

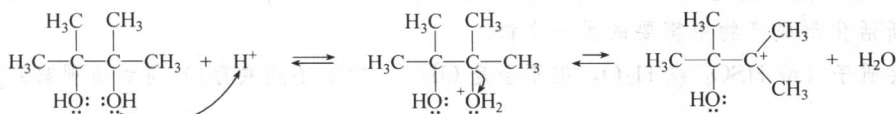
频哪醇重排是个正常的脱水反应。反应是被酸催化的，第一步是使羟基中的一个氧原子质子化。失水形成三级碳正离子，像任何一个三级醇所期待的那样。

甲基的转移将正电荷转移到带有第二—OH 的碳原子上，羟基中氧原子的未成键电子可以通过共振帮助稳定这个正电荷。这种额外的稳定性是驱使重排的动力。

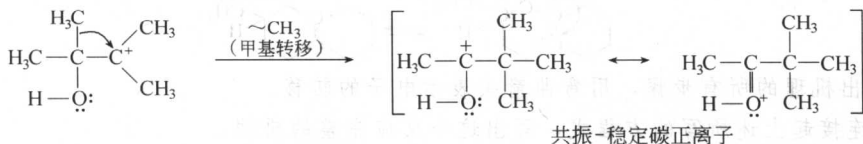
机理 频哪醇重排

第一步：羟基质子化

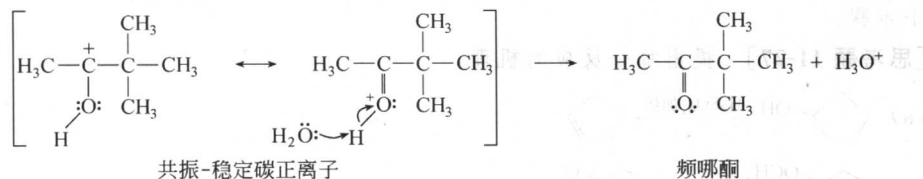
第二步：失水形成碳正离子



第三步：甲基转移形成共振稳定的碳正离子

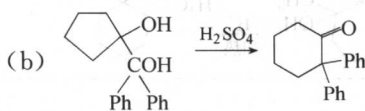
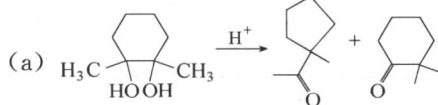


第四步：脱质子得到产物



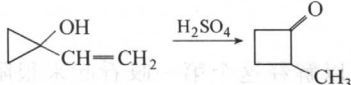
像频哪醇这样重排反应是二元醇在酸催化下反应中普遍存在的。一个羟基质子化，以水的形式离去，形成碳正离子。重排得到共振稳定的阳离子，保留羟基帮助稳定正电荷。思考题 11-28 列出了另外一些频哪醇重排的例子。

[思考题 11-28] 提出每个反应的机理。

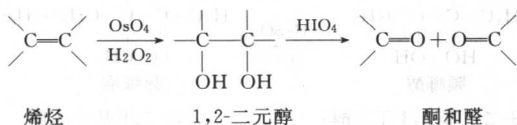


解题提示 按照频哪醇重排类推，注意碳正离子的重排，将正电荷放在醇碳原子上。

[思考题 11-29] 下列反应的起始原料包含有双键和羟基。它的机理类似于频哪醇重排，提出机理，指出你的机理中与频哪醇重排相似的部分。

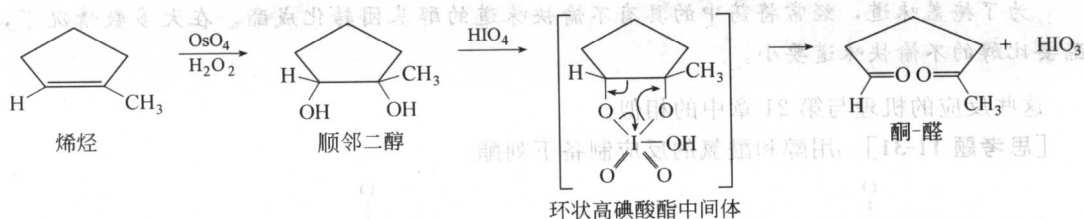


11-11B 二元醇的高碘酸氧化断裂

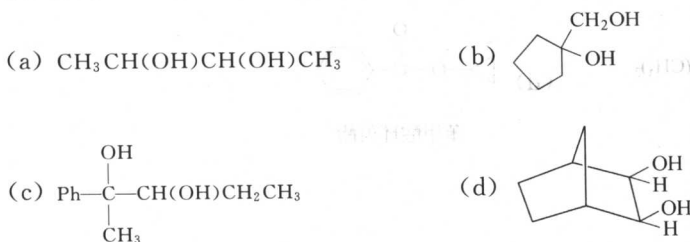


1,2-二醇，例如烯烃羟基化形成的那些二醇，能被高碘酸 (HIO_4) 断裂。所得产物是与烯烃被臭氧分解-还原相同的产物——酮和醛。羟基化随后高碘酸氧化断裂是一种可以替换臭氧分解的有用方法，高碘酸酯自身裂解对确定糖结构是非常有用的。

高碘酸氧化断裂邻二醇可能涉及到如下所示环状高碘酸酯中间体。



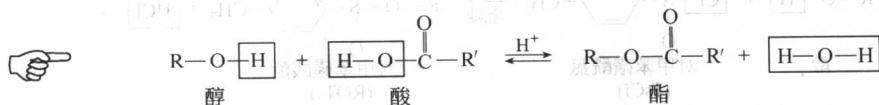
[思考题 11-30] 推测高碘酸氧化断裂下列二元醇的产物。



解题提示 高碘酸分解 1,2-二醇得到与烯烃被臭氧分解-还原 (O_3 接着 Me_2S) 相同的产物。

11-12 醇的酯化作用

虽然在一些个别场合，我们用对甲苯磺酸酯，但对化学家来说，术语“酯”正常是指羧酸酯。用醇中烷氧—OR 基取代羧酸的羟基得到羧酸酯。下面的反应被称做 Fischer 酯化，左面显示了醇和酸的关系，右边显示了酯和水的关系。

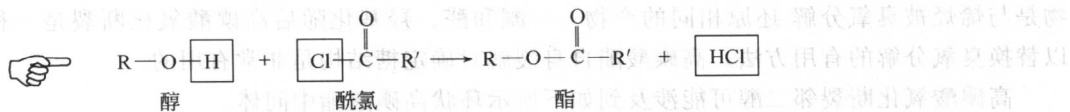


例如，如果我们将异丙醇和乙酸混合，滴加一滴硫酸作催化剂，得到下面平衡。



因为 Fischer 酯化是个平衡 (经常带有不利的平衡常数)，所以要获得高产率的酯需要运用巧妙的工艺。例如，我们可以通过醇或酯大大过量来获得高产率。添加脱水剂移出水 (产物之一) 驱使平衡向右移。然而，有一种更为有利的形成酯的方法，这种方法不必涉及

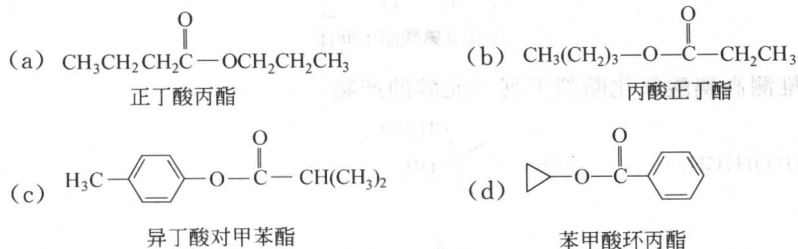
这种不利的平衡。醇和酰氯发生放热反应得到酯。



为了掩盖味道，经常将药中的具有不愉快味道的醇基团转化成酯。在大多数情况下，酯要比醇的不愉快味道要小。

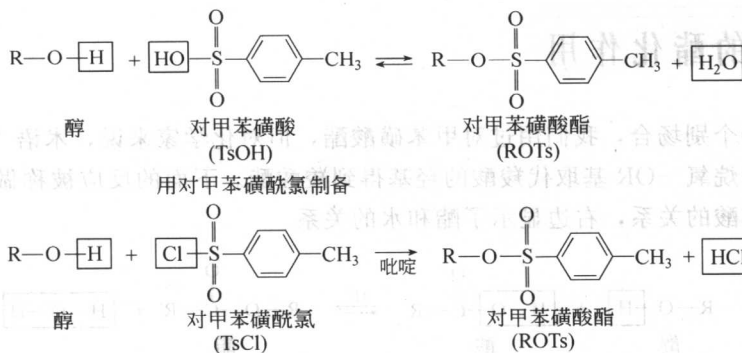
这些反应的机理与第 21 章中的相似。

〔思考题 11-31〕 用醇和酰氯的反应制备下列酯。



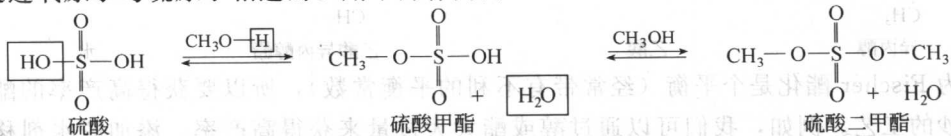
11-13 无机酸的酯

醇除了与羧酸形成酯外，还可以与像硝酸、硫酸和磷酸这样的无机酸形成无机酸酯。这种酯中，醇中的烷氧基（—OR）取代了酸中的羟基，同时失去水。我们已经学过了对甲苯磺酸酯是由对甲苯磺酸和醇（但在 11-5 节用的是对甲苯磺酰氯）组成的。从对甲苯磺酸酯类推到硫酸酯（11-13A 节），则硫酸酯是由硫酸和醇组成的。



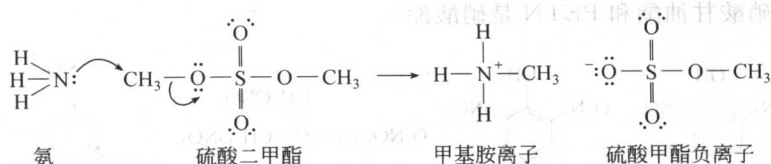
11-13A 硫酸酯

除了硫酸酯中没有烷基直接与硫原子相连外，硫酸酯与磺酸酯相似。烷基硫酸酯中，烷基是通过氧原子与硫原子相连的。用甲醇作为醇。



硫酸酯离子是非常好的离去基团。像磺酸酯一样，硫酸酯是很好的亲电试剂。亲核试剂

与硫酸酯反应得到烷基化产物。例如，硫酸二甲酯与氨反应得到甲基胺的硫酸盐， $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 。

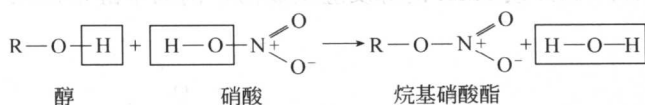


人体将某些药物中的羟基转化为硫酸酯的衍生物，以便生成能溶解于水的化合物，容易排泄出体外。这个反应并不像它存在得那样普遍，因为人体对无机硫酸酯的可利用性受到限制。

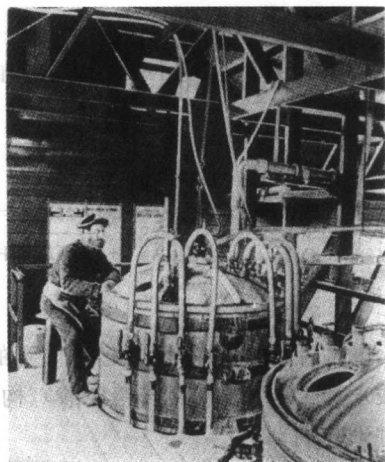
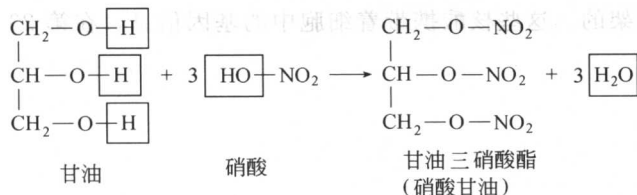
【思考题 11-32】 用共振结构式表示硫酸甲酯负离子的负电荷能够平均分散在三个氧原子上。

11-13B 硝酸酯

醇和硝酸反应生成硝酸酯。



最被人熟知的硝酸酯就是“硝酸甘油”，它的系统命名是甘油三硝酸酯。甘油三硝酸酯是甘油（1,2,3-丙三醇）与三分子硝酸反应生成的。



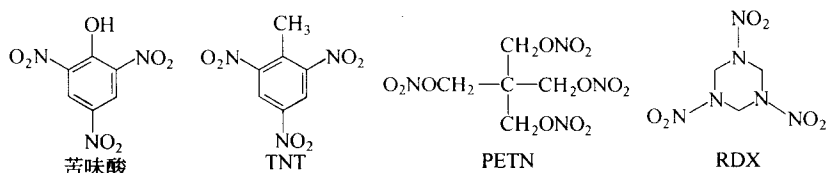
Alfred Nobel 曾经用于制造硝酸甘油的运行设备图。在这个过程中，必须监控和谨慎控制温度；所以操作者的凳子只有一个腿以确保他能够清醒

1847 年首次制备了硝酸甘油，并发现它比由硝酸钾、硫磺和木炭物理混合制成的黑色炸药具有更强的爆炸性。在黑色炸药中，硝酸钾是氧化试剂，硫磺和木炭提供燃料并被氧化。黑色炸药的爆炸速度受限于硝酸钾颗粒受热后放出的氧气能以多快的速度扩散与硫磺和木炭颗粒混合。随着反应压力的急剧增加，黑色炸药发生爆炸。为了有效利用爆炸性，必须对其加以限制，就像是在大炮或鞭炮中的一样。

硝酸甘油也可以缓解心脏由于没有得到足够的氧而引起的心绞痛。心绞痛表现为胸腔内的剧痛，经常是由于过度的压力和运动引起的。

在硝酸甘油中，硝基是氧化剂，CH 和 CH_2 基团是被氧化的燃料。燃料和氧化剂的紧密结合使得爆炸以非常快的速度发生。在不需要限制的情况下，爆炸的震动冲击波能够破坏

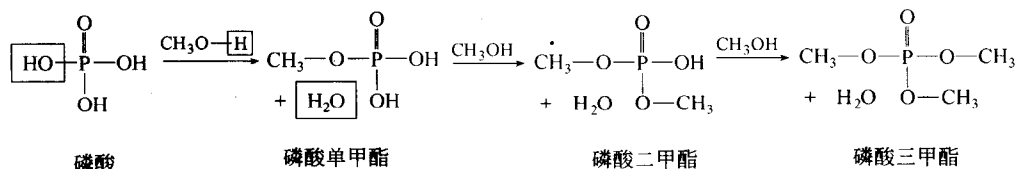
岩石或其他物质。因为硝酸甘油空前的爆炸性，所以被称做烈性炸药。许多其他的烈性炸药也得到了发展，包括苦味酸、TNT（三硝基甲苯）、PETN（季戊四醇四硝酸酯）和 RDX（旋风炸药）。硝酸甘油酯和 PETN 是硝酸酯。



制备、应用及运输纯的硝酸甘油是很危险的。Alfred Nobel 家族是制造和运用硝酸甘油的专家，然而他的弟弟和几个工人都是被炸药炸死的。在 1866 年，Nobel 发现硝酸甘油浸泡在硅藻土中得到糝糊状混合物，这种糝糊状混合物可以被制成不容易被引爆的棒状。他把这个棒称做炸药，并成立了 Nobel 炸药公司。这个公司至今仍是世界上最主要的军火和炸药制造商之一。Nobel 把自己炸药生意所获得的利润捐赠出来创办了 Nobel 奖。

11-13C 磷酸酯

磷酸烷基酯是由 1mol 的磷酸和 1mol、2mol 或 3mol 的醇反应生成的，例如甲醇形成三磷酸酯。



磷酸酯在生物化学中起着重要的作用。图 11-3 显示了磷酸酯如何链接核酸 RNA（核糖核酸）和 DNA（脱氧核糖核酸）构成骨架的。这些核酸携带着细胞中的基因信息，在第 23 章讨论它们。

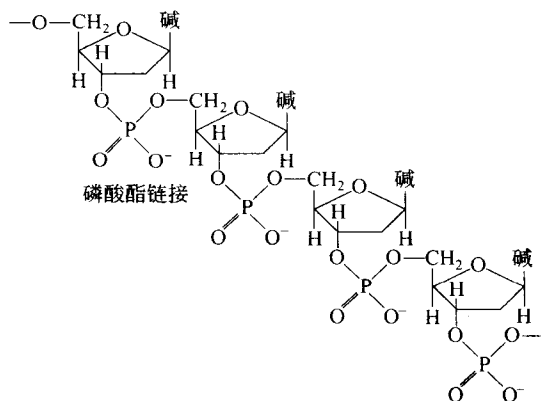
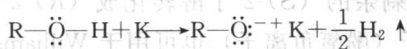
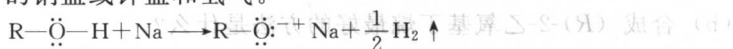


图 11-3 磷酸酯基团将 DNA 中单独的核苷链接在一起；每个核苷上的“碱”相当于 DNA 中四个氧杂碱 (heterocyclic base) 的一个 (见 23-20 节)

通过控制关键蛋白质上的磷酸酯的形成, 人体能够调节细胞的活动。这些活动受到任何干扰都会导致许多疾病, 包括癌症、糖尿病和肥胖。

11-14 醇盐的反应

在 10-6B 中, 我们学习过用钠或钾这样的“活性”金属还原醇, 从醇中移去羟基的质子。这个反应产生醇盐离子的钠盐或钾盐和氢气。



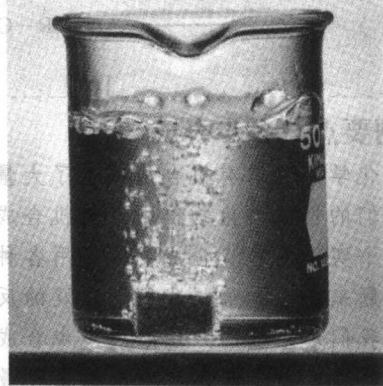
醇与钠和钾的反应活性递减次序是: 甲基 > 1° > 2° > 3°。钠与一级醇及某些二级醇能快速反应。钾的反应活性比钠强, 一般用于与三级醇和某些二级醇反应。

某些醇与钠和钾反应都比较缓慢。在这种情况下, 常选择氢化钠, 通常在四氢呋喃溶液中进行反应。氢化钠能快速反应生成烷氧盐, 甚至是和较难反应的化合物。



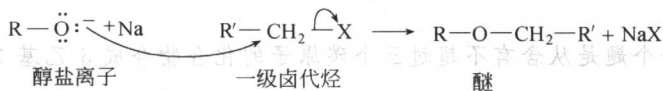
醇 氢化钠 醇钠 氢气

烷氧离子像强碱一样, 是个强的亲核试剂。与醇本身不同, 烷氧离子和一级卤代烃及对甲苯磺酸酯反应形成醚。这是一个比较通用的反应, 被称做 Williamson 醚合成, 是一个 S_N2 取代。卤代烃 (或对甲苯磺酸酯) 必须是一级的, 以便碱的背后进攻不受阻。当不是一级卤代烃的时候, 通常发生消除反应。

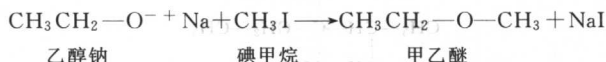


钠金属与像乙醇这样的一级醇反应是非常剧烈的

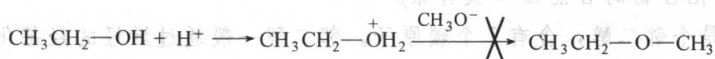
重要机理 Williamson 醚的合成



实例:



【思考题 11-33】 下面提出的合成甲基乙基醚的方法有什么错误? 第一, 乙醇用酸处理使其羟基质子化。然后, 甲氧负离子添加上去取代水分子。



甲乙醚的不正确合成

[思考题 11-34]

- (a) 怎样用乙醇和环己醇合成乙基环己基醚(对甲苯磺酸酯化, 随后用 Williamson 醚合成)。
 (b) 为什么不能用两个醇简单地混合, 在添加硫酸和加热的条件下合成这个醚?

[思考题 11-35] 学生想用 Williamson 醚合成法制备 (R)-2-乙氧基丁烷。他记得 Williamson 合成涉及一个 S_N2 的取代, 伴随有构型的转变。他订购了一瓶 (S)-2-丁醇作为手性起始原料。他还记得 S_N2 的取代反应最好是用一级卤代烃和对甲苯磺酸酯, 所以他制备了对甲苯磺酸乙酯和 (S)-2-丁醇钠。把这些试剂放在一起加热, 他获得产率非常高的 2-乙氧基丁烷。

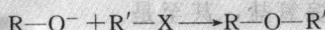
(a) 他得到 2-乙氧基丁烷的哪一种对映体? 解释如何由对甲苯磺酸乙酯和 (S)-2-丁醇钠的 S_N2 的取代反应得到对映体?

(b) 合成 (R)-2-乙氧基丁烷最好的方法是什么?

(c) 这个学生怎样才能将剩余的 (S)-2-丁醇转化成 (R)-2-乙氧基丁烷?

[思考题 11-36] 酚负离子(酚氧负离子)也可用于 Williamson 醚合成, 尤其是和非常强的甲基化试剂, 如硫酸二甲酯。用酚、硫酸二甲酯和其他必要的试剂, 你将如何合成酚甲醚。

解题提示 用 Williamson 醚合成 $R-O-R'$, 选择受阻小的烷基作为烷基卤代烃 ($R'-X$), 因为它构成较好的 S_N2 底物。选择位阻大的烷基形成烷氧基负离子 ($R-O^-$), 因为它在反应中对空间位阻不敏感。

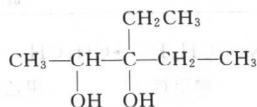
**解题要点 多步合成**

化学家利用有机合成制备了大量有用的天然化合物并发明了大量的新化合物, 研究改善它们的性能和生物作用。有机合成也可作为发展有机化学运用能力的最好方法之一。设计一个实用的多步合成要求运用各种有机反应的应用和局限性方面的知识。我们将经常用合成题来复习和加强我们所涉及的反应知识。

我们用系统的方法解决多步合成题, 进行逆向分析, 即为“逆向合成”法。我们从所研究的目标分子开始, 考虑用哪种最终反应能够从较简单的中间体化合物合成它。大多数合成要求比较所涉及的两种或多种合成路线和中间体。最终, 这种逆向合成分析将会回到容易获得的原料或达到题中所限制的要求。

我们现在可以将我们的系统分析推广到醇和 Grignard 的反应。例如, 我们考虑合成脂肪族的二元醇和双取代的环烷烃, 至关紧要的步骤集中在装配出碳骨架和产生最终的官能团。

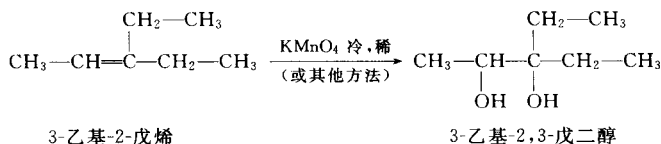
题例 我们第一个题是从含有不超过三个碳原子的化合物合成 3-乙基-2,3-戊二醇。



3-乙基-2,3-戊二醇

1. 观察目标化合物的官能团和碳骨架。

目标化合物是个邻二醇, 含有 7 个碳原子。邻二醇一般通过烯烃的羟基化制备, 这个邻二醇可以通过 3-乙基-2-戊烯的羟基化制备, 3-乙基-2-戊烯能够有效地变成目标产物。

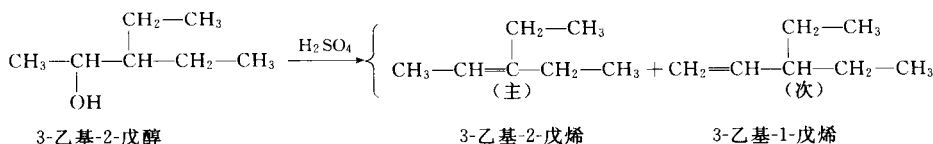


2. 观察起始原料的碳骨架和官能团 (如果是指定原料), 观察它们的骨架怎样才能装配成目标产物。

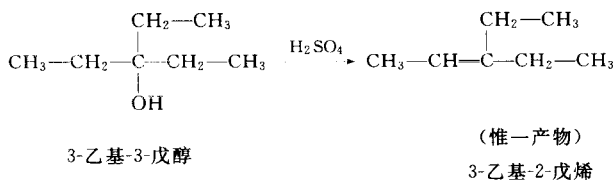
一个限制是起始原料的碳原子数必须不超过三个。形成七个碳的产物要求至少要有三个碎片, 大概可以分为一个含三个碳的碎片和两个含两个碳原子的碎片。能够被转变成烯烃的官能团需要在碳链的 C2 或 C3 上, 因为 3-乙基-2-戊烯的双键在 C2 和 C3 之间。

3. 比较装配成目标化合物的碳骨架的方法。哪一种路线能够提供关键中间体, 这个中间体有正确碳骨架及在正确位置上的官能团, 这个官能团能转化成目标产物中的官能度?

在这一点上, Grignard 反应是我们最有力的装配碳骨架的方法, Grignard 试剂能够制备一级醇、二级醇和三级醇。二级醇 3-乙基-2-戊醇的官能团在 C2 上, 而三级醇 3-乙基-3-戊醇官能团在 C3 上。这些醇都可以通过合适的 Grignard 反应合成, 但 3-乙基-2-戊醇可能会脱水得到混合产物。因为 3-乙基-3-戊醇是对称结构, 所以它脱水后得到的是所希望的惟一烯烃 3-乙基-2-戊烯。因为它是三级醇, 所以也更容易脱水。

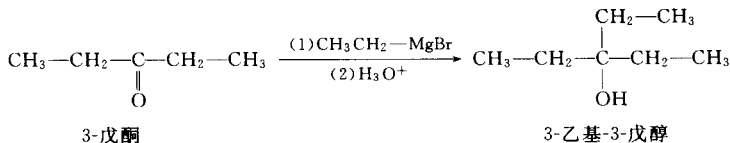


首选的合成路线:

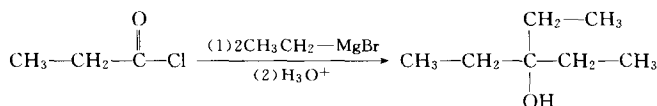


4. 逆向做完必要的步骤, 比较各种方法, 获得可装配出关键的中间体所需要的合成试剂 (这个过程也许需要写出几种可能的反应顺序, 评价它们, 牢记指定的起始原料)。

关键的中间体 3-乙基-3-戊醇是一个简单的甲醇被三个乙基取代的产物。合成它的最后一步必须是添加上乙基。乙基溴化镁与 3-戊酮加成得到 3-乙基-3-戊醇。



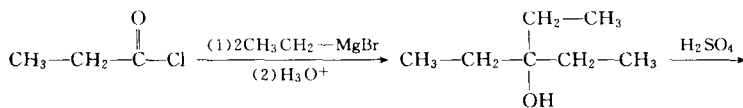
从三个碳的碎片和两个碳的碎片合成 3-戊酮需要几步反应 (见思考题 11-37)。考虑到关键的中间体有三个乙基连接在甲醇碳原子上, 可能会有更好的选择。酰氯或酯与一种 Grignard 试剂加成反应可以加成上两个相同的基团 (见 1-9D 节)。2mol 的乙基溴化镁与三个碳的酰氯加成得到 3-乙基-3-戊醇。



丙酰氯

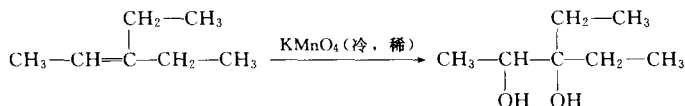
3-乙基-3-戊醇

5. 从后向前小结全部的合成, 包括所有的步骤和所有的试剂, 检查错误和疏漏。



丙酰氯

3-乙基-3-戊醇



3-乙基-2-戊烯

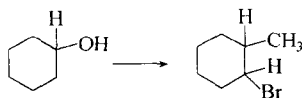
3-乙基-2,3-戊二醇

【思考题 11-37】 练习多步合成中前面的几个步骤, 设计合成:

(a) 从不超过三个碳原子的化合物合成 3-乙基-2-戊醇;

(b) 从不超过三个碳原子的化合物合成 3-戊酮。

题例 作为多步合成法的另一个例子, 让我们考虑从环己醇合成 1-甲基-2-溴环己烷。



1. 观察目标产物的官能团和碳骨架。

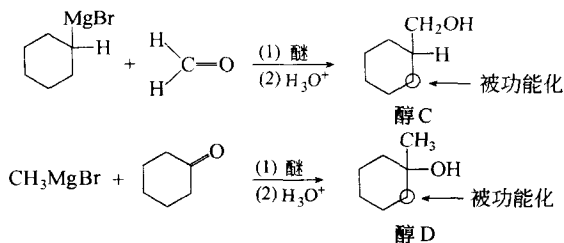
碳骨架是七个碳原子: 带有甲基的环己基环。它是一个溴代烃, 溴在与甲基隔一个碳原子的环碳上。

2. 观察起始原料的官能团和碳骨架 (如果指定了原料), 观察它们的骨架怎样才能装配成目标产物。

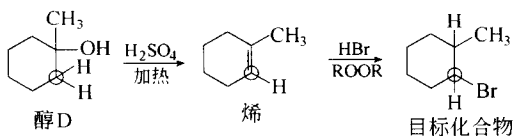
起始原料仅有六个碳原子, 显然, 甲基是被添加上去的, 推测是在官能团处。这里没有限制甲基化试剂, 但它必须提供的产物带有可以被转化成邻卤代烃的官能团。

3. 比较装配成目标化合物的碳骨架的方法。哪一种路线能够提供关键中间体, 这个中间体有正确碳骨架及在正确位置上的官能团, 这个官能团可转化成目标分子中的官能度?

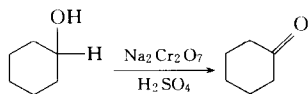
最好的选择还是 Grignard 反应, 但这里有两个可能的反应可以得到甲基环己烷骨架。环己基 Grignard 试剂可以与甲醛加成或甲基 Grignard 试剂与环己酮加成 (还有其他的可能性, 但没有一个更为直接)。



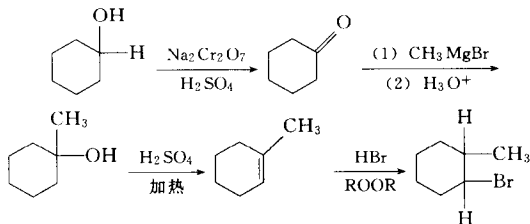
两个反应的产物中碳原子上的醇官能团都不能被官能化成目标产物中的官能团。醇 C 需要将它的官能团移动两个碳原子, 而醇 D 只需要移动一个碳原子。将醇 D 转化成烯烃可以使正确的碳原子功能化。反 Markovnikov 加成 HBr 可以将烯烃转化成在正确碳上带有溴的卤代烃。



4. 逆向做完必要的步骤, 比较各种方法, 获得可装配出关键的中间体所需要的合成试剂。剩下的是环己醇氧化制成环己酮。



5. 从后向前小结全部的合成, 包括所有的步骤和所有的试剂, 检查错误和疏漏。

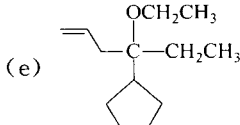
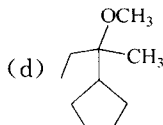
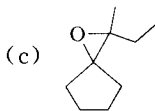


思考题 11-38 提供了练习用醇作中间体进行多步合成的方法。

[思考题 11-38] 逐步合成下列化合物。起始原料可以选择环戊醇、不超过四个碳的醇和任何普通试剂及溶剂。

(a) 反环己烷-1,2-二醇

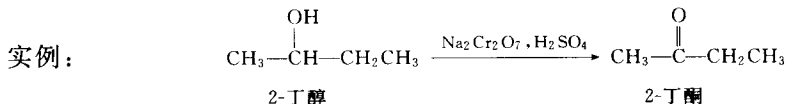
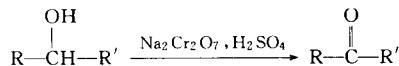
(b) 1-乙基-1-氯环戊烷



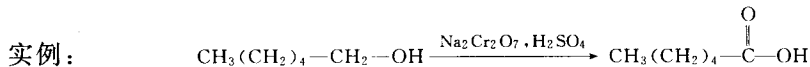
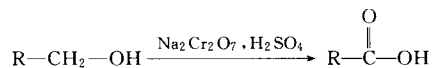
小结 醇的反应

1. 氧化-还原反应

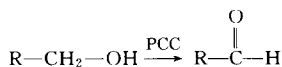
a. 二级醇氧化成酮 (11-2A 节)



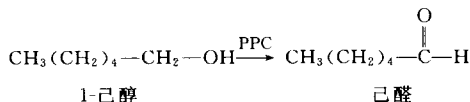
b. 一级醇氧化成羧酸 (11-2B 节)



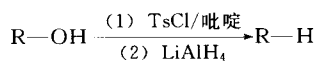
c. 一级醇氧化成醛 (11-2B 节)



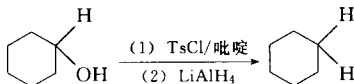
实例：



d. 醇还原成烷烃 (11-6 节)

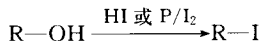
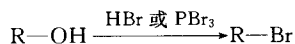
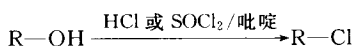


实例：

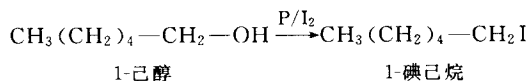
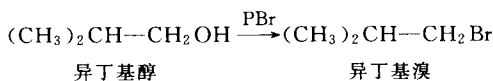
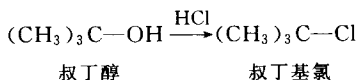


2. 醇羟基—C—O—H 的断裂

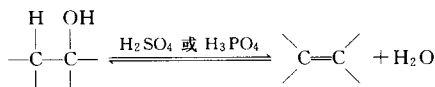
a. 醇转化成卤代烃 (11-7~11-9 节)



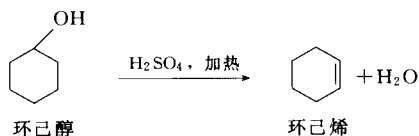
实例：



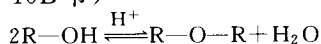
b. 醇脱水生成烯 (11-10A 节)



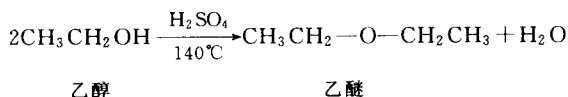
实例：



c. 醇的工业脱水生成醚 (11-10B 节)

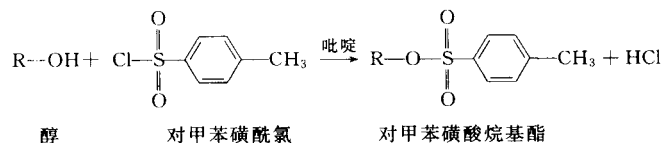


实例：

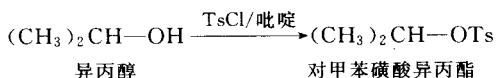


3. 羟基质子 $\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{—}\overset{|}{\text{O}}\text{—}\text{H}$ 的断裂

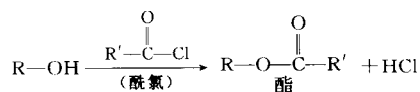
a. 磺酰化 (11-5 节)



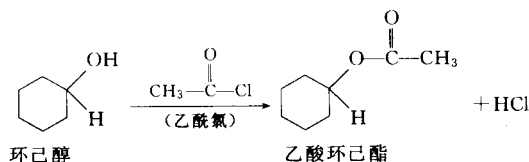
实例:



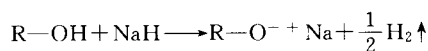
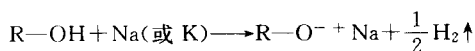
b. 酰化生成酯 (11-12 节)



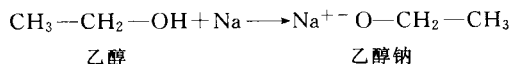
实例:



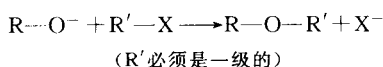
c. 脱质子生成醇盐 (11-14 节)



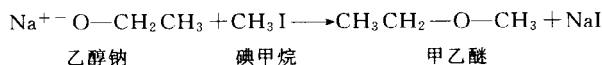
实例:



d. Williamson 醚的合成 (11-14 节和 14-5 节)



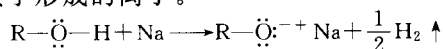
实例:



第 11 章术语表

醇的脱氢酶 (ADH) 酶通过活性细胞氧化乙醇成醛。

烷氧离子 醇通过脱质子形成的离子。



铬酸试剂 将重铬酸钠或钾 (和少量的水) 加入到浓硫酸中形成的溶液。

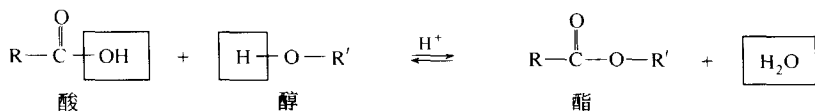
铬酸鉴定 当一级醇或二级醇和铬酸试剂一起加热, 溶液由橙色变为绿色或蓝色。不能被氧化的化合物 (像三级醇、酮或烷烃) 和铬酸一起加热, 溶液没有颜色变化。

Collins 试剂 ($\text{CrO}_3 \cdot 2$ 吡啶) 三氧化二铬和吡啶形成的混合物, 用于选择性氧化一级

醇成为醛。

酯 通过酸和醇反应，失去水，形成的羧酸衍生物。最普通的酯是羧酸和醇反应生成的羧酸酯。

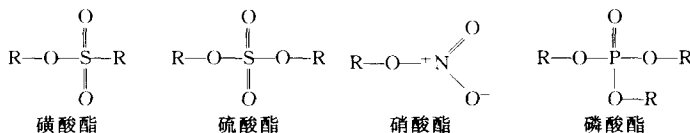
Fischer 酯化反应 酸作催化剂下，醇和羧酸反应得到酯。



醚 含有一个与两个烷基或芳基相连的氧原子的化合物。

无机酯 醇和无机酸反应，失去水，得到的化合物。

实例：



Jones 试剂 稀铬酸溶解在丙酮里，用于醇的氧化。

Lucas 鉴定 这个鉴定用于确定醇是一级醇、二级醇或是三级醇。鉴定主要观测醇和 Lucas 试剂（ ZnCl_2 加浓盐酸）反应的速率。三级醇反应最快，二级醇反应稍慢，一级醇反应最慢。

烟酰胺 (NAD) 生物氧化/还原试剂，与像醇脱氢酶这样的酶协同作用。

氧化 失去 H_2 ；或添加 O 或 O_2 ；添加 X_2 （卤素）。或者说是与氧或卤素相连键的数目增加，或与氢原子相连的键数目减少。

频哪醇重排 邻二醇脱水，一个基团转移得到酮。

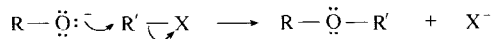
吡啶氯化铬盐 (PCC) 三氧化二铬和吡啶、盐酸组成的混合物。PCC 氧化一级醇形成醛。

还原 添加 H_2 （或 H^- ）；失去 O 或 O_2 ；失去 X_2 （卤素）。或者是与氧相接键的键数目减少，或与氢相连的键数目增加。

Swern 氧化 温和的氧化剂，用 DMSO 和氧化氯化物，氧化一级醇成为醛和二级醇成为酮。

对甲苯磺酸酯 醇和对甲苯磺酸形成的酯。像氯离子一样，磺酰酯基是个好的离去基团。

Williamson 醚合成 醇盐与一级卤代烃或对苯磺酸酯发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的反应，产物是醚。



第 11 章基本解题技巧

1. 确定烷烃、醇、醛、酮和羧酸间相互转化是需要氧化还是还原，确定能完成转化的试剂。

2. 推测醇和下列化合物反应的产物。

(a) 氧化和还原试剂

(b) 羧酸和酰卤

(c) 脱水试剂，特别是 H_2SO_4 和 H_3PO_4

- (d) 无机酸
 (e) 钠、钾和氢化钠
 3. 推测醇盐离子的反应产物。
 4. 用化学法把醇和我们学过的其他类型化合物区别开。
 5. 用你所学的醇和二元醇反应的知识对你以前从未见过的相似反应提出机理和预测产物。
 6. 怎样能把醇转化成相关的带有不同官能团的化合物。
 7. 推测频哪醇重排和邻二醇的高碘酸氧化分解的产物。
 8. 运用逆向合成分析法, 以醇作为中间体 (特别是用 Grignard 和有机锂试剂装配成碳骨架), 提出有效地一步和多步合成化合物的方法。

思考题

11-39 简要定义每一个术语, 并写出例子。

- (a) PCC 氧化 (b) 羧酸酯 (c) 对甲苯磺酸酯
 (d) 醚 (e) Williamson 醚的合成 (f) 磷酸烷基酯
 (g) Lucas 鉴定 (h) 频哪醇重排 (i) 铬酸氧化
 (j) 醇盐离子 (k) 硝酸酯

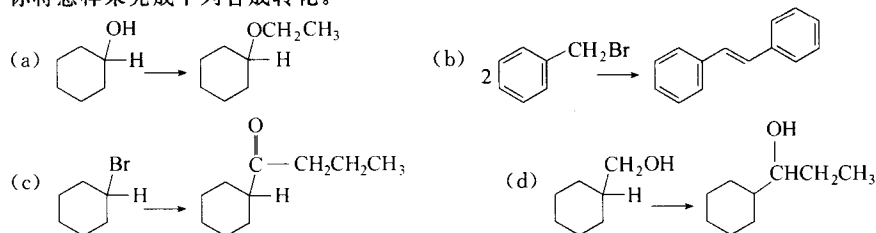
11-40 在每种情况下, 你将如何由相应的醇合成氯化物、溴化物和碘化物。

- (a) 1-卤代丁烷 (卤=氯、溴、碘) (b) 卤代环戊烷
 (c) 1-甲基-1-卤环己烷 (d) 1-甲基-2-卤环己烷

11-41 推测下列反应的主产物, 包括相应的立体化学。

- (a) (*R*)-2-丁醇 + TsCl 吡啶溶液 (b) (*S*)-2-丁基苯磺酸酯 + NaBr
 (c) 环辛醇 + CrO₃/H₂SO₄ (d) 环戊基甲醇 + CrO₃ · 吡啶 · HCl
 (e) 环戊基甲醇 + Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄ (f) 环戊醇 + HCl/ZnCl₂
 (g) 环庚醇 + LiAlH₄/TiCl₄ (h) 环辛基甲醇 + CH₃CH₂MgBr
 (i) 叔丁醇钾 + 碘甲烷 (j) 甲醇钠 + 叔丁基碘
 (k) 正丁醇 + HBr (l) 环戊醇 + H₂SO₄/加热
 (m) (l) 产物 + OsO₄/H₂O₂, 然后 HIO₄ (n) 乙醇钠 + 1-溴丁烷
 (o) 乙醇钠 + 2-甲基-2-溴丁烷

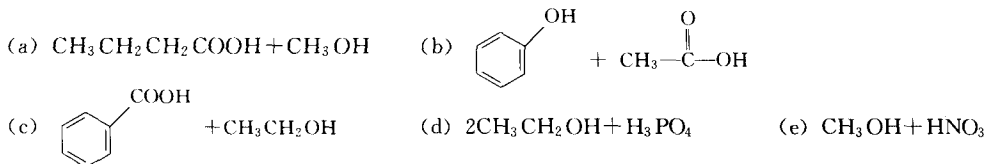
11-42 你将怎样来完成下列合成转化。



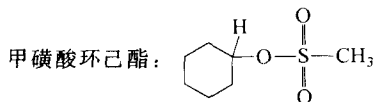
11-43 推测下列化合物被硫酸催化的脱水生产物。

- (a) 1-己醇 (b) 2-己醇 (c) 3-戊醇
 (d) 1-甲基环戊醇 (e) 环戊基甲醇 (f) 2-甲基环戊醇

11-44 推测下列每对酸/醇酯化反应的产物。



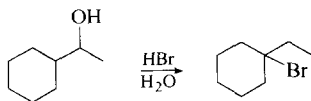
11-45 你将怎样从环己醇和适合的酰氯制备甲磺酸环己酯。



11-46 你将怎样把 (S)-2-己醇转化成

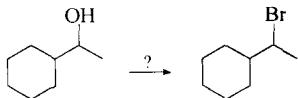


11-47 当 1-环己基乙醇用浓 HBr 水溶液处理, 主产物是 1-溴-1-乙基环己烷。

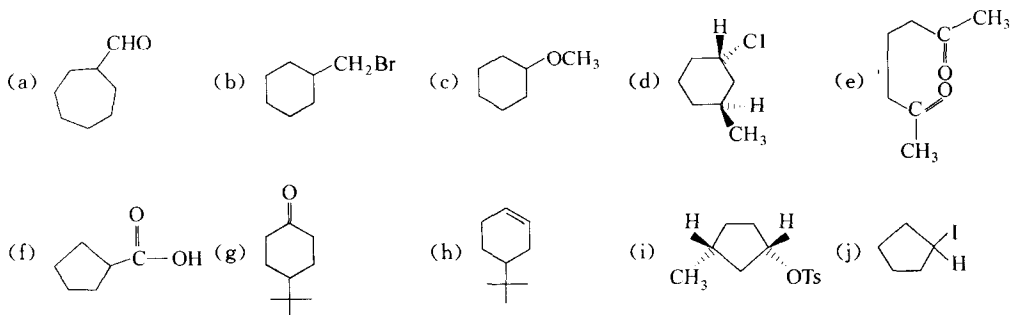


(a) 写出这个反应的机理。

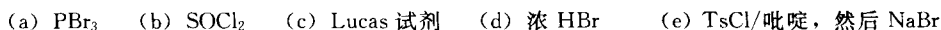
(b) 你将怎样将 1-环己基乙醇转化成高收率的 1-溴乙基环己烷?



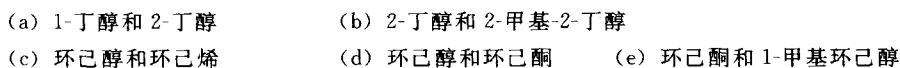
11-48 你将怎样从你所选择的醇开始制备下面每一种化合物。



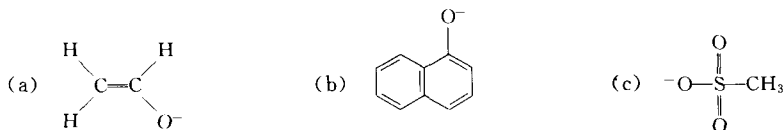
11-49 当顺-3-甲基环己醇与下列试剂反应时, 推测主产物 (包括立体化学)。



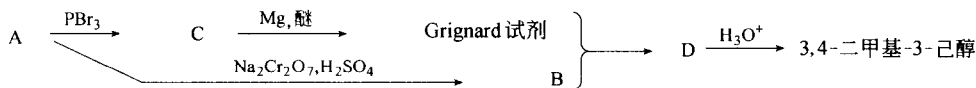
11-50 用简单的化学方法鉴别下列每组化合物。在每种情况下, 你要描述你做了什么和观察到了什么。



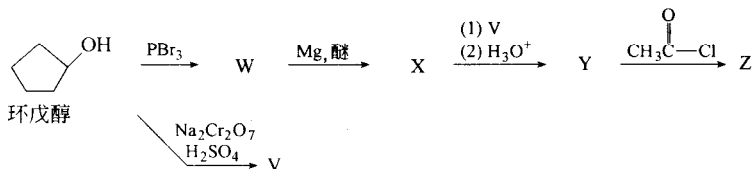
11-51 写出下列离子重要的共振式。



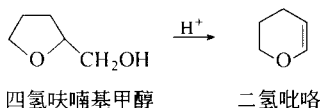
11-52 化合物 A 是具有旋光活性的化合物。用铬酸处理 A 转变成酮 B。A 用 PBr_3 处理, A 转化成 C。化合物 C 被提纯, 可以与镁在醚中反应。化合物 B 被加到所得的 Grignard 试剂溶液中, 然后水解, 发现这个溶液中含有 3,4-二甲基-3-己醇。推测化合物 A、B 和 C 的结构。



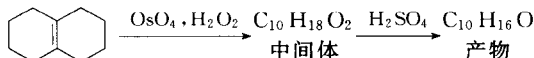
11-53 写出经由 V 到 Z 的产物和中间体的结构。



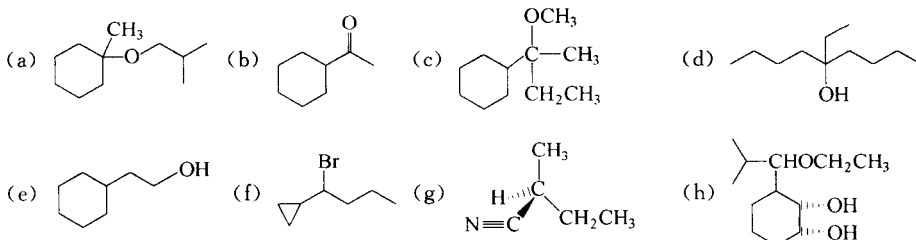
11-54 在酸催化下，四氢呋喃基甲醇反应得到高产率的二氢吡咯。提出反应机理来解释这个有用的合成。



*11-55 下列化合物先用 $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理，然后用浓硫酸处理。推测中间产物结构和经过频哪醇重排最终产物的结构。



11-56 怎样合成下列化合物。你可以用含有四个碳或少于四个碳的醇、环己醇作起始原料和必要的无机试剂。



*11-57 在碱性的吡啶溶液用磷的氯化物 (POCl_3) 处理，许多醇可以在 0°C 下脱水 (磷的氯化物是磷酰氯，氯原子取代了磷酸中的羟基)。

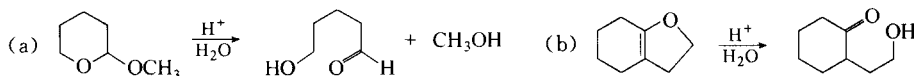
(a) 提出环戊醇用磷的氯化物和吡啶脱水的机理。机理的前半部分是二氯磷酸酯的形成机理，与醇和亚硫酸氯反应的前半部分机理相似。与对甲苯磺酸酯一样，二氯磷酸酯基团是个好的离去基团。机理的后半部分可能是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 也可能是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代，写出两种可能性。

(b) 当反-2-甲基环戊醇在 POCl_3 吡啶溶液中脱水，主产物是 3-甲基环戊烯，并不是 Sayzeff 产物。脱水的立体化学是什么？这个立体化学暗示在 (a) 部分中正确机理是什么？解释你的理由。

*11-58 两个未知的化合物 X 和 Y，它们的分子式都为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ，四种化学鉴别得到下面结果。推测与这些信息相符的 X 和 Y 的结构。

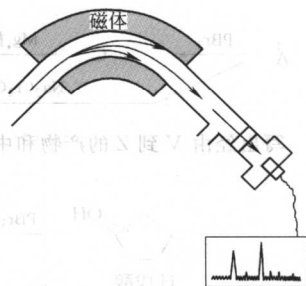
项 目	溴	钠金属	铬酸	Lucas 试剂
化合物 X	退色	产生气泡	橙色变成绿色	不反应
化合物 Y	不反应	不反应	不反应	不反应

*11-59 醇与酮和醛结合形成有趣的衍生物，我们将在第 18 章讨论。下面的反应显示了两种这样的衍生物的水解反应。提出这些反应的机理。



第 12 章

红外光谱和质谱



12-1 导言

有机化学的一个重要任务是判断有机化合物的结构。当从自然界中分离出来一个令人感兴趣的化合物后，在开始合成该化合物之前，必须对它的结构进行全面检测，同时需了解在合成的过程中产生的副产物的结构，只有这样才能通过改变反应条件获得想要的产物。

在很多情况下，用化学的方法可以对一个化合物进行鉴定。通过分析该化合物的元素组成及分子量，知道其分子式。对于以前曾被分析过的化合物，我们可以将所测得的物理性质（熔点、沸点等）与已报道值进行对比。在用物理性质判断其结构前，化学分析能提供官能团的信息，使可能的结构范围变窄。

在很多情况下，这些过程对于表征一个从未被合成和表征过的复杂化合物来说是不够的，对于较难得到的化合物来说也是不实际的。因为进行元素分析和所有官能团的检测，需要相对大量的样品。我们需要的分析技术是只用少量样品即可检测，并不破坏这个样品。

光谱技术常能满足这些需求。吸收光谱是检测不同波长的光被一个化合物吸收量的手段，总的来说，一个样品被一个光源照射，在各种波长下，光透射的量被一个检测器检测并绘成一个图。与化学检测不同，大多数光谱技术不具有破坏性，也就是说，样品没有被破坏，大多数的光谱检测技术对样品几乎没有或完全没有损失。

在这本书中，我们讲解四种光谱和相关技术，它们在有机化学中都是判断结构的有力工具。

红外光谱 (IR) 在本章中讲述，是观察键的振动并对存在的官能团提供证据。

质谱 (MS) 也在本章中讲述，用电子轰击分子，使它们分裂，通过碎片质量的分析给出分子量、可能的分子式、结构和官能团的信息，在这个分析中，破坏少于 1mg 的样品。

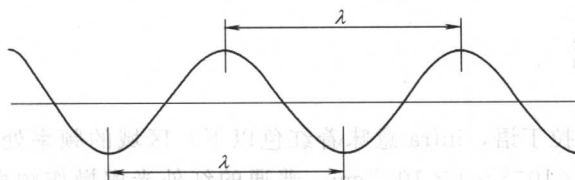
核磁共振 (NMR) 光谱 在第 13 章讲述，观察氢原子（或碳原子）的化学环境，提供烷基的结构和官能团的信息。

紫外 (UV) 光谱 在第 15 章讲述，观察电子跃迁，提供样品中电子成键的相关信息。

这些光谱技术是相互补充的，将它们结合使用是非常有力的工具。在很多情况下，只根据一个光谱谱图而没有其他信息不能完全断定一个未知化合物的结构，而用两个或多个不同类型的光谱可以让人信服地判断结构，在第 13 章，我们将考察如何结合不同类型的光谱所提供的信息去得出一个可靠的结构。

12-2 电磁光谱

可见光、红外线、紫外线、微波和射频波均属电磁辐射。这些波均以光速传播，速率大约为 3×10^{10} cm/s，但具有不同的频率和波长。波的频率是指在 1s 内通过一个固定点的波数，频率用希腊字母 ν (nu) 表示，通常以赫兹 (Hz) 为单位，表示周每秒。波长用希腊字母 λ (Lambda) 表示，指任何两个相邻波峰（或波谷）间的距离。



波长和频率成反比，如下方程式表明二者关系。

$$\lambda \nu = c \quad \text{或} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

式中 c ——光速， 3×10^{10} cm/s；

ν ——频率，Hz；

λ ——波长，cm。

电磁波以光子传播，光子是无质量的能量粒子。光子的能量与频率成正比，与波长成反比，频率为 ν 的光子的能量按下式计算：

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中 h ——普朗克常数， 1.58×10^{-37} kcal/s 或 6.62×10^{-37} kJ/s。

在一定条件下，撞击的光子的能量能被分子吸收，这种情况下，分子能量的增加值与光子的能量 $h\nu$ 相等，正是由于这个原因，我们经常用符号 $h\nu$ 表示一个反应混合物受到的辐射。

电磁波谱包括从零到无穷大的所有可能频率。实际应用的波谱范围介于用来与海底联系的射频频率和非常高频率的 γ 射线之间。图 12-1 给出了电磁波谱的各个部分波长和能量的关系。

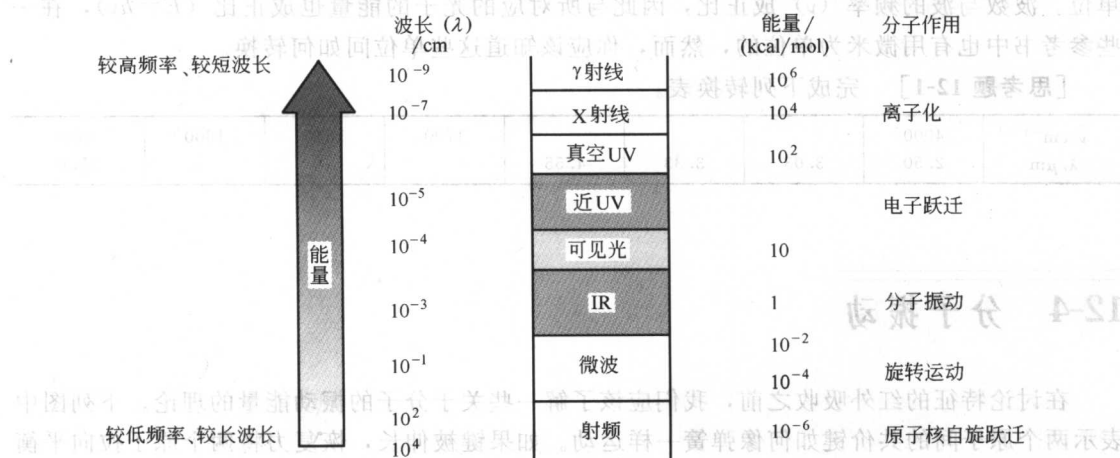


图 12-1 电磁波谱

1kcal = 4.1840kJ

电磁波谱是连续的，两个不同区域分界线的准确位置是人们自己划分的。图 12-1 中顶端部分所代表的电磁波具有较高频率、较短波长和较高能量；底端是较低频率、较长波长和较低能量的电磁波。X 射线具有非常高的能量，以至于它们能激发电子通过所有能级，发生离子化。在紫外-可见范围的电磁波能量可以使分子中的电子活化到较高能量水平，红外区域的电磁波能量使分子振动活化，微波区域的电磁波能量使分子旋转活化，射频波频率（能量很低）可以使原子核发生跃迁，该跃迁在 NMR 谱中可以观察到。

12-3 红外区域

光谱的红外（来自拉丁语，infra 意味着红色以下）区域的频率处于可见光与微波和雷达频率之间：波长为 $8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 。普通的红外光谱操作频率在这个区间的中部，波长范围为 $2.5 \times 10^{-4} \sim 25 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ，对应的能量大约在 $1.1 \sim 11 \text{ kcal/mol}$ ($4.6 \sim 46 \text{ kJ/mol}$)。处于该红外区的光子没有足够的能量引起电子跃迁，但是能够引起原子基团的振动。该振动与基团间相互连接的键有关，某一个分子只能吸收某一特定频率的红外辐射。红外带的位置用波长 (λ) 区分，以微米 (μm) 为单位测量。 $1 \mu\text{m}$ 为 10^{-6} m 或 10^{-4} cm ，而更常用的单位是波数 ($\bar{\nu}$)，是指 1 cm 内波循环（波长）的数目。波数是波长（以厘米为单位）的倒数，因为 $1 \text{ cm} = 10000 \mu\text{m}$ ，将 10000 除以以微米为单位的波长可以计算波数，波数的单位是 cm^{-1} （厘米的倒数）。

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10000 \mu\text{m}/\text{cm}}{\lambda(\mu\text{m})} \quad \text{或} \quad \lambda(\mu\text{m}) = \frac{10000 \mu\text{m}/\text{cm}}{\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})}$$

例如，在 $4 \mu\text{m}$ 波长处的吸收所对应的波数是 2500 cm^{-1} （以 cm^{-1} 为单位）。

$$\bar{\nu} = \frac{10000 \mu\text{m}/\text{cm}}{4 \mu\text{m}} = 2500 \text{ cm}^{-1} \quad \text{或} \quad \lambda = \frac{10000 \mu\text{m}/\text{cm}}{2500 \text{ cm}^{-1}} = 4 \mu\text{m}$$

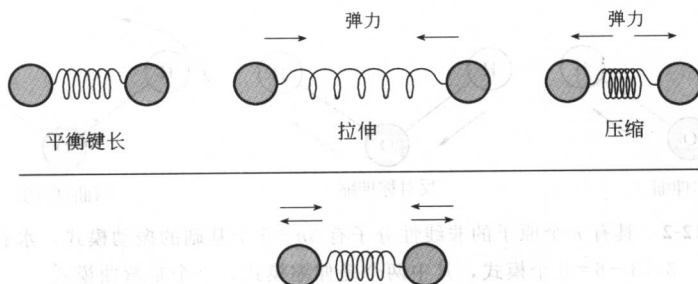
波数（以 cm^{-1} 为单位）是 IR 吸收最常用的单位，在本书中，我们将一直用波数作为单位。波数与波的频率 (ν) 成正比，因此与所对应的光子的能量也成正比 ($E = h\nu$)，在一些参考书中也有用微米为单位的，然而，你应该知道这些单位间如何转换。

【思考题 12-1】 完成下列转换表。

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	4000				1700	1640	1600	400
$\lambda/\mu\text{m}$	2.50	3.03	3.33	4.55				25.0

12-4 分子振动

在讨论特征的红外吸收之前，我们应该了解一些关于分子的振动能量的理论。下列图中表示两个原子间的共价键如何像弹簧一样运动。如果键被伸长，恢复力将两个原子拉向平衡键长，如果键被压缩，恢复力使两个原子分开。如果键被伸长或压缩然后释放，则原子发生振动。



伸缩振动的频率与原子的质量、键的刚性有关，较重的原子比较轻的原子振动慢，例如 C—D 键比 C—H 键的特征频率低，在具有相似键能的一组键中，频率随着原子质量的增加而降低。

较强的键总体上较硬，需要更大的力使它们伸缩，因此较强键的振动通常比较弱键的振动快（假设原子有相同的质量），例如，O—H 键比 C—H 键强，O—H 键在较高频率下振动；叁键比双键强，叁键同双键相比，在较高频率下振动；相似地，双键的振动频率比单键高；另外在具有相似原子质量的一组键中，频率随着键能增强而增加。

表 12-1 中列出了一些常见类型的键和它们的伸缩频率，以表示频率如何随着原子的质量和键的强度而改变。

表 12-1 键及伸缩频率

键	键能/kcal(kJ)	伸缩频率/ cm^{-1}
	频率与原子质量有关	
C—H	100(420)	3000
C—D	100(420)	2100
C—C	83(350)	1200
	频率与键能有关	
C—C	83(350)	1200
C=C	146(611)	1660
C≡C	200(840)	2200
C—N	73(305)	1200
C=N	147(615)	1650
C≡N	213(891)	2200
C—O	86(360)	1100
C=O	178(745)	1700

注：在一组具有相似键能的键中，频率随着原子质量的增加而降低。在具有相似原子的一组键中，频率随着键能的增强而增加。键能和频率是近似值。

即使对于简单的化合物，红外光谱也包含多种不同的吸收，不是每个键对应一个吸收。许多吸收是由分子的总体伸缩振动或弯曲振动产生的。弯曲振动时，键长不变，但键角在平衡值附近改变。

考查水分子的基本振动（图 12-2）。两个 O—H 键能彼此在同相伸缩（对称伸缩），或在反相伸缩（不对称伸缩），在弯曲振动中，H—O—H 键角也能改变，产生一个剪切运动。

一个具有 n 个原子的非线性分子总体上有 $3n-6$ 个基本振动形式，甲烷有 $3 \times 5 - 6 = 9$ 个基本形式，乙烷有 $3 \times 8 - 6 = 18$ 个基本形式，这些简单的基本振动模式的组合和叠加也能被观察到。正如你所看到的，甚至对于简单的分子，红外光谱中吸收峰的数目也可能是非常大的。

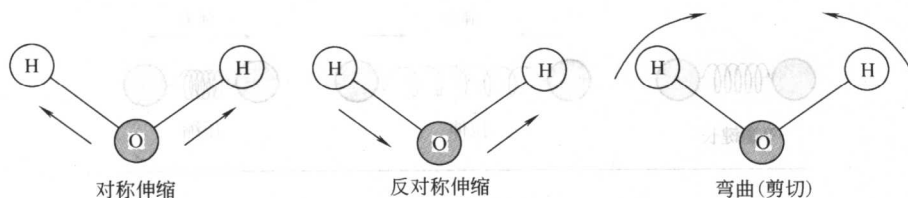


图 12-2 具有 n 个原子的非线性分子有 $3n-6$ 个基础的振动模式，水有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 个模式，其中两个是伸缩模式，一个是弯曲模式

对于两个不同的化合物（除非对映体），所有各种复杂的振动不可能都有相同的频率，由于这个原因，红外光谱提供了分子的“指纹”，实际上，含有这些大部分复杂振动的红外光谱区域（ $600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ），常被称为光谱的指纹区。

简单的伸缩振动（在 $1600 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 区域）是最有特征并可以预测的，因此，我们所研究的红外光谱将集中在这些简单的振动上。尽管在这个阶段我们很大程度上忽略了弯曲振动，但是应该记住它们的吸收一般出现在光谱的 $600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 区域，有经验的光谱学家能根据指纹区中的“摆动”、“剪切”、“摇摆”和“扭曲”振动了解大量关于结构的信息，IR 频率参考表（附录 2）列出了伸缩和弯曲的特征频率。

12-5 IR 活性振动和IR 非活性振动

并不是所有的分子振动都能吸收红外辐射，为了了解哪些分子振动能吸收，哪些不能吸收，我们需要考查电磁场与分子键的相互作用。这个相互作用的关键在于键的偶极矩，具有偶极矩的键可看作是由弹簧分开的一个正电荷和一个负电荷，如果把这个键放在电场中（图 12-3），它将沿着磁场的方向被拉伸或被压缩。

电磁波的成分之一是一个快速翻转的电场（ E ），这个场交替拉伸和压缩一个极性键，如图 12-3 所示，当电场方向与偶极矩方向相同时，键被压缩，它的偶极矩降低，当磁场方向与偶极矩方向相反时，键被拉伸，它的偶极矩增加，如果这个键的交替拉伸和压缩以分子的自然振动速度的频率发生，能量就可能被吸收。具有偶极矩的键的振动一般能够产生 IR

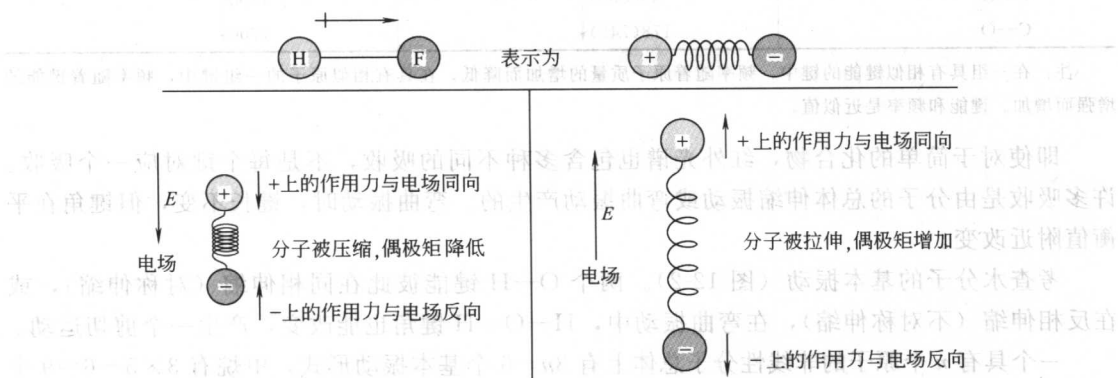


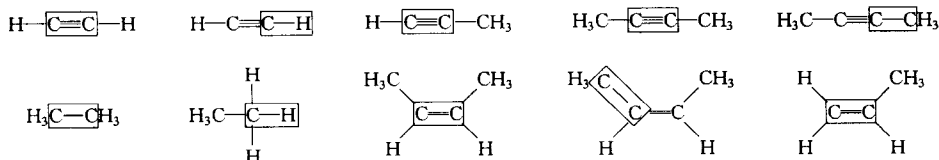
图 12-3 具有偶极矩的键（以 HF 为例）根据电场的方向被拉伸或压缩；注意作用在正电荷上的力是电场方向（ E ），作用在负电荷上的力是电场反向

吸收，被称为是 IR 活性振动。

如果一个键是对称的，偶极矩为零，电场与这个键不相互作用。例如乙炔分子中的叁键的偶极矩为零，即使键被伸缩，其偶极矩仍为零。如果振动不能产生偶极矩的变化，没有吸收能量，这个振动称为 IR 非活性振动，在 IR 光谱中不产生吸收。IR 活性振动的关键是这个振动必须产生分子偶极矩的变化。

总的来说，如果一个键有偶极矩，它的伸缩频率在 IR 光谱中产生吸收，如果一个键是对称取代的，偶极矩为零，它在红外光谱中的伸缩振动是弱的或没有。由于分子碰撞、旋转和振动使其在瞬间产生不对称，因此具有零偶极的键，有时也产生吸收（通常很弱）。

【思考题 12-2】 下列框起的键中哪一个有 IR 活性的伸缩频率。



12-6 IR 光谱的检测

红外光谱能够检测液体、固体或气体样品。液体可放在由 NaCl 或 KBr 做成的两片盐片间形成薄层，NaCl 或 KBr 在大多数重要频率处对红外线是透明的。固体样品用 KBr 作基质，压成一个薄片，放在光束中，或者将固体样品用石蜡油调成糊状薄膜，将该糊状薄膜像液体一样放在两盐片间，固体样品也可溶解在如 CH_2Cl_2 、 CCl_4 或 CS_2 这些在所观察区没有吸收的常用溶剂中。气体放在带有抛光盐窗的长样品池中，这些气体样品池经常有镜子，以反射光束使其通过样品池几次，达到较强的吸收。

红外光谱仪检测被一个化合物吸收的红外光的频率。在一个简单的红外光谱仪中（图 12-4）常用两束光，样品光束通过样品池，而参比光束通过只含有溶剂的参比池，旋转镜使两束光交替进入单色仪。

单色仪通过使用棱镜或折射光栅，使得在某一时间只允许一个频率的光进入检测器。它如同一支笔沿着记录纸的 x 轴所对应的频率描述红外频率范围，较高频率（较短波长）出

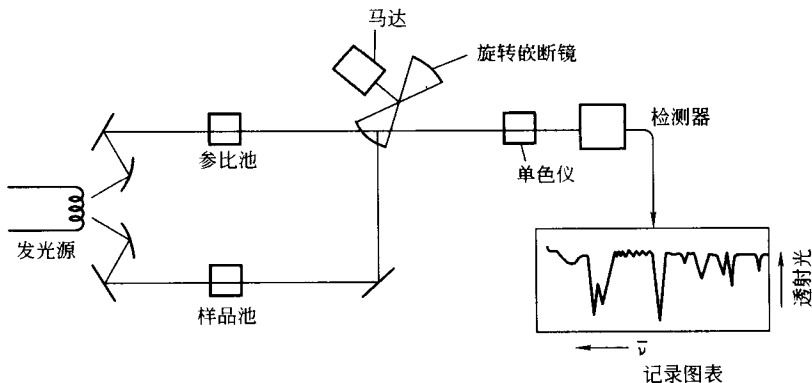


图 12-4 红外光谱仪示意

现在记录纸的左侧, 检测信号与样品光束和参比光束中的光的密度差值成正比, 参比光束补偿由空气或溶剂产生的吸收, 检测信号控制笔沿着 y 轴的运动, 在纸的最上方透光度为 100% (没有吸收), 在底端为 0 (所有的光均被吸收)。

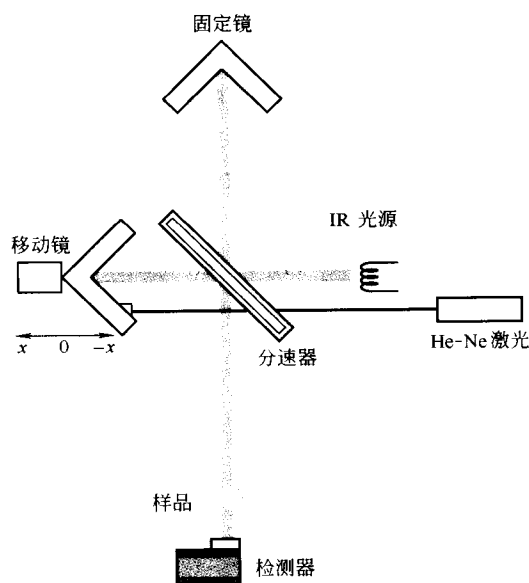


图 12-5 FT-IR 中的干涉仪组合

在图 12-4 中所示的仪器被称为分散仪, 原因是该仪器将光分散成所有不同频率并分别检测它们, 分散仪需要贵重的棱镜和折射光栅, 它们必须人工排列并以有规律的基础进行标定, 由于在同一时间只能观察一个频率, 分散仪需要强的红外源, 扫描一个完整的光谱需要 2~10min, 分散光谱仪正在被 Fourier 变换红外 (FT-IR) 光谱仪所取代。

Fourier 变换红外光谱仪 (FT-IR) 用如图 12-5 所示的干涉仪来检测光谱, 红外线从发射源到以 45° 角放置的分束器, 该分束器常用磨光的 KBr 制得。一部分光通过分束器, 一部分光以一定的角度被反射。反射光束碰击静止的镜子, 而透过光束碰击以一个固定速度运动的镜子, 光束

从镜子返回到分束器中重新组合, 从移动镜子中回来的光束与从固定镜子中回来的光束走了不同的距离, 两个光束结合产生一个干涉的图案, 称为干涉图, 同时含有所有频率的干涉图通过样品到达检测器。

图 12-6 (a) 所示的干涉图包含了在图 12-6 (b) 所示谱图的所有信息。干涉图是时间域的, 与检测器检测的随着镜子移动的信号的能量相对应, 称做 Fourier 转换的标准计算器算法将时间域转成频率域光谱, 使我们看到吸收强度随频率 (或波长) 的变化。图 12-6 是正辛烷的干涉图和 IR 谱图。

FT-IR 光谱仪同色散仪相比, 有几个主要的优点, 因为它同时检测所有频率而不是扫描每个频率, 所以它的灵敏性更好, 光源所需能量较少, 扫描时间较短, 在几秒内即可完成 n 次扫描, 并被平均化以改善信号。

因为在使用 IR 光束的同时使用激光束来控制镜子的移动速度和收集计时的数据点, 提高了准确性和判断性, 激光束是一个准确的频率参比, 能够保证光谱仪被准确地标定。

在正辛烷的红外光谱中 [图 12-6 (b)], 有四个主要吸收带, 其中在 $2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 间的宽吸收带是由 C—H 伸缩振动产生的, 在 1467cm^{-1} 的吸收带是由 CH_2 基团的剪切振动产生的, 在 1378cm^{-1} 和 722cm^{-1} 的吸收是 CH_3 和 CH_2 基团的各自摇摆产生的。由于大多数有机化合物至少含有一些饱和的 C—H 键和一些 CH_2 和 CH_3 基团, 这些吸收带是普遍存在的, 实际上, 如果没有与真实的光谱进行比较, 我们不能只通过看这个光谱就得出结论认为该化合物是辛烷。由于没有任何官能团存在, 我们能够确定这是一个烷烃。

辛烷光谱的另一个特征是缺少用来判断 C—C 伸缩吸收的特征峰 (表 12-1 表示 C—C 伸缩吸收发生在 1200cm^{-1} 附近), 尽管在辛烷中有七个 C—C 键, 它们的偶极矩很小, 由于吸收弱, 所以并不能识别, 这个结果对于没有被官能团极化的 C—C 键的烷烃是常见的。

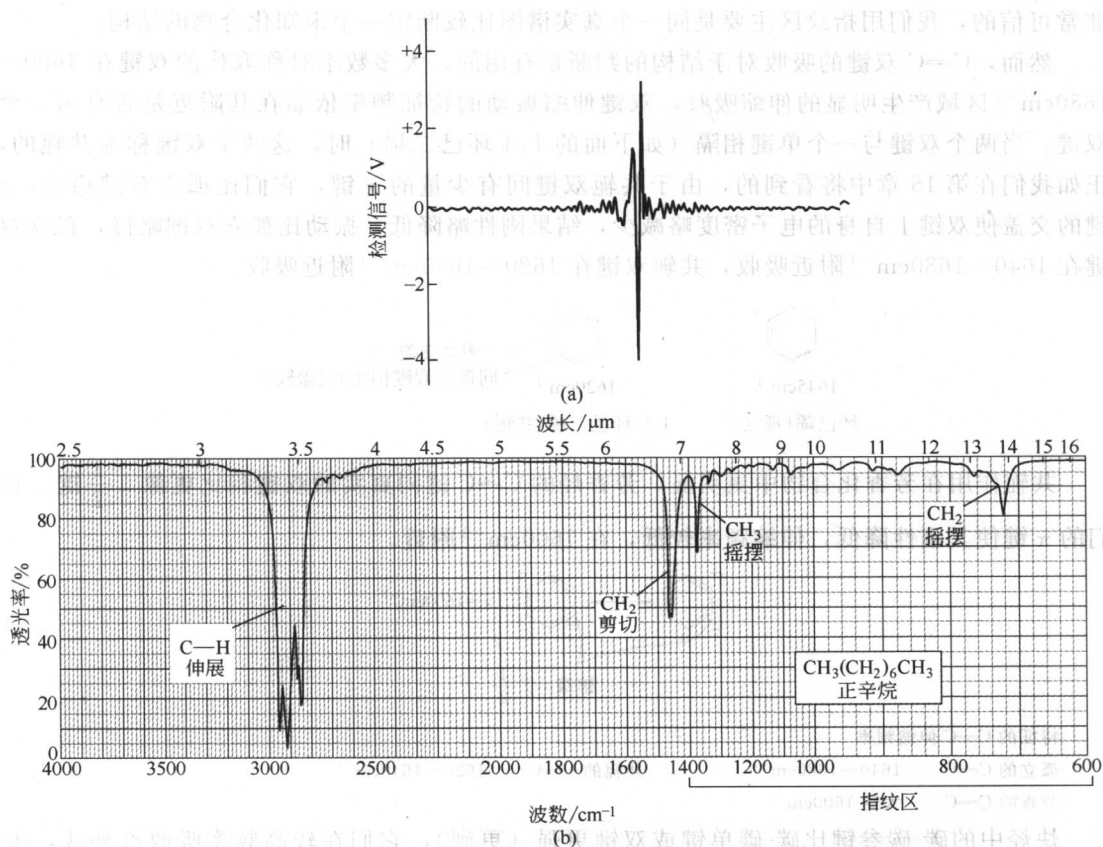


图 12-6 (a) 正辛烷产生的干涉图；(b) 正辛烷的红外谱图，在常

规的 IR 谱图中所示的频率范围是 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$

解题提示 spectrum (单一的) 和 spectra (多个) 正确的表述是“此谱图是……”、“这些谱图是……”。

12-7 烃的红外光谱

烃分子中只含有碳-碳键和碳-氢键，红外光谱不能提供足够的信息来准确断定一个分子的结构（除非可以得到一个真实的谱图去比较“指纹”），但是碳-碳键和碳-氢键的吸收能表明双键和叁键的存在。

12-7A 碳-碳键伸缩

由于强键具有较大的刚性，所以通常在较高频率吸收，C—C 单键的吸收在 1200 cm^{-1} 附近，C=C 双键吸收在 1660 cm^{-1} 附近，C≡C 叁键吸收在 2200 cm^{-1} 附近。

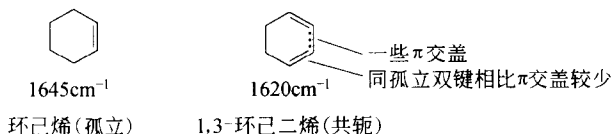
碳-碳键伸缩频率

C—C 1200 cm^{-1} C=C 1600 cm^{-1} C≡C 2200 cm^{-1}

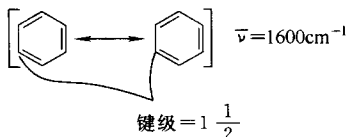
正如对辛烷光谱的讨论，C—C 单键吸收（以及在指纹区中的大多数其他吸收）并不是

非常可信的，我们用指纹区主要是同一个真实谱图比较断定一个未知化合物的结构。

然而， $C=C$ 双键的吸收对于结构的判断是有用的，大多数不对称取代的双键在 $1600\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 区域产生明显的伸缩吸收，双键伸缩振动的特征频率依靠在其附近是否有另一个双键。当两个双键与一个单键相隔（如下面的 1,3-环己二烯）时，这两个双键称为共轭的，正如我们在第 15 章中将看到的，由于共轭双键间有少量的 π 键，它们比孤立双键稳定， π 键的交盖使双键上自身的电子密度略减少，结果刚性略降低，振动比孤立双键略慢，孤立双键在 $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 附近吸收，共轭双键在 $1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 附近吸收。



共轭作用在芳香化合物中更明显，芳香烃的 $C=C$ 键同真实的双键相比更像 $1\frac{1}{2}$ 键，它们的 π 键使其刚性降低，伸缩频率较低，在 1600cm^{-1} 附近。



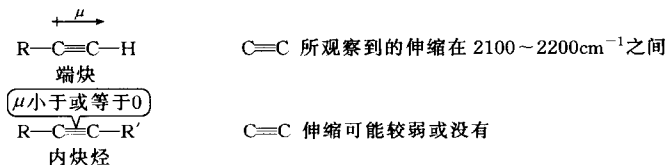
特征的 $C=C$ 伸缩频率

孤立的 $C=C$ $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$

共轭的 $C=C$ $1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$

芳香的 $C=C$ 大约 1600cm^{-1}

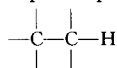
炔烃中的碳-碳叁键比碳-碳单键或双键更强（更硬），它们在较高频率吸收红外线，大多数炔烃 $C\equiv C$ 叁键的伸缩频率在 $2100\sim 2200\text{cm}^{-1}$ 之间，末端炔烃通常给出中等强度的 $C\equiv C$ 伸缩信号，一个内部炔烃的 $C\equiv C$ 伸缩吸收可能很弱甚至没有，原因是双取代叁键的对称性使其偶极矩为零或很小。



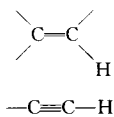
12-7B 碳-氢键伸缩

烷烃、烯烃和炔烃都有特征的 $C-H$ 伸缩频率， sp^3 杂化碳原子上的碳-氢键在 3000cm^{-1} 频率以下（右侧）吸收，而 sp^2 杂化碳原子的吸收在 3000cm^{-1} 以上（左侧），我们用成键碳轨道中 s 成分的不同解释， s 轨道同 p 轨道相比离原子核更近，具有较多 s 轨道的键更强，键刚性更大，一个 sp^3 轨道有 $1/4$ 的 s 特征，而 sp^2 轨道中有 $1/3$ 的 s 特征。我们可以预见用 sp^2 轨道成的键稍强，具有更高的振动频率，末端炔烃的 $C-H$ 键用 sp 杂化轨道成键，大约有一半的 s 特征，这个键比用 sp^3 或 sp^2 杂化碳所成的 $C-H$ 键更硬，在较高的频率下吸收：大约 3300cm^{-1} 。

$C-H$ 键伸缩频率： $sp > sp^2 > sp^3$



sp^3 杂化， $\frac{1}{4}$ 的 s 特征


 sp^2 杂化, $\frac{1}{3}$ 的 s 特征

 sp 杂化, $\frac{1}{2}$ 的 s 特征

12-7C 烃的 IR 光谱解释

图 12-7 比较了正己烷、1-己烯和顺-2-辛烯的 IR 光谱, 己烷谱图与正辛烷谱图相似 (图

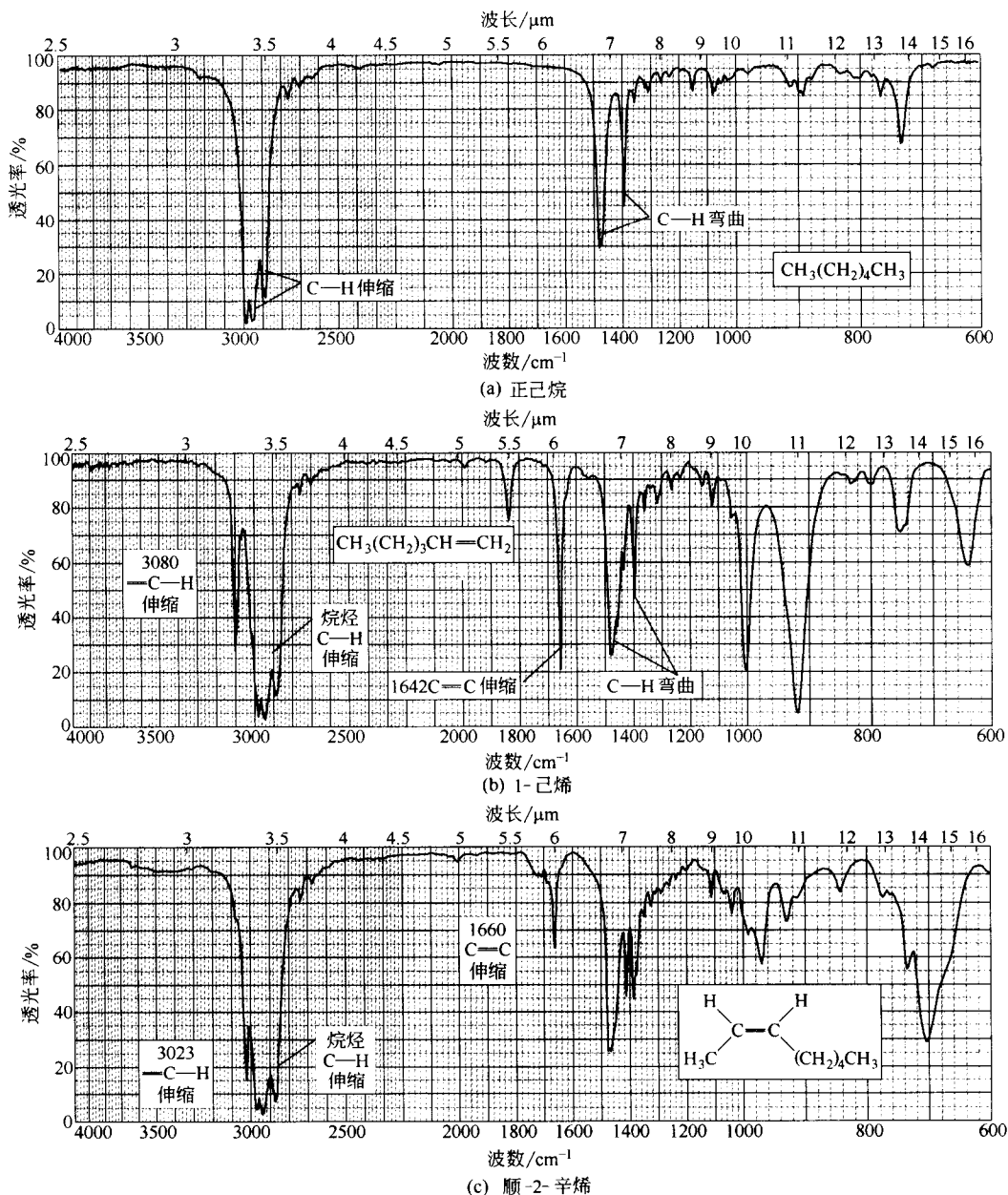


图 12-7 (a) 正己烷, (b) 1-己烯和 (c) 顺-2-辛烯的 IR 光谱谱图比较; 1-己烯谱图中的特征吸收是 1642cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩和不饱和的 $=\text{C}-\text{H}$ 在 3080cm^{-1} 处的伸缩振动, 顺-2-辛烯对称取代的双键在 1660cm^{-1} 给出一个弱的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收, 而不饱和的 $=\text{C}-\text{H}$ 在 3023cm^{-1} 的伸缩仍是明显的

12-6), C—H 伸缩频率在 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 间形成一个带, 图 12-6 中讨论的指纹区的吸收带是由弯曲振动产生的, 这个谱图简单地表明缺少任何 IR-活性的官能团。

1-己烯的谱图中多了由双键产生的特征吸收, 在 3080cm^{-1} 的 C—H 伸缩是与含有 sp^2 杂化碳的烯烃的 C—H 键对应, 在 1642cm^{-1} 的吸收是由 C=C 双键的伸缩振动产生的。

解题提示 不饱和的 C—H 伸缩, 位于 3000cm^{-1} 的左侧, 它提醒你去寻找一个弱的 C=C 伸缩。

由于二取代双键的偶极矩很小, 顺-2-辛烯在 1660cm^{-1} 处的 C=C 伸缩吸收很弱, 其余部分顺-2-辛烯的谱图 [图 12-7 (c)] 与 1-己烯的谱图相似。尽管没有弱的 C=C 伸缩吸收, 但刚好在 3000cm^{-1} 以上有不饱和的 C—H 伸缩吸收峰, 表明烯烃双键的存在。

图 12-8 比较了 1-辛炔和 4-辛炔的 IR 谱图, 除了烷烃的吸收, 1-辛炔谱图表明在 3313cm^{-1} 和 2119cm^{-1} 有尖峰, 在 3313cm^{-1} 的吸收是由刚性的 sp 杂化的炔碳原子形成的 $\equiv\text{C—H}$ 键的伸缩产生的。 2119cm^{-1} 吸收是由 C \equiv C 叁键的伸缩产生的。

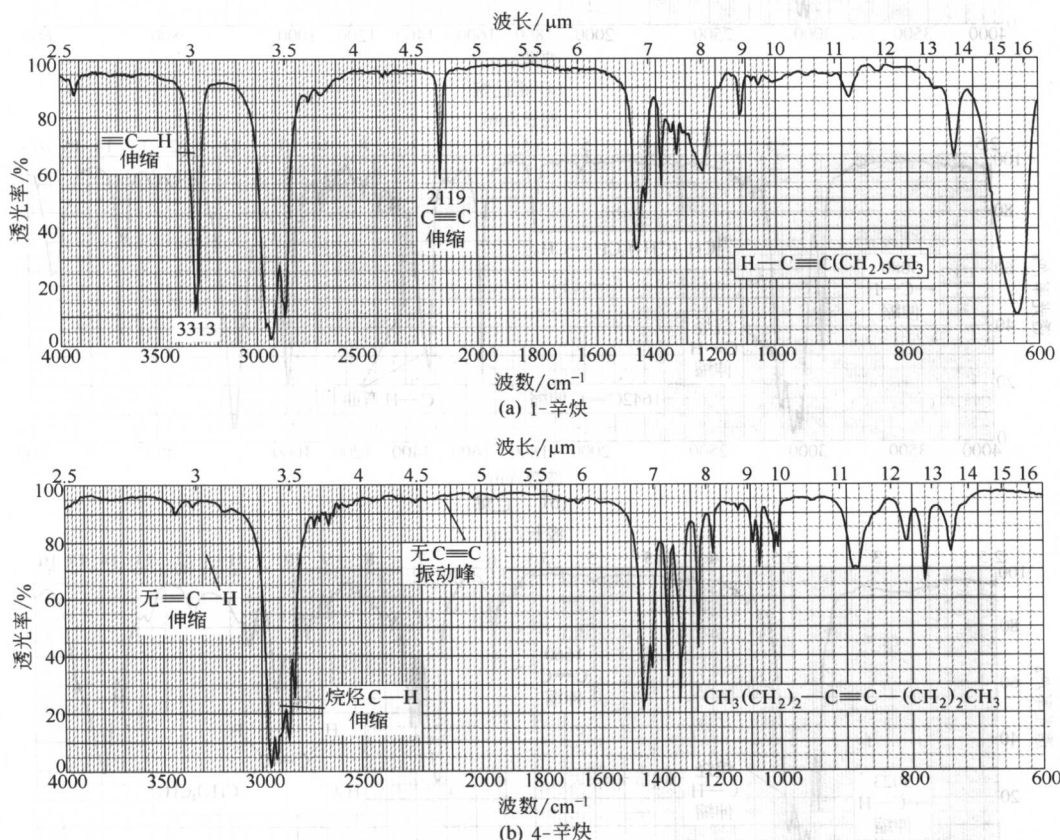
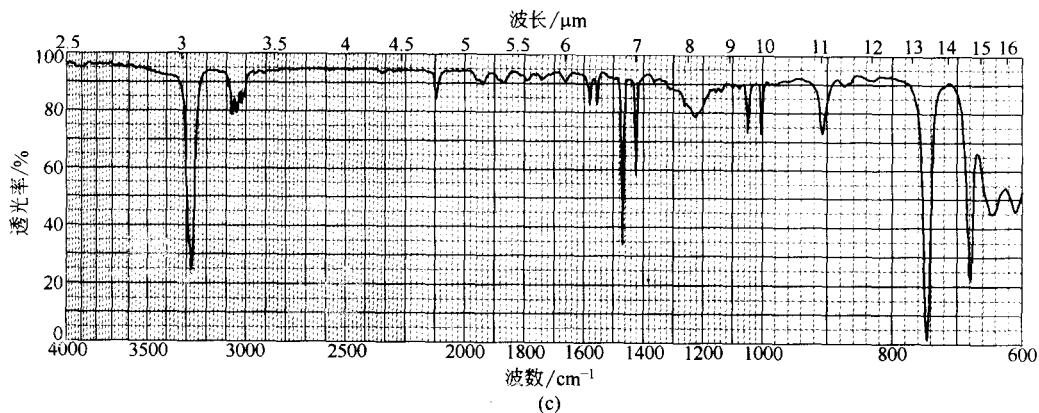
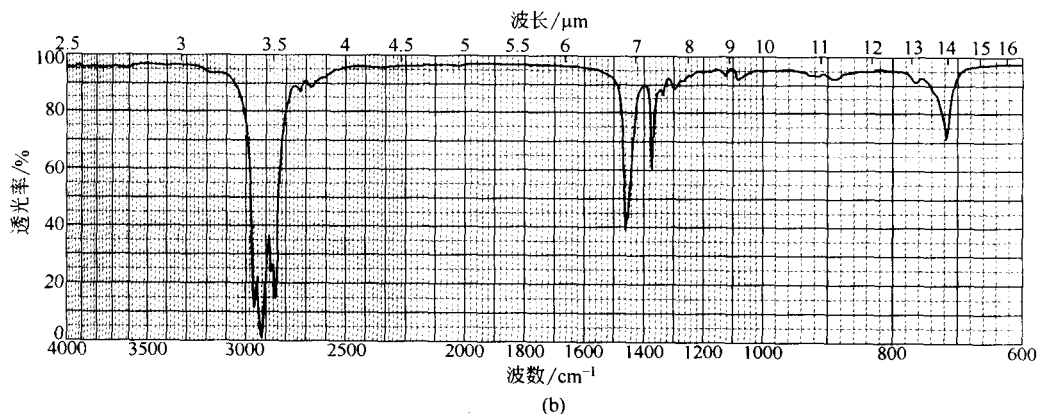
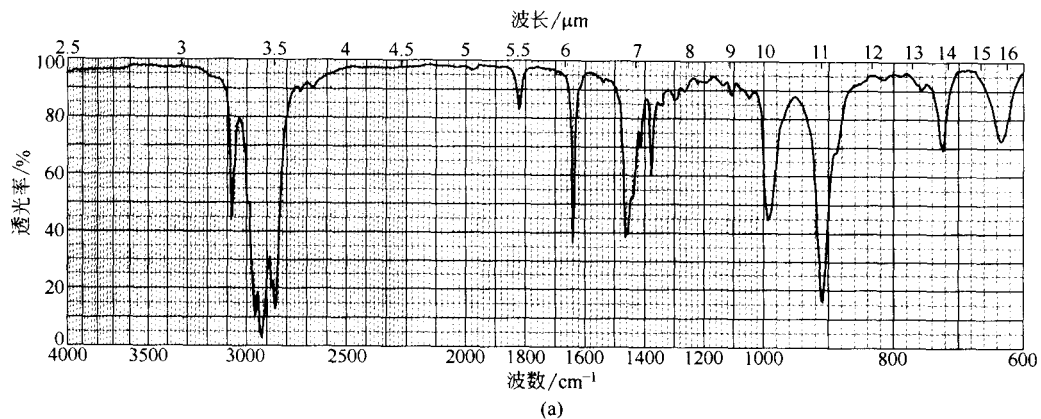


图 12-8 (a) 1-辛炔的 IR 谱图表明其特征吸收在 3313cm^{-1} (炔基 $\equiv\text{C—H}$ 伸缩) 和 2119cm^{-1} (C \equiv C 伸缩); (b) 在 4-辛炔的谱图中看不见这些吸收

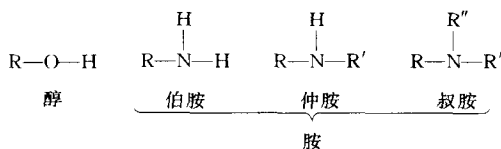
4-辛炔的谱图并不是很有帮助, 因为没有炔氢, 缺少在 3300cm^{-1} 附近的 $\equiv\text{C—H}$ 伸缩吸收, 由于二取代双键的偶极矩很小, 在 $2100\sim 2200\text{cm}^{-1}$ 附近没有 C \equiv C 伸缩吸收。这个谱图不能告诉我们化合物中是否存在叁键。

〔思考题 12-3〕 对于下列每个烃的谱图, 判断化合物是烷烃、烯烃、炔烃还是芳香烃, 化合物中可能存在不止一个不饱和基团。



12-8 醇和胺的特征吸收

醇的 O—H 键和胺的 N—H 键都很强且刚性, 因此 O—H 和 N—H 键的振动频率与大多数 C—H 键相比, 出现在较高频率 (除了炔 $\text{C}\equiv\text{C}$ —H 键)。



O—H 和 N—H 伸缩频率

醇 O—H 3300cm^{-1} , 宽峰

酸 O—H 3300cm^{-1} , 宽峰

胺 N—H 3300cm^{-1} , 带有尖峰的宽峰

醇的 O—H 键的吸收频率范围较大, 其中心在 3300cm^{-1} 附近, 其原因是醇分子间可以形成氢键, 不同的分子可以有多种不同的瞬间重排。O—H 伸缩频率可以反映氢键重排的多变性, 产生非常宽的吸收。在 1-丁醇的红外谱图中 (图 12-9) 宽的 O—H 吸收中心在 3300cm^{-1} 附近。

图 12-9 中中心在 1050cm^{-1} 附近的强峰是 C—O 伸缩吸收峰。具有 C—O 键的化合物 (例如, 醇和醚) 在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围内均有强吸收。然而, 在这个区域, 其他官能团也能产生吸收。因此, 在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间的强峰不一定是由 C—O 键产生的, 但在这个区域没有吸收则表明没有 C—O 键。对于简单的醚, 这个不可靠的 C—O 吸收通常是表示化合物中可能有醚键的惟一线索。

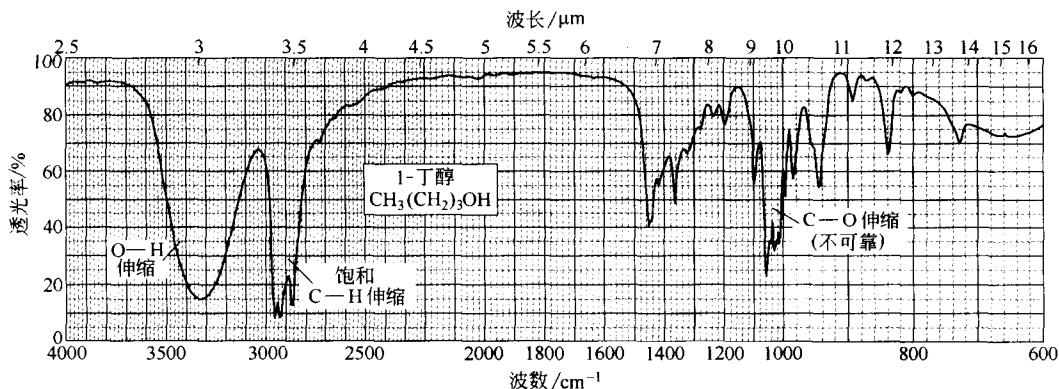


图 12-9 1-丁醇的 IR 光谱中, 在 3300cm^{-1} 附近有一个宽的强 O—H 伸缩吸收, 宽信号是由醇分子间的氢键相互作用的多变性产生的

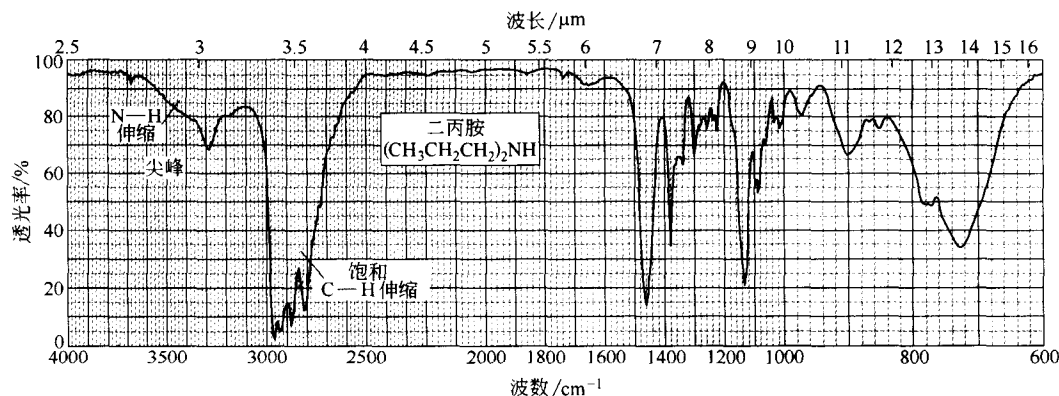


图 12-10 二丙胺的 IR 谱图表明有一个宽的 N—H 伸缩吸收, 其中心在 3300cm^{-1} 附近; 注意在这个宽吸收中的峰尖

胺的 N—H 键在 3300cm^{-1} 区域或稍高区域也由伸缩振动产生的吸收。像醇一样, 胺能形成氢键, 使 N—H 吸收变宽, 然而, 胺的吸收较弱。在宽的 N—H 伸缩吸收峰上可能有一个或多个尖峰。对于仲胺 (R_2NH) 常有一个 N—H 尖峰, 对于伯胺 (RNH_2) 有两个 N—H 尖峰。这些尖峰的存在结合分子式中存在的氮原子, 有助于区别胺和醇。叔胺 (R_3N) 没有 N—H 键, 在 IR 谱图中不能给出 N—H 伸缩吸收。图 12-10 是二丙胺的谱图。

12-9 羰基化合物的特征吸收

由于 $\text{C}=\text{O}$ 双键具有大的偶极矩, 因此能够产生强的红外伸缩吸收, 羰基吸收频率出现在 1700cm^{-1} 附近, 但准确的频率取决于特征官能团和分子中的剩余部分。由于这些原因, 红外光谱常是检测和判断一个未知化合物中羰基种类的最好方法。为了简化我们对羰基吸收的讨论, 我们先考查简单的酮、醛和羧酸中“正常”的伸缩频率, 然后考查从这个频率衍生出的羰基的类型。

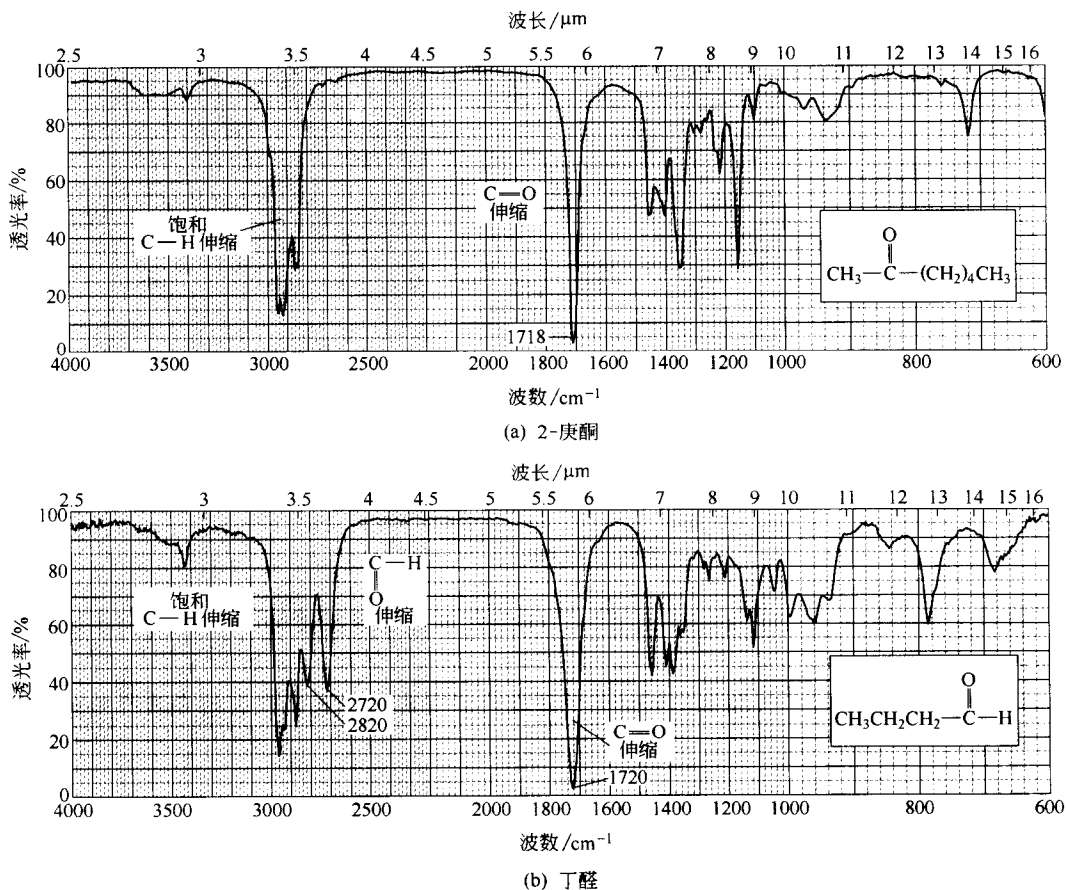
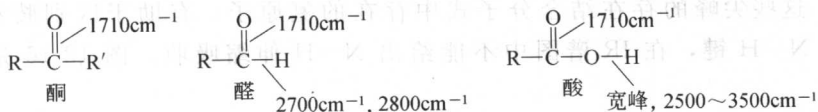


图 12-11 (a) 2-庚酮和 (b) 丁醛的红外谱图; 酮和醛在 1710cm^{-1} 附近均表现出强的羰基吸收; 在醛的谱图中, 有两个醛 C—H 伸缩的特征吸收峰 (2720cm^{-1} 和 2820cm^{-1})

12-9A 简单的酮、醛和酸

简单的酮、醛和羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动出现在 1710cm^{-1} 频率附近, 因为 $\text{C}=\text{O}$ 双键比 $\text{C}=\text{C}$ 双键强且硬, 所以这些频率比 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩频率高。



除了强的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩吸收, 醛在 2700cm^{-1} 和 2800cm^{-1} 的低频有两个 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩吸收峰。酮和羧酸均没有这些吸收。图 12-11 中对照了一个酮和一个醛的 IR 谱图, 注意在两个谱图中特征的羰基吸收峰, 以及丁醛谱图中在 2720cm^{-1} 和 2820cm^{-1} 处醛的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收。

羧酸除了强的羰基伸缩吸收, 还产生一个特征的宽 $\text{O}-\text{H}$ 吸收 (图 12-12)。由于在羧酸中的特殊强的氢键, 宽的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩频率移到 3000cm^{-1} 附近, 中心在通常的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收的顶端, 这个宽的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收在 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩区域给出一个特征的夸张的峰型。酮羰基参与形成氢键, 经常使强的羰基吸收也变宽。

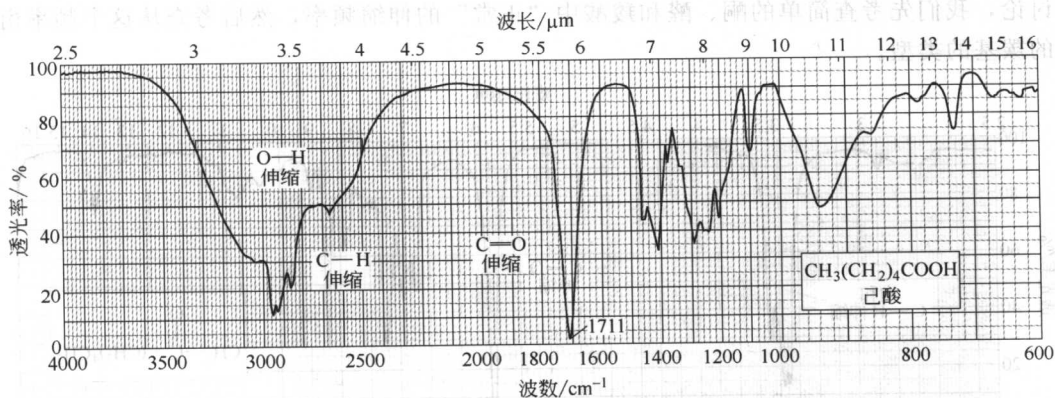
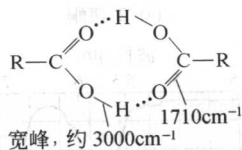


图 12-12 己酸的红外光谱; 羧酸在 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 之间给出一个宽的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收, 这个宽的吸收使得 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩区域的峰加宽, 同时有一个明显的较尖的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩吸收峰

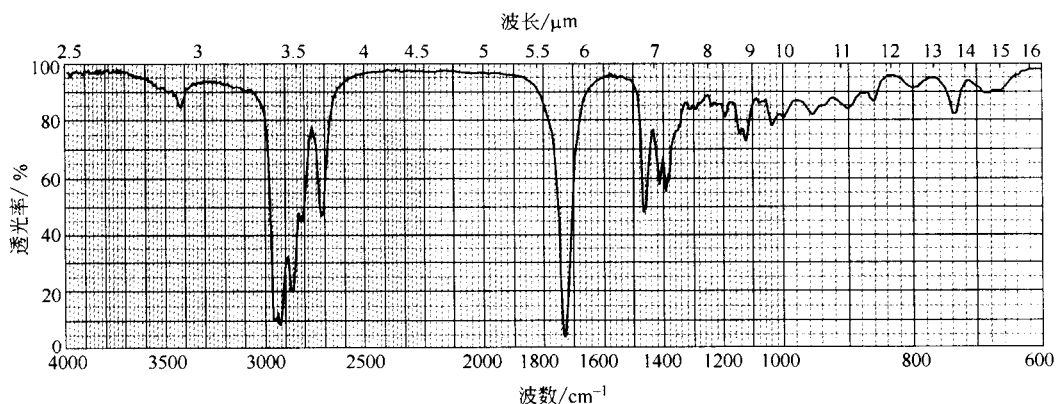


解题提示 真实的光谱很少是完美的, 样品中经常含有痕量的水, 在 $\text{O}-\text{H}$ 区域给出弱的吸收。

许多化合物在空气中被氧化。例如醇的谱图中经常有由于氧化产生的杂质所给出的弱的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收。

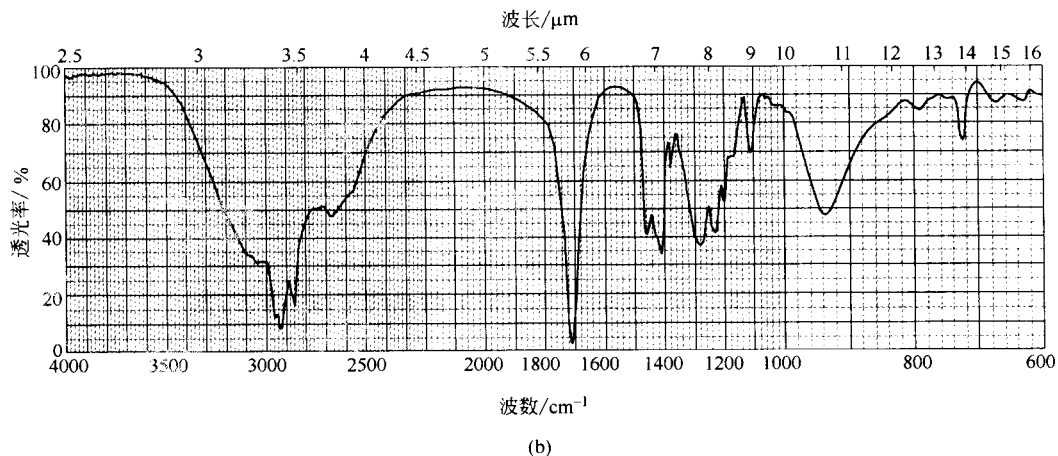
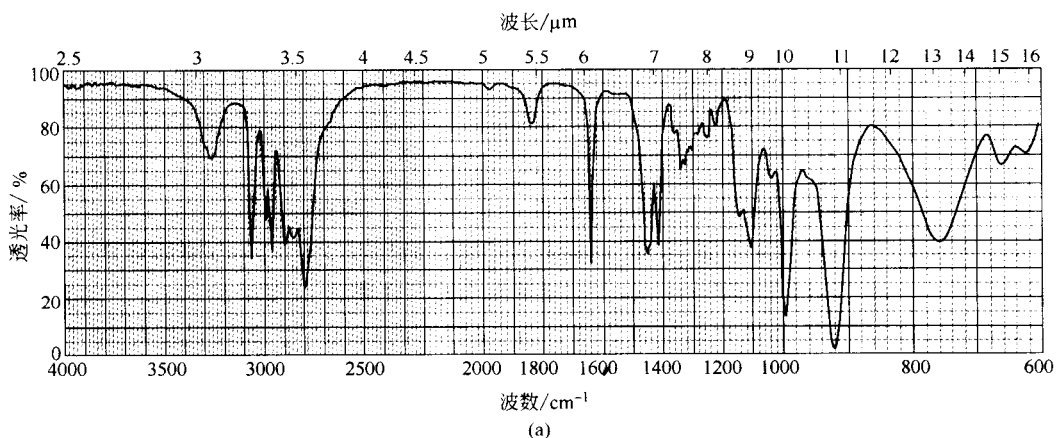
【题解 12-1】 判断下面给出的红外光谱中的化合物的官能团。

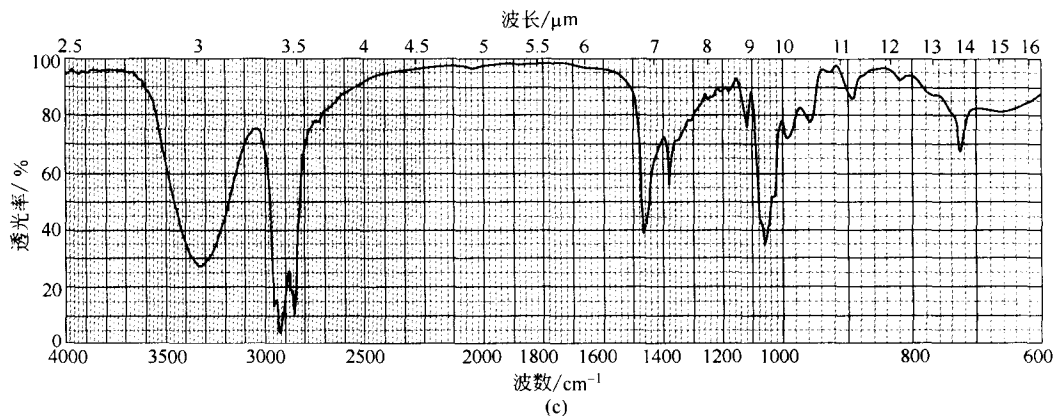
解 首先, 看谱图并判断哪些峰 (除了指纹区) 不像烷基峰。在 3400cm^{-1} 附近有一个弱峰, 在 1720cm^{-1} 附近有一个强峰和一个特殊的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩区域。这个 $\text{C}-\text{H}$ 区域在 2720cm^{-1} 和 2820cm^{-1} 处有两个额外的峰。在 1725cm^{-1} 的强峰一定是一个 $\text{C}=\text{O}$, 在 2720cm^{-1} 和 2820cm^{-1} 的峰表明有一个醛基, 在 3400cm^{-1} 附近的弱峰不能错误地判断为醇



O—H, 从经验上, 我们知道醇一定给出较强的 O—H 吸收, 这个小峰可能是由杂质水或少量的醛的水合物 (见第 18 章) 产生的, 许多 IR 光谱在 O—H 区域给出小的无法解释的吸收。

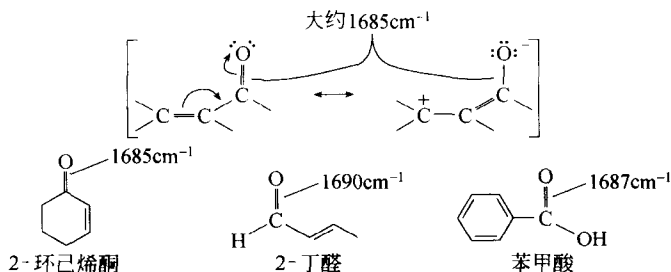
【思考题 12-4】 下面给出的是三个化合物的谱图。每个化合物有一个或多个下列官能团: 醇、胺、酮、醛和羧酸。判断下列化合物中的官能团。





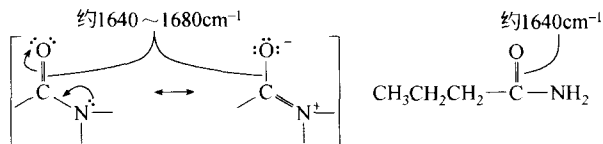
12-9B 羰基频率的共振降低

在 12-7A 节, 我们看到共轭的 $C=C$ 双键的伸缩频率降低。对于如下所示的共轭羰基也是这样的, π 电子的离域使羰基双键上的电子密度降低, 使共轭的酮、醛和酸中的 1710cm^{-1} 附近的伸缩频率降低到 1685cm^{-1} 附近, 吸收峰减弱。



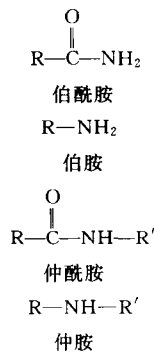
共轭羰基化合物的 $C=C$ 吸收在 IR 光谱中不出现, 原因是它比 $C=O$ 吸收弱得多, $C=C$ 双键的存在经常对 $C=O$ 频率产生影响, 不饱和的 $C-H$ 吸收出现在 3000cm^{-1} 以上。

酰胺的羰基的 IR 吸收频率特别低, 大约在 $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 。偶极共振结构 (如下所示) 使碳和氮原子间有部分 π 键, 所剩下的双键比一个完整的 $C=O$ 双键少。



酰胺羰基的低频吸收有可能被误认为是烯烃 $C=C$ 伸缩, 例如, 在图 12-13 所示的丁酰胺 ($C=O$ 大约在 1640cm^{-1}) 和 1-甲基环戊烯 ($C=C$ 在 1658cm^{-1}) 的谱图中, 存在三个显著的不同: (1) 酰胺羰基吸收比烯烃双键的吸收强得多; (2) 在酰胺谱图中有明显的 $N-H$ 伸缩吸收; (3) 在烯烃谱图中有一个不饱和的 $C-H$ 伸缩 (刚好在 3000cm^{-1} 左侧)。这些例子表明即使当 $C=O$ 和 $C=C$ 吸收出现在谱图的相同区域, 我们也能区分。

大多数伯酰胺像伯胺一样, 如丁酰胺谱图中所示 (图 12-13), 在 $N-H$ 伸缩区域 (大约 3300cm^{-1}) 有两个尖峰, 仲酰胺 (像仲胺一样) 一般表现出一个 $N-H$ 尖峰。



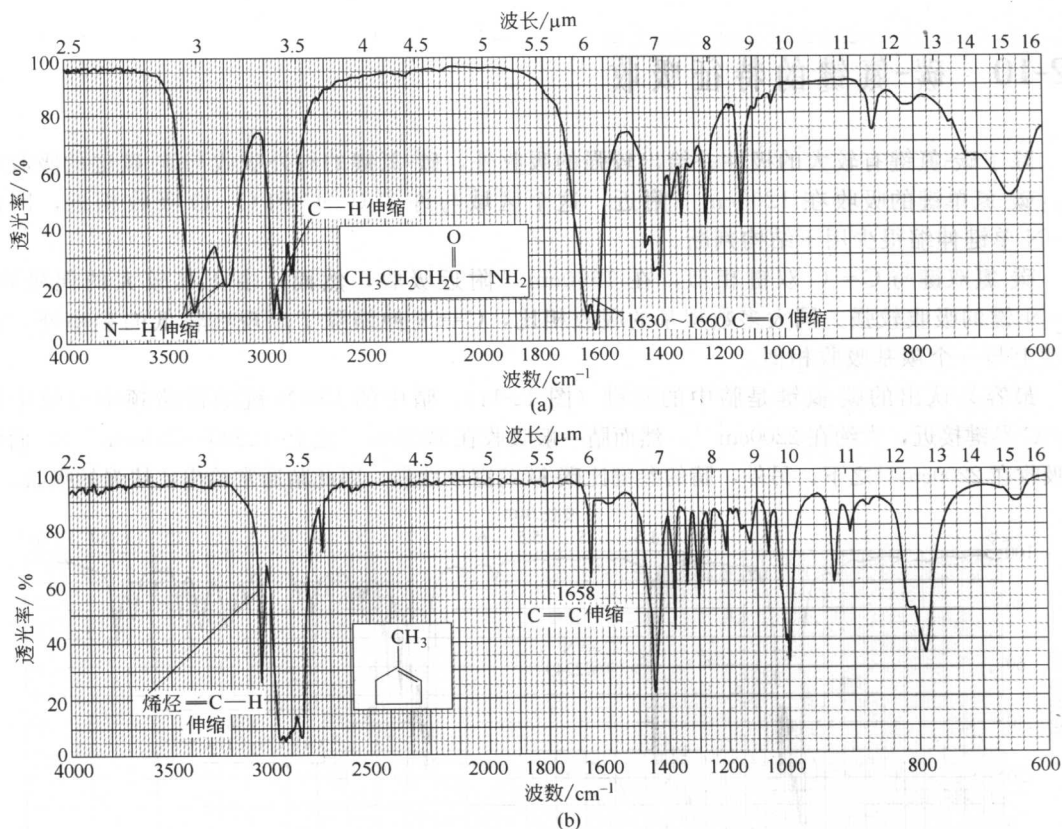
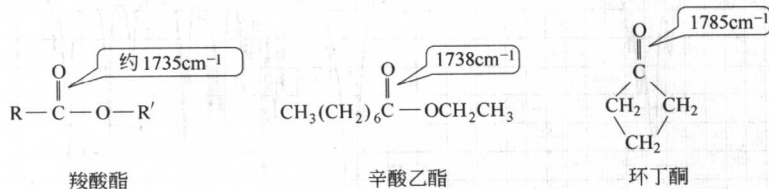


图 12-13 丁酰胺 (a) 的羰基和 1-甲基环戊烯的 C=C 双键; (b) 在相同区域吸收, 但是有三个线索可以识别烯烃和酰胺: (1) C=O 的吸收比 C=C 的吸收强得多; (2) 在酰胺中有 N—H 吸收 (接近 3300cm^{-1}); (3) 在烯烃中有不饱和的 C—H 吸收

酰胺的 N—H 基团的 IR 吸收频率对于氢键的强度是敏感的, 因此, IR 光谱能够提供被酰胺基团的氢键稳定的肽和蛋白质构象的结构信息。

12-9C 在 1710cm^{-1} 以上的羰基吸收

有一些羰基的吸收频率比 1710cm^{-1} 高, 例如, 简单的羧酸酯的吸收在 1735cm^{-1} 附近。这些较高频率的吸收在具有张力的环酮 (五元环或更小的环) 中也能看到。在一个小环中, 羰基上的角张力使得 C=O 上有更多的电子密度, 使其键更强、更硬。



红外光谱可用来监测生物学反应的进程, 例如, 复杂类脂 (甘油醇的酯) 的水解使得酯羰基在 1735cm^{-1} 的吸收降低, 相对应在 1710cm^{-1} 出现羧酸的吸收峰。

12-10 碳-氮键的特征吸收

除了碳-氮键有较大的极性并给出较强的吸收外,碳-氮键的红外吸收与碳-碳键的吸收相似。碳-氮单键的吸收在 1200cm^{-1} 附近,这个区域与许多 C—C 和 C—O 吸收相近,因此 C—N 单键伸缩很少用于结构判断。

碳-氮双键与 C=C 双键相似,在 1660cm^{-1} 附近吸收,然而,由于其较大的偶极矩, C=N 键的吸收较强。同大多数羰基的吸收相比, C=N 伸缩除了出现在较低的频率外,在强度上与一个羰基吸收相似。

最容易认出的碳-氮键是腈中的叁键(图 12-14)。腈中的 C≡N 键的伸缩频率与炔中的 C≡C 叁键接近,大约在 2200cm^{-1} ,然而腈一般吸收在 2200cm^{-1} 之上($2200\sim 2300\text{cm}^{-1}$),而炔的吸收在 2200cm^{-1} 之下。另外,腈的叁键比碳-碳叁键极性更强,因此腈通常给出比炔强的吸收。

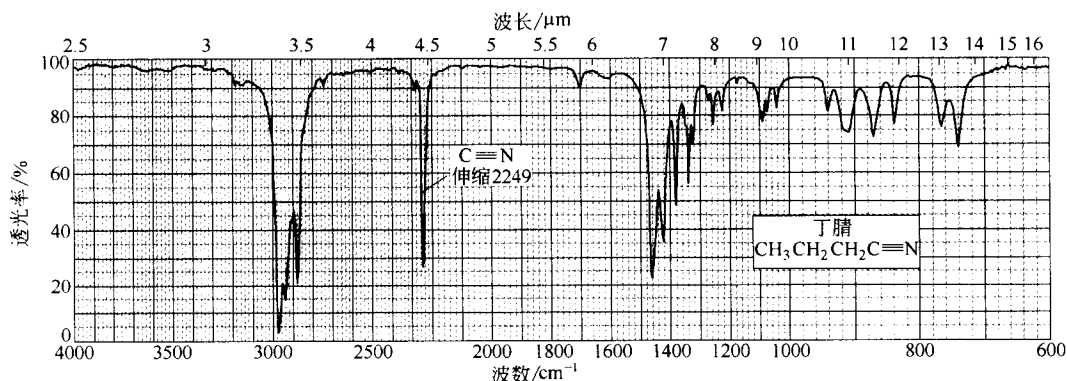


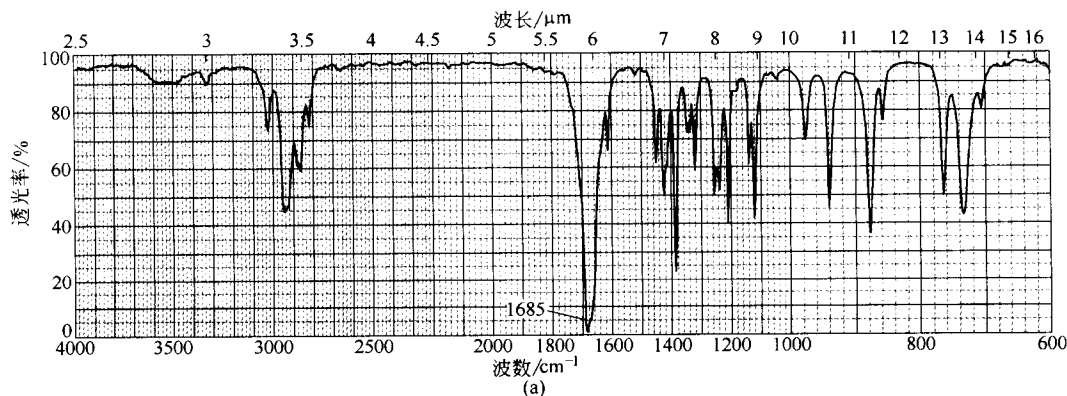
图 12-14 腈叁键伸缩吸收出现在比炔叁键略高频率处(而且通常更强);
请比较丁腈的谱图与图 12-8 中 1-辛炔的谱图

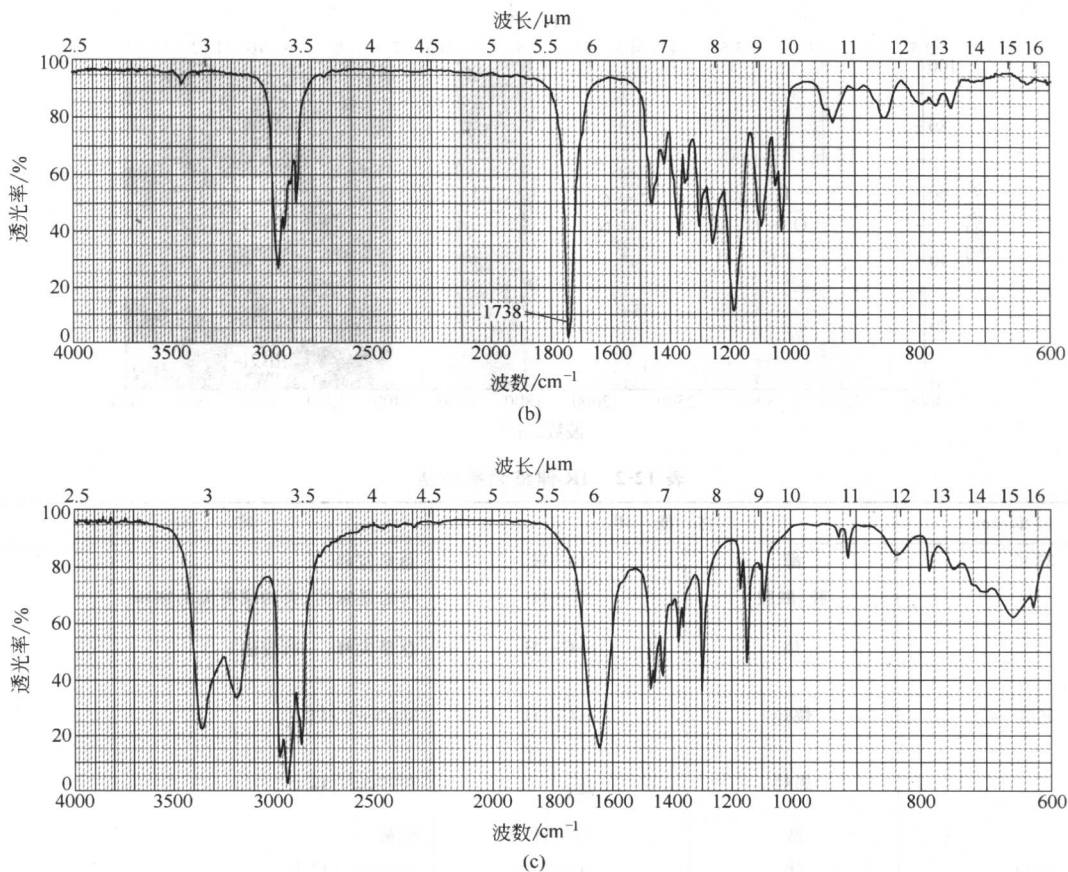
C—N 键伸缩频率

C—N	1200cm^{-1}	} 较强
C=N	1600cm^{-1}	
C≡N	$>2200\text{cm}^{-1}$	

用于比较: C≡C $<2200\text{cm}^{-1}$ (中等强度或弱)

[思考题 12-5] 下面是三个化合物的红外谱图。每个化合物有下列一个或多个官能团: 共轭的酮、酯、酰胺、腈和炔。判断下面各化合物的官能团。





12-11 IR 伸缩频率小结

可以看到在学习红外光谱时有太多的数字以至于很难记住。对于不同种类的化合物有数百种特征吸收，特征吸收峰的详细参考表列在附录 2 中。注意附录 2A 是按视觉安排的，而附录 2B 是按官能团安排的。对于常用的，只需记住表 12-2 中所示的伸缩频率值。在用表 12-2 时，记住所给出的数据是近似的，没有覆盖所有的特殊情况，同时，频率随着共轭、环张力和其他因素的影响而改变。

解题提示 表 12-2 中所提供的数据只是用于理解 and 解决大多数 IR 问题，学会使用这个表中的材料，然后练习解决问题，直到你感到自信。

红外光谱的优势和局限性

红外光谱最有用的方面是能判断官能团，但是红外光谱不能提供关于碳骨架或化合物中烷基的信息，在第 13 章中将看到，用 NMR 更容易判断结构中的这些方面。即使是一个熟练的光谱学家也很少能只通过 IR 谱图判断一个结构。

在解释 IR 光谱中经常有不确定的时候，例如，在 1680 cm^{-1} 的强吸收可能是由酰胺、隔离的双键、共轭的酮、共轭的醛或一个共轭的羧酸产生，只有熟悉谱图的其他区域才能使

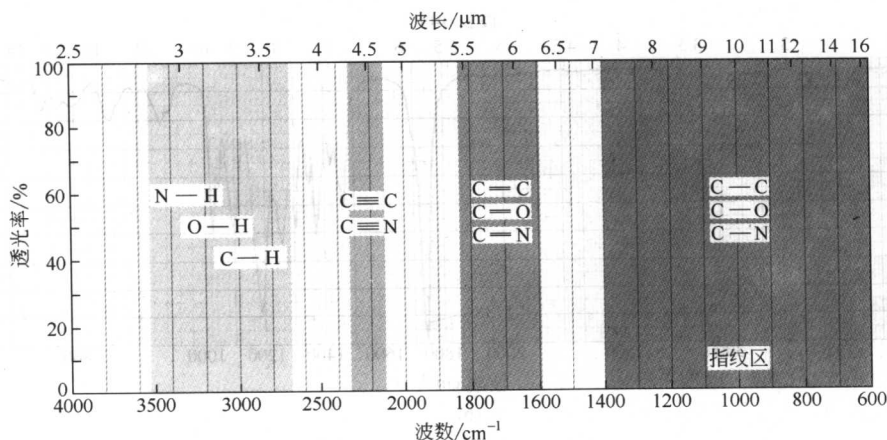


表 12-2 IR 伸缩频率小结

频率/ cm^{-1}	官能团		特征
3300	醇	O—H	总是宽峰
	胺, 酰胺	N—H	可能是宽的、尖的或带尖的宽峰
	炔	$\equiv\text{C}-\text{H}$	总是尖峰, 一般较强
3000	烷烃	$-\text{C}-\text{H}$	3000cm^{-1} 以下
	烯烃	$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3000cm^{-1} 以上
	酸	O—H	很宽
2200	炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2200cm^{-1} 以下
	腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2200cm^{-1} 以上
1710(很强)	羰基	$\text{C}=\text{O}$	醛、酮、酸 酯较高, 大约 1735cm^{-1} 共轭使频率降低 酰胺较低, 大约 1650cm^{-1} 共轭使频率降低
1660	烯烃	$\text{C}=\text{C}$	芳香 $\text{C}=\text{C}$ 在 1600cm^{-1}
	亚胺	$\text{C}=\text{N}$	比 $\text{C}=\text{C}$ 强
	酰胺	$\text{C}=\text{O}$	比 $\text{C}=\text{C}$ 强(看上面)

注: 醚、酯和醇在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间都有 C—O 伸缩峰。

我们判断存在哪个官能团。在一些情况下, 如果没有其他类型光谱提供的信息, 我们不能完全确定官能团。

红外光谱所能提供的结论是: 两个化合物是相同的或不同的, 在指纹区的吸收峰涉及整个分子的复杂振动, 对于任何两个化合物 (除了对映体) 不可能有完全相同的红外光谱。

归纳起来, 红外光谱在三个方面是有用的。

1. 它给出化合物中的官能团。

2. 它能说明缺少某种官能团, 如果该种官能团存在, 将给出强吸收峰。

3. 它能够通过与一个已知样品进行比较来判定一个化合物。

【题解 12-2】 一个未知物在 1680cm^{-1} 处有吸收, 它可能是一个酰胺、一个隔离的双键、一个共轭酮、一个共轭的醛或一个共轭的羧酸, 描述你将寻找哪些谱图特征来帮助你判断 1680cm^{-1} 的吸收峰是由这些官能团中哪一个产生的。

解 酰胺: (1680cm^{-1} 峰是强峰) 寻找在 3300cm^{-1} 附近的 N—H 吸收 (带有尖峰)。

隔离双键: (1680cm^{-1} 峰是弱的或中等强度的) 寻找刚好在 3000cm^{-1} 以上的 $=\text{C}-\text{H}$ 吸收。

共轭酮: (1680cm^{-1} 峰是强峰) 在附近一定有一个双键与 $\text{C}=\text{O}$ 共轭, 使 $\text{C}=\text{O}$ 频率降低到 1680cm^{-1} , 寻找附近双键的 $\text{C}=\text{C}$ (中等强度, $1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$) 和 $=\text{C}-\text{H}$ 在 3000cm^{-1} 以上的吸收峰。

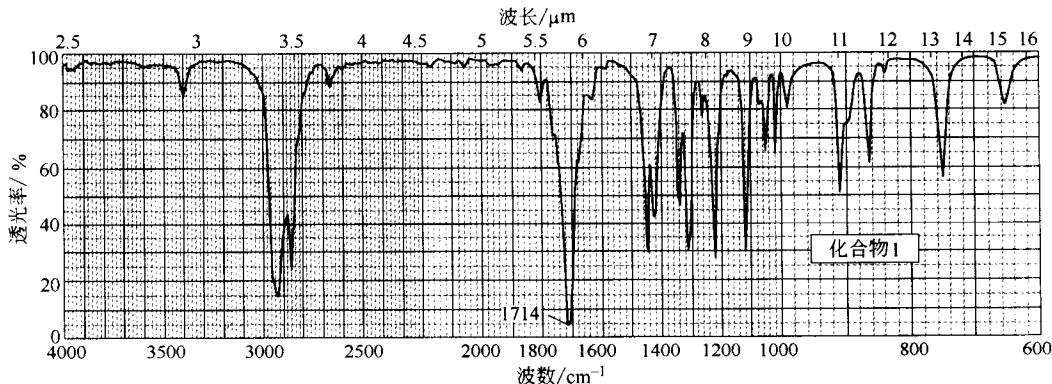
共轭醛: (1680cm^{-1} 峰是强峰) 寻找醛在 2700cm^{-1} 和 2800cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩, 也寻找附近双键的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ ($1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 和刚好在 3000cm^{-1} 之上)。

共轭羧酸: (1680cm^{-1} 峰是强峰) 寻找特征的酸的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩, 中心位于 3000cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩的顶端, 也寻找附近双键的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ ($1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 和刚好在 3000cm^{-1} 之上)。

12-12 解释 IR 光谱 (解决问题)

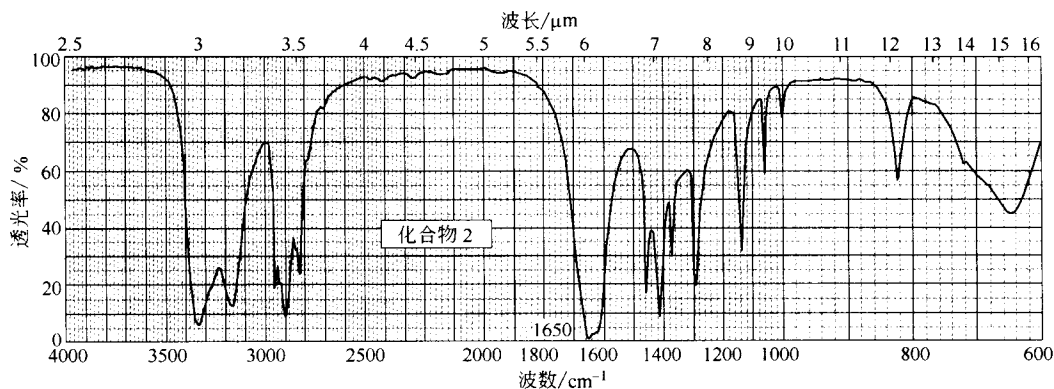
许多学生不能确定从一个红外光谱应该能得到多少信息, 在第 13 章, 我们将 IR 和 NMR 以及其他信息结合使用来判断一个化合物的完整的结构。在这一章, 我们将集中精力单从 IR 光谱获得尽量多的信息。有经验的光谱学家能够从谱图中得到更多的信息, 但我们将集中一些主要的更可靠的特征。

在学习这节时, 仔细观察每一个谱图, 写下重要的频率并提出官能团, 然后再看答案, 并与你的答案进行对比。这些化合物的真实结构将在这节结尾给出。因为不能仅用红外光谱判断出这些结构, 这些答案只是给出的, 因此完整的结构不是一个理想的答案。

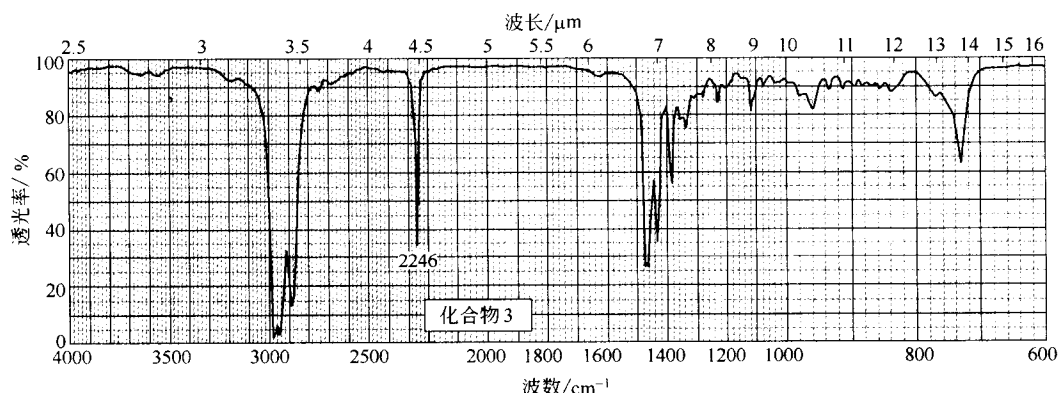


化合物 1 这个谱图中没有给出最有用的信息。在 1714cm^{-1} 有一个羰基吸收, 没有醛 $\text{C}-\text{H}$, 没有羟基 $\text{O}-\text{H}$, 没有 $\text{N}-\text{H}$ 。羰基吸收表明是一个醛、酮或酚, 因没有醛的 $\text{C}-\text{H}$ 伸

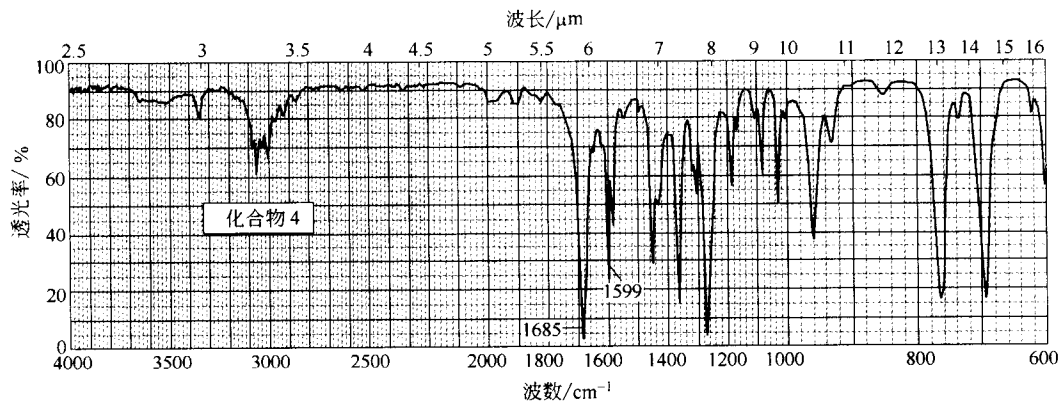
缩，将醛去掉，因缺少 O—H 伸缩，去掉酚。谱图中没有看得见的 C=C 伸缩，没有在 3000cm^{-1} 以上的不饱和 C—H 吸收。因此判断这个化合物是饱和的，可能是一个简单的酮。



化合物 2 在 1650cm^{-1} 的吸收如此强表明可能有一个羰基，这个低频的羰基暗示是一个酰胺，在 3300cm^{-1} 附近的带有双重峰（一对峰）的 N—H 吸收也表明是一个伯酰胺 $\text{R}-\text{CONH}_2$ 。因为在 3000cm^{-1} 上没有 C—H 吸收，可能是一个饱和胺。

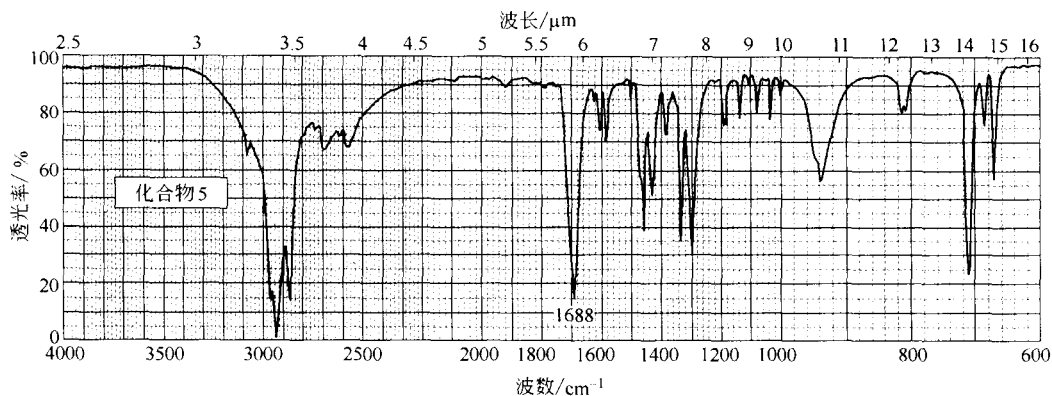


化合物 3 在 2246cm^{-1} 的尖峰来自于腈 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩（一个炔 $\text{C}\equiv\text{C}$ 吸收要比该峰弱并且在 2200cm^{-1} 以下），没有 C=C 伸缩或 C—H 在 3000cm^{-1} 以上的伸缩，表明腈的其他部位是饱和的。

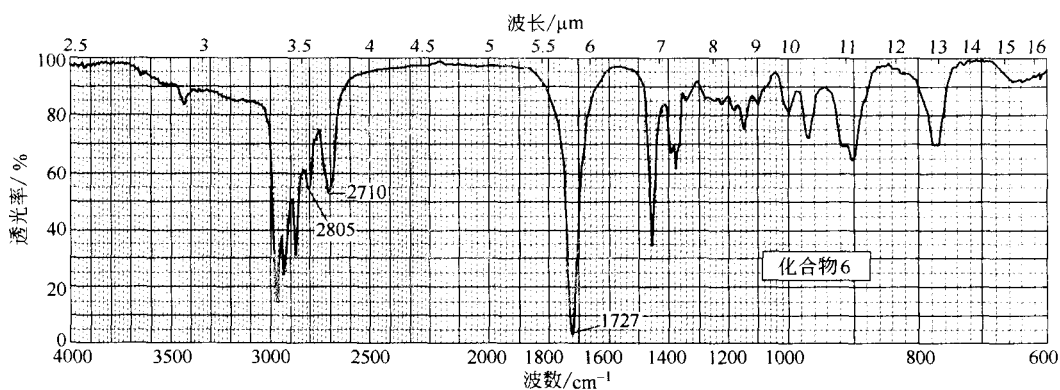


化合物 4 在 1685cm^{-1} 的羰基吸收几乎正好是一个共轭的酮、醛或酚（酰胺将出现在较低频，C=C 双键不可能这么强），没有任何 N—H 伸缩、O—H 伸缩或醛 C—H 伸缩，只

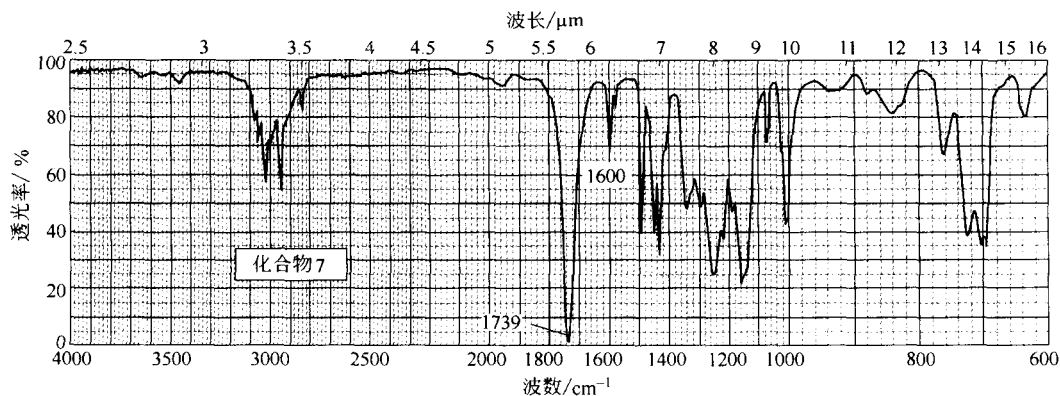
剩下共轭酮是最有可能的，在 1599cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩表明一个芳环，我们推测是一个羰基与芳环共轭的酮。



化合物 5 占据大部分 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩区域的宽的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩表明是一个羧酸（这个酸是一个固体，它的 OH 吸收比图 12-12 中所示的液体中的 OH 吸收弱）。 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩位置比酸低 (1688cm^{-1})，表明是一个共轭酸，芳香 $\text{C}=\text{C}$ 在 1600cm^{-1} 的吸收表明该酸可能与一个芳香环共轭。

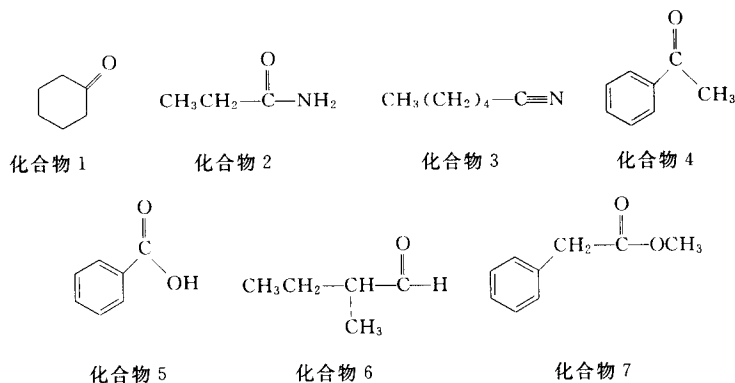


化合物 6 在 1727cm^{-1} 的羰基吸收表明是一个酮、醛或酸。在 2710cm^{-1} 和 2805cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩证实是一个醛，由于所有的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩均在 3000cm^{-1} 以下，没有可见的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩，这个醛可能是饱和的。

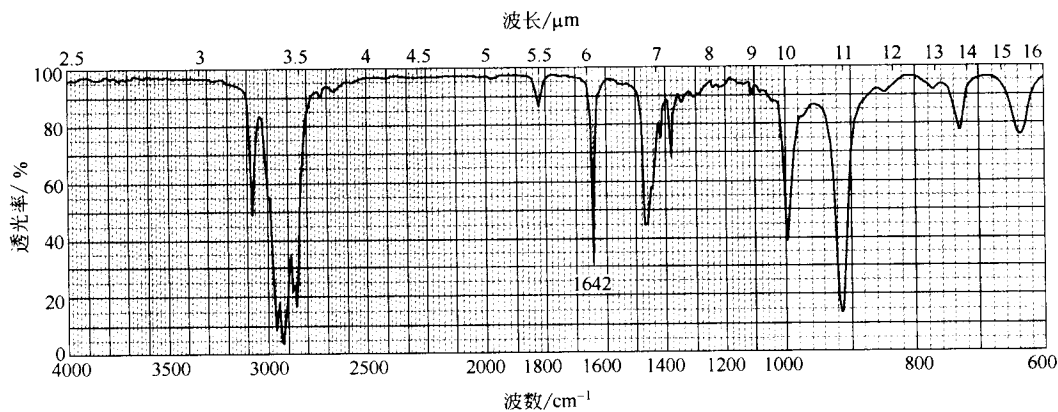


化合物 7 在 1739cm^{-1} 的羰基吸收表明是一个酯，在 1600cm^{-1} 的弱峰表明有一个芳环，但它不与酯共轭，因为酯的吸收与它通常所处的吸收位置接近，在 3000cm^{-1} 区域饱和的 (3000cm^{-1} 以下) 和不饱和的 (3000cm^{-1} 以上) C—H 在 3000cm^{-1} 区域的伸缩证实同时存在分子的烷基和不饱和质子。

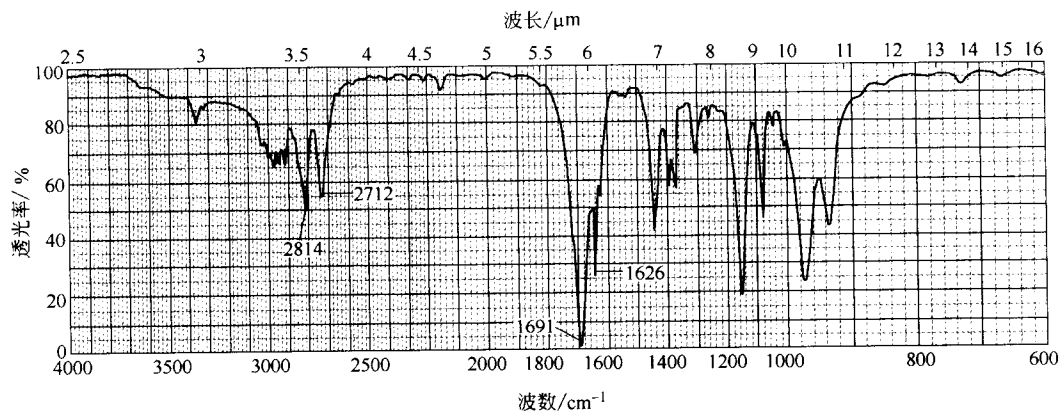
化合物的结构 (这些结构不是单纯根据它们的 IR 光谱判断出来的)



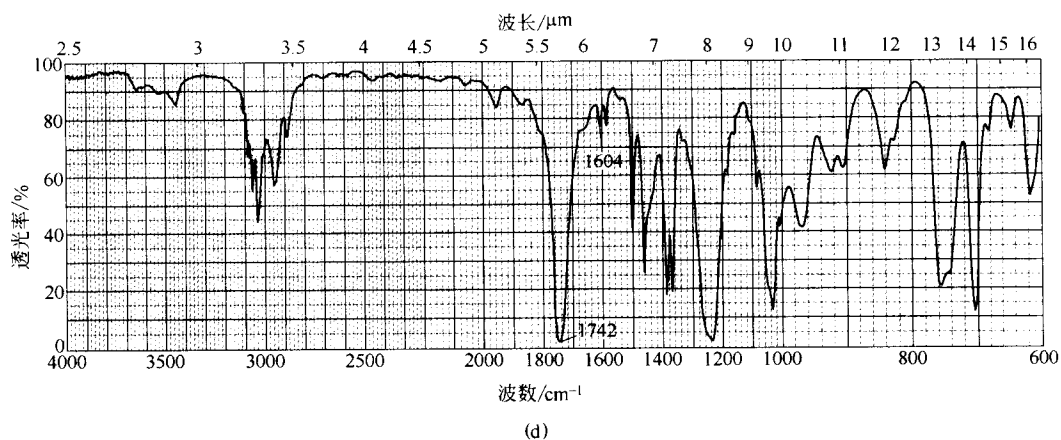
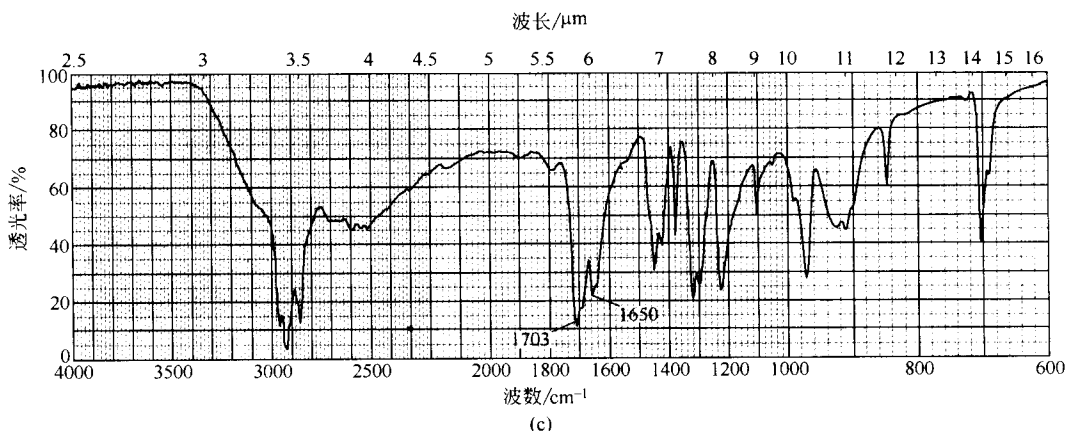
〔思考题 12-6〕 解释下列每个谱图中 1580cm^{-1} 以上的明显伸缩频率。



(a)



(b)



12-13 质谱简介

红外光谱给出一个分子中官能团的信息，但关于分子的大小或者存在什么杂原子，红外光谱所能提供的信息很少。为了判断一个结构，我们需要知道分子量和分子式。曾经通过仔细分析元素组成得到分子式，曾经通过凝固点降低或一些其他技术判断分子量，这是一个冗长且乏味的过程，需要大量的纯物质，但是对于许多重要的化合物，有时只能得到很少的量，而且可能还是不纯的。

质谱 (MS) 用非常少量的样品就能提供有价值的关于分子量和分子式的信息，高效质谱 (HRMS) 能提供准确的分子量，质谱也能提供结构信息，该信息能够进一步证实从 NMR 和 IR 光谱得到的结构信息。

质谱在原理上与光谱不同，光谱包含对一系列波长光的吸收 (或发射)，质谱根本不用光。在质谱中，样品受高能电子撞击使分子分裂，检测碎片的质量。这个信息被用来重新构建分子，这个过程与用一个步枪把一个花瓶射碎然后称重所有碎片的过程相似。

12-13A 质谱仪

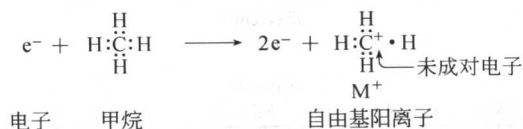
质谱仪在高真空中把分子离子化，按照离子的质量把它们分类，记录每个质量的离子的

数量。质谱是用质谱仪绘出的谱图，质量为 X 轴，每个质量的离子相对数量为 Y 轴。使样品离子化有几个方法，然后按照质量把这些离子分开。我们只讨论最常见的技术，电子冲击离子化产生离子和磁反射分离离子。

电子冲击离子化 在离子源中，一束电子轰击样品，当一个电子冲击一个中性分子时，去掉分子上一个电子而使其离子化。

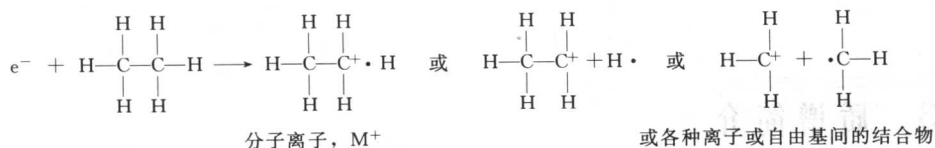


当一个分子失去一个电子，它有一个正电荷和一个未成对电子，该离子因此是一个自由基阳离子。电子冲击甲烷使其离子化如下所示。



大多数碳正离子的碳原子有三个键，在价层中有六对电子。上面所示的自由基阳离子不是一个正常的碳正离子，该碳原子周围有七个电子，与另四个原子成键，这个特殊的阳离子用分子式 $[\text{CH}_4]^{+} \cdot$ 表示，+ 表示正电荷，· 表示未成对电子。

高能电子的冲击除了使一个分子离子化外，也可能将分子打碎成碎片，这个碎片化过程给出离子的特征混合物。与原来分子质量对应的自由基阳离子被称为分子离子，简写为 M^{+} ，分子质量较小的离子被称为碎片，例如，用高能电子轰击乙烷分子产生分子离子和几个碎片，既形成带电荷的碎片，也生成不带电荷的碎片。但只有带正电荷的碎片才能被质谱检测，我们将用绿色标记“看不见”的不带电荷的碎片。



我们将在 12-15 节中讨论碎片的常见形式。

质谱能给出蛋白质的精确质量，由于蛋白质分子较大并振动性低，分析蛋白质需要特殊的质谱技术，例如电喷离子化。该技术往真空室喷射被加热的带电的飞沫，溶剂蒸发留下被分析化合物的离子。

分离不同质量的离子 离子化和碎片化后形成离子的混合物，这些离子被分离和检测，最常见类型的质谱仪用磁反射分离离子，如图 12-15 所示。

离子化后，带正电荷的离子被一个带负电荷的加速器盘吸引，加速器盘上有一个窄缝允许一些离子通过，通过的离子束进入一个真空的飞行管，飞行管在磁场两极间有一弯曲的部分。

当一个带电荷的粒子通过一个磁场，一个横向作用力使它的路径弯曲，较重的离子路径弯曲比较轻的离子路径弯曲少。

离子路径的曲度的准确半径取决于它的质荷比，用 m/z 标记（或在较早的文献中用 m/e ），在这个表述中， m 是离子的质量（用原子质量单位表示）， z 是以电子的电荷为单位的电荷

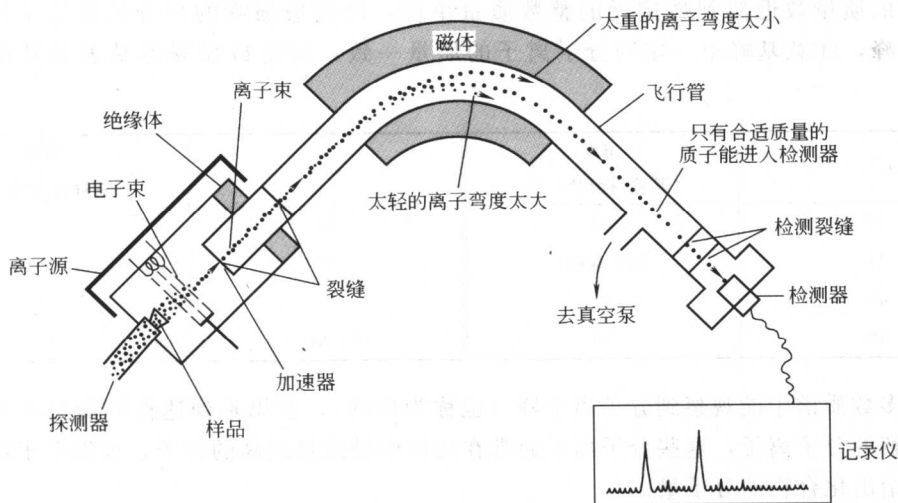
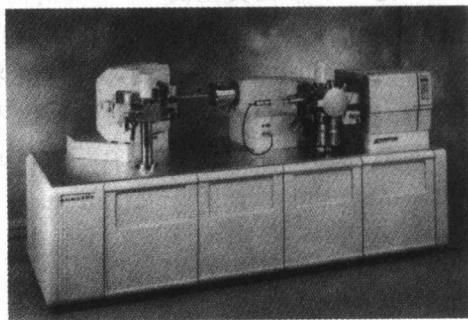


图 12-15 质谱仪示意；一束电子使分子离子化和碎片化，离子混合物被加速并通过一个磁场，较轻的原子同轻重的原子相比通过改变磁场时弯曲程度大，质谱仪给出每个质量的离子的丰度数，大多数离子的电荷数为+1，因此我们认为它们的路径被弯曲程度仅与它们的质量有关。

在飞行管的末端是另一个狭缝，紧连着离子检测器的是一个放大器，在任何给定的磁场，具有一定质量的离子被弯曲正确的量使之刚好通过裂缝并进入检测器，检测器的信号与撞击它的离子数成正比，通过改变磁场，检测器扫描所有可能的离子质量产生每个质量的离子数的谱图。



12-13B 质谱

质谱经常在一个计算机屏幕上画出谱图。信息是棒状的，谱图以一个棒状图或相对丰度表格打印（图 12-16），在打印的质谱谱图

现代双焦点质谱仪，这个质谱仪与一个气相色谱连接，称为 GC-MS，气相色谱将混合物分成各个组分，将纯净的组分射入质谱的离子源

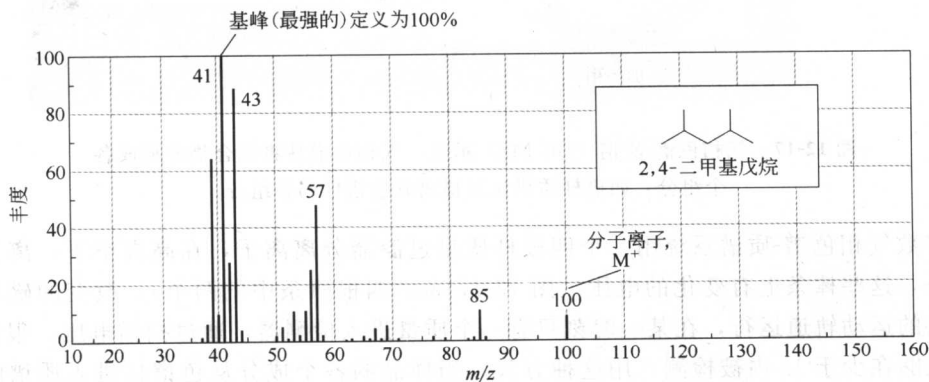


图 12-16 2,4-二甲基戊烷的质谱，以一个棒状图和一个管状形式给出，注意给出的丰度是最强峰（基峰）的百分比，在这个例子中，基峰在 m/z 41，分子离子峰（母峰）在 m/z 100

中，所有的质量数近似到最接近的整数质量单位，峰按最强峰的百分比给出丰度，最强峰称为基峰，注意基峰不一定与分子离子的质量一致，只是最强峰容易表达其他峰的百分比。

m/z	丰度 (基峰百分比)/%	m/z	丰度 (基峰百分比)/%
39	62	56	23
41	100(基峰)	57	50
42	24	85	11
43	90	100(M^+)	10

在大多数质谱中能观察到分子离子峰（也称为母峰），意思是到达检测器的有可检测量的没有裂解的分子离子，这些分子离子通常在质谱中是质量最高的粒子，根据分子离子 m/z 值可立即给出化合物的分子量。

12-13C 混合物的质谱：GC-MS

分析日常的混合物用质谱与气相色谱联用，这些混合物指反应混合物或环境样品，图 12-17 是一个常见类型的 GC-MS 的简易图，气相色谱用一个内层涂有硅橡胶（或其他固定相）的加热毛细管柱分离化合物的各个成分，少量的样品（大约 10^{-6} g 就足够了）被注入一个加热的注射器，氦气流将其吹扫进色谱柱，当样品通过色谱柱，易挥发的组分（与固定相相互作用较少）比不易挥发的组分离开柱子快，分开的组分在不同的时间离开色谱柱，通过一个转换线进入质谱的离子源，在其中分子被离子化并进行裂分。

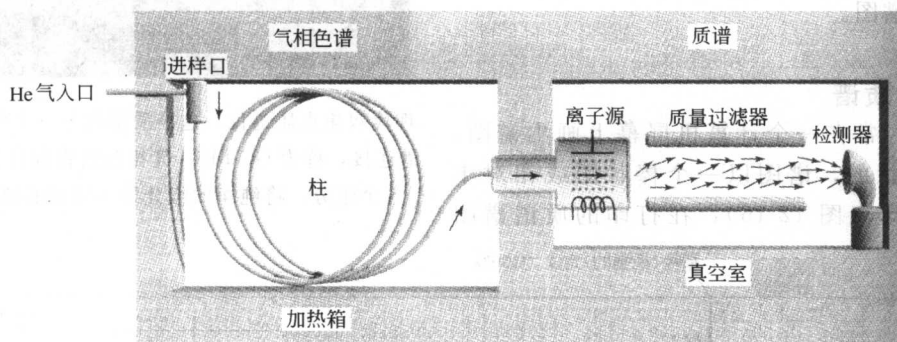


图 12-17 气相色谱-质谱 (GC-MS) 示意，气相色谱柱将混合物分离成各个组分，四极杆质谱仪扫描离开色谱柱的各组分

大多数气相色谱-质谱系统用一个四极杆质量过滤器分离离子，在高真空下，离子通过四个棒条，这些棒条上有变化的电压（图 12-17 表示四根棒条中的两个），改变的磁场使离子按复杂的运动轨道运行，在某一时刻只有一个质量进入检测器，通过扫描电压，很宽范围的质量能够在少于 1s 内被检测，用这种方式，当样品的各个成分从色谱柱进入质谱时，许多质谱谱图就被绘制和储存在计算机磁盘上，强有效的 GC-MS 结合使得一个混合物中的许多成分被分离，并随后被它们的质谱确定。

用红外光谱 (IR) 或气相色谱-质谱 (GC-MS) 能确定一个药物, IR 提供官能团的线索, 通过与真实样品的谱图对比判断结构, GC-MS 为可能化合物提供一个特征的停留时间, 通过比较真实样品的停留时间和质谱来确定结构。

12-14 用质谱确定分子式

12-14A 高分辨质谱

尽管质谱给出的粒子质量通常最接近整数, 但真实的质量不是整数。将 ^{12}C 原子核的质量定义为 12 个原子质量单位 (amu), 其他所有原子核的质量均基于这个标准, 例如质子的近似质量是 1, 它的真实质量是 1.007825amu, 表 12-3 给出有机化合物中最常见同位素的原子质量。

用高效质谱 (HRMS) 可以判断一个分子式。高效质谱用静电或磁场聚焦形成一个非常准确的束, 并检测粒子质量, 将其准确到 1/20000。用 HRMS 确定的有几个有效数字的质量称为准确质量, 尽管该值不是真准确, 但它比常用的已被整合的质量数准确得多, 用准确质量计算分子式就可以得到正确的分子式。

考察一个质量为 44 的分子离子, 这个近似的分子量可能是 C_3H_8 (丙烷)、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (乙醛)、 CO_2 或 CN_2H_4 , 这些不同的分子式的准确质量为:

表 12-3 最常见同位素原子质量

C_3H_8		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$		CO_2		CN_2H_4		同位素	原子质量/amu
3C	36.00000	2C	24.00000	1C	12.00000	1C	12.00000	^{12}C	12.000000
8H	8.06260	4H	4.03130			4H	4.03130	^1H	1.007825
		1O	15.99490	2O	31.98983	2N	28.00610	^{16}O	15.994914
	44.06260		44.02620		43.98983		44.03740	^{14}N	14.003050

如果 HRMS 检测的这个离子的准确质量为 44.029, 我们可以得出结论, 这个化合物的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 因为这个式子对应的质量与所观察值最接近, 可以用已发表的准确质量表中的数量与从 HRMS 得到的值比较, 更完整的一些表中可能包括硫、卤素或其他元素。

12-14B 重同位素峰的应用

不管能否使用高效质谱, 分子离子峰经常提供分子式的相关信息。大多数元素不只包含一个同位素, 而会有不同值的重同位素, 这些重同位素在比主要的 M^+ 分子离子峰高的质量数处给出小峰, 比 M^+ 峰高一个质量单位的峰称为 $\text{M}+1$ 峰; 重两个单位的为 $\text{M}+2$ 峰等, 表 12-4 给出一些常见元素的同位素组成, 显示它们的 $\text{M}+1$ 和 $\text{M}+2$ 峰的情况。

理想情况下, 通过仔细检测 M^+ 、 $\text{M}+1$ 和 $\text{M}+2$ 峰的丰度, 我们能用表 12-4 中的同位素组分判断一个化合物的完整分子式, 然而实际上, 在每个质量数处有背景峰, 这些背景峰

表 12-4 一些常见元素的同位素组成

元素	M ⁺	M+1	M+2
氢	¹ H 100.0%		
碳	¹² C 98.9%	¹³ C 1.1%	
氮	¹⁴ N 99.6%	¹⁵ N 0.4%	
氧	¹⁶ O 99.8%		¹⁸ O 0.2%
硫	³² S 95.0%	³³ S 0.8%	³⁴ S 4.2%
氯	³⁵ Cl 75.5%		³⁷ Cl 24.5%
溴	⁷⁹ Br 50.5%		⁸¹ Br 49.5%
碘	¹²⁷ I 100.0%		

通常与 M+1 峰的强度相似，妨碍了 M+1 峰的正确检测，而高分辨质谱是更可靠的。

同位素比能帮助确定 Olympic 运动员体内的被禁物质，例如，通过检测 ¹³C 和 ¹²C 同位素比的差异，质谱能识别合成的睾丸激素和自然生成的激素。

从分子离子峰中可识别一些元素（尤其是 S、Cl、Br、F 和 N）。如果化合物没有硫、氯或溴，该化合物有一个小的 M+1 峰和一个更小的 M+2 峰。如果一个化合物含有硫，M+2 峰比 M+1 峰大，大约是 M⁺ 峰的 4%，如果有氯存在，M+2 峰大约是 M⁺ 峰的 1/3。如果存在溴，M⁺ 和 M+2 离子有相等的丰度；分子离子被两个质量单元分离，以一个双峰出现，一个质量对应 ⁷⁹Br，另一个对应 ⁸¹Br。

在 *m/z* 127 存在的碘离子 I⁺ 可以识别碘，这条线索与谱图中失去碘自由基产生的特征的 127——单位间隙相结合。奇数分子量表明有氮（或奇数个氮原子）。只含有碳、氢和氧的稳定化合物有偶数分子量。

质谱中可识别的元素：

Br M+2 与 M⁺ 一样大

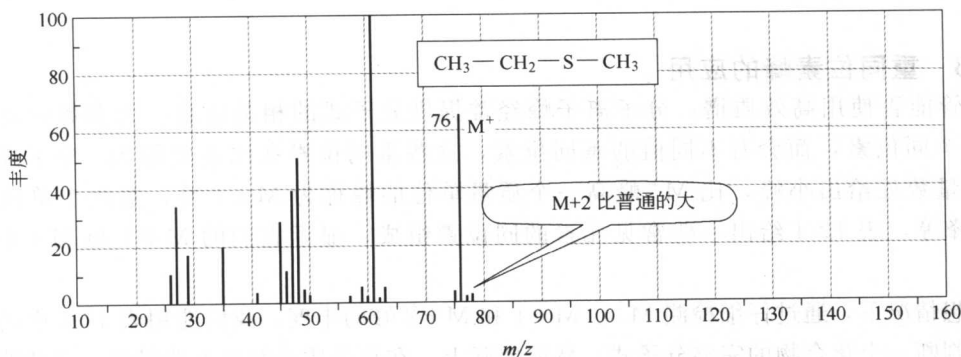
Cl M+2 是 M⁺ 的 1/3

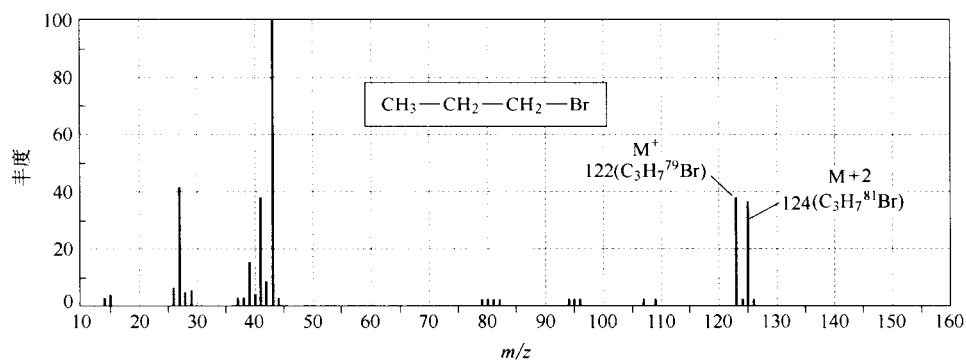
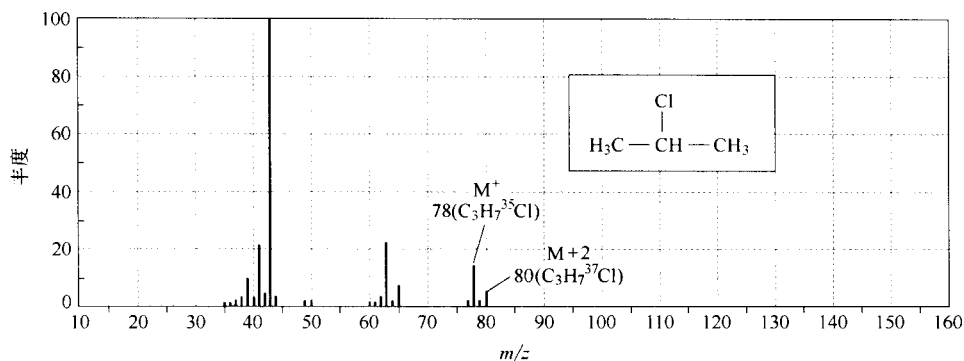
I I⁺ 在 127；大裂缝

N 奇数 M⁺

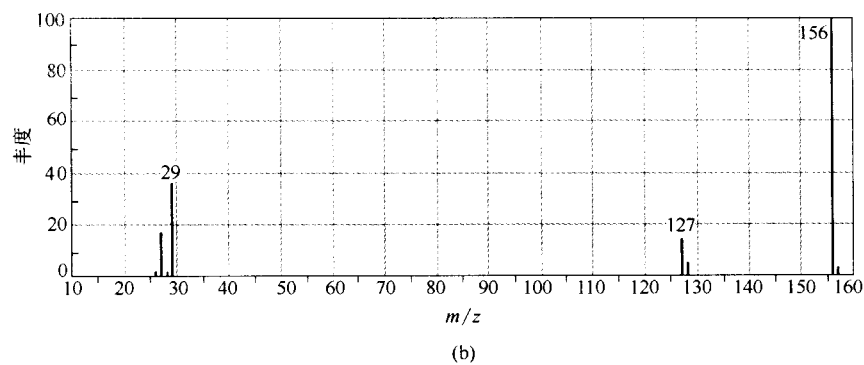
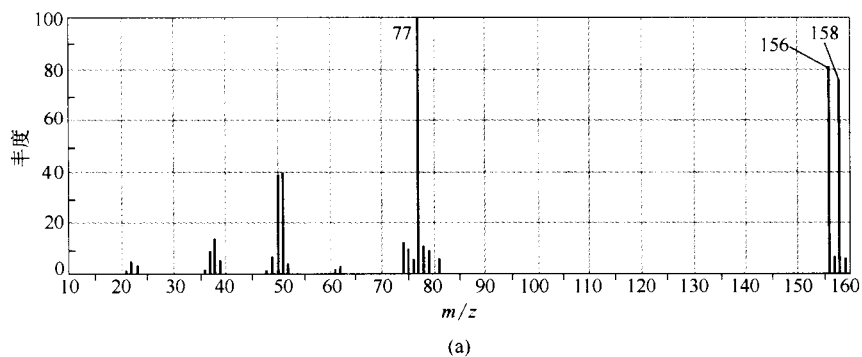
S M+2 比通常的大（M⁺ 的 4%）

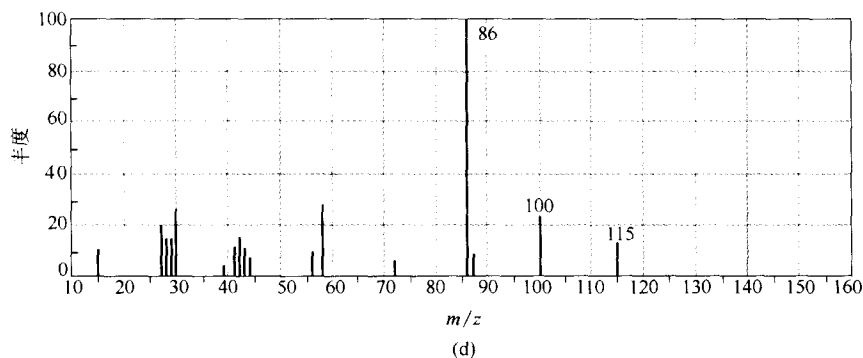
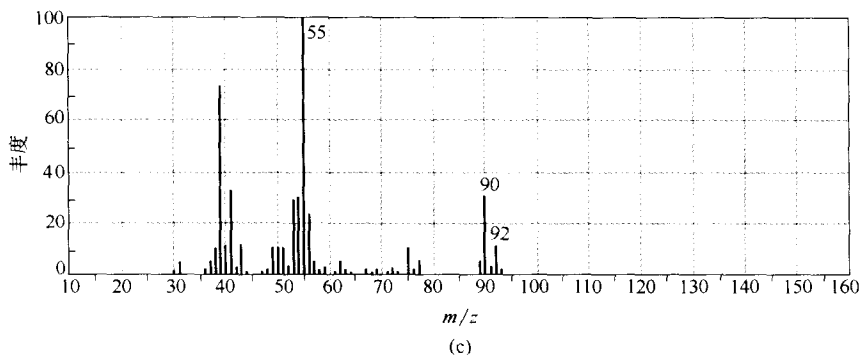
下列谱图表示的化合物含有硫、氯和溴。





[思考题 12-7] 指出这四个质谱中是否含有硫、氯、溴、碘或氮。给出每个谱图对应化合物的分子式。

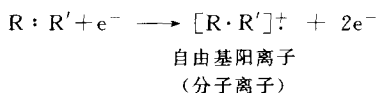




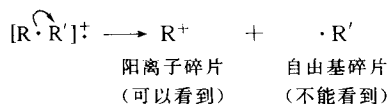
12-15 质谱中的碎裂模式

除了分子量，质谱也能提供结构信息。具有 70eV (1610kcal/mol 或 6740kJ/mol) 典型能量的电子比使一个分子离子化所需的能量大得多。碰撞形成自由基阳离子，而且通常断裂一个键生成一个阳离子和一个自由基，产生的阳离子用质谱可以观察到，但不带电荷的自由基不被加速或检测。根据从分子离子给出的可观察的阳离子碎片失去的质量数，我们可以推断不带电荷的自由基的质量。

离子化



碎片



键的断裂不是随意发生的，它趋向于形成最稳定的碎片，通过了解从不同种类化合物产生的稳定碎片，我们能认出其结构特征，并用质谱确定一个可能的结构。

12-15A 烷烃的质谱

正己烷的质谱 (图 12-18) 表现出直链烷烃的几个典型特征，基峰 (m/z 57) 对应失去

一个乙基后,产生乙基自由基和一个丁基阳离子,中性的乙基自由基因为不带电荷没被检测,不被加速或不被反射。

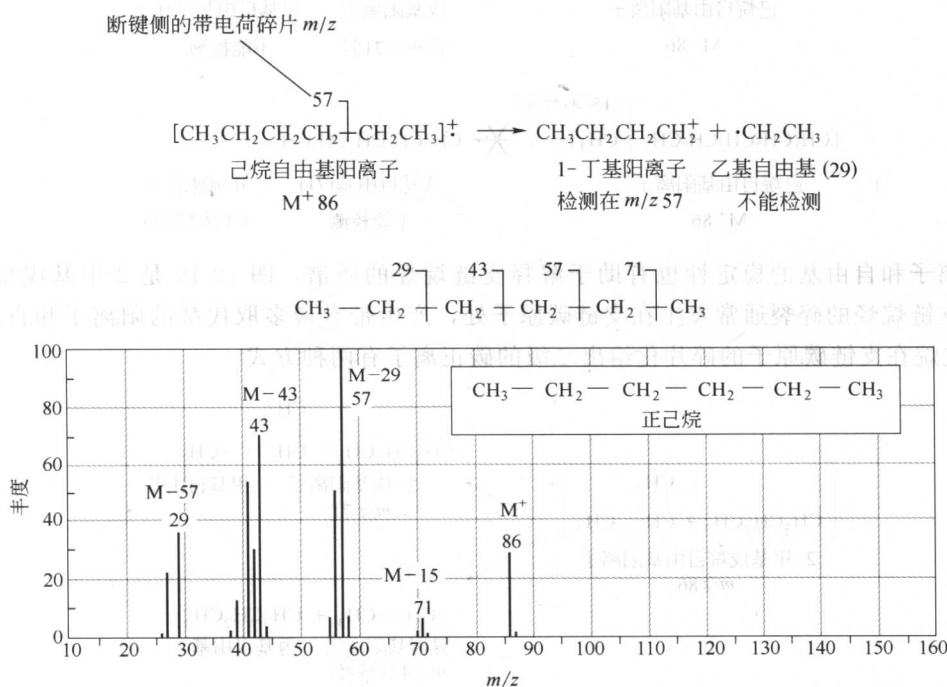
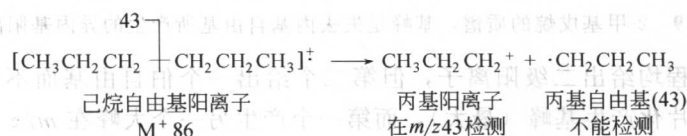
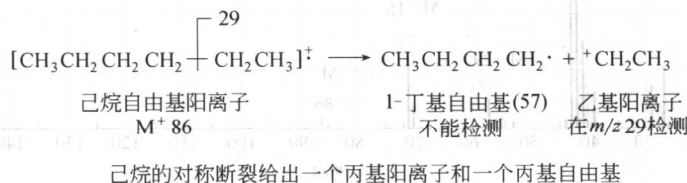


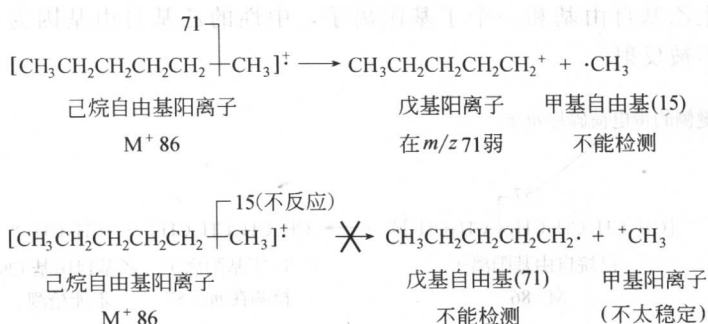
图 12-18 正己烷的质谱, 离子群对应一个、两个、三个或四个碳的碎片

相似的碎裂产生一个乙基阳离子和一个丁基自由基, 在这种情况下, 检测到乙基碎片 ($m/z 29$)。



解题提示 大多数分子离子的质量数为偶数, 大多数碎片的质量数为奇数。含有一个氮原子的分子离子是奇数, 含有氮的大多数碎片是偶数的。

由于甲基自由基不如取代的自由基稳定, 碎裂产生戊基阳离子 ($m/z 71$) 和甲基自由基占弱势。由于甲基阳离子不如取代的阳离子稳定, 也不能看到碎裂给出一个甲基阳离子 ($m/z 15$) 和一个戊基自由基的碎裂方式。因为失去甲基自由基给出一个弱峰, 阳离子的稳定性比自由基的稳定性重要得多, 但给出一个甲基阳离子的碎裂不能观察到。



阳离子和自由基的稳定性也有助于解释支链烷烃的质谱，图 12-19 是 2-甲基戊烷的质谱，带支链烷烃的碎裂通常发生在支链碳原子处，产生带有最多取代基的阳离子和自由基。2-甲基戊烷在支链碳原子的碎片化给出二级的碳正离子有两种方式。

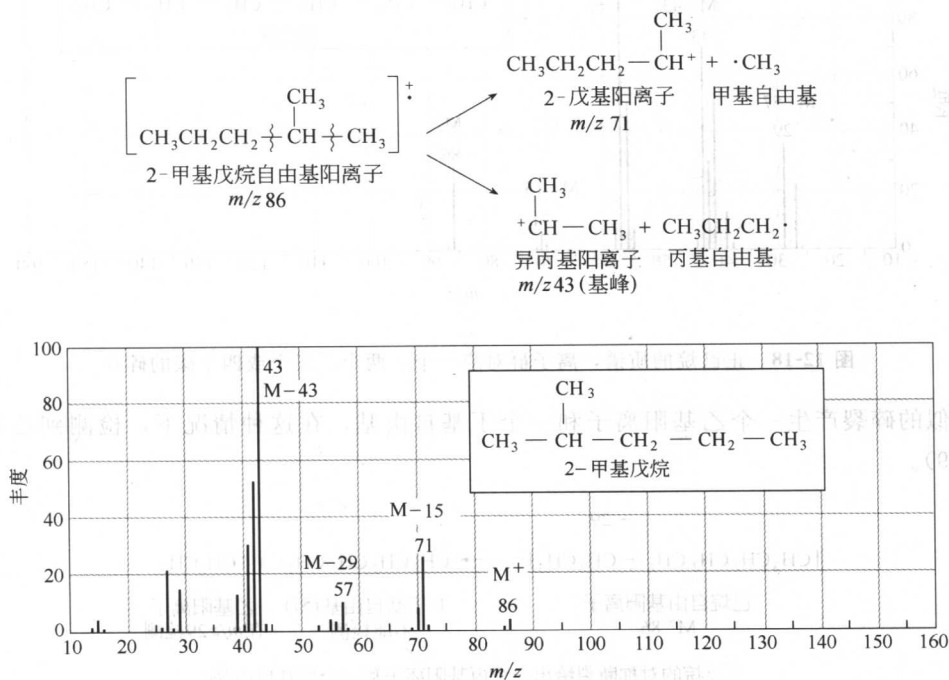


图 12-19 2-甲基戊烷的质谱，基峰是失去丙基自由基所产生的异丙基阳离子。

两种碎片化过程均给出二级阳离子，但第二个给出一个伯自由基而不是一个甲基自由基，因此第二个碎片化产生基峰（最大），而第一个产生另一个大峰在 m/z 71，其他的碎片化（给出伯阳离子）产生较弱的峰。

解题提示 在 $E1$ 和 S_N1 反应中关于碳正离子稳定性的规则对于解释质谱也是有用的，相对稳定的碳正离子在质谱中一般有较大的丰度。

[思考题 12-8] 指出在 2-甲基戊烷的质谱中产生在 m/z 57 处的阳离子所对应的碎裂化过程。

[思考题 12-9] 指出在 2,4-二甲基戊烷（图 12-16）的质谱中产生在 m/z 43、57 和 85 处峰的碎裂化过程。

12-15B 碎裂产生共振稳定的阳离子：烯烃的质谱

质谱仪中的碎裂化在任何可能下均给出共振稳定的阳离子，烯烃的最常见碎片是烯丙键断裂给出一个共振稳定的烯丙基阳离子。图 12-20 表示 2-己烯的自由基阳离子如何发生烯丙基断裂生成共振稳定的阳离子，其对应的基峰在 m/z 55。在后面的章节中，在醚、胺和羰基化合物的质谱中，我们将遇到其他类型的共振稳定的阳离子，在这些官能团的化学性质讨论中均会出现这些阳离子。

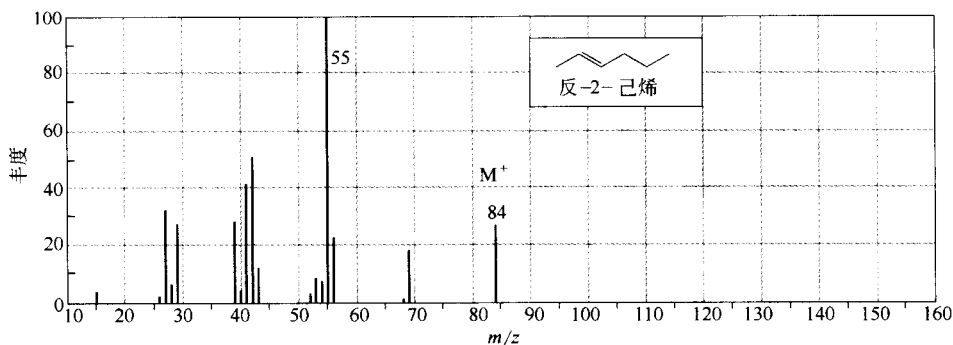


图 12-20 2-己烯的自由基阳离子在烯丙键处发生断裂，生成甲代烯丙基阳离子 m/z 55

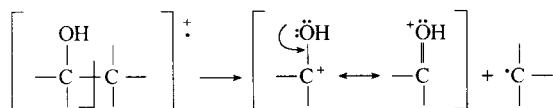
[思考题 12-10] 化合物 X 的催化加氢只生成惟一产物 2,6-二甲基辛烷，化合物 X 的质谱显示该分子离子在 m/z 140，主要的峰在 m/z 57 和 m/z 83，提出化合物 X 的一个结构，并证实你的答案。

12-15C 碎裂化裂分出一个分子：醇的质谱

经常看到的质谱峰对应失去小的稳定分子，一个小分子的失去通常用一个偶数质量数的峰确定，该峰对应失去一个偶数质量数。一个自由基阳离子可能失去水 (18)、CO (28)、CO₂ (44)、偶数乙烯 (28) 或其他的烯烃，最常见的例子是从醇分子中失去水，由于该反应很容易进行，经常看不到分子离子峰或看到的分子离子峰很弱，然而对应失去水的峰 ($M-18$ 峰) 通常是很强的。

3-甲基-1-丁醇的质谱 (图 12-21) 表明失去水，看起来像是分子离子在 m/z 70 处的峰，实际上是强 $M-18$ 峰，由于失去水非常容易进行，所以分子离子 (m/z 88) 无法观察到，在 m/z 55 的基峰对应失去水和一个甲基。

除了失去水，醇通常在紧挨醇甲基碳原子处断裂，给出一个共振稳定的碳正离子。



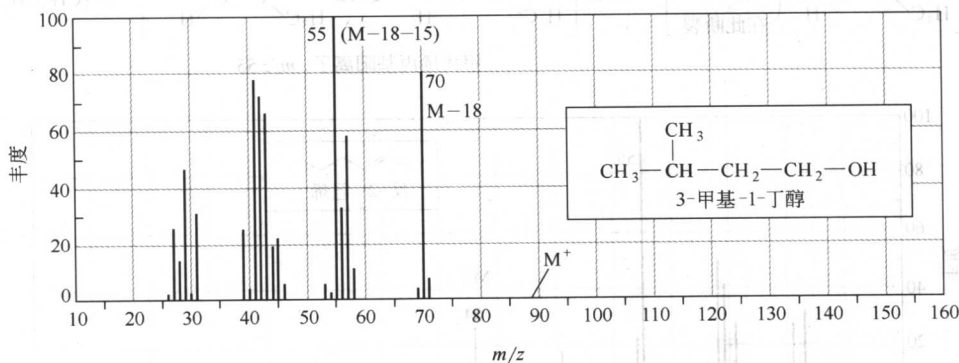
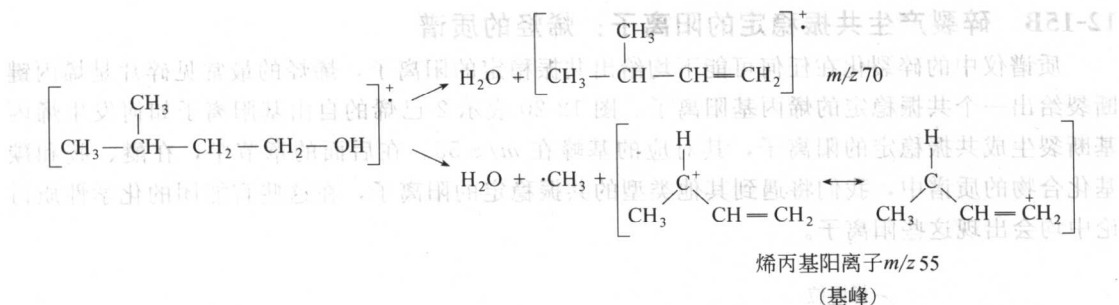
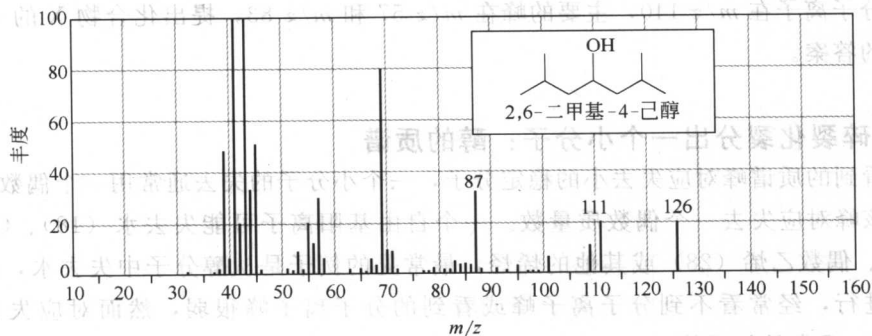


图 12-21 3-甲基-1-丁醇的质谱，在 $m/z 70$ 处的强峰实际上是 $M-18$ 峰，对应失去水，由于失去水很容易进行，所以不能看见分子离子峰

在思考题 12-11 中所给出的 2,6-二甲基-4-己醇的谱图中， α 断裂是主要的。

[思考题 12-11] 解释 2,6-二甲基-4-己醇质谱图中在 $m/z 87$ 、111 和 126 处的峰。

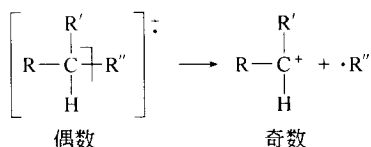


解题提示 总的来说，你应该能够提出谱图中两个或三个最大峰的满意碎片，同样，谱图应包含对应你所提出结构的最有利碎裂的大峰，但不需要解释所有的峰。

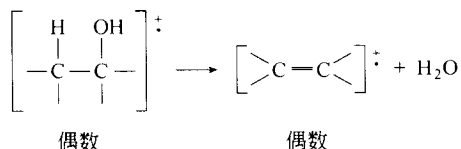
小结 常见的碎裂形式

这个小结提供了简单官能团常见碎裂形式的快捷参考。这些官能团的一部分在后面的章节中讨论，将它们放在这个参考表中以便在课程中使用。

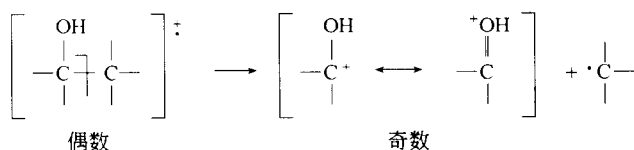
1. 烷烃：断裂给出最稳定的碳正离子 (12-15A 节)



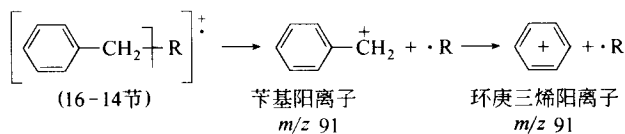
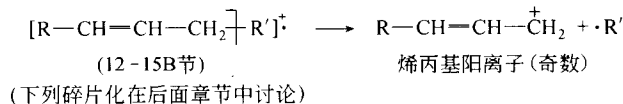
2. 醇：失去水 (12-15C 节)



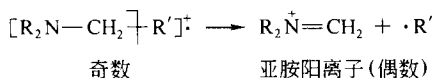
或 α 断裂 (12-15C 节)



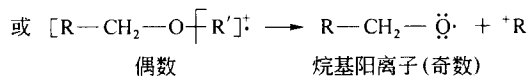
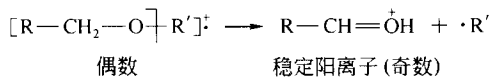
3. 烯烃和芳烃：断裂给出烯丙基和苄基碳正离子。



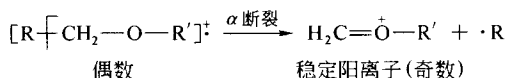
4. 胺： α 断裂产生稳定的阳离子 (19-9 节)



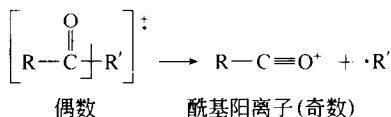
5. 醚：失去烷基 (14-4 节)



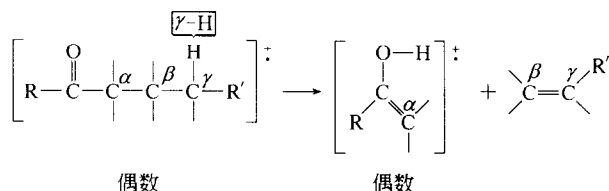
或 α 断裂



6. 酮和醛：失去甲基产生酰基阳离子 (18-5 节)



McLafferty 重排裂分出烯烃 (18-5 节)



第 12 章术语表

吸收光谱 检测一个化合物对不同波长的光的吸收。

基峰 质谱中的最强峰。

共轭双键 双键以单键交替, π 轨道能够彼此交叠。

电磁光谱 包含从零到无限的所有可能的电磁频率, 实际上, 包含从射频波到 γ 射线。

指纹区 红外光谱在 $600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的区域部分, 在此部分发生许多复杂的振动, 因为没有任何两个不同的化合物在此区域的吸收完全相同 (除了对映体), 所以如此称呼。

Fourier 变换红外光谱 (FT-IR) 红外线通过样品和一个扫描干涉仪产生一个干涉图, 干涉图被数字化, Fourier 变换光谱被计算。

碎片 在质谱仪中离子化的分子离子的碎裂部分。

频率 (ν) 在 1s 内通过一个固定点的完整的波数; 或每秒电磁场转换的数目。

高分辨质谱仪 能够非常准确检测质量的质谱仪, 通常精确到两千万分之一, 如此高的准确性允许用已知元素的原子质量计算分子式。

红外光谱仪 检测一个化合物对红外线吸收随着不同频率或波长的变化。

红外光谱 一个样品吸收的红外能随着频率 ($\bar{\nu}$ 指波数, cm^{-1}) 或波长 (λ , μm) 而变化的图。

干涉仪 FT-IR 光谱仪的光检测部分, 光被裂分成两束, 一束被静止的镜面反射, 另一束从一个移动的镜子反射, 这两束光结合形成一个干涉图形称为干涉图, 干涉图的 Fourier 变换产生光谱。

IR 活性的 改变分子偶极矩并由此能吸收红外线的振动。

IR 非活性的 不能改变分子偶极矩的变化并因此不能吸红外线的振动。

质谱仪 使分子离子化, 按它们的质量将离子分类并记录每个质量的离子的量的仪器。

质谱 由质谱仪产生的谱图, x 轴表示质量, y 轴表示量。

m/z (过去 m/e) 一个离子的质荷比, 大多数离子的电荷为 +1, m/z 简单地代表它们的质量。

分子离子, M^+ (母离子) 在质谱中, 与原始化合物具有相同质量的离子, 没有碎片产生。

$M+1$ 峰 比主要的分子离子峰重一个质量单元的同素异形体峰。

$M+2$ 峰 比主要的分子离子峰重两个质量单元的同素异形体峰。

光子 一个没有质量的电磁能。

自由基阳离子 具有一个未成对电子的带正电荷的离子，通常由电子撞击离子化产生，撞击的电子撞掉一个额外的电子。

源（离子源） 质谱仪中样品离子化并碎裂的部分。

波长 (λ) 波的任意两个峰间或任两个波谷间的距离。

波数 ($\bar{\nu}$) 1cm 波的数目 (cm^{-1} 或厘米的倒数)；与频率成正比。波数 (cm^{-1}) 是波长 (μm) 的 10000 倍。

第 12 章基本解题技巧

1. 给出 IR 光谱，确定可靠的特征峰。
2. 解释为什么一些特征峰通常强或弱，为什么缺少一些特征峰。
3. 预测常见官能团的伸缩频率。
4. 从 IR 光谱确定官能团。
5. 从 IR 光谱中的吸收区分共轭的和直链的 $\text{C}=\text{O}$ 键，以及共轭的和芳香的 $\text{C}=\text{C}$ 键。
6. 从质谱中判断分子质量。
7. 在可能的情况下，用质谱识别 Br、Cl、I、N 和 S 原子的存在。
8. 从烷烃、烯烃和醇预测主要的离子。
9. 用碎裂模式判断提出的结构是否与质谱一致。

思考题

12-12 定义下列词组并举例。

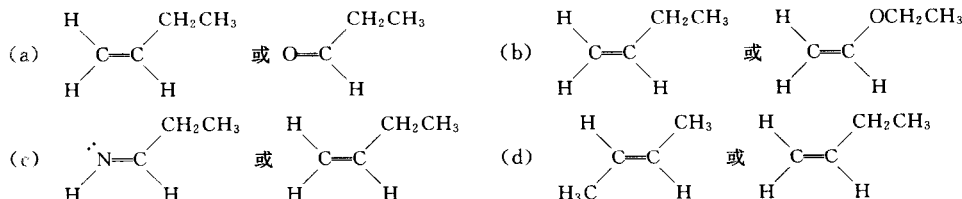
- (a) 指纹区 (b) IR-活性振动 (c) IR-非活性振动
(d) 波长 (e) 共轭双键 (f) 自由基阳离子
(g) 基峰 (h) 波数 (i) 分子离子

12-13 将下列红外波长转换成 cm^{-1} 。

- (a) $6.24\mu\text{m}$ ，芳香的 $\text{C}=\text{C}$ 的特征值 (b) $3.38\mu\text{m}$ ，饱和的 $\text{C}-\text{H}$ 键的特征值
(c) $5.85\mu\text{m}$ ，酮羰基的特征值 (d) $5.75\mu\text{m}$ ，酯羰基的特征值
(e) $4.52\mu\text{m}$ ，腈的特征值 (f) $3.03\mu\text{m}$ ，醇 $\text{O}-\text{H}$ 的特征值

12-14 所有下列化合物在 $1600\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 间吸收红外辐射，在每个情况下：

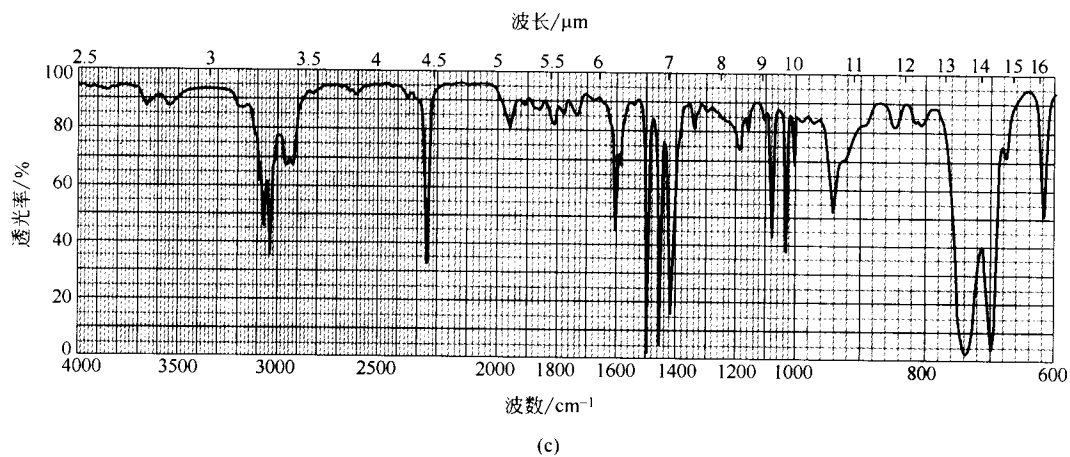
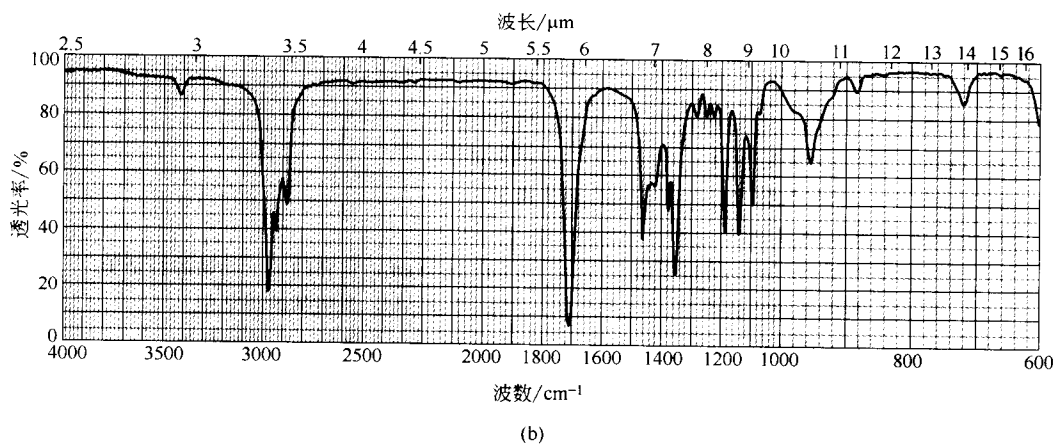
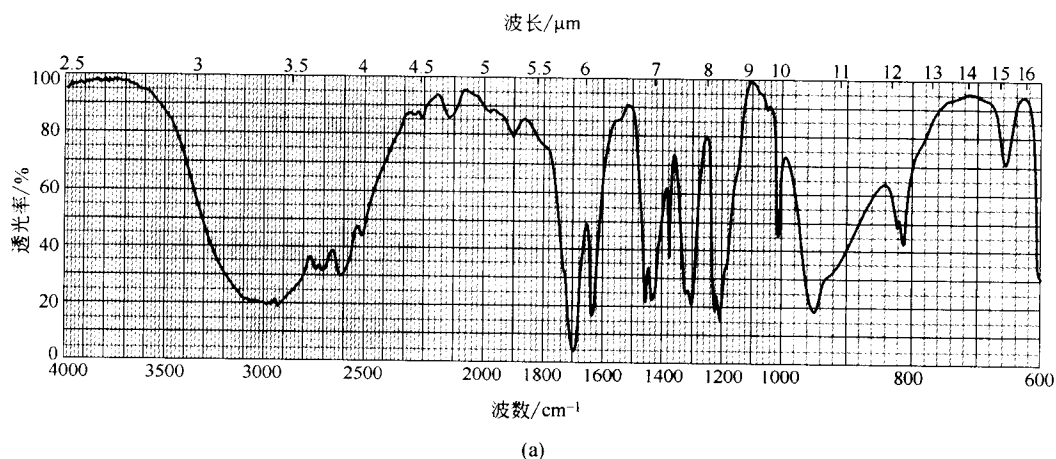
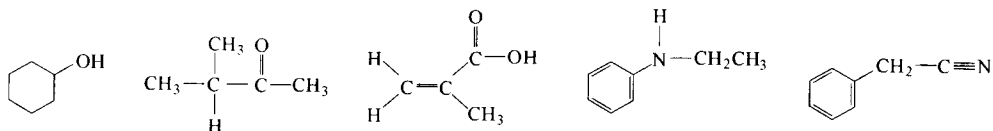
- (1) 说明在这个区域哪个键吸收。
(2) 预测大致的吸收频率。
(3) 预测在这个区域每对化合物中哪一个吸收更强。

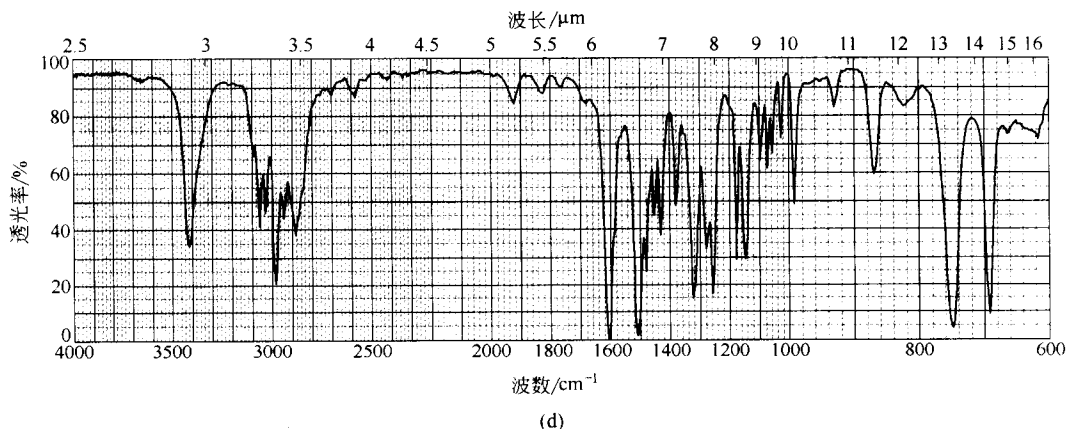


12-15 描述能够用来区分下列各对化合物特征的红外吸收频率。

- (a) 2,3-二甲基-2-丁烯和 2,3-二甲基-1-丁烯 (b) 1,3-环己二烯和 1,4-环己二烯
(c) 戊醛和 2-戊酮 (d) 环己醇和环己酮
(e) 1-辛炔和 3-辛炔 (f) 环己醇和环己烯
(g) 丁酸和 2-羟基丁醛 (h) 丁酰胺和 2-戊酮

12-16 下列四个红外光谱谱图对应下列四个化合物, 判断每个谱图对应的结构, 并解释谱图中的峰与所选结构如何对应。





12-17 预测下列化合物的质谱中所能观察到的最大量碎片的质量和结构。

- (a) 2-甲基戊烷 (b) 3-甲基-2-己烯 (c) 4-甲基-2-戊醇

12-18 给出产生在下列化合物的质谱中所看到的下列离子的理论上的碎片反应。

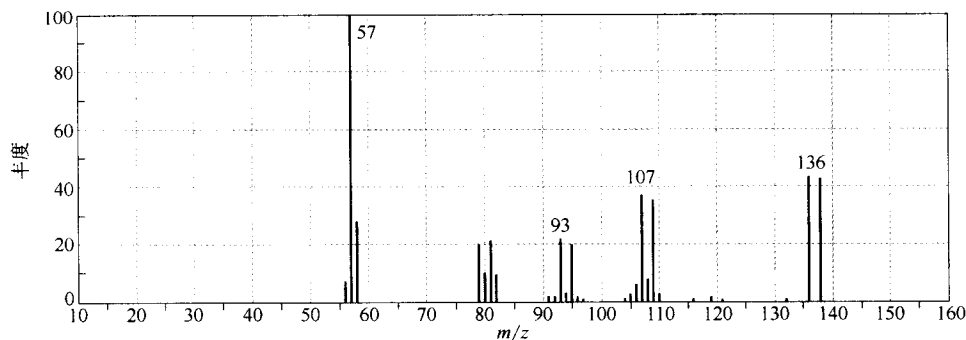
- (a) *n*-辛烷: 114, 85, 71, 57 (b) 甲基环己烷: 98, 83
(c) 2-甲基-2-戊烯: 84, 69 (d) 1-戊醇: 70, 55, 41, 31

12-19 环己醇脱水生成环己烯是一个常见的实验室实验。

- (a) 解释如何从 IR 光谱判断你的产物是纯的环己烯、纯的环己醇或环己烯和环己醇的混合物，给出特征峰所对应的大致频率。
(b) 解释为什么质谱不是辨别环己烯和环己醇的好方法。

12-20 (一个真实的故事) 当一位新化学教授清理本科生的储存室时，发现了一个装有 0.5 加仑 (1 加仑 = 3.78L) 浑浊液体 (沸点 100~105°C) 的罐子，仅标有“学生制备”，她做了一个快速质谱，谱图如下，当她看到这个质谱时 (甚至没有检查真实的质量数)，她说“我知道它是什么物质”

- (a) 这个“学生制备”的是什么化合物？在结构上有不确定性吗？
(b) 提出在 136、107 和 93 处碎片的结构，解释基峰 (在 m/z 57) 为什么这么强？



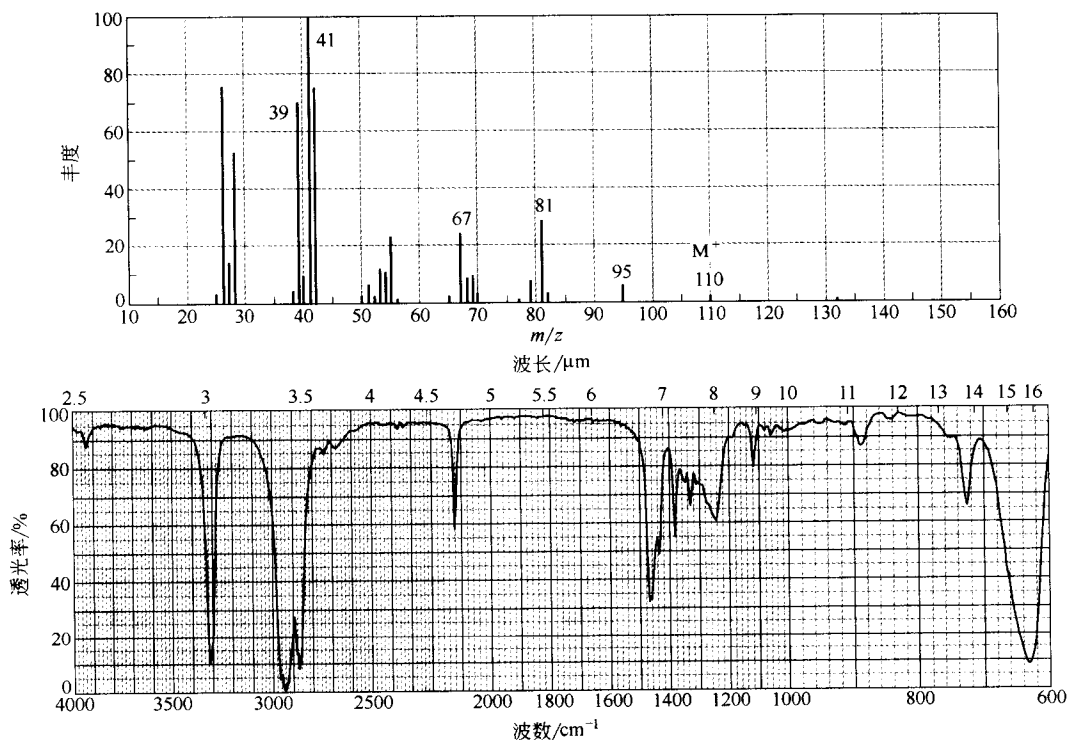
* 12-21 C—D (碳-氘) 键在电性上与 C—H 键相似，弹性常数 k 检验发现有相似的强度，然而氘原子质量是氢原子的两倍。

- (a) 红外吸收频率与 $\sqrt{k/m}$ 成正比，用这个公式计算典型的 C—D 键的 IR 吸收频率。
(b) 一个化学工作者在氘代氯仿 (CDCl_3) 中溶解了一个样品，然后决定去测 IR 光谱并简单地蒸发大部分 CDCl_3 ， CDCl_3 作为不纯物，在 IR 光谱中可以看到什么官能团？

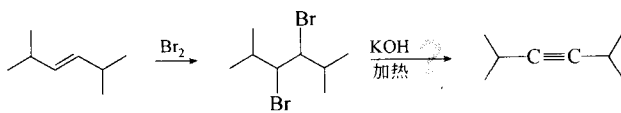
* 12-22 *n*-辛烷的质谱显示出一个非常强的分子离子峰 (m/z 114)，在 m/z 57 也有一个大峰，但不是基峰，解释在质量 57 处的离子和分子离子的丰度趋势，预测在 2,2,3,3-四甲基丁烷的谱图中在质量 57 和 114 的峰的强度。

12-23 一个未知的有臭味的烃的红外光谱和质谱谱图如下。

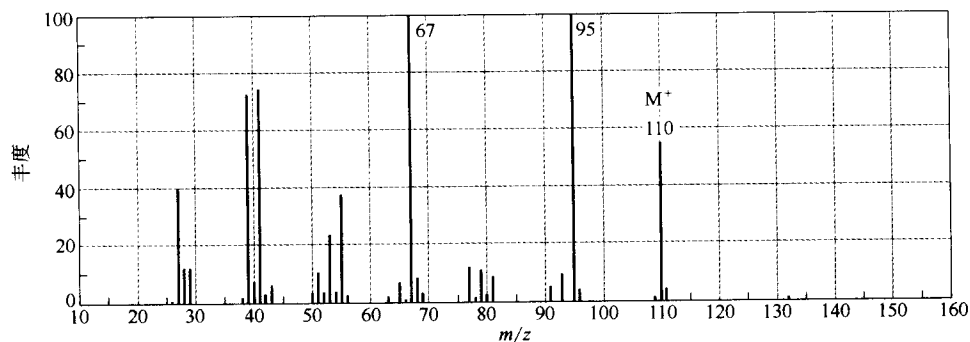
- 根据质谱给出该分子的分子量，不饱和度是多少？
- 用 IR 光谱判断可能存在的官能团。
- 提出这个化合物一个或多个结构，结构中哪部分是不确定的？如果你知道该化合物加氢生成正辛烷，这个结构还是不能确定吗？
- 提出质谱中在 39, 67, 81 和 95 的主要碎片的结构，解释为什么基峰这样强。

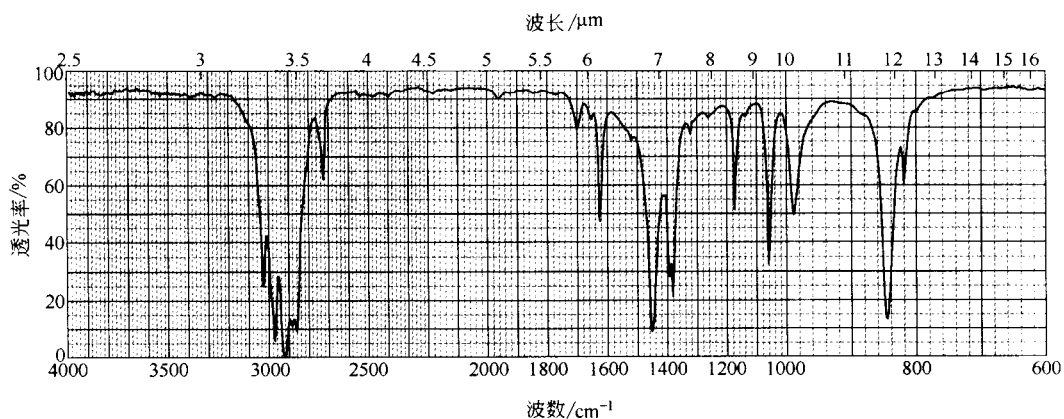


12-24 第 9 章讲述了由二卤代物脱卤素制备炔烃的合成反应，一个学生努力去通过双键加溴再进行消除从 2,5-二甲基-3-己烯制备 2,5-二甲基-3-己炔。

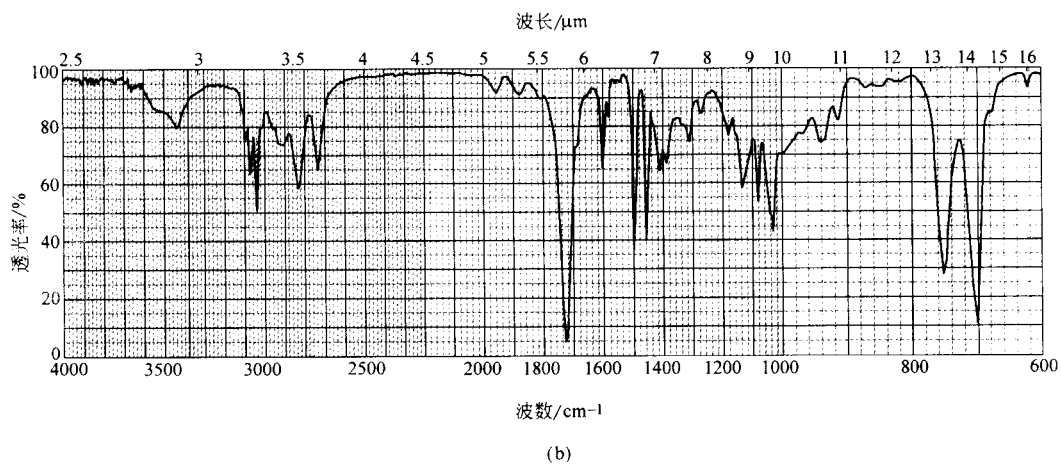
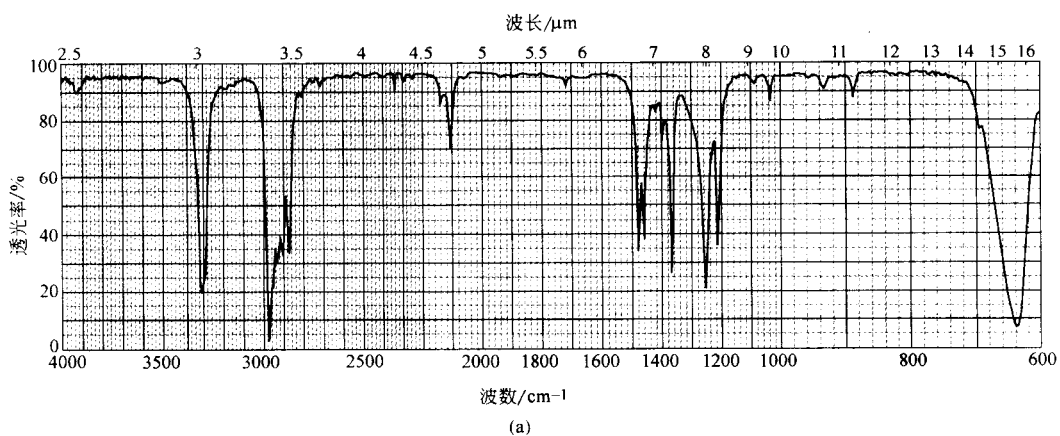
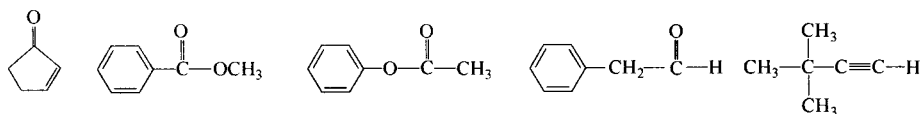


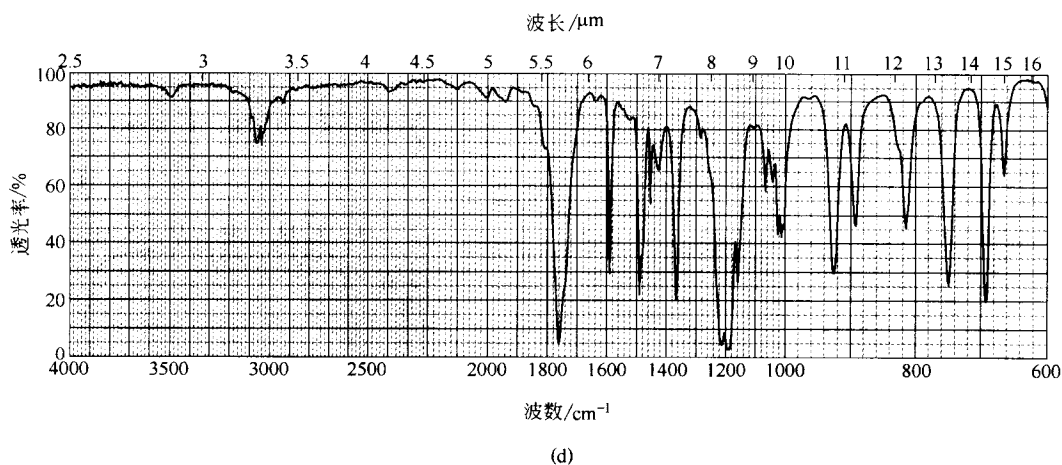
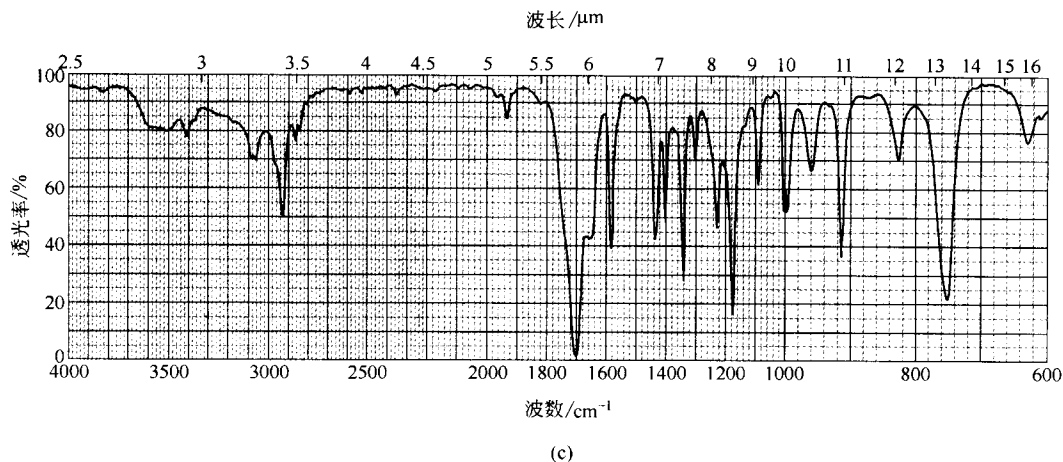
- 光谱中给出的结构是正确产物吗？如果不是，是什么结构？
- 解释 IR 光谱中重要的峰。





12-25 下列四个红外光谱对应下列四个化合物，分析每一个谱图所对应的结构，并解释谱图中的峰如何与所选的结构对应。

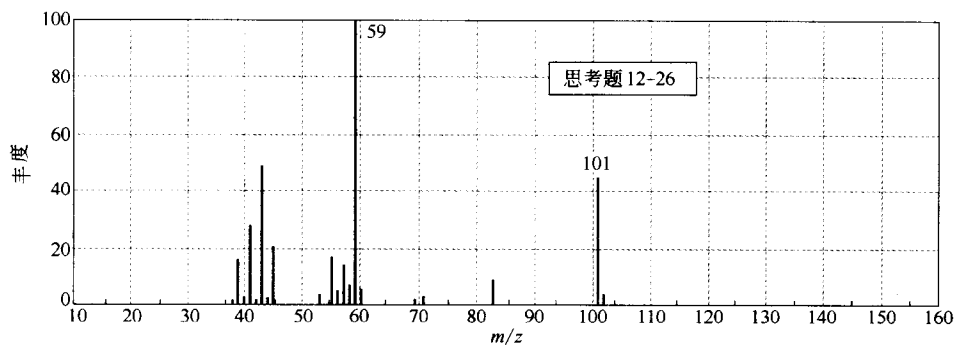




12-26 一个做实验的学生把 1-溴丁烷加到了装有干燥醚和镁片的烧瓶里，立即产生一个放热反应，醚剧烈沸腾几分钟然后分层，她把醚层蒸馏，蒸出的液体沸点为 143℃，GC-MS 分析表明蒸出物以一种产物为主，并带有少量杂质，主要产物的质谱谱图如下。

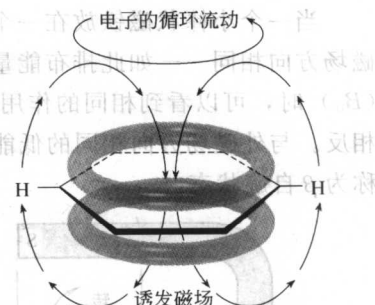
(a) 写出发生的反应并显示产物如何生成。

(b) 解释为什么在质谱中不能看见分子离子，哪些离子可能是在 m/z 59 和 101 的强峰？



第 13 章

核磁共振波谱



13-1 引言

核磁共振波谱 (NMR) 是进行有机化合物结构判断的最有效的工具。同红外光谱一样, NMR 中样品用量很少, 同时对样品无损坏。核磁共振波谱能够提供关于化合物结构的大量信息, 而且有些物质的结构只用核磁共振波谱就能判断, 然而, 在判断复杂有机分子的结构时更常见的是将 NMR 波谱与其他形式的光谱及化学分析相结合。

很多种原子核可以用核磁共振波谱来研究, 包括 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 和 ^{31}P 。由于氢和碳是有机化合物中的主要元素, 有机化学家发现质子 (^1H) 和碳 13 (^{13}C) 的核磁共振光谱是最有用的。历史上, NMR 最早研究的是质子 (氢质子的质子核), 而且最有用的是质子核磁共振波谱 (^1H NMR)。除特别指出是一个不同核的核磁共振波谱外, “核磁共振”默认为“质子磁共振”, 我们用质子磁共振开始我们的研究, 同时讨论 ^{13}C NMR。

13-2 核磁共振原理

在 NMR 共振波谱中有能够观察到原子序数为奇数或质量数为奇数的原子核的自旋。质子是最简单的原子核, 由于它的原子序数是 1, 表明它有自旋。我们可以把一个自旋的质子看成一个带正电荷的旋转的球体 (图 13-1)。电荷的运动像在电线圈中的电子流, 该运动产生的磁场 (用 B 标记), 称为磁矩, 该磁场就像一个小的磁铁棒产生的磁场。

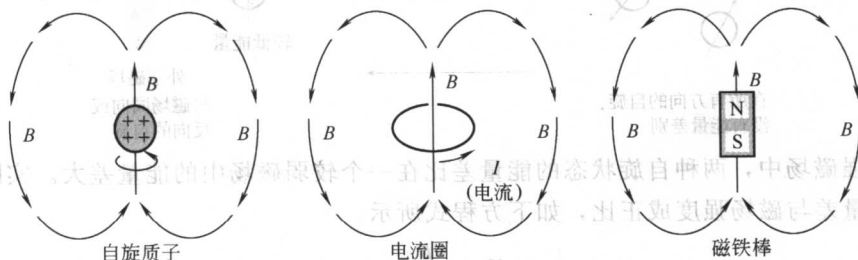


图 13-1 自旋质子产生的磁场, 称为该质子的磁矩,

这个磁场 (B) 就像一个磁铁棒产生的磁场

当一个小棒状磁铁放在一个较大的磁铁的磁场内（图 13-2）时，通过转动与大磁铁的磁场方向相同——如此排布能量比与磁场方向相反时能量低。当一个质子被放在一个外磁场（ B_0 ）时，可以看到相同的作用，如下所示。量子力学需要质子的磁矩与外场的方向相同或相反。与外磁场方向相同的低能量状态称为 α 自旋状态，与外磁场方向相反的较高能量状态称为 β 自旋状态。

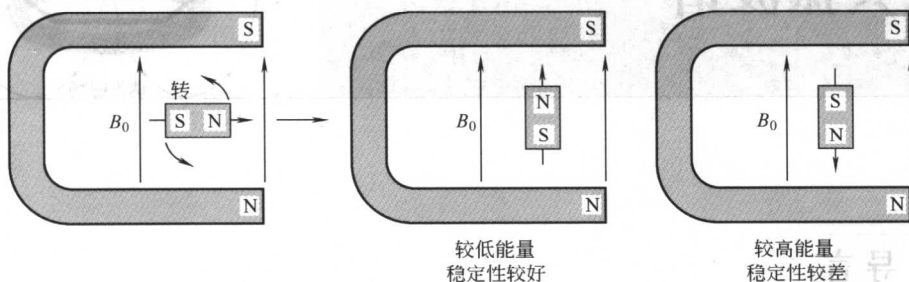
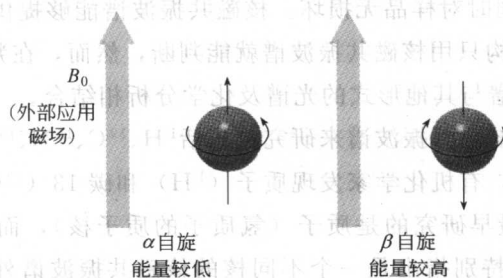
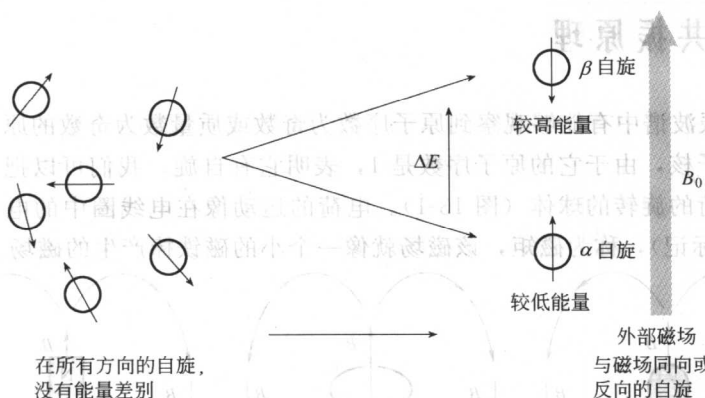


图 13-2 外部磁场（ B_0 ）对小棒状磁铁施加作用力，使小棒状磁铁随着外磁

场扭转；磁棒的方向与磁场同向时的能量低于与磁场方向相反时的能量



在没有外磁场的情况下，质子磁矩的方向是任意的，但当施加一个外界磁场，样品中的质子应处于 α 状态或 β 状态。由于 α 自旋状态能量较低，因此处于 α 自旋的质子比处于 β 自旋的质子多。



在一个强磁场中，两种自旋状态的能量差比在一个较弱磁场中的能量差大。实际上，两种状态的能量差与磁场强度成正比，如下方程式所示。

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

式中 ΔE —— α 和 β 状态的能量差；

h ——普朗克常量；

B_0 ——外加磁场强度；

γ ——旋磁比，质子为 $26753\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$ ($1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$)。

旋磁比是与所研究的原子核的磁矩相关的一个常数，磁场以高斯为单位，例如，地球的磁场强度大约是 0.57Gs ，新的 SI 单位是 T，是 10000Gs 。

一个质子的两种自旋状态的能量差很小，在一个 25000Gs (2.5T) 的强外磁场中只有 10^{-5}kcal/mol ($4 \times 10^{-5}\text{kJ/mol}$)，如此小能量也能被 NMR 检测出来。当一个质子与一个具有刚好相当电磁能的光子相作用时，质子的自旋从 α 跃迁到 β 或从 β 跃迁到 α 。与磁场同向的原子核能够吸收跃迁所需要的能量并变得与磁场反向。

当一个原子核在磁场和电磁辐射下产生自旋跃迁，称为“共振”（图 13-3），所吸收的能量用 NMR 光谱仪检测，这就是“核磁共振”名称的来源。

一个光子的能量是 $E=h\nu$ ，表明能量 E 与电磁波的频率 ν 成正比。这个公式与两个自旋状态能量差的公式结合：

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

根据此公式推导出的 γ 表明共振频率 ν 与所用的磁场 (B_0) 和旋磁比 (γ) 成正比。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0$$

对于一个质子， $\gamma = 26753\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$ ，而且

$$\nu = \frac{26753\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}}{2\pi} B_0 = 4257.8\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1} B_0$$

对于目前可以得到的磁铁的磁场，质子的共振频率发生在光谱的射频 (RF) 区。NMR 光谱仪所设计的是在光谱仪价格合理范围内实用的最强的磁铁（使 ΔE 尽可能大以至于容易被检测），共振所需的射频是依据磁场计算的，在过去，学生最常用的仪器是 60MHz （兆赫；每秒 100 万圈），对应 14092Gs 的磁场。较高效的仪器通常操作频率为 100MHz 或 300MHz （和更高），对应的磁场是 $23486 \sim 70459\text{Gs}$ ($1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$)。

【题解 13-1】 计算对应于质子共振频率为 60MHz 和 300MHz 的磁场。

解 代入方程式 $\nu = (1/2\pi)\gamma B_0$

$$60\text{MHz} = 60 \times 10^6 \text{s}^{-1} = 4257.8\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1} B_0$$

$$B_0 = 14092\text{Gs} (1.4092\text{T})$$

$$300\text{MHz} = 300 \times 10^6 \text{s}^{-1} = 4257.8\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1} B_0$$

$$B_0 = 70459\text{Gs} (7.0459\text{T})$$

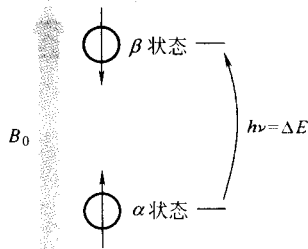


图 13-3 当一个原子核受到与自旋状态能量相当的射频光子辐射时发生“共振”；在这种条件下处于 α 自旋状态的质子吸收一个光子跃迁到 β 自旋状态

13-3 电子核磁屏蔽

到目前，我们所讨论的是在磁场中裸露的质子，但是化合物中真实的质子不是裸露的，

它们被电子包围，质子在感受外磁场时受到电子的部分屏蔽作用。电子循环流动并产生一个小的“诱发”磁场，该磁场与所用的外磁场相反。

当把一个点线圈放入磁场，相似的作用发生了，线圈中的电子被诱发按图 13-4 所示的线圈方向流动，这是发电机的原理。诱发的电流产生的磁场与外磁场相反。

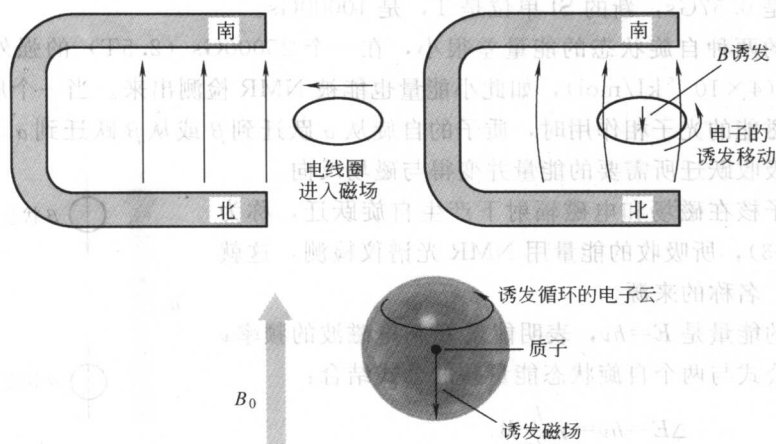


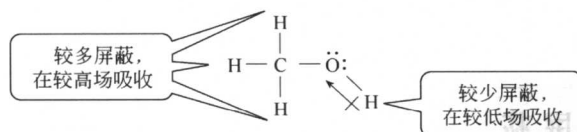
图 13-4 在一个磁场中放入一个线圈，在电线圈中产生电流，这个电流有与所用磁场反向的较小的磁场；在一个分子中，电子能够围绕原子核循环流动；产生的磁场与外磁场相反，于是原子核感受到一个稍弱的磁场

在一个分子中，每个原子核周围的电子云像电线圈一样，在外磁场的作用下旋转。这个诱发的旋转产生环形电流，其磁场与外磁场方向相反，这使得原子核感受到的磁场比外磁场弱。我们称原子核受到了屏蔽。在屏蔽的质子处的有效磁场通常比外磁场弱，因此要想在给定的频率下产生共振，必须加强所用的外磁场（图 13-5）。

$$B_{\text{有效磁场}} = B_{\text{外磁场}} - B_{\text{屏蔽}}$$

在 300MHz，一个未受屏蔽的裸露质子在 70459Gs 吸收，但是一个屏蔽的质子需要更强的磁场。例如，一个质子受到 1Gs 屏蔽，外磁场为 70459Gs 时，在质子上有效的磁场是 70458Gs。如果外磁场增强到 70460Gs，质子上的有效磁场增加到 70459Gs，使质子产生共振（1Gs = 10^{-4} T）。

如果所用的质子被屏蔽程度相同，这些质子将在相同的频率和磁场下共振。幸运地，在不同化学环境的质子被屏蔽的程度不同。例如在甲醇中，电负性的氧吸引羟基质子周围的电子云，羟基质子不如甲基质子所受的屏蔽大，因此，羟基质子同甲基质子相比在较低场（但同裸露的质子相比，仍然在高场）。我们称羟基质子受到电负性氧原子的去屏蔽作用。



由于有机分子的多样性和复杂性，在不同位置上电子的屏蔽作用是不同的，通过仔细监测在一个分子中不同质子共振所需的磁场强度，可以给我们提供两类重要的信息。

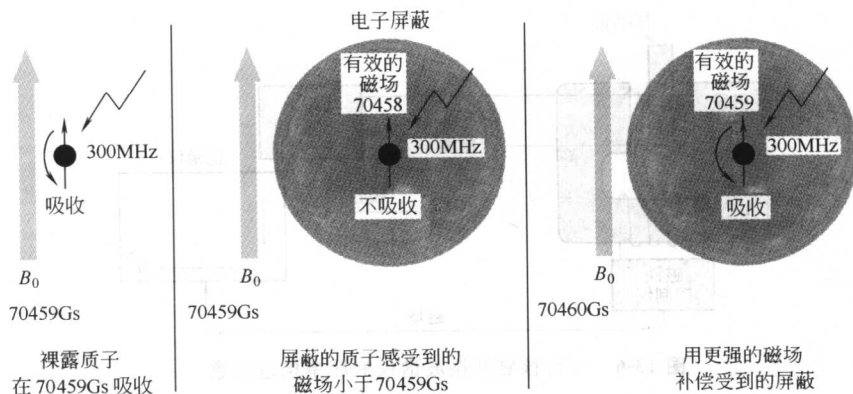


图 13-5 对于一个屏蔽的质子的共振，所需的磁场必须比 70459Gs 略高（在 300MHz）

1. 不同吸收的数目（也称信号或峰）暗示存在多少种不同类型的质子。
2. 通过这些吸收峰显示的屏蔽程度，通常暗示每种质子附近的分子的电子结构。我们所要考虑的 NMR 光谱另外两方面是信号的强度和裂分形式。
3. 信号的强度暗示每种类型的质子存在的数目。
4. 信号的裂分给出关于存在的其他相邻质子的信息。

在讨论波谱仪的设计之前，让我们回顾在一个 NMR 波谱仪中发生了什么。将质子（在一个相同的化合物中）放在一个磁场中，方向与磁场方向相同或反向。仍然在磁场中，质子受到它们能吸收的频率的辐射，改变与磁场的相对方向。如果质子是孤立的，它们将在同样频率下吸收，与磁场成正比。

但是，在一个分子中的质子经常受到部分屏蔽作用，这个屏蔽作用与每个质子的环境有关。因此，暴露在一个固定频率下的一个分子中，不同环境的质子在不同磁场强度下的吸收辐射。NMR 波谱仪必须装配可调的磁场，画出能量随磁场强度变化的曲线。这样的谱图称为核磁共振波谱。

13-4 NMR 波谱仪

最简单类型的 NMR 波谱仪（图 13-6）包括四部分。

1. 一个稳定的磁体，磁体上带有一个灵敏的控制仪产生一个准确的磁场。
2. 一个辐射频率（RF）的发射源，发射一个准确的频率。
3. 一个样品吸收 RF 能量的监测器。
4. 一个描述对应所用磁场的监测器所输出信号的记录仪。

记录仪以曲线记录吸收（在 y 轴）随应用磁场（ x 轴）的变化。磁场往右，强度较高（高场），往左，磁场强度较低（低场）。受屏蔽作用较大的质子的吸收出现在高场，在谱图的右方，受屏蔽作用较少的质子出现在低场，在谱图的左方，图 13-7 是甲醇的 NMR 谱。

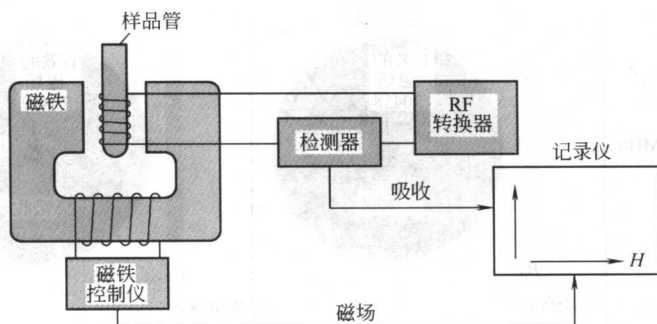


图 13-6 一台核磁共振波谱仪的简单构造示意

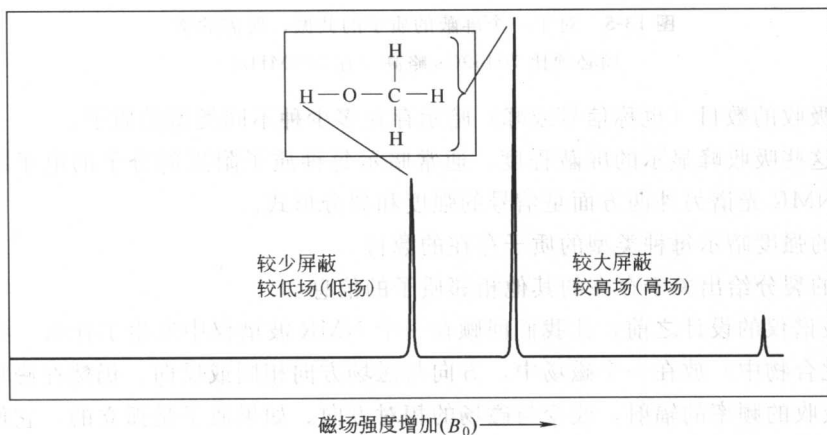


图 13-7 甲醇的质子 NMR 谱，受屏蔽作用较大的甲基上质子出现在谱图的右方（较高场）；受屏蔽作用较低的羟基质子出现在左边（较低场）

13-5 化学位移

13-5A 化学位移的检测

由于电子的屏蔽和去屏蔽作用而产生的 NMR 吸收位置上的差异，称为化学位移。

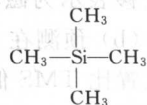
化学位移是所观察的质子共振频率与四甲基硅烷（TMS）的共振频率的差值（每百万为一个单位）。

在实际中，通过检测质子吸收磁场的准确位置来识别不同的质子是困难的，原因是在一个 70459Gs 的磁场中，信号的差异经常只有 1Gs 的千分之几。表示化学位移的更准确方法是检测相对于加到样品中的一个已知物的相对值。样品质子和已知质子的共振所需磁场强度差值能够非常准确地检测出来。

最常见的 NMR 标准物是四甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ，简写成 TMS。因为硅的电负性比碳小，TMS 甲基上的电子相对较多，因此它们的质子受到较大的屏蔽作用。同大多数碳和其他元素上的氢相比，TMS 甲基上的质子在较高磁场强度吸收，因此大多数 NMR 信号出现

在 TMS 信号的低场（左边）。TMS 中的所有 12 个质子出现在一个相同的磁场位置上，给出一个强的吸收。

在样品中加入少量的 TMS，仪器检测样品中质子和 TMS 产生吸收所在磁场的位置差异。对于样品中每种类型的质子，比 TMS 低的磁场距离是这些质子的化学位移。



四甲基硅烷 (TMS)

化学位移按每百万为一个单位检测 (ppm)，在整个所用磁场中是非常小的一部分。习惯上，检测出的一个质子的 NMR 信号和 TMS 的 NMR 信号差值（化学位移）不以高斯为单位，而以频率为单位（赫兹）。在 NMR 中，频率单位和磁场单位总是成比例的， $\gamma = \nu B_0 / 2\pi$ 。NMR 波谱谱图的横坐标以赫兹为单位。以 ppm 为单位的化学位移能够通过以赫兹检测的位移除以波谱仪的总频率计算。

化学位移 (ppm) = 比 TMS 较低的磁场 (Hz) / 波谱仪总的频率 (MHz)

$$\text{化学位移 } \delta (\text{ppm}) = \frac{\text{低于 TMS 的磁场 (以 Hz 为单位)}}{\text{波谱仪频率 (以 MHz 为单位)}}$$

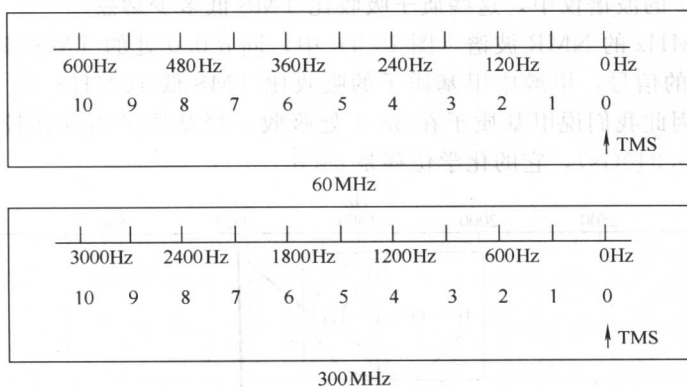


图 13-8 60MHz 和 300MHz 波谱仪中所用的 δ 刻度。TMS 吸收定为 0，从右到左增加（朝向低场）。每个 δ 单元是同 TMS 差 1ppm：60MHz 的波谱仪中 1ppm 为 60MHz，300MHz 的波谱仪中 1ppm 为 300MHz

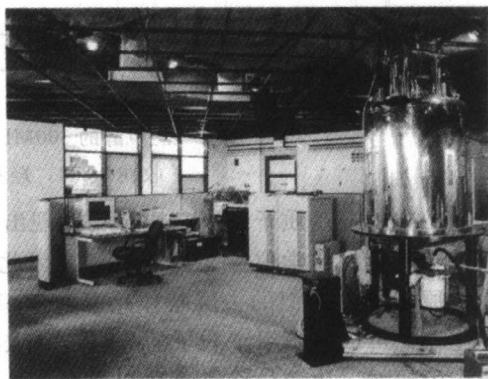
一个给出质子的化学位移（以 ppm 为单位）与所操作的磁场和波谱仪的频率无关。用化学位移表示的吸收对于所有 NMR 波谱仪来说都是相同值。

化学位移最常以 δ 值表示，在图 13-8 中所示，四甲基硅烷 (TMS) 的信号定为 $\delta = 0.00\text{ppm}$ 。

同 TMS 相比，大多数质子吸收出现在低场，因此， δ 值沿低场方向增加（朝向波谱仪的左侧），谱图同时以频率和 δ 标记。

【题解 13-2】 一个 300MHz 的核磁共振波谱仪记录了一个吸收比 TMS 低 2130Hz 的质子。

(a) 判断这个质子的化学位移，将这个化



一个现代 300MHz 的 NMR 波谱仪图片，图片右侧的金属容器内有个超导磁铁，用内部是一个液氮浴的液氮浴冷却。在左侧和背景里是用来控制波谱仪和计算光谱的电子仪器

学位移表示为磁场差值。

(b) 预测在 60MHz 下这个质子的化学位移，在一个 60MHz 的波谱仪中，这个质子吸收的位置比 TMS 低多少？

解 (a) 化学位移为：

$$\frac{\text{相对于 TMS 的位移(Hz)}}{\text{波谱仪频率(MHz)}} = \frac{2130\text{Hz}}{300\text{MHz}} = 7.10\text{ppm}$$

这个质子的化学位移是 $\delta 7.10$ ，磁场位移是 $70459\text{Gs} \times (7.10 \times 10^{-6}) = 0.500\text{Gs}$ 。

(b) 在 60MHz 化学位移没有改变： $\delta 7.10$ 。磁场位移是 $14092\text{Gs} \times (7.10 \times 10^{-6}) = 0.100\text{Gs}$ 。频率位移是 $60\text{MHz} \times (7.10 \times 10^{-6}) = 426\text{Hz}$ 。

[思考题 13-1] 在一个 300MHz 的波谱仪中，碘甲烷中的质子吸收位置比 TMS 低 650Hz。

(a) 这些质子的化学位移是多少？

(b) 判断碘甲烷的质子与 TMS 质子共振所需要的磁场的差值。

(c) 在一个 60MHz 的波谱仪中，碘甲烷质子的化学位移是多少？

(d) 在 60MHz 的波谱仪中，这些质子吸收比 TMS 低多少赫兹？

在甲醇的 300MHz 的 NMR 波谱 (图 13-9) 中，同 $\delta 0.0$ 处的 TMS 参考峰一起出现的有两个来自于甲醇的信号，甲醇中甲基质子的吸收比 TMS 低 1025Hz (0.241Gs)，它们的化学位移是 3.4，因此我们说甲基质子在 $\delta 3.4$ 处吸收。羟基质子出现在较远处的低场，比 TMS 低 1450Hz (0.340Gs)，它的化学位移是 $\delta 4.8$ 。

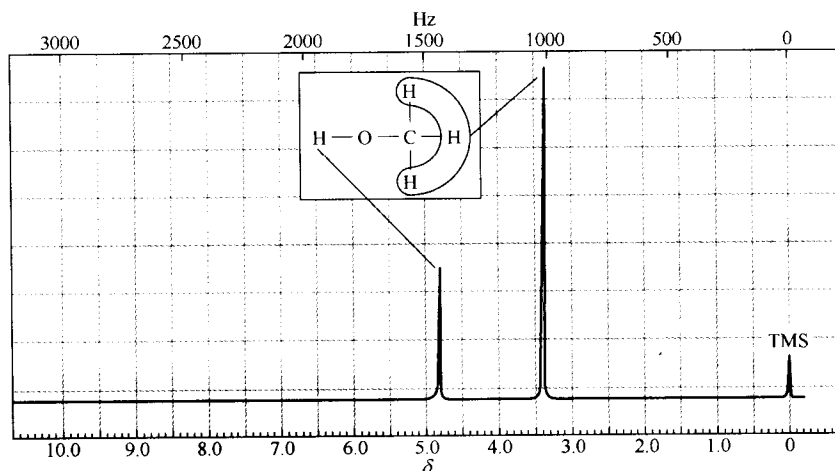


图 13-9 甲醇的 300MHz NMR 波谱；甲基质子的吸收在 $\delta 3.4$ ，羟基质子的吸收在 $\delta 4.8$

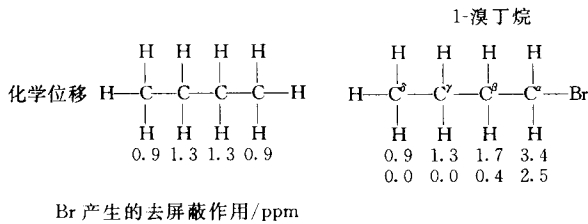
甲醇中的羟基质子和甲基质子均表现出受到电负性的氧原子产生的去屏蔽作用。烷烃分子甲基上的氢的化学位移大约在 $\delta 0.9$ 。因此甲醇的氧使甲基上的 H 去屏蔽 2.5ppm，其他电负性的原子产生相似的去屏蔽作用。表 13-1 将甲醇的化学位移与甲基卤化物的化学位移进行了比较，可以看到甲基质子的化学位移取决于取代基的电负性，取代基的电负性越大，去屏蔽作用越强，化学位移值越高。

电负性的基团对化学位移的影响也与其相对质子的距离有关。在甲醇中，羟基上的质子与氧只隔一个键，该质子的化学位移是 $\delta 4.8$ 。甲基的质子与氧隔两个键，化学位移是 $\delta 3.4$ ，总体上，吸电子的取代基的作用随距离增长而减弱。当质子与吸电子基团相隔四个或更多个键时，去屏蔽作用通常可以忽略。

表 13-1 化学位移随电负性的变化

项 目	CH ₃ -X 中的 X				
	F	OH	Cl	Br	I
X 电负性	4.0	3.4	3.2	3.0	2.7
CH ₃ -X 化学位移	δ4.3	δ3.4	δ3.0	δ2.7	δ2.2

通过比较 1-溴丁烷和丁烷中质子的化学位移可以看出这个递减作用。一个电负性的取代基的去屏蔽作用随距离增长而快速减弱。在 1-溴丁烷中，α-碳上的质子被去屏蔽大约 2.5ppm，β 碳上的质子被去屏蔽大约 0.4ppm，比 β 质子距离再远的质子被去屏蔽的量可以忽略。



如果吸电子基团不是一个，去屏蔽作用几乎是相加的（但不完全准确）。在氯甲烷（表 13-2）分子中，一个氯原子使化学位移变化 δ3.0，两个氯原子使吸收移远至 δ5.3，三个氯原子使氯仿中化学位移移到 δ7.2，每引入一个氯原子，化学位移变化 2~3ppm。但是后引入的氯原子对化学位移产生的影响都比前一个氯原子产生的影响小。

13-5B 化学位移的特征值

因为一个质子的化学位移是由它所处的环境决定的，我们能建成一个多种化合物的近似化学位移表。让我们从一个具有代表性的化学位移的短表开始（表 13-3），并考虑一些有趣和特殊值所产生的原因。化学位移的全表见附录 1。

表 13-3 化学位移的特征值

质子类型	δ 近似值	质子类型	δ 近似值
烷烃(-CH ₃)	0.9		1.7
烷烃(-CH ₂ -)	1.3	Ph-H	7.2
烷烃(-CH-)	1.4	Ph-CH ₃	2.3
	2.1	R-CHO	9~10
-C≡C-H	2.5	R-COOH	10~12
R-CH ₂ -X	3~4	R-OH	可变的, 约 2~5
(X=卤素, O)		Ar-OH	可变的, 约 4~7
	5~6	R-NH ₂	可变的, 约 1.5~4

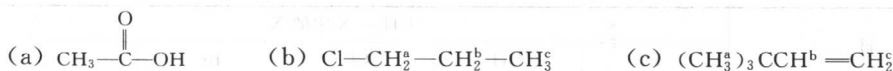
注：由于所有化学位移都受邻近取代基影响，因此这些值都是近似的。这里给出的值假设存在的取代基只为烷基，更详细的化学位移表在附录 1 中给出。

表 13-2 氯甲烷的化学位移

化合物	化学位移 差值
	δ0.2 2.8ppm
	δ3.0 2.3ppm
	δ5.3 1.9ppm
	δ7.2

注：每增加一个氯原子对剩下的甲基质子的化学位移改变 2~3ppm。这些改变几乎是相加的。

【题解 13-3】 用上面的表 13-3，预测下列化合物中质子的化学位移。



解 (a) 乙酸中甲基与羰基相连，表 13-3 预测化学位移大约在 $\delta 2.1$ (实验值是 $\delta 2.10$)，酸质子 ($-\text{COOH}$) 吸收峰应该在 $\delta 10$ 和 $\delta 12$ 之间 (实验值是 $\delta 11.4$ 是可变的)。

(b) a 质子位于带有氯的碳原子上，吸收峰出现在 $\delta 3$ 和 $\delta 4$ 之间 (实验值 $\delta 3.7$)，b 质子位于隔一个碳上，可预测吸收在 $\delta 1.7$ ，同 1-溴丁烷中的 β 质子相似 (实验值： $\delta 1.8$)，甲基上的 c 质子几乎不受影响，在 $\delta 0.9\text{ppm}$ 附近吸收 (实验值 $\delta 1.0$)。

(c) 预测甲基质子 a 的吸收在 $\delta 0.9$ 附近 (实验值 $\delta 1.0$)。乙烯基质子 b 和 c 预测在 $\delta 5$ 和 $\delta 6$ 之间吸收 (b 的实验值 $\delta 5.8$ ，c 的实验值 $\delta 4.9$)。

解题提示 表 13-3 提供的是数值，不是解决大多数 NMR 问题所需要的理解和实践。学习这个表中的这些数据，然后练习解决思考题，直到你感到自信。

乙烯基和芳香质子 表 13-3 表明双键和芳环对于乙烯基和芳香质子具有很强的去屏蔽

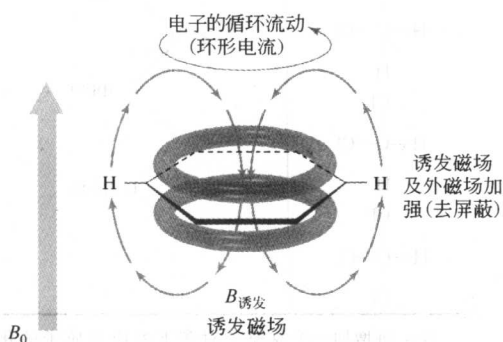


图 13-10 环状旋转的芳香电子所产生的诱发磁场沿着环轴与所用磁场方向相反；

芳香氢原子位于环的赤道平面上，

诱发的磁场线环绕而使应用磁场加强

作用。这些去屏蔽作用是由于二者具有相同的环形电流，该环形电流使原子核受到屏蔽磁场的作用。在苯及其衍生物中， π 键电子的芳环如一个导体，外加磁场诱发产生环形电流 (图 13-10)。在环的中心，诱发的磁场与外磁场作用相反，诱发的磁场线是绕一圈的，而在环的边缘，诱发磁场与外磁场方向相同。由此对芳香质子产生了去屏蔽，导致吸收出现在所用磁场的低值处。苯在 $\delta 7.2$ 吸收，大多数芳香质子吸收出现在 $\delta 7$ 到 $\delta 8$ 之间。

我们应该记得苯分子不总是在如图 13-10 中所示位置上排列，因为在溶液中苯持续翻动，所观察的苯的质子的化学位移是所有可能方向的平均值。如果苯保持图 13-10 所示的位置，它的质子的吸收可能出现在比 $\delta 7.2$ 还低的场，其他的方向，如苯环的一个边与磁场相同，受到的去屏蔽作用较少，吸收可能出现在较高

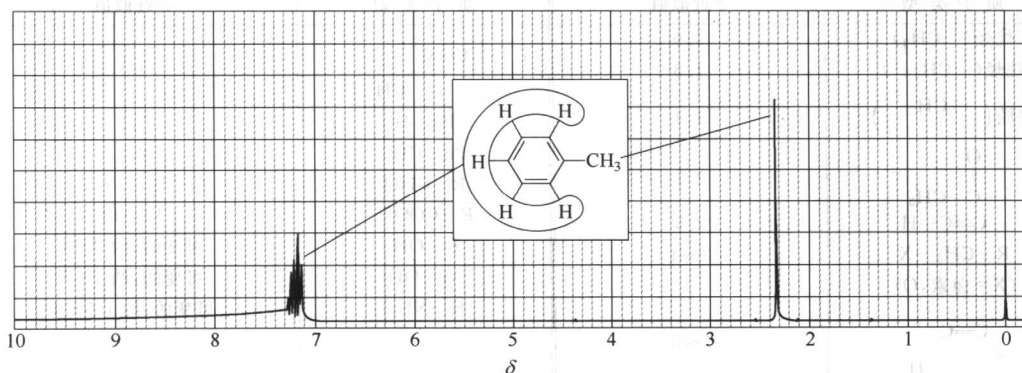


图 13-11 甲苯的质子 NMR 谱，芳香质子的化学位

移接近 $\delta 7.2$ ，甲基质子化学位移在 $\delta 2.3$

场, 所观察的在 $\delta 7.2$ 上的共振是所有这些方向的平均值。

图 13-11 是甲苯(甲基苯)的 NMR 谱, 芳香质子在 $\delta 7.2$ 附近吸收, 甲基上质子受到较小的去屏蔽作用, 在 $\delta 2.3$ 处吸收。

烯烃上的 π 电子对乙烯基质子的去屏蔽方式与芳烃质子上芳环电子去屏蔽作用相同。由于烯烃中没有如苯中大的有效的电子环, 因此烯烃中电子的去屏蔽作用不大。同样, π 电子的运动产生一个诱发磁场, 诱发磁场在双键中间与所用磁场方向相反。乙烯基质子处于这个磁场的圆周上, 此处诱发磁场对外磁场加强(图 13-12)。这种去屏蔽作用的结果使得乙烯基质子吸收处在 $\delta 5 \sim \delta 6$ 范围。

炔氢 由于乙炔的 π 键对乙炔基质子的去屏蔽作用, 我们推测由于乙炔分子有两个 π 键, 其对炔氢的去屏蔽作用可能更强。然而, 恰恰相反, 炔氢在 $\delta 2.5$ 处吸收, 而乙烯质子在 $\delta 5 \sim \delta 6$ 吸收。图 13-13 表示叁键在 δ 键周围产生一个电子的圆柱体。当分子在溶液中翻转, 在某些方向, 电子的圆柱体能循环流动产生一个诱发磁场。炔基质子位于诱发磁场的轴上, 这是屏蔽区域。当对屏蔽方向与所有其他可能的方向进行平均时, 结果共振出现在 $\delta 2$ 附近。

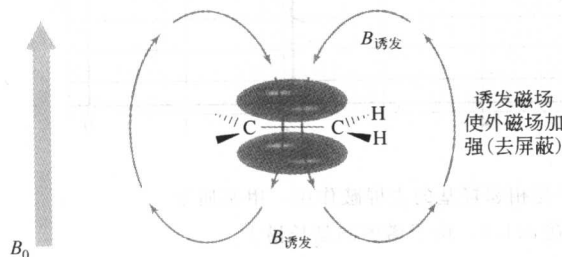


图 13-12 乙烯基质子位于 π 电子的诱发磁场的圆周上, 在这个位置, 它们受到诱发磁场的去屏蔽作用

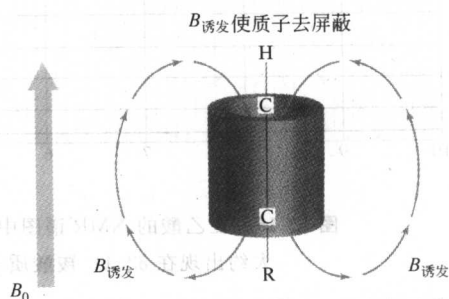


图 13-13 当乙炔叁键与磁场同相, 电子圆柱体循环流动产生一个诱发磁场, 乙炔质子位于磁场轴上, 与外磁场方向相反

醛基质子 醛基质子 ($-\text{CHO}$) 的吸收位于比乙烯基质子和芳香质子更低的磁场: 在 $\delta 9$ 和 $\delta 10$ 之间。图 13-14 显示醛基质子既受到双键环形电流的去屏蔽作用, 又受到羰基氧原子吸电子产生的去屏蔽作用。

氢键质子 醇分子中的 $\text{O}-\text{H}$ 质子和胺分子中的 $\text{N}-\text{H}$ 质子的化学位移决定于浓度。在浓溶液中, 这些质子受到氢键的去屏蔽作用, 它们的吸收出现在相对低场, 胺 $\text{N}-\text{H}$ 的化学位移大约 $\delta 3.5$, 醇中 $\text{O}-\text{H}$ 的化学位移大约 $\delta 4.5$ 。当醇或胺用非氢键溶剂如 CCl_4 稀释, 氢键变得不重要。在稀释溶液中, 这些信号出现在 $\delta 2$ 附近。

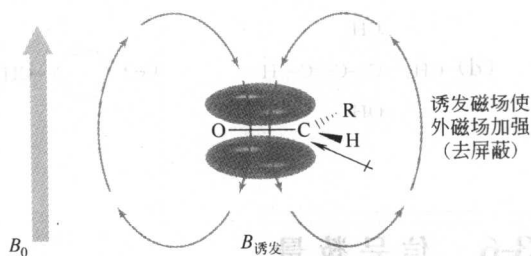


图 13-14 如同一个乙烯基质子, 醛基质子同样受到 π 键环形电流的去屏蔽作用, 同时受到羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸电子作用产生的去屏蔽, 使得共振出现在 $\delta 9$ 和 $\delta 10$ 之间

氢键和相伴的质子交换使得 $\text{O}-\text{H}$ 或 $\text{N}-\text{H}$ 质子的峰变宽。出现宽峰是因为在 NMR 共振过程中质子从一个分子转换到另一个分子(见 13-12 节)。在这个交换过程中, 质子通过了多种环境, 在一个较大范围的频率和磁场强度下吸收。

羧酸质子 因为羧酸质子与氧成键, 再与羰基相连, 所以具有极大的正性。羧酸质子受

到强烈的去屏蔽作用，在化学位移大于 $\delta 10$ 处吸收。羧酸通常以氢键二聚体形式存在（如右所示），伴随着中等速度的质子交换，因此使酸质子吸收变宽。

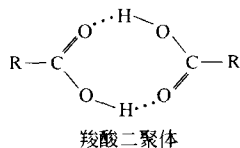


图 13-15 是乙酸的 NMR 氢谱。如我们所预料，与羰基相连的甲基的化学位移为 $\delta 2.1$ 。酸质子信号出现在常用 NMR 谱所检测的化学位移范围以外，只有将谱图再延长 2.5ppm 才能观测到该吸收，意味着对应的频率是比图所显示的大 2.5ppm 处的频率。酸质子出现的位置大约在 $\delta 11.8$ ，从图中读出的 $\delta 9.8$ 再加 $\delta 2.0$ 。

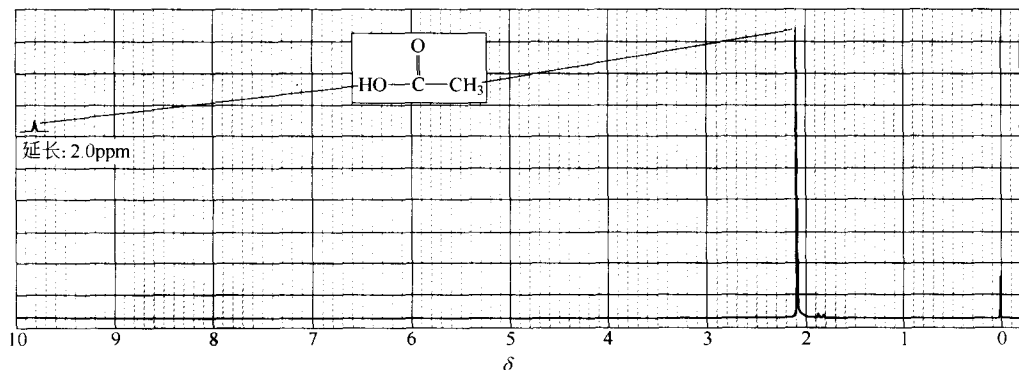
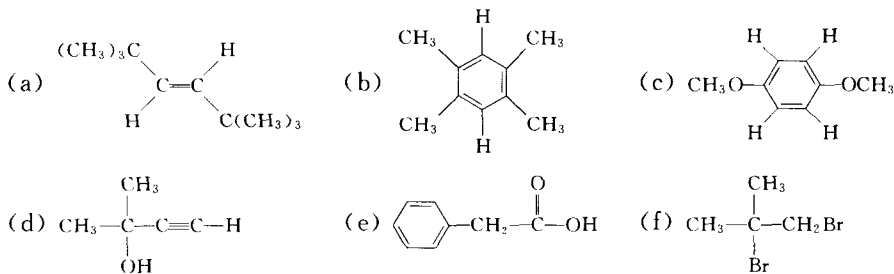


图 13-15 在乙酸的 NMR 谱图中，由于受相邻羟基的去屏蔽作用，甲基质子大约出现在 $\delta 2.1$ ；羧酸质子出现在 $\delta 11.8$ ，位于谱图的延长谱上

【思考题 13-2】 预测下列化合物中质子的化学位移。



13-6 信号数量

总体上，NMR 信号数量与分子中所存在的不同种类质子的数量一致。例如，甲基叔丁基醚有两类质子（图 13-16），甲氧基上的三个质子是化学等价的，在 $\delta 3.2$ 处以单吸收存在，叔丁基上的质子与甲基上的质子是化学不等价的，在 $\delta 1.2$ 处吸收。处于相同化学环境的质子受到相同的屏蔽作用，因此具有相同的化学位移。这样一些质子称为化学等价的。在讨论 NMR 光谱中用到“等价”这个词时均指这个意思。在甲基叔丁基醚中，三个甲氧基质子是化学等价的，九个叔丁基质子是化学等价的。

叔丁基乙酰乙酸乙酯的谱图（图 13-17）显示有三种质子：化学位移为 $\delta 1.5$ 的叔丁基质

子 a；受相邻羰基去屏蔽作用而化学位移为 $\delta 2.25$ 的甲基质子 b；受相邻两个羰基去屏蔽作用化学位移为 $\delta 3.35$ 的亚甲基质子 c。

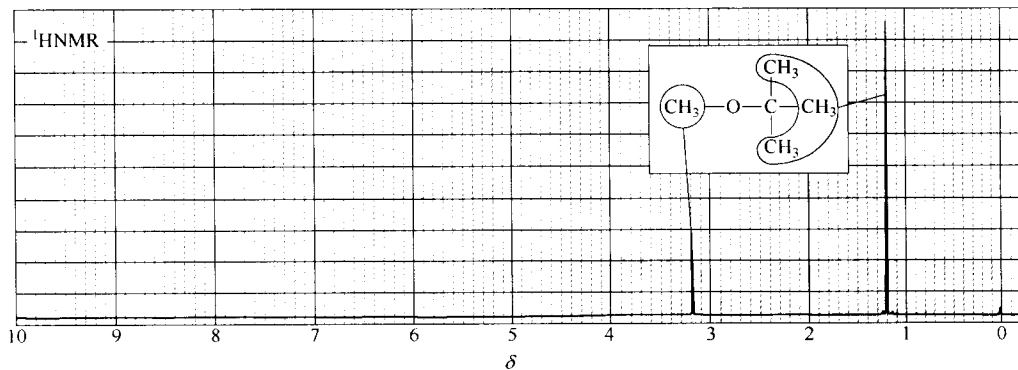


图 13-16 甲基叔丁基醚有两类质子，给出两个 NMR 信号

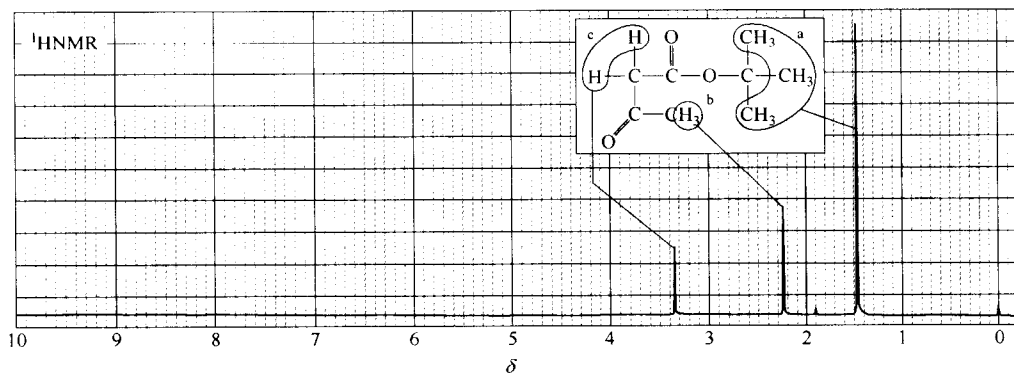


图 13-17 叔丁基乙酰乙酸酯有三类质子，NMR 谱图中有三个信号

在有些情况下，NMR 谱图中给出的信号比分子中质子的种类少。例如，图 13-18 中给出的邻二甲苯（1,2-二甲苯基）的结构和谱图。分子中有三种不同类型的质子，用 a 标记的是两个相同的甲基上的质子，用 b 标记的是与两个甲基相邻的质子，用 c 标记的是与甲基隔两个碳上的质子。但是谱图上显示仅有两个不同的信号。

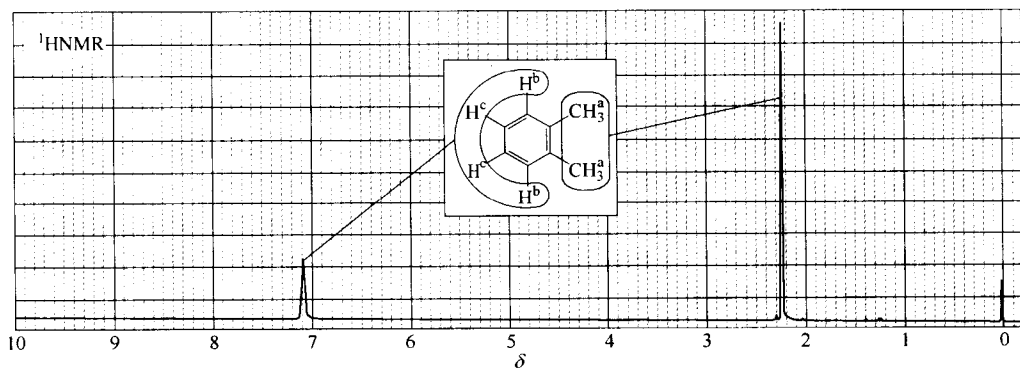


图 13-18 邻二甲苯中有三种类型的质子，但在谱图中只有两个吸收；
芳香质子 H^b 和 H^c 巧合等同，在 $\delta 7.1$ 处产生一个宽峰

在高场 $\delta 2.3$ 处的信号是六个甲基质子 H^a 。在 $\delta 7.2$ 处是所有四个芳香质子 H^b 和 H^c 。尽管两类芳香质子不同，甲基对环上的电子密度影响不强，或者说甲基对环上任一取代基的屏蔽作用不强。芳香质子产生两个信号，但是这两个信号巧合发生在相同的化学位移处吸收，被称为偶然等价。

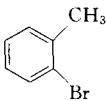
【思考题 13-3】 判断下列每个化合物中不同质子的种类数目。

(a) 1-氯丙烷

(b) 2-氯丙烷

(c) 2,2-二甲基丁烷

(d) 2-溴甲苯



【思考题 13-4】 图 13-11 是甲苯的 NMR 谱，

(a) 在甲苯中有几类不同的质子？

(b) 解释为什么在 $\delta 7.2$ 附近的芳香区的峰是宽峰，而且不止一个尖峰？

13-7 峰面积

一个峰的面积与属于该峰的氢的数目成正比。例如，在甲基叔丁基醚谱图中（图 13-19），叔丁基质子的吸收比甲氧基质子的吸收大。这是因为叔丁基质子的数目是甲氧基质子的数目的 3 倍。但是，我们不能简单地比较峰高，峰的面积才与质子的数目成正比。

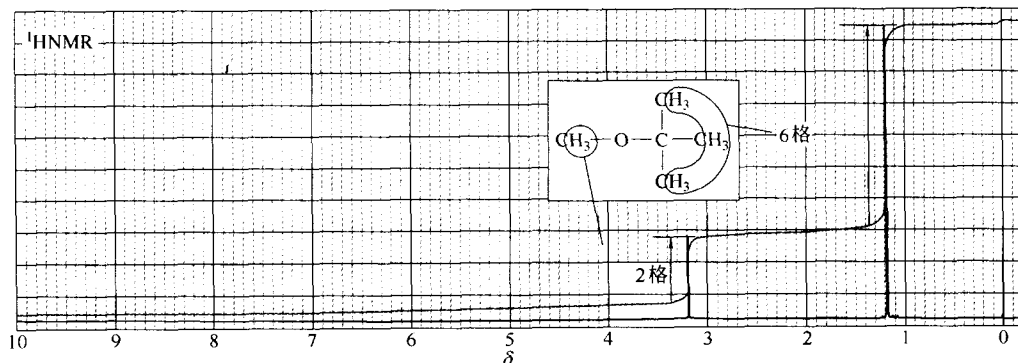


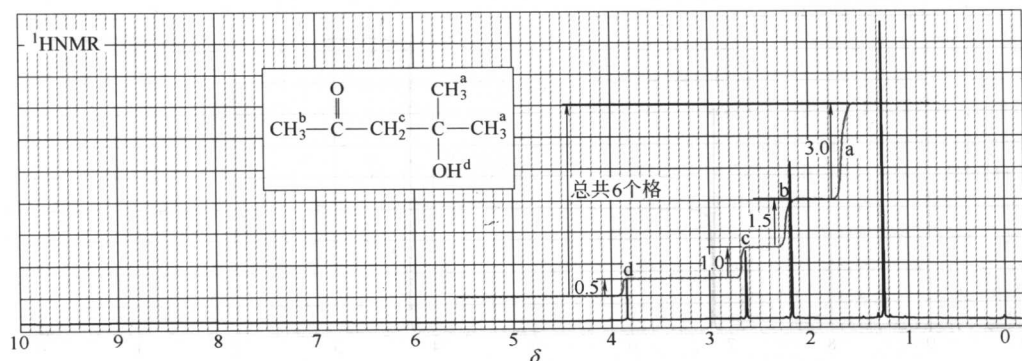
图 13-19 甲基叔丁基醚的 NMR 积分谱，积分曲线

随着与峰面积成正比的质子数量的增加而升高

NMR 波谱仪有计算峰的相对面积的积分仪。积分仪画出第二条曲线（积分曲线），该曲线通过一个峰时升高。积分曲线升高的量与峰面积成正比。新的数字仪器也能打印出代表每个峰面积的数目。在一个积分曲线中，这些数目与增加的高度成正比。

一个积分曲线（图 13-19）和数字积分都不能确定甲基叔丁基醚有三个甲基氢和九个叔丁基氢，都只能简单地给出在 $\delta 1.2$ 的峰代表的氢质子数是 $\delta 3.2$ 处氢质子数的 3 倍。我们必须理解在结构中比例 3 : 1 意味着什么。

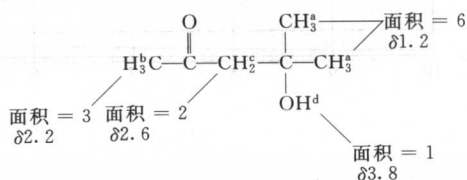
图 13-20 是分子式 $C_6H_{12}O_2$ 的化合物的积分谱图。因为我们知道分子式，我们能利用积分曲线判断每个峰处的质子的数量。积分仪给出所有 12 个质子对应的积分曲线的面积是 6，则每个质子所代表的是 $\frac{6}{12}$ 个氢 = 每个氢大约 0.5。

图 13-20 分子式为 $C_6H_{12}O_2$ 的化合物的质子 NMR 谱图

解题提示

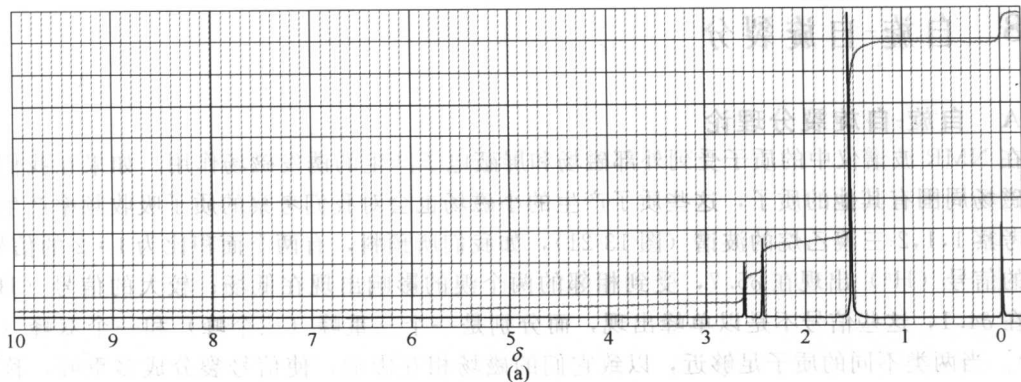
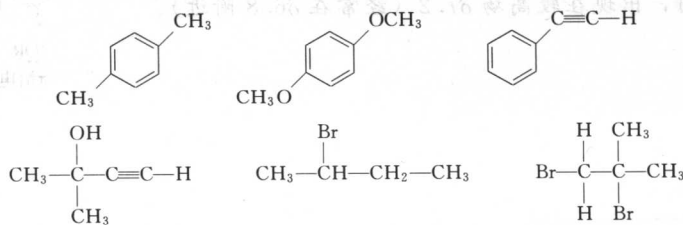
1. 如果计算积分面积时有困难，可以用一个毫米尺寸量出积分数。
2. 如果不知道氢的总数，试着把最小的积分数代表一个氢，其他的积分数与其进行比较。如果另外的一些积分数不是氢的总数，那么可以将比值乘以 2 或 3 或所需要的，例如，1:1.3:2 就变成 3:4:6，这可能代表氢的个数比，或为 6:8:12 或 9:12:18 等。

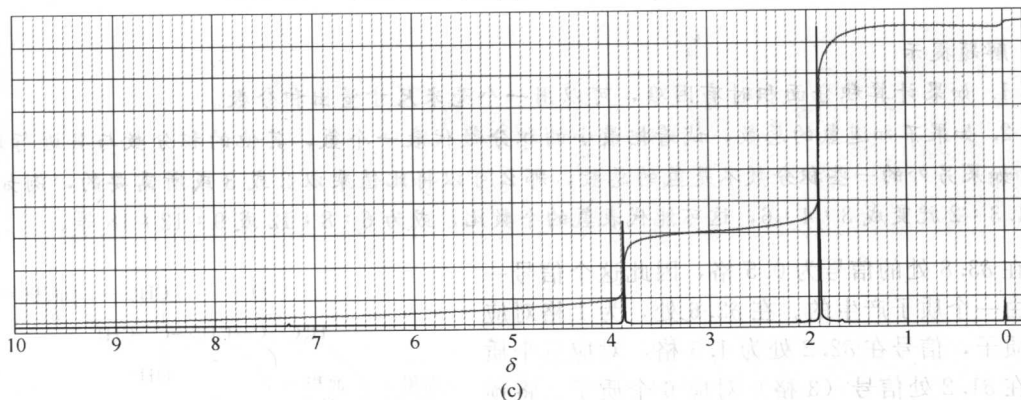
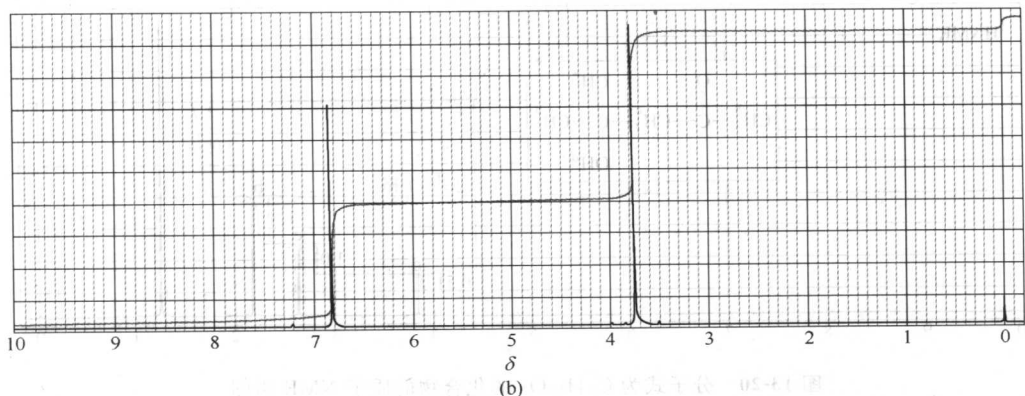
在 $\delta 3.8$ 处的信号为 0.5 格，因此这个信号一定是一个质子产生的。在 $\delta 2.6$ 处，为 1 格对应两个质子，信号在 $\delta 2.2$ 处为 1.5 格，对应三个质子，在 $\delta 1.2$ 处信号（3 格）对应 6 个质子。将预期的化学位移与积分仪所提供的信息相结合，可以推测出谱图中每个信号所对应的质子。



〔思考题 13-5〕 画出图 13-17 中叔丁基乙酰乙酸乙酯的 NMR 谱中可能的积分曲线。

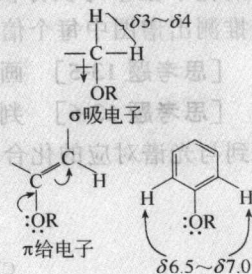
〔思考题 13-6〕 判断下列谱图中峰面积的比例。然后运用这个信息，结合化学位移，找到与光谱对应的化合物。标出每个谱图中各个峰代表的分子结构中的氢和可能的结构：





解题提示 氧原子是 σ 吸电子和 π 给电子。它们对邻碳原子上的质子有去屏蔽作用，使其化学位移为 $\delta 3 \sim \delta 4$ 。

当与芳环相连，O—H和O—R基团给 π 环电子，通常对苯上的氢产生屏蔽作用，出现在较高场 $\delta 7.2$ （经常在 $\delta 6.8$ 附近）。



13-8 自旋-自旋裂分

13-8A 自旋-自旋裂分理论

在 NMR 波谱仪中的质子受到外部磁场和屏蔽电子产生的诱发磁场作用。如果在我们考察的磁场周围有其他的质子，这些质子产生的小磁场也会对我们考察的质子吸收频率产生影响。考察 1,1,2-三溴乙烷的波谱（图 13-21），如我们所预料，有两个面积比为 1 : 2 的信号，较小的信号（H^a）出现在 $\delta 5.7$ ，受到相邻的两个溴的影响出现在低场；较大的信号（H^b）出现在 $\delta 4.1$ ，这些信号不是以单峰出现，而分别是一个三重峰（三个峰）和一个双峰（两个峰）。当两类不同的质子足够近，以致它们的磁场相互影响，使信号裂分成多重峰，称为

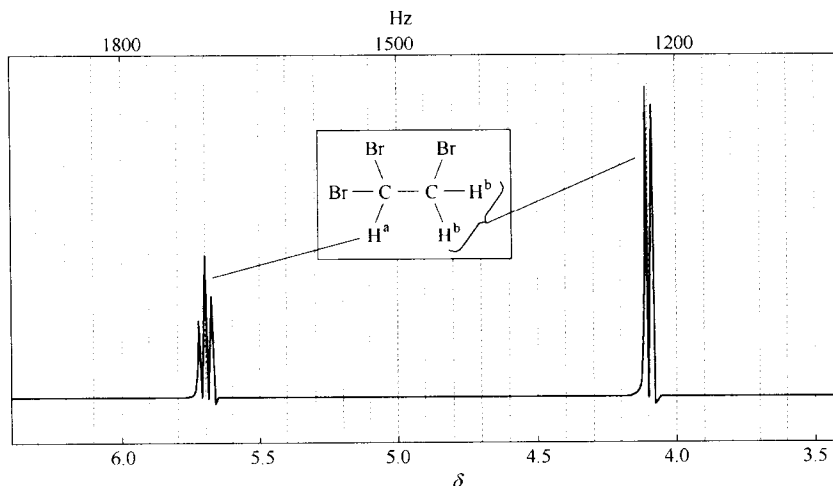


图 13-21 1,1,2,2-四溴乙烷的质子 NMR 谱显示在 $\delta 5.7$ 是 1 个 H 的三重峰，在 $\delta 4.1$ 处是 2 个 H 的双重峰

自旋-自旋裂分，这些质子被称为是磁偶合的。

自旋-自旋裂分可用磁偶合质子的各自自旋解释。假设我们的磁场波谱仪检测出 1,1,2,2-四溴乙烷的 H^b 质子信号出现在 $\delta 4.1$ (图 13-22)。这些质子受到相邻质子 H^a 的小磁场影响，样品中每个分子的 H^a 的方向不同，在一些分子中， H^a 是与外磁场同向排列，而另外一些则反向排列。

当 H^a 与磁场同相排列， H^b 质子感受到的磁场比总磁场略强，它们受到有效的去屏蔽作用，在较低场吸收。当 H^a 质子与磁场反向， H^b 质子受到屏蔽作用，它们在较高场吸收。 H^b 质子以双峰代表两种吸收，大约一半分子中 H^a 的方向与磁场相同，大约一半与磁场相反，因此双重峰的两个吸收在面积上大致相等。

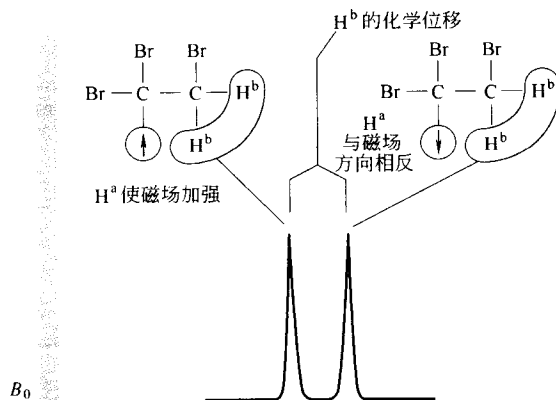


图 13-22 当附近的 H^a 质子与外磁场方向相同，对 H^b 去屏蔽，当 H^a 与外磁场方向相反，对 H^b 有屏蔽作用

自旋-自旋裂分是一个相互性质，也就是说，如果一个质子对另一个产生裂分，则第二个质子也对第一个产生裂分。

由于两个 H^b 质子自旋有四种排列，其中两个给出相同的磁场，所以 a 质子表现为三重峰 (图 13-23)。当两个 H^b 自旋都与磁场同向，质子 a 受到去屏蔽；当两个 H^b 自旋都与磁

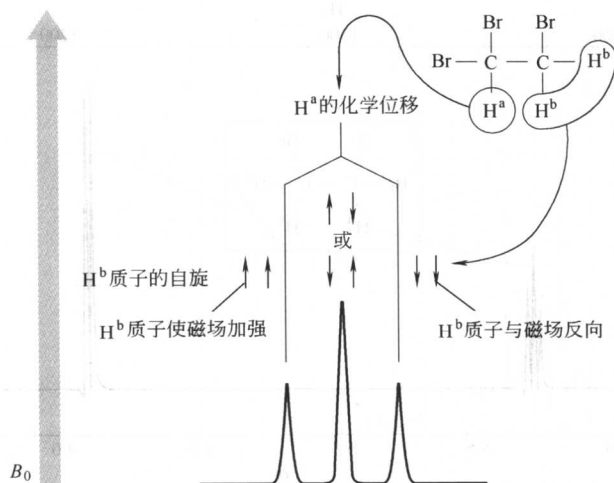


图 13-23 H^a 的吸收受到 H^b 三种自旋组合的影响；当 H^b 自旋加强外磁场时， H^a 的吸收出现在低场；当 H^b 自旋与外磁场方向相反， H^a 吸收出现在高场；两个 H^b 排列相反时， H^b 质子自旋相互抵消，使 H^b 的吸收出现在正常位置；峰的比例是 1 : 2 : 1

场方向反向，质子 a 受到屏蔽；当两个 H^b 自旋彼此相反（两个可能的排列），它们相互抵消。由此产生三个信号，其中中间的信号是由两种可能的自旋排列产生的，因此是其他信号的两倍。

13-8B $N+1$ 规则

对于 1,1,2-三溴甲烷的裂分的分析能扩展到更复杂的体系。总的来说，信号的多重性（峰的个数）符合 $N+1$ 规则。

$N+1$ 规则：如果一个信号被 N 个等价质子裂分，该信号裂分成 $N+1$ 个峰。 $N+1$ 多重峰的相对面积大致按照 Pascal 三角形给出。

对称的多重峰的相对峰强度

产生裂分的等价的质子数	峰的数目（多重峰）	面积比例（Pascal 三角形）
0	1 (singlet)	1
1	2 (doublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (quartet)	1 3 3 1
4	5 (quintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sextet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1

解题提示 当看到裂分时，看看周围相邻碳上非等价的质子。

考察乙苯中乙基信号的裂分（图 13-24），甲基质子受到两个相邻的质子的裂分，它们的信号以峰面积为 1 : 2 : 1 的三重峰出现在高场。亚甲基质子受到三个质子的裂分以面积比为 1 : 3 : 3 : 1 的四重峰出现在较远的低场。该裂分方式是典型的乙基基团的裂分，由于甲基基团很常见，你应该学会识别这个熟悉的裂分方式。由于烷基取代基对芳香质子的化学位移的影响很小，所有五个芳香质子的吸收均接近 7.2 ppm。芳香质子以复杂的方式相互裂分（13-9 节）。

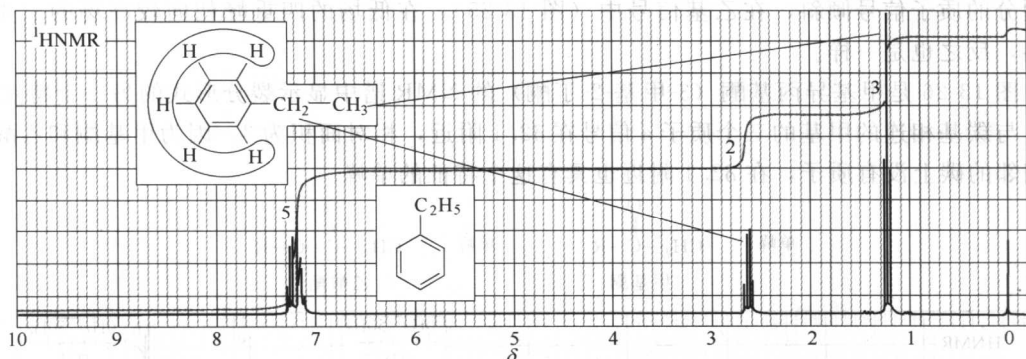


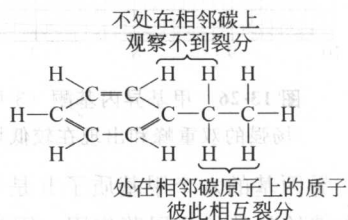
图 13-24 乙苯的质子 NMR 谱，乙基质子为一个在 $\delta 1.2$ 三重峰 ($-\text{CH}_3$) 和一个在 $\delta 2.6$ 的四重峰 ($-\text{CH}_2-$)，芳香质子在 $\delta 7.2$ 附近以多重峰出现

13-8C 磁耦合范围

在乙苯分子中，芳香质子和乙基质子间没有自旋-自旋裂分。由于这些质子不相邻近，因此距离太远不能产生磁耦合。

产生自旋-自旋裂分的磁耦合主要是通过分子的键产生。大多数自旋-自旋裂分为相邻三个键上的两个质子产生偶合，因此，必须是成键的相邻碳原子（邻近的质子）。

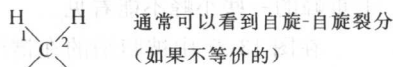
大多数自旋-自旋裂分是发生在相邻的碳原子的质子间。



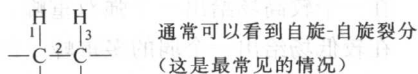
解题提示 在大多数情况下，相同碳上的质子是等价的，彼此间不发生裂分。但是，如果它们不等价，它们彼此间产生裂分。

同一个碳原子上的质子（成对的质子）只有相互不等价，彼此间才能产生裂分，在大多数情况下，相同碳上的质子是等价的，等价质子彼此不能裂分。

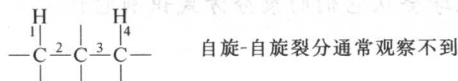
成键在相同碳上：两个质子间的两个键



成键在相邻的碳上：两个质子间三个键



成键在不相邻的碳上：质子间四个或更多个键



相隔三个键以上的质子经常不能产生能被观察到的自旋-自旋裂分。在一些偶然情况下，这些长范围偶合也能发生，但是这种情况不常见。到现在，我们只考察了相邻（或较近的）碳原子上非等价质子间产生磁偶合。

可以看到乙苯谱图在高场的两个多重峰不是非常对称的，总的来说，一个多重峰向引起

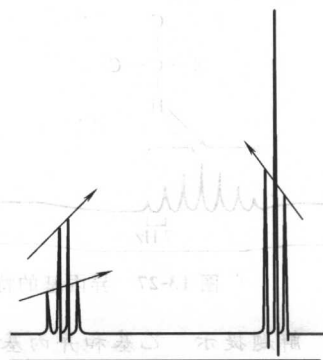


图 13-25 一个多重峰经常向引起其裂分的质子倾斜，乙苯的乙基的多重峰相互倾斜

其裂分的质子信号倾斜，在乙基信号中（图 13-25），在低场的四重峰朝向较高场的三重峰倾斜，反之也是一样。

图 13-26 是甲基异丙基酮（3-甲基-2-丁酮）的 NMR 谱中显示裂分形式的另一个特点。

与羰基相连的甲基的三个质子 a 信号在 $\delta 2.1$ 附近，相对面积为 3。因为甲基酮和乙酸酯在相邻的碳上没有质子，在 $\delta 2.1$ 附近也具有这个特征的单峰。

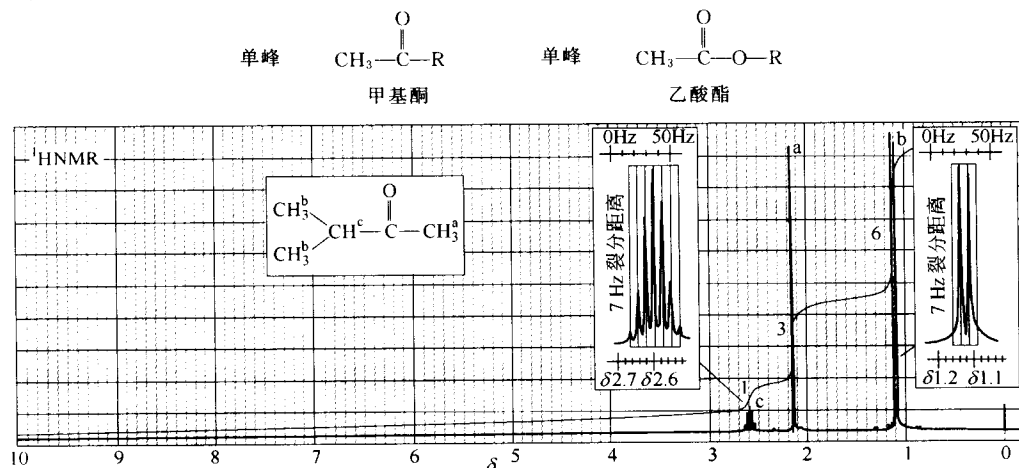


图 13-26 甲基异丙基酮（3-甲基-2-丁酮）的质子 NMR 谱，异丙基表现为一个出现在较高场强的双重峰和出现在较低场的一个弱的多重峰（一个七重峰）；甲基以单峰出现在 $\delta 2.1$

异丙基的六个甲基质子 b 是等价的，在 $\delta 1.1$ 附近以相对面积 6 的双重峰出现，略受到隔两个键的羰基的去屏蔽作用。因为受到次甲基质子碳的磁偶合，这个双重峰向低场倾斜，为了清楚显示，将双重峰放在插入的具有水平刻度的箱中。纵坐标调整到峰与箱合适。

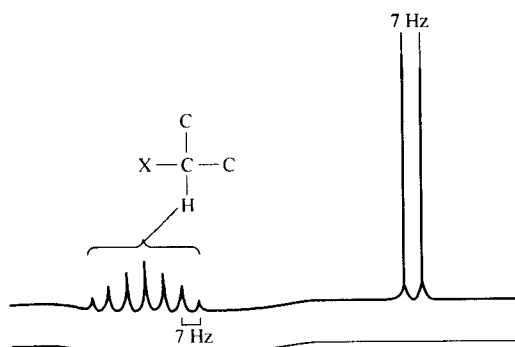


图 13-27 异丙基的特征峰

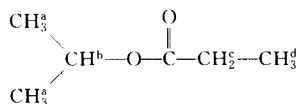
次甲基质子 H^c 以多重峰出现在 $\delta 2.6$ ，相对面积为 1，因为受到相邻六个甲基质子 b 的偶合，该吸收峰是一个七重峰（七个峰）。如果光谱不放在扩大的插入盒中将其扩大，这个七重峰的一些小峰不能看见。

在图 13-27 中被归纳的在谱图中所看到的形式，是一个异丙基的典型吸收峰。甲基质子在较高场给出一个强双重峰，次甲基质子在较低场给出一个弱的多重峰（经常很难数出峰数），通过这个特征很易辨认异丙基。

解题提示 乙基和异丙基是常见的，应学会从它们的裂分方式识别它们。

解题要点 画一个 NMR 谱

在了解 NMR 谱时，可以看到化学位移值对应质子的类型，峰面积与质子的数量成正比，相邻的质子间产生自旋-自旋裂分，用这些规则分析一个分子的结构，可以预测一个 NMR 谱的特征，学会画出谱图将有助于认识真实谱图的特征。如运用这些规律，这个过程是不难的。通过画出如下化合物的 NMR 谱，介绍了一个渐进的方法。



1. 判断有多少种质子，以及各种质子的比例。

以上面的化合物为例，有 4 类质子，标记 a、b、c、d。面积比应为 6:1:2:3。

2. 估计质子的化学位移（表 13-3 和附录 1 作为索引）。

与氧成键的碳原子上的质子 b 的吸收应该在 $\delta 3 \sim \delta 4$ 附近，质子 a 受到氧的去屏蔽作用较少，大约在 $\delta 1 \sim \delta 2$ 。质子 c 在与羰基相连的碳上，吸收在 $\delta 2.1 \sim \delta 2.5$ ，质子 d 在与羰基隔一个碳的碳上，受到的屏蔽作用比质子 c 少，也比与较强去屏蔽的碳相连的质子 a 少，质子 d 应在 $\delta 1.0$ 附近吸收。

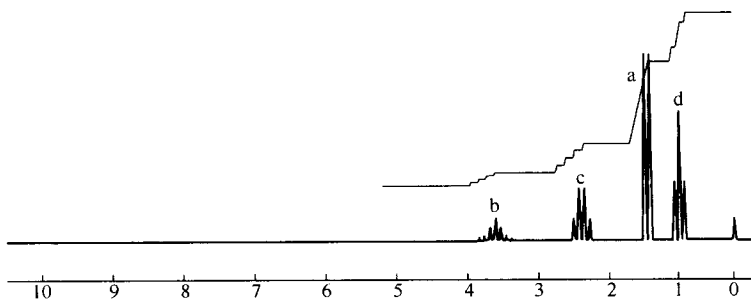
3. 判断裂分形式。

质子 a 和 b 相互裂分成一个双重峰和一个七重峰（典型的异丙基型裂分）。质子 c 和 d 相互裂分，分别呈一个四重峰和一个三重峰（典型的乙基裂分）。

4. 按照从低场到高场的顺序归纳每个吸收。

项 目	质子 b	质子 c	质子 a	质子 d
面积	1	2	6	3
化学位移	3~4	2.1~2.5	1~2	1
裂分	七重峰	四重峰	双重峰	三重峰

5. 运用所归纳的信息，画出谱图。



通过解决下列思考题，熟练对 NMR 谱图的预测。

[思考题 13-7] 画出你所推测的下列化合物的 NMR 谱。

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (b) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$
- (c) $\text{Ph}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (e) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

13-8D 偶合常数

多重峰间的距离能提供额外的结构信息。在甲基异丙基酮谱图中，这些距离都大约为 7 Hz（图 13-26 和图 13-27），原因是任何两个磁偶合质子相互之间的作用相等，因此产生的

裂分是等同的, H^c 多重峰 (由 H^b 产生的裂分) 的相邻峰间的距离一定与 H^b 双重峰 (由 H^c 产生的裂分) 相邻峰间的距离相等。

一个多重峰的峰间距离称为偶合常数 (以赫兹为单位), 偶合常数用 J 表示, H^a 和 H^b 间的偶合常数用 J_{ab} 表示。在有多种类型质子的复杂谱图中, 有时可以通过检测偶合常数来确定相邻质子的基团。具有相同偶合常数的多重峰可能是由质子相邻基团间的相互裂分产生的。

一个质子对另一个质子的磁作用与所在质子的成键有关, 而与外部磁场强度无关。由于这个原因, 偶合常数 (以赫兹为单位) 不随着波谱仪场强度的改变而改变。300MHz 的波谱仪记录的偶合常数与 60MHz 的仪器所记录的偶合常数相同。

图 13-28 给出质子偶合常数的典型值。最容易观察到的偶合常数是自由旋转的烷基中相邻碳原子上质子的 7Hz 裂分。在许多插入的盒子中可以看到被放大的 7Hz 裂缝, 容易用来比较这个常见的裂分。

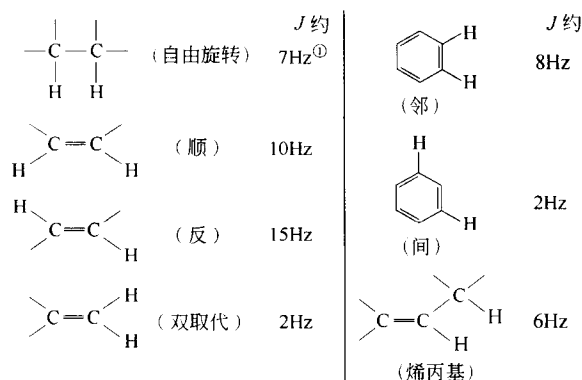


图 13-28 质子偶合常数的特征值

① 由于碳-碳键快速旋转, 烷基中的 7Hz 偶合常数值是平均值, 如果旋转受到一个环或大体积基团阻碍, 可以观察到其他的裂分常数

偶合常数有助于识别互为异构体的化合物, 如对硝基甲苯谱图所示 (图 13-29), 甲基质子 c 在 $\delta 2.5$ 以单峰吸收, 芳香质子给出一对双峰。双峰的中心在 $\delta 7.3$, 对应的是甲基 a 邻位的芳香质子。中心在 $\delta 8.1$ 附近的双重峰对应的是与吸电子硝基 b 相邻的两个质子。

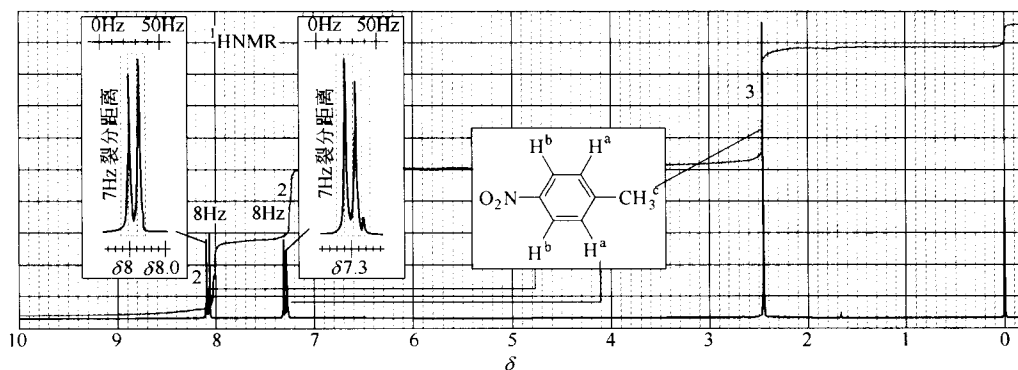


图 13-29 对硝基甲苯的 NMR 氢谱

解题提示 看到特殊大的耦合常数, 尤其在乙烯基区域, 可能表明一个双键的立体化学。

每个质子 a 受到一个质子 b 的磁偶合作用, 使得 H^a 吸收成为一个双重峰, 相似地, 每个质子 b 受到一个质子 a 的偶合作用, H^b 吸收裂分成一个双重峰, 耦合常数是 8 Hz, 表明这两个耦合的质子 H^a 和 H^b 是处于邻位的。

硝基甲苯的邻和间位异构体均有 4 个不同类型的芳香质子, 这些异构体的谱图更复杂。图 13-29 对应的是硝基甲苯的对位异构体。

耦合常数也有助于识别立体异构体。在图 13-30 (a) 中, 两个乙烯基质子间 9 Hz 的耦合常数表明这两个质子是顺式的, 在图 13-30 (b) 中, 15 Hz 的耦合常数表明两个乙烯基质子是反式的, 应注意 9 Hz 的耦合常数比普通烷基裂分 (7 Hz) 宽。15 Hz 的耦合看起来是普通 7 Hz 烷基裂分的两倍。

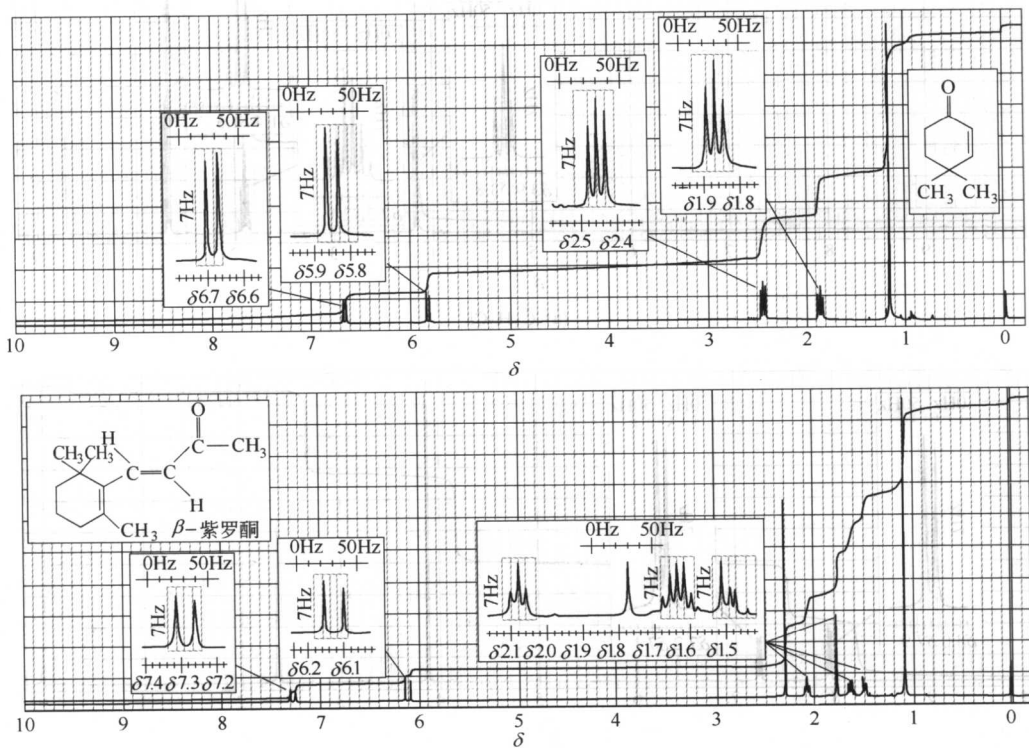
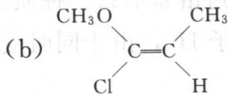
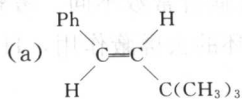


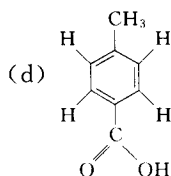
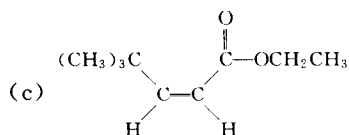
图 13-30 4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮和 β -紫罗酮的质子 NMR 谱

[思考题 13-8] (a) 指出 4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮的 NMR 谱中每个峰所对应的质子。解释在 $\delta 1.8$ 和 $\delta 2.4$ 处三重峰的裂分。

(b) 指出 β -紫罗酮 NMR 谱图中峰对应的质子。解释在 $\delta 1.4$ 、 $\delta 1.6$ 和 $\delta 2.1$ 处的三个多重峰的裂分。解释如何知道这些多重峰对应分子中哪些亚甲基基团。

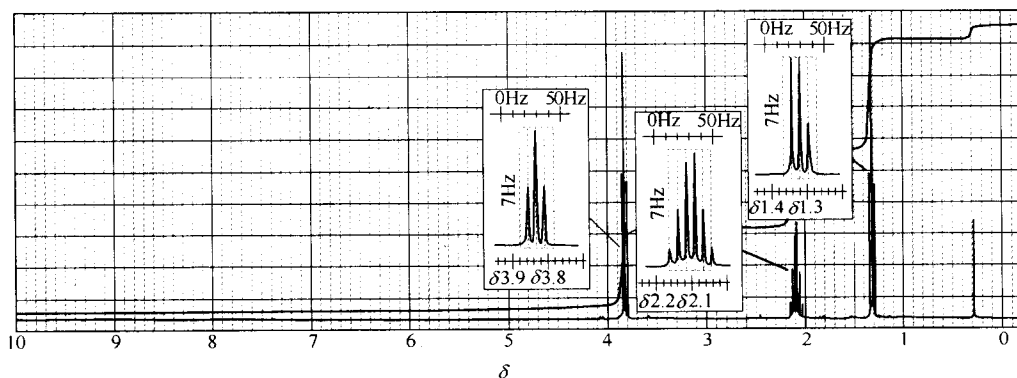
[思考题 13-9] 画出下列化合物的 NMR 谱。



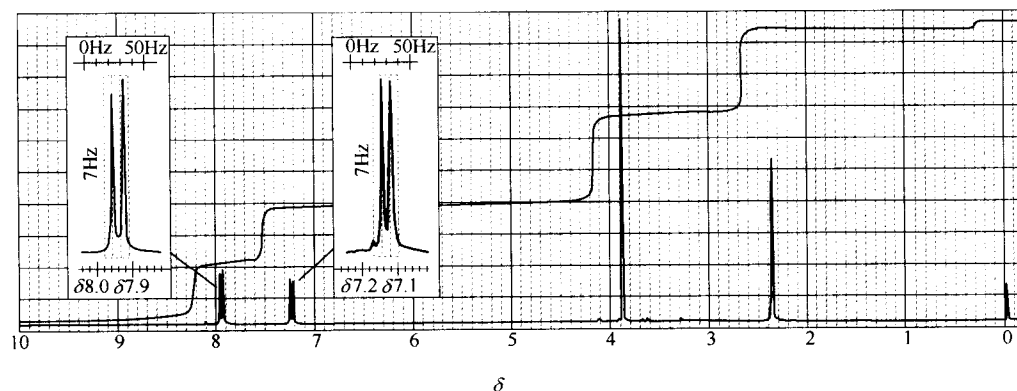


【思考题 13-10】 一个未知化合物 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{NCl}$) 在 1650cm^{-1} 和 2200cm^{-1} 附近有 IR 强吸收, 它的 NMR 谱包含两个双重峰 ($J=14\text{Hz}$), 分别在 $\delta 5.9$ 和 $\delta 7.1$ 。提出与这些数据相一致的结构。

【思考题 13-11】 下面给出两个谱图, 写出每个谱图对应的结构。



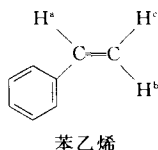
(a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$



(b) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$

13-9 复杂裂分

复杂裂分有多种情况, 信号受到相邻不只一种质子的裂分, 而且偶合常数不同。考察苯乙烯分子中与苯环相邻的乙烯基质子 H^a , 由于同时受到乙烯基和芳环的去屏蔽作用, H^a 的化学位移在 $\delta 6.6$ 。



H^a 与 H^b 的偶合常数是典型反式的偶合常数 $J_{ab}=17\text{Hz}$ 。 H^a 也与质子 H^c 偶合，偶合常数 $J_{ac}=11\text{Hz}$ 。 H^a 信号裂分成间距 17Hz 的双重峰，每个峰再裂分成间距为 11Hz 的双重峰，总共是四个峰。这个复杂裂分，称为双重峰的双重峰。可以用一个称为裂分树的图表分析，如图 13-31 所示。

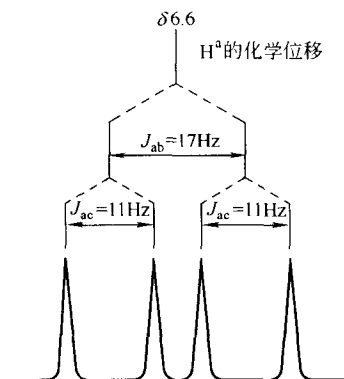


图 13-32 是苯乙烯的 NMR 氢谱。如图 13-31 所示的裂分， H^a 的信号中心在 $\delta 6.6$ 。 H^b 也受到两个非等价质子的裂分：被 H^a 裂分，具有反式偶合常数 $J_{ab}=17\text{Hz}$ ，再被 H^c 裂分，裂分常数 $J_{bc}=1.4\text{Hz}$ 。如图 13-33 所示， H^b 的双重峰的双重峰中心在 $\delta 5.65$ 。

图 13-31 一个裂分树；苯乙烯中 H^a 信号受到 H^b 的偶合裂分 ($J_{ab}=17\text{Hz}$)，另外受到 H^c 的偶合裂分 ($J_{ac}=11\text{Hz}$)

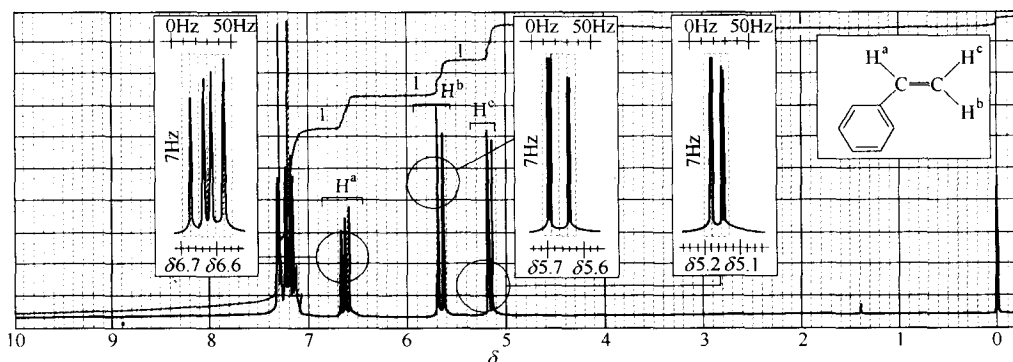


图 13-32 苯乙烯的 NMR 氢谱

【思考题 13-12】画一个与图 13-31 和图 13-33 相似的苯乙烯质子 H^c 的裂分树。质子 H^c 的化学位移是多少？

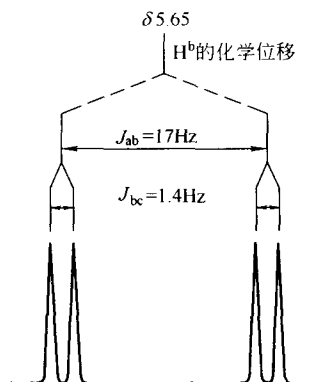


图 13-33 苯乙烯的 H^b 质子受到 H^a 偶合裂分 ($J_{ab}=17\text{Hz}$)；再被 H^c 裂分 ($J_{bc}=1.4\text{Hz}$)

有时一个信号受到具有相似偶合常数的两个或更多个质子的裂分。在碘正丙烷分子 (图 13-34) 中，中间碳上的 b 质子受到两类质子的裂分：甲基质子 (H^c) 和 CH_2I 质子 (H^a)。

这两个相互作用的偶合常数是相似的： $J_{ab}=6.8\text{Hz}$ ， $J_{bc}=7.3\text{Hz}$ 。谱图显示 H^b 信号是一个六重峰，似乎受到五个等价质子的偶合，在插入的图框中将谱图放大，可以看出该六重峰不是很完美的，裂分形式的分析表明只有受到等价质子的裂分， $N+1$ 规则才能给出一个完美的多重峰。

【思考题 13-13】反-2-己烯酸谱图如下。

(a) 指出谱图中哪些质子对应哪些峰。

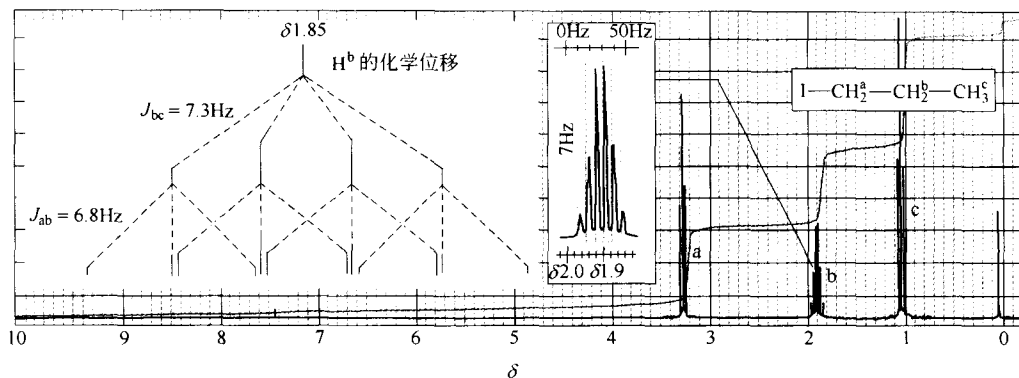
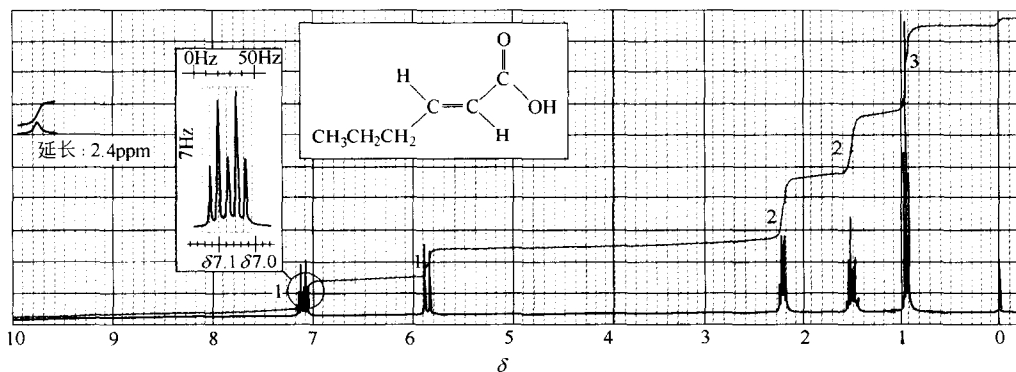


图 13-34 正丙基碘的 NMR 谱中显示 H^b 信号由于受到相邻碳原子五个氢的裂分而裂分成六重峰，再仔细观察，这个多重峰看起来是一个有缺陷的六重峰，原因是具有相同裂分常数的两组质子（a 和 c）产生了复杂裂分

(b) 画出中心在 7ppm 附近的乙烯质子复杂裂分的裂分树，估计偶合常数。

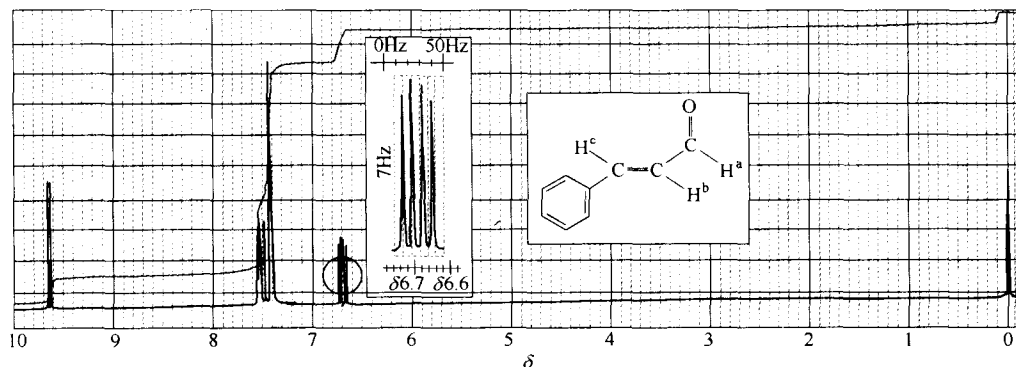


[思考题 13-14] 下图是肉桂醛的 NMR 谱。

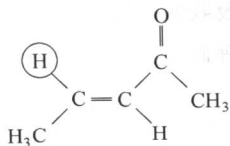
(a) 判断 H^a 、 H^b 和 H^c 的化学位移。其中一个质子的吸收不容易观察，仔细观察积分信号。

(b) 估计偶合常数 J_{ab} 和 J_{bc} 。

(c) 画出中心在 $\delta 6.7$ 质子的复杂裂分的裂分树。

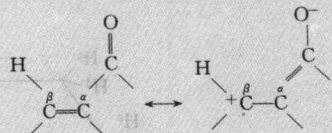


[思考题 13-15] 考察如下酮的 NMR 氢谱。



- 预测每类质子大致的化学位移。
- 预测每类质子的 NMR 峰数。
- 画出带圈质子吸收峰可能的裂分的裂分树。

解题提示 因为羰基基团的吸电子作用, α , β 不饱和羰基化合物 β 碳上质子的吸收在很低场 (大约在 $\delta 7$)。

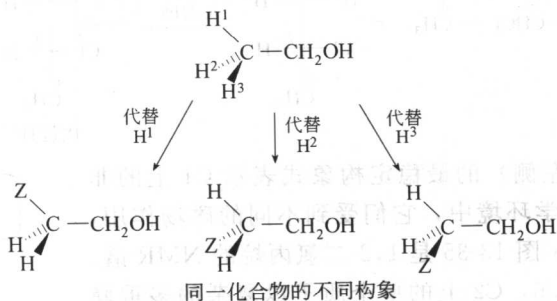


13-10 非等价立体化学的质子

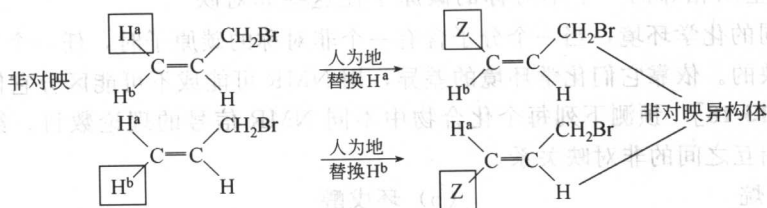
相同碳原子上立体化学不同的质子, 通常化学位移不同, 例如, 烯丙基溴 (3-溴丙烯) 的 C1 上的两个质子是不等价的, H^a 与 $-CH_2Br$ 基团是顺式的, H^b 与之处于反式, H^a 在 $\delta 5.3$ 处吸收; H^b 在 $\delta 5.1$ 处吸收。在烯丙基溴上有四类不同的质子 (NMR), 如下结构所示:

为了判断看起来相似的质子是否是等价的, 可以人为地将有疑问的质子用另一个质子取代。如果分别替代两个质子得到的产物相同, 则这两个质子是化学位移等价的。

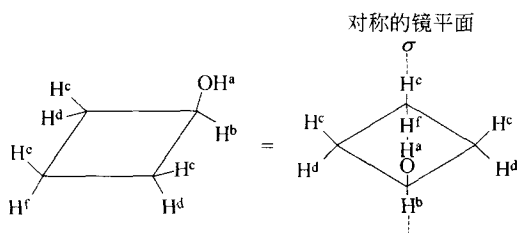
例如, 在乙醇分子中用一个想像的 Z 原子代替三个甲基质子得到同样的化合物, 可以判断这些氢是化学等价的。



当想像的取代方法检测烯丙基溴的 C1 上的质子时, 得到两个不同的产物。取代顺式的氢产物是顺式非对映体, 取代反式氢给出反式的非对映体, 由于这两个想像的产物是非对映体, C1 上的这些质子称为非对映的质子。



环丁醇表示了一个环状体系的立体化学关系。羟基质子是惟一的，它在 $\delta 3$ 和 $\delta 5$ 间吸收，取决于溶剂和浓度。 H^b 也是惟一的，在 $\delta 3$ 和 $\delta 4$ 间吸收，因为相对于羟基 H^c 是顺式的，而 H^f 是反式的。 H^e 和 H^f 是非对映的（在不同的磁场吸收）。



为了区分其他四个质子，注意在环己醇中的对称面， H^c 相对于羟基是顺式的，而 H^d 是反式的，因此，质子 H^c 相对于 H^d 是非对映的，这两对质子在不同的磁场处吸收而且相互之间能够裂分。

【思考题 13-16】 运用想像取代技术判断在环丁醇中的质子 H^c 和 H^d 是非对映的。

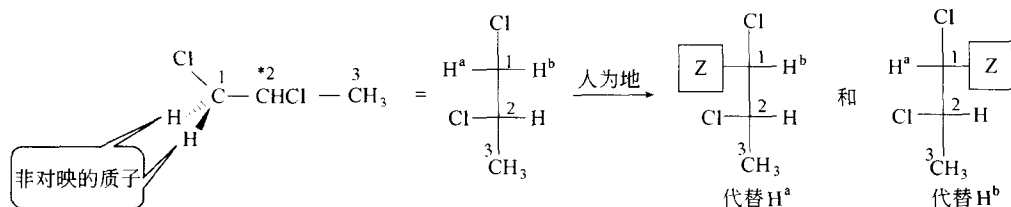
【* 思考题 13-17】 如果想像取代两个质子的任一个能形成对映体，那么这两个质子被称为对映的，NMR 不是一个手性的探测器，它不能区分手性质子，这些质子被认为是 NMR 等价的。

(a) 运用想像取代技术表示烯丙基溴 C3 上的两个烯丙基质子是对映的。

(b) 相似地，表示环丁醇上的两个 H^c 质子是对映的。

(c) 环丁醇的其他哪些质子是对映的？

非对映异构也出现在饱和的无环化合物中；例如，1,2-二氯丙烷是一个含有非对映质子的简单化合物， $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基上的两个质子是非对映的，可以想像，对它们进行取代给出一对非对映体。



1,2-二氯甲烷（在左侧）的最稳定构象式表示 C1 上的非对映质子处于不同的化学环境中，它们受到不同的磁场作用，在 NMR 上是非等价的。图 13-35 是 1,2-二氯丙烷的 NMR 谱。甲基以二重峰出现在 $\delta 1.6$ ，C2 上的单个质子以复杂的多重峰出现在 $\delta 4.15$ ，C1 上的两个质子分别以不同的吸收出现在 $\delta 3.60$ 和 $\delta 3.77$ 。它们受到 C2 上的质子的裂分，而且它们也相互裂分。

与 CH_2Cl 基团相邻的一个不对称的碳原子使这些非对映质子出现在不同的化学环境，当一个分子含有一个不对称的碳原子时，任一个亚甲基上的质子经常是非对映的。依靠它们化学环境的差异，用 NMR 可能或不可能区分它们。

【* 思考题 13-18】 预测下列每个化合物中不同 NMR 信号的理论数目。给出化学位移大概值，指出相互之间的非对映关系。

(a) 2-溴丁烷

(b) 环戊醇

(c) $\text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

(d) 乙烯基氯

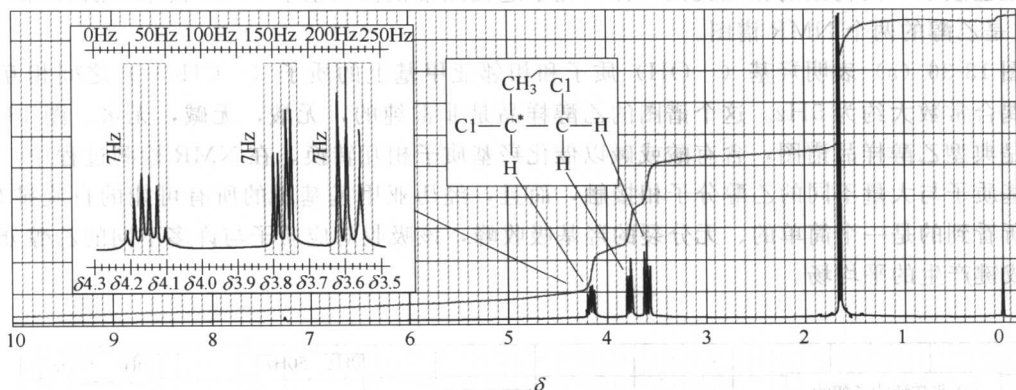


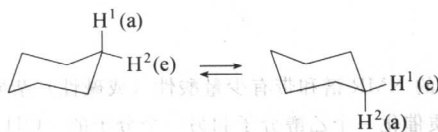
图 13-35 1,2-二氯丙烷的 NMR 光谱表明 C1 上亚甲基质子有不同的吸收；这些氢原子是非对映的，并是化学不等价的

13-11 时间依赖性 NMR 波谱仪

我们已经看到 NMR 不能提供一个分子的瞬时画面。例如，所给出的端块的谱图不是当其分子旋转与磁场相同时，在高场产生的吸收和方向垂直与磁场产生的在低场的吸收。我们所看到的信号是一个快速扭动的分子在各个方向化学位移的平均值。总的来说，任何类型的运动或改变都比百分之一秒还快，其 NMR 谱是一个平均谱图。

13-11A 构象改变

用环己烷的波谱图解释这个规律。在手性构象中，有两类质子：轴向的氢和平伏的氢，通过椅式-椅式相互转换，轴向的氢变成平伏的氢，平伏的氢变成轴向的氢。在室温下，这些转换是很快，用 NMR 无法检测，在室温环己烷的 NMR 谱只显示出一个尖的平均化的峰（在 $\delta 1.4$ ）。



低温使得环己烷的手性-手性转换变慢，在 -89°C 下测得的 NMR 光谱显示有两种不等价的质子，而且相互裂分。给出的两个宽带分别是轴向和平伏的质子的吸收。由于同一个碳原子上和相邻碳原子上的轴向和平伏的质子间相互裂分，使得峰带变宽，利用低温使构象转变停止的技术称为构象的冻结。

NMR 谱对检测生物分子的构象比较有用，如神经传导。例如，乙酰胆碱的构象信息已经被用来设计刚性类似物，以此为药物治疗 Alzheimer 病。

13-11B 快速质子转移

羟基质子 同构象的相互交换一样, 化学过程经常很快以至于 NMR 技术无法观察。图 13-36 是乙醇的两个 NMR 谱图。

图 13-36 (a) 表明羟基 ($-\text{OH}$) 质子和相邻亚甲基上的质子 ($-\text{CH}_2-$) 之间相互偶合, 偶合常数大约为 5 Hz。这个谱图的乙醇样品是非常纯的, 无酸, 无碱, 无水。图 13-36 (b) 是典型乙醇样品谱图, 含有酸或碱以催化羟基质子相互转换。在 NMR 检测过程中, 每个羟基质子与大量不同的乙醇分子相接触, 而且, 经历亚甲基基团的所有可能的自旋排布。我们所看到的是一个简单的、无分裂的羟基吸收峰, 该吸收对应质子与许多不同的乙醇分子相互成键产生的平均场。

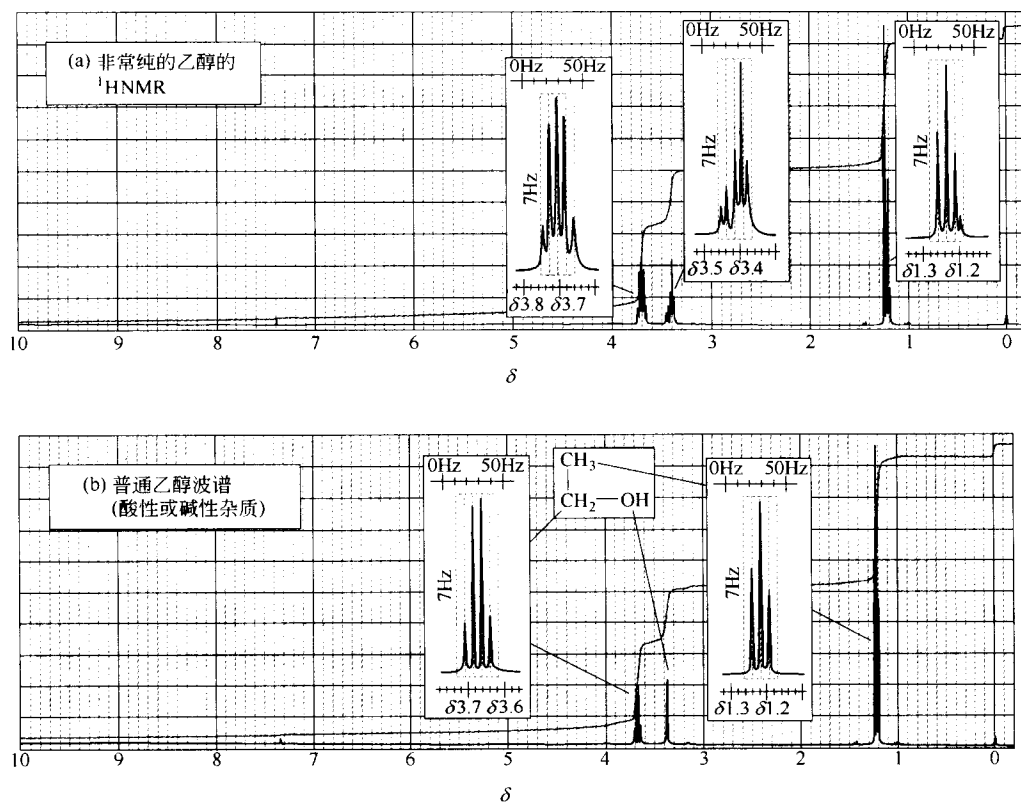


图 13-36 很纯乙醇的 NMR 谱和带有少量酸性 (或碱性) 杂质的乙醇的谱图间的比较;

这个杂质催化一个乙醇分子和另一个分子的一 OH 质子快速交换,

这个快速的质子交换使得在一个平均场产生一个单一的无裂分的吸收

质子交换存在于大多数醇和羧酸中, 在许多胺类和酰胺物质中也存在。如果转换是快速的 (如通常所指的一 OH 质子), 我们所观察到的是尖的平均信号。如果转换很慢, 我们可以看到裂分, 如果转换一般慢, 所看到的是一个裂分不清晰、平均化不清晰的加宽的峰。

[思考题 13-19] 提出乙醇分子在下列条件下质子交换的机理。

(a) 酸催化

(b) 碱催化

N—H 质子 在 NMR 中, 由于中等速度的转换和氮原子核的磁性质, 使得氮上的质子经常显示宽信号。根据交换的速度和其他因素, N—H 质子可以给出尖的、清晰分裂的吸收峰, 尖的和不分裂的吸收 (平均化), 或宽的不尖的吸收。图 13-37 谱图中—NH₂ 质子产生的是一个很宽的吸收峰, 这个没有形状的峰的中心在 $\delta 5.2$ 。

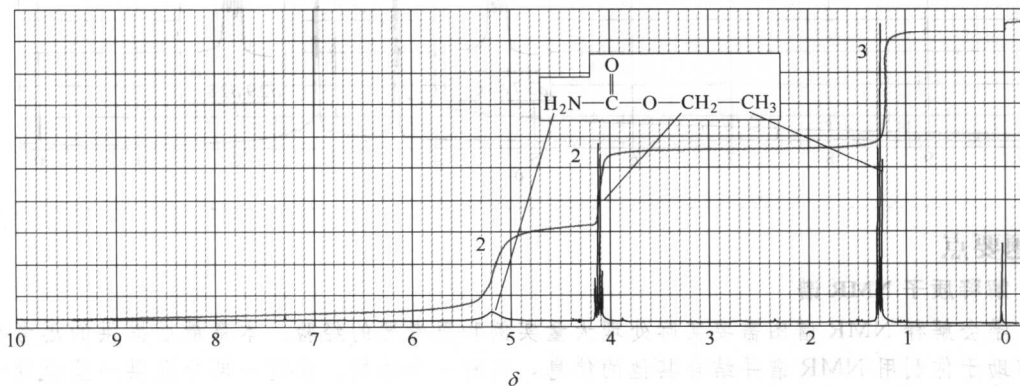
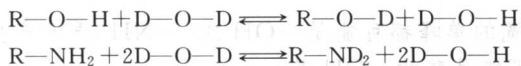


图 13-37 具有宽 N—H 吸收的质子 NMR 谱实例

由于 O—H 和 N—H 质子的化学位移取决于浓度和溶剂, 很难判断一个给出的峰是否与这些类型的质子相对应。将样品与过量氧化氘 D₂O 一起震荡, 我们可以利用质子交换判断它们的 NMR 信号, 任何能够交换的氢都快速地被氘原子取代, 取代后在质子 NMR 谱中不能观察到。

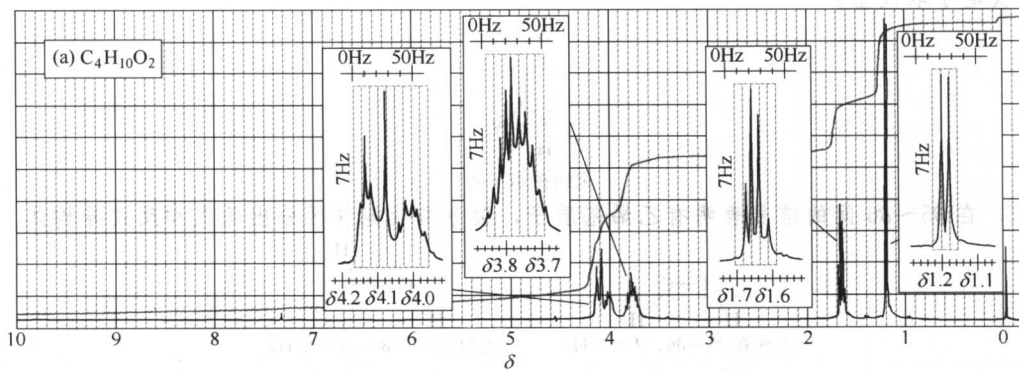


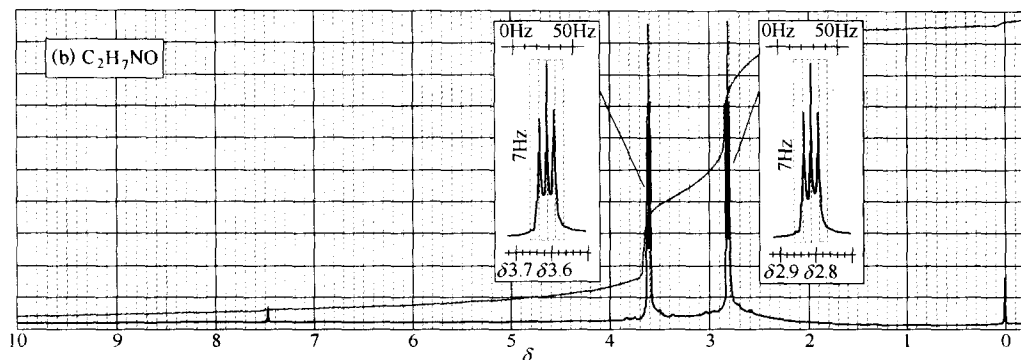
当记录第二次核磁谱时 (与 D₂O 震荡后), 任何可以交换的质子信号不是没有就是强度很低。

复杂的裂分形式经常能通过氘取代氢而简化。在质子 NMR 中, 氘是不可见的, 因此, 交换后的谱图显示了一个信号的丢失和从相邻氢简化了的信号。

[思考题 13-20] 画出乙醇同一滴 D₂O 混合震荡后的可能的 NMR 谱。

[思考题 13-21] 提出与下列 NMR 谱相一致的化学结构和分子式, 在谱图 (a) 中, 解释为什么很纯的样品在 $\delta 1.7$ 处的峰不是一个清晰的三重峰。解释在谱图 (b) 中为什么一些质子的峰消失了。





解题要点

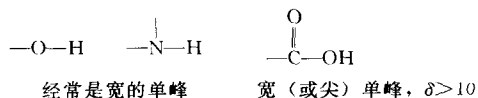
解释质子 NMR 谱

学会解释 NMR 谱图需要实际处理大量实例和思考题的经验。本章最后提供的思考题将有助于你利用 NMR 谱并结合其他的信息，判断一个结构。在这一部分提供一些有助于使谱图分析变得容易些的信息。

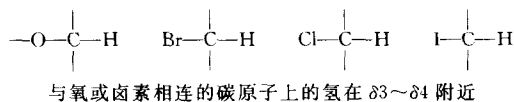
当你最初看一个谱图，在仔细研究细节前先考察谱图中主要的特征，这里是你可以观察到的一些主要特征。

1. 如果分子式是已知的，根据分子式判断不饱和度（见 7-3 节）。不饱和度意味着分子中是否有环、双键或叁键。将积分的峰面积与分子式中的质子数对照，找出每个峰代表的峰的个数。

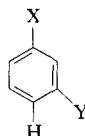
2. 在谱图中，任何宽的单峰都可能是 $-OH$ 或 $-NH$ 质子产生的。如果宽的单峰被去屏蔽超过 10ppm，则可能是酸的 $-OH$ 基。



3. 在 $\delta 3 \sim \delta 4$ 附近的信号可能是所在的碳上带有一个电负性的元素，如氧或一个卤原子。质子离这些电负性的原子越远，受到的去屏蔽作用越弱。

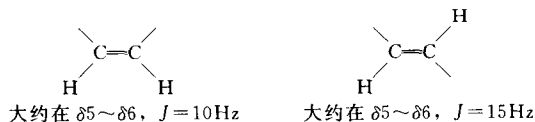


4. 在 $\delta 7 \sim \delta 8$ 间的信号表明有芳环，如果芳环的吸收比 $\delta 7.2$ 还远，则芳环上可能连有一个吸电子取代基。

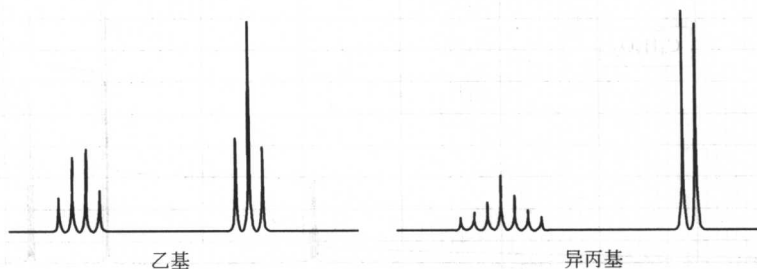


大约在 $\delta 7 \sim \delta 8$

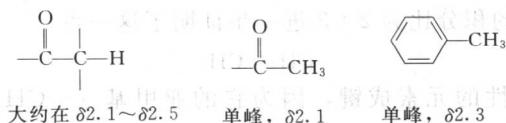
5. 在 $\delta 5 \sim \delta 6$ 间的信号表明有乙烯基质子，裂分常数能够区分出顺式和反式异构体。



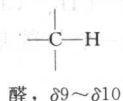
6. 学会根据乙基和异丙基的特征裂分形式来识别它们。



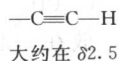
7. 在 $\delta 2.1 \sim \delta 2.5$ 的信号表明质子与一个羰基相连或下一个是芳环。在 $\delta 2.1$ 的单峰经常是与一个羰基相连的甲基上的质子峰。



8. 在 $\delta 9 \sim \delta 10$ 的信号暗示一个醛。



9. 在 $\delta 2.5$ 附近的尖的单峰表明一个端炔。



这些规律既不准确也不完全, 只是用来通过 NMR 谱猜测一个化合物主要特征的简单方法。这些规律能够被用作写出部分结构以检查与谱图相对应的一个分子。图 13-38 给出最常见化学位移的图表, 化学位移的较完全图表见附录 1。

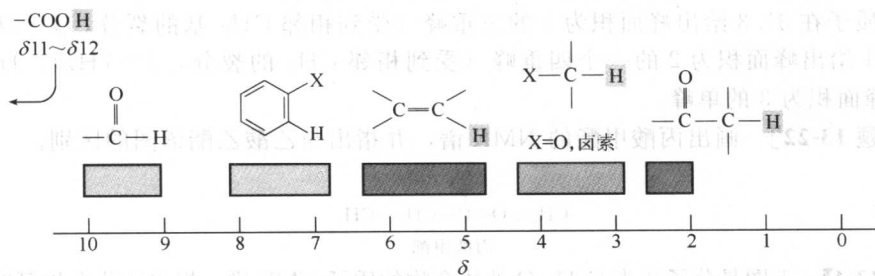


图 13-38 ^1H NMR 谱中的常见化学位移

解题提示 记住寻找结构信息根据:

1. 吸收峰的数目;
2. 化学位移;
3. 峰面积;
4. 自旋-自选偶合。

【题解】 考虑如何分析图 13-39 中所示的 NMR 谱, 根据已知分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 可知不饱和度为 1 (饱和的分子式是 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), 在谱图中出现三种质子, 在 $\delta 4.1$ 和 $\delta 1.3$ 处的信

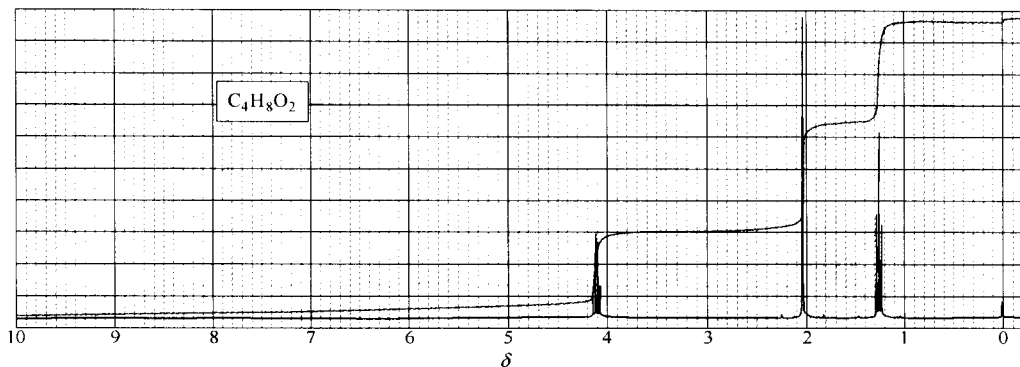
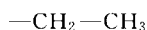


图 13-39 一个分子式为 $C_4H_8O_2$ 的化合物的 NMR 谱

号属于一个乙基，两个峰的积分比为 2 : 3 进一步证明了这一点。

部分结构：



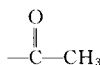
乙基可能与一个电负性的元素成键，因为它的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 质子吸收接近 $\delta 4$ 。分子式中含有氧，表明是一个乙氧基。

部分结构：

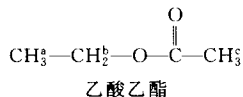


在 $\delta 2.1$ 处的单峰 (面积=3) 可能是一个与羰基相连的甲基，正是由于羰基的存在，分子式是不饱和的。

部分结构：

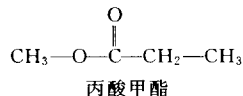


我们已确定了谱图中所有八个氢原子，放在一起，提出分子的如下结构。

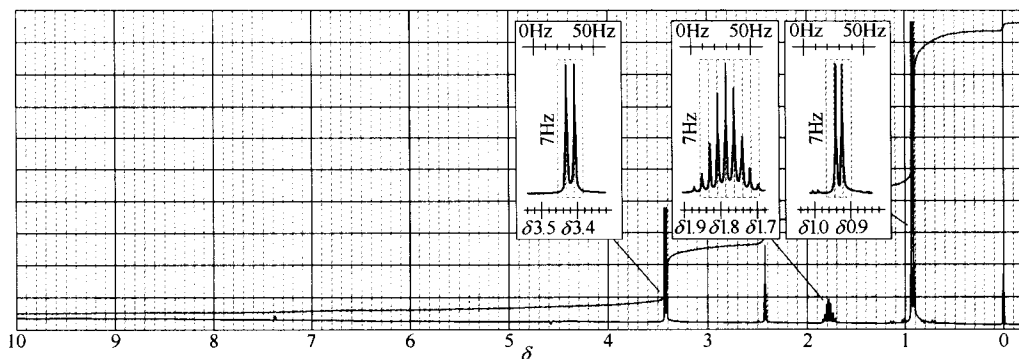


这时，应该通过积分、峰的化学位移和自旋-自旋偶合裂分重新检查结构，在乙酸乙酯中， H^a 质子在 $\delta 1.3$ 给出峰面积为 3 的三重峰 (受到相邻 CH_2 基的裂分， $J=7\text{Hz}$)， H^b 质子在 $\delta 4.1$ 给出峰面积为 2 的一个四重峰 (受到相邻 CH_3 的裂分， $J=7\text{Hz}$)， H^c 质子在 $\delta 2.1$ 给出峰面积为 3 的单峰。

【思考题 13-22】 画出丙酸甲酯的 NMR 谱，并指出与乙酸乙酯谱图的区别。

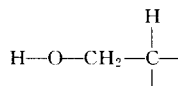


【题解 13-4】 下图是分子式为 $C_4H_{10}O$ 的化合物的质子 NMR 谱，提出该化合物可能的结构。



解 分子式 $C_4H_{10}O$ 表明该分子是饱和的, 在谱图中出现四种氢, 比例为 2 : 1 : 1 : 6。在 $\delta 2.4$ 的单峰 (一个质子) 可能是一个羟基, 在 $\delta 3.4$ 的信号 (两个质子) 是位于与氧成键的碳上的质子。 $\delta 3.4$ 的信号是一个双重峰, 表明邻位碳上有一个氢。

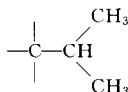
部分结构:



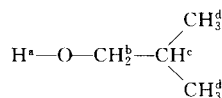
(由于我们不能确定 $\delta 2.4$ 的吸收是一个羟基, 我们可以往样品中加入 D_2O 后摇晃, 如果 $\delta 2.4$ 的吸收是一个羟基, 则与 D_2O 混合摇晃后, 该吸收将缩小或消失。)

在 $\delta 1.8$ 和 $\delta 0.9$ 的信号好像是一个异丙基的信号, 积分比 1 : 6 支持了这个假设。因为异丙基的次甲基 ($-\text{CH}-$) 质子在一个相对高场吸收, 异丙基一定与一个碳原子相连而不是与氧原子相连。

部分结构:



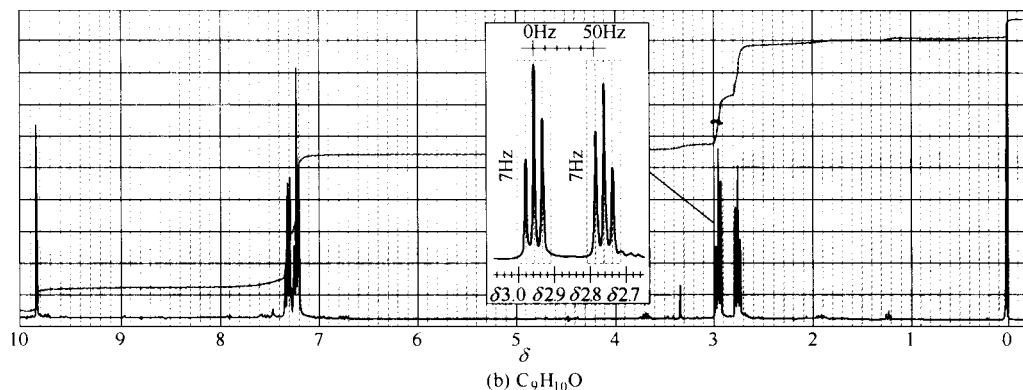
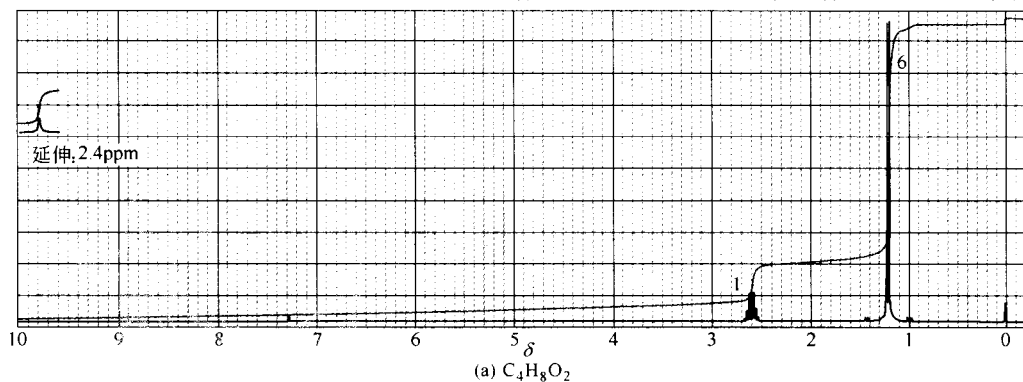
由于两个碳原子在两部分结构中共用, 将两部分结构加起来共有六个碳原子 (与分子式中 4 个碳相比较)。写出部分结构的组成, 我们发现是异丁醇:

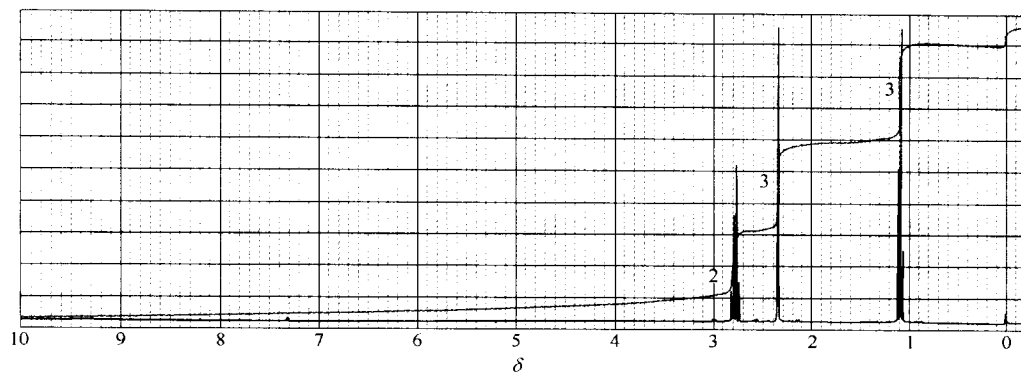
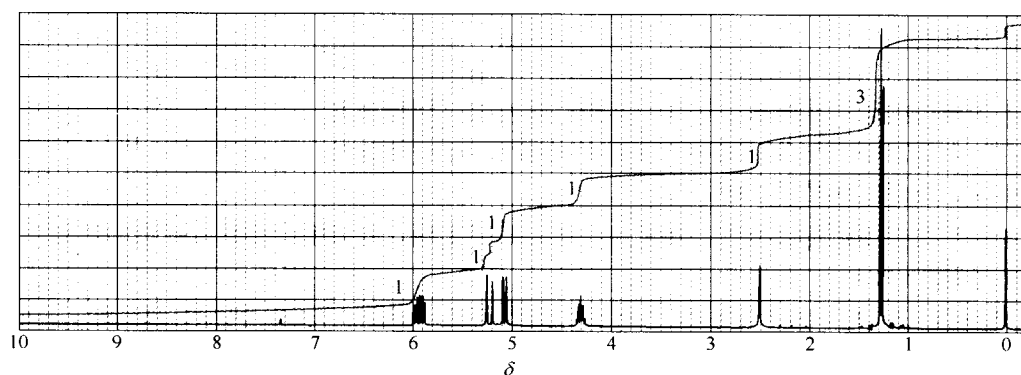
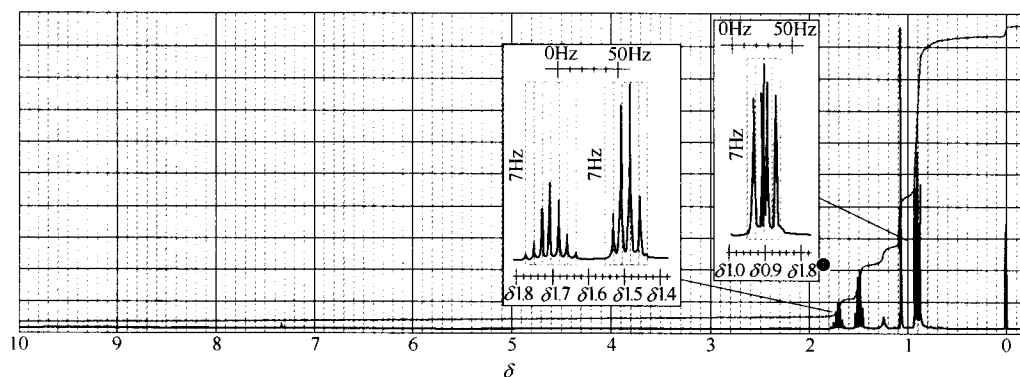


这个结构必须被再次检查, 确定该分子式是否正确, 同时解释谱图所提供的结构证据 (思考题 13-23)。

[思考题 13-23] 给出异丙醇中质子的谱图信息 (题解 13-4), 例如, H^a 是一个单峰, 面积 = 1, $\delta 2.4$ 。

[思考题 13-24] 这里有五个质子 NMR 谱和分子式。提出与每个谱图相一致的结构。



(c) $C_5H_8O_2$ (d) C_4H_8O (e) $C_7H_{16}O$

13-12 ^{13}C NMR 谱

在核磁共振中，羰基的吸收位置在哪里？一个中间的炔烃的吸收位置在哪里？在质子 NMR 中，这些基团都无法看见。有时我们可以推测它们的存在。如果羰基连有一个质子（一

❶ 原版书如此，似应为 $\delta 0.8$ 。——编者注

个醛质子)，这个峰在 $\delta 9 \sim \delta 10$ 间出现，如果羰基相邻的碳原子上有氢，该氢的信号出现在 $\delta 2.1 \sim \delta 2.5$ 之间。但我们始终不能看到羰基。一个中间的炔判断起来更困难，因为在质子 NMR 谱和 IR 谱中都没有明显的吸收。

Fourier 变换 NMR 波谱的发展使 NMR (^{13}C NMR 或 CMR) 碳谱变得可能。高场超导波谱仪使它变得与质子 NMR (^1H NMR) 一样方便。碳 NMR 判断碳原子自己的核磁环境，羰基碳原子、炔基碳原子和芳香碳原子在 ^{13}C NMR 谱均有特征的化学位移。

13-12A 碳 NMR 的灵敏度

由于碳 NMR 信号比质子信号弱得多，因此碳 NMR 变为一个常规技术所用的时间比质子 NMR 长，一个自然样品中大约 99% 的碳原子是同位素 ^{12}C 。这个同位素有一个偶数的质子和一个偶数的中子，因此没有磁自旋，所以不能给出 NMR 信号。

少量的同位素 ^{13}C 有奇数个中子，其磁自旋为 $1/2$ ，就如同一个质子。因为在一个样品中只有 1% 的碳原子是磁性的 ^{13}C 同位素，所以 ^{13}C NMR 的灵敏度被降到 $1/100$ 。另外， ^{13}C 的核磁比例只是质子的 $1/4$ ， ^{13}C 的共振频率（在一个给出的磁场）只是 ^1H NMR 的 $1/4$ ，较低的磁旋比使得其灵敏度进一步降低。

因为 ^{13}C NMR 不如 ^1H NMR 灵敏，得到一个谱图需要特殊的技术。如果我们按照正常的方式操作波谱仪，得到的信号很弱，而且被噪声掩盖。当将许多谱图平均化，无序的噪声被删除，而想要的信号被加强。如果得到几个谱图并存储在计算机中，这些谱图将被平均，计算机给出累积的谱图。因为 ^{13}C NMR 技术不如 ^1H NMR 技术灵敏，通常数以万计的谱图平均才能给出一个有用的结果。扫描每个 CW 谱需要几分钟，平均过程是很长而且乏味的，幸运是有一个更好的方法。

13-12B Fourier 变换 NMR 波谱

当把磁性的原子核放在一个磁场中，用具有与共振频率相接近的辐射频率的脉冲对该质子核进行辐射，原子核吸收一些能量并以它们的响应频率像小陀螺一样进动（图 13-40）。许多原子核以微小差别频率运动，产生复杂的信号，当原子核失去从波中获得的能量，该信号消失，该信号称为自由诱发衰减（或短暂的），同时该信号包含有所有可用来计算一个波谱的信息。自由诱发衰减（FID）能够被一个射频接收器和一个 $1 \sim 2\text{s}$ 的计算机记录，许多 FID 能够在几分钟内被平均。计算机将被平均的瞬间状态转换成波谱。

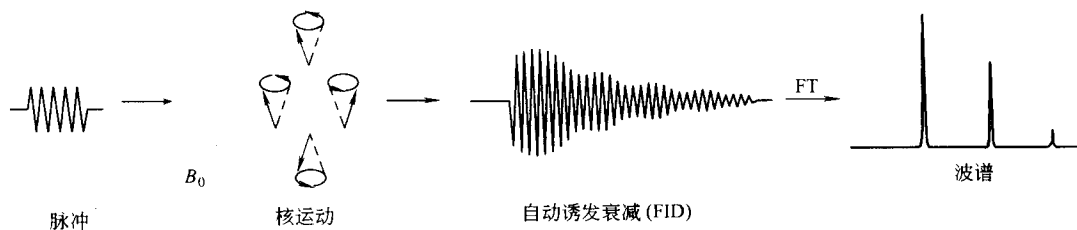


图 13-40 Fourier 变换 NMR 波谱仪发出一个与原子核共振频率接近的射频脉冲，每个原子核以它自己的共振频率进动，产生一个自由诱发衰减（FID）；许多这些瞬间的 FIDs 被收集，同时在一个非常短的时间里被平均，一个计算机以平均的 FID 进行 Fourier 变换，产生一个波谱图，并记录在记录器上

Fourier 变换是用来从自由诱发衰减计算波谱的数学技术, 利用脉冲并收集瞬间的技术称为 Fourier 变换波谱。Fourier 变换波谱仪通常比一个连续波的波谱仪贵, 因为必须有一个相当复杂的计算机, 该计算机能够存储上千个复杂的瞬间。一个好的 ^{13}C NMR 仪器通常也能做 ^1H NMR 谱。当用在质子光谱时, Fourier 变换技术用非常少的样品 (少于 1mg) 就可以产生好的光谱。

13-12C 碳化学位移

图 13-41 给出有机分子中的碳原子化学位移的典型范围, 更详细的碳化学位移的表在附录 1c 中提供。碳化学位移通常比质子化学位移大 15~20 倍, 这是因为碳同与它相连的氢原子相比, 距离屏蔽或去屏蔽基团更近。例如, 一个醛基质子在 ^1H NMR 谱中的吸收在 $\delta 9.4$, 羰基碳原子在 ^{13}C 谱中的吸收出现在 TMS 低场大约 180ppm 处。图 13-42 比较了一个复杂醛的质子谱和碳谱, 以此来表示质子和碳化学位移的关系。

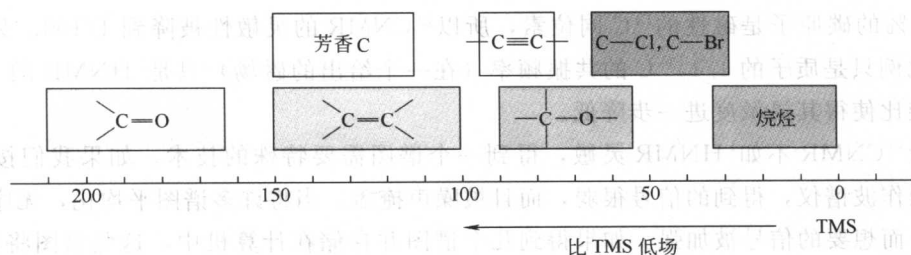


图 13-41 ^{13}C NMR 化学位移表, 一个碳原子的碳化学位移值是碳上氢化学位移值的大约 15~20 倍

在图 13-42 中, 位于下半部分的是氢核磁谱 (较低处的), 位于上半部分的是碳谱 (较高处的), 氢谱横坐标范围是 10ppm, 而 ^{13}C 谱是 200ppm 可以看到两个谱图中峰处在竖直方向上差不多的位置上。 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱化学位移的比例关系是近似的, 但可用来估计一个碳原子的化学位移。例如, 醛质子的化学位移在氢谱的 $\delta 9.5$, 可以估计出醛碳原子

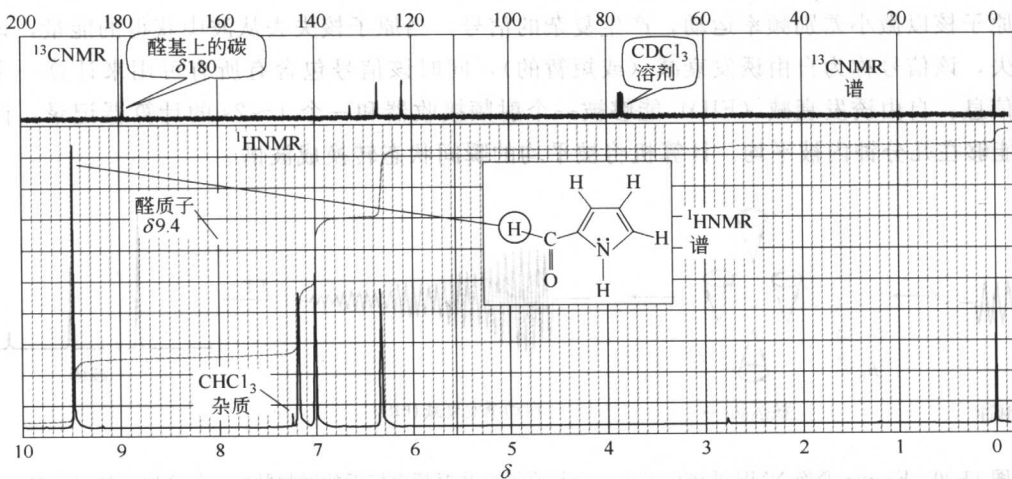


图 13-42 杂环醛的 ^1H NMR (下面) 和 ^{13}C NMR (上面) 谱; 注意在这两个谱图中化学位移的关系, 质子谱扫描宽为 10ppm, 碳谱扫描宽为 200ppm

峰的化学位移在碳谱中出现在比氢谱中质子的化学位移大 15~20 倍 (在 $\delta 144 \sim \delta 192$) 的位置, 实际测得的化学位移为在 $\delta 180$ 。

在图 13-42 中, ^{13}C NMR 谱在 $\delta 77$ 处的吸收峰是三重峰, 这是氘代氯仿的碳信号, 被氘原子偶合裂分成三个等尺寸的峰。因为波谱仪能够以与碳原子不同的频率“锁住”氘原子信号, 所以氯仿- $d(\text{CDCl}_3)$ 是 ^{13}C NMR 中常用的溶剂。 CDCl_3 溶剂信号是碳 NMR 谱中最常见的特征峰。

因为在 ^{13}C NMR 中化学位移易受到影响, 所以吸电子基团对与相连的第二个碳原子 (隔一个碳) 的化学位移也会产生很大影响。例如, 图 13-43 是 1,2,2-三氯丙烷的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱, 在 $-\text{CH}_3$ 相邻的 $-\text{CCl}_2$ 基团上的两个氯原子对甲基碳产生很大影响, 甲基 (CH_3) 碳的吸收出现在比 TMS 低 33ppm 的磁场位置上, 这个甲基碳的化学位移大约是与它相连质子化学位移的 15 倍, 与我们的推测相一致。相似的, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基碳的化学位移 (56ppm) 是其上质子的 15 倍 ($\delta 4.0$), 尽管 $-\text{CCl}_2$ 碳没有质子, 在 $-\text{CHCl}_2$ 基团上的质子吸收通常在 $\delta 5.8$ 附近, 碳吸收在 87ppm, 是这个质子位移的 15 倍。

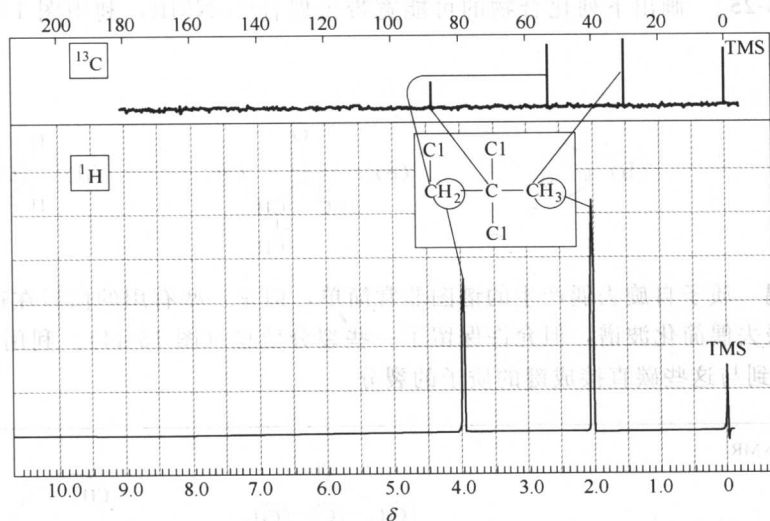


图 13-43 1,2,2-三氯丙烷的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图

NMR 谱是判断溶液中蛋白质三维结构的重要技术。这个技术结合用于 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 的专业实验。

13-12D 质子核磁和碳核磁技术间的重要区别

^{13}C NMR 谱图的大部分特征与 ^1H NMR 谱图技术相似, 然而, 仍有一些重要的区别。

操作频率 ^{13}C 的磁旋比大约是质子的 1/4, 因此共振频率也大约是质子的 1/4。带有一个 70459Gs 磁铁的波谱仪对于质子需要一个 300MHz 转换器, 对于 ^{13}C 需要一个 75.6MHz 转换器。一个带有 14092Gs ($1\text{Gs} = 10^{-4}\text{T}$) 磁铁的波谱仪对于质子需要 60MHz 的转换器, 对于 ^{13}C 需要 15.1MHz 的转换器。

峰面积 ^{13}C NMR 的峰面积不一定与产生峰的碳原子数成正比, 带有两个或三个质子的碳原子通常给出强吸收, 没有质子的碳给出弱吸收, 较新的波谱仪具有一个整合模式, 此

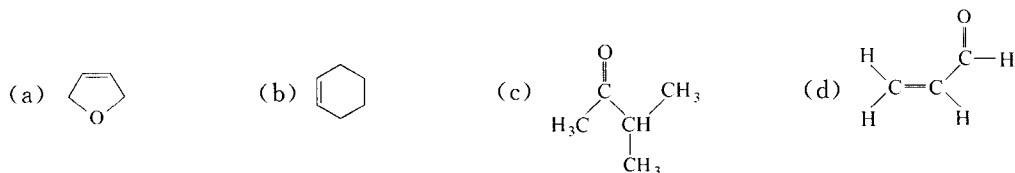
模式通过去偶合作用来平衡不同碳原子的吸收,使得峰积分与碳原子相对数接近成正比。

13-12E 自旋-自旋裂分

^{13}C NMR 的裂分形式与 ^1H NMR 的裂分形式显著不同,在 ^{13}C NMR 样品中只有 1% 的碳原子是磁性的,因此,只有很小的可能性观察到 ^{13}C 原子核与另一个 ^{13}C 原子核相邻。因此碳-碳裂分可以被忽视,然而,碳-氢偶合是常见的。大多数碳原子直接与氢原子成键,或者与氢原子离得足够近以致碳-氢自旋-自旋偶合能被观察到。大量的碳-氢偶合产生的裂分是复杂的而且很难解释。

质子自旋去偶 为了简化 ^{13}C NMR 谱,在记录时通常利用质子自旋去偶,用一个宽带(“噪声”)质子转换器连续辐射质子,结果,所有的质子连续共振而且快速改变它们的自旋方向。碳原子核看到的是由各种可能的自旋状态相结合的平均状态的质子。由于所有的碳-氢裂分已被删掉,每个碳信号以一个单峰出现,而且不裂分。图 13-42 和图 13-43 的波谱就是用这种方式产生的。

[思考题 13-25] 画出下列化合物的可能宽带去偶 ^{13}C NMR,利用图 13-41 估计化学位移。



偏共振去偶 质子自旋去偶产生的谱图非常简单,但是一些有用的信号在这个过程中也失去了。偏共振去偶简化波谱,但允许保留了一些裂分信息(图 13-44)。利用偏共振去偶, ^{13}C 原子核只受到与这些碳直接成键的质子的裂分。

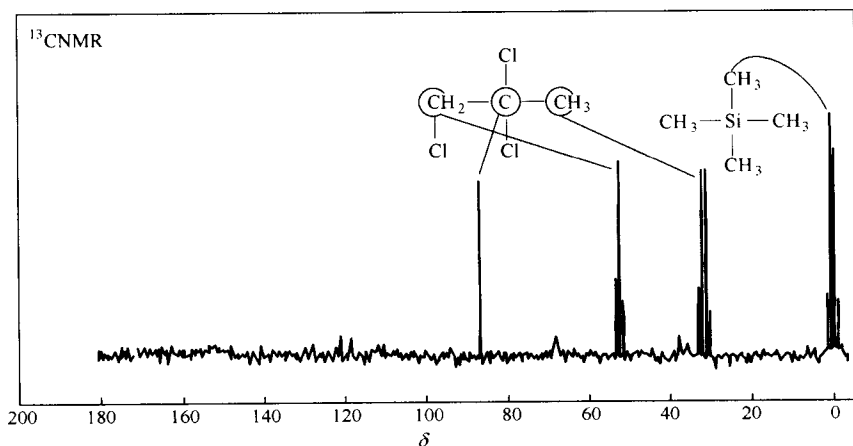


图 13-44 1,2,2-三氯丙烷的偏共振去偶的 ^{13}C NMR 谱; CCl_2 基团以一个单峰出现, CH_2Cl 基是一个三重峰, CH_3 基是一个四重峰;与图 13-43 比较这个谱图

应用 $N+1$ 规则,具有一个质子的碳原子(一个次甲基)以一个双峰出现,与两个质子相连的碳原子给出一个三重峰,一个甲基碳原子裂分成一个四重峰。通过在 0 ppm 以一

个四重峰出现的 TMS 很容易识别偏共振去偶谱，该四重峰是受到每个甲基上三个质子的裂分。

为了得到一个 ^{13}C NMR 谱的最好过程是使波谱测量两次：在宽带去偶波谱中的单峰表明非等价型碳原子的数目和它们的化学位移，在偏共振去偶中信号的多重性表明每个碳原子相连氢原子的数目。 ^{13}C 谱经常给出两个谱，一个是宽带去偶，另一个是偏共振去偶，如果只给出一个，经常是宽带去偶。图 13-45 给出 2-丁酮的两个波谱。

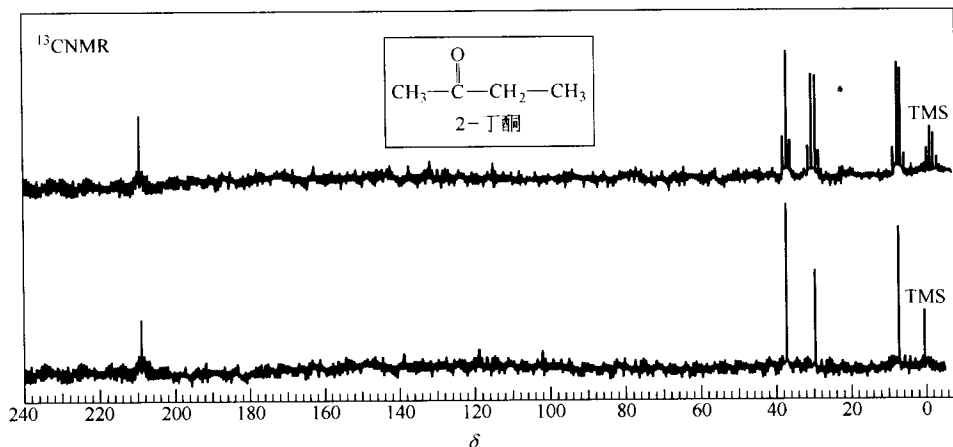


图 13-45 2-丁酮偏共振去偶（上面）和宽带去偶（下面）的 ^{13}C NMR 谱

[思考题 13-26] 指出 2-丁酮的 ^{13}C NMR 谱中各峰所对应的碳原子（图 13-45）。

[思考题 13-27] 对于思考题 13-25，画出化合物的偏共振去偶的 ^{13}C 谱。

[思考题 13-28] 画出你所认为的 2-丁酮的质子 NMR 谱。利用“15~20 倍大”的规则，如何较好地根据质子化学位移预测碳的化学位移。

13-13 解释碳 NMR 谱

解释 ^{13}C NMR 谱采用与解释 ^1H NMR 谱相同的规则。实际上，碳谱通常较易解释，一个 ^{13}C NMR 谱提供下列信息。

1. 不同信号的数目暗示有多少种不同类型的碳存在。
2. 信号的化学位移表明含有这些碳原子的官能团的类型。
3. 峰面积（在积分形式中）暗示每种类原子的数目。
4. 在偏共振去偶光谱中信号的裂分指明在每个碳原子上有多少种质子（ $N+1$ 规则）。

例如，在 δ -戊内酯（图 13-46）的 ^{13}C NMR 谱中，上面谱（偏共振去偶） $-\text{CH}_2$ 基裂分成三重峰，但是在下面的谱图（宽带去偶）中以单峰出现。

我们考虑一下只根据给出的 ^{13}C NMR 谱和分子式，如何写出该物质的结构。正如我们在图 13-41 和图 13-42 中所看到的，在 173 处的单峰是一个羰基碳。在偏共振去偶谱图中在 173 处也是一个单峰，表明该羰基碳上没有氢。

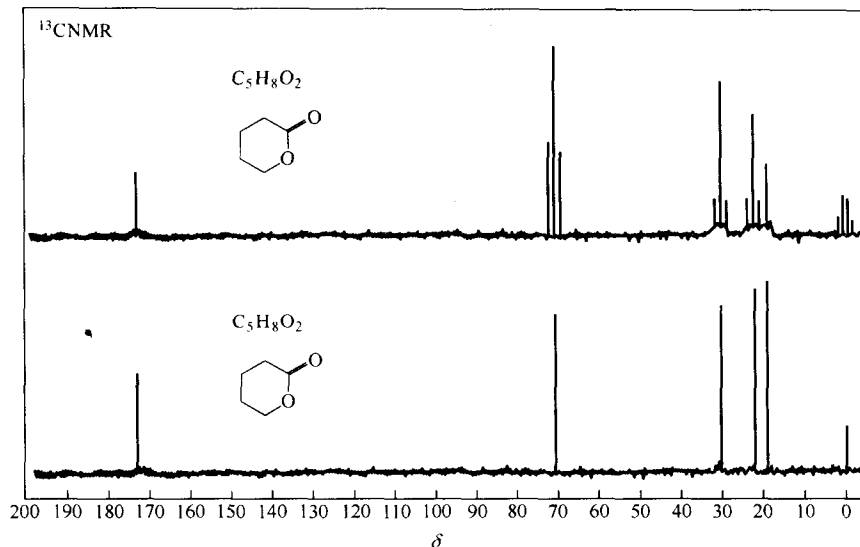
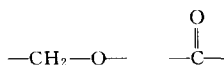


图 13-46 分子式为 $C_5H_8O_2$ 的 δ -戊内酯偏共振去偶和宽带去偶光谱

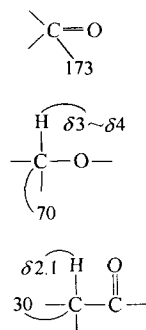
下一个吸收峰的化学位移大约在 70，这大约是与一个电负性元素相连的碳上质子化学位移的大约 20 倍，分子式表明这个电负性元素一定是氧，因为在偏共振去偶谱中出现在 70 的信号是一个三重峰，这个碳一定是一个亚甲基 ($-CH_2-$)。

部分结构：



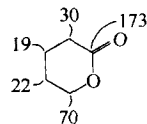
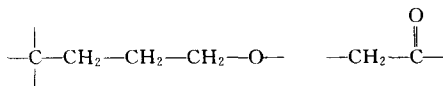
与羰基相连的碳原子信号出现在 30，与一个羰基相邻的碳上的质子的化学位移大约在 2.1，我们看到碳的化学位移大约是该值的 15~20 倍，这个碳原子是一个亚甲基，正如在偏共振去偶谱图中以三重峰出现。

部分结构：



尽管在 22 处吸收的碳可能与其中的一个氧原子靠近，但是，出现在 19 和 22 的两个信号的碳原子却不直接与去屏蔽基团相连。它们在偏共振去偶光谱中都是三重峰，因此它们都是亚甲基，我们可以提出以下结构：

部分结构：

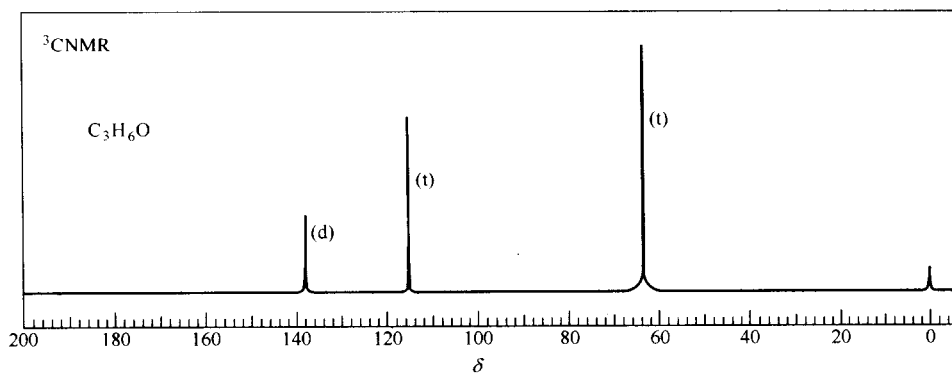


分子式 $C_5H_8O_2$ 表明该分子的不饱和度为 2，其中一个是由于羰基 ($C=O$) 的不饱和产生的。由于只有一个羰基，也没有双键烯烃碳原子，另一个不饱和度一定是环产生的，结合上面提出的部分结构再加上一个环就能给出完整的结构式。

在下面的思考题中，只给出宽带去偶谱图，但也提供了偏共振去偶谱的信息，每个峰的偏共振多重性用下列符号表示：(s) 为单峰，(d) 为双峰，(t) 为三重峰，(q) 为四重峰。

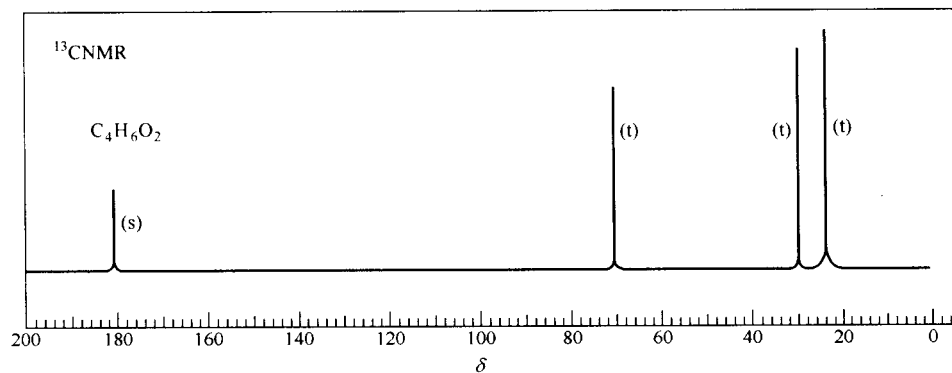
[思考题 13-29] 一瓶烯丙基溴中发现含有大量杂质，通过仔细蒸馏将该杂质分离出，

其分子式为 C_3H_6O ，该杂质的 ^{13}C NMR 谱如下所示：



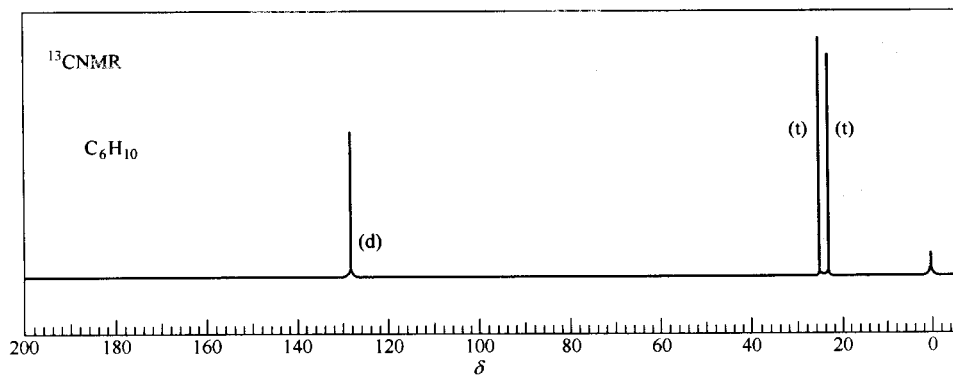
- 给出这个杂质的结构。
- 将 ^{13}C NMR 谱中的峰与结构式中的碳原子相对应。
- 试分析在烯丙基溴样品中为什么会产生该杂质。

[思考题 13-30] 一个没有经验的研究生制备 4-羟基丁酸，它以很高的收率得到一个不同的化合物，该化合物的 ^{13}C NMR 谱如下：



- 给出这个化合物的结构。
- 指出 ^{13}C NMR 谱中每个峰所对应的结构中的碳原子。

[思考题 13-31] 实验室的一个学生在大量浓硫酸下用等物质的量的溴化钠和环己基醇制备环己基溴。她发现主要产物不是环己基溴，而是分子式为 C_6H_{10} 的化合物，该化合物的 ^{13}C NMR 谱如下：



- 给出这个化合物的结构。
- 将 ^{13}C NMR 谱中的峰与结构中的碳原子对应。
- 试分析如何改进反应使环己基溴的收率提高。

13-14 核磁共振影像

当化学家利用 NMR 谱仪时，他们努力去得到最可能一致的磁场。在磁场中放入有均相溶液的小试管，使小试管旋转，平均掉磁场中任何其他的变化，目的是使样品本身的行为在磁场中以单峰出现，就可使每个分子在相同的外磁场中有各自准确的位置。

核磁共振影像利用相同的物理作用，但是目的几乎与化学家的 NMR 相反，在 NMR 影像中，多相样品（通常是一个活的人体）被放入一个大孔超导磁铁的磁场中。有意使其磁场不一致，并有一个坡度，让在一个样品平面的质子在任意时间共振，通过利用场坡度和复杂的 Fourier 变换技术的结合，仪器能够选择观察样品的一点或者一条线或者一个平面，计算机给出一个样品的二维切片图像，在计算机中采到样品切片被累积，给出样品体积范围内的质子共振的三维轮廓。

医学上的 NMR 影像通常称为核磁共振影像（MRI），用该名称是为了避免通常对“原子核”的恐慌以及“原子核”意味“放射性”的错误概念。

在 NMR 波谱仪中没有任何辐射，实际上，MRI 是获得身体内部影像的最少伤害性、最小危险的方法。

在组织和细胞中磷酸盐的 ^{31}P 信号能够在 ^{31}P NMR 谱中得到。这个技术用于分析锻炼和缺氧对磷酸酯如 ATP 代谢的影响。

MRI 影像根据组成和行为的不同，很容易区分水组织、脂肪组织、骨骼、气体空间、血液等。通过利用质子松弛时间，该技术变得更有用。在一个强的磁场中，与磁场方向相同的质子自旋比与磁场方向相反的质子自旋略多。用一个辐射频率脉冲使得一些自旋翻转，以此增加与磁场反向的自旋的数目。经过几秒钟再逐渐回到它们正常的状态，通过自由诱发衰

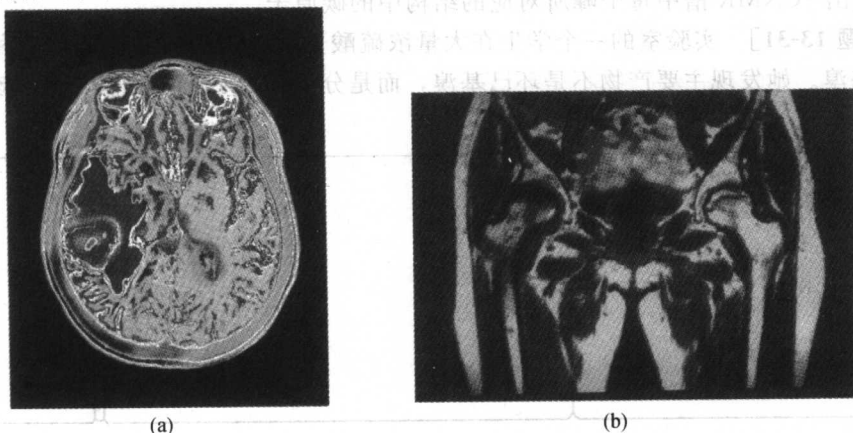


图 13-47 (a) 一个人脑的 MRI 图表明在一个脑半球内有一个转移性瘤；
(b) 骨盆区域的 MRI 图形象地表明有很严重的腰骨关节损伤

减核磁共振谱仪检测样品自旋快速释放的像素。

不同的释放时间在影像中用颜色和强度标记，给出所考虑的组织有用的信息。例如，癌组织比相应的正常组织有较长的释放时间，可以清楚地 NMR 影像中读出。图 13-47 是两个真实的 MRI 影像。第一个影像是病人脑部切片表明有一个脑肿瘤，第二个影像是一个病人的骨盆区域的影像切片，表明有腰骨关节炎。

解题要点

有关波谱问题

现在我们已经学会用 IR 和 NMR 谱以及质谱来判断一个未知有机化合物的结构，这些技术通常可以给出惟一结构，错误的概率较小。

能否对谱图进行成功解释，主要是采用有效的方法，而不是简单地看一个谱图，希望看出明显的东西，系统化的过程应该考虑每个技术的优势和劣势。下表提供了每个光谱技术所能提供的信息。

每种光谱技术提供的信息技术

项 目	质 谱	红外光谱	核磁共振
分子量	√		
分子式	√ (HRMS)		
杂原子	√	H	S
官能团	S	√	H
烷基取代	S		√

注：√ 为通常提供这方面信息；H 为通常提供有用的信息；S 为有时提供有用的信息。

我们概述了如何去判断一个未知的化合物，但是实际过程依靠对化合物化学性质的了解以及对每一个波谱的学习，用一页草纸和一枝铅笔，你能够找出质量数、分子式、可能的官能团和碳骨架。

1. 质谱。寻找分子离子，判断瞬间的分子量，回忆不可能给出的可见的分子离子的一些化合物（例如醇）。如果分子质量是奇数的，考虑是否是一个氮原子。如果一个 HRMS 可以得到，对照表上“准确”的质量找出接近实验值的分子式。

寻找质谱中的任何不寻常的特征，母体离子的 $M+2$ 峰是否比 $M+1$ 峰大，它可能含有 S、Cl 或 Br。在碘的特征 127 处是否有一个峰且有一个大的裂分。尽管你可能通过看 MS 碎片形式有助于判断结构，但这比通过考察其他波谱更费时间，如果你提出了一个结构，再判断碎片形式更容易。

2. 红外光谱。在 3300cm^{-1} 区域观察 O—H、N—H 或 $\equiv\text{C—H}$ 峰。是否在 3000cm^{-1} 有饱和的 C—H 峰？是否在 3000cm^{-1} 左侧有不饱和的 $=\text{C—H}$ 峰？同时在 2200cm^{-1} 附近寻找 $\text{C}\equiv\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩，在 1600cm^{-1} 和 1800cm^{-1} 找 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩峰的准确位置，加上其他特征（强度、宽度），有助于决定官能团，例如，在 3000cm^{-1} 处，一个宽的 O—H 带中心在 C—H 伸缩上，可能暗示一个羧基—COOH。

IR 和质谱中奇数分子离子相结合可以判断胺、酰胺和硝基化合物。红外光谱中一个强的醇—OH 吸收可以表明在质谱中有一个明显的从失去水得到 18 单元分子离子。

3. 核磁共振光谱。先找强的去屏蔽质子，如羧酸 ($\delta 10 \sim \delta 12$)，醛 ($\delta 9 \sim \delta 10$)，芳香质子 ($\delta 7 \sim \delta 8$)。中等强度去屏蔽峰可能是乙烯基质子 ($\delta 5 \sim \delta 6$)，或与如氧或氯这些电负性较强的原子相连的碳上的质子 ($\delta 3 \sim \delta 4$)。在 $\delta 2.1 \sim \delta 2.5$ 附近的峰可能是一个炔基质子或与羰基、苯环、乙烯基相连的碳上的质子。这些可能性应该检查，看哪些与 IR 光谱相一致。最后，自旋-自旋裂分形式可以提供是否有烷基结构存在。

一旦考察了所有光谱，应该有一个或两个可能的结构，针对每一个结构进行检查，看其是否解释所有光谱的主要特征。

- 暂时给出的结构的分子质量和分子式是否与质谱中出现的分子离子相一致？是否在质谱中的峰与预期的碎片产物相一致？

- 在红外光谱中每个特征伸缩频率是否能解释这个暂时给出的结构？是否这些频率的位移与它们通常出现的位置相一致？

- 是否 NMR 谱中的每个质子都能与暂时给出的结构相对应？是否有能解释所观察到的化学位移和自旋-自旋裂分形式？

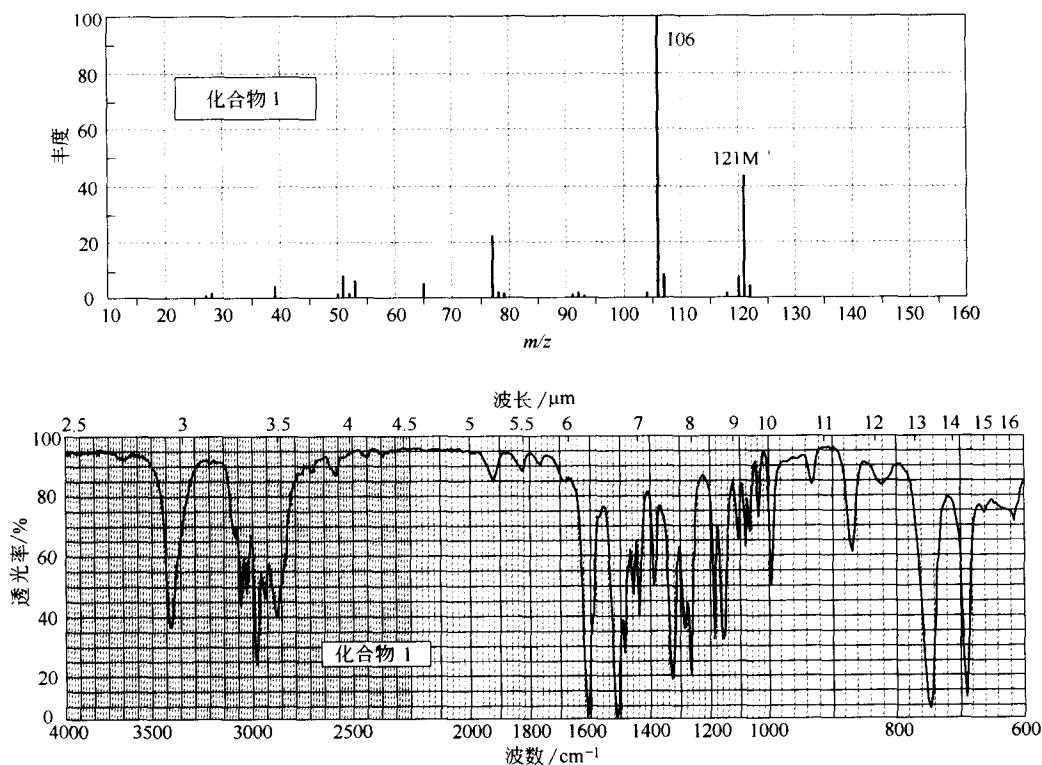
如果暂时给出的结构均能成功地解释这些谱图的所有特征。可以确信这个结构是正确的。

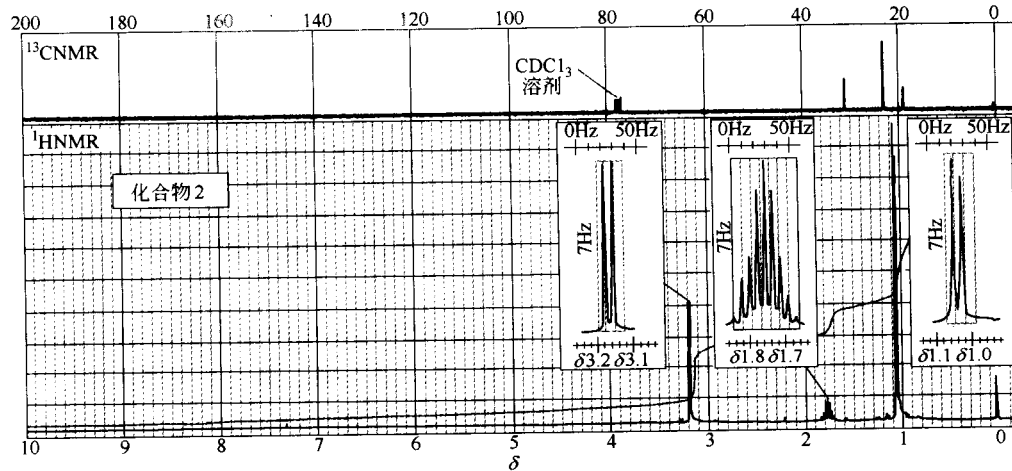
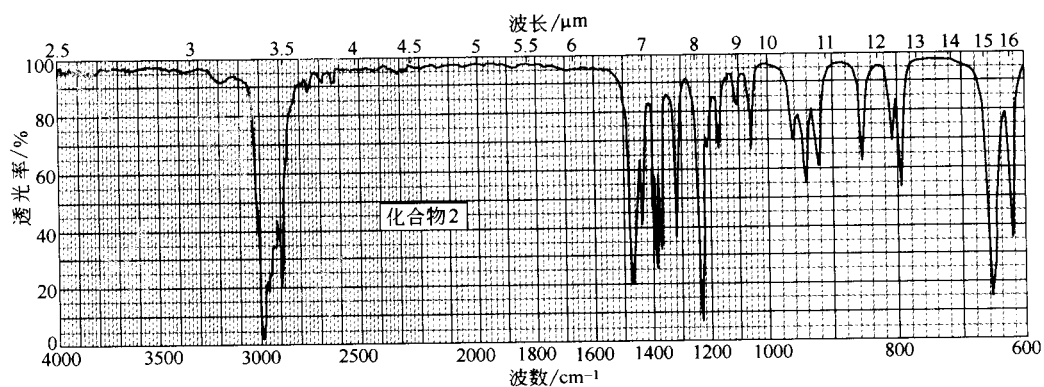
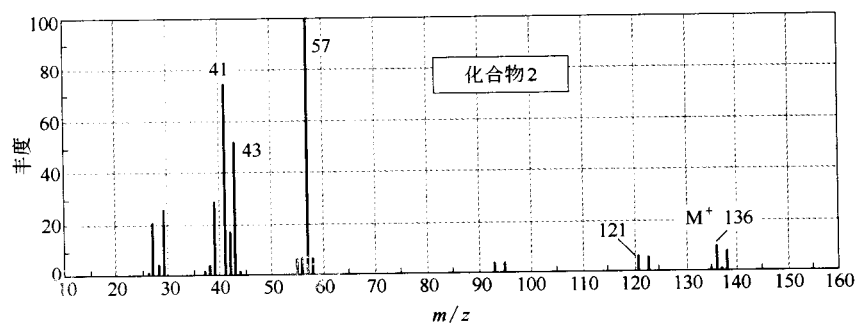
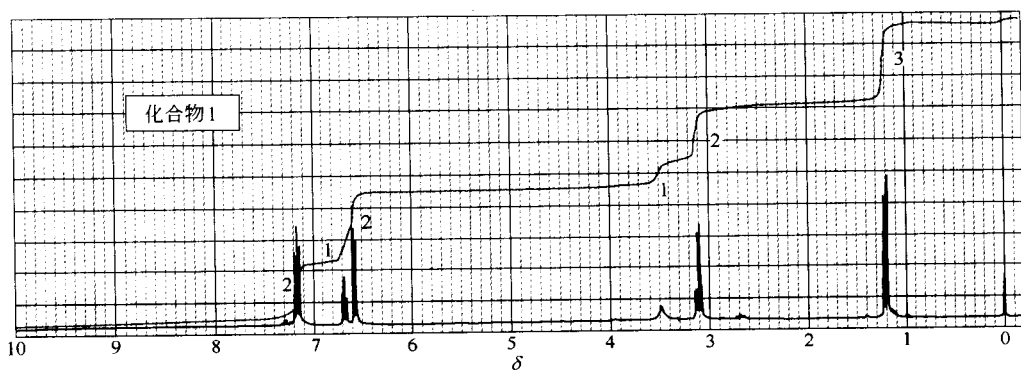
[思考题 13-32 (部分已解)] 给出两个化合物的系列光谱。对于每一个，

(1) 单独看每一个谱图，列出从谱图中所能观察判断的结构特征。

(2) 将系列光谱作为一个考察，并提出一个暂时的结构。

(3) 验证你提出的结构是否与每个谱图的结构对应。思考题之后给出了化合物的答案，但是在看答案之前应尽可能地先做。





化合物 1 的答案

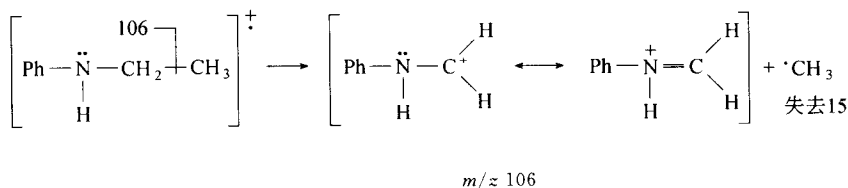
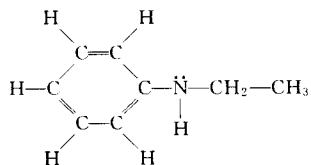
质谱：质谱给出该化合物的相对分子质量 (121)，可能存在一个 N 原子。

红外光谱：红外光谱在 3400cm^{-1} 附近有一个尖峰，可能是胺的 N—H 或端炔的 $\text{C}\equiv\text{C}$ —H。由于质谱表明化合物中有氮原子，而且没有其他炔的证据（没有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 在 2200cm^{-1} 附近的伸缩振动），所以 3400cm^{-1} 吸收可能是一个 N—H 键。不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ —H 吸收在 3000cm^{-1} 上，加上在 1600cm^{-1} 的芳香 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩，表明有一个芳环。

NMR 谱：NMR 谱中在芳香区域有一个复杂的裂分，可能有个苯环，总积分为 5 表明环上是单取代，部分芳香吸收移动到 $\delta 7.2$ 高场，表明在芳环上有如氨基或一个醚键一样的 π 电子给电子基，在 $\delta 1.2$ 和 $\delta 3.1$ 看到一个乙基（总面积 5），是与氮原子相连的碳原子上的质子，在 $\delta 3.5$ 处有一个峰面积为 1 的宽单峰，可能是由 IR 光谱中看到的 N—H 产生的。综合这些信息，我们可以提出氮原子分别与一个氢原子、一个苯环、一个乙基成键，该结构的分子总摩尔质量为 121，与质谱中的分子离子一致。

提出的化合物 1 的结构

在提出的结构中表明有一个含 5 个质子的芳环，解释了在 NMR 中芳香信号，在 IR 谱中在 1600cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 和在 3000cm^{-1} 以上的 $\text{C}=\text{C}$ —H。芳环上有一个给电子基—NHR，解释了具有奇数分子量和在 IR 谱中有 N—H 吸收，以及在 NMR 谱芳香信号移到 $\delta 7.2$ 以上。与氮原子相连的乙基解释了在 NMR 中的乙基信号，受到 N 原子的去屏蔽作用，出现在 $\delta 3.1$ 。在质谱中的基峰 ($M-15=10$) 可以用失去甲基给出的共振稳定的阳离子解释。



第 13 章 术语表

偶然等价原子核 在 NMR 中几乎以相同的化学位移出现而且不能分辨的非等价原子核，无论它们是化学等价的还是偶然等价的，在相同化学位移吸收的原子核彼此不能裂分。

化学等价原子 在化学上不能区分的原子，利用化学替代检测，化学等价原子给出相同的化合物。

化学位移 观察的质子（或原子核）与四甲基硅烷间的共振频率的差别（以 ppm 为单位）。化学位移经常用 δ 给出，从 TMS 开始向低场方向，以每百万分之一为单位。

复杂裂分 被具有不同偶合常数的两个或更多种质子裂分。

偶合常数 (J) 一个多重峰中两个相邻峰间的距离（以赫兹为常数）。

去屏蔽 与一个使原子核周围的电子密度降低的原子核相连, 产生一个较大的化学位移, 移向低场。

非对映原子 占据非对映位置的原子核, 对非对映原子进行代替检验实验给出非对映体, 非对映原子可以通过 NMR 识别。如果它们不是偶然等价, 它们相互之间可以相互裂分。

低场 在应用磁场的较低场值, NMR 光谱的左侧, 一个原子接受的去屏蔽作用越大, 它的吸收越朝向低场。

Fourier 变换波谱 收集瞬间变换的波谱仪 (包含所有不同的共振频率)。并利用数学 Fourier 变换成一个波谱。

瞬间变换 (自由诱导衰减或 FID) 当许多原子核受到一个能量脉冲辐射并在它们的共振频率处扰动的信号。

磁旋比 (γ) 一个原子核的磁性质的测量值, 共振频率方程为 $\nu = \gamma B_{\text{eff}} / 2\pi$, B_{eff} 是原子核的有效磁场。质子的磁旋比是 $26753\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$, ^{13}C 核的磁旋比是 $6728\text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$ 。

诱发磁场 一个分子 (或一个电线) 中, 对外界应用磁场的响应, 由电子的运动产生的磁场。

积分 对峰面积的测量, 与给出该峰的质子的数目成正比。

磁偶合 彼此靠近的质子间的磁场作用, 作用结果产生自旋-自旋裂分。

磁矩 一个原子核磁场的大小, 与旋磁比 γ 相关。

磁共振影像 (MRI) 为避免用“原子核”这个词, NMR 影像所用的医学术语。在一个大孔磁体中运用场梯度给出一个病人身体的二维切片。

核磁共振波谱 (NMR) 在一个磁场中检测原子核的对辐射频率能量吸收的波谱形式, 能量吸收使原子核产生自旋跃迁。

碳磁共振 ($^{13}\text{CNMR}$, CMR) 碳的同位素异形体 ^{13}C 的 NMR。

质子核磁共振 ($^1\text{HNMR}$, PMR) 质子的 NMR。

偏共振去偶 在 $^{13}\text{CNMR}$ 中采用的一种技术, 使只有与碳原子直接相连的质子产生自旋-自旋裂分。

释放时间 用与原子核共振频率接近的 PF 脉冲辐射后, 对原子核自旋慢慢回到它们正常状态的一种检测。

屏蔽 被感应磁场与外部应用磁场相反的电子所包围, 受屏蔽的原子核的有效磁场比应用磁场小。

自旋去偶 通过以它的共振频率不断地辐射一种原子核所产生的对自旋-自旋裂分的消除。

自旋-自旋裂分 (磁偶合) 两个或更多原子核的磁场间的相互作用。这些原子核通常是相连的, 自旋-自旋裂分使一个信号单峰变成一个多重峰, 一系列小峰。

多重峰 一个单一类型的原子核由于信号的自旋-自旋裂分产生的一组峰, **双重峰**有两个峰, **三重峰**有三个峰, **四重峰**有四个峰等。

$N+1$ 规则 被 N 个等价的质子裂分的信号裂分成一个具有 $N+1$ 个单峰的多重峰。

TMS 四甲基硅烷, NMR 标准物, 将其吸收峰定为 $\delta 0.00$ 。

高场 在应用磁场的较高值处, NMR 谱的右侧, 一个原子核受到的屏蔽作用越大, 吸收越在高场。

第 13 章基本解题技巧

1. 给出一个结构, 判断哪些质子是等价的、哪些质子是不等价的, 预测信号的数目和它们的近似化学位移。
2. 给出吸收的化学位移, 表明可能的质子的类型。
3. 利用积分曲线判断不同种类的质子的相对数目。
4. 预测在一个结构中哪些质子是磁偶合的, 预测峰的数目和它们的多重峰的近似的偶合常数。
5. 用质子自旋-自旋裂分形式判断烷基和其他基团的结构。
6. 写出一个给出化合物的 NMR 谱的总特征。
7. 预测给出化合物中碳原子的近似化学位移, 给出 ^{13}C 吸收的化学位移, 找出可能存在的质子类型。
8. 利用偏共振去偶 ^{13}C 谱判断一个给出的碳上所成键的氢原子数目。
9. 将 NMR 谱中的化学位移、积分数和自旋-自旋裂分形式等信息与红外光谱和质谱信息结合判断有机化合物的结构。

思考题

13-33 一个未知化合物的分子式为 $C_9H_{11}Br$, 该化合物的质子 NMR 光谱的吸收谱如下:

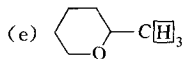
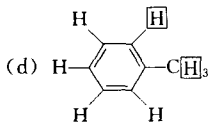
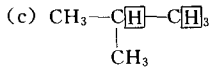
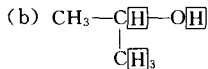
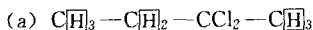
单峰, $\delta 7.1$, 积分 4.4cm;

单峰, $\delta 2.3$, 积分 13.0cm;

单峰, δ 2.2, 积分 6.7cm;

提出该化合物的结构。

13-34 推测下列化合物中每个用框标出的质子的吸收峰的多重性 (产生裂分的峰数目)。



13-35 推测下列化合物中质子化学位移的大致位置。

(a) 苯

(b) 环己烷

(c) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$

(d) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---C}\equiv\text{C---H}$

$$(e) \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$$

(f) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

(g) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---H}$

(h) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

$$(i) \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$$

(j) 甲烯基环己烷

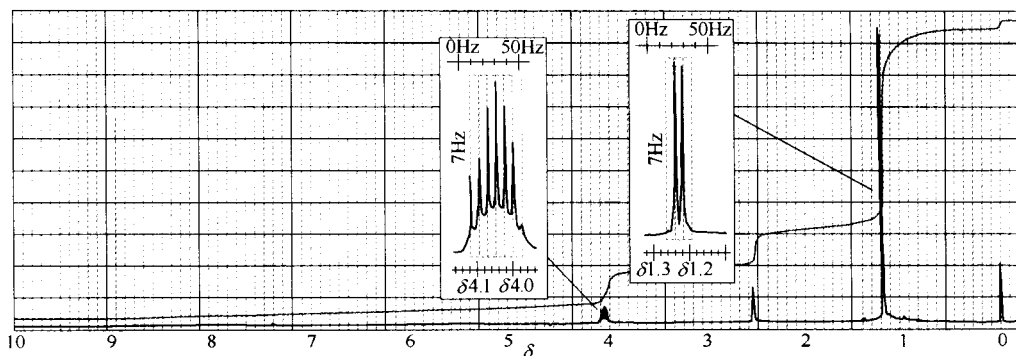
(k) 2,3-二氢茚

(1) γ -丁内酯

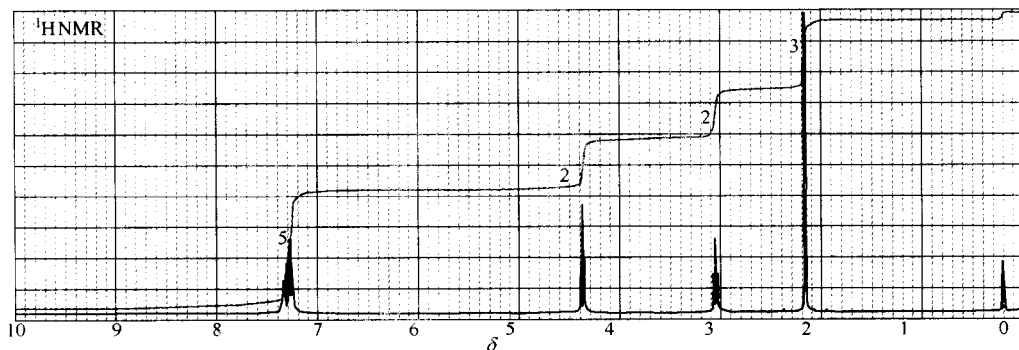
13-36 下图是一个分子式为 C_3H_8O 的化合物的质子 NMR 谱。

(a) 写出这个化合物的结构。

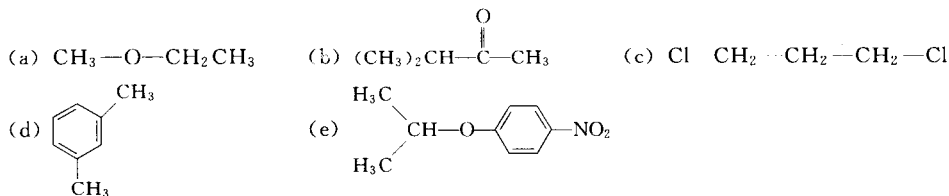
(b) 將所給出的結構的質子與圖中的峰相對應。



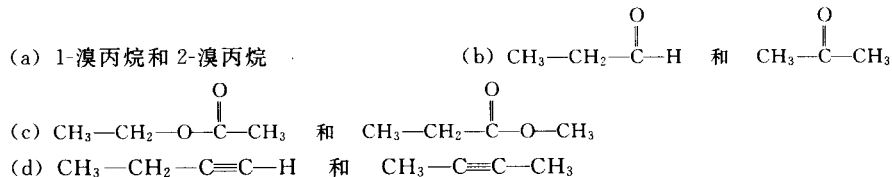
- 13-37 用一个 60Hz 的核磁谱仪，一个化学家观察到下列吸收峰：双峰， $J=7\text{Hz}$ ，在 $\delta 4.00$ 。
- 相对于 TMS 峰，这个吸收是多少赫兹？
 - 在这个样品的 300MHz 谱图中，该峰出现在什么位置（以 ppm 和 Hz 为单位）？
 - 在 300MHz 波谱中， J 是多少？
- 13-38 化合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$) 的波谱如下，该化合物是从含有 2-苯基乙醇和乙酸的反应混合物中分离出来的。
- 提出这个化合物的结构。
 - 指出图中的信号分别是由哪个质子产生的？



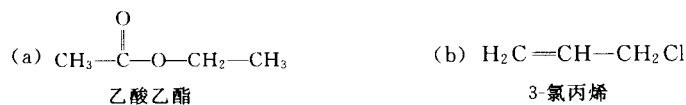
- 13-39 画出下列化合物的质子 NMR 波谱。



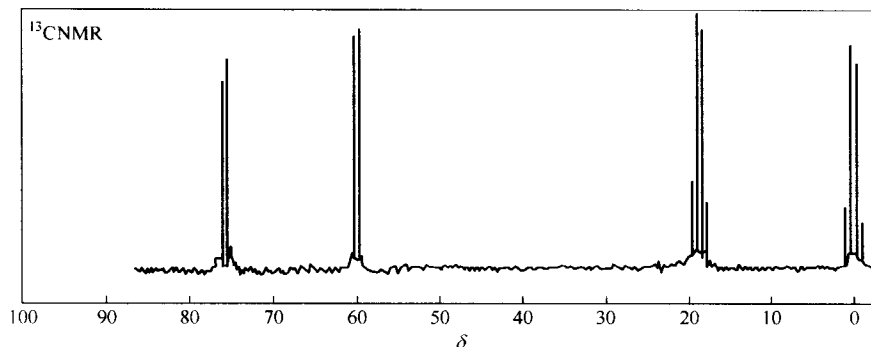
- 13-40 准确解释如何用质子 NMR 谱区分下列各对化合物。



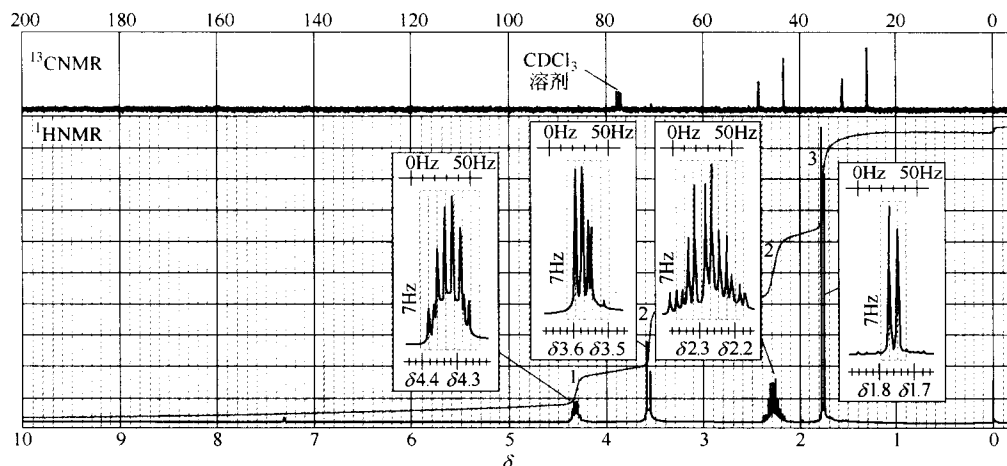
- 13-41 给出下列化合物的偏共振去偶 ^{13}C NMR 谱中每个吸收带的多重性及大致的化学位移。



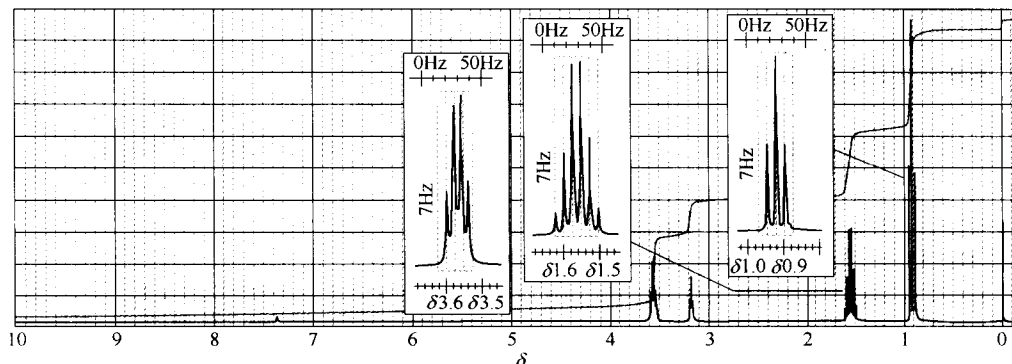
- 13-42 下图是一个分子式为 $C_3H_5Cl_3$ 化合物的偏共振去偶碳 NMR 谱, 提出这个化合物的结构, 指出图中各峰分别是由哪些碳原子所产生的。



- 13-43 一个小公司正通过 2-丁烯的双键加溴制备 2,3-二溴丁烷。一个操作者的失误使反应温度超过了安全范围。经过对产物的仔细蒸馏表明有几个杂质产生, 其中一个杂质的 NMR 谱如下所示。判断这个化合物的结构, 并指出图中的质子对应的吸收峰。



- 13-44 一个新的化学工作者搬到一个工业实验室, 该实验室在研制氧化汽油添加剂, 在被检测的添加剂中, 她发现一个旧瓶子, 该瓶子中有一种透明的、有香味的液体, 该瓶的标签掉了, 她做了一个 NMR 谱 (如下图), 在没有任何其他信息的情况下, 她能够根据该图判断化合物。给出该化合物的结构, 并将图中峰与结构相对应 (提示: 这是一个非常纯的样品)。

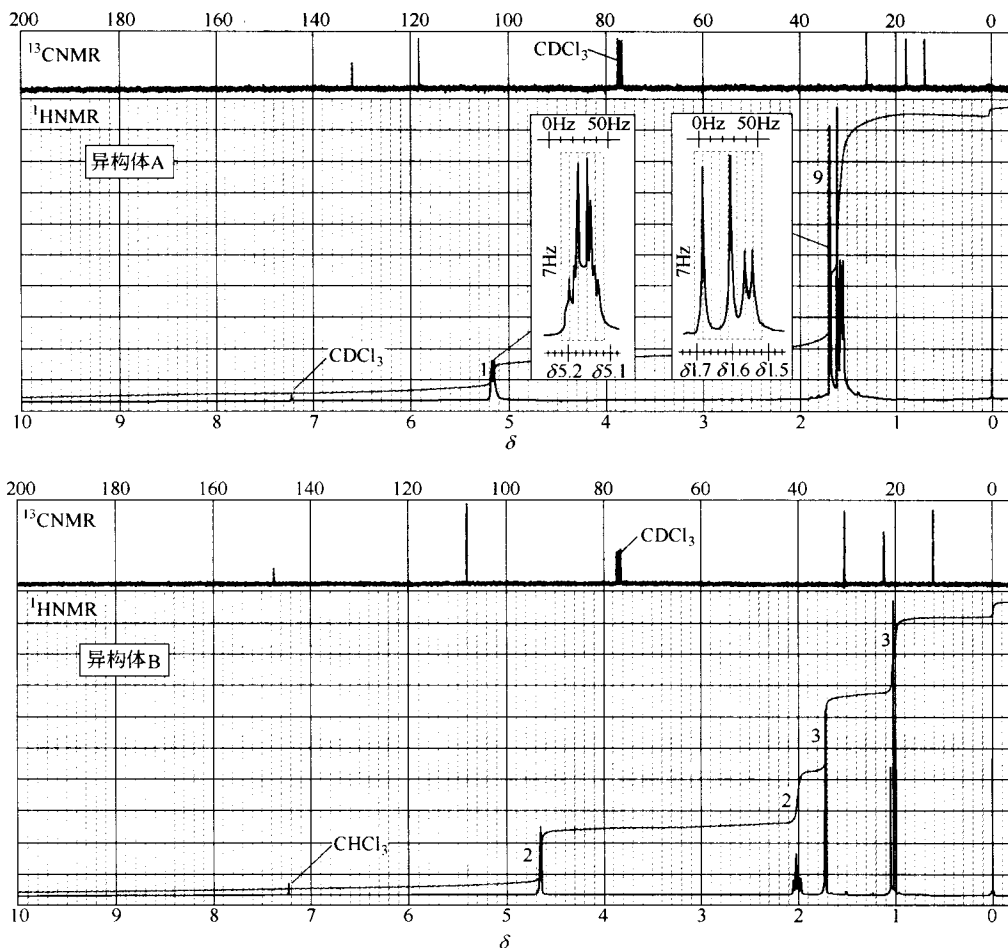


- 13-45 当用大量的强碱处理 2-氯-2-甲基丁烷时, 产物是分子式为 C_5H_{10} 的两个异构体, 当用氢氧化钠作为碱。

异构体 A 是主产物。当用叔丁氧基钾为碱，异构体 B 是主产物，下面是 A 和 B 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱

(a) 判断异构体 A 和 B 的结构。

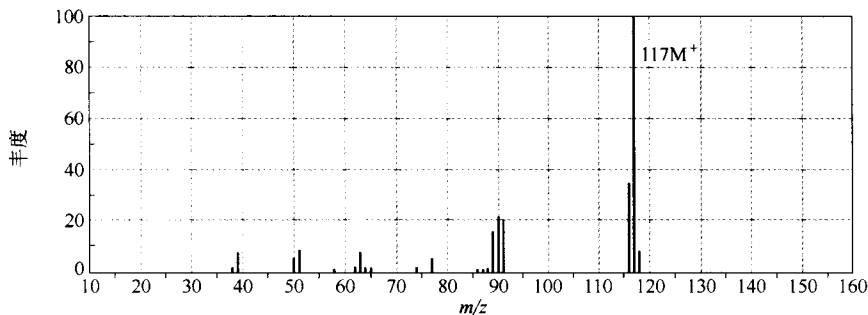
(b) 解释为什么当用 NaOH 为碱时，A 是主产物，而用叔丁基钾为碱时，B 是主产物。

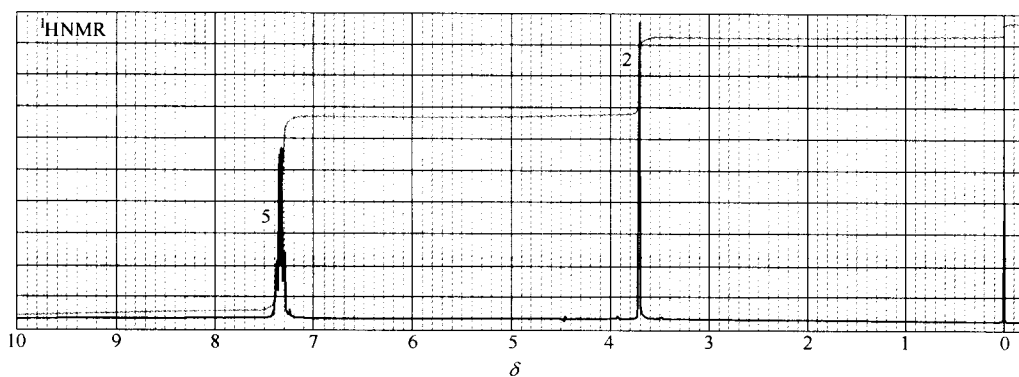
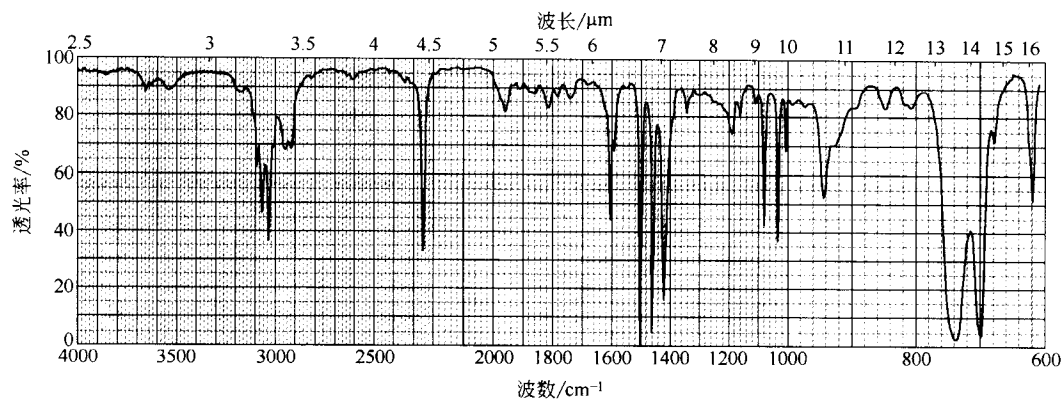


13-46 (一个真实的故事) 一个大学受到国家科学基金的资助被指定建立一个国家核磁共振中心，当一个政府安全监察员出现时，正在安装几个大的超导装置。该监察员需要知道如何处理这些仪器产生的核废物。假设你是该 NMR 中心的主管，给出一个合理的解释能够被这个非科学工作者理解。

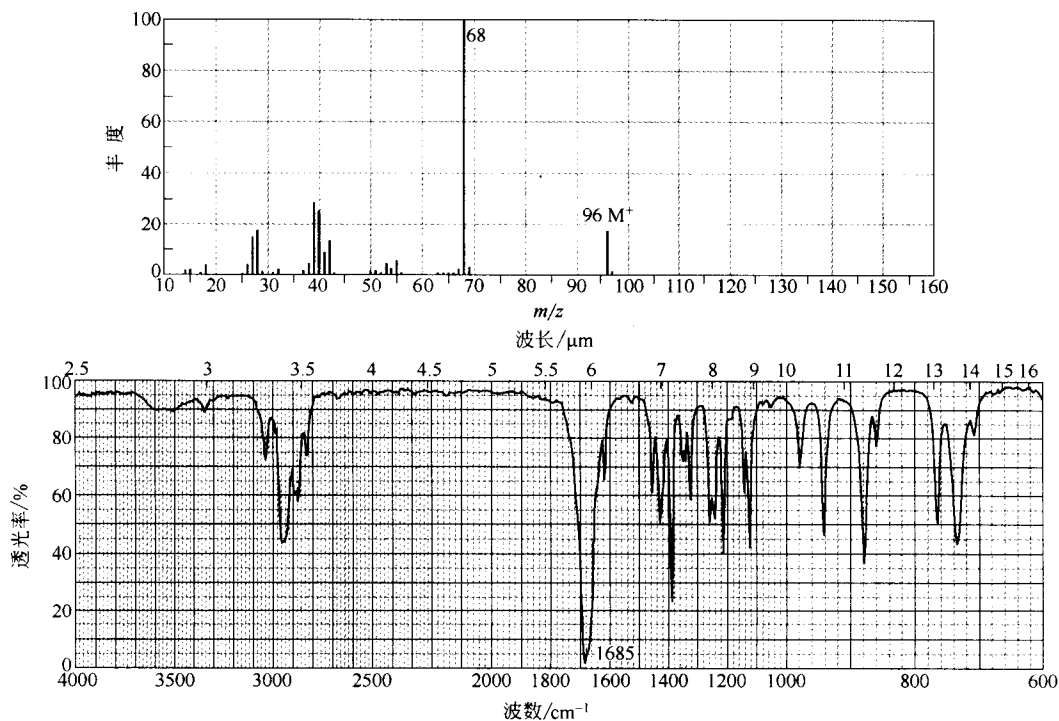
13-47 一个化合物是从独行菜中提取的少量成分，它的谱图如下：

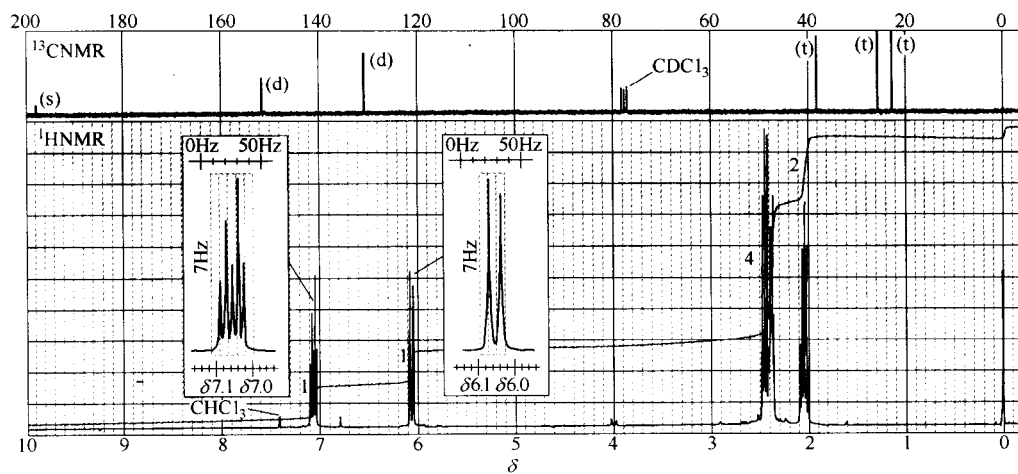
- 看每一个谱图，列出从谱图中所能看到的结构特征。
- 结合每个谱图，提出一个可能的结构。
- 证实你提出的结构对应的每个谱图的主要特征。





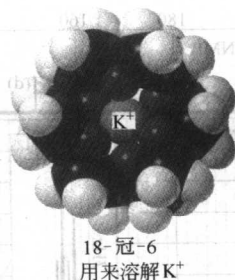
13-48 下列谱图代表的化合物是有机合成中重要的起始原料。判断该物质的结构，先考虑每个谱图，然后综合所有的谱图，指出所提出结构的每个峰所对应的每个谱图的主要特征。





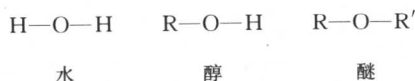
第 14 章

醚、环氧化合物和硫醚

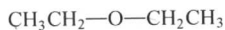


14-1 导言

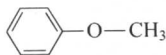
醚是分子式为 $R-O-R'$ 的化合物，其中 R 和 R' 可能是烷基或芳基（苯环）。和醇一样，醚与水相关，是水中的氢原子被烷基取代，在醇分子中，水的一个氢原子被烷基取代，在醚分子中，两个氢都被烷基取代。两个烷基相同的醚是对称醚，两个烷基不同的醚是非对称醚。



实例：



二乙醚
(对称的醚)



甲基苯基醚
(非对称的醚)



四氢呋喃
(对称的环醚)

像其他的官能团一样，我们将讨论如何制备醚，以及醚是如何反应的。醚（除了环氧化合物）的反应活性很低，因此不常被用作合成反应的中间体。由于醚在许多种试剂中都是稳定的，因此常被用作有机反应的溶剂。在这章中，将讨论醚的性质以及这些性质如何使醚成为有机反应的有用的溶剂。

商业上最重要的醚是二乙醚，常称为乙醚。乙醚是反应和萃取时所用的优良溶剂，用作柴油和汽油的易挥发的启动燃料。乙醚曾经用作麻醉剂使用了一百多年（从 1842 年开始），但是极易燃烧，而且病人清醒后经常呕吐，现在用的几个不易燃而且病人容易忍受的化合物包括氧化二氮和多卤代烷（ $CF_3-CHClBr$ ）。

二乙醚是比氯仿更安全的麻醉剂。像氯仿一样，乙醚在脂肪组织中的溶解度比在水中大，因此，可以快速进入中枢神经系统并快速产生作用。乙醚也易挥发，使其较容易使用。并且，乙醚的毒性比氯仿低得多，因为醚降解产物是乙醇，身体可以对其进行氧化。

14-2 醚的物理性质

14-2A 醚的结构和极性

像水一样，醚是弯曲结构，由于氧原子 sp^3 杂化使得醚接近四面体键角，在水中，非键电子压缩 $H-OH$ 键角成为 104.5° ，但是在典型的醚中，大体积的烷基使键角增大，图 14-1 是二甲基醚的结构，具有 110° 的四面体键角。

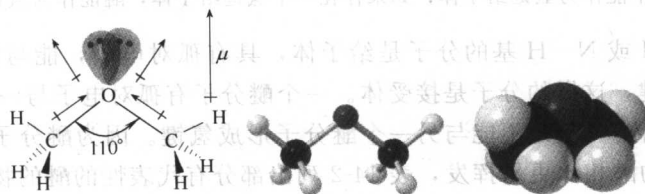


图 14-1 二甲醚的结构

尽管醚中没有醇分子中极性的羟基，醚仍是强极性的化合物，醚的偶极矩是两个极性的 $C-O$ 键的向量和，两对孤对电子对其极性具有较大的贡献。

表 14-1 具有相似分子量的醚、烷烃和醇的沸点比较

化合物	结构式	M_w	bp/ $^\circ C$	偶极矩
水	H_2O	18	100	1.9
乙醇	CH_3CH_2-OH	46	78	1.7
甲醚	CH_3-O-CH_3	46	-25	1.3
丙烷	$CH_3CH_2CH_3$	44	-42	0.1
正丁醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$	74	118	1.7
四氢呋喃		72	66	1.6
乙醚	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	74	35	1.2
戊烷	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	36	0.1

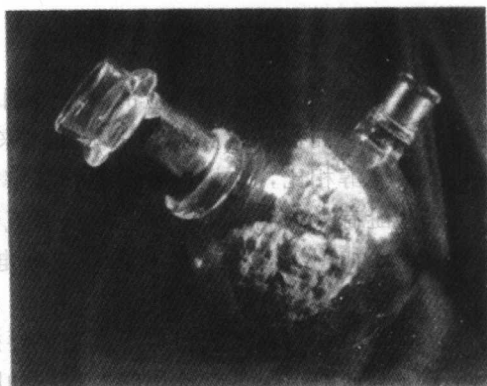
注：由于醇分子间有氢键，因此具有较高的沸点，醚的沸点与分子量相近的烷烃相近。

表 14-1 中将甲醚、乙醚和四氢呋喃与分子量相近的烷烃和醇的偶极矩进行了比较，如 THF、醚可作为没有活泼羟基的强极性溶剂。

14-2B 醚的沸点；氢键

表 14-1 中比较了几个醚、醇和烷烃的沸点，可以看到甲醚和乙醚的沸点比分子量相似的醇的沸点低几乎 $100^\circ C$ ，如此大的差别是由于醇分子中存在氢键。由于醚中没有 $O-H$ 基，纯净的醚不能形成氢键，醚虽然有很大的偶极矩，产生偶极-偶极吸引，但是该作用对它们的沸点影响较小。

尽管纯的醚分子中没有羟基，不能产生氢键，但它们能与其他具有 $O-H$ 或 $N-H$ 基的化合物形成氢键。图 14-2 指出形成氢键既需要氢键给予体，也需要氢键接受体。



1846 年 10 月 16 日，William Morton 第一次于 Massachusetts 综合医院向人们展示乙醚麻醉剂所用的一个乙醚吸气器

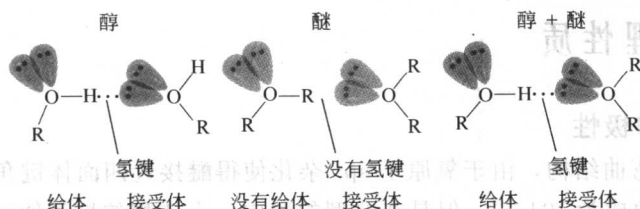


图 14-2 一个水分子或一个醇分子既能作为氢键的给予体，又能作为氢键的接受体；醚分子没有羟基，因此不能作为氢键给予体；如果存在一个氢键给予体，醚能作为氢键的接受体

具有一个 O—H 或 N—H 基的分子是给予体，具有孤对电子，能与给予体所提供的氢原子形成弱的部分键，这样的分子是接受体。一个醚分子有孤对电子与一个醇分子形成氢键（或其他的氢键给予体），但是不能与另一个醚分子形成氢键。因为醚分子间不能形成氢键，它们同分子量相近的醇相比更易挥发，表 14-2 列出部分有代表性的醚的物理性质。

表 14-2 部分醚的物理性质

名 称	结 构 式	mp/°C	bp/°C	密度/(g/mL)
二甲醚	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	−140	−25	0.66
乙甲基醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_3$		8	0.72
二乙醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$	−116	35	0.71
二正丙基醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	−122	91	0.74
二异丙基醚	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—O—CH}(\text{CH}_3)_2$	−86	68	0.74
1,2-二甲氧基乙烷(DME)	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—CH}_3$	−58	83	0.86
甲基苯基醚(苯甲醚)	$\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_5$	−37	154	0.99
二苯基醚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_6\text{H}_5$	27	259	1.07
呋喃		−86	32	0.94
四氢呋喃(THF)		−108	65	0.89
1,4-二氧六环		11	101	1.03

14-2C 醚作为极性溶剂

醚是适合于许多有机反应的理想溶剂，它们能溶解大量极性和非极性物质，由于相对低的沸点，使它们很易从反应物中蒸馏出来。因为醚中没有极性溶质溶解所要打破的氢键网络，因此同醇相比，非极性物质更易溶解在醚里。

因为醚有大的偶极矩，加上能作为氢键接受体，极性物质在醚中的溶解性与在醇中的溶解性接近。如图 14-3 所示，醚的未成键电子对能有效地溶解阳离子，但不能像醇一样溶解阴离子。

具有小而硬的阴离子的离子型物质要想溶解需要克服它们的离子键，因此这些物质经常不溶于醚溶剂中。同具有较小的、较硬的阴离子的物质相比，具有大的、分散的阴离子的物质，如碘化物、乙酸根和其他有机阴离子等，更易溶解在醚中。

醇不能作为具有比烷氧基离子碱性强的试剂的溶剂，羟基使碱快速地发生质子化，使碱性试剂破坏。