

基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)

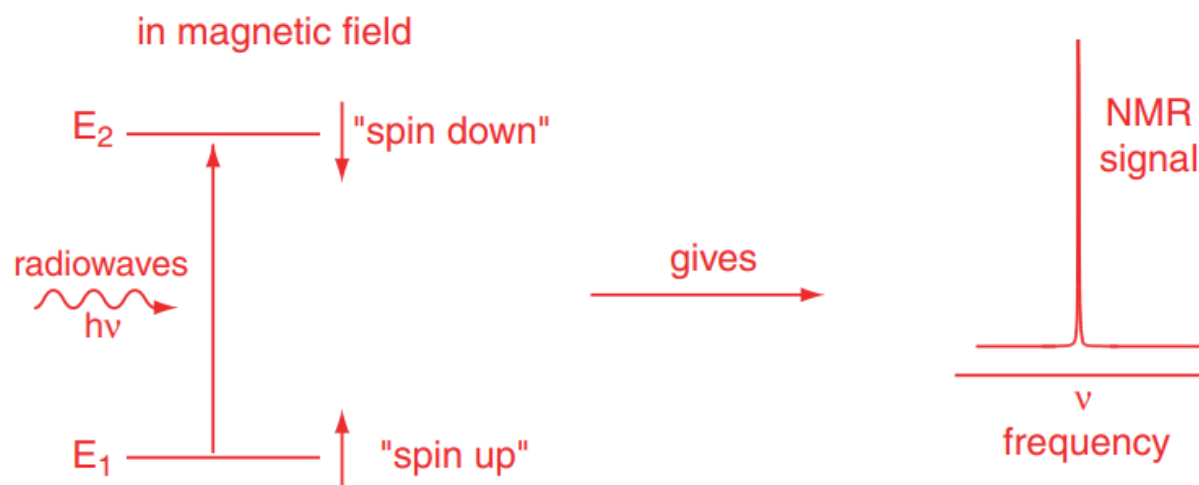
苏纪豪

Oct 13th 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。



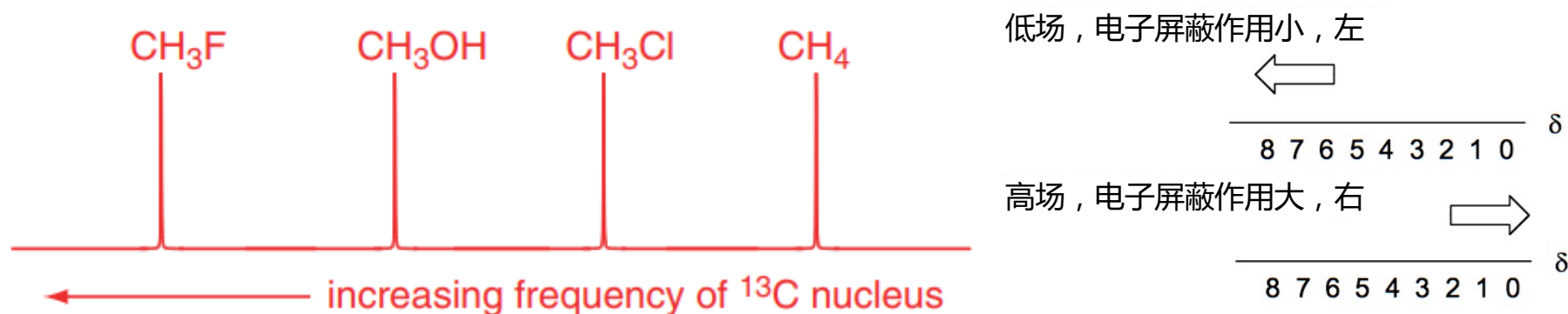
以类似的方式，某些(但不是所有)原子核也具有自旋，因此，原子核具有非常弱的磁场。当放置在一个强磁场中，在这个核自旋和外加磁场之间有一个相互作用，这产生了一组核自旋能级。适当频率的无线电波引起这些能级之间的跃迁，这就产生了核磁共振信号。



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：



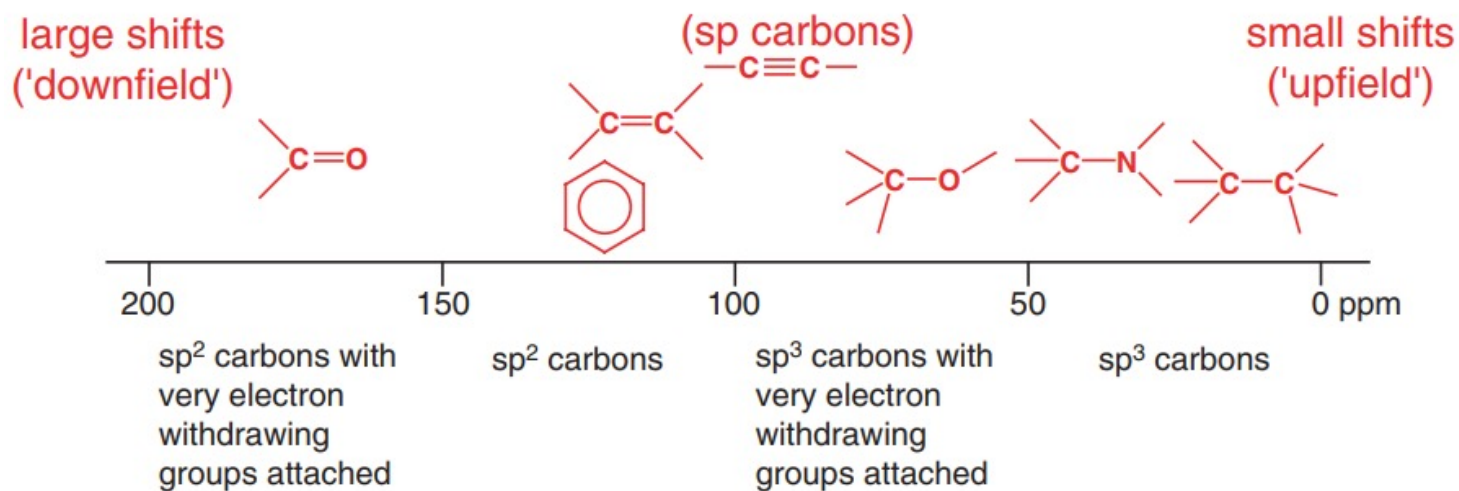
总体而言，越缺电子的原子核，化学位移越往低场移动，化学位移越大



不同官碳的化学位移范围

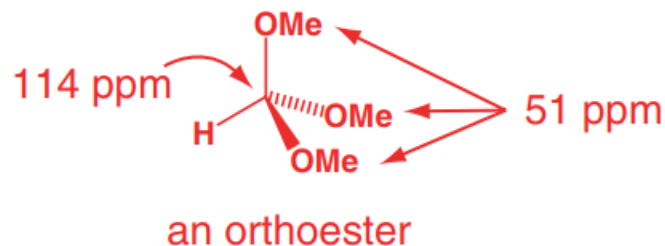
碳核磁共振谱通常从0到刚刚超过200ppm，因为大多数有机分子落在这个区域。

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

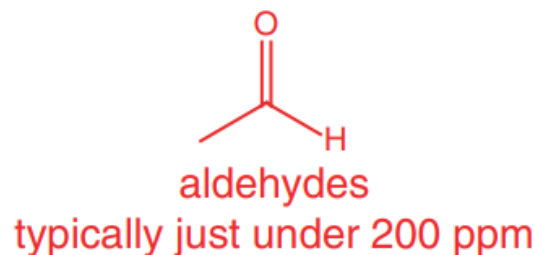
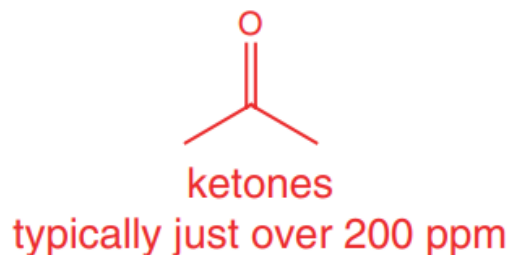




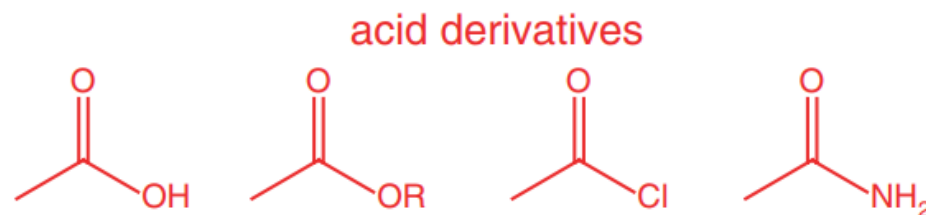
羰基区约150-200 ppm

虽然大多数羰基落在150- 200 ppm的区域，进一步细分该区域是有必要的：

① 大约200 ppm：



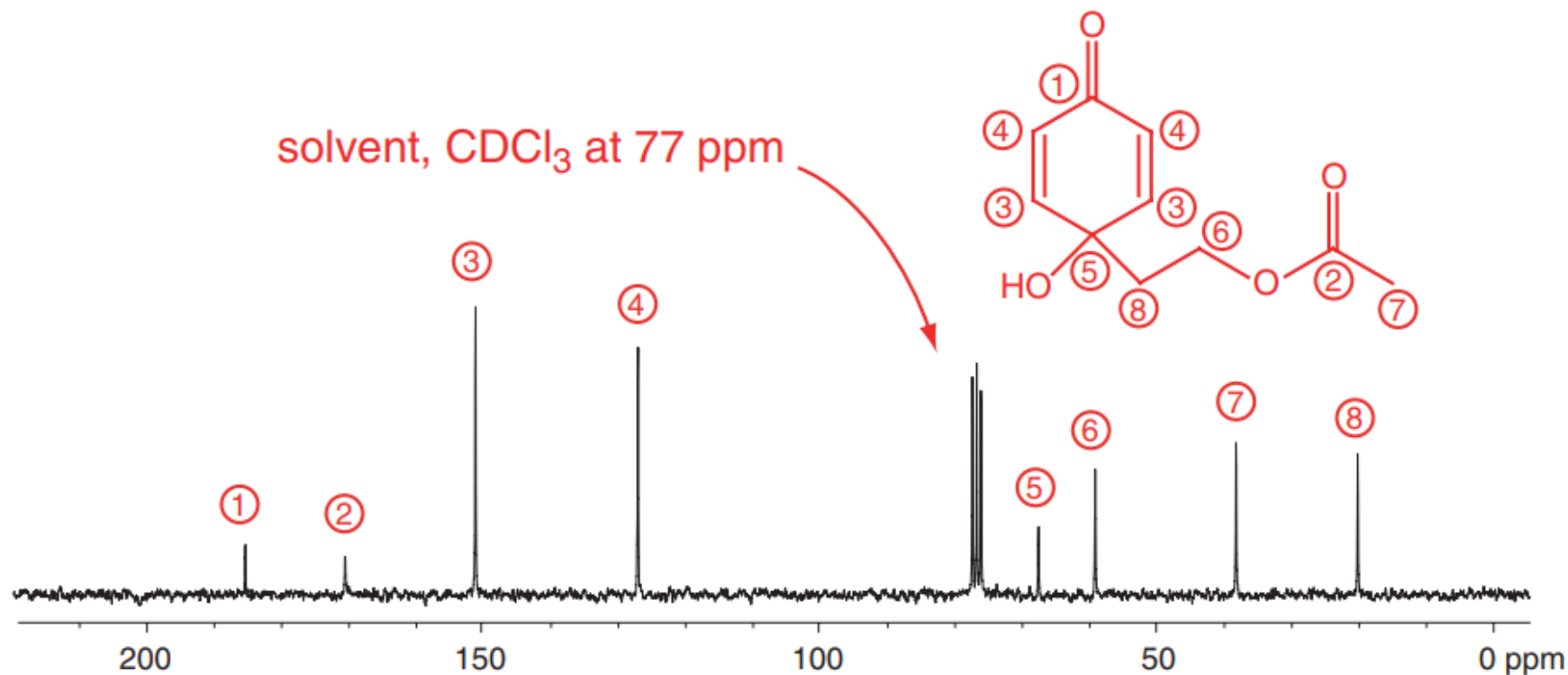
② 160-170 ppm：



值得注意的是，与酮类和醛类相比，酸类衍生物中的羰基的共振位移更小，即使它们带有更多的吸电子基团！这表明酸衍生物中的碳原子具有较强的屏蔽性，杂原子(即O, N, Cl)具有一定的供电子性，这个观点我们将在稍后的课程中再次讨论



例子



注意，来自四碳原子(即没有氢原子的原子)的共振线看起来比那些有质子的碳原子要小得多。这种效应是光谱记录方式的结果，我们不需要进一步考虑。这个特征可以用来帮助识别季碳，尽管微弱的信号也可能是由于杂质。

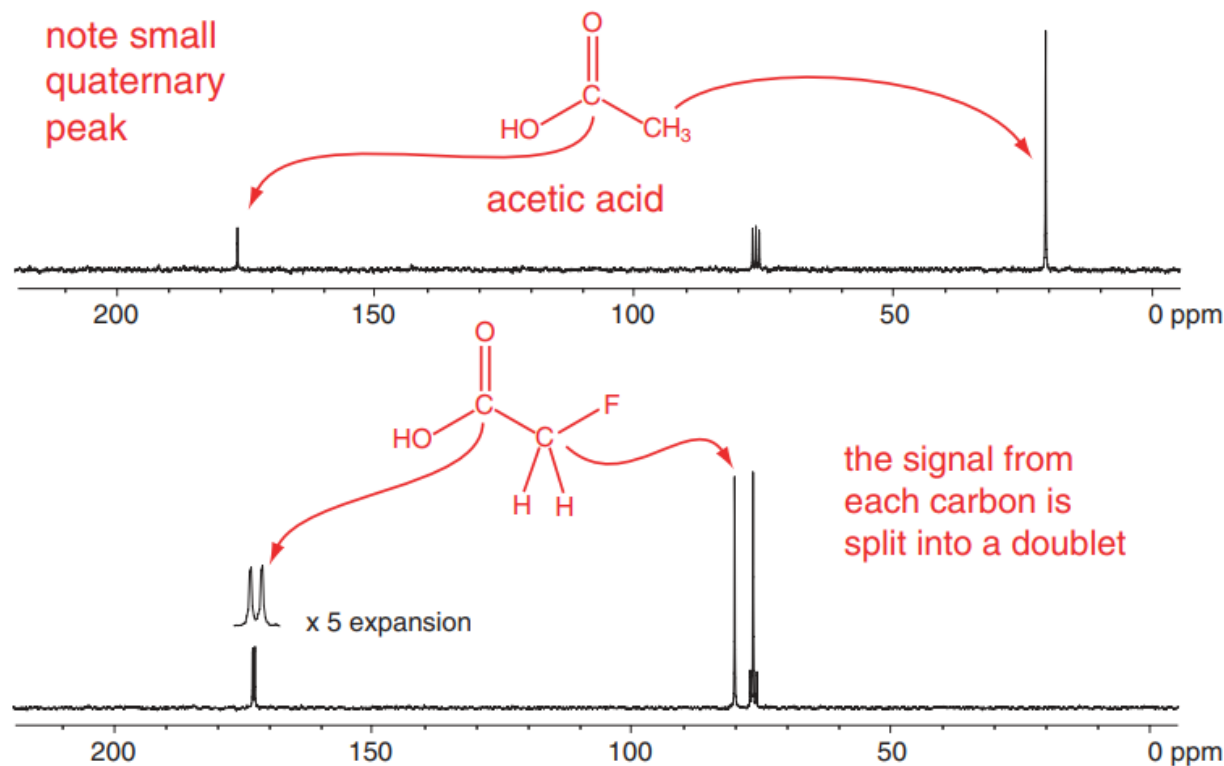


原子核之间的耦合

自旋为 1/2 的核之间的耦合

原子核共振的确切频率取决于它所处的磁场。我们已经看到原子核周围的电子密度会影响它所经历的局部磁场——附近原子核施加的磁场也是如此。

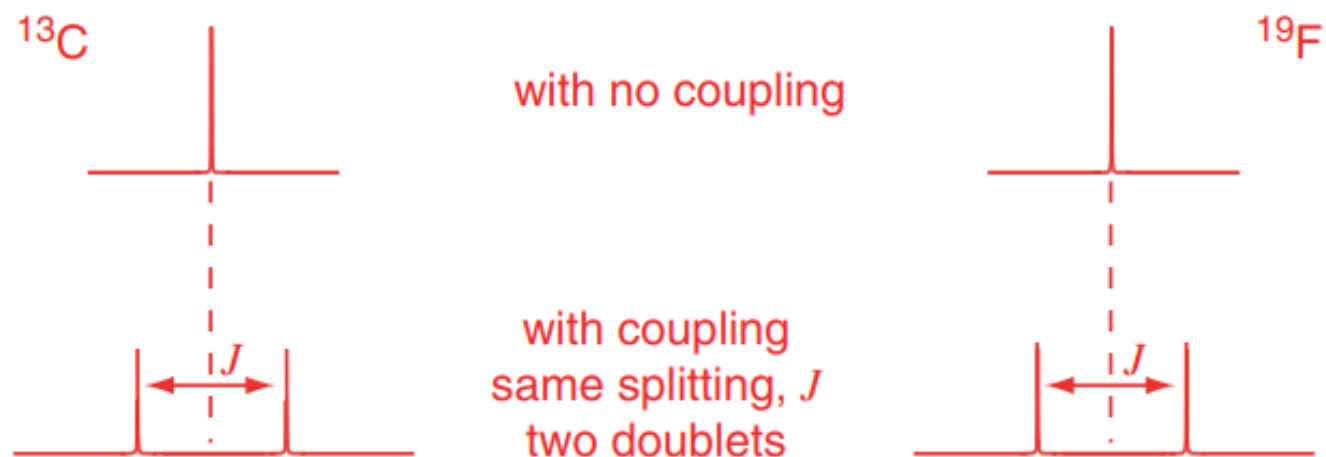
对比醋酸和氟乙酸的 ^{13}C 核磁共振谱：





相同核-峰的数目

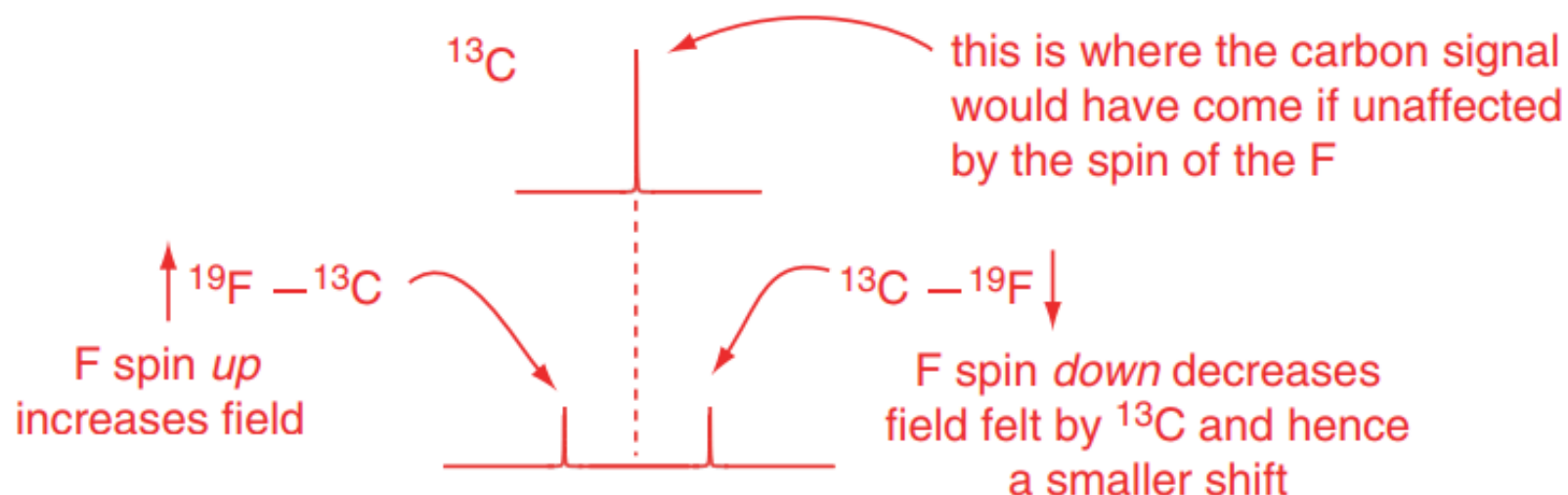
除了使 sp^3 碳原子共振到更高的ppm之外，氟原子对 ^{13}C 光谱还有另一个影响——以前每个碳原子共振都是单线，现在每个信号都分裂成一对线。每一对被称为**双重峰**。组成双重峰的两条线对称地放置在化学位移位置，它们的分离给出了耦合常数 J 的值，以Hz测量。描述为碳核和氟核相互耦合。





相同核-峰的数目

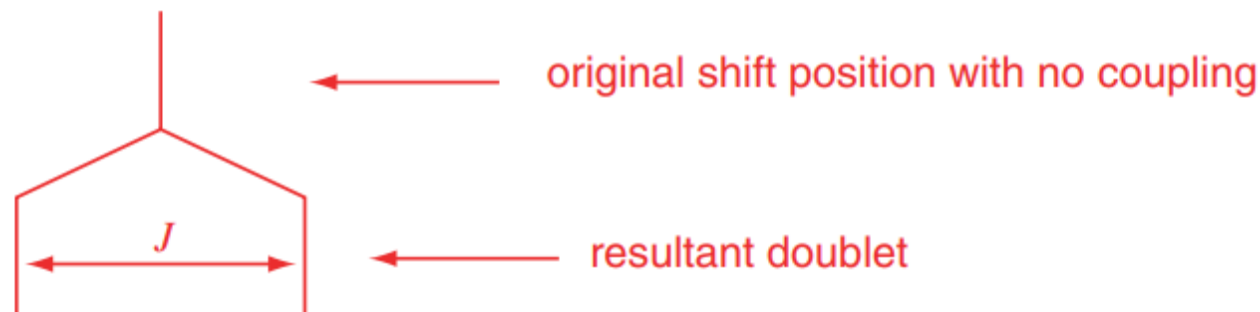
为了理解这种耦合，考虑 ^{13}C 核。除了外加磁场外， ^{13}C 原子核还由于氟原子的核自旋而经历额外的磁场。对 $I = 1/2$ 的 F，原子核可以处于两种自旋状态：向上或向下。那些自旋向上的氟核会增强碳核所经历的磁场，并将它们的频率移位到比它们不共振的频率略高的位置。





“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 $^2J_{C-F}$ 。



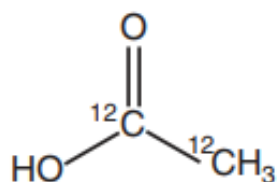
有时候“裂分”不可见

- C-H键耦合

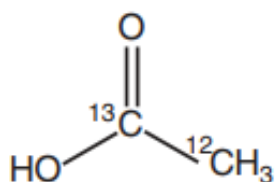
通常看不到碳氢耦合，因为 ^{13}C NMR光谱通常是质子解耦的(见后面)。

- C-C键耦合

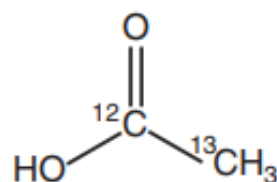
由于天然碳中 ^{13}C 的丰度较低，所以通常看不到C-C耦合。如果样品被人为富集 ^{13}C ，能看到耦合吗？



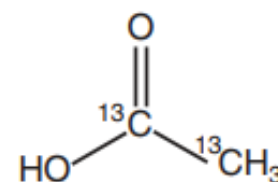
most molecules are like this and not NMR active



1% have a ^{13}C here. Gives 1 peak in spectrum at 177 ppm



another 1% have a ^{13}C here. Gives 1 peak in spectrum at 22 ppm



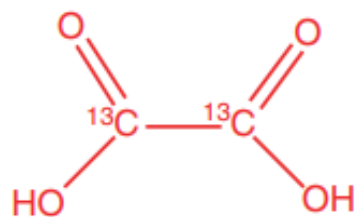
only 0.01% have 2 ^{13}C atoms next to each other. Each signal would be a doublet but is lost in the noise.



有时候“裂分”不可见

- 等价核

由于相同的原子核之间的耦合而产生的分裂是看不到的！等效自旋确实会相互作用，但这种耦合的影响永远不会被视为分裂。从各方面看，相等的原子核似乎并不相互耦合。

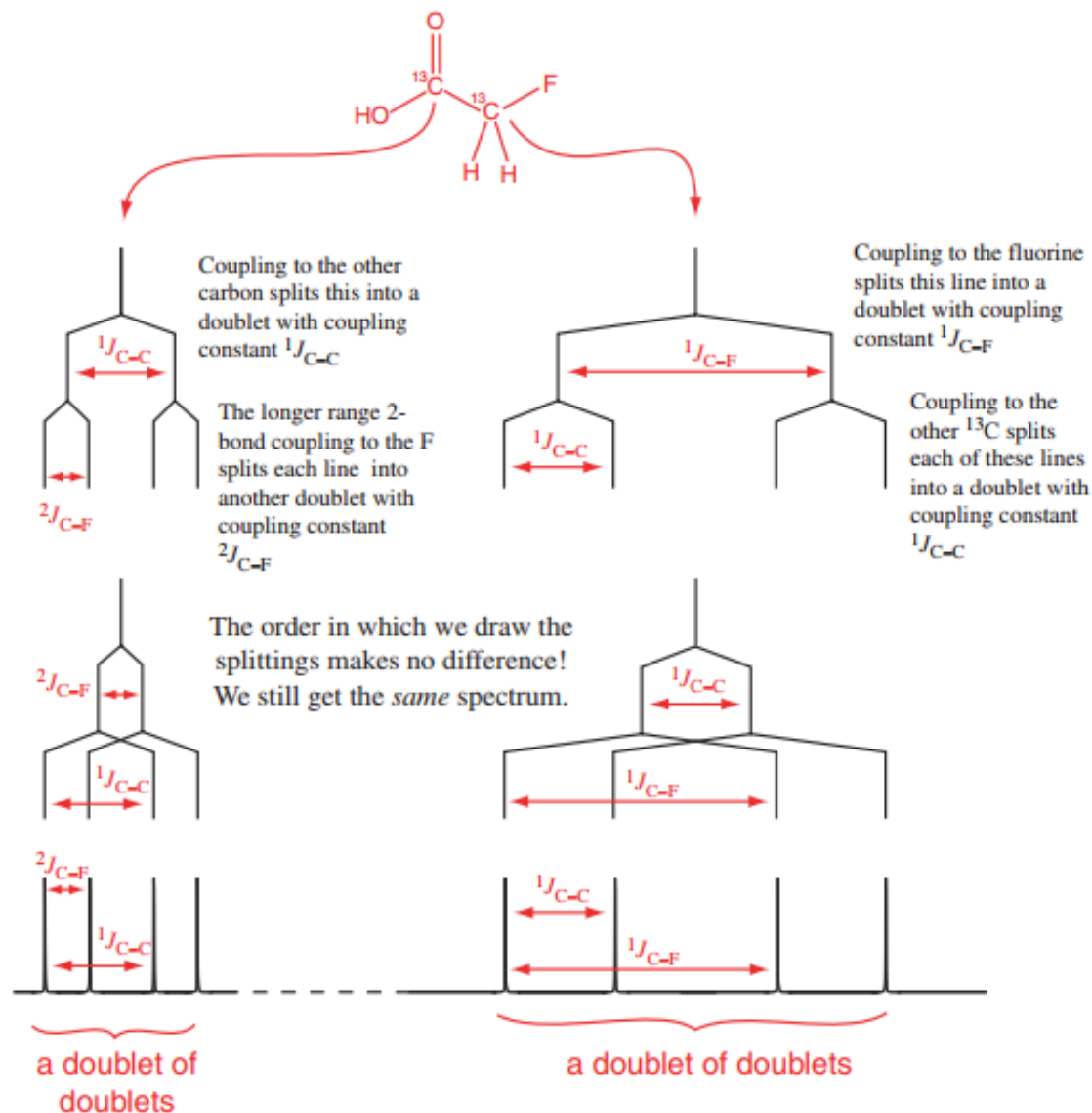


no splittings would be seen
in ^{13}C enriched oxalic acid
because the 2 carbon atoms
are equivalent



与一个以上的核耦合

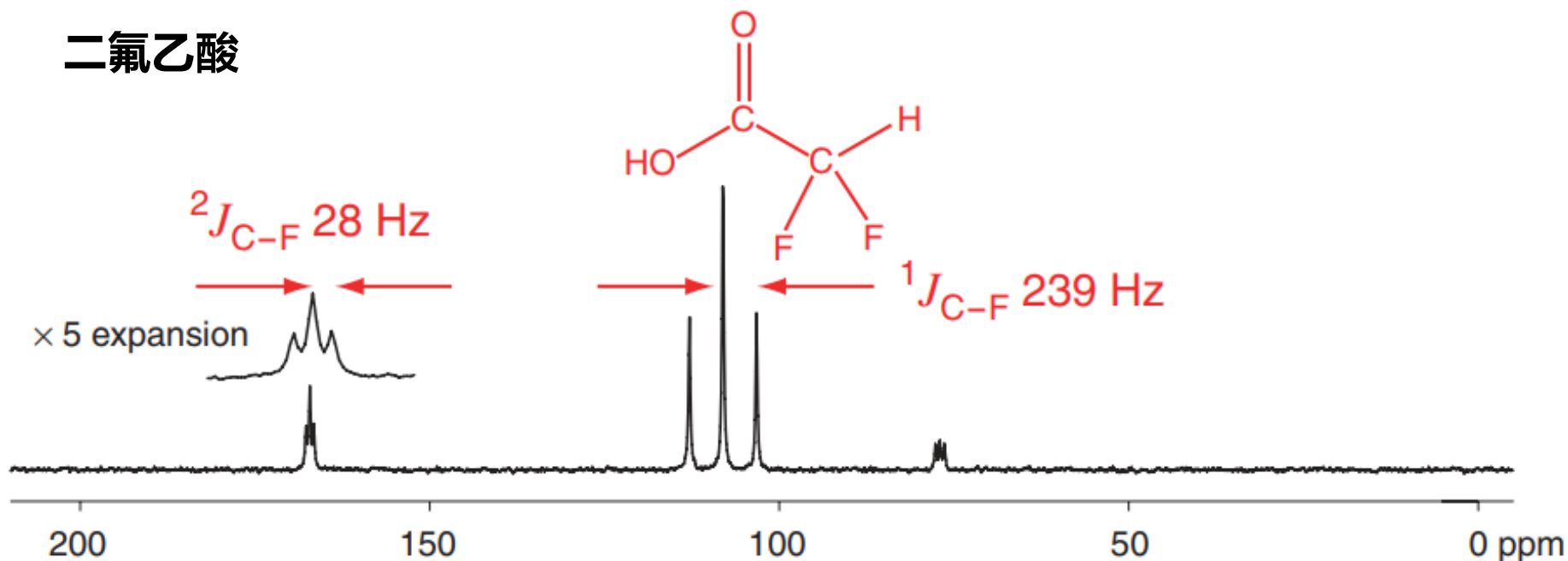
我们可以用树形图来预测 ^{13}C 标记的氟乙酸的 ^{13}C 核磁共振谱是什么样的：





与一个以上的核耦合

二氟乙酸



现在每个碳都以**三重峰**的形式出现。每个碳核都与两个等效的氟核偶联。这些旋转可以以四种方式排列：



与一个以上的核耦合

with both F spins
up, the ^{13}C has
the greatest shift



with one F up and
one F down, no
overall effect on
shift of carbon



since the F nuclei are
indistinguishable, these
two arrangements are
magnetically equivalent

with both F spins
down, the carbon
resonance is
shifted to a smaller
chemical shift

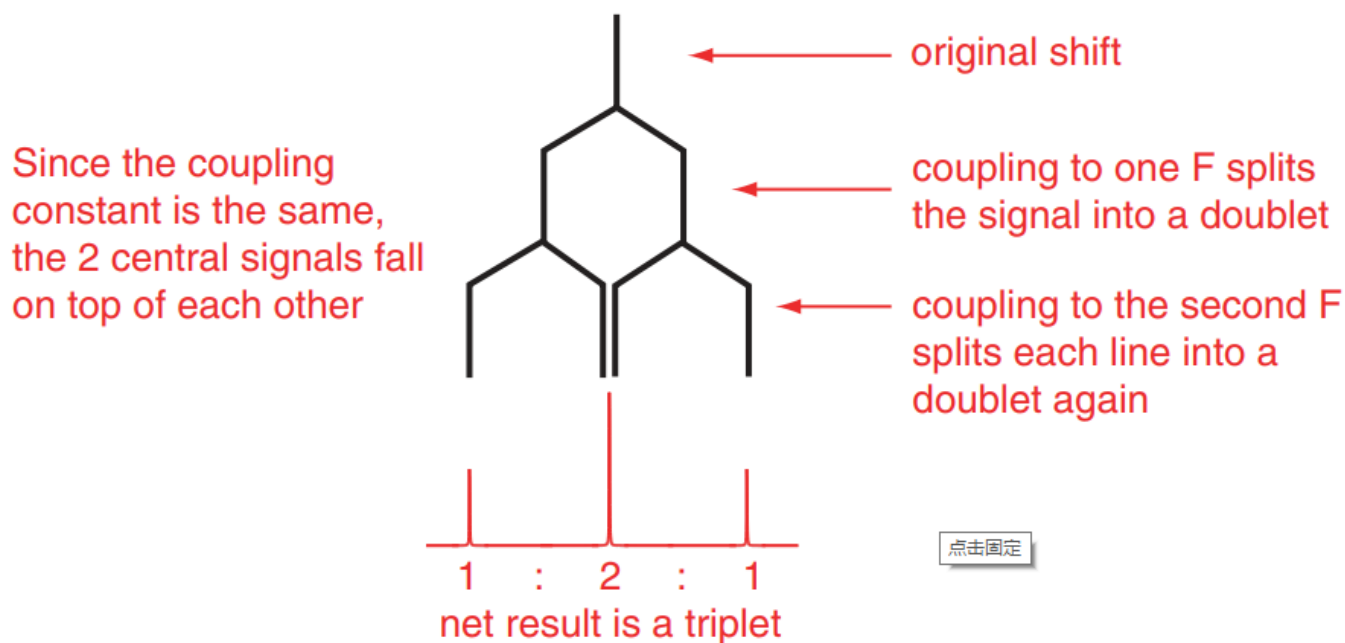


因此，我们期望在光谱中看到三条线，而且由于氟自旋一个向上一个向下的可能性是两个向上或两个向下的可能性的两倍，最终的结果是一个比例为1:2:1的三重峰



与一个以上的核耦合

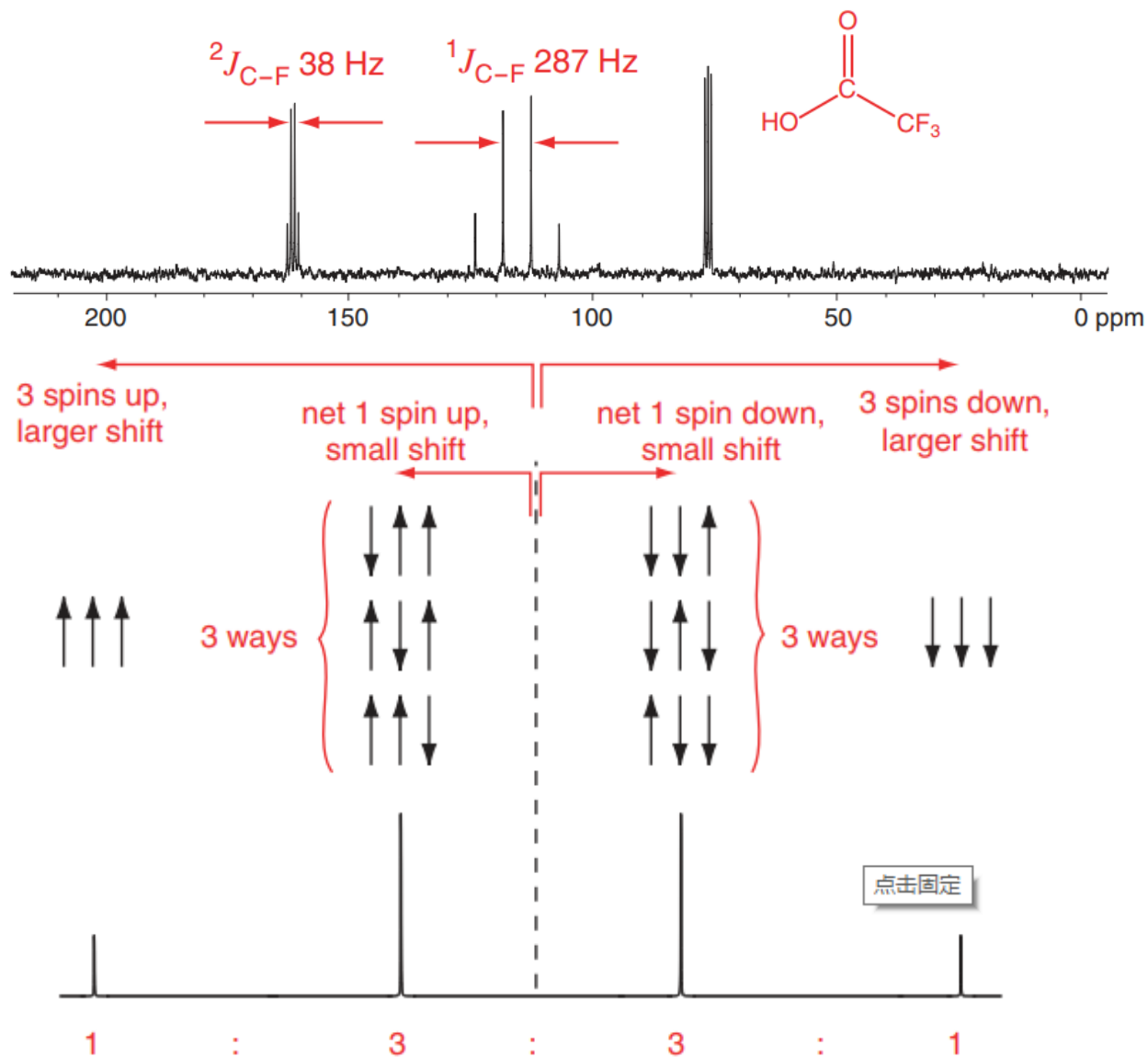
树形图表明，三重峰实际上只是双重峰中的双重峰的一种特殊情况由于两个氟原子的等效性，耦合常数是相同的，因此两个信号重叠，强度是原来的两倍。





与一个以上的核耦合

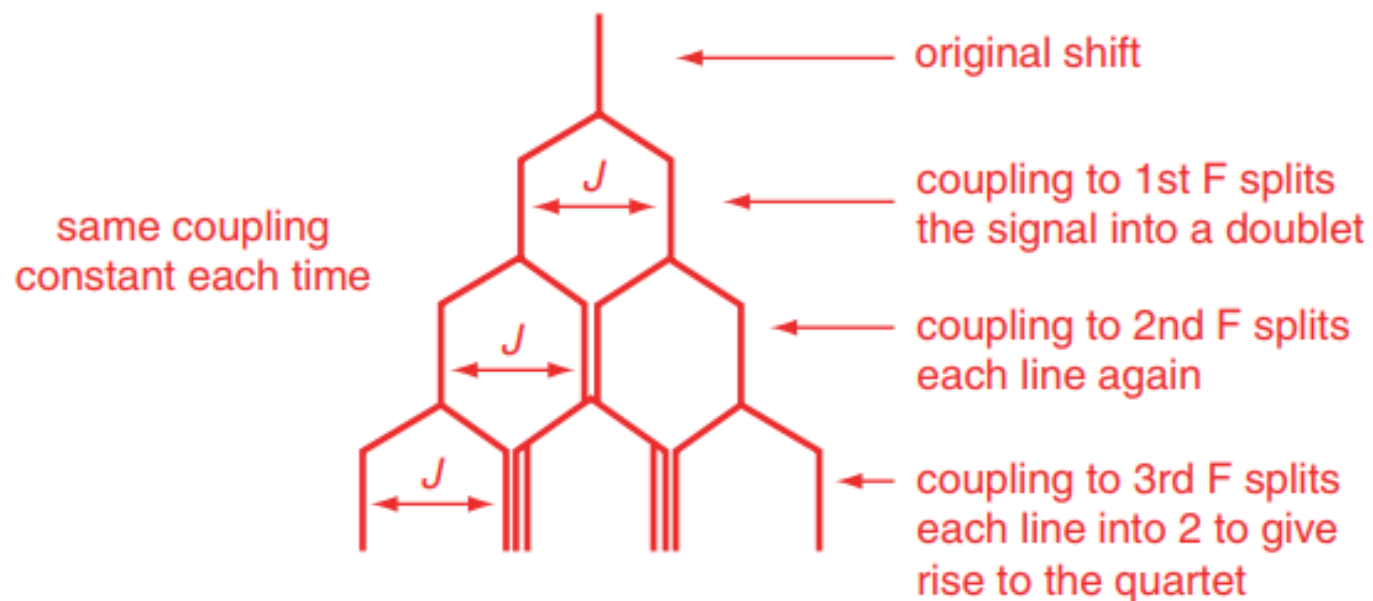
在三氟乙酸中，
每个碳共振出
现**四重峰**：





与一个以上的核耦合

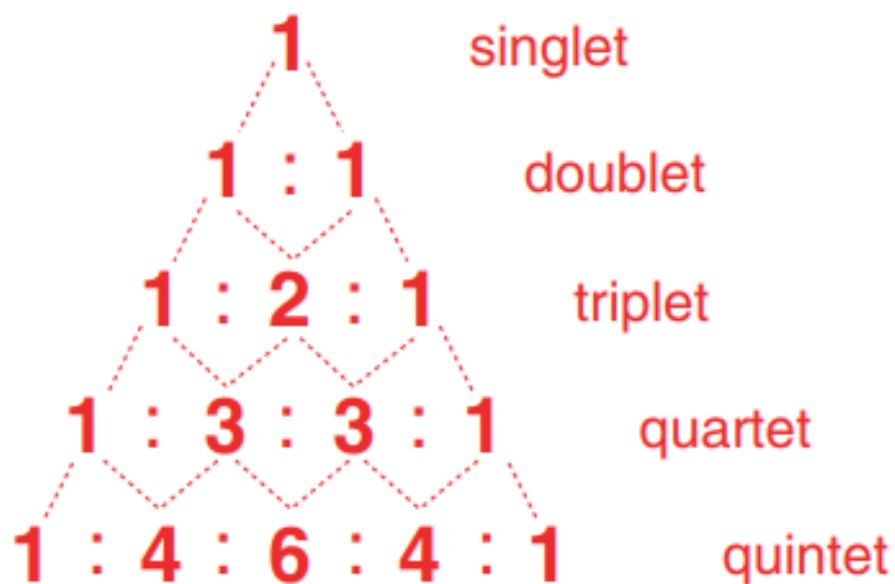
我们可以为四重峰构建一个树形图：





与一个以上的核耦合

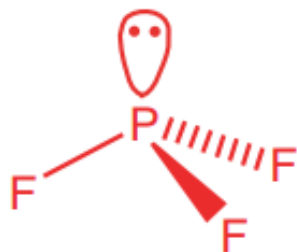
一般来说，当一个原子核与 n 个自旋为 I 的相等原子核耦合时，其共振信号分裂成 $(2nI + 1)$ 线。如果原子核与 n 个自旋为 $1/2$ 的当量核耦合，公式就变成了 $(n + 1)$ 。注意如何耦合自旋为 $1/2$ 的核，强度的比值可以用帕斯卡三角形来预测。





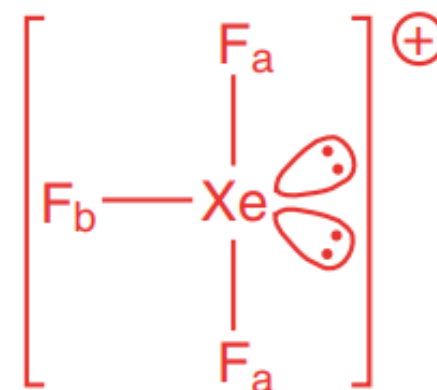
例：PF₃ vs XeF₃⁺

¹⁹F spin 1/2



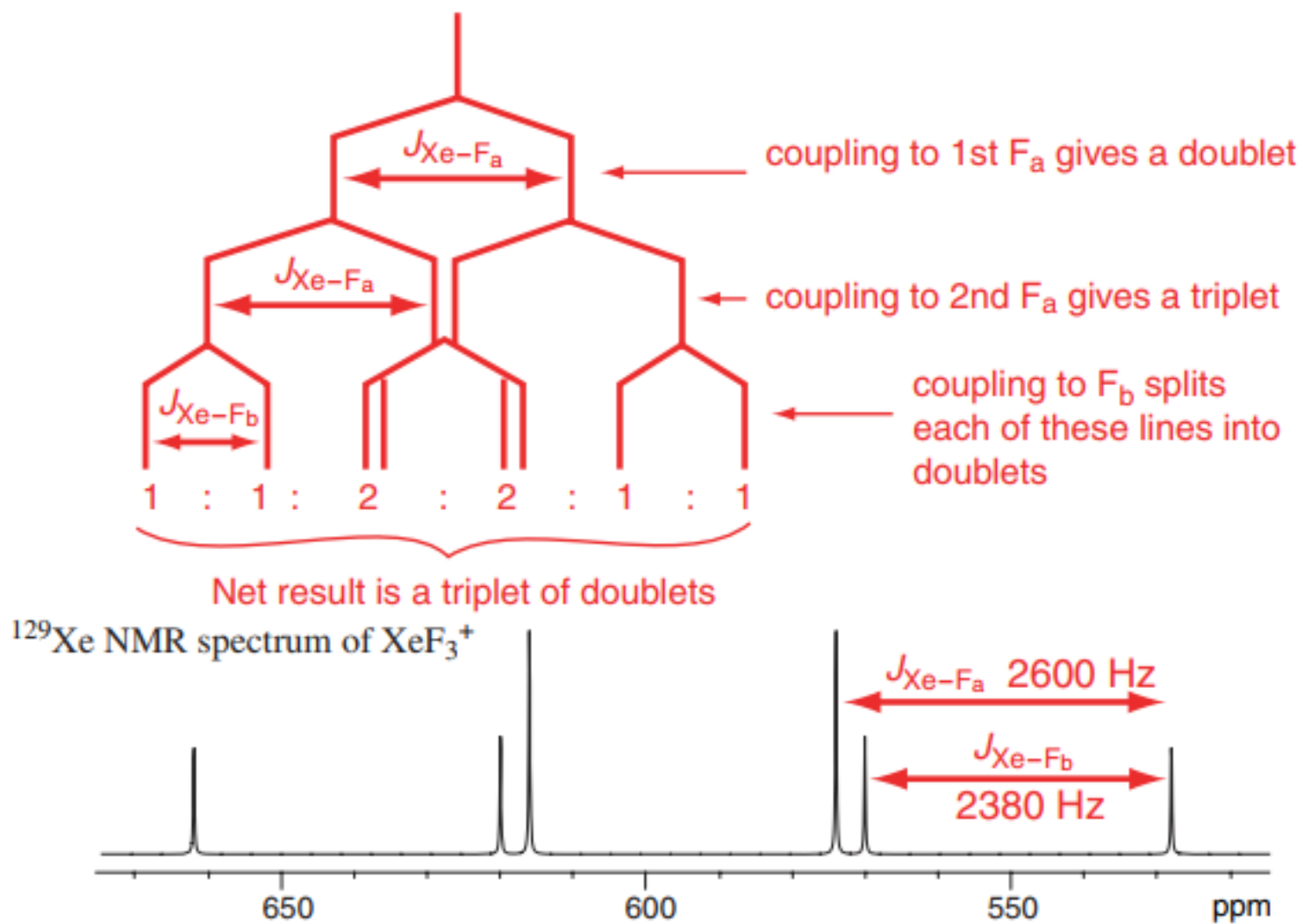
在³¹P谱中，P ‘看到’ 3个等效的 F，因此被分割成强度比1:3:3:1的四重峰

在PF₃的结构中，所有的氟原子都是等效的。XeF₃⁺的情况则不同，它有一个“T形”。三个氟原子不再是等价的；标记的两个 F_a 是等价的，但 F_b 是不同的。这意味着在 ¹⁹F 光谱中，由于氟原子会产生两个信号，一个是 F_a 共振，一个是 F_b 共振（然后通过与 ¹²⁹Xe 耦合进一步分裂）。已记录了该化合物的 ¹²⁹Xe NMR 谱（¹²⁹Xe, *I* = 1/2）。氙与两个等效的 F 耦合以产生三重态，比率为 1 : 2 : 1，但随后这些线中的每一条都通过耦合到 F_b 进一步分裂为双峰。最终结果被描述为双峰的重三重峰。这最好使用树形图来显示：





例：PF₃ vs XeF₃⁺

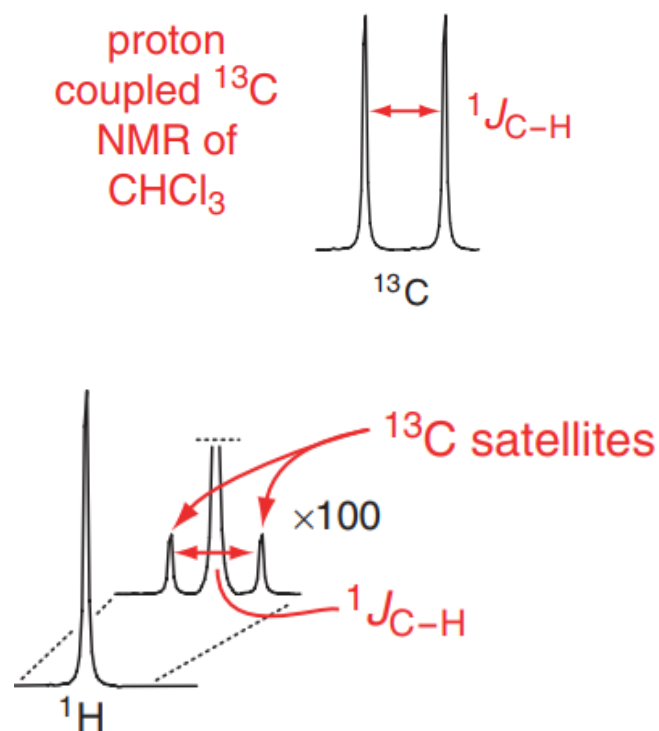




自然丰度对NMR的影响

与 ^1H (自然丰度几乎100%)相比, ^{13}C 的低丰度(1.1%)意味着需要更多的样品来记录 ^{13}C NMR。我们之前已经看到 ^{13}C 的低自然丰度意味着在 ^{13}C NMR光谱中没有观察到C-C耦合。进一步的结果是, 在质子核磁共振中没有观察到与碳的耦合。

观察 CHCl_3 的核磁共振谱。当记录 ^{13}C NMR时, 每个 ^{13}C 都与一个自旋1/2的质子相连, 所以除非我们应用宽带质子解耦(见下文), 否则与质子耦合将意味着 ^{13}C 信号将以双重峰出现。相反, 在记录氯仿的 ^1H NMR谱时, 样品中的大多数质子都附着在零自旋的 ^{12}C 上, 因此没有观察到偶联。然而, 样本中1%的质子与 ^{13}C 相连, 这意味着, 如果我们仔细观察基线, 我们可能会看到微小的部分, 它看起来像一个双重峰。

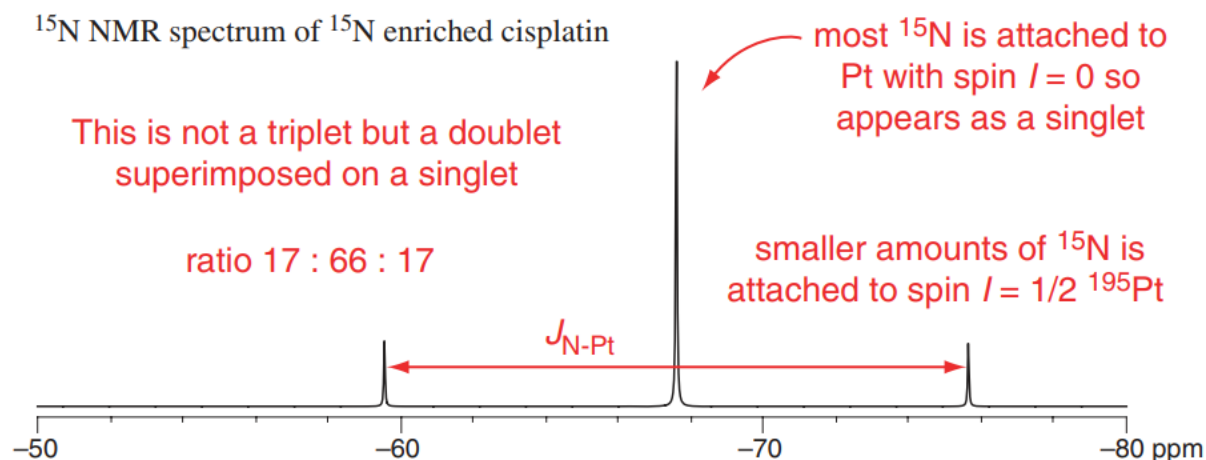
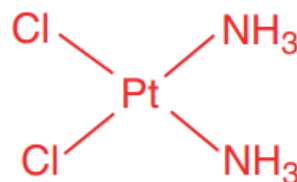




自然丰度对NMR的影响

通常 ^{13}C 的峰在 ^1H 谱的背景噪声中消失，但有些其他元素的同位素峰却更突出，因为它们的存在自然丰度更高。其中一个例子是金属铂，铂有六种天然存在的同位素，除一种外，其余都自旋 $I = 0$ 。例外是 ^{195}Pt ，其丰度为34%， $I = 1/2$ 。

顺铂是最早成功用于化疗的药物之一，被称为“顺氯氨铂”

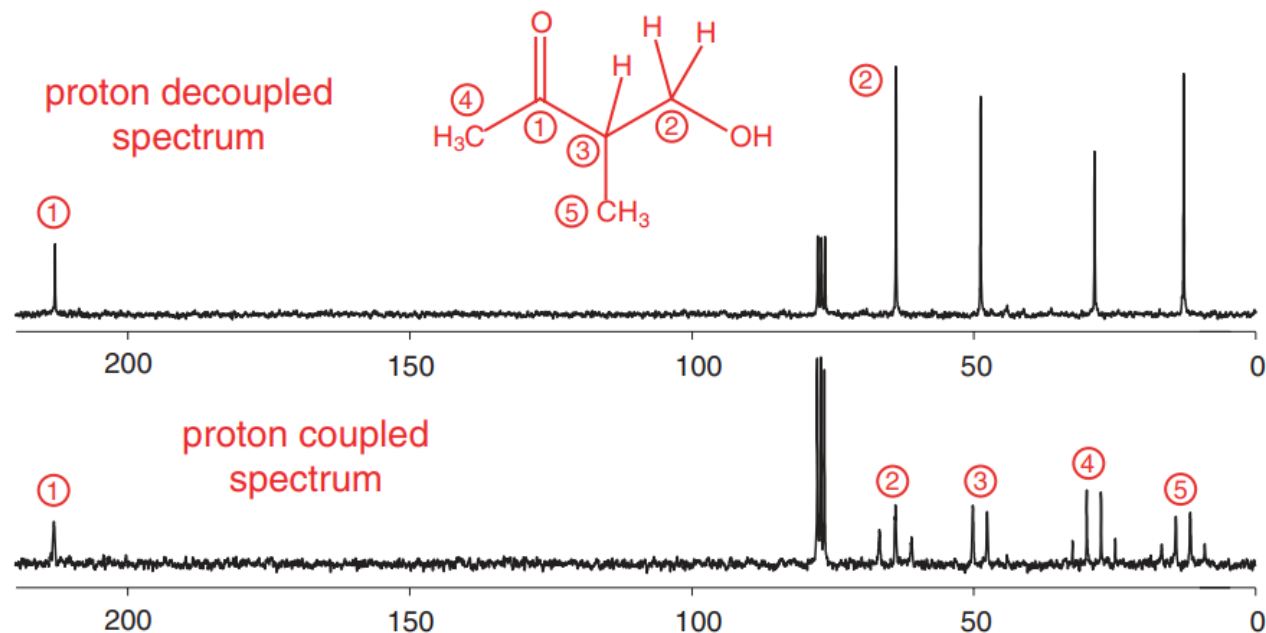


大多数氮核与自旋为零的铂同位素相连，因此以单线态共振。然而，三分之一的顺铂分子含有 ^{195}Pt ，它将氮共振分裂成双重态——我们观察到的是叠加在单态上的双重峰。



去耦

右侧是3-甲基-4-羟基丁烷-2-酮的质子解耦和质子偶联谱：

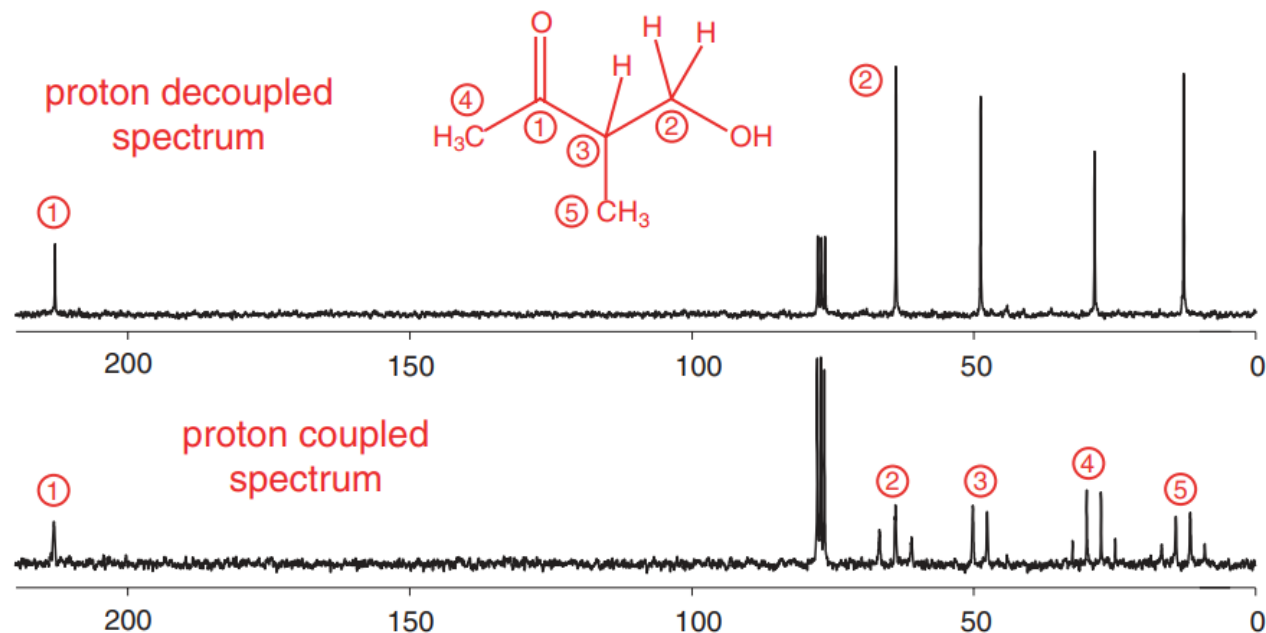


常见的 ^{13}C NMR以不会出现与质子耦合的方式记录——这种谱被称为质子去耦，在记录 ^{13}C NMR的同时，质子受到的辐射会导致它们的核自旋在“向上”和“向下”自旋状态之间快速移动。如果这种情况发生得足够快，则到 ^{13}C 的耦合平均为零，并且所有的裂分都会消失。这个过程称为广谱质子去耦。“广谱”是指我们在一定频率范围内进行辐射，以便所有质子在不同的自旋态之间快速相互转换



去耦

右侧是3-甲基-4-羟基丁烷-2-酮的质子解耦和质子偶联谱：

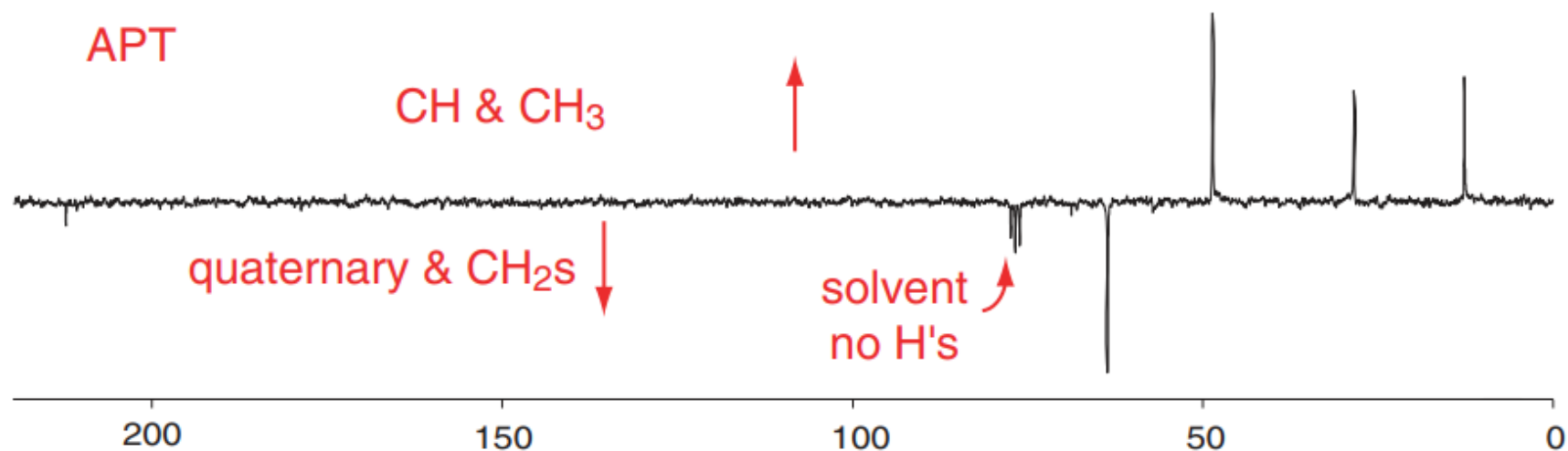


质子耦合光谱比解耦光谱为我们提供了更多信息，因为很容易看出碳是 CH_3 、 CH_2 、 CH 还是四元，因为它们分别显示为四重峰、三重峰、双峰或单峰。然而，有几个缺点：信号强度要弱得多（比较溶剂峰的相对大小），这意味着一些信号很容易在背景噪音中丢失；在大多数化合物中，多重峰会重叠，很难说哪些峰作为多重峰的一部分聚集在一起，哪些是由于不同的碳核。选择这个特定示例是因为所有信号都很好地分离。



附着质子测试核磁共振 (Attached Proton Test)

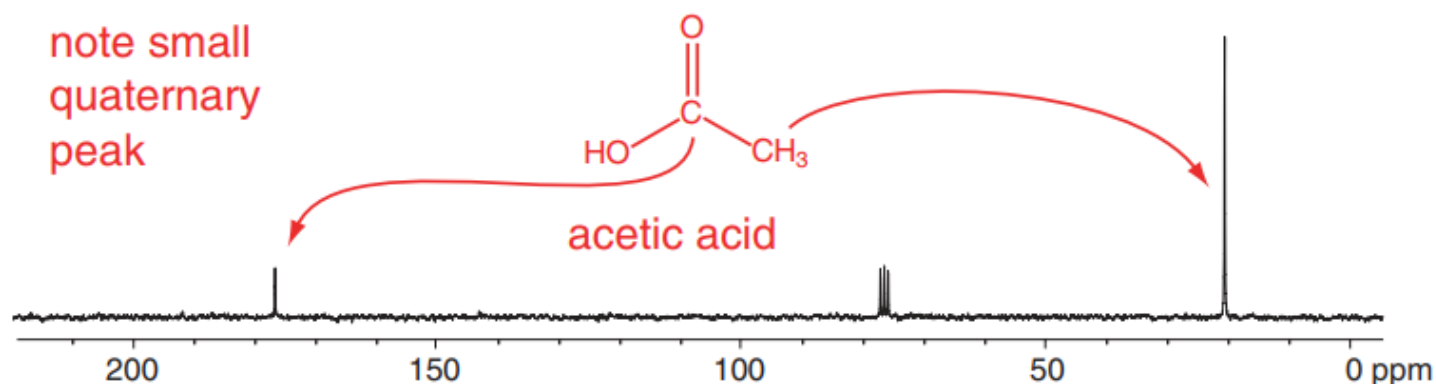
有一种方法可以两全其美——在核磁共振波谱仪上运行一项名为“附着质子测试”(APT)的实验。这是如何工作的,我们不必关心,但结果是:带有偶数个质子(0或2)的碳原子的峰指向一个方向(与氘化溶剂的方式相同);而带有奇数个质子的碳原子(质子数1或3)的峰指向另一个方向。





与氘的耦合 ($I = 1$)

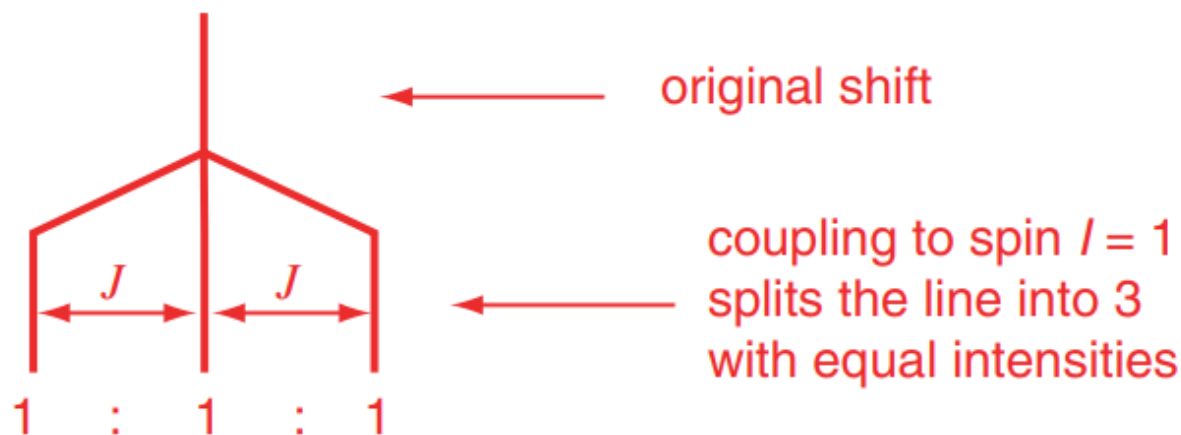
许多原子核的自旋大于 $1/2$ 并且原则上这些原子核应该显示出与原子核的耦合，例如 ^{13}C 。然而，在大多数情况下，这根本没有被观察到，这是因为自旋状态由于称为弛豫的过程而迅速相互转换。该过程对于所有自旋的原子核来说是常见的，但对于大多数自旋大于 $1/2$ 的原子核来说，这个过程非常迅速。由此产生的自旋状态的快速相互转换导致与该原子核的所有耦合平均为零，就像我们在宽带去耦中故意辐射质子的情况一样。然而，有几个自旋大于 $1/2$ 的原子核的例子，它们确实弛豫得足够慢，以至于可以看到耦合。一个常见的例子是氘。





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。

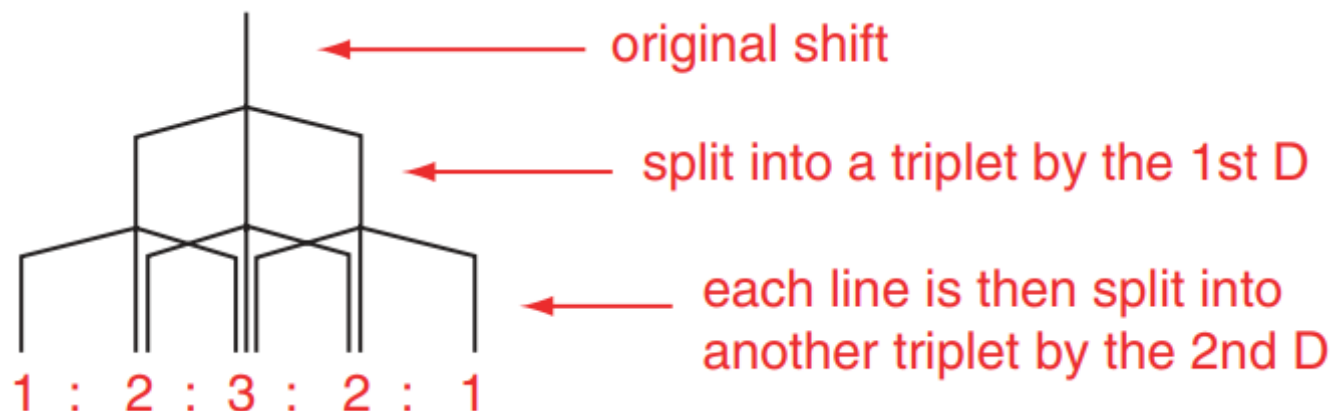


请注意，在光谱中没有观察到与氯原子核的耦合，即使天然存在的同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的自旋 $I = 3/2$ 。氯核自旋态弛豫得太快，以至于无法看到任何耦合。



与氘的耦合 ($I = 1$)

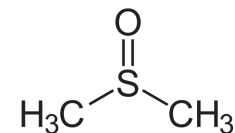
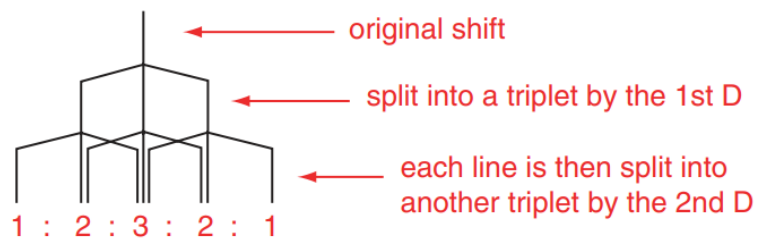
氘代二氯甲烷以五重峰形式出现，比例为1:2:3:2:1；化学位移54 ppm。



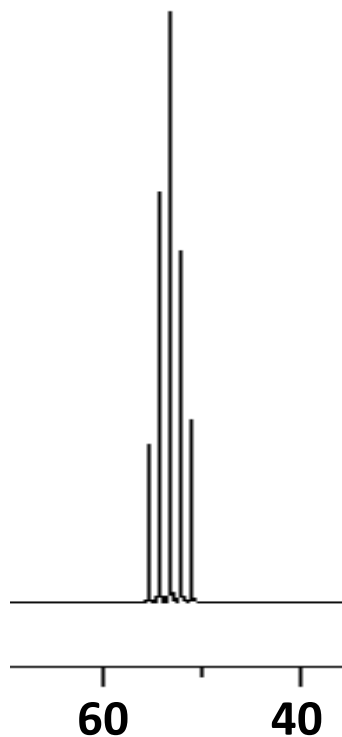
信号通过耦合到自旋 I 的 n 个等效核而分裂成的线数由公式 $(2nI + 1)$ 给出。我们不能再使用简单的帕斯卡三角形来计算线条的强度——最好通过构建树形图来得到。



与氘的耦合 ($^1J_{C-D}$)

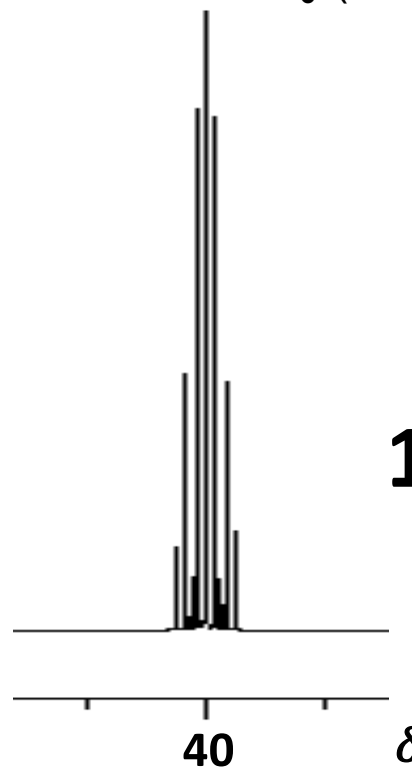


dichloromethane- d_2 (CD_2Cl_2)



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