

## 前期回顾

(1) 紫外-可见光谱：“介电子的跃迁”，分子中**共轭体系越大， $\lambda_{\text{Max}}$ 就越大。**

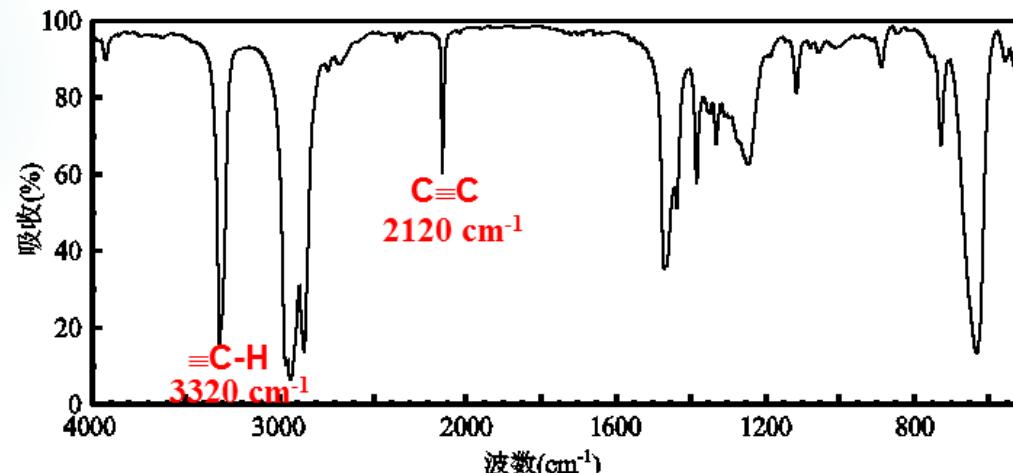
只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁对紫外-可见光检测才有实际意义。

$\pi$ 电子——形成不饱和键的电子

$n$ 电子——N、O、S、X等含有未成键的孤对电子

分子有不饱和键

(2) 红外光谱：“偶极矩大小或方向有改变的共价键振动”，**特定官能团分析**。



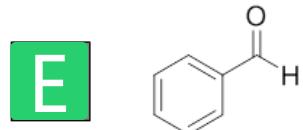
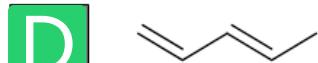
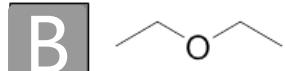
特定官能团： $\text{C}\equiv\text{C}$

$\equiv\text{C}-\text{H}$

影响红外吸收  
的主要因素

多选题 4分

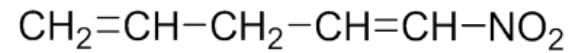
指出下列哪些化合物可在近紫外区产生吸收带：



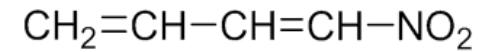
多选题 4分

下列化合物的紫外吸收波长最长的是( )；最短的是( )。

A



B

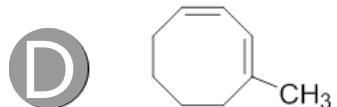
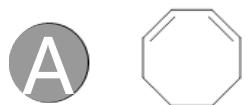


C



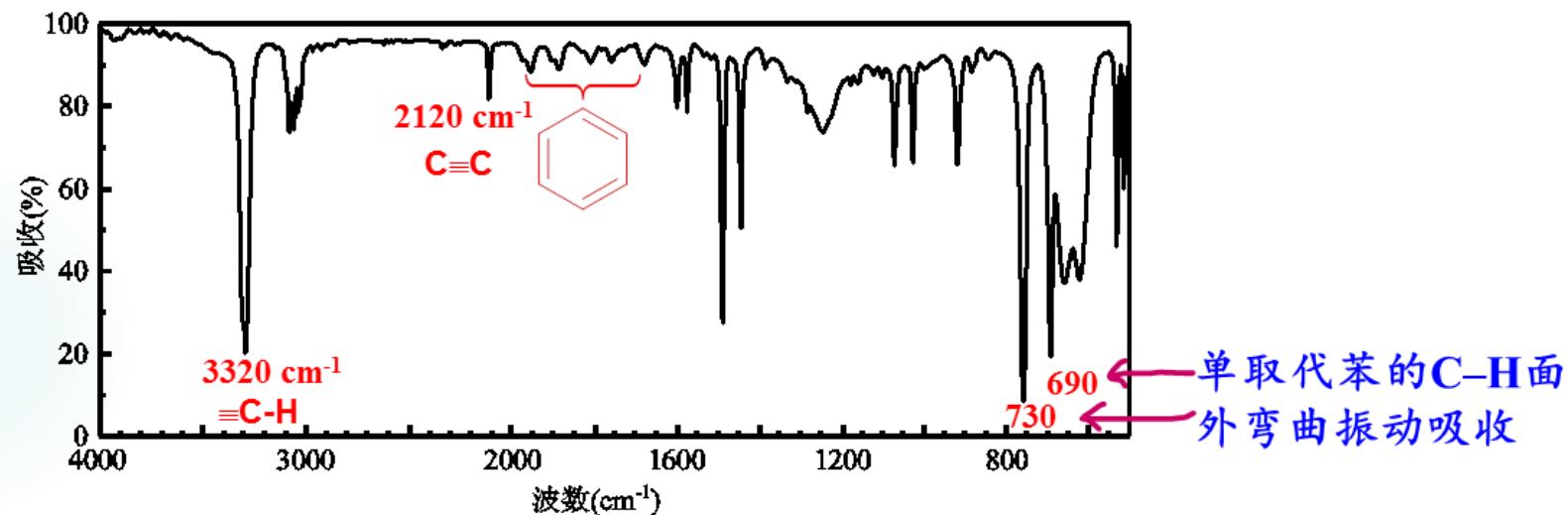
单选题 2分

下列化合物的紫外吸收波长最长的是( )



## 前期回顾

化合物A，分子式为 $C_8H_6$ ，可使 $Br_2\text{-}CCl_4$ 溶液褪色，用硝酸银氨溶液处理，有白色沉淀生成，A的红外光谱如图所示。A的结构是什么？

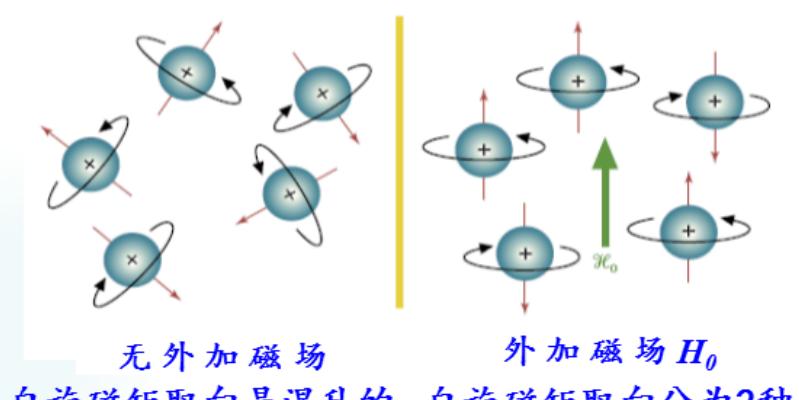


化合物A为苯乙炔，其结构为：c#cc#Cc1ccccc1

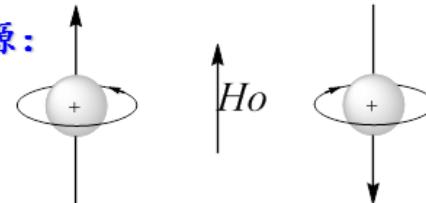
## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 7.4.1 核磁共振基本原理

原子序数或质量数为奇数的原子核的自旋会产生磁矩，如<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P等。



$\Delta E$ 的来源:



(a) 磁矩与  $H_0$  同向  
平行, 能级较低

(b) 磁矩与  $H_0$  反向  
平行, 能级较高

当电磁辐射所提供的能量恰好等于两个能级差时，原子核就会吸收能量从低能级跃迁到高能级，这种现象称为核磁共振。

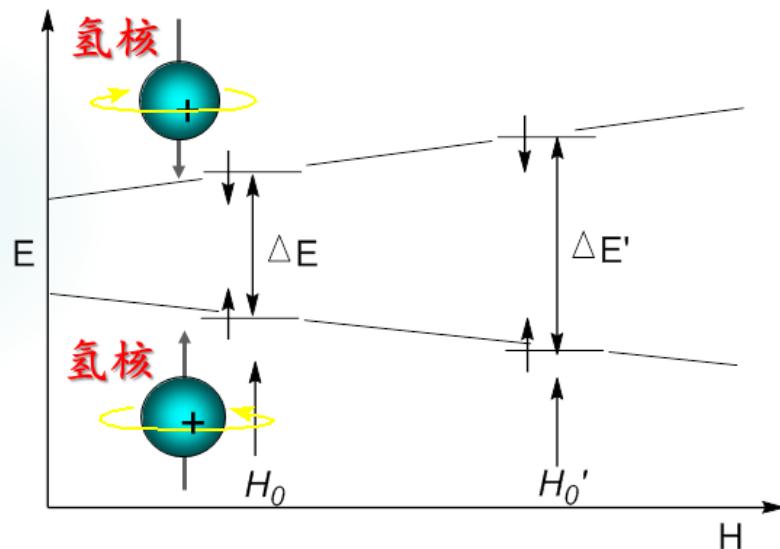
<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C是广泛使用的两种核磁共振谱。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

两种自旋态的能量差  $\Delta E$  与外加磁场的磁感应强度成正比

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

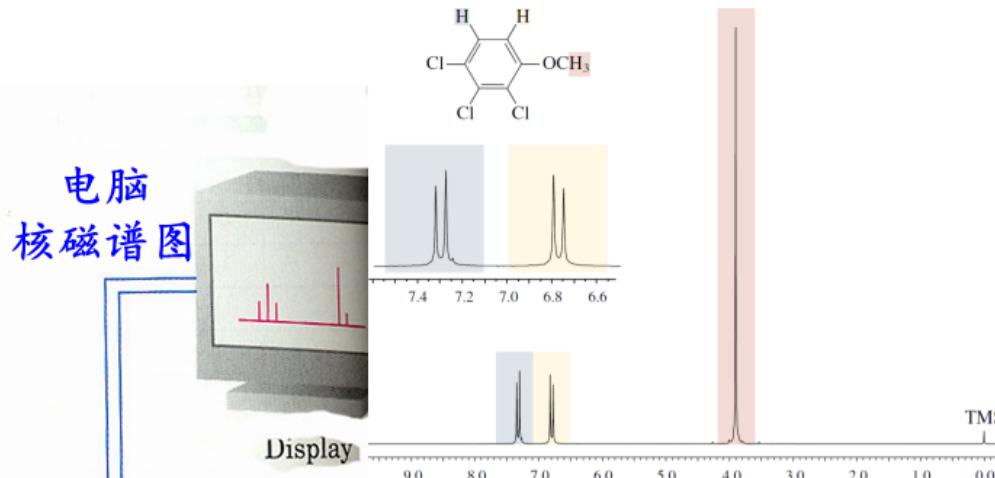
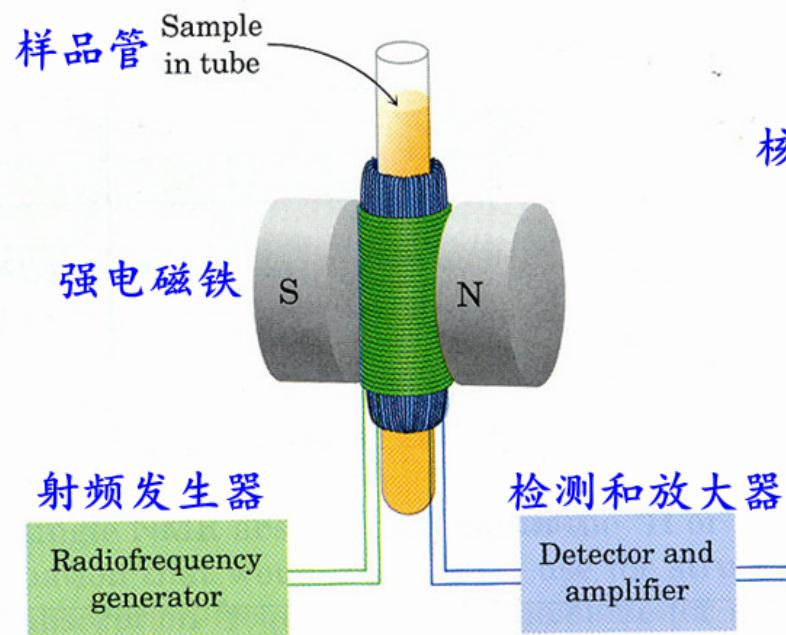
$\Delta E$  与外加磁场有关，外加磁场越强，它们的能量差就越大。



## 7. 光谱分析基础

### 7.4 核磁共振谱

核磁共振仪示意图：



学习要求：

- (1) 出峰位置的影响因素；
- (2) 出峰个数的影响因素；
- (3) 特征峰的分裂耦合

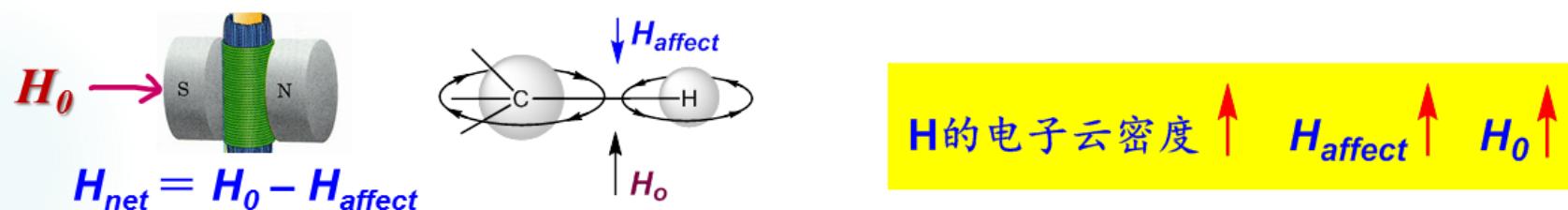
核磁共振氢谱图  $\longleftrightarrow$  有机化合物结构

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 7.4.2 屏蔽效应和化学位移

#### 7.4.2.1 屏蔽效应 (shielding effect)

在外加磁场  $H_0$  的作用下，氢核周围的电子环流会产生一个感应磁场  $H_{affect}$ ，其方向与外加磁场相反。这使得实际上作用于质子的磁场强度比外加磁场  $H_0$  小百万分之几。相邻原子周围的电子对质子产生的这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。



在质子周围的电子云密度越大，屏蔽效应就越大，外加磁场强度也就需要稍微增加，以补偿感应磁场的影响，即需要在更高频率的磁场(高场)才能引起质子的能级跃迁，产生核磁共振信号；相反，质子的电子云密度越小，屏蔽效应就越小，则只需要在较低频率的磁场(低场)就能发生共振。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

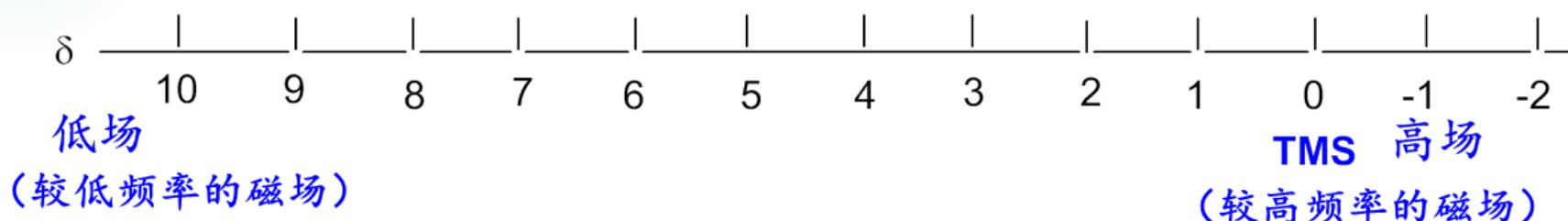
### 7.4.2.2 化学位移

化学位移(chemical shift): 原子核(如质子)由于化学环境所引起的核磁共振信号位置的变化。质子的化学环境不同，电子云密度不同，便有不同的化学位移值。

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{仪}}} \times 10^6$$

$\nu_{\text{样}}$ : 样品的共振频率  
 $\nu_{\text{标}}$ : 样品的共振频率

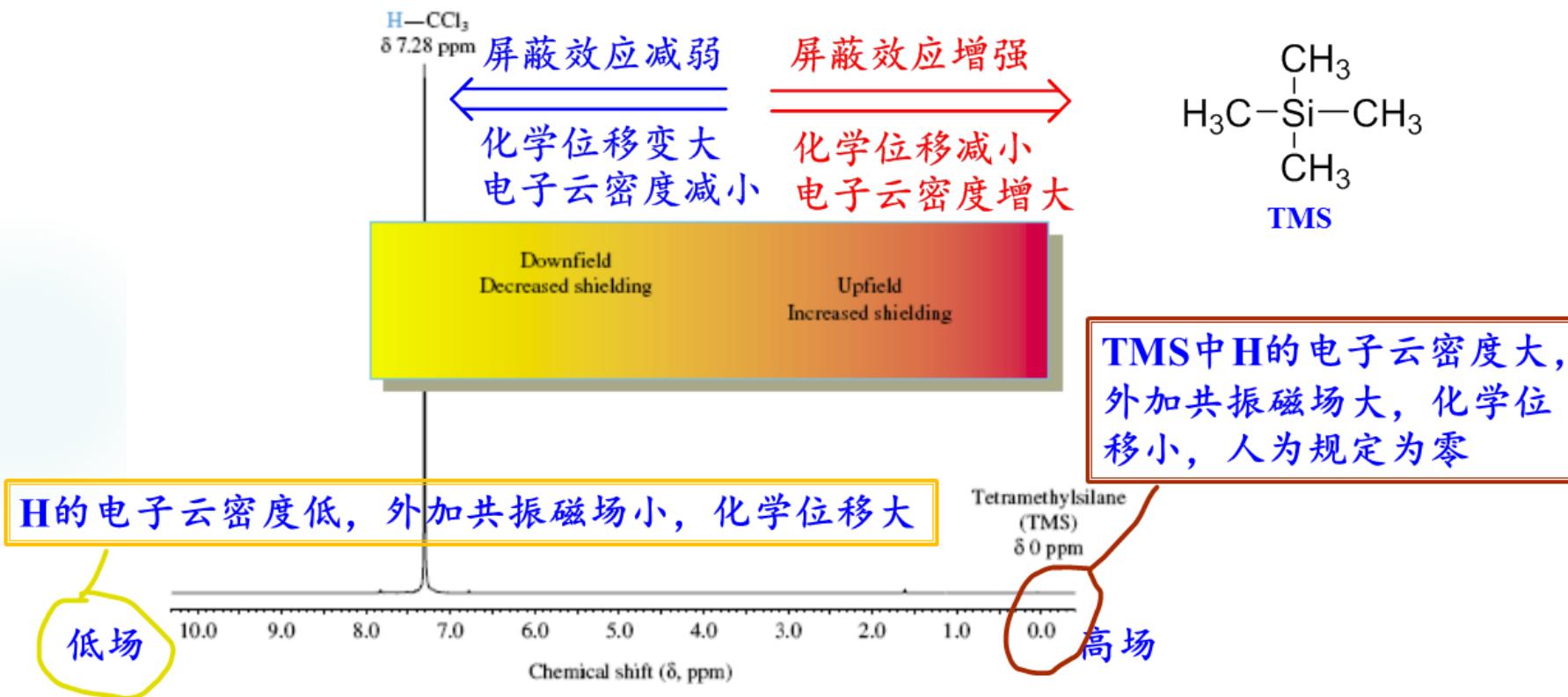
化学位移 $\delta$ 采用相对数值表示法，最常用的标准物质是四甲基硅烷( $\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (tetramethylsilane, 简写为TMS)。TMS吸收峰的 $\delta$ 值为零，与核磁共振仪的磁场频率 $\nu_{\text{仪}}$ 无关。



## 7. 光谱分析基础

### 7.4 核磁共振谱

#### 7.4.3 核磁共振氢谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 化学位移的影响因素



## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 1、电负性

与质子连接的碳原子相连接原子的电负性越大，该质子的化学位移 $\delta$ 值增大。

CH <sub>3</sub> X	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> -H
电负性(X)	4.0 (F)	3.5 (O)	3.1 (Cl)	2.8 (Br)	2.5 (I)	2.1 (H)
$\delta$	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.20

例如：  
 $\delta:$       CH<sub>3</sub>Cl      CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>      CHCl<sub>3</sub>  
              3.1            5.3            7.3

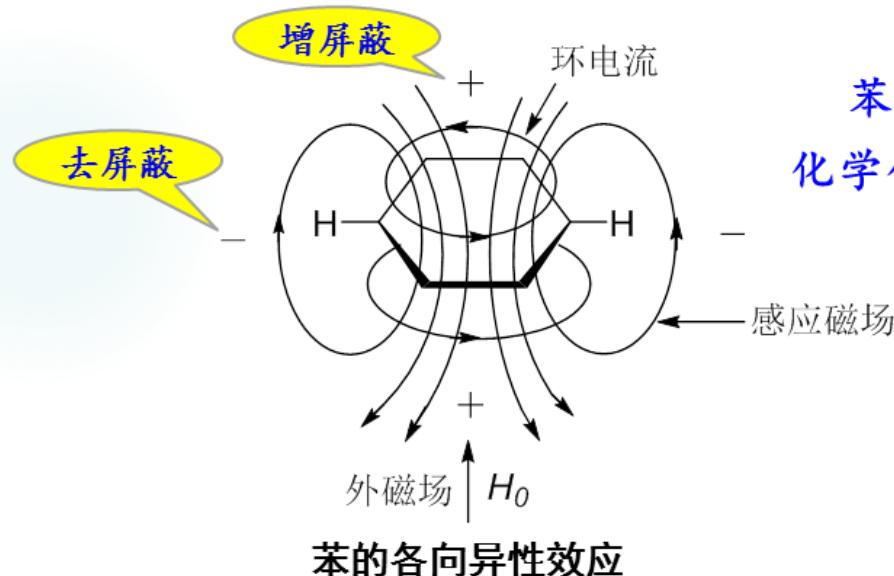
练习：比较 CF<sub>3</sub><sup>a</sup>CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sub>2</sub><sup>c</sup>CH<sub>3</sub> 中各氢质子的化学位移大小。

化学位移： H<sup>a</sup> > H<sup>b</sup> > H<sup>c</sup>

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 2. 各向异性效应

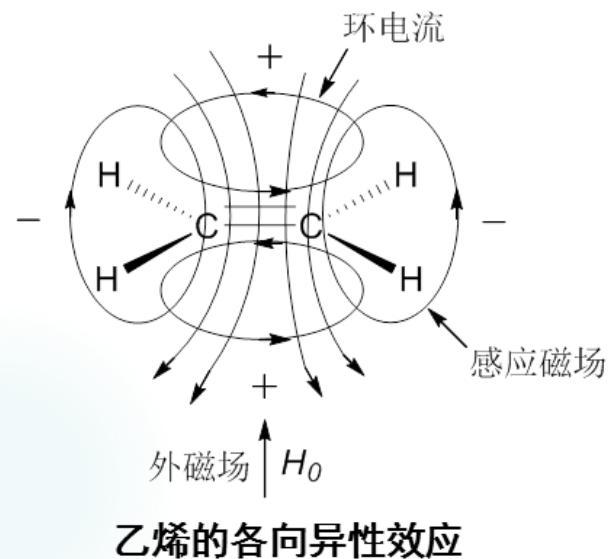
当分子中某些基团的电子云排布不呈球形对称时，它对邻近的氢核产生一个各向异性的磁场，从而使某些空间位置上的核受屏蔽，而另一些空间位置上的核受去屏蔽，这一现象称为各向异性效应（anisotropic effect）。



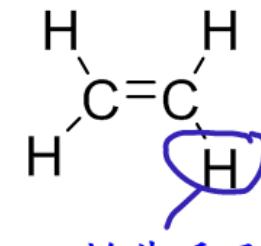
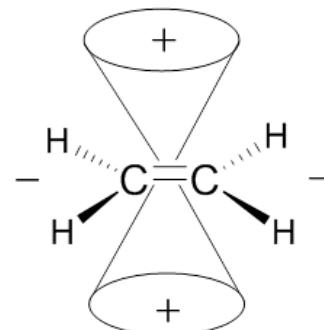
苯环上的六个质子正好都处于去屏蔽区，所以化学位移在较低场， $\delta$ 值较大，为7.27左右。

## 7. 光谱分析基础

### 7.4 核磁共振谱



乙烯的各向异性效应



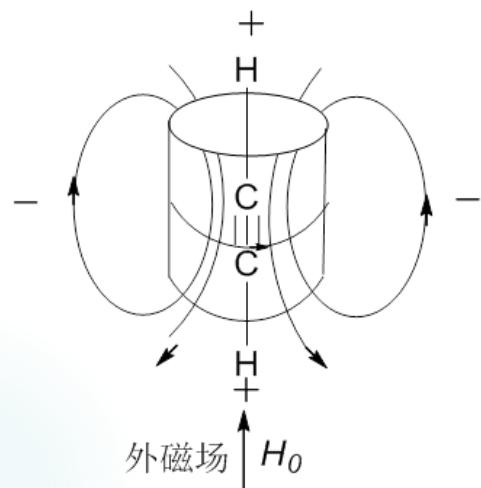
乙烯质子化学位移为 5.84 ppm

“乙烷质子的化学位移为 0.96 ppm”

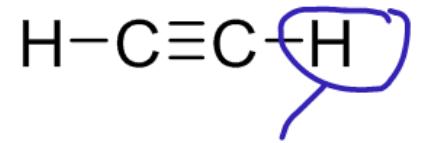
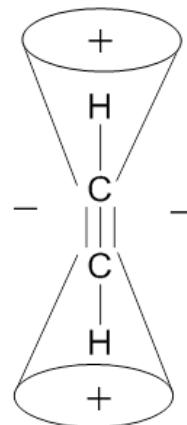
烯基质子恰好处在去屏蔽区，所以，其化学位移在低场， $\delta$ 值较大

## 7. 光谱分析基础

### 7.4 核磁共振谱



乙炔的各向异性效应



炔氢:  $\delta$  2.88 ppm

乙炔分子中的炔氢正好处于屏蔽区，所以其化学位移出现在较高场，  
 $\delta$ 值较小，为2.88 ppm。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 3、氢键的影响

氢键的形成可以削弱对氢键质子的屏蔽，使化学位移移向低场。

例如： $\text{R-OH}$ 的化学位移一般为0.5~5；

$\text{R-COOH}$ 的化学位移一般为10~13；

$\text{R-NH}_2$ 的化学位移一般为0.5~5；

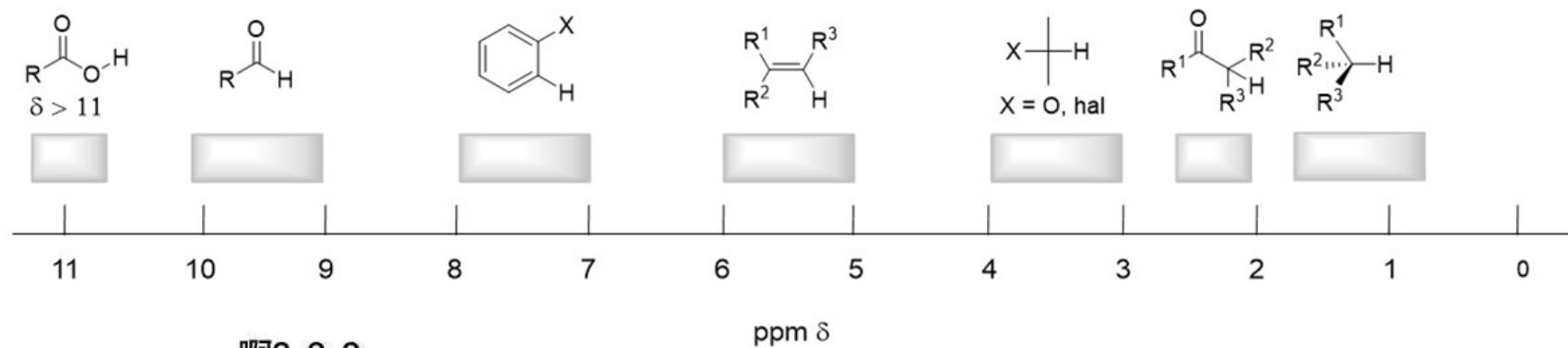
氢键形成与样品浓度、温度等有直接的关系，因此， $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等质子的化学位移变化范围较大。

**小结：H的电子云密度越小，化学位移越大**

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

小结：常见有机化合物的化学位移

有机化合物中不同环境的质子，受到电子效应、各向异性、氢键等的影响，具有不同的化学位移。



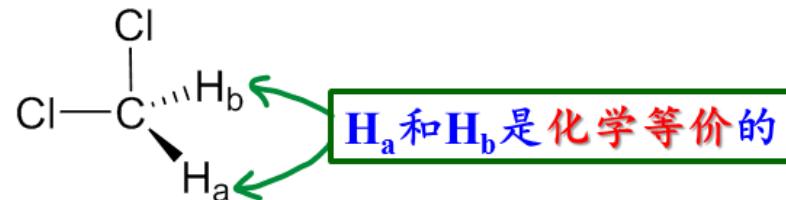
那么，核磁共振氢谱的特征峰个数与什么有关？

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 7.4.4 等价质子和不等价质子

分子中，两相同原子处于相同的化学环境时称为化学等价(chemically nonequivalence)。

例如：



- (1) 化学等价的质子，具有相同的化学位移。
- (2) 具有相同化学位移的质子未必都是化学等价的。
- (3) 化学位移不同的质子称为化学不等价(chemically nonequivalent)质子。

因此，判断分子中的质子是否化学等价，对于识谱是非常重要的。

有多少化学不等价H，就有多少特征峰

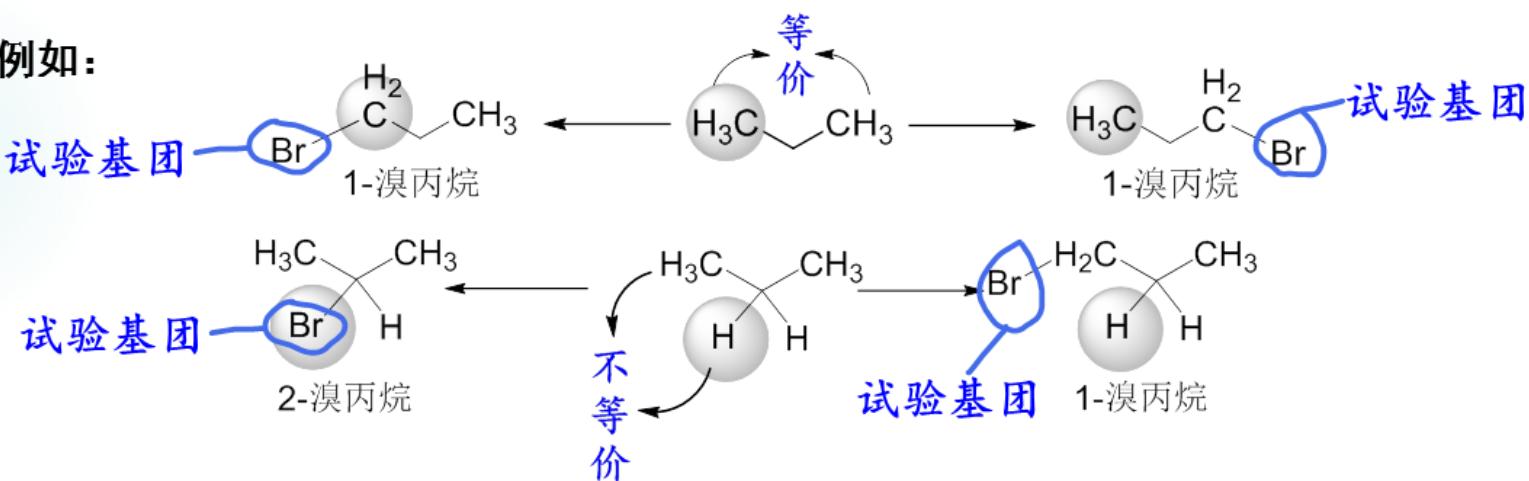
## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

如何判断两个质子是否化学等价？

如果可通过对称操作或快速机制互换，则它们是化学等价的

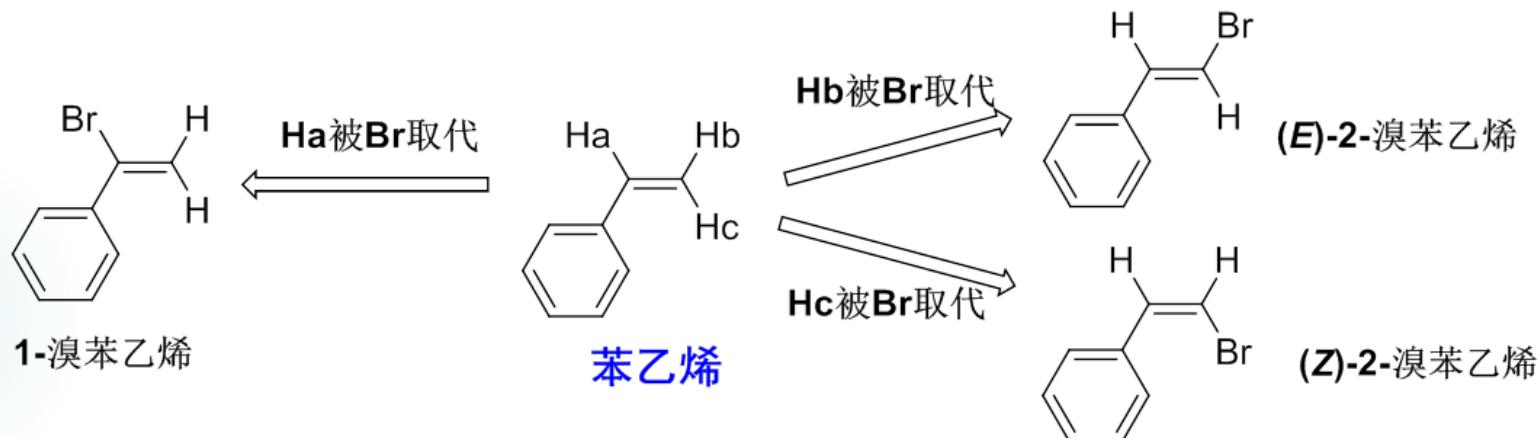
(1) 将它们分别用一个试验基团取代，如果两个质子分别被取代后得到同一结构，则它们就是等价质子。

例如：



## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

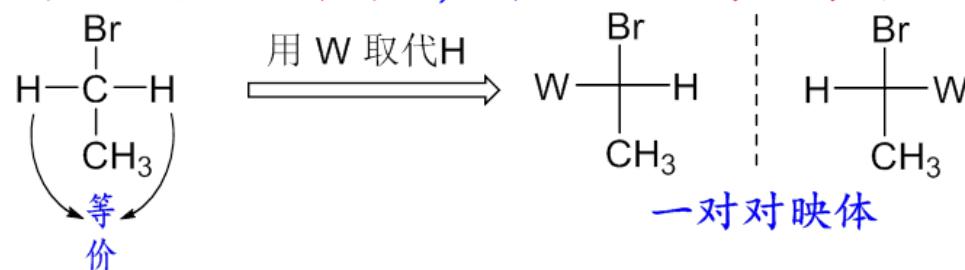
例如：苯乙烯中双键碳原子上的三个质子是互为不等价质子，因为将它们分别用溴原子取代后，得到三个不同的同分异构体。



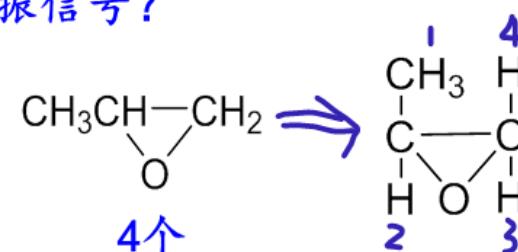
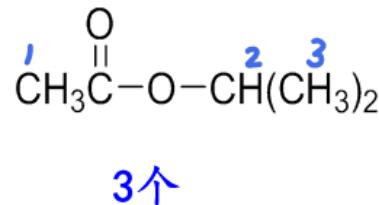
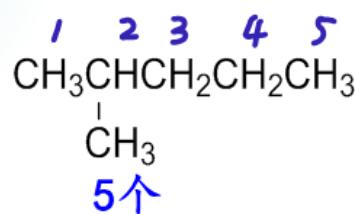
结论：H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub>和H<sub>c</sub>是三个为不等价的质子

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

(2) 若两个质子分别用一个取代基团取代后得到一对对映异构体，它们在非手性溶剂中具有相同的化学位移，即化学等价的。如果分子中两个质子分别用一个取代基团取代后得到的是非对映异构体，则它们是化学不等价的。



练习：预计下列每个化合物将有几个核磁共振信号？



单选题 2分

化合物  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  将有几个核磁共振信号 ( )

- A 3
- B 4
- C 5
- D 6

单选题 2分

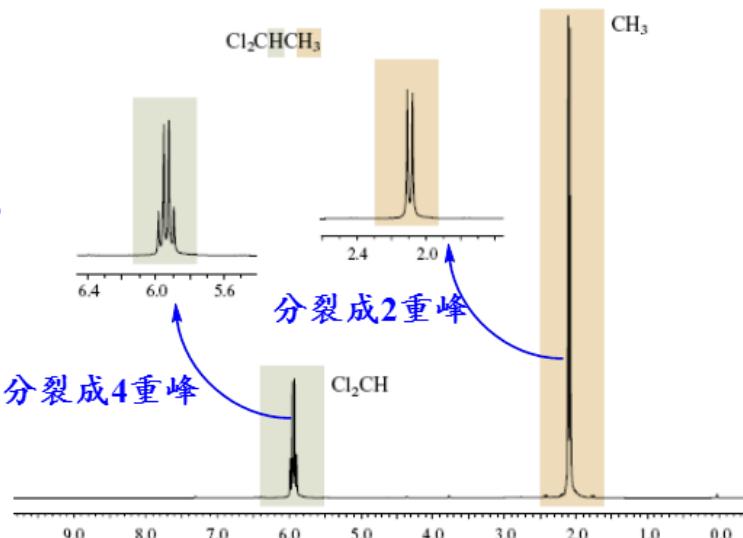
化合物  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Br}$  将有几个核磁共振信号 ( )

- A 3
- B 4
- C 5
- D 6

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 7.4.5 峰的裂分和自旋耦合

$\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$ <sup>1</sup><sub>2</sub> 有两个不等价质子，  
在<sup>1</sup>H NMR 谱图中，有两个信号。

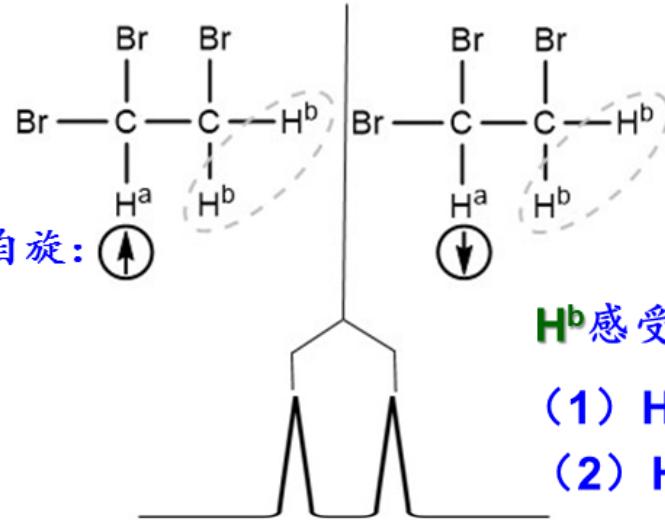


**自旋-自旋偶合(spin-spin coupling):** 分子中相邻质子之间的一种互相作用，会引起共振谱线增多，简称**自旋偶合(spin coupling)**。

**自旋-自旋裂分：**因自旋偶合而引起的谱线增多现象，简称**自旋裂分**。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

例如：1, 1, 2-三溴乙烷



**H<sup>a</sup>**有两种取向的自旋：

**H<sup>b</sup>**感受到的外磁场：

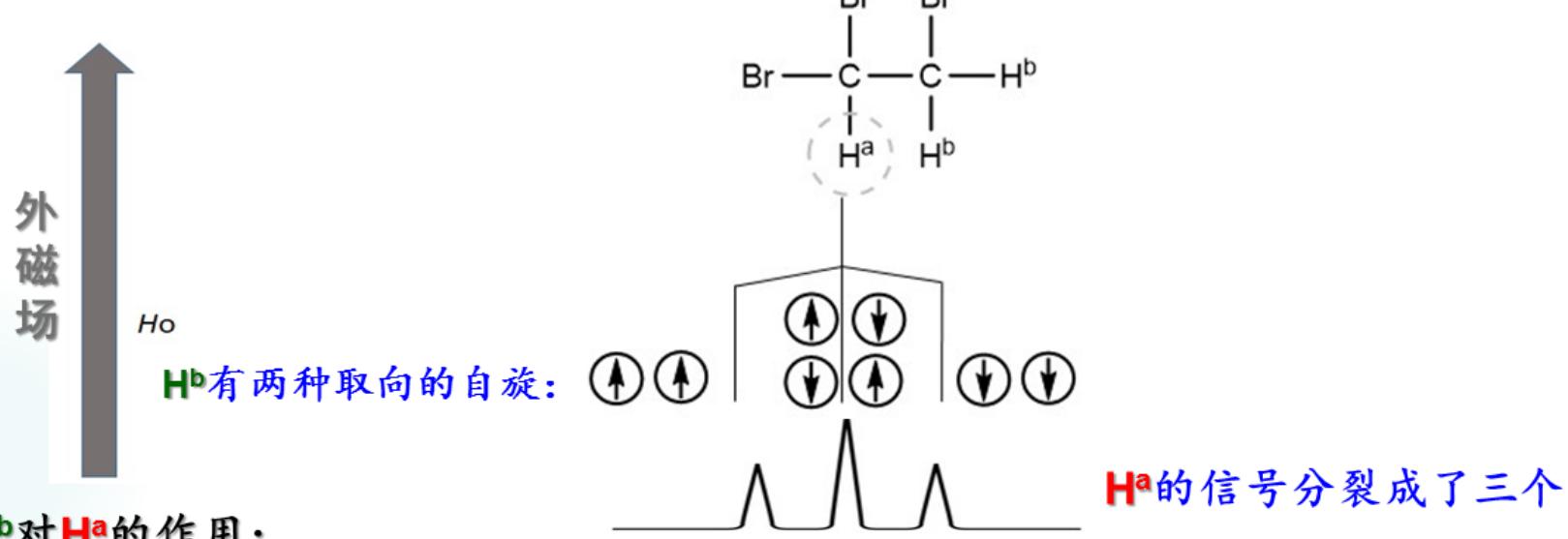
(1)  $H_0 + H'$   
(2)  $H_0 - H'$  } **H<sup>b</sup>**的信号分裂成两个

**H<sup>a</sup>**对**H<sup>b</sup>**的作用：

在外磁场  $H_0$  中，**H<sup>a</sup>**会发生两种取向的自旋，并对相邻质子 **H<sup>b</sup>** 产生影响。当 **H<sup>b</sup>** 感受到的磁场强度比外加磁场强度略大时，则 **H<sup>b</sup>** 的吸收应稍向低场移动（左移），反之则向右移，两种情况的几率相同，所以 **H<sup>b</sup>** 的吸收峰便被 **H<sup>a</sup>** 裂分为左右两个等同的信号，这就是自旋裂分。

## 7. 光谱分析基础

### 7.4 核磁共振谱



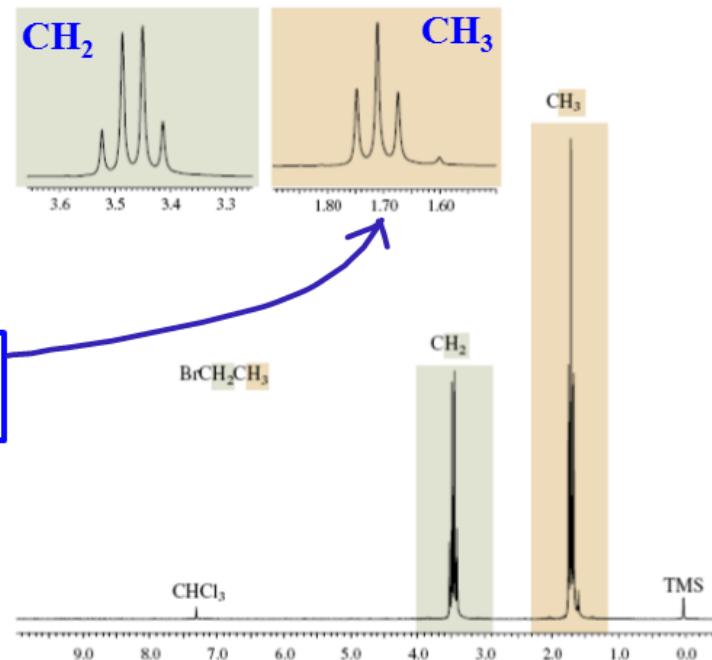
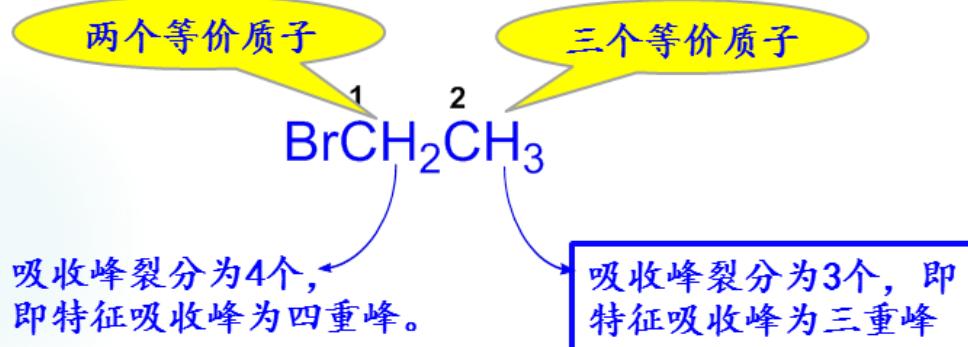
$H^b$ 对 $H^a$ 的作用：

$H^b$ 对磁场可有相反的两种影响，所以两个 $H^b$ 对外加磁场的影响也有三种组合：即两个 $H^b$ 的作用一致，即箭头都向上或都向下；另一种情况是一个加强一个减弱，总结果则是对外不起作用。因此， $H^a$ 感受到的 $H^b$ 的影响就有三种，所以 $H^a$ 被裂分为三重峰。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

n+1规律: 若一组化学等价的质子, 它只有一组数目为n的邻接碳原子上的等价质子, 那么它的吸收峰裂分为n+1个。 (注: n为等价质子数)

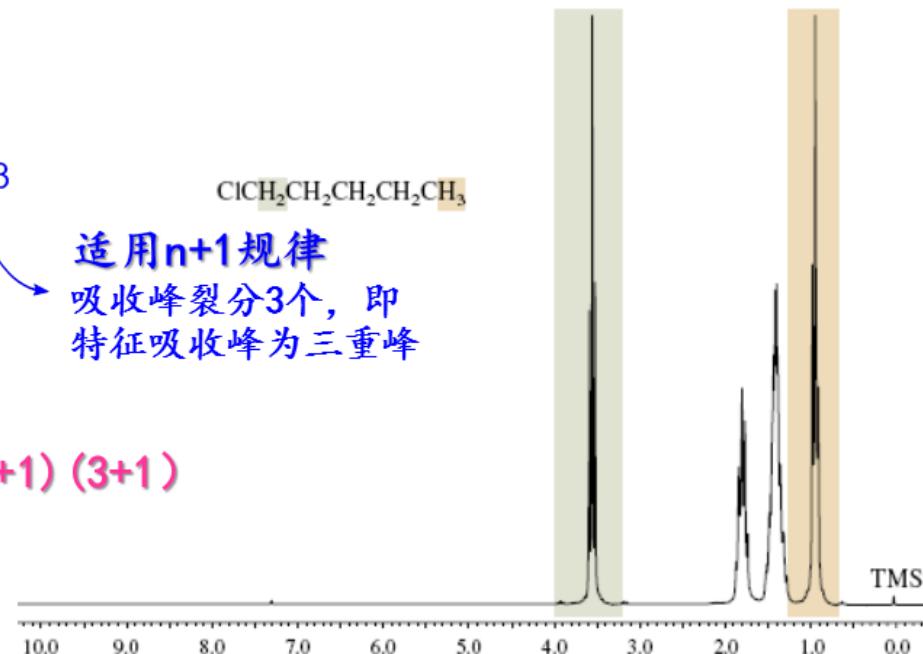
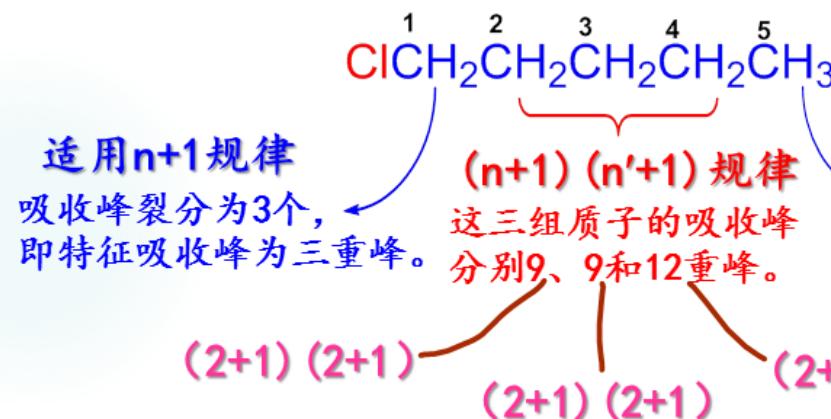
例如:



## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

(n+1) (n'+1) 规律: 若一组化学等价的质子，它有两组数目分别为  $n$ 、 $n'$  的邻接碳原子上的等价质子，那么它的吸收峰裂分为  $(n+1) (n'+1)$  个。

例如：



## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

与某一个质子偶合的等价质子数目	峰裂分数	多重峰中各峰的强度比
1	双峰doublet (d)	1:1
2	三重峰triplet (t)	1:2:1
3	四重峰quartet (q)	1:3:3:1

### 注意：

相邻碳上的不同的氢(即化学不等价的质子)才可发生偶合，相间碳上的氢(H-C-C-H)不易发生偶合，同种相邻氢(即化学等价的质子)也不发生偶合。

例如：



两个质子所处化学环境相同，尽管相邻也不发生耦合，只显示单峰。



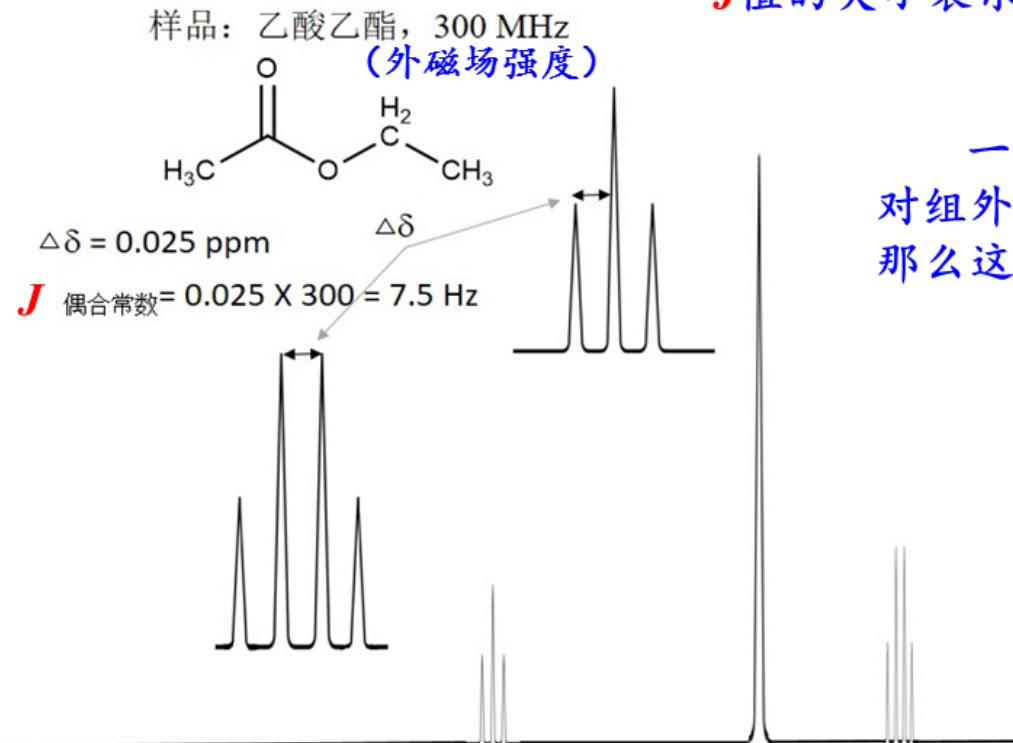
活泼氢一般也不偶合，羟基不与甲基的氢产生偶合，羟基质子是单峰。

“只有化学不等价的质子才能显示自旋耦合”

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

自旋的偶合常数 (coupling constant): 自旋偶合的度量称为，用符号 **J** 表示。

**J** 值的大小表示偶合作用的强弱。



一组化学位移等价的核，若对组外任何其它核的 **J** 值也都相同，那么这组核就称为磁等价核。



## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

### 7.4.6 核磁氢谱图分析

$^1\text{H}$  NMR谱图可以提供以下四个信息：

- (1) 根据共振吸收峰的位置(即化学位移值)可以判断相应的质子属于哪种类型的氢(即化合物类型);
- (2)根据共振吸收峰的数目可以判断分子中有几种不等价质子;
- (3)根据峰面积比可以确定不同类型质子个数比, 但要注意对称结构的特殊性;
- (4)根据峰的裂分情况可以确定与该质子相邻碳原子上氢的数目( $n+1$ 规律等)。

## 7. 光谱分析基础 7.4 核磁共振谱

丙酸的 $^1\text{H}$  NMR谱图分析

