



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

Organic Chemistry

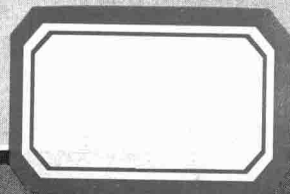
第三版·下册

王积涛 王永梅 张宝申 胡青眉 庞美丽 / 编著

南开大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



有机化学

Organic Chemistry

第三版·下册

王积涛 王永梅 张宝申 胡霄眉 庞美丽 / 编著



南开大学出版社

目 录

第十二章 核磁共振和质谱	(419)	第十三章 红外与紫外光谱	(454)
12.1 核磁共振基本原理	(419)	13.1 分子运动与电磁辐射	(454)
12.2 屏蔽效应和化学位移	(421)	一、电磁波	(454)
一、屏蔽效应	(421)	二、分子运动与电磁辐射	(455)
二、化学位移	(422)	13.2 分子的振动与红外吸收	(455)
12.3 影响化学位移的因素	(423)	13.3 键的性质与红外吸收	(456)
一、诱导效应	(423)	一、键的性质与红外吸收的关系	(456)
二、各向异性	(423)	二、影响红外吸收的主要因素	(456)
三、氢键的影响	(424)	13.4 红外光谱仪和红外谱图	(457)
四、常见化合物的化学位移范围	(425)	一、红外光谱仪	(457)
12.4 自旋偶合—裂分	(425)	二、红外谱图	(458)
一、两个相邻氢的偶合	(425)	13.5 不同官能团在红外频区的特征 吸收	(458)
二、偶合常数	(426)	13.6 典型红外谱图	(460)
三、多个相同氢与相邻氢的偶合	(428)	一、烷、烯、炔	(460)
四、积分面积比和分裂峰的相对强度	(429)	二、芳烃	(462)
12.5 ^1H NMR 谱图分析	(429)	三、醇、酚、醚	(462)
12.6 ^{13}C NMR 波谱	(432)	四、羰基化合物	(464)
一、质子去偶 ^{13}C NMR 波谱	(432)	13.7 红外谱图解析实例	(467)
二、 ^{13}C NMR 化学位移	(432)	13.8 紫外光谱的一般概念	(469)
三、偏共振去偶 ^{13}C NMR 波谱	(434)	一、电子跃迁	(469)
四、用 ^{13}C NMR 测定分子结构	(434)	二、紫外光谱图	(470)
12.7 质谱基本原理	(438)	13.9 分子结构与紫外吸收的关系	(471)
一、质谱仪	(438)	一、共轭的影响	(471)
二、质谱图	(440)	二、取代基的影响	(472)
12.8 分子离子和相对分子质量及 分子式的确定	(440)	三、 λ_{max} 的计算规律	(472)
一、分子离子和相对分子质量	(440)	13.10 芳香化合物的紫外吸收光谱	(474)
二、分子式的确定	(440)	13.11 紫外光谱的应用	(474)
12.9 碎片离子和分子结构的推断	(442)	习题	(475)
一、离子分裂的一般规律	(442)	第十四章 羧酸	(480)
二、几类化合物离子分裂及质谱	(442)	14.1 羧酸的命名、物理性质和波谱 性质	(480)
三、利用质谱推断结构	(446)	一、命名	(480)
习题	(447)	二、物理性质	(481)

三、波谱性质	(482)	二、酯	(519)
14.2 酸性	(483)	三、腈	(519)
一、酸性强度	(483)	15.6 还原反应	(520)
二、取代基对酸性的影响	(483)	一、酰氯	(520)
14.3 羧酸的化学反应	(486)	二、酯	(520)
一、与碱的反应及羧酸盐	(486)	三、酰胺和腈	(521)
二、羰基的反应	(488)	15.7 酯的热消去反应	(522)
三、脱羧反应	(491)	习题	(523)
四、 α 卤代反应	(493)		
五、二元羧酸的酸性和热分解反应	(494)		
14.4 羧酸的制备方法	(495)	第十六章 羧酸衍生物涉及碳负离子的	
一、氧化法	(495)	反应及在合成中的应用	(529)
二、腈的水解	(496)	16.1 α 氢的酸性和互变异构	(529)
三、由格氏试剂合成	(496)	一、一些化合物 α 氢的酸性	(529)
四、油脂水解(高级脂肪酸的来源)	(497)	二、互变异构	(530)
五、酚酸的制备方法	(497)	16.2 酯缩合反应及在合成中的应用	(531)
14.5 羟基酸	(499)	一、酯缩合反应	(531)
一、来源与制备	(499)	二、交叉酯缩合	(532)
二、化学反应	(500)	三、酯缩合反应在合成中的应用	(534)
习题	(500)	16.3 丙二酸二乙酯、“三乙”和其他	
		酸性氢化化合物的 α 碳负离子的	
		亲核取代反应及在合成中的应用	(535)
第十五章 羧酸衍生物	(506)	一、丙二酸二乙酯的烃基化及在合成	
15.1 结构和命名	(506)	中的应用	(535)
一、结构	(506)	二、“三乙”的烃基化及在合成中的	
二、命名	(507)	应用	(537)
15.2 物理性质及波谱性质	(508)	三、酯缩合产物和其他双重 α 氢化合	
一、物理性质	(508)	物的烃基化及在合成中的应用	(539)
二、波谱性质	(508)	四、羧酸、酯、腈 α 碳负离子的生成、	
15.3 羧酸衍生物的取代反应及相互		反应和应用	(540)
转化	(511)	16.4 丙二酸二乙酯、“三乙”和其他	
一、酰氯的取代反应	(511)	酸性氢化化合物的 α 碳负离子的	
二、酸酐的取代反应	(512)	亲核加成反应及在合成中的应用	(541)
三、酯的取代反应	(513)	一、克脑文盖尔(Knoevenagel)反应	(541)
四、酰胺和腈的类似反应	(514)	二、迈克尔(Michael)加成	(542)
五、羧酸衍生物的相互转化	(515)	三、瑞佛马斯基(Reformatsky)反应	(544)
15.4 亲核取代反应机理和反应活性	(516)	四、达尔森(Darzen)反应	(545)
一、亲核取代反应机理	(516)	五、普尔金(Perkin)反应	(546)
二、反应活性	(517)		
15.5 与金属试剂的反应	(518)		
一、酰氯	(518)		

习题	(547)	18.2 环加成反应	(596)
第十七章 胺	(551)	一、[4+2]环加成	(596)
17.1 分类、结构及命名	(551)	二、[2+2]环加成	(600)
一、分类	(551)	18.3 σ 迁移	(601)
二、结构	(551)	一、一般概念	(601)
三、命名	(552)	二、氢的[1, <i>j</i>]迁移	(602)
17.2 物理性质和波谱性质	(553)	三、碳的[1, <i>j</i>]迁移	(603)
一、物理性质	(553)	四、[3,3] σ 迁移	(604)
二、波谱性质	(554)	习题	(607)
17.3 胺的制备	(556)	第十九章 碳水化合物	(611)
一、卤代烃氨解	(556)	19.1 概论	(611)
二、盖布瑞尔(Gabriel)合成	(557)	19.2 单糖的结构	(611)
三、硝基化合物还原	(557)	一、开链结构	(611)
四、腈及其他含氮化合物的还原	(559)	二、环状结构	(612)
五、霍夫曼(Hofmann)重排及类似		三、吡喃糖的构象	(616)
反应	(561)	19.3 单糖的化学反应	(617)
六、布歇尔(Bucherer)反应	(563)	一、糖苷的生成和天然糖苷	(617)
七、曼尼许(Mannich)反应	(563)	二、成醚和成酯	(618)
八、胺对映体的色谱技术拆分	(564)	三、环缩醛、环缩酮的生成	(618)
17.4 胺的化学反应	(565)	四、糖的差向异构化	(619)
一、碱性与成盐	(565)	五、成脎	(620)
二、胺的烷基化和季铵化合物	(567)	六、糖的氧化和还原	(621)
三、彻底甲基化和霍夫曼消去反应		七、糖链的增长和缩短	(623)
.....	(569)	19.4 葡萄糖结构测定	(624)
四、叔胺氧化和科浦(Cope)消去反应		一、葡萄糖开链结构构型的测定	(624)
.....	(571)	二、葡萄糖环尺寸的测定	(626)
五、酰化和磺酰化反应	(572)	19.5 双糖	(627)
六、与亚硝酸的反应	(573)	一、麦芽糖	(627)
七、烯胺的生成及其反应	(575)	二、纤维二糖	(628)
八、芳香胺环上的反应	(577)	三、乳糖	(628)
17.5 重氮化反应和重氮盐	(577)	四、蔗糖	(629)
一、重氮化反应	(577)	五、海藻糖	(630)
二、重氮基被取代的反应及在合成中		19.6 环糊精	(630)
的应用	(578)	19.7 多糖	(631)
三、偶合反应及偶氮染料	(581)	一、淀粉	(632)
四、重氮甲烷	(582)	二、纤维素	(633)
习题	(585)	三、其他重要多糖	(634)
第十八章 协同反应	(592)	19.8 与糖相关的一些天然产物	(635)
18.1 电环化反应	(592)	一、L-抗坏血酸(Vc)	(635)
一、定义及反应特点	(592)	二、与核糖、脱氧核糖相关的生物	
二、立体选择性的解释	(593)	分子	(635)
		三、糖蛋白	(635)

19.9 低聚糖固相合成	(637)	一、多肽的结构和命名	(694)
19.10 葡萄糖的酵解	(637)	二、多肽结构的测定	(695)
习题	(640)	三、多肽的合成	(698)
第二十章 杂环化合物	(643)	21.3 蛋白质	(702)
20.1 芳杂环化合物的分类和命名 ..	(643)	一、蛋白质的分类	(703)
一、五元杂环	(644)	二、蛋白质的结构	(703)
二、六元杂环	(644)	三、蛋白质的性质	(707)
三、稠杂环	(644)	四、蛋白质的代谢	(708)
20.2 五元单杂环化合物	(645)	21.4 酶	(708)
一、呋喃、噻吩、吡咯的物理性质和 结构	(645)	一、酶的定义和催化特点	(708)
二、呋喃、噻吩、吡咯的化学性质 ..	(646)	二、酶催化反应的区域选择性	(710)
三、呋喃、噻吩、吡咯的合成	(653)	三、酶催化反应的立体专一性	(711)
四、呋喃、吡咯的重要衍生物	(654)	21.5 核酸	(713)
20.3 唑	(658)	一、核酸的组成成分	(713)
一、噻唑	(658)	二、核酸的结构	(716)
二、咪唑和吡唑	(658)	三、DNA 碱基序列测定	(719)
20.4 吡啶	(659)	四、核酸的生物功能	(723)
一、吡啶的物理性质及结构	(660)	习题	(726)
二、吡啶的化学性质	(660)	第二十二章 油脂、萜、甾族化合物	(728)
20.5 喹啉和异喹啉	(666)	22.1 油脂	(728)
一、喹啉及其衍生物的制法	(666)	一、高级脂肪酸与高级脂肪酸甘油 三酯	(728)
二、异喹啉衍生物的合成	(669)	二、油脂的水解反应	(730)
三、喹啉及异喹啉的反应	(669)	三、油脂的氢化	(730)
20.6 嘧啶和嘌呤	(671)	四、油脂的氧化与酸败反应	(731)
一、嘧啶	(671)	五、高级脂肪酸甘油三酯的生理功能	(731)
二、嘌呤	(672)	22.2 脂肪酸的生物合成与降解	(732)
20.7 杂环化合物的合成	(673)	一、脂肪酸的生物合成	(732)
一、维生素 B6 中间体的合成	(673)	二、脂肪酸在体内的降解	(733)
二、2-氨基噻唑的合成	(674)	22.3 萜的定义和分类	(733)
三、3,6-二羟基哒嗪的合成	(675)	22.4 萜及其含氧衍生物	(736)
20.8 生物碱	(676)	一、单环单萜	(736)
一、生物碱的鉴定和提取	(676)	二、双环单萜	(737)
二、几种重要的生物碱	(677)	三、倍半萜、双萜等衍生物	(738)
习题	(678)	22.5 萜类化合物的合成途径	(741)
第二十一章 氨基酸、蛋白质和核酸 ..	(682)	22.6 甾族化合物	(743)
21.1 氨基酸	(682)	一、定义	(743)
一、氨基酸的结构、分类和命名	(682)	二、结构和位置编号	(743)
二、氨基酸的性质	(684)	三、胆固醇	(744)
三、氨基酸的来源与合成	(689)	四、性激素	(744)
21.2 多肽	(694)	五、肾上腺皮质激素	(746)

六、维生素 D 类	(747)	三、有机磷化合物	(762)
七、植物皂甙	(748)	23.3 过渡金属有机化合物	(764)
22.7 甾族类的生物合成	(748)	一、过渡金属有机化合物的反应类型	
一、醋源合成的生化证明	(749)	(765)
二、乙酰辅酶 A 的作用	(749)	二、过渡金属有机化合物分子中的	
22.8 前列腺素	(750)	键型	(766)
习题	(751)	三、过渡金属有机化合物在合成中的	
第二十三章 杂原子及金属有机化合物		应用	(766)
.....	(753)	四、过渡金属原子簇(Cluster)	(772)
23.1 杂原子及金属有机化合物的概念		习题	(772)
.....	(753)	问题参考答案	(774)
23.2 非过渡杂原子有机化合物	(754)	名词索引	(817)
一、有机硼化合物	(754)	人名索引	(830)
二、有机硅化合物	(757)		

第十二章 核磁共振和质谱

核磁共振(NMR)和质谱(MS)都是近年来普遍使用的仪器分析技术,对有机化学工作者是很好的结构测定工具。特别是核磁共振,它具有操作方便、分析快速、能准确测定有机分子的骨架结构等优点。随着高场仪器、多核谱仪、大容量快速计算机的出现和使用,核磁共振仪器提高到了一个新的水平,也使其测试技术,像二维(2D)傅立叶变换核磁共振、固体高分辨核磁共振、核磁共振成像等技术得到发展。核磁共振是有机化学应用最普遍的且是最好的结构分析方法,利用它可测定 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{31}P 、 ^{19}F 等你所感兴趣的各核的谱图。但由于篇幅所限本书只涉及最常见的 ^1H 和 ^{13}C 核磁谱图。

质谱只需微量样品就可提供相对分子质量、分子式和分子结构的信息。再配合其他仪器测试方法,如 NMR、IR、UV 等,能准确测定结构。质谱和色谱联用,质谱和电子计算机联用更增加了质谱的测试范围和能力,使它成为结构分析领域不可缺少的工具。

12.1 核磁共振基本原理

带电荷的质点自旋会产生磁场,磁场具有方向性,可用磁矩表示(图 12-1)。原子核作为带电荷的质点,它的自旋可以产生磁矩。但并非所有原子核自旋都具有磁矩,实验证明,只有那些原子序数或质量数为奇数的原子核自旋才具有磁矩,如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{17}O 、 ^{19}F 、 ^{29}Si 、 ^{31}P 等。组成有机化合物的主要元素是氢和碳,现以氢核为例说明核磁共振的基本原理。氢核(质子)带正电荷,自旋会产生磁矩(图 12-1)。在没有外磁场时,自旋磁矩取向是混乱的(图 12-2(a)),但在外磁场 H_0 中,它的取向分为两种:一种与外磁场平行,另一种则与外磁场方向相反(图 12-2(b))。

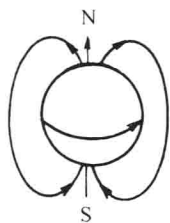


图 12-1 质子自旋产生磁矩

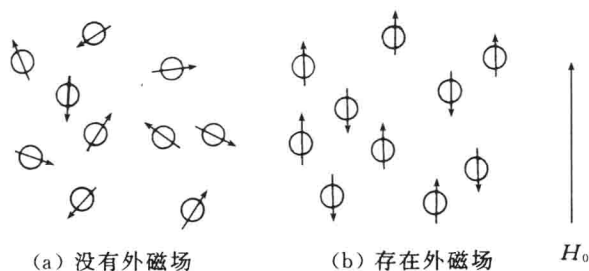


图 12-2 自旋磁矩的取向

这两种不同取向的自旋具有不同的能量。与外磁场相同取向的自旋能量较低,另一种能量较高。这两种取向的能量差 ΔE 可用式(12-1)表示:

$$\Delta E = \frac{h \cdot r}{2\pi} H \quad (12-1)$$

式中 h 为普郎克(Planck)常数; r 为磁旋比(magnetogyric ratio), 对于特定原子核, r 为一常数(如质子 r 为 2.675 0); H 为外加磁场强度。从式(12-1)可知, 两种取向的能差与外加磁场有关, 外磁场越强它们的能差越大。图 12-3 清楚地表示外加磁场强度与两种自旋的能差的关系。当外磁场强度为 H_1 时, 能差为 ΔE_1 , H_2 时能差为 ΔE_2 , 因 $H_2 > H_1$, 所以 $\Delta E_2 > \Delta E_1$ 。

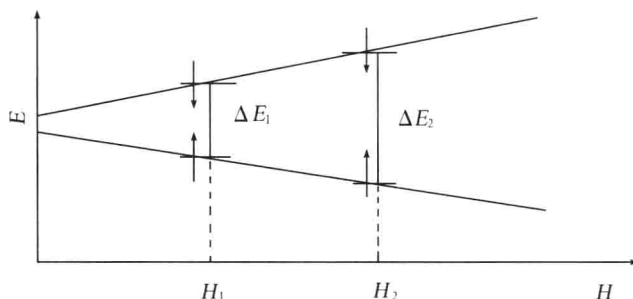


图 12-3 不同磁场强度时两种自旋的能差

与外加磁场方向相同的自旋吸收能量后可以跃迁到较高能级, 变为与外磁场方向相反的自旋。电磁辐射可以有效地提供能量。当辐射能恰好等于跃迁所需要能量时, 即 $E_{\text{辐}} = h\nu = \Delta E$, 就会发生这种自旋取向的变化, 即核磁共振。

因两种自旋状态的能差(ΔE)与外磁场强度有关, 所以发生共振的辐射频率也随外加磁场强度变化。很容易找到它们之间的关系。将式(12-1)代入 $E_{\text{辐}} = h\nu = \Delta E$ 式可得到式(12-2)。

$$h\nu = \frac{hr}{2\pi}H$$

$$\nu = \frac{r}{2\pi}H \quad (12-2)$$

由式(12-2)可求得不同磁场强度时发生共振所需的辐射频率。如果固定磁场强度, 根据式(12-2)可求出共振所需频率。如外加磁场强度为 1.409 2T, 辐射频率 ν 应为 $2.675 0 / (2\pi \times 1.409 2) = 60\text{MHz}$ 。同样, 若固定辐射频率也可求出外磁场强度。

目前核磁共振主要有两种操作方式: 固定磁场扫频和固定辐射频率扫场。后者操作方便较为通用。

常用核磁共振仪结构示意图如图 12-4。

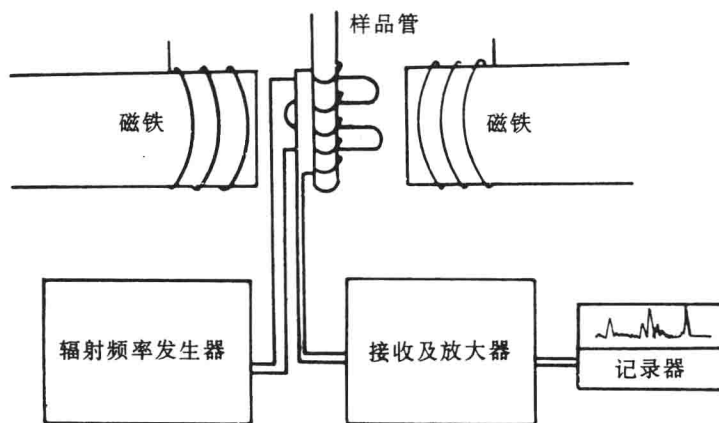


图 12-4 核磁共振结构示意图

将样品置于强磁场内,通过辐射频率发生器产生固定频率的无线电波辐射。同时在扫描线圈通入直流电使总磁场强度稍有增加(扫场)。当磁场强度增加到一定值,满足式(12-2)时,辐射能等于两种不同取向自旋的能差,则会发生共振吸收。信号被接收、放大并被记录仪记录。目前最常用的仪器为 300MHz、400MHz、600MHz 等。一般,兆赫(MHz)数越高,分辨率越好。

12.2 屏蔽效应和化学位移

一、屏蔽效应

以上讨论了核磁共振的基本原理。对于一个特定的单独存在的核,共振条件是相同的,这对分析结构并无意义。但在有机分子中,原子以化学键相连,不可能单独存在,在原子的周围总有电子运动。在外磁场作用下这些电子可产生诱导电子流,从而产生一个诱导磁场,该磁场方向与外加磁场方向恰好相反(图 12-5)。这样使核受到外加磁场的影响($H_{\text{纯}}$)要比实际外加磁场强度($H_{\text{扫}}$)小,这种效应叫做屏蔽效应(shielding effect)。此时,核受到磁场的影响可用式(12-3)表示。

$$H_{\text{纯}} = H_{\text{扫}} - H_{\text{诱}} \quad (12-3)$$

式中 $H_{\text{诱}}$ 代表与外加磁场方向相反的诱导磁场强度。在一定辐射频率条件下假定无屏蔽时氢核发生共振的磁场强度为 H_0 。那么,此时 $H_{\text{扫}} = H_{\text{纯}} = H_0$ 。当屏蔽效应存在下,要发生共振必须使外加磁场强度 $H_{\text{扫}}$ 大于 H_0 ,以抵消与外磁场方向相反的诱导磁场($H_{\text{诱}}$)的影响。此时,外加磁场强度应为 $H_{\text{扫}} = H_0 + H_{\text{诱}}$ (参阅图 12-6)。

由于氢核在分子中所处环境不同,产生的抗磁诱导磁场强度不同,使不同氢核共振所需外加磁场强度 $H_{\text{扫}}$ 不同,在核磁谱图上就出现不同位置的共振吸收峰。如 3-溴丙炔有两种不同环境下的氢,在核磁谱图上出现两个不同位置的共振吸收峰(图 12-7)。

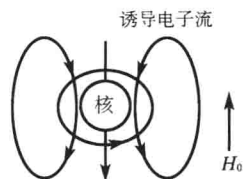


图 12-5 诱导磁场导致屏蔽效应

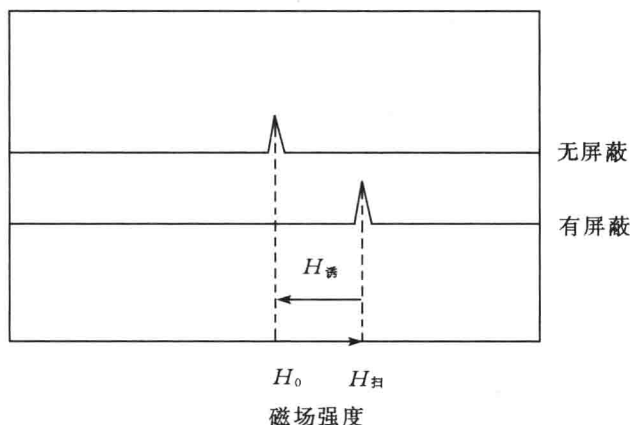


图 12-6 有、无屏蔽效应存在的核磁共振

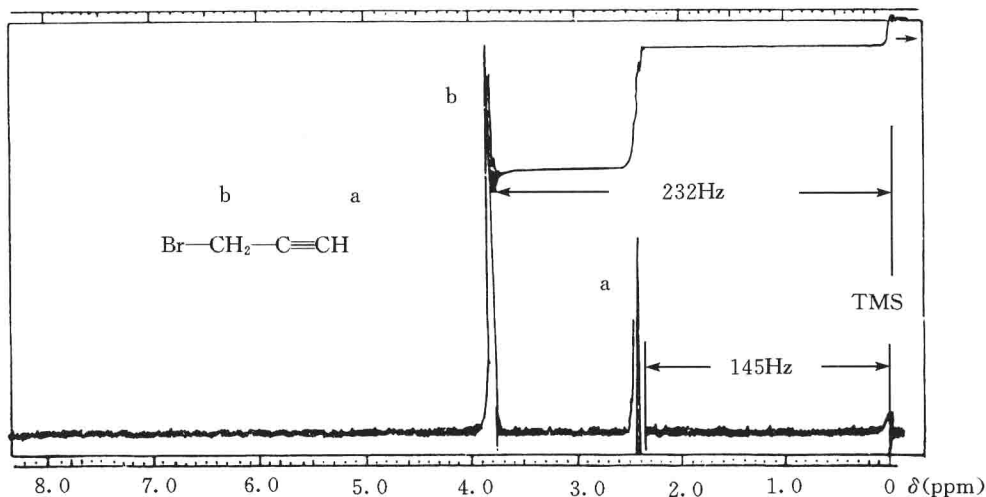


图 12-7 3-溴丙炔¹H NMR 谱图

二、化学位移

由于核在分子中所处环境不同受到不同的屏蔽效应,它们的共振吸收位置出现在不同磁场强度,用来表示这种不同位置的量叫做**化学位移**(chemical shift)。一般是以一个参考化合物为标准求出其他核相对于它的位置,用 ΔH 或 $\Delta\nu$ 表示,这叫做**相对化学位移**。在氢核的磁共振中最常用的标准物为四甲基硅 $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$,简称 TMS。它作为标准物是因为:①只有一种质子(12个质子都相同)。②硅的电负性比碳小,它的质子受到较大的屏蔽,抗磁的诱导磁场($H_{\text{诱}}$)比一般有机化合物的要大,所以它的共振吸收峰一般出现在高场。把 TMS 的化学位移定为 0Hz,其他化合物质子的相对化学位移即为各质子共振吸收相对于 TMS 的位置。如图 12-7 中最右边的峰为 TMS, a 和 b 峰是 3-溴丙炔中 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_2-$ 质子的共振吸收。在 60MHz 仪器上, a 峰与 TMS 的距离 $\Delta\nu$ 为 145Hz, b 峰 $\Delta\nu$ 为 232Hz。这两个数值分别表示 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_2-$ 质子的相对化学位移。但在不同兆赫仪器上质子共振所需外加磁场强度不同,而核外电子的诱导磁场($H_{\text{诱}}$)又与该外磁场强度成正比,所以这种用 ΔH 和 $\Delta\nu$ 表示的化学位移在不同兆赫仪器上测得的数值也不同。如 3-溴丙炔在 100MHz 仪器上, $\equiv\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_2-$ 质子的 $\Delta\nu$ 值分别为 242Hz 和 387Hz。为了使用不同仪器的工作者具有对照谱图的共同标准,通常用 δ 值表示化学位移。 δ 值是样品和标准物 TMS 的共振频率之差除以采用仪器的频率(ν_0)。由于数值太小,所以乘以 10^6 ,单位用 ppm 表示。

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6 (\text{ppm})$$

$\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 中两种氢的化学位移, a ($\equiv\text{C}-\text{H}$) 的 δ 值为 2.42(ppm), b ($-\text{CH}_2-$) 的为 3.87(ppm)。早期的表示是用 τ 值, $\tau = 10 - \delta$ 。

问题 12-1 丙酮质子的相对化学位移 δ 2.1(ppm),这种质子共振吸收处于 TMS 的低场,它们在 60MHz 仪器上共振吸收差是多少 Hz? 如在 100MHz 仪器上差多少 Hz? 丙酮质子相对化学位移 δ 值又应为多少(ppm)?

12.3 影响化学位移的因素

一、诱导效应

诱导效应对质子的化学位移有很大影响。表 12-1 列出了不同取代基的甲烷 δ 值和甲基相连元素的电负性。从表中可以明显看到,随甲基所连元素电负性的增大,甲基质子的化学位移值 δ 逐渐增大。

表 12-1 CH_3X 的不同化学位移与 X 的电负性

化合物 CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_3-H	$\text{CH}_3-[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$
电负性(X)	4.0(F)	3.5(O)	3.1(Cl)	2.8(Br)	2.5(I)	2.1(H)	1.8(Si)
$\delta(\text{ppm})$	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

这是由于较强电负性基团的诱导拉电子作用使原子周围电子云密度减小,从而屏蔽效应减小。产生的与外加磁场相反方向的诱导磁场强度($H_{\text{诱}}$)减小。根据 $H_{\text{H}} = H_0 + H_{\text{诱}}$ 可知共振所需磁场强度相应降低,即共振在较低磁场发生。根据 δ 值表示式,若共振磁场强度降低也即 ν_{H} 值变小, δ 值则增大(一般共振磁场强度与 δ 从数值大小看是成反变的)。当然拉电子基团越多这种影响越大。三氯甲烷、二氯甲烷和一氯甲烷质子的化学位移值 δ 分别为 7.27、5.30、3.05(ppm)。依据诱导效应性质,基团距离越远,受到的影响越小。如溴代丙烷, α 、 β 和 γ 质子的化学位移 δ 分别为 3.30、1.69 和 1.25(ppm)。

二、各向异性

1. 芳环的各向异性

苯环上的质子共振吸收一般出现在低场,化学位移值 δ 约为 7.3(ppm)。这是由于芳环 π 电子屏蔽作用各向异性(anisotropy)引起的。在外磁场影响下,苯环的 π 电子产生一个环电流,同时生成一个感应磁场。该磁场方向与外加磁场方向在环内相反(抗磁的),在环外相同(顺磁的)。从图 12-8 可以看到这个感应磁场的方向。苯环上的质子在环外,因此除受到外加磁场影响外,还受到这个感应磁场的去屏蔽作用(deshielding)。所以,苯环上的质子共振应出现在低场, δ 值较大。可以想像若环内具有质子,一定会受到较强的屏蔽作用,共振吸收应出现在高场, δ 值较小。事实确是如此。芳香烃 18-轮烯环外质子化学位移 δ 为 8.9,而环内质子为 -1.8ppm。由于这种各向异性的影响使不与芳环直接相连的质子化学位移也相应发生变化。如对环吩(paracyclophane)中苯位碳上的氢(C^1 的 C^5 上的氢)处在去屏蔽区,化学位移值 δ 约为 2,而在环上 C^3 的质子处在屏蔽区,化学位移为 -1ppm。

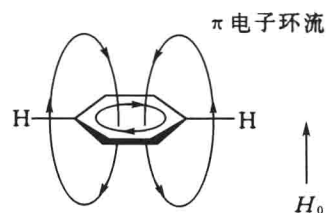
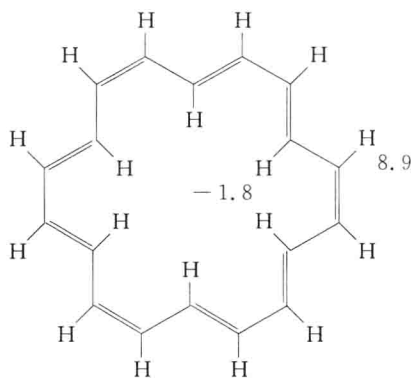
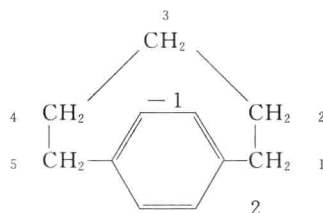


图 12-8 苯环 π 电子感应磁场



18-轮烯



对环吩

2. 双键和叁键化合物的各向异性

乙烷质子的化学位移为 0.96, 而乙烯质子化学位移为 5.84。烯的氢共振出现在如此低的磁场强度, 一方面是烯碳 sp^2 杂化使 C—H 键电子比 sp^3 杂化更靠近碳, 减小了对质子的屏蔽, 更重要的是由于在外磁场作用下产生 π 电子环流, 从而产生了感应磁场(图 12-9), 质子恰好在去屏蔽区。同样, 醛基氢也是处在去屏蔽区, 使得它的共振吸收也出现在低场, δ 值约为 9~10。

炔也具有各向异性。它的质子处在屏蔽区(图 12-10), 因此炔氢共振应出现在较高的磁场强度区。但因炔碳为 sp 杂化, 相对 sp^2 和 sp^3 杂化的 C—H 键电子更靠近碳, 使质子周围的电子云密度减小, 这种因素又使质子共振吸收向低场移动。两种相反作用的协调使炔质子的化学位移值为 2.88。

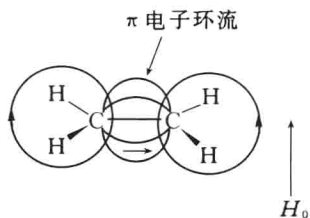


图 12-9 乙烯 π 电子感应磁场

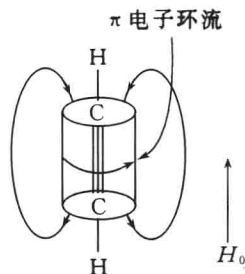
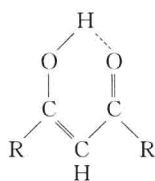


图 12-10 乙炔 π 电子感应磁场

三、氢键的影响

氢键的形成能较大地改变与氧、氮等元素直接相连质子的化学位移值。由于氢键的形成可以削弱对氢键质子的屏蔽, 使共振吸收移向低场。而氢键形成的程度与样品浓度、温度等有直接关系, 因此在不同条件下羟基(—OH)和氨基(—NH₂)质子的化学位移变化范围较大。如醇羟基的质子化学位移一般为 0.5~5, 酚为 4~8, 胺为 0.5~5。羧酸容易以二聚体形式存在(双分子的氢键), 它的化学位移为 10~13。

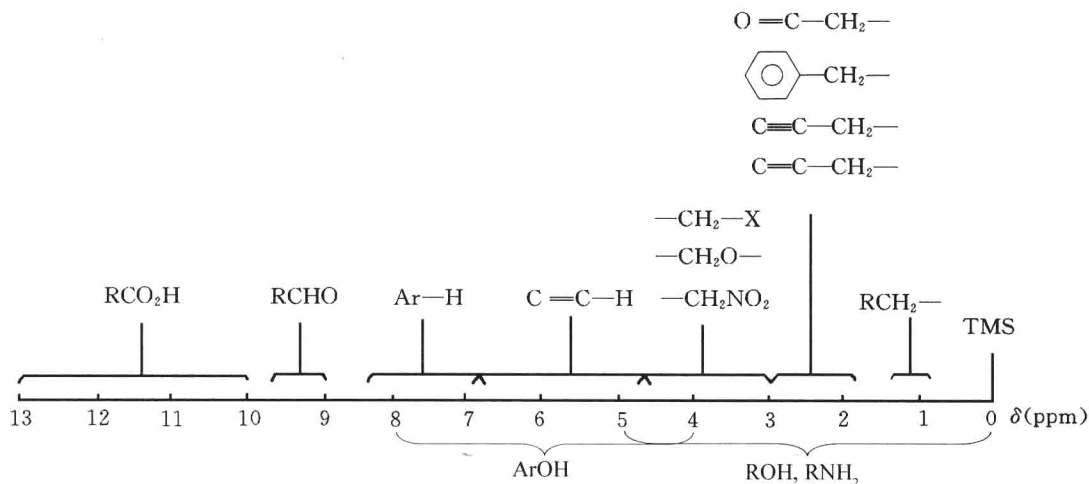
分子内氢键同样可以影响质子的共振吸收。 β -二酮的烯醇式可以形成分子内氢键, 该羟基质子的化学位移 δ 为 11~16。



β -二酮烯醇式分子内氢键

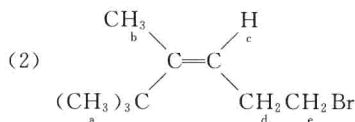
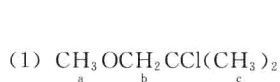
四、常见化合物的化学位移范围

有机化合物中不同环境的质子受到诱导、各向异性、氢键等的影响，具有不同的化学位移。根据实验数据把不同类型质子的化学位移大致范围总结如下：



有机化学工作者应熟记这些常见有机结构的化学位移范围，同时掌握以上讨论的各种影响因素，能判定质子的共振吸收移动的方向，这样才可能根据 NMR 谱图较准确地推断结构。

问题 12-2 按下列化合物各质子的化学位移值(δ)的大小排列成序。



12.4 自旋偶合—裂分

一、两个相邻氢的偶合

化合物 3,3-二甲基-1,1,2-三溴丁烷有三种氢，它的 NMR 谱图中应出现三组峰(图12-11)。甲基氢为饱和碳的质子， $\delta 1.1$ 为它的共振吸收峰。 C^1 上的氢 a 因受两个拉电子基团(Br)的影响，共振吸收出现在低场($\delta 6.4$)，图中 $\delta 4.5$ 的峰为 C^2 氢 b 的共振吸收峰。仔细观察会发现氢核 a 和 b 的峰分别为两重峰。这是由于这两个质子相互影响发生自旋偶合—裂分

的结果。

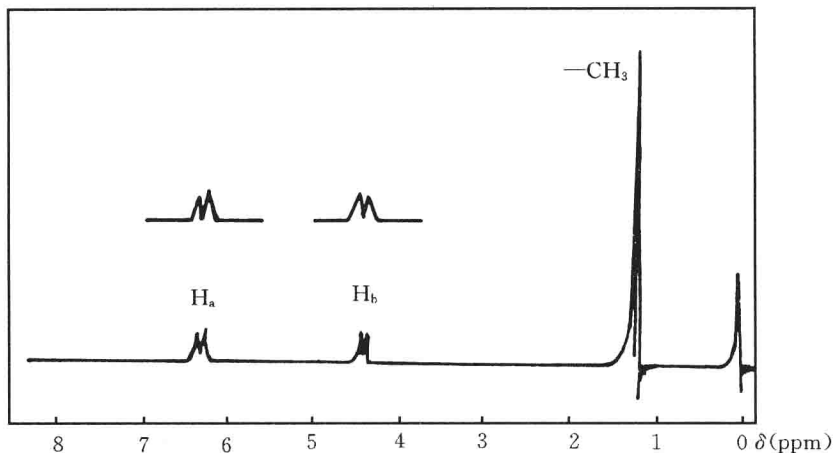
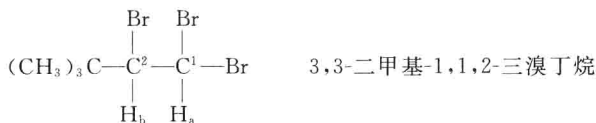


图 12-11 3,3-二甲基-1,1,2-三溴丁烷 NMR 谱图

先考虑氢核 a 的共振吸收峰受氢核 b 影响发生分裂的情况：氢核 a 除受到外加磁场和屏蔽效应影响外，还受到相邻氢核 b 自旋产生的磁场($H_{\text{自}}$)的影响。在外加磁场中氢核 b 有两种自旋，一种自旋产生的磁场与外磁场方向相同，另一种则相反。假定没有相邻氢核影响，质子 a 共振吸收在 H_0 ，当受到氢核 b 自旋产生的与外磁场方向相反的磁场影响时，氢核 a 真正受到的磁场影响就小于 H_0 ，此时不可能发生共振。只有当外加磁场强度增加到足以抵消氢核 b 的抗磁影响时才能发生共振吸收。所以共振时的外加磁场强度为 $H_{\text{扫}} = H_0 + H_{\text{自}}$ 。当然氢核 a 受到氢核 b 自旋产生的与外磁场方向相同磁场的影

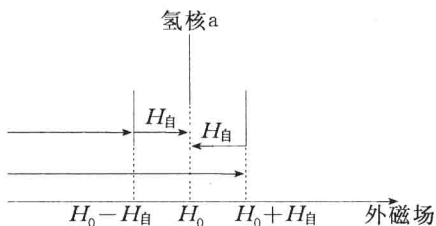


图 12-12 质子自旋偶合一裂分

响时，氢核 a 共振吸收应向低场移动(此时 $H_{\text{扫}} = H_0 + H_{\text{自}}$ ，式中 $H_{\text{自}}$ 为负值)。这样氢核 a 的共振吸收就分裂为两重峰(图 12-12)。同理，氢核 b 可受到氢核 a 的影响也分裂为两重峰。这种因自旋偶合发生分裂的现象叫自旋—自旋偶合一裂分(spin-spin coupling-splitting)。

在核磁共振中，一般说来，相邻碳上的不同种的氢才可发生偶合，相间碳上的氢($\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$)不易发生偶合，同种相邻氢也不发生偶合。如 $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ 中两个氢所处环境相同，尽管相邻也不发生偶合，该化合物的 NMR 谱图上只有一个单峰。

二、偶合常数

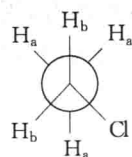
偶合一裂分的一组峰中两个相邻峰之间的距离，即两峰的频率差 $|\nu_a - \nu_b|$ 称为偶合常数，用字母 J 表示，单位为 Hz。氢核 a 与氢核 b 偶合常数为 J_{ab} ，氢核 b 与 a 偶合常数为 J_{ba} ，相互偶合的两个氢核偶合常数相等， $J_{ab} = J_{ba}$ 。两种不同氢与同一质子偶合，偶合常数一般不同。

如 $J_{ab} = J_{ba} \neq J_{ac}$ 。偶合常数只与化学键性质有关而与外加磁场无关,但它受到测试温度和溶剂的影响。

饱和体系中相邻碳上氢的偶合常数一般在 $0 \sim 16\text{Hz}$ 之间。其偶合常数大小与相邻碳上氢的两面角(φ)有关,可通过 Karplus 半经验式[式(12-4)]估算。开链烃 C—C 键可自由旋转,其相邻碳上氢的偶合常数 J_{ab} 是不同构象相邻氢偶合常数的平均值。

$$\left. \begin{aligned} J &= 8.5 \cos^2 \varphi - 0.28 & 0^\circ < \varphi < 90^\circ \\ J &= 9.5 \cos^2 \varphi - 0.28 & 90^\circ < \varphi < 180^\circ \end{aligned} \right\} \quad (12-4)$$

如氯乙烷稳定构象是交叉构象,因此相邻碳上相邻氢的两面角约为 60° , $J_{\text{邻}ab}$ 为 $2 \sim 4\text{Hz}$,相邻碳上对位氢的两面角约为 180° ,其 $J_{\text{对}ab}$ 为 $9 \sim 10\text{Hz}$,其平均值为 $J_{ab} = 6 \sim 8\text{Hz}$ 。



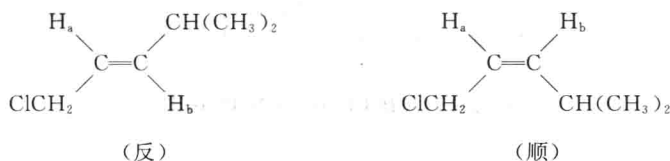
氯乙烷构象

环己烷通常以椅式构象存在,它的相邻碳上两个直立(a)键氢,两面角 180° , $J_{aa} \sim 9.5\text{Hz}$,相邻碳上直立(a)键氢与平伏(e)键氢及两个相邻碳上平伏(e)键的氢,两面角均为 60° ,所以 J_{ae} 和 J_{ee} 相等,均为 2.5Hz 。以上计算值与实验值相吻合。

对于烯烃,相邻烯碳上的氢偶合常数也有一定规律,一般反式氢比顺式氢偶合常数大, $J_{\text{反}}$ 约为 $12 \sim 18\text{Hz}$, $J_{\text{顺}}$ 约为 $7 \sim 11\text{Hz}$ 。

偶合常数不像化学位移那样广泛用于确定有机化合物结构,但它可提供信息,作为由化学位移来确定结构的补充和证实。特别在构型、构象等立体化学研究中它有十分重要的作用,如可用偶合常数确定顺、反异构和旋光异构。

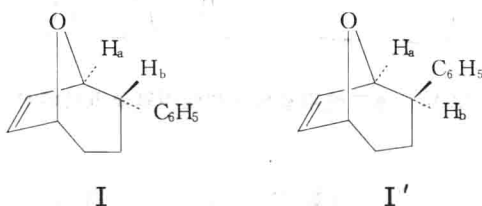
例如,化合物 4-甲基-1-氯-2-戊烯具有几何异构,如何确定被测化合物是顺式还是反式呢?



4-甲基-1-氯-2-戊烯

由于烯碳上相邻氢顺式和反式偶合常数不同,当然可通过烯碳氢偶合常数来判定。首先作出相应样品的 NMR 谱图,因烯碳氢在谱图中 δ 值在 $5 \sim 6\text{ppm}$ 之间,所以在此范围内找出相应共振峰并求得 J_{ab} 值,若 $J_{ab} = 15.3\text{Hz}$,说明其偶合常数较大,是在反式氢偶合常数范围内,那么被测化合物一定为反式异构体。

又如,通过对一个化合物 ^1H NMR 谱图 δ 值、裂分情况、峰面积比分析确定它是下列异构体(I 和 I')中的一个。从构型式可知 I' 中 H_a 和 H_b 两面角 $\sim 90^\circ$,从 Karplus 式计算 I' 中的 $J_{ab} \sim 0\text{Hz}$ 。I 中 H_a 和 H_b 两面角 $\sim 45^\circ$,所以 I 中 $J_{ab} > 0$ 。从 ^1H NMR 谱图中 H_a 或 H_b 相对 δ 值的位置找到裂分峰,求得 J_{ab} 值,若 $J_{ab} \sim 4\text{Hz}$,说明被测化合物为 I 而不是 I'。



三、多个相同氢与相邻氢的偶合

1. 溴乙烷氢核偶合一分裂

溴乙烷有两种氢,在 ^1H NMR 谱图中出现两组峰(图 12-13)。 δ 值高的为亚甲基质子共振吸收,由于溴诱导拉电子的影响,它出现在低场。另一组峰为甲基质子的共振吸收峰。这两组峰均为偶合分裂峰,这是由于甲基和亚甲基氢核相互偶合的结果。亚甲基氢核自旋存在三种组合:①两个氢核自旋产生的磁场与外加磁场方向均相同;②一个相同,另一个相反;③两个均相反。相邻的甲基氢受到它们的影响分裂为三重峰(图 12-14a)。亚甲基氢核与相邻甲基氢核发生偶合,因甲基三个氢核自旋有四种组合方式(图 12-14b),所以亚甲基氢受到它们的影响分裂为四重峰。

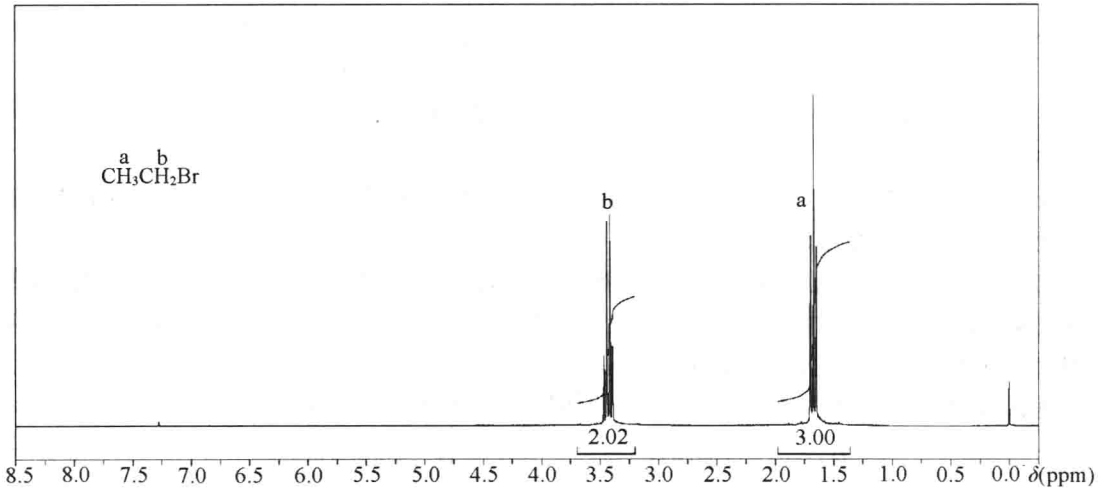


图 12-13 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 的 NMR 谱图

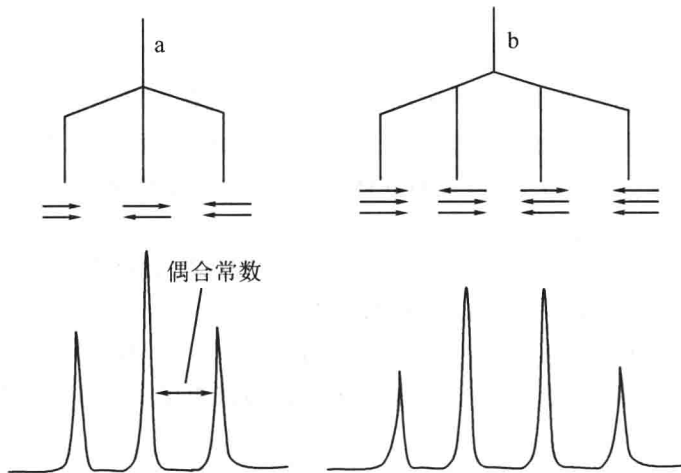


图 12-14 溴乙烷甲基氢 a 和亚甲基氢 b 的峰分裂

2. $n+1$ 规律

多个相同氢与相邻氢偶合一裂分峰数为 $n+1$ 个, n 为相邻氢的个数,这称为 $n+1$ 规律。