

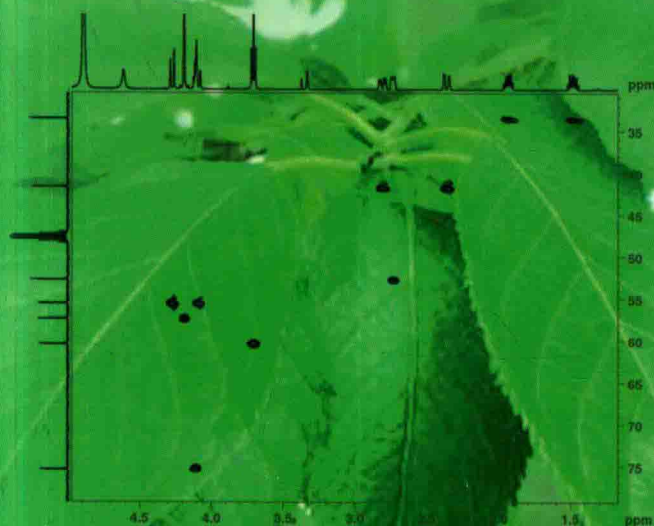


普通高等教育“十三五”规划教材

天然产物结构解析

Structure Elucidation of Natural Products

高锦明 田均勉 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

天然产物结构解析

Structure Elucidation of Natural Products

高锦明 田均勉 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书作为天然产物化学、天然药物化学或植物化学的配套用书,分两部分(共13章)。第一部分系统介绍核磁共振谱和质谱的基本原理,常见核磁共振谱的特点及其在天然产物结构解析中的应用,以及天然产物结构解析的步骤。第二部分详细阐述各类天然产物的结构特点、波谱特征、解析思路,并辅以大量的结构解析实例,目的是介绍天然产物结构解析的基础知识,训练解析各类天然产物结构的思路和技巧,并通过大量结构解析实例练习来提高天然产物结构解析的能力。

本书既可以作为天然产物化学、植物化学、中药化学、食品化学等专业本科生或研究生的教材,也可以作为从事天然产物化学科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然产物结构解析 / 高锦明, 田均勉主编. —北京: 科学出版社, 2017.11
普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-055123-8

I. ①天… II. ①高… ②田… III. ①天然有机化合物-结构分析-高等学校-教材 IV. ①O629

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 268740 号

责任编辑: 丛楠 韩书云 / 责任校对: 王萌萌

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 铭轩堂

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年11月第一版 开本: 787×1092 1/16

2018年1月第二次印刷 印张: 11 1/2

字数: 279 000

定价: 49.90 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《天然产物结构解析》编写组成员

主 编 高锦明（西北农林科技大学）

田均勉（西北农林科技大学）

参 编 尹 霞（西北农林科技大学）

李春环（西北农林科技大学）

闫喜涛（西北农林科技大学）

张 强（西北农林科技大学）

耿会玲（西北农林科技大学）

何仰清（西安理工大学）

杨胜祥（浙江农林大学）

杨小龙（重庆大学）

章维华（南京农业大学）

秦建春（吉林大学）

麻兵继（河南农业大学）

前 言

由于天然产物的结构复杂、种类繁多、生物活性广泛，现在已经有大量的天然产物及其衍生物作为临床药物投入使用，天然产物作为非常重要的药物先导化合物来源，吸引了大量的化学研究工作者从事相关的研究。我国有着丰富的中药资源，对天然产物化学研究有着得天独厚的优势，国家也非常重视天然产物化学（中药药效物质基础）的研究。因此，国内多所院校均开设了天然产物化学（植物化学或天然药物化学）这门课程，然而，天然产物结构解析作为天然产物化学研究非常重要的部分，相关内容却很少，也缺乏相关的教材，一般都是由有机光谱解析方面的教材来代替，不足以培养学生独立解析天然产物结构的能力。

为了更好地与天然产物化学衔接，培养学生天然产物结构解析的基本功，高锦明教授组织相关专业教师共同编写了本书，供天然产物化学（植物化学或天然药物化学）的本科生、研究生学习和参考。

本书为了方便学生学习，突出实用的特点，对波谱技术的原理部分不作深入的探讨，只重点介绍常见波谱的特点和用途，以及各种天然产物的波谱特征。本书中收录的各种类型天然产物的核磁共振谱和质谱以大图的形式呈现，给学生提供了一个很好的练习机会。

本书分为两大部分，第一部分是天然产物结构解析简介，共4章（第一至四章），介绍核磁共振的基本原理，常见核磁共振谱的特点和用途；常见质谱的原理和用途；天然产物结构解析的流程和存在的问题。第二部分是天然产物结构解析实例，共9章（第五至十三章），按天然产物的结构类别，分类介绍每类天然产物的结构特点、波谱特征和解析技巧等；每类化合物都举了几个具体的例子，并附上谱图，让学生切实体会如何解析天然产物的结构。

限于编者的水平，不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编 者

2017年7月8日

目 录

第一部分 天然产物结构解析简介

第一章 绪论	2
第二章 天然产物结构解析技术	5
第一节 核磁共振的基本概念	5
第二节 各类核磁共振谱的特点和用途	17
第三节 质谱的特点和用途	24
主要参考文献	26
第三章 天然产物结构解析的一般流程	28
第四章 天然产物结构解析存在的问题	30

第二部分 天然产物结构解析实例

第五章 苯丙素类化合物	32
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	32
第二节 解析实例	34
主要参考文献	41
第六章 木脂素类化合物	42
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	42
第二节 解析实例	45
主要参考文献	57
第七章 黄酮类化合物	58
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	58
第二节 解析实例	63
主要参考文献	71
第八章 糖和苷	72
第一节 结构特点和波谱特征	72
第二节 解析实例	75
主要参考文献	97
第九章 倍半萜类化合物	98
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	98
第二节 解析实例	100

主要参考文献	105
第十章 二萜类化合物	106
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	106
第二节 解析实例	112
主要参考文献	126
第十一章 三萜类化合物及其苷	127
第一节 基本结构类型及波谱特征	127
第二节 解析技巧	131
第三节 解析实例	133
主要参考文献	148
第十二章 甾体类化合物及其苷	149
第一节 结构特点、波谱特征和解析技巧	149
第二节 解析实例	156
主要参考文献	165
第十三章 生物碱类化合物	166
第一节 结构特点和波谱特征	166
第二节 解析实例	167
主要参考文献	178

第一部分

天然产物结构解析简介

第一章 绪 论

天然产物化学的研究内容包括天然产物的化学成分研究和天然产物的生物功能研究，其中天然产物的化学成分研究是天然产物化学研究的基础，天然产物的生物功能研究是天然产物化学的研究目的，这是一个认识和利用天然产物的过程。

作为天然产物化学研究的基础，天然产物化学成分研究的内容包括天然产物的提取分离和天然产物的结构解析。随着色谱技术的发展，各种色谱仪器的普及和新型色谱填料的出现，天然产物的分离工作变得相对容易，天然产物的分离不再是天然产物化学成分研究的绊脚石。一般情况下，天然产物提取之后，通过使用各种色谱手段对天然产物的化学成分进行分离纯化，得到一系列纯的化合物。之后就要对这些化合物进行结构解析，确定其化学结构，然后再进入生物功能研究阶段。然而，化合物的分子太小，在当前的技术条件下，人类很难直接看到化合物的分子结构，需要借助物理或化学的手段得到分子的结构信息。目前最常用的就是借助现代波谱技术得到化合物在分子水平上的结构信息，这些结构信息被记录在各种图谱中，再根据这些图谱，结合个人的实践经验和理论知识进行加工处理，将这些图谱“翻译”成化合物的分子结构，个人的理论基础和实践经验在这个过程中至关重要。虽然现在有很多专业软件或数据库可以辅助化合物的结构解析工作，但由于软件或数据库不精确、不全面等，软件或数据库给出的结构不一定正确，还需要综合考虑，判断软件或数据库给出的结构是否合理可靠。

现代波谱技术包括的内容很多，最常用的就是“四大光谱”，即紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱（严格来说，紫外光谱和红外光谱属于光谱，核磁共振属于波谱，而质谱属于离子的质量谱，与前三者差别很大）。由于核磁共振技术和质谱技术的飞速发展，这两种结构测定手段已经成为化合物结构解析的主要手段，而紫外光谱和红外光谱现在只是作为化合物的理化数据而进行补充测定，不再作为结构解析的主要手段。就核磁共振而言，在脉冲傅里叶变换技术出现以前，测定一个化合物的碳谱是非常耗时的，因此在 20 世纪五六十年代的文献报道中，经常出现的结构数据只有氢谱，没有碳谱。而现在测定一个化合物的碳谱只需要几分钟或十几分钟（具体时间要视核磁管中样品浓度而定，微量样品的碳谱仍然比较耗时）。另外，现在核磁共振仪能调用的脉冲序列超过 200 种，也就是说能做 200 多种核磁共振谱，可以根据需要选择合适的脉冲序列，得到很多有用的结构信息，这在以前也是不可想象的。核磁共振仪的磁场强度范围也是随着技术的发展不断扩大，现在已经推出 1000MHz（约 23.5T）的核磁共振仪，磁场强度的增强使核磁谱的分辨率和灵敏度都得到提高，显著改善了核磁共振

谱图的质量。核磁共振仪的其他进步,如超低温探头和微量探头的出现,使微量化合物的结构解析成为可能。质谱技术的发展同样日新月异,离子源从早期的电子轰击电离离子(EI)源发展到现在的化学电离(CI)源、电喷雾电离离子(ESI)源、快原子轰击(FAB)源等。质量分析器由早期的磁场发展到四极杆、离子阱、飞行时间等,可以方便快捷地得到化合物的分子离子峰或准分子离子峰,甚至可以做多级质谱,得到化合物更详细的碎片信息。另外,高分辨质谱可以快速确定化合物的分子式和元素构成,现在已经取代了传统的元素分析。

虽然化合物结构解析技术的飞速发展,已经给化学工作者带来了诸多便利,但天然产物的结构鉴定对于大多数初学者来说,仍然是一个望而生畏的难题。这个难题的产生有两个主要的原因:一是核磁技术和质谱技术的复杂性,核磁共振谱是原子核的磁共振信号谱,深入理解核磁共振谱的产生机理需要深厚的电磁学和量子理论基础,没有这些知识基础的化学专业的学生对核磁共振谱的理解就比较肤浅,不能深刻地认识核磁共振谱中出现的各种特殊现象,更不理解这些现象产生的原因,往往生搬硬套所学的知识,导致结构解析出现错误。而质谱虽然原理相对简单,大部分学生都能理解,但质谱仪是高度灵敏的仪器,痕量的杂质就能在质谱上出现信号峰,解析质谱往往是在一堆信号峰中寻找有用的信号峰。这对初学者来说,也是一个很大的挑战。二是天然产物种类繁多,结构复杂,初学者缺乏经验积累,无法快速判断该天然产物的结构类型,对天然产物的结构解析经常是无从下手。

实际上,天然产物的结构解析有规律可循,一般来说,首先要查阅文献,了解研究背景,现在大多数的动植物或微生物都被人研究过,仔细查找都能找到相关或相近的文献,了解该动植物或微生物的化学成分主要有哪些结构类型,其结构类型可以作为参考,这样在结构解析中就会有有的放矢,减少漫无目标的搜索,加快化合物结构解析进程。其次要根据光谱数据确定天然产物的基本骨架类型,每个骨架类型的化合物都有其特征的光谱特征。虽然天然产物的数量很多,但基本骨架类型则要少得多,判断化合物的基本骨架类型是天然产物结构解析的关键,也是天然产物结构解析中最富有挑战性的工作,这需要长期的实践积累。最后要根据各种光谱特征来确定化合物的大致结构,确定各个官能团的取代位置,力求化合物的结构与光谱信息不矛盾。后续的工作就是要确证化合物的结构,常规的流程是确定化合物的大致结构后,要查一查是否是新化合物。如果是新化合物,则需要通过二维核磁共振(2D-NMR)来确证结构;如果是已知化合物,则找到参考文献,仔细核对光谱数据,看是否吻合,光谱数据不吻合说明解析的结构有错误,修正化合物的结构,重复上述确证化合物结构的过程。反复修正化合物的结构,直到得到正确的结构。

一些从事天然产物化学研究的学生由于结构解析的能力不足,经常分离纯化到很多化合物,但解析出结构的化合物却只有一部分,解析出结构的化合物也不是根据谱图解析的,而是用微谱等数据库通过对比核磁数据,搜索相同的化合物结构这种方法得到的。但是,通过搜索得到结构的都是已知的化合物,而那些可能的化合物却没解析出结构;

如果生物活性研究方面也没起色，整个研究工作就显得平平庸庸，毫无亮点。然而，天然产物结构解析能力的提升需要大量的实践练习，不断地总结经验教训，这在短时间内很难实现，不是每个学生都能接触到各种类型的化合物用来练习和研究，要见识各种类型的天然产物图谱，需要在天然产物化学领域长期积累。

为了让刚刚进入天然产物化学领域的学生快速具备天然产物结构解析的基本能力，并快速把这些能力运用到实际研究工作中，提高学生的天然产物结构解析能力，作者编写了本书。作者希望通过这本简单的教材，教学生如何入门、如何运用、如何提高，从而解决天然产物结构解析的难题。

第二章 天然产物结构解析技术

鉴定天然产物的化学结构，借助的技术有物理技术，也有化学技术。物理技术主要根据化合物的分子质量、光谱特征等方面的性质来推导化合物的结构，主要包括红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱和单晶 X 射线衍射等。化学技术主要有全合成验证、官能团特征反应等。由于核磁共振技术和质谱技术的快速发展，其现在已经成为化合物结构鉴定的主要技术。本章就对核磁共振技术和质谱技术的简明原理和特点进行简单介绍，以方便大家理解各种谱图的特点和用途。

第一节 核磁共振的基本概念

一、核磁共振的原理

原子核是具有质量且带正电荷的粒子，根据量子理论，自旋量子数不为零的原子核有自旋现象，故在自旋时会产生自旋角动量（spin angular momentum） P_0 。其自旋角动量的具体数值是量子化的，由原子核的自旋量子数 I 决定。原子核自旋量子数的取值有 0, 1/2, 1, 3/2……实验结果显示，不同类型原子核的自旋量子数也不同。

（1）质子数和中子数均为偶数的原子核，自旋量子数 $I=0$ ，如 ^{12}C 、 ^{16}O 和 ^{32}S 。自旋量子数为 0 的原子核没有自旋现象，也就没有自旋角动量，因此不会产生核磁共振现象。

（2）质量数为奇数的原子核，自旋量子数为半整数（如 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2……）。自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核有 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等；自旋量子数 $I=3/2$ 的原子核有 ^7Li 、 ^9Be 、 ^{23}Na 、 ^{33}S 、 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 等；自旋量子数 $I=5/2$ 的原子核有 ^{17}O 、 ^{25}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{67}Zn ……

（3）质量数为偶数，质子数与中子数都为奇数的原子核，自旋量子数为整数。例如， ^2H 、 ^6Li 、 ^{14}N 等的 $I=1$ ； ^{58}Co 的 $I=2$ ； ^{10}B 的 $I=3$ ……

自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核可以看成是一个电荷均匀分布的球体并像陀螺一样自旋（图 2-1），可以产生核磁共振现象，本书中涉及的产生核磁共振现象的原子核（ ^1H 和 ^{13}C ）都是自旋量子数为 1/2 的。而其他如自旋量子数 $I=1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2$ ……这类原子核的电荷分布则要看成一个椭球体，电荷分布不均匀（图 2-1），原子核具有电四极矩，核磁共振吸收复杂，研究应用较少。凡是具有电四极矩的原子核都有特有的弛豫（relaxation）机制，常影响核磁共振的谱线宽度和邻近原子核的偶合效应，这对核磁信号

的检测是不利的。例如，含氮的化合物由于 ^{14}N 具有电四极矩，有时会导致核磁共振谱中某些氢信号或碳信号变宽或消失，造成解析困难。

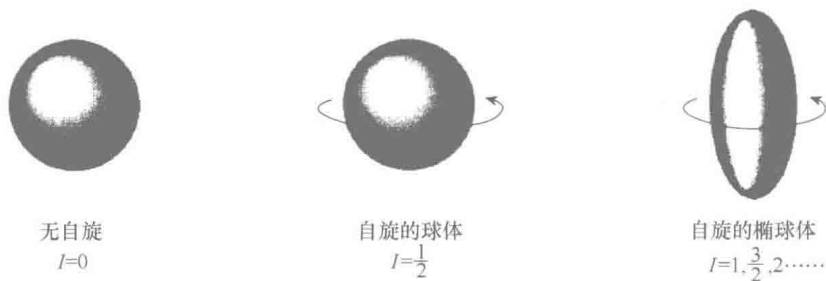


图 2-1 不同自旋量子数原子核的电荷分布形状

自旋角动量不为 0 的原子核自旋时类似于一个环形电流，会产生一个微弱的磁场，从而产生一个沿自旋轴方向的磁矩（magnetic moment） μ ，磁矩和自旋角动量都是矢量，它们的方向相互平行，且磁矩与自旋角动量成正比，即

$$\mu = \gamma P_0 \tag{2-1}$$

式中， γ 为磁旋比（magnetogyric ratio），即磁矩与核自旋角动量的比值，每个类型的原子核都有其特征的磁旋比。例如， ^1H 的磁旋比为 4250Hz/G，而 ^{13}C 的磁旋比为 1069Hz/G，前者的磁旋比约是后者的 4 倍。

在没有外界强磁场 B_0 （假设为 z 轴方向）的条件下，大量自旋原子核产生的磁矩方向是杂乱无章的，各原子核的能量相同。

当自旋的原子核处在外界强磁场 B_0 中时，根据量子理论， P_0 在 z 轴上的投影（ P_z ）也只能取一些不连续的数值（图 2-2）。

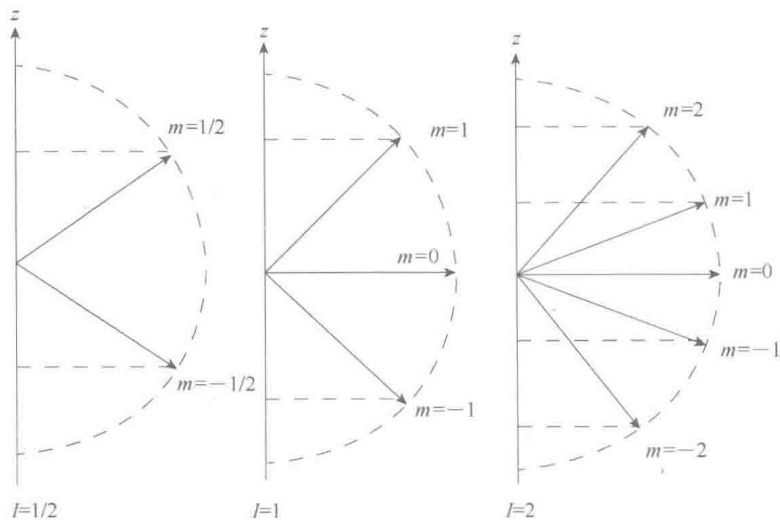


图 2-2 外界强磁场中原子核自旋角动量的空间量子化

$$P_z = \frac{mh}{2\pi} \tag{2-2}$$

式中, m 为磁化量子数, 每个原子核的磁化量子数可以取 $2I+1$ 个值 ($I, I-1, I-2, \dots, -I$); h 为普朗克常量。

相应地, 原子核的磁矩在 z 轴方向的投影 μ_z 为

$$\mu_z = \gamma P_z = \frac{\gamma m h}{2\pi} \quad (2-3)$$

原子核的磁矩与外界强磁场相互作用, 具有一定的相互作用能量, 能量 (E) 的大小为磁矩与磁场的标量积。

$$E = -\mu B_0 = -\mu_z B_0 = \frac{-\gamma m h B_0}{2\pi} \quad (2-4)$$

磁矩 μ_z 顺磁场 B_0 方向的原子核能量低一些 (负值), 而磁矩 μ_z 逆磁场 B_0 方向的原子核能量高一些 (正值), 这种现象称为原子核能级的塞曼 (Zeeman effect) 裂分。

原子核不同能级间的能量差为

$$\Delta E = \frac{-\gamma \Delta m h B_0}{2\pi} \quad (2-5)$$

在量子物理里, 只有相邻能级间的跃迁才是允许的, $\Delta m = \pm 1$ 。

因此,

$$\Delta E = \frac{\pm \gamma h B_0}{2\pi} \quad (2-6)$$

自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核处在外界强磁场 B_0 中 [z 轴方向, 单位为 T (特斯拉); $1\text{T}=10^4\text{G}$ (高斯)], 原子核的磁矩一般都与外界强磁场方向有一定的夹角, 磁矩在 xy 平面上有一定的分量 μ_x (假定沿 x 方向), 外界强磁场 B_0 与磁矩 μ_x 作用产生一个朝向 y 轴的力矩, 让磁矩的方向转向 y 轴 (图 2-3)。由于该力矩大小不变, 方向始终垂直于外界强磁场 B_0 和磁矩 μ 所在的平面, 在该力矩的作用下, 原子核磁矩 μ 的方向就会绕 z 轴连续变化, 也就是说, 原子核在自转的同时还要以一定的频率绕磁场 B_0 方向公转 (图 2-4), 我们称这种现象为进动 (precess)。原子核绕磁场 B_0 公转的频率, 一般称为拉莫尔频率 (Larmor frequency, ν)。

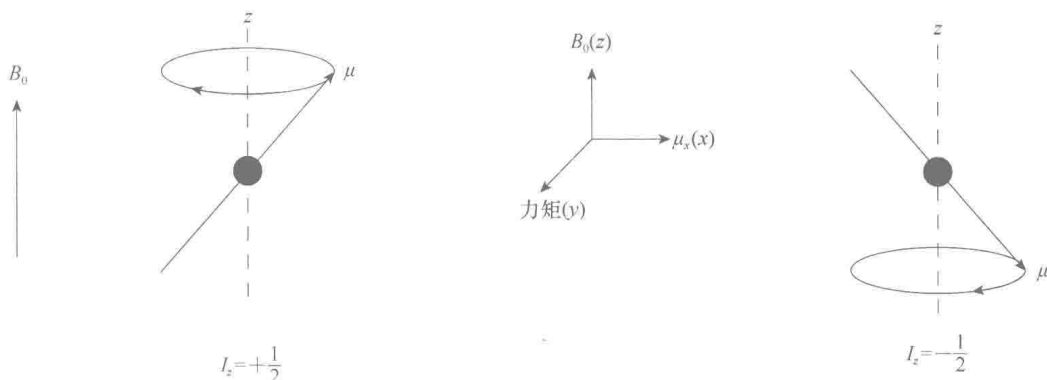


图 2-3 自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核在外界强磁场 B_0 中进动

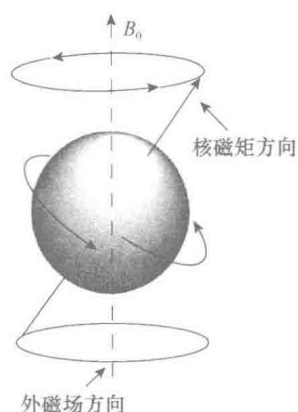


图 2-4 处在外界强磁场 B_0 中自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核的进动示意图

原子核进动的结果,使原子核的磁矩 μ 在 xy 平面方向的磁矩相互抵消,只剩在 z 轴方向有磁矩分量。对于自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核来说,磁矩方向只有两个取向 ($m=2I+1=2$),一个是顺磁场方向,处在较低能量状态;另一个是逆磁场方向,处在较高能量状态 (图 2-3)。

在外界强磁场中,自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核以一定的拉莫尔频率进动,假设在 x 轴方向用一定频率 (ν) 的电磁波照射原子核,即在 x 轴方向施加一个线偏振交变磁场,相当于对原子核施加了两个旋转方向相反的圆偏振磁场 ω 和 $-\omega$ (图 2-5),旋转方向和原子核进动方向相反的圆偏振磁场 ($-\omega$) 与磁矩作用时间很短,可以忽略不计,只有旋转方向和原子核进动方向相同且频率与拉莫尔频率相同的圆偏振磁场 (ω) 才可以与磁矩相互作用,把电磁波的能量传递给原子核,使原子核从低能态跃迁到高能态,也就是发生了核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 吸收,其他频率电磁波的能量都不能被原子核所吸收,此时电磁波的频率 ν 称为共振频率 (resonance frequency)。与之相反,当原子核从高能态跃迁到低能态时,则要辐射出同样频率的电磁波。原子核吸收或辐射的电磁波能量为

$$\Delta E = \pm h\nu \quad (2-7)$$

将式 (2-6) 代入式 (2-7) 中,则

$$h\nu = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (2-8)$$

即拉莫尔频率

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2-9)$$

根据式 (2-9),拉莫尔频率与磁场强度成正比,磁场强度越大,拉莫尔频率也就越高,我们常说的 600MHz 核磁共振仪,是指仪器的超导磁体能产生磁场强度为 14.1T 的核磁共振仪, ^1H 在该仪器上的共振频率为 600MHz。但对于 ^{13}C 来说,由于磁旋比约为 ^1H 的 $1/4$,共振频率只有 150MHz。

从宏观上来看,自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核,能级发生塞曼裂分,处在高能态和低能态的原子核布居数 (n) 符合玻尔兹曼方程 (Boltzmann equation)。

$$\frac{n(1/2)}{n(-1/2)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2-10)$$

式中, k 为玻尔兹曼常量; T 为热力学温度; ΔE 为跃迁能量,跃迁能量与磁旋比 γ 和外

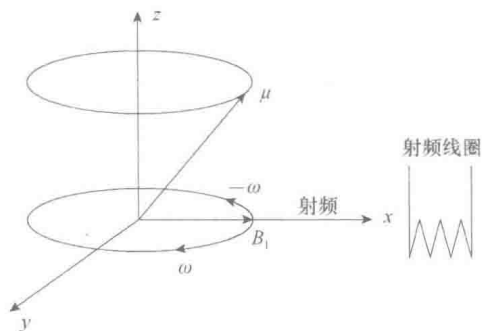


图 2-5 两个旋转方向相反的圆偏振磁场与磁矩作用示意图

界磁场强度 B_0 成正比。

由于原子核的跃迁能量非常小，在常温下，低能态和高能态原子核的差值仅有百万分之几。例如，在 250MHz (5.87T) 的磁场中，质子的跃迁能量仅为 $1.66 \times 10^{-25} \text{J}$ ，处在低能态的原子核占 0.500 01，处在高能态的原子核占 0.499 99，即每百万个原子核中，低能态和高能态的原子核仅相差 20 个，这 20 个原子核跃迁所辐射出来的电磁波才是核磁共振仪所能检测的，其余原子核处在热平衡状态，在目前条件下是不可检测的。因此，核磁共振谱相对于紫外光谱、红外光谱等光谱来说灵敏度很低。提高核磁共振仪超导磁体的磁场强度 B_0 ，可以显著提高核磁共振仪的灵敏度，这也是即使提高超导磁体磁场强度的代价高昂，人们仍不遗余力地将其提高的主要原因。

二、化学位移

从核磁共振的基本原理 [式 (2-9)] 可知，原子核的共振频率，即拉莫尔频率，只跟原子核的磁旋比和外界磁场强度有关。同种原子核，当处在同一外界磁场时，它的核磁共振频率应该只有一个固定值。如果是这样，核磁共振谱对于化合物的结构解析意义不大，只能判断有哪些元素存在。例如，氟谱、磷谱、氮谱等就是这种谱。然而，这是没考虑原子核外电子云影响的理想情况。实际上，原子核外的电子运动相当于一个环形电流，在外界强磁场的作用下，这个环形电流产生的感应磁场方向与外界磁场的方向相反，将抵消掉部分外界磁场，即所谓的屏蔽效应 (shielding)，屏蔽效应还受原子核的抗磁性、顺磁性、相邻基团的各向异性和溶剂效应等因素的影响。屏蔽效应的强度可以用屏蔽常数 (σ) 来表示，强度一般很弱，远小于外界静磁场强度。虽然是同种原子核处在同一外界磁场中，但如果核外电子云密度不同，即原子核所受的屏蔽效应不同，会导致原子核所受的真实的外界磁场 $B_0(1-\sigma)$ 稍有差别，真实的拉莫尔频率 $\nu = \gamma B_0(1-\sigma)/2\pi$ 也稍有差异。例如，1950 年，科学家在研究 NH_4NO_3 的 ^{14}N 核磁共振谱时发现，得到的 ^{14}N 谱线不是一条，而是两条，产生这一现象的根本原因是， NH_4^+ 和 NO_3^- 两种原子团中 ^{14}N 核外的电子云密度不同。 NH_4^+ 中 N 显负价，核外电子云密度增加，屏蔽效应增强， ^{14}N 原子核所受的真实的外界磁场稍小一点，拉莫尔频率就稍小一点；而 NO_3^- 中 N 显正价，核外电子云密度减小，屏蔽效应减小，原子核所受的真实的外界磁场稍大一点，拉莫尔频率就稍大一点，所以出现两条核磁共振谱线。这种核磁共振频率的差异是由原子核所处的化学环境不同造成的，我们称为化学位移 (chemical shift)。由于不同的外界磁场中，原子核的共振频率不同，如果直接用共振频率之差来表示化学位移，不方便比较，必须扣除外界磁场的影响，才能真实地反映原子核所受的屏蔽效应。因此，需要选一个标准品 [一般选四甲基硅烷 (TMS)] 作为核磁图谱的原点，样品和原点的相对距离 δ 就反映了化学位移的大小。

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (2-11)$$

因此,化学位移是无量纲的,单位是 ppm^①。

化学位移排除了外界磁场造成的频率之差不同的影响,很好地反映了原子所处的化学环境,它只跟化合物的化学结构紧密相关,是化合物结构解析的基础。例如,乙醇分子中共有 6 个氢原子,但它们处在 3 个不同的化学环境中,甲基的 3 个质子处在一种化学环境中,亚甲基的两个质子处在另外一种化学环境中,羟基上的一个质子所处的化学环境与前两者都不同,将来在 ¹H-NMR 谱中将出现 3 组质子信号。

三、偶合常数

自旋量子数为 1/2 的原子核在外界磁场中的磁场有两个取向,一个是顺磁场方向,另一个是逆磁场方向,两种取向的原子核布居数几乎相等。该原子核可以通过偶合效应,使与之邻近的原子核所受的外界磁场强度因为该原子核的磁场朝向不同而稍有差异,导致邻近的原子核共振信号出现裂分,这种现象称为自旋-自旋偶合裂分,这两个信号之间的化学位移差值,就是偶合常数 J ,单位为 Hz。偶合常数反映了两个邻近的核之间的作用强弱,跟仪器的工作频率无关,它的大小跟化学键的类型、相隔化学键的个数、键角和核的自旋有关。

如果两个相互偶合质子的化学位移之差 ($\Delta\delta$) 为偶合常数的 6 倍以上,则称为低阶谱(简单谱),这些质子的信号峰裂分规律符合 $n+1$ 规则,即 n 个(假设偶合作用相同)质子将使邻近的质子裂分为 $n+1$ 重峰,并且该 $n+1$ 重峰的峰面积比值符合 $(a+b)^n$ 二项式的展开系数。例如,乙醇分子中甲基上有 3 个氢,将邻近的亚甲基上的氢信号峰偶合裂分为 4 重峰 ($n+1=3+1=4$),这 4 重峰的信号强度之比为 1:3:3:1,偶合常数一般为 $J=6.6\text{Hz}$ 。而乙醇亚甲基上的两个氢使甲基氢信号裂分成 3 重峰,这 3 重峰的强度比为 1:2:1。如果两个相互偶合质子的化学位移之差 ($\Delta\delta$) 小于偶合常数的 6 倍,则称为高阶谱,这些相互偶合的质子信号由于峰形变形,裂分成 $n+1$ 重峰的峰面积不符合 $(a+b)^n$ 二项式的展开系数。

四、宏观磁化强度矢量与脉冲角度

单个原子核的磁矩发生能级跃迁所吸收或辐射的能量太小,不可观测,能检测到的原子核磁矩能级跃迁所吸收或辐射的能量都是在一个宏观角度下考虑的,因此要引入宏观磁化强度矢量这个概念。宏观磁化强度矢量是指在热平衡状态下单位体积内所有自旋核的磁矩的矢量之和。在外界强磁场中,每个达到平衡状态的自旋量子数为 1/2 的原子核磁矩都将绕外界磁场 B_0 进动。从统计角度看,这些原子核的磁矩相当于是沿以磁场 B_0 为轴的两个锥面进动的,并且在这两个锥面上均匀分布,但由于顺磁场方向进动的原子核要比逆磁

① ppm. 百万分之一