

目 录

第一章 核磁共振概论	1
1.1 核磁共振基本原理	1
1.1.1 原子核的磁矩	1
1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化	2
1.1.3 核磁共振的产生	3
1.1.4 连续波核磁共振谱仪	6
1.2 化学位移	6
1.2.1 屏蔽常数 σ	7
1.2.2 化学位移 δ	7
1.3 自旋-自旋耦合	8
1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂(裂分)	9
1.3.2 能级图	10
1.3.3 耦合常数 J	12
1.4 宏观磁化强度矢量	13
1.4.1 宏观磁化强度矢量	13
1.4.2 旋转坐标系	14
1.5 弛豫过程	15
1.5.1 什么是弛豫过程	15
1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫	15
1.5.3 核磁共振谱线宽度	17
1.6 脉冲、傅里叶变换核磁共振波谱仪	18
1.6.1 连续波谱仪的缺点	18
1.6.2 强而短的射频脉冲的采用	18
1.6.3 时域谱和频域谱,二者之间的傅里叶变换	19
1.6.4 傅里叶变换波谱仪的优点	22
第二章 核磁共振氢谱	23
2.1 化学位移	24
2.1.1 化学位移的基准	24
2.1.2 氢谱中影响化学位移的因素	25
2.1.3 化学位移的具体数值	29
2.2 耦合常数	38
2.2.1 耦合的矢量模型	38
2.2.2 1J 与 2J	38
2.2.3 3J	39
2.2.4 长程耦合的 J	42

2.2.5	芳环与杂芳环	42
2.3	自旋耦合体系及核磁共振谱图的分类	45
2.3.1	化学等价	45
2.3.2	磁等价	47
2.3.3	自旋体系 (<i>spin system</i>)	48
2.3.4	核磁谱图的分类	49
2.4	几种常见的二级谱体系	50
2.4.1	AB 体系	50
2.4.2	AB ₂ 体系	50
2.4.3	AMX 体系	52
2.4.4	ABX 体系	52
2.4.5	ABC 体系	55
2.4.6	A ₂ B ₂ 体系或 AA'BB' 体系	55
2.5	常见的一些复杂谱	55
2.5.1	取代苯环	55
2.5.2	取代的杂芳环	58
2.5.3	单取代乙烯	58
2.5.4	正构长链烷基	58
2.6	辅助谱图分析的一些方法	60
2.6.1	使用高频仪器	60
2.6.2	重氢交换	60
2.6.3	介质效应	61
2.6.4	位移试剂	61
2.6.5	计算机模拟谱图	62
2.7	双共振	63
2.7.1	自旋去耦	63
2.7.2	选择性自旋去耦	67
2.7.3	核 <i>Overhauser</i> 效应	68
2.7.4	INDOR 实验	73
2.7.5	自旋微扰	77
2.8	核磁共振中的动力学现象	78
2.8.1	动力学核磁共振实验	78
2.8.2	活泼氢 (OH、NH、SH) 的图谱	80
2.9	核磁共振氢谱的解析	82
2.9.1	样品的配制及作图	82
2.9.2	解析步骤	82
2.9.3	谱图解析举例	85
第三章	核磁共振碳谱	96
3.1	概述	96
3.1.1	核磁共振碳谱的优点	96
3.1.2	测定碳谱的困难	97

3.1.3	碳谱谱图	98
3.2	化学位移	98
3.2.1	^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽	98
3.2.2	链状烷烃及其衍生物	101
3.2.3	环烷烃及取代环烷烃	104
3.2.4	烯烃及取代烯烃	106
3.2.5	苯环及取代苯环	109
3.2.6	羰基化合物	112
3.2.7	氢键及介质的影响	115
3.3	碳谱中的耦合现象及各种去耦方法	116
3.3.1	碳谱中的耦合现象	116
3.3.2	宽带去耦	116
3.3.3	偏共振去耦	118
3.3.4	选择性去耦与低功率选择性去耦	120
3.3.5	门控去耦	123
3.4	弛豫	124
3.4.1	有关纵向弛豫的理论	124
3.4.2	弛豫时间的测定	127
3.4.3	T_1 的应用	130
3.5	核磁共振碳谱的解析	130
3.5.1	样品的制备及作图	130
3.5.2	碳谱解析的步骤	131
3.5.3	谱图解析举例	132
第四章	核磁共振的新进展	142
4.1	基本知识	142
4.1.1	横向磁化矢量	142
4.1.2	自旋回波	144
4.1.3	选择性布居数翻转 SPI	152
4.2	碳原子级数的确定	153
4.2.1	J 调制法或 APT 法	153
4.2.2	INEPT 法	157
4.2.3	DEPT 法	161
4.3	二维核磁共振谱	163
4.3.1	二维核磁共振谱概述	163
4.3.2	J 分辨谱	165
4.3.3	位移相关谱	168
4.4	碳原子的连接顺序	173
第五章	有机质谱	176
5.1	有机质谱基本知识	176
5.1.1	质谱仪器	176

5.1.2	质谱	178
5.1.3	有机质谱中的各种离子	179
5.2	分子离子	180
5.2.1	分子离子的形成	180
5.2.2	分子离子峰的强度	181
5.2.3	分子离子峰的判别	182
5.2.4	分子式的确定	183
5.3	有机质谱中的反应及其机理	187
5.3.1	概述	187
5.3.2	简单断裂	188
5.3.3	重排	193
5.3.4	脂环化合物的复杂断裂	201
5.3.5	初级碎片离子的后续分解	203
5.3.6	准平衡理论	203
5.3.7	Stevenson-Audier 规则	204
5.3.8	研究有机质谱反应机理的方法	205
5.4	常见官能团的质谱裂解模式	206
5.4.1	烷烃	206
5.4.2	不饱和脂肪烃	208
5.4.3	含饱和杂原子的脂肪族化合物	208
5.4.4	含不饱和杂原子的脂肪族化合物	214
5.4.5	烷基苯	216
5.4.6	杂原子取代的芳香族化合物	217
5.4.7	杂芳环及其衍生物	218
5.5	亚稳离子	219
5.5.1	在第二无场区产生的亚稳离子	219
5.5.2	在第一无场区产生的亚稳离子	221
5.5.3	离子动能谱	223
5.5.4	质能谱	224
5.5.5	联动扫描	225
5.5.6	亚稳离子所提供的信息	227
5.5.7	离子分解时内能的释放及亚稳离子的峰宽	228
5.6	有机质谱的几项重要进展	231
5.6.1	软电离技术	231
5.6.2	气相色谱-质谱及液相色谱-质谱联机 (GC/MS, LC/MS)	233
5.6.3	计算机用于谱图检索、解析	234
5.6.4	碰撞活化	237
5.6.5	串联质谱	238
5.7	质谱的解析	239
5.7.1	质谱解析的方法、步骤	239
5.7.2	例题	241

第六章 红外光谱和拉曼光谱	254
6.1 红外谱图基本知识	254
6.1.1 波长和波数	254
6.1.2 电磁波波段的划分	255
6.1.3 近红外、中红外和远红外	255
6.1.4 红外吸收强度的表示	256
6.2 红外光谱原理	256
6.2.1 双原子分子的红外吸收频率	256
6.2.2 多原子分子的红外吸收频率	258
6.2.3 红外吸收强度	260
6.3 官能团的特征频率	260
6.3.1 官能团具有特征吸收频率	260
6.3.2 影响官能团吸收频率的因素	261
6.3.3 常见官能团的特征吸收频率	263
6.4 红外谱图解析	263
6.4.1 红外吸收波段	263
6.4.2 指纹区和官能团区	265
6.4.3 红外谱解析要点及注意事项	270
6.4.4 红外谱解析举例	271
6.5 拉曼光谱的原理及应用	276
6.5.1 拉曼光谱原理	276
6.5.2 拉曼光谱的优点及其应用	279
第七章 紫外和可见光谱	281
7.1 基本知识	281
7.1.1 作图方法	281
7.1.2 紫外及可见光的波段	281
7.1.3 朗伯-比尔定律	282
7.2 基本原理	283
7.2.1 电子跃迁产生紫外、可见吸收光谱	283
7.2.2 紫外吸收谱带的形状	283
7.2.3 多原子分子电子能级跃迁的种类	284
7.2.4 基本术语	284
7.3 各类化合物的紫外吸收	285
7.3.1 简单分子	285
7.3.2 含有共轭体系的分子	286
7.3.3 芳香族化合物	291
7.4 紫外谱图的解析	297
7.4.1 隔离效应与加和规律	297
7.4.2 紫外谱图提供的结构信息	297
7.4.3 解析紫外谱图方法及有关注意事项	298
7.4.4 紫外谱用于结构推断应用举例	299

第八章 谱图综合解析	301
8.1 综合解析各种谱图的步骤	301
8.2 确定未知物所含官能团 (或结构单元)	301
8.2.1 取代苯环.....	304
8.2.2 正构长链烷基.....	305
8.2.3 醇和酚.....	306
8.2.4 羰基化合物.....	307
8.3 例题	307
参考文献	327
附录 1 常见官能团红外吸收特征频率表	329
附录 2 红外吸收和有机化合物结构相关表	343

第一章 核磁共振概论

1945 年以 F. Bloch 和 E. M. Purcell 为首的两个小组几乎同时发现了核磁共振 (*nuclear magnetic resonance, NMR*) 现象。他们二人因此获得 1952 年诺贝尔物理奖。今天核磁共振已成为鉴定有机化合物结构及研究化学动力学等的极为重要的方法, 在有机化学、生物化学、药物化学、物理化学、无机化学及多种工业部门中得到广泛应用。

1.1 核磁共振基本原理

1.1.1 原子核的磁矩

核磁共振的研究对象为具有磁矩的原子核。原子核是带正电荷的粒子, 其自旋运动将产生磁矩, 但并非所有同位素的原子核都有自旋运动, 只有存在自旋运动的原子核才具有磁矩。

原子核的自旋运动与自旋量子数 I 相关。 $I = 0$ 的原子核没有自旋运动。 $I \neq 0$ 的原子核有自旋运动。

原子核可按 I 的数值分为以下三类:

1) 中子数、质子数均为偶数, 则 $I = 0$, 如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等。

2) 中子数与质子数其一为偶数, 另一为奇数, 则 I 为半整数, 如

$I = \frac{1}{2}$: ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{77}Se 、 ^{113}Cd 、 ^{119}Sn 、 ^{195}Pt 、 ^{199}Hg 等;

$I = \frac{3}{2}$: ^7Li 、 ^9Be 、 ^{11}B 、 ^{23}Na 、 ^{33}S 、 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 、 ^{39}K 、 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br 等;

$I = \frac{5}{2}$: ^{17}O 、 ^{25}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{55}Mn 、 ^{67}Zn 等;

$I = \frac{7}{2}$ 、 $\frac{9}{2}$ 等。

3) 中子数、质子数均为奇数, 则 I 为整数, 如 ^2H 、 ^6Li 、 ^{14}N 等 $I = 1$; ^{58}Co ,

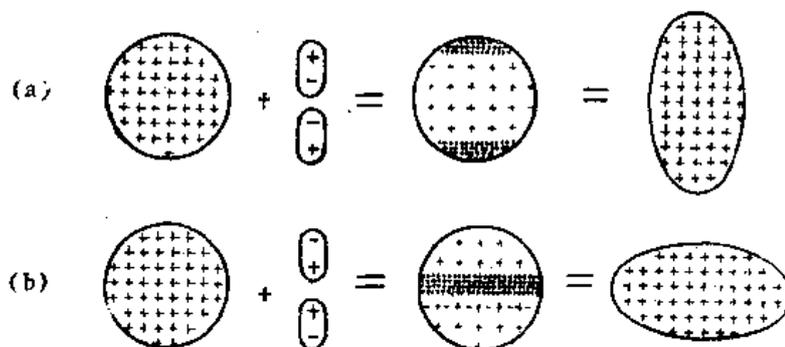


图 1.1 原子核的电四极矩

$I = 2, {}^{10}\text{B}, I = 3,$

由上述可知, 只有 2)、3) 类原子核是核磁共振研究的对象。它们之中又分为两种情况:

1) $I = 1/2$ 的原子核 电荷均匀分布于原子核表面, 这样的原子核不具有电四极矩, 核磁共振的谱线窄, 最宜于核磁共振检测。

2) $I > 1/2$ 的原子核 电荷在原子核表面呈非均匀分布, 可用图 1.1 表示。

对于图 1.1 (a) 或 (b) 所示的原子核, 我们可考虑为在电荷均匀分布的基础上加一对电偶极矩。对 (a) 图所示原子核来说, “两极” 正电荷密度加大, 表面电荷分布是不均匀的。若改变球体形状, 使表面电荷密度相等, 则圆球变为纵向延伸的椭球。按照电四极矩公式:

$$Q = \frac{2}{5} Z(b^2 - a^2) \quad (1-1)$$

式中 b, a 分别为椭球纵向和横向半径; Z 为球体所带电荷。

所以 (a) 图所示的原子核具有正的电四极矩。同理可知 (b) 图所示的原子核具有负的电四极矩。

凡具有电四极矩 (不论是正值或是负值) 的原子核都具有特有的弛豫(relaxation) 机制, 常导致核磁共振的谱线加宽, 这对于核磁共振信号的检测是不利的。

当原子核自旋量子数 I 非零时, 它具有自旋角动量 P , 其数值为:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} = \sqrt{I(I+1)} h \quad (1-2)$$

式中 h 为普朗克常数;

h 为 $\frac{h}{2\pi}$ 。

具有自旋角动量的原子核也具有磁矩 μ , μ 与 P 之间存在着下列关系:

$$\gamma = \mu/P \quad (1-3)$$

γ 称为磁旋比 (magnetogyric ratio), 有时也称作旋磁比 (gyromagnetic ratio)。

γ 是原子核的重要属性。

1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化

当空间存在着静磁场, 且其磁力线沿 z 轴方向时, 根据量子力学原则, 原子核自旋角动量在 z 轴上的投影只能取一些不连续的数值:

$$P_z = mh \quad (1-4)$$

式中 m 为原子核的磁量子数, $m = I, I-1, \dots, -I$, 如图 1.2 所示。

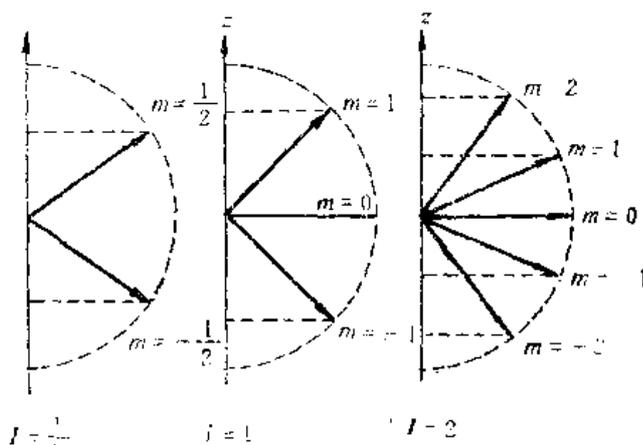


图 1.2 在静磁场中, 原子核自旋角动量的空间量子化

与此相应，原子核磁矩在 z 轴上的投影：

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma m \hbar \quad (1-5)$$

磁矩和磁场的相互作用能

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 \quad (1-6)$$

将 (1-5) 代入上式，则有

$$E = -\gamma m \hbar B_0 \quad (1-7)$$

式中 B_0 为静磁场强度。

原子核不同能级之间的能量差则为：

$$\Delta E = -\gamma \Delta m \hbar B_0 \quad (1-8)$$

由量子力学的选律可知，只有 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁才是允许的，所以相邻能级之间发生跃迁所对应的能量差为：

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

另一方面， $m = I, I-1, \dots, -I$ ，即核磁矩共有 $2I+1$ 个取向，再利用式 (1-6)，可得出相邻能级之间的能量差为：

$$\Delta E = \frac{\mu_z B_0}{I} \quad (1-10)$$

当用 (1-10) 式时， μ_z 表示 $\boldsymbol{\mu}$ 在 z 轴上最大的投影。

1.1.3 核磁共振的产生

在静磁场中，具有磁矩的原子核存在着不同能级。此时，如运用某一特定频率的电磁波来照射样品，并使该电磁波满足 (1-8) 式，原子核即可进行能级之间的跃迁，这就是核磁共振。当然，跃迁时必须满足选律，即 $\Delta m = \pm 1$ 。所以产生核磁共振的条件为：

$$\begin{aligned} h\nu &= \gamma \hbar B_0 \\ \nu &= \frac{\gamma B_0}{2\pi} \end{aligned} \quad (1-11)$$

式中 ν 为该电磁波频率，其相应的圆频率为：

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_0 \quad (1-12)$$

也可以从另一角度来讨论核磁共振现象。在静磁场中，原子核绕其自旋轴旋转（自旋轴与核磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 方向一致），而自旋轴又与静磁场保持某一夹角 θ 而绕静磁场进动（*precess*），或称为拉莫尔（Larmor）进动，如图 1.3 所示。陀螺在重力场中的进动可帮助读者了解进动现象。

进动频率 ω_L 由式 (1-13) 决定：

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1-13)$$

进动的方向则由 γ 的符号决定。

设想在垂直于 B_0 的平面上加一个线偏振交变磁场，其圆频率等于 ω_L 。线偏振交

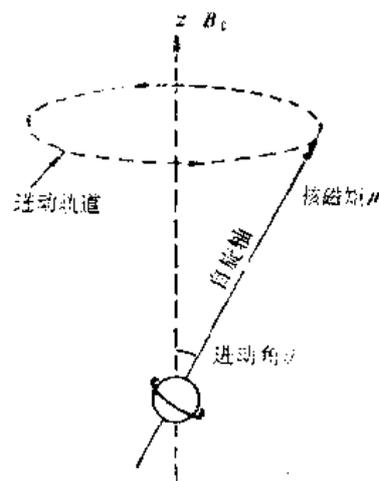


图 1.3 原子核在静磁场 B_0 中进动

变磁场可以分解为旋转方向相反的两个圆偏振磁场。其中一个旋转磁场和核进动的方向相反，它与核磁矩作用的时间很短，其作用可以忽略；另一个旋转磁场和核进动方向相同（且同频率），电磁波的能量传递给原子核，产生了原子核的能级跃迁（改变进动夹角 θ ），此亦即核磁共振。

表 1.1 列出了各种有磁矩的原子核的各种参数：天然丰度、自旋量子数、电四极矩、共振频率、检测时的相对灵敏度等。

表 1.1 部分有磁矩原子核的核磁共振参数^[1]

同位素	共振频率* MHz	天然丰度 %	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 μ (乘以核磁子 $eh/4\pi mC$)	自旋量子数 I	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}^2$
			固定磁场	固定频率			
¹ H	42.577	99.9844	1.000	1.000	2.79270	1/2	—
² H	6.536	1.56×10^{-2}	9.64×10^{-3}	0.409	0.85738	1	2.77×10^{-2}
⁶ Li	6.265	7.43	8.51×10^{-3}	0.392	0.82191	1	4.6×10^{-4}
⁷ Li	16.547	92.57	0.294	1.94	3.2560	3/2	-4.2×10^{-2}
⁹ Be	5.983	100.	1.39×10^{-2}	0.703	-1.1774	3/2	2×10^{-2}
¹⁰ B	4.575	18.83	1.99×10^{-2}	1.72	1.8006	3	0.111
¹¹ B	13.660	81.17	0.165	1.60	2.6880	3/2	3.55×10^{-2}
¹² C	10.705	1.108	1.59×10^{-2}	0.251	0.70216	1/2	—
¹⁴ N	3.076	99.635	1.01×10^{-3}	0.193	0.40357	1	2×10^{-2}
¹⁵ N	4.315	0.365	1.04×10^{-3}	0.101	-0.28304	1/2	—
¹⁷ O	5.772	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}	1.58	-1.8930	5/2	-4×10^{-3}
¹⁹ F	40.055	100.	0.834	0.941	2.6273	1/2	—
²³ Na	11.262	100.	9.27×10^{-2}	1.32	2.2161	3/2	0.1
²⁵ Mg	2.606	10.05	2.68×10^{-2}	0.714	-0.85471	5/2	—
²⁷ Al	11.094	100.	0.207	3.04	3.6385	5/2	0.149
²⁹ Si	8.460	4.70	7.85×10^{-2}	0.199	-0.55477	1/2	—
³¹ P	17.235	100.	6.64×10^{-2}	0.405	1.1305	1/2	—
³³ S	3.266	0.74	2.26×10^{-3}	0.384	0.64274	3/2	-6.4×10^{-2}
³⁵ Cl	4.172	75.4	4.71×10^{-3}	0.490	0.82089	3/2	-797×10^{-2}
³⁷ Cl	3.472	24.6	2.72×10^{-3}	0.408	0.68329	3/2	-6.21×10^{-2}
³⁹ K	1.987	93.08	5.08×10^{-4}	0.233	0.39094	3/2	—
⁴³ Ca	2.865	0.13	6.39×10^{-2}	1.41	-1.3153	7/2	—
⁴⁵ Sc	10.343	100.	0.361	5.10	4.7491	7/2	—
⁴⁷ Ti	2.400	7.75	2.10×10^{-3}	0.659	-0.78712	5/2	—
⁴⁸ Ti	2.401	5.51	3.76×10^{-3}	1.19	-1.1023	7/2	—
⁵¹ V	11.193	~100.	0.383	5.53	5.1392	7/2	0.3
⁵³ Cr	2.406	9.54	1.0×10^{-4}	0.29	-0.4735	3/2	—
⁵⁵ Mn	10.553	100.	0.178	2.89	3.4610	5/2	0.5
⁵⁷ Fe	—	2.245	—	—	≤ 0.05	—	—
⁵⁷ Co [†]	10.0	—	0.274	4.95	4.6	7/2	—

续表

同位素	共振频率* MHz	天然丰度 %	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 μ (乘以核磁子 $eh/4\pi mC$)	自旋量子数 I	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}$
			固定磁场	固定频率			
⁵⁸ Co	13.3	—	0.25	2.5	3.5	2	—
⁵⁹ Co	10.103	100.	0.281	4.83	4.6388	7/2	0.5
⁶⁰ Co	4.6	—	5×10^{-2}	4.3	3.0	5?	—
⁶¹ Ni	—	1.25	—	—	<0.25	—	—
⁶³ Cu	11.285	69.09	9.38×10^{-2}	1.33	2.2206	3/2	-0.15
⁶⁵ Cu	12.090	30.91	0.116	1.42	2.3790	3/2	-0.14
⁶⁷ Zn	2.635	4.12	2.86×10^{-3}	0.730	0.8735	5/2	—
⁶⁹ Ga	10.218	60.2	6.93×10^{-2}	1.201	2.0108	3/2	0.2318
⁷¹ Ga	12.984	39.8	0.142	1.525	2.5549	3/2	0.1461
⁷³ Ge	1.485	7.61	1.40×10^{-3}	1.15	-0.8768	9/2	-0.2
⁷⁵ As	7.292	100.	2.51×10^{-2}	0.856	1.4349	3/2	0.3
⁷⁷ Se	8.131	7.50	6.97×10^{-3}	0.191	0.5333	1/2	—
⁷⁹ Br	10.667	50.57	7.86×10^{-2}	1.26	2.0990	3/2	0.33
⁸¹ Br	11.498	49.43	9.84×10^{-2}	1.35	2.2626	3/2	0.28
⁸⁵ Rb	4.111	72.8	1.05×10^{-2}	1.13	1.3483	5/2	0.31
⁸⁷ Rb	13.932	27.2	0.177	1.64	2.7415	3/2	0.15
⁸⁷ Sr	1.845	7.02	2.69×10^{-3}	1.43	-1.0893	9/2	—
⁸⁹ Y	2.086	100.	1.17×10^{-4}	4.90×10^{-2}	-0.1368	1/2	—
⁹¹ Zr	4.0	11.23	9.4×10^{-3}	1.04	-1.3	5/2	—
⁹³ Nb	10.407	100.	0.482	8.06	6.1435	9/2	-0.4 ± 0.3
⁹⁵ Mo	2.774	15.78	3.22×10^{-2}	0.761	-0.9099	5/2	—
⁹⁷ Mo	2.833	9.60	3.42×10^{-3}	0.776	-0.9290	5/2	—
⁹⁸ Tc	9.563	—	0.376	7.43	5.6572	9/2	0.3
⁹⁹ Ru	—	12.81	—	—	—	3/2	—
¹⁰¹ Ru	—	16.98	—	—	—	5/2	—
¹⁰³ Rh	1.340	100.	3.12×10^{-5}	3.15×10^{-5}	-0.0879	1/2	—
¹⁰⁵ Pd	1.74	22.23	7.79×10^{-4}	0.47	-0.57	5/2	—
¹⁰⁷ Ag	1.722	51.35	6.69×10^{-5}	4.03×10^{-2}	-0.1130	1/2	—
¹⁰⁸ Ag	1.981	48.65	1.01×10^{-4}	4.66×10^{-2}	-0.1299	1/2	—
¹¹¹ Cd	9.028	12.86	9.54×10^{-3}	0.212	-0.5922	1/2	—
¹¹³ Cd	9.444	12.34	1.09×10^{-2}	0.222	-0.6195	1/2	—
¹¹⁵ In	9.329	95.84	0.348	7.23	5.5072	9/2	1.16f
¹¹⁷ Sn	15.77	7.67	4.53×10^{-2}	0.356	-0.9949	1/2	—
¹¹⁹ Sn	15.87	8.68	5.18×10^{-2}	0.373	-1.0409	1/2	—
¹²¹ Sb	10.19	57.25	0.160	2.79	3.3417	5/2	-0.8
¹²³ Sb	5.518	42.75	4.57×10^{-2}	2.72	2.5334	7/2	-1.0
¹²⁵ Te	13.45	7.03	3.16×10^{-2}	0.316	-0.8824	1/2	—
¹²⁷ I	8.519	100.	9.35×10^{-2}	2.33	2.7939	5/2	-0.75
¹²⁹ I	5.669	—	4.96×10^{-2}	2.80	2.6030	7/2	-0.43

续表

同位素	共振频率* MHz	天然丰度 %	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 μ (乘以核磁子 $eh/4\pi mC$)	自旋量子数 I	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}$
			固定磁场	固定频率			
^{177}Hf	—	18.39	—	—	—	1/2 or 3/2	—
^{178}Hf	—	13.78	—	—	—	1/2 or 3/2	—
^{181}Ta	4.6	100	2.60×10^{-3}	2.26	2.1	7/2	6.5
^{183}W	1.75	14.28	6.98×10^{-5}	4.12	0.115	1/2	—
^{185}Re	9.586	37.07	0.133	2.63	3.1437	5/2	2.3
^{187}Re	9.684	62.93	0.137	2.65	3.1760	5/2	2.6
^{189}Os	3.307	16.1	2.24×10^{-3}	0.385	0.6507	3/2	2.0
^{191}Ir	0.81	38.5	3.5×10^{-5}	9.5×10^{-3}	0.16	3/2	~1.2
^{193}Ir	0.86	61.5	4.2×10^{-5}	0.104	0.17	3/2	~1.0
^{195}Pt	9.153	33.7	9.94×10^{-3}	0.215	0.6004	1/2	—
^{197}Au	0.691	100.	2.14×10^{-5}	8.1×10^{-2}	0.136	3/2	0.56
^{199}Hg	7.612	16.86	5.72×10^{-3}	0.179	0.4993	1/2	—
^{201}Hg	3.08	13.24	1.90×10^{-3}	0.362	-0.607	3/2	0.5
^{203}Tl	24.33	29.52	0.187	0.571	1.5960	1/2	—
^{205}Tl	24.57	70.48	0.192	0.577	1.6114	1/2	—
^{207}Pb	8.899	21.11	9.13×10^{-3}	0.209	0.5837	1/2	—
^{209}Bi	6.842	100.	0.137	5.30	4.0389	3/2	-0.4

† 放射性同位素；

* 一特（斯拉）磁场下的共振频率。

1.1.4 连续波核磁共振谱仪

为满足发生核磁共振的条件，即 (1-11) 式，有两种方式：1) 固定静磁场强度 B_0 ，扫描电磁波频率 ν ；2) 固定电磁波频率 ν ，扫描静磁场强度 B_0 。这两种方式均为连续扫描方式，其相应的仪器称为连续波 (continuous wave) 核磁共振谱仪。一般的连续波核磁共振谱仪均可分别用这两种方式作图。

高强度静磁场的建立系采用电磁铁或永久磁铁。因此，核磁共振谱仪可分为电磁铁型谱仪和永久磁铁型谱仪，磁场扫描则借助于一个通直流电的 Helmholtz 线圈。

核磁共振波谱仪的核心部分为探头，其主要部件为 Helmholtz 线圈、电磁波发射线圈（发射频率在一定范围内连续可调）、信号检测线圈。三者分别处于三个相互垂直的方向。

1.2 化学位移

1950 年 W.G. Proctor 和当时旅美学者虞福春研究硝酸铵的 ^{14}N 核磁共振时，发现硝酸铵的共振谱线为两条。显然，这两条谱线分别对应硝酸铵中的铵离子和硝酸根离子，即核磁共振信号可反映同一种原子核的不同化学环境。

1.2.1 屏蔽常数 σ

设想在某静磁场 B_0 中, 按 (1-11) 式, 不同的原子核因有不同的磁旋比 γ , 共振频率是不同的; 但对同一种同位素的原子核来说, 由于核所处的化学环境不同, 其共振频率亦会稍有变化。这是因为核外电子对原子核有一定的屏蔽作用, 实际作用于原子核的静磁场强度不是 B_0 , 而是 $B_0(1-\sigma)$ 。 σ 称为屏蔽常数 (*shielding constant*), 它反映核外电子对核的屏蔽作用的大小, 也就是反映了核所处的化学环境。所以(1-11)式应写为:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1-\sigma) \quad (1-14)$$

不同的同位素的 γ 差别很大, 但任何同位素的 σ 均远远小于 1。

σ 和原子核所处化学环境有关, 可用下式表示:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_s \quad (1-15)$$

σ_d 反映抗磁 (*diamagnetic*) 屏蔽的大小。以氢原子为例, 氢核外的 s 电子在外加磁场的感应下产生抗磁场, 使原子核实受磁场稍有降低, 故此屏蔽称为抗磁屏蔽。设想以固定电磁波频率扫描磁场强度的方式作图, 横坐标由左到右表示磁场强度增强的方向。若某一种官能团的氢核 σ_d 较大, 相对别的官能团的氢核而言, 核外电子抵消外磁场的作用较强, 此时则应进一步增加外磁场强度方能使该核发生共振, 因此其谱线在其它官能团谱线的右方 (即在相对高场的位置)。

σ_p 反映顺磁 (*paramagnetic*) 屏蔽的大小。分子中其它原子的存在 (或所讨论的原子周围化学键的存在), 使所讨论的原子核的核外电子运动受阻, 即电子云呈非球形。这种非球形对称的电子云所产生的磁场和抗磁效应的方向相反 (即加强了外加磁场, 故称为顺磁屏蔽。因 s 电子是球形对称的, 所以它对顺磁屏蔽项无贡献, 而 p 、 d 电子则对顺磁屏蔽有贡献。

顺磁屏蔽也可以从另一角度来讨论。当用一个外加磁场时, 样品体系出现了新的能量项。在无磁场时计算的电子波函数, 此时不再是哈密顿本征函数。新的电子波函数可由无磁场时的本征函数线性组合而成, 即可以考虑为激发态的电子波函数混入了基态电子波函数^[23]。理论计算指出, 激发态的能级越低, σ_p 的绝对值越大。

σ_a 表示相邻基团磁各向异性 (*anisotropic*) 的影响。

σ_s 表示溶剂、介质的影响。

对所有的同位素, σ_d 、 σ_p 的作用大于 σ_a 和 σ_s 。

对于 ^1H , σ_d 远比 σ_p 重要, 但对 ^1H 以外的所有同位素, σ_p 比 σ_d 重要。

1.2.2 化学位移 δ

如上所述, 某种同位素原子核因处于不同的化学环境 (不同的官能团), 核磁共振谱线位置是不同的。前面已讲过, 核磁谱图的横坐标从左至右的方向表示 (当固定照射频率时) 磁场强度增强的方向。此方向也可以认为是 (当固定磁场强度时) 频率减小的方向。这是因为从连续波核磁仪的角度来看, 若将磁场强度增至右端而固定下来, 对其左面的峰来说, 磁场是偏高一些的, 为发生共振, 根据 (1-11) 式, 照射频率需适当

增加方可。所以用这种方式考虑，谱图从右到左表示（固定磁场强度时）照射频率逐渐增加的方向。至今的核磁共振专著，一直沿用这种概念。

核所处的化学环境不同，即 σ 不同，出峰位置也就不同。因 σ 总是远远小于 1 的，所以峰的位置不便精确测定，故在实验中采用某一标准物质作为基准，以基准物质的谱峰位置作为核磁谱图的坐标原点。不同官能团的原子核谱峰位置相对于原点的距离，反映了它们所处的化学环境，故称为化学位移 (chemical shift) δ 。 δ 按下式计算：

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (1-16)$$

δ 所表示的是距原点的相对距离。其单位是 ppm（百万分之一），是无量纲单位。

同理， δ 亦可表示为：

$$\delta = \frac{B_{\text{标准}} - B_{\text{样品}}}{B_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (1-17)$$

当固定磁场、扫描频率时，采用 (1-16) 式计算 δ 。 $\nu_{\text{样品}}$ 表示被测样品的共振频率， $\nu_{\text{标准}}$ 表示标准物的共振频率；当固定频率、扫描磁场时，采用 (1-17) 式计算 δ ， $B_{\text{样品}}$ 为被测样品共振时的磁场强度， $B_{\text{标准}}$ 为标准物共振时的磁场强度。

由于 (1-16) 式右端分子相对分母小几个数量级， $\nu_{\text{标准}}$ 也十分接近仪器的公称频率 ν_0 ，故 (1-16) 式可写为：

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_0} \quad (1-18)$$

四甲基硅烷 TMS (tetramethylsilane) 最常用作测量化学位移的基准。这是因为：TMS 只有一个峰（四个甲基对称分布）；甲基氢核的核外电子及甲基碳核的核外电子的屏蔽作用都很强，无论氢谱或碳谱，一般化合物的峰大都出现在 TMS 峰的左边，按“左正右负”的规定，一般化合物的各个基团的 δ 均为正值；TMS 沸点仅 27°C，很易于从样品中除去，便于样品回收；TMS 与样品之间不会发生分子缔合。在氢谱、碳谱中都规定 $\delta_{\text{TMS}} = 0$ 。

需要强调的是核外电子感应磁场与外加磁场的强度成正比；(1-14) 式也反映了这点。 δ 是一个相对值，它与所应用的磁场强度无关。用不同磁场强度的仪器（也就是用不同电磁波频率的仪器）所测定的 δ 数值均相同。

不同的同位素因 σ 变化幅度不等， δ 变化的幅度也不同，如 ^1H 的 δ 小于 20 ppm， ^{13}C 的 δ 可达 600ppm， ^{195}Pt 的 δ 可达 13000ppm。

1.3 自旋-自旋耦合

在 Proctor 等人发现了硝酸铵氮谱谱线的多重性之后，Gutowsky 等人在 1951 年报导了另一种峰的多重性现象。他们发现 POCl_2F 溶液的 ^{19}F 谱图存在着两条谱线，而分子中只有一个 F 原子，显然这两条谱线是不能用化学位移来解释的，由此发现

了自旋-自旋耦合 (*spin-spin coupling*)。

1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂(裂分)

POCl₂F 溶液中, ¹⁹F 有两条谱线乃是分子中的 ³¹P 与其作用的结果。³¹P 的自旋量子数 I 为 $\frac{1}{2}$, 在外磁场中有两种取向, 一种和外磁场方向大体平行, 一种和外磁场方向大体反平行。由于 ¹⁹F 核与 ³¹P 核之间存在着耦合作用, ¹⁹F 核实际所受磁场在 (1-14) 式的基础上应再作进一步的修正。当 ³¹P 核磁矩大体和外磁场平行时, ¹⁹F 实际所受磁场略有增强, 当 ³¹P 核磁矩大体和外磁场反平行时, ¹⁹F 核实际所受磁场略有减弱。因此在按 (1-14) 式所计算出的位置上并无共振谱线, 而是分别在此位置左、右距离相等处各有一条谱线。若推广到一般情况, 与所讨论的核相耦合的核有 n 个 (其耦合作用均相同), 这些核的磁矩均有 $2I+1$ (I 为自旋量子数) 个取向, 则这 n 个核共有 $2nI+1$ 种“分布”情况, 因此使所研究的核的谱线分裂为 $2nI+1$ 条。核磁共振最常研究的核, 如 ¹H、¹³C、¹⁹F、³¹P 等, I 都为 $1/2$, 自旋-自旋耦合产生的谱线分裂数为 $2nI+1=n+1$, 这称为 $n+1$ 规律。

为阐明上述现象, 设想分子中有结构单元 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---C---H} \\ | \quad | \\ \text{H}^* \quad \text{H} \end{array}$, 我们所讨论的为注 * 号的氢原子。由于甲基可以自由旋转, 甲基中任何一个氢原子和 H* 的耦合作用相同。甲基中的每一个氢有两种取向 ($I=1/2, 2I+1=2$)。粗略讲, 这两种取向的几率是相等的。三个氢就有八种可能的取向 ($2^3=8$), 这八种可能的取向的任何一种出现几率都为 $\frac{1}{8}$ 。现把甲基上三个氢标号为 H₁、H₂、H₃。其核磁矩大体和外磁场方向相同者标为“+”, 它对 H* 产生附加磁场 $+B'$ 。反之, 甲基氢的核磁矩大体和外磁场方向相反者标为“-”, 它对 H* 产生附加磁场为 $-B'$ 。考虑甲基上三个氢的总效果, 这八种取向可归纳为表 1.2 中四种“分布”情况。

表 1.2 甲基三个氢对邻碳氢产生的附加磁场

	I			II			III			IV		
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₁	H ₂	H ₃
甲基中三个氢原子取向	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
				+	-	+	-	+	-			
				-	+	+	-	-	+			
甲基产生的总附加磁场	$3B'$			B'			$-B'$			$-3B'$		
出现几率	$1/8$			$3/8$			$3/8$			$1/8$		

在表 1.2 中, 将 $+++$, $+-+$ 和 $-++$ 列在一起, 因它们的三个氢产生的总附加磁场都为 $+B'$ 。 $+- -$, $-+-$, $- - +$ 与上类似, 它们产生的总附加磁场都为 $-B'$ 。

由上述可知, H* 应呈图 1.4 所示峰形。

图中 θ 为 H^* 按 (1-14) 式计算的共振位置, 即无自旋耦合时的共振位置。由于相邻甲基的存在, 该处已不复存在共振谱线, 该谱线分裂成了四条谱线。左端的谱线对应于 CH^* 与 “+++” 甲基相连的分子, 这样的分子占总分子数的 $1/8$ 。由于甲基三个氢产生的附加磁场为 $+3B'$, 因此在固定电磁波频率从低到高增强磁场强度扫描时, 左端的谱线首先出峰, 其余谱线均可按此理分析。

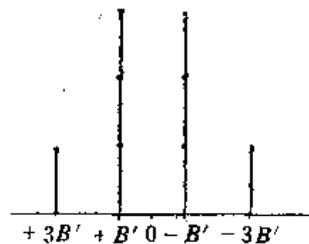


图 1.4 受甲基耦合作用产生的峰分裂

另外, 从上图还应注意下列情况:

- 1) 谱线共四条, 这即是 “ $n+1$ ” 规律。 n 表示产生耦合的原子核 (其自旋量子数 I 为 $1/2$) 的数目。现产生耦合的基团为甲基, n 为 3。
- 2) 每相邻两条谱线间距离都是相等的。
- 3) 谱线间强度的相对比为 $1:3:3:1$ 。恰为 $(a+b)^3$ 展开式的各项系数。就一般情况而论, 若产生耦合的原子核数为 n , 则耦合分裂的谱线间强度的相对比用 $(a+b)^n$ 展开式各项系数值来描述:

n	二项式展开系数						峰形	
0	1						单峰	
1	1	1				二重峰		
2	1	2	1			三重峰		
3	1	3	3	1		四重峰		
4	1	4	6	4	1	五重峰		
5	1	5	10	10	5	1	六重峰	
6	1	6	15	20	15	6	1	七重峰

1.3.2 能级图

在讨论各种自旋体系时, 能级图是一种很有效的工具。

现以讨论两个核组成的 AX 体系为例。关于自旋体系的划分及命名, 在 2.3 中将作详细讨论。现 A 及 X 分别代表相互耦合的两个核。

设这两个核的自旋量子数均为 $1/2$, 即其在外磁场中有两种取向。当 $m = 1/2$ 时, 以 α 表示, 按 (1-7) 式原子核处于低能态; 当 $m = -1/2$ 时, 以 β 表示, 原子核处于高能态 (这是相对于 B_0 沿 $+z$ 轴方向而言, 参阅 2.7.2)。所以 A 及 X 两个核组成的体系就存在四个能级。它们是: $A(\alpha)X(\alpha)$ 、 $A(\beta)X(\alpha)$ 、 $A(\alpha)X(\beta)$ 、 $A(\beta)X(\beta)$ 。为简化书写, 我们可将上述四能级依次写为: $\alpha\alpha$ 、 $\beta\alpha$ 、 $\alpha\beta$ 、 $\beta\beta$ 。我们约定第一个希腊字母

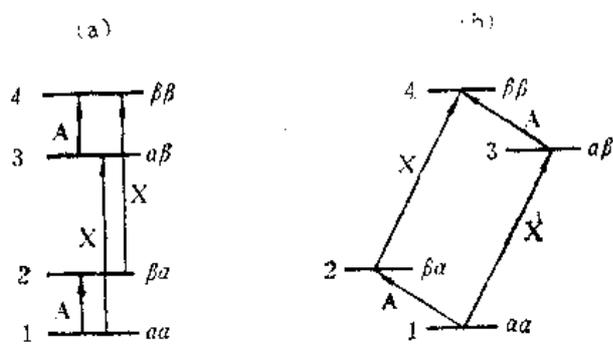


图 1.5 无耦合作用时 AX 体系能级图

属于 A, 第二个希腊字母属于 X。

1) A 与 X 无耦合作用时的能级图

当 A 与 X 无耦合作用时, 可以画出其能级图, 由图 1.5 所示。

图 1.5 中, 能级从低到高表示能量增加的方向。四个能级分别标以 1、2、3、4。从能级 1 到 2, 反映 A 核由 α 变为 β 态 (X 核则始终保持 α 态), 因此产生了 A 谱线。从能级 3 到 4 与之类似: A 核由 α 变为 β 态, 但 X 核始终保持 β 态。此跃进仍产生 A 的谱线。从能级 1 到 3 或从 2 到 4 则表示在 A 核自旋保持不变下 X 核发生的跃迁, 它们分别产生 X 的谱线。

为更清楚地表示能级图, 习惯上采用图 1.5 (b) 的方式。

从图 1.5 可知, 两条 A 线对应的能级差相同, 因此两条 A 线完全重合, 在核磁谱上只见一条 A 线。同理, 在核磁谱上也仅见一条 X 线。

2) A 与 X 有相互耦合作用时的能级图

当 A 与 X 有相互耦合作用时, 其能级图会发生一定的变化。前面我们已分析了耦合的核产生一附加磁场, 它使所讨论的核的谱线发生分裂。现在我们可以从另一角度来讨论。核磁矩和外加磁场有相互作用能, 两个核磁矩之间也有相互作用能。设当 A 核与 X 核二者取向相同时, 较无耦合时能量增加。此时能级相应于无耦合时增加的数值以 $J/4$ 表示。而两个核磁矩取向相反时的能级较无耦合时相应降低一数值, 以 $-J/4$ 表示。因此, 我们在图 1.5 的基础上重画能级图。原能级以虚线表示, 相互耦合后的能级以实线表示。原能级 1、2、3、4 相应变为 $1'$ 、 $2'$ 、 $3'$ 、 $4'$ 。 $1'$ 较 1、 $4'$ 较 4 升高 $J/4$ 。 $2'$ 较 2、 $3'$ 较 3 降低 $J/4$ 。其变化情况如图 1.6 所示。

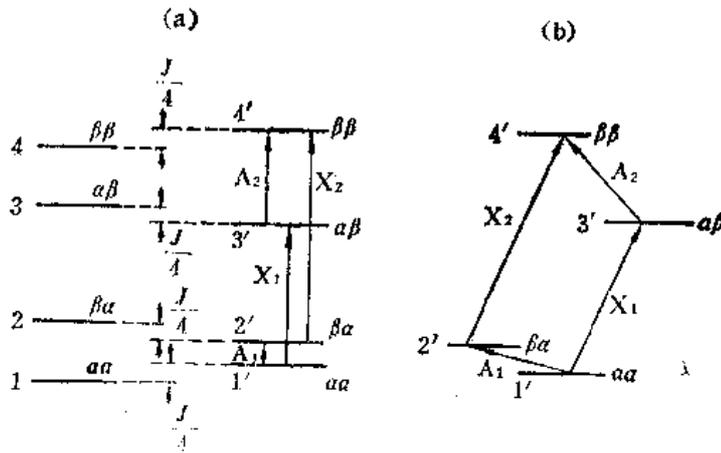


图 1.6 存在相互耦合时 AX 体系能级图

从图 1.6 可以看出:

$$E_{2'} - E_{1'} = (E_2 - J/4) - (E_1 + J/4) = (E_2 - E_1) - J/2 \quad (1-19)$$

$$E_{4'} - E_{3'} = (E_4 + J/4) - (E_3 - J/4) = (E_4 - E_3) + J/2 \quad (1-20)$$

$$E_{3'} - E_{1'} = (E_3 - J/4) - (E_1 + J/4) = (E_3 - E_1) - J/2 \quad (1-21)$$

$$E_{4'} - E_{2'} = (E_4 + J/4) - (E_2 - J/4) = (E_4 - E_2) + J/2 \quad (1-22)$$

设无耦合时 A 核的跃迁频率为 ν_A , 它相应于 $E_2 - E_1$ 或 $E_4 - E_3$ 。设无耦合时 X 核

的跃迁频率为 ν_X ，它相应 $E_3 - E_1$ 或 $E_4 - E_2$ 。现 A 与 X 存在相互耦合， ν_A 已不复存在，而是代之以：

$$\nu_{A_1} = \nu_A - J/2 \quad (1-23)$$

$$\nu_{A_2} = \nu_A + J/2 \quad (1-24)$$

同理， ν_X 也代之以：

$$\nu_{X_1} = \nu_X - J/2 \quad (1-25)$$

$$\nu_{X_2} = \nu_X + J/2 \quad (1-26)$$

所以，AX 体系核磁共振谱线如图 1.7 所示。

从图 1.7 可见：

1) 无耦合时的一条谱线在有耦合时分裂为两条谱线，后者相对前者位置左右对称，距离为 $\pm J/2$ 。

2) 有耦合时引起的谱线分裂间距，对 A 核及 X 核来讲都为 J 。

3) 有耦合时形成的两条分裂谱线强度相等，二者之和等于原谱线强度。

A与X无耦合时



A与X有耦合时

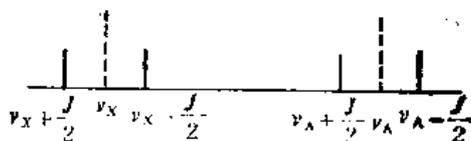


图 1.7 AX 体系的核磁共振谱图

1.3.3 耦合常数 J

当自旋体系存在自旋-自旋耦合时，核磁共振谱线发生分裂。由分裂所产生的裂距反映了相互耦合作用的强弱，称为耦合常数 (coupling constant) J 。 J 以赫兹 Hz (周/秒) 为单位。从能级图更易理解到耦合常数 J 反映了核磁距之间相互作用能的大小。

耦合常数 J 反映的是两个核之间作用的强弱，故其数值与仪器的工作频率无关。耦合常数的大小和两个核在分子中相隔化学键的数目密切相关，故在 J 的左上方标以两核相距的化学键数目。如 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 之间的耦合标为 1J 。而 $^1\text{H}-^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^1\text{H}$ 中两个 ^1H 之间的耦合常数标为 3J 。耦合常数随化学键数目的增加而迅速下降，因自旋耦合是通过成键电子传递的。两个氢核相距四根键以上即难以存在耦合作用，若此时 $J \approx 0$ ，则称为远程耦合或长程耦合 (long-range spin-spin coupling)。碳谱中 2J 以上即称为长程耦合。

谱线分裂的裂距反映耦合常数 J 的大小，确切地说是反映 J 的绝对值。然而 J 是有正负号的，有耦合作用的两核，若它们取向相同时能量较高，或它们取向相反时能量较低，这相应于 $J > 0$ (如图 1.6 所示)，反之则为 $J < 0$ 。

1.4 宏观磁化强度矢量

1.4.1 宏观磁化强度矢量

在 1.1 中我们已讨论了自旋量子数 I 不为零的原子核具有核磁矩。它们在一定条件下可以发生核磁共振。核磁共振是大量原子核的行为，因此可以从宏观的角度来讨论。

设样品的单位体积中有 N 个原子核，当置样品于静磁场中时，各个原子核的磁矩 μ_i 会围绕静磁场 B_0 进动。进动将沿着以 B_0 为轴的几个圆锥面，圆锥面的数目决定于自旋量子数 I 的数值。若该核自旋量子数 I 为 $1/2$ ，将有两个进动圆锥面。从统计规律讲， μ_i 在两个圆锥面上的分布是均匀的，但在这两个圆锥面上进动的核磁矩数目略有差别。沿着静磁场 B_0 方向的圆锥面进动的核磁矩数目稍多些。因为粒子按能级的分布可用波尔兹曼定律来描述：

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1-27)$$

式中： N_i 为第 i 个能级的核数；

E_i 为第 i 个能级的能量；

k 为波尔兹曼常数；

T 为绝对温度；

e 为自然对数底数。

核磁共振的能级差是极小的，因此两个能级的粒子数非常接近，但低能级的粒子（其核磁矩沿着静磁场 B_0 方向的圆锥面进动）相对高能级稍微多一些。沿 B_0 方向的圆锥面进动的核磁矩有一合成磁矩 M_+ ，沿 $-B_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩则有合成磁矩 M_- 。这些可用图 1.8 作定性描述。由于沿 $+B_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩比沿 $-B_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩稍多，所以，考虑原子核在两个圆锥面上进动的总效果，是一定数量的核磁矩（在两个圆锥面上进动的核磁矩之差）沿着 $+B_0$ 方向的圆锥面进动。现定义，宏观磁化强度矢量（macroscopic magnetization vector） M 为单位体积内 N 个原子核磁矩 μ_i 的矢量和：

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (1-28)$$

式中 M 可分解为两个分量：沿静磁场方向分量 $M_{||}$

$$M_{||} = M_z = M_+ - M_- \quad (1-29)$$

和垂直于静磁场方向分量 M_{\perp} 。在只有静磁场存在时， $M_{\perp} = 0$ 。

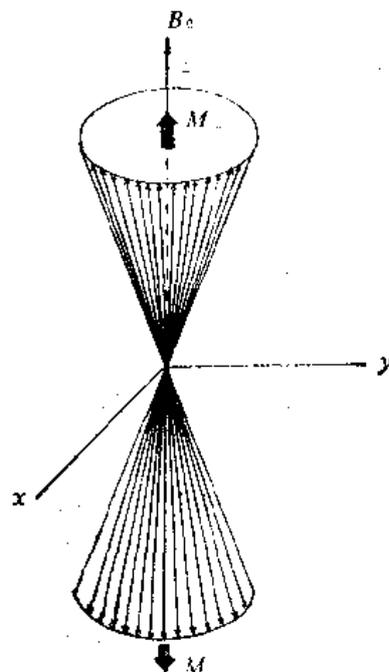


图 1.8 自旋量子数 I 为 $1/2$ 的原子核在静磁场中沿两个圆锥面进动

1.4.2 旋转坐标系

从 1.1 已知一个线偏振交变磁场可分解为两个旋转方向相反的圆偏振磁场。而其中旋转方向和核磁矩进动方向相同的旋转磁场可导致核的跃迁。现在讨论该圆偏振磁场对宏观磁化强度矢量 M 的作用。为便于讨论，我们采用一旋转坐标系 (rotating frame) $x'y'z'$ 。实验室坐标系则为 xyz 。旋转坐标系的 z' 与实验室坐标系的 z 重合，但 $x'y'$ 绕 z 轴旋转，其旋转角速度为圆偏振磁场的旋转角速度。在此旋转坐标系中，圆偏振磁场成为一固定磁场，以 B_1 表示。设它沿 x' 方向。在 z' 方向 (也就是实验室坐标的 z 方向) 则有静磁场 B_0 。可以证明^[3]，在 z' 方向还存在着另一矢量 $\frac{\omega}{\gamma}$ ， ω 为旋转坐标系的角速度矢量， γ 为磁旋比。这一项的产生是因坐标系旋转而引起。由于 $\frac{\omega}{\gamma}$ 具有磁场的量纲，因此被称为“虚设场”。所以 M 在旋转坐标系中所受的总作用是三磁场的矢量和，其和称为有效磁场，以 B_{eff} 表示。即：

$$B_{\text{eff}} = B_0 + \frac{\omega}{\gamma} + B_1 \quad (1-30)$$

当发生核磁共振时，按 (1-12) 式，

$$\omega = \gamma B_0$$

$$\frac{\omega}{\gamma} = B_0$$

但因 $\frac{\omega}{\gamma}$ 和 B_0 的方向相反，所以在共振时，

$$B_0 + \frac{\omega}{\gamma} = 0 \quad (1-31)$$

将 (1-31) 式代入 (1-30) 式，有

$$B_{\text{eff}} = B_1 \quad (1-32) \quad \text{图 1.3 旋转坐标系中的有效磁场}$$

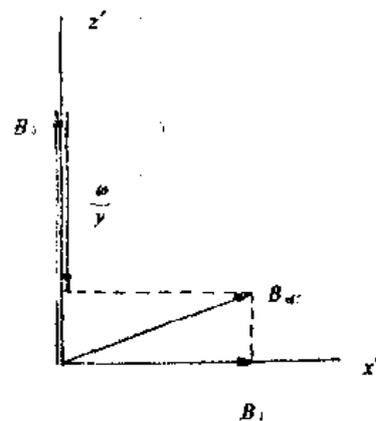
(1-32) 式表明，在发生共振现象时，宏观磁化强度矢量仅被 B_1 作用， M 绕 x' (B_1 作用在 x' 方向) 朝着 y' 方向转动。 M 离开 B_0 方向，按式 (1-6)， M 能量增加，它从 B_1 (圆偏振磁场，射频电磁波) 吸收了能量。

从检测的角度来看，当 M 沿 z' 方向时，它在 y' 轴上无分量，无检出信号。当 M 转向 y' 轴时，在 y' 轴上产生分量，从实验室坐标来看，此分量在不断旋转，它切割检出线圈，因而有信号产生。

若不是处于共振条件， M 仍绕有效磁场转动，但此时 $B_{\text{eff}} \neq B_1$ ，即 M 不绕 x' 轴转动。

可将 (1-30) 式改写为：

$$\begin{aligned} B_{\text{eff}} &= B_0 + \frac{\omega}{\gamma} + B_1 \\ &= \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \end{aligned} \quad (1-33)$$



式中 k 、 i 分别为旋转坐标系 z' 、 x' 轴上的单位矢量。上式再代入 (1-12) 式并把共振时的圆频率加注脚标“0”，可得：

$$B_{\text{eff}} = \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \right) k + B_1 i \quad (1-34)$$

式中 ω_0 为核的共振圆频率；

ω 为旋转坐标系旋转的圆频率。

1.5 弛豫过程

1.5.1 什么是弛豫过程

所有的吸收光谱、波谱都具有其共性。当电磁波量子的能量 $h\nu$ 等于样品分子的某种能级差 ΔE 时，样品可以吸收电磁波量子（因而电磁波强度减弱），从低能级跃迁到高能级。同样在此频率的电磁波的作用下，样品分子也能从高能级回到低能级，放出该频率的电磁波量子。以上两过程是方向相反的。由于波尔兹曼分布，低能级粒子数多于高能级粒子数，而发生两种过程的几率是相同的，因此能观察到净的吸收。但若要保持电磁波量子的吸收，必须低能级粒子数始终多于高能级粒子数（能级上的粒子数又称布居数）。

高能级粒子可以通过自发辐射回到低能级，但自发辐射的几率和两个能级能量之差 ΔE 成正比。一般的吸收光谱，自发辐射已相当有效，能保持低能级粒子数始终大于高能级粒子数。但在核磁共振波谱中， ΔE 非常小，自发辐射的几率实际为零。因此若要在一定时间间隔内持续检测到核磁共振信号，必须有某种过程存在，它使高能级的原子核能够回到低能级，以保持低能级布居数始终略大于高能级布居数。这个过程就是弛豫 (*relaxation*) 过程。

若无有效的弛豫过程，高、低能级的布居数很快达到相等，此时不能再有核磁共振吸收信号，这种现象叫做饱和 (*saturation*)。

需要强调的是，两能级布居数之差是很小的，按 (1-27) 式计算，对 ^1H 来说，若外加磁场为 14092 高斯（相当于 60 兆周射频率仪器所用磁场强度），温度为 300K 时，低、高两能级氢核数目之比仅为 1.0000099。因此，在核磁共振中，若无有效的弛豫过程，饱和现象是容易发生的。

1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫

采用宏观磁化强度矢量 M 可以更好地讨论弛豫过程。当满足共振条件时， M 或相应的进动圆锥向 y' 轴倾倒。它的两个分量的变化是： $M_{||}$ 从 M_0 (M 倾倒前的数值) 下降到某一数值； M_{\perp} 从零上升到某一个数值。从 M 偏离 z' 轴之时起，弛豫使 M 朝着恢复到初始(平衡)状态 ($M_{||} = M_0$, $M_{\perp} = 0$) 而变化。使 $M_{||}$ 朝着 M_0 恢复和使 M_{\perp} 朝着零恢复有着不同的机制和物理含义（虽然二者之间也有一定的联系），它们分别被称为纵向弛豫 (*longitudinal relaxation*) 和横向弛豫 (*transverse rela-*

axation) (因 z' 轴为纵向, $x'y'$ 平面为横向)。

纵向弛豫是 M 的纵向分量 $M_{||}$ 的弛豫。在 M 倾倒前 (共振前),

$$M_{||} = M_0 = M_+ - M_- \quad (1-35)$$

所以 $M_{||}$ 涉及的是能级间的布居数之差。共振前, 低能级布居数高于高能级布居数。 M 倾倒后, $M_{||}$ 减小, 能级间布居数之差减小。从能量的角度看, 此过程是体系吸收了环境的能量。纵向弛豫则使 $M_{||}$ 朝着 M_0 恢复, 使能级间布居数之差逐步恢复到共振前的数值, 体系往环境释放能量。纵向弛豫反映了体系和环境的能量交换, 因此也称作自旋-晶格弛豫 (*spin-lattice relaxation*)。此处“晶格”意指“环境”, 并非指晶格点阵 (因样品为溶液)。

横向弛豫是 M 的横向分量 M_{\perp} 的弛豫。在 M 倾倒前 (共振前), 进动圆锥面上核磁矩的分布是均匀的, 这相当于各核磁矩围绕 B_0 的进动相位是非相干的。它们在 $x'y'$ 面上的投影均匀分布, 因此使合成的垂直分量 M_{\perp} 为零。共振时, M 偏离 z' 轴, 产生了 y' 轴上的分量或考虑为进动圆锥向 y' 轴倾倒。进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面上投影的分布不再是均匀分布的, 而是以 y' 轴为中心散开一个角度, 即进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面的投影有了一定的相关性。横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影趋于均匀分布, 即使它们分散开来。也就是说, 横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的旋转圆频率分散开, 这是一个熵的效应。

样品所在空间磁场的非均匀性使不同部分的原子核受到的静磁场强度不同, 从而使其进动圆频率不同, 因此磁场的非均匀性也造成旋转圆频率的分散, 即对横向弛豫有贡献。

横向弛豫反映核磁矩之间的相互作用, 此作用使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影绕原点均匀散开, 因此横向弛豫又叫做自旋-自旋弛豫。

类似于化学反应动力学中的一级反应, 纵向弛豫、横向弛豫过程的快慢分别用 $\frac{1}{T_1}$ 、 $\frac{1}{T_2}$ 来描述。 T_1 叫纵向弛豫时间, T_2 叫横向弛豫时间, 它们有时间的量纲。存在下列二式:

$$\frac{dM_{||}}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1-36)$$

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = -\frac{M_{\perp} - 0}{T_2} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \quad (1-37)$$

式中 M_0 为 $M_{||}$ 在起始 (平衡) 状态时的数值;

0 为 M_{\perp} 在起始 (平衡) 状态时的数值。

式中的负号反映弛豫过程是共振时磁化矢量变化的逆过程。

当 M 从 z 轴向 y' 轴倾倒时, 同时有 $M_{||}$ 的减小和 M_{\perp} 的产生。当 B_1 作用停止后, $M_{||}$ 和 M_{\perp} 的恢复过程各自有其时间常数 (即以不同的速度恢复到平衡状态), 分别以 (1-36)、(1-37) 二式表示; 但从上面的讨论可以知道, 恢复到共振前的平衡状态的最后一刹那 $M_{||} \rightarrow M_0$, 因此, $T_1 \geq T_2$ 。

宏观磁化矢量 M 被射频脉冲倾倒后, 纵向弛豫过程和横向弛豫过程如图 1.10 所示。

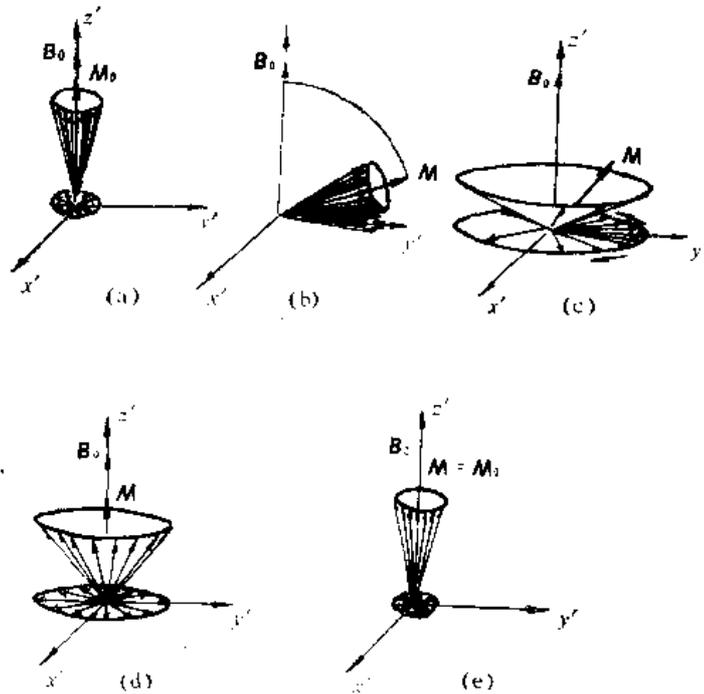


图 1.10 宏观磁化矢量 M 被射频脉冲倾倒后的弛豫过程
 (a) 平衡状态; (b) B_1 使 M 偏离平衡位置; (c) 停止 B_1 作用之后, 弛豫过程即开始, 经一时间间隔, 已有明显的横向弛豫; (d) 到某一时刻, 横向弛豫过程结束, 纵向弛豫过程还在进行; (e) 纵向弛豫过程也结束, M 回复到平衡状态。

1.5.3 核磁共振谱线宽度

谱线具有一定宽度起因于测不准原理 (*uncertainty principle*):

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \quad (1-38)$$

式中 Δt 是粒子停留在某一能级上的时间。在核磁共振现象中, 核磁矩在某能级停留的时间决定于自旋-自旋的相互作用。而这个作用的时间常数是 T_2 , 所以:

$$\Delta E \cdot T_2 \approx h \quad (1-39)$$

而 $\Delta E = h\Delta\nu$, 因而

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2} \quad (1-40)$$

按 (1-40) 式计算的谱线宽度叫自然线宽。实际谱线宽度远宽于自然线宽, 这是因为磁场的均匀性也对横向弛豫有贡献, 因此产生表观横向弛豫时间 T_2' , $T_2' < T_2$ 。(1-40) 式变成:

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2'} \quad (1-41)$$

所以, 谱线实际宽度相对自然线宽大为增加。

1.6 脉冲、傅里叶变换核磁共振波谱仪

1.6.1 连续波谱仪的缺点

由前述化学位移和耦合常数的概念，我们知道对某种同位素来说，由于其所处基团不同以及原子核之间相互耦合作用的存在，因此对应某一化合物有一核磁共振谱图。当使用连续波仪器时（无论是扫场方式还是扫频方式），是连续变化一个参数使不同基团的核依次满足共振条件而画出谱线来的。在任一瞬间最多只有一种原子核处于共振状态，其它的原子核都处于“等待”状态。为记录无畸变的核磁谱，扫描速度必须很慢（如常用 250 秒记录一张氢谱），以使核自旋体系在整个扫描期间与周围介质保持平衡。

当样品量小时，为记录到足够强的信号，必须采用累加的方法。信号 S 的强度和累加次数 n 成正比；但噪音 N 也随累加而增加，其强度和 \sqrt{n} 成正比；所以信噪比 S/N 和 \sqrt{n} 成正比。如需把 S/N 提高到 10 倍就需要累加 100 次，即需 25000 秒（七小时！）。如 S/N 需进一步提高，所需时间更长，这不仅造成时间的消耗，而且谱仪也难以保证信号长期不漂移。

为克服上述缺点，必须采用新型仪器—脉冲、傅里叶变换核磁共振波谱仪（*Pulse and Fourier Transform NMR*），使所有的原子核同时都共振，从而能在很短的时间间隔内完成一张核磁共振谱图的记录。

1.6.2 强而短的射频脉冲的采用

在旋转坐标系中，(1-34) 式表达了原子核所受的有效磁场，即：

$$\begin{aligned} B_{\text{eff}} &= \left(-\frac{\omega_0}{\gamma} - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \\ \therefore B_{\text{eff}} &= \left[\left(\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \right)^2 + B_1^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{\gamma} [(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma B_1)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1-42)$$

式中 ω_0 为该核的共振频率；

ω 为旋转坐标系的旋转圆频率；

B_1 为圆偏振磁场强度。

对于一个化合物来说，不同官能团中的核有不同的化学位移，即在不同位置出峰，因此其谱图会占据相当的宽度。（自旋耦合引起峰的分裂，也使谱线在一定范围内分开，因此对自旋耦合的讨论可并入对化学位移的讨论之中；而且需看到，自旋耦合引起的谱线的分开较化合物中不同官能团化学位移的变化范围是小的）。

对每一种共振频率的原子核来说都有其相应的 (1-42) 式，可以写出通式：

$$B_{\text{eff},i} = \frac{1}{\gamma} [(\omega_{0,i} - \omega)^2 + (\gamma B_1)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1-43)$$

式中 $B_{\text{eff},i}$ 为第 i 种核所受的有效磁场;

$\omega_{0,i}$ 为第 i 种核的共振圆频率;

ω 为旋转坐标系旋转的角速度。

设该化合物的核磁谱图共振频率的分布为 ΔF (以赫兹计), 如果 B_1 足够强, 使

$$\gamma B_1 \gg 2\pi \Delta F \quad (1-44)$$

则 (1-43) 式中方括号内第一项远远小于第二项, 因而可略去, 此时有:

$$B_{\text{eff},i} \approx B_1 \quad (1-45)$$

(1-45) 式说明当 B_1 足够强时, 不同共振频率的核所受到的有效磁场都是近似相等的, 都近似于 B_1 。也就是说, 它们的宏观磁化强度矢量 M_i 都绕着 x' 轴 (B_1 作用在 x' 轴方向) 转动。这也就是说, 虽然它们的共振频率有一定的差异, 但却同时都发生了共振。

为满足 (1-45) 式, B_1 必须很强 (连续波仪器中 B_1 是 10 毫高斯数量级, 而现在在是几到几十高斯数量级)。在应用强 B_1 的同时, B_1 的作用时间也应该很短。下面加以说明:

类似于 (1-13) 式, 在旋转坐标系中 M 绕 x' 轴转动可用下式描述:

$$\Omega = \gamma B_1 \quad (1-46)$$

式中 Ω 为 M 绕 x' 轴转动的角速度;

B_1 为圆偏振磁场强度 (在旋转坐标系中 B_1 相对静止, 沿 x' 轴方向)。

设 B_1 的作用时间, 也就是脉冲的宽度为 t_p , 则 M 在 t_p 时间间隔内转动的角度 α 为:

$$\alpha = \Omega t_p$$

将 (1-46) 式代入上式, 得到

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad (1-47)$$

设 $\alpha = 90^\circ$, (这样的脉冲叫做 90° 脉冲), 此时 (1-47) 式成为:

$$\frac{\pi}{2} = \gamma B_1 t_p$$

$$t_p = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (1-48)$$

将 (1-44) 式代入 (1-48) 式, 得

$$t_p \ll \frac{1}{4\Delta F} \quad (1-49)$$

因此, 为同时激发具有一定频谱宽度的所有原子核, 必须用短而强的脉冲。

需补充说明的是, 当 (1-44) 式不能满足时, M 则不绕 B_1 旋转而是绕 B_{eff} 旋转, 此时 B_{eff} 不是作用在 x' 轴上而是由 (1-33) 式或图 1.9 的矢量图决定。

1.6.3 时畴谱和频畴谱, 二者之间的傅里叶变换

从 (1-43) 式我们知道, 射频电磁波的圆频率为 ω , 虽然它不等于原子核的进动频率, 但只要它的强度大, 作用时间短, 具有一定频谱宽度的原子核都能同时发生共振。

从理论上讲, ω 可以在 ΔF 之内, 也可以在 ΔF 之外。

由于时间短、强度大的射频脉冲的作用, 各种共振频率的原子核的 M 都向 y' 轴倾倒。产生可检测的 M_{\perp} 分量。当脉冲停止作用之后, 任何一个 $M_{\perp i}$ 在 y' 轴上的投影——检测信号 $M_{y' i}$ 为:

$$M_{y' i} = M_{y' i}(0) e^{-T_{2i} t} \cos(\omega_{0i} - \omega) t \quad (1-50)$$

式中 t 为脉冲停止作用后的时间 (脉冲停止时刻 $t=0$);

$M_{y' i}$ 为 $M_{\perp i}$ t 时在 y' 轴上的投影;

$M_{y' i}(0)$ 为 $t=0$ 时的 $M_{y' i}$;

T_{2i} 为 i 核横向弛豫时间;

ω_{0i} 为 i 核的共振频率;

ω 为旋转坐标系的旋转圆频率, 也就是射频脉冲的圆频率。

(1-50) 式中 $e^{-T_{2i} t}$ 来自描述横向弛豫的 (1-37) 式。 $\cos(\omega_{0i} - \omega) t$ 起因于 $\omega_{0i} \neq \omega$, 因此 $M_{\perp i}$ 相对于旋转坐标系转动。(1-50) 式所表达的信号是脉冲停止作用后 M_{\perp} 的衰减信号, 因此被称为自由感应衰减信号 FID (*free induction decay*)。因样品中有多种共振频率的核存在, 各自有其 ω_{0i} 和 T_{2i} , 因此检测的是它们 FID 的干涉图。这样的图中的变量是时间 t , 故称为时畴谱 (*time domain spectrum*)。

核磁谱图以频率为变量, 是频畴谱 (*frequency domain spectrum*)。FID 的干涉图其中有多种频率 ω_{0i} 存在, 人们不能识别, 也就是说需要把时畴谱转换为频畴谱。这个“转换”就是计算机完成的傅里叶变换:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1-51)$$

当然也可以从频畴谱转换成时畴谱:

$$\text{FID} = f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1-52)$$

上面二式中 i 为单位复数。

(1-51) 式较 (1-52) 式多 $\frac{1}{2\pi}$, 这是因为 (1-51) 式的单位是弧度/秒, 而 (1-52) 式的单位是秒。

对 (1-51) 式的傅里叶变换可作一较直观的解释。

按照复数的三角函数表达式:

$$e^{-i\omega t} = \cos \omega t - i \sin \omega t \quad (1-53)$$

(1-51) 式可改写成:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) [\cos \omega t - i \sin \omega t] dt \quad (1-54)$$

由 (1-54) 式的计算将得出傅里叶变换的实数部分和虚数部分。

在进行计算时, 我们可以用 $\int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt$ 为例, 因为 $\cos \omega t = \sin(\omega t + \pi/2)$, 计算是相似的。

$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt$ 的计算可用图 1.11 说明。

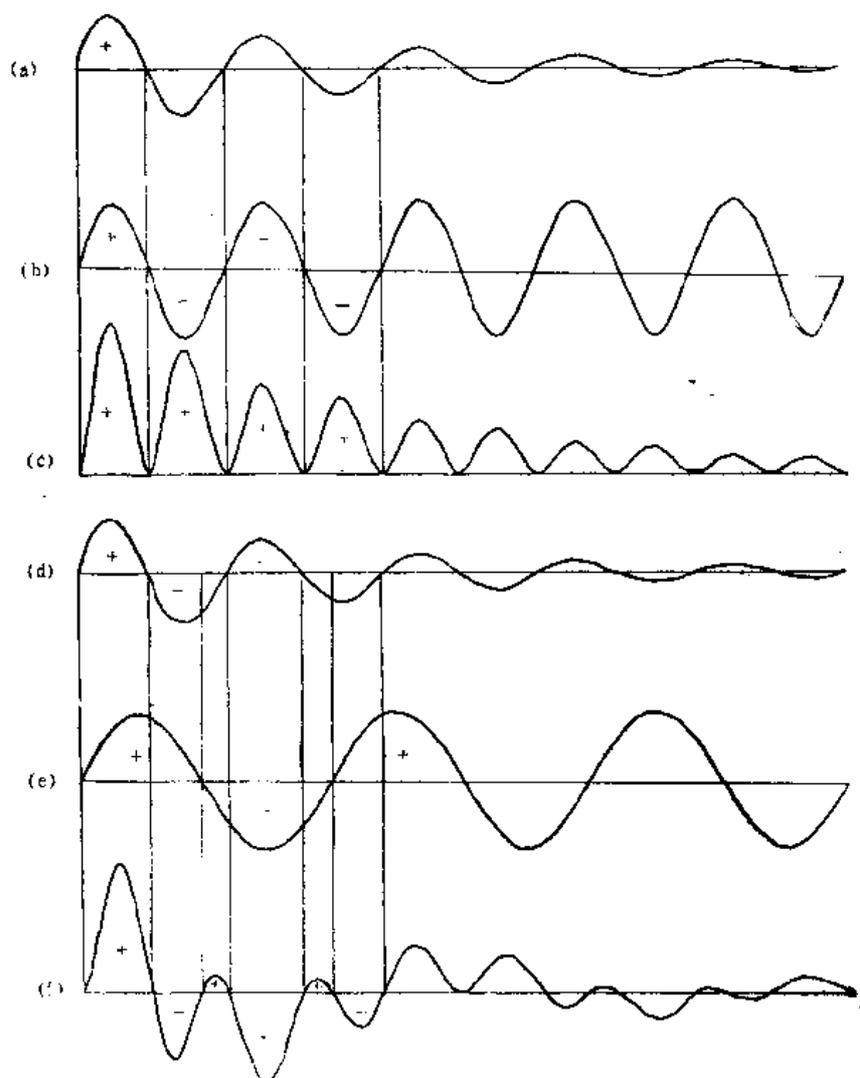


图 1.11 傅里叶变换的图象解释

- | | |
|---|---|
| (a) $f(t) = \sin \omega_1' t \cdot e^{-t/T}$ | (b) $\sin \omega_1 t, \omega_1 = \omega_1'$ |
| (c) $\sin \omega_1' t \cdot e^{-t/T} \cdot \sin \omega_1 t$ | (d) $f(t) = \sin \omega_2' t \cdot e^{-t/T}$ |
| (e) $\sin \omega_2 t, \omega_2 = \frac{3}{5} \omega_2'$ | (f) $\sin \omega_2' t \cdot e^{-t/T} \cdot \sin \omega_2 t$ |

当 $f(t) = \sin \omega' t \cdot e^{-t/T}$ 中的 ω' 等于 $\sin \omega t$ 中的 ω 时, 且 $f(t)$ 与 $\sin \omega t$ 相位相同时, 二函数的乘积总是正值, 因而其积分为某一正值。

反之, 当 $f(t) = \sin \omega_2' t \cdot e^{-t/T}$, $\omega_2' = \frac{5}{3} \omega_2$ 时, 二者的乘积有正有负, 因而积分为零。

$f(t)$ 是若干频率的 FID 的叠加, 即它包含有若干频率分量。在进行每次 FT 计算时, ω 取定值。整个 FT 计算过程 ω 的变化范围取一足够宽度。从图 1.11 可以看到, 当 $\sin \omega t$ 的 ω 值等于某 FID 的 ω' 时, 计算得到非零的积分值, 因此, 通过

(1-54) 式的计算, 时畴谱 $f(t)$ 被变换为频畴谱 $F(\omega)$ 。

1.6.4 傅里叶变换波谱仪的优点

使用 FT 仪器时:

1) 在脉冲作用下, 该同位素所有的核 (不论处于何官能团) 同时共振。
2) 脉冲作用时间短, 为微秒数量级。若脉冲需重复使用, 时间间隔一般也才几秒 (具体数值决定于样品的 T_1)。在样品进行累加测量时, 相对 CW (连续波) 仪器远为节约时间。

3) 脉冲 FT 仪器采用分时装置, 信号的接收在脉冲发射之后, 因此不致有 CW 仪器中发射机能量直接泄漏到接收机的问题。

4) 可以采用各种脉冲系列。

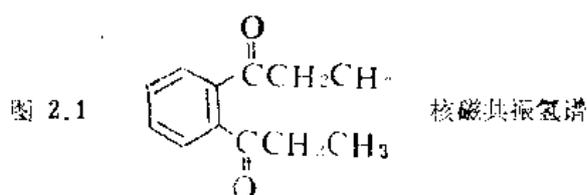
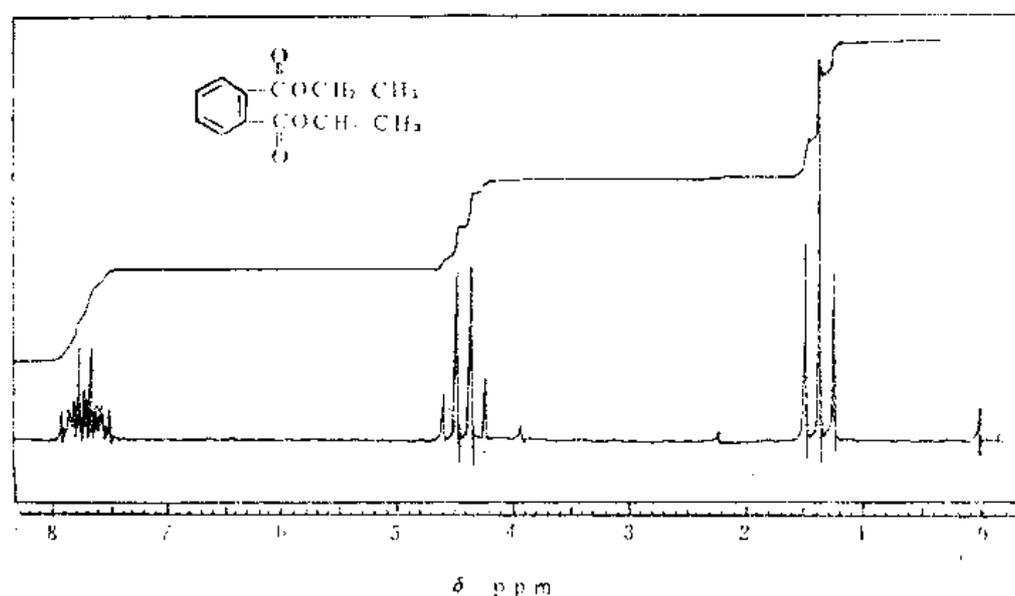
1)、2)、3) 点使 FT 仪器灵敏度远较 CW 仪器为高。样品用量可大为减少, 以氢谱而论, 样品可从 CW 仪器的几十毫克降到 1 毫克, 甚至更低。测量时间也大为缩短。

3)、4) 点使 FT 仪器可以进行很多 CW 仪器无法进行的工作, 最典型的例子将在第四章叙述。

第二章 核磁共振氢谱

长期以来，核磁共振氢谱几乎就是核磁共振谱的代名词。这是因为氢谱发展最早，再加上仪器的限制，70年代以前，核磁共振的绝大部分研究工作都集中于氢核。70年代中期以后，随着傅里叶变换波谱仪的诞生， ^{13}C 核的研究迅速开展，大量有磁矩的同位素的“多核”研究也广为进行，但迄今为止，由于氢谱所积累的数据最丰富，其重要性仍略强于碳谱。

典型的氢谱如图 2.1 所示。



图中横坐标为化学位移 δ 。 $\delta = 0$ 处的峰为 TMS 的谱峰。图的横坐标从左至右代表磁场增强或者频率减小的方向，也是 δ 逐渐减小的方向。图的纵坐标代表谱峰的强度。图谱上方呈若干水平阶梯状的曲线是积分曲线。相邻二水平阶梯之间的高度代表其下方所对应的峰面积。图 2.1 从左到右的三组峰，分别为邻位二取代苯环、亚甲基*(CH_2)和甲基的谱峰。邻位二取代苯环峰形复杂， $\delta \approx 7.67\text{ppm}$ 。亚甲基呈四重峰， $\delta \approx 4.43\text{ppm}$ 。甲基呈三重峰， $\delta \approx 1.37\text{ppm}$ 。以上三组峰的面积之比（即积分曲线相应的二水平台阶

* 本书中亚甲基指 CH_2 。

之间高度之比)为4:4:6。这个比例定量地反映了三种基团的氢的数量关系。

核磁共振氢谱能提供重要的结构信息:化学位移、耦合常数及峰的裂分情况、峰面积。前两项我们将在后面详细讨论。峰面积能定量地反映氢核的信息。在核磁氢谱中,氢的峰面积与氢的数目成正比,这样的定量关系在红外、紫外、质谱中是难以求得的。测出各种官能团的氢数目之比,对推出结构式至关重要。如在确定常见的非离子型表面

活性剂烷基酚聚氧乙烯醚 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 中环氧乙烷的数目时,积分曲线更是有独特功效。因存在着峰面积和氢数目的正比关系,这使核磁共振氢谱成为有机定量分析的重要手段。

本章将详细讨论核磁共振氢谱的各个课题。其中有些内容并非仅限于氢谱,如化学等价及磁等价、核磁中的动力学现象等,这些课题在核磁共振波谱学中具有共同性。本章有关上述课题的结论,对其它原子核也是适用的。

2.1 化 学 位 移

2.1.1 化学位移的基准

如 1.2.2 所述,通常以 TMS 作为化学位移的基准,60 年代除采用 δ 值来表示化学位移外,还经常采用 τ 值来表示。 $\tau = 10 - \delta$,即 TMS 的 τ 值为 10ppm。1970 年国际理论与应用化学协会 (IUPAC) 建议采用 δ 值,因此,在近期出版的文献中已很少见到用 τ 值来表示化学位移的了。

在测试样品时,将 TMS (CCl_4 溶液)直接加于样品溶液中作为内标。若 TMS 不能溶于样品溶液,则将 TMS (CCl_4 溶液)装入毛细管再放入装有样品溶液样品管中作为外标。在用毛细管外标时,由于样品溶剂与 TMS 溶剂不同,其容积导磁率 (*bulk susceptibility*) 不同,样品和 TMS 所受的局部磁场强度亦不同,因此应进行修正。如样品管为圆柱型(一般样品管均如此),TMS 管亦为圆柱型,修正式为:

$$\delta_{\text{corr}} = \delta_{\text{obs}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_s - \chi_r) \quad (2-1)$$

式中 δ_{corr} 为校正后的 δ 值;

δ_{obs} 为观察到的 δ 值;

χ_s 为样品溶剂的容积导磁率;

χ_r 为 TMS 溶剂的容积导磁率。

除 TMS 外, DSS ($\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) 被用作强极性样品化学

位移基准的内标。应注意的是,它的三个 CH_2 的谱峰在 0.5—3.0ppm 之间,对样品测试有干扰。

2.1.2 氢谱中影响化学位移的因素

化学位移的大小决定于屏蔽常数 σ 的大小。屏蔽常数的一般表达式如 (1-15) 式所示。氢的原子核外只有 s 电子, 故抗磁屏蔽 σ_a 起主要作用, σ_p 可不考虑。 σ_a 及 σ_p 对 σ 有一定的影响。

由于抗磁屏蔽起主导作用, 可以预言: 若结构上的变化或介质的影响使氢核外电子云密度降低, 将使谱峰的位置移向低场 (谱图的左方), 这称作去屏蔽 (*deshielding*) 作用; 反之, 屏蔽作用则使峰的位置移向高场。

关于 ^1H 谱化学位移的影响因素已有较好的归纳, 其主要影响因素有下列几点:

1. 取代基电负性

由于诱导效应, 取代基电负性越强, 与取代基连接于同一碳原子上的氢的共振峰越移向低场, 反之亦然。以甲基的衍生物为例:

化合物: CH_3F CH_3OCH_3 CH_3Cl CH_3I CH_3CH_3 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ CH_3Li
 $\delta(\text{ppm})$: 4.26 3.24 3.05 2.16 0.88 0 -1.95

取代基的诱导效应可沿碳链延伸, α 碳原子上的氢位移较明显, β 碳原子上的氢有一定的位移, γ 位以后的碳原子上的氢位移甚微。

常见有机官能团的电负性均大于氢原子的电负性, 因此 δ_{CH_2} 比相应的 δ_{CH_3} 更大, 而相应的 δ_{CH} 则更大。取代基对不饱和烃的影响较复杂, 需同时考虑诱导效应和共轭效应。

2. 相连碳原子的 s - p 杂化 (*hybridization*)

与氢相连的碳原子从 sp^3 (碳碳单键) 到 sp^2 (碳碳双键), s 电子的成分从 25% 增加至 33%, 键电子更靠近碳原子, 因而对相连的氢原子有去屏蔽作用, 即共振位置移向低场。至于炔氢谱峰相对烯氢处于较高场, 芳环氢谱峰相对于烯氢处于较低场, 则因另有较重要的影响因素所致。

3. 环状共轭体系的环电流效应

乙烯的 δ 值为 5.23ppm, 苯的 δ 值为 7.3ppm, 而它们的碳原子都是 sp^2 杂化。有人曾计算过, 若无别的影响, 仅从 sp^2 杂化考虑, 苯的 δ 值应该大约为 5.7ppm。实际上, 苯环上氢的 δ 值明显地移向了低场, 这是因为存在着环电流效应。

设想苯环分子与外磁场方向垂直, 其离域 π 电子将产生环电流。环电流产生的磁力线方向在苯环上、下方与外磁场磁力线方向相反, 但在苯环侧面 (苯环的氢正处于苯环侧面), 二者的方向则是相同的。即环电流磁场增强了外磁场, 氢核被去屏蔽, 共振谱峰位置移向低场 (图 2.2)。

高分辨核磁共振所测定的样品是溶液, 样品分子在溶液中处于不断翻滚的状态。因此, 在考虑氢核受苯环 π 电子环电流的作用时, 应以苯环平面相对磁场的各种取向进行平均。苯环平面垂直于外磁场方向时, 前已论及。若苯环平面与外磁场方向一致时, 则外磁场不产生诱导磁场, 氢不受去屏蔽作用。对苯环平面

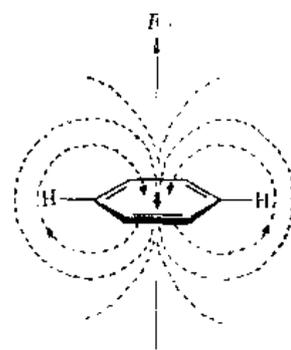
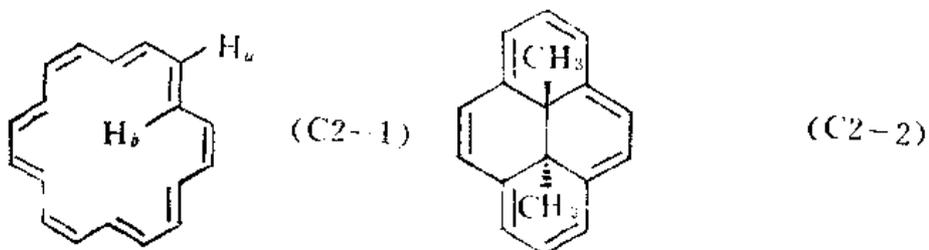


图 2.2 苯环的环电流效应

的各种取向进行平均的结果，氢受到的是去屏蔽作用。

不仅是苯，所有具有 $4n+2$ 个离域 π 电子的环状共轭体系都有强烈的环电流效应。如果氢核在该环的上、下方则受到强烈的屏蔽作用，这样的氢在高场方向出峰，甚至其 δ 值可小于零。在该环的侧面的氢核则受到强烈的去屏蔽作用，这样的氢在低场方向出峰，其 δ 值较大。例如：



$$\delta_{H_a} = 9.28 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_b} = -2.99 \text{ ppm}$$

$$\delta_{CH_3} = -4.25 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{环上氢}} = 8.14 - 8.67 \text{ ppm}$$

4. 相邻键的磁各向异性 (magnetic anisotropy)

为简化讨论，我们考虑一个双原子分子 AB。在外磁场 B_0 的作用下，于 A 原子处诱导出一个磁矩 μ_A 。

$$\mu_A = \chi_A B_0 \quad (2-2)$$

式中 χ_A 为 A 原子的磁化率 (magnetic susceptibility)。

以 A—B 键为 x 轴方向， μ_A 可以分解为三个分量 $\mu_A(x)$ 、 $\mu_A(y)$ 和 $\mu_A(z)$ 。AB 分子在外磁场中有不同取向，如图 2.3 所示：

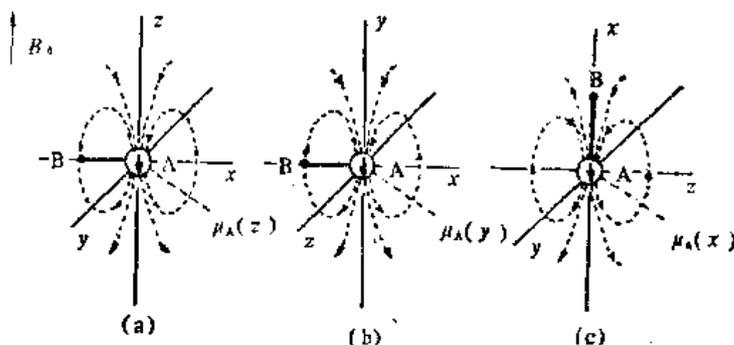


图 2.3 外磁场诱导产生的 μ_A 分解为三个分量

μ_A 对 B 原子核将产生影响，它对 B 原子核屏蔽常数的贡献 $\Delta\sigma$ 由下式给出：

$$\Delta\sigma = \frac{1}{12\pi} \sum_{i=x,y,z} \chi_A^i (1 - 3\cos^2\theta_i) / R^3 \quad (2-3)$$

式中 χ_A^i 为 A 原子核沿 i 方向的磁化率；

θ_i 为 $\mu_A(i)$ 与 A—B 键轴间的夹角；

R 为 A、B 两原子核间的距离。

当 A—B 分子如图 2.3(a)所示时, 在 B 处诱导场增强了外场, B 共振峰出现在较低场处, 即 B 被去屏蔽。(b)的情况同(a)。AB 分子如(c)时, 在 B 处诱导场和外场方向相反, B 被屏蔽。在溶液中, 样品分子在快速翻转, (2-3)式表示的是平均结果。当 $\chi_A(x) = \chi_A(y) = \chi_A(z)$ 时, $\Delta\sigma = 0$, 我们说 A 是磁各向同性的。当 $\chi_A(x)$ 、 $\chi_A(y)$ 、 $\chi_A(z)$ 三者不等时, A 是磁各向异性的, $\Delta\sigma \neq 0$ 此时:

$$\mu_A(x) = \chi_A(x)B_0 = \chi_{\parallel}B_0 \quad (2-4)$$

式中 χ_{\parallel} 表示沿键的方向的导磁率。

$$\mu_A(y) = \chi_A(y)B_0 = \chi'_{\perp}B_0 \quad (2-5)$$

$$\mu_A(z) = \chi_A(z)B_0 = \chi''_{\perp}B_0 \quad (2-6)$$

式中 χ'_{\perp} 、 χ''_{\perp} 表示与键垂直方向的导磁率。

当键的垂直截面上电子云分布为圆形对称(C—C、C≡C 属这种情况)时, $\chi'_{\perp} = \chi''_{\perp}$ 。

令
$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (2-7)$$

则 (2-3) 式变成:

$$\Delta\sigma = \Delta\chi(1 - 3\cos^2\theta)/12\pi R^3 \quad (2-8)$$

因此, 由于 A 的磁各向异性, $\Delta\chi \neq 0$, A 对 B 的屏蔽常数 σ 将产生影响。

若所讨论对象为一般分子, (2-2)至(2-8)式仍成立, 只不过有关 A 核的参数相应变成某一键的参数, 即 χ 为该键的磁化率, $\Delta\sigma$ 表示该键对附近空间某点产生的屏蔽(或去屏蔽)作用, R 为该点距键中心的距离, θ 为键中心到该点连线与键轴形成的角度。当该键电子云为圆柱对称时, (2-8)式成立, 此时在键轴方向或在其垂线方向形成两个圆锥角均为 $108^{\circ}88'$ 的屏蔽或去屏蔽的圆锥(这决定于 χ_{\parallel} 与 χ_{\perp} 谁大)。两个圆锥面外, 屏蔽(或去屏蔽)作用符号相反。当 $\chi'_{\perp} \neq \chi''_{\perp}$ 时, 屏蔽(或去屏蔽)的区域为两个椭圆锥, $>C=O$ 、 $-N=O$ 属这样的情况。几种键的屏蔽或去屏蔽圆锥如图 2.4 所示。

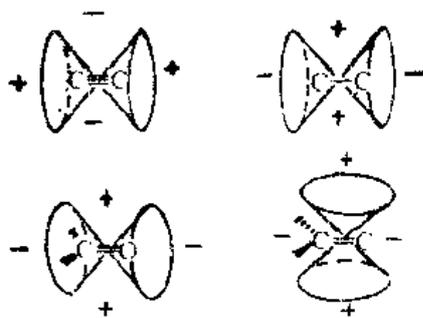


图 2.4 几种键的屏蔽或去屏蔽圆锥

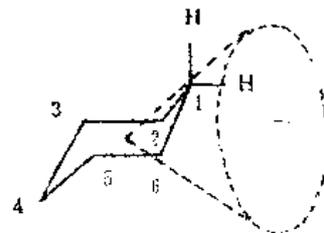


图 2.5 固定六员环上同一碳原子的直立氢和平伏氢受到不同的去屏蔽作用

炔氢处于 $C\equiv C$ 键轴外, 受到强烈的屏蔽(图 2.4 中以“+”表示)。因此相对烯氢在高场出峰。这种强烈的屏蔽作用是和 $C\equiv C$ 键 π 电子只能绕键轴转动密切相关的。

由于单键也有磁各向异性, 当 CH_2 不能自由旋转时, CH_2 上的两个氢化学位移就略有差别。以固定的六员环为例(见图 2.5)

现考虑 C-1 上的平伏氢 H_{eq} 和直立氢 H_{ax} , 1-6 键和 1-2 键均分别对它们产生屏蔽和去屏蔽作用, 这两根键对 H_{ax} 的总的作用和它们对 H_{eq} 的总的作用相

同, 不致产生 δ_{ax} 和 δ_{aq} 的差别。但 H_{aq} 处于 2-3 键和 5-6 键的去屏蔽圆锥之中, H_{ax} 则处于 2-3 键和 5-6 键的去屏蔽圆锥之外, 因此 $\delta_{ax} < \delta_{aq}$, 差值约 0.5ppm。当然, 3-4 键、4-5 键及 C—H 键对此差值也稍有贡献。

前面所讲的环境效应也可以并入磁各向异性讨论, 但环电流效应更以存在较多的离域 π 电子为特征, 它产生的磁各向异性作用也较强, 故单独列为一项讨论了。

5. 相邻基团电偶极和范德华力的影响

当分子内有强极性基团时, 它在分子内产生电场, 这将影响分子内其余部分的电子云密度, 从而影响其它核的屏蔽常数。设由此而对所讨论的氢核屏蔽常数的影响为 $\Delta\sigma_s$:

$$\Delta\sigma_s = -A \times 10^{-12} E_z - B \times 10^{-18} E^2 \quad (29)$$

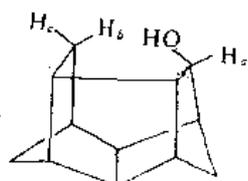
式中 E_z 为电场沿 C—H 键方向的分量;

E 为氢核所在处的电场强度;

A 、 B 为二常数。

有人用上式对硝基苯的邻、间、对位氢进行计算, 其计算值与实测值变化趋势相符。

当所研究的氢核和邻近的原子间距小于范德华半径之和时, 氢核外电子被排斥, σ_s 减小, 共振移向低场, 如化合物 (C2-3) 中, H_b 较 H_a 明显移向低场共振。



(C2-3)

$$\delta_{H_b} = 3.55 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_a} = 0.88 \text{ ppm}$$

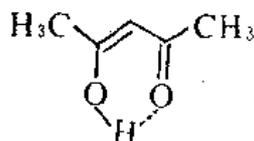
6. 介质的影响

介质的影响可从下面几方面来考虑。前面已讨论过不同溶剂有不同的容积导磁率, 使样品分子所受的磁场强度不同, 因此对 δ 值会产生影响; 在样品溶液中, 溶剂分子能接近溶质分子, 从而使溶质分子的质子外的电子云形状改变, 产生去屏蔽作用; 溶剂分子的磁各向异性导致对溶质分子不同部位的屏蔽和去屏蔽; 溶质分子的极性基团诱导周围电介质产生电场, 此诱导电场反过来影响分子其余部分质子的屏蔽; 氢键对 δ 值也有影响, 这将在后面另行讨论; 其余对 δ 值影响不大的各种因素不再一一讨论。值得一提的是当用氘代氯仿作溶剂时, 有时加入少量氘代苯, 利用苯的磁各向异性, 可使原来相互重叠的峰组分开, 这是一项有用的实验技术。通过滴加不同量的氘代苯, 测定各基团 δ 值的变化, 可以得出有关分子结构信息。由于介质的不同会引起 δ 值的改变, 因此核磁共振的数据或谱图必须注明所用溶剂。

7. 氢键

虽然有些作者认为氢键的形成将氢核拉向形成氢键的给予体, 从而氢被去屏蔽, 但另一些作者认为氢键的影响不能如此简单地加以解释。

实验的结果是, 无论分子内还是分子间氢键的形成都使氢受到去屏蔽作用, 羧酸强氢键的形成使羧酸氢的 δ 值常超过 10ppm。下面即为一例:



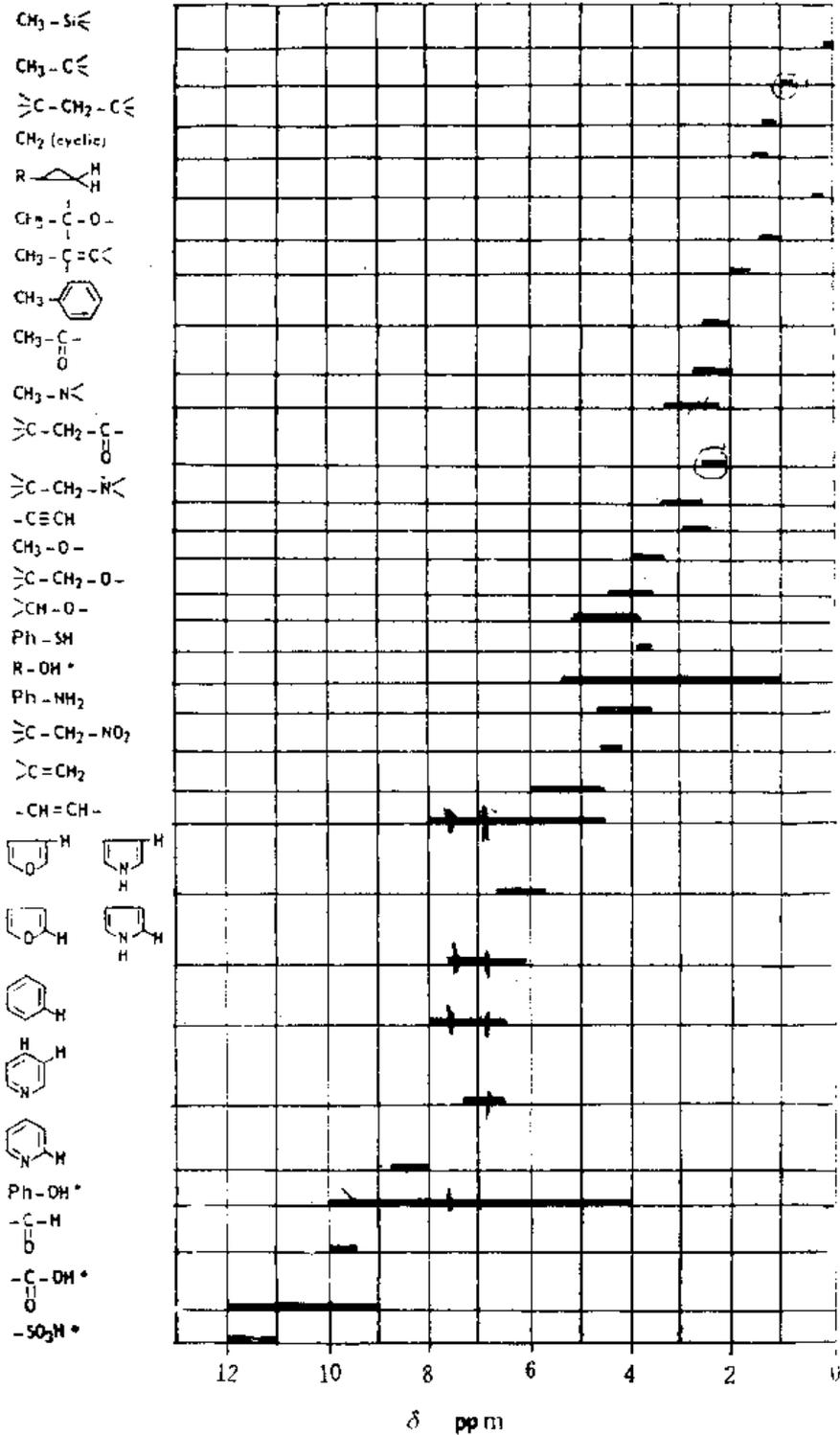
(C2-4)

$$\delta_H = 15.4 \text{ ppm}$$

由于氢键对化学位移的影响较大，羟基、胺基等基团的 δ 值可以在一个较大的范围内变化，其数值与样品的浓度、温度有关。

2.1.3 化学位移的具体数值

表 2.1 各种含氢官能团的 δ 值范围^[4]



氢谱化学位移的具体数值在 60 年代已有完善的总结，最常以图表形式反映。一些基团的 δ 值，可用经验公式进行估算。

1. 各种含氢官能团的 δ 值

各种含氢官能团的 δ 值如表 2.1 所示。从该表可以得到各种含氢官能团的 δ 值分布的总概念。对于常见官能团，我们需要知道较准确的 δ 值，因此，下面将对常见的含氢官能团作进一步讨论。

表 2.2 甲基粗分类 δ 值

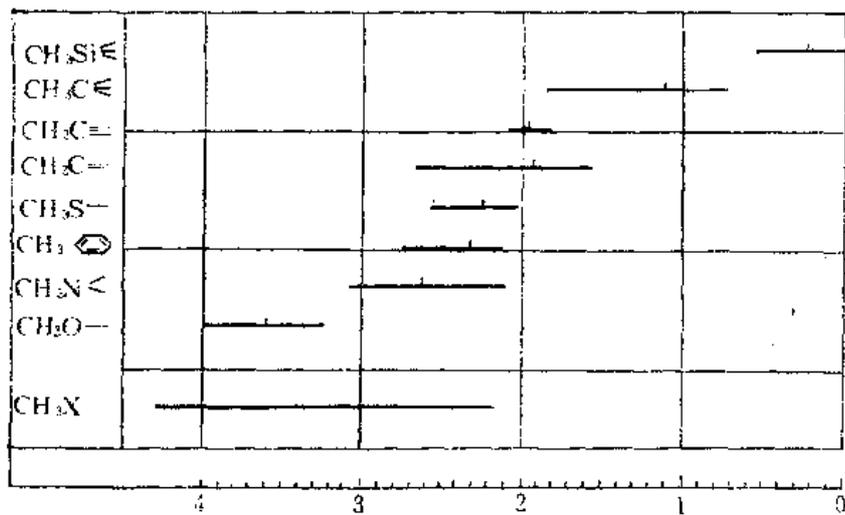
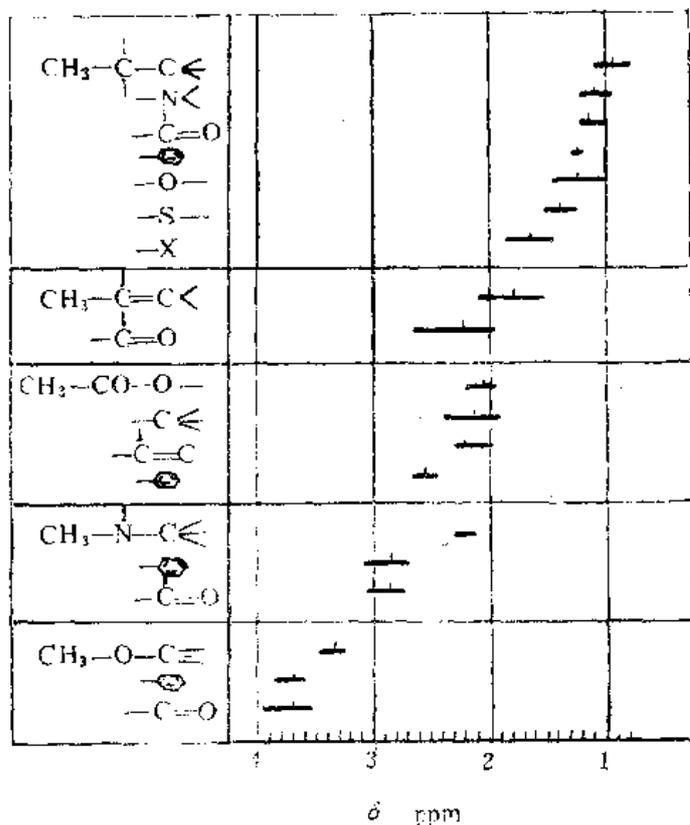


表 2.3 甲基细分类 δ 值

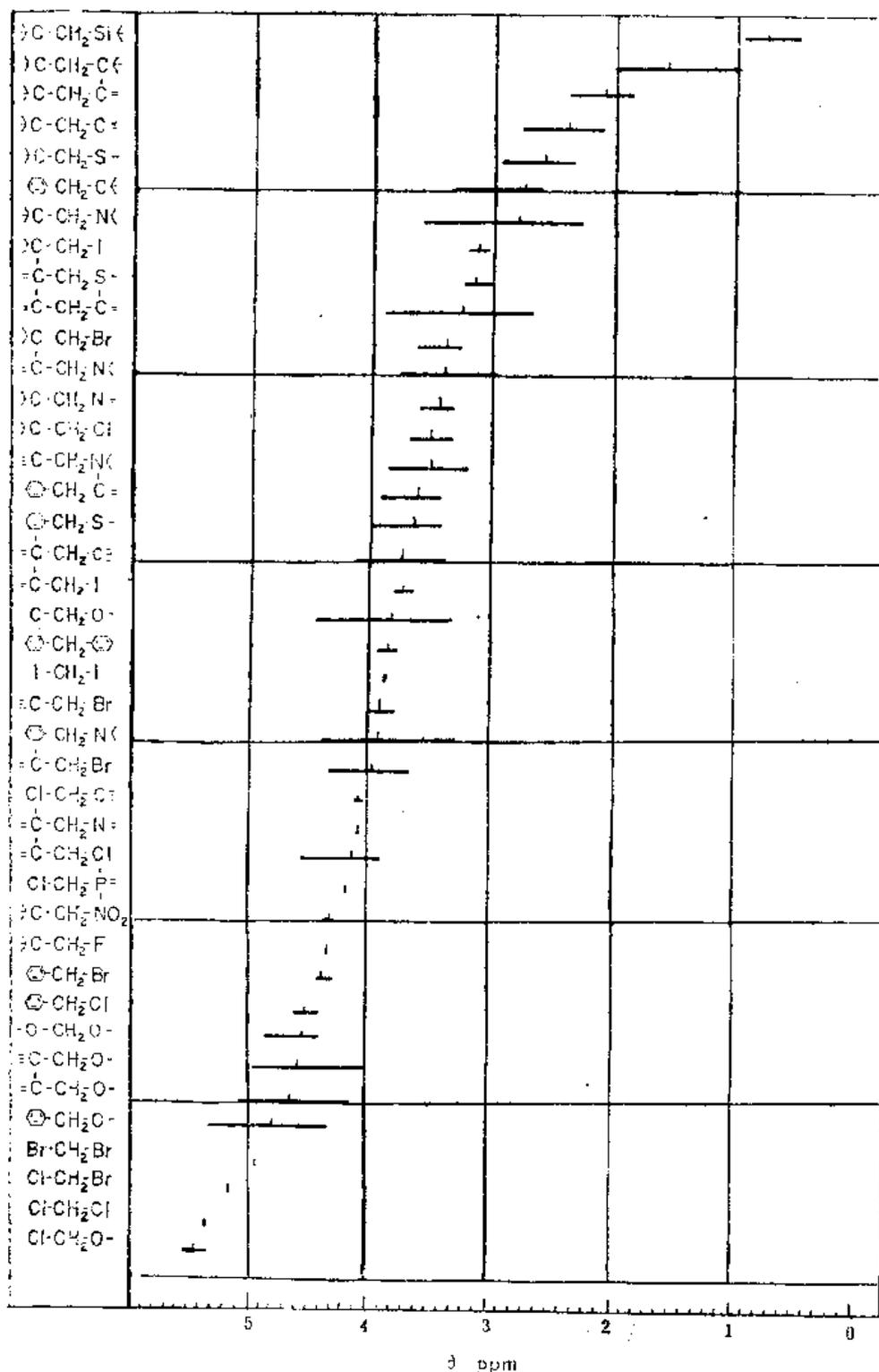


2. 甲基的 δ 值^[6]

額田健吉对甲基 δ 值的总结表清晰、直观。表中粗的横线表示 δ 值的分布范围，竖线为最易出现的 δ 值。

表 2.2 为甲基粗分类的 δ 值。表 2.3 为甲基细分类的 δ 值。

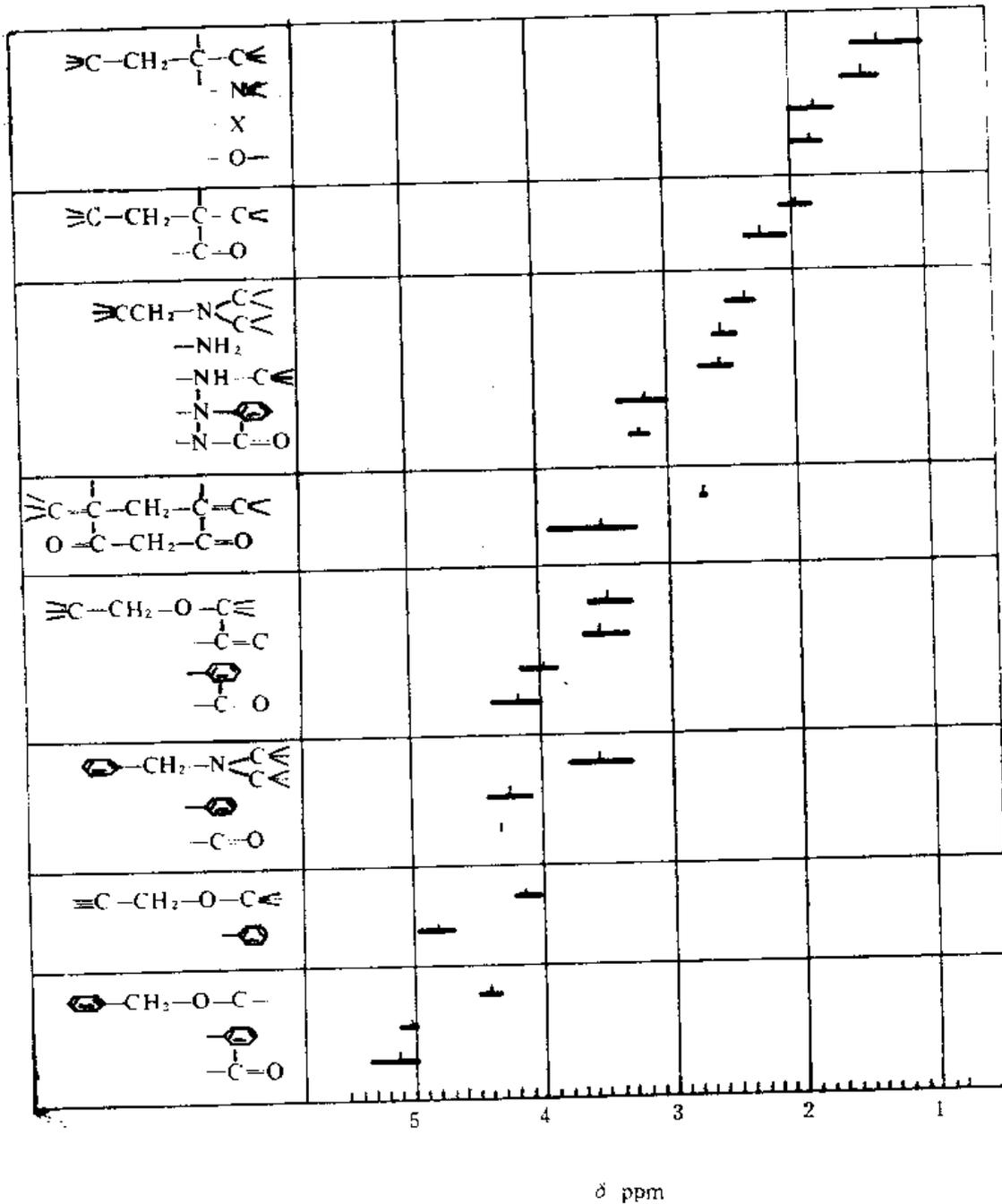
表 2.4 亚甲基粗分类 δ 值



3. 亚甲基 CH₂ 的 δ 值^[5]

亚甲基 δ 值仍采用赖田健吉的表, 有关说明同甲基的说明。亚甲基 δ 值由表 2.4 及 2.5 列出。

表 2 5 亚甲基细分类 δ 值



CH₂ 的 δ 值可用 Shoolery 经验公式加以计算:

$$\delta = 1.25 + \sum \sigma \quad (2-10)$$

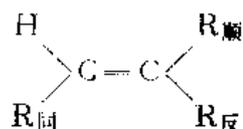
式中 σ 为取代基的经验屏蔽常数, 其数值如表 2.6 所示。

由(2-10)式可知,在计算CH₂的δ值时,仅考虑了两侧α位取代基的影响,未考虑α位以后的不同取代(它们会使δ值有一定变化),因此计算出的δ值是近似的。

4. 次甲基 CH 的 δ 值

CH 的 δ 值仍可用 Shoolery 经验公式计算,但(2-10)式中常数项 1.25 应改为 1.50。

5. 烯氢的 δ 值



烯氢的化学位移可按 R_同 (同碳上的取代基)、R_顺 (与所讨论的氢构成顺式的取代基) 及 R_反 (与所讨论的氢构成反式的取代基) 的影响进行计算:

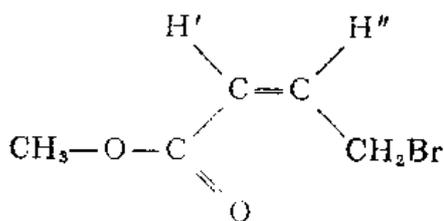
$$\delta_{\text{C}-\text{C}} = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}} \quad (2-11)$$

式中 Z_同、Z_顺、Z_反 分别为 R_同、R_顺、R_反 的取代常数 (参见表 2.7)。

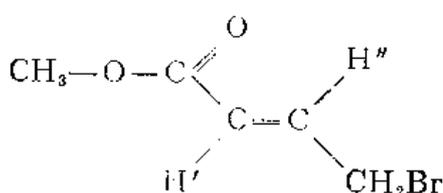
计算实例: 由各种数据的综合,已推出一

未知化合物有下列结构单元: CH₃-O-C(=O)-, CH=CH, CH₂, Br。核磁谱图中烯氢的信号在 7.1ppm 及 6.1ppm。按已得的结构单元组合,该未知化合物有下列可能结构:

1.



2.



3.

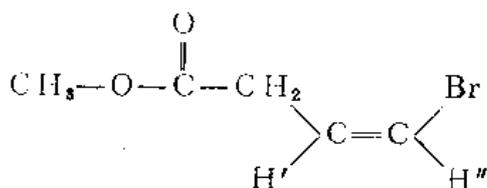
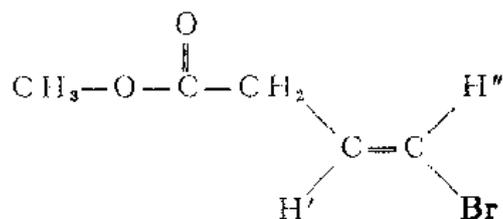


表 2.6 Shoolery 公式中的经验屏蔽常数^[9]

-R	0.0
-C=C-	0.8
-C≡C-	0.9
-Ph	1.3
-Cl	2.0
-Br	1.9
-I	1.4
-OH	1.7
-O-R	1.5
-O-Ph	2.3
-OCO-R	2.7
-OCO-Ph	2.9
-NH ₂	1.0
-NR ₂	1.0
-NO ₂	3.0
-S-R	1.0
-CHO	1.2
-CO-R	1.2
-COOH	0.8
-COO-R	0.7
-CN	1.2

R, 烷基; Ph, 苯基。

4.



这四种可能结构的各种含氢官能团的峰组的形状是一样的，都和实验谱图符合，从

$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ， $-\text{CH}_2-$ 的化学位移值已无法区分哪种结构较合理，合理的结构式只能靠烯氢的化学位移计算值选出。

表 2.7 计算烯氢 δ 值的经验参数^[6]

取 代 基	Z同	Z顺	Z反
-H	0	0	0
-Alkyl	0.45	-0.22	-0.28
-Alkyl(环内) ¹	0.69	-0.25	-0.28
-CH ₂ -Ar	1.05	-0.29	-0.32
-CH ₂ X, X=F, Cl, Br	0.70	0.11	-0.04
-CHF ₂	0.66	0.32	0.21
-CF ₃	0.66	0.61	0.32
-CH ₂ O	0.64	-0.01	-0.02
-CH ₂ N	0.58	-0.10	-0.08
-CH ₂ S	0.71	-0.13	-0.22
-CH ₂ CO, CH ₂ CN	0.69	-0.08	±0.06
-C=C	1.00	-0.09	-0.23
-C=C(共轭) ²	1.24	0.02	-0.05
-C=C	0.47	0.38	0.12
-Ar	1.38	0.36	-0.07
-Ar(环内双键) ²	1.60	-	-0.05
-Ar(邻位取代)	1.65	0.19	0.09
-F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.55
-I	1.14	0.81	0.88
-OR, R(脂肪族)	1.22	-1.07	-1.21
-OR, R(不饱和)	1.21	-0.60	-1.00
-OCOR	2.11	-0.35	-0.64
-NR, R(脂肪族)	0.80	-1.26	-1.21
-NR, R(不饱和)	1.17	-0.53	-0.99
-NCOR	2.08	-0.57	-0.72
-N=N-Ph	2.39	1.11	0.67
-SR	1.11	-0.29	-0.13
-SOR	1.27	0.67	0.41
-SO ₂ R	1.55	1.16	0.93
-SCOR	1.41	0.06	0.02
-SCN	0.80	1.17	1.11

续表

取 代 基	Z同	Z顺	Z反
—SF ₆	1.68	0.61	0.49
—CHO	1.02	0.95	1.17
—CO	1.10	1.12	0.87
—CO(共轭) ³	1.06	0.91	0.74
—COOH	0.97	1.41	0.71
—COOH(共轭) ³	0.80	0.98	0.32
—COOR	0.80	1.18	0.55
—COOR(共轭) ³	0.78	1.01	0.46
—CONR ₂	1.37	0.98	0.46
—COCl	1.11	1.46	1.01
—CN	0.27	0.75	0.55
—PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	0.66	0.88	0.67
—OPO(OCH ₂ CH ₃) ₂	1.33	-0.34	-0.66

- 注 1. 烷基及双键均在环内。
 2. 取代基除和所讨论的双键共轭之外, 还和别的基团形成共轭体系。
 3. 和芳环相连的双键处于环内(如 1,2-二氢萘)。
 4. Ar: 芳环; Ph: 苯环。

利用表 2.7 中的数据, 以 1 为例:

$$\begin{aligned}\delta_{H'} &= 5.25 + Z_{\text{同}}(-\text{COOR}) + Z_{\text{顺}}(-\text{H}) + Z_{\text{反}}(-\text{CH}_2\text{Br}) \\ &= 5.25 + 0.80 + 0 + 0.04 = 6.09\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_{H''} &= 5.25 + Z_{\text{同}}(-\text{CH}_2\text{Br}) + Z_{\text{顺}}(-\text{H}) + Z_{\text{反}}(-\text{COOR}) \\ &= 5.25 + 0.70 + 0 + 0.55 = 6.50\end{aligned}$$

类似地, 可算出所有四种可能结构的烯氢 δ 值:

	1	2	3*	4*
$\delta_{H'}(\text{ppm})$:	6.09	6.16	6.50	6.40
$\delta_{H''}(\text{ppm})$:	6.50	7.13	6.36	6.43

(因无 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ 参数, 现用 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 值估算。)

从上列计算数据可看出, 只有 2 的计算值与实验值最接近, 其结构可取。反之, 1、3、4 与实验值相差较大, 可排除。

通过这个例子也可了解其它 δ 值计算公式 (CH_2 、苯环等 δ 值计算公式) 的用途。

6. 芳环氢

取代苯环上剩余氢的化学位移可按式计算:

$$\delta = 7.26 + \sum Z_i \quad (2-12)$$

式中 Z_i 为取代基对苯环上剩余氢 δ 值的影响, Z_i 的值决定于取代基的种类及该取代基相对于所计算的苯环氢的位置, 其数值如表 2.8 所示。

稠环上的氢的 δ 值可按(2-12)式近似估算。

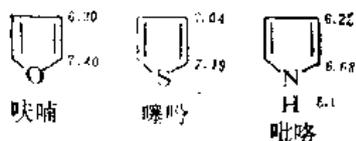
7. 杂芳环上的氢

表 2.8 计算苯环氢 δ 值的经验参数^[6]

取 代 基	Z_2	Z_3	Z_4
-H	0	0	0
-CH ₃	-0.20	-0.12	-0.22
-CH ₂ CH ₃	-0.14	-0.06	-0.17
-CH(CH ₃) ₂	-0.13	-0.08	-0.18
-C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21
-CH ₂ Cl	0.00	0.00	0.00
-CF ₃	0.32	0.14	0.20
-CCl ₃	0.64	0.13	0.10
-CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07
-CH=CH ₂	0.06	-0.03	-0.10
-CH=CH-Ph*	0.15	-0.01	-0.16
-C≡CH	0.15	-0.02	-0.01
-C≡C-Ph	0.19	0.02	0.00
-Ph	0.37	0.20	0.10
-F	-0.26	0.00	-0.20
-Cl	0.03	-0.02	-0.09
-Br	0.18	-0.08	-0.04
-I	0.39	-0.21	0.00
-OH	-0.56	-0.12	-0.45
-OCH ₃	-0.48	-0.09	-0.44
-OCH ₂ CH ₃	-0.46	-0.10	-0.43
-O-Ph	-0.29	-0.05	-0.23
-OCOCH ₃	-0.25	0.03	-0.13
-OCO-Ph	-0.09	0.09	-0.08
-OSO ₂ CH ₃	-0.05	0.07	-0.01
-NH ₂	-0.75	-0.25	-0.65
-NHCH ₃	-0.80	-0.22	-0.68
-N(CH ₃) ₂	-0.66	-0.18	-0.67
-N ⁺ (CH ₃) ₂ I ⁻	0.69	0.36	0.31
-NHCOCH ₃	0.12	-0.07	-0.28
-N(CH ₃)COCH ₃	-0.16	0.05	-0.02
-NHNH ₂	-0.60	-0.08	-0.55
-N=N-Ph	0.67	0.20	0.20
-NO	0.58	0.31	0.37
-NO ₂	0.95	0.26	0.38
-SH	-0.08	-0.16	-0.22
-SCH ₃	-0.08	-0.10	-0.24
-S-Ph	0.06	-0.09	-0.15
-SC ₃ CH ₃	0.60	0.26	0.33
-SO ₂ Cl	0.76	0.35	0.45
-CHO	0.56	0.22	0.29
-COCH ₃	0.62	0.14	0.21
-COCH ₂ CH ₃	0.63	0.13	0.20
-COC(CH ₃) ₃	0.44	0.05	0.05
-CO-Ph	0.47	0.13	0.22
-COOH	0.85	0.18	0.27
-COOCH ₃	0.71	0.11	0.21
-COOCH(CH ₃) ₂	0.70	0.09	0.19
-COO-Ph	0.90	0.17	0.27
-CONH ₂	0.61	0.10	0.17
-COCl	0.84	0.22	0.36
-COBr	0.80	0.21	0.37
-C=NH-Ph	~0.6	~0.2	~0.2
-CN	0.36	0.18	0.28
-Si(CH ₃) ₃	0.22	-0.02	-0.02
-PO(OCH ₃) ₂	0.48	0.16	0.24

* PH 代表苯环。

因杂芳环含杂原子，环上氢的化学位移与其相对杂原子的位置有关，因此，只有一系列的数据表，尚未见到经验计算公式，下面只标出部分（未取代）杂芳环氢的 δ 值。



取代吡啶因较常见，故在表 2.9 列出若干吡啶衍生物的 δ 值。

表 2.9 吡啶衍生物的化学位移^[7]

(30% 二甲基亚砜溶液)

取代基	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	其它
无	8.29	7.38	7.75	7.38	8.29	
无 (CDCl ₃ 溶液)	8.50	7.06	7.46	7.06	8.50	
2-CH ₃		7.27	7.74	7.22	8.67	
2-Et		7.29	7.76	7.23	8.62	2.81, 1.26 (CH ₂ CH ₃)
2-CH ₂ Ph		7.50	7.67	7.18	8.61	4.17 (CH ₂)
2-CH ₂ OH		7.75	8.05	7.40	8.65	4.81, 5.60 (CH ₂ OH)
2-Cl		7.70	8.04	7.67	8.39	
2-CN		8.26	8.13	7.93	8.98	
2-CHO		8.31	8.17	7.87	9.03	10.24 (CHO)
2-COCH ₃		8.20	8.12	7.77	8.87	2.87 (CH ₃)
2-COPh		8.00	8.30	7.70	8.87	
2-CO ₂ H		8.35	8.18	7.86	9.01	12.11 (CO ₂ H)
2-NH ₂		6.70	7.44	6.60	8.11	6.21 (NH ₂)
2-NO ₂		8.47	8.42	8.12	8.85	
3-CH ₃	8.53		7.69	7.29	8.57	2.29 (CH ₃)
3-Cl	8.77		7.97	7.55	8.66	
3-CN	9.22		8.47	7.81	9.09	
3-CHO	9.04		8.17	7.50	8.79	10.14 (CHO)
3-COCH ₃	9.31		8.43	7.68	8.96	2.73 (CH ₃)
3-OH	8.56		7.38	7.53	8.35	9.99 (OH)
3-NH ₂	8.53		7.26	7.40	8.23	5.80 (NH ₂)
4-CH ₃	8.60	7.28				2.32 (CH ₃)
4-CH ₂ Ph	8.59	7.23				3.95 (CH ₂)
4-Cl	8.59	7.43				
4-CN	9.05	8.00				
4-CHO	9.04	7.96				10.33 (CHO)
4-COCH ₃	8.99	7.96				2.75 (CH ₃)
4-OH	8.02	6.52				
4-OCH ₃	8.61	7.09				3.94 (CH ₃)
4-NH ₂	8.44	6.64				6.2 (NH ₂)
2, 6-(CH ₃) ₂		7.04	7.58			2.44 (CH ₃)
2, 6-(CN) ₂		8.49	8.52			
2, 6-(COCH ₃) ₂		8.28	8.28			2.61 (CH ₃)
2, 6-(NH ₂) ₂		5.90	7.28			5.54 (NH ₂)
2, 6-(OH) ₂		6.35	7.92			11.3 (OH)

8. 活泼氢的化学位移^[7]

活泼氢是指连在氧、氮、硫原子上的氢（参阅 2.8）。它们的化学位移值如表 2.10 所示。

活泼氢的化学位移值和氢键密切相关，因此和样品温度、浓度、所用溶剂的化学性质有很大关系。

表 2.10 活泼氢的化学位移^[7]

化合物类型	δ 值	化合物类型	δ 值
醇	0.5-5.5	ArSH	3-4
酚(分子内缔合)	10.5-16	RSO ₂ H	11-12
其他酚	4-8	RNH ₂ , R ₂ NH	0.4-3.5
烯醇(分子内缔合)	15-19	ArNH ₂ , Ar ₂ NH, ArNHR	2.9-4.8
羧酸	10-13	RCONH ₂ , ArCONH ₂	5-6.5
脲	7.4-10.2	RCONHR', ArCONHR	6-8.2
R-SH	0.9-2.5	RCONHAr, ArCONHAr	7.8-9.4

注: 胺类加入三氟乙酸后, 发生较大的左移。

2.2 耦合常数 J

耦合常数反映有机结构的信息, 特别是反映立体化学的信息。其绝对值的大小易于从核磁谱图中找出, 它们的相对符号则只有在一些特定情况下才能确定。

2.2.1 耦合的矢量模型

耦合的矢量模型描绘了耦合的简单物理图象, 当然这是一个粗糙的、简化模型。该模型由下列几条原则构成: 由于费米接触作用, 核自旋和其核外电子自旋是方向相反的(准确地讲, 它限于该核磁旋比 γ 为正的情况); 按照鲍利原理, 在同一轨道上的一对电子其自旋方向相反; 洪特(Hund)规律则讲明占据不同轨道的围绕同一原子的几个电子, 其自旋方向相同。上述几点可用图 2.6 表示。

从图 2.6 可以看出, 当两个氢核相距奇数根键时, 它们自旋方向相反(能态较低), 这符合于 J 符号为正的的定义。而两氢核相距偶数根键时, 它们自旋方向相同, 这符合于 J 符号为负的定义。上述结论是和实验数据基本符合的。

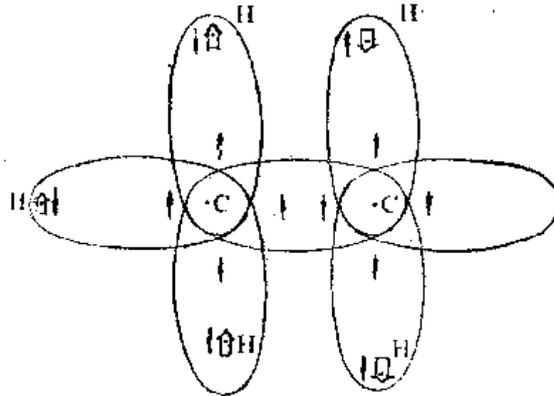


图 2.6 饱和碳氢链的耦合的矢量模型

从图 2.6 还可看出耦合作用是通过成键电子对传递的, 因此可以预言耦合作用随键的数目的增加而迅速下降。这和实验结果也是符合的。

2.2.2. ¹J 与 ²J

氢核的 ¹J 只有在氢核和有磁矩的异核直接相连时才表现出来。最重要的 ¹J 为 ¹J_{13C-1H}, 它将在碳谱中讨论。

氢核的 ²J 最常见的为同碳二氢的耦合常数。这样的耦合也称为同碳耦合 (geminal coupling), 此时耦合常数也可标记为 $J_{\text{同}}$ 或 J_{gem} 。

自旋耦合是始终存在的，但由它引起的峰的分裂则只有当相互耦合的核的化学位移值不等时才能表现出来。端烯的两个氢，由于双键对周围显示磁各向异性，一般情况下两个氢的 δ 值不等，能显示出 2J 引起的分裂。CH₃ 上面的三个氢因甲基的自由旋转，化学位移值相同，因此看不到 2J 引起的峰的分裂。对饱和碳的 CH₂，则应区分它是在环上或是在链上。环上的 CH₂ 因其不能自由旋转、两侧的化学键又是磁各向异性的，故屏蔽和去屏蔽作用不能相互抵销(见 2.2)；当环不能快速翻转时，环上 CH₂ 的两个氢化学位移值不等，因而 2J 可以反映出来。链中的 CH₂ 由于碳链可以自由旋转，经常两个氢的 δ 值相同(严格的讨论见 2.3)，此时 2J 在谱图中就反映不出来了。

对 2J 的代数数值的影响可从下列三方面讨论：

1) $s-p$ 杂化

甲烷的 2J 是 -12.4 Hz，而乙烯的 2J 则是 $+2.3$ Hz，两者耦合常数相差 14.7 Hz，这是由于不同 $s-p$ 杂化引起的；因此在讨论饱和碳上的 $^2J_{H-C-H}$ 时以 -12.4 Hz 作为出发点，而讨论端烯的 $^2J_{H-C-H}$ 时以 $+2.3$ Hz，作出发点。由于后者绝对值较小，所以在端烯的峰组中，由 2J 引起的峰的分裂经常不很明显。

2) 取代基的影响

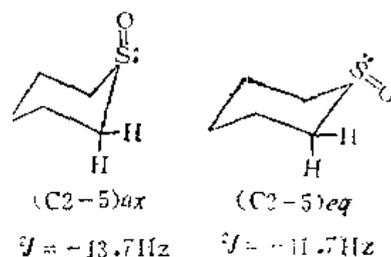
取代基影响 2J 的代数数值。当取代基为吸电子基团时， 2J 往正的方向变化；取代基为给电子基团时， 2J 往负的方向变化。如：

化合物	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂
$^2J(\text{Hz})$	-12.4	-10.8	-7.5

杂原子孤电子对的超共轭作用使 2J 往正的方向变化。甲醛是一个突出的例子。甲醛与乙烯对比，其一侧 $=\text{CH}_2$ 为氧原子所取代，后者是吸电子的，而它的一对孤对电子又参加超共轭，这两个作用方向一致，所以甲醛的 $^2J_{H-C-H}$ 高达 $+42$ Hz。

3) 构象

在化合物 (C 2-5) eq 中，S 的孤对电子与邻碳直立氢的键平行，较好地参与超共轭，因此 2J 更“正”一些。



4) 邻位 π 键的影响

邻位 π 键(包括 >C=C< 、苯环、 >C=O 、 $\text{-C}\equiv\text{C-}$)等使饱和碳 $^2J_{H-C-H}$ 往负的方向变化。

5) 环的大小的影响

三元环的 2J 相对其它环变化较大(往正的方向变化、其绝对值减小)。这和三元环其它光谱数据(红外光谱中的 C-H 振动频率、核磁共振中的化学位移)的特殊性是一致的。

2.2.3 3J

在氢谱中，同碳二氢的 δ 值经常相等，因而常不产生峰的裂分；距离大于三根键的氢核之间的耦合常数又较小，所以 3J 在氢谱中占有突出的位置。

最常见的 $^3J_{H-C-C-H}$ 又标记为 $J_{\text{邻}}$ 或 J_{vic} ；以示邻位耦合(vicinal coupling)的

J 。一般情况下邻碳二氢的 δ 值不相等，所以在谱图中能见到由 3J 引起的峰的分裂。

影响邻位耦合常数 3J 数值的因素有下列几点：

1. 二面角 ϕ

3J 与二面角 ϕ 有关，表达这种关系的是有名的 Karplus 公式：

$$^3J = \begin{cases} J_0 \cos^2 \phi + C & (\phi = 0^\circ - 90^\circ) \\ J_{180} \cos^2 \phi + C & (\phi = 90^\circ - 180^\circ) \end{cases} \quad (2-13)$$

式中 J_0 表示 $\phi = 0^\circ$ 时的 J 值；

J_{180} 表示 $\phi = 180^\circ$ 时的 J 值；

C 为一常数。

Karplus 公式可用图 2.7 表示。

因 $J_{180} > J_0$ ，有人又将上式改写为：

$$^3J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi \quad (2-14)$$

式中 A 、 B 、 C 均为常数。有人取 $A=7$ ， $B=-1$ ， $C=5$ 。由(2-13)或(2-14)式可解释下列现象：

1) $H-C=C-H$ 的 $J_{反} > J_{顺}$

因顺式二氢对应的 $\phi = 0^\circ$ ，而反式二氢对应的 $\phi = 180^\circ$ 。

2) 六员环中 $J_{aa} > J_{ae} \geq J_{ee}$

若六员环中邻碳二氢皆在直立键位置，其对应的 $\phi_{aa} \approx 180^\circ$ ，故 $J_{aa} \approx J_{180}$ 。若二氢分别处在直立键及平伏键位置，其对应的二面角为 ϕ_{ae} ；若二氢均处于平伏键位置，其对应的二面角为 ϕ_{ee} ；因 $\phi_{ae} \approx \phi_{ee} \approx 60^\circ$ ，故 $J_{ae} \approx J_{ee}$ ，且它们都小于 J_{aa} 。

3) 赤式和苏式的 3J 不等，也可由此得到解释。

图 2.8 表示了赤式和苏式的三种构象的 Newman 投影，有关 Newman 投影的概念请参阅 2.3.1。

无论是赤式还是苏式，在谱图上反映出来的 3J 都是三种构象的 3J 的平均值。当 H_A 与 H_B 构成二面角 $\phi = 180^\circ$ (图 2.8 中赤式 I 及苏式 I 的构象) 时， 3J 较大，而 H_A 与 H_B 构成的二面角 $\phi = 60^\circ$ 时， 3J 较小。在苏式的 I 构象中，两个大基团互相排斥，因此其存在几率小于 1/3；反之，赤式 I 构象的存在几率则大于 1/3，因此，赤式平均的 3J 大于苏式；由于二者 3J 不等，通过 3J 的测定可以得到立体化学的信息。

2. 取代基团的电负性

从下页数据可看到，随着取代基电负性的增加， 3J 的数值下降，烯氢的 3J 数值下降较快。

3. 键长 R_{uv}

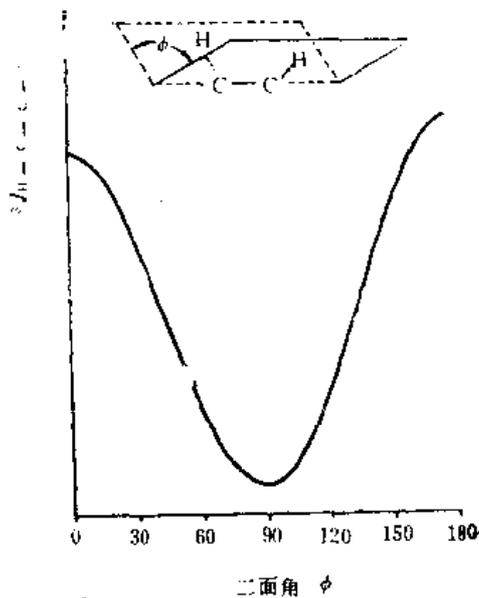


图 2.7 $^3J_{H-C-C-H}$ 是二面角 ϕ 的函数

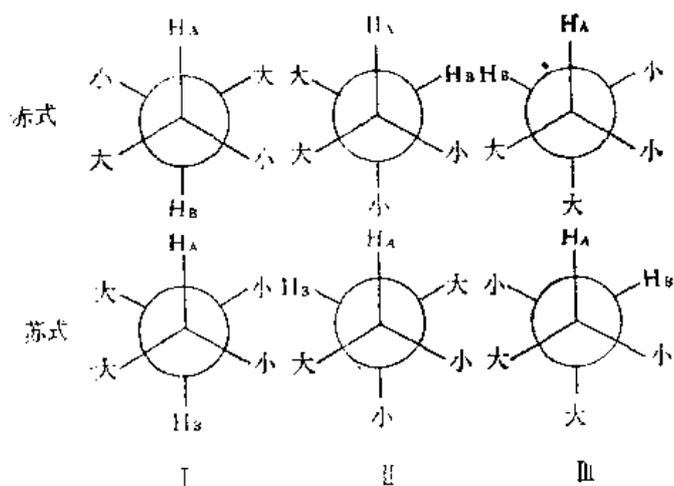


图 2.8 赤式与苏式异构体的各种构象的 Newman 投影

	3J		$^3J_{顺}$	$^3J_{反}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Li}$	8.9	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{Li} \end{array}$	19.3	23.9
$-\text{SiR}_3$	8.0	$-\text{SiR}_3$	14.6	20.4
$-\text{CN}$	7.6	$-\text{CH}_3$	10.0	16.8
$-\text{Cl}$	7.2	$-\text{Cl}$	7.3	14.6
$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	7.0	$-\text{F}$	4.7	12.8

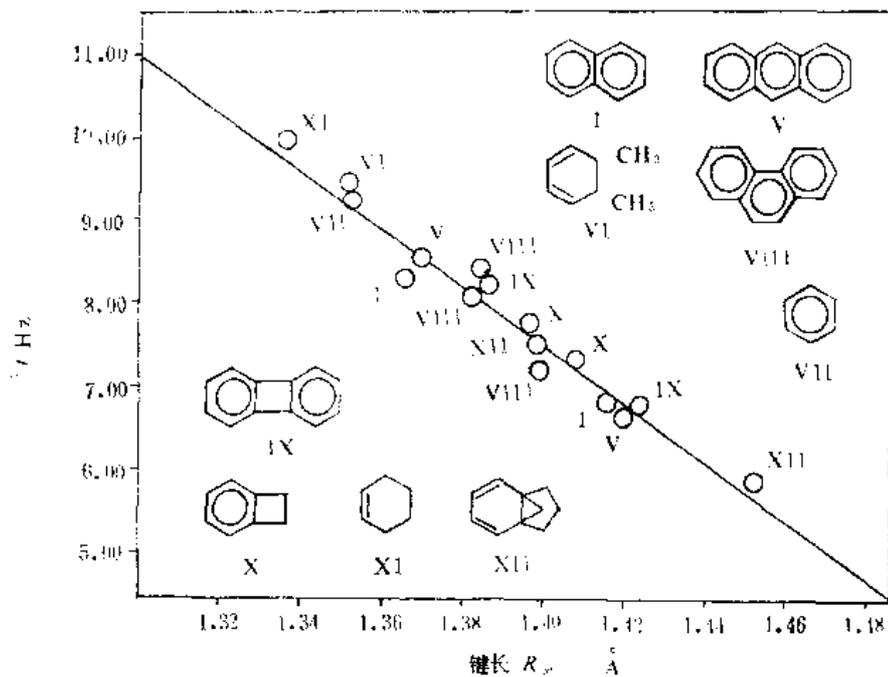


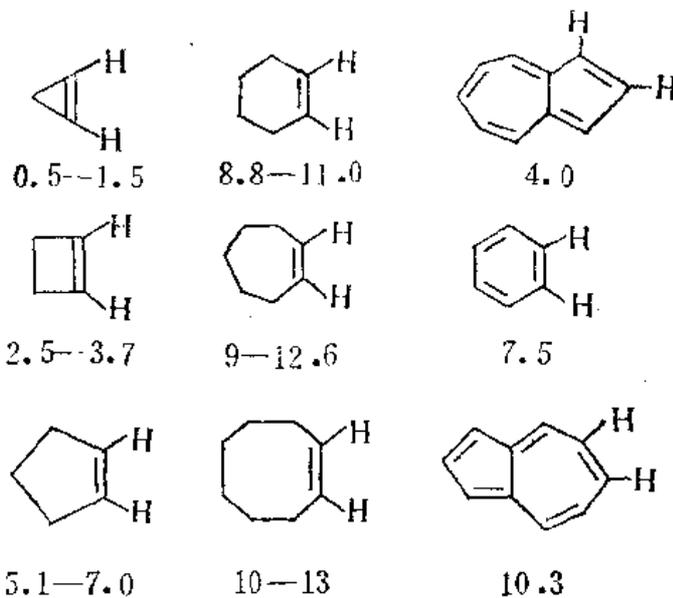
图 2.9 3J 与不饱和六员环键长 R_{C-H} 的关系

有人研究了若干个不饱和烃，它们的相邻二氢相应的二面角为零，又无取代基效应，因此 3J 仅受键长影响。

下列数据显示了取代基电负性的影响。

从图 2.9 中可看出 3J 随键长的减小而增大。

4. 键角:



3J 与键角的关系可从下列数据反映出来： 3J 随键角的减小而增大。

2.2.4 长程耦合的 J

跨越四根键及更远的耦合称为长程耦合。饱和体系的 J 值随耦合跨越的键数下降很快，只有折线型 $H/\backslash/\backslash/H$ 及 $H/\backslash/\backslash/\backslash/H$ 有小的 J 值，一般小于 2 Hz。

不饱和体系中由于 π 电子的存在，使耦合作用能够传递到较远的距离。下列情形具有长程耦合：

1) $H-C=C-C-H$ (烯丙体系, *allylic*)

$H-C-C=C-C-H$ (高烯丙体系, *homoallylic*)。

2) 共轭体系。

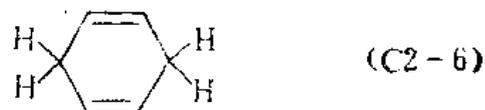
3) 含有累积不饱和键的体系：如 $H-C\equiv C-C\equiv C-H$ 及 $H-C-C\equiv C-C\equiv C-H$

4) 芳环上氢与侧链氢的耦合。

一般说来，不饱和体系长程耦合 J 值较饱和体系长程耦合 J 值为大。特殊情况下，如化合物 (C2-6) 的顺式高烯丙二氢的 5J 达 9.63 Hz，反式高烯丙二氢 5J 达 8.04 Hz。

可能也存在着通过空间的耦合，表现在一些笼式化合物中。

当长程耦合 J 值小时 (这是最经常遇见的情况)，不易见到由它引起的峰的分裂，这时只能从峰的半高宽的加宽而发现长程耦合的存在。



2.2.5 芳环与杂芳环

苯环氢 3J 和烯氢的 $J_{顺}$ 、 $J_{反}$ 均不等，芳环氢 3J 数值为 6—9 Hz。

由于苯环是大共轭体系，因此存在 4J 、 5J 。 $^4J=1-3$ Hz， $^5J=0-1$ Hz。

电负性基团的取代使 J 的数值往正的方向变化，因此从绝对值来看， 4J 、 5J 增加而 3J 减小。

杂芳环中由于杂原子的存在， 3J 与所考虑的氢相对杂原子的位置有关。 4J 、 5J 与

表 2.11 常见官能团的 J 值^[8]

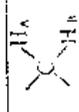
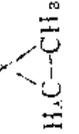
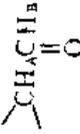
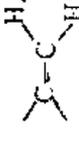
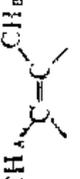
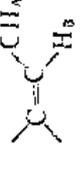
结构类型	J_{AB} 范围 Hz	J_{AB} 典型值 Hz
	0 -- +22	-10 -- -15
2 CH_2CH_3 自由旋转	6 -- 8	7
3 CH_2 	0 -- 1	0
4 	7 -- 13 2 -- 5 2 -- 5	8 -- 11 2 -- 3 2 -- 3
5 	0 -- 7	4 -- 5
6 	5 -- 19	8
7 	7 -- 12 4 -- 8	8 6

表 续

8 	4 -- 7 2 -- 0	4 -- 6 2 -- 5
9 CH_2OH	4 -- 10	5
10 	3 -- 3	2 -- 3
11 $=\text{CH}_2$	5 -- 8	6
12 	12 -- 20	15 -- 17
13 	- 2 -- + 3	0 -- 2
14 	6 -- 15	10 -- 11
15 	0 -- 3	1 -- 2
16 	5 -- 11	7
17 	- 0.5 -- - 3.0	- 1.5

续表

18		-0.5--3.0	~2
19		10-13	11
20	$CH_aC\equiv CH_b$	-2--3	
21	$CH_aC\equiv CCH_b$	2-3	
22		3-4 6-9 10-13	
23		7-9 1-3 0-0.6	8 2 0.3
24		0-1	0.5
25		5-6 7-9 1-2 1-2 0.7-0.9 0-1	5 8 1.5 1 0.8 约0

续表

26		J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (2-5)	1.7-2.0 3.1-3.8 0.4-1.0 1-2	1.8 3.6 1.5
27		J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (2-5)	4.7-5.5 3.3-4.1 1.0-1.5 2.8-3.5	5.0 3.7 1.3 2
28		J (1-2) J (1-3) J (2-3) J (2-4) J (2-5)	2-3 2-3 2-3 3-4 1-2 1.5-2.5	
29		J (4-5) J (2-5) J (2-4) J (4-6)	4-6 1-2 0-1	
30		J (4-5) J (2-5) J (2-4)	3-4 1-2 约0	

之类似。

常见的各种官能团的 J 值如表 2.11 所示。

2.3 自旋耦合体系及核磁共振谱图的分类

本节所讨论的课题及得出的结论不仅限于氢谱,对其它核的核磁共振谱也是适用的。

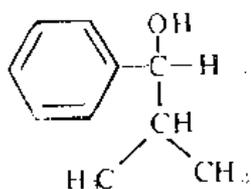
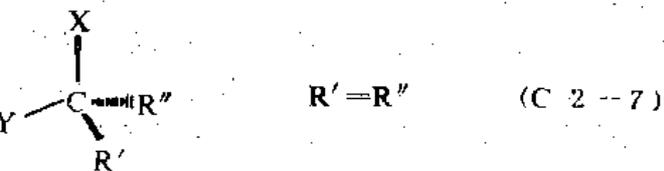
2.3.1 化学等价 (Chemical equivalent)

化学等价又称为化学位移等价。若分子中两相同原子(或两相同基团)处于相同的化学环境时,它们是化学等价的。

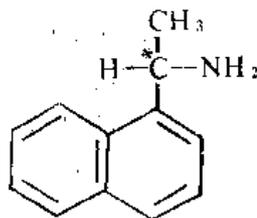
1. 首先考虑分子中各原子核处于相对静止的情况。

通过对分子的对称操作,可能分子中某两个相同基团(或相同两核)完成相互交换,这可分为两种情况。若通过分子的二重旋转轴二者可互换,它们称为等位的(*homotopic*)。无论在何溶剂中,(在固定磁场强度时)它们都在同一频率共振,即它们是等频的(*isochronous*),也就是化学等价的。若二者通过对称面而相互交换,它们是对映异位的(*enantiotopic*),犹如物体和它的镜像关系。对映异位二基团在非手性溶剂(不含手性中心的溶剂)中是等频的,也即是化学等价的;但在手性溶剂中,它们是异频的(*anisochronous*),此时它们不再是化学等价的。以化合物(C 2-7)为例(为便于讨论,把两个相同的 R 标为 R' 及 R'')

从 R' 的方向来观察剩下的三个取代基,按顺时针方向记其 Y 顺序是 X—R''—Y,但从 R'' 的方向来观察剩下的三个取代基,按顺时针方向记其顺序则是 X—Y—R'。所以,在手性溶剂中 R' 和 R'' 是异频的。二者共振频率差异的大小和 X、Y 二取代基的性质、所用的手性溶剂、核磁仪器的频率有关。化合物(C 2-8)溶在化合物(C 2-9)中(后者是手性溶剂,手性中心标以“*”)即是一具体例子。



(C 2-8)



(C 2-9)

在核磁谱图高场部分观察到两个相等强度的峰,在 60MHz 仪器中它们相距 1.6Hz,在 100 MHz 仪器中它们相距 2.6 Hz。两峰间的距离按赫兹数变化,说明这不是 J 的作用;两峰之间距离的赫兹数与仪器的工作频率成正比,说明二者的 δ 是不同的,即(C 2-8)的两个甲基是异频的。

分子中二基团不能通过对称操作而互换者称做非对映异位的(*diastereotopic*)。非对映异位的基团是异频的(不论在何种溶剂中),但也可能在一定条件下偶然等频(*accidentally isochronous*)。

2. 当存在分子内的快速运动时, 一些不能通过对称操作而互换的基团可能成为化学等价的、等频的。

最常见的分子内运动为链的旋转和环的翻转 (*reversal*)。

为讨论链的旋转, 采用 Newman 投影是很有效的。

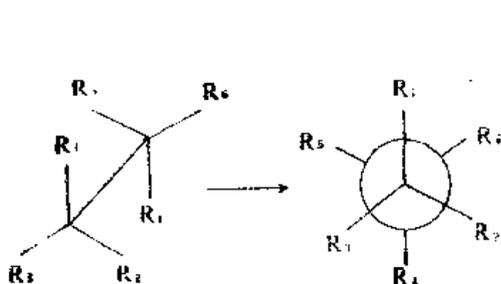


图 2.10 Newman 投影图

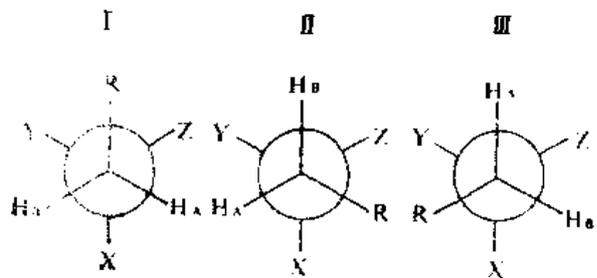


图 2.11 用 Newman 投影研究分子内旋转

链旋转时同一碳原子上两个氢原子 (或相同二基团) 的化学等价性可从热力学、动力学两个角度来考虑。以 RCH_2-CXYZ 为例: 图 2.11 在 RCH_2 旋转时有三种构象。为讨论方便及清楚起见, 将两个氢分别标上 A、B。先从动力学角度考虑, 分子经内旋转而到达 H_A 、 H_B 、R 分别和 X、Y、Z 相重叠时, 分子处于位能的极大值。分子处于这样位置的时间可忽略, 即分子总处于 I、II、III 三种构象之一; 但因几个基团的空间关系, 分子处于 I、II、III 三种构象的时间是不相等的, 因此每种构象的分子数是不等的。从热力学角度考虑也可知三种构象的分子数是不相等的。须知, 就任一构象而言, H_A 和 H_B 的化学环境是不同的, 三种构象的分子数也是不等的, 因此, 无论从动力学还是从热力学的角度分析都可知分子中 H_A 和 H_B 不处于相同的化学环境, 即它们不是化学等价的。

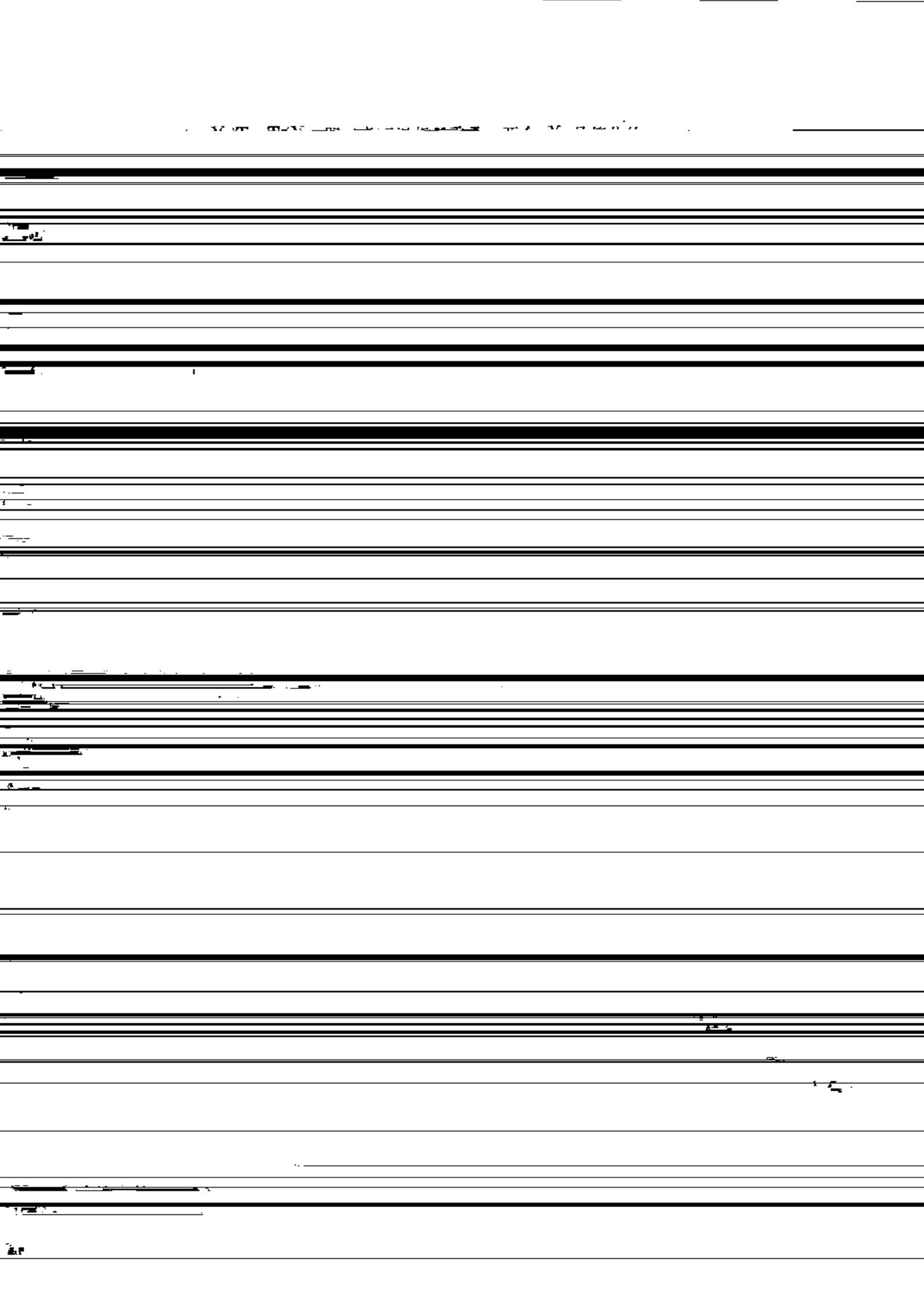
当温度升高时, 链的旋转速度加大, 三种构象的分子数目逐渐接近, 但在实验条件下, 难于达到其数目相等。即使假设三种构象的分子数目达到相等, H_A 和 H_B 也不是化学等价的。例如 I 中的 H_A , 一侧是 X、H; 另一侧是 Z、R; III 中的 H_B , 一侧是 X、R, 另一侧是 Z、H (二者的对面都是 Y)。因此 I 中的 H_A 和 III 中的 H_B 所处的化学环境终究并非完全一致。但从上图可知, 如果把 R 换成 H (标注 H_C), 则可以分析出 H_A 、 H_B 、 H_C 是完全等价的, 它们对 X、Y、Z 的耦合关系也都是是一样的。

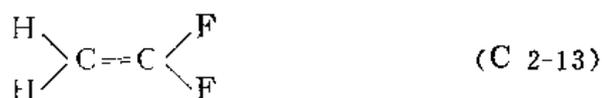
环的翻转与上述讨论类似。如环己烷翻转 (改变构象) 时, 直立氢和平伏氢交互变化, 因此二者等频, 谱图上只有一个信号。

3. 前手性 (*prochirality*)

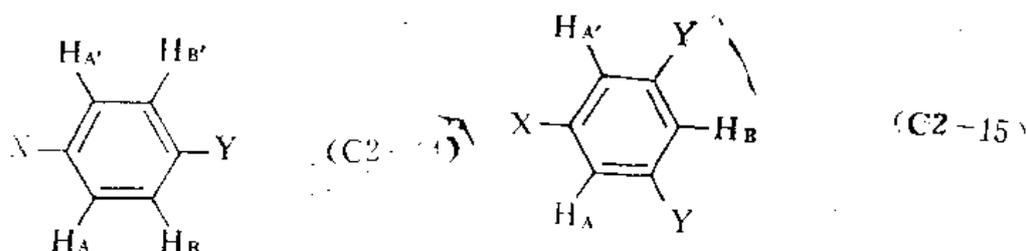
在有机化合物中, 若与某碳原子相连的四个基团互不等同, 该碳原子则是一手性中心 (*chiral center*)。若某碳原子连有一对相同基团时, 该碳原子则是前手性中心 (*prochiral center*), 该分子就具有前手性。事实上前面的讨论已涉及前手性, 如化合物 (C 2-7)、(C 2-8)。

从一般情况考虑, 为判断前手性中心上两个相同基团的关系, 需用一个非手性试验基团进行取代试验。现命取代前化合物为 X/X, 试验基团 T 取代后为 X/T 及 T/X。存在三种可能:





从分子的对称性很容易看出两个 H 是化学等价的，两个 F 也是化学等价的。但以某一指定的 F 考虑，一个 H 和它是顺式耦合，而另一个 H 和它则是反式耦合，不符合上述第 2) 条件，因此两个 H 化学等价而磁不等价。同理，两个 F 也是磁不等价的。由于两个氢磁不等价，其氢谱谱线数目超过 10 条。

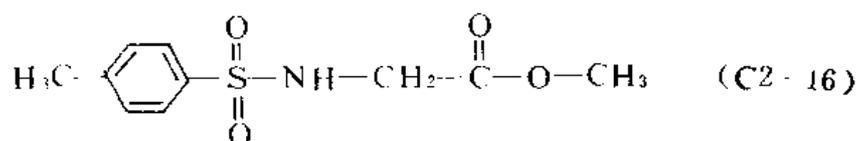


苯环对位取代衍生物 (C 2-14) 中， H_A 和 $H_{A'}$ 是化学等价的，因分子通过二重轴（该二重轴通过两个取代基）旋转可相互交换。但它们对 H_B （或 $H_{B'}$ ）来说，一个是邻位耦合（耦合常数 3J ），另一个是对位耦合（耦合常数 5J ），因此它们是磁不等价的。但在对称三取代苯环 (C 2-15) 中， H_A 及 $H_{A'}$ 化学等价且磁等价，因它们对 H_B 都是间位耦合，其耦合常数 4J 相同。

2.3.3 自旋体系 (spin system)

1. 定义

相互耦合的核组成一个自旋体系。体系内部的核相互耦合但不和体系外的任何一个核耦合。在体系内部并不要求一个核和它以外的所有核都耦合。由上述可知体系与体系之间是隔离的。以化合物 (C 2-16) 为例：



是一个自旋体系，该体系内部的核都不与体系外的任何核有耦合作用。在体系内部，苯环上四个氢之间相互耦合；甲基的三个氢相互耦合（但因三个氢的 δ 值相同，它们之间的耦合分裂在谱图中表现不出来）；甲基的氢和苯环上邻碳氢的相互（长程）耦合（甲基与苯环上间位、对位的氢则无耦合作用）；因此甲基与苯环构成一个自旋体系，该分子的另外两个自旋体系是： $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 。

2. 命名

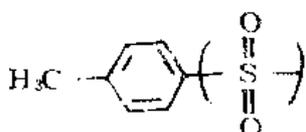
1) 化学位移相同的核构成一个核组，以一个大写英文字母标注。

2) 几个核组之间分别用不同的字母标注，若它们化学位移相差很大，标注用的字母在字母表中的距离也大，反之亦然。如两个核组间 $\Delta\delta$ 大则标为 A 与 X， $\Delta\delta$ 小标

为 A 与 B。

3) 核组内的核若磁等价,则在大写字母右下角用阿拉伯数字注明该核组核的数目。

4) 若核组内的核磁不等价则用上角标“'”加以区别。如一核组内有三个磁不等价核可以标为 AA'A”。

以前面所讨论过的  为例,该体系可标注为 A₃MM'XX'。

上述 1)、3)、4) 项都十分明确。现对 2) 作进一步讨论。

一个自旋体系内两个核组间相互(耦合)作用的强弱与它们化学位移值之差密切相关;或者更确切地说,当以赫兹为共同单位时,它们相互作用的强弱是以 $\Delta\nu/J$ 的数值来衡量的($\Delta\nu$ 是化学位移之差,以赫兹表示)。当 $\Delta\nu \gg J$ 时,两核组间的相互作用是弱的,理论计算时可忽略一些近似为零的项,其谱图的确也是简单的;反之当 $J \approx \Delta\nu$ 或 $J > \Delta\nu$ 时,两核组间的相互作用是强的,理论计算时不能近似处理,其谱图峰组复杂。强耦合的两核组以 A、B 表示,弱耦合的两核组则以 A、X 表示。具体以何种 $\Delta\nu/J$ 数值来划分,没有统一的规定。 $\Delta\nu/J > 6$ 可认为是弱耦合作用。

2.3.4 核磁谱图的分类

核磁谱图分为一级谱图 (*first-order spectra*) 和二级谱图 (*second-order spectra*)。

一级谱图可用 $n+1$ 规律分析(对于 $I \neq 1/2$ 的原子核则应采用更普遍的 $2nI+1$ 规律)。 $n+1$ 规律不适用于二级谱。产生一级谱的条件为:

1) $\Delta\nu/J$ 大,至少应大于 6。

2) 同一核组(其化学位移相同)的核均为磁等价的。这一条件甚至比 1) 更重要。化合物(C 2-13)的两个氢是磁不等价的,因此其谱图不是一级谱。

一级谱具有下列特点:

1) 峰的数目可用 $n+1$ 规律描述。但要注意相邻的 n 个氢应是磁等价的,即只有一个耦合常数。若所讨论的核组所相邻的 n 个氢存在两个耦合常数 J_1 及 J_2 , 其对应的核数分别为 n_1 及 n_2 ($n_1+n_2=n$), 则此时所讨论的核组具有 $(n_1+1)(n_2+1)$ 个峰。其余类推。

2) 峰组内各峰的相对强度可用二项式展开系数近似地表示(参阅 1.3)。

3) 从图可直接读出 δ 和 J 。峰组中心位置为 δ 。相邻两峰之间距离(以赫兹计)为 J 。

不能同时满足产生一级谱的二条件时,则产生二级谱。二级谱与一级谱的区别为:

1) 一般情况下,峰的数目超过由 $n+1$ 规律所计算的数目。

2) 峰组内各峰之间相对强度关系复杂。

3) 一般情况下 δ 、 J 都不能直接读出。因此必须对常见二级谱进行讨论。

2.4 几种常见的二级谱体系

本节从自旋体系的角度讨论几种常见的二级谱。下一节将对几种常见官能团的复杂谱图进行分析。

对二级谱的分析属于核磁共振波谱学的重要内容。60年代中期已有几部专著^[10,11]系统地运用量子力学计算了多种自旋体系，本书将直接借助一些结论用以分析下述几个自旋体系，但同时仍将尽可能地帮助读者加深对有关物理概念的理解。

近年来出售的核磁波谱仪一般都配有模拟谱的程序，因此本节讨论的内容限于几种较简单的二级时。事实上，它们也是在实际工作中最经常遇见的。

2.4.1 AB 体系

AB 体系经常可见，如环上孤立的 CH_2 、二取代乙烯、四取代苯等。

AB 体系的能级图类似于 AX 体系能级图 (图 1.3)，但能级 2、3 的波函数都是由 $\alpha\beta$ 和 $\beta\alpha$ 线性组合而成的。

AB 体系谱图如图 2.12 所示。

AB 体系各参数间有如下关系：

$$J_{AB} = \nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 \quad (2-15)$$

$$\begin{aligned} \Delta = \delta_{AB} &= \delta_A - \delta_B = \sqrt{D^2 - J^2} \\ &= \sqrt{(\nu_1 - \nu_3)^2 - (\nu_1 - \nu_2)^2} \\ &= \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)} \end{aligned} \quad (2-16)$$

$$\begin{aligned} I_2 = I_3 &= \frac{D+J}{D-J} = \frac{\nu_1 - \nu_4}{\nu_2 - \nu_3} \\ I_1 = I_4 &= \frac{D-J}{D+J} = \frac{\nu_2 - \nu_3}{\nu_1 - \nu_4} \end{aligned} \quad (2-17)$$

式中 I 为峰的强度。

从 (2-17) 式知，内侧峰 (2 和 3) 总比外侧峰 (1 和 4) 高，只有当 $\delta_{AB} \gg J_{AB}$ ，外侧峰和内侧峰才能近似等高。所以二氢核形成 AX 体系是很罕见的 (二异核则形成 AX 体系)。

从 (2-16) 式知 $D^2 \gg J^2$ 。所以高场 (或低场) 一侧相邻二谱线距离一定为 J ， J 不可能为 1、3 (或 2、4) 间的距离。这个结论从下图也可以看出来。

从图 2.13 可清楚看出，随着 $\Delta\nu/J$ 的减小，谱图从一级谱图 (AX 体系) 过渡到二级谱图，但当 $\Delta\nu = 0$ 时，变成一条谱线。这种变化趋势以及 $\Delta\nu = 0$ 时众多谱线会变成一条谱线这一事实，对所有其它自旋体系也都是适用的。

2.4.2 AB_2 体系

AB_2 体系见于苯环对称三取代、吡啶环对称二取代、 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 一等。

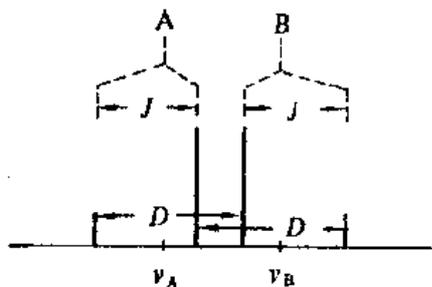


图 2.12 AB 体系

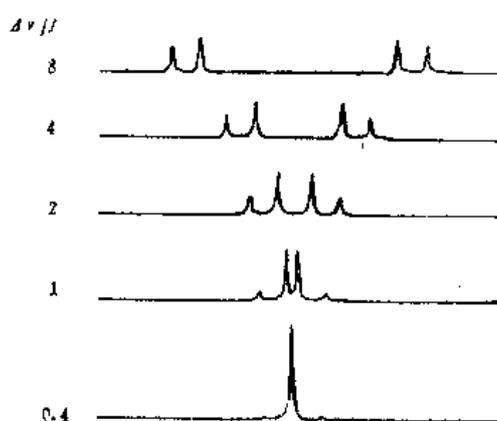


图 2.13 $\text{AX} \rightarrow \text{AB} \rightarrow \text{A}_2$ 体系

AB₂ 的能级图如图 2.14 所示。

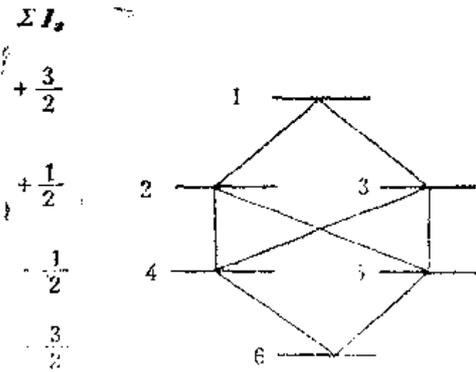


图 2.14 AB₂ 体系能级图

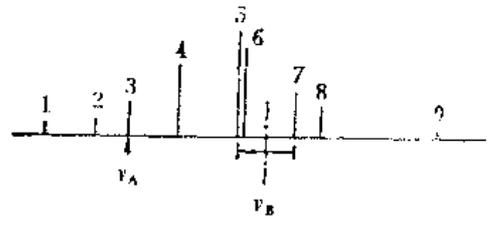


图 2.15 AB₂ 体系

核磁共振能级间跃迁的选律为：1) $\Delta m = \pm 1$ ，2) 跃迁前后波函数的对称性不改变。

AB₂ 体系可能发生的跃迁如图 2.14 中的各联线所示，由此可知有九条谱线。其中④→③为综合谱线，强度低。

AB₂ 体系的谱图如图 2.15 所示，图中 $\nu_A > \nu_B$ ，如果 $\nu_A < \nu_B$ ，则只需将该图旋转 180°，使图的左、右两侧交换即可。此时标号亦需相应更换。

AB₂ 体系谱线间有以下关系：

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_8 - \nu_4 = \nu_6 - \nu_7 \quad (2-18)$$

$$\nu_1 - \nu_3 = \nu_2 - \nu_4 = \nu_5 - \nu_8 \quad (2-19)$$

$$\nu_3 - \nu_6 = \nu_4 - \nu_7 = \nu_8 - \nu_9 \quad (2-20)$$

第 5、6 两线往往很靠近。如图 2.16 所示。

$$\text{又, } \delta_A = \nu_3 \quad (2-21)$$

它对应图 2.14 中两个反对称波函数能级间的跃迁。

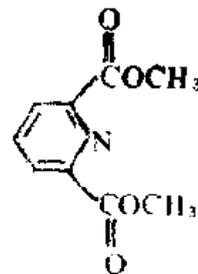
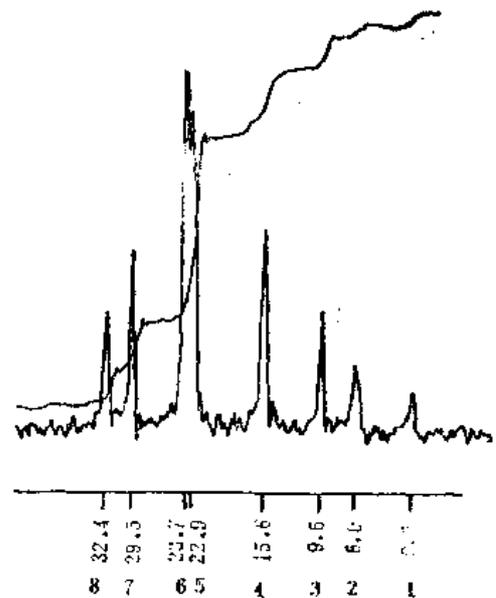
$$\delta_B = \frac{1}{2}(\nu_6 - \nu_7) \quad (2-22)$$

$$J_{AB} = \frac{1}{3}[(\nu_1 - \nu_4) + (\nu_6 - \nu_8)] \quad (2-23)$$

(2-23) 式可用下列叙述帮助记忆：

$\nu_1 - \nu_4$ 表示 A 的谱线分裂宽度； $\nu_6 - \nu_8$ 近似为 B 的谱线分裂的宽度（因第 6 线经常很接近第 5 线，第 9 线是综合谱线且一般强度很弱）；现在相互耦合的核共三个，故前面除以 3。

掌握 AB₂ 体系的解释方法对推测结构是很有用的。以图 2.16 为例，从谱图形状



的低场部分谱图

图 2.16

可知它为 AB₂ 体系。从峰组处于较低场位置可知该化合物为对称二取代吡啶衍生物。按式 (2-23) 可算出 $J \approx 8\text{Hz}$ ，这与吡啶环 3-、4-位 (或 4-、5-位) 氢的耦合常数对应，因此可知该化合物在吡啶环上 3-、4-、5-位有三个相邻的氢，这就可加速推结构的进程。

AB₂ 体系是介于 A₃ 和 AX₂ 体系之间的体系。

2.4.3 AMX 体系

AMX 体系是最简单的三核体系。

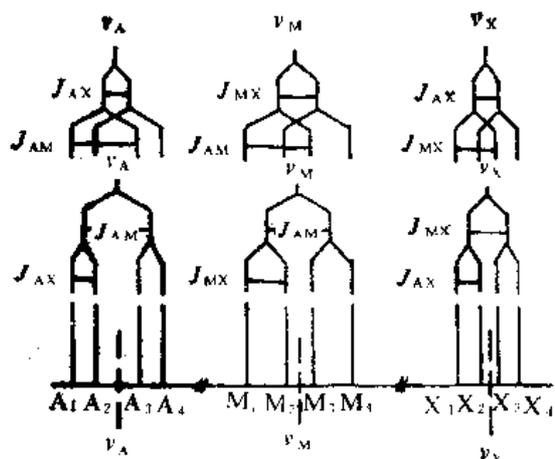


图 2.17 AMX 体系

在 ABX 体系中 A、B 的化学位移相近，它们之间有强耦合作用。X 的化学位移与 A、B 相距较远，故 X 与 A、B 的耦合弱。因此，可以把 ABX 体系的分子按 X 核的自旋取向分为两种：一种分子的 X 核为 α 状态，另一种分子的 X 核为 β 状态。从能级图看，ABX 能级分成两个 ab 体系 (1、2、3、4 与 5、6、7、8 能级)，各自对应一个 I_z 。而 1—5、2—6、3—7、4—8 之间的跃迁则属于 X 的跃迁。4—5、3—6 之间的跃迁则产生综合谱线。(综合谱线一般强度都较低)。

ΣI_z

$+\frac{3}{2}$

$+\frac{1}{2}$

$-\frac{1}{2}$

$-\frac{3}{2}$

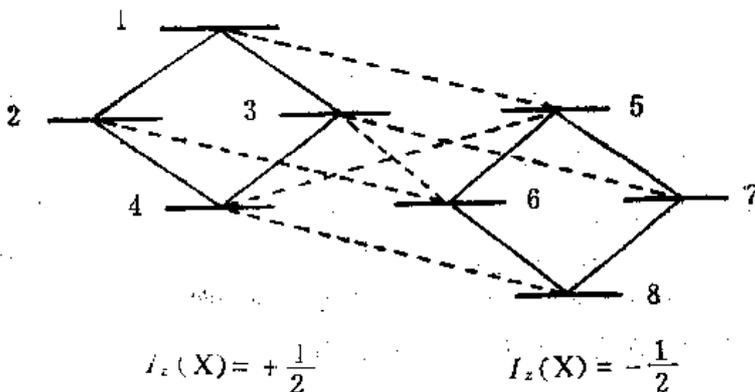


图 2.18 ABX 体系能级图

从能级图的分析我们不难了解 ABX 体系的谱图由两部分组成：AB 部分为八条

谱线，是两个 ab 体系峰组（称为亚谱，*Subspectra*）。X 部分为四条较强的谱线和两条较弱的综合谱线。现先讨论 AB 部分，图 2.19 为一例子。

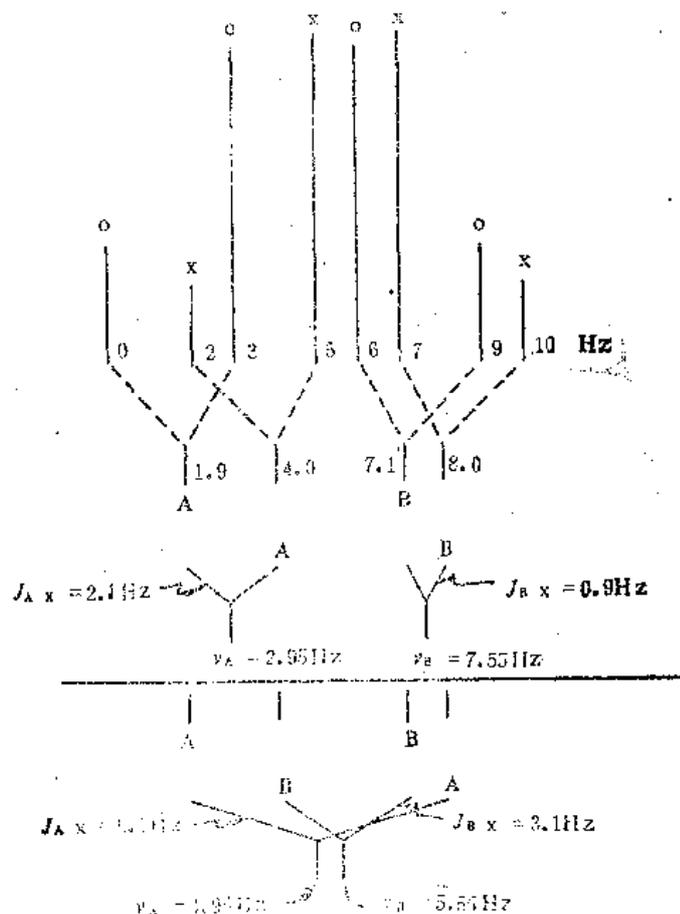


图 2.19 ABX 体系的 AB 部分

AB 部分的八条谱线按相互的强度关系及 AB 体系的原则可区分为两个 ab 体系亚谱，分别以“o”、“x”标注。为简化计算，便于说明相互关系，图 2.19 采用了一套简单的数据。

A、B 之间只有一个耦合常数 J_{AB} ，它在两个亚谱中都反映出来了，在图 2.19 中 $J_{AB} = 3 \text{ Hz}$ 。

两个亚谱各对应总分子数的一半，换言之，无论是 A 还是 B 都要涉及两个亚谱而不仅是一个亚谱。也就是说每个亚谱均由 A 的一对谱线及 B 的一谱对线构成。注“o”的 ab 体系谱线跨距大，它相应的参数在右下角标以“+”。反之，注“x”的 ab 体系的参数则在其右下角标以“-”。

按 (2-16) 式，可对这两个 ab 亚谱求出 ν_{a+} , ν_{b+} ; ν_{a-} , ν_{b-} 。它们即是图 2.19 中的 1.9、7.1、4.0、8.0 Hz。

我们可以命 1.9 Hz 属于 A，如前所述，7.1 Hz 即一定属于 B。剩下的 4.0 及 8.0 Hz 的归宿则有两种可能：

- 1) J_{Ax} 与 J_{Bx} 同号， ν_{a+} 和 ν_{a-} 属于 A； ν_{b+} 和 ν_{b-} 属于 B，因此

$$\nu_A = \frac{1}{2}(\nu_{a+} + \nu_{a-}) \quad (2-24)$$

$$|J_{AX}| = |\nu_{a+} - \nu_{a-}| \quad (2-25)$$

$$\nu_B = \frac{1}{2}(\nu_{b+} + \nu_{b-}) \quad (2-26)$$

$$|J_{BX}| = |\nu_{b+} - \nu_{b-}| \quad (2-27)$$

将上述具体数值代入后可得:

$$\nu_A = 2.95\text{Hz}, \quad \nu_B = 7.55\text{Hz}$$

$$|J_{AX}| = 2.1\text{Hz}, \quad |J_{BX}| = 0.9\text{Hz}$$

2) J_{AX} 与 J_{BX} 异号, ν_{a+} 和 ν_{b-} 属于 A, ν_{a-} 和 ν_{b+} 属于 B。因此

$$\nu_A = \frac{1}{2}(\nu_{a+} + \nu_{b-}) \quad (2-28)$$

$$|J_{AX}| = |\nu_{a+} - \nu_{b-}| \quad (2-29)$$

$$\nu_B = \frac{1}{2}(\nu_{a-} + \nu_{b+}) \quad (2-30)$$

$$|J_{BX}| = |\nu_{a-} - \nu_{b+}| \quad (2-31)$$

将上述具体数值代入后可得:

$$\nu_A = 4.95\text{Hz}, \quad \nu_B = 5.55\text{Hz}$$

$$|J_{AX}| = 6.1\text{Hz}, \quad |J_{BX}| = 3.1\text{Hz}$$

解析 ABX 体系图谱的关键问题是确定 J_{AX} 与 J_{BX} 的相对符号, 然后根据二者的相对符号去选取不同的解。

J_{AX} 与 J_{BX} 相对符号的确定决定于对 X 部分谱线强度的分析。X 部分的谱线为以 ν_X 为中心的三对谱线, 两对强的 (属于 X) 和一对弱的 (综合谱线)。这两对强的谱线对应着两个距离 (每对强的谱线对应一个距离)。

现在重新观察两个 ab 亚谱, 命 $\bar{\nu}_+$ 为注“o”的亚谱四条谱线的平均位置 (它也等于 ν_{a+} 与 ν_{b+} 的平均位置); 命 $\bar{\nu}_-$ 为“x”的亚谱四条谱线平均位置 (它也等于 ν_{a-} 与 ν_{b-} 的平均位置); 命“o”的亚谱的第一、第三线跨距为 P (即图 2.19 中的 $6-0=6\text{Hz}$); “x”的亚谱的第一、第三线跨距为 Q (即图 2.19 中的 $7-2=5\text{Hz}$)。

X 部分的两对强谱线相应有两个间距, 其中一个间距为 $2|\bar{\nu}_+ - \bar{\nu}_-|$, 它亦是 $|J_{AX} + J_{BX}|$, 这个间距总是能够找到的。

若 X 部分两对强谱线强度相近, 其中一对强谱线间距为 $2|\bar{\nu}_+ - \bar{\nu}_-|$, 另一对强谱线间距为 $P-Q$, 而 $P+Q$ 则对应着一对弱谱线, 在上述情况下, 取 J_{AX} 与 J_{BX} 为同号的解。若 X 部分两对强谱线的强度有很明显的差别, $P+Q$ 所对应的一对谱线又具有相当的强度, 此时取 J_{AX} 与 J_{BX} 为异号的解。

上面所述 ABX 体系两套解分别对应 J_{AX} 与 J_{BX} 同号或异号, 这是最常见的情况。两套解的 J_{AX} 与 J_{BX} 都为同号, 或者都为异号, 也是可能的^[12]。若两套解的 J_{AX} 与 J_{BX} 都为同号 (或者都为异号), 两套解的 J_{AX} 或 J_{BX} 的绝对值变化较大。此时, 有关官能团中氢核间相互耦合的 J 值变化范围可帮助选取正确的解。

2.4.5 ABC 体系

ABC 体系的能级图外形与 AMX 体系类似, 但 $\sum I_i = -\frac{1}{2}$ 的三个能级的波函数不是基积波函数, $\sum I_i = \frac{1}{2}$ 的三个能级与之类似。因原来 AMX 体系的三个禁戒跃迁现在可以发生 (但它们是综合谱线, 强度仍低), 所以 ABC 体系是十五条谱线。从前面几个体系的讨论可以推测: 由于三个核化学位移都靠近, 所以, 十五条谱线强度的分布是中间高, 两侧低; 若三个核化学位移完全一样, 就成为 A_3 体系, 三个核将只产生一条谱线。

2.4.6 A_2B_2 体系或 $AA'BB'$ 体系

苯环的对称二取代 (不同基团的对位取代、相同基团的邻位取代) 及 $\text{>CH}_2\text{-CH}_2\text{<}$ 均可形成 A_2B_2 体系或 $AA'BB'$ 体系。

A_2B_2 或 $AA'BB'$ 体系谱图的特点为左右对称, 见图 2.20。

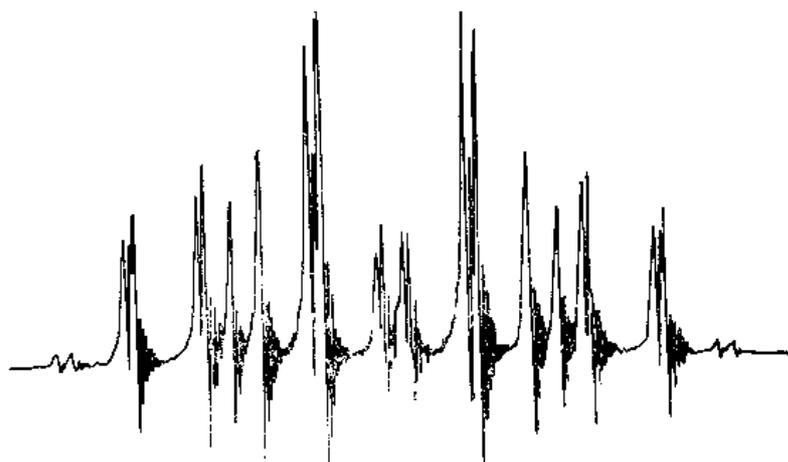


图 2.20 邻二氯苯的 NMR 谱

邻二氯苯是 $AA'BB'$ 体系的一个例子。它有对称的多条谱线, 可用作调节仪器分辨率的样品。

2.5 常见的一些复杂谱

在 2.4 节中, 从自旋体系的角度讨论了一些常见的二级谱; 但分析核磁谱图的直接对象是官能团。遗憾的是对于一些常见官能团的谱图, 一般的核磁专著未进行系统、深入的分析, 这对培养或提高分析谱图的能力是不利的。本节将对一些常见官能团的谱图进行讨论, 以提高分析谱图的能力。

2.5.1 取代苯环

1. 单取代苯环

在谱图的苯环区内, 从积分曲线得知有五个氢存在时, 由此可判定苯环是单取代

的。

从 2.3 节我们知道,核磁谱图的复杂性决定于 $\Delta\nu/J$ 。随取代基的变化苯环的耦合常数改变并不大。因此取代基的性质(它使邻、间、对位氢的化学位移偏离于苯)决定了谱图的复杂程度和形状。Chamberlain^[13]提出了苯环分别被两类取代基取代后苯环上剩余氢的谱峰形状的分析。本书作者结合苯环取代基的电子效应,综合分析苯环上剩余氢的谱峰的峰形及化学位移,并明确地提出三类取代基的概念,以此来讨论取代苯环的谱图,教学效果尚佳。现论述如下:

1) 第一类取代基是使邻、间、对位氢的 δ 值(相对未取代苯)位移均不大的基团。[参阅表 2.8 及式 (2-12)]。属于第一类取代基团的有: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}<$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{ClL}=\text{CHR}$, $-\text{C}\equiv\text{CR}$ 等。

由于邻、间、对位氢的化学位移差别不大,它们的峰拉不开,总体来看是一个中间高、两边低的大峰。

2) 第二类取代基团是有机化学中使苯环活化的邻、对位定位基。从有机化学的角度看,其邻、对位氢的电子密度增高使亲电反应容易进行。从核磁的角度看,电子密度增高使 δ 移向高场。邻、对位氢的谱峰往高场的移动较大,间位氢的谱峰往高场移动较少,因此,苯环上的五个氢的谱峰分成两组:邻、对位的氢(一共三个氢)的谱峰在相对高场位置;间位的两个氢的谱峰在相对低场位置。由于间位氢的两侧都有邻碳上的氢, 3J 又大于 4J 及 5J , 因此其谱峰粗略看是三重峰。高场三个氢的谱图则很复杂。属于该类取代基的有: $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}'\text{R}''$ 等。

3) 第三类取代基团是有机化学中的间位定向基团。这些基团使苯环纯化、电子云密度降低。从核磁的角度看就是共振谱线(相对未取代苯环)移向低场。邻位两个氢谱线位移较大,处在最低场。间、对位三个氢谱线也往低场移动,但因位移较小,相对处于高场。从苯环上剩余氢的谱线分布来看,第三类取代基和第二类取代基相似,都是低场两个氢,高场三个氢。但它们的峰形却不一样。第三类取代基的单取代苯的谱图在低场区域粗看为双峰,因邻位氢只有一侧的邻碳上有氢, 3J 又大于 4J 及 5J 。当然,苯环分别被第二、第三类取代基取代后, δ 值有较大的差别,由此也可以区分这两类取代基。属于第三类基团的有 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONHR}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ 、 $-\text{C}=\text{NHR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等。

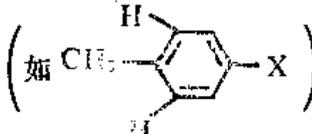
知道单取代苯环谱图的上述三种模式对于推结构很有用处。比如未知物谱图苯环部分低场两个氢的谱线的 δ 值靠近 8ppm,粗看是双重峰,高场三个氢的谱线的 δ 值也略大于 7.3ppm,(苯的 δ 值),由此可知有羰基、硝基等第三类基团的取代。

2. 对位取代苯环

对位取代苯有二重旋转轴。苯环上剩余的四个氢构成 $\text{AA}'\text{BB}'$ 体系。如前所述,其谱图应当是左右对称的。

苯环上剩余的四个氢之间不存在 4J 耦合关系,因此它们的谱图远比同是 $\text{AA}'\text{BB}'$ 体系的相同基团邻位取代苯环谱图简单。对位取代苯环谱图具有鲜明的特点,是取代苯环谱图中最易识别的。它粗看是左右对称的四重峰,中间一对峰强,外面一对峰弱,每个峰可能还有各自小的卫星峰(以某谱线为中心,左右对称的一对强度低的谱峰)。

解析此类谱图时需注意下列两点:

- 1) 若取代基和其邻位二氢有长程耦合 (如 ), 则长程耦合使谱

线半高宽加大, 高度减低。这在谱图相应的一侧会反映出来。

2) 若两个取代基性质相近 (如羟基和甲氧基) 则两对化学位移等价氢的 δ 值相近, 此时谱图类似于图 2.13 中 δ 值很相近的 AB 体系的谱图, 即中间二谱线强度高, 距离近, 外侧二峰强度很低。当苯环上两对氢的 δ 值逐渐靠近时, 外侧二峰逐渐消失。

3. 邻位取代苯环

1) 相同基团邻位取代, 此时形成典型的 AA'BB' 体系。其谱图左、右对称。它的谱图一般比脂肪族 X—CH₂—CH₂—Y 的 AA'BB' 体系谱图复杂 (当然, 脂肪族 AA'BB' 和苯环 AA'BB' 体系二者化学位移相差很大, 它们不可能混淆, 上面仅是从谱图的形状进行比较)。

2) 不同基团邻位取代, 此时形成 ABCD 体系, 其谱图很复杂。因单取代苯环分子保持有对称性; 在二取代苯环中, 对位、间位取代的谱图比邻位取代简单; 多取代则使苯环上氢的数目减少, 从而谱图得以简化, 因此不同基团邻位取代苯环具有最复杂的苯环谱图。

如果两个取代基性质差别大 (如分属第二、第三类取代基), 或二者性质差别虽不很大, 但仪器的频率高 (这是仪器发展方向, 使用高频仪器的机会越来越多), 苯环上四个氢近似于 AKPX 体系, 即每个氢的谱线可解析为首先按 3J 裂分 (两侧邻碳上有氢者粗看为三重峰, 一侧邻碳上有氢者粗看为双重峰), 然后再按 4J 、 5J 裂分 (耦合裂分的距离按 3J , 4J , 5J 顺序递减)。

4. 间位取代苯环

相同基团间位取代, 苯环上四个氢形成 AB₂C 体系, 若二基团不同则形成 ABCD 体系。

间位取代苯环的图谱一般也是相当复杂的, 但两个取代基团中间的隔离氢因无 3J 耦合, 经常显示粗略的单峰。当该单峰未与别的峰组重叠时, 由该单峰可以判断间位取代苯环的存在。当该单峰虽与别的峰组重叠, 但从中仍然看出有粗略的单峰时, 由此仍可估计间位取代苯环的存在。

5. 多取代苯环

苯环上三取代时, 苯环上所余三个氢构成 AMX 或 ABX、ABC、AB₂ 体系。苯环上四取代时, 苯环上所余二氢构成 AB 体系。五取代时苯环上所余孤立氢产生不分裂的单峰。

综上所述, 对苯环谱图的分析归纳为下列要点:

- 1) 取代基可分为三类。它们对其邻位、间位, 对位氢的化学位移影响不同。
- 2) 苯环上剩余的氢之间 δ 值相差越大, 或所用核磁仪器的频率越高, 其谱图越可近似地按一级谱分析, 反之则为典型的二级谱。
- 3) 当按一级谱近似分析时, 3J 起主要作用, 所讨论的氢的谱线主要被其邻碳上

的氢分裂。

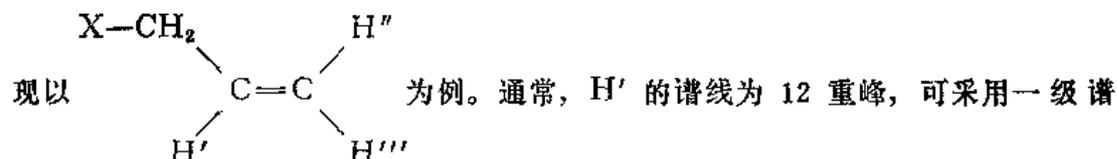
2.5.2 取代的杂芳环

由于杂原子的存在，杂芳环上（相对杂原子）不同位置的氢的化学位移已拉开一定距离，取代基效应使之更进一步拉开，因此取代的杂芳环的氢谱经常可按一谱级图近似分析；但分析谱图时，需注意耦合常数的数值和所讨论的氢相对杂原子的位置有关（参阅表 2.11）。另外需要提醒的是，任意两个氢之间的耦合常数会在这两个氢的峰组中都反映出来。

取代吡啶的例子将在 2.9 节中例二阐述。

2.5.3 单取代乙烯

单取代乙烯烯键上的氢之间存在着顺式、反式、同碳耦合，它们同取代的烷基还有³J 及长程耦合，因此，谱线很复杂（比两侧都有取代的乙烯复杂）。



近似分析。我们可把它的 12 重峰标为 $d \times d \times t$ 。一个 d 表示因 H'' 的反式耦合，形成一个双重峰 (doublet)。另一个 d 表示因 H''' 的顺式耦合，每条谱线将被进一步分裂为两条谱线。 t 表示因 CH₂ 的³J 耦合，每条谱线被进一步分裂为三重峰。因此，把它们标注为四组三重峰可使谱图清楚、明瞭。从任意一个三重峰中可找到³J 数值，从四组三重峰的中心可找到 $J_{反}$ ， $J_{顺}$ 。

因存在几个耦合常数，H'' 和 H''' 的谱线是复杂的。可对 H'' 和 H''' 具体分析：
1) H'' 和 H''' 各自被 H' 裂分为二重峰， $J_{反}$ 及 $J_{顺}$ 具有较大的数值；
2) H'' 和 H''' 之间的耦合常数²J 具有较小的数值；
3) H'' 或 H''' 和 CH₂ 之间的长程耦合常数⁴J 较小，因此主要由 $J_{反}$ 和 $J_{顺}$ 决定了 H'' 和 H''' 谱线的分布，而 $J_{反}$ 和 $J_{顺}$ 形成的两组双重峰中常有两峰很靠近，因此 H'' 和 H''' 的谱线粗看是三重峰（参阅 2.9 例题）。

2.5.4 正构长链烷基

饱和长碳链也是常可遇见的结构单元。其通式为 $X-(CH_2)_n-CH_3$ 。在常见的有机化合物中，各种取代基相对烷基而言都是吸电子的，因此 X 的 α -位 CH₂ 的谱峰移向低场； β -位 CH₂ 的谱峰亦移向低场，但移动距离较前者小得多。位数更高的 CH₂ 化学位移很相近，在 $\delta \approx 1.25\text{ppm}$ 处形成一个粗的单峰。因它们 δ 值相差很小，而³J $\approx 6-7\text{Hz}$ ，因此形成强耦合体系，峰形是很复杂的，只因其所有谱线集中，故粗看为一单峰。

按 $n+1$ 规律预测，端甲基相邻 CH₂，应呈现三重峰。但如上所述，连接端甲基的 CH₂ 与若干个 CH₂ δ 值很靠近，形成一个大的强耦合体系，因此把 CH₃ 和其相邻的 CH₂ “划”出来单独考虑耦合裂分是不正确的，应统一考虑 CH₃ 及若干个 CH₂ 所形

成的强耦合体系。由于这个原因，端甲基的三重峰是畸变的，左外侧峰钝，右外侧峰很不明显。这种现象沿用了早期的命名——“虚假”耦合，或称“虚假”长程耦合 (*virtual long-range coupling*)。它的意思是好象端甲基和其 α -CH₂ 以外的氢也有耦合关系一样，实际上 4J 、 6J 都是等于零的，故称为虚假耦合。这种叫法并不妥当。

虚假耦合不限于长碳链，图 2.21 也是一个例子。其中 CH 不显示五重峰（它的两侧共有两个 CH₂， $n=4$ ），而是显示一个钝而宽的峰；这是因为与该 CH 相邻的几个 CH₂ 形成了强耦合体系，因此不能把两个 α -CH₂ 单独“划”出来考虑对 CH 的耦合分裂。

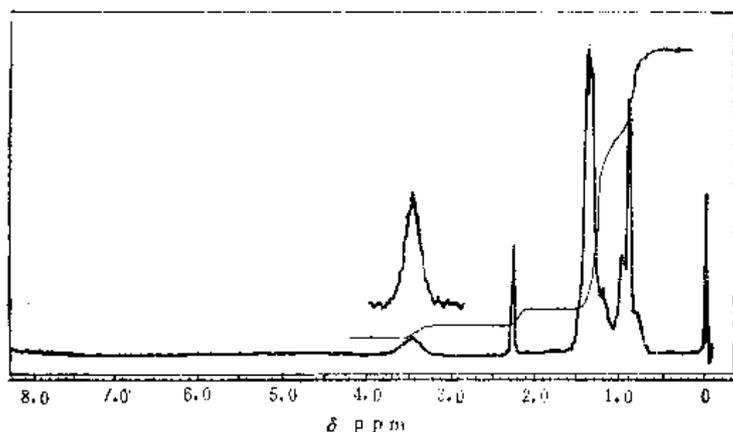


图 2.21 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 氢谱

只要存在强耦合体系，就可能表现出虚假耦合，脂肪氢、芳香氢都有可能找到虚假耦合的例子。虚假耦合不仅可能表现为峰形的畸变，也可能表现为谱线分裂数目及裂距的“异常”。下面是一说明。

今有一个 $\text{—CH}_a\text{—CH}_b\text{—CH}_c\text{—}$ 体系。相邻碳上两个氢存在着 3J 耦合，但 H_a 和 H_c 之间的耦合常数为零。图 2.22 描述了 δ_a 和 δ_b 逐渐接近时，三个氢的谱线的变化

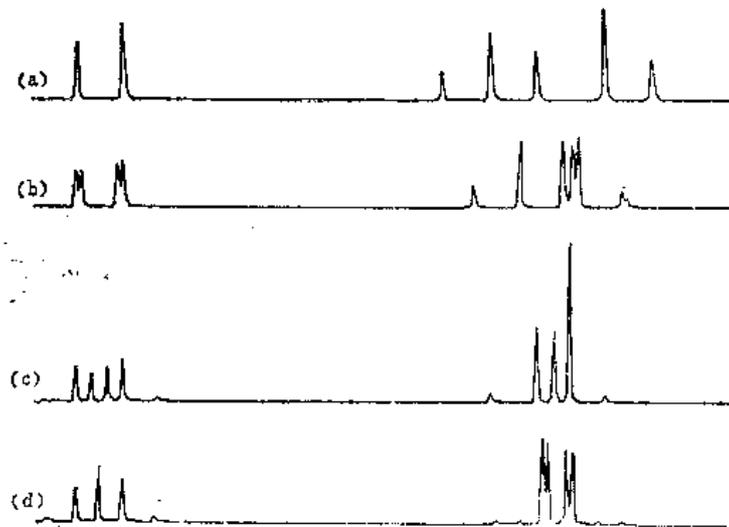


图 2.22 关于虚假耦合的说明

化。当 δ_a 与 δ_b 相差较大 ($\delta_a - \delta_b$ 约为 J_{ab} 的三倍时), 每个氢的谱线的数目尚可由 $n+1$ 规律计算(a)。当 δ_a 与 δ_b 靠近时, 各个氢的谱线数目有了变化, 由于 H_c 和 H_b 已是强耦合体系, H_c 和 H_a 明显出现进一步分裂, 好象它们之间存在着耦合关系一样(b)。当 δ_a 与 δ_b 进一步靠近时, 三个氢形成 ABX 体系, 从图中可清楚地看到一组四重峰, 另外一组四重峰中心二峰已重合, 外侧二峰因强度很低而未能显示; H_c 的裂分间距与前面相比明显发生变化(c)。当 δ_a 与 δ_b 相等时, H_c 呈现三重峰(d), 好象它相邻两个磁等价的氢一样 (但应注意到其裂距不是原来的 3J , 且三重峰外侧还有一对强度很低的峰); H_a 与 H_b 的部分, 谱线似乎简单, 这叫假象简单图谱(*deceptively simple spectra*)。

2.6 辅助谱图分析的一些方法

在 2.5 节中论及了一些常见官能团谱图的分析, 在本节则叙述使谱图简化的一些方法。

2.6.1 使用高频仪器

在 2.3 中我们已讨论了 $\Delta\nu/J$ 决定了谱图的复杂程度。 J 的数值反映了核磁矩间相互作用能量的大小, 它是分子所固有的属性, 不因作图条件的改变而改变。化学位移之差以 ppm 计, 是不随仪器的频率而改变的; 但以赫兹计的 $\Delta\nu$ 确与仪器的频率成正比。 $\Delta\delta$ 若为 0.1ppm, 在 60MHz 的仪器所画的谱图上, 它相当于 6Hz; 在 400MHz 的仪器所画的谱图上, 它相当于 40Hz。设 $J = 6\text{Hz}$, 用 60MHz 仪器作图, 得到的是二级谱 ($\Delta\nu/J = 1$); 用 400MHz 仪器作图, 所得谱图近似为一级谱 ($\Delta\nu/J = 40/6 \approx 7$); 因此谱图大为简化。

使用高频仪器, 在简化谱图的同时, 谱线信噪比也大为改善。因 $\Delta E \propto \nu$, 若 ν 上升, ΔE 将增大, 再按 (1-11) 式, Δn 亦将增大。从这个角度考虑, 信号强度和 ν 成正比; 从电子学线路的信号检测可知, 信号强度也和 ν 成正比; 所以总的结果, 从理论上考虑, 信号强度和 ν^2 成正比。实际上达不到理论值, 信号强度只能和 $\nu^{1.5}$ 成正比。

由于上述二原因, 不断提高核磁谱仪磁场的强度 (采用超导磁铁), 相应地采用高频电磁波, 是仪器制造的重要发展方向。

2.6.2 重氢交换

重氢交换最经常使用重水 D_2O 。

与氧、氮、硫相连的氢是活泼氢, 在溶液中它们可以进行不断的交换。交换反应速度的顺序为 $OH > NH > SH$ 。如果样品分子含有这些基团, 在作完谱图后滴加几滴重水, 振荡, 然后重新作图, 此时活泼氢已被氘取代, 相应的谱峰消失, 由此可以完全确定它们的存在。

虽然醇、酚、羧基、胺、芳胺等因氢键的作用, 其 δ 值与作图条件有关, 但它们的 δ 值各自都有一定的变化范围, 再加上峰形可能有所不同, 因此可以相互区分。胺基除

有时显示尖锐峰形外，常显示较钝的峰形，除交换反应速度不够快而外，这与 ^{13}C 的四极矩也有关系（将在 2.8 节讨论）。羰基常显示尖锐峰形。

重氢氧化钠 NaOD 可以把羰基的 α -氢交换掉，应用此法，犹如 2.7 节中的自旋去耦，可帮助推断结构。

2.6.3 介质效应

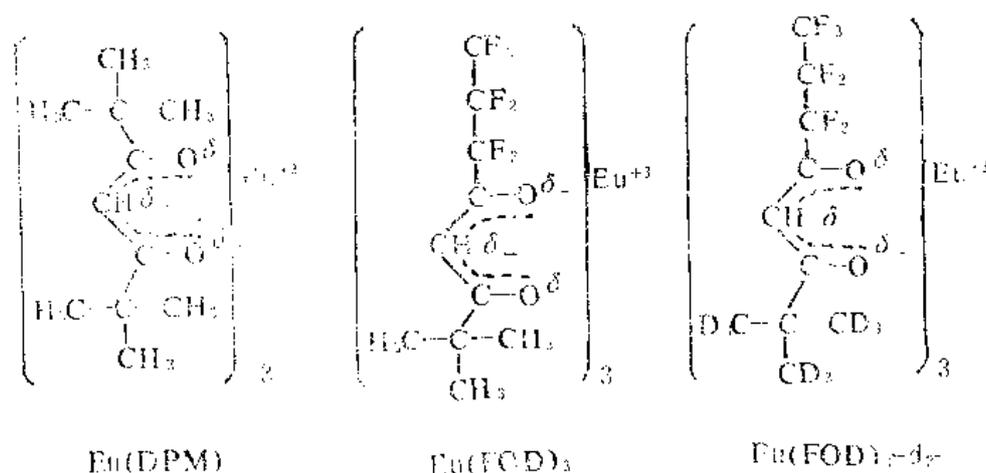
苯、乙腈等分子，它们具有强的磁各向异性。在样品溶液中加入少量此类物质，它们会对样品分子的不同部位产生不同的屏蔽作用。在核磁测定时，最常采用氘代氯仿 CDCl_3 作为溶剂（因其价廉、极性适中）。若这时有些峰组相互重叠，可滴加少量氘代苯 C_6D_6 ，重叠的峰组有可能分开，从而简化了谱图。

2.6.4 位移试剂

位移试剂 (*shift reagents*) 是在 1969 年发现的，以后其应用发展很快。

位移试剂最常用镧系元素铕 Eu 或镨 Pr 与 β -二酮的络合物。铕的络合物较镨用得更多。

以 Eu 为例，作为位移试剂的络合物的缩写名称及结构式如下：



位移试剂和样品分子形成络合物。金属离子的未配对电子有顺磁矩，它通过空间作用到样品分子的各个有磁矩的原子核。这种名为赝接触作用 (*pseudo-contact interaction*) 的大小与 $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ 成正比， r 为该金属离子到所讨论的核之间的距离， θ 为电子顺磁矩的有效对称轴与距离矢量 r 之间的夹角。所以这种作用随空间距离的增加衰减很快，也和角度 θ 有关。位移试剂（本身是络合物）和样品分子形成复合物的作用点处的官能团（如样品中的羟基、胺基）的化学位移的变化则最大。

$\text{Eu}(\text{DPM})_2$ 是首先报导并商品化的位移试剂。它对不同官能团的作用如表 2.12 所示。

在未使用位移试剂时，长碳链中相对取代官能团 γ -位以上 CH_2 的 δ 值几乎无差别，谱线相互重叠；在位移试剂的作用下，各个 CH_2 所对应的 r 、 θ 不同， δ 值变化不一，谱峰相互拉开一定距离；谱线不再相互重叠，变为简单谱，从而易于解析（作用

表 2.12 位移试剂的作用^[14]

官能团	位移 (ppm)
$\text{RC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	~150
RCH_2OH	~100
$\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$	~40
RCH_2NH_2	30—40
$\text{RC}_2\text{H}_4\text{OH}$	20—50
$\text{RHC}=\text{NOH}$	14—30
$\text{RCH}_2\text{RC}=\text{NOH}$	14—10
RCH_2COR	10—17
RCH_2CHO	11—19
RCH_2SOR	9—11
$\text{RCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{R}$	10(17—28 在 CDCl_3 中)
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	7
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	6—5
$\text{RC}_2\text{H}_4\text{CN}$	3—7
$\text{RC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	~0
卤化物、吡啶、烯类	0
RCO_2H 和 $\text{C}=\text{O}$	位移试剂分解

注：指在每摩尔样品的 CCl_4 溶液中，1 摩尔 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 所产生的位移。

处的官能团则位移很大)。

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 的缺点为溶解度低，当浓度大时造成样品谱线明显加宽；但 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 的谱峰在 $\delta = -1$ — -2ppm 之间，对谱图无干扰。

$\text{Eu}(\text{FOD})_3$ 比 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 更易溶解，对弱碱性的物质（如醚、酯）有较强的作用，位移作用大，样品谱线加宽不明显，因此应用较广；但它在 $\delta = 1$ — 2ppm 之间有谱峰，对谱图会产生干扰，故采用氘代物 $\text{Eu}(\text{FOD})_3-d_{27}$ 。

样品化学位移变化的大小与位移试剂的浓度成正比。当位移试剂浓度达到某一值后，位移不再增加。

2.6.5 计算机模拟谱图

现在出售的核磁共振仪一般都具有模拟谱功能。

对某一耦合体系输入一组数值（包括 J 、 δ ），可得到一个计算出的谱图。改变这些参数，使之逐渐逼近实验谱，直到二谱图相符，此时便找到了耦合体系的 J 、 δ 值。在模拟高级谱时，有可能不是一组解，改变 J 的符号，可能有另外参数的组合，这是需要注意的。

除上述方法以外，双共振也是一种重要方法。因双共振内容丰富，故单独列为一节进行讨论。

2.7 双共振

双共振(double resonance)又叫双照射(double irradiation)。

在进行双照射实验时,除应用电磁波 B_1 为所检测的核产生共振之外,还应用第二个电磁波 B_2 , B_2 所作用的核可以是与检测核相同的核种,也可以是与被测核不同的核种。不论被干扰的核与被测核种相同与否,在表示时,把被干扰的核写在大括号中,被检测的核则写在大括号之前,如 $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$; $^1\text{H}\{\text{H}\}$ 。当然,被干扰的核可以不只一种,这时即称为多重共振(multiple resonance)。

类似 (1-12) 式 $\omega = \gamma B_0$, 对被干扰核的照射可写出

$$\omega_2 = \gamma B_2$$

或

$$\nu_2 = \frac{\gamma}{2\pi} B_2 \quad (2-32)$$

式中 γ 为被干扰核的磁旋比;

B_2 为照射被干扰核的交变磁场的强度。

由上式算出的 ν_2 代表被干扰核被照射的频谱宽度,它反映 B_2 场强的大小。 B_2 越强,被干扰核被照射的频谱宽度越大。当采用不同强度的 B_2 时,被干扰核被照射的频谱宽度不同,所得的实验结果也不同,相应地也有不同的理论解释。以 $A_m X_n$ 体系为例, $A_m \{X_n\}$ 双照射,实验可按 B_2 强度分为四类,如表 2.13 所示。

表 2.13 $A_m \{X_n\}$ 双照射的各种类型

B_2 的强度	实验现象	名称
$\frac{\gamma}{2\pi} B_2 \gg nJ_{AX}$	A 核谱线简化为一单峰	自旋去耦
$\frac{\gamma}{2\pi} B_2 \approx J_{AX}$	A 核谱线部分简化	选择性自旋去耦
$\frac{\gamma}{2\pi} B_2 \approx \frac{1}{T_2}$	A 核谱线分裂	自旋微波
$\frac{\gamma^2}{4\pi^2} B_2^2 (T_1 T_2) X \approx 1$	改变 A 核共振谱线的相对强度	广义 NOE

2.7.1 自旋去耦

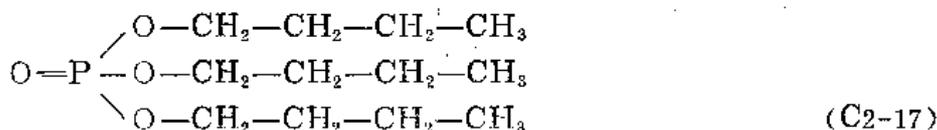
自旋去耦(spin decoupling)是双共振中最常使用的、也是最重要的实验方法。

自旋耦合引起的谱线分裂可以提供结构信息,但谱线的分裂常常太复杂,造成谱图解析的困难,自旋去耦则可简化谱图或发现隐藏的信号,或得到有关耦合的信息。

以 AX 体系为例, A 的谱线被 X 分裂。但若 A 被照射而共振的同时(该照射频率记为 ν_1),以强的功率(见表 2.13)照射 X(该照射频率记为 ν_2),X 核发生共振并被饱和, X 核在两个能级间快速跃迁,在 A 核处产生的附加局部磁场平均为零,

这就去掉了 X 核对 A 核的耦合作用。

如 A、X 核均为氢核，标为 $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ ，称为同核自旋去耦。 ^{13}C 与相连的 ^1H 有耦合作用，记录碳谱时可照射 ^1H 而使 ^{13}C 出单峰，这时记为 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ，称做异核自旋去耦。



化合物 (C2-17) 中连氧的 CH_2 既与一侧的 CH_2 耦合，也与氧一侧的 ^{31}P 耦合 ($J_{\text{P-O-C-H}}$ 数值近似等于 $J_{\text{H-C-C-H}}$)，为使该 CH_2 出单峰，我们可以同时辐照 P 和 $\beta\text{-CH}_2$ 。这时记为 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ 。这就是三重共振。

被去耦的核 (前述 AX 体系中的 A 核)，峰形会发生变化，当 A 核与 X 核的共振频率相差不大时，去耦时 A 核的共振频率也会有些改变，这称做 Bloch-Siegert 位移，其数值可由下式计算：

$$\Delta\nu \approx \frac{\nu B_2^2}{8\pi^2(\nu_A - \nu_X)} \quad (2-33)$$

式中 $\Delta\nu$ 为 Bloch-Siegert 位移；

B_2 为去耦的交变磁场强度。

现将自旋去耦的主要用途讨论如下：

1. 确定核之间的耦合关系，找出耦合体系的有关信息。

一生物碱的 ^1H 谱在高场部分为一双峰 ($\delta = 1.17\text{ppm}$ ，三个氢) 及一个四重峰 ($\delta = 5.56\text{ppm}$ ，一个氢)，低场部分的峰及其去耦结果如图 2.23 所示^[15]。

图 2.23 中 (a) 为未去耦谱图。由于使用的仪器为 400MHz 谱仪，绝大部分峰组均呈一级谱简单分裂。通过对积分曲线 (图上未标出) 的测量可以正确判断各峰组所辖峰的范围及对应的氢的个数 (如 $\delta = 7.28\text{ppm}$ 为双峰， $\delta = 7.24\text{ppm}$ 为三重峰，均各对应一个氢)。为便于叙述，从低场端开始，每个氢的峰组以罗马字标注。该生物碱芳环氢谱峰数据总结于表 2.14。

为了解各个氢之间的相互耦合关系，从低场端开始，逐个照射各峰组。

I ($\delta = 8.46\text{ppm}$) 是单峰 (标注为 s, singlet)，与其它核无耦合关系，

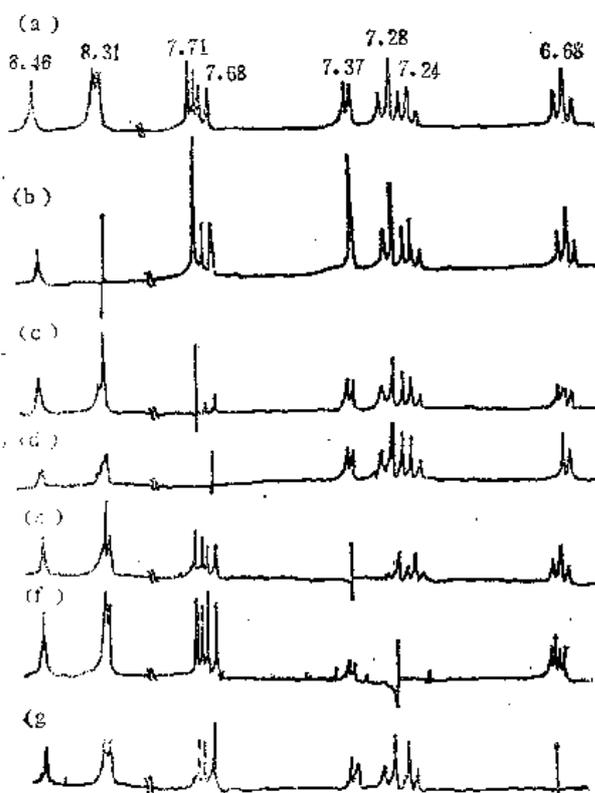


图 2.23 某生物碱的氢谱及去耦谱

表 2.14

标号	I	II, III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\delta(\text{ppm})$	8.46	8.31	7.71	7.68	7.37	7.28	7.24	6.68
氢的数目	1	2	1	1	1	1	1	1
峰形	s	d	d	d	d	d	t	t*

* 近似为三重峰。

当然不需辐照。

$\delta = 8.31\text{ppm}$ 的峰对应两个氢 (I 和 II), ν_2 辐照该处时, 此峰消失, 同时可观察到 IV 由双峰变单峰, 即 $d \rightarrow s$ (d , doublet)。VI 也是这样。如图 2.23(b) 所示。此结果说明 II、III 和 IV、V 有耦合。

用 ν_2 照射 IV 时, II、III 之中与 IV 相耦合的一个氢由双峰变为单峰, 与另一氢的双峰叠加成现在的峰形 (图 2.23(c))。IV 旁的 V 因二者距离较近, V 的强度很大减弱; IV 的峰形发生显著变化与此有关。

V 和 IX 的耦合关系在用 ν_2 照射 V 时清楚地反映了出来。此时 IX 由 t (triplet, 三重峰) 变为 d 。 $\delta = 8.31\text{ppm}$ 处有一个与 IX 相耦合的氢, 由于 IV 距 V 近, ν_2 照射 V 时 IV 受影响, 该氢亦受影响, 它和 8.31ppm 处的另一氢的双峰叠加出现在现在的峰形 (图 2.23(d))。

其余的去耦谱图可以仿上面所述进行分析, 其结果请参阅表 2.15。

从表 2.15 我们可知该化合物芳香部分的九个氢存在于四个自旋体系:

表 2.15 某生物碱的去耦结果

图 2.23 中标号	去耦时的照射	相应的谱图改变
(b)	II, III	IV: $d \rightarrow s$ VI: $d \rightarrow s$
(c)	IV	II: $d \rightarrow s$ IX: 改变形状
(d)	V	IX: $t \rightarrow d$ I 和 II 峰形改变
(e)	IV	III: $d \rightarrow s$
(f)	VI	IX: 改变形状
(k)	V	VIII: $t \rightarrow d$ V: $d \rightarrow s$

隔离的氢, I。

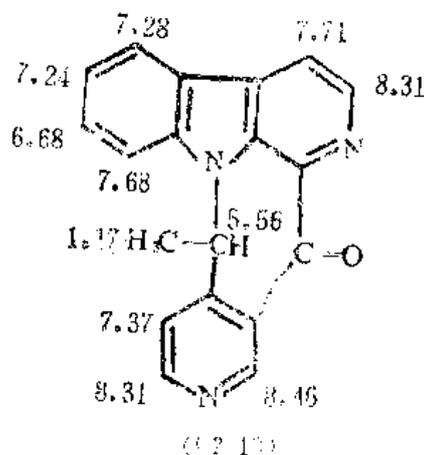
两个 AX 体系: II—IV 及 III—V。

一个四自旋体系, 其结合顺序为: V—IV—III—II。

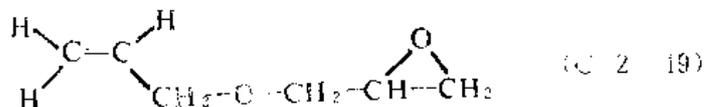
结合其它谱图数据, 对比同存于该植物的同系物, 最后得到下述结构。各个氢的 δ 值标注在结构式旁:

2. 简化复杂的谱图

图 2.24 是化合物 (C₂₁H₁₉) 的核磁共振谱, 从低场到高场, 各峰组分别代表 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$



CH₂-O-, -O-CH₂^{*}-CH, CH, -CH-CH₂^{*}-O-。=CH 的H因被其顺式 H、反式 H 及 CH₂ 耦合裂分, 呈现为四组三重峰 (图上部分谱线重叠), 当对连在双键上的 CH₂ (δ≈4.03ppm) 的谱峰进行照射时, CH₂ 引起的耦合分裂被除去, =CH 的峰成为四重峰。=CH₂ 的峰组被 CH₂ 的长程耦合分裂也去掉了, 峰组也简化了。



再以 ABX 体系为例, 若照射 X, AB 部分即会由八条谱线简化为四条谱线, 由 ABX 体系的 AB 部分简化为 AB 体系。

3. 隐藏信号的定位

化合物 (C-20) 是一例。

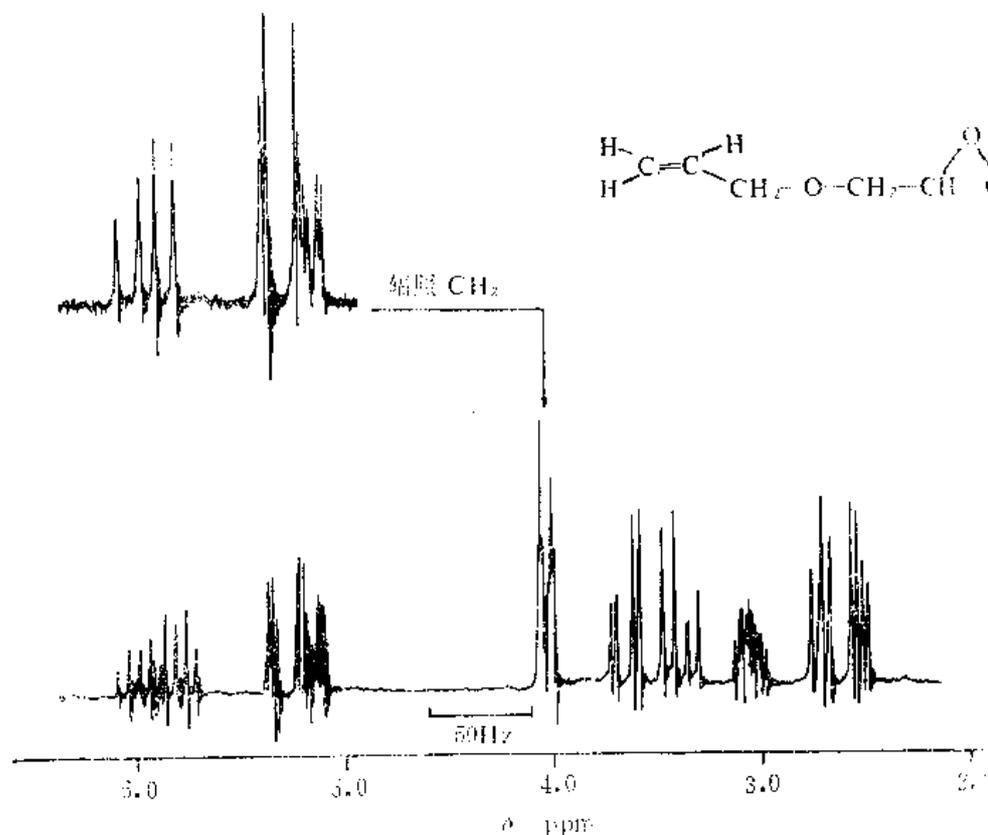
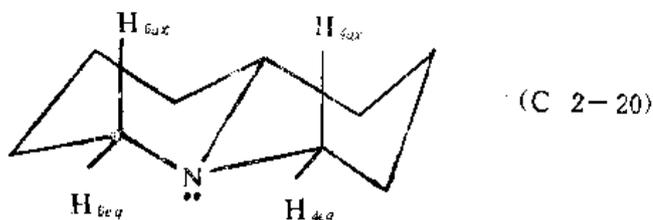


图 2.24 C-2-19 的氮谱

环己烷直立氢 δ 较平展氢约小 0.5ppm。在(C2-20)中, 因 N 在轴向有一孤电子对, 这个差别更大。H_{4eq} 和 H_{5eq} 因与别的氢的信号分得较开, 可知 δ 为 2.8ppm, 但 H_{4ax} 和 H_{5ax} 与其它氢的信号重叠在一起, 因此从谱图上看不出这两个直立氢和两个平展氢之间有多大的 δ 差值。

现以 ν_2 从 $\delta = 1\text{ppm}$ 逐渐扫描到 $\delta = 2\text{ppm}$, 即去耦频率慢慢通过这个谱峰重叠区。当扫到 H_{5ax} 和 H_{4ax} 的位置时, H_{4eq} 和 H_{5eq} 的同碳二氢耦合均被破坏, 其谱线明显变化。用这种方法确定了 $\Delta_{ax} = 0.93\text{ppm}$ 。

4. 去掉四极矩效应

¹⁴N 天然丰度为 99.6%, 自旋量子数 $I = 1$ 。凡 $I > \frac{1}{2}$ 的核都具有四极矩, 也就有附加的四极矩弛豫机构 (参阅 2.8.2)。

如果 ¹⁴N 弛豫很慢, 与 N 相连的氢应显示三重峰 ($2nI + 1 = 3$)。如果 ¹⁴N 弛豫很快, 犹如被 ν_2 辐照, N 上的氢将显示单峰。然而实际情况往往处于二者的中间情况。吡咯 N 上的氢因峰太宽, 其谱峰几乎不可见, (峰面积保持常数)。这时不用 ν_2 照射 N, 使 N 共振, 快速弛豫, N 上的氢仅受两侧 CH₂ 的耦合裂分, 因而显示清晰的五重峰; $\alpha\text{-CH}_2$ 谱线的半高宽也减小, 如图 2.25 所示。

上面从四种不同的角度讨论了自旋去耦的作用, 其它作用不再赘述。

2.7.2 选择性自旋去耦

当 B_2 的强度降低, 照射的宽度从 nJ_{AX} 降到 J_{AX} 时, 产生选择性去耦 (*selective decoupling*)。现以 AMX 体系为例, 其谱图请参阅图 2.17。

当用 B_2 对 M 进行照射, 若照射宽度从 M_1 到 M_4 时, 如 2.7.1 所述, M 对 A 及 X 不再有耦合作用。在这样情况下, 涉及 M 的耦合常数: J_{AX} 及 J_{MX} 均为零, A 与 X 都表现为二重峰 (裂距 J_{AX})。

若去耦频率在 M_1 与 M_2 的中央, 又控制辐照的功率, 使辐照宽度仅为 M_1 到 M_2 (并不波及 M_3 和 M_4 时), 只有一半的样品分子被辐照。因 $M_1\text{—}M_2$ (或 $M_3\text{—}M_4$) 的距离为 J_{MX} , 上述照射方式对 J_{MX} 将产生影响, 这将在 X 核的谱线中反映出来。在 X 的谱线中, J_{MX} 反映为 $X_1\text{—}X_3$ 或 $X_2\text{—}X_4$ 之间的距离。当 $M_1\text{—}M_2$ 被照射时, $X_1\text{—}X_3$ 或 $X_2\text{—}X_4$ 中的一组三重峰会重合为单峰 (单峰在原两峰的中点处), 这就是选择性去耦。

选择性去耦的主要用途是确定耦合常数的相对符号。当照射 M_1 和 M_2 , N_1 和 N_3 合并为单峰时, 说明 J_{AM} 与 J_{AN} 同号 (这种判断方法和后面 2.7.4 INDOR 法是类似的)。现对选择性去耦的原理简述如下。

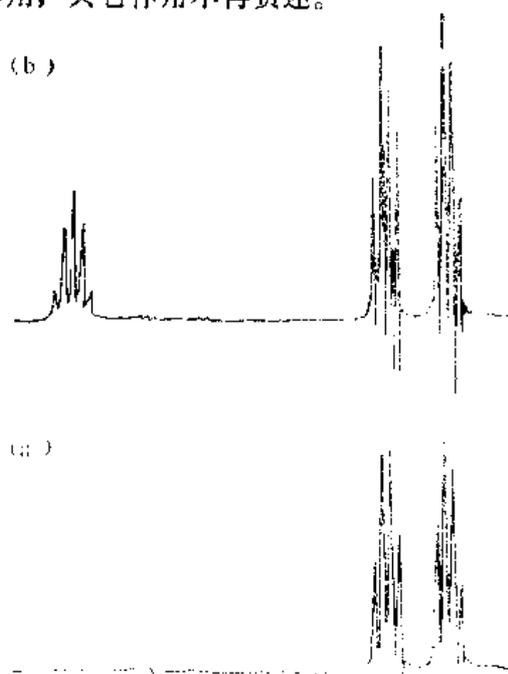


图 2.25 双照射去掉四极矩效应

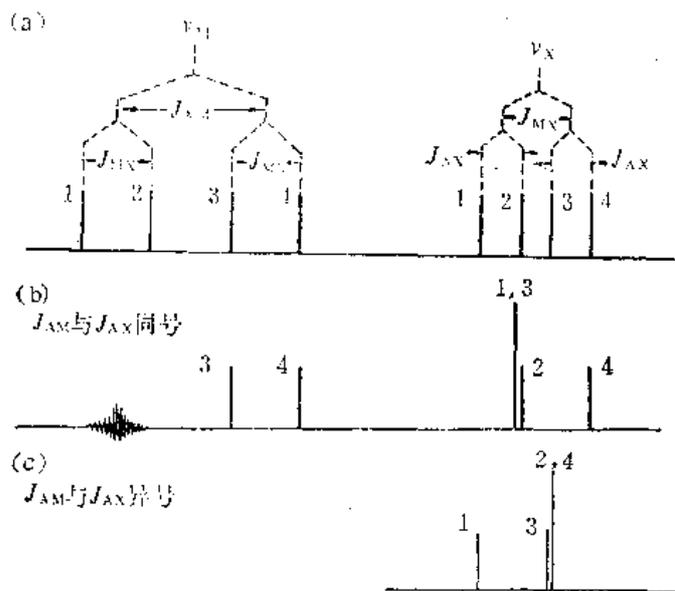


图 2.26 选择性去耦谱图

M_1 和 M_2 相应于 A 核的一种自旋状态，其分子数占总分子数的一半。 M_3 和 M_4 相应于 A 核的另一自旋状态，其分子数也占总分子数的一半。设 X_1 和 X_3 与 M_1 、 M_2 对应 A 核的同一自旋状态，即对应于上述的同一种分子，当强烈辐照 M_1 和 M_2 时，M 核的两种自旋状态 α 和 β 快速转换，因此，这种样品分子中不再存在 M 对 X 的耦合作用，所以 X_1 和 X_3 合并为一个单峰。由于 M_3 和 M_4 未被辐照，即另一半样品分子（其中 A 核处于另一种自旋状态）未受辐照，对应的 X_2 和 X_4 谱线不发生改变。

2.7.3 核 Overhauser 效应

本小节所论述的核 Overhauser 效应(nuclear Overhauser effect, NOE)为狭义的分子内的核 Overhauser 效应。

1953 年, Overhauser 研究金属钠的液氨(顺磁)溶液, 当用一个高频场使电子自旋发生共振并达到饱和时, 核(^{23}Na)自旋能级粒子数的平衡分布被破坏, 核自旋有关能级上粒子数差额增加很多, 共振信号大为加强, 这被称为 Overhauser 效应。

后来发现, 相互耦合的原子核, 犹如上面讲到的电子自旋和核自旋, 当一个被干扰达到饱和时, 另一个核磁谱线强度也有变化, 这即是核 Overhauser 效应。

关于 NOE 的原理, 现作一定性解释。以 AX 体系为例, 为简化讨论, 设 $J_{AX} = 0$ 。图中的 W 表示跃迁几率, 具体说来:

W_1 : X 自旋状态保持不变时, A 核单量子跃迁 (α 到 β 或 β 到 α 的跃迁) 的几率;

W_2 : A 自旋状态保持不变时, X 核单量子跃迁 (α 到 β 或 β 到 α 的跃迁) 的几率

W_3 : 双量子跃迁几率, 跃迁时两种核的自旋状态同时往一个方向变化, 如 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$ 或 $\beta\beta \rightarrow \alpha\alpha$ 。

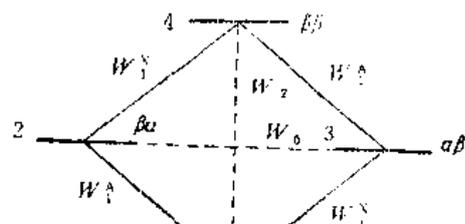


图 2.27 NOE 原理

W_0 : 零量子跃迁几率, 两个核自旋同时发生相反方向变化: $\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$ 或 $\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$ 。

能级的布居数以 P 表示, 平衡状态时的布居数以 P^0 表示。能级 2 和 3 的能量近似相等, 我们可把它们布居数认为近似相等, 以 Π 表示。能级 1 的布居数将比 Π 略高 (多一个 δ'), 即 $\Pi + \delta'$ 。类似地可得出能级 4 的布居数为 $\Pi - \delta'$ 。

当对 X 核进行照射, 使它的跃迁达到饱和时, $P_1 = P_2$, $P_3 = P_4$, 因此有 $P_1 = P_2 = \Pi + \frac{1}{2}\delta'$; $P_3 = P_4 = \Pi - \frac{1}{2}\delta'$ 。

A 核谱线强度正比于 $(P_1 - P_3) + (P_2 - P_4)$ (在假设 $J_{AX} = 0$ 的条件下, A 的两条谱线重合在一起)。

在平衡状态时, A 谱线的强度 I_A 有:

$$I_A = [(P_1 - P_3) + (P_2 - P_4)] = (P_1^0 - P_3^0) + (P_2^0 - P_4^0) \\ = [(\Pi + \delta') - \Pi] + [\Pi - (\Pi - \delta')] = 2\delta' \quad (2-34)$$

当 X 被照射。其跃迁达到饱和时, 可算出 $(P_1 - P_3) + (P_2 - P_4)$ 仍然是 $2\delta'$ 。但这时 $P_1 - P_4$ 已从平衡时的 $2\delta'$ 降到 δ' 。如果存在着有效的 W_2 弛豫机制, 它则要力图恢复到平衡状态时的差值。由于此弛豫的存在, P_1 将从 $\Pi + \frac{1}{2}\delta'$ 增加到 $\Pi + \frac{1}{2}\delta' + d$, P_4 则将从 $\Pi - \frac{1}{2}\delta'$ 降低到 $\Pi - \frac{1}{2}\delta' - d$ 。在这样的情况下, A 谱线的强度 I_A 将有

$$I_A \propto [(P_1 - P_3) + (P_2 - P_4)] \\ = \left(\Pi + \frac{1}{2}\delta' + d\right) - \left(\Pi - \frac{1}{2}\delta'\right) + \left(\Pi + \frac{1}{2}\delta'\right) - \left(\Pi - \frac{1}{2}\delta' - d\right) \\ = 2\delta' + 2d \quad (2-35)$$

对比 (2-35) 式和 (2-34) 式, 可以看到 I_A 在照射 X 核时有了增加, 这即是 *Overhauser* 效应。

我们可以把上述的讨论总结为表 2.16 及 2.17。

表 2.16 AX 体系各能级布居数

能级布居数	平衡时	X 被照射达饱和时	有效 W_2 作用时
P_1	$\Pi + \delta'$	$\Pi + \frac{1}{2}\delta'$	$\Pi + \frac{1}{2}\delta' + d$
P_2	Π	$\Pi + \frac{1}{2}\delta'$	$\Pi + \frac{1}{2}\delta'$
P_3	Π	$\Pi - \frac{1}{2}\delta'$	$\Pi - \frac{1}{2}\delta'$
P_4	$\Pi - \delta'$	$\Pi - \frac{1}{2}\delta'$	$\Pi - \frac{1}{2}\delta' - d$

如果 W_0 很有效, 采用类似的分析可以得出 I_A 将相对降低的结论, 这时就是负的 *Overhauser* 效应。

理论上定量的处理采用 Solomon 方程:

$$\frac{M_A^X}{M_A^0} = 1 + \frac{W_2 - W_0}{2W_1^X + W_2 + W_0} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \quad (2-36)$$

表 2.17 A 核谱线强度

	$P_1 - P_3$	$P_2 - P_4$	I_A
平衡时	δ'	δ'	$2\delta'$
X 受照射饱和时	δ'	δ'	$2\delta'$
有效 W_2 作用时	$\delta' + d$	$\delta' + d$	$2\delta' + 2d$

式中 M_z^0 为在 B_2 场作用于 X 核时, A 核沿 z 方向的磁化矢量;

M_0^A 为 A 核在平衡状态下的磁化矢量;

其它参数定义同前。

按上式, 设 NOE 使信号增强的倍数为 η , 有:

$$\eta = \frac{W_2 - W_0}{2W_1^A + W_2 + W_0} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \quad (2-37)$$

当 A 的弛豫仅因 A 与 X 之间的偶极-偶极作用时 (参阅 3.4), 有:

$$W_2 : W_1 : W_0 = 1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{6} \quad (2-38)$$

在此情况下, η 为最大值 η_{\max} 。将 (2-38) 式代入 (2-37) 式得:

$$\eta_{\max} = 0.5 \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \quad (2-39)$$

从 (2-39) 式可知, 在氢谱中, $\gamma_A = \gamma_X = \gamma_{1H}$, $\eta_{\max} = 0.5$, 即在最有利的情况下, NOE 可使信号增强到原信号的 1.5 倍。一般情况下, 信号增强需大于 10% 方可认为确有 NOE 存在。

若 A 核与 X 核为不同种类的核, 且二者 γ 异号时, $\eta < 0$, ^{15}N 和 1H 即属此情况。

在氢谱中, NOE 的最大用途是解决立体化学的问题, 二核偶极-偶极作用和二核距离 r 的 $\frac{1}{r^6}$ 成正比, 因此, 空间相距很近的核 (不管它们是否有直接的键合关系), 辐照一核时, 另一核的共振信号会增强。反之, 若二者距离较大, 则无 NOE。

下面讨论柠檬醛 a (C2-21) 和柠檬醛 b (C2-22) 的双照射结果。这是一个通过双照射讨论柠檬醛 a、b 的构型而被广泛引用的例子。本书将它扩充作为对氢谱的全面的解析。其目的是为了通过该例使读者了解到由一张氢谱可以得出很多的结构信息。为使讨论简单、清晰, 现仅对氢谱进行指认 (标识)。

柠檬醛 a 高场 ($\delta = 1.13, 1.68\text{ppm}$) 的两个峰对应于 (a)、(b) 两个甲基, 在与它们相连的碳碳双键上只有烷基取代, 而分子中的另一甲基 $CH_3(f)$ 与醛基构成双键上顺式二取代基团; 因此 $CH_3(a)$ 与 $CH_3(b)$ 相对于 $CH_3(f)$ 在高场出峰; $CH_3(f)$ 受醛基去屏蔽的影响, 相对上述二甲基在低场出峰。从 (2-11) 式及表 2.7 可推测, $CH_3(a)$ 和 $CH_3(b)$ 的 δ 值相差很少, 因此对它们的指认需靠 NOE 结果。可以看到, 这两个单峰的峰尖并不光滑, 这是由于它们与别的基团有长程耦合, 其中主要为 H(c) 的贡献。从 $CH_3(f)$ 可更清楚地看到长程耦合的存在, 其中主要是 H(g) 的贡献。

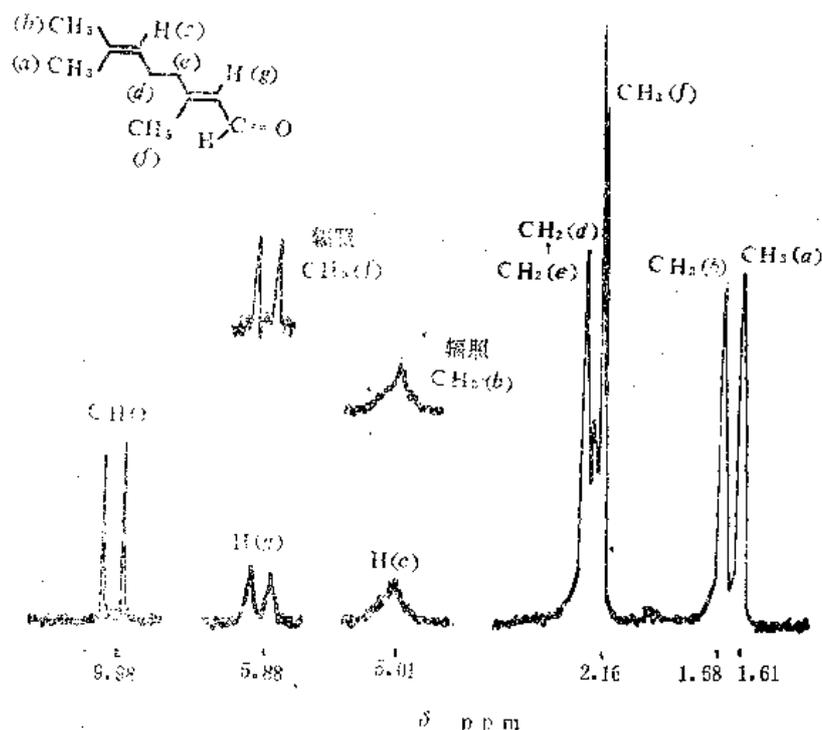


图 2.28 柠檬醛 a 的核磁共振谱

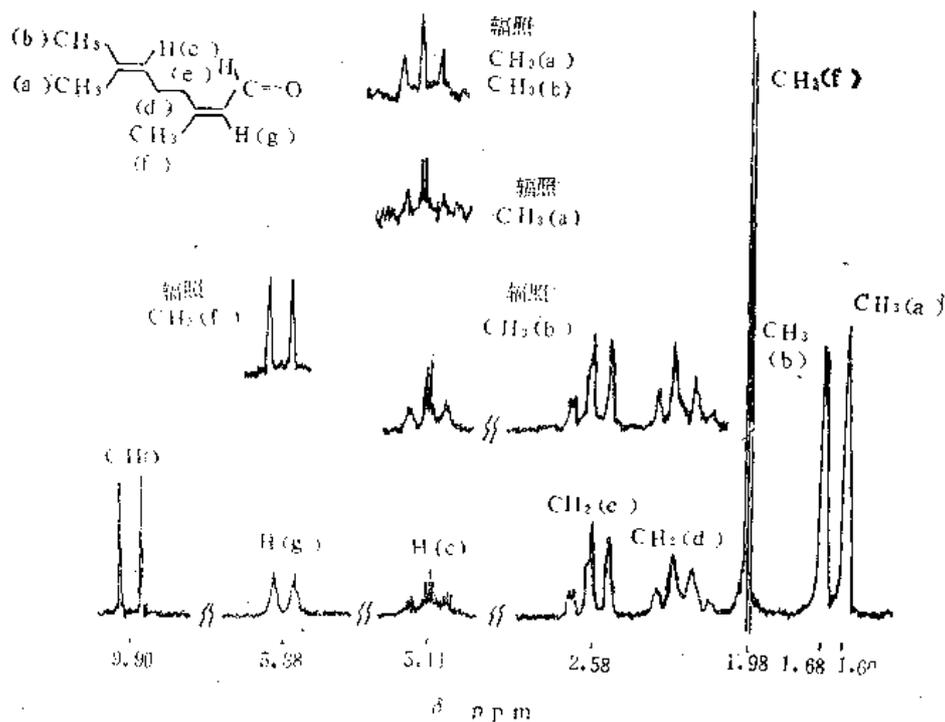


图 2.29 柠檬醛 b 的核磁共振谱

CH₂(d) 和 CH₂(e) 的峰很靠近，因它们的化学环境很相似，但与 CH₂(d) 相连的烯键无醛基取代，CH₂(d) 的谱峰比 CH₂(e) 相对略偏高场。由于 CH₂(d) 和 CH₂(e) 的 δ 值相差很小，它们之间的耦合基本上未表现出来。但 CH₂(d) 应受 H(e) 的 3J 分裂，因此在该图上标出 CH₂(e) 的地方，应该是 CH₂(e) 的单峰及 CH₂(d) 的双峰之

一的叠加，故此峰较高。

H(c)呈现一较宽的单峰，这是因为 CH₂(d) 和 CH₂(e) δ 值相近，它们形成强耦合体系，不能把 H(c) 和 CH₂(d) 单独划出来而用 $n+1$ 规律去分析，即在 H(c) 上表现有“虚假耦合”。另外，H(c) 也受 CH₃(a) 和 CH₃(b) 的长程耦合。H(g) 同醛基的氢有 3J 耦合，H(g) 又受 CH₃(f) 等的长程耦合，因此呈现出较宽的双峰。醛上氢的 δ 值约为 10，这是醛基氢的特点。

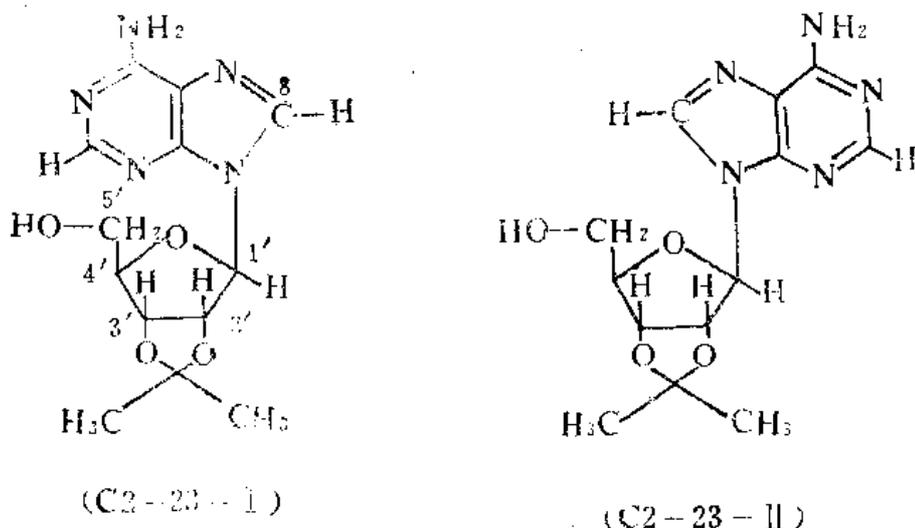
当照射 δ = 1.68ppm 的峰时，H(c) 的面积增加 16%，这说明该甲基和 H(c) 空间距离小，因此 δ = 1.68ppm 的峰应归属于 CH₃(b)。当照射 CH₃(f) 时，由于长程耦合的去除，H(g) 的双峰变锐，但峰面积未增加，说明 CH₃(f) 与 H(g) 是反式关系（若为顺式，二者空间距离小，应观察到 NOE）。

图 2.29 是柠檬醛 b 的氢谱。δ 为 1.68 和 1.60ppm 的峰如前述分析，这两个甲基的 δ 和柠檬醛 a 几乎一样。CH₃(f) 因与醛基成反式关系，受到的去屏蔽作用相对顺式为小（参阅表 2.7），因此相对柠檬醛 a 的 CH₃(f) 在高场出峰。

CH₂(e) 由于受醛基的去屏蔽作用，因此其谱带较 CH₂(d) 在低场出峰。由于受 CH₂(d) 的 3J 耦合分裂，CH₂(e) 的谱峰粗看为三重峰（因它还受别的基团长程耦合分裂）。CH₂(d) 的谱峰则粗看为四重峰，因 $^3J_{\text{H-C-C-H}}[\text{H(c)}]$ 与 $^3J_{\text{H-C-C-H}}[\text{CH}_2(\text{e})]$ 近似相等。对比图 2.28 和 2.29 可知，二图的 δ_{CH₂(d)} 是相近的，因二者的化学环境十分相似。

在柠檬醛 b 中 CH₂(d) 和 CH₂(e) 的 δ 值相差不少，CH₂(d) 和 CH₂(e) 不再是强耦合体系；对 H(c) 来说，不用再考虑 CH₂(e) 的耦合作用，H(c) 被 CH₂(d) 的两个氢裂分为三重峰，其中的每个峰再被 CH₃(a) 和 CH₃(b) 进一步裂分（长程耦合）。H(g) 的醛基氢的讨论同前。

当辐照 δ = 1.68ppm 的峰时，H(c) 峰的面积仍增加 16%，这说明该甲基与 H(c) 为顺式关系，即 1.68ppm 处的谱峰属 CH₃(b)。在辐照 CH₃(b) 时也可看到 H(c) 峰形的变化，从 $t \times q \times q$ 变为 $t \times q$ ，当同时辐照 CH₃(b) 及 CH₃(a) 时（此即为三共振），H(c) 成为三重峰 t 。其它的地方与图 2.28 相类似，此处不再重复。



NOE 的应用再举出另一例子。化合物 (C₂-23) 有两种可能的构象:

NOE 的结果如下:

照射邻近之饱和的核	H-8 峰面积增加的百分数
H-1'	23%
H-2'	9%
H-3' 或 H-5'	4%

这说明 H-8 靠近 H-1', 即样品大部分分子为 I (Syn) 型构象。若为 II 型, H-8 应靠近 H-5', 当照射 H-5' 时, H-8 峰面积应明显增加。

2.7.4 INDOR 实验

INDOR (*inter-nuclear double resonance*) 实验按字面译为“核间双共振”实验, 这是不够恰当的命名, 因别的双照射方法也可叫做核间双共振。INDOR 这个名称是沿用了过去的叫法。

INDOR 实验属于广义的核 Overhauser 效应。

INDOR 实验使用的 ν_2 强度低, 相应地照射的频谱宽度很窄 (小于谱线的半高宽)。它只使有关能级上的粒子布居数发生一些不大的变化。作此实验时, ν_1 一直对准某一待监测的共振频率, 扫描 ν_2 , 同时观察所监测的谱线强度的变化。若信号较原来增强, 则出一正峰; 若信号较原来减弱, 则出一负峰; 若信号强度不变化, 则无峰。要注意, 所记录的始终是某一待监测的信号强度随 ν_2 扫描的变化。

INDOR 信号及其解释见图 2.30。

图 2.30 右下为 AX 体系谱图, 右上为 INDOR 信号。若图中监测的是 A_1 线, 纵坐标即代表 A_1 线强度的变化值, 横坐标为 ν_2 。

当 ν_2 扫描到 A_1 位置时产生一潜振信号, 扫描到 A_2 时无信号, 扫描到 X_1 位置时是一负信号, 扫描到 X_2 位置是一正信号。

上述现象可用图 2.30 左面的能级图来解释。 ν_2 扫描到 X_1 位置时, 能级 1 粒子数增加, 而 A_1 的强度正比于 $n_3 - n_1$, 现 n_1 增加, 故信号强度降低, 得一负 INDOR 信号。 ν_2 照射到 X_2 时则与之相反, 得正信号。 ν_2 照射 A_2 对 A_1 跃迁无影响, 故观察不到 INDOR 信号。由上所述, 若 ν_2 所照射的谱线与监测线成接合跃迁 (*progressive transition*), 观察到正的 INDOR 信号, 如上面的 X_2 和 A_1 ; 若二者成歧路 (*regressive*) 跃迁, 则有负的 INDOR 信号, 如上述的 X_1 与 A_1 ; 若二者无共同能级, 则无 INDOR 信号, 如上述的 A_2 与 A_1 。

INDOR 实验可找出相互耦合的核 (它们形成一个自旋体系, 有共同能级, 有 INDOR 信号), 亦可找出隐藏的信号。这些都可以透过和自旋去耦的对比而得到理解。INDOR

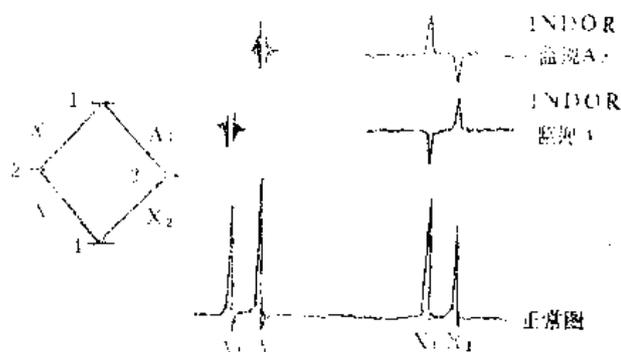


图 2.30 INDOR 实验原理

法还可以测定耦合常数的相对符号。现以 AMX 体系为例进行说明。为此，我们需讨论 AMX 体系的能级图。

对图 2.31 需作如下说明：

1) 如同在 AX 体系能级图中的约定，能级线旁所标注的第一、二、三个希腊字母分别对应于 A、M、X。

2) 为使图清楚、简单， $\sum I_i$ 相同的能级 ($\beta\alpha\alpha$, $a\beta\alpha$, $\alpha a\beta$; $\beta\beta\alpha$, $\beta\alpha\beta$, $\alpha\beta\beta$) 画在同一水平上，实际上三个能级并不等高。

3) 在 AX 体系能级图中， α 为低能态， β 为高能态，而现在二者颠倒过来了。现在的表示法似乎和以前的表示相矛盾，其实不然。在画 AX 体系能级图时，我们假定 B_0 沿着 $+z$ 轴方向。在用量子力学处理核磁共振体系时，为去掉(1-6)式中的负号，假定 B_0 沿着 $-z$ 轴方向。AMX 体系的能级图是基于后者画出的。

4) 在 AMX 体系中，允许跃迁发生于仅改变某一核的自旋状态的跃迁，没有综合谱线，因此只有十二条谱线（各种核四条），如图 2.31 所示。

在 AMX 体系中，各核间相互耦合的能量之和，用量子力学方法计算的结果为：

$$E_1 = J_{AM} I_A I_M + J_{MX} I_M I_X + J_{AX} I_A I_X \quad (2-40)$$

式中 E_1 为各核间相互耦合的能量，其它符号定义同前。

设： $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ ， $|J_{AM}| > |J_{MX}| > |J_{AX}|$ ，先考虑三个 J 同号的情况。可以假定三个 J 均为正（若三个 J 均为负，最后结果仍相同）。

现需计算这八个能级的 E_1 。以 $\beta\alpha\alpha$ 为例，将 $I_A = -\frac{1}{2}$ 、 $I_M = +\frac{1}{2}$ 、 $I_X = +\frac{1}{2}$ 代入(2-40)式得：

$$\begin{aligned} E_1 &= J_{AM} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(+\frac{1}{2}\right) + J_{MX} \left(+\frac{1}{2}\right) \left(+\frac{1}{2}\right) + J_{AX} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(+\frac{1}{2}\right) \\ &= -\frac{1}{4} J_{AM} + \frac{1}{4} J_{MX} - \frac{1}{4} J_{AX} \end{aligned}$$

从上面计算可知，对每一个能级来讲， E_1 的结果都由 $\frac{1}{4} J_{AM}$ 、 $\frac{1}{4} J_{MX}$ 、 $\frac{1}{4} J_{AX}$ 三项组成，但每一项的符号有正、负两种可能；所以为简化 E_1 的表达，在每一能级的横线上只用三个符号表达 E_1 的数值。以 $\beta\alpha\alpha$ 为例，标注“ $- + -$ ”，余类推。现将结果标于图 2.32。在该图中，也标注了谱线的标号。

按图 2.32 中的标号，在上述假定条件下，其谱图从左到右各谱线的顺序为： A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 ； M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 ； X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 。现以 A 核的四条谱线为例：

$$\begin{aligned} \nu_{A_1} &= E_{\alpha\alpha\alpha} - E_{\beta\alpha\alpha} \\ &= (E_{0\alpha\alpha\alpha} + E_{1\alpha\alpha\alpha}) - (E_{0\beta\alpha\alpha} + E_{1\beta\alpha\alpha}) \\ &= (E_{0\alpha\alpha\alpha} - E_{0\beta\alpha\alpha}) + (E_{1\alpha\alpha\alpha} - E_{1\beta\alpha\alpha}) \end{aligned} \quad (2-41)$$

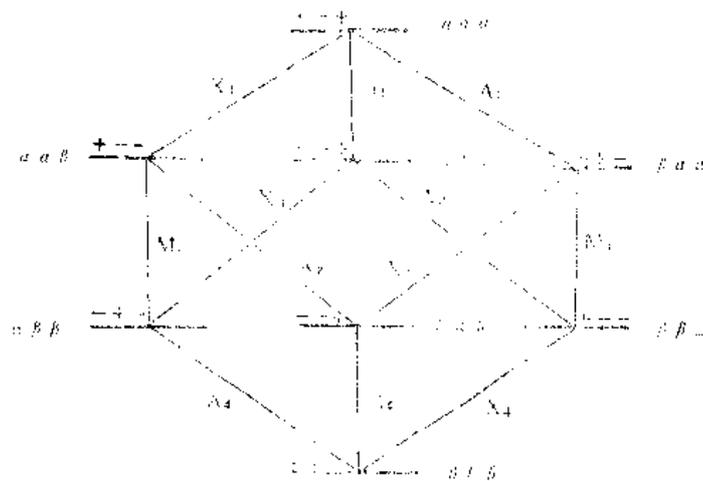


图 2.32 AMX 体系能级图 (三个 J 同号)

式中 $E_{0_{\alpha\alpha\alpha}} - E_{0_{\beta\alpha\alpha}}$ 为 M 核保持 α 态不变; X 核保持 α 态不变的前提下, A 核由 β 态跃迁到 α 态所需能量, 它即是 ν_{A_0}

$$\begin{aligned}
 E_{0_{\alpha\alpha\alpha}} - E_{0_{\beta\alpha\alpha}} &= \left(\frac{1}{4} J_{AM} + \frac{1}{4} J_{MX} + \frac{1}{4} J_{AX} \right) \\
 &\quad - \left(-\frac{1}{4} J_{AM} + \frac{1}{4} J_{MX} - \frac{1}{4} J_{AX} \right) \\
 &= \frac{2}{4} J_{AM} + \frac{2}{4} J_{AX} \quad (2-42)
 \end{aligned}$$

所以, 最后有:

$$\nu_{A_1} = \nu_A + \frac{2}{4} J_{AM} + \frac{2}{4} J_{AX} \quad (2-43)$$

类似可得出:

$$\nu_{A_2} = \nu_A + \frac{2}{4} J_{AM} - \frac{2}{4} J_{AX} \quad (2-44)$$

$$\nu_{A_3} = \nu_A - \frac{2}{4} J_{AM} + \frac{2}{4} J_{AX} \quad (2-45)$$

$$\nu_{A_4} = \nu_A - \frac{2}{4} J_{AM} - \frac{2}{4} J_{AX} \quad (2-46)$$

即: $\nu_{A_1} > \nu_{A_2} > \nu_{A_3} > \nu_{A_4}$ 。亦即 λ 的四条谱线从左到右的顺序为 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ 。

从图 2.32 可看出各谱线之间的关系。以 λ_1 线为例, M_3, X_2 与它构成接力跃迁; M_1, X_1 与它构成歧路跃迁。因此, 若监测 λ_1 线, 对于 M_3, X_2 将观察到正的 INDOR 信号; 对于 M_1, X_1 则观察到负的 INDOR 信号。

下面讨论三个耦合常数不同号的情况。即三个耦合常数中有一个 J 相对其它两个 J 异号。现假设: $J_{AM} > 0, J_{AX} > 0, J_{MX} < 0$ (等价于 $J_{AM} < 0, J_{AX} < 0, J_{MX} > 0$)。

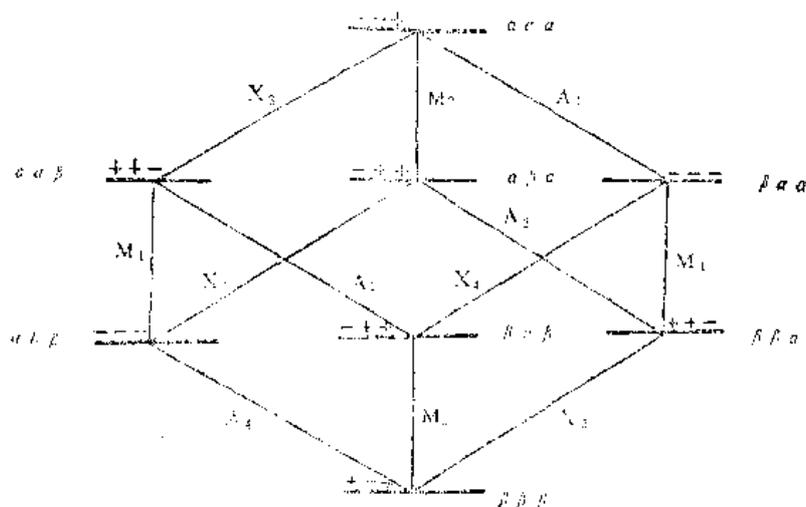


图 2.33 AMX 体系能级图 (J_{MX} 相对其余二 J 反号)

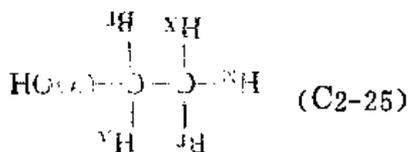
完全用上述的讨论方法，可得到图 2.33。

从图 2.33 可以看到，各谱线间的关系发生了变化。仍以 A_1 线为例（图 2.33 中 ν_{A_1} 的数值等于图 2.32 中 ν_{A_1} 的数值，余类推）， M_4 、 X_4 与它构成接力跃迁； M_2 、 X_2 与它构成歧路跃迁。在 INDOR 实验中，若监测 A_1 线， M_4 、 X_4 将观察到正的 INDOR 信号； M_2 、 X_2 将观察到负的 INDOR 信号；这和三个 J 同号时的结果就不同了。

从上面的讨论可知，三个 J 的符号相同与否，INDOR 实验的结果是不同的。三个 J 符号相同，只对应一个能级图。三个 J 中有一反号，分别对应三个能级图。若将它们归纳，可得出如下结论：

监测 A_1 (A 的最低场线)，若 M 的 INDOR 信号（不管是正信号还是负信号）之一为 M 最低场线，则 J_{AX} 与 J_{MX} 同号。反之，若监测 A_1 ， M 的 INDOR 信号之一为其最高场线，则 J_{AX} 与 J_{MX} 异号。其余结论可仿此类推。

化合物 (C2-25) 为 AMX 体系，其常规谱图及 INDOR 实验结果如图 2.34 所示。



从图 2.34(b) 可看到，监测 A_1 ， M 的 INDOR 信号在 M_2 、 M_4 ，所以 J_{AX} 与 J_{MX} 异号。

同样监测 A_1 ， X 的 INDOR 信号在 X_3 、 X_4 ，所以 J_{AM} 与 J_{MX} 异号。加上前面的结论也就知 J_{AX} 、 J_{AM} 同号。

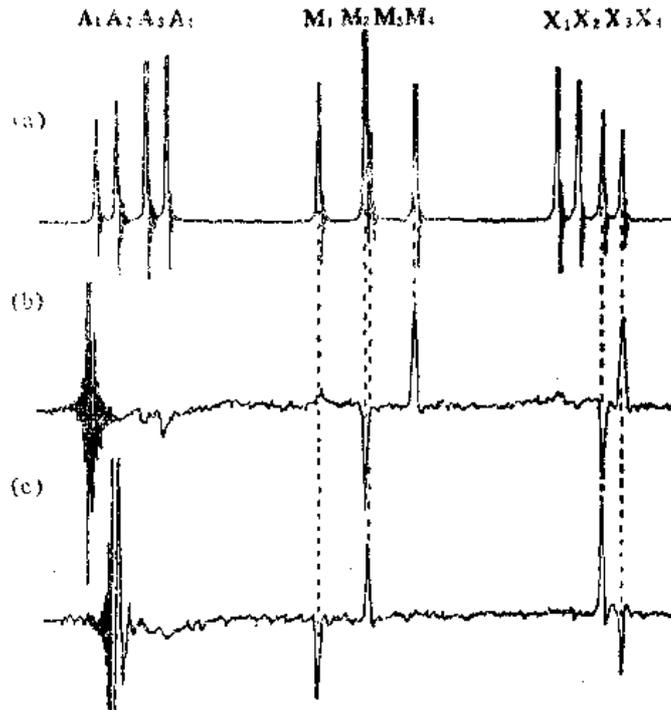


图 2.34 C2-25 的氢谱 (a) 及 INDOOR 实验结果 (b、c)

2.7.5 自旋微扰

自旋微扰 (*spin tickling*) 是双共振实验之一。当 B_2 的强度较 INDOOR 实验稍有增加时 (辐照宽度约为谱线半高宽), 不仅需要考虑 B_2 引起的各能级上粒子数分布的变化, 还要考虑能级的分裂。现仍以 AX 体系为例, 设 B_2 辐照 A_1 , 此时能级 2 粒子减小, 能级 4 粒子数增加, 2、4 能级分裂, 如图 2.35 所示。

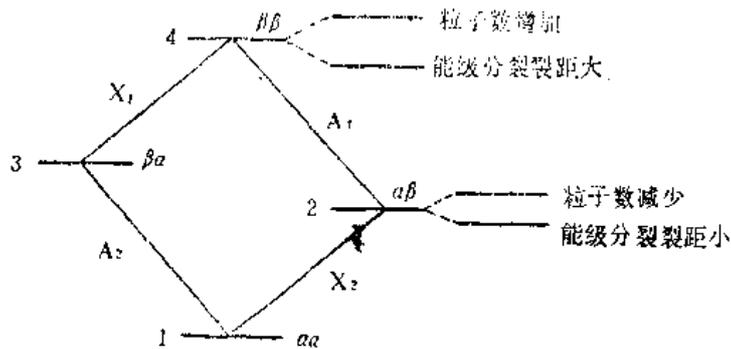


图 2.35 AX 体系自旋微扰原理 (B_2 辐照 A_1)

当 ν_1 扫描到 A_1 线位置时, 产生一个差拍 (谐振) 信号, 扫描到 A_2 时, 因不涉及被干扰能级, A_2 线无变化。扫描到 X_1 线时, 因能级 4 已分裂, 因此 X_1 线分裂为双峰; 因能级 4 粒子数增加了, 谱线总强度下降。类似地, 可知 X_2 线也分裂, 总强度增加。能级 4 裂距大, 因此 X_1 线分裂好; X_2 线则与之相反, 分裂较差。这就是自旋微扰的原理。

按 INDOR 实验的方式总结, 可得出下列结论: 与干扰的谱线无共同能级的谱线不发生变化, 与干扰的谱线有共同能级的谱线才有变化——谱线发生分裂并有谱线强度的变化; 被观测的谱线与被干扰的谱线构成接力跃迁时, 谱线分裂不明显, 强度增加; 若二者构成歧路跃迁, 谱线分裂较明显, 强度下降。

图 2.36 是自旋微扰的一个例子。

由图 2.36 可知, 化合物(C2-26)环上的氢构成 AKM 体系, 干扰A₁(1)线时, K₁(5)、K₃(7)、M₁(9)、M₃(11)被干扰, 其中 K₁、M₁ 分裂较明显, 清晰地显示双峰, K₃、M₃ 分裂不明显,

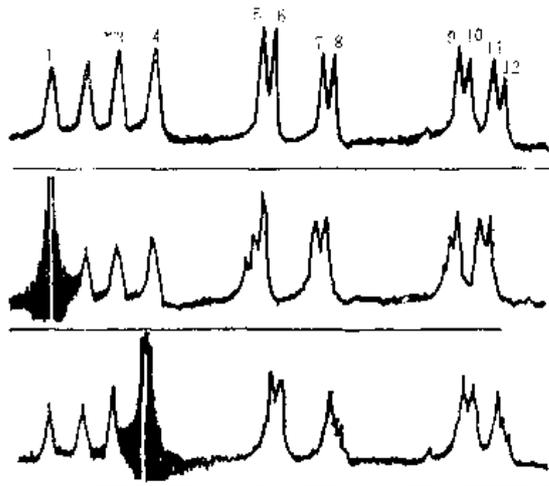


图 2.36 (C2-26) 自旋微扰结果



只能看到峰的宽度增加。

自旋微扰的作用和 INDOR 类似, 可以确定耦合常数的相对符号, 发现隐藏的信号等, 读者完全可以对照 INDOR 实验的讨论自行分析。需指出的是自旋微扰比 INDOR 实验有较好的灵敏度, 易于显示出实验结果。

2.8 核磁共振中的动力学现象

2.8.1 动力学核磁共振实验

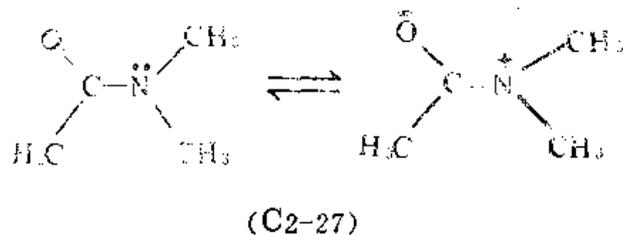
动力学核磁共振(*dynamic nuclear magnetic resonance*)实验是核磁共振波谱学中有一定独立性的一个分枝。它以核磁共振为工具, 研究一些动力学过程, 得到动力学和热力学的参数。在理论处理上有两种方式: 以布洛赫方程为出发点的经典处理^[10,16]和量子力学密度矩阵的方法^[17]。本书仅对动力学核磁共振的基本概念作一介绍。

每种仪器有其相应的“时标”(time scale), 相当于照相机快门速度。当自然界过程远快于仪器时标时, 仪器测量的的是一个平均结果; 当自然界过程远慢于仪器时标时, 仪器测量的结果不反映变化的全过程而只是一个瞬间的写照。时标的量纲为秒, 频率的量纲为 1/秒, 即时标与频率互为倒数关系。从红外到紫外吸收光谱, 电磁波频率范围为 10^{12} — 10^{16} Hz, 核磁共振氢谱所用电磁波频率约为 10^8 Hz, 比前者低了几个数量级。从时标的角度看, 核磁的时标比红外、紫外的时标长(慢)了几个数量级。实际情况还不止于此。高分辨核磁共振氢谱所研究的对象为溶液, 经常所遇到的课题为分子内旋转、化学交换反应等。与这样的运动或变化(或反应)所对应的两种核的状态有相应的化学

位移的差值。对固定的仪器来说，化学位移之差可以频率之差 $\Delta\nu$ 来表示。对这样的动力学过程来说，实际时标为 $\frac{1}{\Delta\nu}$ ，这已经相应于毫秒的数量级了。因此，很多动力学过程速度变化的范围相应于核磁共振的时标可从快过程一直到慢过程，即用核磁共振可以对这些过程进行全面的研究。

从动力学角度，即从时间平均的角度来考虑化学位移或耦合裂分，这在前面 2.3 节已经论及。无论是化学位移还是耦合常数的测定值，实际上都是一个对时间的平均值。当然，这是相对于核磁时标快过程而言的。以前的讨论并未涉及相对核磁时标的慢过程，因而没有从慢过程到快过程的全面讨论。

动力学过程有若干种类，现以化合物 (C2-27) 为例来讨论受阻旋转。由于分子内 C—N 单键具有双键的性质，它不能自由旋转，N 上两个甲基不是化学等价的，各自有其 δ 值，在室温下作图可以观察到两个单峰。随着温度升高，阻碍 C—N 旋转的位垒（它相当于化学反应中的活化能）起的作用相对减小，C—N 旋转加快，在相对于时标快速旋转的情况下，两个甲基各自的平均效果是一样的，因此，当温度由低到高的时，核



磁信号有图 2.37 中从左至右的变化。

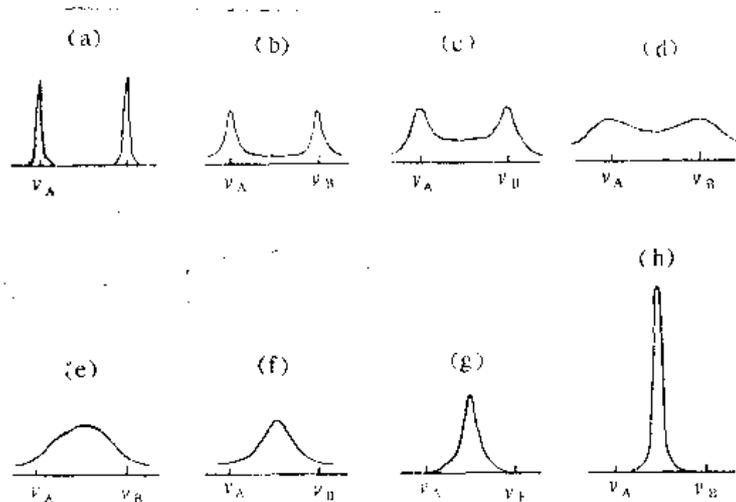
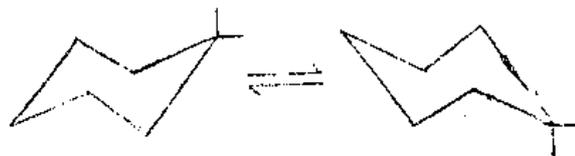


图 2.37 温度变化时核磁信号的线型变化

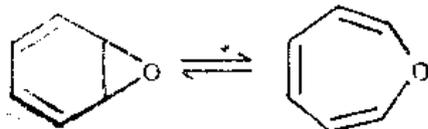
从图 2.37 可以看到，在图的左端（相当低的温度）或图的右端（相当高的温度），核磁信号都是尖锐的，中间部分信号则较钝。当两个宽的峰会合、两个峰间的凹处正好消失时，这时的温度称做融合温度 T_c (coalescence temperature)，它是动力学核磁 (dnmr) 实验的一个重要参数，由 T_c 可求出一些重要的动力学和热力学参数。

下述过程都与上面所讲的受阻旋转类似：

- 1) 构象互变：如环的翻转，直立氢和平伏氢相互交换，



2) 异构化反应:



3) 化学交换反应^[18]:

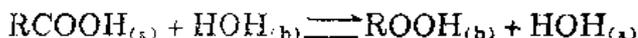


式中 M^{++} : 金属离子, Lig: 配位体。

4) 原子反转及非刚性有机金属化合物氢谱的温度相关性等^[19]。

2.8.2 活泼氢(OH、NH、SH)的图谱

前述内容不完全属于结构分析的范畴,但掌握其基本概念对核磁谱图的分析是必要的。当存在着快速交换反应时,如:



有相应的计算 δ 值的公式:

$$\delta_{\text{观测}} = N_a \cdot \delta_a + N_b \cdot \delta_b \quad (2-47)$$

式中 $\delta_{\text{观测}}$ 为观测到的活泼氢的平均的化学位移值;

N_a 、 N_b 分别为(a)、(b)两种活泼氢的克分子分数;

δ_a 、 δ_b 分别为(a)、(b)两种活泼氢的 δ 值。

从(2-47)式可知,以上述的羧酸水溶液为例,其核磁谱图并不显示纯水或纯羧酸的信号,而是只能观察到一个综合的、平均的活泼氢信号。

当体系存在多种活泼氢时,如样品分子既含羧基,也含胺基、羟基时,其核磁谱图也只显示一个综合的、平均的活泼氢信号。此时(2-47)式演变为:

$$\delta_{\text{观测}} = \sum N_i \cdot \delta_i \quad (2-48)$$

式中 N_i 为第 i 种活泼氢的摩尔分数;

δ_i 为第 i 种活泼氢的 δ 值。

—OH、—NH、—SH 是常见的活泼氢基团,其交换速度的顺序为 $\text{OH} > \text{NH} > \text{SH}$ (巯基在一般条件下不显示快交换反应)。当它们进行快速交换反应时,除有由(2-48)式所示的一个“表观”的化学位移外,由于快速交换反应的存在,活泼氢和相邻的含氢基团的谱线都不再存在它们之间的耦合分裂现象,这两点在解释谱图时是应加以注意的。

下面对羟基、胺基作进一步讨论。

1. 羟基 OH

醇、酚、羧酸交换反应速度均很快。由于存在氢键缔合，它们的 δ 值都有一较大的变化范围（参阅表 2.10），具体测出的 δ 值和实验条件（样品浓度、温度、溶剂）有关。若样品很纯，不含痕量的酸或碱（它们是交换反应的催化剂）时，交换反应慢，可观察到羟基和邻碳氢之间的 3J 分裂。

在样品作核磁谱图之后，加几滴重水并振荡，羟基的H即被D取代，再作图时，原来的羟基峰即消失，这是判断羟基（包括醇、酚、羧酸）存在的好方法，它比红外、质谱对羟基的检测更可靠。除加重水并振荡的方法外，可滴加氘代乙酸，由于交换反应，羟基的信号会往低场方向移动，这是另一种证明羟基存在的方法。

当用二甲基亚砜作溶剂时，醇的羟基可与它强烈缔合，氢交换速度亦大为降低，此时有下列优点：

- 1) 可分别观测到羟基和水的信号。
- 2) 可观测到多元醇样品中不同羟基的信号。
- 3) 溶液为中性时，可观测到羟基被邻碳氢的耦合、分裂，从而便于区别伯、仲、叔醇。

2. 胺基 NH

胺类及酰胺类的 δ 值可参阅表 2.10。

NH 的峰形受到两方面的影响：交换反应和四极矩弛豫。

现以 $-\text{NH}_2$ 为例，首先考虑交换反应。当交换反应很快时， $-\text{NH}_2$ 呈尖锐的单峰（此时暂不考虑四极矩弛豫的影响）。当交换反应很慢时，出现 1:1:1 的三重峰，因 N 元素天然丰度最大的同位素是 ^{14}N (99.6%)，它的 $l=1$ ， $2nI+1=3$ ，即 N 使其上相连的氢分裂为三重峰。

再考虑 N 的四极矩的影响。凡有电四极矩的核都有其特殊的弛豫方式。对这样的原子核来说，其核电荷在原子核表面的分布是不均匀的。当核外电子云的分布非球形对称时，由于样品分子在溶液中总会不断翻滚运动，不对称的电子云的运动会产生波动的电场，此电场产生一力矩，它作用于具有四极矩的原子核，导致核在磁场中定向的改变，从而使有四极矩的原子核得到弛豫。也就是说，当核电荷分布非球形对称，核外电子云分布亦非对称时，就具有这种特殊的弛豫机制——四极矩弛豫机制。当这种机制的作用强时，这种核的弛豫速度很快，它对邻近的核只产生一个平均的自旋“环境”，即它对邻近的核不产生耦合、分裂作用。 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br 、 ^{127}I 等都属此情况。反之，若四极矩弛豫很慢，则类似无四极矩的原子核，它对邻近的核产生正常的耦合分裂。因此，若 ^{14}N 四极矩弛豫很快，对 H 不产生耦合、分裂， $-\text{NH}$ 应表现为尖锐单峰（不考虑交换反应使峰变宽的影响）；如 ^{14}N 四极矩弛豫慢时， $-\text{NH}$ 应呈尖锐的三重峰；如处于中间状态， $-\text{NH}$ 则呈现较宽的单峰。

综合考虑交换反应及四极矩弛豫两方面的因素，NH 的峰型有可能尖锐也可能钝，但时常呈现出较钝的峰形。不论峰形如何，采用重水交换而去除其共振信号的方法，可确认活泼氢的存在。

2.9 核磁共振氢谱的解析

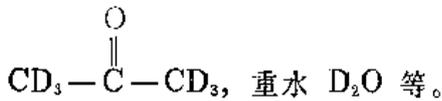
事实上,本章前八节中很多内容与氢谱的解析是密切相关的。在本节中,我们将着重论述解析谱图时的一些注意事项、分析步骤及思考方法,并举出一些例子。关于样品的配制及作图,前面尚未论及,在此作一补充。

2.9.1 样品的配制及作图

1. 选择溶剂、配制溶液

制样时一般采用氘代试剂作溶剂,它不含氢,不产生干扰信号;其中的氘又可作核磁仪锁场之用(以这种采用氘代溶剂的“内锁”锁场方式作图,所得谱图分辨率优于不采用氘代溶剂的“外锁”锁场方式)。

选择溶剂主要考虑对样品的溶解度。氘代氯仿 CDCl_3 是最常用的溶剂,因除强极性的样品之外均可适用;它价格便宜、易获得。极性大的化合物可采用氘代丙酮



针对一些特定的样品,可采用相应的氘代试剂:如氘代苯(用于芳香化合物,包括芳香高聚物)、氘代二甲基亚砷(用于某些在一般溶剂中难溶的物质)、氘代吡啶(用于难溶的酸性或芳香物质及皂甙等天然化合物)等。

当作低温检测时,应采用凝固点低的溶剂,如氘代甲醇等。

样品的溶液应有较低的粘度,否则会降低谱峰的分辨率。若溶液粘度过大,应减少样品的用量。

2. 作图

- 1) 作图时应考虑有足够的谱宽,特别是当样品可能含羧基、醛基时。
- 2) 当谱线重叠时,可加少量磁各向异性溶剂使重叠的谱线分开(如滴加氘代苯)。
- 3) 作积分曲线可得出各基团含氢数量的比例。
- 4) 酌情作双照射(特别是自旋去耦),以简化谱图,得到耦合体系的信息等。
- 5) 怀疑样品分子中有活泼氢存在时,可加重水交换,以证实其是否存在。

2.9.2 解析步骤

1. 区分出杂质峰、溶剂峰、旋转边带(*spinning side-bands*)、 ^{13}C 卫星峰(^{13}C *satellites*)等。

杂质含量相比于样品总是少的,因此杂质的峰面积和样品的峰面积相比也是小的,且样品和杂质的峰面积之间没有简单的整数比关系。据此,可将杂质峰区别出来。

氘代试剂总不可能达到 100% 的同位素纯(大部分试剂氘代率为 99%—99.8%),其中的微量氢会有相应的峰,如 CDCl_3 中的微量 CHCl_3 在约 7.27ppm 处出峰。

为提高样品所处磁场的均匀性,以提高谱线的分辨率,作图时样品管在快速旋转,当仪器调节未达良好工作状态时,会出现旋转边带,即以强谱线为中心,左右等距

处出现一对较弱的峰，它们被称为旋转边带。旋转边带的特点为左右对称；当以周/秒为单位时，边带到中央强峰的距离为样品管的旋转速度。改变样品管旋转速度时，边带相对中心峰的距离也改变，由此可进一步确认边带。

^{13}C 具有磁矩，它可与 ^1H 耦合而产生对 ^1H 峰的分裂，这就是 ^{13}C 卫星峰，但 ^{13}C 的天然丰度只有 1.1%，因此只有在图谱放大的情况下才能观察到。一般情况下卫星峰不会对样品谱图造成干扰。

2. 计算不饱和度(unsaturation number, index of hydrogen deficiency)

不饱和度又称“环加双键”数，是根据分子式计算出的该化合物的环加双键的数目。在推测结构时，计算不饱和度是一个必经的步骤。因为本书在这里首次讲到不饱和度，故对其计算作一说明。

有机化合物中常见元素所示价态为 1—4 价 (N 可能显示五价，后面将讨论这种情况)。在考虑不饱和度的计算时，显示同样价态的原子，其作用是相同的，如 C 和 Si；H 和 Cl。

我们以饱和链状烷烃为讨论出发点，它的元素组成式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ；它的不饱和度为零，因它既无双键也无环。由这个通式可知不饱和度 Ω 的计算式为：

$$\Omega = \text{C} + 1 - \frac{\text{H}}{2} \quad (2-49)$$

式中 C 为化合物中 C 原子的数目，

H 为化合物中 H 原子的数目。

分子中含有卤素原子 (以 X 表示) 时，它的作用等价于氢原子。

当分子中含有两价原子时，有两种可能：一是两价原子把饱和基团“间隔”开，如 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ，这样并不改变不饱和度；另一种可能是存在 $\text{>C}=\text{O}$ ， $\text{>C}=\text{S}$ 等，它们造成氢 (相对于链状烷烃) 的缺少，从氢的缺少程度可知化合物有多少个不饱和度。但不论是哪种情况，二价原子数目不直接进入计算式。

三价元素如 N，可以考虑为 $-\text{NH}_2$ ，设想它取代了一个 H，总的看，造成该化合物相比于链状烷烃多了一个 H。因此，化合物中若含有一个三价 N 原子，它相应的化合物比链状烷烃会“多出”一个 H，应该扣除掉。

当分子中含有四价原子时，它们的作用同 C。

当分子中存在一个环时，比链状烷烃少两个氢，它等价于分子中有一双键。

综上所述，对 (2-49) 式进行补充，有机化合物的不饱和度可写为：

$$\begin{aligned} \Omega &= \text{C} + 1 - \left(\frac{\text{H}}{2} + \frac{\text{X}}{2} - \frac{\text{N}}{2} \right) \\ &= \text{C} + 1 - \frac{\text{H}}{2} - \frac{\text{X}}{2} + \frac{\text{N}}{2} \end{aligned} \quad (2-50)$$

式中 X 表示化合物中卤素原子数目；

N 表示化合物中三价 N 原子数。

对于有机化合物可写出概括性的分子式 $\text{I}_y\text{II}_n\text{III}_z\text{IV}_x$ (如 $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$)，其中 I 是 H、F、Cl、Br、I、D 等任何一价原子；

I 是 O、S 或任何其它二价原子；

II 是三价 N、P 或任何其它三价原子；

III 是 C、Si 或任何其它四价原子。

这样，上述 (2-50) 式可写成更一般的形式：

$$\Omega = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 \quad (2-51)$$

如果 N 为五价，可设想为 $-\text{NH}_2$ 取代一个 H 原子，即化合物含有一个五价 N 原子时，比起链状烷烃多了三个氢，若化合物中 N 均为五价，此时式 (2-50) 应写为：

$$\begin{aligned} \Omega &= C + 1 - \left(\frac{H}{2} + \frac{X}{2} - \frac{3}{2}N \right) \\ &= C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{3}{2}N \end{aligned} \quad (2-52)$$

例如化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ ，其饱和度为：

$$\Omega = C + 1 - \frac{H}{2} + \frac{3}{2}N = 2$$

当分子中不含氧原子或分子中氧原子数为 1 时，化合物分子中不可能存在硝基，计算不饱和度时应该用 (2-49) 式。当分子中氧原子数目大于 2 时，应考虑到存在硝基的可能性，此时应分别用 (2-50) 及 (2-52) 式计算出两种可能的不饱和度。

一个苯环或一个吡啶环相当于四个不饱和度（三个 π 键加一个环）。当化合物的不饱和度大于 4 时，应考虑到它可能存在一个苯环（或吡啶环）。

3. 确定谱图中各峰组所对应的氢原子的数目，对氢原子进行分配

根据氢谱的积分曲线可求出各种（官能团的）氢的数目的比例关系，其作法是从积分曲线的各相邻水平台阶的高度求出它们之间的简单整数比，这即是各种氢的数目之比。当知道元素组成式，即知道该化合物总共有多少个氢原子时，根据积分曲线便可确定谱图中各峰组所对应的氢原子的数目。如果不知道元素组成式，但谱图中若有能判断氢原子数目的峰组（如甲基、单取代苯环等），以此为基准也可以找到化合物中各种含氢官能团的氢原子数目。

对一些比较复杂的谱图，峰组重叠，各峰组对应的氢原子数目不很清楚时，氢原子数的分配需仔细考虑。若对氢原子的分配有错误，将会使推测结构的工作步入歧途。

4. 对分子对称性的考虑

当分子具有对称性时，会使谱图出现的峰组数减少（分子具有局部对称性时也是如此）。例如当峰组相应的氢原子数目为 2 $\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \times 2 \\ | \end{array} \right)$ 、4 $\left(\begin{array}{c} > \\ \text{CH}_2 \times 2 \\ > \end{array} \right)$ 、

6 $\left(\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_3 \times 2 \\ - \end{array} \right)$ 、 $\left(\begin{array}{c} > \\ \text{CH}_2 \times 3 \\ > \end{array} \right)$ 、9 $\left(\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_3 \times 3 \\ - \end{array} \right)$ 时，应考虑到若干化学等价基团存在的可能性，即因分子存在对称性，某些基团在同一处出峰（峰的强度则是相应增加的）。

5. 对每个峰组的 δ 、 J 都进行分析

根据每个峰组的 δ 及其相应的氢原子数目，可利用表 2.1—2.10 对核基团进行推断，并估计其相邻基团。

对每个峰组的峰形应进行仔细的分析。分析时最关键之处为寻找峰组中的等间距和峰组间的等间距。每一种间距相应于一个耦合常数，通过对峰组的分析可以找出不同的 J ，并找出相互的耦合关系。通过此途径可找出邻碳氢原子的数目（典型例子为本章例题七）。

当从裂分间距计算 J 值时，应注意谱图是多少兆周的仪器作出的，有了仪器的工作频率才能从化学位移之差 $\Delta\delta(\text{ppm})$ 算出 $\Delta\nu(\text{Hz})$ 。当谱图显示烷基链 3J 耦合裂分时，其间距（相应 6-7 Hz）也可以作为计算其它裂分间距所对应的赫兹数的基准。

6. 根据对各峰组化学位移和耦合关系的分析，推出若干结构单元，最后组合为几种可能的结构式。每一可能的结构式不能和谱图有大的矛盾。

7. 对推出的结构进行“指认”(assignment)

每个官能团均应在谱图上找到相应的峰组，峰组的 δ 值及耦合分裂(峰形和 J 值大小)都应该和结构式相符。如存在较大矛盾，则说明所设结构式是不合理的，应予以去除。通过指认校核所有可能的结构式，进而找出最合理的结构式。必须强调：指认是推结构的一个必不可少的环节，下面将选取指认的例题，以增强解析谱图的能力。

2.9.3 谱图解析举例

例题一：某化合物元素组成式为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ ，其核磁共振氢谱如图 2.38 所示，试推出其结构式。

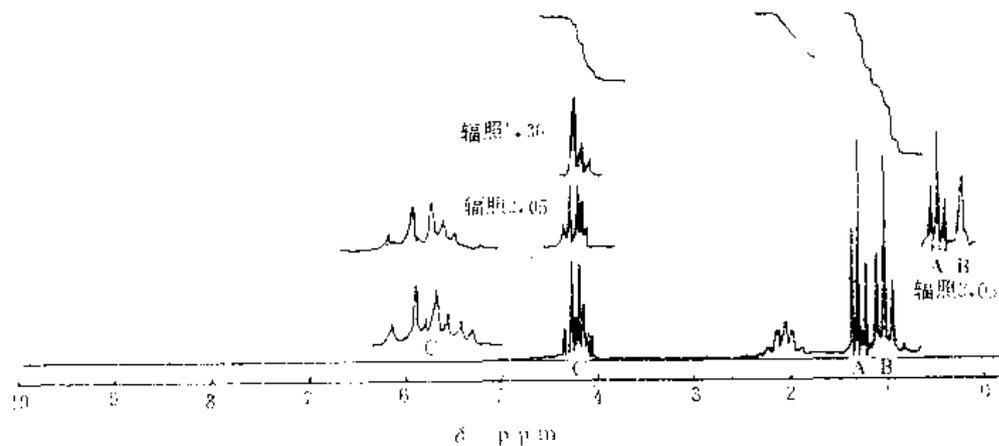


图 2.38

解：由元素组成式首先计算该化合物不饱和度为：

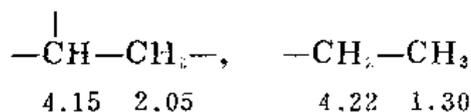
$$\Omega = C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} = 6 + 1 - \frac{11}{2} - \frac{1}{2} = 1$$

即该化合物具有一个双键或一个环。

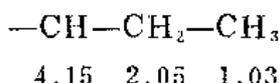
再从积分曲线四个台阶的高度求出各种氢原子数之比为 $11.5:7:12:12 \approx 3:2:3:3$ ，等式右端各数之和正好与分子式中氢的数目相符，由此可知分子无对称性。

下面对各个峰组进行分析。从低场到高场方向，我们将各峰组命名为 I、II、III、IV。

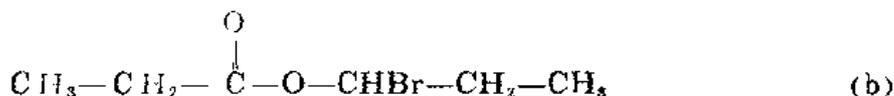
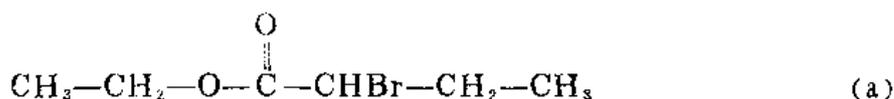
首先对峰组 I 进行分析, 这是本题的关键。分析峰组要特别注意寻找等间距。从峰组 I 的放大图可以看到峰组 I 是一组四重峰和一组三重峰的叠加。当辐照 2.05ppm 的峰组时, 三重峰简化为单峰。当辐照 1.30ppm 的峰组时, 四重峰简化为单峰 (此时它和三重峰的左外侧峰相重叠)。通过上面的分析, 可知未知物含有下列结构单元:



峰组 II (2.05ppm 处的多重峰) 对应一个 CH_2 , 这从当辐照该峰组时, 4.15ppm 处的三重峰变成单峰或从其对应的积分曲线都可知峰组 I 对应一个 CH_2 。因辐照峰组 I 时, 1.03ppm 的三重峰 (从积分曲线知该峰组对应三个氢原子) 变成单峰, 前述的结构单元可进一步延伸:



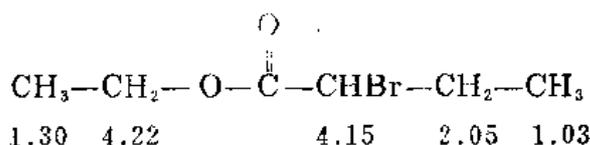
由此结构单元加上前述的结构单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 及分子式扣除上述二结构单元后的元素组成 CO_2Br (其中应构成一个不饱和度) 可写出未知物的两个可能的结构式:



(b) 显然是不合理的, 因 CH 应比相应的 CH_2 有较大的 δ 值, 如果是 (b) 结构式,

$-\text{O}-\overset{*}{\text{C}}\text{HBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 中 $\overset{*}{\text{C}}\text{H}$ 的 δ 值应该比 $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 中 $\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$ 的 δ 值明显地大, 二者的峰组不可能部分重叠, 因此合理的结构式为 (a)。

对结构式 (a) 进行指认, 有下列结果



由上述推断所得每个含氢官能团的 δ 值、峰分裂情况、去耦结果都是合理的, 因而我们可确定结构 (a) 是正确的。

例题二: 某化合物的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, 其核磁共振氢谱如图 2.39 所示, 推出其结构。

解: 从分子式可算出该化合物的不饱和度为:

$$\Omega = \text{C} + 1 - \frac{\text{H}}{2} + \frac{\text{N}}{2} = 12 + 1 - \frac{17}{2} + \frac{1}{2} = 5$$

可考虑该化合物含一个苯环或一个吡啶环。

从积分曲线可知各种氢原子数之比为 1:1:1:1:2:8:3, 其数值之和正好与分子式中

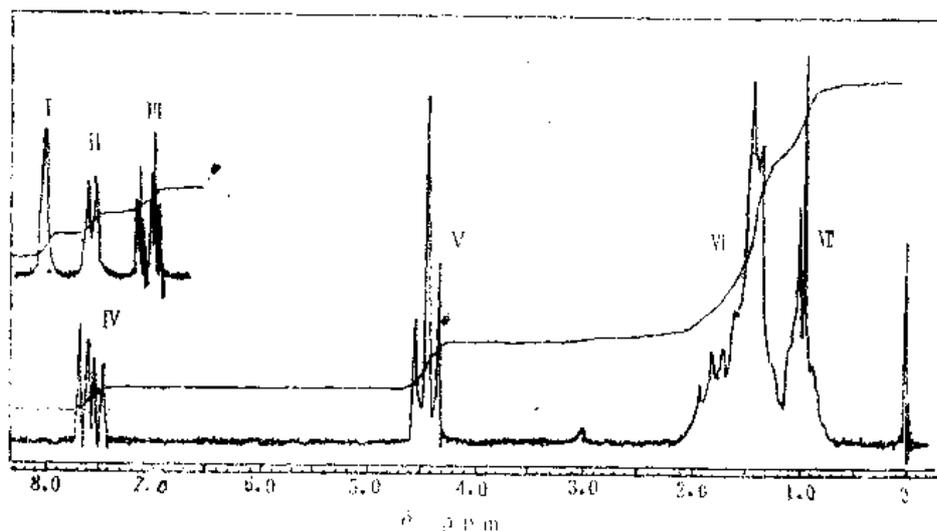


图 2.39

氢原子数目符合。由氢谱中各峰组所对应的氢原子数目及峰形知分子无对称性。

进一步观察氢谱。低场部分的四个氢原子之 δ 值在 7.55—9.55ppm 范围，超过苯环氢的 δ 值，从它们裂分情况看，存在着两个较大的耦合常数 3J ，因此可知，分子内存在着吡啶环而不是苯环。由 5 个不饱和度知分子还应有一个双键或一个脂肪环。

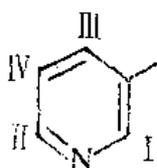
为简化叙述，由低场到高场用罗马字 I—VII 标注图中的七个峰组。

I 峰组粗看为单峰，说明它不存在 3J 耦合，即无邻碳氢；其 δ 值较高，说明该氢处于吡啶环 N 原子和 β 位的去屏蔽取代基团之间。

由表 2.11 可知吡啶环有两个 3J ， β -C 上和 γ -C 上的两个氢之间 3J 较大， α -C 和 β -C 上的二氢 3J 较小。

峰组 I 的峰形为 $d \times d$ （两组二重峰），对比峰组 III、IV，峰组 I 表现了较小的 3J 和 4J ，其 δ 值又较峰组 III、IV 为高，因此可推断出它为吡啶环 N 原子另一侧的 α -氢。

峰组 III 的峰形为 $d \times t$ ， d 反映出一个较大的 3J ，从三重峰看出产生 4J 耦合的是两个氢。峰组 IV 为 $d \times d$ ，对应两个 3J 。综合以上分析有结构单元：



由积分曲线知峰组 V 对应两个氢，即 CH_2 。它表现出明显的三重峰，说明相邻于 CH_2 。从它的化学位移约为 4.4ppm 可知它连接强电负性的杂原子。该化合物的杂原子为 O 及 N，N 已推断在吡啶环上，故峰组 V 的 CH_2 的另一侧应与 O 相连。从表 2.6 可知，若 CH_2 只连接 O，其 δ 值不可能高达 4.4ppm，因此该 CH_2 应与

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ 相连。该化合物除吡啶环外，还剩下一个饱和度；分子中含有两个 O，该

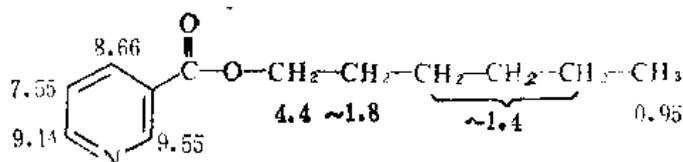
CH₂ 与 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ 相连的假设满足了几方面的要求。

$\delta = 1.2-2.1\text{ppm}$ 的峰组显示出典型的长、直链 CH₂ 峰形。在其低场处，可辨认出 $\beta\text{-CH}_2$ 的峰尖，其余的 CH₂ 因 δ 值很靠近，其谱峰粗看为一单峰，是一强耦合体系。

峰组 VII 相应三个氢，应是端甲基。因为与它相邻的 CH₂ 处于强耦合体系之中，所以此甲基表现出虚假耦合现象，高场的外侧峰很不明显。

综合上述分析，得到下面唯一的结构式及指定：

上述分析中实际已包含了指认的内容。再补充两点：1) 在 $\delta = 8.66\text{ppm}$ 处的氢与两个 $\alpha\text{-C}$ 上的氢有相同的耦合常数，它又与 $\delta = 7.55\text{ppm}$ 的氢形成 3J 耦合，因此，



它的峰形是 $d \times t$ 。2) $\delta = 7.55\text{ppm}$ 的氢两侧邻碳上都有氢，但两 3J 不同，因此它的峰形是 $d \times d$ 。

例题三：某化合物分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ，结构已知，其氢谱如图 2.40 所示，试对核谱图进行指认。

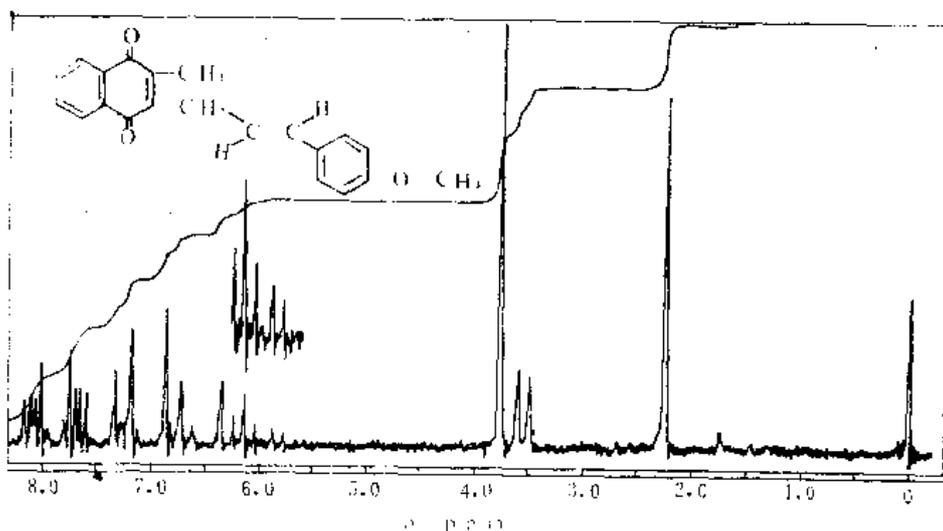


图 2.40

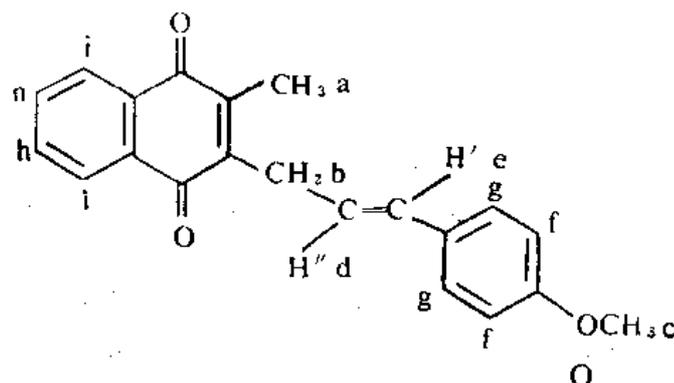
解：我们仍从低场至高场进行分析。

从 $\delta = 8.3\text{ppm}-7.6\text{ppm}$ 的复杂谱线可看到它们构成左右对称的两组峰，从积分曲线又知它们各对应两个氢，由此可知该二峰组对应于相同基团邻位取代苯环的 AA'BB' 体系（结构式中两取代基并不等同，但非常接近）。

$\delta = 7.3-6.7\text{ppm}$ 的峰组粗看为对称的四重峰，它们又对应四个氢，由此可知它们是苯环对位取代的 AA'BB' 体系。

$\delta = 6.6 - 5.75\text{ppm}$ 的峰组代表烯氢的谱线，从积分曲线知它们对应两个氢。从这段积分曲线的半高处往下作垂线，将积分曲线下方的谱线分为左右两部分，左侧双峰对应一个氢，右侧两组三重峰对应另一个氢。该图是在 60 兆周仪器上作的，从谱线裂距可知产生二裂分的耦合常数约为 17Hz，它相应于反式二氢的 3J 值，三重峰的间距均为 7Hz，它符合于脂肪链上的 3J 值，从这里可知该烯氢与 CH_2 是相连的。

其余的峰组都比较简单，我们可以标注指认结果如下（英文字母从 a 到 i 的顺序表示从高场到低场的顺序，括号内的字母表示其峰形）：



需说明的是 $-\text{OCH}_3$ 是第二类取代基团，因此 $\delta_f < \delta_g$ ； $-\text{C}=\text{O}$ 是第三类取代基团，因此 $\delta_i > \delta_h$ 。

例题四：某化合物分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ ，其核磁共振氢谱如图 2.41 所示，试推出其结构。

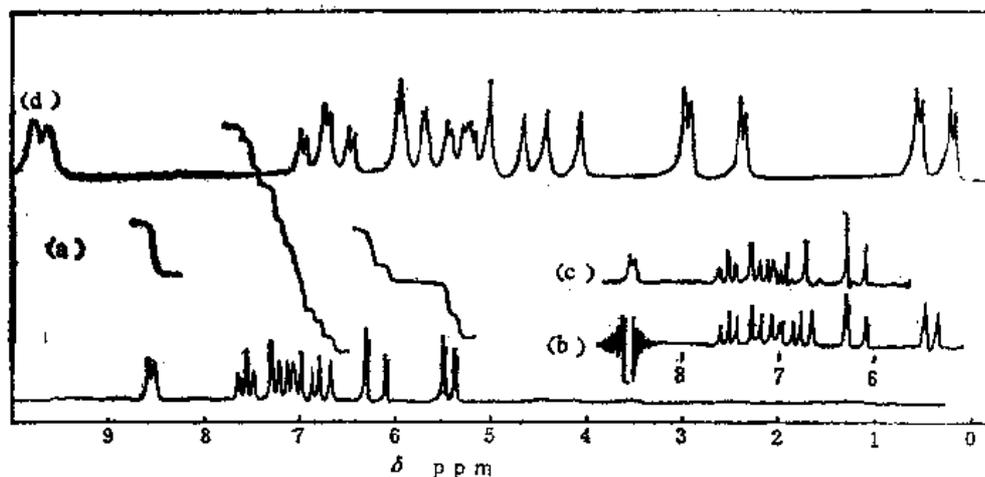


图 2.41

(a) 常规氢谱 (b) 辐照 8.54ppm 峰组 (c) 辐照 5.43ppm 峰组 (d) (a) 的放大图

解：从分子式可计算出不饱和度为：

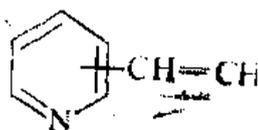
$$\Omega = 7 + 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 5$$

由此可知它可能含有一苯环或一吡啶环。从峰组的 δ 的最大值 8.54ppm 估计是一个吡啶环，因此还剩下一个不饱和度。

从积分曲线可知，由低场到高场氢的数目之比为 1:4:1:1，它与分子式中氢的数目正好相符。由氢谱中各峰组所对应的氢原子数目及峰形可知分子无对称性。

由图 2.41 可看出，该化合物无饱和脂肪氢，因最小 δ 值为 5.43ppm，这是烯氢的峰。同理，6.2ppm 处的峰组也是烯氢的峰。由计算已知该化合物不饱和度为 5，扣除吡啶环的 4 个不饱和度，所余的 1 个不饱和度正好与烯键的存在相吻合。

由前述可判定该化合物由吡啶环及取代乙烯组成，其结构是：



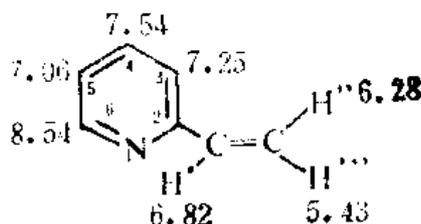
乙烯基在吡啶环上的取代位置需进一步确定。

吡啶环上 N 原子 α -位的氢原子处于氢谱低场，而目前低场部分仅显示一个氢，从这点可推出乙烯基的取代应在 N 原子的 α -位。

为证实所得结论的可靠性，需对氢谱进行指认。应注意下列三点：

1. 吡啶环上的氢因 δ 值相差较大，其裂分情况可近似按一级谱的规律分析。
2. 吡啶环上各氢之间的耦合常数 3J 、 4J 、 5J 与吡啶环上的具体位置有关。
3. 去耦结果提供了重要的信息。

现把指认结果写出并进一步解释。



首先解释吡啶环上各位置的氢的峰组：

6-H: 8.54ppm，被 5-H 裂分为双重峰($^3J \approx 4.3\text{Hz}$)。4-H、3-H 对它的裂分使峰宽增加(因耦合常数较小，不能观察到峰的进一步分裂，只表现出峰宽的增加)。

4-H: 7.54ppm，被 5-H 和 3-H 裂分为三重峰(这两个 3J 是相等的)， $^3J \approx 7.8\text{Hz}$ 。4-H 和 6-H 也有耦合关系，因此上述三重峰各自进一步被裂分为双重峰，当对 8.54ppm 的 6-H 进行照射时，4-H 显示三重峰。

3-H: 7.25ppm，被 4-H 裂分为双重峰， $^3J \approx 7.8\text{Hz}$ 。5-H 和 6-H 对它的耦合分裂使峰宽增加。

5-H: 7.06ppm，被 4-H 裂分， $^3J \approx 7.8\text{Hz}$ ，被 6-H 裂分， $^3J \approx 4.3\text{Hz}$ 。因两个 3J 不等，我们可期待其峰形为 $d \times d$ ，即四重峰。因中间二峰相距甚近，谱线又有一定宽度(5-H 还被 3-H 耦合分裂，峰宽增加)，故二者连成一个宽的谱峰(它明显宽于两侧谱峰)。这四个谱峰中的相对高场者(6.98ppm)又和 6.82ppm 的烯氢峰组的最低场者相重合，当对 6-H(8.54ppm)进行照射时， $^3J(4.3\text{Hz})$ 不复存在，上述谱线重叠的推论便得到证实(对 5.43ppm 峰组的照射亦类似)。

取代乙烯各氢的峰组：

H': 6.82ppm, 它被其反式氢 H'' (${}^3J_{反} \approx 17.3\text{Hz}$) 及其顺式 H''' (${}^3J_{顺} \approx 10.3\text{Hz}$) 耦合分裂为 $d \times d$ 四重峰, 当对 5.43ppm 峰组 (其顺式氢 H''') 进行辐照时, 它仅显示被反式氢 H'' 耦合分裂的二重峰。

H'': 6.28ppm, 它被 H' 裂分为双峰, ${}^3J \approx 17.3\text{Hz}$ 。它的同碳氢 H''' 与它的耦合常数 2J 小 (参阅 2.2 节), 因此双峰进一步显示小的分裂。当对 5.43ppm 的峰组进行辐照时, 此小的分裂消失。

H''': 5.43ppm, 峰形为 $d \times d$ 四重峰。

由上述指认可见, 每个氢的谱线无论从 δ 值、峰的耦合分裂, 还是从去耦的结果进行分析都是合理的, 因此所推的结构是正确、可靠的。

例题五: 某已知物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$, 其氢谱低场部分如图 2.42 所示, 高场部分在 5.89ppm 处有一尖锐单峰 (一个氢), 经重水交换后消失。

解: 由题所述, 5.89ppm 处的尖锐单峰对应一个活泼氢, 结合分子式知其为羟基。

从分子式计算未知物不饱和度为 4, 氢谱低场部分的吸收也处于苯环氢的范围, 因此, 未知物为取代苯环, 现已知有羟基取代, 剩下的两个取代基应该是氯原子, 即该化合物结构为:

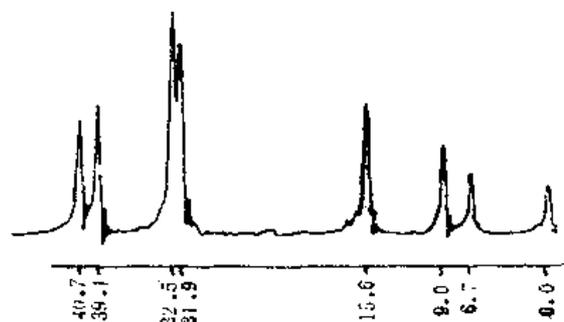
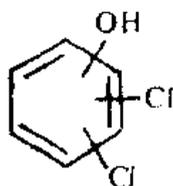


图 2.42



进一步应找出各取代基的相互取代位置。从图 2.42 可知该图为一典型的 AB_2 体系谱图, 也就是说苯环上的取代具有对称性, 因此未知物的结构有两种可能: 2,6-二氯酚或 3,5-二氯酚。为区别二者, 可通过对 J_{AB} 的计算来判别。

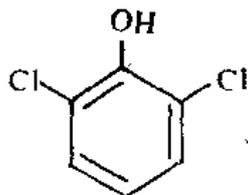
由式 (2-23), AB_2 体系中:

$$J_{\text{AB}} = \frac{1}{3} [(\nu_1 - \nu_4) + (\nu_6 - \nu_3)]$$

代入具体数值得:

$$\begin{aligned} J_{\text{AB}} &= \frac{1}{3} [(15.6 - 0) + (40.7 - 32.5)]\text{Hz} \\ &= 7.93\text{Hz} \end{aligned}$$

7.93Hz 相当于苯环上的 3J 而不是 4J , 由此可得出明确结论: 未知物应是 2,6-二氯酚:



例题六：未知物分子式为 C_7H_9N 。其核磁共振氢谱如图 2.43 所示。试推出其结构。

解：首先计算出该化合物不饱和度为 4，因此应估计未知物包含一个苯环或吡啶环，由于分子式含氮，所以含吡啶环的可能性较大。

积分曲线显示从低场到高场几种氢原子数之比为 1:2:3:3。

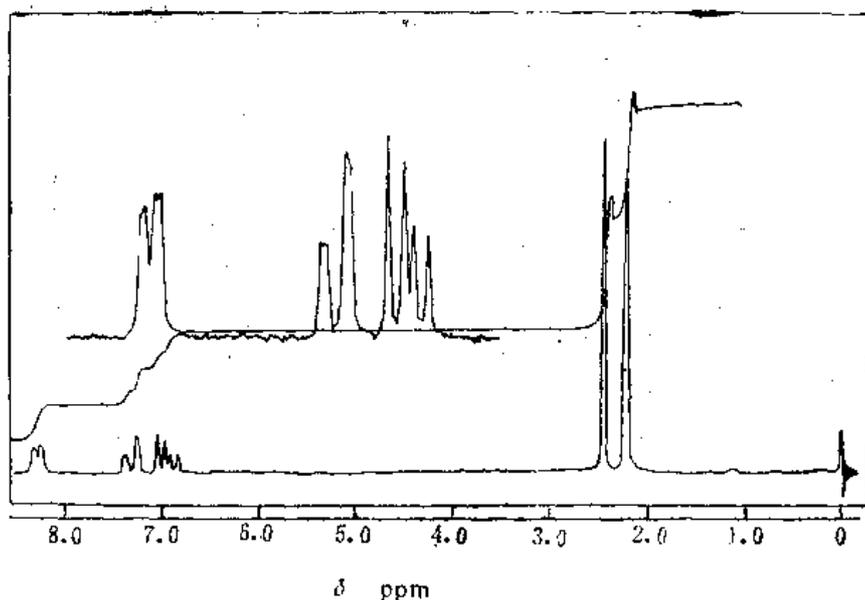


图 2.43

高场部分 2.20 及 2.42ppm 的两个尖锐单峰各对应三个氢原子，从二峰的间距 (0.22ppm, 13.2Hz) 可知，它们不可能是耦合分裂产生的两重峰。综上所述，它们各自代表一个未被耦合分裂的甲基。

扣除两个甲基后，分子式只剩 C_5H_3N ，化合物的不饱和度已知为 4，因而未知物结构必为二甲基吡啶。

为确定两个甲基的取代位置，我们必须对氢谱的低场部分进行分析。可以看出，低场峰组呈现 ABX 体系谱线。对 ABX 体系的 X 部分可找出：

ν_X (X 部分峰组中心位置) = 8.285ppm。对 ABX 体系的 AB 部分可以找到两个 ab 亚谱：Q 亚谱：7.398、7.271、7.053、6.926ppm；P 亚谱：7.380、7.253、6.971、6.844ppm。为便于进行后续的计算，现将两个亚谱的八条谱线的 ppm 单位改为用 Hz 表示，并将 6.844ppm 的谱线的 Hz 数定为零。因此，这两个 ab 亚谱为 Q 亚谱：33.28、25.64、12.55、4.91Hz；P 亚谱：32.19、24.55、7.64、0Hz。由

任何一个亚谱可计算出:

$$J_{AB} = 7.64\text{Hz}$$

从上述两组亚谱的数据也可算出:

$$P = 24.55\text{Hz}$$

$$Q = 20.73\text{Hz}$$

两组亚谱中心值之差:

$$|\bar{\nu}_+ - \bar{\nu}_-| = 3\text{Hz}$$

由此可算出 (参阅 2.4.4)

$$|J_{AX} + J_{BX}| = 2|\bar{\nu}_+ - \bar{\nu}_-| = 6\text{Hz}$$

这正好对应于 X 部分外侧二强峰的间距(0.100ppm)。X 部分四谱线强度相近且内侧二强峰间距为 3.82Hz(0.064ppm), 这正好与 $P-Q$ 相应, 由此可知 J_{AX} 与 J_{BX} 同号。

利用 (2-16) 式, 对 P 亚谱可算出

$$\nu_{a+} = 27.76\text{Hz}$$

$$\nu_{b+} = 4.43\text{Hz}$$

同样, 对 Q 亚谱可算出

$$\nu_{a-} = 28.73\text{Hz}$$

$$\nu_{b-} = 9.46\text{Hz}$$

因 J_{AX} 与 J_{BX} 同号, 则

$$J_{AX} = |\nu_{a+} - \nu_{a-}| = |27.76 - 28.73|\text{Hz} = 0.97\text{Hz}$$

$$\delta_A = \frac{1}{2}(\nu_{a+} + \nu_{a-}) = \frac{1}{2}(27.76 + 28.73) = 28.245\text{Hz}$$

再进行单位互换, 28.245Hz 应为 7.314ppm。

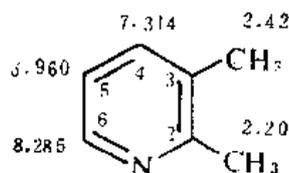
$$J_{BX} = |\nu_{b+} - \nu_{b-}| = |4.43 - 9.46|\text{Hz} = 5.03\text{Hz}$$

$$\delta_B = \frac{1}{2}(\nu_{b+} + \nu_{b-}) = \frac{1}{2}(4.43 + 9.46)\text{Hz} = 6.945\text{Hz}$$

同理, 6.945Hz 可换算为 6.960ppm。

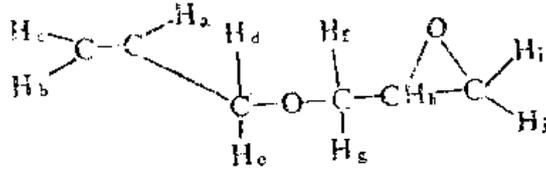
从吡啶环上剩余的三个氢之间的耦合常数: 7.64Hz、5.03Hz、0.97Hz 可知这三个氢是相邻的 4-、5-、6- 位三个氢($J_{45} = 7.64$, $J_{56} = 5.03$, $J_{46} = 0.97\text{Hz}$), 从这三个氢的 δ 值得出同样的结论($\nu_{4-H} = 7.314\text{ppm}$, $\nu_{5-H} = 6.960\text{ppm}$, $\nu_{6-H} = 8.285\text{ppm}$)。

因此, 该化合物结构为:



例题七: 化合物(C2—19)各峰组的放大图如图 2.44 所示, 试对各峰组的耦合裂分进行讨论。

解: 化合物(C2—19):



的氢谱见图 2.24。这里仅对各峰组的耦合裂分情况进行分析。

现从低场部分开始分析。

$\text{CH}_2=\overset{\ast}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (H_a): 前面已多次讨论过这样的氢的谱峰。该氢的峰形为 $d \times d \times t$, 分别对应三个偶合常数: $J_{\text{反}}$ 、 $J_{\text{顺}}$ 和 3J 。从四组三重峰的中心峰(标以“·”)可方便的量出 $J_{\text{反}}$ 和 $J_{\text{顺}}$ (1与2或3与4圆点之间的距离为 $J_{\text{顺}}$, 1与3或2与4圆点之间的距离为 $J_{\text{反}}$)。三重峰中心与其左(或右)侧峰之间的距离为 3J 。

$\overset{\ast}{\text{H}}_2\text{C}=\text{CH}(\text{H}_b \text{ 和 } \text{H}_c)$: H_b 受 H_a 耦合裂分(耦合常数 $J_{\text{反}}$), 又受 H_c 耦合

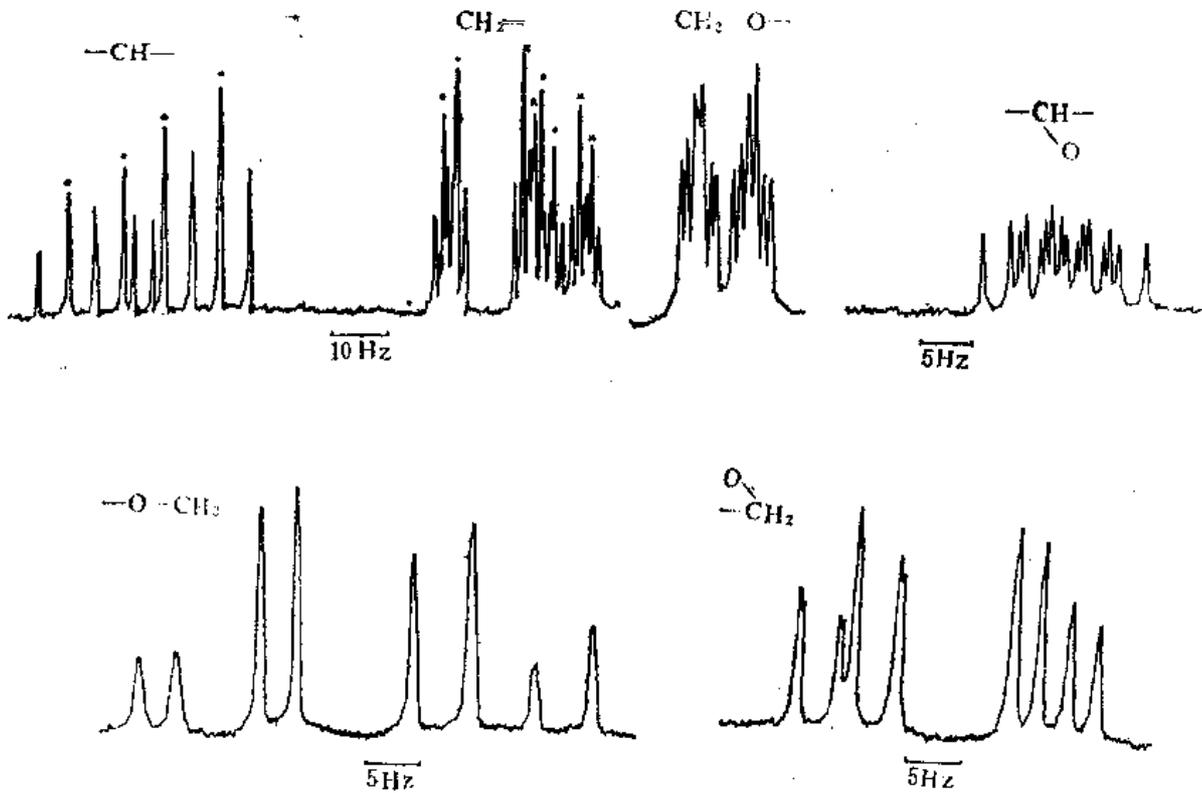


图 2.44

裂分(耦合常数 2J , 其数值较小), 亦受 H_d 和 H_e 的长程耦合裂分(耦合常数 4J)。若无谱线重叠, H_b 的峰组应观察到 12 重峰($d \times d \times t$)。上述三个 J 中, 4J 最小, 现将反映 4J 耦合裂分的三重峰中心用“·”标出。近距离二圆点间的距离为 2J , 1与3或2与4圆点之间的距离为 $J_{\text{反}}$, 此距离和 H_a 谱峰中1、3(或2、4)圆点之间的距离是相等的。

H_c 的分析类似于 H_b , 不再重复。现仅补充: H_c 的四组三重峰中心标注了“×”。

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\ast}{\text{C}}\text{H}_2-$ (H_d 和 H_e): 它们被 H_a 裂分为双峰(耦合常数 3J), 再被

H_b 和 H_c 进一步三裂分 (耦合常数 4J)。由于 H_d 和 H_e 非化学等价 (参阅 2.3.1), 但二者 δ 值相差较小, 因此该 CH_2 的峰形在 $d \times t$ 的基础上进一步有一个小间距的二裂分。

$O-\overset{*}{CH_2}-CH(H_f \text{ 和 } H_g)$: 由于该 CH_2 与手性碳原子相连, 两个氢原子非化学等价且二者的 δ 值相差较大, 可以把 H_f 和 H_g 的谱线近似地分析为二氢构成 AB 体系再被 H_h 裂分。图中可明显地看到 AB 体系的四重峰再进一步裂分。 H_f 和 H_h 的耦合常数与 H_g 和 H_h 的耦合常数不相等, 因此 AB 体系的每一侧的二谱线进一步二裂分的间距不等。除上述耦合裂分之外, H_f 和 H_g 的谱线还可看出长程耦合的存在 (它们的八条谱线中, 高场一侧四条谱线宽度的增加更明显些)。

H_h : 上面已讲, H_b 和 H_f , H_b 和 H_g 的耦合常数不等。 H_h 的另一侧, H_i 和 H_j 为三元环上同碳二氢, 二者分别与 H_h 的耦合常数值也有明显差别。因此 H_h 呈现 16 重峰。 $(d \times d \times d \times d)$ 。每个 J 对应的裂距在 H_h 的峰组中都重复 8 次, 在该峰组中, 若从高场往低场方向编号为 1—16, 这四个 J 重复出现的裂距为:

1-2、3-6、4-7、5-9、8-12、10-13、11-14、15-16;
 1-3、2-6、4-8、5-10、7-12、9-13、11-15、14-16;
 1-4、2-7、3-8、5-11、6-12、9-14、10-15、13-16;
 1-5、2-9、3-10、4-11、6-13、7-14、8-15、12-16。

H_i 和 H_j : 它们是三元环上同碳二氢, 非化学等价, 但二者的 δ 值相差不大, 它们峰组的裂分情况类似 H_f 和 H_g , 此处不再赘述。

第三章 核磁共振碳谱

3.1 概 述

3.1.1 核磁共振碳谱的优点

1. 碳原子构成有机化合物的骨架，掌握有关碳原子的信息在有机物结构鉴定中具有重要意义。从这个角度来看，碳谱 (^{13}C NMR spectra) 的重要性大于氢谱。

苯环六取代，乙烯四取代，饱和碳原子的四取代等，从氢谱不能得到直接的信息，碳谱则不受影响。

有些官能团不含氢，但含碳，如 >C=O 、 >C=C=C< 、 -N=C=O 、 -N=C=S 等，因此从碳谱也能得到直接信息。

2. 化学位移范围大

常见有机化合物氢谱的 δ 值很少超过 10ppm，而碳谱的变化范围可超过 200ppm。由于碳谱的化学位移变化范围比氢谱大十几倍，化合物结构上的细微变化可望在碳谱上得到反映。分子量在三四百以内的有机化合物，若无分子对称性，原则上可期待每个碳原子有其可分辨的 δ 值。若去掉碳、氢原子之间的耦合，在上述条件下，每个碳原子对应一条尖锐、分离的谱线。但对氢谱而言，由于化学位移差距小，加之耦合作用产生的谱线分裂，经常出现谱线的重叠，甚至重叠严重。

3. 碳谱有多种多重共振方法，近年来又发展了几种区别碳原子级数（伯、仲、叔、季）的方法，较之于氢谱信息丰富、结论清楚。

如前所述，通过碳谱能对未知物得到概观的了解：分子中有多少个碳原子；它们各

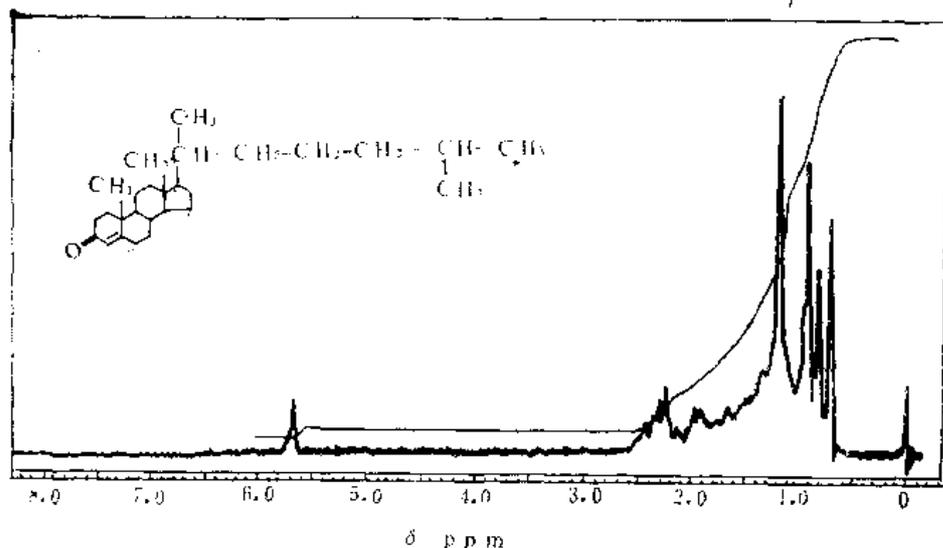


图 3.1 C3-1 氢谱

属于哪些基团；伯、仲、叔、季碳原子各有多少；等等。

4. 碳原子的弛豫时间较长，能被准确测定，由此可帮助对碳原子进行指认，从而有助于推断结构（弛豫时间的测量还有其它用途）。

图 3.1 及图 3.2 是化合物 (C3-1) 的氢谱和常规（全去耦）碳谱。由图 3.1 可见大量谱峰重叠，难以分析；而常规碳谱得到了 24 条谱线，仅有三个碳原子的谱线与别的碳原子偶然重合。

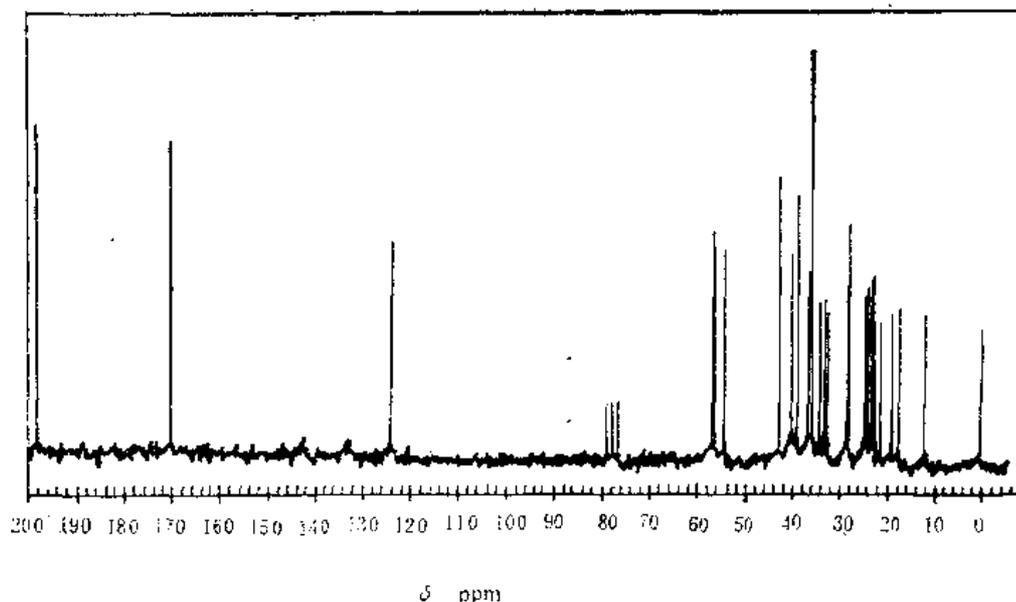


图 3.2 C3-1 碳谱

3.7.2 测定碳谱的困难

上面叙述了碳谱的优点，然而在测定碳谱时有一定的困难，主要是信噪比低。理论计算指出：

$$S/N \propto \frac{B_0^2 \gamma^3 N I(I+1)}{T} \quad (3-1)$$

式中 S/N 为信噪比；

B_0 为谱仪磁场强度；

γ 为所研究核的磁旋比；

N 为样品中该同位素核的数目；

I 为该核的自旋量子数；

T 为检测温度（以绝对温度计）。

因 γ_C 约为 γ_H 的 $1/4$ ， $\gamma_C^3/\gamma_H^3 \approx 1/64$ 。 1H 同位素天然丰度为 99.98%， ^{13}C 同位素天然丰度为 1.1%。由 γ 及 N 这两个参数的对比，可知在同样实验条件下 ^{13}C 的信噪比与 1H 的信噪比之比值约为 $1/6000$ 。这就不难理解，虽然在 50 年代就首次报导了 ^{13}C 核磁共振谱，然而直到 70 年代中期，脉冲傅里叶变换核磁谱仪大量问世之后，碳谱才能用于常规分析，并得到了迅速的发展。

在通常实验条件下,若不进行长期累加,测定碳谱至少仍需样品数十毫克,用量远大于氢谱,但随着仪器的进步,样品用量可逐渐减少,碳谱也就可发挥越来越大的作用。

3.1.3 碳谱谱图

最常见的碳谱采用全去耦方法,每一种化学等价的碳原子只有一条谱线。原来被氢耦合分裂的几条谱线并为一条,谱线强度增加。在去耦的同时,有核 Overhauser 效应,信号更为增强。但不同碳原子的 T_1 不等,这对峰高的影响不一样;不同核的 NOE 也不同;因此,在全去耦的碳谱中,峰高不能定量地反映碳原子数量(采用一定的脉冲序列也可以对碳原子定量)。

由上所述,碳谱中最重要的信息是化学位移。

在实际应用中,碳谱和氢谱是相互补充的。

前两章所讲的很多内容对碳谱仍然适用,本章将着重阐述有关碳谱的特定内容。

3.2 化学位移

不像氢原子处于分子的“外围”,碳原子构成了有机化合物的骨架,因此分子结构的变化在碳谱中可得到较好的反映。以烷基而论,氢谱中 δ 的变化范围大约只有 3ppm 而碳谱中可达 80—90 ppm。以取代苯环而论,氢谱中 δ 的变化范围大约只有 1.5 ppm 而碳谱中可达 60ppm。

在按常见官能团讨论其 δ 值之前,下面先就 δ_c 作一概括的分析。

3.2.1 ^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽

在第一章中,(1-15)式已表达了屏蔽常数 σ 的通式。氢谱中 σ_a 起主要作用,而碳谱中 σ_p 则起主要作用。对孤立的球形原子,其 σ_a 可用 Lamb 分式计算:

$$\sigma_a = -\frac{e^2}{3mC^2} \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle \quad (3-2)$$

式中 $\langle r_i^{-1} \rangle$ 是第 i 个电子处于基态时与核的距离倒数的平均值;

C 为光速;

m 、 e 分别为原子的质量和电荷。

用(3-2)式可以估算,在碳原子的 $2p$ 轨道中增添一个电子,该屏蔽作用将产生 14ppm 的高场方向的位移;实际上,若苯环上 π 电荷密度变化 1, δ 可变化约 160ppm。由此可见,不能用抗磁屏蔽来解释碳谱化学位移可达到的宽广范围。M.Kurplus 和 J.A. Pople 对顺磁屏蔽进行了计算 [20-21],其结果至今仍为各专著所引用:

$$\sigma_p = -\frac{e^2 h^2}{2m^2 C^2} (\Delta E)^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{2p} [Q_{AA} + \sum_B Q_{AB}] \quad (3-3)$$

式中 负号表示 σ_p 与 σ_a 符号相反, $|\sigma_p|$ 越大,去屏蔽越强,共振位置越在低场;

$(\Delta E)^{-1}$ 为平均电子激发能的倒数;

$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ 为 $2p$ 电子和核距离立方倒数的平均值;

Q 为分子轨道理论中的键级, Q_{AA} 为所考虑的核的 $2p$ 轨道电子密度, Q_{AB} 为所考虑的核与其相连的核的键之键级。

式中 ΔE 、 r 、 Q 三者是互相影响的, 但为定性地估计各项的影响, 下面对它们分别地加以讨论。

σ_p 明显地依赖于 ΔE , sp^3 碳原子只有 σ 键, 电子能级的跃迁为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (有关各种键电子跃迁的讨论请参阅第七章), 紫外吸收在远紫外端, ΔE 大, $(\Delta E)^{-1}$ 小, $|\sigma_p|$ 小, 去屏蔽弱, 因此共振在高场。醛、酮的羰基则是另一极端, 其电子能级的跃迁为 $n \rightarrow \pi^*$, 紫外吸收在约 280nm, ΔE 小, $(\Delta E)^{-1}$ 大, $|\sigma_p|$ 大, 去屏蔽强, 因此共振在低场。

下面讨论键级项的影响。详细的讨论请参阅文献[21], 这里仅叙述主要的结论。

各种碳原子 Q_{AA} 值相差不大, Q_{AB} 则变化较大。其计算可用式 (3-4):

$$Q_{AB} = -\frac{2}{3} [P_{xAxB}(P_{yAyB} + P_{zAzB}) + P_{yAyB}P_{zAzB}] \quad (3-4)$$

式中 P_{xAxB} 是生成 σ 键的两个 $2p\sigma$ 原子轨道键级, P_{yAyB} 和 P_{zAzB} 则是两个 π 键级。

将几种碳原子 P_{xAxB} 、 P_{yAyB} 、 P_{zAzB} 及按 (3-4) 式计算的 Q_{AB} 值进行归纳, 就得到表 3.1。

表 3.1 某些脂肪族化合物碳原子 Q_{AB} 的计算值

	P_{xAxB} (P_{xAxC})	P_{yAyB} (P_{yAyC})	P_{zAzB} (P_{zAzC})	ΣQ_{AB}
CH_3-CH_3	$-\frac{3}{4}$	0	0	0
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\frac{2}{3}$	0	1	0.444
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	0
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ($\text{C}_A=\text{C}_B$) C A B	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	1	0.770
($\text{C}_C=\text{C}_A$)	$(-\frac{1}{\sqrt{3}})$	(1)	(0)	

从表 3.1 可知, sp 杂化的碳原子由于 $Q_{AB} = 0$, 因此 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 碳原子相比于 $\text{>C}=\text{C}<$ 碳原子在高场共振, 这个结果和氢谱的情况是类似的。

综合考虑平均激发能和键级的影响, 对几种常见基团可总结为表 3.2。

表 3.2 键级和平均激发能对 ^{13}C 化学位移的影响^[22]

化合物类型	杂化类型	$\sum Q_{AB}$	$\Delta E(\text{eV})$	$\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$
烷	sp^3	0	$\sim 10(\sigma - \sigma^*)$	0-50
烯、芳环	sp^2	0.4	$\sim 8(\pi - \pi^*)$	100-150
炔	sp	0	$\sim 8(\pi - \pi^*)$	50-80
叠烯(中心碳原子)	sp^2	0.8	$\sim 8(\pi - \pi^*)$	200
酮	sp^2	0.4	$\sim 7(\pi - \pi^*)$	200

下面考虑 $2p$ 轨道电子密度对 δ_{C} 的影响。

碳原子 $2p$ 轨道电子密度的增加, $2p$ 轨道将扩大, r^{-3} 将减小, $|\sigma_p|$ 亦减小, 共振在高场。对一系列具有不同 π 电子密度的芳环化合物进行研究发 现, δ_{C} 与 π 电子密度有较好的线性关系, 如图 3.3 所示。

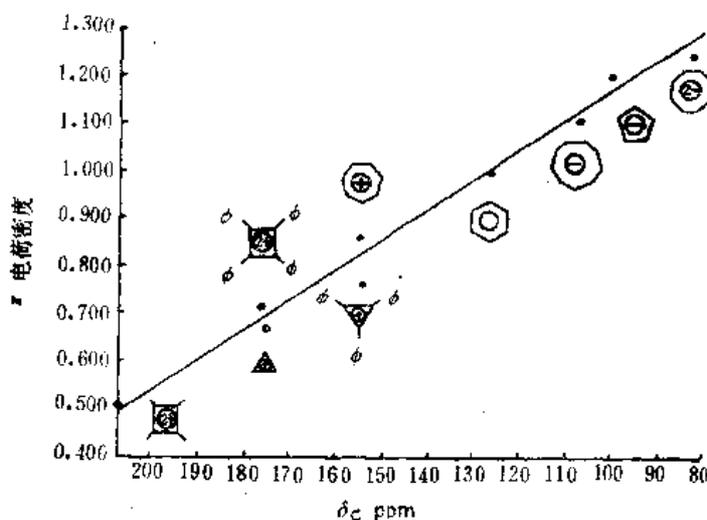


图 3.3 δ_{C} 与 π 电子密度的关系

从图可导出:

$$\delta_{\text{C}} = -160\rho + 287.5 \quad (3-5)$$

式中 ρ 为 π 电子密度, 即共用 π 电子数目/共轭体系碳原子数之值。由 (3-5) 式可知, 在碳原子 $2p$ 轨道上平均增加或减少一个电子, 将使碳原子的 δ 值产生 160ppm 的移动, 它远远超过了抗磁屏蔽的影响 (增加一个 $2p$ 电子仅变化 δ 值 14ppm)。

由上所述, 取代基的诱导效应可得到清楚的说明。当碳原子与电负性基团相连时, 碳原子电子密度下降, 轨道收缩, r 减小, r^{-3} 增大, $|\sigma_p|$ 增大, 共振在低场。所以, 无论是氢谱中基于以抗磁屏蔽为主的考虑, 还是碳谱中基于以顺磁屏蔽为主的考虑, 电负性基团的诱导效应都使其相邻原子 δ 值增大。但需注意, 这相同的变化趋势对应了不同的机理, 再者, 诱导效应在碳谱中引起 δ 值的改变范围大。

从上面讨论可以看出, 用 (3-3) 式能较好地解释常见官能团 δ 值变化的范围。

前面概括性地讨论了平均电子激发能、键级、 $2p$ 轨道电子密度对 δ_{C} 的影响。下面将从结构的、立体化学的角度, 具体讨论若干影响因素对几种常见官能团 δ_{C} 的影

响。至于溶液介质等对 δ_c 的影响，则将在本节末尾讨论。

3.2.2 链状烷烃及其衍生物

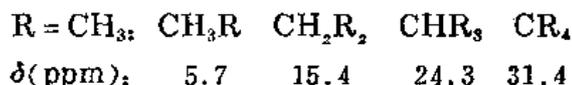
1. 影响 δ 的因素

1) 取代基的电负性

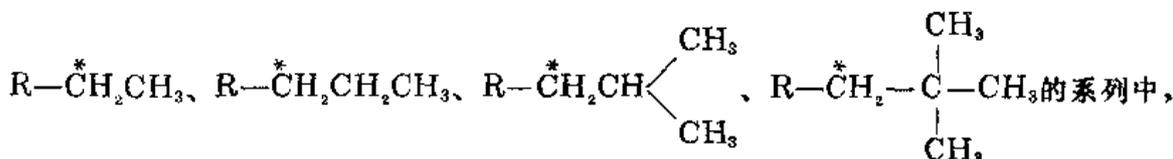
对脂肪族链状烷基的碳原子来说，取代基的电负性是影响其 δ 值的主要因素。电负性基团的取代对 α -碳原子产生明显低场位移，对 β -碳原子亦稍有低场位移作用。当脂肪链的碳原子不连杂原子时，一般情况下 δ 在 55ppm 以内，当连杂原子时， δ 值可达 80ppm 或更大。

2) 取代烷基的密集性

当脂肪链碳原子上的氢被烷基取代后，其 δ 值也就相应增大，如：



另外，取代的烷基越大、越具分枝，被取代的碳原子的 δ 也越大，即在 $\text{R}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$ 、



δ_{*c} 从左到右逐渐增大。

3) 空间效应和超共轭效应

各种基团的取代均使 γ -碳原子的共振稍移向高场。前面已讲过，电负性基团的取代使 α -、 β -碳原子的共振移向低场，但却使 γ -碳原子的共振移向高场。这种现象可用空间效应来解释。脂肪链是可以旋转的，处于 γ -旁式 (γ -gauche) 构象 (图 3.4) 约占 1/3 的时间。当处于此构象时，R “挤压” C_γ 上的氢原子，该 $\text{C}-\text{H}$ 键的电子移向碳原子，故共振移向高场，经时间平均效应之后，仍为高场位移。

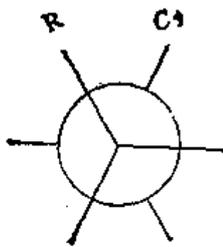


图 3.4 γ -旁式效应

周期表中第二周期的杂原子 (N、O、F) 的取代，使 γ -碳原子的高场位移比烷基取代更为明显。因此，有人提出了超共轭效应： $\text{C}-\text{X}$ 键短 (X 表示上述杂原子)，杂原子的孤电子对与 C_α 的 π 电子部分重叠，最后导致 C_γ 的电子密度有所增加。

4) 重原子效应

重原子效应有时也称作重卤素 (heavy halogen) 效应。碳原子上的氢被电负性基团取代之， δ 将增大，但若被碘取代后， δ 反而减小，溴也可表现这种性质。当卤素原子与碳原子连接后，它们众多的电子对于碳原子有抗磁屏蔽作用，从而碳原子共振移向高场。



图 3.5 杂原子对 γ -C 电子密度的影响

2. δ 值的近似计算

1) 烷烃

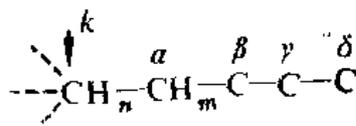
烷烃 δ 值的计算有 Grant-Paul 法^[25] 以及 Lindeman-Adams 法, 现介绍后者。

今有结构单元:

其中 n 为所讨论的 k 碳原子上所连氢的数目;

m 为 α -碳原子上所连氢的数目。

k 碳原子的化学位移 $\delta_C(k)$ 可用下式计算:



$$\delta_C(k) = A_n + \sum_{m=0}^{\infty} N_{\alpha}^m \alpha_{n,m} + N^{\gamma} \gamma_n + N^{\delta} \delta_n \quad (3-6)$$

式中: A_n 为与 n 有关的常数;

N^{α} 、 N^{γ} 、 N^{δ} 分别为 α -位、 γ -位、 δ -位碳原子的数目;

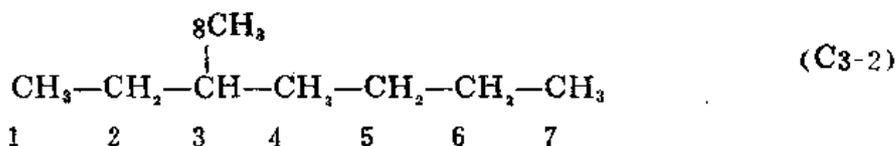
$\alpha_{n,m}$ 为与 n 、 m 有关的常数。

各常数的数值如表 3.3 所示。

表 3.3 用于 (3-5) 式中的经验参数

n	A_n	m	$\alpha_{n,m}$	γ_n	δ_n
3	6.80	2	9.56	-2.99	0.49
		1	17.83		
		0	25.48		
2	15.34	2	9.75	-2.69	0.25
		1	16.70		
		0	21.43		
1	23.46	2	6.60	-2.07	~ 0
		1	11.14		
		0	14.70		
0	27.77	2	2.26	+0.86	~ 0
		1	3.96		
		0	7.35		

现以化合物 (C3-2) 中 C-5 的计算为例:



$$\delta(\text{C-5}) = 15.34 + 2 \times 9.75 + 2 \times (-2.69) + 0.25 = 29.7$$

(C3-2) 中所有八个碳的计算值及实测值如下所示:

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
计算值:	10.9	29.6	34.6	36.7	29.7	22.7	13.9	19.1
实测值:	11.3	29.7	34.7	36.5	29.7	23.3	14.1	19.3

由上面数据可知, 由该公式所得计算值与实测值基本符合。

表 3.4 计算取代链状烷烃 δ_c 的经验参数^[24]



-R _i	Z _α		Z _β		Z _γ	Z _δ	Z _ε
	n	iso	n	iso			
-F	70	63	8	6	-7	0	0
-Cl	31	32	10	10	-5	-0.5	0
-Br	20	26	10	10	-4	-0.5	0
-I	-7	4	11	12	-1.5	-1	0
-O-	57	51	7	5	-5	-0.5	0
-OCOCH ₃	52	45	6.5	5	-4	0	0
-OH	49	41	10	8	-6	0	0
-SCH ₃	20.5	-	6.5	-	-2.5	0	0
-S-	10.5	-	11.5	-	-3.5	-0.5	0
-SH	10.5	11	11.5	11	-3.5	0	0
-NH ₂	28.5	24	11.5	10	-5	0	0
-NHR	36.5	30	8	7	-4.5	-0.5	-0.5
-NR ₂	40.5	-	5	-	-4.5	-0.5	0
- ⁺ NH ₃	26	24	7.5	6	-4.5	0	0
- ⁺ NR ₃	30.5	-	5.5	-	-7	-0.5	-0.5
-NO ₂	61.5	57	3	4	-4.5	-1	-0.5
-NC	27.5	-	6.5	-	-4.5	0	0
-CN	3	1	2.5	3	-3	0.5	0
>C=NOH(顺式)	11.5	-	0.5	-	-2	0	0
>C=NOH(反式)	16	-	4.5	-	-1.5	0	0
-CHO	30	-	-0.5	-	-2.5	0	0
>CO	23	-	3	-	3	0	0
-COCH ₃	29	23	3	1	-3.5	0	0
-COCl	33	28	2	2	-3.5	0	0
-COO ⁻	24.5	20	3.5	3	-2.5	0	0
-COOCH ₃ (和 C ₆ H ₅)	22.5	17	2.5	2	-3	0	0
-CONH ₂	22	-	2.5	-	-3	-0.5	0
-COOH	20	18	2	2	-3	0	0
-Ph	23	17	9	7	-2	0	0
-CH=CH ₂	20	-	6	-	-0.5	0	0
-C≡CH	4.5	-	5.5	-	-3.5	0.5	0

Ph: 苯基.

2) 取代链状烷烃

在计算烷烃 δ 值的基础上, 链状烷烃衍生物各碳原子的 δ 值可用经验公式 (3-7) 进行计算。

$$\delta_c(k) = \delta_c(k, \text{RH}) + \sum_i Z_{k,i}(R_i) \quad (3-7)$$

式中 $\delta_c(k)$ 为相对于取代基 R_i 在 k 位置 ($k = \alpha, \beta, \gamma \dots$) 的碳原子的 δ 值;

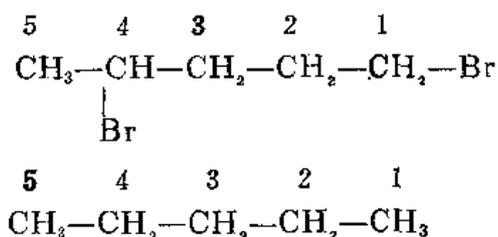
$\delta_c(k, \text{RH})$ 为在未取代的烷烃中 k 碳原子的 δ 值;

$Z_{k,i}(R_i)$ 为取代基 R_i 对 k 碳原子的位移增量。

取代基在烷基链端或在烷基链侧的位移增量是不同的, 这从表 3.4 可知。

在用 (3-7) 式进行计算时, 应首先计算无取代时的烷烃 (参考化合物) 各碳原子的 δ 值 (或查表找出参考化合物各碳原子的 δ 值), 然后用 (3-7) 式及表 3.4 中的参数进行计算。

例如, 要计算 1, 4 二溴戊烷各碳原子的化学位移, 以正戊烷各碳原子的 δ 值为基础。



用 Lindeman-Admas	C-5	C-4	C-3	C-2	C-1
公式计算的 δ 值 (ppm)	13.86	22.10	34.84	22.10	13.86
Z_{Br} 增量 (ppm)	0	-0.5	-4	10	20
Z_{isoBr} 增量 (ppm)	10	26	10	-4	-0.5
计算值 (ppm)	23.86	47.60	40.84	28.10	33.36
实测值 (ppm)	26.5	50.0	39.2	30.7	32.8

3.2.3 环烷烃及取代环烷烃

3.2.2 中所讨论的影响脂肪链碳原子 δ 的几个影响因素, 对脂环族碳原子仍然适用。需补充的是, 当环为刚性时, 若取代基处于 γ -旁式位置, 空间影响较脂肪链更明显。反之, 若处于反式, 则空间影响近于零。

环烷的化学位移如表 3.5 所示。从表中可见由四员环到十七员环, δ 值并无大的变化。

取代环己烷 δ_c 用 (3-8) 式进行计算

$$\delta_c(k) = 27.6 + \sum_i Z_{k,i}(R_i) + \text{校正项} \quad (3-8)$$

式中 $\delta_c(k)$ 为取代环己烷中所讨论的碳原子 δ 值, 该碳原子处于取代基的 k 位置

表 3.5 环烷的化学位移

环中碳原子数	3	4	5	6	7	8	9	10
δ (ppm)	-2.8	23.1	26.3	27.6	28.2	26.6	25.8	25.0
环中碳原子数	11	12	13	14	15	16	17	
δ (ppm)	25.4	23.2	25.0	24.6	26.4	26.5	26.7	

($k = \alpha, \beta \dots$);

Z_k 为取代基 R_i 对 k 碳原子产生的位移增量。 Z 有两个脚标：第一个脚标 k 表示取代基相对 k 碳原子的位置；第二个脚标 s 为 α 或 e ，它们分别表示取代基沿直立键方向或平伏键方向。

校正项仅用于有两个（或两个以上）甲基取代的时候，其数值决定于两个取代甲基的空间关系。

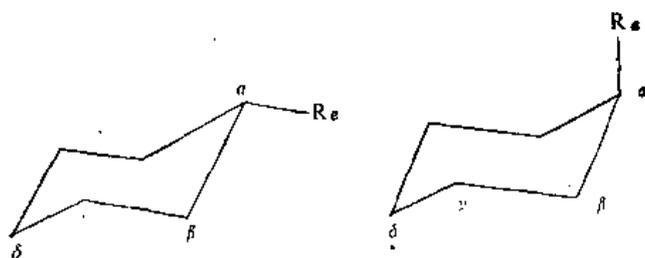


表 3.6 计算取代环己烷 δ_C 的经验参数^[22]

R_i	$Z_{\alpha\alpha}$	$Z_{\alpha e}$	$Z_{\beta e}$	$Z_{\beta\alpha}$	$Z_{\gamma e}$	$Z_{\gamma\alpha}$	$Z_{\delta e}$	$Z_{\delta\alpha}$
CH ₃	6	1.5	9	5.5	0	-6.5	-0.3	0
F	64	61	6	3	-3	-7	-3	-2
Cl	33	33	11	7	0	-8	-2	-1
Br	25	28	12	8	1	-6	-1	-1
I	3	11	13	9	2	-4	-2	-1
CN	1	0	3	-1	-2	-5	-2	-1
NC	25	23	7	4	-3	-7	-2	-2
OH	43	39	8	5	-3	-7	-2	-1
OCH ₃	52	47	4	2	-3	-7	-2	-1
OCOCH ₃	46	42	5	3	-2	-6	-2	0
NH ₂	24		10		-2		-1	

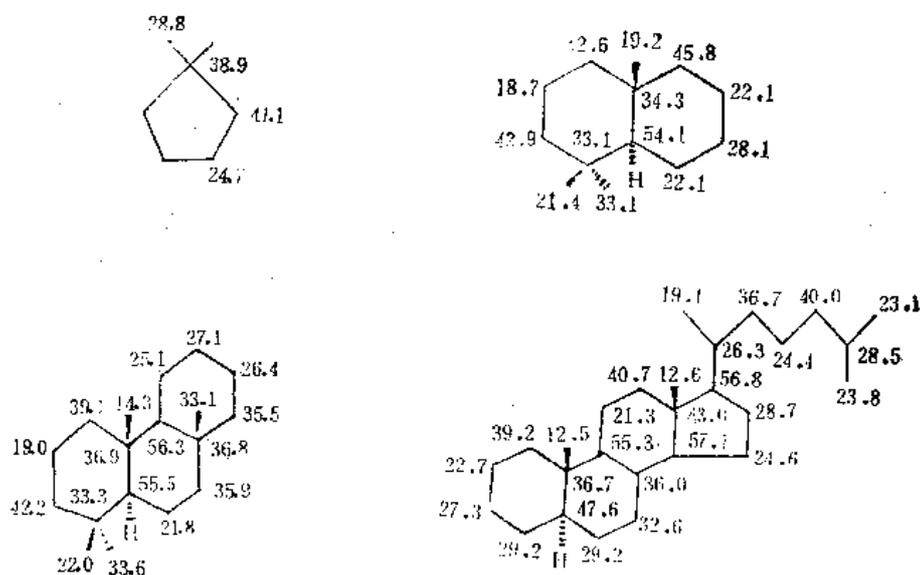
取代甲基空间因素校正项：

$$\begin{aligned}
 \alpha_a \alpha_e & -3.8 & \alpha_e \beta_a & -2.9 & \beta_e \gamma_a & -0.8 \\
 \beta_a \beta_e & -1.3 & \alpha_e \beta_e & -2.9 & \beta_a \gamma_e & +1.6 \\
 \gamma_a \gamma_e & +2.0 & \alpha_a \beta_e & -3.4 & &
 \end{aligned}$$

从表 3.5 看出环烷 δ_C 变化范围小。从 (3-8) 式及表 3.6 可知环己烷衍生物 δ_C 的计算是简单的。但是，一般的（多环）脂环烷及其衍生物 δ_C 的计算则是困难的。随着环的几何参数（键长、键角）的变化，取代基的位移增量即改变，不同的环的骨架对 δ_C

影响也较大。因此，只有当知道未取代的脂环烷烃的 δ_c 数据时，该脂环烷烃的衍生物（具有相同的骨架）的 δ_c 才可能用表 3.6 的数据作一粗略的估算。

下面是某些脂环烷烃的 δ_c 数据。



3.2.4. 烯烃及取代烯烃

1. δ 的范围及影响因素

1) 乙烯的 δ 值为 123.3ppm，取代烯烃一般为 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到低场，而在碳谱中，各种磁各向异性效应相对 σ_p 均较弱，因此 >C=C< 与苯环中的碳大致在同一范围内出峰。

2) 类似于脂肪链（大致有 $\delta_c > \delta_{CH} > \delta_{CH_2} > \delta_{CH_3}$ ），对于取代烯，大致有 $\delta_{C=C} > \delta_{-CH-} > \delta_{CH_2-}$ 。端烯 $=CH_2$ 的 δ 值比有取代基的烯碳原子的 δ 小 10—40ppm。

3) 对比烯和对应的烷，烯的 β -、 γ -、 δ -、 ϵ - 碳原子和对应烷的碳原子的 δ 一般相差在 1ppm 之内， α -碳原子往低场位移也只有 4—5ppm。上述希腊字母标注碳原子相对双键的位置。因此烯烃除 α -碳原子以外，其它饱和碳原子均可按烷烃计算。

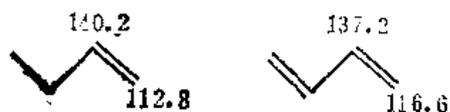
4) 共轭效应

形成共轭双键时，中间的碳原子因键级减小，共振移向高场。

2. 取代烯烃 δ_c 的近似计算

上面已经讲过，对比烯烃和相应的烷烃，除双键的碳原子及其 α -碳原子之外，其余饱和链的碳原子的 δ 值可按链状烷烃的经验公式进行计算。

烯烃双键碳原子，或取代烯烃双键碳原子的 δ 值，如同链状烷烃的衍生物，仍按取代基引起的 δ 值

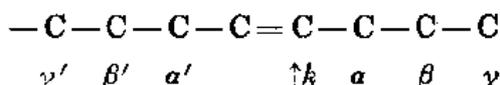


增量的加和算出。有两个计算公式，各有其相应的计算参数。

第一个计算公式 [22] 为：

$$\delta_c(k) = 123.3 + \sum_i Z_{k_i}(R_i) + \sum_i Z_{k_i'}(R_i') + S \quad (3-9)$$

式中 $\delta_c(k)$ 为所讨论的双键碳原子的 δ 值，该碳原子和取代基的相互位置的标注为：



123.3ppm 为乙烯碳原子的 δ 值；

Z_{k_i} 为 R_i 取代基对 k 位碳原子 δ 值的增量；

$Z_{k_i'}$ 为 R_i 取代基（位于所讨论的双键碳原子的另一侧）对 k 碳原子 δ 值的增量；

S 为校正项，它的数值决定于双键上取代基的相互位置。

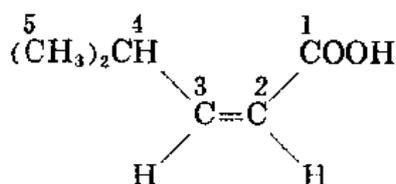
用于 (3-9) 式的经验参数由表 3.7 给出。

表 3.7 用 (3-9) 式计算烯衍生物双键碳原子 δ_c 的经验参数^[23]

R_i	C	— C	— C	—C=C—	C	— C	— C
	$Z_{\gamma'}$	$Z_{\beta'}$	$Z_{\alpha'}$	Z_{α}	Z_{β}	Z_{γ}	
	1.5	-1.8	-7.9	10.6	7.2	-1.5	
-C ₆ H ₅			-11	12			
-C(CH ₃) ₃			-14	25			
-Cl		2	-6	3	-1		
-Br		2	-1	-8	0		
-I			7	-38			
-OH		-1	-	-	6		
-OR		-1	-39	29	2		
-OCOCH ₃			-27	18			
-CHO			13	13			
-COCH ₃			6	15			
-COOH			9	4			
-COOR			7	6			
-CN			15	-16			

$S_{\alpha\alpha'}$ (反): 0.0 $S_{\alpha\alpha'}$ (顺): -1.1 $S_{\alpha\alpha}$: -4.8 $S_{\alpha'\alpha'}$: 2.5 $S_{\beta\beta}$: 2.3

计算举例：



	C-3	C-2	
基准值	123.3	123.3	基准值
$Z_{\alpha}'(\text{COOH})$	9	4	$Z_{\alpha}'(\text{COOH})$
$Z_{\alpha}(\text{C})$	10.6	-7.9	$Z_{\alpha}(\text{C})$
$2Z_{\beta}(\text{C})$	14.4	-3.6	$2Z_{\beta}'(\text{C})$
$S_{\alpha\alpha}'(\text{顺})$	-1.1	-1.1	$S_{\alpha\alpha}'(\text{顺})$
计算值	156.2	114.7	
实测值	158.3	116.4	

计算烯烃双键碳原子或取代烯烃双键碳原子 δ 值的第二个计算公式如 (3-10) 式所示⁽⁶³⁾;

$$\delta_{\text{C}}(k) = 123.3 + \sum Z_{k,i}(R_i) \quad (3-10)$$

式中 $Z_{k,i}(R_i)$ 为 R_i 取代基对 k 位置的碳原子 ($k=1,2$) 的位移增量。

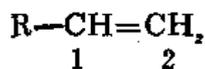


表 3.8 用 (3-10) 式计算烯烃衍生物双键碳原子的 δ_{C} 的经验参数⁽⁶⁴⁾

取代基 R_i	Z_1	Z_2
-H	0.0	0.0
-CH ₃	10.6	-7.9
-CH ₂ CH ₃	15.5	-9.7
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.0	-8.2
-CH(CH ₃) ₂	20.4	-11.5
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.6	-8.9
-C(CH ₃) ₃	25.3	-13.3
-CH ₂ Cl	10.2	-6.0
-CH ₂ Br	10.9	-4.6
-CH ₂ I	14.2	-4.0
-CH ₂ OH	14.2	-8.4
-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	12.3	-8.8
-CH=CH ₂	13.6	-7.0
-Ph	12.5	-11.0
-F	24.9	-34.3
-Cl	2.6	-6.1
-Br	-7.9	-1.4
-I	-38.1	7.0
-OCH ₃	29.4	-38.9
-OCH ₂ CH ₃	28.5	-39.8
-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	28.1	-40.4
-OCOCH ₃	18.4	-26.7

续表

取代基 R_i	Z_i	Z_j
$-N^+(CH_3)_3$	19.8	-10.6
$-N$ -吡咯烷酮基	6.5	-29.2
$-NO_2$	22.3	-0.9
$-NC$	-3.9	-2.7
$-SCH_2-Pb$	18.5	-16.4
$-SO_2CH=CH_2$	14.3	7.9
$-CHO$	13.1	12.7
$-COCH_3$	15.0	5.8
$-COOH$	4.2	8.9
$-COOCH_2CH_3$	6.3	7.0
$-CN$	-15.1	14.2
$-Si(CH_3)_3$	16.9	6.7
$-SiCl_3$	8.7	16.1

对比 (3-9) 和 (3-10) 式可知, 两种计算方法是相似的。表 3.7 和表 3.8 中相同取代基的位移增量也是相同的。两种计算方法的主要差别在于计算烷基的位移增量的方法不同, 相应结果可能略有差异。

无论采用哪一套参数计算烯烃衍生物双键碳原子 δ 值, 都有误差较大的时候(计算值与实测值超过 5ppm)。当双键碳原子上有两个烷基取代时, 该碳原子的 δ 计算值一定偏高, 此时宜将计算结果减去 5ppm。

3.2.5 苯环及取代苯环

苯的 δ 值为 128.5ppm。

若苯环上的氢被其它基团所取代, 被取代的 C-1 碳原子 δ 值有明显变化, 最大幅度可达 35ppm。邻、对位碳原子 δ 值也可能有较大变化, 其变化幅度可达 16.5ppm。间位碳原子几乎不改变 δ 值。

1. 影响 δ 值的因素

- 1) 取代基电负性对 C-1 δ 值的影响很有规律性, 可用图 3.6 表示。
- 2) 取代烷基的分枝加多, 使 C-1 δ 值增加较多, 如:

取代基团	H	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} - CH_3$
相对苯的位移(ppm)	0	+9.3	+15.6	+20.2	+22.4

3) 重原子效应

碘的取代会对 C-1 的共振产生很大的高场位移, 溴的取代也使 C-1 原子有高场位移。

此上三点是取代基对 C-1 原子 δ 值的影响。

4) 中介 (mesomeric) 效应

中介效应即共振效应。

与氢谱类似，苯环的第二类取代基使邻、对位碳原子共振移向高场；第三类取代基使邻、对位碳原子共振移向低场。这可用下图表明：

5) 电场效应

仅用共振效应不能完好地解释邻位碳原子的化学位移。以硝基苯为例，邻位碳原子的共振应移向低场，而实际上是移向高场（其 δ 值较苯小 5.3ppm）。这是因

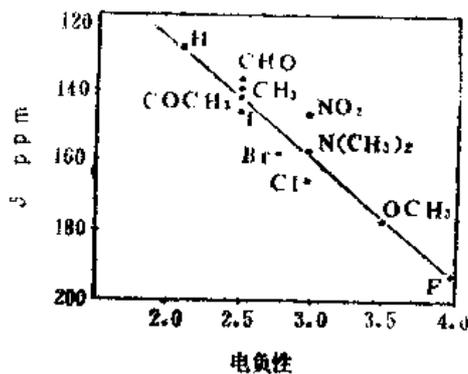
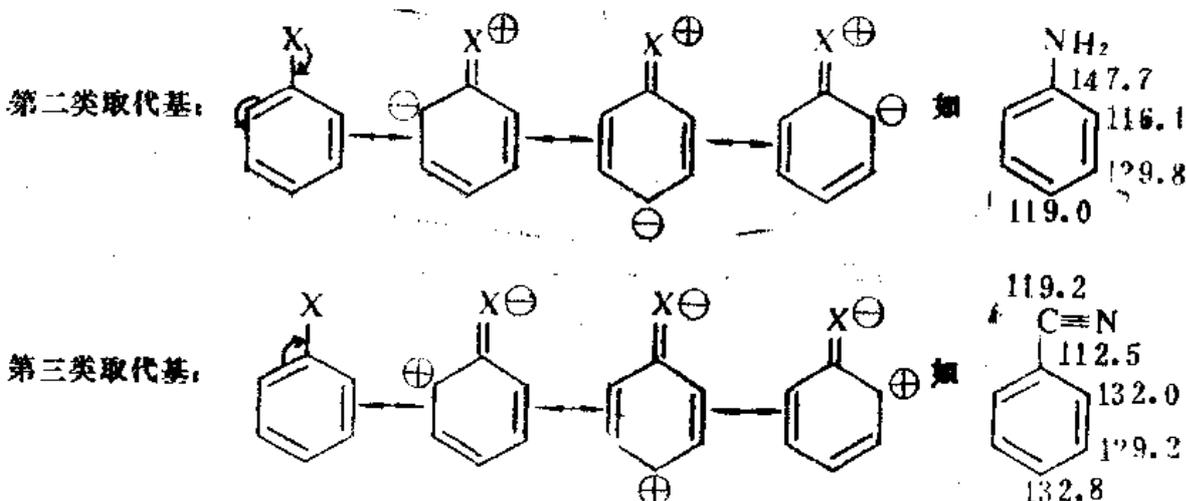


图 3.6 取代基 R 的电负性与苯环上被取代碳原子 δ 值的关系 (图中 δ 值是校正了磁各向异性之后的数值)



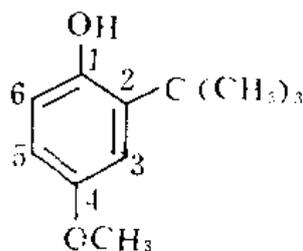
续表

取代基 R ₁	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
—CH(CH ₃) ₂	20.1	-2.0	0.0	-2.5
—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
—C(CH ₃) ₃	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
—▽	15.1	-3.3	-0.6	-3.6
—CH ₂ —Ph	12.6	-0.1	0.4	-2.5
—CH ₂ Cl	9.1	0.0	0.2	-0.2
—CH ₂ Br	9.2	0.1	0.4	-0.3
—CF ₃	2.5	-3.1	0.4	3.4
—CH ₂ OH	13.0	-1.4	0.0	-1.2
	9.2	-3.1	-0.1	-0.5
—CH ₂ NH ₂	11.9	-1.6	-0.2	-2.0
—CH ₂ CN	1.6	-0.7	0.5	-0.7
—CH=CH ₂	7.6	-1.8	-1.8	-3.5
—C≡CH	-6.1	3.8	0.4	-0.2
—Ph	13.0	-1.1	0.5	-1.0
—F	35.1	-14.3	0.9	-4.4
—Cl	6.4	0.2	1.0	-2.0
—Br	-5.4	3.3	2.2	-1.0
—I	-32.3	9.9	2.6	-0.4
—OH	26.9	-12.7	1.4	-7.3
—O ⁻	39.6	-8.2	1.9	-13.6
—OCH ₃	30.2	-14.7	0.9	-8.1
—O—Ph	29.1	-9.5	0.3	-5.3
—OCOCH ₃	23.0	-6.4	1.3	-2.3
—NH ₂	19.2	-12.4	1.3	-9.5
—NHCH ₃	21.7	-10.2	0.7	-11.3
—N(CH ₃) ₂	22.4	-15.7	0.8	-11.8
—N(CH ₂ CH ₃) ₂	19.3	-16.5	0.6	-13.0
—N(Ph) ₂	19.3	-4.4	0.6	-5.9
—NHCOCH ₃	11.1	-9.9	0.2	-5.6
—NHNH ₂	22.8	-16.5	0.5	-9.6
—N=N—Ph	24.0	-5.8	0.3	2.2
—N ⁺ =N	-12.7	6.0	5.7	16.0
—NC	-1.8	-2.2	1.4	0.0
—NCO	5.7	-3.6	1.2	2.8
—NO	37.4	-7.7	0.8	7.0
—NO ₂	19.6	-5.3	0.8	6.0
—SH	2.2	0.7	0.4	-3.1
—SCH ₃	9.9	-2.0	0.1	-3.7

续表

取代基 R _i	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
-SC(CH ₃) ₃	4.5	9.0	-0.3	0.0
-SO ₂ Cl	15.6	-1.7	1.2	6.8
-SO ₃ H	15.0	-2.2	1.3	3.8
-CHO	9.0	1.2	1.2	6.0
-COCH ₃	9.3	0.2	0.2	4.2
-COOH	2.4	1.6	-0.1	4.8
-COO ⁻	7.6	0.8	0.0	2.8
-COOCH ₃	2.1	1.2	0.0	4.4
-CONH ₂	5.4	-0.3	-0.9	5.0
-COCl	4.6	2.9	0.6	7.0
-CN	-16.0	3.5	0.7	4.3
-P(Ph) ₂	8.7	5.1	-0.1	0.0
-Si(CH ₃) ₃	13.4	4.4	-1.1	-1.1

例:



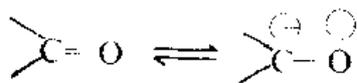
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
δ (苯)	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5
Z(OH)	28.9	-12.7	1.4	-7.3	1.4	-12.7
Z[C(CH ₃) ₃]	-3.4	22.1	-3.4	-0.4	-3.1	-0.4
Z(OCH ₃)	-8.1	0.9	-14.7	30.2	-14.7	0.9
计算值(ppm)	143.9	138.8	111.8	151.0	112.1	116.3
实测值(ppm)	147.7	136.9	110.2	152.3	113.5	116.2

(CDCl₃ 溶液)

3.2.6 羰基化合物

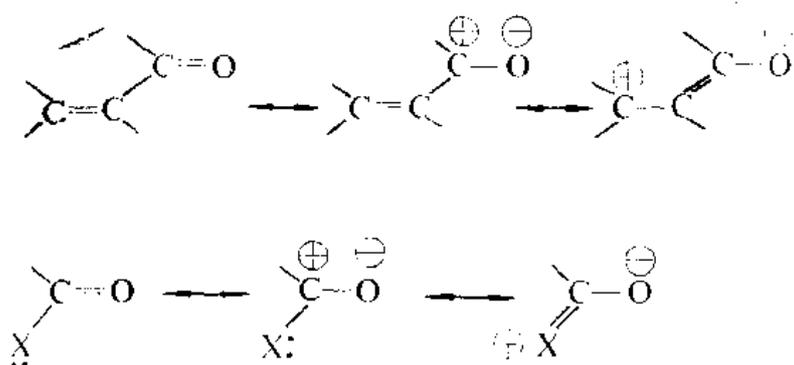
在常见官能团中，羰基的碳原子由于其共振位置在最低场，因此很易被识别。

羰基碳原子共振之所以在最低场，从 (3-3) 式很易理解 (ΔE 小则 $|\sigma_p|$ 大、共振在低场)，用共振效应也可以解释：



即羰基碳原子缺少电子，故共振在低场。

如羰基与杂原子（具有孤电子对的原子）或不饱和基团相连，羰基碳原子的电子短缺得以缓和，因此共振移向高场方向。



由于上述原因，酮、醛共振位置在最低场，一般 $\delta_c > 195\text{ppm}$ ，酰氯、酰胺、酯、酸酐等相对酮、醛共振位置明显地移到高场方向，一般 $\delta_c < 185\text{ppm}$ 。 α -、 β - 不饱和酮、醛较饱和酮、醛的 δ_c 也减少，但不饱和键的高场位移作用较杂原子弱。

以上对碳谱化学位移的主要影响因素及几种常见官能团的化学位移进行了讨论。对比氢谱和碳谱的化学位移，可以发现它们有很多相似之处：醛基（氢）的共振位置在氢谱的低场范围，醛基及其它羰基化合物（碳）的共振位置则在碳谱的低场范围；反之，烷基的氢和碳分别都在氢谱及碳谱的高场区域出峰，电负性基团的取代都产生低场位移；烯基、苯环都在氢谱及碳谱的中间区域出峰。这种相似性对解析谱图，对偏共振去耦（3.3.3）辐照位置的选取都有参考意义。当然，以上的相似性是粗略的。

关于碳谱化学位移的总览，请参阅表 3.10^[23]。

表 3.10 有机化合物 ^{13}C 化学位移^[23]

官能团		δ_c (ppm)
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	酮	225—175
	α, β - 不饱和酮	210—180
	α - 卤代酮	200—180
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	醛	205—175
	α, β - 不饱和醛	195—175
	α - 卤代醛	190—170
$-\text{COOH}$	羧酸	185—160
$-\text{COCl}$	酰氯	182—165
$-\text{CONHR}$	酰胺	180—160
$(-\text{CO})_2\text{NR}$	酰亚胺	180—165
$-\text{COOR}$	羧酸酯	175—155
$(-\text{CO})_2\text{O}$	酸酐	175—150
$-(\text{R}_2\text{N})_2\text{CS}$	硫脲	185—165
$(\text{R}_2\text{N})_2\text{CO}$	脲	170—150
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \diagdown \end{array}$	肟	165—155

$(RO)_2CO$	碳酸酯		160—150
$\diagup C=N \diagdown$	甲胍胺		165—145
$-\oplus N \equiv Cl \ominus$	异氰化物		150—130
$-C \equiv N$	腈化物		130—110
$-N=C=S$	异硫氰化物		140—120
$-S-C \equiv N$	硫氰化物		120—110
$-N=C=O$	异氰酸盐 (酯)		135—115
$-O-C \equiv N$	氰酸盐 (酯)		120—105
$\diagdown V-C \diagup$	杂芳环	$\alpha-C$	155—135
$\diagdown C=C \diagup$	杂芳环		140—115
$\diagdown C=C \diagup X$	芳环	C (取代)	145—125
$\diagdown C=C \diagup$	芳环		135—110
$\diagdown C=C \diagup$	烯烃		150—110
$-C \equiv C-$	炔烃		100—70
$\diagdown C-C \diagup$	烷烃		55—5
\triangle	环丙烷		5—5
$\diagdown C-C \diagup$	C (季碳)		70—35
$\diagdown C-O \diagup$			85—70
$\diagdown C-N \diagup$			75—65
$\diagdown C-S \diagup$			70—55
$\diagdown C-X \diagup$	(卤素)		Cl 75—35 I
$\diagdown CH-C \diagup$	C (叔碳)		60—30
$\diagdown CH-C \diagup$			75—60
$\diagdown CH-N \diagup$			70—50
$\diagdown CH-S \diagup$			55—40

>CH-X	(卤素)	Cl 65-30 ↓
$-\text{CH}_2-\text{C}$	⊙ (仲碳)	45-25
$-\text{CH}_2-\text{O}-$		70-40
$-\text{N}$		60-40
$-\text{CH}_2-\text{S}-$		45-25
$-\text{CH}_2-\text{X}$	(卤素)	Cl 45-10 ↓
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}$	⊙ (伯碳)	30-20
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$		60-40
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}$		45-20
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$		30-10
$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$		Cl 35-35 ↓

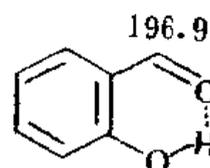
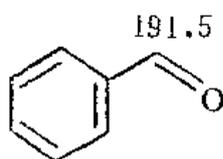
3.2.7 氢键及介质的影响

1. 氢键

氢键包括分子内氢键和分子间氢键。

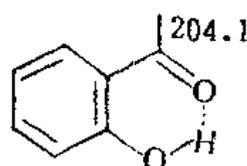
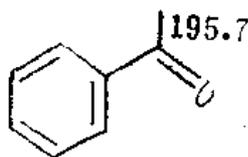
羰基化合物分子内氢键的形成，使氧原子的孤对电子移向氢原子，因此羰基碳原子更缺少电子，故共振移向低场：

分子间的氢键的作用与上述类似。 CHCl_3 的 δ 值随溶剂而变化。当溶剂从环己烷变更到吡啶时，其 δ 值减小 2.6ppm。



2. 介质

溶液的稀释及溶剂的变更都可以引起溶质分子 δ 值的改变，其变化可达几个 ppm，个别情况下可达 10ppm，实际上这与上述讨论的氢键相关。



3. pH 值

可解离的基团的分子，如羧酸、氨基酸、胺等，在 pH 变化时， β -碳原子的共振位置可能有较大位移。这主要是电场效应的结果。当 pH 改变时，由于官能团解离情况的变化， β -位碳原子所受的电场效应的影响改变，所以 δ 值改变。 α -位碳原子因电场效应与诱导效应方向相反，二者相互抵消。 γ -位及更远的碳原子因距离较远，电场效应不显著。

3.3 碳谱中的耦合现象及各种去耦方法

3.3.1 碳谱中的耦合现象

因为 ^{13}C 的天然丰度仅为 1.1%， ^{13}C — ^{13}C 的耦合可以忽略。另一方面， ^1H 的天然丰度为 99.98%，因此，若不对 ^1H 去耦， ^{13}C 谱线总会被 ^1H 分裂。这种情况同氢谱中难以观察到的 ^{13}C 引起 ^1H 谱线的分裂 (^{13}C 的卫星峰) 是不同的。

$\gamma^{13}\text{C}/\gamma^1\text{H} \approx 1/4$ ，即 $\nu^{13}\text{C}/\nu^1\text{H} \approx 1/4$ ，所以 CH_n 基团是最典型的 AX_n 体系。

^{13}C 与 ^1H 最重要的耦合作用当然是 $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ 。决定它的最重要因素是 C-H 键的 s 电子成分，近似有：

$$^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}} = 5 \times (s\%) \text{ Hz} \quad (3-12)$$

式中 s% 为 C—H 键 s 电子所占的百分数。

可用下列数据加以说明：

$\text{CH}_4 (sp^3, s\% = 25\%)$	$^1J = 125 \text{ Hz}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 (sp^2, s\% = 33\%)$	$^1J = 157 \text{ Hz}$
$\text{C}_6\text{H}_6 (sp^2, s\% = 33\%)$	$^1J = 159 \text{ Hz}$
$\text{CH}=\text{CH} (sp, s\% = 50\%)$	$^1J = 249 \text{ Hz}$

由于 1J 很大，造成碳谱谱线相互重叠，因此记录碳谱时必须对 ^1H 去耦。

除了 s 电子的成分以外，取代基电负性对 1J 也有所影响。随取代基电负性的增加， 1J 相应增加。以取代甲烷为例， 1J 可增大 41 Hz。

s 电子成分对 1J 的影响以及取代基电负性对 1J 的影响证实了理论计算对 1J 的预测。

$^2J_{\text{CH}}$ 的变化范围为 -5 到 60 Hz。 $^3J_{\text{CH}}$ 在十几 Hz 之内。它和取代基有关，也和空间位置有关，Karplus 方程近似成立 (参阅 2.2)。

有趣的是，在芳香环中， $|^3J| > |^2J|$ 。

除少数特殊情况， 4J 一般小于 1 Hz。

3.3.2 宽带去耦

宽带去耦 (broadband decoupling) 也称作质子噪声去耦 (proton noise decoupling)，这是测定碳谱时最常采用的去耦方式。

在测碳谱时，如果以一相当宽的频带 (它包括样品中所有氢核的共振频率，其作用相当于自旋去耦的 ν_2) 照射样品，则 ^{13}C 和 ^1H 间的耦合被全部去除，每个碳原子仅出一共振谱线。

未去耦前谱线分裂，在宽带去耦时，分裂的谱线会聚为一条谱线；对氢核辐照，与 ^1H 耦合的 ^{13}C 核又有核 Overhauser 效应，因此 ^{13}C 谱线有很大增强。2.7 节中已讲过，按理论计算，核 Overhauser 效应的最大增强系数 η 由 (2-39) 式给出：

$$\eta_A = \frac{\gamma_X}{2\gamma_A} \quad (2-39)$$

式中 η_A 为 A 核的 Overhauser 效应最大增强系数，即该核信号最大增强的相对倍数； ν 为磁旋比，脚标 X 表示与所讨论的 A 核相耦合的核。

将 $\nu_H = 2.6752 \times 10^8 \text{ kg}^{-1} \text{ s A}$ 及 $\nu_C = 0.6726 \times 10^8 \text{ kg}^{-1} \text{ s A}$ 代入 (2-39) 式可得 $\eta_C = 1.988$ ，即 ^{13}C 的信号最大可增加到原来强度的三倍。

从上面的叙述可知，采用宽带去耦时，与氢核相连的碳原子的信号被增强。

由于宽带去耦是测定碳谱的常规方法，所以，我们在这里对常规碳谱作进一步讨论。在测定碳谱时，如果实验条件未选择好，碳原子的信号可能被削弱。当碳原子的 T_1 数值较大，而脉冲间隔又不足 $5T_1$ 时，在若干个脉冲之后，该核的磁化强度矢量在每次脉冲的前后均分别达到稳定状态，在脉冲前的稳定状态未恢复到平衡状态 M_0 ， T_1 越长，越偏离 M_0 。因此， T_1 很长的，根本不产生信号； T_1 长的，信号弱； T_1 短的，信号强。

碳原子核的弛豫，在很大程度上依赖于连在该碳原子上的氢原子，所以可预计 $T_1(\text{C}) \gg T_1(\text{CH}) > T_1(\text{CH}_2) > T_1(\text{CH}_3)$ 。按此推论，从信号强度 I 来看，应该有 $I(\text{CH}_3) > I(\text{CH}_2) > I(\text{CH}) \gg I(\text{C})$ ，而实际观察结果有时是 $I(\text{CH}_2) > I(\text{CH}) > I(\text{CH}_3) \gg I(\text{C})$ 。对比这两个序列，发现 CH_3 可与预计的情况不符合。处于碳链末端的甲基，它绕碳链自由旋转的速度大大高于分子内其它部分，这使它的 T_1 有所增加（见第三章 3.4 节）；与此相关，甲基的 NOE 增强系数也减小，（碳核的弛豫仅依靠偶极-偶极弛豫时， η 有最大值，现甲基相对于别的基团有别的弛豫机制，偶极-偶极弛豫占的比例小些， η 也就小了），因此 CH_3 的信号强度有可能低于 CH_2 及 CH 。

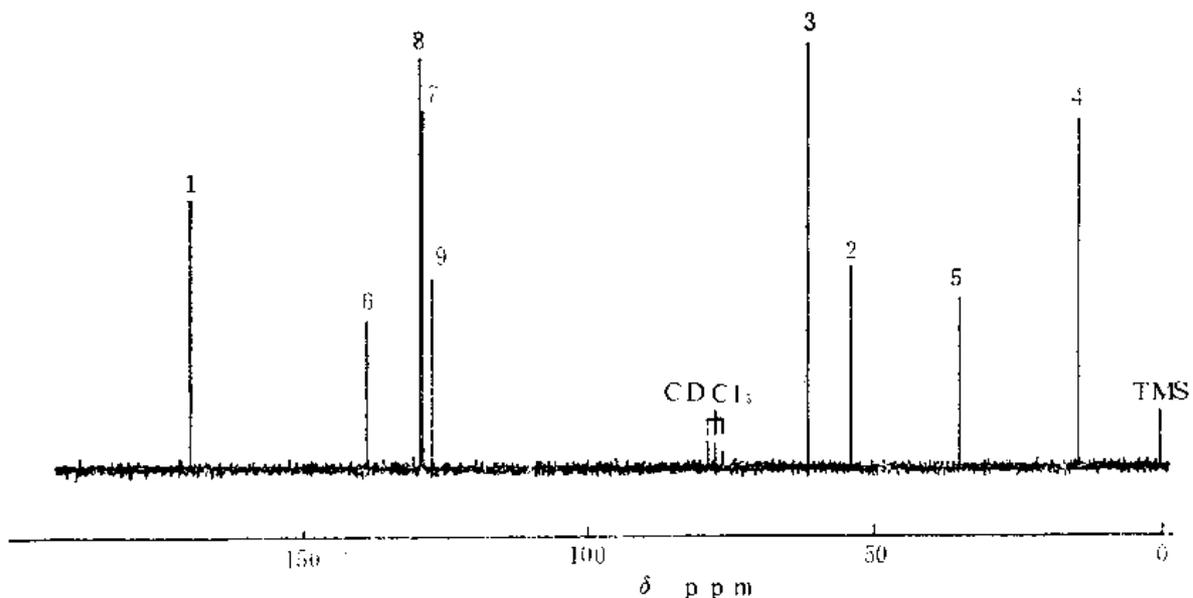
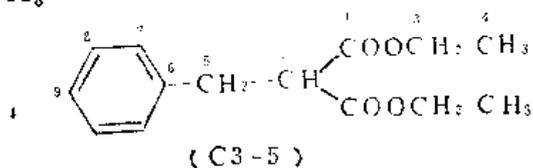


图 3.7 化合物(C3-4)全去耦碳谱

总而言之，由于 T_1 的影响及各碳原子的 η 不同，宽带去耦谱图各峰的高度比不能代表各种碳原子的相互比例数，但具有一定识图经验之后，可以从谱线高度近似估计碳原子数目。

化合物 (C3-4) 的全去耦谱图如图 3.7 所示，

3.3.3 偏共振去耦

宽带去耦的谱图简单、清晰，但缺乏有关碳原子级数(即碳原子上相连氢原子的数目)的信息，而知道未知物分子中有多少个 CH_3 —、 $-\text{CH}_2$ —、 $-\text{CH}$ —、 $-\text{C}$ —，对推测未知物结构是很重要的。偏共振去耦 (*off-resonance decoupling*) 是降低 $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ ，改善因耦合产生的谱线重叠而保留上述信息的方法。

偏共振去耦的原理如图 3.8 所示。为了解偏共振去耦，需要引用表达有效磁场的矢量图 1.8。现放在图 3.8 的左方。图 3.8 的右方以 CH (AX) 体系为例，分析 ^1H 核的磁化矢量，但有下列三点与图 1.8 不同：

- 1) 图 1.8 中沿横坐标的矢量为 B_1 ，现在为 B_2 ，因为现在讨论的对象是氢核，对氢核施加的交变(去耦)磁场是 B_2 。
- 2) 现 ^1H 被 ^{13}C 分裂为两条谱线，其位置为 $\Delta\nu + \frac{J}{2}$ 和 $\Delta\nu - \frac{J}{2}$ 。相应地，二者的有效磁场分别标注为 B_{eff}^+ 和 B_{eff}^- 。
- 3) 为清晰地表达结果，现把各标志磁场强度的矢量均乘以 $\frac{\gamma_{\text{H}}}{2\pi}$ ，使各矢量从磁场强度量纲变成了频率量纲。

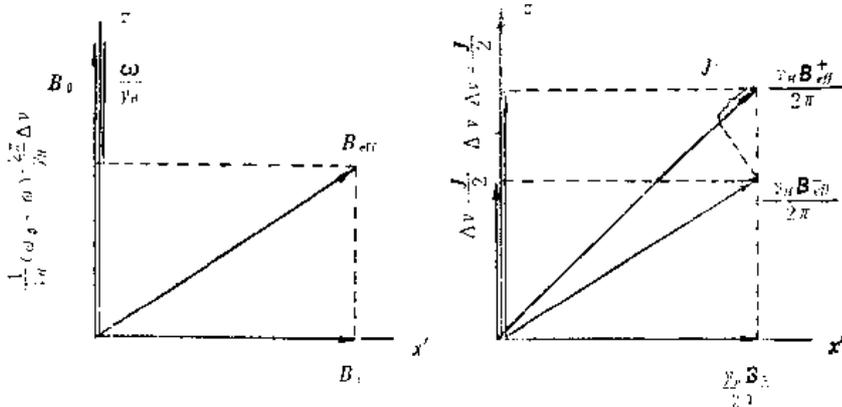


图 3.8 偏共振去耦原理图

由图 3.8 可以看出， ^1H 的两条谱线频率之差，在未使用 B_2 时为 $J\text{Hz}$ ，在采用 B_2 进行偏共振去耦后变为 $J'\text{Hz}$ ；且

$$\begin{aligned}
 J' &= \frac{\gamma_{\text{H}} B_{eff}^+}{2\pi} - \frac{\gamma_{\text{H}} B_{eff}^-}{2\pi} \\
 &= \left[\left(\Delta\nu + \frac{J}{2} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_{\text{H}} B_2}{2\pi} \right)^2 \right]^{1/2} - \left[\left(\Delta\nu - \frac{J}{2} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_{\text{H}} B_2}{2\pi} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3-13)
 \end{aligned}$$

J' 代表在旋转频率为 $\frac{\gamma_{\text{H}} B_2}{2\pi}$ 的旋转坐标系中，受 ^{13}C 耦合而产生的 ^1H 的两个宏观

磁化矢量旋转频率之差。这即是在偏共振去耦下的耦合常数。由图 3.8 或 (3-13) 式都可见 $J' < J$ 。当 $\frac{\omega}{\gamma} = B_0$ 时, J' 为零。

AX 体系耦合常数同时反映在 A 和 X 的谱图上。现在讨论的 X (^1H), 有 1J 减小到 J' ; 对 A (^{13}C) 来讲, 1J 自然也减到 J' 。

当 $\frac{\nu_{\text{H}} B_0}{2\pi} \gg J\Delta\nu$ 时, (3-13) 式可简化为:

$$J' = J\Delta\nu \frac{2\pi}{\nu_{\text{H}} B_0} \quad (3-14)$$

式中各参数的含义同 (3-13) 式。

偏共振去耦的频率可以选在氢谱的高场一侧, 也可以选在氢谱的低场一侧, 具体选哪一侧取决于碳谱哪一侧谱线较多。偏共振去耦的峰组内侧峰较高, 外侧峰较低, 不完全符合 $n+1$ 规律所示的峰形。

图 3.9 是化合物 (C3-4) 的偏共振去耦谱图, 偏共振去耦频率略右于 TMS 位置, 因此, 愈是处于高场的峰, 裂分间距愈小。从该图也可看出, 三重峰的中央峰或四重峰的中央二峰, 其高度超过 $n+1$ 规律的预期值。

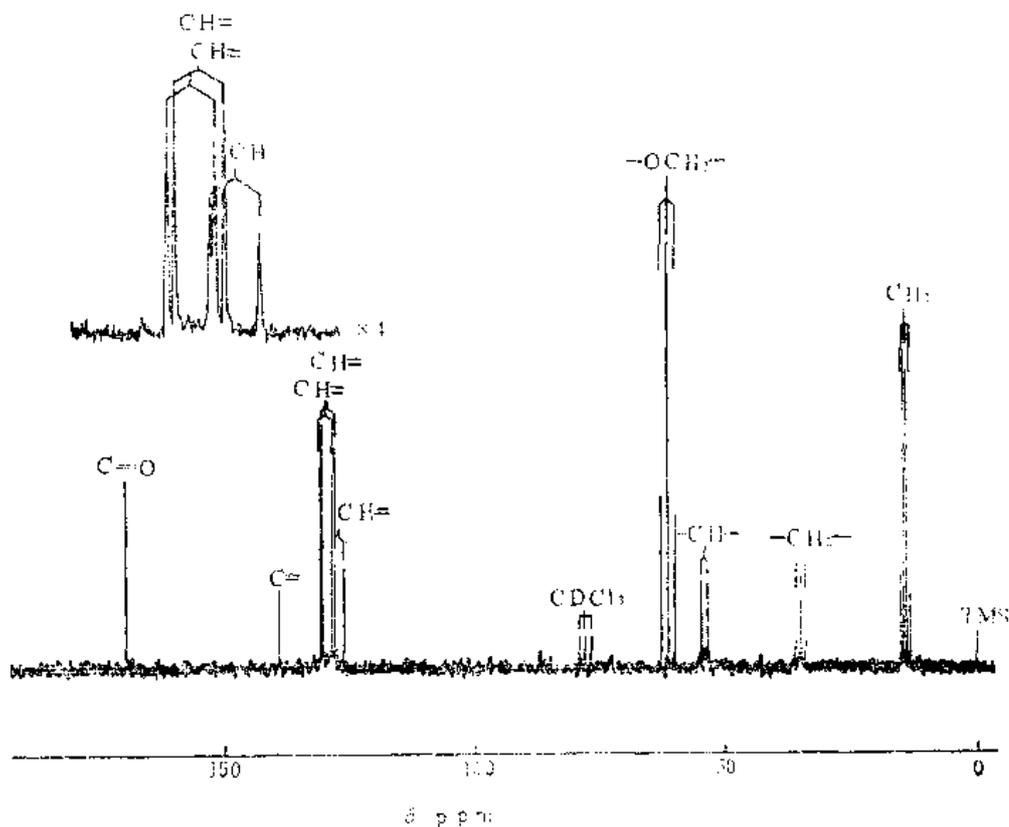


图 3.9 化合物 (C3-3) 偏共振去耦谱图

从图 3.9 可知, 偏共振去耦谱图保留有碳原子级数的信息, 谱线的重叠较不去耦改善。

偏共振有时有次级效应。例如, 当化合物含有 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 结构单元, 且两个

亚甲基的氢谱 δ 值偶然相等或很靠近时，四个氢形成强耦合体系。在未对 ^1H 进行去耦时，因为 $^1J_{\text{CH}} \gg ^2J_{\text{CCH}}, ^3J_{\text{HH}}$ ， CH_2 的碳谱是一级谱；当偏共振去耦时， $^1J_{\text{CH}}$ 降低到 $^1J'_{\text{CH}}$ ， $^1J'_{\text{CH}}$ 已经和 $^3J_{\text{HH}}$ 可相比拟了。 ^{13}C 和其相连的两个氢不能再划分出来按一级谱处理，而是 XAA'BB' 体系中的一部分 (XAA')。 ^{13}C 和邻碳氢之间有虚假耦合，产生了二级谱。图 3.10 是这样的例子。它是氘代乙二醇（以重水作溶剂）的碳谱。图 3.10 (a) 是未对氢去耦的核磁共振碳谱，是很好的一级谱。(b) 是采用偏共振去耦（去耦频率在 TMS 信号高场方向 5ppm 处， $\frac{\gamma B_2}{2\pi} = 5.1\text{kHz}$ ）的碳谱，它显示二级谱。(c) 是计算机模拟谱，采用的参数为： $^1J'_{\text{CH}} = 22.1\text{Hz}$ ； $^2J'_{\text{CCH}} = 0$ ， $^3J_{\text{HH}} = 5.7\text{Hz}$ 。

偏共振去耦的次级效应提供了一定的结构信息。它表明氢谱强耦合体系的存在。

对于结构复杂的化合物，采用偏共振去耦时谱线相互重叠仍然严重，这时必须采用第四章中所述的脉冲技术。

3.3.4 选择性去耦与低功率选择性去耦

选择性去耦是偏共振去耦的特例。当调节去耦频率 ν_2 正好等于某种氢的共振频率，而 ν_2 的功率又控制到足够小，使照射频谱宽度仅为碳谱线（未对氢去耦时）的耦合分裂宽度时，与该种氢相连的碳原子被完全去耦，产生一单峰（因 $J' = 0$ ），其它碳原子则被偏共振去耦。

图 3.11 和图 3.12 是化合物 (C3-4) 的两张选择性去耦谱。

在作图 3.11 时，去耦频率对准甲基碳原子上氢的共振频率，因此，该碳原子成为锐利单峰。距它愈远的谱线， J' 愈大，谱线分裂愈宽。作图 3.12 时，去耦频率对准的 3-碳原子上氢的共振频率，该碳原子谱线为锐利单峰，2-碳原子亦表现为单峰，这是因为氢谱中对应的两种氢 δ 值相差较小。其它非季碳的碳原子的谱线，都呈现了程度不同的耦合分裂。

当所讨论的化合物的氢谱的指认已完成，通过选择性去耦，可达到碳谱的指认。当氢谱、碳谱的指认都未完成时，通过选择性去耦可以找到氢谱中的峰组和碳谱中的峰组之间的对应关系。

宽带去耦、偏共振去耦、选择性去耦的去耦频率和碳谱的表现形式如图 3.13 所示：

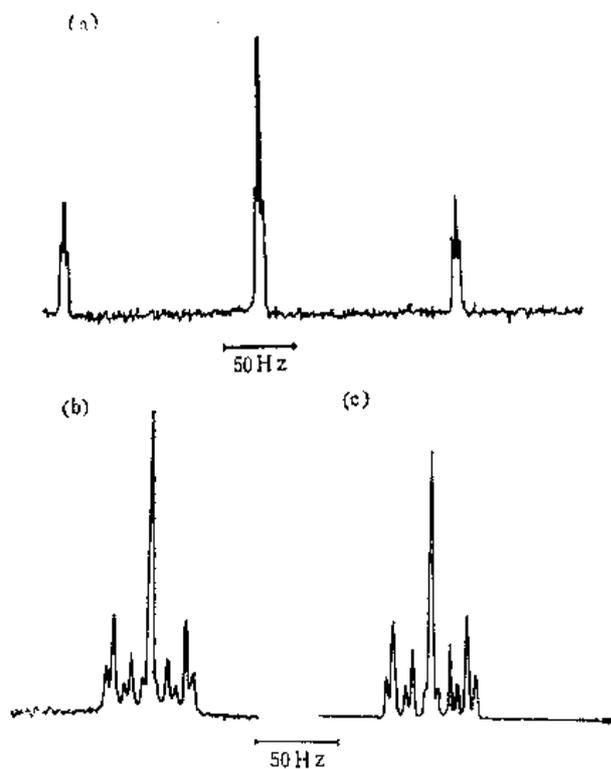


图 3.10 偏共振去耦的次级效应

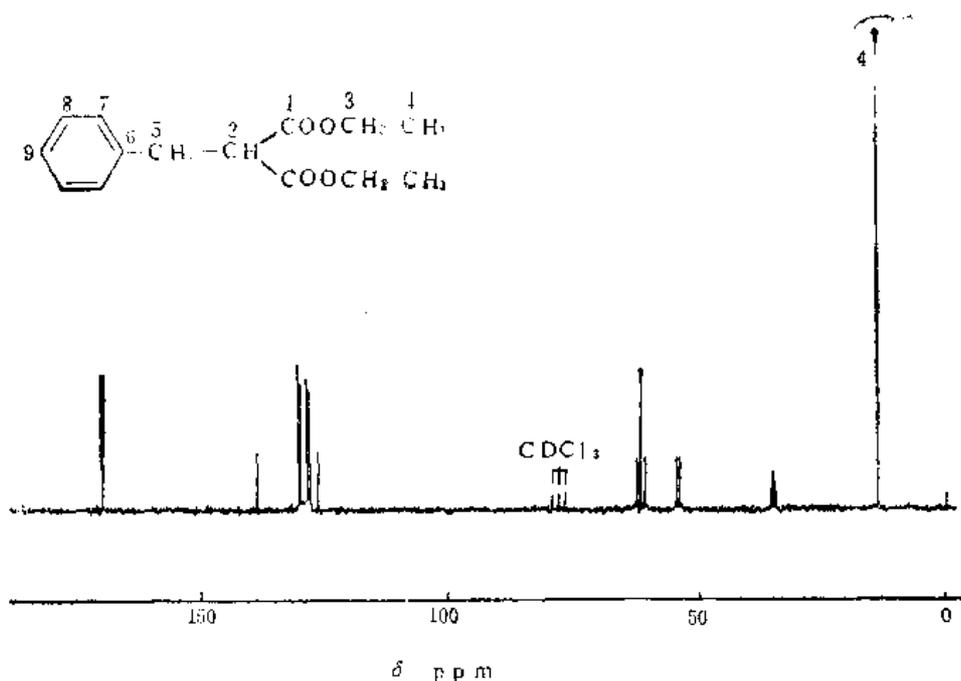


图 3.11 化合物 (C3-4) 的选择性去耦之一

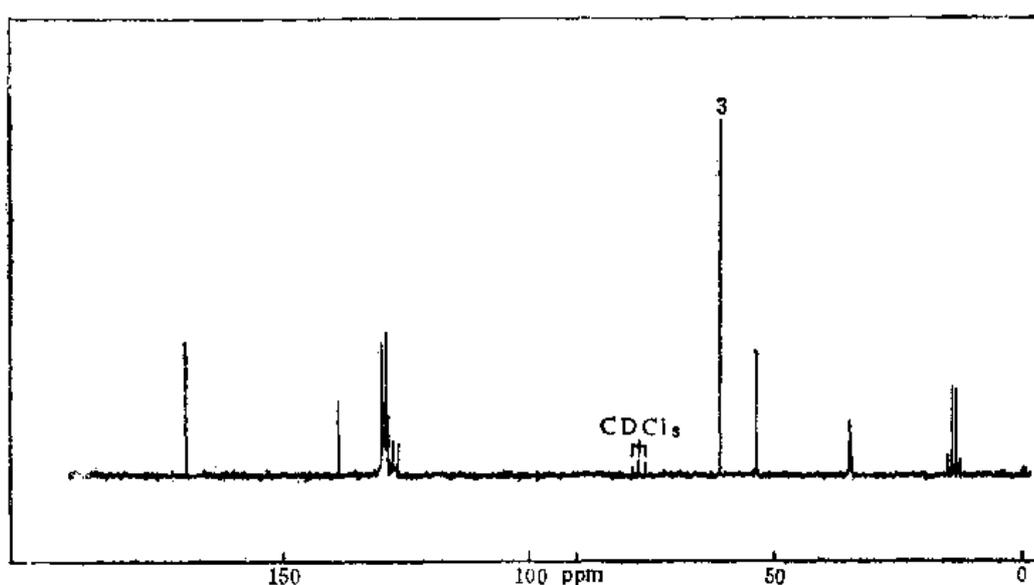


图 3.12 化合物 (C3-4) 的选择性去耦之二

与选择性去耦紧密联系的是低功率选择性去耦 (*low power selective decoupling*), 也称为长程选择性质子去耦 (*long range selective proton decoupling*)。去耦频率仍对准某种官能团的氢的共振频率, 但是辐照频谱宽度较选择性去耦小。选择性去耦的辐照宽度是 $^1J_{CH}$ 的数量级, 低功率选择性去耦的辐照宽度是长程耦合的频率宽度。在进行此实验时, 需先寻找实验条件——辐照功率。可用二氧六环来试验。先作未去耦图, 碳原子应被相连的二氢分裂为裂距大的三重峰 (1J), 每个峰再被 $^2J_{CCH}$ 分裂为裂距小的三重峰 (往往表现为分辨差的较宽的单峰)。改变辐照功率, 当碳谱呈现尖锐的、裂距大的三重峰时, 说明这时正好去掉了长程耦合, 只留下了 1J 的耦合分裂作用。

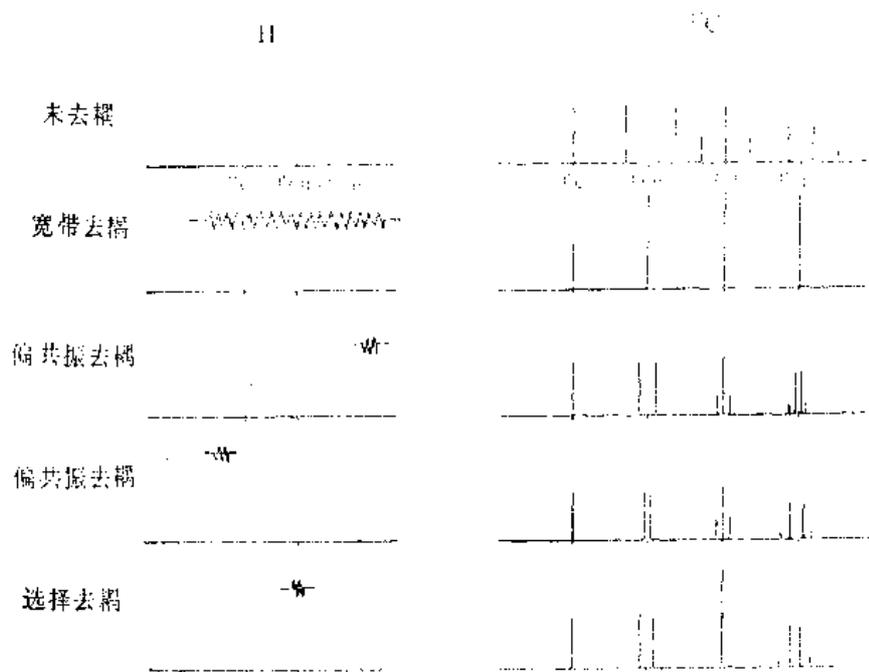
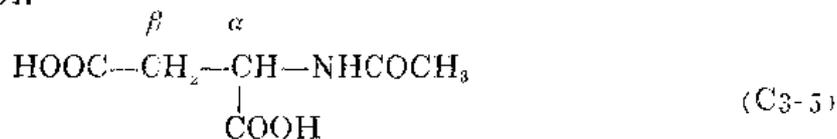


图 3.13 全去耦、偏共振去耦、选择性去耦的比较

低功率选择性去耦可提供结构信息，特别是关于季碳原子的结构信息，以 *N*-乙酰基天门冬酸 (C3-5) 为例：



该化合物分子中有三个羰基，它的未去耦谱（单共振谱）羰基区域如图 3.14 所示。

当用低功率辐照 α - 碳的 H 时，177.4ppm 处由两组部分重叠的三重峰变为一组三重峰；176.6ppm 处重叠的两组三重峰（两组三重峰重叠成了一组四重峰）变为一组三重峰；174.3ppm 处的两组四重峰变为一组四重峰；由这些变化可完成对羰基谱峰的指认：从低场到高场方向，三个羰基谱峰的顺序为 α -COO⁻， β COO⁻ 和 COCH₃。从该图也可得出下列长程耦合数据值：

α -COO ⁻	β -COO ⁻	COCH ₃
$^2J_{\text{C}-\text{C}_\alpha\text{H}}$ 6.1Hz	$^2J_{\text{C}-\text{C}_\beta\text{H}}$ 6.5Hz	$^2J_{\text{C}-\text{CH}_3}$ 6.1Hz
$^3J_{\text{C}-\text{C}_\beta\text{H}}$ 3.2Hz	$^3J_{\text{C}-\text{C}_\alpha\text{H}}$ 5.6Hz	$^3J_{\text{C}-\text{C}_\alpha\text{H}}$ 3.1Hz

这里附带讲一下低功率噪声去耦。顾名思义，此时去耦的频谱宽度同于噪声去耦但辐照功率是低的。在此条件下，季碳呈现窄的单峰，CH₂ 碳原子因去耦不完全而呈现较宽的峰，由此可区别出季碳原子。实际上，往往 CH₂ 也呈现不宽的单峰，因此 CH₂ 也可与 CH 及 CH₃ 相区别。

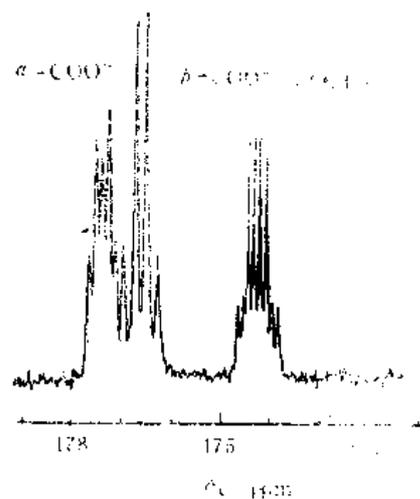


图 3.14 化合物 (C3-5) 羰基区 (低场区域)

6.3.5 门控去耦

在傅里叶核磁谱仪中有发射门（用以控制射频 ν_1 的发射时间）和接收门（用以控制接收器的工作时间）。门控去耦（*gated decoupling*）是指用发射门及接收门来控制去耦的实验方法。门控去耦有两种，其原理及结果叙述如下。

1. 抑制 NOE 的门控去耦（*gated decoupling with suppressed NOE*）

抑制 NOE 的门去耦的分时图如图 3.15 所示，图中横坐标为时间。

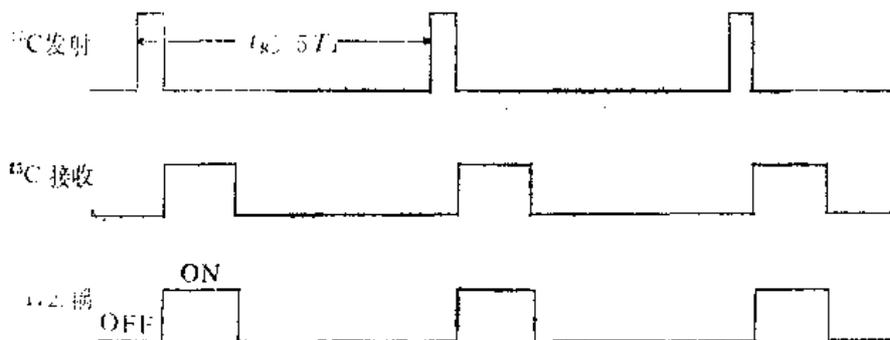


图 3.15 抑制 NOE 的门控去耦

取对 ^{13}C 的脉冲间隔 $t_R > 5T_1$ ， T_1 为该化合物的各碳原子中的最长纵向弛豫时间，这样可使磁化矢量恢复到平衡值。从图 3.15 可知，所得碳谱为全去耦谱，但 NOE 的增益很小，因去耦时间被控制为最短，NOE 刚产生随即终止。在此条件下，全去耦的碳谱具有较小的 NOE 影响，谱线高度正比于碳原子数目（近似性很高）。因此这种抑制 NOE 的门控去耦图提供了碳原子的定量信息，图 3.16 是一例。

2. 有 NOE 的门控去耦（*gated decoupling with NOE*）

有 NOE 的门控去耦分时图如图 3.17 所示。图中的横坐标是时间。从图可以看出，对所谓“门控去耦”而言，所得到的结果是有耦合分裂的碳谱线，因接收 ^{13}C 信号时去耦射频是关闭的，但采用此工作方式时，NOE 的作用是强的，除少部分时间外，大部分时间都有

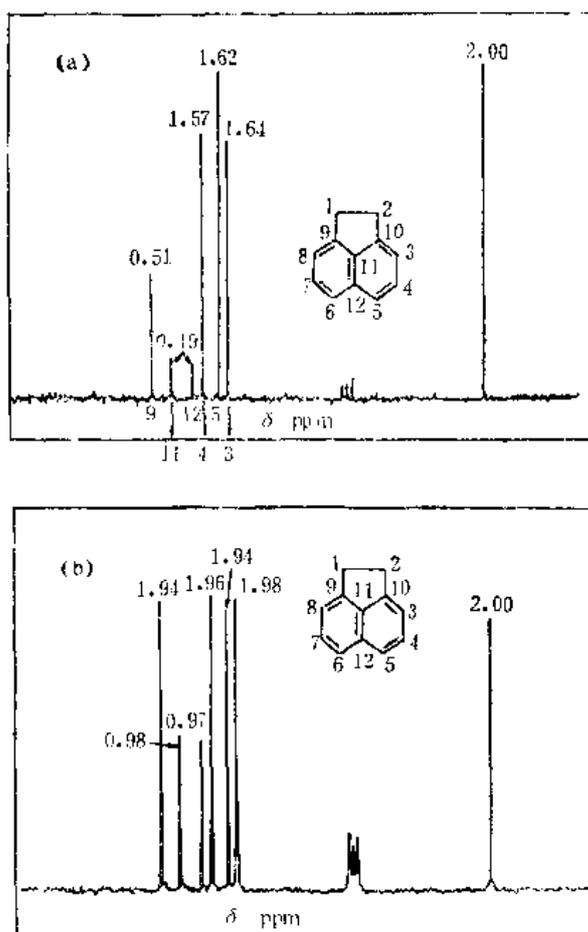


图 3.16 抑制 NOE 的门控去耦例

去耦照射, 也就有 NOE, 因此谱图的信噪比大为改善。

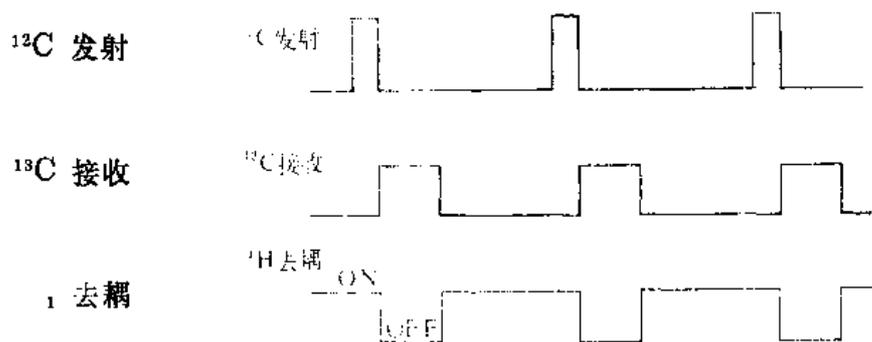


图 3.17 有 NOE 的门控去耦原理

3.4 弛 豫

本书在第一章讨论了有关弛豫过程的基本概念。在氢谱中, 未对弛豫作专门论述, 但在碳谱中, 则将用整个一节的篇幅讨论弛豫。这个原因有下列几点:

1) ^1H 的弛豫时间较短, ^{13}C 的弛豫时间较长, 碳核纵向弛豫时间 T_1 最长可达百秒的数量级。当然, 由于弛豫时间长, 所测定的数值的准确性也就高。2) 测定碳谱用的是傅里叶变换核磁谱仪。傅里叶变换仪器的激发脉冲强(较连续波仪器强几个数量级, 请参阅 1.6 节), 较连续波仪器容易发生饱和现象; 在未发生饱和现象时, 纵向弛豫时间的长短则影响谱峰的高度 (NOE 是另一影响峰高的因素, 但 NOE 的大小也和弛豫机制有关)。另一方面, 傅里叶变换仪器也便于测定弛豫时间。3) 在常规的全去耦碳谱中, 一种碳原子只有一条细的谱线, 这使弛豫时间的测定较简单 (参阅 3.4.2)。4) 从碳原子弛豫时间的测定可得出有关结构和分子运动的信息。

纵向弛豫时间 T_1 涉及峰高, 反映结构信息, 又便于测定, 所以本节的大部分内容是围绕 T_1 进行讨论的。横向弛豫时间 T_2 的测定较 T_1 困难, 可巧它对碳谱的影响并不大 (T_2 影响谱线半高宽, 但碳谱谱图很宽, 每条谱线就显得窄了), 因此本节对 T_2 的讨论较少。

3.4.1 有关纵向弛豫的理论

关于弛豫的基本概念请参阅 1.5 节。

用于核磁测定的试样为溶液。由于溶液中分子的布朗运动等原因, 样品分子中的有磁矩的核会受到一个起伏的局部磁场的作用。当起伏的局部磁场包含有所研究核的拉摩进动频率的分量时, 由于核磁矩和起伏的局部磁场的相互作用, 受射频 B_1 激发的核回到基态, 这时核自旋体系的能量传给了周围的环境 (亦称为“点阵” *lattice*), 这即是纵向弛豫过程。上面所指的“环境”, 系指所讨论的核自旋体系以外的物质, 包括同一分子中的与该核耦合的别的原子核。

这个过程和射频 B_1 使所研究的核产生能级间的跃迁有一定的相似性; 但这两种过程有下面的不同之处: 射频是相关的、单频的, 起伏的局部磁场则是无规的, 且有很

多频率分量。

具体分析（起伏的）局部磁场，它的产生有着不同的缘由，即纵向弛豫有着不同的机制。下面将逐个讨论纵向弛豫的机制。

1) (磁) 偶极-偶极作用 (*Dipole-dipole interaction, DD mechanism*)

对 $I = \frac{1}{2}$ 的核(包括 ^{13}C 核在内)来说，偶极-偶极弛豫是最重要的纵向弛豫机制，因此我们将作较详细的讨论。

设所讨论的核为 j ，与它相耦合的核为 i ， i 核在 j 核处产生局部磁场。该局部磁场的强度可用 (3-15) 式表达：

$$B_{\text{局}} = \pm \frac{\mu_i}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3-15)$$

式中 $B_{\text{局}}$ 为 i 核在 j 核处产生的局部磁场；

μ_i 为产生弛豫作用的核 i 的磁矩；

r_{ij} 为 i 、 j 二核之间的距离；

θ 为 r_{ij} 和外磁场 B_0 之间的夹角。

在溶液中， i 核随分子的翻滚， i 核磁矩（在 j 核处）产生起伏的局部磁场。该磁场具有一定的频谱宽度。此频谱宽度和分子的转动运动有关。为表征分子的转动，现定义（转动）相关时间 τ_c 。 τ_c 是转动的分子失去相的相关性 (*phase coherence*) 的时间常数， τ_c 也可理解为分子转动一个弧度的平均时间。利用数学运算可以导出：

$$J(\omega) = \bar{b}_{\text{局}}^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3-16)$$

式中 $J(\omega)$ 为谱密度函数 (*spectral density function*)，它表示由分子运动所产生的局部磁场频谱分布的范围及其相应的强度。

$\bar{b}_{\text{局}}^2$ 为局部磁场强度平方的平均值；

τ_c 为相关时间。

将 (3-16) 式以图形表示较为直观，此即图 3.18。

设弛豫所需的圆频率为 ω_0 。当 τ_c 大（即分子运动慢）时， $J(\omega)$ 随 ω 增加衰减快， $J(\omega_0)$ 强度不大。弛豫作用弱，因此 T_1 长。当 τ_c 短（即分子运动快）时， $J(\omega)$ 的分布宽，其强度并不大， $J(\omega_0)$ 值也不大，故弛豫作用也不太强，因此 T_1 也较长。当 τ_c 为中等大小时， $J(\omega_0)$ 值大，弛豫最有效， T_1 最短。按照上面所述情况，画出 T_1 和 τ_c 的函数关系，得到图 3.19。

在图 3.19 中，纵、横坐标轴均用对数坐标。从图 3.19 中可看到，在 τ_c 小的一端， $\frac{1}{T_1}$ 是正比于 τ_c 的。

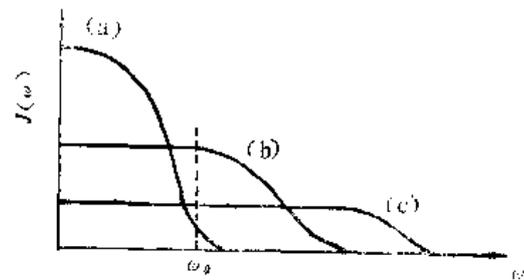


图 3.18 谱密度函数是 ω 的函数

(a) 长的 τ_c , $\omega_0 > \frac{1}{\tau_c}$;

(b) 中等的 τ_c , $\omega_0 \sim \frac{1}{\tau_c}$;

(c) 短的 τ_c , $\omega_0 < \frac{1}{\tau_c}$ 。

图 3.19 的纵坐标是 T_1 , 它也可以标为 T_1^{DD} 。
 T_1^{DD} 是指对应偶极-偶极机制的纵向弛豫时间。

在图 3.19 的左侧, $\frac{1}{T_1}$ 和 τ_c 成正比, 从有关理论可导出下式 (严格讲需在分子转动是各向同性的条件下):

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \hbar^2 \gamma_c^2 \gamma_H^2 r_{cH}^{-6} N \tau_c \quad (3-17)$$

式中 T_1^{DD} 为 ^{13}C 核相应 DD 机制的纵向弛豫时间;

r_{cH} 为所讨论的 ^{13}C 核和产生弛豫作用的氢核之间的距离;

N 为起弛豫作用的氢核的数目;

其它参数同以前定义。

从上式可知, $\frac{1}{T_1^{DD}}$ 和 r 的负六次方成正比, 因此实际起弛豫作用的氢核为与碳原子相连的氢核, 所以 N 则是所讨论的碳原子上所连接的氢原子的数目, 因而有 $T_1(\text{C}) \gg T_1(\text{CH}) > T_1(\text{CH}_2)$ 。

当碳核的弛豫仅为 DD 机制时, 理论上可导出此时有最大的 NOE 增益 1.988, 由此可知:

$$\text{DD}\% = \frac{\eta_c}{1.988} \times 100 \quad (3-18)$$

式中 DD% 为 DD 机制在弛豫过程中所起作用的百分数;

η_c 为实测的 NOE 增益

需注意的是, T_1 是纵向弛豫的时间常数, 弛豫的速度是用 $\frac{1}{T_1}$ 衡量的。(3-18) 式可更明确的写为:

$$\frac{1}{T_1^{DD}} : \frac{1}{T_1^{\text{obs}}} = \eta_c : 1.988 \quad (3-19)$$

式中 $\frac{1}{T_1^{\text{obs}}}$ 为所测得的 (总的) T_1 。

2) 自旋转动机制 (spin rotation, SR mechanism)

前述的 DD 作用来自所讨论的核磁矩及其附近的核磁矩的相互作用。自旋转动弛豫则来自分子磁矩转动所产生的波动磁场和核磁矩的作用。分子磁矩是由分子内的电荷分布引起的。分子中的一部分相对分子骨架的快速转动, 亦产生自旋转动弛豫。

甲基处于分子的末端, 可快速旋转, 因而甲基 SR 弛豫机制较强。按 (3-18) 式, 甲基的 NOE 增益将低于别的连有氢的碳原子。在此同时, 甲基的 T_1 将长于 (3-17) 式的预期值。

3) 标量耦合 (scalar coupling, SC mechanism)

以 AX 体系为例, A 与 X 之间有耦合作用, 当 X 核的弛豫很快进行 (或其它原因, 如 X 核进行快交换反应) 它可加速 A 核的弛豫。三溴甲烷中的碳原子, 其 T_1 仅 1.65 秒, 这是因为溴原子核的四极矩弛豫很快, 因而 ^{13}C 的 T_1 很短。

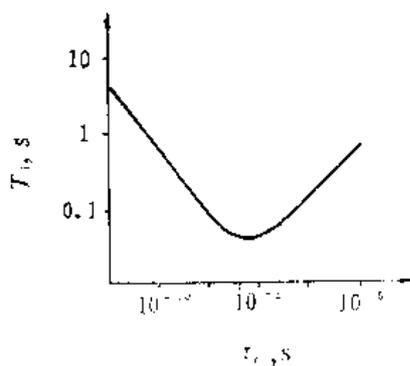


图 3.19 T_1 和相关时间 τ_c 的关系

4) 化学位移各向异性 (*chemical shift anisotropy, CSA mechanism*)

在 2.1 中曾讨论过化学键的磁各向异性, 由于分子的布朗运动, 仅有一个平均的化学位移值表现出来, 但是当分子运动时, 磁各向异性的化学键会产生一个起伏的局部磁场, 使受各向异性屏蔽的原子核产生弛豫, 在大部分情况下, 此机制对 ^{13}C 弛豫作用不大。

5) 四级矩弛豫

四级矩弛豫已在 2.7 节中介绍过, 对 $I > \frac{1}{2}$ 的核的弛豫起重要作用。 ^{13}C 的 $I = \frac{1}{2}$, 因此 ^{13}C 没有四级矩弛豫, 但四级矩弛豫可起间接作用, 如前述的标量耦合机制。

6) 顺磁物质的影响

顺磁物质的存在会影响到所研究的核的弛豫。就其本质讲, 仍属于偶极-偶极作用。顺磁物质有未成对电子, 而电子磁矩比核磁矩大三个数量级, 因此产生很强的局部磁场, 即产生很强的弛豫作用, 氧是顺磁物质, 故准确测定 T_1 时, 需经过仔细的操作去氧。

纵向弛豫作用有多种机制, 观测到的 T_1 值是各种机制贡献的总和, 因此有

$$\frac{1}{T_1^{\text{obs}}} = \frac{1}{T_1^{\text{DD}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SR}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SC}}} + \frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} + \dots \quad (3-20)$$

式中 T_1^{obs} 为观测的 (总的) T_1 ;

T_1^{DD} 、 T_1^{SR} ... 分别为 DD、SR... 等机制所对应的 T_1 。

3.4.2 弛豫时间的测定

1. 倒转回复法 (*inversion recovery, IR method*)

倒转回复法是测定 T_1 的精确度最高的方法, 通过它又可加深对核磁基本概念的了解。故作一介绍。

图 3.20 上方表述了此法所用的脉冲序列, 即: $180^\circ - \tau$ (变化) $- 90^\circ - T$ ($> 5T_1$)。如括号所注, 每次 180° 和 90° 脉冲之间的时间间隔 τ 不是常数, 它逐次从小到大逐渐变化; 时间间隔 T 则始终大于 $5T_1$, 此处 T_1 代表化合物中各碳 T_1 的最长者。

图 3.20 下方表示了在一系列脉冲作用下 (某一种核的) 磁化矢量的行为。经长于 $5T_1$ 的时间间隔, 磁化矢量恢复到平衡值 M_0 。 180° 脉冲使它转到 $-z$ 轴方向。经过 τ 的时间间隔, M 往 M_0 回复, 随着 τ 的增长, M 从 $-z$ 轴方向回复到 z 轴方向。 90° 脉冲使 M 转到 $-y'$ 轴 (或 y' 轴方向, 视 M 沿 $-z$ 还是 z 轴方向), 产生可检测信号 (随即采样)。上述过程, 可准确计算。重新写出式 (1-36):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

经积分有:

$$M_z - M_0 = A e^{-t/T_1} \quad (3-21)$$

图 3.20 中的 τ 即对应 (3-21) 式中的 t , 需注意它的数值是以 180° 脉冲结束时开始计算的。代入起始条件:

$$M_z(0) = -M_0$$

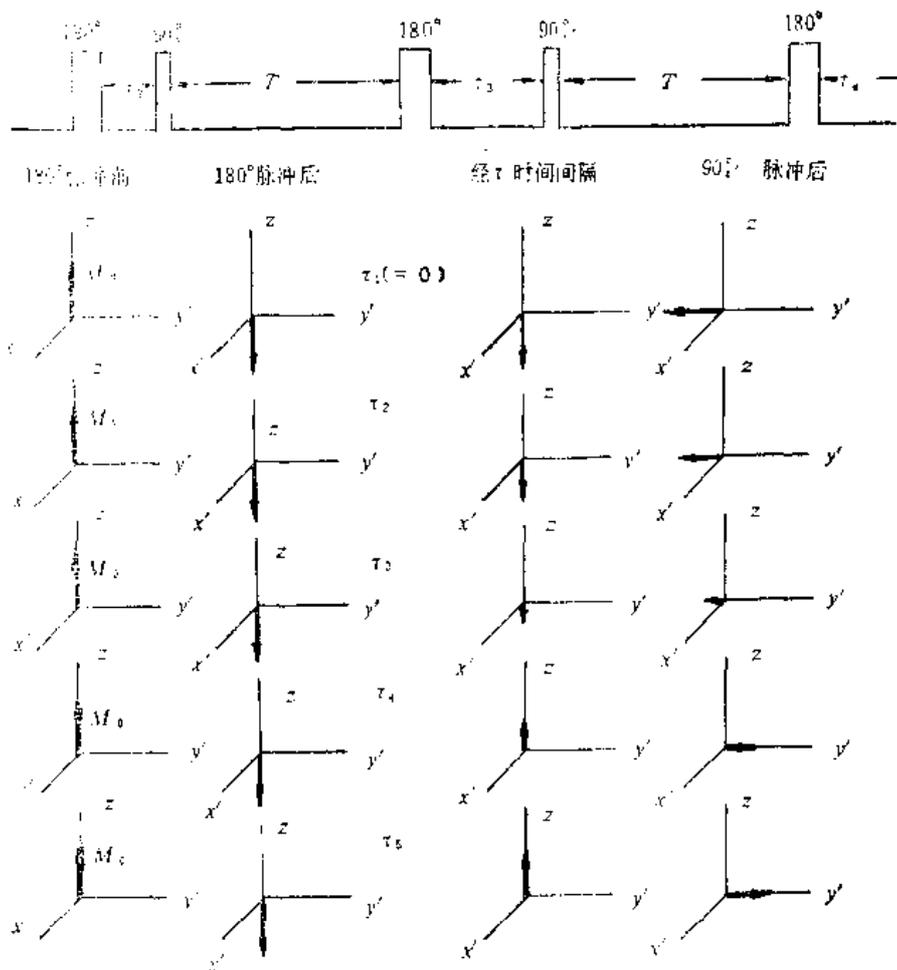


图 3.20 倒转回复法测定 T_1 的原理

可得到 $A = -2M_0$ ，所以 (3-21) 式成为

$$M_z = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (3-22)$$

该式可写为：

$$\ln \frac{M_0 - M_z}{M_0} = -\frac{t}{T_1} + \ln 2 \quad (3-23)$$

以 $\ln \frac{M_0 - M_z}{M_0}$ 对 t (即现在的 τ) 作图，其斜率为 $-\frac{1}{T_1}$ ，由此可求出 T_1 。

图 3.21 是用倒转回复法测定 T_1 的例子。化合物中不同的碳原子的 T_1 是不同的。从图中可看出二苯醚的 1-位碳原子 T_1 最长，4-位碳原子的 T_1 最短（它的信号在 $\tau = 2$ 秒以后即为正值）。

关于 T_1 的其它测定方法，为节省篇幅，本书不再赘述。对此有兴趣的读者，可参阅文献 24，其中介绍了五种测定法（包括各种改进方法）。

2. T_2 的测定法

在 1.5 中已讲过，从核磁谱线的半高宽可以计算 T_2 ，但求出的表观 T_2 很大地受磁场不均匀性的影响，计算结果误差较大，自旋回波方法则克服了上述缺点，有关自旋回波的原理及其用于 T_2 的测定将在 4.1 节中阐述。

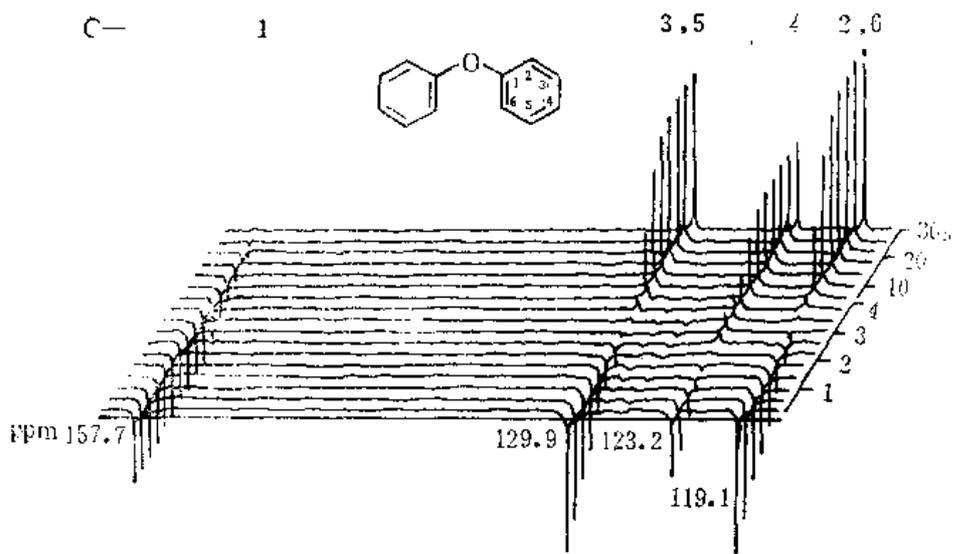


图 3.21 倒转回复法测定 T_1 例

3. 自旋锁定 (spin locking) 实验

自旋锁定实验又叫做在旋转坐标系的自旋-点阵弛豫时间 $T_{1\rho}$ 的测定, 它所用的脉冲及磁化矢量行为如图 3.22 所示。

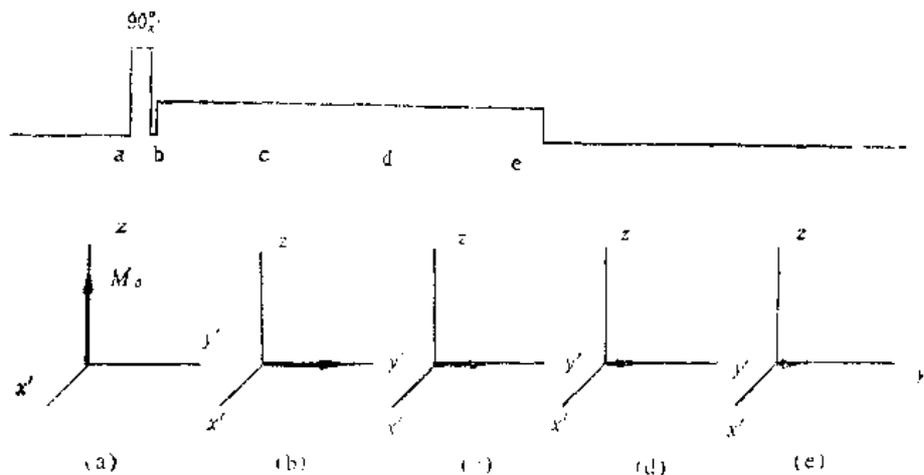


图 3.22 自旋锁定法的原理

90° 脉冲使 M_0 从 z 轴转到 y' 轴, 此时即把 B_1 从 x' 移到 y' 轴, 即沿着 y' 轴加 B_1 且使它延续一较长的时间间隔。磁化矢量 M 与 B_1 方向相同, 它们之间的力矩为零, M 不能再改变方向, 因此叫做自旋锁定。 B_1 对 M 的作用相当于一个静磁场的作用。由于这时 M 是沿着 B_1 方向发生弛豫的, 在某种意义上类似于固定坐标系中的自旋点阵弛豫过程, B_1 相当于固定坐标系中的 B_0 , 因此这是在旋转坐标系中的 T_1 型弛豫, 故称为 $T_{1\rho}$ (ρ 表示旋转坐标系)。

$T_{1\rho}$ 的测定并不困难, 而通过 $T_{1\rho}$ 的测定却得到了 T_2 的信息, 因为对非粘性的液体有 $T_1 \approx T_{1\rho} \approx T_2$; 对粘性液体则有 $T_1 > T_{1\rho} \approx T_2$; 即 $T_{1\rho}$ 总是近于 T_2 的。

3.4.3 T_1 的应用

1. 提供结构信息

从有机鉴定的角度来看, T_1 对碳原子(特别是季碳原子)的指认能提供重要依据, 因而可提高所推测结构的可靠性。

典型的例子如利血平 (*reserpine*) 中季碳的指定, 结构式上所注的时间为该碳原子的 T_1 (以秒为单位)。从中可看到四个连甲氧基的季碳原子的 T_1 很有规律性:

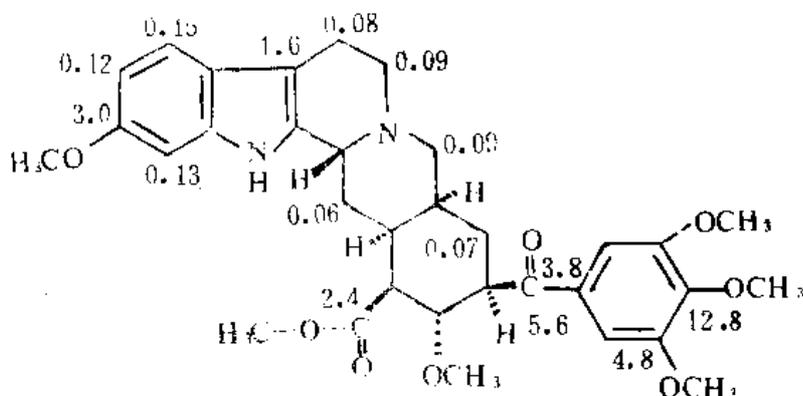
12.8 秒: 两侧邻碳原子均为季碳。

4.8 秒: 一侧邻碳原子为季碳, 另一侧为 CH。

3.0 秒: 两侧邻碳原子都为 CH。

这反映了 DD 作用的特点。 T_1 的观测证实了基于化学位移的指认。

2. T_1 促进关于分子运动和溶液的研究



T_1 可提供如下信息: 分子的大小、分子运动的各向异性、分子内旋转、空间位阻, 分子的柔韧性 (*molecular flexibility*)、分子 (或离子) 与溶剂的缔合等^[23]。

T_1 的测定对于溶液的研究 (如高聚物分子的链段运动、交换反应等) 也是一重要手段。

3.5 核磁共振碳谱的解析

核磁共振碳谱应用于多项研究, 本书只讨论在有机结构鉴定中的应用。事实上, 碳谱的百分之九十以上都应用于结构鉴定。

在讨论谱图解析之前, 简述样品的制备及作图。

3.5.1 样品的制备及作图

1. 样品的制备

碳谱样品的制备和氢谱很类似, 需配制成适当浓度的、粘度小的溶液。由于碳谱的灵敏度远低于氢谱 (见 3.1 节), 即或采用傅里叶变换仪器并进行累加实验、采用全去耦 (这是最常采用的作图方式, 同时有 NOE 增益) 等, 一般情况下样品量仍需几十毫克。具体用量与样品分子量、结构特点、累加时间有关。

虽然碳谱不受溶剂中氢的干扰，但为兼顾氢谱的测定及锁场需要，仍常采用氘代试剂作溶剂（参阅 2.9.1）。

2. 作图

作碳谱都采用傅里叶变换核磁谱仪。作图涉及的参数多（脉冲倾角、脉冲间隔、扫描谱宽等）；也涉及采样、数据处理及累加的问题，还有双共振的有关事项等^[22,23]。

常规碳谱为全去耦谱图。为区分碳原子的级数，需再作偏共振去耦谱。当化合物中碳原子数目多，谱线密集，采用偏共振去耦谱线重叠现象仍严重时，需采用 APT 或 DEPT 等技术（参阅 4.2 节）。从指认的需要可作选择性去耦；从定量的需要可作抑制 NOE 的门去耦等（参阅 3.3 及 3.4 节）。

碳谱中仍可应用位移试剂，因位移试剂的结构、原理均已在氢谱中阐述过(2.6.4)，此处不再重复。

3.5.2 碳谱解析的步骤

以下解析碳谱的步骤可供读者参考。

1. 鉴别谱图中的真实谱峰

1) 溶剂峰。

氘代试剂中的碳原子均有相应的峰，这和氢谱中的溶剂峰是不一样的（氢谱中的溶剂峰仅因氘代不完全引起），因此应熟悉氘代试剂峰组的形状和位置。氘代试剂都是小分子， τ_c 小， T_1 长，虽然它的用量大，但其谱峰强度并不太高。

表 3.11 常用氘代试剂的 ^{13}C 信号

氘代试剂	CDCl_3	CD_3COCD_3		CD_3OD	C_6D_6	$\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$			CD_3SOCD_3
δ_c	77.0	30.2	206.8	49.3	128.7	123.5	135.5	149.8	39.7
峰形	t	T	s	T	t	t	t	t	T

注 1. 氘的自旋量子数 $I=1$ ，它对 ^{13}C 产生的分裂应按 $2n+1$ 计算。被分裂的各 ^{13}C 谱线的强度不能用二项式展开系数表示。

注 2. 按惯例，*s, d, t, q* 分别表示单峰、二重峰、三重峰、四重峰。更多的分裂则以阿拉伯数字直接表示，如“7”表示七重峰。

2) 杂质峰

杂质峰的判别可参照氢谱解析时杂质峰的判别（2.9.2）。

3) 作图条件选择的好坏，会对谱图产生影响。其中最重要的是不要遗漏了季碳的谱线。脉冲倾角较大而脉冲间隔又不够长时往往季碳不出峰。当扫描谱宽不够大时，扫描宽度以外的谱线会“折叠”到谱图中来，造成解析的困难。

2. 由元素组成式计算化合物的不饱和度，请参阅氢谱中不饱和度的计算（2.9.2）。

3. 分子对称性的分析

若谱线数目等于元素组成式中碳原子数目，说明分子无对称性；若谱线数目小于元素组成式中碳原子数目，说明分子有一定对称性，这在推测结构时应予以注意。化合物中碳原子数目较多时，应考虑到不同碳原子的 δ 值可能偶然重合。

4. 碳原子 δ 值的分类

碳谱大致可分为三个区:

1) 羰基或叠烯区, $\delta > 150\text{ppm}$, 一般 $\delta > 165\text{ppm}$ 。分子中如存在叠烯基团, 叠烯两端的碳原子应在双键区也有峰, 两种峰的同时存在才说明有叠烯的存在。 $\delta > 200\text{ppm}$ 的信号, 只能属于醛、酮类化合物, 靠近 $160-170\text{ppm}$ 的信号则肯定属于酸、酯、酸酐等化合物 (3.2 节)。

2) 不饱和碳原子区 (炔碳原子除外) $\delta = 90-160\text{ppm}$ (一般情况 $\delta = 100-150\text{ppm}$)。烯、芳环、除叠烯中央碳原子的所有其它 sp^2 碳原子、碳氮三键的碳原子都在这个区域出峰。

由前两类碳原子可计算相应的不饱和度, 此不饱和度与分子的不饱和度之差表示分子中成环的数目。

3) 脂肪链碳原子区。 $\delta < 100\text{ppm}$ 。饱和碳原子若不直接连氧、氮、氟等杂原子, 一般其 δ 值小于 55ppm 。炔碳原子 $\delta = 70-100\text{ppm}$, 其谱线在此区, 这是不饱和碳原子的特例。

5. 碳原子级数的确定

由偏共振或 APT 等技术可确定碳原子的级数。(参阅 3.3 及 4.2 节), 由此可计算化合物中与碳原子相连的氢原子数。若此数目小于分子式中氢原子数, 二者之差值为化合物中活泼氢的原子数。

6. 结合上述几项推出结构单元, 并进一步组合成若干可能的结构式。

7. 进行对碳谱的指认。从前述步骤推出几个可能的结构式。通过对碳谱的指认, 从它们中间找出最合理的结构式, 此即正确的结构式。

另外, 补充下面两点:

1) 当有偏共振的次级效应、或选用了选择性去耦、低功率选择性去耦等手段时, 应寻找相应的结构信息。

2) 氢谱和碳谱是相互补充的。当未知物已有氢谱时, 应把碳谱、氢谱结合起来一起分析。关于综合分析氢谱及碳谱的要点请参阅 8.1 节。

3.5.3 谱图解析举例

例题一: 未知物分子式为 C_8H_{18} , 全去耦及偏共振去耦谱分别如图 3.23(a)、(b) 所示, 试推出其结构。

解: 由元素组成式可算出该化合物的不饱和度为零, 即该化合物为链状饱和烃。

全去耦谱图清楚地显示了五条谱线, 其谱线数小于分子式中碳原子数目; 其中第三条谱线和第四条谱线突出地高, 这说明一些碳原子具有相同的 δ 值, 即该化合物分子有一定对称性。从谱线高度可以估计峰 3 对应三个(化学等价的)碳原子, 峰 4 对应两个碳原子。从偏共振去耦谱可见峰 1 是三重峰, 峰 3 是四重峰; 峰 2 是单峰, 它几乎和峰 3 的四重峰的最低场峰重合。高场部分峰组显示偏共振去耦的次级效应。从其中的较高峰组可以分析出峰 4 是四重峰, 峰 5 的分裂情况看不清楚。但从峰 1 到峰 4 的裂分情况已相应于十七个氢原子, 由此可推出峰 5 代表一个 CH_3 。

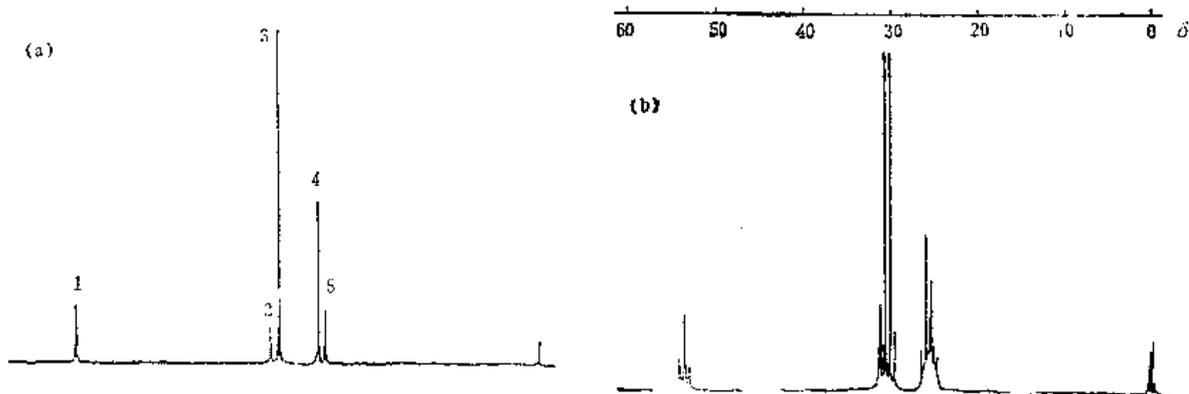
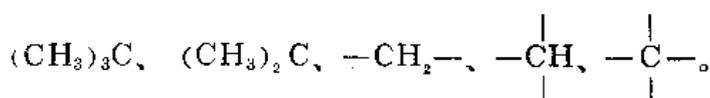
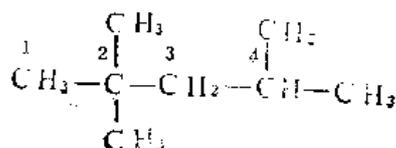


图 3.23

从上面分析可知，分子的结构单元为



CH_3 在最低场说明它相邻大的取代基，因此它应同特丁基相连，即分子中有 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$ ，它与剩下的一 CH 及 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 只能连成如下形式：



即只有一个可能的结构。

为进行指认，我们可以用 Lindeman Adams 公式计算各个碳原子的 δ 值，并与实测值相比较，其结果如下：

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
谱线编号	3	2	1	5	4
实测值	30.21	31.13	53.44	24.87	25.59
计算值	30.27	31.75	53.47	23.85	23.11

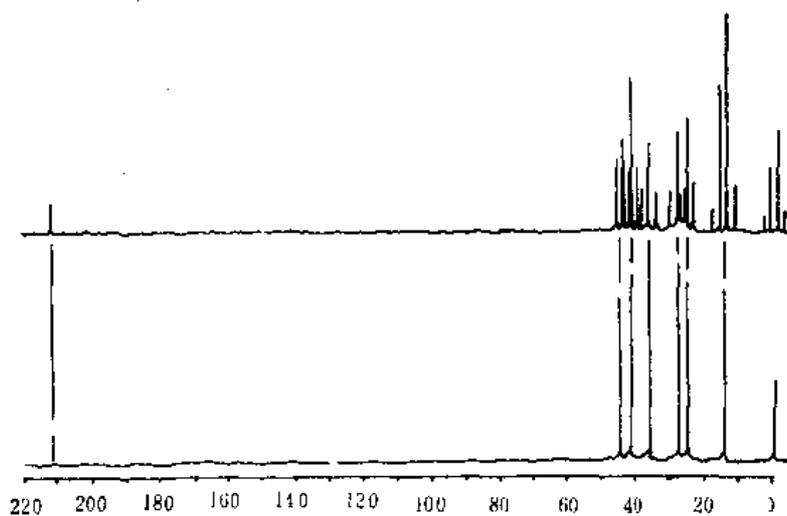
由上述数据可知，实测值与计算值最大差值仅为 2.4ppm，谱线分裂的多重性（即碳原子的级数）也与结构符合，说明该结构是正确的。

例题二：某未知物分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ ，其核磁共振碳谱如图 3.24 所示，试推出其结构。

解：由分子式可计算出化合物不饱和度为 2。

全去耦碳谱显示七条谱线，与分子式相符，说明分子不具有对称性，即每条谱线代表一个碳原子。

从偶共振去耦的结果可计算出碳原子上连接的共 12 个氢，与分子式含氢数相符。



δ ppm
图 3.24

这说明分子中不存在活泼氢。

碳谱低场的峰 (212ppm) 表明饱和酮的存在, 碳谱中未见双键碳原子谱线, 因此分子必须构成一个环。

高场部分谱线显示, 1CH , 4CH_2 , 1CH_3 。 CH_3 只能在环外。从它的 δ 值可知甲基应与饱和碳原子相连 (不能连羰基)。

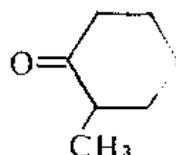
甲基不能连羰基, 如果羰基在环外, 则至少有三个碳原子在环外。当剩下的四个碳原子构成一个环时, 会有两个碳原子化学等价, 全去耦碳谱只能观察到六条谱线。当剩下三个碳原子构成三元环时, 将出现异常小的 δ 值。上述两种情况均不存在, 因此, 考虑羰基和 CH 及所有 CH_2 构成了一个六员环。在此情况下, 甲基连在 CH 上。即化合物的结构为:



甲基取代若在 4-位, 分子具有对称性, 全去耦谱线将减少两条。因此甲基取代只能在 2-位或 3-位。下述理由说明甲基取代在 2-位:

- 1) 羰基的 δ 值较大, 这说明其 α -碳原子上很可能有取代。
- 2) CH 的 δ 值较大, 说明它与羰基相连。若 CH 不与羰基相连, 应有两个 CH_2 的 δ 值较大。

综上所述, 未知物结构为:

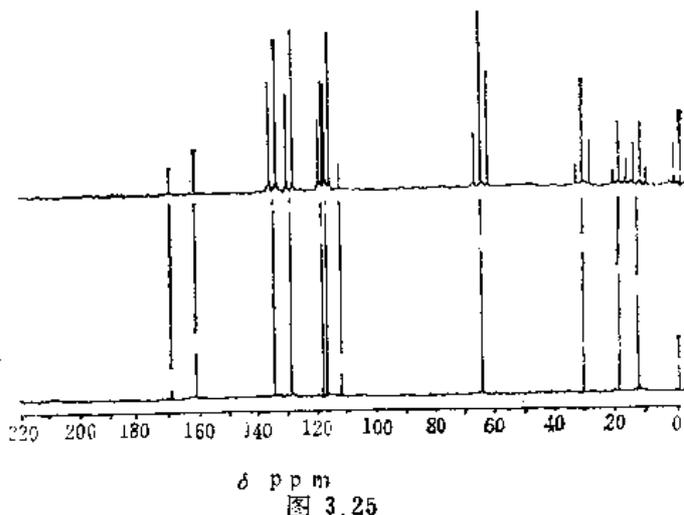


如果将上结构式由六员环更换为五员环（把环上一个 CH_2 转到 CH 和 CH_3 之中），在其碳谱中将会有三个 CH_2 （邻接羰基的 CH_2 、邻接 CH 的两个 CH_2 ）的 δ 值较大。如有氢谱，从甲基的峰形更易判断这两种结构。

例题三：某未知物分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ，其核磁共振碳谱如图 3.25 所示，试推出其结构。

解：由分子式可计算出该化合物不饱和度为 5，因此应考虑到苯环的存在；

全去耦碳谱显示 11 条谱线，与分子式相符，这说明分子不具有对称性。



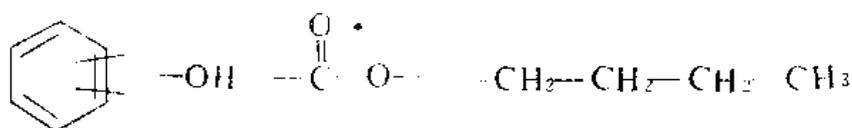
从偏共振去耦的谱图可计算出连接在碳原子上的氢共 13 个（最高场为一组四重峰），比分子式中的氢原子数少 1，说明分子中含有一个活泼氢。该未知物只含碳、氢、氧，因而活泼氢必为羟基。

大于 112ppm 的范围共显示了七条谱线，结合全去耦和偏共振去耦的谱图可知它们代表一个二取代苯环和一个羰基。由于苯环显示六条谱线，二取代基不可能是对位关系。羰基的 δ 值为 170ppm，它必须与杂原子相连，并可能再与不饱和键相连。

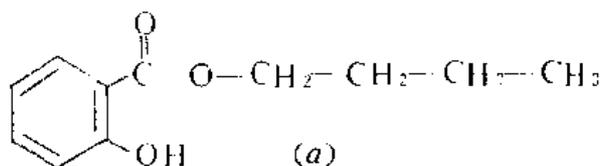
由于苯环加羰基的不饱和度已等于 5，分子中不可能存在饱和环。

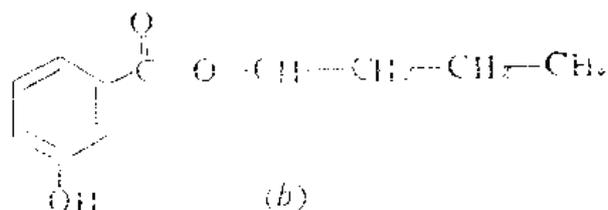
从碳谱脂肪族碳原子区的谱线可知样品分子中只有一个 CH_3 和三个 CH_2 ，因此它们不可能构成支链的链。由于三个 CH_2 中只有一个 CH_2 的 δ 值较大 (65ppm)，另外两个 CH_2 的 δ 值较小，逐渐接近甲基的 δ 值，由此可以知道它们构成 $-\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的结构单元，X 表示一个吸电子的基团。

综合上面所述，该未知物的结构单元为：

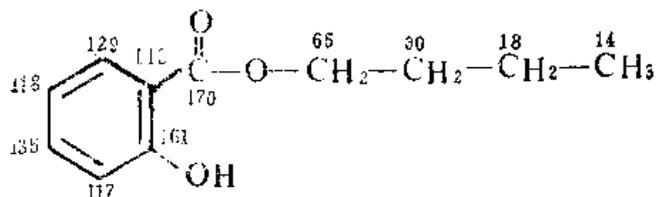


正丁基不能连羟基（造成结构封闭）；也不能连苯环或羰基（ $\alpha-\text{CH}_2$ 的 δ 值不能高至 65ppm），因此正丁基只能和氧原子相连。结合上述结构单元，可知苯环的取代基应为 OH ， COOC_4H_9 或 COOH OC_4H_9 。为对这两种情况作出选择，可以用式 (3-7) 及表 3.4 的参数计算烷基中 α -碳原子的化学位移。计算结果表明，二取代基为 OH 及 COOC_4H_9 ，因此该未知物只存在两种可能结构：





为确定这两个基团在苯环上的取代位置，可以分析苯环上有两个取代基的碳原子的 δ 值。161ppm 的谱线属于羟基取代的碳原子。112ppm 归属于羧基取代的碳原子，它比未取代的苯环 δ 值 128.5ppm 降低了 16.5 ppm，该碳原子必然处于羟基的邻位(参



阅表 3.9)，因此结构 (a) 是合理的。对其指认的合理性也进一步证实了此结论的正确性。

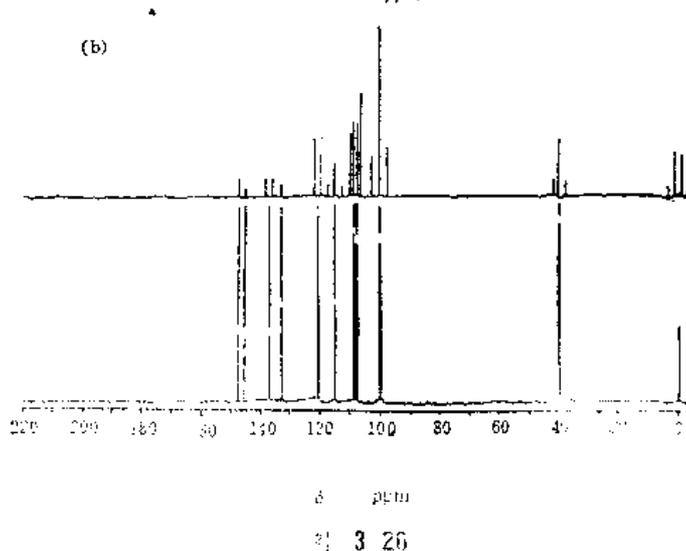
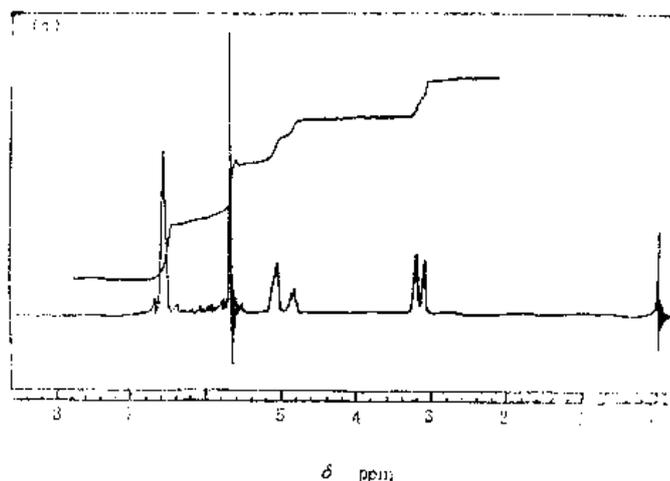
例题四：未知物分子式为 $C_{10}H_{10}O_2$ ，核磁共振氢谱及碳谱如图 3.26(a)、(b) 所示。试推出其结构。

解：由分子式 $C_{10}H_{10}O_2$ 可计算出该化合物不饱和度为 6，由此可估计该化合物含苯环。

碳谱全去耦谱呈现十条谱线，由此可见分子无对称性，即每条谱线对应一个碳原子。

由碳谱的偏共振去耦结果可计算出与碳原子相连的氢共 10 个。这正好与分子式相符。此结果也说明化合物中不存在与杂原子相连的氢原子，即此化合物中不存在羟基。

从低场到高场，氢谱积分曲线显示各种氢的比例为 3:3:2:2。从各峰组的 δ 值可知，最低场的三个氢应为芳环上氢，中间部分的五个氢谱的线位于烯氢的出峰范围。高场两个氢属于饱和脂



肪链氢。上述氢原子数之和为 10，与分子式中氢的数目相符。由于该未知物有三个芳香氧，说明它很可能为三取代的苯环。碳谱和氢谱都表明取代乙烯的存在。从氢谱 4.6—6.2ppm 峰组的峰形，从碳谱 113ppm 的 $=CH_2$ 信号，都可知这是取代的端乙烯。氢谱 5.5—6.2ppm 峰组的峰形（扣去 5.7ppm 处的单重峰）指出该未知物含有 $-CH_2-CH=CH_2$ 结构单元（请参阅 2.5.3）。3.18ppm 的二重峰即为与端烯相连的 CH_2 共振信号。

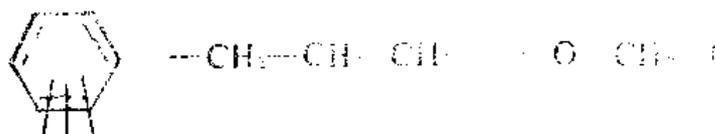
苯环加取代乙烯只有 8 个不饱和碳原子，但在碳谱 100—147ppm 内却呈现了九条谱线。分析碳谱及氢谱，不难知晓 $-O-CH_2-O-$ 的存在。其理由如下：

1) 碳谱羰基区无信号，说明该化合物不含羰基；前面也已分析了该化合物不含羟基，因此，氧原子只能存在于醚的形式。

2) 5.7ppm 的尖锐单峰不可能由任何烯氢产生。从积分曲线知该尖锐单峰对应 3 个氢原子，但饱和的 CH_2 基团的 δ 值能高达至此数值，此 CH_2 必须处于 $-O-CH_2-O-$ 之中。

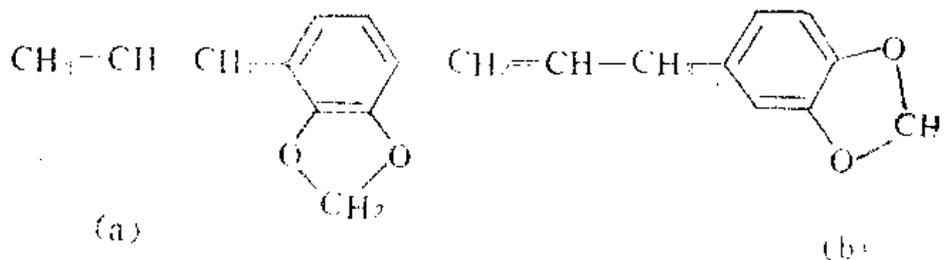
3) 由偏共振去耦结果可知，碳谱中 100ppm 的谱线代表一个 CH_2 基团。对一个饱和的 CH_2 基团来说，若其两侧都与氧原子相连，这个 δ 值是合理的。

综上所述，分子中存在着下列结构单元：



因未知物的不饱和度为 6，而上述结构单元的不饱和度之和为 5，因此未知物必含有一个环。

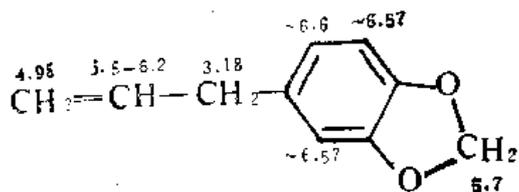
这样，未知物有二种可能的结构：



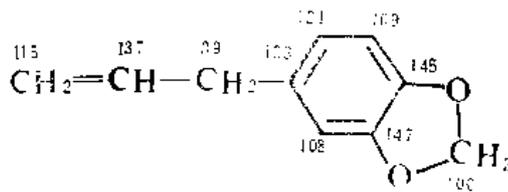
为选取最合理的结构，现考虑苯环上有烯丙基取代的碳原子的 δ 值。由碳谱知该 δ 值约为 133ppm，查阅表 3.9 可知，苯环上有一 $-CH_2X$ (X 代表任何基团) 取代时，被取代的碳原子的位移增量小于 16ppm；而 $-OR$ 基对邻位碳的位移增量为 -14.7 ppm，因此若属结构 (a)，被烯丙基取代的碳原子 δ 值应小于 130ppm。所以结构 (b) 是合理的。

以下的指认无论从 δ 值还是从裂分的峰形来看都是合理的，因此，该未知物结构为 (b)。

对氢谱指认如下:



对碳谱指认如下:



例题五: 未知物分子式为 $C_{11}H_{12}ON_2$, 其氢谱及碳谱如图 3.27 (a)、(b) 所示。试推出该未知物结构。

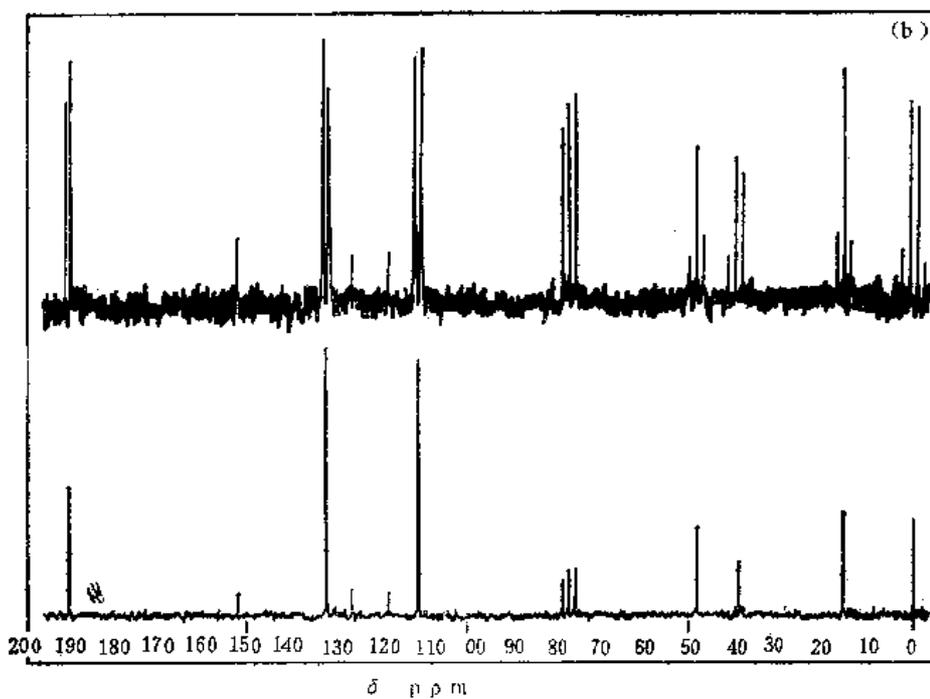
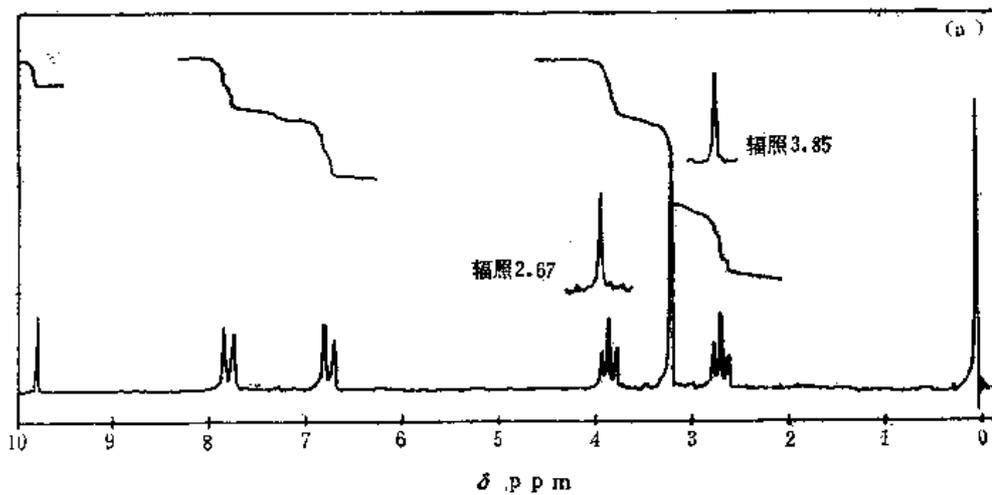


图 3.27

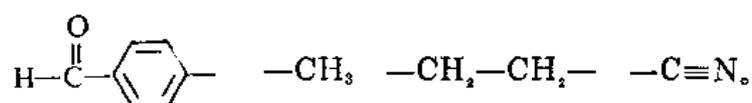
解：氢谱积分曲线从低场到高场显示各种氢原子数目之比为 1:2:2:2:3:2；再结合各峰组的 δ 值及峰形，氢谱从低场到高场所对应的官能团为：醛基、对位取代苯环、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及 $(\text{C})\text{CH}_3$ （自旋去耦实验证明二个 CH_2 相连）。

结合全去耦及偏共振去耦碳谱，可看出上述官能团的存在，但碳谱的苯环区多出一个单峰。

苯环及醛基有 5 个不饱和度，而从分子式计算有 7 个不饱和度，3 个饱和碳原子又不可能成环，而分子又含氮，明显地，该未知物存在腈基，它的谱线正好在碳谱的不饱和碳原子区。存在腈基也使 7 个不饱和度的要求得到满足。

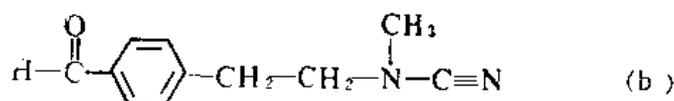
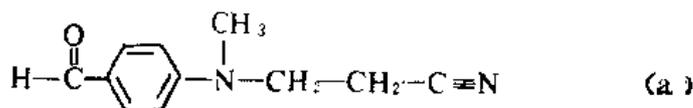
碳谱醛基的信号在 190.5ppm，明显地低于饱和醛的 δ 值，因此醛基应与不饱和键相连，对本题来讲，只能是与苯环相连（若与腈基相连则造成结构封闭）。

由上所述，该未知物所含的结构单元为：



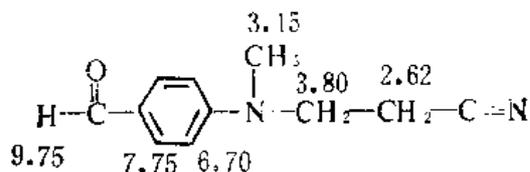
上述结构单元与分子式相比，还余一个 N 原子。

由上述结构单元，只能组成两种可能的结构：

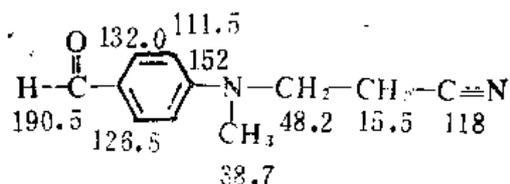


从碳谱 152ppm 的单峰可排除 (b)，因 CHO 或 CH_2 的取代都不可能产生 δ 高达 152ppm 的谱线。因此未知物结构为 (a)。

氢谱指认：



碳谱指认：



从指认的合理性可进一步肯定结构 (a) 的正确性。

例题六：某化合物分子式为 $C_{14}H_{16}O_2$ 。图 3.28 (a) 为其全去耦碳谱（并注有偏共振去耦的结果），(b) 为氢谱谱图。试推出其结构。

解：由分子式求得该分子的不饱和度为 5，由此看来它很可能含有一个苯环。

14 个碳原子在全去耦图上只有 12 条谱线，说明分子有一定对称性。

δ 为 169.8ppm 处的峰对应与杂原子相连的羰基（羧酸、羧酸酯类的基团），这与分子式中含 2 个氧相符。 δ 为 148.5—125.5ppm 处的四条谱线很可能对应一个苯环，从其化学位移植、性峰的多重及峰之间的相对强度比等信息推测，很象一个单取代苯环。

羰基及苯环已具有 5 个不饱和度，因而该分子再无剩余的不饱和度。

假定谱线 3、4 为两个碳（相应地它们连结的氢原子数为 4）结合偏共振去耦的结果，可计算出整个碳谱所反映的共 14 个碳、20 个氢。这正好与分子式相吻合。

从氢谱可立即看出是单取代苯环，且取代基为第一类取代基（参阅 2.5.1）。

从碳谱、氢谱的高场部分都可看出 4 个甲基的连结应是 3 种形式：

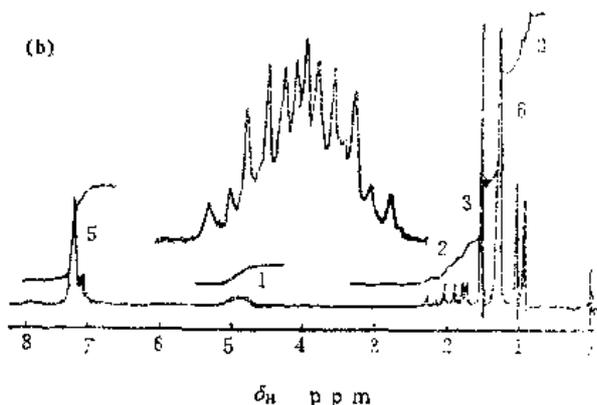
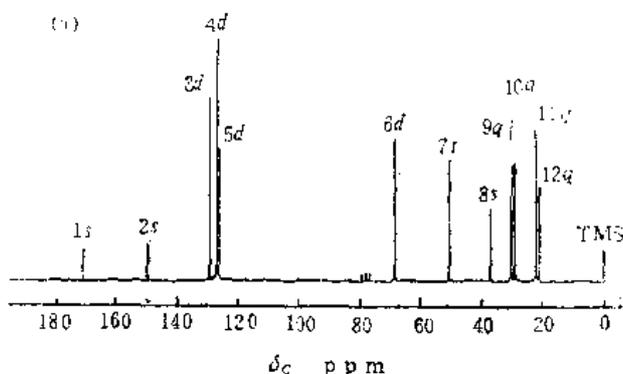
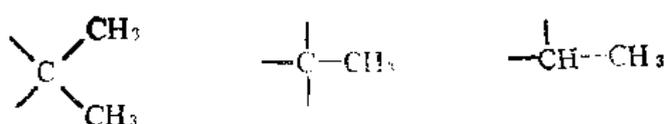
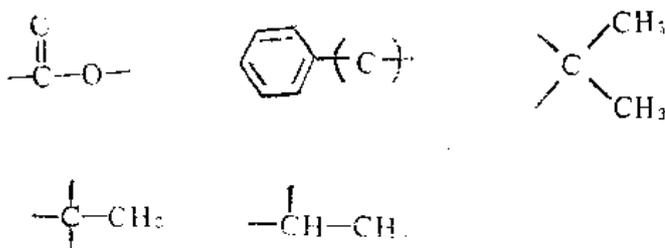


图 3.25

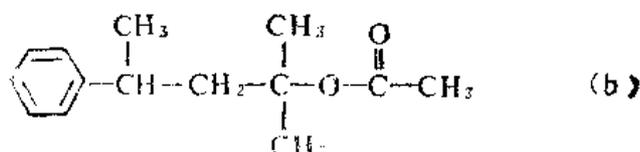
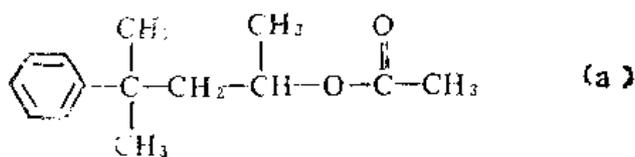


从碳谱的 6、7 号峰可知内分子有 CH 和 CH_2 。综合上面所述，分子的结构单元为

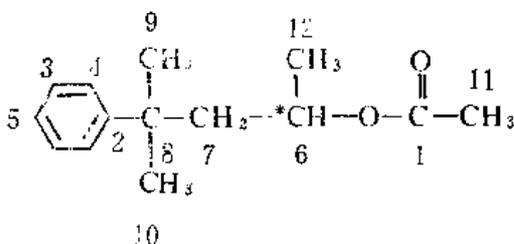


需注意的是 $-\text{CH}_2$ 不能与氧相连，因为氢谱中其 δ 值在 2ppm 之内。

由上述分析得出可能的结构式为：



为进一步判断 (a)、(b) 结构哪个正确，可再从碳谱中分析。其中的 $6d$ 峰可否定 (b)。因为，若为 (b)，季碳原子的 δ 值不可能小于 40ppm，因此该化合物的结构为：



碳原子旁标注的数字为碳谱中的谱线标号。读者可用 3.2 节中的数据表进行校核。需说明的是，注有“*”号的碳原子是不对称碳原子(它连有 4 个不同的基团)，在其 β 位季碳原子上的两个甲基仍表现出化学不等价；因碳谱的 δ 值范围大，因此可在碳谱中表现出来。至于谱线 11、12 则是偶然接近的。

氢谱中第一类取代基单取代的苯环图谱很清楚，不用再加说明。同碳上的两个甲基虽化学不等价，但因氢谱 δ 差值太小，因而反映不出来。亚甲基上两个氢因该碳与不对称碳原子相连，因此它们化学不等价，与其相邻的 CH 构成 ABX 系统，可见 AB 部分的八条线谱中的六条，高场两条谱线被甲基峰所掩盖。CH 是 ABX 体系的 X 部分，但它又与甲基相连，4 强峰、2 弱峰进一步被甲基四裂分，谱线重叠严重。四重裂分时，内侧二峰强度大因而不易被掩盖，外侧二峰强度小易被掩盖。从 CH 的放大图我们可看到 4 强 2 弱谱线的二裂分。

第四章 核磁共振的新进展

脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪的问世使低同位素丰度、低灵敏度的同位素的核磁测定成为现实。近几年来,由于各种脉冲序列的应用,核磁共振波谱学又有很重要的进展。与有机结构鉴定有关的新技术主要集中在各种二维核磁共振谱和各种测定碳原子的级数(伯、仲、叔、季)的方法上。后者又称为碳-13谱线多重性(*multiplicity*)的确定,因碳原子上相连的氢原子数目不同将导致碳谱线分裂数目的不同。本章将着重讨论上述两个课题。

本章将从经典物理的角度进行讨论,因其具有三个优点:

- 1) 从经典物理的角度,即从宏观磁化矢量进行讨论,物理意义明确。
- 2) 化学工作者易于掌握。
- 3) 除少数情况外,用经典物理方法均可得出正确、清晰的结论。

读者在掌握本章基本内容之后,将可以看懂有关课题的大部分文献。

4.1 基本知识

无论是碳谱谱线多重性的确定还是二维谱,都要应用各种脉冲序列。它们所涉及的基础知识是相同的,为此,我们先讨论本章有关的基本知识。

4.1.1 横向磁化矢量

1. 横向磁化矢量的产生

样品中的磁性核(有磁矩的核)在静磁场 B_0 的作用下产生了宏观磁化矢量(宏观磁化强度矢量) M 。为使磁性核发生共振,需要应用一个恰当频率的电磁波。射频电磁波是线偏振磁场,它可以分解为两个旋转方向相反的圆偏振(旋转)磁场。其中之一,旋转方向与原子核进动方向相同,该旋转磁场与宏观磁化矢量 M 有相互作用。采用旋转坐标系,在旋转坐标系中旋转磁场 B_1 是相对静止的,沿 x' 方向。 M 在 B_1 的作用下绕 x' 轴转动,偏离 z 轴,产生了横向磁化矢量 M_{\perp} 。

2. 横向磁化矢量和核磁共振信号

横向磁化矢量在实验室坐标系中是在转动的,它切割检出线圈,因而产生核磁共振信号。

如果要定量计算核磁信号的大小,必须求解磁化强度矢量的运动方程——Bloch方程,该方程的建立和求解是颇占篇幅的,对此有兴趣的读者可参阅有关文献^[10]。现仅叙述在旋转坐标系中该方程求解的结果。

横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的不同取向(即 M_{\perp} 与 y' 轴构成的不同角度)将产生不同的信号。当横向磁化矢量 M_{\perp} 分别沿 y' 、 $-y'$ 和 x' 、 $-x'$ 时,

它分别产生正负吸收和色散信号。所谓吸收信号是以频率变量为横坐标、以共振频率 ω_0 为对称中心的对称信号。所谓色散信号是以频率变量为横坐标、以共振频率 ω_0 为反对称中心的信号。横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上分别沿 y' 、 x' 、 $-y'$ 、 $-x'$ 轴时所相应产生的信号，如图 4.1 所示。

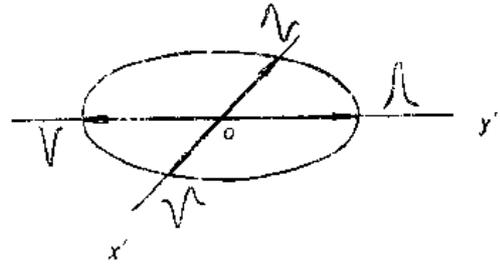


图 4.1 吸收信号和色散信号

从图 4.1 可以看到， M_{\perp} 沿 y' 轴时，产生正的吸收信号；沿 $-y'$ 轴时，产生负的吸收信号；沿 $\pm x'$ 轴时则是色

散信号。若 M_{\perp} 处于某中间位置，其信号则是两个相应的吸收和色散信号的加和。横向磁化矢量和 oy' 形成的夹角决定了信号的“相位”，这在后面的讨论中将是一个重要的概念。需说明的是，在记录谱图之前，相位是可以调节的，即任一个含色散分量的信号都可以调节为正的吸收信号。

3. 横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的转动

一条谱线对应着一个横向磁化矢量。旋转坐标系的旋转频率为射频场频率，它相应于核磁谱图横坐标上的一个点。从理论上考虑，该点可以在核磁图的谱线之间，也可以在谱线之外。当选定该点之后，位于该点左侧的谱线，其频率较高，相应的横向磁化矢量较旋转坐标系旋转更快，即在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上正向旋转（正向旋转的具体方向决定于磁旋比 γ 的符号，对 ^{13}C 来讲， γ 为正，是顺时针方向旋转）。在该点右侧的谱线，其频率较低，相应的横向磁化矢量较旋转坐标系旋转较慢，在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上反向旋转（对 ^{13}C 而言，反时针方向旋转）。

原子核常与其它原子核有相互耦合作用。耦合作用使所讨论的原子核谱线产生分裂，形成一个峰组。弱耦合体系的谱图为一组谱图，其峰组中心位置为化学位移值。谱线以此点为中心对称分布，每一条谱线的位置可以用化学位移 δ 及耦合常数 J 来表示，因此：就每一条谱线而言，其对应的横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的转动可分解为化学位移引起的转动及耦合引起的附加转动。化学位移引起的转动比较简单，不管旋转坐标系的旋转速度选择为何数值，化学位移值总相应于谱图上某一确定位置。耦合引起的附加转动情况比较复杂，因为在脉冲序列中可能采用去耦。在未采用去耦时，按所讨论谱线相距峰组中心的距离，其相应的横向磁化矢量相对化学位移所引起的转动有附加的转动。当进行去耦时，从开始去耦的瞬间起，耦合分裂的谱线相应的横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上相对固定，由它们的合矢量决定核磁共振的信号。后面将多次讨论这种情况。

下面举两个例子。先讨论 AX 体系的 A 原子核。A 的谱线被 X 分裂为二重峰，两条谱线的位置分别为 $\nu_{A1} = \nu_A + J/2$ 及 $\nu_{A2} = \nu_A - J/2$ 。设旋转坐标系的旋转角速度为 $2\pi\nu_A$ ，谱线 1 的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 则以 $2\pi \cdot J/2 = \pi J$ 的角速度正向旋转；谱线 2 的横向磁化矢量 $M_{\perp 2}$ 在 $x'y'$ 平面上的旋转角速度则为 $2\pi(-J/2) = -\pi J$ ，即它以 πJ 的角速度反向旋转。

现讨论 AX₂ 体系的 A 原子核。A 的谱线被 X 分裂为三重峰： $\nu_{A1} = \nu_A + J$ ，

$\nu_{A_2} = \nu_A$, $\nu_{A_3} = \nu_A - J$ 。设旋转坐标系旋转的角速度为 $2\pi\nu_A$, 谱线 1 的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 则以 $2\pi \cdot J = 2\pi J$ 的角速度 (正向) 旋转。(需注意的是, 它比 AX 体系 ν_{A_1} 的横向磁化矢量旋转的角速度快一倍)。谱线 ν_{A_2} 的 $M_{\perp 2}$ 在 $x'y'$ 平面上相对静止 (因此时 $\nu_{A_2} = \nu_A$)。谱线 ν_{A_3} 的 $M_{\perp 3}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转的角速度则为 $2\pi(-J) = -2\pi J$, 即它以 $2\pi J$ 的角速度反向旋转。

4.1.2 自旋回波

自旋回波 (*spin echo*) 是讨论二维谱及其它多脉冲激发过程的重要基础。通过对自旋回波的讨论, 除了有助于掌握自旋回波实验外, 对其它脉冲序列原理的讨论也是有益的。自旋回波的脉冲序列为:

$$90^\circ_x - DE - 180^\circ_x - DE - AQT \quad (4-1)$$

其中 90° 、 180° 表示脉冲角度, 即磁化矢量绕旋转坐标系某一坐标轴转动的角度;

下标 x' (或 y') 表示磁化矢量围绕它转动的坐标轴;

DE 表示某一固定的时间间隔 (*delay*); AQT 表示测定信号的采样时间 (*acquisition time*)。

脉冲序列 (4-1) 可用图 4.2 表示, 该图中横坐标上的小写字母分别表示某些选定的时刻。

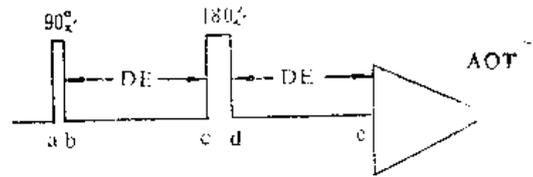


图 4.2 自旋回波的脉冲序列

自旋回波的作用及原理, 需从无耦合、异核耦合及同核耦合三种体系加以讨论。

1. 无耦合时的自旋回波

无耦合是最简单的情况。无耦合时自旋回波形成的原理如图 4.3 所示。图中 (a)、(b)、(c) 等相应于图 4.2 中选定的时刻。

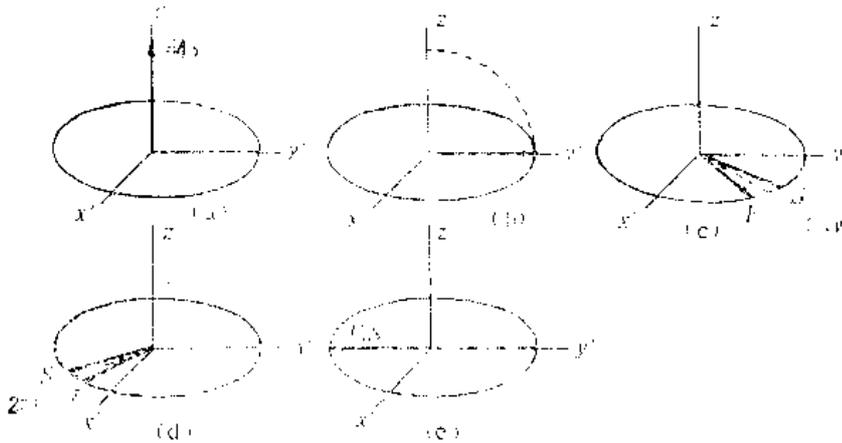


图 4.3 无耦合时自旋回波形成的原理

可具体解释如下:

(a) 在 90° 脉冲之前，处于平衡状态的宏观磁化矢量 M_0 沿 z 轴方向。

(b) 经过 90° 脉冲的作用， M_0 绕 x' 轴转动，从 z 轴方向转到了 y' 轴方向，成为横向磁化矢量 M 。

设 M_1 在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上以顺时针方向旋转。由于样品内部磁场的非均匀性，按式 (1-12)，核所在处的磁场强度较高时，其横向磁化矢量转动较快；反之，核所在处的磁场强度较低时，其横向磁化矢量转动则较慢。由于横向磁化矢量转动的速度不一，横向磁化矢量在转动时将逐渐散开。这个散开是连续分布的。这时可应用等频线 (isochromate) 的概念 (类似于光色散时的单色光的概念)。等频线相应于一无限小体积元 (其中磁场强度是均匀的) 中所讨论的核的横向磁化矢量。把旋转最快的等频线标为 F ；旋转最慢的等频线标为 S 。 F 和 S 相对 $2\pi\bar{\nu}$ 是对称分布的，此处 $2\pi\bar{\nu}$ 为横向磁化矢量平均的转动角速度， $\bar{\nu}$ 相应于该核化学位移值 (图 4.3 中 $\bar{\nu}$ 标为 ν)。

随着时间的增加 (从 b 到 c)， F 和 S 散开的角度也增大，到 DE 终点 c 时如图 4.3(c) 所示。

由于绕 x' 轴的 180° 脉冲的作用， F 和 S 的前后位置相互颠倒，在 d 时刻， F 处于 $2\pi\bar{\nu}$ 之后， S 处于 $2\pi\bar{\nu}$ 之前， $2\pi\bar{\nu}$ 则转到相对于 y' 轴 $\pi - 2\pi\bar{\nu} \cdot DE$ 处。

现在， F 在 $2\pi\bar{\nu}$ 之后，但 F 比 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转快； S 在 $2\pi\bar{\nu}$ 之前，但 S 比 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转慢；因此，随着 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转， F 和 S 逐渐向中心 ($2\pi\bar{\nu}$) 靠拢，在第二个 DE 中发生的变化恰是第一个 DE 中发生的逆过程。在第二个 DE 的终点 e ，($bc = de$)， F 、 S 和 $2\pi\bar{\nu}$ 会聚在一起 (同时到达 $-y'$ 轴)，形成一个回波，即自旋回波，这个过程也可称为重聚焦 (refocus)。

如果忽略横向弛豫， M_1 的长度不发生变化。如果考虑横向弛豫，在第二个 DE 的终点 e ， M_1 的长度降为 $M_0 e^{-2DE/T_2}$ 。此处的 T_2 为核固有的横向弛豫时间，它消除了磁场不均匀性的影响。因此用自旋回波方法可以精确地测定 T_2 。在第一个 180° 脉冲之后，每隔 $2DE$ ，连续采用一系列 180° 脉冲。在每个 180° 脉冲后的 DE 处 (也就是每两个 180° 脉冲之间的中点) 都形成了自旋回波，此时都采样。从 $M_0 e^{-2DE/T_2}$ 、 $M_0 e^{-4DE/T_2}$ 、 $M_0 e^{-6DE/T_2}$ 、…… 的数值及其对应的时间，即可求出 T_2 。该脉冲序列及采样点分布如图 4.4 所示。

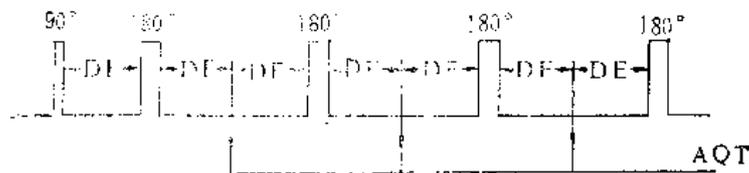


图 4.4 自旋回波脉冲序列及取样

当样品中混杂有蛋白质、高聚物等大分子时，采用自旋回波可保留样品信号，消去大分子的信号。因大分子的 T_2 小，经过几次自旋回波之后，其信号消失，以后的自旋回波仅反映样品 (小分子) 的信号。

从原理上考虑，图 4.4 和图 4.2 是相同的，如果我们把图 4.2 中的 DE 理解为

一个变量，二者就更一致了。为简化表达，本章后面的讨论均采用图 4.2 的形式。

上述产生自旋回波的脉冲序列 (4-1) 可改进为：

$$90^\circ_x - \text{DE} - 180^\circ_x - \text{DE}, \text{AQT} \quad (4-2)$$

该脉冲序列的原理如图 4.5 所示。

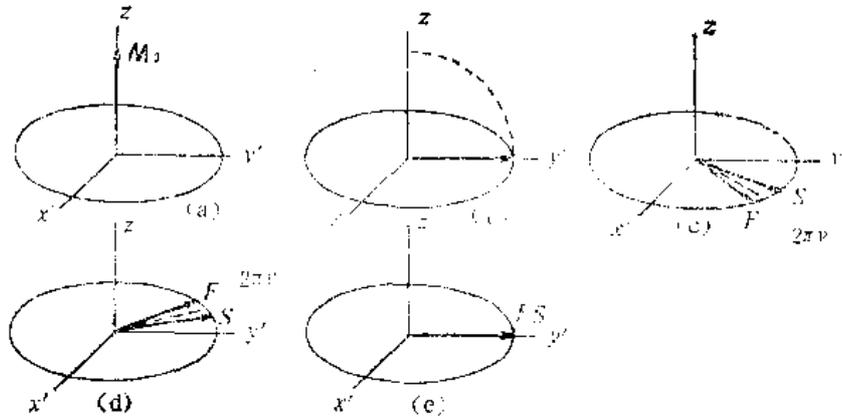


图 4.5 改进的自旋回波脉冲序列的原理

对比图 4.3 和图 4.5，它们的前半部是一样的，后半部是相似的，不必再解释了。读者可以看到在第二个 DE 的终点， F 、 S 和 $2\pi\nu$ 重聚焦于 y' 轴。脉冲序列 (4-2) 相对 (4-1) 具有一定优点。按式 (1-47)，脉冲角度是由脉冲的作用宽度 t_p 决定的，但样品中射频场 B_1 也具有非均匀性，因此脉冲的角度会有一些的误差。当连续应用 180° 脉冲时，脉冲序列 (4-1) 会积累相角误差，脉冲序列 (4-2) 则克服了这一缺点。设实际脉冲角度为 $180^\circ + \theta$ (或 $180^\circ - \theta$)，经偶数个 $180^\circ + \theta$ 的脉冲，磁化矢量总回到 $x'y'$ 平面，读者自己画图很容易看清这点。

以上着重讨论了自旋回波消除了外磁场 B_0 的不均匀性，使分散开的磁化矢量重新会聚这一效能；自旋回波还有一个重要的用途，这就是使化学位移重聚焦。

设想样品中有两种化学位移不等同的核（一种同位素，但其化学环境不同）。如前所述，对一个样品进行测试，只有一个射频场频率，即只有一个旋转坐标。对第 i 种核来说，其相应的横向磁化矢量 $M_{\perp i}$ 在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $\omega_i - \omega$ ， $\omega_i = 2\pi\nu_i$ ， ν_i 为其化学位移， ω 为旋转坐标系转动的角速度。不同核的 $\omega_i - \omega$ 可以有很大的差别（以碳谱而论，其谱宽是很大的），其数值常常远大于 J ，此时该核的信号相位（即其对应的横向磁化矢量与 y' 轴构成的夹角）可能难以预测或控制。

图 4.6 描绘了 $90^\circ_x - \text{DE} - 180^\circ_x - \text{DE}, \text{AQT}$ 脉冲序列对两种化学位移不同的核的横向磁化矢量使之重聚焦的情形。在 90°_x 脉冲结束时，各种核的宏观磁化矢量均转到 y' 轴上，它们的横向磁化矢量此刻是同相位的。在 90°_x 脉冲之后，由于 $\omega_i - \omega$ 的数值不同，两个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度不同，假设有： $(\omega_2 - \omega) > (\omega_1 - \omega)$ 。在 180°_x 脉冲将开始时，两者的相位是不同的。参照图 4.5 可以知道， 180°_x 脉冲前后的二横向磁化矢量在 y' 轴上投影的绝对值相同，但符号相反，即 180°_x 脉冲使信号反号而绝对值保持不变。在第二个 DE 期间，各横向磁化矢量所产

生的信号的变化恰如其在第一个 DE 期间的反符号反方向的逆过程，在第二个 DE 的终点，各横向磁化矢量都转动到 90° 脉冲结束时的反相位，即 $-y'$ 方向。它们的相位再次相同。

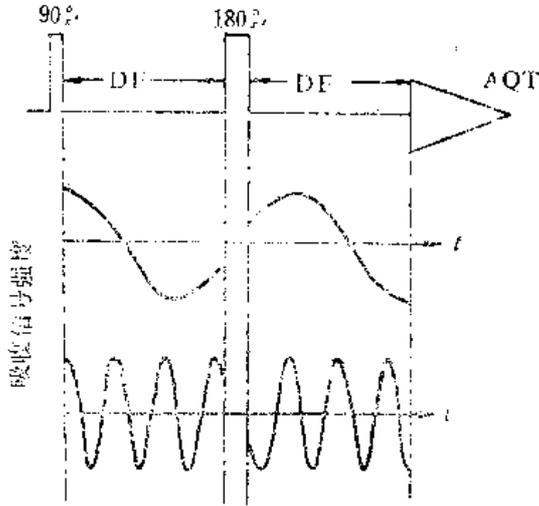


图 4.6 自旋回波脉冲序列使具有不同化学位移的核的横向磁化矢量重新聚焦

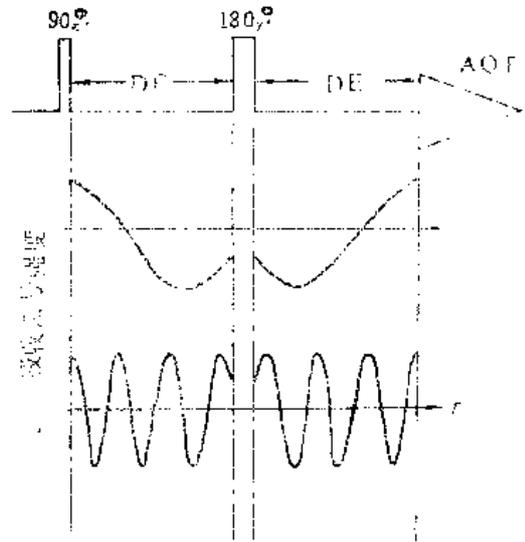


图 4.7 改进的自旋回波脉冲序列使具有不同化学位移的核的磁化矢量重新聚焦

图 4.7 描述了 90° —DE— 180° —DE, AQT 脉冲序列对磁化矢量的作用。与图 4.6 不同的是，由于 180° 脉冲绕 y' 轴转动，各横向磁化矢量绕 y' 转动 180° 之后在 y' 轴上的投影和它们在 180° 脉冲前的投影完全相同。在第二个 DE 期间的变化，则正好是在第一个 DE 期间的逆变化。在第二个 DE 的终点，各横向磁化矢量均回到 y' 轴方向，相位完全相同，即它们重新聚焦。

从图 4.6 及图 4.7 可知，不论是 180° 还是 180° 的脉冲，自旋回波都可以使具有不同化学位移的核的横向磁化矢量重新聚焦，这对后面的讨论将是有用的。对有耦合的异核或同核体系，这个结论仍然成立。我们可以这样来分析横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的运动：对有耦合的体系，化学位移所对应的磁化矢量的转动和无耦合的体系是类似的，耦合现象的存在只是使磁化矢量在化学位移引起的转动之上叠加了因 J 而引起的附加转动（如果化学位移 δ 值处无谱线，就不存在对应的磁化矢量，但这样的考虑方式是可以的）。由于上述原因，下面讨论有耦合体系（异核及同核）的自旋回波时，我们将不再论及化学位移重新聚焦这一点。

2. 异核耦合体系的自旋回波

为简化讨论，我们以异核 AX 体系为例，讨论其中的 A 原子核。

AX 体系中的 A 原子核谱线被 X 核耦合分裂为两重峰，即两条谱线。每条谱线又会因静磁场 B_0 的不均匀性而加宽。

从前面无耦合时自旋回波的讨论可以知道，当采用自旋回波脉冲序列时，磁场的非均匀性引起的谱线加宽效应被消除，对异核耦合 AX 体系也是这样，因此，我们将注

注意力集中于自旋回波脉冲序列对（耦合）分裂的谱线的影响，这可以从两个角度来进行讨论：

1) 从横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的转动来考虑

A 被 X 耦合分裂，两条谱线的频率分别为 $\nu_{A_1} = \nu_A + J/2$ 和 $\nu_{A_2} = \nu_A - J/2$ 。两条谱线分别对应自己的宏观磁化矢量 M_{A_1} 和 M_{A_2} ，在 90° 脉冲之前，它们都沿 z 轴方向。 90° 脉冲使它们从 z 轴转到 y' 轴。需注意的是：由于现在讨论的是异核耦合体系，A 核和 X 核共振频率相差很大，对 A 核的脉冲（ 90° 也好， 180° 也好）对 X 核都不起作用。在图 4.2 中的 b 时刻之后，在 $x'y'$ 平面上， $M_{\perp}(A_1)$ 将比 $2\pi\nu_A$ 旋转快，二者旋转角速度之差为 πJ （参阅 4.1.1）， $M_{\perp}(A_2)$ 则比 $2\pi\nu_A$ 旋转慢（ πJ ）。我们完全可以模仿无耦合时自旋回波的讨论，设想 $M_{\perp}(A_1)$ 对应 F， $M_{\perp}(A_2)$ 对应 S，因此，在第二个 DE 的终点 c 时， $M_{\perp}(A_1)$ 和 $M_{\perp}(A_2)$ （及 $2\pi\nu_A$ ）会聚于 $-y'$ 轴。

2) 从能级图考虑

设谱线 A_1 和 A_2 分别对应跃迁 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 及 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 。

先讨论谱线 A_1 。在图 4.2c 点之前完全与以前的讨论相同：谱线 A_1 的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 在 $x'y'$ 平面上从 y' 轴开始，旋转了 $2\pi\nu_{A_1} \cdot DE$ 弧度。在 c 点，施加 180° 脉冲。在 d 点， $M_{\perp 1}$ 相对 y' 构成 $\pi - 2\pi\nu_{A_1} \cdot DE$ 的角度。如前所述， 180° 脉冲仅作用于 A 而不同时作用于 X。在 180° 脉冲的作用下，A 核的自旋状态改变： α 变 β ； β 变 α ；X 核的自旋状态则保持不变。在此条件下， $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$ ，能级差不变，谱线频率不变，在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上旋转的相对角速度不变。在第二个 DE， $M_{\perp 1}$ 旋转的角度为 $2\pi\nu_{A_1} \cdot DE$ 。从图 4.2 的 b 点到 e 点（即经过 DE— 180° —DE）， $M_{\perp 1}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转，在 e 点时它相对 y' 轴构成的角度为：

$$\pi - 2\pi\nu_1 \cdot DE + 2\pi\nu_1 \cdot DE = \pi \quad (4-3)$$

谱线 2 可仿照上述方法讨论，最后亦有同样的结论：从图 4.3 的 b 点到 e 点， $M_{\perp 2}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转，在 e 点时它相对 y' 轴构成的角度为：

$$\pi - 2\pi\nu_2 \cdot DE + 2\pi\nu_2 \cdot DE = \pi \quad (4-4)$$

因此，谱线 1, 2 分别所对应的 $M_{\perp 1}$ 和 $M_{\perp 2}$ 在第二个 DE 的终点 e 会聚于 $-y'$ 轴。

从以上两个角度的讨论都得到了相同的结论：自旋回波使耦合体系两个横向磁化矢量重聚焦。

当把脉冲序列 (4-1) 换成 (4-2) 时，与无耦合时的情况相似；在第二个 DE 的终点，两个横向磁化矢量会聚于 y' 轴。当重复应用 180° 脉冲时，脉冲相角误差不积累。

3. 同核耦合体系的自旋回波

为简化讨论，我们以同核 AX 体系为例，仅讨论其中的 A 原子核。

同核 AX 体系与异核 AX 体系一样，A 核谱线被 X 核耦合分裂为两重峰；另一方面，同核 AX 体系和异核 AX 体系不同，因为 X 核和 A 核是同一种类的核，共振频

率很相近（相差仅在于化学位移的差别），脉冲作用于 A 核的同时也作用于 X 核，因此自旋回波脉冲序列 (4-1) 的作用和在异核 AX 体系时不同。

如同关于异核 AX 体系的讨论所述：当采用自旋回波脉冲序列时，磁场非均匀性引起的谱线加宽效应被消除。因此，我们的注意力仅集中于自旋回波脉冲序列对分裂的谱线的影响，我们仍可以从两个角度来进行讨论：

1) 从能级图考虑

我们仍设谱线 A_1 及 A_2 分别对应跃迁 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 及 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 。设谱线 A_1 及 A_2 的频率分别为 $\nu_{A_1} = \nu_A + J/2$ 及 $\nu_{A_2} = \nu_A - J/2$ 。

先讨论谱线 A_1 。在图 4.3c 点，谱线 A_1 对应的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上相对 y' 轴旋转了 $2\pi \cdot (\nu_A + J/2) \cdot DE$ 弧度。经 180° 脉冲， $M_{\perp 1}$ 相对 y' 轴的角度为 $\pi - 2\pi(\nu_A + J/2) \cdot DE$ 弧度。

现在需要注意的是，由于是同核 AX 体系， 180° 脉冲作用于 A 核的同时，也作用于 X 核，即 180° 脉冲同时改变 A 核和 X 核的自旋状态。因此 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\beta\beta \rightarrow \alpha\beta$ ，即经过 180° 脉冲之后，谱线 A_1 的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 的旋转角速度变为谱线 A_2 的横向磁化矢量 $M_{\perp 2}$ 的旋转角度，即它在第二个 DE 旋转的角度为 $2\pi(\nu_A - J/2)DE$ 。由上述可知，在第二个 DE 的终点 e，该横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上相对 y' 轴旋转的角度（弧度）为：

$$\pi - 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right) \cdot DE + 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right) \cdot DE = \pi - 2\pi J \cdot DE \quad (4-5)$$

谱线 A_2 的情况是完全类似的。在 c 点， $M_{\perp 2}$ 在 $x'y'$ 平面上相对 y' 轴旋转了 $2\pi(\nu_A - J/2) \cdot DE$ 弧度， 180° 脉冲使它相对 y' 轴构成 $\pi - 2\pi(\nu_A - J/2) \cdot DE$ 弧度。 180° 脉冲使 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 变为 $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$ ，即经过 180° 脉冲之后，该横向磁化矢量以 $(\nu_A + J/2)$ 的角速度旋转。在第二个 DE 的终点 e，它在 $x'y'$ 平面上相对 y' 轴构成的角度为：

$$\pi - 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right) \cdot DE + 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right) \cdot DE = \pi + 2\pi J \cdot DE \quad (4-6)$$

从上面的分析可知，在第二个 DE 的终点 e，与同核 AX 体系的结果不同，两横向磁化矢量并不会聚于 $-y'$ 轴，而是以 $-y'$ 轴为对称轴，构成一个角度 $4\pi J \cdot DE$ 。因为 A 的信号强度为 $M_{\perp A}$ 在 y' 轴上的投影，所以在此条件下，A 的信号强度被 $\cos(2\pi J \cdot DE)$ 所调制 (modulated)。需要强调的是，从核磁共振的参数来看，信号强度被耦合常数 J 调制，而与化学位移 δ 无关。图 4.8 描述了这

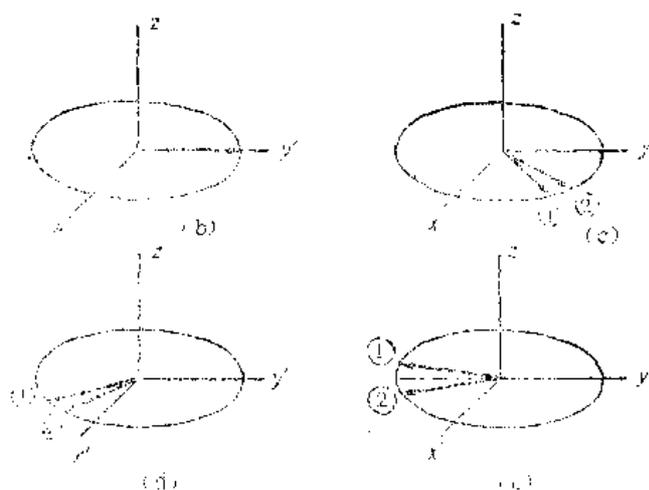


图 4.8 核磁信号强度被耦合常数 J 所调制

个过程。

我们可以进一步用图 4.9 说明 180° 脉冲的作用。 $180^\circ_{y'} A$ 使 A 核的两个横向磁化矢量绕 x' 轴旋转 180° ，如图 4.9(d) 所示，而 180° 脉冲同时又作用于 X 核，即 $180^\circ_{x'} X$ 使两横向磁化矢量的旋转速度相互交换 (d')。以后的分析同图 4.8。

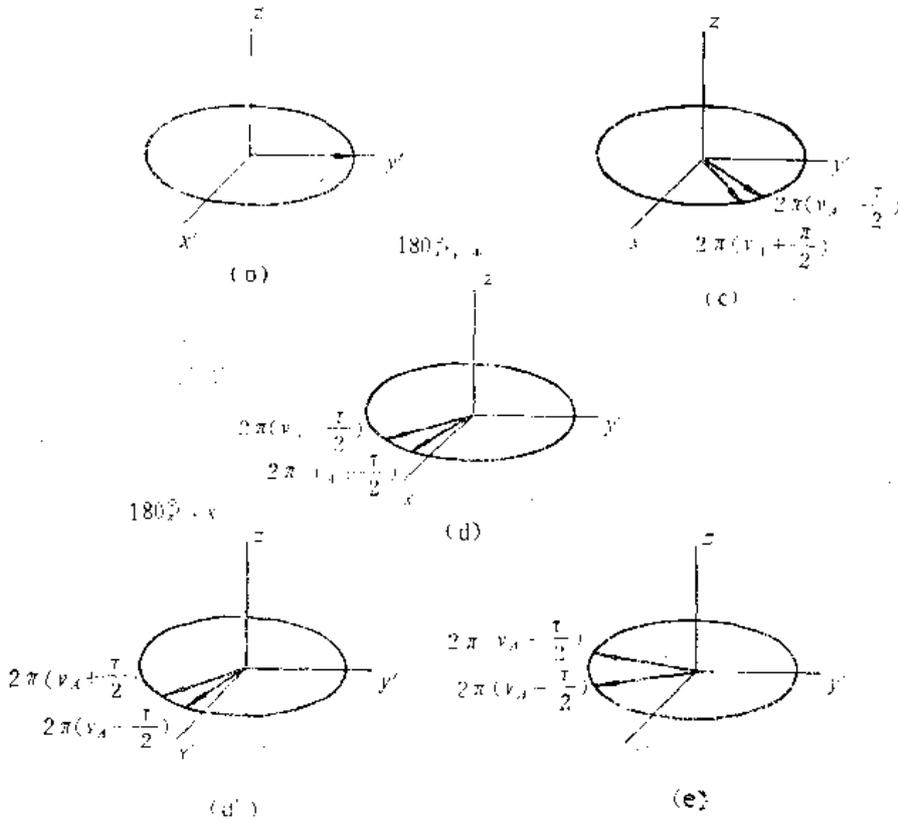


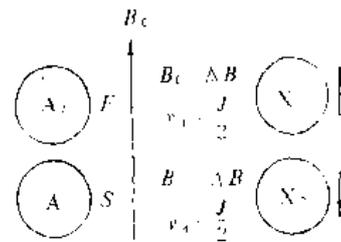
图 4.9 信号强度 J 调制的另一说明

2) 从 X 核磁矩的作用考虑

我们可作如下的设想：把 AX 体系的 A 核分为两半，一半的 A 核为 A_1 ，它与 X 核中的一半 X_1 耦合， X_1 的磁矩与外磁场 B_0 大体平行， A_1 核的局部磁场增强，相应的频率为 $\nu_A + J/2$ ；另一半的 A 核为 A_2 ，情况与上相反，相应的频率为 $\nu_A - J/2$ 。

为避免重复，我们仅对 180° 脉冲的作用进行讨论，在 180° 脉冲之前，谱线 A_1 对应的横向磁化矢量 $M_{\perp 1}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转较快，在 180° 脉冲之后，A 核自旋状态被翻转的同时，X 核的自旋状态也被翻转。此时 X_1 的磁矩变为与外磁场 B_0 大体反平行， A_1 核的局部磁场减弱，谱线 A_1 所对应的横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上旋转较慢了。图 4.10 表明了这个过程。

180° 脉冲之前



180° 脉冲之后

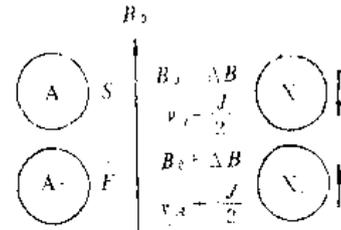


图 4.10 180° 脉冲交换两个横向磁化矢量的旋转角速度

以上两种考虑方式都得到了同样的结果。

如果以脉冲序列 (4-2) 代替 (4-1)，与前面讨论的无耦合时及异核 AX 体系的情况类似，我们就不再重复分析。其最后结果为在第二个 DE 的终点，以 y' 轴为对称轴， M_{-1} 和 M_{-2} 形成 $4\pi J \cdot DE$ 的角度。

对异核耦合体系，能否把核磁共振的信号强度进行 J 调制呢？答案是肯定的。之所以同核耦合体系能有 J 调制，在于 180° 脉冲同时使 A 核和 X 核的自旋状态翻转。对异核耦合体系，如对 A 核和 X 核同时施加 180° 脉冲，则应有与同核耦合 J 调制的同样结果。此时的脉冲序列为：

$$90^\circ_{\cdot A} - DE - 180^\circ_{\cdot A} - DE \text{ AQT}_A \quad (4-7)$$

$$180^\circ_{\cdot X}$$

其中 下标 A、X 表示脉冲作用的核；

下标 x' 表示磁化矢量围绕它转动的（旋转坐标系）坐标轴。如前所述， x' 可改为 y' 。

4. 异核耦合体系， 180° 脉冲仅作用于非采样核

我们现在讨论脉冲序列：

$$90^\circ_A - DE - 180^\circ_X - DE \text{ AQT}_A \quad (4-8)$$

在此脉冲序列中，我们只标注了作用的核，未标注磁化矢量围绕之转动的坐标轴，因为第一个 90° 脉冲总是绕 x' 轴的，它使处于平衡态的宏观磁化矢量转到 y' 轴，成为横向磁化矢量；而 180° 脉冲绕 x' 轴与绕 y' 轴作用是相似的（当不考虑脉冲相角误差的积累时）。事实上，一些文献就不标注坐标轴。

我们仍以异核 AX 体系为例。

脉冲序列 (4-8) 的图象表示及其对磁化矢量的作用分别见图 4.11 及图 4.12。

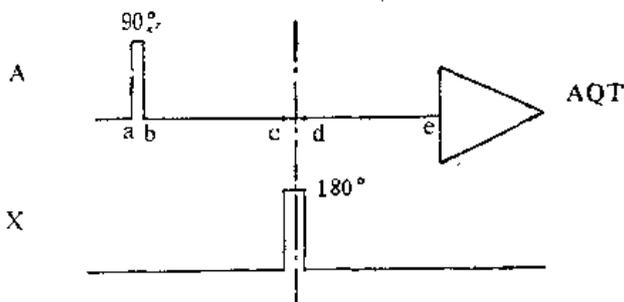


图 4.11 脉冲序列 (4-8)

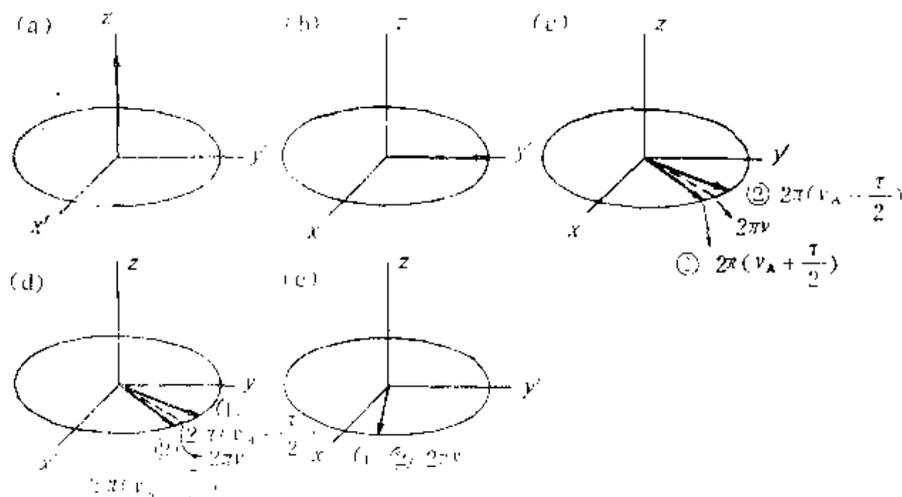


图 4.12 核磁信号的相位被化学位移所调制

在本节已对 90° 脉冲、特别是 180° 脉冲进行了充分的讨论，现仅对脉冲序列(4-8)作如下的补充解答：

1) 在第一个 DE 的终点 c，并施加 A 核的 180° 脉冲，所以在 $x'y'$ 平面上，A 核的两个横向磁化矢量在连续转动。但 180° 脉冲使 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ ， $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 变为 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ ，即它使两个横向磁化矢量相互交换旋转角速度。

2) 在第二个 DE 的终点 e，两个横向磁化矢量会聚，这个会聚的位置 ($2\pi\nu_A \cdot DE$) 与耦合常数 J 无关，它决定于 A 核的化学位移 δ_A ，即信号的相位被化学位移所调制。

4.1.3 选择性布居数翻转 SPI

我们以 $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 体系 (它是最典型的 AX 体系) 来说明选择性布居数翻转 (*selective population inversion*)。

设 H 核在平衡时 α 态和 β 态布居数之差为 $2A$ ；

设 ^{13}C 核在平衡时 α 态和 β 态布居数之差为 2δ ；

设 $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 体系总布居数为 $4P$ 。

在上述设定参数下， $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 四个能级的布居数如图 4.13 所示。

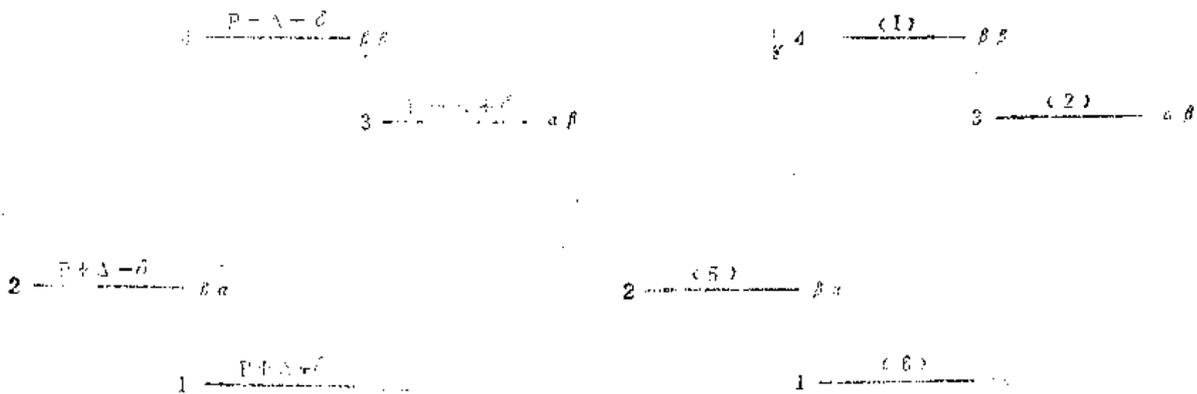


图 4.13 $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 体系四个能级粒子布居数

图 4.14 $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 体系四个能级粒子布居数 (以具体数字表示)

由 (1-27) 式、(1-9) 式及 $\nu_{^1\text{H}}\nu_{^{13}\text{C}} = 1$ 可知，四个能级之间数字化的布居数之差可以计算出来，这就是图 4.14。数字化的布居数标在能级横线上的括号内。需指出的是，图 4.14 中标注的是四个能级的相对布居数之差，并非布居数绝对值。

发生于两能级之间的跃迁强度正比于这两个能级的布居数之差。从图 4.14 可知 ^{13}C 两条谱线强度之比为 1:1，而 ^1H 两条谱线强度之比为 4:4。

如果我们应用一个选择性的 180° 脉冲，此脉冲针对 $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$ 的 ^1H 的跃迁，它改变这两个能级 ^1H 核的自旋状态，从而翻转了这两个能级的粒子布居数。需说明的是，这个选择性脉冲仅针对 ^1H 的这一个跃迁 (不影响 ^1H 的另一跃迁)。从傅里叶变换的理论可知，脉冲所含的频谱宽度正比于 $1/t_p$ ， t_p 为脉冲宽度，因此，若调节脉冲的宽度足够长 (例如一秒)，脉冲激发的频率可很窄 (约 1 赫兹)，从实验上考虑，

SPI 是可以作到的（后面将用到选择性布居数翻转的概念，但仅是概念上的讨论）。

按原来各能级的粒子布居数差， ^{13}C 两谱线的强度为 1:1；在能级 2、4 的粒子布居数翻转之后， ^{13}C 两谱线的强度变化为 5:(-5)。从绝对值来看，有了很大的增强，这种现象称为极化转移 (*polarization transfer*) 或交叉极化 (*cross-polarization*)。极化转移的物理意义为：磁旋比 γ 小的同位素（如 ^{13}C ），它的核磁能级差小，平衡状态时由波尔兹曼定律所描述的能级布居数之差小，核磁谱线强度就低；对与前述同位素的核相耦合的、 γ 值较大的同位素（如 ^1H ）的核施加针对某一跃迁谱线的选择性 180° 脉冲后，后一同位素的核在波尔兹曼分布中的有利情况（能级布居数之差较大）转给了 γ 小的同位素的核，后者的信号因而被增强。

以上述讨论的 CH 体系为例，碳谱线的强度从 1:1 增强为 $(1 + \gamma_{\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}}) : (1 - \gamma_{\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}})$ 。可以预料， γ 值越小的同位素，通过极化转移而得到的信号增强越显著。

如果减去 ^{13}C 原始极化的影响（两个方法见 4.2.2），我们将得到两条谱线，其强度分别为 -4 及 +4，二者的间距为 J 。

完全可用类似的方法来讨论 CH_2 和 CH_3 体系，为节省篇幅，现仅写出结果：对 CH_2 ， ^{13}C 的三条谱线相对强度比为 1:2:1（氢的两条谱线强度比为 16:16）。经选择性布居数翻转 SPI 之后， ^{13}C 谱线相对强度比成为 -7:2:9，减去初始极化的影响之后，相对强度比为 -8:0:8。强度 -8 的谱线与 +8 的谱线之间距为 $2J$ （因二者对应三重峰的两侧）。对 CH_3 ， ^{13}C 四条谱线相对强度比为 1:3:3:1（氢的两条谱线强度之比为 48:48）。经选择性布居数翻转，再减去初始极化影响之后的四重峰相对强度之比为 (-12):(-12):12:12，每两条相邻谱线间的距离为 J 。

4.2 碳原子级数的确定

本节将讨论确定碳原子级数（碳原子上相连氢原子的数目）的方法，亦即碳谱线多重性的确定，这对于鉴定有机物结构具有十分重要的意义。

4.2.1 J 调制法或 APT 法

这个方法是同时由两个研究小组发展起来的。J. Y. LALLEMAND 等发展的此法称为 J 调制 (*J-modulation*) 法^[25]。Patt 等称此法为 APT 法^[26] (*attached proton test*)。

这个方法的脉冲序列最简单，但方法是很有效的，且季碳可出峰。关于几种确定碳原子级数方法的比较，将在本节末讨论。

最简单的脉冲序列如图 4.15 所示。

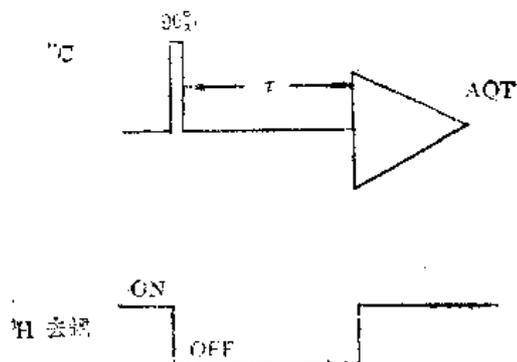


图 4.15 APT 法最简单的脉冲序列

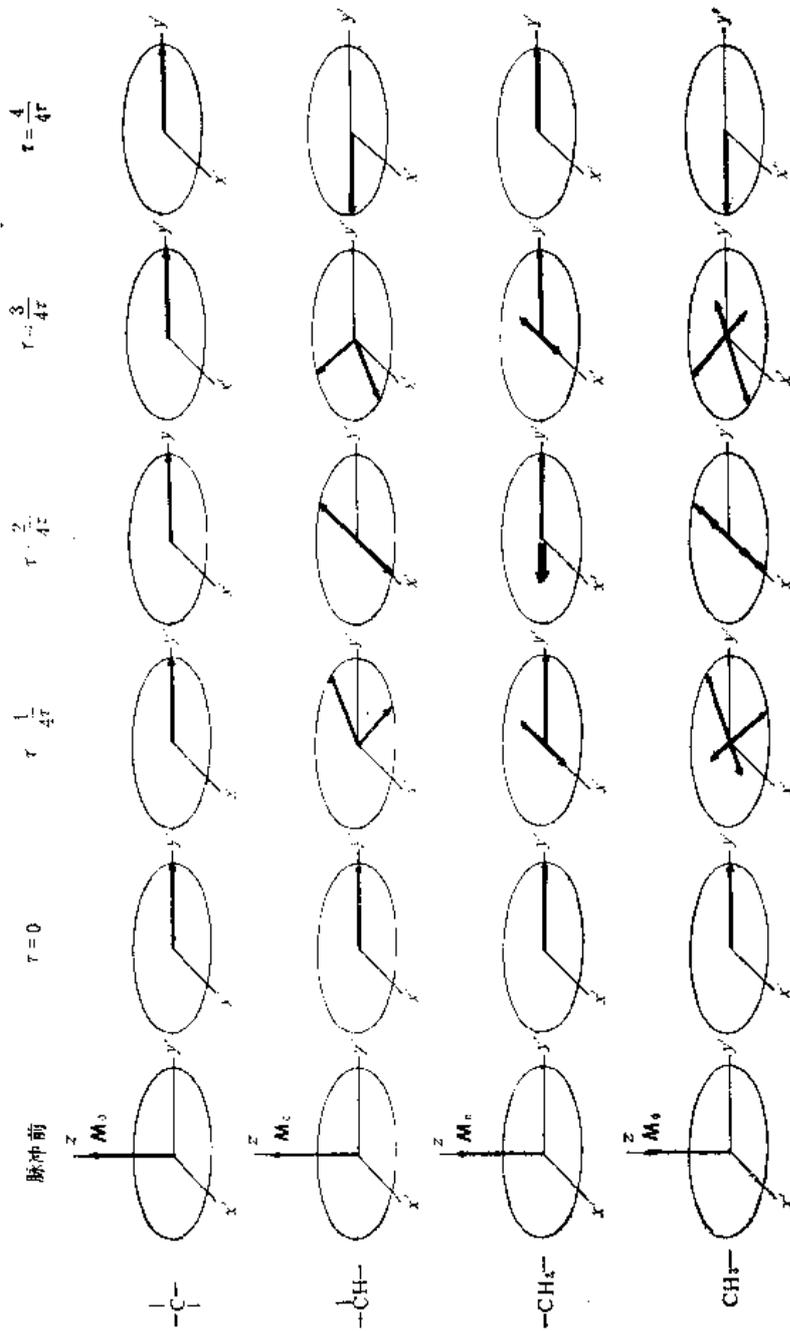


图 4.16 APT 法原理

在此脉冲序列作用下，不同的碳原子的宏观磁化矢量的运动如图 4.16 所示

我们现对不同种类的碳原子逐次讨论。为简化讨论，设旋转坐标系旋转角速度为 $2\pi\nu_C$ (ν_C 为所讨论碳原子的化学位移)。

季碳 $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ 90° 脉冲使其宏观磁化矢量 M_0 由 z 轴转到 y' 轴，成为横向磁化矢量。季碳不连氢原子，其碳谱谱线不被氢耦合分裂。在所设定条件下，其横向磁化矢量始终沿 y' 轴方向，即任何时刻对其检测都得一个正信号。

叔碳 $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\text{H}$ 90° 脉冲使其磁化矢量 M_0 由 z 轴转到 y' 轴，成为横向磁化矢量。需注意 CH 的碳谱谱线是被氢耦合分裂为双重峰的，因此在 90° 脉冲之后，停止对 ^1H 的去耦，该碳原子的横向磁化矢量分为两枝：一个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $2\pi \cdot J/2 = \pi J$ ，在 τ 分别等于 $1/4J$ 、 $2/4J$ 、 $3/4J$ 、 $1/J$ 时，它相对于 y' 轴转动的角度为 $\pi/4$ 、 $\pi/2$ 、 $3\pi/4$ 、 π ；另一个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $2\pi(-J/2) = -\pi J$ ，即以反向（反时针方向）相对旋转坐标系转动，在 τ 分别等于 $1/4J$ 、 $2/4J$ 、 $3/4J$ 、 $1/J$ 时，它相对 y' 轴转动的角度为 $-\pi/4$ 、 $-\pi/2$ 、 $-3\pi/4$ 、 $-\pi$ 。在开始取样时，对氢去耦。前已叙述，从开始去耦的瞬间开始，耦合分裂谱线对应的横向磁化矢量相对固定，它们按矢量加和原则合成的矢量，产生去耦情况下的信号。对 CH 系统，在 $\tau = 1/J$ 时对 ^1H 去耦，此时两矢量恰好都在 $-y'$ 轴上，因此，在这时对 ^1H 去耦得到一个绝对值最大的负信号。

仲碳 $\text{>}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2$ 90° 脉冲使其磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴。停止对 ^1H 去耦，该横向磁化矢量分为三个横向磁化矢量（因 CH_2 有三条碳谱线： $\nu_C + J$ 、 ν_C 、 $\nu_C - J$ ）。在前面所设条件下，对应 ν_C 的横向磁化矢量将一直沿 y' 轴方向。 $\nu_C + J$ 对应的横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上将正向旋转，但它转动的角速度较 CH 中 $\nu_C + J/2$ 的磁化矢量快一倍。到 $\tau = 1/J$ 时，它已在 $x'y'$ 平面上转动了 2π 弧度，即回到 y' 轴方向。对应 $\nu_C - J$ 的横向磁化矢量则以绝对值相同，但方向相反的角速度在 $x'y'$ 平面上旋转，在 $\tau = 1/J$ 时，它已在 $x'y'$ 平面上反向转动了 2π 弧度，也回到了 y' 轴方向。因此，在 $\tau = 1/J$ 时，三个磁化矢量都沿 y' 轴方向，此时对 ^1H 去耦，产生一个绝对值最大的正信号。

伯碳 $\text{—}\text{CH}_3$ 在前述详细讨论的基础上， CH_3 的讨论可从略。 CH_3 的碳谱在氢的耦合下分裂为四重峰，内侧二峰频率为 $\nu_C \pm J/2$ ，其对应的横向磁化矢量的运动和 CH 的相同，外侧二峰的频率为 $\nu_C \pm 3J/2$ ，在 $x'y'$ 平面上，其对应的横向磁化矢量较内侧二峰旋转速度快两倍（角速度之比为 3:1）。在 $\tau = 1/J$ 时，四个横向磁化矢量都会聚于 $-y'$ 轴，这时对 ^1H 去耦，得到一个绝对值最大的负信号。

上述四种系统产生的核磁信号的大小可用解析式表示：

$$\text{C}: 1$$

$$\text{CH}: \cos(\pi J \tau)$$

$$\text{CH}_2: 0.5 + 0.5 \cos(2\pi J \tau), \quad (\text{前者对应三重峰中央谱线的磁化矢量, 后者对应两侧峰的磁化矢量})$$

$CH_3: 0.25 \cos(3\pi J\tau) + 0.75 \cos(\pi J\tau)$, (前者对应 ^{13}C 四重峰外侧二峰磁化矢量, 后者对应内侧二峰的磁化矢量)。

由上面分析可知, 按图 4.15 所示的脉冲序列, 在 $\tau = 1/J$ 时, C 和 CH_2 产生正信号; CH 和 CH_3 产生负信号, 碳原子被明显地分成了两组。季碳和 CH_2 相互分辨问题不大, 从两个途径均可行: 1) 在全去耦的碳谱中, 季碳的峰较低; 2) 如果在 $\tau = 1/2J$ 对 1H 去耦, 对 ^{13}C 采样, 仅季碳有正信号, CH_2 信号为零; 只有当 CH_2 的 J 值偏离较大的时候, 这时 CH_2 有强度不大的信号。 CH 和 CH_3 的相互分辨有困难, 但大部分 CH_3 的 δ 值较小, 而 CH 可能的最小 δ 值为 24.8ppm, 因此, 只有当 $\delta > 24.8ppm$ 的 CH_3 (它与苯环、或与烯链、或与羰基、或与高分枝的季碳相连) 才有可能和 CH 产生混淆。

需注意的是, 应用此法时有 NOE, 除季碳之外, 谱线均增强。

从上面的分析可总结出此法

的优点:

- 1) 脉冲序列简单、易于准确实现。
- 2) 季碳原子能显示出来。
- 3) 有 NOE, 信号强度增加。

从上面的分析也可知, 采用此法的重要条件为几种碳原子的 $^1J_{CH}$ 相差不能太大, 图 4.16 是在几种碳原子的 $^1J_{CH}$ 相同的前提下画的。

除图 4.15 所示的简单脉冲序列外, APT 法可采用下述脉冲序列:

采用图 4.17(a) 的脉冲序列的优点为可对不同化学位移碳原子的磁化矢量进行化学位移的重聚焦。化学位移数值变化的范围远大于 J , 旋转坐标系旋转角速度确立了之后, 很多碳原子由于其 δ 值不相应于旋转坐标系的旋转速度, 其磁化矢量在旋转坐标系的 $x'y'$ 平面上旋转很快, 在对 ^{13}C 采样开始时, 可能有较大的相位误差 (影响信号的强弱、符号)。自旋回波的脉冲序列 $90^\circ-DE-180^\circ-DE$ 的应用 (现把 DE 标注为 τ) 可使采样开始时 (即第二个 τ 的终点), 不同化学位移的碳原子的磁化矢量都会聚于 y' 轴。

当存在 T_1 较长的核时, 它的纵向磁化矢量 M_z 经过 $2DE(2\tau)$ 之后尚未恢复到 M_0 , 为此, 可以使用图 4.17(b) 所示的脉冲序列, 即第一个脉冲不是 90° 而是仅使 M_z 倾斜某一较小的角度 θ 。当 $\theta < 90^\circ$ 时, 磁化矢量在 z 轴上有分量, 它在 180° 脉冲的作用下会被翻转到 $-z$ 轴方向。第二个 180° 脉冲则可使它又翻转回来, Δ 的长短则根据 T_1 的长短来确定。 M_z 的运动则完全类似于以前 $\theta = 90^\circ$ 的分析。

图 4.18 为 APT 法的例子——胆甾醇的谱图。

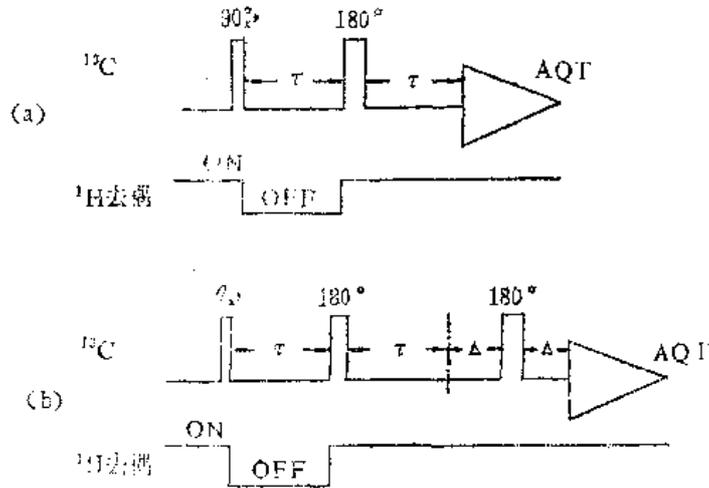


图 4.17 APT 法的脉冲序列

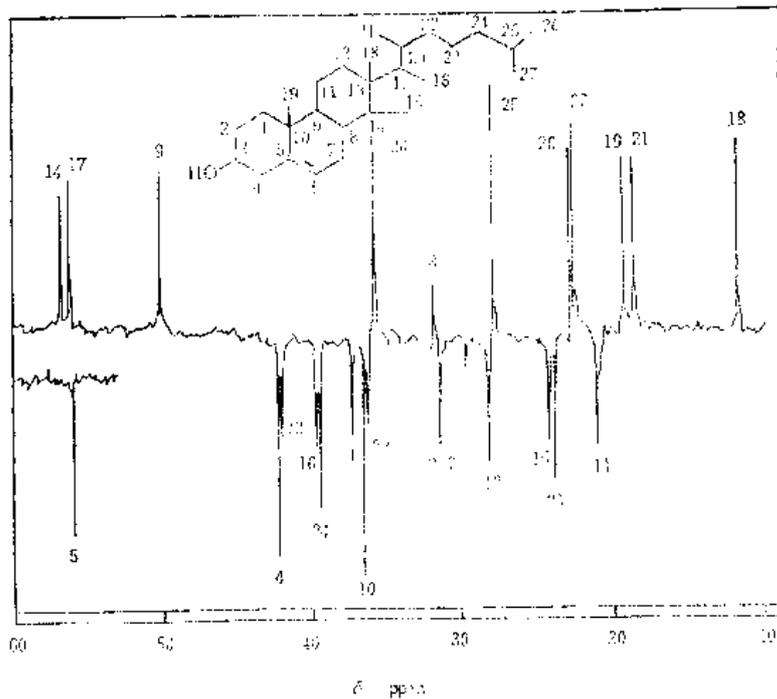


图 4.18 胆固醇的 APT 谱^[26]

4.2.2 INEPT 法

INEPT (*Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*) 法可译为“不灵敏核的极化转移增强”。INEPT 法的脉冲序列如图 4.19 所示。

图 4.19 中 τ 的长短不是定值，当 τ 分别取 $1/4J$ 、 $2/4J$ 、 $3/4J$ 时，得到三种不同的谱图，后面将作进一步解释。

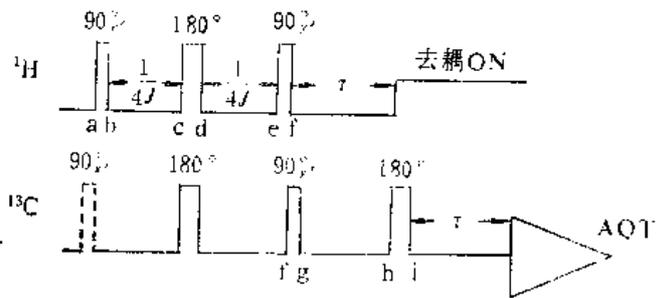


图 4.19 INEPT 法脉冲序列

现以 CH 体系为例，其 INEPT 法的原理如图 4.20 所示。在图 4.20 的上方表示 ^1H 的磁化矢量运动，为简化讨论，假定 $\omega_{\text{H}} - \omega = 0$ (ω 为旋转坐标系旋转的角速度)，即 ^1H 的化学位移不导致氢的横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动。

在时间坐标轴上 a 点，相应于 ^1H 的两个跃迁谱线的磁化矢量 M_{01} 、 M_{02} 沿 z 轴方向， $M_{01} + M_{02} = M_0$ 。在 90° 脉冲使它们转到 y' 轴之后，两个磁化矢量以相反方向转动。在经过 $1/4J$ 的时间，即 c 点时，它们构成 90° ，在 c 点时刻，对 ^1H 、 ^{13}C 同时施加 180° 脉冲，到 d 点时，氢的两个磁化矢量都绕 x' 轴转动了 180° ，但因同时 ^{13}C 磁化矢量也转动了 180° ，因此 ^1H 的两个磁化矢量交换速度 (4.1.2)，在旋转坐标系中的旋转方向变换。再经 $1/4J$ 时间，到 e 点时，二磁化矢量构成 180° 。在此同时， ^1H 、 ^{13}C 都将受到 90° 脉冲作用，我们设先对 ^1H 施加 90° 脉冲 (脉冲作

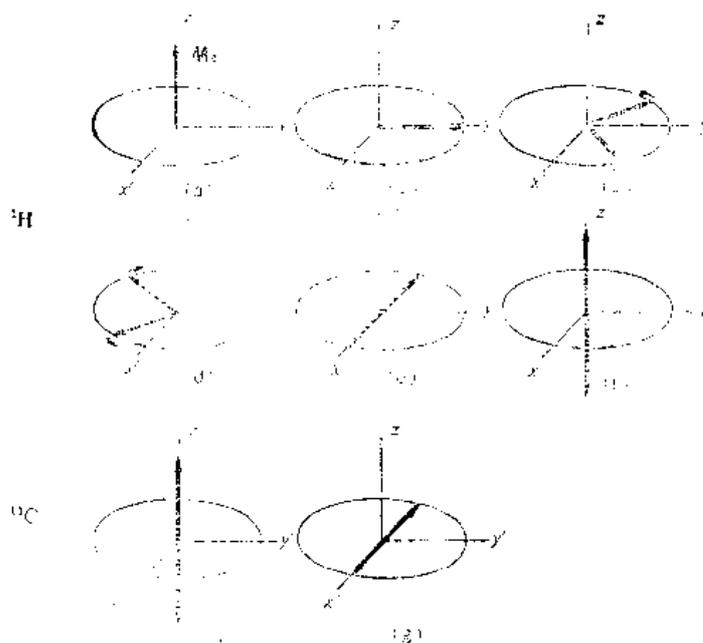


图 4.20 INEPT 法原理 (一)

用时间为微秒数量级， $1/4J$ 为毫秒数量级），在 f 点， ^1H 的二磁化矢量分别沿 $+z$ 、 $-z$ 轴方向。

把 f 点的情况和 a 点作一对比。在 a 点时，反映 ^1H 两个跃迁的两个磁化矢量都沿 $+z$ 轴方向，在 f 点，它们构成 180° ，即其中一个磁化矢量转动了 180° ，转到了 $-z$ 轴方向。该磁化矢量的反向表示 ^1H 某一跃迁所对应的两个能级氢核自旋状态 α 、 β 相互交换，这导致两个能级布居数的翻转。这正是选择性布居数反转的情况。前面已讲过，SPT 会引起极化转移， ^1H 的极化传给 ^{13}C 核，使 ^{13}C 的两个磁化矢量分别沿 $+z$ 、 $-z$ 轴方向，其强度分别为 $+5$ 、 -3 （原来 ^{13}C 两个磁化矢量都沿 $+z$ 轴方向，其强度均为 1）。

从实验角度考虑，希望能去掉 ^{13}C 初始极化的影响，以便使在 e 点时 ^{13}C 的两个磁化矢量强度分别为 $+4$ 、 -4 。为此，对 ^1H 的第二个 90° 脉冲可以 90°_x 、 90°_y 交替运用。两者信号的平均即可除去 ^{13}C 原始极化的影响。也可在氢的第一个 90° 脉冲之前先使 ^{13}C 饱和，为此，在 ^1H 的 90° 脉冲之前先对 ^{13}C 加一个 90° 脉冲（如图 4.19 中的虚线所示），该脉冲使 ^{13}C 无纵向磁化矢量。

在除去了 ^{13}C 原始极化影响的条件下，在 90°_y 脉冲结束时的 g 点， ^{13}C 的两个磁化矢量转到 $x'y'$ 平面，这两个磁化矢量大小相等，方向相反。如果此时对 ^1H 去耦，两个矢量的合矢量为零，对 ^{13}C 采样则不会有信号，因此必须等待一段时间，使两个矢量靠拢（最好能重合），方能产生信号。

上面以 CH 为例讨论了图 4.19 所示的脉冲序列从 a 点到 g 点的情形。CH₂、CH₃ 和 CH 的情况类似，即都有氢的选择性布居数翻转，从而发生了极化转移（参阅 4.1.3）。

下面继续讨论从 g 到 h (即 τ 时间间隔) 横向磁化矢量的变化, 在 4.2.1 的讨论 (图 4.16) 可作参考。但需注意下列两点:

1) SPI 再减去初始极化的影响所得的磁化矢量的大小和无 SPI 的磁化矢量有些不同。

对 CH_2 而言, 原三重峰中间谱线对应的磁化矢量现在不复存在;

对 CH_3 而言, 上述两种情况 (即无 SPI) 都有四个磁化矢量, 但现在 (SPI) 四个矢量长度 (绝对值) 相同 (参阅 4.1.3)。

2) 在 g 点, 磁化矢量间的相互位置是不同的, 在 APT 实验中, 90° 脉冲之后, 各磁化矢量都沿一个方向 (y' 轴方向), 而现在 CH 的两个磁化矢量方向正好相反, CH_2 也是这样。 CH_3 的四个磁化矢量则是两两方向相反的。

CH 、 CH_2 、 CH_3 的磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的情形如图 4.21 所示。

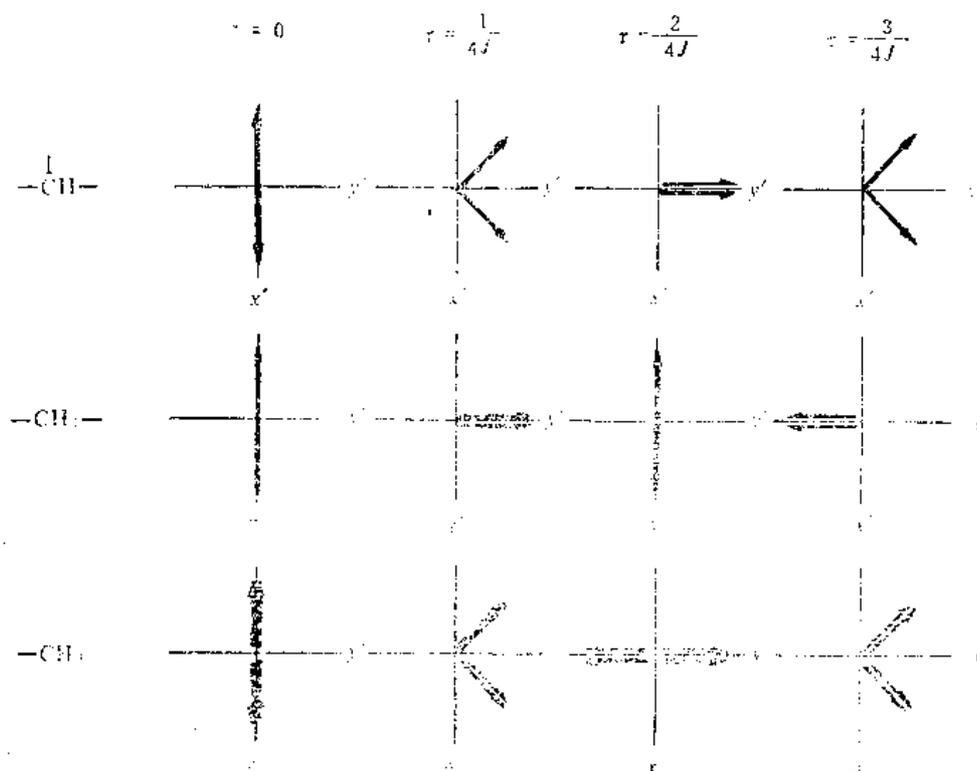


图 4.21 INEPT 法原理 (二)

1) 当取 $\tau = 1/4J$ 时

此时 CH_2 的两个磁化矢量相对各自转动了 90° , 两个矢量重合, 这时开始对 ^1H 去耦, 此二矢量之和为最大值且沿 y' 轴方向, 故得最大正信号。

CH 的两个磁化矢量相对各自转动了 45° , 此时开始对 ^1H 去耦, 两个磁化矢量构成一合矢量, 它沿 y' 轴方向, 长度为最大信号强度 (两个矢量的绝对值之和) 乘以 $\cos 45^\circ$ 。

CH_3 的情况与 CH 类似。

因此, 当取 $\tau = 1/4J$ 时, INEPT 同时得到 CH 、 CH_2 、 CH_3 的峰, 三者都是

向上的峰（正信号），但 CH_2 的信号为最大值， CH 、 CH_3 则为非最大值。

2) 当取 $\tau = 2/4J$ 时

CH 的两磁化矢量相对各自转动了 90° ，在 y' 轴上会合，对 ^1H 去耦得此二矢量的合矢量，产生最大的正信号。

CH_2 的两磁化矢量相对各自转动 180° ，仍回复到二矢量方向相反的状态，对 ^1H 去耦，两矢量的矢量和为零，无信号。

CH_3 的一对磁化矢量相对各自转动 90° ，会合于 y' 轴，但另一对磁化矢量相对各自转动 270° ，会合于 $-y'$ 轴，对 ^1H 去耦，四矢量的矢量和为零，无信号。

因此，当取 $\tau = 2/4J$ 时，仅得 CH 的最大正信号。

3) 当取 $\tau = 3/4J$ 时

读者可仿照上述方法讨论，从图 4.22 中可清楚地看出此时 CH_2 得最大负信号， CH 、 CH_3 得非最大值的正信号。

图 4.19 中从 h 到 i 之间的 180° 脉冲及前后相等的 τ 时间间隔，是为使化学位移重聚焦。

无论取何 τ 值，季碳均无峰，因为在对 ^1H 的 90°_x 和 90°_y 相间的两个脉冲序列作用下，其信号相互抵销了（若采用预先饱和的方法，亦无信号）。

取 $\tau = 2/4J$ 可确定 CH 。取 $\tau = 3/4J$ ， CH 、 CH_3 出正峰，扣去 CH ，就可以辨别 CH_3 了。 CH_2 因出负峰，从而也易辨别。再与全去耦谱对比，则可确定季碳原子。

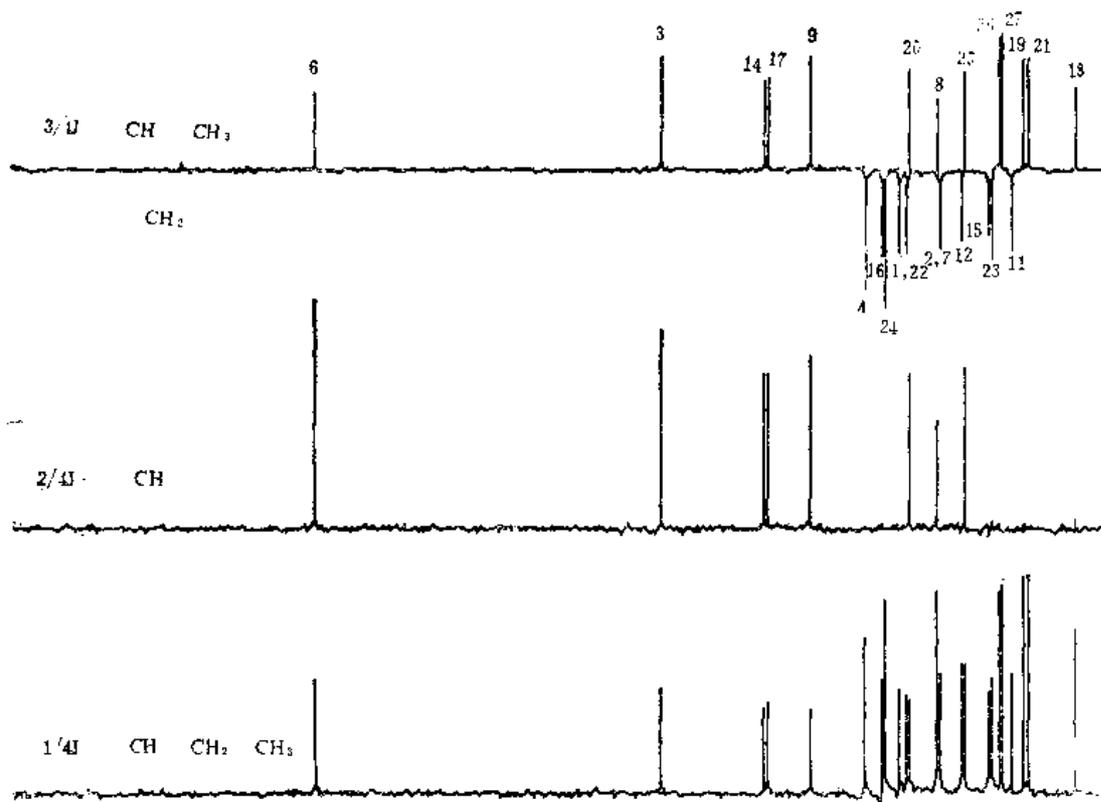


图 4.22 胆固醇 INEPT 谱^[27]

所以, INEPT 法可清楚地鉴别各种碳原子; 但在 INEPT 法中信号的增强和 APT 法相比并无明显优越性, 因用 INEPT 法时, 信号往往不是最大值且 INEPT 法无 NOE 作用。

INEPT 脉冲序列并非仅用于碳原子级数的确定, 它还可用于信号的增强及二维谱。明显地, 因用 INEPT 法时信号的增强来自 SPI, 与 γ_H/γ_X 值有关, 因此, 对 γ_X 小的同位素, INEPT 法对增强其信号强度十分有效。

图 4.22 为胆甾醇的 INEPT 谱。

4.2.3 DEPT 法

DEPT (*distortionless enhancement by polarization transfer*) 直译是“不失真地极化转移增强”。此处不失真系指相位不失真。在运用此法时, 对 J 及脉冲宽度的要求不如 INEPT 或 APT 严格。即使化合物中的 J 数值有一定的变化、实验中的脉冲宽度不够准确时, 谱峰的强度仍然变化不大, 因此 DEPT 法可得到较好的结果, 并便于作差谱的处理。

DEPT 法的脉冲序列如图 4.23 所示。

用矢量模型可很好地解释 APT 法和 INEPT 法, 但用矢量模型来解释 DEPT 法则有困难。主要是 ^1H 的磁化矢量偏转 (非 90°) θ 角时, 难以用矢量模型进行分析。 $\theta = 90^\circ$ 时用矢量模型可分析 DEPT 法^[28]。

讨论 DEPT 法宜用量子力学密度矩阵的方法, 有兴趣的读者可参阅文献^[29]。

DEPT 法的结果和 INEPT 法类似, 用 DEPT 法得到下列三种谱图:

当 $\theta_1 = 45^\circ$ 时, 所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau = 1/4J$ 时所得到的谱图。

当 $\theta_2 = 90^\circ$ 时, 所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau = 2/4J$ 时所得到的谱图。

当 $\theta_3 = 135^\circ$ 时, 所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau = 3/4J$ 时所得到的谱图。

取 $\theta = 90^\circ$ 可得到只出 CH 峰的谱图。

用差谱方法可得到单纯的 CH_2 或 CH_3 的谱图。

$$\theta_{\text{CH}_2} = \theta_1 - k_1\theta_3 \quad (4-9)$$

式中 θ_{CH_2} 为只出 CH_2 谱线的 DEPT 谱图;

θ_1 为 $\theta = 45^\circ$ 时的 DEPT 谱图;

θ_3 为 $\theta = 135^\circ$ 时的 DEPT 谱图;

k_1 为一由实验确定的系数。

也有:

$$\theta_{\text{CH}_3} = \theta_1 + k_1\theta_3 - k_2\theta_2 \quad (4-10)$$

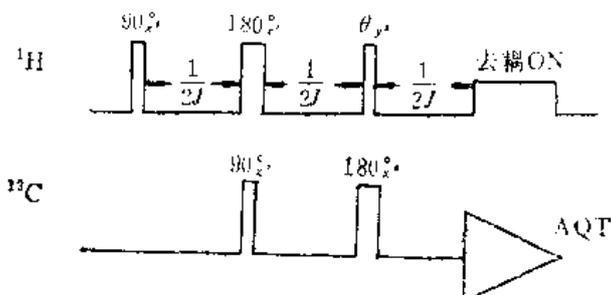


图 4.23 DEPT 法脉冲序列

式中 θ_{CH_3} 为只出 CH_3 谱线的 DEPT 谱图；

θ_2 为 $\theta = 90^\circ$ 时的 DEPT 谱图；

k_2 为一由实验确定的系数。

其它符号的意义同前。

和 INEPT 法类似，用 DEPT 法也得不到季碳的信号。

图 4.24 为胆甾醇 DEPT 谱。

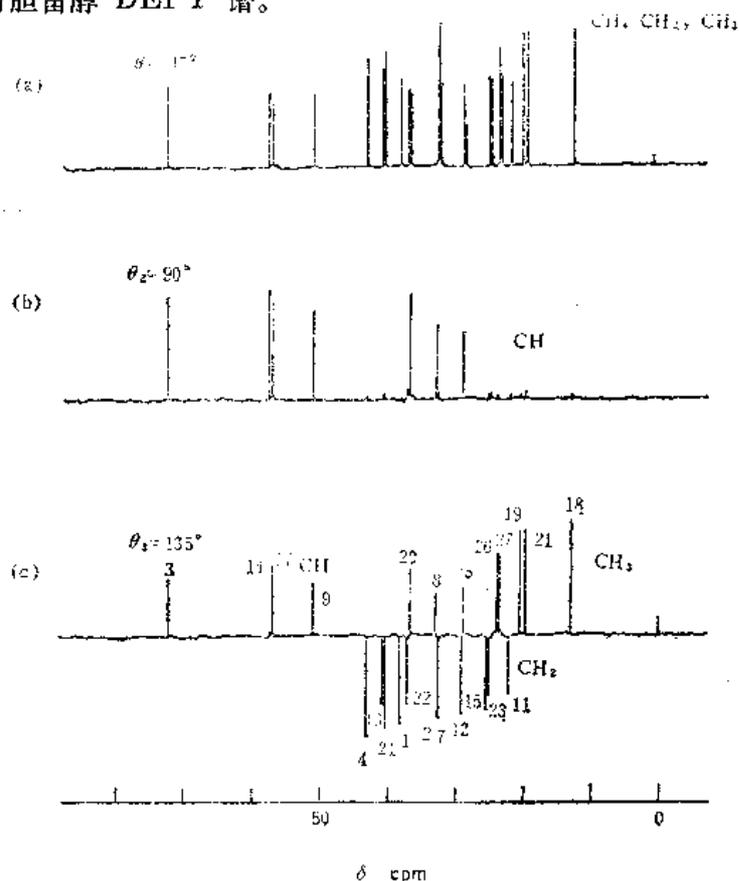


图 4.24 胆甾醇 DEPT 谱

最后，我们将三种方法作一比较：

1) J 调制法或 APT 法

此法突出的优点为脉冲序列简单，也是产生季碳原子信号的唯一方法。此法的缺点是 CH 和 CH_3 的分辨有一定困难； 1J 数值变化对此法也不利。但总的来讲，是值得推荐的方法。

2) DEPT 法

此法的优点是对 J 值要求不严， J 值在一定范围内的变化对结果影响不大；对脉冲宽度的要求也不高。配合全去耦谱图可清楚地鉴别各种碳原子的级数，脉冲序列也不太复杂，因此常被采用。

3) INEPT 法

此法的脉冲序列比较复杂，故宜慎用。其优点为信号增强与 γ_H/γ_X 成正比，因此对于测定 γ 小的核是很适宜的。

4.3 二维核磁共振谱

4.3.1 二维核磁共振谱概述

1. 什么是二维核磁共振谱

二维核磁共振谱 (*two-dimensional NMR spectra*) 最早的报导见于 1971 年, 但实际上被重视而迅速发展则是在 70 年代末期以后的事。

自由感应衰减 FID 信号通过傅里叶变换, 从时畴谱转换成频畴谱——谱线强度与频率的关系, 这是一维谱, 因为变量只有一个——频率。

当变化一些实验条件, 如浓度、温度、pH 值等, 人们可以得到一系列谱线, 虽然所变化的参数可以说是“第二个变量”, 但这样的谱线簇仍是一维谱, 因为第二维的变量的作用一目了然, 毋需通过计算表明。与此类似, 例转恢复法测定 T_1 的谱线簇亦属一维谱。

二维谱是有两个时间变量, 经两次傅里叶变换得到的两个独立的频率变量的谱图。一般把第二个时间变量 t_2 表示采样时间, 第一个时间变量 t_1 则是与 t_2 无关的独立变量。前面所讨论的自旋回波中的 DE (或标注为 τ) 就是一个例子, DE 的长短是可变的, 它与 t_2 无任何关系, 它是一个独立变量。

二维谱的形成可用图 4.25 说明。

图 4.25 (a) 从左到右为 t_2 增大的方向, 曲线簇从下到上为 t_1 增大的方向。初始函数是 $S(t_1, t_2)$, 它是 t_1, t_2 的函数。

对 t_2 进行傅里叶变换 (在此时暂将 t_1 作为非变量), 结果如图 4.25 (b) 所示。

如果在图 4.25 (b) 的左端作一截面, 从右端 (t_1) 的方向来看是一正弦曲线, 进行对 t_1 的傅里叶变换, 最后得到 $S(\omega_1, \omega_2)$, 如图 4.25 (c) 所示。

可用数学式来表达上述过程:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} S(t_1, t_2) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} S(t_1, \omega_2) \\ &= S(\omega_1, \omega_2) \end{aligned} \quad (4-11)$$

图 4.25 显示了一个二维谱的典型例子。倒转恢复测定 T_1 的方法中也有两个时间变量, 但从函数关系式来看与二维谱不同:

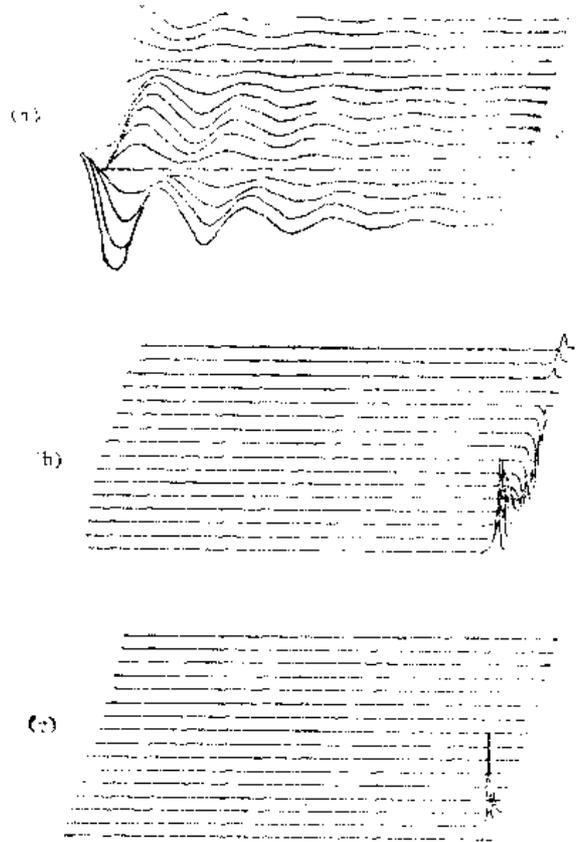


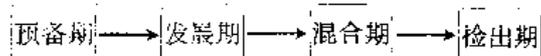
图 4.25 $S(t_1, t_2)$ 经两次 FT 变成 $S(\omega_1, \omega_2)$

$$S(t_1, t_2) = e^{-t_1/T_1} \cos \omega_2 t_2 \quad (4-12)$$

t_1 和 S 之间并无周期性变化的函数关系，因此所得结果不是二维谱。

2. 二维谱时间轴方块图

二维谱有多种方式，但其时间轴可归纳为下面方块图：



预备期：预备期在时间轴上通常是一个较长的时期，它使实验前体系能回复到平衡状态。

发展期 (t_1)：在 t_1 开始时由一个脉冲或几个脉冲使体系激发，使之处于非平衡状态。发展期的时间 t_1 是变化的。

混合期 (t_m)：在这个时期建立信号检出的条件。混合期有可能不存在，它不是不可少的。

检出期 (t_2)：在检出期内以通常方式检出 FID 信号。

与 t_2 轴对应的 ω_2 (或 ν_2) 轴，是通常的频率轴，与 t_1 轴对应的 ω_1 是什么，则决定于在发展期是何种过程。

3. 二维核磁共振谱的分类

二维谱可分为下面三大类：

1) J 分辨谱 (*J resolved spectroscopy*)

J 分辨谱亦称 J 谱，或称为 δ - J 谱。它把化学位移和自旋耦合的作用分辨开来。 J 谱包括异核 J 谱及同核 J 谱。

2) 化学位移相关谱 (*chemical shift correlation spectroscopy*)

化学位移相关谱也称为 δ - δ 谱。它表明共振信号的相关性。有三种位移相关谱：异核耦合、同核耦合、交叉弛豫 (*cross-relaxation*) 和化学交换。

3) 多量子谱 (*multiple quantum spectroscopy*)

通常所测定的核磁共振谱线为单量子跃迁 ($\Delta m = \pm 1$)。发生多量子跃迁时 Δm 为大于 1 的整数。用二维谱方法也可以检出多量子跃迁。它所引入的新的实验将在 4.4 节中讨论。

在 4.3 节中将讨论同核和异核 δ - J 谱、同核和异核 δ - δ 谱、交叉弛豫和化学交换的二维谱。每种二维谱都不只有一种脉冲序列，但我们只以一种脉冲序列为例。

4. 二维谱的两种主要表现形式

1) 堆积图 (*stacked trace plot*)

堆积图由很多条“一维”谱线紧密排列构成，类似于倒转恢复法测 T_1 的线簇。堆积图的优点是直观，有立体感；缺点是难找出吸收峰的频率，大峰后面可能隐藏较小的峰。而且，作这样的图耗时较多。

2) 等高线图 (*contour plot*)

等高线图类似于等高线地图。最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。最外圈表示信号的某一定强度 c ，其内的第二、三、四圈分别表示强度为 $2c$ 、 $4c$ 、 $8c$ 等。这种图的优点是易于找出峰的频率，作图快；缺点是低强度的峰可能漏画。虽

然等高线图存在一些缺点，但它较堆积图优点多，较常采用，位移相关谱则全部采用等高线图。

以上两种图形是二维谱的总体表现形式，对局部谱图还有别的表现方式，如通过某点作截面等。

在二维谱中常有假峰 (*artefact*) 出现，这在看图时应注意。

4.3.2 J 分辨谱

1. 同核 J 谱

同核 J 谱的脉冲序列及对时间坐标的说明如图 4.26 所示。

从图可以看到，这正是自旋回波的脉冲序列(其机理也是同核耦合体系自旋回波的 J 调制)，只是把 DE 改称为 $t_1/2$ ，并将采样时间标注为 t_2 而已，因此前面关于同核耦合体系自旋回波的讨论可以直接引用。现仍以同核 AX 体系为例。在 $x'y'$ 平面上的横向磁化矢量可以用复数来表示，以下即采用复数来讨论横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的运动。

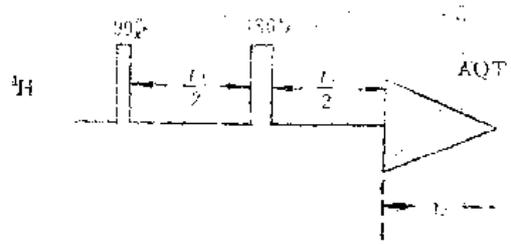


图 4.26 同核 J 谱脉冲序列

首先讨论 A 核的宏观磁化矢量。经 90° 脉冲之后，A 核的两个横向磁化矢量： $M_{\perp}(A_1)$ 与 $M_{\perp}(A_2)$ 在 $x'y'$ 平面上逐渐分散开，它们所对应的信号强度分别为 I_{A_1} 与 I_{A_2} 。设 $M_{\perp}(A_1)$ 在 $x'y'$ 平面上转动的角速度于 180° 脉冲之前为 $2\pi(\nu_A + J/2)$ ，在 180° 脉冲之后为 $2\pi(\nu_A - J/2)$ ； $M_{\perp}(A_2)$ 在 $x'y'$ 平面上转动的角度则是在 180° 脉冲之前为 $2\pi(\nu_A - J/2)$ ， 180° 脉冲之后为 $2\pi(\nu_A + J/2)$ 。

设横向磁化矢量与 y' 轴构成的夹角为 ϕ ，其对应的核磁信号则正比于 $e^{i\phi}$ 。我们直接利用 4.1.2 的结论，在第二个 $t_1/2$ 的终点有：

$$\phi_{A_1} = \pi - \pi J t_1 \quad (4-13)$$

$$\phi_{A_2} = \pi + \pi J t_1 \quad (4-14)$$

需注意，在 t_2 (采样时间) 开始之后，横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度不再改变，所以有：

$$\phi_{A_1} = (\pi - \pi J t_1) + 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t_2 \quad (4-15)$$

$$\phi_{A_2} = (\pi + \pi J t_1) + 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t_2 \quad (4-16)$$

亦即：

$$I_{A_1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_A - \pi J)t_2} \quad (4-17)$$

$$I_{A_2} \propto e^{i(\pi + \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_A + \pi J)t_2} \quad (4-18)$$

对 X 核的处理与 A 核完全相同，我们可以得到：

$$I_{X_1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_X - \pi J)t_2} \quad (4-19)$$

$$I_{X_2} \propto e^{i(\pi + \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_X + \pi J)t_2} \quad (4-20)$$

以上四式经两次傅里叶变换之后，得图 4.27。

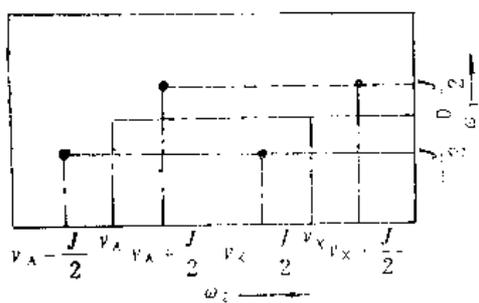


图 4.27 同核 AX 体系 J 谱

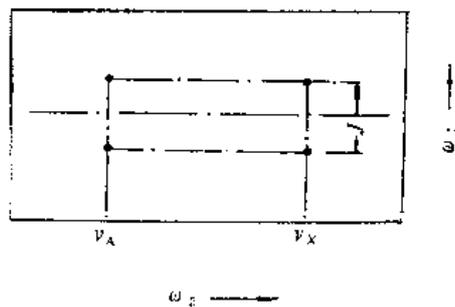


图 4.28 经转动后同核 AX 体系 J 谱

通过计算机处理，可将图 4.27 中对应两点的连线扭转一个角度，使之垂直于底边，这样就得到了图 4.28。从图可见， δ 、 J 两者的作用已分开： ω_2 方向显示的是化学位移，该图在 ω_2 方向的投影犹如全去耦谱图； ω_1 方向显示的是耦合常数及峰的裂分情况。

同核 AX_2 、 AX_3 体系可仿照上述讨论，最后所得的结果都是类似的： ω_2 方向反映化学位移，在 ω_2 方向的投影为全去耦谱图，化学位移等价的一种核显示一个峰； ω_1 方向反映了峰的裂分情况，耦合常数及峰组的峰数（三重峰、四重峰）一目了然。

在通常的一维谱中，往往由于 δ 值相差不大，谱带相互重叠（或部分重叠）。静磁场不均匀性引起峰的变宽，加重了峰的重叠现象。由于峰组的相互重叠、每种核的裂分峰形常常是不能清楚反映的，耦合常数也不易读出。在二维 J 谱中，只要化学位移 δ 略有差别（能分辨开），峰组的重叠即可避免，因此二维 J 谱完美地解决了上述的问题。

对图 4.27 的脉冲序列再补充两点：

- 1) 如前面多次所述， 180° 脉冲可改为 180° 脉冲。
- 2) t_1 是一个变量。在实际操作时，如同 4.1.2 中所述，在第一个 180° 脉冲之后，每隔 2τ 就重复一个 180° 脉冲，并在每个 180° 脉冲后的 τ 时刻处（回波形成时）采样。后面的其它二维谱脉冲序列 t_1 的概念与现在类似，我们将不再说明。

同核 J 谱的例子如图 4.29 所示。

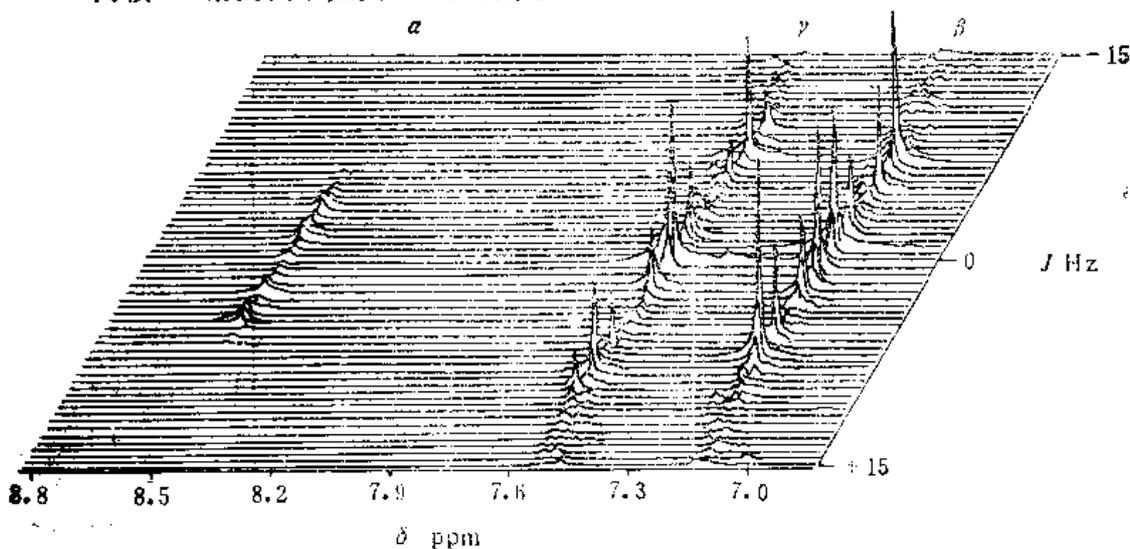


图 4.29 吡啶的同核 J 谱^[27]

图 4.29 为吡啶的同核 J 谱。从该图中可以看到吡啶环上 α -、 β -、 γ -氢的化学位移和峰形。 α -氢的峰形为 $d \times d$ ，相应的耦合常数为 ${}^3J_{23}$ 、 ${}^4J_{24}$ 。 β -氢的峰形为 $d \times d \times d$ ，相应的三个耦合常数为 ${}^3J_{34}$ 、 ${}^3J_{32}$ 、 ${}^4J_{35}$ 。 γ -氢的峰形为 $t \times t$ ，相应的耦合常数为 ${}^3J_{43}({}^3J_{43} = {}^3J_{45})$ 、 ${}^4J_{46}({}^4J_{46} = {}^4J_{42})$ 。

2. 异核 J 谱

异核 J 谱的脉冲序列如图 4.30 所示。从图可以看出，这即是前面已讨论过的脉冲序列 (4-7)，为使异核耦合体系进行 J 调制，必须对共振频率相差很大的 A 核及 X 核同时施加 180° 脉冲，我们可引用 4.1.2 的结论，并仿照同核 J 谱的处理进行讨论。

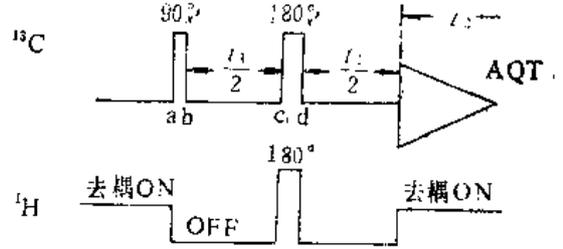


图 4.30 异核 J 谱的脉冲序列

仍以 AX 体系为例，需注意现在讨论的是异核体系，二维 J 谱中只能出现一种核的信号。现讨论其中的 A 核。其假定条件与同核 J 谱相同。

在第一个 $t_1/2$ 的终点：

$$\phi_{A_1} = 2\pi \left(\nu_A + \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} \quad (4-21)$$

$$\phi_{A_2} = 2\pi \left(\nu_A - \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} \quad (4-22)$$

在第二个 $t_1/2$ 的终点：

$$\begin{aligned} \phi_{A_1} &= \pi - 2\pi \left(\nu_A + \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} + 2\pi \left(\nu_A - \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} \\ &= \pi - \pi J t_1 \end{aligned} \quad (4-23)$$

$$\begin{aligned} \phi_{A_2} &= \pi - 2\pi \left(\nu_A - \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} + 2\pi \left(\nu_A + \frac{J}{2} \right) \frac{t_1}{2} \\ &= \pi + \pi J t_1 \end{aligned} \quad (4-24)$$

在第二个 $t_1/2$ 终了时，与同核 J 谱不同，现在是对 X 核去耦并同时开始对 A 核采样，A 核两个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的位置相对不变（因 J 引起的附加转动被去除），二者在 $x'y'$ 平面上转动的角速度相同，都是 $2\pi\nu_A$ ，所以有：

$$\phi_{A_1} = (\pi - \pi J t_1) + 2\pi\nu_A t_2 \quad (4-25)$$

$$\phi_{A_2} = (\pi + \pi J t_1) + 2\pi\nu_A t_2 \quad (4-26)$$

对上面二式进行两次傅立叶变换的结果得到图 4.31。它与经计算机处理后的同核 J 谱相同，其作用也与同核 J 谱类似，不再赘述。

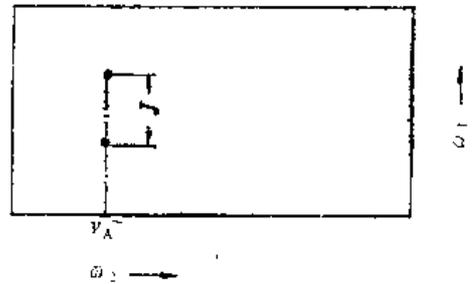


图 4.31 异核 AX 体系 J 谱

异核 J 谱例如图 4.32 所示。

图 4.32 的 F_2 (即 ω_2) 方向显示了该化合物 19 个碳原子的 δ 值，在 F_2 方向的

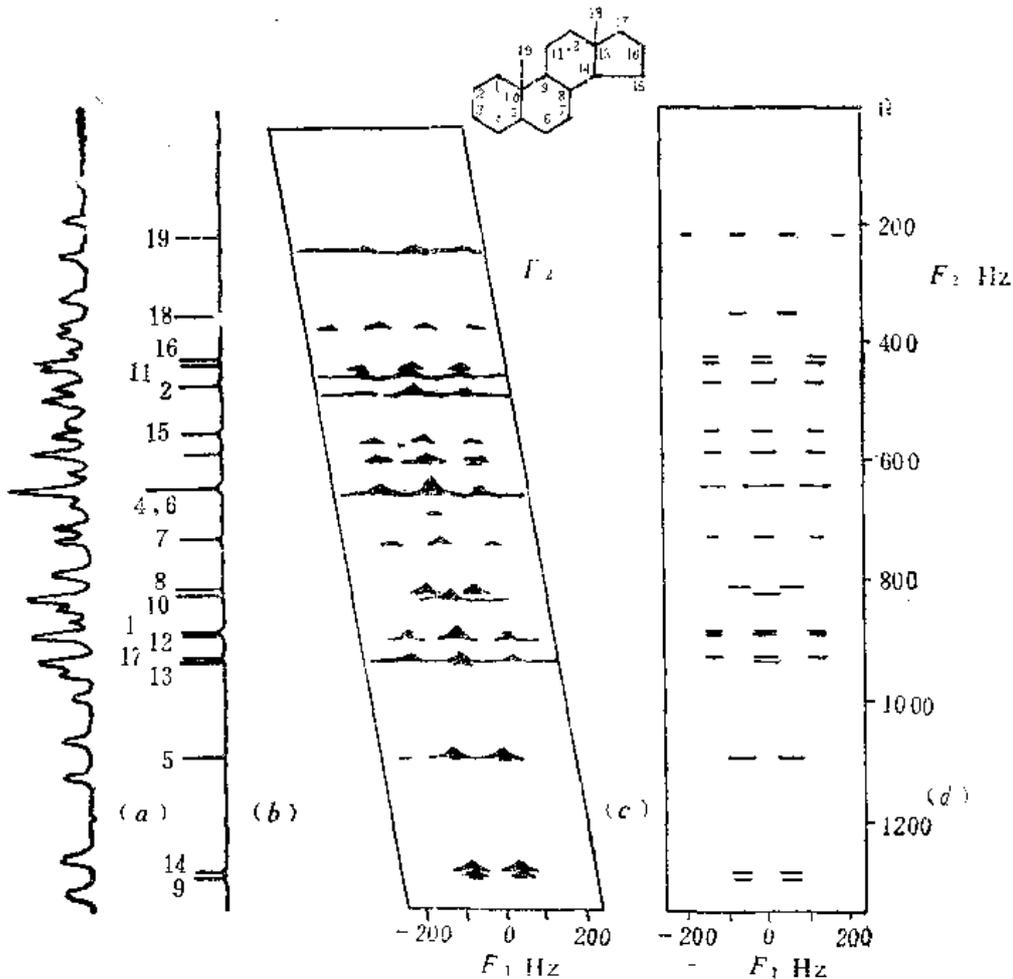


图 4.32 5 α -雄甾烷的异核 J 谱^[29]

投影如同全去耦碳谱。在 $F_1(\omega_1)$ 的方向反映了各个碳原子谱线被相连的氢原子产生的耦合裂分。从该图可见，甲基显示四重峰，亚甲基显示三重峰，次甲基显示双重峰，季碳显示单峰。由此可知，一张异核 J 谱的作用等于一套 INEPT 或一套 DEPT 实验的数据。

4.3.3 位移相关谱

位移相关谱与前述的 J 谱有两点明显的差别：

1) J 谱的 F_2 、 F_1 轴分别表示 δ 、 J ；位移相关谱的 F_2 、 F_1 轴都表示 δ 。

2) J 谱的脉冲序列的时间轴上，除预备期之外，只有发展期 (t_1) 及检出期 (t_2)；位移相关谱的脉冲序列的时间轴上在发展期和检出期之间可能有混合期 (t_m)。

1. 异核位移相关谱

从 50 年代起开始了核磁共振氢谱的研究，至今已积累了大量数据，但由于氢谱化学位移变化的范围小，易产生谱线重叠和复杂的二级谱；碳谱研究的时间短，但 δ 变化的范围大。如果能把两种信息沟通，对推测结构将起很大作用。选择性去耦就能起这种作用，但为取得完整数据，需对每一种氢的共振频率进行照射。异核位移相关谱则全面

地反映了 ^{13}C 与 ^1H 的相关性，一张这样的二维谱等于一整套选择性去耦谱图。

异核位移相关谱的脉冲序列如图 4.33 所示。

我们以 CH 体系为例。其 ^{13}C - ^1H 位移相关谱产生的原理如图 4.34 所示。该图上部表示氢的磁化矢量的运动，下部表示 ^{13}C 磁化矢量的运动。

首先分析氢的磁化矢量运动。a、b、c、d、e 的解释同 4.1.2 中第 4 点。到 e 点时，两个横向磁化矢量重聚焦，但其相位是被化学位移 δ 所调制了的，它相对 y' 转动的角度为 $2\pi\nu_{\text{H}}t_1$ 。经 $1/2J$ 的时间 (f 点)，化学位移对应的 (虚设) 横向磁化矢量相对 y' 轴转动的角度为 $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J$ ，两个横向磁化矢量分别比它提前 $\pi/2$ 和落后 $\pi/2$ ，即它们与 y' 轴构成的角度分别为 $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2$ 及 $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J - \pi/2$ ，二者构成 180° 。经 90° 脉冲的作用，它们从 $x'y'$ 平面旋转到 $x'z$ 平面，原来二矢量与 y' 轴之间的夹角则变成它们与 z 轴的夹角，二矢量在 z 轴和 $-z$ 轴产生两个分矢量，二者方向相反。如同 4.1.3 中所讨论的，这时有 ^1H 对 ^{13}C 的极化转移，但现在的情况和 SPI 略有不同，现在 ^1H 的两个磁化矢量不是分别沿 $+z$ 、 $-z$ 轴方向，而是构成了 $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2$ 的角度，即它们在 z 轴上的投影为 $\cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2)$ ，括号中的后两项是

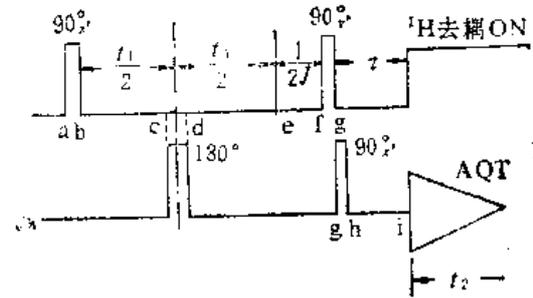


图 4.33 异核位移相关谱脉冲序列

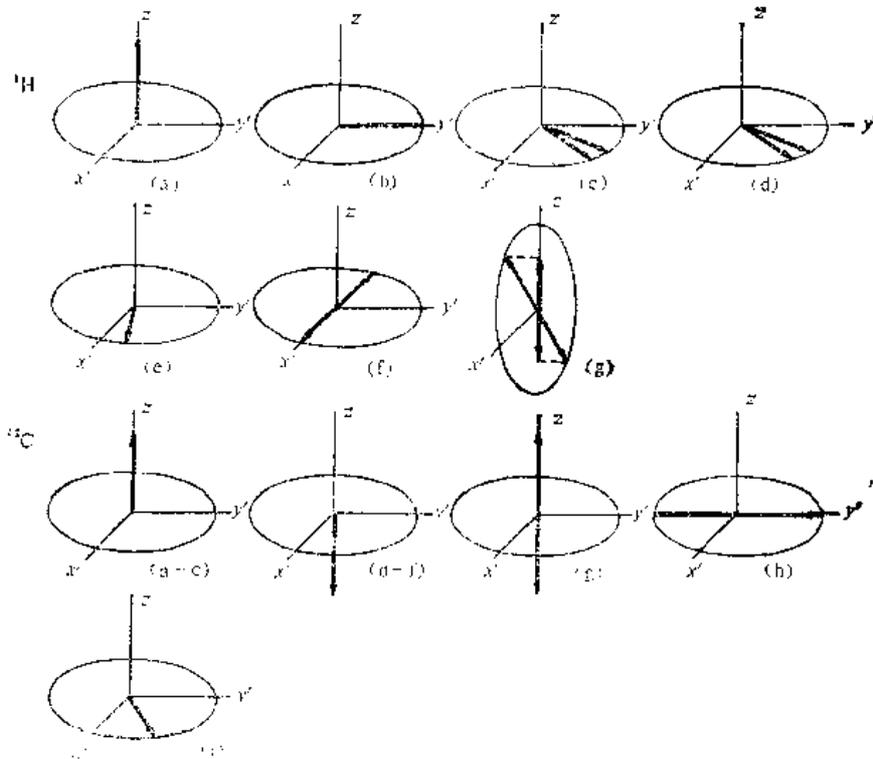


图 4.34 ^{13}C - ^1H 位移相关谱原理 (CH 体系)

常数，在傅里叶变换后去除，但由括号中的第一项可知， ^{13}C 的信号强度将被 ^1H 的化学位移 ν_{H} 所调制。

下面讨论碳的磁化矢量运动。在 d 点 (180° 脉冲之后)，碳的两个磁化矢量转到 $-z$ 轴方向，经过 ^1H 的 90°_{y} 脉冲 (g 点)，对 ^{13}C 进行了极化传递， ^{13}C 的两个磁化矢量分别沿 $\pm z$ 轴方向，其强度增强到 $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{C}} \cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2)$ 。(我们仍可用 90°_{y} 的脉冲，以去除 ^{13}C 原始极化的影响)。

以后的讨论则完全类似 INEPT 脉冲序列后半时的情形：经 90°_{y} 脉冲 (h 点)， ^{13}C 的两个磁化矢量转到 $\pm y'$ 轴方向。经 τ 时间间隔，两个横向磁化矢量重聚焦。

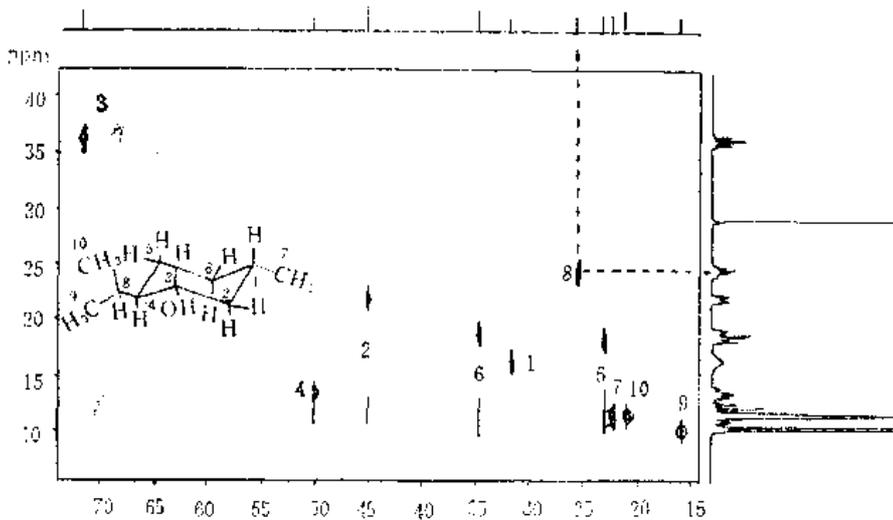


图 4.35 甘醇的异核位移相关谱^[10]

从图 4.21 可知， $\tau = 2/4J$ 时， ^{13}C ^1H 体系 ^{13}C 核的两个横向磁化矢量聚焦。若兼顾考虑 CH_2 、 CH_3 ，可取 $\tau = 1/4J$ 。

从 i 点开始，对 ^1H 去耦并开始对 ^{13}C 采样。在采样的 t_2 时间内， ^{13}C 横向磁化矢量的运动仅由 ^{13}C 的化学位移 ν_{C} 所决定。经傅里叶变换，在 ω_2 方向反映碳核的化学位移。从碳谱线的强度来看，它被 $\cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2)$ 所调制，这里的 ν_{H} 是与该碳原子相耦合的氢原子的化学位移。经过对 t_1 的傅里叶变换，就得到 ^{13}C - ^1H 位移相关谱中的一个峰，从它的 ω_2 坐标轴可读出 ν_{C} ，从它的 ω_1 坐标轴可读出 ν_{H} ，这即是把相互耦合的 ^1H 和 ^{13}C 相互关联上了。

异核位移相关谱例如图 4.35。

2. 同核位移相关谱

同核位移相关谱的脉冲序列的作用，宜用密度矩阵法解释^[28]。

同核位移相关谱之一称为 COSY (correlated spectroscopy)，其脉冲序列如图 4.36 所示。

蔗糖的 COSY 谱如图 4.37 所示。

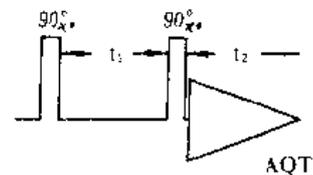


图 4.36 同核位移相关谱脉冲序列

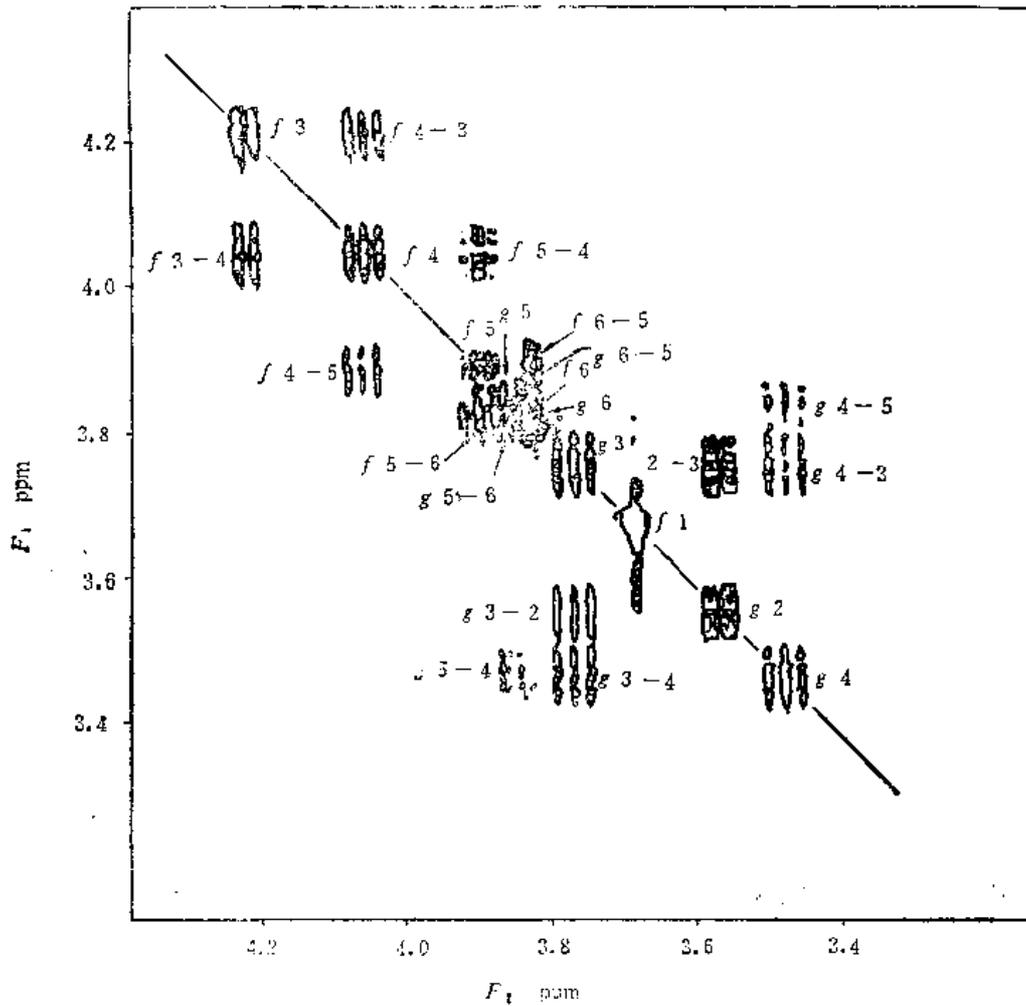


图 4.37 蔗糖的 COSY 谱

图 4.37 的 F_2 及 F_1 两边均显示该化合物（通常一维）氢谱，正方形之内为位移相关谱。任何两个相互耦合的核，从它们相应的 δ 值作垂线和水平线，构成一个矩形的截面群，如该图中的 f_3 、 f_{3-4} 、 f_4 、 f_{4-3} 、 f_{4-5} 、 f_5 、 f_{5-4} 。因此，一张同核位移相关谱显示了所有的同核耦合关系，其作用相当于一整套自旋去耦谱图。

另一种同核位移相关谱为 SECSY (*spin-echo correlated spectroscopy*)，其脉冲序列为：

$$90^\circ_x, -\frac{t_1}{2} - 90^\circ_x, -\frac{t_1}{2}, \text{ACQ}(t_2) \quad (4-27)$$

SECSY 谱和 COSY 谱有别。以 AX 体系为例，二者的差别如图 4.38 所示。

3. 二维 NOE 谱和化学交换谱^[22,31]

前面所讨论的同核和异核位移相关谱反映了核之间的耦合关系，现在所讨论的二维 NOE 和化学交换谱反映核之间的交叉弛豫或化学交换。

二维 NOE 谱简称为 NOESY (*nuclear Overhauser effect spectroscopy*)。

NOESY 和化学交换谱的脉冲序列相同，由三个非选择性的 90° 脉冲组成。其一

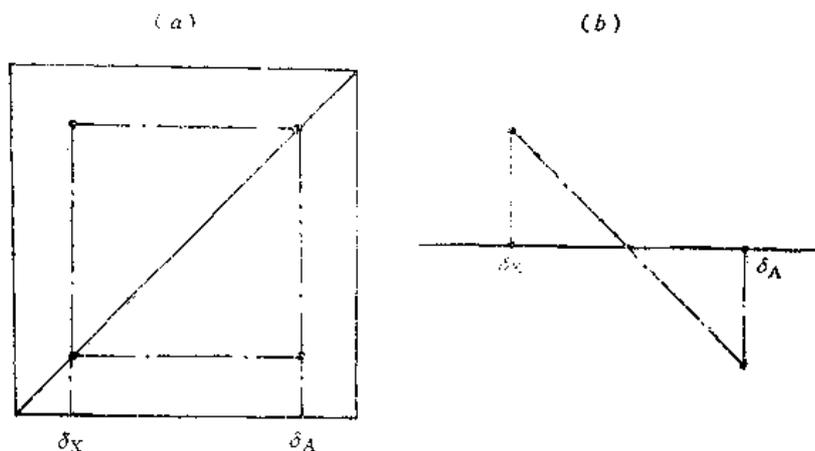


图 4.38 AX 体系的 COSY 谱 (a) 和 SECSY 谱 (b)

例为:

$$90_x^\circ - t_1 - 90_x^\circ - \tau_m - 90_x^\circ - t_2 \quad (4-28)$$

其作用可解释如下。

第一个 90_x° 脉冲使各宏观磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴, 产生相应的横向磁化矢量。在发展期 t_1 , 各横向磁化矢量以一定的圆频率 (其共振圆频率与旋转坐标系旋转圆频率之差) 在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动, 因此起了自旋标记或频率标记的作用。第二个 90_x° 脉冲使横向磁化矢量从 $x'y'$ 平面转到 $x'z$ 平面, 在 z 轴方向产生纵向分量 (此时可能遗留横向分量, 应采取一定方法予以去除, 现暂不讨论)。在第二个 90_x° 脉冲结束时, 对某一核 A, 有:

$$M_{z_A}(t_1) = -M_{0_A} \cos[(\omega_A - \omega)t_1] \quad (4-29)$$

式中 $M_{z_A}(t_1)$ 为在 t_1 结束时刻 (因脉冲作用时间为微秒数量级, t_1 结束时也就是第二个 90_x° 脉冲结束时) A 核纵向磁化矢量的大小;

M_{0_A} 为平衡状态时 A 核的宏观磁化矢量; ω_A 及 ω 分别为 A 核的共振圆频率及旋转坐标系的旋转圆频率。

第二个 90_x° 脉冲开始混合期 τ_m 。设 X 核靠近 A 核, 二者之间可以发生交叉弛豫 (NOE)。交叉弛豫的条件是二核空间距离近, 但并不要求它们之间一定有耦合作用。在 τ_m 终点, X 核的纵向磁化矢量 M_{z_X} 与 $M_{z_A}(t_1)$ 有关, 可用 $CM_{z_A}(t_1)$ 表示。C 为一常数, 它决定于交叉弛豫的速度。

第三个 90_x° 脉冲使 M_{z_X} 转到 $x'y'$ 平面, 产生横向磁化矢量, 该矢量在 $x'y'$ 平面上以 $\omega_X - \omega$ 的圆频率转动, 产生可检测信号。第三个 90_x° 脉冲开始检测期 t_2 , 在 t_2 进行采样。

由上述可知, X 核与交叉弛豫有关的时畴谱信号为:

$$S_X(t_1, t_2) = CM_{0_A} \cos[(\omega_A - \omega)t_1] e^{i(\omega_X - \omega)t_2} \quad (4-30)$$

由 (4-30) 式可知, 所检出的 X 核的信号被与它有交叉弛豫的 A 核的共振频率所调制, 因此, 这样的二维谱把有交叉弛豫作用的核关联起来了。

前面已讲过, 在第二个 90_x° 脉冲之后, 如有遗留的横向磁化矢量, 应予以去除。

为此，在第二个 90° 脉冲之后加一个磁场梯度脉冲，或改变第二、第三个 90° 脉冲的相位。

化学交换过程与交叉弛豫过程类似，但各自均应选择合适的 τ_m 值。需注意 τ_m 与 t_1 、 t_2 不同， τ_m 是经实验选取的某一定值。

NOESY 的图形与 COSY 或 SECSY 相似，所不同的仅在于 NOESY 表示有交叉弛豫的核组而 COSY 或 SECSY 表示有耦合关系的核组。

除用于有机化合物鉴定之外，NOESY 对研究溶液中的小的蛋白质分子的构象起着重要作用。X 射线晶体衍射可精确确定分子中各原子的坐标，从而确定各键长、键角。但其测定前提需制备单晶，且反映的是静态结构。生物样品是不能脱离溶液的，而 NOESY 的测定对象正是溶液，因此从这个角度来看，NOESY 比 X 射线晶体衍射法先选。通过 NOESY 可确定空间位置相近的（氢）原子核，因而可推测肽链的空间结构。同时分析 COSY 和 NOESY，使谱图分析工作更易进行^[32]。

4.4 碳原子的连接顺序^[33,30,28]

通过对氢谱峰形的分析或自旋去耦实验，可以确定相互耦合的邻碳氢原子。再通过选择性去耦或异核位移相关二维谱，可找出和碳原子相连的氢原子。综合上面的两种信息，即可找到碳原子之间的连接关系，但这样的方法是间接的方法。

采用特殊的脉冲序列可以直接找出碳原子之间的相互连接关系，这即是 INADEQUATE (*Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment*) 实验。因为每两个相邻碳原子之间的耦合常数 $^1J_{CC}$ 会在这两个碳原子谱线分裂的间距中都反映出来 ($^2J_{CC}$ 、 $^3J_{CC}$ 也引起碳谱线的分裂，但确定碳原子的连接顺序主要靠 $^1J_{CC}$)，而由 INADEQUATE 实验可以得到有碳-碳 (^{13}C - ^{13}C) 耦合分裂的碳谱，因此从 INADEQUATE 的谱图可以找出相互连接的碳原子，最后就可确定碳原子的连接顺序。需补充说明的是，由 INADEQUATE 实验确定的 $^1J_{CC}$ ，对于研究碳-碳键是有意义的。 $^1J_{CC}$ 的数值和碳原子的杂化有关，其数值范围从 30 到 120 赫兹。低的数值相应于 C-C 键，高的数值相应于 C \equiv C 键，双键的 $^1J_{CC}$ 值则为 60—75 赫兹。

INADEQUATE 谱只显示碳-碳耦合分裂的碳原子谱线。我们知道， ^{13}C 同位素的天然丰度只有 1.1%，碳-碳耦合只有两个 ^{13}C 核之间才能发生，此几率只有大约万分之一，因此呈现 ^{13}C - ^{13}C 耦合分裂谱线的强度将比常规的、无 ^{13}C - ^{13}C 耦合分裂的（单个的）碳原子的信号强度低两个数量级。所以，为记录 INADEQUATE 谱，必须把单个的碳原子的信号抑制掉，否则当两种信号同时存在于谱图时，前者就难以被察觉。

由于 ^{13}C 同位素丰度很低，三个 ^{13}C 核相耦合的几率极低，因此在考虑 ^{13}C 核的耦合体系时，我们只考虑二自旋体系 (AX 或 AB 体系)。

INADEQUATE 所用的脉冲序列为：

$$90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - \tau - 90^\circ_x - \Delta - 90^\circ(\phi), \text{ACQ}(\psi) \quad (4-31)$$

其中 $90^\circ_x, 180^\circ_{\pm y}$ 脉冲, 其涵义同前;

τ, Δ 为时间间隔;

$90^\circ(\Phi)$ 为一个“读出”脉冲 (“read” pulse);

ACQ(ψ) 表示取样时接收器遵从特定的参考相位 ψ ;

Φ 和 ψ 是相关联的, 它们按表 4.1 逐次变化。

现对脉冲序列 (4-31) 作一解释。

首先需说明的是, 在作此实验时, 对 ^1H 进行宽带去耦, 所以碳的谱线不被氢核耦合分裂。

$90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - \tau - 90^\circ_x$ 产生两种信号: S_0 和 S_2 。

S_0 来自无耦合的 ^{13}C 核。第一个 90°_x 脉冲, 使 ^{13}C 核的磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴。设旋转坐标系的旋转角速度等于 ^{13}C 核的化学位移值, 在 90°_x 脉冲之后, 该磁化矢量

将一直沿 y' 轴方向。 $\tau - 180^\circ - \tau$ 可使化学位移重聚焦并克服磁场不均匀性的影响 (请参阅 4.1.2)。第二个 90°_x 脉冲使该磁化矢量转到 $-z$ 轴方向。按表 4.1, 当读出脉冲的相位 Φ 按 $+x, +y, -x, -y$ 变化时, S_0 的相位分别为 $-y, +x, +y, -x$ 。需补充的是, Δ 时间间隔很短, 仅为几微秒, 它用于设定 Φ 。

经 $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - \tau - 90^\circ_x$ 所产生的 S_2 来自分子中两个相互耦合的 ^{13}C 核。如前所述, S_2 是我们所感兴趣的信号。 S_2 不是一个真正的磁化矢量而是表示了二个耦合的 ^{13}C 核的二自旋体系 $\alpha\alpha$ 和 $\beta\beta$ 能级的相干性, 因此我们称它为双量子相干性 (double-quantum coherence)。 S_2 难以用矢量模型清晰地描述。为达到磁化矢量向双量子相干性的最大传递, 要求时间间隔 τ 满足关系式:

$$\tau = (2n+1)/4J_{CC} \quad (4-32)$$

式中 n 可取 0, 1, 2, 3……。

经读出脉冲 $90^\circ(\Phi)$, S_2 成为一个可检测的信号, 其相位如表 4.1 所示。

接收器 (检测器) 的相位是与 Φ 匹配的。当 Φ 分别沿 $+x, +y, -x, -y$ 时, ψ 分别沿 $+x, -y, -x, +y$, 这正是 S_2 的相位, 因此 S_2 被检测出来; S_0 的相位则与 ψ 的相位不同, 因此 S_0 被抑制掉, 这是实现 INADEQUATE 实验的关键。 Φ 依次取 $+x, +y, -x, -y$ 的方向, 从 z 轴往 $x'y'$ 平面看, 这是按反时针方向旋转的, S_0 也按此方向旋转, 而 ψ 和 S_2 则是按顺时针方向旋转的。

由于 S_0 比 S_2 强两个数量级, 而脉冲的不准确性又不能完全避免, 因此在 Δ 的时间间隔内会产生虚假的信号 S_1 , 应尽量将它去除掉。脉冲序列 (4-31) 中 180° 脉冲采用 $180^\circ_{\pm y}$, 并按表 4.1 逐次变化 Φ 和 ψ , 由此可去掉 S_1 。

图 4.39^[39] 中只反映了三种碳原子谱线的耦合分裂, 未反映三种碳原子的化学位移。但直接呈现有耦合分裂的 INADEQUATE 谱 (即同时反映各碳原子谱线的 δ 值及碳-碳耦合分裂) 更为常见。从图 4.39 可知 C-2 和 C-3; C-3 和 C-4 相连, 也可从该图知 $^1J_{23} = 35.2, ^1J_{34} = 33.0, ^2J_{24} = 2.6, ^3J_{23'} = 1.7$ 赫兹。

上述的 INADEQUATE 谱是一维谱, 它存在着下述缺点:

1) 当化合物全去耦碳谱谱线靠近时, 表示碳-碳耦合分裂的一维 INADEQUATE

表 4.1 读出脉冲相位 Φ 和接收器相位 ψ 及三种信号的相位的比较

Φ	S_0	S_1	S_2	ψ
$+x$	$-y$	$+x$	$+x$	$+x$
$+y$	$+x$	$+y$	$-y$	$-y$
$-x$	$+y$	$+x$	$-x$	$-x$
$-y$	$-x$	$+y$	$+y$	$+y$

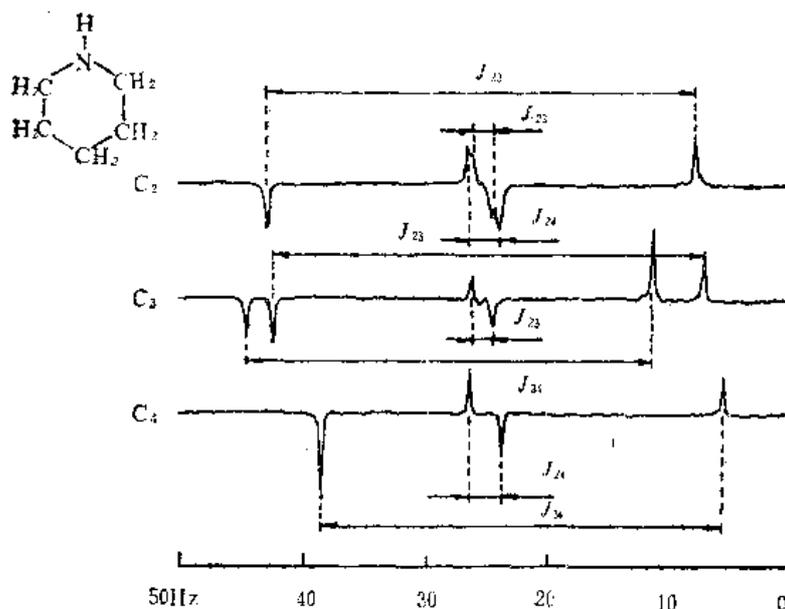


图 4.39 脲的 INADEQUATE 谱

谱谱线相互交叉、重叠，不易相互分辨，从 $^1J_{CC}$ 来确定相邻碳原子也较困难。

2) 一个碳原子和几个碳原子相连，其 1J 不等，为找出两两相邻的碳原子，需要分辨率很高。

3) 要求较好的抑制 S_0 信号。

二维 INADEQUATE 则可克服上述缺点，它所用脉冲序列之一为：

$$90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - \tau - 90^\circ_x - t_1 - 90^\circ(\Phi), \text{ ACQ}(\psi) \quad (4-33)$$

对比脉冲序列 (4-31) 和 (4-33)，仅 Δ 变成了 t_1 ，即 Δ 值逐渐增加时，相应取样，经两次 FT 变换产生二维 INADEQUATE 谱。它属于二维多量子谱的一种 (参阅 4.3.1)，5- α 雄甾烷 (*androsterane*) 的二维 INADEQUATE 谱如图 4.40 所示。该图的 F_2 方向上是一维 INADEQUATE 谱， F_1 方向是双量子频率。该频率正比于相互耦合的一对碳原子的化学位移的平均值。所有耦合的(相邻的)一对核的谱线，在同一水平线上且左右对称地处于二维谱准对角线的两侧。因此，从二维 INADEQUATE 谱容易找出两两相邻的碳原子。二维 INADEQUATE 谱克服了一维 INADEQUATE 谱的上述二缺点。

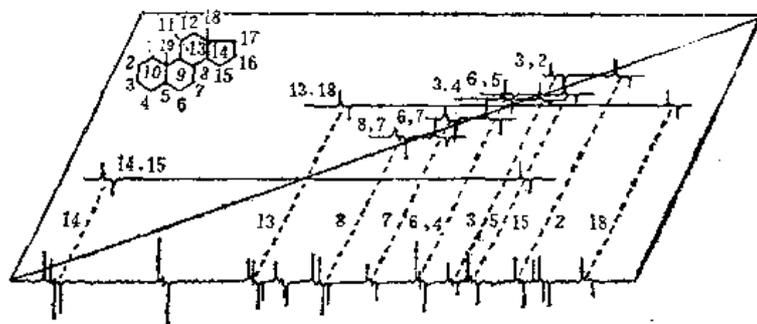


图 4.40 5- α -雄甾烷二维 INADEQUATE 谱^[80]

无论一维或二维 INADEQUATE 谱都需要较大的样品量和较长的累加时间。

第五章 有机质谱

质谱法 (*mass spectrometry*) 常简称为质谱。

在有机结构鉴定的四大工具 (核磁、质谱、红外、紫外) 中, 质谱具有下列两个突出的优点。

质谱的灵敏度远远超过其余三种方法, 用样可以极少。鉴定的最小用量可达 10^{-16} 克, 检出极限可达 10^{-14} 克。

质谱是唯一可以确定分子式的方法, 而分子式对推测结构至关重要。确定分子式一般需高分辨质谱仪。低分辨质谱仪能确定分子量, 在某些情况下可确定分子式(5.2.4)。为推测结构, 若无分子式信息, 至少也需知道该未知物的分子量。

近几年质谱学及仪器的发展使质谱法的优点更加突出, 质谱法的效能也进一步增强, 本书将在 5.6 节中论及。

由于有机质谱的作用突出, 内容丰富, 使它成为质谱学中最重要分枝。近几年的国际质谱学会议上, 有机质谱都占据最重要的位置。

5.1 有机质谱基本知识

5.1.1 质谱仪器

质谱仪器的主体为离子源、质量分析器和离子检测器。

质谱仪器的记录方式有两种。一种采用干板, 同时记录下所有的离子; 另一种则顺次记录各种质荷比 (m/z) 离子的强度。用于有机分析的质谱仪器均采用后一种记录方式, 这样的质谱仪器也称为质谱计 (*mass spectrometer*), 以和采用干板记录方式的质谱仪相区别。

需要进行质谱分析的固体或液体有机试样直接被送进离子源。在离子源内, 试样被汽化, 进而被电离。

到目前为止, 最常用的电离手段仍是电子轰击 (*electron impact*, EI), 即以 50—100 eV (常用 70eV) 能量的电子流轰击样品分子 (蒸汽), 使之产生正离子。电子轰击法最易实现, 谱图再现性好, 有较多的碎片离子信息 (这是推测结构所必须的), 这些使它成为最重要的电离手段。

离子进入质量分析器, 不同质荷比的正离子被分开。最常见的质量分析器为扇形磁场 (或再加上扇形静电场, 这两种结构都可称为扇形仪器或磁质谱仪), 及四极 (*quadrupole*) 质谱计。现重点讨论前者。

在离子源中形成的各种 (正) 离子都被加速电压加速, 获得动能:

$$z e V = \frac{1}{2} m v^2 \quad (5-1)$$

式中 V 为加速电压；

v 为离子被加速后的速度；

ze 为离子所带电荷 (e 为电子所带的电荷量, z 为正整数)；

m 为离子质量。

加速后的离子被进行质量分离。低分辨率质谱仪 (单聚焦质谱仪) 只有扇形磁场的磁分析器 (*magnetic analyser*, MA) 作为质量分析器。被加速后的离子进入磁场, 离子运动的方向和磁力线垂直。在磁场中, 运动的离子如同电流, 它会与磁场产生相互作用力。离子受磁场的作用力作圆周运动。离子所受的磁场作用力提供离子作圆周运动的向心力。

$$zevB = \frac{mv^2}{r_m} \quad (5-2)$$

式中 B 为磁分析器的磁场强度；

r_m 为离子在磁分析器中运动的曲率半径；

其它符号如前所定义。

联立 (5-1) 与 (5-2) 式, 消去 v , 可得:

$$r_m = \frac{1}{B} \sqrt{2V(m/ze)} \quad (5-3)$$

或

$$m/ze = \frac{r_m^2 B^2 e}{2V} \quad (5-4)$$

由前所述, 在进行有机化合物的质谱分析时需顺次测定各种质荷比的离子的强度, 检测器 (如二次电子倍增器) 装置于固定的位置, 即 r_m 为常数。从 (5-4) 式可知, 为记录不同 m/ze 的离子, 可以固定 B , 扫描 V ; 也可以固定 V , 扫描 B 。由于加速电压高时, 仪器的分辨率和灵敏度高, 因而宜采用尽可能高的加速电压, 因此一般取 V 为定值, 通过对 B 的扫描, 顺次记录下各质荷比离子的强度, 从而得到所有 m/ze 离子的质谱 (图)。

从 (5-3) 或 (5-4) 式可知, 当加速电压 V 及磁场强度 B 为定值时, 不同质荷比的离子在静磁场中的圆周运动将有不同的半径。此即是磁场对不同质荷比的离子具有质量色散作用, 这好像棱镜对不同波长的光具有色散作用一样。

从理论计算可知 (亦为实验所证实), 由一点出发的、具有相同质荷比的离子, 以同一速度但以某一发散角进入磁场。经磁场偏转后, 此离子束可以重新会聚在一点, 即静磁场具有方向聚焦作用, 如同凸透镜对光的聚焦作用一样。由于这个原因, 由扇形磁场构成的质量分析器的质谱仪器称为单聚焦质谱仪器。

当我们讨论离子在离子源中被加速电压 V 加速而获得动能时, (5-1) 式描述的是理想情况。事实上, 离子在加速之前, 其动能并非绝对为零, 而是在某一较小的动能值之内有一个分布。同一质荷比的离子, 由于初始动能略有差别, 加速后的速度也略有差别, 因此它们经静磁场偏转后不能准确地聚焦于一点, 即静磁场具有能量色散作用。由于质荷比相同而动能略有差别的离子不能聚焦在一点, 仪器的分辨率不很高。为提高

仪器的分辨率。质量分析器除了应用一个扇形磁场之外，还加上一个扇形电场，这即是静电分析器 (*electrostatic analyser, ESA*)。

在常见的高分辨质谱仪中，被加速的离子在进入磁分析器之前先进入静电分析器。静电分析器由两个同心圆板组成，两圆板之间保持某一电位差 E 。加速后的离子在静电分析器中作圆周运动，其所需的向心力由离子所受的电场力提供：

$$zeE = \frac{mv^2}{r_e} \quad (5-5)$$

式中 E 为静电分析器两极间的电位差；

r_e 为离子在静电分析器中作圆周运动的半径（也即是静电分析器两极的曲率半径）。

结合 (5-1) 及 (5-5) 式，有：

$$\begin{aligned} 2zeV &= Eze r_e \\ r_e &= \frac{2V}{E} \end{aligned} \quad (5-6)$$

下面进一步论述静电分析器的作用。一束有一定能量分布的离子束，经过扇形静电场的偏转以后，离子按能量的大小顺次排列。因此静电分析器可以看作是一个能量分析器。静电分析器也有方向聚焦作用。

静磁场具有能量色散作用，静电分析器也有能量色散作用。如果使二者的能量色散数值相等，方向相反，离子在通过扇形静电场和扇形磁场之后，即达到能量聚焦。加上方向聚焦的作用，这就是“双聚焦”。因此，扇形静电场加扇形磁场，达到了圆满的结果：方向聚焦、能量聚焦、质量色散。离子在方向、能量都聚焦的情况下，质谱可达到高分辨。

当然，如果从离子源射出的离子动能相差较大时，动能偏差较大的离子会被静电分析器出口狭缝挡住。进一步讲，当离子动能过大，它们则将碰到静电分析器外侧；反之，若离子动能过小，它们将落到静电分析器内侧。

除常见的按离子源、静电分析器、磁分析器顺序排列的前置型双聚焦质谱仪器之外，也有倒置型 (*reversed geometry*) 双聚焦质谱仪器，其磁分析器在离子源与静电分析器之间。就原理而论，倒置型双聚焦质谱仪器与前置型双聚焦仪器相同，但倒置型仪器具有一些特殊的功能，在 5.5 节中将进一步讨论。

四极质谱亦称四极滤质器，由四根平行双曲面电极所组成。在两对（处于对角位置的）电极上同时加上直流电压分量和射频电压分量。当以一定条件扫描时，某一瞬间只有某一质荷比的离子能通过电极，从而达到质量分离。

四极质谱仪的最大优点为无磁滞，因而可快扫描，适宜于色谱-质谱联用，且结构简单、价格便宜。但四极质谱仪质量范围较小，离子质荷比近一千时，实际已难检出。它也是单位分辨仪器（即只能分辨一个质量单位）。

5.1.2 质谱

不同质荷比的离子经质量分析器分开，而后被检测、记录下的谱图称为质谱。

质谱的横坐标表示质荷比。一般从左到右为质荷比增大的方向。磁分析器型仪器所记录的质谱中，横坐标和 $\sqrt{m/z}$ 成正比。因多电荷离子很罕见，质谱的横坐标实际上即为离子质量。

质谱的纵坐标为离子流强度。因为不同的离子的峰强有很大差别，故记谱时一般同时使用几种不同灵敏度的检流计，因此在质谱上同时有几条质谱谱峰线。

质谱可表示为质谱数据表或棒状图，尤以棒状图最常用。最强的峰称为基峰，常把基峰的强度定为 100%，其它离子峰的强度以其百分数表示。有时离子峰的强度也以总离子量的百分数表示。因低质量端杂质干扰大，故从某一质荷比开始计算总离子量，如 Σ_{40} 表示从 m/z 40 开始，到最大的 m/z （分子离子峰簇）为止的总离子量。

5.1.3 有机质谱中的各种离子

这里只介绍各种离子的基本概念。一开始就了解有机质谱中的各种离子，便于展开有机质谱的各个课题。某些种类重要的离子，将在后面专门讨论。

1. 分子离子

分子离子是由样品分子电离而产生的，其质荷比就是该化合物的分子量。有机质谱中的所有离子都起源于分子离子。

2. 碎片离子 (*fragment ion*)

狭义的碎片离子指由简单断裂（参阅 5.3 节）产生的离子。广义的碎片离子为分子离子碎裂（包括简单断裂和重排）所产生的所有离子。

3. 重排离子 (*rearrangement ion*)

它是经重排反应产生的离子，其结构并非原分子的结构单元。

以上是从离子结构的观点来讨论的。

4. 母离子与子离子

任何一离子进一步产生了某离子，前者称为母离子，后者称为子离子。分子离子是母离子的一个例子。母离子又叫先驱 (*precursor*) 离子。

5. 亚稳离子 (*metastable ion*)

亚稳离子是从离子源出口到检测器之间产生的、被记录下的子离子，将在 5.5 节中定义并详细讨论。

以上是从离子生成的角度来讨论的。

6. 奇电子离子 (*odd-electron ion*) 和偶电子离子 (*even-electron ion*)

具有未配对电子（即该离子同时又是游离基）的离子称为奇电子离子，反之即为偶电子离子。分子离子是奇电子离子。

奇电子离子具有较高的反应活性，较易引发反应，在质谱的解析中较为重要，它们也被研究得比较仔细。

7. 多电荷离子

失掉两个以上电子的离子是多电荷离子，常可由非整数的 m/z 而发现。多电荷离子只存在于稳定的结构单元。

以上是从离子的电子结构的角度讨论的。

8. 同位素离子

当元素有非单一的同位素组成时，电离过程产生同位素离子。同位素离子构成同位素离子峰簇。

5.2 分子离子

分子离子的质荷比即为化合物分子量，若能测出精确的分子量，则可确定化合物的元素组成。因此分子离子是有机质谱中最重要的离子。

5.2.1 分子离子的形成

中性分子失去一个电子形成分子离子。中性分子的电子是成对存在的，因此分子离子是奇电子离子。

前面已讲过，最常用的电离方式是电子轰击。

按照德布洛意关系式：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5-7)$$

式中 λ 是动量为 mv 的粒子的波长；

h 为普朗克常数。

按 (5-7) 式，电子被加速到几十 eV 时，其波长为分子大小的数量级，当这样的波通过分子时，这个波可分解为一系列复杂的波，其中之一可与分子中的某一电子同相位，从而可使该电子激发而逐出。

使中性分子电离所需的能量是电离能 IE (ionization energy)，由电子轰击测定的电离能往往比光谱法推导出的电离能大。这是因为电子穿越分子直径的时间约为 10^{-16} 秒 (电子能量为 50eV 时)，它比 C—H 键伸缩振动频率快两个数量级。因此，分子电离时不改变分子的构型、不改变原子间的相对距离。这就是 Franck-Condon 原理。以双原子分子为例，Franck-Condon 原理可用图 5.1 表示。

图中 I 为未电离的双原子分子的位能曲线，II 为电离的双原子分子的位能曲线，后者两原子间的平衡距离稍大些。电子轰击分子使其电离时，核间距不改变，对应着图中的垂直跃迁，分子电离的同时也伴随有振动能级的跃迁，这即是 Franck-Condon 原理所述的情况；而由光谱法外推的电离能则相应于绝热跃迁 (b)。

也因这个原因，质谱的电离能难以精确测定。

一般讲，含杂原子基团的引入将显著降低 IE。

分子离子因有过剩的能量 (但小于轰击电子所具有的平动能与分子的电离能之差)，它会分解。分解反应进行的深度和分子离子过剩的能量有关。分子离子分解产生某种子

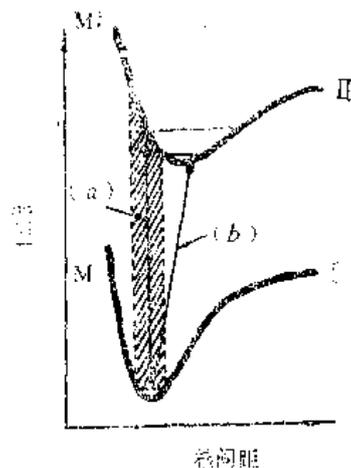


图 5.1 Franck-Condon 原理
(a) 垂直跃迁; (b) 绝热跃迁。

表 5.1 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$ 的 IE (eV) [31]

X	H	ONO ₂	Cl	CH ₃	OAc	C ₂ H ₅	Br	OH
IE	11.07	11.07	10.82	10.63	10.54	10.34	10.18	10.17
X	CHO	CH=CH ₂	COCH ₃	I	NH ₂			
IE	9.86	9.5	9.34	9.26	8.78			

表 5.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 的 IE (eV) [34]

X	NO ₂	CN	CHO	COCH ₃	H	F	Cl	Br
IE	10.18	10.09	9.70	9.57	9.56	9.73	9.60	9.52
X	CH ₃	I	OH	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂		
IE	9.18	9.27	9.16	8.83	8.32	7.95		

离子 (该离子在质谱中出现) 所相应的轰击电子的最小能量, 称为该离子的出现能 AE (appearance energy)

5.2.2 分子离子峰的强度

1. 从能量上考虑

分子离子峰的强度决定于最低的 AE 和 IE 之差。表 5.3 清楚地说明了这点。

表 5.3 分子离子峰的强度决定于 AE - IE [35]

化合物	IE	最低 AE	AE - IE	$[\text{M}^+]/[\Sigma\text{D}^+]$
$p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	9.1	10.0	0.9	0.03
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.4	9.7	1.3	0.28
$p\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	7.6	9.7	2.1	0.33
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	10.4	10.9	0.5	0.007
$p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	8.0	10.6	2.6	0.17

ΣD^+ 为总的子离子强度。

2. 与化合物结构类型的关系

分子离子峰的强度决定于分子离子的稳定性。当分子具有大的共轭体系时, 其稳定性高。若无共轭体系, 有 π 键的化合物的分子离子比无 π 键的化合物的分子离子稳定性高。脂环化合物有一定的稳定性且环发生断裂时, 其质量并不改变, 因此其分子离子峰的强度相对链状的同类化合物大。

关于分子离子峰的强度有下列三类情况:

① 芳香族化合物 > 共轭多烯 > 脂环化合物 > 短直链烷烃 > 某些含硫化合物。这些化合物给出较显著的分子离子峰。

② 直链的酮、酯、酸、醇、酰胺、醚、卤化物等通常显示分子离子峰。

③ 脂肪族的醇、胺、亚胺、酸酐、腈、硝基化合物、腈等化合物及芳香族化合物则无分子离子峰。

由于化合物常为多官能团，实际情况也复杂，上述顺序可能有一定变化。

3. 同系物中分子离子峰的强度与分子量的关系

在同系物中分子离子峰的强度与分子量的关系不明确。当碳原子数从较低的数目增加到六、七时，分子离子峰的强度往往降低，但碳原子数进一步增加时，某些官能团的长的直链化合物分子离子峰强度却可能重新增强（如羧酸）；有支链的化合物一般随分子量增加分子离子峰强度进一步减小。

当分子离子峰的强度太低而不能检出时，可采用下列方法：

- 1) 降低轰击电子能量，这使分子离子过剩的能量减小从而增加了分子离子的稳定性。分子离子峰相对碎片峰增强，但总离子流强度下降。
- 2) 采用各种软电离技术，可得到很显著的分子离子峰。这将在 5.6 节中讨论。
- 3) 制备适当的衍生物，使样品易于挥发而减少分解。此方法不如软电离技术。

5.2.3 分子离子峰的判别

分子离子是分子电离而尚未碎化的离子，因此分子离子峰应为该化合物质谱中质量数最大的峰，即最右端的峰。下述因素使得分子离子峰的判别产生困难：

- 1) 一些化合物不汽化或在电子轰击下碎裂，因而不产生分子离子峰。
- 2) 样品中夹带的杂质在高质量端出峰，特别是当杂质易挥发或其分子离子稳定时，干扰更大。
- 3) 很多元素有非单一同位素组成，此时分子离子峰存在于同位素峰簇之中。这个问题将在 5.2.4 中详细讨论。

4) 分子离子 M^+ 峰 (M 右上的圆点表示分子离子为奇电子离子) 往往与 $M+11^+$ 峰及 $M-11^+$ 峰同时存在。 ($M+11^+$ 表示比分子量大一个原子质量单位 AMU 的离子， $M-11^+$ 表示比分子量少一个原子质量单位的离子，二者均为偶电子离子，故括号外无圆点)。如何从中鉴别出 M^+ ，往往并不容易。

下述各点可帮助识别分子离子峰：

1. 最大质量数的峰可能是分子离子峰。当最大质量端存在同位素峰簇时，则应按 5.2.4 中所述的原则寻找。

2. 氮规则

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

如果我们知道该化合物不含氮，而最大质量端的峰显示奇数时，则此峰不可能是分子离子峰。

氮规则的成因是简单的。有机化合物中，除氮以外，所有的主要同位素的原子量和化合价均同时为奇数（如 ^1H 、 ^{31}P 、 ^{19}F 、 ^{35}Cl 、 ^{79}Br ）或同时为偶数（如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 、 ^{28}Si ），因此由它们组成的化合物的分子量必定是偶数。氮的主要同位素 ^{14}N 则与

上述情况相反：原子量为偶数，化合价为奇数，因此奇数个氮原子的存在会导致分子量为奇数，偶数个氮原子的存在则导致分子量为偶数。

5. 分子离子峰的强度和化合物的结构类型是密切相关的(5.2.3)。从其他谱图的数据对化合物结构类型的推断，可帮助判断高质量端的峰是否为分子离子峰。例如从IR、NMR谱知该化合物为醇，则高质量端较强的峰不可能是分子离子峰。

4. 和其他离子的关系

这是判断分子离子峰的最重要依据。

因质谱中分子离子以外的所有离子都是由分子离子分解产生的，下列关系应当成立：

1) 合理的中性碎片(小分子及自由基)的丢失

$M-4$ 到 $M-13$ 之内不可能有峰。因分子离子不可能掉下四个氢而保持分子的完整性($M-3$ 的离子已极罕见)，分子离子脱掉一个甲基则使质量数减15(很个别情况下存在 $M-14$)。所以，从 $M-4$ 到 $M-13$ 的范围是肯定不会有峰的，如存在峰，则说明原所设想的分子离子峰并非分子离子峰。

$M-21$ 到 $M-26$ 、 $M-37$ 、 $M-38$ 、 $M-50$ 到 $M-53$ 、 $M-65$ 、 $M-66$ 等，一般也无峰，但有例外情况。

除上述质量差值外，更大的质量差值实际上不便应用于分子离子峰的判断。

2) 元素组成

分子离子应该有最完全的元素组成而不能低于该质谱中任一碎片离子的元素组成。如从某碎片的同位素峰簇知该碎片含三个氯，而从“分子离子”的同位素峰簇分析只含两个氯，后者则显然不是分子离子峰。

3) 从多电荷离子判断

多电荷离子按电荷数修正后所得的质量数应小于(或等于)分子离子质量数。

4) 与亚稳离子的关系

关于亚稳离子的论述请参阅5.5节。当质谱高质量区域有亚稳离子峰时，按式(5-25)计算的母离子的质量数应小于或等于分子离子的质量数，当此关系不成立时，原设想的分子离子并非真正的分子离子。

5. M^+ 峰和 $M+1^+$ 峰或 $M-1^+$ 峰的判别

醚、酯、胺、酰胺、氰化物、氨基酸酯、胺醇等，其 $M+1^+$ 峰可能明显强于 M^+ 峰，这是因为发生了分子离子和中性分子的反应。

芳醛、某些醇或某些含氮化合物则可能 $M-1^+$ 峰强于 M^+ 峰。

因此，这时应结合其它谱图所得出的关于该化合物官能团的信息来判断分子离子峰。

6. 改变作图条件，从而判断 M^+ 峰

前已叙述，当降低电子轰击能量时， M^+ 峰相对于碎片离子峰强度是增加的。

当增加离子源内的压力时，双分子反应的几率增大， $M+1^+$ 峰的强度相对增大。

采用软电离，分子离子峰或准分子离子峰成为强峰(参阅5.6.1)。

5.2.4 分子式的确定

1. 采用高分辨质谱仪

1962年起,国际上更改了“氧单位”的表示法,以 ^{12}C 的原子量定为整数12,常见同位素的原子量如下:

同位素	原子量	同位素	原子量
^1H	1.00782522	^{19}F	18.9984046
^2H	2.01410222	^{34}S	27.9769286
^{12}C	12.00000000	^{31}P	30.9737633
^{13}C	13.00335508	^{32}S	31.9720728
^{14}N	14.00307440	^{35}Cl	34.96885359
^{16}O	15.99491502	^{80}Br	78.9183320
^{18}O	17.99915996	^{127}I	126.9044755

以精确原子量来计算分子量,具有同一名义质量 (*nominal mass*) 的不同元素组成的化合物,其精确分子量并不相同。以 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 和 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ 四个化合物为例,它们的精确分子量分别为:150.1004、150.0892、150.0681 和 150.1157。因此,如能测出精确分子量,就可以找到分子式。

质谱仪的分辨率 R 定义为:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (5-8)$$

式中 M 为所测两个峰中质量较大者的质量数;

ΔM 为检测时可分辨的两个峰的质量差。需注意的是,“可分辨”指两个峰之间的峰谷高度小于或等于两侧峰高的 10%。

双聚焦质谱仪可达到高分辨率 ($R > 50000$)。设仪器分辨率为 50000,未知物分子量为 500,在此条件下,分子量的测定可准确到 0.01 原子质量单位。在这种情况下,限定分子中的各杂原子的数目在一定范围,可以找出分子式。

现在的双聚焦质谱仪都带计算机系统,由未知离子精确的扫描(磁场)时间的确定,从已知精确质量离子的扫描时间内插,即可准确测定未知离子精确质量。通过该计算机系统也就可找到分子离子的元素组成式。同时也可以确定该质谱中重要离子的元素组成式。这对推测结构是十分有用的。

测定精确分子量的另一方法为峰匹配 (*peak matching*) 法。此法可由中等分辨的仪器完成。

利用质谱仪磁场偏转的基本公式:

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 B^2 e}{2V} \quad (5-4)$$

对两种质量的离子,当保持 r_m 、 B 不变时,有

$$m_1 : m_2 = V_2 : V_1 \quad (5-9)$$

m_1 为已知离子的精确质量, m_2 为未知离子的精确质量,这两种离子的峰在萤光屏上相间显示。通过调节 V_2 及 V_1 ,使二峰的位置准确重合,精确读出 V_2 及 V_1 , m_2 即可精确算出。用峰匹配的方法,精确质量的测定可准确到几个 ppm,因此可以找到分子

式，但用峰匹配法耗时较多。

2. 用低分辨仪器

1) 同位素峰簇

有机化合物中的常见元素通常不只含一种同位素，因此分子离子或碎片离子一般都以同位素峰簇的形式存在。

为便于计算，把低质量数的同位素的丰度计为 100，按此法计算的有机化合物常见元素同位素丰度如表 5.4 所示。

表 5.4 中 A 表示指定元素的最低质量数的同位素， $A+1$ 、 $A+2$ 分别表示比最低质量数多一个、两个原子质量单位的同位素。

表 5.4 常见元素同位素丰度表

	A	A+1	A+2
C	100	1.08	
H	100	0.016	
N	100	0.38	
O	100	9.64	0.20
F	100		
Si	100	5.10	3.35
P	100		
S	100	0.78	4.40
Cl	100		32.5
Br	100		98.0
I	100		

设某一元素有两种同位素，在某化合物中含有 m 个该元素的原子，则分子离子同位素峰簇的各峰的相对强度可用二项式 $(a+b)^m$ 计算：

$$(a+b)^m = a^m + ma^{m-1}b + \frac{m(m-1)}{2!}a^{m-2}b^2 + \dots + \frac{m(m-1)\dots(m-k+1)}{k!}a^{m-k}b^k + \dots + b^m \quad (5-10)$$

式中 a 为轻同位素的相对丰度；

b 为重同位素的相对丰度。

代入 a 、 b 、 m 的具体数值，展开式的各项有其相应的计算值。它们代表同位素峰簇的各峰的相对强度。因展开式中各项分别对应不同质荷比的离子，因此加号应理解为各峰的“共存”及各峰之间相对强度的比值。 a^m 表示离子全由轻同位素组成， $a^{m-1}b$ 表示离子含有一个较重同位素的原子，余类推。

若化合物含有 i 种元素，它们都具有非单一的同位素组成，总的同位素峰簇各峰之间的强度可用下式表示：

$$(a_1 + b_1)^{m_1} \cdot (a_2 + b_2)^{m_2} \cdot (a_3 + b_3)^{m_3} \dots (a_i + b_i)^{m_i} \quad (5-11)$$

(5-11) 与 (5-10) 式类似， a_1 、 b_1 、 m_1 对应第一种元素，余类推。(5-11) 式展开之后，代表相同质量数的项应相加，代表不同质量数的项当然不能相加，它们之间的加号应理解为峰之间的相对强度比。

多卤化合物的同位素峰簇可用式 (5-11) 描述。但为清楚、直观地表示同位素峰簇，可以采用画核磁裂分图的方法，如图 5.2 所示。设化合物含 $-\text{BrCl}_2$ 。

从图 5.2 可见，多卤化合物的分子离子峰可能不是峰簇中的最强峰。

除溴化物及多氯化物以外，同位素峰簇中最强峰为分子离子峰。特殊情况例外，如化合物所含的碳原子数超过 100。

从分子离子的同位素峰簇各峰之间的强度比可估计分子中溴、氯、硫、碳的原子数。原则上讲，对碎片离子的同位素峰簇也可估算出所含上述元素的原子数，但因此时

有其他碎片离子及本底的干扰，因此除对溴、氯可进行估算以外，其他元素常常不便进行估算。

2) 从分子离子同位素峰簇计算化合物元素组成式。

此方法限分子量在 250 原子质量单位以内。

Beynon [80] 计算了 250 原子质量单位以内的碳、氢、氧、氮的各种组合式的同位素丰度比，制作了一个表。表中的组合式仅含以上四种元素，因此，这些组合式并不一定就是分子式。我们暂且把这些组合式当成分子式看待，根据四种元素的组合式的同位素丰度的计算，Beynon 在表中列出了各种组合式的 $M+1$ 峰相对 M 峰的强度比 $(M+1)/M$ 和 $M+2$ 峰相对 M 峰的强度比 $(M+2)/M$ ，均以百分数表示。

从未知物质谱可测量出 M 峰、 $M+1$ 峰和 $M+2$ 峰的强度，从而计算出 $M+1$ 峰相对 M 峰的强度比 $(M+1)/M$ 及 $M+2$ 峰相对 M 峰相对强度比 $(M+2)/M$ 。

由 $(M+2)/M$ 可知分子中是否存在

溴、氯、硫并能算出其存在的原子数。当存在溴、氯时，应扣除它们对 $(M+2)/M$ 的贡献，当存在硫时，应扣除硫对 $(M+2)/M$ 和 $(M+1)/M$ 的贡献。利用扣除了溴、氯、硫对 $(M+1)/M$ 、 $(M+2)/M$ 的贡献之后的 $(M+1)/M$ 、 $(M+2)/M$ (这时，二比值均决定于碳、氢、氧、氮四种元素的原子数目)，从 Beynon 的表可以查出几个可能的(扣去了溴、氯、硫的)元素组成式。由氮规则、有机化学的基本知识等删去一些不合理的元素组成式之后，有可能得到唯一的元素组成式。

这种方法已有些过时，又存在种种限制(主要的限制为分子量在 250 原子质量单位之内)，因此本书不详细讨论。

然而，从 $(M+2)/M$ 数值可估算出分子中含溴、氯、硫的数目；从 $(M+1)/M$ 可估算分子中含碳原子的数目，都是很值得重视的。这是解析质谱的起点。

$$\text{分子中碳原子数目} \approx (M+1)/M + 1.1\% \quad (5-12)$$

在进行上述估算时，需注意：

1) 质谱图应准确地反映同位素峰簇的强度，如质谱是用检流计-光敏纸记录的，这种估算是可行的。反之，若仪器扣去某一阈值后面显示峰强， M 峰和 $M+1$ 峰、 $M+2$ 峰的比例关系失真了。这时就不能从 $(M+2)/M$ 、 $(M+1)/M$ 来计算分子中所含硫、碳原子的数目。

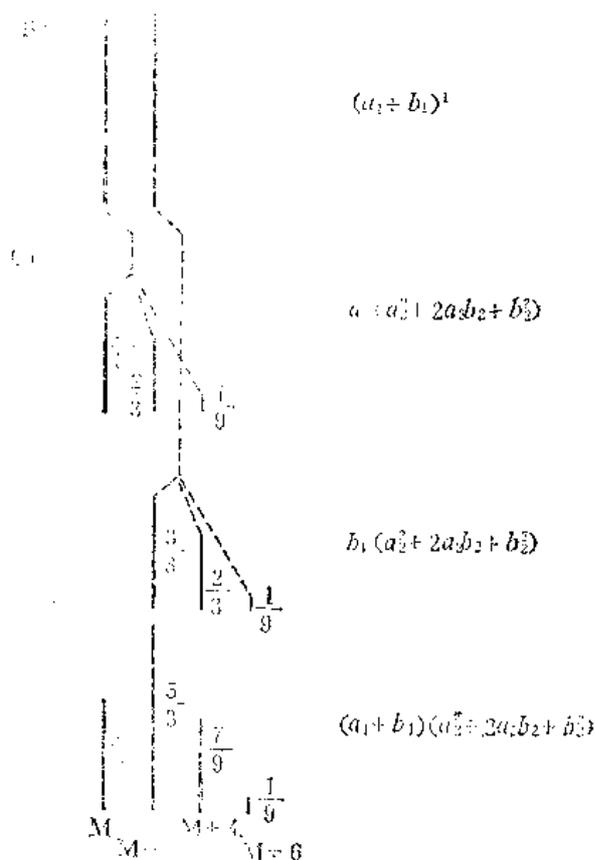


图 5.2 二溴化物的同位素峰簇

2) 由于杂质或其它因素的干扰, $M+1$ 峰或 $M+2$ 峰的强度比理论值可能略为偏高; 反之, 偏低则是不合理的。

5.3 有机质谱中的反应及其机理

5.3.1 概述

1. 离子正电荷位置的表示

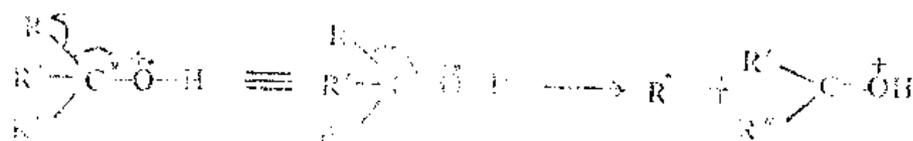
离子正电荷位置能确定时, 把“+”标在该位置(实际上, 关于离子的电荷位置是有争议的)。当该离子有未配对电子时, 应标注“·”, 如 $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{---}\ddot{\text{O}}\text{H}$ 。

当离子正电荷位置不能或不需确定时, 可在离子的结构式外加半括弧(或括弧), 根据是否存在未配对电子而标注 \cdot^+ 或 $^+$ 。

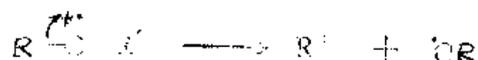
2. 电子转移的表示

Djerassi 等人建议的“鱼钩”表示法被普遍采用。“ \frown ”表示一个电子的转移; “ \curvearrowright ”表示一对电子的转移。从电子转移的角度, 化学键的断裂分为下列三种情况:

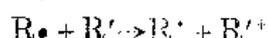
1) 均匀断裂 (*homolytic cleavage*)



2) 非均匀断裂 (*heterolytic cleavage*)



3) 半非均匀断裂 (*hemiheterolytic cleavage*)



3. 有机质谱主要涉及单分子反应

除少数特殊情况(如化学电离、碰撞活化等)之外, 质谱仪系统压强很低。在 10^{-4} 托情况下, 分子或离子的自由程约为 20 厘米, 分子间的碰撞及反应可以忽略, 所以有机质谱的主要反应为单分子反应。

当分子内含有杂原子(质谱中常以 X、Y 表示)时, 由于杂原子具有孤电子对, 易被电离, 所以容易引起单分子碎裂反应。

π 电子相对 σ 电子易电离, π 键也是引发碎裂反应的官能团。

4. 初级碎裂与次级碎裂

分子被电离的同时, 具有过剩的能量, 分子离子可自行碎裂。碎裂可粗分为简单断裂和重排。由简单断裂或重排产生的离子(统称为广泛的碎片离子)可进一步碎裂(再次断裂/重排), 这就是次级碎裂。

因为每个化合物都经历初级和次级碎裂过程, 所以它们的质谱都是复杂的。

5.3.2 简单断裂

发生简单断裂时仅一根化学键断开。简单断裂反应的产物系分子中原已存在的结构单元，这点是与重排产物相区别的。

简单断裂反应产生（狭义的）碎片离子。分子离子是奇电子离子（自由基离子），它经简单断裂产生一个自由基和一个正离子，显而易见，该正离子为偶电子离子。

现考虑偶电子离子的质量。设分子不含氮，其分子离子应为偶质量数，经简单断裂反应所产生的自由基和偶电子离子均为奇质量数。这个结论可以这样理解：烷基（不论是自由基或是离子）的通式为 C_nH_{2n-1} ，它具有奇质量数，结合氮规则可知，由烷基所衍生的不含氮的任何自由基或偶电子离子也就具有奇质量数。当化合物含一个氮原子时，分子离子为奇质量数，分子离子经简单断裂所产生的自由基和偶电子离子之中，含氮原子的具有偶质量数，不含氮原子的，仍为奇质量数。分子含更多的氮原子时，读者可仿上分析。

1. 简单断裂的引发机制

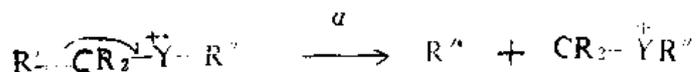
按照 McLafferty [37] 的观点，简单断裂的引发机制有以下三种。

1) 自由基引发 (α 断裂)

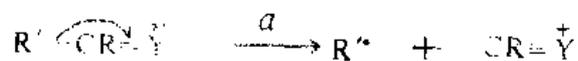
这是最重要的一种引发机制。反应的动力来自自由基强烈的电子配对倾向。

下面列举一些例子。

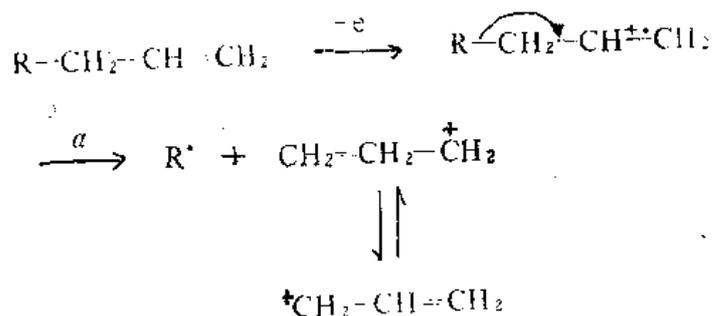
含饱和杂原子的化合物：



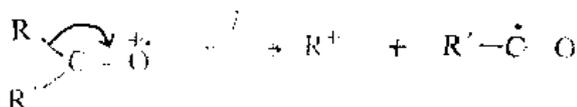
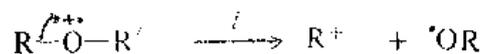
含不饱和杂原子的化合物：



含碳-碳不饱和键的化合物：



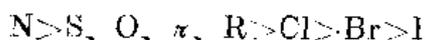
2) 电荷引发 (诱导效应, i 断裂)



一般讲, i 断裂的重要性小于 α 断裂。

α 断裂和 i 断裂是两种相互竞争的反应。

进行 α 断裂的倾向平行于自由基处给电子的能力, 大致顺序为:



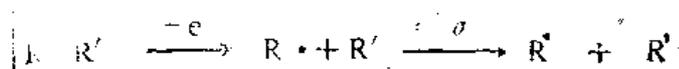
其中 π 表示不饱和键, R 代表烷基。

进行 i 断裂时, 一对电子发生转移, 生成稳定的 R^+ 是有利的。进行 i 断裂的顺序为:

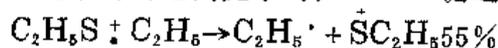
卤素 $> O, S \gg N, C$

由上面两个序列可以看到, N 一般进行 α 断裂, 卤素则易进行 i 断裂。

3) 当化合物不含 O, N 等杂原子, 也没有 π 键时, 只能发生 α 断裂,



当化合物含有周期表中第三周期以后的杂原子如 Si, P, S 等, C—Y σ 键的电离已可以和 Y 上未成键电子对的电离竞争时, C—Y 键之间也可以发生 α 断裂:



2. 简单断裂的规律

相比于重排反应, 简单断裂的规律性较强, 这些经验规律所覆盖的化合物类型也较广。掌握这些经验规律对解析质谱是很有用的。

简单断裂的经验规律归纳如下:

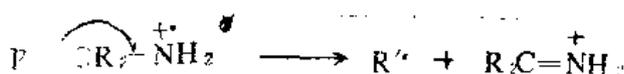
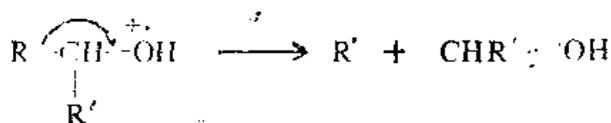
1) 含杂原子的化合物存在着三种断裂方式

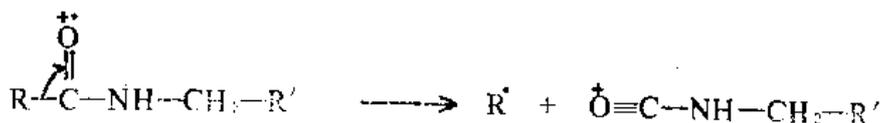
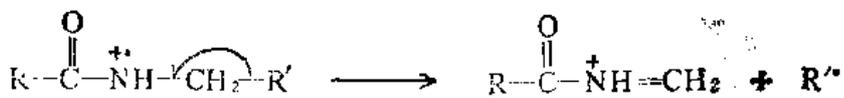
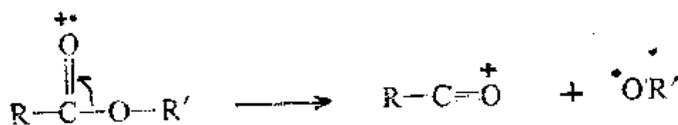
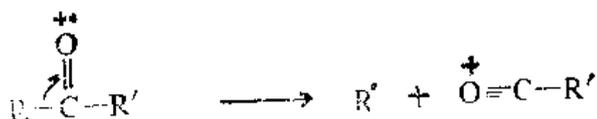
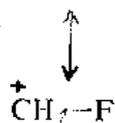
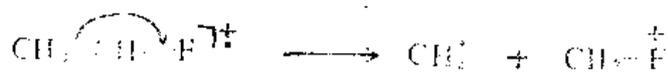
① 邻接杂原子的 C—C 键发生断裂, 或者更一般地说, 连接杂原子的 α -C 上的另一根键 (它可能连接碳、氢或另外的杂原子) 发生断裂。

由这种断裂方式产生的离子在质谱中是很常见的。键断裂时, 正电荷一般在含杂原子的一侧, 即质谱中一般显示含杂原子的碎片离子。

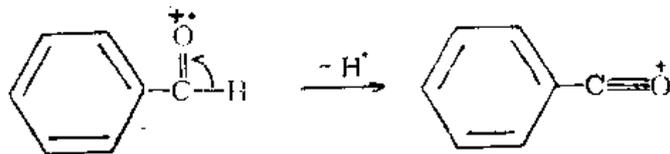
无论是饱和的杂原子 (它以 σ 键和碳原子相连) 还是不饱和的杂原子 (它以 σ 键及 π 键与碳原子相连), 发生这种断裂均很常见。

与饱和杂原子相连的碳原子, 无论是 CH_2 、还是 CHR_1R_2 、 $CR_1R_2R_3$, 都可发生上述断裂。例如:



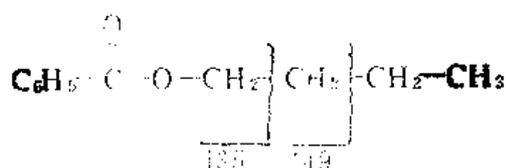
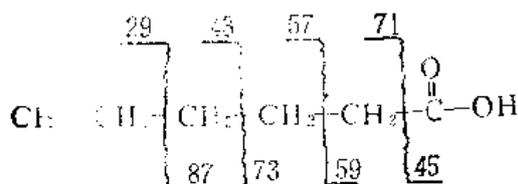
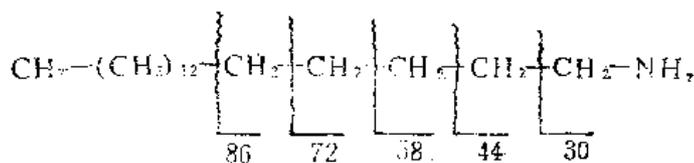


连接杂原子的 α -C 上氢原子的失去(这属于上述断裂方式的特例)则产生 $M-1^{\oplus}$ 离子:



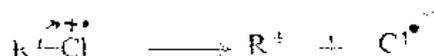
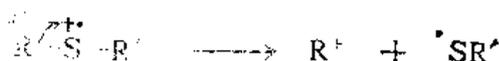
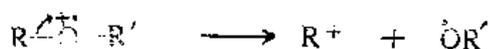
在质谱中,除可见到邻接杂原子的 C-C 键断裂所产生的离子之外,还可见到离杂原子更远的 C-C 键断裂所产生的离子。就质谱反应的机理而论,可能这样的反应并

非简单断裂，而是经历了较复杂的反应历程；就离子的真实结构而论，也许不是下述的简单结构。但有机质谱反应机理经实验证实的并不太普遍，离子结构的研究也在发展之中，我们不妨把这样的离子归于此处一并讨论（视为经简单断裂所产生）。例如：

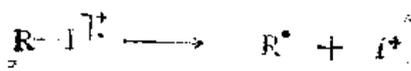
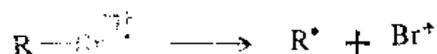


在质谱上，并非离杂原子越远的 C—C 键断裂所产生的离子强度就越低。以长链羧酸甲酯为例，产生的 $(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3^+$ 中， $n=2, 6, 10\cdots$ 等时谱峰明显地强。对胺来说， $\epsilon\text{-C}$ 和 $\xi\text{-C}$ 之间的断裂比 $\delta\text{-C}$ 和 $\epsilon\text{-C}$ 之间的断裂易发生。再以上述的己酸为例， m/z 59 峰强度低于 m/z 73、87。

② 杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在烷基一侧。如：



③ 杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在杂原子一侧。如：



这种断裂方式相对①、②较为少见些。

含杂原子的官能团以上述三种方式断裂是有规律可循的。不饱和杂原子和碳原子

以 σ 、 π 键相连，它们之间不可能断开，因此只可能进行①。饱和杂原子可以发生从①到③的断裂，但不同的基团有不同的反应倾向，这可以归纳为下面三点：

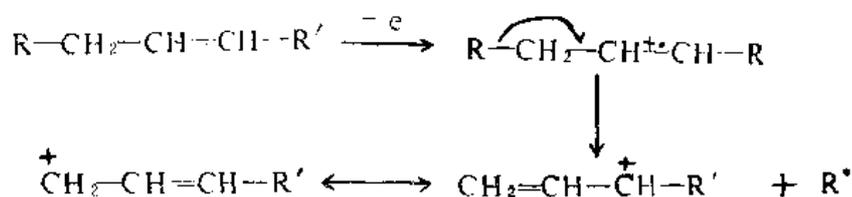
a) 当 X 为周期表上方（如第二周期的 N、O）、特别是偏左的元素（N）时，发生①的可能性大，当 X 为周期表右下方的元素时，则发生③的可能性大。

b) 杂原子连氢原子时，发生①的可能性大；杂原子连接烷基时，发生②、③的可能性大。

c) 烷基 R 所对应的离子 R^+ 稳定性高时，易发生②，反之则易发生③。

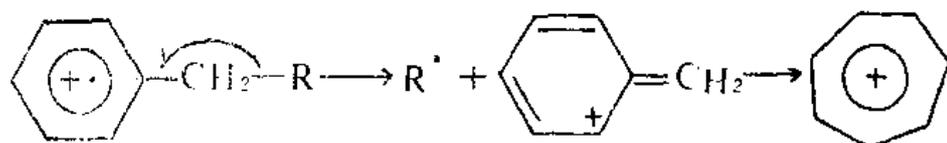
综合分析上述情况可知： $-NH_2$ 、 $-NHR$ 一般按①进行； $-NR_1R_2$ 则有按①、②两种方式进行的可能性。 $-OH$ 一般按①进行； $-OR$ 可按①、②两种方式进行。 $-SR$ 按①、②两种方式进行且按②进行的几率更大些。溴化物和碘化物易按③进行。总之，处于中间情况时，一般同时进行两种反应，甚至以较低的几率进行第三种反应。

2) 邻接碳、碳不饱和键的 C—C 键易断裂。如：



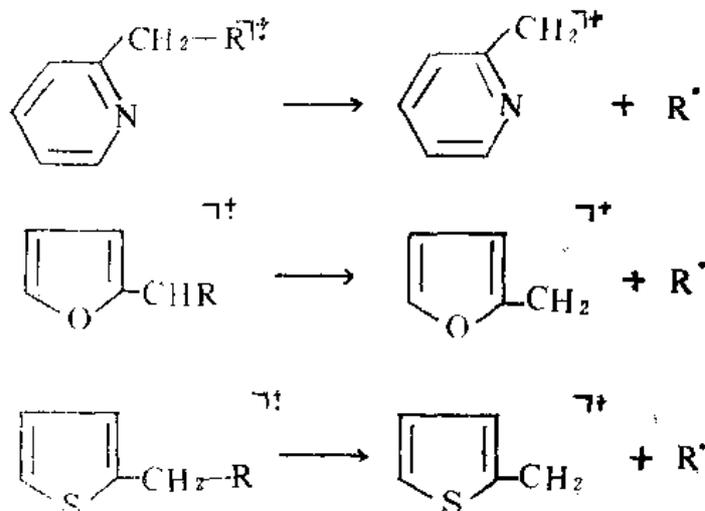
按照共振论的观点，共振的结构式越多，离子的稳定性越高。

3) 邻接苯环的 C—C 键易断裂，这和 2) 是一致的。

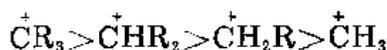


莨菪离子 (tropylium ion)

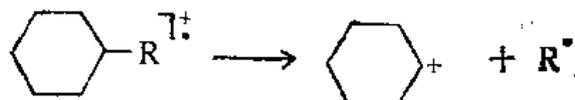
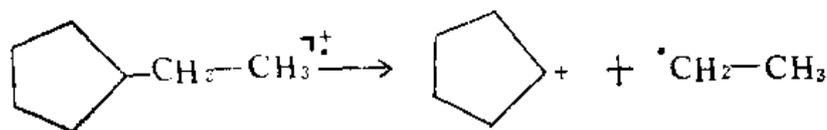
杂芳环的情况和苯环类似：



4) 碳链分枝处易发生断裂, 某处分枝愈多, 该处愈易断裂。这是因为碳原子具有下列的稳定顺序:

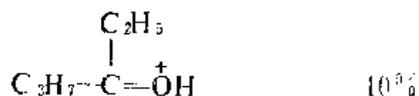
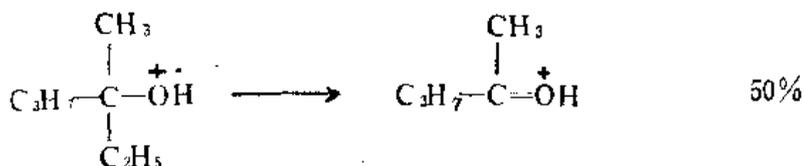
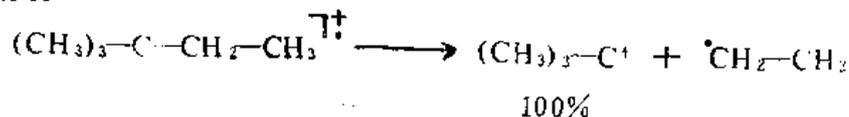


5) 饱和环易于在环与侧链连接处断开, 这可以说是 4) 的特例。



m/z 83

6) 当在某分枝处有几种断裂的可能性时, 逐出大的基团是有利的, 进行该反应的可能性也就较大。



掌握了上述经验规律, 就能有把握地预测由简单断裂所产生的离子, 这对质谱的解析是重要的。

5.3.3 重排

1. 重排的特点

重排同时涉及至少两根键的变化, 在重排中既有键的断裂也有键的生成。重排产生了在原化合物中不存在的结构单元的离子。

最常见的重排反应是脱离小分子的重排反应。分子离子是奇电子离子, 而小分子中的电子是成对的, 所以脱离小分子所产生的重排离子仍为奇电子离子。分子符合氮规则, 小分子也符合氮规则, 所以分子脱离小分子所产生的奇电子离子必然符合氮规则。这个结

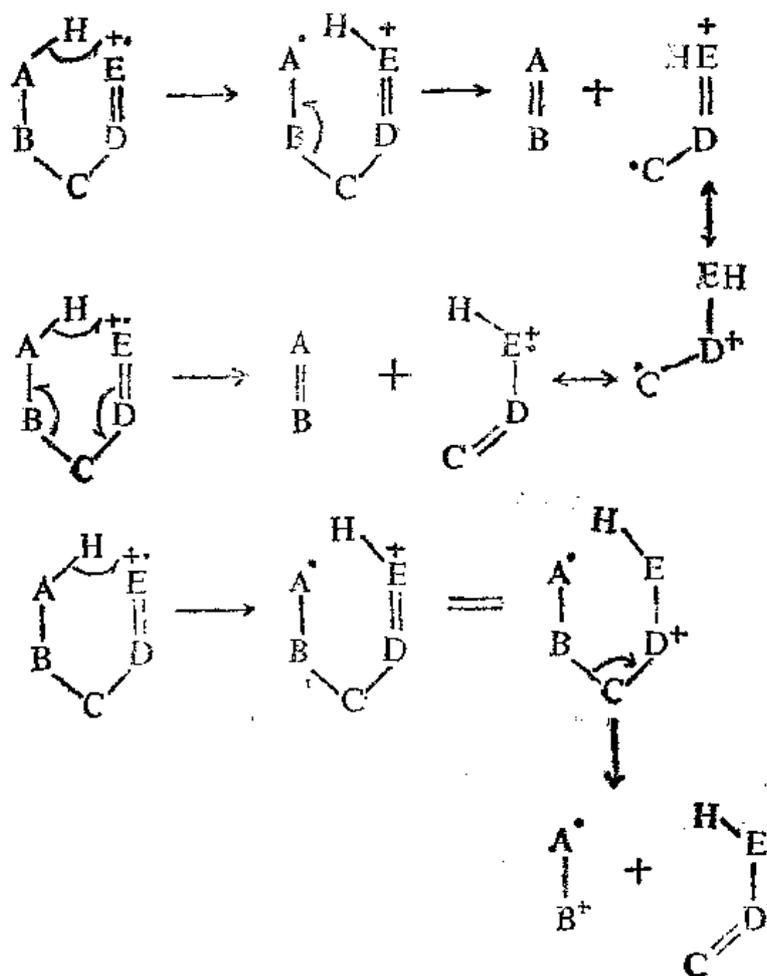
论可推广到所有奇电子离子。以不含氮的化合物为例,其分子量为偶数,该分子离子脱离小分子(它的质量数仍为偶数)所产生的重排离子也就具有偶质量数。因前已叙述,不含氮的化合物经简单断裂所产生的离子为奇质量数,因此,从离子的质量数的奇、偶可区分简单断裂所产生的碎片离子(偶电子离子)和脱离小分子所产生的重排离子(奇电子离子)。以苯环具有侧链的化合物为例, m/z 91 的离子是简单断裂产生的, m/z 92 的离子则是由重排产生的。二者质量数只相差 1,却对应了不同的反应机理。对含氮的化合物)读者可仿照上述分析,得到与上相似的结论:简单断裂所产生的碎片离子和脱离小分子所产生的重排离子的质量数的奇、偶不同,即从离子的质量数为奇数或偶数可区分这两种离子。

进行重排反应的时候,既有键的断裂也有键的生成。从能量上考虑,前者从后者得到一定的补偿,所以重排反应的活化能低于简单断裂的活化能。当降低轰击电子的能量时,重排离子峰的强度相对碎片离子增大。

重排远比简单断裂复杂。从各种简单断裂所总结出的较为普遍的经验规律可以适用于相当多种结构类型的化合物,但对重排的归纳则不能达到这样的效果。在质谱反应中还存在着无规重排,即这样的重排无规律性可言;但若干重排反应和化合物中存在的某些官能团有关,现尽可能将其总结如下,以利对质谱的解析。

2. McLafferty 重排

由这种重排可生成两种重排离子,其通式为:



上述三式中：

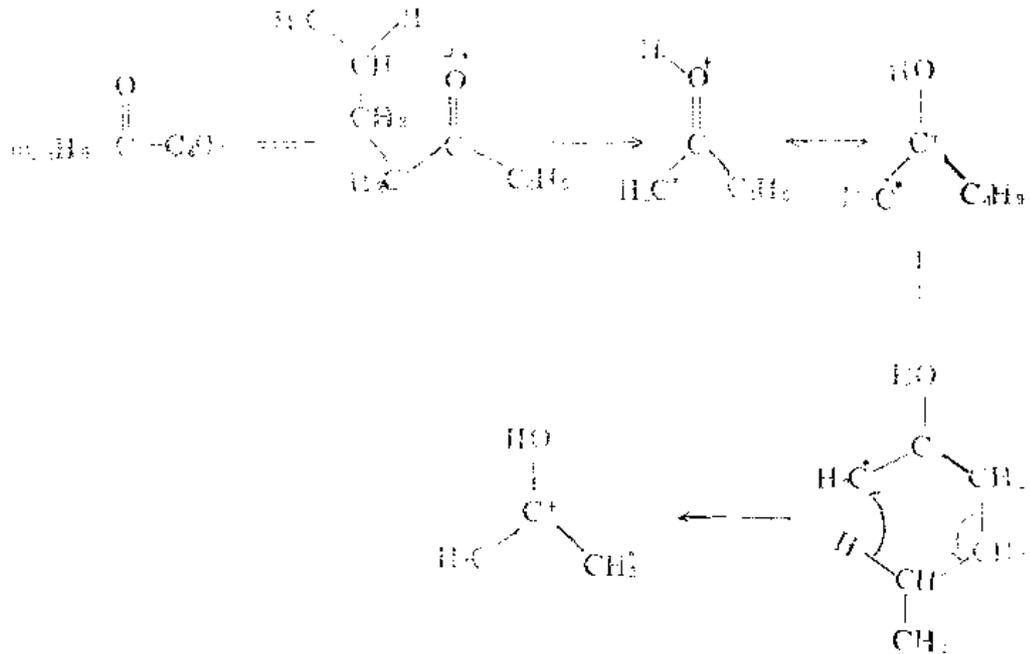
D=E 代表一个双键（或叁键）基团；

C 可以是碳原子也可以是杂原子；

H 是相对于双键（或叁键） γ 位置碳原子（A）上的氢原子。

这种重排发生时，氢原子经过六员环迁移，从空间位置上考虑是有利的（即上式中 H 接近 E），只要满足条件（不饱和基团及其 γ 氢的存在），发生此重排的几率较大。

由此重排产生的离子如仍然满足此重排的两个条件，可再次发生该重排。如



此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。

一些常见官能团进行 McLafferty 重排所生成的重排离子如表 5.5 所示。该表对于找出该重排离子是有用的。

表 5.5 McLafferty 重排离子（最低质量数）

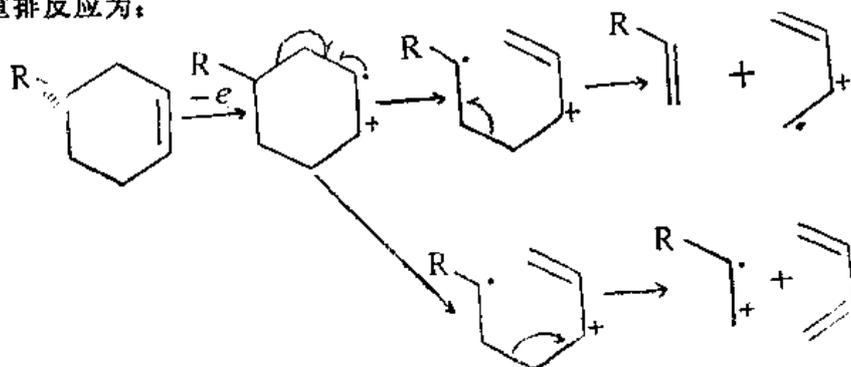
化合物类别	最小重排离子	最小碎片质量数
烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}^+ \\ / \\ \text{CH}_2 \end{array}$	42
烷基苯		92
醛	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$	44

酮	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{H}}\text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	58
羧酸	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{H}}\text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\text{CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	60
羧酸酯	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{H}}\text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\text{CH}_2 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	74
甲酸酯	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{H}}\text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{CH} \end{array}$	46
酰胺	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{H}}\text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\text{CH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	59
腈	$\begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \cdot\text{CH}_2 \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_2=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	41
硝基化合物	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array}$	61

表 5.5 列出的是上述官能团所产生的 McLafferty 重排的最小重排离子, 对其同系物来讲, 其重排离子的质量数相应再增加 $n \times 14$, n 为正整数。

3. 逆Diels-Alder 反应 (RDA)

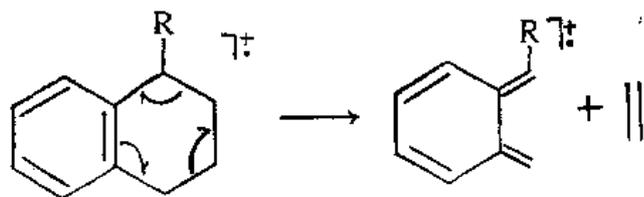
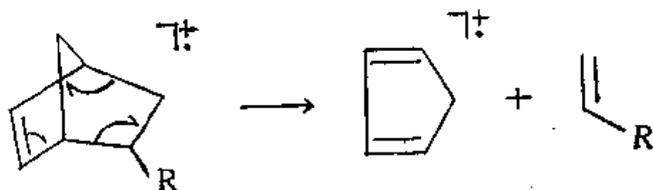
这种重排反应为:



该重排正好是 Diels-Alder 反应的逆反应，故因此而命名。

含原双键的部分带正电荷的可能性大些。

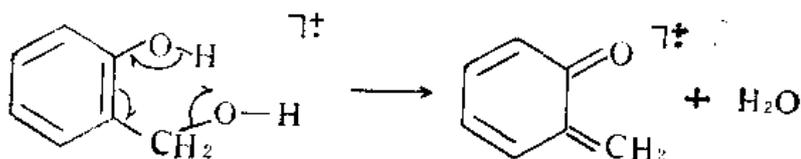
对具有环内双键的多环化合物，RDA 反应也可进行。如：



当分子中存在别的较易引发质谱反应的官能团时，RDA 反应则可能不明显。

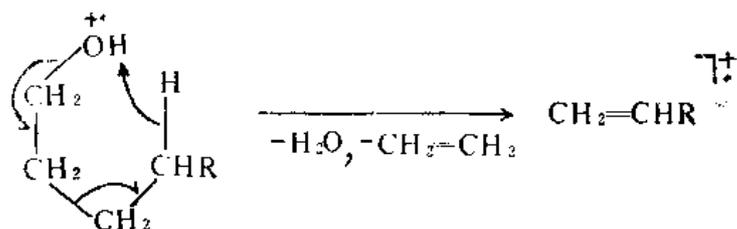
4. 某些含杂原子的化合物，失去中性分子。如：

醇失水或醇失水及乙烯：



氘同位素标记实验指出，链状醇（碳数 ≥ 4 ），90%失水是通过 1、4 消去反应（通过六员环转移）进行的。

正丁醇以上的伯醇在失水的同时失烯：



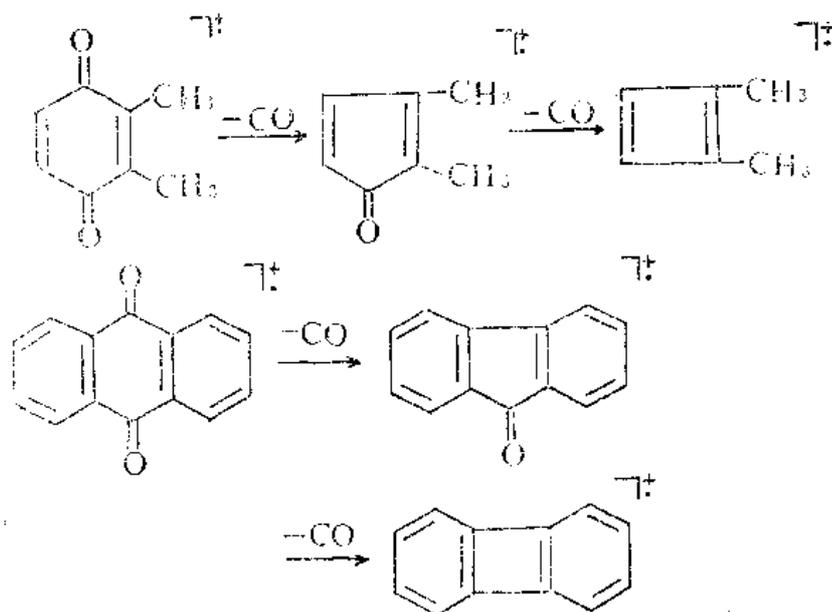
卤化物失卤化氢也属于这样的例子。氘代标记实验表明，氯化物失氯化氢时，72%的氢原子来自 C-3 位置，18%来自 C-4 位置，溴化物失溴化氢时，86%的氢原子则来自 C-2 到 C-4 位置。这里附带讲一下，低分子量的溴化物、碘化物除失卤化氢 HX 之外，还失 H_2X 。

其它如腈化物失 HCN，硫醇失 H_2S 。除上述的中性分子可失去之外，可失去的中性分子还有 CH_3COOH 、 CH_3OH 、 $CH_2=C=O$ 等。

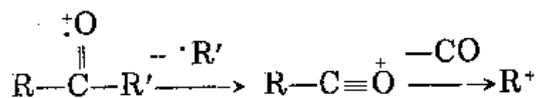
芳环或杂芳环上有含杂原子的取代基团时，很易失去小分子，请参阅 5.4.6 中的

表 5.7。

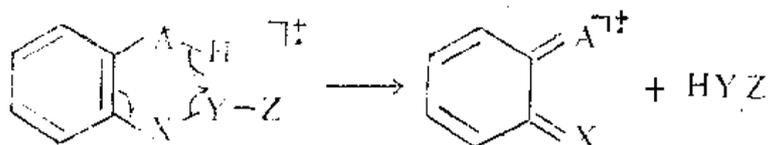
醌类化合物失 CO 也属于这一类重排：



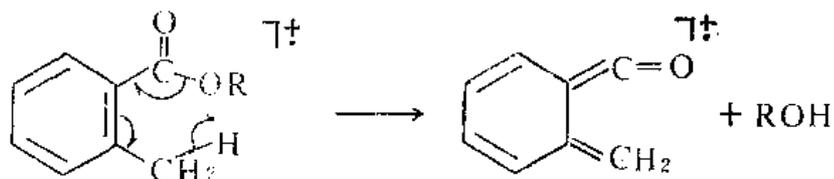
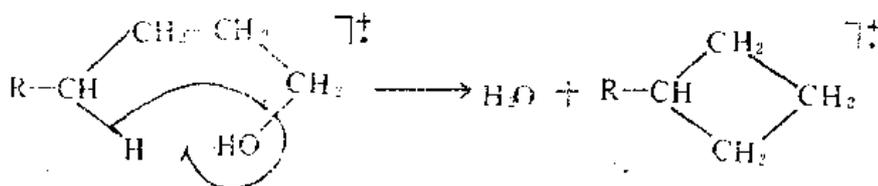
羰基化合物经简单断裂所产生的含羰基的碎片离子也可以发生失 CO 的反应：

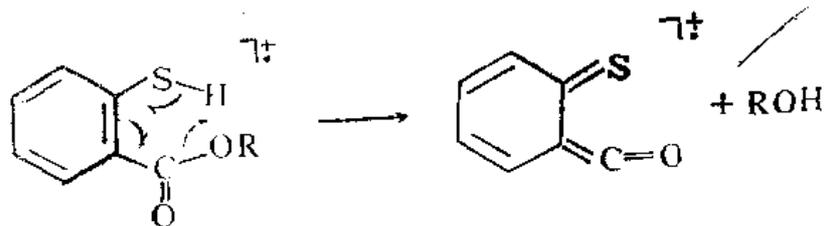


值得强调的是，苯环上两个邻位取代基容易共同消去小分子，这称为苯环的“邻位效应”，其通式为：

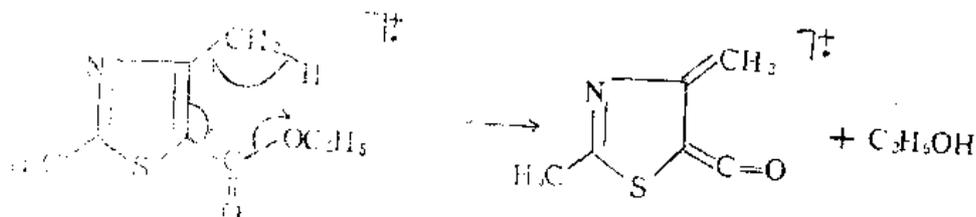


具体例子如：





杂芳环也有邻位效应:

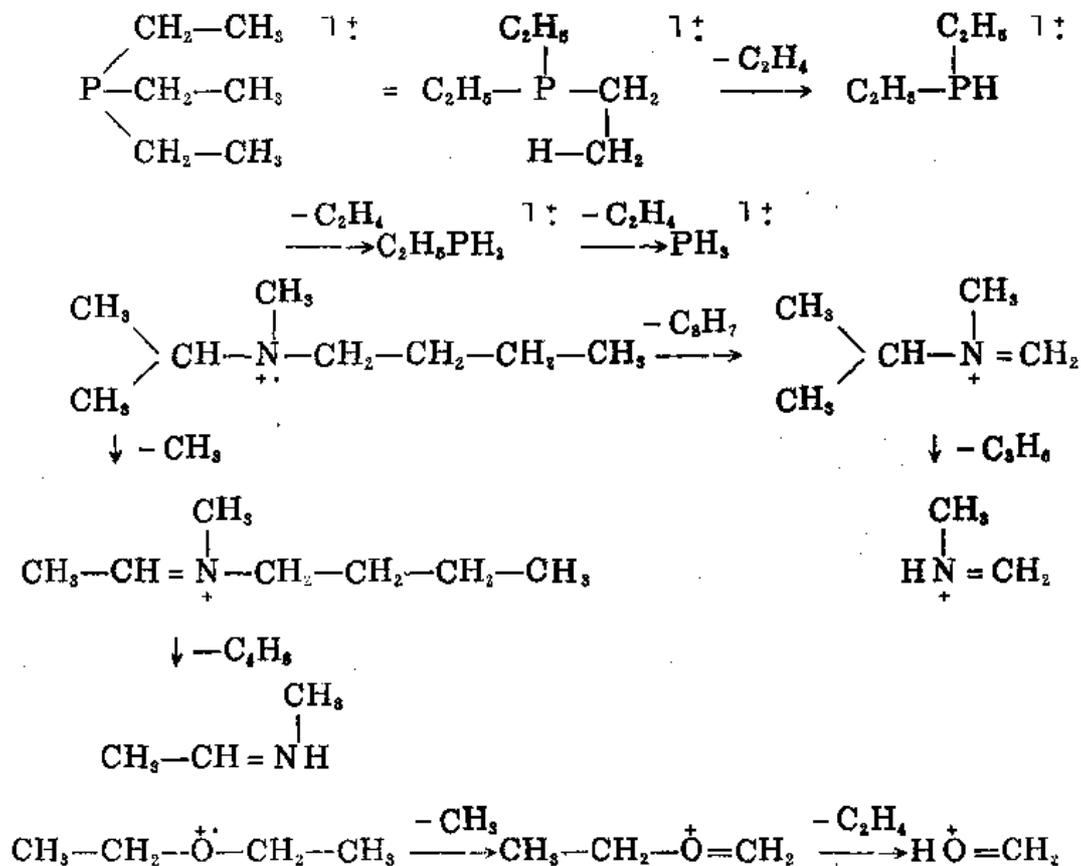


双键上两个顺式取代基团也可以发生类似苯环邻位效应的反应。

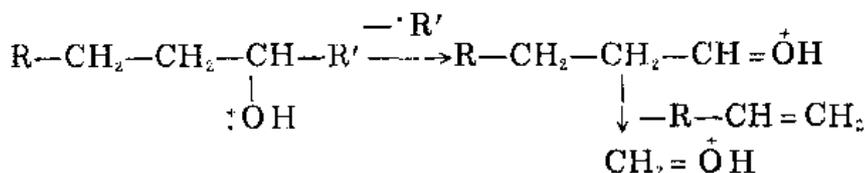
5. 含饱和杂原子的化合物, 可以发生失去乙烯 (或取代乙烯) 的重排。这个过程一般通过四员环迁移发生。

以单键与杂原子相连的烷基大于乙基时, 杂原子在与碳链断裂的同时, 氢原子经四员环转移和杂原子结合 (上述烷基有两个碳原子才能形成氢的四员环转移, 但烷基越大发生此反应的几率越低)。这种重排可以发生于分子离子, 也可以发生于碎片离子。

下面是一些例子:



含饱和杂原子的化合物所产生的碎片离子 $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = X (X = NH_2, NHR, OH, OR)$, 当 R 或 R' 大于乙基时, 杂原子的 α - 碳上也可发生这种重排, 在重排时氢原子经四员环转移, 同时掉下链烯。如:



由于这种重排, 仲胺也可以产生 m/z 30 的峰, 仲醇也可以产生 m/z 31 的峰 (其余情况可以类推)。当然, 这样的峰常比它们由分子离子第一次断裂 (按断裂规律 1) ① 所生成的离子强度要低。

6. 两个氢原子的重排

由这种重排产生的离子比相应的简单断裂产生的离子质量数大 2, 因为多了两个氢原子。

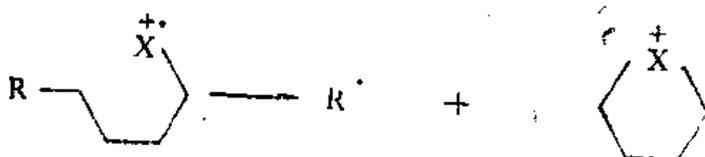
这种重排在乙酯以上的羧酸酯较易找到。在碳酸酯、磷酸酯、酰胺、酰亚胺及其他含不饱和键的化合物都可能发生。某些含杂原子的饱和化合物也可发生。



比相应的简单断裂产生的 $R-C \begin{matrix} \nearrow O^{\oplus} \\ \searrow O \end{matrix}$ 多两个氢原子, 因而大两个质量单位。

7. 其它重排

链状卤化物成环的重排:

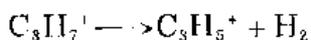


这是链状氟化物、溴化物较易发生的重排。需注意, 此重排失去的是自由基, 产生的重排离子的质量数是奇数, 这不同于前面所讲的失去小分子的多种重排 (它们所生成的重排离子均为偶质量数)。

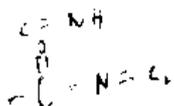
链状胺也可发生成环的重排: 失去自由基, 产生偶质量数的重排离子 (因该离子含氮)。

链状氰化物也可发生成环的重排, 但重排中失去的是取代烯的小分子, 因此重排离子的质量数仍保持奇数。

烷基碎片离子可失去氢分子, 如:



该反应的存在已由相应的亚稳离子所证实。

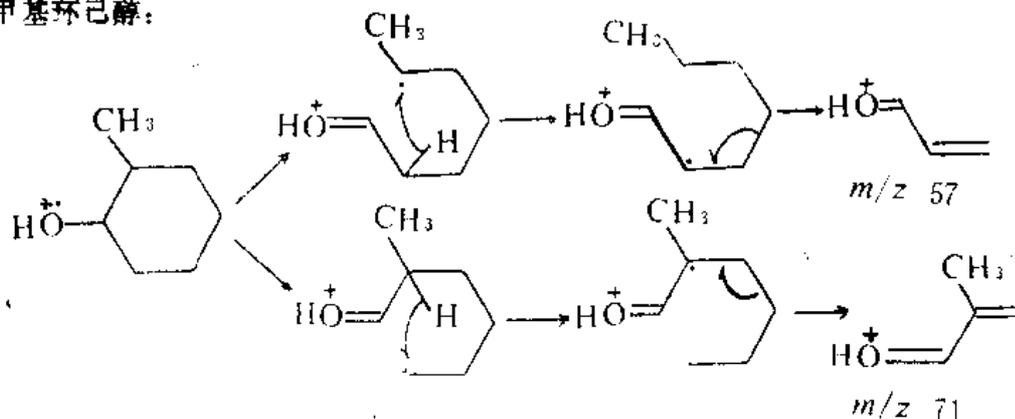


5.3.4 脂环化合物的复杂断裂

脂环化合物需经两次开裂才能掉下碎片。前面的 RDA 反应亦属于这类反应，但此处所讨论的复杂断裂一般在断裂前还经历氢原子的转移。从空间因素考虑，氢原子的转移易发生在 γ 位（或其附近）。

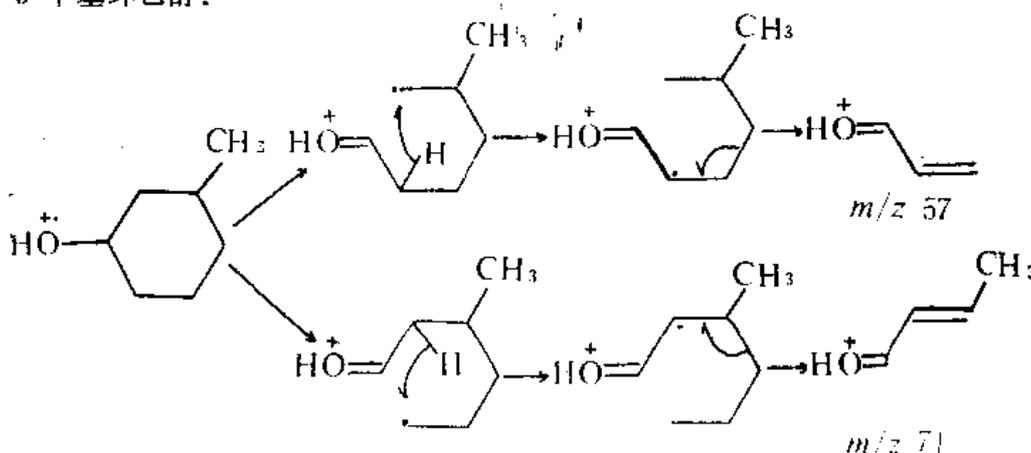
先讨论甲基环己醇三种异构体的裂解。

2-甲基环己醇：



因叔碳自由基稳定性高于仲碳自由基，所以 m/z 57 的强度大于 m/z 71 的强度。

3-甲基环己醇：



由于甲基具有超共轭效应，因此 m/z 71 的强度大于 m/z 57 的强度。

4-甲基环己醇（见下页）：

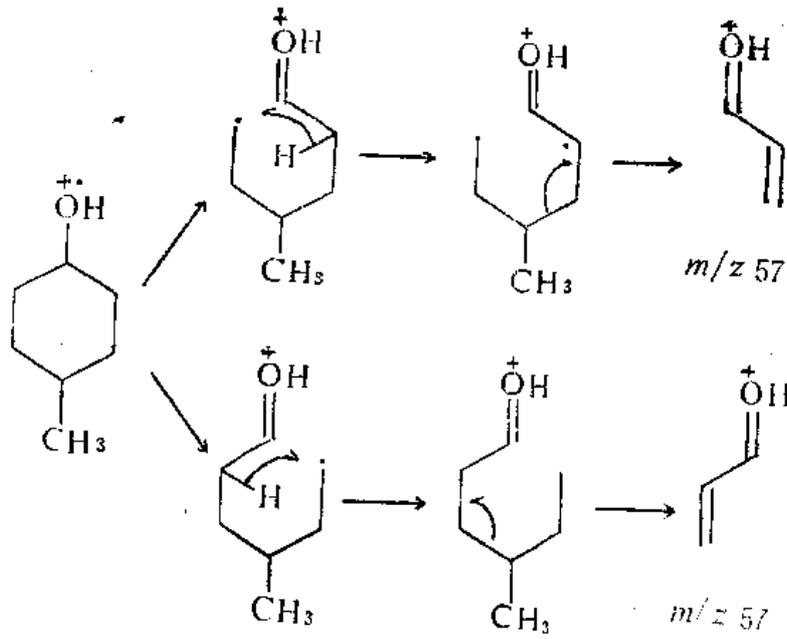
由于甲基在 4 位，两种断裂方式产生的结果相同。

三种甲基环己醇及环己醇（作为对比的基准）质谱的 m/z 57、71 的丰度如表 5.6 所示。

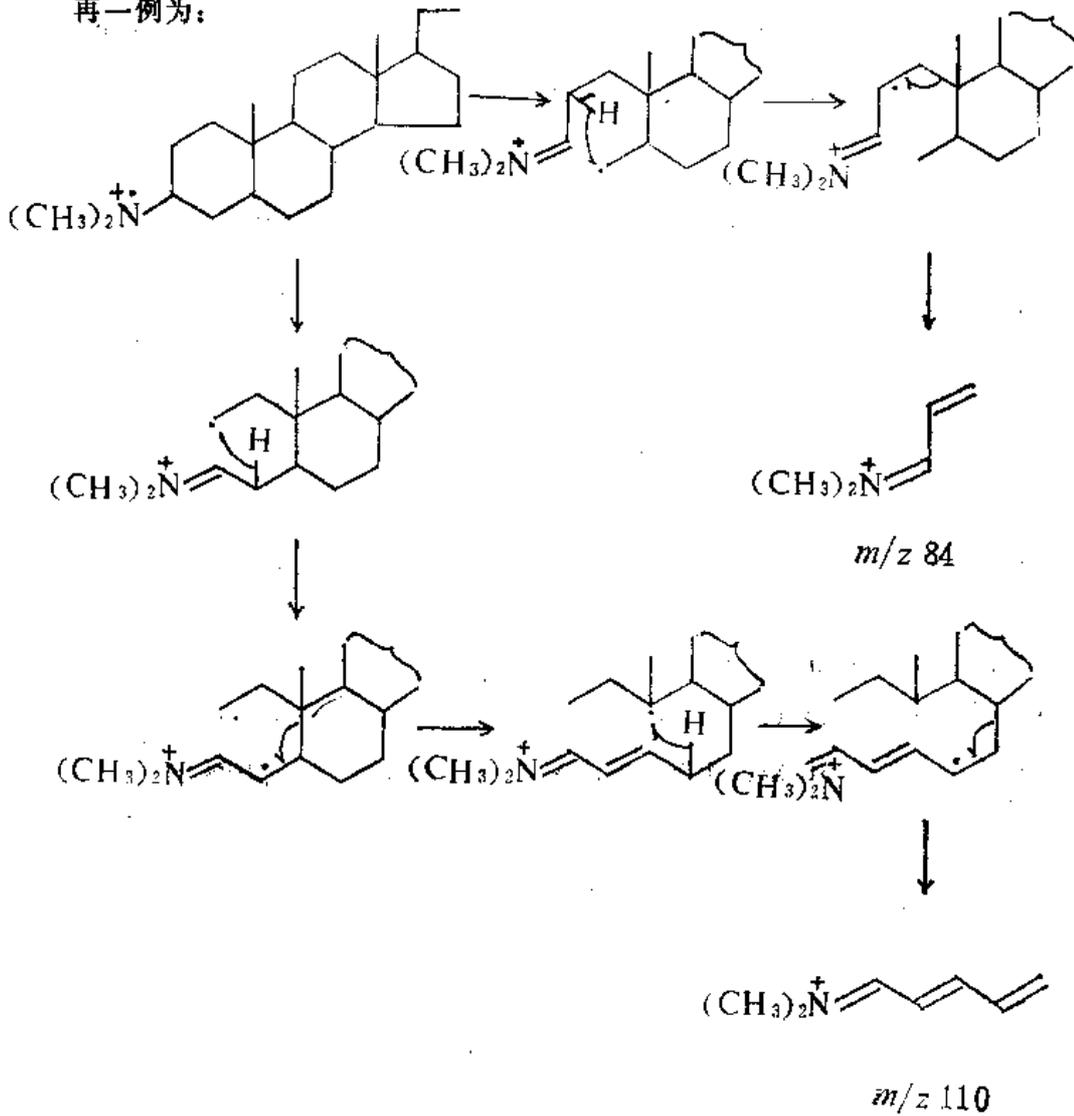
表 5.6 甲基环己醇异构体的质谱中 m/z 57 和 71 的相对丰度

	m/z 57	m/z 71
环己醇*	90	10
2-甲基环己醇	69	31
3-甲基环己醇	36	64
4-甲基环己醇	90	10

* 作为基准。



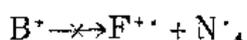
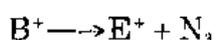
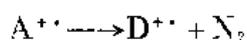
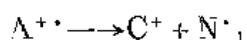
再一例为:



5.3.5 初级碎片离子的后续分解

前面所讨论的简单断裂，大部分重排及脂环化合物的开裂所产生的离子，都是初级碎片离子（此处“碎片”系广义的含义）。这些初级碎片离子会进一步反应，产生次级、后续离子。

离子进一步分解和离子的电子配对情况有关。一般讲，偶电子离子中的配对电子处于较紧缩的轨道，偶电子离子的稳定性较高，反应性较低；奇电子离子的情况与之相反，稳定性较差，具有较高的反应活性。奇电子离子可以逐出一个自由基或中性分子相应产生偶电子离子或生成奇电子离子；偶电子离子则只能逐出中性分子生成偶电子离子，偶电子离子逐出自由基生成奇电子离子一般则是不可行的，因这样的反应在能量上很不利。上面所述的反应可以归纳如下：



其中：N[·] 表示自由基；

N 表示中性分子。

虽然上述的规则（可称为“偶电子规则”）具有少数的例外，但它仍可以作为分析有机质谱反应的一个基准

由分子离子的初级分解所产生的离子对推测结构是重要的。后续离子由于是分子离子多次分解反应产生的，具有较少的结构信息。

5.3.6 准平衡理论

运用准平衡理论 (*quasi-equilibrium theory*) 曾成功地预计了某些烷烃和一些简单化合物的质谱。

此理论最初的、最简单的半定量表达式为：

$$k = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{N-1} \quad (5-13)$$

式中：k 为所研究反应的速度常数；

E₀ 为所研究反应的活化能；

E 为离子所具有的能量；

N 为振荡子 (*oscillator*) 的数目，亦即振动模式 (*vibrational mode*) 数目。按理应该用 3n-6 来计算 (n 为离子所含原子数)，但实际计算时将其除以 3，结果较好；

ν 为频率因子，它是分解反应熵因子的量度。对键的简单断裂来说，它是键的振动频率；对重排反应来说，它和重排所要求的原子间的特定的空间位置有关。

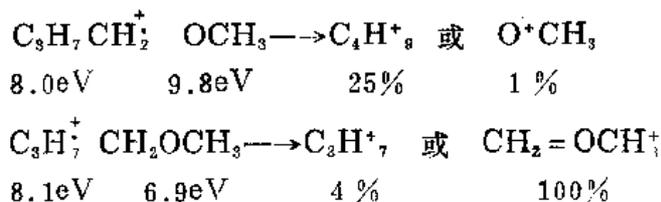
从准平衡理论可了解分子离子能量 E 增高时，重排和简单断裂相互竞争的情况。重排反应因要求原子间特定的空间关系，总的讲，频率因子 ν 较简单断裂反应为低。

但重排反应活化能小，因此当分子离子能量低时，重排反应占优势。当分子离子的能量增加， $\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{n-1}$ 项增加，而简单断裂的 ν 又是较大的，因此简单断裂的反应将逐渐超过重排反应而起主导作用。这和实验现象是符合的。

当 E 值小时，(5-13) 式是很不精确的，用它进行计算误差较大。

5.3.7 Stevenson-Audier 规则

这个规则可用于预言奇电子离子裂解时电荷的归属：具有较高电离能的碎片，有利于保持未配对电子而形成中性产物；具有较低电离能的碎片则形成离子，这可以用下例说明。



需注意的是，此处所指的电离能是自由基的电离能。

这个规则是容易理解的。考虑 $\text{AB}^+ \longrightarrow \text{A}^+ + \cdot\text{B}$ 或 $\text{A}\cdot + \text{B}^+$ ，当逆反应的活化能可忽略时，从能量上考虑(见图 5.3，

图中 $D(\text{A}-\text{B})$ 表示 $\text{A}-\text{B}$ 键的断裂能)， $\text{IE}(\text{A}\cdot) < \text{IE}(\text{B}\cdot)$ ，所以主导反应将是生成 A^+

下面再举一些具体例子。

1)

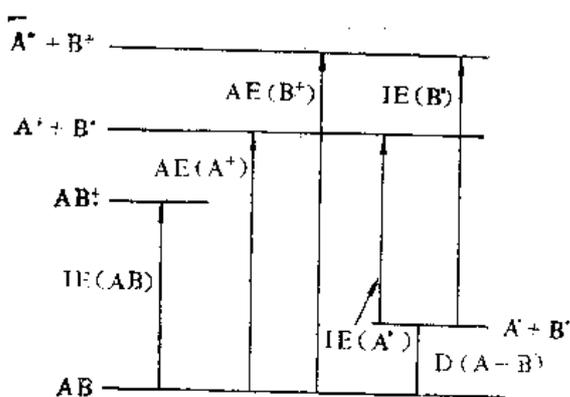
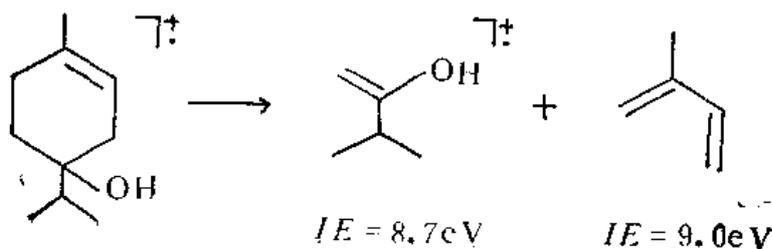
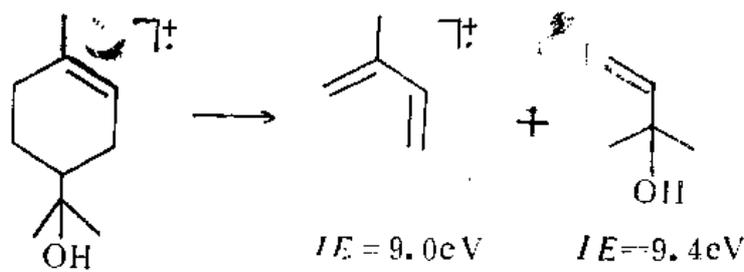
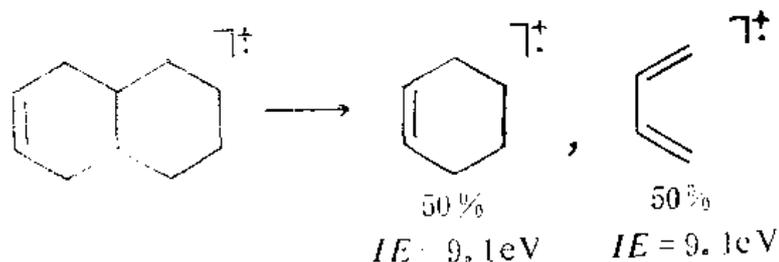


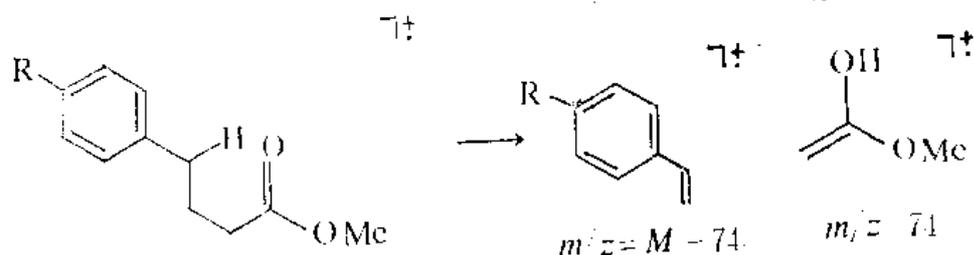
图 5.3 Stevenson-Audier 规则

通过此规则，对羟基取代位置不同的单萜醇产生两种不同的离子就易于理解了。

2)



3)



当 $R = \text{NO}_2$ 时， m/z 74 是基峰。

当 $R = \text{OCH}_3$ 时， m/z $M - 74$ 是基峰。

当 $R = \text{H}$ 时，图中所示两种离子各占 50%。

这是因为 R 的给电子能力增加时， $M - 74$ 这边的电离能降低，因而易于生成正离子。

此规则也可用于讨论 $\text{CD}^+ \longrightarrow \text{C}^+ + \text{D}$ 或 $\text{C} + \text{D}^+$ 的反应。

当讨论偶电子离子的裂解反应时，与 Stevenson-Audier 规则平行地有 Field 和 Bowen 提出的规则，低电子亲和力的部分有利于生成中性碎片。此规则相对于前者应用较少，本书从略。

5.3.8 研究有机质谱反应机理的方法

研究有机质谱反应机理最常应用的方法为亚稳离子法和同位素标记法。有关亚稳离子的各个课题将在 5.5 节中详细讨论。这里仅对同位素标记法作一简单介绍。

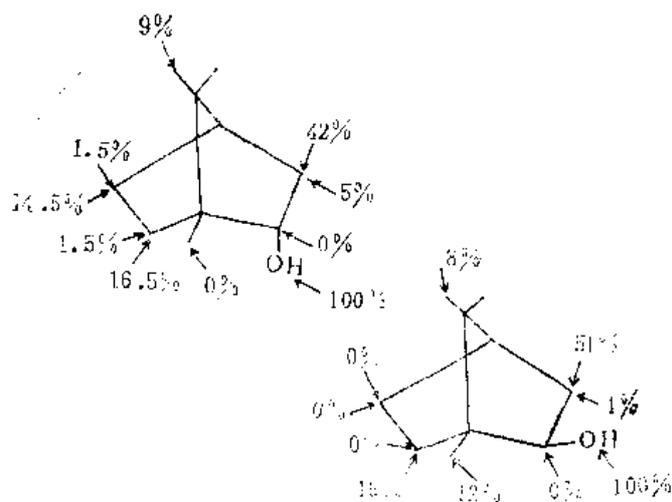
定位合成氘的标记化合物，并作该标记化合物的质谱，因氘比氢大一个质量单位，含氘的碎片是容易识别的，由此可以知道质谱反应的机理。

1) 链状醇的脱水反应

人们易猜测为 1、2 位之间脱水，而实际是 3、4、5 位的氘原子和羟基脱水，以 1、4 位脱水发生的几率最大。

2) 单萜醇的脱水

从氘标记的单萜醇得出下列的结果。



从上面的结果也清楚地看到了立体结构对质谱反应的影响。

5.4 常见官能团的质谱裂解模式

有机质谱反应的机理并未得到足够的实验证实，也常存在着争议，有机质谱中的一些理论仍有待于进一步发展。因此，解析质谱主要依靠从已知结构的化合物的质谱总结出规律，并把未知物质谱与之比较，从而得到结构的信息。

各种有机化合物有多种官能团，如对每种官能团的化合物进行讨论，势必占据大量篇幅，阅读时亦甚感乏味。即使这样详细阐述之后，也并不见得就能顺利的解释质谱，因为一个化合物往往不只具有一种官能团；质谱的解析也和核磁不同，后者每个峰都可找到归属，而在质谱中是不可能做到这点的。

为此，现从大的分类进行讨论，这样可使条理清楚、简明。再配合 5.3.2 至 5.3.4 总结的经验规律，掌握了这些内容，读者是可以胜任一般质谱的解析的。

5.4.1 烷烃

了解了烷烃的质谱，也有利于解析烷基的质谱。这种关系和 ^{13}C 核磁谱中讨论饱和烃的碳谱有些类似。

1. 直链烷烃

典型直链烷烃的质谱如图 5.4 所示。

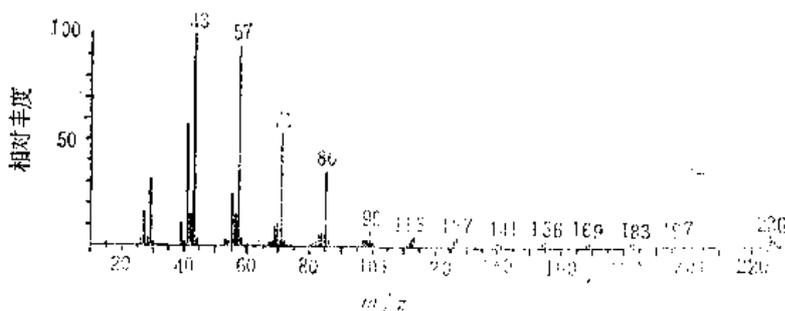


图 5.4 正十六烷质谱

直链烷烃的质谱有如下特点:

1) 直链烷烃显示弱的分子离子峰

2) 直链烷烃的质谱由一系列峰簇组成, 峰簇之间差 14 个质量单位。峰簇中的最高峰元素组成为 C_nH_{2n+1} , 其余有 C_nH_{2n} , C_nH_{2n-1} 等。 C_nH_{2n-1} 来自 C_nH_{2n+1} 脱 H_2 , 有亚稳离子的证实。

3) 各峰簇的顶端形成一平滑曲线, 最高点在 C_3 或 C_4 , 其形成原因是各个 C—C 键的断裂均有一定几率, 断裂以后, 离子亦可进一步再断裂, 最后使得 C_3 或 C_4 离子的丰度最高。

4) 比 M^+ 峰质量数低的下一个峰簇顶点是 $M-29$, 而有甲基分枝的烷烃将有 $M-15$, 这是直链烷烃与带有甲基分枝的烷烃相区别的重要标志。

2. 分枝烷烃

5-甲基十六烷的质谱如图 5.5 所示。

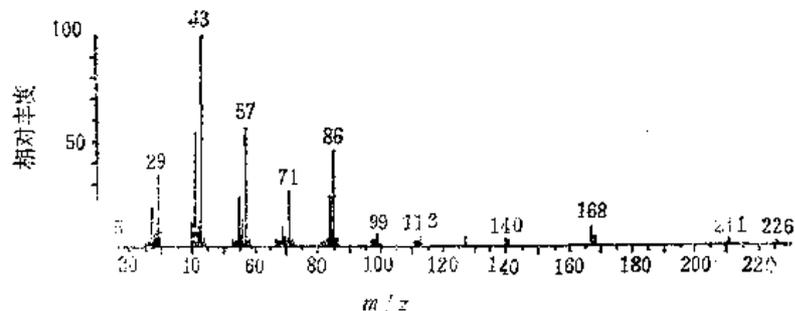


图 5.5 5-甲基十六烷的质谱

对比图 5.4 和图 5.5 两个质谱, 可以发现它们之间的差别如下:

1) 分枝烷烃的分子离子峰强度较直链烷烃降低。

2) 各峰簇顶点不再形成一平滑曲线, 因在分枝处易断裂, 其离子强度增加。在 5.3.2 中我们已讨论过, 分枝处易断裂, 电荷留在有分枝的碳离子上, 这是因为碳离子的稳定顺序为: $CR'R''R''' > \dot{C}HR'R'' > \dot{C}H_2R > ^+CH_3$ 。

以图 5.5 为例, m/z 85 ($M-C_{10}$) 和 m/z 168 ($M-C_{11}$) 明显超过平滑曲线。从图 5.5 也可看出, 失去较大的分枝更有利。

3) 在分枝处的断裂, 伴随有失去单个氢原子的倾向, 产生较强的 C_nH_{2n} 离子, 有时它可强于相应的 C_nH_{2n+1} 离子, 如图 5.5 中的 m/z 168 和 140。

4) 由于有分枝甲基, 因此有 $M-15$ 。

一般讲, 当分枝烷烃的分枝较多时, 分子离子峰消失。

3. 环烷烃

环烷烃的质谱有下列特点:

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

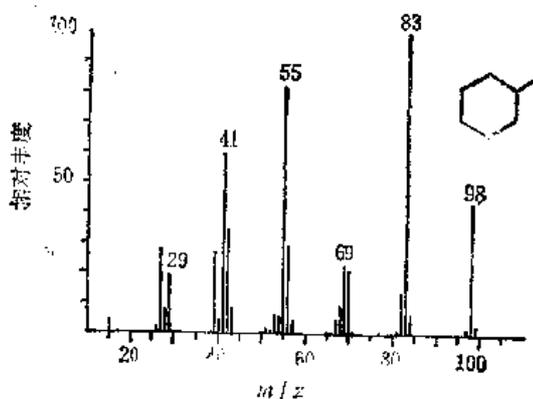


图 5.6 甲基环己烷质谱

C_nH_{2n-1} 峰, 也常伴随氢原子的失去, 因此该 C_nH_{2n-2} 峰较强。

3) 环的碎化特征是失去 C_2H_4 (也可能失去 C_2H_6)。

因 2)、3), 环烷烃常给出较多的偶质量数的峰。

甲基环己烷的质谱如图 5.6 所示。

5.4.2 不饱和脂肪烃

1. 链状不饱和脂肪烃

链状不饱和脂肪烃的质谱有如下特点:

1) 双键的引入, 可增加分子离子峰的强度。

2) 仍形成间隔 14 质量单位的一系列峰簇, 但峰簇内最高峰为 C_nH_{2n-1} 。形成这样峰簇群的原因是双键的位置可迁移 (只有当双键上多取代或此双键与其它双键共轭时, 双键位置才不迁移)。

3) 当相对双键 γ -C 原子上有氢时, 可发生 McLafferty 重排。

4) 顺式、反式的质谱很类似。

1-己烯的质谱如图 5.7 所示。

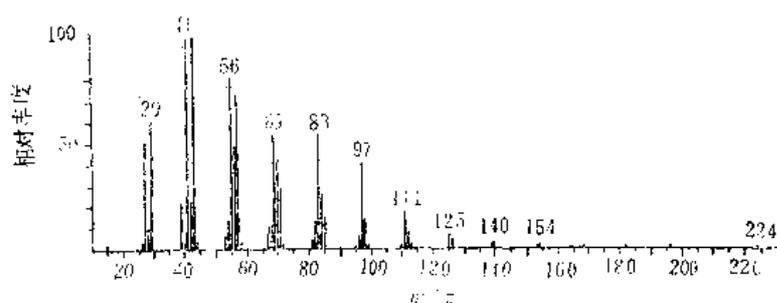


图 5.7 1-己烯质谱

2. 环状不饱和脂肪烃

分析环状不饱和烃的质谱应注意下列两点:

1) 环状不饱和烃可发生 RDA 反应。它对多环烯的质谱起较大作用。

2) 环状不饱和烃支链的质谱碎裂反应类似于链烃的断裂方式。

单萜烯的同分异构体的质谱常常很相近, 难以区分, 请参阅图 5.31。

5.4.3 含饱和杂原子的脂肪族化合物

本小节所讨论的化合物为杂原子与相邻碳原子以 σ 键相连的化合物, 其通式为 R-X。式中 R 为烃基, X 可表示 NH_2 、 NHR' 、 $NR'R''$ 、 OH 、 OR' 、 SH 、 $S-R'$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 等。

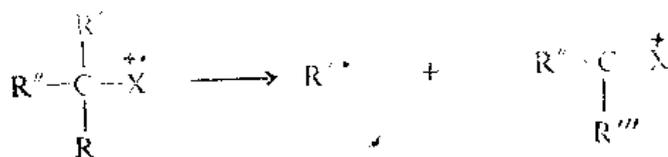
这些化合物的分子离子峰强度都较低, 甚至不出现。

这些化合物都含烃基, 也就会在质谱上有其相应的碎片离子, 此处不再重复。下面仅讨论因含饱和杂原子的基团所产生的相应的离子。因在 5.3 节中已讨论了杂原子引起的断裂和重排, 下面只作一概括性的叙述并举例。

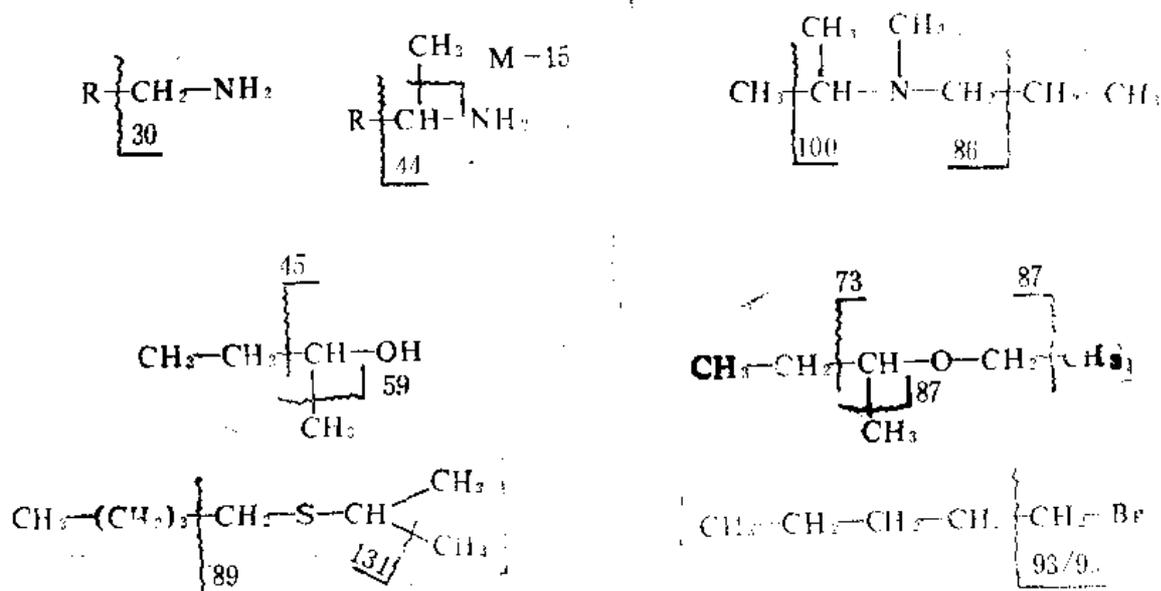
1. 简单断裂反应

R-X 型化合物可以发生下列简单断裂反应:

1) 杂原子的 α -C 的另一侧断开, 正电荷在含杂原子碎片的一侧, 其通式为:



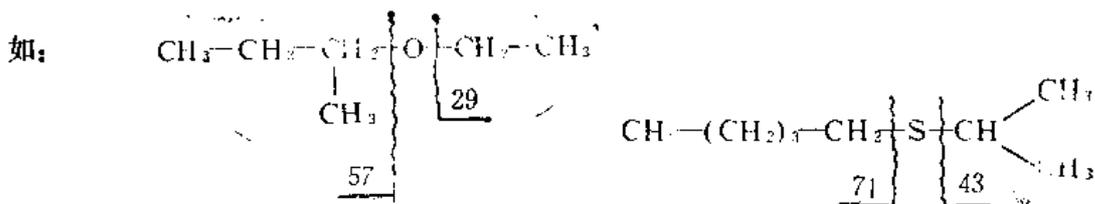
例如:

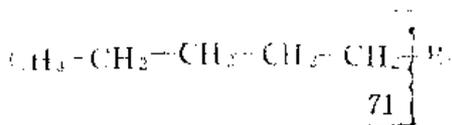


如 5.3.2 中所讲, 产生这种断裂的可能性是较大的。由于这种断裂, 胺类化合物产生质量数为 $30 + n \times 14$ 的离子; 醇类、醚类化合物产生质量数为 $31 + n \times 14$ 的离子。 n 为正整数, n 的数值决定于与杂原子相连的碳原子的数目以及该碳原子的级数及取代情况。

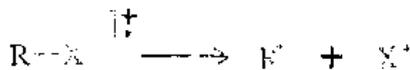
由于 α -C 和 β -C 之间断裂产生的含杂原子碎片离子可以进一步重排 (5.3.3 中的 5)、离杂原子较远的碳-碳键也可能断裂, 因此在质谱中上述质量系列有不只一种离子 (如在一种醇的质谱上, 可同时见到 m/z 59 和 31 的离子)。

2) 杂原子和碳原子之间的单键断开, 正电荷在烷基一侧。其通式为:

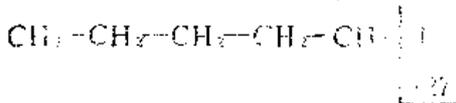




3) 杂原子和碳原子之间的单键断开, 正电荷在杂原子一侧。其通式为:



如:

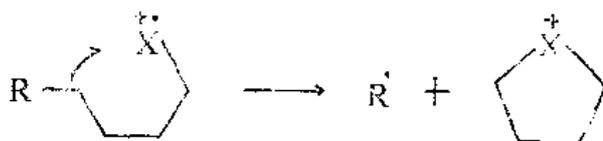


如前所述, 3) 相对 1)、2) 少见。

在 5.3.2 中已对这三种断裂方式的规律进行了讨论, 此处不再重复。前面也谈到过, 同时进行两种 (甚至以较低的几率进行第三种) 反应的可能是存在的。如醚的裂解, 同时按 1)、2) 产生离子; 氯化物按 1)、2) 反应进行并有按 3) 进行的丰度很低的氯离子。

4) 离杂原子较远处的碳-碳键间断开。事实上, 这种断裂方式对脂肪族饱和杂原子化合物不多见 (脂肪族不饱和杂原子化合物发生这种反应较多)。

链长大于六个碳原子的氯化物、溴化合物脱去烷基, 产生环状含卤素离子, 这在其



质谱中较重要。该离子为 $\text{M}-\text{R}^{1+}$, 其质量数为奇数, 但生成的环状离子是原来卤化物不存在的, 因此这个反应属重排反应。除上述较强的 $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$ 之外还有弱的 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}^+$, 而 $\text{C}_5\text{H}_9\text{X}^+$ 则可忽略。

2. 重排

脂肪族饱和杂原子的化合物所进行的重排主要是失去小分子的反应: 醇失水或失水及乙烯; 硫醇失 H_2S 或失 H_2S 及乙烯; 卤化物失 HX (并有少量失 H_2X 的离子)。与上述不同的是伯胺并无明显的失 NH_3 的离子, 因氮原子促使 $\alpha\text{-C}$ 和 $\beta\text{-C}$ 断裂的倾向很大。醇和硫醇失水或 H_2S 之后进一步裂解就产生了一系列烯的离子 (m/z 41, 55, 69...)。

脂肪族含饱和杂原子的化合物在 $\alpha\text{-C}$ 与 $\beta\text{-C}$ 断开之后所生成的

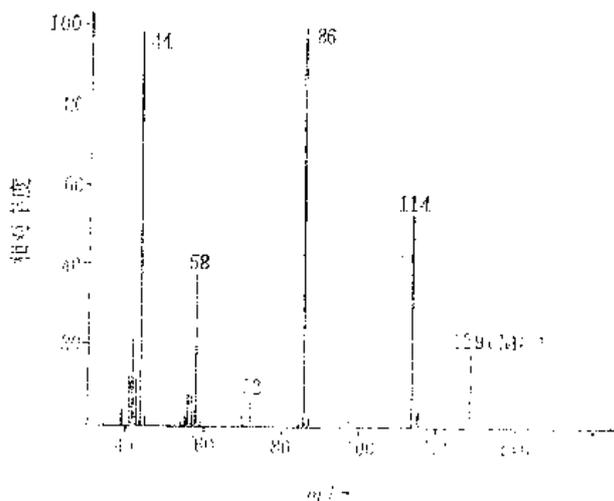
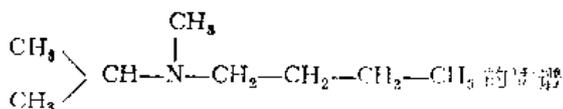


图 5.8



碎片离子可再进行重排 (5.3.3 中的 5), 失去乙烯或取代乙烯,

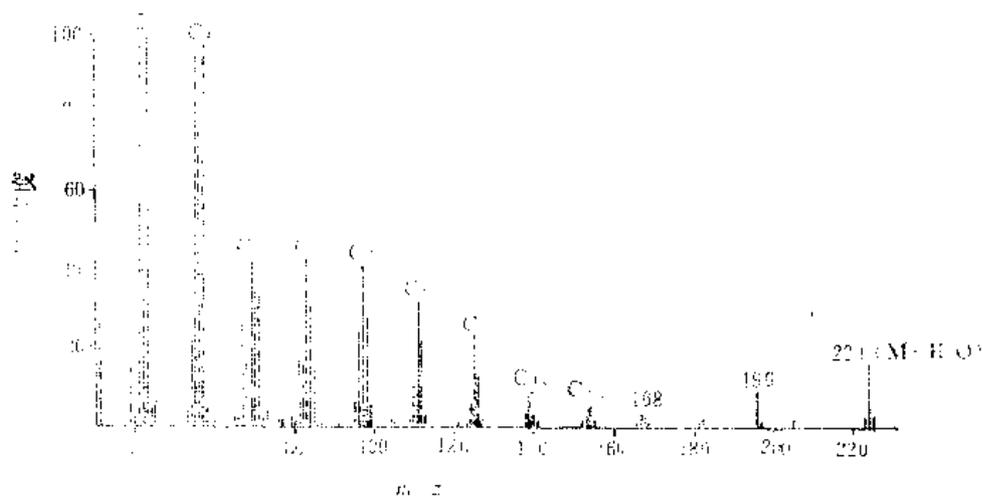


图 5.9 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ 的质谱

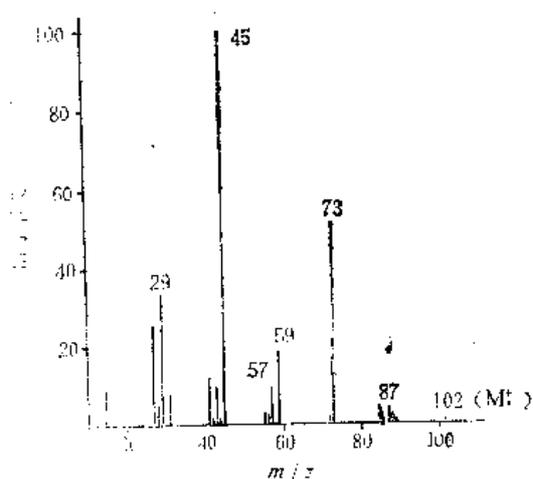


图 5.10 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 的质谱

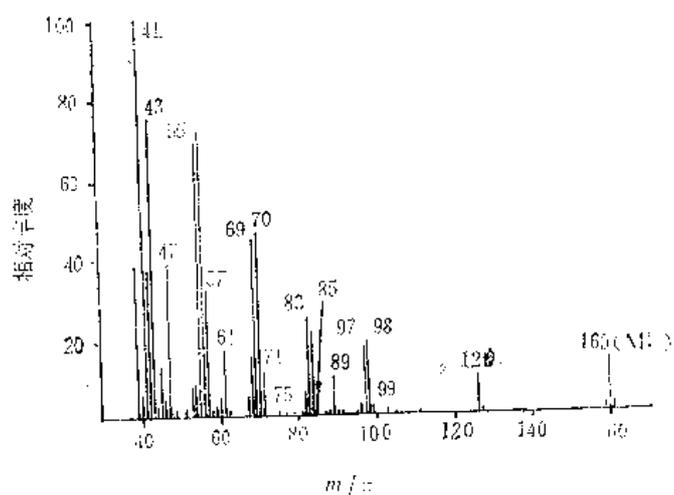


图 5.11 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ 的质谱

下面列举七个脂肪族含饱和杂原子化合物的质谱，读者可以发现，按上述关于简单断裂和重排的小结，大部分谱峰是可以得到解释的。(图 5.8—图 5.14)

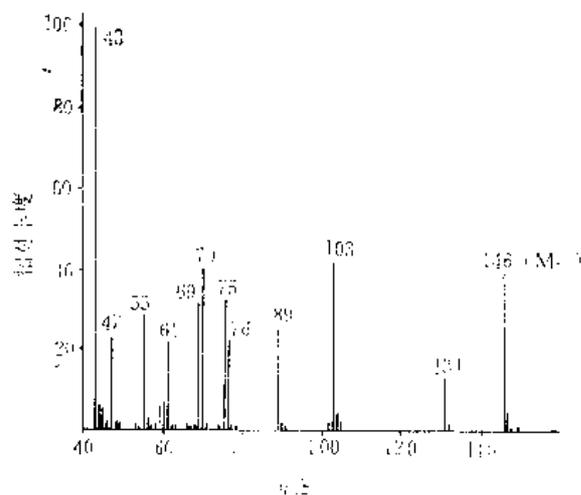


图 5.12 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 的质谱

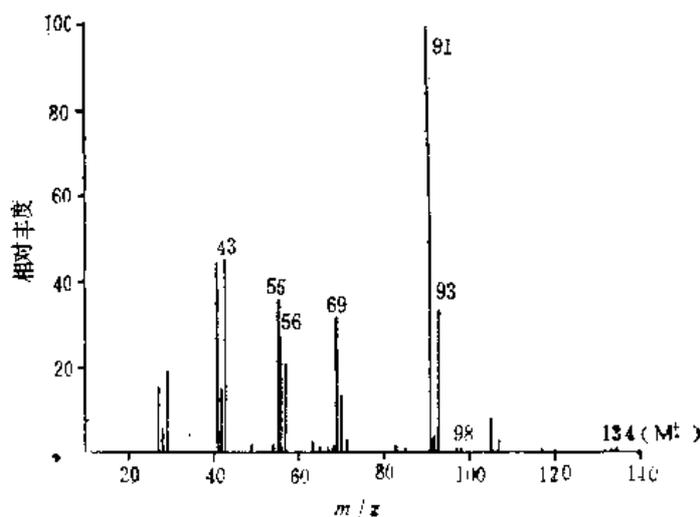


图 5.13 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ 的质谱

现再简略地讨论一下有杂原子取代的脂环化合物。一般说来，这样的化合物的质谱裂解反应是比较复杂的，当杂原子位于环上时更是如此，其质谱中的若干峰不易解释。

部分质谱峰可按前面所讨论的经验规律进行预测。它们是：

- 1) 当杂原子位于侧链上时，侧链的断裂方式可参考本小节 1 的讨论。
- 2) 杂原子在环上或与环相连，在其电离时， $\alpha\text{-C}$ 和 $\beta\text{-C}$ 断开导致环断开，产生具有未配对电子的碳原子，然后断下环的一部分（常为 C_2H_4 ）。
- 3) 在初次产生具有未配对电子的碳原子时， γ 氢（或邻近 γ 位的氢，如 β 氢或 δ 氢）向该碳原子转移，形成新的具有未配对电子的碳原子，以后再断下环的一部分。需说明的是，在这种情况下， $\gamma\text{-H}$ 的计算如同 McLafferty 重排，即从氢到该碳原

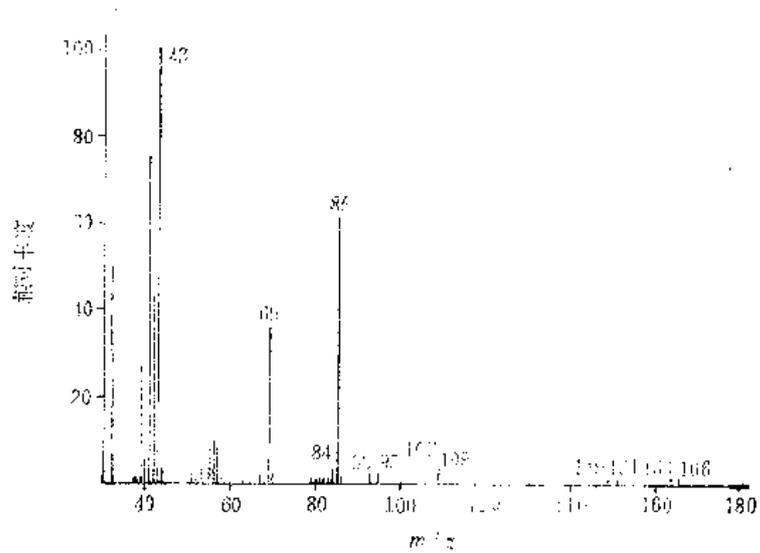
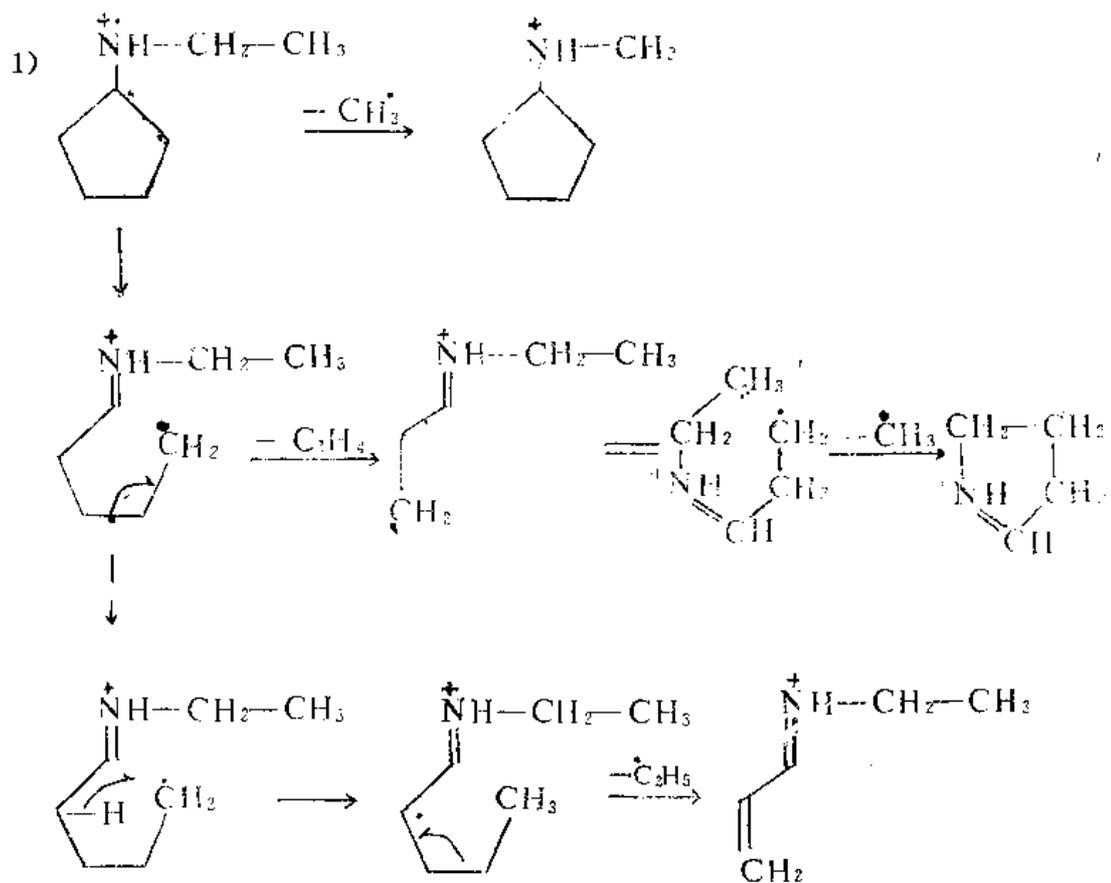


图 5.14 (CH₃)₂CH(CH₂)₃Br 的质谱

子构成六员环的转移。

除在 5.3.4 中已讨论过的例子之外，补充两个例子如下：



该化合物的质谱如图 5.15 所示。

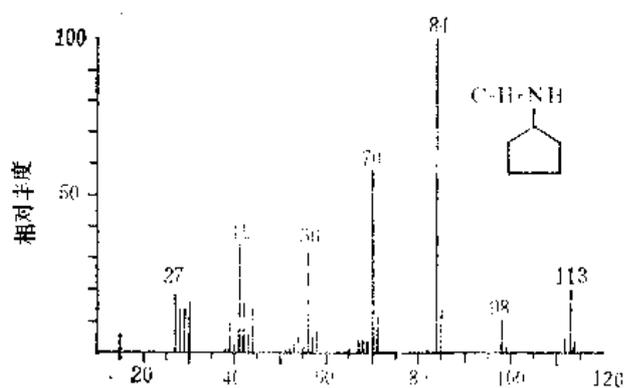
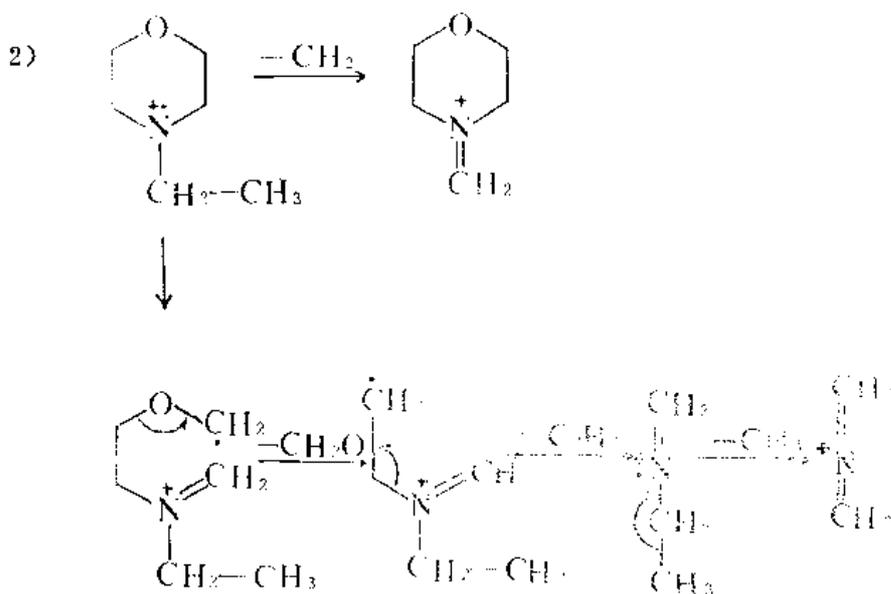


图 5.15

图 5.15



该化合物的质谱如图 5.16 所示。

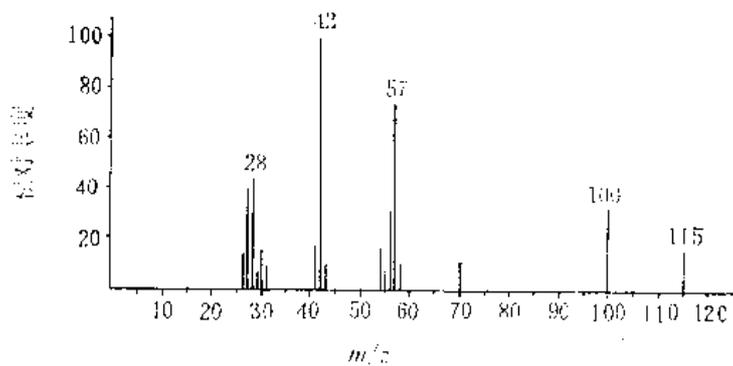


图 5.16

5.4.4 含不饱和杂原子的脂肪族化合物

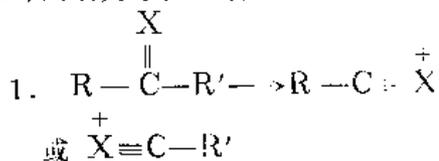
本小节所讨论的化合物为杂原子与相邻的碳原子兼以 σ 、 π 键相连的化合物。通式

有 $R'-C-R$, $R-C-X$ 等。R 或 R' 可以是烷基也可以是其它的官能团。

X

这样的化合物一般都可见分子离子峰。

由于杂原子和碳原子兼以 σ 、 π 键相连，它们之间不能断开，断裂只能发生在其他部位；另一方面，由于存在 π 键，它又可以发生重排。它们所可能发生的断裂和重排反应可归纳为下面几种（参阅 5.3.2 及 5.3.3）：



在 5.3.2 中已列举了酮、醛、羧酸、羧酸酯、酰胺的例子，此处不再重复。

2. 离杂原子较远的 C—C 键的断裂
仍请参阅 5.3.2。如前所述，脂肪族不饱和杂原子化合物发生此断裂较饱和杂原子衍生物常见。

3. McLafferty 重排

请参阅 5.3.3 及表 5.5。

4. 脱离小分子的重排

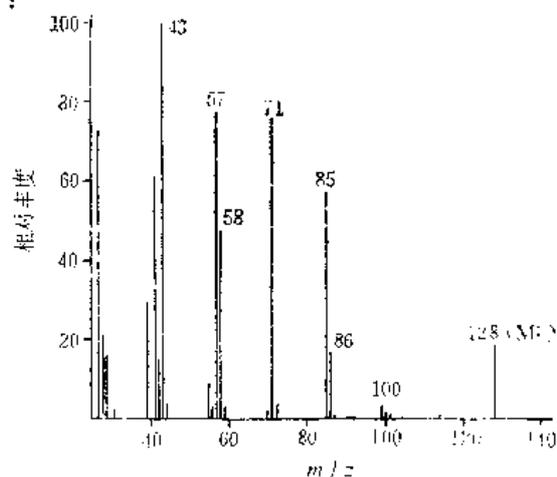


图 5.17 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的质谱

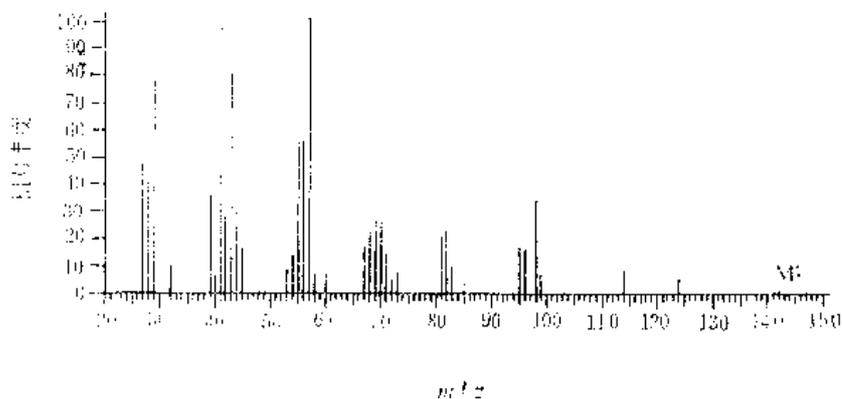


图 5.18 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ 的质谱

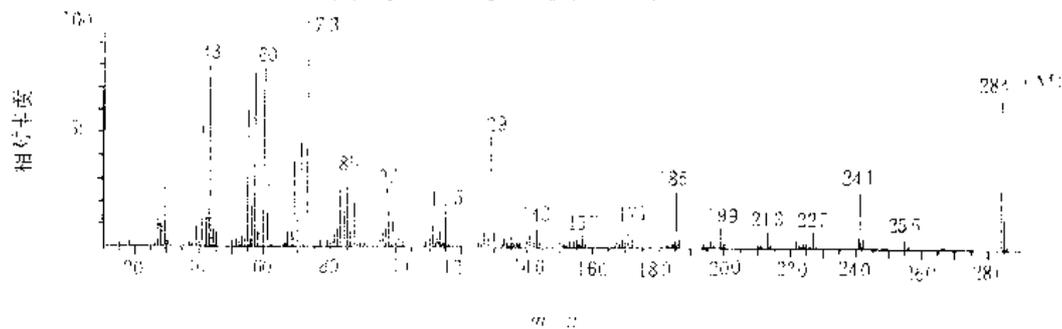


图 5.19 $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COH}$ 的质谱

如醛失 H_2O 、 CO ，乙酸酯失乙酸，酰胺失乙炔酮 ($CH_2=C=O$) 等。

以上四种反应普遍较易发生。

5. 两个氢原子的重排：

这主要发生于羧酸酯类化合物。

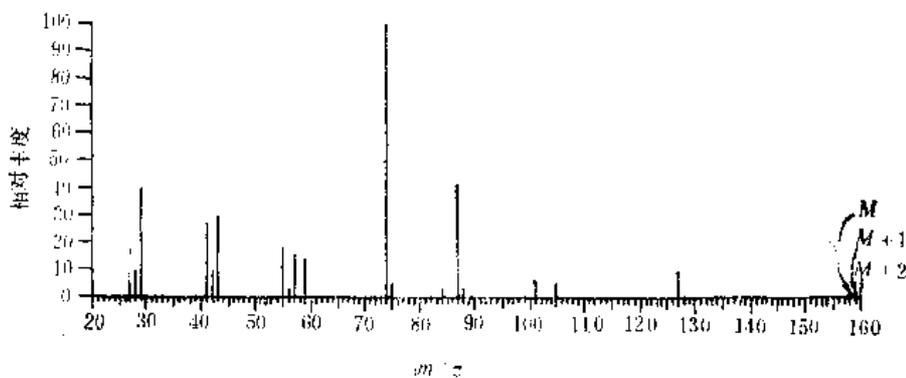


图 5.20 $CH_3(CH_2)_6COCH_3$ 的质谱

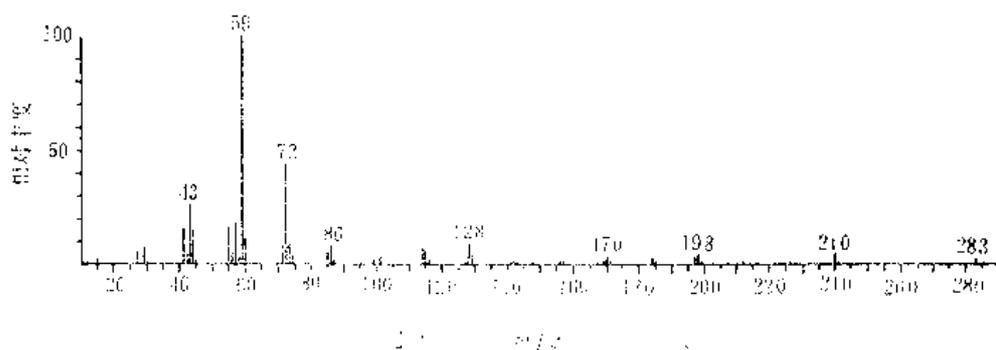


图 5.21 $n-C_{17}H_{35}CONH_2$ 的质谱

在图 5.17—图 5.22 列举六个脂肪族不饱和杂原子化合物的质谱，按上述总结的几点，大部分谱峰是可以得到解释的。

5.4.5 烷基苯

烷基苯的质谱有下列特点：

1. 分子离子峰较强。
2. 简单断裂生成苄基离子

当苯环连接 CH_2 时， m/z 91 的峰一般

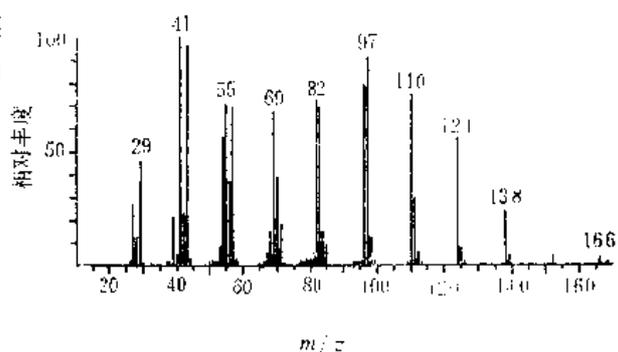
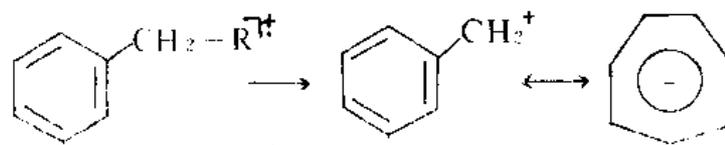
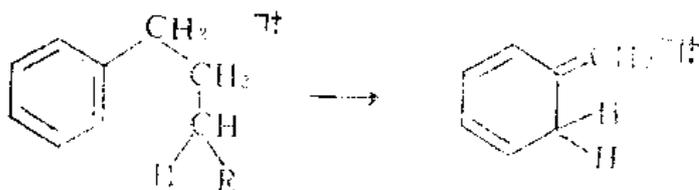


图 5.22 $n-C_{10}H_{21}CN$ 的质谱



都较强。苯环连 CH 时也可能是 m/z 91 的峰。

3. McLafferty 重排



当相对苯环存在 γ 氢时, m/z 92 有相当强度。

4. 苯环碎片离子顺次失去 C_2H_2



因此, 化合物含苯环时, 一般可见 m/z 39、51、65、77 等峰。多环芳烃与烷基苯相似, 其分子离子峰更强。

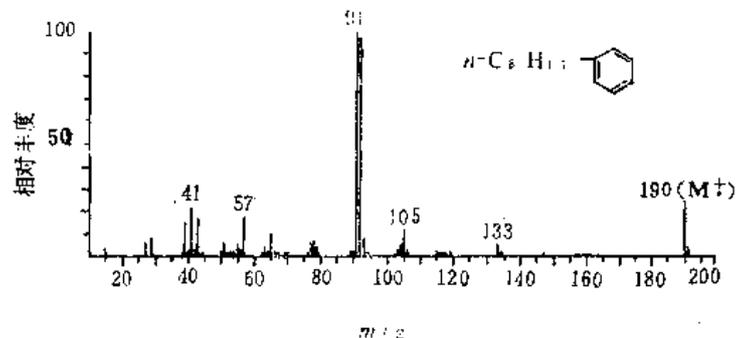


图 5.23 正辛基苯质谱

5.4.6 杂原子取代的芳香族化合物

杂原子取代的芳香族化合物的质谱可从下面三种情况来分析:

1. 取代基在侧链上, 即取代基不直接连苯环, 对此可按脂肪族化合物的规则进行讨论。其质谱为取代侧链产生的离子及烷基苯产生的离子的加和, 图 5.24 是一例。

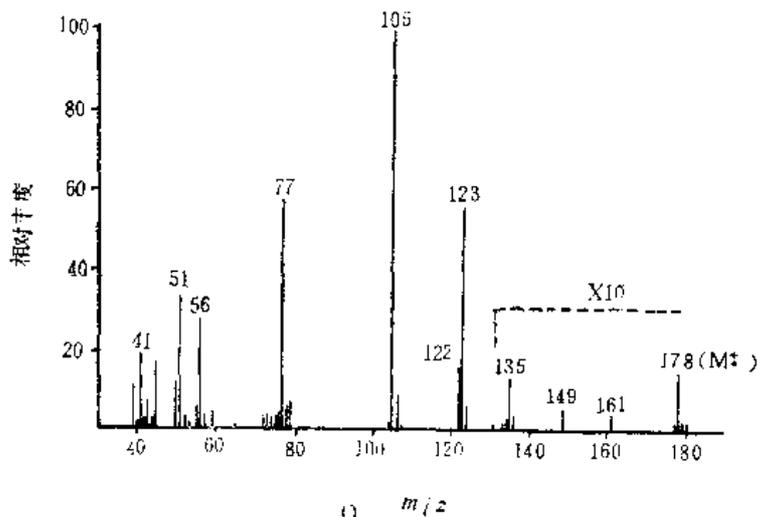


图 5.24 $C_6F_5-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$ 的质谱

2. 杂原子直接连到苯环上

最经常发生的质谱反应是脱掉中性碎片，其中多数是重排反应。表 5.7 列出了苯环的常见取代基及其掉下的中性碎片。简单断裂掉下的碎片标注在括号中。

表 5.7 苯环衍生物重排反应丢失的中性碎片^[38]

取代基	掉下的中性碎片
-NO ₂	NO, CO, (NO ₂)
-NH ₂	HCN
-NHCOCH ₃	C ₂ H ₂ O, HCN
-CN	HCN
-F	C ₂ H ₂
-OCH ₃	CH ₂ O, CH ₃ O(CH ₃)
-OH	CO, CHO
-SH	CS, CHS, SH
-SCH ₃	CS, CH ₂ S, SH(CH ₃)

3. 多取代

当两个基团处于邻位时，常有邻位效应，请参阅 5.3.3。

当两个基团为间、对位时，大体可按表 5.7 预计主要碎裂倾向。

二取代苯环的质谱例子如图 5.25 及图 5.26 所示。

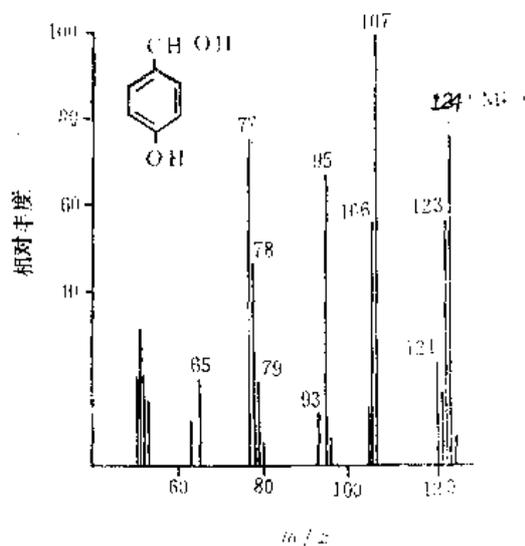


图 5.25

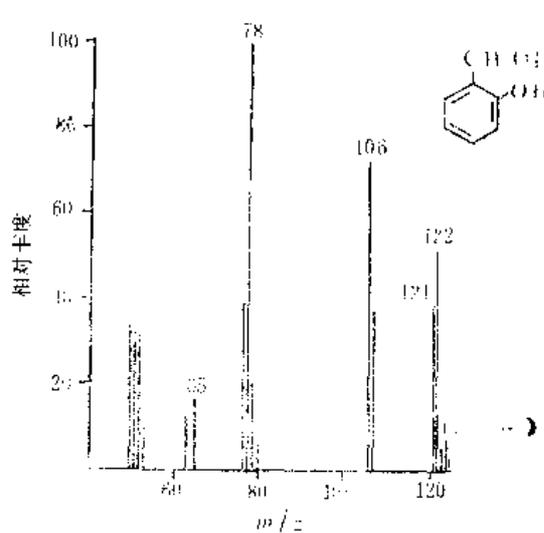


图 5.26

5.4.7 杂芳环及其衍生物

杂芳环衍生物如同芳环衍生物，分子离子峰较强。

常见杂芳环（吡啶、吡咯、呋喃、噻吩）本身的质谱因可失去含杂原子的碎片，最后产生 C₃H₃⁺ (m/z 39 和苯环的) m/z 39 碎片一致。吡啶环的碎片更近于苯环。五员杂

芳环也产生包含杂原子的  碎片，

X 代表 NH、O、S。

对于取代杂芳环的质谱，可类似于取代苯环那样加以分析，取代吡啶的质谱（图 5.27）是一个例子。

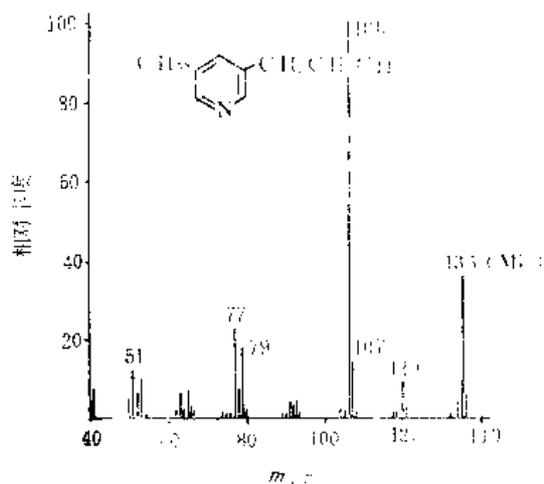


图 5.27

5.5 亚稳离子

对亚稳离子的检测和分析，是推测结构的一个重要手段，也是研究有机质谱反应机理的重要方法。近几年来，围绕亚稳离子的研究，如离子动能谱、质能谱、联动扫描、串联质谱、碰撞活化等，构成有机质谱中一个十分活跃、进展迅速的分支。由于它的理论的系统性，故把有关内容单独列为一节讨论。

在高分辨（双聚焦）质谱仪中，不论静电分析器与磁分析器谁在前面，总存在三个无场区（*field-free region*, FFR）。第一无场区在离子源与第一个分析器之间，第二无场区在两个分析器之间，第三个无场区在第二个分析器与检测器之间。图 5.28 为常见的前置型高分辨质谱仪三个无场区的示意图。

因生成多电荷离子的几率远比生成单电荷离子小，为简化计算公式，本节内所有公式的推导均取 $z = 1$ ，相应地，离子的质荷比为 m/e 。

在讨论亚稳离子时，以动量 mv 来讨论是方便的。从 (5-1) 式：

$$eV = \frac{1}{2}mv^2, \text{ 可得}$$

$$mv = \sqrt{2eVm} \quad (5-14)$$

而从 (5-2) 式可得：

$$mv = r_m Be \quad (5-15)$$

从 (5-15) 式可知，不同质荷比的离子，它们在磁分析器中偏转的半径是和其动量成正比的，而动量又是和离子质量 m 的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比的。

在讨论亚稳离子的产生及检测时，先针对常见的（亦即前置型的）质谱仪进行讨论。

5.5.1 在第二无场区产生的亚稳离子

离子在离子源中运动的时间，其数量级为 10^{-8} 秒，离子从离子源到达检测器的时

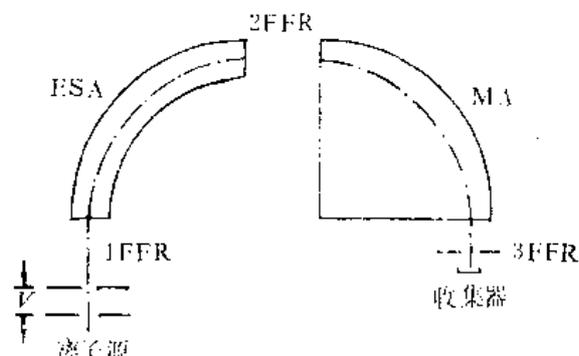
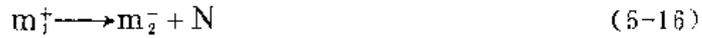


图 5.28 前置型质谱仪的三个无场区

间，其数量级为 10^{-6} 秒。“正常离子”（非亚稳离子）内能相当高时，具有高的分解反应速度常数，其寿命小于 10^{-6} 秒，它们在离子源内即分解了。当正常离子具有小的内能时，分解反应速度常数相对较小，其寿命大于 10^{-6} 秒，足以到达检测器。寿命介于 10^{-5} — 10^{-6} 秒的离子，在到达检测器之前有相当大的可能性进行分解反应：



式中 m_1^+ 为母离子；

m_2^+ 为子离子；

N 为中性碎片，其质量为 $m_1 - m_2$ 。

需说明的是，在本节将不区分奇电子离子和偶电子离子， m_1^+ 或 m_2^+ 可以是奇电子离子，也可以是偶电子离子。在本节，不采用 \cdot^+ 或 $^{\cdot+}$ 的符号。

反应 (5-16) 可以在质谱仪内任何无场区或场区发生。在两个场区内产生的 m_2^+ 因其动量低于正常离子的动量，因此被偏转掉。在第三无场区产生的 m_2^+ ，将同正常离子一起进入检测器（如在检测器上加一定数值的排斥电压，具有较小动量的 m_2^+ 可不进入检测器）。因此我们感兴趣的亚稳离子是在第一、第二无场区所产生的亚稳离子，现在所讨论的是在第二无场区所生成的亚稳离子的检测。

相应于式 (5-1)，现有

$$eV = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (5-17)$$

式中 m_1 为 m_1^+ 的质量；

v_1 为 m_1^+ 被加速后的速度。

m_1^+ 分解为 m_2^+ 和 N， m_2^+ 具有 m_1^+ 的速度，即

$$v_2 = v_1 \quad (5-18)$$

在磁分析器中， m_2^+ 仍做圆周运动，但它和正常离子 (m_1) 偏转不同。

相应于 (5-2) 式，现有：

$$ev_1 B = \frac{m_2 v_1^2}{r_m} \quad (5-19)$$

联立解 (5-17) 及 (5-19) 式，消去 v_1 ，整理后可得：

$$r_m = \frac{1}{B} \sqrt{2V \frac{m_2^2}{m_1} \frac{1}{e}} \quad (5-20)$$

或
$$\frac{m_2^2}{m_1 e} = \frac{B^2 r_m^2}{2V} \quad (5-21)$$

对比上式和 (5-4) 式，我们可以看到，这样的 m_2^+ 离子将被记录在 $\frac{m_2^2}{m_1}$ 的地方，它的“表观”质量数比 m_2 还小。记为：

$$m^* = m_2^2 / m_1 \quad (5-22)$$

由于 m_1^+ 裂解时，部分内能转换为动能（后面要进一步讨论），亚稳离子的峰将有不同程度的扩散，扩散可宽达 2—3 个质量单位。

由(5-4)式, m/e 和 B^2 成正比, 当质谱仪采用紫外感光纸记录时, 横坐标上 m_1^+ 、 m_2^+ 、 m^* 的构成两个等间距, 如图 5.29 所示。

利用这个关系有助于从 m^* 找到相应的 m_1^+ 和 m_2^+ 。

在从 m^* 确定 m_1^+ 及 m_2^+ 时, 有两个困难: 1) m^* 的峰较宽, 位置不易精确判定; 2) m^* 有可能不只对应一组解。这时, 除考虑图 5.29 所示的等距寻找之外, 应考虑下面两点: 1) 真正的一组 m_1^+ 、 m_2^+ 、 m^* 应符合关系式(5-22)。2) m_1^+ 的分解有一定几率: 一方面, m_1^+ 能产生可记录的亚稳离子; 另一方面, 可记录到正常的 m_1^+ 、 m_2^+ , 且在一般情况下 m_1^+ 、 m_2^+ 都有相当强度。因此, 一般只需在 m^* 的右侧(高质量方向)较强的峰中间去寻找 m_1^+ 和 m_2^+ , 然后用(5-22)式进行验算。

上述所讨论的亚稳离子产生在第二无场区, 它们可以被标记为 $^2m^*$ 。

5.5.2 在第一无场区产生的亚稳离子

m_1^+ 在第一无场区分解, m_2^+ 只具有正常离子动能的 m_2/m_1 倍。静电分析器的电场强度是和正常离子的动能相匹配的(因此静电分析器的电场强度和加速电压 V 是相匹配的)。亚稳离子比正常离子动能小, 在静电分析器中将碰到内壁而被中和。它们在常规条件下不能通过静电分析器, 自然也就不能检测到。

为使在第一无场区产生的亚稳离子可通过静电分析器, 有下述两种办法。

1. 提高离子的加速电压

该法简称 HV 法 (*high-voltage scan*)。在用 HV 法时, 静电分析器的电压保持在原来的正常工作值不变, 亦即只有正常动能的离子, 能通过静电分析器。

对 m_1^+ 有:

$$eV_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (5-23)$$

m_2^+ 具有的动能为

$$\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_2 v_1^2 = \frac{m_2}{m_1} \times \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (5-24)$$

代入(5-23)式,

$$\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{m_2}{m_1} eV_1 \quad (5-25)$$

现提高加速电压, 使之从 V_1 提高到 V_1' , 并符合:

$$V_1' = \frac{m_1}{m_2} V_1 \quad (5-26)$$

将其代入(5-25)式, 则 m_2^+ 所具有的动能为:

$$\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{m_2}{m_1} eV_1' = \frac{m_2}{m_1} e \frac{m_1}{m_2} V_1 = eV_1 \quad (5-27)$$

即在按(5-26)式提高加速电压的情况下, m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 具有正常离子的动



图 5.29 母离子、子离子与亚稳离子

能，因此它们能通过静电分析器。反之，在电离室内产生的正常离子，则因加速电压的提高，动能过大，在静电分析器中会碰到外壁，不能通过，因此，这个方法也称为散焦 (defocussing) 方法。

需注意的是，经提高加速电压之后，由 m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 离子具有正常离子 m_2^+ 的动能，也有正常离子 m_2^+ 的相同动量，通过磁分析器时，按式 (5-15)，仍在正常条件下 m_2^+ 的地方出峰，就像在正常条件下离子源内就产生了 m_2^+ ，然后被加速，通过两个分析器，最后被记录下来的一样。

调节加速电压在某一较低值 (如 2 kV)，调节 B ，使我们感兴趣的 m_2^+ 正常离子达到检测器，然后固定 B 。以后扫描加速电压，从上述的该较低值逐渐升高至允许的最高值。当不同质量的母离子在第一无场区分解，产生固定质量的 m_2^+ 时，相应的亚稳离子都可检测到。即通过扫描加速电压可找到产生某一子离子的所有母离子。图 5.30 是一例，它纪录了甲基正戊基酮的质谱反应中产生 m/e 43 的各种母离子。

采用 HV 法时，因所有正常离子均不能通过静电分析器，所以质谱噪声信号很弱，质谱仪可检测到很弱的亚稳离子信号 (相当于正常质谱基峰的百万分之一)。因此，相比于在常规质谱中的亚稳离子 (亦即在第二无场区产生的亚稳离子，它们与正常离子同时被记录下来) 的检测，用 HV 法可以记录到更多的亚稳离子。

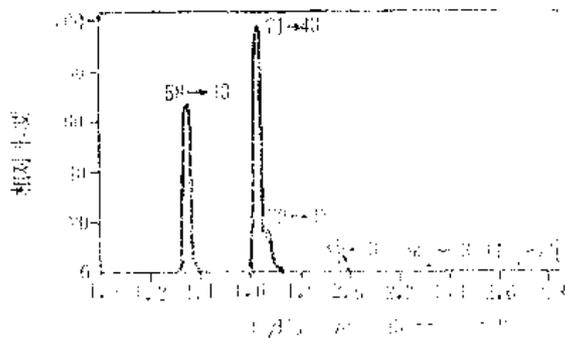


图 5.30 甲基正戊基酮产生 m/e 43 的各种母离子^[26]

HV 法的缺点是由改变加速电压引起的。加速电压 V 高时，质谱仪器的分辨率、灵敏度均高。用 HV 法时， V 改变，离子源的工作条件改变，不同的母离子 (对应的加速电压不同) 的测定条件不同，其相对丰度测不准。另外，加速电压 V 变化的幅度不能太大，一般情况下，加速电压 V 只能到 8 kV，电压太高会产生火花放电。

用这种扫描、记谱方法当然也不能区分同一名义质量，实际元素组成不同的母离子。解决这个问题的办法或用串联质谱、或用同位素标记。

2. 扫描 E (静电分析器电压) 法

如前所述，在第一无场区， m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 所具有的动能为 $\frac{m_2}{m_1}eV$ ，不能通过静电分析器。如果将静电分析器电压降至 $\frac{m_2}{m_1}V$ ，此亚稳离子即可通过静电分析器，自然，所有正常离子都不能通过静电分析器 (它们的动量太大，打在静电分析器外侧被中和)。

改变静电分析器电压并未改变离子从离子源所获得的能量，因此 5.5.1 中的结论 $m^* = \frac{m_2}{m_1}$ 是仍然成立的，所以，用此法记录的亚稳离子的位置仍在 $m_2 \cdot \frac{m_2}{m_1}$ 处。因不同的母离子和固定子离子的质量比不一样，子离子的动量相对正常离子的动量的减小不一样，各种离子相应地有通过两个分析器的条件，因此只扫描 E 不能像 HV 法那样一次扫描就找到产生某指定子离子的所有母离子。

扫描 E 法因其在尽可能高的电压下操作，离子源一直处于最佳的工作状态。仪器的分辨率、灵敏度都较高。采用 E 扫描时，扫描的幅度比 UV 法宽。但是，当子离子的动量很低时（此时对应低的 E 值），电子倍增器的效率下降。

扫描 E 法更多地用在离子动能谱和质能谱中，后面将进一步讨论。

5.5.3 离子动能谱

离子动能谱 (*ion kinetic energy spectrum*, IKES) 基本原理如 5.5.2 中所述。

测定 IKES 用的是常用的前置型双聚焦质谱仪。

在静电分析器的出口狭缝后，放一个电子倍增检测器。当加速电压保持不变，而从高到低扫描静电分析器电压 E 时，由这个电子倍增检测器可记录下在第一无场区产生的所有亚稳离子。因为扫描 E 时，对应地记录了不同动能的离子，所记录的是能量谱，故该谱称为离子动能谱。

当不考虑双电荷离子分解为单电荷离子时， E 只从正常值往低数值扫描而不必考虑从正常值往高数值扫描。

离子动能谱对化合物的结构很敏感。很多异构体在常规的质谱中可能很近似，甚至找不到差别，但在离子动能谱上可反映出差别；加上离子动能谱的灵敏度又高。因此它能给出化合物的很好“指纹”。

但离子动能谱中峰的重叠现象是严重的，因不同的母离子-子离子对的质量比： $\frac{m_2}{m_1}$ 、 $\frac{m_2'}{m_1'}$ 、 $\frac{m_2''}{m_1''}$ 、可能很邻近，特别是分子离子顺次掉 H 和掉 H_2 时， $\frac{M-1}{M}$ 、 $\frac{M-2}{M-1}$ 、 $\frac{M-2}{M}$ 数值很接近。

为确定到底是哪一对母离子-子离子，需将静电分析器后的检测器升起或降下，让离子流进入磁分析器，由磁分析器可记下 m_2 的峰（注意，它记录的位置在 $m_2 \cdot \frac{m_2}{m_1}$ ），结合离子动能谱的横坐标： $\frac{E'}{E} = \frac{m_2}{m_1}$ ， m_1 和 m_2 均可计算出来。

图 5.31 为离子动能谱例，从该图可见异构的单萜烯质谱很相近，难以区分，但从 IKES 可区分不同的异构体。

5.5.4 质能谱

质能谱即质量分析的离子动能谱 (*mass-analyzed ion kinetic energy spectrum*, MIKES)，也被称为子离子的直接分析 (*direct analysis of daughter ions*, DADI)。

测定质能谱用的是倒置型双聚焦质谱仪。第一个分析器是磁分析器。通过它，可以选出某种感兴趣的离子以进行研究。该离子在第二无场区裂解，产生各种子离子，通过扫描静电分析器的电压，可将选定母离子的不同子离子（它们出现在 $\frac{m_2'}{m_1}E$ 、 $\frac{m_2''}{m_1}E$ 、 $\frac{m_2'''}{m_1}E \dots$ ）记录下来。亦即通过质能谱可以记录任一选定的母离子的所有子离子。

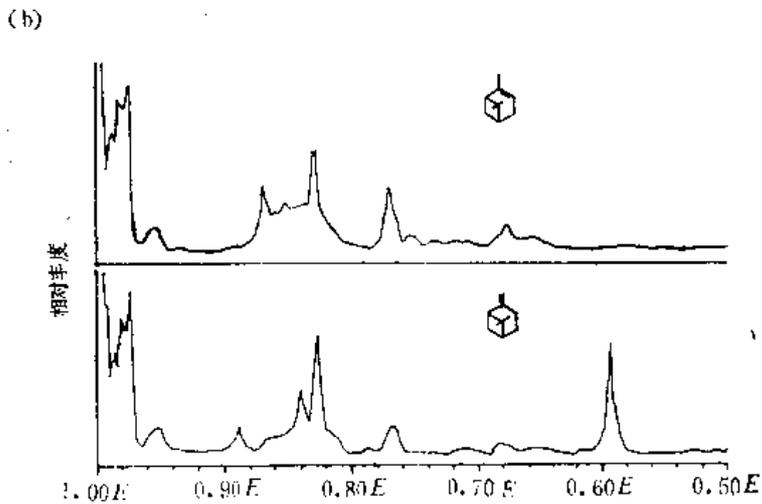
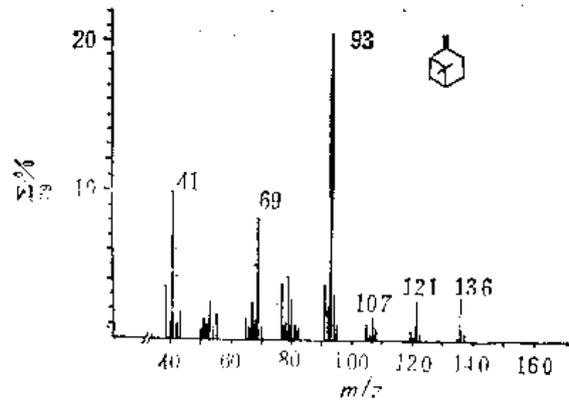
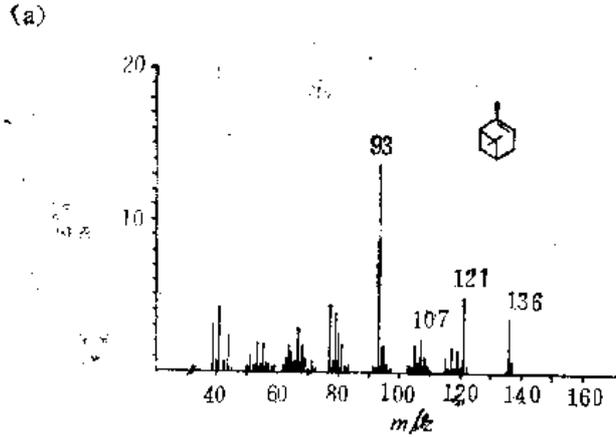


图 5.31 α -萜烯和 β -萜烯的质谱(a)及IKES(b)^[89]

质能谱具有下述的优点:

1) 骨架相同, 支链不同的化合物在通常的质谱中不易区分, 利用质能谱则易解决此问题, 因可以选出带支链的离子进行分析。

2) 可用于混合物的分析。磁分析器把混合物的不同的分子离子分开。它比气相色谱分离速度快、效果好。如若采用软电离技术, 使碎片离子降到最低的丰度, 这自然更

理想。

3) 如在磁分析器之后, 设立碰撞活化的装置 (关于碰撞活化, 见 5.5.6)。产生亚稳离子的几率加大, 可得到更多的信息 (所感兴趣的离子较好地碎化, 然后被检出)。

5.5.5 联动扫描

除非特别指出, 本小节所讨论的仪器均为前置型双聚焦质谱仪。

此常数的值与 m_1 的值有关。

因此，在正常操作时，由指定的 m_1 找出 B_1 和 E_1 的比值。以后联动扫描 B 和 E ，二者同时下降但比值保持恒定， m_1^+ 在第一无场区产生的所有子离子均可被记录。由这样的一张联动扫描图可找出某一母离子所产生的所有子离子，大大有利于母离子结构的确定。

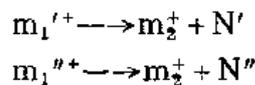
由于 B/E 联动扫描时，是在 $v_2 = v_1$ 的前提下收集的 m_2^+ 离子，因此， B/E 联动扫描所记录的亚稳峰形较窄，有较好的分辨率。

2. B^2/E 扫描

用此联动扫描可找出给定子离子的所有母离子。

V 仍是固定值（因而也就避免了 HV 法的缺点）。常规操作时，检测离子 m_2^+ 有一组参数： B_2 、 E_2 。

在第一无场区：



为使分解产生的 m_2^+ 通过静电分析器，应有

$$eE_2' = \frac{m_2 v_2^2}{r_e} = \frac{m_2 v_1^2}{r_e} \quad (5-34)$$

式中 v_1 为 m_1^+ 的速度。

在磁分析器，按式 (5-15)，应有：

$$r_m B_2' e = m_2 v_2 = m_2 v_1 \quad (5-35)$$

经整理得：

$$\frac{(5-35)^2}{(5-34)} \quad (5-36)$$

$$\frac{B_2'^2}{E_2'} = \frac{m_2 r_e}{r_m^2 e}$$

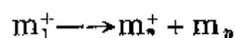
因 m_2 已确定，所以 $B_2^2/E_2 = \text{常数}$ 。

从常规操作，在 m_2^+ 被检测时，有参数 V 、 E_2 、 B_2 。由此可求出 B_2^2/E_2 之值。以后即进行 B^2/E 的联动扫描， B 、 E 都降低但保持 B^2/E 为常数，这样，在第一无场区产生的 m_2^+ 的所有母离子 ($m_1'^+$ 、 $m_1''^+$ 、 $m_1'''^+$...) 都被检测出来 (B 、 E 的值越低，对应的 m_1^+ 的质量数越大)。

3. 丢失固定中性碎片的扫描

这种联动扫描研究某给定中性碎片的母-子离子对。

设在第一无场区发生了下列反应：



其中 m_n 为给定质量 m_n 的中性碎片。

按前面的讨论，为使 m_2^+ 通过静电分析器，必须降低静电分析器电压。重写式 (5-28)

$$m_2/m_1 = E_2/E_1 \quad (5-28)$$

将此比值命名为 R

$$R = E_2/E_1 = m_2/m_1 = \frac{m_1 - m_n}{m_1} = 1 - \frac{m_n}{m_1} \quad (5-37)$$

$$m_1 = m_n / (1 - R) \quad (5-38)$$

如在 5.5.2 中的 2 所述, 在降低静电分析器电压时, 该亚稳离子仍记录在 m_2^*/m_1 处。

$$m^* = \frac{m_2^*}{m_1} = m_2 R = (m_1 - m_n) R \quad (5-39)$$

将 (5-38) 式代入 (5-39) 式

$$m^* = \left(\frac{m_n}{1 - R} - m_n \right) R = m_n R^2 / (1 - R) \quad (5-40)$$

因此
$$\frac{m^*}{e} = \frac{m_n R^2}{(1 - R)e} \quad (5-41)$$

联立 (5-41) 与 (5-21) 式, 得

$$\frac{m^*}{e} = \frac{m_n R^2}{(1 - R)e} = \frac{B^2 r_m^2}{2V} \quad (5-42)$$

此即
$$\frac{B^2(1 - R)}{R^2} = \frac{2Vm_n}{r_m^2 e} \quad (5-43)$$

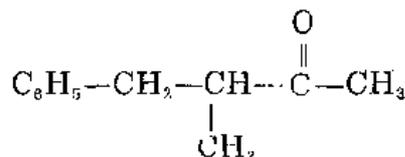
从 (5-43) 式可知, 当 m_n 给定时, 等式右端为常数。因此, 当保持 $\frac{B^2(1 - R)}{R^2}$ 为常数扫描时, 凡是在第一无场区所发生的失去给定质量数 m_n 的中性碎片的分解反应, 其分解反应产生的离子都可以通过静电分析器和磁分析器而被检测, 即通过此扫描可以找到失去给定 m_n 的若干母-子离子对。

这种联动扫描可提供结构信息。如我们研究醇类化合物, 取 $m_n = 18$, 通过联动扫描可以找到失水的所有母-子离子对。

5.5.6 亚稳离子所提供的信息

前面介绍了几种亚稳离子的检测方法, 在后面 5.6 中将讨论的串联质谱和碰撞活化也涉及亚稳离子。通过这些方法, 我们都可以找到有机质谱反应的若干母-子离子对。分析所找出的母-子离子对, 可以得到关于质谱反应机理、离子结构、结构单元的连接顺序等信息; 亚稳离子的检测在混合物的分析等方面也起重要作用^[41,42]。下面仅举少数例子说明亚稳离子所提供的信息。

1. 有机质谱反应的机理



的质谱中, 分子离子峰 m/z 162 有一定强度, 低质量方向的强峰有 m/z 147、119,

105、91 等。显然， m/z 147 为 $M-CH_3$ ，但掉下的甲基是哪个甲基呢？

从亚稳离子的检测知道分子离子有下面两个碎裂途径：

1) m/z 162 \rightarrow m/z 147 \rightarrow m/z 119 \rightarrow m/z 91

2) m/z 162 \rightarrow m/z 147 \rightarrow m/z 105

过程 1) 为 $M-15$ 、 $M-15-28$ 、 $M-15-28-28$ ，结合化合物结构式可知分子的碎裂过程为分子离子顺次失甲基、羰基、 C_2H_4 ，最后生成苯基离子。从这个顺序可知最开始所失的甲基为羰基上的甲基。类似的分析可知，过程 2) 为先失去 CH 上的甲基，然后失 $O=C=CH_2$ ，生成了 $C_6H_5-CH_2-CH_2^+$ 。

2. 离子的结构

从母-子离子系列的分析，自然也就知道了有关碎片离子的结构，如上面的例子中 m/z 105 为苯乙基离子。

再如某已知结构的甾体化合物（具有四个环： A 、 B 、 C 、 D ），它的质谱显示分子离子峰 m/z 320。在其质谱中有一强峰 m/z 122，希望知道此离子的结构。

通过亚稳离子的检测知道该分子离子有两条碎裂途径。从母-子离子对的质量差值知一碎裂途径为分子离子失 D 环再失 A 、 B 环产生 m/z 122；另一碎裂途径为分子离子失 A 、 B 环再失 D 环。从上面的结果可知 m/z 122 的离子只有单一的结构（ C 环）。

在 5.6.4 中将叙述的碰撞活化裂解谱可提供更确切的离子结构信息。

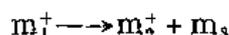
3. 结构单元的连接顺序

从分子离子的子离子系列的分析可得到化合物各结构单元连接顺序的可靠信息。虽然本章最后一个例题讨论了氨基酸连接序列的确定，但那样的分析结果没有经由亚稳离子分析而得的结果可靠。

5.5.7 离子分解时内能的释放及亚稳离子的峰宽^[49]

以前的所有关于亚稳离子的讨论都假定在离子分解时没有内能（激发能）往动能的转变。如果这个假定成立，亚稳离子的峰应是一个尖锐的峰。事实上并非如此，在第二无场区产生的亚稳离子（它们在通常扫描磁场的工作方式下，和普通离子一起被检出）峰变宽的现象最为显著，因此，离子分解时内能往动能的转换是不能忽视的。

设在第二无场区发生了离子分解反应：



设： v_1 为 m_1^+ 的速度， u_2 、 u_3 分别为 m_2^+ 、 m_3 相对于质心的运动速度。应有：

$$m_2^+ \text{ 的运动速度 } v_2 = v_1 + u_2 \quad (5-44)$$

$$m_3 \text{ 的运动速度 } v_3 = v_1 + u_3 \quad (5-45)$$

离子分解时，应满足能量守恒定律：

$$T + \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 (v_1 + u_2)^2 + \frac{1}{2} m_3 (v_1 + u_3)^2 \quad (5-46)$$

式中 T 为 m_1^+ 分解时，由内能转换成的动能；

m_1 、 m_2 、 m_3 分别为 m_1^+ 、 m_2^+ 、 m_3 的质量。

m_1^+ 分解时, 动量应守恒。相对于质心, 有:

$$m_2 u_2 + m_3 u_3 = 0 \quad (5-47)$$

将 (5-46) 式展开并把 (5-47) 式代入得:

$$T = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 + \frac{1}{2} m_3 u_3^2 = \frac{m_1 m_2}{2 m_3} u_2^2 \quad (5-48)$$

或

$$u_2 = \left(\frac{2 m_3 T}{m_1 m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-49)$$

从 (5-48) 或 (5-49) 式可知, 由于离子分解反应时内能的释放 ($T > 0$), m_2^+ 离子的速度 v_2 有别于 m_1^+ 离子的速度 v_1 ($u_2 \neq 0$), 因此, 每次分解反应所产生的 m_2^+ 离子被记录的位置不是准确的一点而是有一定的扩散, 形成一定的亚稳离子峰形。 u_2 的数值越大, T 的数值也越大, 亚稳峰将越宽。

计算亚稳峰的宽度有很大困难。首先, u_2 相对 v_1 的方向是变化的, 因每次分解反应 u_2 的方向可能不同, 该 m_2^+ 离子被记录的位置不同。其次, 在讨论亚稳离子峰的宽度和形状时还应考虑仪器狭缝的宽度和高度的影响。因此, 要准确地预计亚稳离子峰的宽度和形状是困难的, 现在只能半定量地进行峰宽的讨论。

设质谱仪中离子轨迹方向为 x 轴方向, 磁场的方向为 z 轴方向, 与上述二轴垂直的方向为 y 轴方向; u_2 由三个坐标轴方向上的三个分量 u_{2x} 、 u_{2y} 、 u_{2z} 组成。

u_{2x} 使 m_2^+ 沿离子轨迹方向的运动速度增加或减少, 使亚稳离子的位置发生一定的变化。可能发生的最大变化相当于 $u_{2x} = u_2$, (即 u_2 沿着 x 轴方向), 此时, v_2 的两个极端为 $v_1 \pm u_2$, 代入 (5-49) 式:

$$v_1 \pm u_2 = v_1 \pm \left(\frac{2 m_3 T}{m_1 m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-50)$$

m_2^+ 动能的两个极限值则为

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_2 \left[v_1 \pm \left(\frac{2 m_3 T}{m_1 m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \\ &= \frac{1}{2} m_2 v_1^2 \left[1 \pm \left(\frac{2 m_3 T}{m_1 m_2 v_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \end{aligned} \quad (5-51)$$

代入 (5-1) 式,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_2 v_1^2 \left[1 \pm \left(\frac{m_3 T}{m_2 eV} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \\ &= \frac{1}{2} m_2 v_1^2 \left[1 + \frac{m_3 T}{m_2 eV} \pm 2 \left(\frac{m_3 T}{m_2 eV} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (5-52)$$

因为 T 常比 eV 小得多,

$$\frac{m_3 T}{m_2 eV} \ll 2 \left(\frac{m_3 T}{m_2 eV} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式 (5-52) 可简化为

$$\frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_2v_1^2 \left[1 \pm 2 \left(\frac{m_3T}{m_2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5-53)$$

$$v_2^2/v_1^2 = 1 \pm 2 \left(\frac{m_3T}{m_2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-54)$$

现在我们重新考虑 $v_2 \approx v_1$ 时, 亚稳离子的出现位置。此时下列二式仍是成立的:

$$eV = \frac{1}{2}m_1v_1^2 \quad (5-1)$$

$$ev_2B = \frac{m_2v_2^2}{r_m} \quad (5-2)$$

或

$$cB = \frac{m_2v_2}{r_m}$$

但需注意, $v_2 \approx v_1$, 因此我们设

$$v_2 = kv_1 \quad (5-55)$$

k 是一个近于 1 的数, 不是常数。它决定于 u_2 和 x 轴的夹角, 每次 m_1^+ 分解时, k 是不等的。

从 (5-2') 式

$$r_m = \frac{m_2v_2}{eB}$$

再代入 (5-55) 式可得,

$$r_m = \frac{m_2kv_1}{eB} \quad (5-56)$$

将 (5-1) 式代入 (5-56) 式, 得:

$$\begin{aligned} r_m &= \frac{m_2k}{eB} \left(\frac{2eV}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{B} \left(\frac{m_2^2k^2}{m_1e} \cdot 2V \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5-57)$$

即亚稳离子出现的位置为

$$\begin{aligned} m^* &= \frac{m_2^2}{m_1} k^2 \\ &= \frac{m_2^2}{m_1} \cdot \frac{v_2^2}{v_1^2} \end{aligned} \quad (5-58)$$

代 (5-54) 式入上式

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \left[1 \pm 2 \left(\frac{m_3T}{m_2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5-59)$$

设亚稳离子峰的两端极限位置之差为 d , (d 亦即亚稳离子的峰宽), 从上式可得:

$$d = 4 \frac{m_2^2}{m_1} \left(\frac{m_3T}{m_2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-60)$$

或

$$T = \frac{m_1^2 d^2 eV}{16m_2^3 m_3} \quad (5-61)$$

从(5-61)式知,由亚稳离子的峰宽 d 可求出离子分解反应时内能释放值 T 。

上式是针对扫描 B 推出来的,扫描 E 时(IKES及MIKES) d 为 $\frac{\Delta E}{E}$;扫描 V 时, d 为 $\frac{\Delta V}{V}$,其公式略有不同。

由于 T 值变化范围大,从 $2 \times 10^{-1} eV$ 到超过 $1 eV$,具有四个数量级的范围; T 值又基本上不受实验条件的影响,而它又是离子结构的特征,因此关于 T 值的测定和应用是值得注意的。

不同的质谱分解反应产生的同样元素组成的离子,其结构可能是不同的, T 值提供离子结构的信息,提供了鉴别的依据。

亚稳离子有不同的峰形:高斯峰、平顶峰、盘形峰等,如图5.32所示。



图 5.32 亚稳离子的峰形

亚稳离子的峰形反映了离子的能量分布,可用来研究离子的热化学性质。

5.6 有机质谱的几项重要进展

有机质谱的发展集中于几个课题,下面将予以介绍。有关亚稳离子的研究,已在5.5中论及,不再重复。

5.6.1 软电离技术

电子轰击的质谱给出较多的碎片离子,便于推测化合物结构。但EI谱中可能分子离子峰强度低,甚至分子离子峰不出现。产生此情况有两个原因:1)样品不易汽化或在加热时分解,极性强的化合物可出现上述情况,特别是当它们的分子量高的时候;2)单分子分解反应极易进行(其反应活化能接近于零),电子轰击形成的分子离子随即碎裂,因而不存在分子离子。

软电离技术作为电子轰击的重要补充,它使分子离子过剩的能量很低,在质谱中形成强的分子离子峰。显然,应用软电离技术比制备适当的衍生物优越。

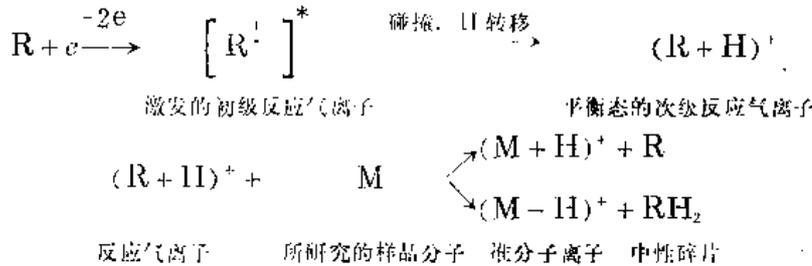
因本书主要致力于解析谱图,推断结构,所以在这里只简单介绍各种软电离技术的原理及与解析谱图有关的内容。

1. 化学电离 (Chemical Ionization; CI)

电子轰击源工作在约 $1.33 \times 10^{-4} Pa$,化学电离源内,因反应气体“漏入”,气体压强约为 $133 Pa$ 。

反应气体(R)通常被电子轰击而电离,产生初级离子 R^+ 。(样品气因含量为反应气的千分之一以下,所以在电子轰击下,主要是反应气电离)。反应气的离子和分子

可通过碰撞（在 133 Pa 压强下，平均自由程为 2×10^{-4} mm）交换能量（平动能、转动能、振动能），使之达到能量平衡状态。在碰撞过程，可发生一系列的离子-分子反应，最有用的反应是生成稳定的 $(R+H)^+$ 或 $(R-H)^+$ 的次级离子。它们的稳定源于它们是偶电子离子及内能低。处于热平衡的稳定的次级离子和样品分子反应生成三级离子，其中最重要的为准分子离子： $(M+H)^+$ 或 $(M-H)^+$ 。这些过程可用下式说明：



准分子离子的丰度决定于样品分子的结构、反应气的种类及质谱仪的工作条件（特别是离子源内气体的压强）。因准分子离子过剩的内能少，它们又是偶电子离子（EI 产生的分子离子则是奇电子离子），因此准分子离子 $(M \pm H)^+$ 的丰度总强于 EI 产生的 M^+ 。准分子离子碎化相比于 EI 产生的 M^+ 大为降低，它只产生少数具有特征性的碎片离子。CI 产生的准分子离子仅在产生很稳定的产物时才发生碳-碳键断裂。一般碳-碳骨架保持不变，断裂限于官能团的键，如 C—O，C—S，C—N。另外，与 EI 谱不同，CI 谱可以很好地反映异构体的差别。

用不同的反应气，CI 谱是有差别的。常用的反应气有甲烷、异丁烷、氨等。

上面所讲的化学电离是正离子化学电离，还有负离子化学电离，它运用于具有强的电子亲和力的化合物，如卤化物、芳香硝基化合物、醌等。

2. 场电离 (field ionization, FI) 和场解析 (field desorption, FD)

当样品蒸汽邻近或接触带高的正电位的金属针时，由于带高的正电位的、高曲率的针端处产生的很强的电位梯度，样品分子可被电离。电离的原理是量子力学的通道效应。分子中的一个价电子被吸到阳极上中和，分子被电离为游离基-阳离子。这个过程很快，为 10^{-13} 秒数量级。因此场电离是一个快速的软电离技术。FI 谱中只见简单断裂的离子峰，因重排反应和消去反应无足够的时间进行。场电离给出 M^+ 或 $(M+H)^+$ 离子。

FI 技术特别适合于和气相色谱联机，此时样品是以气态（与色谱载气一起）流经电极的，FI 和 EI 可以交替采用，从而得出全面的信息。

FI 的缺点是灵敏度较低，其强度比 EI 谱低一至二个数量级。

场解析技术的原理与场电离相同，所不同的是样品被沉积在电极上。通常把电极浸在样品的稀溶液中然后晾干，或用注射器滴加样品在电极上，再晾干。以后将电极插进电离室，样品在电离以前不被加热，从而很大地避免了热分解。对低蒸汽压的样品，温和地加热电极可使样品“解析”并电离。场解析给出 M^+ 或 $(M+H)^+$ 。当痕量金属盐存在时，可生成加合离子如 $(M+Li)^+$ 、 $(M+Na)^+$ 、 $(M+K)^+$ 等。

3. 二次离子质谱 (Secondary Ion mass spectroscopy, SIMS)

SIMS 有两种制样方式。

一种把样品沉积在十分干净的贵金属片上(贵金属不和样品发生反应)。样品形成单分子层或多分子层。形成单分子层的典型数值是 $1 \mu\text{l} 10^{-3} \text{mol}$, 样品溶液沉积在 0.1cm^2 的基质表面上。多分子层实际上并不能显著增加可利用的样品分子的数目。

另一种作法是把样品和液体基质(一般采用甘油, 它的蒸汽压仅 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$)调匀, 离子轰击时, 甘油层表面的样品分子可以不断更新。

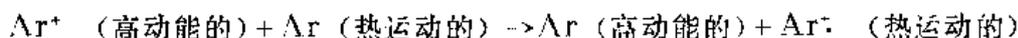
初级离子(一次离子)常用氩离子。它被加速, 然后打在含样品的基质表面上, 一次离子产生样品的二次离子的溅射从而被检测。质谱仪可用四极质谱, 也可用磁分析器质谱。样品分子形成的二次离子为准分子离子 $(M+H)^+$ 或 $(M+Met)^+$ (Met 代表金属元素)。

用二次离子质谱成功地分析了一些极性强的化合物, 如肽类化合物、维生素等。

4. 快原子轰击 (fast atom bombardment, FAB)

二次离子质谱中, 一次离子的轰击可能产生表面电荷的积累, 采用快原子代替一次离子, 可克服此缺点。快原子轰击是近年来最富盛誉的软电离技术。一些用 FD 仍有困难的化合物可用 FAB 技术完成分析。

快原子的产生是由于下列过程: Ar^+ 或 Xe^+ , He^+ 被加速, 从而具有较大动能, 以后在一个小室内进行电荷交换反应:



(5-62)

经电荷交换后的低动能的 Ar^+ 被偏转出快原子流, 获得高动能的中性分子则对样品分子进行轰击。

样品调在甘油基质之中, 当快原子轰击到其上时, 快原子的动能以各种方式消散, 其中的一些能量导致样品的蒸发和离解。各种高极性、难挥发的有机化合物, 都可采用此技术得到准分子离子峰 $(M+H)^+$ 。当金属盐存在时, 可生成 $(M+Na)^+$ 及 $(M+K)^+$, 也可能得到 $(M+H+G)^+$ (G 为甘油分子); 同时也得到少数碎片离子。

5.6.2 气相色谱-质谱及液相色谱-质谱联机 (GC/MS, LC/MS)

当分析天然芳香精油 (essential oil)、头香 (headspace, 即花的香味) 或其它多组分样品时, 由于同时存在几十甚至几百个组分, 把它们分离成纯样再分析是难以做到的。因此, 把分离很有效的气相毛细管色谱柱(根据混合试样的性质, 选择毛细管色谱柱固定液的极性)和质谱仪联机。毛细管柱进行分离, 质谱仪作为检测系统并给出每个组分的质谱图, 这是很理想的分析方法, 分离效率高, 检出限量低。质谱仪测定了各组分的总离子流, 也得到了半定量数据。

对于热不稳定或不汽化的混合样, 液相色谱-质谱联机是很有效的分析工具。

色谱仪和质谱仪的联机主要难点在于二者的接口 (interface), 如何把气相色谱的载气或液相色谱的淋洗剂分离出去。

从质谱仪的角度则要求扫描快, 对应每个色谱峰应该有足够的采样次数。

色谱-质谱联用仪都配有计算机来控制仪器的工作, 并在得到各个组分的质谱之后,

进行未知物质谱和谱库（仪器数据系统自带的）中已知物质谱的比较，从谱库中检索出与未知质谱相近的化合物。

5.6.3 计算机用于谱图检索、解析

1. 计算机谱图检索

现结合国内常见的菲立根 (Finnigan) 气相色谱-质谱-数据系统 (gas chromatograph/mass spectrometry/data system, GC/MS/DS) 进行讨论。

谱图检索的步骤如下：

1) 首先简化未知化合物的质谱

- ① 把 m/z 33 以下的峰除去（杂质对低质量区干扰大）。
- ② 把各峰的强度 I 更换为 \sqrt{mI} (m 为该碎片峰的质量数)。
- ③ 在进行上述加权后，选出谱图中 16 个最强峰。
- ④ 由两个通道删去相对弱的峰：第一通道滤去噪声，在每 100AMU 中选出一定数目的峰；第二通道在每个峰簇中选出最强峰，在通过两个通道之后，如果③中选出的 16 个最强峰被删去，将补回。

2) 被简化的未知物质谱图的检索

首先进行预检索（快速检索）。按所要求的分子量的范围选出相应的已知物质谱。以后依次把各已知谱的 8 个最强峰和经上述步骤选出的未知谱的强峰进行比较，已知谱至少应有一定数目（小于等于 8）的强峰和未知谱的强峰是相符的，由此选出若干已知谱。

预检索之后进行主检索，即把未知谱和通过预检索选出的一定数目的已知谱进行比较。比较时，按各自所有峰的总强度进行总的强度校正 (global normalization)。考虑到在色谱峰取样点的不同将有不同的质量歧视效应；离子源内的温度、电离电压也将对质谱有影响；已知谱与未知谱比较时，前者将再作局部修正 (local normalization)，即将已知谱的某一质荷比区域的峰的强度乘以一个因子，因子为 2 至 $\frac{1}{2}$ 。

3) 纯度、配合系数 (FIT)、反配合系数 (reverse FIT, RFIT) 的计算

这些计算属于主检索的内容，是检索的核心，故详细讨论如下。

计算的基本出发点如下。质谱的每种重要的(经谱图简化后留下的)碎片离子（它们有自己的质量数）均构成多维空间的一维（各沿多维坐标系的一个坐标轴）。质谱中，任一选出的重要的碎片离子加权后的强度 \sqrt{mI} 决定了相应的坐标轴上分矢量的大小。质谱包含若干种重要的离子，每种重要离子又有其权重的强度。这样，由这些分矢量就合成出一个多维空间的合矢量。一个质谱就由多维空间的一个合矢量来描述。未知质谱和已知质谱的相似性则取决于这两个合矢量的符合程度。

为进行有关计算，需定义下列函数：

$$UTOTAL = \sum U(m) \cdot U(m) \quad (5-63)$$

式中 $U(m)$ 为经简化的、质量加权的未知谱谱线强度的平方根； $UTOTAL$ 为简化后的、质量加权的未知谱的总离子流。

$$LTOTAL = \sum L(m) \cdot L(m) \quad (5-64)$$

式中各项定义与式(5-63)相似,也进行了强度的加权修正,但上式是对已知谱而言的。

根据前述的两个定义,有:

$$ULTOTAL = \sum U(m) \cdot L(m) \quad (5-65)$$

它是 U 、 L 对应的分矢量点积之和。

$$\text{定义: 纯度 } (U \cdot L) = 1000 \cos^2 \theta \quad (5-66)$$

θ 为 U 与 L 之间的夹角。由矢量运算可知:

$$\text{纯度 } (U \cdot L) = 1000 \frac{(ULTOTAL)^2}{(UTOTAL)(LTOTAL)} \quad (5-67)$$

纯度表示两个谱(未知谱和已知谱)的符合程度,如果两个谱完全一样, U 和 L 重合,纯度值为 1000。

配合系数 FIT 表示已知谱被未知谱包含的程度,其运算过程相当于用已知谱去与未知谱进行比较。FIT = 1000 表示(简化后的)已知谱的所有峰均包含在未知谱中,且峰之间强度比例相同。由上所述,在计算 FIT 时,未知谱只取和已知谱共同存在的分量,以 $(UTOTAL)'$ 表示。

$$FIT = 1000 \cdot \frac{(ULTOTAL)^2}{(UTOTAL)'(LTOTAL)} \quad (5-68)$$

配合系数为 1000 而纯度不为 1000 表示未知谱样品不纯,即样品除含有和已知谱对应的化合物之外还有别的化合物。

反配合系数 RFIT 表示未知谱被包含在已知谱中的程度,其运算过程相当于用未知谱去与已知谱进行比较。在计算 RFIT 时,已知谱只取与未知谱共同存在的分量,以 $(LTOTAL)'$ 表示。

$$RFIT = 1000 \frac{(ULTOTAL)^2}{(UTOTAL)(LTOTAL)'} \quad (5-69)$$

可以看出,三个计算式中的分子都是一样的。

为能直观的了解这些计算,假设有下列一组数据:

m/z	强度(未知谱)	强度(已知谱)
43	100	144
57	100	225
81	100	0

为简化,各峰未加 \sqrt{m} 权重。

以 U 表示未知谱, $U = (10, 10, 10)$

以 L 表示已知谱, $L = (12, 15, 0)$

把上述数据用图来表示即是图 5.33。

一般在预检索时,总要选出几个化合物,然后对每个化合物都要进行纯度、配合、反配合系数的计算。现在则只取一组“已知谱”数据进行有关的计算。

$$PURITY = 1000 \cdot \frac{(ULTOTAL)^2}{(UTOTAL)(LTOTAL)}$$

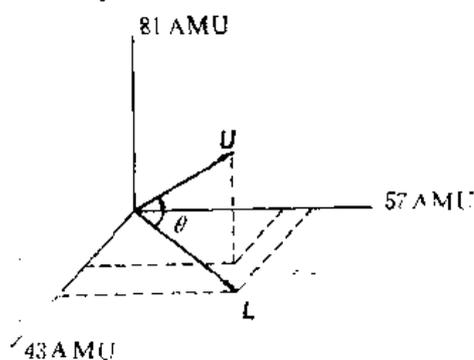


图 5.33 多维矢量空间中的已知谱和未知谱

$$= 1000 \cdot \frac{(10 \times 12 + 10 \times 15 + 10 \times 0)^2}{(10 \times 10 + 10 \times 10 + 10 \times 10)(12 \times 12 + 15 \times 15 + 0 \times 0)}$$

$$= 659$$

$$\text{FIT} = 1000 \cdot \frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})(\text{LTOTAL})}$$

$$= 1000 \cdot \frac{(10 \times 12 + 10 \times 15 + 10 \times 0)^2}{(10^2 + 10^2)(12^2 + 15^2)}$$

$$= 988$$

$$\text{RFIT} = 1000 \cdot \frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})(\text{LTOTAL})}$$

$$= 1000 \cdot \frac{(10 \times 12 + 10 \times 15 + 10 \times 0)^2}{(10^2 + 10^2 + 10^2)(12^2 + 15^2)}$$

$$= 659$$

从上述计算可知，FIT，RFIT，PURITY 的数值定量地反映了未知物质谱和计算机从谱库中选出的（几个）已知物质谱的符合程度。这些数值越高，表示未知谱与已知谱相符合的可能性越大。若某已知物质谱的 FIT，RFIT，PURITY 的数值均接近 1000（实际上 RFIT 及 PURITY 数值很难接近 1000），我们可以认为该已知物结构很可能即为未知物结构（仅用质谱数据不能作出完全的判断）。从谱图解析的历史来看，计算机检索以定量的数据反映两个谱图的符合程度，这是重要的一步。

从上述的检索过程，我们也可看到它存在着下列缺陷：

① 一些相对弱的峰被删去，而它们中的一些峰对解析谱图可能是重要的。
 ② \sqrt{m} 加权是均匀的，实际上不同的峰在解析质谱时重要性是不同的。用上述方法，某一两个很关键（对官能团很具特征性）的峰的强度大幅度变化时，对各系数的计算结果并无大的影响，因计算用了多个分量。

③ 谱图库中存储量不够大时，可能找不到对应的未知化合物谱。

因此，对未知物质谱的“人工”解析，仍然是十分必要的。

2. 计算机谱图解析

以一种自解析和检索体系 STIRS (*self-training interpretive and retrieval system*) 为例^[37]。在此系统内输入了许多经验规律的总结。

以 $\text{p-HO}-\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 为例，其质谱及 STIRS 系统的解析如图 5.34 所示。

数据分类 2A 选出在 m/z 6—88 中的 4 个最强偶电子离子和 4 个最强奇电子离子峰。由此引出 12 个参考化合物（都含苯环），其中 8 个是二取代苯环。

数据分类 3B 选出 m/z 89—158 中 7 个最强的峰，它选出的参考化合物都是芳香环

上有 $-\text{OH}$ 及 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 取代的化合物。

数据分类 5B 分析的数据为中性碎片的丢失，从 $M-34$ 到 $M-75$ ，选出的参考

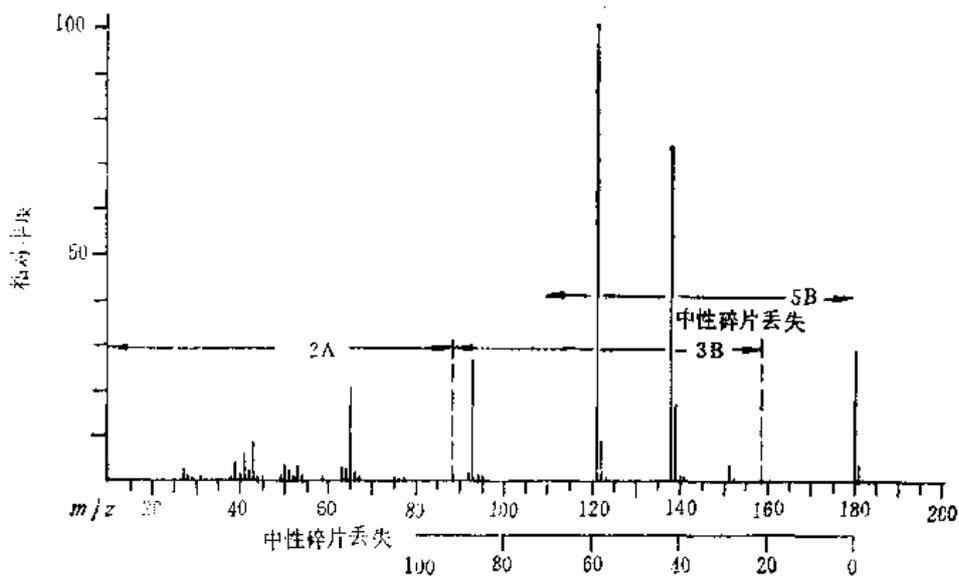


图 5.34 计算机质谱解构^[37]

化合物都为丙酯。

由上述选出的参考化合物及原质谱图上 M-15、M-29 的峰可以推出该化合物的结构。

5.6.4 碰撞活化

碰撞活化 (*collisional activation, CA*) 又称为碰撞导致裂解 (*collisionally induced dissociation, CID*)。

高速运动的离子和气体中性分子碰撞时，离子动能的一部分可转换为该离子的内能，此离子即通过碰撞而活化。离子获得的高内能可以导致该离子的裂解。记录此质谱将提供人们一定的信息。

从仪器的角度考虑，碰撞活化的应用往往和串联质谱密切相关。碰撞活化的应用有下列几方面：

1) 和软电离技术相配合

软电离技术产生强的准分子离子峰，但常常碎片峰太少，缺乏推测结构的必要数据，在运用场解析 FD 和负离子化学电离 NICI 技术时，这个问题最大。碰撞活化可使准分子离子碎化，因此它和软电离技术相配合是很理想的。与上类似，记录质谱时，在第二无场区采用碰撞活化，可大大增加所选出的离子的碎裂几率。

2) 确定离子的结构

CA 谱和碰撞离子的动能关系不大，但和该离子的结构关系密切。通过 CA 谱可以区分不同结构的离子。表 5.8 表明了 this 用途。不同的母离子产生了同样元素组成的子离子，但从 CA 谱可知，存在着三种结构的子离子。

3) 和串联质谱联用

碰撞活化大大增加无场区内产生亚稳离子的几率，从而增强检测信号；经碰撞活化

表 5.8 由碰撞裂解谱确定离子结构^[36]

母离子	子离子结构	相对丰度 m/z					
		24	25	26	28	30	31
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2$	<1	<1	4	41	43	12
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2$	<1	2	4	39	43	12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}^+=\text{OH}$	4	16	45	18	14	3
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}^+=\text{OH}$	4	14	49	15	14	4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}^+=\text{OH}$	5	16	47	17	12	3
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$	4	15	42	13	11	16

的离子内能较高，容易发生各种质谱反应（简单断裂、重排等），可以得到丰富的信息。具体应用的例子将结合串联质谱讨论。

5.6.5 串联质谱

双聚焦质谱仪有一个静电分析器和一个磁分析器，四级质谱只有一组四极滤质器。如果质谱仪除有一个磁分析器和一个静电分析器之外还有另外的磁或静电分析器或由三组四极滤质器（或其他组合方式）构成，则是串联质谱（*tandem mass spectrometry*, MS/MS）仪。因它们相对于质量分析有“富裕”的部件，所以可有其它的重要功能。串联质谱是有机质谱中发展很活跃的一个课题，当然，它和亚稳离子的研究密切相关。

串联质谱有各种组合方式，现仅举数例：

1. 磁分析器-静电分析器-磁分析器 (MA-ESA-MA)

第一个磁分析器可用于混合物的质量分析，静电分析器和第二个磁分析器则组成双聚焦质谱仪。第一个磁分析器后的无场区则采用碰撞活化。

用磁分析器作混合物质量分离有明显的优点，它把混合物在气相色谱柱上的分离时间（一般要若干分钟甚至一小时）大为缩短，同时也保留了 GC/MS 的灵敏度和精密性。MS/MS 的另一优点为噪声信号大大降低，特别是化学噪声。

2. 静电分析器-磁分析器-静电分析器 (ESA-MA-ESA)

静电分析器和磁分析器构成双聚焦高分辨质谱仪。以它们取代质能谱中单一的磁分析器可弥补原质能谱中低分辨率（不能分辨同一名义质量但元素组成不同的离子）的严重缺点。

3. 三重四极质谱

一般的四极滤质器不能分析亚稳离子，因为四极滤质器不能区分普通离子和亚稳离子。如采用三重四极质谱则可检测亚稳离子。

下面介绍几种检测方式。

1) 记录选定母离子的所有子离子

第一个四极滤质器 Q_1 用于选出所研究的（母）离子。

第二组四极杆 Q_2 用于碰撞活化。与磁分析仪器中的碰撞活化相比，在四极质谱中的碰撞活化产率更高。 Q_2 用作碰撞室时，在其四极杆上仅加射频电压，此时 Q_2 可

通过所有质荷比的离子，其功用为离子聚焦装置。

第三个分析器 Q_3 和检测器则可记录下经碰撞活化产生的所有子离子。因此，串联的三个四极滤质器可分析选定母离子的所有子离子。

2) 记录选定子离子的所有母离子

在 Q_1 正常扫描而在 Q_3 只让所选定的子离子通过，即可记录选定子离子的所有母离子。

3) 记录丢失固定中性碎片的所有母离子

从 5.5.5 中所述可知，当用磁分析仪器记录丢失固定中性碎片的所有母离子时，联动扫描的公式是复杂的。当采用串联的三个四极滤质器时，只需控制 Q_1 和 Q_3 保持固定的质量差而扫描即可完成，具有操作简单的优点。

4. 混合式串联质谱 (hybrid MS/MS)

此处混合式指静电分析器、磁分析器和四极滤质器一起使用。

混合式串联质谱的一个例子为 MA-ESA-Q-Q (Q 代表四极质谱)。它有多种用途，如双碰撞活化。用 MA 可选出某一种离子，在 MA 与 ESA 之间第一次碰撞活化，高能离子经碰撞活化产生子离子。ESA 选出某一种子离子，它经过减速系统的减速作用，在第一个 Q 中进行第二次碰撞活化，产生低能量碰撞诱导分解产物。这种子离子（相对于 MA 选出的离子是二级子离子）可通过第二个 Q 进行分析，在这个系统中同时检测了高、低能量碰撞的诱导分解产物，可给出较全面的离子的信息。

5.7 质谱的解析

5.7.1 质谱解析的方法、步骤

现提出以下质谱解析的方法和步骤供读者参考。

1. 校核质谱谱峰 m/z 值

从前面的讨论已知，离子质量数需完全准确，若质量数错一个质量单位就会产生大的错误（简单断裂产生的碎片离子和失去小分子的重排离子的区分、化合物是否含氮等）。有质量标记的质谱仪可给出明确的谱峰的 m/z 值。若质谱上无质量标记，则应从低质量端读起。 m/z 18（水蒸汽总是存在于系统中的）可作为计数的起点。 m/z 40 也可作为起点， m/z 40 的强度总是明显低于 m/z 39、41，因此易于鉴别。

在高质量区，谱图可能中断一小段，因而不便往下读数，此时可用另一纸片画下其相邻的谱峰间距作为标尺补足该空白（质谱横坐标在一个小范围内可近似为线性刻度）。

2. 分子离子峰的确定

当有别的谱图数据（如 ^{13}C NMR）时，应该用来帮助判别分子离子峰及分子式。从质谱判别分子离子峰的方法请参阅 5.2.3。

3. 对质谱作一总的浏览

从分子离子峰的强度、整个谱图碎片离子的多少、低质量端的碎片离子系列可看出未知物含芳环与否。芳香化合物分子离子峰较强，谱图上碎片少，低质量端有相应的碎片 (m/z 39、51、65、77 等)。

4. 分子式的推定

由高分辨质谱仪可测出未知物精确分子量从而得到分子式。

当无高分辨质谱数据、分子量又小于 250 时, 可用 Beynon 的表及相应的方法求出分子式。请参阅 5.2.4; 即或不用 Beynon 的表, 若干元素组成可以由质谱确定。

碳原子的个数可由 (5-12) 式估算。

氮规则可确定化合物含氮数为奇数或偶数 (包括零)。

溴、氯、硫原子的个数可从 $M+2$ 峰和 M 峰的强度之比值来定 (参阅 5.2.4)。

氟的存在可从分子离子失去 19、20、50 质量单位 (分别对应失 F 、 HF 、 CF_2) 得到证实。

碘的存在可从分子离子失去 127 质量单位得到证实。另一方面, 由于碘只有一种同位素, 碘的存在, 将使碳的同位素峰簇 $A+1/A$ 强度比明显低于其它不含碘的同位素峰簇 (A 为分子离子或任一碎片离子的质量数), 由此现象也可以估计碘的存在。

与饱和正构烷基离子系列 (m/z 29、43、57...) 相比, 若存在 m/z 31、45、59..., 说明醇、醚形式的氧的存在。

得出元素组成式之后即可计算出该化合物的不饱和度。

5. 研究重要的离子

1) 高质量端的离子

高质量端的离子的重要性远大于中、低质量范围的离子。无论其由简单断裂或重排产生, 都反映该化合物的一些结构特征。

2) 重排离子

重排离子反映化合物的结构特征, 其重要性大于简单断裂的离子, 由重排离子推测结构是一条重要线索。

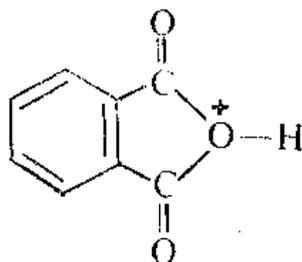
一般的重排离子均为奇电子离子, 其质量数符合氮规则, 由此可与简单断裂所产生的碎片离子相区别 (参阅 5.3)。

3) 亚稳离子

由亚稳离子可找到母、子离子对, 这对于推测结构很重要, 由分子离子产生的亚稳离子更应引起重视。

4) 重要的特征性离子

重要的特征性离子反映化合物特征。如邻苯二甲酸酯类总产生强峰 m/z 149。



6. 尽可能推测结构单元和分子结构

请参阅后面的例题。

7. 对质谱的校核、指认

从所推出的结构式对质谱进行指认。质谱中的重要峰（基峰、高质量区的峰、重排离子峰、强峰）应得到合理解释，或至少其中大部分峰能得到合理解释，找到其归属。对质谱重要峰指认的完成方说明所推结构是正确的。

需要说明的是，对分子量小的、结构较简单的化合物，仅靠质谱数据有可能推出结构；对分子量较大的化合物，仅靠质谱数据是不能推出结构的，此时必须依靠几种谱图的综合分析。

5.7.2 例题

例题一：试由未知物质谱（图 5.35）推出其结构。

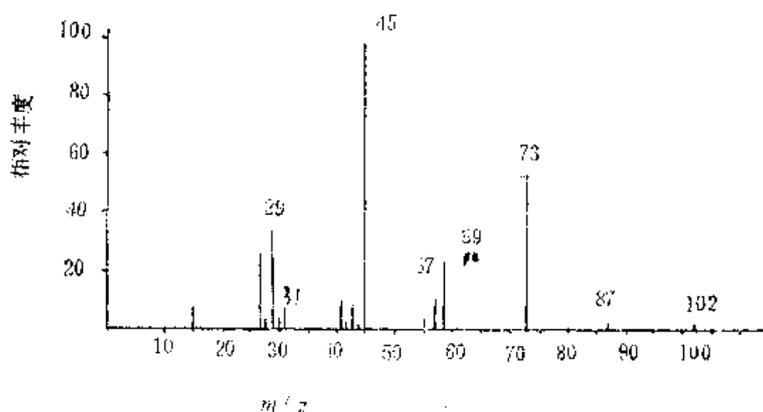


图 5.35

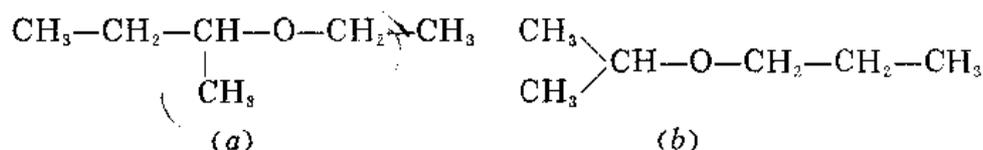
解：质谱图上最大质荷比的峰为 m/z 102，下一个质荷比的峰为 m/z 87，二者相差 15AMU，对应一个甲基，中性碎片的丢失是合理的，可初步确定 m/z 102 为分子离子峰。

该质谱分子离子峰弱，也未见苯环碎片，由此可知该未知物为脂肪族化合物。

从 m/z 31、45、73、87 的系列可知该化合物含氧且为醇、醚类型。由于质谱上无 M-18 等有关离子，因此未知物应为脂肪族醚类化合物。结合分子量 102 可推出未知物分子式为 $C_6H_{14}O$ 。

从高质量端 m/z 87 及强峰 m/z 73 可知化合物碎裂时失去甲基、乙基（剩下的含氧原子的部分为正离子）。

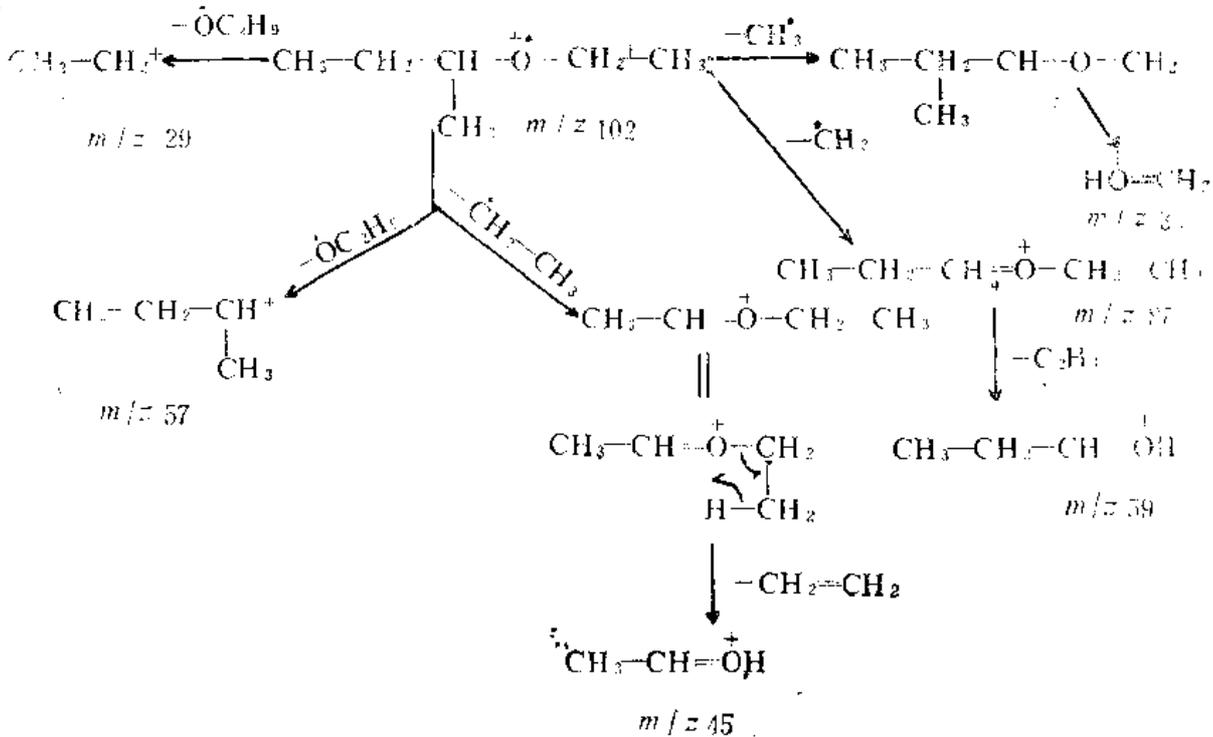
综合上面所述，未知物的可能结构有下列两种：



m/z 59、45 分别对应 m/z 87、73 失 28AMU，可设想这是经四员环氢转移失去 C_2H_4 所致。由此看来，未知物结构式应为 (a)，它产生 m/z 59、45 的峰，质谱中

可见。反之，若结构式为 (b)，经四员环氢转移将产生 m/z 45、31。而无 m/z 59。但质谱图有 m/z 59，而 m/z 31 很弱，因此结构式 (b) 可排除。

下面分析结构式 (a) 的主要碎裂途径：



例题二：未知物分子式为 $C_9H_{18}O$ ，其质谱如图 5.36 所示，试推出其结构。

解：从该分子式可计算出饱和度为 1，也可知 m/z 142 为分子离子峰。

该质谱中 m/z 100 和 58 应引起重视。前面已提及，失去小分子的重排离子仍符合氮规律，此未知物不含氮，分子量为偶数， m/z 100 和 58 为失去小分子的重排离子而非简单断裂产生的碎片离子。从表 5.5 可知重排反应为酮的羰基引起。因能发生两次

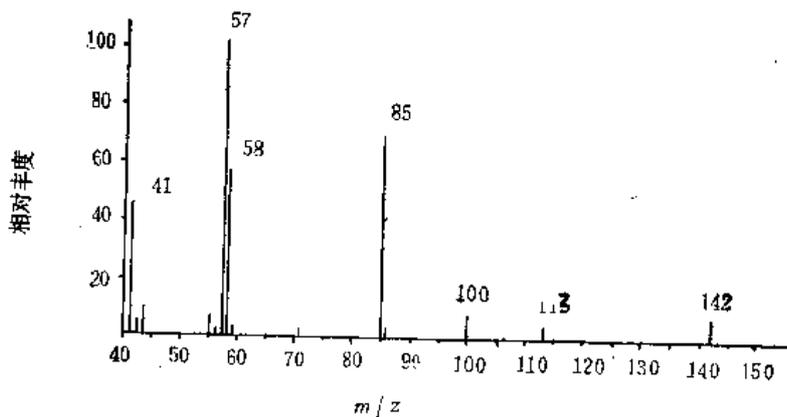
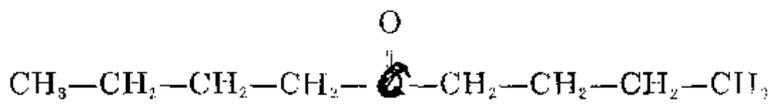


图 5.36

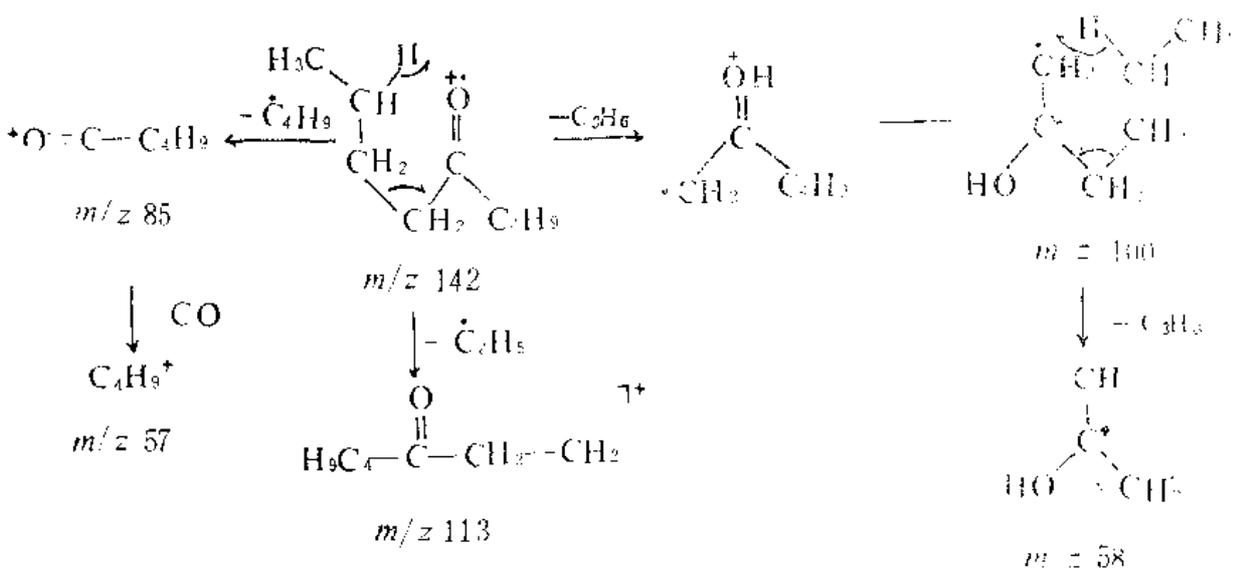
McLafferty 重排，两侧的烷基相对羰基应该都有 γ 氢。

质谱中的两个强峰为 m/z 85、57，二者质量之和恰为 142AMU，二者之差恰为 28

AMU, 相应一个羰基, 由此可推想该未知物结构为 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$, 其中 R 均有 57 AMU。上面已提到两侧都有 γ 氢, 因此 R 不可能为特丁基; m/z 43 很弱, 可排除 R 为异丁基的可能性, 因此两侧烷基应为正丁基, 即该未知物应为



其主要碎裂途径为:



例题三: 试由质谱 (图 5.37) 推出该未知化合物结构。

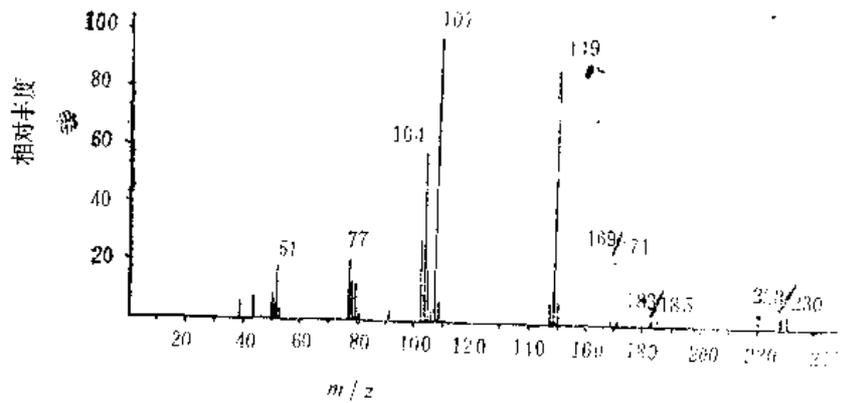


图 5.37

解: 从该图可看出 m/z 228 满足分子离子峰的各项条件, 可考虑它为分子离子峰。由 m/z 228、230; 183、185; 169、171 几乎等高的峰强度比可知该化合物含一个 Br。

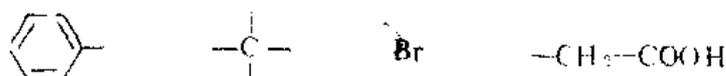
m/z 149 是分子离子峰失去溴原子后的碎片离子, 由 m/z 149 与 150 的强度比可估算出该化合物不多于十个碳原子, 但进一步推出元素组成式还有困难。

从 m/z 77、51、39 可知该化合物含苯环。

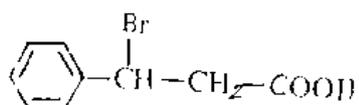
从存在 m/z 91，但强度不大可知苯环被碳原子取代而并非 CH_2 基团。

m/z 183 为 $M - 45$ ， m/z 169 为 $M - 45 - 14$ ，45 与 59 AMU 很可能对应羧基 COOH 和 $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。

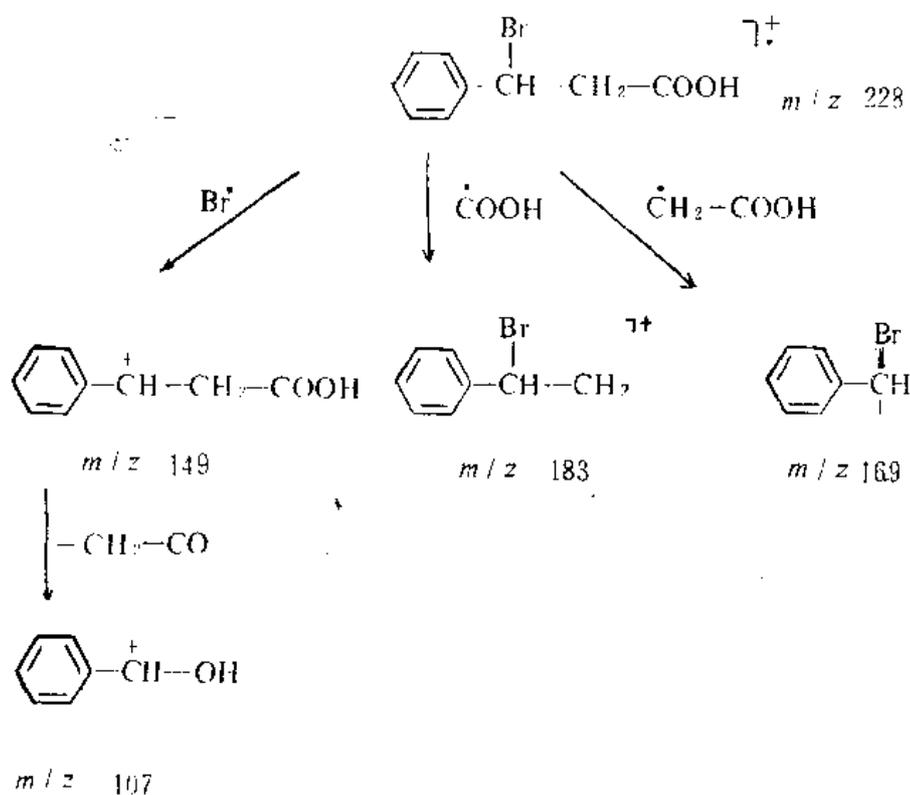
现有结构单元：



加起来共 227 质量单位，因此可推出苯环上取代的为 CH ，即该化合物结构为：



其主要碎化途径如下：



例题四：某未知物质谱如图 5.38 所示，高质量端各峰的强度为：

m/z	248	249	250	251	252	253	254
相对强度	100	14	64	9.2	9.9	1.6	0.1

试推出该未知物结构。

解：从 m/z 248 至 254 的复杂的同位素峰簇可知该化合物含卤素。因 m/z 248、250、252 的强度比约为 9 : 6 : 1，因此可知未知物含两个氯原子。同理可知 m/z 220 含两个氯原子， m/z 185 含一个氯原子。

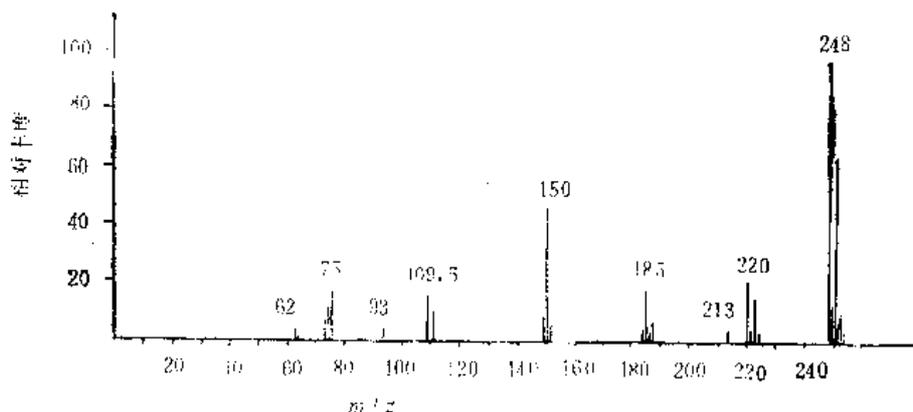
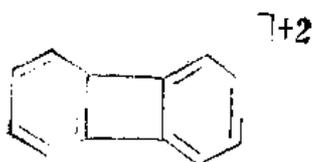


图 5.38

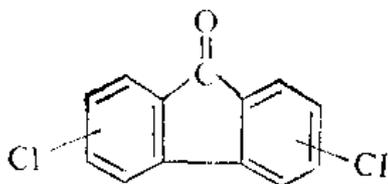
从 $\frac{M+1}{M}$ 强度比可知该化合物含 13 个碳原子，除分子含两个氯原子之外，剩余的质量差额应考虑含一个氧原子和六个氢原子。当然也可以考虑分子不含氧原子而含 22 个氢原子，但若是 $C_{13}H_{22}Cl_2$ ，分子的不饱和度为 2，这与质谱图是不一致的，该质谱很强的分子离子峰及较少的碎片峰说明该化合物的元素组成式为 $C_{13}H_6OCl_2$ ，由此算出分子的不饱和度为 10。

m/z 220 仍含二氯，是 $M-28$ ，由于分子含氧，芳环化合物又易失去羰基，因此可估计 m/z 220 为 $M-CO$ ， m/z 185 则为 $M-CO-Cl$ 。

m/z 150 不含氯且正好是 $M-CO-2Cl$ ，故其元素组成式为 $C_{12}H_6$ ，不饱和度为 9（分子失羰基去掉一个不饱和度），因此可设想其结构为



综合以上分析，可推出该化合物的可能结构为



两个氯的取代位置应是对称分布的。

例题五：某未知物质谱如图 5.39 所示。高质量端各峰的相对强度为：

m/z	222	223	224
相对强度	3.0	0.4	0.04

试推出该未知物结构。

解：读者可自行分析 m/z 222 符合分子离子峰的各项条件。

从分子离子的同位素峰组相对强度可以看到该化合物不含 S、Cl、Br，并可算出

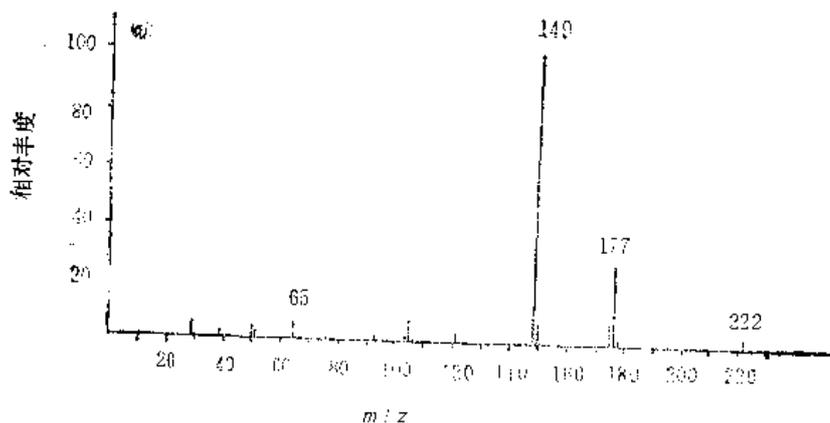
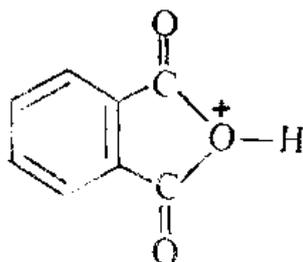


图 5.39

该化合物含有 12 个碳原子，剩余的质量应考虑 4 个氧原子，所以，该化合物元素组成为 $C_{12}H_{14}O_4$ ，由此算出其不饱和度为 6。

从不饱和度，从苯环碎片 (m/z 77、65、39 等) 以及该质谱较少的碎片离子可看出该化合物含苯环。

解这个题的关键在于 m/z 149，这是邻苯二甲酸酯的特征峰，它总是这类化合物的基峰，其结构为



即确定了化合物为邻苯二甲酸酯 (它广泛存在于塑料中)，从分子量 222 可知该化合物为邻苯二甲酸二乙酯。

例题六：某未知物质谱如图 5.40 所示，高质量端同位素峰簇的相对强度为：

m/z	326	327	328
相对强度	8.7	2.0	0.25

试推出其结构。

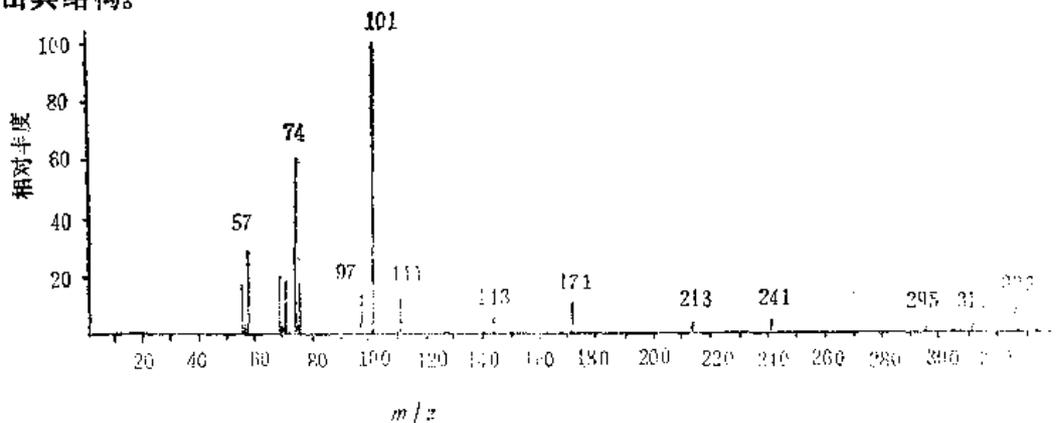


图 5.40

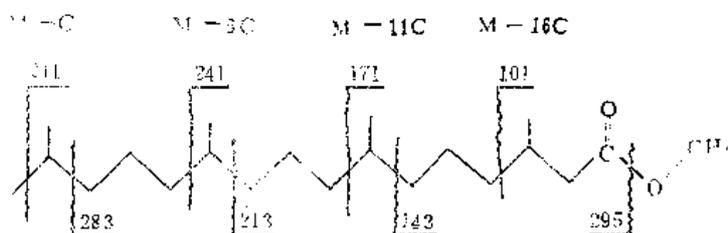
解：读者可自行分析 m/z 326 符合分子离子峰的各条件。从分子离子峰的同位素峰簇可以计算出该化合物含 21 个碳。仿前面例题的分析可知分子式为 $C_{21}H_{42}O_2$ 。由此可算出该化合物的不饱和度为 1。

既然该化合物不含氮，偶数质荷比 m/z 74 肯定来自重排。图 5-5 可知，重排可能来自甲酯的羰基。从离子系列 m/z 87、101、115 等，也可估计该化合物为酯（它

们比烷基系列大两个质量单位，相应于 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 基取代三个 CH_2 基团，因而相应增加了两个质量单位）。

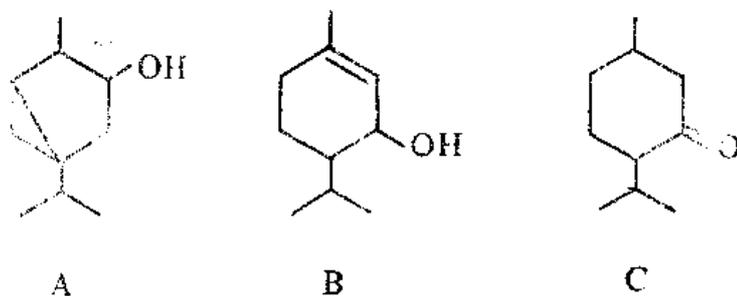
由 M-15 峰知该化合物带甲基支链， m/z 101、171、241 等峰很突出，说明它们对应分枝处断裂产生的离子，因此峰强度较大。

综合上述分析，可推出该化合物结构为 3, 7, 11, 15-4 甲基十六碳酸甲酯，即：



例题七：今有下列三个化合物及三套质谱数据（标注出了 M 峰的强度及最强的五峰），试指出其对应关系，并说明理由。

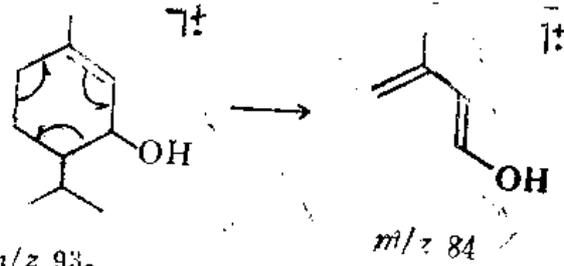
M^+ (强度%)	基峰 m/z	第二强峰 m/z	第三强峰 m/z	第四强峰 m/z	第五强峰 m/z
1 154 (12.8)	84	139	93	83	41
2 154 (0)	121	93	95	43	136
3 154 (24.4)	112	69	41	53	139



解：

1. 对应 B
2. 对应 A

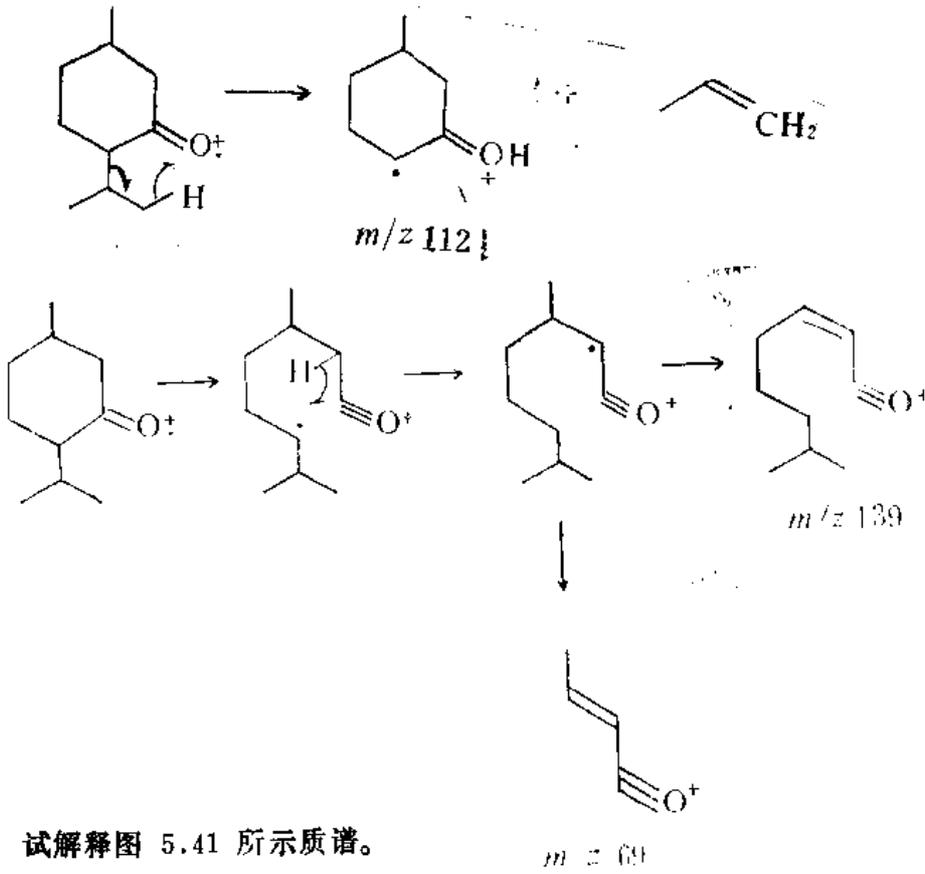
分子离子不稳定，分子离子峰强度为零。M - H_2O - CH_3 产生基峰，M - H_2O -



(C_6H_7 , 环外支链) 产生 $m/z\ 93$ 。

3. 对应 C

因酮类化合物分子离子较醇类化合物的强，在 A、B 和 C 中，C 的分子离子峰强度最大。另外，



例题八：试解释图 5.41 所示质谱。

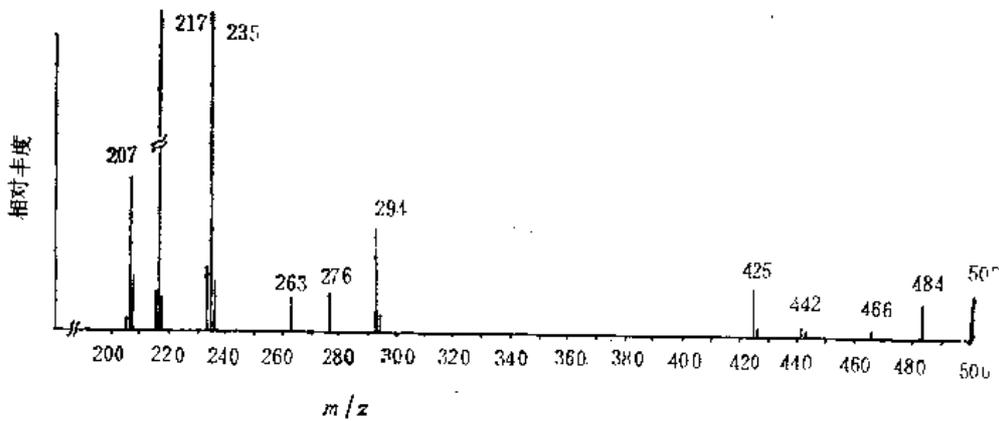
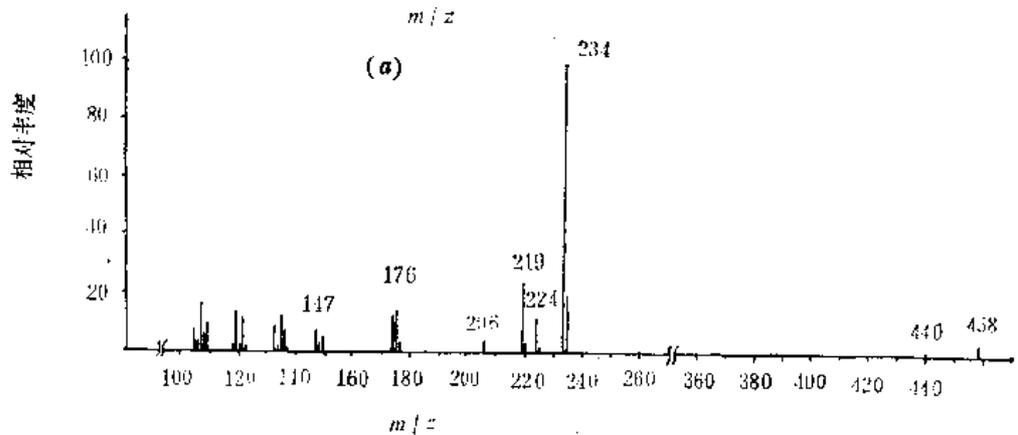
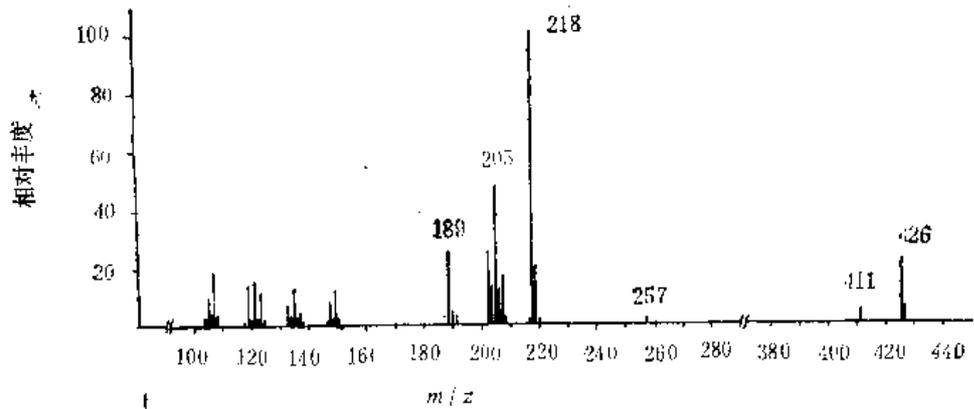
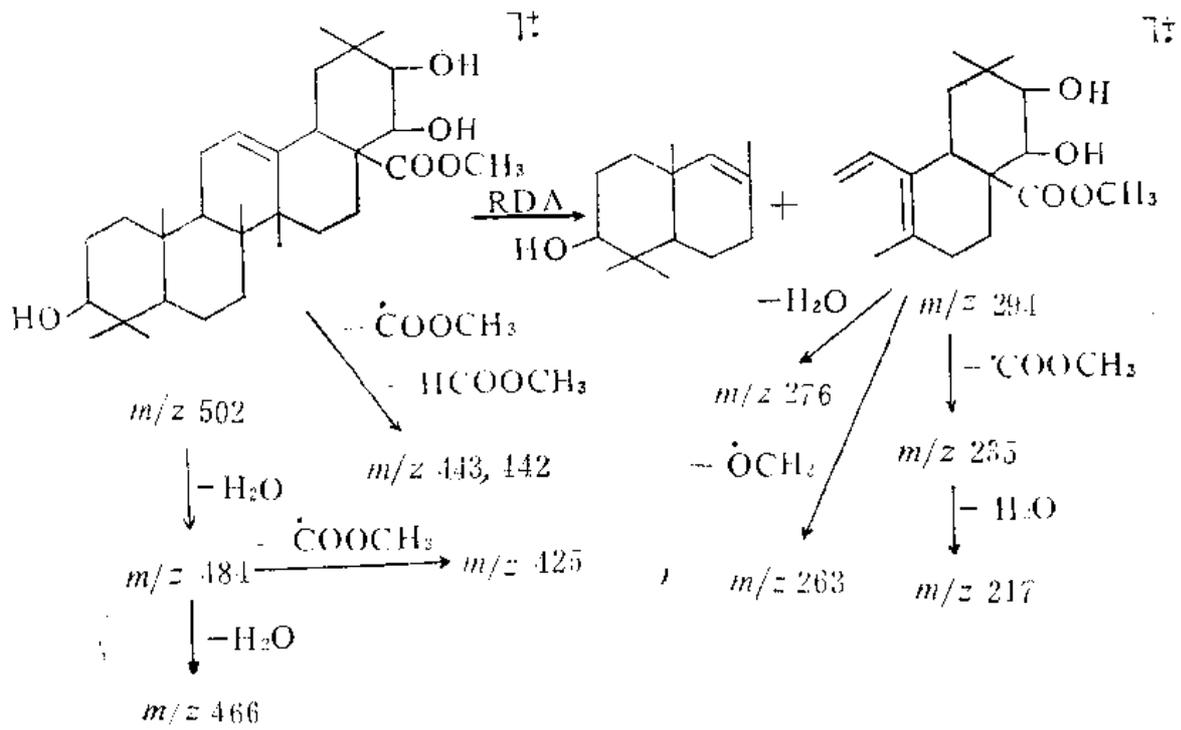


图 5.41

解：该化合物的主要碎化途径如下图所示

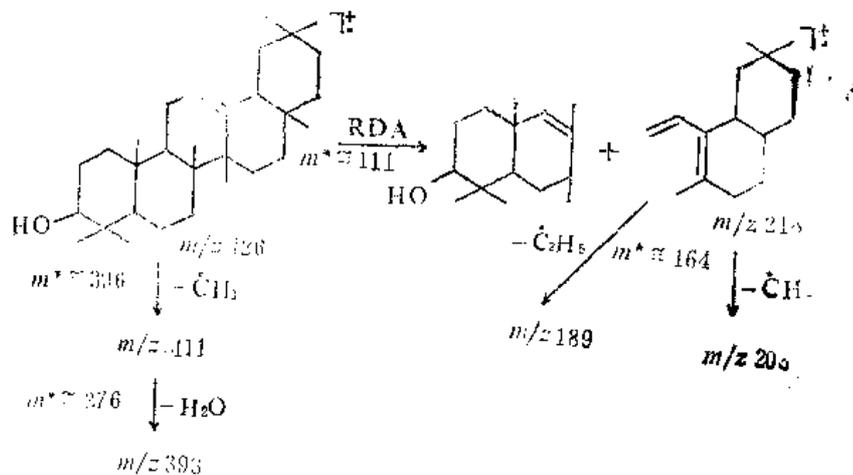


(b)

图 5.42

例题九：一个已知结构的三萜烯衍生物的质谱如图 5.42 (a) 所示，现有另一未知结构的三萜烯衍生物质谱如图 5.42 (b) 所示，试从二质谱的对比找出未知物的结构信息。

解：已知的三萜烯衍生物主要碎化途径如下。



从图 5.42 (b) 可见分子离子峰为 m/z 458，与已知物相比，多了 32AMU，可知多两个氧原子。

图 5.42 (b) 的基峰为 m/z 234，与图 5.42 (a) 的基峰相比大 16AMU，由此可知两个三萜烯衍生物双键的位置相同，若未知物中双键位置不同于已知物，RDA 的碎片含有较大的差别，但 m/z 234 与 m/z 218 差 16，可推测在原 m/z 218 碎片中需补加一取代羟基，另一侧中性碎片也应有一羟基取代（未知化合物多了两个氧原子）。这种推断方法称为质量位移法。

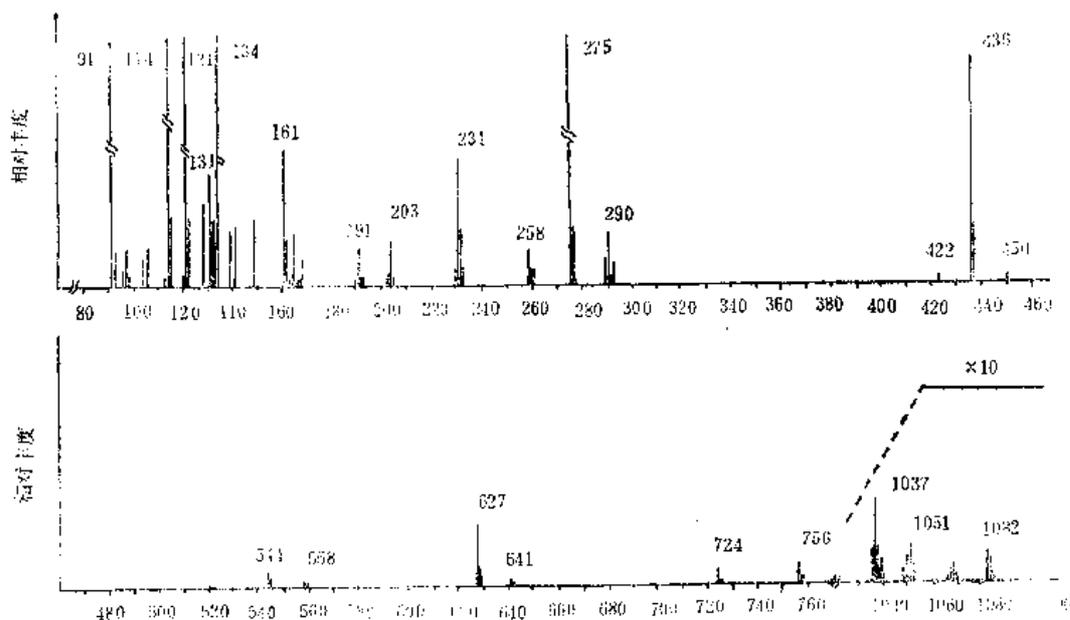


图 5.43

事实上，未知物的二羟基分别加于已知物结构式左、右两端的环（A及E环）上。

例題十：由图 5.43 质谱决定该肽类化合物氨基酸的连接序列。

解：为便于样品的汽化，该化合物在作质谱之前先经过乙酰化再和碘甲烷反应。在

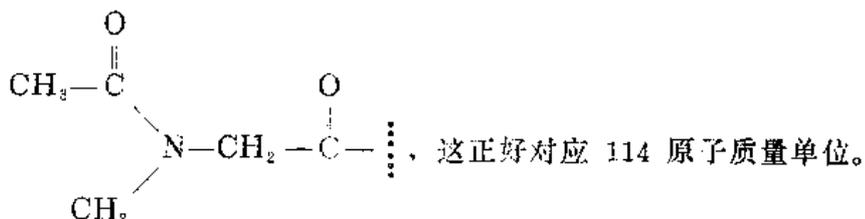
这样的反应条件下，伯胺基—NH₂ 成了 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}-\text{C}-\text{CH}_3$ ，仲胺—NH 变成了—N—CH₃，—OH变成了一OCH₃。

分析该质谱，分子离子峰为 m/z 1022，重要的峰为 m/z 91、114、121、134、161、231、275、436、627、756。

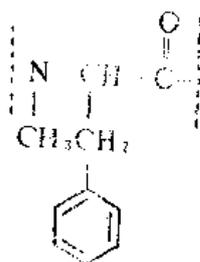
先考虑第一个氨基酸残基的碎片，这应在 m/z 114、131、134 中挑选，为此，应该把各种氨基酸残基在上述反应后的质量数进行计算并考虑在裂解时，连接两氨基酸的酰胺键将断开。

甘氨酸正好符合 m/z 114，它的分子式为： $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。它与下一个氨基

酸联接之后的残基为： $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{---}$ 。在上述反应条件下，该残基的结构为：



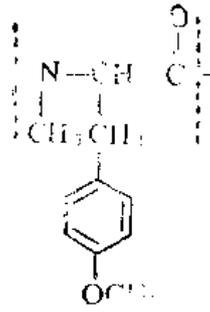
现在考虑第二个氨基酸残基， m/z 114 后面较强的峰为 m/z 161、231、275。 m/z 161 与 m/z 114 之差太小，这中间不可能有一个氨基酸残基。 m/z 231 与 m/z 114 之差为 117AMU，找不到相应的氨基酸。 m/z 275 与 m/z 114 之差为 161AMU。这正好对应着反应后的苯基丙氨酸残基：



161 AMU

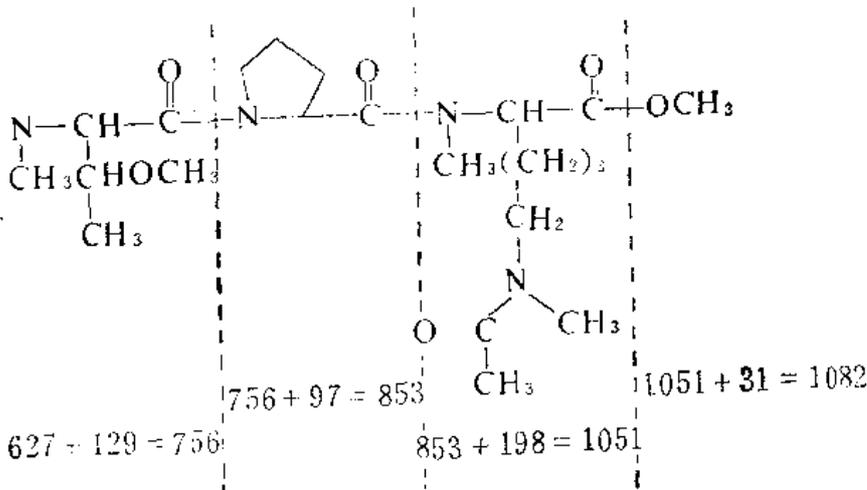
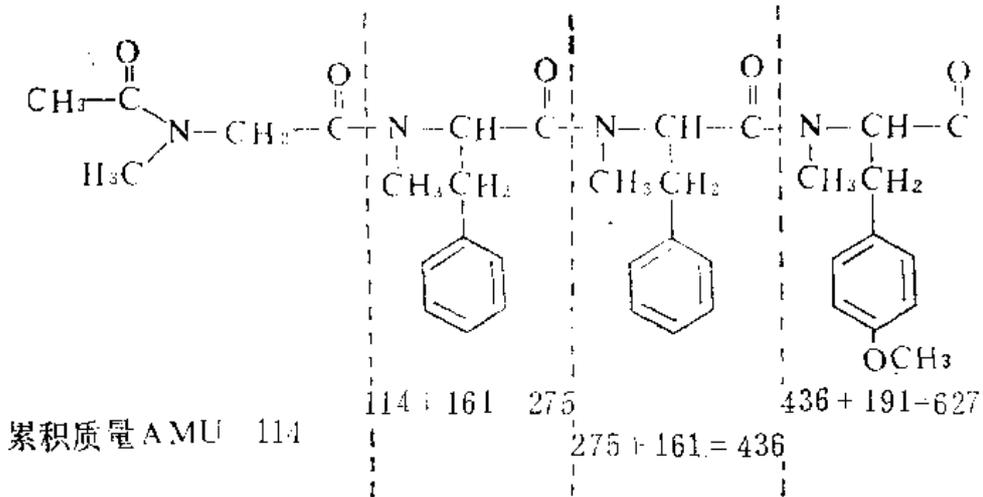
m/z 275 之后的较强的峰为 m/z 436，二者之差仍为 161AMU，即苯基丙氨酸残基之后仍为苯基丙氨酸残基。

m/z 436 之后的强峰为 m/z 627，二者之差为 191AMU，它对应反应之后的酪氨酸残基：



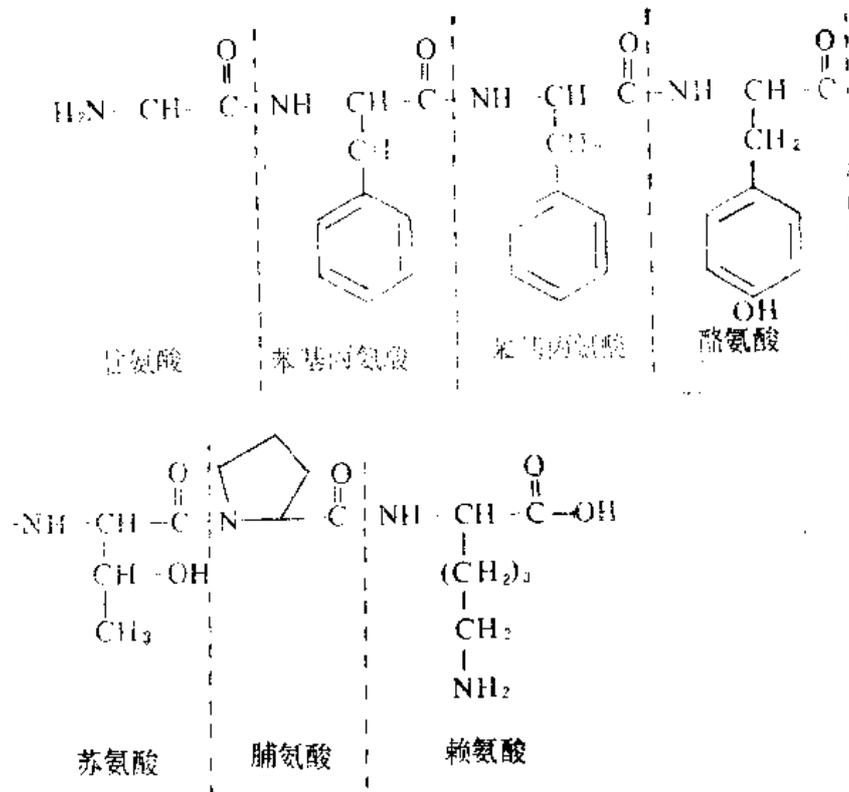
191 AMU

按此类推，可找出反应后的该肽类化合物为



注：脯氨酸处断裂的碎片常不能看到。

反应前的肽类化合物结构为：



第六章 红外光谱和拉曼光谱

本章讨论有机分子的振动光谱，包括红外吸收光谱和拉曼散射光谱。无论从仪器的普及程度还是从数据和谱图的积累来看，红外光谱都占据更重要的地位。因此，本章将着重讨论红外光谱，只在最后一节讨论拉曼光谱。

50年代初期，商品红外光谱仪问世，红外光谱法得以开展，揭开了有机物结构鉴定的新篇章。到50年代末期已积累了丰富的红外光谱数据，至70年代中期，红外光谱法一直是有机化合物结构鉴定的最重要的方法。近十年来，傅里叶变换红外光谱仪的问世以及一些新技术（如发射光谱、光声光谱、色-红联用等）的出现，使红外光谱得到更加广泛的应用。

红外光谱法的广泛应用是由于它有下列优点：

1. 任何气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定。这是核磁、质谱、紫外等仪器所不及的。固体样品可加溴化钾晶体共同研碎压片或加石蜡油调糊进行测定；对不透光的样品可作反射光谱测定。液体样品可直接在结晶盐片上涂膜或用适当溶剂配制成溶液装入液体池而测定。气体或蒸汽则用气体吸收池直接测定。对一些研磨易破坏结构的固体样品，可将样品直接放入光声池，用光声光谱进行测定。

2. 每种化合物均有红外吸收，由有机化合物的红外光谱可得到丰富的信息。一般有机物的红外光谱至少有十几个吸收峰。官能团区的吸收显示了化合物中存在的官能团，而指纹区的吸收则对化合物结构同定提供了可靠的依据。

3. 常规红外光谱仪价格低廉（与核磁、质谱相比），易于购置。

4. 样品用量少。较为高级的红外光谱仪用样量可减少到微克数量级。

6.1 红外谱图基本知识

6.1.1 波长和波数

电磁波的传播可用(6-1)式描述：

$$C = \nu \lambda \quad (6-1)$$

式中 C 为电磁波传播的速度，即光速 2.9979×10^{10} cm/s

ν 为频率，周/秒 cps 或赫兹 Hz；

λ 为波长，cm。

电磁波每秒振动 ν 次，每振动一次前进 λ 厘米，二者的乘积即表示每秒传播的距离。

上式又可写为：

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad (6-2)$$

现定义

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \quad (6-3)$$

在用(6-3)式计算时, λ 以厘米为单位, $\bar{\nu}$ 叫做波数 (cm^{-1}), 它表示电磁波在单位距离中振动的次数。

6.1.2 电磁波波段的划分

红外线属于电磁波, 按频率(或波长)可分为多种波段。各波段电磁波具有不同的用途。表 6.1 列出各种类型电磁波的名称及其相应的波长等参数。

表 6.1 电磁波分类^[44]

电磁波类型	波长(λ) nm	波数($\bar{\nu}$) cm^{-1}	频率(ν) Hz	能量 eV	效应
射电波	10^{13} — 10^{11}	10^{-6} — 10^{-4}	3×10^4 — 3×10^8	10^{-10} — 10^{-9}	自旋定向
电视波	10^3	10^{-2}	3×10^8	10^{-6}	
雷达波	10^7	1	3×10^{10}	10^{-4}	
微波	10^6	10	3×10^{11}	10^{-3}	分子转动, 能级跃迁
红外	10^3 — 10^2	10^2 — 10^4	3×10^{12} — 3×10^{14}	10^{-2} —1.24	分子振动, 能级跃迁
可见—紫外	800—200	1.3×10^4 — 5×10^4	3.8×10^{14} — 1.5×10^{15}	1.8—6.2	电子跃迁
X射线	10^{-1}	10^5	3×10^{18}	10^4	
γ 射线	10^{-3}	10^{10}	3×10^{20}	10^6	核转变
宇宙线	10^{-7}	10^{12}	3×10^{22}	10^8	

6.1.3 近红外、中红外和远红外

红外波段范围又可进一步分为近、中、远红外, 如表 6.2 所示。

表 6.2 红外波段的划分

波段名称	波长 μ	波数 cm^{-1}
近红外	0.75—2.5	13300—4000
中红外	2.5—15.4	4000—650
远红外	15.4—830	650—12

中红外区是有机化合物红外吸收的最重要范围, 常见商品仪器波数范围为 4000—650 cm^{-1} 或 4000—400 cm^{-1} 。远红外区的吸收能够反映重原子化学键的伸缩振动及一些基团的弯曲振动, 一些商品仪器的测量范围可到 10 cm^{-1} 。近红外区吸收可用于 O—H、N—H、C—H 等官能团的定量分析。仪器检测范围可到 12500 cm^{-1} 。

从上述可知, 波长 λ 、波数 $\bar{\nu}$ 均反映光的频率。红外谱图中的横坐标有两种刻度: 波长线性刻度及波数线性刻度。近期的图书及文献上的红外谱图一般为波数线性刻度。

6.1.4 红外吸收强度的表示

红外谱图的纵坐标反映红外吸收的强弱，它可以采用透过率，也可采用吸光度。吸收峰的强度与狭缝宽度有关，而红外仪的狭缝较宽，加之样品测定时，温度、溶剂等实验条件难以固定，故吸收峰的强度不便精确测定。除个别红外专著仍采用光谱学中的摩尔吸光度（近似值）外^[45]，一般吸收峰的强弱均以很强（ $\epsilon > 200$ ）、强（ $\epsilon = 75 - 200$ ）、中（ $\epsilon = 25 - 75$ ）、弱（ $\epsilon = 5 - 25$ ）、很弱（ $\epsilon < 5$ ）来表示。这里的 ϵ 为表观摩尔吸光系数。

6.2 红外光谱原理

6.2.1 双原子分子的红外吸收频率

1. 经典力学处理

从经典力学的观点，采用谐振子模型来研究双原子分子的振动，即化学键相当于无质量的弹簧，它连接两个刚性小球，二刚性球体的质量分别等于两个原子的质量。

双原子分子振动时，两个原子各自的位移如图 6.1 所示。

图 6.1 中 r_e 为平衡时两原子之间的距离， r 为某瞬间两原子因振动所达到的距离。按照虎克定律，回复到平衡位置的力 F 应和 $r - r_e$ 成正比，即

$$F = -k(r - r_e) = -k(\delta x_2 - \delta x_1) = -kq \quad (6-4)$$

式中 k 为化学键的力常数；

$\delta x_2, \delta x_1$ 分别为 2、1 原子在 x 轴上的位移；

q 称为振动坐标。由 (6-4) 式

$$q = r - r_e = \delta x_2 - \delta x_1 \quad (6-5)$$

对原子 1 有

$$F = m_1 \frac{d^2}{dt^2} (\delta x_1) \quad (6-6)$$

对原子 2 有

$$F = m_2 \frac{d^2}{dt^2} (\delta x_2) \quad (6-7)$$

若只讨论重心不变的振动，有

$$-m_1 \delta x_1 = m_2 \delta x_2 \quad (6-8)$$

结合 (6-5) 与 (6-8) 式

$$-\delta x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (r - r_e) \quad (6-9)$$

$$\delta x_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} (r - r_e) \quad (5-10)$$

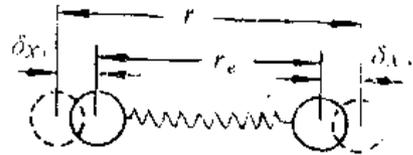


图 6.1 双原子分子振动时原子的位移

将 (6-9) 式代入 (6-6) 式, 再与 (6-4) 式联立, 可得:

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) \left(\frac{d^2(r - r_e)}{dt^2}\right) = -k(r - r_e) \quad (6-11)$$

令
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\text{或 } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \quad (6-12)$$

μ 称为折合质量。再将 (6-12) 式及 (6-5) 式代入 (6-11) 式, 有

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} q \quad (6-13)$$

解此微分方程得:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu t \quad (6-14)$$

式中 q_0 为一常数, 代表振幅;

ν 为振动频率。

为求 ν , 将 (6-14) 式对 t 微分两次再代入 (6-13) 式, 可解出:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-15)$$

或再利用 (6-3) 式,

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-16)$$

从经典力学考虑, 当分子振动伴随有偶极矩的改变时, 偶极子的振动会产生电磁波, 它和入射的电磁波发生相互作用, 产生光的吸收, 所吸收光的频率即为分子的振动频率。

2. 量子力学处理

现仍讨论双原子分子。由不含时间变量的薛定谔方程:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (6-17)$$

式中 Ψ 为相应于能级 E 的波函数;

\mathcal{H} 为哈密顿算符。

双原子振动的哈密顿算符 \mathcal{H} 为:

$$\mathcal{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2\mu}\right) \left(\frac{d^2}{dq^2}\right) + V \quad (6-18)$$

式中 V 为体系内能;

μ 为折合质量;

q 为振动坐标;

\hbar 为普朗克常数。

用简单的谐振子近似:

$$V = \frac{1}{2} kq^2 \quad (6-19)$$

将 (6-19) 式代入 (6-18) 式:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (6-20)$$

将 (6-20) 式代入 (6-17) 式

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2\Psi = E\Psi \quad (6-21)$$

(6-21) 式的解为:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (v = 0, 1, 2, 3 \dots) \quad (6-22)$$

式中 v 为振动量子数;

E_v 为与振动量子数 v 相对应的体系能量;

其余参数与以前定义相同。

利用从经典力学得出的 (6-15) 式, 可将 (6-22) 式写为:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, 3 \dots) \quad (6-23)$$

从上式可看出, 当 $v=0$ 时, 体系能量仍不为零, 这称作零点能。产生跃迁的选律为 $\Delta v = \pm 1$ 。

从基态 $v=0$ 跃迁到第一激发态 $v=1$, 两能级能量差 ΔE 为 $h\nu$ 。按吸收光谱的概念, 吸收频率 $\nu = \frac{\Delta E}{h}$, 即双原子分子发生此跃迁时吸收谱频率为 $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, 或其波数为 $\frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, 此结果与经典力学的结果相同, 此频率称为基频。

前面假设双原子分子为谐振子模型, 其位能曲线为 $V = \frac{1}{2}kq^2$ 如图 6.2 中虚线所示, 而双原子分子的实际位能曲线如图 6.2 中实线所示。

因此, 位能函数应进行非谐振性的修正:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x h\nu + \text{高次项} \quad (6-24)$$

式中 x 为非谐振系数。

由于振动的非谐振性, $\Delta v = \pm 2$ 等的跃迁也可发生, 即从 $v=0$ 也可跃迁到 $v=2$ 的能级

(当然其几率远小于从 $v=0$ 到 $v=1$ 的跃迁)。按 (6-23) 式, 吸收频率为 2ν ; 按 (6-24) 式, 吸收频率比 2ν 略小些, 这和实验现象是符合的。 ν 称为基频, 从 $v=0$ 到 $v=2$ 的跃迁对应的吸收频率 (它比 2ν 略小) 称为倍频 (overtone)。(严格讲这是第一个倍频)。

综上所述, 从经典力学或从量子力学都有同样的结论: 即双原子分子红外吸收的频率决定于折合质量和键力常数。

6.2.2 多原子分子的红外吸收频率

双原子分子仅有一种振动方式, 多原子分子则有多种振动方式。

确定一个原子在空间的位置需要三个坐标, 对于 n 个原子组成的多原子分子, 要确

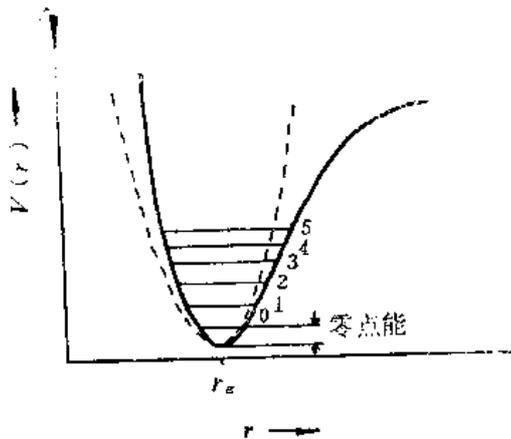


图 6.2 双原子分子位能曲线

定它的空间位置则需要 $3n$ 个坐标, 即分子有 $3n$ 个自由度。但分子是个整体, 其质心的运动可用三个自由度来描述, 非线形分子的转动有三个自由度, 线形分子则只有两个转动自由度, 因此非线形分子的振动有 $3n-6$ 个自由度, 即有 $3n-6$ 个基本振动。线形分子则有 $3n-5$ 个基本振动。这些基本振动称为简正 (*normal*) 振动。从上述可知, 简正振动不涉及分子质心的运动及分子的转动。

具体地分析多原子分子的振动, 它包括有多种形式。以 CH_2 基团为例, 其各种振动如图 6.3 所示。

从图 6.3 可看出, 振动可分为两大类: 伸缩振动及弯曲振动。沿着键轴方向伸、缩的振动称为伸缩振动, 它的吸收频率相对在高波数区。除伸缩振动外的其它一切振动都属弯曲振动, 它的吸收频率相对在低波数区。

虽然从理论上考虑非线形多原子分子有 $3n-6$ 个简正振动, 但因一些简正振动无红外活性(即不产生红外吸收)或吸收在中红外区以外; 有些振动频率简并或很靠近, 因而不易分辨等原因, 使化合物的红外吸收峰的数目总是大大低于 $3n-6$ 的。

除简正振动的基频之外, 还有其它的振动频率(也就是其它的红外吸收频率)。它们的存在和振动的非谐性 (*anharmonicity*) 有关。其频率值可以计算, 但实测的数值一般比简单计算的数值稍低。基频以外的吸收频率有下述几种。

倍频: 在 6.2.1 节已叙述。

组合频(*combination tone*): 两个或两个以上的基频之差或之和。它的吸收是弱的。

基频、倍频、组合频的产生可用图 6.4 来说明。

设分子有三个简正振动, 其振动量子数分别用 ν_1, ν_2, ν_3 表示, 从能级(000)到能级(100)的跃迁为 a, 即 ν_2, ν_3 保持不变, ν_1 从 0 改变到 1, 此跃迁产生与 ν_1 相对应的简正振动的基频吸收。与此类似, 从能级(000)到能级(200)的跃迁 b 产生与 ν_1 所对应的简正振动的倍频吸收。从能级(000)到能级(101)的跃迁 c, 同时有振动量子数 ν_1 和 ν_3 的变化, 此跃迁

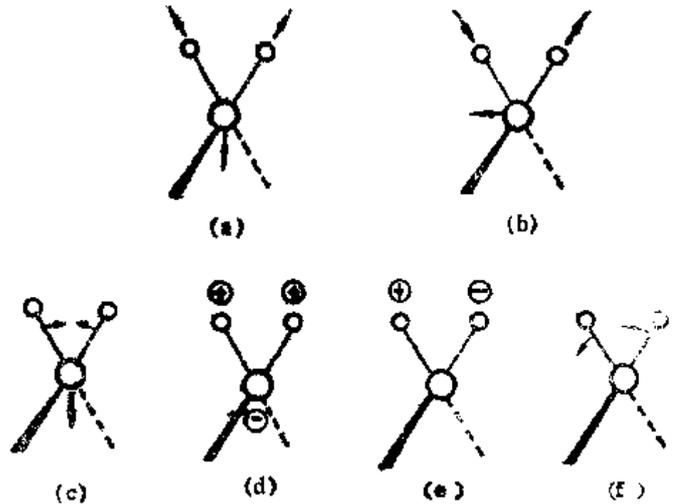


图 6.3 CH_2 基团的各种振动

- (a) 对称伸缩振动, 频率 ν_s
- (b) 反对称(非对称)伸缩振动, 频率 ν_{as}
- (c) 面内弯曲振动或剪切振动, 频率 δ_s
- (d) 面外弯曲振动或面外摇摆, 频率 ω
- (e) 面内弯曲振动或扭曲, 频率 τ
- (f) 面内弯曲振动或面内摇摆, 频率 ρ
- ⊕ ⊙ 表示垂直于纸面的运动。

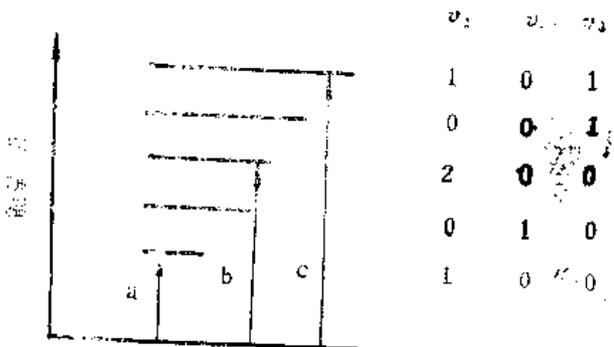


图 6.4 跃迁举例

产生组合频吸收。

耦合频率：两个基团相邻且它们的振动基频相差又不大时，振动的耦合引起吸收频率偏离于基频，一个移向高频方向，一个移向低频方向。

费米共振：当倍频或组合频与某基频相近时，由于其相互作用而产生的强吸收带或发生的峰的分裂。费米共振是个普遍现象，它不仅存在于红外光谱中，也存在于拉曼光谱中。

含氢基团无论是振动的耦合还是费米共振现象，均可以通过氘代而加以鉴别。当含氢基团氘代之后，其折合质量 μ 的改变会使吸收频率发生改变，此时，氘代前的耦合或费米共振的条件不再满足，有关的吸收峰会发生较大的变化。

6.2.3 红外吸收强度

红外吸收强度决定于跃迁的几率，理论计算有：

$$\text{跃迁几率} = \left(\frac{4\pi^2}{h^2} \right) |\mu_{ab}|^2 E_0^2 t \quad (6-2)$$

式中 E_0 为红外电磁波的电场矢量；

μ_{ab} 为跃迁偶极矩；

其它参数同以前定义。

μ_{ab} 不同于分子的永久偶极矩 μ_0 ，它反映振动时偶极矩变化的大小。

由 (6-25) 式知，红外吸收强度决定于振动时偶极矩变化的大小。因此，分子中含有杂原子时，其红外谱峰一般都较强。反之，两端取代基差别不大的碳-碳键的红外吸收则较弱。

6.3 官能团的特征频率

6.3.1 官能团具有特征吸收频率

有机分析的对象是多原子分子，而多原子分子具有大量的简正振动数。由于 6.2.2 节中所述的原因，真正测得的红外吸收谱峰的数目远小于简正振动数，但一个化合物的红外吸收峰数目仍是较多的。若要将每个红外吸收峰归属于什么样的振动是很困难的。然而，化学家通过大量标准样品的测试，从实践的观点总结出了一定的官能团总对应有一定的特征吸收，归纳出了各种官能团的特征频率表，这对从谱图推测分子结构有重要的意义。

官能团与特征吸收的关系，可从理论上给予一定的解释：含氢官能团的折合质量近于 1，按 (2-16) 式，吸收应在高波数（或高频率）区，且此频率受分子其余部分的影响较小；含双键或三键的官能团因键力常数大（大约分别为单键键力常数的两倍或三倍），因此它们的振动频率高，也不易受分子内其余基团的影响。所以这两类官能团易于与别的官能团的振动频率相区别。

对官能团的识别需同时顾及吸收峰的位置（频率）、强度及峰形，但频率是第一个重要的因素，因此应对有关影响吸收频率的因素进行讨论。

6.3.2 影响官能团吸收频率的因素

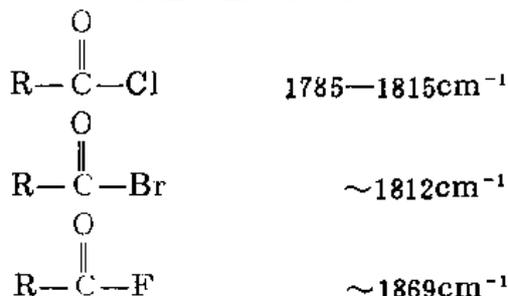
在这里，我们主要讨论当分子结构发生变化时，官能团红外吸收频率的变化。羰基的吸收频率变化大（超过 400cm^{-1} ），结构变化所引起的吸收频率的变化最明显，故以羰基作为讨论的主要例子。

1. 电子效应

羰基的振动频率较高，因为碳原子和氧原子之间是双键，双键的键力常数较单键为大。羰基是极性基团，其氧原子有吸电子的倾向，即 $\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ 。如同在碳谱中的讨论，若结构上的变化使羰基往 $\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ 的方向变，双键就朝单键的方向变，这将导致振动频率下降，也就是红外吸收频率将下降。

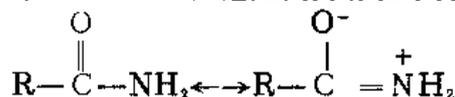
1) 诱导效应

脂肪酮羰基的正常吸收频率为 1715cm^{-1} ，卤原子取代一侧烷基则使吸收频率上升，这是因为卤原子吸引电子，使羰基的双键性增加（可以理解为羰基不易往 $\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ 单键变化），下列数据说明以诱导效应为主的影响。



2) 中介效应

中介效应即共振效应。最典型的例子是酰胺的羰基吸收。该羰基吸收频率为 1690cm^{-1} ，低于一般羰基吸收频率 1715cm^{-1} 。这是因为存在中介效应：



降低了羰基的双键性，因而吸收频率移向低波数。

3) 共轭效应

羰基与别的双键共轭，其 π 电子的离域增大，从而减小了双键的键级，使其双键性降低，亦即振动频率降低。 α, β 不饱和酮的羰基红外吸收标准值为 1675cm^{-1} ，芳酮的羰基标准吸收频率为 1690cm^{-1} ，这些数值均低于 1715cm^{-1} 。

以上分别讨论了影响官能团频率的三种效应，但官能团的取代往往不只是一种效应起作用，因而所研究官能团的吸收频率往哪个方向（高频率或低频率）移动，应该是几种效应的综合效果。在前面列举的卤代酮分子中，诱导效应大于中介效应，即诱导效应起主导作用。酰胺分子中的胺基则是共振效应大于诱导效应，即共振效应起主导作用。

2. 空间效应

1) 环的张力

一般而言，环的张力加大时，环上有关官能团的吸收频率逐渐上升，以脂环酮羰基为例：

六员环	五员环	四员环	三员环
1715cm ⁻¹	1745cm ⁻¹	1780cm ⁻¹	1850cm ⁻¹

再以脂环上 CH₂ 的吸收频率为例:

环己烷	环丙烷
2925cm ⁻¹	3050cm ⁻¹

然而环烯烃中的双键吸收频率则与之相反:

六员环	五员环	四员环
1639cm ⁻¹	1623cm ⁻¹	1566cm ⁻¹

2) 空间障碍

共轭体系具有共平面的性质, 当共轭体系的共平面性被偏离或被破坏时, 共轭体系亦受到影响或破坏, 吸收频率将移向较高波数 (与形成共轭体系时吸收频率移向较低波数的方向相反)。

3. 氢键的影响

无论是分子间氢键的形成或是分子内氢键的形成, 都使参与形成氢键的原化学键的键力常数降低, 吸收频率移向低波数方向; 但与之同时, 振动时偶极矩的变化加大, 因而吸收强度增加。以醇的羟基为例:

游离态	二聚体	多聚体
3610—3600cm ⁻¹	3500—3600cm ⁻¹	3200—3400cm ⁻¹

胺类化合物中的胺基 (NH₂ 或 NH) 能产生分子间缔合, 缔合后的胺基吸收频率往低波数方向移动, 多则可降低 100cm⁻¹ 甚至更多。羧酸分子能形成强烈的氢键, 使其羟基的吸收频率移至 2500—3000cm⁻¹, 形成一个宽谱带, 这是羧酸红外谱图的明显特征。

4. 质量效应 (氘代的影响)

含氢基团的氢原子被氘取代之, 基团的吸收频率会往低波数方向变化。设氘代后键力常数未发生变化, 并借用双原子分子振动频率的计算公式 (6-15), 可得到:

$$\frac{\nu_{X-D}}{\nu_{X-H}} = \sqrt{\frac{\mu_{X-D}}{\mu_{X-H}}} = \sqrt{\frac{\frac{m_X m_D}{m_X + m_D}}{\frac{m_X m_H}{m_X + m_H}}} = \sqrt{\frac{m_X + m_H}{m_X + m_D} \cdot \frac{m_D}{m_H}} \quad (6-26)$$

因为 $m_H = 1$, $m_D = 2$, 所以有:

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} = \sqrt{\frac{2(m_X + 1)}{m_X + 2}} \quad (6-27)$$

上述二式中, ν_{X-H} 和 ν_{X-D} 分别代表含氢官能团和该官能团氘代后的红外吸收频率, μ_{X-H} 和 μ_{X-D} 分别代表两个官能团的折合质量。

我们可将 $(m_X + 1)/(m_X + 2)$ 看为近似等于 1, 因而 (6-27) 式简化为:

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} \approx \sqrt{2} \quad (6-28)$$

用 (6-27) 式计算的伸缩振动频率与实验观测值能较好符合; 计算的弯曲振动频率与实验观测值相差稍大一些。

当对一些含氢基团的红外吸收峰的指认发生困难时，可将该官能团的氢进行氘代，该官能团的吸收峰应移向低波数，若氘代官能团的吸收频率与按(6-27)式计算所得值相符合，说明原指认是正确的。

以上所讨论的是分子结构发生变化及氢键的形成对官能团红外吸收频率的变化。至于分子中各基团的相互作用，如耦合、费米共振等已在6.2.2节中讨论，此处不再重复。

作图时，由于实验条件的不同会影响到样品分子的物理、化学状态，同样的样品，它们在固态、液态、气态下测出的红外谱图均有所不同（仅在傅里叶变换红外仪问世之后，气相样品作图才比较容易实现，即或如此，气体作图的情况较少见）。

一般样品均采用固相作图（溴化钾晶体与样品共同研磨压片或用石蜡油 nujol 调糊）重复性较好，用于鉴定最可靠。样品晶粒的大小、结晶方法等有时对谱图有些影响。样品也可液相作图，极性样品分子可能以缔合状态存在，还有溶剂与样品分子间的作用（其作用与所用溶剂的极性、浓度、温度等有关），且溶液中样品分子可能存在同分异构化的相互转换，因此，用溶液作图时，应注意上述各影响因素。

由于上述诸原因，当把未知物红外谱图与已知样品或标准谱图对比时，应注意作图条件，最好能以同样条件下作的图进行对比。

6.3.3 常见官能团的特征吸收频率

常见官能团红外吸收的特征吸收频率列于附录1。

6.4 红外谱图解析

6.4.1 红外吸收波段

红外谱图按波数可分为以下六个区，结合最常见的基团讨论如下：

1. $4000-2500\text{cm}^{-1}$

这是 X—H (X 包括 C、N、O、S 等) 伸缩振动区。

1) 羟基（醇和酚的羟基）

羟基的吸收处于 $3200-3650\text{cm}^{-1}$ 范围。羟基可形成分子间或分子内的氢键，而氢键所引起的缔合对红外吸收峰的位置、形状、强度都有重要影响。游离（无缔合）羟基仅存在于气态或低浓度的非极性溶剂的溶液中，其红外吸收在较高波数（ $3610-3640\text{cm}^{-1}$ ），峰形尖锐。当羟基在分子间缔合时，形成以氢键相连的多聚体，键力常数 k 值下降，因而红外吸收位置移向较低波数（ 3300cm^{-1} 附近），峰形宽而纯。羟基在分子内也可形成氢键，仍使羟基红外吸收移向低波数方向。羧酸内由于羰基和羟基的强烈缔合，吸收峰的底部可延伸到 $\sim 2500\text{cm}^{-1}$ ，形成一个很宽的吸收带。

当样品或溴化钾晶体含有微量水分时，会在 $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收峰，如含水量较大，谱图上在 $\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 处也有吸收峰（羟基无此峰），若要鉴别微量水与羟基，可观察指纹区内是否有羟基的吸收峰，或将干燥后的样品用石蜡油调糊作图，或将样品溶于溶剂中。以溶液样品作图，从而排除微量水的干扰。游离羟基的吸收因在较高波数（ $\sim 3600\text{cm}^{-1}$ ），且峰形尖锐，因而不会与水的吸收混淆。

2) 胺基

胺基的红外吸收与羟基类似，游离胺基的红外吸收在 $3300-3500\text{cm}^{-1}$ 范围，缔合后吸收位置降低约 100cm^{-1} 。

伯胺有两个吸收峰，因 NH_2 有两个 N-H 键，它有对称和非对称两种伸缩振动，这使得它与羟基形成明显区别，其吸收强度比羟基弱，脂肪族伯胺更是这样。

仲胺只有一种伸缩振动，只有一个吸收峰，其吸收峰比羟基的要尖锐些。

芳香仲胺的吸收峰比相应的脂肪仲胺波数偏高，强度较大。

叔胺因氮上无氢，在这个区域没有吸收。

3) 烃基

C-H 键振动的分界线是 3000cm^{-1} 。不饱和碳（双键及苯环）的碳氢伸缩振动频率大于 3000cm^{-1} 饱和碳（除三元环外）的碳氢伸缩振动频率低于 3000cm^{-1} ，这对分析谱图很重要。不饱和碳的碳氢伸缩振动吸收峰强度较低，往往在大于 3000cm^{-1} 处饱和碳的碳氢吸收峰的小肩峰形式存在（参阅图 6.20）。

$\text{C}\equiv\text{C-H}$ 的吸收峰在 $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ ，由于它的峰很尖锐，不易与其它不饱和碳氢吸收峰混淆。

饱和碳的碳氢伸缩振动一般可见四个吸收峰，其中两个属 CH_3 ： $\sim 2960(\nu_{as})$ 、 $\sim 2870(\nu_s)$ ，两个属 CH_2 ： $\sim 2925(\nu_{as})$ 、 $\sim 2850(\nu_s)$ 。由这两组峰的强度可大致判断 CH_2 和 CH_3 的比例（参阅图 6.14 及图 6.23）。

CH_2 或 CH_3 与氧原子相连时，其吸收位置都移向较低波数。

醛类化合物在 $\sim 2820\text{cm}^{-1}$ 及 $\sim 2720\text{cm}^{-1}$ 处有两个吸收峰，这是由 $\nu_{\text{C-H}}$ 和 $\delta_{\text{C-H}}$ 倍频间的费米共振所致。

2. $2500-2000\text{cm}^{-1}$

这是叁键和累积双键（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{>C}=\text{C}=\text{C}<$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 等）的伸缩振动区。在这个区域内，除有时作图未能全扣除空气背景中的二氧化碳（ $\nu_{\text{CO}_2}\sim 2365$ 、 2335cm^{-1} ）的吸收之外，此区间内任何小的吸收峰都应引起注意，它们都能提供结构信息。

3. $2000-1500\text{cm}^{-1}$

是双键的伸缩振动区，这是红外谱图中很重要的区域。

这个区域内最重要的是羰基的吸收，大部分羰基化合物集中于 $\sim 1650-1900\text{cm}^{-1}$ 。除去羧酸盐等少数情况外，羰基峰都尖锐或稍宽，其强度都较大，在羰基化合物的红外谱图中，羰基的吸收一般为最强峰或次强峰。

碳-碳双键的吸收出现在 $1600-1670\text{cm}^{-1}$ 范围，强度中等或较低。

烯基碳氢面外弯曲振动的倍频可能出现在这一区域。

苯环的骨架振动在 ~ 1450 、 ~ 1500 、 ~ 1580 、 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 。 $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 的吸收与 CH_2 、 CH_3 的吸收很靠近，因此特征不明显。后三处的吸收表明苯环的存在，但这三处的吸收不一定同时存在。原则上，当苯环与其它基团有 $\pi-\pi$ 共轭或 $p-\pi$ 共轭（该基团具有未共用电子对）时才有 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 处的吸收。苯环还有所谓 $5-6\mu$ ($2000\sim 1667\text{cm}^{-1}$) 谱带，它是碳氢面外弯曲振动的倍频和组频，这对判别苯环的取代位置有一定帮助。这些吸收峰强度弱，又受该区域内其它峰的干扰，因此， $5-6\mu$ 谱带的用途

不大，但对于在这一区域内无别的吸收的化合物，可给出苯环取代的信息。

杂芳环和苯环有相似之处，如吡喃在 ~ 1600 、 ~ 1500 、 $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 三处均有吸收谱带，吡啶在 ~ 1600 、 ~ 1570 、 ~ 1500 、 $\sim 1495\text{cm}^{-1}$ 处有吸收。

这个区域除上述碳-氧、碳-碳双键吸收之外，尚有 C—N、N=O 等基团的吸收。含—NO₂ 基团的化合物（包括硝基物、硝酸酯等），因两个氧原子连在同一氮原子上，因此具有对称、非对称两种伸缩振动，但只有反对称伸缩振动出现在这一区域。

4. 1500—1300 cm^{-1}

除前面已讲到苯环（其中 ~ 1450 、 $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 的红外吸收可进入此区）、杂芳环（其吸收位置与苯环相近）、硝基的 ν_s 等的吸收可能进入此区之外，该区域主要提供了 C—H 弯曲振动的信息。

甲基在 ~ 1380 、 $\sim 1460\text{cm}^{-1}$ 同时有吸收，当前一吸收峰发生分叉时表示偕二甲基（二甲基连在同一碳原子上）的存在，这在核磁共振尚未广泛应用之前，对判断偕二甲基起过重要作用，现在也可以作为一个鉴定偕二甲基的辅助手段。

CH₂ 仅在 $\sim 1470\text{cm}^{-1}$ 处有吸收。

5. 1300—910 cm^{-1}

所有单键的伸缩振动频率、分子骨架振动频率都在这个区域。部分含氢基团的一些弯曲振动和一些含重原子的双键（P=O，P=S 等）的伸缩振动频率也在这个区域。弯曲振动的键力常数 k 是小的，但含氢基团的折合质量 μ 也小，因此某些含氢官能团弯曲振动频率出现在此区域。虽然双键的键力常数 k 大，但两个重原子组成的基团的折合质量 μ 也大，所以使其振动频率也出现在这个区域。由于上述诸原因，这个区域的红外吸收频率信息十分丰富。

6. 910 cm^{-1} 以下

苯环因取代而产生的吸收（900—650 cm^{-1} ）是这个区域很重要的内容。这是判断苯环取代位置的主要依据（吸收源于苯环 C—H 的弯曲振动）。

烯的碳氢弯曲振动频率处于本区及前一区（1300—900 cm^{-1} ）。

6.4.2 指纹区和官能团区

从前面六个区的讨论我们可以看到，由第 1—4 区（即从 4000 到 1300 cm^{-1} 范围）的吸收都有一个共同点：每一红外吸收峰都和一定的官能团相对应。因此，就这个特点而言，我们称这个大区为官能团区。第 5 和第 6 区与官能团区不同。虽然在这个区域内的一些吸收也对应着某些官能团，但大量的吸收峰仅显示了化合物的红外特征，犹如人的指纹，故称为指纹区。

官能团区和指纹区的存在是容易理解的。含氢的官能团由于折合质量小；含双键或三键的官能团因其键力常数大；这些官能团的振动受其分子剩余部分影响小，它们的振动频率较高因而易于与该分子中的其它振动相区别。这个高波数区域中的每一个吸收，都和某一含氢官能团或含双键、三键的官能团相对应，因此形成了官能团区。另一方面，分子中不连氢原子的单键的伸缩振动及各种键的弯曲振动由于折合质量大或键力常数小，这些振动的频率相对于含氢官能团的伸缩振动及部分弯曲振动频率或相对于含双

键、三键的官能团的伸缩振动频率都处于低波数范围，且这些振动的频率差别不大；其次是在指纹区内各种吸收频率的数目多；再则是在该区内各基团间的相互连接易产生各种振动间较强的相互耦合作用；第四是化合物分子存在骨架振动。基于上述诸多原因，因此在指纹区内产生了大量的吸收峰，且结构上的细微变化都可导致谱图的变化，即形成了该化合物的指纹吸收。

由上述可知，红外吸收的六个波段归纳为指纹区和官能团区。存在着这两个大区，既有上述的理论解释，也是实验数据的概括：波数大于 1300cm^{-1} 的区域为官能团区，波数小于 1300cm^{-1} 的区域是指纹区。官能团区的每个吸收峰表示某官能团的存在（应顾及强度和峰形），原则上每个吸收峰均可找到归属。指纹区的吸收峰数目较多，往往其中的大部分不能找到归属，但这大量的吸收峰表示了有机化合物分子的具体特征，犹如人的指纹。虽然有上述情况，某些同系物的指纹吸收可能相似，不同的制样条件也可能引起指纹区吸收的变化，这两点都是需要注意的。

指纹区中 $650-910\text{cm}^{-1}$ 区域又称为苯环取代区，苯环的不同取代位置会在这个区域内有所反映。

指纹区和官能团区的不同功用对红外谱图的解析很理想。从官能团区可找出该化合物存在的官能团；指纹区的吸收则宜于用来与标准谱图（或已知物谱图）进行比较，得出未知物与已知物结构相同或不同的确切结论。官能团区和指纹区的功用正好相互补充。

下面列出 14 张红外谱图，读者可结合附录 1、2 进行分析。

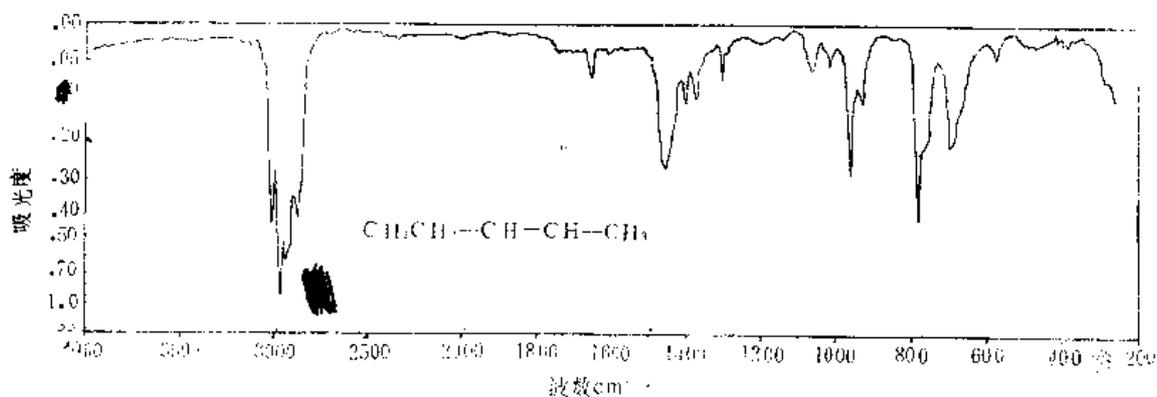


图 6.5

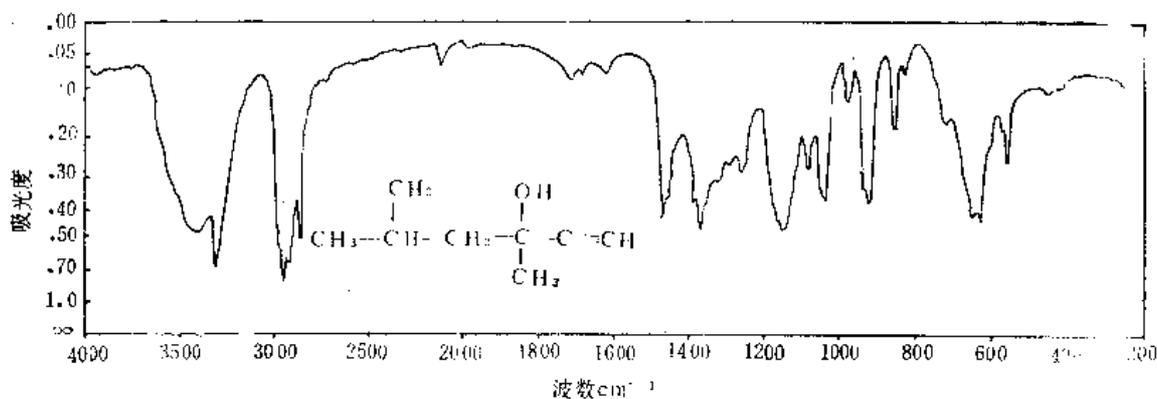


图 6.6

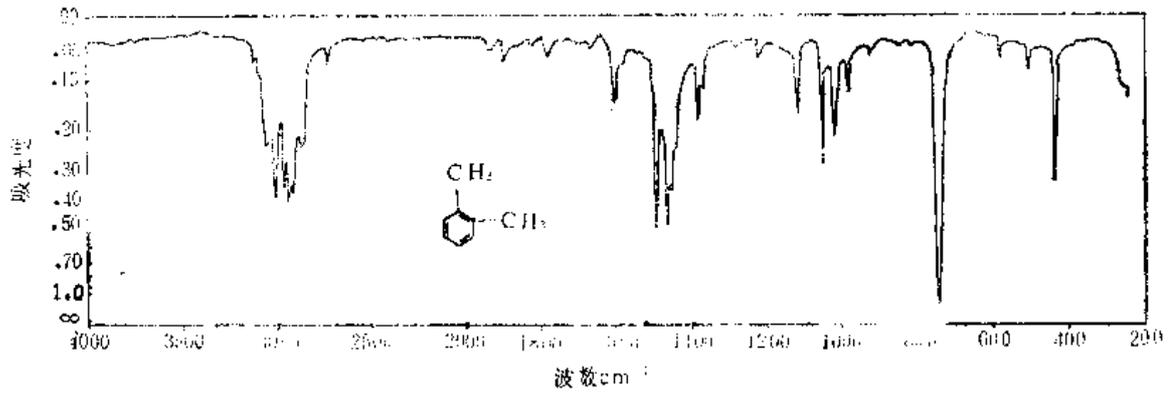


图 6.7

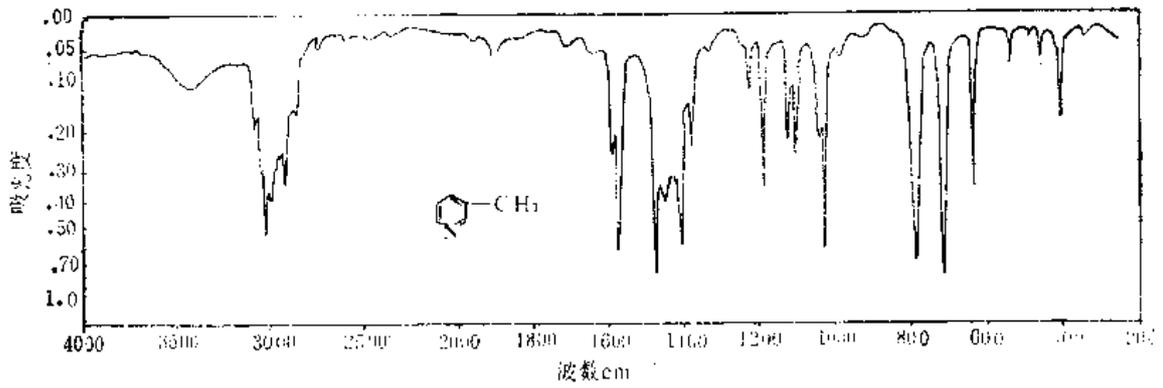


图 6.8

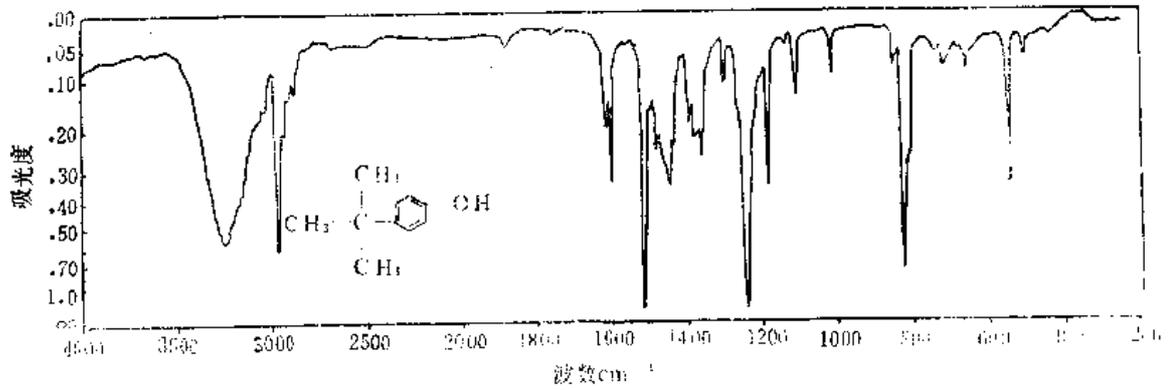


图 6.9

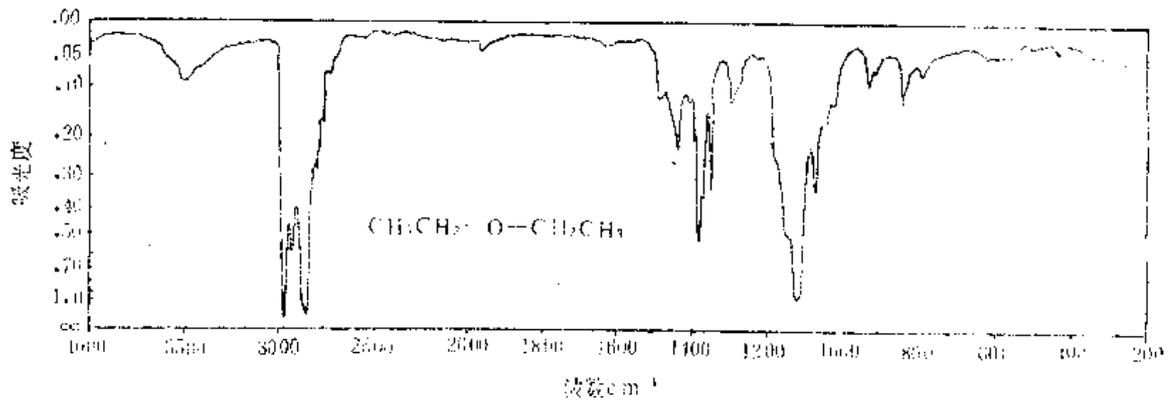


图 6.10

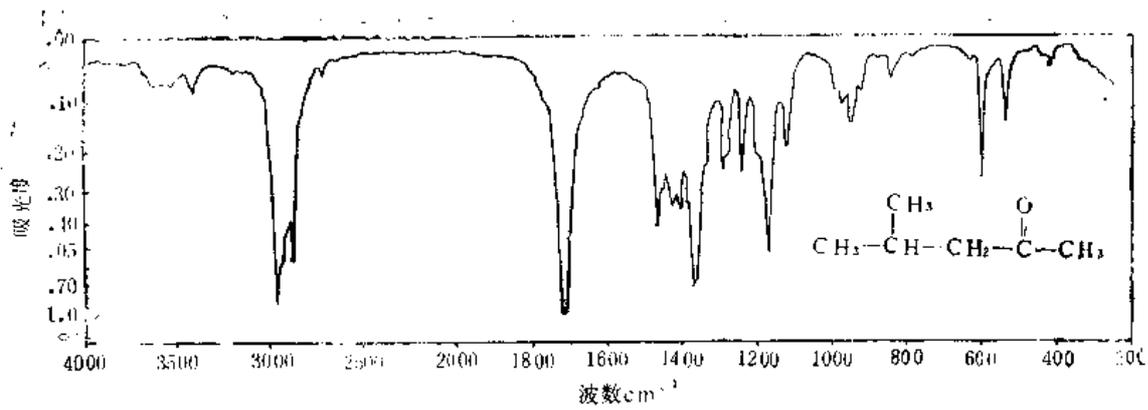


图 6.11

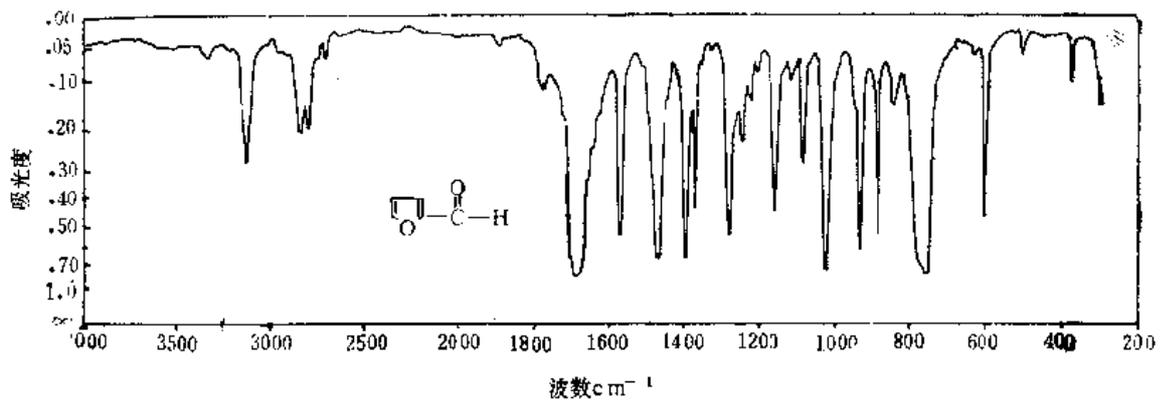


图 6.12

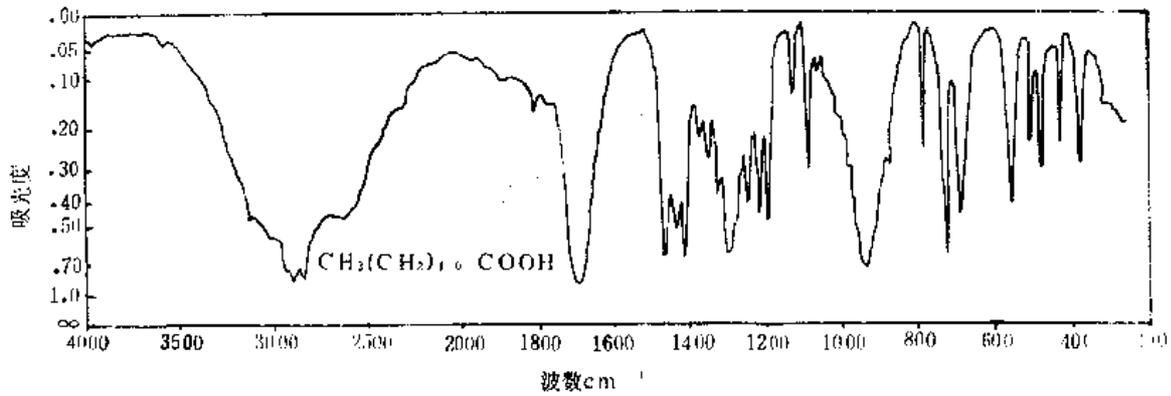


图 6.13

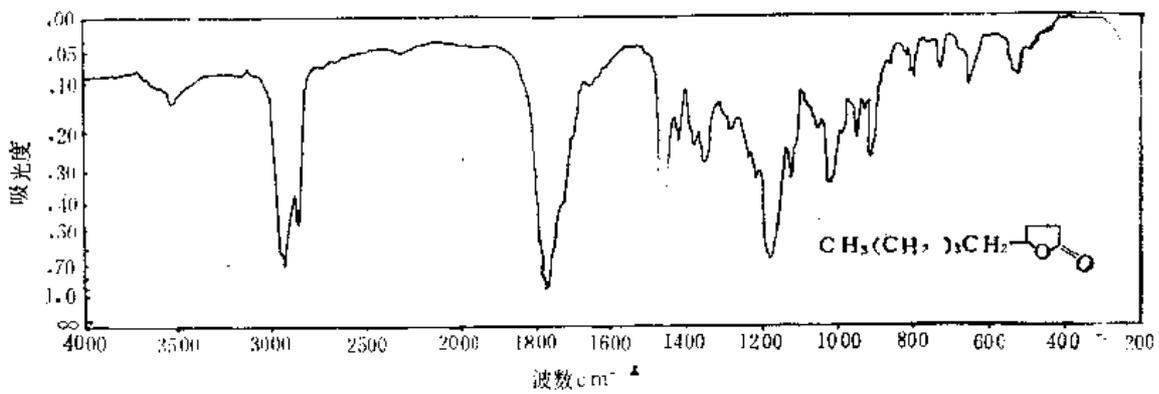


图 6.14

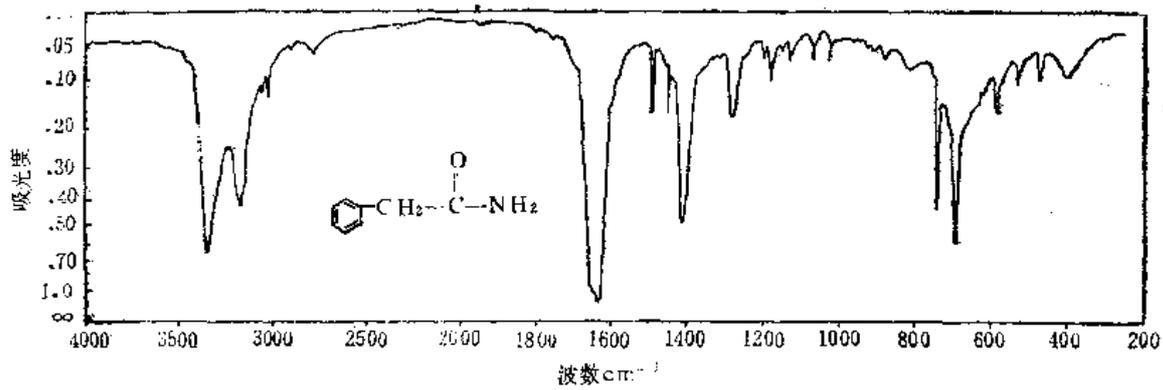


图 6.15

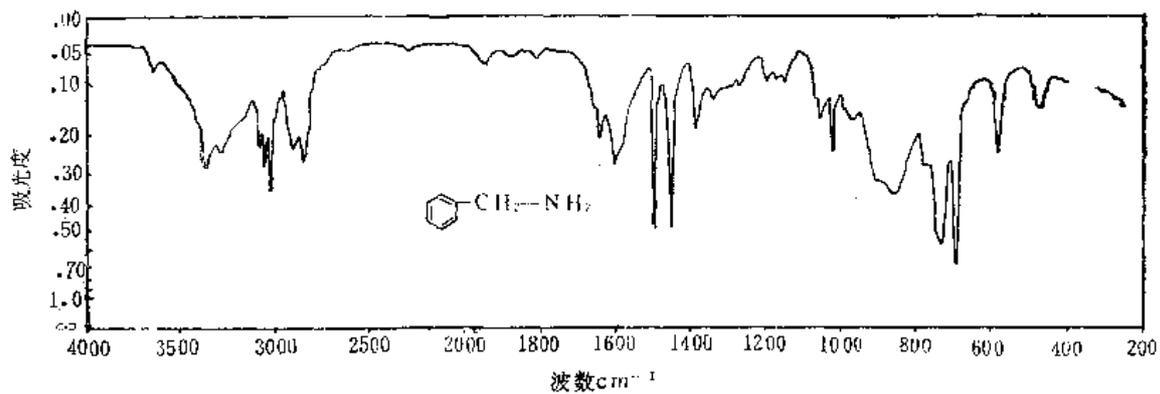


图 6.16

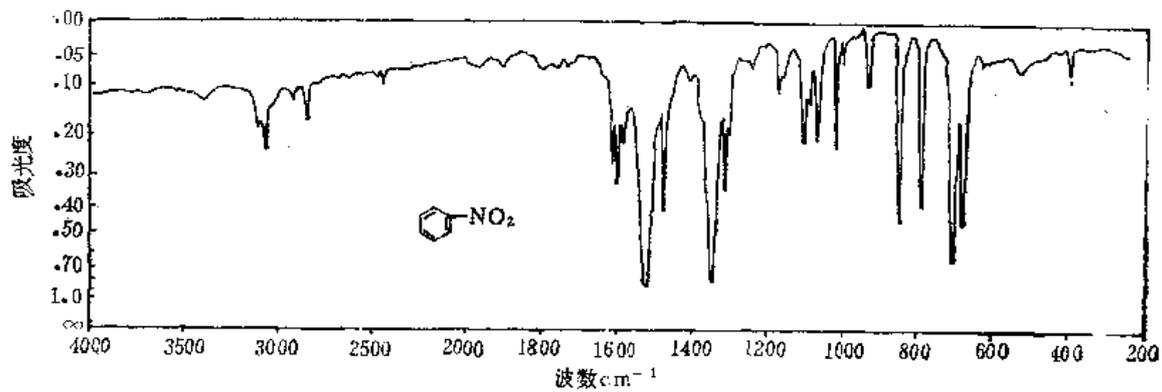


图 6.17

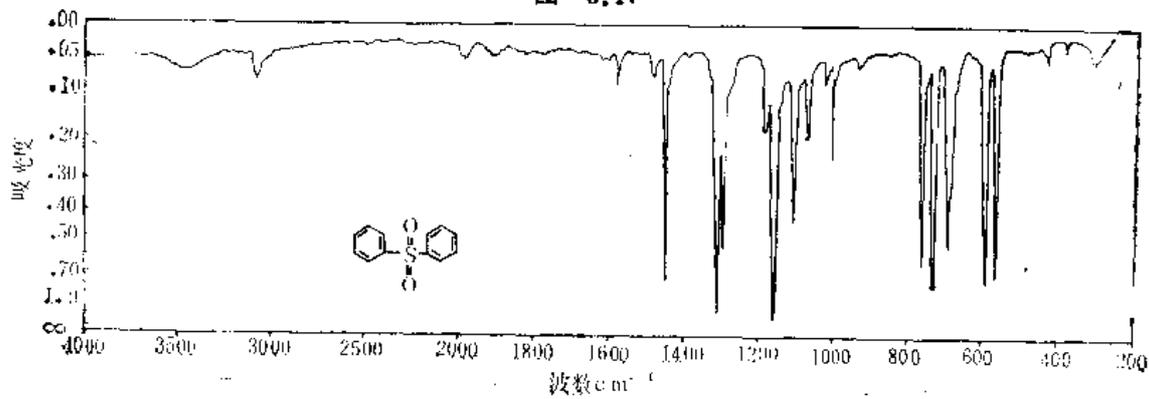


图 6.18

6.4.3 红外谱解析要点及注意事项

1. 红外吸收谱的三要素（位置、强度、峰形）

在解析红外谱时，要同时注意红外吸收峰的位置、强度和峰形。吸收峰的位置（即吸收峰的波数值）无疑是红外吸收最重要的特点，因此各红外专著都充分地强调了这点。然而，在确定化合物分子结构时，必须将吸收峰位置辅以吸收峰强度和峰形来综合分析，可是这后两个要素往往则未得到应有的重视。

测试化合物的紫外吸收时，常常未定量地配制溶液，且紫外吸收峰的数目又少（化合物很少有两个以上的吸收峰），因此往往缺乏对紫外吸收强度的相互比较和判断。化合物的红外吸收则与紫外吸收不同，每种有机化合物均显示若干红外吸收峰，因而易于对各吸收峰强度进行相互比较。从大量的红外谱图可归纳出各种官能团红外吸收的强度变化范围。所以，只有当吸收峰的位置及强度都处于一定范围时，才能准确地推断出某官能团的存在。以羰基为例，羰基的吸收是比较强的，如果在 $1680-1780\text{cm}^{-1}$ （这是典型的羰基吸收区）有吸收峰，但其强度低，这并不表明所研究的化合物存在有羰基，而是说明该化合物中存在着羰基化合物的杂质。吸收峰的形状也决定于官能团的种类，从峰形可辅助判断官能团。以缩合羟基、缩合伯胺基及炔氢为例，它们的吸收峰位置只略有差别，但主要差别在于吸收峰形不一样：缩合羟基峰圆滑而钝；缩合伯胺基吸收峰有一个小的分岔；炔氢则显示尖锐的峰形。

总之，只有同时注意吸收峰的位置、强度、峰形，综合地与已知谱图进行比较，才能得出较为可靠的结论。

2 同一基团的几种振动的吸收峰是同时存在的。

对任意一个官能团来讲，由于存在伸缩振动（某些官能团同时存在对称和反对称伸缩振动）和多种弯曲振动，因此，任何一种官能团会在红外图的不同区域显示出几个吸收峰。所以，只有当几处应该出现吸收峰的地方都显示吸收峰时，方能得出该官能团存在的结论。以甲基为例，在 2960 、 2870 、 1460 、 1380cm^{-1} 处都应有 C—H 的吸收峰出现。以长链 CH_2 为例， 2920 、 2850 、 1470 、 720cm^{-1} 处都应出现吸收峰。当分子中存在酯基时，能同时见到羰基吸收和 C—O—C 的吸收（ $1050-1300\text{cm}^{-1}$ 的两个吸收峰）。

对每一处的吸收峰，如同前述，都应同时注意它的位置、强度和峰形三要素。

3. 红外谱图解析顺序

在解析红外谱图时，可先观察官能团区，找出该化合物存在的官能团，然后再查看指纹区。如果是芳香族化合物，应找出苯环取代位置。由指纹区的吸收峰与已知化合物红外谱或标准红外谱图对比，可判断未知物与已知物结构是否相同。后面将举例说明红外谱的解析步骤。

4. 标准红外谱图的应用

最常见的红外标准谱图为萨特勒（*Sadtler*）红外谱图集和 DMS (*documentation of molecular spectroscopy*) 卡片，尤以前者最为常见。

萨特勒谱图集有几个突出的优点：

1) 谱图收集丰富

该谱图中有棱镜和光栅两种仪器的谱图。较广泛使用的光栅谱仪谱图集已收集有七万多张红外谱。

2) 备有多种索引, 检索方便

① 化合物名称顺序索引 (*alphabetical index*): 由化合物名称即可找出其谱图。

② 化合物分类索引 (*chemical classes index*): 化合物共分 89 类, 化合物种类按字母顺序排列。

③ 官能团字母顺序索引 (*functional group alphabetical index*)。

④ 分子式索引 (*molecular formular index*): 按元素 C、H、Br、Cl、F、I、N、O、P、S、Si、M (金属离子) 顺序排列, 使用时十分方便。

⑤ 分子量索引 (*molecular weight index*)。

⑥ 波长索引 (*wave length index*): 从红外谱的几个主要吸收峰的波长, 查出谱图的号码及该化合物名称。

3) 萨特勒同时出版了红外 (其中又分为棱镜和光栅两种)、紫外、核磁氢谱、核磁碳谱的标准谱图, 还有这五种谱的总索引。从总索引可以很快查到某一种化合物的几种谱图 (除质谱以外)。这对未知物结构鉴定提供了极为方便的条件。现又出版了拉曼谱图集。

4) 萨特勒谱图包括市售商品的标准红外谱图: 如溶剂、单体和聚合物、增塑剂、热解物、纤维、医药、表面活性剂、纺织助剂、石油产品、颜料和染料……, 每类商品又按其特性细分, 这对于针对各类商品进行的研究十分方便, 这是其它标准谱图所不及的。

6.4.4 红外谱解析举例

例题一: 某未知物的分子式为 $C_{12}H_{24}$, 试从其红外谱图 (图 6.19) 推出它的结构。

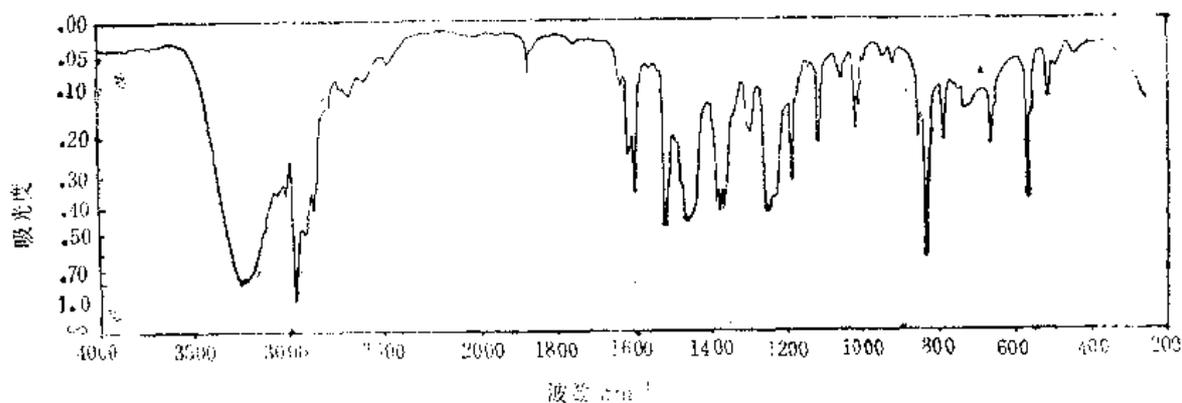


图 6.19

解: 由其分子式可计算出该化合物的不饱和度为 1, 即该化合物分子具有一个烯基或一个环。

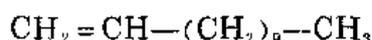
注: 271 的图与 272 的图对调

3075 cm^{-1} 处有吸收峰, 说明存在与不饱和碳相连的氢, 因此, 该化合物肯定为烯, 在 1640 cm^{-1} 还有 C=C 伸缩振动吸收, 更进一步证实了烯基的存在。

3000—2800 cm^{-1} 的吸收峰组说明有大量饱和碳的存在, 在 2920、2850 cm^{-1} 的强吸收, 说明 CH_2 的数目远大于 CH_3 的数目, 由此可推测该化合物为一长直链烃。715 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动吸收也进一步说明长碳链的存在 (此数值偏低, 参阅附录 1)。

980、915 cm^{-1} 处的 C—H 弯曲振动吸收说明该化合物有端乙烯基。

综上所述, 该未知物结构应为:



其余吸收峰的指认为:

1460 cm^{-1} 处吸收峰归属于 CH_2 (其中也有 CH_3 的贡献), 2960、2870、1375 cm^{-1} 等归属于 CH_3 。

例题二: 未知物分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, 试从其红外谱图 (图 6.20) 推测其结构。

解: 从其分子式可计算出该化合物的不饱和度为 4, 由此估计该化合物可能含苯环。

3240 cm^{-1} 的强而宽的吸收应归于缔合羟基 (这是缔合羟基的典型峰形), 叠加在此宽吸收峰上 3060、3020 cm^{-1} 处的吸收说明存在与不饱和碳相连的氢。

2960、2870 cm^{-1} 处有强吸收, 而在 2920 cm^{-1} 处的吸收则相对很弱, 这说明甲基的数目大于亚甲基的数目。

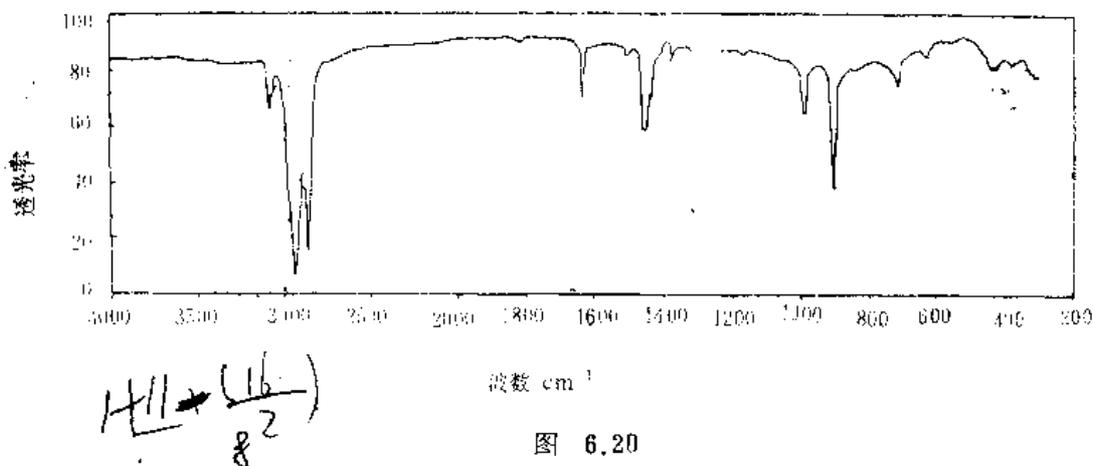


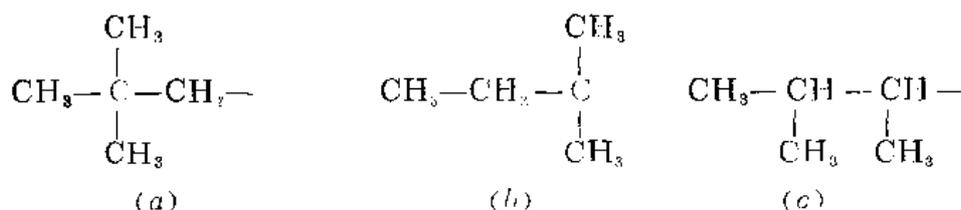
图 6.20

1635、1600、1530 cm^{-1} 处的吸收说明化合物存在苯环, 这证实了来自不饱和度的设想。830 cm^{-1} 处的强吸收, 说明苯环为对位取代。

剩下的问题是: 1. 羟基是属于醇还是酚? 2. 分子式中除去苯环及羟基外, 余下的 C_5H_{11} 是什么结构?

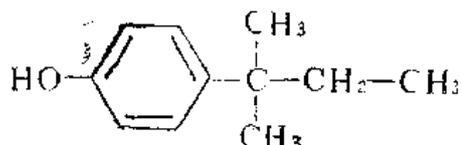
进一步观察谱图, 1245 cm^{-1} 处有较强的 C—O 伸缩振动吸收, 而在 1050—1150 cm^{-1} 处却无较强的醇类的 C—O 伸缩振动吸收, 因此可估计该化合物为酚 (单靠红外谱常常不能完全确定结构)。

剩下的 C_5H_{11} 需定结构。前面已分析过甲基的数目大于亚甲基数目, 因此, 该烷基必须分枝, 有三种可能的结构:



当烷基结构为(a)时，三个甲基和季碳形成一个特丁基，这时在 $1360-1380\text{cm}^{-1}$ 处应出现分枝，即存在有两个吸收峰，而现在谱图中该区域却有三个吸收峰，由此可估计烷基的结构为(b)或(c)。

通过与标准红外图的对比，知该未知物结构如下：



官能团区其余吸收峰指认如下： $1880, 1760\text{cm}^{-1}$ 处为对位取代苯环 $5-6\mu$ 的吸收。 1460cm^{-1} 处为 CH_3, CH_2 的吸收。

例题三：未知物分子式为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ ，试从其红外谱图（图 6.21）推出其结构。

解：由其分子式可计算出该化合物不饱和度为 1（设 N 为 3 价）或 2（设 N 为 5 价）。由此可见该未知物不饱和度的确定有赖于对含 N 官能团的确定。

3370cm^{-1} 处宽而强的吸收是典型的缔合羟基的吸收，结合 1050cm^{-1} 处的吸收，可推断该羟基为伯醇。

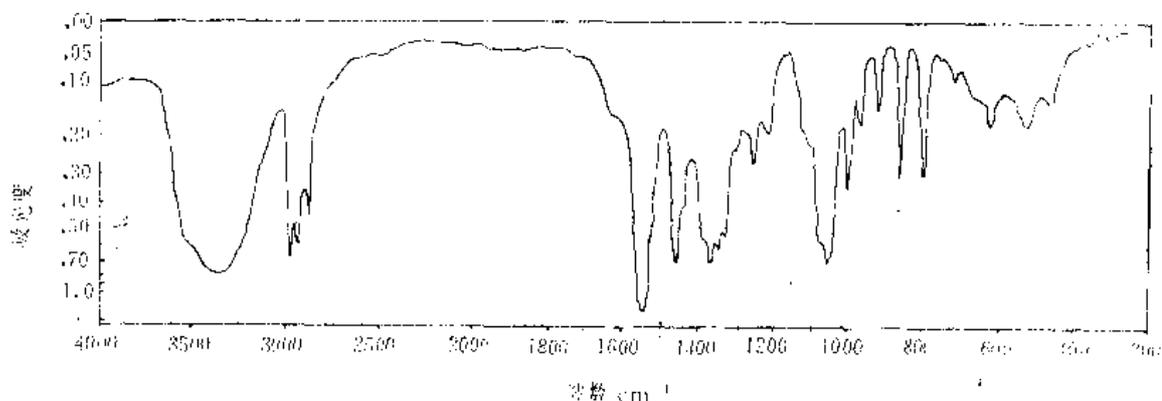


图 6.21

$2970, 2930, 2870\text{cm}^{-1}$ 等处的吸收说明该化合物中同时存在 CH_3, CH_2 。

$3100-3000\text{cm}^{-1}$ 及 $1700-1600\text{cm}^{-1}$ 范围无吸收，说明无烯基的存在。

未见 NH，该化合物也不可能含脂环（该化合物仅含四个碳原子，其中的甲基还不可能参与组环），因此，不饱和度应来自 N 原子。

$1545, 1365\text{cm}^{-1}$ 两处的强吸收说明该未知物含硝基。这两个吸收位置（波数较大）正好与脂肪族的硝基红外吸收位置相吻合。

$1360-1380\text{cm}^{-1}$ 处未见有偕二甲基的特征吸收。

综上所述，该未知物的结构单元为： $-\text{NO}_2, -\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$ 。该未知物

的可能结构为:



单靠未知物红外谱, 在(a)、(b)之间进行选择是有困难的。只有依靠与标准红外谱图对比, 方可作出结论。(答案是(a))

例题四: 未知物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, 试从其红外谱图(图 6.22)推出其结构。

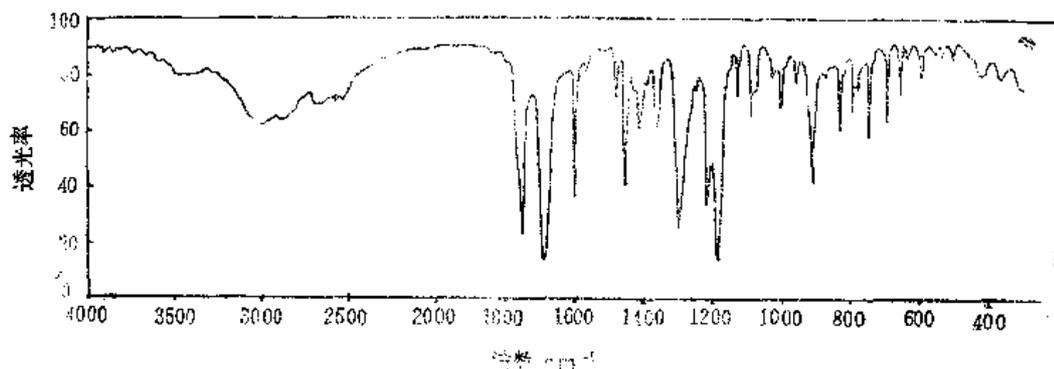


图 6.22

解: 从该未知物分子式可计算出其饱和度为 6, 由此可估计该未知物含有苯环, 否则难以达到 6 个不饱和度。

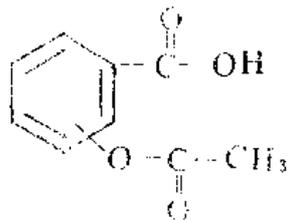
3000cm^{-1} 附近的吸收峰底部一直延伸到 2300cm^{-1} , 这说明羟基的缔合极为牢固, 这是典型的羧酸羟基的吸收峰形。由于这个宽的吸收峰, 其它含氢基团的吸收表现不明显。

1745 、 1685cm^{-1} 的两个强吸收十分引人注目, 从位置、强度、峰形来看都说明这是两个羰基的吸收。

1745cm^{-1} 处是典型的羧酸酯的羰基的吸收, 从这个吸收位置说明酯的羰基和别的不饱和键无共轭关系。

1685cm^{-1} 的吸收也属羰基的吸收范围, 但其波数较低。酰胺的羰基吸收应在这个位置, 而未知物不含有 N。另外的可能性则为共轭的醛、酮、羧酸的羰基的吸收。因为前面已分析过该未知物含有羧酸官能团, 因此, 该未知物中羧酸的羰基应和其它不饱和键共轭。

1600cm^{-1} 处的吸收说明苯环的存在。由于苯环是唯一可能和羧酸的羰基共轭的基团。而羧酸酯的羰基又不可能和苯环共轭, 因此, 该未知物的结构为:



完全由红外图的分析难以知道苯环上两个强极性基团的取代位置，这只能由查对红外标准谱图来确定。（答案为邻位二取代）

例题五： 未知物分子式为 $C_{11}H_{12}O$ ，试从其红外谱图（图 6.23）推出其结构。

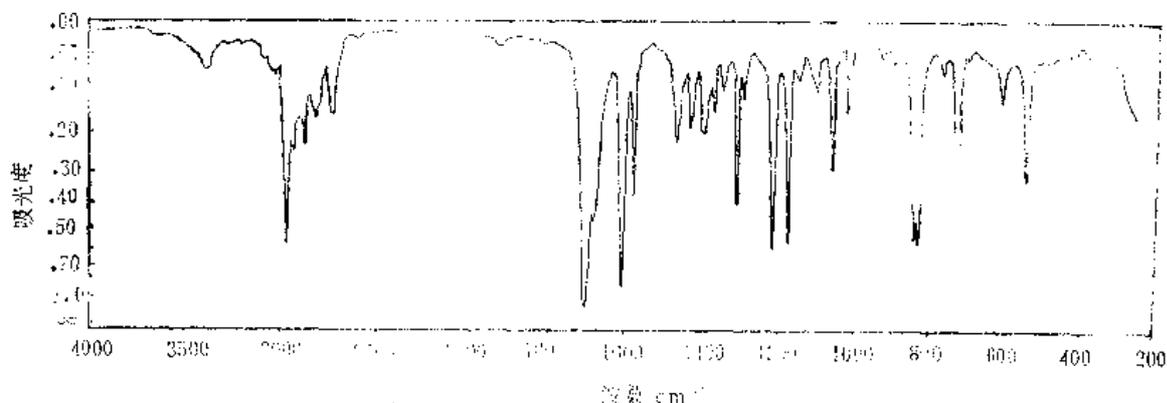


图 6.23

解： 从该未知物分子式可计算出其不饱和度为 5，由此可估计未知物可能含苯环。
 3400cm^{-1} 处的吸收由于其强度很低，不能认为是 OH 或 NH 的吸收。

略大于 3000cm^{-1} 范围的弱吸收表示该化合物中存在与不饱和碳原子相连的氢。

2960 、 2870cm^{-1} 明确显示了 CH_3 的吸收。

2820 、 2720cm^{-1} 处的吸收应引起注意。它超出了 CH_3 、 CH_2 的 C—H 伸缩振动频率范围，由附录 2 知道这二处的吸收是醛基中 C—H 伸缩振动和 C—H 弯曲振动倍频的费米共振频率。醛的存在进一步由 1700cm^{-1} 处强而尖锐的羰基吸收所证实。这个醛羰基的吸收频率较普通饱和醛羰基吸收频率（约 1725cm^{-1} ）为低。这说明它为 α 、 β -不饱和醛，即醛的羰基和另外的不饱和键有共轭关系。

1610 、 1575cm^{-1} 处的吸收明确表示苯环的存在。

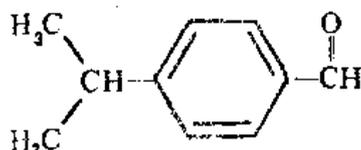
1390 、 1365cm^{-1} 处的吸收说明存在有偕二甲基。

该未知物的不饱和度为 5，苯环占去四个，醛基占去一个，正好吻合。因醛基必须与另外的双键共轭，因此该未知物必为芳醛。

余下的元素组成为 C_5H_7 ，由于偕二甲基的存在， C_5H_7 只能是异丙基。

两个取代基的相互位置可由 830cm^{-1} 处的吸收来推断， 830cm^{-1} 是苯环上两个邻氢的吸收位置，所以必为对位取代苯。

综上所述，该未知物的结构为：



例题六： 今有一未知物，初步推测其结构为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NOH}$ ，其红外谱图如图 6.24 所示，问该红外谱图是否与所述结构相符。

解： 3340cm^{-1} 附近有很宽而强的吸收，即为缔合的羟基吸收，这与肟的羟基吸收相符。叠加在这个宽吸收峰上有与不饱和碳相连的氢的 C—H 伸缩振动吸收（ 3060 、

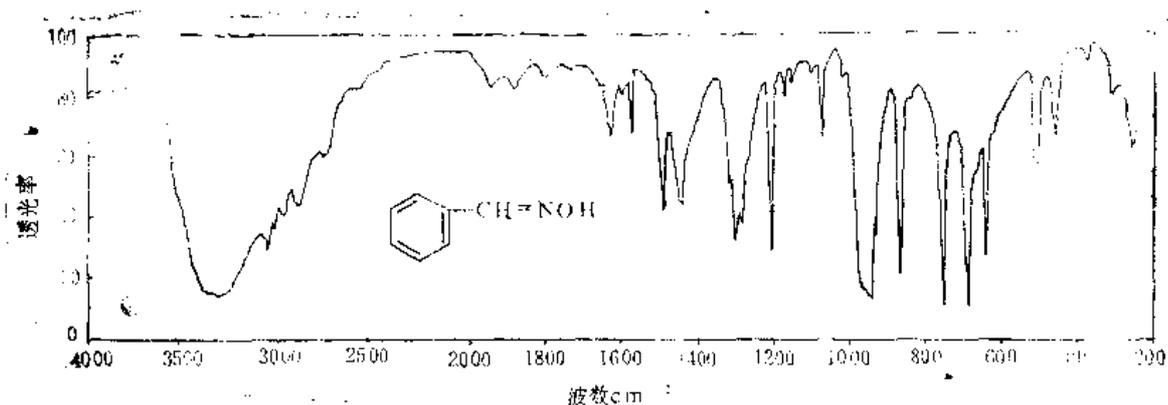


图 6.24

3020 cm^{-1})。

1630 cm^{-1} 为 C=O 双键吸收频率。

1600、1580、1490 cm^{-1} 为苯环的吸收。

950 cm^{-1} 可见到的 N—O 伸缩振动吸收。

755、690 cm^{-1} 为单取代苯环的吸收。

综上所述，该红外谱图与所述结构相符。

6.5 拉曼光谱的原理及应用

拉曼光谱和红外光谱同属分子振动光谱，但就原理而论，二者却有很大的差别：红外光谱是吸收光谱，而拉曼光谱则是散射光谱。

当一束入射光通过样品时，在各个方向均发生散射，拉曼光谱仪收集和检测与入射光成直角的散射光。因所收集和检测的散射光强度非常低，所以，拉曼光谱的应用及发展受到很大的限制，而红外光谱却发展极为迅速。60年代激光广为应用和发展。拉曼光谱仪使用激光作光源，光的单色性好且强度大幅度提高，从而大大地提高了拉曼散射的强度，因此新型的激光拉曼光谱仪使拉曼光谱进入了一个新时期。从此，拉曼光谱在有机化学、生物化学等领域得到了日益广泛的应用，并不断取得新的成果。

6.5.1 拉曼光谱原理

从光的波动性或从光的微粒性都可以解释拉曼散射，但在阐述拉曼光谱的原理之前，需先讨论光的散射。

1. 光的散射

雷利散射(rayleigh scattering) 当来自光源的光照射到样品上时，除被吸收的光之外，绝大部分光沿入射方向穿过样品，极少部分光则改变方向，即发生了光的散射。散射光的波长与入射光波长相同，这种散射称为雷利散射。雷利散射的强度与入射光波长的四次方成反比，这正是晴天时天空呈现蔚蓝色的原因（组成白色的各色光线中，蓝光的波长最短，因而散射光强度最大。）。

拉曼散射 1923年，德国物理学家 A.Smekal 预言，当光照射物质时，除有波长

不改变的散射光(雷利散射)外,还应该存在波长发生改变的散射光。这个预言在 1928 年由印度物理学家拉曼(C.V. Raman)通过实验所证实,这种散射被命名为拉曼散射。

2. 从光的微粒性分析拉曼散射的产生

光由光子组成,光子所具有的能量为:

$$E = h\nu$$

式中: h 为普郎克常数;

ν 为光的频率。

雷利散射是光子与样品分子间发生的弹性碰撞。碰撞时只是方向发生改变而未发生能量的交换,因此散射光的频率未发生改变。

拉曼散射则是光子和样品分子间发生了非弹性碰撞,即光子除运动方向的改变之外尚有能量的改变。在碰撞时,光子将一部分能量传递给样品分子或从样品分子获得一部分能量,即光子的能量减少或增加,因而改变了光的频率。

我们可以从另一角度来讨论光子和物质分子的作用。样品分子处于电子能级和振动能级的基态,入射光子的能量远大于振动能级跃迁所需的能量。样品分子吸收光子达到准激发状态,而样品分子在准激发态是不稳定的,它将回到电子能级的基态。若分子回到振动能级基态并发射光子,光子的能量未发生改变,这就是雷利散射。若样品分子回到振动的(第一)激发态,发射的光子的能量小于入射光光子的能量,就产生斯托克斯(Stokes)线,其频率为:

$$\nu_s = \nu_0 - \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (6-29)$$

式中: ν_s 为斯托克斯线频率;

ν_0 为入射光频率;

E_0 、 E_1 分别为分子在振动基态、振动第一激发态的能量;

h 为普郎克常数。

如果样品分子处于电子能级基态、振动能级的激发态,入射光光子使之跃迁到准激发态,该分子再回到电子能级基态、振动能级基态时,此时发射出的光子的能量则大于入射光子的能量,这产生反斯托克斯线,其频率为:

$$\nu_{as} = \nu_0 + \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (6-30)$$

式中各物理量同(6-29)式。从这两个式子可知,斯托克斯线和反斯托克斯线(雷利线的两侧且间距相等(以频率为横坐标))。

上述过程可用图 6.25 表示。

斯托克斯线和反斯托克斯线统称为拉曼谱线。由于振动能级间距大,由波尔兹曼定律可知,在通常情况下,分子绝大多数处于

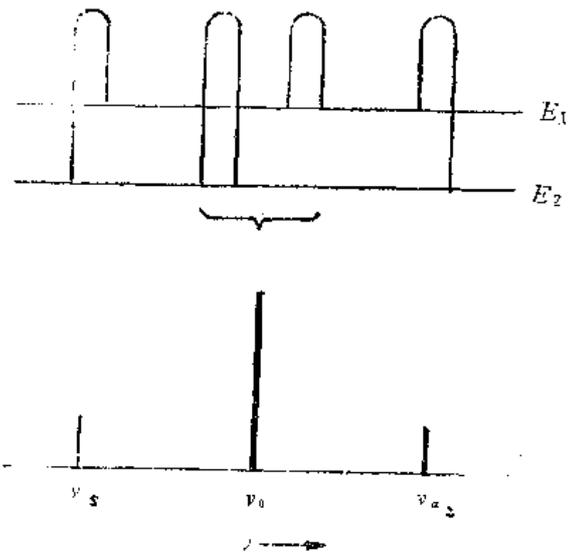


图 6.25 雷利散射和拉曼散射

振动能级基态，所以，斯托克斯线的强度远远强于反斯托克斯线，拉曼光谱仪一般也就记录斯托克斯线。

以上从光的微粒性讨论了拉曼散射，可以清楚地看出斯托克斯线和反斯托克斯线的位置和分子振动能级的关系以及上述二线的强度比较。

3. 从光的波动性分析拉曼散射的产生

光是电磁波，即它是沿某一方向传播的交变电场。交变电场和交变磁场是相互垂直的，其交变电场可用式 (6-31) 描述：

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu't) \quad (6-31)$$

式中：\$E\$ 为在任意 \$t\$ 时刻的电场强度；

\$E_0\$ 为交变电场最大强度值，即振幅；

\$\nu'\$ 为交变电场的频率。

样品分子的电子云在交变电场的作用下会诱导出电偶极矩：

$$\mu = \alpha E \quad (6-32)$$

式中：\$\mu\$ 为样品分子诱导的偶极矩；

\$E\$ 为入射光的交变电场强度；

\$\alpha\$ 是分子的极化率 (*polarizability*)。

分子极化率是分子的属性，它反映该分子在电场作用下，电子移动的难易。

当分子的振动引起分子极化率改变时，即产生拉曼散射。以双原子分子为例，设分子极化率随振动而变化，它可按泰勒级数展开，若忽略高次项，即有：

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \quad (6-33)$$

式中：\$\alpha_0\$ 为分子在平衡位置的极化率；

\$q = (r - r_0)\$，即双原子分子核间距 \$r\$ 与平衡核间距 \$r_0\$ 之差，即前面 6.2.1 叙述之振动坐标。

\$\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0\$ 表示在平衡位置处 \$\alpha\$ 对 \$q\$ 的导数。

将 (6-31)、(6-33) 及 (6-14) 式代入 (6-32) 式：

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E \\ &= \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \right] E_0 \cos(2\pi\nu't) \\ &= \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos 2\pi\nu t \right] E_0 \cos(2\pi\nu't) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu't + q_0 E_0 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 (\cos 2\pi\nu t)(\cos 2\pi\nu't) \end{aligned} \quad (6-34)$$

运用三角函数关系式：

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)] \quad (6-35)$$

于是，(6-34) 式可写为：

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu' t + \frac{1}{2} q_0 E_0 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu' + \nu)t + \cos 2\pi(\nu' - \nu)t] \quad (6-36)$$

上式中第一项 $\alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu' t$ 对应于样品分子产生的波长未发生变化的雷利散射。第二项反映当分子极化率随振动而改变[即 $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ 不为零]时, 分子会产生与入射光频率不同的散射光, 散射光与入射光频率的差值即为分子的振动频率, 这就是拉曼散射。

红外吸收和拉曼散射的频率都是分子的振动频率, 但有红外吸收的分子振动是分子振动时有偶极矩的变化的振动; 而有拉曼散射的分子振动则是分子振动时有极化率的改变的振动。由于上述原因, 一般极性基团红外吸收明显, 非极性基团红外吸收不明显, 这时往往就需求助于拉曼光谱。

从理论上可以证明: 凡具有对称中心的分子, 若红外吸收是活性的, 则拉曼散射是非活性的; 反之, 若红外吸收是非活性的则拉曼散射是活性的。

我们所研究的化合物, 一般情况下是不具对称中心的, 很多基团常常同时具有红外活性和拉曼活性。当然, 在两种谱图中各峰之间的强度比可能有所不同, 有些基团的振动则既无红外活性也无拉曼活性, 如乙烯分子的扭曲振动。

6.5.2 拉曼光谱的优点及其应用

与红外光谱相比, 拉曼光谱具有下列优点:

1. 一些在红外光谱中为弱吸收或强度变化的谱带, 在拉曼光谱中可能为强谱带, 从而有利于这些基团的检出。这些基团包括对称取代的 S—S、C=C、N=N、C=C、C≡N、C=S、S—H、X=Y=Z、C=N=C、O=C=O⁻ 等。

环状化合物对称伸缩振动具有很强的拉曼谱线, 用拉曼光谱对它们进行鉴定也是很有利的。

2. 拉曼光谱低波数方向的测定范围宽(常规测量范围为 40—4000cm⁻¹, 有利于提供重原子的振动信息。

在低波数范围内, 红外光谱的测定有困难, 但拉曼光谱仪所测定的是 $\Delta\nu$, 选择适当的 ν' 就可把振动光谱移到便于测定的可见光区域, 因此可测出很小的 $\Delta\nu$ 。

3. 固态样品可直接测定, 无需固体样品的制样工作。高聚物样品可直接研究其正规性、结晶度、取向度、相转变等。装于安瓶瓶中或毛细管中的样品也可以直接测定。

4. 拉曼光谱便于测定生物样品。生物样品常不能脱离水的介质, 水对红外吸收造成强烈干扰, 但在拉曼光谱中水的吸收峰较弱。因此, 拉曼光谱仪为水溶液的生物样品的理想的检测工具。固体生物样品则可直接测定, 若拉曼光谱仪配上了微区选样的附件则优点更加突出。

5. 就一般情况而言, 拉曼光谱图较红外光谱图简单。在拉曼光谱中也会因偶合机制而产生相应谱线, 由于 C—C 伸缩振动在拉曼光谱中是强的, 因此有广泛耦合, 但在拉曼光谱中没有倍频和组合频带, 所以, 拉曼谱图常不如红外谱图复杂。

6. 去偏振度的测定, 可确定分子的对称性。

图 6.26 为拉曼光谱的例子。

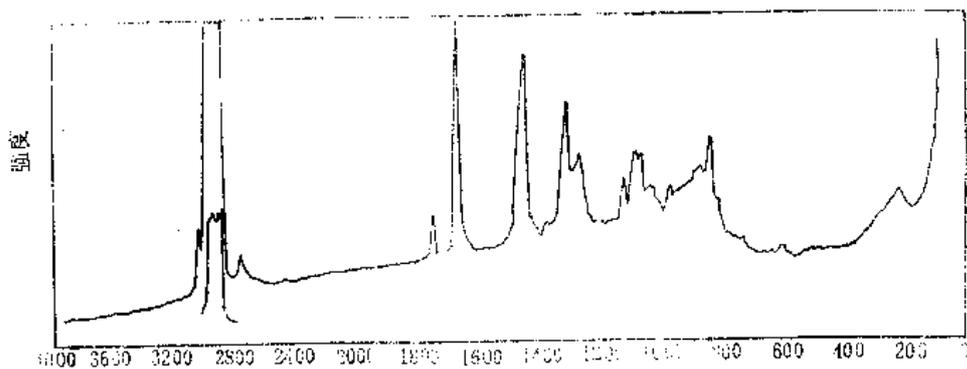


图 6.26

从图 6.26 中可见， 1655cm^{-1} 处的碳-碳双键吸收很强，而该化合物的红外谱中， 1655cm^{-1} 处的吸收很不明显，只是羰基吸收峰底部一个附加的、几乎可以忽略的小吸收峰。反之，该化合物中的酯羰基吸收则较弱，而羰基吸收在红外谱图中则是很强的。

第七章 紫外和可见光谱^[14]

7.1 基本知识

7.1.1 作图方法

紫外作图的方法比较简单，选取一定溶剂，将适量样品溶于其中，即可进行测定。当需测定摩尔吸光度（原称克分子消光系数，一般以 ϵ 表示）时，需定量称取样品。

由于不同的官能团的摩尔吸光度可以有四、五个数量级之差，因此当样品的紫外吸收不强时，需特别注意样品的纯度，否则杂质可能造成主要的吸收。

当样品有几个吸收带时，在不同的波段可用不同浓度作图，即尽可能使每个吸收带都较明显。

紫外-可见分光光度计可自动扫描波长，得出波长（横坐标）和吸收强度（纵坐标）的曲线。

选取溶剂需注意下列几点：

1) 当光的波长减小到一定数值时，溶剂会对它产生强烈的吸收（即溶剂不透明），这即是所谓“端吸收”，样品的吸收带应处于溶剂的透明范围。透明范围的最短波长称透明界限。常用溶剂的透明界限如表 7.1 所示。

2) 样品在溶剂中能达到必要的浓度（此浓度值决定于样品摩尔吸光度的大小）。

3) 要考虑溶质和溶剂分子之间的作用力。一般溶剂分子的极性强则与溶质分子的作用强，因此应尽量采用低极性溶剂。

4) 为与文献对比，宜采用文献中所使用的溶剂。

5) 其它如溶剂的挥发性、稳定性、精制的再现性等。

表 7.1 常用溶剂的透明界限

溶 剂	透明界限 (nm)
水	190
乙腈	190
正己烷	200
异辛烷	200
环己烷	205
95%乙醇	205
甲醇	205
乙醚	215
1,4-二氧六环	215
三甲基磷酸酯	215
氯仿	245

7.1.2 紫外及可见光的波段

常见紫外谱图波长范围为 200—400nm，这称为近紫外区，也称为石英紫外区。这个区域是我们重点讨论的区域。波长更长即为可见光区（400—800nm）。

人对可见光是可感知的。不同波长的光具有不同的颜色，这称为光谱色。白光照到

物体上，物体吸收一定范围波长的光，显示出其余波长范围的光，后者称为补色。可见光区不同波长的光的光谱色及其补色如表 7.2 所示。

表 7.2 不同波长光的光谱色和补色

波 长 nm	光 谱 色	补 色
400—435	紫	黄绿
435—480	蓝	黄
480—490	绿蓝	橙
490—500	蓝绿	红
500—560	绿	红紫
560—580	黄绿	紫
580—595	黄	蓝
595—610	橙	绿蓝
610—750	红	蓝绿

7.1.3 朗伯-比尔定律

朗伯 (*Lambert*) 定律阐述为：光被透明介质吸收的比例与入射光的强度无关；在光程上每等厚层介质吸收相同比例值的光。

比尔 (*Beer*) 定律阐述为：光被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目。

可用一数学式表达上述两个定律：

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon C l \quad (7-1)$$

式中： I_0 和 I 分别为入射光及通过样品后的透射光强度； $\log \frac{I_0}{I}$ 称为吸收度 (*absorbance*) 或光密度 (*optical density*)；

C 为样品浓度；

l 为光程；

ϵ 为光被吸收的比例系数，称为摩尔吸光度。它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关。 ϵ 变化的范围从几到 10^6 ，从量子力学的观点来考虑，若跃迁是完全“允许的”， ϵ 值大于 10^4 ；若跃迁几率低时， ϵ 值小于 10^3 ；若跃迁是“禁戒的”， ϵ 值小于几十。

当产生紫外吸收的物质为未知物时，其吸收强度可用 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示：

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{Cb} \quad (7-2)$$

式中： C 为 100 毫升溶液中溶质的克数；

b 为光程，以厘米为单位；

A 为该溶液产生的紫外吸收；

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示 1 厘米光程且该物质浓度为 1 克/100 毫升时产生的吸收。

7.2 基本原理

7.2.1 电子跃迁产生紫外、可见吸收光谱

$$\text{分子的能量} = \text{电子状态能} + \text{振动能} + \text{转动能} \quad (7-3)$$

分子的电子状态能约为 $8.38 \times 10^4 - 8.38 \times 10^5 \text{J/mol}$ ($4.19 \times 10^5 \text{J/mol}$ 相当于 286nm 处发生紫外吸收)。分子振动能约为 $4.19 \times 10^3 - 2.09 \times 10^4 \text{J/mol}$ 。分子转动能约为 $419 - 41.9 \text{J/mol}$ 。式 (7-3) 右端各项能量大约顺次差两个数量级。需说明的是, 每种能量虽有一定变化范围, 但其变化均是量子化的。

当分子从辐照的电磁波吸收能量之后, 分子会从低能级跃迁到较高的能级。吸收频率决定于分子的能级差, 其计算式为

$$\Delta E = h\nu \quad (7-4)$$

或
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (7-5)$$

其中: ΔE 为分子跃迁前后能级差;

ν 、 λ 分别为所吸收的电磁波的频率及波长;

h 为普朗克常数。

分子从电子基态跃迁到电子激发态的 ΔE 远大于振动能级、转动能级的 ΔE , 因此电子跃迁所吸收的电磁波是吸收光谱中频率最高 (波长最短) 的, 即紫外和可见光。由于电子状态能远大于振动能及转动能, 因此分子从电子能级的基态跃迁到激发态时, 伴随有振动、转动能级的跃迁。

7.2.2 紫外吸收谱带的形状

紫外吸收谱带总呈较钝的形状, 这可通过图 7.1 得到说明。

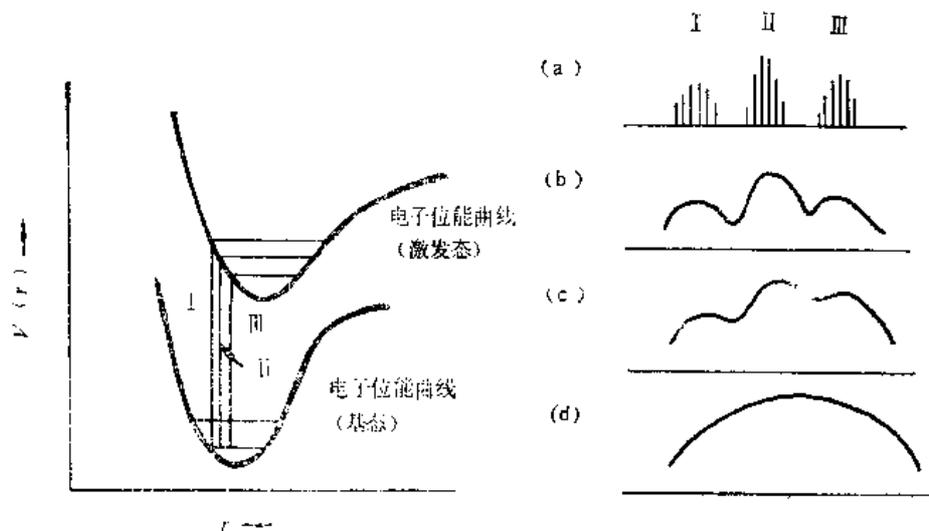


图 7.1 紫外吸收谱带的形成

图 7.1 以双原子分子为例。位能曲线上的横线表示振动能级（转动能级未表示）。分子吸收能量之后，电子从基态跃迁到激发态，其同时伴随有振动能级的跃迁，跃迁时保持核间距不变（Franck-Condon 原理）。它们和原能级（电子能级基态、振动能级基态）之间的能级差分别为 I、II、III。因此时还伴随有转动能级的跃迁，所以围绕 I、II、III，有一系列分立的转动能级跃迁谱线，这就是在稀薄气态下所测的紫外吸收谱（图 7.1a）。当气态压力增高时，转动能级受限制，形成连续曲线（图 7.1b）。在低极性溶剂中测定紫外吸收，还能保留一些紫外吸收的精细结构（图 7.1c），在高极性溶剂中作图，精细结构完全消失（图 7.1d）。

从上面的讨论中可知，紫外吸收的精细结构起源于电子能级跃迁所伴随的振动能级的跃迁。

7.2.3 多原子分子电子能级跃迁的种类

通过上面对双原子分子的讨论，我们了解了转动、振动能级跃迁与紫外吸收的关系。为简化对多原子分子紫外吸收的讨论，现仅讨论电子能级的跃迁。

有机化合物外层电子为： σ 键上的 σ 电子； π 键上的 π 电子；未成键的孤电子对 n 电子。它们所可能发生的跃迁，定性地可用图 7.2 表示。

从图 7.2 可看到， σ 电子只能从 σ 键的基态跃迁到 σ 键激发态，即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ，因其能级差很大，对应的紫外吸收处于远紫外区。

π 电子的跃迁为 $\pi \rightarrow \pi^*$ ，其能级差较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 为小，反映在紫外吸收上，其吸收波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 长。

n 电子的跃迁有两种。 $n \rightarrow \sigma^*$ 的吸收波长较短。 $n \rightarrow \pi^*$ 是各种电子能级跃迁中能级差最小的，其吸收波长最长。

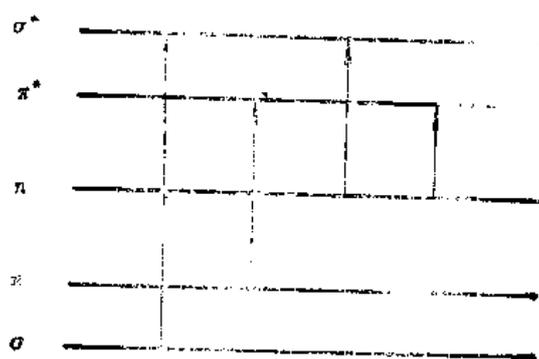


图 7.2 电子能级和跃迁类型

7.2.4 基本术语

生色团 (*chromophore*) 产生紫外（或可见）吸收的不饱和基团，如 C=C、C=O、NO₂ 等。

助色团 (*auxochrome*) 其本身是饱和基团（常含杂原子），它连到生色团上时，能使后者吸收波长变长或吸收强度增加（或同时两者兼有），如 -OH、-NH₂、-Cl 等。

深色位移 (*bathochromic shift*) 由于基团取代或溶剂效应，最大吸收波长变长。深色位移亦称为红位移 (*red shift*)。

浅色位移 (*hypsochromic shift*) 由于基团取代或溶剂效应，最大吸收波长变短。浅色位移亦称为蓝位移 (*blue shift*)。

增色效应 (*hyperchromic effect*) 使吸收强度增加的效应。

减色效应 (*hypochromic effect*) 使吸收强度减小的效应。

7.3 各类化合物的紫外吸收

7.3.1 简单分子

此处的简单分子系指不含共轭体系的分子。

1. 饱和的有机化合物

1) 饱和的碳氢化合物

唯一可发生的跃迁为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ，能级差很大，紫外吸收的波长很短，属远紫外范围，如甲烷、乙烷的最大吸收分别为 125nm、135nm。由于吸收在远紫外范围，不能用一般的紫外分光光度计进行测定；另一方面，即或能进行测定，其吸收波长值也提供不了较好的结构信息。

2) 含杂原子的饱和化合物

杂原子具有孤电子对，含杂原子的饱和基团一般为助色团。这样的化合物有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，但大多数情况，它们在近紫外区仍无明显吸收。硫醚、二硫化物 ($R-S-S-R$)、硫醇、胺、溴化物、碘化物在近紫外有弱吸收，但其大多数均不明显。

从上面的讨论可知，一般的饱和有机化合物在近紫外区无吸收，不能将紫外吸收用于鉴定；反之，它们在近紫外区对紫外线是透明的，故常可用作紫外测定的良好溶剂。

2. 含非共轭烯、炔基团的化合物

这些化合物都含 π 电子，可以发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁，其紫外吸收波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 为长，但乙烯吸收在 165nm，乙炔吸收在 173nm。因此，它们虽名为生色团，但若无助色团的作用，在近紫外区仍无吸收。

3. 含不饱和杂原子的化合物

在这样的化合物中， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 属远紫外吸收， $n \rightarrow \sigma^*$ 常亦属远紫外吸收，不便检测，但 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收波长在紫外区，可以检测。虽然 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁为禁戒跃迁，吸收强度低，但毕竟其吸收位置较佳，易于检测，因此，在紫外鉴定中是不容忽视的。

含不饱和杂原子基团的紫外吸收如表 7.3 所示。

从表 7.3 可以看到，很多孤立的生色团并不能在近紫外区产生吸收。当醛、酮被羟基、胺基等取代变成酸、酯、酰胺时，吸收移到短波长（高频率）方向，这是诱导效应和共轭效应的综合结果（请参阅 6.3.2）。

$n \rightarrow \pi^*$ 的吸收亦称为 R 吸收带（源于德文 *radikalartig*）。

硫酮 (>C=O) 相应的 R 带在 400nm 左右，吸收强度也比羰基大，这是因为硫原子的未成键电子对的能级比氧原子高，所以跃迁所需的能量较小，即吸收在较长波长处。

表 7.3 含不饱和杂原子基团的紫外吸收

化合物类别	官能团结构式	代表化合物	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	溶剂
酮	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R' \end{array}$	丙酮	279	15	己烷
醛	$RHC=O$	乙醛	290	16	己烷
酸	$RCOOH$	乙酸	204	62	水
酯	$RCOOR'$	乙酸乙酯	207	69	石油醚
酰氯	$RCOCl$	乙酰氯	235	53	己烷
甲亚胺	$\begin{array}{l} \diagup \\ C=N- \\ \diagdown \end{array}$	丙酮肟	190	5000	水
腈	$-C\equiv N$	乙腈	<180	—	—
重氮	$-N=N-$	重氮甲烷	347	45	二氧六环
亚硝基	$-N=O$	亚硝基丁烷	300	100	乙醇
			665	20	
硝酸酯	$-ONO_2$	硝酸乙酯	270	12	二氧六环
硝基	$-NO_2$	硝基甲烷	271	18.6	乙醇
亚硝酸酯	$-ONO$	亚硝基戊酯	218.5	1120	石油醚
			346.5		
亚砷	$\begin{array}{l} \diagup \\ S=O \\ \diagdown \end{array}$	环己基甲基亚砷	210	1500	乙醇
砷	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=S \\ \end{array}$	二甲基砷	<180	—	—

7.3.2 含有共轭体系的分子

1. 共轭体系的形成使吸收移向长波方向

图 7.3 显示了从乙烯变成共轭丁二烯时的电子能级的变化。原烯基的两个能级各自分裂为两个新的能级，在原有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的长波方向出现新的吸收。

一般把共轭体系的吸收带称为 K 带 (源于德文 *konjugierte*)。 K 带对近紫外吸收是重要的，因其出现在近紫外范围，且摩尔吸光度也高，一般 $\epsilon_{max} > 10000$ 。

共轭体系越长，其最大吸收越移往长波方向，甚至到可见光部分。随着吸收移向长波方向，吸收强度也增大，见表 7.4。

2. 共轭烯吸收的计算值

对一些共轭体系的 K 带吸收位置可进行计算，其计算值与实测值较为符合。这是由

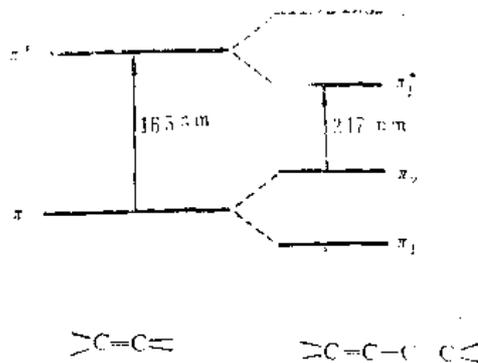


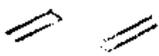
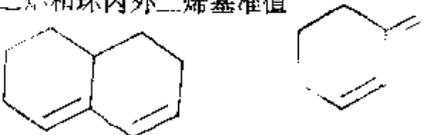
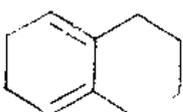
图 7.3 乙烯和丁二烯的电子能级

Woodward 在 1941 年首先提出的。以后, Fieser 和 Scott 进行了修正。计算所用的参数如表 7.5 所示。

表 7.4 $H(CH=CH)_nH$ 的最大吸收

n	$\lambda_{max}(nm)$	溶 剂
2	217	己烷
3	268	2,2,4-三甲基戊烷
4	304	环己烷
5	334	2,2,4-三甲基戊烷
6	364	2,2,4-三甲基戊烷
7	390	2,2,4-三甲基戊烷
8	410	2,2,4-三甲基戊烷
10	447	2,2,4-三甲基戊烷

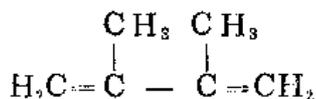
表 7.5 共轭烯紫外吸收位置计算规则 (以乙醇为溶剂) (nm)

链状二烯基准值*		217
异环二烯和环内外二烯基准值		214
同环二烯基准值*		253
每个取代基位移增量:		
增加一个共轭双键		+30
环外双键		+5
烷基或环的取代		+5
助色团取代:		
—OAc		+0
—OR		+6
—SR		+30
—Cl, —Br		+5
—NR ₂		+60

* 当两种二烯同时存在时, 取其较长波长为基准值。

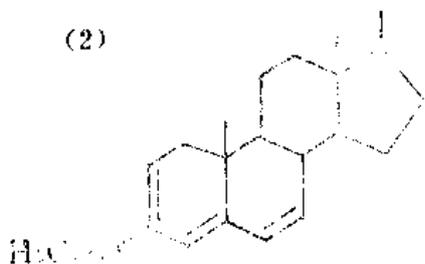
计算举例:

(1)



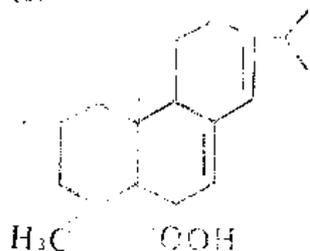
链状二烯基准值	217(nm)
烷基取代	(+5) × 2
计算值	227
实测值	223

(2)



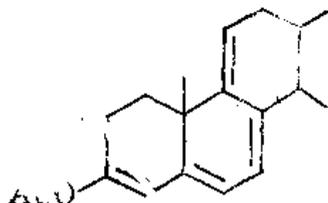
同环二烯基准值	253(nm)
延伸一个共轭双键	+30
环外双键	+5
烷基及环的取代	(+5) × 3
计算值	303
实测值	304

(3)



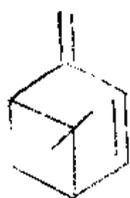
异环二烯基准值	214(nm)
环外双键	+5
烷基及环的取代	(+5) × 4
计算值	239
实测值	238

(4)



同环二烯基准值	253(nm)
延伸两个共轭双键	(+30) × 2
环外双键	(+5) × 3
烷基及环的取代	(+5) × 5
计算值	353
实测值	355

用上述规则进行计算时,有计算误差较大的例外情况。当存在环张力,或两个烯键不处于同一平面而影响共轭体系的形成时,计算值都偏离实测值,蒽烯即是一例:



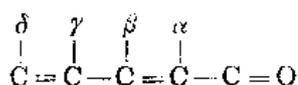
计算值	229 (nm)
实测值	245.5

因两个环的张力,提高了电子基态的能量。

3. 共轭醛、酮紫外吸收(K带)的计算

同样由于 Woodward、Fieser、Scott 的工作,对共轭醛、酮 K 吸收带的位置也可进行计算。计算所用的参数如表 7.6 所示。

表 7.6 α, β -不饱和醛、酮紫外吸收位置计算规则 (以乙醇为溶剂)

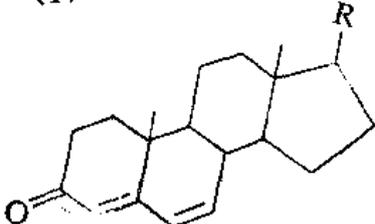
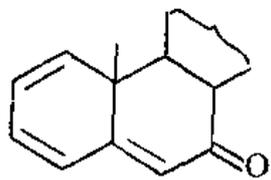


	六员环或非环 α, β -不饱和酮的基准值	215(nm)
	五员环 α, β -不饱和酮的基准值	202
	α, β -不饱和醛的基准值	207
每个取代基位移动增量	延伸一个共轭双键	+30
	烷基或环的取代:	
	羰基碳上	0
	α 位	+10
	β 位	+12
	γ 位或更高位	+18
	环外双键 (只计算环外碳-碳双键)	+5
	共轭双键同环	+39
	助色团取代:	
	-OH	
	α 位	+35
	β 位	+30
	γ 位	+50
	-OAc(α, β, γ 位)	+6
	-OMe	
	α 位	+35
	β 位	+30
	γ 位	+17
	δ 位	+31
	-SR(β 位)	+35
-Cl		
α 位	+15	
β 位	+12	
-Br		
α 位	+25	
β 位	+30	
-NR ₂ (β 位)	+95	

用其它溶剂时应进行溶剂的修正, 见下表。

溶剂	甲醇	氯仿	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷	水
修正值(nm)	0	+1	+5	+7	+11	+11	-8

计算举例:

(1)		六元环 α 、 β -不饱和酮基准值	215(nm)
		延伸一个共轭双键	+ 30
		环外双键	+ 5
		烷基或环的取代	
		β 位	+ 12
		δ 位	+ 18
		计算值	280
		实测值	284
(2)		六元环 α 、 β -不饱和酮基准值	215(nm)
		延伸共轭双键	(+ 30) \times 2
		同环二烯	+ 39
		环外双键	+ 5
		烷基或环的取代	
		β 位	+ 12
		ω 位	+ 18
		计算值	349
		实测值	348

α 、 β -不饱和醛、酮的摩尔吸光度一般大于 10000, 它随着共轭链的增长而进一步增加。

4. α 、 β -不饱和酸、酯

其计算与 α 、 β -不饱和醛、酮类似, 所用参数如表 7.7 所示。

表 7.7 α 、 β -不饱和酸、酯紫外吸收计算规则

β 单取代基准值	208(nm)
α 、 β 或 β 、 β 双取代基准值	217
α 、 β 、 β 三取代基准值	226
每个取代基位移增量:	
延伸一个共轭双键	+ 30
环外双键	+ 5
双键在三员环或六员环中	+ 5

α 、 β -不饱和腈的吸收波长通常稍为低于相应的酸。

α 、 β -不饱和酰胺的最大吸收低于相应的酸。

以上介绍了几种计算共轭体系吸收带位置的方法, 在推测结构时, 上述计算方法对确定双键的位置是有用的。对其它共轭体系的计算, 因计算误差较大, 本书从略。

7.3.3 芳香族化合物

1. 苯

苯环显示三个吸收带，它们均起源于苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，如表 7.8 所示。其中 II、III 为禁戒跃迁。

表 7.8 苯的三个吸收带及其命名

吸收带编号	I	II	III
吸收带位置	134	204	256
ϵ	60000	7900	250
吸收带命名	E_1 带 <i>ethylenic band</i> <i>second primary</i> —	E_2 带 <i>ethylenic band</i> <i>first primary</i> K	B 带 <i>benzenoid bands</i> <i>secondary</i> B

E_1 带因其吸收波长在远紫外区，一般不应用。 E_2 带在近紫外区边缘，经助色团的深色位移，可进入近紫外区因而可被应用。B 带的位置属近紫外区中部，又有精细结构， ϵ 也不太小，因此 B 带很重要。通过 B 带，可以比较容易地识别苯环及其衍生物。

2. 烷基苯

烷基无孤电子对，但它的超共轭效应使苯环 B 吸收带略有深色位移，对 E 吸收带效应不明显。

苯环上有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 等取代时，助色团被一个或多个 CH_2 与苯环隔离开了，因此它们的紫外吸收光谱与甲苯相近。

苯环上有 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 等取代基时，生色团被 CH_2 隔开而不能和苯环形成共轭体系，因此紫外吸收不能往长波移动。 CH_2 的这种作用称为“隔离效应”。这样的化合物的紫外吸收是苯环与另外的生色团吸收的叠加，即紫外吸收具有加和性。

3. 助色团在苯环上取代的衍生物

助色团有孤电子对，它能与苯环 π 电子共轭，所以助色团在苯环上的取代使 B 带、E 带均移向长波方向，B 带被强化，同时精细结构常消失。部分数据如表 7.9 所示。

从表 7.9 可看到有两点是值得注意的：

苯酚变成苯酚盐时，参与苯环共轭的孤电子对增加一对，因此 B 带、E 带进一步向长波方向移动， ϵ 值也增加，因此苯酚结构单元的存在可由中性溶液作图后再调节成碱性溶液作图， λ_{max} 及 ϵ 都有所增加来证明。

苯胺则与苯酚相反，胺基成盐时，氮上不再存在孤电子对，即无孤电子对与苯环共轭，因此，从苯到苯胺的深色位移和增色效应均消失，因而苯胺盐的紫外吸收和苯相近。因此，若未知物由中性溶液作图后再调节成酸性溶液作图，若此时有浅色位移和减色效应，这说明苯胺结构单元的存在。

表 7.9 助色团在苯环上取代的效应

化合物	E 带		B 带		溶剂
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	
苯	204	7900	256	200	己烷
氯苯	210	7600	265	240	乙醇
硫酚	236	10900	269	700	己烷
苯甲醛	217	6400	269	1430	2%甲醇
苯酚	219.5	6200	270	1450	水
苯酚盐	236.5	6800	292	2600	碱性水溶液
邻苯二酚	214	6300	276	2300	水(pH=3)
邻苯二酚盐	236.5	6800	292	3500	水(pH=11)
苯胺	230	8660	280	1430	水
苯胺盐	203	7500	254	180	酸性水溶液
二苯醚	255	11000	272	2000	环己烷
			278	1800	

若按对 E₂ 带深色位移的大小, 助色团排列的顺序为:



事实上, 上述助色团都是苯环的邻、对位定位取代基。

表 7.10 有生色团取代的苯环的紫外吸收

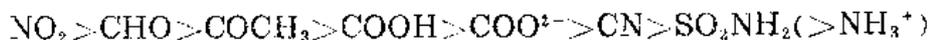
	K 带		B 带		R 带		溶剂
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	
苯	/	/	255	215	/	/	乙醇
苯乙烯	244	12000	282	450	/	/	乙醇
苯乙炔	236	12500	278	650	/	/	己烷
苯甲醛	244	15000	280	1500	328	20	乙醇
甲基苯基酮	240	13000	278	1100	319	50	乙醇
硝基苯	252	10000	280	1000	330	125	己烷
苯甲酸	230	10000	270	800	/	/	水
苯腈	224	13000	271	1000	/	/	水
二苯亚砷	232	14000	262	2400	/	/	乙醇
苯基甲基砷	217	6700	264	977	/	/	/
苯醌基	252	20000	/	/	325	180	乙醇
联苯	246	20000	被淹没		/	/	乙醇
顺式均二苯乙烯	283	12300*	被淹没		/	/	乙醇
反式均二苯乙烯	295	25000*	被淹没		/	/	乙醇
顺式苯基-1, 3-丁二烯	268	18500	/	/	/	/	异辛烷
反式苯基-1, 3-丁二烯	280	27000	/	/	/	/	异辛烷

*: 200--230nm 也出现强吸收。

4. 生色团在苯环上取代的衍生物

生色团在苯环上取代后，苯环的大 π 键和生色团的 π 键相连产生更大的共轭体系，这使 B 带产生强烈的深色位移且在 200-250nm 之间出现一个 K 带 ($\epsilon > 10^4$)，有时 B 带淹没在 K 带之中。部分紫外吸收数据如表 7.10 所示。

若按对 E_2 带深色位移的大小，生色团排列的顺序为：



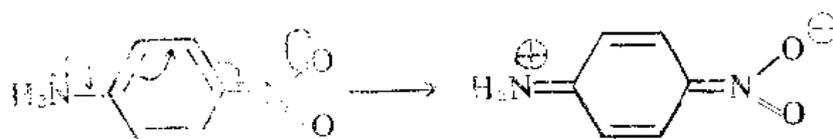
上述生色团都是苯环的间位定位取代基。

5. 多取代苯环

我们先讨论二取代苯环，在这种情况下，需考虑取代基的两种类型：邻、对位定位取代基和间位定位取代基。

1) 对位取代

当两个取代基属相同类型时，双取代的最长吸收波长近似为两者单取代时的最长波长。当两个取代基类型不同时（即一个是间位定位取代基，另一个是邻、对位定位取代基），两个取代所产生的深色位移大于单个取代基产生的深色位移之和。这种现象可用共振效应来解释：



与红外吸收相类似，共振效应使吸收移向长波长（低波数）。

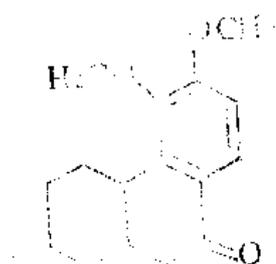
2) 邻位或间位取代

此时两个基团产生的深色位移近似等于它们单取代时产生的深色位移之和。

上面所归纳的几条仅用于二取代苯环的紫外吸收位置的估算，在具体进行结构推断时应对比模型化合物。

$\text{R}-\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ 型衍生物，其紫外主吸收带的位置可用表 7.11 的参数进行计算。

利用表 7.11 的参数可计算有关化合物的紫外吸收带位置，如：



基准值	246(nm)
邻位环取代	+3
间位 OCH_3	+7
对位 OCH_3	-25
计算值	281
实测值	278

$$\text{R}-\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$$
 表 7.11 计算 R-Ar-C(=O)-X 型衍生物紫外主吸收带的参数
 (乙醇为溶剂)

Ar=苯环	基准值 246(nm)		
X=烷基或环(如 ArCOR)	基准值 250(nm)		
X=H	基准值 230(nm)		
X=OH、OR			
取代产生的增量 (nm)	邻位	间位	对位
烷基或环	+3	+3	+10
-OH、-OCH ₃ 、-OR	+7	+7	+25
-O ⁻ (oxyanion)	+11	+20	+78*
-Cl	0	0	+10
-Br	+2	+2	+15
-NH ₂	+13	+13	+58
-NHAc	+20	+20	+45
-NHCH ₃			+73
-N(CH ₃) ₂	+20	+20	+86

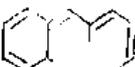
*: 空间共平面受阻将显著地减少此数值。

6. 稠环芳烃

稠环芳烃较之于苯环形成了更大的共轭体系, 因此所有的稠环(多核)芳烃的紫外吸收均比苯环移向长波方向, 精细结构比苯环更明显。

多核芳烃有两种系列: 一种是线式排列, 一种是角式排列。相同环数目的多核芳烃, 线式排列比角式排列的紫外吸收波长更长。

环的数目增加到足够多时, 其吸收可延伸到可见光范围。部分多核芳烃的吸收如图 7.4 所示。

从图 7.4 可看到, 线式结构的蒽  比角式结构的菲  吸收波长更长, 强度也较高。

7. 杂芳环化合物

前面已讲过, 饱和杂环在近紫外区无吸收, 因此只有不饱和杂环, 即杂芳环才有紫外吸收。

五员杂芳环按照呋喃、吡咯、噻吩的顺序增强芳香性, 其紫外吸收也沿此顺序逐渐接近于苯的吸收。在上述三种杂芳环中, 硫的电子较氮、氧能更好地和二烯的 π 电子共轭, 因此噻吩的紫外吸收在最长波长。生色团、助色团的取代, 导致五员杂芳环的紫外吸收发生较大的变化(深色位移和增色效应)。

吡啶的共轭体系和苯环相类似, 故吡啶的紫外吸收类似于苯的紫外吸收, 吡啶在 251nm 处的吸收强, $\epsilon = 3000$, 也显示精细结构。

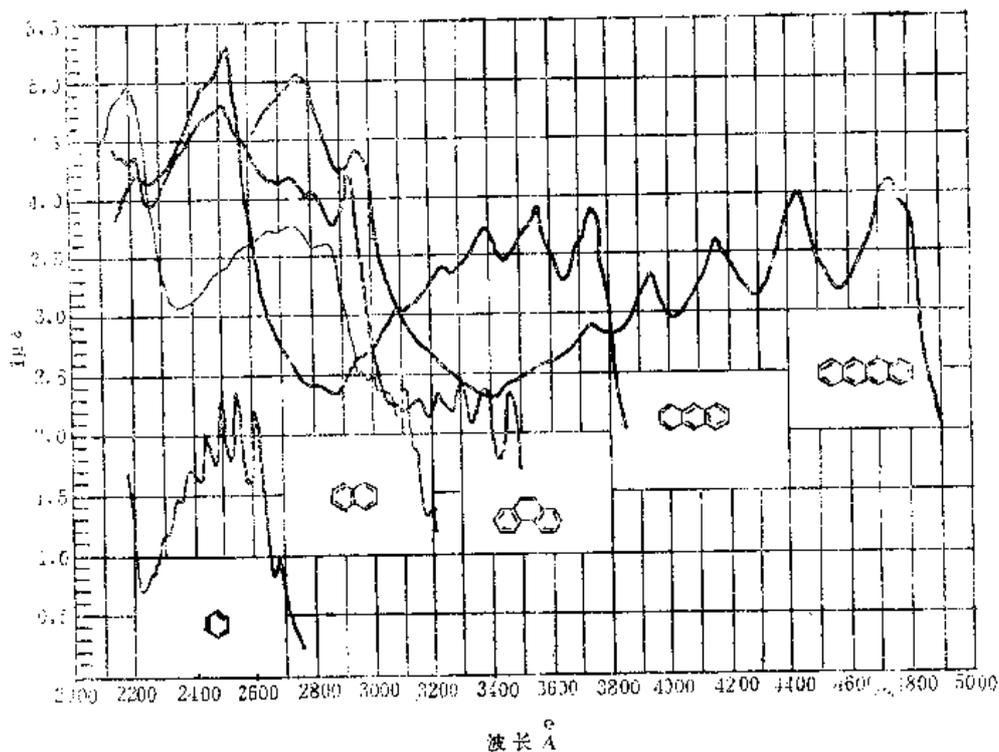
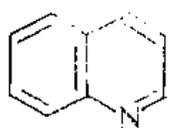
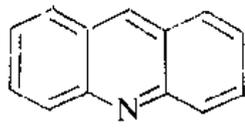


图 7.4 多核芳烃的紫外吸收

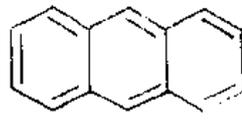
至于稠环杂芳环，它们与相应的稠环芳烃类似，如喹啉 (7-1) 相似于萘，吲哚 (7-2) 相似于蒽 (7-3)。



(7-1)



(7-2)



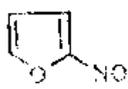
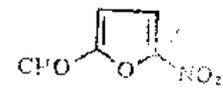
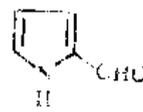
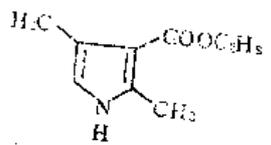
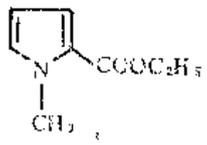
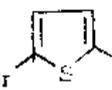
(7-3)

关于杂芳环及其衍生物的紫外吸收数据 (特别是吸收强度)，众多文献之间有较大差异，表 7.12 仅作为参考。

表 7.12 杂芳环衍生物的紫外吸收

化合物	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	溶剂
喹啉 	204	6500			蒸汽
吲哚 	227	3000	272	13200	

续表

化合物	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	溶剂
	225	3400	315	8100	
	225	8250	313	11500	
吡咯 			340	1100	
			211	15000	
	252	5000	289.5	15500	
	232	8480	259	5030	
	246	6060	260	14500	
噻吩 			231	7400	乙腈
			236	8700	
			252	9100	
			250	9800	
			231	12400	
吡啶 	192	6000	251	2000	环己烷

7.4 紫外谱图的解析

7.4.1 隔离效应与加和规律

设 A 为生色团，B 为生色团或助色团。当 A 与 B 相连生成 A—B 时，若 B 为生色团，二者形成更大的共轭体系；若 B 为助色团，助色团的孤电子对与 A 形成 p 、 π 共轭，相比于 A、A—B 出现新的吸收（一般均为强化了吸收）。

设 C 为不含杂原子的饱和基团，在 A—C—B 结构中，C 阻止了 A 与 B 之间的共轭作用，亦即 C 具有隔离效应。从另一方面来看，A—C—B 的紫外吸收就是 A、B 紫外吸收之加和。这称为“加和规律”。

如上所述，隔离效应与加和规律是一件事情的两个方面。

由加和规律，我们可知一个化合物的紫外吸收为该分子的（几个）相互不共轭部分的结构单元的紫外吸收的加和。

当研究一个结构复杂的化合物时，由于仅是其中共轭体系或羰基等有紫外吸收，因此可以选取结构上大为简化的模型化合物来估计该化合物的紫外吸收。

7.4.2 紫外谱图提供的结构信息

紫外谱图是属于有机分析的几种谱图之一，这几种谱图的作用往往是部分重叠的（如紫外谱可看出 α 、 β -不饱和醛、酮，从红外图上也可看出羰基的共轭关系）。紫外分光光度计在有机分析的四大仪器中是最价廉因而也是最普及的仪器；进行紫外测定也快速、方便，因此如能利用紫外数据解决结构问题时，应尽量利用它。

紫外谱图提供的主要信息是有关该化合物的共轭体系或某些羰基等的存在的信息。在 7.3 节中讲述的常见官能团的紫外吸收可以粗略地归纳为下述几点：

1. 化合物在 220—800nm 内无紫外吸收，说明该化合物是脂肪烃、脂环烃或它们的简单衍生物（氯化物、醇、醚、羧酸等），甚至可能是非共轭的烯。
2. 220—250nm 内显示强的吸收（ ϵ 近 10000 或更大），这表明 K 带的存在，即存在共轭的两个不饱和键（共轭二烯或 α 、 β -不饱和醛、酮）
3. 250—290nm 内显示中等强度吸收，且常显示不同程度的精细结构，说明苯环的存在。
4. 250—350nm 内显示中、低强度的吸收，说明羰基或共轭羰基的存在。
5. 300nm 以上的高强度吸收，说明该化合物具有较大的共轭体系。若高强度吸收具有明显的精细结构，说明稠环芳烃、稠环杂芳烃或其衍生物的存在。

当然，上述的归纳是粗略的，仅是进行分析的起点。

在 7.3 节所叙述的各经验计算公式，可估计生色团的相互共轭情况或助色团的种类、数目及位置。

形成共轭体系要求共平面，结构上影响共平面的空间阻碍，将影响紫外吸收的位置或强度（或同时影响二者）。反过来，从紫外吸收的位置及强度也可以对化合物中基团

的取代位置、顺、反式构型等结构上的空间因素进行推断。

图 7.5 显示了联苯、2,2'-二甲基联苯、4,4'-二甲基联苯的紫外吸收。由于甲基的超共轭效应,4,4'-二甲基联苯的紫外吸收相对于联苯略有深色位移和增色效应。2,2'-二甲基联苯则因两个甲基的取代,妨碍两个苯环共平面,使紫外吸收强度大为下降,并稍显示了苯环的精细结构(从苯形成联苯时,紫外吸收强度大增,精细结构消失)。若2,2',6,6'-四甲基联苯进一步取代成2,2',6,6'-四甲基联苯,则其紫外吸收基本上回复到苯的紫外吸收。从这一系列的例子可知,利用紫外谱图有助于推断取代基的位置。

表 7.10 表明,顺式均二苯乙烯比反式均二苯乙烯紫外吸收波长较短,强度较低。因顺式时,两个苯环挤在一起,影响它们共平面。这说明,从紫外谱图有助于确定化合物的顺、反式。

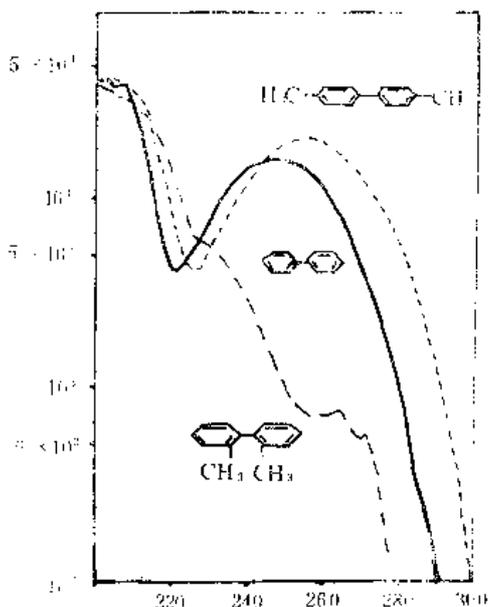


图 7.5 联苯, 2, 2'-二甲基联苯, 4, 4'-二甲基联苯的紫外吸收

7.4.3 解析紫外谱图方法及有关注意事项

1. 解析谱图方法

紫外光谱是吸收光谱,解析谱图时如同红外谱的解析,亦应同时顾及吸收带的位置、强度和形状三个方面。从吸收带位置可估计产生该吸收的共轭体系的大小;吸收强度有助于 *K* 带、*B* 带和 *R* 带的识别;从吸收带形状可帮助判断产生紫外吸收的基团。某些芳环衍生物,在峰形上显示一定程度的精细结构,这对推测结构是有帮助的。

进行紫外测定时,所需样品量很少,准确称量以计算摩尔吸光度有困难,但半定量地估算其数值是必要的。

一般紫外吸收谱都比较简单,大多数化合物只有一、两个吸收带,因此解析较为容易。

2. 介质的影响

在进行紫外测定时,介质常有较重要的影响。总的说来,相对于该化合物蒸汽的紫外吸收,低极性溶剂的溶液其紫外吸收变化小,高极性溶剂的溶液其紫外吸收变化大,且精细结构消失。因此一般应尽量采用低极性溶剂。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,当溶剂极性增强时,有明显的蓝位移,其原因为化合物基态较激发态极性弱,它和极性溶剂形成较强烈的氢键,从而增加了跃迁的能量,导致蓝位移。典型数据如表 7.13 和表 7.14 所示。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,当溶剂极性增强时,常有红位移(不如 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁溶剂极性增加时的蓝位移明显)。其原因为激发态极性较基态大,当溶剂极性增加时,激发态因生成较

表 7.13 丙酮紫外吸收的溶剂效应

溶 剂	己 烷	乙 醚	乙 醇	甲 醇	水
$\lambda_{max}(nm)$	279	277	273	270	261.5

表 7.14 N-亚硝基二甲胺的主紫外吸收带的溶剂效应

溶 剂	环 己 烷	二 氧 六 环	乙 醇	水
$\lambda_{max}(nm)$	365.5	361	351	339

强的氢键，能量降低较多，因而有红位移，典型的数据如表 7.15 所示。

表 7.15 CC(C)C(=O)C 的 K 吸收带的溶剂效应

溶 剂	己 烷	乙 醚	乙 醇	甲 醇	水
$\lambda_{max}(nm)$	229.5	230	237	238	244.5
ϵ_{max}	12600	12600	12600	10700	10000

苯环 E_2 带 (204nm) 的溶剂效应需视衍生物中取代基的性质而定。当取代基为给电子取代基时，溶剂效应很小，当取代基为电子接受体时，随溶剂极性的增加而产生红位移。典型数据如表 7.16 所示。

表 7.16 苯环取代衍生物 E_2 带的溶剂效应

R	λ_{max} (水) (nm)	λ_{max} (乙醇) (nm)	$\Delta\lambda$ (水-乙醇)
COOH	230	228	2
COCH ₃	245.5	241	4.5
CHO	249.5	243	6.5
NO ₂	268.5	260	8.5

苯酚及苯酚盐、苯胺及苯胺盐在不同介质有不同的紫外吸收。利用此性质可很好地鉴定这两类化合物 (见 7.3 节)，这里就不再重复了。

3. 标准谱图

最常用的标准谱图仍为萨特勒 (Sadtler) 紫外谱图，因它同时有核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外 (光栅仪器和棱镜仪器) 谱，且有上述谱图的综合索引，因此查阅萨特勒谱图是十分方便的，其查阅方式和查萨特勒红外谱相似。

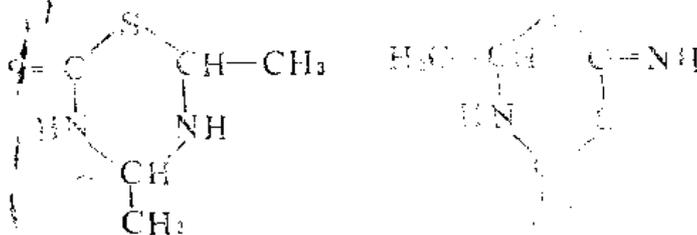
7.4.4 紫外谱用于结构推断应用举例

紫外谱在决定一系列维生素、抗菌素及一些天然物质时曾起过重要作用，如维生素

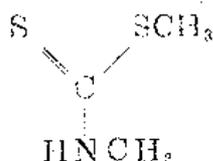
如 A、B、B₁、青霉素、链霉素、土霉素、萤火虫尾部的发光物质等。

二硫化碳和亚胺反应，产物分子式为 C₄H₁₀N₂S₂，有右面两种可能结构。

这两个结构式的紫外吸收应有明显不同。因硫酮的紫外吸收比亚胺基明显。

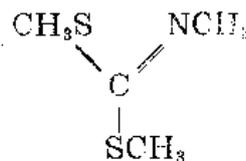


选这两个模型化合物：



$\lambda_{max} = 276\text{nm}$, $\epsilon = 21000$

$\lambda_{max} = 246\text{nm}$, $\epsilon = 8300$



$\lambda_{max} = 217\text{nm}$, $\epsilon = 8000$

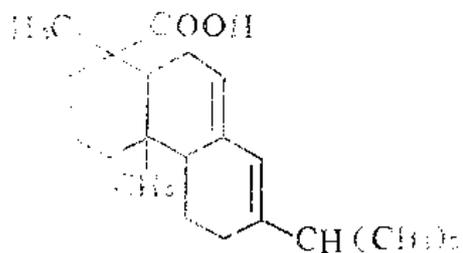
对比未知物紫外吸收：

$\lambda_{max} = 288\text{nm}$, $\epsilon = 12800$

$\lambda_{max} = 243\text{nm}$, $\epsilon = 8000$

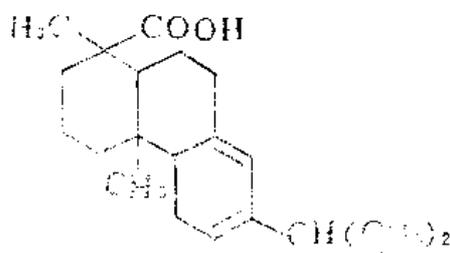
知前一个结构是合理的。

紫外吸收光谱用来决定双键的位置，既简单又有效，例如：



松香酸

235—248nm

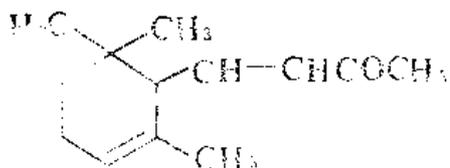


左旋海松酸

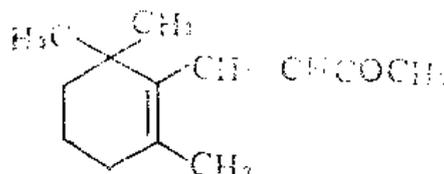
260—283nm

从以上两个结构式及紫外吸收数据可知，若用氢谱、碳谱、红外，其结论都没有紫外的结果清晰。

α 及 β 紫罗兰酮是类似的例子。



α 紫罗兰酮



β 紫罗兰酮

β 紫罗兰酮由于双键共轭，其紫外吸收波长较 α 紫罗兰酮明显地移到了长波方向。

第八章 谱图综合解析

前面七章已分别介绍了核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱、红外和紫外吸收光谱等在鉴定有机物结构中的作用，本章将综合运用前面各章的知识解析各种谱图，以对有机物结构作出准确的推断。

虽然色谱-质谱或质谱-质谱可分离、分析混合物，但仅依靠质谱数据（或加上色谱保留指数的数值），难以确定未知物结构。必须通过各种分离技术，如柱层析、板层析、纸层析、制备色谱等（有时还辅以蒸馏、溶解、结晶以及酸、碱处理等预处理手段）分离出未知物的纯样，再用纯样作出各种谱图，在对各种谱图综合分析之后，方能推断出未知物的结构。

当未知物分子量较大、结构较复杂，特别是当未知物为一新结构的化合物时，即或有了上述五种谱图，也不一定就能推出未知物结构。当不能以五种谱图推出结构时，可以采用下述方法。

1) 尽力制备未知物样品的单晶。用该单晶测定 X 射线衍射的数据，通过对衍射数据的处理，可以得到该未知物的准确结构（除所含原子及其相互连接顺序之外尚有键长、键角等数据）。近十几年来，由于“直接法”的发展，已使一般的有机化合物都可通过单晶 X 射线衍射法解决结构问题。在直接法发展起来之前，对样品是有限制的，如重原子法要求化合物含重原子。

2) 当样品是非晶体或不能制成单晶时，用适当的化学反应将未知物裂解，使之降解而生成几个较小的分子。经分离，分别定出每种小分子的结构之后，再“拼”出原未知物的结构。

8.1 综合解析各种谱图的步骤

综合解析各种谱图无固定步骤。这里，作者根据自己多年教学和科研实践，归纳下述解析步骤和思考方法，供读者参考。

关于溶剂峰、杂质峰等的识别，请参阅前述各章，此处不再重复。

1. 初步查看、分析各种谱图并得出一些最明显的结论。

在分析核磁共振氢谱时，应注意谱仪的工作频率。从第二章中我们已经知道耦合裂分的复杂程度与仪器的工作频率有关：频率越高，耦合裂分情况越简单。若已知谱仪的工作频率，便可从谱峰的分裂间距（ppm）估算出耦合常数（Hz）。当然，从常见的链状烷基 3J 耦合裂分值（ $^3J = 6 - 7\text{Hz}$ ）也可以估计出其它谱峰间距所对应的赫兹数。

从氢谱的积分曲线，可以找出各种官能团的氢原子数的相互比例关系；在某些情况下，可以确定其具体数目（若存在可识别的甲基或可识别的取代苯环等，它们可作为计算的基准）。

从氢谱可清楚地看出是否存在羧酸、醛、芳环、烯、甲氧基、亚甲基长链、异丙基、特丁基等。

对核磁共振碳谱,应注意作图时的去耦方式,最常见的全去耦碳谱,其中各谱峰高度不严格地反映各种碳原子的比例,但有时也可以粗略地估计谱线所代表的碳原子的数目。

当分子无任何对称性时,碳谱中谱线的数目等于该化合物中碳原子的数目。当分子具有整体的对称性或局部的对称性时,碳谱谱线数目少于分子中碳原子数。

在解析碳谱时,应尽可能把它和氢谱关联起来。当碳谱具有偏共振去耦结果,或有APT、INEPT、DEPT的数据时,这种关联更易做到。譬如对某一个 CH_2 来说,它在氢谱中有峰,在碳谱中也有峰。在大多数情况下,某含氢官能团在氢谱中处于较高场位置时,该碳原子在碳谱中也处于较高场位置(当然也有例外,因此准确地关联二者需作选择性去耦或异核位移相关二维谱)。通过碳谱和氢谱的关联、比较,可以知晓碳谱中代表不只一个碳原子的某些谱线,以及它具体代表了几个碳原子。如果并非每条谱线都代表一个碳原子,这说明分子有一定的对称性。另一方面,从氢谱积分曲线高度的相对比例,结合碳谱则可换算出它们对应氢原子的具体数目。

从碳谱化学位移的三个大区:羰基区、双键区、单键区的谱峰很容易得出有关结构的大量信息。

从质谱分子离子峰组的存在与否及强度,碎片离子的多少及低质量区的碎片离子系列可对化合物类型(芳香、脂肪)作一估计。从分子离子峰组可立即看出分子中是否存在S、Cl、Br这三种杂原子以及分子中大约有多少个碳原子。从低质量区的离子系列、从某些特征的峰,可以看到某些官能团的存在。

从红外图的官能团区可以清楚地看到存在的官能团,从指纹区的某些强吸收也可以得到某些官能团的信息。

从紫外谱图可以估计化合物共轭体系的大小,当吸收显示精细结构时,可知芳环的存在。

2. 分子式的确定

倘若用高分辨质谱仪做了精确质量数的测定,分子式(甚至重要离子的元素组成式)就得到了。若没有分子离子峰精确质量数的数据,就只能从分子量的整数值并配合其它谱图数据推出分子式。

化合物所含碳原子的数目可从碳谱得出。如果碳谱有偏共振去耦或APT、INEPT、DEPT等任一数据时,碳原子上所连氢原子的数目可以算出;由氢谱的积分曲线并以个别可识别基团的氢原子数作为基准,化合物中所含氢原子数目可以算出。如碳原子上所连氢原子数目小于化合物氢原子数目,这表明化合物含活泼氢。无论如何,纵然分子存在对称性(使分析碳谱有一定困难),或氢谱积分曲线所示结果不十分清楚时,结合氢谱和碳谱,对确定化合物中碳原子和氢原子的数目是无问题的。

从氢谱和碳谱还可以推导出某些杂原子的存在:如从碳谱可知 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$ 、 —CN ;从氢谱可知活泼氢(相应就有杂原子)及 —OCH_3 等。

综上所述,从碳谱和氢谱已能确定分子中绝大部分(甚至全部)的元素组成:碳原子

数、氢原子数及某些杂质子，其余仅是部分杂原子而已。

分子中所含杂原子的种类及数目则从质谱可提供大量信息。前面已讲述从 $[M+2]/M$ （或再加上 $[M+4]/M$ 等）的峰强度比的数值很易确定分子中 Br、Cl、S 原子的数目。利用氮规则，从分子量可以分析出该化合物含氮原子数的信息。若存在比烷基或苯基离子大两个质量单位的离子（如 m/z 为 31、45，或 m/z 为 93 等）可知分子中氧的存在；从 $M-18$ 、 $M-29$ 等峰的存在也可知分子中氧的存在。从 $M-19$ 、 $M-20$ (HF)、 $M-50$ (CF_2) 等质谱峰可知分子中氟的存在。从 $M-127$ 的峰可知碘的存在。

经过上面的分析，所找出的未知物元素组成可能已与其分子量对应，若属此情况，分子式已知晓；若二者之间还存在简单的质量差额，可补充相应元素组成，或至少可以找出质量差额所相应的几种元素组成的可能性。如质量差额为 16，这说明分子中还存在着一个氧原子；如质量差额为 28，分子中可能还存在两个氮原子或存在有另一个羰基，该羰基与某一羰基化学位移相等，二者谱线完全重合。如质量差额为 32，可能分子中还存在着两个氧原子（当 M 峰强度不低时，硫原子的存在可从 $M+2$ 峰看出；当 M 峰强度低时， $M+2$ 峰不出现，此时应考虑分子中存在着一个硫原子的可能性）。

从分子式立即可算出该化合物的不饱和度，当不饱和度大于 4 时，应考虑苯环的存在。

3. 确定分子中存在的官能团在 8.2 节中将详细地讨论这个问题，此处从略。

4. 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。氢谱的耦合裂分及化学位移值常常是找出相邻基团的重要线索。碳谱的 δ 值及是否表现出分子的对称性对确定取代基的相互位置也起一定作用。质谱主要碎片离子之间的质量差额、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从紫外图反映出来。在红外图中，某些基团的吸收位置可反映该基团与其它基团相连接的信息（如羰基与双键共轭时，红外吸收频率移向低波数。）。

5. 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中的不饱和基团已和分子的不饱和度相符，则考虑它们之间各种相连顺序的可能性。若已找出的结构单元中的不饱和基团的不饱和度低于分子的不饱和度，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（环的数目等于上述二数之差）。

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（特别是杂原子的位置），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（至少在初步考虑可能结构时）是可以容许而不能轻率地加以排除的。当然，若所推测的结构与已知谱图有很明显的矛盾时，应予以除去。

6. 选择出最可能的结构。以所推出的每种可能结构为出发点，对各种谱图进行指认。如果对各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。

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

8.2 确定未知物所含官能团（或结构单元）

在所测得的各种谱图中，虽然从某一谱图反映的信息即可确定某种官能团的存在，但从另一方面来看，分子中某一官能团的存在应该在各种谱图（有时是它们之中的大多数）中都反映出来，至少是和各谱图不应有矛盾。

有机化合物常见的官能团很多，现仅以几种最常见的为例进行讨论。取代苯环因涉及取代基数目及种类，内容较丰富，故列为讨论之首，对本节未讨论的官能团，读者可结合前面各章的数据加以研究、归纳。

8.2.1 取代苯环

取代苯环在下述五种谱图中均有所反映：

氢谱： $\delta = 6.5\text{--}8.0$ ppm 有峰，除对位取代以外，一般取代苯环峰形都较复杂。

碳谱： $\delta = 110\text{--}165$ ppm 有峰，一般有取代的碳原子的 δ 值都明显移向低场。

质谱：存在 m/z 39、51、65、77 序列，常可见 m/z 91、92。苯环的存在能使分子离子峰强度增加。

红外：官能团区有 ~ 3030 、 ~ 1600 、 $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰，苯环取代区（ $670\text{--}910\text{cm}^{-1}$ ）有吸收峰。

紫外：吸收位置视共轭体系的大小而定，但吸收波长总大于 250nm。

以本书所提出的苯环三类取代基的概念，同时分析氢谱中苯环氢的化学位移和耦合峰形，原则上可清楚地得出单取代苯环的取代基类型的结论（参阅 2.5.1）。下面仅就多取代苯环进一步讨论。

1. 苯环上取代基数目

从氢谱苯环区谱峰所对应的氢的数目（它反映苯环取代后所剩下的氢的数目）可推出苯环上取代基的数目。这种推论是比较可靠的。

从碳谱中被取代的苯环碳原子 δ 值移向低场且偏共振去耦时为单峰，也可以确定苯环上取代基的数目。当分子具有对称性时，应予以相应的修正。

2. 苯环上取代基的类型

下面几点可帮助判断取代基类型

1) 氢谱

从氢谱中苯环氢的化学位移可以对苯环取代基的类型作出估计（2.5.1）。

从一些基团在氢谱中的化学位移，有可能区分该基团是与苯环还是与脂肪链相连的，如苯环上甲氧基 $\delta \approx 3.9$ ppm 而烷基链上的甲氧基 $\delta \approx 3.6$ ppm。再如苯环上的羟基（酚）比烷基链上的羟基（醇）有更大的 δ 值。

2) 红外

从红外吸收峰的位置可判断基团是否与苯环相连。如脂肪族硝基的吸收频率大约在

1370、1550 cm^{-1} 而芳香族硝基的吸收频率大约在 1345、1525 cm^{-1} 。这是因为硝基与苯环共轭，使吸收频率明显地移到低波数方向。其它如醇和酚在指纹区吸收峰位置的差别、脂肪醚和芳香醚吸收位置的差别等也都是这样的例子。

3) 质谱

从质谱图中寻找与苯环有关的碎片离子或找出从苯环掉下的中性碎片(表 6.7)，可以帮助判断苯环上的取代基。

4) 碳谱

氧、氮原子使苯环上被取代的碳原子的 δ 值大幅度地移向低场方向。

5) 紫外

苯酚、苯胺的存在可以在中性介质下测定的紫外数据对比在酸性(或碱性)介质下重新测定的数据来确识(7.3.3)。

3. 取代基的位置

当取代基的种类已知时，它们在苯环上的取代位置可以通过下述方式分析：

1) 对苯环上剩余氢的 δ 值进行计算

按各种取代位置的可能性，对苯环上剩余氢的 δ 值进行计算并与实测值对比，从而得出苯环取代的位置。

2) 从氢谱的苯环取代区的峰形进行分析

随着高频仪器的使用，苯环取代区的谱图得到很大的简化，常可近似采用一级谱图的分析方法(但并非高频仪器所作的图都可以近似按一级谱分析)，这可以帮助对苯环取代位置的确定。

3) 对苯环上各个碳原子的 δ 值进行计算

按各种可能的取代位置，对苯环上各个碳原子的 δ 值进行计算并与实测值对比，从而确定取代基的相互位置。由于碳谱苯环区范围有 60ppm，所得结果较氢谱准确、清楚。

4) 红外图中苯环取代区吸收峰位置可帮助判断苯环取代位置，但取代基团极强时，这样的判断可能不准确。

5) 当有邻位取代基团时，质谱中可找到因邻位效应产生的特殊重排峰(参阅 5 节)。

8.2.2 正构长链烷基

正构长链烷基无紫外吸收，但它在其余几种谱图上均有所反映。

核磁共振氢谱中，除连接取代基的 $\alpha\text{-CH}_2$ 的谱峰处于相对低场位置外，各个 CH_2 的 δ 值均十分接近($\beta\text{-CH}_2$ 的谱峰位置稍偏低场)，在约 1.25ppm 处形成一个大峰。该峰粗看为单峰，因各 CH_2 的 δ 值很相近，细看有很多小峰尖，因这是一个强耦合体系。

碳谱中，除 $\alpha\text{-CH}_2$ 之外，链上其它碳原子的谱线都在较高场位置($\delta < 35\text{ppm}$)，其中有几个碳原子的谱线很靠近。

质谱中，无分枝的烷基链会产生 m/z 29、43、57……系列的离子，各峰簇的顶点

构成一平滑曲线。

在红外图中, 约 2920、2850 cm^{-1} 两处形成强吸收, 约 1470 cm^{-1} 处吸收明显, 并可见约 720 cm^{-1} 处的吸收峰。

8.2.3 醇和酚

醇和酚的羟基都可通过重水交换而变成 -OD。重水交换后重测质谱, OH 的信号消失, 因此, 用核磁共振谱可对分子中 OH 的存在作出最准确的判断。醇和酚羟基的 δ 值都受氢键的影响, 因此其 δ 无定值, 且和作图的条件有关, 但酚的羟基峰相对于醇的羟基峰在低场方向 (参阅表 2.10)。

醇和酚在碳谱上不能直接反映, 但与氧相连的碳原子谱线移向低场方向。

表 8.1 部分羰基化合物谱图的主要特点

化合物类别	醛	酮	羧酸	羧酸酯	酰胺
$^1\text{H NMR}$	δ : 9.0—10.0ppm	不直接反映	δ : 10.0—13.0ppm	δ (OR): 3.3—4.5ppm	不直接反映
$^{13}\text{C NMR}$	δ >195ppm δ >180ppm (α, β -不饱和酮)	δ 近于 200ppm 或更大 δ >135ppm (α, β -不饱和酮)	δ : 172—182ppm δ : 165—175ppm (α, β -不饱和酸)	δ : 167—178ppm δ : 158—167ppm (α, β -不饱和羧酸酯)	δ : 165—173ppm
MS	1) 链状醛当存在 γ 氢时, 重排产生 m/z 44 + $n \times 14$ 的离子 2) $M-1$, 芳香醛的比峰更明显 3) m/z 29 (脂肪醛) $M-29$ (芳香醛)	链状酮存在 γ 氢时重排产生 m/z 58 + $n \times 14$ 的离子	1) 链状羧酸当存在 γ 氢时重排产生 m/z 60 + $n \times 14$ 的离子 2) m/z 45 + $n \times 14$ 的离子	1) 链状羧酸酯存在 γ 氢时重排产生 m/z 74 + $n \times 14$ 的离子 2) 双重重排产生比简单断裂大两个质量单位的离子	1) 分子离子同位素峰峰距明显的存在 2) 链状酰胺存在 γ 氢时重排产生 m/z 78 + $n \times 14$ 的离子并有相应的 ^{37}Cl 同位素峰
IR	1) $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{matrix}$ ~2820, ~2720 cm^{-1} 2) $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \end{matrix}$ ~1720 cm^{-1} ~1690 cm^{-1} (α, β -不饱和醛)	C=O ~1715 cm^{-1} (无共轭, 无环张力) ~1675 cm^{-1} (α, β -不饱和和链状酮)	1) —OH: 3000—2500 cm^{-1} 的宽吸收 2) C=O 1725—1700 cm^{-1} 1715—1690 cm^{-1} (α, β -不饱和酸) 3) ~920 cm^{-1}	C=O 1735—1750 cm^{-1}	C=O : 1815—1770 cm^{-1} 1780—1750 cm^{-1} (α, β -不饱和和酰胺)
UV	~290nm (无共轭体系形成时)	~280nm (无共轭体系形成时)	~205nm (无共轭体系形成时)	~205nm (无共轭体系形成时)	~235nm (无共轭体系形成时)

醇的质谱常不显示分子离子峰，但 $M-18$ 的峰常可见到。伯醇、仲醇、叔醇分别产生强的 $m/z 31$ 或 $31+n \times 14$ 的离子（注意还有碎片离子的重排反应）。

酚显示强的分子离子峰， $M-CO$ 的峰较强， $M-CHO$ 的峰也有相当强度。

醇和酚在约 3300cm^{-1} 处强而较宽的吸收峰具有鲜明的特征，醇和酚在约 $1050-1200\text{cm}^{-1}$ 还有 $C-O$ 振动的吸收峰。酚的吸收相比醇在高波数。

醇无紫外吸收，酚有紫外吸收，而且当介质从中性变为碱性时，吸收移向长波方向并伴随有吸收强度的增加。

8.2.4 羰基化合物

羰基化合物在氢谱上没有直接的信息，而在碳谱、质谱、红外、紫外图上均有明显的谱峰，特别是在碳谱和红外谱中，羰基具有突出的特点。

羰基化合物种类很多，现仅列举醛、酮、羧酸、羧酸酯、酰氯为例。它们的各种谱图的特征如表 8.1 所示。事实上，其它羰基化合物的谱图特征也可参考该表。

8.3 例 题

例题一：试从图 8.1 推出该未知化合物的结构。

解：从氢谱积分曲线可知从低场到高场方向各种氢原子数目之比为 3:1:2:4:6:6。

质谱中，从 $m/z 206$ 离子及与其较低质量离子的关系可知它可能为分子离子。从该峰有一定强度、整个质谱碎片少及 $m/z 91$ 为强峰可估计分子中存在苯环。红外约 1600cm^{-1} 的吸收峰、氢谱 δ 约为 7ppm 处的峰组、碳谱苯环区的峰组均证实分子中存在苯环。

从氢谱 4.7ppm 的峰（该峰经重水交换后消失）及红外约 3500cm^{-1} 的吸收可知分子中存在羟基。

以羟基的一个氢为基准，可以算出该未知物分子共有 22 个氢原子。

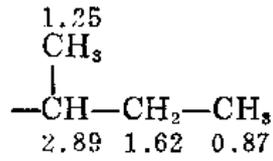
对比碳谱和氢谱的高场部分，由氢谱可知未知物分子有 18 个烷基氢原子而计算碳谱偏共振去耦结果只有 9 个烷基氢原子，由此可知这 4 条谱线均各对应两个碳原子，加上苯环的 6 个碳原子（因分子有对称性，苯环区仅有 4 条谱线），该化合物应有 14 个碳原子。

由上述可知，该化合物至少含有 $C_{14}H_{22}O$ ，由此算出 206 个质量单位，正好与分子量相符，可见其分子式即为 $C_{14}H_{22}O$ ，由此可算出不饱和度为 4。既然前面已论及未知物含苯环，可见分子不再含其它不饱和基团或环。

前面已经确定分子中含羟基及苯环，也已知道烷基是对称分布的，因而是化学位移等价的。

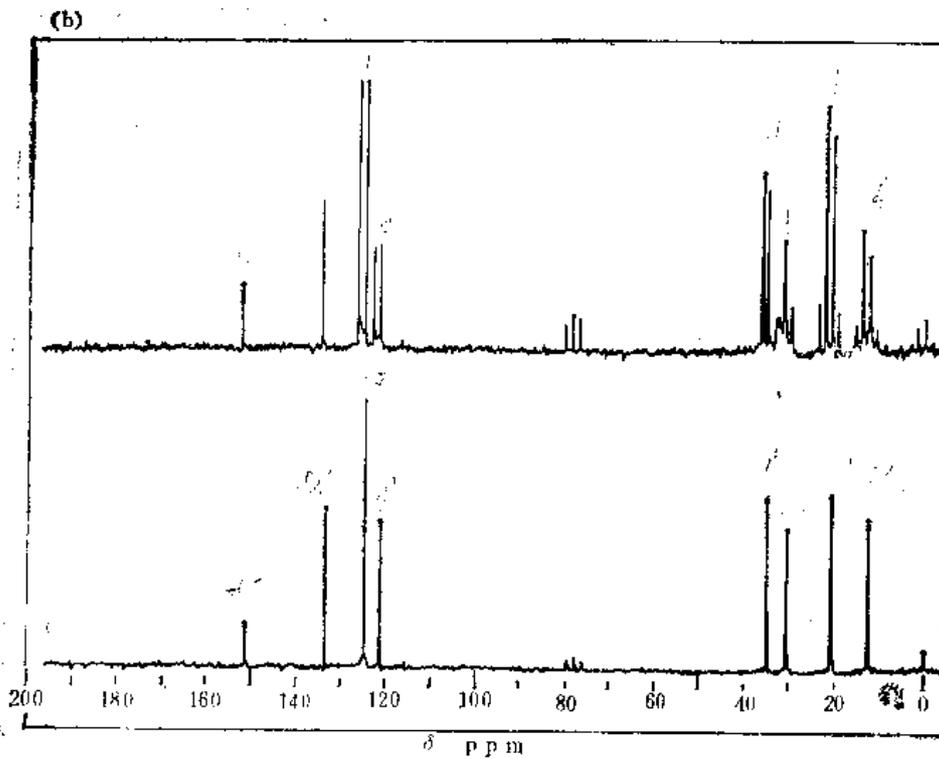
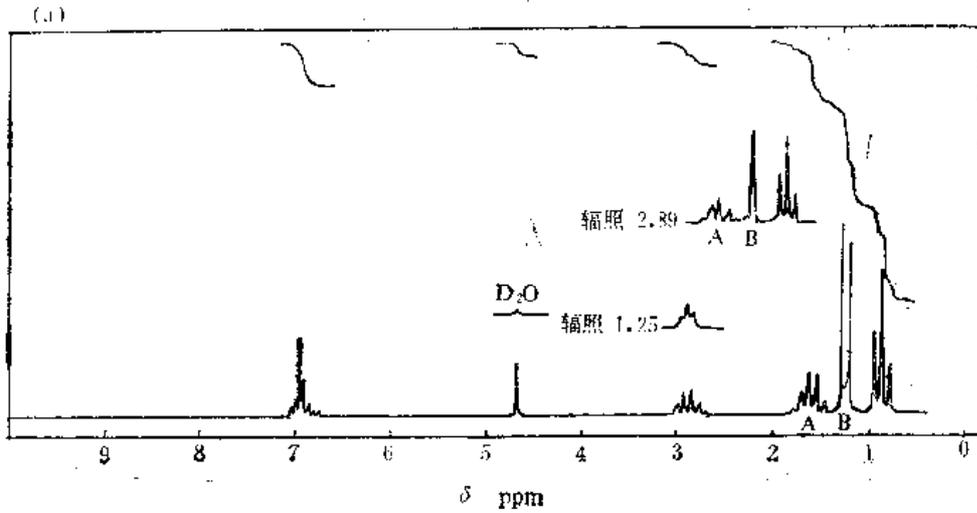
综合氢谱及碳谱，可知未知物含有 $2CH$ 、 $2CH_2$ 、 $2CH_3$ 和 $2CH_3$ 。

从氢谱峰的裂分情况及去耦结果可知它们的连接顺序为：



因照射 2.89ppm 的峰组时, 1.62ppm 处的五重峰变为三重峰, 1.25ppm 处的双峰变为单峰。

由于烷基只剩下一根键和苯环相连, 羟基不可能再和它连接。另外, 氢谱显示苯环剩余氢的 δ 值低于未取代苯环, 这些都说明羟基应与苯环相连, 两个烷基因其化学等价,



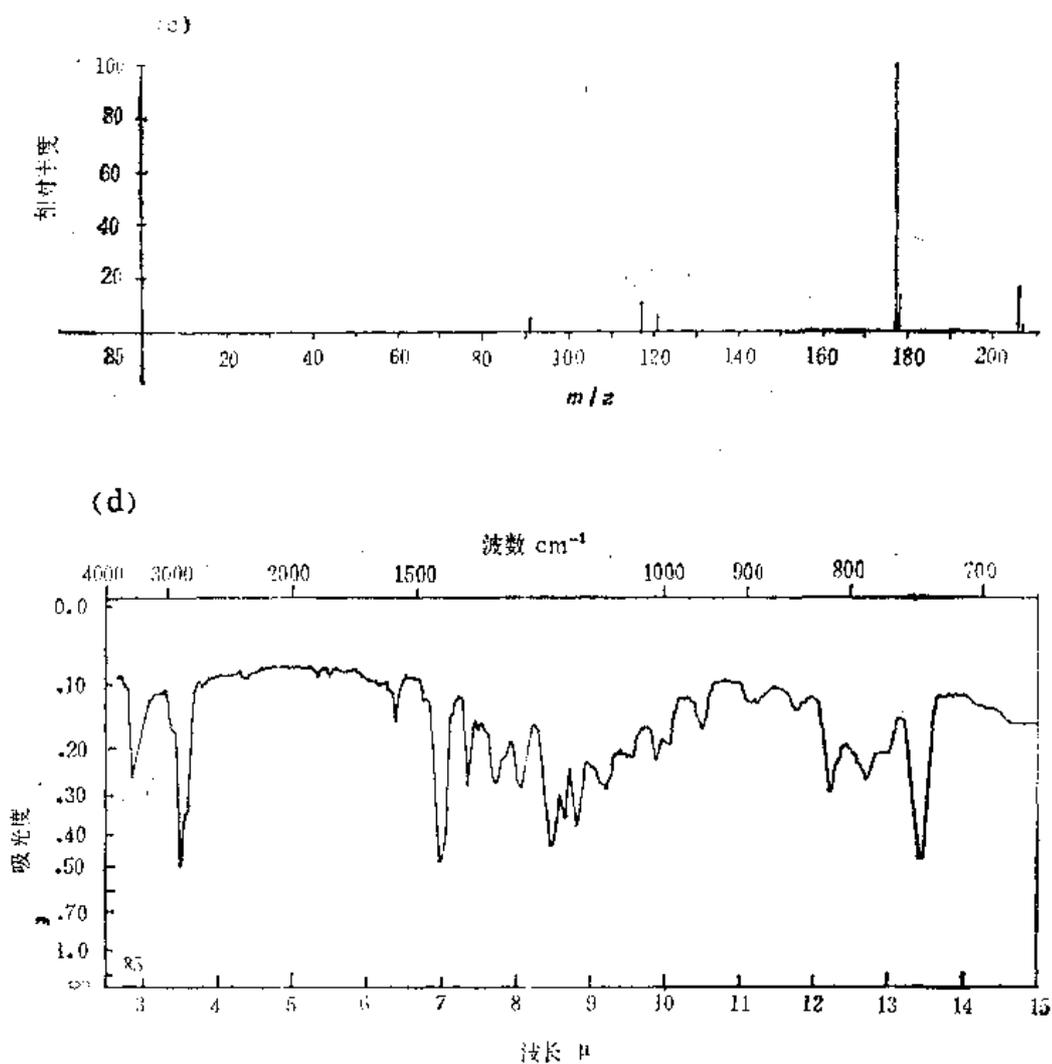
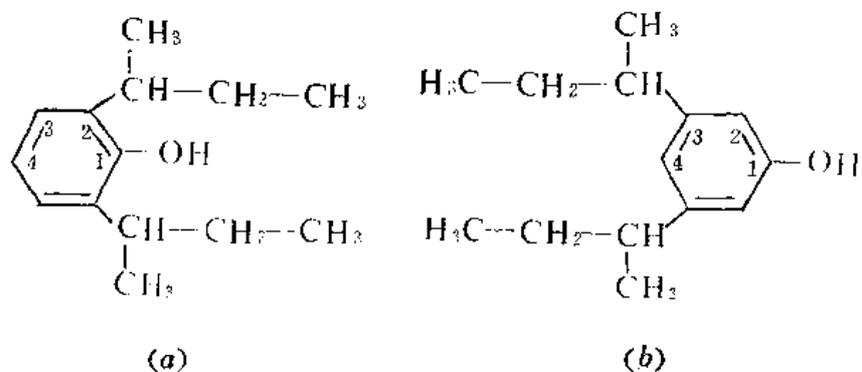


图 8.1

所以分布是对称的。因此，未知物的可能结构为：



进一步可以从下面三个方面较可靠地判断苯环取代基的位置（它们均比从红外苯环取代区的判断可靠）：碳谱 δ 值、氢谱 δ 值以及氢谱耦合常数的计算。

1. 碳谱 δ 值的计算

利用表 3.9 可对苯环上各个碳原子的 δ 值进行计算, 现将计算值与实测值比较如下:

未知物结构	(a)				(b)			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
计算值 (ppm)	161.4	135.9	125.4	121.2	155.4	111.3	150.0	121.2
实测值 (ppm)	151.0	133.2	124.4	121.0	151.0	124.4	133.2	121.0

从上面的对比中可知结构 (a) 是合理的。

2. 氢谱 δ 值的计算

利用表 2.8 可对苯环未取代氢的 δ 值进行计算, 现将计算值列出:

(a)		(b)	
H-3	6.83	H-4	6.65
H-2	6.39	H-3	6.55

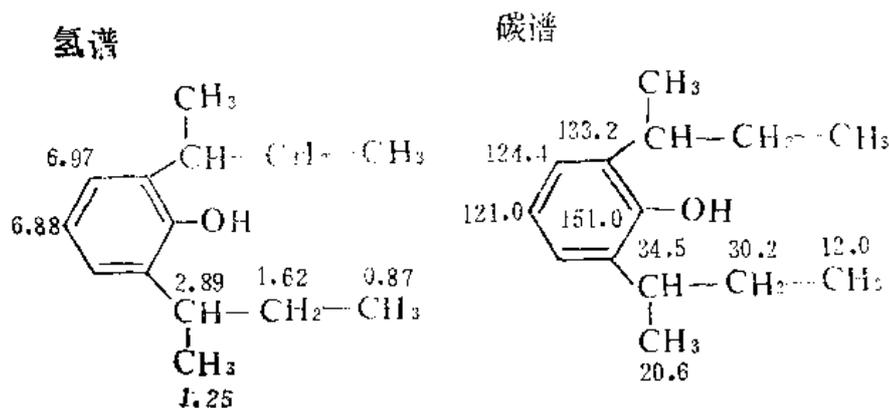
结构 (a) 的计算值与谱图中苯环上氢的谱峰位置接近。再则, 苯环区显示 AB_2 体系, 三个氢的化学位移都靠近 (都略小于 7ppm), 但一个氢的 δ 值略小些。结构 (a) 则属这种情况。以上两方面都说明结构 (a) 是合理的。

3. 氢谱耦合常数的计算

利用式 (2-23) 可对苯环区的 AB_2 体系的 J_{AB} 数值进行计算 (AB_2 体系的 5、6 两线已重合), 烷基链的 3J 耦合分裂间距可作为氢谱横坐标从 ppm 换算为 Hz 的基准, 由此算出 $J \approx 8\text{Hz}$, 即 AB_2 体系的 A、B 氢应为邻碳氢, 即结构 (a) 是合理的。

三种计算均得到同一结果, 即说明结构 (a) 是合理的。

下面对各种谱图进行指定。



质谱

m/z 206: M^+

m/z 177: $M - \text{CHO}$ (酚引起的)

m/z 121: m/z 177 - C_6H_5 (McLafferty 重排)

红外

$\sim 3500\text{cm}^{-1}$: 酚的羟基

$\sim 2900\text{cm}^{-1}$: CH_3 、 CH_2

$\sim 1570\text{cm}^{-1}$: 苯环

$\sim 1430\text{cm}^{-1}$: CH_3 、 CH_2

$\sim 1180\text{cm}^{-1}$: C—O—C 吸收

$\sim 740\text{cm}^{-1}$: 苯环 1,2,3-三取代

从此红外图读出的吸收峰的波数值都偏低。

例题二：试从图 8.2 推出该未知物结构^[48]。

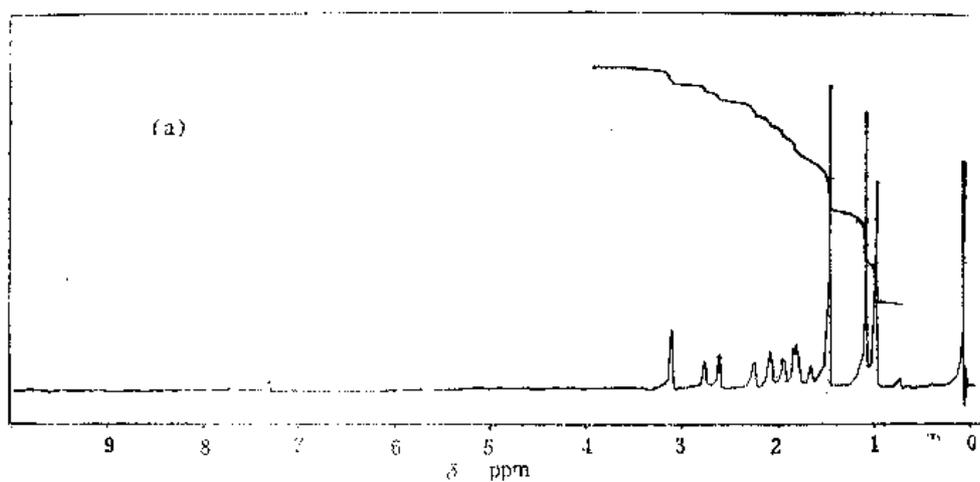


图 8.2 (a)

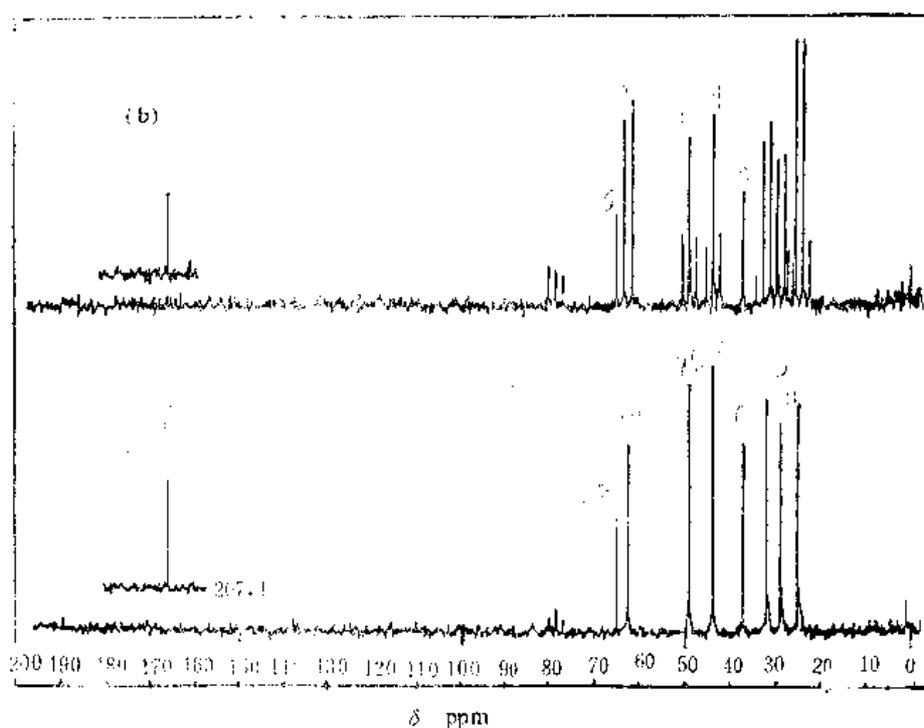


图 8.2 (b)

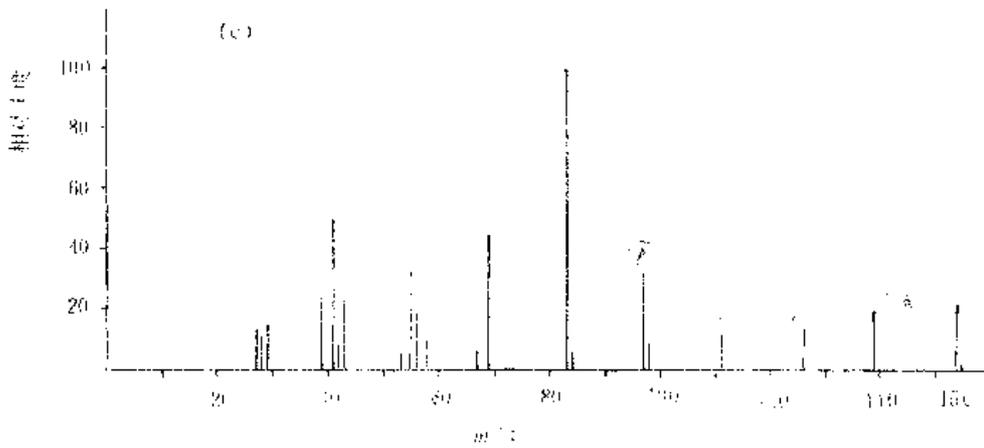


图 8.2 (c)

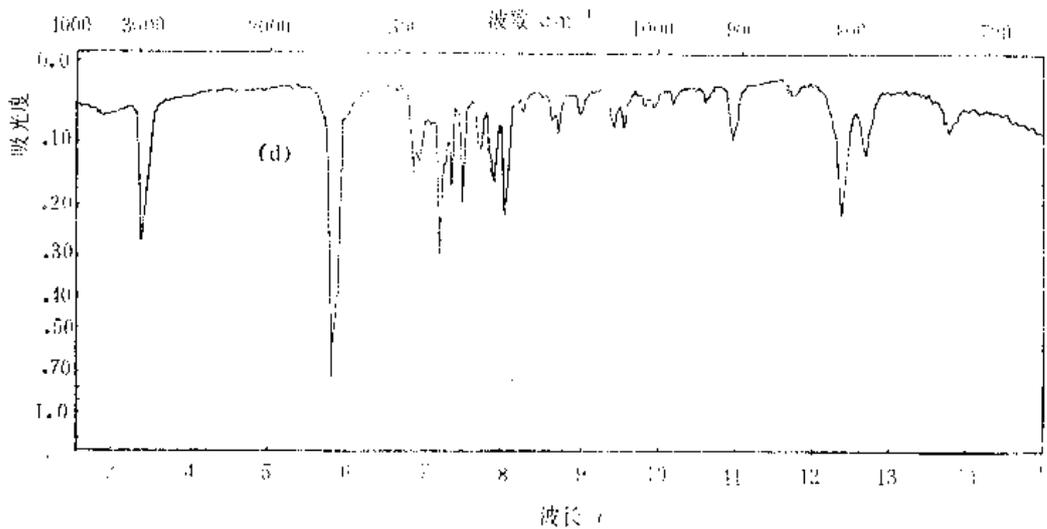


图 8.2 (d)

解：氢谱 (a) 7.3ppm 处的小峰为溶剂峰 (CDCl_3 中的微量未氘代氢)，从低场到高场积分曲线表明几种氢原子数之比为 1:1:1:2:3:3:3, $\delta = 1.75\text{ppm}$ 处的峰明显地比别的峰宽。看得出，它是两组双峰的内侧二峰近于重合所致，所以，几种氢原子数之比应为 1:1:1:1:1:3:3:3。由此可估计未知物很可能含有 14 个氢原子，从氢谱也可知未知物不含烯氢、芳环或杂芳环。

碳谱 (b) 清楚地表明未知物为饱和酮。从偏共振去耦可直接算出 14 个氢原子，正好与氢谱相符，由此也可知该化合物既无对称性也无活泼氢，因此碳谱谱线数目应与分子中碳原子数目相等，所以，碳谱的 9 条谱线说明该化合物有 9 个碳原子。

质谱中最右端峰为 m/z 154。从中性碎片的丢失 (15AMU) 及 m/z 154 和 155 的强度比来看， m/z 154 符合分子离子峰的条件，因此，未知物分子量为 154。通过上面的分析可知未知物含 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ ，其对应的质量数为 138，它与分子量相比差 16 质量单位，这表明分子中还含有另一个氧原子，即该未知物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。质谱中显示分子离子峰具有一定高度，可见该分子具有相当稳定性。另外，从质谱图中看不出存

在芳环或杂芳环的迹象。

红外谱图(d)中可看到明显的羰基吸收,进一步证明了碳谱所表明的关于饱和酮的推断。

从分子式 $C_9H_{14}O_2$ 可算出其不饱和度为 3, 几种谱图表明除羰基的存在之外未见其它不饱和基团, 由此可知分子含有两个环。

为找出结构单元, 我们再分析碳谱和氢谱。氢谱显示了三个不发生耦合分裂的甲基峰, 它们对应碳谱中最高场的三条谱线。偏共振去耦时, 中央的峰偏高, 从偏共振去耦的高场部分可清楚看到三组强的双峰, 它们是三组四重峰的中央二峰。由于氢谱中甲基的 δ 值小于 1.4ppm, 它们只能与季碳原子相连。

从碳谱可看到该化合物有两个 CH_2 (42.7、47.9ppm), 它们对应氢谱中的 4 个存在耦合的氢为, 1H: d ($J=15\text{Hz}$), 2.65ppm; 1H: d ($J=15\text{Hz}$), 2.10ppm; 1H: $d \times d$ ($J=15\text{Hz}, 2\text{Hz}$), 1.80ppm; 1H: $d \times d$ ($J=15\text{Hz}, 2\text{Hz}$), 1.65ppm。

从碳谱可看到该化合物有一个 CH (61.2ppm), 它对应氢谱中的单峰 (3.05ppm), 可见它不和别的氢耦合。

从碳谱还可看到该化合物有两个季碳 (35.9 和 63.9ppm)。

氢谱中的峰都与碳谱的谱线关联上了, 氢谱中不再存在不与碳原子相连的氢, 即分子中不存在活泼氢。红外谱图表明分子中不含有羟基。碳谱上羰基的 δ 值说明该羰基是酮或醛而不能连有电负性原子(如构成羧酸、羧酸酯等)。由上述分析可知, 第二个氧原子必定是以醚的形式存在。

综合上面的分析, 该化合物所含结构单元为: $(R')-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(R)$ 、 $(R'')-O-(R''')$ 、三个 $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}-CH_3$ 、两个 CH_2 、一个 CH、两个 $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ 。所有这些结构单元必须构成两个环。

对上述结构单元可作进一步分析:

1) 第二个氧原子以醚的形式存在, 从碳谱及氢谱可知, 与这个氧原子相连的两个基团是 CH (1H: 3.05ppm、 ^{13}C : 61.2ppm) 和 C (63.9ppm)。而这两个基团的 δ 值比氢谱、碳谱中的常见数据明显地小; 另一方面, 化合物又存在着两个环。综上所述原因, 可以推论第二个氧原子与 CH 和 C 组成一个三元环。因为 CH 和 C 处于三元环中, δ_F 较明显地减小了。

2) 从上面分析知, 羰基以酮的形式存在。因氢谱中三个甲基的 δ 值不超过 1.4ppm, 不可能和羰基相连(将有 $\delta > 2.1\text{ppm}$), 所以羰基两旁只能连 CH_2 、CH 或季碳。从其红外吸收在 5.8μ (1728cm^{-1}) 来看, 羰基不受环的张力, 因此, 羰基应处于六元环或支链。由前述可知, 甲基的 δ 值小于 1.4ppm, 其峰形又未分裂, 所以甲

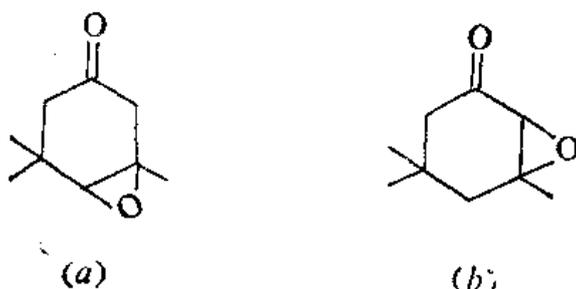
基只能与季碳原子相连。若羰基处于支链, 而支链至少应含三个碳原子, 即 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C-C- \\ | \end{array}$ CH_3 ; 除此外, 分子还存在另外两个甲基。因此, 分子中只能剩余 4 个碳原子。这 4 个

碳原子和一个氧原子要组成两个环是不可能的，因此分子中不可能存在含羰基的支链，即羰基只能存在于六员环中。

3) 分子中三个甲基有三个不同的 δ 值，即它们不是化学等价的，所以三个甲基不可能连在一个季碳原子上（特丁基的三个 CH_3 是化学等价的）。分子中存在有两个季碳原子，因而 CH_3 与季碳原子的连接只能是 $\text{>C}<\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 及 $\text{>C}<\text{CH}_2$ ，其中 $\text{>C}<\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 中的季碳必须处于环中（环上同碳偕二甲基是化学不等价的）。

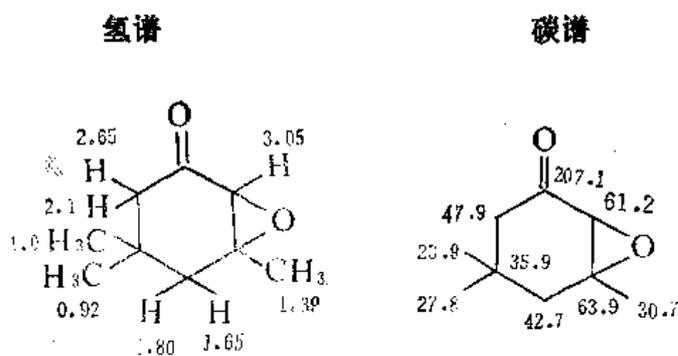
4) 由氢谱得知 CH_2 、 CH 谱峰中未有 3J 耦合常数（只表现出 15Hz 和 2Hz 的耦合常数），因此， CH_2 、 CH_2 、 CH 不能相互连接。

根据上面四项推论，分子可能的结构式只有两种：



若是结构 (a)，两组 CH_2 的化学环境是相近的，其 δ 值不致相差太大。从氢谱可以看到，两组 CH_2 的化学位移相差甚大，因此 (b) 是最后选定的结构。

下面对结构 (b) 的各种谱进行指认：



红外

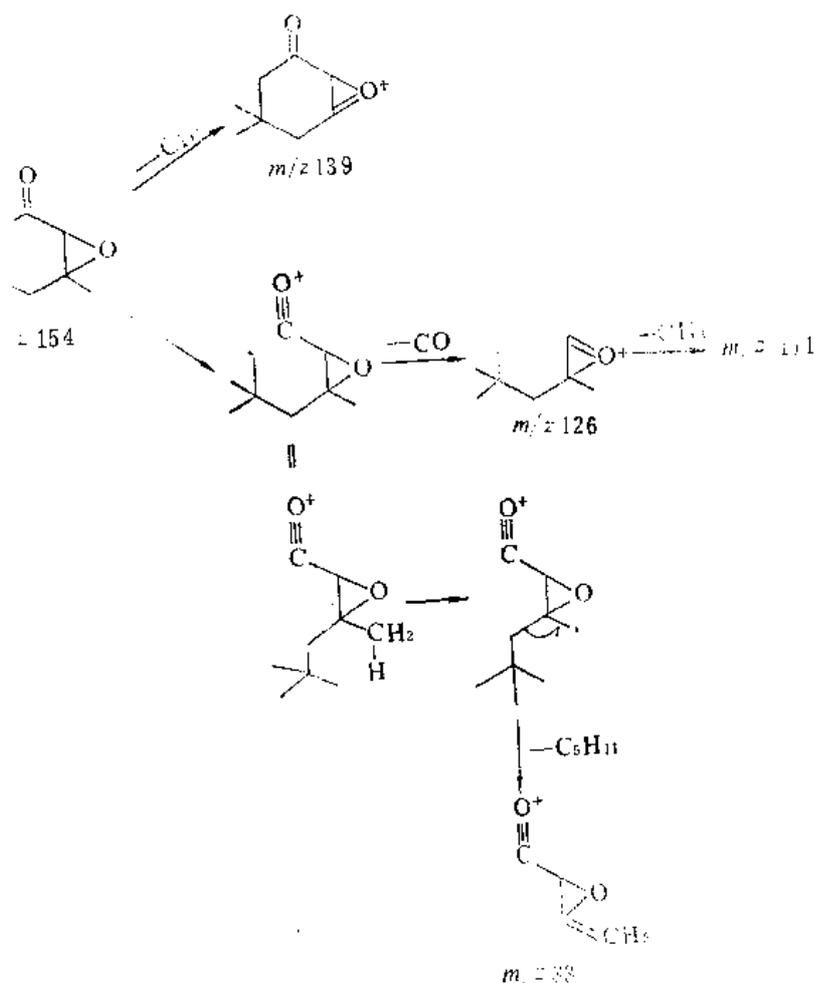
CH_3 、 CH_2 、 CH : ~ 2990 、 ~ 1460 、 ~ 1380 、 $\sim 1360\text{cm}^{-1}$

>C=O : 1724cm^{-1}



: 1250 、 910 、 810cm^{-1} ，即所谓“ 8μ 、 11μ 、 12μ ”谱带。

质谱



例题三：试从图 8.3 推出该未知物的结构。

解：由氢谱 (a) 积分曲线显示从低场到高场方向各种氢原子数目之比为 2:1:1:2:8，从 δ 8.6—7.2ppm 的峰组可知未知物分子存在芳环或杂芳环。 δ 2.18ppm 处可见到未发生耦合分裂的甲基信号。

碳谱 149.4—123.4ppm 的峰显示芳环或杂芳环的存在，偏共振去耦表明这些碳原子共连接 4 个氢原子，这与氢谱相符。碳谱高场部分共有 5 条谱线，偏共振去耦表明它们为 CH 、 $3CH_2$ 、 CH_3 ，共有 10 个氢原子，这也与氢谱的积分曲线相符。由此可知分子既无对称性也无活泼氢。因碳谱每条谱线均对应一个碳原子，加上对氢原子数的计算该未知物应含有 $C_{16}H_{14}$ 。

质谱中 m/z 162 峰满足分子离子峰的各项条件，可考虑它是分子离子峰，从其高强度的事实可知未知物为芳香体系，基峰为 m/z 84，它对应分子离子失去 78(AMU)，这由相应的亚稳离子峰所证实。 m/z 78 对应吡啶环，这个设想和氢谱、碳谱均是符合的。红外图中 ~ 3050 、 ~ 1595 、 ~ 1580 、 ~ 1480 、 $\sim 1430cm^{-1}$ 等吸收峰也证实了分子中吡啶环的存在。由于未知物的分子量为偶数，分子中必须存在另外一个氮。

从上面的分析可设想未知物分子式为 $C_{12}H_{14}N_2$ ，其相应的质量数正好为 162AMU，

可见 $C_{10}H_{14}N_2$ 是未知物分子式。由此可算出其不饱和度为 5。前面已分析该未知物含有一吡啶环,尚余下一个不饱和度。从各种谱图中看不到吡啶环以外的不饱和基团存在,所以这个不饱和度表明分子中还存在一个环。

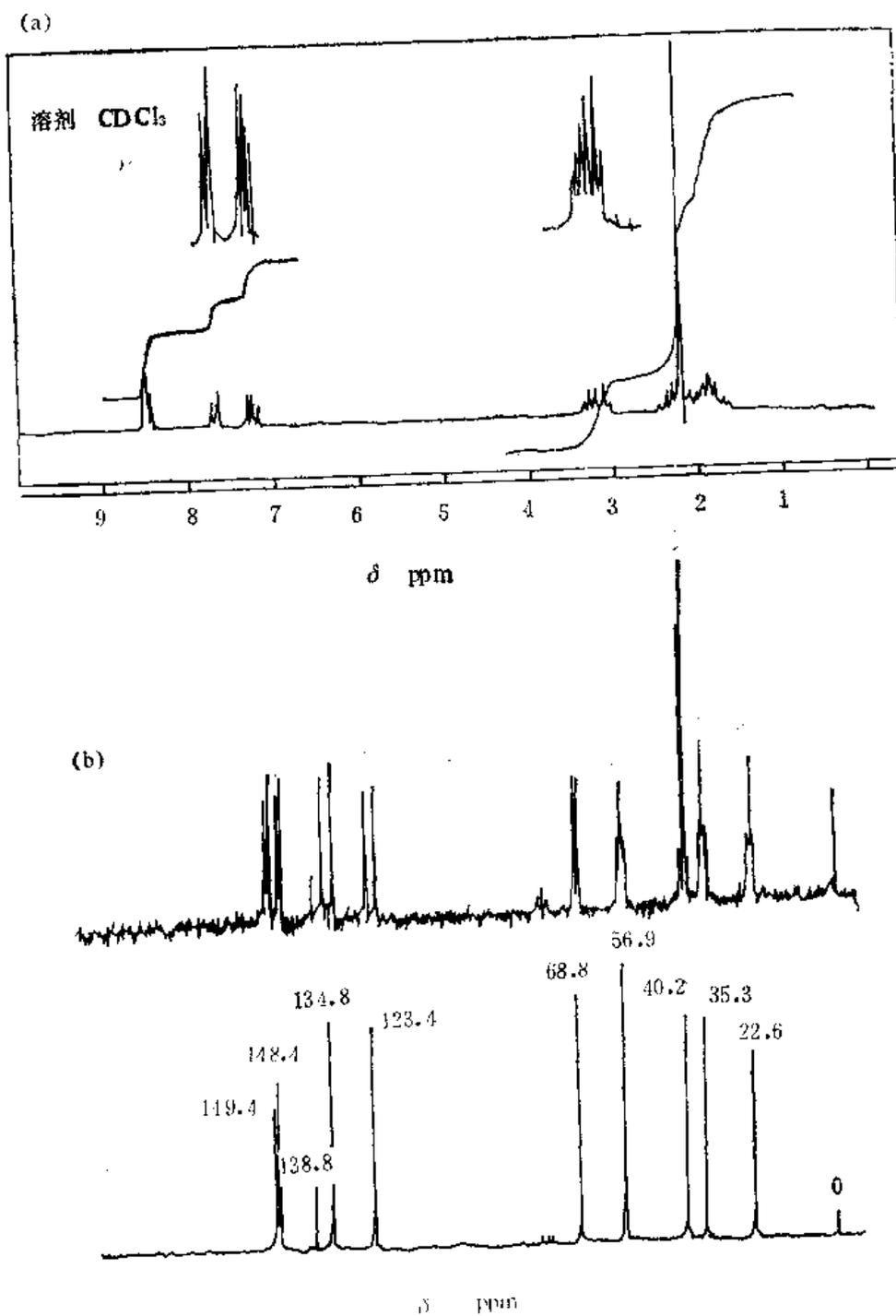


图 8.3 (a)、(b)

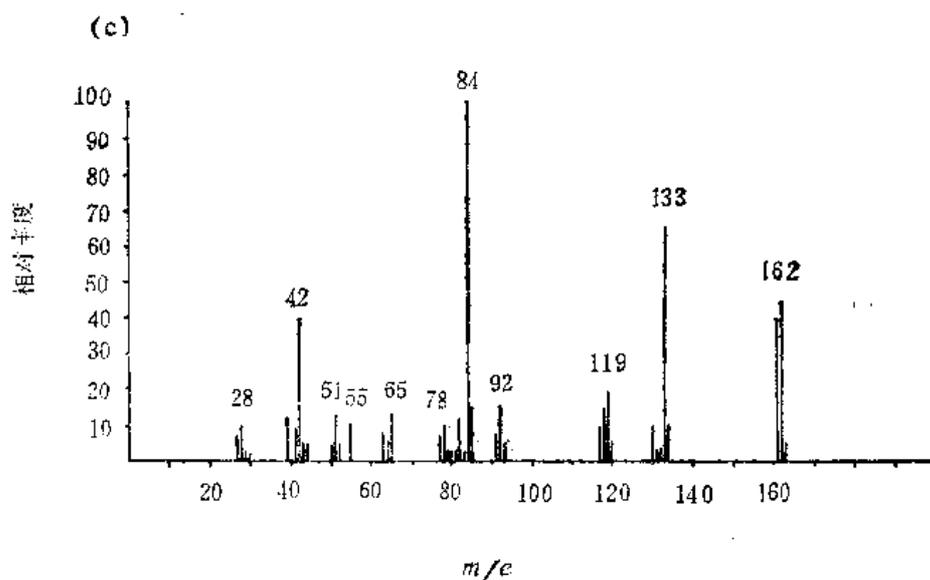


图 8.3 (c)

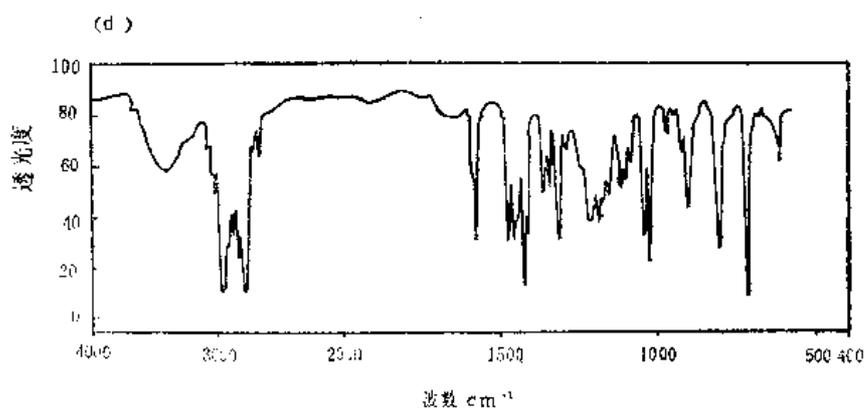


图 8.3 (d)

综合上面所述，该化合物含下列基团：



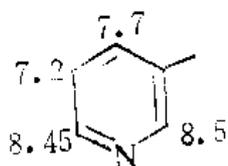
、 CH_3 、 3CH_2 、 CH 、 N 。后三者需组成一个环。

甲基的 δ 值为 2.18ppm ，又是单峰，因此它连在氮原子上较为合理。氢谱、红外都指出氮原子上不连氢原子，所以，氮原子应该在环内，这样，该化合物有下面三种可能的结构：

这与吡啶环化学位移经验公式计算结果相符。

氢谱

从 δ 值及峰形看，吡啶环上的氢较易指认：



$N-CH_3$ 中的氢亦可指认为 2.18ppm 的单峰。但要对饱和环上的氢进行指认是困难的，因为 3.2—1.7ppm，两大峰组所对应的氢原子数为 2:8。后者可粗分为 5 个氢及 3 个氢(甲基)，因此，两个脂环的氢原子在 ~ 3.2 ppm，两个脂环的氢原子约在 2.3ppm，三个脂环氢原子在 1.85ppm。毫无疑问，2' 碳上的氢在 3.2ppm，但怎么还会有另一个氢原子在 3.2ppm呢？事实上，这是由于环上的 CH_2 的两个氢不是化学等价的（特别是当 CH_2 连接杂原子时）引起的。5'-碳上的两个氢，一个 δ 值为 3.2ppm，另一个 δ 值为 2.3ppm，这可由选择性去耦得到证实。

图 8.4 为该化合物选择性去耦的谱图，现仅对高场部分的谱图进行讨论

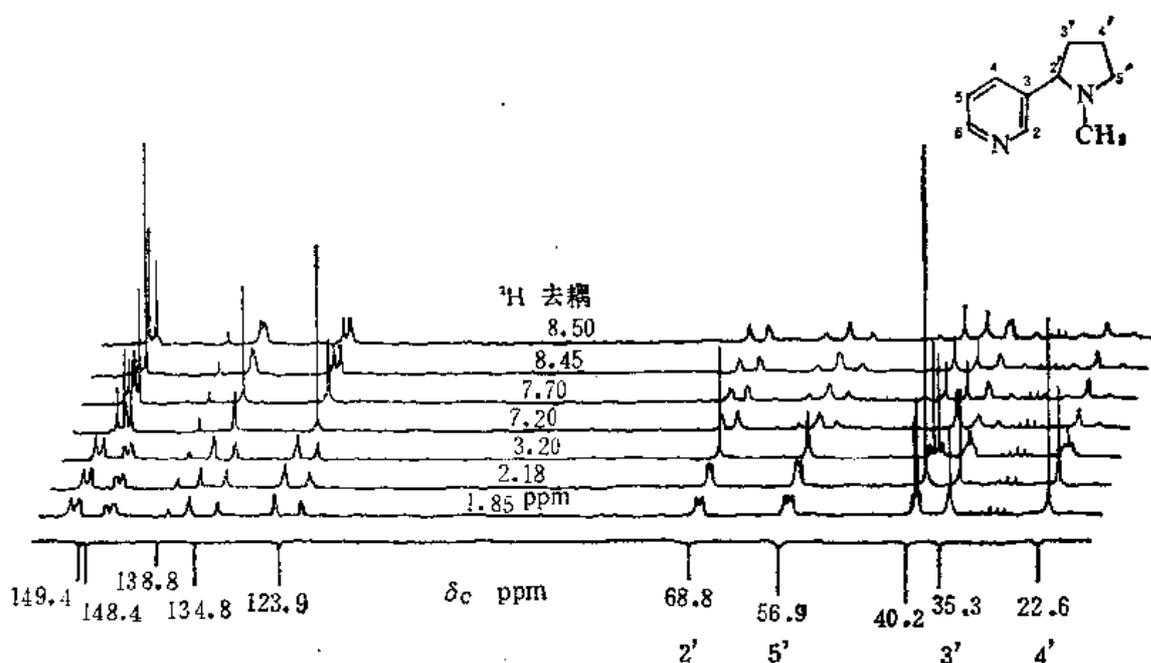


图 8.4

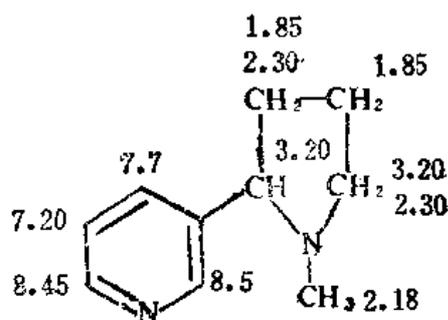
1H 去耦在 3.2ppm 时，C-2' 上唯一的氢被去耦，因此该碳原子的谱线成为窄的单峰。C-5' 上有两个氢，一个被完全去耦，一个被偏共振去耦且 J' 不大，故 C-5' 为稍宽的单峰。

1H 去耦在 2.18ppm 时，这个频率正好是 $N-CH_3$ 的共振频率，因此该碳原子的谱峰成为窄的单峰。C-3' 上一个氢几乎被完全去耦，另一个氢 J' 不大，因此其

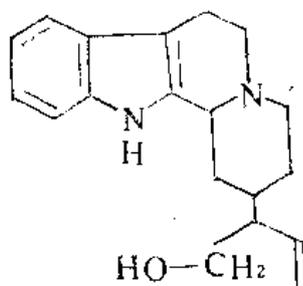
谱峰是一不宽的单峰。C-4' 因 J' 不大, 成为一稍宽的单峰。C-5' 上一个氢的 J' 很小, 另一个氢 ($\delta = 3.2\text{ppm}$) 的 J' 较大, 故 C-5' 显较宽的双峰。

^1H 去耦在 1.85ppm 时, C-4' 上两个氢被完全去耦, 故 C-4' 呈窄的单峰。C-3' 上一个氢被完全去耦, 一个氢被偏共振去耦且 J' 也较小, 故 C-3' 呈一稍宽的单峰。

所以, 氢谱的指认为:



例题四 有一化合物, 其结构已确定为



经放置, 自然氧化而得另一化合物, 分子量增加了 28AMU 。试从氧化产物的氢谱及有关数据推出其结构。(图 8.5—图 8.6)。

苯环是比较稳定的, 在放置中不会在苯环处发生氧化, 因此图 8.5 及图 8.6 中未对苯环氢的谱峰进行编号 (由于氘代苯中的氢及化学处理带进的溶剂, $\delta \approx 7.3\text{ppm}$ 处的峰较高), 最低场的谱峰也未编号, 其它峰组都用阿拉伯数字作了标注。当溶剂采用 CDCl_3 时, ⑥和⑥''重叠, ⑥'和⑥'''重叠; ⑤与④重叠; 滴加氘代苯之后, 这三组重叠的峰组才得到了很好的分离, 如图 8.5 所示。这说明了滴加氘代苯的作用。

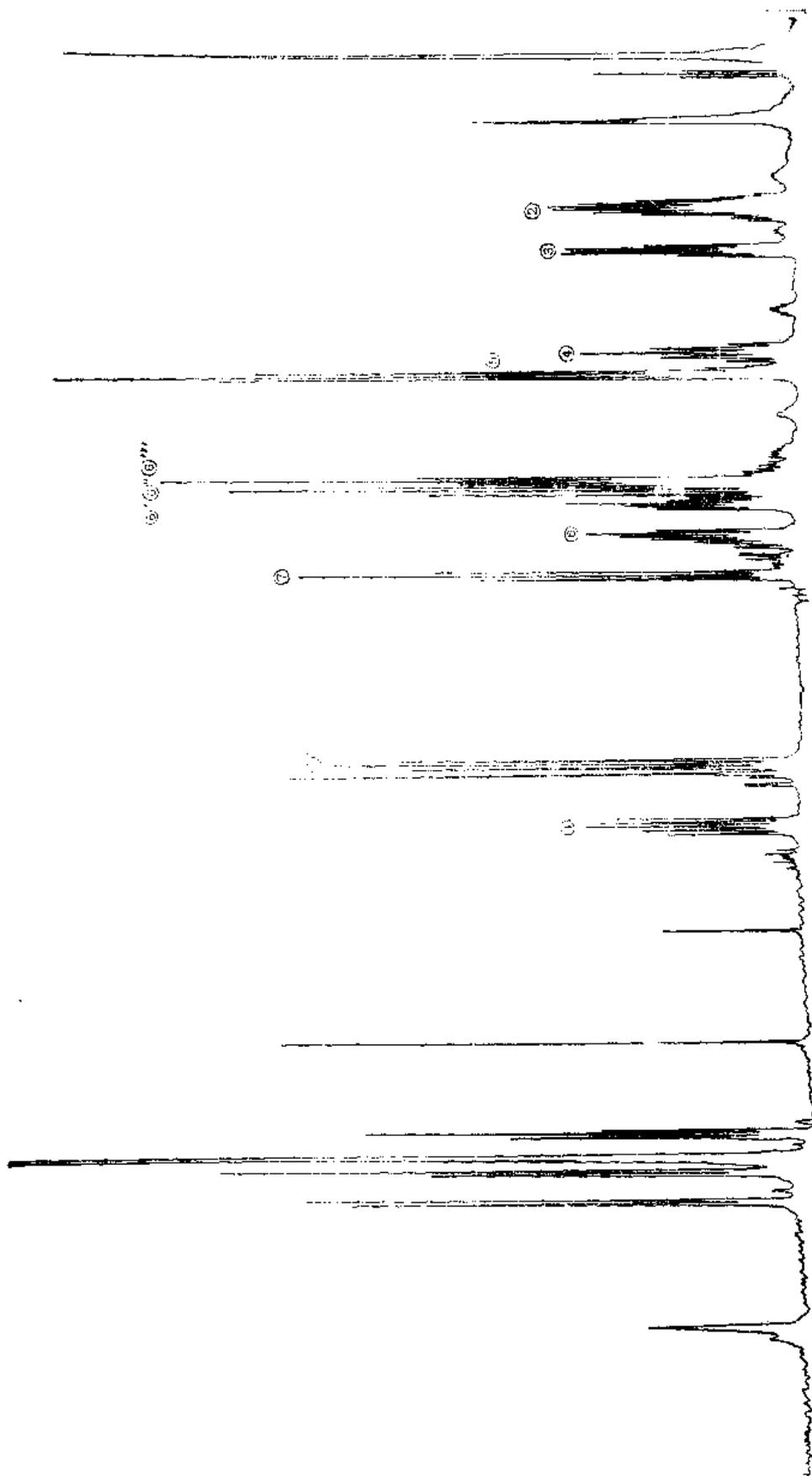


图 8.5 氧化产物氢谱

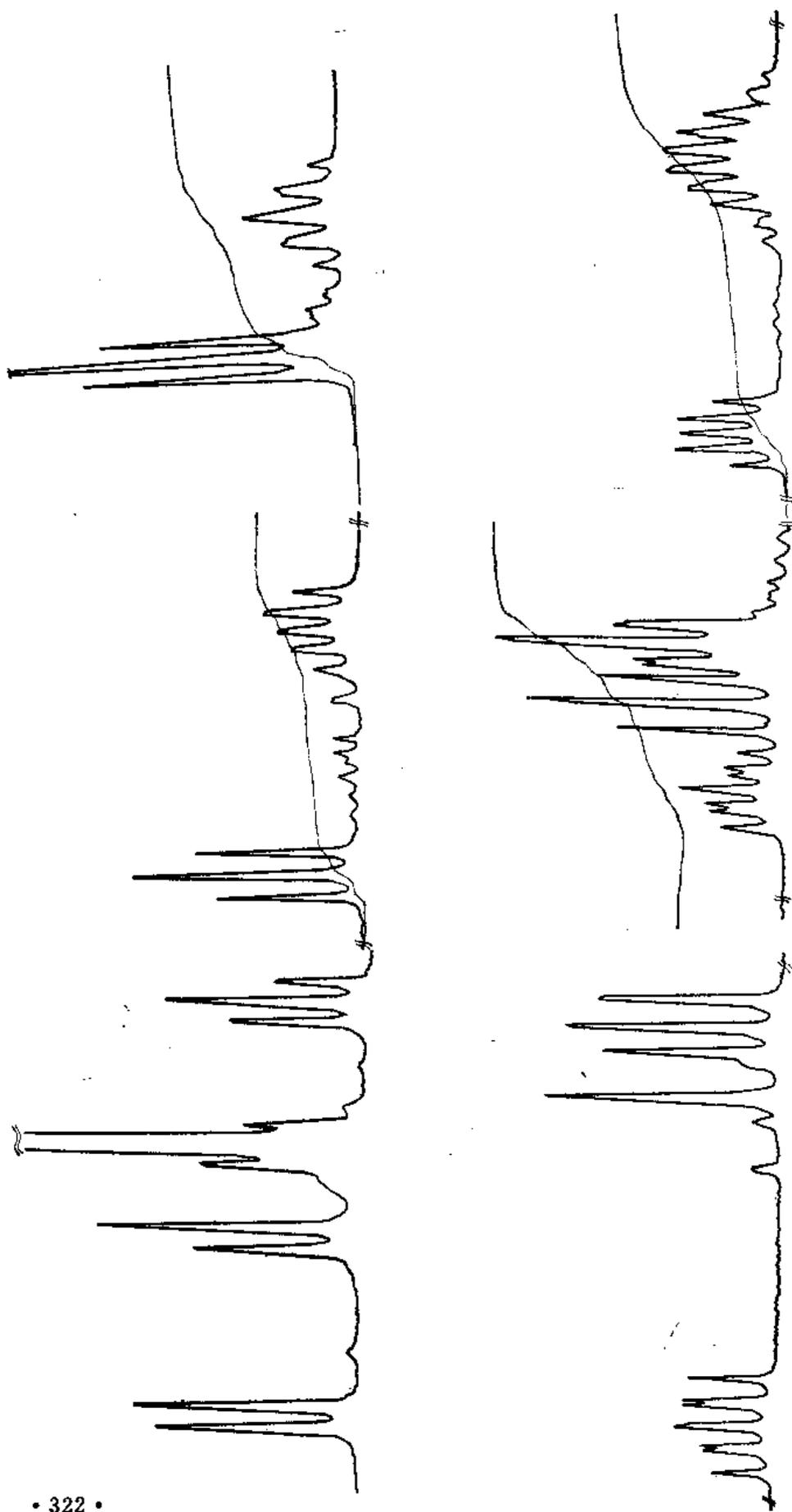


图 8.6 图 8.5 部分峰组的放大图

有标号的峰组的有关参数如表 8.2 所示:

表 8.2 氧化产物部分氢谱峰组的数据

编 号	氢数目	$\delta(\text{ppm})$
①	1	~6.1
①'	2	~5.75
⑦	1	~4.65
⑥	1	~4.4
⑥'	1	~4.25
⑥''	1	~4.15
⑥'''	2	~4.10
⑤	2	~3.45
④	1	~3.35
③	1	~2.80
②	2	~2.55

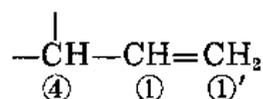
对上述峰组进行去耦照射, 其结果如表 8.3 所示。

表 8.3 自旋去耦结果

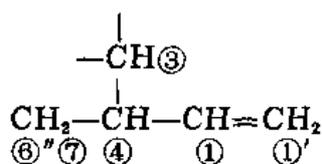
照射的峰组	改变峰形的峰组
①	①' ④
②	③ ⑥ ⑥'
③	② ④
④	③ ① ⑥'' ⑦
⑤	⑥'''
⑥	② ⑥
⑦	⑥'' ④

为简化叙述, 阿拉伯数字编号既代表峰组, 也代表峰组所对应的氢原子。

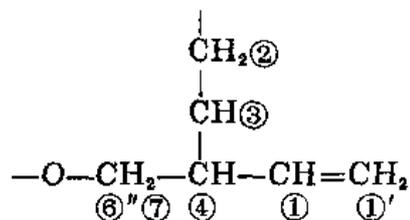
推结构从①、①'开始。从化学位移及氢原子数目可知它们为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。从照射①影响①'和④, 可知有下列结构单元:



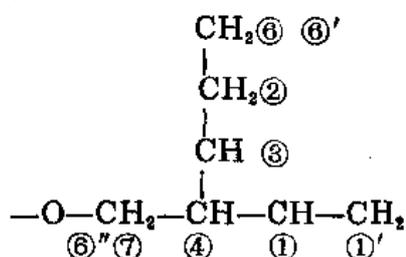
照射①, 除影响①之外尚影响③、⑥''、⑦三个氢原子, 这三个氢原子中必然有两个氢原子在同一碳原子上(因与④氢相连的碳原子只剩下两个化合价了)。从其余去耦实验知③和⑥''、⑦均无耦合关系。反之, ⑥''和⑦有耦合关系, 因而⑥''和⑦应连在同一碳原子上, 所以, 结构单元延伸到:



⑥''和⑦找不到除④以外的 3J 耦合关系, 其 δ 值又都大于 4ppm, 所以该 CH_2 应和氧原子相连。另一侧, ③和④、②有耦合关系, 因此结构单元进一步延伸:



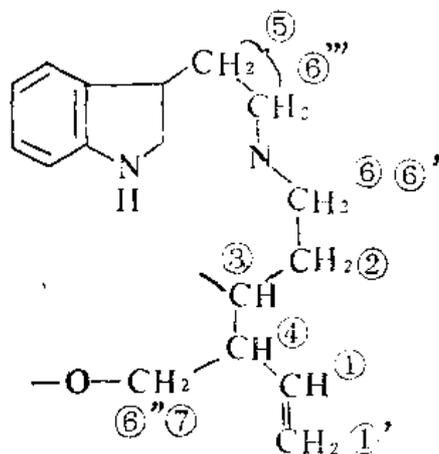
②除和③耦合之外, 还和⑥、⑥'耦合, 而⑥和⑥'又有耦合关系, 因此结构单元延伸:



⑥和⑥'的 δ 值较大, 应考虑它们连杂原子。

去耦实验只剩下⑤ CH_2 和⑥''' CH_2 的耦合关系: $-\overset{\textcircled{5}}{\text{CH}_2}-\overset{\textcircled{6''''}}{\text{CH}_2}$, 从其 δ 值知它们应与杂原子或双键相连。

根据上面的结构单元, 再对比原来的结构, 该氧化产物应有下列结构:



分析上述结构的氢谱应注意如下几点:

- 1) NH 的峰在 8.9ppm 处;
- 2) ②的峰形是复杂的;
- 3) ⑥'和⑥不是化学不等价的;
- 4) ⑥''和⑦不是化学等价的。

对碳谱全去耦, 偏共振去耦及 APT 的结果整理得表 8.4。

表 8.4 全去耦、偏共振去耦及 APT 结果

编 号	δ (ppm)	碳原子类型
1	178.1	C=O
2	161.8	C=O
3	137.7	C
4	135.0	CH
5	127.1	C
6	125.3	C
7	124.8	CH
8,9	120.2	CH, CH
10	119.3	CH ₂
11	118.4	C
12	112.6	CH
13	70.2	CH ₂
14	48.2	CH ₂
15	46.7	CH
16	44.0	CH ₂
17	42.9	CH
18	26.9	CH ₂
19	20.9	CH ₂

芳香环或双键碳原子

脂肪系碳原子

在一些情况下, 偏共振去耦的谱图远不如 APT 的结果清楚, 典型图例如图 8.7 所示。

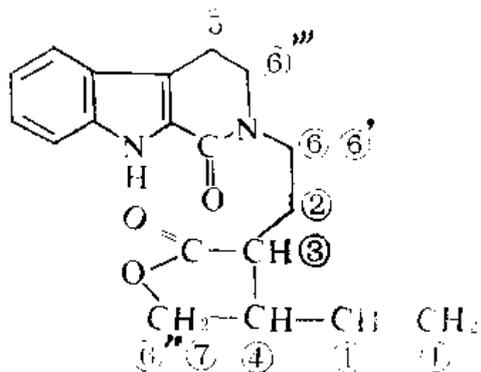
表 8.5 原化合物和氧化产物的比较

	原化合物	氧化产物
C=O	0	2
烯碳	2	2
芳香 C	4	4
芳香 CH	4	4
脂肪 CH	3	2
脂肪 CH ₂	6	5

将表 8.4 的数据整理、并和原化合物对比, 得表 8.5。

由表 8.5 可知, 原化合物中一个脂肪系 CH 和一个脂肪系 CH₂ 氧化成了羰基。两个羰基的 δ 值均不是太大, 说明它们都相邻杂原子, 也排除了二者相连的可能性(空间阻碍使 δ 加大)。

综合上述结果可估计该氧化产物结构为:



其红外谱图的两个羰基吸收：1660、1780 cm^{-1} 亦符合该结果，此二吸收分别对应环酰胺和内酯的羰基吸收。

这个例子充分说明了利用核磁的各种手段来鉴定结构的有效性。

对图 8.6 作进一步的分析是有益的，下面举三个例子。

1) ⑥、⑥'与 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--}\text{N}$ 相连，碳氮单键有双键性质，因此⑥、⑥'化学不等价，构成 AB 体系，各自再受到②的两个氢裂分，⑥或⑥'的每个氢受到三个氢的耦合（有三个耦合常数），因此每个氢都可见到八重峰。虽然有的峰相互重叠，但从峰高及峰形可以辨认出来。

2) ②的每个氢因与不对称碳原子相邻，因此这两个氢化学环境是不同的，即它们是化学不等价的。它们再受到⑥、⑥'的耦合裂分，从图可见到②共有 16 重峰。

3) ⑥''和⑦处于环上，又邻接不对称碳原子，因此二者明显地是化学不等价的。

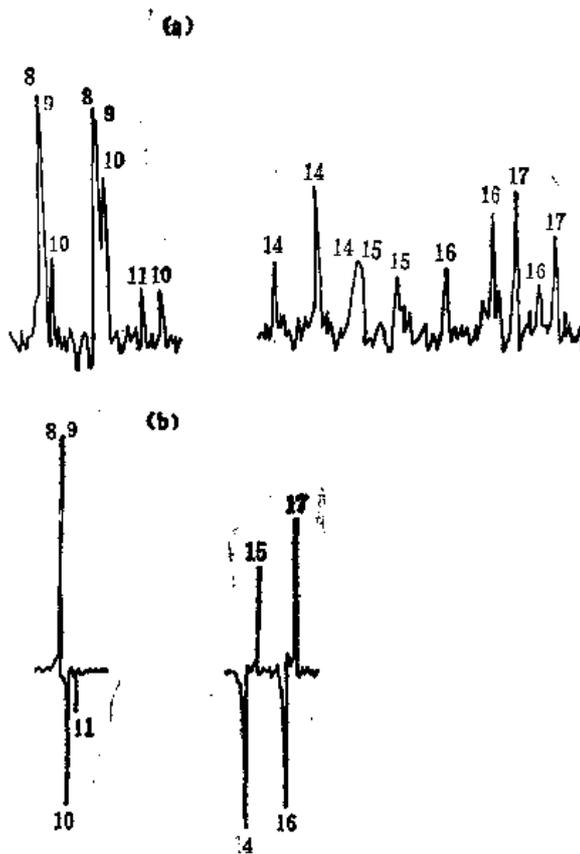


图 8.7 偏共振去耦和 APT 部分结果比较。
(a)部分偏共振去耦放大图；(b)部分 APT 结果。

参 考 文 献

- [1] Russell S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Philad, Saunders, 1977.
- [2] R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman, 1983.
- [3] T. C. Farrar, E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, 1971.
- [4] E.D. Becker, *High Resolution NMR, 2nd Ed.*, Academic Press, 1980.
- [5] 額田健吉, *核磁気共鳴法*, オーム社, 1964.
- *[6] J.T. Clerc et al., *Structural Analysis of Organic Compounds*, Budapest Akademiai Kiado, 1981.
- [7] 梁晓天, *核磁共振, 高分辨氢谱的解析和应用*, 科学出版社, 1976.
- [8] L.F. Johnson, R. H. Bible, *Interpretation of NMR Spectra*, The American Chemical Society, 1977.
- [9] W. B. Jennings, *Chemical Reviews*, 75, No.3, p.307-322 (1975).
- [10] J.A. Pople et al, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, 1959.
- [11] J.W. Emsley et al., *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 1965.
- *[12] H. Günther, *NMR Spectroscopy, An Introduction*, Wiley, 1980.
- [13] N.F. Chamberlain, *The Practice of NMR Spectroscopy, with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1*, Plenum, 1974.
- *[14] R.M. Silverstein et al., *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th Ed.*, John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [15] NING Yong cheng et al., *Proceedings of Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, 1985, Vol.2, p.2539-2542.*
- [16] H.S. Gutowsky et al., *J.Chem. Phys.*, 25, No.6, p.1228-1234 (1956).
- [17] J.I. Kaplan, G. Fraenkel, *NMR of Chemically Exchanging System*, Academic Press, 1980.
- [18] 宁永成等, *核化与放射化学*, 4, No.1, p.1-6 (1982).
- *[19] J.B.Lambert et al., *Organic Structural Analysis*, MacMillan, 1976.
- [20] M.Karplus, J.A.Pople, *J.Chem. Phys.*, 38, No.12, p.2803-2807(1963).
- [21] J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 7, No.4, p.301-306(1964).
- *[22] F.W. Wehrli, T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, 1976.
- *[23] E.Breitmaier, W. Voelter, *¹³C NMR Spectroscopy, 2nd Ed.*, Verlag Chemie, 1978.
- [24] M.L. Martin et al., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, 1980.
- [25] C. Le Coeq, J.Y. Lallemand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, No.4, p.150-152(1981).
- [26] S.L.Patt, J.N. Shoolery, *J. Mag. Reson.*, 45, No.3, p.535-539(1982).
- [27] 日立制作所, *90MHz 永久磁石 NMR の特点と応用測定例*, 第一届北京分析测试学术报告会及展览会, 1985.
- [28] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 22, No.5, p.350-380(1983).

- [29] Ad Bax, Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, Delft University Press, 1982.
- [30] J.N. Shoolery, Fresenius' Z. für Analytische Chemie, **324**, No.8, p.771-780(1986).
- [31] B.H. Meier, R.R. Ernst, J. Amer. Chem. Soc., **101**, No.21, p.6441-6442(1979).
- [32] P.G. Schmidt, 生物化学与生物物理学报 **18**, No.6, p.63-72(1988).
- [33] Ad Bax et al., J. Amer. Chem. Soc., **102**, No.14, p.4849-4851(1980).
- [34] D.H. Williams, I. Howe, Principles of Organic Mass Spectrometry, McGraw-Hill, 1972.
- [35] I. Howe et al., Mass Spectrometry, Principles and Applications, 2nd Ed., McGraw-Hill, 1981.
- [36] J. H. Beynon, A. E. Williams, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, 1963.
- *[37] F.W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, 3rd Ed., Mill Valley, Calif, University Science Books, 1980.
- *[38] M.E. Rose, R.A.W. Johnstone, Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists, Chambridge, The University Press, 1982.
- [39] 江口镇予等, 质量分析, **24**, No.4, p.295-306 (1976) .
- [40] F.W. McLafferty, Tandem Mass Spectrometry, Wiley, 1983.
- [41] Urs P. Schlunegger, Advanced Mass Spectrometry, Wiley, 1983.
- [42] J.R. Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1985.
- [43] R.G. Cooks et al., Metastable Ions, Elsevier, 1973.
- [44] V.M. Parikh, Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Addison-Wesley, 1974.
- [45] Koji Nakanishi et al., Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Ed., San Francisco, Holden-Day, 1977.
- (中译本: 中西香尔等, 红外吸收光谱, 中国化学会.)
- [46] P.L. Fuchs, et al., Carbon-13 NMR Based Organic Spectral Problems, Wiley, 1979.

附录 1 常见官能团红外吸收特征频率表

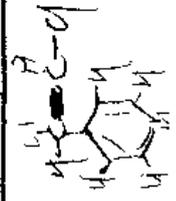
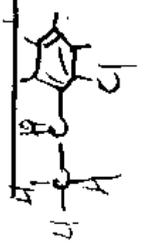
化合物类型	官能团	吸 收 频 率 (cm ⁻¹)				备 注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	
烷 基	—CH ₃	2960, 尖[70]		1460, [15]	1. 甲基与氧、氮原子相连时, 2870 的吸收移向低波数。 2. gem-甲基使 1360 的吸收产生双峰	
		2870, 尖[30]		1380, [15]		
	—CH ₂	2925, 尖[15] 2850, 尖[45]		1470, [8]	725—720[3]	1. 与氧、氮原子相连时, 2850 吸收移向低波数。 2. —(CH ₂) _n —中, n > 4 时才有 725—720 的吸收, 当 n 小时往往波数移动
不饱和烃	 三元碳环	3000—3000 [变化]				三元环上有氢时, 方有此吸收
	=CH ₂	3080, [30] 2975, [中]				
	=CH—	3020, [中]				
	C=C		1675—1600 [中—弱]			共轭位移向较低波数
	—CH=CH ₂		990, 尖[50] 910, 尖[110]			

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)				备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	
不饱和烃	$\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{=CH}_2$				900 以下 895, 尖[100—150]	
	反式二氢				965, 尖[100]	
	顺式二氢				800—650, [40—100] 840—800, 尖[40]	常出峰于 730—675
	三取代烯					
	$\equiv\text{C—H}$ $\text{—C}\equiv\text{C—}$	3300, 尖 [100]	2140—2100, [5] 2260—2190, [1]			末端炔基 中间炔基
苯环及稠芳环	$\text{C}=\text{C}$			1600, 尖 [<100] 1580 [变] 1500, 尖 [<100]	1450, [中]	
	$=\text{CH}$	3030 [<60]				

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)				备注
		4000—2500	2500—2000	1500—900	900以下	
苯环及稠芳环			2000—1600, [5]		900—650, [中]	当该区无别的吸收峰时, 可见几个弱吸收峰
					860—800, 尖 [强]	苯环上孤立氢 (即苯环上五取代)
					800—770, 尖 [强]	苯环上两个相邻氢, 出现在 820—800 处
					770—730, 尖 [强]	苯环上有一个相邻氢
杂芳环	吡啶	3075—3020 尖 [强]	1660—1590 [中]		710—690, 尖 [强]	苯环上有四个或五个相邻氢
	咪唑	3165—3125 [中, 弱]	~1600, ~1500	~1400		苯环学取代, 1,3-二取代 1,3,5-及 1,2,3-三取代时附加此吸收
	吡咯	3490, 尖 [强] 3125—3100 [弱]	1600—1500 [变化] (两个吸收峰)		920—720, 尖 [强]	900 以下吸收近似于苯环的吸收位置 (以相邻氢的数目考虑)
	噻吩	3125—3050	~1520	~1410	750—690, [强]	NH 产生的吸收 = CH 产生的吸收



附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
醇和酚	游离态:						
	伯醇 —CH ₂ OH	3640, 尖 [70]			1050, 尖 [60—200]		存在于非极性溶剂的稀溶液中
	仲醇 —CHOH	3630, 尖 [55]			1100, 尖 [60—200]		
	叔醇 —COH	3620, 尖 [45]			1150, 尖 [60—200]		
	酚	3610, 尖 [中]			1200, 尖 [60—200]		
	分子间氢键:						
	二聚体	3600—3500					常被多聚体的吸收峰掩盖
	多聚体	3300, 宽 [强]					
	分子内氢键:						
	多元醇	3600—3500 [50—100]					
	π -氢键	3600—3500					
	氢键	3200—2500, 宽 [弱]					

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收率 (cm ⁻¹)				备注
		4000—2600	2500—2000	2000—1500	1500—900 以下	
醚	C—O—C				1150—1070, [强]	
	=C—O—C				1275—1200, [强]	
					1075—1020, [强]	
		3050—3000 [中,弱]			1250, [强]	环上有氢时亦有此吸收峰
酮	链状饱和酮			1725—1705, 尖 [300—600]		
	环状酮:					
	大于七员环			1720—1700, 尖 [极强]		
	六员环			1725—1705, 尖 [极强]		
	五员环			1750—1740, 尖 [极强]		
	四员环			1775, 尖 [极强]		
	三员环			1850, 尖 [极强]		
	不饱和酮:					
	α, β -不饱和酮			1685—1665, 尖 [极强]		羰基吸收
				1650—1600, 尖 [极强]		烯键吸收

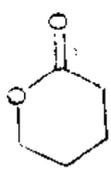
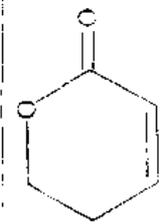
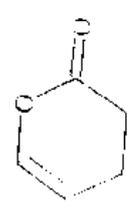
附录 1 (续)

分子类型	官能团	吸收率 (cm ⁻¹)			备注
		4000—2000	2000—1500	1500—900 以下	
酮	Ar—CO—		1700—1680, 尖 [极强]		羰基吸收
	Ar—CO—Ar		1670—1660, 尖 [极强]		羰基吸收
	$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -不饱和酮				
	α -取代酮:				
	α -卤代酮		1745—1725, 尖 [极强]		
二酮:	α -二卤代酮		1765—1746, 尖 [极强]		
	β -二酮:		1730—1710, 尖 [极强]		当两个羰基不相连时,基本上回复到链状饱和酮的吸收位置
醛	1,2 苯醌		1690—1660, 尖 [极强]		
	1,4 苯醌				
	草酮		1650, 尖 [极强]		
	饱和醛	2820 [弱], 2720 [弱]	1740—1720, 尖 [极强]		
	不饱和醛		1705—1680, 尖 [极强]		
羧酸	α, β -不饱和醛		1680—1660, 尖 [极强]		
	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不饱和醛		1715—1695, 尖 [极强]		
	Ar—CHO				

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)			备注
		4000—2500	2500—2000 2000—1500	900 以下	
羧酸	饱和羧酸	3000—2500, 宽	1700 [1500]	1440—1395 [中, 强] 1320—1210 [强] 920 宽 [中]	1760 为单体吸收, 1725—1700 为二聚体吸收, 一般情况可见两个吸收, 分别为单体及二聚体吸收
	α, β -不饱和羧酸		1720 [极强]		
	Ar-COOH		1715—1690 [极强]		
	α -卤代羧酸		1700—1680 [极强]		
醛 酮	饱和、链状醛酮		1740—1720 [极强]		
	α, β -不饱和醛酮		1720 [极强]		
	六员环醛酮		1715 [极强]		
	五员环醛酮		1720 [极强]		
羧酸 酯	饱和链状羧酸酯		1800 [极强]	1300—1175 [极强]	
			1750 [极强]		
			1865 [极强]	1300—1200 [极强]	
			1785 [极强]		
		1750—1730, 尖 [500-1000]	1300—1050 (两个峰) [极强]		

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收率 (cm ⁻¹)				备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900 以下	
羧酸酯	α, β -不饱和和羧酸酯			1730—1715 [极强]	1500—900 1300—1250 [极强] 1200—1050 [极强]	
	α -卤代羧酸酯			1770—1745 [极强]		
	Ar—COOR			1730—1715 [极强]	1300—1250 [极强] 1180—1100 [极强]	
	CO—O—C=C—			1770—1745 [极强]		
	CO—O—Ar			1740 [极强]		
				1750—1735 [极强]		
				1720 [极强]		
				1760 [极强]		同时还有 C=C 吸收峰 (1685)

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)			备注
		4000—2500	2500—2000	1500—900 以下	
酰胺	伯酰胺 —CONH ₂		1690(1656), 尖[极强] 1600(1540) [强]	900 以下	羰基吸收, 酰胺 I 带 酰胺 II 带. 固态有两个峰
	仲酰胺 —CONH—	3440[强] (3300, 3070)			N—H 吸收
胺	叔酰胺 —CON<		1680(1665), 尖[极强] 1530(1550) [变化]		酰胺 I 带 酰胺 I 带 酰胺 II 带
			1260(1300), [中, 强]		
			1650(1650)		
					圆括号内数值为缔合状态吸收峰
胺	伯胺 R—NH ₂ 及 Ar—NH ₂				
		3500(3400) [中, 强] 3400(3300) [中, 强]	1640—1560 [强, 中]		
	仲胺 RNHR'				
		3350—3310 [弱]			
Ar—NHR	3450[中]				
Ar—NHA r'	3490[中]				

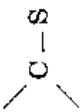
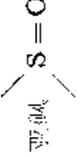
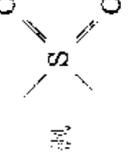
附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频数 (cm ⁻¹)				备注
		4000—2500	2500—2000	1500—900	900 以下	
胺	芳香上 NH	3490[强]				
	叔胺 $\text{Ar}-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$			1350—1260 [中]		
	—NH ₂	3000—2000 [强] 宽吸收带, 主峰在 3000 左右	1600—1550, 1550—1500 [强] [强]			
胺	—NH ⁺	3000—2250 [强] 宽吸收带, 主峰在 3000 左右	1620—1560 [中]			
	—NH ⁺	2700—2250 [强] 宽吸收带, 主峰在 2700 左右				
腈	R—CN		2260—2240, 尖[变化]			
	α, β -不饱和腈		2240—2215, 尖[变化]			
	Ar—CN		2240—2215, 尖[变化]			
腈亚胺	R—S—C=N		2140, 尖[变化]			
	Ar—S—C=N		2145—2160, 尖[变化]			

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收率 (cm ⁻¹)					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
异硫氰酸酯	R—N=C=S		2140—1990, 尖 [极强]				
	Ar—N=C=S		2130—2040, 尖 [极强]				
亚胺	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$			1690—1630, [中]			共轭时移向低波数方向
脲	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	3650—3500, 宽 [强]		1680—1630, [变化]	960—930		3650—3500 的吸收在强合时移向低波数方向
重氮	—N=N			1630—1575, [变化]			
硝基	R—NO ₂			1550, 尖 [极强]	1370, 尖 [极强]		
	Ar—NO ₂			1535, 尖 [极强]	1345, 尖 [极强]		
硝酸酯	—O—NO ₂			1650—1600, [强]	1300—1250, [强]		
亚硝基	—NO			1600—1500, [强]			
亚硝酸酯	—ONO			1680—1650, [变化] 1625—1610, [变化]			

附录 1 (续)

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm ⁻¹)			备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	
含硫化合物	硫醇, —SH	2600—2550 [弱]			
				1200—1050, [强]	
				1060—1040, 尖 [300]	
				1350—1310, 尖 [250—600]	
				1160—1120, 尖 [500—900]	
	磺酸盐 R—SO ₃ ⁻ M ⁺			1200, 宽 [极强] 1050 [强]	M ⁺ 表示金属离子
卤化物	磺酰胺 R—SO ₂ —N<			1370—1330, [极强] 1180—1160, [极强]	
	C—F			1400—1000, [极强]	
	C—Cl			800—600 [强]	
	C—Br			800—500 [强]	
	C—I			500 [强]	

化合物类型	官能团	吸收度	波数 (cm ⁻¹)	备注
含磷化合物	P-H	2500—2000	2000—1500	300 以下
	P-C	2440—2280 [中、强]		100—350
	P=O		1300—1280 [中、强]	
	P-O-R		1050—1030 [中、强]	
	P-O-Ar		1200 强	

注: 1. 本表只列出常见官能团的特征红外吸收。

2. 表中所列吸收峰位置均为单峰数据。

3. 吸收峰形等标注在吸收峰位置之前, “宽”表示宽的吸收带, “尖”表示尖锐的吸收带, “强”、“中”、“弱”表示吸收峰的强度。

4. 吸收峰位置标注在吸收峰位置及峰形之前, “极强”、“强”、“中”、“弱”表示吸收峰的强度。

极强——表观摩尔吸收度大于 200;

强——表观摩尔吸收度 75—200;

中——表观摩尔吸收度 25—75;

弱——表观摩尔吸收度小于 25。

当有近似的表观摩尔吸收度时, 用“中”、“弱”表示。

附录 2 红外吸收和有机化合物结构相关表^[24]

波 数	强度	峰形	官 能 团	归 属
4000—3001				
3676—3024	变	尖	醇、酚 (游离)	O—H 伸
3650—3000	变	尖	醇	O—H 伸
3595—3025	变	尖	醇, 酚 (分子内氢键)	O—H 伸
3550—3000	中		羧酸 (游离)	O—H 伸
3550—3000	变	尖	醇、酚 (二聚体)	O—H 伸
3550—3200	弱		酮	C—O 伸倍频
3540—3380	强	双	伯酰胺 (游离)	N—H 伸
3500—3200	变	双	伯胺、仲酰胺 (游离)	N—H 伸
3460—3335	强		仲酰胺 (游离)	N—H 伸
3360—3220	中		亚硝酸酯	N=O 伸倍频
3440—3420	强		仲酰胺 (游离)	N—H 伸
3440—3400	中		吡咯	N—H 伸
3400—2800	变		亚胺	N—H 伸
3400—3230	强	宽	醇、酚 (多聚体)	O—H 伸
3400—3200	中	双	氨基酸盐	NH ₂ 伸
3400—3095	中		缩合的胺、亚胺	N—H 伸
3390—3255	中		酰胺酸	N—H 伸
3380—3150	中	多	胺盐	NH ₃ ⁺ 伸
3360—3180	中	双	伯酰胺	N—H 伸
3330—3170	中		仲酰胺	N—H 伸
3310—3200	中		炔	C—H 伸
3300—2500	弱	宽	羧酸 (氢键缔合)	O—H 伸
3200—1700	弱	宽	缔合的醇, 酚	O—H 伸
3175—3135	中		仲酰胺 (缔合的)	N—H 伸
3150—3050	弱		乙烯基醚	C—H 伸
3130—3050	中		氨基酸, 氯化物	NH ₃ ⁺ 伸
~3100	变		萘酚酮	O—H 伸
3100—2070	弱		酰胺 (缔合的)	N—H 伸
3095—2075	中		烯 (CHR=CH ₂)	RC—H 伸
3085—3040	变		环丙烷	C—H 伸
3085—3030	弱—中	多	芳环	C—H 伸
3075—3020	强		吡啶, 吡啶	C—H 伸

(续)

波 数	强度	峰形	官 能 团	归 属
3060—3010	强		嘧啶、嘌呤	C—H 伸
3050—2995	弱		醚、环氧化物	OC—H 伸
3040—3010	中		烯	C—H 伸
3030—2500	弱	多	氨基酸盐酸盐	
3000—2001				
2975—2950	中		烷(—CH ₃)	C—H 伸
2940—2915	中		烷(—CH ₂ —)	C—H 伸
2905—2875	弱		烷(—CH—)	C—H 伸
2880—2860	中		烷(—CH ₃)	C—H 伸
2880—2650	弱—中	双	醛(—CHO)	C—H 伸
2870—2845	中		烷(—CH ₂ —)	C—H 伸
2835—2815	中		醚(—O—CH ₂)	C—H 伸
~2825	中		乙缩醛	C—H 伸
2825—2760	中—强		胺(N—CH ₃)	C—H 伸
2780—2400	变		氘代醇和酚	O—D 伸
~2780	变		醚(—O—CH ₂ —O—)	C—H 伸
2760—2530	弱		氨基酸	
~2700	强		胺盐	NH ₂ 弯
2700—2560	弱	宽	有机磷化合物	O—H 伸
2640—2360	弱		氨基酸	
2600—2400	变		氘代胺和亚胺	N—D 伸
2590—2550	弱		有机硫化物	S—H 伸
2500—2325	强		胺盐(C=NH ⁺)	NH ⁺ 伸
2280—2260	强		重氮盐	
2280—2080	变		有机硅化物	Si—H 伸
2275—2240	变		异氰酸盐(酯)	N=C=O 伸
2260—2240	弱—中		饱和腈	C≡N 伸
2240—2220	中—强		芳腈	C≡N 伸
2235—2215	强		非环 α、β-不饱和腈	C≡N 伸
2220—1600	变	多	硼化物	B—H 伸
2200—1800	弱—中		胺盐	NH ⁺
2185—2120	强		异腈	C≡N 伸
2160—2120	强		叠氮化物	—N ₃ 伸
2155—2150	强		碳化二亚胺	N=C=N 伸

(续)

波 数	强度峰形	官 能 团	归 属
2140—2100	弱	炔($RC\equiv CH$)	$C\equiv C$ 伸
2140—2080	弱	氨基酸	NH_2^+ 伸
~2100	弱	氘代烷	$C-D$ 伸
2000—1501			
~2000	弱	氨基酸盐酸盐	
1970—1950	中	叠烯($C=C=C$)	
1945—1835	弱	氨基酸	
1870—1830	强	五员环酸酐	$C=O$ 伸
1850—1810	强	酸酐(共轭五员环)	$C=O$ 伸
1850—1800	中	烯烃($CHR=CH_2$)	$C-H$ 伸(倍频)
1840—1800	强	非环酸酐	$C=O$ 伸
1820—1810	强	酰基环氧化物	$C=O$ 伸
1820—1780	强	共轭非环酸酐	$C=O$ 伸
1815—1785	强	酰卤	$C=O$ 伸
1805—1780	强	芳酰过氧化物, 酯, 内酯	$C=O$ 伸
1800—1780	强	($R-CO-O-$) ₂	$C=O$ 伸
1800—1780	中	烯烃($CR_1R_2=CH_2$)	$C-H$ 伸(倍频)
1800—1770	强	共轭酰卤	$C=O$ 伸
1800—1770	强	乙烯基、酚酯	$C=O$ 伸
1800—1760	强	酸酐(五员环)	$C=O$ 伸
1795—1740	强	酸酐(共轭五员环)	$C=O$ 伸
1790—1720	强	脲、酰胺I带	$C=O$ 伸
1785—1755	强	($RCO-O-$) ₂	$C=O$ 伸
1780—1770	强	稠环 β 内酰胺, 酰胺I带	$C=O$ 伸
1780—1760	强	酮、四员环饱和 γ 内酯	$C=O$ 伸
1780—1740	强	非环酸酐	$C=O$ 伸
1760—1730	强	β -内酰胺	$C=O$ 伸
1760—1720	强	共轭非环酸酐	$C=O$ 伸
1755—1740	强	α -酮酯、 α -二酯	$C=O$ 伸
1755—1730	强	α 氨基酸盐酸盐	$C=O$ 伸
1755—1720	强	二羧基 α 氨基酸	$C=O$ 伸
1750—1740	强	酮(五员环)	$C=O$ 伸
1750—1735	强	γ 酮酯、二酯、壬烯酸 β 酮酯	$C=O$ 伸
1750—1735	强	饱和脂肪酸酯, α 内酯	$C=O$ 伸

(续)

波 数	强度	峰形	官 能 团	归 属
1745—1725	强		$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1750—1700	强		稠环 γ 内酰胺	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1740—1720	强		饱和脂肪醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1740—1715	强		α 卤代羧酸	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1735—1700	强		尿烷 (氨基甲酸乙酯)	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1730—1710	强		$-\text{CO}-\text{CO}-$	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1730—1700	强		氨基酸盐酸盐	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1730—1715	强		α, β 不饱和酯、芳基酯	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1730—1700	强		二羧基氨基酸	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1725—1705	强		$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1725—1700	强		饱和脂肪酸 (二聚物)	$\text{C}=\text{O}$ 伸
			非环 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 酮	
1725—1695	强		α 氨基酸	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1720—1700	强		酮 (六员环)	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1715—1700	强		酮 (七员环)	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1715—1695	强		芳醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1715—1680	强		α, β 不饱和酸	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1710—1690	强		氨基甲酸酯, 酰胺 I 带	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1710—1670	强		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$, 酰胺 I 带	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1705—1685	强		α, β 不饱和醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸
~1700	强		γ 内酰胺, 酰胺 I 带	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1700—1680	强		芳羧酸 (二聚), 芳酮	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1700—1695	强		仲酰胺, 酰胺 I 带	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1695—1680	强		α, β 不饱和非环或六员环酮,	$\text{C}=\text{O}$ 伸
~1690	强		伯酰胺, 酰胺 I 带	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1690—1670	弱		烯烃 ($\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$)	$\text{C}=\text{C}$ 伸
1690—1670	强		邻羟基 (氨基) 苯甲酸酯	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1690—1655	强		酮 (两个 CO 在同一环上)	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1690—1635	变		脲、噁嗪、噁唑啉、 噁唑酮、甲亚胺、非环 $\text{C}=\text{N}$	$\text{C}=\text{N}$ 伸
~1680	强		大环内酰胺	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1680—1660	强		共轭多烯醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1680—1650	强		分子内氢键羧酸	$\text{C}=\text{O}$ 伸
1680—1650	变		亚硝酸酯	$\text{N}=\text{O}$ 伸

波 数	强度峰形	官 能 团	归 属
1800—1650	强	和酰胺、酰胺I带	C—O 伸
1650—1600	变	非共轭烯	C—C 伸
1675—1600	变	烯(CR ₁ R ₂ , CRH ₂)	C—C 伸
~1615	强	硫酸	C—S 伸
1670—1600	强	交叉共轭二烯酮 $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{—C—C—CHO} \end{array}$ 型羰基(分子内氢键)	C—O 伸
1670—1630	强	二酰胺、酰胺I带	C—O 伸
1655—1605	变	烯(CHR ₁ =CHR ₂ 顺式)	C—C 伸
1655—1630	变	脲、噁嗪	C—N 伸
~1550	强	脲, 酰胺I带	C—O 伸
1640—1640	变	烯(CR ₁ R ₂ —CH ₂)	C=C 伸
1600—1610	弱	含 NH ₂ 的氨基酸, 氨基酸I带	NH ₂ 叉
1600—1580	强	与 C—O 或 C=C 共轭的烯	C=C 伸
1590—1590	变	噻唑	C—N 伸
1635—1635	强	螯合的烯酮、β酮酯	C=O 伸
1655—1635	强	醌(两个羰基在两个环)	C=O 伸
1655—1670	强	邻位 C O—C ₆ H ₄ —O H(或 NH ₂)(氢键)	C=O 伸
1635—1610	强	硝酸酯	NO ₂ 伸
~1650	强	伯酰胺、酰胺I带	C=O 伸
1550—1590	强	伯酰胺、酰胺I带	NH 变 + CN 伸
1650—1620	强	氨基酸, 酰胺I带	
1650—1580	中	吡啶、喹啉	C=C + C=N 伸
1650—1580	中	伯胺	NH 变
1650—1550	弱	仲胺	NH 变
1645—1640	变	烯(CHR=CH ₂)	C=C 伸
1640—1645	强	硝基硝基酮	NO ₂ 伸
1640—1535	强	酮(—CO—CH ₂ —CO或—CO—C=O—OH)	C=O 伸
1630—1575	变	重氮化合物	N=N 伸
~1625	强	烯、与烯共轭的苯环	C=C 伸
1625—1610	变	亚硝酸酯	N=O 伸

(续)

波 数	强度	峰形	官 能 团	归 属
1625—1575	变		芳环化合物	C=C 面内振动
1620—1600	强		草酚酮	C=O 伸
1620—1600	强		胺基酸、酰胺 I 带	
1620—1590	强		伯酰胺、酰胺 II 带	NH 变 + CN 伸
1620—1560	强		亚硝基化合物 (α -卤代物)	N=N 伸
1620—1560	中		胺盐	NH ₃ ⁺ 变
	强			
1610—1590	弱		氨基酸盐酸盐	NH ₃ ⁺ 变
1610—1550	强		羧酸盐离子	
~1600	中		胺盐	NH ₃ ⁺ 变
1600—1575	强		α, α 二卤代硝基化合物	NO ₂ 伸
1600—1560	强		氨基酸盐	C=O 伸
1590—1575	变		芳环	C=C 伸
1590—1575	强		硝基脒	NO ₂ 伸
1585—1530	强		饱和硝胺	NO ₂ 伸
1580—1570	强		α -卤代硝基化合物	NO ₂ 伸
1580—1550	弱		含氮杂环化合物	C=C + C=N 伸
1580—1520	中		嘧啶、嘌呤	C=C + C=N 伸
1570—1515	强		非环仲酰胺、酰胺 II 带	NH 变 + CN 伸
1570—1500	强		所有氨基酸、酰胺 II 带	N-H 变
~1565	变		吡咯	C=C 伸
1565—1545	强		伯、仲硝基化合物	NO ₂ 伸
~1550	强		脂肪族叔亚硝基化合物(气相)	N=O 伸
1550—1510	强		芳香族硝基化合物	N=O 伸
1550—1485	变		含 NH ₂ 的氨基酸, 氨基酸 II 带	
1550—1510	强		非环仲酰胺, 酰胺 II 带	NH 变 + CN 伸
1550—1485	变		氨基酸盐酸盐	NH ₃ ⁺ 变
1545—1530	强		叔硝基化合物	NO ₂ 伸
1530—1510	强		α, β 不饱和硝基化合物	NO ₂ 伸
1525—1475	变		芳香环化物	C=C 面内振动
1510—1480	中		吡啶、喹啉	C=C + C=N 伸
~1500	变		吡咯	C=C 伸
~1500	强		芳香亚硝基化合物	N=O 伸

(续)

波数	强度	峰形	官能团	归属
~1500	强		胺盐	NH 变
1500—1001				
1500—1440	强		亚硝基胺(RNN=O)	N—O 伸
1485—1445	中		烷基(—CH ₂ —)	C—H 变
1470—1430	中		烷基(—CH ₃)	C—H 变
~1467	中		烷基(CH ₂)	C—H 变
~1460	中		烷基(CH ₃)	C—H 变
~1455	中		脂环 CH ₂	C—H 变
~1450	中		芳环	C=C 伸
1430—1400	变		酮、酯(α 甲撑)	C—H 变
1430—1350	强		亚硫酸酯	S—O 伸
1420—1410	强		烯(RCH=CH ₂ 或 R ₁ R ₂ C=CH ₂)	C—H 变
1420—1390	弱		醇	O—H 变
1410—1310	强		酚、叔醇	O—H 变
1400—1300	强		羧酸(离子)	
1400—1000	强		含氟化合物	C—F 伸
1395—1385	中	双	特丁基烷	C—H 变
1390—1360	中	双	偕二甲基、异丙基、特丁基	CH ₃ 变
1380—1370	强		烷(CH ₃)	C—H 变
1380—1370	强		脂肪族硝基化合物	NO ₂ 伸
1370—1340	强		磺酰氯	S=O 伸
1370—1300	强		芳香族硝基化合物	NO ₂ 伸
~1365	强		特丁基	C—H 变
1360—1310	强		芳香叔胺	C—N
1350—1300	强		砷、磺酰胺	S=O 伸
1350—1280	强		芳香仲胺	C—N
1350—1260	强		伯、仲醇	O—H 变
~1340	弱		烷	C—H 变
1340—1250	强		芳香伯胺	C—N
1340—1180	弱		叠氮化物	—N ₃ 伸
1335—1310	变		硫化物	S=O 伸
1310—1295	中		烯(R ₁ CH=CHR ₂)、反式	C—H 变
1300—1250	强		硝酸酯	O—NO ₂
1275—1200	变		共轭的醚	ROR 伸

(续)

波 数	强度峰形	官 能 团	归 属
~1270	变	芳香酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ 伸
1250--1200	变	芳香醚	$\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$ 伸
1257--1232	变	脂肪酯($\text{CH}_2\text{O}(\text{C})$)	
1255--1200	强 双	特丁基	骨架伸
1240--1190	变	芳香磷化合	$\text{P}-\text{O}$ 伸
1230--1150	强	亚硫酸酯	$\text{S}=\text{O}$ 伸
1210--1150	强	磺酸	$\text{S}=\text{O}$ 伸
1220--1020	弱	脂肪族胺	$\text{C}-\text{N}$
~1200	强	酚	$\text{C}-\text{O}$ 伸
1200--1050	强	硫化物	$\text{C}=\text{S}$ 伸
1200--1190	变	酯	
1185--1175	变	甲酸酯	
1185--1165	强	磺酰氯	$\text{S}=\text{O}$ 伸
1180--1140	强	磺酰胺	$\text{S}=\text{O}$ 伸
1175--1140	强	偕二甲基	骨架振动
1175--1155	变	甲酸($\text{R}-\text{COOCH}_3$)	
1175--1125	弱	取代苯(1, 3-二取代或三取代苯)	$\text{C}-\text{H}$ 变
1130--1140	强	砒	$\text{S}=\text{O}$ 伸
~1150	强	叔醇	$\text{C}-\text{OH}$ 伸
1150--1070	变	脂肪醚	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 伸
1120--1100	强	仲醇	$\text{C}-\text{OH}$ 伸
1070--1030	强	亚砒	$\text{S}=\text{O}$ 伸
~1000	中	叠烯($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	
1030--1020	强	磺酸	$\text{S}=\text{O}$ 伸
1075--1010	变	伯醇	$\text{C}-\text{OH}$ 伸
1050--990	变	磷化物	$\text{P}-\text{O}$ 伸
1000--501:			
995--985	强	单取代烯($\text{RCH}=\text{CH}_2$)	$\text{C}-\text{H}$ 变
970--960	强	二取代烯($\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$)反式	$\text{C}-\text{H}$ 变
915--905	强	单取代烯	$\text{C}-\text{H}$ 变
900--860		含1个孤立H的四或五取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 变

(续)

波 数	强度	峰形	官 能 团	归 属
895—885	强		偕二取代烯	C—H 变
885—870	中		1, 2, 4—三取代苯另一峰在 852—805	C—H 变
~870	中		五取代苯	C—H 变
870—800	变		含有两个相邻H原子的取代苯环	C—H 变
840—790	强		三取代烯	C—H 变
810—750	变		含有三个相邻H原子的取代苯环	C—H 变
800—600	强		氯化物	C—Cl 伸
770—735	变, 强		含有四个相邻H原子的取代苯环	C—H 变
770—730	变, 强		含有五个相邻H原子的取代苯环, 第二个峰在 710—690	C—H 变
~690	强		二取代烯($R_1CH=CHR_2$) 顺式	C—H 变
~650	强		磺酸	S—O 伸
~630	强		炔	C—H 变
600—500	强		溴化物	C—Br 伸
~500	强		碘化物	C—I 伸

强度: 强——强吸收; 中——中等吸收; 弱——弱吸收; 变——吸收强度变化;

峰形: 尖——吸收峰尖; 多——吸收为多重峰; 双——吸收为双峰;

宽——吸收峰为宽峰;

归属: 伸——伸缩振动; 变——变形振动;