

核磁共振氢谱

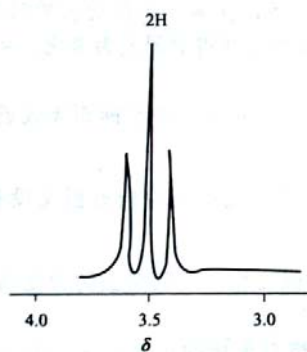
【例 1】 一个分子的部分¹H NMR 谱图如例 3-1 图，试根据峰位置及裂分峰数，推断产生这种吸收峰的氢核的相邻部分的结构及电负性。

解 按裂分峰形和化学位移值，推断出上述吸收峰为两个磁等同的氢核，一定有同两个磁等同的氢核相邻，并且还同一个电负性大于碳的原子相邻（例如—O 或—N 等）。

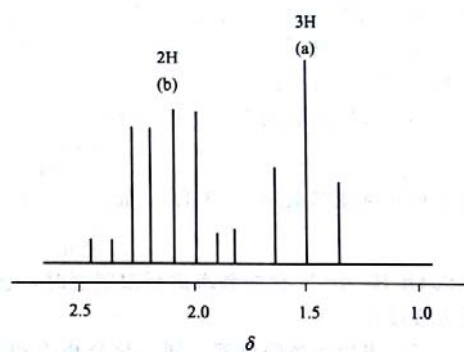
【例 2】 一个分子的部分¹H NMR 谱图如例 3-2 图，其中氢核（a）与氢核（b）相互耦合〔氢核（b）还存在远程耦合〕，试根据峰位置及裂分峰数，推断出氢核（a）与氢核（b）的结构单元，并指出与氢核（b）存在远程耦合的氢核个数。

解 氢核（a）有 3 个氢质子，化学位移出现在高场，为 CH₃ 峰；裂分为三重峰，故相邻氢核数为 2 个，因此可以写出含有氢核（a）的结构单元为：CH₃（a）—CH₂（b）—。氢核（b）有 2 个氢质子，相邻 3 个氢核（a），应该产生四重峰，但是谱图中却产生 8 条谱线

(两组 4 条谱线), 如果把氢核 (b) 的远程耦合考虑进去, 显然对氢核 (b) 产生远程耦合的氢核个数为 1 个。



例 3-1 图



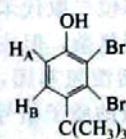
例 3-2 图

【例 3】 一个分子的部分¹H NMR 谱图产生如例 3-3 图所示 4 条谱线, 试问在判断它属于 AB 系统还是 AX₃ 系统时, 应当考虑哪些因素?

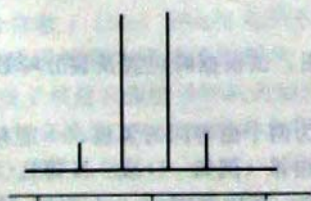
解 (1) 如果为 AX₃ 系统 A 核产生的谱峰, 应满足 4 条谱线的距离相等, 同时强度比应为 1:3:3:1。

(2) 如果为 AB 系统产生的 4 个谱峰, 应满足 AB 四重峰的两个关系式: $\delta_A - \delta_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$ 和 $I_2/I_1 = I_3/I_4 = (\nu_4 - \nu_1) / (\nu_3 - \nu_2)$ 。

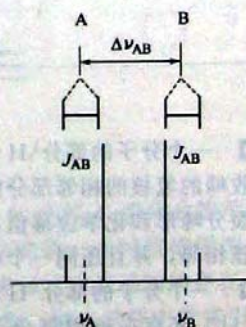
【例 4】 下列分子中, $\Delta\nu_{AB} = 27\text{Hz}$, $J_{AB} = 8\text{Hz}$, 试画出氢核 (A) 和 (B) 的裂分图。



解 此化合物中氢核 (A) 和 (B): $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} = 27/8 = 3.38$, 所以两个氢核为 AB 系统, 裂分图如例 3-4 图:

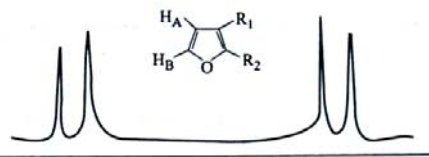


例 3-3 图



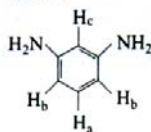
例 3-4 图

【例 5】 下列化合物中, $\Delta\nu_{AB} = 35\text{Hz}$, $J_{AB} = 3\text{Hz}$, 其¹H NMR 谱图如例 3-4 图所示, 请指出 A 和 B 两个氢核构成什么自旋系统, 并解释原因。



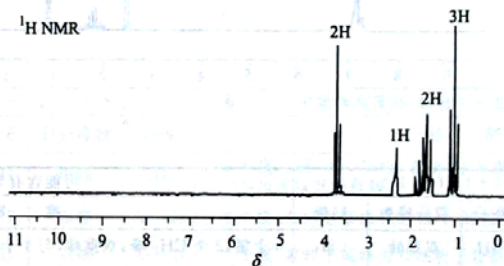
解 A 和 B 两个氢核构成 AX 自旋系统。该自旋系统 $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} = 35/3 = 11.7$ 大于 6, 所以为 AX 自旋系统, 但 $\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$ 小于 25, 还不能构成完全的 AX 自旋系统, 故谱峰强度有些歧变。

【例 6】下列化合物中, H_a 有几重峰?



解 化合物中 H_a 与两个 H_b 相邻, 所以 H_a 与两个 H_b 耦合裂分为三重峰, H_a 又受 H_c 进一步耦合 (远程耦合), 每个谱峰又进一步裂分为两个峰, 故 H_a 总共裂分为一组六重峰或三个二重峰, 可由公式 $(2+1) \times (1+1) = 6$ 求得。

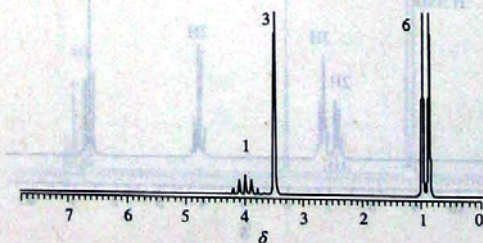
【例 7】某化合物 C_3H_8O , 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U = 3 + (0 - 8) / 2 + 1 = 0$					醇 或 醚
1H 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
1H 谱峰归属	(a)	1.2	3H	三重峰	CH_3	3 个氢, 1 个 CH_3 峰, 三重峰, CH_2-CH_3 结构
	(b)	1.5	2H	多重峰	CH_2	2 个氢, 1 个 CH_2 峰, 多重峰, $CH_2-CH_2-CH_3$ 结构
	(c)	2.1	1H	单峰	OH	1 个氢, 1 个 OH 峰, 单峰, 醇羟基峰吸收峰
	(d)	3.6	1H	三重峰	CH_2	2 个氢, 1 个 CH_2 峰, 三重峰, 可能 $O-CH_2-CH_2$ 结构
结构式	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$					
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

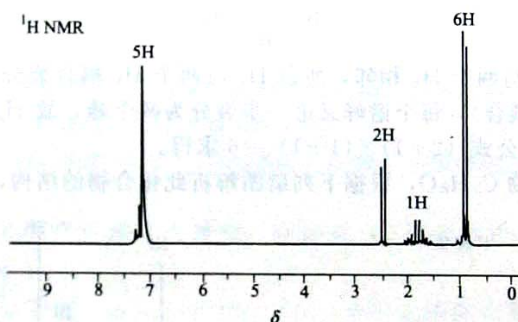
【例 8】某化合物 $C_4H_{10}O$, 根据如下 1H NMR 谱图推断其结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+4+1/2(0-10)=0$				饱和化合物	
谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	0.9	6H	双峰	CH ₃	6个氢, 2个CH ₃ 峰, 双峰, 与一个质子耦合, 可能—CH—CH ₃ ;
	(b)	3.5	3H	单峰	CH ₃	3个氢, 单峰, 孤立CH ₃ 峰, 和电负性基团(—O)相连向低场位移, 可能O—CH ₃
(c)	4.0	1H	七重峰	CH	1个氢, 七重峰, CH峰, 和两个CH ₃ 耦合, 和(a)质子同时出现(双峰—七重峰)为异丙基特征; 和电负性基团(—O)相连向低场位移, 可能O—CH(CH ₃) ₂	
确定结构	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$				O—CH ₃ 化学位移查表 $\delta=3.24\sim 4.02$; O—CH 化学位移查表 $\delta=3.2\sim 3.9$; 本例中 O—CH ₃ 质子化学位移 $\delta=3.5$; O—CH—C 质子化学位移 $\delta=4.0$, 故结构正确	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

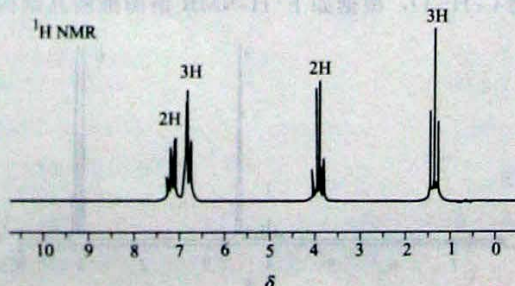
【例 9】 某化合物 C₁₀H₁₄, 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+10+1/2(0-14)=4$				可能含有苯环	
R 谱峰	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	0.9	6H	双重峰	CH ₃	6个氢, 2个CH ₃ 峰, 双重峰, 与1个质子耦合, 可能—CH—CH ₃ ;
	(b)	1.8	1H	多重峰	CH	1个氢, 1个CH峰, 多重峰, CH ₂ —CH*(CH ₃) ₂
	(c)	2.5	2H	双峰	CH ₂	2个氢, 1个CH ₂ 峰, 单峰, Ar—CH ₂ —CH
(d)	7.4	5H	单峰	AR—H	苯环烷基单取代峰	
结构式	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$					
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

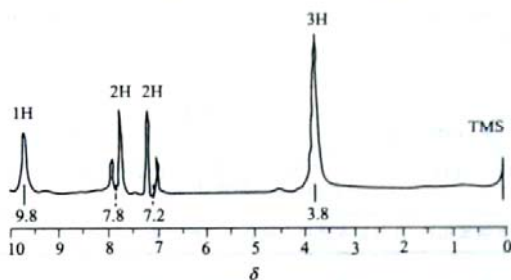
【例 10】 某化合物 C₈H₁₀O (M=122), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=8+(0-10)/2+1=4$					醇 或 醚
¹ H 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	1.4	3H	三重峰	CH ₃	3个氢, 1个CH ₃ 峰, 三重峰, 可能CH ₃ -CH ₂ 结构
	(b)	4.0	2H	四重峰	CH ₂	2个氢, 1个CH ₂ 峰, 多重峰, 可能O-CH ₂ -CH ₃ 结构
	(c)	6.9	3H	多重峰	AR-H	5个氢, 苯环电负性单取代特征峰形
(d)	7.3	2H	多重峰			
结构式						
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

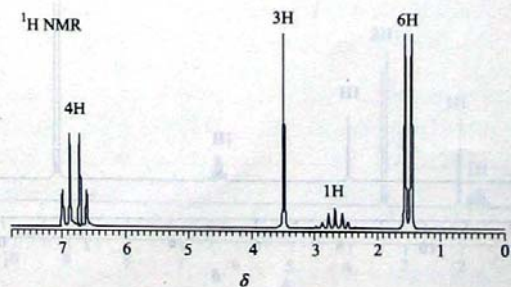
【例 11】 某化合物 C₈H₈O₂, 根据如下¹H NMR 谱图推断其结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+8+1/2(0-8)=5$					可能含有苯环(4)和 C—O, C—C 或环(1)
谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	3.8	3H	单峰	CH ₃	3个氢, CH ₃ 峰, 单峰, 没有与之耦合的质子, 和电负性基团(-O)相连向低场位移
	(b)	7.2	2H	双峰	Ar-H	2个氢, 苯环上氢峰, (b)和(c)的四个峰为苯环对位取代特征峰
	(c)	7.8	2H	双峰	Ar-H	2个氢, 苯环上氢峰为醛基质子特征峰
(d)	9.8	1H	单峰	-CHO	低场信号	
确定结构						<p>-CHO 化学位移查表 $\delta=9\sim 10$; Ar-O-CH₃ 化学位移查表 $\delta=3.61\sim 3.86$</p> <p>本例中 -CHO 质子化学位移 $\delta=9.8$; Ar-O-CH₃ 质子化学位移 $\delta=3.8$, 故结构正确</p>
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

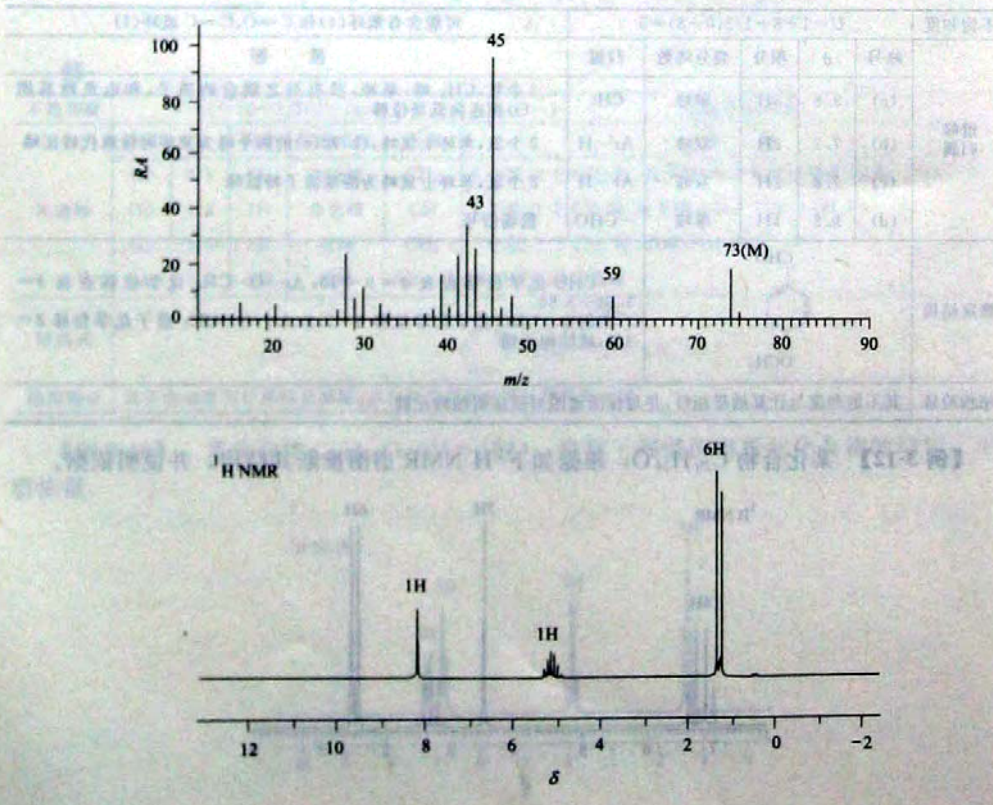
【例 12】 某化合物 C₁₀H₁₄O, 根据如下¹H NMR 谱图推断其结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+10+1/2(0-14)=4$				苯环化合物	
谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	1.58	6H	双峰	CH ₃	6个氢, 2个CH ₃ 峰, 双峰, 与一个质子耦合, 可能-CH-CH ₃ ;
	(b)	2.75	1H	七重峰	CH	1个氢, 七重峰, CH峰, 和两个CH ₃ 耦合, 和(a)质子同时出现(双峰-七重峰)为异丙基特征; 和电负性基团相连向低场位移, X-CH(CH ₃) ₂
	(c)	3.60	3H	单峰	CH ₃	3个氢, 单峰, 孤立CH ₃ 峰, 和电负性基团相连向低场位移, 可能X-CH ₃
	(d)	6.7~7.2	4H	四重峰	Ar-H	对位取代
可能结构						
确定结构						<p>O-CH₃ 化学位移查表 $\delta=3.24\sim4.02$; O-CH 化学位移查表 $\delta=3.2\sim3.9$; Ar-CH₃ 化学位移查表 $\delta=2.1\sim2.4$; Ar-CH 化学位移查表 $\delta=2.8$。 本例中 O-CH₃ 质子化学位移 $\delta=3.6$; Ar-CH-C 质子化学位移 $\delta=2.75$, 故结构(b)正确</p>
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

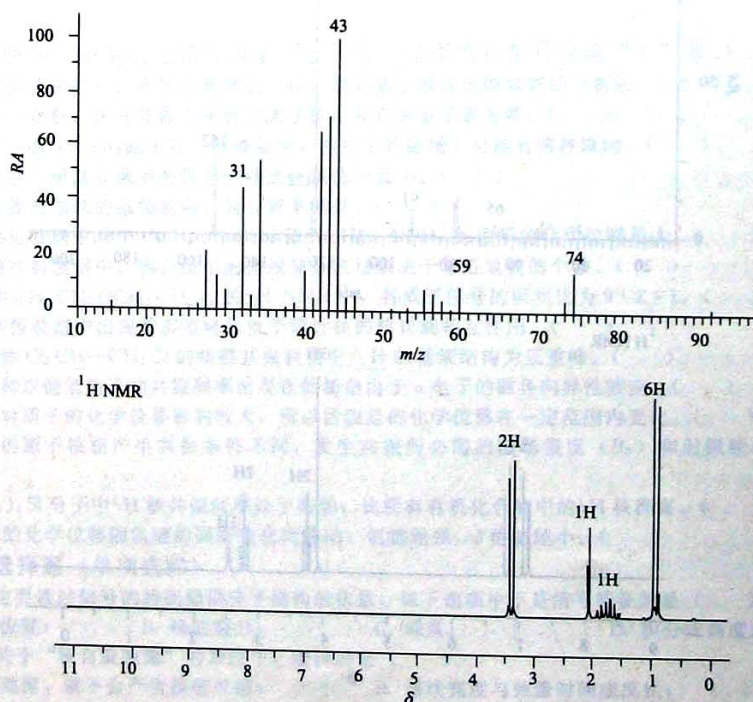
【例 13】 某化合物 C₄H₈O₂ (M=88), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=4+(0-8)/2+1=1$				可能含有 C=O, C=C 或环	
^1H 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	1.3	6H	双峰	CH_3	6个氢, 2个 CH_3 峰, 双峰, 与 CH 耦合, 可能有一 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 结构
	(b)	5.2	1H	多重峰	CH	1个氢, 1个 CH 峰, 多重峰, 与多个质子相邻, 低场可能 $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
(c)	8.3	1H	单峰	CH	1个氢, 1个 CH 峰, 三重峰, 共振频率移向低场, 可能 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$	
MS 解析	m/z	离子		断裂反应		
	88	M^+				
	73	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$				
	59	$(\text{M}-\text{HC}-\text{O})^+$				
	45	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{O}^+$				
43	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$					
结构式						
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

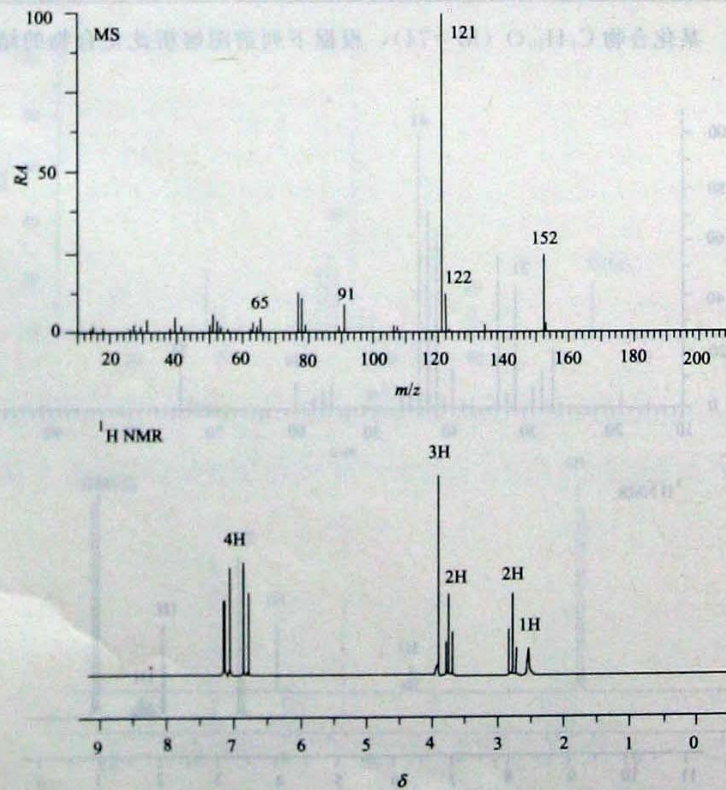
【例 14】某化合物 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($M=74$), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=4+(0-10)/2+1=0$				饱和化合物	
	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
^1H 谱峰归属	(a)	0.9	6H	双峰	CH_3	6个氢, 2个 CH_3 峰, 双峰, 可能 $\text{CH}-\text{CH}_3^+$ 结构
	(b)	1.7	1H	多重峰	CH_3	1个氢, 1个 CH 峰, 多重峰, 可能 $\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{CH}_3)_2$
	(c)	2.1	1H	单峰	OH	1个氢, 1个 OH 峰, 单峰, 醇羟基峰吸收峰
	(d)	3.4	2H	双峰	CH_2	2个氢, 1个 CH_2 峰, 双峰, 可能为 $\text{CH}-\text{CH}_2^+-\text{O}$
MS 解析	m/z	离子		断裂反应		
	74	$\text{M}^{+\cdot}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
	59	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
	43	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$		$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH} \quad \text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$		
	31	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
结构式	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$					
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

【例 15】某化合物 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ ($M=152$), 根据下列谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。



解

不饱和度	$U=9+(0-12)/2+1=4$				可能含有苯环	
^1H 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
^1H 谱峰归属	(a)	2.5	1H	单峰	OH	1个氢, 1个OH峰, 单峰, 可能为醇羟基
	(b)	2.8	2H	三重峰	CH_2	2个氢, 1个 CH_2 峰, 三重峰, 低场可能 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
	(c)	3.7	2H	三重峰	CH_2	2个氢, 1个 CH_2 峰, 三重峰, 低场可能 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
	(d)	3.9	3H	单峰	CH_3	3个氢, 1个 CH_3 峰, 单峰, 低场可能 $\text{O}-\text{CH}_3$
	(e)	6.7	2H	双峰	Ar-H	4个氢, 苯环对位取代特征峰形
	(f)	7.2	2H	双峰		
MS 解析	m/z	离子		断裂反应		
	152	M^+				
	122	$(\text{M}-\text{OCH}_3)^+$				
	121	$[\text{M}-(\text{HO}-\text{CH}_2)]^+$				
91						
结构式						
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					