

# 高分辨 核磁共振波谱解析

徐广智 编著

科学出版社

# 高分辨核磁共振波谱解析

徐广智 编著

科学出版社

1974

## 内 容 简 介

全书共分十章。第一章介绍核磁共振波谱中的化学位移,自旋-自旋偶合作用以及核磁共振波谱解析的概要。第二章以较大的篇幅介绍核磁共振波谱解析中的基本原理。其余各章叙述各种自旋体系核磁共振波谱的解析,以及解析中所用到的微扰方法、群论、超算符和矩分析方法。最后一章介绍了核磁共振波谱解析中的一些辅助技术,如变更磁场或溶剂、同位素取代、电子数字计算机的使用、多重量子跃迁及双共振等。

本书可供生产、科研和教学部门从事核磁共振工作的同志作参考。

## 高分辨核磁共振波谱解析

徐广智 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

\*

1974 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1974 年 4 月第一次印刷 印张: 7 1/2

印数: 0001—5,000 字数: 170,000

统一书号: 13031·179

本社书号: 309·13-4

定 价: 0.78 元

## 前 言

随着无产阶级文化大革命的伟大胜利和斗、批、改任务的深入,我国工农业生产得到了飞速发展,科学技术水平也在不断提高。核磁共振作为一门新兴的学科和技术,在我国已得到广泛的应用,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微观结构研究不可缺少的工具。

为了适应工农业生产和科学技术发展的要求,为了使核磁共振在我国得到更广泛的应用和发展,编者参考了Corio著《The Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Spectra》(1960)及《Structure of High-Resolution NMR Spectra》(1966),Emsley等著《High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra》(1965),Becker著《High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra》(1969)等专著及期刊上的论文,编写了这本《高分辨核磁共振波谱解析》。为了便于读者掌握和应用,本书还选编了部分习题并作了适当解答。但是由于政治思想水平和业务水平不高,工作经验不多,和编写时间仓促,难免有不少缺点和错误之处,希望同志们提出宝贵意见,以求改进。

# 目 录

第一章 引言 .....	1
§ 1-1 化学位移 .....	2
§ 1-2 自旋-自旋偶合作用 .....	7
§ 1-3 核磁共振波谱的解析 .....	10
§ 1-4 自旋体系的表示方法 .....	13
第二章 核磁共振波谱解析的基本原理 .....	18
§ 2-1 单个核的自旋角动量理论 .....	18
§ 2-2 多个核的自旋角动量理论 .....	22
§ 2-3 核自旋体系的哈密顿算符 .....	30
§ 2-4 有关自旋体系哈密顿算符的矩阵元的某些 定理 .....	33
§ 2-5 跃迁几率 .....	38
§ 2-6 自旋-自旋偶合常数的符号 .....	42
第三章 等同核组 .....	56
§ 3-1 $A_N$ 自旋体系 .....	56
§ 3-2 等同核组 .....	59
§ 3-3 等同核的表示方法 .....	64
第四章 二等同核组的自旋体系 .....	66
§ 4-1 $AB$ 自旋体系 .....	67
§ 4-2 $A_2B$ 自旋体系 .....	75
§ 4-3 $A_nA_mB$ 自旋体系 .....	84

§ 4-4	$A_3B$ 自旋体系	95
§ 4-5	$A_4B$ 自旋体系	100
§ 4-6	$A_2B_2$ 自旋体系	104
§ 4-7	$A_3B_2$ 自旋体系	111
§ 4-8	$A_{n_A}B_{n_B}$ 自旋体系波谱的一般特征	120
第五章 波谱解析中的微扰方法		130
第六章 三等同核组的自旋体系		139
§ 6-1	ABC 自旋体系	139
§ 6-2	$A_{n_A}BX_{n_X}$ 自旋体系	151
§ 6-3	$A_{n_A}BX_{n_X}$ 自旋体系的特殊情况	159
第七章 波谱分析中的群论方法		178
§ 7-1	群论方法大要	178
§ 7-2	自旋函数的对称化	185
§ 7-3	$AA' \dots A^{(N-1)}$ 自旋体系的对称化的基函数	188
§ 7-4	$AA' \dots BB' \dots CC'$ 自旋体系的对称化的基函数	193
§ 7-5	$AA'BB'$ 自旋体系	196
第八章 波谱解析中的超算符方法		207
§ 8-1	超算符的定义	207
§ 8-2	超算符的矩阵表象	209
§ 8-3	应用例	210
第九章 高分辨波谱的矩分析		214
§ 9-1	波谱矩的定义	214
§ 9-2	波谱矩的计算	216
§ 9-3	二等同核组的波谱矩	218
§ 9-4	三等同核组的波谱矩	219
§ 9-5	关于矩方法的说明	221

第十章 波谱解析中的其它辅助技术 .....	225
§ 10-1 变更磁场或溶剂 .....	225
§ 10-2 同位素取代 .....	227
§ 10-3 电子数字计算机的使用 .....	228
§ 10-4 多重量子跃迁 .....	229
§ 10-5 双共振技术 .....	232

# 第一章 引言

核磁共振现象从发现至今,已有二十多年历史。目前它广泛地用于物理、化学及生物等等各个领域。特别是高分辨核磁共振波谱仪的不断进展,给予这些领域的工作以强有力的推动。由于核磁共振波谱是以化学位移、偶合常数等参数来表征,因此如何从分子结构、化学位移及偶合常数等出发计算理论波谱,并与实测波谱比较,从而得到化学位移和偶合常数的数据,是高分辨核磁共振波谱学中相当重要的课题。另一方面,由于化学位移和偶合常数又与分子中的电荷分布、化学键的性质密切相关,所以寻求它们之间的内在联系,亦为高分辨核磁共振波谱学中不可忽视的任务。这不仅对深入了解波谱有很大作用,而且对探讨化学键理论也不无意义。本书只限于介绍高分辨核磁共振波谱的解析。

众所周知很多原子核都具有磁矩  $\mu$  和自旋向量  $I$ , 二者之关系为

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1)$$

其中  $\gamma$  为迴转磁比率,  $\hbar = h/2\pi$ , 而  $h$  为普朗克 (Planck) 常数。

原子核在外磁场  $H$  中, 其磁矩  $\mu$  与  $H$  的相互作用能, 以哈密顿算符  $\mathcal{H}$  表示为

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H = -\gamma \hbar I \cdot H \quad (2)$$

由此可求出核磁矩  $\mu$  (或核自旋  $I$ ) 在外磁场  $H$  中有  $(2I+1)$  个不同的取向, 分别对应于  $(2I+1)$  个不同的能级, 这些能级的能量为



$$\begin{aligned}
 E_m &= -\gamma \hbar n H \\
 &= -\hbar m \omega_0
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

其中  $m = l, l-1, l-2, \dots, -l+2, -l+1, -l$ ,  $\omega_0 = \gamma H$  叫拉摩 (Lamor) 进动频率。在外加射频场的作用下, 不同能级间可按选择原则  $\Delta m = \pm 1$  进行跃迁。如射频场的频率满足

$$\begin{aligned}
 \omega &= \frac{E_{m-1} - E_m}{\hbar} = -\omega_0(m-1) + \omega_0 m \\
 &= \omega_0
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

时, 原子核磁矩就从射频场吸收能量从低能级跃迁至高能级, 产生所谓的核磁共振吸收现象。

如同其它光谱一样, 考察和解析核磁共振波谱, 也着重于吸收峰的位置、强度及精细结构。而它们都与核磁共振波谱学中的化学位移和自旋-自旋偶合作用等有关。

## § 1-1 化学位移

高分辨核磁共振波谱研究的主要目的之一是准确地测定化学位移数据。这些数据往往是分子或分子中基团的结构特征的反映。因而可用于分析鉴定或测定分子结构, 同时由于它们与某些物理化学过程有关, 所以也能为了解这些物理化学过程提供有益的线索或判据。

化学位移可以表明一给定核在不同分子中呈现不同的共振吸收峰, 例如水和苯中的质子吸收峰 (图 1-1a)。亦可表明同一分子中若干核的共振吸收峰, 如乙醇中甲基、亚甲基及羟基质子的吸收峰 (图 1-1b)。通常将前者称为分子间的化学位移, 而称后者为分子内(或内部)的化学位移以示区别。

化学位移来源于分子中的电子对核的磁屏蔽作用, 对于

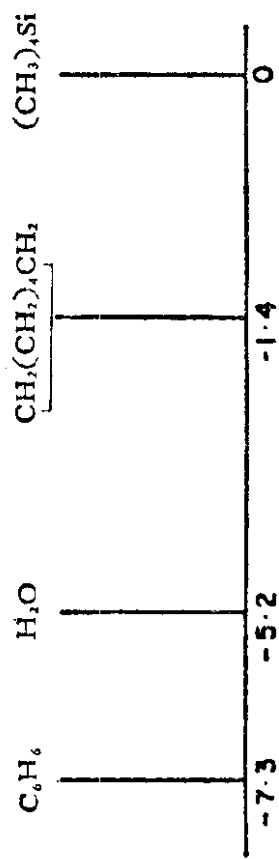


图 1-1a

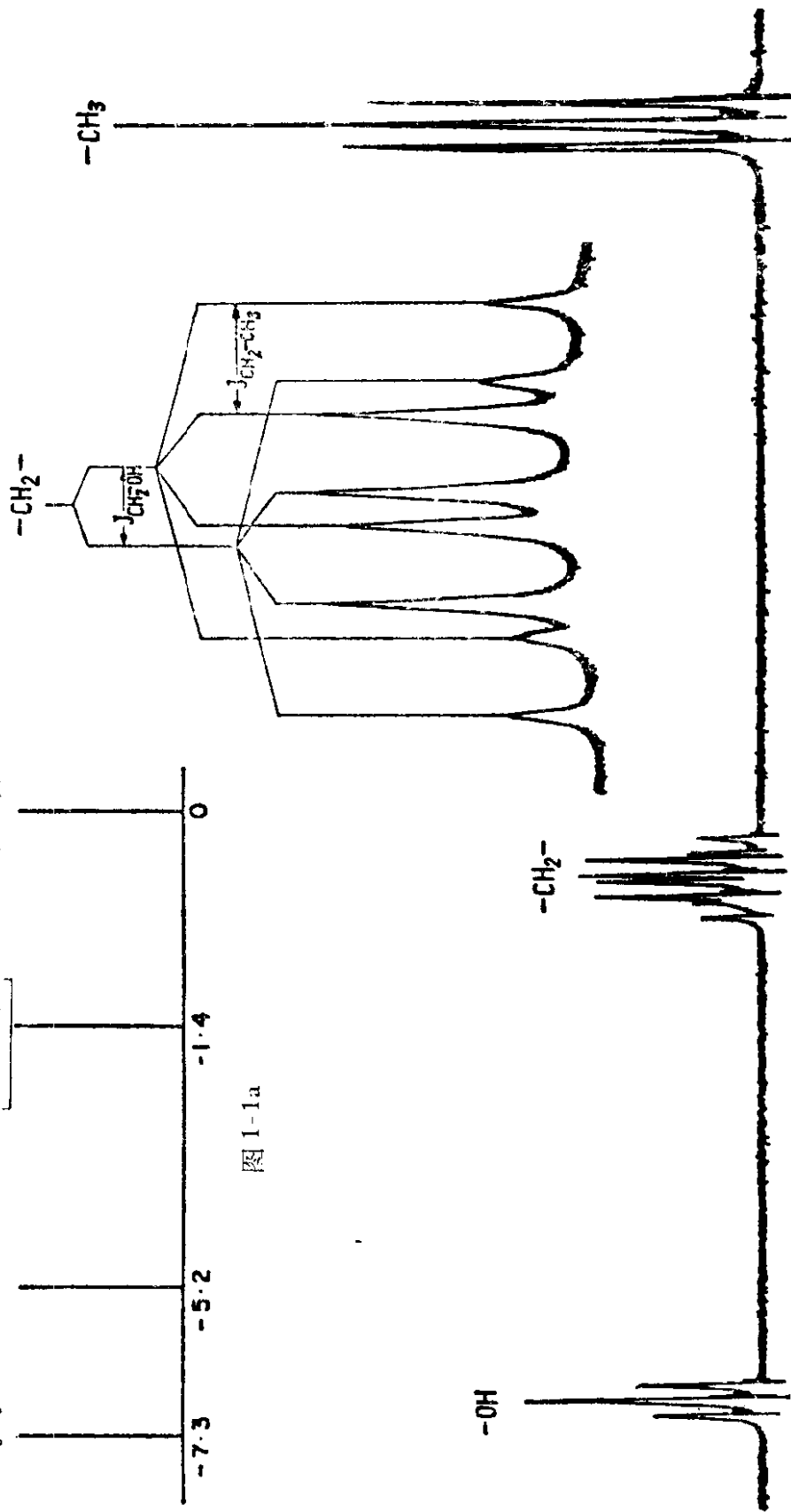


图 1-1b 乙醇中  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $OH$  基团的吸收峰

每一个核可用一屏蔽常数  $\sigma_i$  来定量描写。因此在外加磁场  $H$  中,一特定核处的磁场为

$$H_i = (1 - \sigma_i)H \quad (1)$$

从而此特定核的拉摩进动频率为

$$\omega_i = \gamma_i H_i = (1 - \sigma_i)H \quad (2)$$

其中  $|\omega_i| = \omega_i$  是角频率,以弧度/秒为单位,它与线频率  $\nu_i$  的关系为

$$\omega_i = 2\pi\nu_i \quad (3)$$

方程(1)一般应写成

$$H_i^{(\lambda)} = \{1 - \delta_i^{(\lambda)}\}H \quad (4)$$

其中  $\mathbf{1}$  是二级单位张量,当分子对于空间中一固定坐标系的取向为  $\lambda$  时,  $\delta_i^{(\lambda)}$  是核  $i$  的二级屏蔽张量。在观察固体中的化学位移时,磁屏蔽效应的张量形式是合适的。但在液体中,分子取向不断改变,其频率为  $10^{10}$  秒<sup>-1</sup>的数量级,比核的拉摩进动频率  $10^6$ — $10^7$  秒<sup>-1</sup>大约快一千倍,所以必须将方程(4)平均化,而方程(1)就是这种平均化的结果。

屏蔽常数的理论计算,最初由拉姆(Lamb)推导了原子屏蔽常数的公式

$$\sigma = \frac{e}{3mc^2} V(0) \quad (5)$$

其中  $e$  和  $m$  分别为电子的电荷和质量,  $c$  为光速,  $V(0)$  为原子中的电子在核处产生的电势。以  $1s$  态的氢原子为例,其

$$V(0) = e \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{\text{平均}} = \frac{e}{a_0}, a_0 \text{ 为玻尔 (Bohr) 半径, 所以}$$

$$\sigma_{1s}^H = \frac{e^2}{3mc^2 a_0} = 1.78 \times 10^{-5}$$

当原子序数  $Z$  较大时,由费米-托马斯(Fermi-Thomas)近似给出的原子屏蔽常数  $\sigma$  与原子序数  $Z$  的关系为

$$\sigma = 3.19 \times 10^{-5} Z^{4/3} \quad (6)$$

此关系式对估计屏蔽常数的大小很有用。例如氟原子 ( $Z = 9$ ) 和磷原子 ( $Z = 15$ ) 的屏蔽常数由方程(6)可知较  $\sigma_H^0$  分别大 30 倍和 50 倍左右。

对于分子的屏蔽常数的计算,由二级微扰理论能推出等效于拉姆公式的改正项和相当于分子中电子的表观顺磁附加项。但是顺磁附加项中包含目前尚无可资用的激发态的能量和波函数,为此引入电子的平均激发能  $\Delta E$ ,并将改正项简化为只包含基态波函数  $\Psi_0$  的项,因此平均的屏蔽常数为

$$\sigma = \frac{e}{3mc^2} V(0) - \frac{4}{3\Delta E} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i,k} \frac{\mathbf{m}_i^0 \cdot \mathbf{m}_k^0}{r_k} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (7)$$

其中  $r_k$  是电子  $k$  与受屏蔽核间的距离,  $\mathbf{m}_i^0$  及  $\mathbf{m}_k^0$  为第  $i$  个和第  $k$  个电子的轨道角动量。由于  $\mathbf{m}_i^0$  及  $\mathbf{m}_k^0$  在量子力学中是微分算符,方程(7)的第二项就涉及波函数的二次微商之和,因此基态必须相当准确,否则会引起较大误差。

此外,对分子屏蔽常数的理论处理,曾用过变分法,分子轨道法以及更为简单的近似法,如将屏蔽常数视为分子中各个原子的顺磁项和逆磁项的总和。这些计算虽然提供了有益的结果,但最理想也只不过是半定量的。因此准确的化学位移数据还得由实验测定。

实际工作中,化学位移是相对某一参考标准而测定的,并以无因次的数  $\delta$  来表示,单位为 ppm (即百万分之一)。由于有两种实验方法,兹分别两种情况说明如下。一是磁场恒定,改变频率测定核磁共振波谱,设样品和标准的共振频率(线频率)各为

$$\left. \begin{aligned} \nu_s &= \frac{\gamma H}{2\pi} (1 - \sigma_s) \\ \nu_R &= \frac{\gamma H}{2\pi} (1 - \sigma_R) \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

则无因次的化学位移  $\delta$  为

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{\nu_S - \nu_R}{\nu_R} \times 10^6 \\ &= \frac{\sigma_R - \sigma_S}{1 - \sigma_R} \times 10^6 \doteq (\sigma_R - \sigma_S) \times 10^6 \quad (8b)\end{aligned}$$

二是当频率固定, 变更磁场测定波谱时, 样品和标准的共振磁场值分别为

$$\left. \begin{aligned}H_S &= \frac{2\pi\nu_0}{\gamma(1 - \sigma_S)} \\ H_R &= \frac{2\pi\nu_0}{\gamma(1 - \sigma_R)}\end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

则化学位移为

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{H_R - H_S}{H_R} \times 10^6 \\ &= \frac{\sigma_R - \sigma_S}{1 - \sigma_S} \times 10^6 \doteq (\sigma_R - \sigma_S) \times 10^6 \quad (9b)\end{aligned}$$


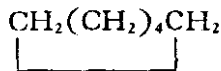
从方程(8)及(9)可知: 如样品的  $\sigma_S$  愈大, 则在扫频(即变更频率)时, 其共振频率  $\nu_S$  就低; 在扫场(即变更磁场)时, 其共振磁场  $H_S$  就高. 如  $(\sigma_R - \sigma_S)$  愈大, 则  $\delta$  也愈大.

文献上, 对  $^1\text{H}$  的波谱常用 TMS (四甲基硅) 的质子共振吸收峰作为参考标准, 并取其  $\delta$  为零 ppm, 其它化合物质子的化学位移都是相对于它来测量的. 表 1-1 是苯、水及环己烷等的质子共振吸收峰相对于 TMS 之位移. 文献上有时也用  $\tau$  值作为化学位移的量度,  $\tau$  与  $\delta$  的关系为

$$\tau = 10,000 - \delta$$

在  $\tau$  值标度中, TMS 之  $\tau$  值是取为 10,000 ppm.

表 1-1

化 合 物	$\tau$	$\delta$	化 合 物	$\tau$	$\delta$
CF <sub>3</sub> COOH	0.17	9.83		6.32	3.68
CHCl <sub>3</sub>	2.73	7.27	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	7.4	2.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.73	7.27	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	7.83	2.17
CHBr <sub>3</sub>	3.15	6.85	CH <sub>3</sub> CN	8.00	2.00
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.70	5.30		8.57	1.43
H <sub>2</sub> O	~5.3	~4.7			
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	5.67	4.33			

### § 1-2 自旋-自旋偶合作用

高分辨核磁共振波谱经常表现出精细结构(见图 1-1b)。它来源于核磁矩  $\mu_i$  之间的偶合作用,而这种偶合作用是通过分子中的价键电子为媒介来实现的。根据实验结果,表明两个核自旋  $i$  和  $j$  之间的相互偶合作用形式为

$$-\hbar V_{ij} = K_{ij} \mu_i \cdot \mu_j \quad (1)$$

其中  $K_{ij}$  为一与分子的电子结构有关的常数。偶合作用的标量形式保证了它在转动下是不变的,客观上事情必须如此,因为波谱的精细结构是液体分子无规平均过程的体现。此外它也说明了含有等同核的体系中观察不到精细结构的现象,苯、水及甲烷等的质子磁共振波谱就是其例。

将  $\mu_i = \gamma_i \hbar \mathbf{l}_i$  代入方程(1),得

$$-\hbar V_{ij} = K_{ij} \mu_i \cdot \mu_j = \gamma_i \gamma_j \hbar^2 K_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \quad (2)$$

如令

$$J_{ij} = \gamma_i \gamma_j \hbar K_{ij}$$

$$A_{ij} = J_{ij}/2\pi$$

则  $J_{ij}$  和  $A_{ij}$  分别代表以角频率和线频率来表示的自旋-自旋偶合作用常数,因此自旋-自旋偶合作用为

$$V_{ij} = -J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (3)$$

自旋-自旋偶合作用曾为量子理论所证明,只要在分子的哈密顿算符中加上一费米接触作用即能导出. 费米接触作用的实质是核与电子自旋间的偶合,其大小与电子在核处的几率有关,在二级微扰中可求出核自旋-自旋相互作用的标量积偶合形式.

与化学位移相同,也因缺乏关于分子能量和波函数的知识,所以从理论上直接计算偶合常数是有困难的. 不少近似计算给出了定性或半定量的结果. 如用价键理论计算的质子-质子偶合常数与实验数据还能吻合,而且还求出了偶合常

数与键角  $\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$  间的关系,虽然仅用于简单分子,但这些工

作无疑是值得深入的.

自旋-自旋偶合作用的大小可从每秒几周到每秒几千周. 表 1-2 列举了一些数据供参考. 从表中数据可见  $J_{AB}$  之大小随 A, B 之原子序数增加而增加,例如  $J_{\text{H-H}} \approx 10$  周/秒,  $J_{\text{F-F}} \approx 300$  周/秒,  $J_{\text{P-F}} \approx 1410$  周/秒. 同时  $J_{AB}$  随 A, B 之间相距的化学键数目的增加而减少,如果 A 与 B 相距超过五个化学键时,  $J_{AB}$  将小到无法察觉的程度. 还值得指出的是,与化学位移相反,自旋-自旋偶合作用是与外磁场无关的,图 1-2 所示典型的  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  基团在不同磁场强度之波谱就是一例. 表 1-3 中  $\text{HPF}_6$  分子在不同磁场的  $J_{\text{PF}}$  值为另一说明. 在不同磁场值测定波谱是波谱解析中一种相当重要的辅助手段.

表 1-2 某些化合物中的自旋-自旋偶合常数

化 合 物	偶 合 的 核	偶 合 构 型	$ J $ 周/秒
H <sub>2</sub>	(H, H)	H—H	277
HD	(H, D)	H—D	43.5
CH <sub>4</sub>	(H, H)	C $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	12.4
CH <sub>3</sub> D	(H, D)	C $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{D} \end{matrix}$	1.9
CH <sub>3</sub> OH	(H, H)	H—C—O—H	4.8
CH <sub>3</sub> SH	(H, H)	H—C—S—H	7.4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	(H, H)	H—C—C—H	6~8
CH <sub>2</sub> =CHX	(H, H)	C=C $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	1~2
CH <sub>2</sub> =CHX	(H, H)	H—C=C—H	15~18
CH <sub>2</sub> =CHX	( <sup>1</sup> H, H)	H—C=C—H	6~10
<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	( <sup>13</sup> C, H)	<sup>13</sup> C—H	125
PH <sub>3</sub>	(P, H)	P—H	179
PF <sub>3</sub>	(P, F)	P—F	1410

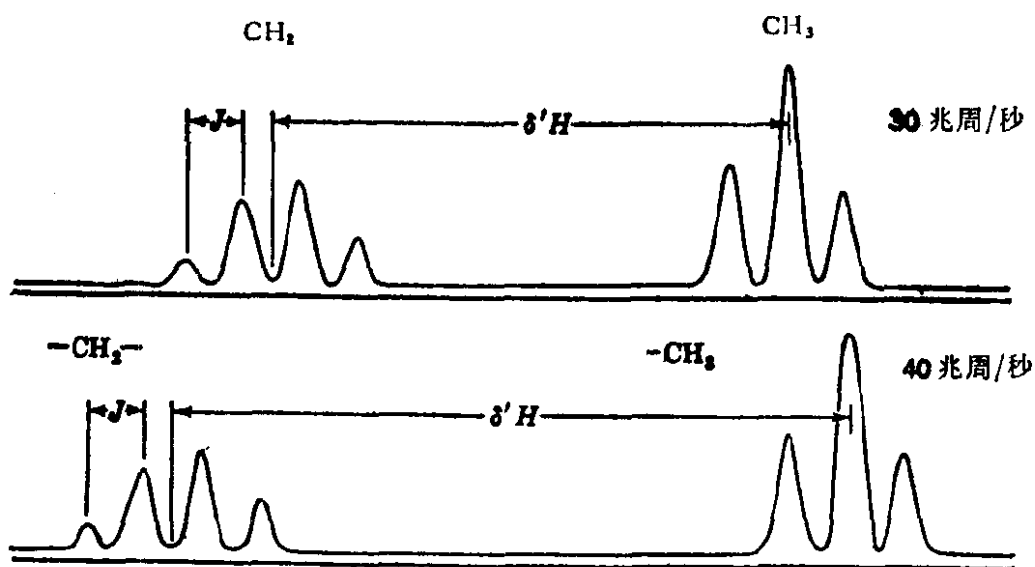


图 1-2  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  基团在 30 兆周/秒及 40 兆周/秒的共振谱



表 1-3

磁 场 值 (高 斯)	$J_{PF}$ (周/秒)
15	710
35	712
165	708
4180	712
6365	712

### § 1-3 核磁共振波谱的解析

高分辨核磁共振波谱解析的目的是如何从实测波谱得到化学位移和偶合常数的数值。而波谱的解析过程虽然复杂，但可概括为以下几个步骤。

首先是考察分子中的核在磁场中各种可能的相互作用，以写出用化学位移和偶合常数为参数所表示的自旋体系能量的哈密顿算符。

其次是由哈密顿算符和量子力学计算求出描写自旋体系的定态波函数和能量。

第三是寻求在射频场的作用下，自旋体系在不同能量的能态间的跃迁规则、跃迁能量和跃迁几率，从而得到表述实测波谱谱线位置、强度以及精细结构的化学位移和偶合常数数值。

当化学位移  $\delta$  大于偶合常数  $J$  时，从实测波谱求这两种参数极为简单。譬如在  $A_{n_A}X_{n_X}$  的自旋体系中，A 和 X 的核自旋分别为  $I_A$  及  $I_X$ ，则 A 有  $(2n_X I_X + 1)$  重吸收峰，X 有  $(2n_A I_A + 1)$  重吸收峰，而 A 或 X 的多重峰的强度服从二项式系数分配。文献上常称符合此种条件的波谱为一级分裂波谱。图 1-3 示出  $I_A = I_X = 1/2$ ， $n_A = n_X = 1$  的 AX 自旋体