

基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)

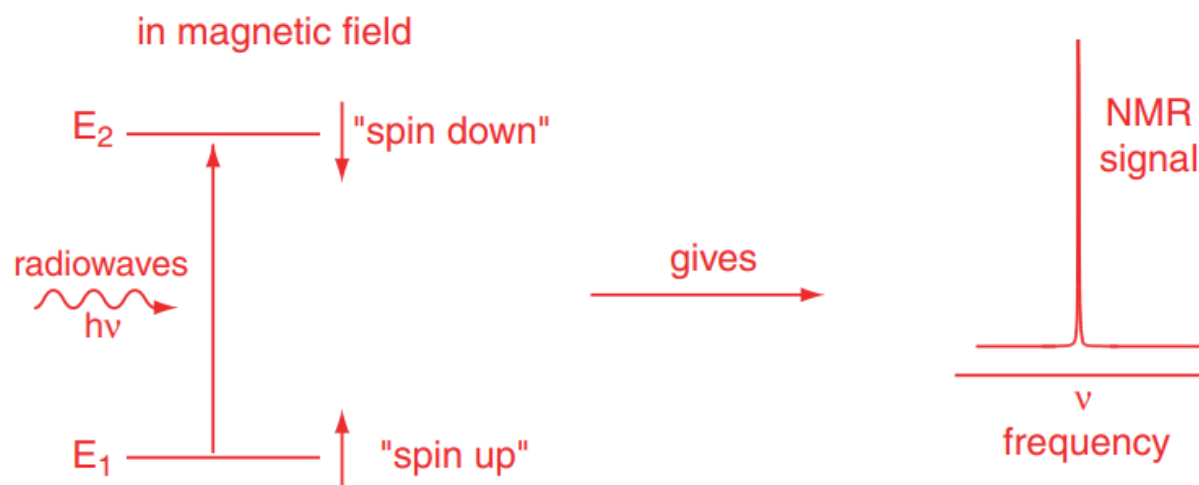
苏纪豪

Oct 18th 2022



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。



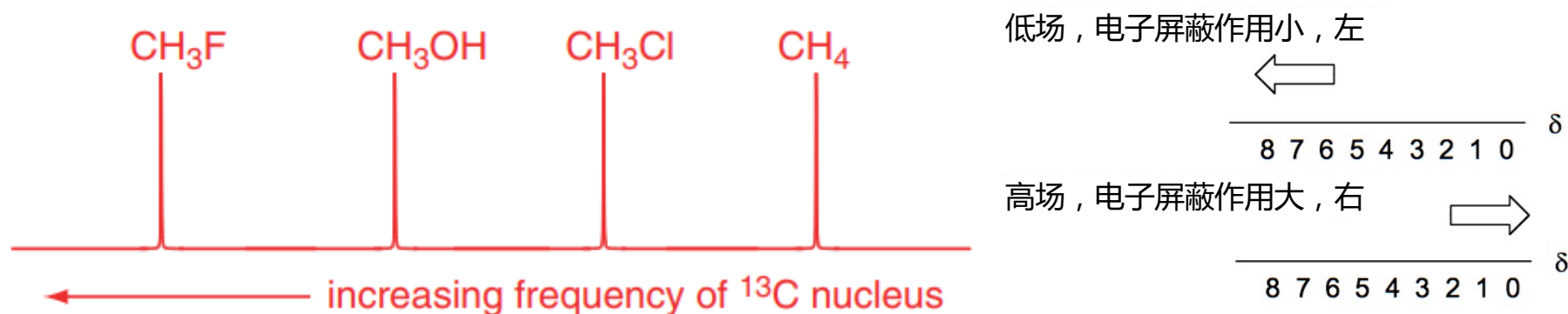
以类似的方式，某些(但不是所有)原子核也具有自旋，因此，原子核具有非常弱的磁场。当放置在一个强磁场中，在这个核自旋和外加磁场之间有一个相互作用，这产生了一组核自旋能级。适当频率的无线电波引起这些能级之间的跃迁，这就产生了核磁共振信号。



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：



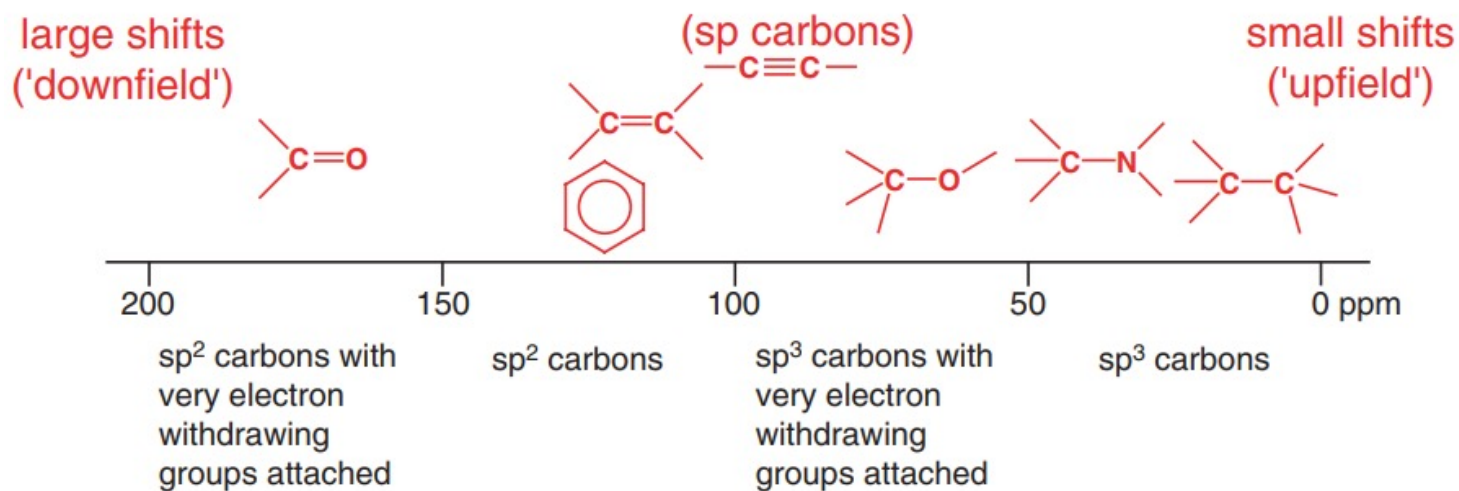
总体而言，越缺电子的原子核，化学位移越往低场移动，化学位移越大



不同官碳的化学位移范围

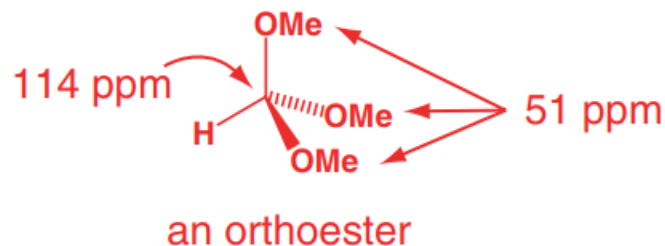
碳核磁共振谱通常从0到刚刚超过200ppm，因为大多数有机分子落在这个区域。

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

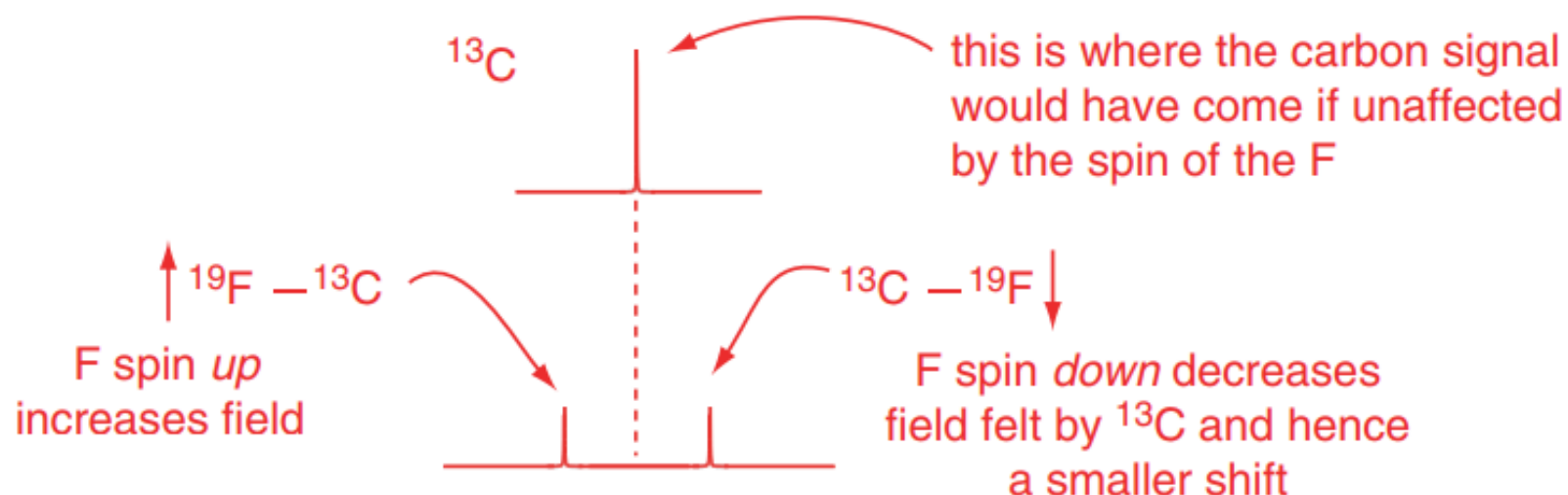
CH_3Cl	26 ppm
CH_2Cl_2	54
CHCl_3	77
CCl_4	96





相同核-峰的数目

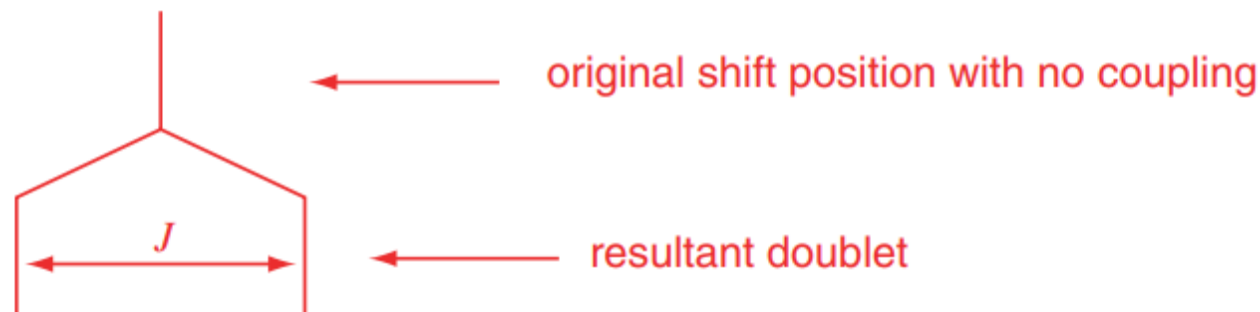
为了理解这种耦合，考虑 ^{13}C 核。除了外加磁场外， ^{13}C 原子核还由于氟原子的核自旋而经历额外的磁场。对 $I = 1/2$ 的 F，原子核可以处于两种自旋状态：向上或向下。那些自旋向上的氟核会增强碳核所经历的磁场，并将它们的频率移位到比它们不共振的频率略高的位置。





“树状图”

原子核之间的耦合效应通常是用“树状图”来确定的，在这个图中，我们展示了一个没有耦合的碳谱，然后在下一行添加耦合，并显示第二行的线与第一行的线是如何相关的。

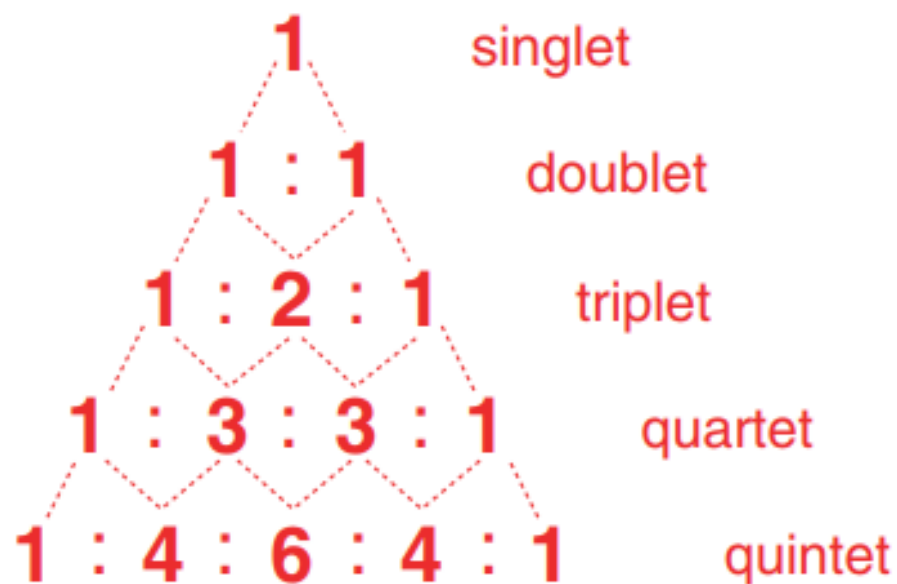


注意在氟乙酸的光谱中 sp^3 杂化碳的耦合比羰基碳的耦合要大得多。这是因为耦合是一种贯穿键的相互作用，耦合核之间的键越多，耦合核之间的键就越弱。原子核之间分开四个以上键的耦合是很少见的。在 ^{13}C NMR中，很少看到通过一个或两个以上的键进行耦合。耦合常数用 $^xJ_{Y-Z}$ 表示，其中 x 是Y核和Z核耦合所通过的键数。在氟乙酸的光谱中，偶联常数为 $^1J_{C-F}$ 和 $^2J_{C-F}$ 。



与一个以上的核耦合

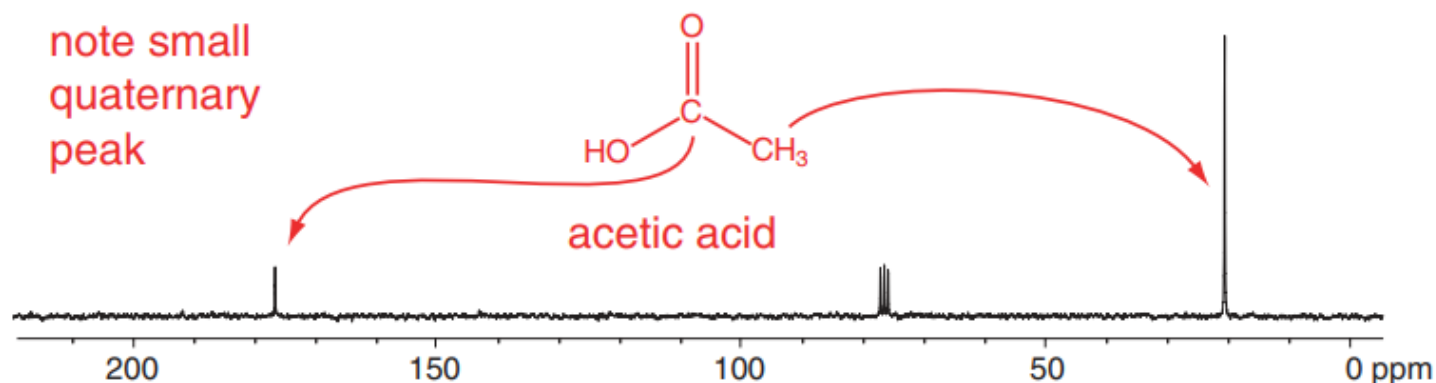
一般来说，当一个原子核与 n 个自旋为 I 的相等原子核耦合时，其共振信号分裂成 $(2nI + 1)$ 线。如果原子核与 n 个自旋为 $1/2$ 的当量核耦合，公式就变成了 $(n + 1)$ 。注意如何耦合自旋为 $1/2$ 的核，强度的比值可以用帕斯卡三角形来预测。





与氕的耦合 ($I = 1$)

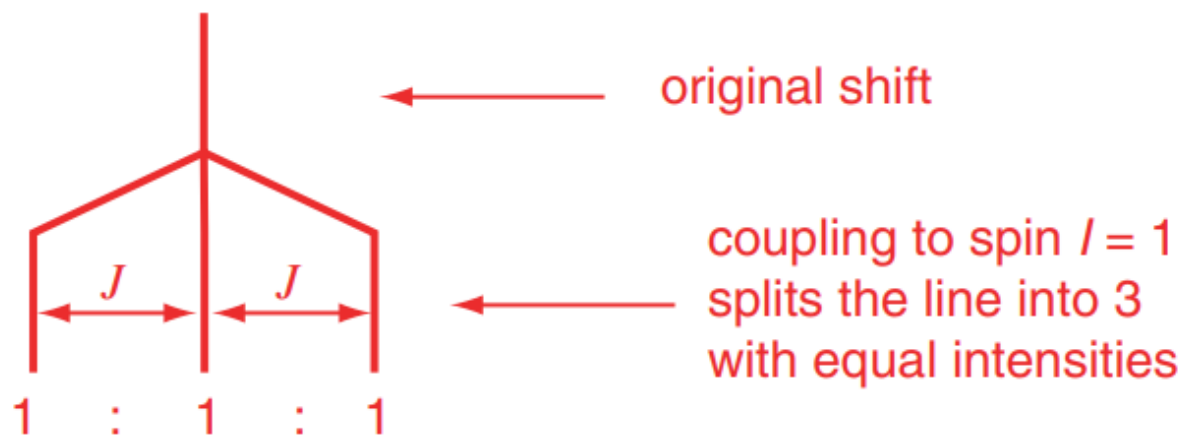
许多原子核的自旋大于 $1/2$ 并且原则上这些原子核应该显示出与原子核的耦合，例如 ^{13}C 。然而，在大多数情况下，这根本没有被观察到，这是因为自旋状态由于称为弛豫的过程而迅速相互转换。该过程对于所有自旋的原子核来说是常见的，但对于大多数自旋大于 $1/2$ 的原子核来说，这个过程非常迅速。由此产生的自旋状态的快速相互转换导致与该原子核的所有耦合平均为零，就像我们在宽带去耦中故意辐射质子的情况一样。然而，有几个自旋大于 $1/2$ 的原子核的例子，它们确实弛豫得足够慢，以至于可以看到耦合。一个常见的例子是氕。





与氘的耦合 ($I = 1$)

到目前为止，在我们看到的大多数 ^{13}C NMR谱中，由于溶剂 CDCl_3 ，在 77 ppm 处有一组峰，由于与氘的耦合，碳共振表现为三重峰。氘的核自旋为 $I = 1$ ，这意味着有 3 种不同的自旋态 ($2I + 1$)。因此，碳共振分裂成比例为 1 : 1 : 1 的三重峰。树状图现在不同于自旋 $1/2$ 的情况，因为每条线直接分裂成三个。

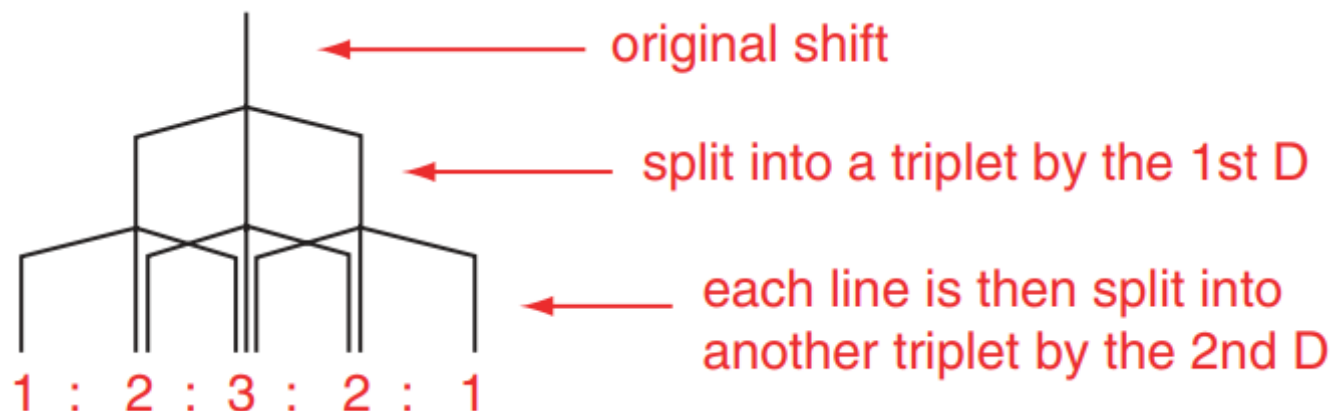


请注意，在光谱中没有观察到与氯原子核的耦合，即使天然存在的同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的自旋 $I = 3/2$ 。氯核自旋态弛豫得太快，以至于无法看到任何耦合。



与氘的耦合 ($I = 1$)

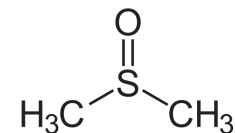
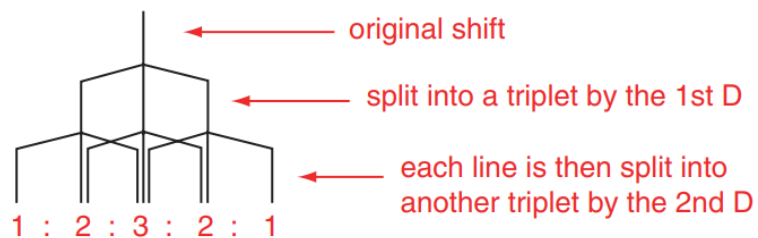
氘代二氯甲烷以五重峰形式出现，比例为1:2:3:2:1；化学位移54 ppm。



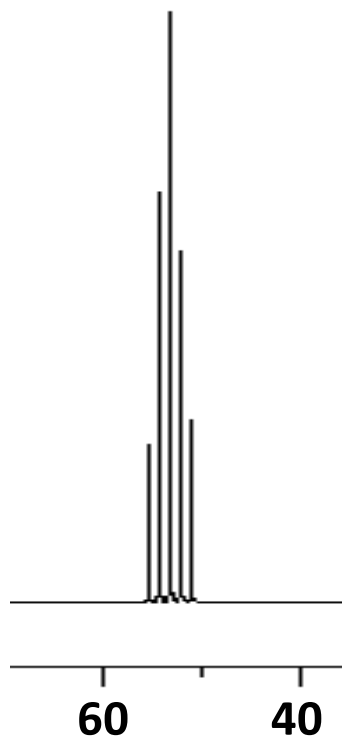
信号通过耦合到自旋 I 的 n 个等效核而分裂成的线数由公式 $(2nI + 1)$ 给出。我们不能再使用简单的帕斯卡三角形来计算线条的强度——最好通过构建树形图来得到。



与氘的耦合 ($^1J_{C-D}$)

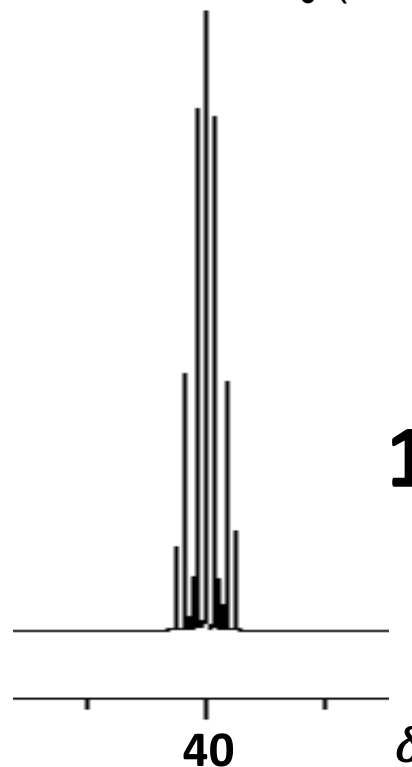


dichloromethane- d_2 (CD_2Cl_2)



1
1 1 1
1 2 3 2 1

DMSO- d_6 ($CD_3)_2SO$)

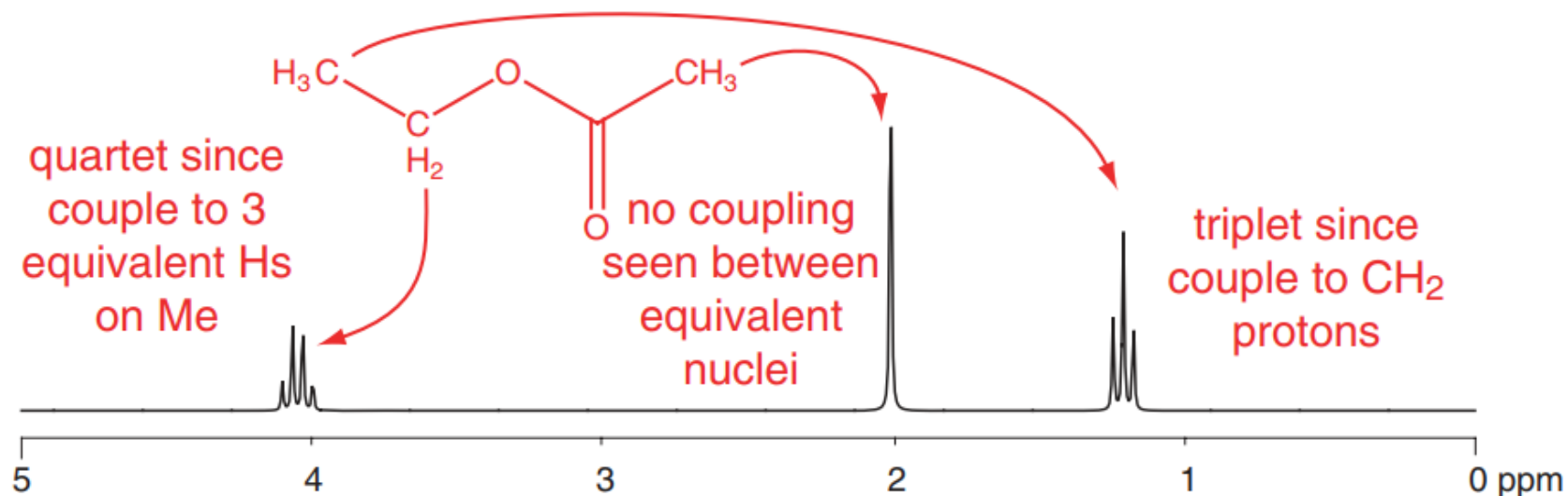


1
1 1 1
1 2 3 2 1
1 3 6 7 6 3 1



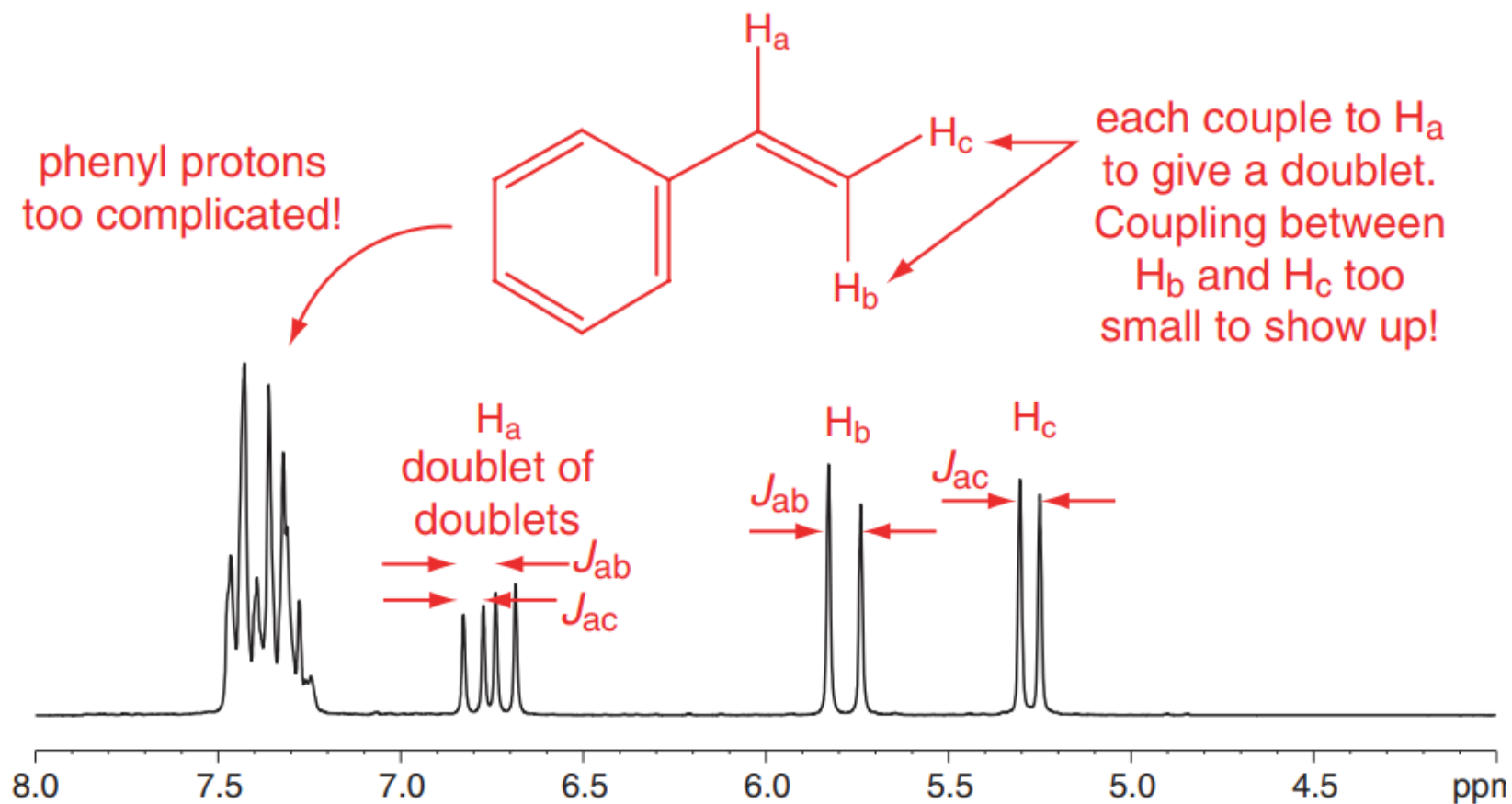
^1H NMR氢谱

^1H NMR 中的化学位移标度远小于 ^{13}C NMR 中的化学位移标度。相同的参考化合物 TMS 定为零，但大多数有机化合物中的质子共振在 0 到约 14 ppm 之间。请记住，碳核和氢核共振的实际频率有显著差异——这个 0-14 ppm 不是碳 0-200 ppm 尺度的开始！由于耦合，质子核磁共振谱迅速变得非常复杂。然而，这也使得 ^1H NMR 非常有用，因为可以从 NMR 谱中推断出很多信息。





^1H NMR氢谱 (苯乙烯)

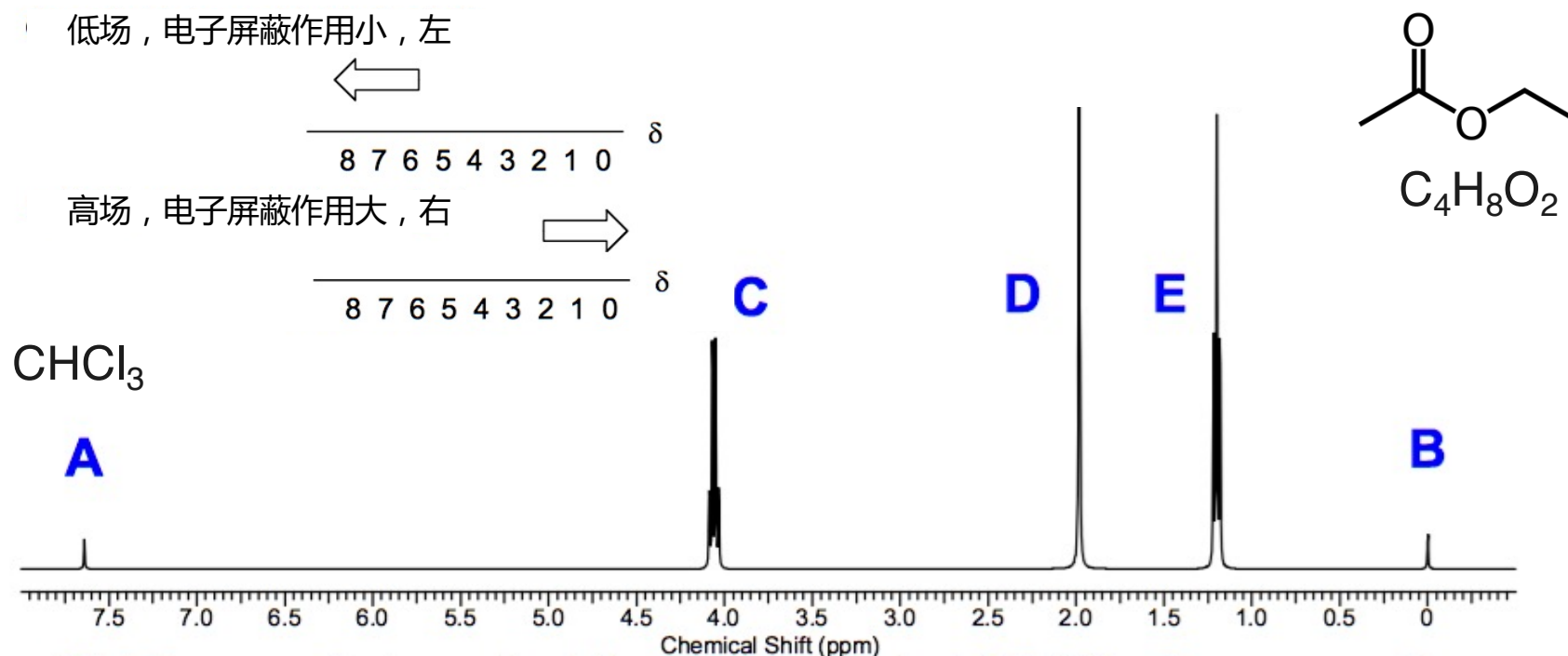




化学位移 (δ) 影响因素

X轴是化学位移(δ)。按照惯例，四甲基硅烷(TMS)的化学位移被定为 0 ppm。

总体而言，越缺电子的质子，化学位移越往低场移动，化学位移越大



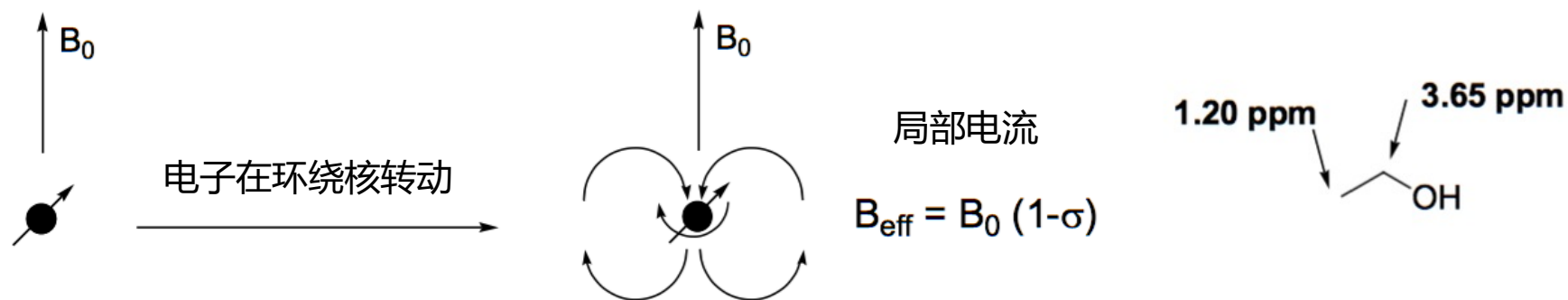


化学位移 (δ) 影响因素

想象质子附近的电子正在“循环”，因此会产生磁场 B_{induced} ，而磁场 B_{induced} 与外场 B_0 相反。

$$B_{\text{eff}} = B_0 + B_{\text{induced}} = B_0 (1 - \sigma)$$

其中 σ 是屏蔽或屏蔽常数

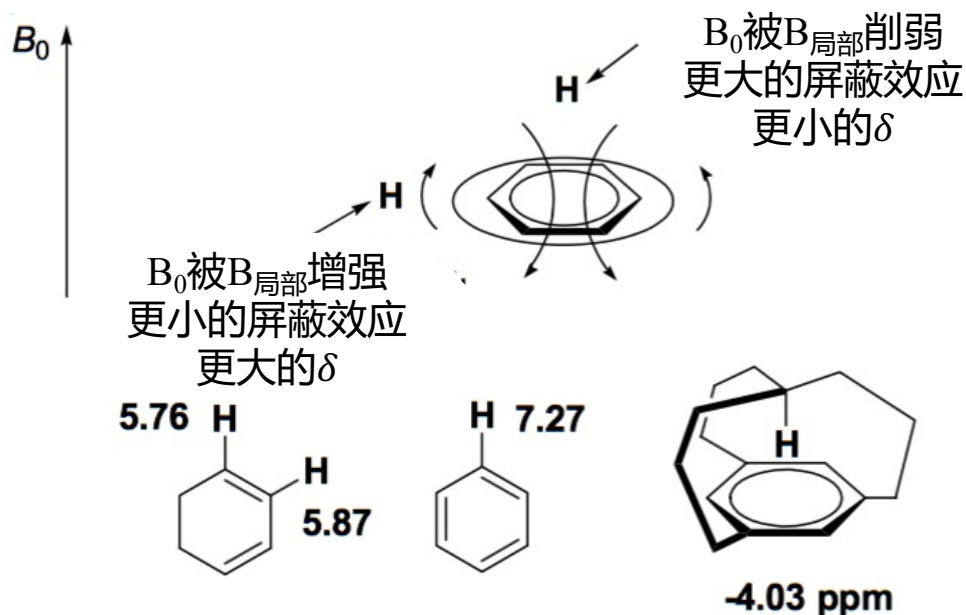


这种外加磁场的减小符合楞次定律，称为**抗磁屏蔽**。
抗磁程度取决于电子密度的大小。



化学位移 (δ) 影响因素——各向异性效应

相邻的基团有自己的电子，这些电子会循环并产生其他感应场。如果原子核离这些场足够近，它的化学位移就会受到影响。由于这些非局部效应取决于原子核及其相邻基团的相对方向，因此称为**各向异性效应**。



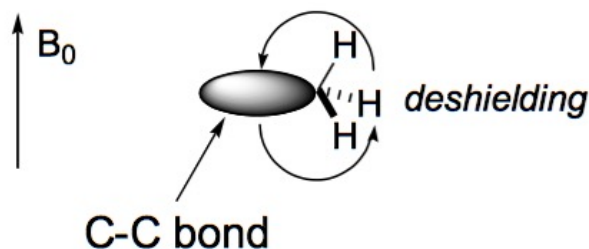
有时，磁各向异性会导致特别强的（去）屏蔽效应。典型的例子是苯。从该图中，我们预计环外围的质子将被去屏蔽，但其上方和下方的质子将被屏蔽



化学位移 (δ) 影响因素

相邻基团会影响化学位移：

- 直接地，通过产生足够接近以影响相邻原子核所经历的磁场的感应场；
- 间接地，通过改变原子核周围的电子密度，从而改变循环量



δ 大体趋势：甲基 < 亚甲基 < 次甲基

亚甲基比甲基具有更大的化学位移。

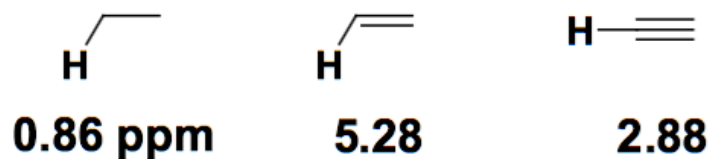
从抗磁屏蔽角度，这是由于碳的诱导效应（它比氢更具电负性）。

从各向异性屏蔽角度，可以看到相邻的 C-C 键中有电子在其中循环

亚甲基有两个 C-C 键，而甲基只有一个，所以亚甲基的质子去屏蔽性更强

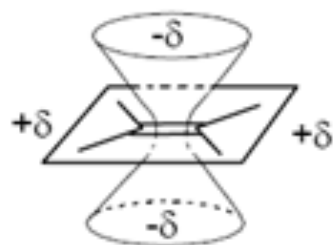
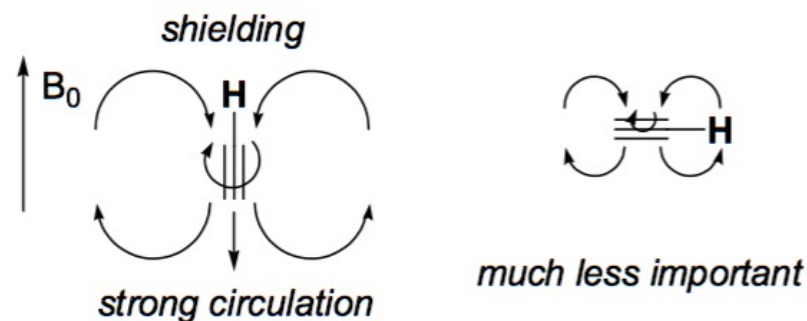


化学位移 (δ) 影响因素——杂化类型

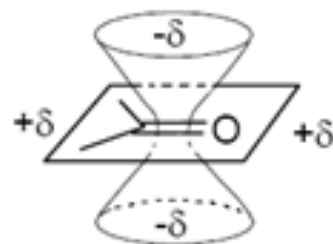


杂化论，即人们认为具有更多 s 成分的碳更具电负性，在这里不适用。

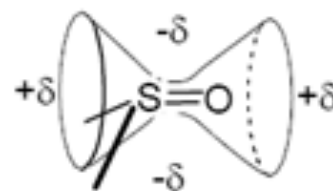
对此的经典解释是将乙炔视为“长椭圆体”，当键平行于外场时，它具有特别有效的 π -电子循环：



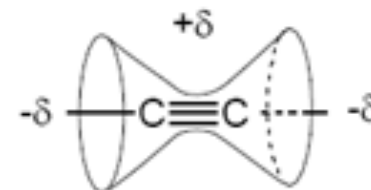
Alkene



Carbonyl



Sulfoxide³

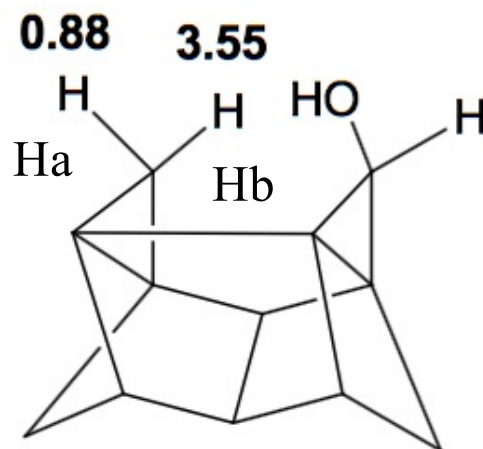


Alkyne



化学位移 (δ) 影响因素——范德华力

有时，化学位移会受到范德华排斥力的影响。这是一个非常拥挤笼式化合物中的一个典型的例子：

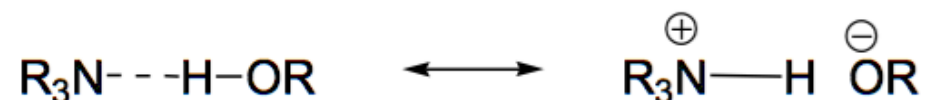


H_b的化学位移比H_a高的原因是：H)(HO 之间的排斥作用使得H_a的电子密度大大降低，质子去屏蔽，因此具有比平常高得多的化学位移。



化学位移 (δ) 影响因素——氢键作用

氢键会增加化学位移。考虑它的一种方法是氢键涉及电子密度从 H 键受体到 H 键供体的转移：



在这里，转移的质子附着在相对吸电子的阳离子氮上。当交换过程的速率在 NMR 时间尺度上时，峰自然会变得很宽。这就是为什么有时不会出现可交换质子的原因。

通常，氢键质子的移动会在溶剂之间发生很大变化，并受存在多少水、酸或碱的影响。



常见H的化学位移 (δ)

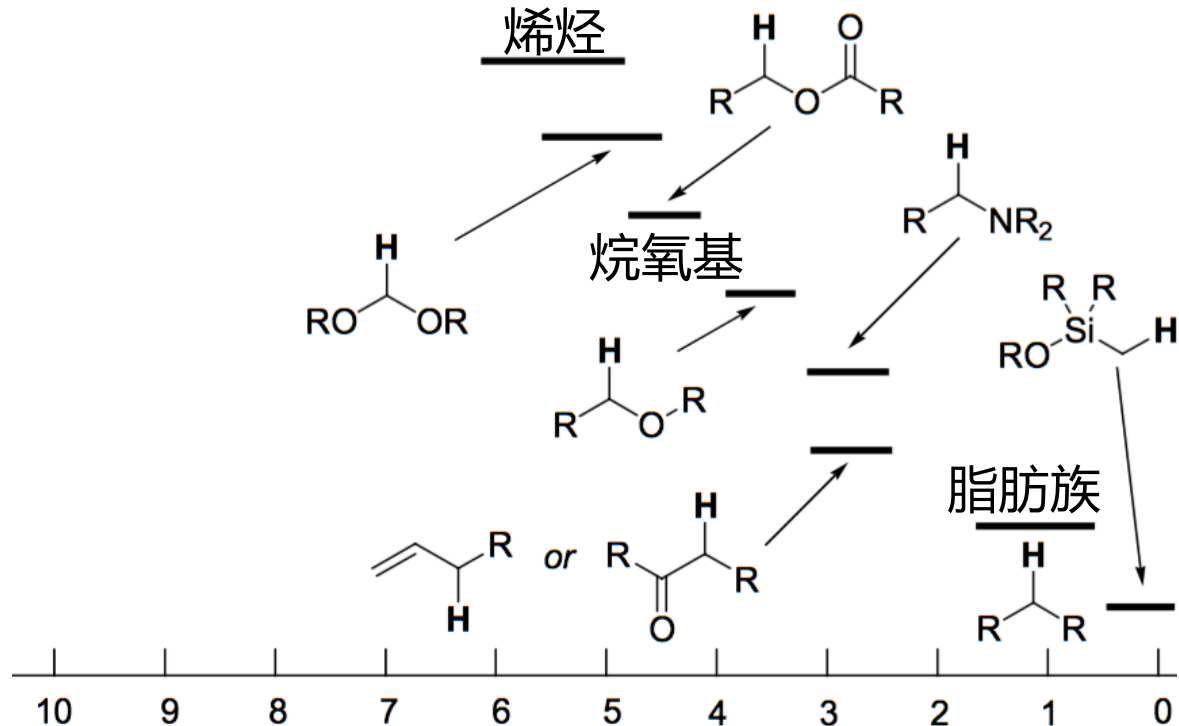
醛氢

芳香化合物

烯烃

烷氧基

脂肪族

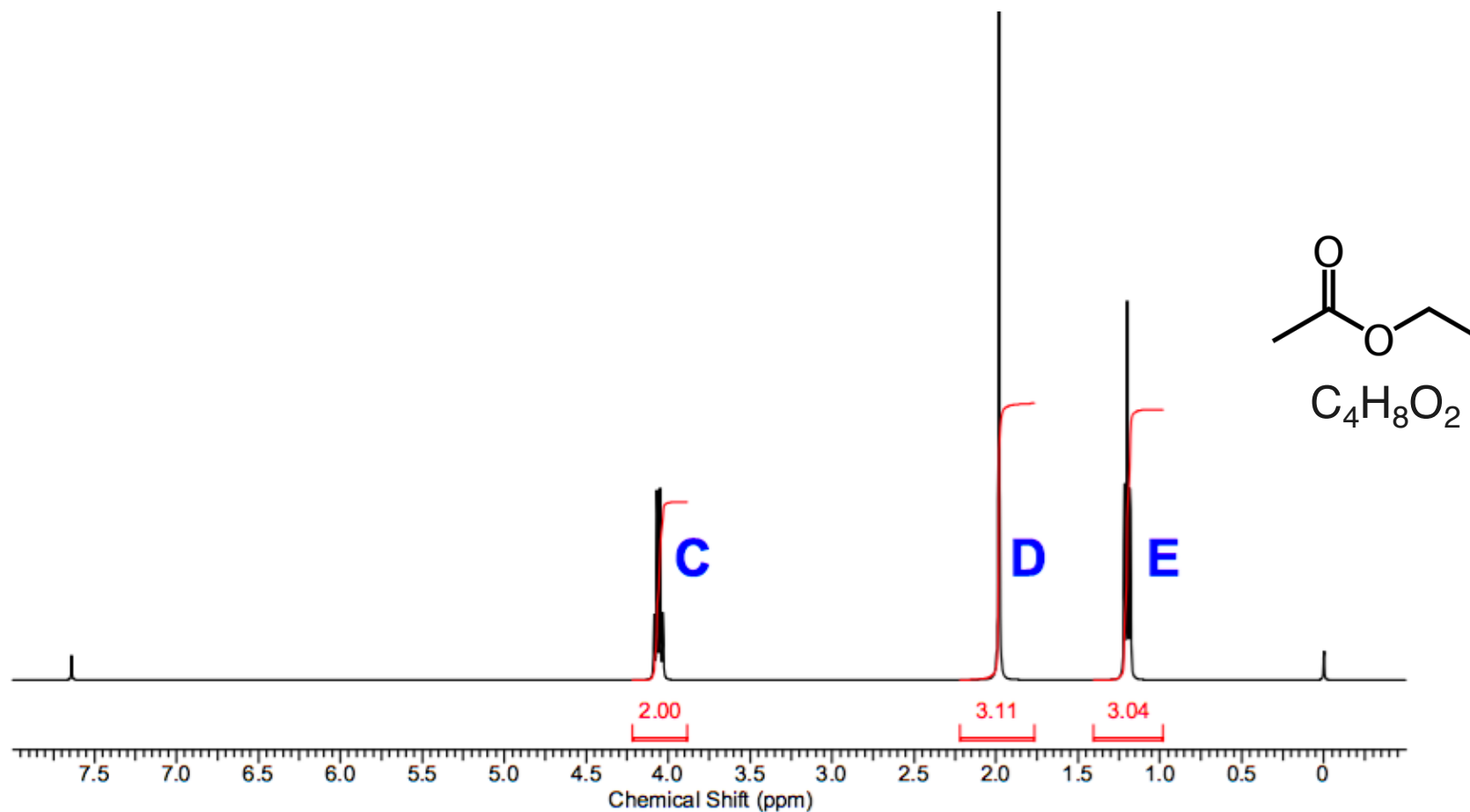


原子核共振的频率取决于真实感受到的局域磁场的实际强度，相同的化合物在不同强度磁场下共振频率不同。通常用内标化合物（TMS）定义化学位移。



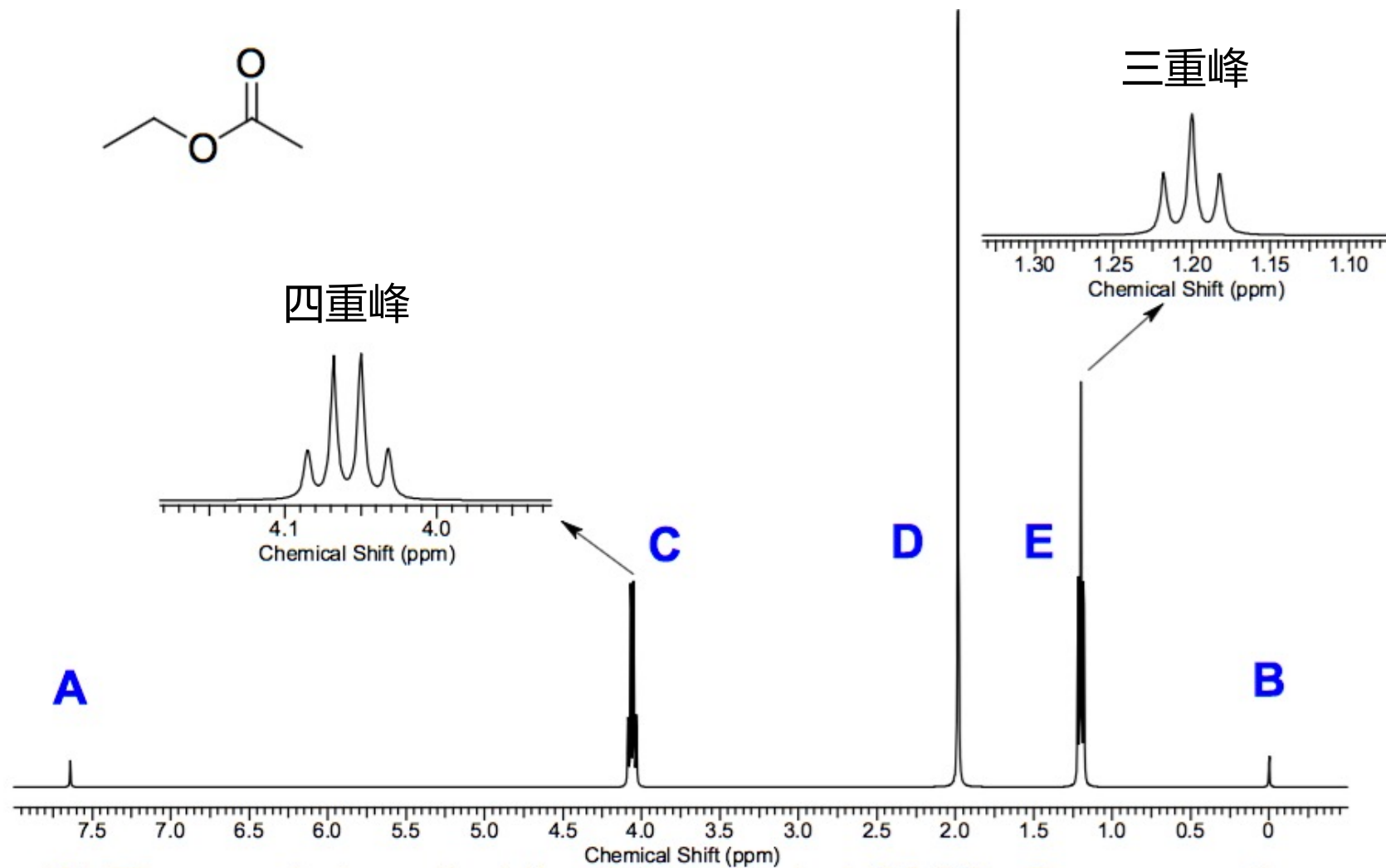
积分以确定氢的个数

积分：由曲线下面积测量的观测信号量与发出信号的氢核数成正比。
所以通过积分可以推测分子式。





耦合 ($^3J_{H-H}$)





常见氢的化学位移范围

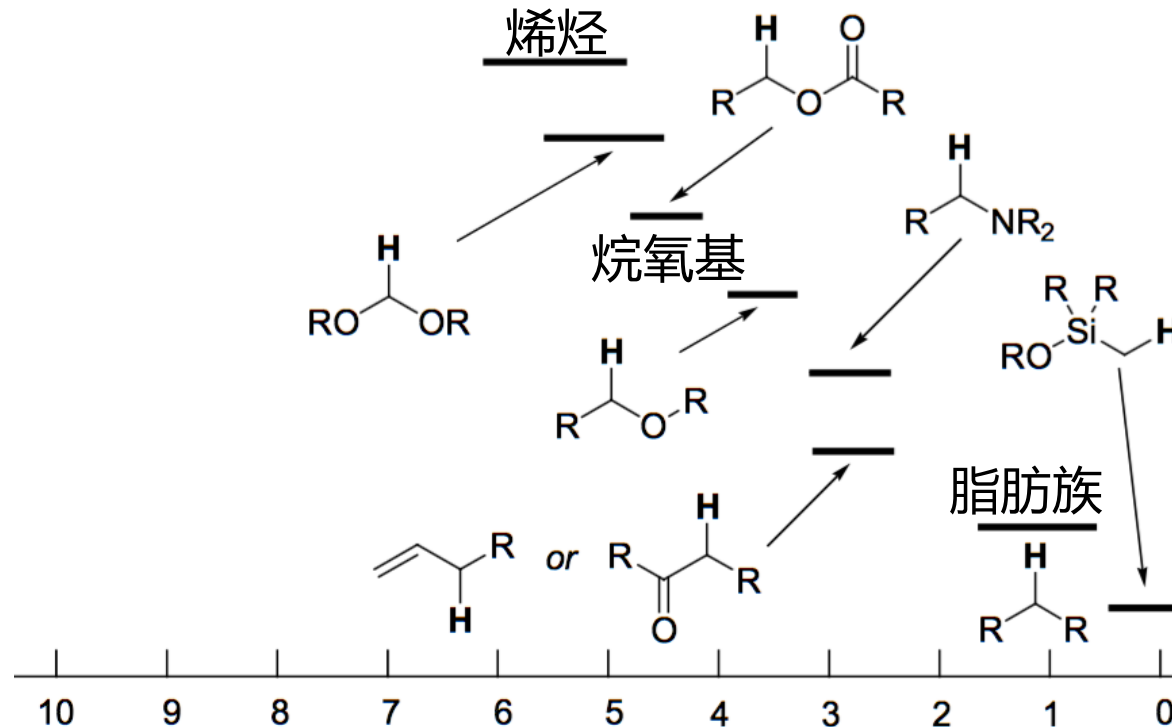
醛氢

芳香化合物

烯烃

烷氧基

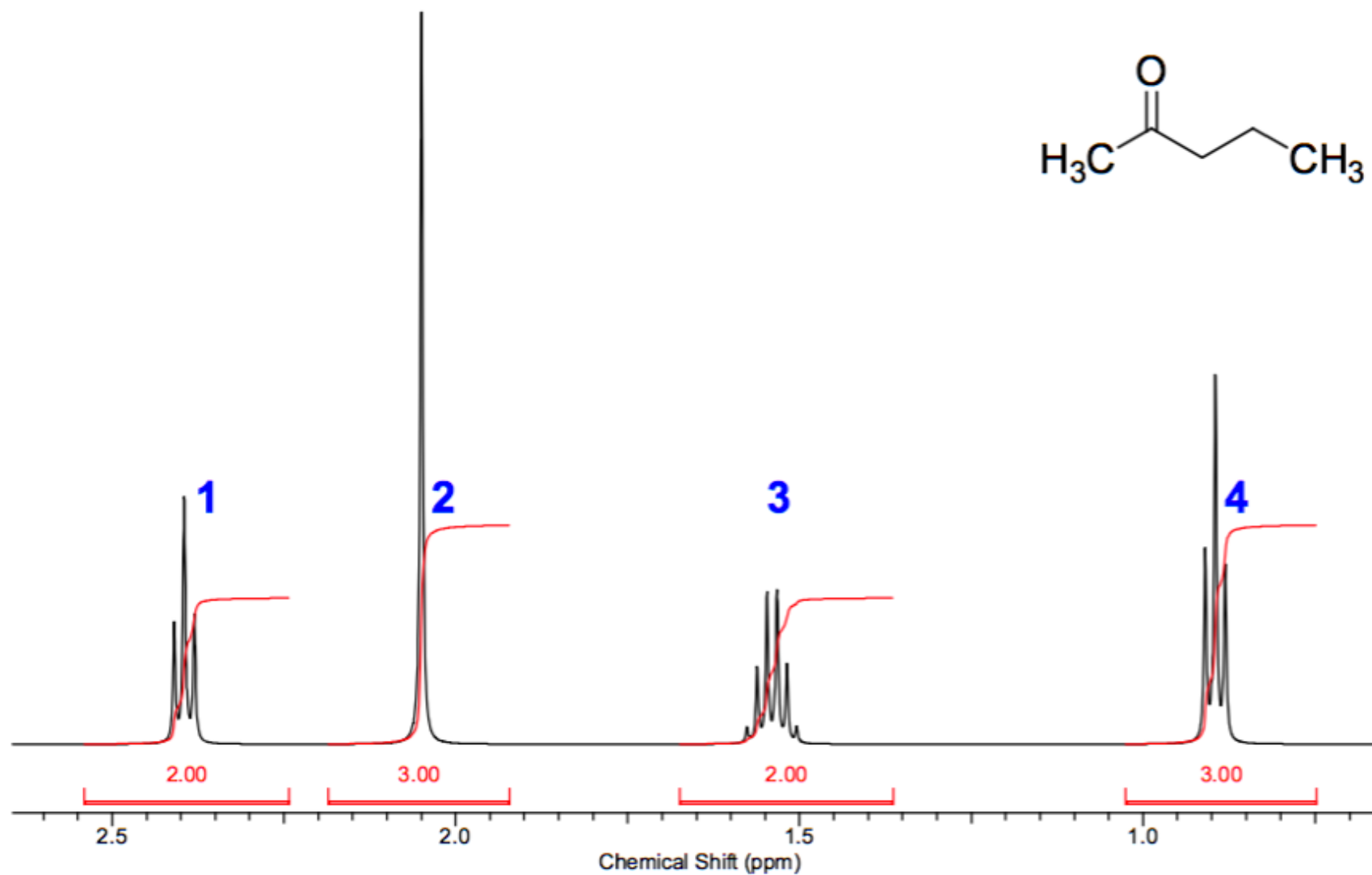
脂肪族



原子核共振的频率取决于真实感受到的局域磁场的实际强度，相同的化合物在不同强度磁场下共振频率不同。通常用内标化合物（TMS）定义化学位移。

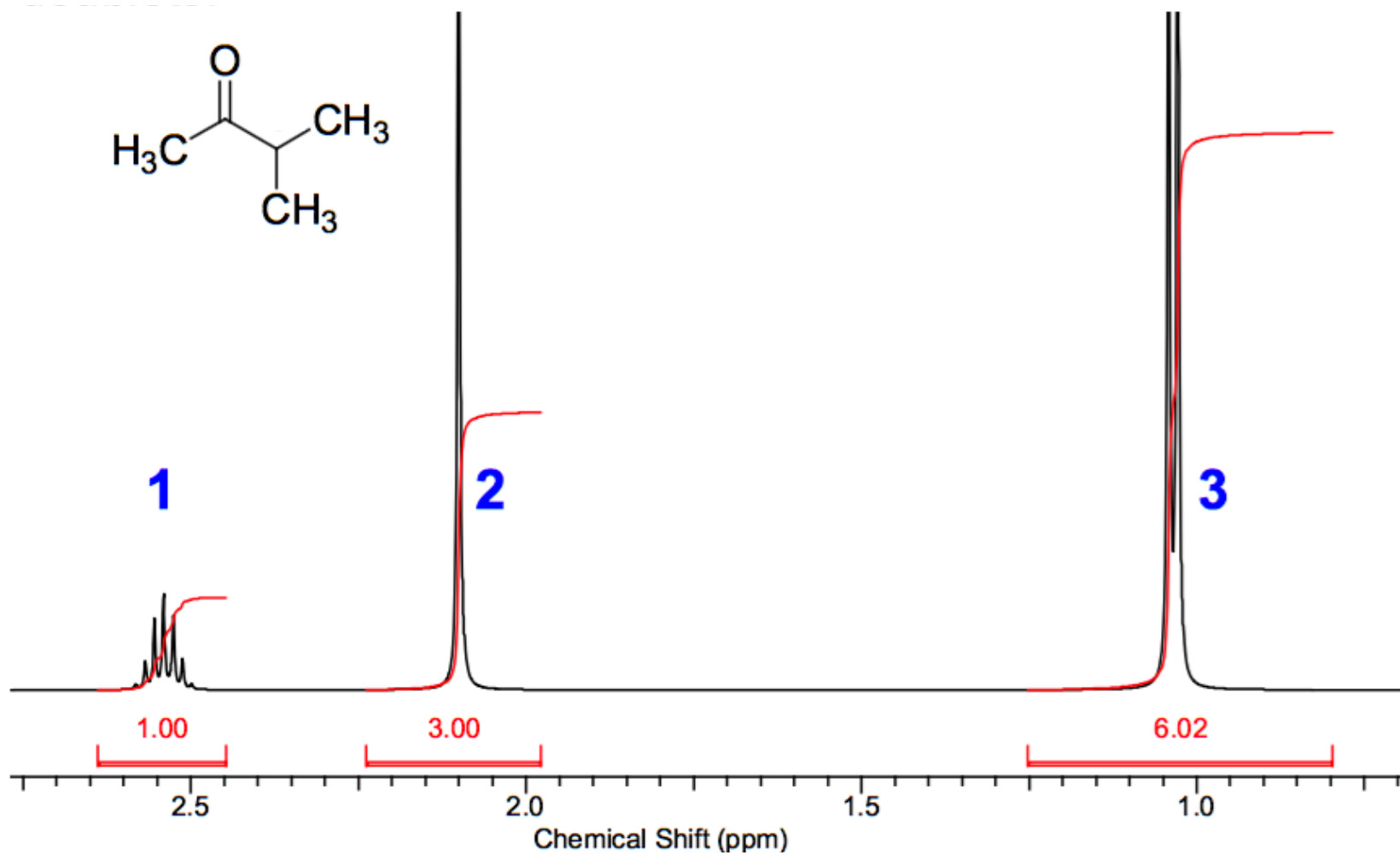


^1H NMR氢谱归属练习



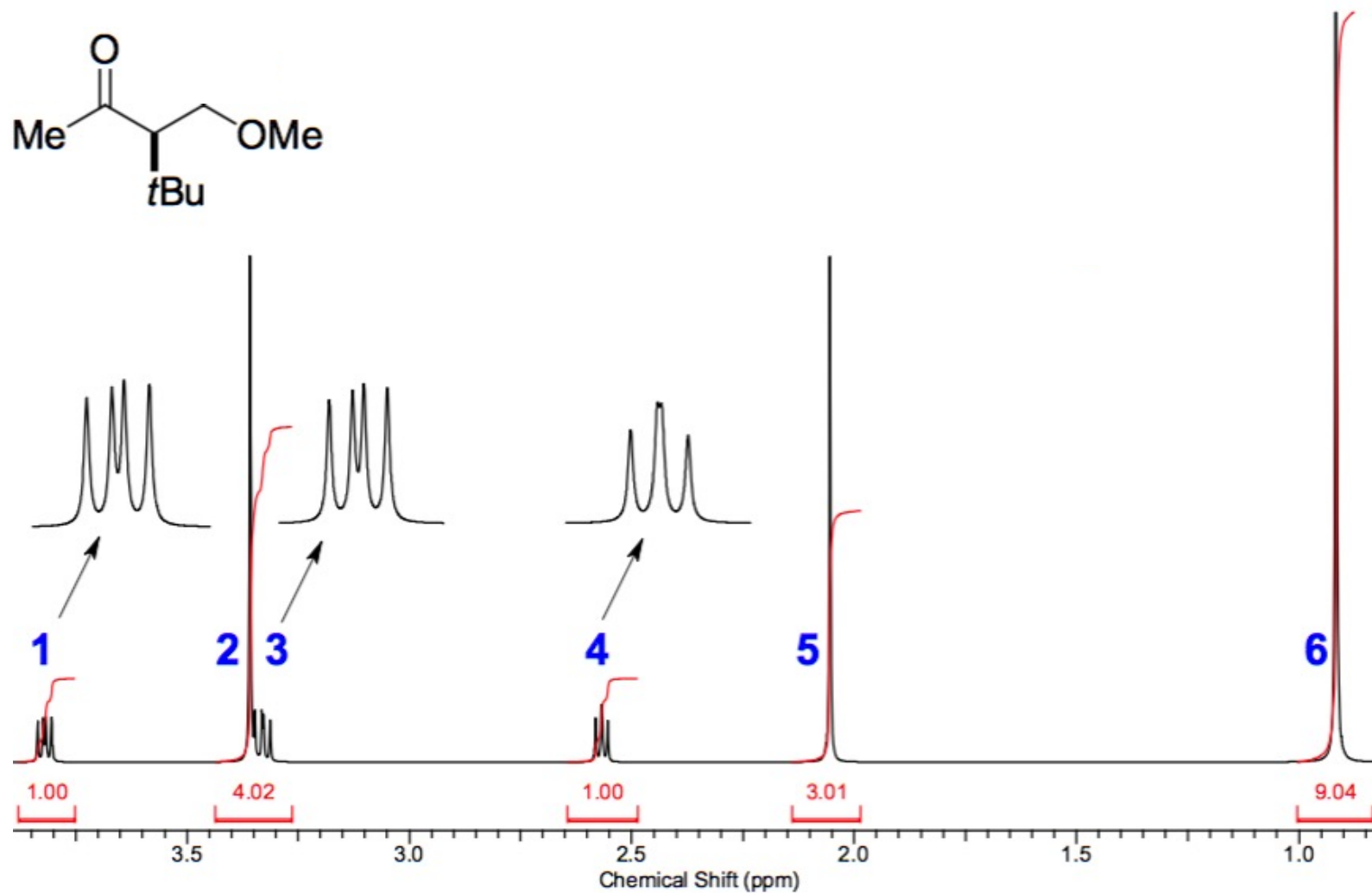


^1H NMR氢谱归属练习



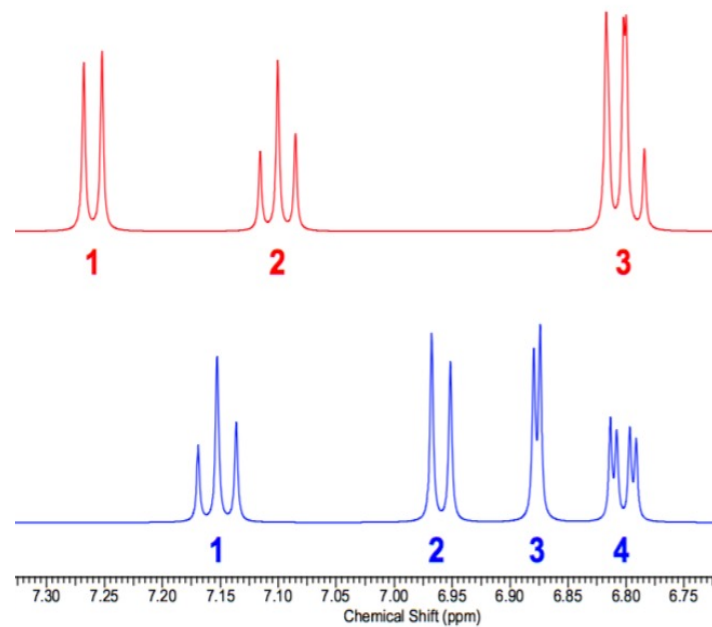
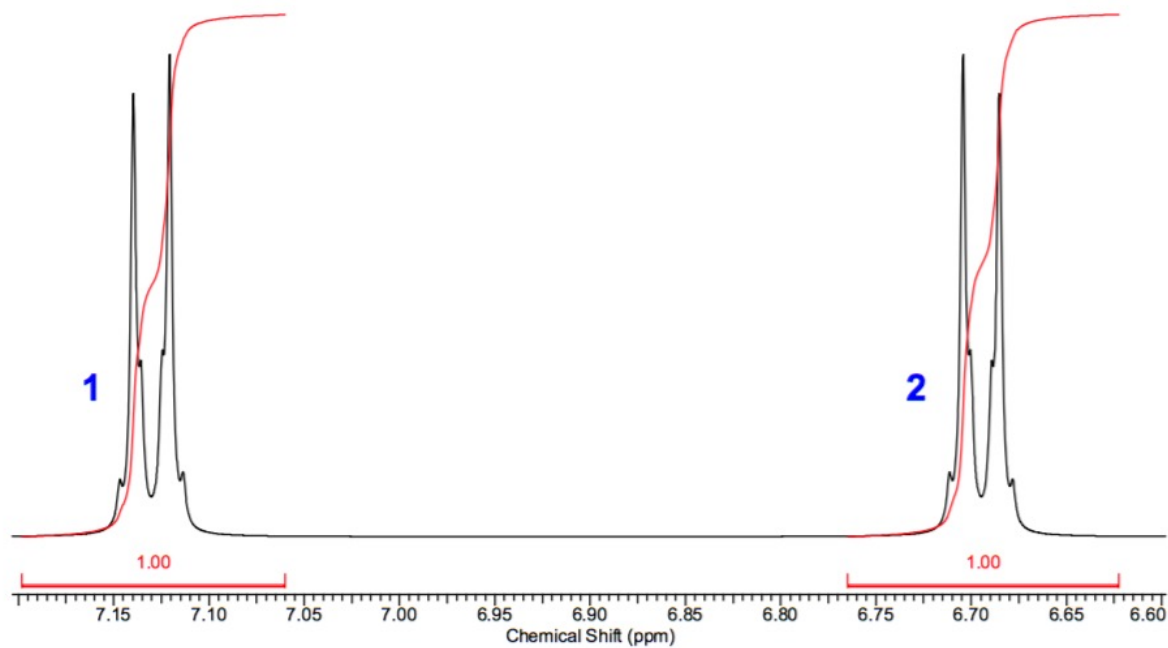
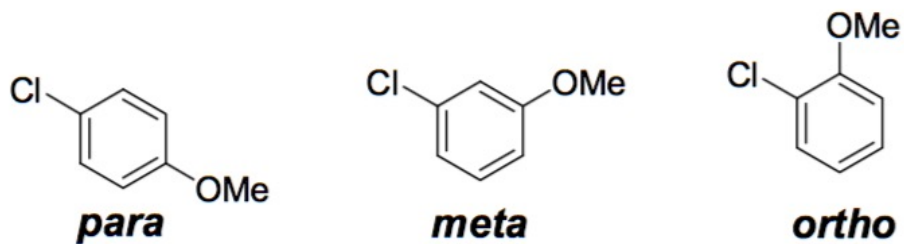


^1H NMR氢谱归属练习



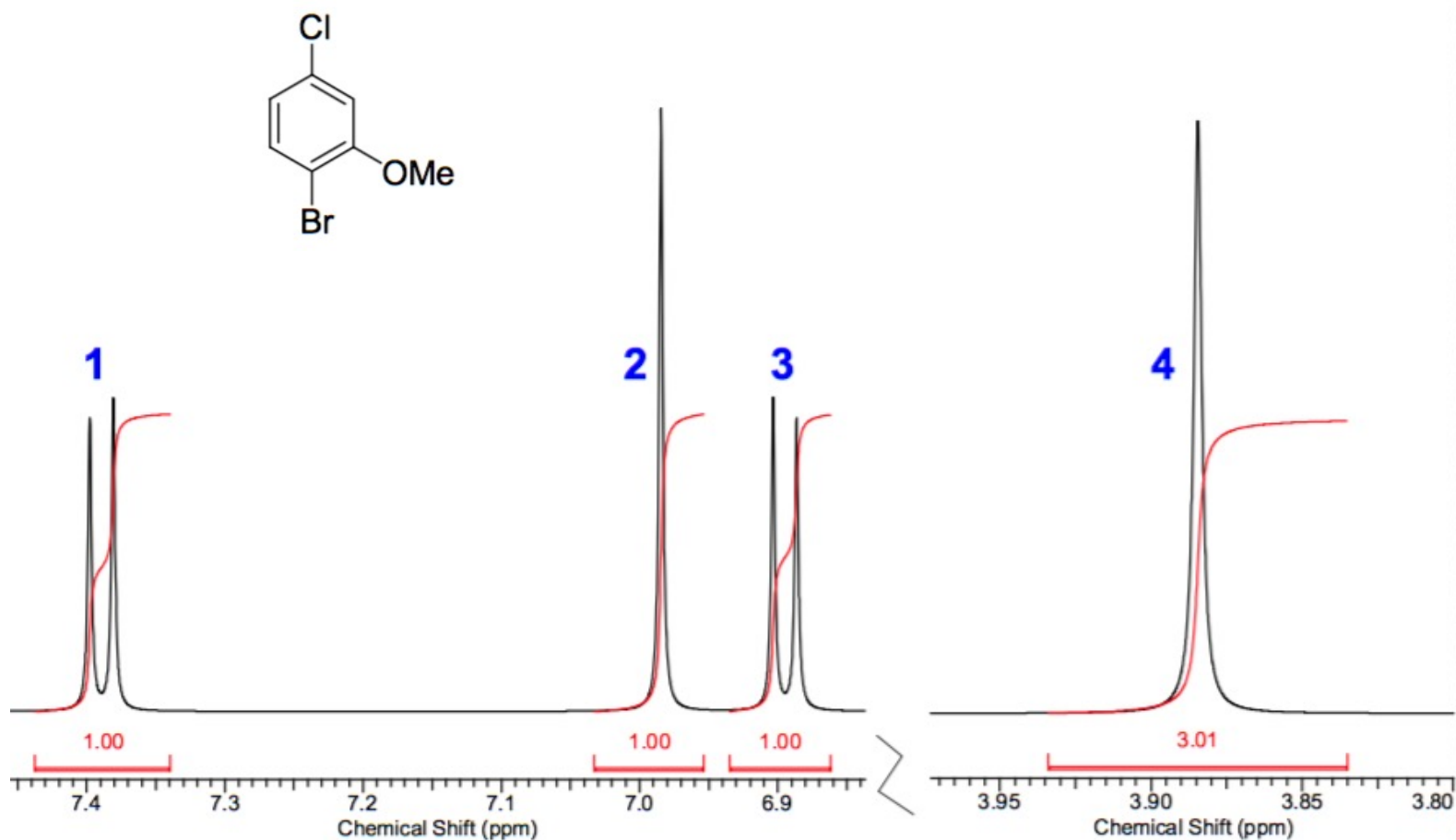


通过 ^1H -NMR区分邻、间、对甲氧基氯苯





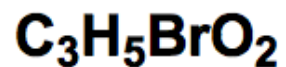
通过 ^1H -NMR确定三取代苯取代基位置



在芳香区，有三个质子。其中两个是双峰，其中一个是单峰。
这意味着是 1,2,5- 取代。

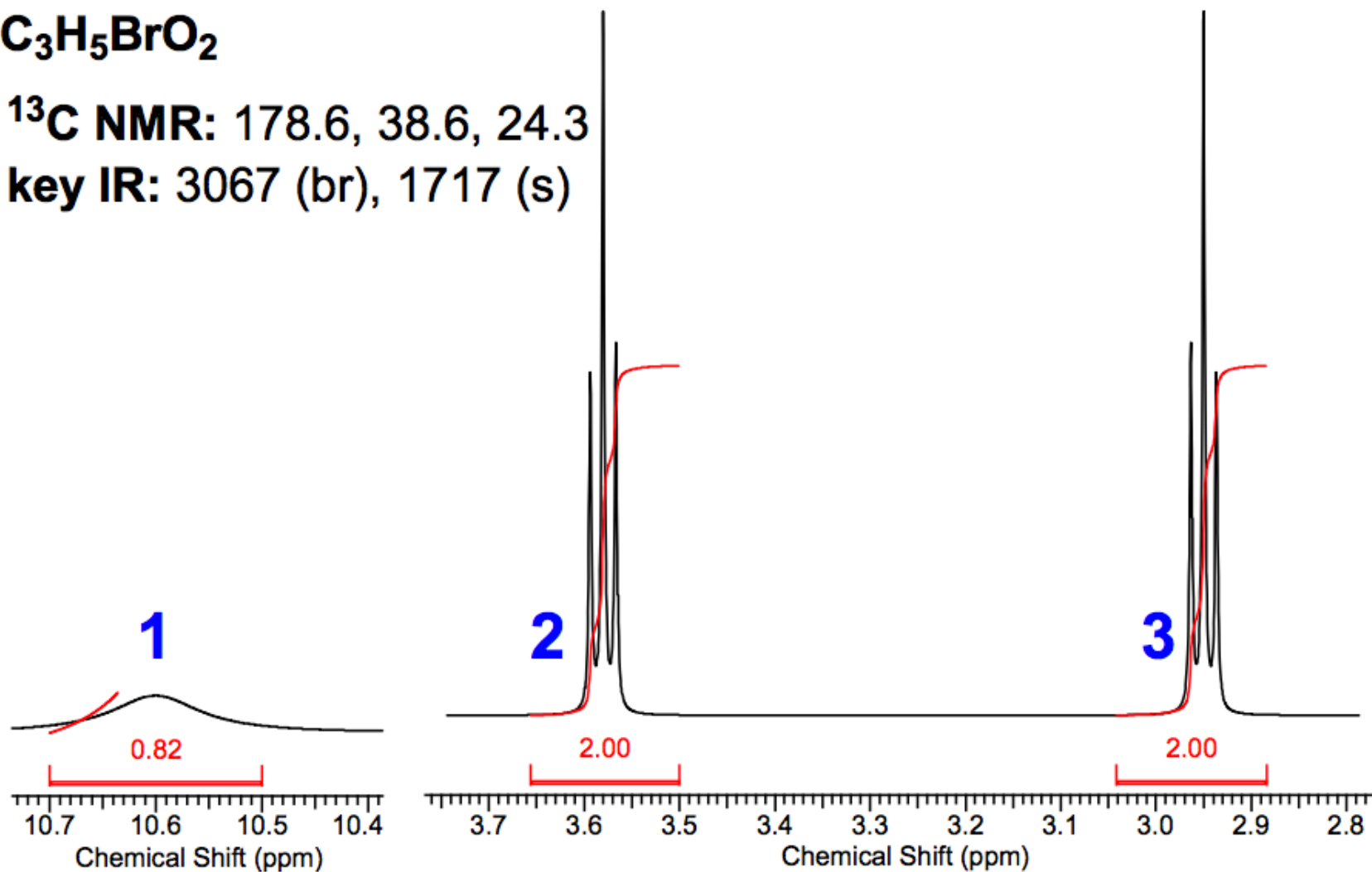


Unknown Compound #1



^{13}C NMR: 178.6, 38.6, 24.3

key IR: 3067 (br), 1717 (s)



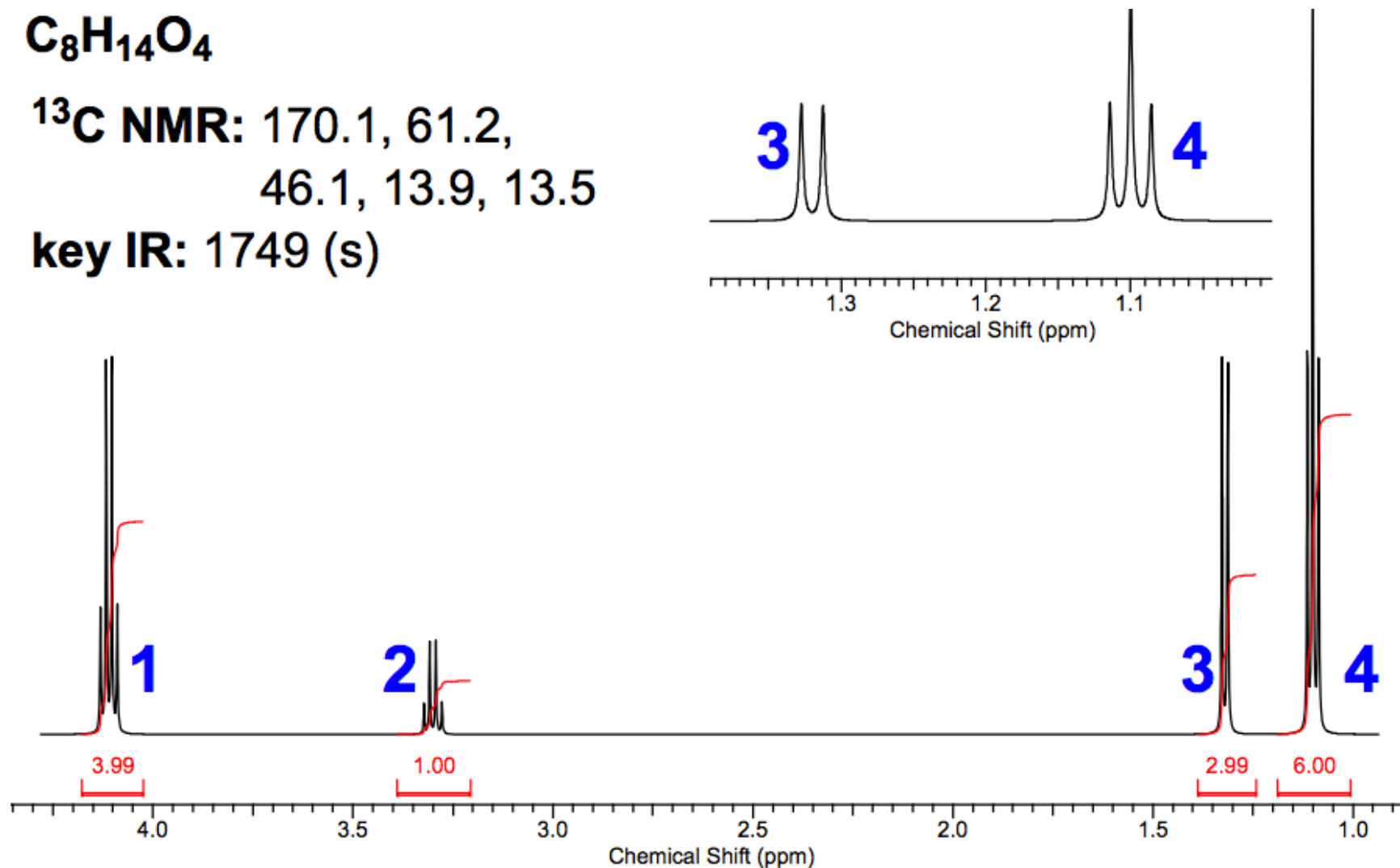


Unknown Compound #2

C₈H₁₄O₄

¹³C NMR: 170.1, 61.2,
46.1, 13.9, 13.5

key IR: 1749 (s)



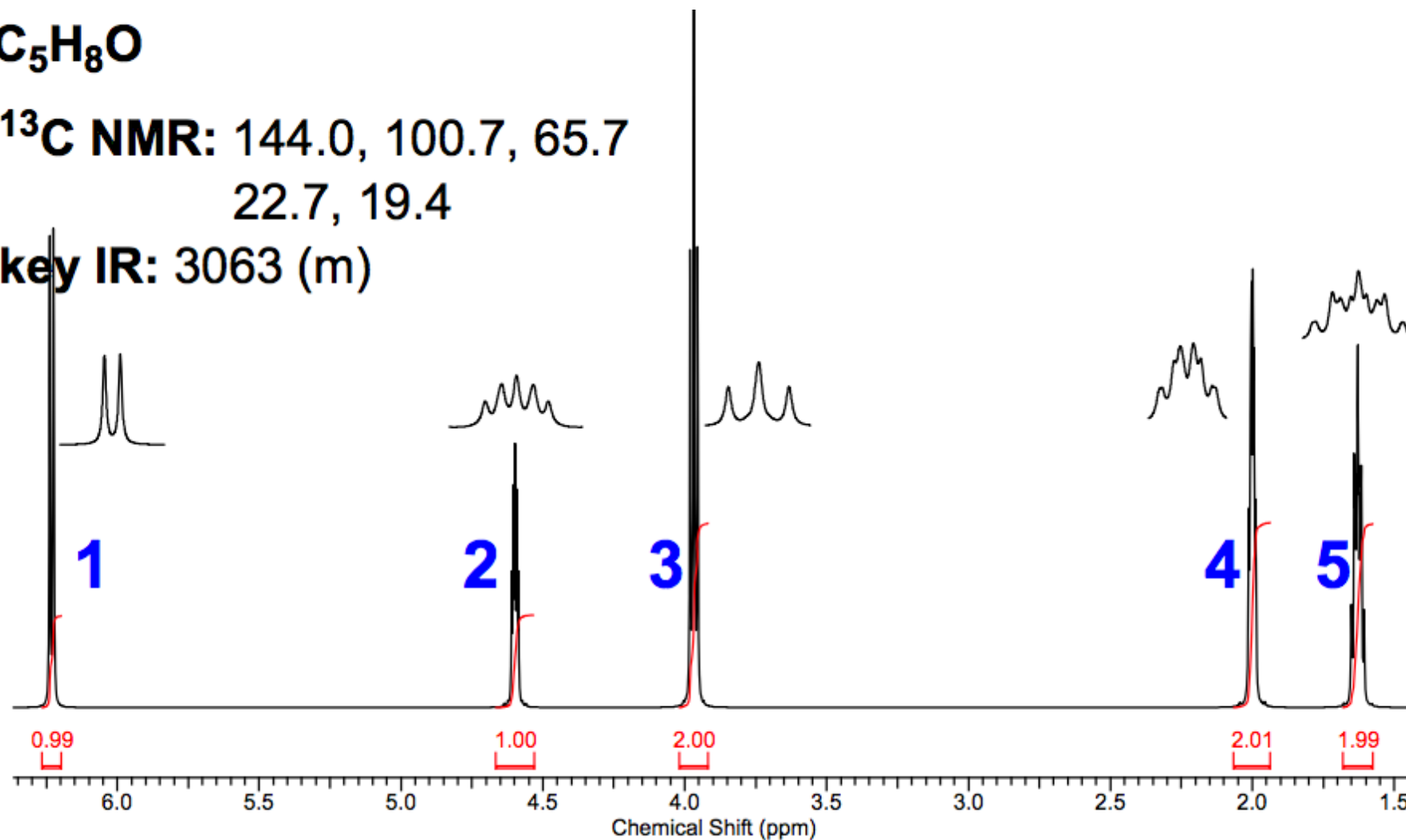


Unknown Compound #3

C₅H₈O

¹³C NMR: 144.0, 100.7, 65.7
22.7, 19.4

key IR: 3063 (m)



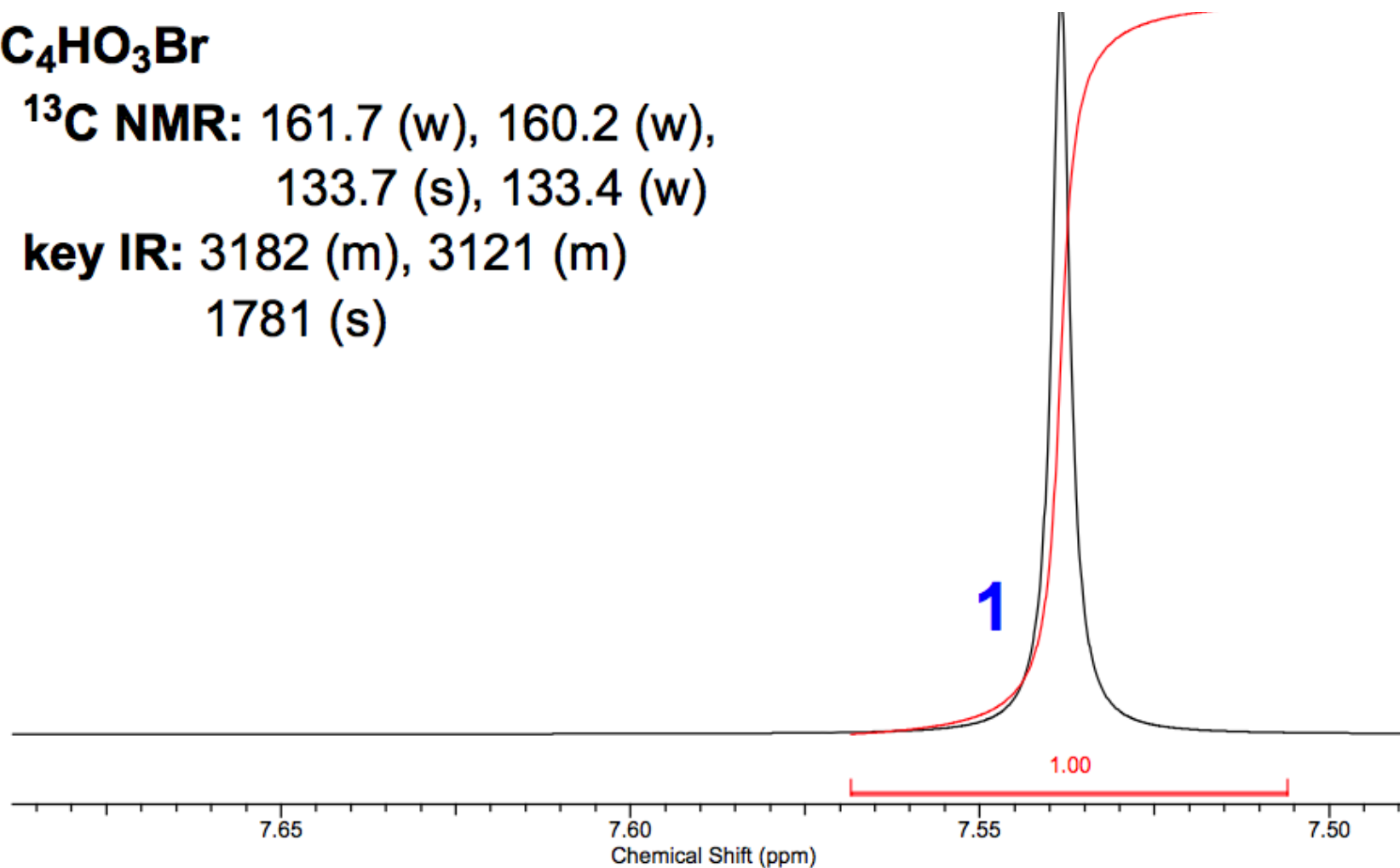


Unknown Compound #4

C₄H₃O₃Br

¹³C NMR: 161.7 (w), 160.2 (w),
133.7 (s), 133.4 (w)

key IR: 3182 (m), 3121 (m)
1781 (s)





Unknown Compound #5

C₅H₇NO₃

¹³C NMR: 20.7 (m), 44.8 (m)
72.9 (m), 165.2 (w), 171.1 (w)
key IR: 3266 (br), 1783 (s)

