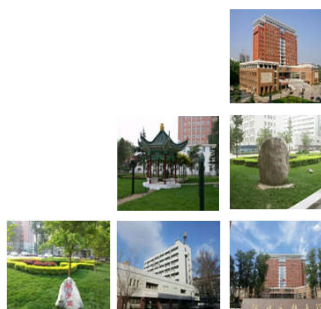




# 波谱学在结构鉴定中的应用

史清文 教授

<http://202.206.48.73/tryw1/default.asp>



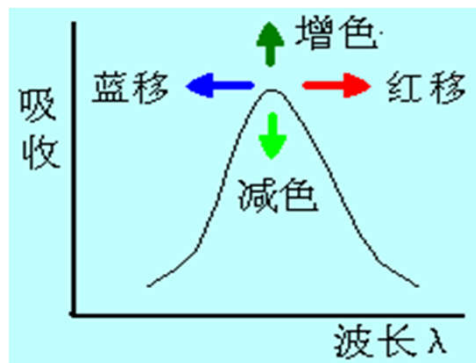
## Ultraviolet Spectroscopy

### Chromophore and Auxochrome

- 生色基: 能在某一段光波内产生吸收的基团, 称为这一段波长的生色团或生色基。常见的生色团有  $C=C-C=C$ ,  $C=O$ ,  $-COOH$ ,  $C=C$ ,  $Ph-$ ,  $-NO_2$ ,  $-CONH_2$ ,  $-COCl$ ,  $-COOR$  等
- 助色基: 当具有非键电子的原子或基团连在双键或共轭体系上时, 会形成非键电子与 $\pi$ 电子的共轭( $p-\pi$ 共轭), 从而使电子的活动范围增大, 吸收向长波方向位移, 颜色加深, 这种效应称为助色效应。能产生助色效应的原子或原子团称为助色基。如:  $-X$ ,  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-SR$ .....

2

## Ultraviolet Spectroscopy



A shift to a longer wavelength is called a **red shift**.  
A shift to shorter wavelength is called a **blue shift**.

3

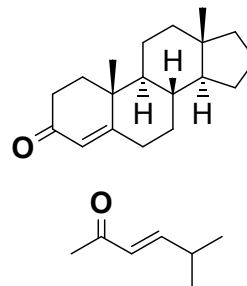
## UV在有机化合物结构研究中的应用

### 1. 确定检品是否为已知化合物

紫外光谱相同，但结构不一定完全相同，因为UV只能表达两个化合物的发色团和显色的分子母核。

### 2. 推断未知化合物的部分结构

可用于顺反异构体的区别，由于立体障碍反式max大些



4

## UV在有机化合物结构研究中的应用

(1) 如果在200-400 nm之间无吸收峰, 则该化合物无共轭双键系统, 或为饱和的有机化合物;

(2) 若在270-350 nm有较弱的吸收峰 ( $\epsilon_{\max}=10-100$ ), 并且在200 nm以上无其他吸收, 该化合物含有带孤对电子的未共轭的发色团, 如  $>C=O$ 。

(3) 化合物的长波吸收峰在250 nm以上, 且 $\epsilon_{\max}$ 在1000~10000时, 该化合物通常具有芳香系统。

5

## 紫外光谱 Ultraviolet Spectrum

### —— 给出共轭双键的信息

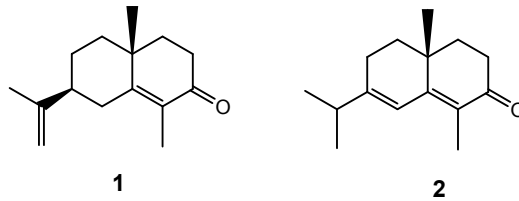
#### 特点:

- ◆ 灵敏度和准确度高
- ◆ 应用范围广
- ◆ 操作简单、方便
- ◆ 价格便宜
- ◆ 可定量

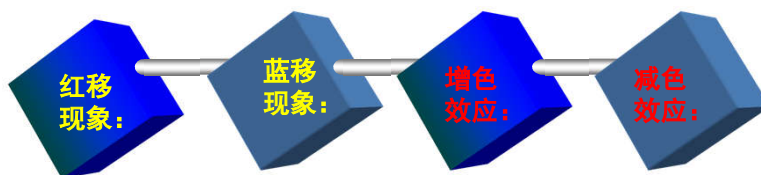
**不足:** UV图谱简单, 吸收峰少, 主要表现发色团和助色团的特征需要其他手段配合方可准确测定结构。

6

## 如何区别下列两个化合物



## 小 结



由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向长波方向移动的现象称为红移现象。

由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向短波方向移动的现象称为蓝移现象。

使 $\epsilon$ 值增加的效应称为增色效应。

使 $\epsilon$ 值减少的效应称为减色效应。

## 二、红外光谱

### Infrared Spectroscopy

有机化合物用不同波长的红外线照射，分子吸收红外线后引起**化学键的振动或转动**能级跃迁而形成的光谱，称为红外吸收光谱。

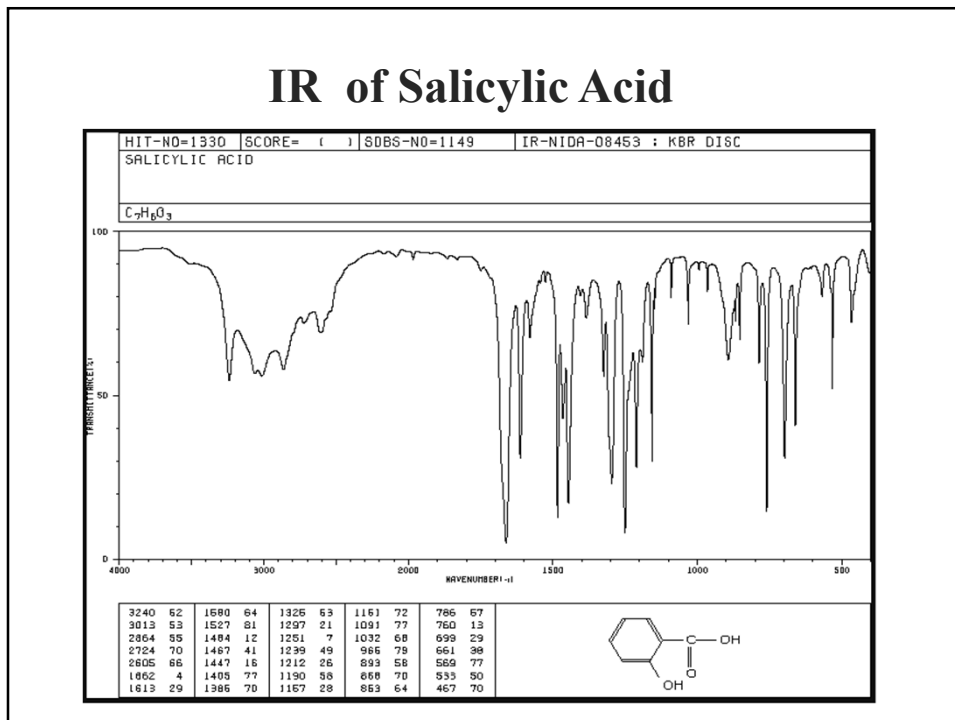
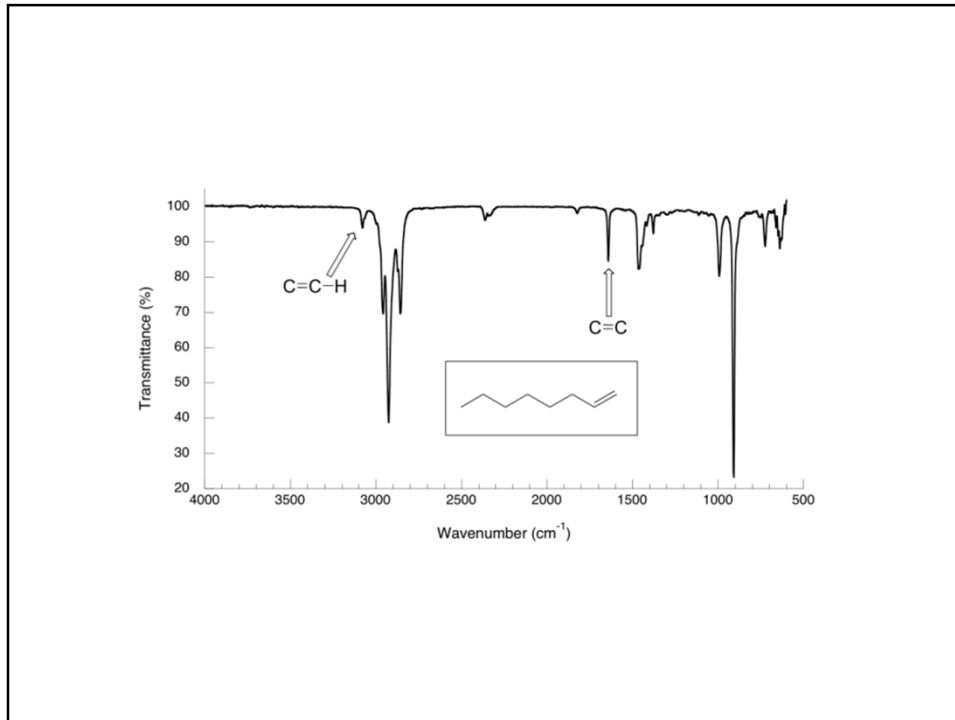
9

## 红外光谱的分区

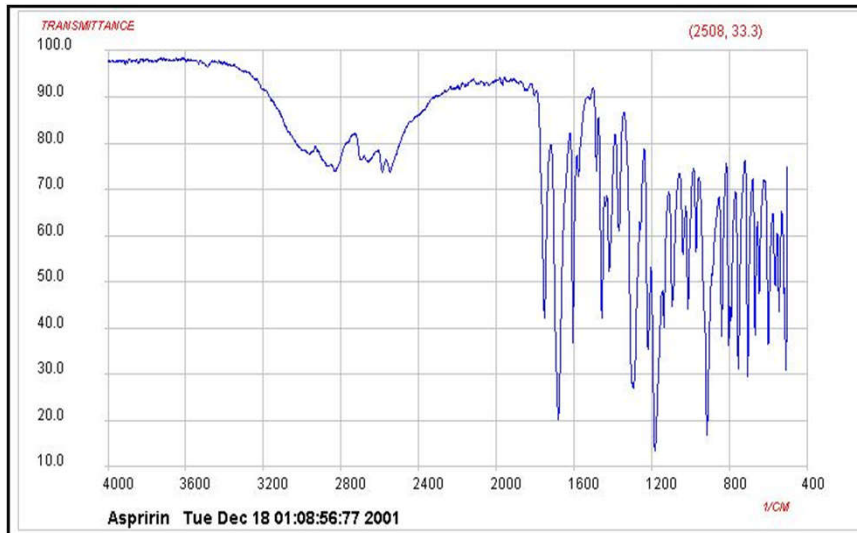
- ◆ **官能团区 Functional group region**
- ◆ 4000~1350  $\text{cm}^{-1}$ 是**基团**伸缩振动出现的区域，对鉴定**基团**很有价值。

在中红外光区中,一般把 4000-1350 $\text{cm}^{-1}$  区域叫做**官能团区**

10



## IR of Aspirin



## 何谓基团频率？它有什么重要用途？

- ◆ 与一定结构单元相联系的振动频率称为基团频率。
- ◆ 基团频率大多集中在4000-13500  $\text{cm}^{-1}$ ，称为基团频率区，基团频率可用于鉴定官能团，又称官能团区。

14

## 红外光谱的分区

- ◆ **指纹区 Fingerprint region (1350~600  $\text{cm}^{-1}$ )**
- ◆ 1350~600  $\text{cm}^{-1}$ 是**单键振动**和因**变形振动**产生的复杂光谱区，当分子结构稍有不同时，该区的吸收就有细微的差异，对于区别结构类似的化合物很有帮助。
- ◆ 1300~900  $\text{cm}^{-1}$ 单键和某些双键的伸缩振动。
- ◆ 900~600  $\text{cm}^{-1}$  变形振动。

15

## 何谓指纹区？它有什么特点和用途？

- 在IR光谱中，频率位于1350-600  $\text{cm}^{-1}$ 的低频区称为指纹区。指纹区的主要价值在于表示整个分子的特征，因而适用于与标准谱图或已知物谱图的对照，以得出未知物与已知物是否相同的准确结论，**任何两个化合物的指纹区特征都是不相同的。**

16



## 红外光谱中的重要区段

### 四区法划分

4000~2500  $\text{cm}^{-1}$  氢键区  $\nu\text{O-H}$   $\nu\text{N-H}$   $\nu\text{CH}$

2500~2000  $\text{cm}^{-1}$  叁键区  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$   $\nu\text{C}\equiv\text{N}$

2000~1500  $\text{cm}^{-1}$  双键区  $\nu\text{C}=\text{C}$   $\nu\text{C}=\text{N}$   $\nu\text{C}=\text{O}$

1500~900  $\text{cm}^{-1}$  单键区  $\nu\text{C-C}$   $\nu\text{C-N}$   $\nu\text{C-O}$

17

## 红外光谱中的重要区段

### 八区法划分

- 3750~3000  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{OH}$   $\nu\text{NH}$
- 3300~3000  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{CH}$  (双键, 三键, 苯环)
- 3000~2700  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{CH}$  (单键)
- 2400~2100  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}\equiv\text{C}$   $\nu\text{C}\equiv\text{N}$
- 1900~1650  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$
- 1645~1500  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{C}$   $\nu\text{C}=\text{N}$
- 1475~1300  $\text{cm}^{-1}$   $\delta\text{C-H}$
- 1000~650  $\text{cm}^{-1}$   $\delta\text{C}=\text{C-H}$   $\delta\text{Ar-H}$

18

## 红外谱带的三个重要特征

### 谱带位置

指某一基团存在的最有用的特征

### 谱带的形状

从谱带的形状也可以获得有关基团的一些信息

### 谱带的相对强度

把光谱中一条谱带的强度和另一条相比，可以得出一个定量的概念，同时也可以指示某特殊基团或元素的存在。

19

## 红外谱图解析要点及注意事项

- 1) 红外吸收谱的三要素（位置、强度、峰形）
- 2) 同一基团的几种振动的相关峰是同时存在的（峰数）
- 3) 红外谱图解析顺序
  - (1) 由官能团区找出官能团(COOH, OH, CO)
  - (2) 判断苯环取代位置、烯的取代等
  - (3) 与标准红外谱图对比
- 4) 标准红外谱图的应用: Sadtler红外谱图集

20

## 在有机化合物分析中的应用

### 1. 鉴定是否为已知成分

由于红外光谱有特征峰和特征指纹区，对于不同化合物的专属性很强，可以用来进行化合物的**结构对比和鉴定**，但也有例外，如正22烷和正23烷的谱图是一样的。

21

### 2. 鉴定未知化合物的官能团

主要利用特征峰区域推断可能存在的基团。

由于在特征吸收峰处的可能官能团大多有2-3种，所以做未知化合物结构推定时**变数较大，误导性也增加**，再加上样品的浓度和测定时仪器的影响，红外光谱现在已基本成为核磁共振结构解析的辅助工具，只是在未知化合物结构解析出来后，**用红外光谱加以佐证(在合成反应中还常用)**。

22

## 红外光谱识谱的一般程序

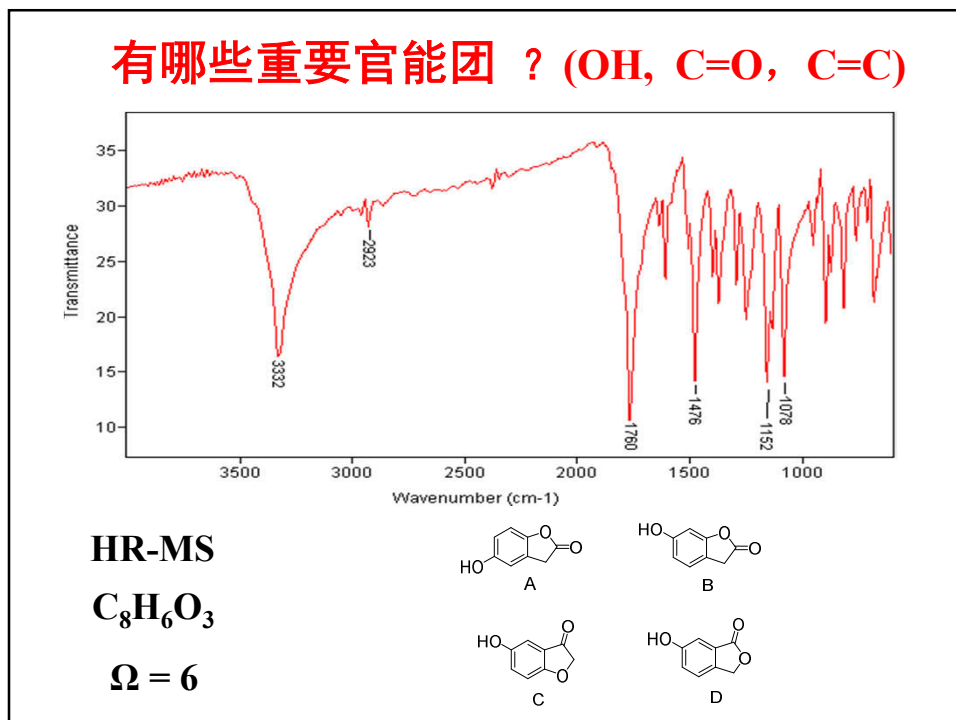
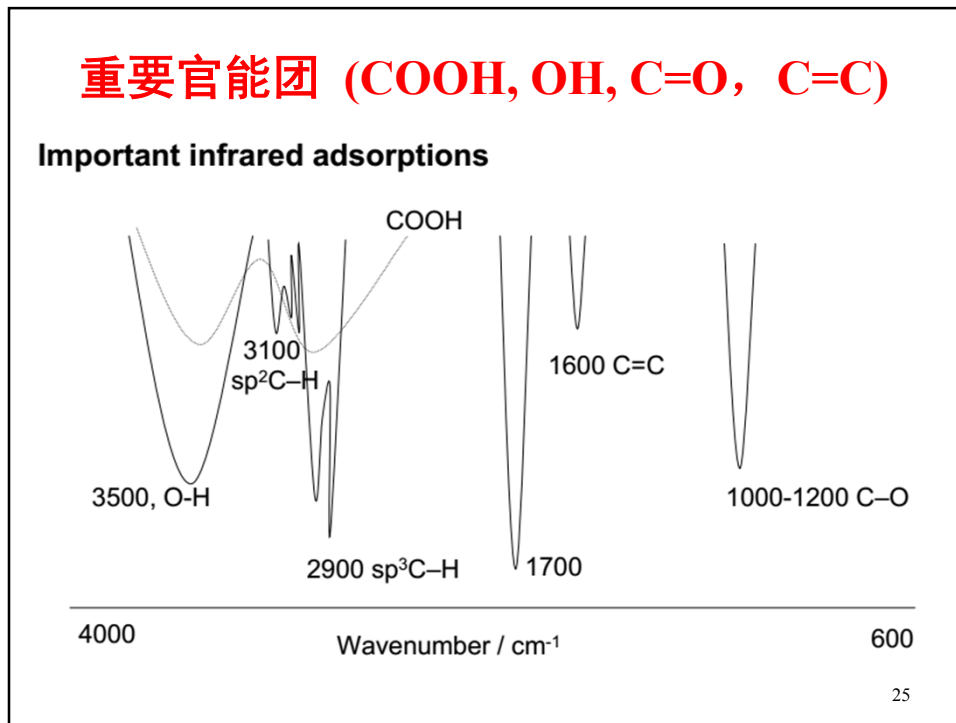
1. 将整个红外光谱划分成特征官能团区( $4000\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ )和指纹区( $1350\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ), 由高频区至低频区依次检查吸收峰存在的情况, 找出相应的化合物所属的可能类型和所含的主要官能团。
2. 确定了化合物的类型和可能的官能团后, 可以查表, 并遵照影响特征频率移动的规则及相关峰, 进一步研究结构细节。
3. 按照上述两步确定了化合物可能的结构后, 在与标准图谱或与标样在同一条件下测定的红外光谱对照, 同时确证。结合核磁共振, 质谱, 紫外光谱及元素分析等结果作出最后的的确证。

23

## 红外光谱识谱的一般程序

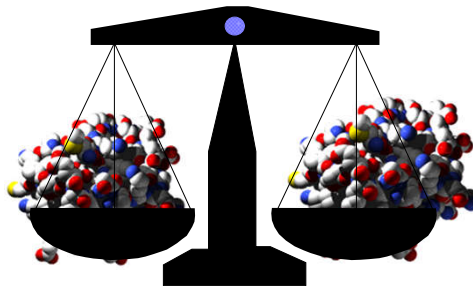
先特征, 后指纹;  
先强峰, 后次强峰;  
先粗查, 后细找;  
先否定, 后肯定;  
解析一组相关峰。

24



## Mass Spectrometry

- Analytical method to measure the molecular or atomic weight of samples



27

## 质谱是什么？

### 质谱的基本概念

#### 1、质谱是什么？ Mass Spectrometry

特殊的天平：称量离子的质量。

质谱学：研究气相离子结构、性质及反应行为的科学。

#### 2、质谱能做什么？

定性：化合物的结构——是什么？

定量：混合物的组成——是多少？

领域：化学、生物学、医学、药学、环境、物理、材料等

#### 3、质谱的独到之处是什么？

4S特性：Sensitivity 灵敏      Speed 快速

Specificity 特异      Stoichiometry 化学计量



## 确定分子式的方法

- 1) 质谱法 (**LR-MS**) 测定未知物的分子量, **结合元素分析** 结果可以计算出化合物的分子式。
- 2) 根据高分辨质谱 (**HR-MS**) 给出的分子离子的精确质量数, 查Beynon表或Lederberg表计算得出。  
也可根据低分辨质谱中的分子离子峰和M+1, M+2同位素峰的相对丰度比, 查Beynon表来推算分子式。

31

## Organic Mass Spectroscopy

优点:

1. 分析范围广 (气体、液体、固体)
2. 测定分子量, **确定分子式**
3. 分析速度快, **灵敏度高**
4. 各种联用技术 (GC-MS, LC-MS, HPLC-MS)
5. 新的电离、检测技术 (EI, FAB, FD)

32



## 特点:

- ◆ 质谱不属波谱范围。
- ◆ 质谱与电磁波的波长和分子内某种物理量的改变无关。
- ◆ 分析范围宽，可对气体、液体、固体等进行分析。
- ◆ 质谱是分子离子及碎片离子的质量与其相对丰度的谱，**谱图与分子结构有关。**
- ◆ 质谱法进样量少，灵敏度高，分析速度快。
- ◆ **质谱是唯一可以给出分子量，确定分子式的方法**，而分子式的确定对化合物的结构鉴定是至关重要的。特别是对于判断是否含有杂原子，判断化合物环的个数。
- ◆ 质谱仪器较为精密，价格较贵，工作环境要求较高，**操作技术要求比较高**，给普及带来一定的限制。
- ◆ **质谱破坏样品。**

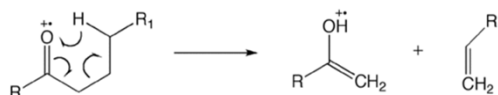
33

## McLafferty Rearrangement



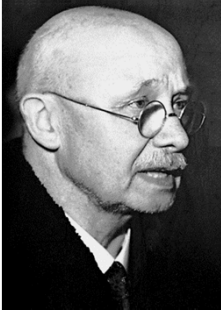
Fred Warren McLafferty  
(1923-)

“Man of the Masses”

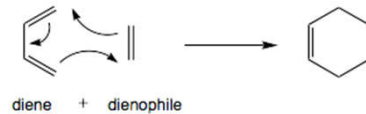


A description of the reaction was later published by the American chemist Fred McLafferty in 1959 leading to his name being associated with the process.

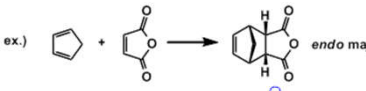
During 1956, he developed the first GC/MS instruments



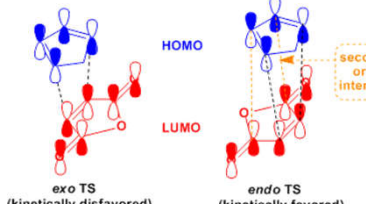
**Otto Paul H. Diels**  
(1876 -1954)



diene + dienophile




ex.)  $\text{Cyclopentadiene} + \text{Maleic anhydride} \rightarrow \text{endo major}$



HOMO  
LUMO

secondary orbital interaction

exo TS (kinetically disfavored)      endo TS (kinetically favored)

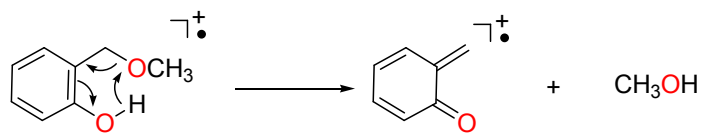


**Kurt Alder**  
(1902-1958)

**The discovery of the Diels-Alder reaction in 1928, a reaction for which the namesakes would receive the Nobel Prize in Chemistry in 1950: Diels the professor, Alder the student.**

35

有些邻位二取代的芳香化合物也会发生类似于RDA的重排开裂。



## 计算不饱和度 **Unsaturation Index**

(Double Bond Equivalent,  
Indices of Hydrogen Deficiency)

不饱和单位（或称不饱和度，以 $\Omega$ 表示）表示分子中存在的  
双键或环的数目，是解析化合物结构的一个重要参数。

计算不饱和单位的方法如下：

$$\Omega = n + 1 - \frac{H}{2} - \frac{Cl}{2} + \frac{N}{2}$$

式中 $n$ 为碳原子数目，Cl代表卤素，N是三价氮

37

## 分子离子峰 $M^+$ 的判别

- 1) 最大质量数的峰可能是分子离子峰。当最大质量端存在同位素峰簇时，应按有关原则寻找。
- 2) 分子离子峰和低质量离子的关系：
  - (1) 合理的中性碎片（小分子或自由基）的丢失。  
M-3到M-13、M-20到M-25之内不可能有峰。
  - (2) 分子离子应具有最完全的元素组成。
  - (3) 多电荷离子按电荷修正后所得到的质量数应小于或等于分子离子质量数。

38

## 分子离子峰 $M^+$ 的判别

### 3) 应用氮规则

当化合物不含氮或含偶数个氮时，其分子量为偶数；  
当化合物含奇数个氮时，其分子量为奇数。

### 4) 分子离子峰的强度和化合物的结构类型密切相关。

- (1) 芳香化合物>共轭多烯>脂环化合物>短直链烷烃>某些含硫化合物。通常给出较强的分子离子峰。
- (2) 直链的酮、酯、醛、酰胺、醚、卤化物等通常显示分子离子峰。
- (3) 脂肪族且分子量较大的醇、胺、亚硝酸酯、硝酸酯等化合物及高分支链的化合物通常没有分子离子峰。

39

## 质谱图解析的方法和步骤

### 1. 解析分子离子峰区域

#### 1) 分子离子峰的确立：

按判断分子离子峰的原则确认分子离子峰，定出样品的分子量，并注意分子离子峰的强度，由此可以了解分子离子的稳定性。一般芳香类化合物、共轭多烯类化合物以及环状化合物的分子离子峰较强，有时是基峰；而分支较多的脂肪族化合物、脂肪醇类化合物以及脂肪酸类化合物的分子离子峰较弱，有时在质谱中不出现。

40

(2) 注意样品分子量的奇偶性，如为奇数，则样品分子肯定含奇数个氮原子；如为偶数，还需根据其它信息判断样品分子中是否含有氮原子。

(3) 根据同位素离子峰的强度，初步推测样品的分子式。含氯、溴以及硫元素的样品可以很容易地根据(M+2)峰的强度加以确认。

(4) 可能的话，使用高分辨质谱仪，精确测出样品分子离子的质量，推出分子式。

(5) 根据分子式，计算出样品的不饱和度。

41

# 核磁共振氢谱、碳谱

## Nuclear Magnetic Resonance

### $^1\text{H}$ - and $^{13}\text{C}$ -NMR

为结构解析提供哪些信息？



## $^1\text{H-NMR}$ 提供的信息

- **吸收峰的组数**
  - 对一级图谱而言，分子中化学环境不同的质子有几组。
- **质子的化学位移值 $\delta$** 
  - 说明分子中的基团情况。
- **峰的分裂个数及偶合常数 $J$** 
  - 说明各基团的连接关系。
- **阶梯式积分曲线高度**
  - 说明各基团的质子数比。

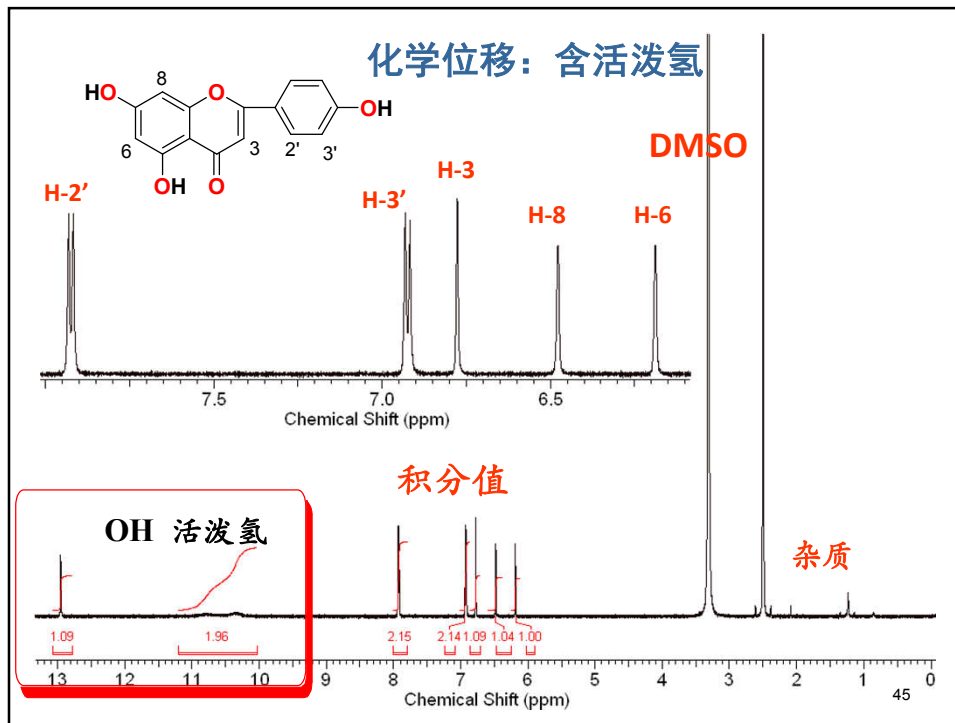
43

## $^1\text{H-NMR}$ 谱图的解析

- ◆ 化学位移值  $\delta$
- ◆ 耦合（包括耦合常数  $J$  和自旋裂分峰形）
- ◆ 各峰面积之比（积分曲线高度比）

具体分析和综合利用这三种信息来推测化合物中所含的基团以及基团之间的连接顺序、空间排布等，最后提出分子的可能结构并加以验证

44



## Factors Affecting Chemical Shifts

- Substitution and Hybridisation 取代和杂化
- Inductive and Conjugative effects 诱导与共轭
- Anisotropic effects 向异性效应
- Van der Waals force 范德华引力
- Hydrogen-bonding 氢键
- Solvent effects 溶剂效应

## $^1\text{H}$ -NMR图的信息

- 吸收峰的组数
  - 对一级图谱而言，分子中化学环境不同的质子有几组。
- 质子的化学位移值 $\delta$ 
  - 说明分子中的基团情况。
- 峰的分裂个数及偶合常数 $J$ 
  - 说明各基团的连接关系。
- 阶梯式积分曲线高度
  - 说明各基团的质子数比。

47

## Factors Affecting Chemical Shifts

- ● Substitution and Hybridisation
- ● Inductive and Conjugative effects
- ● Anisotropic effects
- ● Van der Waals force
- ● Hydrogen-bonding
- ● Solvent effects

48



## 影响化学位移的因素

- 氢键的影响： 氢键可以削弱对氢键质子的屏蔽，使共振吸收移向低场。
- 分子内氢键受环境影响较小，所以与样品浓度、温度变化不大；分子间氢键受环境影响较大，当样品浓度、温度发生变化时，氢键质子的化学位移会发生变化。

49

## 影响化学位移的因素

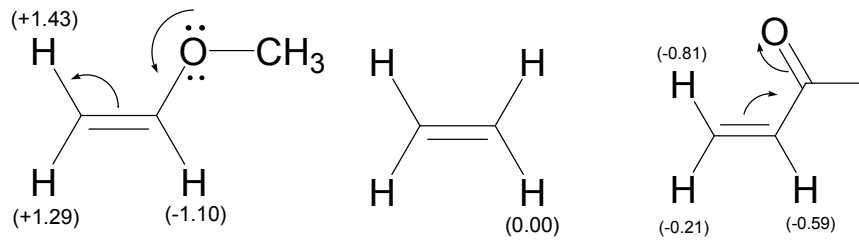
### • 1. 取代基电负性

由于诱导效应（**inductive effect I效应**），取代基电负性越强，与取代基相连的同一碳原子上的氢的共振峰越移向低场，反之亦然。这是由于吸电子效应使相应的氢电子云密度降低，屏蔽效应下降，所以化学位移向低磁场移动。如下图：

50

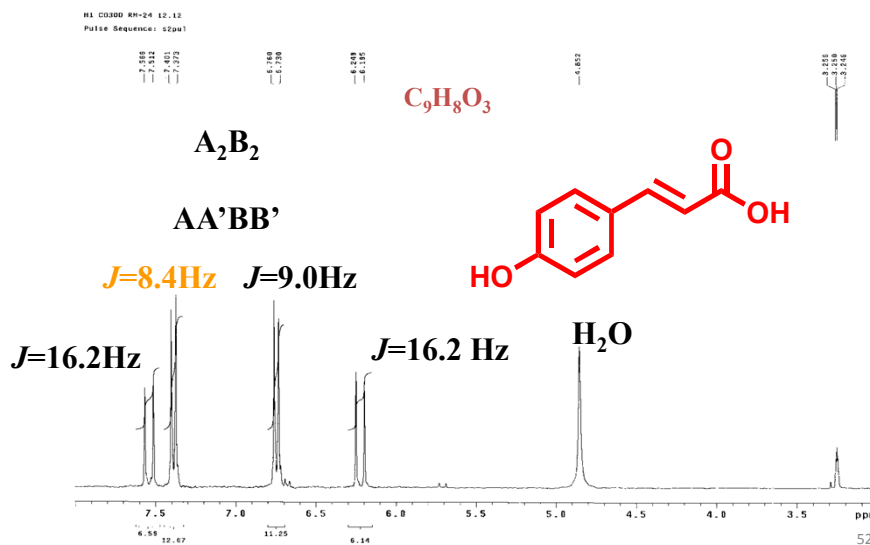
## 共轭效应 (conjugative effect)

在共轭效应中，推电子基使 $\delta_H$ 减小，拉电子基使 $\delta_H$ 增大。

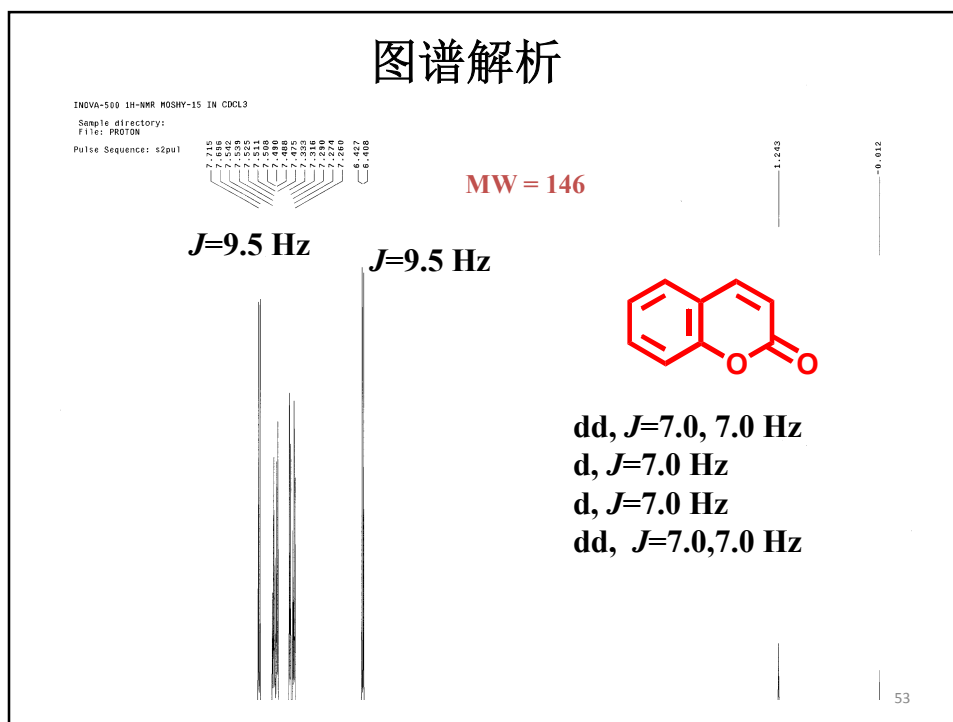


51

## 图谱解析



52



## 影响化学位移的因素

### 2. 相连碳原子的SP杂化

与H相连的碳原子以 $sp^3$  (碳碳单键)到 $sp^2$  (碳碳双键), S电子的成分从25%增加到33%, 键电子更靠近碳原子, 因而对相连的氢原子有去屏蔽作用, 即 $\delta$ 移向低磁场。炔烃的H相当于烯烃处于较高场, 则另有原因, 下面详述。

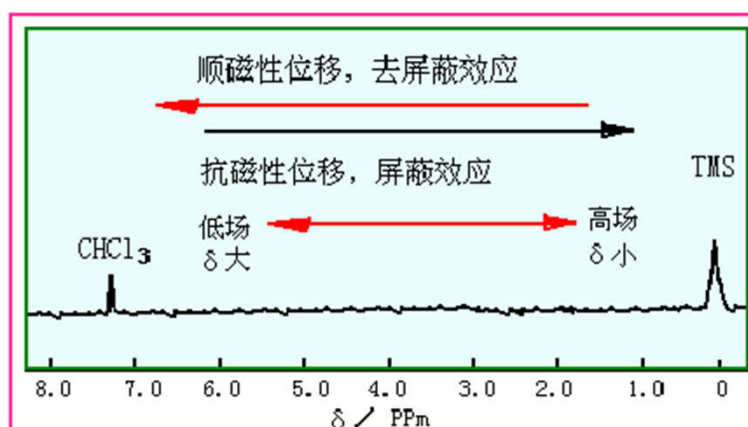
## 影响化学位移的因素

### • 3. 环状共轭体系的环电流效应

乙烯的 $\delta$ 值为5.23 ppm，苯为7.3 ppm，但C=C均为 $sp^2$ 杂化，仅以 $sp^2$ 杂化来考虑，苯的 $\delta$ 值应为5.7 ppm左右，而实际上更偏低场，这是由于存在着环电流效应，如下图：

55

## 屏蔽与去屏蔽效应



屏蔽作用（屏蔽效应）（shielding effect）  
去屏蔽作用（去屏蔽效应）（deshielding effect）

56

## 影响化学位移的因素

- 4. 相邻键的磁各向异性效应(C= X基团, X= C, N, O, S 等)

化学键尤其是p键，因电子的流动产生一个小的诱导磁场，并通过空间影响到邻边的核，在电子云分布不是球形对称时，这种影响在化学键的周围也不是对称的，根据实际情况有的是正屏蔽，而有的是负屏蔽作用，从而使化学位移增大或减小，这种效应叫**磁的各向异性效应**（magnetic anisotropy）。

57

## 影响化学位移的因素

- 磁各向异性效应

(1) 双键的情况：**Anisotropic effect of double bonds**

**C=X**，在外加磁场中，双键的p电子环流产生屏蔽效应，在双键的正上方为正屏蔽区，平面左右为负屏蔽区如下图：

58

## 影响化学位移的因素

### 5. 相邻基团电偶极距和范德华力的影响

当分子内有强极性基团时，它在分子内产生电场，影响分子的其余部分电子云的密度，从而影响其他核的屏蔽常数。当所研究的氢核和相邻的原子间距小于范德华半径之和时，氢核外电子被排斥，屏蔽常数减小，共振峰移向低场，如下图所示：

59

## 影响化学位移的因素

### • 6. 介质的影响

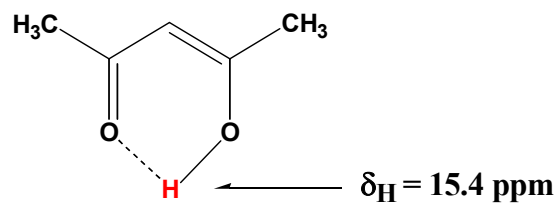
不同溶剂有不同容积导磁率，使样品分子所受的磁感强度不同，因此对化学位移值产生影响。如 $\text{CDCl}_3$ 或 $\text{CCl}_4$ 与 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 和 $\text{C}_6\text{D}_6$ ，差异较大时可达**0.5 ppm**的变化。有时可以利用溶剂效应使覆盖的峰分开，有利于结构分析。

60

## 影响化学位移的因素

### 7. 氢键的影响

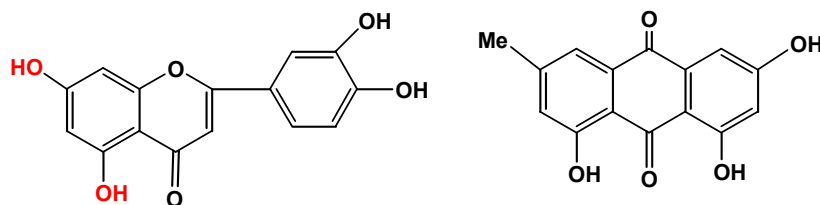
实验结果表明，无论分子内还是分子间氢键的形式，都使氢受到去屏蔽的作用，在黄酮和蒽醌类化合物中常见，如：



61

## Hydrogen-bonding

### Flavonoid and Anthraquinone



62

## 影响化学位移的因素

由于氢键的形成对化学位移的影响较大，羟基、胺基等的 $\delta$ 值在一个较大的范围内波动，其数值与样品测定时的浓度，温度有关。

如酚羟基 $\delta_{\text{H}}$  4.0~10之间，-COOH 在 $\delta_{\text{H}}$  9~12之间。

63

## 活泼氢

与O、S、N相连的氢是活泼氢。切记想看活泼氢一定选择氘代氯仿或DMSO做溶剂。在DMSO中活泼氢的出峰位置要比 $\text{CDCl}_3$ 中偏低场些。活泼氢由于受氢键、浓度、温度等因素的影响，化学位移值会在一个范围内变化。有时分子内氢键的作用会使峰型变得尖锐。后面附注一些常见活泼氢的核磁谱图。

64



## 偶合常数 $J$ (Coupling Constants)

- 自旋—自旋偶合产生峰的裂分，而每组峰中峰与峰之间的距离叫偶合常数 (Coupling constants)，用 $J$ 表示单位Hz.
- 特点：
  - (1)  $J$ 不受外磁场影响，外磁场变化， $J$ 值不变；
  - (2) 质子之间产生的偶合裂分， $J$ 值 $< 20$  Hz；

65

## 偶合常数 $J$ (Coupling Constants)

- (3) 饱和烃化合物，自旋偶合传递作用一般不超过3个化学键；
- (4) 有的相隔4个或5个键也可看到偶合裂分，相隔4个键以上的偶合裂分称远程偶合(Long-range coupling)。

66

## 偶合常数与分子结构的关系

- 根据相互干扰氢核之间相隔键数的多少，将偶合作用分为：
- **偕偶(Geminal coupling)**也称偕质子偶合，同碳质子偶合。
- **邻偶 (Vicinal coupling)**
- **远程偶合 (Long-range coupling)**

67

## 偶合常数与分子结构的关系

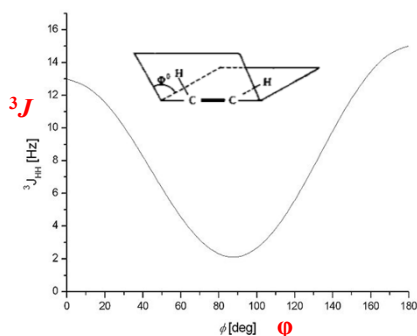
- 偶合常数的大小和两核在分子中相隔化学键的数目密切相关。
- 偶合常数随化学键数目的增加而迅速下降，因自旋偶合是通过成键电子传递的。
- 两个氢核相距四根键以上即难以存在偶合作用。
- 谱线分裂的裂距反映偶合常数 $J$ 的大小，确切地说，反映了 $J$ 的绝对值。 $J$ 是有正负号的，但在常见的谱图中往往不能确定它的符号。

68

## 2013年诺贝尔化学奖

**Karplus Equation:** 耦合常数和二面角之间关系，为确定分子结构找到了重要规律，也为后来蓬勃发展的结构生物学奠定了基础。

$${}^3J = J^0 \cos^2\varphi - 0.28 \quad (0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ) \quad {}^3J = J^{180} \cos^2\varphi - 0.28 \quad (90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ)$$



Martin Karplus (1930-)

*J. Chem. Phys.*, **30**, 11-15 (1959).

## 如何计算耦合常数

The spacing between the lines of a doublet, triplet or quartet is called the coupling constant. It is given the symbol  $J$  and is measured in units of Hertz (cycles per second). The magnitude of the coupling constant can be calculated by multiplying the separation of the lines in units (ppm) by the resonance frequency of the spectrometer in mega Hertz.

$$J \text{ Hz} = \text{ppm} \times \text{MHz (typically 300, 400, or 500 MHz)}$$

## W 型 偶 合

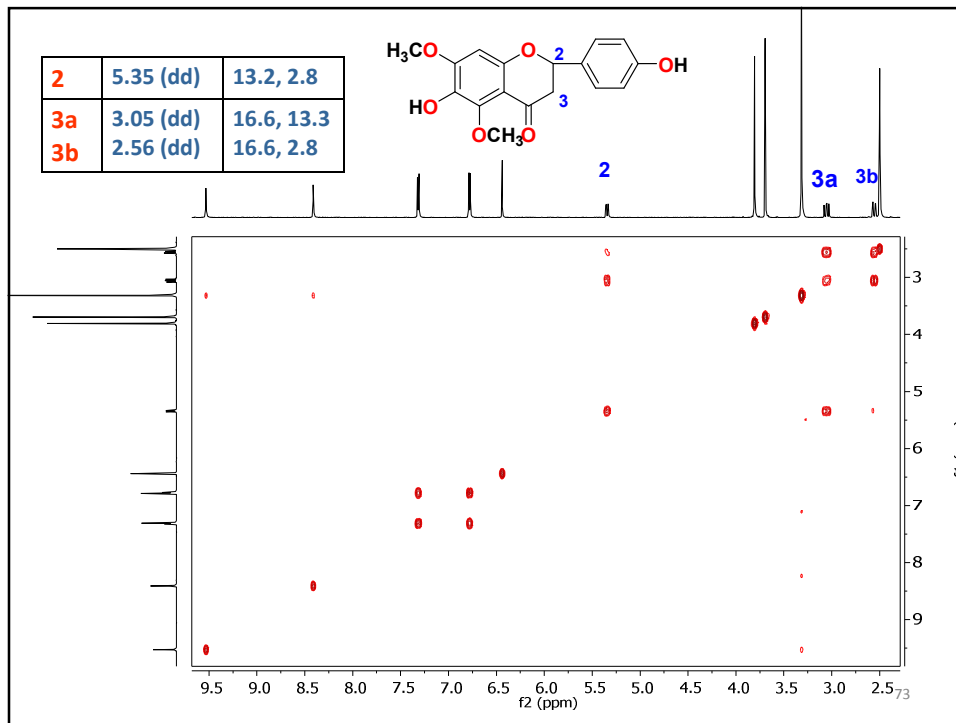
当两个氢核正好位于英文字母“w”的两端时，由于空间上很接近，而可发生远程偶合，但 $J$ 值很小，仅约为1Hz, 称W型偶合。

71

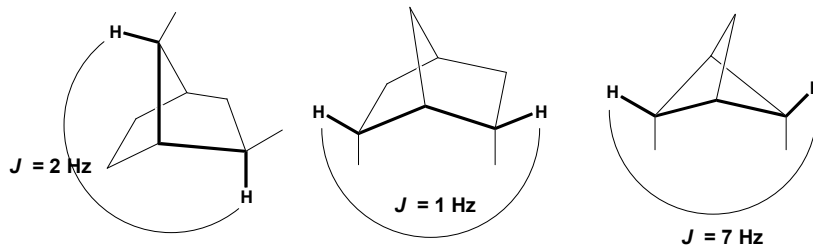
## 2 D $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 相关谱 ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY)

- COSY 谱本身为正方形，当 F1和 F2谱宽不等时则为矩形。正方形中有一条对角线（一般为左下---右上）。对角线上的峰称为对角峰（**diagonal peak**）。对角线外的峰称为交叉峰（**cross peaks**）或相关峰（**correlated peaks**）。每个相关峰或交叉峰反映两个峰组间的耦合关系。COSY 主要反映 $^3J$ 耦合关系。

72



## "W" coupling



当两个氢核正好位于英文字母“w”的两端时，由于空间上很接近，而可发生远程偶合，但J值很小，仅约为1Hz，称W型偶合。偶合常数随着环的缩小，环张力的增加而增大。

74

# 核磁共振碳谱例子

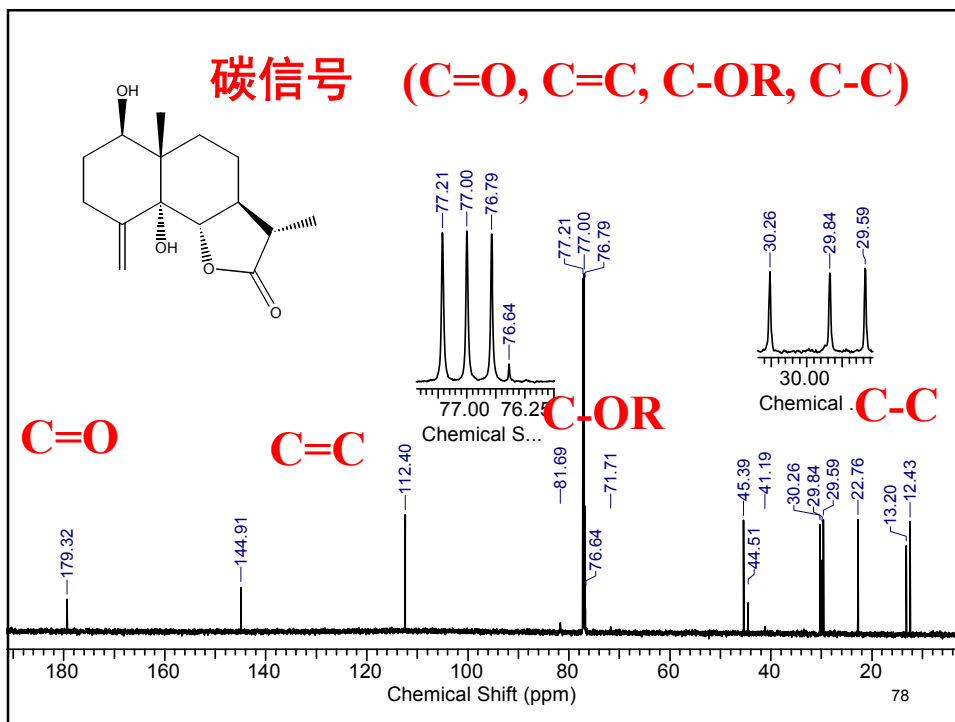
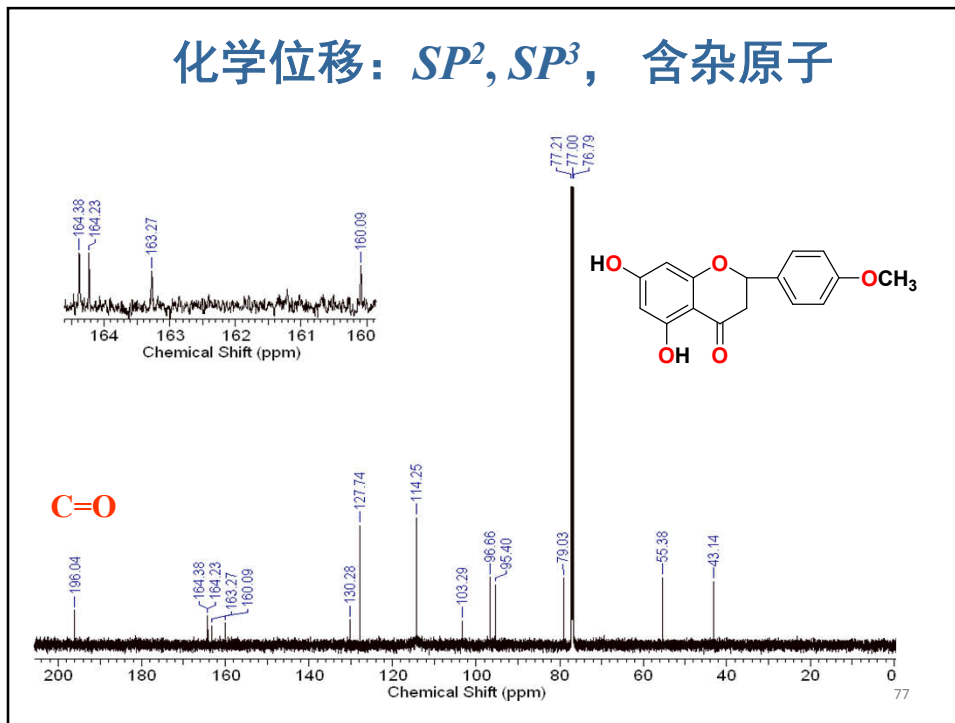
## Examples of $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra

75

# 核磁共振碳谱

$^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移是最重要的参数，它直接反映了所观察核周围的基团电子分布的情况，即核所受的屏蔽作用的大小。 $\delta_{\text{C}}$ 对核所处的化学环境很敏感， $\delta_{\text{C}}$ 的范围远比 $\delta_{\text{H}}$ 宽。分子中有不同的构型和构象时， $\delta_{\text{C}}$ 比 $\delta_{\text{H}}$ 更敏感。

76



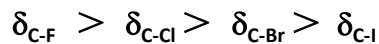
## 核磁共振碳谱

### 影响 $^{13}\text{C-NMR}$ 的化学位移的因素

1. 杂化:  $\delta_{\text{C}}$  值受碳原子杂化的影响, 其次序与  $\delta_{\text{H}}$  平行。

一般情况是:  $\delta_{\text{sp}^3} < \delta_{\text{sp}} < \delta_{\text{sp}^2}$

2. 吸电子基团极其密集性: 吸电子基团的诱导效应使  $\delta_{\text{C}}$  核去屏蔽, 电负性愈强, 去屏蔽效应愈大, 吸电子基团愈多, 位移也愈大



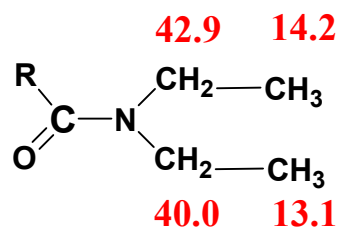
79

## 核磁共振碳谱

### 影响 $^{13}\text{C-NMR}$ 的化学位移的因素

3. 构型的影响: 构型不同  $\delta_{\text{C}}$  值也不相同。

在烯烃的顺反异构中, 烯碳的  $\delta_{\text{C}}$  相差 1-2 ppm, 顺式在较高场。与烯碳相连的饱和碳的  $\delta_{\text{C}}$  相差要多些, 约 3-5 ppm, 顺式也在高场。



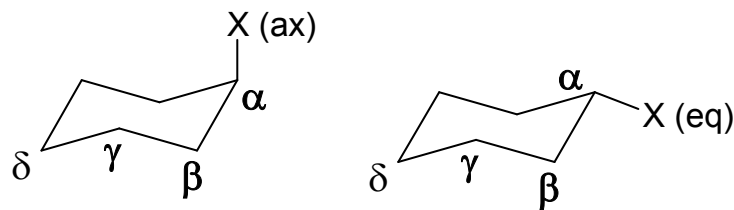
80



## 核磁共振碳谱

影响  $^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移的因素

4. 环己烷上的取代基处于直立(ax)或平伏(eq)对与 $\delta_c$ 值影响也不相同。



81

## 核磁共振碳谱

影响  $^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移的因素

5. 介质、溶剂的影响：不同的介质可使 $\delta_c$ 值变化几个ppm, 甚至10 ppm以上。

分子中有可解离的基团，在不同的PH值下，可使 $\delta_c$ 值有明显的变化。

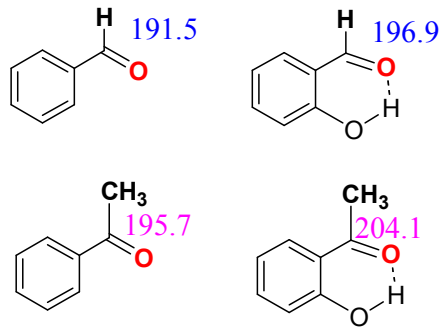
如分子中有： $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ 等

82

## 核磁共振碳谱

影响  $^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移的因素

5. 氢键的影响：特别是分子内氢键，对有关的碳原子的 $\delta_{\text{C}}$ 值也有影响。



83

## 核磁共振碳谱

影响  $^{13}\text{C}$ -NMR的化学位移的因素

6. 温度的影响：温度变化，分子状态发生变化，碳原子的 $\delta_{\text{C}}$ 值也会有变化。
7. 顺磁物质的影响：顺磁物质对NMR谱线的位移、线宽有强烈的影响。

84

## 核磁共振碳谱

- 优点:
- 1) 掌握碳原子（特别是无氢原子连接时）的信息
  - 2) 化学位移范围大（可超过200 ppm）
  - 3) 可确定碳原子级数
  - 4) 准确测定弛豫时间，可帮助指认碳原子

难点: 灵敏度低、信噪比差

$^{13}\text{C}$ 天然丰度: 1.1%;  $S/N \propto \gamma^3$ ,  $\gamma_{\text{C3}}/\gamma_{\text{H3}} \approx 1/64$   
 （在同等实验条件下是氢谱的1/6000）

$^{13}\text{C}$ 谱中最重要的信息是化学位移 $\delta$

85

## 核磁共振碳谱的解析

解析步骤:

- 1) 区分出杂质峰、溶剂峰，不要遗漏季碳的谱线;
- 2) 计算不饱和度
- 3) 分子对称性的分析: 若谱线数目少于元素组成式中碳原子的数目，说明分子有一定的对称性;
- 4) 碳原子级数的确定（活泼氢数目的确定）;
- 5) 碳原子 $\delta$ 值的分区: 饱和区、不饱和区、杂原子区、羰基区
- 6) 推出结构单元，组合可能的结构式;
- 7) 对推出的结构进行碳谱指认。

86

## 二维谱—HMQC and HMBC

- ◆ **HMQC** ( $^1\text{H}$  检测的异核多量子相干实验,  $^1\text{H}$  Detected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)
- ◆ **HSQC** ( $^1\text{H}$  检测的异核单量子相干实验,  $^1\text{H}$  Detected Heteronuclear Single Quantum Coherence) 谱。
- ◆ **HMBC** ( $^1\text{H}$  检测的异核多键相关实验,  $^1\text{H}$  Detected Heteronuclear Multiple Bone Correlation 或 Long Range Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) 谱: 反映的是相隔2个和3个键的碳氢之间的相关信息, 而中间隔的原子可以是碳, 也可以是氧、氮等其他杂原子。

87

## 波谱法特点

- ◆ (1) 样品用量少, 一般来说2-3 mg即可 (最低可少到<1 mg) ;
- ◆ (2) 除质谱外, 其它方法无样品消耗, 可回收再使用;
- ◆ (3) 省时、简便
- ◆ (4) 配合元素分析 (或高分辨质谱), 可以准确地确定化合物的结构

88

## 综合解析谱图的一般程序

1. 确定样品的纯度。
2. 确定分子式。**确定分子式的方法有：**
  - (1) 质谱法测定未知物的分子量，结合元素分析结果可以计算出化合物的分子式。
  - (2) 根据高分辨质谱给出的分子离子的精确质量数，查Beynon表或Lederberg表计算得出，也可根据低分辨质谱中的分子离子峰和M+1, M+2同位素峰的相对丰度比，查Beynon表来推算分子式。

89

- (3) 由核磁共振 $^{13}\text{C}$ -NMR宽带去偶谱的峰数和峰的强度估算碳原子数，结合分子量，判断分子对称性。由偏共振去偶谱或DEPT谱得到与各碳相连的氢原子数，由 $^1\text{H}$ -NMR的积分曲线高度比也可识别各基团含氢数目比，确定化合物分子式。

可通过元素定性分析确定分子中是否含有杂原子，如含有N、S、X（卤素）等元素，还需测定其含量。分子是否含氧，可从红外光谱含氧基团（OH、C=O、C-O等）的吸收峰判断。

90

3. 计算化合物的不饱和度。计算不饱和度对判断化合物类型很有必要。如不饱和度在1~3之间, 分子中可能含有C=C、C=O或环, 如不饱和度 $\geq 4$ , 分子中可能有苯环。

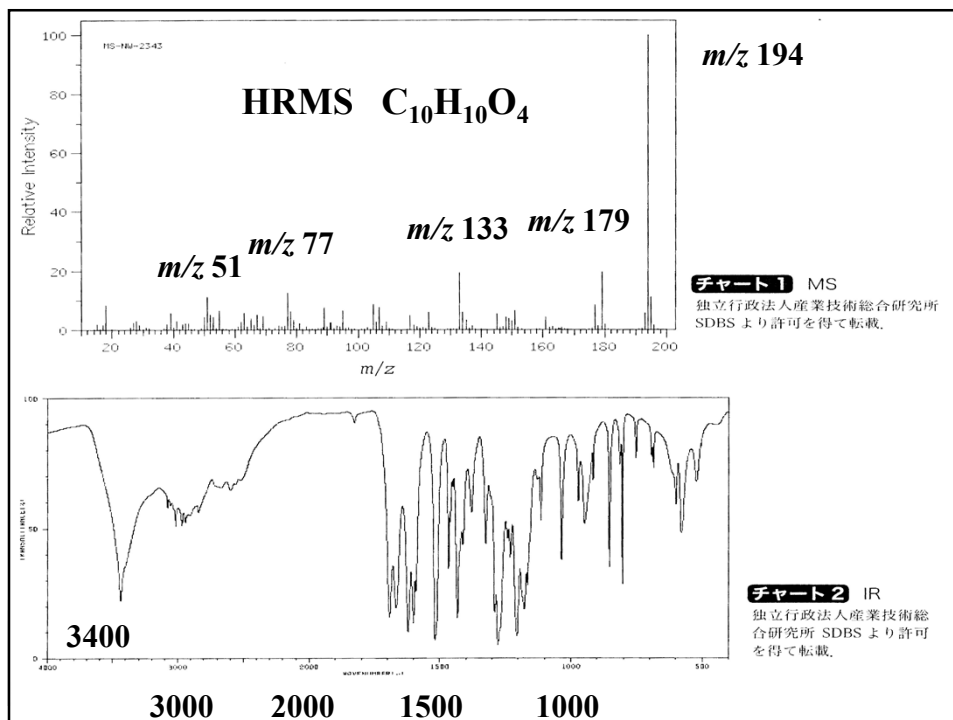
4. 结构单元的确定。

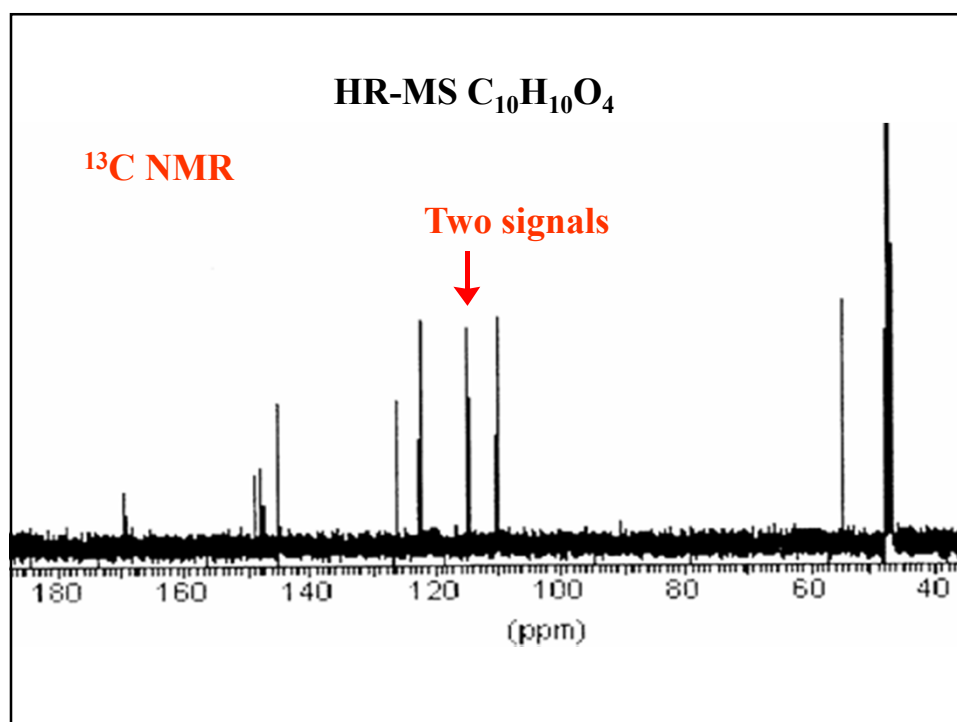
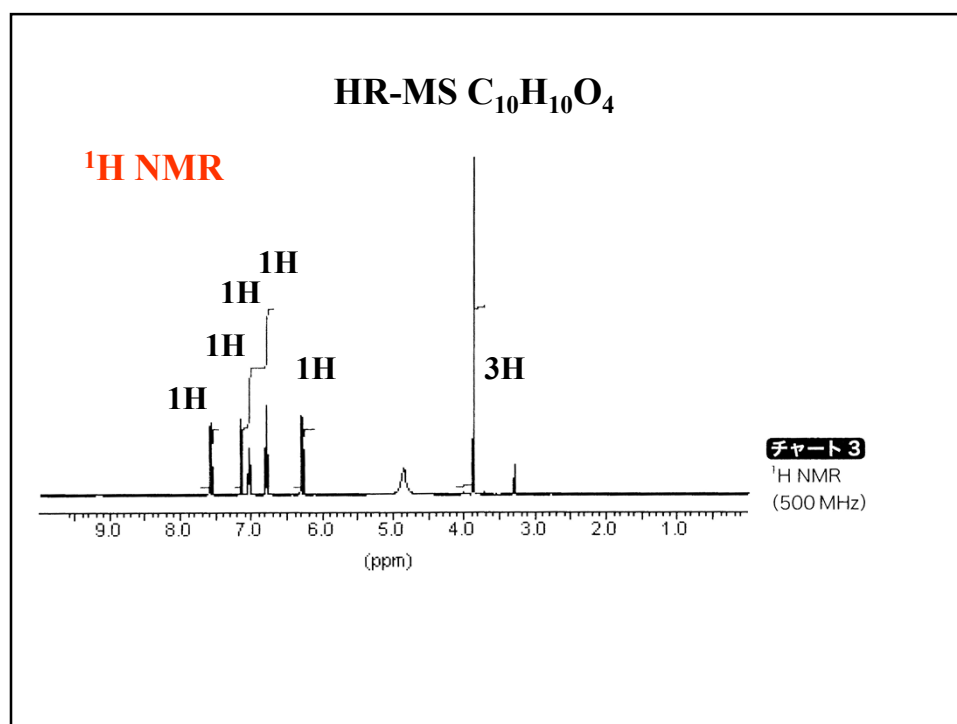
5. 可能结构式的推导。

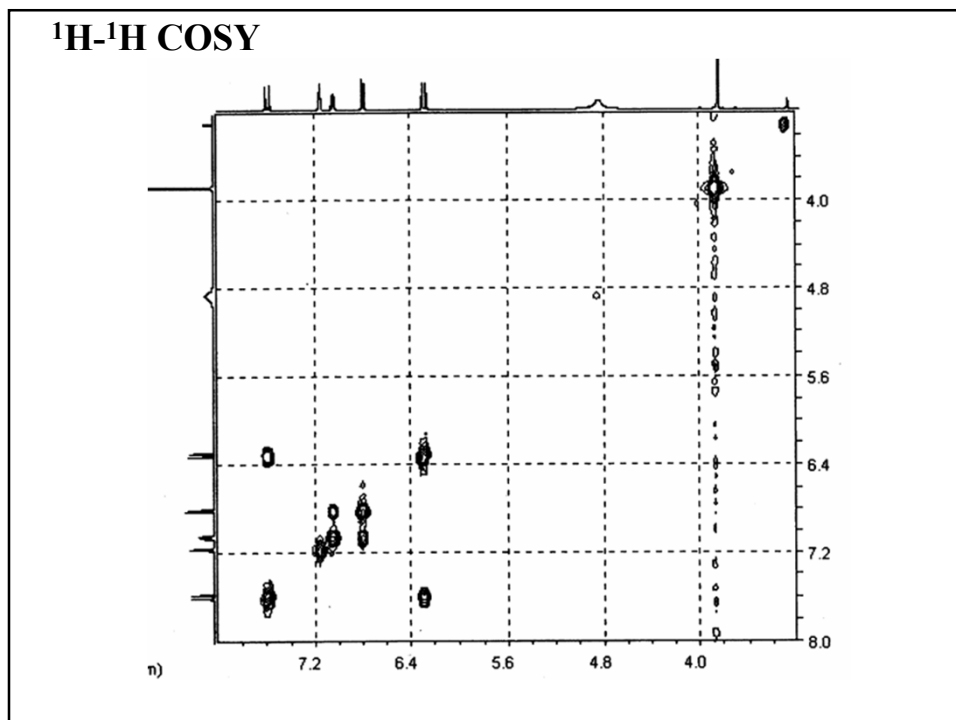
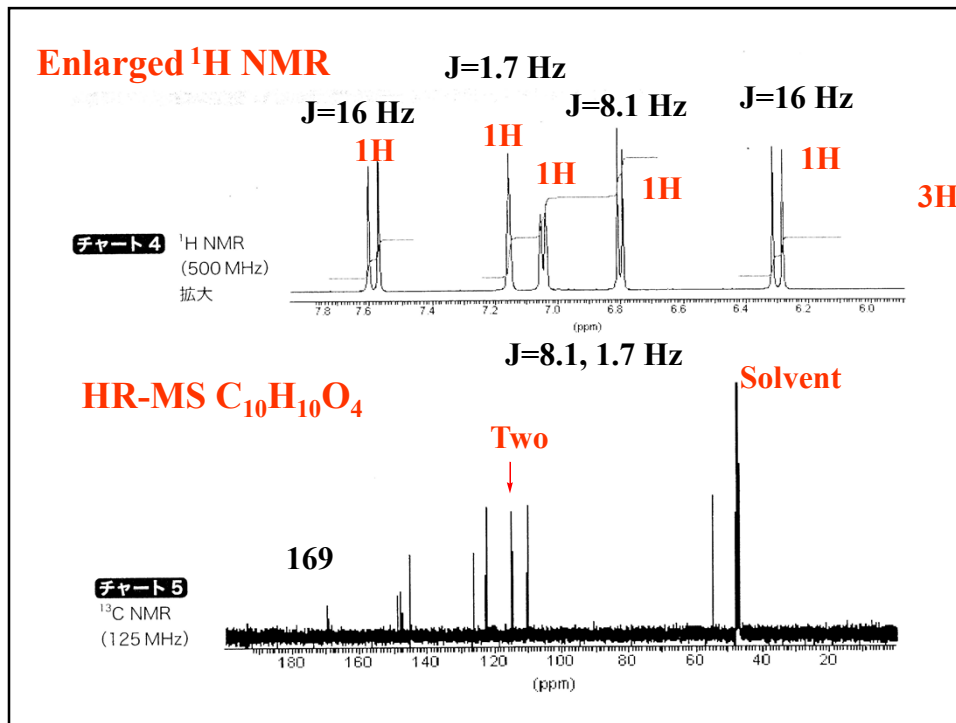
6. 化合物的确定。

7. **验证: 推出的结构和任何一个数据有矛盾说明结论都很可能是错误的。**

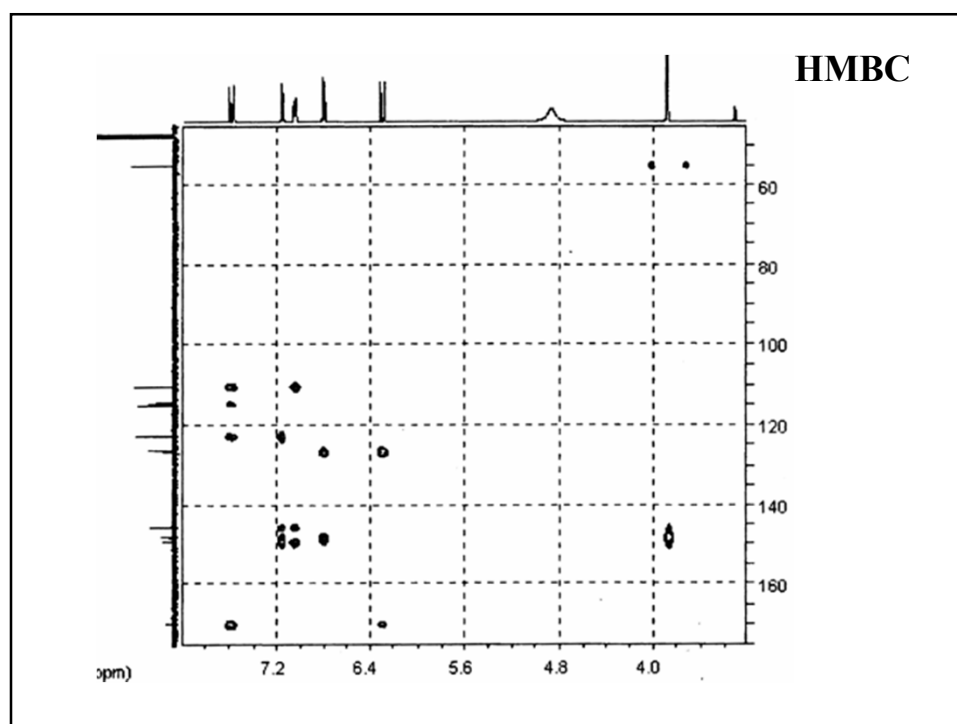
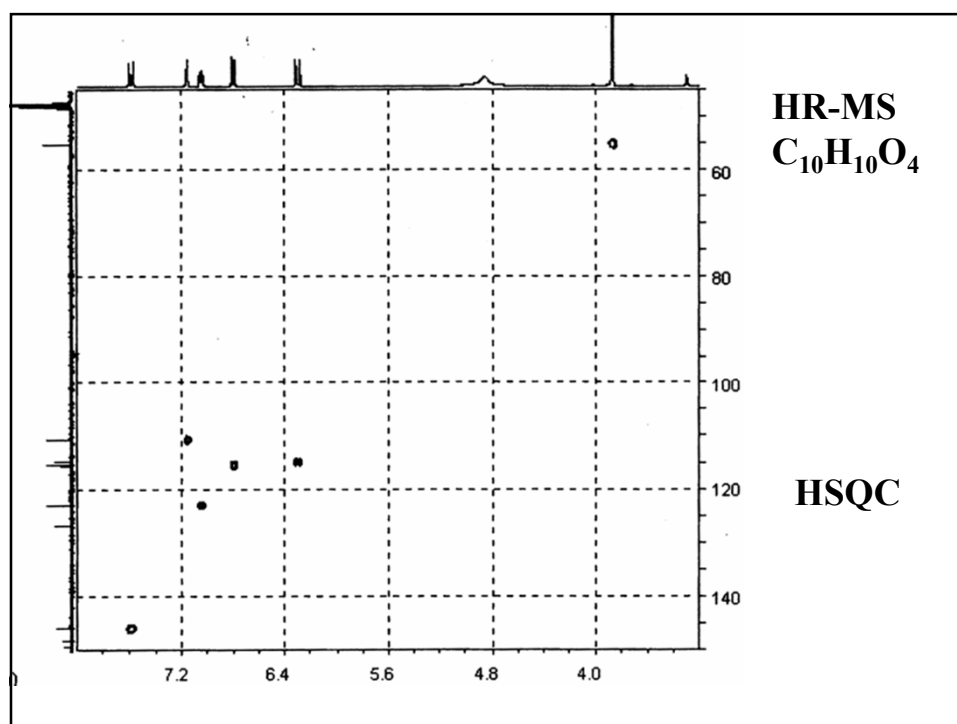
91

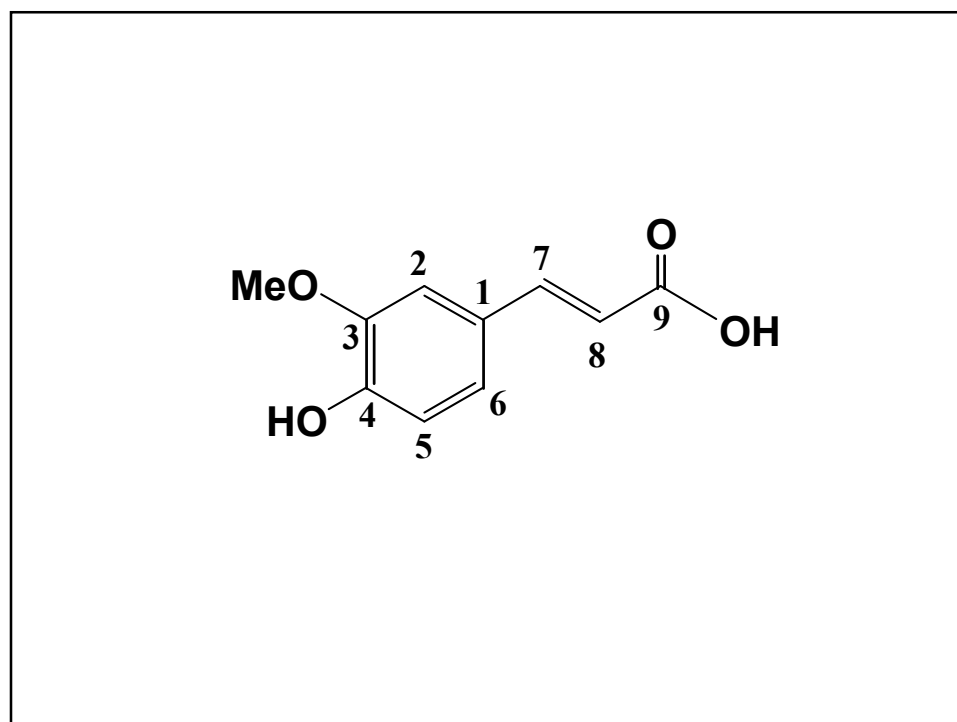
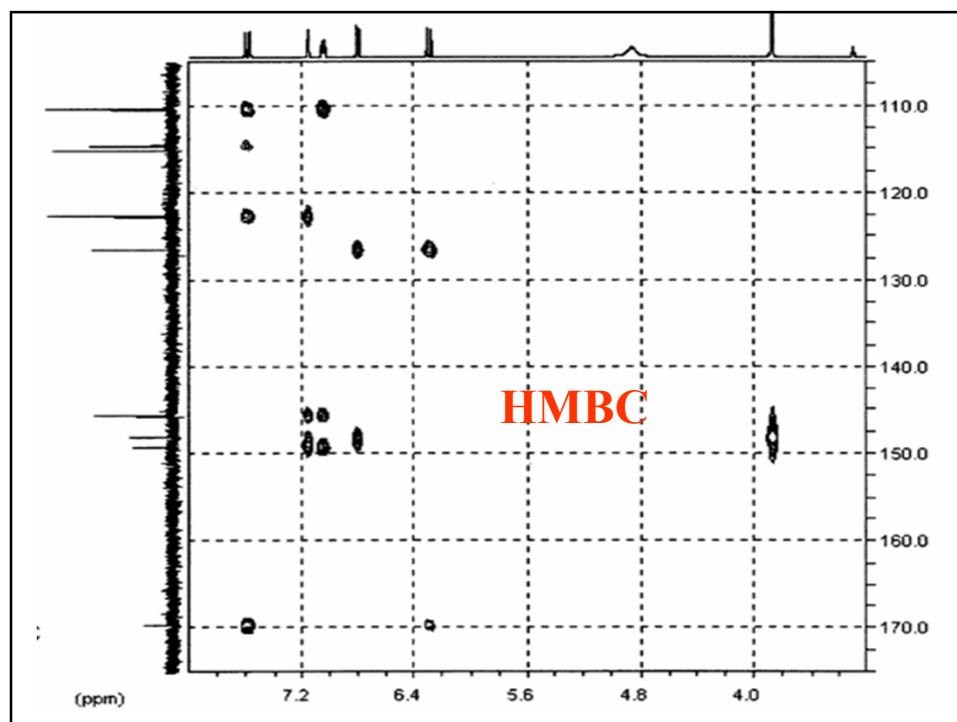


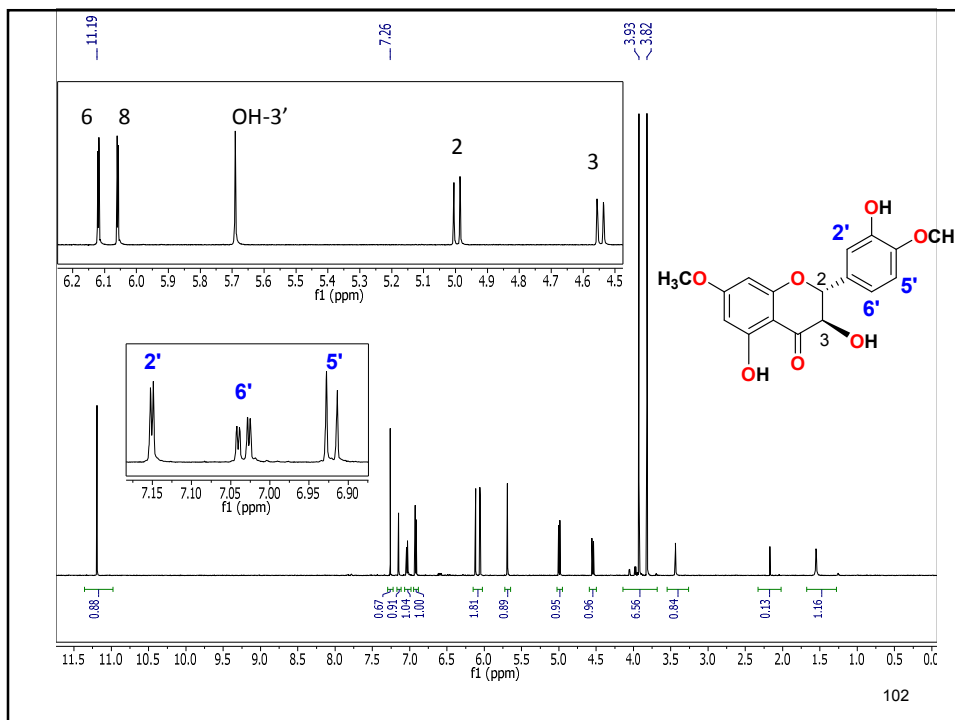
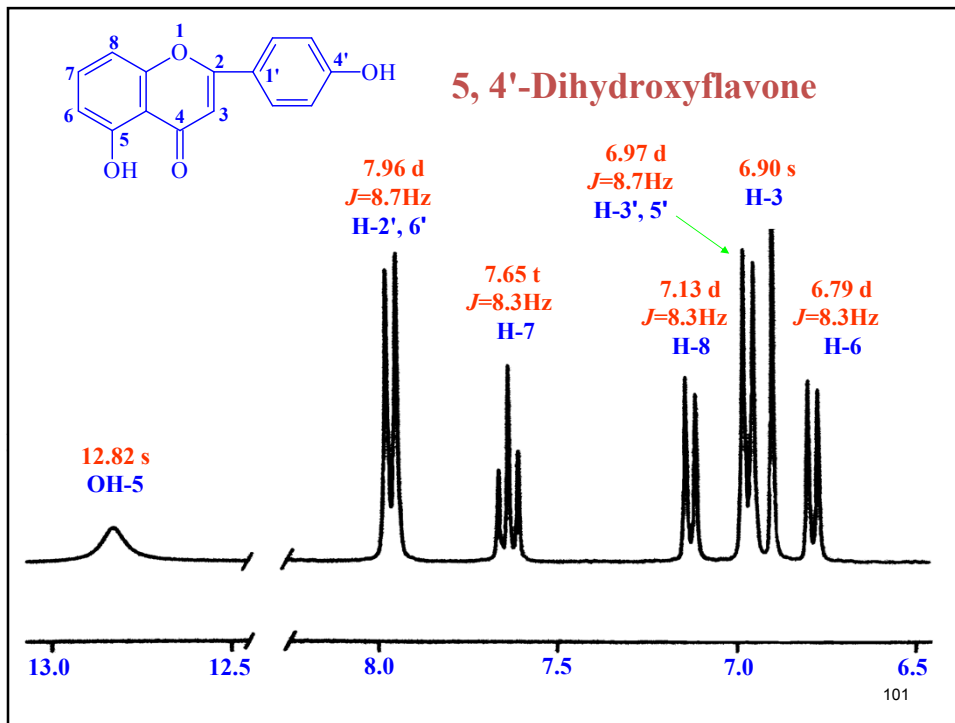


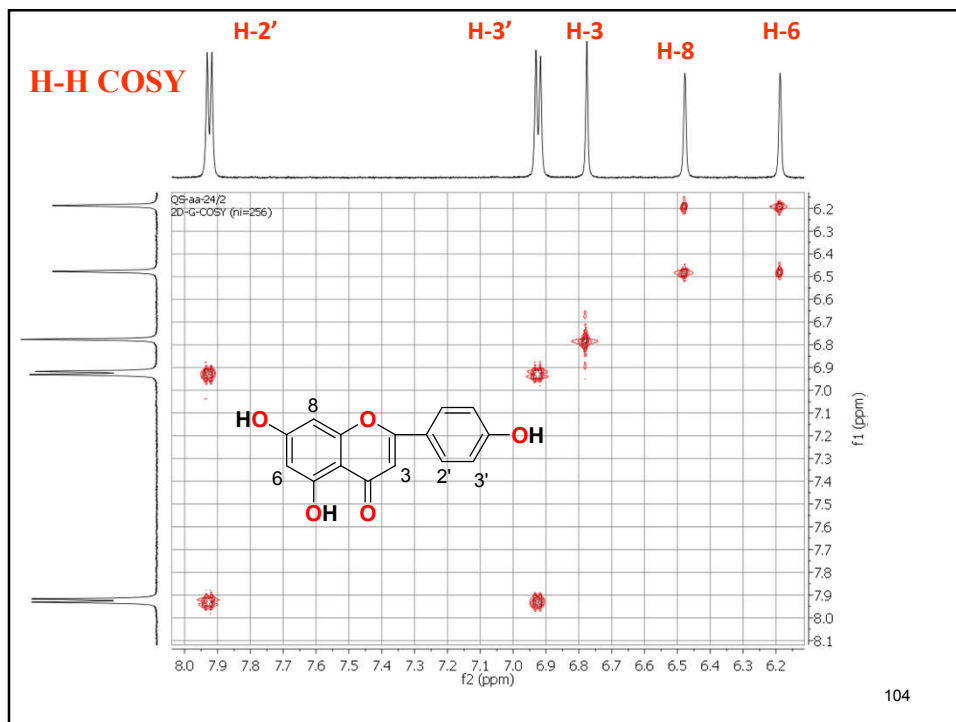
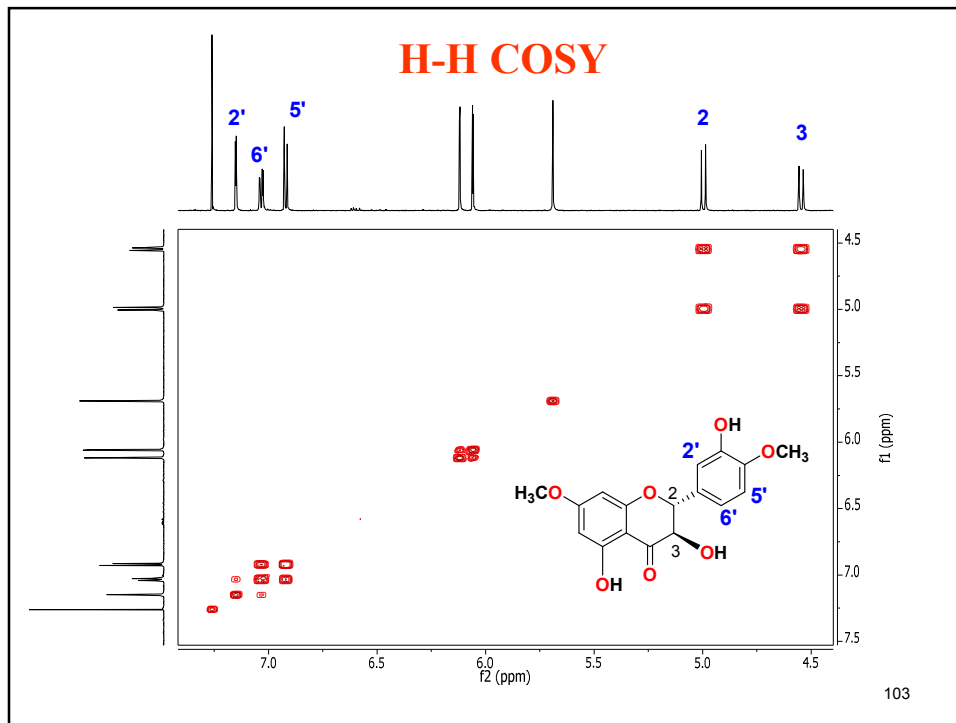


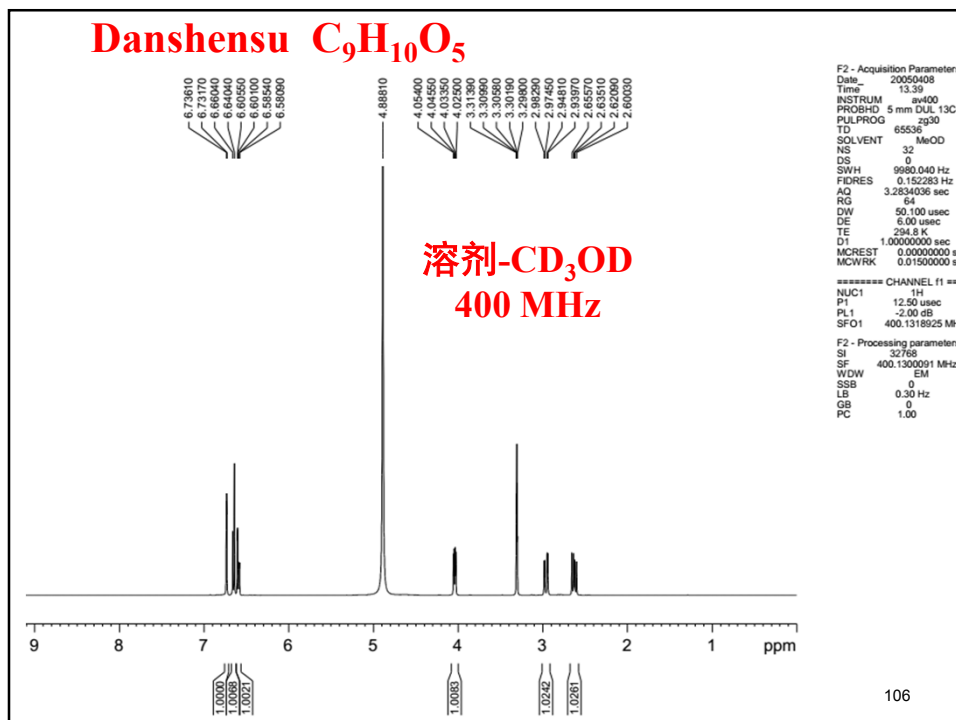
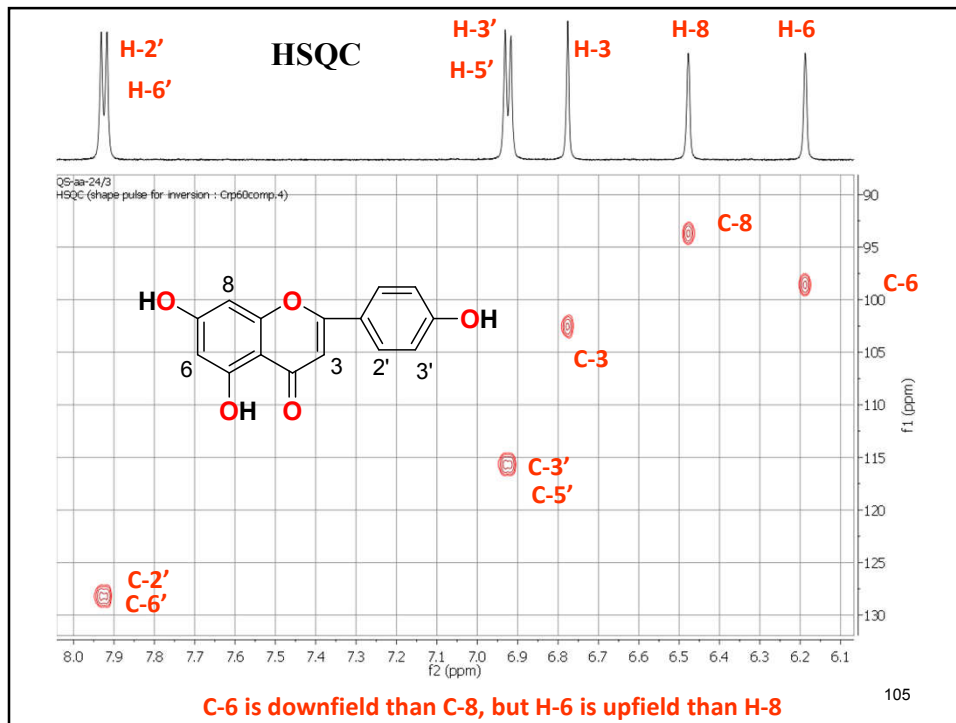


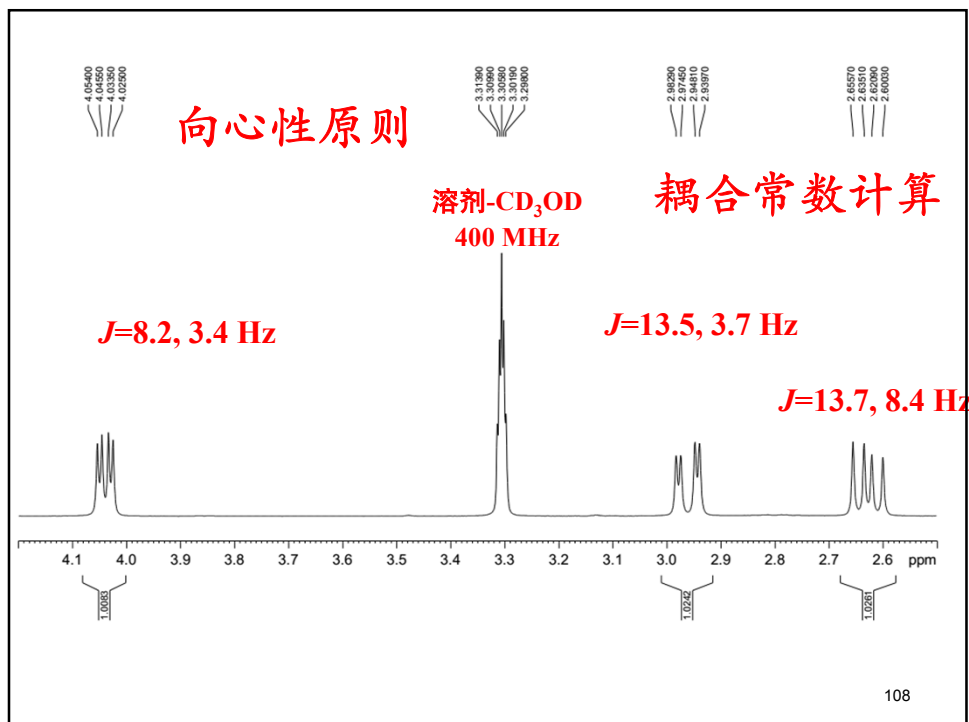
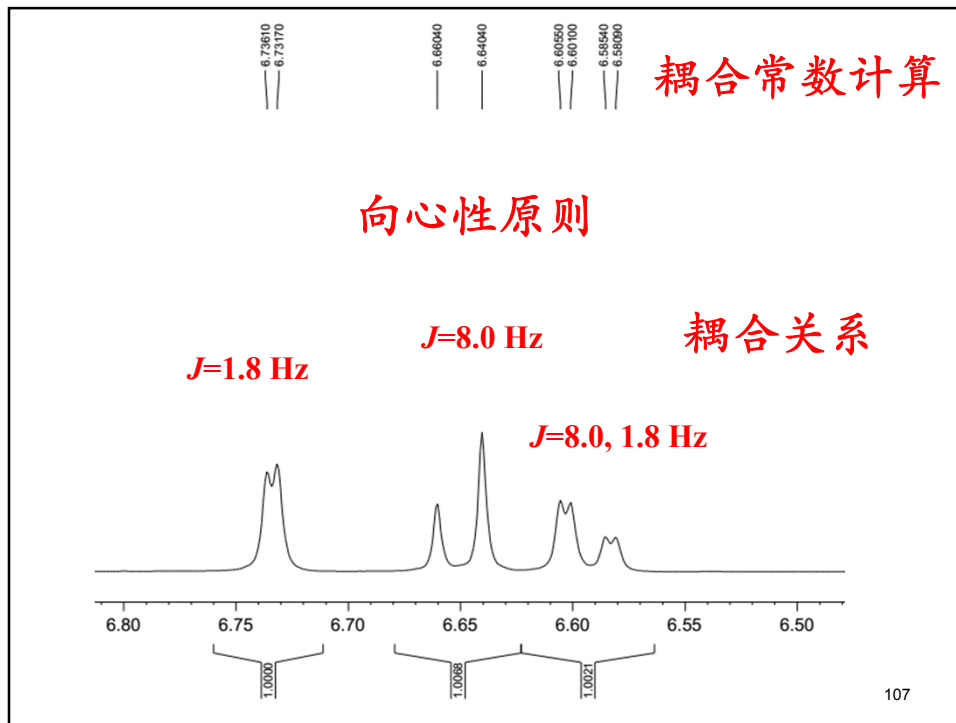


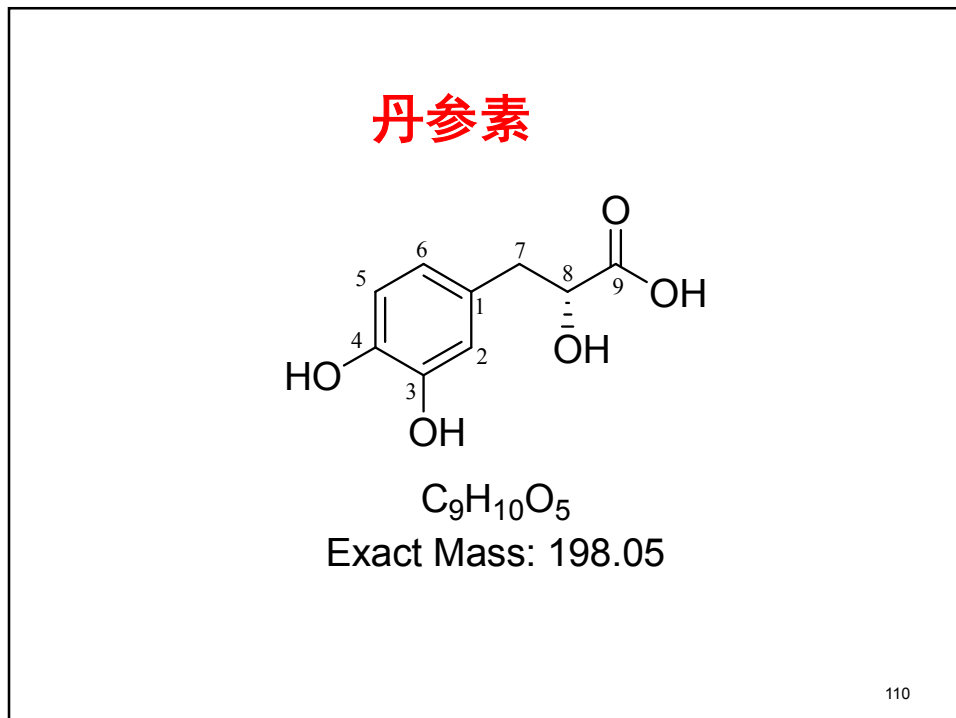
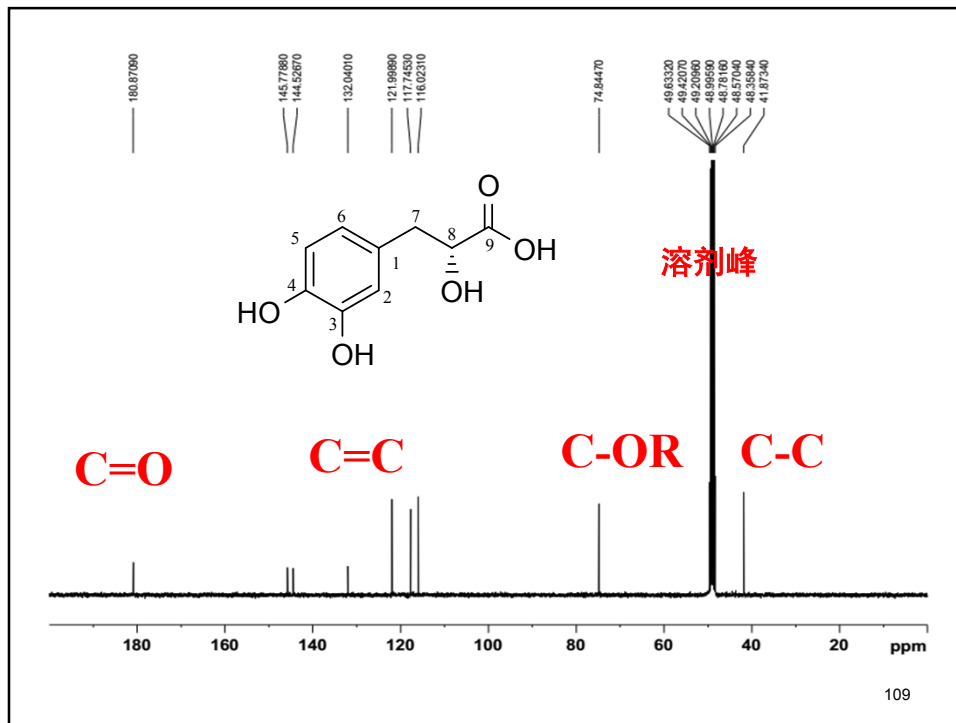


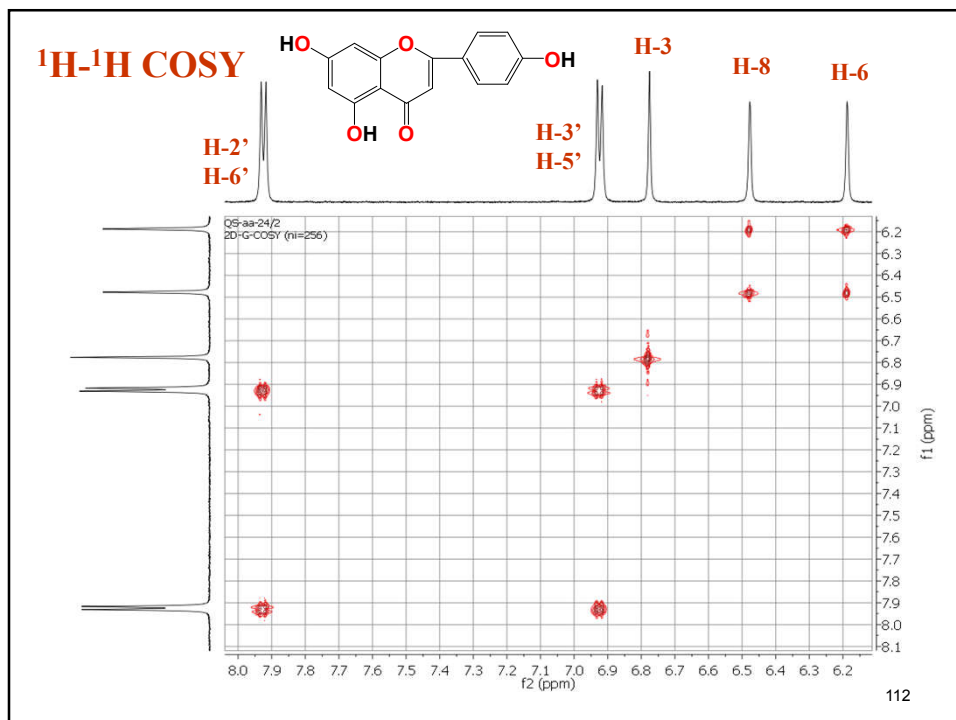
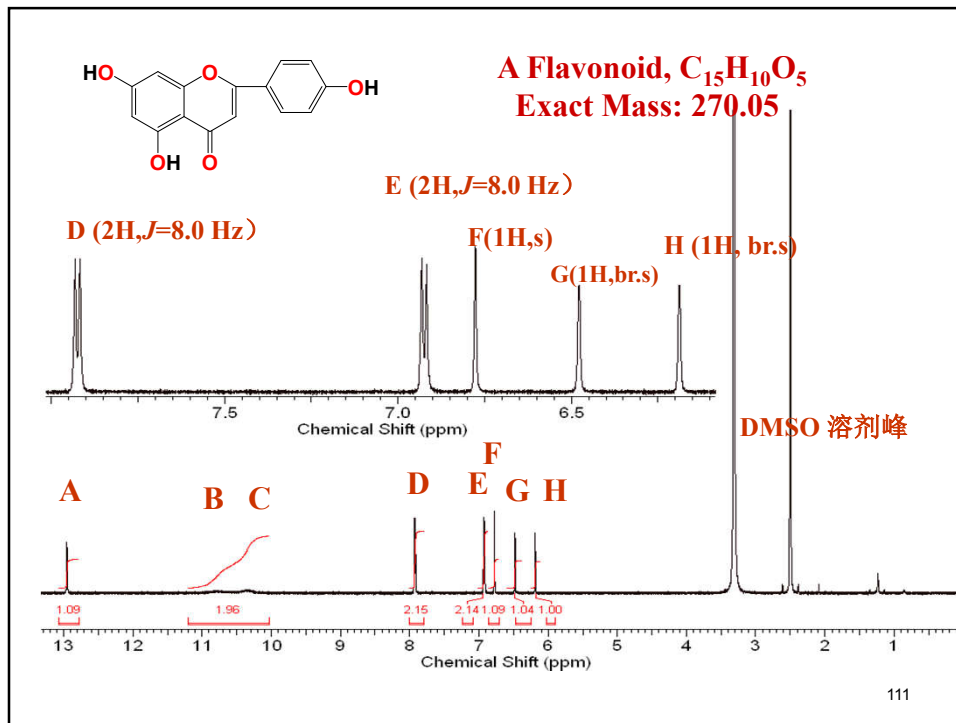




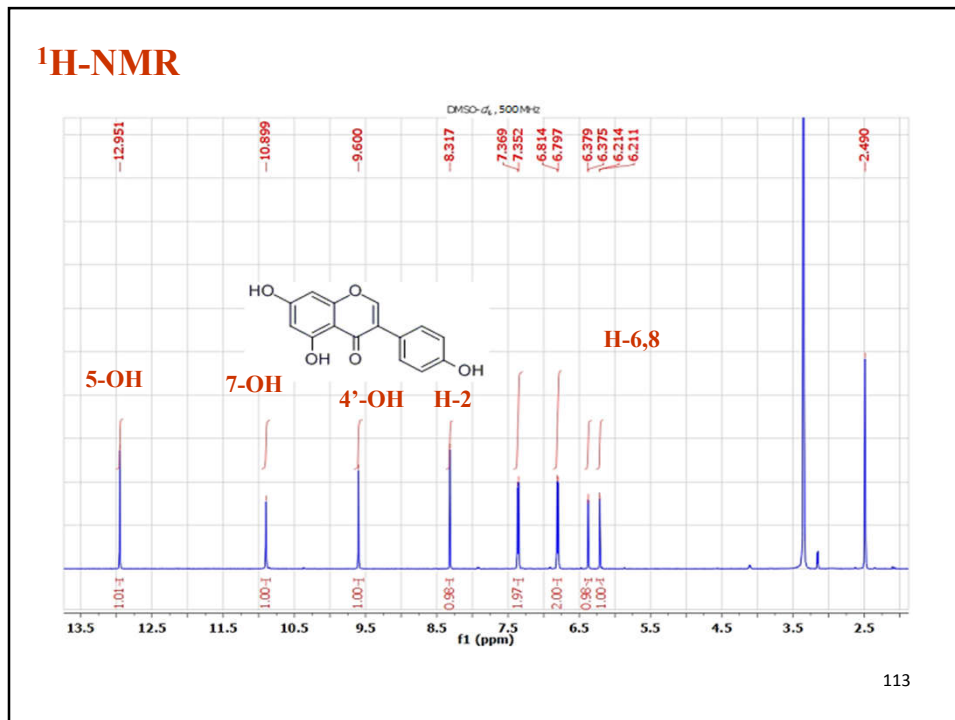












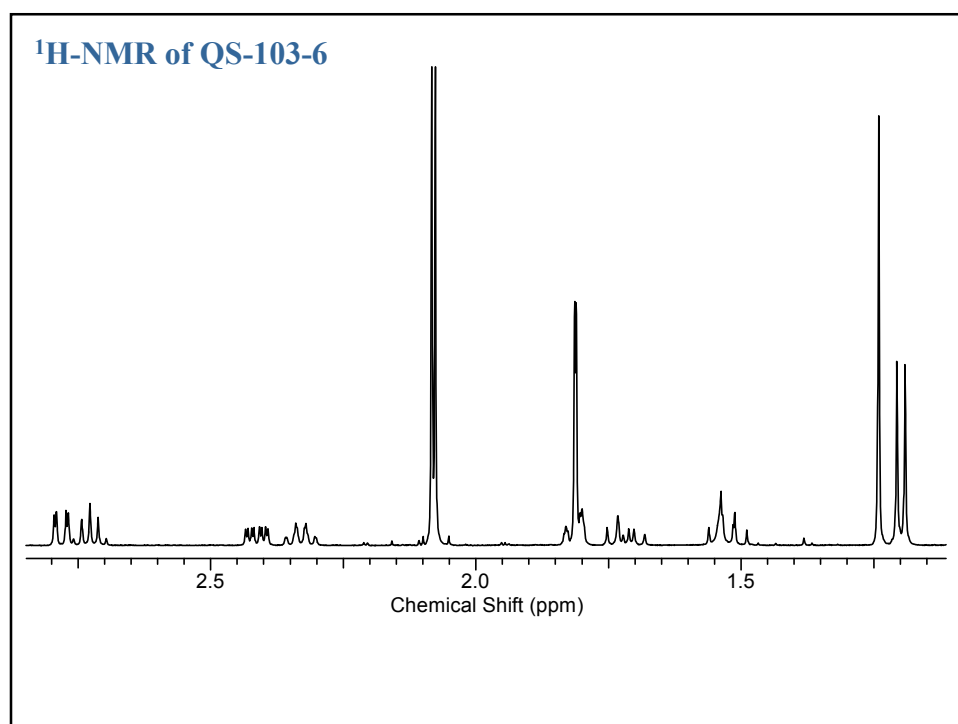
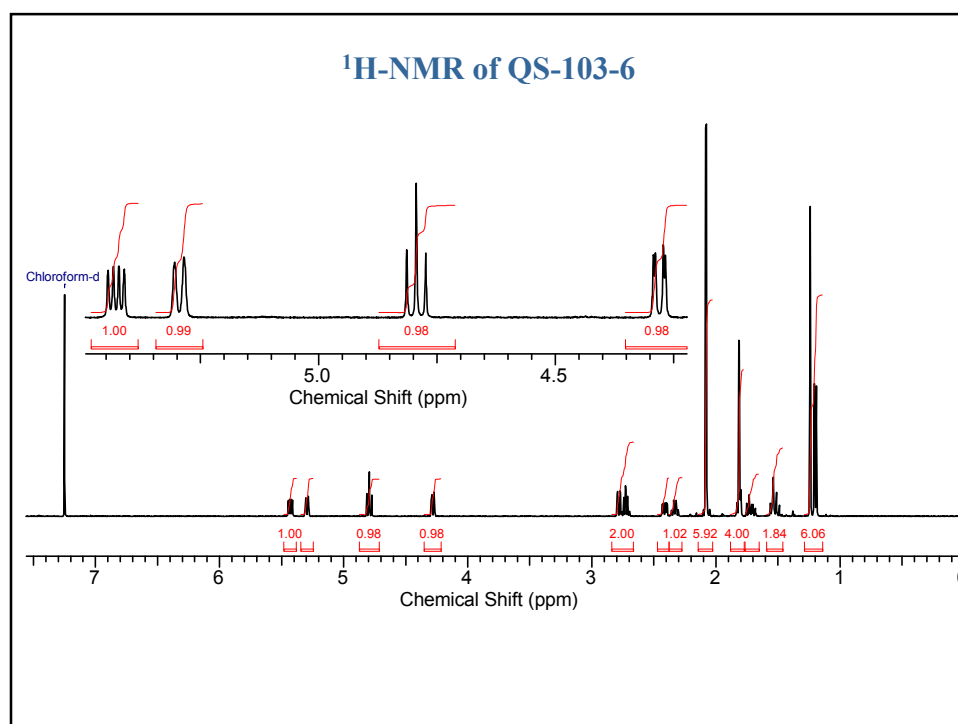
## Question 1

A compound labeled QS-103-6 has been extracted from a medicinal plant.

From MS, the molecular formula was established as:



The compound (4.1 mg) was dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and various NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC, HMBC, NOESY) were obtained. Establish the structure and the relative stereochemistry of this compound.

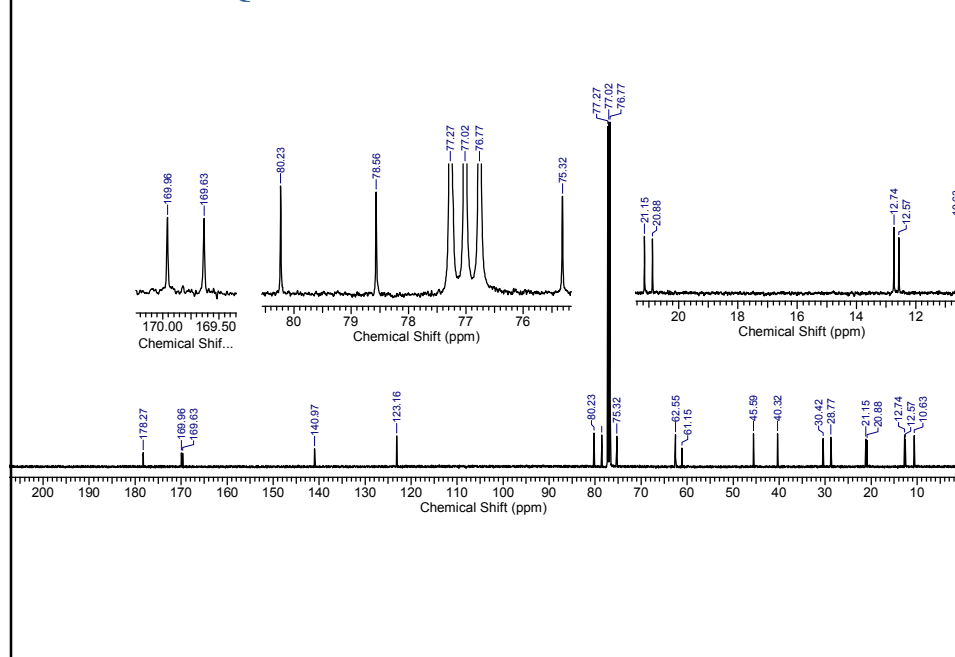


## Line listing H-NMR of QS-103-6

No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.191	595.48	0.3326
2	1.206	603.18	0.3386
3	1.241	620.42	0.7906
4	1.489	744.58	0.0283
5	1.512	755.95	0.0610
6	1.515	757.60	0.0382
7	1.535	767.51	0.0563
8	1.538	769.07	0.0996
9	1.561	780.44	0.0330
10	1.682	840.78	0.0205
11	1.702	850.96	0.0300
12	1.712	855.91	0.0304
13	1.722	861.13	0.0191
14	1.732	866.18	0.0548
15	1.752	876.26	0.0332
16	1.800	900.02	0.0673
17	1.804	901.85	0.0602
18	1.811	905.52	0.4467
19	1.814	906.89	0.4489
20	1.827	913.40	0.0269
21	1.830	915.15	0.0349
22	1.834	916.89	0.0221
23	2.051	1025.55	0.0173
24	2.077	1038.30	1.0000
25	2.083	1041.69	0.9919
26	2.099	1049.76	0.0167
27	2.304	1151.92	0.0163
28	2.320	1160.26	0.0401
29	2.323	1161.64	0.0325
30	2.340	1169.80	0.0416

No.	(ppm)	(Hz)	Height
31	2.392	1196.12	0.0307
32	2.397	1198.32	0.0344
33	2.404	1201.80	0.0331
34	2.408	1204.00	0.0343
35	2.418	1209.23	0.0328
36	2.423	1211.43	0.0326
37	2.430	1214.92	0.0319
38	2.434	1217.12	0.0297
39	2.712	1356.04	0.0514
40	2.728	1363.84	0.0772
41	2.743	1371.54	0.0478
42	2.768	1384.20	0.0597
43	2.773	1386.40	0.0643
44	2.791	1395.48	0.0625
45	2.795	1397.58	0.0559
46	4.267	2133.58	0.0529
47	4.271	2135.78	0.0616
48	4.288	2144.12	0.0548
49	4.293	2146.32	0.0529
50	4.774	2387.04	0.0542
51	4.794	2397.03	0.1136
52	4.814	2407.03	0.0574
53	5.285	2642.42	0.0511
54	5.411	2705.79	0.0408
55	5.423	2711.38	0.0435
56	5.434	2717.16	0.0431
57	5.446	2722.84	0.0401
58	7.250	3625.09	0.5647

## C-13 NMR of QS-103-6



**Line Listing C13**

No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	10.630	1336.60	0.0901
2	12.568	1580.36	0.0779
3	12.736	1601.47	0.0922
4	20.884	2625.94	0.0762
5	21.151	2659.53	0.0796
6	28.772	3617.78	0.0850
7	30.424	3825.55	0.0822
8	40.319	5069.78	0.0955
9	45.593	5732.93	0.0959
10	61.151	7689.25	0.0535
11	62.548	7864.87	0.0930
12	75.317	9470.43	0.0882
13	76.767	9652.77	0.9997
14	77.019	9684.44	1.0000
15	77.274	9716.59	0.9867
16	78.564	9878.77	0.0917
17	80.232	10088.46	0.0973
18	123.155	15485.74	0.0892
19	140.973	17726.13	0.0520
20	169.632	21329.76	0.0390
21	169.956	21370.54	0.0396
22	178.268	22415.64	0.0405

**COSY of QS-103-6**