

繁体字版前言

1990年8月,张昭鼎教授率新竹清华大学代表团到校访问,清华园第一次召开了海峡两岸清华大学学术交流会。在化学系的交流会上,我将此书送给了昭鼎先生,他浏览该书后问我是否可联系在台湾出繁体字版,我当即表示积极赞同。

张先生自始至终一直关注着出繁体字版的事,亲自处理具体事宜,在海峡两岸奔波协调,并写了台湾版序。欧亚书局进行了卓有成效的工作,为读者的方便邀请静宜大学林孝道教授主持两地用语的转换;并制作“用语差异对照表”以便利读者查阅。清华大学出版社为此书出繁体字版也予以积极的支持。作者对以上各方深表谢意。

这本书和台湾读者见面了,作者能为海峡两岸科技文化交流作出点滴贡献感到由衷的欣慰,并希望随着两岸同胞进一步的交往而不断扩大海峡两岸的科技文化交流。在用核磁共振、质谱、红外、拉曼、紫外等方法来鉴定有机物结构方面,科学的发展极为迅速,可交流的内容非常广泛,作者十分乐意为进一步开展海峡两岸这方面的交流而不断努力。

此书完稿于1987年5月。出版前承蒙这一领域国内最负声望的梁晓天教授作序,使此书增光。此书发行后较快销售完毕,作者得到了读者热情的肯定。若干单位选为研究生或本科生教学参考书。Bruker公司将此书发给国内每家核磁共振仪用户以作参考。我希望这本书也会得到台湾读者的欢迎。

自1987年5月本书完稿以来,在二维核磁共振谱方面已有了很大进展,特别是二维位移相关谱。在这次出繁体字版时,作者暂先加了一个附录3,以使读者能对二维核磁共振谱有一个概略的了解。

宁永成

1991年7月于清华园

(1) 创新性。

不同于以往的物理和化学两大类著作,本书填补了这两类著作的鸿沟,克服了物理类著作距离应用较远的缺点,也弥补了化学类著作理论基础不足的缺陷。除了在核磁共振理论的阐述远超过化学类著作之外,对于各种质量分析器原理的讨论也很深入。

体系新颖,典型例子为分析脉冲序列基本单元的作用,从而容易理解由这些单元组成的脉冲序列而产生了核磁二维谱。

对若干主题提出了自己的创见,如在核磁共振氢谱的解析中,峰形分析的重要性大于对化学位移的分析。

首次从方法学的角度全面阐述了几门谱学在确定有机化合物构型、构象中的应用。

(2) 先进性。

全面地反映了学科发展的现况。除上述的仪器或方法纳入之外,串联质谱中还介绍了2013年上市的新仪器。

(3) 效果突出性。

对各种谱图的解析突出了解析要领,读者遵循这些要领可以事半功倍。

针对不同的未知样品采用不同侧重的方法,收到显著效果。

(4) 规律性。

强调对解析谱图中规律的总结。部分例子如下:以对称面法则来判断同碳二基团的化学等价性;运用三类取代基的概念来分析氢谱和碳谱;在电子轰击电离质谱中,对简单断裂和重排反应归纳了简要的总结。

为反映学科的最新进展,介绍新的仪器和方法是最重要的,我特别感谢仪器公司的专家们给予的很大帮助。Agilent公司的蒙昔直接给我介绍了阿达玛变换核磁,还引荐了二维阿达玛变换核磁谱的发明人之一 E. Kupce,他直接给我发来了资料并且解答我的问题,在此我一并向 E. Kupce 博士表示衷心感谢;张晓静为我单独做演示实验,提供了相应的谱图。Thermo Fisher公司的唐佳和高子燊了解到我的需求,为我提供了轨道阱和串联质谱的大量资料。

为完成第三版的书稿,下述高校的专家提供了帮助,在此表示谢意,他们是:清华大学杨海军,烟台大学孙秀燕,暨南大学高昊,他们为我提供了若干谱图,为本书增色。

由于健康原因,Ernst教授不能再为本书写序,但是作者仍然衷心感谢他对本书的关注和鼓励。

在回顾笔耕有成之际,我深感外语是成功的重要条件之一。一则阅读文献几乎不受语种的限制,二则有利于和专家直接交流。作为一位科技工作者,我在外语上的成绩是令人欣慰的:英语在国外顶级出版社出版了两本著作,多次担任讲座翻译;法语担任过全国性新闻发布会译员(前世界制药工业协会主席的新闻发布会),通过了国家旅游局的法语导游资格考试;德语获得清华大学教师德语班当届听力口语第一;系统学过俄语、日语;在年届七旬之后,突击自学西班牙语和葡萄牙语,顺利完成自助游。为学好外语,学习方法甚为重要。

保持良好的记忆力亦为成功的重要条件之一,也是学习外语的基础方法。

今后除了继续在专业领域耕耘之外,我准备写一本关于学习方法的书,重点阐述怎样学习外语和提高记忆力。我相信该书定会给更广大的读者以帮助,请关注。

宁永成

2013年11月于多伦多

第一版前言

建立在有机波谱学基础上的有机化合物结构鉴定是化学和物理的边缘科学、是化学的前沿学科之一。它对有机化学、生物化学、植物化学、药物化学、乃至物理化学、无机化学均起着积极的推动作用。它在化工、石油、橡胶、食品及其他轻、重工业部门有广泛的应用。因此,这门学科既具有很强的理论性,又具有很高的应用价值。

我国对天然有机化合物的结构鉴定及工业产品的有机结构剖析的研究工作正在迅速发展。与此相应,近年来,我国进口了不少用于有机分析的大型仪器,因此,有关的研究工作者迫切需要合适的参考书。

70年代中、后期以来,随着脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的商品化,碳谱和一些使用脉冲技术的新方法迅速发展;有机质谱也发展了若干新技术和新方法;有机结构鉴定已开始一个新时期。在此之前较多注意未知物和已知物谱图的比较,此后更多地注重谱图的解释;此前红外光谱的作用较大,此后核磁共振谱的作用较突出。此外,化学(有机结构鉴定)和物理(波谱学)之间还存在着一条鸿沟。直至近期出版的有机结构鉴定的专著,碳谱内容仍未占据应有的比重,而核磁共振二维谱、串联质谱等新课题的原理更未涉及。

作者根据多年从事有机结构鉴定的科研和在清华大学有关课程教学工作中的体会,以及在法国天然物质化学研究所进修(以各仪器专题组为主)中的收获,加以系统整理后写成了这本书。书中同时兼顾专著和教材的特点,归纳起来有下述几点:

1. 内容丰富,材料新颖,反映了本学科80年代中期的水平。

本书较全面地介绍了核磁共振碳谱、几种测定碳原子级数的方法(APT、INEPT、DEPT),二维同核和异核 J 谱、同核和异核的各种位移相关谱、确定碳原子连接顺序的方法(INADEQUATE及2D INADEQUATE)、检测第一无场区亚稳离子的方法、离子动能谱、质量分析离子动能谱、联动扫描、串联质谱、碰撞活化、质谱的计算机检索等。基本上包括了近年来核磁、质谱用于有机结构鉴定的各种重要方法和技术。

2. 较好地阐述了波谱学的基本内容和各种新方法的原理。

由于已出版的有机鉴定的专著对新方法介绍较少,而各种波谱学的论述则专于一谱,化学工作者在阅读有关波谱学的文献时存在一定困难。不了解基本原理,则会影响波谱学及各种新方法在有机结构鉴定中的应用。本书采用矢量图、能级图,进行基本公式的推导,讲清其数学、物理概念,以阐述波谱学基本内容和有关新方法、新技术的原理。具体例子如傅里叶变换、拉曼散射(同时从光的微粒性和波动性讨论)、碳谱的偏共振去耦等。

本书和通常的波谱学的差别在于它所讨论的内容均与有机结构鉴定密切相关,且对象为化学工作者。

3. 适用面广。

对每种方法,本书均从基本原理讲起,初学者可掌握基本内容,经努力也可逐步掌握有关难点。本书也可作为有关专业的教学参考书。

本书论及几种波谱并阐述了近期的发展,这对从事有机仪器分析专业的工作者也有参考价值。

本书详细地讨论了有机波谱学的基本内容,有关的实验方法、几种谱图的解析,并列出了必要的数 据,因此本书对从事有机物结构鉴定的科研工作者是一本较为适用的参考书。

4. 注意提高实践工作的能力。

本书对一些较重要的、实际工作运用较多的课题阐述较为充分(如氢谱中的双共振)。解析氢谱的复杂谱图时,根据作者的见解讨论了常见官能团的谱图。本书选择的例题有较大难度并考虑了多样性。

5. 读者易于掌握。

在查阅大量专著和文献的基础上,并经几年教学实践的探索,本书论述线索清晰,要点简明,尽可能地避免了按官能团的冗长讨论。

由于本书内容新,论述面广,又有相当深度和难度,书中难免有论述不完善或不妥当之处,恳请读者提出宝贵意见。

作 者

1987年5月于清华大学化学系

6.2.1	概述	223
6.2.2	简单断裂	224
6.2.3	重排	229
6.2.4	脂环化合物的复杂断裂	235
6.2.5	初级碎片离子的后续分解	237
6.2.6	Stevenson-Audier 规则	237
6.2.7	研究有机质谱反应机理的方法	239
6.3	常见官能团的质谱裂解模式	239
6.3.1	烷烃	239
6.3.2	不饱和脂肪烃	241
6.3.3	含饱和杂原子的脂肪族化合物	242
6.3.4	含不饱和杂原子的脂肪族化合物	247
6.3.5	烷基苯	248
6.3.6	杂原子取代的芳香族化合物	249
6.3.7	杂芳环及其衍生物	250
6.4	EI 质谱图的解析	251
6.4.1	EI 质谱图解析的方法和步骤	251
6.4.2	EI 质谱图解析举例	252
6.5	软电离质谱的解析	260
6.5.1	由 CI 产生的质谱	260
6.5.2	由 FAB 产生的质谱	261
6.5.3	由 MALDI 产生的质谱	262
6.5.4	由 APCI 产生的质谱	262
6.5.5	由 ESI 产生的质谱	263
6.6	串联质谱的解析	264
6.7	质谱图的计算机检索	266
	参考文献	269
第 7 章	红外光谱和拉曼光谱	270
7.1	红外谱图基本知识	270
7.1.1	波长和波数	270
7.1.2	电磁波波段的划分	271
7.1.3	近红外、中红外和远红外	271
7.1.4	红外吸收强度的表示	271
7.2	红外光谱原理	272
7.2.1	双原子分子的红外吸收频率	272
7.2.2	多原子分子的红外吸收频率	274
7.2.3	红外吸收强度	275
7.3	官能团的特征频率	276
7.3.1	官能团具有特征吸收频率	276
7.3.2	影响官能团吸收频率的因素	276

续表

同位素	共振频率 [*] /MHz	天然丰度 /%	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 μ (乘以核磁子 $eh/4\pi mc$)	自旋量 子数 I	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}$
			固定磁场	固定频率			
⁶⁰ Co ^{**}	4.6	—	5×10^{-2}	4.3	3.0	5	—
⁶¹ Ni	—	1.25	—	—	<0.25	—	—
⁶³ Cu	11.285	69.09	9.38×10^{-2}	1.33	2.220 6	3/2	-0.15
⁶⁵ Cu	12.090	30.91	0.116	1.42	2.379 0	3/2	-0.14
⁶⁷ Zn	2.635	4.12	2.86×10^{-3}	0.730	0.873 5	5/2	—
⁶⁹ Ga	10.218	60.2	6.93×10^{-2}	1.201	2.010 8	3/2	0.2318
⁷¹ Ga	12.984	39.8	0.142	1.525	2.554 9	3/2	0.1461
⁷³ Ge	1.485	7.61	1.40×10^{-3}	1.15	-0.876 8	9/2	-0.2
⁷⁵ As	7.292	100	2.51×10^{-2}	0.856	1.434 9	3/2	0.3
⁷⁷ Se	8.131	7.50	6.97×10^{-3}	0.191	0.533 3	1/2	—
⁷⁹ Br	10.667	50.57	7.86×10^{-2}	1.26	2.099 0	3/2	0.33
⁸¹ Br	11.498	49.43	9.84×10^{-2}	1.35	2.262 6	3/2	0.28
⁸⁵ Rb	4.111	72.8	1.05×10^{-2}	1.13	1.348 3	5/2	0.31
⁸⁷ Rb	13.932	27.2	0.177	1.64	2.741 5	3/2	0.15
⁸⁷ Sr	1.845	7.02	2.69×10^{-3}	1.43	-1.089 3	9/2	—
⁸⁹ Y	2.086	100	1.17×10^{-4}	4.09×10^{-2}	-0.136 8	1/2	—
⁹¹ Zr	4.0	11.23	9.4×10^{-3}	1.04	-1.3	5/2	—
⁹³ Nb	10.407	100	0.482	8.06	6.143 5	9/2	-0.4±0.3
⁹⁵ Mo	2.774	15.78	3.22×10^{-3}	0.761	-0.909 9	5/2	—
⁹⁷ Mo	2.833	9.60	3.42×10^{-3}	0.776	-0.929 0	5/2	—
⁹⁹ Tc ^{**}	9.583	—	0.376	7.43	5.657 2	9/2	0.3
⁹⁹ Ru	—	12.81	—	—	—	3/2	—
¹⁰¹ Ru	—	16.98	—	—	—	5/2	—
¹⁰³ Rh	1.340	100	3.12×10^{-5}	3.15×10^{-5}	-0.087 9	1/2	—
¹⁰⁵ Pd	1.74	22.23	7.79×10^{-4}	0.47	-0.57	5/2	—
¹⁰⁷ Ag	1.722	51.35	6.69×10^{-5}	4.03×10^{-2}	-0.113 0	1/2	—
¹⁰⁹ Ag	1.981	48.65	1.01×10^{-4}	4.66×10^{-2}	-0.129 9	1/2	—
¹¹¹ Cd	9.028	12.86	9.54×10^{-3}	0.212	-0.592 2	1/2	—
¹¹³ Cd	9.444	12.34	1.09×10^{-2}	0.222	-0.619 5	1/2	—
¹¹⁵ In ^{**}	9.329	95.84	0.348	7.23	5.507 2	9/2	1.161
¹¹⁷ Sn	15.77	7.67	4.53×10^{-2}	0.356	-0.994 9	1/2	—
¹¹⁹ Sn	15.87	8.68	5.18×10^{-2}	0.373	-1.040 9	1/2	—
¹²¹ Sb	10.19	57.25	0.160	2.79	3.341 7	5/2	-0.8
¹²³ Sb	5.518	42.75	4.57×10^{-2}	2.72	2.533 4	7/2	-1.0
¹²⁵ Te	13.45	7.03	3.16×10^{-2}	0.316	-0.882 4	1/2	—

的位置不便精确测定,故在实验中采用某一标准物质作为基准,以基准物质的谱峰位置作为核磁谱图的坐标原点。不同官能团的原子核谱峰位置相对于原点的距离反映了它们所处的化学环境,故称为化学位移(chemical shift) δ 。 δ 按式(1-16)计算:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (1-16)$$

δ 所表示的是距原点的相对距离。其单位是 ppm(百万分之一),是量纲为 1 的量。

同理, δ 也可表示为

$$\delta = \frac{B_{\text{样品}} - B_{\text{标准}}}{B_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (1-17)$$

当固定磁场、扫描频率时,采用式(1-16)计算 δ 。 $\nu_{\text{样品}}$ 表示被测样品的共振频率, $\nu_{\text{标准}}$ 表示标准物的共振频率;当固定频率、扫描磁场时,采用式(1-17)计算 δ , $B_{\text{样品}}$ 为被测样品共振时的磁感强度, $B_{\text{标准}}$ 为标准物共振时的磁感强度。

由于式(1-16)右端分子相对分母小几个数量级, $\nu_{\text{标准}}$ 也十分接近仪器的公称频率 ν_0 ,因此式(1-16)可写为

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_0} \quad (1-18)$$

四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)最常用作测量化学位移的基准。这是因为:TMS 只有一个峰(四个甲基对称分布);甲基氢核的核外电子及甲基碳核的核外电子的屏蔽作用都很强,无论氢谱或碳谱,一般化合物的峰大多出现在 TMS 峰的左边,按“左正右负”的规定,一般化合物的各个基团的 δ 均为正值;TMS 沸点仅 27 °C,很容易从样品中除去,便于样品回收;TMS 与样品之间不会发生分子缔合。在氢谱、碳谱中都规定 $\delta_{\text{TMS}} = 0$ 。

需要强调的是,核外电子感应磁场与外加磁场的强度成正比,式(1-14)也反映了这点。 δ 是一个相对值,它与所用的磁感强度无关。用不同磁感强度的仪器(也就是用不同电磁波频率的仪器)所测定的 δ 数值均相同。

不同的同位素因 σ 变化幅度不等, δ 变化的幅度也不同,如 ^1H 的 δ 小于 20 ppm, ^{13}C 的 δ 可达 600 ppm, ^{195}Pt 的 δ 可达 13 000 ppm。

1.3 自旋-自旋耦合

在普罗克特等发现了硝酸铵氮谱谱线的多重性之后,古托夫斯基(Gutowsky)等在 1951 年报道了另一种峰的多重性现象。他们发现 POCl_2F 溶液的 ^{19}F 谱图存在着两条谱线,而分子中只有一个 F 原子,显然这两条谱线是不能用化学位移来解释的,由此发现了自旋-自旋耦合(spin-spin coupling)。

1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂(裂分)

POCl_2F 溶液中, ^{19}F 有两条谱线乃是分子中的 ^{31}P 与其作用的结果。 ^{31}P 的自旋量子数 I 为 $\frac{1}{2}$,在外磁场中有两种取向,一种与外磁场方向大体平行,另一种与外磁场方向大体反平行。由于 ^{19}F 核与 ^{31}P 核之间存在着耦合作用, ^{19}F 核实际所受磁感强度在式(1-14)的基础上应再作进一步的修正。当 ^{31}P 核磁矩大体与外磁场平行时, ^{19}F 实际所受磁感强度略有增强;当 ^{31}P

2. A 与 X 有相互耦合作用时的能级图

当 A 与 X 有相互耦合作用时,其能级图会发生一定的变化。前面我们已分析了耦合的核产生一附加磁场,它使所讨论的核的谱线发生分裂。现在我们可以从另一角度来讨论。核磁矩和外加磁场有相互作用能,两个核磁矩之间也有相互作用能。设当 A 核与 X 核二者取向相同时,较无耦合时能量增加。此时能级相应于无耦合时增加的数值以 $J/4$ 表示。而两个核磁矩取向相反时的能级较无耦合时相应降低一数值,以 $-J/4$ 表示。因此,我们在图 1-5 的基础上重画能级图。原能级以虚线表示,相互耦合后的能级以实线表示。原能级 1、2、3、4 相应变为 $1'$ 、 $2'$ 、 $3'$ 、 $4'$ 。 $1'$ 较 1、 $4'$ 较 4 升高 $J/4$ 。 $2'$ 较 2、 $3'$ 较 3 降低 $J/4$ 。其变化情况如图 1-6 所示。

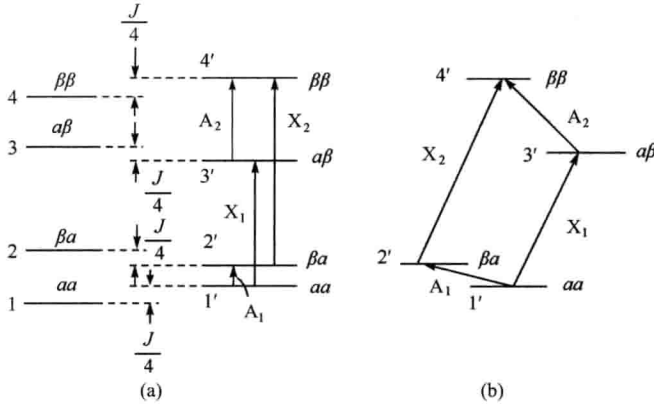


图 1-6 存在相互耦合时 AX 体系能级图

从图 1-6 可以看出:

$$E_{2'} - E_{1'} = (E_2 - J/4) - (E_1 + J/4) = (E_2 - E_1) - J/2 \quad (1-19)$$

$$E_{4'} - E_{3'} = (E_4 + J/4) - (E_3 - J/4) = (E_4 - E_3) + J/2 \quad (1-20)$$

$$E_{3'} - E_{1'} = (E_3 - J/4) - (E_1 + J/4) = (E_3 - E_1) - J/2 \quad (1-21)$$

$$E_{4'} - E_{2'} = (E_4 + J/4) - (E_2 - J/4) = (E_4 - E_2) + J/2 \quad (1-22)$$

设无耦合时 A 核的跃迁频率为 ν_A ,它相应于 $E_2 - E_1$ 或 $E_4 - E_3$ 。设无耦合时 X 核的跃迁频率为 ν_X ,它相应于 $E_3 - E_1$ 或 $E_4 - E_2$ 。现 A 与 X 存在相互耦合, ν_A 已不复存在,而是代之以:

$$\nu_{A_1} = \nu_A - J/2 \quad (1-23)$$

$$\nu_{A_2} = \nu_A + J/2 \quad (1-24)$$

同理, ν_X 也代之以:

$$\nu_{X_1} = \nu_X - J/2 \quad (1-25)$$

$$\nu_{X_2} = \nu_X + J/2 \quad (1-26)$$

因此,AX 体系核磁共振谱线如图 1-7 所示。

从图 1-7 可见:

(1) 无耦合时的一条谱线在有耦合时分裂为两条谱线,后者相对前者位置左右对称,距离为 $\pm J/2$ 。

(2) 有耦合时引起的谱线裂分间距,对 A 核及 X 核来说都为 J 。

(3) 有耦合时形成的两条裂分谱线强度相等,二者之和等于原谱线强度。

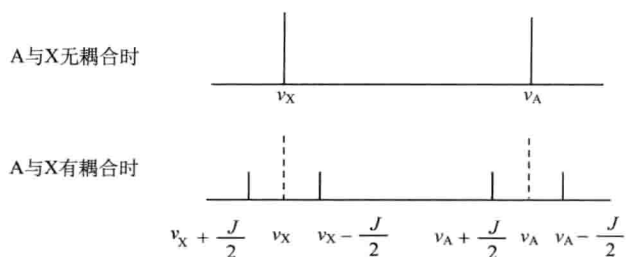


图 1-7 AX 体系的核磁共振谱图

1.3.3 耦合常数 J

当自旋体系存在自旋-自旋耦合时,核磁共振谱线发生分裂。由分裂所产生的裂距反映了相互耦合作用的强弱,称为耦合常数(coupling constant) J 。 J 以 Hz(赫兹,周/秒)为单位。从能级图更易理解到耦合常数 J 反映了核磁矩之间相互作用能的大小。

耦合常数 J 反映的是两个核之间作用的强弱,故其数值与仪器的工作频率无关。耦合常数的大小与两个核在分子中相隔化学键的数目密切相关,故在 J 的左上方标以两核相距的化学键数目,如 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 之间的耦合标为 1J 。而 $^1\text{H}-^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^1\text{H}$ 中两个 ^1H 之间的耦合常数标为 3J 。耦合常数随化学键数目的增加而迅速下降,因为自旋耦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耦合作用,若此时 $J \neq 0$,则称为远程耦合或长程耦合(long-range spin-spin coupling)。碳谱中 2J 以上即称为长程耦合。

谱线裂分的裂距反映耦合常数 J 的大小,确切地说是反映 J 的绝对值。然而 J 是有正负号的,有耦合作用的两核,若它们取向相同时能量较高,或它们取向相反时能量较低,这相应于 $J > 0$ (如图 1-6 所示),反之则为 $J < 0$ 。

1.4 宏观磁化强度矢量

1.4.1 宏观磁化强度矢量的概念

本书将系统而且比较深入地讨论核磁共振的理论。无论是核磁共振的基本术语,如纵向弛豫、横向弛豫,还是由傅里叶变换核磁共振谱仪产生的一维核磁共振谱,或者是利用脉冲序列产生二维核磁共振谱,宏观磁化强度矢量(简称宏观磁化矢量,或者再进一步简称为磁化矢量)的概念都可以作为讨论的基础。更需要注意的是,宏观磁化矢量的理论可以为化学工作者所接受(至少比其他理论容易接受)。因此,读者需要掌握这个概念和有关的理论。对于自学的读者来说,阅读这些理论会遇到困难,但经过努力是可以克服的。作者作为从化学工作者过来的人,深切地体会到这点。

在 1.1 节中我们已讨论了自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核具有核磁矩。它们在一定条件下可以发生核磁共振。既然核磁共振是大量原子核的行为,因此可以从宏观的角度来讨论,而且要强调的是只有从宏观角度讨论,才能清楚地阐明核磁共振的理论。

设样品的单位体积中有 N 个原子核,当置样品于静磁场中时,各原子核的磁矩 μ_i 会围绕 B_0 进动。进动将沿着以 B_0 为轴的几个圆锥面,圆锥面的数目取决于自旋量子数 I 的数值。若该核自旋量子数 $I = 1/2$,将有两个进动圆锥面。从统计规律说, μ_i 在两个圆锥面上的分布是均

差 ΔE 时,样品可以吸收电磁波量子(因而电磁波强度减弱),从低能级跃迁到高能级。同样在此频率的电磁波的作用下,样品分子也能从高能级回到低能级,放出该频率的电磁波量子。以上两过程是方向相反的。由于玻耳兹曼分布,低能级粒子数多于高能级粒子数,而发生两种过程的概率是相同的,因此能观察到净的吸收。但若要保持电磁波量子的吸收,必须低能级粒子数始终多于高能级粒子数(能级上的粒子数又称布居数)。

高能级粒子可以通过自发辐射回到低能级,但自发辐射的概率和两个能级能量之差 ΔE 成正比。一般的吸收光谱,自发辐射已相当有效,能保持低能级粒子数始终大于高能级粒子数。但在核磁共振波谱中, ΔE 非常小,自发辐射的概率实际为零。因此,若要能在一定时间间隔内持续检测到核磁共振信号,必须有某种过程存在,它使高能级的原子核能够回到低能级,以保持低能级布居数始终略大于高能级布居数。这个过程就是弛豫过程。

若无有效的弛豫过程,高、低能级的布居数很快达到相等,此时不能再有核磁共振吸收信号,这种现象称为饱和(saturation)。

需要强调的是,两能级布居数之差是很小的,按式(1-27)计算,对 ^1H 来说,若外加磁场为 1.4092 T(相当于 60 MHz 射频仪器所用磁感强度),温度为 300 K 时,低、高两能级氢核数目之比仅为 1.000 009 9。因此,在核磁共振中,若无有效的弛豫过程,饱和现象是容易发生的。

1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫

每本关于核磁共振的书上都会介绍纵向弛豫和横向弛豫,如果不采用宏观磁化强度矢量的概念,读者不太容易理解它们的含义。现在有了宏观磁化强度矢量的概念,就可以深入地讨论弛豫过程了。当满足共振条件时, \mathbf{M} 或相应的进动圆锥向 y' 轴倾倒。它的两个分量的变化是: $M_{//}$ 从 M_0 (\mathbf{M} 倾倒前的数值)下降到某一数值; M_{\perp} 从零上升到某一个数值。从 \mathbf{M} 偏离 z' 轴之时起,弛豫使 \mathbf{M} 朝着恢复到初始(平衡)状态($M_{//} = M_0, M_{\perp} = 0$)而变化。使 $M_{//}$ 朝着 M_0 恢复和使 M_{\perp} 朝着零恢复有着不同的机制和物理含义(虽然二者之间也有一定的联系),它们分别称为纵向弛豫(longitudinal relaxation)和横向弛豫(transverse relaxation)(因 z' 轴为纵向, $x'y'$ 平面为横向)。

纵向弛豫是 \mathbf{M} 的纵向分量 $M_{//}$ 的弛豫。在 \mathbf{M} 倾倒前(共振前)

$$M_{//} = M_0 = M_+ - M_- \quad (1-35)$$

所以 $M_{//}$ 涉及的是能级间的布居数之差。共振前,低能级布居数高于高能级布居数。 \mathbf{M} 倾倒后, $M_{//}$ 减小,能级间布居数之差减小。从能量的角度看,此过程是体系吸收了环境的能量。纵向弛豫则使 $M_{//}$ 朝着 M_0 恢复,使能级间布居数之差逐步恢复到共振前的数值,体系向环境释放能量。纵向弛豫反映了体系和环境之间的能量交换,因此也称为自旋-晶格弛豫(spin-lattice relaxation)。此处“晶格”意指“环境”,并非指晶格点阵(因样品为溶液)。

横向弛豫是 \mathbf{M} 的横向分量 M_{\perp} 的弛豫。在 \mathbf{M} 倾倒前(共振前),进动圆锥面上核磁矩的分布是均匀的,这相当于各核磁矩围绕 \mathbf{B}_0 的进动相位是非相干的。它们在 $x'y'$ 平面上的投影均匀分布,因此使合成的垂直分量 M_{\perp} 为零。共振时, \mathbf{M} 偏离 z' 轴,产生了 y' 轴上的分量或考虑为进动圆锥向 y' 轴倾倒。进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面上投影的分布不再是均匀分布的,而是以 y' 轴为中心散开一个角度,即进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面的投影有了一定的相关性。横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影趋于均匀分布,即为使它们分散开。也就是说,横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的旋转圆频率分散开,这是一个熵的效应。

样品所在空间磁场的不均匀性使不同部分的原子核受到的磁感强度不同,从而使其进动

$$H(f-f_0) = \frac{At_p}{PD} \frac{\sin[\pi(f-f_0)t_p]}{\pi(f-f_0)t_p} \quad (1-55)$$

式中, $H(f-f_0)$ 为频率与 f_0 之差为 $f-f_0$ 的射频分量的强度; A 为周期性方波的强度; PD 为方波的周期; t_p 为方波的持续时间。

图 1-13 应该这样理解: 当我们对样品施加一个用方波调制的频率为 f_0 的连续、等幅的射频波时, 在样品中实际上“感受”到很多的射频, 射频是分立的 [形象地把图 1-13(d) 看成“梳子”样的]。需要注意的是, 图 1-13(d) 中的曲线是射频强度端点的包络线。

从图 1-13(d) 及式 (1-55) 可知, 当 $f-f_0 = \frac{1}{t_p}$ 时, $H(f-f_0)$ 为零。以氢谱而论, 一般 $t_p < 10 \mu\text{s}$, 因此 $\frac{1}{t_p} > 10^5 \text{ Hz}$, 频谱非常宽。当取核磁谱图中心为 f_0 , 在谱图中所可能出现的 $f-f_0$ 小于二分之一谱宽, 对氢谱来说, 仅约 5 ppm。设所用仪器为 500 MHz, 5 ppm 仅对应 2500 Hz, 它远远小于 10^5 Hz 。从图 1-13(d) 可知, 相应于核磁谱图, $f-f_0$ 相距 f_0 (中心) 较近。 $H(f-f_0)$ 实际上近似等于 $H(f_0)$, 即各种氢核虽然共振频率不同, 但受射频作用的强度近似相等, 这对于用核磁共振进行定量测定是很必要的。

从图 1-13(d) 可知, 各分立频率的间隔为 $\frac{1}{PD}$, 设 $PD=2 \text{ s}$, 则 $\frac{1}{PD}=0.5 \text{ Hz}$ 。而核磁共振的谱线总有一定宽度, 因此不会因某一谱线处于两分立频率之间而被漏激发。

以上从傅里叶分解的角度讨论了脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪的原理。这是一套独立的分析讨论。此处暂称为第二种说法。1.6.2 和 1.6.3 则暂称为第一种说法。实际上, 这两种说法是有内在联系的。作者在下面提出自己的看法供读者参考。

从需要强而短的射频脉冲来说, 第一种说法, 从式 (1-43) 到式 (1-49) 给出了清楚的说明。关键是 $(\gamma B_1)^2 \gg (\omega_{0i} - \omega)^2$, 就使 B_{eff} 实际相等, 即共振频率有差别的原子核均受到强度近似相等、方向近似相同的有效磁场的作用, 因而都能产生共振并且有较好的定量关系。因此, 从功率要大的要求来看, 从磁化矢量模型考虑是一个明显的结果。

从傅里叶分解的角度来看, 为使 δ 有差别的原子核都得到近似相同强度的激发, 就需 t_p 小, 这才能使频谱宽, $H(f-f_0)$ 与 $H(f_0)$ 相近。核磁共振时样品吸取射频的能量, t_p 小, 即能量传输的时间短, 因而要求高功率。

从频谱的分布来看, 从傅里叶分解的角度来看直观而易于理解, 但从磁化矢量模型的角度来看也是一致的。在图 1-13(d) 的中心为 f_0 , 而在图 1-9 中, 讨论的前提是旋转坐标系。旋转坐标系相对于实验坐标系的旋转速度则为 $2\pi f_0$, 与图 1-13(d) 的中心是相对应的。式 (1-44) 中的 ΔF 则与图 1-13(d) 中心附近的频谱分布一致。

综上所述, 无论从磁化矢量模型还是傅里叶分解的角度, 都对脉冲-傅里叶变换核磁共振实验作出深刻的说明, 而且这两种讨论是相互呼应的。

1.6.5 傅里叶变换核磁共振波谱仪的优点

使用 FT 仪器时:

- (1) 在脉冲作用下, 该同位素所有的核 (无论处于何官能团) 同时共振。
- (2) 脉冲作用时间短, 为微秒数量级。若脉冲需重复使用, 时间间隔一般也小于几秒 (具体数值取决于样品的 T_1)。在样品进行累加测量时, 相对 CW (连续波) 仪器远为节约时间。

以 A—B 键为 x 轴方向, μ_A 可以分解为三个分量 $\mu_A(x)$ 、 $\mu_A(y)$ 和 $\mu_A(z)$ 。AB 分子在外磁场中有不同取向, 如图 2-3 所示。

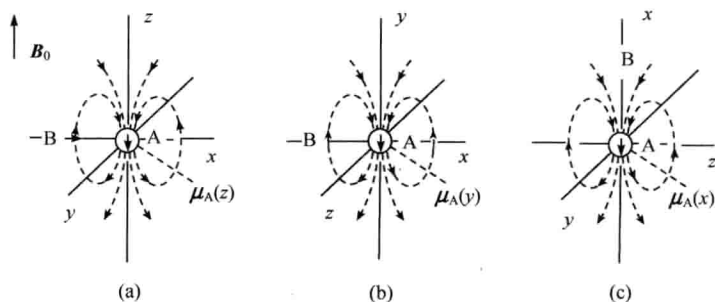


图 2-3 外磁场诱导产生的 μ_A 分解为三个分量

μ_A 对 B 原子核将产生影响, 它对 B 原子核屏蔽常数的贡献 $\Delta\sigma$ 由式(2-3)给出:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{12\pi} \sum_{i=x,y,z} \chi'_A (1 - 3\cos^2\theta_i) / R^3 \quad (2-3)$$

式中, χ'_A 为 A 原子核沿 i 方向的磁化率; θ_i 为 $\mu_A(i)$ 与 A—B 键轴间的夹角; R 为 A、B 两原子核间的距离。

当 A—B 分子如图 2-3(a) 所示时, 在 B 处诱导场增强了外场, B 共振峰出现在较低场处, 即 B 被去屏蔽。图 2-3(b) 的情况同(a)。AB 分子如图 2-3(c) 时, 在 B 处诱导场和外场方向相反, B 被屏蔽。在溶液中, 样品分子在快速翻转, 式(2-3)表示的是平均结果。当 $\chi_A(x) = \chi_A(y) = \chi_A(z)$ 时, $\Delta\sigma = 0$, 我们说 A 是磁各向同性的。当 $\chi_A(x)$ 、 $\chi_A(y)$ 、 $\chi_A(z)$ 三者不等时, A 是磁各向异性的, $\Delta\sigma \neq 0$, 此时:

$$\mu_A(x) = \chi_A(x) B_0 = \chi_{\parallel} B_0 \quad (2-4)$$

式中, χ_{\parallel} 表示沿键的方向的磁化率。

$$\mu_A(y) = \chi_A(y) B_0 = \chi'_{\perp} B_0 \quad (2-5)$$

$$\mu_A(z) = \chi_A(z) B_0 = \chi''_{\perp} B_0 \quad (2-6)$$

式中, χ'_{\perp} 、 χ''_{\perp} 表示与键垂直方向的磁化率。

当键的垂直截面上电子云分布为圆形对称(C—C、C≡C 属于这种情况)时, $\chi'_{\perp} = \chi''_{\perp}$ 。

令

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (2-7)$$

则式(2-3)变成

$$\Delta\sigma = \Delta\chi (1 - 3\cos^2\theta) / 12\pi R^3 \quad (2-8)$$

因此, 由于 A 的磁各向异性, $\Delta\chi \neq 0$, A 对 B 的屏蔽常数 σ 将产生影响。

若所讨论对象为一般分子, 式(2-2)至式(2-8)仍成立, 只不过有关 A 核的参数相应变成某一键的参数, 即 χ 为该键的磁化率, $\Delta\sigma$ 表示该键对附近空间某点产生的屏蔽(或去屏蔽)作用, R 为该点距键中心的距离, θ 为键中心到该点连线与键轴形成的角度。当该键电子云为圆柱对称时, 式(2-8)成立, 此时在键轴方向或在其垂线方向形成两个圆锥角均为 $108^\circ 88'$ 的屏蔽或去屏蔽的圆锥(这取决于 χ_{\parallel} 与 χ_{\perp} 哪个大)。两个圆锥面外, 屏蔽(或去屏蔽)作用符号相反。当 $\chi'_{\perp} \neq \chi''_{\perp}$, 屏蔽(或去屏蔽)的区域为两个椭圆锥, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{—N=O} \\ \diagdown \end{matrix}$ 属于这种情况。

作中遇见二级谱的可能性相当小(AB体系除外)。也就是说,一般情况下我们面对的是一级谱。鉴于上述情况,本书在此仅讨论相对易见的二级谱。重点移到常见官能团的氢谱特征(2.5节)。

2.4.1 AB体系

AB体系经常可见,如环上孤立的CH₂、二取代乙烯、四取代苯等。

AB体系的能级图类似于AX体系能级图(图1-3),但能级2、3的波函数都是由αβ和βα线性组合而成的。

AB体系谱图如图2-13所示。AB体系各参数间有以下关系:

$$J_{AB} = \nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 \quad (2-14)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \delta_{AB} = \delta_A - \delta_B = \sqrt{D^2 - J^2} \\ &= \sqrt{(\nu_1 - \nu_3)^2 - (\nu_1 - \nu_2)^2} \\ &= \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)^2 - (\nu_2 - \nu_3)^2} \end{aligned} \quad (2-15)$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{D+J}{D-J} = \frac{\nu_1 - \nu_4}{\nu_2 - \nu_3} \quad (2-16)$$

式中, *I* 为峰的强度。

从式(2-16)知,内侧峰(2和3)总比外侧峰(1和4)高,只有当δ_{AB} ≫ J_{AB},外侧峰和内侧峰才能近似等高。因此,二氢核形成AX体系是很罕见的(二异核则形成AX体系)。

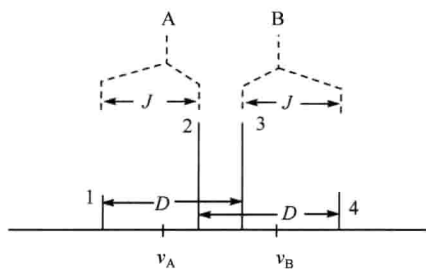


图 2-13 AB体系

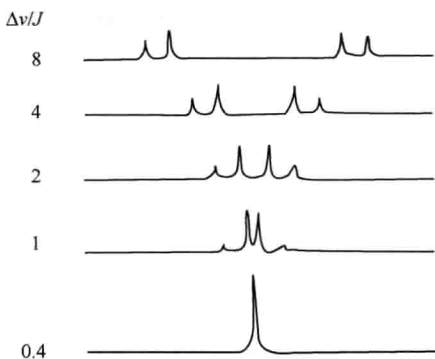


图 2-14 AX到AB及趋向A₂的变化

从式(2-15)知 $D^2 > J^2$ 。因此,高场(或低场)一侧相邻二谱线距离一定为 *J*, *J* 不可能为1、3(或2、4)间的距离。这个结论从图2-14也可以看出来。

从图2-14可清楚看出,随着Δν/*J*的减小,谱图从一级谱(AX体系)过渡到二级谱,但当Δν=0时,变成一条谱线。这种变化趋势以及Δν=0时众多谱线会变成一条谱线这一事实,对所有其他自旋体系也都是适用的。

2.4.2 AB₂体系

AB₂体系见于苯环对称三取代、吡啶环对称二取代、 $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ 等。

AB₂的能级图如图2-15所示。

核磁共振能级间跃迁的选律为:①Δ*m* = ±1;②跃迁前后波函数的对称性不改变。

仪重新测定的原因。用600 MHz谱仪测定的氢谱及其低场放大谱如图 2-26 和图 2-27 所示。在600 MHz谱仪测定的氢谱中,在7.70 ppm处明显地呈现 d×d 的双峰,这对于推测未知物的结构至关重要。

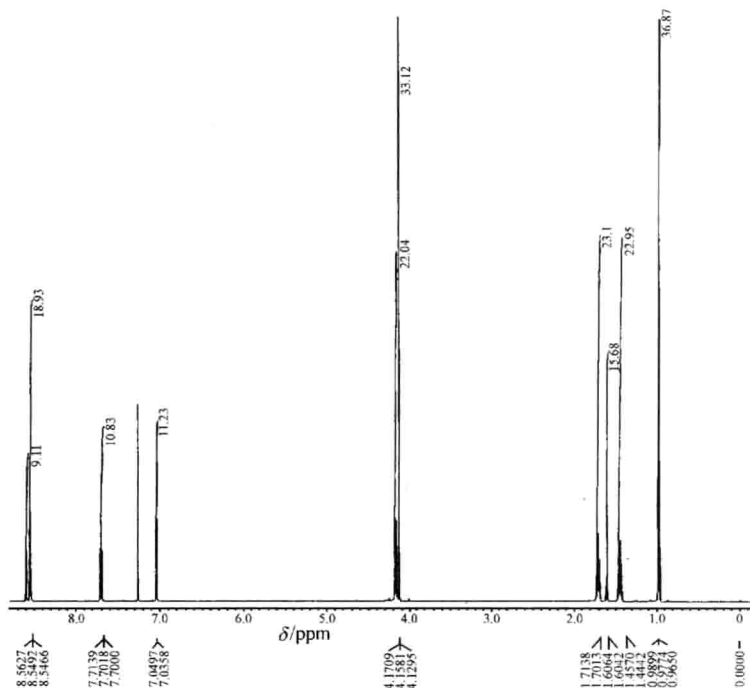


图 2-26 某未知物的氢谱(用 600 MHz 谱仪测定)

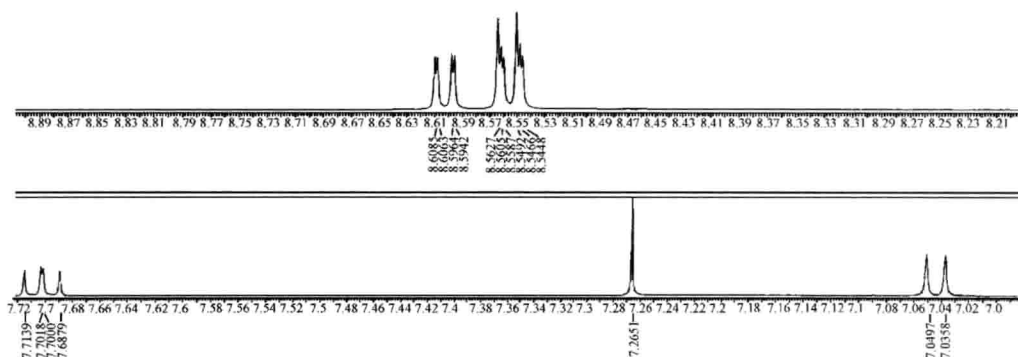


图 2-27 图 2-26 的低场放大谱

面临的任務就是怎样把上述后面的两个结构单元连接到萘环上。如果没有氢谱,那就有多种可能性。但是,通过对于氢谱中峰组的化学位移数值和峰形分析(特别强调后者)就能够找到正确的、也就是最合理的结构。

对于目前的任务,最关键的是要分析芳香区峰组的峰形。用600 MHz谱仪测定的氢谱芳香区部分的结果用表 2-4 表示。在表 2-4 中以罗马数字 I、II、III、IV 和 V 表示从最低场开始的 5 个芳香区峰组。

表 2-4 某未知物氢谱芳香区数据整理

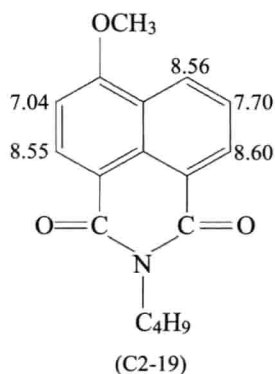
编号	I	II	III	IV	V
δ/ppm	8.6014	8.5560	8.5227	7.7009	7.0428
裂分	$d(^3J) \times d(^4J)$	$d(^3J)$	$d(^3J) \times d(^4J)$	$d(^3J) \times d(^3J)$	$d(^3J)$

从表 2-4 可以看到,该未知物存在两个耦合体系: I-IV-III 和 II-V。之所以得到上述结论是因为 II 和 V 都是由³J 产生的双峰,所以它们是相邻的两个氢原子产生的; I、IV 和 III 则是三个相邻氢的峰组,所以³J 耦合为 I-IV、IV-III,而⁴J 耦合为 I-III。

没有取代的萘环每一侧有四个相邻氢原子。II 和 V 是相邻氢,一个在相对高场位置,另一个在相对低场位置,这说明在高场峰组(V)的旁边应该有一个第二类基团的取代,从本题所给出的结构单元来看,该基团应该是甲氧基。在低场峰组(II)的旁边应该有一个第三类基团的取代,从本题所给出的结构单元来看,该基团应该是羰基。

在萘环的另一侧,已经推导有三个相邻氢原子,所余的位置只能是羰基的取代,因为两个羰基是通过一个氮原子连接起来的。考虑羰基的低场位移作用,其邻位是 I 最合理。

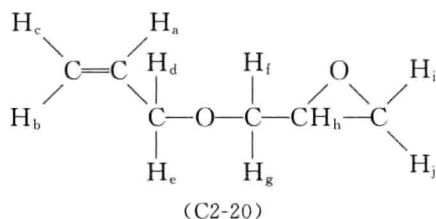
因此,组装未知物的结构,并且进行氢谱数据的指认如下:



例 2-3 化合物(C2-20)各峰组的放大图如图 2-28 所示,试对各峰组的耦合裂分进行讨论。

本书更换了第二版中所有的低频核磁谱图,唯独保留了这个化合物的谱图,因为这个例子非常特殊,充分地说明了等间距的读取。

解 化合物(C2-20):



这里仅对各峰组的耦合裂分情况进行分析。

现从低场部分开始分析。

$\text{CH}_2=\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2(\text{H}_a)$:前面已多次讨论过这样的氢的谱峰。该氢的峰形为 $d \times d \times t$,分别对应三个偶合常数: $J_{\text{反}}$ 、 $J_{\text{顺}}$ 和³J。从四组三重峰的中心峰(标以“·”)可方便地量出 $J_{\text{反}}$ 和

从 7.64~7.74 ppm 的区域,积分数值说明对应两个氢原子。它们的峰形可分析为两组 $d \times d$ 的峰组,显示两个耦合常数,分别为 7.5 Hz 和 1.8 Hz,这两个数值分别对应芳环中的 3J 和 4J 。这两组双峰都是右边的峰高于左边的峰(约 7.70 ppm 的高于约 7.72 ppm 的;约 7.66 ppm 的高于约 7.68 ppm 的),说明与这两个氢原子耦合的氢的峰组在它们的高场区。从 3J 考虑,既然它们都是双峰,每个氢应该只有一侧有邻位的氢原子。

从 7.51~7.60 ppm 的区域,积分数值也对应两个氢原子。虽然它们的峰形不好分析,但是可以确定它们也是由 3J 和 4J 的作用产生的,因此可以确定它们对应芳环上的两个氢原子。于是就需要把这个复杂的峰组分开。从 3J 考虑,它们是两组三重峰叠加的结果。低场的三重峰的中心在约 7.57 ppm,高场的三重峰的中心在约 7.54 ppm。前者的高场的边峰和后者低场的边峰偶然重叠了,因而产生了约 7.56 ppm 处的最高的峰。从 3J 考虑,既然它们都是三重峰,每个氢的两侧应该都有邻位的氢原子。

根据上面的分析,在一侧有氢原子的有两个氢原子,在两侧有氢原子的有两个氢原子,这样就说明氢谱反映了芳环有两个邻位取代基,因而存在 4 个相连氢,这与结构式中 3''-4''-5''-6'' 的结构单元是符合的。

再看该化合物氢谱的高场区。4.03 ppm 的单峰是溶剂峰,2.55 ppm 的峰也是溶剂峰。

位于 3.79 ppm、积分数值为 3 的尖锐单峰可以确定为甲氧基,与结构式中的甲氧基相符。

位于 4.21~4.37 ppm 的峰组为 AB 体系的形状,耦合常数约为 15 Hz(此数值大大超过常见的邻位氢耦合常数,是 2J 耦合常数),总的积分数值为 2,因此可以确定是一个孤立的亚甲基,这与 4' 亚甲基相符。

位于 5.72 ppm、积分数值为 1 的单峰与结构式中 2-H 相符。

高场的峰组仅余下两处峰组。位于 3.15 ppm 的峰组,积分数值为 2,其峰形较宽,是多次裂分的结果,是一个受复杂耦合的亚甲基。

位于 3.50~3.70 ppm 的两个峰组,各自的积分数值均为 1,它们显示复杂的裂分。它们应该是化学不等价的两个同碳氢原子。

上述两个亚甲基与结构式中的 6' 和 7' 相对应。

图 2-29 的最低场,积分值为 1.92 的宽峰为硫酸的两个氢原子的峰。

综合上面所有的分析,该氢谱与所示的结构式是符合的。虽然我们不能仅根据氢谱对结构作出判断,但是可以得出初步结论:所示结构式可能是正确的。

参 考 文 献

- [1] Günther H. NMR Spektroskopie, 3. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag. New York; Stuttgart, 1992
- [2] Becker E D. High Resolution NMR; Theory and Chemical Applications. 2nd ed. New York: Academic Press, 1980
- [3] Johnson L F, Bible R H. Interpretation of NMR Spectra. Washington DC: The American Chemical Society, 1977
- [4] 华玉新, 宁永成, 等. 波谱学杂志. 1989, 6: 294-299
- [5] Jennings W B. Chem Rev. 1975, 75(3): 307-322
- [6] Pople J A, Schneider W G, Bernstein H J. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. New York: McGraw-Hill, 1959
- [7] Emsley J W, Feeney J, Sutcliffe L H. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.

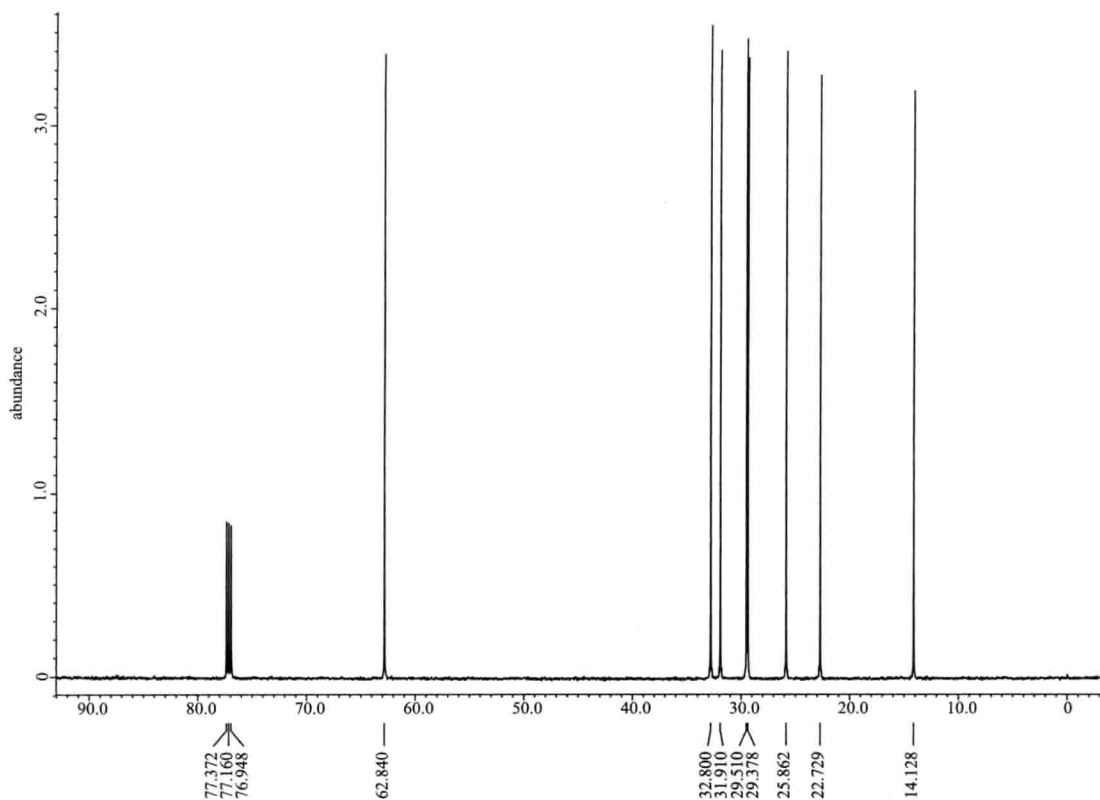


图 3-3 正辛醇碳谱

高不能定量地反映碳原子数量(采用一定的脉冲序列也可以对碳原子定量)。

由上所述,碳谱中最重要的信息是化学位移。

在实际应用中,碳谱和氢谱是相互补充的。

前两章所讲的很多内容对碳谱仍然适用,本章将着重阐述有关碳谱的特定内容。

3.2 化学位移

不像氢原子处于分子的“外围”,碳原子构成了有机化合物的骨架,因此分子结构的变化在碳谱中可得到较好的反映。以烷基而论,氢谱中 δ 的变化范围大约只有 3 ppm,而碳谱中可达 80~90 ppm。以取代苯环而论,氢谱中 δ 的变化范围大约只有 1.5 ppm,而碳谱中可达 60 ppm。

在按常见官能团讨论其 δ 值之前,下面先就 δ_c 作一概括的分析。

3.2.1 ^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽

在第 1 章中,式(1-15)已表达了屏蔽常数 σ 的通式。氢谱中 σ_d 起主要作用,而碳谱中 σ_p 则起主要作用。对孤立的球形原子,其 σ_d 可用兰姆(Lamb)公式计算:

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle \quad (3-1)$$