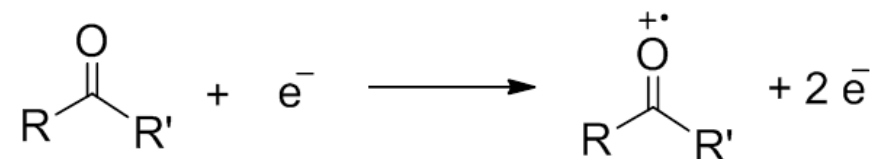
已知某化合物分子离子峰 $m/z = 83$ ，则下列分子式 正确的是（ ）

- ☐ A C_5H_7O
- ☐ B $C_4H_7N_2$
- ☒ C C_5H_9N
- ☐ D C_6H_{11}

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

通常，分子中杂原子上的孤对电子 (n电子) 最容易失去，其次是 π 电子， σ 电子最难失去。

例如，含杂原子或羰基类化合物分子失去一个 n 电子形成分子离子：



含双键和苯环的分子失去一个 π 电子形成分子离子：



有机物分子离子的稳定性顺序为：

芳香环 > 共轭烯 > 烯 > 环状化合物 > 羰基化合物 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇 > 高度分支的烃类

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

2、同位素离子峰

含有同位素的离子称为**同位素离子(isotopic ion)**。在质谱中，与同位素离子相对应的峰称为同位素离子峰(isotopic ion peak)。

同位素离子峰对鉴定分子中含有**氯、溴**原子很有用，因这些元素含有较丰富的高两个质量单位的同位素，并在M, M+2, M+4处出现特征性强的离子峰。

例如：溴乙烷分子中， ^{79}Br 占全溴的**50.537%**， ^{81}Br 占全溴的**49.463%**，所以溴乙烷的**M: M+2 = 51:49**，两个峰的强度接近相等。**当质谱中出现两个强度接近相等的M和M+2峰时，可判断分子中含有一个溴原子。**

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度比可用二项式 $(A+B)^n$ 的展开式来推算。

$(A+B)^n$: A 是常见元素的天然丰度;
 B 是它的同位素的天然丰度;
 n 是该元素在分子式中的个数;

} 展开后的各项的数值
比为各峰的强度比

例如, ^{35}Cl 的天然丰度为75.8,, ^{37}Cl 的天然丰度为24.2。

在 CH_3Cl 中, $n = 1$, $(A+B)^n = A + B$, 展开后的两项比值为: $75.8:24.2 \approx 3:1$,
所以 $M: M+2 = 3:1$ 。

在 CH_2Cl_2 中, $n = 2$, $(A+B)^n = (A+B)^2 = A^2 + 2AB + B^2$, 展开后的三项比值为:
 $(75.8)^2: 2 \times 75.8 \times 24.2: (24.2)^2 = 5745.6: 3668.7: 585.6 \approx 100: 64: 10$, 所以
 $M: M+2: M+4 \approx 100: 64: 10$ 。

单选题 2分

如果某一有机物的质谱图中的 $M+2$ 峰的丰度是 $M+$ 的 90%以上时，通常应考虑分子中含有的杂原子是()

A N

B O

C Cl

D Br

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

3、碎片离子峰和重排离子峰

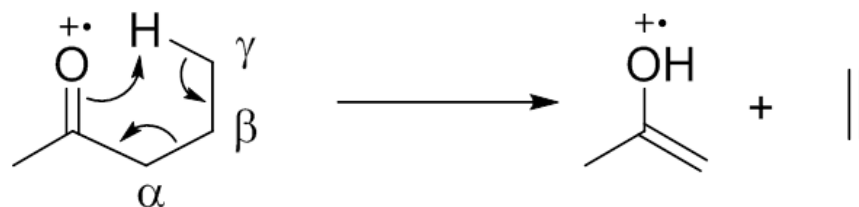
质谱中的能量会切断分子离子中的某些化学键，使分子离子裂解成碎片离子。因此，在质谱图中可以看到许多**碎片离子峰(fragment ion peak)**。这种裂解成碎片离子是有规律的，掌握各种类型有机分子的裂解机理对质谱分析来说非常重要。

分子离子
裂解方式

- α -裂解**：有机官能团与 α 碳原子或 α 位其它原子之间的裂解
- β -裂解**：与官能团相连的 α 碳原子与 β 碳原子之间的裂解
- 重排**：最常见的为麦克拉夫重排裂解

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

质谱中最常见的重排为**麦克拉夫重排裂解**(McLafferty rearrangement cleavage), 简称**麦氏重排**。它是指具有 γ -氢原子的侧链苯、烯烃、环氧化物、醛、酮等化合物经过六元环状过渡态使 γ -氢转移到带正电荷的原子上, 同时在 α 、 β 原子间发生断裂。



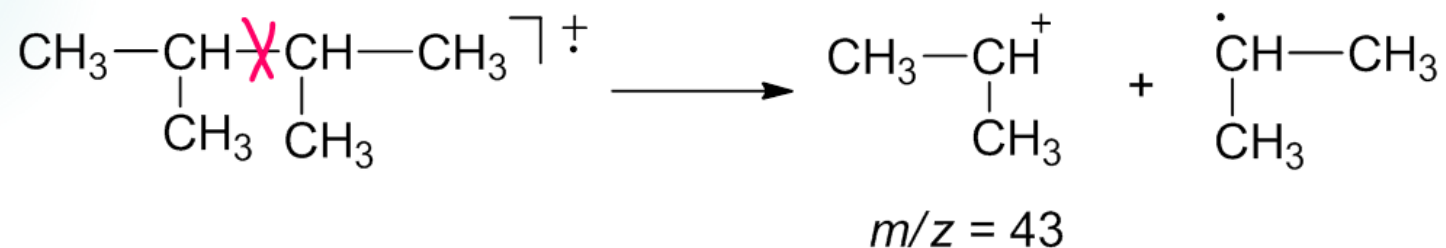
备注：官能团的邻位碳又称为 α -碳，其所连接的氢称为 α -氢。

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

7.5.3 常见有机化合物的质谱

1、烷烃

- ♣ 直链烷烃的特征之一：烷烃质谱中相邻峰 m/z 之差为14——即一个 CH_2 ；
- ♣ 直链烷烃的特征之二：随着质荷比(m/z)的增大各峰强度依次减弱。
- ♣ 由于 C_3H_7^+ ($m/z = 43$) 和 C_4H_9^+ ($m/z = 57$) 离子较稳定。所以在直链烷烃质谱中 $m/z = 43$, $m/z = 57$ 常常是最高峰。
- ♣ 由于碳链容易在支链处断裂，相应的碎片的丰度也较大。例如：

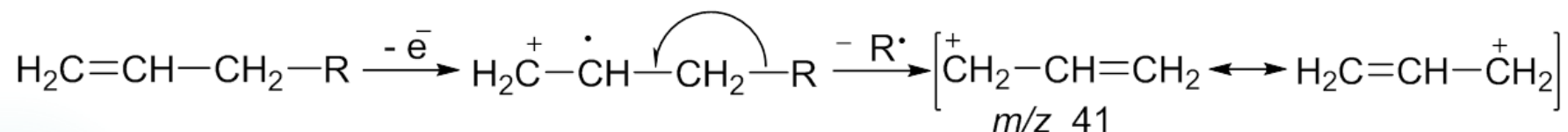


7. 光谱分析基础 7.5 质谱

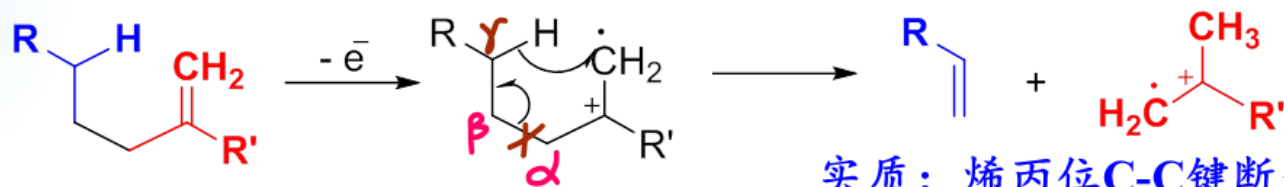
2、烯烃

烯烃的裂解主要有以下两种类型：

(1) 烯丙键裂解，形成共振稳定的烯丙型正离子，通常为基峰。



(2) 麦氏重排，生成通式为 $\text{C}_n\text{H}^{+}_{2n}$ 的离子。

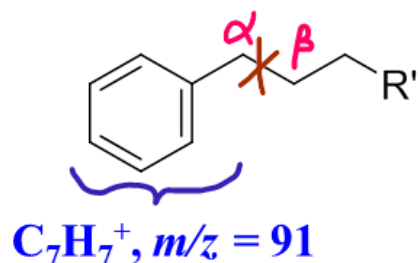


通过六元环过渡态，使 γ -氢转移到带正电荷的原子上，同时在 α 、 β 原子间发生断裂。

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

3、芳烃

- ♣ 芳烃有较强的分子离子峰。
- ♣ 在烷基苯中，以 β -裂解最重要，生成环庚三烯正离子(C_7H_7^+ , $m/z = 91$)，在谱图呈强峰，并往往是基峰。它可失去乙炔分子，得到环戊二烯正离子(C_5H_5^+ , $m/z = 65$)和 C_3H_3^+ ($m/z = 39$)。

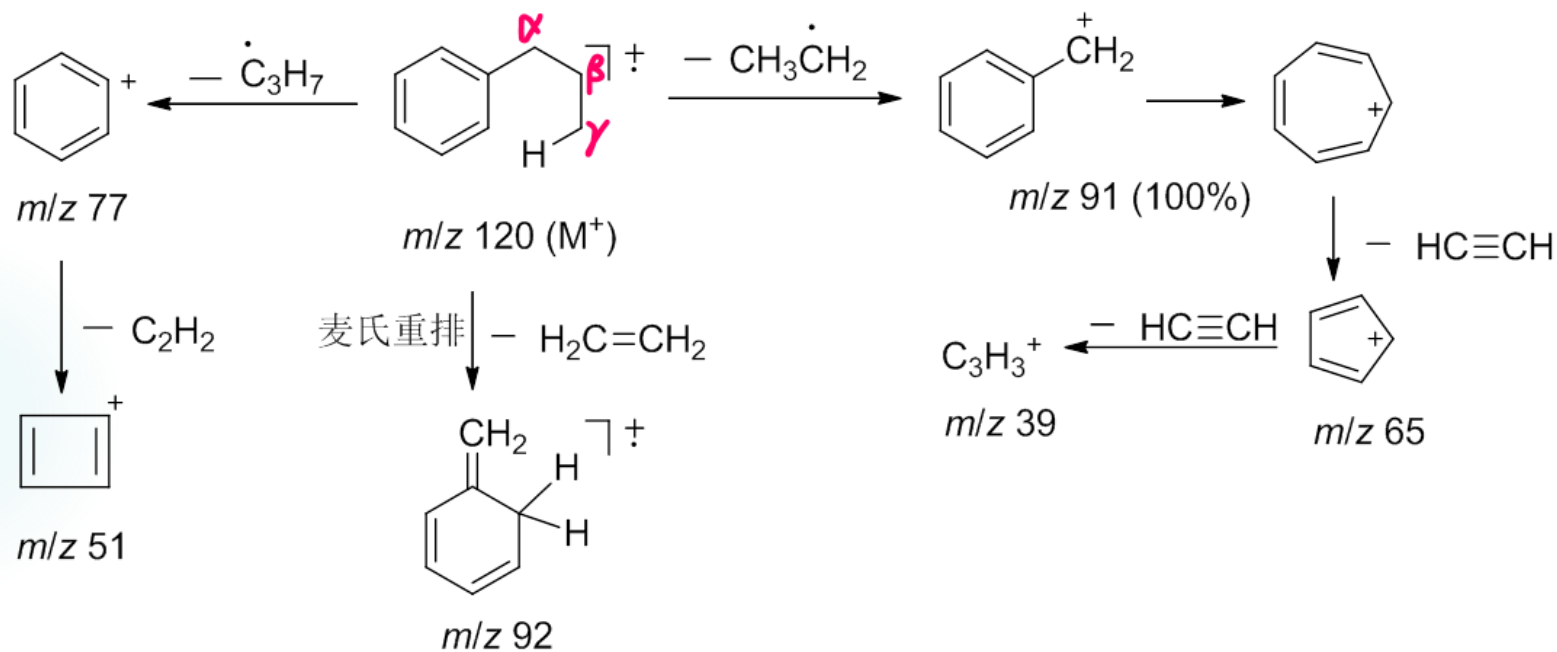


实质：苄位C-C键断裂

- ♣ 在直链烷基苯中，当烷基 $\geq \text{C}_3$ 时，常常发生麦氏重排，产生 $m/z = 92$ 峰。烷基苯经 α -裂解，产生丰度不大的苯基正离子 (C_6H_5^+ , $m/z = 77$)。

7. 光谱分析基础 7.5 质谱

正丁苯的主要裂解过程：





7. 光谱分析基础 7.6 有机化合物的光谱解析

小结:

综合运用紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振波谱及质谱等谱图对未知有机分子结构进行解析。

紫外-可见光谱: 通过最大吸收峰位及强度判断共轭体系的类型;

红外光谱: 推导有机化合物的特殊官能团、取代基团位置等信息;

核磁共振氢谱: 获取有机化合物的结构、纯度等信息;

质谱: 推断化合物的分子量(分子式)及其可能裂解途径。

7. 光谱分析基础

7.6 有机化合物的光谱解析

7.6.1 光谱解析实例

例1. 用1 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和2 mol Cl_2 进行自由基氯化反应，生成氯化混合物，小心分馏得到四种二氯丙烷A、B、C、D，根据其核磁共振氢谱数据推测出它们的结构式。

化合物A (bp 69°C): δ 值2.4 (6H, 单峰);

化合物B (bp 88°C): δ 值1.2 (3H, 三重峰), 1.9 (2H, 多重峰), 5.8 (1H, 三重峰);

化合物C (bp 96°C): δ 值1.4 (3H, 二重峰), 3.8 (2H, 二重峰), 4.3 (1H, 多重峰);

化合物D (bp 120°C): δ 值2.2 (2H, 五重峰), 3.7 (4H, 三重峰)。



解题策略：“化学位移”结合“峰的分裂耦合”来推导结构