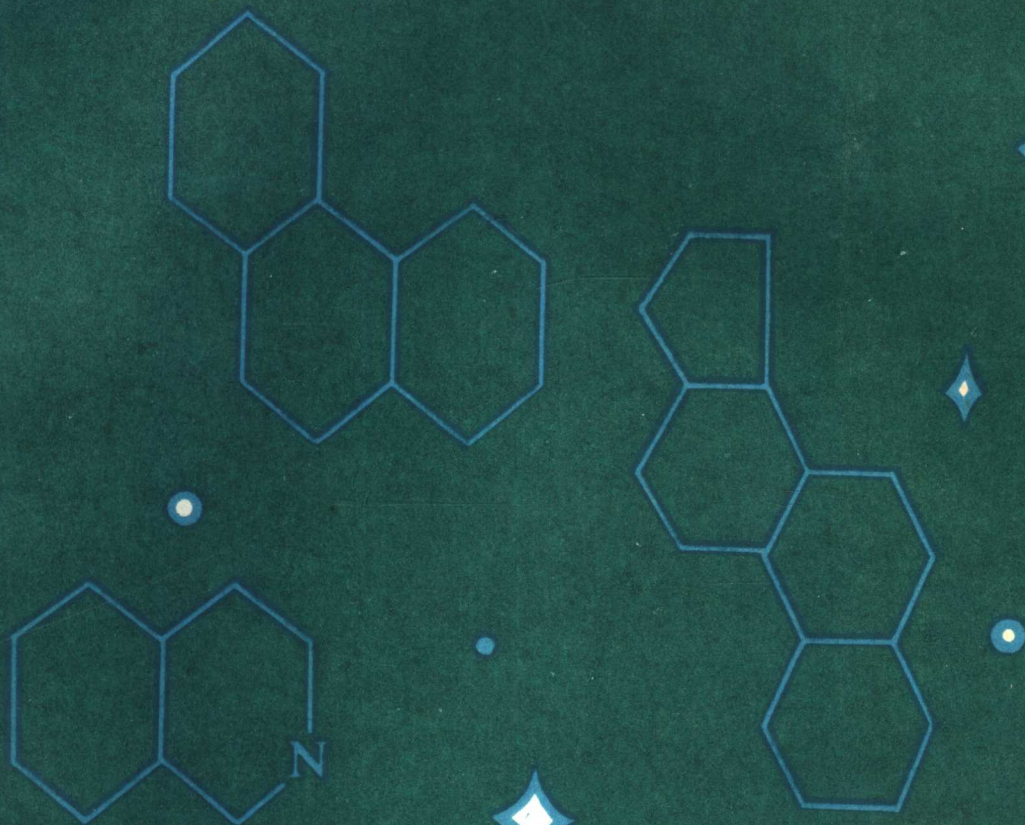


^{13}C NMR



龚运淮 编著

天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移

云南科技出版社

天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移

龚运淮 编著

云南科技出版社

责任编辑：夏吉文
封面设计：薛靖民

天然有机化合物的
C 核磁共振化学位移

龚运佳 编著

*

云南科技出版社出版发行
(昆明市书林街 100 号)

云南省新华书店经售 西南勘司新星印刷厂印装

*

开本：787 × 1092 1/16 印张：30.5
1986 年 3 月第一版 1986 年 3 月第一次印刷
印数：1—5,000

统一书号：13466·4 定价：6.50 元

序

^{13}C NMR 信号由 P. C. Lauterbur 于 1957 年首先观察到,七十年代从技术上解决了宽带去偶和傅里叶变换后, ^{13}C NMR 在促进其它学科领域的发展上,显示出巨大的威力,获得了与日俱增的广泛应用,已成为物理、化学、化工、生物、医药学等领域不可缺少的技术。

近几年,国内进口了不少傅里叶变换 NMR 谱仪,但有关 ^{13}C NMR 的书籍又极少,龚运淮同志结合自己长期工作实践经验,编写了《天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移》一书,内容不仅包括了基本原理、图谱参数、指定技术,而且还汇集了三千个天然有机化合物的化学位移数据。此书的出版,除可供从事有机化学、生物化学、药理学、食品、轻化工、农林牧等教学、研究和生产单位有关人员及有关专业的大学高年级学生和研究生阅读使用外,还将对我国核磁共振学科的发展起积极作用。

徐 广 智

1985 . 4 . 5

前 言

^{13}C 核磁共振 (^{13}C NMR) 在天然有机化合物的分子结构测定、异构体判别、构象分析、反应机理研究以及生物合成等方面都显示出巨大的威力。它已成为天然有机化学研究领域不可缺少的工具。

在我国,从七十年代后期开始,引进了一批傅里叶变换核磁共振波谱仪,目前, ^{13}C NMR 的应用已经深入到各研究领域和生产部门,正在为我国的“四化”建设作出贡献。

在植物化学研究工作中,经常遇到一些植物化学成分的鉴定和结构测定问题。鉴定一个已知结构的成分或者是测定一个未知成分的结构,目前已离不开 ^{13}C NMR,而要利用 ^{13}C 图谱数据常常需要用标准物或类似物的 ^{13}C NMR 图谱参数作对比,在几个 ^{13}C 图谱参数中, ^{13}C 化学位移又是它们中被研究得最多、最成熟,应用也最广泛的。因此掌握大量的 ^{13}C 化学位移数据是充分利用 ^{13}C NMR 这一强有力工具的先决条件。于是,数年前编者着手收集有关天然有机化合物的 ^{13}C 化学位移数据并汇编成册,以期满足广大植化工作者的迫切要求。随后,根据一些同志试用后提出的意见作了修改和补充。鉴于国内尚未见到专门叙述 ^{13}C NMR 在有机化学中应用方面的书籍出版,为让初学者也能顺利使用这些数据,于是本书编进了一些关于 ^{13}C NMR 的原理和应用方面的基本知识。力求做到简明扼要、少而精。此外,为满足多方面读者的要求,补充了有关抗菌素和核苷、氨基酸、肽等章节。

天然有机化合物的种类十分繁多,近年来文献中报道有 ^{13}C NMR 数据的天然化合物的数量也急剧增加,由于编者的能力、时间以及本书的篇幅限制,显然,所收集的化合物不可能是十分全面和无所不包的,而只是收集了一些有代表性结构类型的化合物的 ^{13}C 化学位移数据,供天然有机化学工作者在利用 ^{13}C NMR 作成分鉴定或结构测定时参考,以满足目前大家对这些数据的急需。

本书在编写过程中,一直得到中国科学院化学所徐广智教授的大力支持和热情地鼓励,并在百忙中审阅了初稿和为本书写了序言。此外,还承中国科学院成都生物所陈维新教授、云南大学赵树年教授和谢金伦副教授的支持和鼓励并审阅了初稿,提出了不少宝贵意见,特别是赵树年教授还对化合物的分类和译名作了仔细地斟酌和校对。编者向他们表示衷心的感谢。

在编写过程中,还得到了科学院昆明分院张敖罗院长、昆明植物所周俊所长、植化室孙汉董主任的关心和支持。此外,也还得到了张友杰、吴凤谔、聂瑞麟、陈文尊、安银岭、陈昌详、丁立生、陆健荣等同志的帮助和支持,编者在此也向他们表示深切的感谢。

由于编者的水平有限,错误和缺点在所难免,请广大读者多多批评指正。

龚运淮

1985.5.13

目 录

第一篇 ^{13}C 核磁共振的理论基础及其应用

第一章 基本原理

§1 -1 核磁共振 (NMR)	1
§1 -2 ^{13}C 核磁共振的灵敏度	3
§1 -3 脉冲傅里叶变换核磁共振的基本原理	5

第二章 ^{13}C 核磁共振图谱参数

§2 -1 化学位移	10
§2 -2 偶合常数	15
§2 -3 弛豫和核奥沃豪斯效应	18

第三章 ^{13}C 核磁共振图谱指定技术

§3 -1 质子宽带去偶	21
§3 -2 偏共振去偶	21
§3 -3 选择去偶	22
§3 -4 门控去偶	23
§3 -5 反转门控去偶	23
§3 -6 反转—恢复法	24
§3 -7 图谱指定中的化学方法	25

第四章 ^{13}C 图谱指定的一般步骤和示例

§4 -1 ^{13}C 图谱指定的一般步骤	28
§4 -2 一些天然有机化合物的结构测定示例	29

第五章 一般有机化合物和常见官能团的 ^{13}C 化学位移

§5 -1 各类化合物和官能团的 ^{13}C 化学位移的范围	35
§5 -2 一般有机化合物的 ^{13}C 化学位移	38

第二篇 天然有机化合物的 ^{13}C 化学位移数据

第六章 萜类化合物

§6 -1 单萜类	54
§6 -2 倍半萜类	55
	71

§6 -3	二萜类	89
§6 -4	三萜类	120
§6 -5	萜类似物	141
第七章	芳香类化合物	157
§7 -1	黄酮类	157
§7 -2	香豆素类	189
§7 -3	吡酮类	199
§7 -4	稠芳环类	205
第八章	甾族化合物	219
§8 -1	雄甾烷衍生物类	219
§8 -2	胆甾烷衍生物类	239
§8 -3	孕甾烷和雌甾烷衍生物类	254
§8 -4	其他甾体衍生物类	263
第九章	生物碱	275
§9 -1	有机胺衍生物类	275
§9 -2	吡咯衍生物类	278
§9 -3	吡啶和哌啶衍生物类	284
§9 -4	莨菪烷衍生物类	297
§9 -5	喹啉衍生物类	298
§9 -6	异喹啉衍生物类	304
§9 -7	吲哚衍生物类	332
§9 -8	二萜衍生物类	364
§9 -9	甾体衍生物类	373
§9 -10	环肽衍生物类	383
第十章	碳水化合物	396
§10 -1	单糖	396
§10 -2	二糖和三糖	405
§10 -3	多元醇	409
§10 -4	肌醇	410
第十一章	抗菌素	413
§11 -1	β -内酰胺抗菌素类	413
§11 -2	氨基糖甙抗菌素类	417
§11 -3	大环内酯抗菌素类	418
§11 -4	桥环抗菌素类	424
§11 -5	核苷抗菌素类	428
§11 -6	四环素抗菌素类	431

§11 -7	多醚和多烯抗菌素类	432
§11 -8	蒽环抗菌素类	437
§11 -9	其他抗菌素类	442
第十二章	核苷、氨基酸和肽	449
§12 -1	嘌呤和嘧啶	449
§12 -2	核苷和核苷酸类	451
§12 -3	氨基酸类	454
§12 -4	寡肽类	460
§12 -5	卟啉类	461
中文索引		464
英文索引		471

第一篇 ^{13}C 核磁共振的理论基础及其应用

第一章 基本原理

§ 1-1 核磁共振(NMR)

原子核存在自旋运动，其自旋向量为 I ，角动量为 P ，它们之间存在下述关系：

$$P = \hbar I \quad (1)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， h 为普朗克常数。

P 在外磁场 H_0 中，沿 H_0 方向上分量 P_0 为

$$P_0 = m \hbar \quad (2)$$

m 为磁量子数，它只能取如下数值：

$$m = I, (I-1), \dots, -(I-1), -I$$

I 为自旋量子数。

对于 ^1H 和 ^{13}C 核来说， $I = \frac{1}{2}$ ，即 m 只

能取 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ (见图 1-1)。

原子核还带正电荷，旋转着的电荷又会产生磁矩 μ ，它与 P 之间存在下述关系。

$$\mu = \gamma P = \gamma \hbar I \quad (3)$$

γ 被称为磁旋比，是一个与原子核本身性质有关的常数。

μ 在外磁场 H_0 方向上的分量为 μ_0 ，有

$$\mu_0 = \gamma P_0 = m \gamma \hbar \quad (4)$$

原子核在外磁场 H_0 中，磁矩 μ 与 H_0 的相互作用能 E 等于负的 μ 与 H_0 的标量积。

$$E = -\mu \cdot H_0 = -\mu H_0 \cos \theta \quad (5)$$

θ 为磁矩 μ 向量与 H_0 向量间夹角，磁矩分量为

$$\mu_0 = \mu \cos \theta$$

代入 (5) 式，得

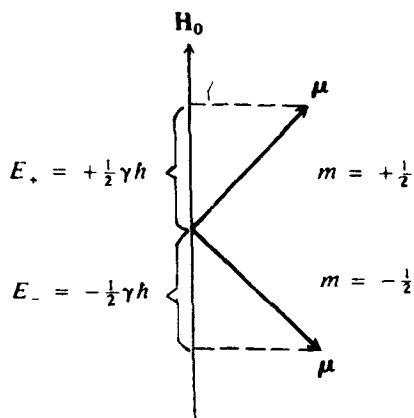


图 1-1 磁矩的取向

$$E = -\mu_0 H_0 = -m \gamma \hbar H_0 \quad (6)$$

对于 ^1H 和 ^{13}C 核, $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 于是有

$$m = +\frac{1}{2} \quad E_{+\frac{1}{2}} \text{ (简称为 } E_+) = -\frac{1}{2} \gamma \hbar H_0 \quad (7)$$

$$m = -\frac{1}{2} \quad E_{-\frac{1}{2}} \text{ (简称为 } E_-) = \frac{1}{2} \gamma \hbar H_0$$

这就是说, 在外磁场 H_0 作用下, ^{13}C (或 ^1H) 核存在两种能态, E_+ 能量低, 称为基态, E_- 能量高, 称为激发态, 它们的能量差 ΔE (见图 1-2)。

$$\Delta E = E_- - E_+ = \gamma \hbar H_0 \quad (8)$$

在热平衡状态时, 处于基态 E_+ 上的核数 N_+ 略多于激发态上的核数 N_- , 它们遵从波尔兹曼分布。k 为波尔兹曼常数。

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{2 \mu_0 H_0}{kT} \quad (9)$$

在外磁场 H_0 存在下, 用一频率为 ν 的射频波去照射核体系, 此射频波的能量为 $\varepsilon = h\nu$, 如果此能量正好等于核从基态跃迁至激发态所需的能量 ΔE 时, 那么核体系将吸收这一射频波的能量而使一些核从基态跃迁到激发态上去。这就是所谓的核磁共振 (NMR) 现象。产生核磁共振的条件是:

$$\varepsilon = h\nu = \Delta E = \gamma \hbar H_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

$$\text{即} \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (10)$$

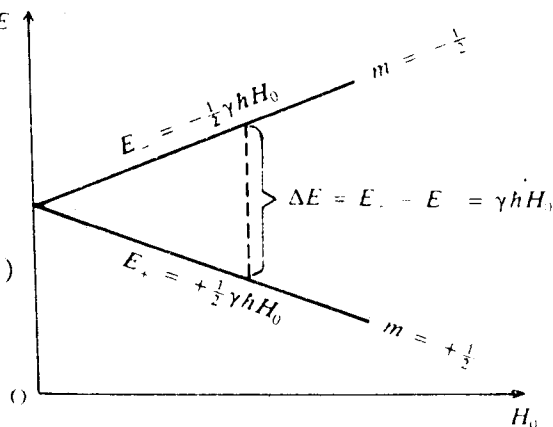


图 1-2 能级分裂

它的意义是: 对于一定的核体系 (即 γ 一定), 在一定的外磁场 H_0 的作用下, 该核体系只吸收一定频率 ν 的射频波的能量。同样, 如果用一定频率 ν 的射频波去照射该核体系, 只能在一定强度的外磁场 H_0 下才能发生能量吸收。这种核体系在一定条件下发生能量吸收的效应称为核磁共振。

在发现核磁共振现象之后, 又发现化学分子中同一种核, 由于它所处的化学环境不同, 发生共振所需要的频率或磁场稍有不同, 这种被称为化学位移的效应可以用来研究化学分子的结构以及其他有关课题, 从而引起化学家的重视并加以发展。目前, 核磁共振在化学上的应用, 特别是在有机化学上的应用已成为它的最主要的应用领域之一。

碳和氢都是有机化合物的主要成分, 理应同样重视它们的核磁共振应用的研究, 但是, ^{13}C NMR 的实际应用却比 ^1H NMR 推迟十多年, 其原因是 ^{13}C 核的自然丰度很低, 只有 1.1 % 左右, 自然丰度很高的 ^{12}C 核却因为它的自旋量子数 $I = 0$ 而不发生能

级分裂，从而不产生核磁共振。能产生核磁共振的 ^{13}C 核又由于自然丰度低以及它本身所产生的核磁共振信号的强度也低（见下节），在核磁共振技术发展的早期阶段，要探测这种微弱的信号遇到了相当大的困难。直到七十年代，由于电子和计算技术的迅速发展，使得上述困难顺利地被克服， ^{13}C NMR才获得广泛的应用。

§ 1-2 ^{13}C 核磁共振的灵敏度

按(9)式可以计算得在一般室温条件下，有：

$$(N_+ - N_-) / (N_+ + N_-) \cong 10^{-6} \quad (11)$$

这意味着：处于基态上的核数 N_+ 只不过比处于激发态上的核数 N_- 多百万分之几而已。因此，两种能态彼此之间的跃迁几率差别很小，此外，它们在激发态上的寿命又较长（ 10^{-3} — 10^3 秒），限制了使核加速跃迁所需的射频功率的提高，因为，功率过高，核体系很快达到饱和（指 $N_+ = N_-$ 时），从而不发生净的能量吸收效应，这些都是核磁共振的灵敏度比其他光谱方法的灵敏度低的原因。

仅以 ^{13}C 与 ^1H 的比较而论， ^{13}C NMR的灵敏度比 ^1H NMR的灵敏度要低得多。除了自然丰度方面的原因外，由于NMR信号强度正比于磁旋比的立方 γ^3 ， ^{13}C 的磁旋比 $\gamma_{^{13}\text{C}}$ 约为 ^1H 的 $\gamma_{^1\text{H}}$ 的四分之一，即：

$$\frac{\gamma_{^{13}\text{C}}^3}{\gamma_{^1\text{H}}^3} \cong \frac{1}{64} \quad (12)$$

因此， ^{13}C NMR信号强度比 ^1H NMR的信号强度要低约 64 倍。再考虑到它们的自然丰度差近 100 倍，总的说来 ^{13}C NMR的灵敏度大约比 ^1H NMR的约低 5800 倍。

表 1-1 有关 ^{13}C 和 ^1H 核的一些物理常数

	^{13}C	^1H
相对丰度 (%)	1.11	99.88
磁矩 μ (波尔磁子)	0.70216	2.7927
磁旋比 γ (弧度·高斯 $^{-1}$ 秒 $^{-1}$)	6.726	26.752
拉摩尔频率 ν_0 (MHz) (在 23.5 KG时)	25.2	100
核数相等时的相对灵敏度	1 / 64	1
在天然丰度时的相对灵敏度	1 / 5800	1

^{13}C NMR的灵敏度如此低，又如何去提高它呢？过去，曾经试图采用下述一些办法。

1. 增加样品中 ^{13}C 核的数目

为了提高 ^{13}C NMR的灵敏度，可在一定体积下增大样品的浓度，或者在一定浓度条件下增大样品的容积，或者两者同时增大。但是，这要受到样品的溶解度和仪器磁极

空间的限制。无论样品的浓度或容积，其增大的程度都是有限的，对提高 ^{13}C NMR 灵敏度所起的作用不大。虽然也有采取富集 ^{13}C 核的办法，但费用太高，一般不采用这个办法。

2. 降低温度

根据 (9) 式，降低温度 T 有助于增加基态上的核数 N_+ ，有利于产生能级跃迁，从而也会增加信号强度。但是，计算表明，增加的程度并不十分显著。

3. 增加外磁场强度 H_0

根据 (9) 式，增加外磁场强度 H_0 ，也可以增加基态上的核数 N_+ 。但是，磁场增加有一定限度，除非采用超导磁体。

4. 增加射频波功率

虽然信号强度会随照射功率增加而增大，但是，由于 ^{13}C 的弛豫时间 T_1 较长，容易达到饱和，从而限制了射频功率的提高。

5. 信号平均累加技术

灵敏度的问题在一定意义上讲也就是信噪比的问题。可以采用多次累加的办法来提高信噪比。如 NMR 信号强度用 S 表示，每次产生共振信号的强度显然都是正值，因此，累加 n 次后的信号强度 S 正比于累加次数 n 。

$$S \propto n$$

而噪声信号强度 N 系无规信号，按统计规律，这种无规信号强度 N 正比于累加次数平方根。

$$N \propto \sqrt{n}$$

则有
$$\frac{S}{N} \propto \frac{n}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}$$

可表达为
$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N}\right)_1 \quad (13)$$

即累加 n 次后的信噪比 $(S/N)_n$ 为没有进行累加时的信噪比 $(S/N)_1$ 的 $\sqrt{n}$ 倍。

若要把 ^{13}C NMR 信号的信噪比提高到与 ^1H NMR 相同的水平，即要提高大约 6000 倍，那就需要累加大约 $(6 \times 10^3)^2$ 次，即 3.6×10^7 次。如在连续波波谱仪上，扫描一次需一分钟（实际上不只一分钟），也就需 3.6×10^7 分，约 10^4 小时，很难保证这样长时间内仪器的稳定，因此，在连续波波谱仪上实现这种累加是困难的。

有人设想使用有多台发射器和多台接收器的所谓多波道波谱仪。按照信息理论，信号的强度与单位时间内获得的信息量成正比。因此，在多波道波谱仪的情况下，共振信号的信噪比也与波道数的平方根成正比，这也就能够大大地提高信噪比。虽然在实践上难

以实现这种同时使用成千上万台发射器和接收器的多波道波谱仪，但是，这种设想的原则却是十分有益的。

根据频谱分析，具有适当脉冲宽度 t_p 和脉冲间隔 t_r 的射频脉冲系列，它实际上包含有能使处于不同化学环境的核产生共振所需要的各种频率成分，相当于一台多波道发射器。这就为脉冲傅里叶变换核磁共振（PFT-NMR）技术的发展奠定了基础。

§ 1-3 脉冲傅里叶变换核磁共振的基本原理

脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪与连续波波谱仪相比，它具有如下两个主要特点：

（I）它使用一射频脉冲系列代替连续变化频率的射频波。

（II）它所获得的信号是自由感应衰减（FID）信号，需经傅里叶变换才能转化为大家所熟悉的吸收信号的形式。

设一射频脉冲系列，其脉冲宽度 $t_p = 10$ 微秒，脉冲间隔 $t_r = 2$ 秒，射频载波频率为 ν_0 。按频谱分析，这个脉冲系列可展开成以 ν_0 为中心的频谱（见图 1-3）。

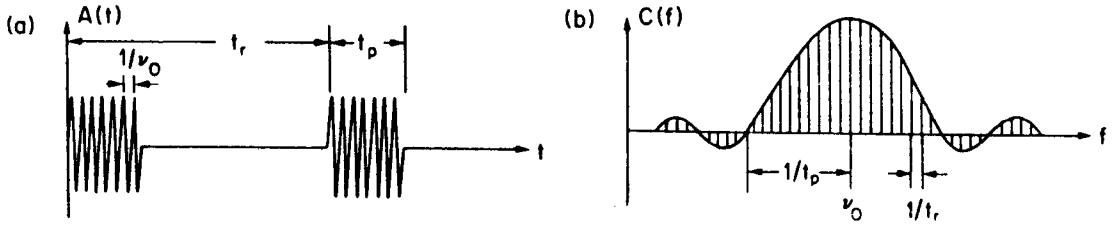


图 1-3 射频脉冲系列的频谱

a) 等距射频脉冲系列

b) 对应的频率成分

其主带频谱范围 W

$$W = 2 \frac{1}{t_p} \quad (14)$$

在这频谱范围 W 内，每相邻谱线间距离 Δ

$$\Delta = \frac{1}{t_r} \quad (15)$$

在整个主带频谱范围内谱线的总数 n 为

$$n = \frac{W}{\Delta} = \frac{2/t_p}{1/t_r} = \frac{2t_r}{t_p} \quad (16)$$

将上述 $t_p = 10 \times 10^{-6}$ 秒， $t_r = 2$ 秒代入，则可算得：

$$n = \frac{2 \times 2 \text{ 秒}}{10 \times 10^{-6} \text{ 秒}} = 4 \times 10^5$$

即这个脉冲系列相当于有 4×10^5 个不同频率（相差间隔为 0.5 周/秒）的射频波。这些具有不同频率的射频波足以使处于不同化学环境上的 ^{13}C 核同时发生共振。

当脉冲系列激发核体系以后，能产生什么样的信号，又如何利用这些信号呢？下面用较直观的经典力学描述方式加以简单地回答。

一个原子核体系在热平衡状态时，一些核磁矩 μ 以拉摩尔频率 ν_0 绕 H_0 方向旋进，而另一些核磁矩 μ 却以同样的 ν_0 绕 $-H_0$ 方向旋进，但前者略多于后者

我们把核磁矩 μ 的合矢量称为宏观磁化强度 M

$$M = \sum \mu \quad (17)$$

显然，在没有外界干扰情况下，旋进着的核磁矩 μ 的分布是均匀的。向量相加的结果，净剩的磁矩向量，即宏观磁化强度是沿外磁场 H_0 的方向的。此时，用 M_0 表示（见图 1-5 a）。

如果在 X 轴方向上施加一射频场 H_1 （即一射频脉冲），这个射频场 H_1 相当于一个以圆频率 ω_1 （ $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ ）绕 z 轴旋转的磁场，当 ν_1 等于核本身的拉摩尔频率 ν_0 （ $\nu_1 = \nu_0$ ）时，对宏观磁化强度 M 起作用的有效磁场 $H_{\text{有效}} = H_1$ 。 $H_{\text{有效}}$ 以频率 ν_1 旋转。设想一旋转坐标系 $x'y'z'$ ，它也以同样的 ν_1 旋转。以这个旋转坐标系 $x'y'z'$ 为参考系去观察， M 将恒定地受到 $H_{\text{有效}}$ （即 H_1 ）的作用，因而 M 要绕 x' 轴旋进，这种旋进的角速度 ν

$$\nu = \frac{\theta}{t_p} = \gamma H_1$$

$$\theta = \gamma H_1 t_p \quad (18)$$

选择适当的 H_1 和 t_p ，可以做到恰好使 $\theta = \frac{\pi}{2}$ （ 90° ）。此时， M 在 y 轴上分量 M_y 为最大，这种射频脉冲称为 90° 脉冲。使 $\theta = 180^\circ$ 的脉冲称为 180° 脉冲。这个 θ 角常被称为倾角。

当这种射频脉冲过后，即干扰磁场 H_1 消失后 M 仍然受到静磁场 H_0 的作用。此时， M 要逐渐恢复到热平衡状态，即 $M \rightarrow M_0$ 。这个过程称为弛豫过程，又可分解为两个过程。

当 M 倾角一定角度 θ 后，我们分别观察 M 在 y' 轴上的投影 $M_{y'}$ 和 $M_{z'}$ 两个宏观磁化分向量的变化（见图 1-4）。

M 偏离 z' 轴一定角度，即由 μ 构成的锥面偏离 z' 轴一定角度，从图 1-5 b 可以看出核磁矩 μ 在 xy 平面上的投影的分布相对集中，它们的合向量为 $M_{y'}$ 。当干扰脉冲过后， M 要恢复到原来的沿 H_0 方向的状态，即 $M_{y'}$ 将逐渐衰减到零， $M_{y'} \rightarrow 0$ ，

在图上表现为核磁矩 μ 在 xy 平面上的分布由相对密集到均匀分散（见图 1-5 c）。这个过程称为横向弛豫，又称自旋—自旋弛豫。其变化速率由弛豫时间 T_2 决定。表达这种

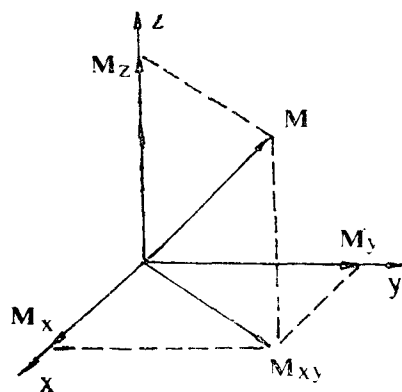


图 1-4 宏观磁化向量 M 及其分量

变化的方程为

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad (19)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (20)$$

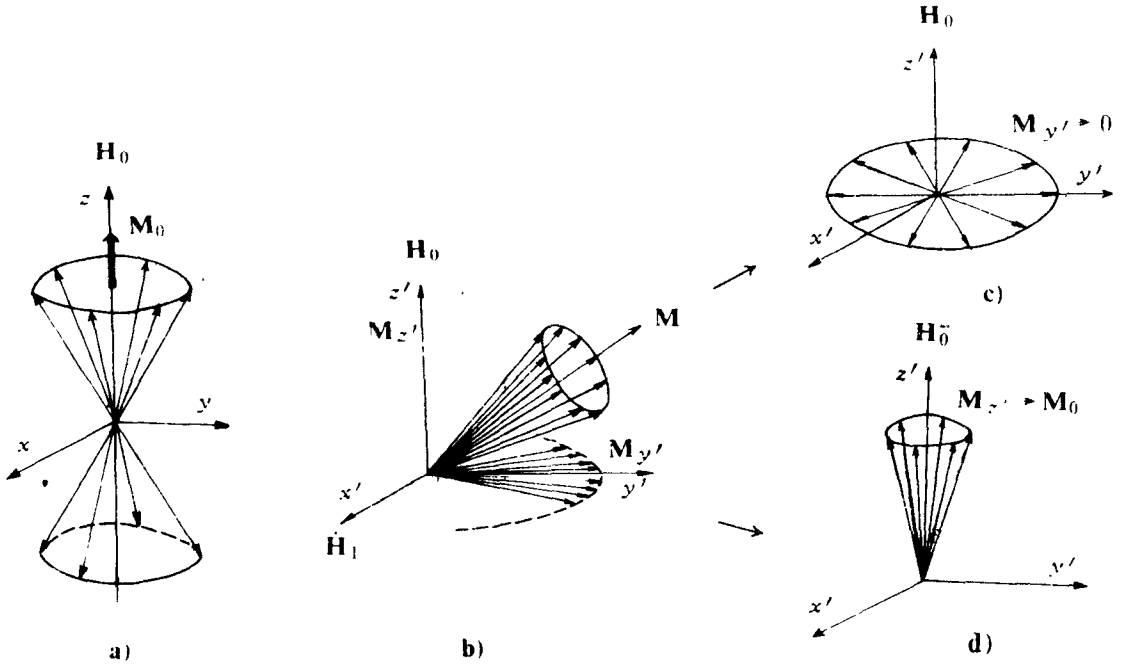


图 1-5 脉冲过后 M 的运动

a) 热平衡态 b) H_1 使 M 偏离平衡位置 c) T_2 的弛豫作用 d) T_1 的弛豫作用

此外,当 $M \rightarrow M_0$ 时, M 在 z' 轴上分量 $M_{z'}$ 将逐渐增大,直到增至 M_0 为止。即 $M_{z'} \rightarrow M_0$; 在图上表现为锥面恢复原状 (图 1-5 d)。这个过程称为纵向弛豫,又称自旋-晶格弛豫,其变化速率由弛豫时间 T_1 决定,表达这种变化的方程为

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1} \quad (21)$$

关于这两种弛豫过程的物理意义将在下一章叙述。

上面,系把 M 恢复到 M_0 的过程分解为两个过程,并且以旋转坐标 $x'y'z'$ 为参考系来讨论。下面,以固定坐标 xyz 为参考系直接讨论 M 恢复到 M_0 的过程。

设 M 经 90° 脉冲作用倒向 y 轴,得 M_y , 脉冲过后, M 因受弛豫作用要恢复到热平衡状态上去 $M \rightarrow M_0$, 这个过程不是瞬时完成,而要受 T_1 和 T_2 的支配。同时, M 还受到静磁场 H_0 的作用,还要进行拉摩尔旋进。这两种作用的合作用若以固定坐标 xyz 为参考系去观察, M 将象图 1-6 c 所示那样取螺旋旋进的方式运动。

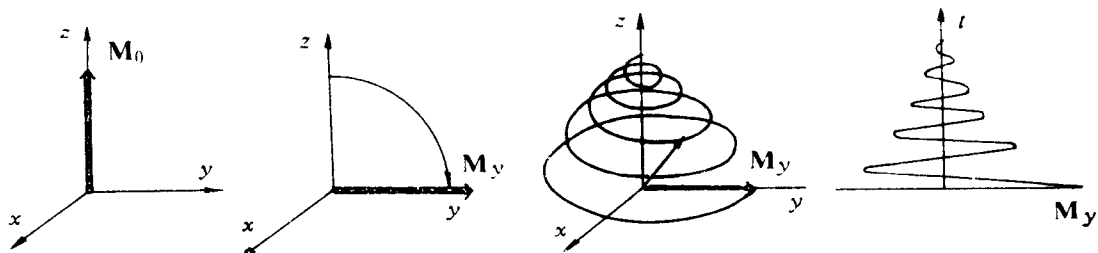


图 1 - 6 宏观磁化向量的激发和弛豫过程

a) 热平衡态时的 M b) 90° 脉冲后的 M c) 进行弛豫中的 M d) M_y 随 t 的变化关系

在核磁共振实验装置上，一般取外加磁场 H_0 的方向为 z 轴，干扰磁场 H_1 施加的方向为 x 轴，探测器则沿 y 轴方向放置。实际上，探测器所测得的信号的变化反映了宏观磁化强度 M 在 y 轴上分量 M_y 的变化。

如果我们要把 M_y 随时间 t 的变化表示出来，即相当于把 M 在空间上的螺旋旋进图形向 yz 平面上作投影，纵轴方向代表 M_y ，横轴方向即代表时间 t 。这个 M_y 随时间变化的图形（见图 1 - 7）。也就是相当于脉冲过后探测器所探测到信号的图形，称为自由感应衰减信号（FID），它代表一个随时间 t 变化的函数，又称为时畴函数。它的解析表达式为

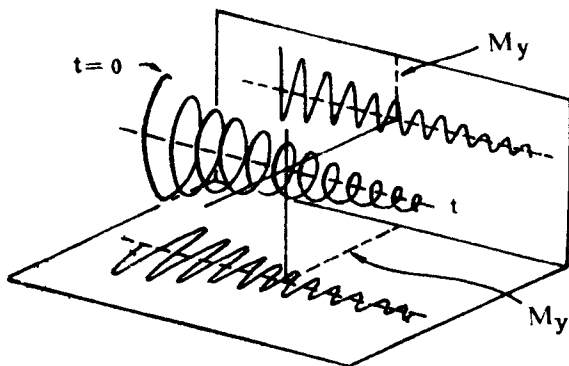


图 1 - 7 脉冲过后 M 的旋进和 M_y 的衰减

$$\nu_1 \neq \nu_0 \quad M_y(t) = M_{y0} e^{-t/T_2} \cos 2\pi \Delta\nu t \quad (22)$$

$$\nu_1 = \nu_0 \quad M_y(t) = M_{y0} e^{-t/T_2} \quad (23)$$

ν_0 为拉摩尔频率， ν_1 为干扰磁场的频率， $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0$ ， M_{y0} 为干扰脉冲过后 M 在 y 轴上的最大分量。

过去，我们所熟悉的核磁共振信号是吸收幅度随频率 ν 变化的所谓吸收信号，它代表一个随频率 ν 变化的函数，又称为频畴函数。无论是哪种信号，都蕴藏着同一结构信息。但是 FID 信号比较复杂，不便于解释实际问题，而吸收信号不但比较简单，而且直观并早已为人们所熟悉，因此，面临一个如何将 FID 信号转化为吸收信号的问题（见图 1 - 8）。

由于快速傅里叶变换方法的出现以及计算技术的发展，现在已经能够很顺利地将 FID 信号转化为吸收信号。

若将随频率变化的函数用 $g(\nu)$ 表示，随 t 变化的函数用 $f(t)$ 表示，它们正好是一傅里叶变换对。

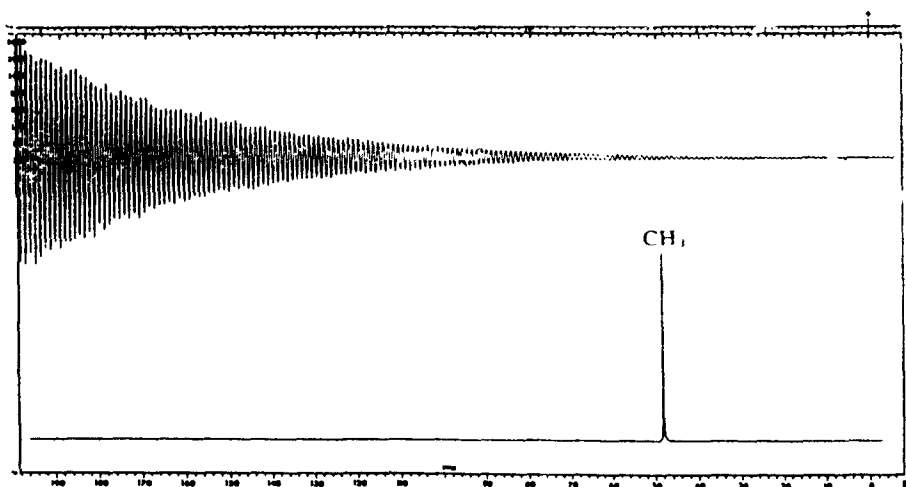


图 1-8 甲醇的 F I D 信号和它的 F T - ¹³C 谱

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (24)$$

将时畴函数 $f(t)$ 转化为频畴函数 $g(\nu)$ 的过程可以通过快速傅里叶变换的方法在小型或微型计算机上实现。现在的傅里叶变换波谱仪上都带有上述功能的计算机系统。

在通常是属于数字计算机类型的计算系统中实现这种连续函数的变换还需利用离散的傅里叶变换公式。取 $r = 0 \cdots \cdots N-1$, $t = 0 \cdots \cdots N-1$ 。

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} f(k) e^{-2\pi i k r / N} \quad (25)$$

计算机在进行傅里叶变换时，首先是将 F I D 信号进行取样，即进行模数转化，然后进行快速傅里叶变换的计算，得到的是些不连续的数值结果，经数模转化，即可转化为连续变化的形式（见图 1-9）。

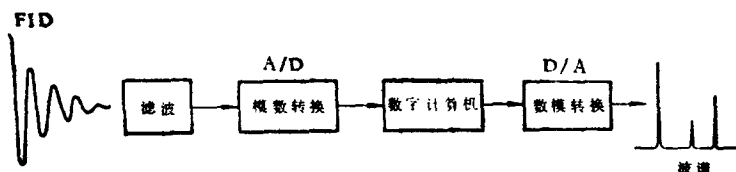


图 1-9 F I D 的计算过程