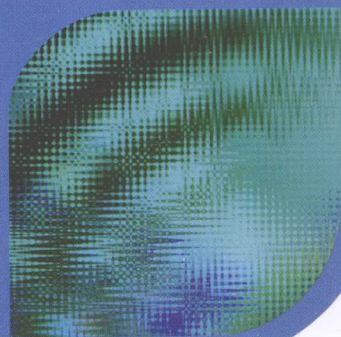
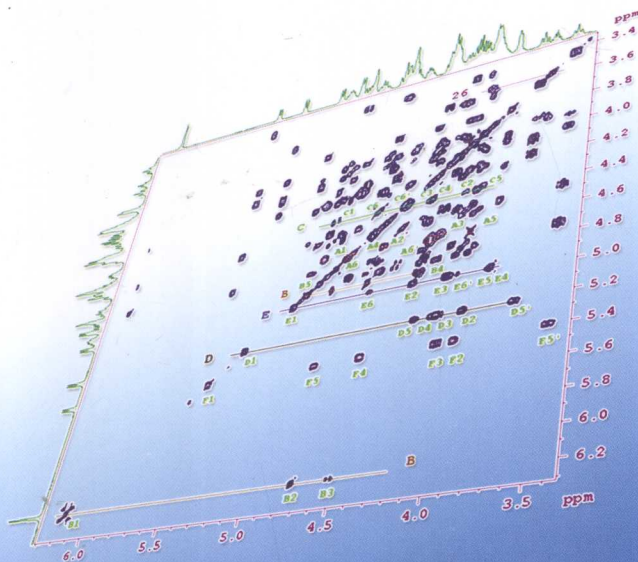


图解

核磁共振 技术与实例



严宝珍 编著



图解版分析技术与实例丛书

图解核磁共振技术与实例

严宝珍 编著

<http://www.sciencenet.cn>

科学出版社

北京 100070

(0001×1251) 本书 第一版 (1991年1月)

科学出版社

元 00.00 角 05

北京

0482.53-64

Y049

内 容 简 介

本书避开抽象繁琐的基本理论公式推导,采用大量图谱实例将 NMR 基本概念与化合物结构信息紧密结合,并加以辅助性的文字解释,使广大读者能够从复杂的 NMR 谱图实例中学习和提高识谱和解谱的本领。

本书主要阐述了脉冲傅里叶变换 NMR 技术的基本理论、超导 NMR 仪的组成和操作指导、脉冲傅里叶变换 ^{13}C -NMR、二维以及固体 NMR 基本原理和常用的实验技术,不同结构化合物的化学位移和偶合常数等谱学参数与化合物微观结构的关系,最后以典型化合物 NMR 谱实例详细说明一维和二维谱图的解析步骤和要领。另外,附有的习题便于读者进一步巩固所学到的基本理论知识。书后附表提供的主要原子核的 δ 和 J 实验数据可供读者查阅和参考。

本书可作为化学、生物、环境、食品、制药、石油化工、材料等领域的初、中级 NMR 分析技术人员,高等院校从事 NMR 研究的技术人员,中等职业教育、高年级本科生和研究生的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

图解核磁共振技术与实例/严宝珍编著. —北京:科学出版社,2010

(图解版分析技术与实例丛书)

ISBN 978-7-03-022326-5

I. 图… II. 严… III. 核磁共振-图解 IV. O482.53-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 088017 号

责任编辑:杨震周强/责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2010年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2010年1月第一次印刷 印张:28

印数:1—3 000 字数:567 000

定价:49.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

20 世纪 70 年代以来,超导核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)仪与脉冲傅里叶变化 NMR 仪的迅速发展,以及电子计算机和多脉冲波谱技术的有机结合,使 NMR 技术取得了重要的突破,功能越来越完善。此技术可以在不破坏生物样品并保持液体状态的前提下,研究生物大分子和一些活性组织的动态过程、分子结构和生物功能的关系,获得使用其他技术无法得到的信息。NMR 谱已经成为指导不同材料合成鉴定、判断微观结构标示的“指纹”和“眼睛”。

作者在总结二十多年 NMR 教学实践探索以及专题科研工作的基础上,采用图解分析的方式编写了此书,并辅助文字解释,以期将 NMR 的基本概念和理论与化合物结构信息紧密结合起来,加深读者对 NMR 主要谱学参数 δ 和 J 的理解,从而提高识谱和解谱的能力。本书在选材组织上,注意将基础理论与实例紧密结合,力求内容简单明了,通俗易懂;文中运用大量不同谱图实例阐述了 NMR 的结构信息,提供详尽典型的数据和表格,由浅入深,形象直观,令看似复杂的谱图和分析技术一目了然,与国内同类书相比更为实用。

全书共分为 7 章,第 1 章主要介绍 NMR 谱的基本原理和超导 NMR 仪的组成和工作原理;第 2、3 章针对不同化合物的结构,分别阐明化学位移、耦合常数等谱学参数与化合物微观结构的关系,并给出大量的图例和有关 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{14}N 、 ^{19}F 、 ^{29}Si 等的参数数据;第 4 章主要阐述常用的一维核磁共振脉冲技术;第 5 章介绍谱图解析时的基本方法和注意事项,并对大量实例进行图谱解析;第 6、7 章介绍典型二维 NMR 实验新技术,应用实例,以及固体 NMR 基本概念和应用。

本书基本采用了偶数页文字叙述,奇数页图表举例的形式,从而实现了主体行文流畅,图表更加突出的效果,方便读者阅读。

北京化工大学的郭灿雄教授、王梅高工对本书的编写工作给予了大力帮助,胡高飞同志负责了第 6 章的编写工作,谨此一并致谢。

由于作者水平有限,难免有错误和不当之处,诚望读者不吝指正。

编 者

2008 年 12 月 1 日

目 录

前言

第 1 章 核磁共振谱的基本理论和共振原理	1
1.1 概述	2
1.2 NMR 的基本原理	4
1.3 原子核的弛豫及其应用	10
1.3.1 弛豫的原理	10
1.3.2 弛豫的应用	12
1.4 NOE 效应	14
1.5 脉冲傅里叶变换 NMR 的基本介绍	18
1.5.1 NMR 仪的组成	18
1.5.2 NMR 仪的工作原理及其主要参数	20
1.5.3 NMR 仪的操作指导及数据处理	30
第 2 章 核磁共振谱化学位移与化合物结构的关系	39
2.1 化学位移的基本理论	40
2.1.1 化学位移的来源与度量	40
2.1.2 影响化学位移的因素	42
2.2 典型化合物的化学位移	62
2.2.1 ^1H 核的化学位移	62
2.2.2 ^{13}C 核的化学位移	90
2.2.3 其他杂核的化学位移	144
第 3 章 自旋-自旋偶合以及化合物结构的关系	155
3.1 自旋-自旋偶合	156
3.1.1 自旋-自旋偶合的基本理论	156
3.1.2 影响偶合常数的因素	158
3.2 不同类型氢之间的偶合	164
3.2.1 同碳氢的偶合	164
3.2.2 相邻碳上两个氢的偶合	166
3.2.3 烯型氢邻位偶合	178
3.2.4 芳环氢的偶合	180
3.3 远程偶合	182

3.3.1	经过 π 键的远程偶合	182
3.3.2	中间含有 π 键的远程偶合	182
3.3.3	W 形的远程偶合	184
3.4	^1H 与其他核之间的偶合	184
3.4.1	与 ^{13}C 核的偶合	184
3.4.2	与 ^{19}F 核的偶合	192
3.4.3	与 ^{31}P 核的偶合	193
3.4.4	与 D 核的偶合	194
3.4.5	与 ^{15}N 核的偶合	196
3.5	^{13}C 与其他核之间的偶合	197
3.5.1	与 D 核的偶合	197
3.5.2	与 ^{19}F 核的偶合	197
3.5.3	与 ^{31}P 核的偶合	200
3.5.4	与 ^{15}N 核的偶合	202
3.6	多重峰裂分的一般规律	204
3.6.1	$2nI+1$ 规律	204
3.6.2	非“一级自旋系统”	212
3.6.3	苯环氢的自旋裂分规律	218
3.7	化学等价与磁等价	234
第 4 章	脉冲傅里叶变换核磁共振的实验方法	237
4.1	脉冲傅里叶变换核磁共振实验技术	238
4.1.1	质子宽带去偶	238
4.1.2	反转门控去偶	240
4.1.3	极化转移技术	240
4.2	溶剂峰压制实验	246
4.2.1	预饱和法	246
4.2.2	WEFT 法	248
4.3	一维选择性 TOCSY	250
4.4	自旋-晶格弛豫时间 T_1 的测量-反转恢复法	252
第 5 章	核磁共振谱的解析与注意事项	255
5.1	解析 NMR 谱时的常见问题	256
5.1.1	溶剂	256
5.1.2	旋转边峰	258
5.1.3	^{13}C 同位素边峰	258
5.2	解析 NMR 谱时的注意事项	260

5.2.1	杂质的影响	260
5.2.2	不饱和双键的影响	260
5.2.3	受阻旋转的影响	266
5.2.4	互变异构的影响	268
5.2.5	手性与原手性的影响	270
5.2.6	虚假偶合和假象简单图谱的影响	278
5.2.7	重水的影响	282
5.2.8	各向异性的影响	284
5.2.9	分子对称性的影响	284
5.2.10	温度的影响	288
5.3	谱图解析的程序及实例解析	292
5.3.1	谱图解析的程序	292
5.3.2	实例解析	292
第 6 章	二维核磁共振谱	323
6.1	概述	324
6.1.1	二维核磁共振的基本理论	324
6.1.2	二维 NMR 谱的分类	325
6.2	常见的二维核磁共振谱	325
6.2.1	J 分解谱	325
6.2.2	^1H - ^1H -COSY 和 DQF-COSY 谱	326
6.2.3	TOCSY 谱	328
6.2.4	NOESY 或 ROESY 谱	334
6.2.5	HMQC 和 HSQC 谱	334
6.2.6	HMBC 谱	342
6.3	二维核磁共振谱实例解析	344
6.3.1	化合物 A 的结构解析	344
6.3.2	α -蒎烯的结构解析	348
6.3.3	芦荟黄酮苷的结构解析	354
6.3.4	芍药苷的结构解析	360
第 7 章	固体 NMR 谱	367
7.1	固体 NMR 研究的对象与特点	368
7.2	固体高分辨 NMR 的基本原理	370
7.3	固体高分辨 NMR 技术	370
7.4	固体高分辨 NMR 的应用	375
7.4.1	在材料结构研究中的应用	375

7.4.2	在纳米材料结构表征领域中的应用	384
7.4.3	在固体化石能源研究中的应用	394
7.4.4	在表面化学领域中的应用	394
参考文献		400
附录		403
附录 I	不同类型的 ^1H 和 ^{13}C 化学位移	403
附录 II	不同类型化合物的偶合常数	421

第 1 章 核磁共振谱的基本理论和共振原理

内容提要

1. NMR 谱的主要特点以及能够提供的信息。
2. NMR 谱的基本理论和共振原理。
3. 原子核的弛豫以及 NOE 效应的理论和应用。
4. 脉冲傅里叶变换 NMR 的工作原理。
5. NMR 仪的组成和操作指导。

1.1 概 述

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)波谱学是利用原子核的物理性质和现代电子科学和计算机技术,研究各种分子物理和化学结构的一门科学。自1946年美国科学家 Bloch 和 Purcell 首次观测到客观物质的 NMR 信号以来, NMR 技术在经历了半个世纪的发展后,已经成为分子科学、材料科学和生命科学等领域研究物质结构、动态过程以及物理特性的最有效的工具之一。

NMR 技术具有精密、准确、深入物质内部而不破坏被测样品的特点,极大地弥补了其他结构测定技术的不足。NMR 谱也因此成为指导不同材料合成、鉴定、判断其微观结构的“指纹”和“眼睛”。

NMR 谱按照测定技术分类,可分为溶液高分辨 NMR 谱、固体高分辨 NMR 谱以及磁共振成像 NMR 谱。若按照测定对象分类,则可分为: ^1H 谱、 ^{13}C 谱、 ^{19}F 谱、 ^{29}Si 谱、 ^{31}P 谱、 ^{15}N 谱等。但到目前为止应用最广泛的仅限于 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{29}Si 、 ^{31}P 和 ^{15}N 等少数原子核。

NMR 谱能够提供多种信息。比如:NMR 的 Larmor 频率与其原子核的固有性质紧密关联;NMR 提供的化学位移与其不同化合物中的特征官能团结构有关;NMR 谱显示的 J 耦合与其邻近原子核连接键的性质相关联如图 1-1 所示;NMR 谱反映的偶极耦合与其化合物空间位置有关;NMR 测定的弛豫过程与其化学反应动力学等相关。

例如,NMR 谱的主要信息参数与结构的关系如图 1-2 所示。图 1-2 中显示的为 ^1H - ^{77}Se 二维化学位移相关谱。图中提供了 ^1H 和 ^{77}Se 的化学位移, ^1H - ^{77}Se 的耦合常数,通过 ^1H 的峰面积顺、反式的 NOE 效应,最终可确定其化合物的 2-Z 和 2-E 的立体结构。

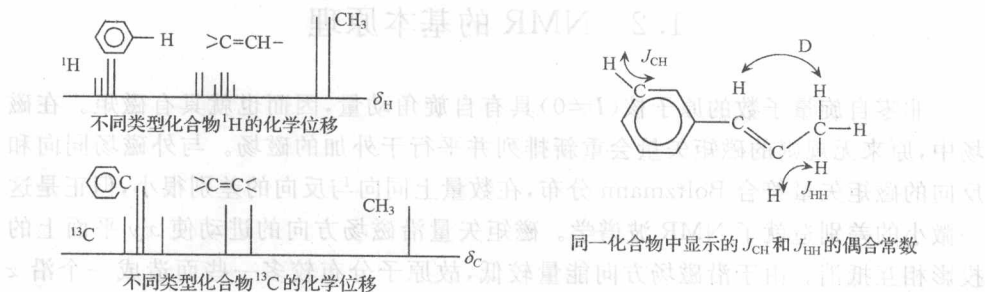
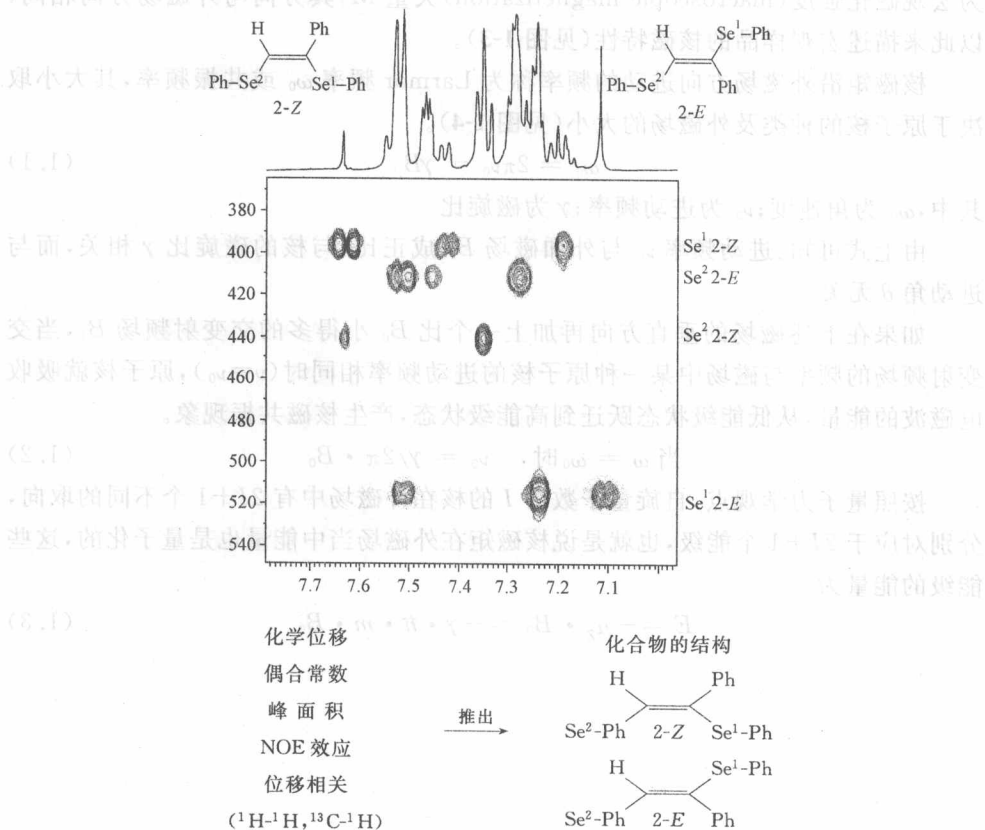


图 1-1 NMR 谱提供化合物信息举例

图 1-2 ^1H - ^{77}Se 二维化学位移相关谱

1.2 NMR 的基本原理

非零自旋量子数的原子核($I \neq 0$)具有自旋角动量,因而也就具有磁矩。在磁场中,原来无规则的磁矩矢量会重新排列并平行于外加的磁场。与外磁场同向和反向的磁矩矢量符合 Boltzmann 分布,在数量上同向与反向的差别很小,但正是这一微小的差别造就了 NMR 波谱学。磁矩矢量沿磁场方向的进动使 xy 平面上的投影相互抵消。由于沿磁场方向能量较低,故原子分布较多一些而造成一个沿 z 轴的非零合磁矩矢量。虽然在理论上经常讨论单一原子的情形,但实际上,单一原子的核磁信号非常小以至无法观测。故此我们定义单位体积内原子核磁矩的矢量为宏观磁化强度(macroscopic magnetization)矢量 M ,其方向与外磁场方向相同,以此来描述宏观样品的核磁特性(见图 1-3)。

核磁矩沿外磁场方向进动的频率称为 Larmor 频率 ω_0 或共振频率,其大小取决于原子核的种类及外磁场的大小(见图 1-4)。

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0 \quad (1.1)$$

其中, ω_0 为角速度; ν_0 为进动频率; γ 为磁旋比。

由上式可知:进动频率 ν_0 与外加磁场 B_0 成正比,与核的磁旋比 γ 相关,而与进动角 θ 无关。

如果在上述磁场的垂直方向再加上一个比 B_0 小得多的交变射频场 B_1 ,当交变射频场的频率与磁场中某一种原子核的进动频率相同时($\nu = \nu_0$),原子核就吸收电磁波的能量,从低能级状态跃迁到高能级状态,产生核磁共振现象。

$$\text{当 } \omega = \omega_0 \text{ 时, } \nu_0 = \gamma / 2\pi \cdot B_0 \quad (1.2)$$

按照量子力学观点,自旋量子数为 I 的核在外磁场中有 $2I+1$ 个不同的取向,分别对应于 $2I+1$ 个能级,也就是说核磁矩在外磁场当中能量也是量子化的,这些能级的能量为

$$E = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot m \cdot B_0 \quad (1.3)$$



图 1-3 核磁矩在外磁场中的取向

2-1 图四, 同二磁场的 $\pm \omega \Delta t$ 条件下, 只有同向的磁矩, 同向磁矩

在外磁场作用下, 磁矩在垂直于磁场的平面内, 以拉莫尔频率进动。

(1.1)

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

按照量子力学, 磁矩在垂直于磁场的平面内, 以拉莫尔频率进动。

(1.2)

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

(1.3) 图四, 同二磁场的 $\pm \omega \Delta t$ 条件下, 只有同向的磁矩, 同向磁矩

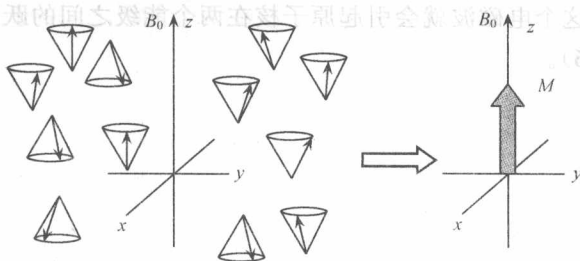
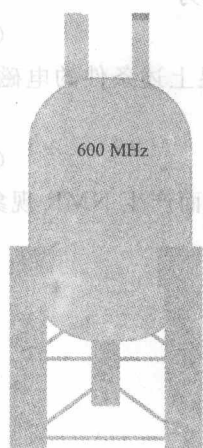


图 1-3 外磁场作用下的宏观磁化强度矢量 M

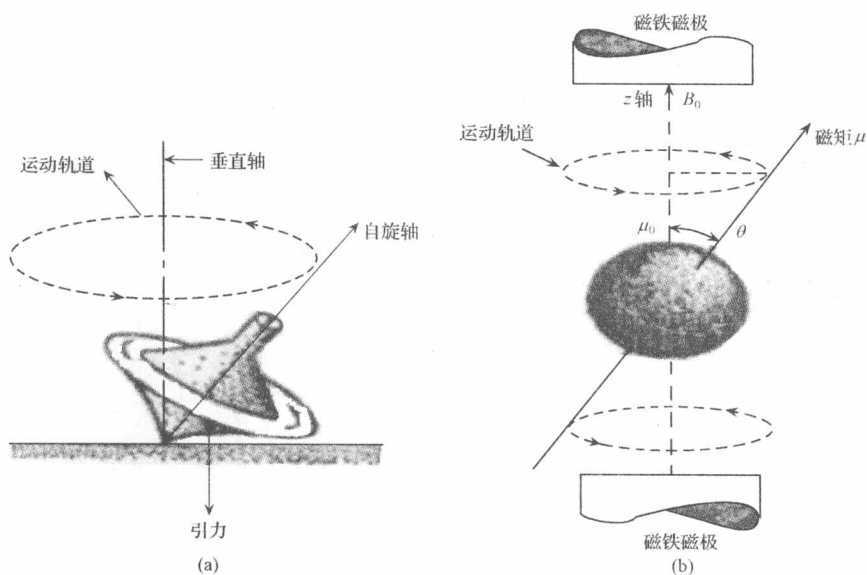


图 1-4 原子核在磁场中

(a) 自旋陀螺在重力场中的进动; (b) 自旋的原子核在外磁场中的进动

根据选择定则,能级之间的跃迁只能发生在 $\Delta m = \pm 1$ 的能级之间,如图 1-5 所示。即在相邻两能级之间进行跃迁,此时跃迁的能量变化为

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.4)$$

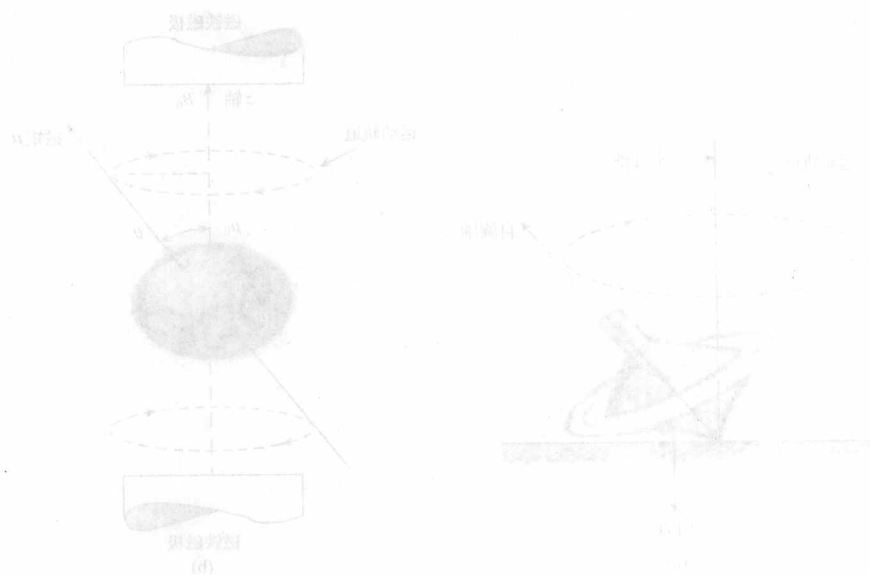
如果此时在外磁场 B_0 中外加一个能量为 $h\nu_0$,并能满足上述条件的电磁波照射后

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.5)$$

这个电磁波就会引起原子核在两个能级之间的跃迁,从而产生 NMR 现象(见图 1-6)。



图 1-5 量矢到磁分磁旋定例于磁中磁磁小 (1.4) 图



中磁磁查测主磁 (1.5) 图

磁磁中磁磁查测主磁 (a), 磁磁中磁磁查测主磁 (b)

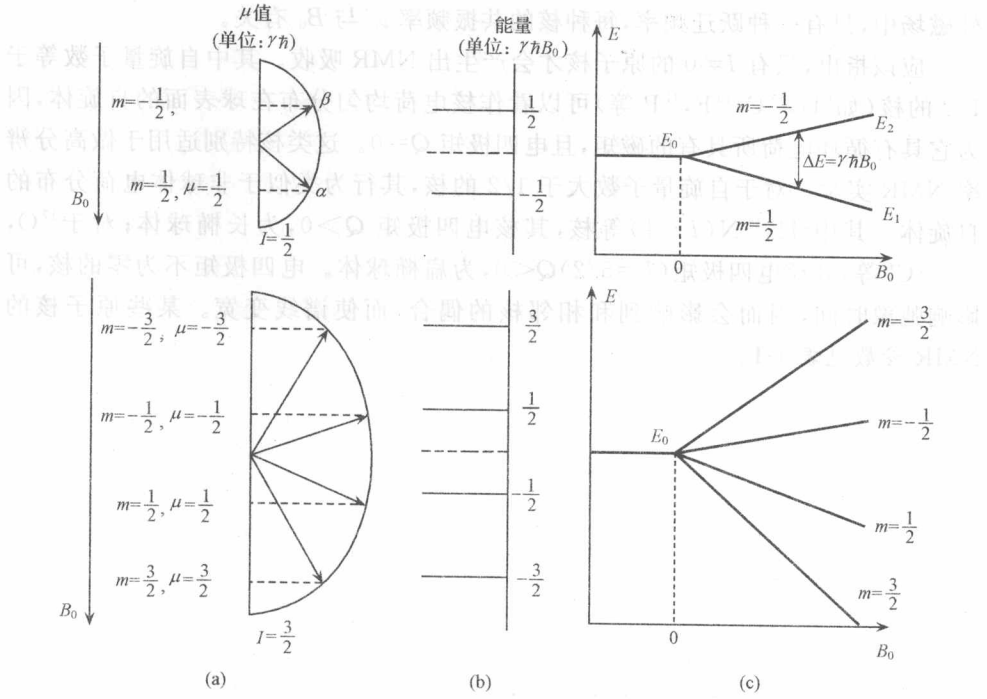


图 1-5 在外磁场中的磁核($I \neq 0$)能量(E)与磁矩(μ)外磁场(B_0)的关系

(a) 不同能态的磁矩(μ)在外磁场(B_0)中的取向; (b) 在 B_0 中磁核的能级;

(c) 磁核能量(E)与磁场强度的关系

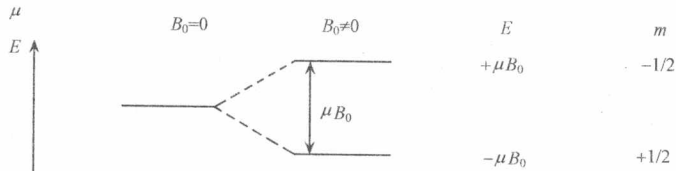


图 1-6 $I = 1/2$ 的核磁能级

表 1-1 某些原子核的 NMR 参数

同位素	NMR 频率 /MHz	天然丰度/%	相对灵敏度	磁矩 μ	核自旋量 子数 I	磁旋比 γ /(rad /T·s)
^1H	42.577	99.9844	1.000	2.792 68	1/2	26 753
^2H	6.536	0.0964	0.0964	0.857 39	1	4107
^6Li	6.265	7.43	0.008 51	0.821 91	1	—
^7Li	16.547	92.57	0.294	3.2560	3/2	—
^9Be	5.983	100	0.0139	-1.1774	3/2	—
^{10}B	4.575	18.83	0.0199	0.8006	3	—
^{11}B	13.660	81.17	0.165	2.6880	3/2	—
^{13}C	10.705	1.108	0.0159	0.702 16	1/2	6728
^{14}N	3.706	99.635	0.0101	0.403 57	1	—
^{15}N	4.315	0.365	0.001 04	-0.283 04	1/2	-2712
^{17}O	5.772	0.037	0.0291	-1.8930	5/2	-3628
^{19}F	40.055	100	0.834	2.6273	1/2	25 179
^{27}Al	11.094	100	0.207	3.6385	5/2	—
^{29}Si	8.460	4.70	0.0785	-0.554 77	1/2	-5319
^{31}P	17.235	100	0.0664	1.1305	1/2	10 840
^{35}Cl	4.172	75.4	0.004 71	0.820 91	3/2	2624
^{37}Cl	3.472	24.6	0.002 72	0.683 30	3/2	2184
^{39}K	1.987	93.08	0.000 508	0.390 94	3/2	—
^{47}Ti	2.400	7.75	0.0021	-0.787 12	5/2	—
^{49}Ti	2.401	5.51	0.003 76	-1.1028	7/2	—
^{51}V	11.193	~100	0.383	5.1392	7/2	—
^{59}Co	10.0	—	0.274	4.6	7/2	—
^{75}As	7.292	100	0.0251	1.4349	3/2	—
^{77}Se	8.131	7.50	0.000 697	0.5333	1/2	—
^{89}Y	2.086	100	0.000 011 7	-0.1366	1/2	—
^{95}Mo	2.774	15.78	0.000 322	-0.9099	5/2	—
^{97}Mo	2.833	9.60	0.000 342	-0.9290	5/2	—
^{107}Ag	1.722	51.35	6.69×10^{-5}	-0.1130	1/2	—
^{109}Ag	1.981	48.65	1.01×10^{-4}	-0.1299	1/2	—
^{117}Sn	15.77	7.67	0.004 53	-0.9949	1/2	—
^{119}Sn	15.87	8.68	0.005 18	-1.0409	1/2	—
^{195}Pt	9.153	33.7	0.000 994	0.6004	1/2	—