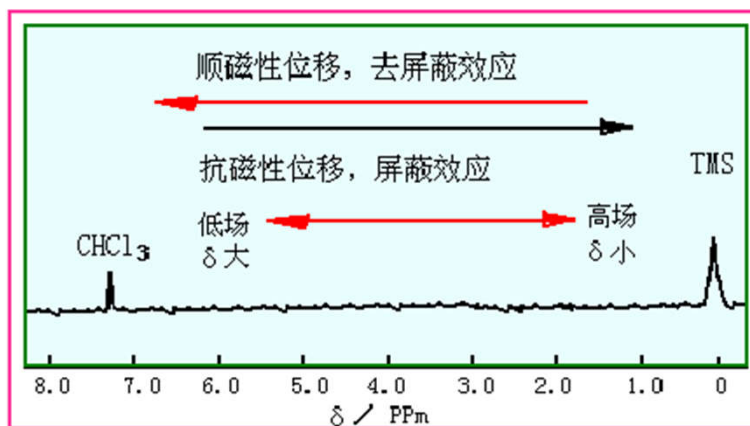


## 屏蔽与去屏蔽效应



屏蔽作用（屏蔽效应）（shielding effect）  
去屏蔽作用（去屏蔽效应）（deshielding effect）

303

## 影响化学位移的因素

- 4. 相邻键的磁各向异性效应(C=X基团, X=C, N, O, S等)

化学键尤其是p键，因电子的流动产生一个小的诱导磁场，并通过空间影响到邻边的核，在电子云分布不是球形对称时，这种影响在化学键的周围也不是对称的，根据实际情况有的是正屏蔽，而有的是负屏蔽作用，从而使化学位移增大或减小，这种效应叫**磁的各向异性效应（magnetic anisotropy）**。

304

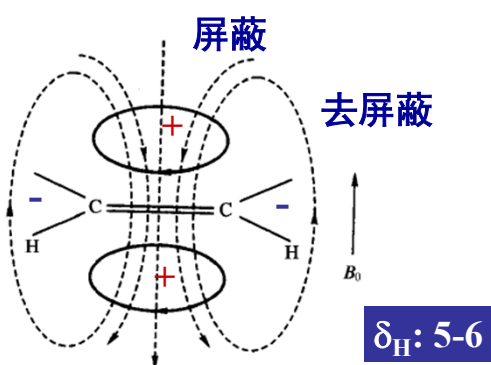
## 影响化学位移的因素

- 磁各向异性效应

(1) 双键的情况: **Anisotropic effect of double bonds**

**C=X**, 在外加磁场中, 双键的p电子环流产生屏蔽效应, 在双键的正上方为正屏蔽区, 平面左右为负屏蔽区如下图:

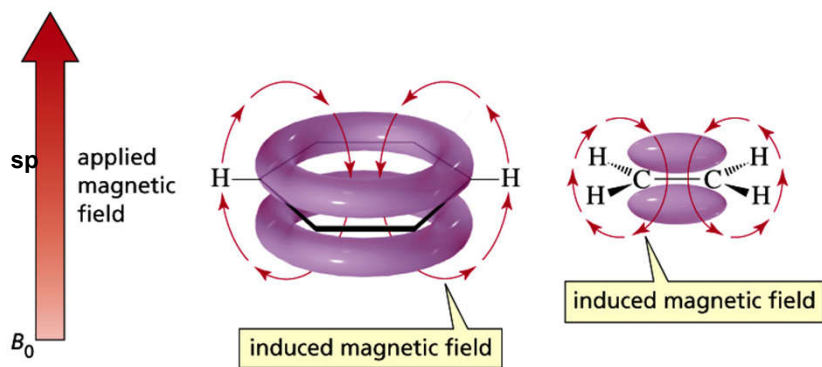
305



醛基(-CHO)氢核除与烯烃氢核相同处于双键的负屏蔽区, 同时还受相连氧原子的电负性影响, 共振峰更移向地磁场,  $\delta_{\text{H}}$  9.4~10之间。

306

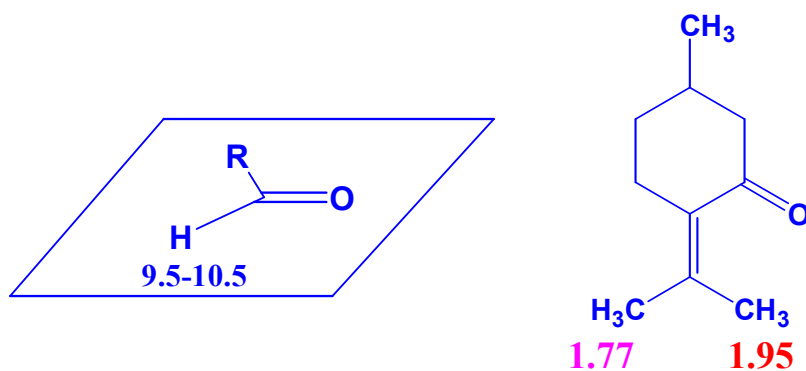
$sp^2$ 杂化碳原子上的质子：双键、苯环



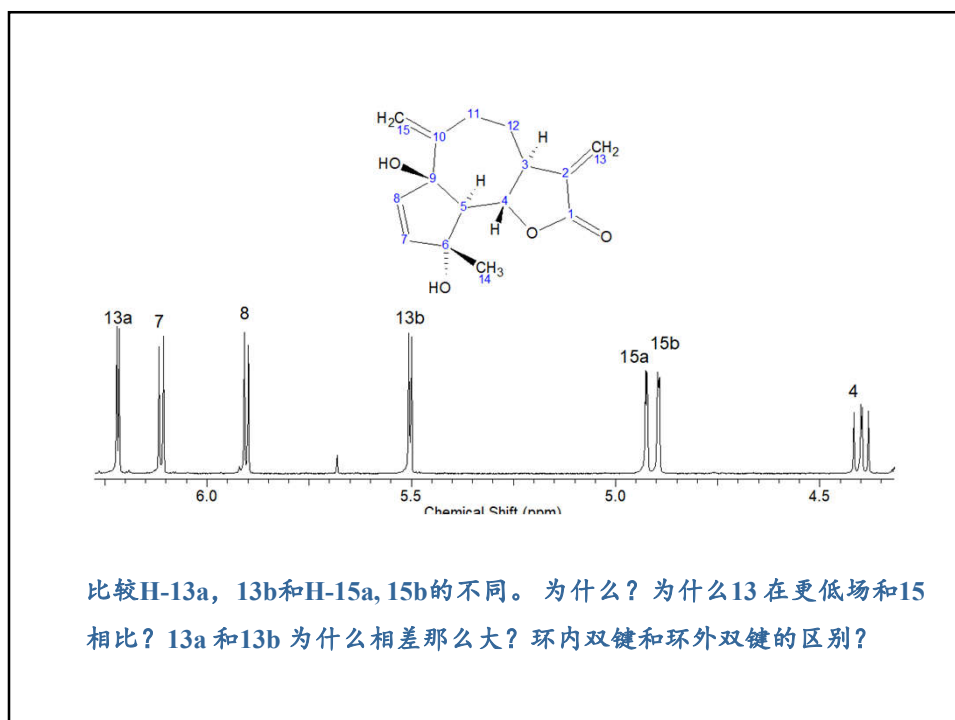
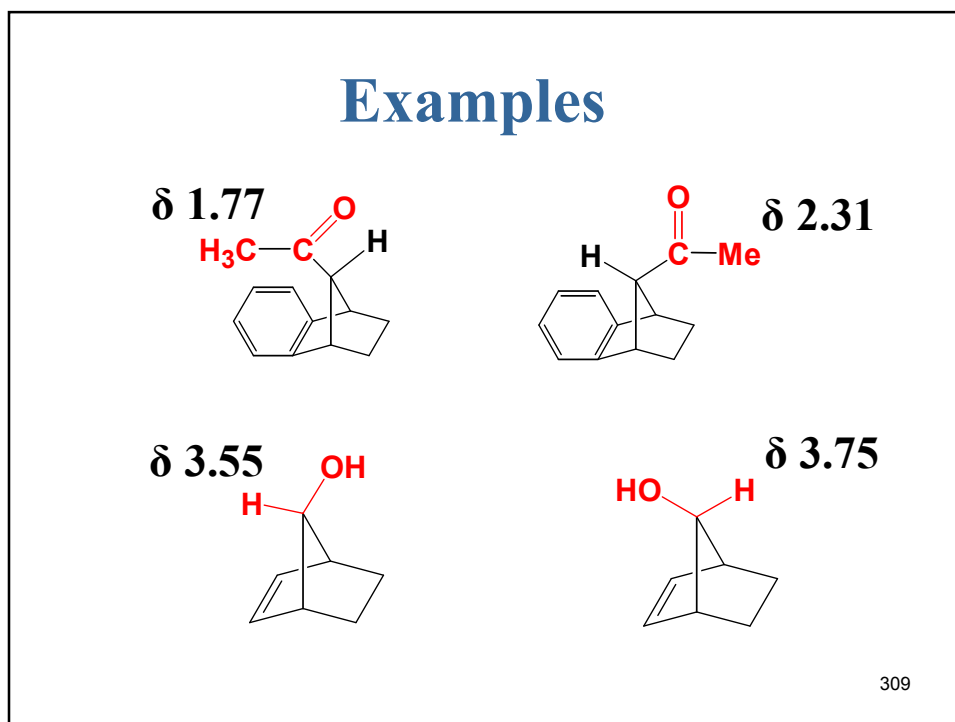
去屏蔽效应：核外电子产生的感应磁场与外加磁场方向相同，核所感受到的实际磁场  $B_{\text{有效}}$  大于外磁场。

307

## Examples



308

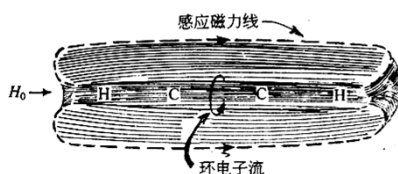


## 影响化学位移的因素

- 磁各向异性效应

### (2) 三键(C≡C)的各向异性效应

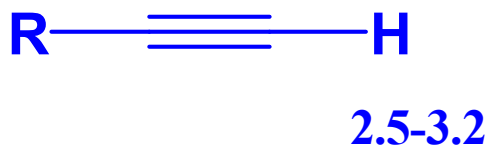
炔烃分子为直线型，其上的氢核正好位于p电子环流形成的诱导磁场的正屏蔽区，如图所示。乙炔分子在磁场中的取向与外加磁场平行，由于圆筒状的 $\pi$ 循环而产生正屏蔽效应。



311

## 影响化学位移的因素

虽然上面提到的SP杂化碳的诱导效应减少了炔质子的电子云密度，但正屏蔽效应使炔质子的化学位移相对于烯烃处于较高磁场位置。(δ<sub>H</sub> 1.8~3.0 ppm之间，烯氢为δ<sub>H</sub> 4.5~5.7 ppm之间).



312

## 影响化学位移的因素

- 磁各向异性效应
- (3) 单键的各向异性效应

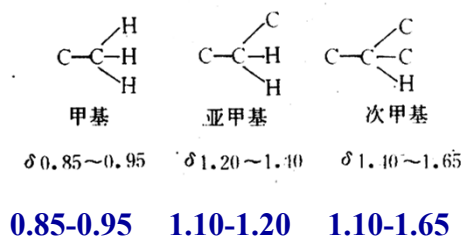
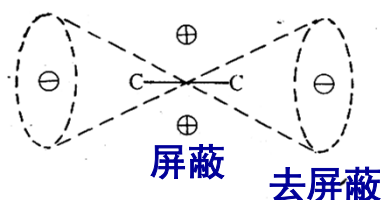
因C-C单键为负屏蔽圆锥的轴，故当烷基相继取代甲烷的氢原子后，剩下的氢核所受的负屏蔽效应也逐渐增大，所以化学位移向低场移动。

313

## 磁各向异性效应

### (3) 单键的各向异性效应

Anisotropic effect of single bond

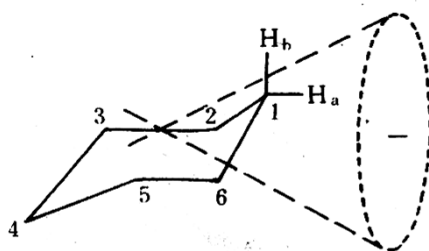


314

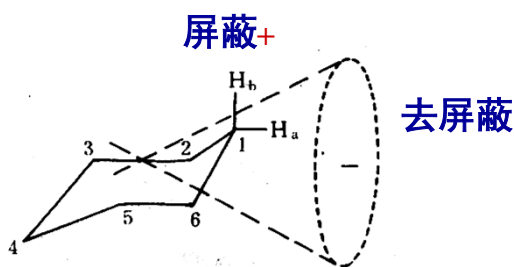
## 磁各向异性效应

### (3)单键的各向异性效应

当 $\text{CH}_2$ 不能自由旋转时， $\text{CH}_2$ 上的两个氢的化学位移就略有差别，如在环形结构中：



315

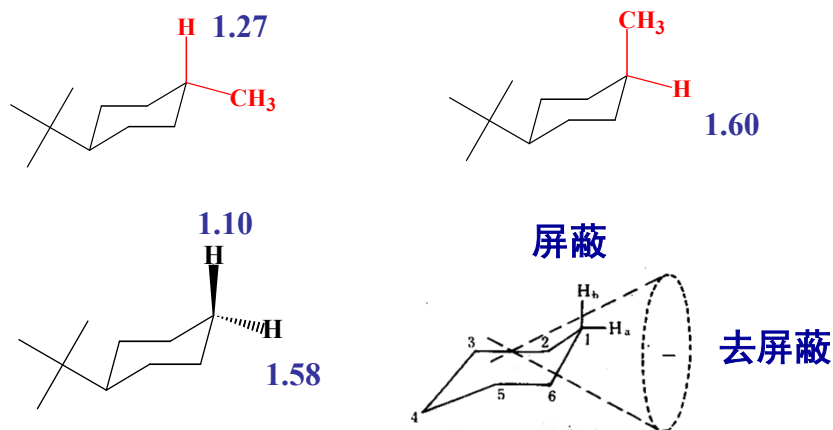


如上图所示，平伏键上的 $\text{H}_a$ 及直立键上的 $\text{H}_b$ 受 $\text{C1-C2}$ 及 $\text{C1-C6}$ 键的影响大体相似，但受 $\text{C2-C3}$ 及 $\text{C5-C6}$ 键的影响则不相同。 $\text{H}_a$ 因正好位于 $\text{C2-C3}$ ， $\text{C5-C6}$ 键的负屏蔽区，故共振峰将移向低场 $\delta_a$ 比 $\delta_b$ 大 $0.2\sim 0.5$  ppm。

316



## Anisotropic Effect of Single Bond



317

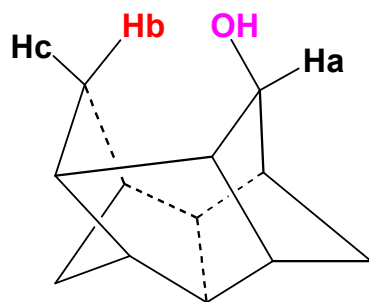
## 影响化学位移的因素

### 5. 相邻基团电偶极矩和范德华力的影响

当分子内有强极性基团时，它在分子内产生电场，影响分子的其余部分电子云的密度，从而影响其他核的屏蔽常数。当所研究的氢核和相邻的原子间距小于范德华半径之和时，氢核外电子被排斥，屏蔽常数减小，共振峰移向低场，如下图所示：

318

## 相邻基团电偶极距和范德华力的影响



**Hb = 3.55 ppm**

**Hc = 0.88 ppm**

319

## 影响化学位移的因素

### • 6. 介质的影响

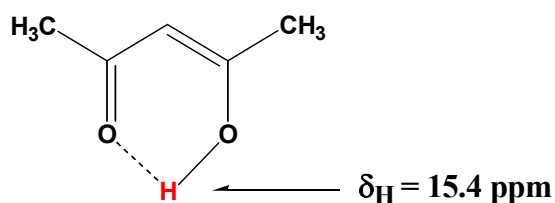
不同溶剂有不同容积导磁率，使样品分子所受的磁感强度不同，因此对化学位移值产生影响。如 $\text{CDCl}_3$ 或 $\text{CCl}_4$ 与 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 和 $\text{C}_6\text{D}_6$ ，差异较大时可达**0.5 ppm**的变化。有时可以利用溶剂效应使覆盖的峰分开，有利于结构分析。

320

## 影响化学位移的因素

### 7. 氢键的影响

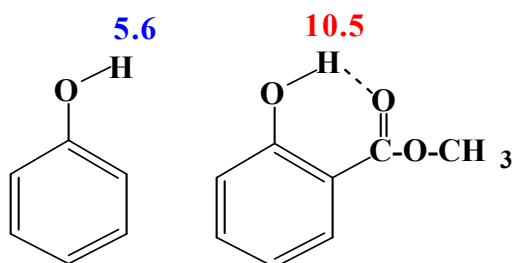
实验结果表明，无论分子内还是分子间氢键的形式，都使氢受到去屏蔽的作用，在黄酮和蒽醌类化合物中常见，如：



321

## Hydrogen-bonding

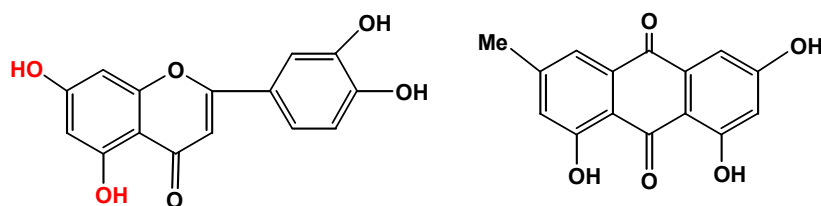
Intramolecular hydrogen-bonding  
( $\delta$  not influenced by solvents)



322

## Hydrogen-bonding

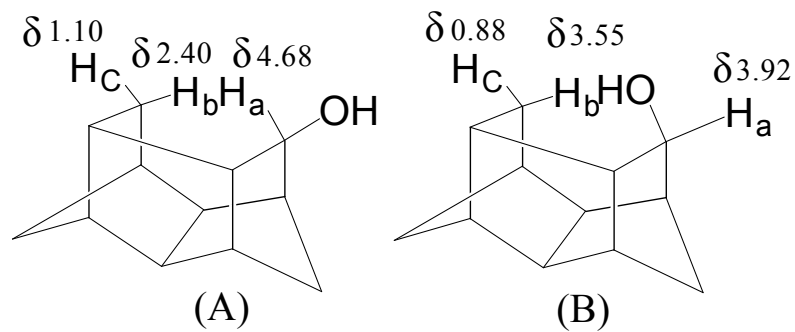
### Flavonoid and Anthraquinone



323

### 空间效应

### 去屏蔽效应



$$\delta_{H_a} = 4.68 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_b} = 2.40 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_c} = 1.10 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_a} = 3.92 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_b} = 3.55 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_c} = 0.88 \text{ ppm}$$

324

## 影响化学位移的因素

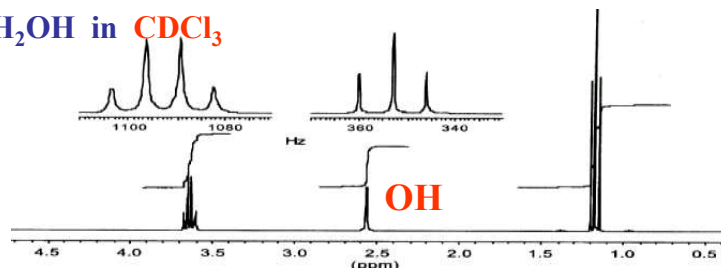
由于氢键的形成对化学位移的影响较大，羟基、胺基等的 $\delta$ 值在一个较大的范围内波动，其数值与样品测定时的浓度，温度有关。

如酚羟基 $\delta_{\text{H}}$  4.0~10之间，-COOH 在 $\delta_{\text{H}}$  9~12之间。

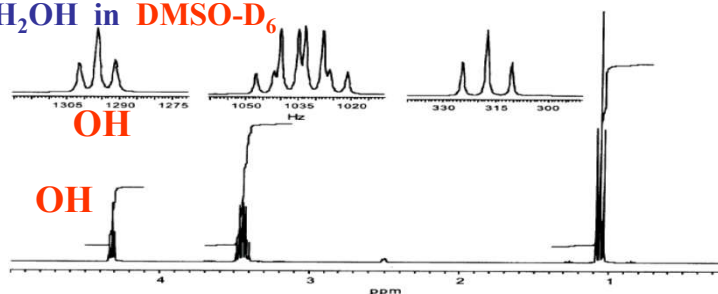
325

## Solvents Effects

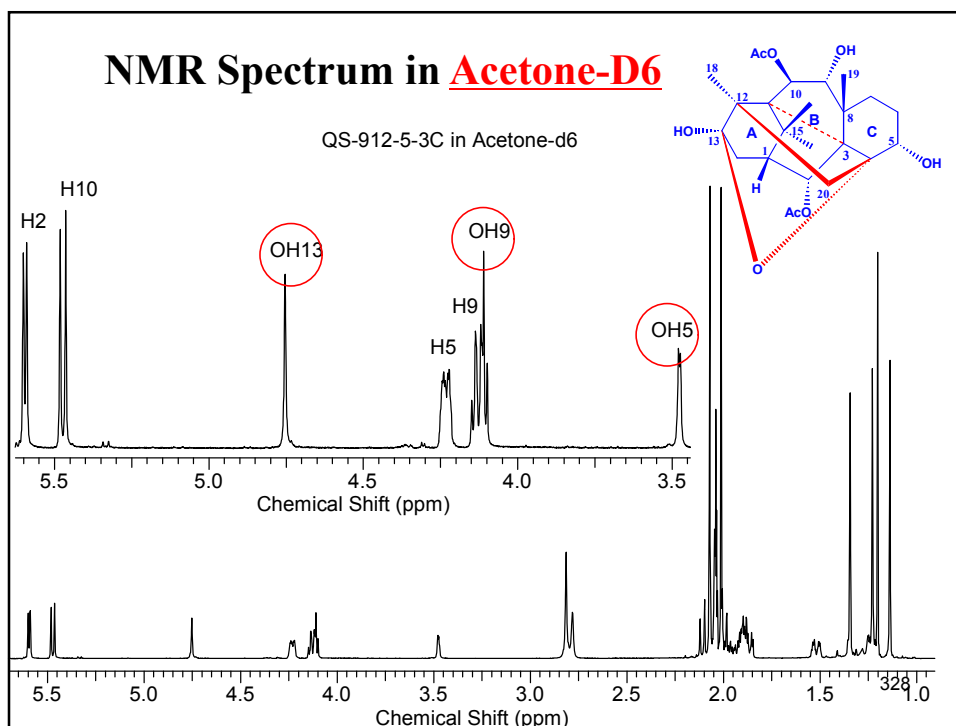
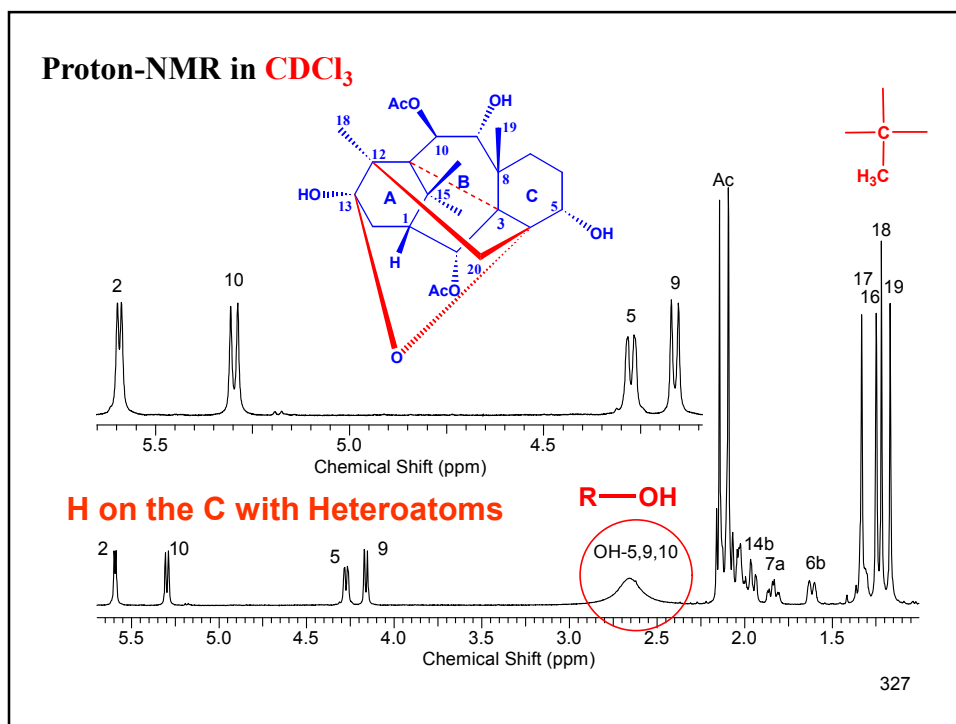
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  in  $\text{CDCl}_3$

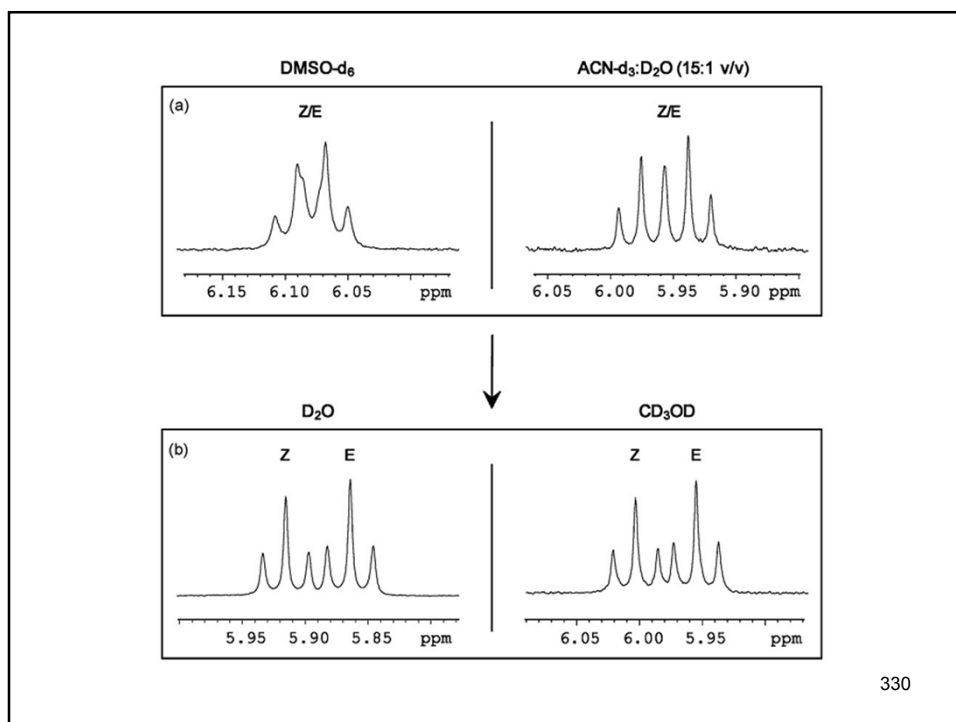
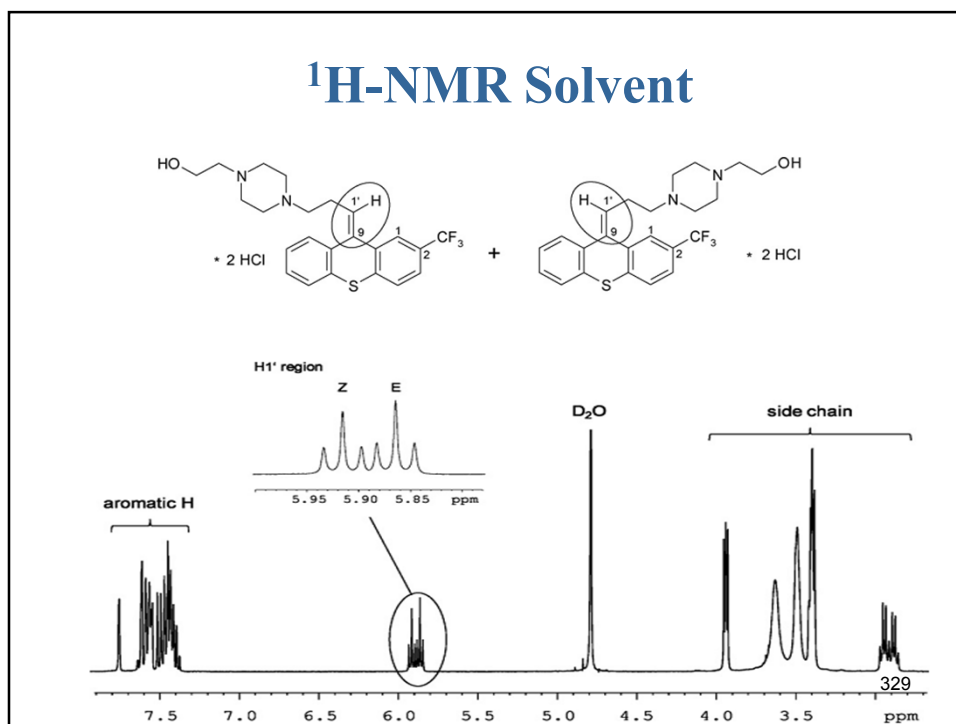


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  in  $\text{DMSO-D}_6$

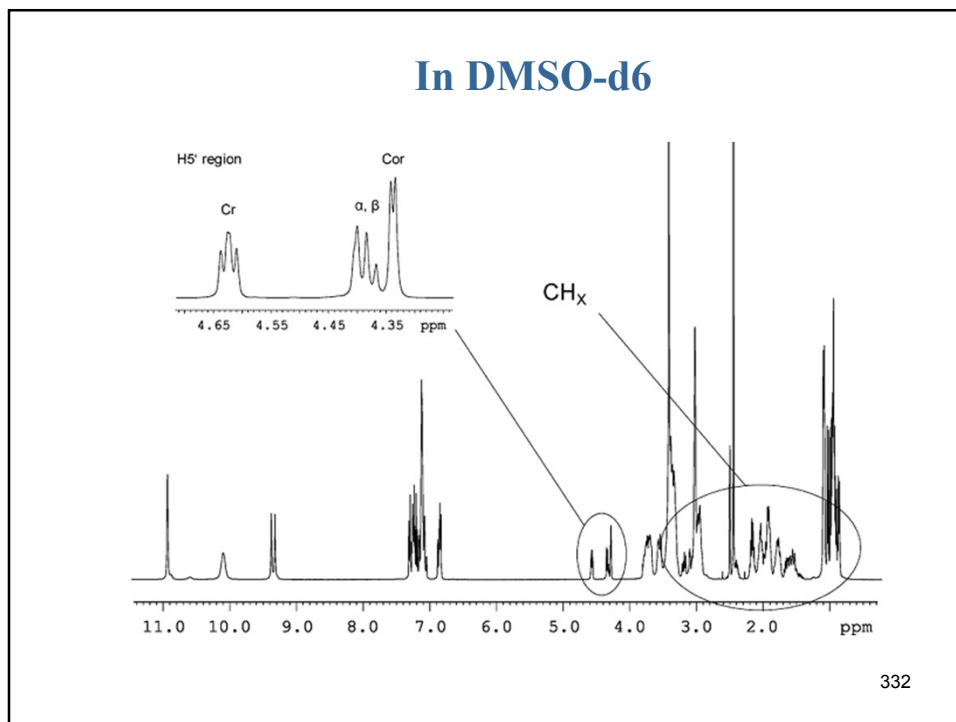
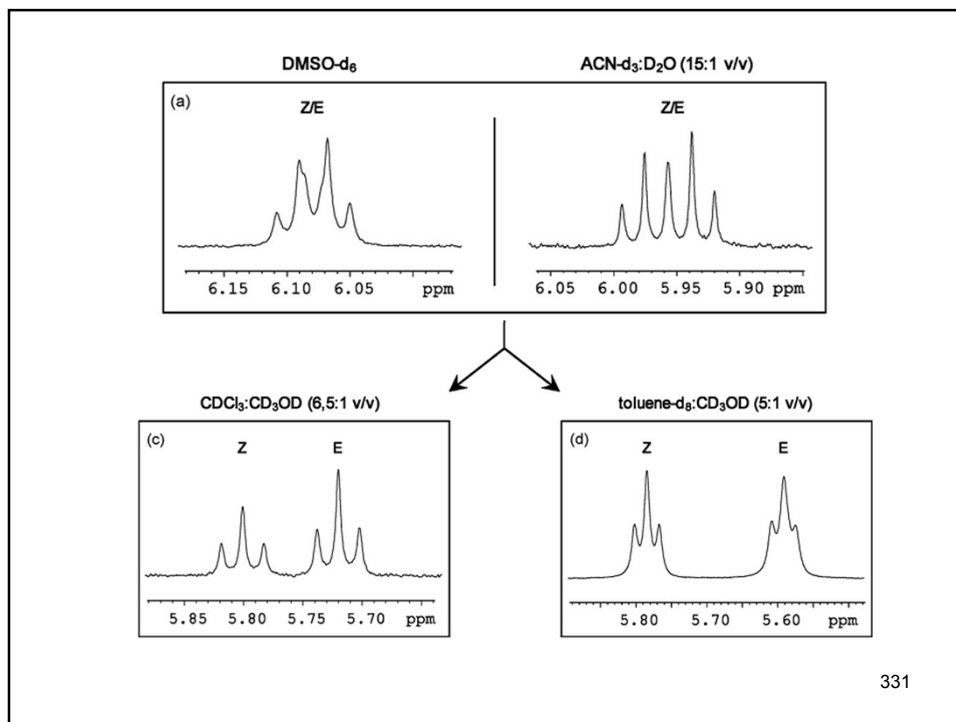


326

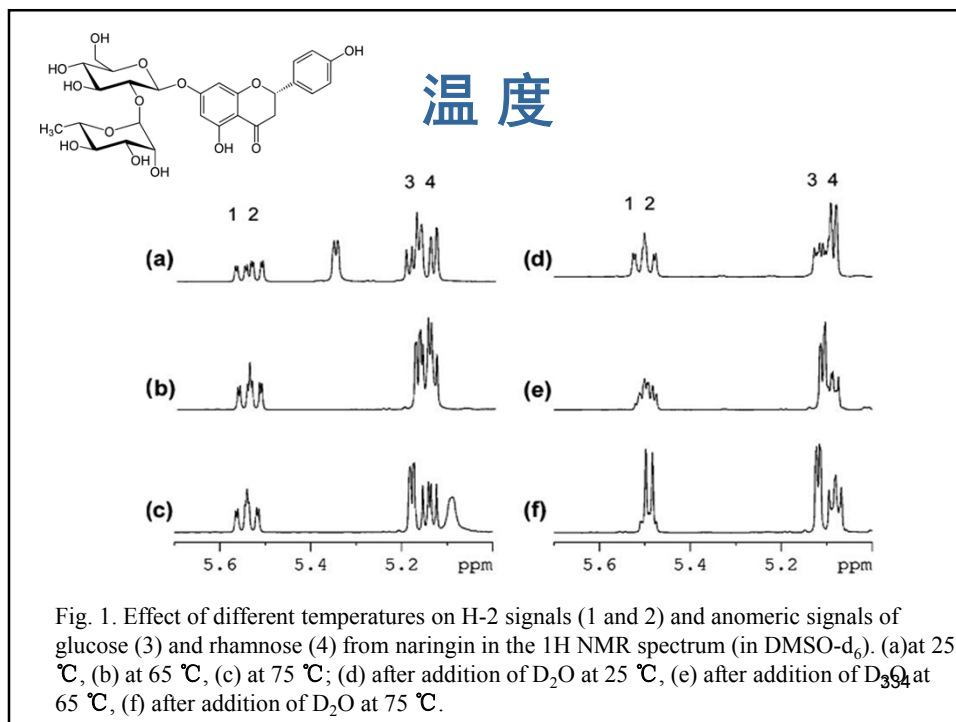
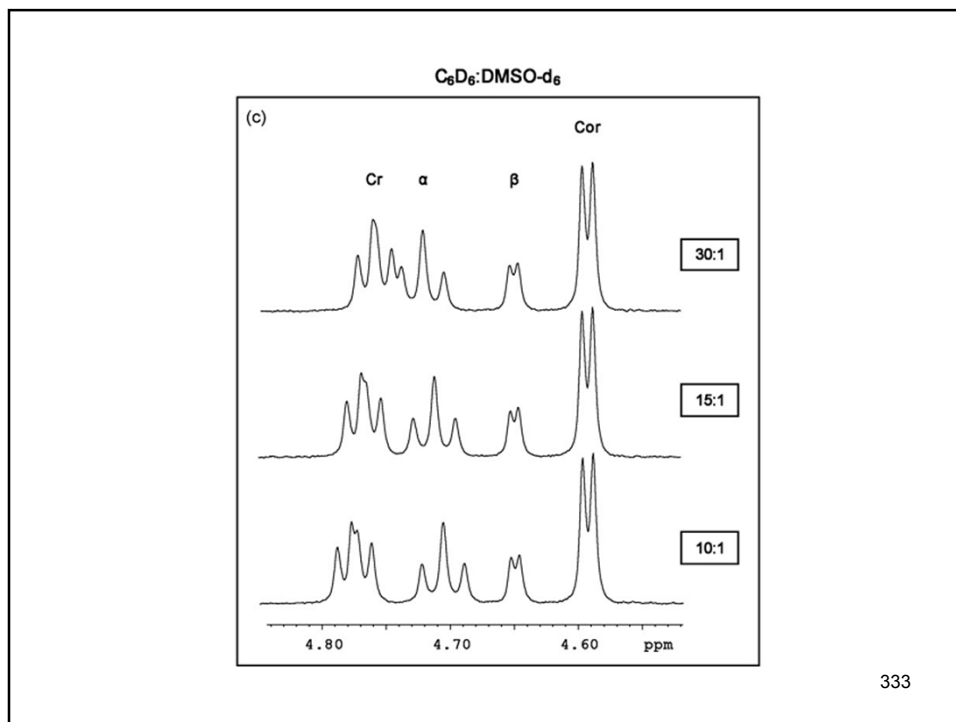




330







## Protons on Heteroatoms

### •OH

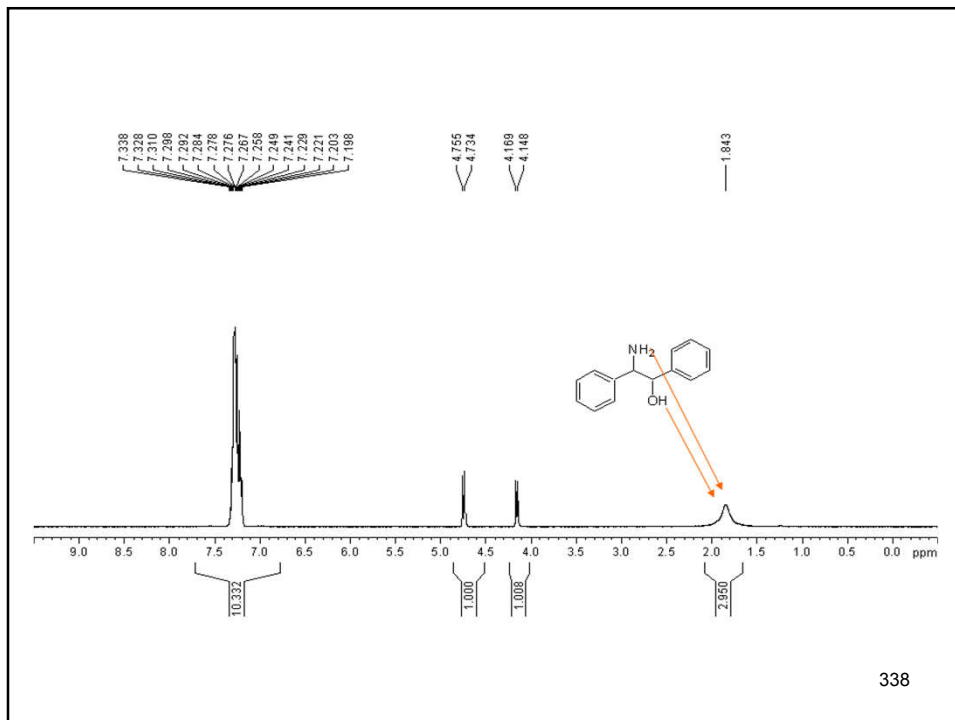
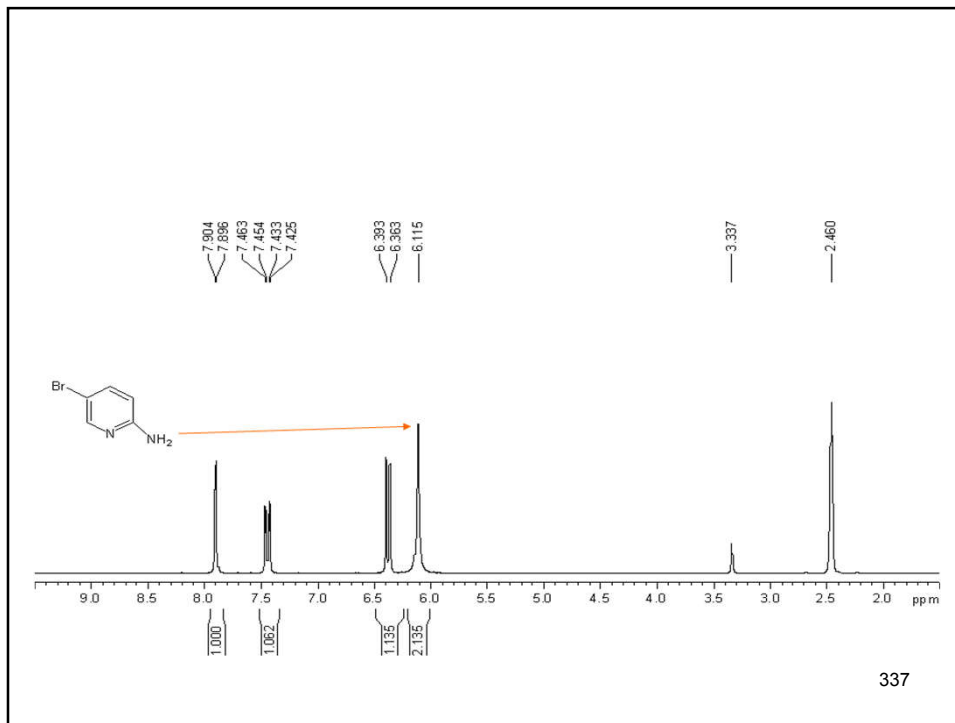
- Aliphatic  $\delta$  0.5 - 4.0 ppm (Depend on Concentration)
- Intramolecular hydrogen bonding deshield OH and render it less sensitive to concentration
- Usually OH exchange rapidly (no coupling with neighbors)
- In DMSO or Acetone, the exchange rate is slower => there is coupling with neighbors
- Phenols :  $\delta$  7.5 - 4.0 ppm
- Intramolecular bond d :12 - 10 pp
- Carboxylic Acids: Exist as Dimers  $\delta$  13.2 - 10 ppm

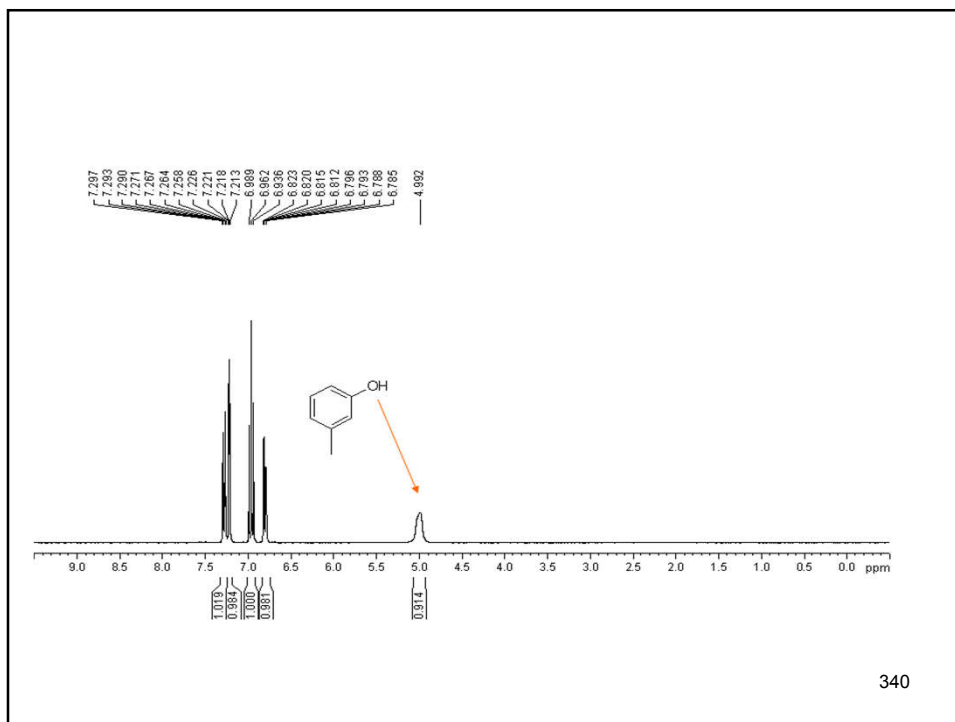
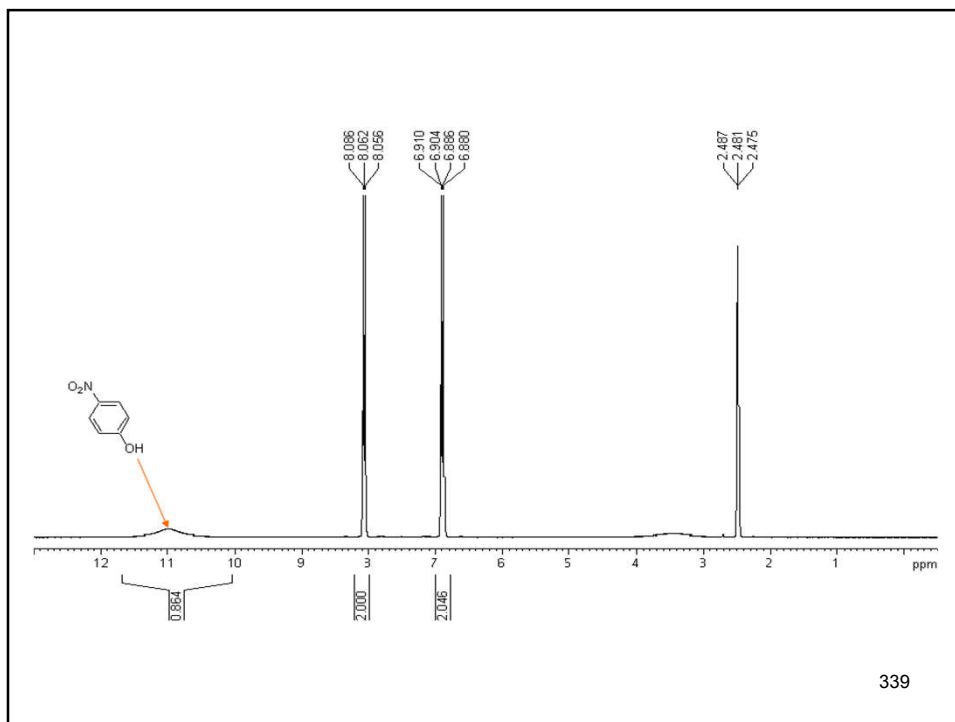
335

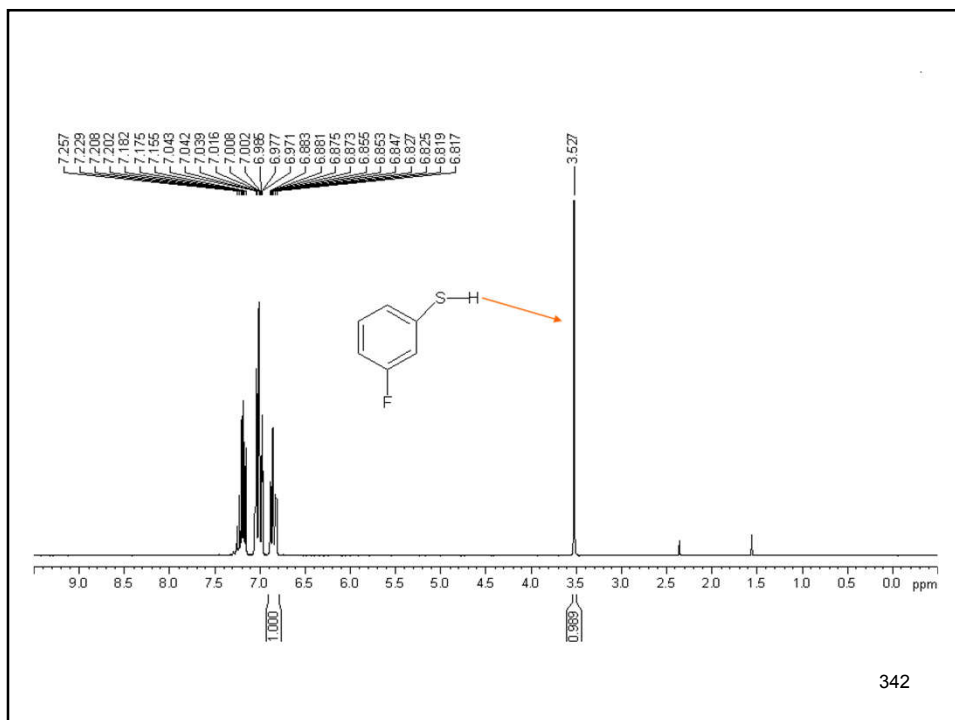
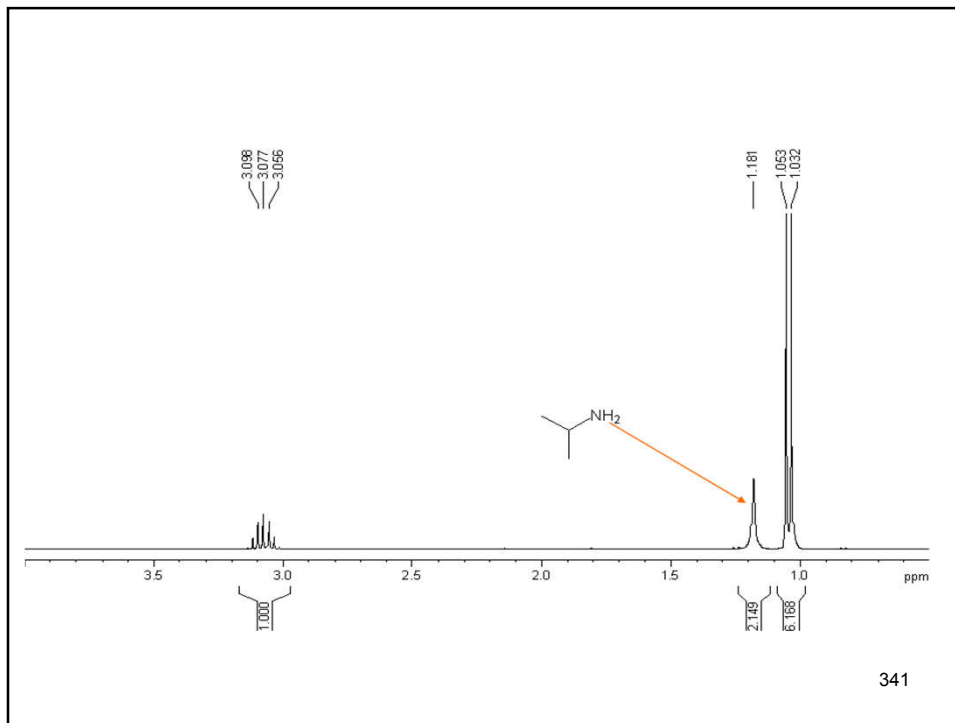
## 活泼氢

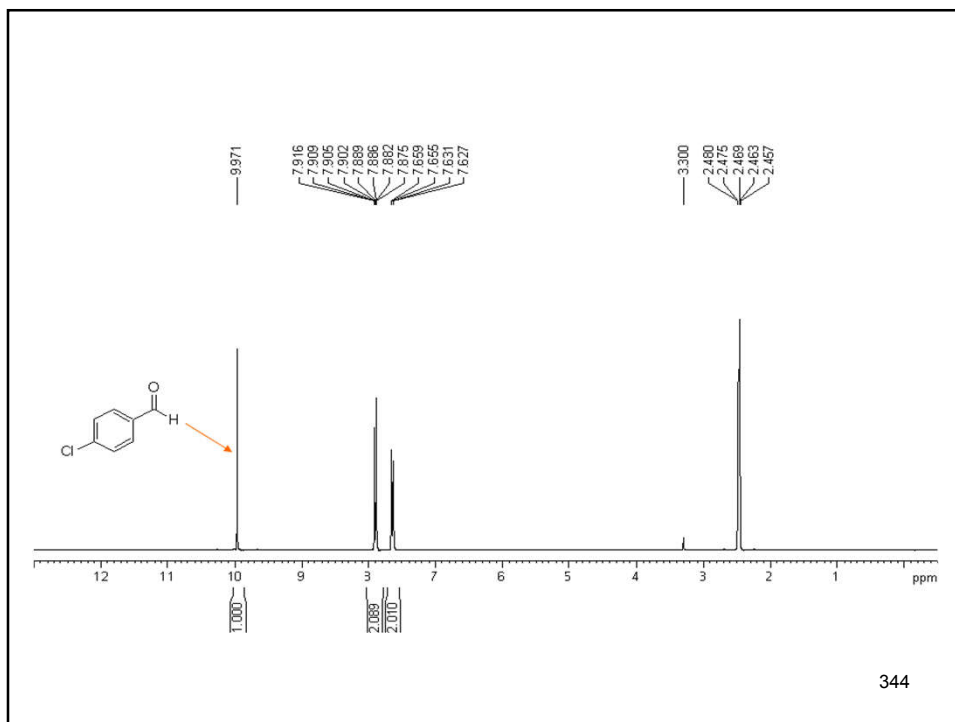
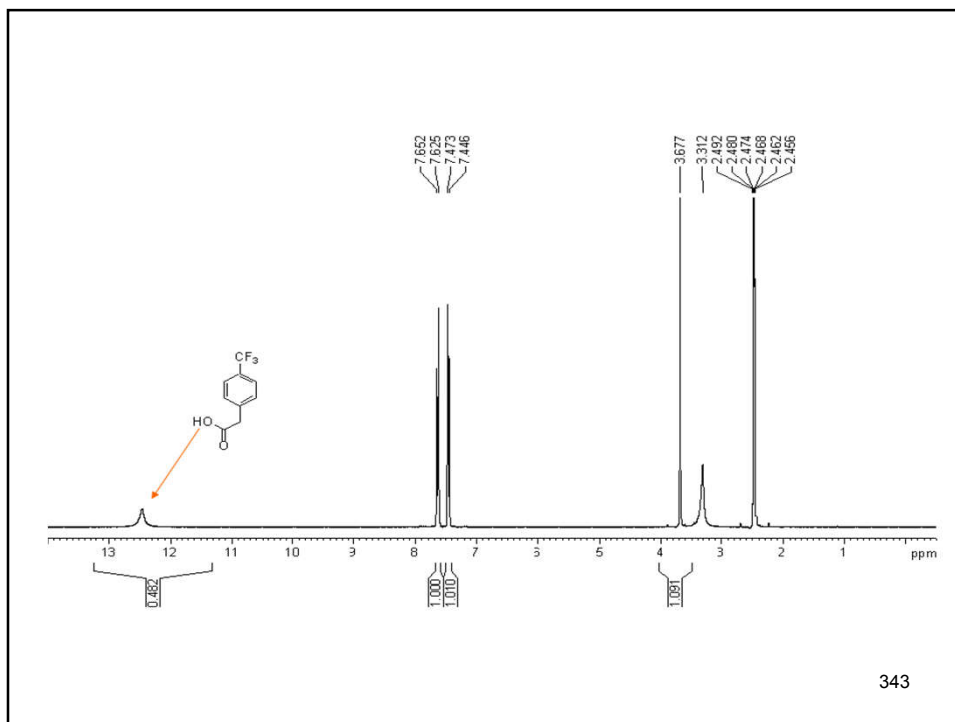
与O、S、N相连的氢是活泼氢。切记想看活泼氢一定选择氘代氯仿或DMSO做溶剂。在DMSO中活泼氢的出峰位置要比CDCl<sub>3</sub>中偏低场些。活泼氢由于受氢键、浓度、温度等因素的影响，化学位移值会在一个范围内变化。有时分子内氢键的作用会使峰型变得尖锐。后面附注一些常见活泼氢的核磁谱图。

336









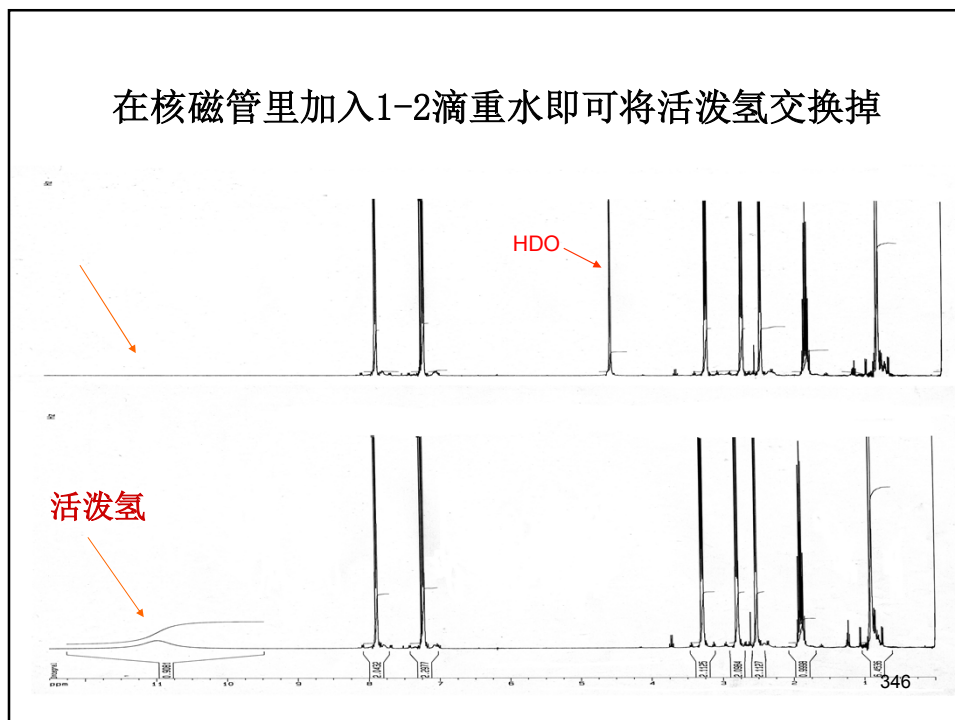
## 重水交换

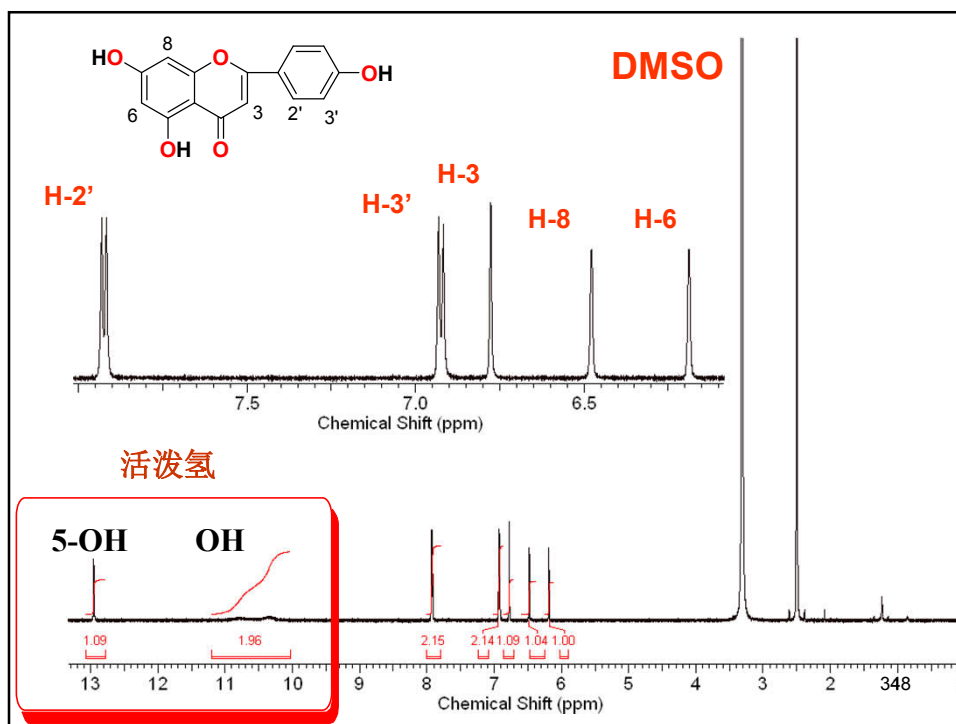
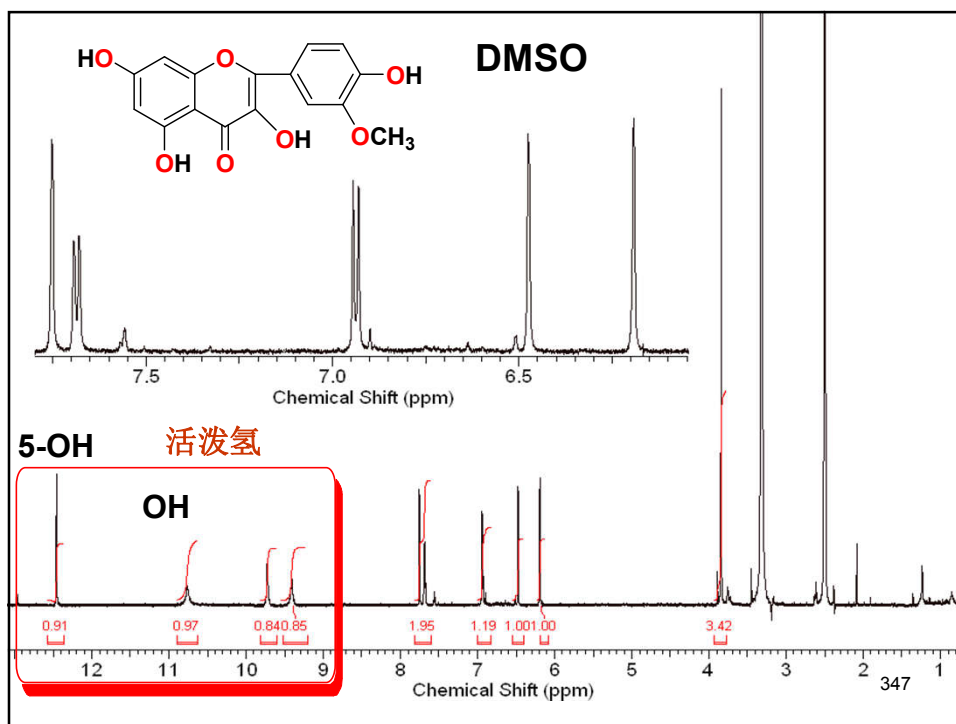
重水交换是在核磁管里加入1-2滴重水,摇匀,再做谱图会发现活泼氢消失.

- 1) ROH; RNH<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>NH; ArOH; ArSH; ArNH<sub>2</sub>; RSO<sub>3</sub>H;  
RCOOH; RNH<sub>2</sub>·HCl的活泼氢是比较容易交换;
- 2) RCOH; RCONH<sub>2</sub>; ArCONH<sub>2</sub>; RCONHR'; ArCONHAr;  
ArCONHR的活泼氢有时比较难交换,特别是醛氢,这时候在加完重水后可以用电吹风加热一下,稍等片刻再进行检测..会发现活泼氢明显减少或消失.但谱图会发现水峰信号增强.在CDCl<sub>3</sub>中此时HDO峰会在4.8 ppm的位置.

345

在核磁管里加入1-2滴重水即可将活泼氢交换掉







## 位移试剂

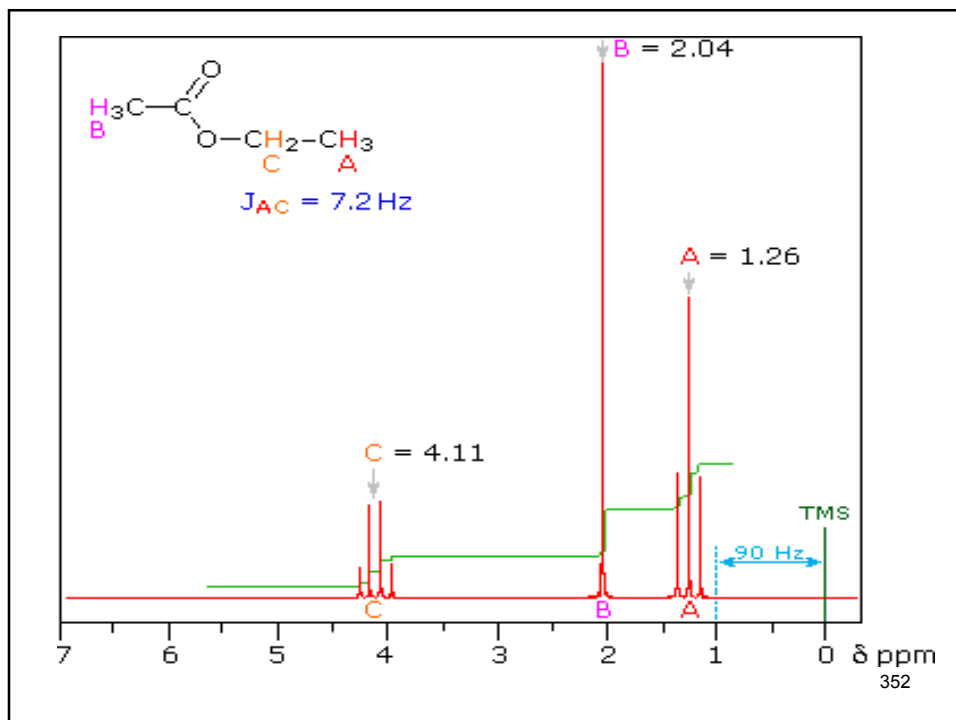
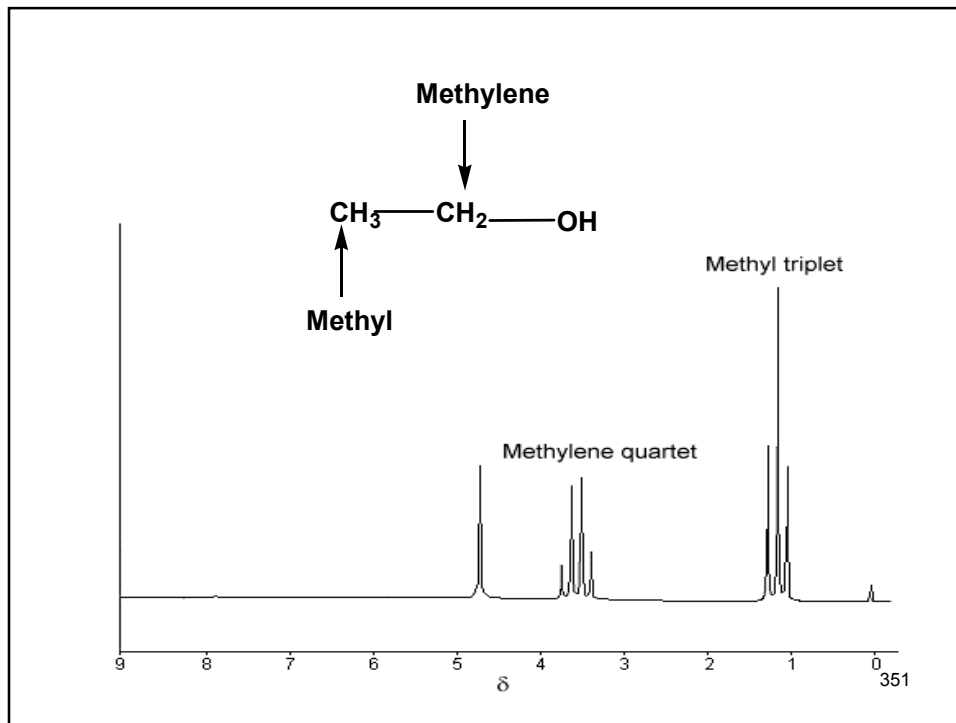
- 由于分子中有些氢的化学环境比较接近，使得谱峰重叠，给谱图解析带来困难。一些镧系元素的络合物能与有机分子中某些官能团作用，影响核外电子对质子的屏蔽效应，从而增大共振质子的化学位移。这种能使样品中的质子信号发生位移的试剂叫做位移试剂（Shift Reagents）。

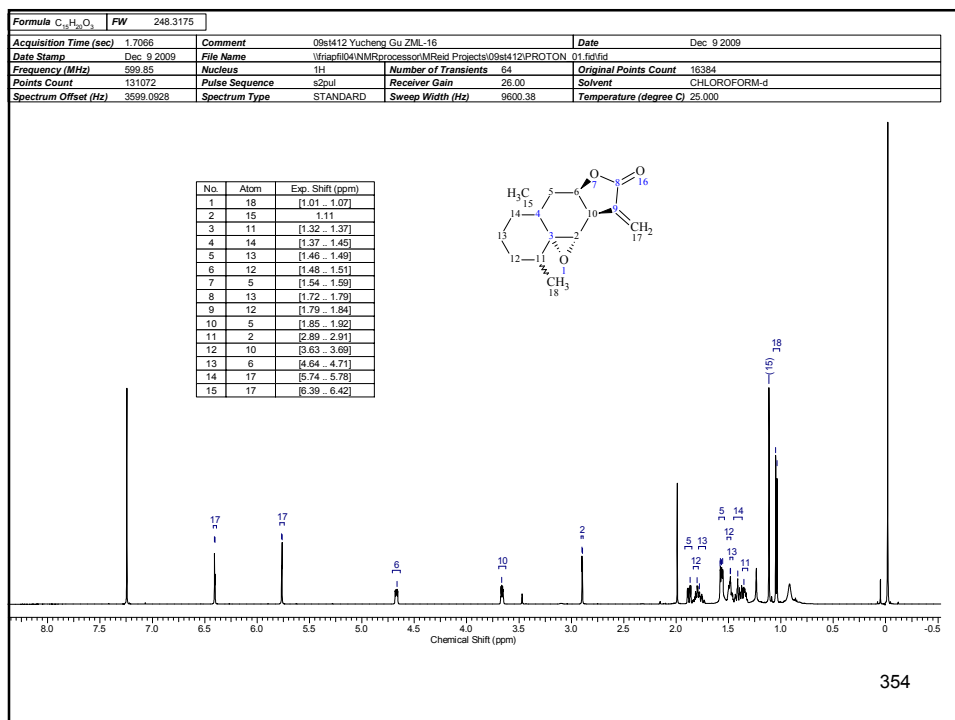
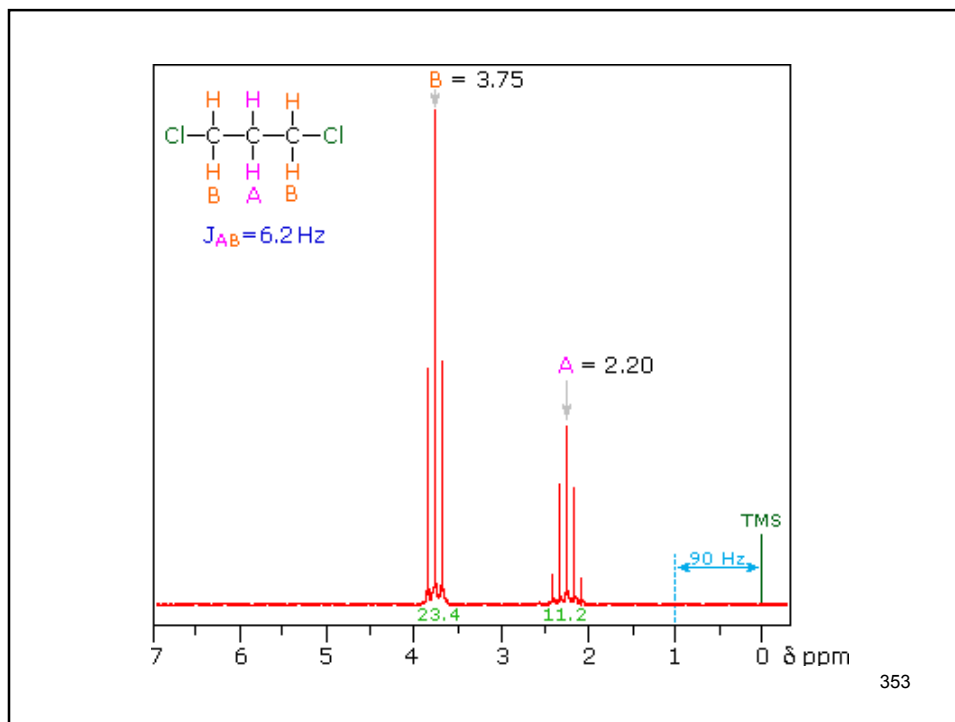
349

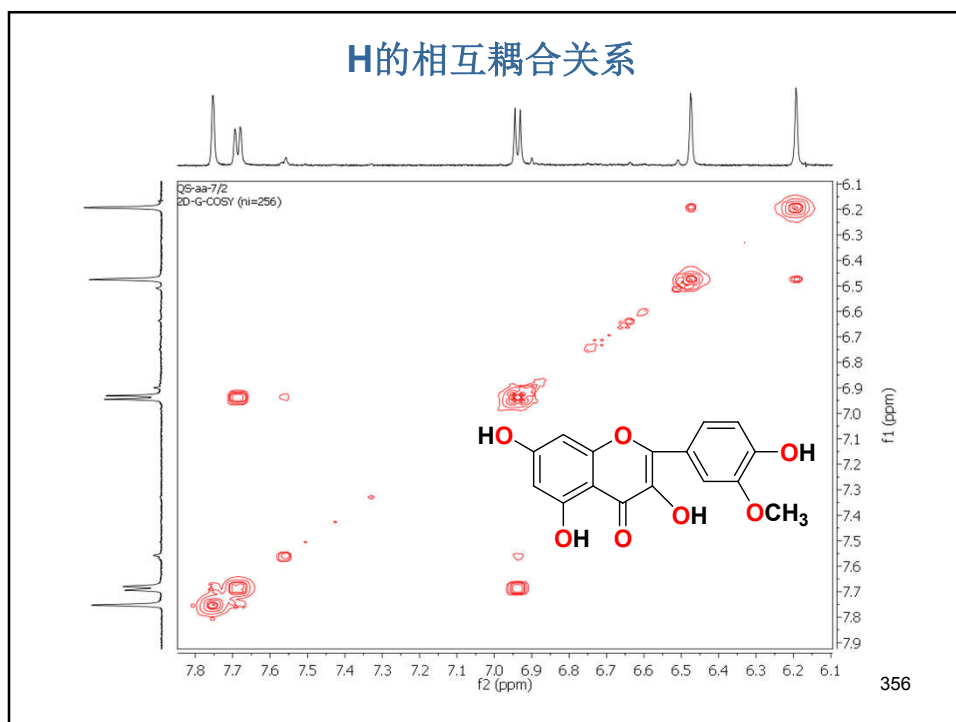
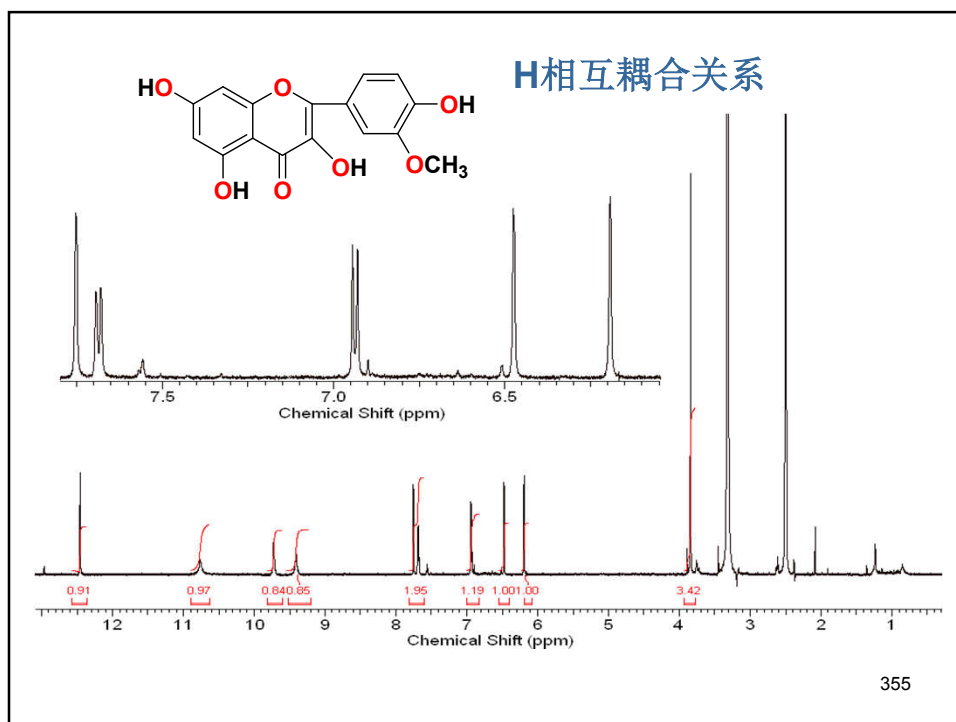
## 位移试剂

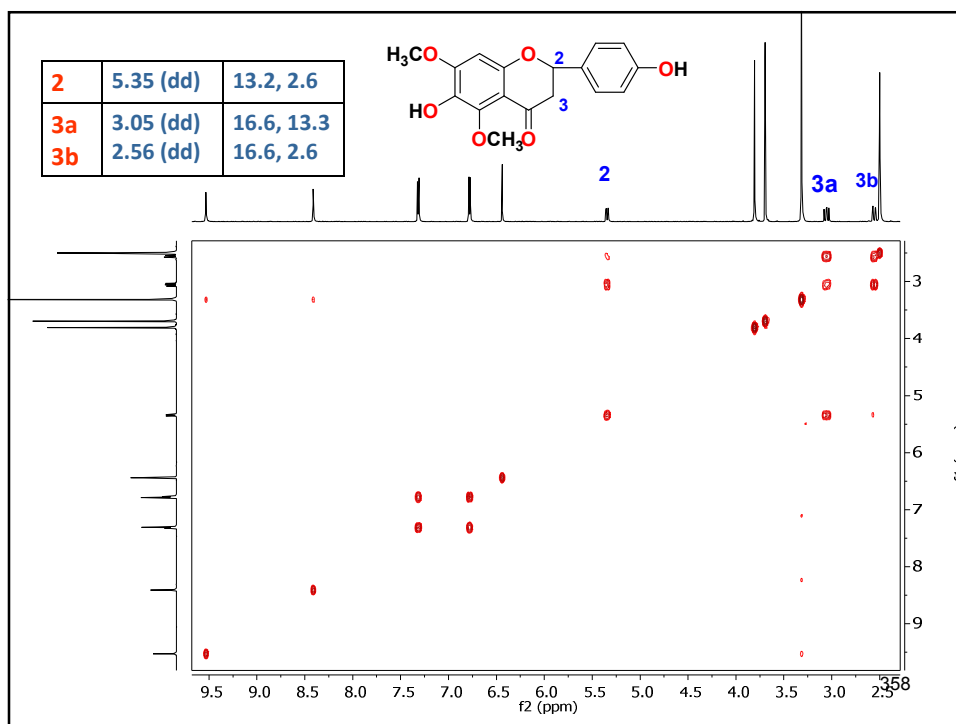
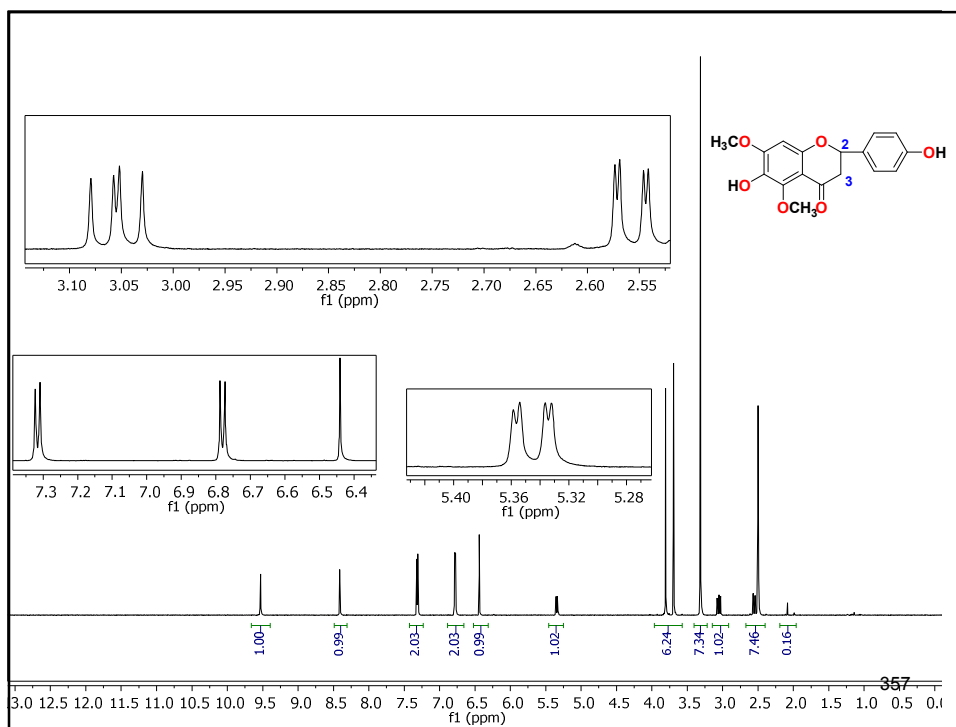
- 常用的位移试剂主要是铕（Eu）和镨（Pr）的络合物。例如：对于信号分离度不良的含氮或含氧化合物，多可加入位移试剂使信号分开再进行解析。

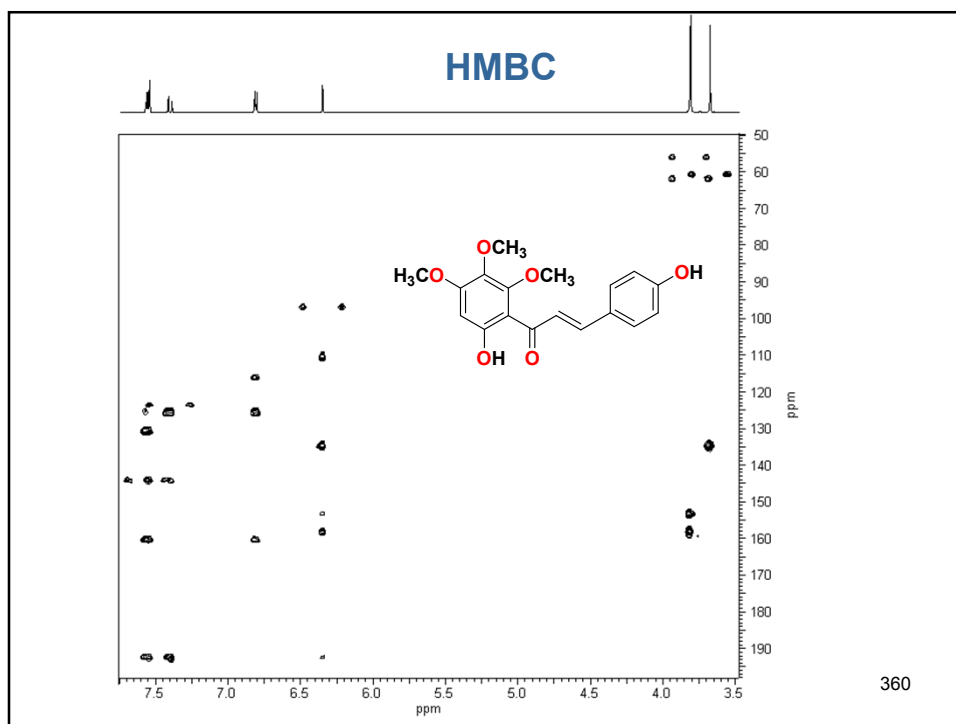
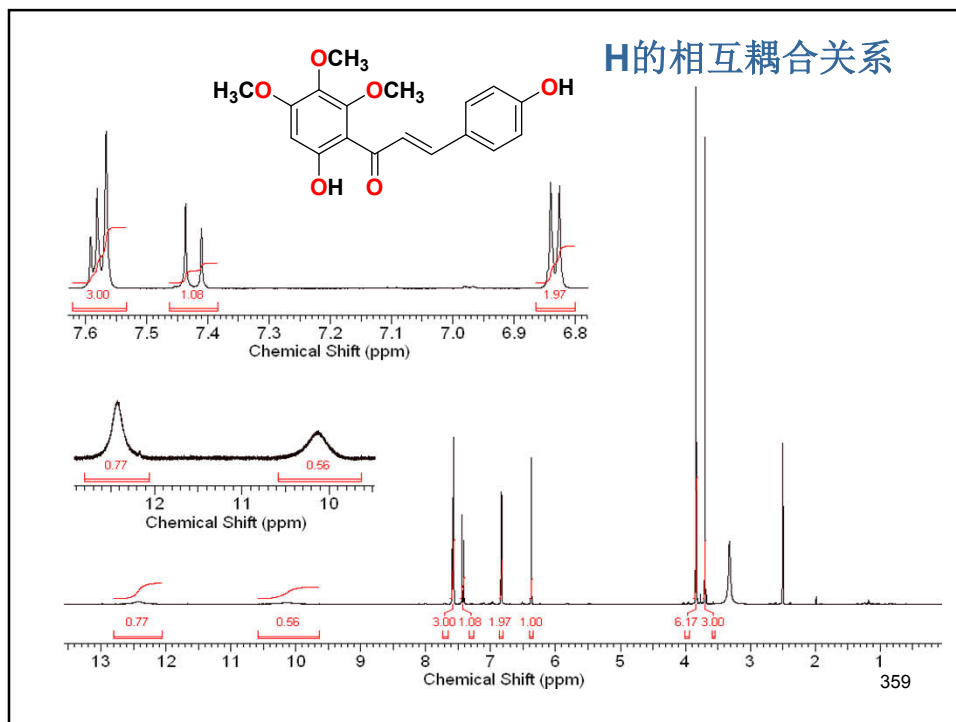
350

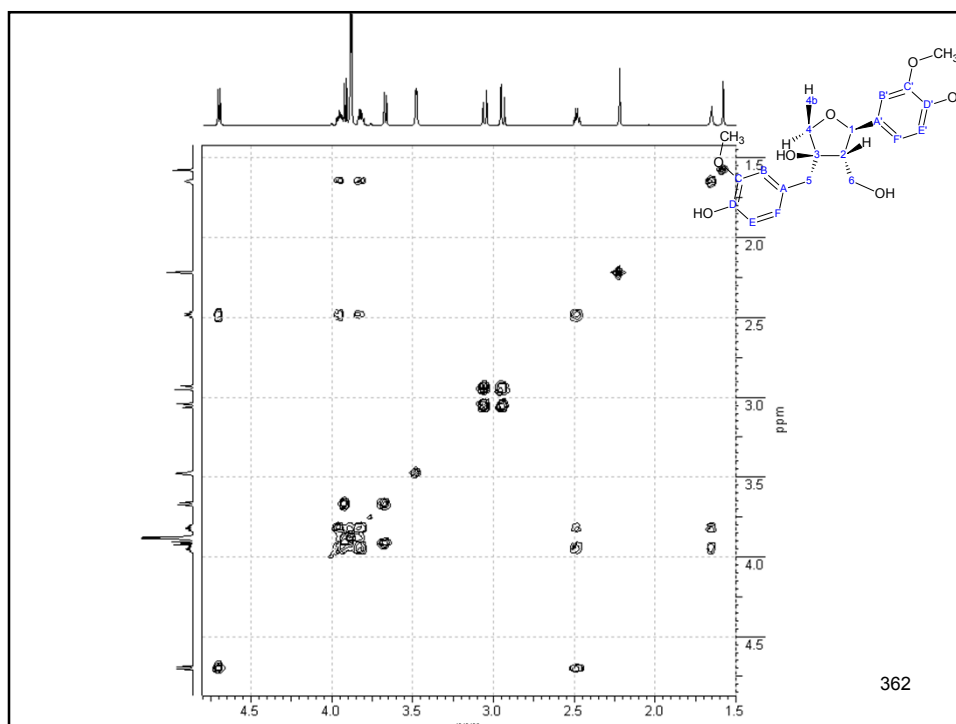
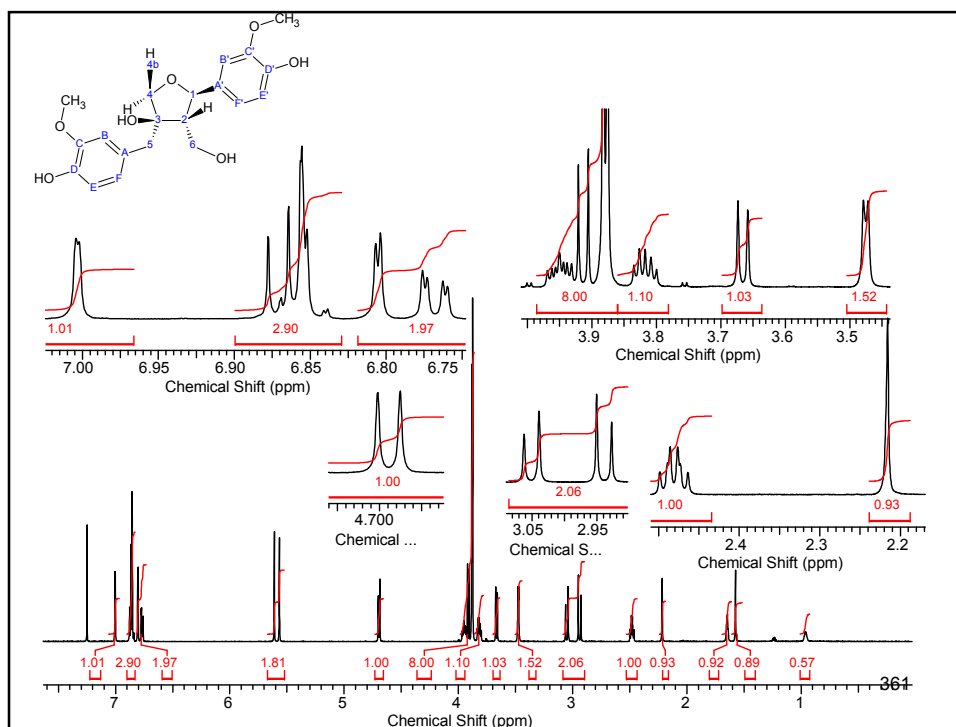


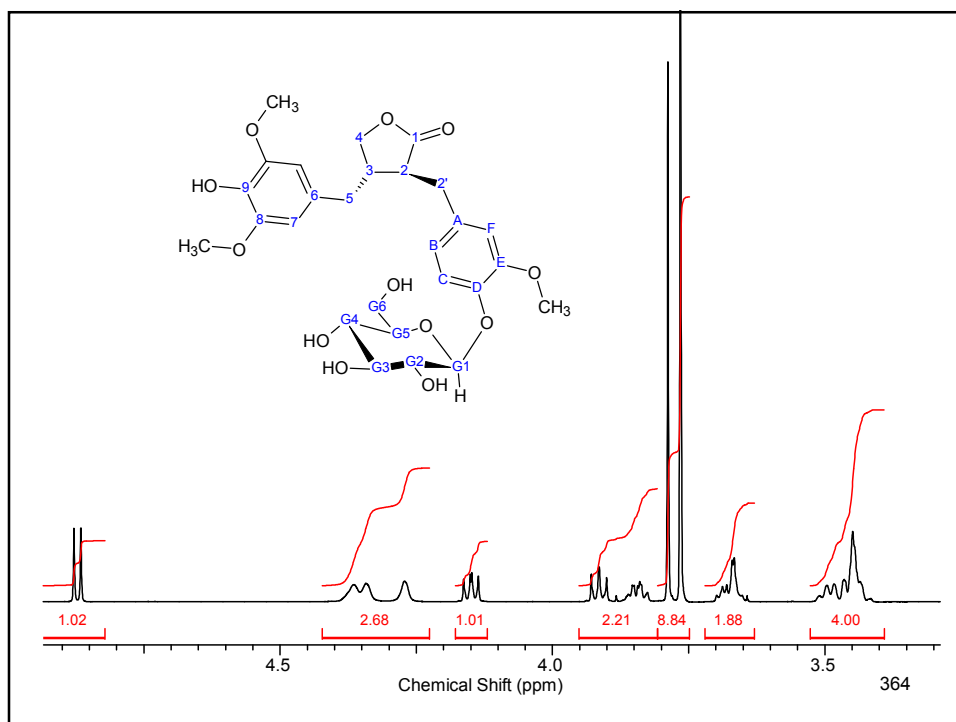
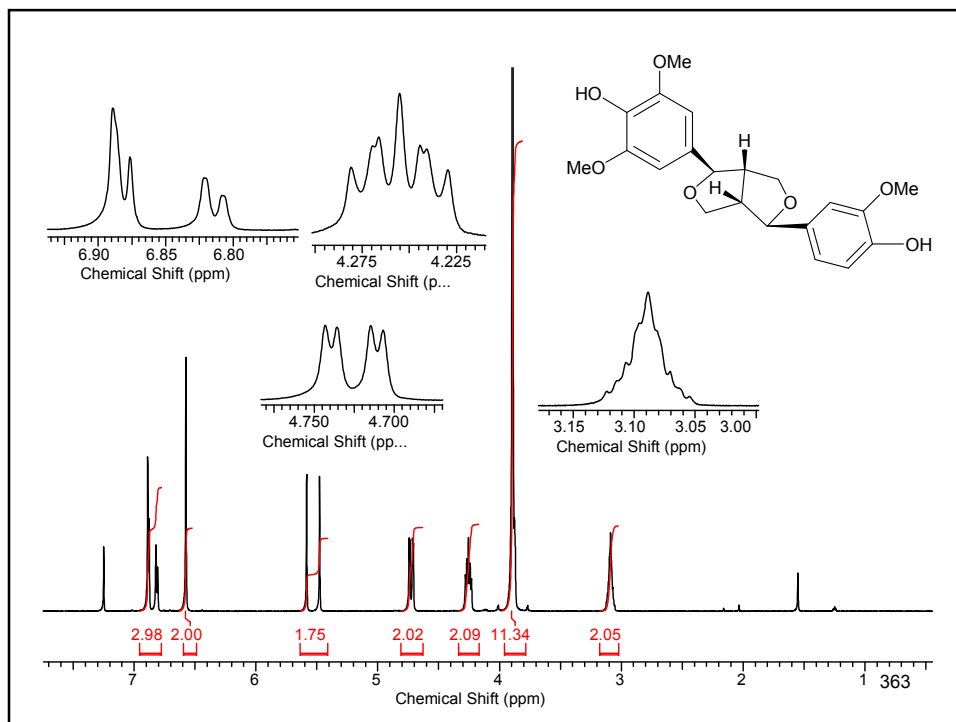




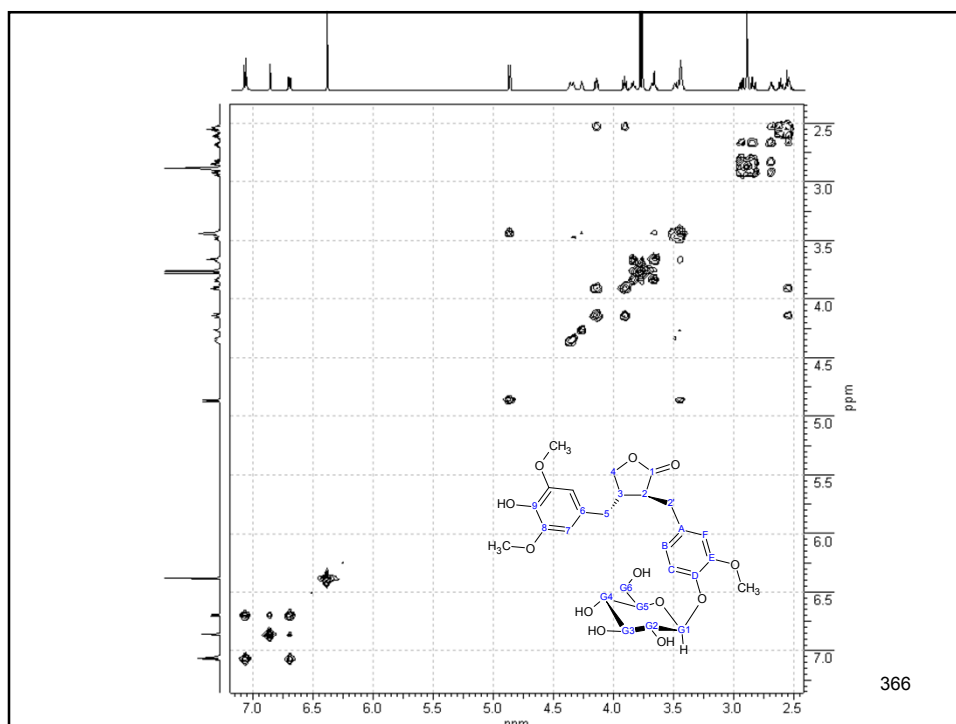
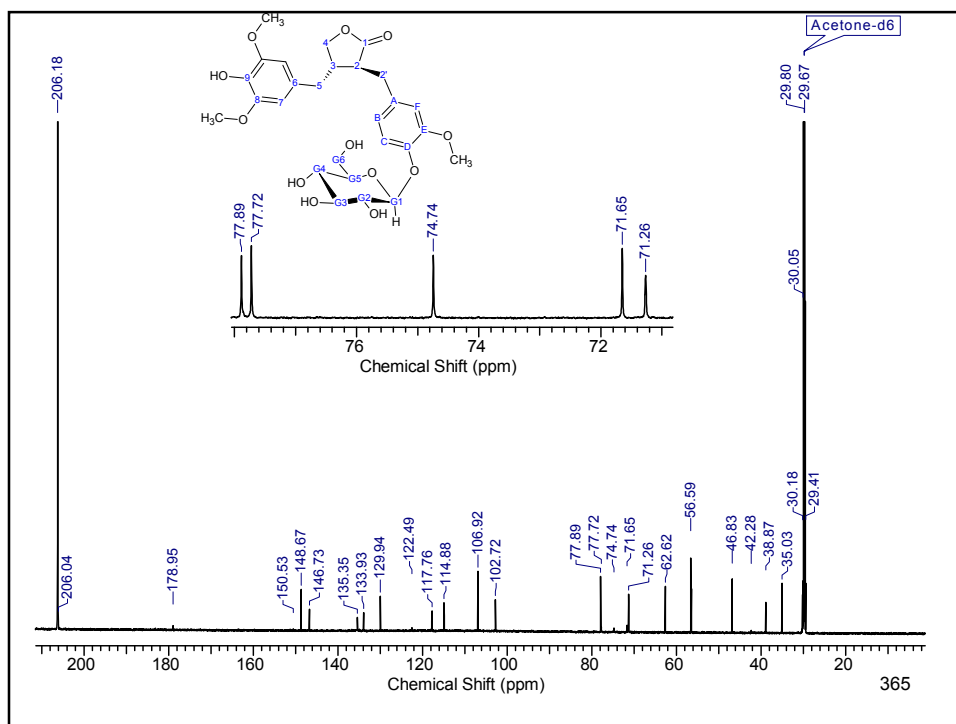


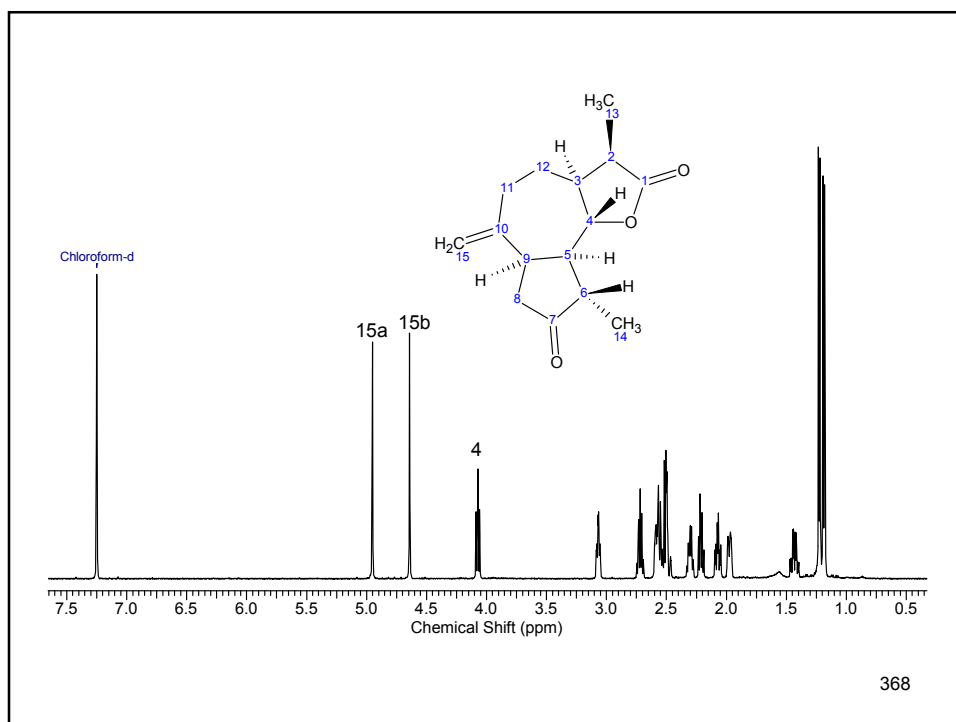
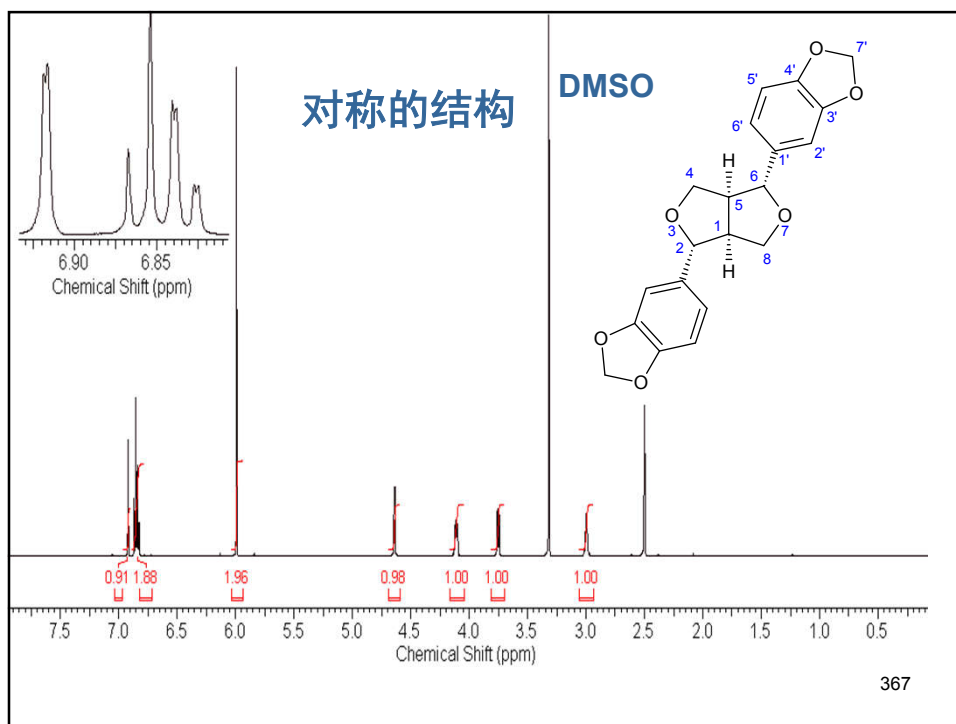


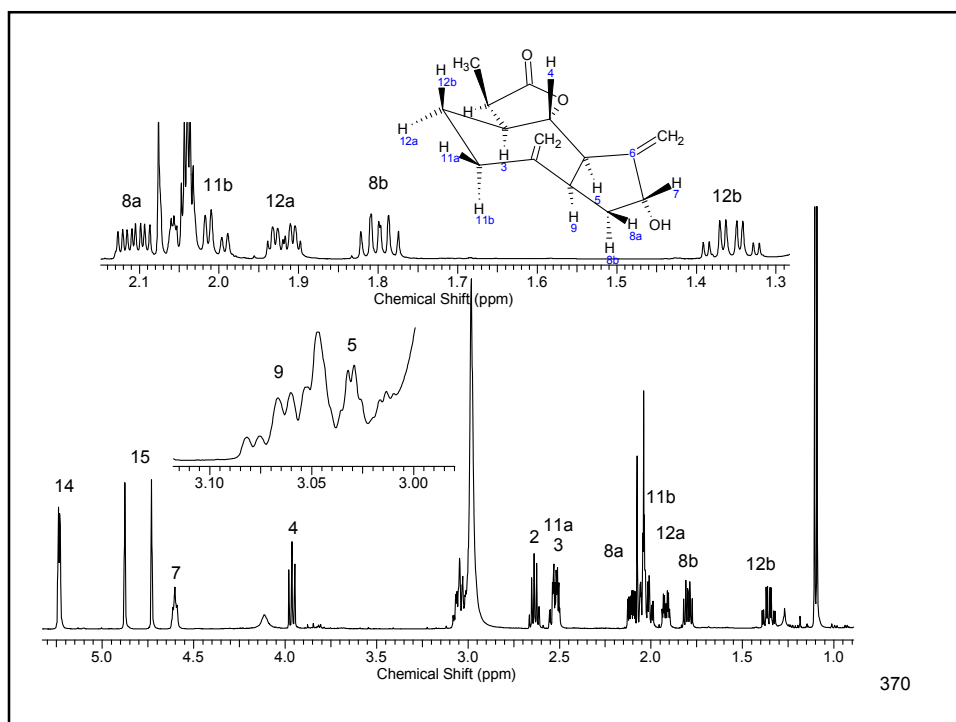
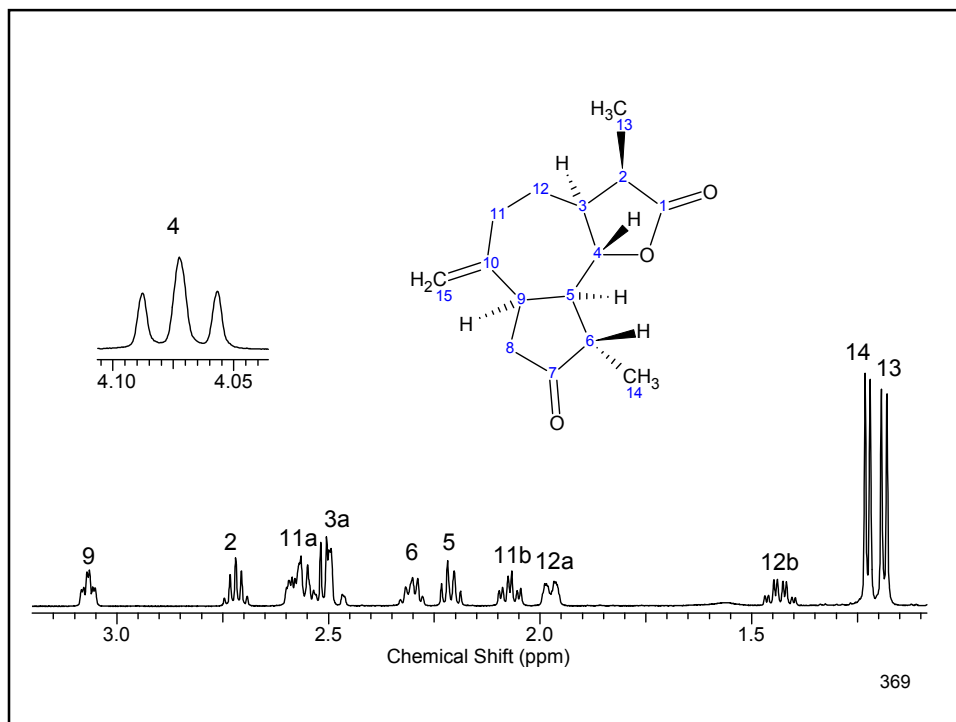


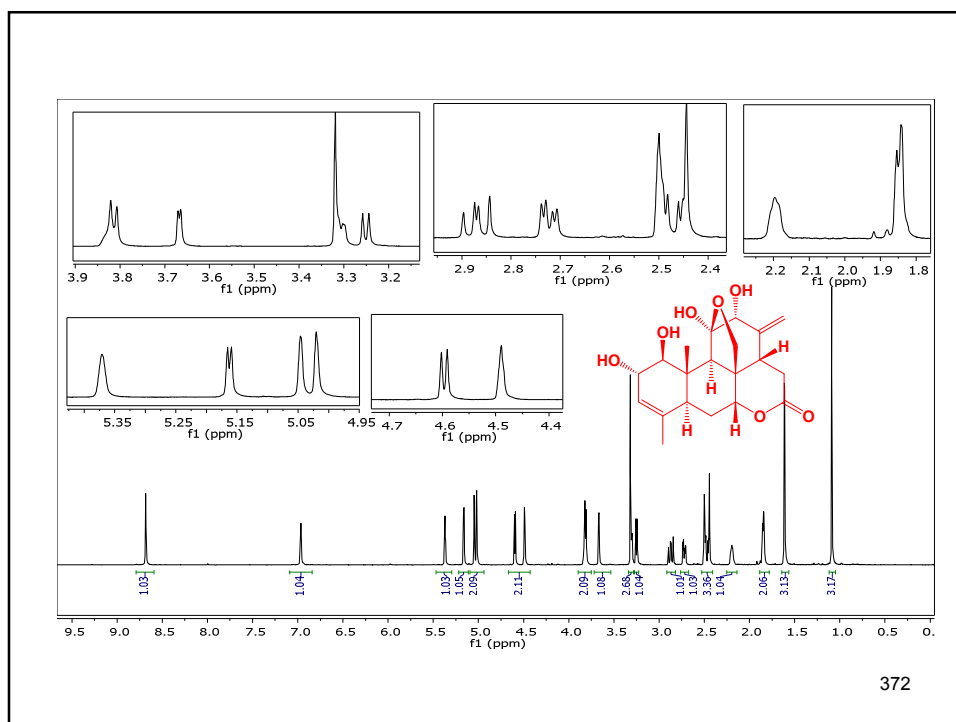
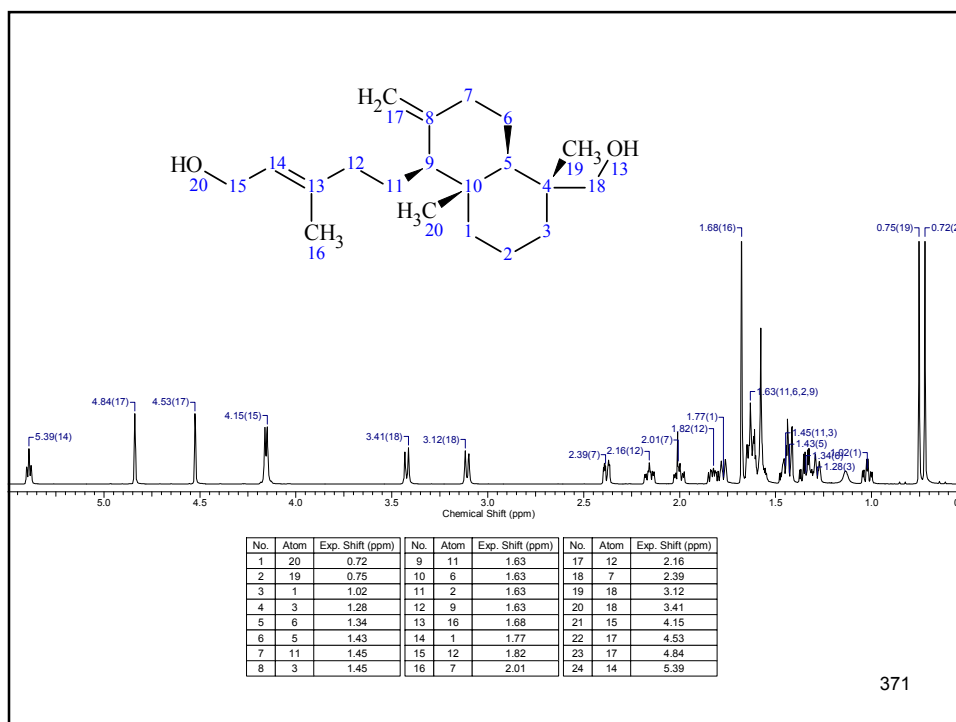


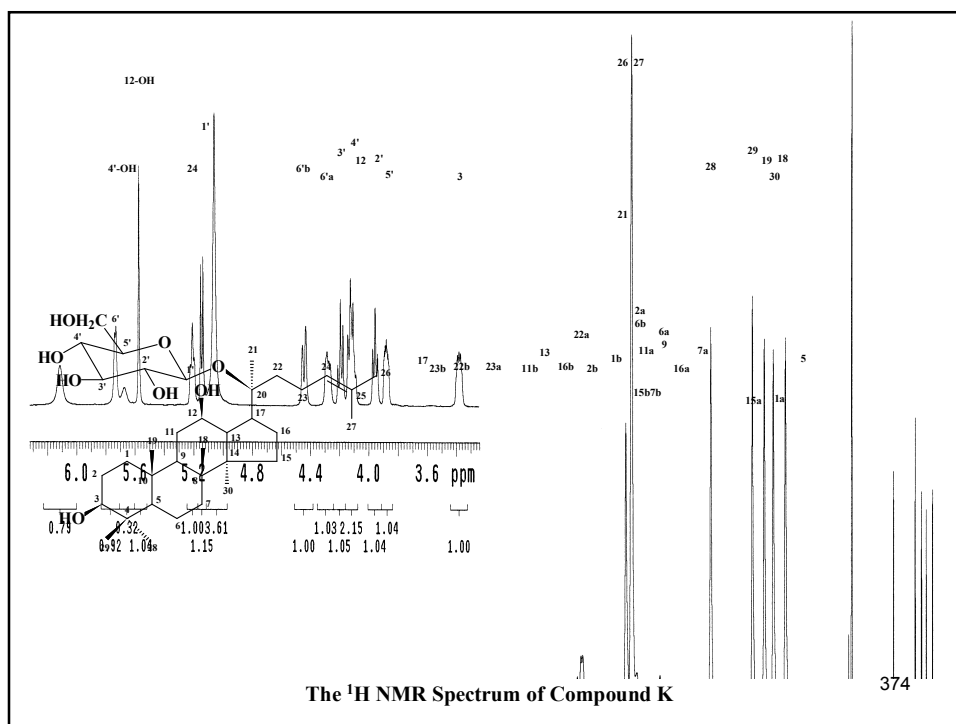
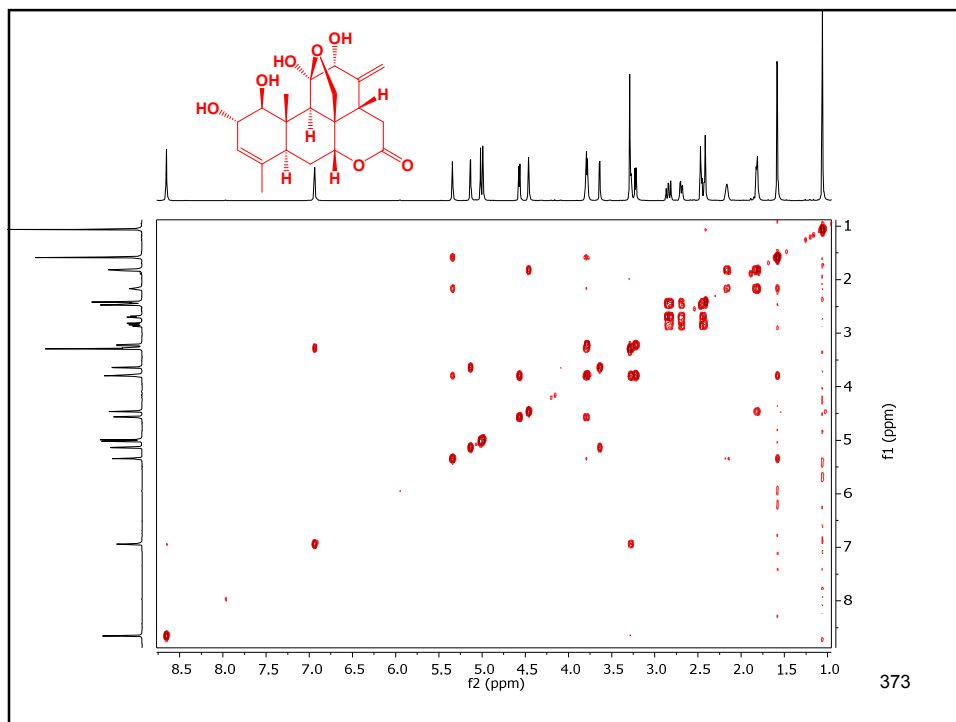


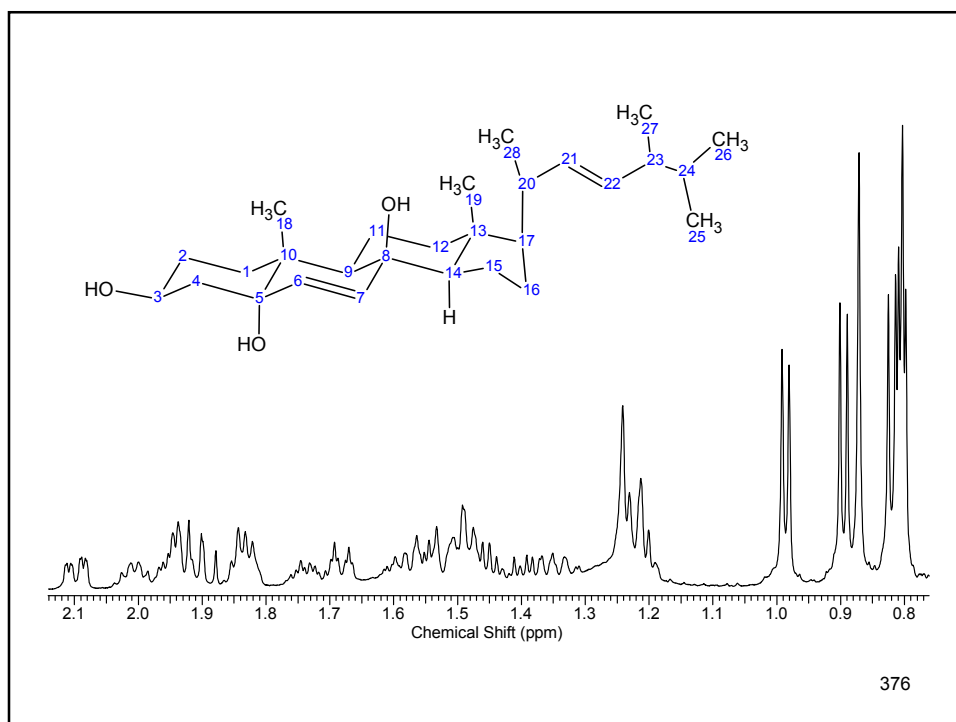
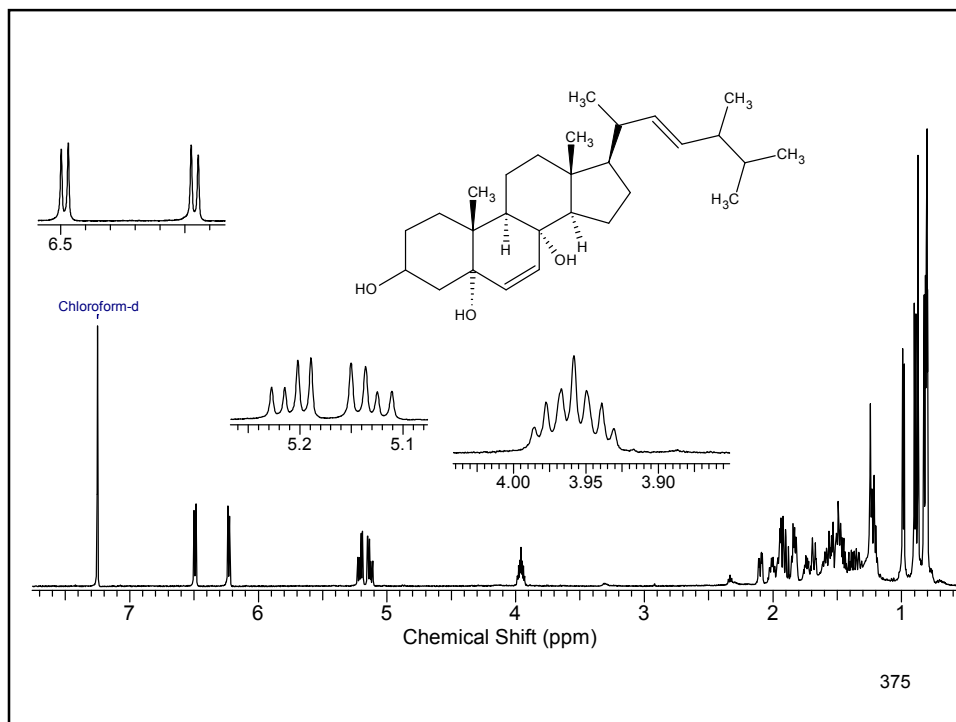


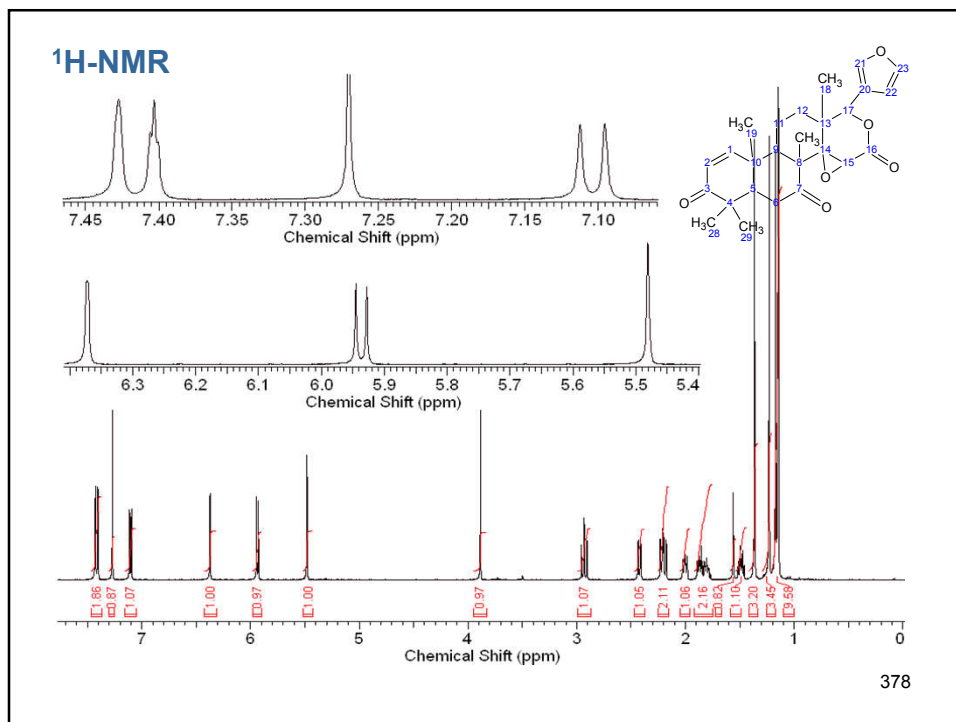
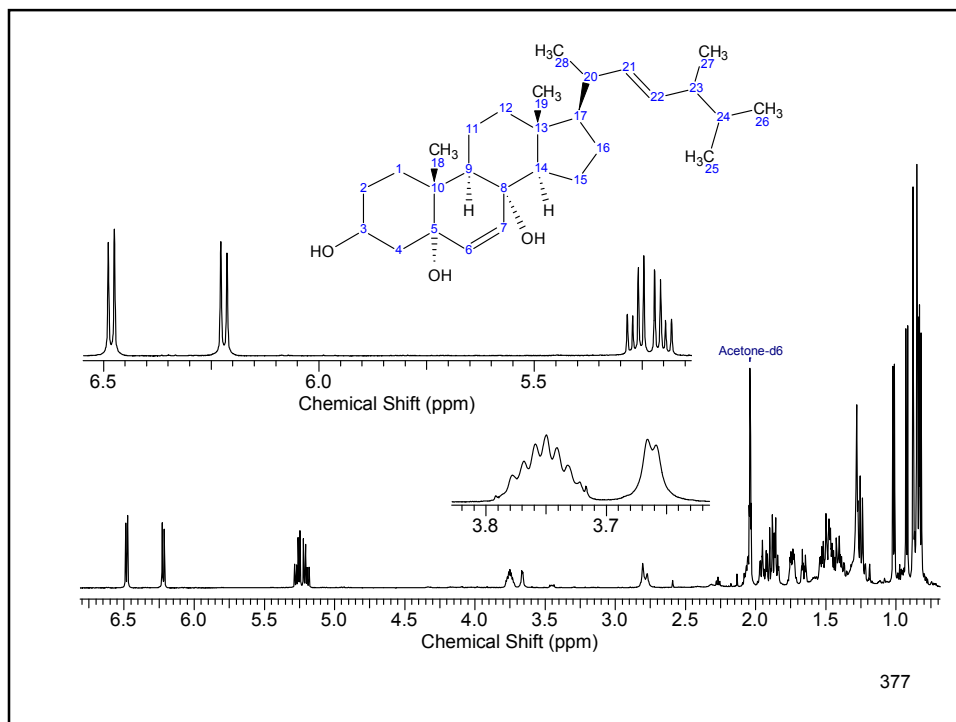


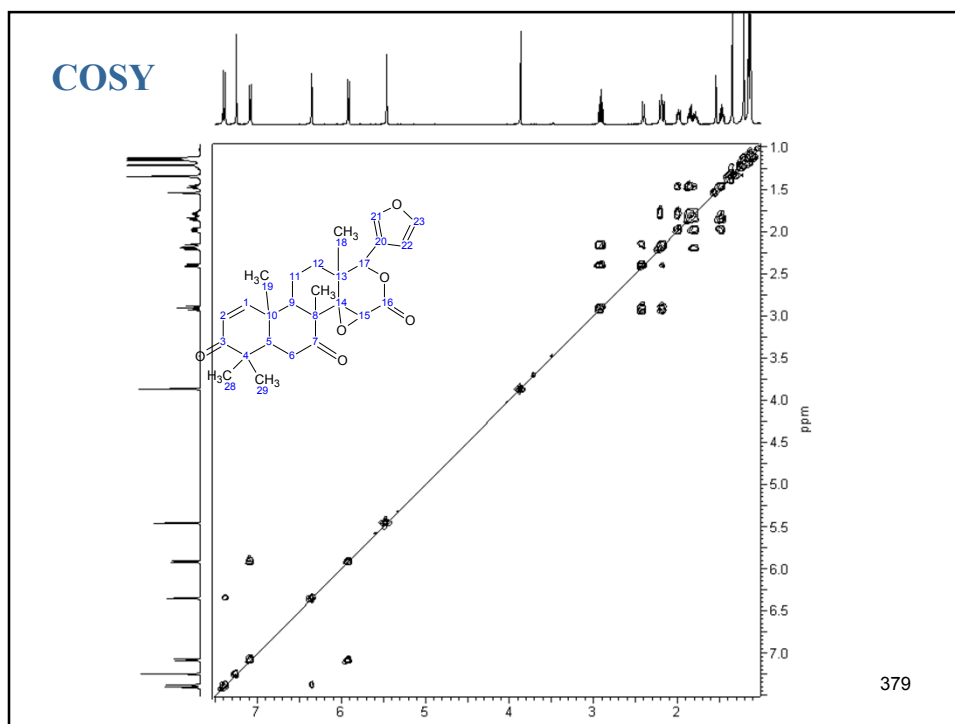












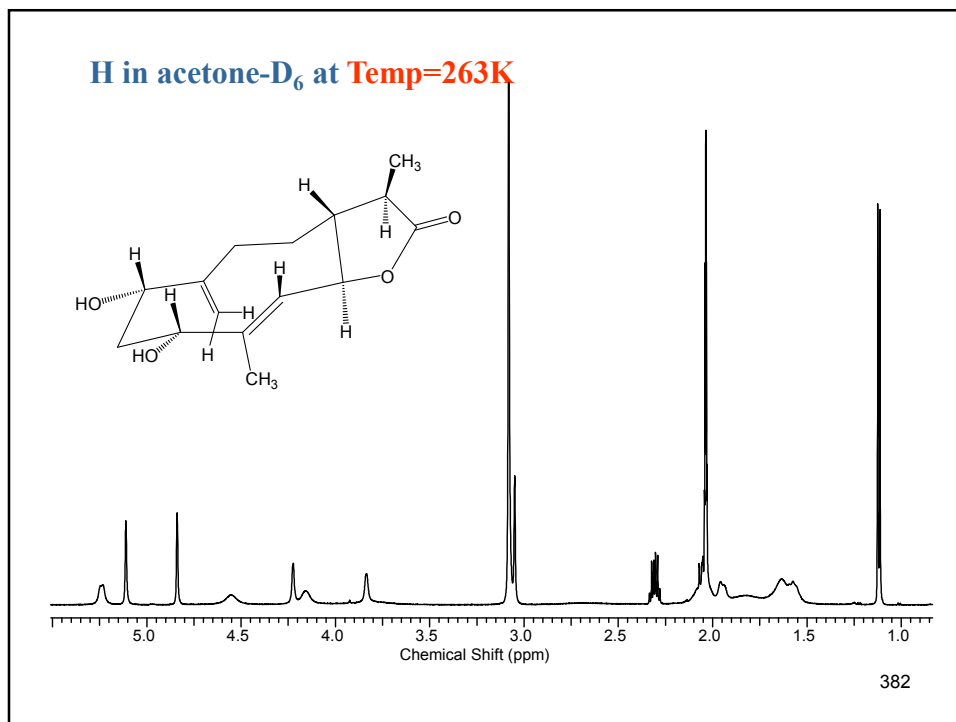
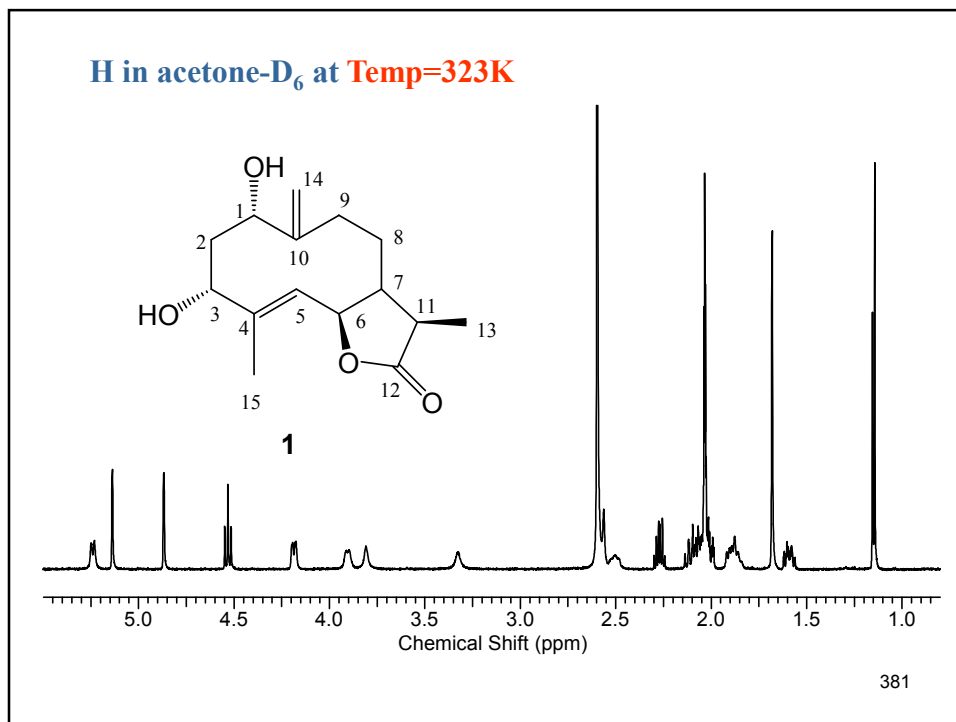
## 核磁共振氢谱中构型(象)的变化

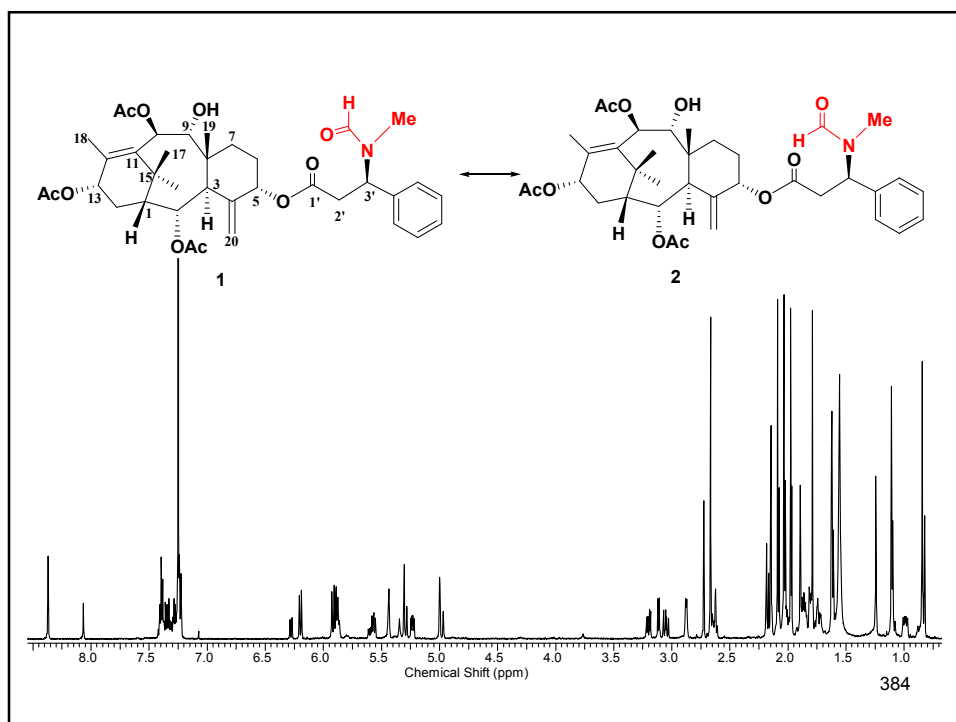
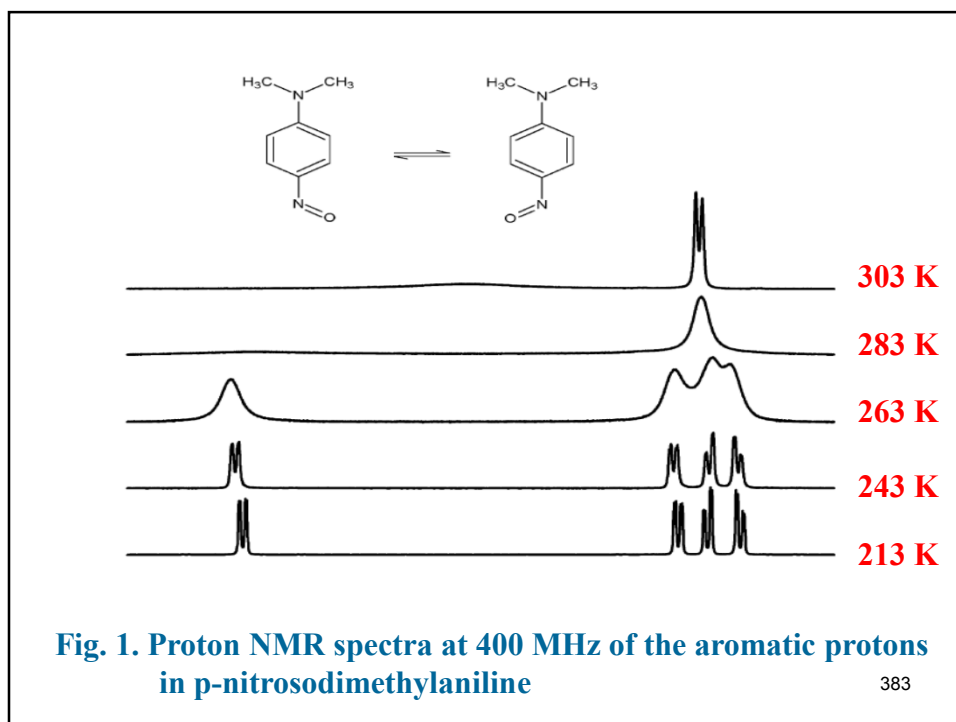
**分子的构型：**分子式相同，分子中原子或基间连接顺序也相同，原子或基在空间的排列称为分子的构型；由于原子或基在空间排列不同而产生的异构体称为构型异构体。

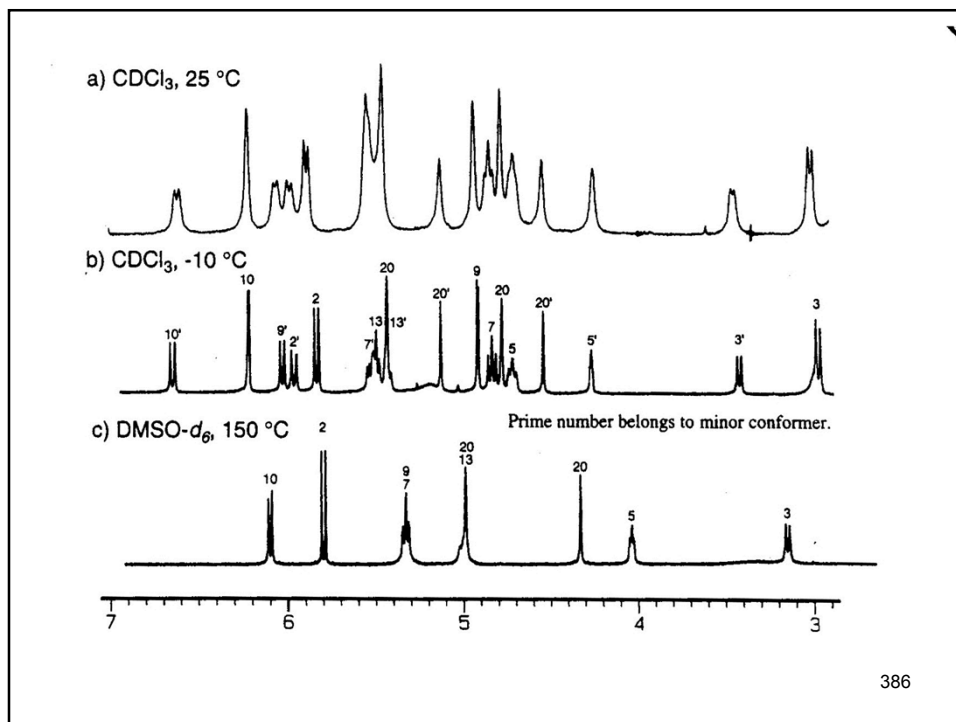
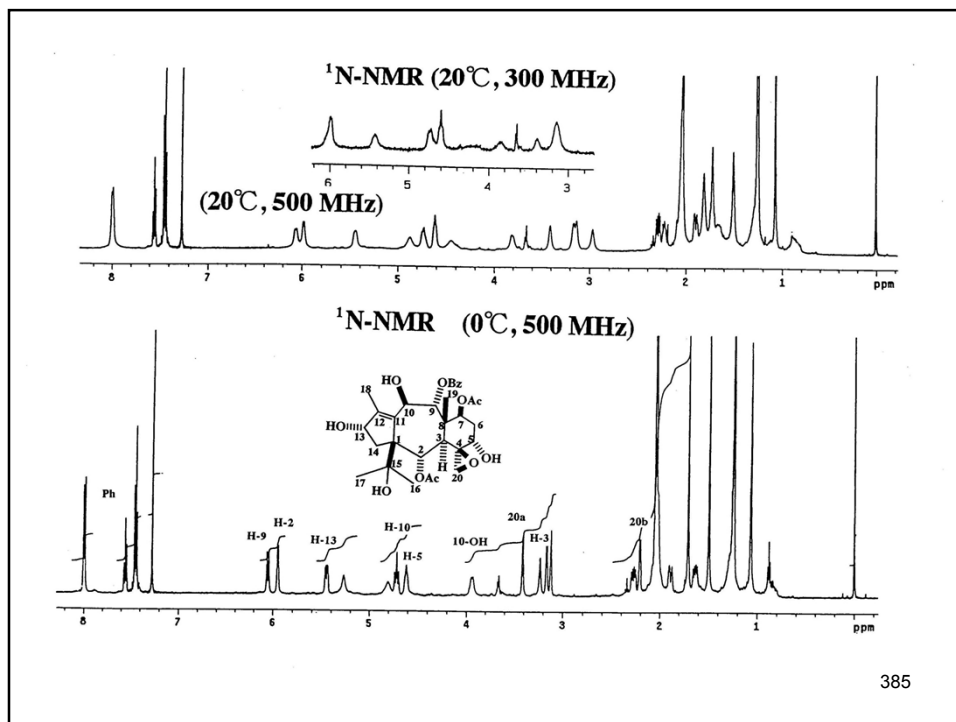
**分子的构象：**分子式相同，原子或基绕 $\sigma$ -键旋转而形成的空间结构称为分子的构象。

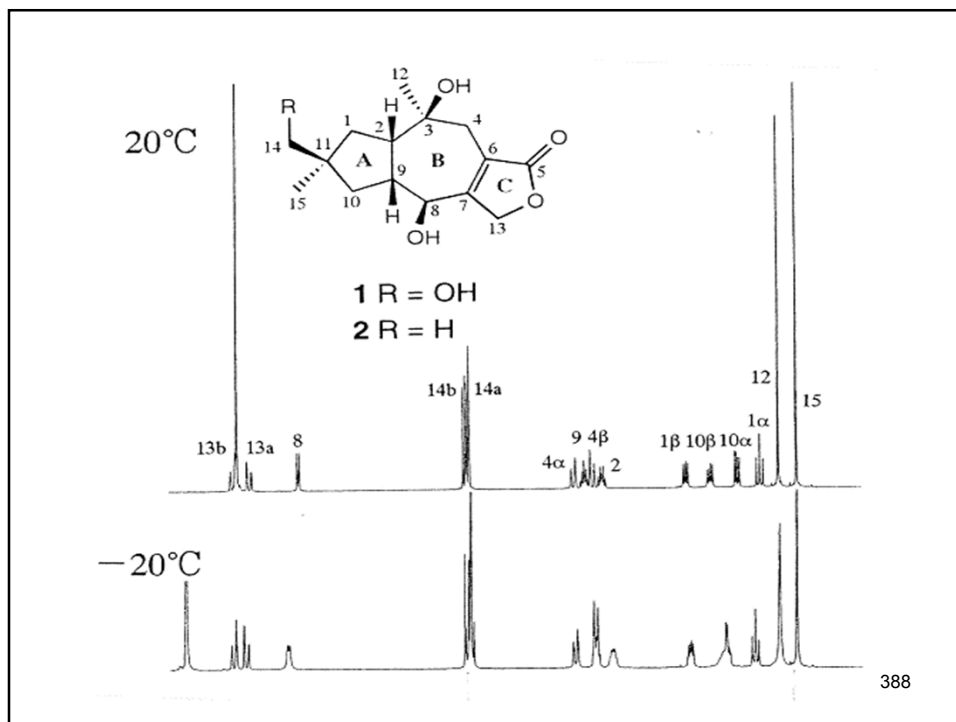
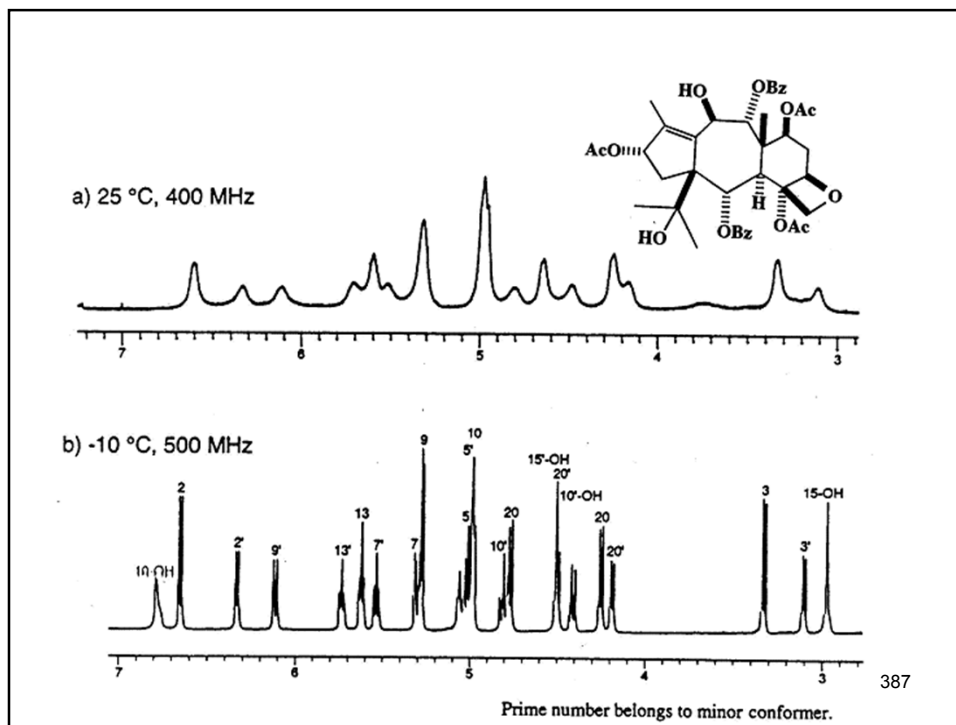
380

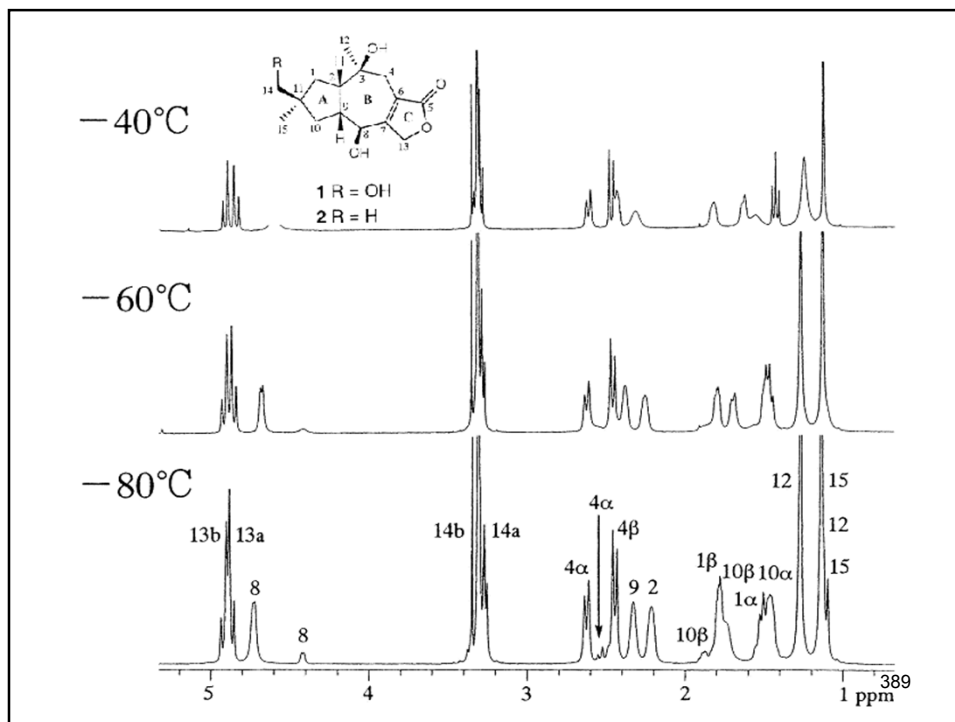












## 偶合常数 $J$ (Coupling Constants)

- 自旋—自旋偶合产生峰的裂分，而每组峰中峰与峰之间的距离叫偶合常数 (Coupling constants)，用  $J$  表示单位 Hz.
- 特点：
  - (1)  $J$  不受外磁场影响，外磁场变化， $J$  值不变；
  - (2) 质子之间产生的偶合裂分， $J$  值  $< 20$  Hz；

390

## 偶合常数 $J$ (Coupling Constants)

- (3) 饱和烃化合物，自旋偶合传递作用一般不超过3个化学键；
- (4) 有的相隔4个或5个键也可看到偶合裂分，相隔4个键以上的偶合裂分称远程偶合(Long-range coupling)。

391

Because of the mechanism of  $J$  coupling, the magnitude is field independent: coupling constants in Hertz will be the same whether the spectrum is measured at 300 MHz or 500 MHz. Coupling constants range in magnitude from 0 to 20 Hz. Observable coupling will generally occur between hydrogen nuclei that are separated by no more than three sigma bonds.

H-C-H, two sigma bonds or **geminal** coupling  
H-C-C-H, three sigma bonds or **vicinal** coupling

392

## 偶合常数与分子结构的关系

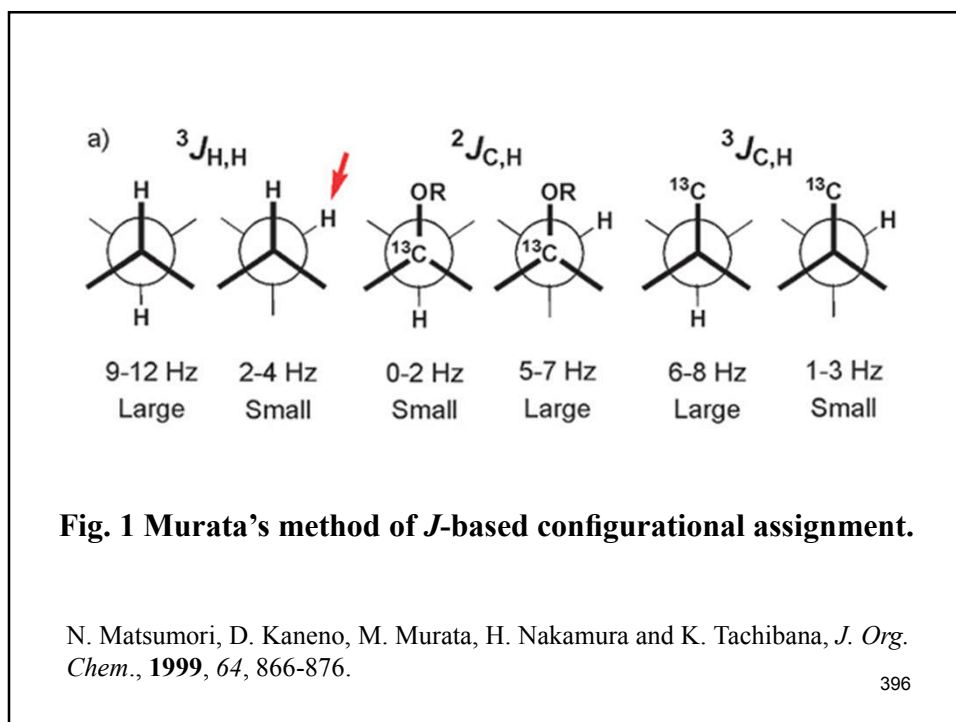
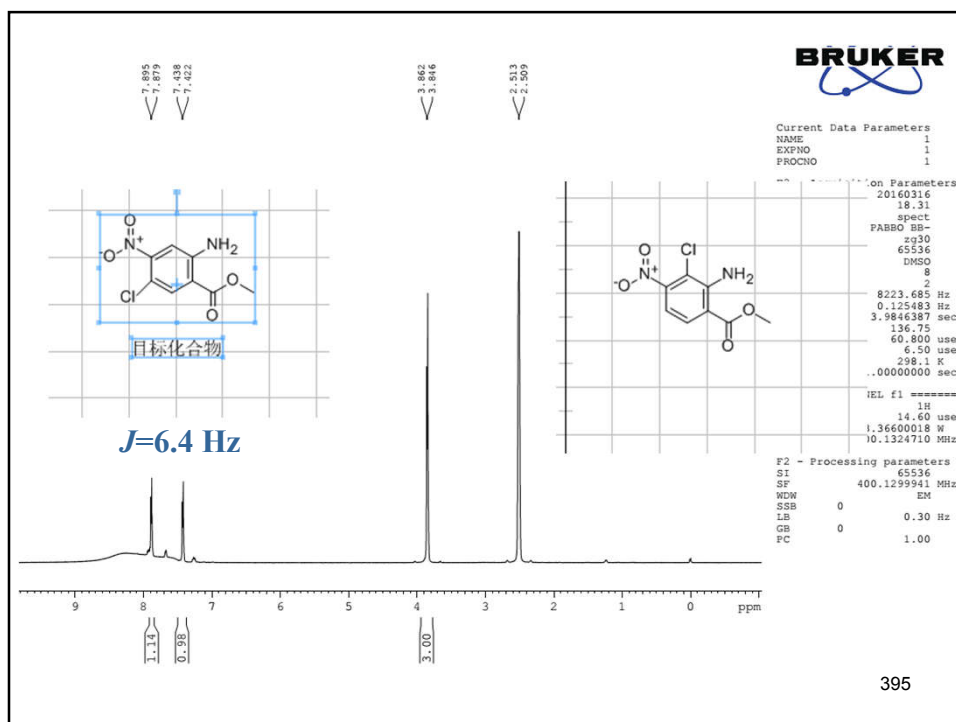
- 根据相互干扰氢核之间相隔键数的多少，将偶合作用分为：
- 偕偶(Geminal coupling)也称偕质子偶合，同碳质子偶合。
- 邻偶 (Vicinal coupling)
- 远程偶合 (Long-range coupling)

393

## 偶合常数与分子结构的关系

- 偶合常数的大小和两核在分子中相隔化学键的数目密切相关。
- 偶合常数随化学键数目的增加而迅速下降，因自旋偶合是通过成键电子传递的。
- 两个氢核相距四根键以上即难以存在偶合作用。
- 谱线分裂的裂距反映偶合常数 $J$ 的大小，确切地说，反映了 $J$ 的绝对值。 $J$ 是有正负号的，但在常见的谱图中往往不能确定它的符号。

394

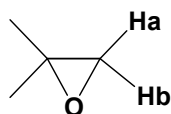




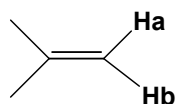
偕偶：经过二个化学键的偶合，  
用  $J_{gem}$ ,  $J_{偕}$ ,  $J_{同}$ ,  ${}^2J$  表示



•  ${}^2J_{a,b}$  12-16 Hz



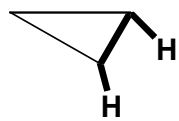
•  ${}^2J_{a,b}$  5.4-6.3 Hz



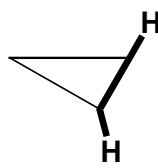
•  ${}^2J_{a,b}$  0.5-3.5 Hz

397

## 偶合常数与分子结构的关系



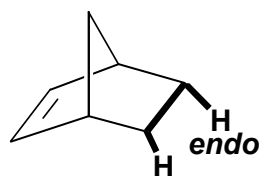
$J = 7-9$  Hz



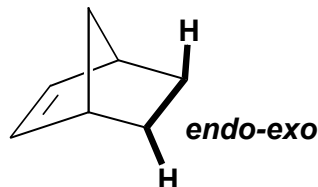
$J = 4-6$  Hz



$J = 9.3$  Hz



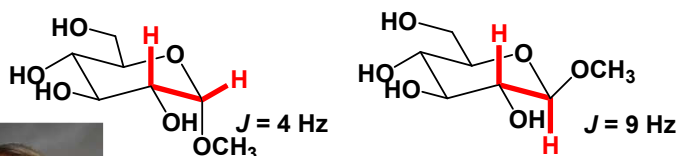
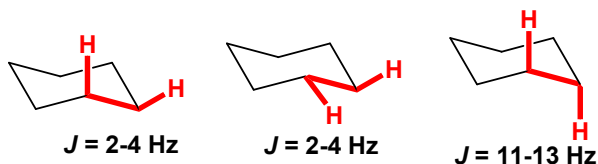
$J = 9.0$  Hz



$J = 3.9$  Hz

398

## 偶合常数与分子结构的关系



2013年诺贝尔化学奖

受电负性氧原子的影响使偶合常数减小

399

## Karplus Equation

The Karplus equation, named after **Martin Karplus**, describes the correlation between  $^3J$ -coupling constants and dihedral torsion angles in nuclear magnetic resonance spectroscopy.



Martin Karplus 2013 NP

*J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).

