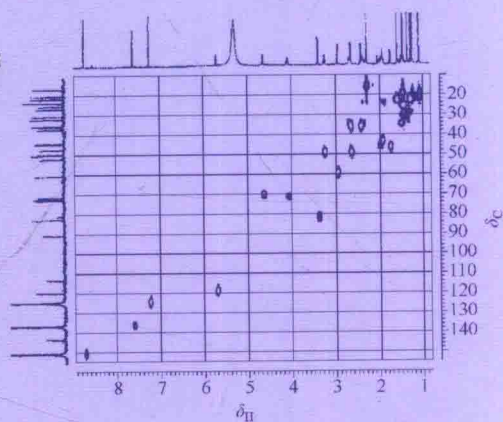
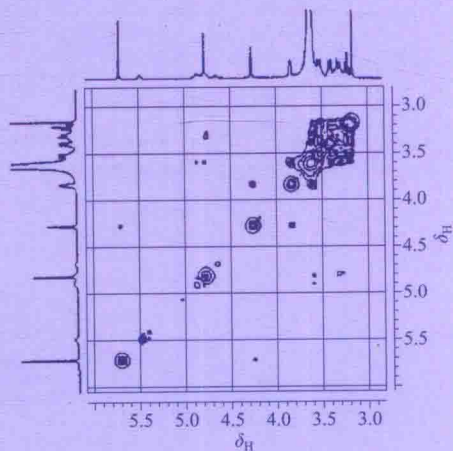


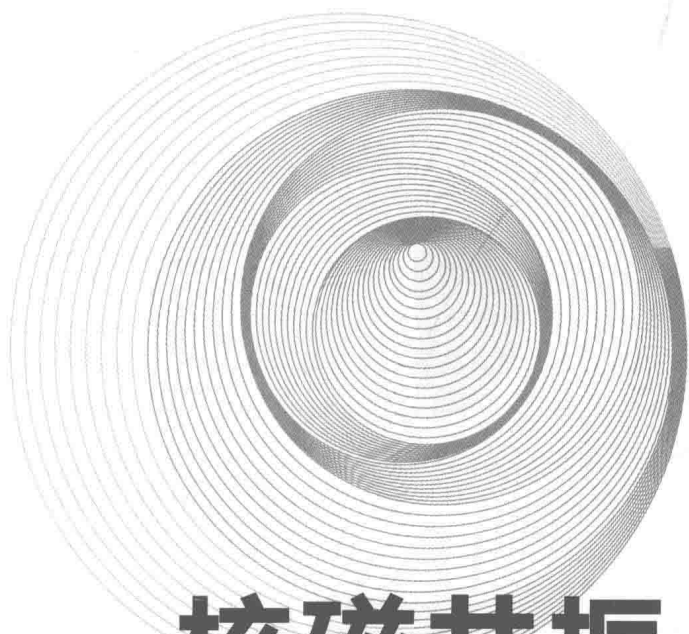
Two-Dimensional
NMR Spectroscopy

核磁共振 二维谱

赵天增 秦海林 张海艳 屈凌波 编著



化学工业出版社



Two-Dimensional
NMR Spectroscopy

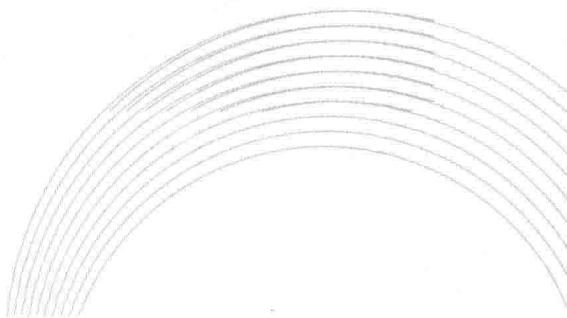
核磁共振 二维谱

赵天增 秦海林 张海艳 屈凌波 编著



化学工业出版社

· 北京 ·



本书对核磁共振二维谱基础知识进行了较系统论述,对许多核磁共振二维脉冲序列的原理用磁化强度矢量模型作了简单的解释和说明,重点是各种核磁共振二维谱的解析和应用。本书分两部分,第一部分为核磁共振二维谱基础,第二部分为核磁共振二维谱应用举例。第二部分共收集整理了100个具体的例子,逐一讲解分析思路及至最终的结构确定,其中,合成有机化合物例子30个,包括各种特色化合物、结构异构体、顺反异构体、构象异构体等;天然有机化合物例子70个,包括萜类、各种含氧化合物、化物碱等。

图书在版编目(CIP)数据

核磁共振二维谱 / 赵天增等编著. —北京:
化学工业出版社, 2017.9

ISBN 978-7-122-30387-5

I. ①核… II. ①赵… III. ①核磁共振谱法
IV. ①O657.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第188712号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 边涛

装帧设计: 王晓宇

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)

印装: 三河市航远印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张29 字数552千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-645196860) 售后服务: 010-64519661

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: 148.00元

版权所有 违者必究

序

PREFACE

继《核磁共振氢谱》(北京大学出版社, 1983)、《核磁共振碳谱》(河南科学技术出版社, 1993)二书之后, 赵天增教授和他的学生们又编著了这本《核磁共振二维谱》。三书可视为兄弟姐妹篇。

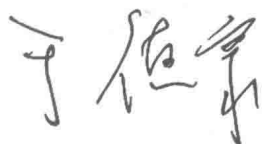
核磁共振图谱在合成有机化合物和天然有机化合物等方面的分子结构研究中具有独特优势, 它可以提供分子结构的取代基团、平面结构、立体结构(特别是构型、构象等细节问题)、动态结构(如互变异构体、构象异构体等平衡转变)等大量信息, 显示出巨大威力。核磁共振二维谱的出现及其应用是20世纪七八十年代在核磁共振技术领域取得的突出成就。随着核磁共振二维谱的发展, 许多核磁共振一维谱不能解决的问题(如归属不全、归属错误等), 核磁共振二维谱能够很好地解决。

四十多年来, 特别是最近二十多年来, 核磁共振二维谱得到了蓬勃发展。迄今为止, 虽然有关核磁共振二维谱的论著已有不少, 但是对于从事有机化学、天然产物化学、药物化学等学科科学研究的科学技术工作者来说, 能够利用核磁共振二维谱真正解决自己的实际问题恐怕难度太大。如何正确、熟练、灵活运用核磁共振二维谱技术, 全面、正确、准确地解析和归属好有机化合物的核磁共振数据是广大读者迫切需要解决的大问题。本书对核磁共振二维谱基本原理和知识进行了较系统的介绍和论述, 第一部分列举例子21个, 第二部分列举例子100个, 读者不仅可以从中学到解析、归属核磁共振数据以及鉴定、测定化合物结构的思路和方法, 同时有大量数据可供参考, 对读者通过大量实践提高自己解决实际工作的能力具有重要意义, 这是本书的重要特点。

《核磁共振二维谱》根据读者实际需求, 结合作者大量工作实践而编著, 内容全面、丰富、实用, 可读性强, 数据可靠, 是一本具较高水平的核磁共振波谱学专著, 它的出版无疑对普及和推动我国核磁共振波谱学研究和应用发挥重要的作用。

中国工程院院士
中国医学科学院药物研究所研究员

中国科学院院士
中国科学院昆明植物研究所研究员



2017年10月

前言

FOREWORD

1971年, Jeener 提出了二维傅里叶变换核磁共振 (two dimensional-FTNMR, 2D-FTNMR) 测定新方法。当时这种新方法的重要性并未被理解, 直到 1974 年才由 Ernst 等首次完成了二维傅里叶变换核磁共振实验, 并于 1976 年将二维傅里叶变换核磁共振理论公式化发表。此后, 在 Ernst 研究小组和 Freeman 研究小组不断努力下, 研究并发展了多种新的二维傅里叶变换核磁共振测定方法。Ernst 教授的大量且卓有成效的研究, 对推动二维核磁共振的发展起了重要的作用, 再加上他对脉冲傅里叶变换核磁共振的贡献, Ernst 教授荣获了 1991 年诺贝尔化学奖。

由二维傅里叶变换核磁共振技术测定的图谱叫核磁共振二维谱 (two dimensional NMR spectra)。核磁共振二维谱可以看成是核磁共振一维谱的自然推广, 它继承了一维谱的一些优点, 更克服了一维谱的某些不足。由于核磁共振二维谱将化学位移、偶合常数等核磁共振数据在二维平面上展开, 使本来在一维谱上重叠在一个频率坐标轴上的信号分散到两个独立的频率轴构成的二维平面上, 既有利于图谱解析, 更有利于检测出自旋核之间的各种相互作用, 从而提供了众多的化学结构信息。引入一个新的维数必然会大大增加创造新实验的可能性, 核磁共振二维谱现在已经发展成为核磁共振波谱的一个重要分支, 它已广泛地应用到物理、化学、生物等学科的研究中, 核磁共振二维谱的出现开创了核磁共振波谱学的新时期。

核磁共振二维谱的发展实际上是各种二维多脉冲实验技术的发展。四十多年来, 许多核磁共振二维脉冲序列已相当成熟。继《核磁共振氢谱》(北京大学出版社, 1983) 和《核磁共振碳谱》(河南科学技术出版社, 1993) 出版以来, 作者曾先后在《天然药物化学研究》第 3 章 (中国协和医科大学出版社, 2006) 和《天然产物研究方法和技术》第 2 章 (化学工业出版社, 2009) 对核磁共振二维谱作了介绍, 由于篇幅所限, 不可能全面系统进行阐述 (特别是实践例子的解析和应用)。本书对核磁共振二维谱基础知识进行了较系统论述, 重点介绍常用的核磁共振二维脉冲序列及其得到的核磁共振二维谱。为了使读者在解析核磁共振二维谱时便于理解, 本书对许多核磁共振二维脉冲序列的原理用磁化强度矢量模型作了简单的解释和说明, 但着重点仍是各种核磁共振二维谱的解析和应用。

本书的读者对象重点是具有一定核磁共振基本知识的从事有机化学、天然产

物化学、药物化学等学科研究的科学技术工作者。核磁共振图谱在鉴定、测定有机化合物分子结构（特别是结构复杂的天然产物）方面具有独特的优势，它可以提供分子结构的取代基团、平面结构、立体结构、动态结构等大量信息，但是，如何认识并得到这些信息，必须对核磁共振图谱有深入的了解。能熟练解析核磁共振图谱让核磁共振技术在科学研究中发挥更大的作用，是本书的主要目的。

本书分为两部分，第一部分介绍核磁共振二维谱基础，第二部分为核磁共振二维谱应用举例。

本书在编著过程中承蒙河南省科学院领导的大力支持，本研究室的王志尧、马艳妮、陈玲、陈欣等同志帮助打印手稿。特致谢意。

由于作者水平有限，错误和不当处，请读者批评指正。

赵天增

河南省科学院天然产物重点实验室

2017年11月

第一部分 核磁共振二维谱基础

第 1 章 核磁共振二维谱的基本原理	2
1.1 核磁共振二维谱的定义	2
1.2 核磁共振二维谱的数学表达式	2
1.3 核磁共振二维谱有关的一些基本概念	3
1.3.1 自旋回波	3
1.3.2 极化和极化转移	6
1.3.3 相干和相干转移	8
1.3.4 自旋锁定	8
1.3.5 等频混合	9
1.3.6 多量子跃迁	10
1.4 核磁共振二维谱的实验时间分段	11
1.4.1 预备期	11
1.4.2 发展期	11
1.4.3 混合期	12
1.4.4 检测期	12
1.5 核磁共振二维谱的基本类型	13
1.5.1 二维分解谱	13
1.5.2 二维相关谱	13
1.6 核磁共振二维谱的图形	14
1.6.1 核磁共振二维谱的图形表示	14
1.6.2 核磁共振二维谱的共振峰类型	15
第 2 章 二维分解谱	17
2.1 同核二维 H-H J 分解谱	17
2.1.1 同核二维 H-H J 分解谱的脉冲序列分析	17
2.1.2 同核二维 H-H J 分解谱的特点	18
例 1-1 D-蔗糖的二维 H-H J 分解谱	18

2.2	异核二维 C-H J 分解谱	20
2.2.1	异核二维 C-H J 分解谱的脉冲序列分析	20
2.2.2	异核二维 C-H J 分解谱的特点	21
	例 1-2 D-蔗糖的二维 C-H J 分解谱	21
第 3 章	二维化学位移相关谱	23
3.1	氢-氢相关谱	23
	例 1-3 feshurin 中 7-羟基香豆素结构单元的氢-氢相关谱	24
	例 1-4 槲皮素-3-O-吡喃鼠李糖基呋喃阿拉伯糖苷的 H-H COSY 谱	25
3.2	COSY-45 (β -COSY)	27
	例 1-5 蔗糖的 COSY-45	27
3.3	远程氢-氢相关谱	28
	例 1-6 tricyclodecane 的氢-氢相关谱及其远程氢-氢相关谱	28
3.4	氢-氢总相关谱	30
	例 1-7 linum cerebroside 的氢-氢总相关谱	31
	例 1-8 齐墩果酸型三萜六糖皂苷的氢-氢相关谱和氢-氢总相关谱	32
3.5	碳-氢相关谱	33
	例 1-9 8-乙酰山梔苷甲酯的碳-氢相关谱	37
3.6	远程碳-氢相关谱	38
	例 1-10 balanophonin 的 COLOC	39
第 4 章	二维 NOE 谱和二维化学交换谱	42
4.1	核 Overhauser 效应和交叉弛豫	42
4.2	同核二维 NOE 谱和二维化学交换谱的脉冲序列	45
4.3	同核二维 NOE 谱和二维化学交换谱举例	47
	例 1-11 feshurin 的二维 NOE 谱	47
	例 1-12 tamarixetin-3-O- α -L-ribose 的二维化学交换谱	48
4.4	异核二维 NOE 谱	50
	例 1-13 α -山道年的异核二维 NOE 谱	50
第 5 章	二维多量子跃迁谱及其他	52
5.1	多量子跃迁产生	52
5.2	双量子相干相关谱	53
	例 1-14 士的宁的双量子相干相关谱	54
5.3	双量子滤波相关谱	55
	例 1-15 20(R)-人参皂苷-Rg3 的双量子滤波相关谱	56
5.4	^1H 检测的异核多量子相干相关谱	57

5.4.1	HMQC	57
例 1-16	ravidin B 的 HMQC	59
例 1-17	雪胆素 C 的 HMQC	60
5.4.2	HSQC	62
例 1-18	feshurin 的 HSQC	64
5.5	¹ H 检测的异核多键相关谱	65
例 1-19	ravidin B 的 HMBC	66
例 1-20	雪胆素 C 的 HMBC	66
5.6	HMQC-TOCSY	67
例 1-21	大叶吊兰苷 A 的 HMQC-TOCSY	68

第 二 部分 核磁共振二维谱应用举例

例 2-1	恩替卡韦钠的 NMR 数据解析	73
例 2-2	替尼泊昔的 NMR 数据解析	75
例 2-3	1 个萘酚萘磺酸酯的 NMR 数据解析	79
例 2-4	1 个六氢喹啉衍生物的 NMR 数据解析	81
例 2-5	1 个二苯乙烯衍生物的 NMR 数据解析	84
例 2-6	1 个含芳基噻唑的糖基胍的 NMR 数据解析	87
例 2-7	1 个笼状 β -碳苷酮衍生物的 NMR 数据解析及结构确证	89
例 2-8	1 个含 C ₁₀ 高碳糖片段衍生物的 NMR 数据解析	91
例 2-9	苦皮藤水解产物中 2 个 β -二氢沉香呋喃倍半萜多醇的 NMR 数据解析	94
例 2-10	1 个双香豆蔻衍生物的 NMR 数据解析及结构确证	98
例 2-11	2 个缩水蔗糖衍生物的 NMR 数据解析及结构确证	100
例 2-12	2 个对氯苯氧基氯苯乙酮异构体的 NMR 数据解析	102
例 2-13	马来酸罗格列酮的 NMR 数据解析	105
例 2-14	免疫抑制剂 FTY720 的 NMR 数据解析	107
例 2-15	硫酸头孢匹罗的 NMR 数据解析	109
例 2-16	1 个雄甾烷衍生物的 NMR 数据解析	112
例 2-17	比卡鲁胺的 NMR 数据解析	116
例 2-18	1 个三环螺环化合物的 NMR 数据解析	119
例 2-19	四氢小檗碱衍生物氟代四氢小檗碱的 NMR 数据解析	121
例 2-20	地塞米松棕榈酸酯的 NMR 数据解析	125

例 2-21	单甲酯亚磺酸帕珠沙星盐的 NMR 数据解析	129
例 2-22	盐酸洛美利嗪的 NMR 数据解析	131
例 2-23	盐酸氟西汀的 NMR 数据解析	133
例 2-24	二嗪磷的 NMR 数据解析	135
例 2-25	1 个双苯并[<i>d,g</i>][1,3,2]-二氧磷杂八环的 NMR 数据解析	138
例 2-26	1 个喹啉-4-氨基磷酸酯衍生物的 NMR 数据解析	139
例 2-27	1 个哌啶醇的 NMR 数据解析	142
例 2-28	美托拉宗构象异构体的 NMR 数据解析	144
例 2-29	亚胺培南顺反异构体的 NMR 数据解析	146
例 2-30	三尖杉碱中间体末端炔键的确证	149
例 2-31	文冠果酮 A 的 NMR 数据解析及结构测定	151
例 2-32	除虫菊酯 I 的 NMR 数据解析	154
例 2-33	瓜菊酯 II 的 NMR 数据解析	157
例 2-34	橄榄苦苷的 NMR 数据解析	160
例 2-35	金花忍冬素的结构测定	164
例 2-36	HMQC 和 HMBC 在苯乙醇酯裂环环烯醚萜苷结构测定中的应用	166
例 2-37	马钱素的 NMR 数据解析	168
例 2-38	7 α -莫诺昔和 7 β -莫诺昔的 NMR 数据解析与结构研究	171
例 2-39	山茶萜新苷的 NMR 数据解析及结构测定	177
例 2-40	白芍苷 R ₁ 的 NMR 数据解析及结构测定	181
例 2-41	苦皮素 A 的 NMR 数据解析和结构测定	184
例 2-42	HMBC 在 β -二氢沉香呋喃倍半萜多醇酯结构测定中的应用	189
例 2-43	苦皮种素 II、III 的 NMR 数据解析及结构测定	195
例 2-44	H-H COSY 在西北风毛菊素 NMR 数据解析中的应用	202
例 2-45	没药中 1 个呋喃倍半萜的 NMR 数据解析及结构测定	205
例 2-46	NOESY 在地胆草倍半萜内酯化合物结构鉴定中的应用	208
例 2-47	艾菊素的 NMR 数据解析	211
例 2-48	表二氢羟基马桑毒素的 NMR 数据解析	214
例 2-49	乌药烷型倍半萜内酯 8 β ,9-dihydro-onoseriolide 的 NMR 数据解析	216
例 2-50	jolkinolide A 和 B 的 NMR 数据解析	219
例 2-51	sarcocrassolide B 的 NMR 数据解析及结构测定	223
例 2-52	neodiosbulbin 的 NMR 数据解析及结构测定	228
例 2-53	ravidin A 的 NMR 数据解析及结构测定	233

例 2-54	冬凌草甲素的 NMR 数据解析	238
例 2-55	lasiodonin acetonide 的 NMR 数据解析	242
例 2-56	jianshirubetin A 的 NMR 数据解析	247
例 2-57	7,9-dideacetyltaxayuntin 的 NMR 数据解析	250
例 2-58	14 β -羟基巴卡亭 VI 的 NMR 数据解析	253
例 2-59	罗汉果醇的 NMR 数据解析	258
例 2-60	达玛烷-20(22),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇的 NMR 数据解析	263
例 2-61	熊果酸的 NMR 数据解析	266
例 2-62	齐墩果酸的 NMR 数据解析	271
例 2-63	triptohypol F 的 NMR 数据解析	276
例 2-64	路路通酮 A 的 NMR 数据解析和结构测定	281
例 2-65	21 β -羟基柴胡皂苷 b ₂ 的 NMR 数据解析	287
例 2-66	满树星苷 I 的 NMR 数据解析	294
例 2-67	canaric acid 的 NMR 数据解析	298
例 2-68	川楝素的 NMR 数据解析	303
例 2-69	金丝桃苷的 NMR 数据解析	309
例 2-70	芦丁的 NMR 数据解析	312
例 2-71	篇蓄苷和番石榴苷的 NMR 数据解析	315
例 2-72	山柰苷和川藿苷 A 的 NMR 数据解析	319
例 2-73	淫羊藿苷的 NMR 数据解析	324
例 2-74	朝藿定 C 的 NMR 数据解析	329
例 2-75	3'''-羰基-2''- β -L-奎诺糖基淫羊藿次苷 II 及 3'''-羰基-2''- β -L- 奎诺糖基淫羊藿苷的 NMR 数据解析及结构测定	334
例 2-76	大豆异黄酮苷的 NMR 数据解析	340
例 2-77	葛根素的 NMR 数据解析	343
例 2-78	黄杞苷的 NMR 数据解析	346
例 2-79	儿茶精和表儿茶精的 NMR 数据解析	349
例 2-80	橙皮苷的 NMR 数据解析	353
例 2-81	鱼藤酮的 NMR 数据解析	356
例 2-82	白当归脑的 NMR 数据解析	359
例 2-83	紫花前胡苷的 NMR 数据解析	361
例 2-84	连翘苷的 NMR 数据解析	364
例 2-85	五味子醇乙的 NMR 数据解析	368
例 2-86	淫藿根木脂素的 NMR 数据解析及结构测定	371
例 2-87	连翘酯苷 A 的 NMR 数据解析	376

例 2-88	小叶丁香苷 A 的 NMR 数据解析及结构测定	380
例 2-89	绿原酸的 NMR 数据解析	383
例 2-90	丹酚酸 B 的 NMR 数据解析	387
例 2-91	几个丹参酮的 NMR 数据解析	391
例 2-92	甘西鼠尾新酮 A 的结构测定	396
例 2-93	几个寡糖的 NMR 数据解析	401
例 2-94	苦皮藤生物碱 III 的 NMR 数据解析及结构测定	409
例 2-95	几个百部生物碱的 NMR 数据解析	413
例 2-96	几个吲哚里西丁类生物碱的 NMR 数据解析	419
例 2-97	藜芦胺的 NMR 数据解析	425
例 2-98	苦参碱的 NMR 数据解析	428
例 2-99	秋水仙碱的 NMR 数据解析	431
例 2-100	苦皮素碱 A 和苦皮素碱 B 的 NMR 数据解析及结构测定	434
参考文献	443

PART

01

第一部分 核磁共振二维谱基础

核磁共振波谱的任务：一是研究核磁共振波谱技术；二是研究化合物的核磁共振波谱数据及其规律。

核磁共振一维谱(核磁共振氢谱、核磁共振碳谱等)提出了化学位移、耦合常数、弛豫时间等概念。研究一维谱的任务：一是研究如何得到描述这些概念的数据的波谱技术；二是如何将描述这些概念的数据与化合物的分子结构联系起来。于是人们测定了大量的化学位移、耦合常数、弛豫时间等数据，对这些数据进行了分析、总结，得到了许多规律，利用这些规律将数据和分子结构联系起来。

核磁共振二维谱又提出了相干和相干转移、极化和极化转移2个新概念，引入了H-H COSY、HMQC (HSQC)、HMBC、NOESY 等二维谱技术，利用这些技术可将一维谱峰之间的相关性联系起来，进而明确一维谱峰的归属，即通过二维谱实验证明一维谱峰的归属，这是二维谱的重点内容和目的。因此，本部分重点介绍二维谱引入的2个新概念以及各种二维谱技术，即获得各种二维图谱的脉冲序列及其二维图谱的用途。

第 1 章

核磁共振二维谱的基本原理^[1]

1.1 核磁共振二维谱的定义

平常测定的核磁共振氢谱^[2]、核磁共振碳谱^[3]等图谱均是谱线强度与频率的关系，自变量仅有一个，即频率，因此叫一维谱。当变化一些实验条件，如时间、温度、浓度、pH 等，引入第二个自变量，可以得到一系列谱线强度与频率关系的图谱。例如，翻转恢复法测定 T_1 的谱线簇^[3]。这些图谱从形式上看已不是一维谱，而是具有两个自变量的二维谱。但是，这些图谱不叫核磁共振二维谱，这里所指的核磁共振二维谱是有严格定义的，它的两个自变量只能是频率，而不是别的，即 $S(\omega_1, \omega_2)$ 。因此，对于一个自变量是频率，另一个自变量是时间、温度、浓度、pH 等得到的图谱，只能叫作一维谱的多线记录，而不能叫作核磁共振二维谱。

综上所述，核磁共振二维谱必须有 2 个自变量，2 个自变量必须均是频率，即其函数均是频率域函数 $S(\omega_1, \omega_2)$ ，而不能够是其他。对于 2 个自变量均不是频率，或一个自变量是频率、另一个自变量不是频率时，所得到的图谱均不能称为核磁共振二维谱，当然也不属于核磁共振二维谱的研究范围。

1.2 核磁共振二维谱的数学表达式

核磁共振二维谱由傅里叶变换核磁共振技术得到。二维傅里叶变换核磁共振测定方法是通过不同的多脉冲实验引入 2 个独立的时间变量 (t_1 和 t_2)。经过测定得到 t_1 和 t_2 的初始函数 $S(t_1, t_2)$ ，即 2 个时间域函数经 2 次傅里叶变换得到 $S(\omega_1, \omega_2)$ 。

即

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{\infty} s(t_1, t_2) e^{i\omega_2 t_2} dt_1 dt_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} s(t_1, \omega_2) e^{i\omega_1 t_1} dt_1 \\ &= s(\omega_1, \omega_2) \end{aligned} \quad (1-1)$$

1.3 核磁共振二维谱有关的一些基本概念^[4]

1.3.1 自旋回波

自旋回波的脉冲序列如图 1-1 所示，其磁化强度矢量的变化如图 1-2 所示。其结果为经过两个时间 τ 后，在 $X'Y'$ 平面上旋转角速度不相同的磁化强度矢量重新聚焦，会聚于 $-Y'$ 轴，此种现象称为自旋回波 (spin echo)。自旋回波是二维 J 分解谱和化学位移相关谱的基础。

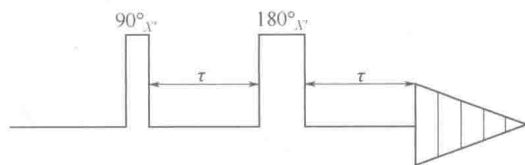


图 1-1 自旋回波的脉冲序列

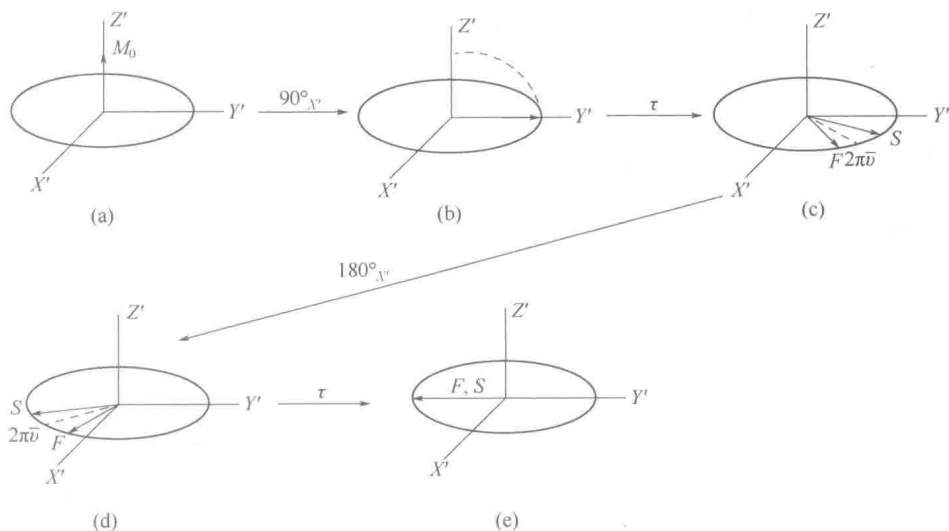


图 1-2 自旋回波脉冲序列中磁化强度矢量的变化

(1) 核磁共振信号的耦合常数 J 调制

① 同核耦合系统

为简化讨论，以 AX 系统为例。图 1-3 为 AX 系统的谱线分裂，图 1-4 为 AX 系统的能级图。设谱线 A_1 和谱线 A_2 分别对应跃迁 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 和 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ ，谱线 A_1 和 A_2 的频率分别为 $\nu_{A_1} = \nu_A + J/2$ 和 $\nu_{A_2} = \nu_A - J/2$ ，在 $X'Y'$ 平面上，谱线 A_1 和 A_2 分别对应的磁化强度矢量为 M_{A_1} 和 M_{A_2} (见图 1-5)。当以图 1-1 自旋回波的脉冲序列作用于同核 AX 系统时，经过第一个 τ 后， M_{A_1} 和 M_{A_2} 相对于 Y' 轴旋转了 $2\pi(\nu_A +$

$J/2)\tau$ 弧度和 $2\pi(\nu_A - J/2)\tau$ 弧度。 180° 脉冲后, M_{A_1} 和 M_{A_2} 相对于 Y' 轴 ($-Y'$ 方向) 的角度分别为 $[\pi - 2\pi(\nu_A + J/2)\tau]$ 弧度和 $[\pi - 2\pi(\nu_A - J/2)\tau]$ 弧度。 180° 脉冲同时改变 A 核和 X 核的自旋态, 即 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\beta\beta \rightarrow \alpha\beta$, $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 变为 $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$, 因此, M_{A_1} 和 M_{A_2} 的旋转角速度互换。经过第二个 τ 后, 在 $X'Y'$ 平面上, M_{A_1} 和 M_{A_2} 相对于 Y' 轴的角度 (弧度) 为:

$$\pi - 2\pi(\nu_A + J/2)\tau + 2\pi(\nu_A - J/2)\tau = \pi - 2\pi J\tau$$

$$\text{和 } \pi - 2\pi(\nu_A - J/2)\tau + 2\pi(\nu_A + J/2)\tau = \pi + 2\pi J\tau$$

以上的变化过程如图 1-5。



图 1-3 AX 系统的谱线分裂

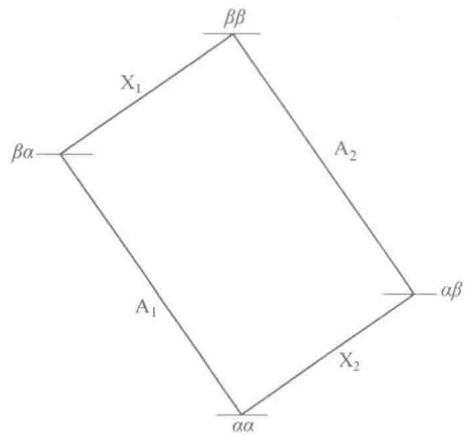


图 1-4 AX 系统能级图

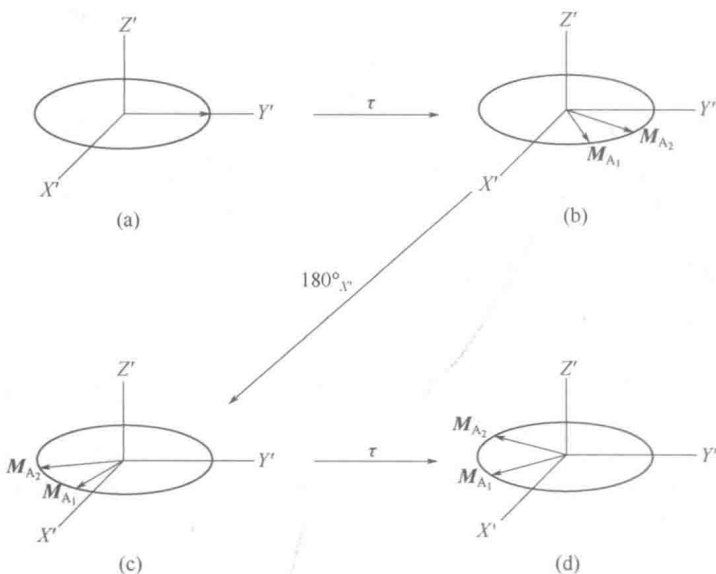


图 1-5 同核偶合系统的信号强度 J 调制

从上面的分析可知, 经过两个 τ 后, 同核 AX 系统的两个横向磁化强度矢量 M_{A_1} 和 M_{A_2} 并不会聚于 $-Y'$ 轴, 而是以 $-Y'$ 轴为对称轴, 构成一个角度 $4\pi J\tau$ 。同时可以看出, 由于 A 的信号强度为其横向磁化强度矢量 M_A 在 Y' 轴上的投影, 因此, 在此条件下, A 的信号强度被 $\cos(2\pi J\tau)$ 所调制 (modulated), 即被偶合常数 J 调制, 而与化学位移 δ 无关。

② 异核偶合系统

仍以 AX 系统为例。设 A 核为观测核, 当以图 1-1 自旋回波的脉冲序列作用于异核 AX 系统时, 经过第一个 τ 后, M_{A_1} 和 M_{A_2} 相对于 Y' 轴分别旋转了 $2\pi(\nu_A + J/2)\tau$ 弧度和 $2\pi(\nu_A - J/2)\tau$ 弧度。 180° 脉冲仅改变 A 核的自旋态, X 核的自旋态则保持不变, 在此条件下, 图 1-4 中的 A_1 跃迁由 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$, A_2 跃迁由 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 变为 $\beta\beta \rightarrow \alpha\beta$, 谱线频率不变, 所以谱线 A_1 和 A_2 分别对应的磁化强度矢量 M_{A_1} 和 M_{A_2} 在 $X'Y'$ 平面上旋转的角速度不变。经过第二个 τ 后, 在 $X'Y'$ 平面上 M_{A_1} 和 M_{A_2} 相对于 Y' 轴的角度 (弧度) 分别为:

$$\begin{aligned} \pi - 2\pi(\nu_A + J/2)\tau + 2\pi(\nu_A + J/2)\tau &= \pi \\ \text{和} \quad \pi - 2\pi(\nu_A - J/2)\tau + 2\pi(\nu_A - J/2)\tau &= \pi \end{aligned}$$

因此, 对于异核偶合系统, 经过第二个 τ 后, M_{A_1} 和 M_{A_2} 在 $X'Y'$ 平面上形成自旋回波, 会聚于 $-Y'$ 轴, 并不被偶合常数 J 调制。

为了使异核偶合系统的观测核 A 核信号受 J 调制, 则需采用图 1-6 所示的脉冲序列作用于异核偶合系统 AX 系统。在此脉冲序列作用下, 180° 脉冲不仅改变了 A 核的自旋态, 也同时改变了 X 核的自旋态。因此, 所得结果与同核偶合系统相同。

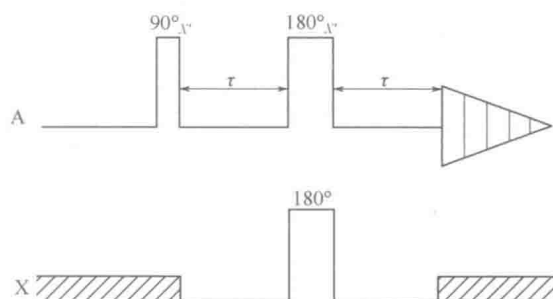


图 1-6 异核偶合系统 J 调制脉冲序列

(2) 核磁共振信号的化学位移 δ 调制

在异核偶合系统中, 如果采用图 1-7 所示的脉冲序列, 则将产生核磁共振信号的化学位移 δ 调制。仍以异核 AX 系统为例, 经过第一个 τ 后, 由于 180° 脉冲只作用于 X 核, 不作用于 A 核, 因此, 在 $X'Y'$ 平面上, A 核的两个横向磁化强度矢量 M_{A_1} 和 M_{A_2} 在连续转动, 同时, $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ 变为 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$, $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ 变为 $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ (见