

# 核磁共振

高分辨氢谱的解析和应用

梁晓天 编著

科学出版社

# 核 磁 共 振

高分辨氢谱的解析和应用

梁 晓 天 编 著

科 学 出 版 社

1 9 7 6

## 内 容 简 介

中草药有效成分的研究,须经常进行分析与鉴定,其中“光谱”手段有紫外、红外、核磁、质谱等。本书介绍了核磁共振谱的简要原理及常规应用,论述了化学位移、偶合常数与有机分子结构的关系。可供从事有机化学、药物化学、植物化学、化工等方面的科学研究人员及大专院校师生参考。

本书仅限于最常见的高分辨氢( $H^1$ )谱,不涉及其他的核,如 $C^{13}$ 等。亦不涉及高分子、元素有机、液晶、弛豫测定、仪器构造等专题。

## 核 磁 共 振

高分辨氢谱的解析和应用

梁晓天 编著

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1976年5月第一版 开本:850×1168 1/32

1976年5月第一次印刷 印张:11 1/2

印数:0001—5,550 字数:301,000

统一书号:13031·357

本社书号:544·13—4

定价: 1.40 元

## 序

毛主席教导我们：“**中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高**”。在这一伟大方针的指引下，中草药的研究正在蓬勃开展，科研队伍日益壮大。在中草药有效成分的研究，以及有机化学各个分支的工作中，须经常进行分析与鉴定。除化学方法外，往往尚需求助于各种光谱手段，例如紫外、红外、核磁、质谱等。

核磁共振在化学实验室中的广泛应用，已有十几年的历史，其中最常见的是高分辨氢谱。根据这种情况，本书介绍了核磁共振谱的简要原理及常规应用，并仅限于高分辨氢谱，不涉及其他的核。书中扼要地罗列了一些数据，若与其他的手册合用，应能解决一般碰到的问题。

由一个共振谱可以得到的重要数据是化学位移与偶合常数。在不少的情况下，这种数据不能用直观求得，而必须通过一定的计算。本书对各种自旋系统的计算公式及计算程序均曾尽可能地加以简化，俾使一般化学工作者易于掌握。为此目的，对于 ABC 系统及 AA'BB' 系统，本书还提供了新的计算公式。即使如此，这些复杂系统的计算工作量还是相当可观的。幸而在日常工作中很少遇到需要复杂计算的场合，往往只要求能够确认它们是什么系统就行了，至多再进行一些粗略的估计，而无需进行全套的运算。

由于编著者的水平所限，书中所列数据的取舍不一定恰当，重要的遗漏与错误也在所难免，希读者批评指正。

编 著 者

1973 年 2 月

# 目 录

|     |                                                  |    |
|-----|--------------------------------------------------|----|
| 第一章 | 绪论 .....                                         | 1  |
| 1-1 | 原子核的自旋 .....                                     | 3  |
| 1-2 | 弛豫历程 .....                                       | 7  |
| 1-3 | 化学位移 .....                                       | 10 |
| 1-4 | 核磁共振仪及实验方面的一些问题 .....                            | 16 |
|     | (a) 共振仪简介 .....                                  | 16 |
|     | (b) 常量及微量样品管 .....                               | 18 |
|     | (c) 溶液的处理与注意事项 .....                             | 19 |
|     | (d) 化学位移的校准 .....                                | 21 |
|     | (e) 旋转边峰及同位素边峰 .....                             | 22 |
|     | (f) 提高信噪比的一些措施 .....                             | 24 |
|     | (g) 积分 .....                                     | 25 |
| 1-5 | 核磁共振谱的常规应用 .....                                 | 25 |
| 第二章 | 自旋分裂及图谱解析 .....                                  | 29 |
| 2-1 | 自旋偶合及自旋分裂 .....                                  | 29 |
| 2-2 | 关于图谱解析的一些说明 .....                                | 37 |
| 2-3 | 二旋系统——AB 及 AX 系统 .....                           | 39 |
| 2-4 | 三旋系统——AB <sub>2</sub> 及 AX <sub>2</sub> 系统 ..... | 43 |
| 2-5 | 三旋系统——AMX 系统 .....                               | 50 |
| 2-6 | 三旋系统——ABX 系统 .....                               | 51 |
| 2-7 | 三旋系统——ABC 系统 .....                               | 59 |
|     | (a) 能级图的建立 .....                                 | 61 |
|     | (b) 解析法(求 $\nu$ 及 $J$ ) .....                    | 68 |
|     | (c) 强度计算 .....                                   | 73 |
|     | (d) ABC 系统谱线位置的计算 .....                          | 78 |
|     | (e) 标画 ABC 归属的讨论 .....                           | 78 |
|     | (f) 有关丙烯酸甲酯的一些问题 .....                           | 80 |
|     | (g) ABC 系统的解析程序(总结) .....                        | 82 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第三章 图谱解析(续)                  | 84  |
| 3-1 $AB_3$ 系统及 $AX_3$ 系统     | 84  |
| 3-2 $A_2B_2$ 系统及 $A_2X_2$ 系统 | 88  |
| 3-3 $A_2B_3$ 系统及 $A_2X_3$ 系统 | 92  |
| 3-4 $AA'BB'$ 系统及 $AA'XX'$ 系统 | 96  |
| (a) $AA'XX'$ 系统              | 97  |
| (b) $AA'BB'$ 系统              | 98  |
| (c) $AA'BB'$ 解析法举例           | 104 |
| (d) $AA'BB'$ 系统图谱示例          | 108 |
| (e) $AA'BB'$ 系统的谱线强度         | 111 |
| (f) $AA'BB'$ 系统解析小结          | 114 |
| 3-5 $ABX_2$ 系统及 $ABX_3$ 系统   | 115 |
| 3-6 亚谱法, $ABB'XX'$ 系统        | 118 |
| 3-7 虚假远程偶合                   | 121 |
| 3-8 假象简单图谱                   | 126 |
| 3-9 分子的对称性                   | 128 |
| 3-10 双照射法                    | 137 |
| 3-11 简化图谱的一些方法               | 151 |
| 第四章 化学位移与结构的关系——屏蔽原理         | 153 |
| 4-1 引言                       | 153 |
| 4-2 屏蔽原理                     | 156 |
| (a) 芳环                       | 157 |
| (b) 羰基                       | 158 |
| (c) 双键                       | 160 |
| (d) 三键                       | 161 |
| (e) 环丙体系                     | 161 |
| (f) 单键                       | 163 |
| 第五章 甲基、环外次甲基及环外亚甲基的化学位移      | 165 |
| 5-1 取代基的影响                   | 165 |
| 5-2 甲基、次甲基与亚甲基的化学位移表         | 168 |
| 5-3 含氮化合物                    | 177 |
| 5-4 氨基酸                      | 185 |

|      |                                                                                                                      |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5-5  | 芳环甲基 .....                                                                                                           | 185 |
| 5-6  | 甾体的甲基 .....                                                                                                          | 189 |
| 5-7  | 次甲基及亚甲基的经验公式 .....                                                                                                   | 192 |
| 第六章  | 烯、炔及甲酰衍生物 .....                                                                                                      | 195 |
| 6-1  | 烯氢的经验公式 .....                                                                                                        | 195 |
| 6-2  | 炔氢 .....                                                                                                             | 200 |
| 6-3  | 甲酰衍生物 $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{C}, \text{O}, \text{N}) \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ..... | 202 |
| 第七章  | 芳环及杂芳环 .....                                                                                                         | 204 |
| 7-1  | 取代苯的经验公式 .....                                                                                                       | 205 |
| 7-2  | 稠环芳烃及其他芳香体系 .....                                                                                                    | 211 |
| 7-3  | 杂芳环 .....                                                                                                            | 212 |
|      | (a) 呋喃与噻吩 .....                                                                                                      | 213 |
|      | (b) 吡啶 .....                                                                                                         | 213 |
|      | (c) 吡咯与咪唑 .....                                                                                                      | 215 |
|      | (d) 其他杂环 .....                                                                                                       | 217 |
| 第八章  | 环状化合物与立体化学的关系 .....                                                                                                  | 225 |
| 8-1  | 一些饱和碳环及杂环 .....                                                                                                      | 225 |
| 8-2  | 环丙体系 .....                                                                                                           | 226 |
| 8-3  | 笼状化合物 .....                                                                                                          | 231 |
| 8-4  | 环丁及环戊体系 .....                                                                                                        | 233 |
| 8-5  | 环己体系 .....                                                                                                           | 234 |
| 8-6  | 糖 .....                                                                                                              | 236 |
| 第九章  | 动力学现象 .....                                                                                                          | 242 |
| 9-1  | 常见的活泼氢: OH, NH, SH .....                                                                                             | 242 |
| 9-2  | 受阻旋转 .....                                                                                                           | 251 |
| 9-3  | 构象互变 .....                                                                                                           | 257 |
| 9-4  | 互变异构 .....                                                                                                           | 258 |
| 第十章  | 溶剂及试剂的影响 .....                                                                                                       | 262 |
| 10-1 | 苯的溶剂效应 .....                                                                                                         | 263 |
|      | (a) 羰基化合物 .....                                                                                                      | 263 |
|      | (b) 甲氧基 .....                                                                                                        | 267 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| (c) 杂环 .....                                                                                    | 269 |
| (d) 酰胺与环酰胺 .....                                                                                | 270 |
| (e) 环丙体系与烯类 .....                                                                               | 271 |
| 10-2 吡啶的溶剂效应 .....                                                                              | 271 |
| 10-3 位移试剂 .....                                                                                 | 272 |
| 第十一章 偶合常数与结构的关系 .....                                                                           | 282 |
| 11-1 胺类及其衍生物 .....                                                                              | 282 |
| 11-2 “同碳”偶合常数( $J_{\text{同}}$ ) .....                                                           | 283 |
| (a) 邻位 $\pi$ 键( $\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{O}$ , $\text{C}\equiv\text{C}$ )的影响 ..... | 283 |
| (b) 环系的影响 .....                                                                                 | 287 |
| (c) 取代基的影响 .....                                                                                | 288 |
| (d) 末端双键类型的 $J_{\text{同}}$ .....                                                                | 288 |
| 11-3 邻位偶合常数( $J_{\text{邻}}$ ), 饱和型 .....                                                        | 291 |
| (a) $J_{\text{邻}}$ 与双面夹角的关系 .....                                                               | 291 |
| (b) 取代基电负性的影响 .....                                                                             | 292 |
| (c) 双键的影响 .....                                                                                 | 294 |
| (d) 环状化合物 .....                                                                                 | 296 |
| (e) 赤式与苏式构型 .....                                                                               | 298 |
| (f) 应用举例 .....                                                                                  | 300 |
| 11-4 邻位偶合常数( $J_{\text{邻}}$ ), 烯型 .....                                                         | 301 |
| 11-5 芳环及杂芳环 .....                                                                               | 302 |
| 11-6 远程偶合 .....                                                                                 | 307 |
| (a) 丙烯体系 .....                                                                                  | 307 |
| (b) 高丙烯体系 .....                                                                                 | 312 |
| (c) 炔及叠烯 .....                                                                                  | 315 |
| (d) 芳氢与侧链的偶合 .....                                                                              | 315 |
| (e) 折线型 $^3J$ .....                                                                             | 317 |
| (f) $W$ 型 $^3J$ .....                                                                           | 318 |
| (g) 其他 .....                                                                                    | 323 |
| 11-7 含氟及含磷化合物 .....                                                                             | 324 |
| 附录 一些有机化合物的 $\delta$ 值( $\text{CCl}_4$ 溶剂) .....                                                | 326 |
| 索引 .....                                                                                        | 349 |

# 第一章 绪 论

一个液态的有机化合物,或固体化合物的溶液(液态样品也往往用溶剂加以稀释),可以得出高分辨度的核磁共振谱。一般实验室所经常测绘的是化合物中氢原子的共振谱。分子中各种类型的氢,其吸收峰出现于图谱的不同部位,称之为化学位移( $\nu$ );从吸收峰的分裂方式,可以得出偶合常数( $J$ )。由于 $\nu$ 及 $J$ 与结构之间有密切的关系,这些数据有助于化合物的分析与鉴定。在很多情况下,氢原子之间的相互“干扰”(表现为 $J \neq 0$ ),远远弱于它们之间化学位移的差距( $\Delta\nu \gg J$ ),因而可以直接由图谱读出 $\nu$ 及 $J$ 。但在“干扰较强”(即 $\Delta\nu$ 与 $J$ 属于相同的数量级或比较接近)的系统里,图谱解析即有一定的难度,有时由于峰的重叠或过于复杂而不能进行常规计算。一些专著中所描述的解析方法,数学公式往往比较复杂,足以使不少的化学工作者望而生畏。因此,本书提供的解析程序力求浅而易懂,并用实例加以说明,应能为一般的化学工作者所掌握。虽有一些关于公式的推导原理,但读者也可以跳过这些段落,而直接利用最后导出的公式。初学者若有困难,也可以暂时不管这些章节,而先应用第四章以后的数据与说明。

对于复杂共振谱的数学解析,已有比较成熟的电子计算机运算程序。但一般的化学工作者日常所碰到的问题,由于条件的限制,不可能(往往也无此必要)求助于计算机。因此对于这个强有力的运算技术,本书将不再涉及。现须强调指出,若有可能由别人协助进行电子计算机的运算,则自己必须事先对常规的计算方法有所了解,才能避免盲目性,防止可能出现的差错(例如,计算机往往不能判断数据的可靠程度,因而也会得出错误的答案),并尽量提供一些减少运算量的办法(如§3-6及§3-11所述者)。

本书的侧重点在于图谱解析,即如何将共振谱所能提供的数

据加以充分的利用。因此书中没有涉及共振仪的细节,仅扼要地谈到一些与共振谱有关的操作问题。在解析共振谱时,并不要求对于核磁共振的原理有深刻的理解,因此只在第一章中略加介绍;这种简略的介绍,对于初学者可能有一些困难,但也不要求全部弄懂,浏览一下就可以了。

除图谱解析外,还讨论了化学结构对于有机分子中氢原子的化学位移及偶合常数的影响。书末的“附录”中,还列入了一些化学位移的数据。由于篇幅的关系,本书所收载的数据很有限,在日常工作中,应同时参看下列[4, 5]等文献。

根据国际化学协会的建议,本书将用 $\delta$ 值(不用 $\tau$ )表示化学位移,以标准峰为零,向左为正值(详见§1-3)。

## 主要参考书

除了一些近期杂志外,本书有关化学位移与偶合常数等方面数据的论述主要来自下列三本书:

- [1] Bovey, NMR Spectroscopy, Academic Press, 1969.
  - [2] Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer-Verlag, 1965.
  - [3] Jackman & Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd Edition, Pergamon Press, 1969.
- 读者若欲进一步查阅有关资料,可参阅以下各书,其中[7]的共振谱可供练习解析图谱之用。
- [4] Szymanski & Yelin, NMR Band Handbook, Plenum, 1968, 按取代基类型排列,约1200种化合物的4800个化学位移(包括文献[7]的数据)。
  - [5] Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds, Vol. 1, Interscience, 1967, 按分子式排列,四千多种化合物的数据,截至1962年。
  - [6] Formula Index to NMR Literature Data, Vol. 1, 2, Plenum, 1966.
  - [7] NMR Spectra Catalog, Vol. 1, 2, Varian Associates, 1963.
  - [8] Hershenson, NMR & ESR Spectra Index, Academic Press, 1965.
  - [9] Yamauchi, Spectral Data of Natural Products, Vol. 1, 2, Elsevier, 1970. 收集至1965,附有1966—1968的杂志索引。包括紫外,红外,核磁,质谱,旋光谱,圆二色谱等(图或数据)。
  - [10] Yoshioka, Mabry, Timmermann, Sesquiterpene Lactones, Hirokawa Publishing Co., Tokyo, 1972, 约有300个倍半萜的核磁谱。
  - [11] Sadtler Standard NMR Spectra, Sadtler Research Lab. 活页共振谱集,

## 1-1 原子核的自旋

核磁共振谱实际上是“光谱”的一种。它所应用的电磁波,频率为兆周 (Mc) 或兆赫 (MHz) 数量级,属于无线电波的范畴,因而将简称为射频 (radio frequency)。以下将简略介绍核磁共振的原理。

有一些原子核有自旋现象,因而具有一定的角动量。由于原子核是带电的粒子,自旋时亦将产生磁矩。角动量与磁矩都是矢量,其方向是平行的。

实验证明,电荷数(即原子序数)与质量数均为双数的核,如  $C^{12}$ ,  $O^{16}$  等,没有自旋现象,也就是说,其自旋量子数等于零。自旋量子数(或简称自旋)通常以  $I$  表示。

原子核质量数为双数时(如  $H^2$ ,  $N^{14}$  等),其自旋  $I$  为整数(1, 2,  $\dots$  等),上述自旋等于零的原子核,实际上是一些特例(零也是整数)。当质量数为单数时(如  $H^1$ ,  $C^{13}$ ,  $O^{17}$  等),其自旋  $I$  为“半整数”(1/2, 3/2, 5/2,  $\dots$  等)。

若将原子核置于磁场之中,则核磁可有不同的排列,共有  $2I + 1$  个取向,如图 1-1 所示,其中以  $I=2$  为例,有五个取向。各个取向可由一个磁量子数( $m$ )表示,即  $m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ 。图 1-1 所示之例为  $m=2, 1, 0, -1, -2$ 。核由自旋所产生的角动量,不能任意地等于任何数值。它的大小由自旋量子数所决定。根据量子力学理论,原子核的总角动量( $p$ )为

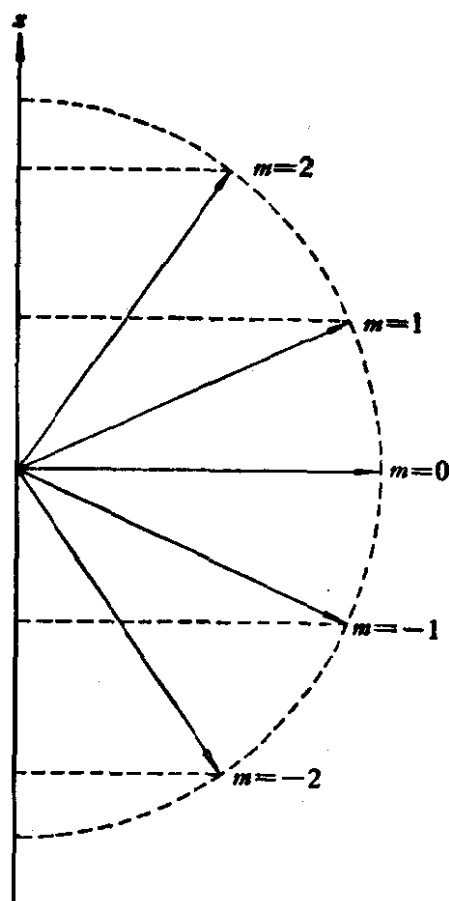


图 1-1 核磁的取向(以  $I=2$  为例)

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (1)$$

由图 1-1 看出,由于核磁的取向与观测方向( $z$  轴)不一致,它在  $z$  轴上的投影(分量)可有不同的数值. 角动量在  $z$  轴的分量,等于  $\frac{h}{2\pi} m$ , 因而图 1-1 之例即为  $\frac{h}{2\pi} (2), \frac{h}{2\pi} (1), \frac{h}{2\pi} (0), \frac{h}{2\pi} (-1), \frac{h}{2\pi} (-2)$  等五个数值. 可以看出,相邻取向的分量之差为  $\frac{h}{2\pi}$ . 不论  $I$  为何值,均如此. 在实验方面,一般可由谱线的分裂推测出取向的总数(等于  $2I+1$ ), 由之即可算出该原子核的  $I$  值. 自旋( $I$ )等于零的核不产生共振谱.

若设  $H^1$  的核(即质子)为一个转动的球体,其质量为  $M$ , 电荷为  $e$ , 则其总磁矩可由经典的电磁学求出为

$$pe/2cM$$

其中  $c$  为光速. 由式 (1) 的角动量 ( $p$ ) 可得出其总磁矩应为

$$\frac{eh}{4\pi cM} \sqrt{I(I+1)}$$

但上述计算与实际颇有出入,质子的总磁矩实测值为此值的 5.5851 倍. 现设

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi cM} = 5.05038 \times 10^{-24} \text{ 尔格/高斯} \quad (2)$$

式 (2) 所得的  $\beta_N$  被称为核磁子, 仅被作为核磁矩的单位(见表 1-1), 而一个核的磁矩究竟是  $\beta_N$  的几倍, 须由实验观测来确定. 设某一核的总磁矩为  $\mu_a$ , 其最大  $z$  轴分量为  $\mu$  (二者皆以  $\beta_N$  为单位,  $\beta_N$  被省去不写), 则由上面所谈分量与总量的关系可得

$$\mu_a = \frac{\mu}{I} \sqrt{I(I+1)} \quad (3)$$

现仍以图 1-1 为例, 可看出总磁矩在  $z$  轴的分量有五个数值 ( $\mu \frac{m}{I}$ ):  $\mu, \mu/2, 0, -\mu/2, -\mu$ , 其中  $\beta_N$  亦被省去未写. 相邻两个分量之差为  $\frac{\mu}{I} = \frac{\mu}{2}$  (此处  $I=2$ ), 它是实验观测可以得出

表 1-1 一些核的常数

| 元素               | 丰 度 <sup>a)</sup><br>(%) | 自旋数<br>( $I$ ) | 磁矩 ( $\mu$ )<br>(核磁子单位) | 迴旋频率<br>(兆周)<br>(磁 场 为<br>1 万高斯) | 相对敏感度 <sup>b)</sup> | 四极矩 ( $Q$ )<br>( $e \times 10^{-24}$<br>厘米 <sup>2</sup> ) |
|------------------|--------------------------|----------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------|
| H <sup>1</sup>   | 99.9844                  | 1/2            | 2.79270                 | 42.577                           | 1.000               | 0.00277                                                   |
| H <sup>2</sup>   | 0.0156                   | 1              | 0.85738                 | 6.536                            | 0.00964             |                                                           |
| H <sup>3</sup>   | 0.0                      | 1/2            | 2.9788                  | 45.414                           | 1.21                |                                                           |
| B <sup>10</sup>  | 18.83                    | 3              | 1.8006                  | 4.575                            | 0.0199              |                                                           |
| B <sup>11</sup>  | 81.17                    | 3/2            | 2.6880                  | 13.660                           | 0.165               |                                                           |
| C <sup>12</sup>  | 98.931                   | 0              |                         |                                  |                     | 0.02                                                      |
| C <sup>13</sup>  | 1.069                    | 1/2            | 0.70216                 | 10.705                           | 0.0159              |                                                           |
| N <sup>14</sup>  | 99.620                   | 1              | 0.40357                 | 3.076                            | 0.00101             |                                                           |
| N <sup>15</sup>  | 0.380                    | 1/2            | -0.28304                | 4.315                            | 0.00104             |                                                           |
| O <sup>16</sup>  | 99.761                   | 0              |                         |                                  |                     |                                                           |
| O <sup>17</sup>  | 0.039                    | 5/2            | -1.8930                 | 5.772                            | 0.0291              | -0.004                                                    |
| O <sup>18</sup>  | 0.200                    | 0              |                         |                                  |                     |                                                           |
| F <sup>19</sup>  | 100                      | 1/2            | 2.6273                  | 40.055                           | 0.834               |                                                           |
| Si <sup>28</sup> | 92.28                    | 0              |                         |                                  |                     |                                                           |
| Si <sup>29</sup> | 4.67                     | 1/2            | -0.5577                 | 8.460                            | 0.0785              |                                                           |
| Si <sup>30</sup> | 3.05                     | 0              |                         |                                  |                     | -0.064                                                    |
| P <sup>31</sup>  | 100                      | 1/2            | 1.1305                  | 17.235                           | 0.064               |                                                           |
| S <sup>32</sup>  | 95.06                    | 0              |                         |                                  |                     |                                                           |
| S <sup>33</sup>  | 0.74                     | 3/2            | 0.64274                 | 3.266                            | 0.00226             |                                                           |
| Cl <sup>35</sup> | 75.4                     | 3/2            | 0.82089                 | 4.172                            | 0.00471             |                                                           |
| Cl <sup>37</sup> | 24.6                     | 3/2            | 0.68329                 | 3.472                            | 0.00272             | -0.0621                                                   |
| Br <sup>79</sup> | 50.57                    | 3/2            | 2.0990                  | 10.667                           | 0.0786              |                                                           |
| Br <sup>81</sup> | 49.43                    | 3/2            | 2.2626                  | 11.498                           | 0.0984              |                                                           |
| I <sup>127</sup> | 100                      | 5/2            | 2.7939                  | 8.519                            | 0.0935              |                                                           |

a) 丰度即某一同位素在该元素中的天然含量(未经人工浓缩或稀释)。

b) 相同磁场下,相同数量的核。

的数值。当该核的自旋量子数  $I$  可由其它实验数据求出时,即可计算出  $\mu$  值。一般把最大  $z$  轴分量  $\mu$  叫做原子核的磁矩,由式(3)可看出,它实际并非核的总磁矩 ( $\mu_a$ )。

如前所述, H<sup>1</sup> (质子)的磁矩 ( $\mu$ ) 等于 +2.79270 (表 1-1, 以  $\beta_N$  为单位), 可见与粗略计算相差是大的。又例如, 中子的自旋为

1/2, 其磁矩为  $-3.826$ , 它虽然是不带电荷的粒子, 但其行为却好象是带了负电. 负值表明磁矩与角动量的方向相反. 从表 1-1 还可看出,  $N^{15}$ ,  $O^{17}$ ,  $Si^{29}$  等也存在着相仿的情况.

由于质子的质量 ( $M$ ) 是电子质量的二千倍左右, 因此电子的磁矩为核磁矩的千倍数量级 [参看式 (2)].

自旋 ( $I$ ) 等于 1/2 的核, 可以看作电荷均匀分布于球面的旋转球体. 当  $I$  大于 1/2 时 (如  $H^2$ ,  $B^{10}$ ,  $B^{11}$ ,  $N^{14}$  等), 其电荷分配情况即不均匀, 可视为椭圆体的分布, 这种不均匀的情况可用数学上的所谓四极矩 ( $Q$ ) 来描述. 从表 1-1 可看出, 有的电荷分布犹如长椭圆体, 两极较密, 赤道较疏,  $Q$  值为正; 有的分布犹如扁椭圆体,  $Q$  值为负. 有四极矩的原子核 (如  $N^{14}$ ) 会引起复杂的情况, 以后将再谈及.

在解决有机分子的结构问题时, 氢核 ( $H^1$ ) 方面的研究最多. 从表 1-1 可看出它在相同的磁场下, 敏感度最大, 因而易于观测到满意的信号;  $C^{13}$  及  $O^{17}$  虽有自旋, 但其天然含量太低, 一般情况下不会影响氢的共振谱 (所引起的氢峰都埋在扫描噪音里面, 参看图 1-14). 这一点是非常有利的, 否则  $H^1$  的共振谱将异常复杂, 不易辨认了.

由于  $H^1$  的共振谱在药物分析鉴定方面的用途最广泛, 本书将仅涉及氢核. 氢核的核磁共振 (nuclear magnetic resonance, 简称 NMR) 亦可称为质子磁共振 (proton magnetic resonance, 简称 PMR). 本书所谈原理及图谱解析, 有一些也还可以用于其他  $I = 1/2$  的核 (如  $C^{13}$ ,  $F^{19}$ ,  $P^{31}$  等).

自旋 ( $I$ ) 等于 1/2 的核, 若置于磁场之中, 可以有两个取向 ( $2I + 1 = 2$ ), 两个磁量子数分别等于  $+1/2$  及  $-1/2$ . 由于核磁的轴 (即自旋轴) 与外加磁场方向 ( $H_0$ ) 成一定的角度 (如图 1-2), 自旋的核受到一定的扭力. 扭力与自旋轴垂直方向的分量, 有使这个角度减小的趋势. 但实际上夹角并不减小, 而是自旋轴围绕磁场方向发生回旋. 回旋轴与磁场方向一致, 如图 1-2 所示.

回旋现象可用儿童玩具陀螺作一比喻, 陀螺的旋转可比作核的自旋。陀螺在旋转时, 其自旋轴虽有所倾斜, 但在地心引力下并不改变其倾斜度, 而呈回旋现象, 有如核磁在磁场作用下的回旋。回旋频率( $\nu$ )与外加磁场成正比:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H = \frac{\gamma}{2\pi} H_0(1 - \sigma) \quad (4)$$

上式中  $H_0$  为外加磁场, 但由于核外电子的运动产生了对抗的磁场, 使核的实受磁场 ( $H$ ) 变小, 即所谓屏蔽现象, 一般以屏蔽常数  $\sigma$  来表示屏蔽作用的大小。式 (4) 中的

$\gamma$  为

$$\gamma = \frac{2\pi\mu\beta_N}{hI} = \frac{\mu(\beta_N)}{I(h/2\pi)} \quad (5)$$

从式 (5) 看出  $\gamma$  等于核磁矩 ( $\mu\beta_N$ ) 与其自旋角动量 ( $\frac{h}{2\pi} I$ ) 之比, 因而被称为磁旋比 (magnetogyric ratio)。在有的资料中亦称为旋磁比 (gyromagnetic ratio), 但前者较为合理。

核的两个取向能量不同, 代表两个能级。能级间的能量差别  $\Delta E$ , 恰等于  $h\nu = \frac{\gamma h}{2\pi} H$ 。若想使核磁发生跃迁, 由一个取向变成另一取向, 则须有能量等于  $\Delta E$  的电磁波, 其频率  $\nu$  恰等于核磁回旋的频率。因此, 照射频率与外加磁场强度成正比。由表 1-1 可看出, 在一万高斯的磁场下, 氢 ( $H^1$ ) 核须用 42.6 兆周, 而氟则需 40 兆周, 因此, 某一射频只能观测某一种核, 不存在掺杂的问题。同位素亦然 (如  $H^2$  仅为 6.54 兆周;  $H^2$  即氘, 以后将以  $D$  表示)。

## 1-2 弛豫历程 (relaxation mechanisms)

前面曾提到, 氢核的核磁 ( $I = 1/2$ ) 在磁场作用下能级被分

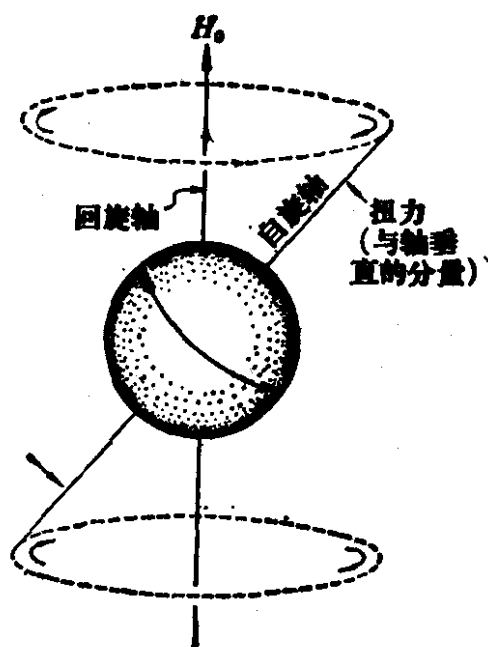


图 1-2 原子核的自旋

裂为二。由于二者之间能量相差很小,较低能级的核总数仅占极微的优势。若外加磁场强度为 14092 高斯(相当于 60 兆周的射频),温度为  $27^{\circ}$  ( $300^{\circ}\text{K}$ ),则两个能级氢核数目之比为

$$e^{\Delta E/kT} = e^{\gamma \hbar H/2\pi kT} = 1.0000099$$

在每一百万个氢核中,低能级的氢核数仅比高能级多十个左右。在照射频率的作用下,有些核可以发生跃迁。对于每一个核来说,由下而上及由上而下的跃迁几率是一样的,但低能级核数较多,因而总的说来,仍产生净的吸收现象。但二能级的核总数相差不大,若高能级的核没有其他途径回到低能级,就会很快达到饱和,不再有净的吸收,而无法得出吸收谱。在兆周频率的范围内,由高能级回到低能级的自发辐射的几率接近于零,但尚有非辐射的一些途径,被称为弛豫过程。

但须指出,在描记图谱时仍不可用太强的照射信号,虽有弛豫过程的存在,仍能造成饱和状态,在极端的情况下可以使信号消失(图 1-3)。

弛豫过程可以分为两类。其一为纵向(longitudinal)弛豫,又被称为自旋-晶格(spin-lattice)弛豫。弛豫的结果,一些核由高能级回到低能级,其能量被转移至周围的分子(固体的晶格,液体则为周围的同类分子或溶剂分子)而转变成热运动。核的两种取向之一与磁场方向相同,另一与之相反,弛豫的结果是反向的(高能级)数目有所降低。就全体的核磁而言,总的能量下降了,因而称为纵向弛豫。一个体系通过纵向弛豫过程而达到平衡状态,需要一定的时间,其半衰期以  $T_1$  表示。 $T_1$  越小即表示纵向弛豫过程的效率越高。

原子核外围有电子包围着,所以核磁能量的转移不能和分子一样,由热运动的碰撞来达到目的。周围的分子运动产生瞬息万变的小磁场,这些变化可以解析为许许多多不同频率的交替磁场之和。若其中之一的频率与某一核的回旋频率恰巧一致,即有可能发生能量的转移而产生弛豫。固体分子的热运动很受限制,因而不能有效地产生纵向弛豫, $T_1$  值即很大,有时可达几小时。液

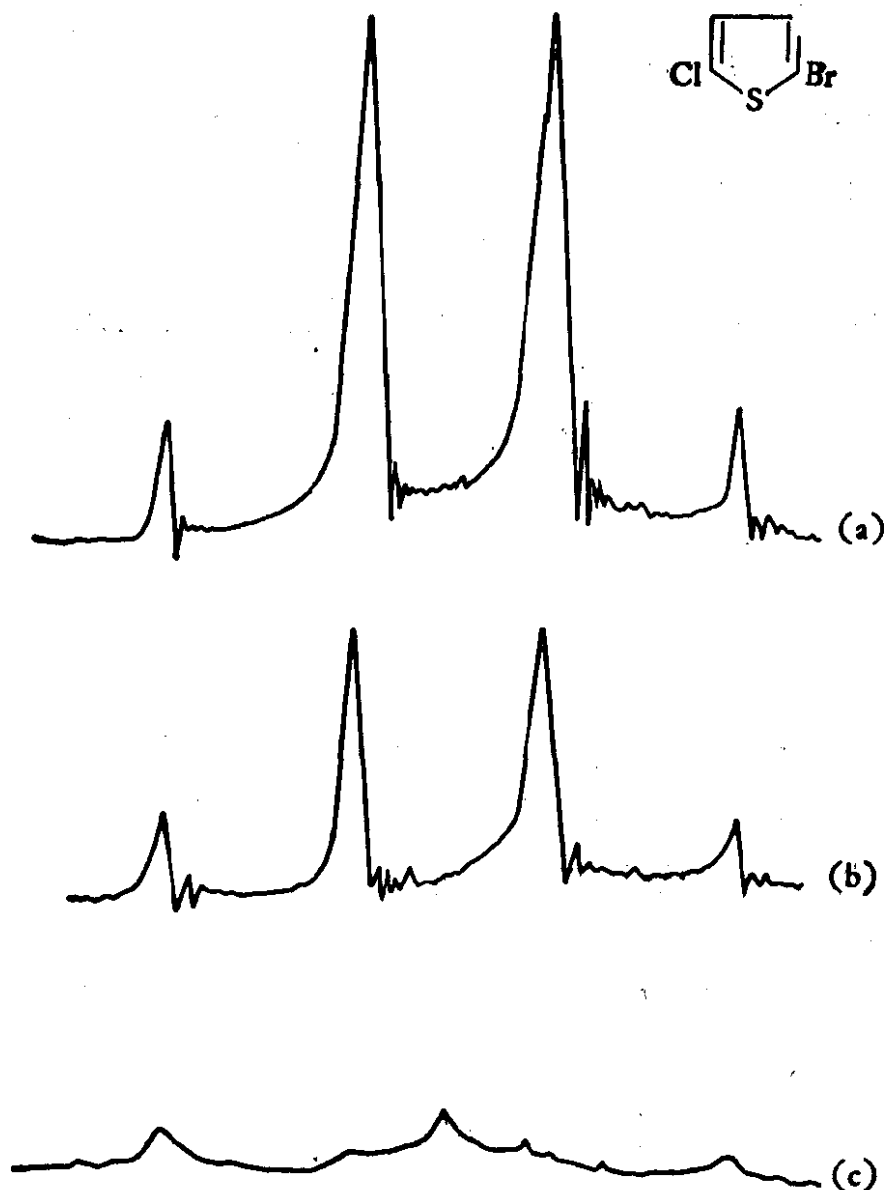


图 1-3 吸收信号与照射强度的关系(饱和现象), 30 兆周

(a) 低的照射强度

(b) 照射强度增加 3.4 倍, 于描记时相应地降低谱线放大倍数

(c) 照射强度再增加 3.4 倍(此时中点出现吸收峰, 应为双核跃迁所致)

体及气体则  $T_1$  仅为一秒左右(或更小)。

另一个为横向 (transverse) 弛豫。通过它, 一个核的能量被转移至另一核, 各种取向的核总数均未曾改变, 核磁的总能量亦未改变, 因而被称为横向, 又被称为自旋-自旋 (spin-spin) 弛豫, 其半衰期以  $T_2$  表示。一般的气体及液体样品,  $T_2$  为一秒左右。固体样品中各核的相互位置比较固定, 有利于核磁间能量的转移, 所以