

核磁共振波谱分析

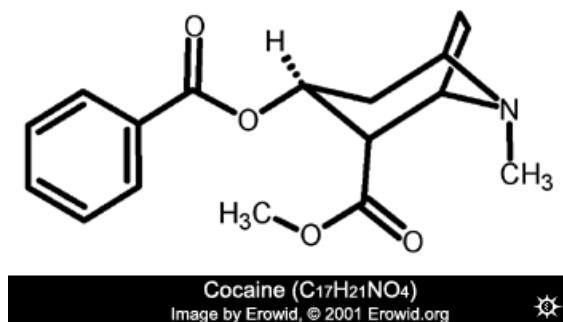
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

袁燕秋

2023秋季

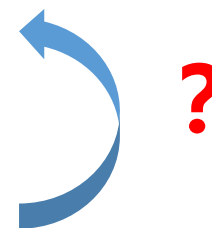
导言

- 从普通光谱/质谱分析无法得到分子结构和构象



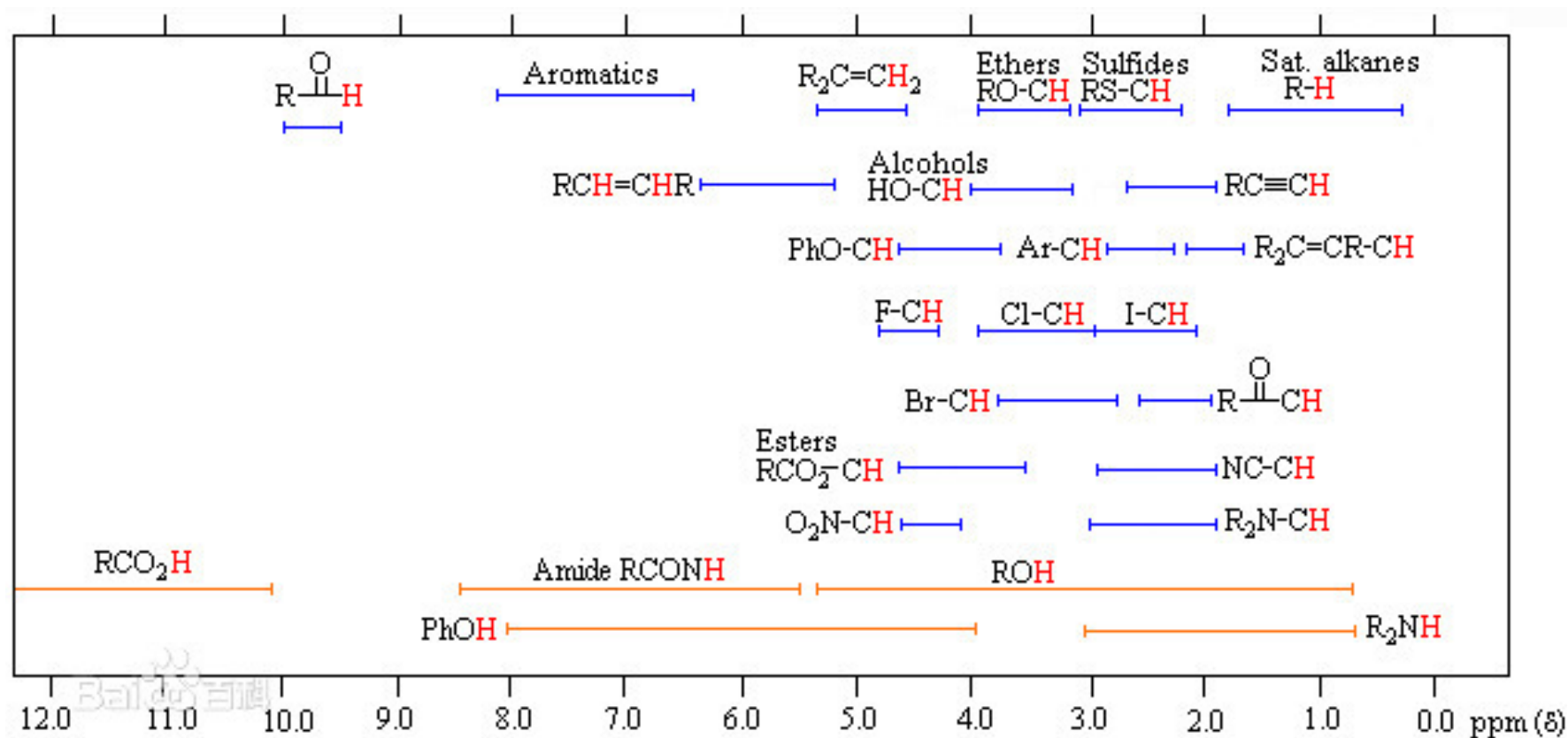
能够分析化合物中原子的
组成和连接方式的方法

NMR



化学位移

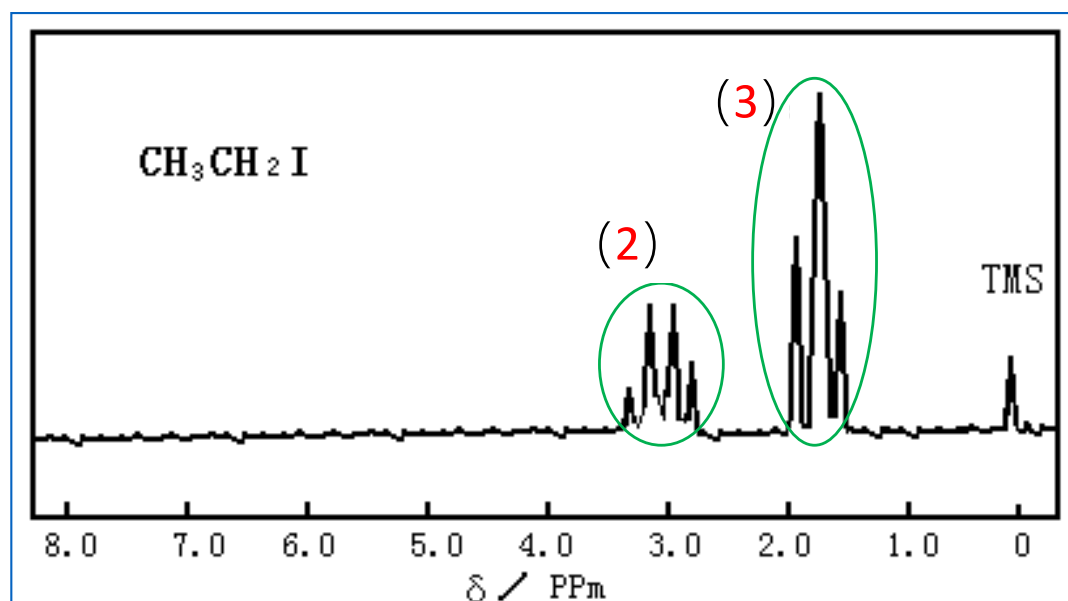
- 化学位移 → 官能团与H的位置关系



自旋耦合

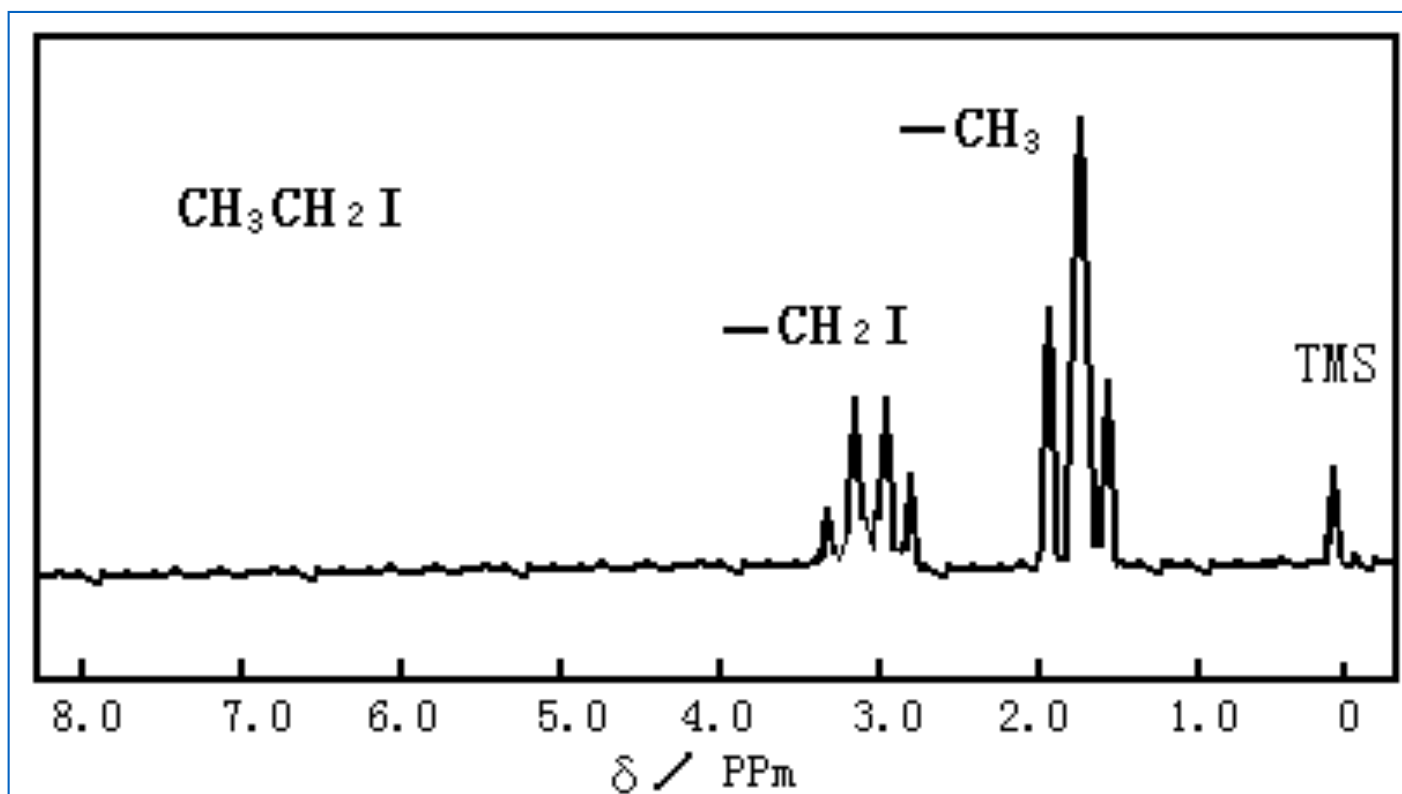
- NMR图谱信息：

- ❖ 根据信号的数目，可判断有多少种不同的 (^1H) 。
- ❖ 根据峰面积积分，可计算出每一种H的相对数目。
- ❖ 每类氢核不总表现为单峰，有时多重峰，判断连接方式



自旋耦合

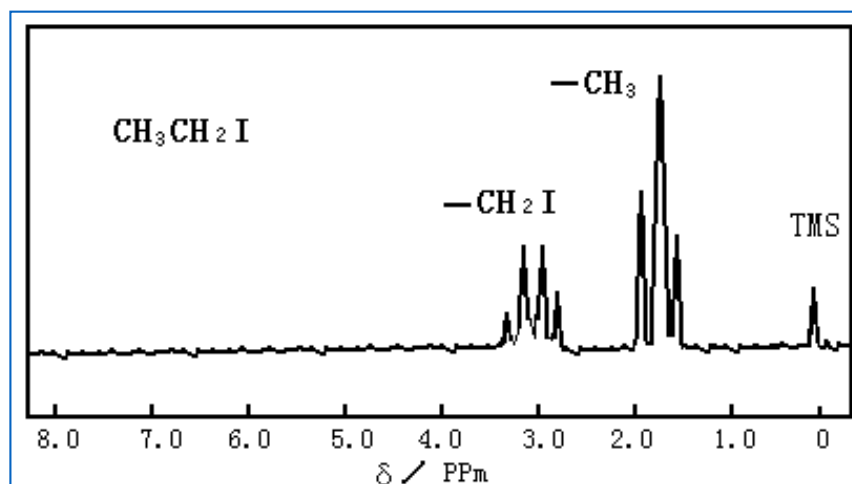
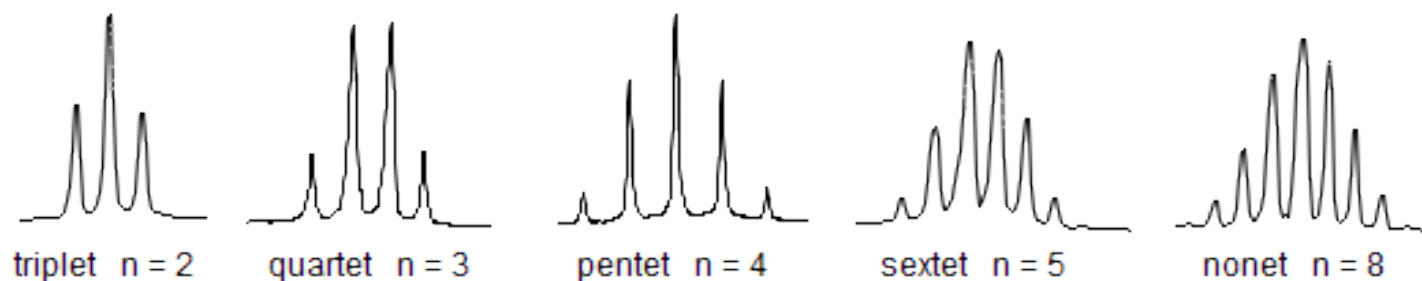
- 峰形裂分的规律：



Q： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 的两种氢原子的峰形裂分，有没有规律？

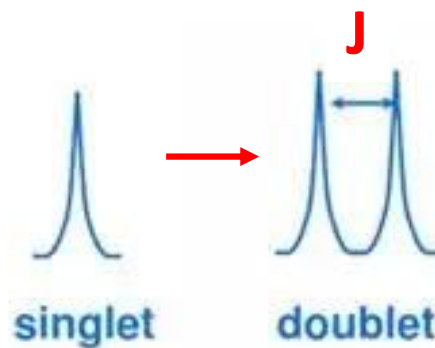
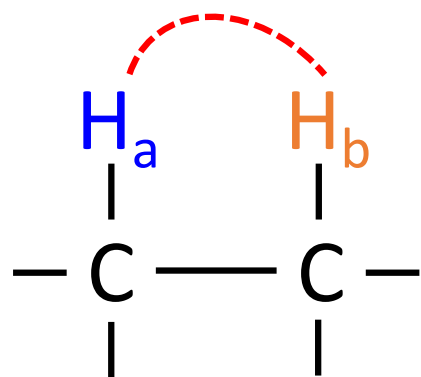
自旋耦合

- 峰形裂分的规律：
 - ❖ 峰形裂分的数量与邻近碳原子上的氢核数 (n) 直接相关。
 - ❖ ($n+1$) 规律。



自旋耦合

- 峰形的裂分原因：**自旋耦合**
- ❖ 分子内部邻近原子核自旋之间的相互干扰称为**自旋耦合**。
- ❖ 通过化学键成键电子传递
- ❖ 裂分峰之间的距离叫耦合常数，用**J**表示，单位Hz
- ❖ J的大小主要与相隔键的数目有关，**与外磁场的强度无关**



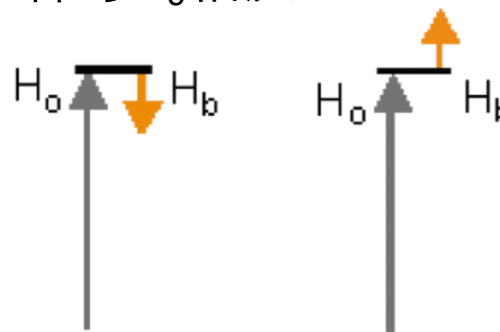
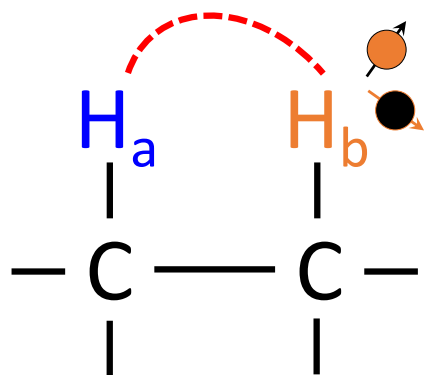
自旋耦合

- 峰形的裂分原因：**自旋耦合**
- ❖ 分子内部邻近原子核自旋之间的相互干扰称为**自旋耦合**。

以 H_a 为研究对象

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) H_0$$

H_b 两种自旋取向产生两种磁场，一种与 H_0 平行，一种与 H_0 相反



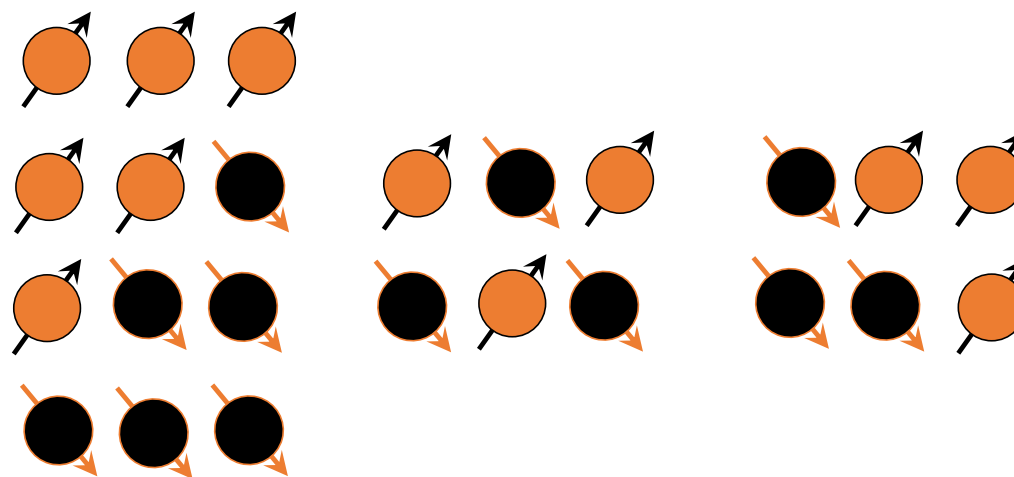
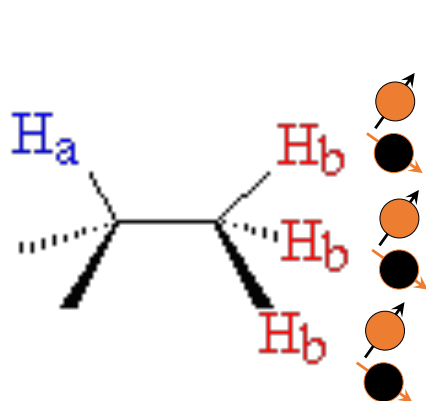
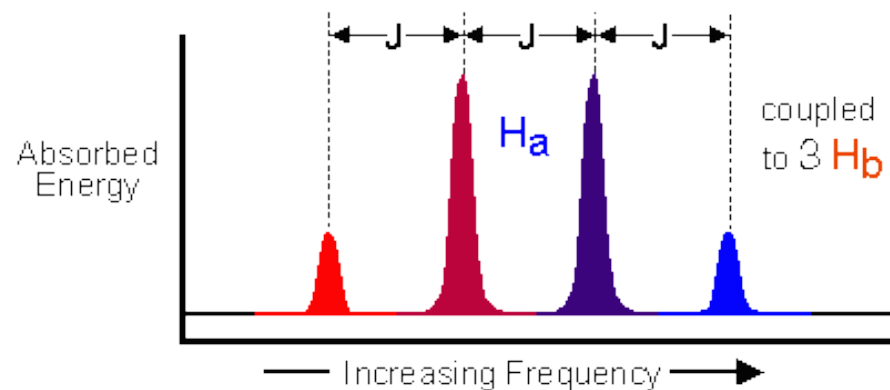
作用于 H_a 的磁场 $H_0 + H_b$ 和 $H_0 - H_b$
产生两个共振频率，导致峰的1：1裂分

自旋耦合

- 自旋裂分：

- ❖ 峰形的裂分的数目与强度

→ 多于一个相邻原子核的情况

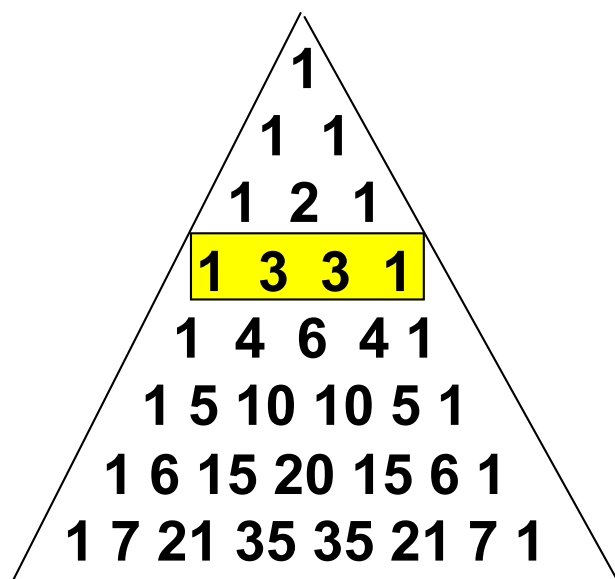


→ 强度比1:3:3:1

自旋耦合

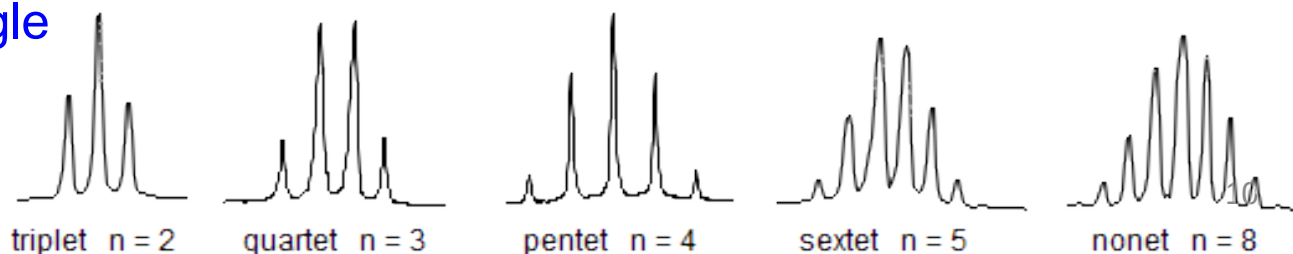
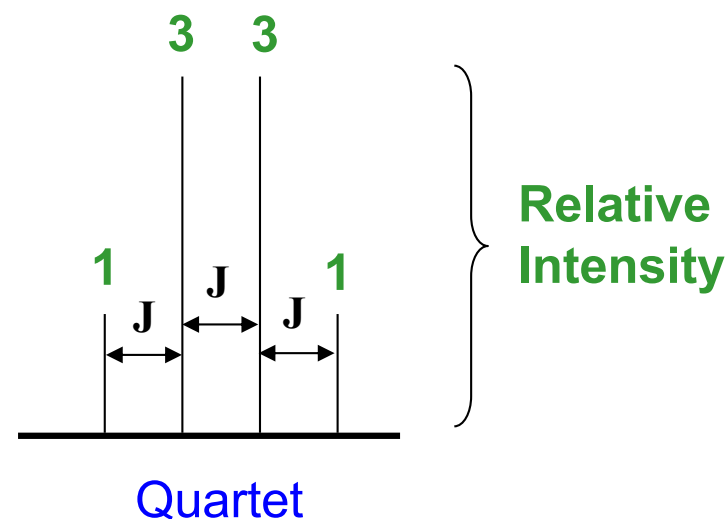
- 自旋裂分：

- ❖ 峰形裂分的数量与邻近碳原子上的氢核数 ($n+1$) 规律。
- ❖ 各裂分峰的强度系数符合二项式的展开式系数；



Pascal's triangle

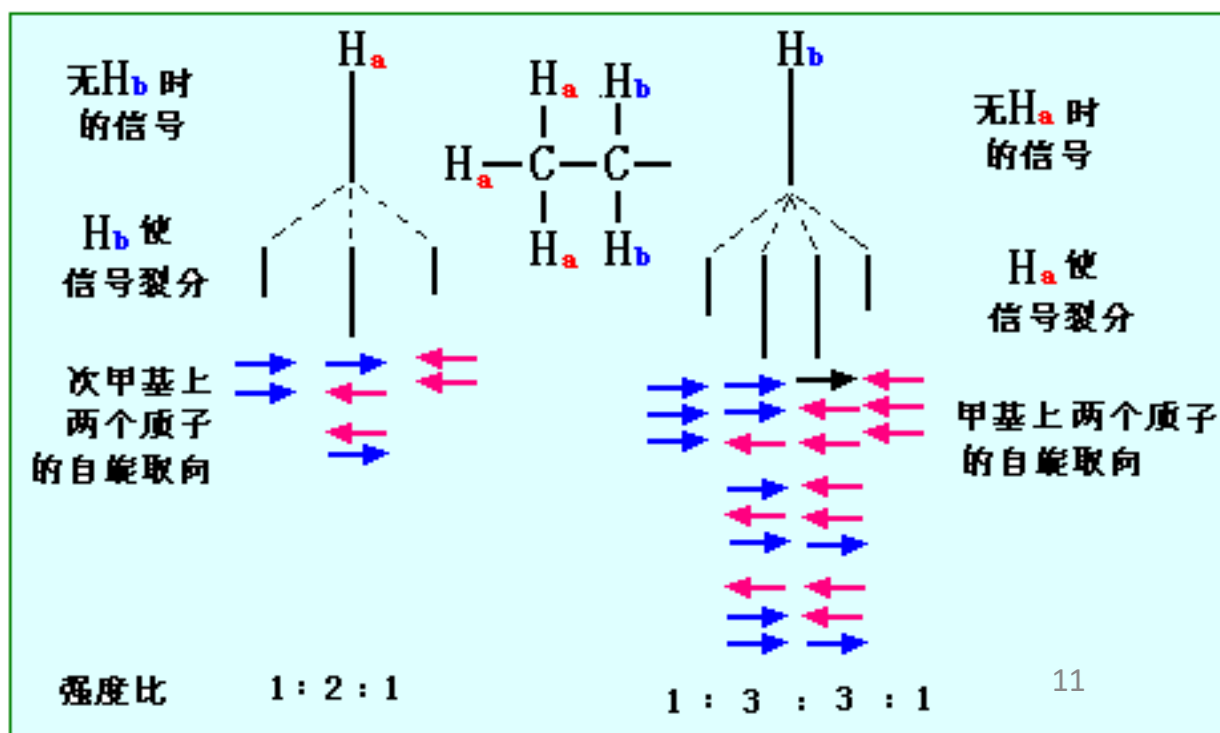
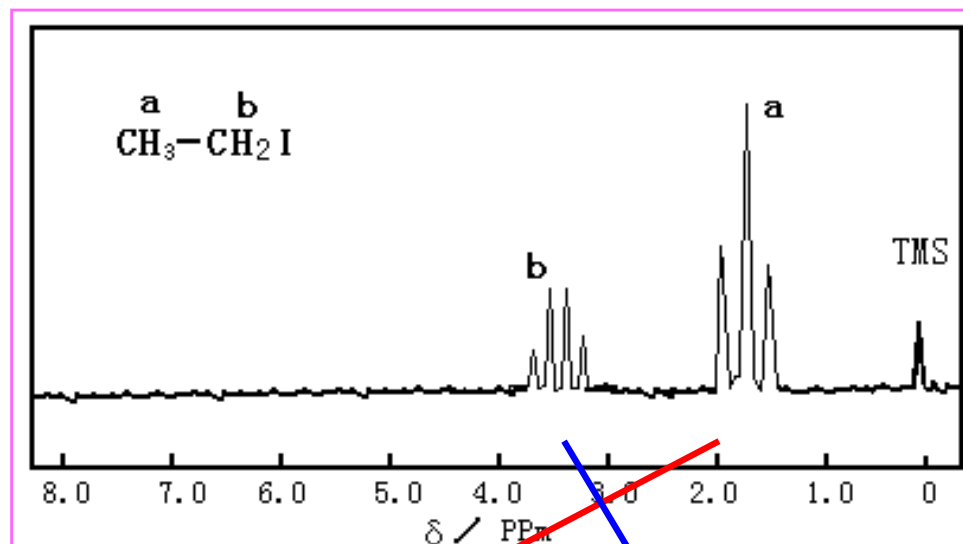
3 attached nuclei



自旋耦合

- 自旋裂分：

- ❖ 耦合是相互的

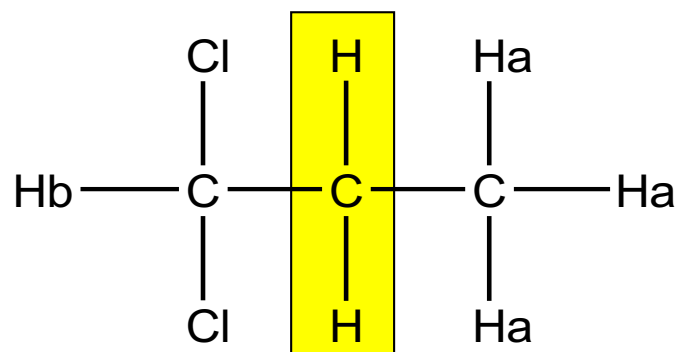


自旋耦合

- 自旋裂分：

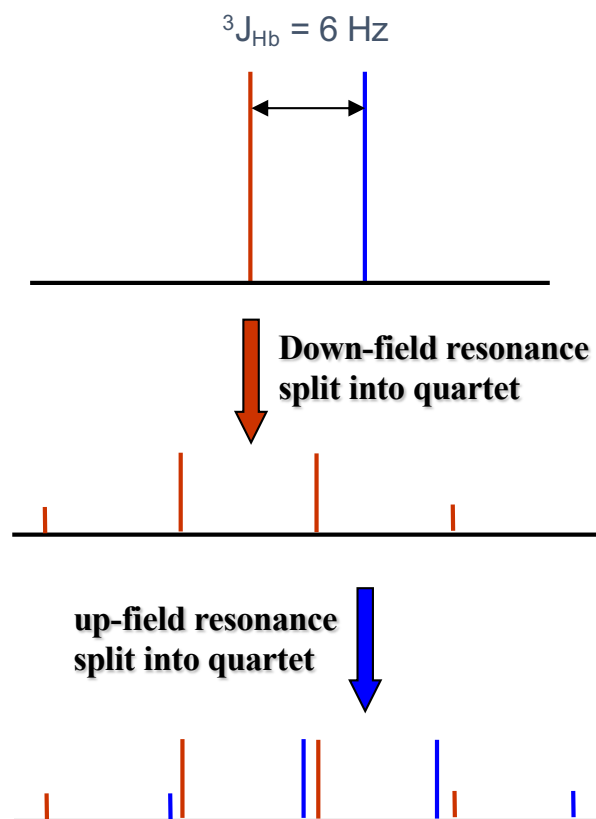
- ❖ 多个自旋体系之间的耦合：

→ ^1H 核与n个不等价 ^1H 核相邻时，裂分峰数：
 $(n+1)(n'+1)\dots\dots$ 个；



$$^3J_{\text{Hb}} = 6 \text{ Hz}$$

$$^3J_{\text{Ha}} = 7 \text{ Hz}$$



Coupling to H_b splits the CH_2 resonance into a doublet separated by 6 Hz

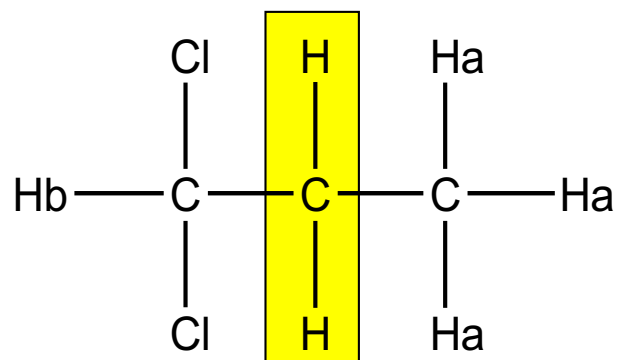
Coupling to H_a splits each doublet into a quartet separated by 7 Hz

自旋耦合

- 自旋裂分：

- ❖ 多个自旋体系之间的耦合：

→ 如果耦合常数相等或成倍数关系，则裂分峰可能叠加。

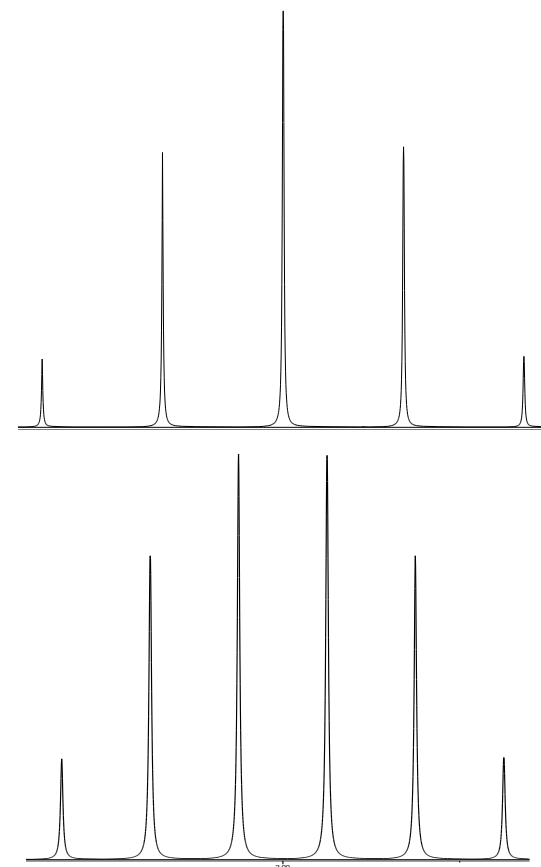


$$^3J_{\text{Hb}} = 7 \text{ Hz}$$

$$^3J_{\text{Ha}} = 7 \text{ Hz}$$

$$^3J_{\text{Hb}} = 6 \text{ Hz}$$

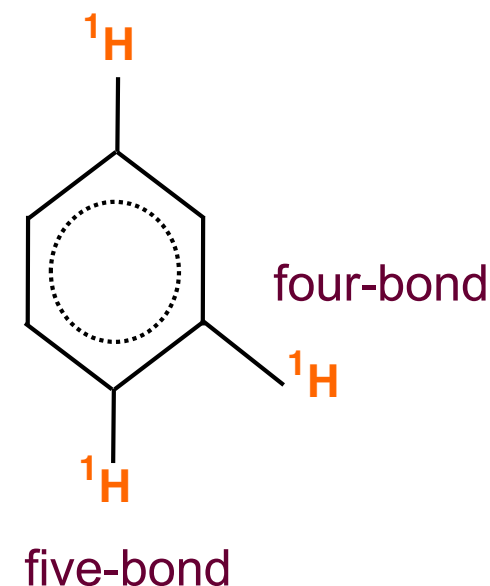
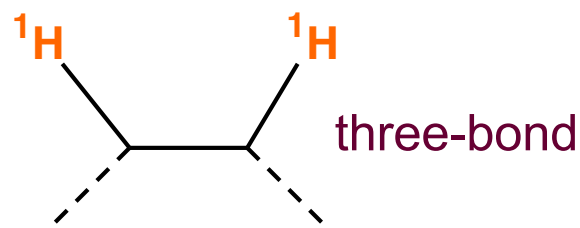
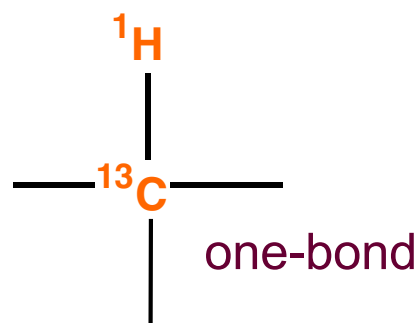
$$^3J_{\text{Ha}} = 3 \text{ Hz}$$



自旋耦合

❖ 自旋耦合

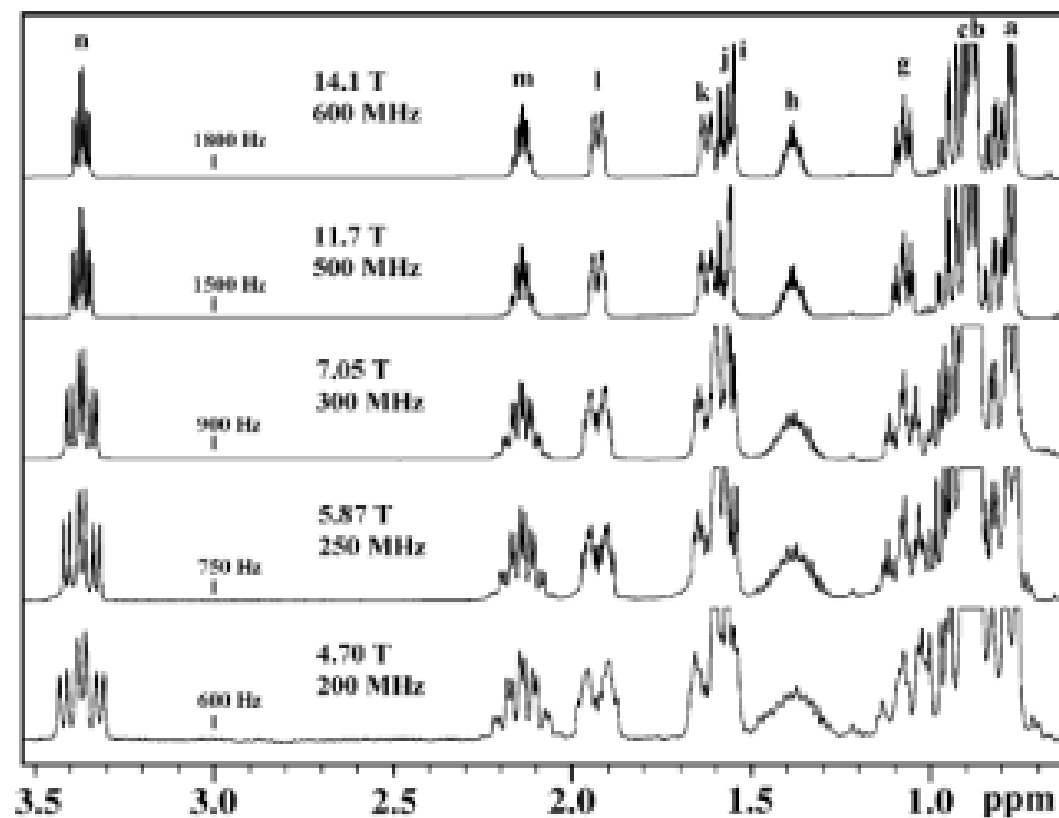
- 通过共价键，1-5个键；长程耦合通常通过芳香环发生；
- 相互耦合的两个原子核都必须有磁性；



因为自旋耦合，NMR可以鉴定原子核之间的共价连接关系。

自旋耦合

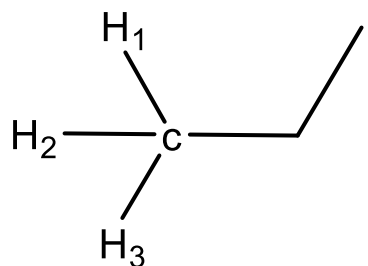
- ❖ “偶合常数 (J) 与外磁场的强度无关” 导致谱图随磁场变化：
→ 在强磁场中多重峰变得更窄。



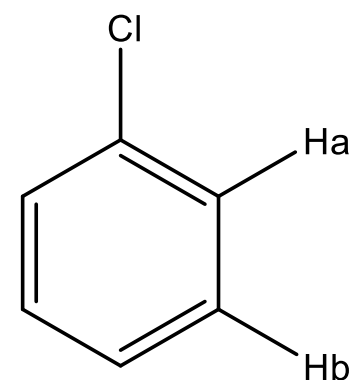
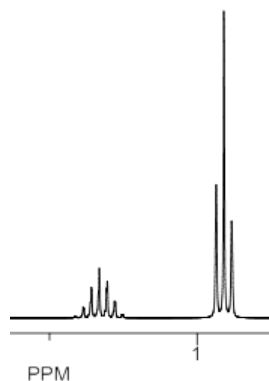
自旋耦合

❖ 等价原子核之间无耦合

→ 必须既满足化学等价，又满足磁等价条件



甲基上的氢原子核(H_1 , H_2 , H_3)处于完全等同的环境中，为等价原子核，相互之间无耦合



有氯取代的苯环上面 H_a 与 H_b 与取代基的距离不同，为不等价原子核，相互之间产生耦合。

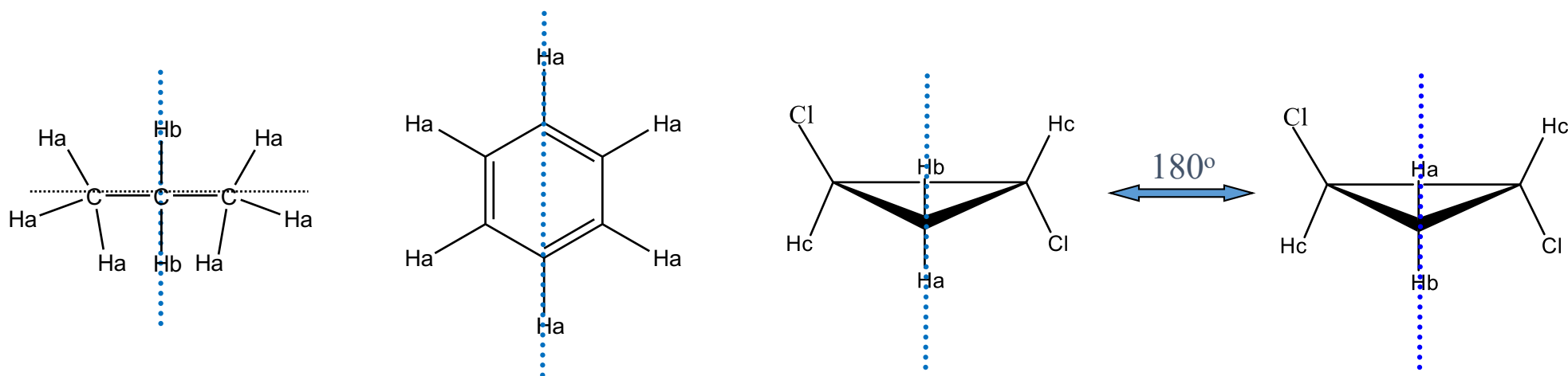


自旋耦合

❖ 化学等价：化学位移一致

→ 两个相同原子处于相同的化学环境，化学位移相同

→ 条件一：可由对称关系互换：

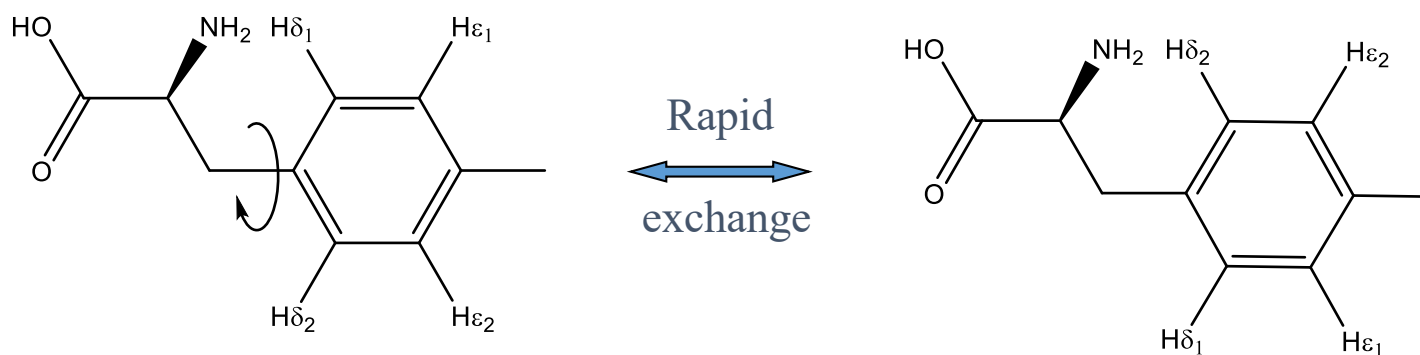
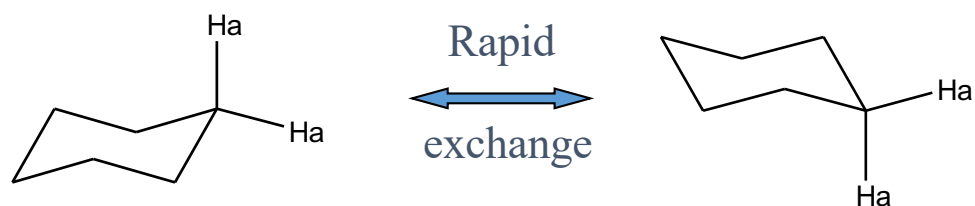


自旋耦合

❖ 化学等价：

→ 两个相同原子处于相同的化学环境，化学位移相同

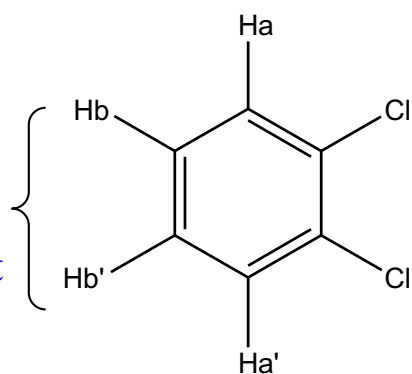
→ 条件二：可通过分子构象变化快速转换



自旋耦合

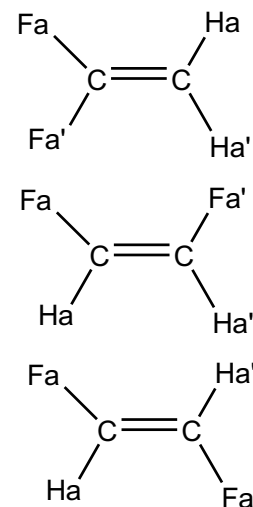
- ❖ 磁等价：是否发生耦合
- 不仅化学位移相同，而且还以相同的耦合常数与分子中其它的核相耦合
- 条件一：与分子中其他原子核有相同的几何关系；
- 条件二：与分子中其他原子核之间的键长、键角都必须相同。

Chemical shift
equivalent, but not
magnetic equivalent



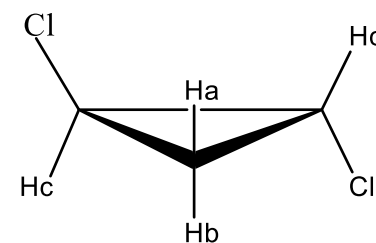
$$^3J_{ab} \neq ^3J_{a'b}$$

$$^3J_{ab'} \neq ^3J_{a'b'}$$



$$^3J_{HaFa} \neq ^3J_{Ha'Fa}$$

$$^3J_{HaFa'} \neq ^3J_{Ha'Fa'}$$



$$^3J_{HaHc} \neq ^3J_{HaHc'}$$

$$^3J_{HbHc} \neq ^3J_{HbHc'}$$

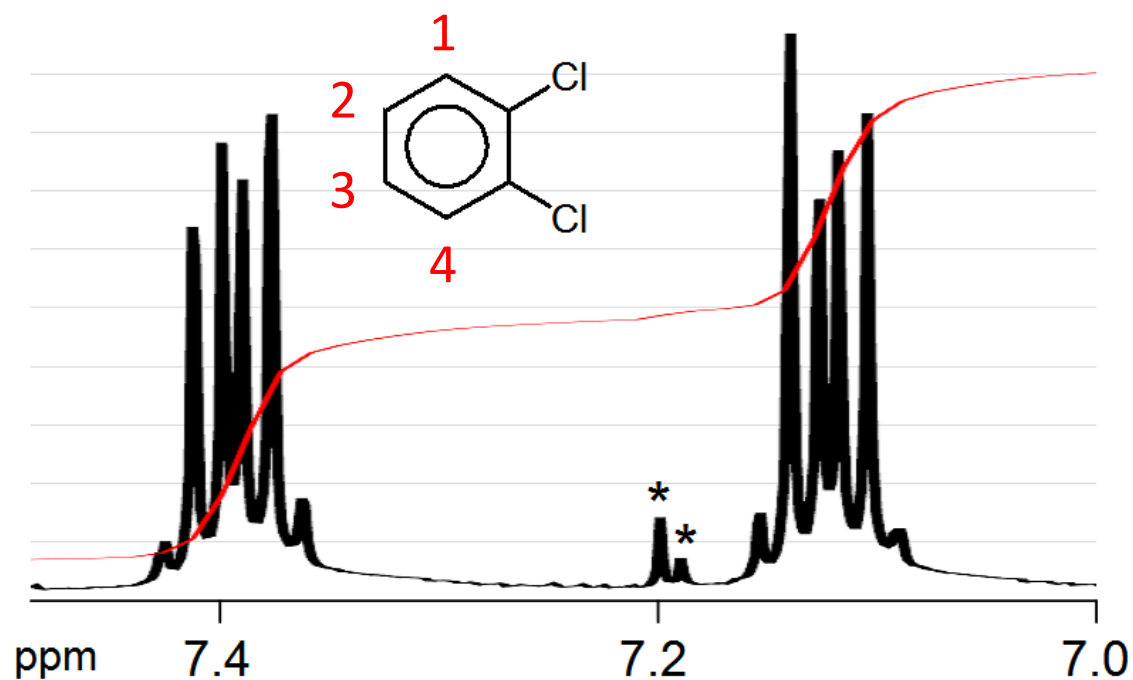
$$^3J_{HaHc} \neq ^3J_{HbHc}$$

$$^3J_{HaHc'} \neq ^3J_{HbHc'}$$

自旋耦合

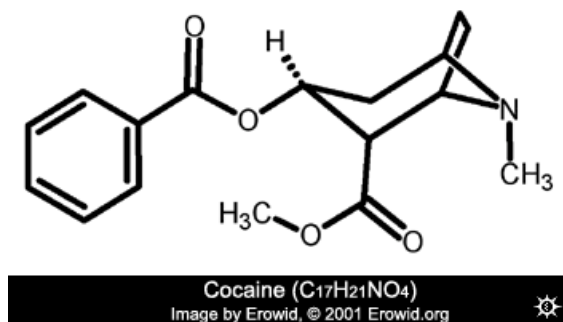
❖ 磁不等价造成的自旋裂分：

→ 1位的H虽然和4位的H化学等价，但磁不等价，因此，1位H同时受到2，3，4位的氢原子核的耦合。



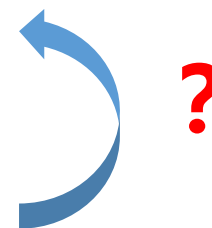
导言

- 从普通光谱/质谱分析无法得到分子结构和构象



能够分析化合物中原子的
组成和连接方式的方法

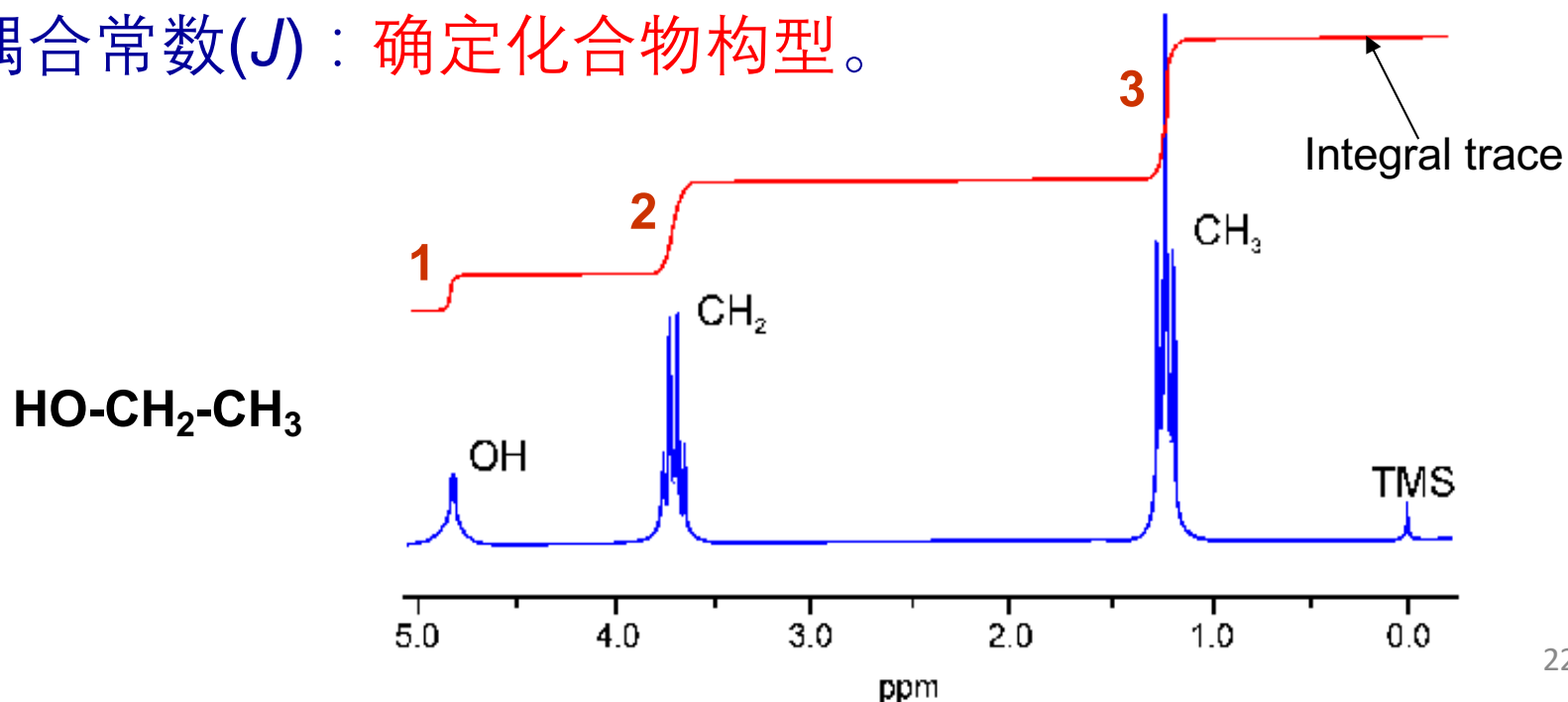
NMR



结构解析

- 谱图中化合物的结构信息：

- ❖ 峰的数目：标志分子中磁不等价质子的种类，**多少种**；
- ❖ 峰的强度(面积)：每类质子的数目(相对)，**多少个**；
- ❖ 峰的位移(δ)：每类质子所处的化学环境，**化合物中位置**；
- ❖ 峰的裂分数：**相邻碳原子上质子数**；
- ❖ 偶合常数(J)：**确定化合物构型**。



结构解析

- 谱图解析步骤：

- ❖ 由分子式求不饱和度： $1+n_4+1/2(n_3-n_1)$

- ❖ 由积分曲线求 ^1H 核的相对数目；

- ❖ 解析各基团

- 首先解析单峰： $\text{H}_3\text{C}\text{O}-$, $\text{H}_3\text{CN}-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{Ar}$, $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\text{}$

- 再解析低场单峰： $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ （低场信号）

- 最后解析：芳烃质子和其它耦合质子

- ❖ 活泼氢 D_2O 交换，解析消失的信号

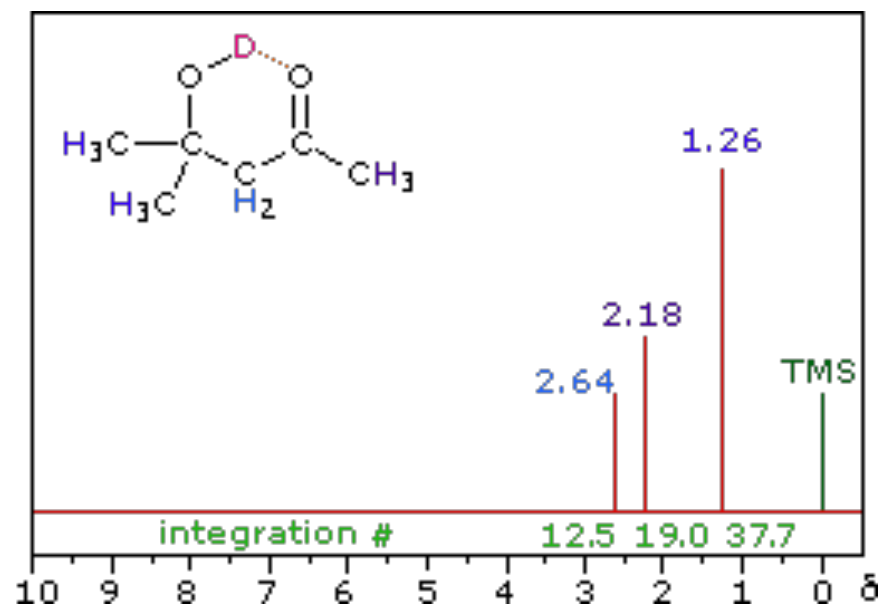
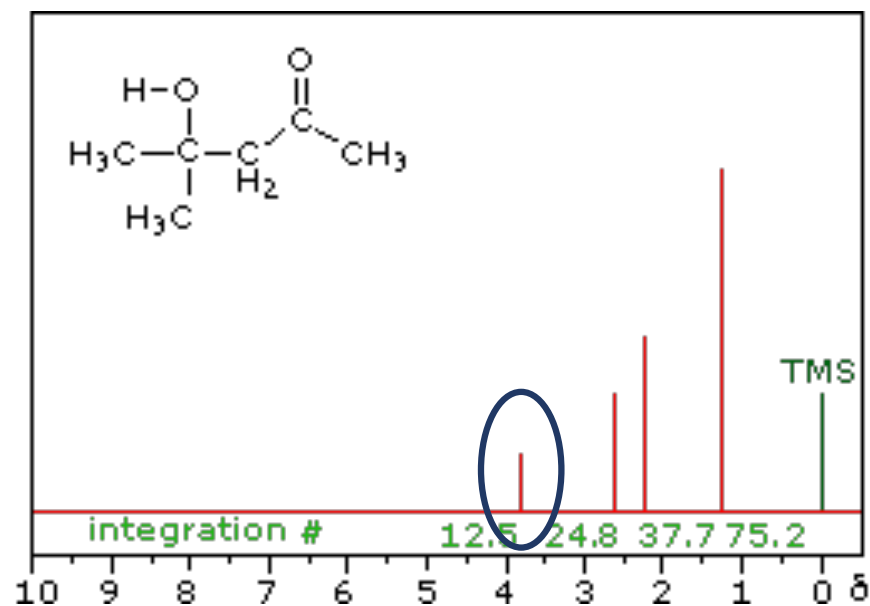
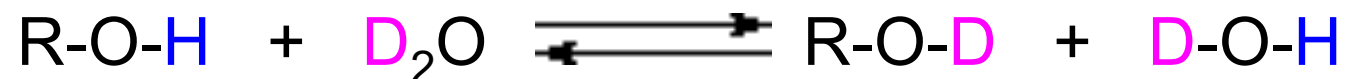
- ❖ 综合图谱信号峰积分面积、化学位移和偶合常数，解析图谱

- ❖ 参考 IR, UV, MS和其它数据推断可能的结构式

- ❖ 得出结论，验证解构

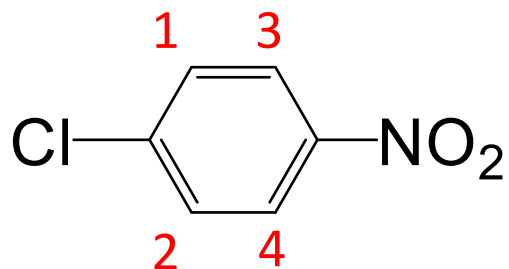
结构解析

- 活泼氢 “H-D交换” :

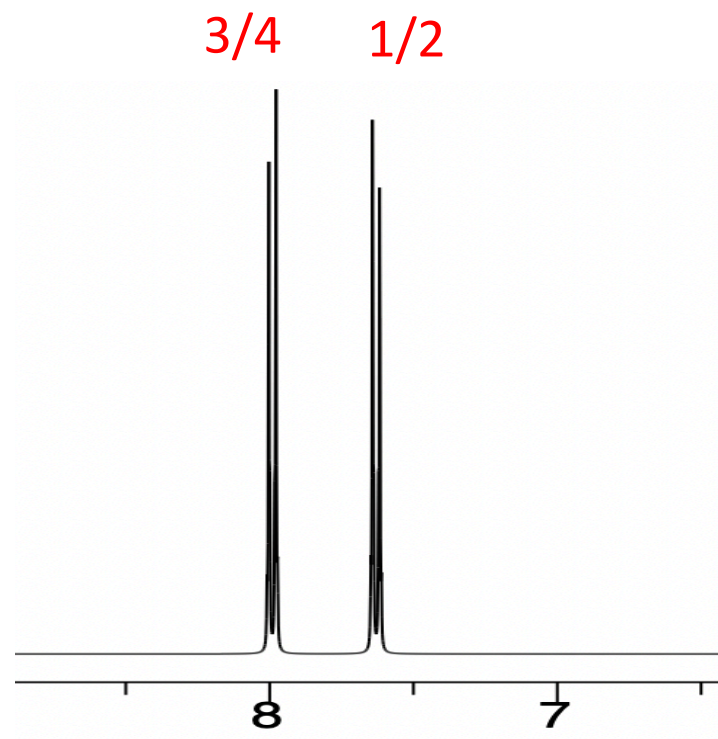


结构解析

- 对位取代苯环的特征谱峰：

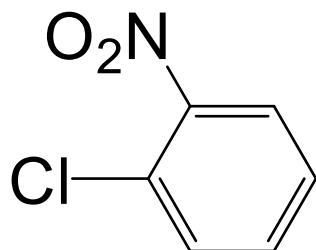


4-chloronitrobenzene

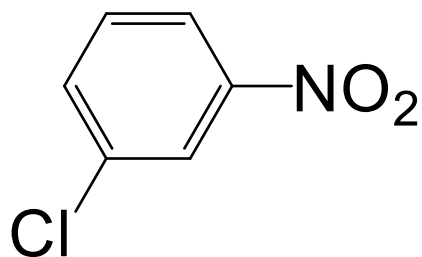
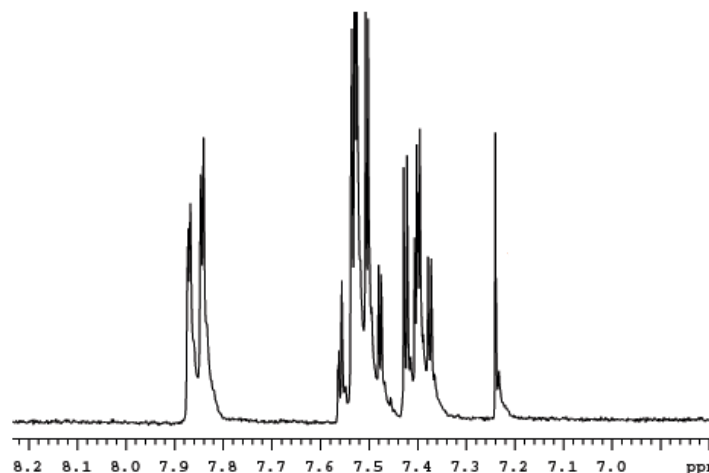


结构解析

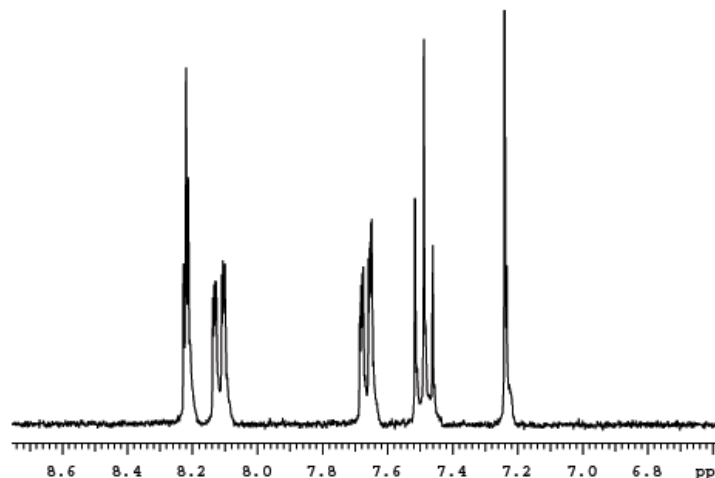
- 不同取代苯环的特征谱峰：



2-chloronitrobenzene

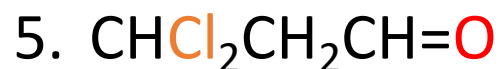
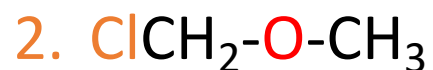
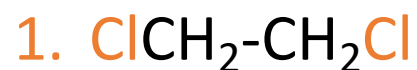


3-chloronitrobenzene



结构解析

❖ 预测 ^1H NMR 谱图特征

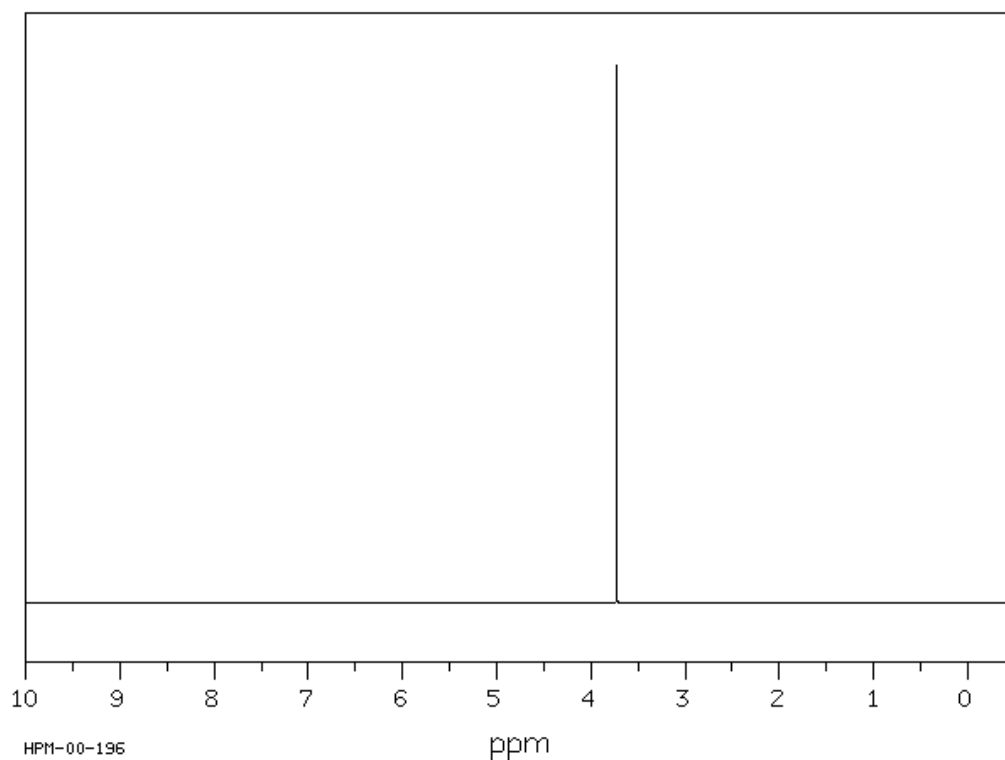


- 几个峰？
- 大概的化学位移
- 裂分情况

结构解析

❖ 预测 ^1H NMR 谱图特征

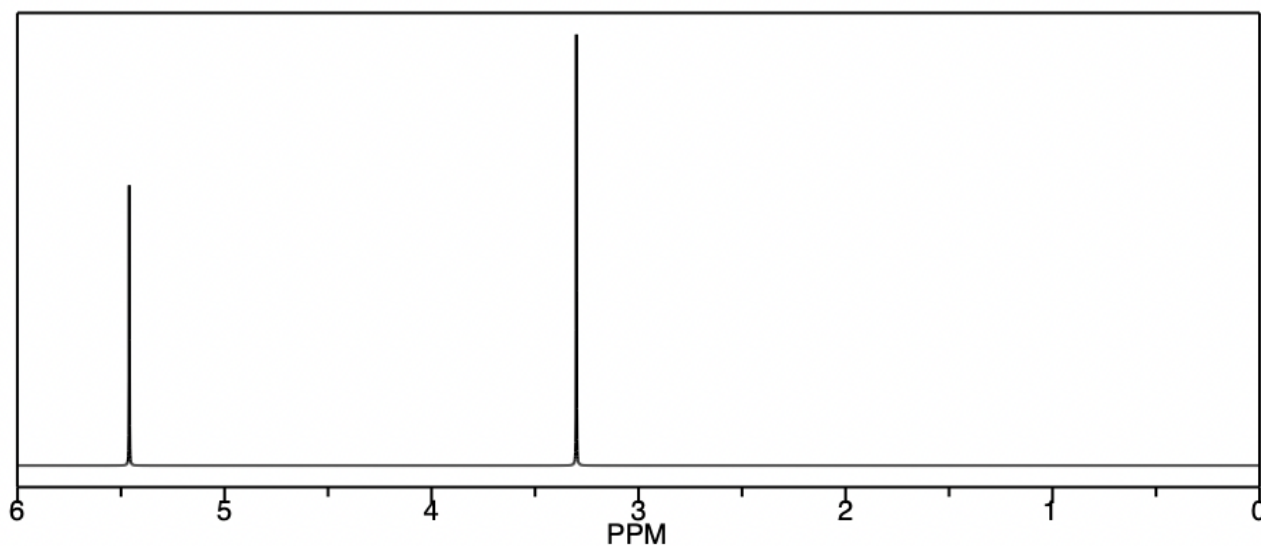
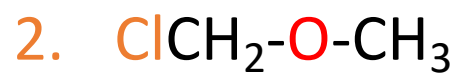
1. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$



- 几个峰？
- 大概的化学位移
- 裂分情况

结构解析

❖ 预测 ^1H NMR 谱图特征



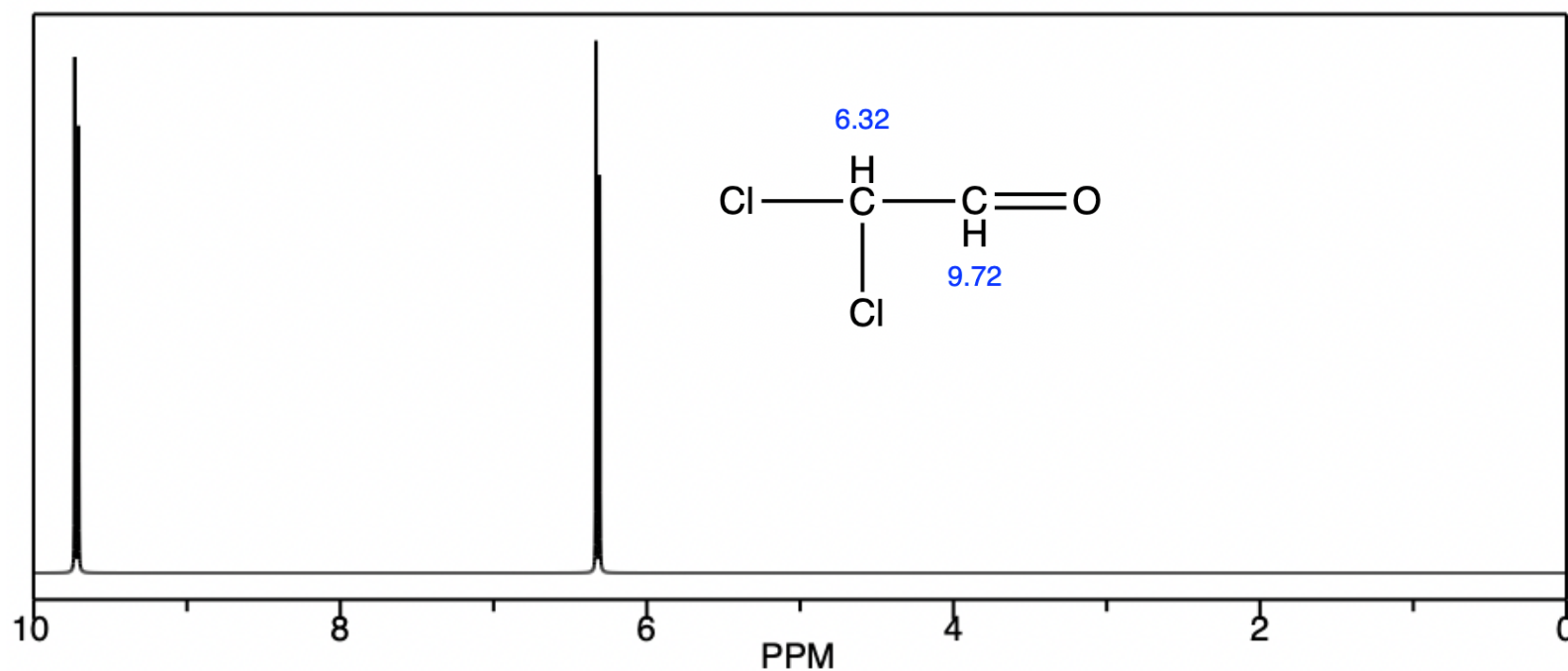
- 几个峰？
- 大概的化学位移
- 裂分情况

结构解析

❖ 预测 ^1H NMR 谱图特征

3. $\text{Cl}_2\text{CHCH}=\text{O}$

- 几个峰？
- 大概的化学位移
- 裂分情况



结构解析

❖ 预测 ^1H NMR 谱图特征

4. $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$

- 几个峰？
- 大概的化学位移
- 裂分情况

