

**Nuclear Magnetic
Resonance Spectroscopy**

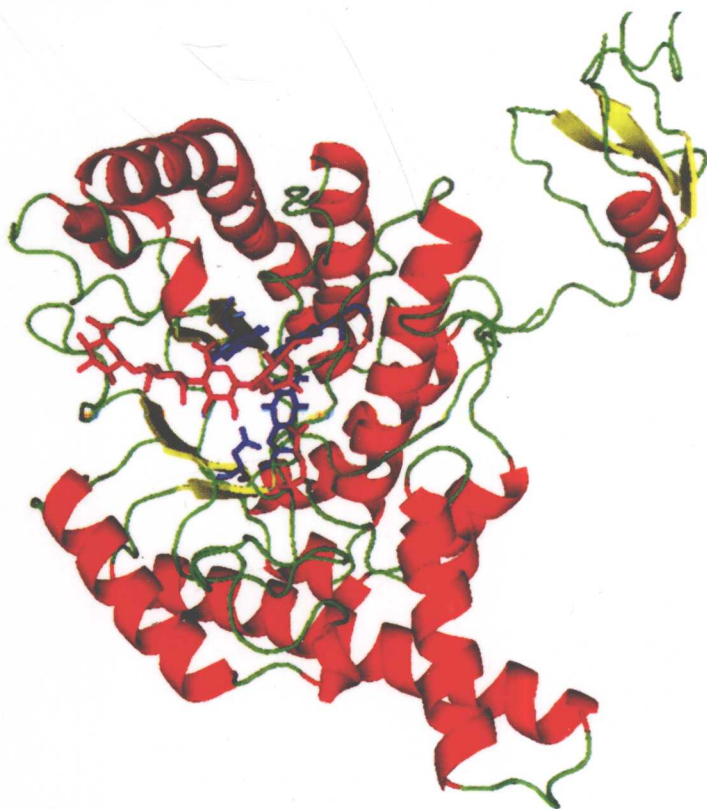
第二版

——Applications in Organic Chemistry

核磁共振谱学

——在有机化学中的应用

王乃兴 编著



化学工业出版社

0657.2
W297.02

第二版

**Nuclear Magnetic
Resonance Spectroscopy**
——Applications in Organic Chemistry

核磁共振谱学
——在有机化学中的应用

王乃兴 编著



0657.2
W297.02



化学工业出版社

· 北京 ·

本书深入系统地论述了 NMR 谱学的全部内容。对氢谱、碳谱、二维谱、蛋白和核酸的 NMR 分析等问题作了深入的阐述。在 ^1H NMR 中,对氢谱涉及的自旋-自旋耦合,核间奥氏效应 (NOE),分子立体结构和手性中心对相邻质子的作用等作了详细说明。对 ^{13}C NMR 谱的去耦技术和在非去耦条件下的 ^{13}C - ^1H 耦合、 ^{13}C - ^{13}C 耦合等问题作了概述。本书用一章的篇幅对 2D NMR 作了专门的论述;对蛋白、核酸生物大分子的核磁共振研究进展作了详细的介绍,并给出了大量参考文献;还对 NMR 的某些前言研究工作作了介绍。本书最后附了大量谱图供大家参考,特别是对许多谱图作了表征。

本书理论服务于应用,是从事有机化学、药物化学、植物化学、生物化学、石油化工、材料化学、生命科学研究的机构和高等院校师生很好的参考书和工具书,也可作为 NMR 谱学的教科书。

图书在版编目 (CIP) 数据

核磁共振谱学:在有机化学中的应用/王乃兴编著. —2 版.
北京:化学工业出版社,2010.1

ISBN 978-7-122-07165-1

I. 核… II. 王… III. 核磁共振谱法-研究 IV. 0657.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 215836 号

责任编辑:戴燕红

装帧设计:韩 飞

责任校对:陶燕华

出版发行:化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 548 千字 2010 年 4 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

第一版前言

有机化学是生物化学和药物化学等学科的基础。有机合成化学作为有机化学的核心，近年来发展很快。人们合成了各种药品、天然产物、香料、染料、添加剂、功能材料等丰富多彩的有机化合物，各种新物质不断被合成出来。有机合成化学家对合成策略的设计，对各步反应的理解和对机理的研究，艺术性地在原老的自然界周围编织着一个新的自然界。

支持有机合成化学家最有效的工具是什么？应该是核磁共振仪。核磁共振仪能够帮助我们“看清楚”肉眼看不见的微小的有机分子的精细结构。核磁共振（NMR）在有机化合物结构鉴定中起着极其重要的作用。当然，质谱、红外光谱、紫外光谱等对化合物的表征也并非不重要，但最终能说明精细结构问题的谱图还是 NMR 谱。作者在自己的专著《有机反应——多氮化物的反应及若干理论问题》中，多处用到 NMR 的结果，特别在第 5.4 节，专门论述了 NMR 谱与分子结构的问题。

有些学习有机化学的学生要联系赴美国深造，询问除了学校的知名度以外，怎么知道哪个大学的研究设施好呢？NMR 仪器的分辨率是衡量其研究设施的重要参考之一，现在美国有的大学已经有 900 MHz 的核磁共振仪。

核磁共振仪是一种进行有机化合物鉴定的有效工具，同时也是人们研究有机化学、探索反应机理、揭示生命奥妙和进行医学研究的有力工具。科学发展到今天这个时代，有志从事有机化学和相关学科研究的人应该精通核磁共振谱。

作者在多年的有机合成研究中，深切地体会到掌握核磁共振谱学和技术对工作的重要性。在美国的实验室，一个月下来自己做出的核磁共振谱图就有厚厚一摞。有的时候为了很快知道某种新方法是否有结果，对反应后较难纯制的体系也做一个氢谱，看看有没有信号，因此 NMR 谱简直就成了“眼睛”。在国际投稿中，对有机合成方面的稿件，审稿人对 Supporting information 部分的 NMR 谱图都要仔细审阅。

普通的共振是指自然界一个普遍存在的现象，而在核磁共振谱学中，共振的意义则复杂得多。这里有外加磁场与核外电子产生的磁场之间的极有规律和极有价值的作用和变化。原子核固有的磁性，特别是在外加磁场的作用下，核外电子感生出来的磁作用，会产生复杂、精细而有规律的变化。核外电子云密度不同，感生出来的磁场大小不同，与外加磁场作用后会产生出不同的信号。谱学家关注的是核外电子感生出的磁场的大小；而化学家则特别关注核外电子的状况。如与一个手性中心相邻的 α -碳原子（甚至 β -碳原子）上的两个质子磁不等价，它们的化学位移不同，这是由于两个看似相同的氢原子，它们在空间上的立体环境受到邻近不对称微环境的影响，这两个质子上的电子云密度不再相同，不同的电子云密度感生出的磁场有大有小，对外加磁场产生不同的作用，最终表现在谱图上就产生不同的化学位移。即使是外消旋体系，也存在这个现象。氢谱如此，碳谱亦然。

对核磁共振理论的深入研究，是真正掌握核磁共振谱学的根本途径，这需要涉及大量的数理知识。考虑到不同读者的需要，特别是大量使用核磁共振谱的同仁是从应用出发的，所以本书突出了理论的应用性，尽可能在解谱上对大家有较多的帮助。

全书共 8 章。第 1 章绪论是全书的一个引子。

第 2 章介绍化学位移，是 NMR 的基础部分。

第3章论述了自旋-自旋耦合,是 ^1H NMR的核心内容。

就核磁共振谱来说, ^1H NMR较为复杂,特别是 ^1H NMR涉及的自旋-自旋耦合,能给出许多结构信息,这些信息可以从耦合常数 J 中得到。核间奥氏效应(NOE)是指两个质子在空间接近时,对一个质子做饱和照射,另一个质子的信号也会变化。NOESY谱是质子NOE信号二维谱,能揭示质子在空间接近时的关系,帮助把分子中的空间结构建立起来,是研究分子构型和构象的有效手段,在天然产物和复杂分子的结构确定中引起了广泛关注,本书在第4章对此作了概述。

第5章对 ^{13}C NMR谱的去耦技术和在非去耦条件下的 ^{13}C - ^1H 耦合、 ^{13}C - ^{13}C 耦合等问题作了说明,并给出了许多 ^{13}C NMR谱的化学位移(δ)值,相信对解谱会有帮助。

二维NMR(2D NMR)近年来进展很快,在解析复杂化合物的分子结构中,以其直观、明快、可靠等特点取得了很大成功,本书在第6章作了专门介绍。

21世纪是生命科学蓬勃发展的世纪,有机化学也提出了生命有机化学和绿色化学的理念。蛋白质、核酸和其他生物大分子都是人们认识生命运动的基本物质,核磁共振为人们对这些生物活性分子的研究提供了有力的工具和手段,本书第7章对蛋白质和核酸的NMR分析作了简要的介绍。目前,NMR已经在医学方面得到了重要应用,有兴趣的读者可以参阅这方面的专著。

为了帮助读者更好地理解NMR谱,本书第8章列出了大量谱图供大家参考。这些谱图中一部分是作者及其领导的研究组成员做出的相关化合物的NMR谱图,另一部分选自Aldrich图集和相关文献。为了面向不同的读者,选图的范围尽可能广泛并注意难易结合。

NMR谱学是一门科学,同时也是广大科研人员的工具。本书旨在从学术理论出发,着重NMR谱学的应用性。希望本书的出版能对我国的NMR研究和应用有所帮助。

本书的撰写花费了作者两年多的时间和大量心血,吸收了作者在国外积累的大量资料,引用了许多较新的文献,希望对合成化学工作者有所帮助,同时希望能为化学专业的广大学生提供一本教科书或工具书。在此感谢国家自然科学基金20472090和10576034对我们有机合成研究工作的支持,感谢我的博士生们对我的帮助。

由于作者水平有限,时间不多,书中难免有误,敬请广大读者指正为盼!

王兴

2006年2月28日于北京中关村新科祥园

第二版前言

承蒙读者厚爱，本书得以再版。《核磁共振谱学——在有机化学中的应用》第一版印数较多，仍在几年内基本售罄，说明 NMR 作为一门科学非常吸引人；作为一种“工具”，在有机化合物结构鉴定和诸多结构信息研究方面有着非常重要的作用。

目前 NMR 的研究发展很快，从学术研究层面来讲，自 1952 年美国科学家 F. 布洛赫和 E. M. 珀塞尔由于物质核磁共振现象的研究获得诺贝尔物理学奖以后，1991 年瑞士科学家 R. R. 恩斯特由于发明了傅里叶变换核磁共振分光法和二维核磁共振技术（高分辨 NMR）而荣获诺贝尔化学奖；2002 年瑞士科学家 K. 维特里希由于发展用核磁共振谱测定溶液中生物大分子的三维结构而荣获诺贝尔化学奖。这些成就代表了 NMR 科学研究的重要里程碑。NMR 的研究已经从化学跨越到生命科学领域，本书在第七章作了一些简要介绍。从应用方面来说，NMR 已经从剖析有机化合物的分子结构深入到目前的蛋白质科学和脑科学的研究，超导核磁共振仪在各大医院已经非常普遍，使用核磁共振成像技术进行医疗诊断已经为大家所熟悉。NMR 的学术研究成果经常在国际核心化学刊物上发表出来，仪器的分辨率不断提高。现在，国内许多研究型大学基本上都有了分辨率较高的 NMR 仪。特别值得介绍的是中国科学院武汉物理与数学研究所从 20 世纪 60 年代就在 NMR 的基础理论和应用方面开展了深入的研究工作，目前还开展了 NMR 波谱仪的研制工作，生物核磁共振分析和固体核磁共振方法等研究方向具有很好的学术和应用前景。

关于氢谱的积分，由于涉及理论问题很少，初学者也很容易掌握，本书没有特别论述。

笔者在本书第一版出版后，连续多年来给研究生讲授本书中的主要内容，受到了意想不到的欢迎。在讲授过程中，笔者也发现了一些问题：如第一版中二维谱的介绍较为简略；手性分子与 NMR 光谱的介绍太少；对 NMR 的前沿研究工作的进展介绍得较少等。笔者在工作之余，把发表在国际核心科技期刊和其它方面的一些新进展积累起来，在第一版的基础上作了补充和修改。在第一版编写完成之后，笔者在初版的后记中曾说：“希望为从事有机化学的同仁和学生、学者们敬献一本内容较新的工具书”。但由于笔者水平有限，书中难免有误，敬请广大读者指正为盼！

王兴

2009 年 11 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 基本原理	1
1.3 基本概念	3
1.3.1 角动量和核磁矩	3
1.3.2 核磁共振 (NMR) 谱	5
1.4 相关应用进展	6
第 2 章 化学位移	12
2.1 概述	12
2.2 屏蔽效应探讨	15
2.2.1 化学位移的计算	16
2.2.2 示例	17
2.2.3 化学位移的产生	19
2.3 影响屏蔽效应的一些因素	20
2.3.1 局部抗磁 (屏蔽) 效应	20
2.3.2 局部顺磁 (去屏蔽) 效应	21
2.3.3 邻位基团	22
2.3.4 影响化学位移的其他因素	25
2.4 对化学位移的进一步探讨	26
2.4.1 质子电荷密度对化学位移的影响	26
2.4.2 对邻碳原子的电荷密度的影响	26
2.4.3 相邻原子和化学键的诱导磁矩对化学位移的影响	30
2.4.4 环共轭 π 电子体系	33
2.4.5 环丙烷环上的磁异性	34
2.4.6 极性基团的电场效应和范德华效应	35
2.4.7 氢键对化学位移的影响	35
2.5 相关有机金属化合物的化学位移	37
2.6 经验取代基常数	38
2.7 一些重要有机化合物中质子的化学位移	39
第 3 章 自旋-自旋耦合	49
3.1 概述	49
3.2 多重峰的一般规律	54
3.3 比率 $J/(\nu_0\delta)$ 的意义	56
3.4 自旋-自旋耦合和分子结构的关系	59

3.4.1	耦合常数的大小与分子几何构型的关系	59
3.4.2	耦合常数和分子化学结构的关系	60
3.5	自旋系统的分类	68
3.5.1	模式	68
3.5.2	与一个自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核耦合 (AX 系统)	68
3.5.3	AX_2 、 AX_3 、 AX_n 系统	69
3.5.4	AMX 系统	70
3.5.5	AB、 AB_2 系统	71
3.5.6	ABX 系统	71
3.5.7	ABC 系统	73
3.5.8	几个四旋系统和其他系统	74
3.6	1H 与 $I=1/2$ 和 $I>1/2$ 的原子核耦合	75
3.6.1	1H 与 $I=1/2$ 的原子核耦合	75
3.6.2	1H 与 $I>1/2$ 的原子核耦合	76
3.7	等价原子核	78
3.8	强耦合作用	79
3.9	手性分子的 NMR	80
3.9.1	手性效应	80
3.9.2	用 NMR 测定对映体过量 (ee% 值) 的三种方法	88
3.10	远程耦合	90
3.10.1	概述	90
3.10.2	远程耦合理论	90
3.10.3	位移试剂	95
3.11	与杂原子相连的质子的 NMR 和溶剂效应	95
3.12	化学交换	98
3.12.1	对称的构象变换	98
3.12.2	不对称的构象变换	100
3.13	有机化合物的自旋-自旋耦合常数表	102

第 4 章	复杂耦合现象和 NOE 效应	108
4.1	磁等价	108
4.1.1	概述	108
4.1.2	磁等价性理论	108
4.2	复杂谱	113
4.3	自旋晶格弛豫	115
4.3.1	自旋晶格弛豫	115
4.3.2	自旋晶格弛豫的来源	115
4.3.3	诸种弛豫问题	116
4.4	NOE 效应 (核间奥氏效应或核极化效应)	116
4.5	四极弛豫	119
4.6	NOE 效应及其应用	120
4.6.1	季碳原子	121
4.6.2	CH 和 CH_2 中的碳	121

4.6.3	NOE 值对结构的确定	121
4.6.4	NOE 效应对蛋白质结构的确定	122
4.6.5	分子动态结构研究	123
4.7	核磁共振研究中的一些新进展和相关未知物结构解析	125
4.7.1	核磁共振研究中的一些新进展	125
4.7.2	相关未知物结构解析	133
第 5 章	^{13}C NMR 谱	137
5.1	概述	137
5.2	几种去耦方法	138
5.2.1	质子宽带去耦	138
5.2.2	偏共振去耦	138
5.2.3	选择性质子去耦	138
5.2.4	门控去耦	139
5.2.5	反转门控去耦	139
5.3	其他问题	140
5.3.1	氘代的影响	140
5.3.2	化学位移等价	140
5.3.3	^{13}C - ^1H 耦合常数值	140
5.3.4	^{13}C - ^{13}C 耦合常数值	143
5.4	^{13}C NMR 谱的化学位移	143
第 6 章	二维谱	149
6.1	概述	149
6.2	相关波谱分析法	150
6.3	^1H - ^1H COSY 谱	151
6.4	双量子过滤的 ^1H - ^1H COSY 谱	153
6.4.1	化合物小蠹烯醇	153
6.4.2	石竹烯氧化物	154
6.5	^1H - ^{13}C COSY 异核化学位移相关谱 (HETCOR 谱)	156
6.6	质子检出的 HETCOR 异核多量子相干谱 (HMQC 谱)	159
6.7	质子检测的远程 ^1H - ^{13}C 异核相关谱 (HMBC 谱)	160
6.8	^{13}C - ^{13}C 相关谱 (非常规天然丰度双量子转移实验, INADEQUATE 实验)	164
6.9	全相关谱	166
6.10	梯场 NMR	169
第 7 章	生物大分子 NMR 简介	171
7.1	蛋白质的 NMR 分析简介	171
7.1.1	概述	171
7.1.2	溶解条件的优化	171
7.1.3	标记与表达	172
7.1.4	相关实验	173

7.1.5 蛋白质相互作用的 NMR 分析	178
参考文献	181
7.2 核酸的 NMR 分析简介	184
7.2.1 概述	184
7.2.2 样品的制备	184
7.2.3 用于多核 NMR 标记的核酸的制备	185
7.2.4 分析策略——新的灵敏度优化	186
7.2.5 氢键的 NMR 检出	190
7.2.6 J 耦合的测定	191
7.2.7 残余偶极耦合——用于阐明结构	191
7.2.8 对核酸弛豫作用的研究	193
7.2.9 NMR 在活细胞中的应用	196
7.2.10 结论	197
参考文献	197
7.3 通过氢键的标量耦合	199
7.3.1 概述	199
7.3.2 生物大分子中的氢键标量耦合	201
7.3.3 与化学位移的关系	205
7.3.4 几何形态的影响	206
7.3.5 应用	206
7.3.6 结论	209
参考文献	209
7.4 生物活性大分子 NMR 研究新进展	211
7.4.1 $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ 标记的蛋白质中 H 键	211
7.4.2 蛋白质结构中 ^{13}C 和 ^{15}N 的化学位移	212
7.4.3 镧系示踪原子对蛋白质结构测定的应用	213
7.4.4 生物大分子中的亚甲基的弛豫优化	214
7.4.5 嘌呤和嘧啶碱基中的偶极耦合	214
7.4.6 细胞因子的 NMR 分析	215
7.4.7 魔角旋转固态 NMR 表征 RNA 中的氢键	215
7.4.8 NMR 谱在啤酒成分鉴定中的应用	216
参考文献	217
第 8 章 若干 NMR 谱图	218
附录 相关 NMR 溶剂数据表	309
全书参考文献	310
后记	311

1.1 概述

分子太微小以至于人们不能直接地对其进行观察和研究，所以需要有一个“密探”，以提供分子结构、运动、化学反应等方面的信息并且不破坏分子本身的性质。能承担这个“密探”的就是原子核，而原子核之所以能成功地担当这一“密探”的角色，要归功于它们所具有的磁性。

作者认为，“共振”原本是自然界一个普遍的现象。如敲鼓时，被敲击的一个面的振动会波及鼓的另一个面使之与其共振，鼓才会发出自己特有的声音。又如开门时的振动会使窗户上的纸也与之共振。生活中这些简单的现象远不能与科学理论类比，但仍值得思索和意会。

作者认为，原子核固有的磁性和在外加磁场的作用下核外电子感生的磁性作用，都会产生一系列复杂、系统而又有规律的变化，这些磁相互作用的本质是“磁与核”的协同而又精细的作用，这就是核磁共振的深层原因。

1.2 基本原理

所有的原子核都带有电荷，核的旋转使核在沿键轴方向上产生一个磁偶极（如图 1.1 所示），其大小可以用核磁矩 μ 表示。

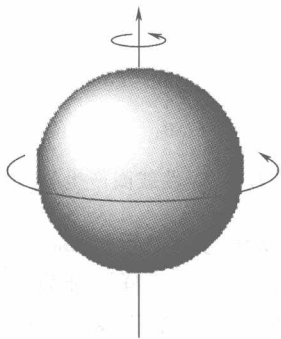


图 1.1 质子自旋电荷产生的磁偶极

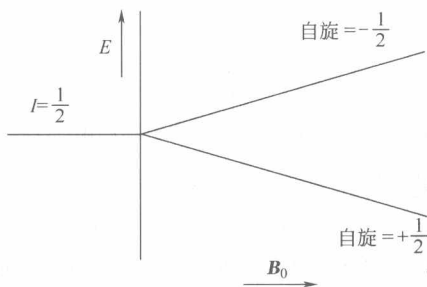


图 1.2 质子在磁场 B_0 下的两个能级

自旋电荷的角动量可以用自旋量子数 I 表示。自旋量子数有 0、1/2、1、3/2 等值。一般有以下三种情况：

- ① 当质子数和中子数的总和为偶数时， I 是零或整数（0，1，2，3，…）；
- ② 当质子数和中子数的总和为奇数时， I 是半整数（1/2，3/2，5/2，7/2，…）；
- ③ 当质子数和中子数两者都是偶数时， I 是零（如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等）；这一类核不给出 NMR 信号。

自旋量子数 I 为 1/2 的核（如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{77}Se 、 ^{113}Cd 、 ^{119}Sn 、 ^{195}Pt 、 ^{199}Hg ）

等) 呈现均匀的球形电荷分布 (如图 1.1 所示)。

自旋量子数 I 为 $1/2$ 的质子是考虑最多的自旋核。这样的质子有两个能级 (如图 1.2 所示), 处于较低能级上的质子稍多一些。

磁场强度 (也可简称为场强) B_0 与电磁频率 ν 之间的基本关系式为

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.1)$$

对质子来说, 当磁场强度 B_0 为 $2.33 \text{ T}^{\text{①}}$ 时, 所需要的共振频率是 100 MHz ; 或者是同样比例的其他组合。常数 γ 为磁旋比, 是原子核的一个基本常数, 它是核磁矩 μ 和自旋量子数 I 的比例常数; h 为 Planck 常数。它们存在如下关系:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \quad (1.2)$$

可以把质子看成一个在外加磁场下自旋着的核, 用在重力场作用下自旋的陀螺的旋进来类比。旋进的角速度 ω_0 等于磁旋比 γ 和外加磁场强度 B_0 的乘积:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.3)$$

根据磁场强度与电磁频率之间的基本关系式 (1.1), 可得到

$$\gamma B_0 = 2\pi\nu \quad (1.4)$$

则

$$\omega_0 = 2\pi\nu \quad (1.5)$$

可以用图 1.3 来示意 NMR 实验。如果质子受到一个强的均匀磁场 B_0 的作用, 这些质子顺磁场方向排列并且沿着外加磁场 B_0 的轴旋进。

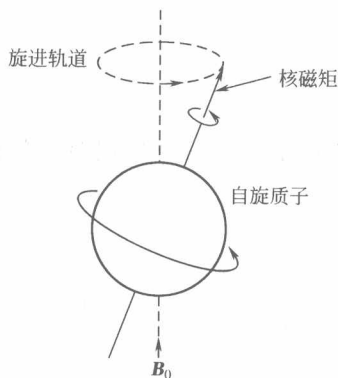


图 1.3 质子在外加磁场 B_0 作用下自旋

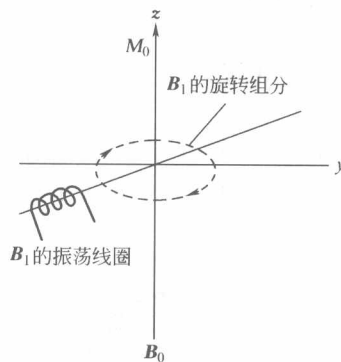


图 1.4 振荡线圈产生的磁场

但实际上, 只有一小部分质子是顺磁场方向排列的。可以在与外加磁场 B_0 (作为主磁场) 相垂直的方向上加上一个射频电磁场, 这个射频电磁场像旋进的质子一样, 能发生旋转。这个射频电磁场的产生只是在与外加主磁场 B_0 轴垂直的方向上加了一个振荡线圈, 此线圈在沿线圈轴方向产生一个振荡磁场 B_1 。这个振荡磁场 B_1 可以分解为两个旋转方向相反的组分: 一个是与质子旋进轨道相同方向旋转的, 这是我们要考虑的; 另一个是与质子旋进轨道相反方向旋转的。一般外加主磁场 B_0 是保持恒定的, 而振荡线圈的频率可以改变, 这就引起影响振荡旋转磁场 B_1 的主要因素即角速度 ω_0 的变化。改变振荡旋转磁场的角速度 ω_0 , 使其等于质子旋进的角速度, 则会发生共振, 吸收的能量也达到最大。旋进质子从顺外加磁场 B_0 排列方向向水平面倾斜, 在水平面产生的磁性组分可以被检测出来, 如图 1.4 所示。

① T 为特斯拉, $1\text{T}=10^4\text{G}$, G 为高斯。

一小部分核在吸收能量后会被激发到高能态，处于高能态的这一小部分核通过把能量传递给环境而回到低能态，这个过程叫自旋晶格弛豫或纵向弛豫，其效率可以用转移半衰期 T_1 来表示。一个快的弛豫有一个短的时间 T_1 ，固体的 T_1 较长，这在 ^{13}C NMR 季碳原子的测定中将涉及很重要的概念。

1.3 基本概念

1.3.1 角动量和核磁矩

(1) 自旋角动量 原子核本身具有角动量即自旋角动量，大小以 $\hbar$ ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) 来衡量：

$$\text{自旋角动量大小} = [I(I+1)]^{1/2} \hbar \quad (1.6)$$

一个核的自旋量子数 I 可以取下列数值：

$$I = 0, 1/2, 1, 2, \dots \quad (1.7)$$

只有极少数核的自旋量子数会大于 4。一些常见原子核的自旋量子数列于表 1.1。

表 1.1 一些常见原子核的自旋量子数

I	原子核
0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$
$\frac{1}{2}$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$
1	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$
$\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$
$\frac{5}{2}$	$^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
3	^{10}B

表 1.2 含不同质子数和中子数的原子核的自旋量子数 (I) 的预测规则

质 子 数	中 子 数	I
偶数	偶数	0
奇数	奇数	1, 2, 3, ...
偶数	奇数	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
奇数	偶数	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

由表 1.1 可知，相同元素的同位素可能具有不同的 I 值，而一些常见的原子核，以 ^{12}C 和 ^{16}O 为例，它们的 $I=0$ ，没有角动量，没有磁矩，相应的也就不会出现 NMR 谱。质子、中子和电子的 I 值都为 $1/2$ ，它们统称为“自旋- $1/2$ ”粒子。

原子核的自旋量子数主要取决于未成对的质子数和中子数。例如，同位素 ^{12}C 具有偶数个质子数和偶数个中子数：所有反平行自旋的质子都互相配对，中子也是如此，它们的净自旋量子数为零 ($I=0$)。对于含有奇数个质子和奇数个中子的原子核（如 ^{14}N ），其量子数一般都为非零的整数，这是因为未成对的核子总数为偶数，而每个核子贡献 $1/2$ 的量子数。但是，除了 ^2H ，一般很难准确地预测到底有多少个未成对的质子和中子。以上量子数的算法可以延伸到含有偶数个质子和奇数个中子的原子核，或者含有奇数个质子和偶数个中子的原子核，由于具有奇数个未成对核子，这些原子核的量子数通常都是分数，这些规律都列于表 1.2 中。

(2) 空间量子化 自旋角动量是一个矢量，它的方向和大小都是量子化的。原子核的自旋量子数为 I ，在任意选定的一个轴（如 z 轴）方向上有 $2I+1$ 个投影。角动量 $\mathbf{I}$ 在 z 轴方向的分量表示为 I_z ，由以下公式计算：

$$I_z = m\hbar \quad (1.8)$$

式中， m 为磁量子数，可以取由 $+I$ 到 $-I$ 之间的共 $2I+1$ 个相差为整数的值：

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I \quad (1.9)$$

例如，自旋角动量为 $1/2$ 的原子核（如 ^1H 、 ^{13}C ）有两个自旋允许方向， $I_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$ ； $I=1$

的原子核可以有三个可能的状态, $I_z=0, \pm\hbar$ 。有关空间量子化的一些例子见图 1.5。

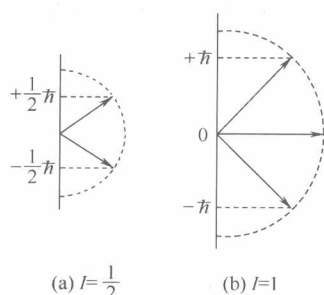


图 1.5 自旋量子数为 1/2 和 1 的原子核的空间量子化

表 1.3 一些原子核的自然丰度和在磁场 ($B_0=9.4\text{ T}$) 中的磁旋比及共振频率

原子核	$\gamma/10^7\text{ T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	ν/MHz	自然丰度/%
^1H	26.75	400.0	99.985
^2H	4.11	61.4	0.015
^{13}C	6.73	100.6	1.108
^{14}N	1.93	28.9	99.63
^{15}N	-2.71	40.5	0.37
^{17}O	-3.63	54.3	0.037
^{19}F	25.18	376.5	100.0
^{29}Si	-5.32	79.6	4.70
^{31}P	10.84	162.1	100.0

自旋角动量大小为 $[I(I+1)]^{1/2}\hbar$, z 轴方向大小为 $m\hbar$, m 的值由式 (1.9) 计算。

需要注意的是, 量子化方向的轴都是任取的, 如果没有磁场, 自旋角动量就没有特定的方向。

(3) 核磁矩 原子核的磁矩和它的自旋角动量紧密联系, 更准确地说, 核磁矩 μ 与 I 通过比例常数 γ 联系在一起, γ 定义为磁旋比:

$$\mu = \gamma I \quad (1.10)$$

NMR 中常用的一些原子核的磁旋比数值列于表 1.3 中。由此可知, 一个原子核的磁矩并不等于组成它的质子和中子的磁矩的简单加和。

总之, 核磁矩与其自旋角动量平行 (在少数 γ 为负数的情况下, 它们是反平行的), 它们的大小和方向都是量子化的。

(4) 磁场效应 在没有磁场的作用下, 自旋量子数为 I 的原子核在所有 $2I+1$ 个方向上都具有相同的能量; 当加入磁场时, 这种能量简并就消失了, 磁矩为 μ , 场强为 B 时, 能量 E 等于两者相乘所得数的负值:

$$E = -\mu \cdot B \quad (1.11)$$

在强场中, z 轴不再是任意的, 而是指向磁场方向, 如图 1.6 所示。

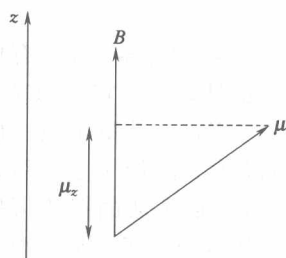


图 1.6 在场强 B 和磁矩 μ 之间, 沿着场强方向, μ_z 的分量

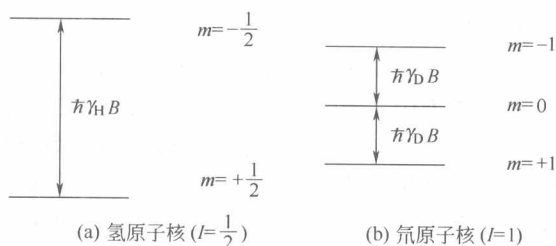


图 1.7 氢原子核 ($I=\frac{1}{2}$) 和氘原子核 ($I=1$) 在磁场 (大小为 B) 中的能级

$$E = -\mu_z \cdot B \quad (1.12)$$

式中, μ_z 为 μ 在 z 轴方向的分量; B 为磁场的大小。由式 (1.8) 和式 (1.10) 得

$$E = -m\hbar\gamma B \quad (1.13)$$

也就是说, 原子核的能量与磁场强度大小成一定比例, 也与磁旋比和角动量在 z 轴上的分量成正比。自旋量子数为 I 的原子核, 其 $2I+1$ 个能级都是均匀分布的, 能级差为 $\hbar\gamma B$ (见图 1.7)。

允许的跃迁都是在相邻能级间进行的, 共振条件为

$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B \quad (1.14)$$

或

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (1.15)$$

式中, ν 为电磁辐射频率。自旋量子数为 I 的原子核有 $2I$ 个可能的跃迁, 且都需相同的能量。

处于分子中的原子核所感受到的磁场不同于外加磁场, 所以原子核所处的化学环境的不同可以通过精细的共振频率反映出来, 这就是化学位移。

作者在这里说明一个问题, 当报道 NMR 研究结果时, 在相同的 400 MHz 核磁仪上作出的谱, 对氢谱的表征是在 400 MHz 下的谱图, 如开始用 ^1H NMR[400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$] 来表达; 而对碳谱的表征则是在 100.6 MHz 下的谱图, 用 ^{13}C NMR[100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: 来表达; 如果对氢谱为 300 MHz, 则对碳谱为 75.5 MHz, 两者之间相差 3.976 倍! 这是由于氢原子和碳原子在同一磁场中的共振频率完全不同的原因。 ^1H NMR 600 MHz 的仪器, 对 ^{13}C NMR 则为 150.9 MHz, 3.976 倍是由于 ^1H 和 ^{13}C 的磁旋比分别是 26753 和 6728。

1.3.2 核磁共振 (NMR) 谱

(1) 共振频率 NMR 中最常用的磁场强度为 9.4 T, 大概是地球磁场强度的 10^5 倍。以氢核为例, 由式(1.15) 可知它的共振频率为 $\nu = 4 \times 10^8$ Hz, 即 400 MHz, 正处于电磁谱的射频范围内, 波长为 75 cm, 因此把能引起 NMR 跃迁的辐射称为射频场。一般使用 1.4~14.1 T 之间的磁场, 产生的质子共振频率为 60~600 MHz。因为质子是至今为止在 NMR 中应用最广泛的核子, 核磁共振波谱通常以它们的共振频率而不是磁场强度来分类。表 1.3 总结了一些原子核的性质, 包括同位素的自然丰度、在 400 MHz 核磁共振波谱仪上的磁旋比和共振频率。在这些原子核当中, ^1H 有最大的磁旋比 (最大的磁矩); 实际上, ^1H 的 γ 只小于它的放射性同位素氚 ^3H 。

图 1.8 将 NMR 与其他光谱在标尺上一起联系起来, 显示了由无线电波 ($\nu \approx 10^6$ Hz) 到微波、红外光、可见光、紫外光、X 射线和 γ 射线 ($\nu \approx 10^{22}$ Hz) 的电磁谱。NMR 处于电磁谱中频率最低的位置, 大部分其他的光谱法, 如转动光谱、振动光谱、电子吸收光谱、穆斯堡尔光谱, 都涉及较大的能级分裂和较高的频率。电磁谱扩展的标尺上还显示了在 9.4 T 的磁场中,

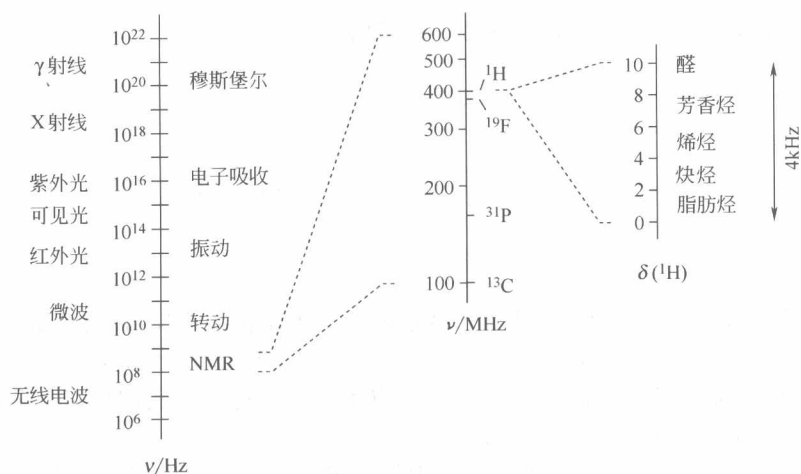


图 1.8 电磁谱及磁场 ($B=9.4$ T) 中一些原子核的核磁共振频率和 ^1H 的化学位移

一些原子核在 100~600 MHz 之间的共振频率。另外，从图中还可以看到在 400 MHz 附近一些有机官能团中典型¹H 的化学位移，而这一区域总的跨度只有 4 kHz。尽管除¹H 核外的其他原子核有相对较大的化学位移，但是它们原子核间共振频率的差别常常超出了化学位移的范围。

(2) 能级分布 当处于磁场中时，原子核根据玻尔兹曼分布处于 $2I+1$ 个可能的能级上。假定在 300 K 温度下，质子处于 9.4 T 的磁场中，两能级间的分布比为

$$\frac{n_{\text{高}}}{n_{\text{低}}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \quad (1.16)$$

式中， ΔE 为能级差，等于 $h\gamma B$ ； K 为玻尔兹曼常数。解此方程，可得 $\Delta E = 2.65 \times 10^{-25}$ J， $KT = 4.14 \times 10^{-21}$ J， $\frac{\Delta E}{KT} = 6.4 \times 10^{-5}$ 。所以自旋取向所需要的能量由于热能 KT 的存在而减小，因此，使原子核自旋排列于低能级上的趋势非常小，式(1.16) 可以用 $e^{-x} \approx 1-x$ 来简化，得到普遍的分布公式：

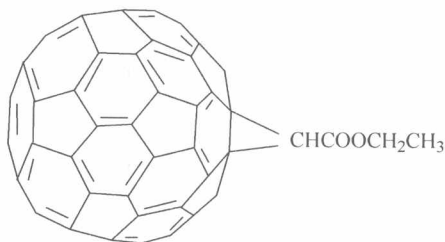
$$\frac{n_{\text{低}} - n_{\text{高}}}{n_{\text{低}} + n_{\text{高}}} = \frac{\Delta E}{2KT} \quad (1.17)$$

将前面的数据代入式(1.17)，得到的数值为 3.2×10^{-5} 或 31000 的分布差别。当质子处于较弱的磁场或原子核的磁旋比较小时，这一差值会更小。这种情况与处于 6×10^{16} Hz 的电子光谱形成明显的对比，后者的 ΔE 远远大于 KT ，几乎所有的分子都处于基态，激发态实际上都是全空的。

磁场以光谱的形式在一定条件下能够将分子、原子、电子或原子核由低能级激发到高能级，相反，这些粒子也能进行相反的跃迁，由激发态回到基态。能量的净吸收和光谱跃迁强度都取决于粒子在两个能级上的布居差。在核磁共振波谱中，向高能级的跃迁比向低能级的跃迁只多出了 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ ，也就是说，在 $10^4 \sim 10^6$ 个原子核中只能观察到一个。另外，因为高能级的光子更易被检测，所以频率高的波谱灵敏度更高。显而易见，NMR 信号是很弱的，所以选择信号强度就变得尤为重要，如可通过增强磁场强度来增大 ΔE 。与此相似，具有较大磁旋比和较高自然丰度的原子核更符合条件，所以¹H 原子核在 NMR 中得到了广泛的应用。

1.4 相关应用进展

在应用方面，NMR 除了鉴定分子结构，作为化学研究和生物活性分子结构探测以及医学研究的重要工具外，在分离繁杂或样品少的情况下，还可以知道反应是否进行、有没有产物生成。如作者以前合成一个富勒烯 C_{60} 衍生物，其结构如下：



在所用反应条件下是否有产物生成呢？作者很快对混合物做了¹H NMR 谱，如图 1.9 所示。

粗品的峰当然混杂，可是在 δ 1.35(t, $J=7.1$ Hz, 3H) 和 δ 4.50(q, $J=7.1$ Hz, 2H) 还是能清楚地看到所需要的信号峰，说明所用反应条件是可行的。我们可以把分离得到的纯品谱图（见图 1.10）与图 1.9 加以对照。

对¹H NMR 谱来说，研究质子的耦合（特别是³J 耦合，因为质子之间相隔 3 个键以上耦合作用会大大减小）作用和耦合常数是至关重要的。如烯烃衍生物的质子间存在着强的相互耦合作用（如图 1.11 所示的局部¹H NMR 谱）。本书将在第 3 章对质子的自旋-自旋耦合作详细的论述。

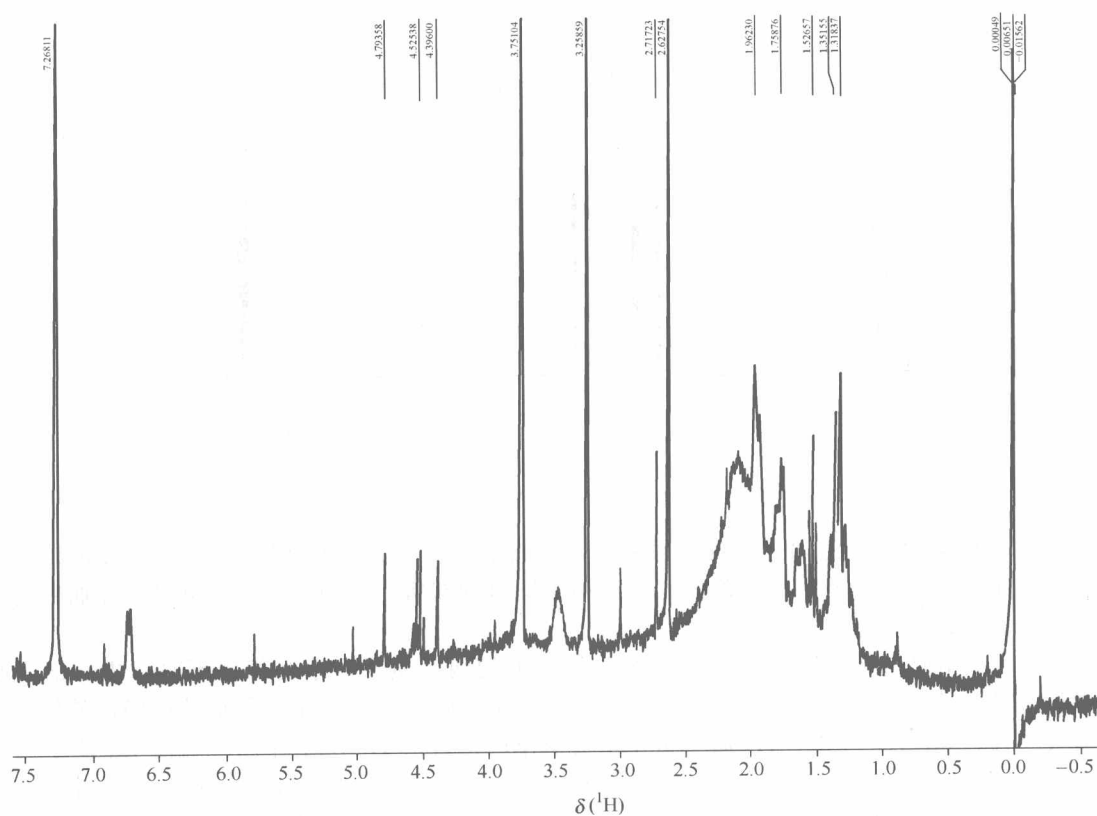


图 1.9 分离前粗品的 ^1H NMR 谱 (δ 4.50, 1.35 的信号亦可从本图看出)

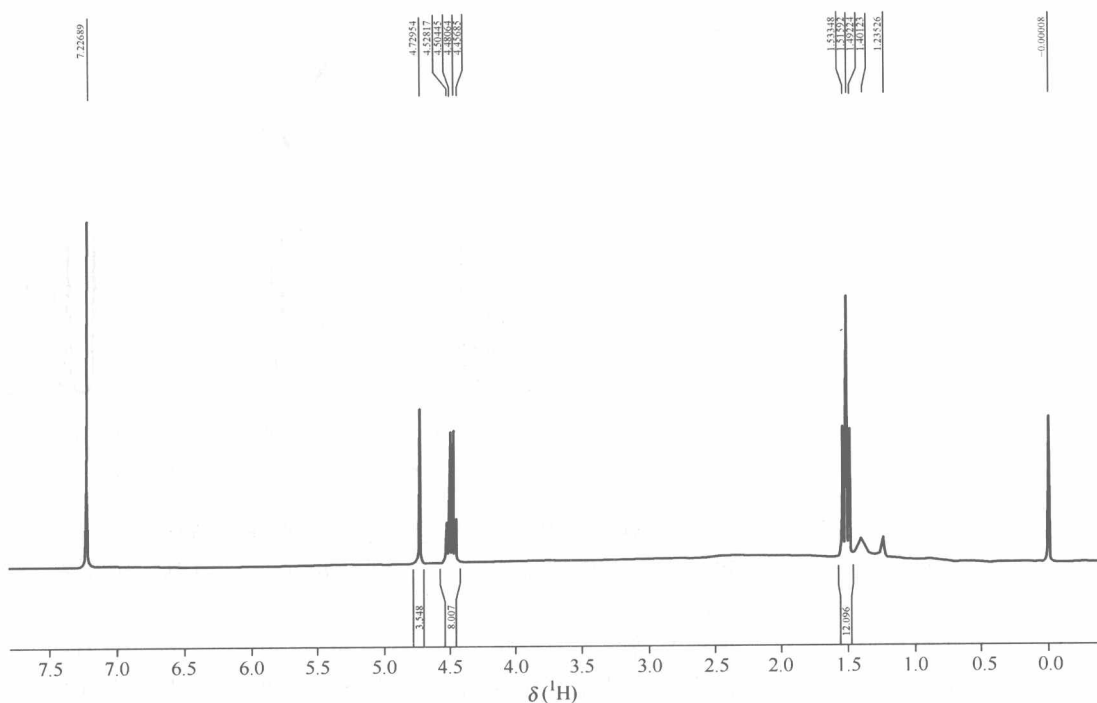


图 1.10 分离后纯品的 ^1H NMR 谱 ($\text{CDCl}_3\text{-CS}_2$, 300 MHz)

δ 1.49(t, $J=7.1$ Hz, 3H); δ 4.50(q, $J=7.1$ Hz, 2H); δ 4.73(s, 1H)