

科技用書

核磁共振之實用

—CW·FT NMR的利用法

通 和夫
竹内敬人 著
吉川研一
賴 耿 陽譯著

復漢出版社印行

中華民國七十四年十月一日出版

核磁共振之實用

原著者：

通竹吉

內川

譯著者：

賴吉

耿

和敬研

出版者：

復漢

出版

版

社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥 〇〇三二五九一三號

發行人：

沈

岳

林

印刷者：

國

發

印

刷

廠

版權所有
翻印必究

B 平裝 二四〇元
精裝 二八〇元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

本書的宗旨在爲 NMR 操作者提供方便，操作者也不限於專任的測定者，包括自行測定 NMR 的所有人士，重點在如何獲得良好的譜？可從 NMR 得知什麼？

各章執筆分担如下：

1，2，4，7，9 章 竹內

3 章 通

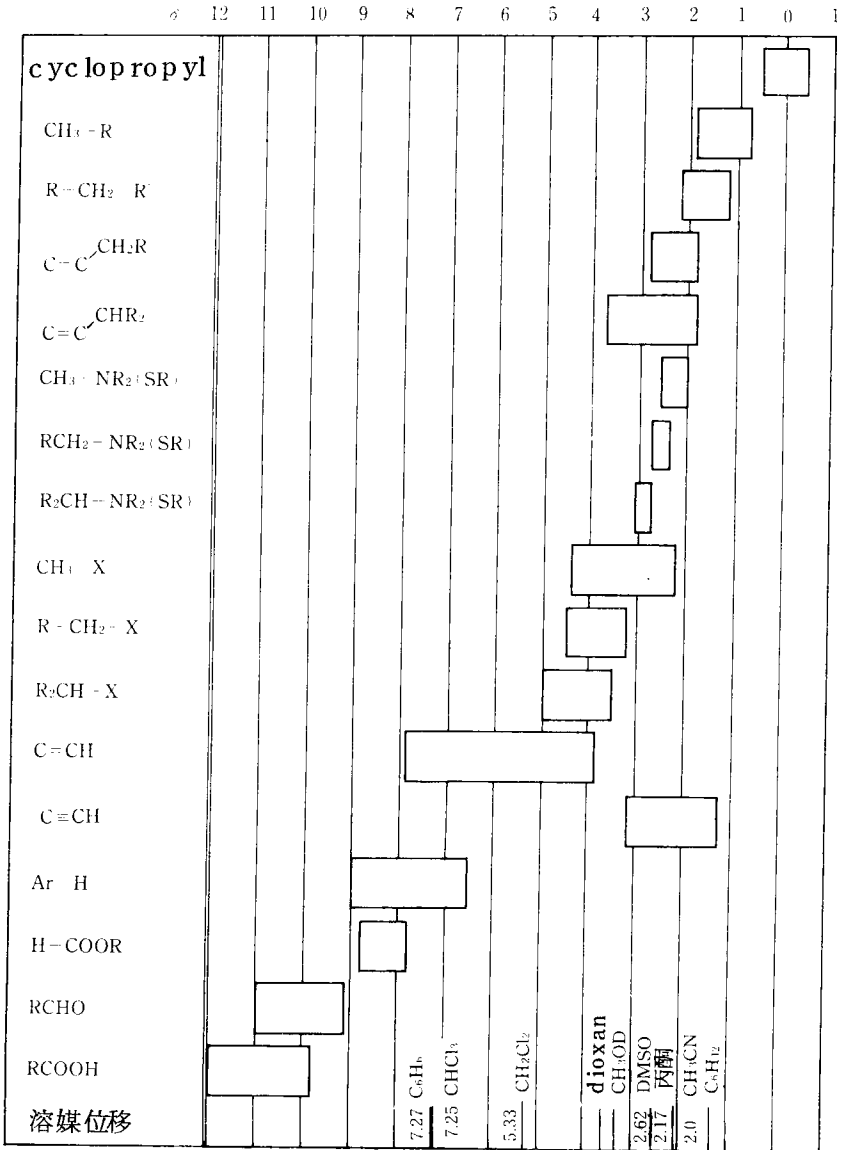
5，6，8，10 章 吉川

日本電子（株）誠意提供各種譜的資料，另得多位學者專家協力，也引用很多出版物的圖版等，謹此致謝。

1985 年 8 月

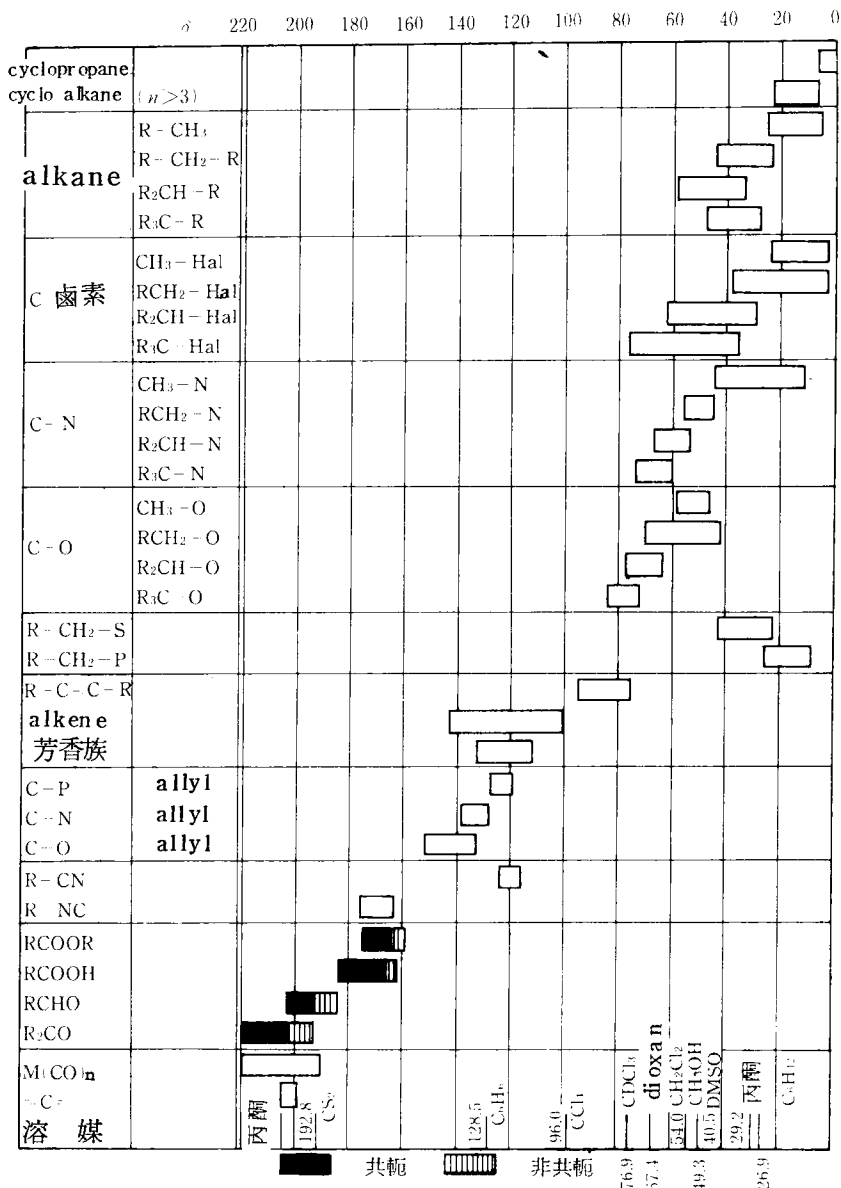
編者

化學位移



代表性官能基的H化學位移。X=鹵素
 $-\text{OR}$, NHCOR , $-\text{OCOR}$ (R=alkyl)

¹³C 化學位移



目 次

第一章 何謂 NMR	1
1.1 NMR 現象	1
1.1.1 有 NMR 現象的核	1
1.1.2 Zeeman 能階.....	1
1.1.3 Larmor 的歲差運動.....	4
1.1.4 核磁共振 (NMR)	6
1.1.5 磁化向量	6
1.1.6 旋轉座標系	7
1.1.7 緩和	9
1.2 NMR 譜	10
1.2.1 信號的位置	10
1.2.2 信號的分裂	11
1.2.3 信號的強度	13
1.2.4 信號寬度	14
1.2.5 得自 NMR 的情報	14
第二章 NMR 分光器	16
2.1 NMR 分光器的基本構成	16
2.1.1 基本構成	16
2.1.2 磁鐵	17
2.1.3 無線電波	18
2.2 CW NMR 分光器	19

2.2.1 RF 發信器、受信器	19
2.2.2 探針	22
2.2.3 記錄計	23
2.3 FT NMR 分光器	24
2.3.1 RF 發信器、受信器	25
2.3.2 電腦系統	25

第三章 試料的調製..... 27

3.1 試料的預備知識	27
3.2 試料管	29
3.2.1 一般的試料管	29
3.2.2 特殊試料管	30
3.2.3 試料管的蓋子	30
3.3 溶媒	31
3.4 基準物質	35
3.4.1 ^1H 及 ^{13}C NMR 的基準物質	35
3.4.2 其他核 NMR 的基準物質	41
3.5 試料濃度與溶液量 (最適試料管的選擇)	41
3.5.1 試料濃度與溶液量的重要性	41
3.5.2 最適試料管	42
3.5.3 試料溶液的長度與 NMR 信號	43
3.5.4 microcell 的使用法	49
3.6 試料溶液的調製	50
3.6.1 試料溶液的過濾	50
3.6.2 基準物質的添加	50
3.6.3 試料溶液的脫氣與封管	51
3.6.4 特殊測定——高分子化合物、液晶、膠體、CIDNP 生物高分子、完整試料等	52
3.7 不純物	53

第四章 NMR 測定法(I)..... 56

4.1 一般注意事項	56
4.2 CW NMR 測定的基本	56
4.2.1 分光器的調整	56
4.2.2 安定性	58
4.2.3 分解能	62
4.2.4 感度	64
4.2.5 調整實務	65
4.3 CW NMR 的通常測定	67
4.3.1 初期設定	67
4.3.2 測定	69
4.3.3 欲得良好譜的注意事項	70
4.4 FT NMR 測定的基本	73
4.4.1 CW NMR 測定與 FT NMR 測定之差	73
4.4.2 RF 脈衝的設定	74
4.4.3 考慮積算的脈衝設定	76
4.4.4 計算機的設定	79
4.5 FT NMR 的通常測定	84
4.5.1 初期設定	84
4.5.2 參數的實例	86
4.5.3 FID 的加工	87
4.5.4 信號的加工	91

第五章 NMR測定法(Ⅱ)特殊測定—如何獲得更多情報—..... 92

5.1 除去結合	92
5.1.1 何謂除去結合	92
5.1.2 $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ 除去結合	93
5.1.3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 除去結合—信號歸屬用應用技術	96
5.2 NOE (核 Overhauser 效果)	101
5.2.1 NOE 所得的情報	102
5.2.2 $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ NOE—鄰近氫核的確認方法	102

5.2.3 異種核間 NOE	104
5.2.4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NOE 應用於決定構造	105
5.3 自旋分裂的解析法——二重共鳴	109
5.3.1 ϵ intickling ——自旋結合的對象探索法	109
5.3.2 INDOR ——利用 CW NMR 的自旋分裂解析法	111
5.3.3 擬似 INDOR ——利用 FT NMR 的自旋分裂解析法	112
5.4 分子運動與線形	112
5.4.1 化學交換所致的線形變化	113
5.4.2 溫度變化	117
5.4.3 熱力學參數的求法	119
5.4.4 飽和移動所致的交換速度——二重共鳴的應用	120

第六章 FT NMR 的脈衝技術 124

6.1 T_1 (縱緩和時間)	124
6.1.1 T_1 測定的意義	124
6.1.2 T_1 的測定方法	125
6.1.3 T_1 測定用試料調整法	130
6.1.4 脈衝寬度的設定法	132
6.1.5 測定 T_1 時的注意事項	133
6.2 T_2 (橫緩和時間)	133
6.2.1 T_2 測定的意義	133
6.2.2 利用自旋回響法測定 T_2	135
6.2.3 自旋回響的改良法	137
6.2.4 自旋回響法的應用測定	138
6.3 $T_{1\rho}$ (在旋轉系的 T_1) ——自旋鎖定法	139
6.4 不必要巨大信號的除去法	140
6.4.1 WEFT 法	141
6.4.2 homagate decoupling 法的應用	142
6.4.3 選擇激起法的應用	142
6.5 INEPT 法	144
6.5.1 感受增大用 INEPT	144

6.5.2	INEPT 在歸屬的應用——區別 $\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$	147
6.5.3	以簡單的脈衝系列區別 $\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$	148
6.6	DANTE ——選擇激起法 (可有效測定 J_{CH})	149
6.7	二量子 NMR ——用於觀測 $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ 自旋結合 J_{CC}	151
6.8	2 次元 NMR	153
6.8.1	^1H 化學位移 (δ_{H}) 與自旋結合 (J_{HH}) 的分離 —— J 分解 2 次元 NMR	155
6.8.2	^{13}C 化學位移 (δ_{C}) 與 $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ 自旋結合 (J_{CH}) 的分離——異種核間 J 分解 2 次元 NMR	156
6.8.3	彼此自旋結合的 $^1\text{H} - ^1\text{H}$ 2 次元 NMR (J 相關 2 次元 NMR)	157
6.8.4	利用 NOE 的 $^1\text{H} - ^1\text{H}$ 2 次元 NMR (MOE 相關 2 次元 NMR)	158
6.8.5	^{13}C 位移 (δ_{C}) 與 ^1H 位移 (δ_{H}) 的相關 (異種核間 J 相關 2 次元 NMR)	158
6.9	固體的高分解能 NMR	158

第七章 得自 NMR 的情報..... 161

7.1	NMR 測定的目的	161
7.1.1	NMR 情報的多樣性	161
7.1.2	歸屬的重要性	162
7.2	化學位移	162
7.2.1	化學位移的求法	162
7.2.2	決定化學位移的要因	163
7.2.3	改變化學位移的原因	165
7.3	自旋-自旋結合常數	166
7.3.1	信號的分裂	167
7.3.2	代表性分裂形式	170
7.3.3	自旋結合的歸屬	172
7.4	積分強度	175
7.4.1	^1H NMR 譜	175

7.4.2 ^{13}C NMR 譜	176
7.5 緩和時間	176
7.5.1 緩和機構的種類	176
7.6 核 Overhauser 效果	180
7.6.1 核 Overhauser 效果的起源	180
7.6.2 NOE 的大小	180
7.6.3 DD 緩和的參與	182

第八章 NMR 信號歸屬的特殊技術..... 183

8.1 變換溶媒	183
8.1.1 以芳香族化合物為溶媒時的溶媒位移 (ASIS 位移)	183
8.1.2 添加酸、塩基	185
8.1.3 光學活性的溶媒——便於區別 L、D 體	186
8.2 位移試藥	186
8.2.1 常磁性金屬對譜的影響	187
8.2.2 常磁性金屬所致的位移機構	187
8.2.3 位移試藥的種類與性質	188
8.2.4 以稀土類金屬位移試藥決定構造	189
8.2.5 利用接觸位移的信號歸屬	191
8.3 緩和試藥	192
8.4 同位素標示、重氫置換	192
8.4.1 應用於生合成研究	193
8.4.2 利用重氫置換的信號歸屬	195

第九章 NMR 資料的整理與發表..... 197

9.1 NMR 整理系統	197
9.2 NMR 資料的發表形式	198
9.2.1 學會雜誌規定的形式	198
9.2.2 IUPAC 的建議	200

第十章 NMR 的新應用..... 203

10.1	^1H NMR ——輕水中的試料分析.....	203
10.2	^{13}C NMR.....	205
10.3	^{31}P NMR.....	207
附錄.....		209

第 1 章 何謂NMR

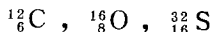
1-1 NMR 現象

1.1.1 有NMR 現象的核

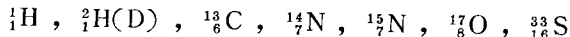
呈核磁共振 (nuclear magnetic resonance , NMR) 現象的核種有質子 (^1H) 、 C-13 核 (^{13}C) 等數十種。觀測 NMR 現象的裝置也從有永久磁鐵 (PM) 的簡易型到有超傳導磁鐵 (SCM) 的高磁場裝置，有各種各樣。但是引起 NMR 現象的基本原理與核種或裝置無關，本節介紹 NMR 的基本原理。

某核種欲呈 NMR 現象時 (也可說欲有磁鐵的性質) ，該核的核自旋角動量 I [又稱核自旋 (nuclear spin)] 須不為零。

此條件亦即原子序、質量數之一方為奇數。原子序為核的質子數，質量數為核具有的質子數 + 中子數，所以，此條件可說成質子數、中子數之一方為奇數。因而在不呈 NMR 現象的核是質子數、中子數都是偶數，包括下列常見的核



但是質子為 NMR 核，碳、氧、硫也有呈 NMR 現象的同位素，例如下列都是 NMR 核



附錄 1 為主要的 NMR 核與其磁性質。

1.1.2 Zeeman 能階

NMR 核可視為有電荷的旋轉粒子，此種核宛如自己形成小磁場的

磁鐵，若置入其他磁場（外部磁場），會因兩磁場的相互作用而取一定配向。核可取的配向被量子化，所以可配向的數取決於 I ， I 值為整數或半整數（ $\frac{1}{2}$ ， 1 ， $\frac{3}{2}$ ， 2 等），（ $I = 0$ 的核是不呈 NMR 現象的核），可能的配向數為 $2I + 1$ 。

在 ^1H ， ^{13}C 等， $I = \frac{1}{2}$ ，因而，在外部磁場 B_0 中，這些核可取的配向數為 $2 \times (\frac{1}{2}) + 1 = 2$ ，在 $I = 1$ 的 $^2\text{H}(\text{D})$ ，配向數為 $2 \times (1) + 1 = 3$ ，本書未註明時，都指 $I = \frac{1}{2}$ 核的 NMR。

核置於外部磁場時可取的兩個配向可用核的磁矩 μ （向量，所有磁鐵都有）與外部磁場 B_0 的方向區別，一是 μ 對 B_0 平行，另一是逆平行，前者的能量較低，圖 1.1 示此關係， α ， β 分別表示平行配向、逆平行配向。

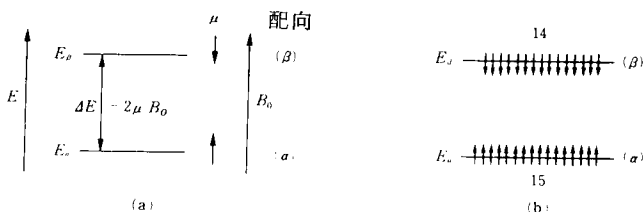


圖 1-1 磁場中的原子核，(a)能階位，(b)核在能階的分佈

圖 1.1 中， ΔE 為兩個能階（Zeeman 能階， α 與 β ）的能量 E_α 與 E_β 之差（Zeeman 能量）， E_α ， E_β ， ΔE 正比於外部磁場強度 B_0 與磁矩，表成下式

$$E_\alpha = -\mu B_0 \quad (1.1)$$

$$E_\beta = \mu B_0 \quad (1.2)$$

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = 2\mu B_0 \quad (1.3)$$

μ 對一種核為常數，外部磁場愈強時，兩能階之能量差也愈大。

也常用磁旋轉比（gyromagnetic ratio） γ 取代 μ ，表示 E 或 ΔE ， μ 與 γ 之間有下示關係

$$\mu = \frac{hI}{2\pi} \gamma \quad (1.4)$$

所以

$$\Delta E = 2 \times \frac{hI}{2\pi} \gamma B_0 = \gamma \frac{hI}{\pi} B_0 \quad (1.5)$$

特別是對 $I = 1/2$ 之核成爲

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (1.6)$$

【參考】在此試估此 ΔE 有何種程度的大小，以 100MHz 分光器測定 ^1H NMR，式 (1.6) 爲必要的數值。

$$\gamma_{\text{H}}^{*1} = 2.6752 \times 10^8 \text{ kg}^{-1} \text{ s A (SI)}$$

$$= 2.6752 \times 10^4 \text{ rad Gauss}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{cgs})$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js } (= \text{m}^2 \text{ kg s}^{-1}) (\text{SI})$$

$$B_0 = 2.3490 \text{ T } (= \text{kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}) (\text{SI})^{*2}$$

$$= 23,490 \text{ Gauss (cgs)}$$

$$\Delta E = 2.6752 \times 10^8 \times \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{2} \times 2.3490 \text{ J}$$

$$= 2.08 \times 10^{-25} \text{ J (SI)}$$

$$= 4.98 \times 10^{-24} \text{ cal (cgs)}$$

這是 1 個核的值，乘亞佛嘉德羅常數 N_A ，換算成 1 模耳的能量差 ΔE (mol)，則

$$\Delta E (\text{mol}) = \Delta E \times N_A = 0.125 \text{ J mol}^{-1} (\text{SI})$$

$$= 0.029 \text{ cal/mol (cgs)}$$

可想像此值多麼小，只有使 1 模耳 (18g) 水溫度升高 1 度所需能量的 $1/600$ 。

註：*1 在 SI， γ_{H} 的單位爲 $\text{kg}^{-1} \text{ s A}$ ，不過，以高斯單位爲中心的 cgs 系較普遍，所以本書兼用此二體系的值。

*2 T (= Tesla) : $1 \text{ T} = 1 \times 10^4 \text{ Gauss}$

置於磁場中的核不是一個，實際用的試料（因分子量而異）約0.01～1.0毫模耳，至少有約 10^{19} 的化學等值核，有的與磁場平行，有的逆平行，其分佈依循Boltzmann分佈律，亦即

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \exp\left(+\frac{\Delta E}{kT}\right) \div 1 + \frac{\Delta E}{kT} = 1 + \frac{2\mu_0 B_0}{kT} \quad (1.7)$$

N_{α} = α 能階的核數

N_{β} = β 能階的核數

k = Boltzmann 常數 [$= 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}(\text{SI})$]

【參考】試求在常溫置於23490高斯（ ^1H NMR時100MHz）磁場下時的 N_{α} / N_{β} 。

假設在常溫（ $27^{\circ}\text{C} = 300\text{K}$ ）達熱平衡

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} = 1 + \frac{2.08 \times 10^{-25}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times 300} = 1.00005$$

可見在 α 狀態的核只多一點點，圖1.1(b)示此狀態。

只要用一定磁場， N_{α} / N_{β} 為溫度 T 的函數，若保持一定溫度， N_{α} / N_{β} 穩定於一定值，此狀態為熱平衡的狀態。

1.1.3 Larmor 的歲差運動

前節把核比喻為小磁鐵，其實核在磁鐵中的舉動不像棒磁鐵那麼單純，與棒磁鐵的差異是

①不完全與磁場平行，有某種傾斜。

②以磁場方向為軸，進行陀螺般的旋轉運動。

此陀螺運動稱為Larmor的歲差運動（precession）〔圖1.2(a)〕，歲差運動的角速度 ω_0 定義為

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{rad s}^{-1}) \quad (1.8)$$

磁場愈強時或磁旋轉比愈大時，歲差運動愈快，設歲差運動的周波數為 ν_0 時，因 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ，所以

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (1.9)$$

【參考】試求以 100MHz 用裝置觀測 ^1H NMR 時的 Larmor 周波數。

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{\gamma_{\text{H}} B_0}{2\pi} = \frac{2.6752 \times 10^8 (\text{kg}^{-1} \text{s A}) \times 2.349 (\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1})}{2\pi} \\ &= 100.43 \times 10^6 \text{ s}^{-1} (\text{Hz}) \doteq 100\text{MHz} \end{aligned}$$

所謂幾 MHz 的 NMR 裝置規格是指 ^1H 在該裝置磁場中的 Larmor 周波數。

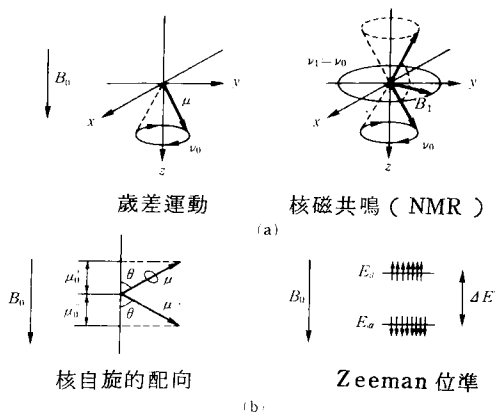


圖 1-2 (a)靜磁場 B_0 中核的歲差運動與核磁共鳴, (b)核自旋因磁場所致的配向與 Zeeman 位準

因而, 其他核種在同一裝置的 Larmor 周波數可由 ^1H 值和磁旋轉比求得, 例如對 ^{13}C 為

$$\frac{\nu_0(^1\text{H})}{\gamma_{\text{H}}} = \frac{\nu_0(^{13}\text{C})}{\gamma_{\text{C}}}$$

所以