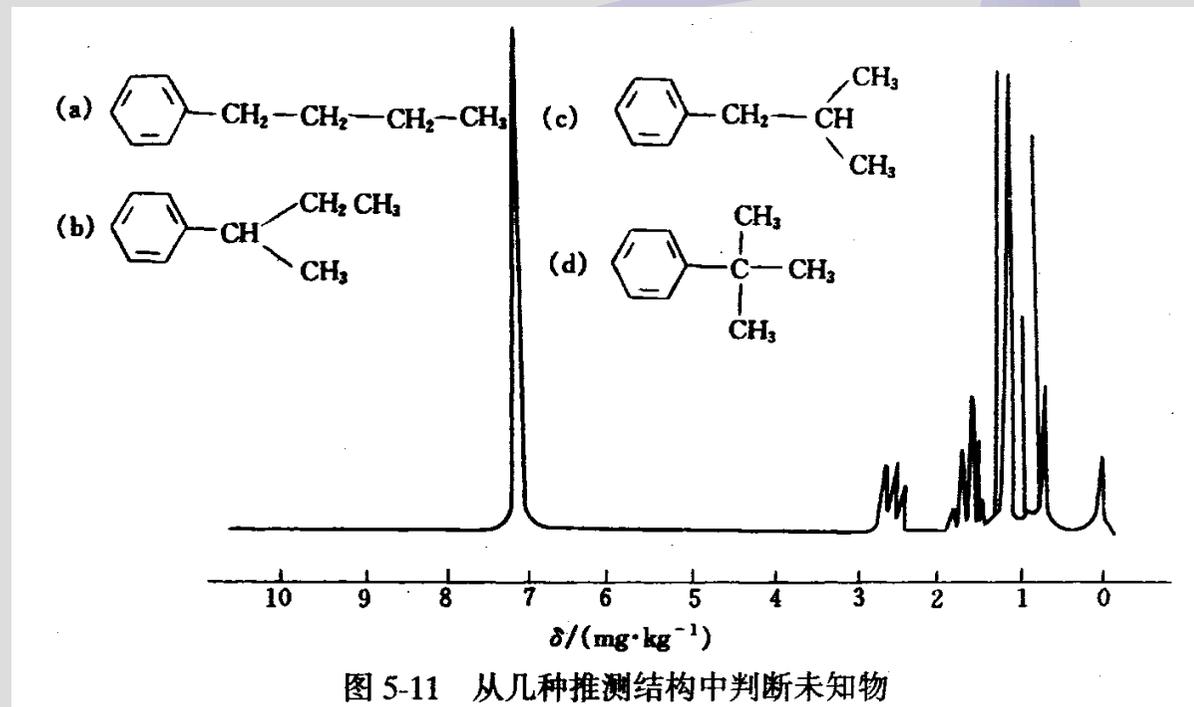


7.6 NMR图谱解释



7.6 图谱解释

谱图解析注意下述特点：

(1) 首先要检查得到的谱图是否正确，可通过观察 **TMS** 基准峰与谱图基线是否正常来判断；

(2) 确定各信号分峰的相对面积，求出不同基团间的 **H** 原子数之比；

图谱解释

(3) 确定化学位移大约代表什么基团，在氢谱中要特别注意孤立的单峰，然后再解析偶合峰；

(4) 对于一些较复杂的谱图，仅仅靠核磁共振谱来确定结构会有困难，还需要与其他分析手段相配合。

图谱解释

从一张核磁共振图谱上可以获得三方面的信息：

- (1) 化学位移
- (2) 偶合裂分
- (3) 积分线。

现举例说明如何用这些信息来解释图谱。



应用NMR鉴定化学结构时，可采用下列步骤进行：

(1) 探询或者用元素分析、分子量测定；或用质谱决定分子式：



(2) 计算不饱和度U:

$$U \equiv \sum (\text{双键数} + \text{环数})$$

$$U = \frac{2m + 2 - (n - r + s)}{2}$$

规 定

双键 ($\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等) 和饱和环状结构的不饱和度为 **1**

叁键 ($\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 等) 的不饱和度为 **2**

苯环的不饱和度为 **4**

(可理解为一个环加三个双键)

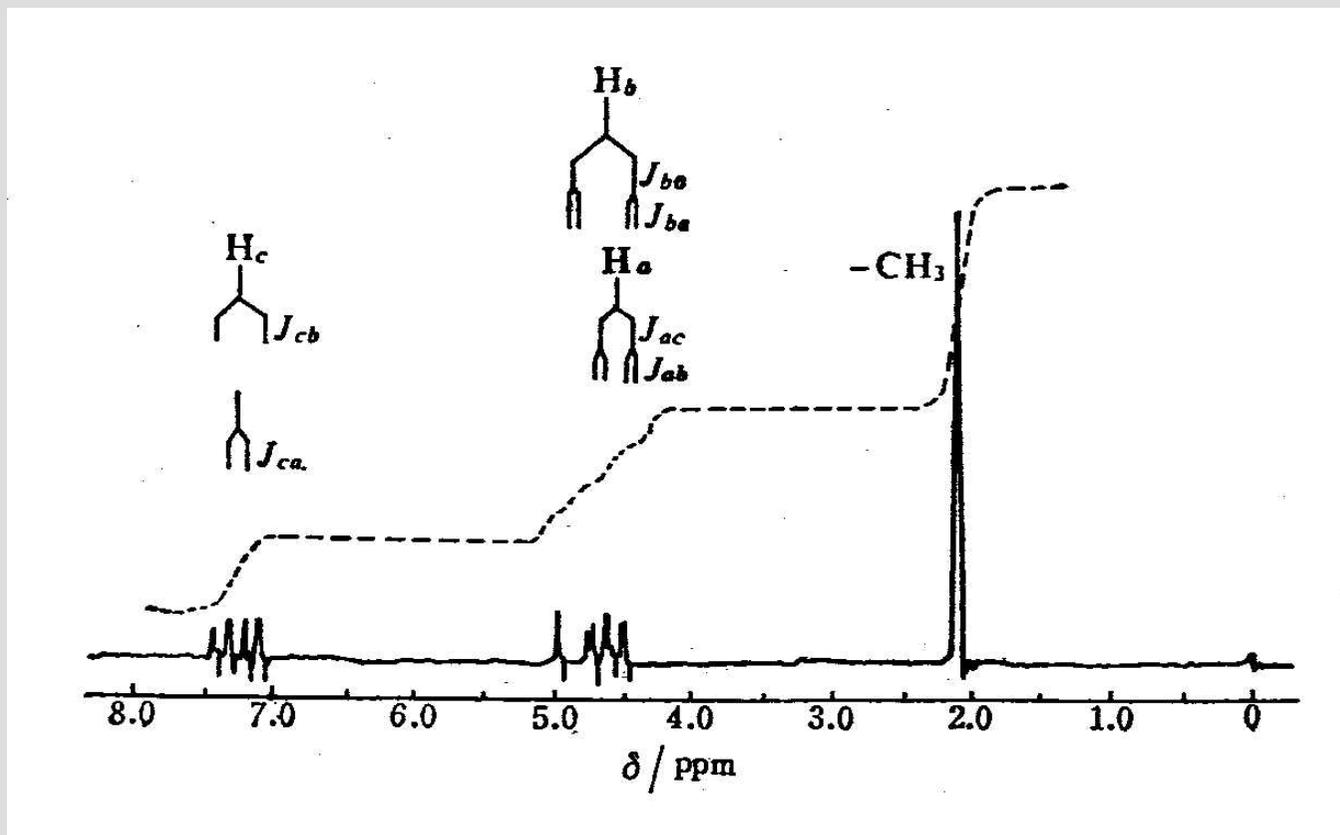
- (3) 测定化学位移和各峰的积分强度;
- (4) 考虑偶合分裂;
- (5) 由(3)与(4)决定结构单元;
- (6) 综合上述全部数据决定其化学结构。

图谱解释

例1：已知（**C₄H₆O₂**）的核磁共振图谱如图7-8所示。试解释各个吸收峰。

$$U = 2$$

图谱解释

图7-8 C₄H₆O₂的核磁共振谱

图谱解释

解：根据化学位移规律，在 $\delta=2.1$ 处的单峰应属于 $-\text{CH}_3$ 的质子峰； $-\text{C}=\text{CH}_2$ 中 **Ha** 和 **Hb** 在 $\delta=4-5$ 处，其中**Ha**应在 $\delta = 4.43$ 处，**Hb**应在 $\delta = 4.74$ 处；而**Hc**因受吸电子基团 $-\text{COO}$ 的影响，显著移向低场，其质子峰组在 $\delta = 7.0 \sim 7.4$ 处。

图谱解释

从裂分情况来看：由于**Ha**和**Hb**并不完全化学等性(或磁全同)，互相之间有一定的裂分。

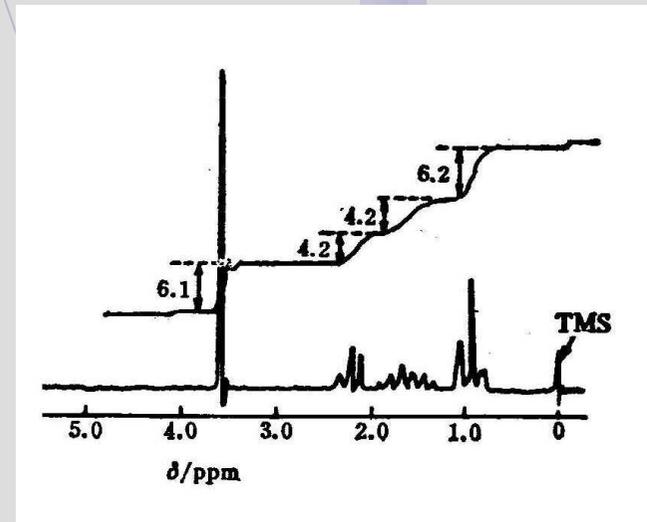
Ha受**Hc**的偶合作用裂分为二；又受**Hb**的偶合，裂分为二，因此**Ha**是两个二重峰。

Hb受**Hc**的作用裂分为二；又受**Ha**的作用裂分为二；因此**Hb**也是两个二重峰。**Hc**受**Hb**的作用裂分为二；又受**Ha**的作用裂分为二；因此**Hc**也是两个二重峰。从积分线高度来看，三组质子数符合**1 : 2 : 3**。因此图谱解释合理。

图谱解释

例2. 图7-9是化合物 $C_5H_{10}O_2$ 的核磁共振谱，试根据此图谱鉴定它是什么化合物。

$$U = 1$$



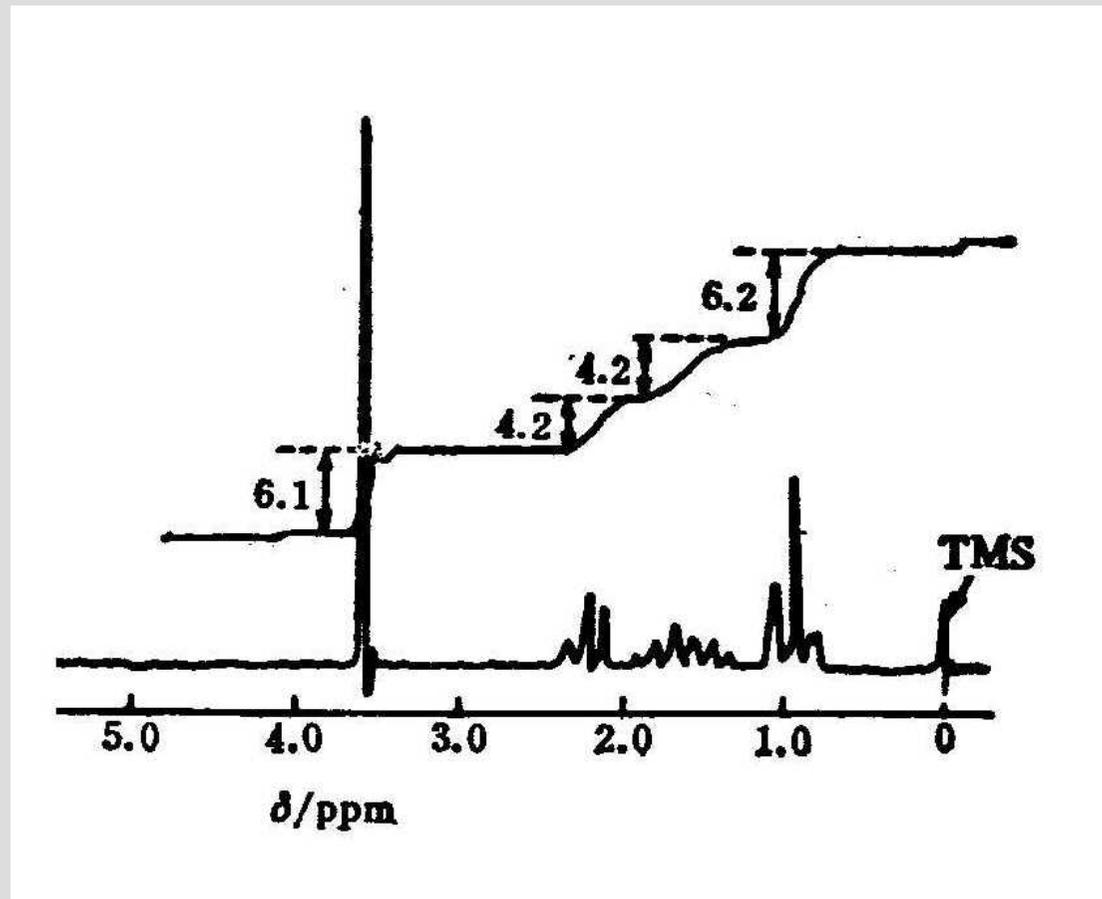


图7-9 $C_5H_{10}O_2$ 的核磁共振谱

图谱解释

解：从积分线可见，自左到右峰的相对面积为**3 : 2 : 2 : 3**。

在 $\delta = 3.6$ 处的单峰是一个孤立的甲基，查阅化学位移表有可能是**CH₃O-CO-**基团。

不是 **CH₃-COO-**基团 $\delta = 2.1$ 。

图谱解释

根据经验式和其余质子的 **2:2:3** 的分布情况，表示分子中可能有一个正丙基。所以结构式可能为丁酸甲酯：



图谱解释

其余三组峰的位置和分裂情况是完全符合这一设想的： $\delta = 0.9$ 处的三重峰是典型的同-**CH₂**-基相邻的甲基峰，由化学位移数据 $\delta = 2.2$ 处的三重峰是同羰基相邻的**CH₂**基的两个质子。

图谱解释

另一个 CH_2 基在 $\delta = 1.7$ 处产生12个峰，这是由于受两边的 CH_2 及 CH_3 的偶合裂分所致[$(3+1) \times (2+1) = 12$]，但是在图中只观察到6个峰，这是由于仪器分辨率还不够高的缘故。

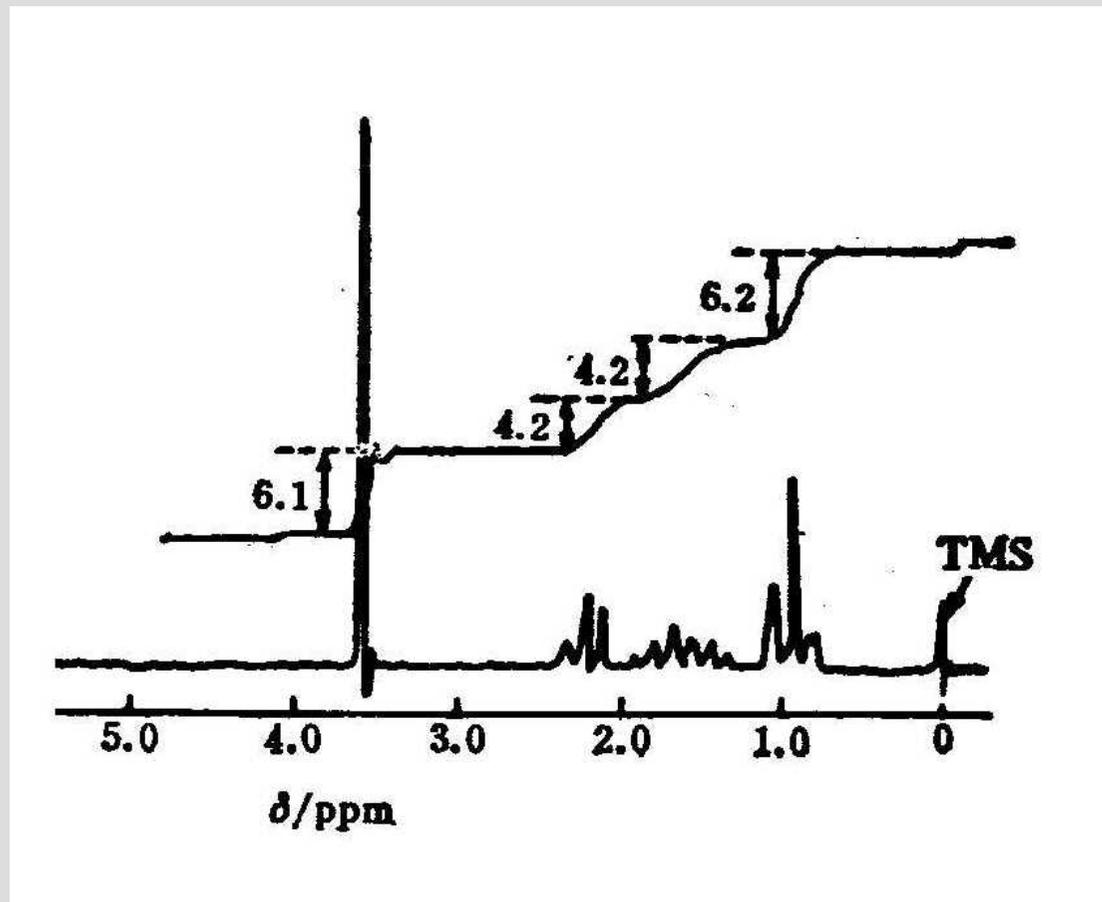
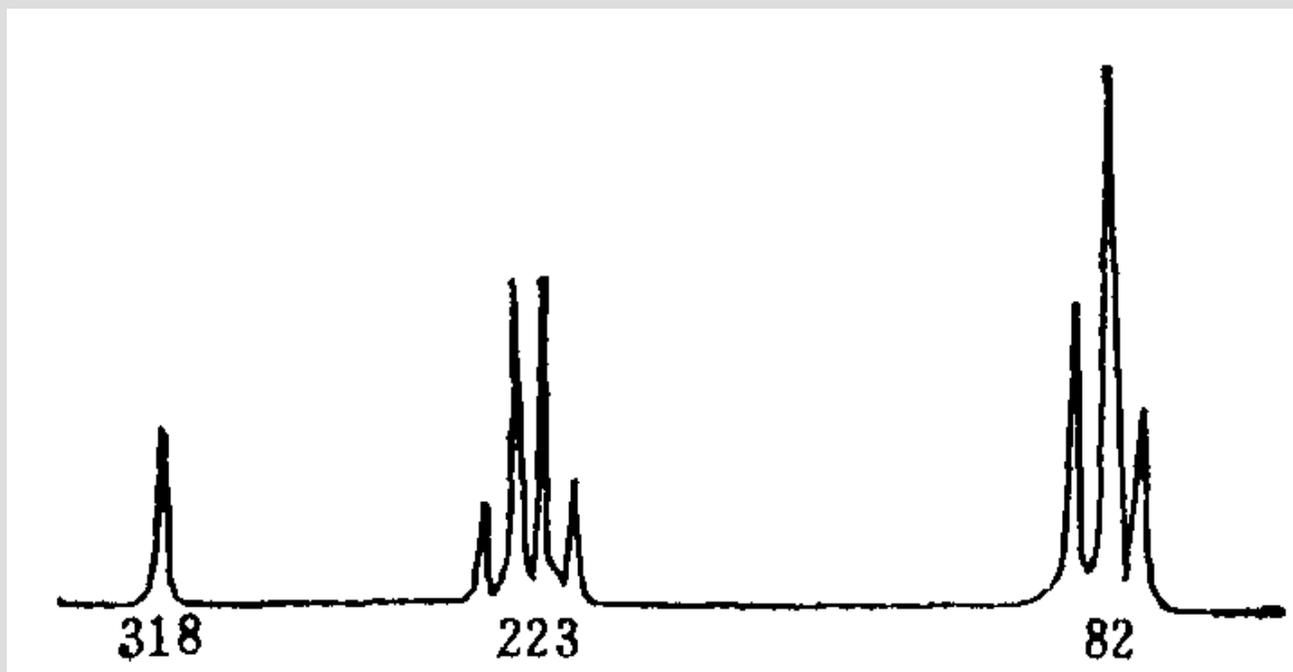


图7-9 $C_5H_{10}O_2$ 的核磁共振谱

例 3: 按 $^1\text{H-NMR}$ 图和分子式 ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$)，决定该分子的化学结构。

解析:

(1) 计算不饱和度, $U = (2 \times 7 + 2 - 16) = 0$, 所以, 该分子既无双键也无环。



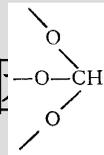
图： $C_7H_{16}O_3$ 的 $1H-NMR$ 60MHz谱图（以TMS为内标）

(2) 三组峰的化学位移分别为： $\delta_1=82/60=1.37$ ；
 $\delta_2=223/60=3.38$ ； $\delta_3=318/60=5.30$ ；

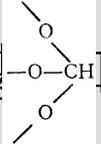
相对强度比为 $\delta_3 : \delta_2 : \delta_1 = 1 : 6 : 9$ 。由于各组峰质子数目之比等于各组谱峰强度比，加上 $1+6+9=16$ 正好等于分子中的16个氢，所以推知 δ_3 、 δ_2 、 δ_1 三组峰分别由1个，6个和9个氢所引起。

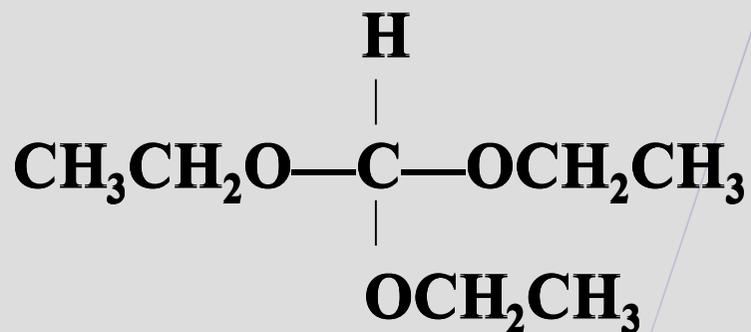
(3) 按谱线分裂规则和组内谱线强度分布，得知 δ_1 的质子附近有2个质子， δ_2 的质子附近有3个质子， δ_1 的质子与 δ_2 的质子彼此发生偶合。而 δ_3 是孤立氢，不发生分裂。

(4) 组合(3)与(4)可知有结构单元—**CH₂CH₃**和—**CH**；考虑到 δ_1 有**9**个氢， δ_2 有**6**个氢， δ_3 只有**1**个氢，显然只有**1**个—**CH**基和**3**个等价的—**CH₂CH₃**基团。 δ_1 与 δ_2 的化学位移相当大，由于本分子不具有双键，显然在—**CH₂CH₃**附近有电负性较强的原子存在，在目前的情况下便是氧原子，而且这种氧原子只能形成醚键—**O**—；由于氧原子有**3**个，所以应该有**3**个—**OCH₂CH₃**基团

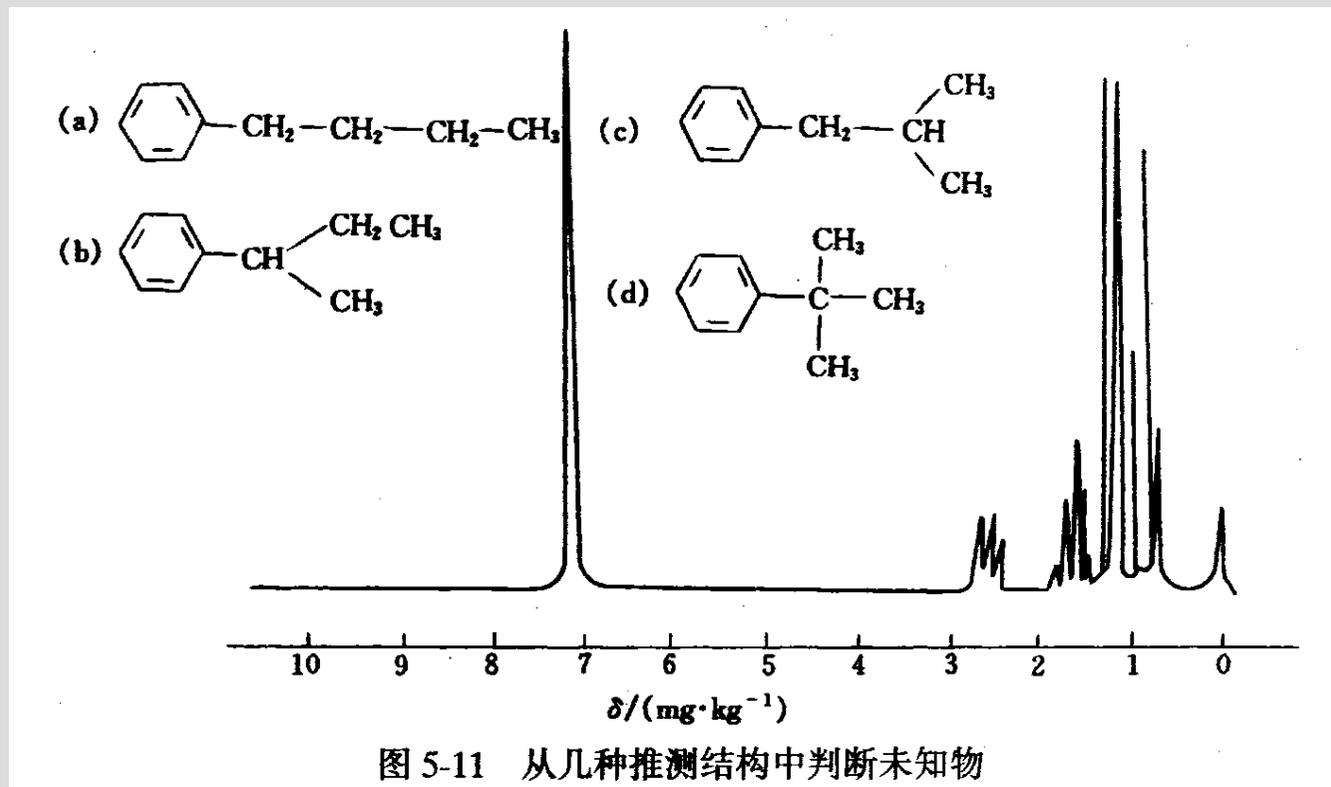


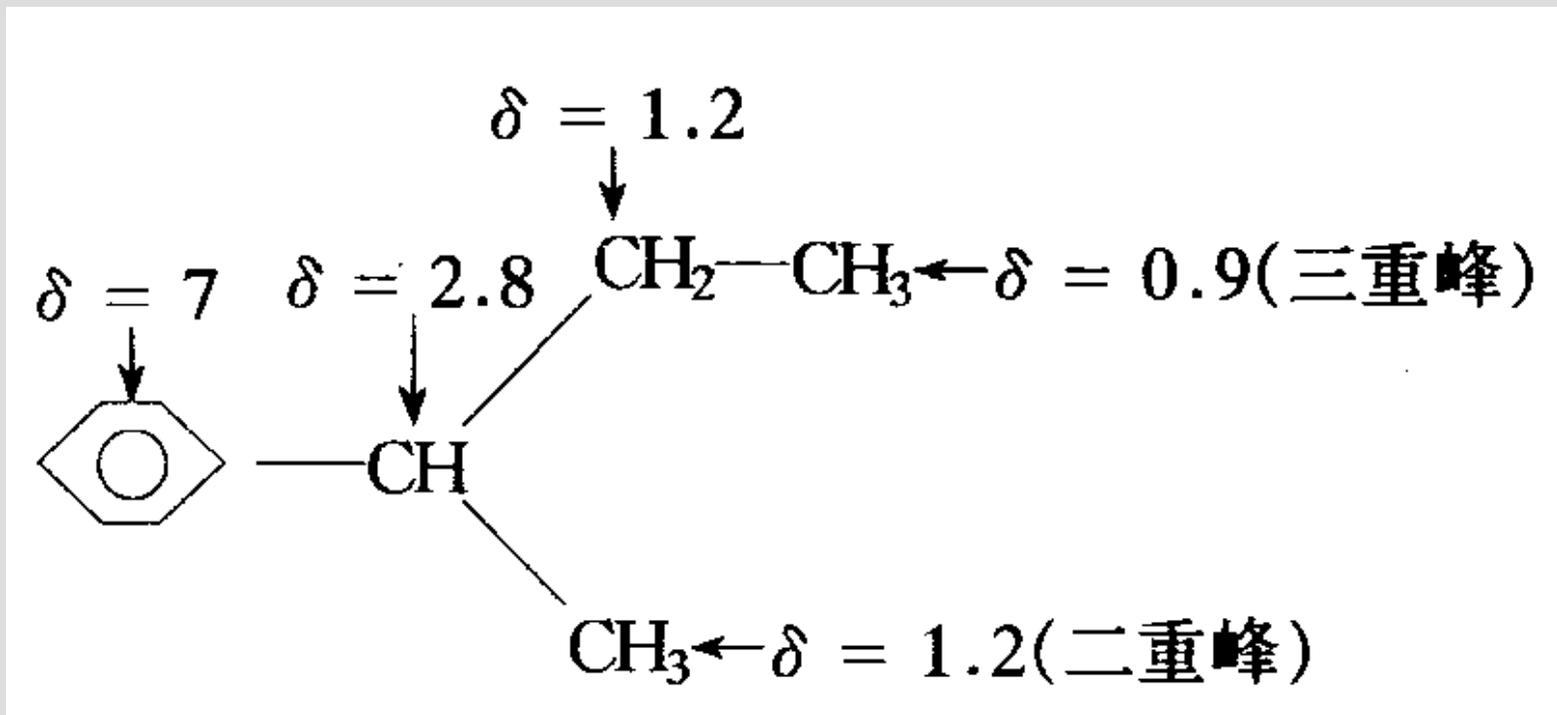
基。

(5) 综上所述，分子没有双键，又不成环，而有3个—OCH₂CH₃基团 ，而且前面基团的3个氧必定等于后面基团的三个氧(因分子中只有三个氧)，因此分子的化学结构只可能是：

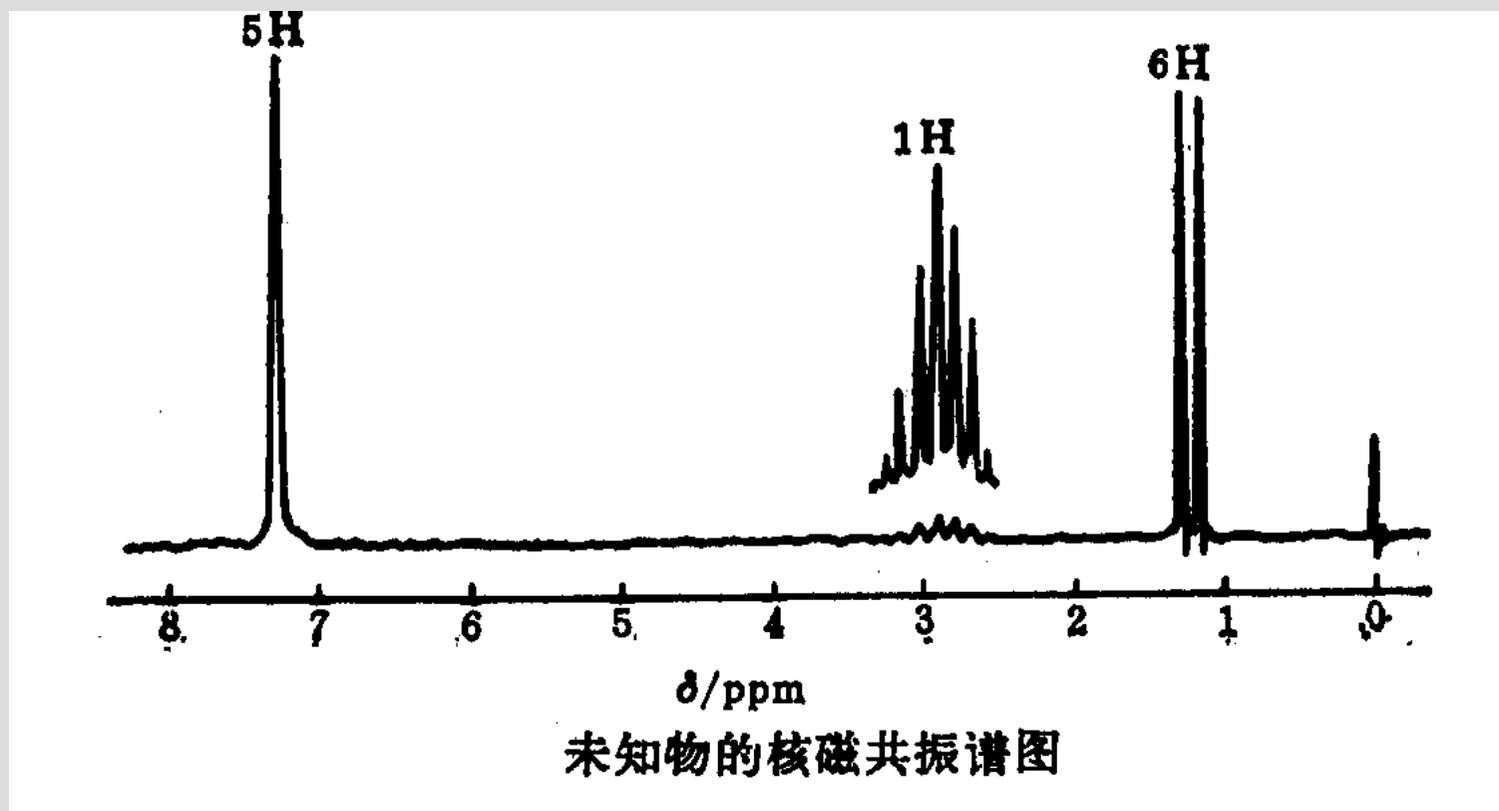


例 4: 3:3:2:1:5





例 5: 无色, 只含碳和氢的化合物



δ 7.2, 2.9, 1.25

