

实用有机化合物结构鉴定法

(日) 田 中 诚 之 编 著
纪 涛 译

辽宁科学技术出版社

实用有机化合物结构鉴定法

(日)田中诚之编著

纪涛 译

辽宁科学技术出版社

1985·大连

内 容 简 介

本书简要地叙述了质子、碳-13核磁共振波谱、红外光谱和质谱的基本原理并举例说明其应用；着重介绍了该“四谱”鉴定有机化合物的并用和综合解析法。可供从事有机化合物的科研、生产和教学单位的科技人员、管理干部和院校有关专业的师生作为结构分析的实用手册和教学参考书。

实用有机化合物结构鉴定法

Shi Yong You ji hua he wu jie gou Jian ding fa

金东植 校

纪 涛 译 林治楷 审校

辽宁科学技术出版社出版 大连大重印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 1 1/8 字数: 210,000

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

责任编辑: 王玉哲 封面设计: 李文章 陶陶

印数: 1—2,000

统一书号: 15288·145 (委托出版) 定价: 2.75元

前 言

《实用有机化合物结构鉴定法》一书，译自日本东京大学工学部教授、工学博士田中诚之编著的《有机化合物の构造决定法》。原书第1章绪论翻译从略。

该书采用七十年代中期才出现的碳-13核磁共振波谱($^{13}\text{C-NMR}$)与质子核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)、红外吸收光谱(IR)和质谱(MS)，新匹配的“四大谱”并用和综合解析法编著的。

该法使有机化合物分子结构鉴定提高到一个新水平，发展很快，普及迅速。其中 $^{13}\text{C-NMR}$ 是付里叶变换的，它是确定有机化合物分子结构最得力的方法。本书恰以 $^{13}\text{C-NMR}$ 为主阐述四谱并用和综合解析。全书共分为六章，1. $^1\text{H-NMR}$ 法；2. $^{13}\text{C-NMR}$ 法；3. IR法；4. MS法；5. 四谱并用综合解析法；6. 应用练习题与解答。

本书编排成教科书和实用手册二者兼有形式。分别简要地叙述各种谱的原理、仪器，举例说明应用，详细地介绍四谱并用和综合解析方法，最后通过20个应用练习题与解答，可使读者掌握并用和解析方法。编排层次分明、叙述简明扼要、深入浅出容易理解，实用性较大。

本书对于从事涉及到有机化合物（如有机化学、生物化学、分析化学、物理化学、动植物学等学科领域以及工农牧副渔产业部门的化工生产、石油化工、塑料工业、纺织工业、医药工业、食品工业等生产单位）的科技人员、管理干部、教学人员和有关专业的院校学生是一本较好的有机化合物结构鉴定、分析测试的实用手册，也是一本学习新的有机化合物结构鉴定法有关基础知识的参考书。它将帮助读者把科研、生产、管理和教学工作深入到分子水平，从分子水平来认识问题、解决问题。

全书约有21万字，135幅谱图和120幅附表，其中50余幅是常用数据附表。由于译者水平有限、时间仓促，译文中难免有错误和不当之处，希望读者批评指正。

李新民和程国宝同志分别对质谱和化学名词给予了有益帮助，表示谢意。

本书翻译校对和审校者：纪涛同志（中国科学院大连化学物理研究所）；金东植同志（丹东丝绸研究所）；林治楷同志（大连塑料研究所）。

审 译 者

1985年2月于大连

目 录

前 言

1 ^1H —核磁共振波谱法	(1)
1-1 原理	(1)
1-1-1 核磁共振条件	(1)
1-1-2 化学位移	(1)
1-1-3 饱和和弛豫	(2)
1-2 测定方法	(2)
1-2-1 波谱仪	(2)
1-2-2 测定技术	(3)
试样状态和溶剂	(3)
参照物	(3)
化学位移的表示方法	(3)
1-3 波谱解析法	(4)
1-3-1 化学位移影响因素	(4)
质子周围的电子云密度	(4)
磁的异向性	(4)
1-3-2 质子的化学位移	(4)
烷烃质子	(4)
烯烃、芳烃质子	(5)
杂原子质子	(5)
1-3-3 自旋—自旋偶合	(6)
1-3-4 波谱解析的顺序	(8)
1-3-5 波谱解析举例	(10)
(例题1)	(10)
(例题2)	(10)
参考文献和标准谱图数据附表	(12)
2、 ^{13}C —核磁共振波谱法	(25)
2-1 原理	(25)
2-2 测定方法	(25)
2-2-1 傅里叶变换法	(25)
2-2-2 各种测定方法	(25)
质子去偶法	(25)
偏共振去偶法	(26)
门控去偶法, 非NOE模式	(26)
门控去偶法, NOE模式	(26)
选择去偶法	(26)
2-2-3 测定技术	(26)
试样制备	(26)
化学位移表示法	(26)
参照物	(26)
2-3 波谱解析法	(26)
2-3-1 ^{13}C -NMR 波谱得到的信息	(26)
化学位移	(26)
自旋偶合	(28)
信号强度	(29)
弛豫时间	(30)
2-3-2 波谱的归属法	(30)
^{13}C 化学位移图表	(30)
化学位移的加和性	(30)
^{13}C -NMR 波谱图	(32)
2-3-3 解析法	(33)
解析信息	(33)
解析准备	(33)
解析顺序	(34)
2-3-4 解析例	(37)
(例题1)	(37)
(例题2)	(38)
(例题3)	(39)
参考文献和标准谱图数据附表	(40)

3、 红外吸收光谱法	(59)		
3-1 原理	(59)	3-3-3 各种特征吸收谱带概况	(61)
3-2 测定方法	(59)	3-3-4 影响特征谱带的各种因素	(61)
3-2-1 光谱仪	(59)	3-3-5 光谱解析法	(61)
3-2-2 测定技术	(59)	3-3-6 光谱解析举例	(62)
3-3 光谱解析	(60)	(例题1)	(62)
3-3-1 关于光谱图	(60)	(例题2)	(63)
3-3-2 特征吸收谱带	(60)	参考文献和标准谱图数据附表 ..	(63)
	(61)		
4、 质谱分析法	(86)		
4-1 原理	(86)	中性碎片的脱掉	(90)
4-2 测定方法	(86)	分子量的其它确定法	(92)
4-2-1 质谱仪	(86)	化学离子化法	(92)
4-2-2 离子化法	(87)	4-3-2 部分结构的确定	(93)
4-2-3 质谱图(EI谱)	(87)	离子的断裂机理	(93)
4-3 质谱图的解析法	(88)	质谱例	(95)
4-3-1 分子量的确定	(88)	特征离子	(98)
分子离子	(88)	4-3-3 质谱解析顺序	(99)
同位素峰	(88)	参考文献和标准谱图数据附表 ..	(100)
氮数规则	(90)		
5、 四种谱并用综合解析法	(104)		
5-1 综合解析	(104)	IR法	(105)
5-1-1 解析练习与实际试样解析的		MS法	(105)
差异	(104)	5-2 四种谱并用确定有机结构的	
提供的试样纯度	(104)	综合解析法	(105)
用其它方法得到的知识	(104)	5-2-1 分子式的确定	(106)
5-1-2 波谱解析时各种方法的特长		5-2-2 各个部分结构的确定	(107)
和局限	(104)	5-3 解析例	(107)
5-1-3 各种谱解析要点	(105)	(例题)	(107)
^{13}C -NMR法	(105)	各种谱的测试仪器和测试条件	
^1H -NMR法	(105)		
6、 应用练习题与解答	(117)		

1 ^1H -核磁共振波谱法

1-1 原 理

1-1-1 核磁共振条件

由核自旋产生的核磁矩为 μ 的原子核，置于如图 1-1所示的外磁场 H_0 中，当垂直于 H_0 的交变磁场 H_1 作用于该核，且 H_1 的频率满足下式，则核自旋吸收交变磁场中的电磁能产生跃迁。这种现象称为核磁共振。

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi \quad (1)$$

式中 γ 是常数，叫做磁旋比(magnetogyric ratio)，除了质子数和中子数均为偶数之外的原子核，其自旋量子数 I 和自旋磁矩 μ 都不为0。把它置于均匀的外磁场 H_0 时， μ 与 H_0 相互作用的能量大小是由 $(2I+1)$ 个取向来决定。例如，质子 $I=1/2$ ，只有两个取向。由于这两个取向对应着两个能级状态 ($-\mu H_0$ 和 $+\mu H_0$)，因此有可能在两个能级之间跃迁，如(2)式所示， $h\nu$ 相当于吸收或释放的能量子，若从一个取向变到另一个取向，则为

$$h\nu = 2\mu H_0 = h \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (2)$$

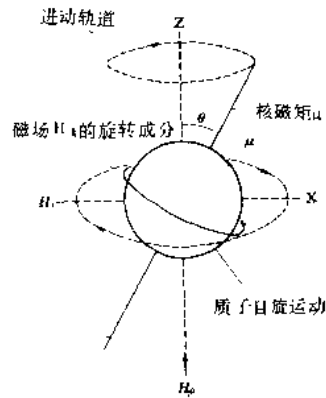


图 1-1 质子在磁场 H_0 中的进动

此时磁场中自旋核的模型如图1-1所示，其自旋轴与 H_0 不完全一致，构成以 θ 角绕 H_0 旋转。因此，叫做拉莫进动 (precession)，恰似旋转陀螺。这种运动的角速度 ω_0 等于磁旋比和外磁场强度的乘积，结合(2)式得：

$$\omega_0 = \gamma H_0 = 2\pi\nu \quad (3)$$

如图1-1所示，向 H_0 施加垂直磁场 H_1 ，因 H_1 的作用可改变核磁矩 μ 的 θ 角。即让 H_1 在垂直于 H_0 的平面上旋转，只有 H_1 的转速与拉莫的频率相等时，进动的 θ 角才有一个大的改变，使原子核跃迁至高能级产生核磁共振。对于质子来讲， $\gamma=26,752$ 弧度·秒 $^{-1}$ ·高斯 $^{-1}$ ， H_0 为23,487高斯时， ν 为100MHz (兆赫)，其它原子核也同理，具有核磁矩的核分别持有固定的 γ 值，在同样的外磁场中按 γ 值给出各自的共振频率。例如， H_0 为23,487高斯时， ^{13}C 核的 $\nu=25.144\text{MHz}$ ， ^{19}F 核的 $\nu=94.077\text{MHz}$ 。

1-1-2 化学位移

如前节所述，置于外磁场 H_0 中的质子只能吸收由 H_0 和磁旋比决定的特定频率的电磁波，因此所有的质子只能在同一个频率上共振，除了可做质子检出之外别无它用。然而，实际上由于在质子的周围旋转的电子对核有磁屏蔽，质子在分子中所处的化学环境不同，所以它们

的共振频率便有微小差异。即有机化合物受磁场作用时，由于核外电子本身旋转产生的小磁场与外磁场方向相反，表现出抗磁效应。这种磁屏蔽效应与外磁场比较虽然非常微小，然而却能显示出核外电子云密度固有分布。虽然这种分布影响的程度不超过外磁场的十万分之一，但是由于质子信号的相对位置可精确地测量到 $\pm 0.3\text{Hz}$ ，在23,487高斯的磁场中对应于100 MHz的频率，可准确测到约为3亿分之1，所以讨论这10万分之1的变化范围，容易得到有关分子结构的信息。

这时，在波谱中两条尖锐的共振谱线的位置之差叫做化学位移 (Chemical shift)。因为所有的共振谱线的位置均是相对值，所以通常只把试样与参照物的共振峰之间的距离叫做化学位移。化学位移与外磁场强度成正比。另外，用吸收峰面积表示吸收峰强度时它与质子数成正比。因此，测定峰强可确定其化学位移的谱峰质子数目。虽然质子的化学位移范围是各种核中最小的，由于 ^{12}C 和 ^{16}O 没有核磁矩，所以核磁共振波谱法在有机化学中应用时，开始只利用容易测定的质子化学位移。可是，近年来由于波谱仪的发展，测定 ^{13}C 核也变得简便了，现在 ^{13}C 和 ^1H 的核磁共振波谱法已普遍并用。

这样，能够高分辨地测得非常微小的化学位移，得到有关有机化合物分子结构信息，这种方法称为高分辨核磁共振波谱法。

1-1-3 饱和和弛豫

如前所述，若在外磁场中放入N个质子，分布于高能态和低能态两个能级上，由于两个能级之间的能量差为 $2\mu\text{H}_0$ ，按伯兹曼分布规则，处于低能级和高能级质子数目比为 $e^{-2\mu\text{H}_0 / \text{KT}}$ ，所以在常温下约10000高斯的 H_0 中，处于低能级的质子数比高能级的多 6.6×10^{-6} 左右。而质子的自旋磁矩与外磁场方向有保持平行的倾向，由于两个状态的能量差非常接近，所以质子的热运动也能产生方向相反（高能态）的，其结果则减少了与外磁场方向相同（低能态）的质子数目。又由于由高向低跃迁与由低向高跃迁的几率均等，若以电磁波使其共振，以自低向高跃迁为主，则产生吸收能量。伴随着这种能量吸收，低能级的质子数在减少而高能级的质子数在增加，吸收在继续进行，当达到某个限度时则不再进行吸收。这种状态叫做饱和 (Saturation) 状态。

然而，处于高能级的质子可以以非辐射机理跃迁至低能级，这种现象叫做核自旋弛豫 (relaxation)。因此，若能选择适当条件，可以保持处于低能级的质子数总是多些，就能够观测到核磁共振现象。

1-2 测定方法

1-2-1 波谱仪

仪器的原理图如图1-2所示。测定样品时，把样品管插入磁铁间隙的探头中。沿着样品管轴的方向绕上接受线圈，沿着外磁场的方向绕上扫描线圈，在这两个线圈垂直的方向上绕上发射线圈。测定质子的核磁共振波谱时，把磁铁线圈接通电流，使磁场达到23,874高斯。

高频振荡器产生的100MHz无线电波，通过发射线圈照射样品。扫描线圈中通入电流并改变其强度，当施加在样品上的外磁场强度有所变化时。这时三个相互垂直的线圈不满足共振条件时，接受线圈没有电流通过。如果满足共振条件，接受线圈便有电流通过，将它放大在记录器上记录下来便得到波谱。

这时的谱峰面积分别与对应的质子数目成正比，谱峰面积用积分器测定。如图1-12用

谱峰上面积分曲线表示谱峰面积，由于积分曲线阶梯高度与谱峰面积成正比，所以可利用它来进行定量分析。

1-2-2 测定技术

试样状态和溶剂：

固体试样要选择适当的溶剂制成溶液，液体试样以原样或者加入溶剂制成溶液进行测定。通常希望的溶剂是对样品溶解度大，化学上稳定，磁性等价且不含质子。四氯化碳、二硫化碳虽然价钱便宜，但有时溶解性差，氘代氯仿、重水、氘代苯、氘代丙酮等虽然价钱贵些，但溶解度大，因此普遍使用。此时要注意溶剂杂质出现的信号。另外除氘代氯仿外，由于溶剂效应，得到的化学位移与无极性溶剂的相比稍有差异。如允许含有质子，也可使用对应于上述重氢化合物的普通溶剂。还使用三氟醋酸、二甲基亚砷等溶剂，但必须注意这些溶剂与溶质之间极强的相互作用。试样浓度合适可得到好的谱图，通常使用 $\phi 5\text{mm}$ 样品管，试样为10—50mg，用0.4ml溶剂溶解进行测定。

参照物：

测定化学位移时，通常都要同时测定参照物，由其谱峰观测试样的位移。参照物要求化学性质非常稳定，没有接近试样的磁等价质子，只出现单个的尖锐谱峰，容易分辨，不与试样谱峰相重叠，而且与溶剂和试样均溶解，若考虑试样回收的场合其沸点要比较低。通常使用四甲基硅（简称TMS），取其少量加入试样中进行测定。



这种方法叫做内标法。若水溶性试样等用四甲基硅不溶解时，加入代替它的参照物2,2-二甲基-2-硅戊烷—磺酸钠[简称DSS(II)]。或者试样和参照物分别装入套管中同时进行测定。



后者称为外标法。因为试样和外部参照物接受到的磁场强度一般不相等，可能得不到正确的化学位移值，所以有必要修正。

化学位移的表示方法：

正如1-1-1所述，化学位移的大小与外磁场强度或者射频振荡器的频率成正比。然而，希望得到共振谱线的位置与磁场强度和频率无关的表示形式，则化学位移可用下式的 δ 表示。

$$\delta = (H_s - H_r) / H_r \doteq (\nu_s - \nu_r) / \nu_0$$

式中 H_s 、 ν_s 为试样中质子产生共振所必须的磁场强度和频率， H_r 、 ν_r 为参照物产生共振的磁场强度和频率， ν_0 为射频振荡器的频率。 δ 是无量纲因子，为方便使用以ppm为单位。一般质子化学位移的范围约为15ppm。如前所述，以TMS吸收作为标准，几乎所有的 δ 均为负值，但是通常为了方便使用把负值改为正值，所以说化学位移使在低磁场方向增大不合适。因此，Tiers曾提出 τ 值。TMS的 τ 值为10，试样的 τ 值由下式表示，除强酸的质子之外均可以正值表示，

$$\tau = 10 - \delta$$

这时 τ 值的大小表示磁屏蔽的大小。然而，现今在日本（国际上也是如此）多用 δ 表示化学位移。

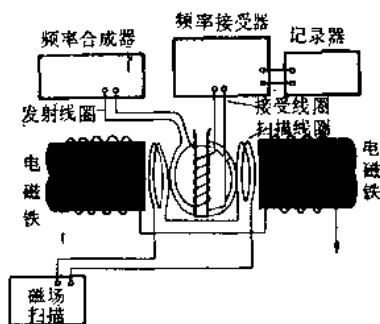


图1-2 核磁共振波谱仪原理图

1-3 波谱解析法

1-3-1 化学位移影响因素

质子周围的电子云密度:

正如附表1-1所示各种质子的化学位移范围约为15ppm,产生化学位移的主要原因是由于质子周围的电子产生反磁性的磁屏蔽造成的。因为主要因素是质子周围的电子云密度,所以认为与质子键合的原子和其邻接原子的电负性与其电子云密度有关,可依此预计磁屏蔽的大小。例如,图1-3所示的 $\text{CH}_3\text{-X}$,一方面取代基X代表C,N,O,F,另一方面它们的化学位移 δ 依电负性的大小分别为1.0,2.2,3.2,4.2,在 $\text{CH}_3\text{-X}$ 分子内X拉电子,随着质子裸露的程度不同,逐次移向低场,横轴为电负性,纵轴为化学位移时成直线关系。TMS在高场有吸收,选择为参照物,原因是TMS的硅的电负性比碳还小,显然TMS质子的周围电子云密度高,唯独它磁屏蔽大,一般的有机化合物几乎再没有比它的屏蔽作用更大。

磁的异向性:

前面以研究质子周围的电子云密度的方法,说明了许多有机化合物化学位移的位置。可是,仍然有不能解释的现象。即纯液体试样乙炔的质子(约2.8ppm)在高场共振,乙烯的质子(约5.8ppm)在低场共振,而苯的质子(约7.3ppm)共振出现在更低场。这些要在前述的基础上加上磁异向性的概念才能说明。所谓磁异向性,是前述的反磁性效应由于化学键的方向不同形成的差异现象。

例如,乙炔的场合见图1-4,乙炔为直线型分子,对称轴为三重键,若如图1-4所示外磁场沿轴的方向作用而 π 电子却绕轴旋转,产生与外磁场 H_0 方向相反的磁场 H' 。这时,在+的区域得到的是反磁性,而在-的区域得到的却是顺磁性的效应。由于乙炔的两个质子都处在如图1-4所示+的区域里,由诱导磁场 H' 进行屏蔽,由此可以理解它比乙烯在高场共振。再则,外磁场 H_0 与轴垂直方向作用时,不产生这种异向性效应。而与这种情况相反,苯分子形成如图1-5所示的平面,若外磁场与平面垂直的方向作用,则由环电流 π 电子产生诱导磁场 H' ,苯环上的质子都处在-的区域里,表现出顺磁性效应,所以其共振出现在更低场。

1-3-2 质子的化学位移

烷烃质子:

烷烃质子的化学位移如前所述,烷基要受到成键的取代基电负性的大小和邻接基团的磁异向性的影响。附表1-2-4是甲基、亚甲基、次甲基受邻接基团的影响,由高场向低场顺序排列的表格*。一般来说,烷基质子中甲基质子磁屏蔽较大,出现在高场,在谱图中信号强容易识别。饱和烷烃的甲基如附表1-2所示,共振出现在0.9ppm附近,与异核原子邻接时出现在2ppm以下的低磁场中。和氧原子键合的 $\text{CH}_3\text{-O}$ 类型的甲基质子在3.2-4.0ppm,和氮原子邻接

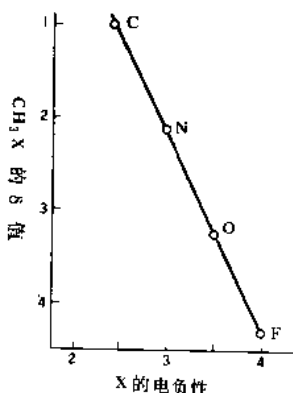


图1-3 CH_3X 中质子的化学位移与X的电负性之间的关系

*关于 β 位图表中列出的是典型的质子位移值,实际上的位移值出现在该值的 $\pm 0.4\text{ppm}$ 范围内。

的CH₃-N类型除特殊情况外在2.2-3.2ppm。氮原子比氧原子使之向低场位移的效果小些。

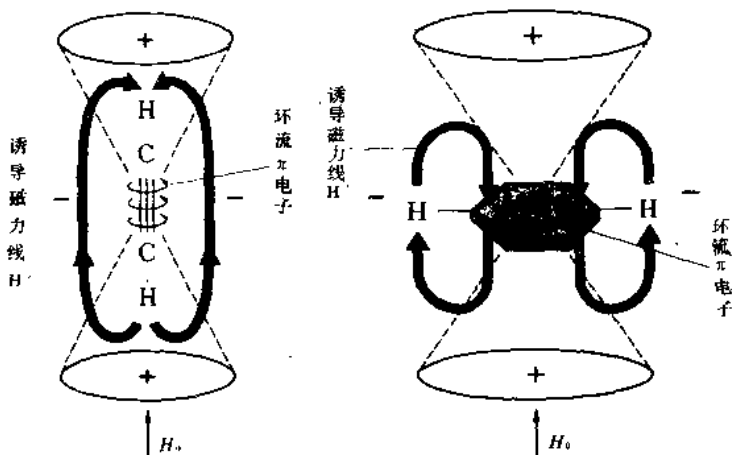


图1-4 乙炔的磁异向性

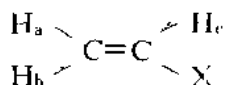
图1-5 苯的磁异向性

在亚甲基和次甲基上的质子受取代基的影响与甲基质子具有同样的趋势。但是,亚甲基、次甲基可能有2-3个取代基,多取代基的效应是各个因素的代数和的结果。附表1-7是有2个取代基的亚甲基化学位移从高场(左上)至低场(右下)顺序排列成的表。

烯烃、芳烃质子:

用¹H-NMR测定有机化合物有无碳双键比其它光谱法容易,根据烯烃质子的检测能够得到不饱和结构信息。碳双键的磁异向性如附表1-5所示,烯烃质子化学位移出现在比烷烃质子大4-7ppm的低场处。

烯烃质子的化学位移与电负性之间的关系不象烷基质子那么明显,但是受取代基的磁异向性的影响却较大。在乙烯取代物上的三种乙烯质子中除a,b外,H_c出现在最低场。H_a、H_b的化学位移虽然也受到取代基X的影响,但没有H_c受到的强烈。一般来讲,有两个以上取代



基的烯烃质子的化学位移,要根据各个取代基磁异向性的大小、方向和质子取代基对应的几何位置等各种效应的综合考察,不能笼统地预测。

关于芳烃质子,正如前述由于环流π电子,其共振则出现在比烯烃的更低场。附表1-6是单取代苯质子的化学位移由低场开始排列的共振顺序表。取代基的影响邻位最大,其次是对位、间位最小。芳烃质子共振的位置主要是由环上碳原子局部电子云密度决定的。另外,由于质子的位置也受取代基磁异向性的影响。多取代芳烃质子的化学位移具有加和性并提出了许多取代基参量。然而邻位取代物用加和性得到的计算值与实测值也有不一致的情况,所以用加和性来确定取代位置只能作为参考。

杂原子质子:

醇类的羟基质子在极性小的四氯化碳溶剂中,通常的浓度条件下共振的范围如附表1-1所

示在3.0~6.0 ppm,随着溶液之稀释位移移向高场。另外随着温度的上升羟基质子也向高场移动。羧酸的羧基质子共振范围出现在10~13 ppm,但由于羧酸与水有强缔合作用,形成二聚体结构,在惰性溶剂中稀释,羧酸基质子的位移几乎不移动。

脂肪胺的胺基质子出现在0.5~5.5 ppm之间,同醇一样用极性小的溶剂稀释移向高场。但在极性溶剂中测定时,依据pH值改变胺基质子的分子之间的交换速度,或信号加宽,或出现与氮核自旋耦合可观测到胺基质子的分裂谱。

1-3-3 自旋—自旋耦合

若按上述,例如乙醇的波谱测定,只能得到与OH、CH₂和CH₃三种质子的化学位移及其相对应的波谱峰面积比为1:2:3。而实际上用高分辨波谱仪测得的波谱如图1-6所示,CH₂和CH₃的谱峰分别分裂为四重和三重峰。这是由于质子的自旋通过成键电子相互作用的结果,这种现象叫做自旋—自旋耦合。这种情况下,甲基质子首先是由自身周围电子的诱导磁场以反磁性效应引起化学位移。除自身之外,还受到连结在邻近碳上质子的轻微影响,则显示出精细的分裂谱。

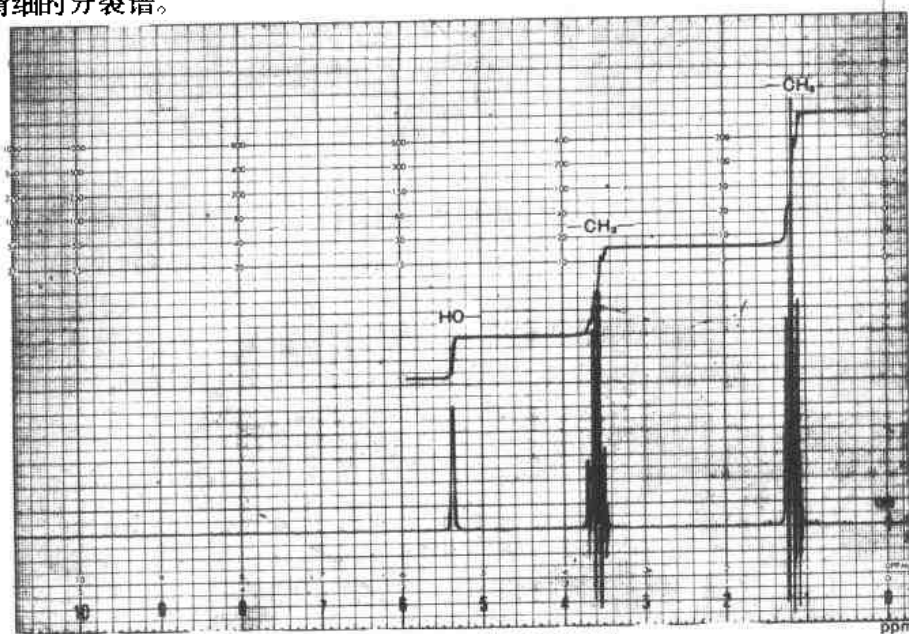


图1-6 乙醇的¹H NMR谱

即由于质子的核自旋量子数为1/2,而亚甲基质子有高能态(磁量子数 $m=-1/2$,用 \downarrow 表示)和低能态($m=+1/2$,用 \uparrow 表示)的两个能级,这两个状态诱导的小磁场通过周围成键电子以相互相反地作用于甲基质子的周围。由于甲基质子受到亚甲基质子的 \downarrow 或者 \uparrow 分别相反的作用,使甲基质子产生分裂。这里亚甲基上有2个质子,因为C-C键自由旋转,所以这2个质子是化学全同和磁全同。可把H_a、H_b 2个质子组合的能级示为如图1-7,即 $+1/2+1/2$, $+1/2-1/2$, $-1/2+1/2$, $-1/2-1/2$ 共4组。因为中间的两组是等价的,故不同的能级只有1, 0, -1三种,这就是甲基质子的谱峰分裂成三重峰的原因。由于图1-7的组合产生的几率相同,所以甲基的三重谱峰的面积比为1:2:1。

同样,亚甲基谱峰也产生分裂,变成如图1-8所示的能级组合,即亚甲基分裂为四重峰,它们的强度比为1:3:3:1。把这种分裂的大小(峰间距离)叫做自旋—自旋耦合常数(Spin-spin coupling constant),以J表示。这样,甲基质子和亚甲基质子之间自旋—自旋引

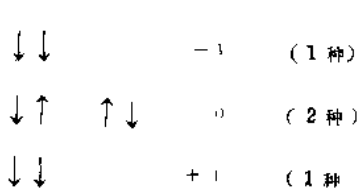


图1-7 甲基质子的能级组合

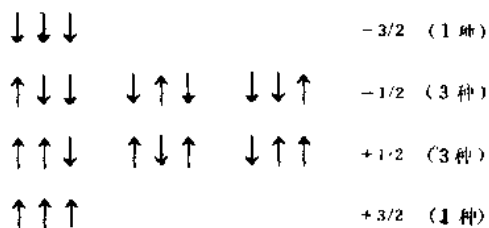


图1-8 亚甲基质子能级组合

起相互偶合时，甲基质子和亚甲基质子都以同样的值分裂。对于能够产生化学位移的范围^{*}约1500Hz的谱仪，其J值最大也几乎不超过20Hz。

再则，化学位移与J不同，化学位移与外磁场强度成正比，而J值是核自旋之间的相互作用，所以它与外磁场强度无关。因此，在区分两个接近的谱峰时，它们是不同质子产生的化学位移还是自旋-自旋相互偶合造成的，可改变外磁场强度进行判断。还有，化学位移受溶剂影响较大，而J值则小，一般不变化。

图1-6的乙基中，由于甲基和亚甲基的自旋-自旋相互偶合而裂分的谱峰，满足下述条件的是最易理解的情况。即在这种情况下，相互偶合的基团之间的化学位移差比谱峰分裂值大得多；另外，第一基团中含有的各个质子同第二个基团的各个质子等价偶合。满足这两个条件时，下面的一般原则可适用。

- (1) 各等价基团内的质子自旋-自旋相互偶合进行组合不产生多重谱线。例如，甲基的3个质子和苯的6个质子谱峰，如没有其它偶合便不分裂。
- (2) 谱峰分裂的数目是由具有共振核的邻接基团所决定。若在邻接基团上有n个自旋量子数为I的等价核，分裂谱线的数目为(2nI+1)，涉及到不等价的偶合有2个以上时，则为(2nI+1)(2n'I'+1)……。例如，若在邻接基团上有n个质子(I=1/2)，得(n+1)重谱线。
- (3) 在质子的情况下，分裂谱线的面积比，通常用(a+1)ⁿ展开式的系数描写。例如，二重谱线为1:1，三重谱线为1:2:1。

若能满足或接近上述的最初两个条件时，用简单的一般原则就可以解析，但是也有复杂的情况。即某些化合物中非等价质子的化学位移差为 $\Delta\delta\nu$ ，由两者的相互偶合所决定的偶合常数为J，当 $\Delta\delta\nu$ 与J的大小相等时，若把等价的核群分别以 A_n, B_m, \dots 表示，把J比 $\Delta\delta\nu$ 大的核群用 X_n, Y_m, \dots 表示，则 A_n 型、 $A_n X_m$ 型等遵守前述的一般规则，但是AB型、 $A_2 B_2$ 型等不再服从一般规则，且显示出复杂的波谱。这种情况中，最简单的体系以AB型为例，情况如下。如图1-9a、d所示，AB型的两个极端的情况是AX型和 A_2 型，AB型处于它们中间，根据 $\Delta\delta\nu$ 和J的比例，其谱线分裂线的位置、强度比在变化。AB型有下列关系。

1) 4个谱峰对称于中心0。2) J相等，两个化学位移之差的间距（即图1-9(a)中从1到3或者2到4间的距离）是 $\sqrt{(\Delta\delta\nu)^2 + J^2}$ 。

更复杂的体系的解析有困难，最终必须借助于计算机的帮助。因此，设计了自旋去偶法

* 指100MHz、波谱仪的值，60MHz的波谱仪其范围约为1200Hz。

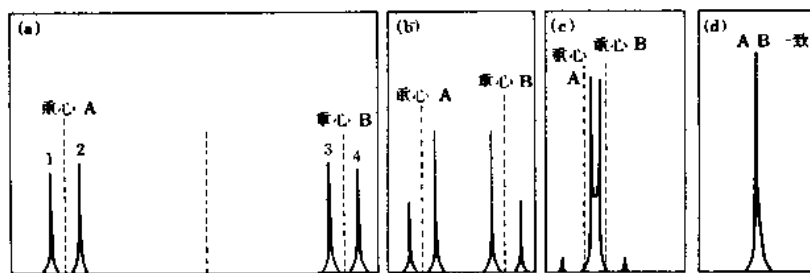


图1-9 各种A B型自旋-自旋耦合

(a) $J_{AB}/(\delta_B - \delta_A)\nu = 0.1$ (b) $J_{AB}/(\delta_B - \delta_A)\nu = 0.33$

(c) $J_{AB}/(\delta_B - \delta_A)\nu = 1.4$ (d) $J_{AB}/(\delta_B - \delta_A)\nu = \infty$

和成倍的增加谱仪的磁场强度等，以增大 $\Delta\delta\nu$ 消除复杂耦合的各种方法，详见专著，在此从略。

以上说明了由自旋-自旋耦合引起的波谱分裂，但自旋耦合常数 J 也是波谱解析的得力信息。当波谱分裂服从简单的一般规则时，分裂谱峰间距即表示 J 的值，其典型例子示于附表1-8。质子核间自旋耦合常数 J_{HH} 为 $0 \sim 30\text{Hz}$ ，质子和氟核的自旋耦合常数 J_{HF} 在 $0 \sim 90\text{Hz}$ 的范围内，质子和磷核的自旋耦合常数 J_{HP} 也有超过 100Hz 的情况，必须注意不要与由化学位移差确定的谱峰相混弄错。质子核间的耦合常数受许多因素影响，若从邻接碳原子上的质子间(H-C-C-H)自旋耦合为例，有如下因素。

- (1) 邻接碳原子上相关的两个质子的二面角。
- (2) 取代基的电负性。
- (3) 由C-C键和C-H键决定的键角。
- (4) C-C键的长度。

其中(1)是最重要因素，由Karplus理论公式得知二面角 0° 和 180° 时自旋耦合常数最大而 90° 时最小。这个理论公式对脂环化合物的立体配位解析很有用。更详细的请读专著。

1-3-4 波谱解析的顺序

考虑到至前节所叙述的要点，波谱解析的顺序列为：

(1) 检查谱图全貌。测定的信号对称性、分辨率、噪音和目的信号的情况，若不满意须重新测定。

(2) 要注意使用溶剂的信号、溶剂的杂质峰、自旋边带(Spinning side band)* 和 ^{13}C 卫星信号(Satellite Signal)**

(3) 确认TMS(或者DSS)的位置。修正有偏差的全部信息。确定扫描区域和谱图上每个小格相当多少ppm。

(4) 由积分曲线计算出质子数目。若要测定化合物分子式，先要测出质子个数，把记录纸上以小格为单位的总的积分值用质子数进行平均，计算出相当于一个小格子数，求出各个信号的质子数。

*波谱测定时由旋转的样品管和稍微不均匀的磁场相互作用产生的

**质子的信号由于受到邻接的 ^{13}C (约占 ^{12}C 的1%)自旋-自旋耦合，在主信号两侧显示出弱信号。

(5) 测定单峰 (Single)。 $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, $\text{CH}_3\text{N}<$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$, $\text{RC}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{Cl}$, $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CN}$ 等所产生的单峰, 其化学位移要与附表所示的范围相符, 另外所得到的积分值也要相当。

(6) 确定是否是芳香化合物。若在6.5~8.5 ppm区域里有信号, 则表示有芳烃质子存在。在极性大的基团直接取代情况下, 芳烃质子峰分裂复杂。用 $^1\text{H-NMR}$ 比较容易判断其结构, 如对称的邻位一二取代苯和对位一二取代苯, 如图1-10、11所示, 对波谱的中心对称, 特别是后者呈现出与AB自旋系统相类似的波谱图形。

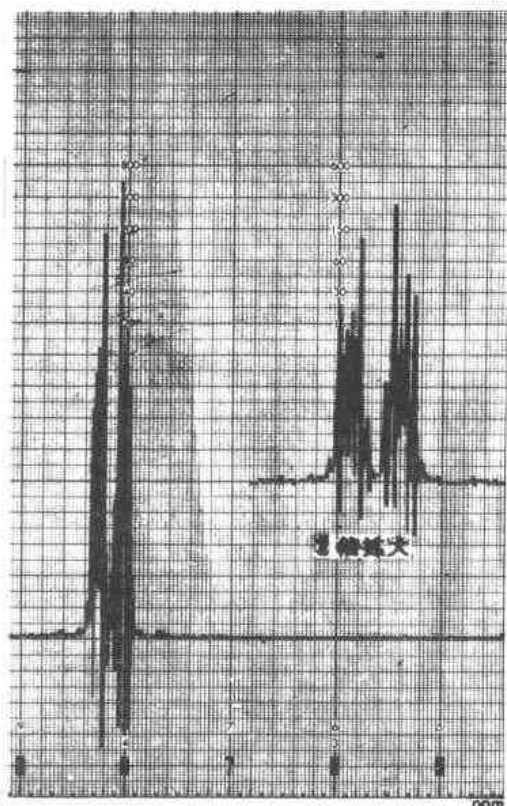


图1-10 对称的邻一二取代芳
烃质子的波谱例子
(邻一二硝基苯)

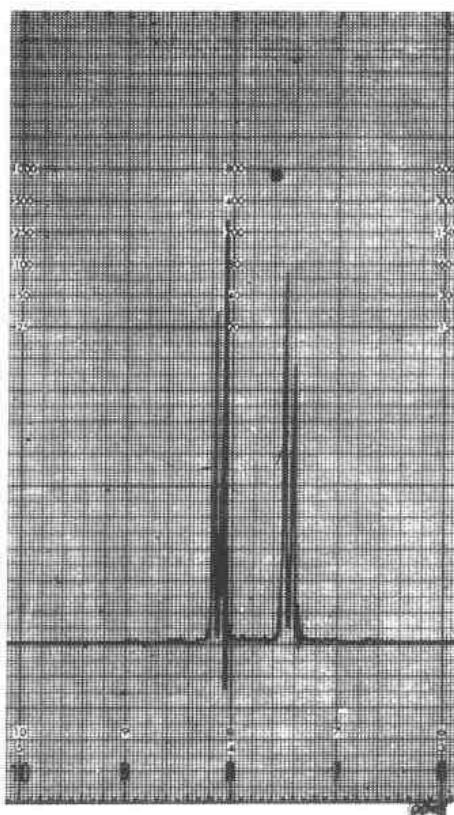


图1-11 对一二取代芳烃
质子的波谱例子
(对一硝基甲苯)

(7) 简单的多重谱线的解析。研究分裂谱线相对强度是否显示为1 : 1 : 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 3 : 1 等一阶自旋-自旋耦合的类型。测定分裂谱线的间隔 (J), 找出自旋-自旋耦合对应的信息。在难以分辨谱峰组合时, 如图1-12所示, 在耦合信号的强峰上画一对相对应的斜线, 可利用这种方法分析。另外, 还应考虑到多个信号偶合重叠, 彼此相互偶合的一组信号, 从它们的分裂谱线分担的 (n-1) 个质子的积分值进行核对。

(8) 关于全部的谱峰, 把它们的化学位移值与附表进行对照, 预测质子的化学环境。在波谱解析时, 要充分考虑元素分析、分子量、沸点、熔点及紫外吸收、 ^{13}C 核磁共振、红外吸收、质谱提供的信息。例如, 若从红外吸收光谱推测有酯键, 根据附表, 可从谱图上把在 $\text{M}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{M}_2$ 部分结构上相对应的 M_1 、 M_2 信号进行归属。

(9) 关于OH、NH₂、SH的化学位移范围宽广的信号，若必要时可由变温、添加D₂O，改变溶剂等操作方法改变化学位移进行确定。

(10) 推测的结构式与相关联的波谱进一步讨论。用已知化合物的波谱，标样化合物的波谱排除其他可疑的结构式。必要的话，为了旁证还可以用自旋去偶、核欧沃尔豪斯效应[NOE (nuclear Overhauser effect)]等测试方法以及按经验规则、理论进行计算。

最新的方法还有其他核的NMR波谱，对于顺磁性金属络合物可把其顺磁性的化学位移等，应用于解析。

1-3-5 波谱解析举例

〔例题1〕从数中推测的结构中选择出最合适的结构。

〔解析〕

作为一个简单的例子讨论一下，在给定的谱图上从4种可能的结构中确定最合适的结构。

例如，从元素分析及其他信息得知可能是图1-13中所列出的四种化合物，若其波谱图如图1-13所示，立刻就能确定该化合物为b，即因为图1-13信号分为五组，其中一组为芳烃质子，所以由四组或者两组信号而确定的c、d结构便立刻被否定，再从自旋-自旋偶合来看，与苯核直接连的烷基碳上的质子，a应为三重谱线而b则应为多重谱线。在高场出现强的双重谱线，依此可以认为有次甲基质子的存在，同前述的信息综合确定为b结构。

上述是从波谱图直观判断的，还可更仔细地研究化学位移和各个信号的质子数目，根据这些同样能够确定为b结构。即把总积分值33格按14个质子平均，每个质子为2.3个小格，从高场到低场其强度比为3:3:2:1:5，这些适合于b结构。

为了进一步确定，要参照化学位移的附表，α位的次甲基根据附表1-4约为2.8ppm（谱图上为2.6ppm），β位的甲基、亚甲基质子根据附表1-2,3，分别为1.2ppm和1.6ppm，图1-13波谱出现的化学位移与从附表提供的数值大体相当，可确定正确的解为b，即2-苯基丁烷。

〔例题2〕未知有机化合物结构的测定

〔解析〕

测定某有机化合物得到图1-14。该化合物的分子式为C₃H₇NO₂。

1.50, 1.59ppm两个信号为杂质峰。除杂质谱峰外有3组质子，从总积分中除掉杂质峰约为24.4个小格，以7个质子平均，每个质子相当于约3.5个小格，各组谱峰强度比从低场到高场为2:2:3。谱线分裂的间隔，低场的三重谱线约为7Hz，高场的三重谱线约为8Hz，说明它们彼此无相互偶合。因此，确定它们分别与中间的谱峰相互偶合。这六重谱线的质子是2个，一方面考虑到两侧的信号分别分裂为三条，另一方面结合分子式则应具有CH₃-CH₂-CH₂-X的部分结构。该化合物被确定为CH₃CH₂CH₂NO₂即1-硝基丙烷，其化学位移值同附表1-2,3的值对照也符合。还有，中间的信号应当观测到(3+1)(2+1)=

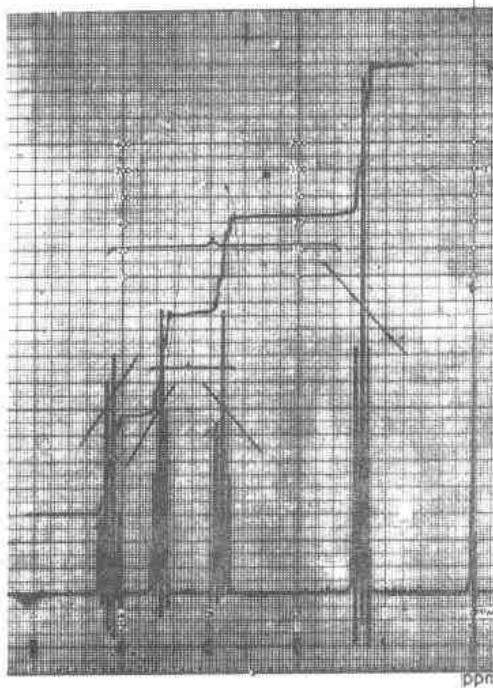


图1-12 自旋-自旋偶合的组合

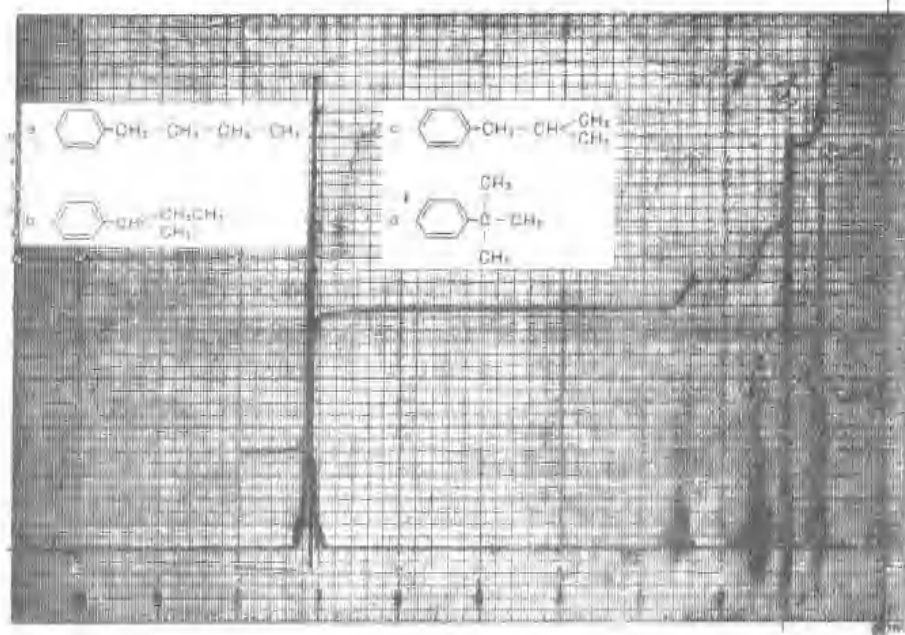


图 13 四异相异构体的 NMR 谱

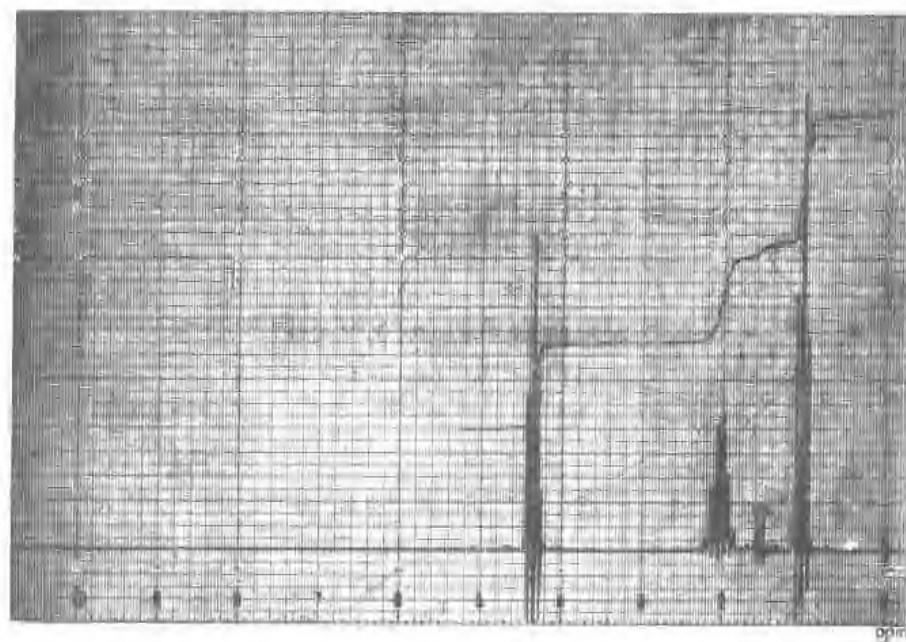


图 14 未知化合物在 D_2O 中的 NMR 谱

48049