

AvanceCore

了解如何15分钟看懂并理解NMR波谱

何为NMR?

如果没有 NMR, 很难想象能有今天的化学和分子结构知识。NMR对化学领域的贡献已获得过两次诺贝尔奖, 它是开发和生产药品、化学品和天然产品所必不可少的。

利用NMR波谱仪可以完成数百种不同的实验, 但所记录下来的绝大多数波谱都可遵照三个简单的规则进行解读!

我们将在本文中讲述如何借助来自氢核的NMR信号来研究一个样品物质。NMR 波谱可揭示以下信息: (1) 分子结构, (2) 使分子鉴别变得容易的指纹, 及 (3) 定量:

- 样品物质中**任何**含有 ^1H 的成分
- 只需进行一项实验, 无需进行参比实验
- 只需**一个**参比标准品。且参比标准品无需含有与被分析样品相同的分子

真有可能15分钟学会如何解读NMR波谱吗?

是的

NMR 在生命科学、物理和化学等领域帮助获取的分析信息令人难以想象。所记录的大多数实验都是简单的 ^1H 实验, 这些实验容易理解, 且包含丰富的信息, 能让您的分析操作更高效、更具成本效益。

接下来, 您将学习如何利用 ^1H NMR波谱实现以下目的:

- 确定分子结构
- 验证分子结构
- 测定成分含量

何为NMR波谱?

^1H NMR波谱显示溶液中的氢核信号。不同氢核的NMR信号不同,取决于氢核周围的化学环境。例如,乙酸乙酯含有三个不同的含氢官能团。因此在 ^1H NMR波谱中将有三个信号(见图1)。

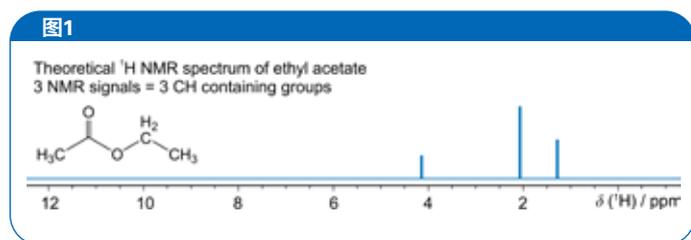


图1: 乙酸乙酯的理论 ^1H NMR波谱: 有三个不同的含氢官能团,使得波谱中有3个信号——一个信号对应于 CH_2 官能团,另外两个信号对应于两个 CH_3 官能团。

^1H NMR波谱在x轴上按照所谓的“化学位移”进行显示。x轴的单位是ppm(百万分数)。较大的ppm值显示在x轴左侧,较小的ppm值显示在x轴右侧。

如何解读NMR波谱

NMR波谱可以遵照三个简单的规则进行解读:

规则1: 信号的化学位移

信号在x轴上的化学位移主要由相邻官能团引起的电负性(或芳香性)决定。电负性原子(如氧原子或氟原子)使得邻近氢核的信号向左移动(向较大的ppm值移动)。邻近的芳香族残基也是如此。

- 可参照示例波谱或列有不同有机分子的确切化学位移值的表格,来确定信号所对应的化学结构。示例波谱和化学位移可在文献(如sdb.sdb.aist.go.jp)上的文献)中查找。下表显示了此类化学位移数据的两个示例:

乙酸乙酯化学位移 [ppm]	信号名称	积分
4.1	O- CH_2	2
2.1	CH_3 -C=O	3
1.3	CH_3 -C	3

正丙醇化学位移 [ppm]	信号名称	积分
3.5	O- CH_2	2
1.5	C- CH_2 -C	2
0.8	CH_3 -C	3

- 如果找不到化学位移数据,也可按照图2中所示的化学位移范围,来确定信号所对应的化学结构。一般来说,邻近于氢核的电负性基团越多,信号越向左移动。

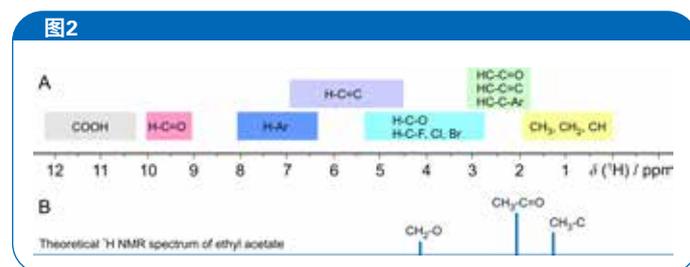


图2: A: ^1H NMR波谱的典型化学位移范围: 氢核周围的化学环境使得氢核的NMR信号移动至特定的ppm范围内。这些范围可以用于大致确定信号所对应的官能团。一般而言: 氢核周围结构的电负性(或芳香性)越大,它的信号越向左移动。B: 将乙酸乙酯的理论波谱与典型化学位移范围进行比较,以确定信号所对应的官能团(CH_2 -O、 CH_3 -C=O和 CH_3 -C)。

按照规则1b,从左至右(从电负性最大的周围结构到电负性最小的周围结构)解读乙酸乙酯的波谱:

- 左侧信号: CH_2 周围电负性最强(紧邻氧)
- 中间信号: CH_3 周围电负性中等(紧邻羰基官能团(CO))
- 右侧信号: CH_3 周围电负性最小(紧邻 CH_2 基团)

规则2: 根据耦合解读信号

与图1所示的理论和简化波谱不同的是, 实际¹H波谱中的信号分裂成几个不同的波峰。这是因为与紧邻的氢核耦合所造成的。

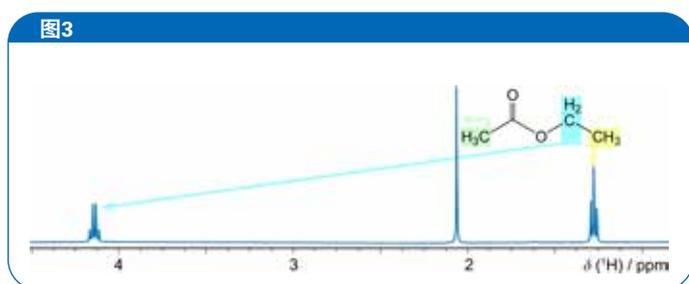


图3: 按照信号的分裂确定官能团的乙酸乙酯¹H波谱。

规则2表示, 峰的裂分数等于紧邻¹H的数量加1。

- 例如, CH₂官能团有一个紧邻的、含3个氢的官能团 (1.3 ppm处的CH₃官能团)。3 + 1 = 4。因此, CH₂官能团的信号被分裂成四重峰。
- 2.1 ppm处的CH₃官能团有0个含¹H的紧邻基团 (CO基团)。CH₃官能团的信号不分裂: 0 + 1 = 1, 为单峰。
- 1.3 ppm处的CH₃官能团有一个含2个¹H的紧邻基团。CH₃官能团的信号分裂成2 + 1 = 3, 三重峰。

峰的裂分信息可用于结构解析, 以确定信号所对应的分子基团, 如CH、CH₂和CH₃官能团。

规则3: 读取信号的积分

信号的积分与官能团中的¹H原子数成正比。积分可借助TopSpin等软件进行计算。

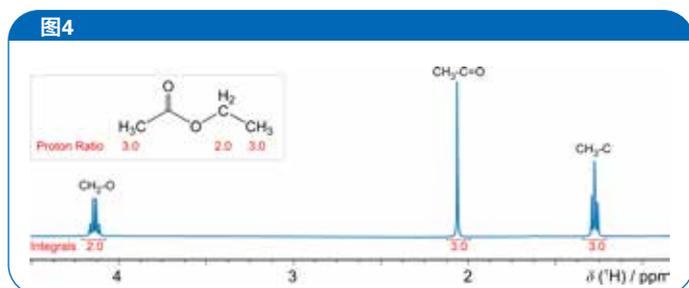


图4: 带积分的乙酸乙酯波谱。积分与官能团中的氢原子数成正比。

乙酸乙酯的信号积分为2、3和3 (从左至右)。

而且, 通过向样品中添加一定量的已知参比标准品, 可测定样品中的成分含量。例如, 10 mmol乙酸乙酯可作为参比标准品, 与有待定量的样品物质一起制成溶液。

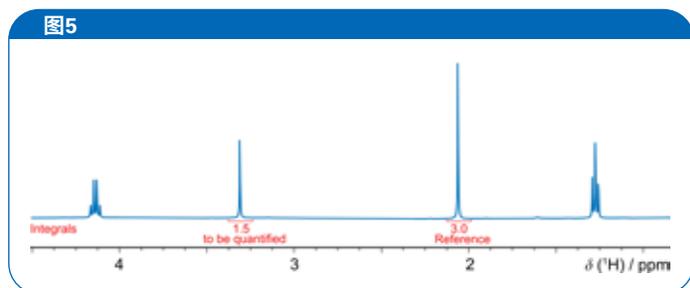


图5: 将2.1 ppm处乙酸乙酯的甲基信号积分为3.0 (谱图下方的积分面积可在处理软件中进行自定义, 以使单个信号的积分面积更直观易懂), 并用作定量参比信号。将该参比信号与3.3 ppm处未知物质的甲基信号进行比较。将分子质量和积分相结合, 对第二种化合物进行定量。

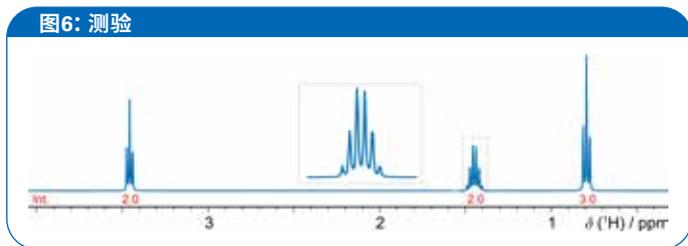
- 2.1 ppm处乙酸乙酯的CH₃基团的信号积分为3.0。溶液中的乙酸乙酯含量为10 mmol。
- 3.3 ppm处另一种物质的信号积分为1.5。假设这两种分子的分子质量相同, 则第二种物质的含量为乙酸乙酯的一半 (5 mmol = 10 mmol / (3/1.5))。

您对利用核磁共振开展分析工作是否还有疑问, 或者您是否想知道核磁共振波谱仪对您是否适用? 欢迎您登陆[AvanceCore.BBIO@bruker.com](mailto:BBIO@bruker.com)直接联系我们, 我们将十分乐意回答您的问题。

接下来是测验时间! 请看下一页。

开始测验: 请解读出下列谱图。

未知结构的 ^1H NMR波谱显示在右侧。通过元素分析可知, 目标分子含3个碳原子和1个氧原子。



解题步骤: 在“规则1a”部分的表格中提供有目标分子的信号和名称。有多种方法可以鉴别分子。一种可能的鉴别方法是: 谱图中有3个信号, 对应于分子中3个不同的含 ^1H 官能团。积分为2:2:3 (从左至右)。这表示存在以下官能团: CH_2 、 CH_2 和 CH_3 。

按照规则1b的波谱范围, 可以确定以下官能团: $\text{CH}_2\text{-O}$ 、 $\text{CH}_2\text{-C}$ (由于远邻电负性结构, 所以该 $\text{CH}_2\text{-C}$ 基团的信号略微向较大的ppm值移动) 和 $\text{CH}_3\text{-C}$ 脂肪族残基。

出现峰的裂分, 表明官能团有以下连接: $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (O-CH_2 基团有两个相邻基团, 呈现为三重峰; CH_2 基团有2+3个相邻基团, 呈现为六重峰; CH_3 基团有两个相邻基团, 呈现为三重峰)。被研究的分子为正丙醇($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)。正丙醇的氢谱是以重水(D_2O)作为溶剂获得的。正丙醇的羟基中松散结合的 ^1H 原子迅速被溶剂中的过量氘替代, 因而未显示在波谱中。



布鲁克 NMR 微信公众号

● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bb10.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

上海办公室
上海市闵行区合川路
2570号1号楼9楼
邮编: 200233
电话: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886