



爱慕课
www.imoo985.com



全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材

供药学类专业用

波谱解析 技术的应用

□ 主编 冯卫生

在线学习版

教学资源 ⊙ 练习测试
互动教学 ⊙ 智能学习

中国医药科技出版社



全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材

波谱解析技术的应用

(供药学类专业用)

主 编 冯卫生

副主编 张羽男 贾 陆 杨炳友 田 燕

编 者 (以姓氏笔画为序)

么焕开 (徐州医学院)

田 燕 (大连医科大学药学院)

田海英 (长治医学院)

冯卫生 (河南中医学院)

何红平 (云南中医学院)

张青松 (长沙医学院)

贾 陆 (郑州大学药学院)

韦国兵 (江西中医药大学)

田树革 (新疆医科大学)

皮慧芳 (华中科技大学同济医学院)

杨炳友 (黑龙江中医药大学)

张羽男 (佳木斯大学药学院)

张艳丽 (河南中医学院)

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书是全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材之一。本教材系统阐述了波谱解析技术的基本原理和应用。全书共分为十一章，第一章介绍了波谱解析技术的理论知识和发展趋势；第二至十一章，分别介绍了天然药物中各类化学成分的波谱规律与特征，并引入大量案例详细阐述结构解析过程。同时，为丰富教学资源，增强教学互动，更好地满足教学需要，本教材免费配套在线学习平台（含电子教材、教学课件、图片、视频和习题集），欢迎广大师生使用。

本书可供药学本科生及研究生使用，也可以供从事药学工作的科研人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

波谱解析技术的应用 / 冯卫生主编. —北京：中国医药科技出版社，2016.1

全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5067-7887-9

I. ①波… II. ①冯… III. ①波谱分析-医学院校-教材 IV. ①O657.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 011993 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行：010-62227427 邮购：010-62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 15 $\frac{3}{4}$

字数 350 千字

版次 2016 年 1 月第 1 版

印次 2016 年 1 月第 1 次印刷

印刷 三河市百盛印装有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-7887-9

定价 33.00 元

版权所有 盗版必究

举报电话：010-62228771

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材

出版说明

全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材,是在深入贯彻教育部有关教育教学改革和我国医药卫生体制改革新精神,进一步落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要》(2010-2020年)的形势下,结合教育部的专业培养目标和全国医学院校培养应用型、创新型药学专门人才的教学实际,在教育部、国家卫生和计划生育委员会、国家食品药品监督管理总局的支持下,由中国医药科技出版社组织全国近100所高等医学院校约400位具有丰富教学经验和较高学术水平的专家教授悉心编撰而成。本套教材的编写,注重理论知识与实践应用相结合、药学与医学知识相结合,强化培养学生的实践能力和创新能力,满足行业发展的需要。

本套教材主要特点如下:

1. 强化理论与实践相结合,满足培养应用型人才需求

针对培养医药卫生行业应用型药学人才的需求,本套教材克服以往教材重理论轻实践、重化工轻医学的不足,在介绍理论知识的同时,注重引入与药品生产、质检、使用、流通等相关的“实例分析/案例解析”内容,以培养学生理论联系实际的应用能力和分析问题、解决问题的能力,并做到理论知识深入浅出、难度适宜。

2. 切合医学院校教学实际,突显教材内容的针对性和适应性

本套教材的编者分别来自全国近100所高等医学院校教学、科研、医疗一线实践经验丰富、学术水平较高的专家教授,在编写教材过程中,编者们始终坚持从全国各医学院校药学教学和人才培养需求以及药学专业就业岗位的实际要求出发,从而保证教材内容具有较强的针对性、适应性和权威性。

3. 紧跟学科发展、适应行业规范要求,具有先进性和行业特色

教材内容既紧跟学科发展,及时吸收新知识,又体现国家药品标准[《中国药典》(2015年版)]、药品管理相关法律法规及行业规范和2015年版《国家执业药师资格考试》(《大纲》、《指南》)的要求,同时做到专业课程教材内容与就业岗位的知识 and 能力要求相对接,满足药学教育教学适应医药卫生事业发展要求。

4. 创新编写模式,提升学习能力

在遵循“三基、五性、三特定”教材建设规律的基础上,在必设“实例分析/案例解析”

模块的同时，还引入“学习导引”“知识链接”“知识拓展”“练习题”（“思考题”）等编写模块，以增强教材内容的指导性、可读性和趣味性，培养学生学习的自觉性和主动性，提升学生学习能力。

5. 搭建在线学习平台，丰富教学资源、促进信息化教学

本套教材在编写出版纸质教材的同时，均免费为师生搭建与纸质教材相配套的“爱慕课”在线学习平台（含数字教材、教学课件、图片、视频、动画及练习题等），使教学资源更加丰富和多样化、立体化，更好地满足在线教学信息发布、师生答疑互动及学生在线测试等教学需求，提升教学管理水平，促进学生自主学习，为提高教育教学水平和质量提供支撑。

本套教材共计 29 门理论课程的主干教材和 9 门配套的实验指导教材，将于 2016 年 1 月由中国医药科技出版社出版发行。主要供全国普通高等医学院校药学类专业教学使用，也可供医药行业从业人员学习参考。

编写出版本套高质量的教材，得到了全国知名药学专家的精心指导，以及各有关院校领导和编者的大力支持，在此一并表示衷心感谢。希望本套教材的出版，将会受到广大师生的欢迎，对促进我国普通高等医学院校药学类专业教育教学改革和药学类专业人才培养作出积极贡献。希望广大师生在教学中积极使用本套教材，并提出宝贵意见，以便修订完善，共同打造精品教材。

中国医药科技出版社
2016 年 1 月

全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材

书 目

序号	教材名称	主编	ISBN
1	高等数学	艾国平 李宗学	978 - 7 - 5067 - 7894 - 7
2	物理学	章新友 白翠珍	978 - 7 - 5067 - 7902 - 9
3	物理化学	高 静 马丽英	978 - 7 - 5067 - 7903 - 6
4	无机化学	刘 君 张爱平	978 - 7 - 5067 - 7904 - 3
5	分析化学	高金波 吴 红	978 - 7 - 5067 - 7905 - 0
6	仪器分析	吕玉光	978 - 7 - 5067 - 7890 - 9
7	有机化学	赵正保 项光亚	978 - 7 - 5067 - 7906 - 7
8	人体解剖生理学	李富德 梅仁彪	978 - 7 - 5067 - 7895 - 4
9	微生物学与免疫学	张雄鹰	978 - 7 - 5067 - 7897 - 8
10	临床医学概论	高明奇 尹忠诚	978 - 7 - 5067 - 7898 - 5
11	生物化学	杨 红 郑晓珂	978 - 7 - 5067 - 7899 - 2
12	药理学	魏敏杰 周 红	978 - 7 - 5067 - 7900 - 5
13	临床药物治疗学	曹 霞 陈美娟	978 - 7 - 5067 - 7901 - 2
14	临床药理学	印晓星 张庆柱	978 - 7 - 5067 - 7889 - 3
15	药物毒理学	宋丽华	978 - 7 - 5067 - 7891 - 6
16	天然药物化学	阮汉利 张 宇	978 - 7 - 5067 - 7908 - 1
17	药物化学	孟繁浩 李柱来	978 - 7 - 5067 - 7907 - 4
18	药物分析	张振秋 马 宁	978 - 7 - 5067 - 7896 - 1
19	药用植物学	董诚明 王丽红	978 - 7 - 5067 - 7860 - 2
20	生药学	张东方 税丕先	978 - 7 - 5067 - 7861 - 9
21	药剂学	孟胜男 胡容峰	978 - 7 - 5067 - 7881 - 7
22	生物药剂学与药物动力学	张淑秋 王建新	978 - 7 - 5067 - 7882 - 4
23	药物制剂设备	王 沛	978 - 7 - 5067 - 7893 - 0
24	中医药学概要	周 晔 张金莲	978 - 7 - 5067 - 7883 - 1
25	药事管理学	田 侃 吕雄文	978 - 7 - 5067 - 7884 - 8
26	药物设计学	姜凤超	978 - 7 - 5067 - 7885 - 5
27	生物技术制药	冯美卿	978 - 7 - 5067 - 7886 - 2
28	波谱解析技术的应用	冯卫生	978 - 7 - 5067 - 7887 - 9
29	药学服务实务	许杜娟	978 - 7 - 5067 - 7888 - 6

注：29 门主干教材均配套有中国医药科技出版社“爱慕课”在线学习平台。

全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材
配套教材书目

序号	教材名称	主编	ISBN
1	物理化学实验指导	高 静 马丽英	978 -7 -5067 -8006 -3
2	分析化学实验指导	高金波 吴 红	978 -7 -5067 -7933 -3
3	生物化学实验指导	杨 红	978 -7 -5067 -7929 -6
4	药理学实验指导	周 红 魏敏杰	978 -7 -5067 -7931 -9
5	药物化学实验指导	李柱来 孟繁浩	978 -7 -5067 -7928 -9
6	药物分析实验指导	张振秋 马 宁	978 -7 -5067 -7927 -2
7	仪器分析实验指导	余邦良	978 -7 -5067 -7932 -6
8	生药学实验指导	张东方 税丕先	978 -7 -5067 -7930 -2
9	药剂学实验指导	孟胜男 胡容峰	978 -7 -5067 -7934 -0

前言

PREFACE

本教材是全国普通高等医学院校药学类专业“十三五”规划教材之一。本教材的编写紧密结合全国高等医学院校药学类专业教育教学改革的要求,满足培养应用型、服务型药学人才的需要,将波谱解析技术的发展和本科生教材的特点相融合,使学生适应药品生产、质量检验和药学服务等工作岗位的要求。

波谱解析技术的应用涉及医药、生物、环境、食品、材料等众多领域,具有很强的实用价值,尤其在天然药物化学成分研究中具有重要地位。本教材旨在培养学生掌握天然化合物波谱解析的基本概念、原理和规律,并能综合运用各种光谱技术对天然药物化学成分进行结构解析。由于天然化合物种类繁多,结构抽象,不同类型化合物波谱特征复杂,初学者会觉得所学内容枯燥、晦涩难懂,没有把知识付诸实践的概念,只是单纯地学习基础知识,机械记忆波谱解析的基本概念和理论,所以学生感觉学习难度较大。本教材在专业知识上力求通俗易懂,引导初学者理论联系实际由浅入深地逐渐掌握天然有机化合物波谱解析方法。

本教材共分十一章,第一章介绍了波谱解析技术的理论知识和发展趋势;第二至十一章,分别介绍了天然药物中各类化学成分波谱规律,并选用在天然药物中分布广泛、结构简单、结构规律明显的代表性化合物,结合大量图谱,详细介绍了波谱解析方法。本书可作为高等医学院校药学类各专业本科生的教学用书,同时也可作为研究生及广大医药工作者的参考书。

在本教材编写过程中得到了各位编委和相关院校的大力支持,兄弟院校的许多同仁也对本书的编写提出了宝贵的意见和建议,在此我们一并表示由衷的感谢!

虽然我们尽了最大努力,但书中定有不当及谬误之处,敬请广大读者提出宝贵意见,以便再版时修订和完善。

编者

2015年10月

目录

CONTENTS

第一章 绪 论	1
第一节 天然化合物波谱解析的一般方法	1
第二节 核磁共振氢谱在结构鉴定中的应用	2
一、 ^1H -NMR 谱的化学位移	3
二、 ^1H -NMR 谱的偶合常数	7
三、 ^1H -NMR 谱的测定技术	11
四、NMR 测试常用氘代试剂	14
第三节 核磁共振碳谱在结构鉴定中的应用	15
一、影响 ^{13}C -NMR 谱化学位移的主要因素	15
二、不同类型碳的化学位移	16
三、 ^{13}C -NMR 谱常用去偶技术	17
第四节 二维核磁共振谱在结构鉴定中的应用	19
第五节 其他波谱法在结构鉴定中的应用	22
一、质谱法	22
二、紫外光谱	24
三、红外光谱	25
四、旋光光谱、圆二色谱	25
五、X 射线衍射法	28
第二章 酚酸类化合物	30
第一节 结构特点与波谱规律	30
第二节 结构解析实例	31
第三章 香豆素类化合物	41
第一节 结构特点与波谱规律	41
一、香豆素类化合物的紫外光谱特征	41

二、香豆素类化合物的红外光谱特征	42
三、香豆素类化合物的质谱特征	42
四、香豆素类化合物的核磁共振氢谱特征	43
五、香豆素类化合物的核磁共振碳谱特征	45
第二节 结构解析实例	46
第四章 木脂素类化合物	61
第一节 结构特点与波谱规律	61
一、木脂素类化合物的核磁共振谱特征	61
二、木脂素类化合物的紫外光谱特征	66
三、木脂素类化合物的红外光谱特征	66
四、木脂素类化合物的质谱特征	66
第二节 结构解析实例	67
第五章 黄酮类化合物	86
第一节 结构特点与波谱规律	86
一、黄酮类化合物的结构特点	86
二、黄酮类化合物的波谱特征	86
第二节 结构解析实例	91
第六章 醌类化合物	112
第一节 结构特点与波谱规律	112
一、醌类化合物的紫外光谱特征	112
二、醌类化合物的红外光谱特征	112
三、醌类化合物的 ¹ H-NMR 谱特征	113
四、醌类化合物的 ¹³ C-NMR 谱特征	114
五、醌类化合物的 MS 谱特征	116
第二节 结构解析实例	117
第七章 萜类化合物	129
第一节 结构特点与波谱规律	129
一、环烯醚萜类化合物的波谱特征	129
二、二萜类化合物的波谱特征	130
三、三萜类化合物的波谱特征	132
第二节 结构解析实例	133

第八章 甾体类化合物	147
第一节 结构特点与波谱规律	147
一、甾体皂苷类化合物的波谱特征	148
二、强心苷类化合物的波谱特征	150
三、醉茄内酯类化合物的波谱特征	151
四、植物甾醇类化合物的波谱特征	152
五、 C_{21} 甾化合物的波谱特征	154
第二节 结构解析实例	155
第九章 生物碱类化合物	179
第一节 结构特点与波谱规律	179
一、生物碱的紫外光谱特征	179
二、生物碱的红外光谱特征	180
三、生物碱的质谱特征	181
四、生物碱的核磁共振谱特征	185
第二节 结构解析实例	186
第十章 糖苷类化合物	195
第一节 结构特点与波谱规律	195
一、分子量的测定	195
二、糖种类的鉴定	195
三、糖数目的确定	197
四、苷键构型的确定	197
五、单糖之间以及糖与苷元连接位置的确定	199
六、糖与糖之间连接顺序的测定	199
第二节 结构解析实例	200
第十一章 其他类化合物	215
第一节 波谱解析规律	215
一、饱和脂肪酸及其类似物	215
二、简单苯取代类化合物	216
第二节 结构解析实例	217
参考文献	237

第一章 绪 论

学习导引

知识要求

1. 掌握 ^1H -NMR 谱化学位移、耦合常数； ^{13}C -NMR 谱化学位移的主要影响因素。
2. 熟悉 2D-NMR 在化合物解析过程中的作用。
3. 了解 紫外光谱、红外光谱及质谱法在化合物解析过程中的作用。

能力要求

1. 熟练掌握四大光谱的用法。
2. 学会综合应用波谱技术解析化合物结构。

第一节 天然化合物波谱解析的一般方法

天然药物来源于植物、动物、矿物、微生物和海洋生物等，并以植物为主，种类繁多，尤其在中草药的临床应用方面具有悠久的历史和丰富的经验，是一个亟待发掘、整理、提高的巨大宝库。因此，从中草药中发现结构新颖，具有显著生理活性的天然产物是天然药物化学研究的主要任务。这已经成为我国新药开发的重要研究方向。

第三次全国中药资源普查统计结果表明，我国已鉴定且有学名的中药有 12807 种，其中植物药为 11146 种，动物药为 1581 种，矿物药为 80 余种。随着科学技术的进步和医疗实践的发展，还会发现更多的中药资源。随着国际交流的发展和当今世界对天然药物的重新认识和重视，世界植物药市场正在迅猛扩张，同时中医药的价值也越来越受到世界的瞩目。

天然产物化学类型丰富，包括糖类、苷类、醌类、苯丙素类、香豆素、木脂素、黄酮、萜类、挥发油、皂苷、甾体、生物碱、鞣质、有机酸、油脂、蜡、氨基酸、蛋白质、酶、色素、维生素、树脂、无机盐和微量元素等。从天然药物中经过提取、分离、精制得到的有效成分，必须鉴定或测定其化学结构，才可能为深入探讨有效成分的生物活性、构效关系、体内代谢以及进行结构改造、人工合成等研究提供必要的依据。天然药物中的化学成分无论是数量上还是结构类型上均很复杂，这无疑给天然药物化学研究，如分离技术与方法、结构测定与解析等，带来了很大的难度。以往的天然药物化学研究存在方法陈旧、设备落后、效率极低、周期很长等不足。近十几年来，随着科学技术的发展，一些新理论、新方法、新技术、新设备等不断地被引用，使以前阻碍中药化学研究的问题正在不断地得到解决。

紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible absorption spectrum, UV) 是指有机化合物吸收紫外光或可见光后, 发生电子跃迁而形成的吸收光谱。常用于判断分子内的共轭系统情况。在天然有机化合物结构解析中, 本法对含共轭体系较长的有机分子如苯丙素类、醌类和黄酮类有一定的价值。尤其在黄酮类化合物结构解析时, 将加入诊断试剂前后的 UV 光谱进行对照, 必要时结合显色反应是进行黄酮结构鉴定的经典方法。

红外光谱 (infrared spectra, IR) 是以连续波长 (波数 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 之间) 的红外线为光源照射样品后, 测得的吸收光谱。主要用于羟基、羰基、苯环、双键等官能团的确认。在天然有机化合物结构解析中, 本法对蒽醌类化学成分的 α -羟基数目及位置的确认、甲型和乙型强心苷元的区别有一定的价值。

由于 UV 和 IR 只能给出分子中部分结构的信息, 不能给出整个分子的结构信息, 能提供化合物的结构信息较少, 所以单独使用 UV 和 IR 不能确定分子结构, 必须与 NMR 谱、MS 谱以及其他理化方法结合才能得到可靠的结论。

近年来核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 技术已成为确定天然有机化合物结构的主要手段, NMR 谱能提供分子中有关氢质子及碳原子的类型、数目、相互连接方式、周围化学环境以及构型、构象等结构信息。尤其是超导核磁共振技术的普及和各种一维、二维核磁共振技术的不断应用和日趋完善, 使其具备了灵敏度高、选择性强、用量少及快速、简便的优点, 大大加快了确定化合物结构的速度并提高了准确性。因此在进行天然化合物的结构测定时, NMR 谱已经成为结构研究的主要手段。

质谱 (mass spectrometry, MS) 是利用一定的电离方法将有机化合物分子进行电离、裂解, 并将所产生各种离子质量与电荷的比值 (m/z) 按照由小到大的顺序排列而成的图谱, 是目前确定分子式最常用的方法。运用高分辨的质谱还可获得化合物的分子式; 用碎片峰结合分子离子峰推测结构; 运用串联质谱技术还可以达到对混合离子信息进行分离后再鉴定的目的。

需要说明的是, 虽然近现代各种波谱法在鉴定中药有效成分的化学结构中发挥着极为重要的作用, 而经典的化学方法由于所需的样品量大, 花费时间多, 工作量大而复杂, 故渐少应用, 但是这并不意味着不再需要经典的化学方法。正确的方法是灵活运用两种方法, 使它们相互补充、相互印证, 以达到快速而准确无误地鉴定或推测天然化合物结构的目的。

第二节 核磁共振氢谱在结构鉴定中的应用

核磁共振系指原子核的磁共振现象。将磁性原子核放入强磁场后, 用适宜频率的电磁波照射, 它们会吸收能量, 发生原子核能级跃迁, 同时产生核磁共振信号。核磁共振的研究对象是针对具有磁矩的原子核, 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相关, 只有当自旋量子数为 $1/2$ 时 (如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等), 其核磁共振的谱线较窄, 适宜于核磁共振的检测。核磁共振氢谱 (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR) 是氢质子在外加磁场中吸收不同频率电磁波后产生的共振吸收峰。 ^1H -NMR 谱能提供的结构信息参数主要是: 化学位移 (chemical shift), 用 δ 表示, 能够确定峰位, 判定氢的类型和化学环境; 质子峰面积值, 反映质子的相对数目; 偶合常数 (coupling constant), 用 J 表示, 表明核与核之间的关系。总之, 核磁共振氢谱可提供分子中质子的类型、连接方式以及数目等结构信息。

一、 ^1H -NMR 谱的化学位移

不同类型氢核因所处化学环境不同,共振峰将分别出现在磁场的不同区域。当照射频率为 60MHz 时,这个区域为 $14092 \pm 0.1141\text{G}$,即只在一个很小的范围内变动,故精确测定其绝对值相当困难。实际工作中多将待测氢核共振峰所在位置(以磁场强度或对应的共振频率表示)与某基准物氢核共振峰所在位置进行比较,求其相对距离,称之为化学位移(chemical shift, δ)。

$$\delta = [(\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{ref}}) / \nu_0] \times 10^6$$

式中, ν_{sample} , 试样吸收频率; ν_{ref} , 基准物氢核的吸收频率; ν_0 , 照射试样用的电磁辐射频率。

知识链接

1950 年 W. G. Proctor 和当时旅美学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。

化学位移采用与测试仪器工作频率和磁场强度绝对值无关的标度 δ 值来表示, δ 值的大小决定于屏蔽常数 σ 的大小。 δ 是无量纲的,曾经以 ppm 为单位 ($1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6}$),现在已经不用,只保留其数值。目前通常使用四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)作参考化合物,规定 $\delta_{\text{TMS}} = 0$ 。与一般化合物相比, TMS 中甲基上氢、碳原子核外电子的屏蔽作用都很强,因此,无论氢谱或碳谱,一般化合物的信号都出现在 TMS 峰的左边,按照“左正右负”的规定,一般化合物的各个基团的 δ 为正值。TMS 沸点低,容易从样品中除去,利于样品的回收,且其化学稳定性好,与样品分子不会发生缔合。天然化合物的 ^1H -NMR 谱化学位移多数在 0~20 范围内。

(一) 影响 ^1H -NMR 谱化学位移的主要因素

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为氢原子核外 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)的作用称之为屏蔽效应;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。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方面进行讨论。

1. 取代基电负性 化学位移受电子屏蔽效应的影响,而电子屏蔽效应的强弱则取决于氢核外围的电子云密度,后者又受与氢核相连的原子或原子团的电负性强弱的影响。以甲基的衍生物为例:

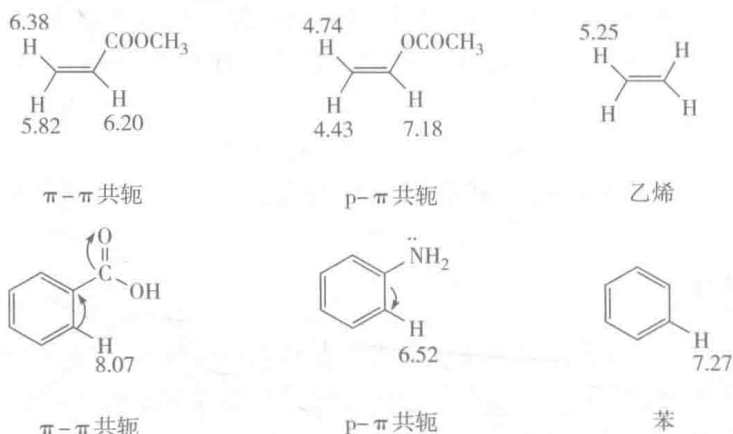
化合物:	CH_3F	CH_3OCH_3	CH_3Cl	CH_3I	CH_3CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	CH_3Li
δ :	4.26	3.24	3.05	2.16	0.88	0	-1.95

显然,随着相连基团电负性的增加, CH_3 氢核外围电子云密度不断降低,故化学位移值不断增大。

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,相隔 3 个 C 以上可忽略。除此之外当有多个取代基时,诱导效应还具有加和性。

对芳香氢来说,取代基的作用和上面讨论的不一样,此时需要同时考虑诱导效应和共轭效应。

2. 共轭效应 (conjugative effect, C 效应) 在具有多重键或共轭多重键的分子体系中, 由于 π 电子的转移导致某基团电子云密度和磁屏蔽的改变, 此种效应称为共轭效应。共轭效应包括 $p-\pi$ 共轭和 $\pi-\pi$ 共轭两种类型, 需要注意的是这两种效应电子转移方向是相反的, 所以对化学位移的影响是不同的。例如:



当芳环或 $C=C$ 与 $-OR$ 、 $-C=O$ 、 $-NO_2$ 等吸电、供电基团相连时, δ 值发生相应的变化, 而且这种效应具有加和性。例如:



3. 相连碳原子的杂化状态 (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%, 使键电子更靠近碳原子, 因此对相连的氢质子的去屏蔽作用也增加, 即共振位置移向低场。至于炔氢相对烯氢处于较高场, 芳环氢相对于烯氢处于较低场, 则是由于磁各向异性效应所致。

4. 磁各向异性效应 (magnetic anisotropic effect) 乙烯氢的 δ 值为 5.23, 苯环氢的 δ 值为 7.3, 而它们的碳原子都是 sp^2 杂化, 有人计算过, 若无别的影响, 仅从 sp^2 杂化考虑, 苯环氢的 δ 值应该大约为 5.7, 但其实际出现在远比烯氢共振峰低的磁场处, 原因在于化学键尤其是 π 键, 使其电子的流动产生一个小的诱导磁场, 并通过空间影响到邻近的氢核。在电子云分布不是球形对称时, 这种影响在化学键周围也是不对称的, 有的地方与外加磁场方向一致, 将增强外加磁场, 并使该处氢核共振峰向低磁场方向位移, 故化学位移值增大; 有的地方则与外加磁场方向相反, 将会削弱外加磁场, 并使该处氢核共振峰移向高场, 故化学位移值减小, 上述两种效应叫作磁的各向异性效应, π 电子环流产生的磁各向异性效应是通过空间传递的, 不是通过化学键传递的。

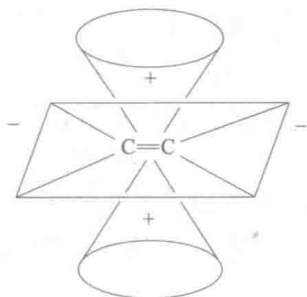


图 1-1 双键的磁各向异性

(1) $C=X$ 基团 ($X=C, N, O, S$) 中磁的各向异性效应 以乙烯为例, 在外加磁场中, 双键 π 电子环流产生的磁的各向异性效应如图 1-1 所示。即双键平面的上下方为正屏蔽区 (+), 平面周围则为负屏蔽区 (-)。烯烃氢核因正好位于 $C=C$ 键 π 电子云的负屏蔽区 (-), 故其共振峰移向低场, δ 值较大, 为 4.5~4.7。

醛基氢核除与烯烃氢核相同位于双键 π 电子环流的负屏

蔽区, 还受相连氧原子强烈电负性的影响, 故其共振峰位将移向更低场, δ 值在 9.4~10.0 处, 易于识别。

(2) 环状共轭体系的环电流效应 以苯环为例, 情况与双键类似 (图 1-2)。苯环六个 π 电子形成一个首尾闭合的大 π 键。苯环平面上下方为正屏蔽区, 平面周围为负屏蔽区。苯环氢因位于负屏蔽区, 故共振峰也移向低场, δ 值较大。与孤立的 $C=C$ 双键不同, 苯环是环状的离域 π 电子形成的环电流, 其磁的各向异性效应要比双键强得多, 故其 δ 值比一般烯氢更大, 约为 6.0~9.0。

不仅仅是苯环, 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。如果氢核在环的上、下方会受到强烈的屏蔽作用, 这时氢的信号峰在高场方向, 甚至 δ 值可小于零; 若在环的侧面则受到强烈的去屏蔽作用, 这时氢核在低场方向出峰, δ 值较大。例如图 1-3 环状结构中 $\delta_{H_a}=9.28$, $\delta_{H_b}=-2.99$ 。

(3) 碳碳三键的各向异性效应 炔烃分子为直线型, 形成对称圆筒状的 π 电子环流, 其上氢核正好位于 π 电子环流形成的诱导磁场的正屏蔽区, 如图 1-4 所示, 故 δ 值移向高场, 小于烯氢, 约为 1.8~3.0。

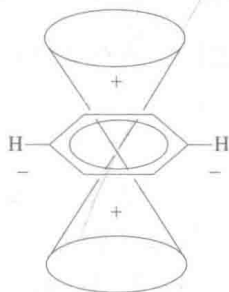


图 1-2 苯环的环电流效应

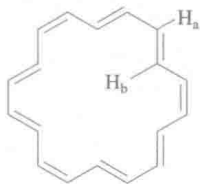


图 1-3 环状共轭体系的环电流效应

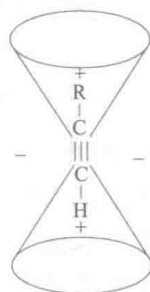


图 1-4 三键的屏蔽作用

(4) 单键的磁各向异性效应 $C-C$ 单键也有磁的各向异性效应, 但要比 π 电子环流的影响弱得多。如图 1-5 所示, 因 $C-C$ 键为负屏蔽圆锥的轴, 故当烷基相继取代甲烷的氢原子后, 剩下的氢核所受的负屏蔽效应即逐渐增大, 故 δ 值移向低场。

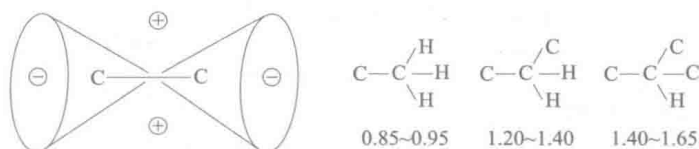


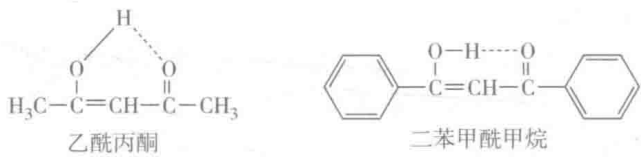
图 1-5 单键的屏蔽作用

5. 相邻基团电偶极和范德华效应 当分子内有强极性基团 (如硝基、羟基) 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, 从而影响其他核的屏蔽常数。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_d 减小, 共振移向低场。

6. 溶剂效应 (solvent effect) 由于在不同的溶剂中样品分子受到的磁感应强度不同, 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以外, 峰型还可能变化。

7. 氢键效应 (hydrogen bond effect) 氢键缔合的氢核与不成氢键缔合时比较, 其电子屏蔽作用减小, 吸收峰将移向低场, δ 值增大。

分子间氢键的形成及缔合程度取决于试样浓度、溶剂性能、温度等。显然, 试样浓度越高, 则分子间氢键缔合程度越大, δ 值也越大。而当试样用惰性溶剂稀释时, 则因分子间氢键缔合程度的降低, 吸收峰将相应向高场方向位移, 故 δ 值不断减小。温度的变化也会影响相应氢核的化学位移, 高温时小分子热运动加剧, 不利于氢键的形成。除分子间氢键外, 分子内氢键的形成也对氢核的化学位移有很大的影响。例如, β -二酮有酮式和烯醇式两种互变异构体, 其烯醇式结构由于能形成共轭六元环分子内氢键, 故其烯醇式质子的化学位移很大, 可以达到 $\delta=16$ 左右。因此, 乙酰丙酮和二苯甲酰甲烷的烯醇式羟基上氢核的共振峰分别位于 $\delta=15$ 和 $\delta=16.6$ 处。

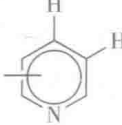


对于分子内氢键缔合, 浓度的变化并不影响形成氢键的两个基团的碰撞概率, 故对氢键强度的影响甚微, 据此可与分子间氢键缔合相区别。但温度升高将使基团的振动加剧, 不利于氢键的形成, 因此随温度的升高, 活泼氢的化学位移将向高场移动。

(二) 不同氢质子的¹H-NMR 谱化学位移

各类型氢核因所处化学环境不同, 共振信号将分别出现在磁场的某个特定区域, 即具有不同的化学位移值。根据影响化学位移值的因素可知, 与芳环、叁键、羰基、双键、单键和 π 键碳原子相连的 H, δ 值大小顺序为: 醛基 H>芳环 H>双键 H>炔 H>单键 H。常见官能团¹H-NMR 的化学位移值范围见表 1-1。

表 1-1 常见官能团¹H-NMR 的化学位移值范围

官能团	δ_H	官能团	δ_H
$-(CH_2)_n-CH_3$	0.87	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-CH_2-O- \\ \diagdown \end{array}$	3.5~4.5
$\begin{array}{c} \\ -C=C-CH_3 \\ \end{array}$	1.7~2.0	$-C\equiv CH$	2.2~3.0
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-CH_3 \end{array}$	2.1~2.6	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \end{array}$	4.5~6.0
$\begin{array}{c} \\ -N-CH_3 \end{array}$	2.2~3.1	$-CH=CH-$	4.5~8.0
$-O-CH_3$	3.5~4.0		6.5~8.0
$\begin{array}{c} \diagup \\ -C-CH_2-C- \\ \diagdown \end{array}$	1.2~1.4		8.0~8.8
$\begin{array}{c} \diagup \\ -C-CH_2-N- \\ \diagdown \end{array}$	2.3~3.5		6.5~7.3