

核磁共振氢谱

HECI GONG ZHEN QING PU

赵天增 编著

北京大学出版社

核磁共振氢谱

赵天增 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍核磁共振氢谱在有机化学中的应用。全书分为两部分：第一部分介绍解析核磁共振氢谱的有关基础知识，包括基本原理、化学位移、自旋偶合与自旋分裂、偶合常数、图谱分析五章；第二部分作者根据多年的工作经验，深入浅出地解析了81个谱例，以满足读者练习解析图谱的需要。本书为了利于一般化学工作者，尤其是初学者的自学，没有涉及一些复杂的数学计算。

本书可供从事有机化学、药物化学、植物化学等方面的科学技术工作者以及高等院校化学专业师生参考。

核 磁 共 振 氢 谱

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

国防科工委印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 10.5印张 200千字

1983年6月第一版 1983年6月第一次印刷

印数1—8,000册

统一书号：13209·65 定价：1.30元

前 言

核磁共振(NMR)是根据有磁矩的原子核(如 H^1 、 C^{13} 、 F^{19} 、 P^{31} 等),在磁场的作用下,能够产生能级间的跃迁的原理,而采用的一种新技术。这种新技术自1946年发现,中经50年代末高分辨核磁共振仪问世以来,现已有很大发展。由高分辨核磁共振仪测定出来的高分辨核磁共振图谱,在化学上用途很大,特别是在测定化学结构和鉴定化学结构方面更为突出。在许多情况下,核磁共振图谱配合红外、紫外、质谱等图谱,可以很快地把某一化合物的结构确定下来。因此,核磁共振仪现在已是一种很重要的分析仪器。核磁共振在有机化学、植物化学、药物化学、生物化学和化学工业、石油工业、橡胶工业、食品工业、医药工业等方面已有着广泛的应用。高分辨核磁共振波谱有氢(H^1)谱、碳(C^{13})谱等,其中氢(H^1)谱的应用最广泛。最近十几年,随着仪器的发展,碳(C^{13})谱的应用也日益增多。本书主要介绍氢(H^1)谱的解析和应用,不涉及碳(C^{13})谱。除了我们自己的工作外,本书主要参考文献为附录1中的文献4、6、7、8。全书分为两部分,第一部分为核磁共振基础,介绍解析核磁共振氢谱的有关基础知识;第二部分为图谱解析举例,共列举了81个图谱解析例子,读者也可作为图谱解析练习之用。

中国医学科学院药物研究所梁晓天教授对全稿进行了修改和补充;北京大学化学系邢其毅教授、金声副教授对本书的编写工作给以热情鼓励和大力支持;本研究组的汪茂田、胡大蓬等同志对本工作给以大力帮助;河南中医学院赵六德同志帮助抄写手稿。此外,这本书的前身曾作为北京、南宁、成都、郑州、兰州、石家庄等地举办的核磁共振学习班讲义,学习班上的学员对本书

曾提出不少宝贵意见，谨此一并致谢。

由于作者水平有限，难免有错误和不当之处，欢迎读者提出宝贵意见。

赵天增

1981年9月于河南化学研究所

序

在鉴定有机化合物的结构,以及研究其构型构象等细节方面,核磁共振技术是强有力的工具之一。实验室中常规测试的核主要有氢(H^1)及碳(C^{13}),两种谱互相补充,相得益彰。但就样品的测试数量而言,目前仍以氢谱占据首位。

从一个氢谱通过解析可以得到的重要数据是化学位移与偶合常数,在进行解析时要求对各种自旋系统有一定的了解。初学者(可能也包括有些经验的同志)对于稍微复杂一点的图谱,往往感到比较难办,从而废然而止,致使相当一部分有用的数据失之交臂。要解决这个问题,只有找些图谱进行识谱练习,以积累经验,别无他法。Sadtlter 氢谱活页集(或其他类似的图谱集)只标出容易辨认的峰的化学位移(复杂情况往往不标),不给偶合常数,图形也有难有易,提供了相当理想的练习场地。氢谱的特点是,峰的面积与相应的氢数成正比,化合物结构若是明确无误,对于同一个图谱,所能认出的峰往往可能随着考察的逐步深入而有所增加。在不少情况下也有可能认出所有的峰的归属(这一点远非红外及质谱所可比拟),甚至包括所有的谱线细节。因此,若在练习中能对所列化学位移有所补充,或甚至进行个别的更正,其中包括解决一些存疑的归属问题,并尽可能多地对偶合常数进行估计(这些都需求助于参考书及手册),必然能很快地达到熟练识谱的水平。

但正如俗话说,万事开头难。许多同志,尤其是初学者,很希望能有一些参考书,重点介绍识谱问题,作为自学练习解析图谱的先导。针对这种确实存在的需要,除原理介绍外,作为本书的特点之一,是作者根据多年的经验,收集了不少“实战”的

谱例，深入浅出地加以解析。初学者可以学习解析的方法，娴熟此道者也仍可用为案头参考书——因为书中也罗列了一定数量的总结性的数据，可与其他手册合用，供日常翻阅。

梁晓天

1981年7月

目 录

第一部分 核磁共振基础	(1)
第一章 基本原理	(2)
§1.1 关于电和磁的一般知识	(2)
一 电矩	(2)
二 电流产生磁场 磁偶极矩	(3)
三 外磁场对磁矩的作用	(4)
§1.2 关于刚体的转动和进动	(5)
一 刚体的转动	(5)
二 进动	(6)
§1.3 原子核的量子论概念	(7)
一 原子核的自旋、磁矩与电四极矩	(7)
二 原子核按自旋分类	(8)
三 空间量子化	(8)
§1.4 核磁共振	(9)
一 氢原子核(H^1)的进动	(9)
二 能级分裂	(10)
三 共振条件	(10)
四 核磁共振	(10)
§1.5 高分辨核磁共振仪	(11)
第二章 化学位移	(14)
§2.1 化学位移	(14)
§2.2 化学位移的表示	(15)
§2.3 化学位移的测量	(16)
一 样品	(16)

二	溶剂	(17)
三	标准	(17)
四	记录纸	(18)
§2.4	化学位移的理论	(18)
一	化学位移的根源	(18)
二	几种常见的屏蔽效应	(19)
三	氢键与化学位移	(26)
四	溶剂效应	(28)
§2.5	化学位移数据表	(30)
一	甲基的化学位移	(30)
二	亚甲基和次甲基的化学位移	(30)
三	脂环氢的化学位移	(33)
四	烯氢的化学位移	(34)
五	苯环芳氢的化学位移	(35)
六	炔基氢的化学位移	(38)
七	醛基氢的化学位移	(38)
八	环丙体系的化学位移	(39)
九	活泼氢的化学位移	(39)
第三章	自旋偶合与自旋分裂	(41)
§3.1	自旋偶合 自旋分裂	(41)
一	自旋偶合及自旋分裂	(41)
二	偶合机制	(41)
三	偶合常数	(42)
§3.2	$n+1$ 规律	(44)
§3.3	与二级分裂有关的一些术语和概念	(46)
一	分子的对称性	(46)
二	核的等价性质	(47)
三	化合物按自旋系统分类的定义和规定	(52)
§3.4	几种常见的自旋系统	(53)
一	二旋系统	(54)
二	三旋系统	(58)

三	四旋系统	(80)
§3.5	虚假远程偶合	(86)
§3.6	假象简单图谱	(88)
第四章	偶合常数	(90)
§4.1	“同碳”偶合常数($J_{\text{同}}$)	(90)
一	电负性取代基的影响	(91)
二	邻位 π 键 ($C=C$ 、 $C=O$ 、 $C\equiv C$ 等) 的影响	(92)
三	环系的影响	(93)
四	末端双键类型的 $J_{\text{同}}$	(93)
§4.2	邻位偶合常数($J_{\text{邻}}$)	(95)
一	饱和型邻位偶合常数	(95)
二	烯型邻位偶合常数	(106)
§4.3	芳环及杂芳环上氢的偶合	(107)
§4.4	远程偶合	(111)
一	丙烯体系	(111)
二	高丙烯体系	(113)
三	炔及叠烯	(114)
四	芳氢与侧链的偶合	(114)
五	通过五个键的折线型偶合	(116)
六	通过四个键的 W 型偶合	(117)
七	跨越空间偶合	(118)
§4.5	氢(H^1)和其他核的偶合	(118)
一	氢(H^1)和 F^{19} 的偶合	(119)
二	氢(H^1)和 P^{31} 的偶合	(120)
三	氢(H^1)和 C^{13} 的偶合	(121)
第五章	图谱分析	(123)
§5.1	分析图谱的一般步骤	(123)
§5.2	前手性问题	(123)
§5.3	动力学现象	(126)
一	活泼氢的图谱	(126)
二	受阻旋转	(131)

三	互变异构	(134)
四	环反转	(136)
五	原子反转	(138)
六	流动有机金属系统	(139)
七	温度影响	(139)
§5.4	分析图谱时经常碰到的一些问题	(141)
一	旋转边峰	(141)
二	C^{13} 同位素边峰	(141)
三	杂质峰和溶剂峰	(141)
§5.5	帮助分析图谱的一些辅助手段	(145)
一	重氢交换	(145)
二	重氢氧化钠交换	(145)
三	三氟醋酸酐试剂	(146)
四	三氯乙酰 异氰酐试剂	(148)
五	形成铵盐法	(150)
六	溶剂效应	(151)
§5.6	位移试剂	(155)
§5.7	双照射	(159)
一	双照射的原理	(159)
二	双照射的分类和应用	(160)
三	核Overhauser效应 (NOE)	(167)
第二部分	图谱解析举例	(171)
例 1	亚甲基化学位移的计算	(171)
例 2	次甲基化学位移的计算	(173)
例 3	烯氢和芳氢化学位移的计算	(173)
例 4	活泼氢的化学位移	(175)
例 5	氮去屏蔽效应特例	(176)
例 6	化学位移应用特例	(179)
例 7	$^1J_{H-C-N-H}$	(180)
例 8	$^1J_{H-C-O-H}$	(182)
例 9	$^1J_{H-C-S-H}$	(183)

例10	${}^3J_{\text{H-C-N-H}}$ 与 ${}^3J_{\text{H-C-C-N-H}}$	(184)
例11	${}^3J_{\text{N}^{14}\text{-C-C-H}}$	(185)
例12	$\text{F}^{19}\text{-H}^1$ 耦合	(187)
例13	$\text{P}^{31}\text{-H}^1$ 耦合	(188)
例14	W型远程耦合	(190)
例15	折线型远程耦合	(192)
例16	烯氢之间耦合与丙烯型远程耦合	(193)
例17	芳环、杂芳环氢与侧链的耦合	(195)
例18	对位芳氢之间耦合的观测	(196)
例19	环烯中的烯-烷邻位耦合	(197)
例20	环二烯中的烯-烷邻位耦合	(199)
例21	五元环、六元环上三元环氧桥氢的耦合	(201)
例22	三键对耦合的传递	(203)
例23	AB_2 与 ABX 系统	(203)
例24	ABC 与 ABX 系统	(204)
例25	两个 ABC 系统的交错	(206)
例26	ABC 系统特例	(208)
例27	三个烯氢构成的三旋系统	(211)
例28	几种四旋系统图谱的外形	(213)
例29	内型(endo)和外型(exo)	(215)
例30	糖的差向异构 α 和 β	(217)
例31	酮式-烯醇式互变异构	(217)
例32	烯炔顺反异构混合物特例	(219)
例33	非对映异构特例	(220)
例34	对映异构外消旋体	(222)
例35	外消旋和内消旋异构体	(223)
例36	聚甲基丙烯酸甲酯的等规、间规和无规	(226)
例37	直链烷烃	(227)
例38	支链烷烃	(230)
例39	直链醇	(231)
例40	直链二元羧酸	(233)
例41	环烷	(235)

例42	脂环酮	(237)
例43	脂环醇	(240)
例44	脂环卤化物	(242)
例45	脂环肟	(243)
例46	内酯和内酰胺	(245)
例47	炔类	(246)
例48	几种类型烯氢的图谱	(247)
例49	共轭体系烯氢归属特例	(249)
例50	单取代苯	(250)
例51	邻位二取代苯	(253)
例52	间位二取代苯	(254)
例53	对位二取代苯	(257)
例54	1,2,3-三取代苯	(259)
例55	1,2,4-三取代苯	(261)
例56	1,3,5-三取代苯	(263)
例57	三取代苯特例	(264)
例58	四取代苯	(268)
例59	芳氢和烯氢峰的交错	(269)
例60	萘及其衍生物	(272)
例61	呋喃、吡咯、噻吩	(274)
例62	单取代噻吩	(275)
例63	含有两个杂原子的五元杂芳环	(276)
例64	单取代吡啶	(277)
例65	二取代吡啶	(279)
例66	三取代吡啶	(282)
例67	游离胺及铵盐	(284)
例68	金属有机化合物特例	(286)
例69	正碳离子特例	(287)
例70	C—N键受阻旋转	(289)
例71	N—N键受阻旋转	(290)
例72	联苯共轭受阻	(292)
例73	背垫效应	(294)

例74	变温实验研究联苯衍生物构象的变化	(295)
例75	空间位阻引起的构象问题	(301)
例76	硫原子引起的非对映异位	(302)
例77	原子反转	(303)
例78	活泼氢的峰形	(305)
例79	观察化学平衡	(307)
例80	三氟醋酸为溶剂时的核磁图谱	(308)
例81	Eu(DPM), 在聚丙二醇中的应用.....	(311)
附录	(314)

第一部分 核磁共振基础

核磁共振的理论基础是核物理。核磁共振仪采用了当代最先进的无线电技术和计算机技术，由其得到的信息已在物理、化学和生物学等学科中得到广泛的应用。因此，要想用较短的篇幅将整个核磁共振的基础知识阐述清楚是不可能的。本书的目的是介绍核磁共振氢谱在有机化学中的应用。着眼点偏重于核磁共振氢谱的解析，主要对象是从事化学工作的同志。因此，本书只介绍与图谱解析有关的基础知识，对仪器构造仅作简单介绍。图谱解析力求简单明了，使一般化学工作者容易接受，而不涉及复杂体系的数学计算。

所谓氢谱，实际上指的是质子谱，即图谱中各个峰与分子中不同化学环境(chemical environment)的质子相对应。但是，氢峰和质子峰两种叫法文献上均有，本书也不作特别区分。

核磁共振波谱主要能够提供三种结构信息：化学位移(chemical shift)、偶合常数(coupling constant)和弛豫时间(relaxation time)。对氢谱而言，主要是前二者。因此，本书重点介绍化学位移和偶合常数，而不涉及弛豫时间。

第一章 基本原理

§1.1 关于电和磁的一般知识

一、电矩

1. 点电荷

带电体之间存在着相互作用，一般地说，这种相互作用和它们的大小形状、周围介质以及距离有关，情况很复杂。为了使问题简单化，引入了点电荷的概念。

当一些带电体，它们的大小和它们之间的距离相比，小到可以忽略不计时，这些带电体叫做点电荷。

2. 电场

电荷周围存在着一种特殊物质，这种物质叫做电场。电荷之间的相互作用是通过电场而产生的。电场的大小用电场强度 E 表示，电场的方向为：正电荷所产生的电场方向向外，负电荷所产生的电场方向向内(图1-1)。

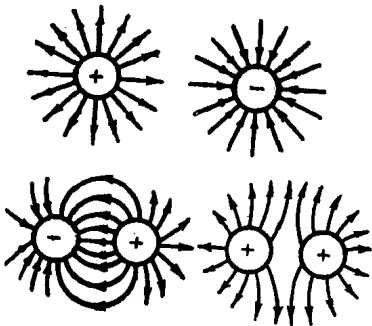


图1-1 带电体电场的电力线

为了更形象地表示电场的大小和方向，引入了电力线的概念，电力线的疏密和指向分别表示电场强度的大小和方向。图1-1为几种情况下的带电体电场的电力线。

3. 电偶极矩

如果电量相等而符号相反的两个点电荷相距一很小距离，就构成电偶极矩。

电偶极矩用 $\vec{\mu}_e$ 表示: $\vec{\mu}_e = ql$

(1-1)(图1-2)

4. 电四极矩

两个大小相等方向相反的电偶极矩, 相隔一个很小距离排列着, 就构成电四极矩(图1-3)。

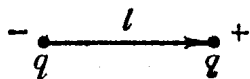


图1-2 电偶极矩

有些电荷分布, 其对外的作用, 相当于电四极矩。有不少原子核, 就相当于一个点电荷(电荷为 Z_e)

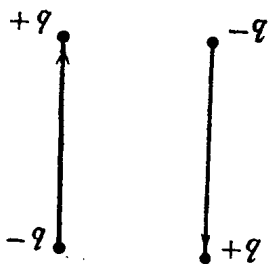


图1-3 电四极矩

加一个电四极矩的作用, 我们就说这种原子核具有电四极矩。具有电四极矩的原子核(例如 N^{14}), 对核磁共振图谱的峰形会产生一定的影响, 具体情况在 §5.3 中将要讲到。

二、电流产生磁场 磁偶极矩

1. 磁场

任何运动电荷或电流的周围空间, 除了和静止电荷一样地存在着电场之外, 还存在着另一种特殊的物质, 叫做磁场。

磁场的大小用磁场强度 H 表示, 磁场的方向由电流方向和磁场方向之间的右手螺旋关系确定: 如大拇指方向指电流, 则四指方向指磁场; 反之, 如四指指的是环形电流方向, 则大拇指指的是环中心磁场的方向(图1-4)。

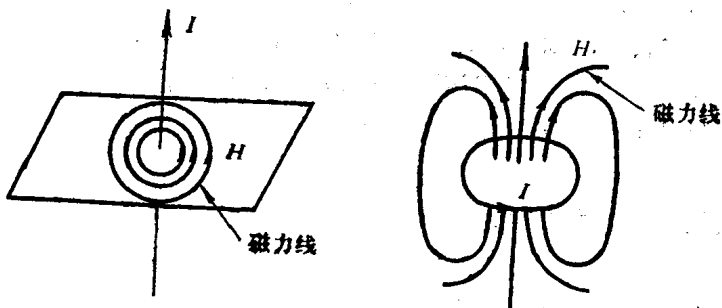


图1-4 电流产生的磁场