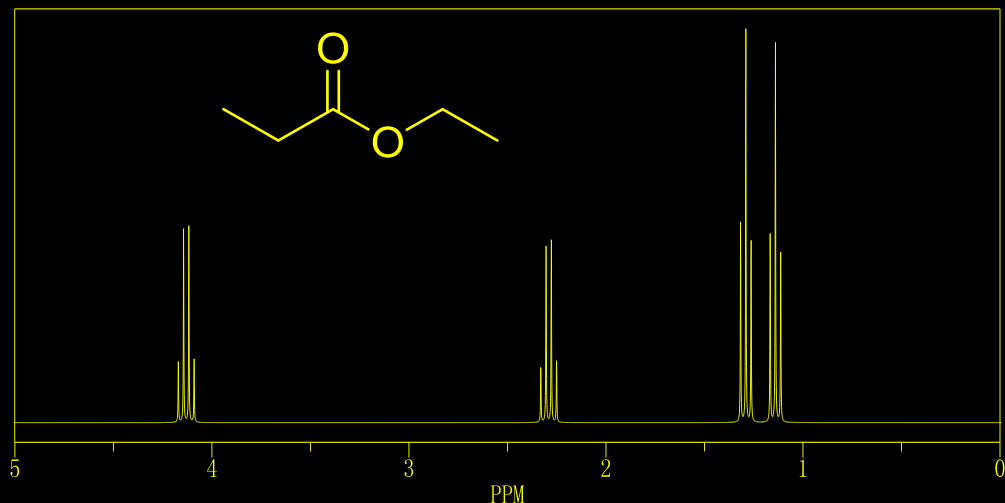
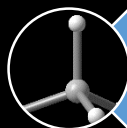


有机化学

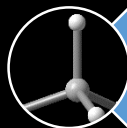


蓝 宇 (Dr. Prof.)
重庆大学化学化工学院
联系电话: 186 8080 5840
电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

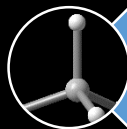
第二章 波谱分析



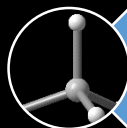
现代仪器分析简介



核磁共振谱 (Nuclear Magnetic Resonance)



红外光谱 (Infrared Spectroscopy)



紫外-可见光谱 (Ultraviolet-Visible)



质谱 (Mass Spectra)

波谱分析

用物理学方法分析有机分子结构

学习要求：

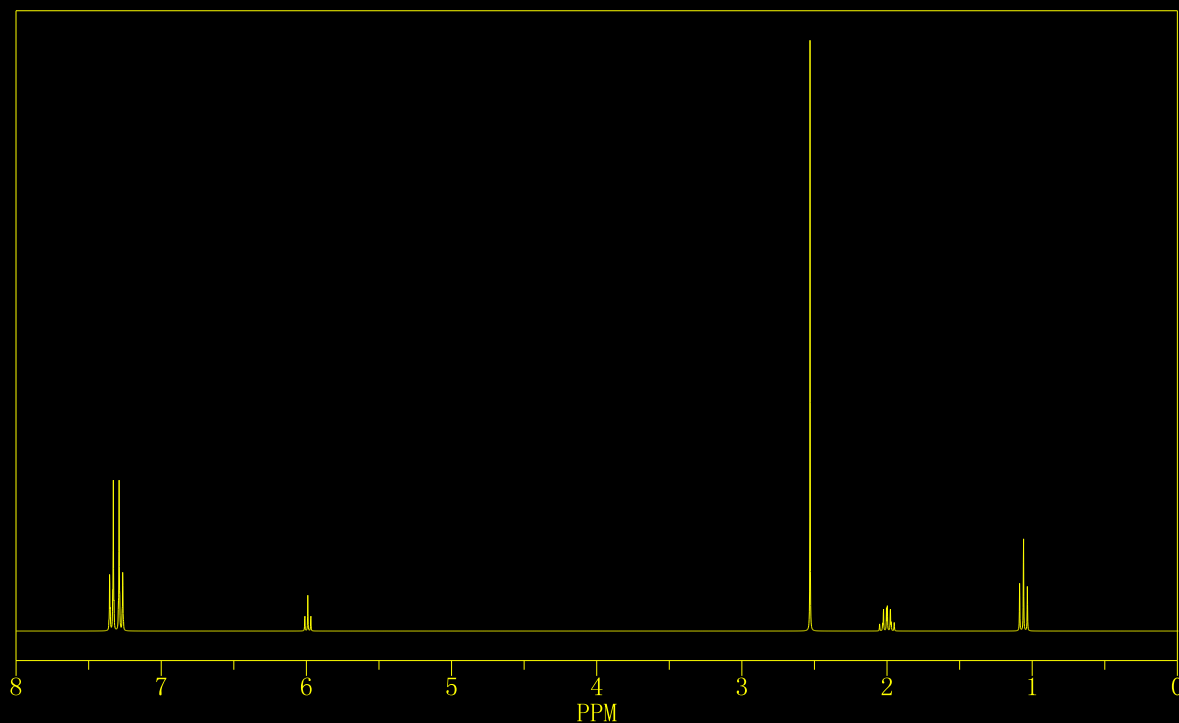
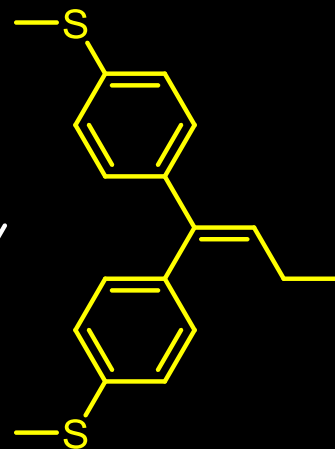
了解和掌握四大基本谱图

- ◆ 给出谱图能够找出特征并写出大致结构
- ◆ 给出结构能够大致绘画出相应谱图

波谱分析

为什么要波谱分析？

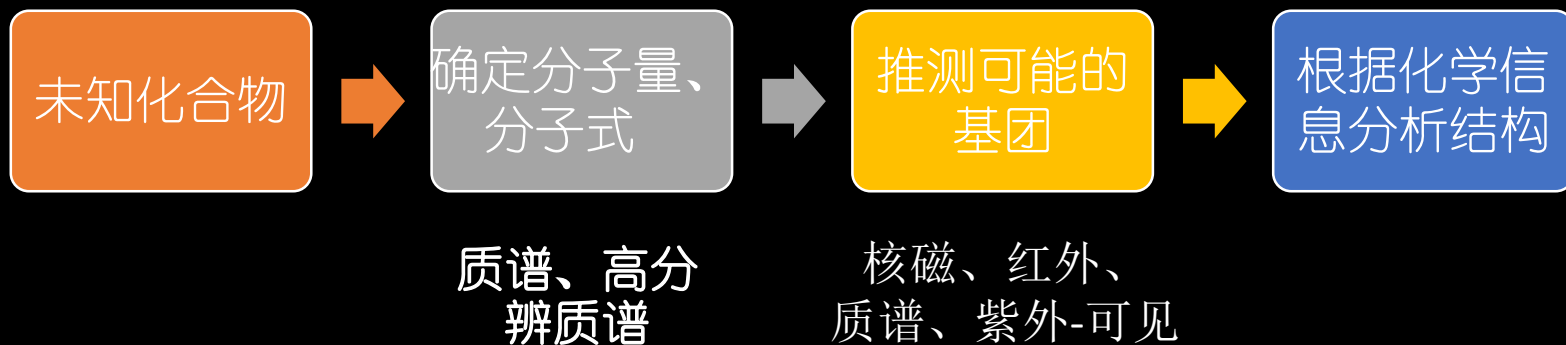
一个真实的故事：



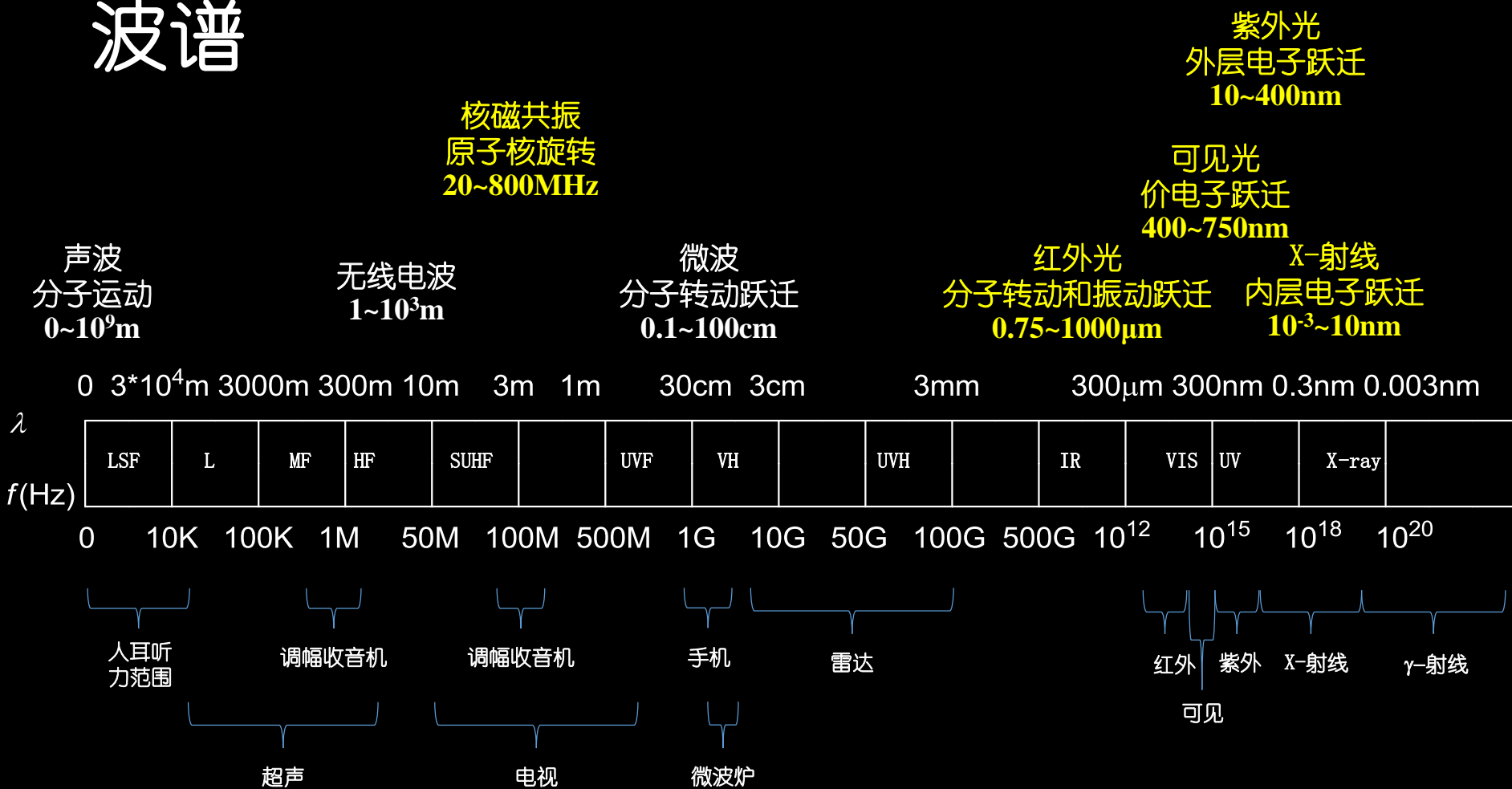
NMR

波谱分析

分析未知化合物的步骤



波谱



无线电波 | 光波

波谱分析

波谱分析特点

优点：样品用量少，准确快速

缺点：仪器，操作复杂，数据分析困难



NMR

100万+RMB

样品1-5mg



IR

10万RMB

样品0.01-5mg



UV

2-10万RMB

样品0.1-1mg



MS

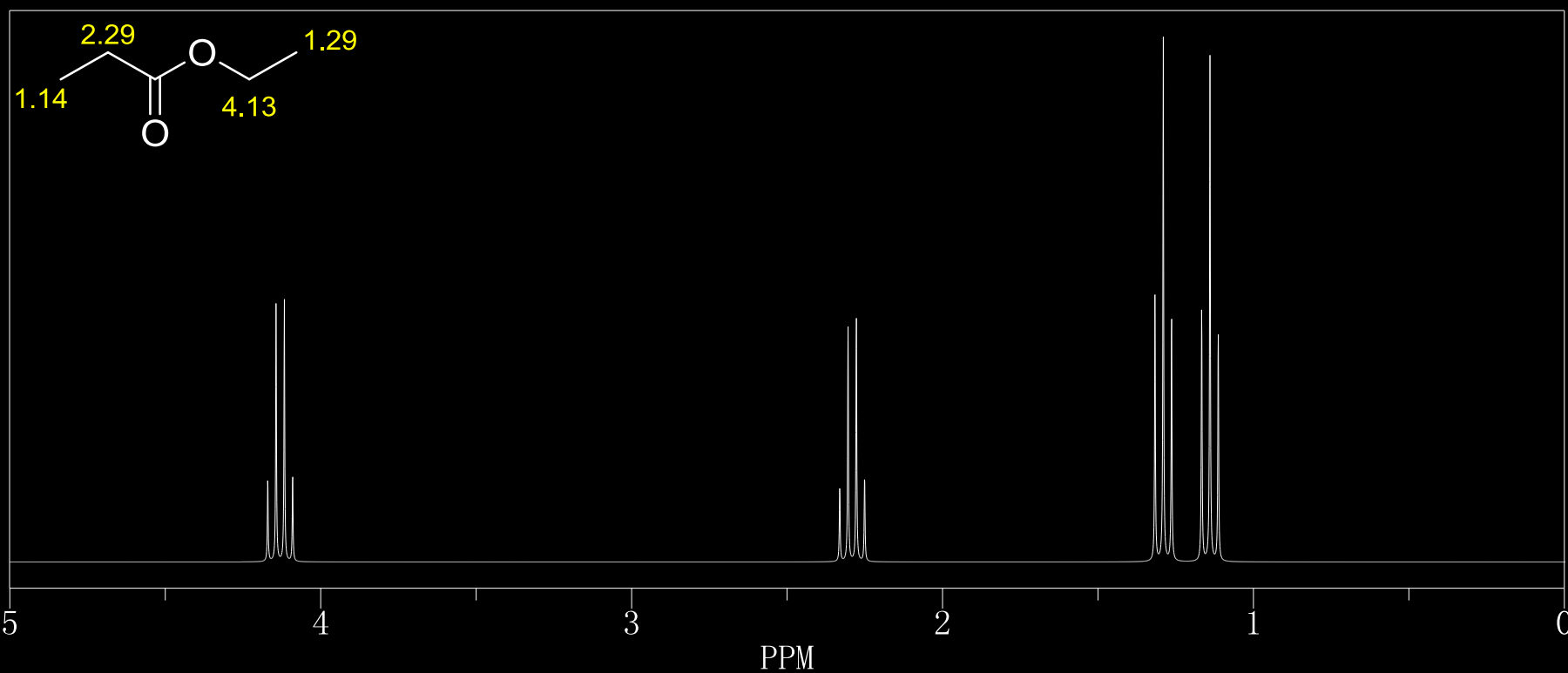
30万+RMB

样品0.001-0.1mg

核磁共振

核磁共振谱

峰的组数	峰的位置	峰的面积	峰的形状
信号数量	化学位移	积分曲线	偶合裂分
氢的种类	氢的性质	氢的个数	相邻的氢



与核磁共振相关的Nobel奖



Otto Stern
(1888–1969)
1943年物理学奖
使用分子束法发现质子磁矩



Isidor I. Rabi
(1898–1988)
1944年物理学奖
使用核磁共振法测原子核磁性



Felix Bloch
(1905–1983)
1952年物理学奖
核磁的精密测量技术



E. M. Purcell
(1912–1997)
1952年物理学奖
核磁的精密测量技术



R. R. Ernst
(1933–)
1991年化学奖
傅立叶变换核磁和二维核磁

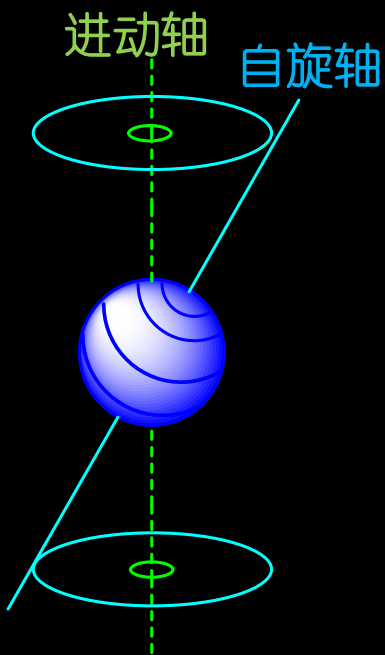


K. Wüthrich
(1938–)
2002年化学奖
生物大分子的二维核磁研究

核磁共振

核磁共振现象

S



原子核自旋量子数 I

质量数	原子序数	自旋量子数 I	举例	NMR信号
偶数	偶数	0	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8$	无
偶数	奇数	1, 2, 3, ...	$^2\text{H}_1, ^{10}\text{B}_5$	有
奇数	偶数	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$	$^{13}\text{C}_6, ^{17}\text{O}_8$	有
奇数	奇数	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$	$^1\text{H}_1, ^{19}\text{F}_9$	有

N

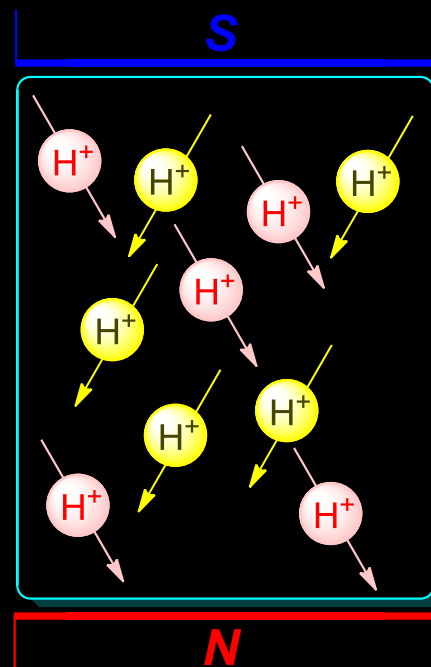
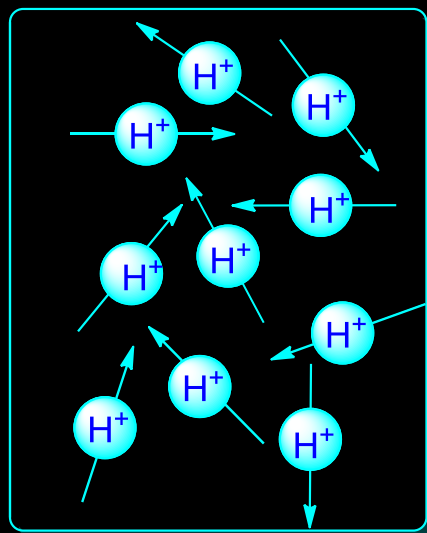
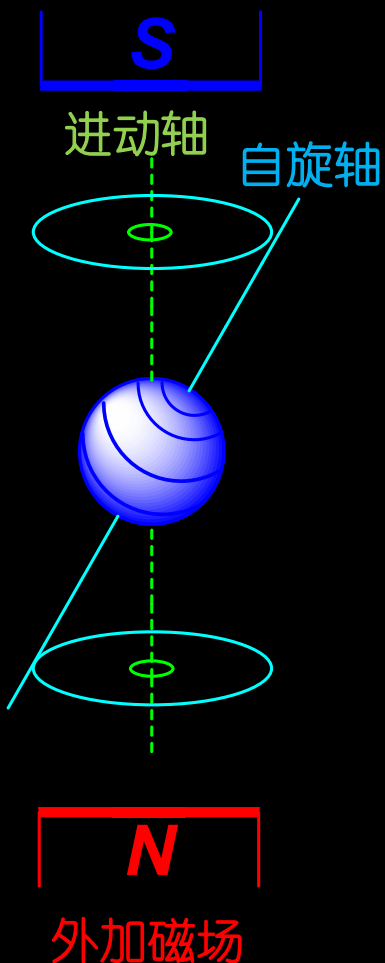
外加磁场

$I = 1/2$ 的原子核：电荷均匀分布的自旋球体
例如： ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P

核磁共振

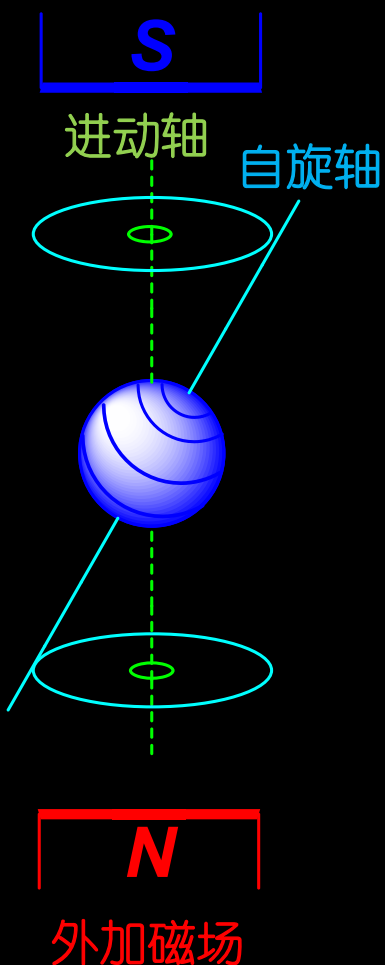
核磁共振现象

在外磁场作用下，原子核有 $2I+1$ 取向
自旋量子数 $m = I, I-1, I-2, \dots, -I$
对于 $I = 1/2$ 的原子核，原子核有2个取向
自旋量子数分别是 $m = 1/2, -1/2$



核磁共振

核磁共振现象



对于 $I = 1/2$ 的原子核，原子核有2个取向
自旋量子数分别是 $m = 1/2, -1/2$

$m = 1/2$ 和 $m = -1/2$ 的两个状态之间能量差为：

$$\Delta E_{\text{zeeman}} = \gamma h B_0 / 2 \pi$$

其中， γ 是磁旋比，取决于原子核特性

$$\gamma = \mu (\text{原子磁矩}) / P (\text{角动量矩})$$

当入射电磁波能量等于原子核自旋态能量差时，

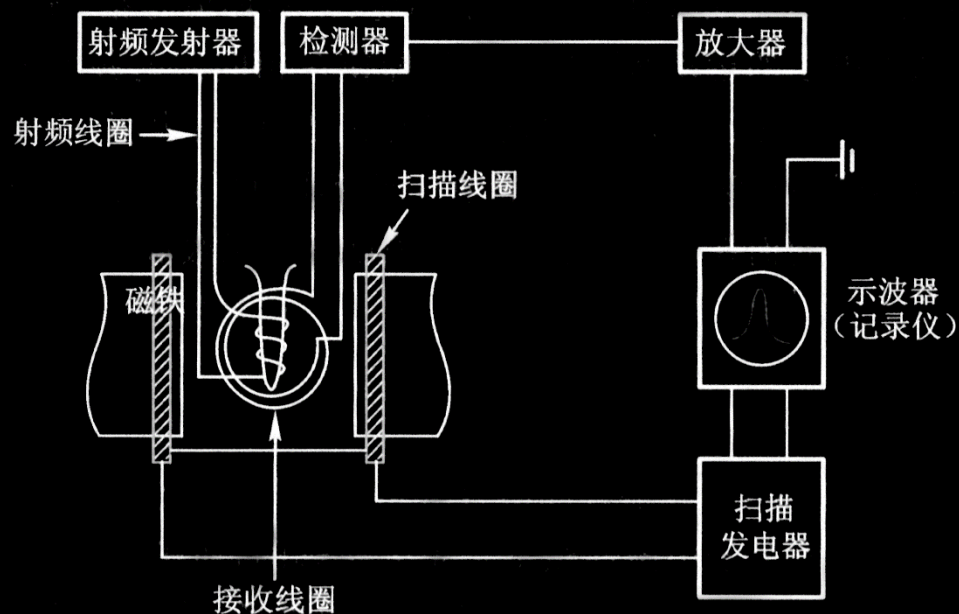
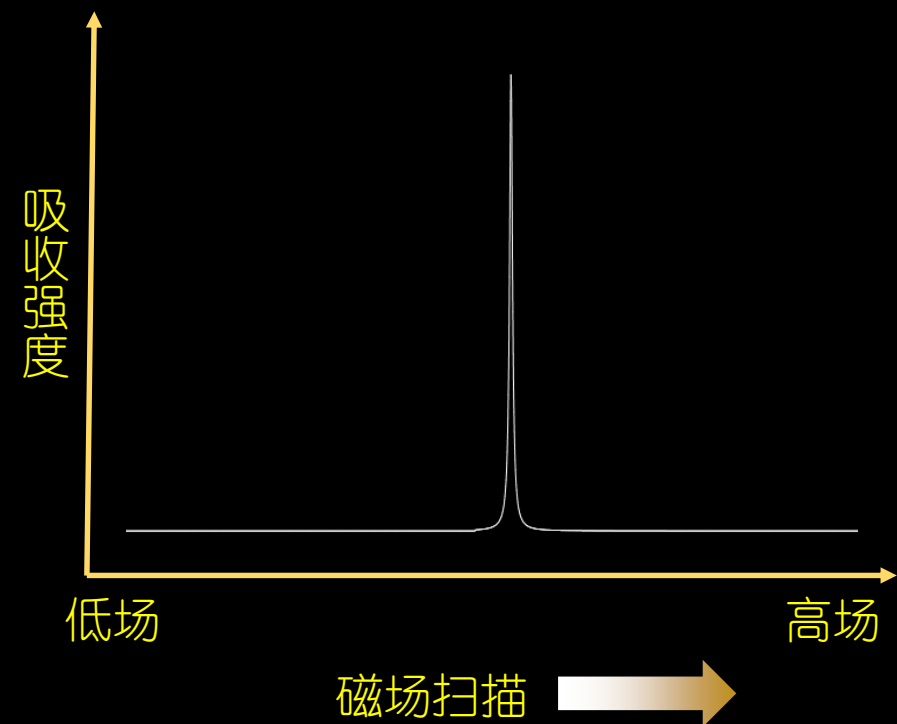
$$h \nu_{(\text{吸收})} = \Delta E_{\text{zeeman}}$$

入射电磁波可以被原子核吸收，发生核磁共振。
发生核磁共振时：

$$\nu_{(\text{吸收})} = \gamma B_0 / 2 \pi$$

核磁共振

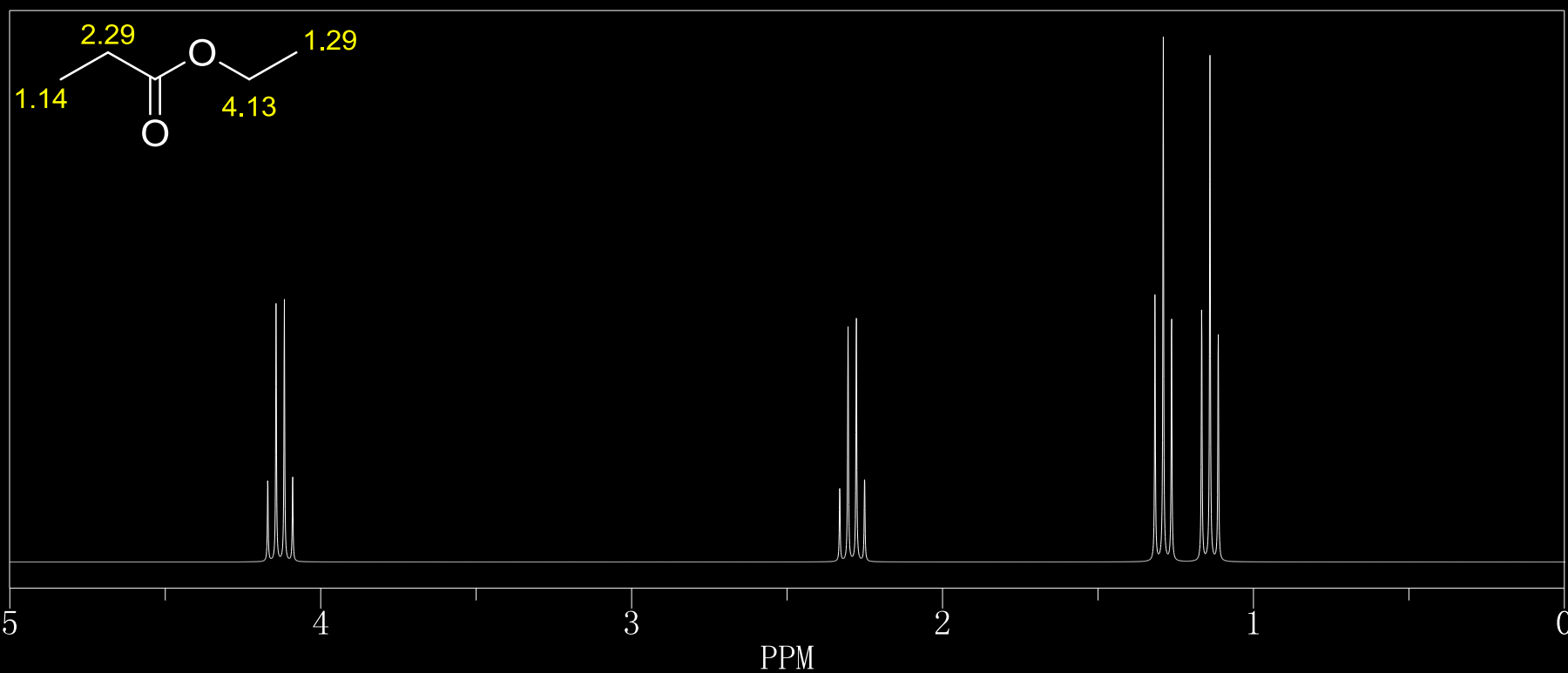
核磁共振谱原理



核磁共振

核磁共振谱

峰的组数	峰的位置	峰的面积	峰的形状
信号数量	化学位移	积分曲线	偶合裂分
氢的种类	氢的性质	氢的个数	相邻的氢



核磁共振

化学位移：质子被电子包围，这些电子在外界磁场作用下将产生与外磁场相反的感应磁场，从而造成原子核感受到的有效磁场降低，产生屏蔽效应。在照射频率确定时，同种核因在分子中的化学环境不同而在不同共振磁场强度下显示吸收峰的现象称为化学位移。

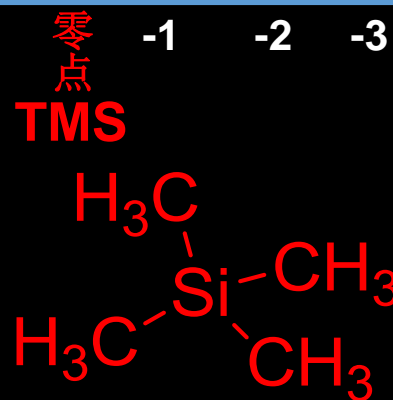
$$\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{仪}}} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$

低场

高场



标准物TMS：四个甲基对称分布
锐利的单峰
屏蔽效应高，高场出峰
一般有机物质子无峰



核磁共振

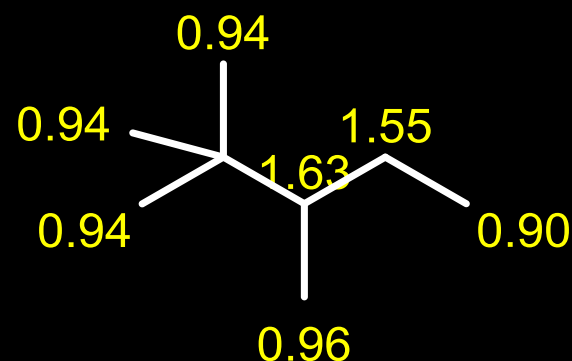
影响化学位移的因素：电负性（诱导效应）

基团电负性	状态	^1H 周围电子密度	附加磁场效应	化学位移
大	吸电子	减小	去屏蔽效应	低场（左）
小	给电子	增大	屏蔽效应	高场（右）

δ/ppm C-CH_3 N-CH_3 O-CH_3
 0.7-1.9 2.1-3.1 3.2-4

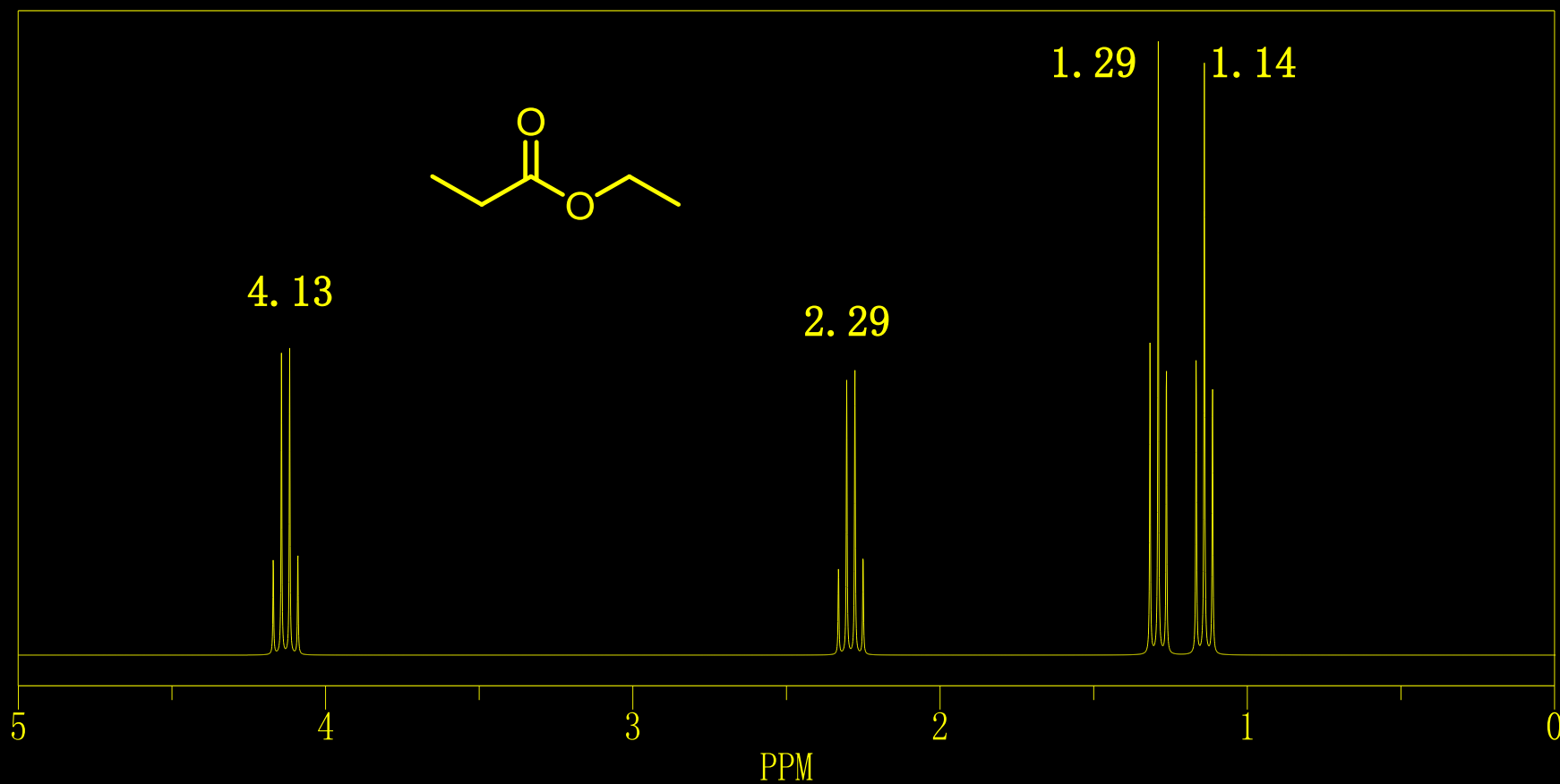
δ/ppm $\text{CH}_3\text{-Cl}$ $\text{CH}_3\text{-Br}$ $\text{CH}_3\text{-I}$
 3.05 2.68 2.16

δ/ppm $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 1.25 1.69 3.3



核磁共振

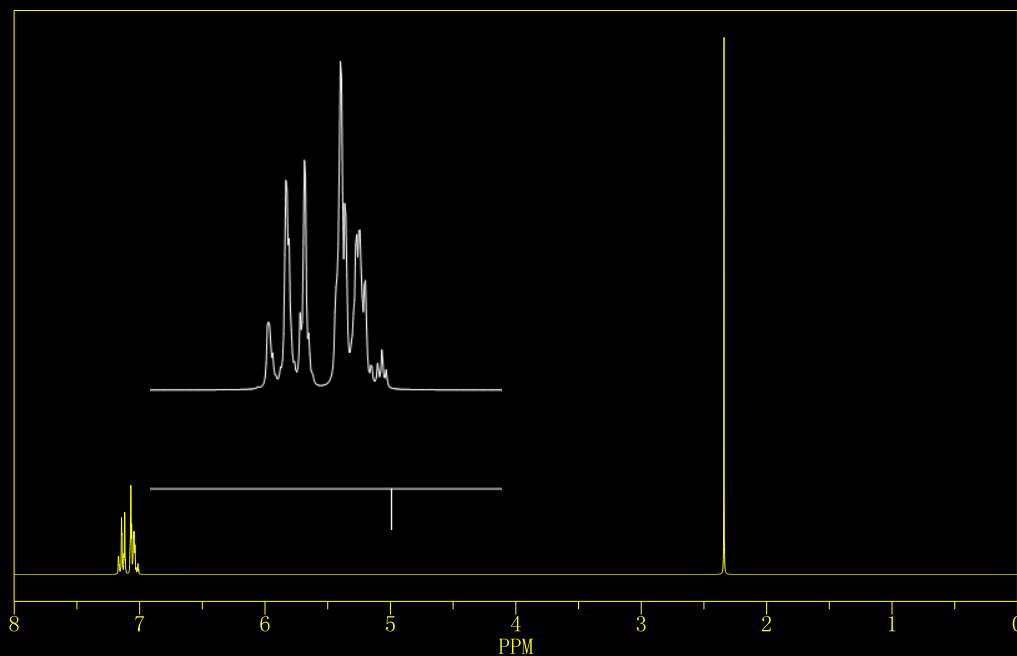
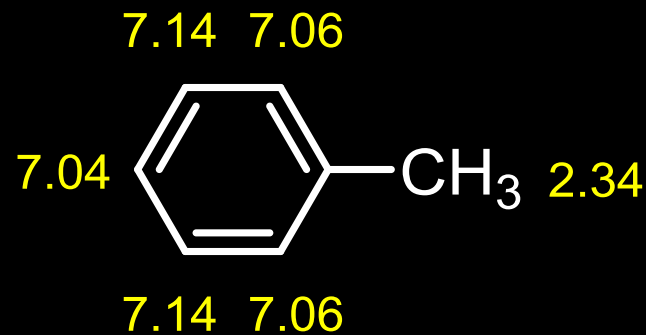
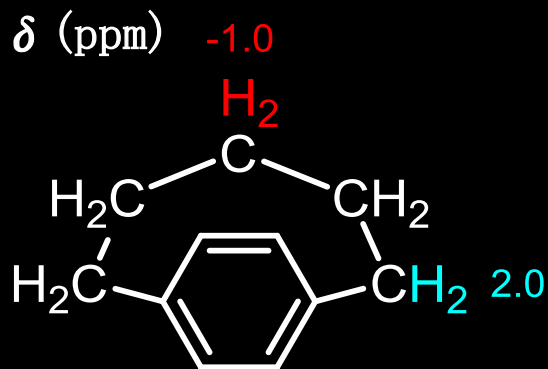
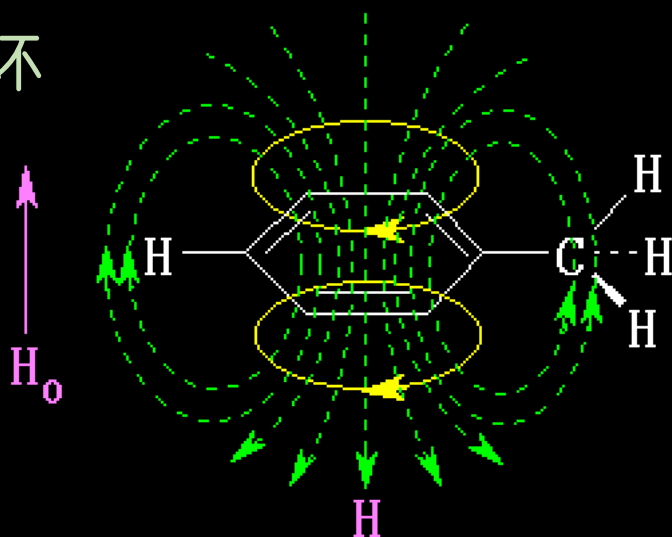
核磁图谱：丙酸乙酯



核磁共振

影响化学位移的因素：各向异性效应（环电流）

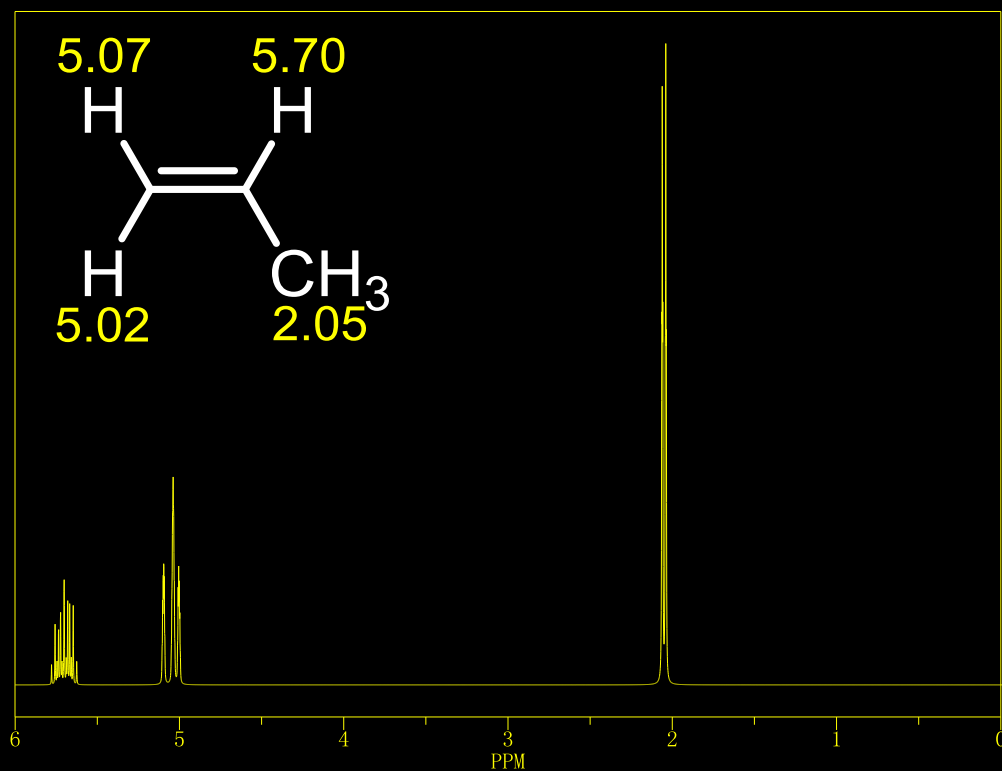
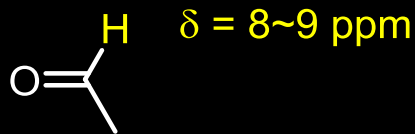
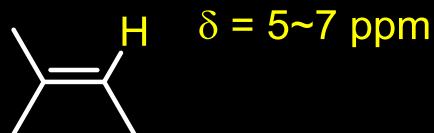
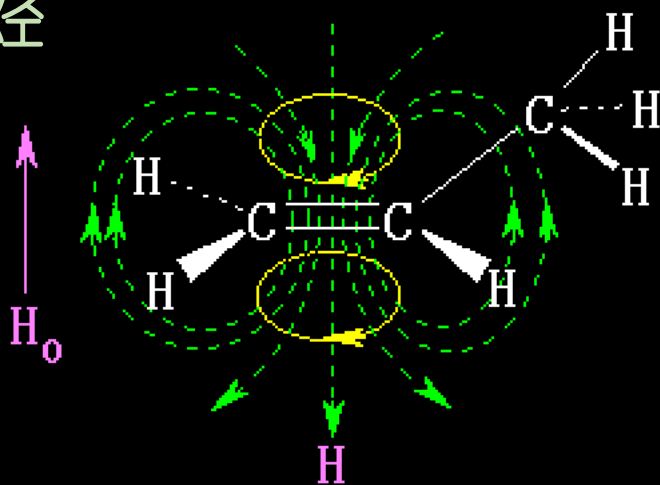
芳环



核磁共振

影响化学位移的因素：各向异性效应（环电流）

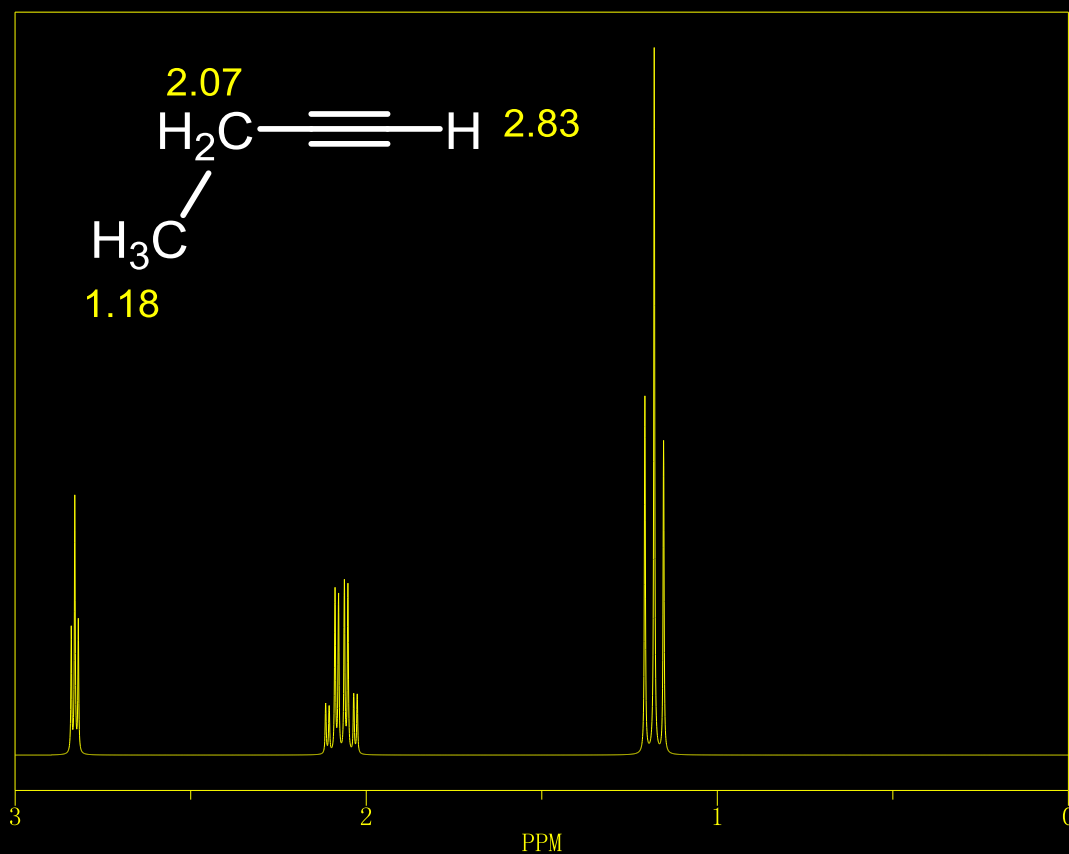
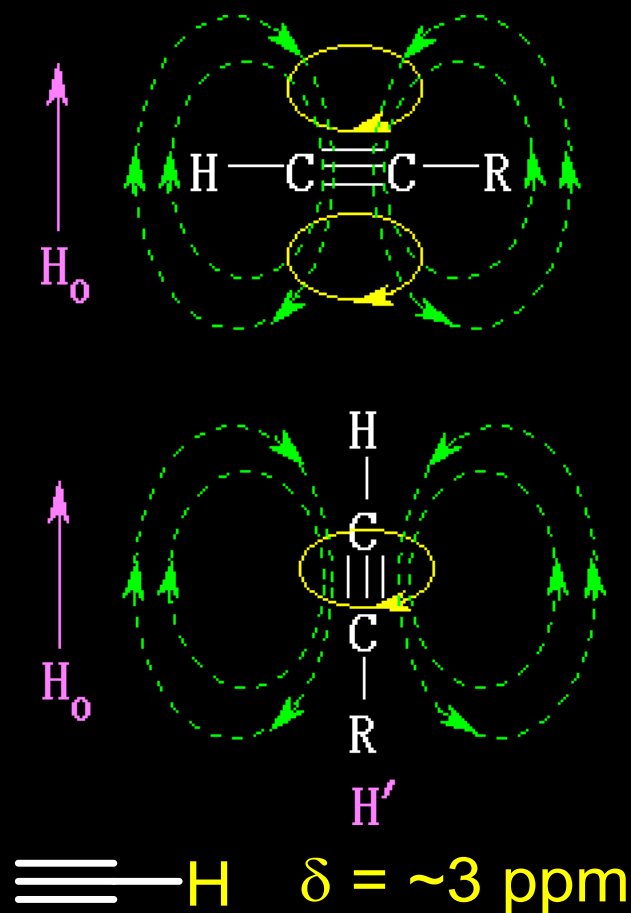
烯烃



核磁共振

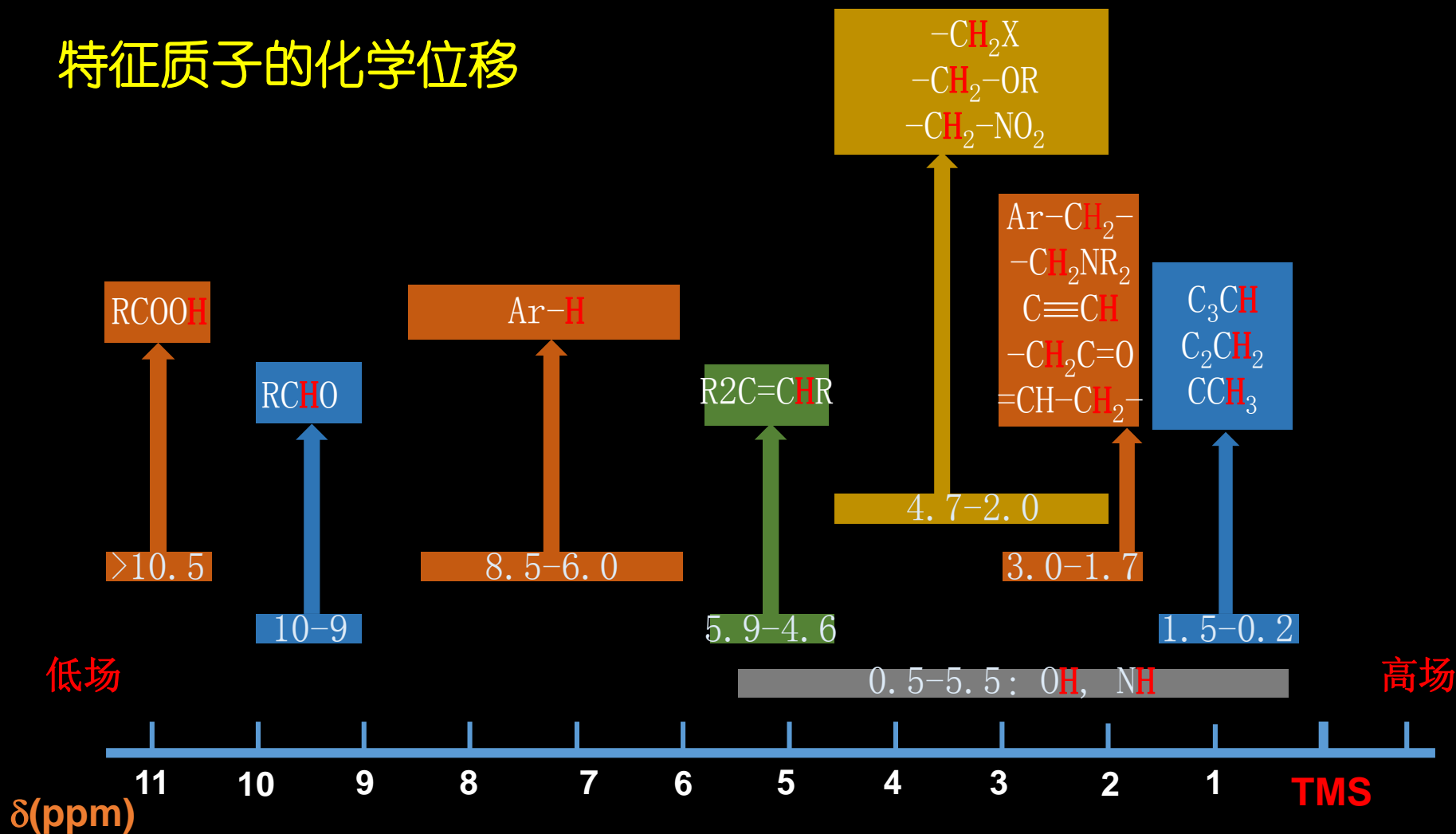
影响化学位移的因素：各向异性效应（环电流）

炔烃



核磁共振

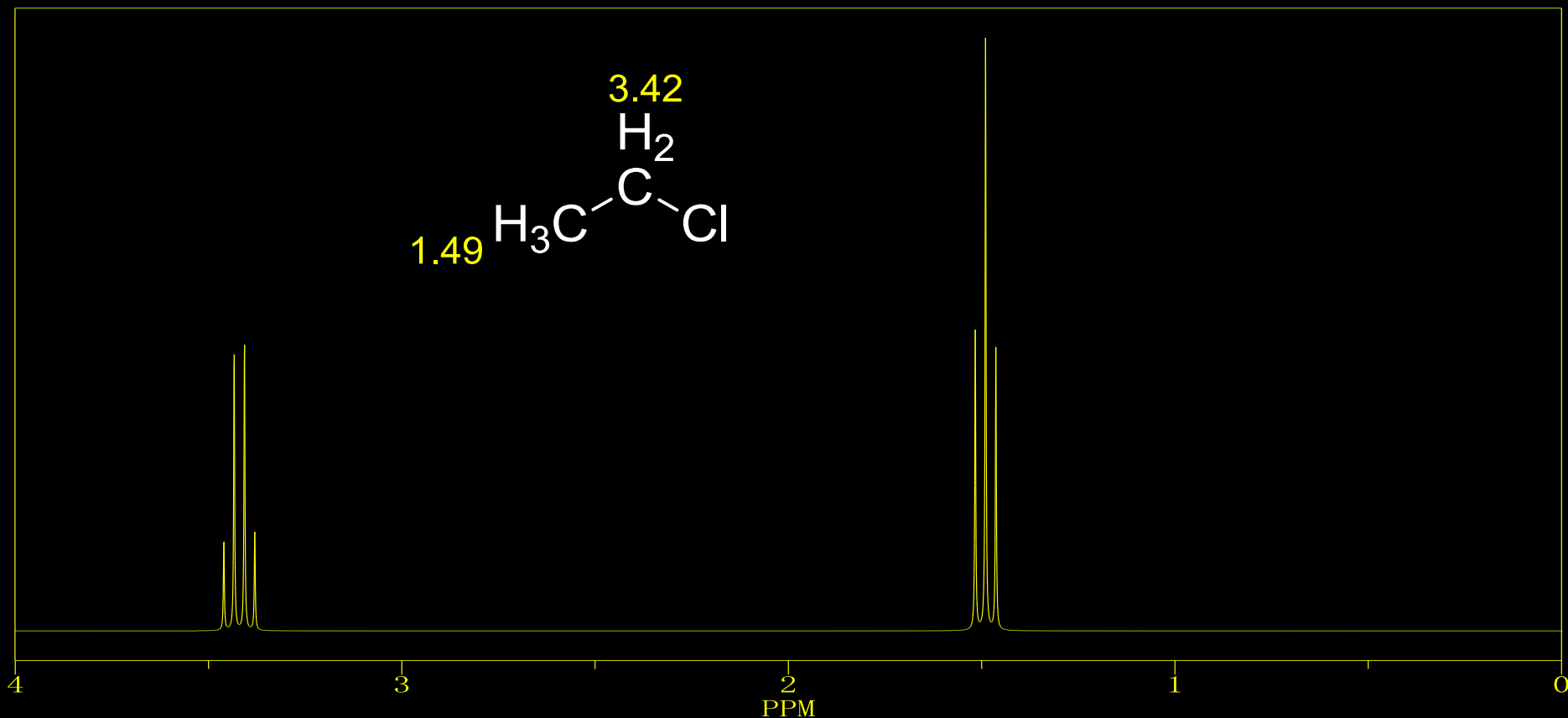
特征质子的化学位移



核磁共振

自旋-自旋偶合：原子核之间相互作用

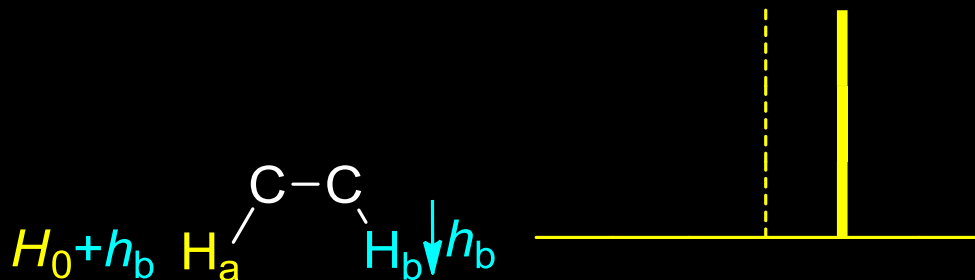
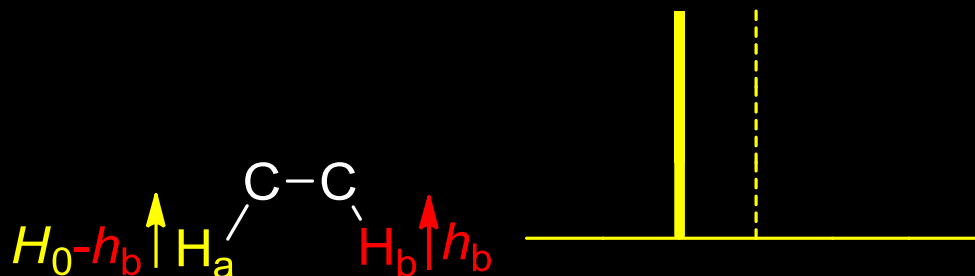
自旋裂分：自旋偶合引起的谱线增多现象



核磁共振

自旋-自旋偶合：原子核之间相互作用

自旋裂分：自旋偶合引起的谱线增多现象

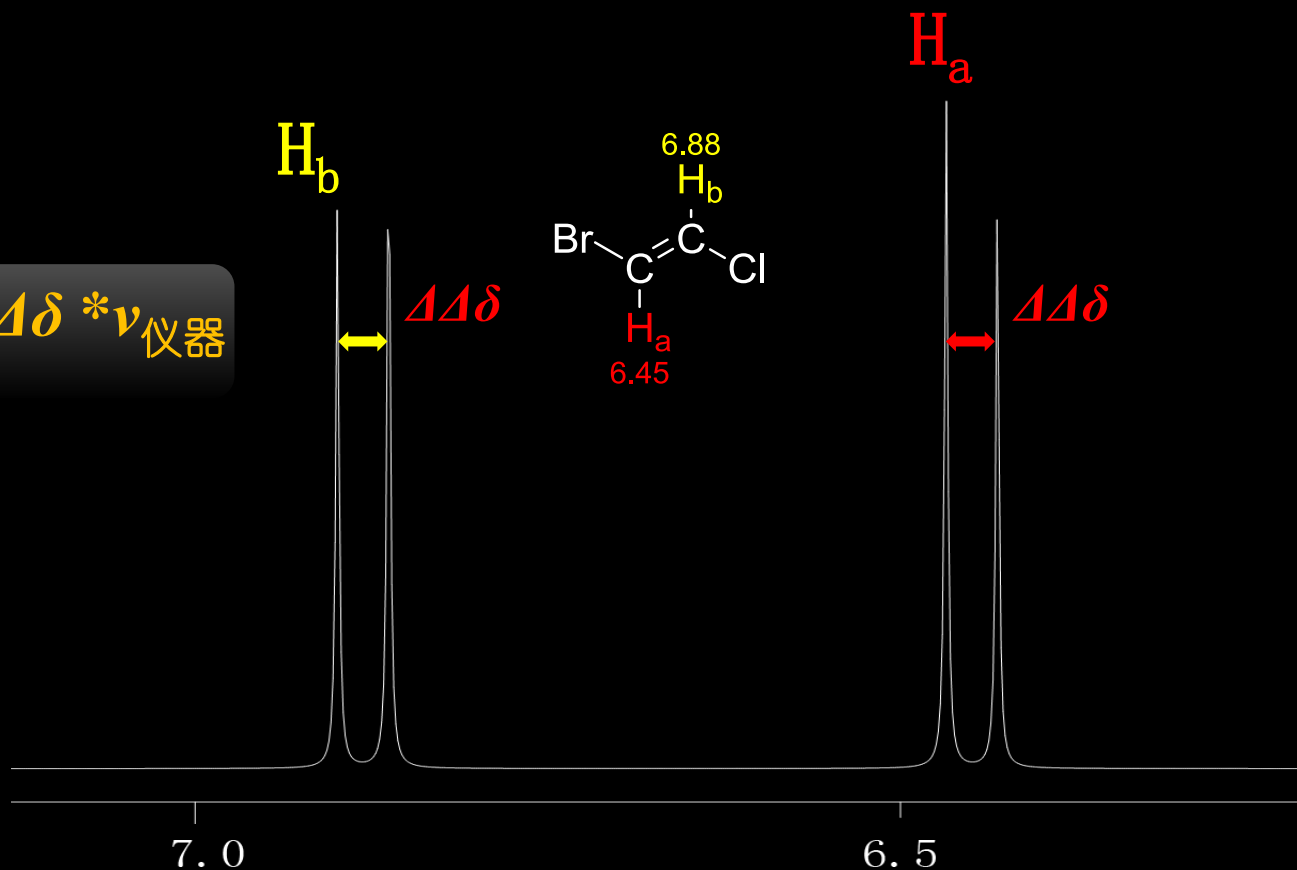


核磁共振

自旋-自旋偶合：原子核之间相互作用

自旋裂分：自旋偶合引起的谱线增多现象

$$^3J_{a-b} = 10.9 \text{ Hz} = \Delta\delta * \nu_{\text{仪器}}$$

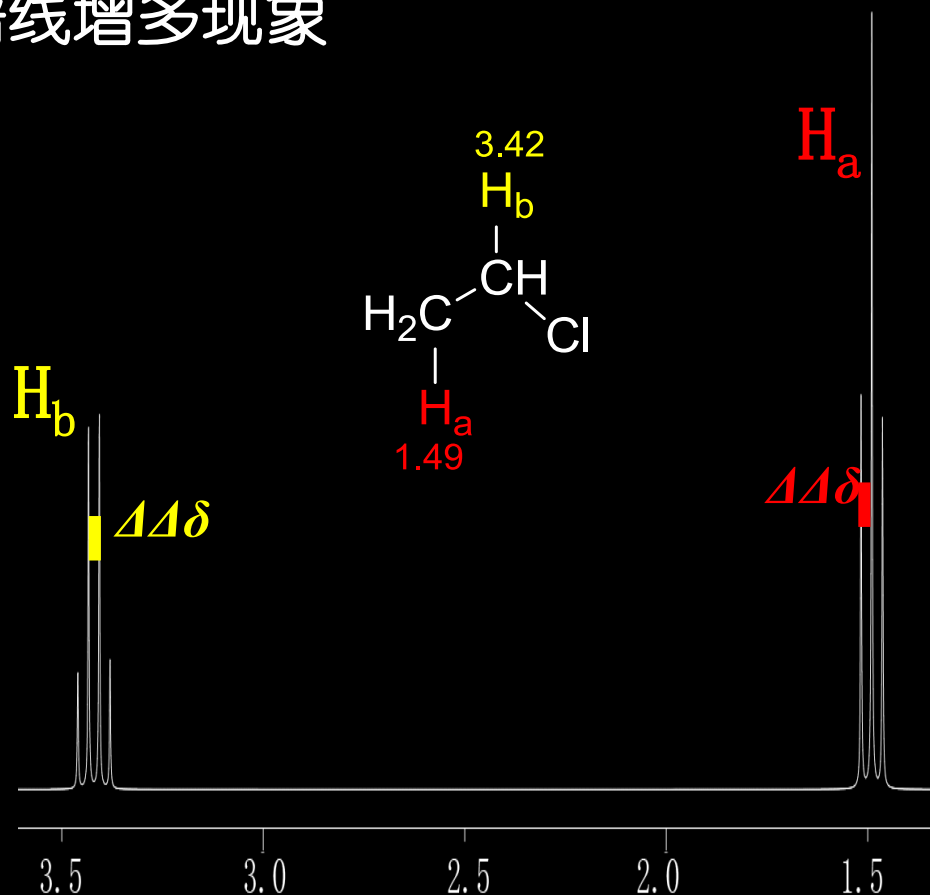


核磁共振

自旋-自旋偶合：原子核之间相互作用

自旋裂分：自旋偶合引起的谱线增多现象

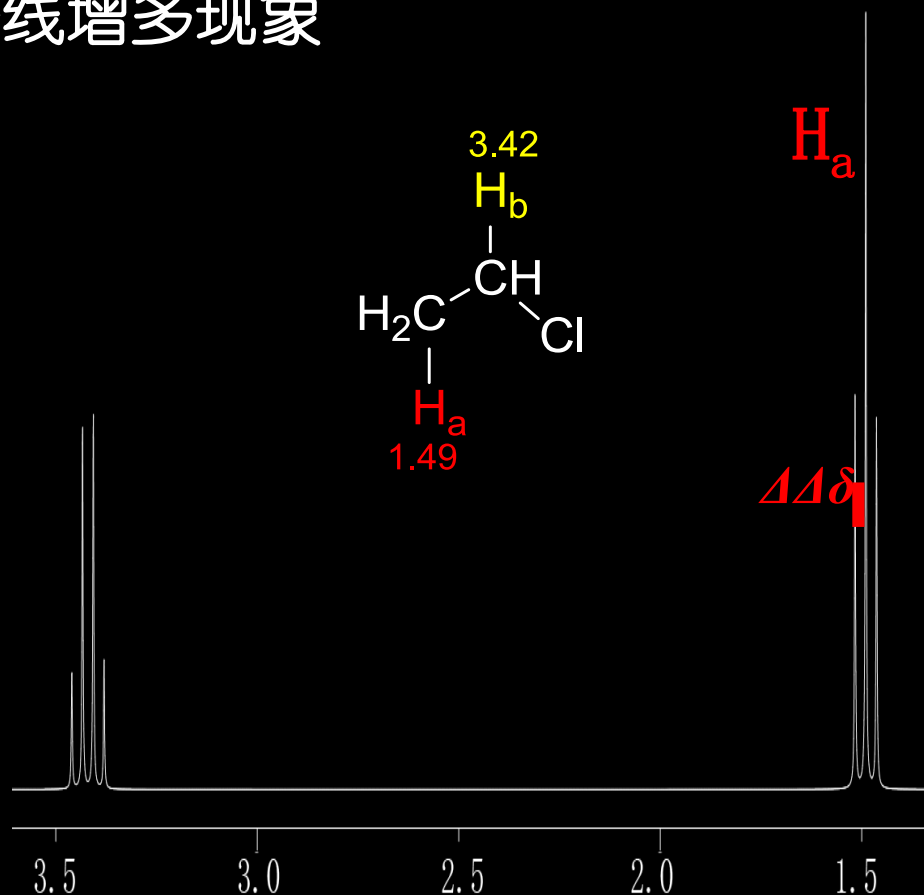
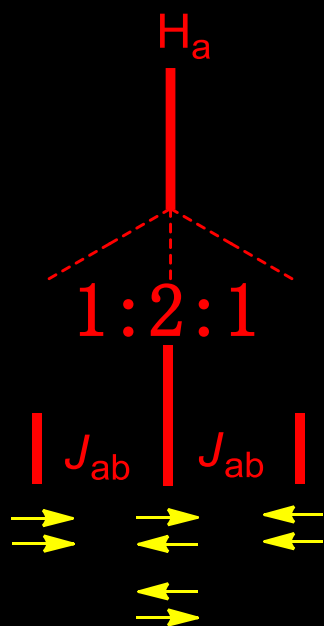
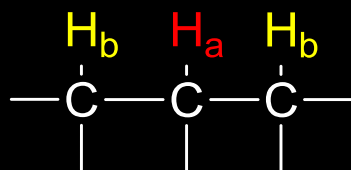
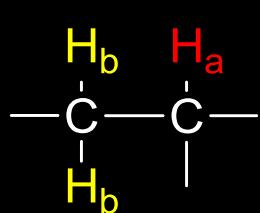
$$^3J_{a-b} = 8.0 \text{ Hz} = \Delta\delta * \nu_{\text{仪器}}$$



核磁共振

自旋-自旋偶合：原子核之间相互作用

自旋裂分：自旋偶合引起的谱线增多现象



核磁共振

自旋裂分：n+1规律

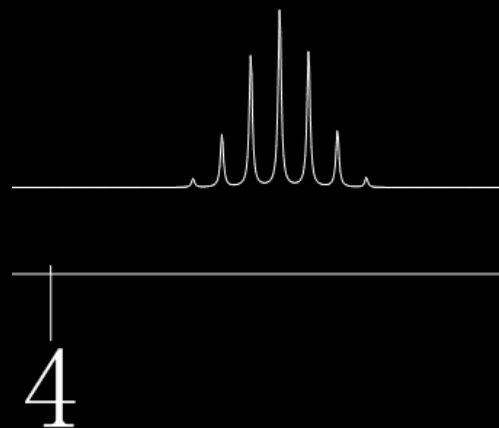
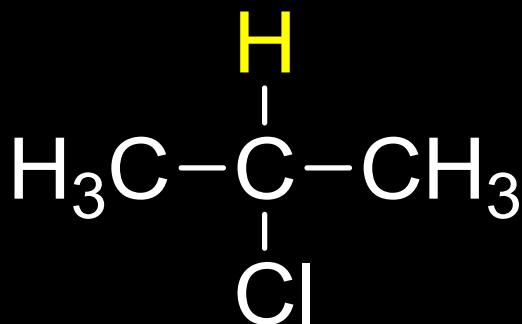
当一个氢核有 n 个相邻的全同氢核存在时，其核磁共振吸收峰裂分为 $n+1$ 个，峰间距离为偶合常数 J ，各峰相对强度之比，等于二项式 $(a+b)^n$ 的展开式各项系数之比。

磁等价氢个数 N	峰数 $N+1$	表示方式	峰强度比
0	1	Singlet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1:1
2	3	Triplet (t)	1:2:1
3	4	Quartet (q)	1:3:3:1
4	5	Quintet (quin)	1:4:6:4:1

核磁共振

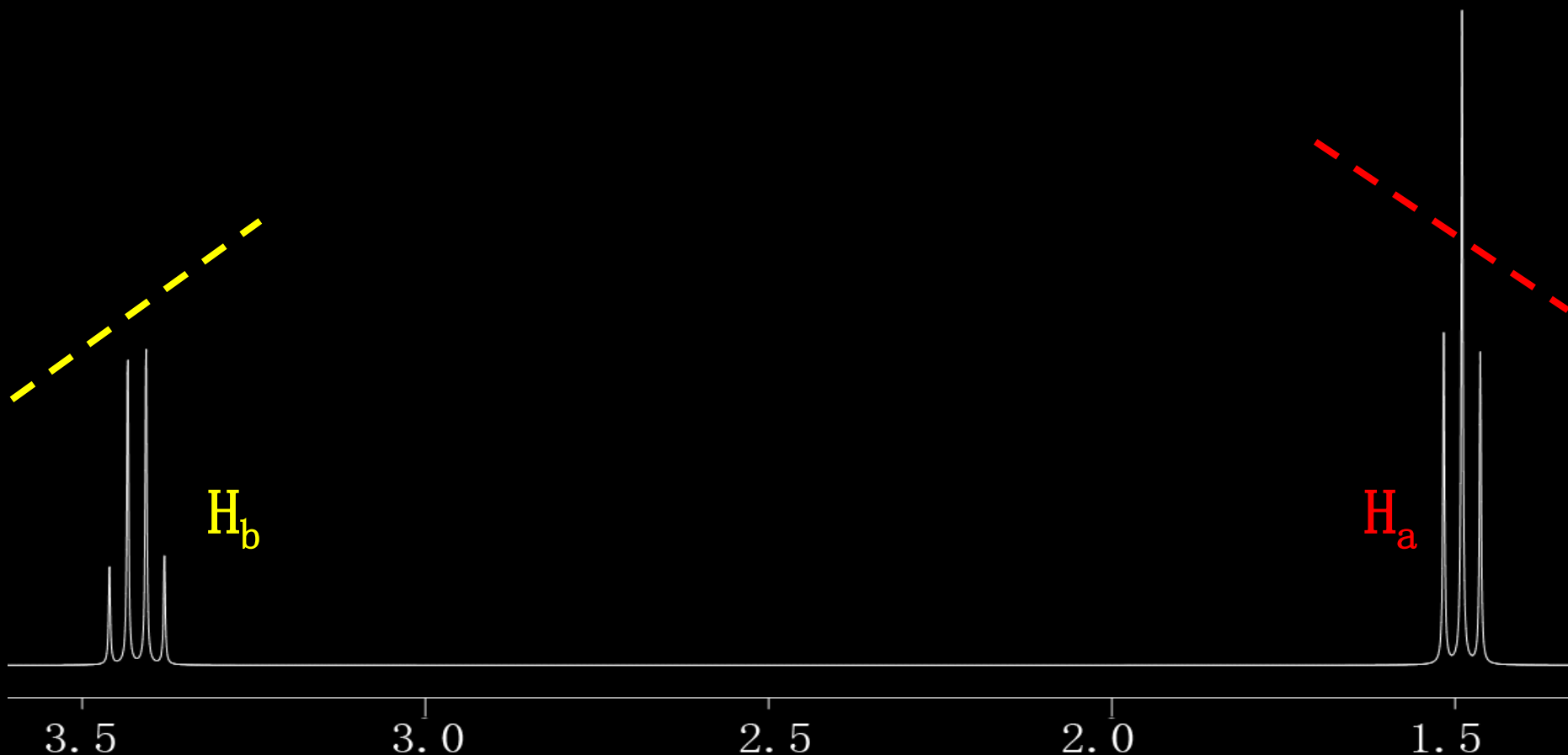
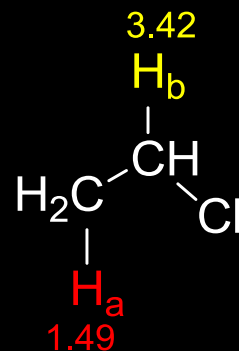
自旋裂分： $n+1$ 规律

当一个氢核有 n 个相邻的全同氢核存在时，其核磁共振吸收峰裂分为 $n+1$ 个，峰间距离为偶合常数 J ，各峰相对强度之比，等于二项式 $(a+b)^n$ 的展开式各项系数之比。



核磁共振

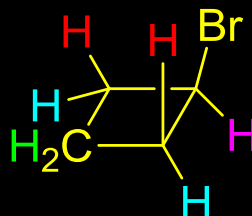
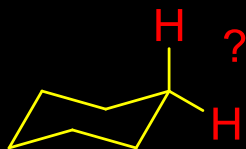
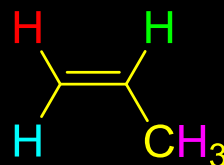
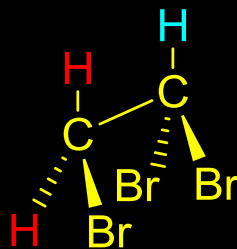
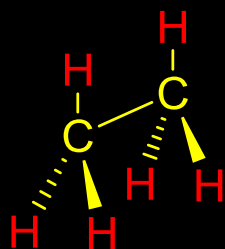
自旋裂分峰形：人字形



核磁共振

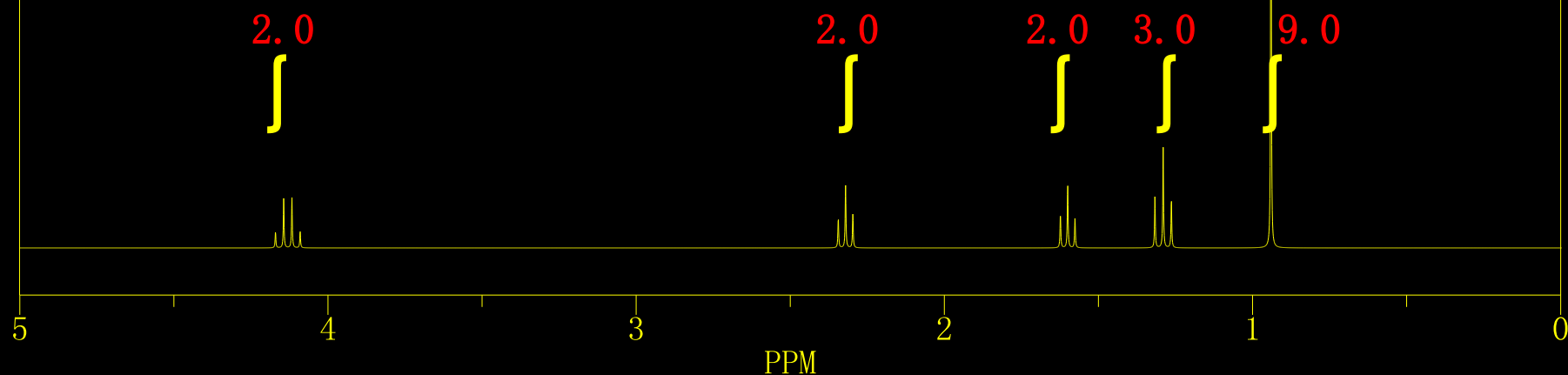
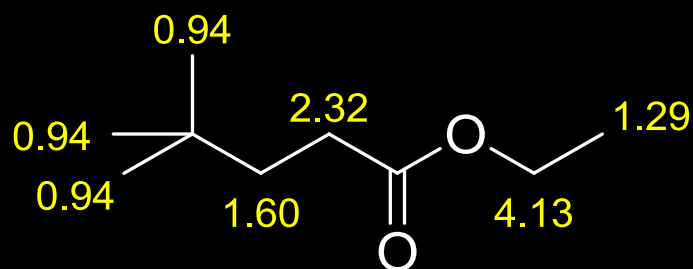
化学等价质子：同一分子中的质子，处于相同的化学环境。

化学等价的质子化学位移相同，不互相裂分。



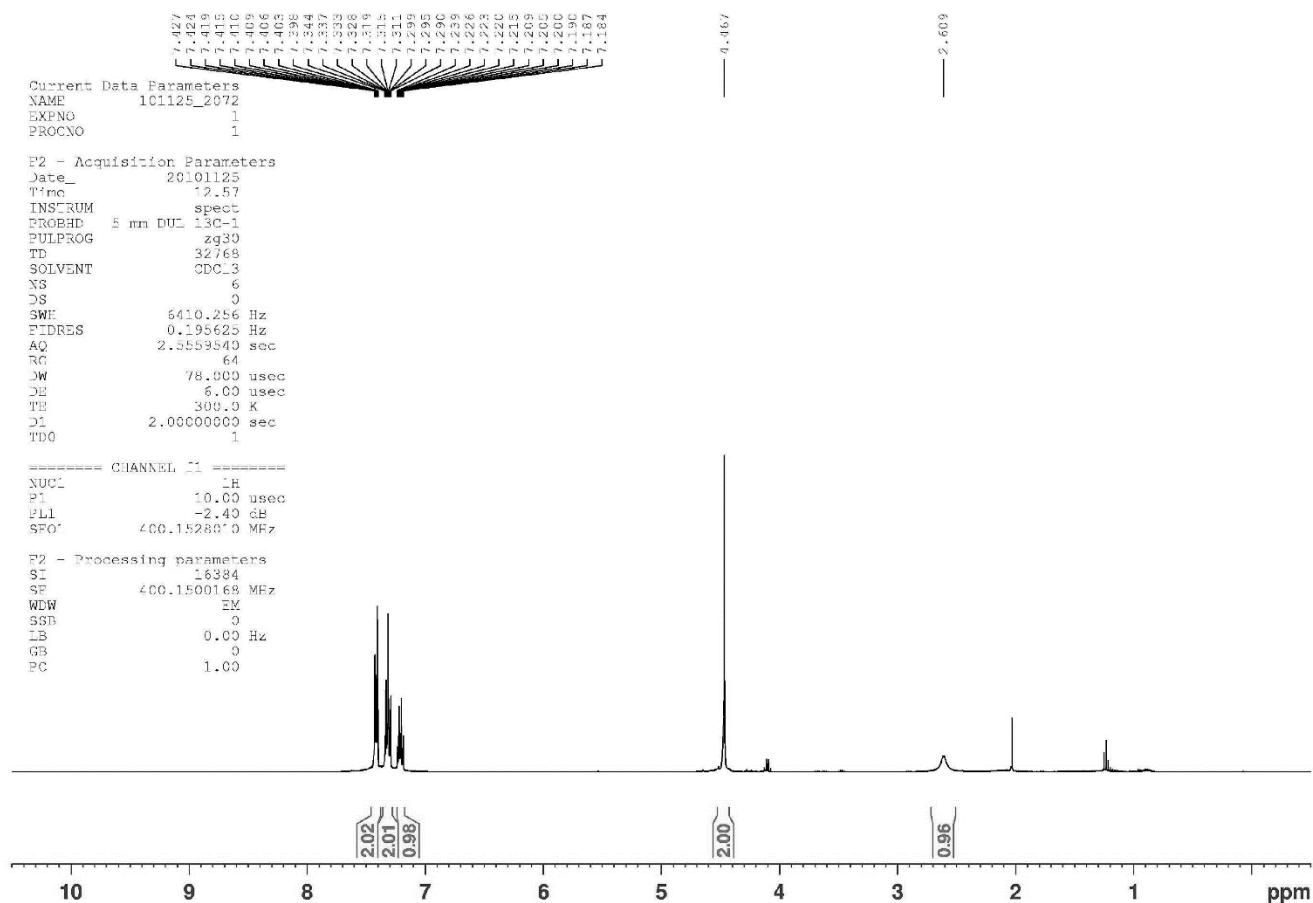
核磁共振

峰面积： 峰面积比值为不同类型质子个数比
实际上不一定是整数



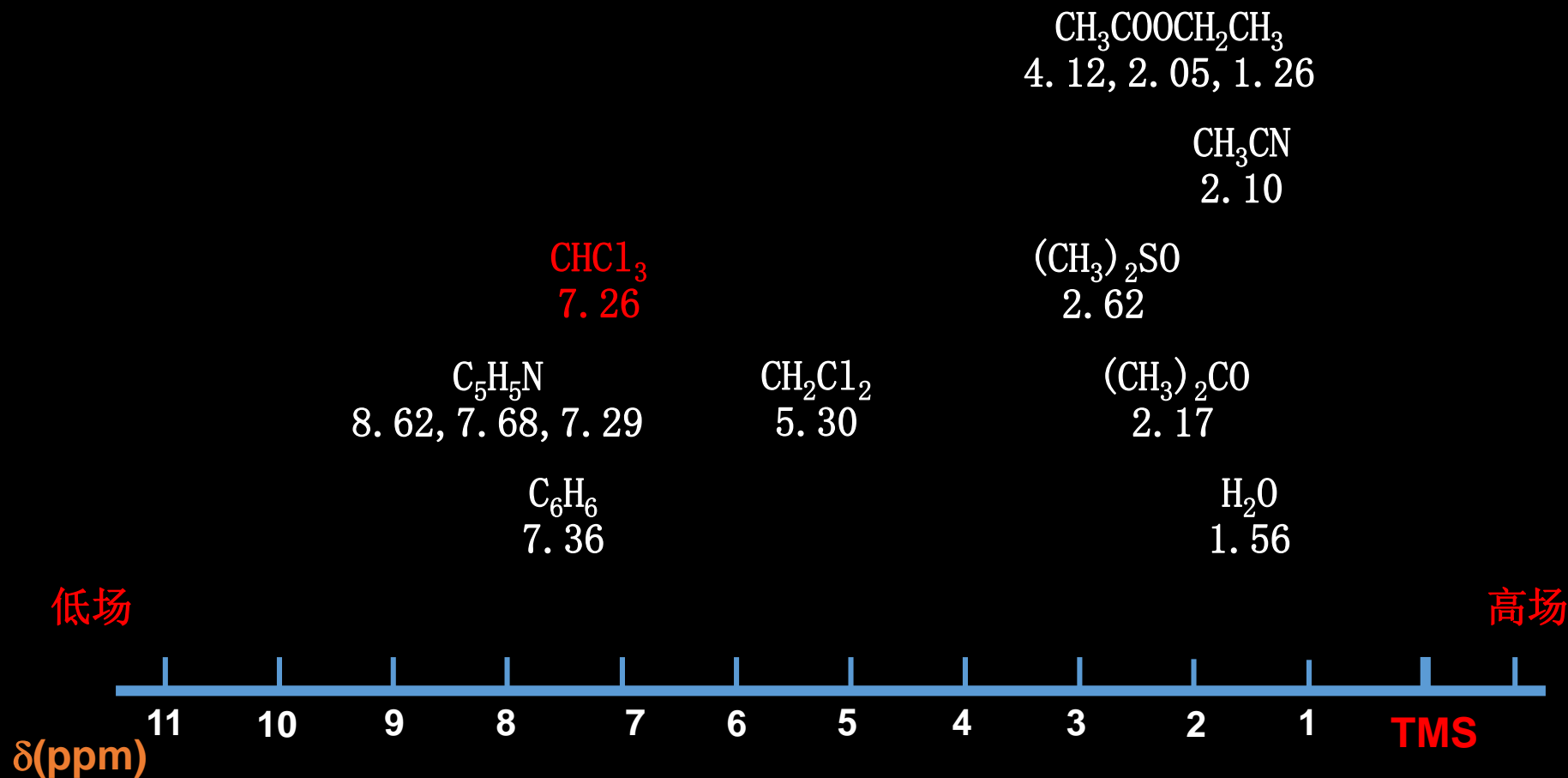
核磁共振

实际测得核磁谱举例



核磁共振

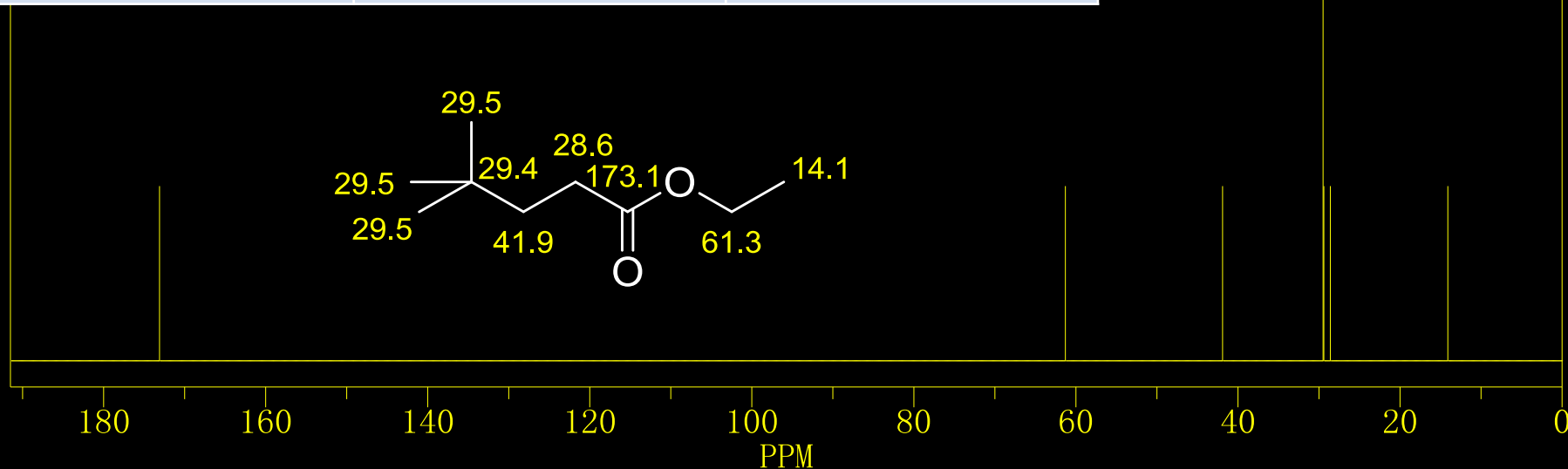
常用溶剂峰



核磁共振

^{13}C 核磁共振谱：化学位移

原子	^{13}C	^1H
化学位移 (δ)	有	有
化学位移范围	0–250 ppm	0–10 ppm
偶合	无	有
积分面积	不可测量	可测量
峰强度	弱	强



核磁共振

^{13}C 核磁共振谱：化学位移受周围电子云密度影响

典型碳原子	化学位移 $\delta(\text{ppm})$
Primary alkyl, RCH_3 伯碳	5-20
Secondary alkyl, $\text{RCH}_2\text{R}'$ 仲碳	20-30
Tertiary alkyl, R_3CH 叔碳	30-50
Quaternary alkyl, R_4C 季碳	30-45
Allylic, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}'')\text{CH}_2\text{R}'$ 烯丙位碳	20-40
Chloroalkane, RCH_2Cl 单氯代碳	25-50
Bromoalkanes, RCH_2Br 单溴代碳	20-40
Ether or alcohol, $\text{RCH}_2\text{OR}'$ or RCH_2OH 醇、醚	50-90
Carboxylic acids, RCOOH 羧基碳	170-180
Aldehyde or ketone, $\text{RC}(=\text{O})\text{H}$ or $\text{RC}(=\text{O})\text{R}'$ 醛酮	190-210
Alkene, aromatic, $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ 烯碳	100-150
Alkyne, $\text{RC}\equiv\text{CR}$ 炔碳	65-95

红外光谱

紫外区域
Ultraviolet
Spectroscopy
200–400 nm

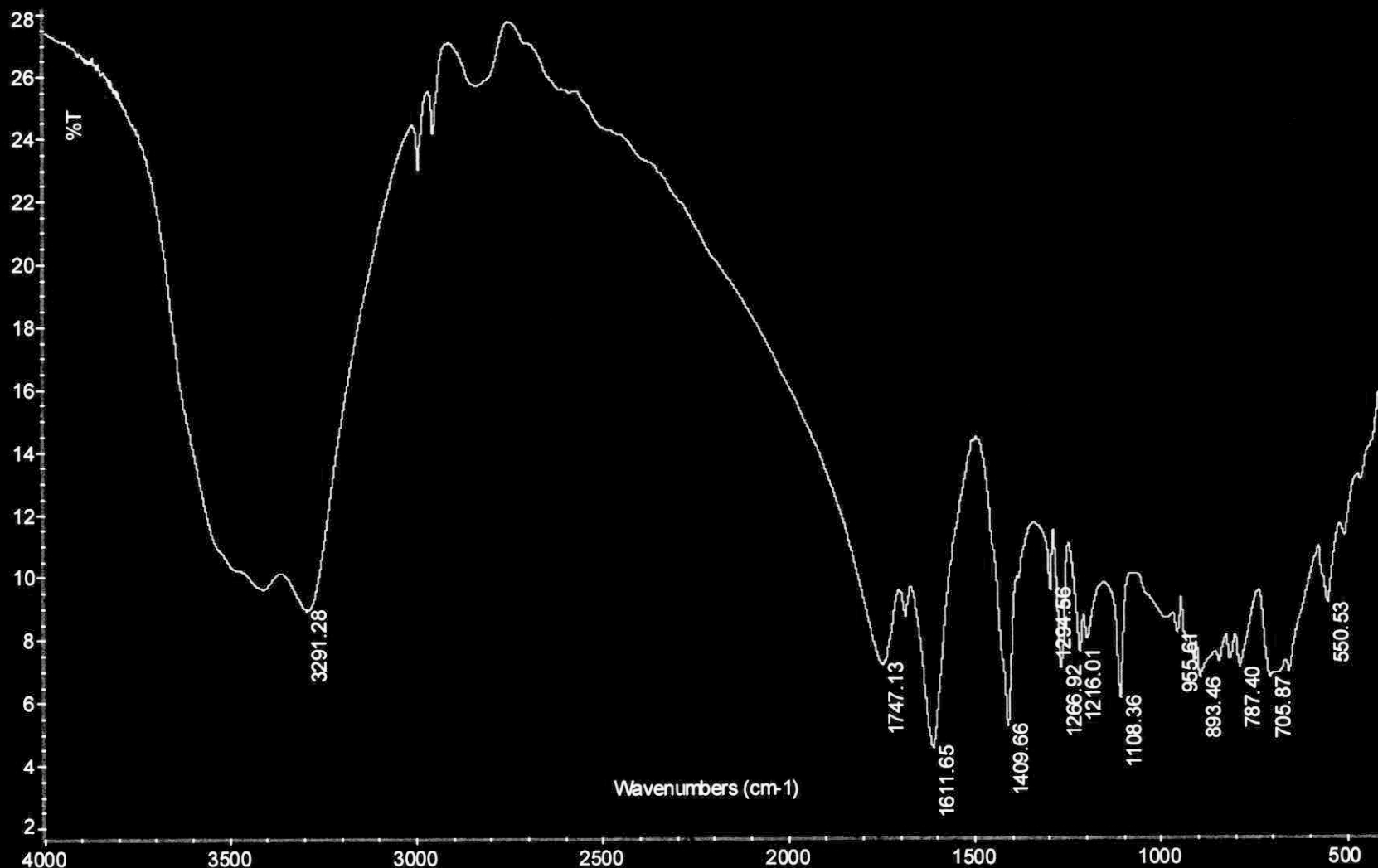
可见光区域
Visible
Spectroscopy
400–800 nm

红外区域
Infrared
Spectroscopy
800–25000 nm



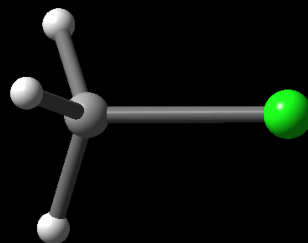
红外光谱

红外谱可以观测化合物官能团信息以及官能团连接情况



红外光谱

红外吸收产生的原因



分子中基团原子间振动跃迁

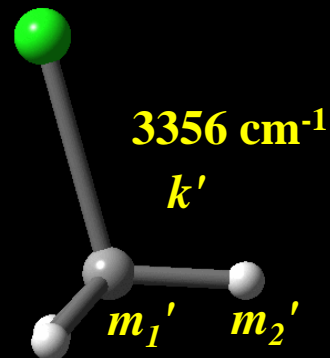
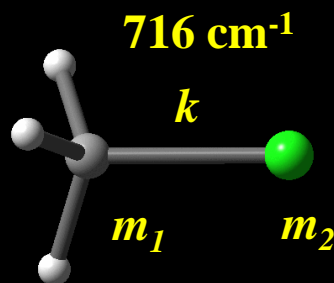
当分子振动伴随着偶极矩的改变，偶极子的振动会产生电磁波并与入射电磁波发生相互作用时，发生吸收。所吸收的光的频率就是分子的振动频率。

红外区域	波长/ μm	频率/ cm^{-1}
近红外	0.78~2.5	12820~4000
中红外	2.5~25	4000~400
远红外	25~500	400~20

频率和波数关系 $\sigma = \nu/c = 1/\lambda$

红外光谱

红外吸收产生的原因



可以将分子看作是一系列谐振子模型，
根据Hooke定律，振动频率近似等于：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k / \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}$$

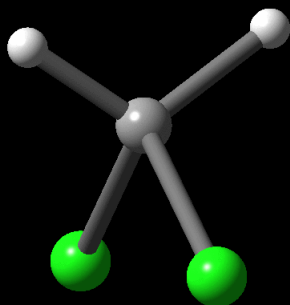
根据光的频率和波数关系 $\sigma = \nu / c$ ，可得：

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

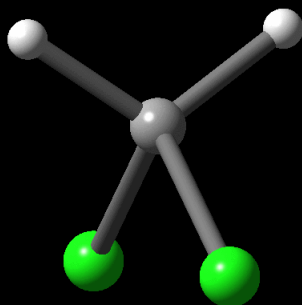
吸收频率与键强度、基团质量相关。

红外光谱

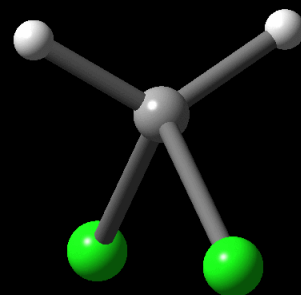
振动方式：



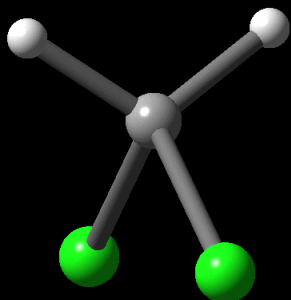
伸缩振动：反对称
3401 cm^{-1}



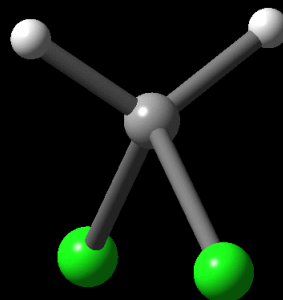
伸缩振动：对称
3322 cm^{-1}



面内变形振动：剪式
1630 cm^{-1}



面外变形振动：摇摆
1441 cm^{-1}



面外变形振动：扭曲
1323 cm^{-1}

红外光谱

红外吸收峰的数量

对于一个非线性分子，如果有 N 个原子，将有 $3N-6$ 个振动自由度。
从原理来说，每个振动自由度，对应一个红外吸收峰。

实际红外峰数目 $< 3N-6$

红外吸收需要伴随偶极变化；
振动频率相同的峰发生兼并；
仪器分辨率限制。

红外吸收谱是连续光谱：
倍频峰、合频峰、差频峰等泛频峰的存在导致。

红外光谱

测定方法

气体：吸收池

液体：NaCl晶片

固体：KBr压片（小心水的吸收峰），石蜡糊，NaCl晶片



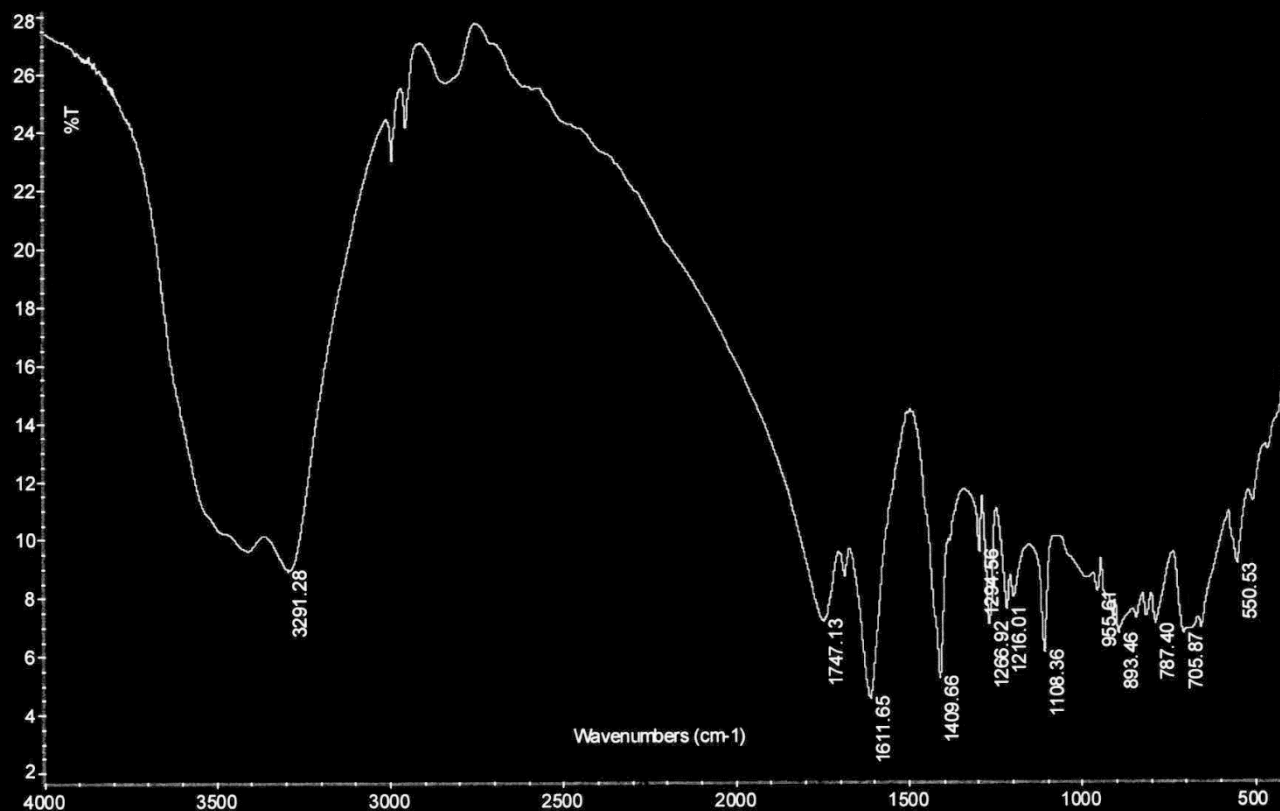
红外光谱

红外光谱图

横坐标：波数 (ν)

纵坐标：透过率 (T) 或吸光度 (A) $A = \log(1/T)$

三要素：峰形、位置、强度

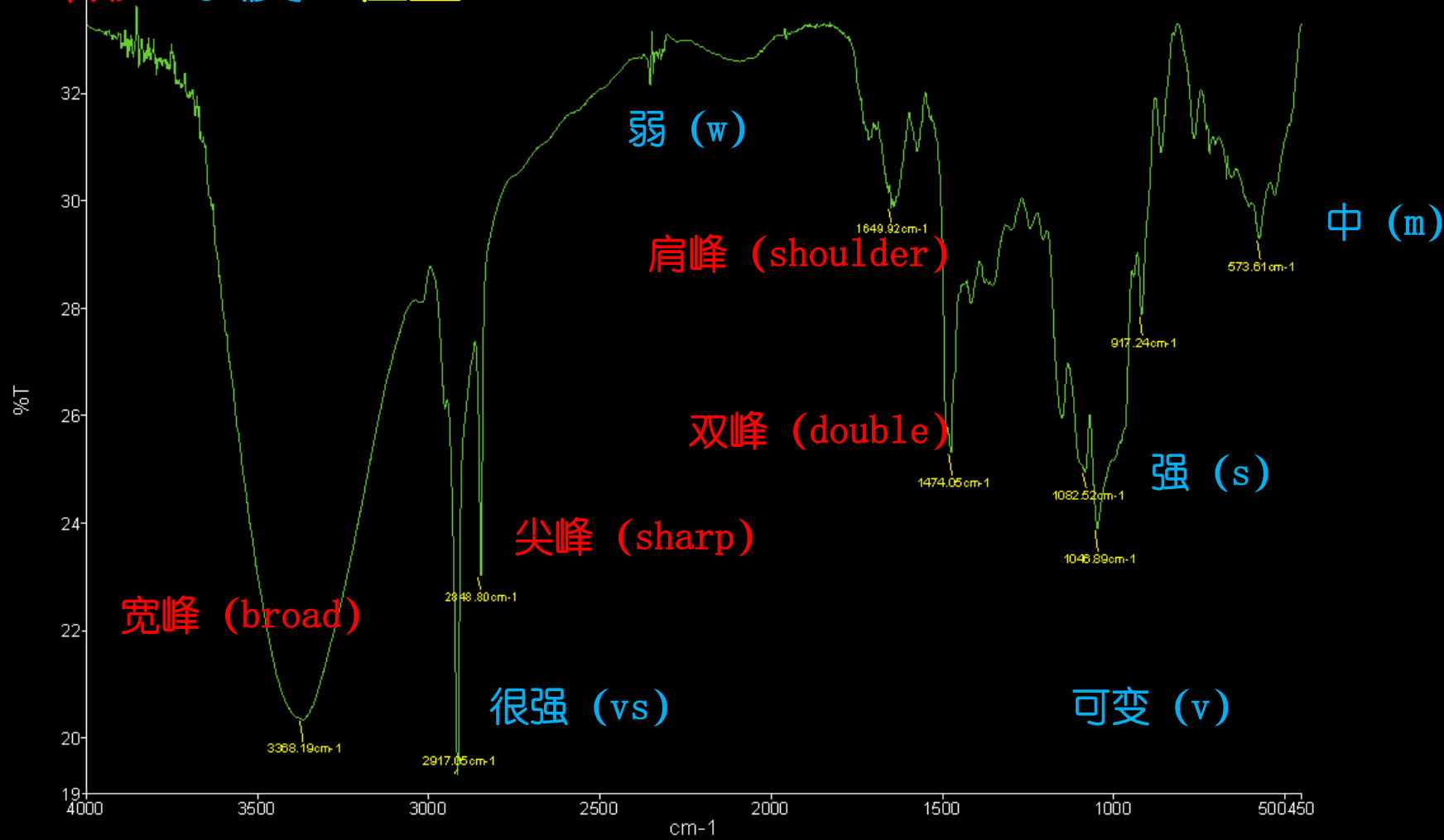


红外光谱

什么样的振动方式
红外强度大？

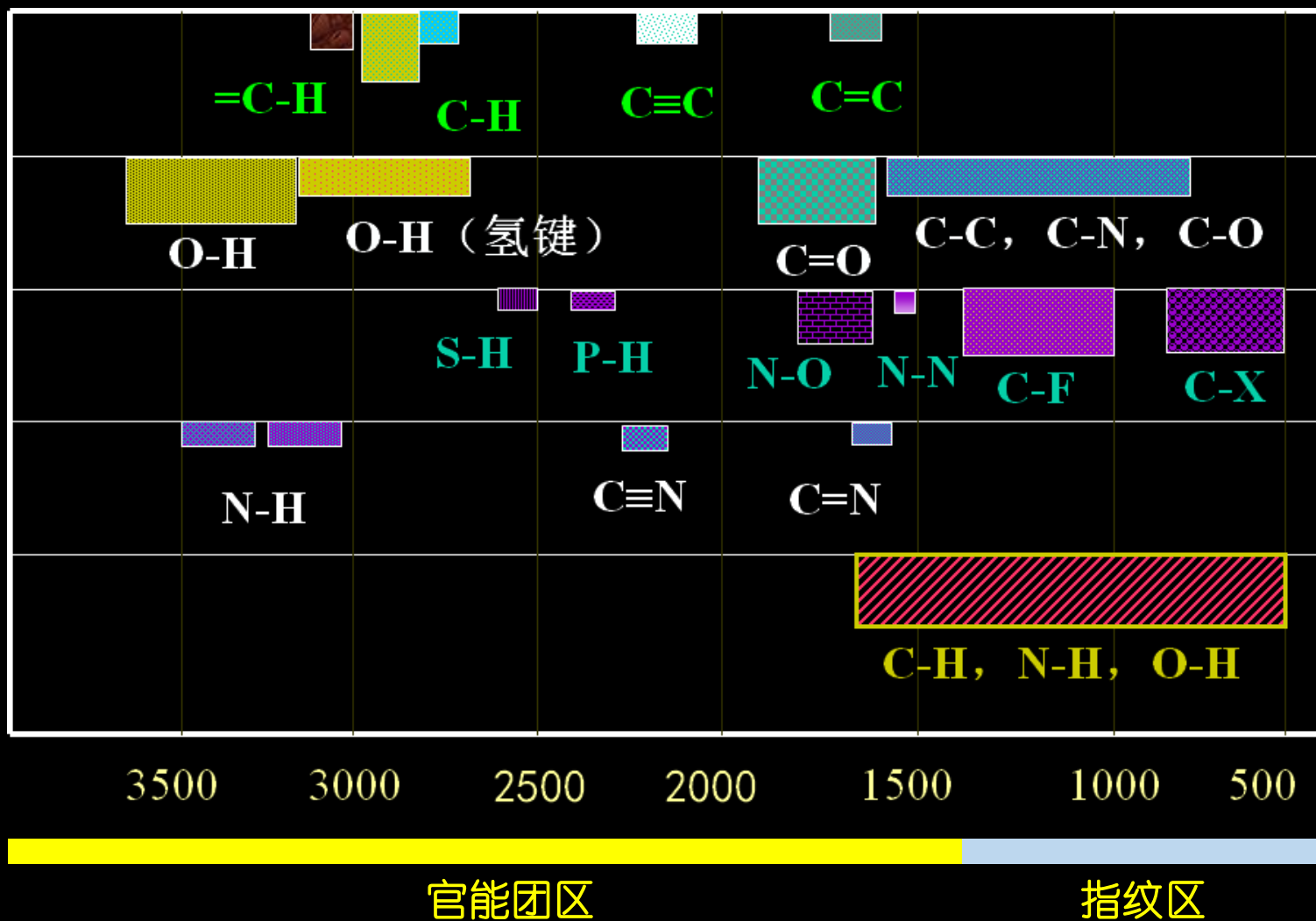
红外光谱图

峰形、强度、位置



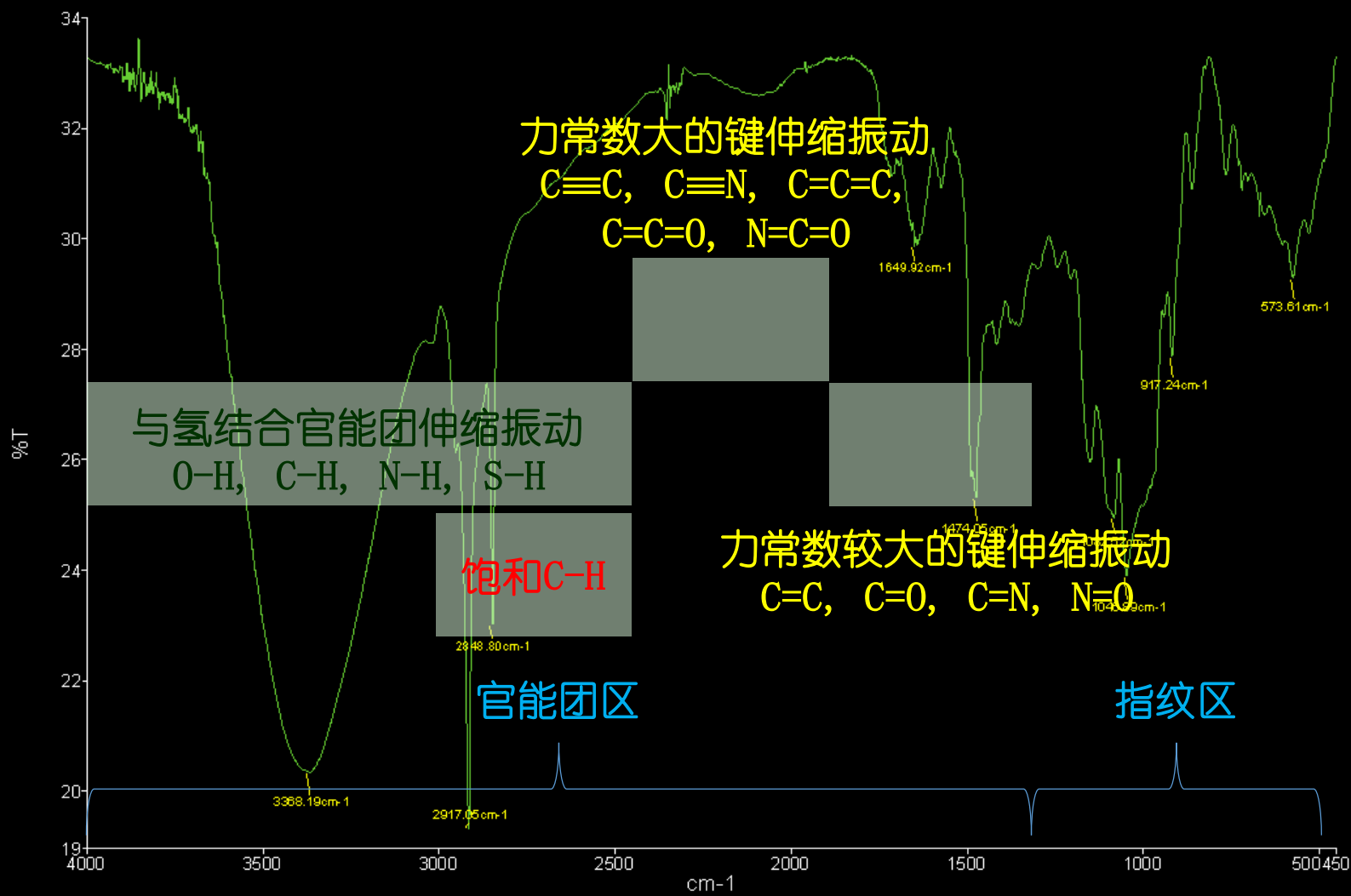
红外光谱

特征频率

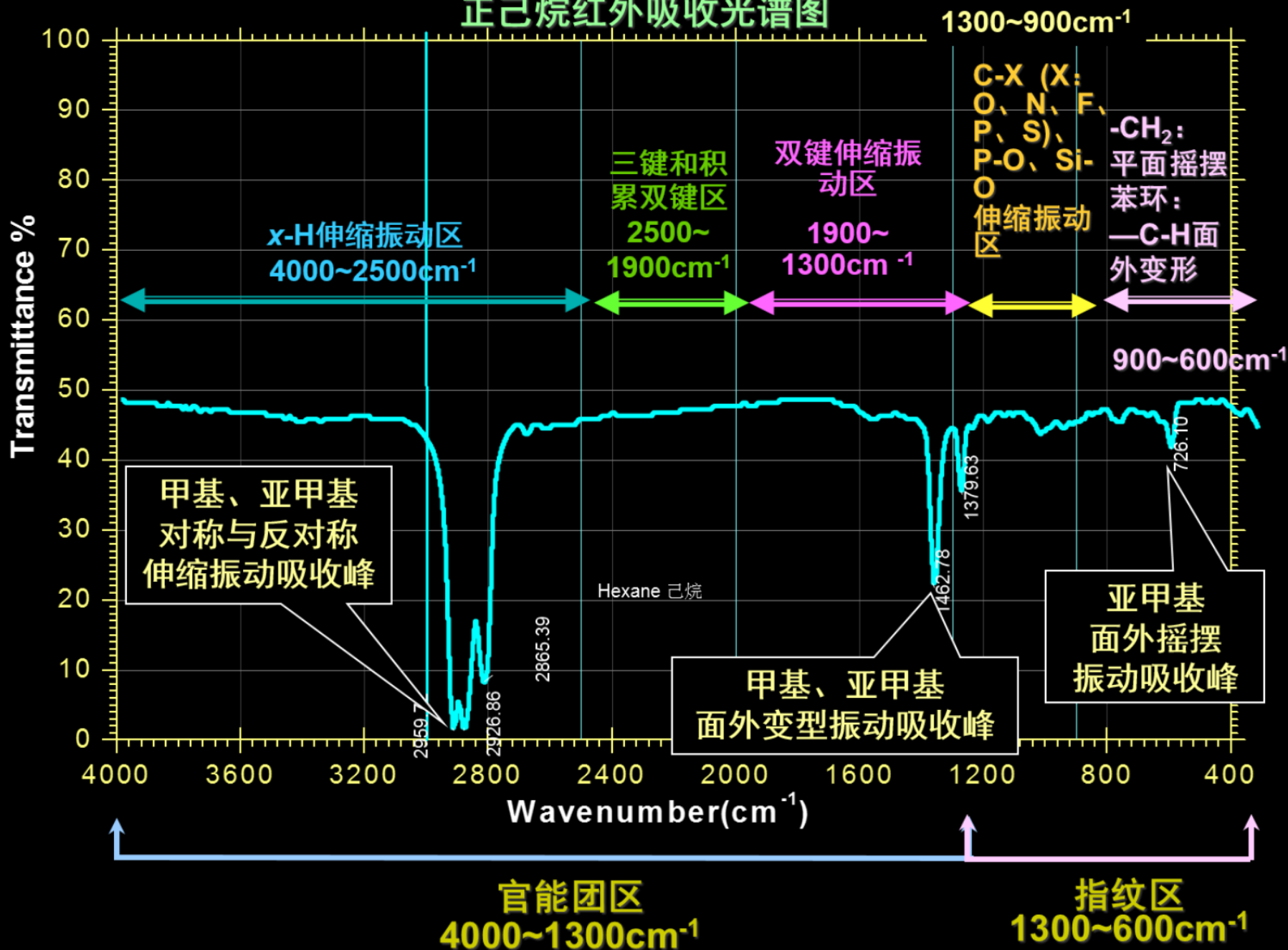


红外光谱

特征频率



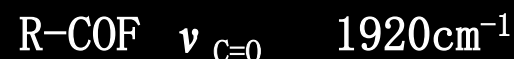
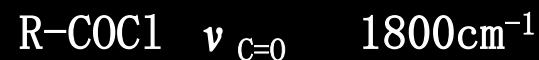
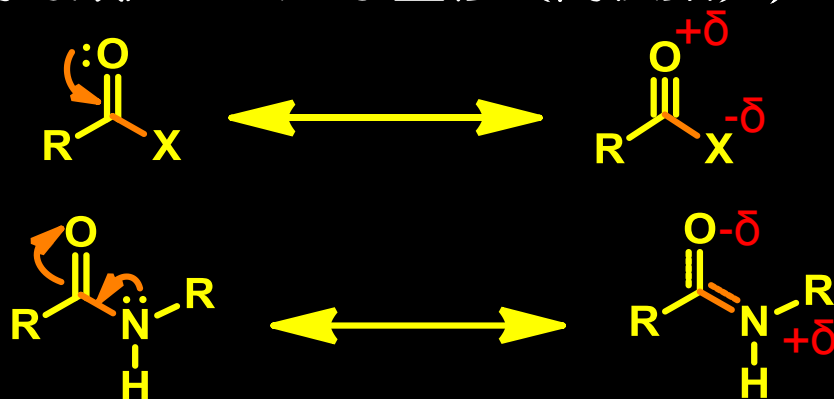
正己烷红外吸收光谱图



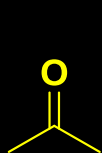
红外光谱

影响红外吸收峰位置的因素

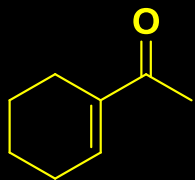
- 诱导效应：吸电子蓝移（高波数），给电子红移（低波数）



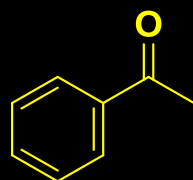
- 共轭效应：红移（低波数）



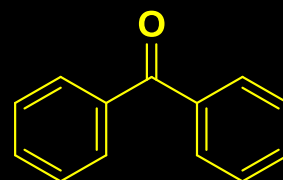
1715 cm^{-1}



1685 cm^{-1}



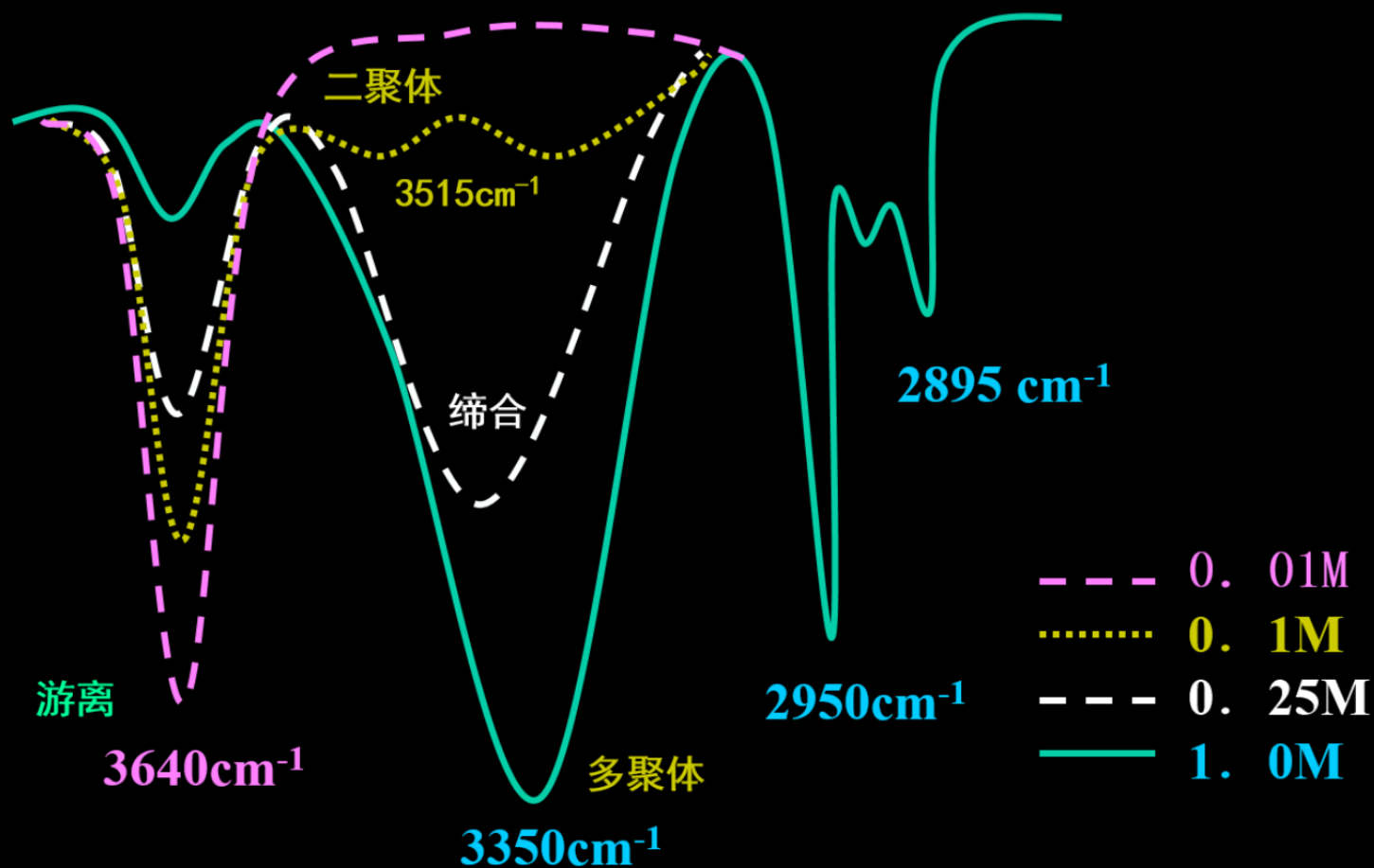
1685 cm^{-1}



1660 cm^{-1}

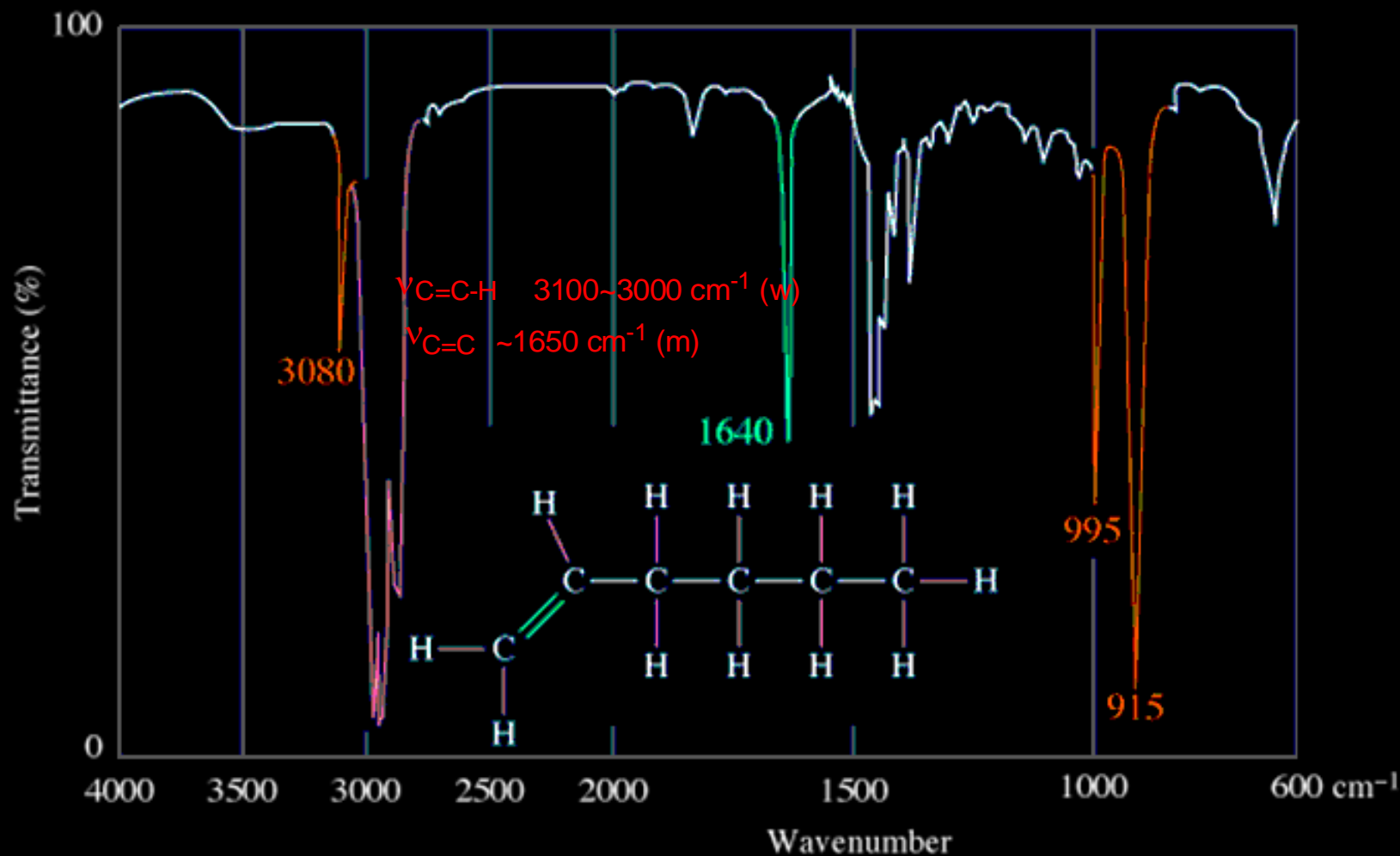
红外光谱

活泼氢：不同浓度乙醇在 CCl_4 中的红外图谱



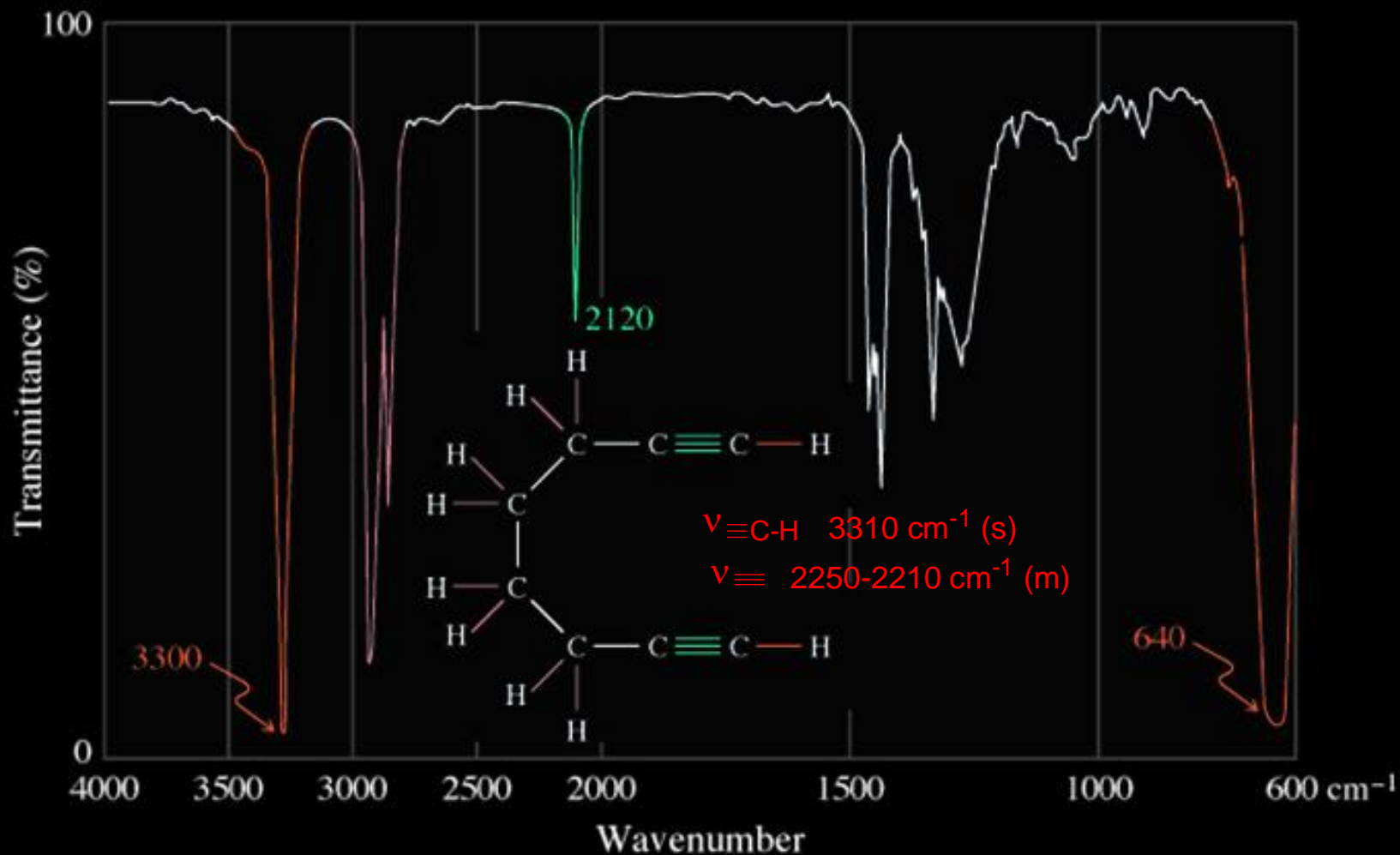
红外光谱

典型的红外光谱图



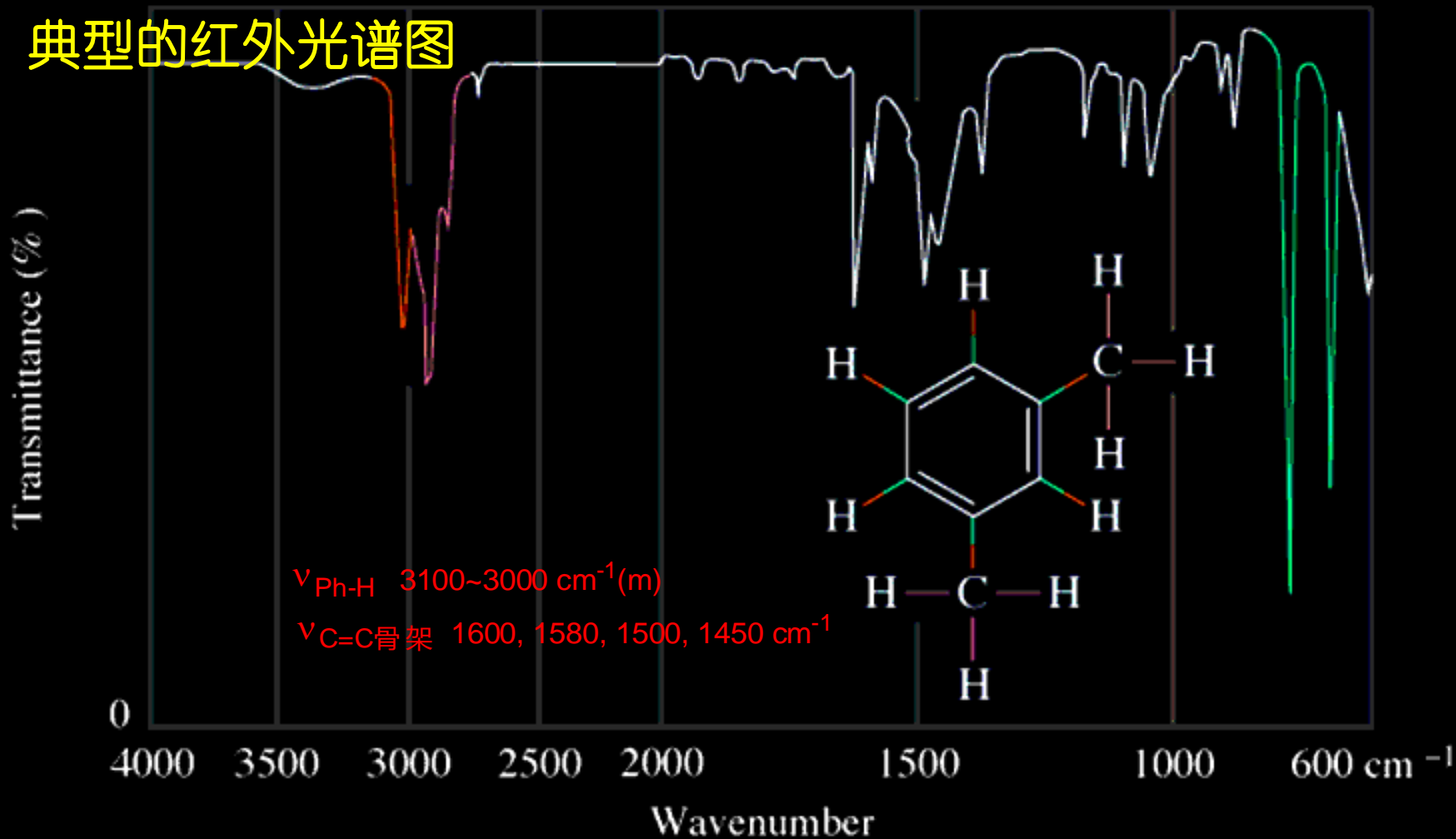
红外光谱

典型的红外光谱图



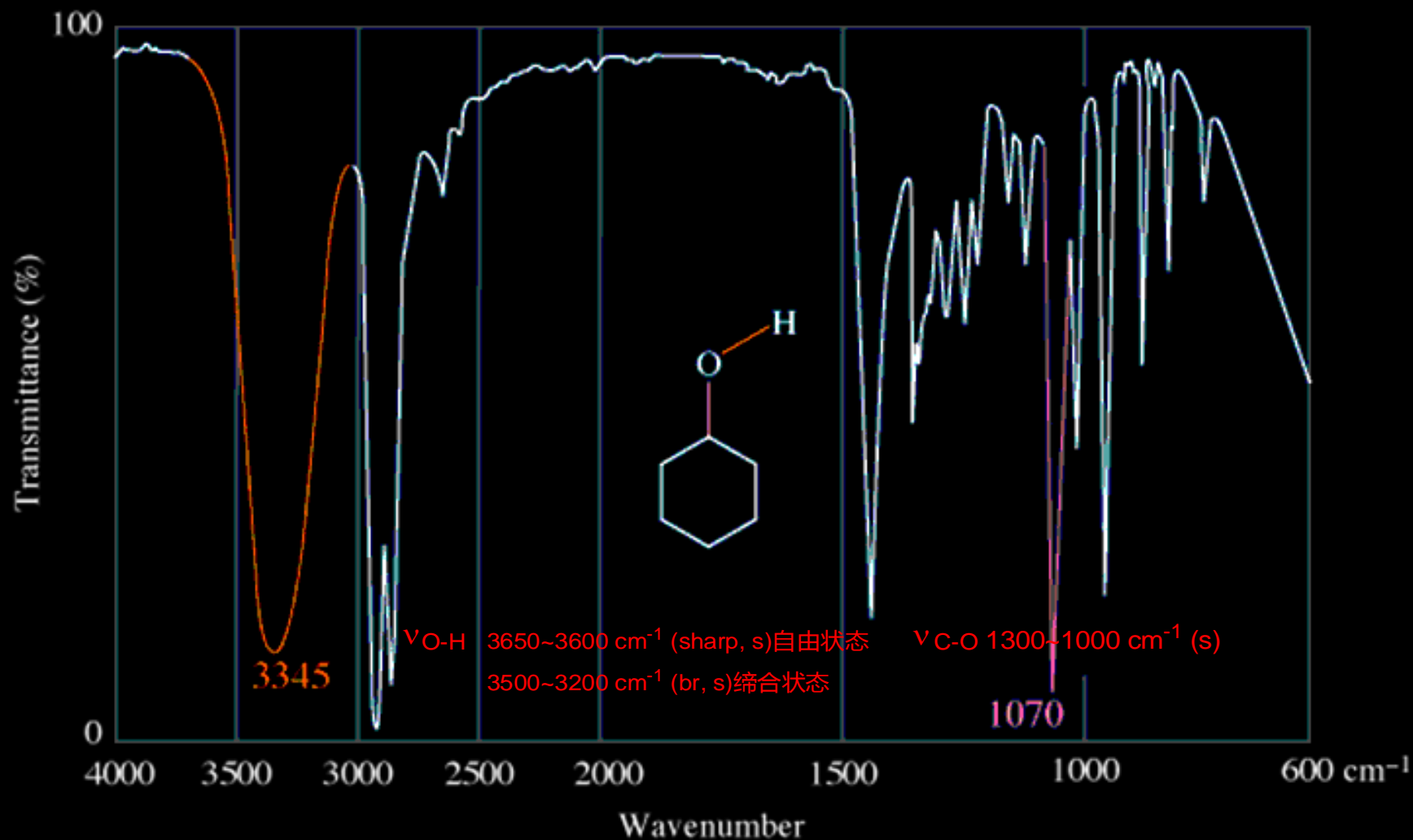
红外光谱

典型的红外光谱图



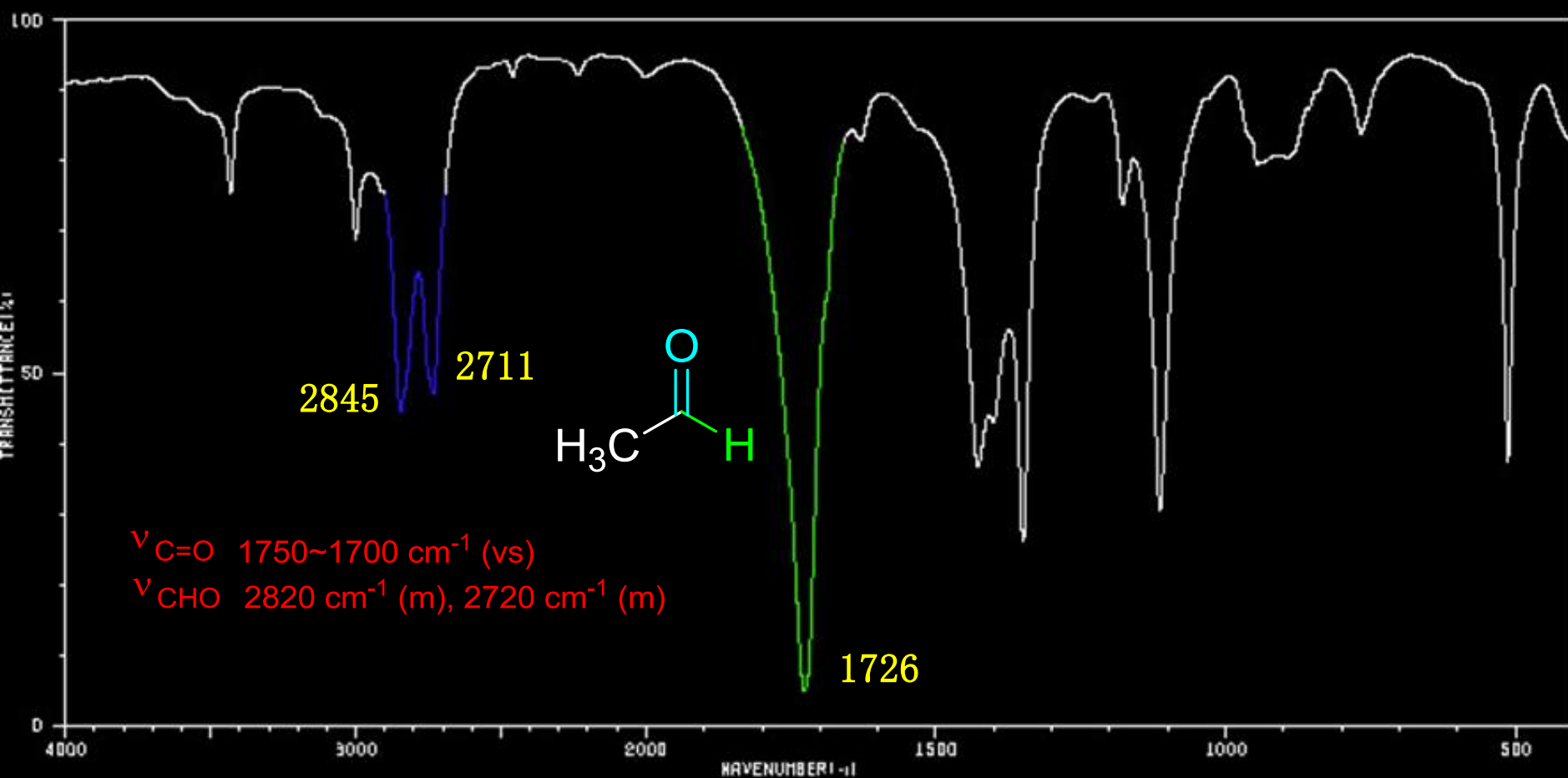
红外光谱

典型的红外光谱图



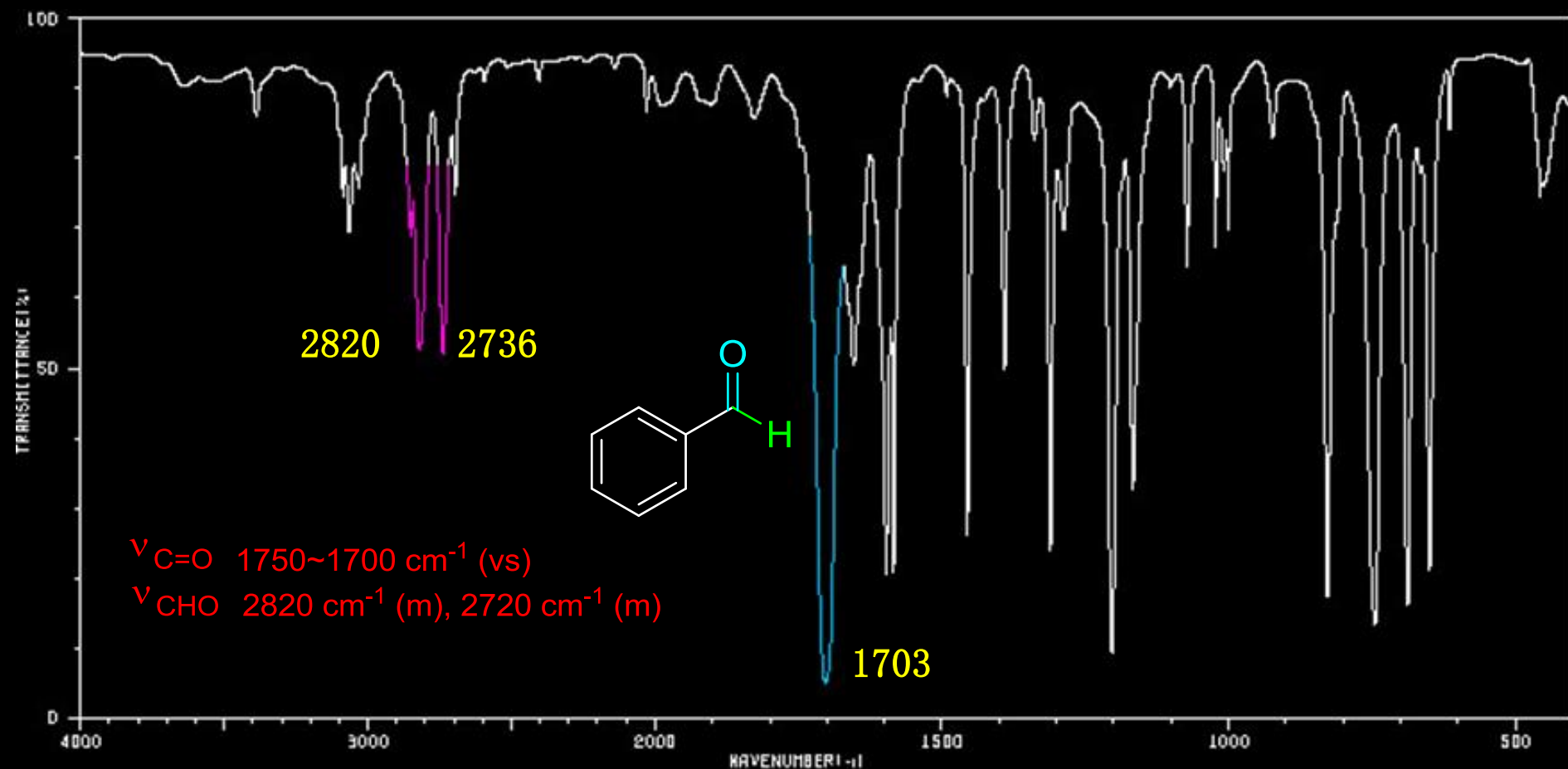
红外光谱

典型的红外光谱图



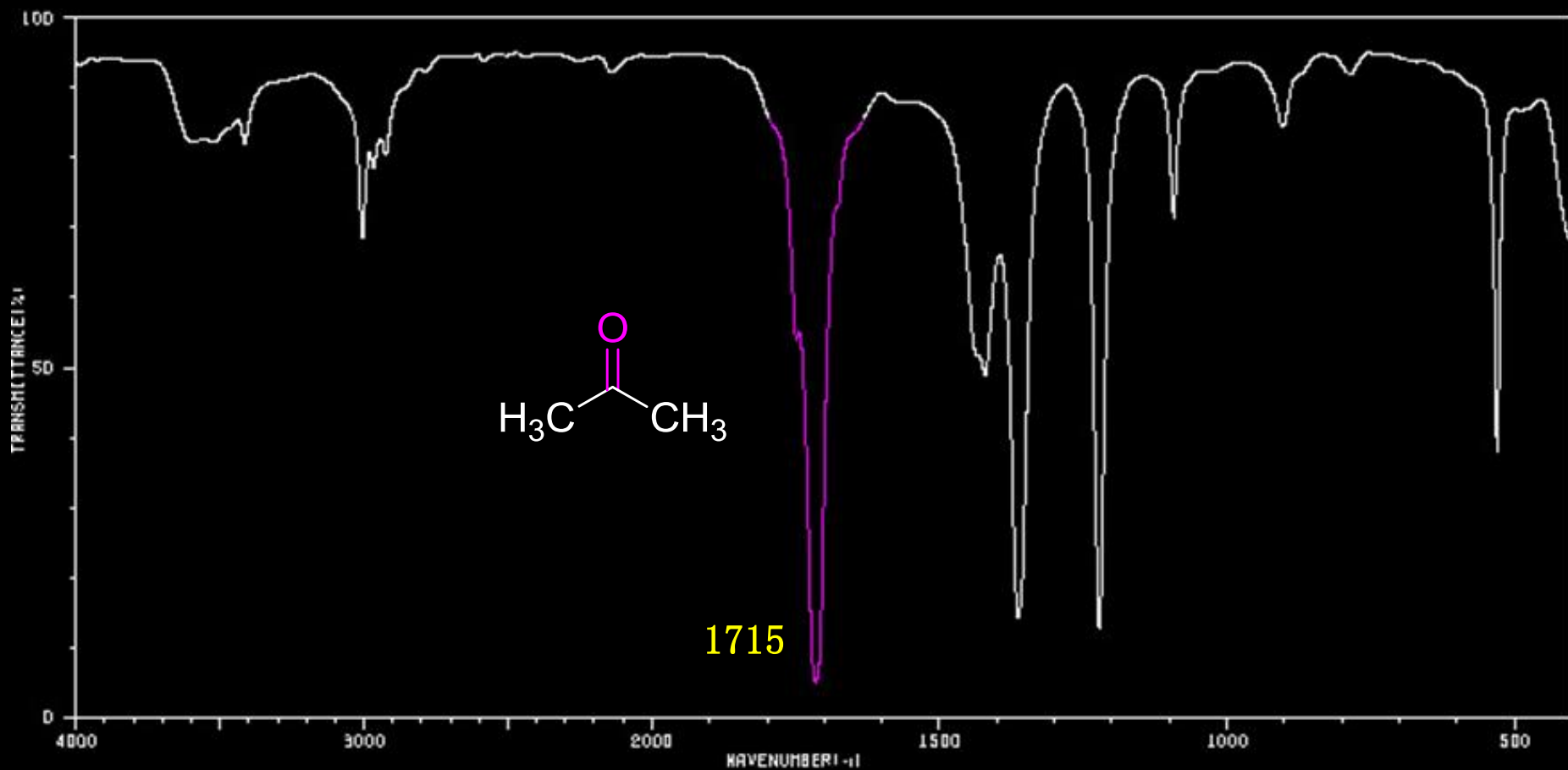
红外光谱

典型的红外光谱图



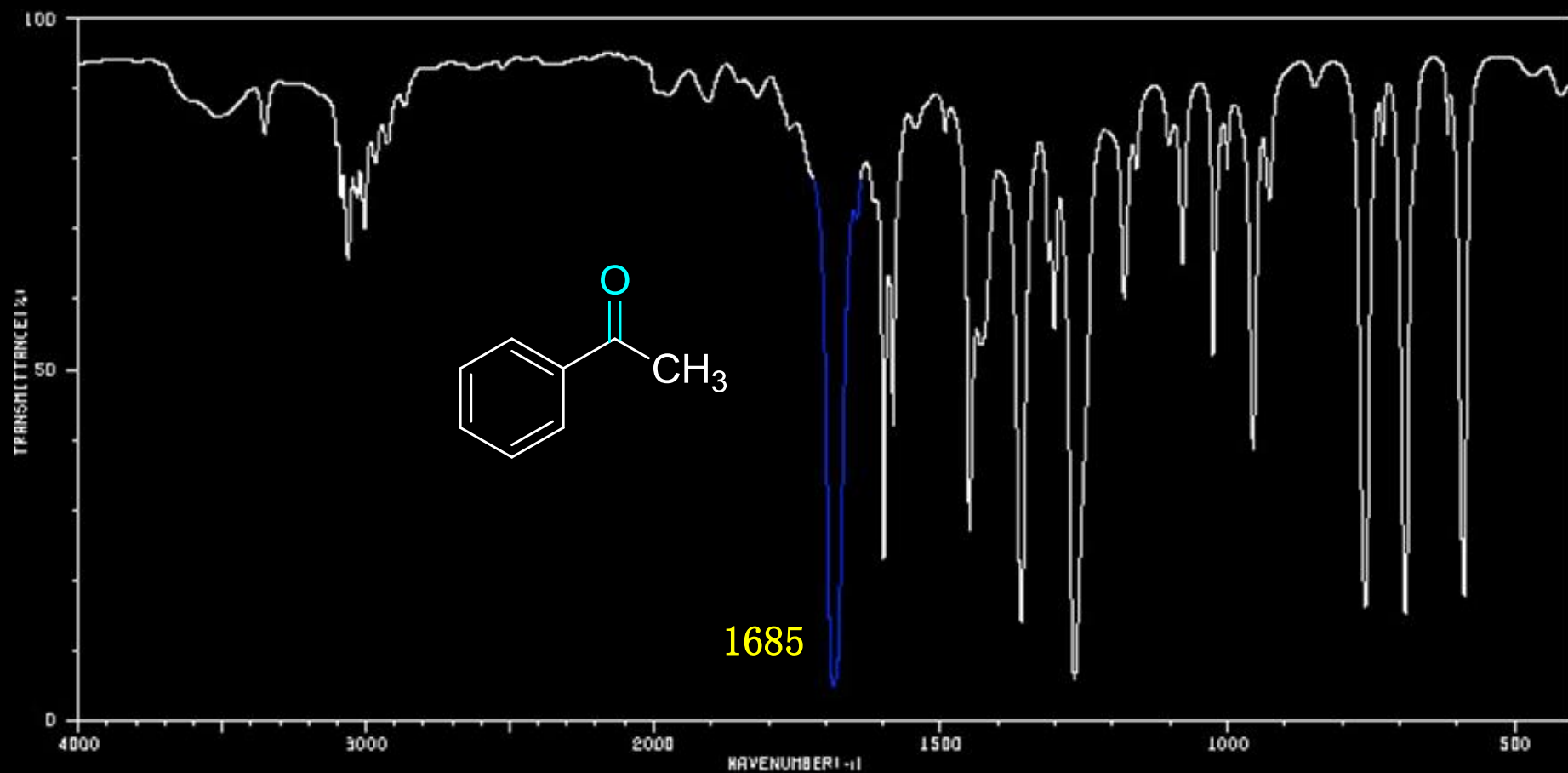
红外光谱

典型的红外光谱图



红外光谱

典型的红外光谱图



红外光谱

在线式红外光谱

质谱

质谱的原理

分子被电子轰击源 (Electron Impact)、快原子轰击源或激光轰击源碰撞, 产生分子或分子片断正离子。正离子被电场 (800-8000V) 加速, 其动能与位能相等:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeU$$

具有一定速度的正离子在磁场作用下发生偏转, Lorentz力与离心力产生平衡:

$$Bzev = \frac{mv^2}{r}$$

两式合并可得荷质比为:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U}$$

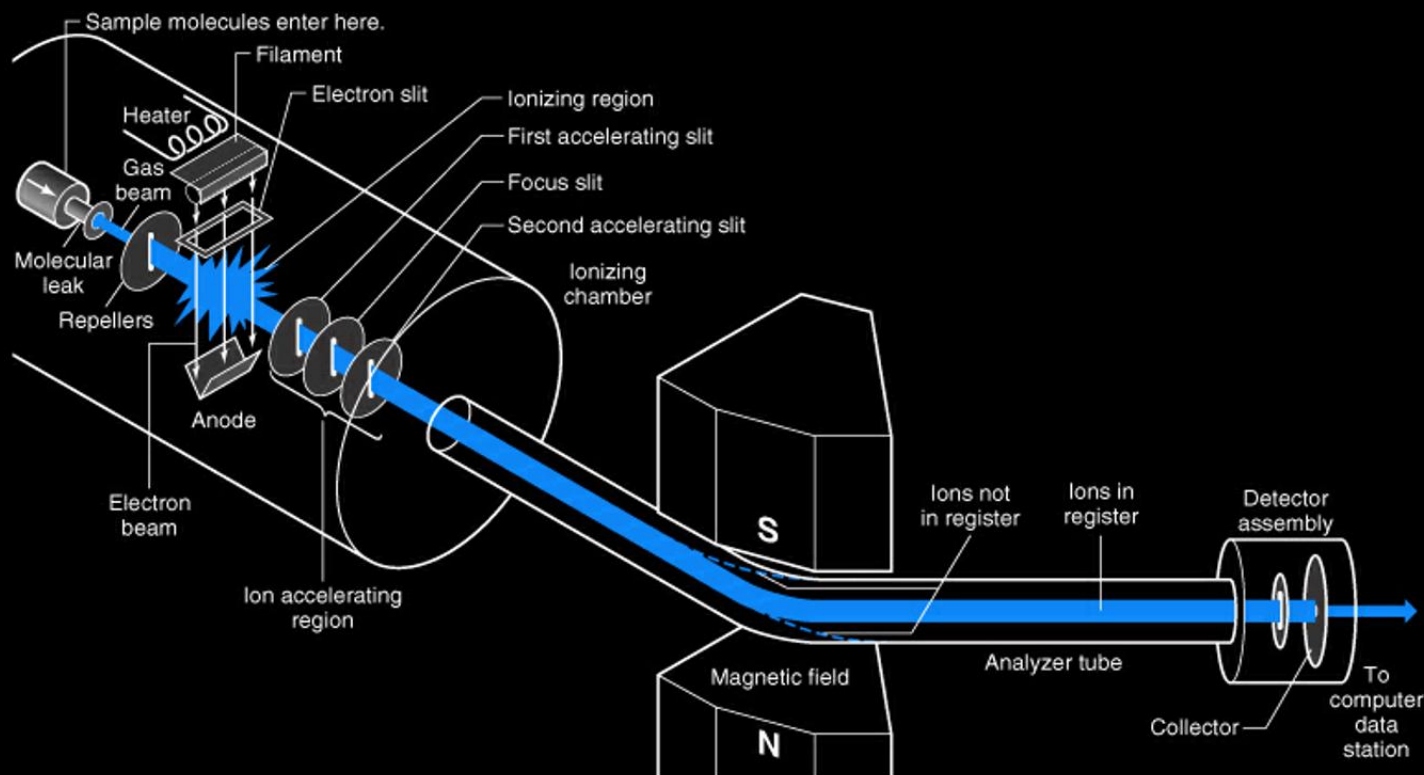
在一定的电场 (U) 和磁场 (B) 作用下, 通过测量曲率半径 (r) 获知荷质比。

质谱

质谱的原理

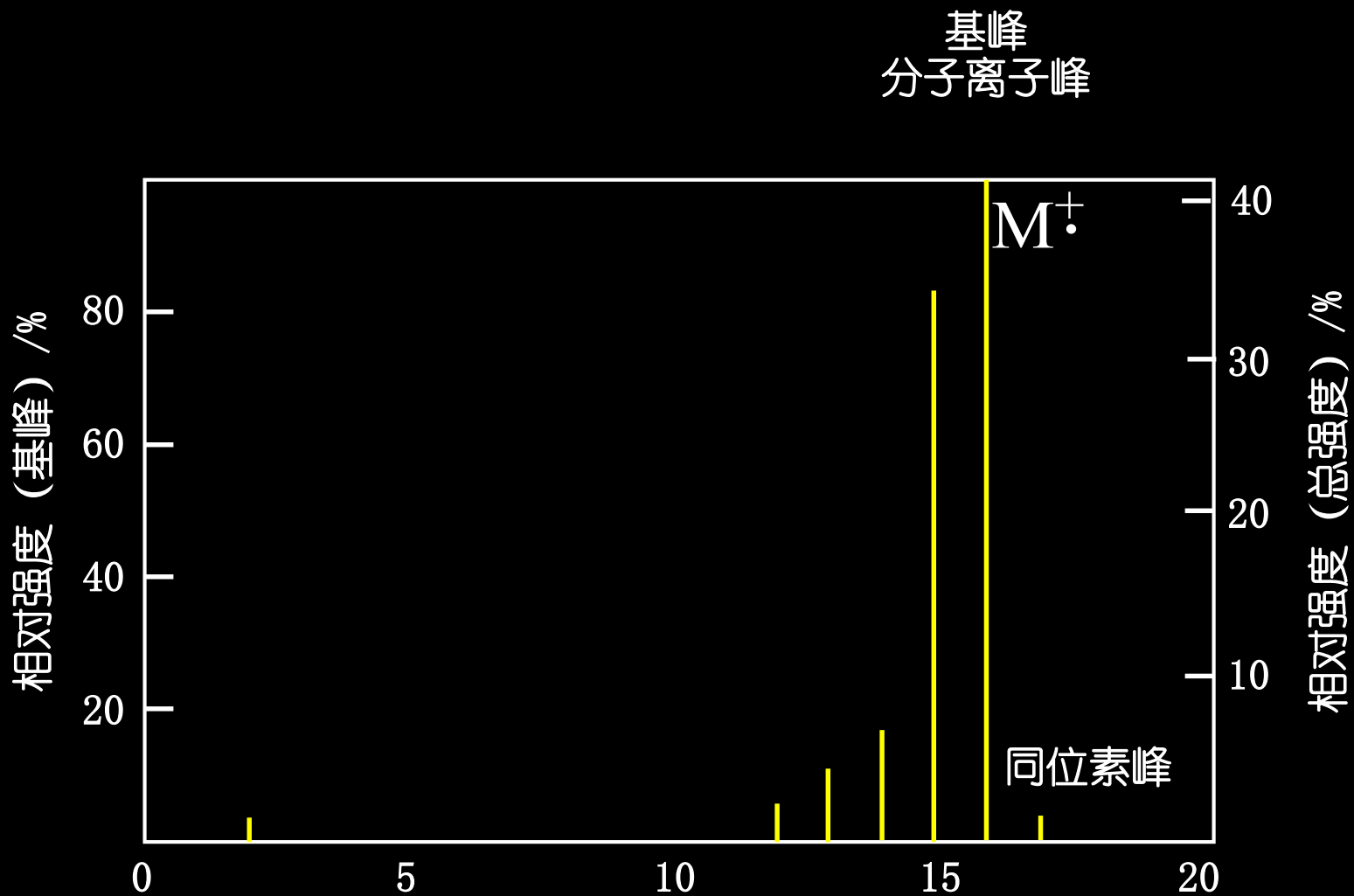
在一定的电场 (U) 和磁场 (B) 作用下, 通过测量曲率半径 (r) 获知荷质比。

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U}$$



质谱

甲烷的质谱



质谱

分子离子峰

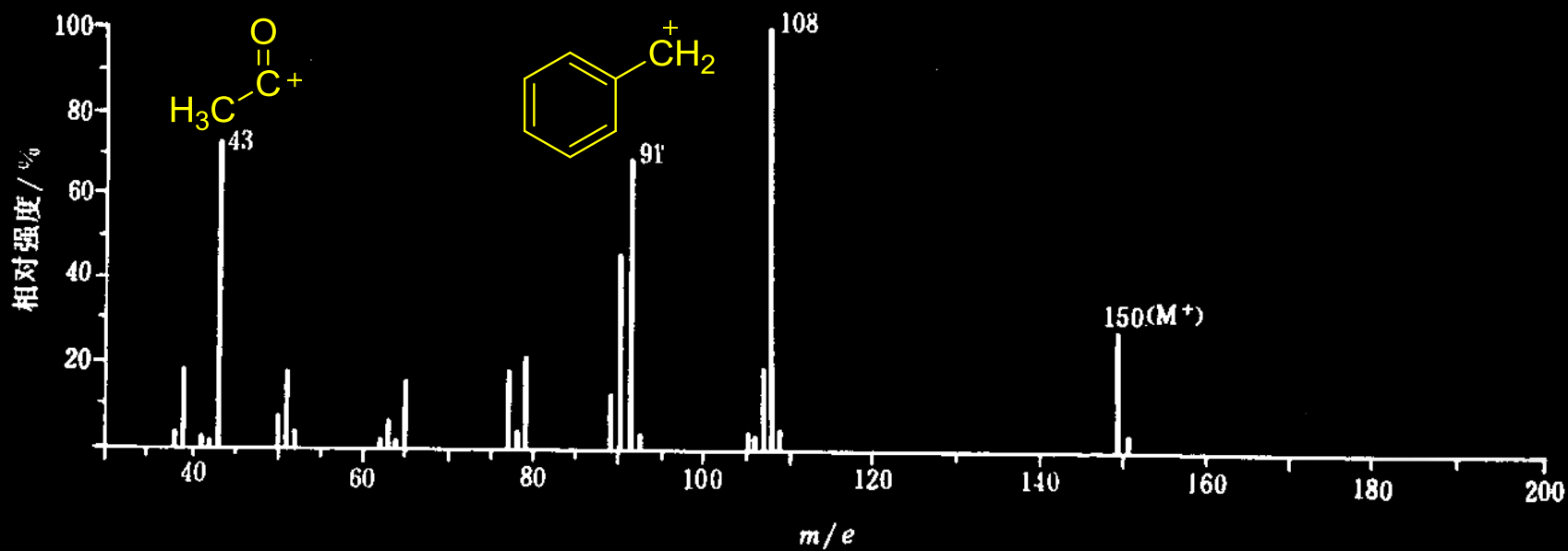
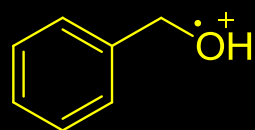
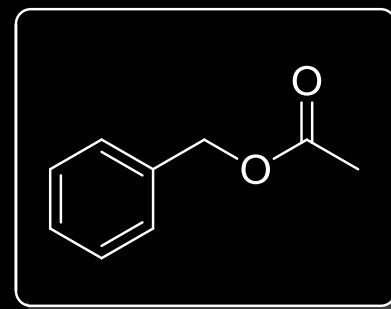


失电子顺序： $n > \pi > \sigma$

- ✓ 氮规则
- ✓ 奇电子离子
- ✓ 与邻峰质量差合理

质谱

质谱图应用



质谱

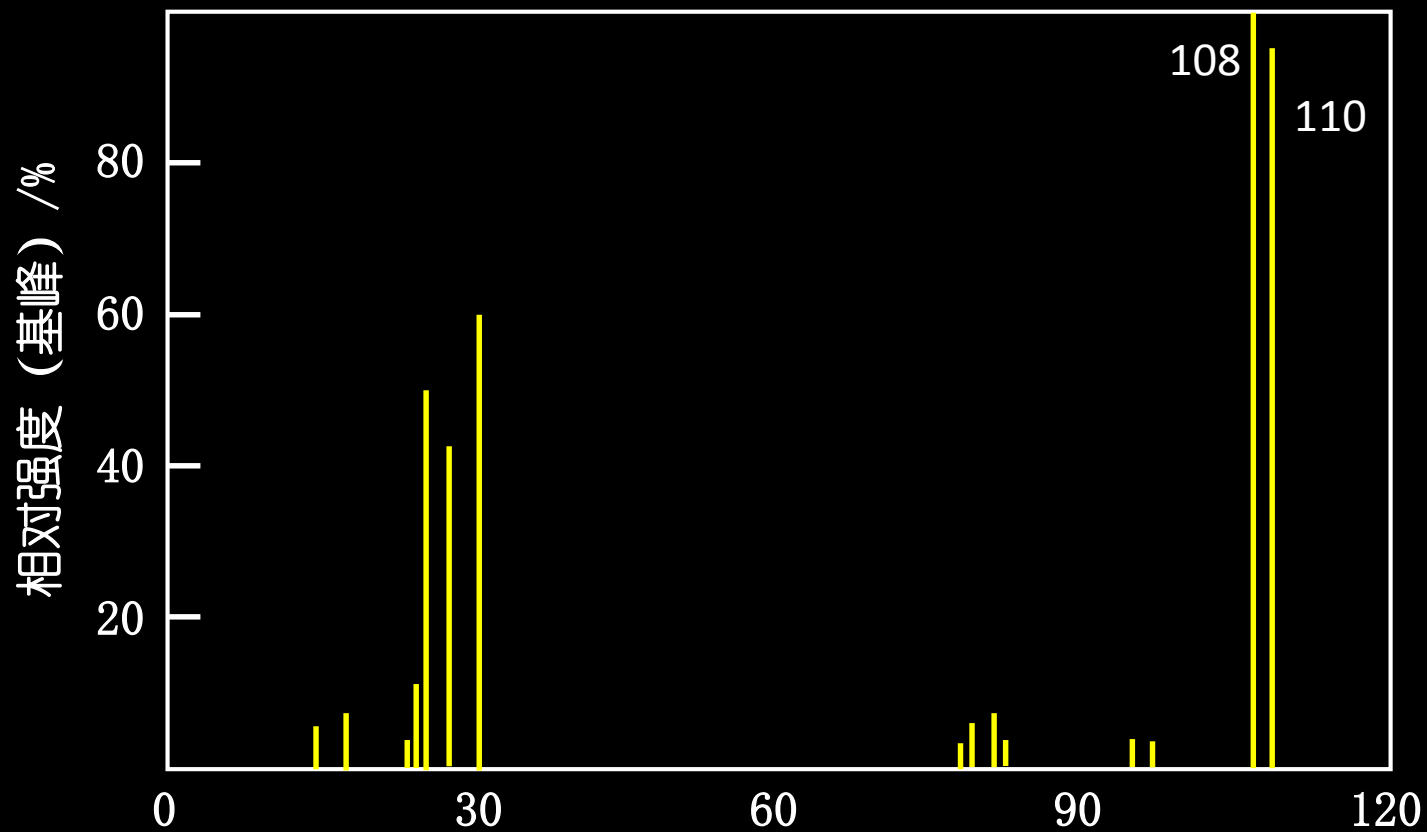
同位素峰

对于有机分子，总有一些M+1、M+2、M+3等峰伴随着分子离子峰M出现，即以同位素峰簇存在。

元素	原子量 (A)	A	A+1	A+2
C	12	100	1.11	
H	1	100	0.015	
N	14	100	0.37	
O	16	100	0.04	0.20
F	19	100		
Si	28	100	5.10	3.35
P	31	100		
S	32	100	0.78	4.40
Cl	35	100		32.5
Br	79	100		98.0
I	127	100		

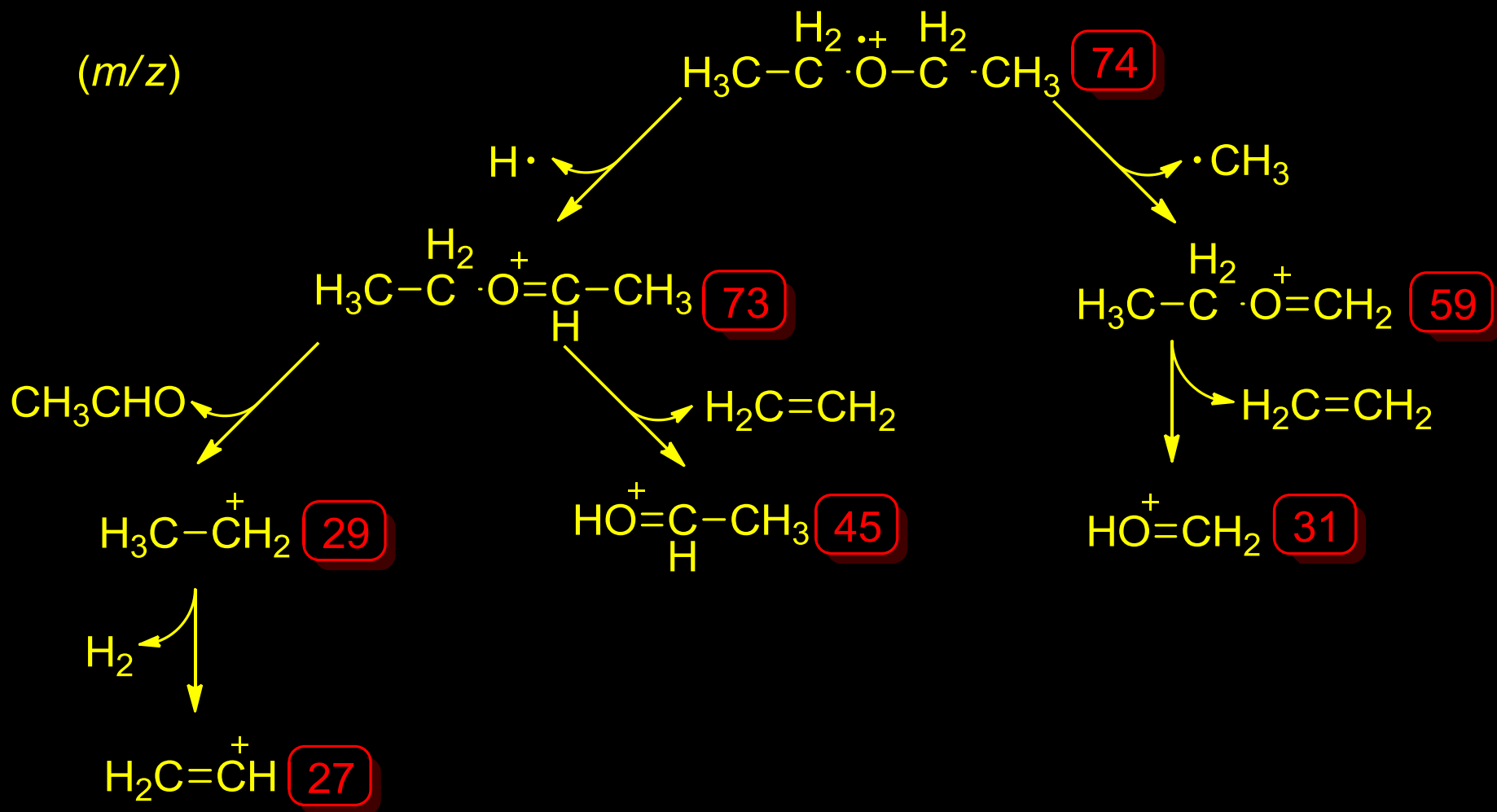
质谱

溴乙烷



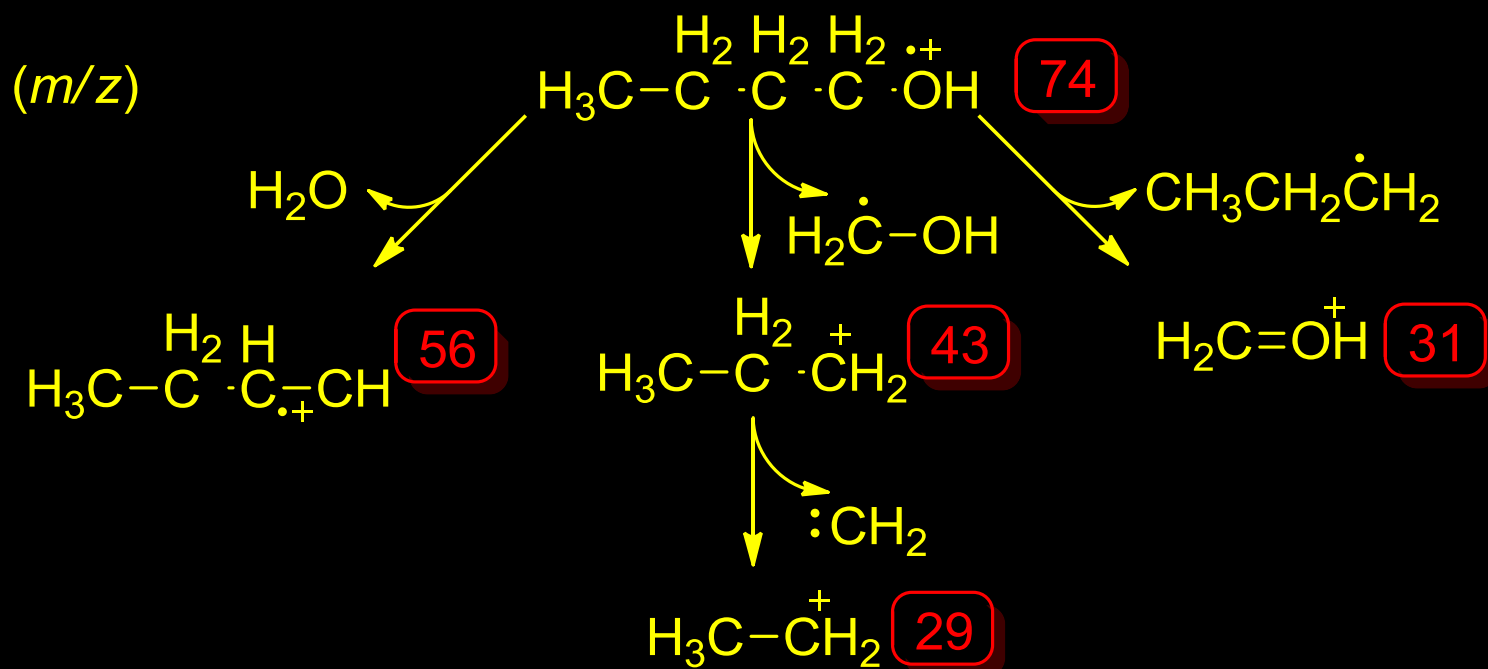
质谱

质谱分子离子峰解析：乙醚



质谱

质谱分子离子峰解析：正丁醇



质谱

现代质谱技术

- 新型轰击源
- 高分辨质谱
- 气相色谱-质谱联用
- 液相色谱-质谱联用

紫外-可见光光谱

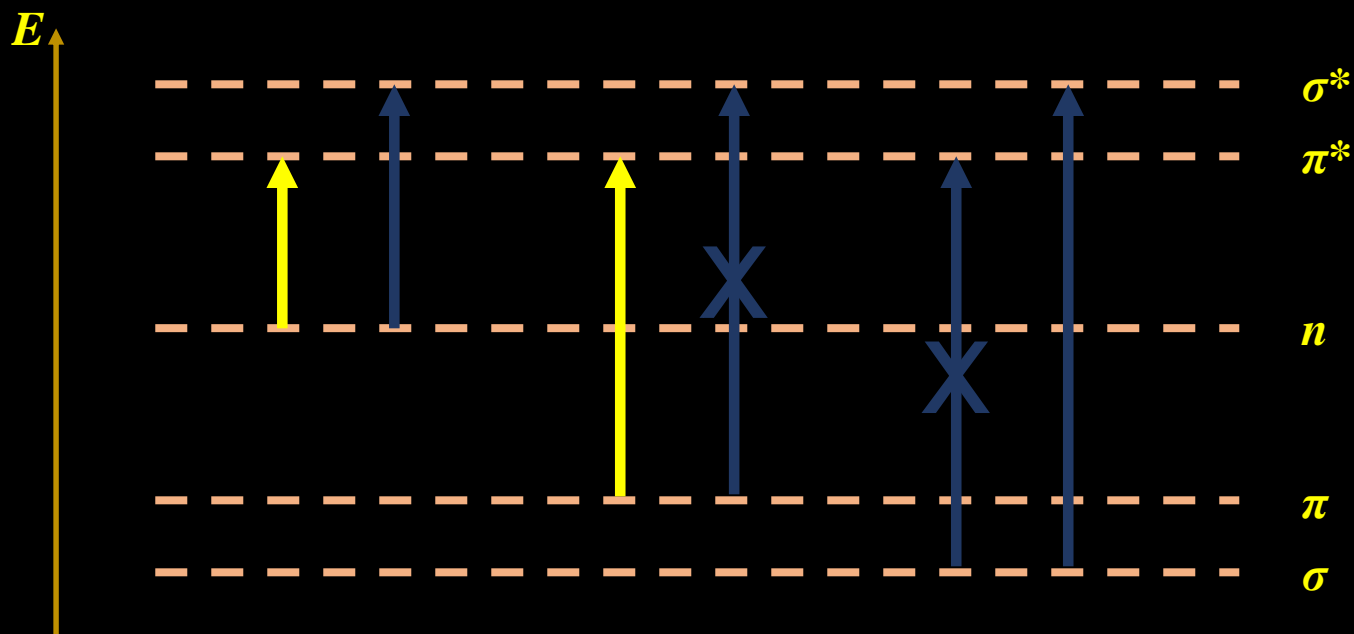
100–200 nm 远紫外（真空紫外）

200–400 nm 近紫外

400–800 nm 可见光谱

提供信息：
共轭体系类型
生色基团

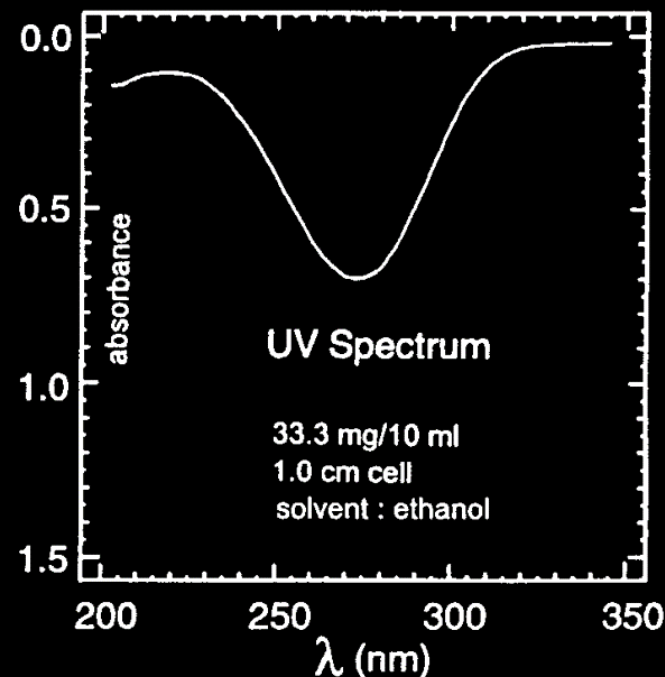
电子跃迁：



紫外-可见光光谱

紫外-可见光光谱提供的信息

- 吸收带的位置 (λ_{\max})
- 吸收带的强度 (ϵ_{\max})
- 吸收带的形状



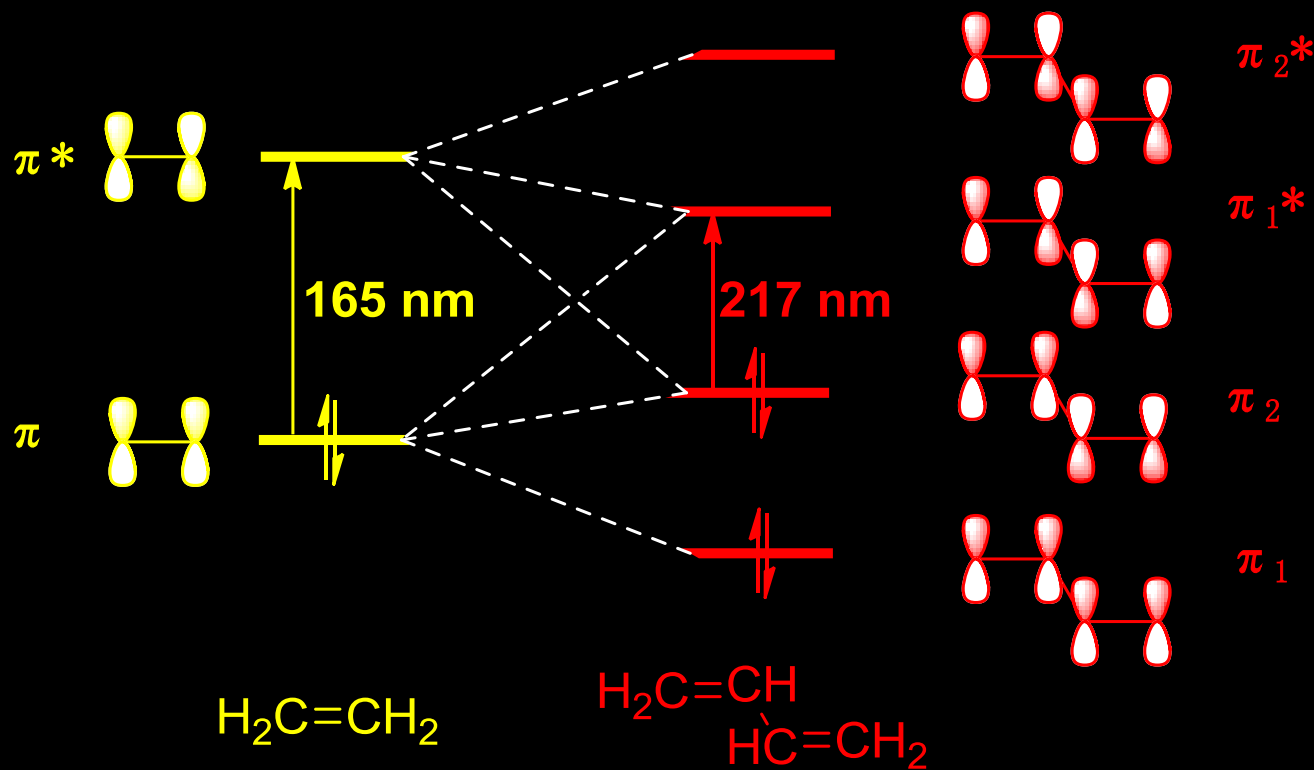
- 横坐标：吸收光的波长，用nm（纳米）为单位
- 纵坐标：吸收光的吸收强度，可以用 $A = \lg(1/T)$ （吸光度）、 $T = I/I_0$ （透射比或透光率或透过率）、 $1-T$ （吸收率）、 $\kappa = A/c \cdot l$ （吸收系数）中的任何一个来表示
- 吸收曲线表示化合物的紫外吸收情况
- Lambert-Beer定律：摩尔吸光度 ϵ

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon * C * l$$

紫外-可见光光谱

共轭体系

增加共轭，增大吸收强度，吸收峰红移



紫外-可见光光谱

基团对紫外-可见光光谱的影响

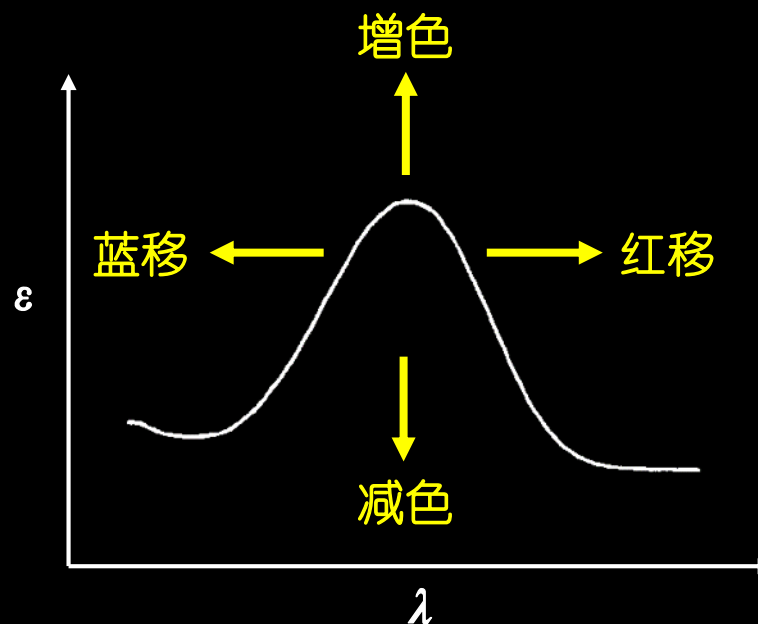
基团	特征	紫外吸收	效应	举例
生色基团	不饱和键	有		C=C, C=O, NO ₂ , Ar-
助色基团	孤对电子	可能有	增强吸收	-OH, -NH, -Cl

红移：波长变长

蓝移：波长变短

增色：吸收增强

减色：吸收减弱



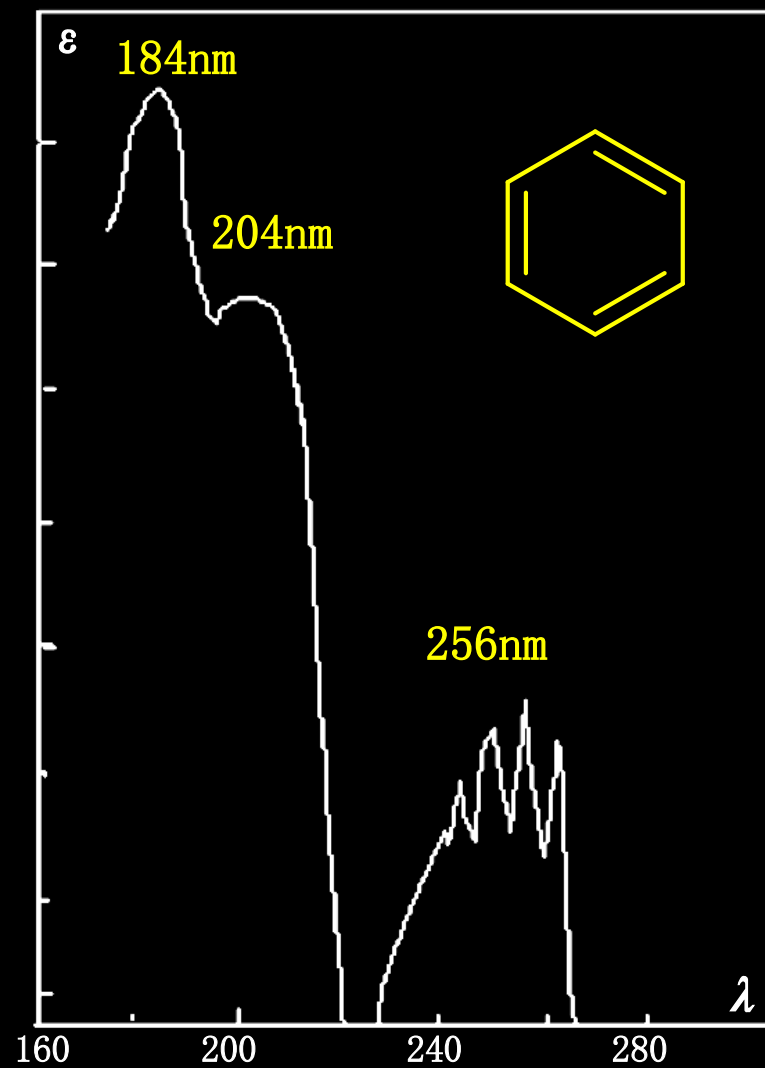
紫外-可见光光谱

基团对紫外-可见光光谱的影响

位置 (nm)	紫外吸收情况	可能的官能团
200-800	无吸收峰	脂肪烃及其卤代物、醇、酸、醚等简单衍生物
210-250	强吸收峰	共轭体系，如共轭二烯、 α, β 不饱和醛酮
250-300	中等强度吸收峰 有精细结构	苯环或者芳环
250-350	中、低强度吸收峰	羰基或者共轭羰基
300以上	强吸收	大量共轭体系或稠环芳烃

紫外-可见光光谱

苯



紫外-可见光光谱

亚甲基蓝



甲基橙

