

核磁与综合试题

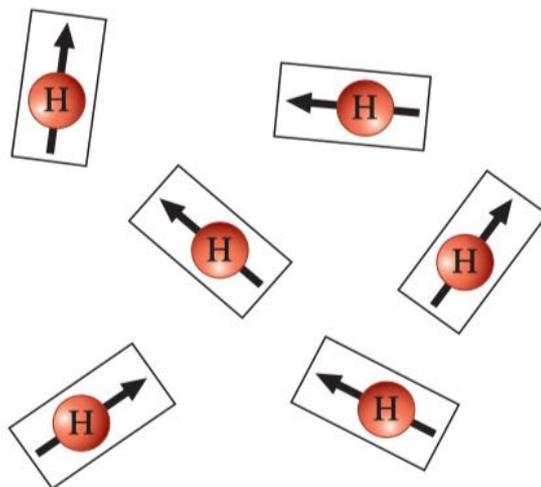
APR 23



一名专家正在调试北美 PNNL 实验室的 850 MHz 核磁仪器，这是世界上场强最高的核磁共振仪器之一

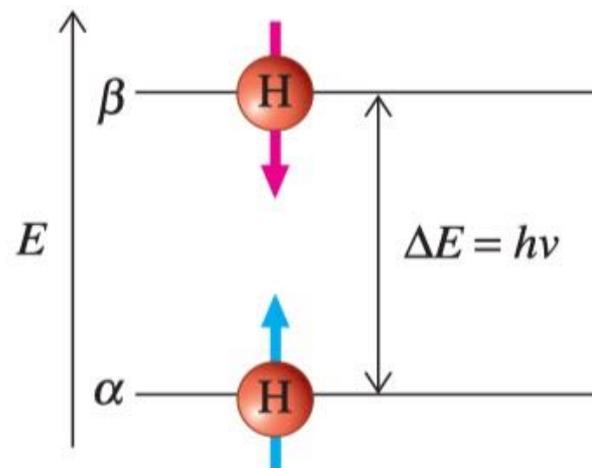
核磁共振

- 核磁共振光谱是一种低能辐射，在无线电波的范围
- 原子核可以看作是在绕一根轴旋转的，这使得其具有核自旋
- 同电子自旋一样，『旋转』只是为了描述其具有的角动量
- 没有外加磁场的时候，氢原子的自旋取向杂乱无章



核磁共振

- 当施加外界磁场 H_0 后，有两种可能性：
 - 氢原子的自旋方向顺着磁场，记为 α ，能量更有利
 - 氢原子的自旋方向与磁场相反，记为 β ，能量更不利
-
- 两种不同的状态的能量差为 ΔE



核磁共振

- 当外界用 $h\nu = \Delta E$ 的光照射这些氢原子，就会发生共振
- 共振会让低能量的 α 被翻转到高能量的 β 态
- 增加磁场强度会 H_0 增加两种态的能量差，使得翻转更困难
- 能量差与磁场强度成正比： $\Delta E \propto H_0$
- 对于特定的原子， $\Delta E = \varepsilon H_0$ ，其中 ε 是比例系数

核磁共振

- 我们习惯用频率来表示能量差，在强度为 7.05 T 的磁场下，氢原子的共振频率为 300 MHz
- 核磁仪器的磁场强度也用该磁场强度下的氢原子共振频率表示
- T 是很大的值，地磁场最强的地方约为 0.00007 T
- 并不是所有的核都能发生共振，只有质子数和中子数不全为偶数的核才能产生 NMR
- 实验室常见的 NMR： ^1H ^{13}C ^{19}F ^{31}P

核磁共振

- 现在我们对化合物 CH_2Cl_2 进行测量，考虑到 ^{13}C 和 ^2D 的丰度太少，与 ^1H 以及 $^{35/37}\text{Cl}$ 相比，信号强度可以忽略
- 在 7.05 T 的磁场下，仪器对 0-300 MHz 的共振频率进行扫描，得到的结果如下



核磁共振

- 而对化合物 CHCl_3 进行测量，得到的结果如下：



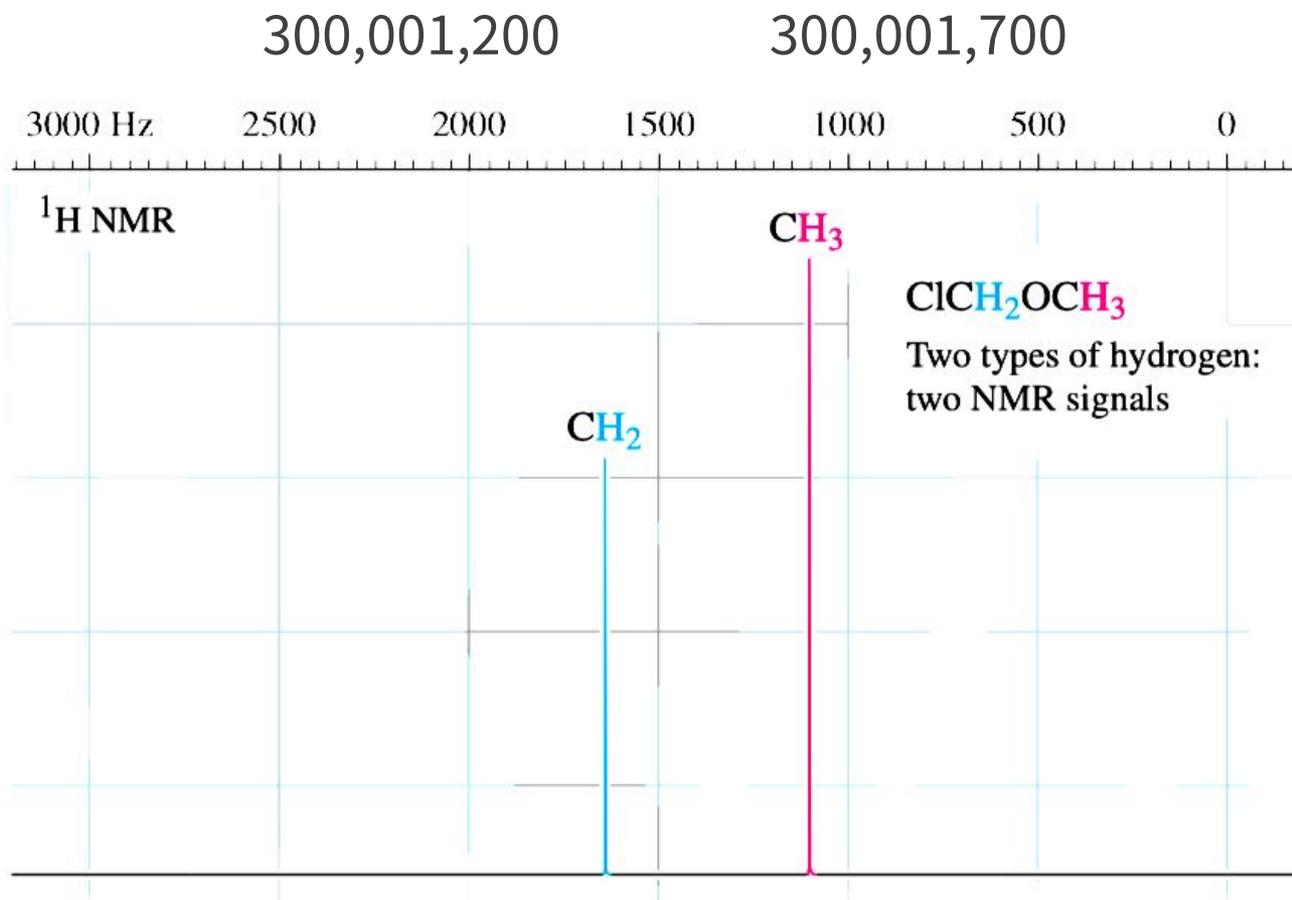
核磁共振

- 两个谱图尽管看起来一样，但如果将 300 MHz 附近频率进一步放大
- 会发现两个化合物的频率，会有微小区别，大约在几百 Hz 的数量级

- 能区分如此小的区别技术称为高分辨率核磁谱，其能区分不同分子，以及相同分子中不同原子的信号，成为了有机化学家最有力的工具

核磁共振

- 在强度为 7.05 T 的磁场下，氯甲基甲基醚的 ^1H 共振频率为：



核磁共振

- 在强度为 7.05 T 的磁场下，氯甲基甲基醚的 ^1H 共振频率为：
300,001,200 300,001,700 (Hz)
- 而在强度为 7.12 T (+1%) 的磁场下， ^1H 共振频率变成了
303,001,212 303,001,717 (Hz)
- 共振频率与磁场强度有关，我们很难让机器的磁场强度一直不变
- 不同机器的磁场强度可能有几倍的差异

核磁共振

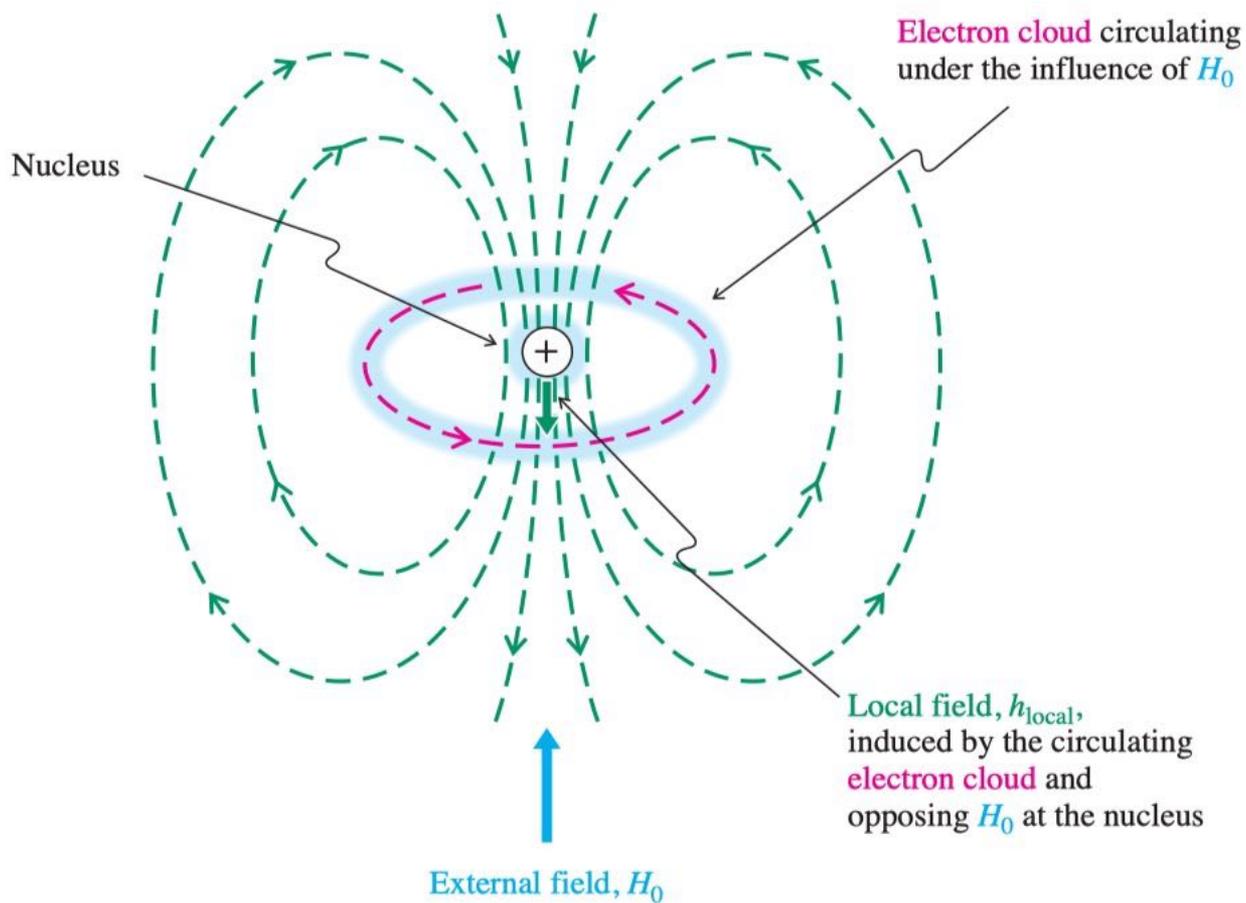
- 最好的办法，是使用某个物质在该条件（磁场强度）下的共振频率作为参考，我们只记录其他谱图与之的相对差异
- 参考选用的是四甲基硅烷
- 在强度为 7.05 T 的磁场下，氯甲基甲基醚的 ¹H 共振频率为：
300,001,200 300,001,700 (Hz)
- 四甲基硅烷的共振频率为 300,000,000 Hz，氯甲基甲基醚的结果被记录为 4.00 ppm 以及 5.67 ppm
- 它们被称为化学位移 δ

核磁共振

- 不同氢原子具有不同共振频率的原因
- 有机分子含有共价键合的氢核，氢被轨道所包围，轨道的电子密度随键的极性、所连接原子的杂化以及 EWG/EDG 而变化
- 氢原子被电子包围并暴露在强度 H_0 的磁场中
- 电子会以某种方式移动产生一个与 H_0 相反的小局部磁场 h ，导致总场强降低
- 增加 H 周围电子产生屏蔽效应，减少电子产生去屏蔽效应

核磁共振

- 不同氢原子具有不同共振频率的原因



核磁共振

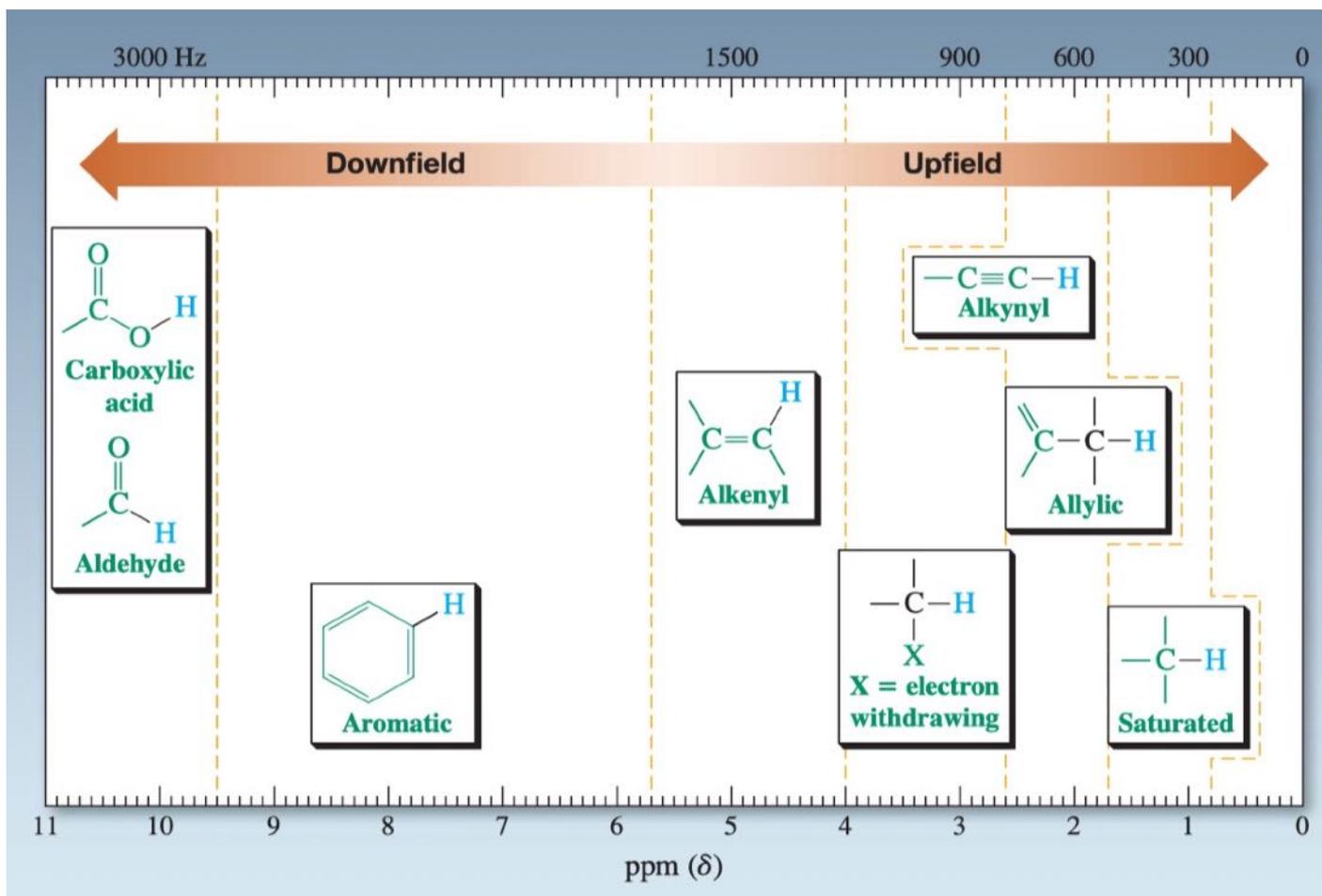
- 屏蔽导致共振频率减少，而去屏蔽导致共振频率增加
- 相比于四甲基硅烷中的 H，氯甲基甲基醚分子中大电负性原子减少了 H 周围的电子云，导致去屏蔽
- 因此氯甲基甲基醚的共振频率大于四甲基硅烷的 H 共振频率

核磁共振

- 在过去，化学位移也用 τ 来表示， $\tau + \delta = 10$
 - 氯甲基甲基醚 δ : 4.00 ppm 5.67 ppm
 - 氯甲基甲基醚 τ : 6.00 ppm 4.33 ppm
- 因为过去是通过改变磁场强度，而不是改变光的频率来测量的
- 因此，屏蔽导致 τ 减小，使信号移向低场
- 去屏蔽导致 τ 增加，使信号移向高场

核磁共振

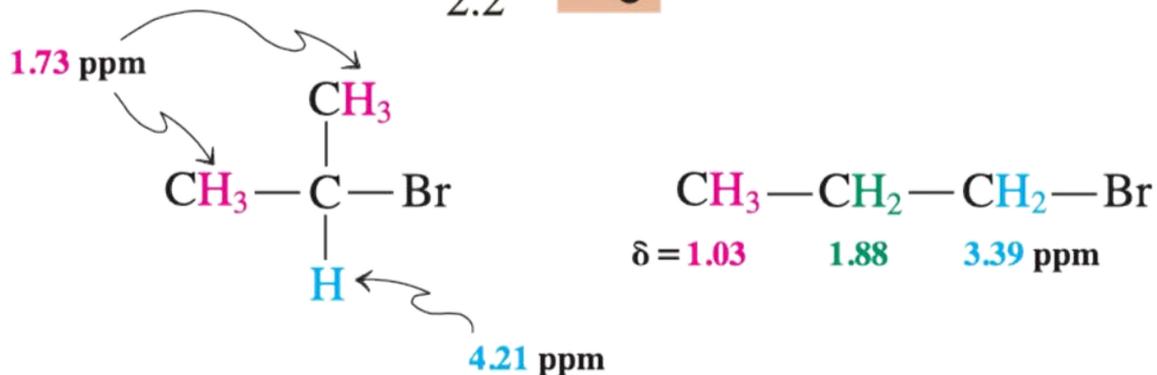
■ NMR 信号大致范围



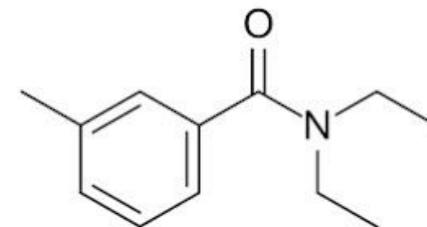
核磁共振

- 基团对 NMR 的影响：电负性越大，化学位移越大

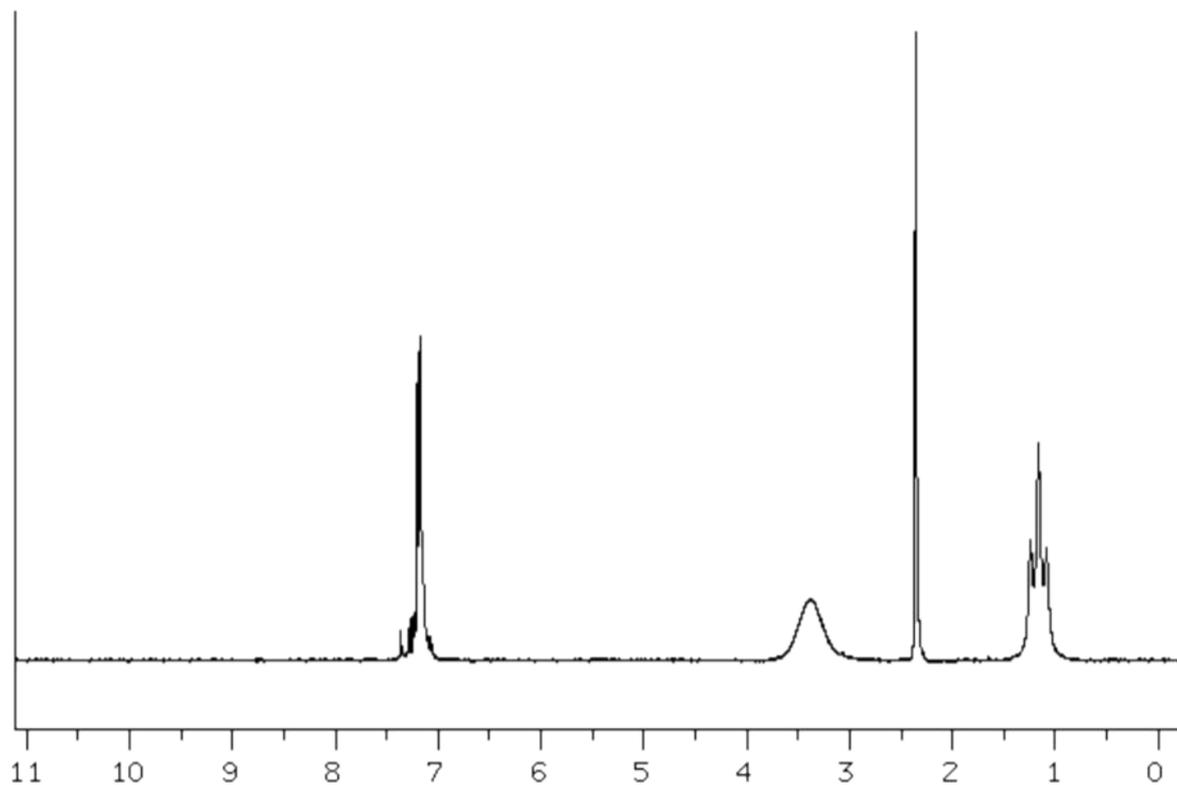
CH_3X	Electronegativity of X (from Table 1-2)	Chemical shift δ (ppm) of CH_3 group
CH_3F	4.0	4.26
CH_3OH	3.4	3.40
CH_3Cl	3.2	3.05
CH_3Br	3.0	2.68
CH_3I	2.7	2.16
CH_3H	2.2	0.23



核磁共振

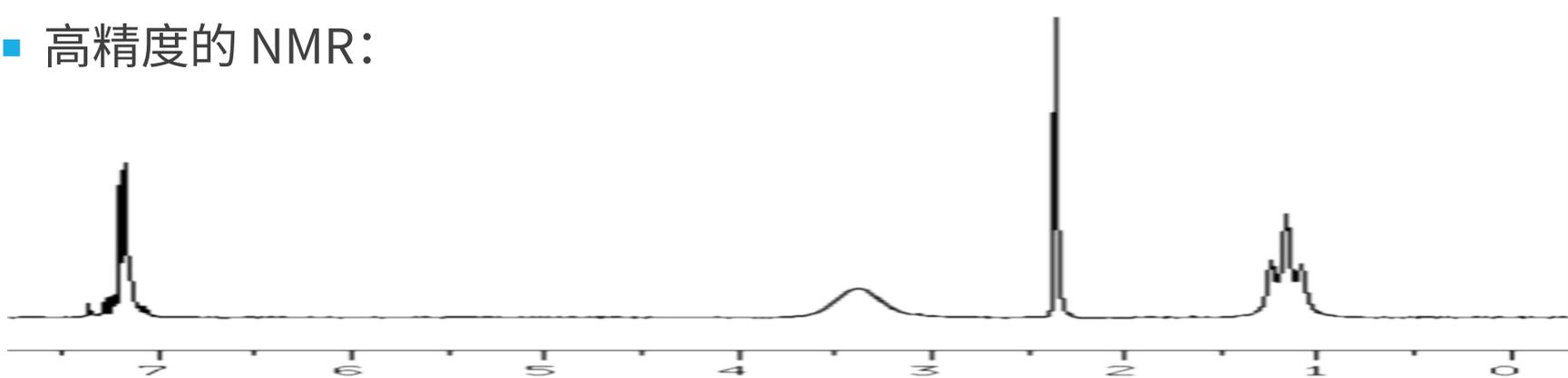


- 避蚊胺，不考虑苯环，还有三组信号：苯环甲基、乙基中的亚甲基、乙基中的甲基

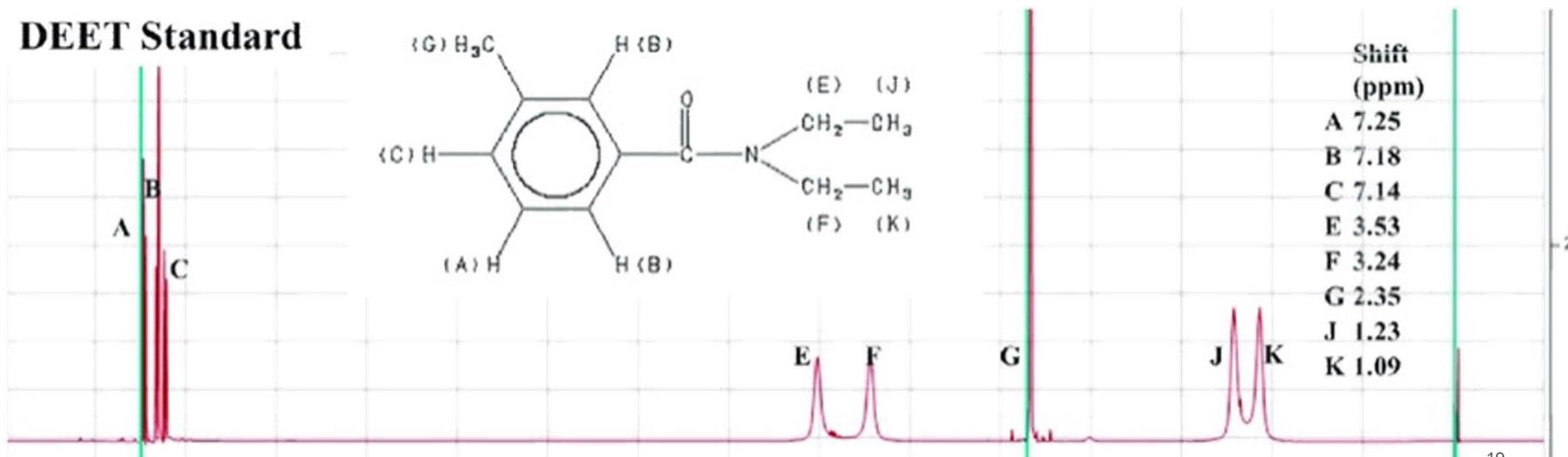
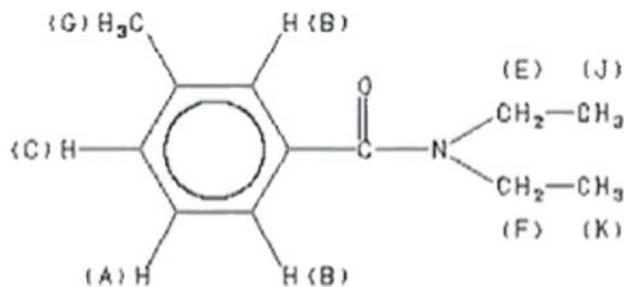


核磁共振

- 高精度的 NMR:

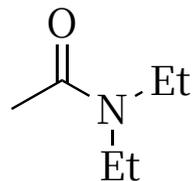


DEET Standard



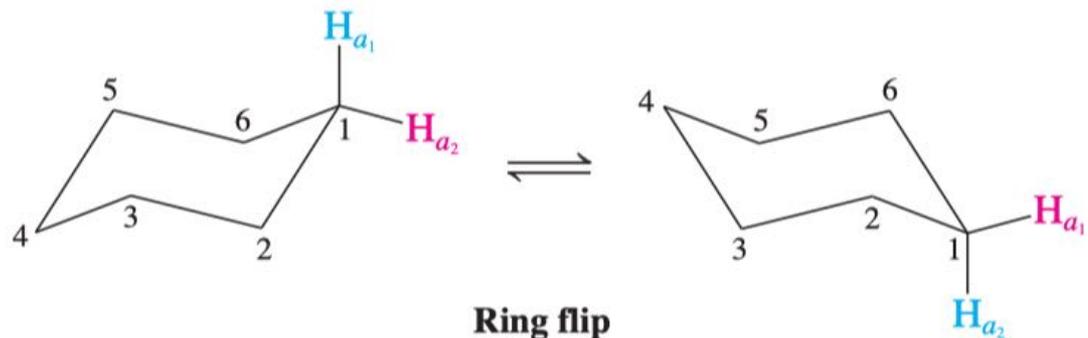
核磁共振

- 酰胺室温下不能旋转的刚性结构，使得两个乙基的环境不同



核磁共振

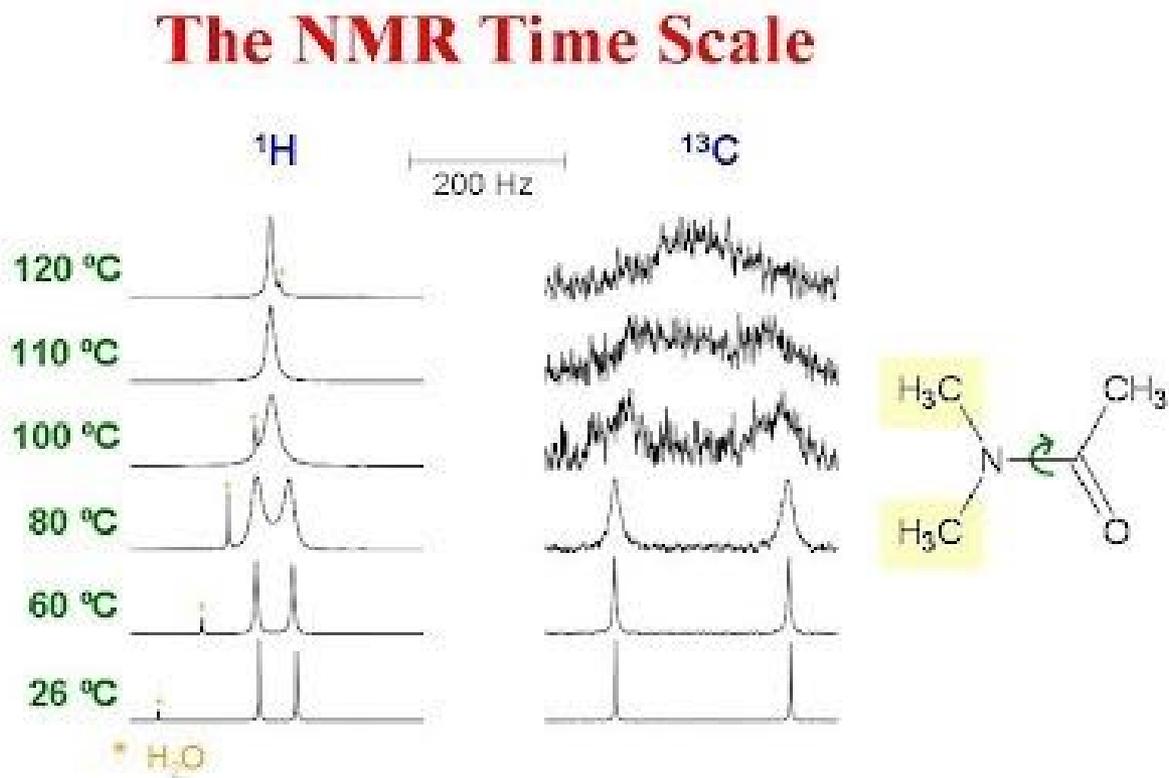
- 环己烷的椅式构象



- 特定构象的寿命要在秒的数量级才能分辨，若相互转换速度远小于 1 s，测量出来的会是平均结果

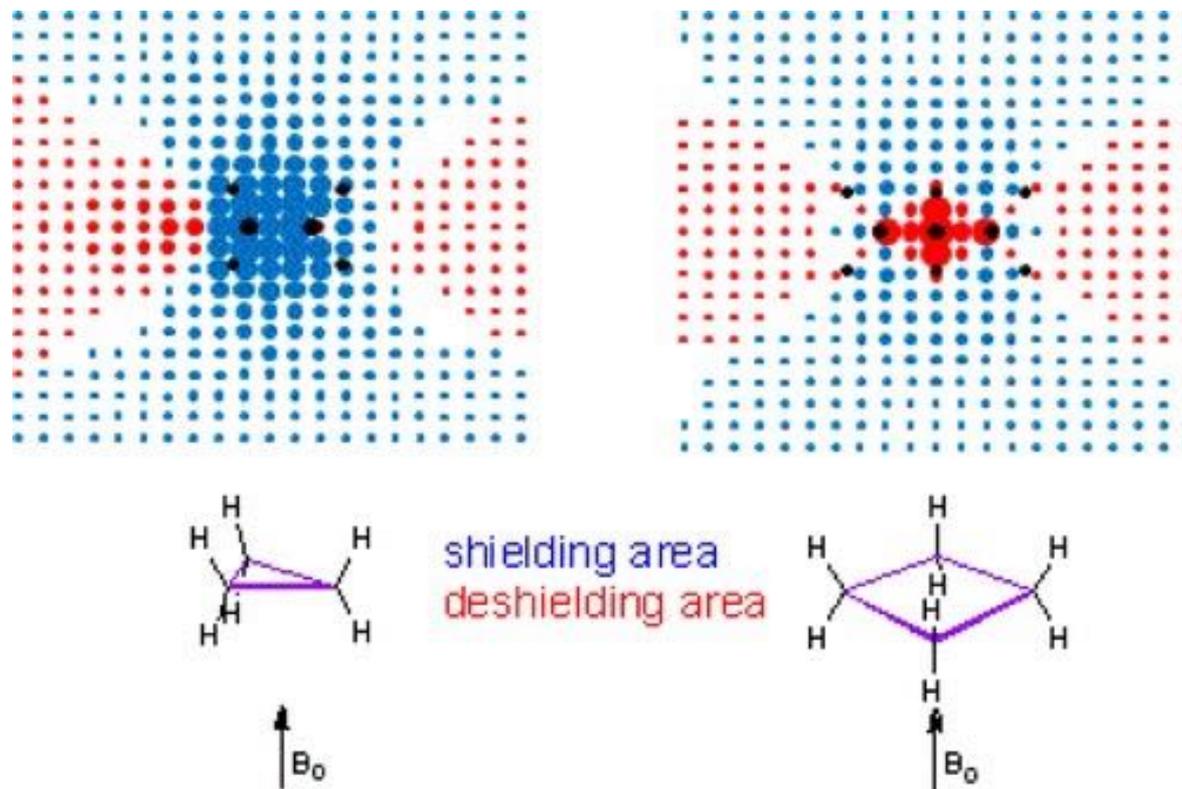
核磁共振

- 酰胺的变温 NMR:



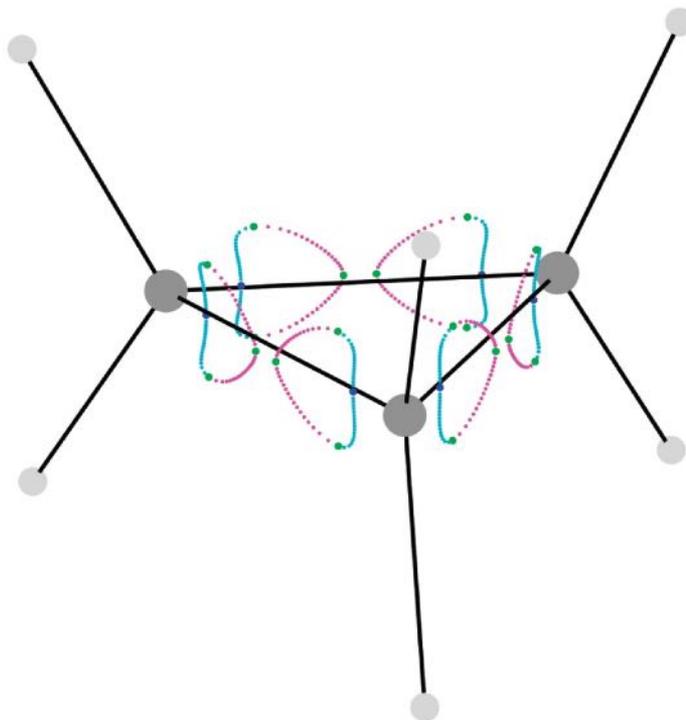
核磁共振

- 环状结构对 NMR 的影响：环丙烷 $\delta = 0.22$



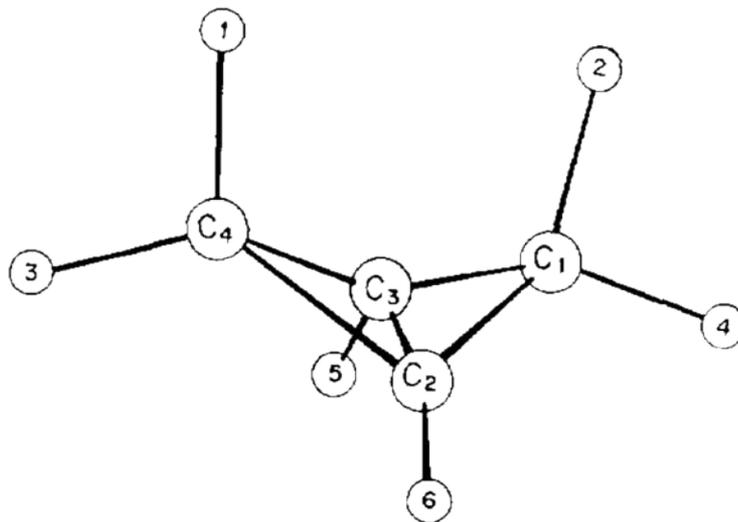
核磁共振

- 争论内容：环丙烷是否具有 σ 芳香性
- 但有一点是确定的：环丙烷能在 σ 轨道中产生环电流，从而导致环丙烷的屏蔽



核磁共振

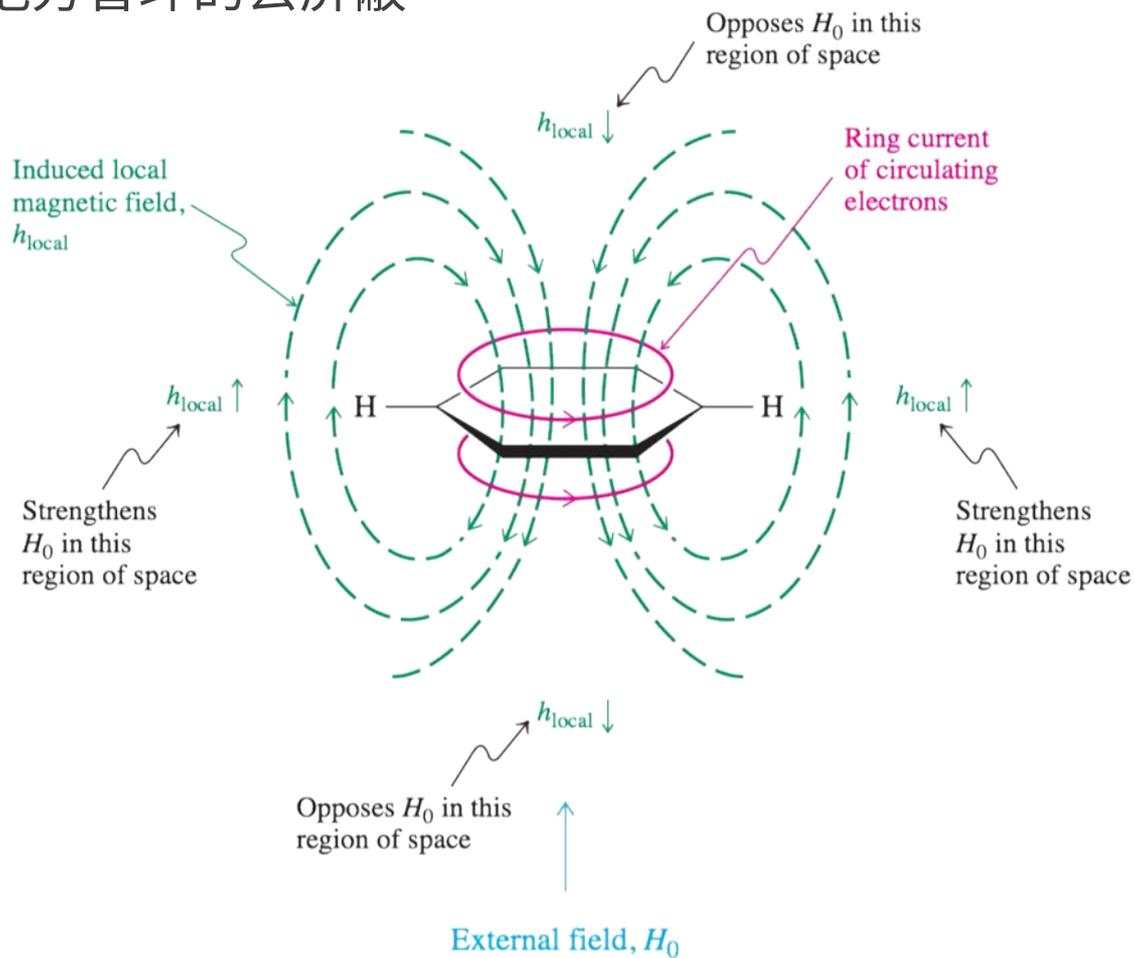
- 张力的双环、三环结构：氢原子位置相比环丙烷中，更加接近去屏蔽区，导致移向高场



δ_A	δ_3, δ_4	1.500 ± 0.002
δ_B	δ_5, δ_6	1.358 ± 0.002
δ_R	δ_1, δ_2	0.489 ± 0.002

核磁共振

■ 苯环和其他芳香环的去屏蔽



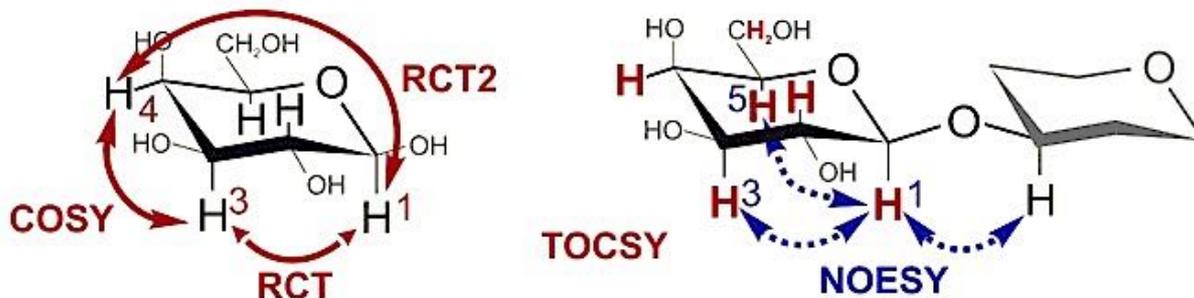
核磁共振

- 抗磁环电流是芳香化合物的标志
- 通过计算可以获得核无关化学位移

Chemical	ppm
Pyrrole	-15.1
Thiophene	-13.6
Furan	-12.3
Naphthalene	-9.9
Benzene	-9.7
Tropylium	-7.6
Cyclopentadiene	-3.2
Cyclohexane	-2.2
Pentalene	18.1
<u>Heptalene</u>	22.7
Cyclobutadiene	27.6

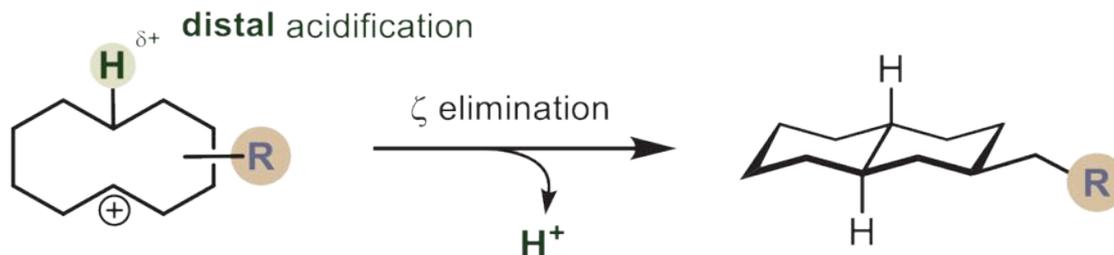
核磁共振

- NOE 效应：核奥弗豪塞效应
- 一种交叉弛豫效应，例如空间中距离接近的两个 H 原子，其中一个处在 β 态，另一个处在 α 态
- 那么 $\alpha\beta$ 向 $\beta\alpha$ 的转变就属于一种 NOE 效应
- 只有空间上接近的原子才有 NOE 效应，多糖的结构可通过 NOE 来确定



有机综合

- 远程酸催化碳正离子活化



- 环癸醇的 β 消除是可逆的，因为消除得到的环癸烯存在中等环张力

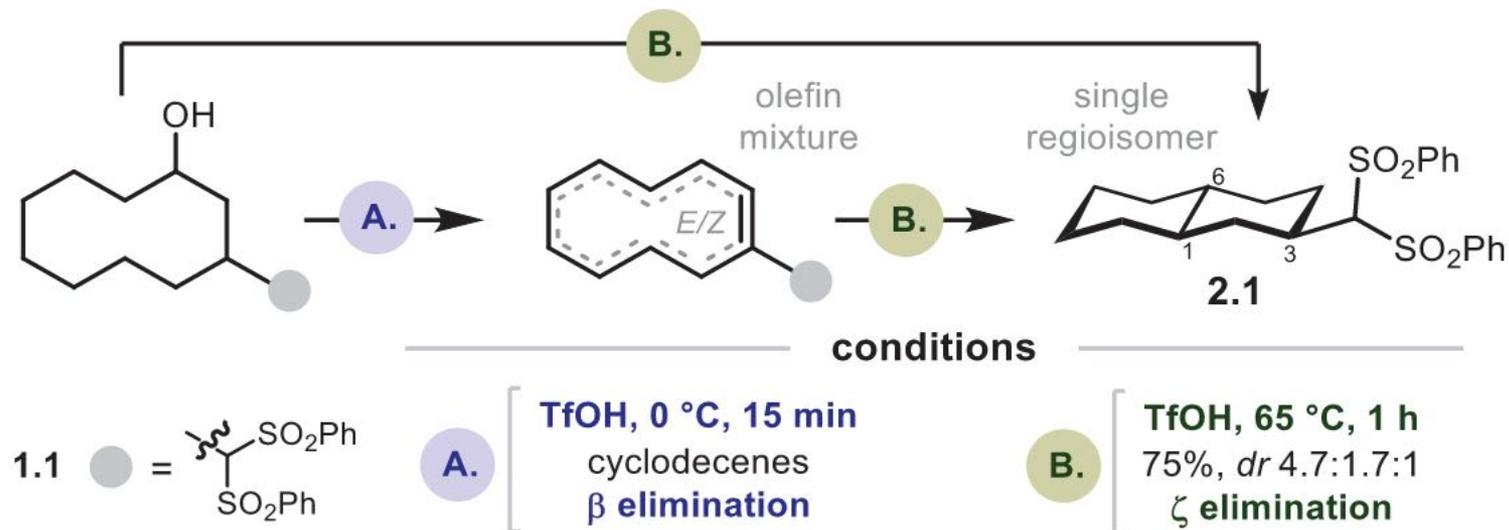


strained medium ring

- 用 TfOH 处理环癸醇，0 °C 下主要产物是环癸烯

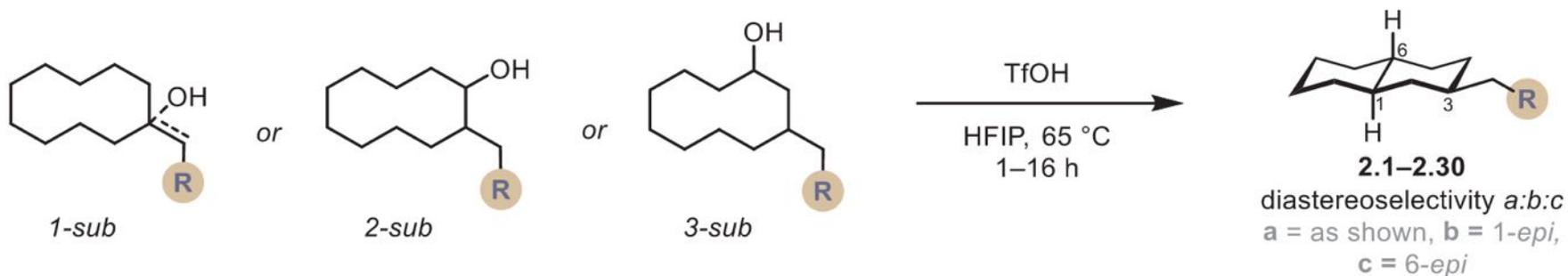
有机综合

- 升高温度，得到 ζ 消除产物



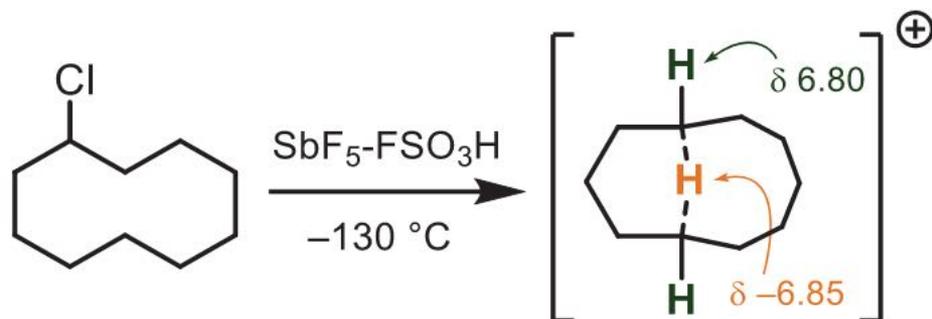
有机综合

- 如果醇的位置发生变化，总会得到最稳定的产物：

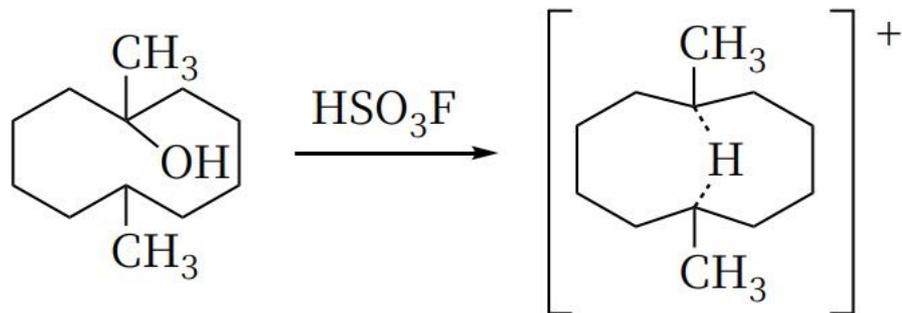


有机综合

- 碳正离子与对面 C-H 形成三中心两电子阳离子是可被 NMR 检测到的

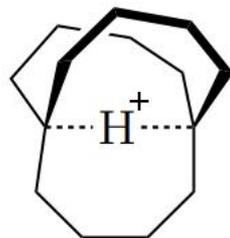


- 下图为 Sorensen 阳离子，中间的 H 化学位移 -3.9

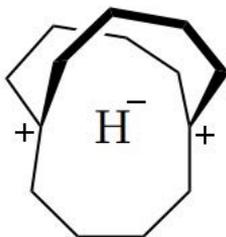


有机综合

- Sorensen 阳离子具有高场的化学位移

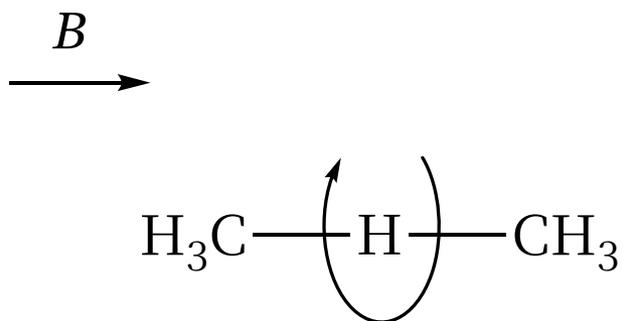


- 事实上，正电荷主要集中在碳原子上。中间氢原子所带形式电荷甚至为负(-0.05)！其受到更强的屏蔽作用
- 我们可以用下列极限共振结构来描述：



有机综合

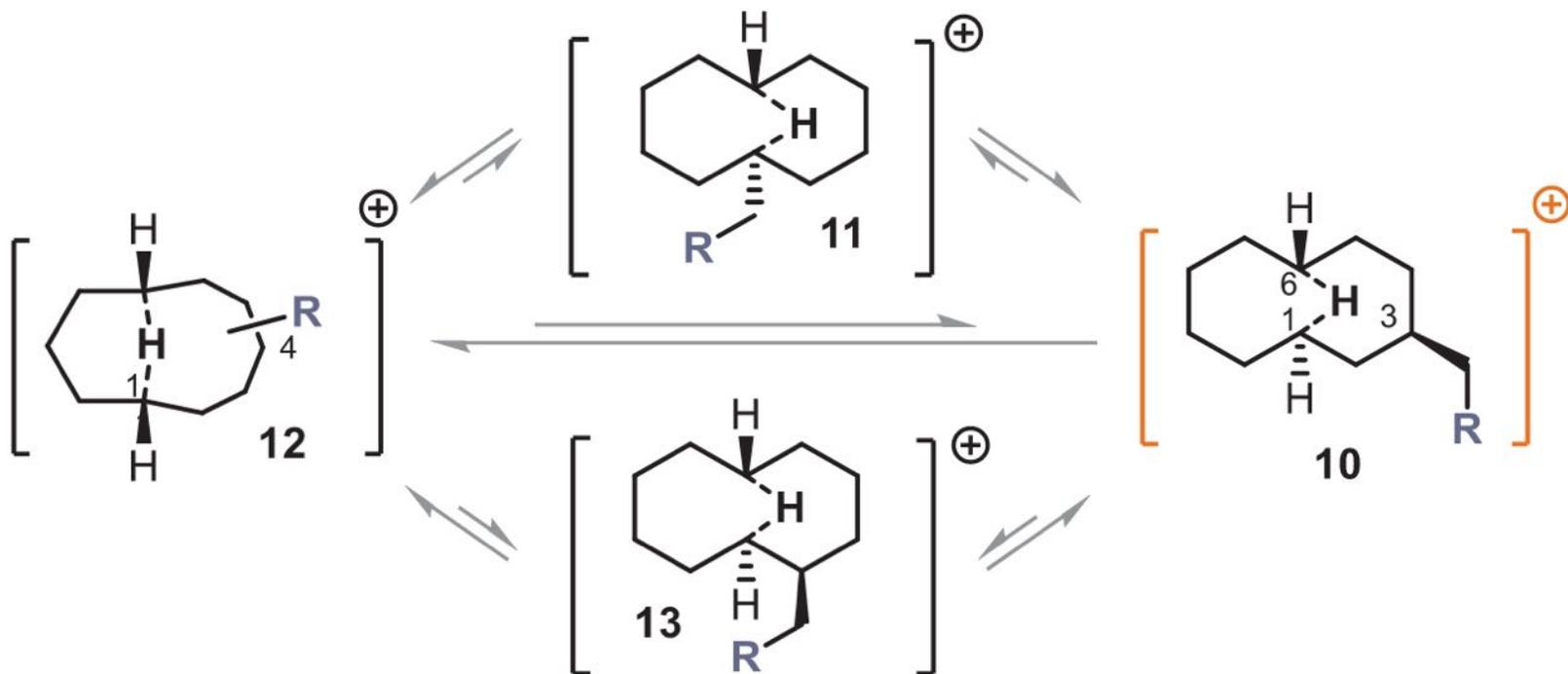
- 或者我们想象这是在 σ 化学键正中央的 H^+



- 电子在 σ 键中形成环电流，感生磁场会导致 H 被屏蔽

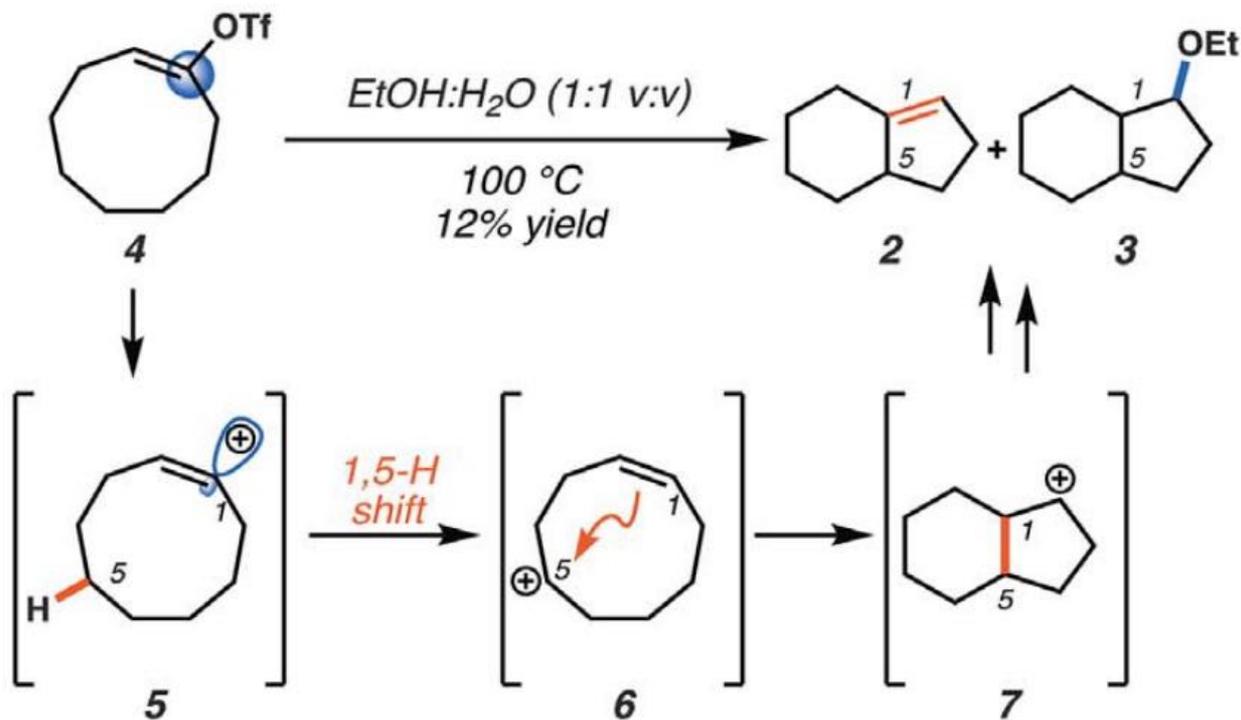
有机综合

最后作者推测的机理



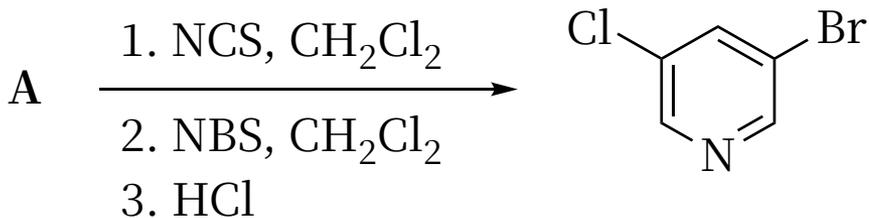
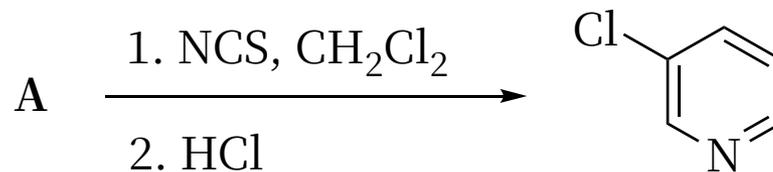
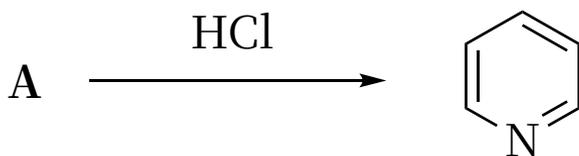
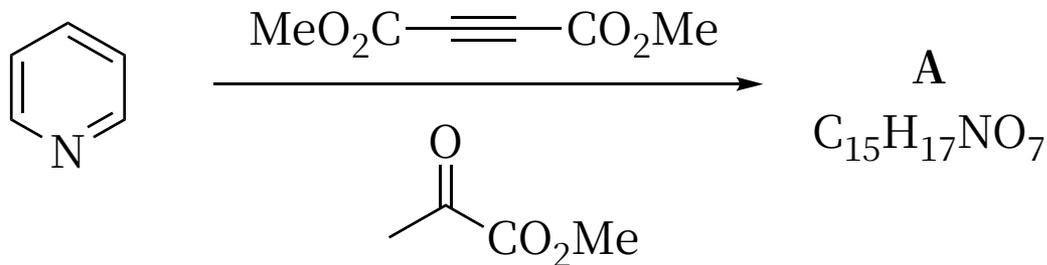
有机综合

- Sorensen 阳离子被其他文献所报道 (24 年决赛二有机文献)



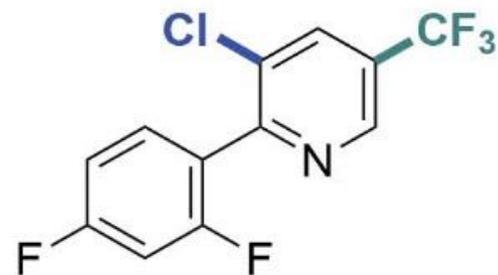
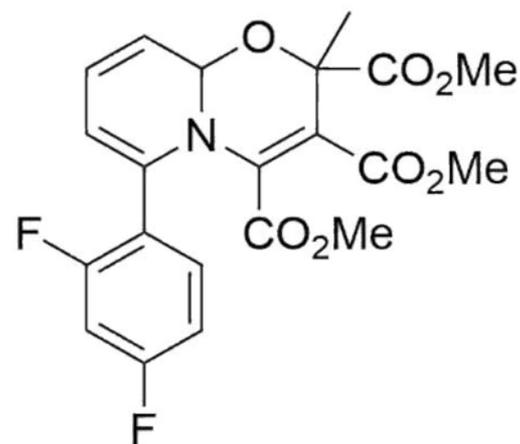
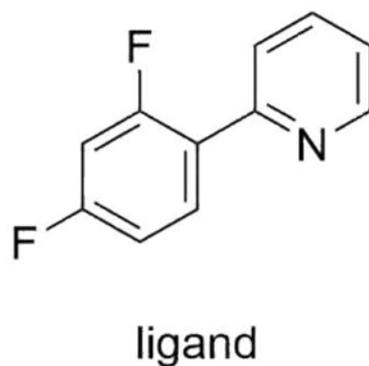
有机综合

■ 吡啶的活化:



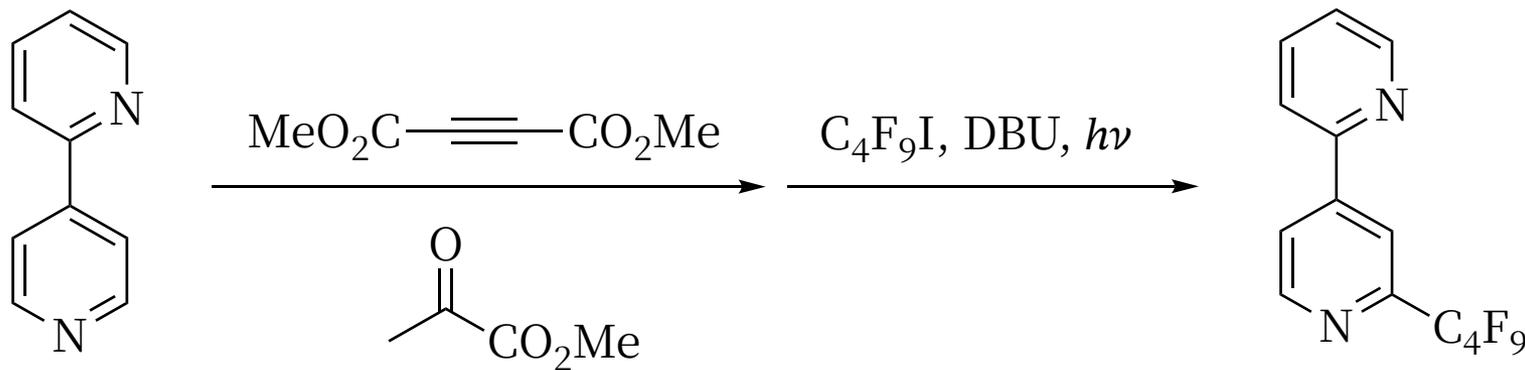
有机综合

■ 吡啶的活化:



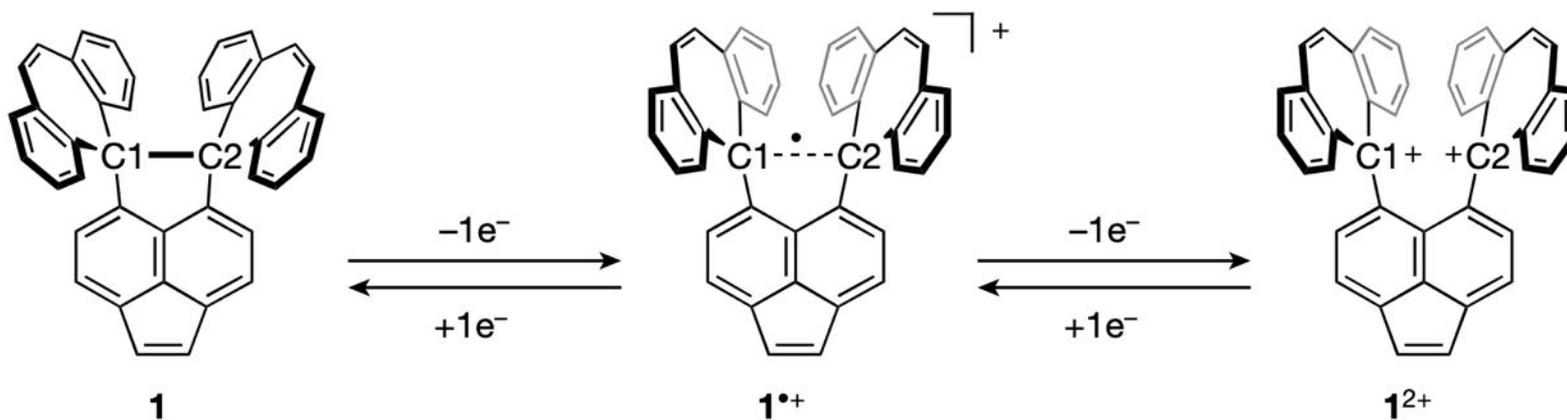
有机综合

- 给出下列反应产物：



有机综合

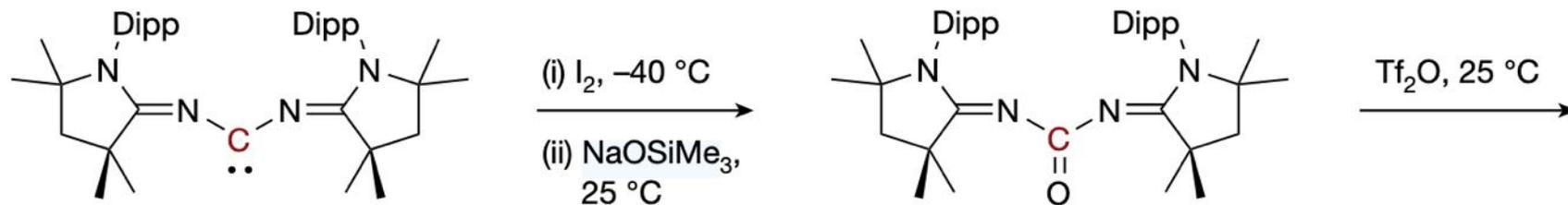
- C-C 单(电子)键:



- 379 cm⁻¹ 的 C-C 对称振动拉曼峰

有机综合

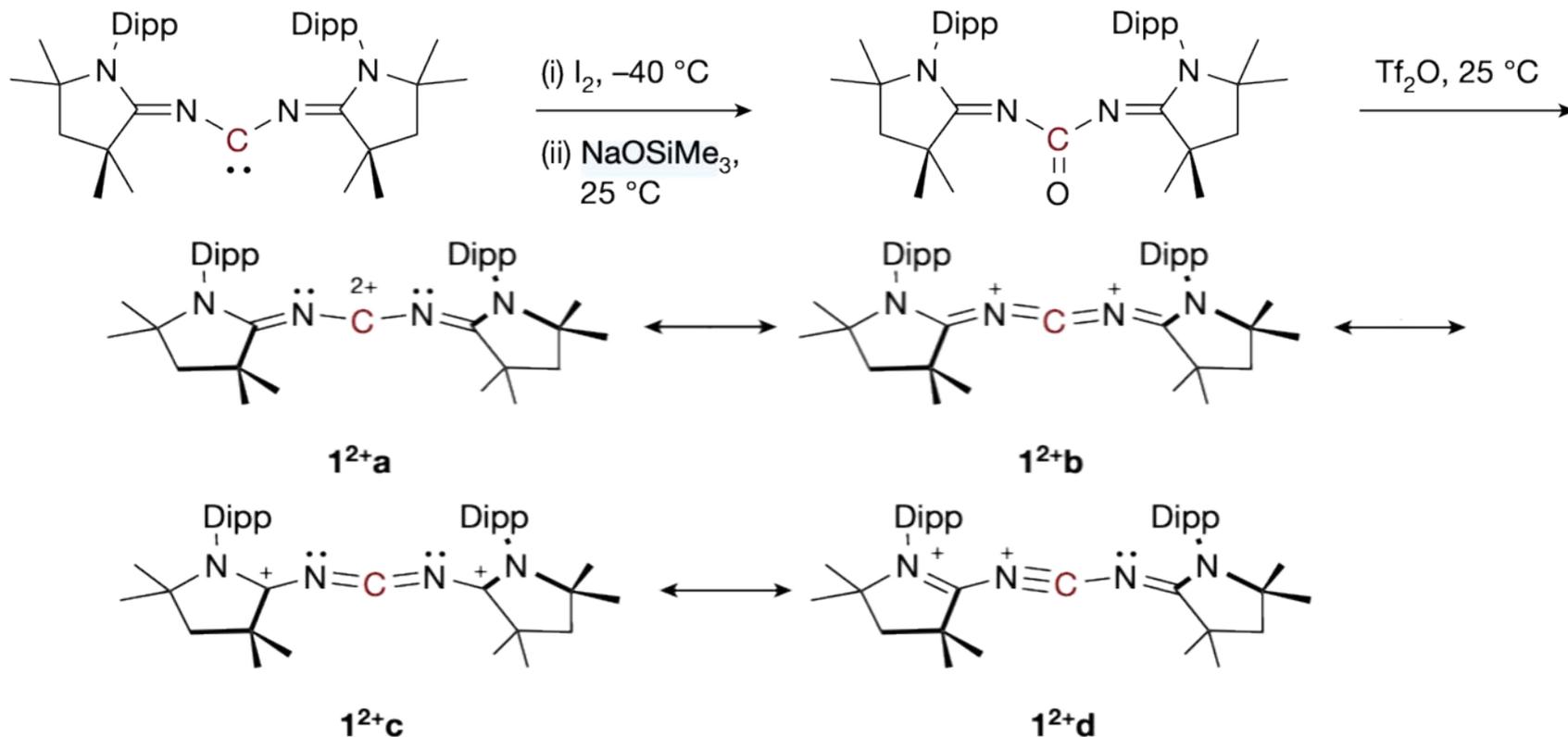
■ 比卡宾更加卡宾



- 产物是 +2 价阳离子，给出产物的共振式
- (提示：两个五元环中，两个 N 的 p 轨道方向垂直，有一个不参与共振)

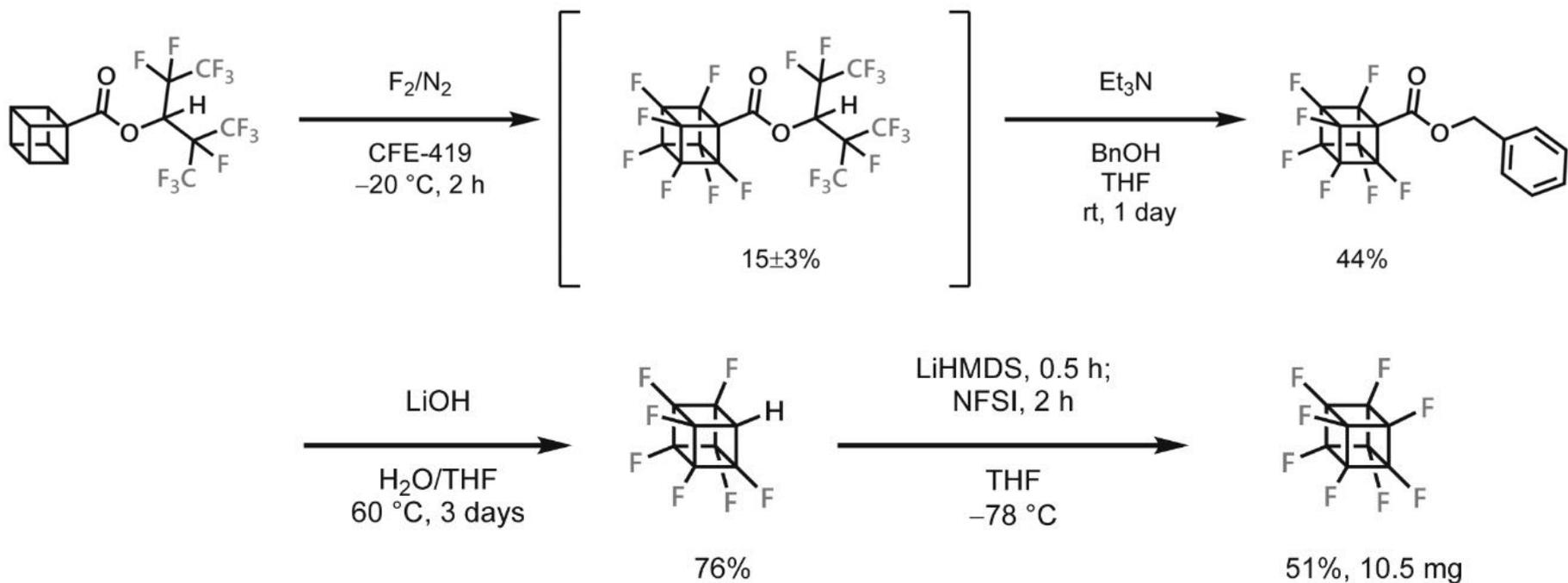
有机综合

■ 比卡宾更加卡宾



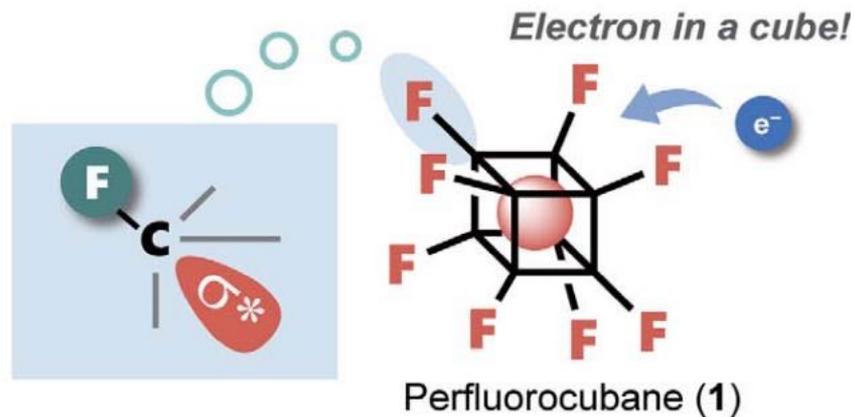
有机综合

■ 全氟代立方烷



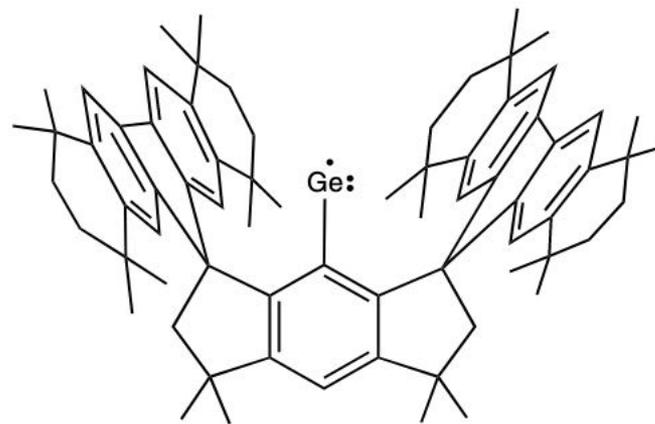
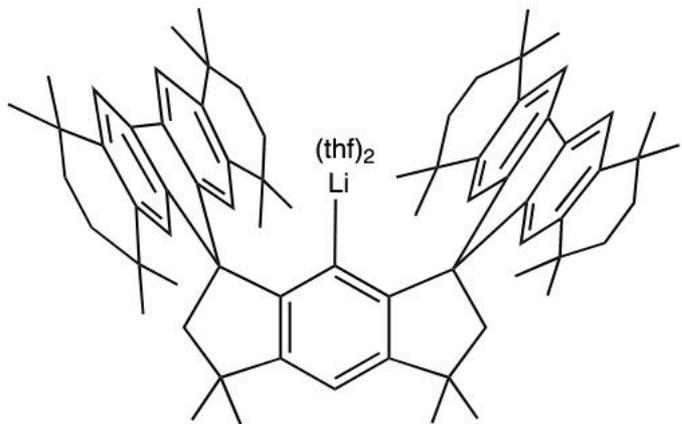
有机综合

- 全氟代立方烷获得电子后，什么地方的电子密度会增加？
- 电子填入 C-F 反键轨道



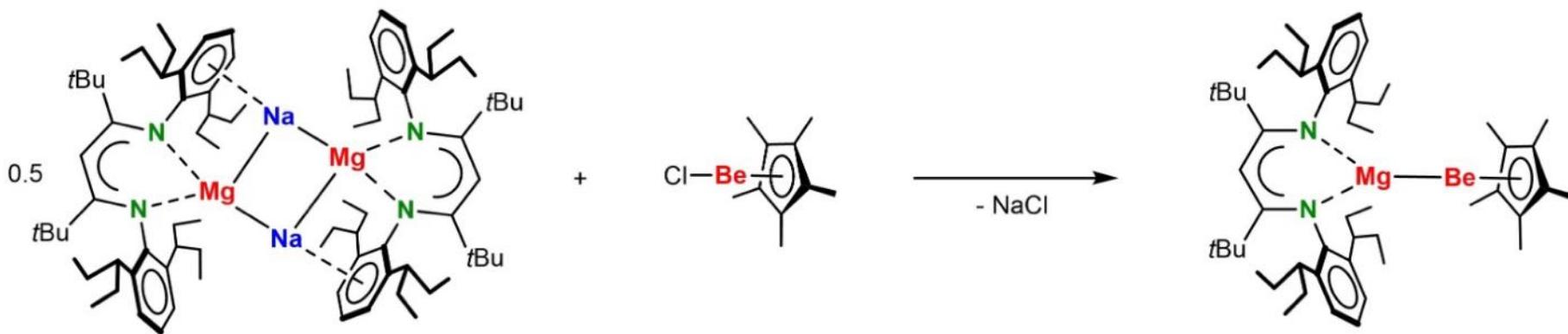
有机综合

- 下图中的有机锂试剂与 GeCl_2 反应，然后加入 KC_8 还原，得到一配位 Ge



有机综合

络合物的合成



有机综合

■ 氰基烯酮负离子

