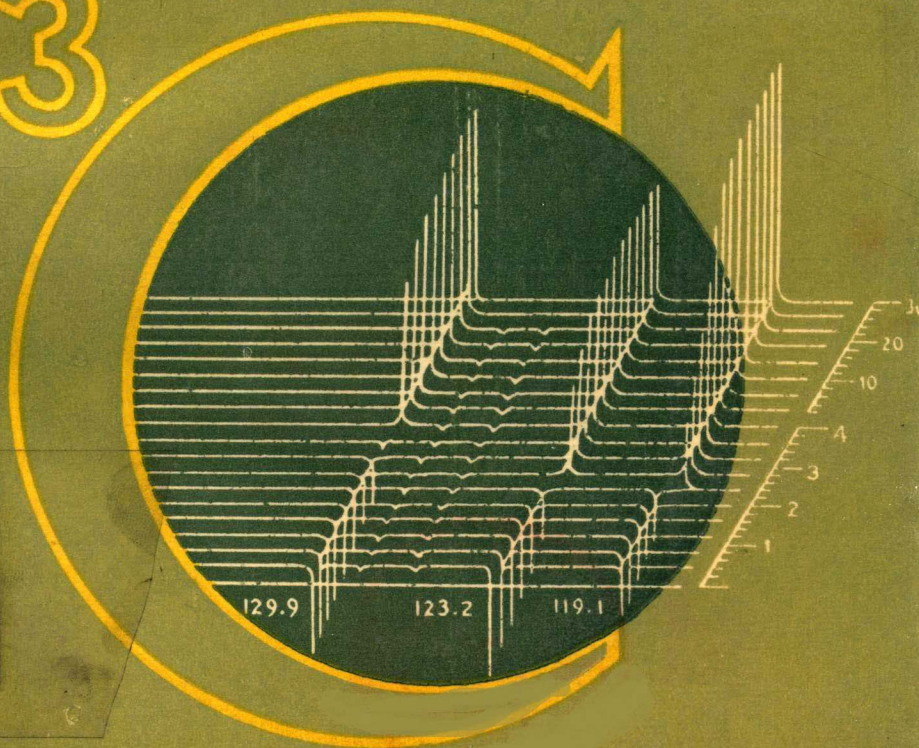


碳-13核磁共振

原理与波谱解析

金一编著

13



南京大学出版社

碳-13核磁共振 原理与波谱解析

金一 编著

南京大学出版社

1987·南京

000 433 类 51.01 碳-13核磁共振波谱学 51.01.01 碳-13核磁共振波谱学

1987年11月第1版 1987年11月第1次印刷 1987年11月第1次印刷

1987年11月第1版 1987年11月第1次印刷

ISBN 7-305-00931-0·3

5.10 元 5.10 元 5.10 元

内 容 简 介

本书在阐明碳-13核磁共振原理的基础上,讨论了它的各个参数。着重介绍谱线指配的各种方法和实验技术,对自旋-晶格弛豫时间也作了叙述。通过若干典型实例,详细地分析了碳-13核磁共振的一些应用。书末附有碳-13化学位移表。全书叙述清楚,深入浅出,是一本介绍碳-13核磁共振波谱入门性的参考书。

著 者 金 一

碳-13核磁共振原理与波谱解析

金 一 编 著

责任编辑 丁 益

南京大学出版社出版
(南京大学校内)

江苏省新华书店发行

江苏省国营练湖印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 9 字数: 234 000

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

印数: 1-3 000

ISBN 7-305-00031-0/O·3

统一书号: 13336·031

定价: 2.10元

前 言

碳-13核磁共振是近年来有机结构分析技术中最有意义的进展之一，是研究分子结构、构型、动力学及反应历程等的有效方法。自70年代初商品脉冲傅里叶变换核磁共振仪问世以来，短短十余年时间已发展成实验室的常规方法。

碳-13核磁共振的研究工作在我国近年来也已逐步展开，并在科研和生产中显示出其重要的作用。这项技术目前已成为化学工作者必须掌握的一门技术。为了更好地普及这项技术，推进这项技术的广泛应用，便于读者学习和掌握碳-13核磁共振的原理和方法，编者根据自己的工作经验，参阅国内外有关资料，编写了这本参考书。

本书在阐述碳-13核磁共振原理的基础上，讨论了它的各个参数，着重介绍谱线指配的各种方法和实验技术。考虑到自旋-晶格弛豫时间的特殊性和今后的发展，专门用一章进行讨论。最后通过实例，介绍了碳-13核磁共振的一些应用。书末还附有较详细的碳-13核磁共振化学位移表，供读者查阅。

本书初稿承西安近代化学研究所名誉所长张明南研究员审阅，并提出了宝贵的修改意见。本书的第一至第五章由金一编写，第六章由杨薇蔓编写，全书由金一统稿。在编写过程中，还与袁忠智副研究员进行了有益的讨论，编者对他们表示衷心的感谢。但由于编者水平所限，不妥甚至错误之处在所难免，恳请使用本书的读者批评指正。

编 者

1986年12月

目 录

92	180
70	152
70	152
71	153
72	153
77	153
80	153
85	153
18	第一章 绪言	1
68	第二章 核磁共振原理	9
101	§ 2.1 原子核的自旋与磁矩	9
105	2.1.1 原子核的自旋运动	9
101	2.1.2 原子核的磁矩	10
108	§ 2.2 核磁共振条件	11
80	2.2.1 量子力学观点	11
111	2.2.2 经典力学观点	13
113	§ 2.3 核磁共振宏观理论	15
111	2.3.1 原子核的磁化强度矢量	15
112	2.3.2 磁化强度的弛豫过程	16
111	2.3.3 布洛赫方程	17
150	2.3.4 旋转坐标系中的布洛赫方程	21
131	§ 2.4 脉冲傅里叶变换核磁共振原理	27
152	2.4.1 多波道原理	27
161	2.4.2 傅里叶变换原理	28
161	2.4.3 脉冲傅里叶变换核磁共振仪	35
181	第三章 化学位移和偶合常数	37
111	3.1 化学位移	37
111	3.1.1 核屏蔽的理论处理	38
111	3.1.2 化学位移参考标准	42
111	§ 3.2 影响化学位移的因素	45
111	3.2.1 影响化学位移的分子内效应	46

3.2.2	介质位移	59
§ 3.3	化学位移的经验计算	67
3.3.1	开链烷烃化学位移计算	67
3.3.2	取代烷烃化学位移计算	71
3.3.3	烯烃化学位移计算	75
3.3.4	取代苯化学位移计算	77
3.3.5	取代吡啶化学位移计算	80
3.3.6	稠杂环化学位移计算	82
§ 3.4	耦合常数	84
3.4.1	碳-质子耦合常数	86
3.4.2	碳-碳耦合常数	95
3.4.3	碳-氘耦合常数	101
3.4.4	碳-杂原子耦合常数	102
第四章	^{13}C NMR 波谱指配技术	106
§ 4.1	单频共振技术	108
4.1.1	单频共振	108
4.1.2	远程耦合指配季碳原子	112
4.1.3	门控去偶技术	113
§ 4.2	单频连续波去偶	115
4.2.1	自旋去偶	115
4.2.2	质子噪声去偶	117
4.2.3	宽带低功率去偶(弱噪声去偶)	119
4.2.4	核的 Overhauser 效应 (NOE)	121
4.2.5	偏共振去偶	126
4.2.6	偏共振去偶中的二级效应	131
4.2.7	选择性去偶	134
4.2.8	远程 C-H 耦合的残余裂分	138
§ 4.3	选择性激发	139
§ 4.4	二维傅里叶变换核磁共振	141
§ 4.5	化学位移比较	144
§ 4.6	^{13}C 核与非 ^1H 核的自旋-自旋耦合	147
§ 4.7	位移试剂的应用	149

§ 4.8	乙酰化位移	150
§ 4.9	同位素标记技术	152
4.9.1	氘标记技术	152
4.9.2	^{13}C 和 ^{12}C 标记技术	155
§ 4.10	极化转移技术	158
第五章 核自旋弛豫		162
§ 5.1	核自旋弛豫概述	162
§ 5.2	自旋-晶格弛豫机理	165
5.2.1	偶极-偶极弛豫	165
5.2.2	自旋-转动弛豫	169
5.2.3	核四极弛豫	171
5.2.4	标量偶合弛豫	172
5.2.5	化学位移各向异性弛豫	173
5.2.6	电子-核弛豫	175
5.2.7	各种弛豫机理贡献的分离	177
§ 5.3	自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 测量	179
5.3.1	反转恢复法	179
5.3.2	饱和恢复法	185
5.3.3	渐进饱和法	187
5.3.4	影响 T_1 测量的因素	190
§ 5.4	自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 的应用	191
5.4.1	^{13}C 核磁共振谱线指配	192
5.4.2	立体效应	198
5.4.3	分子动力学	199
5.4.4	分子缔合和溶剂效应	204
§ 5.5	部分弛豫傅里叶变换技术和部分弛豫偏共振技术	206
5.5.1	部分弛豫傅里叶变换技术	206
5.5.2	部分弛豫偏共振技术	207
§ 5.6	自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 测量	211
5.6.1	自旋回波法	211
	rr-Purcell法	214
5.6.3	Meiboom-Gill法	215

§ 5.7	$T_{1\rho}$ 测量	219
第六章 ^{13}C 核磁共振应用 222		
§ 6.1	化合物分子结构测定	222
§ 6.2	^{13}C NMR 定量测量	234
6.2.1	分辨率限制	235
6.2.2	脉冲功率的影响	237
6.2.3	弛豫时间的影响	238
6.2.4	NOE效应的影响	239
6.2.5	顺磁性弛豫试剂	242
§ 6.3	使用 ^{13}C NMR阐明生物合成途径	244
§ 6.4	速度过程	248
6.4.1	理论基础	248
6.4.2	酮-烯醇互变异构现象	252
6.4.3	酰胺转动	253
6.4.4	质子交换平衡	255
6.4.5	绕单键的转动及环的翻转过程	258
附录 ^{13}C 化学位移表		261
主要参考资料		279

第一章 绪 言

核磁共振(NMR)波谱法是近代发展起来的一项重要实验技术,目前已得到广泛的应用。核磁共振不仅在核物理学、分子物理学中是很有价值的研究方法,而且在生物化学、医学、药物化学、有机化学、物理化学、高分子化学等领域中也都是很有价值的研究方法。它在化学研究中正发挥越来越大的作用,是化学研究工作及常规分析工作不可缺少的手段。

核磁共振现象首先是由 Bloch 及 Purcell 等在 1945 年几乎同时独立发现的。前者测定水中质子,后者测定石蜡中质子,分别获得了磁共振信号。由于这一贡献,他们二人获得了 1952 年度诺贝尔物理学奖。

不久,一些研究者发现,同一原子核会在不同的频率位置上吸收能量(磁共振),产生化学位移,这就为核磁共振在化学中的应用奠定了基础。核磁共振信号有许多特性,例如,谱线的形状、谱线面积、谱线在频率或磁场刻度上的准确位置、谱线的精细结构以及弛豫时间等。这些特性不仅取决于被测原子核的性质,而且与被测原子核所处的环境有关。因此,根据核磁共振谱线的各种特性,人们可以推断出整个分子的结构。

氢原子是组成各种分子的重要元素之一,质子核磁共振现象比较容易测定,所以人们对质子磁共振进行了深入的研究。它在有机化学、物理化学、药物化学、生物化学、高分子化学以及石油化学等领域中都得到了广泛的应用。自 1953 年第一台商品高分辨连续波核磁共振仪问世后,短短的十年左右时间,质子核磁共振(^1H NMR)技术已成为化学实验室中常规的分析工具。

^{13}C 核磁共振的发展不像质子磁共振那样一帆风顺,这并不

是说 ^{13}C 核磁共振的应用价值不及质子磁共振，而是由于在很长一段时间中技术条件满足不了 ^{13}C 核磁共振的要求。当 1957 年 Lauterbur 成功地观察到 ^{13}C 的核磁共振信号后，立即引起人们浓厚的兴趣，并预料它对有机化学的研究具有很大的潜力。

由于 ^{13}C 核磁共振对仪器灵敏度要求很高， ^{13}C 核本身的性质以及它在自然界的低丰度，使观察 ^{13}C 核的共振信号所要求的灵敏度比 ^1H 核磁共振高得多，因此将 ^{13}C 核磁共振技术应用于化学研究，经历了相当长的一段时间。为说明起见，现将 ^1H 与 ^{13}C 核的一些性质列于表 1-1。

表 1-1 ^1H 与 ^{13}C 核的一些性质

	^1H	^{13}C
相对丰度(%)	99.985	1.108
自旋量子数(I)	1/2	1/2
磁矩(μ)	2.7927	0.70216
旋磁比(γ)(弧度/秒·高斯)	26.752	6.762
Larmor 频率(ν)(23.4千高斯)	100兆赫	25.2兆赫
原子数相同时的相对灵敏度	1	1/64
天然丰度时的相对灵敏度	1	1/5800

核磁共振信号的强度服从下式：

$$\text{NMR 信号强度} \propto \frac{NH_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} \quad (1-1)$$

式中， N 为共振核的数目， γ 为核的旋磁比， H_0 为恒磁场强度， I 为自旋量子数， T 为绝对温度。

由表 1-1 可知， ^{13}C 的旋磁比 γ_{C} 是 ^1H 的旋磁比 γ_{H} 的 1/4。根据式(1-1)，NMR 信号的强度与 γ 的立方成正比。在 ^{13}C 与 ^1H 核数目相同的情况下， ^{13}C NMR 的信号强度仅为 ^1H NMR 信号强度的 1/64。同时， ^{13}C 的天然丰度为 1.1%， ^1H 的天然丰度为 99.985%。对天然丰度的化合物来说， ^{13}C 的灵敏度仅为 ^1H 的 1/5800。不难看出， ^{13}C NMR 的测定显然比 ^1H NMR 困难得

多,对仪器灵敏度的要求也要高得多。

为了增加 ^{13}C NMR 的灵敏度,一般可以采用下述几种方法。

1. 增加 ^{13}C 原子核的数目

用富集 ^{13}C 同位素的化合物进行测量可以增加 ^{13}C 核的数目,但受很多条件限制,而且有许多天然产物无法合成 ^{13}C 标记化合物。增大样品浓度或增加被测样品的体积,也同样能增加 ^{13}C 核的数目,但前者受样品溶解度的限制,后者受仪器磁铁间隙大小的限制。

2. 降低温度

降低温度对波尔兹曼分布略有影响,使 ^{13}C NMR 的灵敏度有所增加,但作用很小。不过降低温度往往会使溶解度降低,且有些化合物的谱图与温度变化有很大关系,温度变化可能会导致谱图发生变化。

3. 增加磁场强度

波尔兹曼分布指数与磁场强度成正比 ($\propto 2\gamma P_0 H_0 / kT$),增加磁场强度可以提高灵敏度。近年来,超导磁场已可以达到 100 余千高斯。

4. 提高射频功率

在保证体系能够恢复波尔兹曼平衡的前提下,信号强度随射频功率的增大而增加,增大射频功率可以提高灵敏度。但功率过大会破坏波尔兹曼分布的平衡,使体系达到饱和。

5. 谱图累加

使用数字计算机对谱图进行累加 (Computer Averaged Transients—CAT 法)。在谱图累加过程中,核磁共振信号叠加在一起,其强度与叠加谱图的数目成正比。相反,噪音是随机的,其强度仅与叠加谱图数目的平方根成正比,故可改善信噪比。信噪比 ($S:N$) 与累加次数有如下关系:

$$(S:N)_n = (S:N)_1 \sqrt{n} \quad (1-2)$$

式中, $(S:N)_n$ 为 n 次累加后的信噪比, $(S:N)_1$ 为一次累加 (即不累加) 时的信噪比, n 为累加次数。

由(1-2)式显然可见, 累加次数(n)越多, 信噪比改善也越大。

上述几种方法对提高 ^{13}C NMR的灵敏度虽都有一定的效果, 却不能从根本上解决问题。谱图累加效果虽好些, 但在早期的连续波实验仪器上很难付诸应用。在连续波实验技术中, 对谱图的扫描是以慢通过方式进行的, 记录一张谱所需要的典型时间为100~500秒。若进行多次累加, 需耗费的时间相当长, 要长时间地保持仪器高度稳定, 在当时的实验条件下是难以实现的。到了60年代, 由于微电子技术和计算机技术的发展, 提供了高性能的小型计算机, 人们将计算机应用到核磁共振技术中, 研制出了脉冲傅里叶变换核磁共振仪(PFT-NMR), 与同一时期出现的宽带质子去偶等技术相结合, 克服了 ^{13}C 天然丰度低及本身灵敏度低的困难, 在1970年左右生产出商品脉冲傅里叶变换核磁共振仪, 从此 ^{13}C NMR研究以更快的速度向前发展。到70年代末期, ^{13}C 核磁共振波谱技术已可与 ^1H NMR相比拟, 成为普遍应用的分析方法。图1-1描述了 ^{13}C NMR发展过程中三个不同阶段的代表图谱。

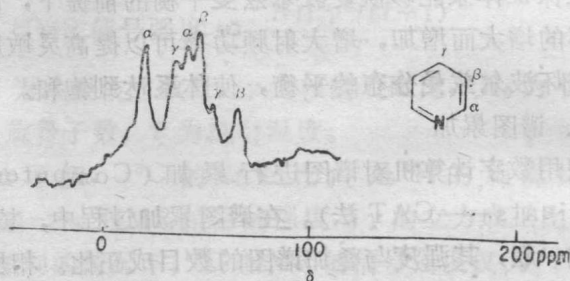


图 1-1a 吡啶的 ^{13}C NMR 谱

化学位移参考标准为 $^*\text{CS}_2$, 此为1958年前获得的无 ^1H 去偶谱

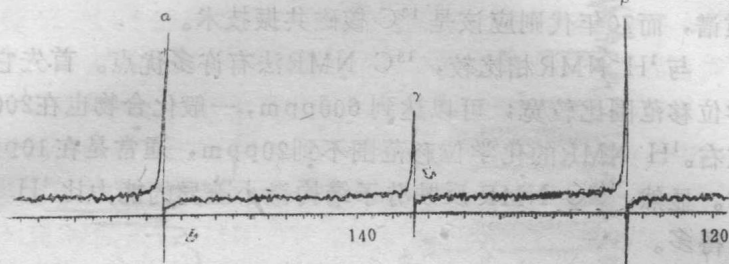


图 1-1b 吡啶的¹H去偶¹³C NMR谱

谱宽1000赫，扫描10赫/秒，样品2克，谱累加用
Varian C-1024 计算机，实验时间600秒，化学位移标准TMS

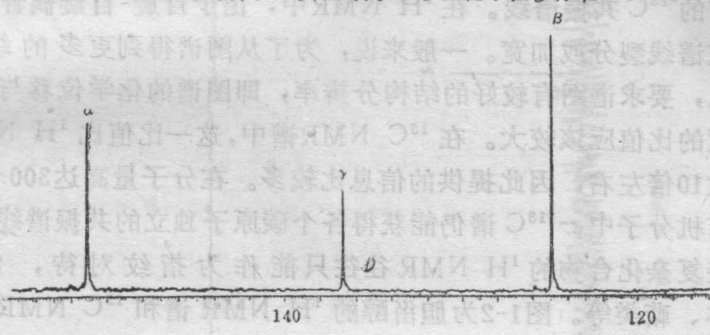


图 1-1c 吡啶的傅里叶变换¹³C NMR谱

条件与1-1b相同，但实验时间为6秒

图 1-1a 是在连续波仪器上无质子去偶条件下获得的吡啶¹³C NMR谱,图1-1b是在连续波仪器上宽带质子去偶条件下获得的谱图,图 1-1c 是在脉冲傅里叶变换仪器上宽带质子去偶条件下获得的谱图,此谱图消除了¹³C—¹H 耦合的干扰,具有良好的信噪比,而且大大节约了实验时间。

¹³C 核磁共振的普遍应用,对有机化学的发展起着重要作

用。有人认为，对有机化学研究产生革命性影响的物理方法中，在40年代应推红外光谱，50年代为质子核磁共振，60年代无疑是质谱，而70年代则应该是 ^{13}C 核磁共振技术。

与 ^1H NMR相比较， ^{13}C NMR法有许多优点。首先它的化学位移范围比较宽，可以达到600ppm，一般化合物也在200ppm左右。 ^1H NMR的化学位移范围不到20ppm，通常是在10ppm左右。显然， ^{13}C NMR反映分子结构微小差异的能力比 ^1H NMR强得多。

其次， ^{13}C 的天然丰度很低，为1.108%。 ^{13}C — ^{13}C 的偶合几率仅为 10^{-4} ，一般情况下观察不到 ^{13}C — ^{13}C 偶合现象。利用宽带质子去偶技术，可将 ^{13}C — ^1H 的偶合作用消除，从而获得狭窄的 ^{13}C 共振谱线。在 ^1H NMR中，由于自旋-自旋偶合作用，使谱线裂分或加宽。一般来说，为了从图谱得到更多的结构信息，要求图谱有较好的结构分辨率，即图谱的化学位移与谱线宽度的比值应该较大。在 ^{13}C NMR谱中，这一比值比 ^1H NMR谱大10倍左右，因此提供的信息比较多。在分子量高达300~500的有机分子中， ^{13}C 谱仍能获得各个碳原子独立的共振谱线，而这些复杂化合物的 ^1H NMR往往只能作为指纹对待，例如甾体、萜类等。图1-2为胆甾醇的 ^1H NMR谱和 ^{13}C NMR谱。可以清楚地看到，在 ^1H NMR谱中，次甲基和亚甲基重叠在一起，形成一个大的谱带，甲基夹杂在其中形成“甲基树”，所提供的信息有限。但 ^{13}C NMR谱可以得到每个碳原子的共振谱线（共27条），提供的结构信息较多。

^{13}C NMR还可以获得分子骨架以及不与质子相连的含碳官能团的信息，如季碳、羰基、腈基等，而 ^1H NMR显然无法提供这些信息。应用 ^{13}C 标记技术，可以直接追踪有机反应中碳原子的反应位置。

尽管 ^{13}C 谱具有上述这些优点，但 ^1H NMR也并不因此而失去价值。 ^1H 和 ^{13}C NMR分别从不同角度提供分子结构的信息，

互相补充，相得益彰，对完整地认识分子的结构，无疑是很有帮助的。

^{13}C NMR 发展的历史虽然不长，但已经显示出巨大的作用。可以展望在不久的将来， ^{13}C NMR 不仅在有机化学、生物化学、物理化学、高分子化学等一些传统领域中，继续取得有价值的成果，而且还将在有机固体分析、生物体内细胞代谢过程的阐明，短寿命有机反应中间产物的检测，以及其他化学分析无法解决的问题中获得成功的应用。因此， ^{13}C NMR 波谱的研究与应用，有着广阔的前景以及重要的理论和实际意义。

图 1-5 显示了 ^{13}C NMR 谱。在 ^{13}C NMR 谱中，每个碳原子都提供一个独立的共振信号，而这些信号在 ^1H NMR 谱中只能作为一个整体对待，例如在图 1-2 为脂肪醇的 ^1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱。可以清楚地看到，在 ^1H NMR 谱中，叔基团和甲基基团形成一个大的信号，而不能在其中形成“甲基树”，所提供的信息有限。而在 ^{13}C NMR 谱中，可以得到每个碳原子的共振谱线（共 27 条），因此提供的信息较多。

^{13}C NMR 谱还可以提供分子骨架以及不与质子相连的含氧官能团的信息。例如，羧基、酯基等，而 ^1H NMR 谱则无法提供这些信息。因此， ^{13}C NMR 谱在有机反应中碳原子的反应位置、反应机理等方面有着广泛的应用。

尽管 ^{13}C NMR 谱在有机化学中有着广泛的应用，但 ^1H NMR 也并不因此而失去价值。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱分别从不同角度提供分子结构的信息。

第二章 核磁共振原理

§ 2.1 原子核的自旋与磁矩

2.1.1 原子核的自旋运动

原子核可视为是一个近似的球形体，大多数原子核都绕着某个轴作自身旋转运动。根据量子力学原理，进行自旋运动的原子核都具有自旋角动量。自旋角动量是一个矢量，以 P 表示，它的方向与自旋轴重合，可用(2-1)式计算：

$$|P| = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (2-1)$$

式中， \hbar 为普朗克常数 (6.624×10^{-27} 尔格·秒)， I 为自旋量子数： $I=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

I 是每种核的特征常数，不同的原子核有不同的 I 值。 I 值只能取零、半整数和整数，不能取其他数值。由于 I 的变化是不连续的，故称为量子数。对于原子 X 来说， I 的大小由原子序数 Z 和原子质量数 a 决定。 I 等于零的核为非自旋球体，自旋角动量 P 为零，这类核不能用于核磁共振的研究。表 2-1 列出了自旋量子数与原子序数及原子质量数间的关系。