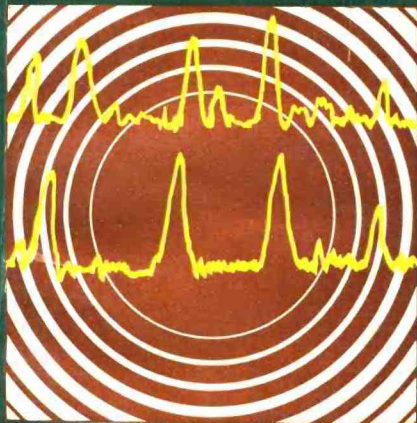


核磁共振 波谱学

胡皆汉 编著

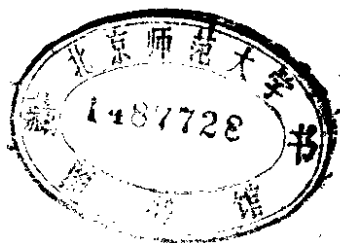
烃加工出版社



核磁共振波谱学

胡皆汉 编著

J91147110



烃加工出版社

内 容 提 要

本书着重叙述了 ^1H 与 ^{13}C 的核磁共振波谱,还简略地介绍了 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{14}N 、 ^{15}N NMR等方面的知识。书中共分七章,依次叙述了核磁共振概念的起源,核磁共振的一般理论、化学位移、耦合常数、弛豫机理、仪器与应用。本书从现象、理论、计算、实验到实际应用都做了比较系统的叙述,理论与实际相结合;此外,还引入了相当数量的经验数据、图表与经验公式供读者使用。

本书可供高等学校化学、物理等专业高年级学生、研究生和从事结构化学、分析化学、仪器分析、有机化学岛人员参考。

核 磁 共 振 波 谱 学

胡 皆 汉 编 著

*

经加工出版社出版

北京昌平沙河建华印刷厂排版

北京昌平沙河建华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 12 $\frac{3}{4}$ 印张 1插页 324千字 印1-2,600

1988年8月北京第1版 1988年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-000-X/O·001 定价: 5.00元

前 言

核磁共振波谱学具有坚实的理论基础和广泛的应用范围，它已成为物理、化学、化工、石油化学、生物化学、医学等领域中分析鉴定和研究微观结构不可缺少的工具。特别是在有机化合物结构的分析和研究中，核磁共振更占有特殊重要的地位，并与红外光谱，有机质谱以及紫外光谱齐称四大光谱，其中尤以核磁所能获得的结构信息最为丰富，因而其发展势头方兴未艾。

全书包括七章和一个附录。第一章为概述，简略地介绍核磁共振波谱学发展简史和可能获得的结构信息；第二章介绍核磁共振的一般理论；第三、四、五章分别叙述核磁共振的三个主要研究方面：化学位移，耦合常数和核自旋弛豫，是本书的重点，它从理论、计算、实验到实用参量都作了较系统的介绍；第六章为仪器与技术，对仪器的一般原理与使用技术作了简单的叙述；第七章为应用举例，通过介绍若干实际例子的应用，使读者对核磁共振波谱学的实用性能有一个概括的了解。

本书主要是参考下列著作和有关文献编写而成的：

- (1) J.W.Emsley, J.Feeney and L.H.Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (1965).
- (2) Edwin D. Becker, "High Resolution NMR Theory and chemical Applications" (1980).
- (3) F.W.Wehrli and T.Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra" (1978).
- (4) Gerald A.Segal, "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation Pa-

rt B₂ Applications” (1977)。

(5) 徐广智编著, “高分辨核磁共振波谱解析”(1974)。

(6) 王金山编著, “核磁共振波谱仪与实验技术”(1982)。

本书初稿曾多次用作中国科学院大连化学物理研究所硕士研究生讲义,并在暨南大学化学系讲授过。在最后定稿时曾吸取了中国石化总公司石油化工科学研究院陆婉珍等一些同志对初稿提出的宝贵意见。作者借此机会对为本书编写过程中抄写、校对的肖正义、纪涛等同志,表示深切的谢意。由于编者水平所限,错误和缺点在所难免,恳请读者批评指正。

胡皆汉 1986年8月

目 录

第一章 概述	1
1.1 历史的回顾	1
1.2 高分辨核磁共振	2
第二章 NMR的一般理论	8
2.1 核自旋与核磁矩	8
2.2 NMR的经典力学处理	9
2.3 NMR的量子力学描述	12
2.4 波耳兹曼分布效应	14
2.5 自旋-晶格弛豫	17
2.6 谱线宽度	19
2.7 饱和	20
2.8 宏观磁化强度	21
2.9 Bloch 方程与谱线的线型	22
第三章 化学位移	27
3.1 化学位移的起源	27
3.2 化学位移的标度	28
3.3 化学位移的理论	30
3.3.1 原子的化学屏蔽	30
3.3.2 分子的磁屏蔽微扰理论	32
3.3.3 应用变分法来计算分子的屏蔽常数	37
3.3.4 分子磁屏蔽的感应电流模型	38
3.3.5 原子间的电流	41
3.3.6 电场对屏蔽常数的影响	44
3.4 屏蔽常数的计算 ^[4]	46
3.4.1 常用的计算式子	46
3.4.2 Roothaan方程	48
3.4.3 规范不变	49

3.4.4	近似计算	50
3.5	化学位移的经验关系	53
3.5.1	图表	53
3.5.2	化学位移经验关系的一些注解	56
3.5.3	化学位移的一些经验公式	65
第四章	自旋-自旋耦合相互作用	88
4.1	自旋-自旋耦合的理论	88
4.1.1	K_{MN} 的量子力学描述	88
4.1.2	费米接触项	90
4.1.3	轨道与偶极项	91
4.1.4	K_{MN} 的计算	92
4.2	观测的耦合常数	95
4.2.1	某些观测的耦合常数	95
4.2.2	耦合常数表	105
4.3	耦合常数与其它物理性质的关系	106
4.3.1	1J 耦合常数	106
4.3.2	3J 耦合常数	113
4.3.3	3J 等耦合常数	120
4.4	耦合光谱分析	133
4.4.1	耦合的直观图象	133
4.4.2	第一序分析	135
4.4.3	自旋系统的表示法	138
4.4.4	ΔX 系统的能级与跃迁	139
4.4.5	量子力学的有关公式	141
4.4.6	核自旋的基函数	143
4.4.7	自旋哈密顿	143
4.4.8	没有耦合的自旋体系	145
4.4.9	因解久期方程	147
4.4.10	两个耦合核的自旋体系	148
4.4.11	选择定则与强度	150
4.4.12	AB波谱	151
4.4.13	等价核的波谱贡献	158

4.4.14	波函数的对称性	156
4.4.15	波谱计算规则汇集摘要	158
4.4.16	A_1B 自旋体系	160
4.4.17	$A_{n_A}B$ 自旋体系	167
4.4.18	A_1B_2 自旋体系	170
4.4.19	A_2B_2 自旋体系	177
4.4.20	A_3B_2 自旋体系	181
4.4.21	$A_{n_A}B_{n_B}$ 自旋体系波谱的一般特征	187
4.4.22	ABC自旋体系	189
4.4.23	$A_{n_A}BX_{n_X}$ 自旋体系	202
4.4.24	ABX体系	207
4.4.25	$AA'B'B'$ 自旋体系	210
第五章 核自旋弛豫		215
5.1	无规函数、相关函数和谱密度	215
5.2	弛豫机理	219
5.3	偶极-偶极弛豫	220
5.4	自旋转动弛豫	228
5.5	化学位移各向异性引起的弛豫	227
5.6	标量弛豫 ^{[112][118]}	228
5.7	电四极矩弛豫	230
5.8	电子-偶极弛豫	231
5.9	各种弛豫机理的相对贡献	232
第六章 仪器与技术 ^{[113][114]}		235
6.1	检测核磁共振信号的方法	235
6.2	NMR谱仪的工作方式	237
6.2.1	连续波方式	237
6.2.2	脉冲波方式	239
6.2.3	分时接收方式	242
6.2.4	自旋回波方式	244
6.3	脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	247
6.3.1	脉冲傅里叶变换NMR (PFT→NMR)原理	247
6.3.2	用射频脉冲激励与傅里叶变换	253

6.3.3	信号的数字化与傅里叶变换的计算	255
6.3.4	波谱仪参数的选择	253
6.4	核磁双共振原理	267
6.5	脉冲傅里叶变换核磁双共振的实验方法	270
6.6	T_1 与NOE的测量技术	279
6.7	用自旋回波法测量 T_2	284
第七章	应用举例	289
7.1	前言	289
7.2	阐明化学结构	280
7.2.1	应用 ^1H NMR鉴定化学结构	280
7.2.2	应用 ^{13}C NMR谱来阐明化学结构	294
7.2.3	应用 ^{13}C NMR与 ^1H NMR阐明化学结构	301
7.2.4	联合使用质谱、紫外光谱、红外光谱和核磁共振来 推定化学结构	307
7.2.5	只用NMR谱便可确定化学结构;或不用NMR谱时, 得不明确的化学结构的例子	312
7.3	立体化学、空间异构体	316
7.4	动力学过程, 构型分析	319
7.4.1	分子内重排、不定的变动分子	321
7.4.2	构型平衡、结构转化	325
7.5	机理研究	326
7.5.1	反应机理的阐明	327
7.5.2	生物合成中的 ^{13}C 标记	328
7.6	自旋-晶格弛豫与核Overhauser效应	329
7.6.1	应用于结构归属	330
7.6.2	分子整体运动的各向异性	334
7.6.3	巨分子的偶极弛豫	336
7.6.4	顺磁弛豫试剂	338
7.7	定量分析	340
7.7.1	元素的定量分析	340
7.7.2	有机物中活泼氢的定量分析	340
7.7.3	混合物的定性定量分析	341

7.7.4	分子量测定	342
7.8	高分子研究中的一些应用举例	342
7.8.1	高分子链的立体规则性	342
7.8.2	单体链节之取向	343
7.8.3	单体链节的序列分布	344
7.8.4	高分子微结构研究, 测定聚合物中单体比。NMR 既 可作为化学基团定性鉴定, 也可以作为它们相对 浓度的定量测定	344
参考文献	346
附录	363

第一章 概 述

1.1 历史的回顾

许多原子核都具有核自旋，因而也具有核角动量和核磁矩。这些性质第一次是由一些原子光谱的超精细结构分裂间接观察到的。1924年 *Pauli*⁽¹⁾ 提出：像电子具有自旋和磁矩那样，这些超精细结构可以用原子核具有核自旋和磁矩来进行解释。分析这些超精细结构便可决定核的角动量和磁矩。

核自旋的概念由于发现正氢和仲氢分子[通过热容量的测定]⁽²⁾ 而得到进一步加强。正氢分子与仲氢分子唯一的差别是它们的两个核分别具有相同方向和相反方向的核自旋。

早在1920年 *Stern* 和 *Gerlach*⁽³⁾ 使用原子束通过不均匀磁场时，发现原子束按照电子磁矩相对于磁场的取向而偏转。当1930年使用改进了的 *Stern-Gerlach* 实验方法，重做实验时便测到了十分细小的核磁矩⁽⁴⁾。这类实验的主要改进是 *Rabi* 及其同事在1939年所做的实验⁽⁵⁾。他们使氢分子束首先通过不均匀的磁场，然后再通过均匀的磁场，同时用一射频照射均匀磁场中的分子，在某一确定频率处，分子束吸收能量发生细小的但可测量出来的偏转。这实际上是第一次观察到核磁共振。但这些实验都是在高真空下用分子束来进行的。直到1946年，*Purcell* 及其同事在哈佛 (*Harvard*) 测出了石蜡的核磁共振⁽⁶⁾，*Bloch* 及其合作者在斯坦福 (*Stanford*) 用液体水做了核磁共振⁽⁷⁾，核磁共振才开始用于固体或液体样品的测试。由于这些实验不需在高真空下使用分子束，而是用一般的液体和固体试样，从此核磁共振得到了迅速的发展。由于这些发现，*Purcell* 和 *Bloch* 获得了1952年的诺贝尔奖金。

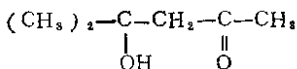
核磁共振(简称为 NMR)的早期工作主要是阐明 NMR 的基本现象和精确测定核磁矩。直到1949年和1950年发现精确的核磁共振频率依赖于核所在的化学环境时^[6],才引起化学家的兴趣。1951年在同一分子内处于不同化学环境的质子测出了分离的共振谱线^[6]。这种所谓化学位移的发现,打开了使用 NMR 来测定分子结构的重要科学领域。时至今日,核磁共振已发展到成为化学与生物化学重要的研究工具。

1.2 高分辨核磁共振

化学位移差往往是十分小的,为了能够观察到这些化学位移的差别,样品的状态必须合适。固态试样由于分子间的运动受到障碍,分子间的相互作用造成共振谱线大大宽化,因而掩盖了细小的化学位移差。另一方面液体试样,由于分子的快速运动,使分子间的这种相互作用平均为零,因而能观测到尖锐的谱线。与此相应,可把 NMR 区分为宽线 NMR 和高分辨(或窄线) NMR 。本书只研究高分辨 NMR 。

把样品置于均匀磁场中,并加上适当的射频场便可得到 NMR 谱。有关 NMR 的产生和仪器设备将在后面叙述。这里先举几个例子,看看从高分辨核磁共振谱上能得到那几类信息。

在高分辨 NMR 谱上可以测出三个基本的量:①各共振谱峰的位置,即共振频率;②各谱峰的面积,即强度;③各共振谱峰的宽度或者形状。图1-1为4-羟基-4-甲基-2-戊酮



的 $^1\text{H}NMR$ (质子核磁共振)谱。

从图上可以看到:①相应于四种不同基团的质子产生四个共振谱峰,而四个共振谱峰的位置是不同的,它们对应于各基团质子的不同化学环境,即对应有不同的化学位移;②各个谱峰的面积(见图中阶梯积分曲线的高度)的相对大小,对应各基团内质

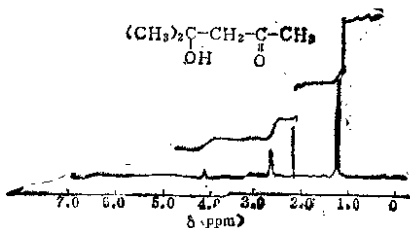


图 1-1 4-羟基-4-甲基-2-戊酮的¹H NMR谱
谱峰归属, δ 1.23—CH₃, δ 2.16—CH₃C=O, δ 2.62—CH₂, δ 3.42—OHC=O

子的数目。由此可见, 从谱图出现谱峰的数目和位置以及各谱峰相对强度比, 便可推知分子的化学结构。

图1-2是乙醇的¹H NMR谱。CH₃CH₂OH有三组氢, 即CH₃, CH₂和OH, 这三组氢的化学环境是不相同的, 因此在图

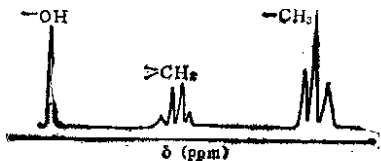


图 1-2 乙醇的¹H NMR谱

上看到三组共振峰, 相应于三组氢的化学位移(各组峰的权重平均位置)。但与图1-1不同, 有的峰发生分裂, 即一个峰分裂为一组峰。产生这种分裂的原因是由于质子之间的自旋-自旋相互耦合(有关耦合问题以后还要分章详述)。值得注意的是, 除了各组谱峰的相对面积与图1-1那样对应于各组氢的数目外, 我们还看到—CH₃的谱峰分裂为三条谱线[相当于与其邻近的基团—CH₂中氢的数目(n)加1, 即 $n+1$ 条; 氢的核自旋量子数是 $\frac{1}{2}$, 这也相当于 $2nI+1=2 \times \frac{1}{2}n+1=n+1$]; 而这三条

谱线的相对强度（峰面积）近似于1:2:1（相当于二项式 $(a+b)^2$ 展开式中的系数；在这个例子里 n 等于2，即为 $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ ，其系数为1,2,1）。 $-\text{CH}_2-$ 的谱峰分裂为四条（相当于 $-\text{CH}_3$ 里的氢数目3加1，即 $3+1=4$ ），而各谱线的相对强度比近似为1:3:3:1[即 $(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$ 的系数为1,3,3,1]。

图1-3是 HPF_2 的 $^3\text{P-NMR}$ 谱的示意图。与图1-2相似，我们可以想像到，由于磷与氢的自旋-自旋耦合（以 $^1J_{\text{P-H}}$ 表示）比磷与氟的自旋-自旋耦合（以 $^1J_{\text{P-F}}$ 表示）大，即 $^1J_{\text{P-H}} > ^1J_{\text{P-F}}$ ，所以先分裂为两组强度相等的谱峰（氢的数目为1，所以谱线数目为 $1+1=2$ ；因 $(a+b)^1 = a+b$ ，系数为1,1，所以强度相等）；而每组谱峰再分裂为三条谱线，其相对强度比为1:2:1[氟的数目为2，所以每组谱线数目为 $2+1=3$ ； $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ 系数为1,2,1，所以相对强度比为1:2:1]。

从图2和图3看到除化学位移外，还看到核间的自旋-自旋耦合现象。分析这些耦合现象便可得到邻近核的有关知识，因而对结构分析提供了更多的信息。

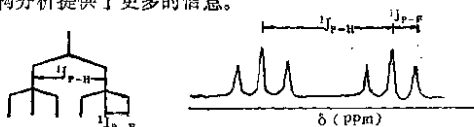


图 1-3 HPF_2 的 $^3\text{P-NMR}$ 谱

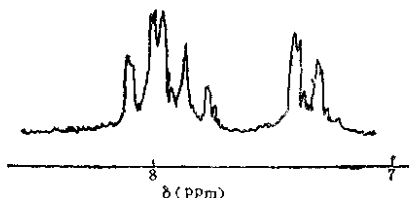


图 1-4 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

图1-4是2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的 $^1\text{H NMR}$ 谱^[10]。该分子有三个氢(三个质子),从谱图看到虽三个质子也发生自旋-自旋耦合分裂,但出现共振谱峰的数目(十一条)与谱峰相对强度都不符合图2与图3出现的规律。有关该谱图的详细解析见文献[11]。这里须指出的是有两类耦合共振谱,一类是可用类似于图2、图3出现的规律解析共振谱,称为一级弱耦合共振谱;另一类是二级强耦合共振谱,它不能用这些简单规律加以描述。后面将陆续说明出现各种共振谱的条件并进行解析。这里只是使读者了解从耦合的角度来看有两类NMR谱。

除了化学位移和自旋-自旋耦合现象外,还有一种现象是与核弛豫过程相关的。图1-5是丙烯酰胺($\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$)的 $^1\text{H NMR}$ 谱。图上除出现二级强耦合共振谱的特征外,在 $\delta 7.1\text{ppm}$ 处还出现了由 NH_2 中的质子所引起的十分宽的一个谱峰,这是由于氮核的电四极矩(核自旋 $I \geq 1$ 的核都具有电四极

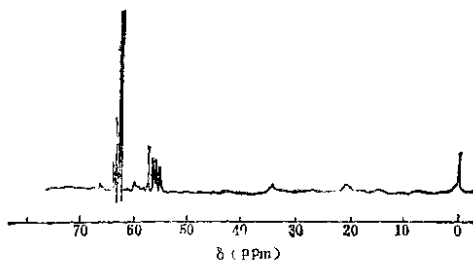


图 1-5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 的 $^1\text{H NMR}$ 谱(溶剂氘代丙酮)
谱线归属, $\delta 5.5 \sim 6.7 - \text{CH}_2=\text{CH}$; $\delta 7.1$ (宽峰) $-\text{NH}_2$; $\delta 2.07$ —丙酮;
 $\delta 3.45$; $\delta 8.0$ —杂质峰

矩, ^{14}N 核的自旋[等于1)快速弛豫所引起的。有关弛豫的机理以后还要述及, \times 里只是指出由于弛豫而引起的一些现象。

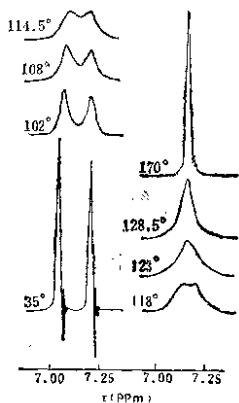
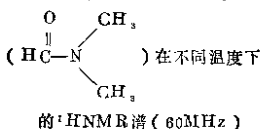
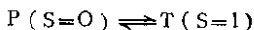


图 1-6 N, N-二甲基甲酰胺



与弛豫过程相类似的一种现象是分子的内旋转。图1-6是N, N-二甲基甲酰胺在不同温度下的60MHz ^1H NMR谱。N, N-二甲基甲酰胺的N(CH₃)₂基绕着C-N键作受阻旋转。从图上看到, 在低温时出现两个分离的甲基峰。随着温度的升高, 内旋转动能的加大, 谱峰逐渐加宽, 到达118℃时两峰加宽至只呈现一个宽峰; 进一步升高温度, 内旋转的速度更快, 谱峰宽度减小, 最后形成一个尖锐单峰。分析这类共振谱的变化, 可以得到有关分子内旋转动力学知识。

分子的交换反应, 分子的互变异构和空间互变异构也有类似的现象。现举一例说明。图1-7是(PCY₃)₂NiCl₂在不同温度下的 ^1H NMR谱。该分子有两种空间构型不同的空间互变异构体, 一种空间构型是平面四方型(以P表示, 把PCY₃视为一个质点), 另一种空间构型是正四面体型(以T表示)。它能彼此互变, 即:



四方构型的电子是配对的, 总自旋 $S=0$, 四面体型的电子有两个电子不配对, 总自旋 $S=1$ 。从图上看到在-92℃时P的含量(从峰面积得出)要比T大, 随着温度的升高, 至31℃时T的含

量实际上已达到73%^[13]。通过对这类谱图的分析,我们便可得到互变异构的有关动力学知识。

从上面的举例中可以看到,高分辨NMR可研究三个方面参量:①化学位移;②耦合常数;③弛豫和交换过程。实验上如何测定这些参量;从理论上如何解释,以及在应用上如何使用它们,这些便构成高分辨核磁共振波谱学的主要内容。

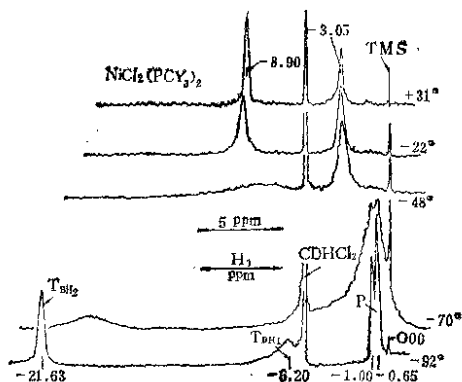


图 1-7 $\text{Ni}(\text{PCY}_3)_2\text{Cl}_2$ 在 CD_2Cl_2 溶液中的 ^1H NMR 谱
100MHz, P—指四方构型; T—指正四面体型; TMS—为内标