

基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)

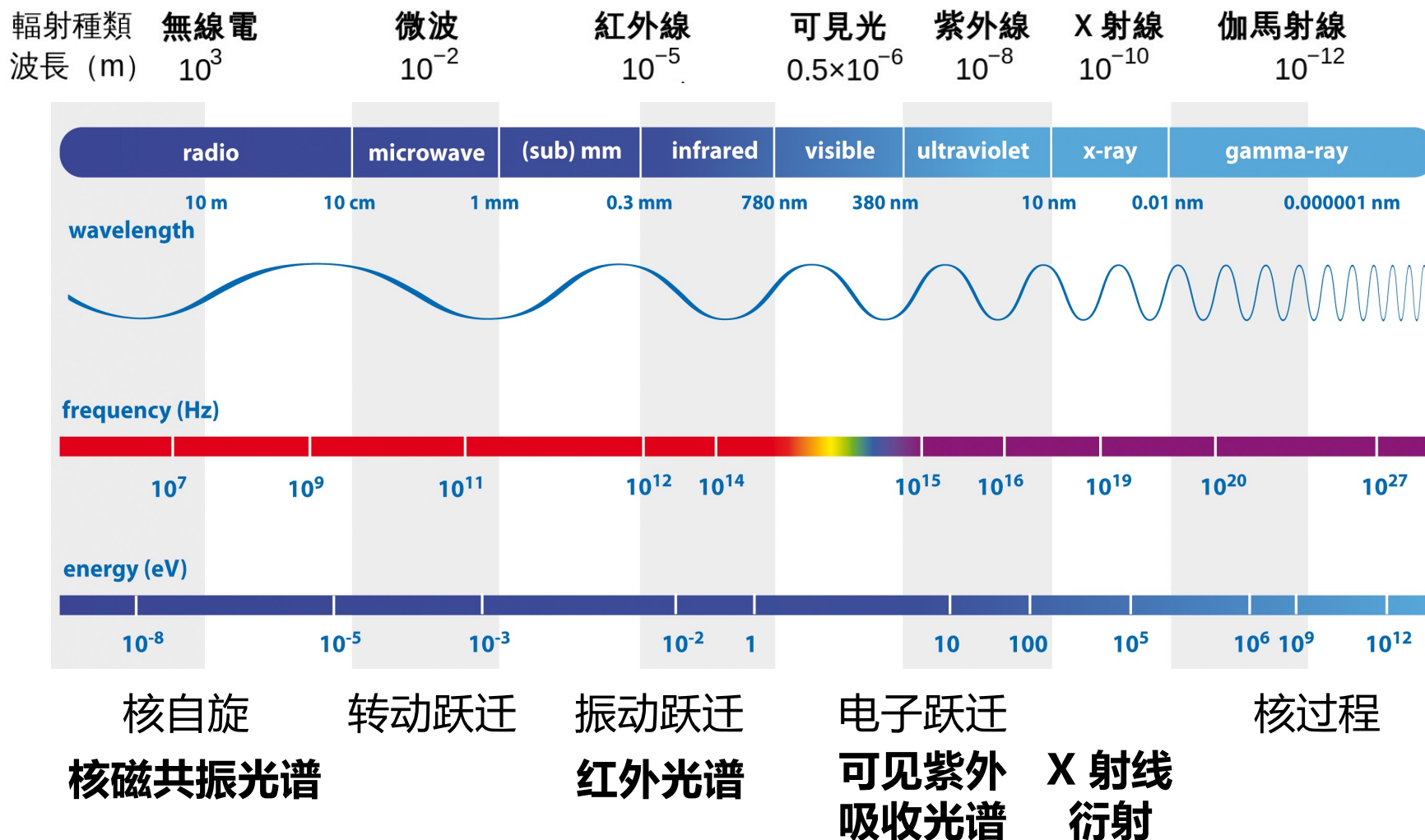
苏纪豪

Oct 11th 2022



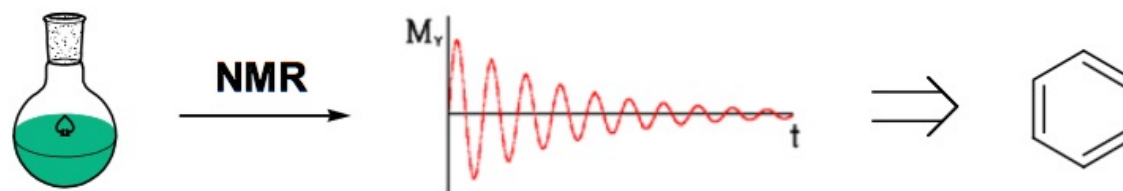
电磁波谱

能级差 $\Delta E = h\nu$ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$





核磁共振—预期学习成果



核磁共振基础：核磁共振信号的起源、量子物理、异核核磁共振

归属已知结构氢的位置：给定一个结构和一些光谱，分辨哪些峰对应哪个核

判定未知结构：给定分子式和一些光谱，推断未知物的分子结构



核磁共振—Nuclear Magnetic Resonance (NMR)





核磁共振发展史



Otto Stern
(奥托·斯特恩)
发展了分子束方法
并发现了质子磁矩



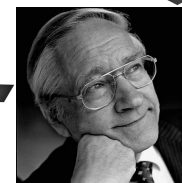
Isidor I. Rabi
(伊西多·艾萨克·拉比)
记录原子核磁性的共振
方法



Felix Bloch (费利克斯·布洛赫)
E. M. Purcell (爱德华·珀塞尔)
发展核磁精密测量的新方法



Kurt Wüthrich
(库尔特·维特里希)
核磁共振技术测定溶液中生物
大分子三维结构



Richard R. Ernst
(理查德·R·恩斯特)
开发了脉冲变换核磁共振技术、
二维核磁共振法



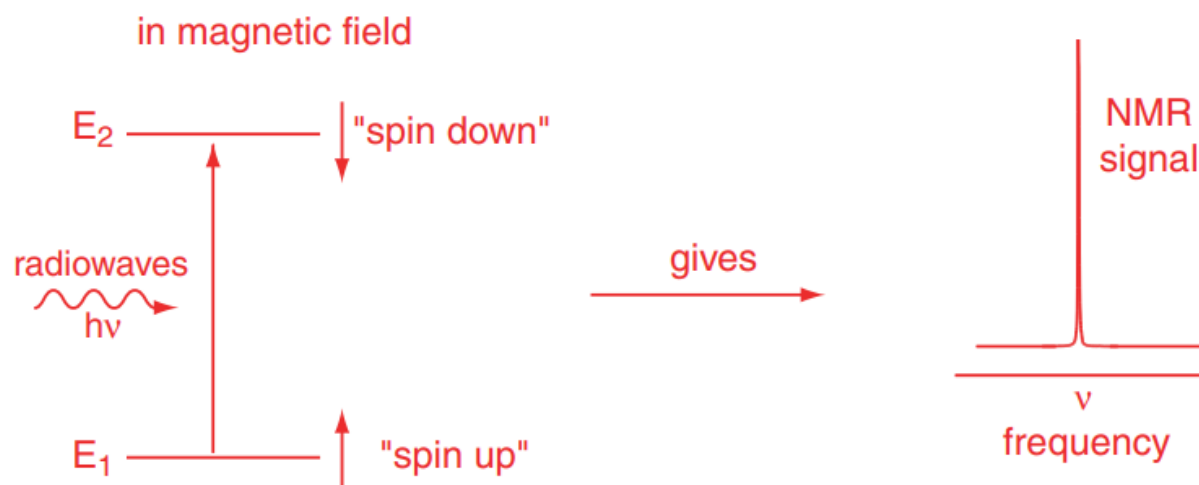
Paul C. Lauterbur(保罗·劳特伯)
Peter Mansfield (彼得·曼斯菲尔)
在磁共振成像 (MRI) 技术领域取得了伟大的突破





核磁共振信号的来源

你可能已经熟悉电子具有一种叫做“自旋”的性质，我们用上下箭头 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 来表示自旋相反的电子。例如，当计算出原子中电子的最低能量排列时，自旋就变得很重要。



以类似的方式，某些(但不是所有)原子核也具有自旋，因此，原子核具有非常弱的磁场。当放置在一个强磁场中，在这个核自旋和外加磁场之间有一个相互作用，这产生了一组核自旋能级。适当频率的无线电波引起这些能级之间的跃迁，这就产生了核磁共振信号。



核自旋量子数

Nucleus	% Natural abundance	I	Number of energy levels
^1H , a single proton	99.985	$\frac{1}{2}$	2
^2H , a deuterium nucleus, D	0.015	1	3
^{10}B	20	3	7
^{11}B	80	$\frac{3}{2}$	4
^{12}C	98.9	0	1
^{13}C	1.1	$\frac{1}{2}$	2
^{14}N	99.6	1	3
^{16}O	99.8	0	1
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	2

核自旋由核自旋量子数用 I 表示。它可以取0、 $\frac{1}{2}$ 、1、 $\frac{3}{2}$ 、.....，其特定值取决于所涉及的核。一个自旋为 I 的原子核在磁场中会产生 $(2I + 1)$ 种不同的能级。



核自旋量子数

Nucleus	% Natural abundance	I	Number of energy levels
^1H , a single proton	99.985	$\frac{1}{2}$	2
^2H , a deuterium nucleus, D	0.015	1	3
^{10}B	20	3	7
^{11}B	80	$\frac{3}{2}$	4
^{12}C	98.9	0	1
^{13}C	1.1	$\frac{1}{2}$	2
^{14}N	99.6	1	3
^{16}O	99.8	0	1
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	2

注意，同一元素的不同同位素可以有不同的 I 值。一个特定原子核的 I 值取决于原子核中质子和中子的数量。预测 I 的观测值并不简单，但有一些有用的指导：

- 奇质量的原子核具有半整数自旋(如 ^{11}B 、 ^{13}C)
- 奇数个质子和奇数个中子的原子核具有整数自旋(例如 ^2H , ^{10}B , ^{14}N)
- 偶数个质子和偶数个中子的原子核自旋为零(如 ^{12}C , ^{16}O)



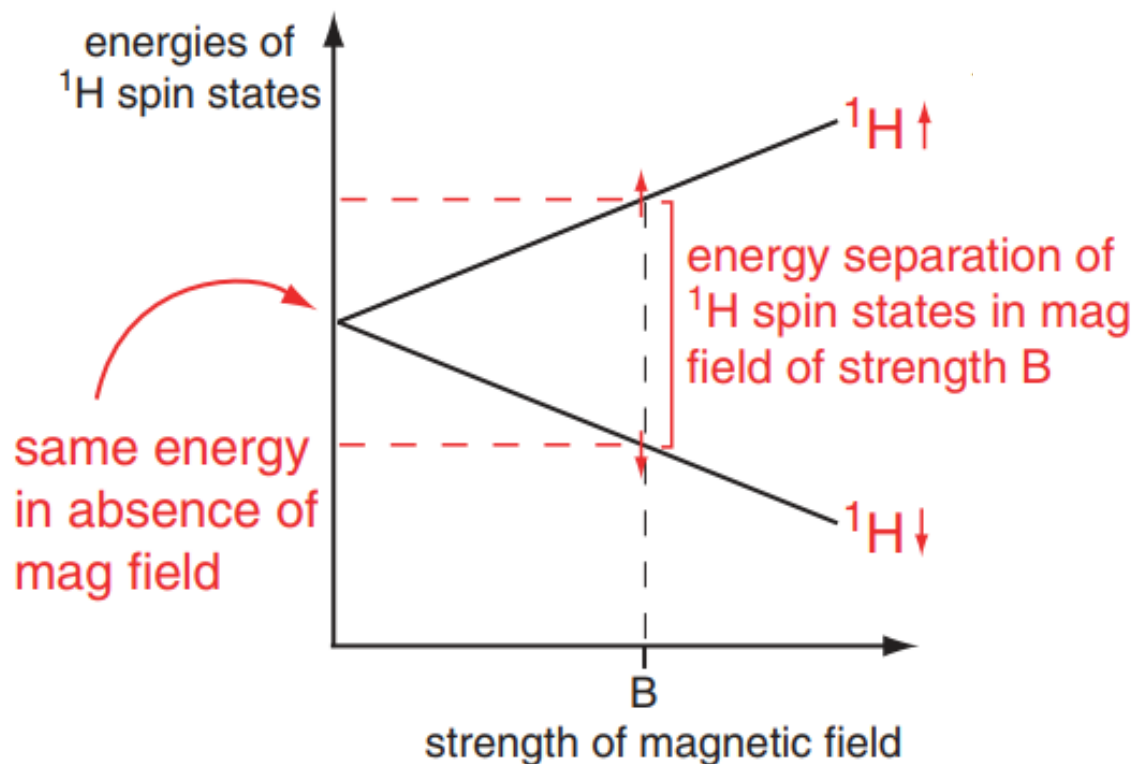
磁旋比

不同自旋状态之间能量的确切差异取决于原子核所在的磁场强度和原子核本身。
外部磁场越强，不同自旋态之间的能量分离越大。

γ : Gyromagnetic Ratio

This essentially a measure of "how magnetic" the nucleus is: how fast the energy difference between the various spin states goes up with an increasingly strong external field. Higher numbers are better. It can be positive or negative. Sensitivity scales as $\gamma^{5/2}$.

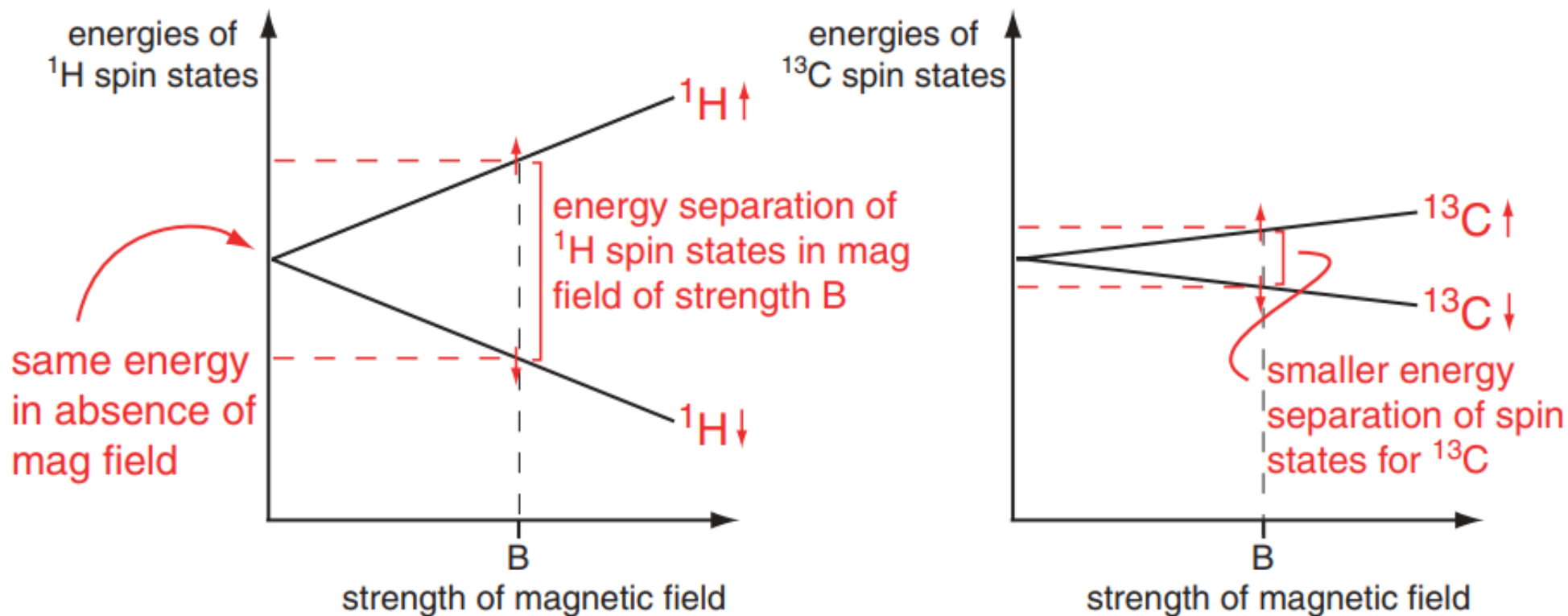
Protium: 26.8
Carbon-13: 6.7





磁旋比

不同自旋状态之间能量的确切差异取决于原子核所在的磁场强度和原子核本身。
外部磁场越强，不同自旋态之间的能量分离越大。





共振频率

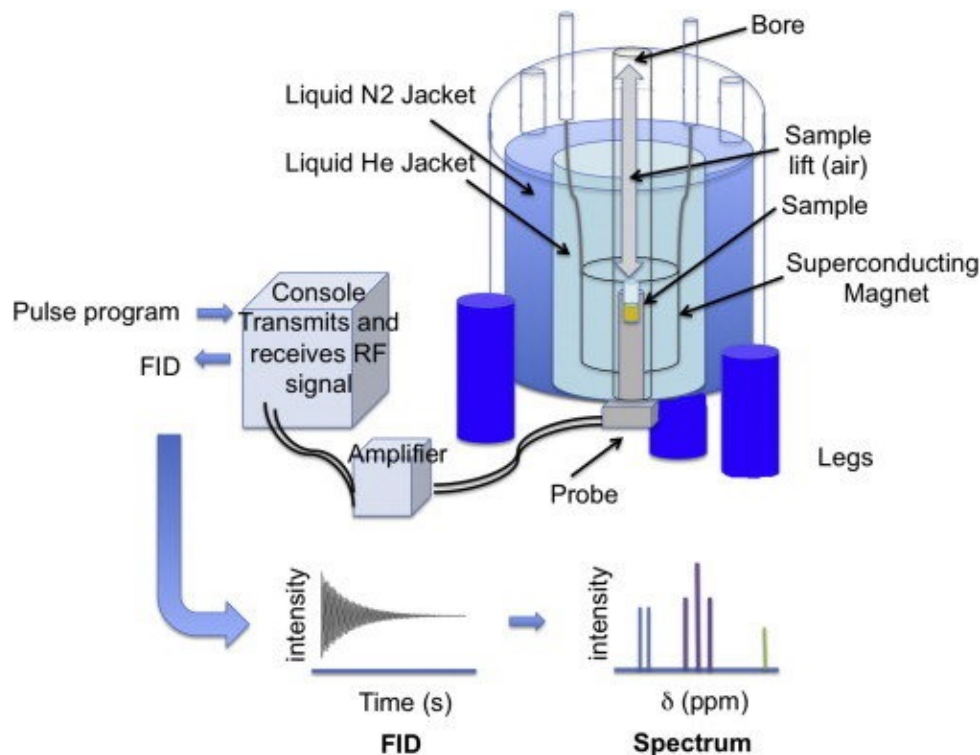
因此，原子核共振的确切频率取决于所讨论的特定原子核及其所处磁场的强度：

Nucleus	Resonance frequency in a 4.7 T magnetic field / MHz	Resonance frequency in an 18.8 T magnetic field / MHz
^1H	200	800
^2H	30.7	122.8
^{13}C	50	200
^{31}P	81	324
^{195}Pt	43.3	173.2

地球的磁场大约是50 μT



核磁共振(NMR) 光谱仪

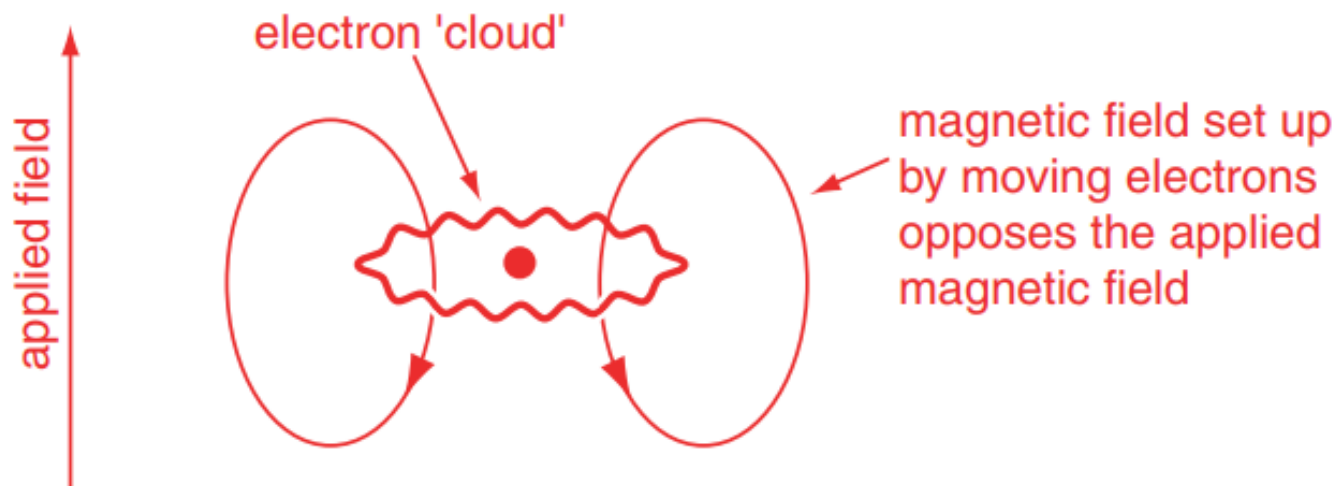


NMR 光谱仪中的强磁场来自**超导磁体**，它由数英里嵌入铜线的 $(\text{NbTaTi})_3\text{Sn}$ 制成。这种材料只有在低温下才具有超导性，因此它被浸入**液氦和液氮**的双层夹套中。



局域磁场

如果所有的氢原子核(在核磁共振中简单地称为质子)以完全相同的频率共振，或者所有的碳-13核以完全相同的频率共振，核磁共振就没有什么用处了。但事实并非如此。不同自旋态之间能量的确切差异取决于每个原子核所经历的局域磁场。这反过来又取决于原子核周围的电子密度。在磁场中，电子以这样一种方式运动，以建立起它们自己的磁场，与外加磁场相反。

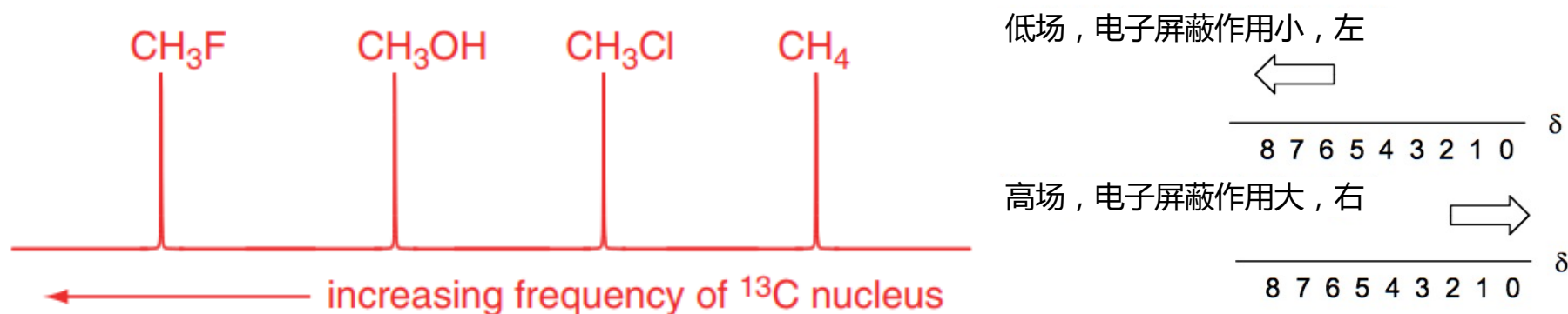




电子屏蔽与去屏蔽作用

局域磁场使原子核经历比没有电子时更弱的磁场。磁场越弱，原子核自旋状态之间的能量差就越小，因此被吸收的无线电波频率也就越小。

由于电负性元素将电子吸引到自身，它们将去屏蔽附着在其上的其他原子：

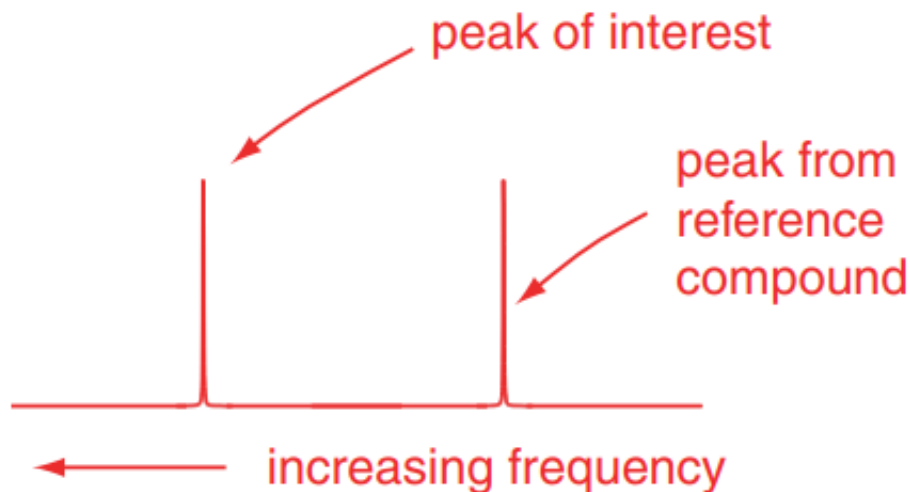


总体而言，越缺电子的原子核，化学位移越往低场移动，化学位移越大



化学位移

不同程度的屏蔽引起的频率偏移非常小，只有几百赫兹。这与不同的原子核共振的不同频率形成了对比，不同的原子核共振的频率通常是几百兆赫兹。

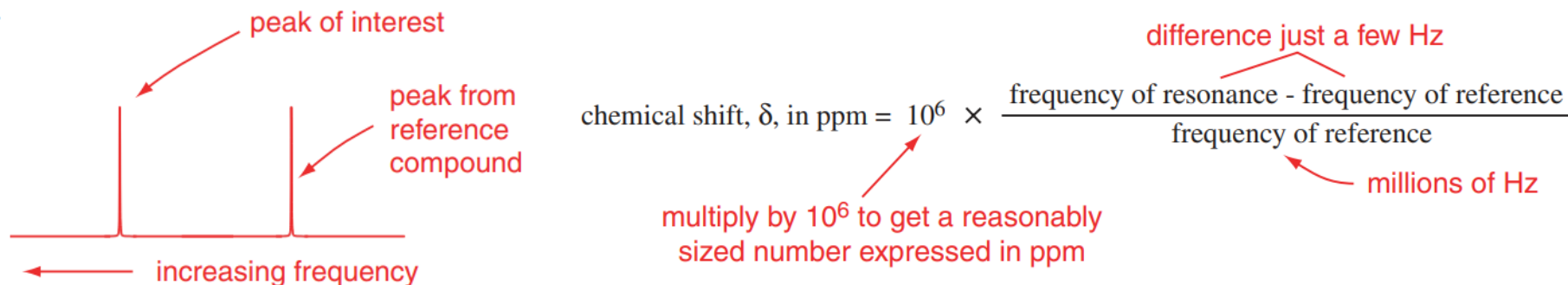


由于原子核共振的确切频率取决于它所在磁场，相同的化合物在不同强度的磁场中会产生不同的频率共振。为了避免由此产生的混淆，我们引用一条线的共振频率作为它从一个商定的参考化合物的位移，表示为一个分数，以补偿磁场强度。



化学位移

不同程度的屏蔽引起的频率偏移非常小，只有几百赫兹。这与不同的原子核共振的不同频率形成了对比，不同的原子核共振的频率通常是几百兆赫兹。

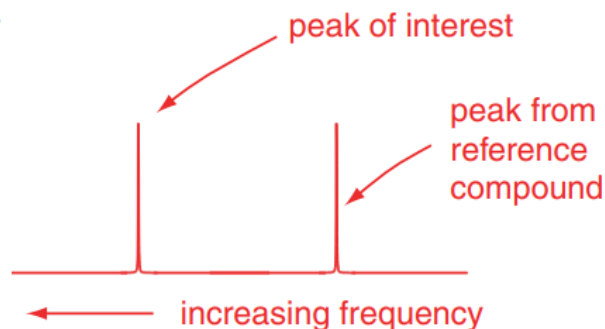


由于原子核共振的确切频率取决于它所在磁场，相同的化合物在不同强度的磁场中会产生不同的频率共振。为了避免由此产生的混淆，我们以讯号的共振频作与参考化合物的共振频率差值，除以参考化合物的共振频率。此分数称为化学位移，单位为百万分之一（ppm）。



化学位移

不同程度的屏蔽引起的频率偏移非常小，只有几百赫兹。这与不同的原子核共振的不同频率形成了对比，不同的原子核共振的频率通常是几百兆赫兹。



外部磁场强度的任何差异都以相同的因素同等地影响所有信号的频率。由于它的定义方式，相对移位大小没有受到影响:

$$\text{chemical shift (in ppm)} = 10^6 \times \frac{\cancel{K} \times \text{frequency of resonance} - \cancel{K} \times \text{frequency of reference}}{\cancel{K} \times \text{frequency of reference}}$$

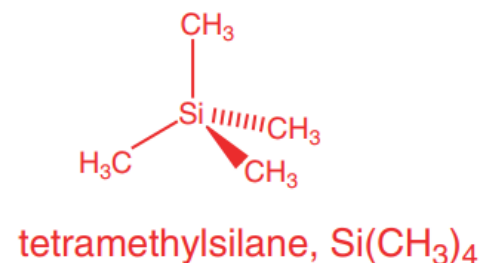
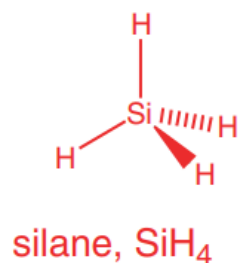
由于原子核共振的确切频率取决于它所在磁场，相同的化合物在不同强度的磁场中会产生不同的频率共振。为了避免由此产生的混淆，我们以讯号的共振频作与参考化合物的共振频率差值，除以参考化合物的共振频率。此分数称为化学位移，单位为百万分之一（ppm）。



参照物的选择

- ✓ 化学惰性，因为它常被添加到样品中
- ✓ 最好是信号正常，不太复杂
- ✓ 信号最好能避开频谱中的其他峰值

Compound used is TMS – tetramethylsilane



TMS中的所有甲基在化学上是等价的，也就是说，它们周围的电子密度是相同的。这意味着该化合物在碳核磁共振谱中只有一个信号。所有的质子都是相等的，所以这种化合物在质子核磁共振中也只有一个信号。在元素周期表中，硅的电负性低于碳，它的电负性比碳小这意味着它不是从碳中吸收电子，而是提供电子所以相对于大多数只有碳碳键的有机化合物，碳更容易被屏蔽。最终的结果是，在大多数有机化合物的 ^{13}C 核磁共振谱中，TMS参考信号偏右，不受干扰。



参照物的选择

Compound	Shift of methyl carbon / ppm
CH_3Li	-14
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0 by definition
CH_3CH_3	7
CH_3Cl	26
CH_3NH_2	28
CH_3OH	50
CH_3NO_2	61
CH_3F	72

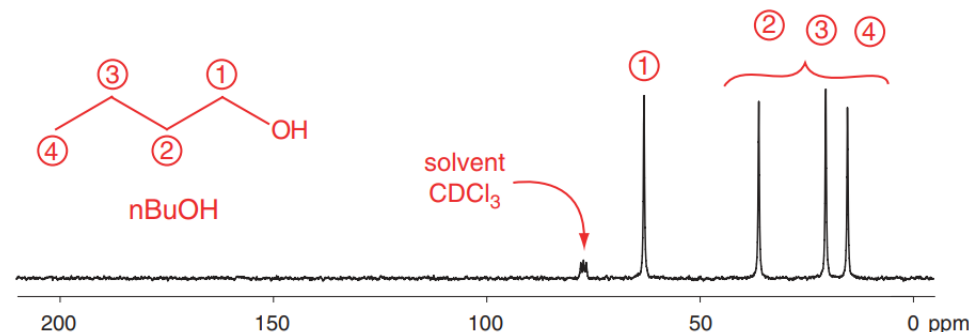
CH_3Li is like " $\text{CH}_3^- \text{Li}^+$ " – the carbon is heavily shielded



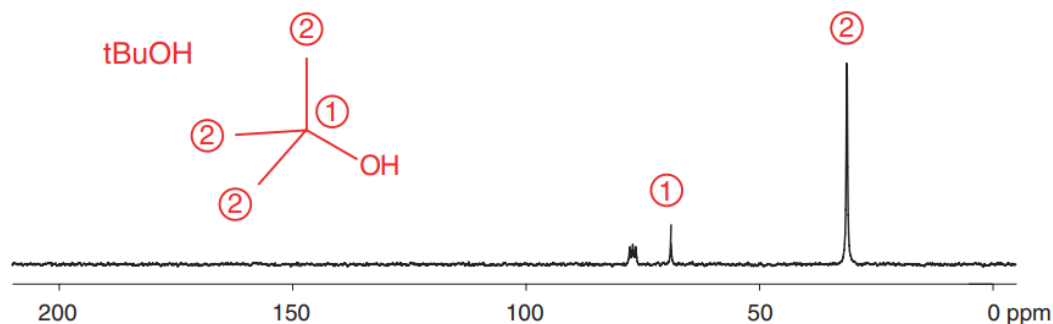
相同核-峰的数目

由于原子核共振的确切频率取决于原子核所处的电子环境，每个“不同”的原子核将以不同的频率共振。

在正丁醇中，每个碳原子处于稍微不同的环境中，因此给出了四种峰：



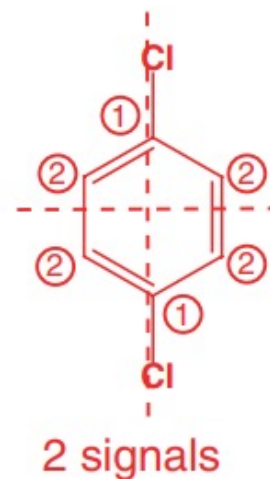
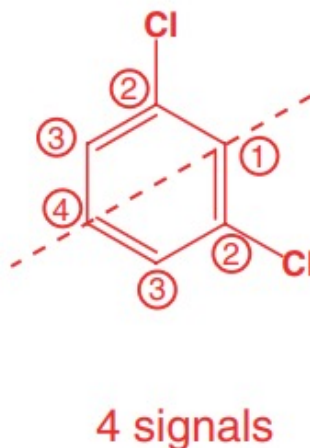
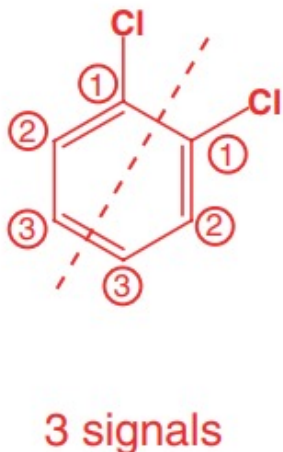
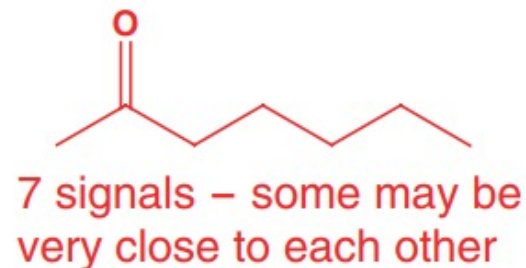
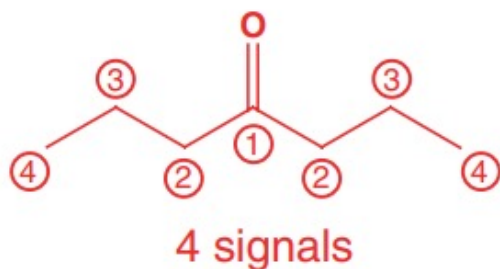
在叔丁醇中，分子的对称性意味着三个碳原子是相等的，因此只能观察到两个峰：





相同核-峰的数目

上面这个简单的例子显示了核磁共振是如何通过寻找分子中的对称性来帮助区分两个同分异构体的。当预测一个给定化合物的光谱时，第一步是寻找分子的对称性，看看我们应该预期有多少共振信号。

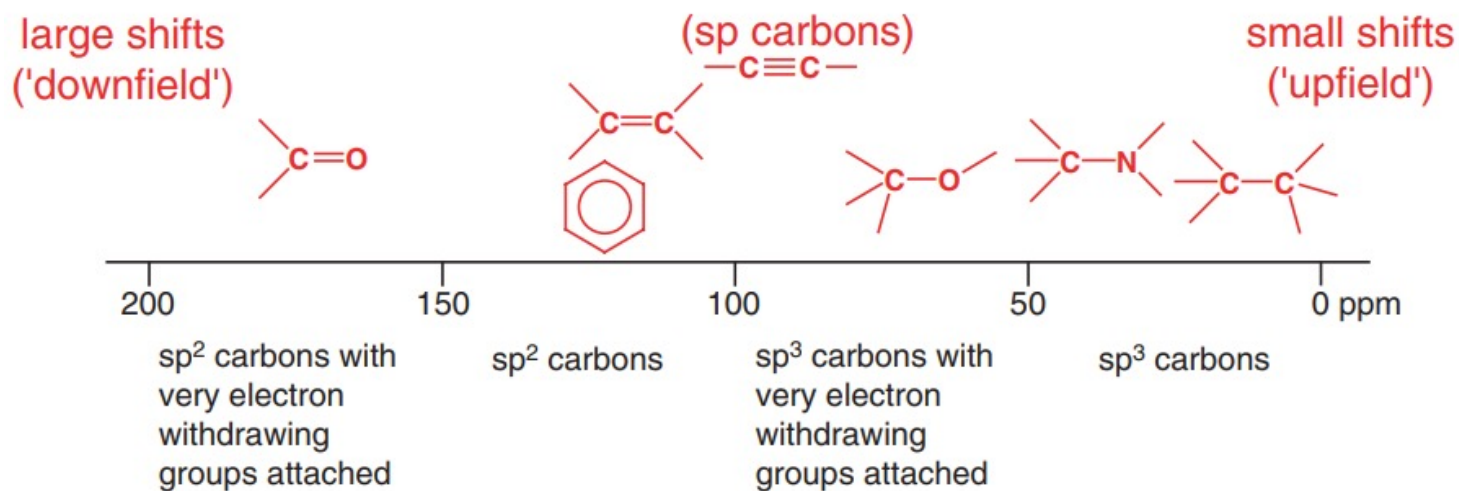




不同官碳的化学位移范围

碳核磁共振谱通常从0到刚刚超过200ppm，因为大多数有机分子落在这个区域。

尺度可以很方便地划分为不同的区域：



这些划分仅仅起到指导作用——例如，给定足够多的吸电子基团，一个 sp^3 杂化的碳将会进入100-150 ppm

CH_3Cl	26 ppm
CH_2Cl_2	54
CHCl_3	77
CCl_4	96

