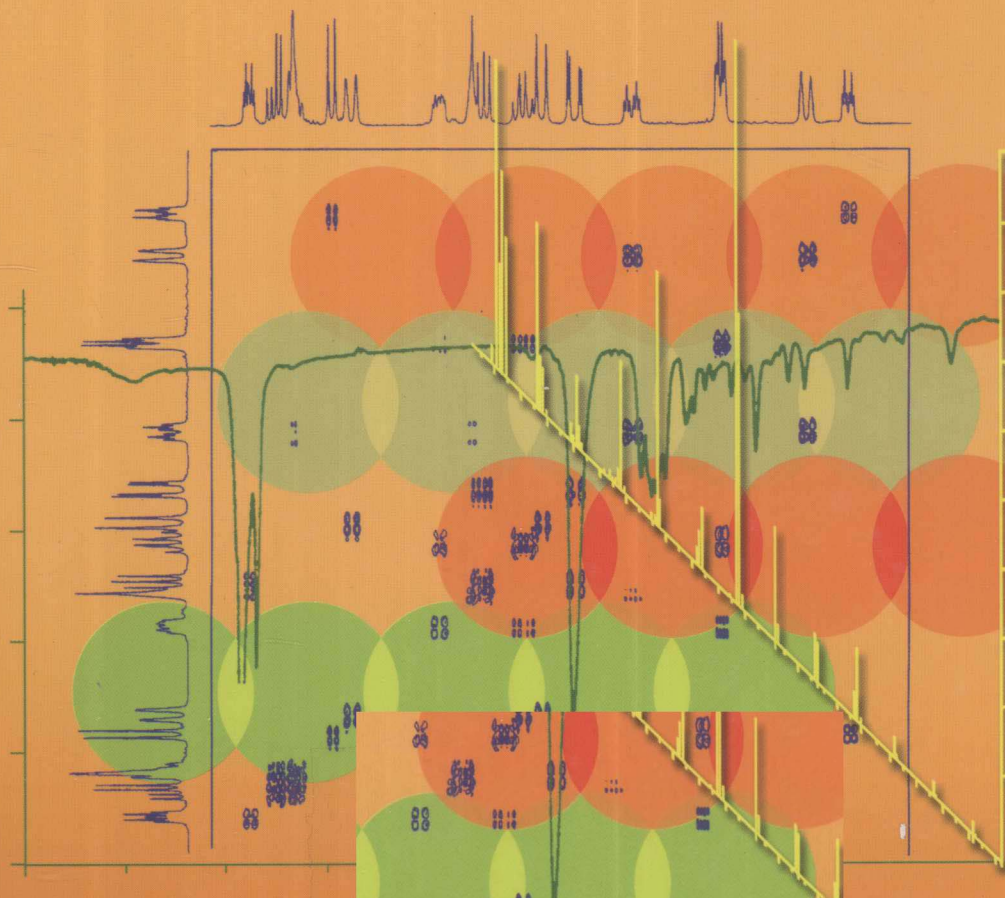


科学版研究生教学丛书

有机波谱学谱图解析

宁永成 著

本书由诺贝尔化学奖获得者Richard R. Ernst 作序



64



科学出版社
www.sciencep.com

科学版研究生教学丛书

有机波谱学谱图解析

宁永成 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《有机化合物结构鉴定与有机波谱学(第二版)》(宁永成,科学出版社,2000)的姊妹篇。全书共6章,第1~5章分别介绍核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、核磁共振二维谱、质谱、红外光谱解析的基础知识和解析方法,第6章列举了大量有机化合物结构解析的实例,通过实例可了解各种谱图的功能。本书介绍了谱图综合解析的方法,突出了各类谱图解析的规律、方法和技巧,读者通过对本书的学习,可加强谱图解析能力。

本书的英文版由威利(Wiley)出版公司同步出版。

本书可供高等院校高年级本科生、研究生使用,也可供涉及有机化合物结构鉴定工作的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机波谱学谱图解析/宁永成著. —北京:科学出版社,2010
(科学版研究生教学丛书)
ISBN 978-7-03-025859-5

I. 有… II. 宁… III. 有机分析:波谱分析-图解-研究生-教材
IV. O657.3—64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 194324 号

责任编辑:杨向萍 / 责任校对:包志虹

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第一版 开本:787×1092 1/16

2010年5月第一次印刷 印张:24 1/2

印数:1—3 000 字数:581 000

定价:52.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

Foreword to *Interpretation of Organic Spectra*

Professor Yong-cheng Ning, the well-known author of the two text books *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy* (in Chinese), published in 2000, and *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*, published in 2005, has written another remarkable volume *Interpretation of Organic Spectra*. The book is outstanding by its approach that follows what one might call the “Ning gold standard” in the spectroscopic text book literature: The masterful combination of NMR, mass spectrometry, and infrared spectroscopy that has already been implemented in his first two treatises.

Indeed these three techniques are the most important “weapons” in the spectroscopic arsenal of the organic chemist. With these techniques, virtually any structural analysis problem in organic chemistry can be solved successfully. The author provides a careful exposition of each of the three tools, starting with an in-depth description of the practical aspects of NMR spectroscopy. He concentrates on those aspects that are indispensable for any organic chemist who intends to apply NMR fruitfully. He focuses the description on proton and carbon-13 NMR in their one- and two-dimensional implementations. CO-SY, NOESY, ROESY, and TOCSY are the well-known acronyms of the most important two-dimensional NMR techniques. Without going into all the theoretical sophistication, he is capable of providing a working knowledge for the practical organic chemist.

The second technique is mass spectrometry that is also of great value in any structural analysis. Based on the analysis of the molecular and fragment ions, the primary structure of an organic molecule can elegantly be determined. Often, such an analysis precedes the interpretation of NMR spectra that allow one to elucidate also the secondary and tertiary structure of the molecule under consideration. The various methods of generating ions of larger molecules are discussed thoroughly, including the techniques of soft ionization, ESI, CI, FAB, MALDI, and APCI. These abbreviations illustrate the great wealth of available tools of advanced mass spectrometry.

The third tool to be discussed is infrared spectroscopy. It is complementary to the two other techniques. Its main feature is direct access to functional group identification. While NMR focuses on the individual atoms and their nuclei, infrared spectroscopy provides information on entire functional groups. However, what is missing in infrared spectroscopy is the connectivity information of the various functional groups. The connectivity can be deduced from a careful analysis of the NMR spin-coupling pattern and from the larger molecular fragments observed in mass spectrometry.

At the end of this useful book, the three techniques are applied to selected examples for demonstrating an integrated approach of analysis. This is a book that belongs into the hands of any organic chemist who desires to determine the structure of his molecules and intermediates under actual study. I am convinced that the volume will receive a very positive reception by chemists dealing with the syntheses of molecules or with the study of natural products. It provides the information and the recipes for the successful usage of the indispensable and marvellous tools of spectroscopy.

Zürich, 8 March 2010-03-08

Richard R. Ernst

Nobel Laureate Chemistry 1991

附译文

享有盛誉的宁永成教授曾拥有两部著作：一部是出版于 2000 年的《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》^①，另一部出版于 2005 年，即 *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*^②。现在他又完成第三部非凡的著作《有机波谱学谱图解析》。由于该书巧妙地综合了核磁共振、质谱和红外光谱（这在前两部书已得到阐述），在波谱学文献中，人们也许可称之为“宁氏金标准”，因此它的问世是卓越的。

的确，这三种技术是有机化学家波谱学知识宝库中最重要三件宝物，它们犹如兵器库中的三把利刃。使用这些技术，有机化学的任何结构分析问题实际上都能成功地解决。从核磁共振波谱学深入的实际问题的讨论开始，作者逐个地详尽地阐述了上述三种技术。他汇集诠释了核磁共振应用中的诸多问题，而这些知识是任何有机化学家要成功地应用核磁共振所必不可少的。他把注意力聚集于质子和 C-13 核磁共振的一维和二维谱。COSY, NOESY, ROESY 和 TOCSY 是人人尽知的核磁共振二维谱的最重要的缩写词。他并不刻意追求这些理论的完善，而是竭力为有机化学家提供在实践工作中所需要的真知灼见。

第二种技术是质谱。无论进行何种结构分析，它都具有非常重要的价值。基于分子离子和碎片离子的分析，研究者们能完美地确定一种有机分子的一级结构。质谱分析常常优于核磁共振谱图的解析，它也可阐明分子的二级、三级结构。该书透辟地讨论了大分子产生离子的各种方法，包括软电离：ESI, CI, FAB, MALDI 和 APCI。这些缩写词表明了先进的质谱学在运用技术上的重要价值。

第三种技术是红外光谱。它和另外两种技术是互补的。红外光谱的主要特征是以捷径直接鉴定官能团。核磁共振聚焦于单个的原子和核，红外光谱提供整个官能团的信息。

① 《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》(第二版), 2000 年由科学出版社出版。

② *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques* 是上述著作的英译加增补版, 2005 年由 Wiley-VCH 出版。

但是红外光谱缺少的是各种官能团的连接信息。连接关系能够通过仔细地分析核磁共振的自旋耦合模式或者从在质谱中所观测到的较大的分子碎片来推导。

在该书的最后,三种技术被应用到所选择的一些例子以阐明分析的总体方法。对于从事确定有机分子和中间体结构的任何化学家来说,该书正是他们所需要的。我深信这本书将受到从事有机分子的合成或者研究天然产物的化学家的积极欢迎。对于波谱学的成功应用,该书提供了必不可少的信息和极好的诀窍。

苏黎世 2010-03-08

Richard R. Ernst

1991 年诺贝尔化学奖得主

前 言

本书是《有机化合物结构鉴定与有机波谱学(第二版)》(宁永成,科学出版社,2000)的姊妹篇。

《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》出版以来,在国内有关研究所的研究人员和高校的有关专业的教师、研究生和本科生中得到广泛的应用。作为大陆此领域的第一部著作,1991年在台湾出版繁体字版,同年秋季获得国家教委优秀教材二等奖。该书第二版在2003年被教育部研究生工作办公室选为首批79部研究生教学用书之一(全国化学类著作仅两部入选,清华大学仅此一部入选),以后更进一步得到推广。目前除在台湾出版的繁体字版的印数未知以外,《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》在内地的累计印数已经超过25000册(第二版每年都重印)。2005年春,该书的英译加增补版 *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques* 由国际知名出版公司 Wiley-VCH 出版。英文版被很多国外的高校和研究所收藏,的确是走向了世界。

但是从另一方面考虑,该书所阐述的理论较深,自学比较困难。由于讲述理论所占篇幅较大,对于谱图解析的阐述就不够详尽,而很多读者恰恰对于谱图解析更为关注。正是基于这个考虑,本书的出版势在必行。

应用有机波谱学来鉴定有机化合物结构的方法已广为人知。国内已经出版大量的著作。但是关于核磁共振的部分,一些重要的内容(如对称面原则)没有讨论、二维谱的内容不够;质谱部分,没有介绍软电离质谱、串联质谱的解析;更没有专门推导结构的著作。

从国外的出版物来看,不乏推导未知物结构的著作,可以分为三类:

1. 以核磁共振为手段推导未知物结构

这类著作很多,涉及的未知物结构也很复杂。然而它们的主要不足之处在于仅用核磁共振谱图,不用质谱和红外数据。这样显然是不全面的。

2. 以核磁共振、质谱和红外光谱的综合解析来推导未知物结构

虽然它们仍然提倡几种谱图的综合解析,但是涉及的未知物结构太简单。

3. 单独的质谱和红外光谱的著作

由于它们不采用核磁共振谱图,解决的未知物结构特别简单,没有很高的参考价值。

鉴于上述情况,这三类著作都不理想。总体来讲,不能满足有关读者的需求,更何况解析谱图需要掌握不少的技巧和具体的方法,需要深入讨论。

作者开始写作时的想法是以综合解析各种谱图来推导未知物结构或者确认化合物结构为主;把本书和《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》(第二版)(宁永成,科学出版社,2000)配合使用。后来作者考虑还是把目前这本书写成一本独立的书比较好。

本书共6章。第1~5章分别讨论核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、核磁共振二维谱、质谱和红外光谱的解析,介绍每种谱图解析的技巧和方法。第6章为各种谱图的综合解析,占本书2/3的篇幅,从简到繁地讨论了20个例题。

本书以解析核磁共振谱图为推导未知物结构或者确认结构的主要方法,因为它们的结构信息量最丰富、谱图的可解析性最高。本书与其他有关著作的区别在于深入地讨论了一些解析核磁共振谱图的重要原则(如对称面法则)、强调几种核磁共振谱图的综合解析、提出了作者的见解(如解析氢谱时峰型分析的重要性大于对于化学位移数值的考虑)。

本书重视质谱的功能,讲述了一些用质谱能够顺利解决未知物结构的例子,而此时如果只用核磁共振谱图,其结果没有质谱可靠。本书对于红外光谱作了简捷、实用的介绍。

作者的目的是使读者在认真阅读本书以后,首先会自己解析各种有关的谱图,最后能够综合各种谱图推导出未知物的结构或者确认化合物的结构。

本书所讨论的有机化合物的结构从几个碳原子到 47 个碳原子,阐述的范围从解析的总体考虑到具体如何正确地读取谱图数据,因此读者的范围可以从初学者到有关专业的研究人员。不同的读者应该都会有所收获。

衷心感谢独得 1991 年诺贝尔化学奖的恩斯特(Ernst)教授为本书作序,这已经是他为作者写的第三个序言了。他的第二个序言为英文版的发行起了重要作用。

作者非常感谢下列教授、专家,他们提供了大量的谱图,使本书能够涉及较宽的领域以适合更广泛的读者。他们是清华大学的杨海军,中国医学科学院药物所的贺文义,中山大学的祝亚非,烟台大学的孙秀燕,暨南大学的高昊,兰州大学的田瑄,北京化工大学的宋秀庆。

另外要告诉读者的是:本书的英文版将仍然由 Wiley 公司出版,今年将面世。

由于本书论述面广,涉及内容多,因此难免有不妥之处,请读者批评指正。

宁永成

2010 年 2 月于清华园

目 录

Foreword to *Interpretation of Organic Spectra*

前言

第 1 章 核磁共振氢谱的解析	1
1.1 化学位移	2
1.1.1 化学位移的概念	2
1.1.2 影响化学位移的因素	4
1.2 耦合常数 J	6
1.2.1 耦合作用和耦合常数	6
1.2.2 分类讨论耦合常数	7
1.3 化学等价和磁等价	11
1.3.1 化学等价	11
1.3.2 磁等价	15
1.3.3 核磁共振氢谱的分类	15
1.4 一些常见官能团的核磁共振氢谱特征	16
1.4.1 取代苯环	16
1.4.2 取代的杂芳环	17
1.4.3 正构烷基	18
1.4.4 羰基化合物	18
1.4.5 活泼氢	18
1.4.6 含有氟或者磷的化合物	19
1.5 核磁共振氢谱的解析方法	20
1.5.1 区分杂质峰,注意所使用的溶剂	20
1.5.2 计算未知物的不饱和度	20
1.5.3 确定每个峰组所对应的氢原子的数目	21
1.5.4 确定未知物所含的官能团	21
1.5.5 分析峰组的耦合裂分	22
1.5.6 组合可能的结构式	23
1.5.7 对推导出的结构进行指认	23
1.5.8 对推导出的结构进行核验	23
1.6 核磁共振氢谱解析的例子	25
第 2 章 核磁共振碳谱的解析	33
2.1 核磁共振碳谱的特点和优点	33
2.2 核磁共振碳谱的主要参数——化学位移	34

2.3 常见官能团核磁共振碳谱的化学位移及其主要影响因素	36
2.3.1 链状烷烃及其衍生物	36
2.3.2 环烷烃和取代环烷基	37
2.3.3 取代的烯基	37
2.3.4 取代苯环	38
2.3.5 羰基	40
2.4 碳原子级数的确定	40
2.5 核磁共振碳谱的解析方法	41
2.5.1 区分杂质峰, 鉴别溶剂峰	42
2.5.2 计算未知物的不饱和度	42
2.5.3 碳谱谱峰化学位移数值的考虑	42
2.5.4 确定碳原子的级数	43
2.5.5 推测未知物的组成基团	43
第3章 核磁共振二维谱的解析	44
3.1 核磁共振二维谱的一般知识	44
3.2 同核位移相关谱	45
3.3 异核位移相关谱	60
3.4 长程异核位移相关谱	63
3.5 NOESY 谱和 ROESY 谱	68
3.6 同核总相关谱	72
第4章 质谱的解析	73
4.1 有机质谱的基本知识	73
4.1.1 质谱谱图	73
4.1.2 有机质谱中的电离方法	73
4.1.3 有机质谱中的各种离子	73
4.2 质谱中的同位素离子峰簇	74
4.3 电子(轰击)电离质谱(EI-MS)的解析	76
4.3.1 分子离子峰的确定	76
4.3.2 碎片离子峰的解析	78
4.3.3 重排离子峰的解析	81
4.3.4 脂环化合物的复杂断裂	84
4.3.5 常见官能团的质谱裂解模式	86
4.3.6 EI 质谱解析的方法和例题	89
4.4 软电离质谱的解析	96
4.4.1 由电喷雾电离产生的质谱	96
4.4.2 由化学电离产生的质谱	97
4.4.3 由 FAB 产生的质谱	98
4.4.4 由 MALDI 产生的质谱	99

4.4.5 由大气压化学电离产生的质谱	99
4.4.6 软电离质谱解析例	99
4.5 高分辨质谱的解析	102
4.6 串联质谱的解析	104
第5章 红外光谱的解析	106
5.1 红外谱图的基本知识	106
5.1.1 红外光谱谱图	106
5.1.2 红外光谱的两大分区	106
5.2 官能团的特征吸收频率	107
5.2.1 红外光谱的基本公式	107
5.2.2 影响官能团红外吸收频率的因素	107
5.2.3 官能团的红外特征吸收频率	108
5.3 红外光谱分区讨论	108
5.3.1 官能团区	109
5.3.2 指纹区	110
5.4 红外谱图逐段解析	111
5.5 红外光谱解析的要点和步骤	114
5.5.1 解析红外吸收谱的要点	114
5.5.2 红外光谱解析的步骤	114
5.5.3 从谱图集或者网络查找标准红外谱图	115
5.5.4 红外光谱解析例题	115
第6章 谱图的综合解析	120
6.1 常用的方法和步骤	120
6.2 推导未知物结构或确认化合物结构的例题	122
附录 常见官能团红外吸收特征频率表	368

第 1 章 核磁共振氢谱的解析

鉴定有机化合物结构时,本书以核磁共振为最重要的方法,因为从核磁共振谱(一维和二维谱)得到的信息最丰富,谱图的可解析性最高。氢谱是所有核磁共振谱中灵敏度最高的,因而最容易测定,所以首先讨论氢谱。

对于结构不太复杂的化合物,不需做二维核磁共振谱,仅用核磁共振氢谱和碳谱再结合其相对分子质量就可能推出结构。此时核磁共振氢谱的可解析性就特别重要,它可以提供丰富的结构信息。对于从几种可能结构中选出一个最合理的化学结构时,氢谱也往往起着举足轻重的作用。

采用核磁共振二维谱时,从氢谱所得到的信息,特别是本书所强调的峰型分析,仍然有重要的参考意义。

核磁共振氢谱的主要参数有 3 个:化学位移、峰的裂分和耦合常数 J 、峰面积。从物理学的角度来看,氢谱谱峰还有弛豫时间这个参数,但是在氢谱中,弛豫速度比较快,在一般情况下弛豫时间的变化不影响谱图的面积和解析。

核磁共振氢谱的横坐标是化学位移,也就是说化学位移是官能团出峰位置的表征。

由于磁性核之间存在耦合作用,因此核磁共振氢谱的谱峰会呈现分裂,称为“裂分”。裂分的间距以耦合常数(以赫兹为单位)表征。耦合常数的大小反映了耦合作用的强弱。

化学位移和耦合裂分的有关知识将在后面仔细阐述。

核磁共振氢谱的纵坐标是谱峰的强度。由于氢谱中的谱峰都有一定的宽度,因此以谱峰的面积积分数值来量度峰的大小。在核磁共振氢谱中,标注有各峰组面积的积分数值,该积分数值和峰组所对应的氢原子数目成正比。核磁共振氢谱的定量关系比较好,误差在 5% 之内。

核磁共振氢谱的良好定量性对于推导未知物结构很重要,从各峰组的积分数值比可以找到各峰组所对应的氢原子数目比。

如果测试的样品是混合物,用这种定量关系则可确定各组分的定量比。

利用氢谱的这种定量关系,能够得到某些重要的结果。例如,分析一种非离子表面活性剂 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 时,利用氢谱可以容易地确定其 n 的平均数。而对于评价这种表面活性剂的性质来说,平均加成数 n 是重要特征。如果用薄层层析分析这种样品,展开之后在薄板上面会得到一连串的斑点,每个斑点相应于一个环氧乙烷的加成数,所有的加成数构成一个正态分布曲线。此时,平均数比参加平均的具体数值重要。

图 1.1 为化合物 C1-1 的氢谱。

从图 1.1 可知氢谱的横坐标为化学位移,峰组的下面标注有准确的化学位移数值;纵坐标为谱峰的强度,峰组的上面标注有峰组面积的积分数值。

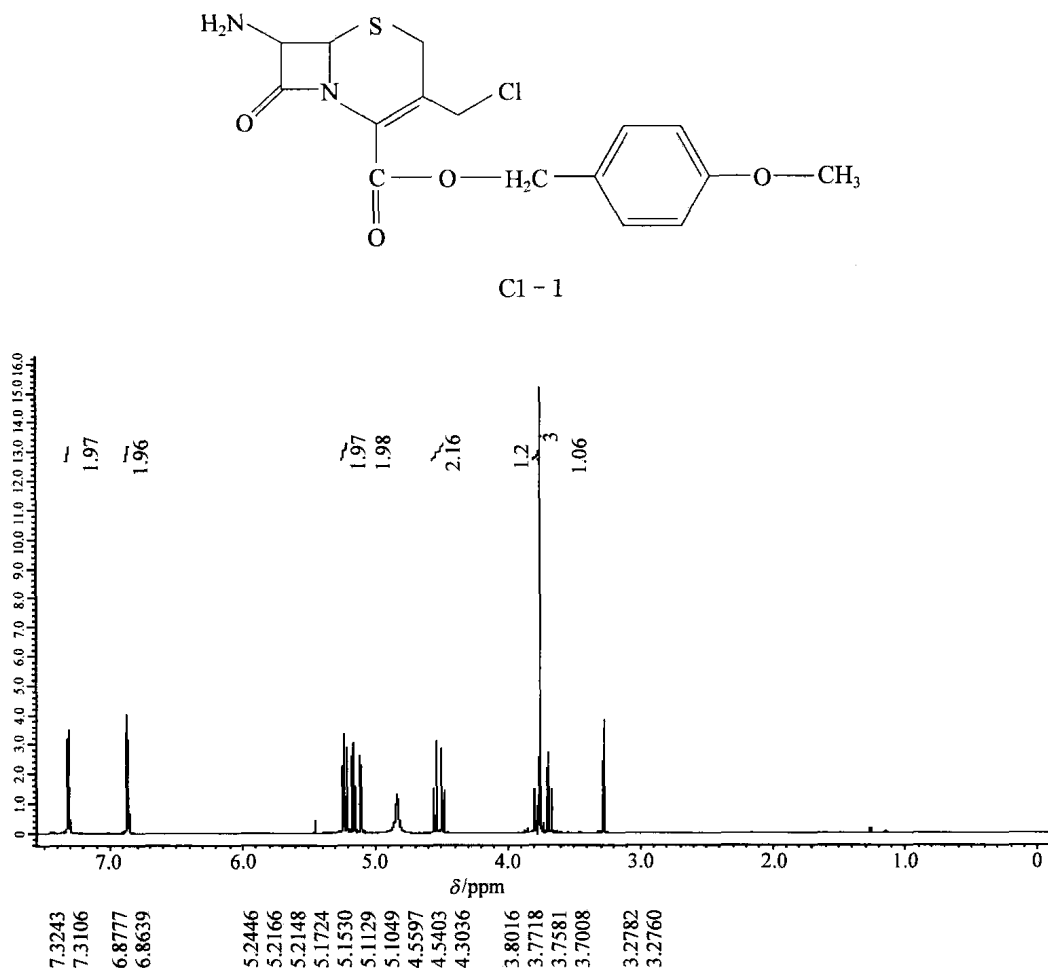


图 1.1 化合物 Cl-1 的氢谱

在氢谱中可见峰组的耦合裂分。裂分间距是以赫兹量度的，裂分间距越小，表明所用的核磁共振谱仪的频率越高。图 1.1 是用 600 MHz 谱仪测定的，因此裂分间距看起来很小。

1.1 化学位移

1.1.1 化学位移的概念

从字面上可知“化学位移”指的是由于官能团具有不同的化学特性，因而它们的出峰位置相对于基准物质的出峰位置会产生一定的移动，即化学位移表征官能团出峰的位置。化学位移的符号为 δ 。

化学位移的基准物质最常用的是四甲基硅烷(TMS)，它在氢谱中呈现的是一个单峰，其位置定为零。按照“左正右负”的原则，一般官能团的化学位移数值均为正(在 TMS 的左面出峰)，只有特殊的官能团具有负的化学位移数值。

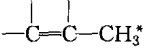

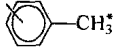

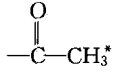
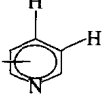
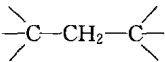
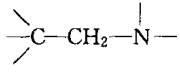
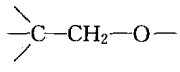
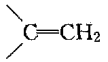

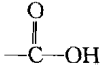
迄今为止，国际上通用的化学位移的单位仍然是 ppm(国内把 ppm 定为非法定单位，

1 ppm=1/10⁶),本书采用 ppm 为化学位移的单位。

从物理学的概念考虑,化学位移数值的大小反映了所讨论的氢原子核外电子云密度的大小。由于氢原子核外只有 s 电子,因此氢原子核外电子云密度的大小即氢原子核外 s 电子的电子云密度的大小。s 电子的电子云密度越大,化学位移的数值越小,相应的峰越位于核磁共振氢谱谱图的右方,反之亦然。任何使氢谱的峰往右移动(化学位移数值减小)的作用称为屏蔽效应;反之,任何使氢谱的峰往左移动(化学位移数值增大)的作用称为去屏蔽效应。

常见官能团的化学位移 δ 值(变化范围)如表 1.1 所示。

表 1.1 有机化合物常见官能团氢谱的化学位移数值(变化范围)

官能团	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	官能团	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3^*$	0.87	$-\text{HC}=\text{CH}-$	4.5~8.0
	1.7~2.0		6.5~8.0
	2.1~2.4		8.0~8.8
	2.1~2.6		6.5~7.3
$-\text{N}-\text{CH}_3^*$	2.2~3.1	$\text{R}-\text{NH}_2$	0.5~3.0
$-\text{O}-\text{CH}_3^*$	3.5~4.0	$\text{R}=\text{NH}-$	
	1.2~1.4	$\text{Ar}=\text{NH}_2$	3.0~4.8
	2.3~3.5	$\text{Ar}=\text{NH}-$	
	3.5~4.5	$\text{R}-\text{OH}$	0.5~5.0
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	2.2~3.0	$\text{Ar}-\text{OH}$	4.0~10.0
	4.5~6.0		9.5~10.0
			9.0~12.0

从表 1.1 可知,不同官能团的 δ 值有比较大的差别,对于每一种官能团来说又有一定的变化范围。

1.1.2 影响化学位移的因素

核磁共振氢谱中影响化学位移的因素可以从官能团本身的性质、取代基的影响和介质的影响等几个方面来进行讨论。

1. 化学位移数值首先决定于官能团本身的性质

不同官能团的化学位移数值有比较大的差别。大体说来,饱和基团的 δ 值较小,不饱和基团的 δ 值较大(苯环的 δ 值则比烯基的 δ 值更大一些)。影响因素有:

1) 官能团所含碳原子的 s-p 电子杂化情况

与氢原子相连的碳原子如果从 sp^3 杂化(碳碳单键)到 sp^2 杂化(碳碳双键),s 电子的成分从 25%增加到 33%,键电子更靠近碳原子,因而对于相连的氢原子有去屏蔽作用,即该氢原子的化学位移数值增大。

炔氢(对应的是 sp 杂化)的化学位移数值在烯氢和饱和氢之间,是另外的原因造成,下面将要讨论。

2) 环状共轭体系的环电流效应

以苯环为例,在外加磁场的作用下,环状共轭体系的离域 π 电子将产生环电流。其磁力线在苯环的上、下方与外加磁力线的方向相反,但是在侧面与外加磁力线的方向相同,因而对于苯环的氢(在苯环的侧面)有去屏蔽作用。虽然样品分子在溶液中会不断地翻滚,即分子对于磁场的方向在变化,但是平均的结果,苯环上的氢原子仍然受到了较强的去屏蔽作用。由于这个原因,苯环氢的化学位移数值比烯氢大。

3) 化学键的各向异性屏蔽作用

化学键无论是单键、双键还是叁键,都具有各向异性的屏蔽作用。也就是说它们对于不同方向的屏蔽作用是不同的:某方向是屏蔽作用,某方向是去屏蔽作用。

六元环如果不能快速翻转,亚甲基上面的平伏氢和直立氢的化学位移数值通常有明显的差别,直立氢的化学位移数值大约比平伏氢的小 0.5 ppm,这就是单键各向异性屏蔽作用的结果。

碳碳叁键(炔基)中由于 π 电子只能绕键轴转动,沿键轴方向屏蔽作用很强,因此炔氢在这个区域受到很强的屏蔽作用,所以炔氢相对于烯氢远在高场方向出峰。

4) 空间因素的影响

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,氢的核外电子被排斥,电子云密度下降,化学位移数值增加。

2. 取代基的影响

对于每一个官能团来说, δ 值都有一定的变化范围,这是取代基的影响。需要知道,取代基的影响对于不同的官能团来说是有区别的。

(1) 对脂肪氢来说,电负性基团的取代将使其 α -氢的化学位移值增加, β -氢的化学位移值也稍有增加。从上面的叙述可知,考虑诱导效应就很容易理解这点。电负性基团吸引电子,这样的取代基与所讨论的官能团相连时,后者氢原子的电子密度将下降,从而会增加其化学位移数值。

(2) 对芳香氢来说,取代基的作用和上面所讨论的不一样,此时需要同时考虑诱导效应和共轭效应。取代基分为三类(宁永成,2000):

第一类取代基包括烷基和卤素原子。它们是饱和基团且电负性都不强。这样的取代基对苯环的电子密度改变不大,因而对于取代基的邻、间、对位氢的化学位移数值均无大的影响。属于第一类取代基的有 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H}$, $-\text{CH}=\text{CHR}$, $-\text{C}\equiv\text{CR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ 等。

第二类取代基是含饱和杂原子的基团。由于饱和杂原子的未成键电子对和苯环的离域电子有 $p-\pi$ 共轭作用,苯环的电子密度增加,从核磁共振的角度来看就是苯环剩余的所有氢原子的峰往高场位移。这样的高场位移对于邻、对位氢比较明显,尤其对于邻位氢。属于第二类取代基的有 $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}'\text{R}''$ 等。

第三类取代基是含不饱和杂原子的基团。它们与苯环形成大的共轭体系,但由于杂原子的电负性,苯环剩余氢原子的电子密度下降,即它们的氢谱谱峰都往低场移动,其中邻位氢的峰往低场的移动最远。属于第三类取代基的有 $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONHR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{NR}$ 等。

3. 介质和氢键的影响

这里所说的介质的影响就是核磁共振实验中溶剂的影响。

由于在不同的溶剂中样品分子受到的磁感强度不同,溶剂分子对于样品分子的不同官能团的作用也可能有差别,因此使用不同的溶剂作图所得到的核磁共振谱图可能会有变化。核磁共振氢谱的变化可能比较明显,除了官能团的化学位移数值变化之外,峰型还可能变化。因此在进行谱图比对时,必须考虑溶剂的因素。

分子内形成的氢键和分子间形成的氢键都可能影响官能团的化学位移数值,最突出的是羧基。羧基的化学位移数值常常可能超过10 ppm。烯醇的化学位移数值更特殊,可以达到16 ppm,也是由于氢键的作用。

由于化学位移数值和基团本身以及该基团的邻位基团有关,因此从一个峰组的化学位移数值可以推断这是什么基团,并可以推断它的相邻基团或者它的取代情况。

知道影响化学位移的变化因素就可以了,所有的近似计算公式及相应的参数都不必列举。因为对应于一个化合物的结构式,它的化学位移数值可以用计算机软件ChemDraw来估算(参阅1.5.8)。

核磁共振氢谱由于化学位移数值的变化范围不大(出现超过10 ppm的情况很少),容易产生峰组的重叠(或者部分重叠)。此时,核磁共振二维谱之一——异核位移相关谱就特别重要。此部分内容将在3.2节介绍。

1.2 耦合常数 J

本节标题虽然是耦合常数 J ,但是内容包括峰的裂分,因为如果存在耦合现象就必然产生峰的裂分。

1.2.1 耦合作用和耦合常数

首先应该知道什么核之间会有耦合作用。简单地讲,磁性核之间才会有耦合作用。磁性核是它们的自旋量子数不为零的原子核。如果不是磁性核,就不能对其他原子核产生耦合作用,本身也不能用核磁共振方法来测定。

产生耦合裂分的磁性核可以是氢核或者其他磁性核,如 ^{31}P 、 ^{19}F 等。对于氢谱来说,氢氢之间会产生耦合(当然它们之间的距离需要在一定的化学键数目之内)。与氢相连的碳原子,由于99%是 ^{12}C (其自旋量子数为零,是非磁性核),因此一般情况下看不到由碳原子引起的耦合裂分,只有在氢谱中很强的峰的两侧可能观察到由1%的 ^{13}C 耦合而产生的所谓“卫星峰”。有机化合物中的氟、磷等原子是磁性核,都会对有关的谱峰产生裂分,将在1.4.5中详细地讨论。氯的两个同位素(^{35}Cl , ^{37}Cl)和溴的两个同位素(^{79}Br , ^{81}Br)由于自旋量子数都是3/2,在磁场中会很快地改变自旋状态,因此不对氢谱的峰产生裂分。在分析谱图时把它们“看成”非磁性核。

由于磁性核在磁场中有不同的取向,与它(们)相邻的核(在氢谱中指的是氢核)的谱峰即会呈现被裂分(分裂)的多重峰。

采用归纳的方法,可以得到 $2nI+1$ 的规律,其中 I 为产生耦合裂分的磁性核的自旋量子数, n 为该磁性核的数目。

如果产生耦合裂分的磁性核的自旋量子数为1/2, $2nI+1$ 的规律就简化为 $n+1$ 的规律。

在解析氢谱的耦合裂分时,最经常遇见的是自旋量子数为1/2的磁性核的耦合作用,因此一般情况是用 $n+1$ 规律分析。

$n+1$ 规律的内容是,如果所讨论基团的相邻基团含有 n 个氢原子,所讨论的基团将被这个相邻的基团裂分为 $n+1$ 重峰。一定要注意: $n+1$ 规律中的 n 是产生耦合裂分的磁性核的数目,而不是所讨论的基团(在氢谱中就是所讨论的含氢的官能团)的氢原子数目。

理论上可以证明,或者从实际谱图的解析也可以知道:只要相互耦合的基团具有不同的化学位移数值,它们之间的耦合裂分就会表现出来。反之,如果它们的化学位移数值相同(不管是理论上应该具有相同的化学位移数值,还是它们凑巧具有相同的化学位移数值),它们之间虽然也存在相互的耦合作用,但是此时它们之间的耦合裂分作用表现不出来。以上的论述对于分析核磁共振氢谱是十分重要的。

耦合作用的大小是以耦合常数来表示的。因为耦合作用通过化学键传递,通过的化学键数目越少,耦合作用就越强,所以耦合常数 J 的左上角用阿拉伯数字表示耦合跨越的化学键数目,如 3J 表示跨越3根化学键的耦合常数。下面就按照跨越不同数目的化学