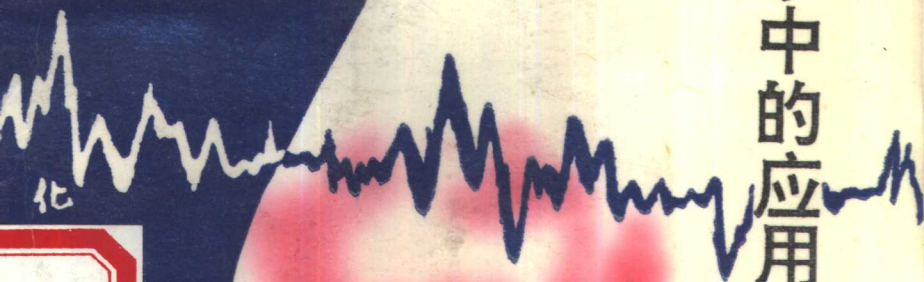


核磁共振在分析化学中的应用

严宝珍 编著



化

版社

核磁共振在分析化学中的应用

严宝珍 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

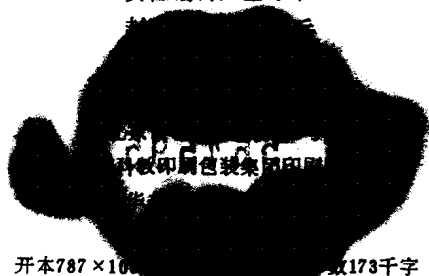
核磁共振在分析化学中的应用/严宝珍编著. —北京:
化学工业出版社, 1994

ISBN 7-5025-1471-6

I. 核… II. 严… III. 核磁共振-应用-分析化学
IV. O 65

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第12682号

责任编辑: 王苏平



开本787×1092 1/32 印张173千字

1995年2月 第1版 1995年2月北京第1次印刷

印 数 1—2,000

定 价 9.00 元

序 言

核磁共振技术最常用的是氢谱与碳谱。以氢谱为例，分子中的某一个氢只产生一个(或一组)信号。这种对应关系，有利于定量分析与结构解析，是核磁共振技术的独特优点。

本书首先扼要介绍了核磁共振的原理、以及测试方法，其中包括二维谱。后者扩展了核磁共振的威力与适用性。

作为本书的主要特色，是论述了核磁共振的各种应用，涉及的领域有分析化学，有机化学，聚合物，石油化学，表面活性剂，涂料，药品等。对于这些领域中的教师、学生及技术人员有较高的参考价值。

梁晓天

1994.9月



前 言

核磁共振波谱学是利用原子核的物理性质，采用当代最先进的电子学和计算机技术，研究各种分子物理和化学结构的一门学科。

目前，NMR 波谱是分子科学，材料科学和医学中研究不同物质结构、动态和物性的最有效的工具之一。因而，现代科学的化学、医学、生物和物理学科领域，均使用NMR方法。攀登这些领域的最好阶梯也是NMR。

核磁共振最先应用于研究有机物质的分子结构和反应过程。迄今，利用高分辨核磁共振谱仪已测定了几万种有机化合物的核磁共振波谱图。

核磁共振还广泛用于物理和医学的研究，并能用于食品工业，化学工业和制药工业等生产部门，进行生产流程的控制和产品的检验。特别是用于药物的定性、定量分析和结构测定时，能在不改变药物的分子化学性质的前提下，研究其活性部位与细胞受体中起反应时的分子机制。

60年代末，超导核磁共振波谱仪和脉冲傅里叶变换核磁共振(简称PFT-NMR)仪的迅速发展，以及电子计算机和波谱仪的有机结合，使核磁共振技术取得了重要突破，功能越来越完善。它可以在不破坏生物样品并保持在液体状态下研究生物大分子，例如酶，蛋白质以及一些活体组织的动力学过程；分子结构与生物功能的关系。获得用其它分析方法无法得到的多种信息参数，极大地弥补了X射线技术，电子显微技术和一般

光谱技术的不足。另外,双共振技术的应用对于简化复杂谱线,发现隐藏谱线,确定谱学参数及物质结构也是一个非常有用的方法。

近年来二维 NMR(Two dimensional NMR) 波谱获得了迅速的发展和应用。它所提供的信息比一维谱丰富。二维相关谱(2D COSY)、二维分解谱(2D resolved)新技术可用于分离 NMR 谱中各种相互作用,可以给出两谱图的相互关系。它将禁忌跃迁转化成可测量跃迁。它还提供磁化矢量传送的可能。这一切为固体,液晶及大分子样品,特别是生物大分子中稀有元素的测量开辟了广阔的道路。

自旋密度成像和定域磁共振可用于测量活体动物的全身和某一器官。研究器官的基础代谢和疾病,研究并估价缺血的范围,详细评价药物的疗效,研究移植器官的活性。总之,它为研究生物大分子的动态变化提供有用的信息。是现代科学技术中十分重要并有广泛发展前途的新技术之一。

本书是作者根据多年从事核磁共振结构鉴定的应用研究和在北京化工学院,化纤学院给本科生,研究生讲授“核磁共振波谱”课程时所积累的资料以及在加拿大皇后大学进行 NMR 专题研究进修时的收获,加以系统整理编写而成的。

本书的宗旨是把 NMR 不同的分析手段和新技术与不同化学分析领域(例如:有机化学、分析化学、聚合物、表面活性剂、石油化学、涂料、食品……等)紧密结合起来。充分发挥 NMR 波谱仪的作用,扩大其应用范围。

本书在定稿时,承蒙梁晓天教授审阅,并给予许多指导。在此谨表示衷心的感谢。

作者也借此机会对为本书在出版过程中给予帮助的施耀增教授,刘玉敏同志和袁汉成同志表示深切的谢意。

由于本书内容涉及面较广，编者水平有限，书中难免有不完善和不妥之处，恳请读者批评指正。

目 录

前 言

第一章 核磁共振的基本原理和谱线的精细结构	1
1.1 核磁共振的基本原理	1
1.2 原子核的弛豫	5
1.3 化学位移	7
1.3.1 化学位移的来源	7
1.3.2 化学位移的表示	7
1.3.3 影响化学位移的因素	8
1.3.4 化学位移表	13
1.4 偶合常数	38
1.4.1 自旋-自旋偶合的理论	39
1.4.2 影响偶合常数的因素	42
1.4.3 观测的偶合常数	45
第二章 脉冲付里叶变换核磁共振实验	52
2.1 脉冲付里叶变换核磁共振原理	52
2.2 实验参数的选择	54
2.2.1 脉冲宽度(t_p)	54
2.2.2 脉冲重复周期 T 的选择	55
2.3 脉冲付里叶变换核磁共振的实验方法	57
2.3.1 宽带去偶	57
2.3.2 偏共振去偶	58
2.3.3 选择性去偶	59
2.3.4 门控去偶	60

2.3.5 反转门控去偶.....	60
2.3.6 极化转移技术.....	62
2.4 解释核磁共振时的注意事项.....	68
2.4.1 图谱解析中应注意的问题.....	68
2.4.2 溶剂与样品.....	74
2.5 关于谱图分析的一些辅助手段.....	76
2.5.1 核磁双共振.....	76
2.5.2 化学位移试剂.....	80
2.5.3 溶剂效应.....	81
2.5.4 重氢交换.....	81
2.5.5 提高样品温度.....	82
2.5.6 自旋模拟.....	82
第三章 核磁共振的新进展	83
3.1 二维核磁共振概述.....	83
3.2 二维核磁共振相关谱(cosy).....	86
3.2.1 二维同核相关谱.....	86
3.2.2 二维异核相关谱.....	87
3.3 二维J分解谱	92
3.3.1 二维同核J分解谱	92
3.3.2 二维异核J分解谱	94
3.4 二维NOE(NUCY).....	94
3.5 旋转坐标系的核磁共振实验.....	97
3.6 多维核磁共振.....	99
第四章 核磁共振波谱在有机化学中的应用	101
4.1 分子结构的测定.....	101
4.2 有机化合物中异构体的区分和确定.....	105
4.3 互变异构现象和动态过程的研究.....	110
4.4 有机反应历程的研究.....	118

第五章 核磁共振波谱在分析化学中的应用	124
5.1 元素的定量分析	124
5.2 有机物中活泼氢的定量分析	124
5.3 重氮试剂的定量分析	125
5.4 混合物的定量分析	126
第六章 聚合物的核磁共振	129
6.1 高分辨核磁共振在高分子研究中的应用	129
6.1.1 聚合物类型的鉴定	129
6.1.2 聚合物链的异构化问题	130
6.1.3 共聚物的组成和序列	141
6.1.4 聚合物的定量测定	144
6.1.5 聚合物微观结构的研究	147
6.2 宽谱线的应用	153
6.2.1 结晶度	153
6.2.2 玻璃态的转变	153
6.2.3 聚合物的取向	154
6.2.4 用核磁共振法研究化学反应	154
6.2.5 大分子的化学结构	154
6.2.6 通过弛豫时间对大分子进行研究	154
第七章 核磁共振在其它工业方面的应用	155
7.1 核磁共振在表面活性剂分析中的应用	155
7.1.1 核磁共振在表面活性剂定量测试中的应用	155
7.1.2 核磁共振在表面活性剂结构解析中的应用	159
7.1.3 核磁共振在混合型表面活性剂组分鉴定中的应用	161
7.1.4 利用核磁共振测定表面活性剂的HLB值	167
7.2 核磁共振在石油化学中的应用	167
7.2.1 原油的定性鉴定	168
7.2.2 润滑油基础油的结构研究	169
7.2.3 蜡裂解油中烯烃的定量分析	174

7.2.4 石油中稠环芳烃结构的分析.....	176
7.2.5 核磁共振技术在测定沥青化学结构中的应用.....	180
7.3 涂料的分析.....	183
7.4 农药的鉴定.....	188
7.4.1 有机磷农药.....	189
7.4.2 DDT型农药	193
7.4.3 核磁共振应用于环境中农药的测定.....	193
7.4.4 核磁共振对于农药应用的未来.....	195
7.5 食品的分析.....	196
7.6 药品的鉴定.....	201
7.6.1 定量应用.....	201
7.6.2 结构分析.....	203
7.6.3 分子间的相互作用.....	206
第八章 核磁共振在基础研究方面的应用	209
8.1 核磁共振在生物化学中的应用.....	209
8.2 核磁共振在生命组织研究中的应用.....	212
8.3 核磁共振在临床病理学中的应用.....	215
8.4 小分子与大分子的络合.....	218
8.5 使用四极矩核研究络合问题.....	221
8.6 使用顺磁性离子的研究.....	223
参考文献.....	226

第一章 核磁共振的基本原理和 谱线的精细结构

1.1 核磁共振的基本原理

熟知很多原子核都具有磁矩 μ 和自旋量子数 I ，二者的关系是：

$$\mu = r \hbar I$$

其中： r 称为旋磁比， $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克 (Planck) 常数。

原子核在外磁场 H 中，其磁矩 μ 与 H 相互作用的能量为：

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H = -r \hbar I H$$

由此可求出核磁矩 μ (或核自旋 I) 在外磁场 H 中有 $(2I+1)$ 个不同的取向，分别对应 $(2I+1)$ 个不同的能级，它们的能量为：

$$E_m = -r \hbar m H = -r \hbar m w_0$$

其中， $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$ ， w_0 称为拉摩进动频率。在外加射频场的作用下，不同能级间的自旋可按选择原则 $\Delta m = \pm 1$ 进行跃迁。当射频场的频率满足：

$$\begin{aligned} w &= \frac{E_{m-1} - E_m}{\hbar} \\ &= -w_0(m-1) + w_0 m = w_0 \end{aligned}$$

时，核自旋从射频场吸收能量，从低能级跃迁到高能级，产生所谓的核磁共振吸收。见图 1-1 所示。

$$\text{共振频率 } \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0$$

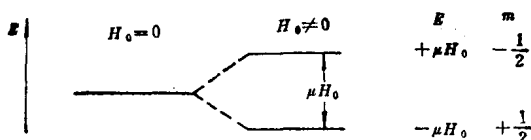


图1-1 $I = \frac{1}{2}$ 的核磁能级

由于 ν_0 和 H 存在拉莫关系，所以产生核磁共振信号可以用固定磁场，扫描频率，或固定频率，扫描磁场两种方式产生。

应该指出：只有 $I \neq 0$ 的原子核才会产生出核磁共振吸收。如表1-1所示。其中自旋量子数等于 $1/2$ 的核，可看做核电荷均匀分布在球表面的自旋体。因为它具有循环电荷所具有的磁矩，且电四极矩 Q 为零。这类核特别适用于做高分辨核磁共振实验。对于自旋量子数大于 $1/2$ 的核，其行为类似于非球体电荷分布的自旋体。其中 ${}_1\text{D}^2$ ， ${}_7\text{N}^{14}$ ……等核其电四极矩 $Q > 0$ ，为长椭球体。对 ${}_8\text{O}^{17}$ ， ${}_{16}\text{S}^{33}$ ， ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ ……等核其核四极矩 $Q < 0$ ，为扁椭球体。电四极矩不为零的核，可影响弛豫时间，因而会影响到和相邻核的偶合，而使谱线加宽。

某些核的性质见表1-1。

表 1-1 部分有磁矩原子核的核磁共振参数

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
			固定磁场	固定频率		
^1H	42.577	99.9844	1.000	1.000	2.79270	1/2
^2H	6.536	1.56×10^{-2}	9.64×10^{-3}	0.409	0.85738	1
^6Li	6.265	7.43	8.51×10^{-3}	0.392	0.82191	1
^7Li	16.547	92.57	0.294	1.94	3.2560	3/2
^9Be	5.983	100.	1.39×10^{-2}	0.703	-1.1774	3/2
^{10}B	4.575	18.83	1.99×10^{-2}	1.72	.8006	3
^{11}B	13.660	81.17	0.165	1.60	2.6880	3/2
^{13}C	10.705	1.108	1.59×10^{-2}	0.251	0.70216	1/2
^{14}N	3.076	99.635	1.01×10^{-3}	0.193	0.40357	1
^{15}N	4.315	0.365	1.04×10^{-3}	0.101	-0.28304	1/2
^{17}O	5.772	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}	1.58	-1.8930	5/2
^{19}F	40.055	100.	0.834	0.941	2.6273	1/2
^{23}Na	11.262	100.	9.27×10^{-2}	1.32	2.2161	3/2
^{25}Mg	2.606	10.05	2.68×10^{-2}	0.714	-0.85471	5/2
^{27}Al	11.094	100.	0.207	3.04	3.6385	5/2
^{29}Si	8.460	4.70	7.85×10^{-2}	0.199	-0.55477	1/2
^{31}P	17.235	100.	6.64×10^{-2}	0.405	1.1305	1/2
^{33}S	3.266	0.74	2.26×10^{-3}	0.384	0.64274	3/2
^{35}Cl	4.172	75.4	4.71×10^{-3}	0.490	0.82089	3/2
^{37}Cl	3.472	24.6	2.72×10^{-3}	0.408	0.68329	3/2
^{39}K	1.987	93.08	5.08×10^{-4}	0.233	0.39094	3/2
^{43}Ca	2.865	0.13	6.39×10^{-2}	1.41	-1.3153	7/2
^{45}Sc	10.343	100.	0.301	5.10	4.7491	7/2
^{47}Ti	2.400	7.75	2.10×10^{-3}	0.659	-0.78712	5/2
^{49}Ti	2.401	5.51	3.76×10^{-3}	1.19	-1.1023	7/2
^{51}V	11.193	~100	0.383	5.53	5.1392	7/2
^{53}Cr	2.406	9.54	1.0×10^{-4}	0.29	-0.4735	3/2
^{55}Mn	10.553	100.	0.178	2.89	3.4610	5/2
^{57}Fe	—	2.245	—	—	≤ 0.05	—
$^{59}\text{Co}^+$	10.0	—	0.274	4.95	4.6	7/2

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
			固定磁场	固定频率		
$^{58}\text{Co}^+$	13.3	—	0.25	2.5	3.5	2
^{59}Co	10.103	100.	0.281	4.83	4.6388	7/2
$^{60}\text{Co}^+$	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	2.2205	3/2
^{65}Cu	12.030	30.91	0.116	1.42	2.3790	3/2
^{67}Zn	2.635	4.12	2.86×10^{-3}	0.730	0.8735	5/2
^{69}Ga	10.218	60.2	6.93×10^{-2}	1.201	2.0108	3/2
^{71}Ga	12.984	39.8	0.142	1.525	2.5549	3/2
^{73}Ge	1.485	7.61	1.40×10^{-3}	1.15	-0.8768	9/2
^{75}As	7.252	100.	2.51×10^{-2}	0.856	1.4349	3/2
^{77}Se	8.131	7.59	6.97×10^{-3}	0.191	0.5333	1/2
^{79}Br	10.667	50.57	7.86×10^{-2}	1.26	2.0990	3/2
^{81}Br	11.498	49.43	9.84×10^{-2}	1.35	2.2626	3/2
^{85}Rb	4.111	72.8	1.05×10^{-2}	1.13	1.3473	5/2
^{87}Rb	15.932	27.2	0.177	1.64	2.7415	3/2
^{87}Sr	1.845	7.02	2.69×10^{-3}	1.43	-1.0893	9/2
^{89}Y	2.086	100.	1.17×10^{-4}	4.90×10^{-2}	-0.1368	1/2
^{91}Zr	4.0	11.23	9.4×10^{-3}	1.04	-1.3	5/2
^{93}Nb	10.407	100.	0.472	8.06	6.1435	9/2
^{95}Mo	2.774	15.78	3.22×10^{-3}	0.761	-0.9099	5/2
^{97}Mo	2.833	9.60	3.42×10^{-3}	0.776	-0.9290	5/2
$^{99}\text{Tc}^+$	9.583	—	0.376	7.43	5.6572	9/2
^{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}	-0.0879	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}	-0.1130	1/2
^{109}Ag	1.981	48.65	1.01×10^{-4}	4.66×10^{-2}	-0.1299	1/2
^{111}Cd	9.028	12.86	9.54×10^{-3}	0.212	-0.3922	1/2

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
			固定磁场	固定频率		
^{114}Cd	9.444	12.34	1.09×10^{-2}	0.222	-0.6195	1/2
^{115}In	9.323	95.74	0.344	7.23	5.502	9/2
^{117}Sn	15.77	7.67	4.53×10^{-2}	0.356	-0.9949	1/2
^{119}Sn	15.87	8.68	5.18×10^{-2}	0.373	-1.0403	1/2
^{121}Sb	10.19	57.25	0.160	2.79	3.3417	5/2
^{123}Sb	5.518	42.75	4.57×10^{-2}	2.72	2.5334	7/2
^{125}Te	13.45	7.03	3.16×10^{-2}	0.315	-0.8824	1/2
^{127}I	8.519	100.	9.35×10^{-2}	2.33	2.7939	5/2
$^{129}\text{I}^*$	5.660	—	4.96×10^{-2}	2.80	2.6030	7/2

1.2 原子核的弛豫

原子核的自系统平时处于平衡状态，在外加磁场后，平衡被破坏，但有向平衡状态恢复的趋势，这需要一定的时间间隔，这一过程叫做弛豫过程。在通常外磁场的作用下，两种能态的核子数的分布大致相等，但低能态的核子数(N_1)比高能态的核子数(N_2)稍多一些。根据波尔兹曼(Boltzmann)分布：

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx N_1 \left(1 - \frac{\Delta E}{kT} \right)$$

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{2\mu H}{kT}$$

例如，对质子而言，在室温 300°K (27°C)，磁场强度 1.4 特斯拉条件下：

$$(N_1 - N_2)/N_1 \approx 1 \times 10^{-5}$$

也就是说，低能态的核子数大约比高能态多十万分之一。

正是由于这一差额，我们才能观察到 NMR 信号。由上式可知，提高磁场强度或降低工作温度可以增加两个能态核子数的差额，从而提高观察 NMR 信号的灵敏度。

在做核磁共振实验时，随着 NMR 吸收过程的进行，低能态的核子数越来越少，经过一定时间后，上下能级所对应能态的核子数相等，即 $N_1 = N_2$ ，这时吸收与辐射几率相等，便观察不到核磁共振吸收了。如果射频场太强，从低能态跃迁到高能态的核子数增加太快，而高能态的核子来不及回到低能态，也同样会导致核磁共振吸收的停止，这种现象称为“饱和”。

实际上在兆周射频范围内，由高能态回到低能态的自发辐射的几率近似为零，尚好它还有一些非辐射的途径，这种途径称为弛豫过程。

弛豫过程有两种，一种是高能态的磁核电子本身拉摩进动与周围带电微粒热运动产生的波动场之间有相互作用。把能量传给周围环境，自己回到低能态的过程，称为自旋-晶格弛豫 (Spin-Lattice Relaxation)，也称为纵向弛豫。这种弛豫在碳-13核磁共振谱中具有特殊的重要性。磁核从激发态通过弛豫，恢复到平衡状态有一定的速度，速度的大小表示弛豫效率的高低。在 NMR 中，弛豫效率常用弛豫过程的半衰期来衡量。半衰期愈短，弛豫效率愈高。在纵向弛豫中，半衰期用 T_1 表示，称为纵向弛豫时间。

另一种弛豫过程称为自旋-自旋弛豫 (Spin-Spin Relaxation) 或称为横向弛豫。这是高能态磁核将能量传递给邻近低能态同类磁核的过程，这种过程只是同类磁核间自旋状态的交换，不引起磁核总能量的改变，也不改变高、低能态磁核的数目。其半衰期用 T_2 表示。称为横向弛豫时间。

T_1 的数值与核的种类，核的化学环境及样品的状态和温度