

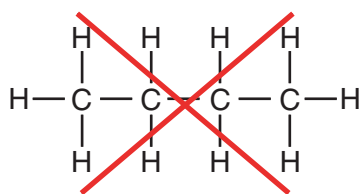
分子形状与结构
第二部分
测定分子结构

表示分子

化学家需要能够与其他化学家交流他们的工作。多年来，演化出了许多不同的绘制和命名化合物的系统。虽然化学家们或多或少已经确定了如何绘制结构，但命名它们则更为复杂。正如我们将要看到的，系统性的规则常常被搁置一旁，而采用更容易处理的名称。无论如何，我们需要先学习语言，然后才能研究化学。

描绘分子

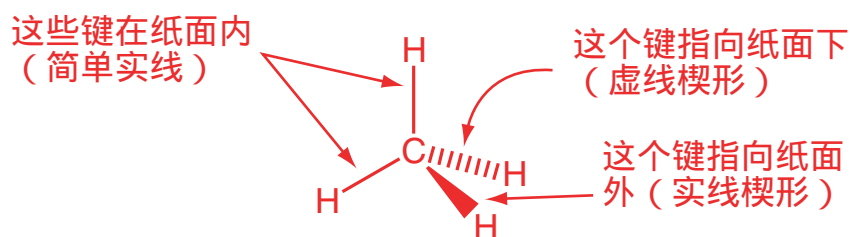
有许多不同的方法来描绘分子。例如，丁烷可以写成 C_4H_{10} 、 $CH_3(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 或以图示方式表示。我们使用哪种方式取决于我们想要展示什么。分子式 C_4H_{10} 只告诉我们元素组成——它没有告诉我们指的是哪种异构体。结构式表明了指的是哪种异构体，但没有表明分子的形状。



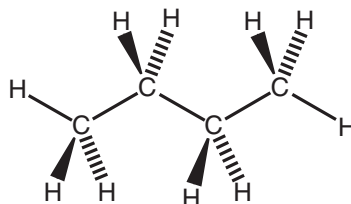
不要再这样画结构了!

此结构显示了所有原子的连接性，但对分子的三维形状具有相当大的误导性。

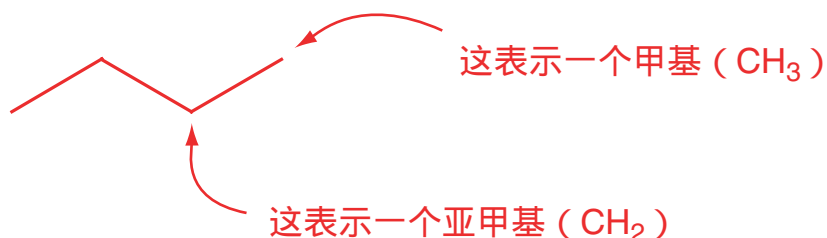
四价碳原子的结构基于四面体——甲烷可以这样画：



丁烷的详细三维表示图:



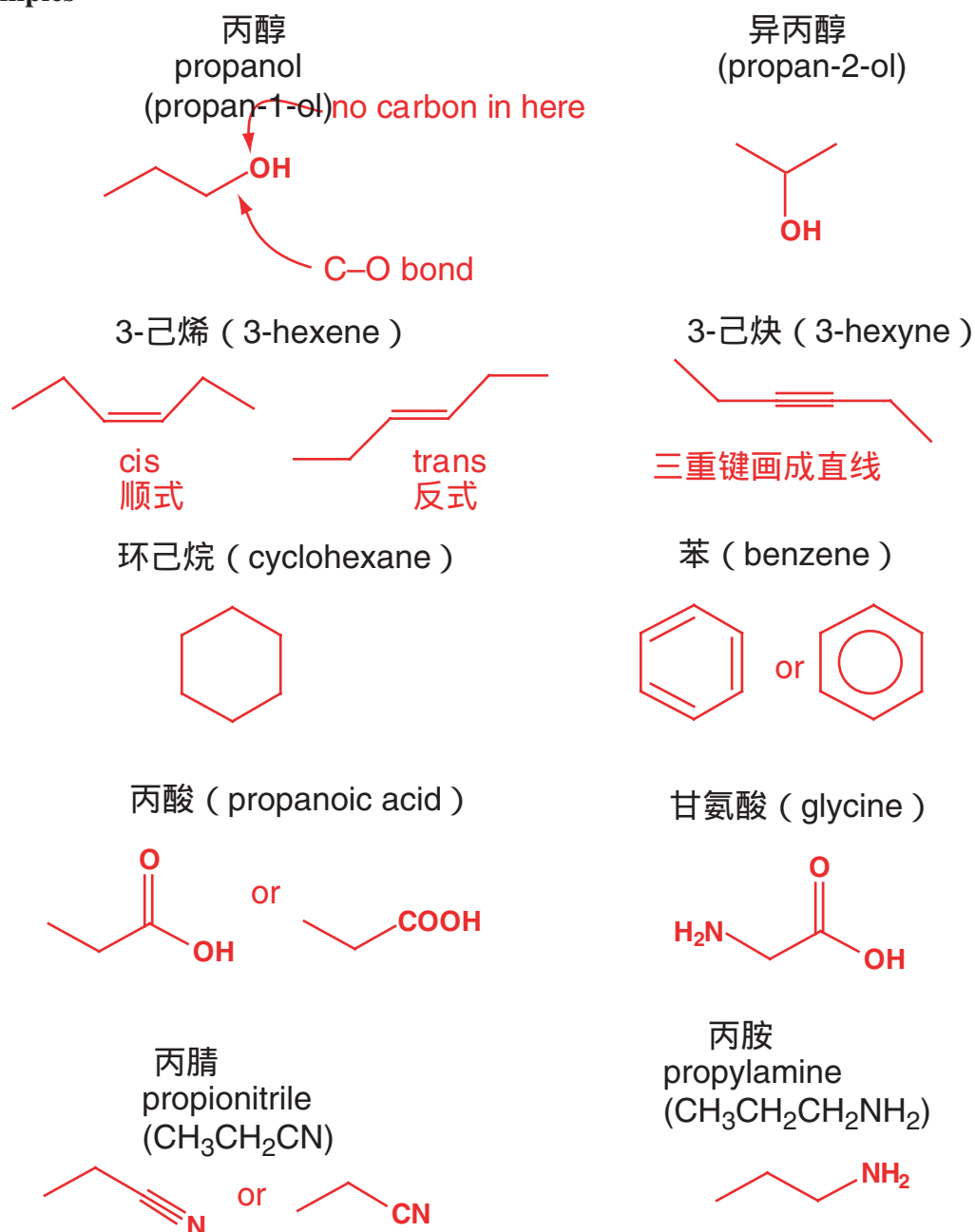
该图显示了四面体结构，但显得比较杂乱。对于更大的分子，更难看清什么是重要的，什么是不重要的。我们需要一种既能提供信息又清晰的结构表示方法。大多数化学家会这样画丁烷:



绘制有机结构指南

1. 将原子链画成锯齿形，角度为 120° ，以显示其形状。
2. 省略代表碳原子的大写字母 C（即碳原子无须写元素符号）。
3. 省略连接在碳原子上的 H 以及 C-H 键（无须画出碳原子上的 H 及 C-H 键）。
4. 画出所有其他原子，以及它们的键和连接的所有原子。
5. 一旦某个碳原子明确画出来了，则需画出连接在其上的所有其他原子。

Examples



常见缩写

一些常用基团都有缩写，便于节省书写时间：

Me = 甲基methyl, $-\text{CH}_3$

Et = 乙基ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

*n*Pr = 正丙基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

*i*Pr = 异丙基iso-propyl, 

*n*Bu = 正丁基 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$



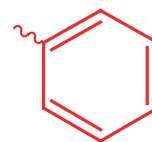
*t*Bu = 叔丁基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$



Ac = 乙酰基 $\text{CH}_3\text{CO}-$



Ph = 苯基 $-\text{C}_6\text{H}_5$

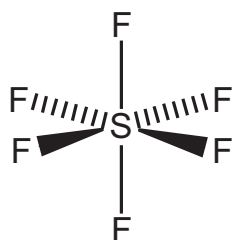


R = 任意烷基 alkyl group

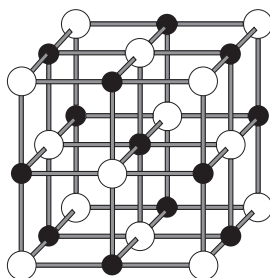
Ar = 任意芳基 aryl group
(a substituted benzene ring)

无机物分子

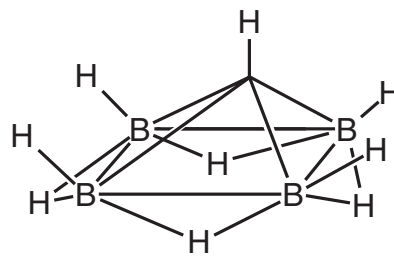
在有机结构中，连接两个原子的线代表一个键，但在无机结构中，情况并非如此。这些线表明原子以某种方式连接，但在某些情况下，它们通常只是指示结构几何形状的视觉引导。



S 上有 6 根键



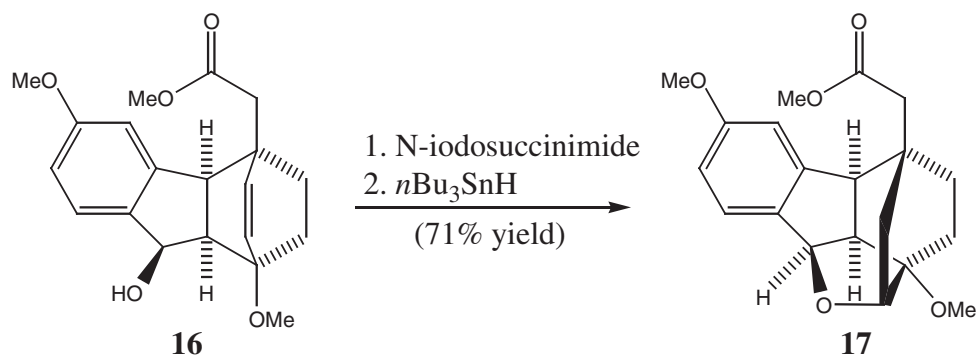
NaCl
不能说 Na & Cl 上有
6 根键



?
B 原子之间有键连么？
H 上有两根键么？

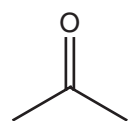
化合物命名

通常，指代一个化合物最简单的方法是画出它的结构——例如，在科学论文中，会给出结构并用数字指代，例如“**16** 以良好的总产率获得，并通过用 N-碘代丁二酰亚胺处理，随后用三正丁基锡氢化物还原，顺利转化为环醚 **17**。”

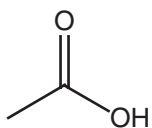


示例取自化学期刊《Tetrahedron Letters》

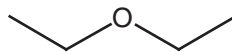
尽管如此，化学家仍然需要谈论他们使用的化学品。有一些规则书（甚至计算机程序）可以为任何化合物给出系统名称，但这些名称在实验室甚至科学论文中很少使用。在上面的例子中，使用了 N-碘代丁二酰亚胺。这不是一个系统名称，而是一个俗名。俗名更受青睐，主要是因为它们通常要短得多。非常常见的试剂的名称必须记住。



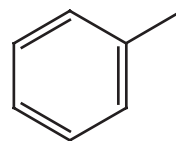
acetone
丙酮



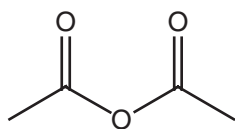
acetic acid
乙酸



(diethyl) ether
乙醚



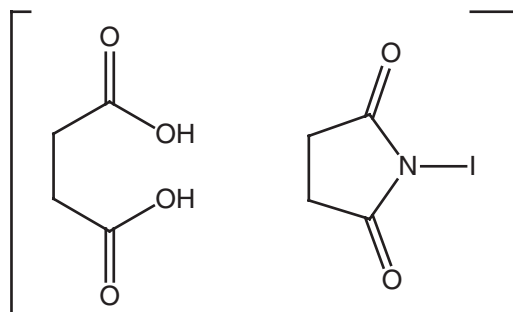
toluene
甲苯



acetic anhydride
乙酸酐



chloroform
氯仿



succinic acid
琥珀酸
丁二酸

N-iodosuccinimide
N-碘代琥珀酰亚胺
N-碘代丁二酰亚胺

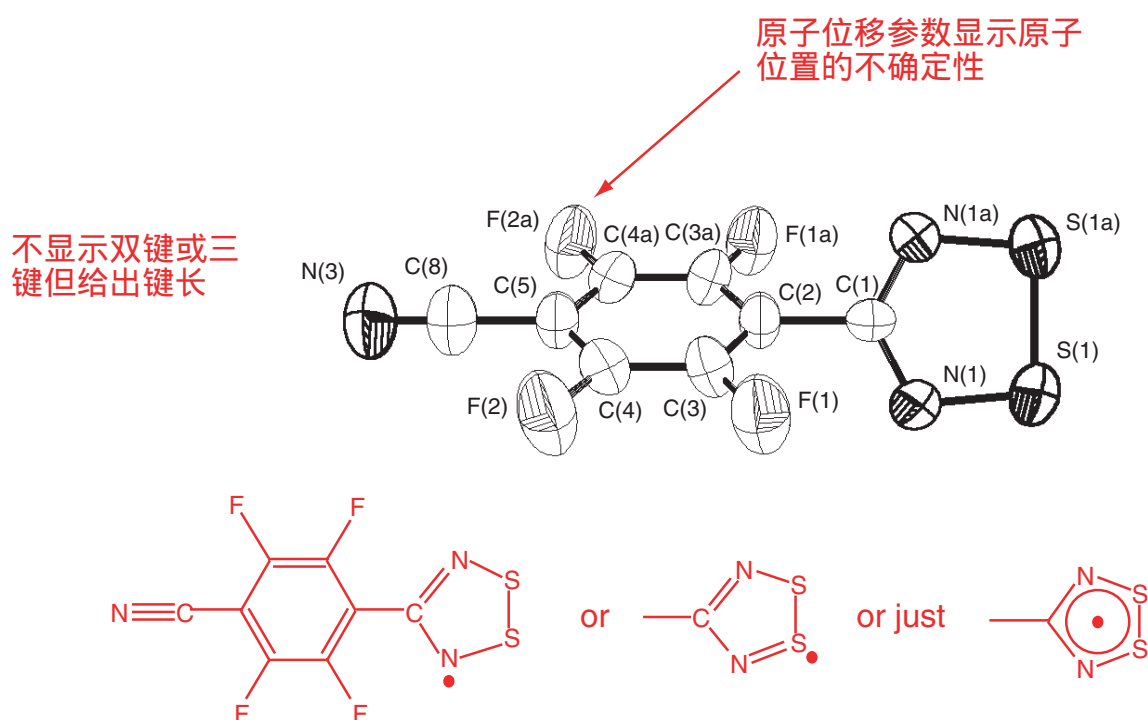
分子结构测定

化学家有一系列技术来帮助他们确定合成了什么化合物，包括 X 射线衍射 (x-ray diffraction)、核磁共振 (NMR)、红外光谱 (IR)、紫外-可见光谱 (UV-Vis)、微波光谱 (MW) 和质谱 (MS)。每种技术揭示不同的信息，并且每种技术都有其特定的优点和缺点。

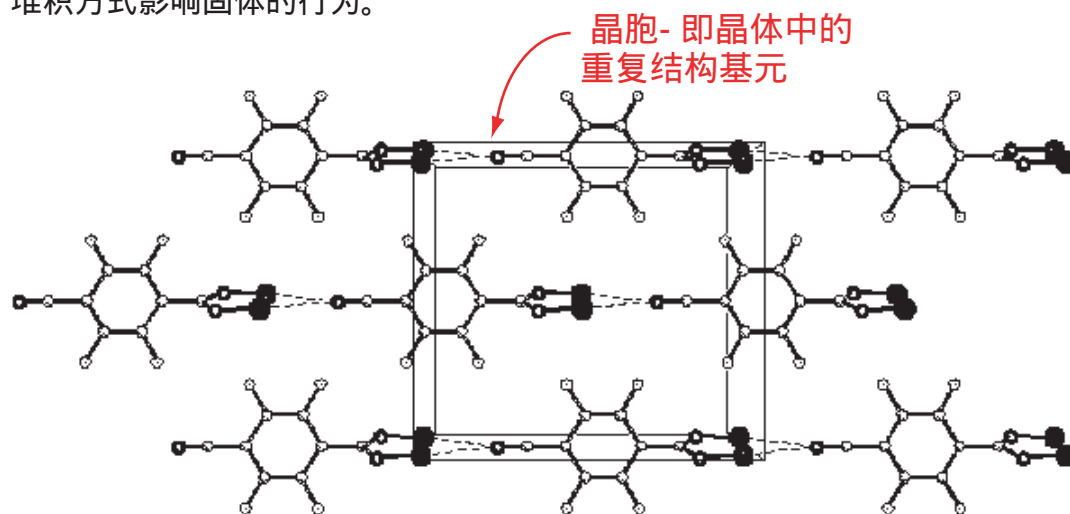
X 射线晶体学 X-ray crystallography



大多数化合物中原子间距与 X 射线的波长相当，两者都在 1 \AA (100 pm) 左右。因此，当一束 X 射线聚焦到单晶上时，光束会发生衍射。通过对这种衍射图案的仔细分析，可以推导出晶体内原子的位置。这无疑是确定晶体材料结构最强大的技术。

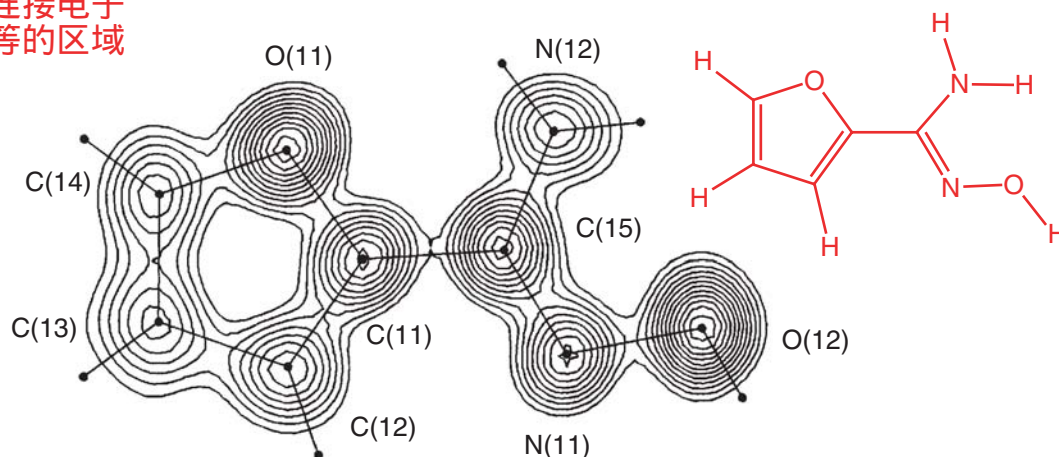


晶体结构不仅给出单个分子内的键长和键角，而且还显示了所有分子如何堆积在一起。堆积方式影响固体的行为。



X 射线通过与分子中的电子相互作用而不是与核子（质子和中子）相互作用而发生衍射。因此，该技术真正产生的是电子密度图。

等高线连接电子密度相等的区域



注意氧原子的电子密度最高！

请注意，氢原子在上面的电子密度图中没有显示出来。这在 X 射线结构中经常发现——氢原子具有的电子密度很小，因此通常难以定位。

X 射线晶体学的优点和缺点

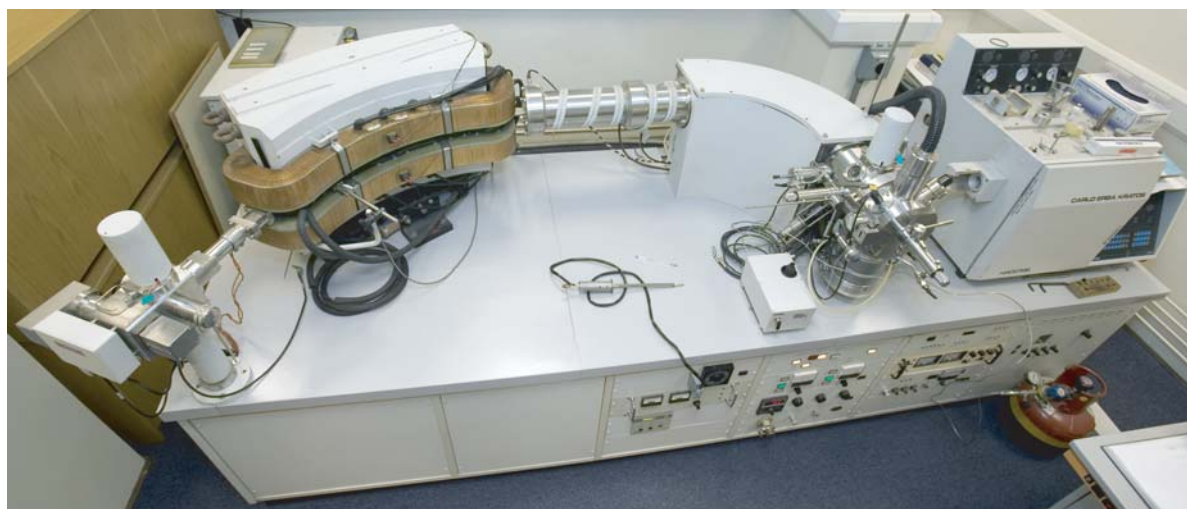
优点

- 获取结构信息的终极方法，给出所有原子的位置。

缺点

- 需要高质量的晶体
- (有时难以定位氢原子)

Mass spectrometry 质谱法



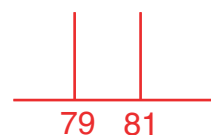
这种技术实际上是给分子称重。将样品引入仪器，汽化并电离。通过使用磁场和电场将离子聚焦到检测器上，可以确定存在的离子的质量。结果可以非常精确，测量精度达到千万分之一。

使用不同的技术来电离样品：最粗糙的是通过向样品蒸汽发射高能电子来敲击出样品中的电子。这种技术产生一个分子的正离子 M^+ 。

更有效、更温和的电离技术是电喷雾电离 (*electrospray*)。在这种技术中，样品作为带电气溶胶液滴引入仪器。溶剂在真空中蒸发，留下带电分子。检测到的不是分子离子 M^+ ，而是吸附了一个离子的分子。检测到的离子可能是正离子（例如附着是一个钠离子）或负离子（例如附着甲氧基离子 MeO^- 或 乙酸根离子 CH_3CO_2^- ）。

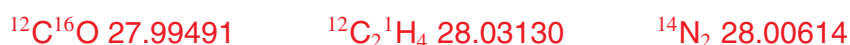
在计算质谱中不同离子的质量时，重要的是使用存在的特定同位素的原子质量，而不是通常的作为这些同位素质量平均值的相对原子质量。

例如，天然存在的Br 是 ^{79}Br 和 ^{81}Br 的 50:50 混合物。因此Br的相对原子质量是 80，但在 Br^+ 的质谱中，在 80 处看不到峰，而是在79和81处看到信号峰。



天然存在的碳、氢、氧和氮主要由一种同位素组成： ^{12}C 、 ^1H 、 ^{16}O 和 ^{14}N ，其精确质量分别为 12（根据定义，恰好为 12）、1.00782、15.99491 和 14.00307 g mol^{-1} 。

通过非常精确地测量离子的质量，可以确定它们的分子组成。作为一个例子，考虑分子 CO 、 N_2 和 C_2H_4 ，它们的质量都是 28 g mol^{-1} 。使用最常见同位素的精确质量，我们可以计算这些不同分子离子的精确质量：



因此，在 28.031 处的峰只能归因于 $[^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4]^+$ 。

Example – Spirastrellolide A

Spirastrellolide A 是一种从海洋海绵中获得的天然产物，目前正在这些实验室中合成。其结构于 2004 年 5 月使用 MS 和 NMR 确定。

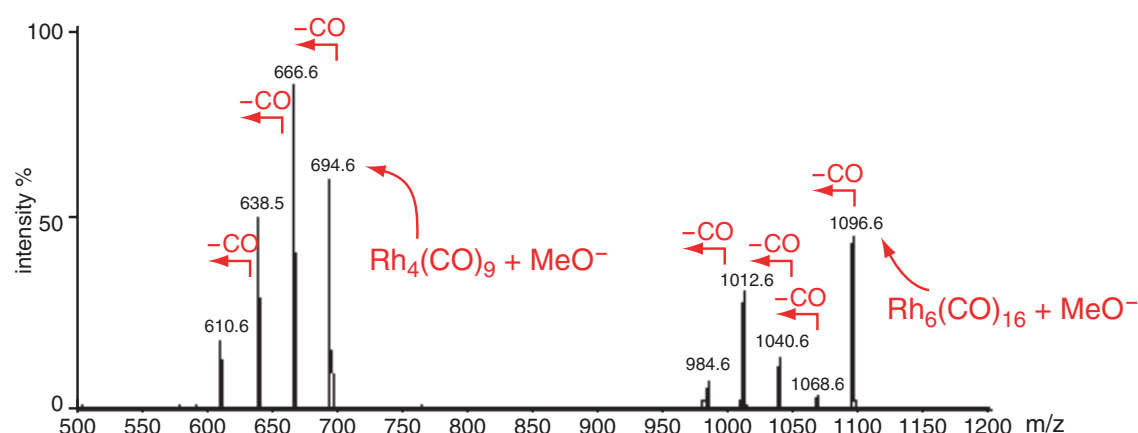
Accurate mass spec of [methyl ester + Na⁺ ion] = 1049.52026

Best sensible formula = C₅₃H₈₃O₁₇Cl Na (calc mass = 1049.52110, error = 0.8 ppm)

质谱中的裂解

电离时，样品分子开始碎裂，因此典型的质谱包含许多峰。通过分析这些峰可以获得关于分子结构的线索，但如今有许多更好的技术用于结构测定。

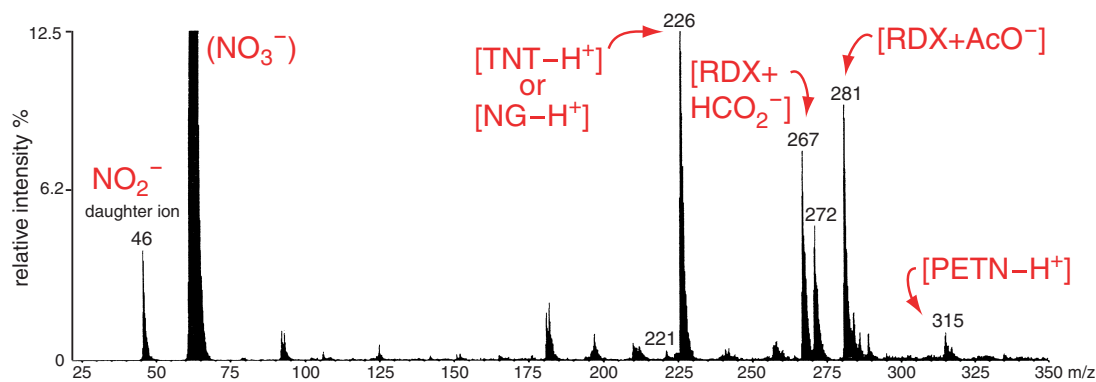
Example – [Rh₆(CO)₁₆ + MeO⁻] 的负离子质谱



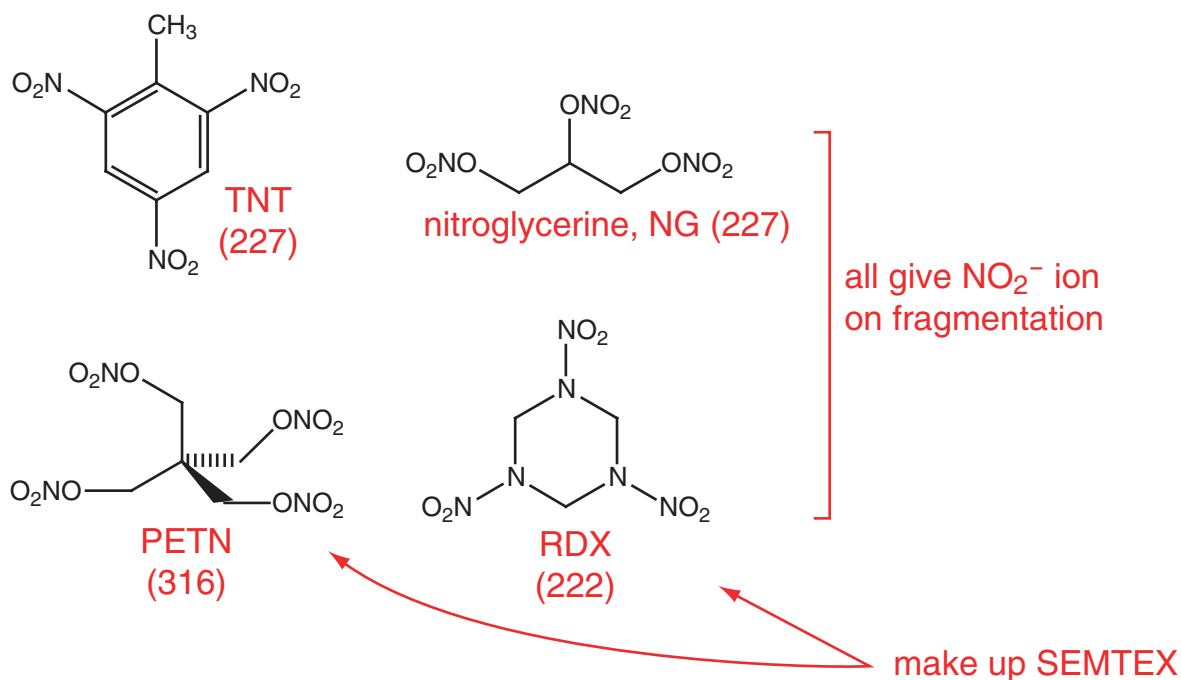
裂解模式的复杂性意味着对于不同的化合物，每种模式都非常不同——在某种意义上，它就像是该化合物的指纹。这使得质谱成为识别其光谱已被记录的化合物的极好分析工具，特别是因为只需要少量样品（仅需几百万个分子！）。

也可以在仪器中分离某些离子，然后跟踪这些单个离子以观察它们如何碎裂。这种技术称为 MS/MS（串联质谱）。在下面的负离子 MS/MS 示例中，光谱经过处理，仅显示那些碎裂产生 NO₂⁻（子离子）的离子。

Example - analysis of an explosive mixture



爆炸混合物的 MS/MS 母离子扫描谱图
负离子 MS/MS 混合物 + 甲酸盐离子 + 乙酸盐离子



质谱法的优点和缺点

优点

- 给出分子式
- 非常适合分析混合物
- 需要极少的样品——远少于任何其他技术

缺点

- 通常难以解释，尤其是在处理未知物时

Spectroscopic techniques 光谱技术

您可能已经熟悉这样的概念：如果我们测量原子中电子的能量，我们会发现它只能具有某些特定的能量。我们说能级是量子化的。将电子从一个能级提升到另一个能级需要一定量的固定能量。

类似地，虽然分子不断运动，因此具有平移、振动和转动能，但分子可能拥有的振动能和转动能的量也是受限的。我们说振动和转动能级也是量子化的。分子可以通过吸收光能从一种振动能级提升到另一种，或从一种转动能级提升到另一种。两个能级之间的能量差 ΔE 与吸收的光的频率 ν 成正比。

$$\Delta E = h\nu, \text{ 其中 } h \text{ 是普朗克常数} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s.}$$

吸收的光的确切频率取决于所讨论的特定分子——不同的分子吸收不同频率的光。这是所有光谱技术的基础。

光引起的跃迁类型取决于光的频率（因此也取决于能量）；换句话说，电磁波谱的不同区域会引起原子和分子中不同的过程。

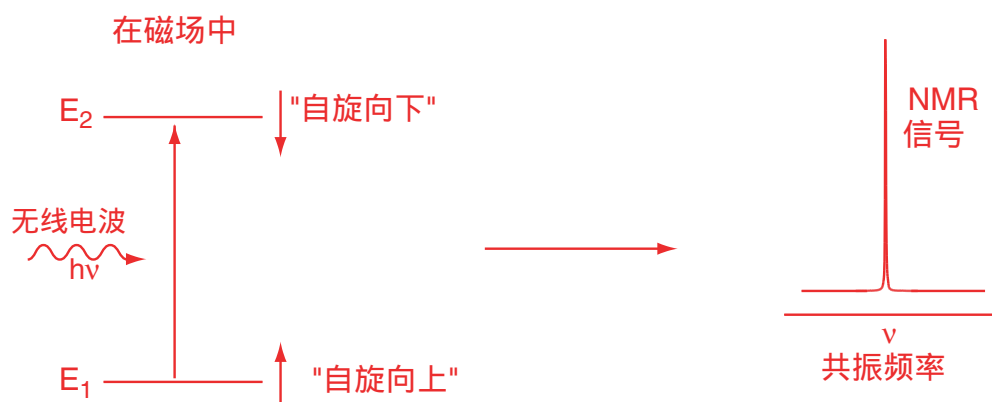
The Electromagnetic Spectrum (all regions are approximate)							
	transitions in alignment of nuclear spins (see NMR)		rotational transitions		vibrational transitions		nuclear processes
	Radio	Microwave	Infrared	Visible	Ultraviolet	X-rays	γ -Rays
				red orange yellow green blue violet			
wavelength: λ (nm)	10^9 (1 m)	3×10^5 (0.3 mm)	780	380	10	0.1	0.001
wavenumber: $\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	0.01	33.3	12 800	26 300	10^6	10^8	10^{10}
frequency: ν (Hz)	300×10^6	10^{12}	384×10^{12}	789×10^{12}	30×10^{15}	3×10^{18}	300×10^{18}
energy: E (kJ mol $^{-1}$)	0.00012	0.4	150	310	1200	1.2×10^6	10^8

在本课程中，我们将研究两种类型的光谱——红外光谱，它研究键的振动方式，以及核磁共振光谱，NMR。

核磁共振, NMR



我们已知电子有“自旋”，用上下箭头 \uparrow 和 \downarrow 表示相反自旋的电子（的自旋角动量 z 轴或外磁场方向的分量方向平行和反平行）。类似地，某些（但不是所有）原子也有自旋，会有一个非常弱的与核自旋之相关的磁场（或者说核自旋磁矩）。当置于磁场中时，这种核自旋就会与外加磁场发生相互作用，从而产生一组核自旋能级（或者说核自旋态的能级分裂）。适当频率的电磁波会引起这些能级之间的跃迁，这产生了NMR 信号，如下图所示。



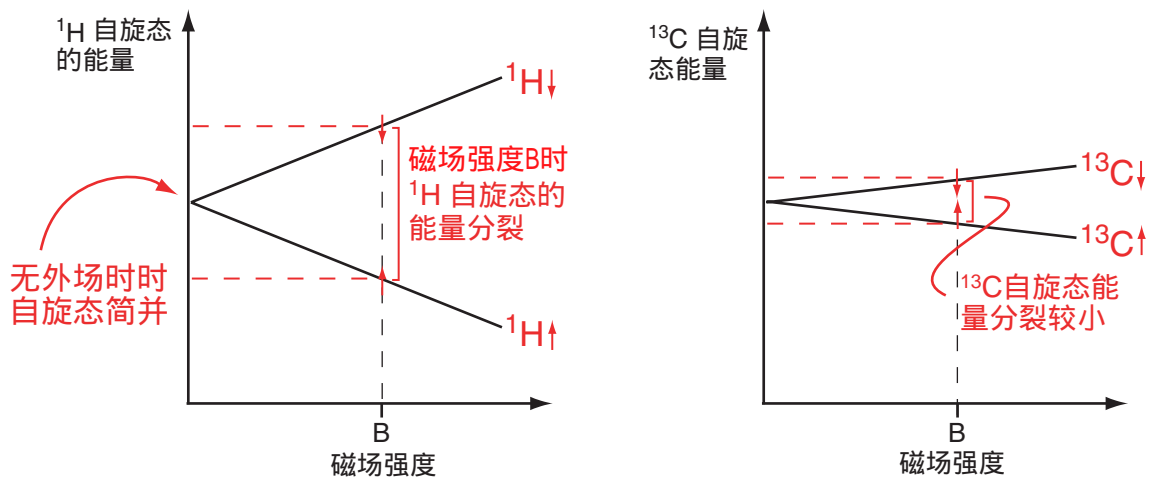
The nuclear spin is specified by the *nuclear spin quantum number*, I . It may take values of $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$, with the particular value depending on the nucleus concerned. A nucleus with spin I gives rise to $(2I + 1)$ different energy levels when placed in a magnetic field.

Nucleus	% Natural abundance	I	Number of energy levels
^1H , a single proton	99.985	$\frac{1}{2}$	2
^2H , a deuterium nucleus, D	0.015	1	3
^{10}B	20	3	7
^{11}B	80	$\frac{3}{2}$	4
^{12}C	98.9	0	1
^{13}C	1.1	$\frac{1}{2}$	2
^{14}N	99.6	1	3
^{16}O	99.8	0	1
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	2

请注意，同一元素的不同同位素可以具有不同的 I 值。特定核的 I 值取决于核中的质子和中子数量。预测观察到的 I 值并不简单，但有一些有用的指南：

- 质量为奇数的核具有半整数自旋 (e.g. ^{11}B , ^{13}C)
- 质子数为奇数和中子数为奇数的核具有整数自旋 (e.g. ^2H , ^{10}B , ^{14}N)
- 质子数为偶数和中子数为偶数的核具有零自旋 (e.g. ^{12}C , ^{16}O)

不同自旋态之间的精确能量差异取决于核所处磁场的强度以及核本身。外部磁场越强，不同自旋态之间的能量分离越大。



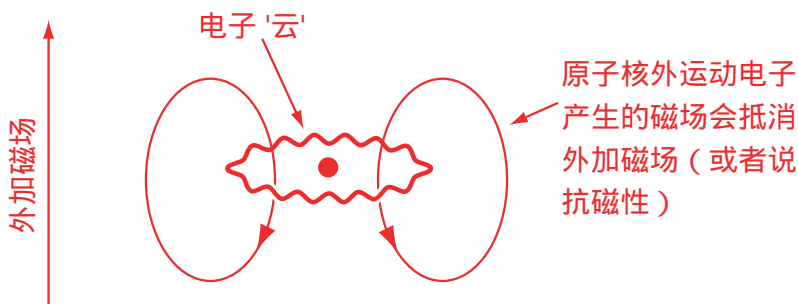
因此，核磁共振的确切频率取决于所讨论的特定核及其所处磁场的强度：

Nucleus	Resonance frequency in a 4.7 T magnetic field / MHz	Resonance frequency in an 18.8 T magnetic field / MHz
¹ H	200	800
² H	30.7	122.8
¹³ C	50	200
³¹ P	81	324
¹⁹⁵ Pt	43.3	173.2

(地球的地磁强度约为 50 μT)

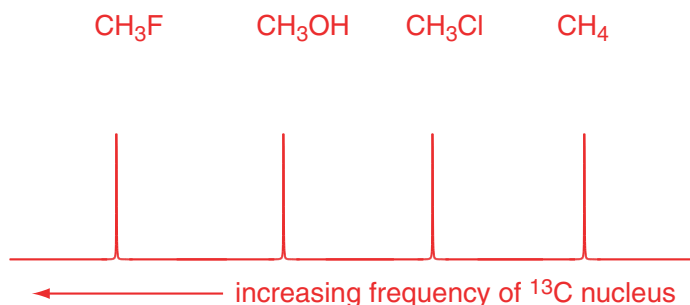
局部磁环境

如果所有氢核（在 NMR 中简称为质子）都在完全相同的频率共振，或者所有碳-13 核都在完全相同的频率共振，那么 NMR 就没什么用了。但情况并非如此。不同自旋态之间的精确能量差异取决于每个核所感受到的局部磁场，这又随着每个核周围的电子密度而变化。在磁场中，电子会以某种方式运动，从而建立自己的磁场，该磁场与外加磁场相反。



因此，原子核所感受的磁场比没有电子时要弱。磁场越弱，核自旋态之间的能量差越小，因此吸收的电磁波频率越低。可以说电子屏蔽了原子核——电子越多，原子核被屏蔽得越多，因此其共振频率越低。相反，任何从原子核周围移除电子密度的东西都会使其去屏蔽，并将共振移至更高的频率。

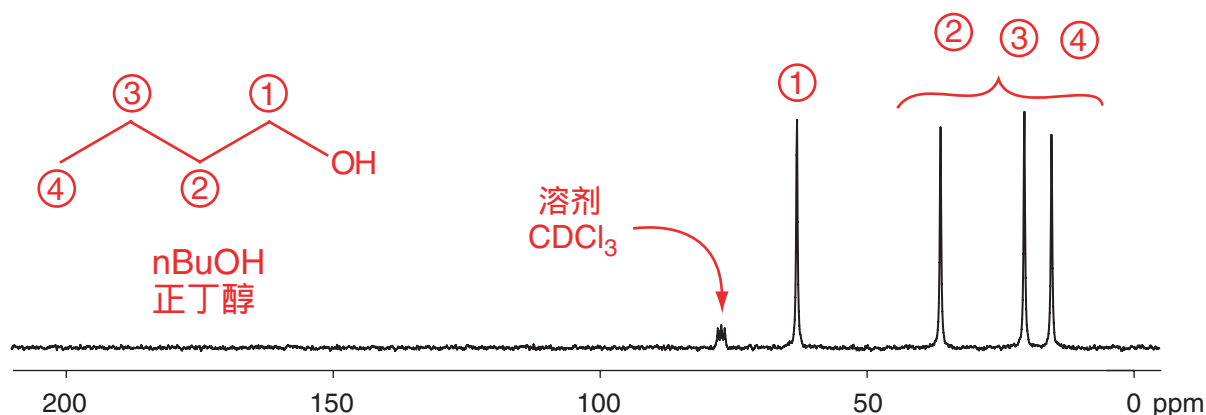
由于电负性强的元素会将电子拉向自身，它们将使连接在其上的其他原子去屏蔽。



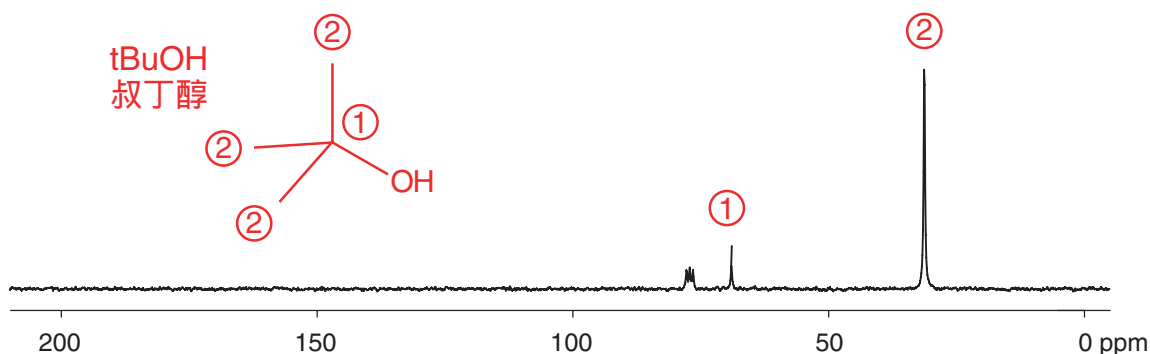
不难判断，由不同屏蔽程度引起的频率位移非常小，只有几百 Hz。这与不同核共振的频率（通常相差几百 MHz）形成对比。

等价核 – 峰的数量

由于核共振的确切频率取决于核所处的电子环境，每个“不同的”核将在不同的频率共振。考虑两种丁醇异构体的 ^{13}C NMR 谱：在正丁醇中，每个碳原子处于不同的环境，因此各给出一个单独的峰。

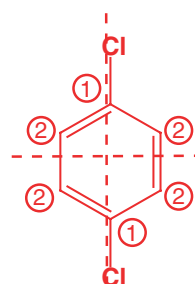
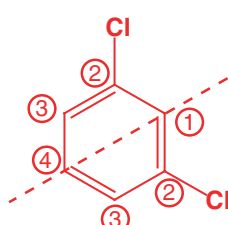
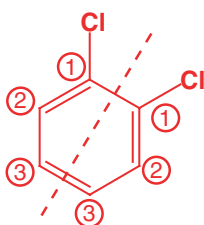
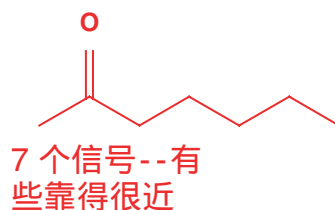


在叔丁醇中，由分子的对称性可知三个甲基的碳原子等价，因此只观察到两个峰。



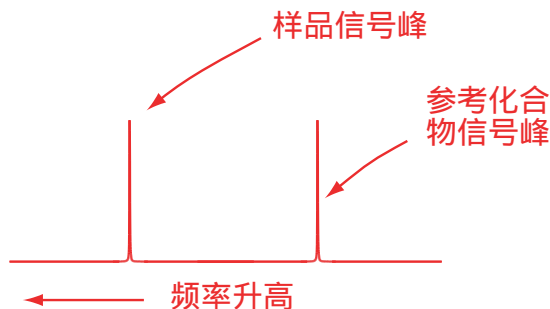
这个简单的例子显示了 NMR 如何通过寻找分子中的一些对称性来区分异构体。在预测给定化合物的光谱时，第一步是寻找分子中的对称性，以了解我们应该期望多少个共振信号。

Examples



NMR 化学位移标度

由于核共振的确切频率取决于它所经历的磁场，相同的化合物在不同强度的磁场中会在不同的频率共振。为了避免由此造成的混淆，我们将谱线的共振频率引用为它与商定的参考化合物的偏移，并表示为分数以补偿磁场强度。



样品核共振的化学位移计算如下：

$$\text{化学位移, } \delta, \text{ 单位 ppm} = 10^6 \times \frac{\text{样品共振频率} - \text{参考化合物共振频率}}{\text{参考化合物共振频率}}$$

相差数个 Hz

数百万 Hz

乘以 10^6 是为了得到一个大小合理的数字，以 ppm 为单位

任何外部磁场强度的差异都会以相同的因子同等地影响所有信号的频率。上述定义方式因此可确保位移标度保持不变：

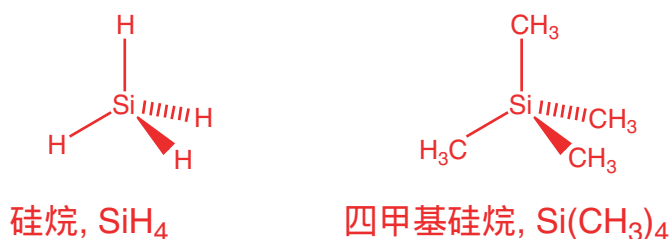
$$\text{化学位移 (in ppm)} = 10^6 \times \frac{K \times \text{样品共振频率} - K \times \text{参考化合物共振频率}}{K \times \text{参考化合物共振频率}}$$

参考化合物

理想的参考化合物需要什么？

- 化学惰性，因为它通常被添加到样品中。
- 最好只有一个信号——不要太复杂。
- 其信号最好要远离光谱中的其他峰。

使用的化合物是四甲基硅烷TMS – tetramethylsilane



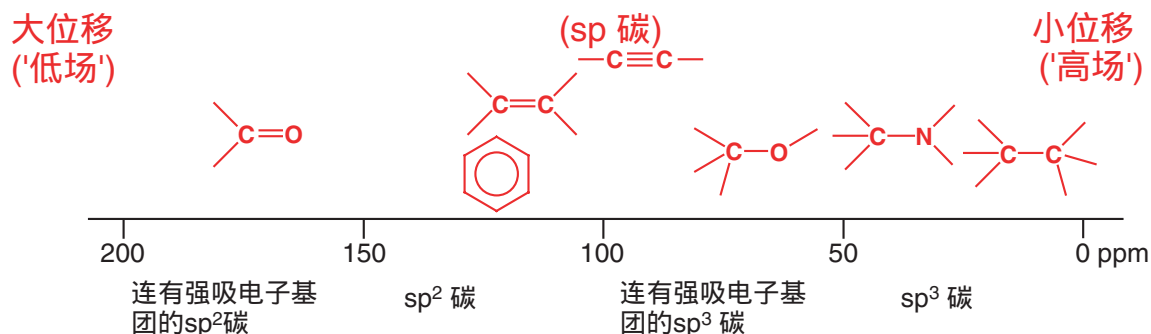
TMS 中的所有甲基在化学上是等价的，也就是说，它们周围的电子密度都相同。这意味着该化合物在其碳 NMR 谱中只显示一个信号。所有质子也是等价的，因此该化合物在其质子 NMR 中也只显示一个信号。硅在元素周期表中位于碳下方，电负性低于碳，这意味着它不是从碳那里拉电子，实际上是略微给电子的，因此相对于大多数只有 C–C 键的有机化合物，TMS 中碳受到更多的屏蔽。最终结果是，在大多数有机化合物的 ^{13}C NMR 谱中，TMS 参考信号在右侧，不碍事。

化合物	甲基碳的化学位移 / ppm
CH_3Li	-14
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0 (根据定义)
CH_3CH_3	7
CH_3Cl	26
CH_3NH_2	28
CH_3OH	50
CH_3NO_2	61
CH_3F	72

CH_3Li 类似于 “ $\text{CH}_3^- \text{Li}^+$ ” – 碳被高度屏蔽

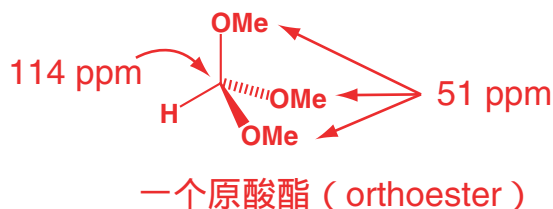
化学位移标度的分区

碳 NMR 谱通常从 0 到刚好超过 200 ppm，因为大多数有机分子落在这个区域。该标度可以方便地划分为不同的区域：



这些划分仅作为指南——例如，如果有足够的吸电子基团，一个 sp^3 杂化碳会移动到 100-150 区域。

CH_3Cl	26 ppm
CH_2Cl_2	54
$CHCl_3$	77
CCl_4	96



羰基区域 约. 150-200 ppm

大多数羰基落在 150-200 ppm 区域，但进一步细分此区域是有用的：

i) 200 ppm左右



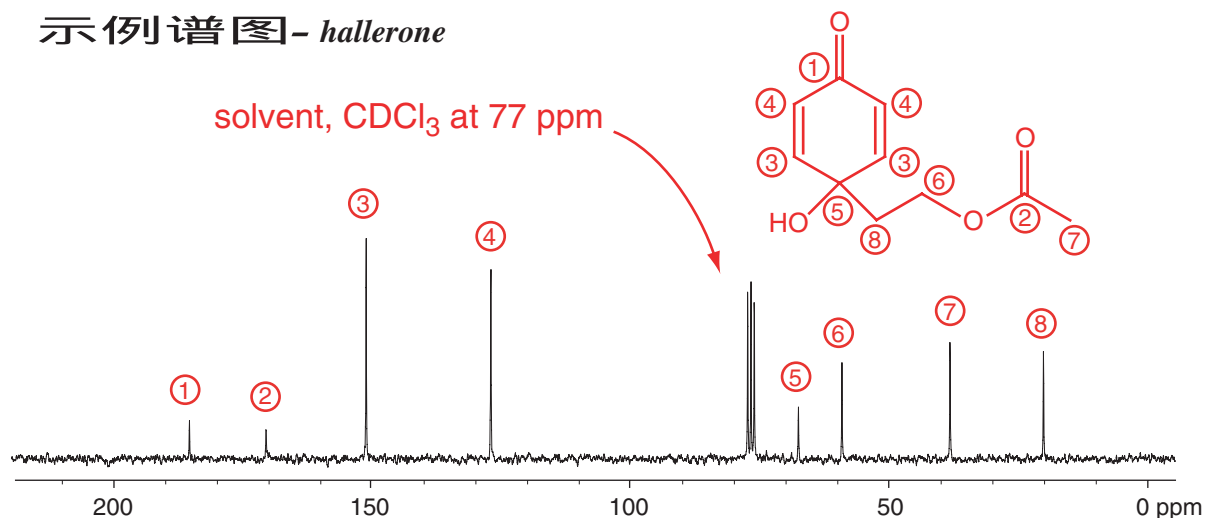
ii) 约 160 –170 ppm

酸及其衍生物



即使酸衍生物上连接了更多的吸电子基，其羰基碳的化学位移仍低于酮和醛！这表明酸衍生物中的碳原子受到更强的屏蔽，而这些杂原子（如 O、N、Cl）必定向其提供了一定的电子密度。这个观点我们将在课程后面再次讨论。

示例谱图- hallerone

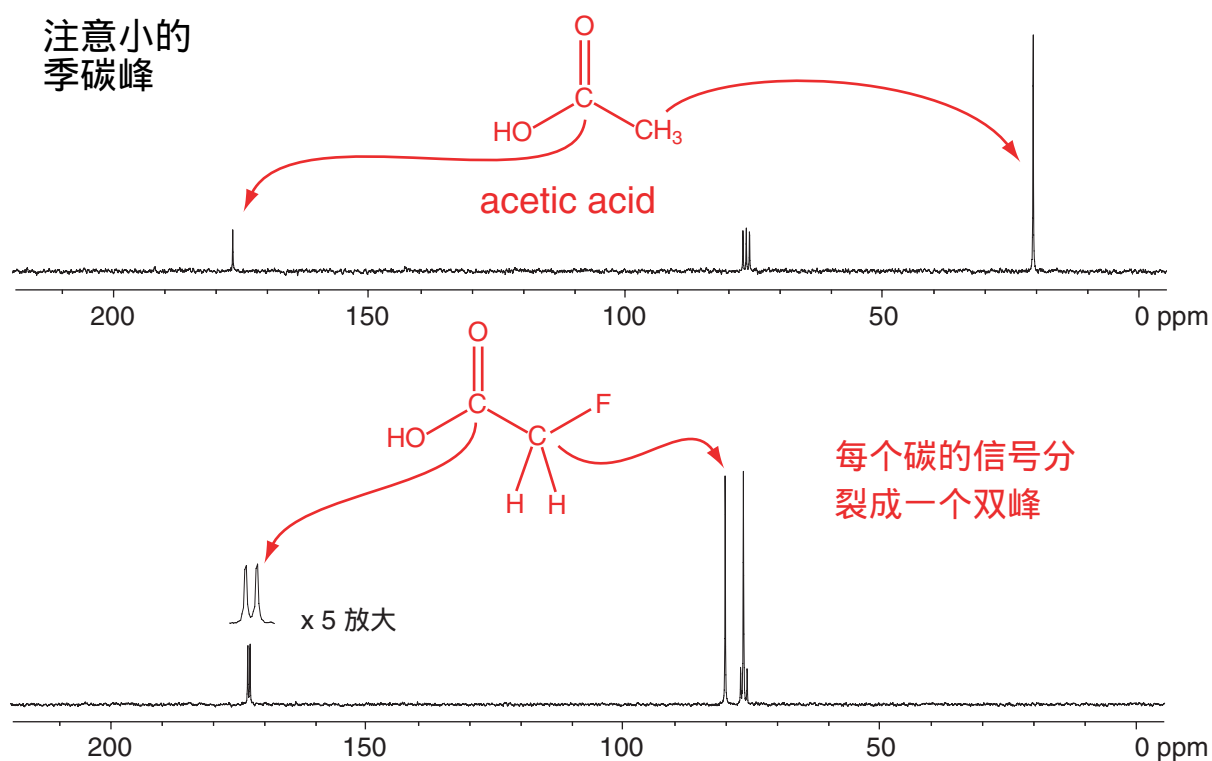


注意四级碳原子（即没有氢原子连接的碳）的共振峰信号明显比带质子的碳原子的信号要弱得多。这种现象是由谱图的记录方式造成的，暂时无需深入探讨。在仔细操作下，这一特征可用于帮助识别四级碳，尽管信号微弱也可能是由杂质引起的。

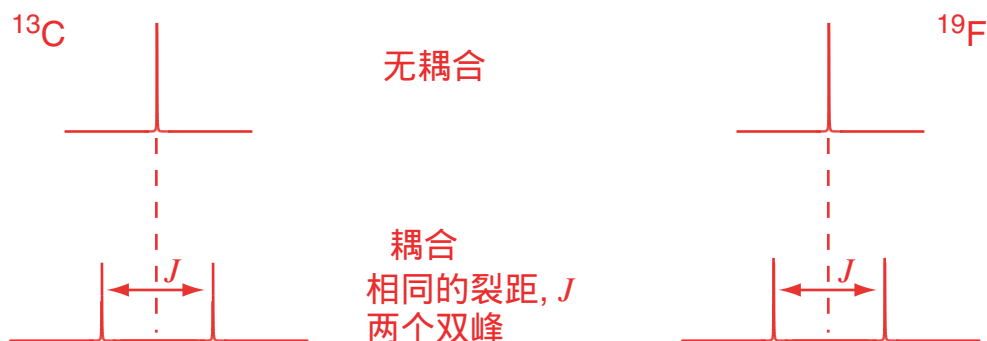
核之间的耦合

自旋为1/2的核之间的耦合

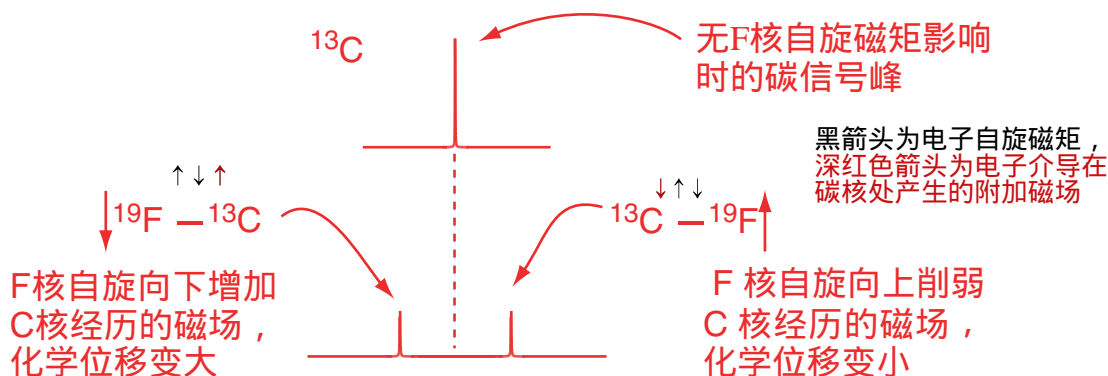
一个原子核的精确共振频率取决于它所经历的磁场强度。我们已经看到，环绕在原子核周围的电子密度会影响它所经历的局部磁场；附近原子核施加的磁场同样会产生影响。请考虑乙酸和氟乙酸的 ^{13}C 核磁共振谱。



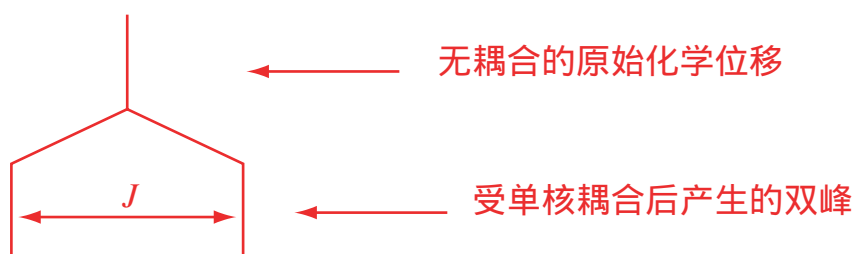
注意到，氟乙酸中氟原子不仅如我们所预期的那样使 sp^3 碳核因电荷密度降低而共振峰向更高 ppm 迁移，对 ^{13}C 谱图还有另一种影响——原来每个碳共振峰都是单线，现在每个信号都分裂成一对峰，每一对峰称为**双峰**（doublet）。构成双峰的两条线在化学位移位置的左右对称分布，其间距就是以 Hz 为单位的**偶合常数 J** 的数值，我们说 ^{13}C 碳核与 ^{19}F 氟核之间发生了耦合。



要理解核间耦合，就要考虑 ^{13}C 核。除了外加磁场之外， ^{13}C 核还会受到氟原子核自旋产生的附加磁场（注意：这种核-核间磁相互作用并非直接作用，而是由核间化学键电子介导的！）由于 ^{19}F 氟核的自旋量子数为 $I = 1/2$ ，氟核可处于自旋向上（ $m_I = +1/2$ ）或向下（ $m_I = -1/2$ ）两种状态；其中一种自旋态的氟核的自旋磁矩通过 C-F 键电子介导后会在碳核产生的附加磁场与外磁场平行，因而增强碳核所经历的磁场，使碳核的共振频率略微升高，化学位移值略微变大；另一种自旋的氟核的自旋磁矩则会削弱碳核所经历的磁场，使其共振频率略微降低，化学位移值略微变小。



核间耦合的影响通常使用“树”图来确定，在第一行画出未耦合的棒状谱，在下一行加入耦合，并显示第二行中的谱线如何与第一行中的相关。



注意到在氟乙酸的光谱中，与 sp^3 杂化碳的耦合远大于与羰基碳的耦合。这是因为耦合是一种通过键的相互作用，并且耦合核之间的键越多，耦合越弱。很少看到超过四个键的核之间有任何耦合。在 ^{13}C NMR 中，很少看到通过超过一个或两个键的耦合。

耦合常数表示为 $^xJ_{Y-Z}$ ，其中 x 核 Y 和 Z 发生耦合所通过的键数。在氟乙酸的光谱中，耦合常数标记为 $^1J_{\text{C-F}}$ 和 $^2J_{\text{C-F}}$ 。

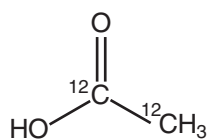
核间自旋耦合裂分有时观测不到

• C-H 耦合

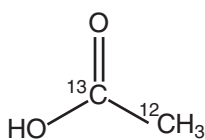
通常看不到 C-H 耦合，因为 ^{13}C NMR 谱通常是质子去耦的（见后文）。

• C-C 耦合

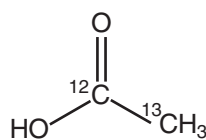
通常看不到 C-C 耦合，因为天然碳中 ^{13}C 的丰度低。如果样品经过人工 ^{13}C 富集，则可以看到耦合。



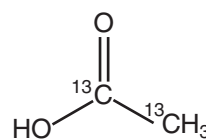
大多数分子像这样，没有碳 NMR 活性



11% 这里有 ^{13}C 。在 177 ppm 处给出 1 个峰



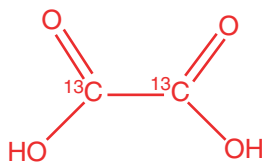
另外 1% 这里有 ^{13}C 。在光谱中 22 ppm 处给出 1 个峰



只有 0.01% 有两个相邻的 ^{13}C 原子，每个信号均为双峰，被噪声掩蔽。

• 等价核

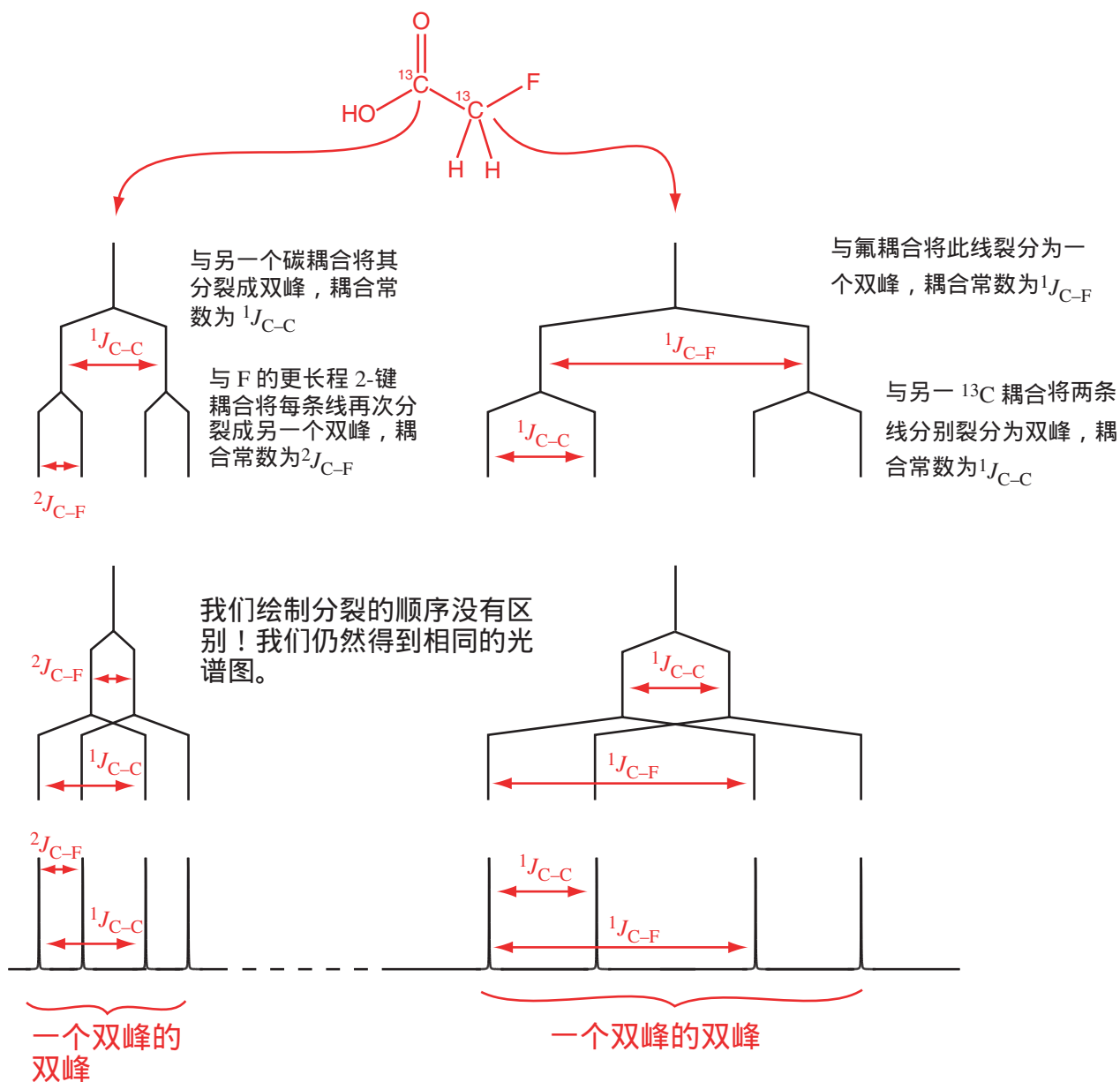
等效核之间的耦合裂分现象是看不到的！等效自旋确实会相互作用，但这种耦合效应从未以裂分峰的形式出现。从所有意图来看，等效核似乎并不相互耦合。



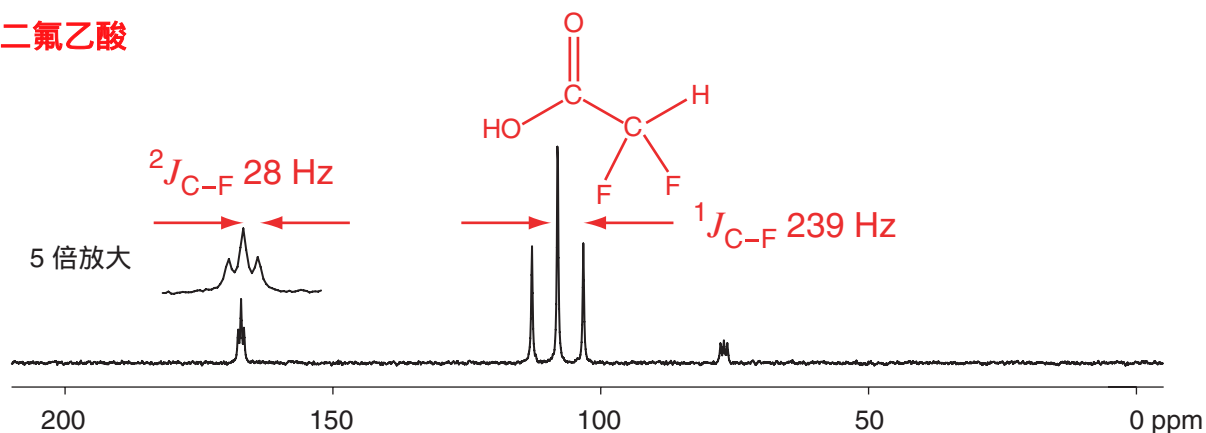
在 ^{13}C 富集的草酸中看不到分裂，因为 2 个碳原子等价

与多个核耦合

我们可以使用树状图来预测富含 ^{13}C 的氟乙酸的 ^{13}C NMR 谱图会呈现何种形态。



二氟乙酸

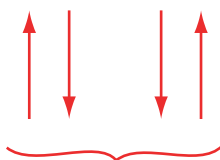


该分子中每个碳核都呈现为三重峰。每个碳核与两个等效的氟核发生耦合。这些氟核的自旋可以有四种排列方式：

两个F同时自旋向上, ^{13}C 位移最大

一个F 向上一个F 向下, 总体上不影响碳的位移

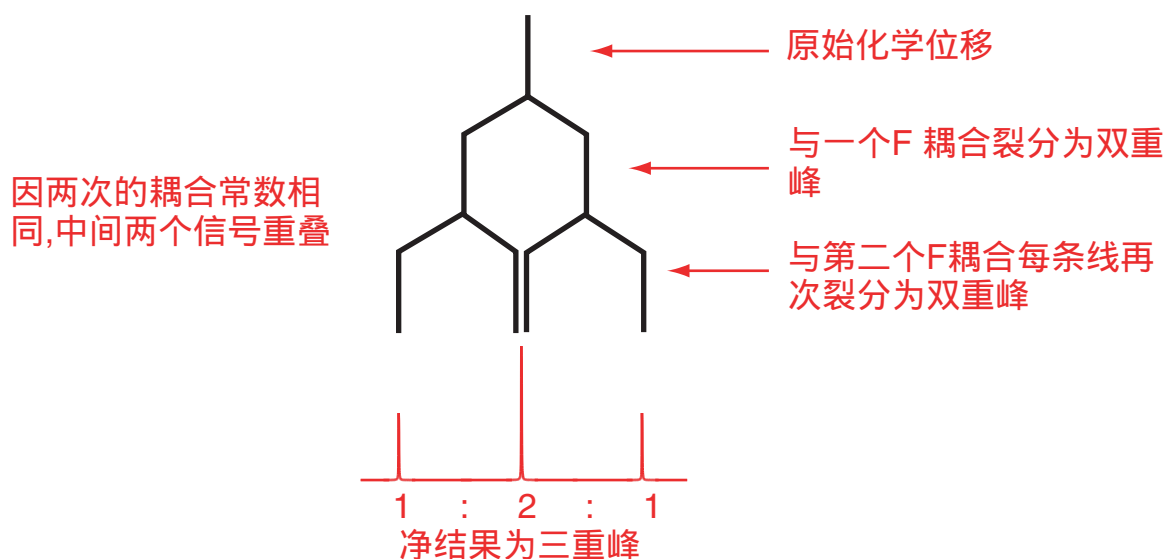
两个F同时向下, 碳化学位移最小。



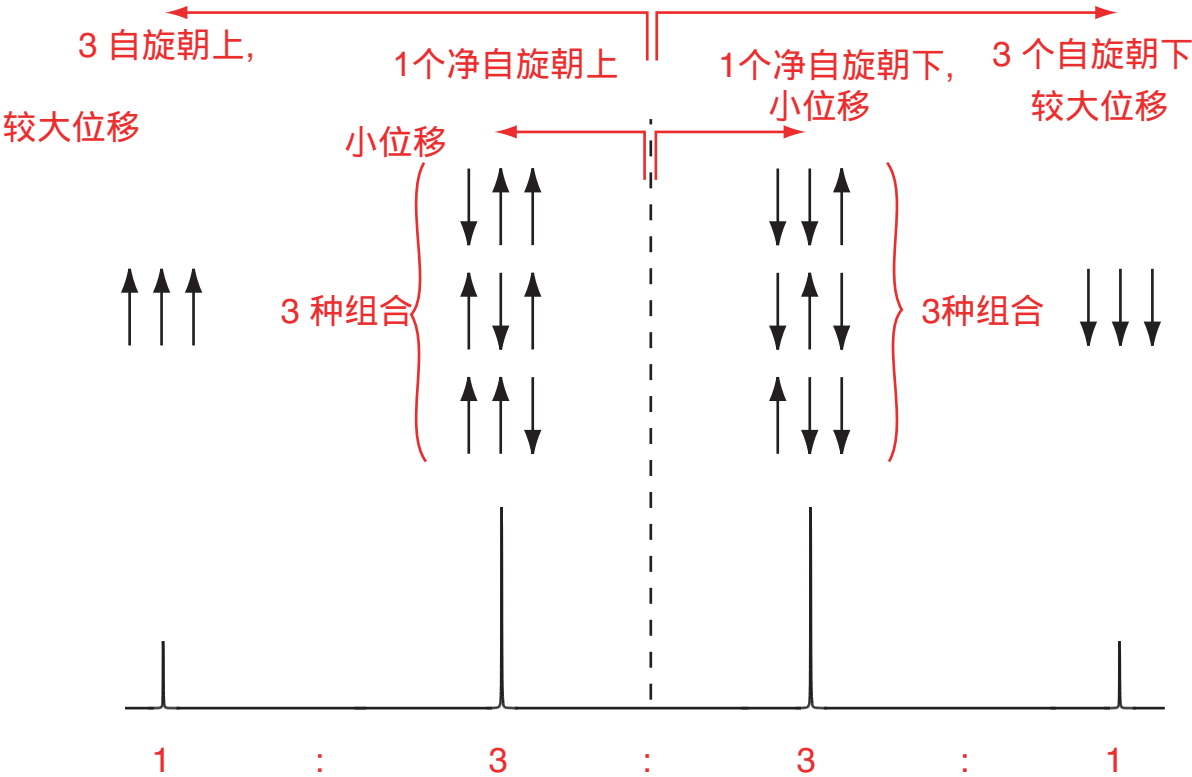
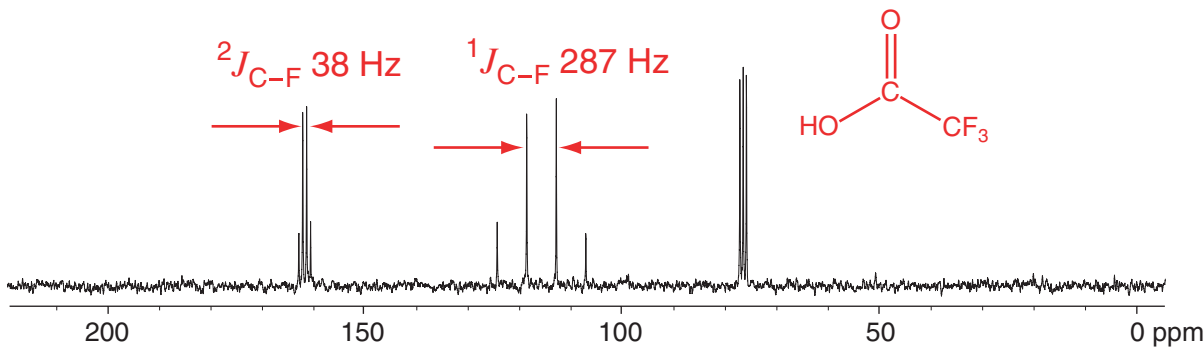
两个F核等同
这些排列具等同磁性

因此我们在谱图中会看到三条峰线。由于氟核自旋“上-下”或“下-上”组合出现的概率是“双上”或“双下”的两倍，最终的谱形为峰强度比1:2:1的三重峰。

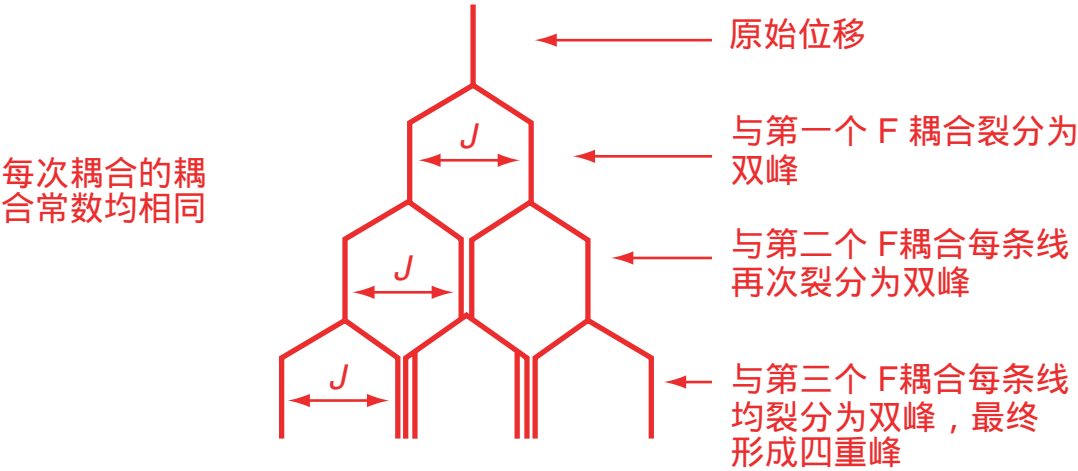
树状图显示，这种三重峰实际上是双重峰（doublet）的双重分裂（doublet of doublets）的一种特例。由于两个氟核等效，它们的偶合常数相同，其中两条分裂峰恰好重叠，使得重叠处的信号强度加倍。



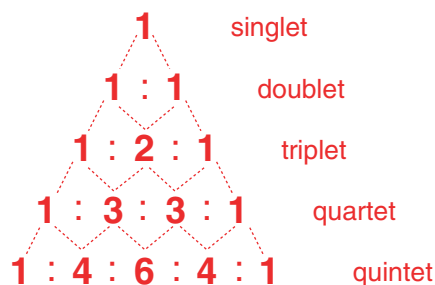
三氟乙酸中, 每个碳核的共振裂分为四重峰。



我们可以为四重峰构建一个树状图:

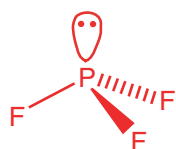


通常当一个原子核与 n 个自旋为 I 的等效原子核耦合时，其共振信号会被分裂成 $(2nI + 1)$ 条峰。如果该原子核与 n 个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的等效原子核耦合，则公式简化为 $(n + 1)$ 。注意，当与自旋 $\frac{1}{2}$ 的原子核耦合时，峰强度的比值可以通过帕斯卡三角形来预测。



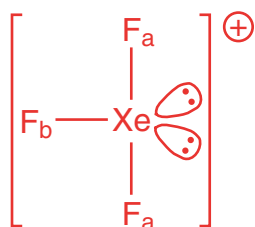
Examples – PF_3 and XeF_3^+

^{19}F spin $1/2$

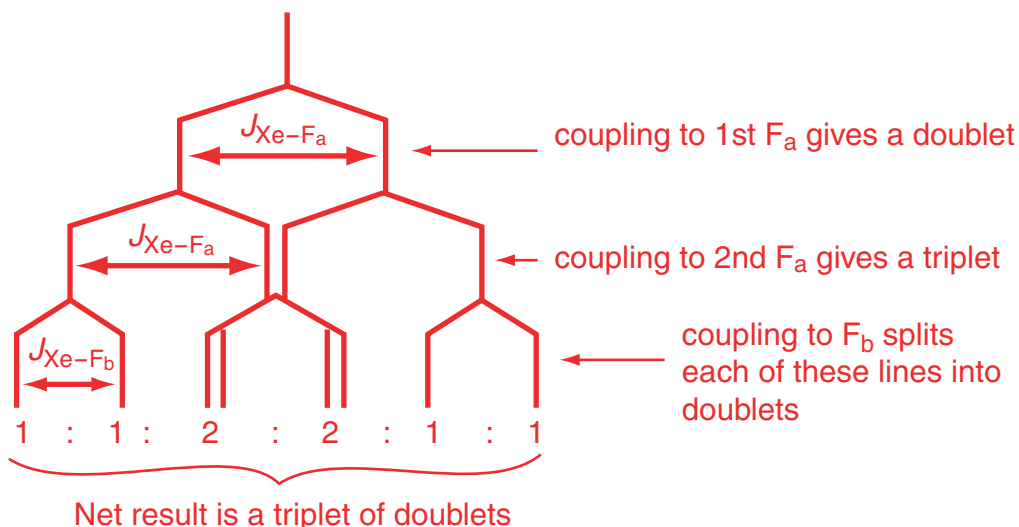


在 ^{31}P 谱种, P '看到' 3个等价F原子, 因此裂分为四重峰, 强度比为 1 : 3 : 3 : 1

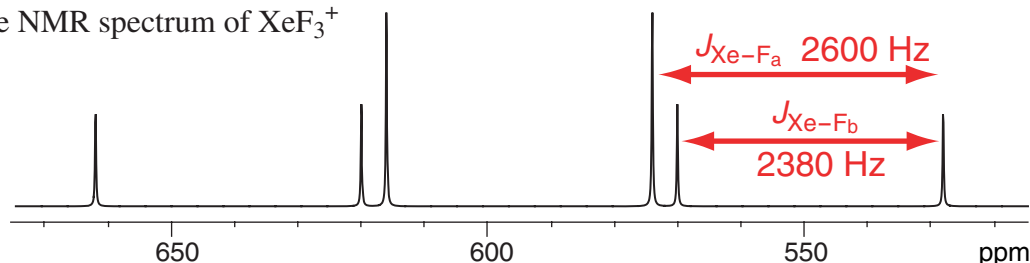
PF_3 中所有氟原子化学环境等价, 而在呈“T”型的 XeF_3^+ 离子中则不再等价。



三个氟原子不再全都等价；标记为 F_a 的两个等价，而 F_b 则不同。这意味着在 ^{19}F 核磁共振谱中会出现两种信号——一种来自 F_a ，另一种来自 F_b （随后还会因与 ^{129}Xe 耦合而进一步分裂）。已测得该化合物的 ^{129}Xe NMR 谱 (^{129}Xe , $I = 1/2$)。氙原子与两等价的 F_a 耦合，产生 1:2:1 强度比的三重峰，每条峰随后又因与 F_b 耦合而分裂为双峰。整体结果被描述为“三重峰中的双重峰” (triplet of doublets)，可通过树状图最清晰地展示。



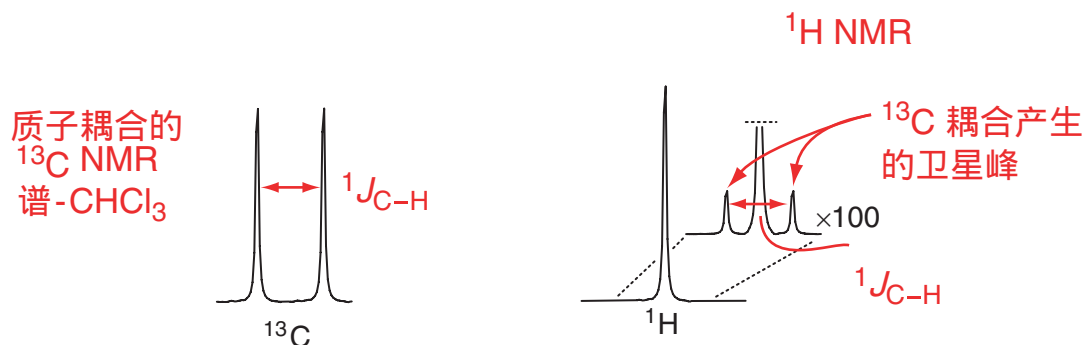
^{129}Xe NMR spectrum of XeF_3^+



天然丰度与卫星峰

与几乎100%的 ^1H 相比， ^{13}C 的天然丰度仅为1.1%，这意味着要记录一张 ^{13}C NMR谱图，需要比录制 ^1H NMR谱更多的样品量。我们之前已见，由于 ^{13}C 的天然丰度极低，在 ^{13}C 谱中不会观察到碳-碳耦合；同样，在质子NMR谱中也不会看到与碳核的耦合。

以三氯甲烷（ CHCl_3 ）的NMR谱为例：在录制 ^{13}C NMR时，每个 ^{13}C 原子都连接一个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的质子，除非施加宽带质子去耦（后文详述），否则该质子耦合会使 ^{13}C 信号出现双峰。相比之下，录制三氯甲烷的 ^1H NMR时，样品中绝大多数质子都连在自旋为0的 ^{12}C 原子上，因此不会呈现耦合。不过，约有1%的质子是连在 ^{13}C 上的，如果非常仔细地观察谱图基线，就有可能发现这一极微弱的信号分裂成双峰。

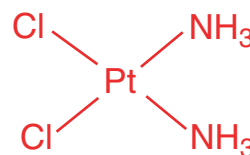


与 ^{13}C 耦合所产生的卫星峰通常淹没在 ^1H 谱的背景噪声中，不过对于某些其他元素的同位素，由于丰度较高，卫星峰会更加显著。

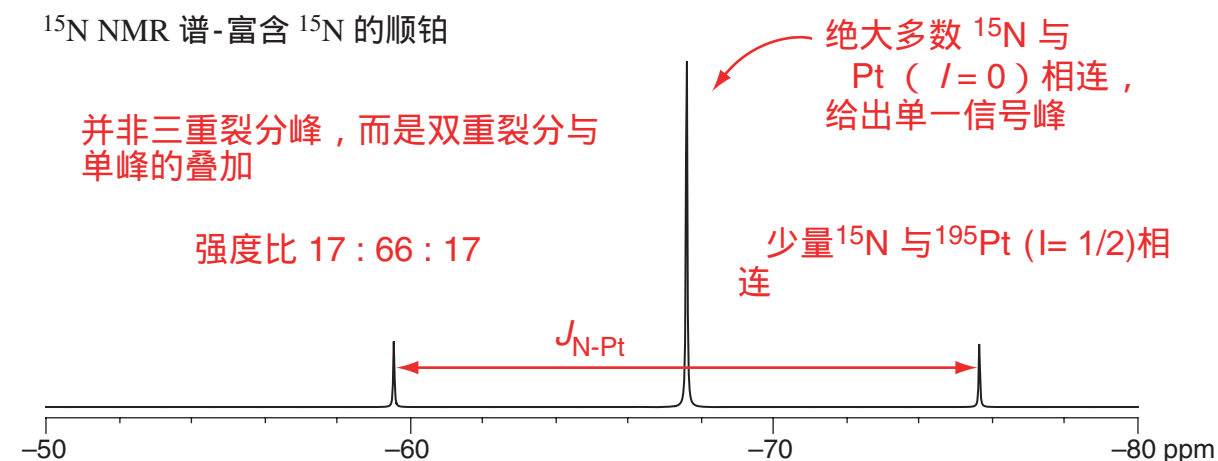
铂就是这样的一个例子。铂天然存在六种同位素，其中除了 ^{95}Pt 以外，其余同位素的核自旋量子数 I 均为0。 ^{95}Pt 的丰度约为34%，核自旋量子数为 $I=1/2$ 。

Example – Cisplatin

顺铂是最早成功用于化疗的药物之一，曾以“Neoplatin”等名称上市。



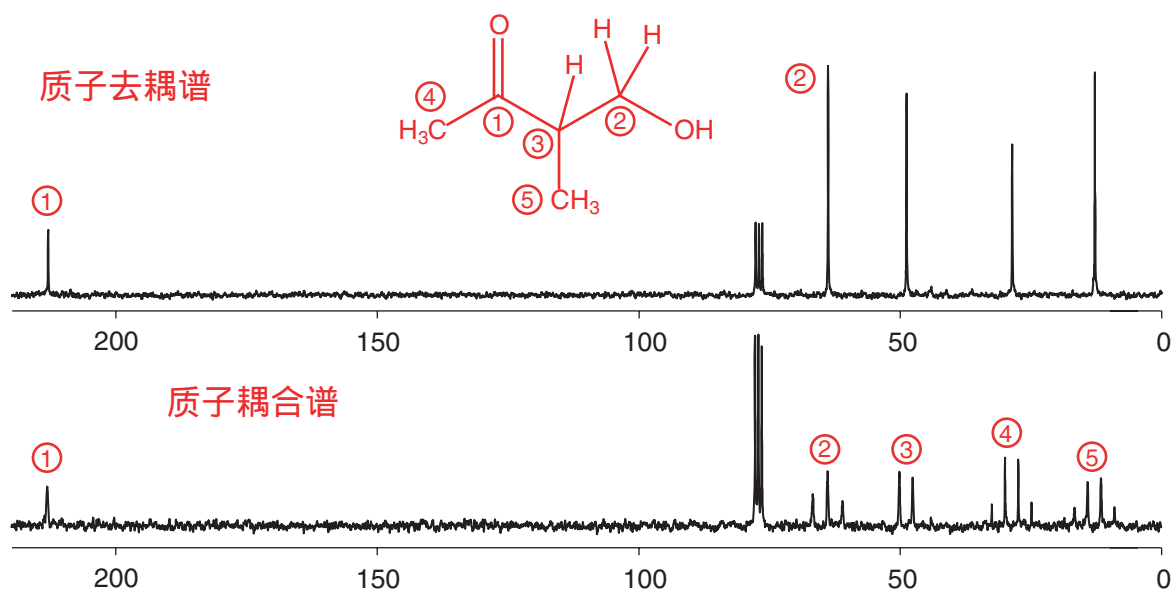
^{15}N NMR 谱-富含 ^{15}N 的顺铂



大多数氮核都键连自旋为零的铂同位素，因此在 NMR 频谱中呈现为单峰。然而，约三分之一的顺铂分子含有 ^{195}Pt ，它会将氮核的共振信号裂分为一对双峰——观察到的谱形是在单峰上叠加的双峰。

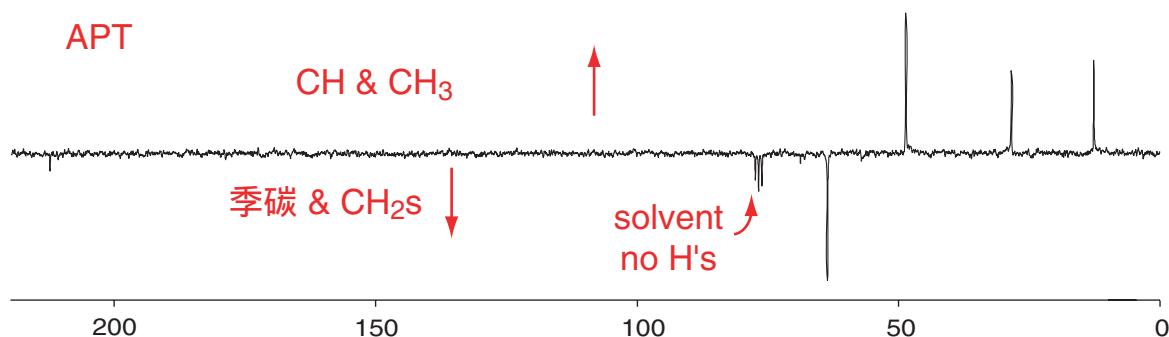
去耦 (Decoupling)

^{13}C 谱通常以一种方式记录，使得与质子的耦合不出现在谱中——这样的谱称为**质子去耦谱**。你通常遇到的所有 ^{13}C NMR 谱都是以这种方式记录的。在记录 ^{13}C 谱时，质子被连续辐射，使它们的核自旋在“上”自旋和“下”自旋状态之间快速转换。如果这种转换足够快，则 ^{13}C 与质子之间的耦合在时间平均意义上为零，所有的分裂峰都会消失。这个过程称为**宽带质子去耦**。“宽带”一词强调我们对一个频率范围内的质子同时辐射，使得所有质子都能在不同自旋状态间迅速互相转换。下面展示了3-甲基-4-羟基丁-2-酮的质子去耦谱和质子耦合谱。



质子耦合谱比去耦谱提供了更多信息，因为可以非常直观地看出碳是以 CH_3 、 CH_2 、 CH 还是四级碳形式存在——它们分别呈现为四重峰、三重峰、双重峰或单峰。然而，这种方法也有若干缺点。信号强度明显减弱（可对比溶剂峰的相对大小），这意味着部分信号很容易淹没在背景噪声中。大多数化合物的多重峰会相互重叠，会很难区分哪些峰属于同一多重峰，哪些峰则源自不同的碳核。之所以选用此例，是因为其所有信号都彼此分离，易于观察和分析。

有一种方法可以兼顾两者的优点——在核磁共振仪上进行一种称为附加质子测试 (APT) 的实验。虽然其具体原理无需我们关心，但实验结果表明：与偶数个质子 (0 或 2 个) 相连的碳原子的信号峰朝一个方向 (与氘代溶剂的信号同向)，而与奇数个质子 (1 或 3 个) 相连的碳原子的信号峰则朝相反方向。

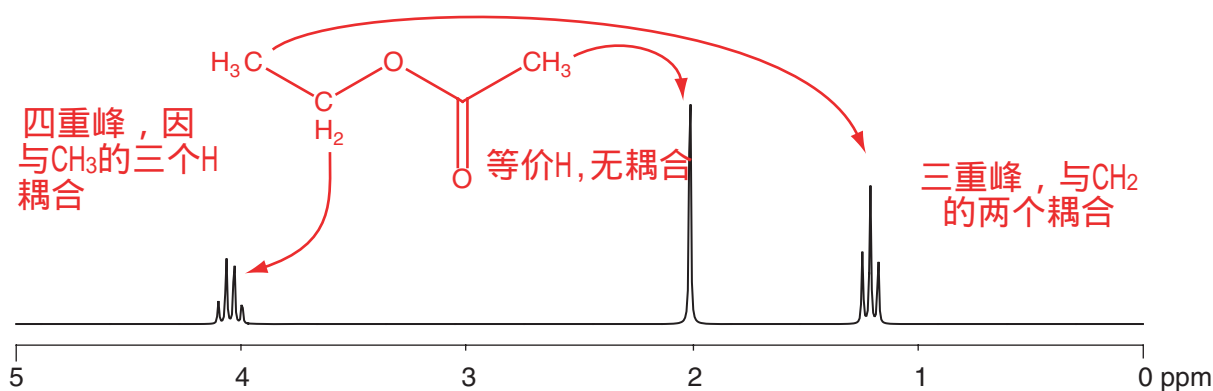


质子 NMR

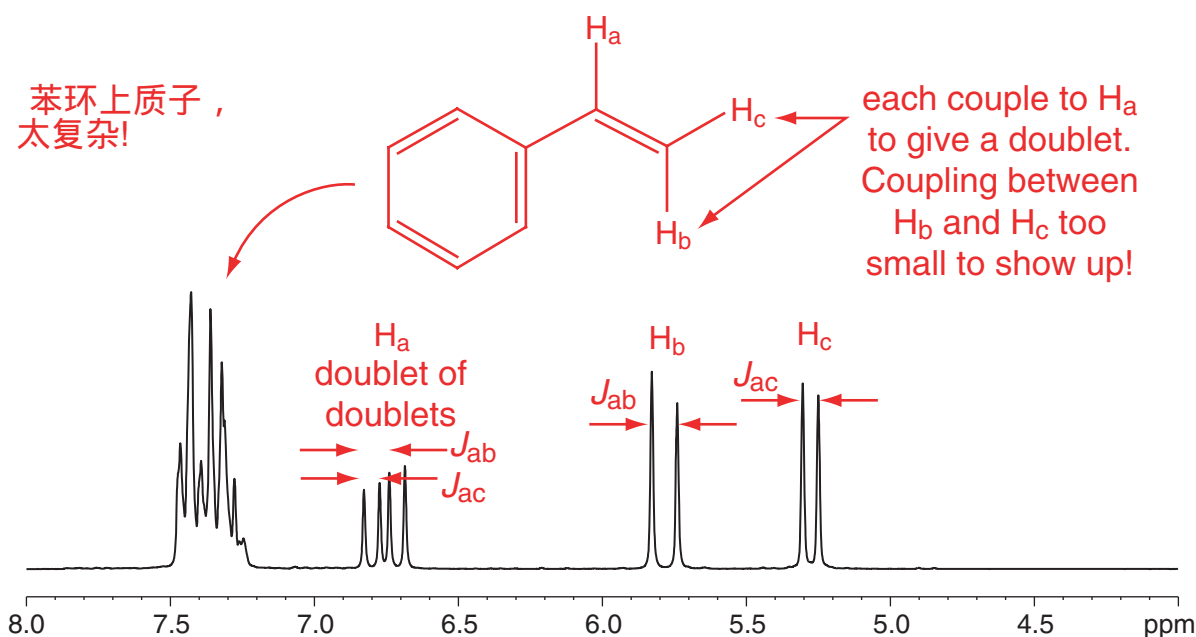
^1H NMR化学位移刻度远小于 ^{13}C NMR。相同的参考物TMS设定零点，但大多数有机化合物中的质子共振仅分布在0到约14 ppm之间。请记住，碳核和氢核的实际共振频率相差甚远——因此这0–14 ppm并不是碳谱0–200 ppm刻度的起始区间！

由于耦合，质子 NMR 谱图会迅速变得非常复杂。然而，这也使得 ^1H NMR 非常有用，因为可以从谱图中推断出大量信息。质子 NMR 将在明年进行更深入的讲解——此时我们只看一些非常简单的例子。

Example: ^1H NMR spectrum of ethyl acetate



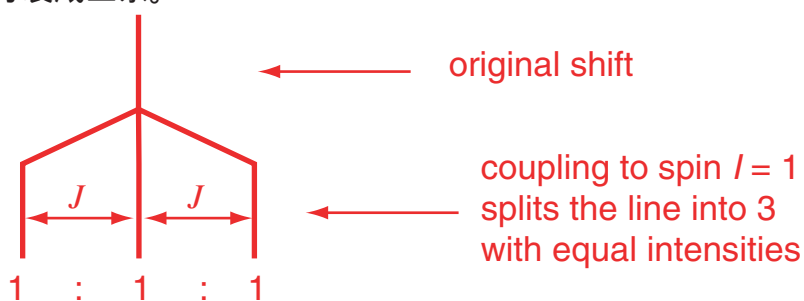
Example: ^1H NMR spectrum of styrene



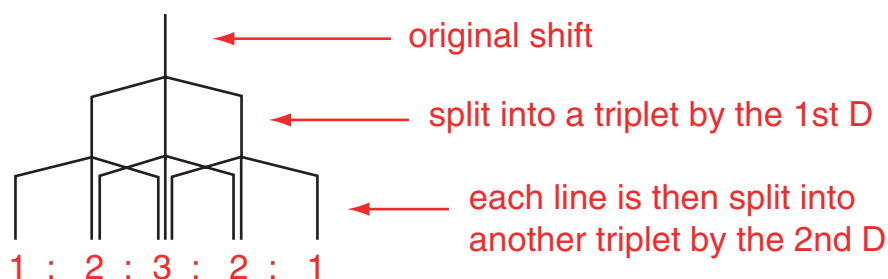
与自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的核的耦合

许多核的自旋量子数大于 $\frac{1}{2}$ ，原则上它们应当与诸如 ^{13}C 这样的核发生耦合。然而在大多数情况下，这种耦合并未被观测到。这是因为自旋状态会通过一种称为弛豫的过程迅速转换。弛豫现象普遍存在于所有带自旋的核中，但对于自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的核来说，弛豫速度往往非常快。自旋状态的快速互相转换使得与该核的所有耦合在时间平均下趋于零，就如同我们在宽带去耦过程中，故意让质子自旋在“上”“下”之间高速翻转，从而抹去与 ^{13}C 耦合一样。然而，也有少数自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的核由于弛豫足够缓慢，其耦合效应仍可被观测到。一个常见的例子便是氘 (^2H)。

在我们迄今观察到的大多数 ^{13}C 谱图中，都会在 77 ppm 处出现一组由溶剂 CDCl_3 引起的峰。碳核共振峰呈三重峰，这是由于碳核与氘核发生耦合所致。氘的核自旋量子数 $I = 1$ ，意味着氘核有 $2I + 1 = 3$ 种自旋态。因此，碳核的共振信号分裂成强度比例为 $1 : 1 : 1$ 的三重峰。此时绘制的树状图与自旋 $\frac{1}{2}$ 核的情况不同，因为每条谱线都会直接分裂成三条。



请注意，在谱图中并未观测到与氯核的耦合，尽管天然存在的氯-35和氯-37同位素的自旋量子数均为 $I = 3/2$ 。氯核自旋态弛豫速度过快，因此无法观察到任何耦合。



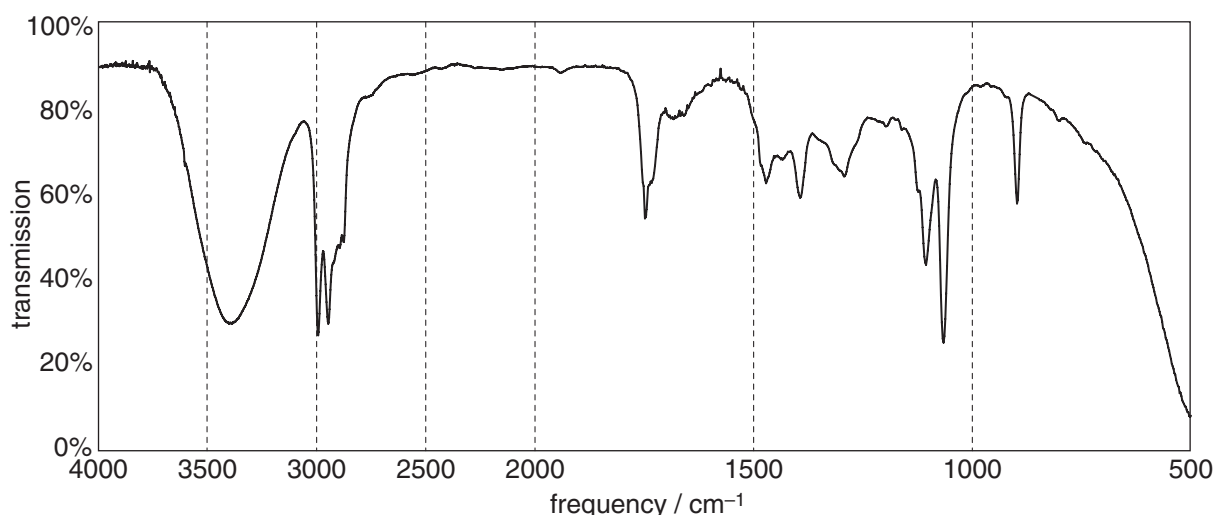
氘代二氯甲烷在谱图中呈现为五重峰，峰强比为 $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ ；化学位移约为 54 ppm。

当一个信号与 n 个自旋量子数为 I 的等效核发生耦合时，其共振峰会被分裂成 $(2nI + 1)$ 条。此时已无法再用简单的帕斯卡三角形来推算各峰的强度分布——最可靠的方法是通过构建树状图来确定每条峰的相对强度。

红外光谱Infrared spectroscopy



红外光谱（IR spectroscopy）研究分子中不同振动能级之间的跃迁。核磁共振（NMR）为我们提供样品中核的不同环境信息，而红外光谱则为我们提供存在的键的类型信息。下图是Lynx ‘Atlantis’体喷雾除臭剂样品的红外光谱。



依惯例，红外光谱图通常以透射率百分比对频率作图。当样品完全不吸收时，透射率为100%，对应的谱线出现在图的顶部。若样品在某一特定频率发生吸收，则透射光强度下降，谱线会向下移动，因此吸收峰对应于向下的特征。请注意，此谱图的横轴频率刻度在2000 cm⁻¹处发生了变化。

频率以波数（cm⁻¹）表示。这表示每厘米内完整波的数量，即以厘米为单位的波长的倒数。波数与频率成正比，可视作一种频率单位。

$$\text{wavenumber, } \tilde{\nu}, = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda \text{ in cm})$$

$$\text{as } \nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ (where } c \text{ is the speed of light)}$$

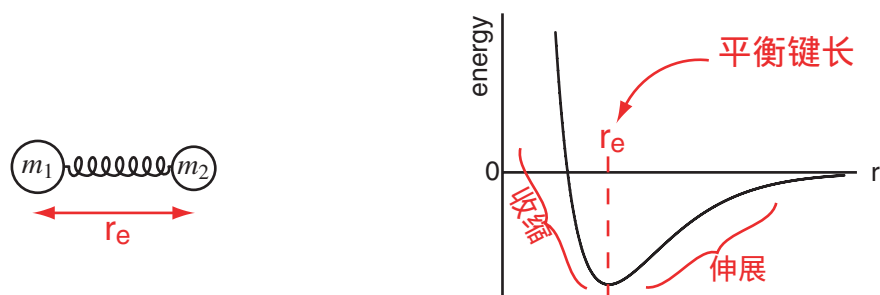
$$\nu \text{ (in Hz)} = c \text{ (in cm s}^{-1}\text{)} \times \tilde{\nu} \text{ (in cm}^{-1}\text{)} \text{ i.e. } \tilde{\nu} \propto \nu$$

对于 $\Delta E = h\nu$ (见第9页), 吸收频率与振动跃迁的能量成正比。因此, 光谱左侧高波数处的峰对应于需要更多能量的振动。

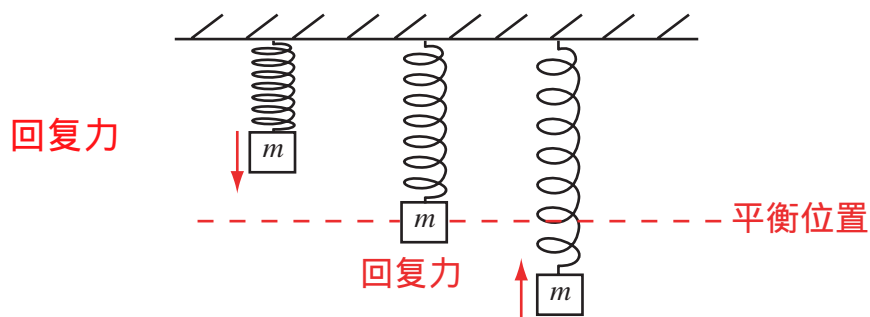
红外光谱中显然有许多峰, 我们需要尝试理解它们。分子有多种振动方式。红外光谱中最有用的振动是伸缩振动, 这通常需要最多的能量。几乎所有超过 1500 cm^{-1} 。

振动模型Modelling a vibration

我们可以将一个简单的双原子分子视作两个质量通过代表化学键的弹簧相连。当键被拉伸或压缩时, 系统的能量增加, 并产生一个恢复力, 试图将键恢复到其平衡长度。



一个有用的模型用来描述这样的系统, 至少在小振动情况下, 就是谐振子。在机械世界中, 悬挂在弹簧上的重物就是这种振子的典型例子。当重物被向下拉动, 即从平衡位置移开时, 弹簧会产生一个恢复力将其拉回原位。结果是, 重物便围绕平衡位置来回振荡。



振荡频率取决于两个因素: 重物的质量和弹簧的刚度; 弹簧越硬、质量越轻, 振荡越快。这些参数之间的关系由胡克定律给出:

$$\nu \propto \sqrt{\frac{k_f}{m}}$$

其中 ν 是振动频率, k_f 是力常数 (对应于拉伸弹簧的难易程度, 单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), m 是质量。

我们可以将该模型应用于振动的双原子分子。可以合理地预期, 键越强, 其拉伸越困难, 因此力常数越大。虽然拉伸键的难易与断裂键的难易并不完全相同, 但键强度与力常数之间存在相当相关性, 如下表所示。

diatomic	bond strength / kJ mol ⁻¹	force constant / N m ⁻¹
Br-Br	193	246
H-H	436	575
O=O	498	1177
C≡O	1077	1902

在修正该模型时需要考虑的第二点是：与挂在天花板上的重物不同，当双原子分子振动时，两原子都会同时运动。我们可以通过引入系统的约化质量 μ 来综合考虑这两种质量。

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{质量单位})$$

注意如果一个质量远大于另一个质量，约化质量的表达式可简化：

$$\text{若 } m_1 \gg m_2 \quad \mu \approx \frac{m_1 m_2}{m_1} \approx m_2$$

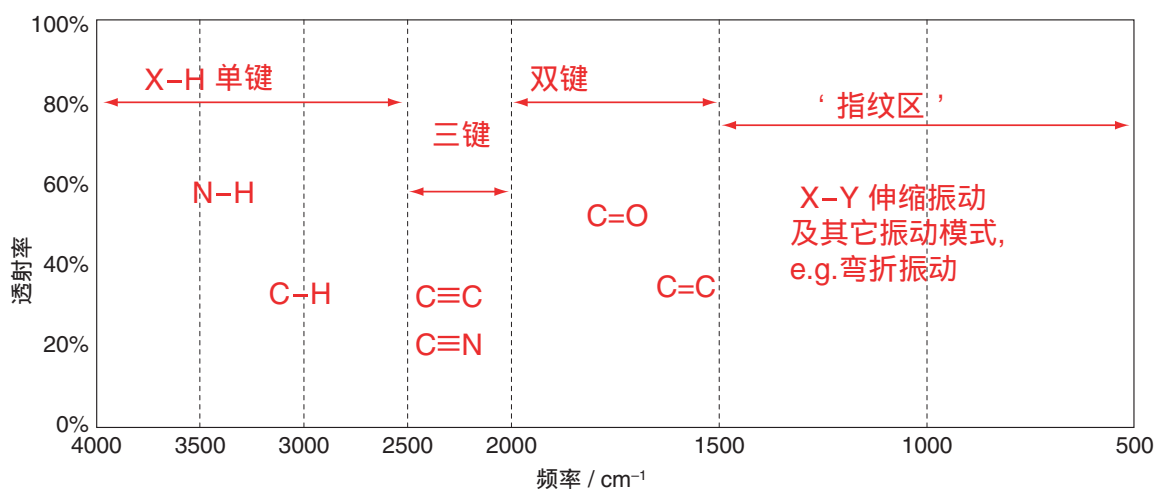
$$\text{i.e. 若 } m_1 \gg m_2 \quad \mu \approx m_2 \quad (\text{较轻的质量})$$

对于振动的双原子分子，振动频率：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

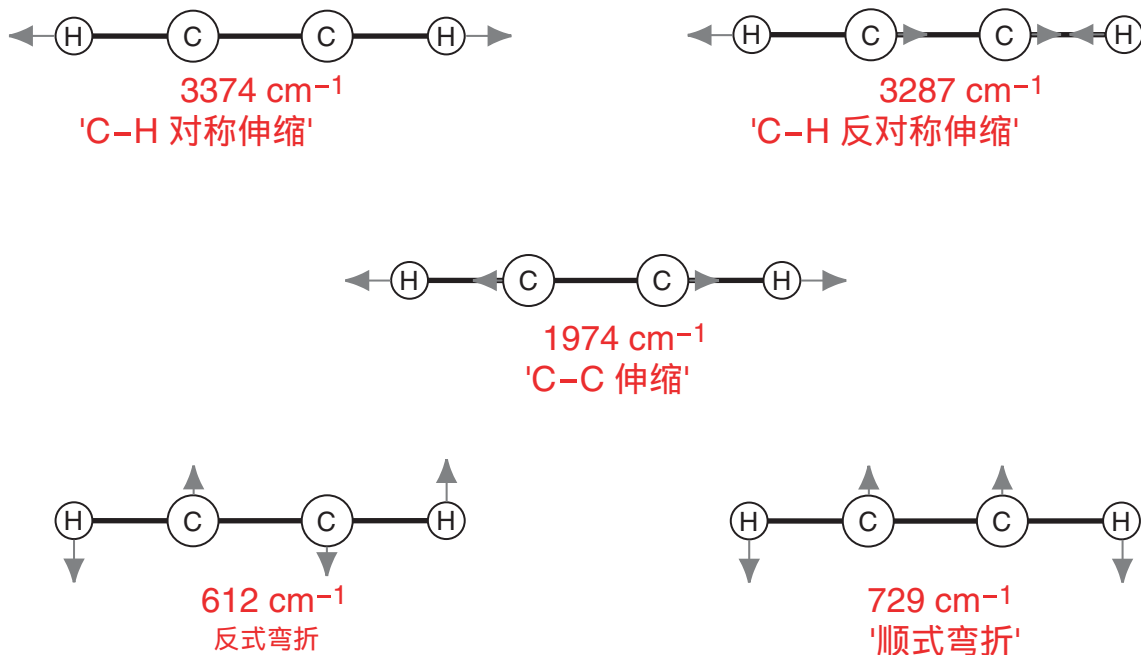
其中 k_f 的单位为 N m⁻¹、 μ 的单位为 kg (每个分子) 和光速 c 的单位为 cm s⁻¹。

由于约化质量 μ 与振动频率成反比， μ 越小，振动频率越高。当轻原子与重原子相连时（在实践中通常是氢原子与任何其他原子相连），约化质量很小，因而振动频率最高。这就解释了红外光谱中 2500–4000 cm⁻¹ 范围内的 X-H 伸缩振动。光谱的其他区域对应不同键的强度（反映了力常数 k_f 的变化）：三键 > 双键 > 单键。



基团振动

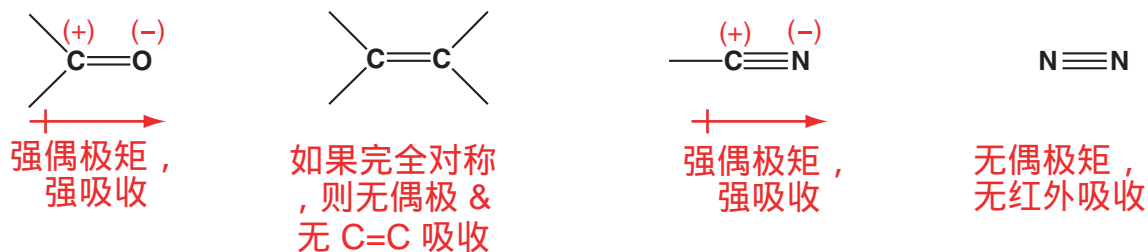
分子的实际振动方式可能相当复杂，涉及所有原子同时运动。然而，可以将这种复杂运动分解为若干所谓的简正模式。乙炔的简正模式如下：



正如我们所见，说红外光谱中每个键都会有一个吸收是不正确的。通常，一个单一的吸收峰对应于许多键同时振动。然而，通常给定的振动模式主要对应于分子特定部分的振动。例如，在上面的例子中，3300 cm⁻¹附近的振动主要是由于C-H键的伸缩。正是这一点使得红外光谱在有机化学中对于识别官能团如此有用——所有酮羰基通常在大致相同的频率下振动，与酯羰基通常振动的频率略有不同，等等。

吸收强度

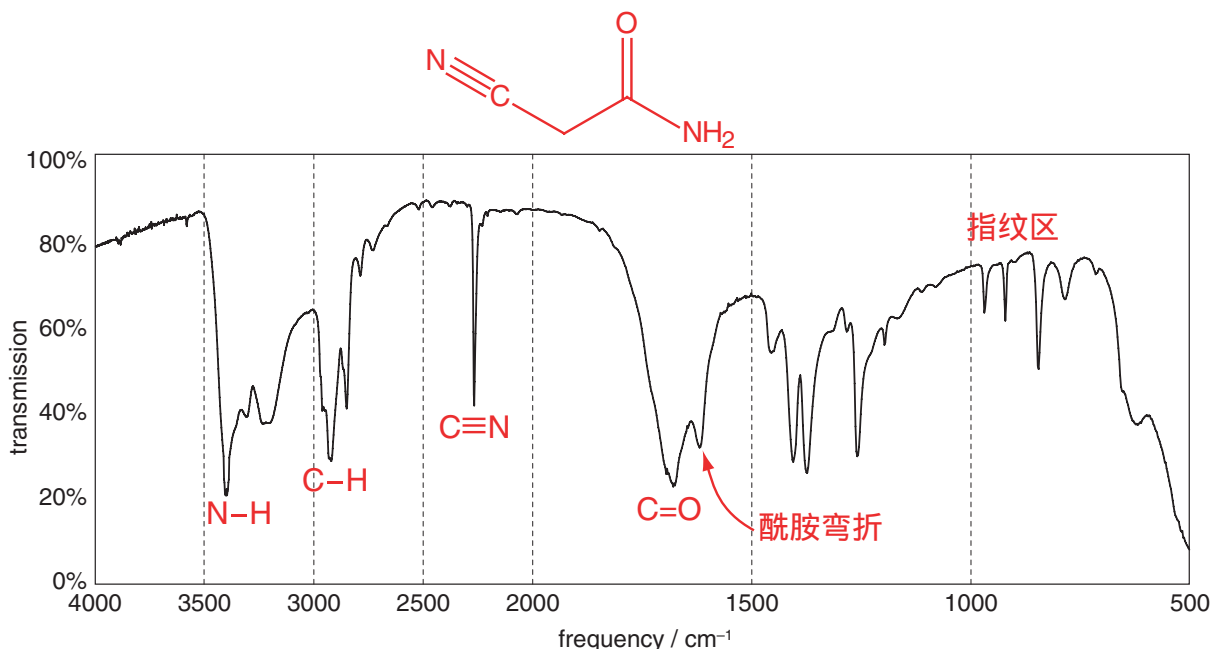
虽然键吸收的频率取决于其强度，但峰的大小究竟如何取决于键的偶极矩。光是一种振荡的电磁场，它可以与振动的偶极子相互作用——键中的偶极矩越大，吸收越强。如果键伸缩时偶极矩没有变化，那么它根本不会吸收红外光。



像 N_2 这样的分子不能吸收红外光，并不意味着它不振动。这些没有偶极矩变化的对称振动的频率可以通过一种与红外光谱互补的技术来确定，该技术称为拉曼光谱（Raman spectroscopy）。普通红外光谱研究样品吸收的光的频率，而拉曼光谱研究样品散射的光的频率。

给定的振动模式可能仅是红外活性的、仅是拉曼活性的或者兼具红外和拉曼活性。判断属于哪种情况相当复杂，将在明年学习。然而，对于双原子分子，同核双原子分子如 O_2 和 N_2 将仅是拉曼活性的，而异核双原子分子，如 HCl 和 CO ，则兼具拉曼和红外活性。

Example spectrum – cyanoacetamide (氰基乙酰胺)



我们现在来更仔细地看看红外光谱的各个主要区域。

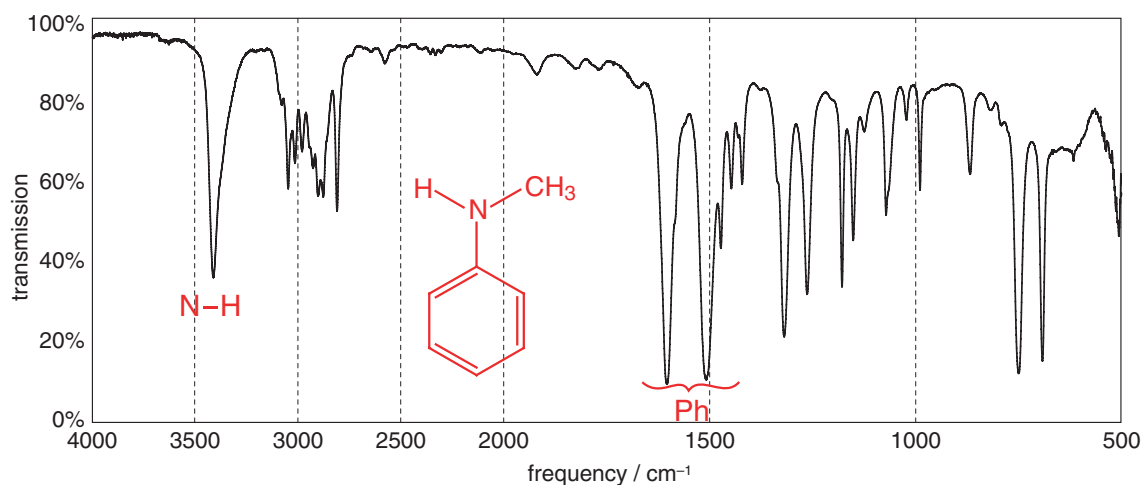
X-H 区域

C-H 伸缩振动通常在 $2900 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ – 通常略低于 3000 cm^{-1} 。

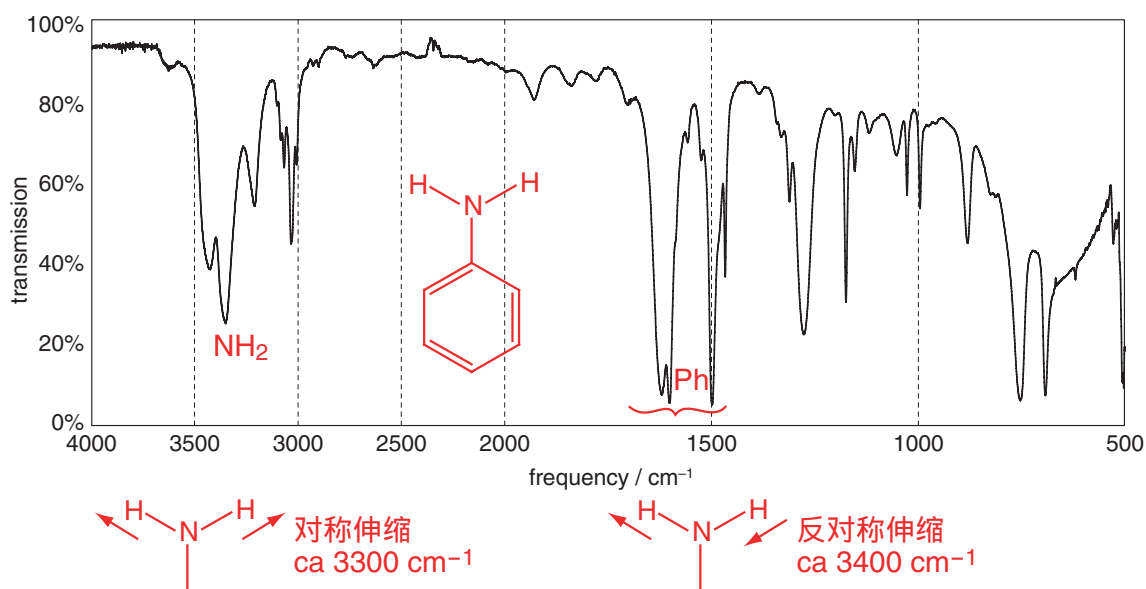
例外: $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 异常强、尖锐的吸收峰 $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 。

C-H 伸缩振动通常不被提及，因为所有有机化合物都含有它们，并且样品通常制备成石蜡糊（nujol mull）。Nujol 是一种石蜡油，其光谱仅包含 C-H（和 C-C）振动。

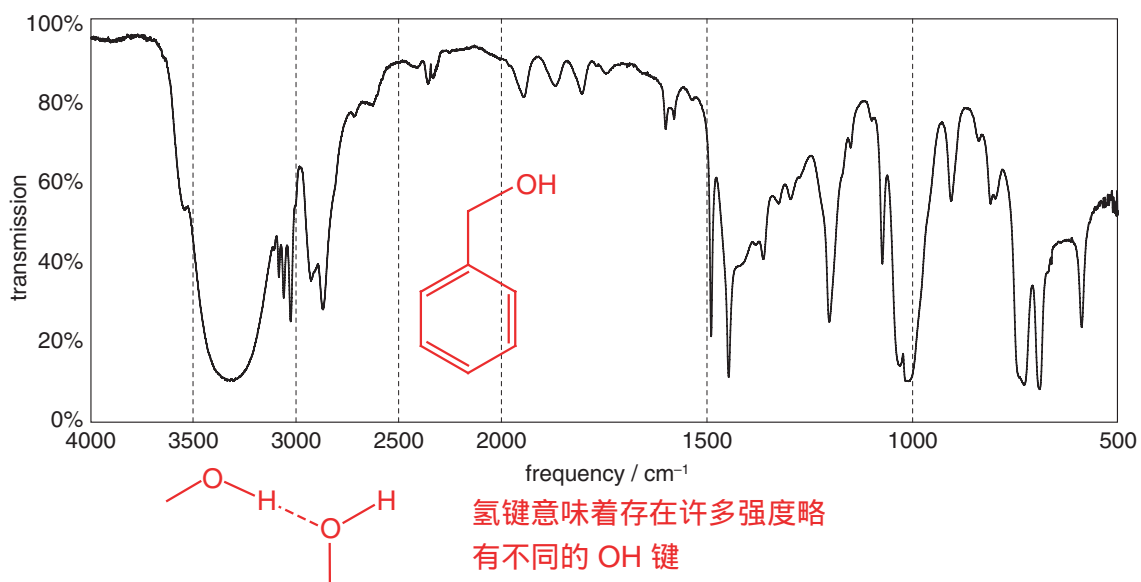
N-H 在 3300 cm^{-1} 附近有尖锐吸收峰。



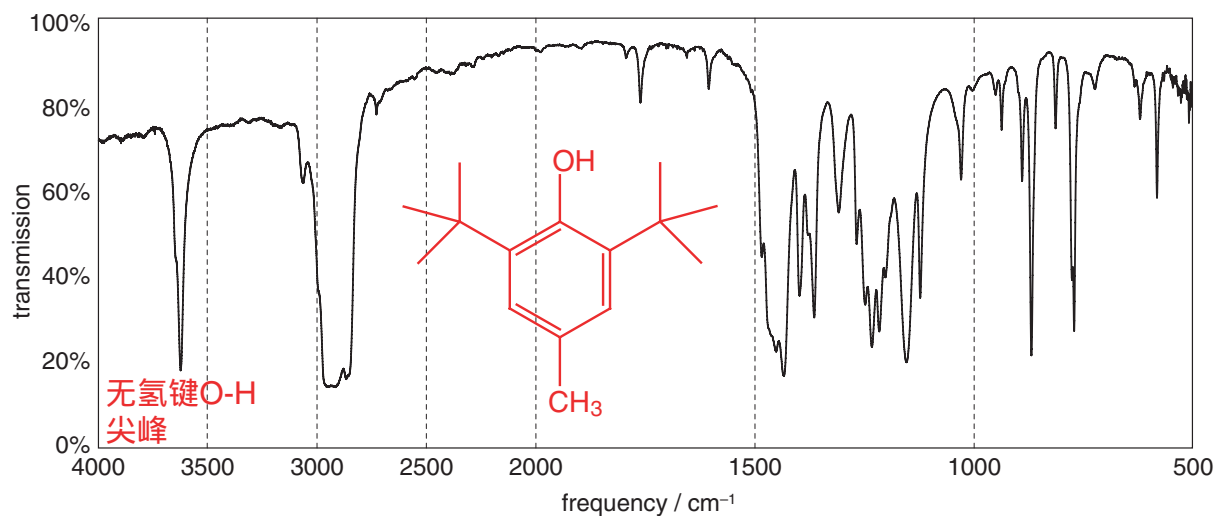
NH_2 基团通常由于对称和反对称伸缩而显示两个吸收峰。



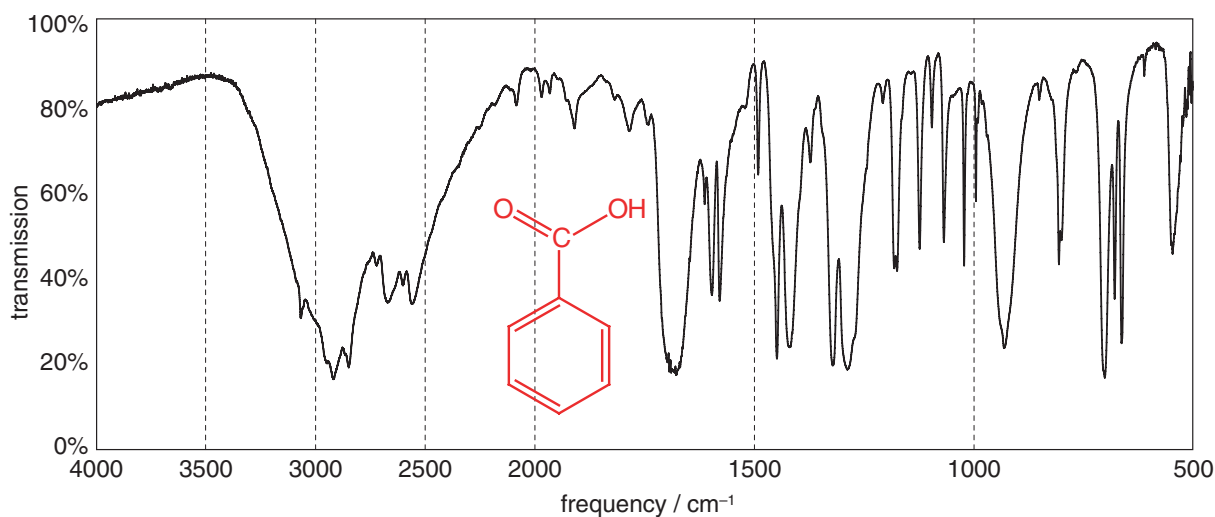
O-H 伸缩振动的形状取决于样品中是否存在氢键。有氢键时，吸收非常宽：



此非常例，其中 O-H 伸缩振动非常尖锐。由于庞大的 $-\text{CMe}_3$ 基团阻止了 OH 基团相互接近，不可能形成 H 键。



羧酸通常更呈“V”形。



三键区域 $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{N}$, 强吸收 $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{C}$, 弱吸收 $\sim 2100\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$

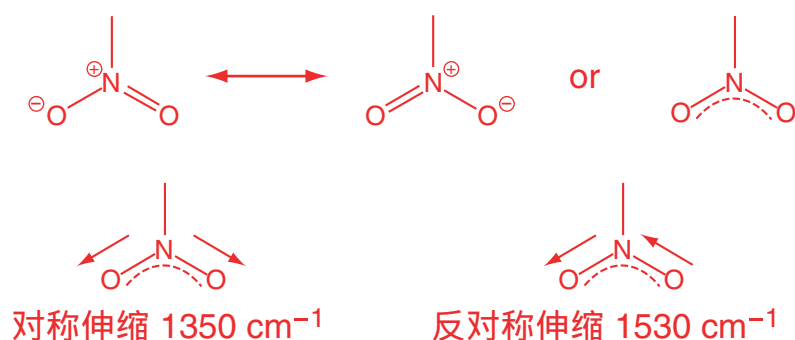
双键区域 $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$

$\text{C}=\text{C}$, $1635\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$, 通常较弱



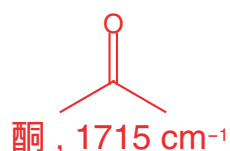
$1625\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 间若干中等强度或弱的吸收峰

-NO₂ 基团。两个伸缩振动 – 一个在 1530 cm⁻¹，另一个在 1350 cm⁻¹。



羰基

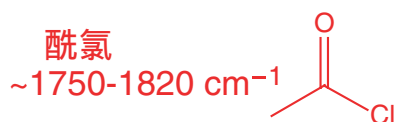
红外光谱在识别羰基方面特别有用。C=O 伸缩模式由于偶极矩大而显示出强吸收，并且该伸缩振动的确切频率很好地指示了存在哪种羰基官能团。你将在反应课程中再次学习这些内容，在那里你将看到红外伸缩频率如何指导基团的化学反应性。



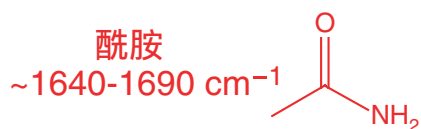
以酮为参考起点，通常在 ~1715 cm⁻¹

任何使羰基键增强的因素都会导致在更高频率处吸收；任何使羰基键减弱的因素都会导致在更低频率处吸收。

任何能吸电子的基团都会增强羰基，而任何能供电子的基团则会削弱羰基。我们将在后续课程中具体讲解电子是如何被供给或抽取，以及这为何影响 C=O 键的强度。

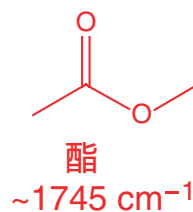
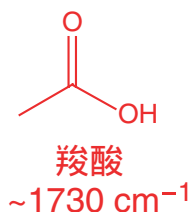


氯吸电子并增强羰基



氮给电子并削弱羰基

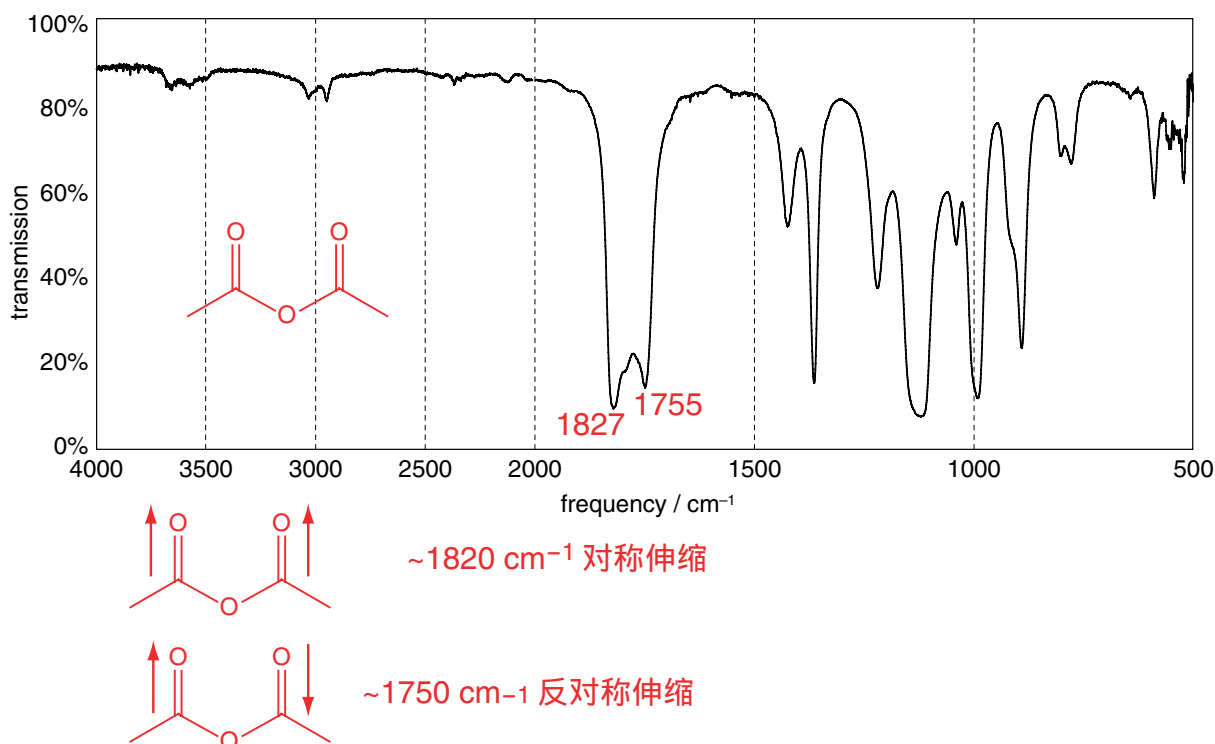
氧在给电子或吸电子能力上介于氮和氯之间。这反映在酯或羧酸中 C=O 的吸收频率上——它介于酰胺和酰氯的两个极端之间。



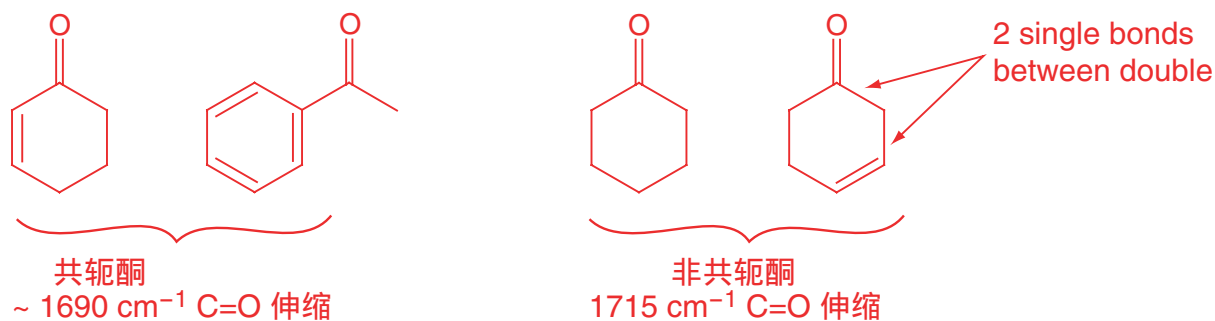
醛的吸收略高于酮。由于烷基可以微弱地向羰基体系提供电子，当烷基被氢（不可能提供电子）取代时，观察到 C=O 伸缩频率增加。



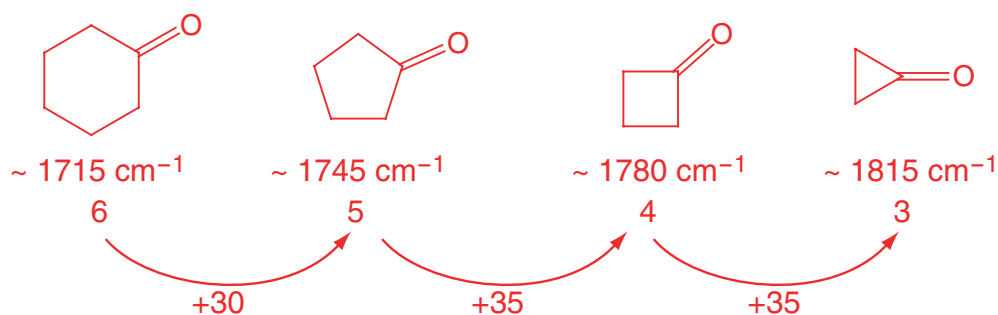
酸酐显示两个伸缩峰，这是由于两个羰基的对称和反对称伸缩模式。



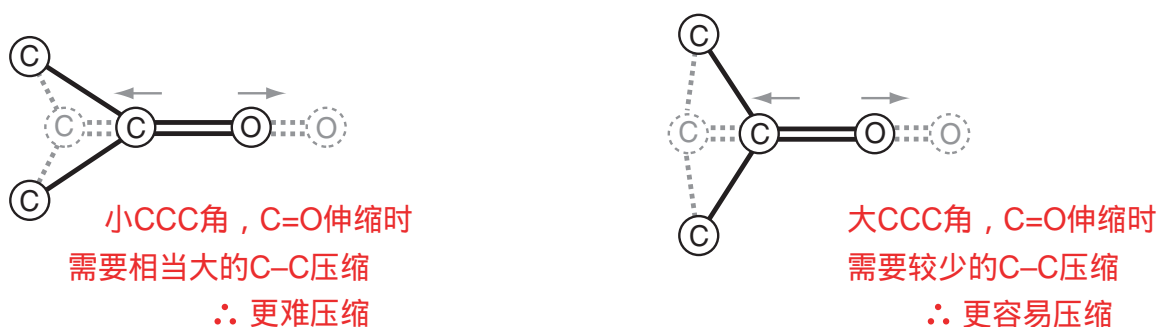
正如我们将在课程后面看到的，羰基键也会因共轭而减弱。如果两个双键仅被一个单键隔开，则称羰基与 C=C 双键共轭。共轭使基频降低 $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ 。



影响 C=O 伸缩频率的最后一个因素是羰基处于环状结构中时的效应：环越小，伸缩振动的频率越高。

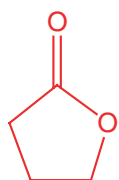


事实证明，环的大小并不会显著改变 C=O 键的强度。该效应的真正起源可以通过考察 C=O 振动过程中的具体情况来理解。振动时，氧原子和碳原子都会移动，但碳原子会因与其相连的其他碳原子产生的排斥而感受到一定的“阻力”。环内键角越小，振动时 C-C 键被压缩的程度就越大，这就需要更多的能量，并反映为吸收频率的升高。

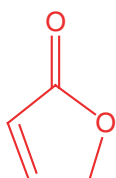


预测羰基伸缩频率

给出的羰基伸缩频率数值仅是近似的，但仍然可以很好地预测羰基在不同分子中的吸收频率。

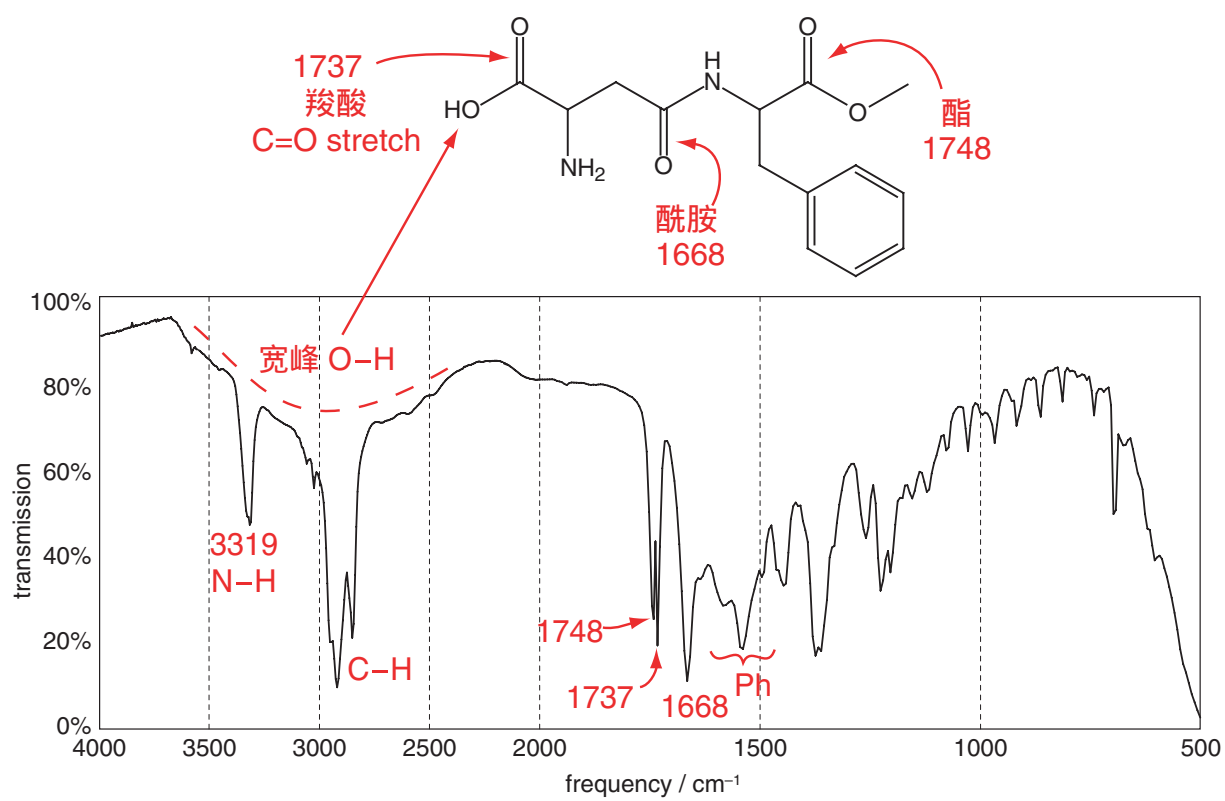


酯：1745
在五元环中：+30
预测：1775 cm⁻¹



酯：1745
在五元环中：+30
共轭：-30
预测：1745 cm⁻¹

Example spectrum – aspartame (阿斯巴甜)



Problems

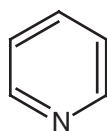
1. (a) 画出以下分子的骨架结构 (如讲义第2页所示) :

丙醇 (propanol), 丙酸 (propanoic acid, propanal), 异丙醇 (propan-2-ol), 环己醇 (cyclohexanol), 苯酚 (phenol), 乙酸酐 (acetic anhydride), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (两个异构体), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$, PhCHO , $\text{C}(\text{OMe})_2\text{Ph}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCCH}_2\text{CH}_3$.

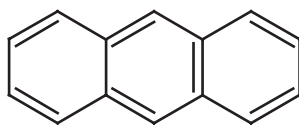
- (b) 画出下列化合物的结构并命名 (中英文名称) :

AcOH , Ac_2O , Et_2O , tBuOH , nBuOH , PhMe , MeCOMe

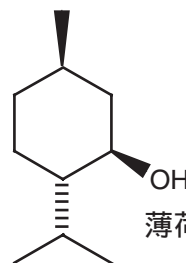
2. 写出下列骨架结构所对应分子的化学式 (i.e. $\text{C}_a\text{H}_b \dots$):



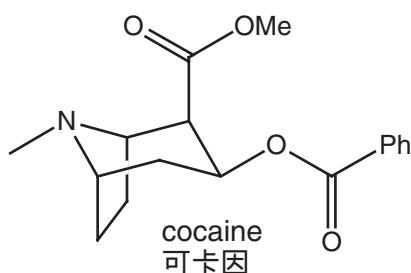
吡啶



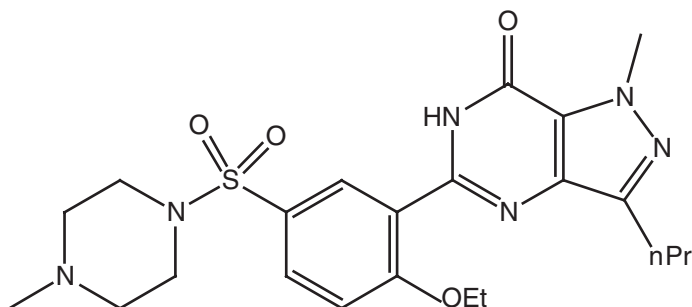
蒽anthracene



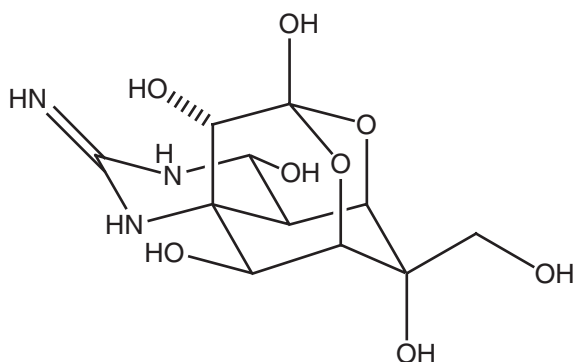
薄荷醇menthol



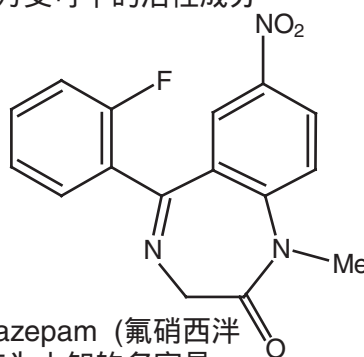
cocaine
可卡因



Sildenafil, the active ingredient in Viagra
西地那非, 万艾可中的活性成分



tetrodotoxin(河豚毒素) - 必须从日本河豚中去除的致命毒物



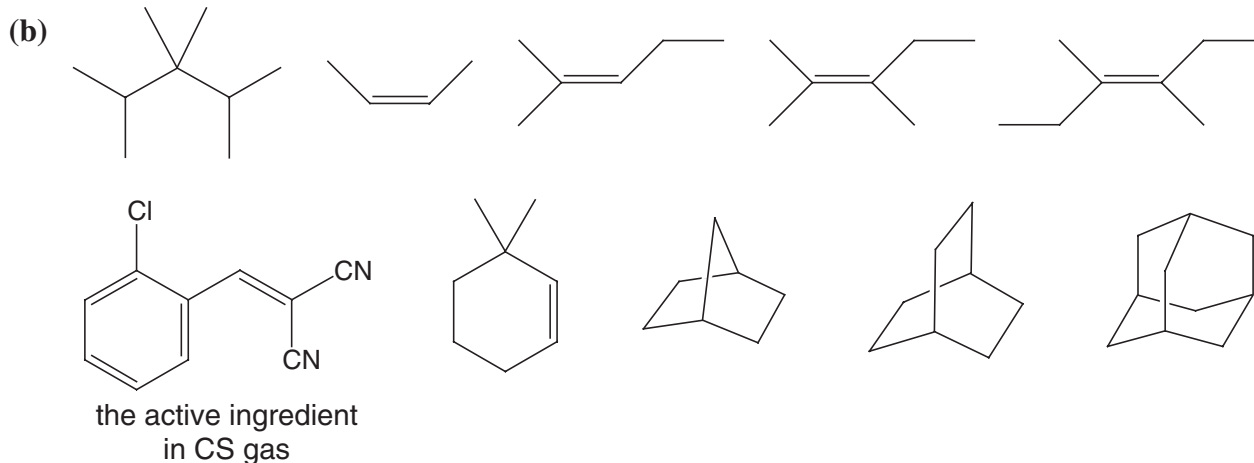
Flunitrazepam (氟硝西泮)
- 更广为人知的名字是 Rohypnol (罗眠乐)

3. 下列核的自旋为 0, 1/2, 或 1。每个核的自旋是多少?

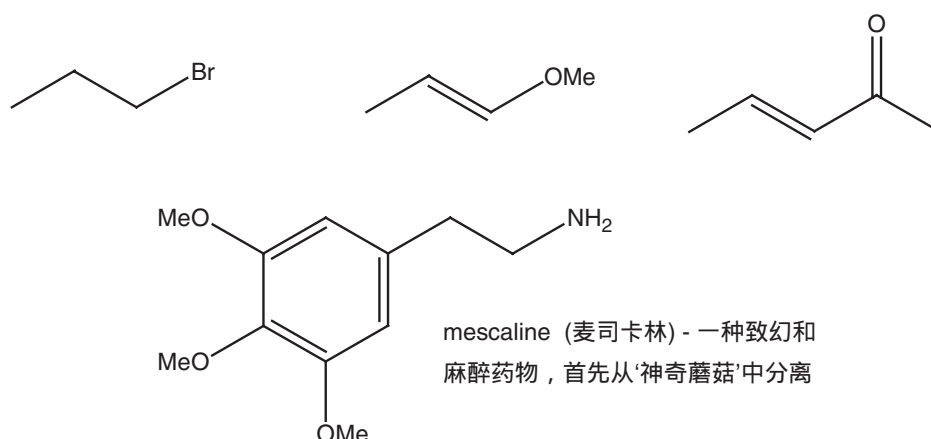
^6Li , ^{14}N , ^{15}N , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{110}Cd , ^{111}Cd

4. 预测下列分子的 ^{13}C NMR 谱中预计会出现多少条信号; 请简要说明每种情况下的推理依据:

(a) 苯 (benzene), 蒽 (anthracene), 1,4-二硝基苯 1,4-dinitrobenzene, 1-氯-4-溴苯 1-chloro-4-bromobenzene, 1-氯-2-硝基苯 1-chloro-2-nitrobenzene, Et_2O , EtOMe , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COEt}$.



5. 请画出下列分子的 ^{13}C NMR 谱图，并在谱图上标明每个碳原子对应的共振峰。(你无需给出精确的化学位移数值，但应能预测各碳谱峰的大致谱段，以及相似碳原子的化学位移先后顺序。)

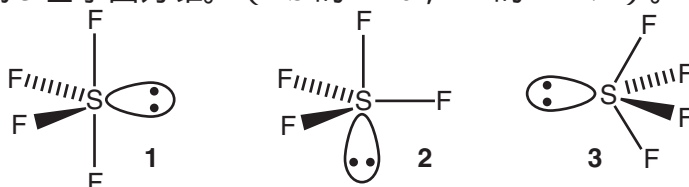


6. 请描述在以下两种条件下记录的乙醇 ^{13}C NMR 谱，你预计会观察到哪些谱峰，并简要解释任何所预测多重峰的形态：(a) 使用宽带质子去耦合 (b) 不使用宽带质子去耦合。

另外，可以合成所有碳原子均为 ^{13}C 的乙醇样品。请预测该样品在宽带质子去耦合条件下的 ^{13}C NMR 谱图形式。

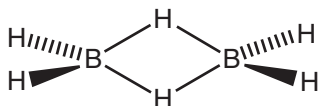
7. (a) IF_5 的 ^{19}F NMR 谱由一个双重峰（两条峰，强度比为 1 : 1）和一个五重峰（五条峰，强度比分别为 1 : 4 : 6 : 4 : 1）组成。请为 IF_5 提出一个与该谱图相符的结构，并解释你的推理过程。

- (b) 以下是 SF_4 分子的三种可能结构。预测每种可能结构的 ^{19}F NMR 光谱形式。结构 1 和 2 基于三角双锥；结构 3 基于四方锥。（ ^{32}S 的 $I = 0$ ； ^{19}F 的 $I = 1/2$ ）。



8. 解释为什么 CH_2Cl_2 的宽带质子去耦 ^{13}C 谱只有一条单线，而 CD_2Cl_2 的光谱由 1 : 2 : 3 : 2 : 1 五重峰组成。 d_6 -DMSO (CD_3SOCD_3) 的 ^{13}C 谱会是什么样子？

9. ^{11}B 的自旋量子数为 $3/2$ ，且其自旋态弛豫足够缓慢，因此可以观测到与之的偶合。请解释在二硼烷 (B_2H_6) 的质子 NMR 谱中，你期望看到哪些特征（其结构如下面所示）。（你可以假设所有硼原子均为 ^{11}B ，且可忽略质子间的偶合。）

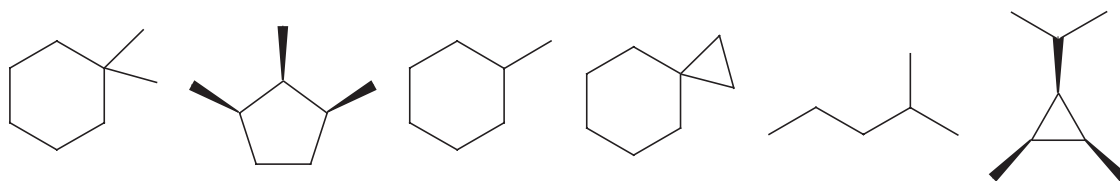


10. Explain why the ^{129}Xe NMR spectrum of XeF^+ is a doublet with $J = 7600 \text{ Hz}$ but the ^{19}F spectrum *appears* to be a triplet with $J = 3800 \text{ Hz}$. (^{19}F has spin $\frac{1}{2}$ and 100% natural abundance; ^{129}Xe has spin $\frac{1}{2}$ and 26% natural abundance).
11. Using the force constant given in the table on page 30, calculate the stretching frequencies for $^1\text{H}_2$ and $^{79}\text{Br}_2$. What experimental technique(s) would you use to determine these frequencies? [speed of light, $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$; relative atomic masses: $^1\text{H} = 1.0078$; $^{79}\text{Br} = 78.918$; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$]
12. Given that the stretching frequency for HCl (*i.e.* $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) is 2991 cm^{-1} , estimate the stretching frequency for DCl ($^2\text{H}^{35}\text{Cl}$). What assumption have you made for this calculation and is it reasonable? What experimental technique(s) could be used to measure the stretching frequencies for HCl and DCl ?
13. The IR spectrum for Lynx ‘Atlantis’ Deodorant Bodyspray was shown on page 28. The ingredients are listed as:

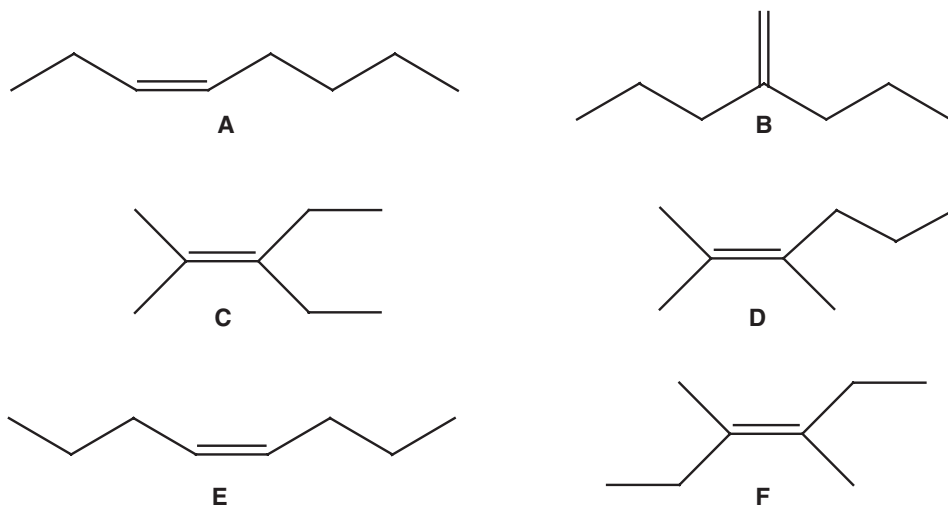
butane, isobutane, propane, alcohol, parfum and isopropyl myristate.

Explain how the IR spectrum is consistent with these ingredients.

14. How can an APT NMR experiment distinguish between the following hydrocarbons?

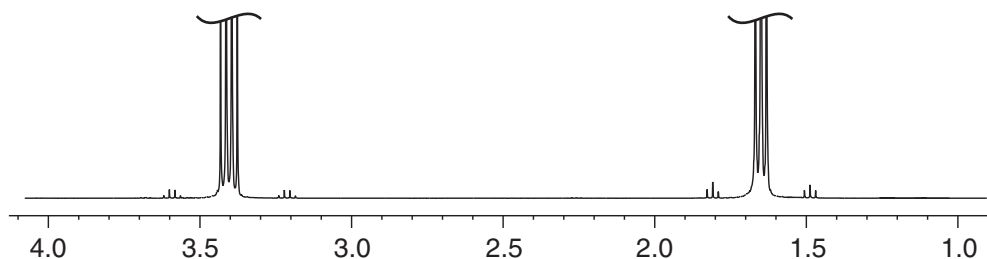


15. How could the following six isomers be distinguished using ^{13}C NMR?

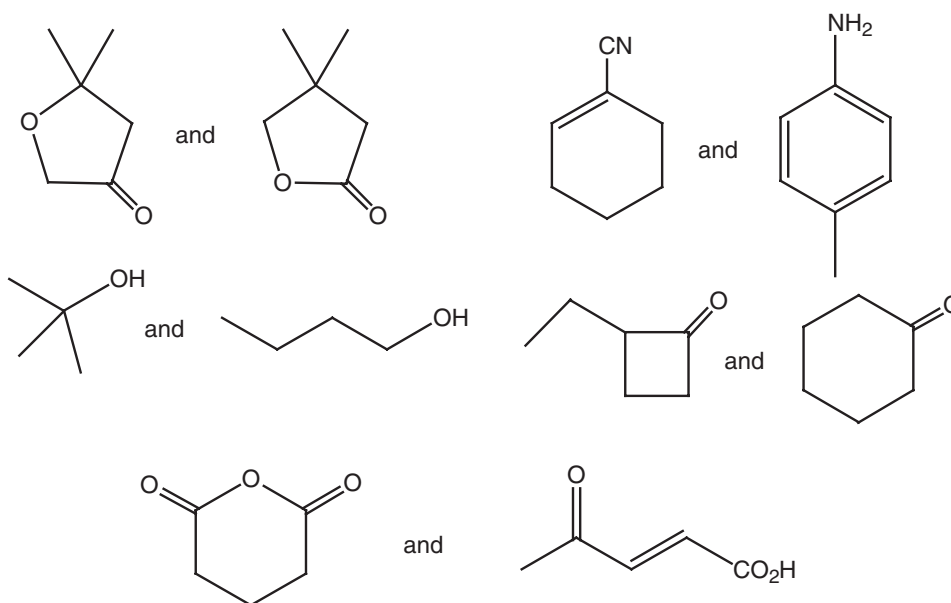


16. The carboxylate anion, RCOO^- , shows two absorptions in the $\text{C}=\text{X}$ region, one around 1575 and one around 1430 cm^{-1} . The $\text{C}=\text{O}$ vibrational frequency for a typical carboxylic acid, RCOOH , is 1725 cm^{-1} ; the vibrational frequency of a $\text{C}-\text{O}$ single bond is around 1100 cm^{-1} . Discuss.

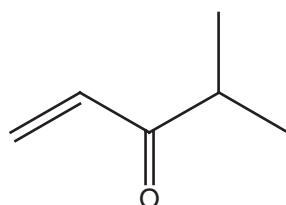
17. Shown below is a portion of the ^1H NMR spectrum of bromoethane as measured on a 400 MHz spectrometer where $1\text{ ppm} \equiv 400\text{ Hz}$. In order to magnify the baseline, the spectrum has been vertically expanded and cropped. Explain the appearance of the spectrum as fully as possible and determine (in Hz) the $^1J_{\text{C}-\text{H}}$ coupling constants and the $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ coupling constant.



18. How would you distinguish spectroscopically between the following pairs of isomers (i) using ^{13}C NMR spectroscopy and (ii) using IR spectroscopy?



19. For organic molecules, “reduction” involves adding H_2 across double bonds. Reduction of the following molecule gave two products, both with molecular formula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

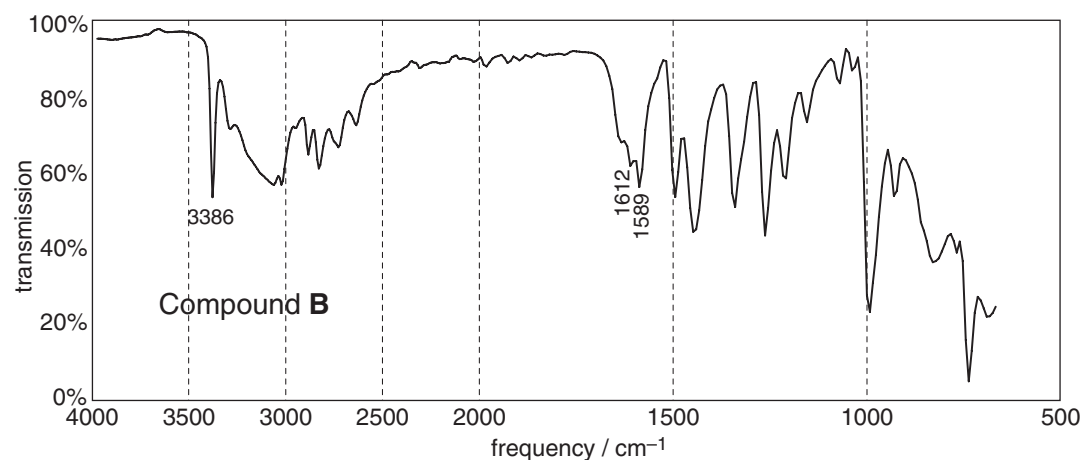
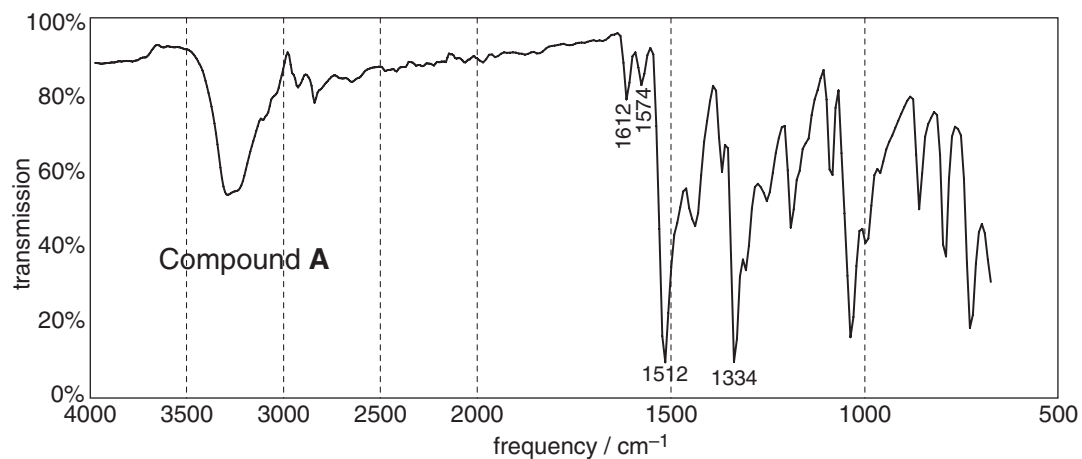
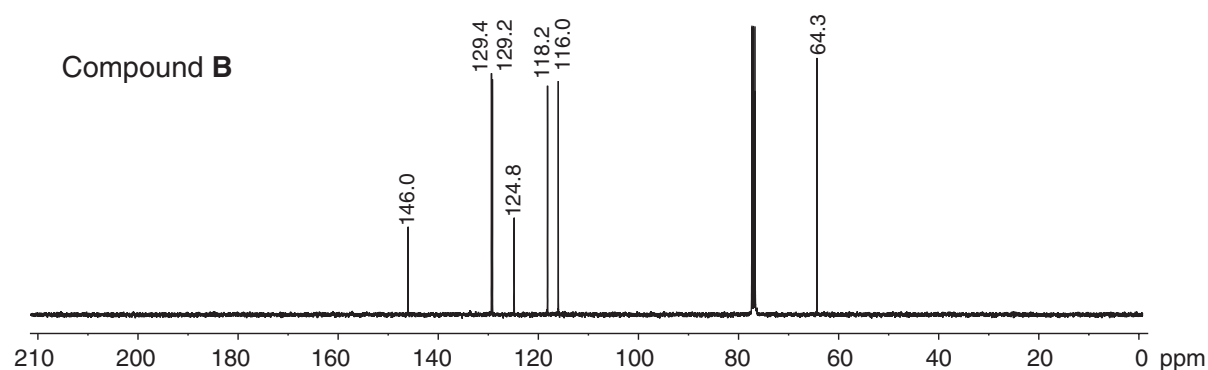
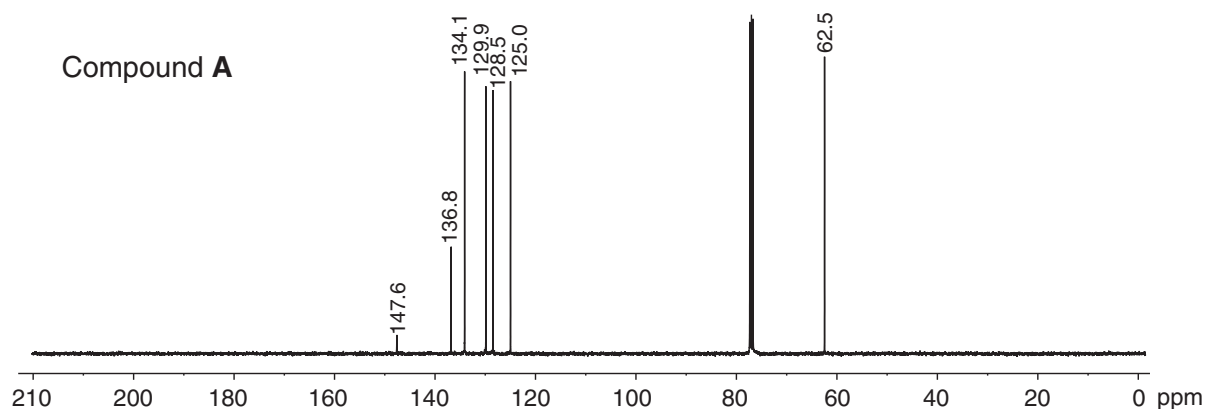


From the following spectroscopic data, identify these two products and explain how the data is consistent with your proposals for the structures of A and B:

Product A: ^{13}C NMR: 137, 115, 85, 36 and 17 ppm; IR: 3400 and 1650 cm^{-1} .

Product B: ^{13}C NMR: 213, 38, 31, 17 and 8 ppm; IR: 1710 cm^{-1} .

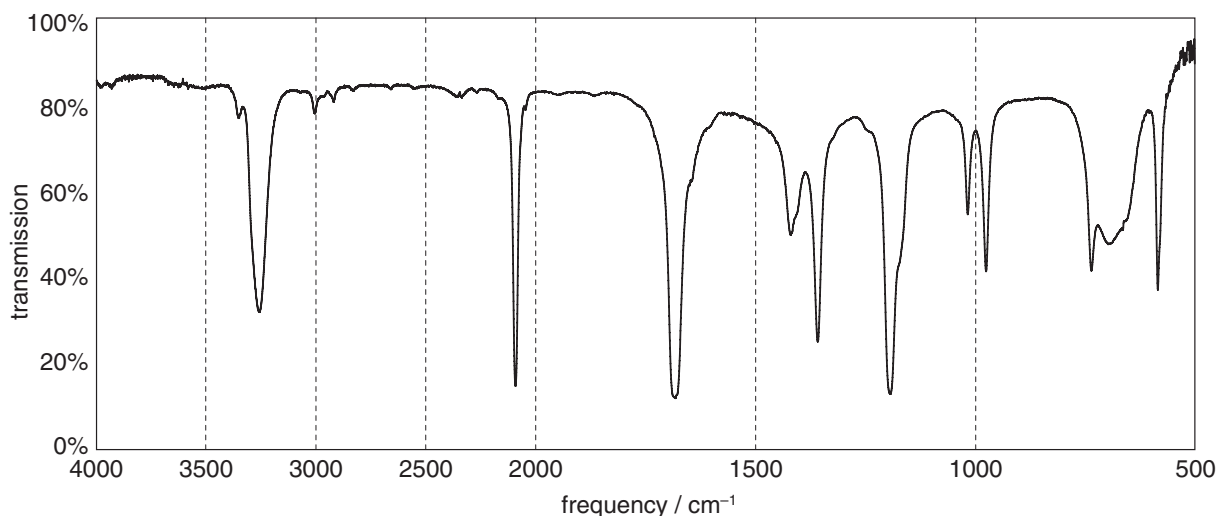
20. Compound **A** has the formula $C_7H_7NO_3$ and may be reduced to give compound **B** with the formula C_7H_9NO . The ^{13}C NMR and the IR spectra for **A** and **B** are given below. The signals in the aromatic region of the 1H NMR spectrum of **A** appear as two triplets and two doublets. Deduce the structures of **A** and **B** and, as far as possible, assign the spectra.



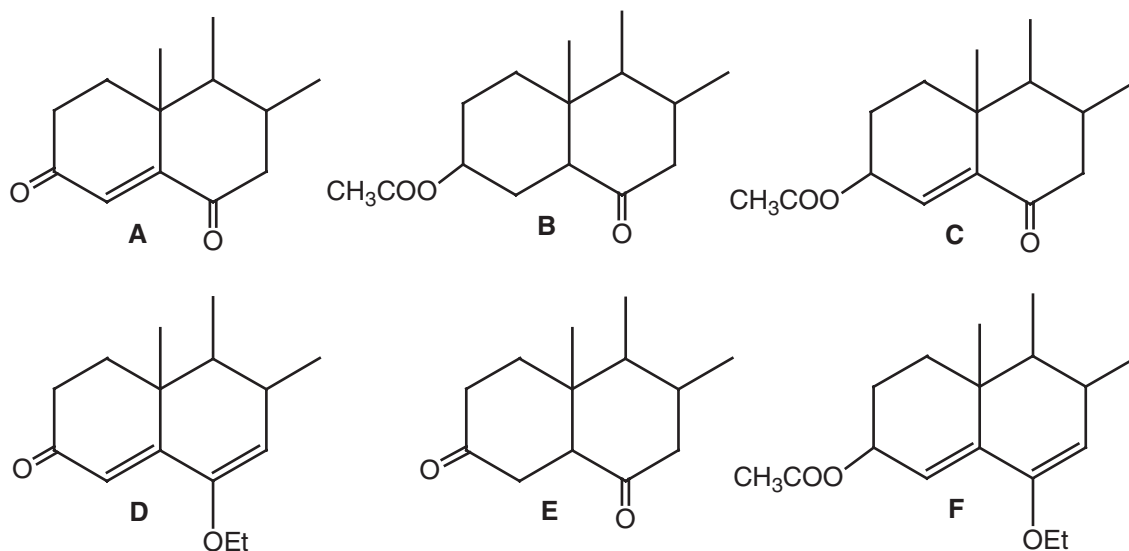
21. (i) The relative molecular mass of a compound, X, has been determined by high resolution mass spectrometry to be 68.0261. Using the accurate relative atomic masses below, determine the formula of compound X.

$$^1\text{H} : 1.0078 \quad ^{12}\text{C} : 12.0000 \quad ^{16}\text{O} : 15.9949$$

- (ii) The IR spectrum for compound X is shown below. What is its structure? (Hint: you will need to measure carefully the carbonyl frequency to distinguish between different possible structures.)



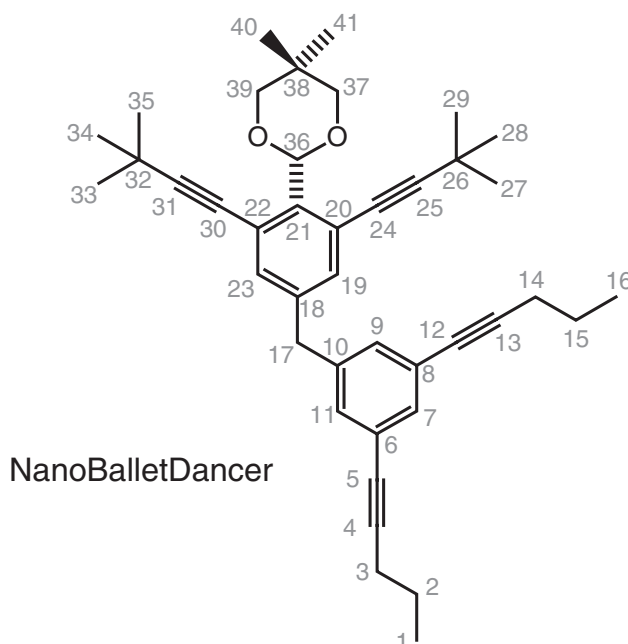
22. Shown below are six derivatives of the steroid cholestane:



Shown in the table are data from six IR spectra, each of one of the cholestane derivatives (only peaks in the C=X region are listed). In as far as you can, match up the chemical structures with the IR data; explain your reasoning. Strong and weak absorptions are marked s and w.

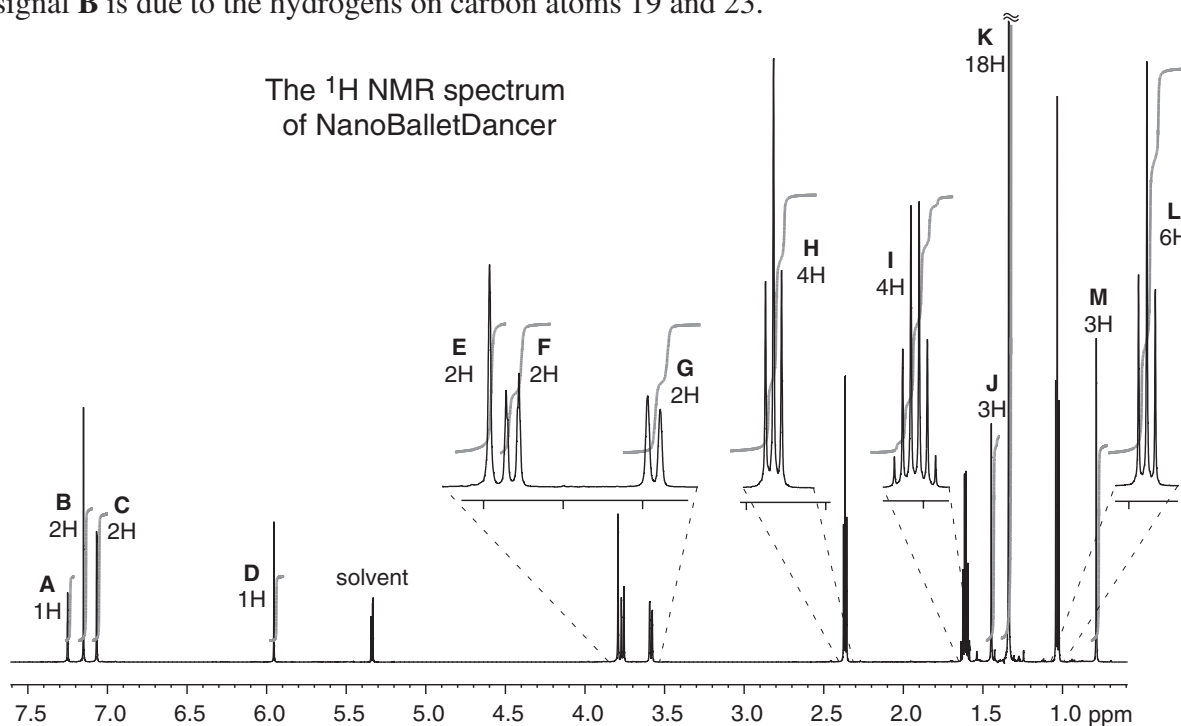
spectrum	ν / cm^{-1}	spectrum	ν / cm^{-1}
1	1715(s)	4	1695(s), 1686(s), 1608(w)
2	1724(s), 1712(s)	5	1653(s), 1626, 1592
3	1730(s), 1695(s), 1642(w)	6	1730(s), 1658(w), 1626

23.

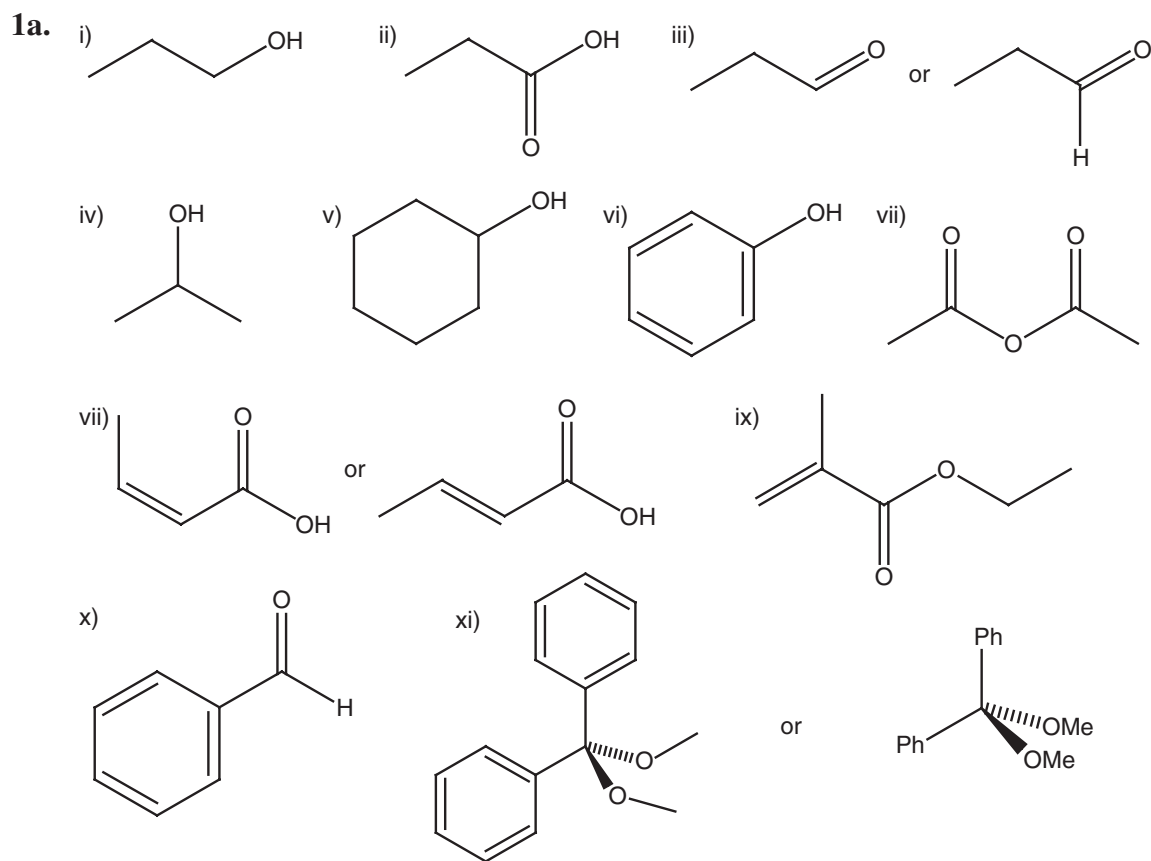


In June 2003, a research paper was published announcing the synthesis of the smallest representations of the human form: 2 nm tall anthropomorphic molecules, nicknamed ‘NanoPutians’ by their creators. The molecules synthesised included ‘NanoKid’, ‘NanoBaker’ and ‘NanoAthlete’. The compound shown above was called ‘NanoBalletDancer’ and has the formula $C_{41}H_{50}O_2$.

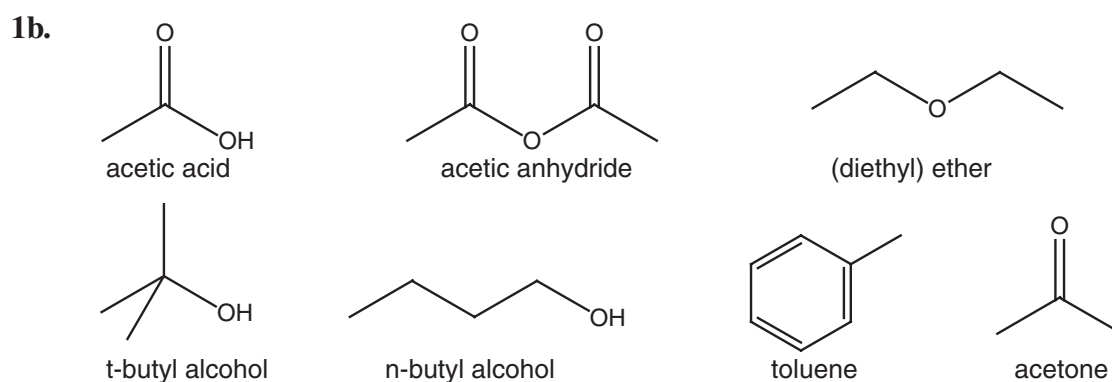
- (i) How many signals do you expect to see in the ^{13}C NMR spectrum of NanoBalletDancer? Indicate which carbon atoms are equivalent.
- (ii) There are 13 different environments of hydrogens in NanoBalletDancer; their signals are labelled **A-M** in the 1H NMR spectrum below. The numbers of hydrogen atoms in each unique environment is given under the label. Using the numbers of hydrogens in a given environment, the multiplicities of the signals, and to some extent the chemical shifts of the signals, assign (as far as possible) which signals correspond to which hydrogen atoms in the compound. As a start, signal **B** is due to the hydrogens on carbon atoms 19 and 23.



Suggested answers to problems



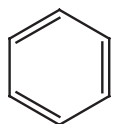
other variations are possible!



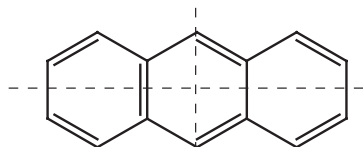
- 2.** pyridine C_5H_5N anthracene $C_{14}H_{10}$ menthol $C_{10}H_{20}O$ cocaine $C_{17}H_{21}NO_4$
 viagra $C_{22}H_{30}N_6O_4S$ tetrodotoxin $C_{11}H_{17}N_3O_8$ rohypnol $C_{16}H_{12}FN_3O_3$

- 3.** ${}^6\text{Li}$ $I = 1$; ${}^{14}\text{N}$ $I = 1$; ${}^{15}\text{N}$ $I = \frac{1}{2}$; ${}^{76}\text{Se}$ $I = 0$; ${}^{77}\text{Se}$ $I = \frac{1}{2}$; ${}^{78}\text{Se}$ $I = 0$; ${}^{110}\text{Cd}$ $I = 0$;
 ${}^{111}\text{Cd}$ $I = \frac{1}{2}$

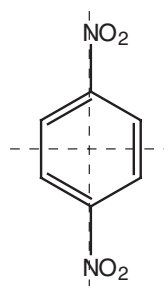
4a.



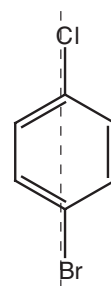
1 signal



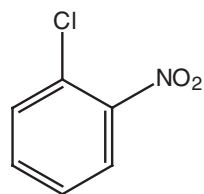
4 signals



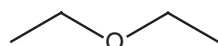
2 signals



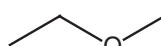
4 signals



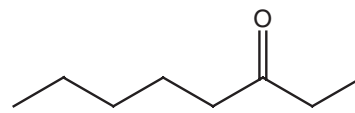
6 signals



2 signals

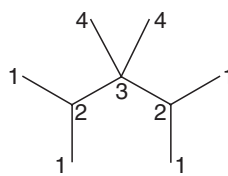


3 signals

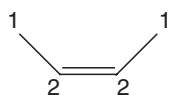


8 signals

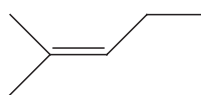
4b.



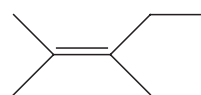
4 signals



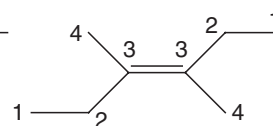
2 signals



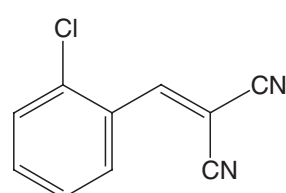
6 signals



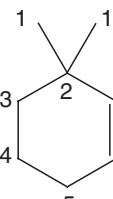
7 signals



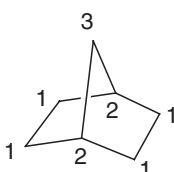
4 signals



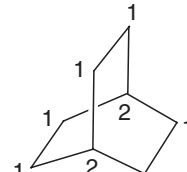
10 signals
(all different)



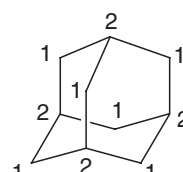
7 signals



3 signals

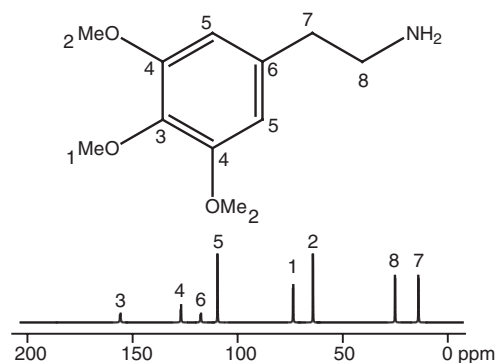
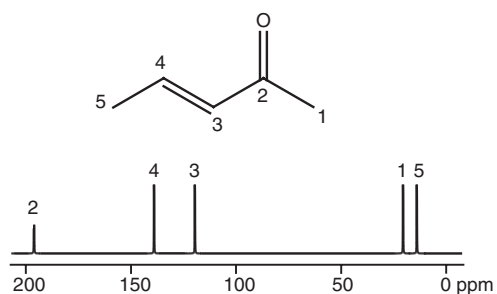
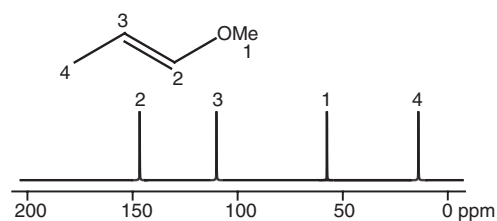
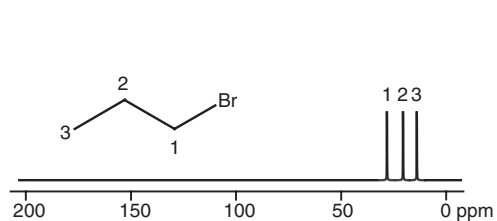


2 signals

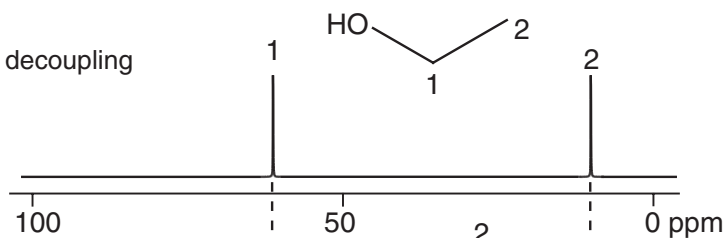
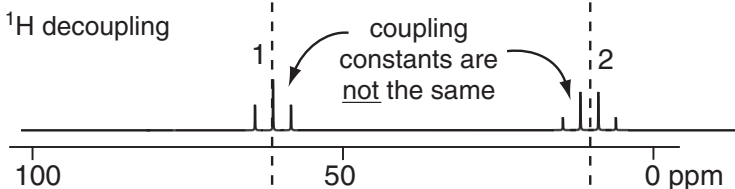
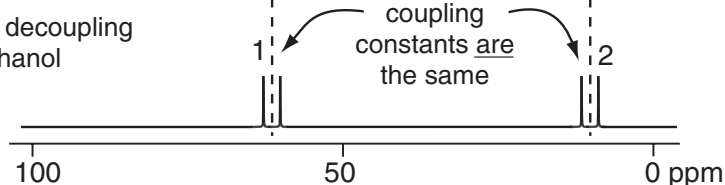


2 signals
(make a model!)

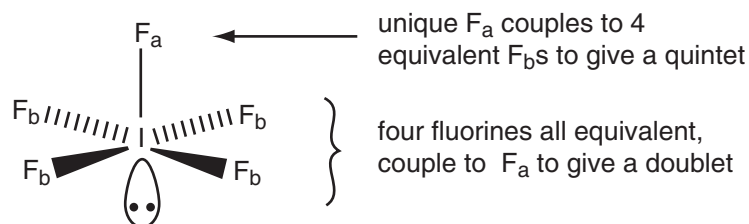
5.



6.

with broadband ^1H decouplingwithout broadband ^1H decouplingwith broadband ^1H decoupling for ^{13}C enriched ethanol

7a. Two signals, therefore two different fluorine environments. From the splitting patterns, there is one fluorine in one environment and four in the other.

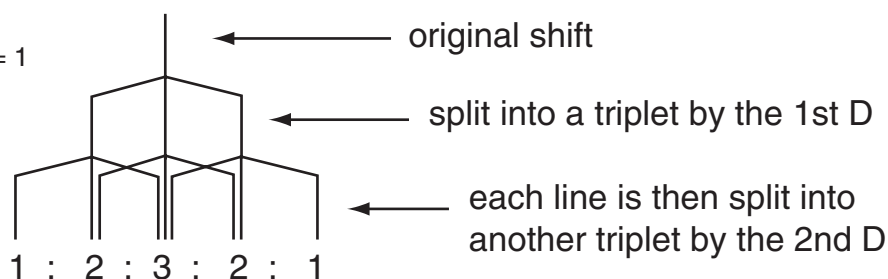


7b.

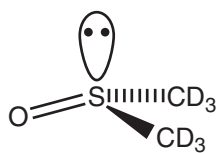
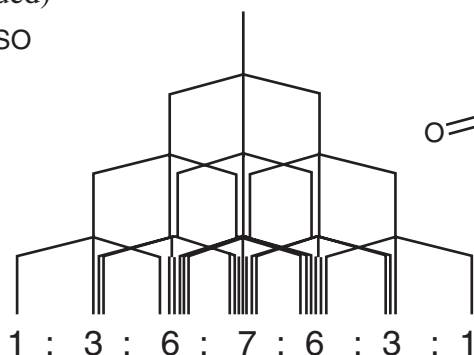
- Structure 1 (the observed structure): two fluorine environments (axial and equatorial with two in each). Two signals – each signal will be a triplet.
- Structure 2: again two environments so two signals. Now only one axial and three equatorial. The axial fluorine will be split into a 1 : 3 : 3 : 1 quartet by the three equatorial fluorines; the equatorial fluorines will be split into a 1 : 1 doublet by the axial fluorine.
- Structure 3: One environment – all equivalent so no coupling observed. One singlet only.

8. CH_2H_2 proton decoupled so no coupling to hydrogens. Chlorine (both ^{35}Cl and ^{37}Cl) have spin $\frac{3}{2}$ and relax too quickly for coupling to be seen.

CD_2Cl_2
spin for D, $I = 1$



8. (Continued)

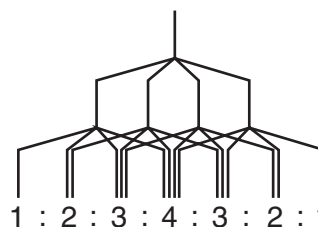
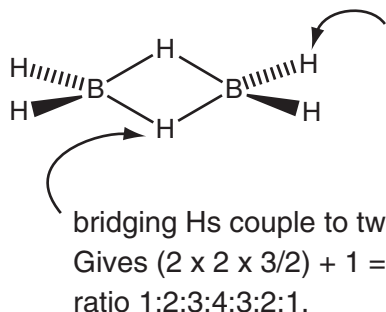
d₆DMSO

1 type of carbon coupled to 3 equivalent Ds.

$(2n+1)$ predicts 7 lines

In practice, often looks more like a quintet since outer lines are lost in the noise of the spectrum.

9.



10. The coupling constants between the xenon and the fluorine *must* be the same. Since the coupling in the doublet in the xenon spectrum is 7600 Hz, this must be the coupling constant in the ¹⁹F spectrum. Therefore the ¹⁹F spectrum must be of a doublet (with $J = 7600$ Hz) superimposed on a singlet. Most of the fluorine is attached to spin zero xenon – only 26% is attached to spin $\frac{1}{2}$ ¹²⁹Xe to give the satellites. Ratio of observed peaks will be 13 : 74 : 13.

11.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{1.0078 \times 1.0078}{1.0078 + 1.0078} = \frac{1.0078}{2} \text{ g mol}^{-1}$$

$$\equiv \frac{1.0078}{2 \times 1000 \times N_A} = 8.37 \times 10^{-28} \text{ kg (molecule}^{-1}\text{)}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{H}_2} = \frac{1}{2 \times \pi \times 3.00 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{575 \times 2 \times 1000 \times 6.02 \times 10^{23}}{1.0078}} = 4397 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Br}_2} = \frac{78.918}{2 \times 1000 \times N_A} = 6.55 \times 10^{-26} \text{ kg (molecule}^{-1}\text{)}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2 \times \pi \times 3.00 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{246 \times 2 \times 1000 \times 6.02 \times 10^{23}}{78.918}} = 325 \text{ cm}^{-1}$$

Note that the Br–Br stretching frequency (at 325 cm⁻¹) is *much* lower than the H–H stretching frequency (at 4397 cm⁻¹). $\tilde{\nu}_{\text{H}_2}$ is so high due to both the small reduced mass and the strong single bond. These stretching frequencies can be determined using Raman spectroscopy. Neither absorbs IR since there is no dipole moment during the stretch.

12.

$$\tilde{\nu}_{\text{HCl}} = 2991 \text{ cm}^{-1} \propto \sqrt{\frac{k_f}{\mu_{\text{HCl}}}}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{DCl}} \propto \sqrt{\frac{k_f}{\mu_{\text{DCl}}}}$$

Assuming the force constant is the same for both HCl and DCl:

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{DCl}}}{\tilde{\nu}_{\text{HCl}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{DCl}}}}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{DCl}} = \tilde{\nu}_{\text{HCl}} \times \sqrt{\frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{DCl}}}}$$

$$\mu_{\text{HCL}} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} = \frac{35}{36} \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{DCL}} = \frac{2 \times 35}{2 + 35} = \frac{70}{37} \text{ g mol}^{-1}$$

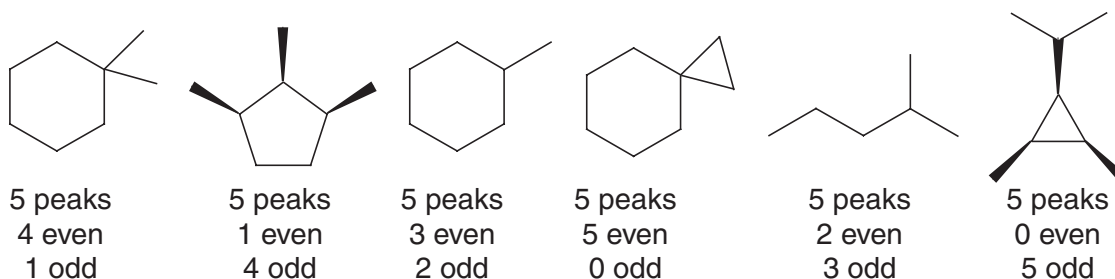
$$\tilde{\nu}_{\text{DCl}} = 2991 \text{ cm}^{-1} \times \sqrt{\frac{35}{36} \times \frac{37}{70}} = 2144 \text{ cm}^{-1}$$

[If we had used the approximations $\mu_{\text{HCL}} \approx 1$ and $\mu_{\text{DCL}} \approx 2$, get the answer 2115 cm^{-1} .]

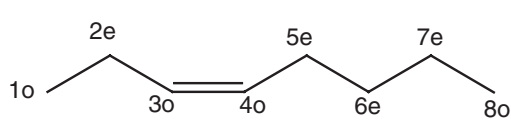
We assume that the force constants are the same for both HCl and DCl. This is reasonable since the degree of bonding is related to the electronic arrangement, which is identical for both – the extra neutron in DCl has little effect.

Both normal IR spectroscopy and Raman spectroscopy could be used to determine these stretching frequencies.

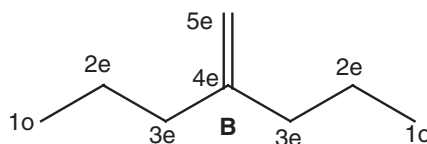
- 13.
- *Butane, isobutane* and *propane* are all gases at room temperature (they are used as propellants) and so probably would not show up in the IR spectrum. However, these are only hydrocarbons anyway.
 - The solvent *alcohol* is confirmed by the broad O–H stretch between $3600\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$.
 - *Parfum* could be anything!
 - *Methyl myristate* – from the name can guess it's an ester. This is confirmed by the C=O stretch at 1750 cm^{-1} . Formula is $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ so plenty of C–H stretches around 3000 cm^{-1} . Methyl myristate is used to help stick the deodorant to the skin!
14. All of the spectra would show five peaks in the 0-50 region in the ^{13}C NMR spectrum, hence we should use the APT to distinguish. Even peaks point in the same direction as the solvent; odd in the opposite direction.



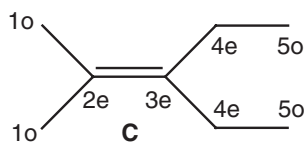
15. The number of signals can be used to a certain extent to distinguish between the isomers – A and D both have 8; B and C have 5; E and F have 4. In order to distinguish between these pairs, we need to use the APT paying careful attention in which regions the odd / even peaks are found. Even peaks point in the same direction as the solvent; odd in the opposite direction.



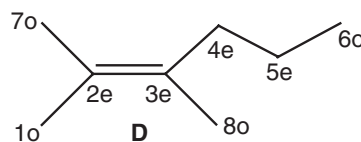
8 peaks; 4 odd 4 even
alkene carbons are odd



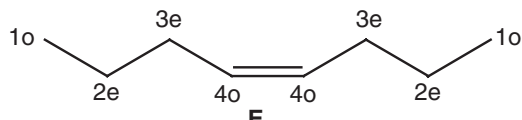
5 peaks; 1 odd 4 even
(alkene carbons are even)



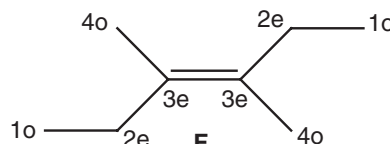
5 peaks; 2 odd 3 even
(alkene carbons are even)



8 peaks; 4 odd 4 even
alkene carbons are even

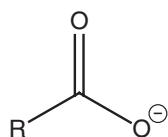


4 peaks; 2 odd 2 even
alkene carbons are odd

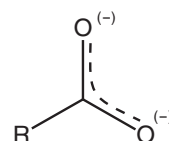


4 peaks; 2 odd 2 even
alkene carbons are even

16.



better represented as



both C–O bonds the same
strength and in between a
double and single bond

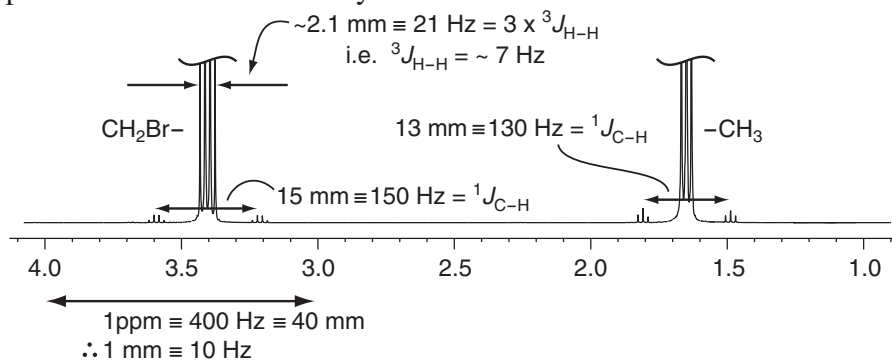
see two stretches:
antisymmetric $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$
symmetric $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$

both in between stretching frequencies of
C=O 1725 cm^{-1} and C–O 1100 cm^{-1}

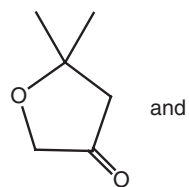
17. At the slightly larger shift of 3.4 ppm is the signal from the two protons attached to the carbon with the bromine. This signal is split into a 1 : 3 : 3 : 1 quartet by the three protons on the other carbon. (The ratio cannot be seen since the spectrum has been cropped.)

The signal at 1.65 ppm is due to the methyl protons, split into a 1 : 2 : 1 triplet by the $\text{--CH}_2\text{Br}$ protons.

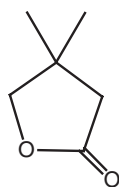
Either side of each of these signals are the ^{13}C satellites. Note the coupling between the two sets of protons and the carbons they are attached to are not the same!



18.



and

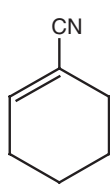


NMR
ketone ~ 200
2 peaks in 50-100
2 peaks in 0-50

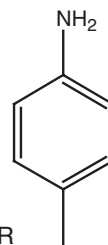
IR
ketone + ring
 $\sim 1715 + 30$
 $= 1745 \text{ cm}^{-1}$

NMR
ester (lactone) ~ 175
1 peak in 50-100
3 peaks in 0-50

IR
ester + ring
 $\sim 1745 + 30$
 $= 1775 \text{ cm}^{-1}$



and

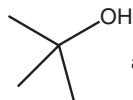


NMR
3 peaks in 100-150
(-CN ~ 120)
4 peaks in 0-50

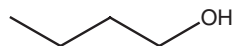
IR
-CN $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$

NMR
4 peaks in 100-150
1 peak in 0-50

IR
2 peaks $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$
for the NH_2



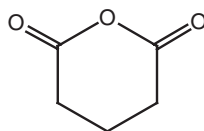
and



NMR
2 peaks in total

NMR
4 peaks in total

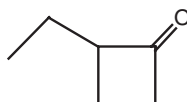
IR
not much use to
distinguish



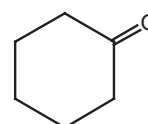
NMR
3 peaks in total

IR
 ~ 1800 & 1760 cm^{-1}
symm & antisymm
C=O stretches

and



and

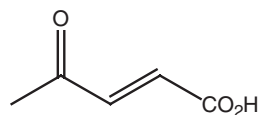


NMR
6 peaks in total

NMR
4 peaks in total

IR
C=O in 4-mem ring
 $\sim 1775 \text{ cm}^{-1}$

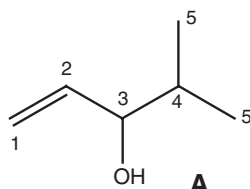
IR
C=O in 6-mem ring
 $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$



NMR
5 peaks in total

IR
 $\sim 1715 - 30 = 1685$ conjugated ketone C=O
 $\sim 1725 - 30 = 1695$ conjugated acid C=O
+ broad O-H stretch

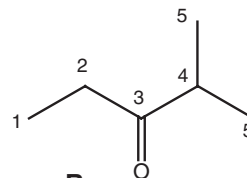
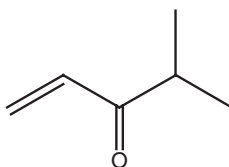
19.



A

1 115 ppm; 2 137 ppm
3 85 ppm; 4 36 ppm
5 17 ppm

3400 cm^{-1} is the O-H stretch
 1650 cm^{-1} is the C=C stretch

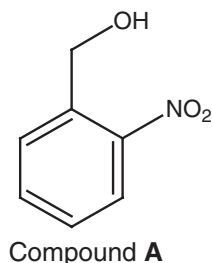


B

1 8 ppm; 2 31 ppm
3 213 ppm; 4 38 ppm
5 17 ppm

1710 cm^{-1} is the ketone
C=O stretch

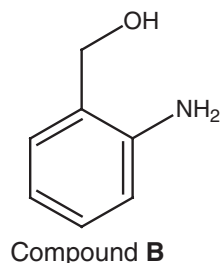
20.



^{13}C NMR – 6 signals between 100-150 indicate benzene ring with at least two substituents.
Signal at 62.5 ppm suggests sp^3 carbon with O attached.
Substituents must be either ortho or para.

IR peaks at 1512 and 1334 cm^{-1} suggest NO_2 group. Peaks due to benzene ring around 1600 cm^{-1} . Broad peak around 3300 cm^{-1} suggests $-\text{OH}$ group

^1H NMR two doublets and two triplets in aromatic region tell us there two substituents which are ortho to each other.



^{13}C NMR – significant changes in aromatic carbons. Suggests the reduced group is directly attached to the benzene ring.
Signal at 64.3 ppm unchanged sp^3 carbon with O attached.

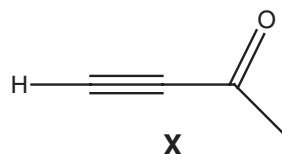
IR peaks at 1512 and 1334 cm^{-1} gone. Broad peak around 3300 cm^{-1} still present but now joined by sharp $\text{N}-\text{H}$ stretch at 3386 cm^{-1} .

21. Formula $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (3 double bond equivalents)

2095 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{C}$

3260 cm^{-1} $\text{C}-\text{H}$ stretch of terminal alkyne

1685 cm^{-1} must be a conjugated $\text{C}=\text{O}$



22.

B, C & F all esters so look for the highest frequencies

must be **2**, **3** and **6** ← 1658(w) and 1626
2 x $\text{C}=\text{C}$ must be **F**

2 absorptions only
1724 ester
1712 ketone
must be **B**

1695(s) conjugated ketone
1642(w) $\text{C}=\text{C}$ must be **C**

left with **A, D & E** must be **1**, **4** and **5**

only ketone (1715)
must be **E**

1695(s) & 1686(s)
conjugated $\text{C}=\text{O}$ s
must be **A**

1 conjugated $\text{C}=\text{O}$
and 2 $\text{C}=\text{C}$ must be **D**

A	B	C	D	E	F
4	2	3	5	1	6

23. (i) There are 23 signals in total in the ^{13}C NMR spectrum. If a model is made of this structure, at at least in one conformation (rotating about the single bonds 18-17 and 17-10) there is a plane of symmetry making the left and right hand sides of the molecule equivalent.

$1 \equiv 16, 2 \equiv 15, 3 \equiv 14, 4 \equiv 13, 5 \equiv 12, 6 \equiv 8, 9 \equiv 11, 19 \equiv 23, 20 \equiv 22, 24 \equiv 30, 25 \equiv 31, 26 \equiv 32, 37 \equiv 39.$

27, 28, 29, 33, 34, and 35 are all equivalent.

7, 10, 17, 18, 21, 36 38, 40, and 41 all lie in the plane of symmetry and are unique.

Most students are caught out by carbons 40 and 41 being different. One is on the same side of the 'head' ring as the body – the other is on the opposite side of the head.

(ii)

Peak	description	due to hydrogens on carbon(s)
A	1H singlet	7
B	2H singlet	19 and 23
C	2H singlet	9 and 11
D	1H singlet	36
E	2H singlet	17
F	2H doublet	37 and 39
G	2H doublet	37 and 39
H	4H triplet	3 and 14
I	4H sextuplet	2 and 15
J	3H singlet	40 or 41
K	18H singlet	27, 28, 29, 33, 34, and 35
L	6H triplet	1 and 16
M	3H singlet	41 or 40

Notes: Signal (C) appears shorter than **B** due to the very weak coupling to the proton on carbon 7; this has not split the signal, just broadened it slightly.

The 'upper' hydrogens on carbons 37 and 39 (on the opposite side of the 'face' ring as the body) are equivalent and give rise to either signal **F** or **G**. Similarly, the 'lower' hydrogens on carbons 37 and 39 (on the same side of the ring as the body) are equivalent. These 'upper' and 'lower' hydrogens are not the same and couple with each other, thus giving the doublets. Nasty, but there we are!