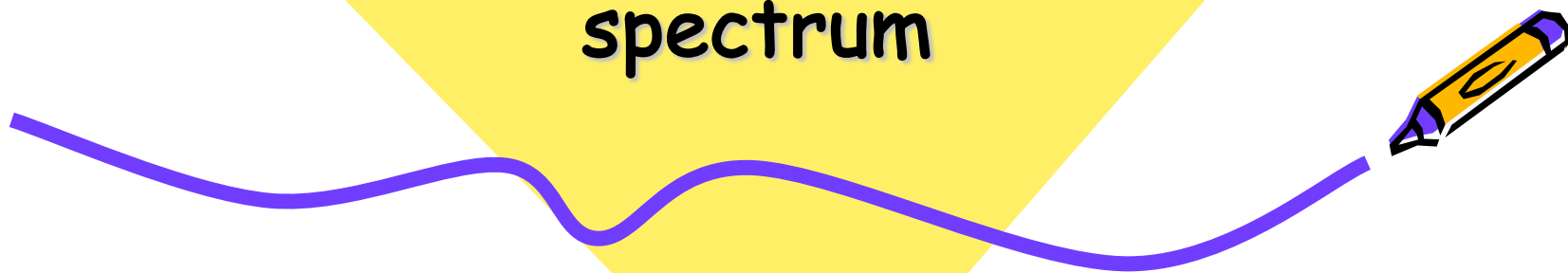




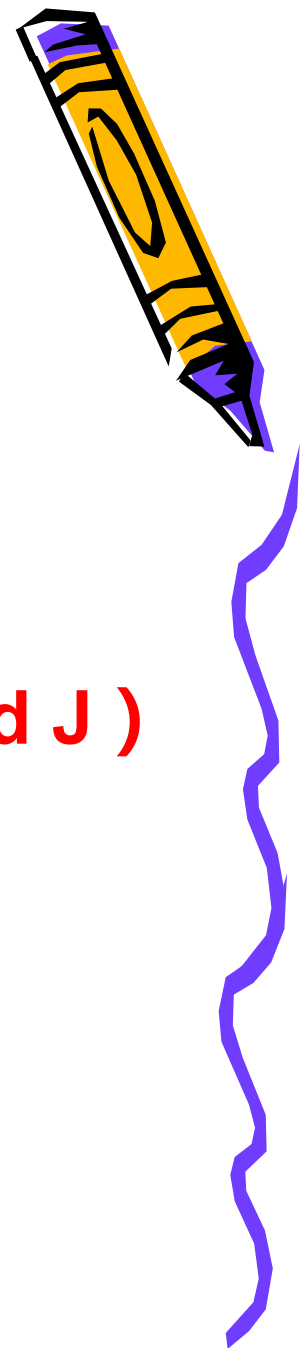
$^1\text{H}$  NMR

Analysis of first-order  
spectrum

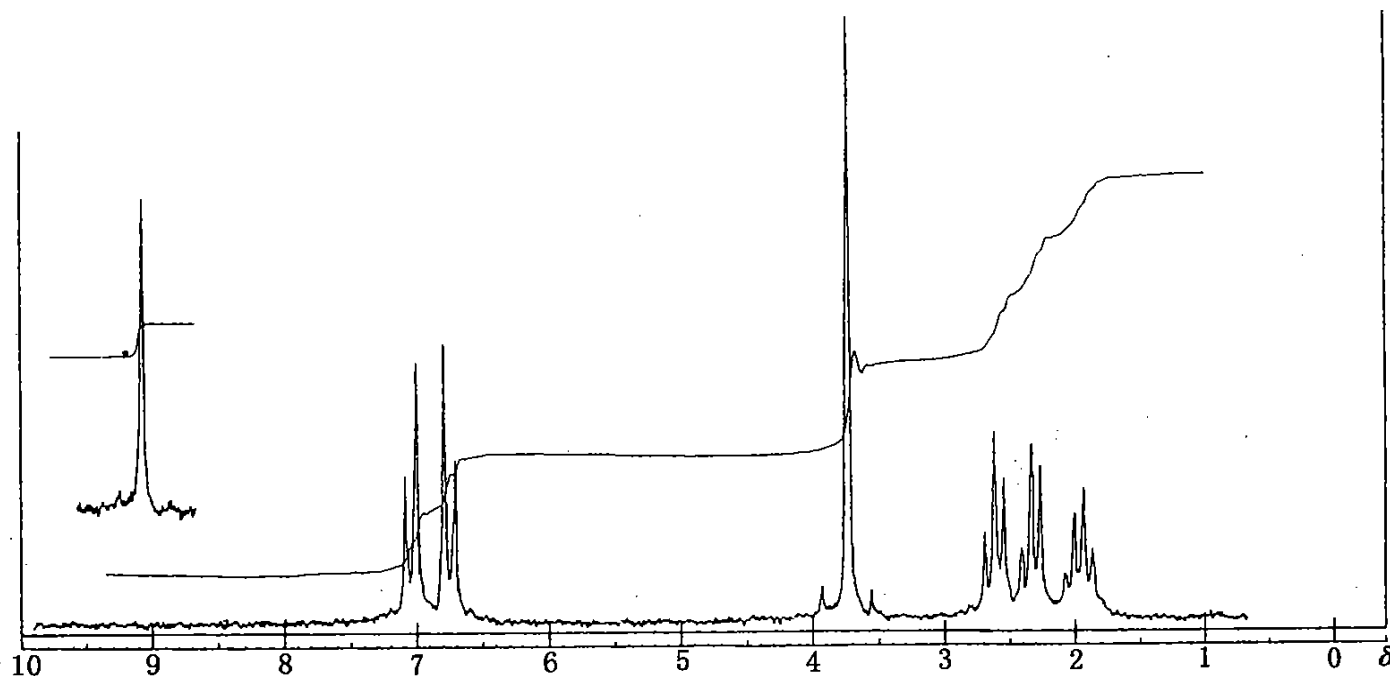
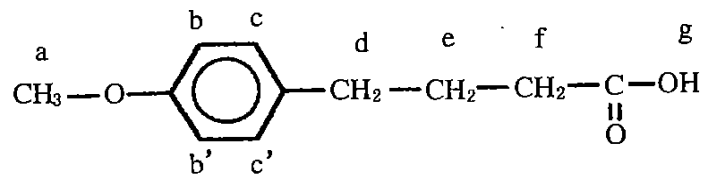


## Information from $^1\text{H}$ NMR

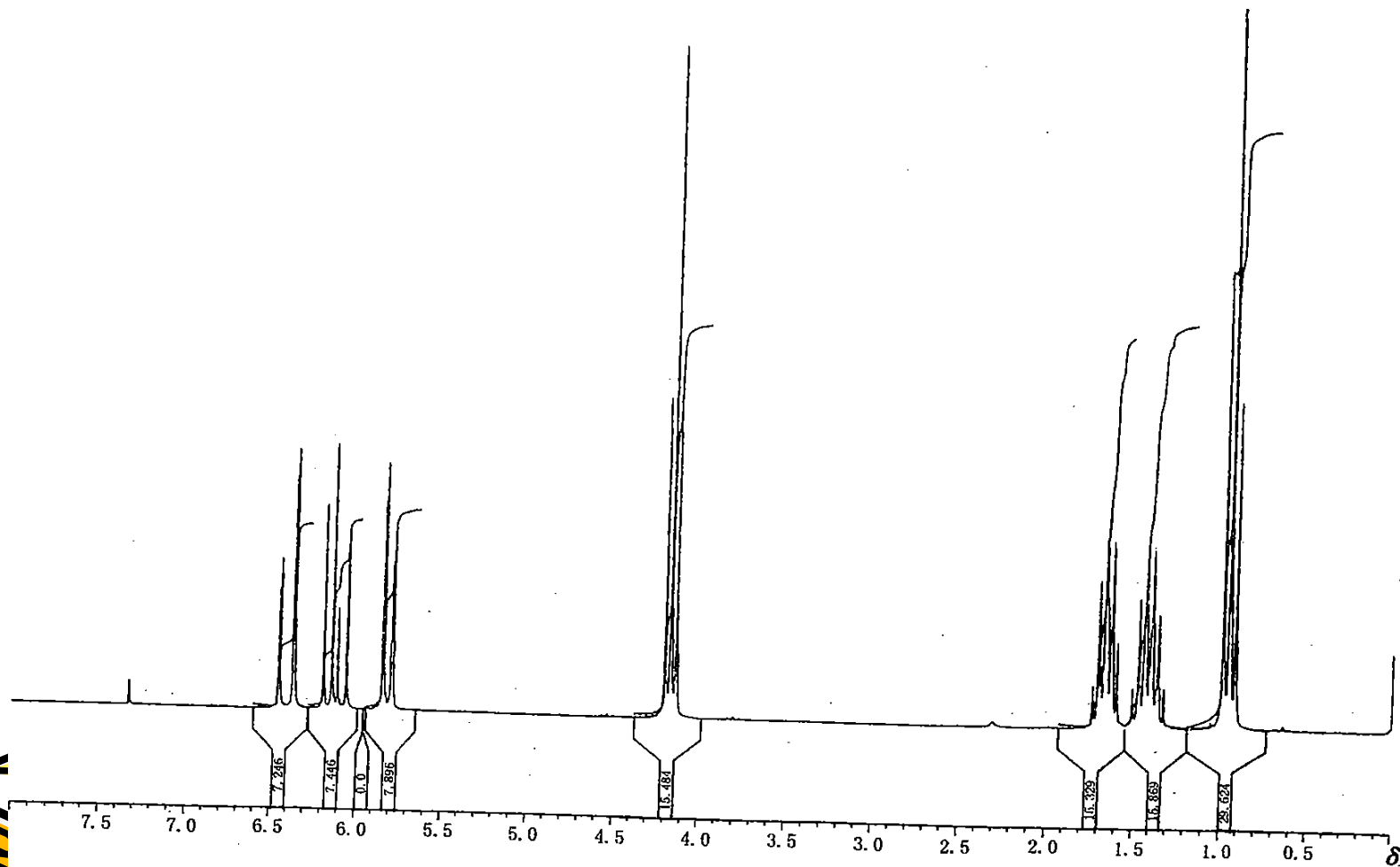
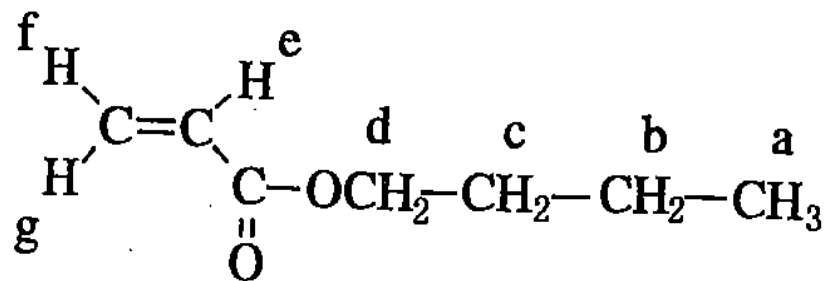
- Chemical Shift  $\delta$
- Coupling ( peak shape/numbers and J )
- Height of the integral curve

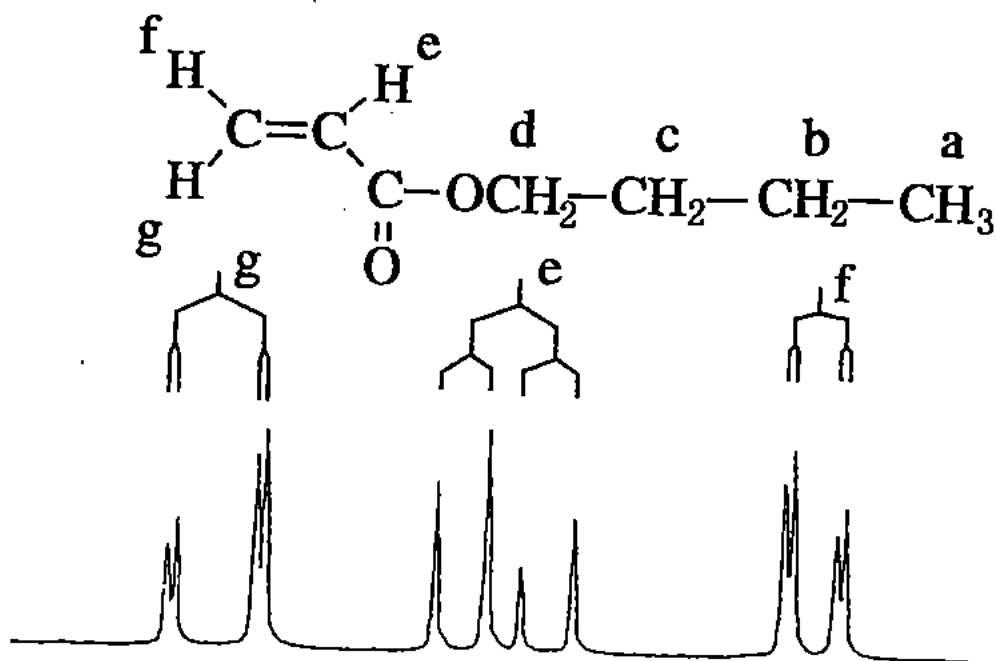


# 1. Spectrum Identification



例2:



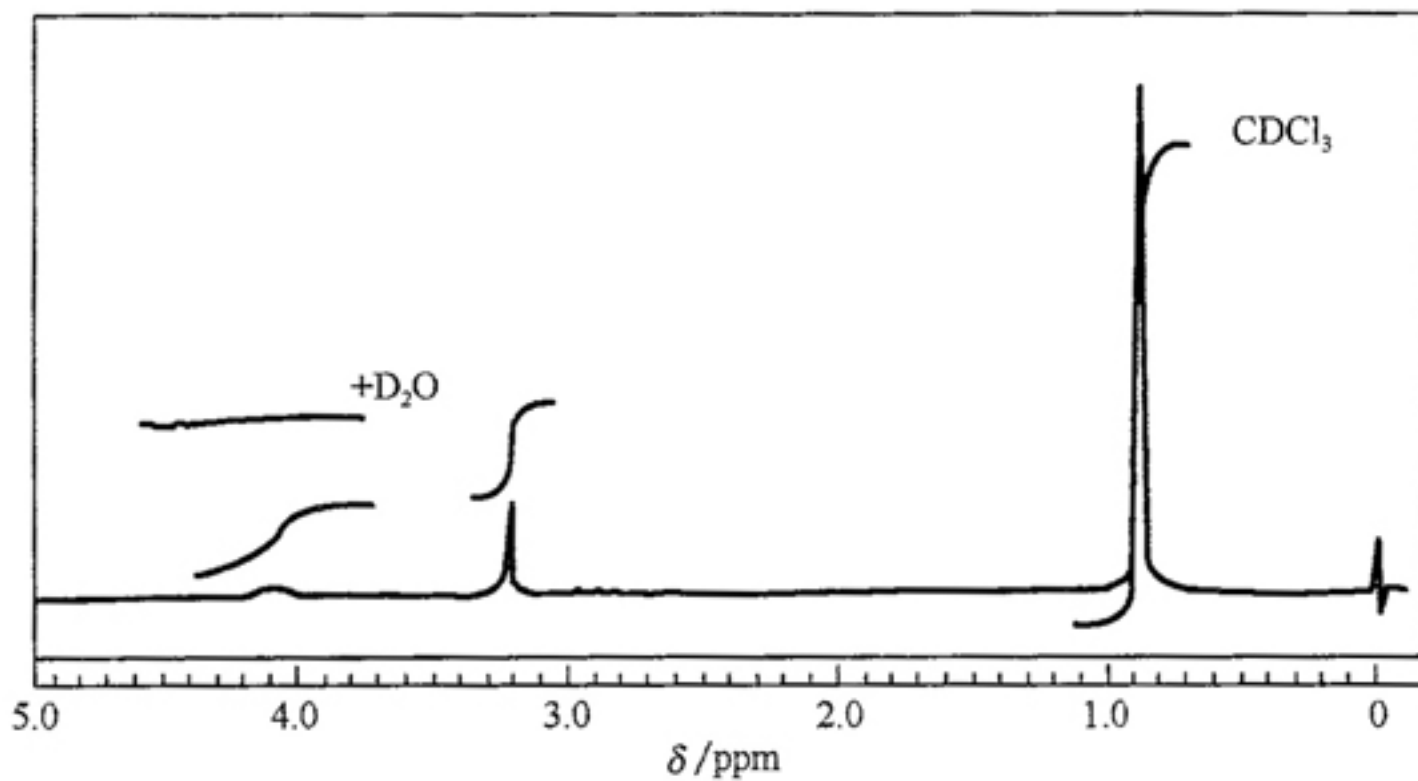


## 2. $^1\text{H}$ NMR spectrum analysis

- Unsaturation degree  $f$ .
- Height of the integral curve, for H numbers.
- Chemical Shifts ( $\delta$ ), H numbers and coupling splitting peaks shape/numbers, for structural determination.
- Possible structures.
- Identify the most probable structure.



E.g. 1、  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$



**1、 unsaturation:**

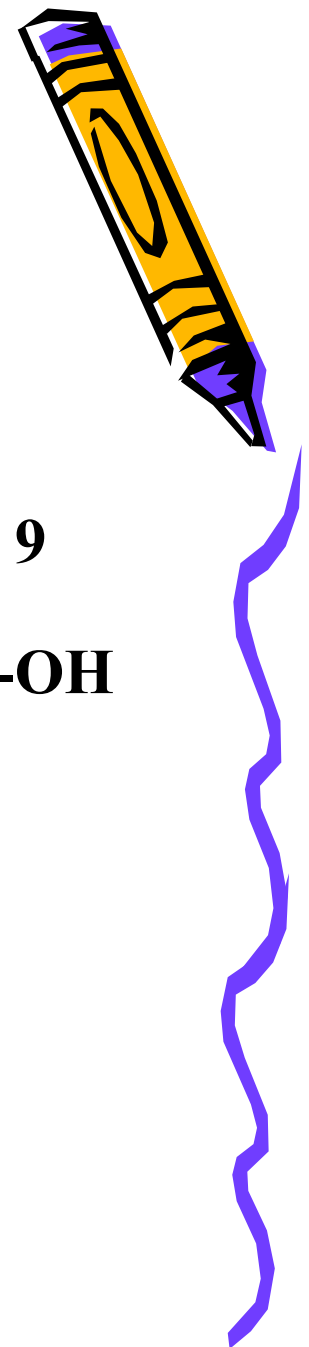
$$U=1+5+1/2(0-12)=0$$

**2、 three singlets, height of the integral curve 1: 2: 9**

**3、 4.1ppm H can be exchange by deuterium water, -OH**

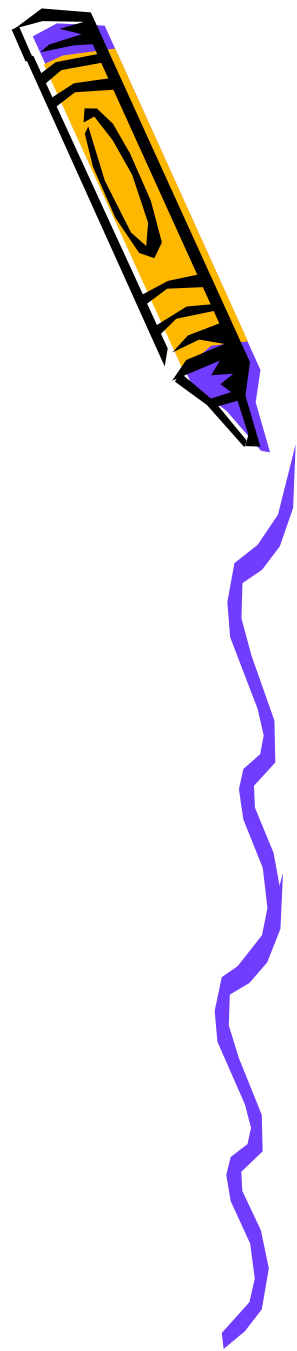
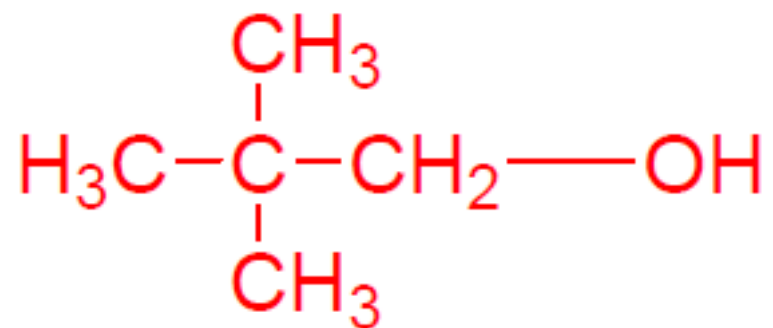
**4、 0.9ppm H, three methyls**

**5、 3.2ppm H, one methylene**



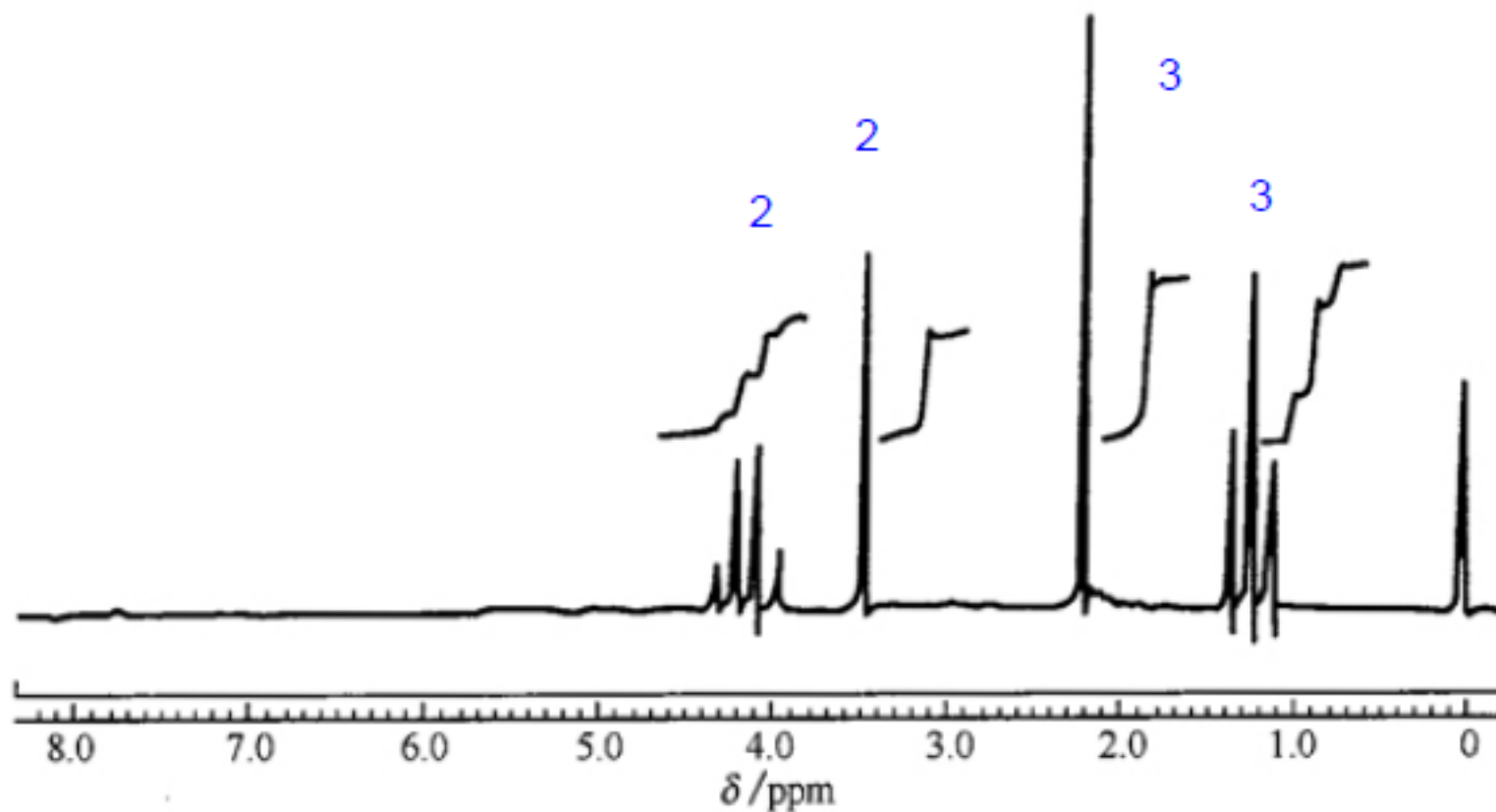


## 未知物结构





例2、某化合物 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ ,其谱图如下, 求结构





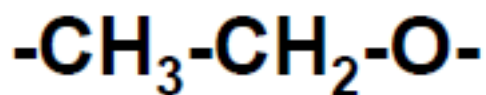
解答：

1、计算不饱和度： $U=2$

分子中可能含有： $C=C$ 或 $C=O$

2、化学位移没有大于5ppm的，故没有 $C=C$

3、4.1ppm和1.2ppm互相偶合，4重峰，且与电负性较大原子相连，

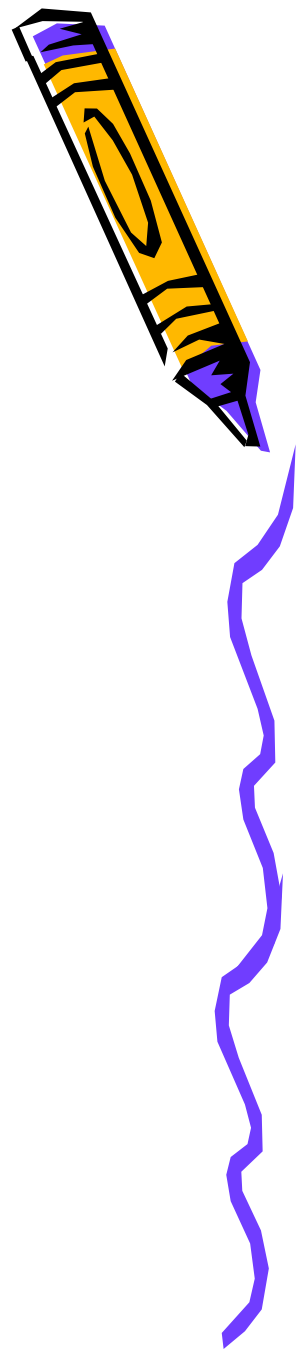
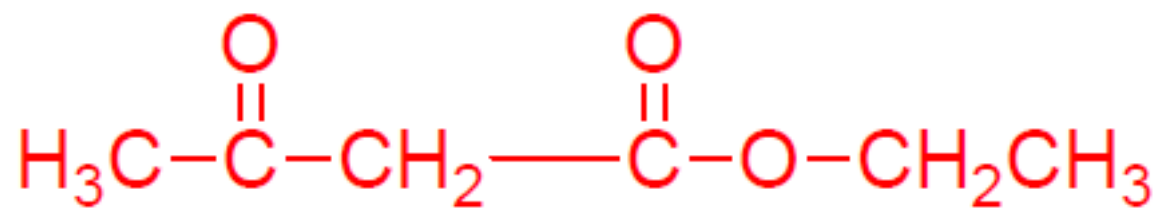


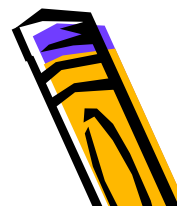
4、3.5ppm为亚甲基，连着 $C=O$

5、2.2ppm为甲基，也和 $C=O$ 相连

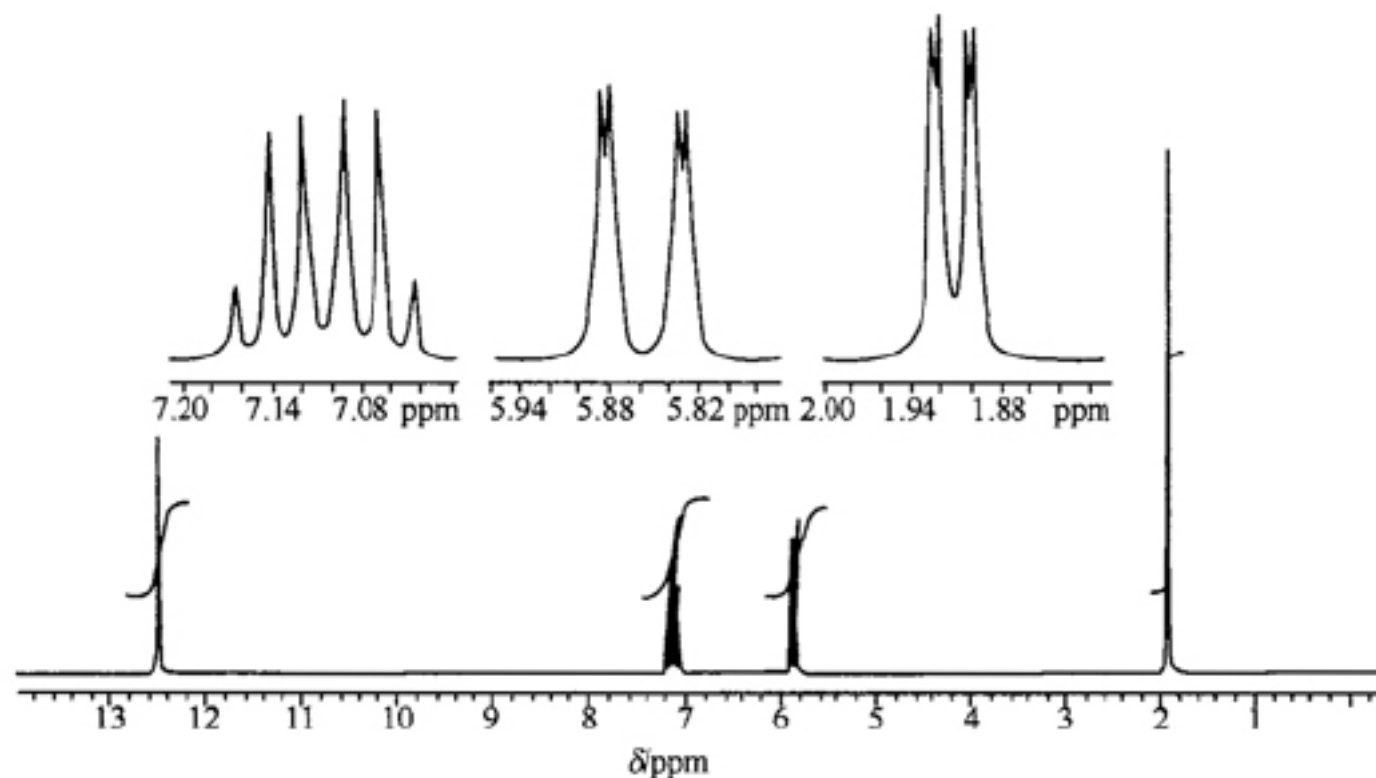


## 未知物结构





例3、未知物 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ，谱图如下，其中12.5ppm的峰经重水交换后消失，求结构



积分高度: 1: 1: 1: 3



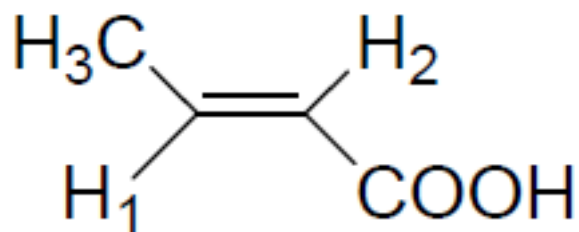


解答：

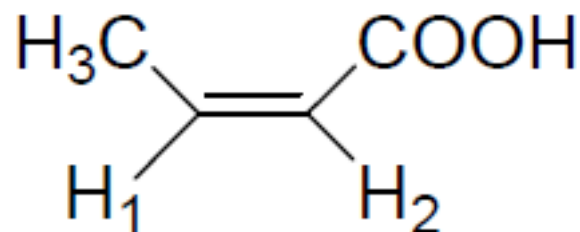
- 1、计算不饱和度： $U=2$
- 2、12ppm处单峰，被重水交换，为-COOH
- 3、1.9ppm（4重峰，3H），为 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$ 和烯基上质子有邻位和烯丙基偶合
- 4、7.10~5.85ppm范围中有两组峰，分别为烯基上的两个质子
  - 5.85为与羧基相连的烯氢： $=\text{CH-COOH}$
  - 7.10为与甲基相连的烯氢： $-\text{CH}_3\text{-CH=}$



## 化合物可能的结构



A



B



理论计算:  $\delta_{\text{烯氢}} = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}$

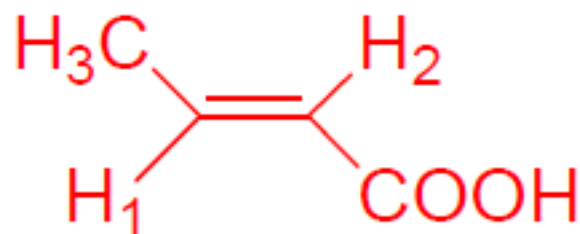
A:  $\delta H_1 = 7.11\text{ppm}$

$\delta H_2 = 6.0\text{ppm}$

B:  $\delta H_1 = 6.41\text{ppm}$

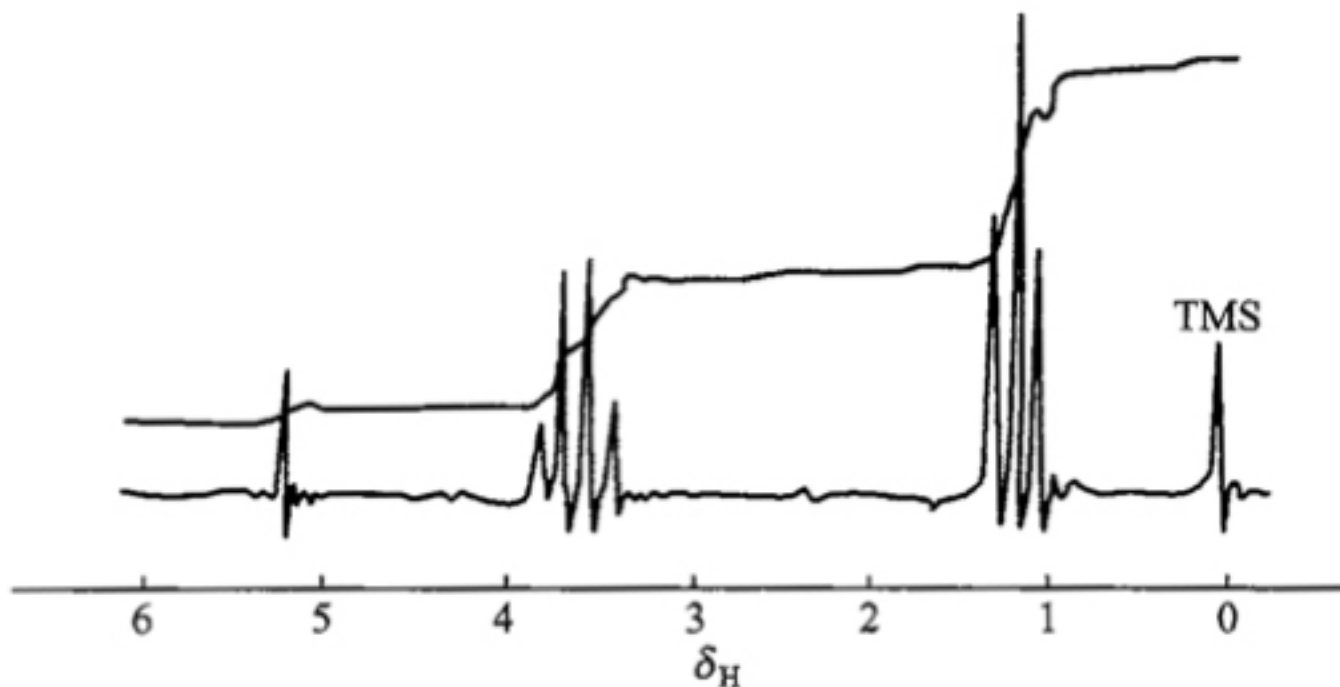
$\delta H_2 = 5.94\text{ppm}$

A结果比较接近、而B结果相差较大，所以未知物是A





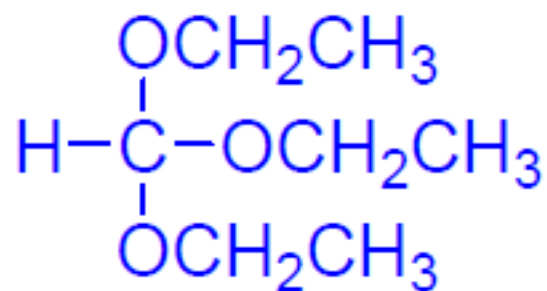
例4、某化合物 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$ ， $^1\text{H}$  NMR谱如下，推测其结构：



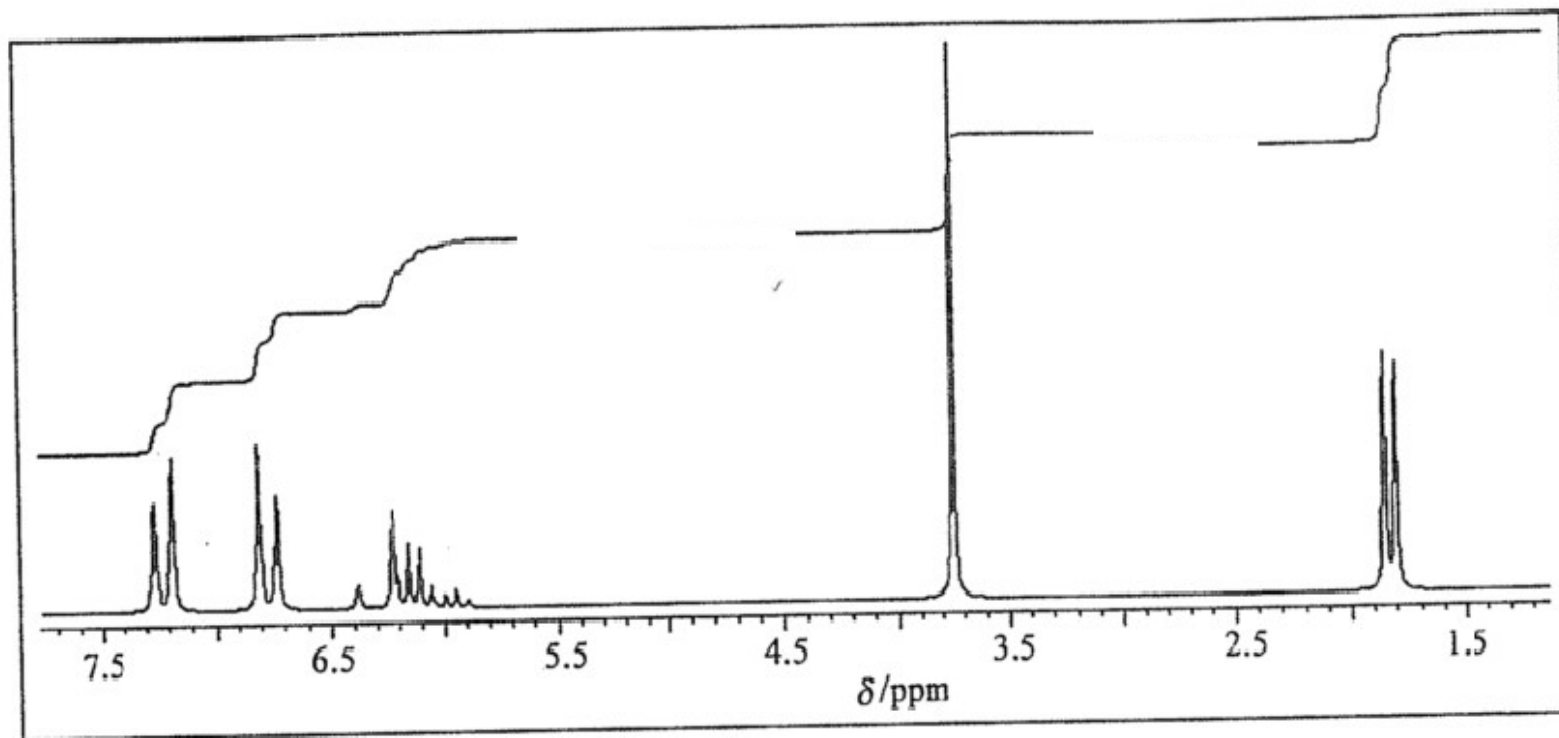


解答:

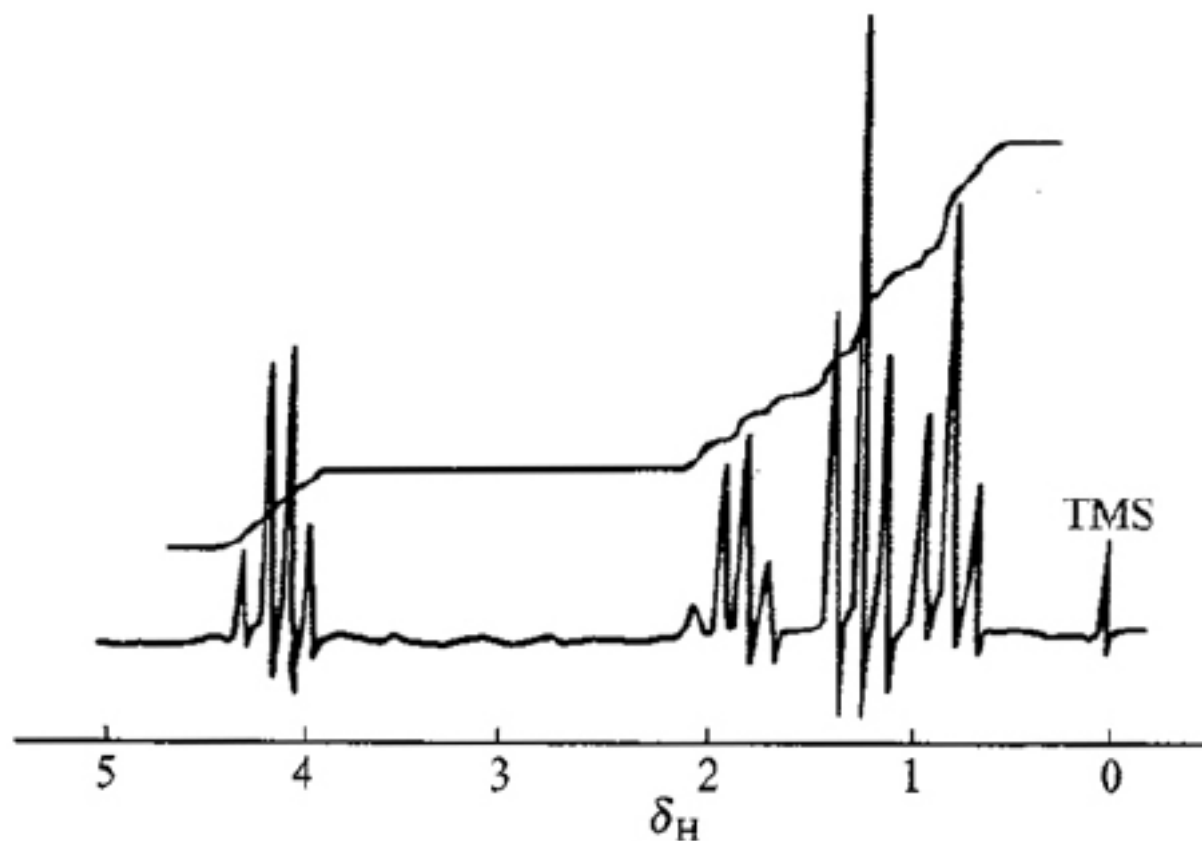
- 1、 $U=0$ ，说明是饱和化合物
- 2、积分曲线三组峰强度=1: 6: 9
- 3、 $\delta$  1.2为连有亚甲基的甲基，被邻接的亚甲基裂分为三重峰
- 4、 $\delta$  3.6为与氧相连的亚甲基，移向低场
- 5、所以结构中有  $(CH_3CH_2O-)_3$
- 6、尚缺CH，所以  $\delta$  5.2的单峰为连接氧的  $-CH$



E.g. 5:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$



例6、化合物 $\text{H}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ，红外光谱指明是个酯类化合物， $^1\text{H}$  NMR如下，推测其结构





解答:

1、 $U=2$

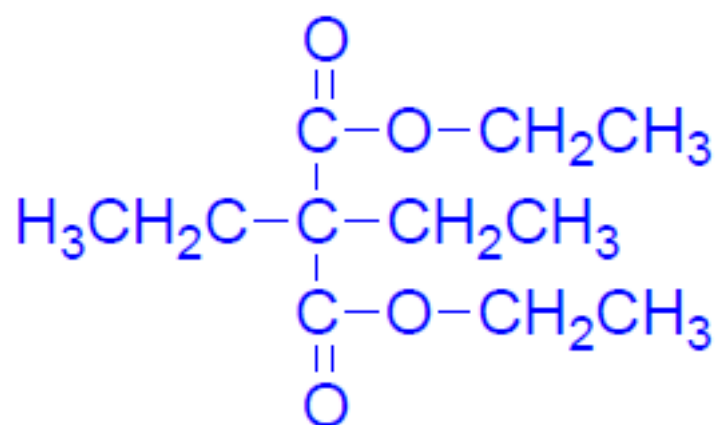
2、积分曲线指出四组峰强度比为2: 2: 3: 3  
加和=10, 说明分子中有对称结构

3、从谱图上可寻到两个结构:

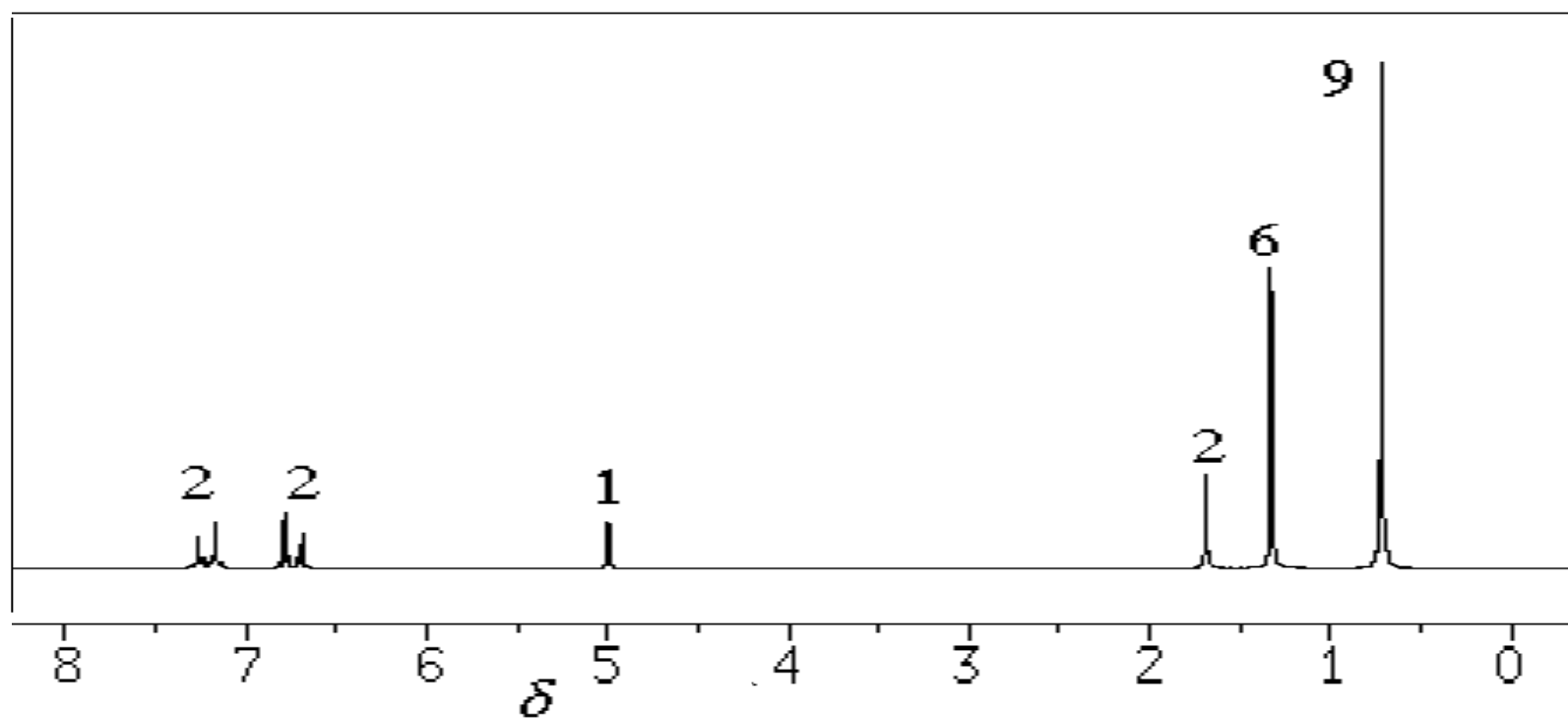


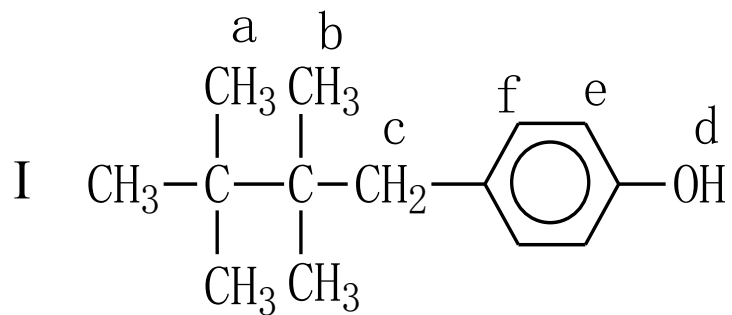
4、因为分子要对称, 所以上述结构有两个

5、缺一个碳原子, 因此必有共用碳原子, 只能是两个乙基共有

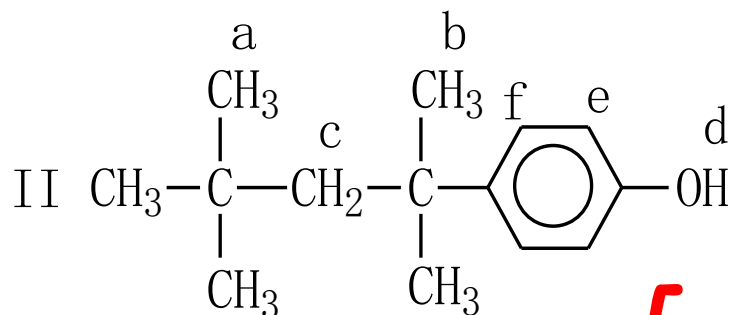


# Practise 1. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$

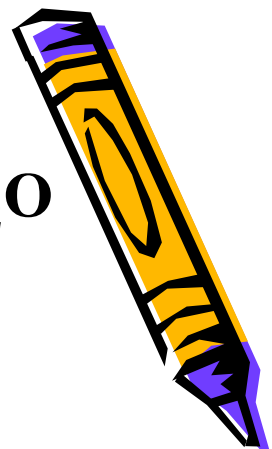
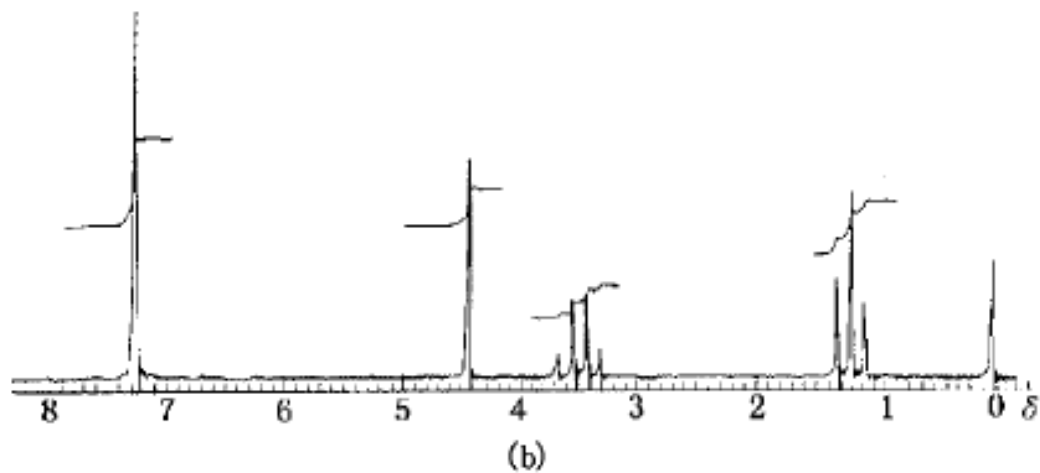
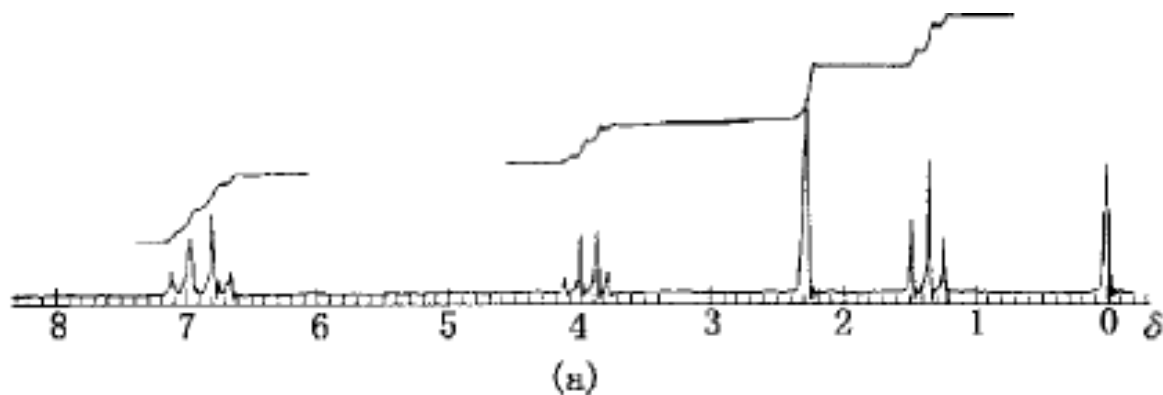




和

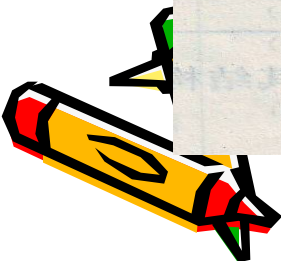
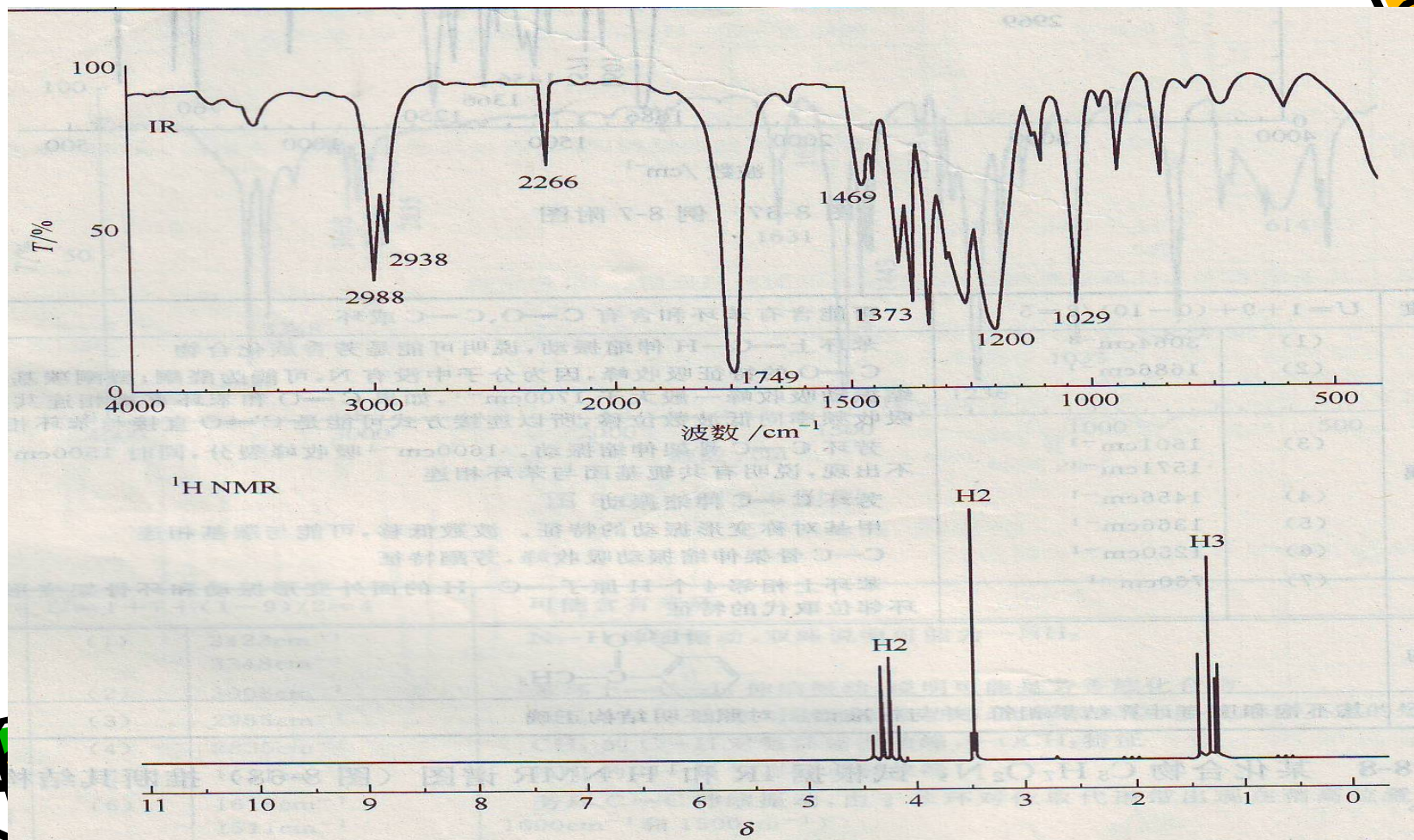


## Practise 2: Two isomers bearing a same formula $C_9H_{12}O$



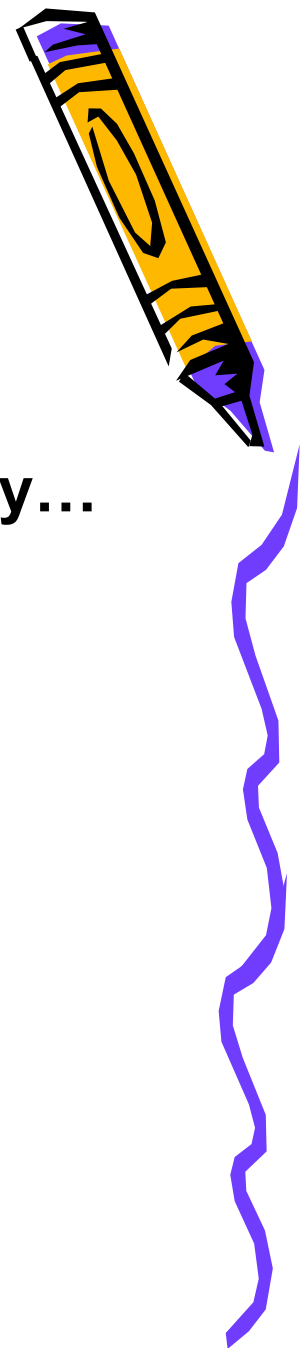


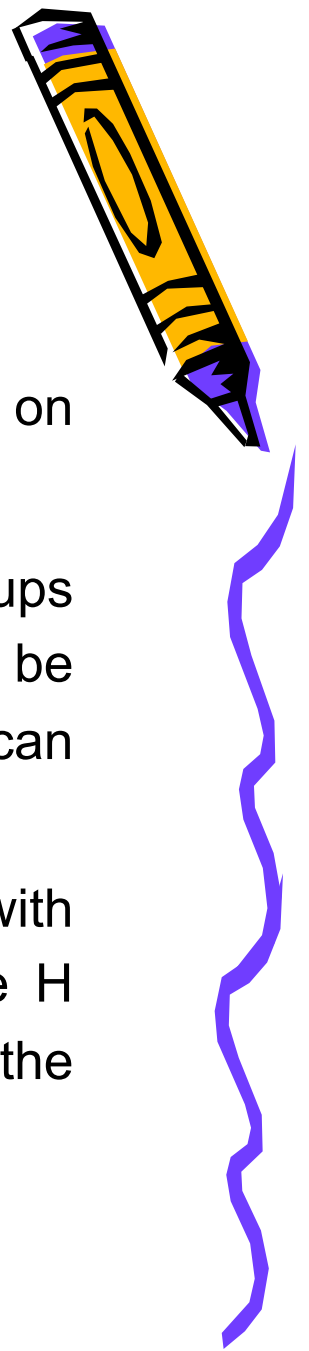
# Practise 3: C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N



# ***What should we pay attention to ...***

- Discriminate with peaks from solvent, impurity...
- Active Hydrogen Signal
- If it is not first-order spectrum

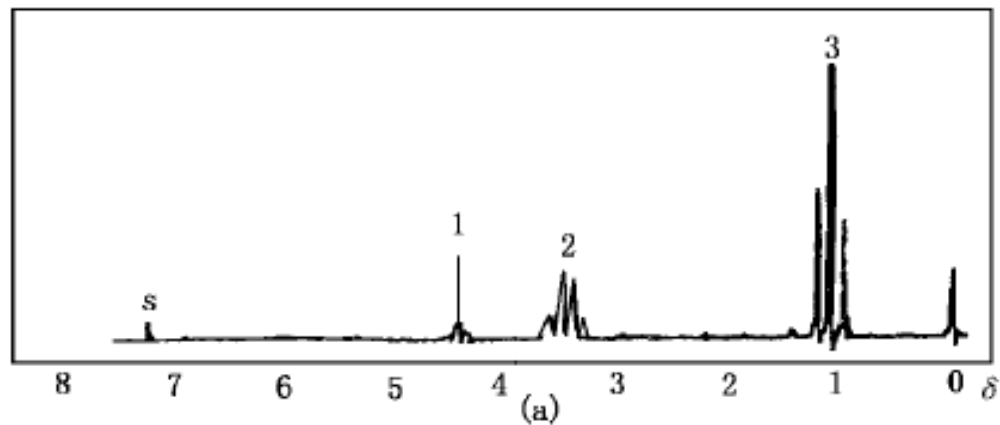




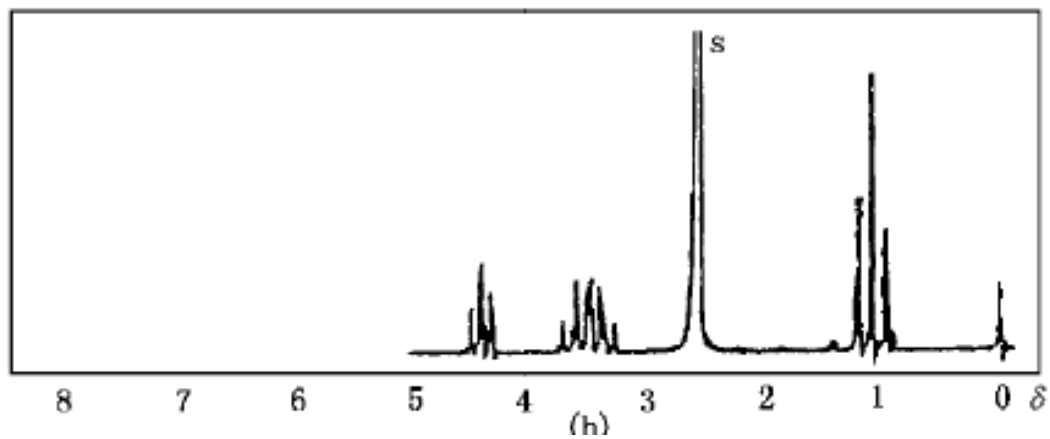
## ***Active H signal:***

- ✓ Active H intend to form hydrogen bonds and their signals on NMR are not fixed and range in a certain region;
- ✓ Active H intend to undergo exchange reactions. For groups like  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-NH}$  etc., only one average signal can be observed on the NMR spectrum and no coupling splitting can be detected, which is due to the fast exchange.
- ✓ If DMSO is used as solvent, due to it strong interaction with the active H which lowers the exchange rate, the active H signal as well as the coupling splitting can be observed on the NMR spectrum.





**CDCl<sub>3</sub>**

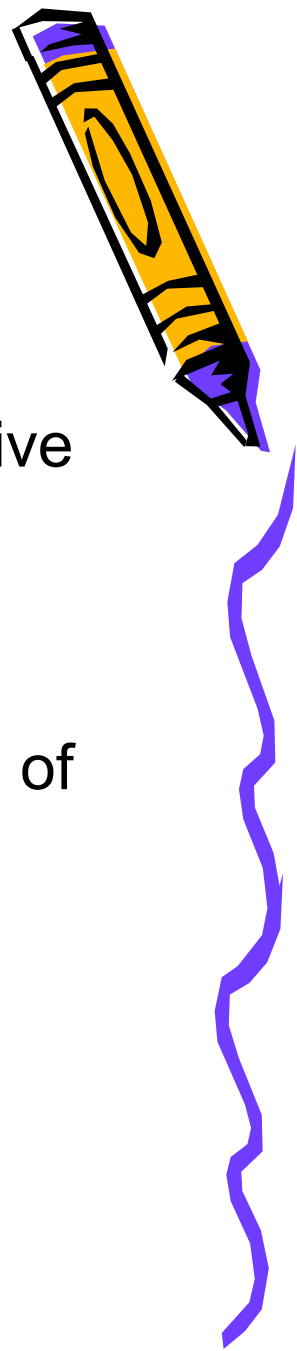


**D<sub>6</sub>-DMSO**



## ***How to determine the active H signal:***

- Temperature/Concentration: the position of active H will change.
- Exchange with Deuterium water: the peak of active H will disappear.



### 4.3.4 高级谱图简介

- 高级谱图的特点：
  - 耦合裂分峰数目不符合  $n + 1$  规律；
  - 裂分峰组中各峰的相对强度关系不符合  $(a+b)^n$  展开式的系数；
  - 化学位移值  $\delta$  和耦合常数  $J$  一般需要通过计算才能得到。
- 高级谱图的研究方法：

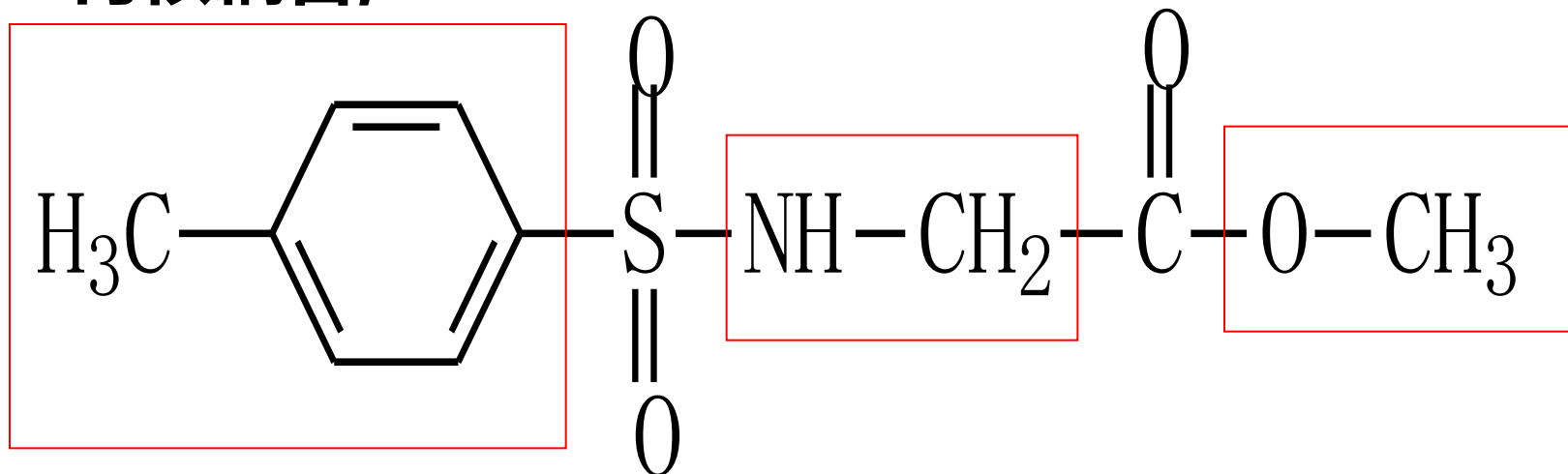
将相互耦合的核组划分成不同的自旋体系，分别研究它们的谱图特点和规律。



# 自旋体系的分类和命名



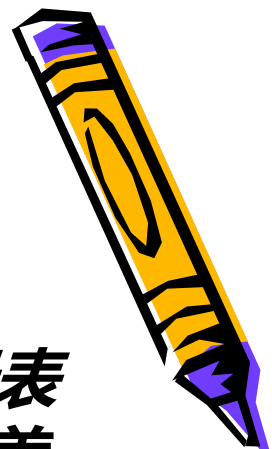
- 相互耦合的核组成的体系称为自旋体系
- 体系内部的核相互耦合，而不与体系外的任何核耦合；



根据体系中自旋核的个数分二旋体系、三旋体系等类型。

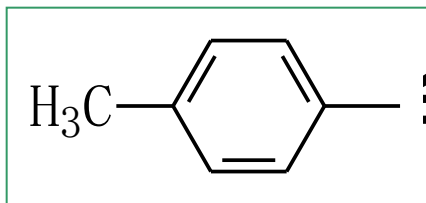


# 自旋体系命名规则：



- 化学位移相同的核构成一个核组,以一个英文字母表示, $\delta$ 值不同的核组用不同的英文字母表示, $\delta$ 值相差大的核组选择字母表中相距远的字母,例如AX、AMX等, $\delta$ 值相近的核组用邻近的字母,如AB、ABC等
- 核组内磁等价核的数目用数字标注在英文字母的右下角。
- 核组内磁不等价的核,则加'以示区别。

例如



命名为 $A_3MM'XX'$ 。





## (1) 二旋体系

- 是高级谱图中最简单的一种。
- 共有4条谱线，每个核有相邻的两条谱线。随  $\Delta\nu/J$  变小，内侧的谱线增强，外侧的谱线减弱，呈规律性变化。

$\Delta\nu/J$

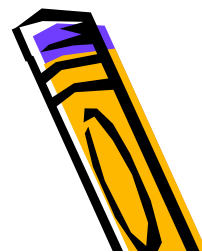
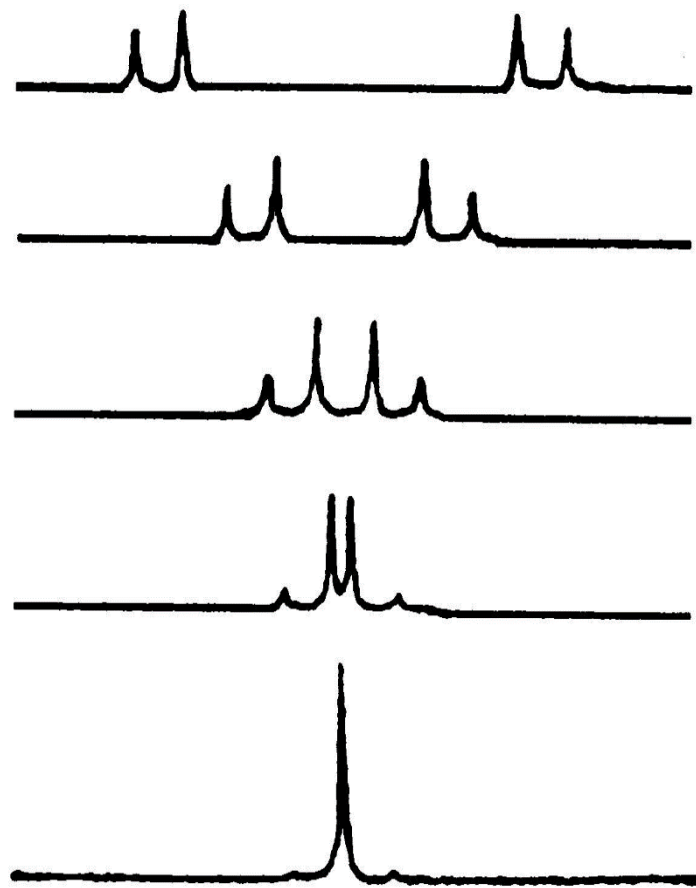
8

4

2

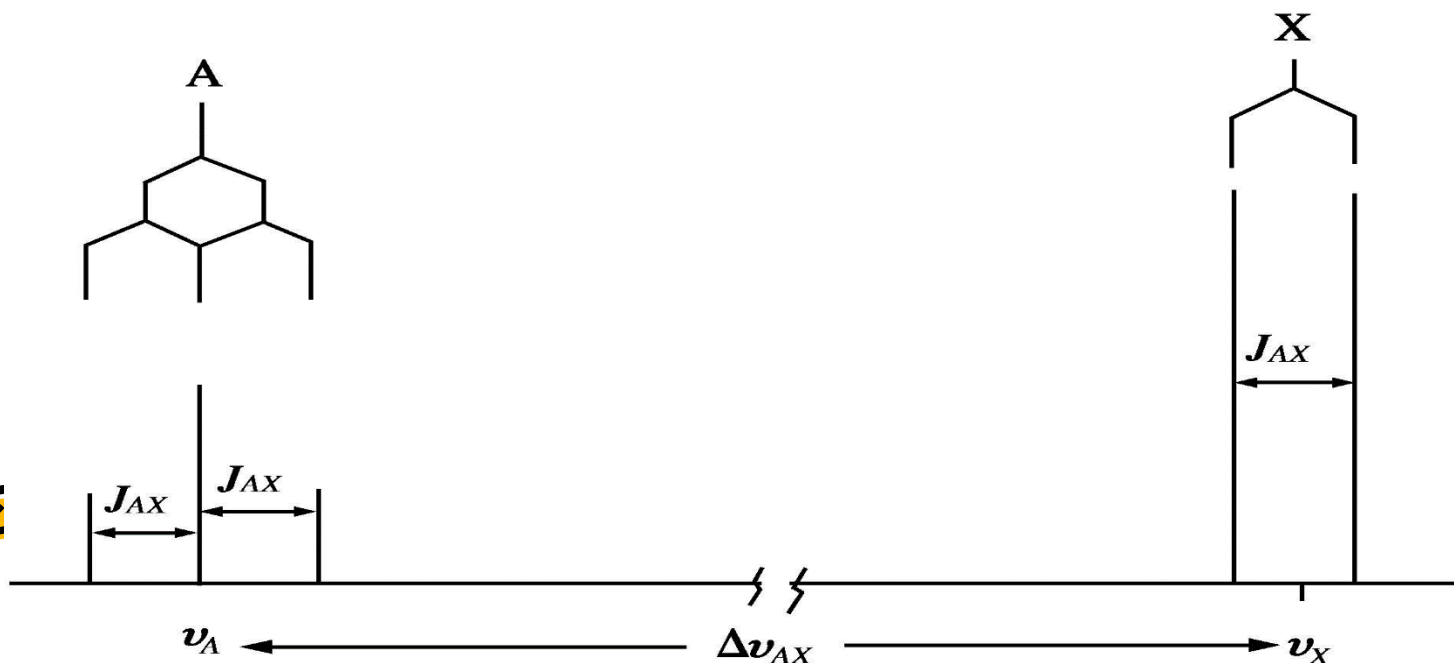
1

0.4



## (2) 三旋体系

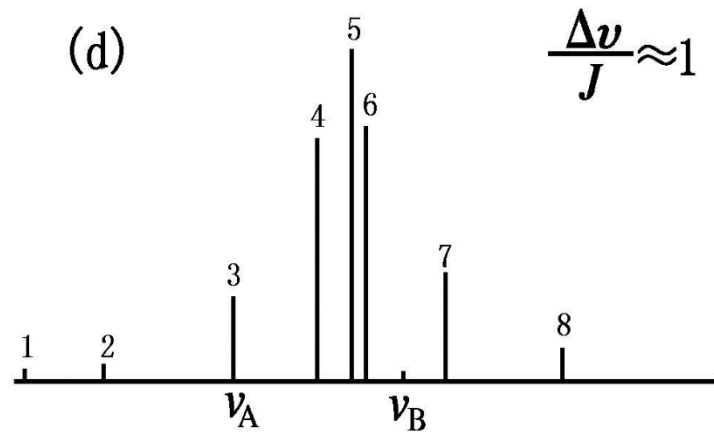
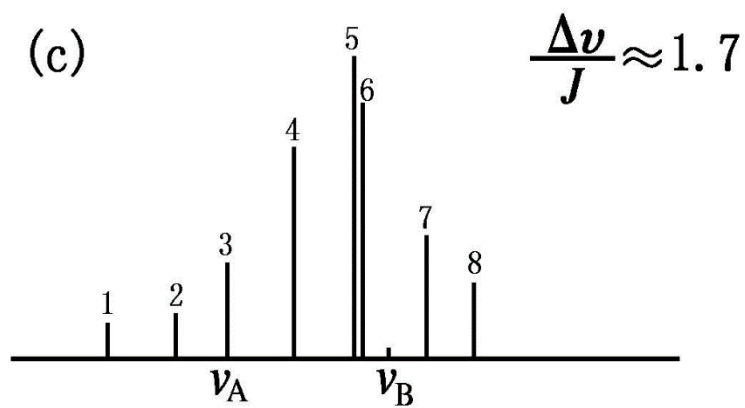
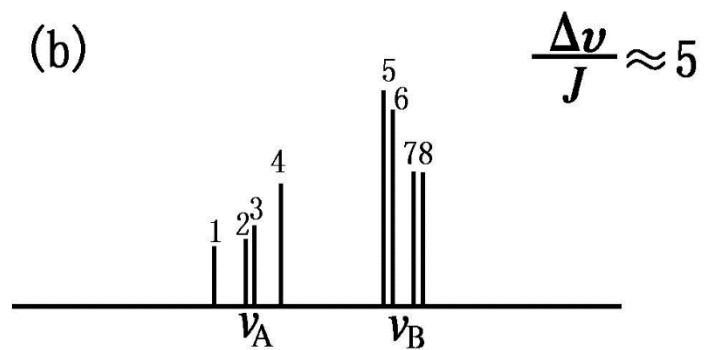
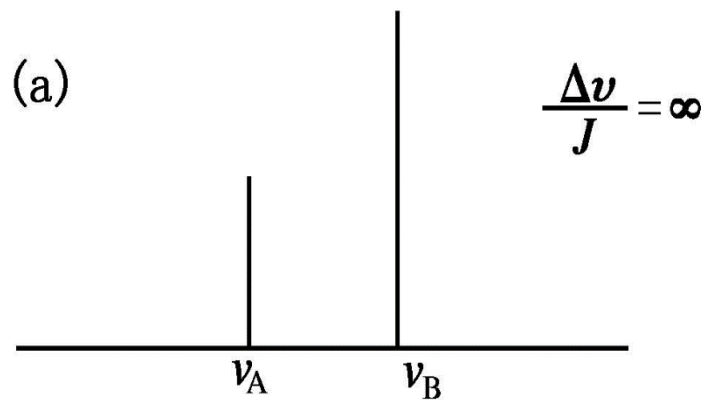
- 类型较多，如有 $AX_2$ 、 $AB_2$ 、 $AMX$ 、 $ABX$ 等。仅以 $AX_2$ 和 $AB_2$ 为例简单介绍。
- $AX_2$ 体系为一级谱图，共有5条谱线，其中A核有3条，X核有2条。



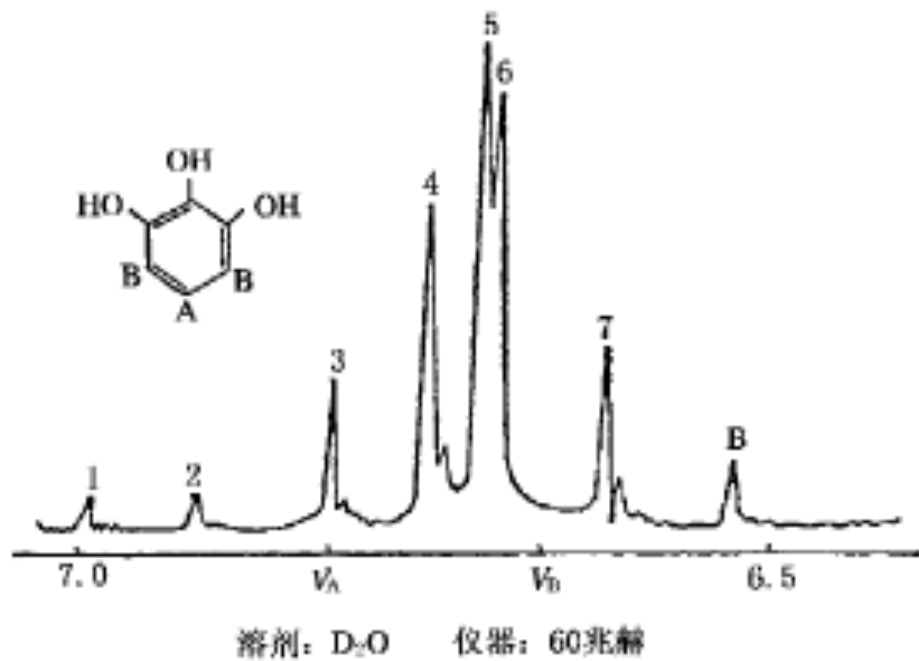
- **AB<sub>2</sub>体系最多可有9条谱线，其中A核4条，B核4条，第9条是综合谱线（强度弱）。**
- **随着  $\Delta\nu/J$  比值的不同这些谱线的分布和相对强度差别很大。**



# AB<sub>2</sub>体系



# AB<sub>2</sub>体系实例

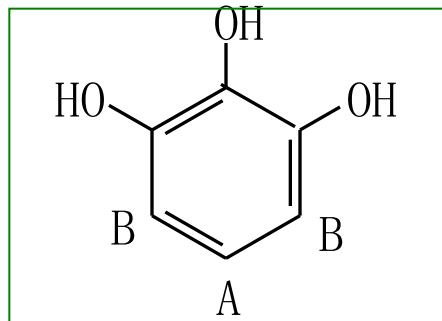


# 高频仪器的使用

- 高级谱图相当复杂，解析很困难。
- 使用高频仪器可简化谱图，使高级谱图变成一级谱图。
  - 判断一级谱图的依据是  $\Delta\nu/J > 6$  ；
  - 耦合常数  $J$  是分子固有的属性，与谱仪的频率无关；
  - $\Delta\nu = \Delta\delta \times \nu_{\text{仪器}}$ ，随着谱仪频率增加而增大。



## 例如1,2,3-三羟基苯



$$\delta_A = 6.59, \quad \delta_B = 6.23, \quad \Delta\delta_{AB} = 0.36, \quad J \approx 8\text{Hz}.$$

仪器频率

$\Delta\nu_{AB}$

$\Delta\nu_{AB}/J$

100 MHz

36 Hz

4.5

高级谱图

300 MHz

108 Hz

13.5

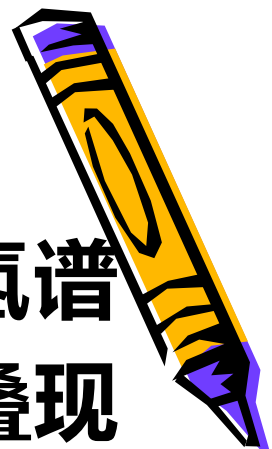
一级谱图



#### 4.3.5 核磁共振的特殊实验技术

**对于较复杂化合物，核磁共振氢谱中谱峰常常重叠，自旋耦合使重叠现象更为严重，造成谱峰辨认和解析的困难。**

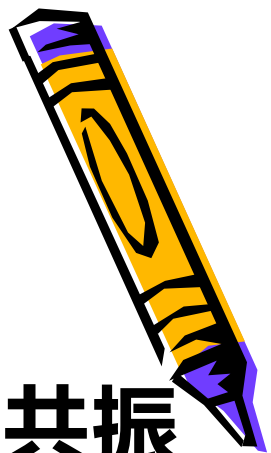
**一些核磁共振的特殊实验技术可以简化谱图，并辅助谱图解析。双共振(double resonance)是其中重要的一种。**





# 什么是双共振？

- **双共振:用  $B_1(\nu_1)$  使所检测的核共振的同时还用第二个射频场  $B_2(\nu_2)$  , 满足样品中另一种核（干扰核）的共振条件。即在同一外磁场  $B_0$  中，样品的两种核会同时发生核磁共振。**



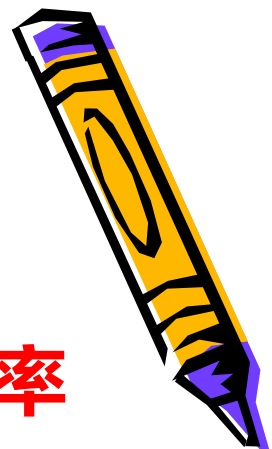
# 双共振的分类

- 根据发生双共振的核种类型分：
  - 同核双共振 如 $^1\text{H}$ 和 $^1\text{H}$ 同时发生共振，表示为 $^1\text{H} \{^1\text{H}\}$ ；（干扰核写在大括号中）
  - 异核双共振 如 $^{13}\text{C}$ 和 $^1\text{H}$ 同时发生共振，表示为 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ 。
- 最常用的双共振
  - 自旋去偶
  - 核Overhauser效应



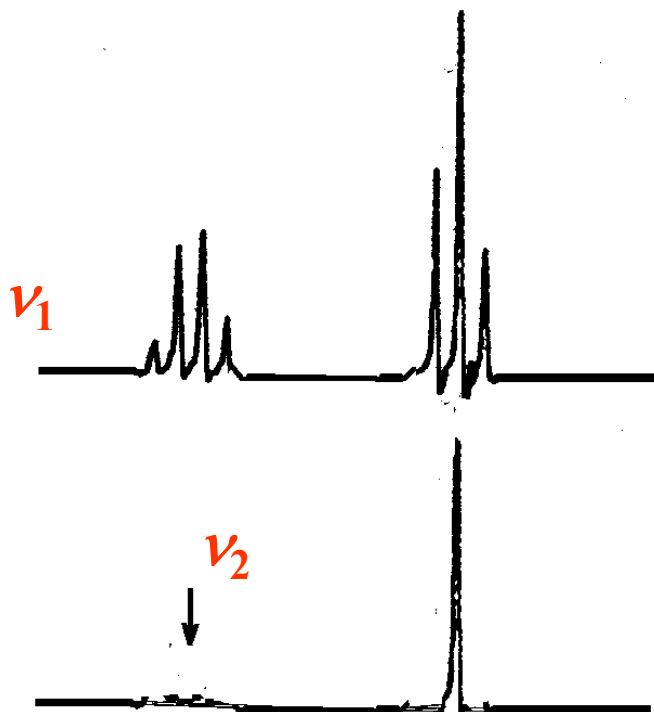
# 自旋去偶

以AX体系为例说明原理和作用。



- 在A被  $\nu_1$  的照射发生共振的同时，以**强功率**的  $\nu_2$  照射X；
- X发生共振并被**饱和**，即X核在高低两个能级间快速跃迁，所产生的局部磁场  $\Delta B$  平均为零，这就去掉了X核对A核的耦合作用；
- 谱图显示结果是A核由多重峰变成单峰，X核因饱和而使吸收峰消失。





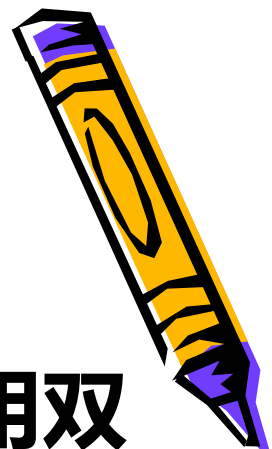
## • 作用

- 简化谱图；
- 通过峰形变化找出相互耦合的峰组；
- 有利于确定多重峰的化学位移值。



# 核Overhauser效应 ( NOE )

- 当 $H_A$ 和 $H_B$ 的**空间位置很近**时，用双共振法照射 $H_B$ ，且使干扰场 $B_2$ 的强度正好使 $H_B$ 谱线饱和，这时 $H_A$ 的共振信号就会增加。这种现象称为核的Overhauser效应 ( nuclear Overhauser effect , NOE )。



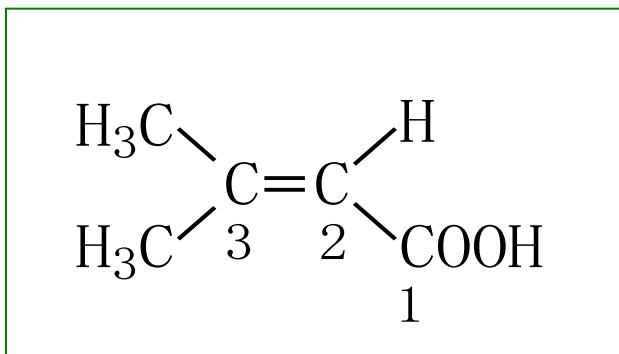
- 产生NOE的原因是达到饱和的 $H_B$ 通过横向弛豫将能量转移给 $H_A$ ，使 $H_A$ 吸收的能量增多，共振信号增大。

- 两核间的空间距离相近( $<0.3\text{nm}$ )是发生NOE效应的充分条件，而与其相隔的化学键数目无关。

- NOE可用于确定分子空间结构,是立体化学研究的重要手段。



例：



氢谱中 $\delta = 1.42$  和  $1.97$ 处各有一组二重峰。

*用双共振法确定它们各自与哪个甲基对应。*

- 当  $B_2$  ( $\nu_2$ ) 照射  $\delta = 1.97$  时，烯氢从七重峰 ( $\delta = 5.66$ ) 变成四重峰，信号强度不变；
- 当  $B_2$  ( $\nu_2$ ) 照射  $\delta = 1.42$  时，烯氢也从七重峰变成四重峰，但信号强度增强了17%。

说明  $\delta = 1.42$  的  $\text{CH}_3$  与烯氢空间位置靠近，则在双键的同一侧。

