

核磁共振碳谱

HECI GONGZHEN TANPU

沈其丰 编著

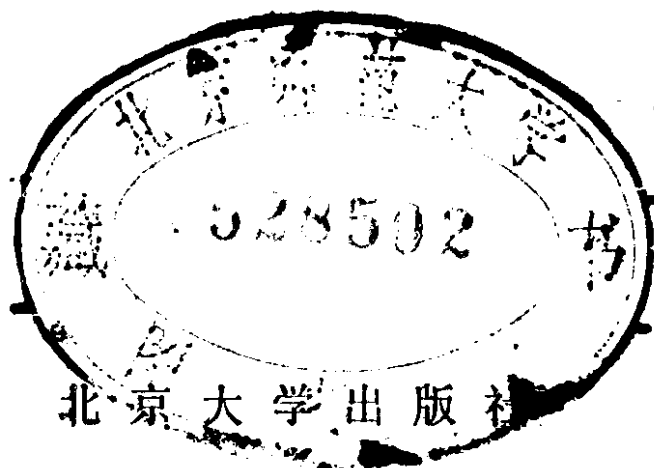
北京大学出版社

Handwritten mark at the top of the page.

核磁共振碳谱

沈其丰编著

Handwritten number: 7011/20/14



内 容 简 介

本书主要介绍 NMR 碳谱的解析和应用。全书共分九章，前七章介绍核磁共振的基本原理和脉冲傅里叶变换技术和方法，后二章重点介绍解析图谱以鉴定结构、研究动态过程及高分子序列的方法。附有50个化合物的红外、质谱、氢谱及碳谱，以综合运用这些图谱给出的信息来判断化学结构式。各章附有习题供自学参考。

本书可供科研、教学及生产部门的核磁共振波谱工作者参考，也可作为化学及有关学科的参考资料。

核磁共振碳谱

沈其丰 编著

责任编辑：朱新邨

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 13.75印张 950千字

1988年10月第一版 1988年10月第一次印刷

印数：0001—3000册

ISBN7-301-00250-5/N·001

定价：5.95元

前 言

本书作为赵天增编著的《核磁共振氢谱》的续篇。1981年我们曾以这一份讲义作为在石家庄举办的全国核磁共振讲习班的教材，以后我又曾以这套讲义在清华大学及北京化工学院讲授“核磁共振图谱解析”课程。鉴于目前各大专院校、科研、工矿单位进口了很多核磁共振谱仪，而可供自学的资料很少，故将此讲义的后部分—— ^{13}C -NMR 图谱解析修改出版，供有关同志参考。由于水平有限，若有不妥和错误之处，请读者指正。

本书承梁晓天教授审阅，并给予很多指导。在出版过程中感谢北京大学、清华大学和北京化工研究院许多老师和同志的帮助，特致谢意。

沈其丰

1983.9

序 言

核磁共振(NMR)是近代分析方法之一。由于实验技术的迅速发展,核磁共振研究的领域不断扩大。它不仅是研究物质的物理性能、分子结构、分子构型构象、量子化学计算、分子动态等的重要手段,而且也是医疗卫生、生理生化、高分子材料等方面科研和实验的重要工具。

核磁共振能级跃迁的能量差值远比红外、可见光、紫外、X光等小,故其共振频率落在兆赫(MHz)数量级。如在2.3488 T (Tesla, 特斯拉)^①磁场中,¹H核的共振频率为100MHz,其波长约为3m。

$$\nu = 100\text{MHz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8 \text{m/s}}{100 \times 10^6 / \text{s}} = 3\text{m}$$

¹³C核的共振频率为25MHz,波长长达12m。而红外光谱波长仅10,000—100,000 Å, X光谱波长更短。核磁共振能级差别小,故信号弱,检测困难。从60年代起,随着技术的进步,各种型号的NMR谱仪相继问世。丰度高的核,如¹H、¹⁹F等,能够得到很好的图谱。70年代以来,脉冲傅立叶(PFT)NMR谱仪出现,丰度较低、信号更弱的核,如¹³C、¹⁷O、¹⁵N等,都能顺利地进行检测,从而极大地扩展了核磁共振的应用范围。

碳原子是有机化合物的骨架,故用¹³C-NMR研究化合物有

^① T 特斯拉为磁感应强度 B 的单位。因过去 C.G.S 单位制中,磁场强度与磁感应强度在真空中等值,故一般 NMR 书籍中习惯以 H 代替 B,在本书中磁场及磁感应强度均用符号 H,单位用特斯拉。

着深远的意义。 ^{12}C 沒有 NMR 信号, ^{13}C 的天然丰度很低, 只有 1.1%。1957年科学家已测得天然丰度化合物的 ^{13}C -NMR信号, 并认识了它的重要性, 但由于信号弱, 检测困难, 十多年来未能获得实际应用。直到70年代, PFT-NMR 谱仪出现, ^{13}C -NMR 应用才得到实现, 并取得飞速的发展。

本书将重点介绍 ^{13}C -NMR 的基本原理、操作技术, 并以 ^{13}C -NMR 图谱为基础, 结合一些 ^1H -NMR 图谱、质谱、红外谱, 解释某些化合物结构鉴定的方法。为便于自学, 正文中尽可能避免数学推导。必要的一些数学推导, 将列于附录。各章附有若干习题, 供自学参考。最后一章留有较多的综合图谱解析练习, 选自 P. L. Fuch & C. A. Bunnell 的《 $\text{C-}^{13}\text{NMR Based Organic Spectrul Problems}$ 》一书。

目 录

序言	(1)
第一章 基本原理	(1)
1.1 核磁共振基本概念	(1)
1.2 宏观磁化强度	(5)
1.3 磁化强度的运动方程	(6)
1.4 ^{13}C -NMR 的几个重要参数	(9)
习题	(11)
第二章 ^{13}C -NMR 的特点与 ^{13}C -NMR 方法	(13)
2.1 ^{13}C -NMR 的特点	(13)
2.2 提高 ^{13}C -NMR 谱信噪比的方法	(19)
2.3 ^{13}C -NMR 的方法	(21)
习题	(37)
第三章 ^{13}C 化学位移的一般理论	(38)
3.1 ^{13}C 化学位移的意义和表示方法	(38)
3.2 影响 δ_{C} 的因素	(40)
3.3 ^{13}C 化学位移的理论简介 (屏蔽原理)	(49)
3.4 分子中各种屏蔽效应的介绍	(56)
习题	(67)
第四章 ^{13}C 的 δ_{C} 经验加和规律	(68)
4.1 开链烷烃 δ_{C} 的计算	(68)
4.2 取代烷烃的 δ_{C} 值	(73)
4.3 烯烃及取代烯烃的 δ_{C} 值	(76)
4.4 炔烃及取代炔烃的 δ_{C} 值	(80)

4.5	环烷烃及取代环烷烃的 δ_{C} 值	(82)
4.6	芳烃、取代芳烃和稠芳烃的 δ_{C} 值	(86)
4.7	杂芳烃及取代杂芳烃的 δ_{C} 值	(90)
4.8	羰基的 δ_{C} 值	(93)
4.9	其它有机含氮化合物的 δ_{C} 值	(98)
4.10	有机含硫化合物的 δ_{C} 值	(100)
4.11	有机含磷化合物的 δ_{C} 值	(102)
4.12	有机离子、自由基的 δ_{C} 值	(105)
4.13	有机金属络合物的 δ_{C} 值	(109)
	习题	(111)
第五章 ^{13}C 的偶合常数		(113)
5.1	偶合常数的简单介绍	(113)
5.2	偶合常数的基本理论简介	(115)
5.3	影响 J 的因素及 J 的典型值	(119)
5.4	偶合常数的应用	(142)
	习题	(145)
第六章 ^{13}C 谱的标识技术及双共振		(146)
6.1	质子噪声去偶	(147)
6.2	偏共振	(148)
6.3	自旋去偶和偏共振的基本原理	(154)
6.4	选择去偶法	(158)
6.5	预脉冲门去偶法	(162)
6.6	反转门去偶法	(163)
6.7	其它脉冲系列的双共振	(165)
6.8	其它标识技术	(169)
6.9	定量法	(173)
	习题	(175)
第七章 弛豫及其应用		(176)
7.1	弛豫过程	(176)

7.2	弛豫的必要条件——起伏的局部场	(179)
7.3	弛豫机理简单介绍	(182)
7.4	T_1 的应用	(194)
7.5	T_1 的测定	(202)
7.6	T_2 的测定	(207)
7.7	$T_{1\rho}$ 的测定	(210)
7.8	T_1 的典型值	(211)
	习题	(215)
第八章 ^{13}C 谱的解析和应用 (218)		
8.1	有机化合物的结构鉴定	(218)
8.2	动态过程和平衡过程的研究	(234)
8.3	有机金属络合物的研究	(245)
8.4	正碳离子的研究	(250)
8.5	鉴定天然化合物的结构	(253)
8.6	合成高分子的研究	(274)
	习题	(288)
第九章 综合图谱解析 (质谱、红外谱、^{13}C 及 ^1H-NMR 谱) (291)		
附录		
I	核磁共振常用物理常数	(406)
I	^{13}C -NMR 主要参考书目与图谱	(408)
II	固定坐标系中的布洛赫方程 (推导)	(409)
IV	旋转坐标系中的布洛赫方程 (推导)	(412)
V	各种脉冲新技术的文献	(415)
VI	各种化合物 δ_{C} 、 T_1 值的参考文献	(416)
VI	合成高分子的几个问题	(421)
VII	红外光谱及质谱的主要参考书目	(426)
IX	第九章的图谱答案	(427)

第一章 基本原理

1.1 核磁共振基本概念

一、原子核的自旋

原子核是带电质点，各自有它的自旋量子数(I)。当自旋量子数不为零时，由于自旋而使核具有磁矩(μ)

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

式中 γ 为旋磁比， $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克常数。

原子核的原子序数及质量数均为偶数者， I 为零，故不具有磁矩。原子序数为奇数或偶数、质量数为奇数者， I 为半整数；原子序数为奇数、质量数为偶数者， I 为整数。如表1-1。

表1-1 原子核的自旋量子数 (I)

原子序数	质量数	I	实 例
偶	偶	0	${}^1_6\text{C}$ ${}^{16}_8\text{O}$ ${}^{32}_{16}\text{S}$
奇、偶	奇	半整数	${}^1_1\text{H}$ ${}^{13}_6\text{C}$ ${}^{19}_9\text{F}$ ${}^{15}_7\text{N}$ ${}^{31}_{15}\text{P}$ ($I = \frac{1}{2}$) ${}^{17}_8\text{O}$ ($I = \frac{5}{2}$) ${}^{35}_{15}\text{Cl}$ ${}^{37}_{15}\text{Cl}$ ($I = \frac{3}{2}$) ${}^{11}_5\text{B}$ ($I = \frac{3}{2}$)
奇	偶	整数	${}^2_1\text{D}$ ($I = 1$) ${}^{14}_7\text{N}$ ($I = 1$) ${}^{10}_5\text{B}$ ($I = 3$)

二、原子核在磁场中的行为

1. 进动及拉摩频率

I 不为零的核，本身有自旋和磁矩。当处于一个外磁场 H_0 中，它除自旋外，还将绕 H_0 运动，正象一个陀螺的运动，这种运动称为进动，如图1-1。进动的角速度(ω_0)与所处的磁场强度 H_0 成正比，比例常数为核的旋磁比(γ)。该进动频率称为拉摩频率。

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0 \quad (1-2)$$

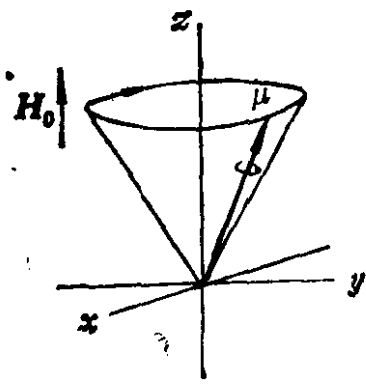


图1-1 核的进动

2. 能级劈裂

I 不为零的核在磁场中可能以几种状态存在，即可以有几种不同的能级，称为能级劈裂。各个能级有其磁量子数(m)。 m 可以表示如下： $m = I, I-1, \dots, -I+1, -1$ ，即共有 $2I+1$ 个能级，代表核在磁场中各种可能的状态。

如 $I = 1/2$ 的核，在磁场中能级劈裂为二，即 $m = +1/2, -1/2$ ，代表两种状态。一种是核磁矩顺着磁场 H_0 的方向， $m = +1/2$ ，这是一种能量较低的状态；另一种是核磁矩逆着 H_0 的方向， $m = -1/2$ ，这是一种能量较高的状态。如图1-2所示。高低能态间的能量差值 ΔE 可以根据 $E = \mu H_0$ 求得。

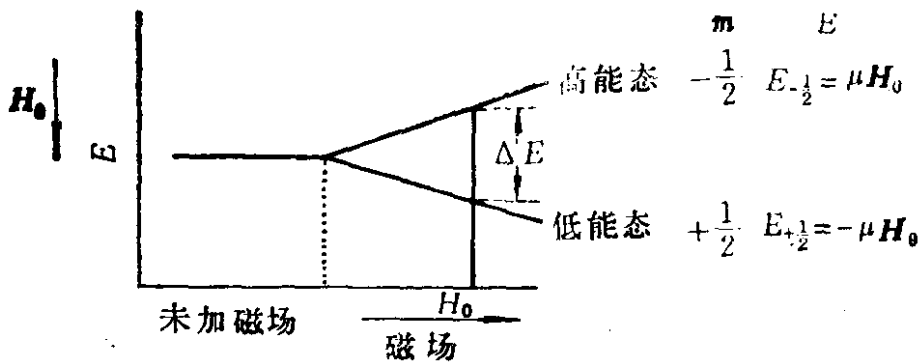


图1-2 $I = 1/2$ 的核的能级劈裂

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = \mu H_0 - (-\mu H_0) \\ &= 2\mu H_0 = 2\gamma \hbar I H_0 \end{aligned} \quad (1-3)$$

$$\text{当 } I = \frac{1}{2} \text{ 时} \quad \Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (1-4)$$

3. 定向及波茨曼分布

当研究一大群核时，多数核将处于能量较低的状态。如 $I =$

1/2的核，将有较多的核顺着磁场 H_0 的方向进动；较少的核逆着磁场的方向进动。

当温度为 T 时，一群核在磁场中的运动状态将按波茨曼分布而达到平衡。图1-3为核群的波茨曼分布示意。低能态和高能态粒子数之比，可用波茨曼分布公式计算。

$$\frac{n^-}{n^+} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1-5)$$

式中 n^- 、 n^+ 为高、低能态的粒子数； ΔE 为高、低能态间能量差值； k 为波茨曼常数。由于能级间能量差值 ΔE 很小，故常温下，

$$\frac{n^-}{n^+} \doteq 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (1-6)$$

^1H 核在 $2.34T$ 的磁场中， $\Delta E/kT$ 约为 1.59997×10^{-5} 。可见，高、低能态的粒子数相差很小，在上述条件下， ^1H 核100万个，高、低能态的粒子数只相差几个。 ^{13}C 核则相差更少。

4. 核磁共振

如果给自旋体系提供一定的能量，例如以某种合适的频率照射，则处于低能态的核可以吸收能量而跃迁到高能态。核在外磁场 H_0 中，高、低能态间的能量差为 ΔE ，根据量子论，如照射频率(ν)能满足 $\Delta E = h\nu$ ，则跃迁可以发生。

当以频率为 ν_1 的射频场(H_1)照射自旋体系时，而且满足 $\Delta E = h\nu_1$ ，即

$$\nu_1 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 \frac{1}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

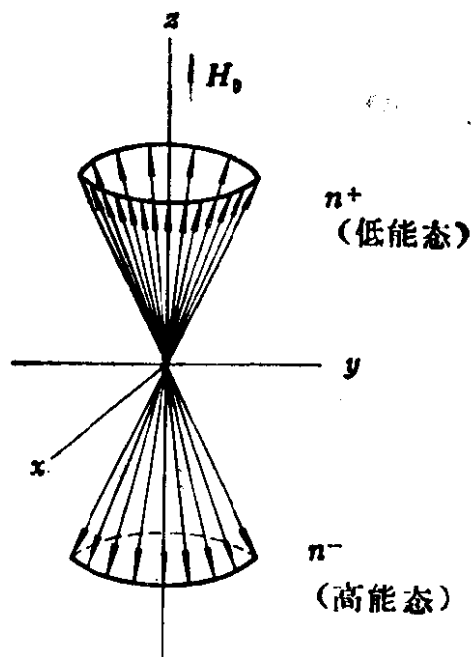


图1-3 核群的波茨曼分布示意

原来是混乱分布的。在外磁场作用下，各个核产生进动，其能级劈裂为 $2I + 1$ 个，核磁矩的定向按波茨曼分布。当再受到射频场的作用，而且射频场频率与核的拉摩频率一致时，则发生核的跃迁，即核磁共振。

1.2 宏观磁化强度

我们实际处理的自旋体系，都是一大群核的集合，故用微观的核磁矩来讨论很不方便。对于一大群核，从宏观的角度看来，它们的核磁矩的总和，更能说明它们的行为。在微小体积中，核磁矩的总和称为磁化强度或磁化矢量，以 M 表示。

$$M = \sum_i \mu_i \quad (1-8)$$

处于波茨曼平衡时，较多的核处在与 H_0 同方向的低能态，较少的核处在与 H_0 反方向的高能态。一般将 H_0 置于 z 方向，故在波茨曼平衡时，

$$M_z = M_0$$

$$M_x = M_y = 0$$

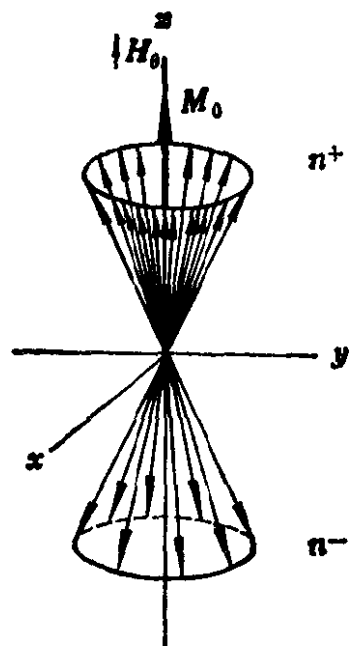


图1-4 波茨曼平衡时的磁化强度

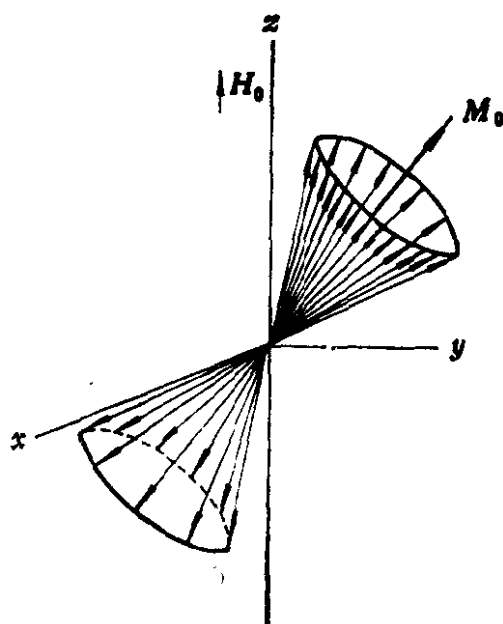


图1-5 非平衡时磁化强度示意

这时，较多的核处于低能态，顺着 H_0 方向进动，而且所有的核的相位在各方向是均匀分散的，故图1-4中 M 的方向与 H_0 相同，并有最大值 M_0 。

当处在 H_0 中的自旋体系，受到垂直于 H_0 的交变射频场 H_1 的照射，部分核就将发生跃迁，核的分布不再遵循波茨曼分布。这时核不但要绕 H_0 进动，而且也要绕 H_1 进动。在某一瞬间磁化强度的变化可用图1-5示意。这时 $M_z < M_0$ ， M_x 和 M_y 不一定为零。如果再加去偶场 H_2 ，这些图象就非常复杂，无法简单地表示。磁化强度随时间的变化规律——布洛赫(Bloch)方程的表现形式，也很复杂。为了简化物理图象和公式，核磁共振中常采用旋转坐标系。

1.3 磁化强度的运动方程

一、固定坐标系中的布洛赫方程①

1946年，布洛赫与普赛尔(Purcell)发现核磁共振现象的同时，随即对它进行了理论处理，并提出了 M 随 T_1 、 T_2 的衰减的方程式。一大群核在外磁场 H_0 和射频场 H_1 的作用下，其磁化强度的运动方程即称为布洛赫方程。 dM/dt 一方面受 H_0 和 H_1 的影响，另一方面也随本身的弛豫(T_1 和 T_2)而改变。磁化强度 M 各分量随时间的变化为

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega_1 t) - \frac{M_x}{T_1} \quad (1-9a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega_1 t) - \frac{M_y}{T_2} \quad (1-9b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin \omega_1 t + M_y H_1 \cos \omega_1 t) - \frac{M_z - M_0}{T_2} \quad (1-9c)$$

① 推导见附录 I。

固定坐标系的布洛赫方程表现形式比较复杂，如果再加上去偶场 H_2 (频率以 ω_2 表示)，或采取偏共振、多共振等方式，则 dM/dt 将更为复杂。

二、旋转坐标系中的布洛赫方程^①

为了形象地表明核磁共振技术中的许多过程并简化布洛赫方程，在 PFT 技术讨论中常采用旋转坐标系。用旋转框架来讨论 NMR 的许多实验方法和原理，要简单直观得多。

所谓旋转坐标系是将笛卡儿坐标系中的固定的 xyz 框架变为旋转框架 $x'y'z'$ 。其中 z' 轴与 z 轴重合， $x'y'$ 平面也就是 xy 平面，但 $x'y'$ 平面以角速度 ω_1 绕轴旋转。单位矢量 i, j, k 大小不变，而方向却随 ω_1 而变化。如果磁化强度 M 的进动频率与框架的角频率同步，则在旋转坐标系中， M 可以看作是竖立而且静止的。当有 H_0, H_1 或其它场共同作用于磁化强度，则有一个有效场，以 $H_{\text{有效}}$ 表示。 M 的运动方程可简化为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right)_{\text{旋转}} = \gamma(M \times H_{\text{有效}}) \quad (1-10)$$

$H_{\text{有效}}$ 比较容易求得，(1-10) 式再加上 T_1, T_2 对 M 的影响，就比较容易计算和用图象表示 M 各分量的变化了。

(1) 如在恒定的外磁场 H_0 中，核群处于波茨曼平衡分布时，框架转速为 ω_0

$$H_{\text{有效}} = \left(H_0 + \frac{\omega_0}{\gamma}\right)k \doteq 0$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{\text{旋转}} = 0$$

M 仍处于 z' 轴，大小为 M_0 。如图 1-6。

^① 推导见附录 IV。

(2) 在恒定的外磁场 H_0 中, 框架转速为 ω_0 , 在 x' 方向施加 H_1 场, 角频率为 ω_1 , 施加 H_1 的时间为 t_p (微秒级)

$$H_{\text{有效}} = H_1$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{\text{旋转}} = \gamma(M \times H_1)$$

M 绕 H_1 进动, 即在 $z' y'$ 平面上以角速度 $\omega_1 = \gamma H_1$ 运动, 因施加 H_1 的时间为 t_p (即 H_1 的脉冲宽度), 所以 M 将向 y' 轴倾倒, 角度为 θ 。如图1-7。

$$\theta = \gamma H_1 t_p \quad M_{z'} = M_0 \cos\theta \quad M_{y'} = M_0 \sin\theta \quad M_{x'} = 0 \quad (1-11)$$

如倾角 θ 为 90° , 这时的脉冲宽度为 $t_p(90^\circ)$, 称为 90° 脉冲。 90° 脉冲以后, M 的分量如图1-8所示。

$$M_{y'} = M_0 \quad M_{x'} = M_{z'} = 0$$

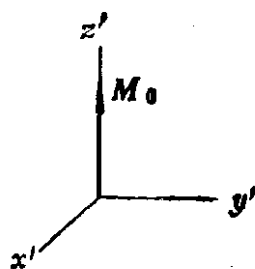


图1-6 旋转坐标系中波茨曼平衡分布的 M

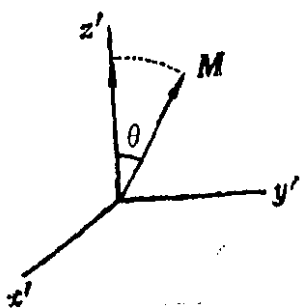


图1-7 H_1 脉冲与倾角

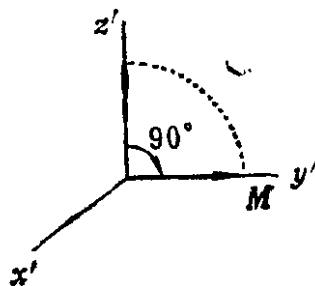


图1-8 90° 脉冲

(3) 如将 M 倾角 90° , 使 $M_{y'}$ 达到最大值 M_0 , 立即关闭 H_1 , 则 M 将自动地逐步恢复平衡, 这就是弛豫。弛豫的结果, 使 M_z 逐渐增大, 直至达到 M_0 ; 并使 $M_{y'}$ 逐渐减少, $M_{x'}$ 也逐渐变化, 一直到 $M_{x'}$, $M_{y'}$ 都达到零。根据 M 各分量的衰减, 人们又把 T_1 称为纵向弛豫时间, T_2 称为横向弛豫时间。

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \quad (1-12a)$$