第十课：化学位移

Monday, October 28, 2019 10:04 AM

1. 化学位移的产生和表示方法：

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0$$

   a. 屏蔽作用：核周围的电子对抗外加磁场所起的作用；
      i. 屏蔽作用的因素：

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_M + \sigma'$$

         1) σ_A原子的屏蔽(近程屏蔽)；
            a) S电子造成抗磁屏蔽；
            b) P电子造成顺磁屏蔽；
         2) σ_M分子内部的屏蔽；
            a) 诱导效应；
            b) 共轭效应；
            c) 磁各向异性效应；
            d) 氢键效应；
            e) 范德华效应；
            f) 顺磁效应；
         3) σ'分子间的屏蔽；
   b. 一般选用四甲基硅烷(TMS)作为标准物；
   c. 化学位移：

$$\delta = \frac{\nu_s - \nu_{参}}{\nu_{参}} \times 10^6 ppm$$

      其中，ν_s样品吸收峰，$\nu_{参}$参考物吸收峰；
      i. 化学位移越大，表示屏蔽作用越小，吸收峰出现在低场；
      ii. 化学位移越小，表示屏蔽作用越大，吸收峰出现在高场；
2. 影响化学位移的因素：
   a. 取代基的诱导效应与共轭效应：
      i. 与质子相连元素的取代基电负性越强，吸电子作用越强，质子周围的电子云密度越小，屏蔽作用减弱，信号峰在低场出现，δ_H值越大；
      ii. 取代基的共轭效应分为吸电子核供电子两种，吸电子使δ_H增大，供电子使δ_H减小。主要发生在含π键的取代衍生物中；
   b. 芳环、双键核羰基屏蔽的各向异性效应；
   c. 氢键的影响；
      i. 氢键质子比没有形成氢键的质子有较小的屏蔽效应，共振吸收峰出现在低场上，δ_H值增大；
3. 作业待办：
   a. 化合物(a)，(b)，(c)分子式均为$C_3H_6Cl_2$，它们的NMR数据如下，试推测它们的结构：

      (a).

      δ: 5.3 1H 三重峰
      2.0 2H 多重峰
      1.0 3H 三重峰

      (b)

(b).

δ: 2.8 $2H$ 五重峰

1.6 $4H$ 三重峰

(c).

δ: 5.0 $1H$ 多重峰

3.2 $2H$ 二重峰

1.6 $3H$ 二重峰

b. 化合物$C_3H_6O_2$ 的^{1}H-NMR谱图如下：

(1).有3种类型质子：

a. $\delta = 1.2$ 三重峰

b. $\delta = 2.1$ 四重峰

c. $\delta = 10.2$ 单峰

(2).峰面积比$a: b: c = 3: 2: 1$

写出它的结构式，并解释原因；

c.