

# 有机化合物结构鉴定与有机波谱学

宁永成 编著

清华大学出版社

# 有机化合物结构鉴定 与有机波谱学

宁永成 编著

清华大学出版社

## 内 容 简 介

有机化合物结构鉴定是一门重要学科。本书论述了核磁共振氢谱和碳谱、质谱、红外光谱、拉曼光谱和紫外光谱的原理及其在有机结构鉴定中的应用，并列出了必要的数  
据。

本书论述了近年来用于结构鉴定的主要新方法和新技术。它们包括各类核磁二维谱、测定碳原子级数及连接顺序的方法、离子动能谱、质能谱、联动扫描、串联质谱等。上述课题是有机物结构鉴定的专著或波谱学专著所未同时顾及的。

本书强调基本概念，例题有较大的难度和多样性。

本书可用作大专院校有关专业的本科生及研究生教学参考书，亦宜于自学。从事于核磁、质谱、红外等仪器的科研人员通过本书有助于了解这些仪器在化学中的应用。从事有机结构鉴定的化学工作者从本书可掌握系统的理论并加强实践工作能力。本书也适用于对有机结构鉴定有兴趣的初学者，他们可从中了解本学科概况。

## 有机化合物结构鉴定与有机波谱学

宁永成 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本：787×1092 1/16 印张：22.75 字数：564 千字

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数：0001—4000

ISBN 7-302-00276-2/TQ·4 (课)

定价：4.45 元

## 序

有机化合物的结构鉴定，在50年代以前基本上以化学反应为主要手段。化学实验的信息量非常有限，往往不一定能顺利地得到明确的结论。近几十年来新的仪器分析法的出现及其迅速发展，已使局面大为改观。有机化学工作者最常用的是所谓“四谱”：核磁共振 ( $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}$ )，质谱、红外、紫外。

本书比较详细地介绍了上述几种谱学手段的原理，并列举了大量的谱图解析实例。读者对象主要是研究生及有关专业的大学生。在这一方面，中文参考书寥寥无几，本书是作者针对这种迫切需要所做的可贵尝试。本书的特点之一即是所举实例，读者可以从中学学习并提高识谱本领，力求从谱图中获得尽可能多的信息。最后一章还通过例子说明如何同时采用几种谱图来进行结构的判定。这些谱互相补充，互相印证，构成了目前常用的所谓综合解析技术。

一般说来，只靠一种谱来解决问题是困难的。在个别情况下即使是可以只靠一种谱，但用另一种谱从不同的角度加以核对还是可取的，它可以避免或减少出错的可能性。不可讳言，个别实验室也有片面追求“四谱俱全”的倾向，不管需要与否。这是需要避免的一种极端。书中有不少实例，表面上看似乎只靠一种谱图即能解决问题。但例题中往往给出化合物的元素组成式，其实它已暗含其他方面的信息（如质谱，元素分析等，有时来之不易）。样品的来源及理化性质（ $R_f$  值等），也都是有用的线索。

书中除对原理及应用译加阐述外，还提供了详尽的典型数据及经验公式。因此本书也将受到专业研究人员及教师们的欢迎，成为案头常用书之一。

梁晓天

1989年2月

# 前 言

建立在有机波谱学基础上的有机化合物结构鉴定是化学和物理的边缘科学、是化学的前沿学科之一。它对有机化学、生物化学、植物化学、药物化学、乃至物理化学、无机化学均起着积极的推动作用。它在化工、石油、橡胶、食品及其它轻、重工业部门有广泛的应用。因此，这门学科既具有很强的理论性，又具有很高的应用价值。

我国对天然有机化合物的结构鉴定及工业产品的有机结构剖析的研究工作正在迅速发展。与此相应，近年来，我国进口了不少用于有机分析的大型仪器，因此，有关的研究工作者迫切需要合适的参考书。

七十年代中、后期以来，随着脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的商品化，碳谱和一些使用脉冲技术的新方法迅速发展；有机质谱也发展了若干新技术和新方法；有机结构鉴定已开始一个新时期。在此之前较多注意未知物和已知物谱图的比较，此后更多的注重谱图的解释；此前红外光谱的作用较大，此后核磁共振谱的作用较突出。此外，化学（有机结构鉴定）和物理（波谱学）之间还存在着一条鸿沟。直至近期出版的有机结构鉴定的专著，碳谱内容仍未占据应有的比重，而核磁共振二维谱、串联质谱等新课题的原理更未涉及。

作者根据多年从事有机结构鉴定的科研和在清华大学有关课程教学工作中的体会，以及在法国天然物质化学研究所进修（以各仪器专题组为主）中的收获，加以系统整理后写成了这本书。书中同时兼顾专著和教材的特点，归纳起来有下述几点：

1. 内容丰富，材料新颖，反映了本学科 80 年代中期的水平。

本书较全面地介绍了核磁共振碳谱、几种测定碳原子级数的方法（APT、INEPT、DEPT），二维同核和异核  $J$  谱、同核和异核的各种位移相关谱、确定碳原子连接顺序的方法（INADEQUATE 及 2D INADEQUATE）、检测第一无场区亚稳离子的方法、离子动能谱、质量分析离子动能谱、联动扫描、串联质谱、碰撞活化、质谱的计算机检索等。基本上包括了近年来核磁、质谱用于有机结构鉴定的各种重要方法和 技术。

2. 较好地阐述了波谱学的基本内容和各种新方法的原理。

由于已出版的有机鉴定的专著对新方法介绍较少，而各种波谱学的论述则专于一谱，化学工作者在阅读有关波谱学的文献时存在一定困难。不了解基本原理，则会影响波谱学及各种新方法在有机结构鉴定中的应用。本书采用矢量图、能级图，进行基本公式的推导，讲清其数学、物理概念，以阐述波谱学基本内容和有关新方法、新技术的原理。具体例子如傅里叶变换、拉曼散射（同时从光的微粒性和波动性讨论）、碳谱的偏共振去耦等。

本书和通常的波谱学的差别在于它所讨论的内容均与有机结构鉴定密切相关，且对

象为化学工作者。

### 3. 适用面广。

对每种方法，本书均从基本原理讲起，初学者可掌握基本内容，经努力也可逐步掌握有关难点。本书也可作为有关专业的教学参考书。

本书论及几种波谱并阐述了近期的发展，这对从事有机仪器分析专业的工作者也有参考价值。

本书详细地讨论了有机波谱学的基本内容，有关的实验方法、几种谱图的解析，并列出了必要的参数，因此本书对从事有机物结构鉴定的科研工作者是一本较为适用的参考书。

### 4. 注意提高实践工作的能力。

本书对一些较重要的、实际工作运用较多的课题阐述较为充分（如氢谱中的双共振）。解析氢谱的复杂谱图时，根据作者的见解讨论了常见官能团的谱图。本书选择的例题有较大难度并考虑了多样性。

### 5. 读者易于掌握。

在查阅大量专著和文献的基础上，并经几年教学实践的探索，本书讨论线索清晰，要点简明，尽可能地避免了按官能团的冗长讨论。

由于本书内容新，论述面广，又有相当深度和难度，书中难免有论述不完善或不妥之处，恳请读者提出宝贵意见。

作者

1987年5月于清华大学化学系

# 目 录

<b>第一章 核磁共振概论</b> .....	1
1.1 核磁共振基本原理 .....	1
1.1.1 原子核的磁矩 .....	1
1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化 .....	2
1.1.3 核磁共振的产生 .....	3
1.1.4 连续波核磁共振谱仪 .....	6
1.2 化学位移 .....	6
1.2.1 屏蔽常数 $\sigma$ .....	7
1.2.2 化学位移 $\delta$ .....	7
1.3 自旋-自旋耦合 .....	8
1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂(裂分) .....	9
1.3.2 能级图 .....	10
1.3.3 耦合常数 $J$ .....	12
1.4 宏观磁化强度矢量 .....	13
1.4.1 宏观磁化强度矢量 .....	13
1.4.2 旋转坐标系 .....	14
1.5 弛豫过程 .....	15
1.5.1 什么是弛豫过程 .....	15
1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫 .....	15
1.5.3 核磁共振谱线宽度 .....	17
1.6 脉冲、傅里叶变换核磁共振波谱仪 .....	18
1.6.1 连续波谱仪的缺点 .....	18
1.6.2 强而短的射频脉冲的采用 .....	18
1.6.3 时畴谱和频畴谱,二者之间的傅里叶变换 .....	19
1.6.4 傅里叶变换波谱仪的优点 .....	22
<b>第二章 核磁共振氢谱</b> .....	23
2.1 化学位移 .....	24
2.1.1 化学位移的基准 .....	24
2.1.2 氢谱中影响化学位移的因素 .....	25
2.1.3 化学位移的具体数值 .....	29
2.2 耦合常数 .....	38
2.2.1 耦合的矢量模型 .....	38
2.2.2 $^1J$ 与 $^2J$ .....	38
2.2.3 $^3J$ .....	39
2.2.4 长程耦合的 $J$ .....	42

2.2.5	芳环与杂芳环 .....	42
2.3	自旋耦合体系及核磁共振谱图的分类 .....	45
2.3.1	化学等价 .....	45
2.3.2	磁等价 .....	47
2.3.3	自旋体系 ( <i>spin system</i> ) .....	48
2.3.4	核磁谱图的分类 .....	49
2.4	几种常见的二级谱体系 .....	50
2.4.1	AB 体系 .....	50
2.4.2	AB <sub>2</sub> 体系 .....	50
2.4.3	AMX 体系 .....	52
2.4.4	ABX 体系 .....	52
2.4.5	ABC 体系 .....	55
2.4.6	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> 体系或 AA'BB' 体系 .....	55
2.5	常见的一些复杂谱 .....	55
2.5.1	取代苯环 .....	55
2.5.2	取代的杂芳环 .....	58
2.5.3	单取代乙烯 .....	58
2.5.4	正构长链烷基 .....	58
2.6	辅助谱图分析的一些方法 .....	60
2.6.1	使用高频仪器 .....	60
2.6.2	重氢交换 .....	60
2.6.3	介质效应 .....	61
2.6.4	位移试剂 .....	61
2.6.5	计算机模拟谱图 .....	62
2.7	双共振 .....	63
2.7.1	自旋去耦 .....	63
2.7.2	选择性自旋去耦 .....	67
2.7.3	核 <i>Overhauser</i> 效应 .....	68
2.7.4	INDOR 实验 .....	73
2.7.5	自旋微扰 .....	77
2.8	核磁共振中的动力学现象 .....	78
2.8.1	动力学核磁共振实验 .....	78
2.8.2	活泼氢 (OH、NH、SH) 的图谱 .....	80
2.9	核磁共振氢谱的解析 .....	82
2.9.1	样品的配制及作图 .....	82
2.9.2	解析步骤 .....	82
2.9.3	谱图解析举例 .....	85
<b>第三章</b>	<b>核磁共振碳谱 .....</b>	<b>96</b>
3.1	概述 .....	96
3.1.1	核磁共振碳谱的优点 .....	96
3.1.2	测定碳谱的困难 .....	97



3.1.3	碳谱谱图 .....	98
3.2	化学位移 .....	98
3.2.1	$^{13}\text{C}$ 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽 .....	98
3.2.2	链状烷烃及其衍生物 .....	101
3.2.3	环烷烃及取代环烷烃 .....	104
3.2.4	烯烃及取代烯烃 .....	106
3.2.5	苯环及取代苯环 .....	109
3.2.6	羰基化合物 .....	112
3.2.7	氢键及介质的影响 .....	115
3.3	碳谱中的耦合现象及各种去耦方法 .....	116
3.3.1	碳谱中的耦合现象 .....	116
3.3.2	宽带去耦 .....	116
3.3.3	偏共振去耦 .....	118
3.3.4	选择性去耦与低功率选择性去耦 .....	120
3.3.5	门控去耦 .....	123
3.4	弛豫 .....	124
3.4.1	有关纵向弛豫的理论 .....	124
3.4.2	弛豫时间的测定 .....	127
3.4.3	$T_1$ 的应用 .....	130
3.5	核磁共振碳谱的解析 .....	130
3.5.1	样品的制备及作图 .....	130
3.5.2	碳谱解析的步骤 .....	131
3.5.3	谱图解析举例 .....	132
<b>第四章</b>	<b>核磁共振的新进展 .....</b>	<b>142</b>
4.1	基本知识 .....	142
4.1.1	横向磁化矢量 .....	142
4.1.2	自旋回波 .....	144
4.1.3	选择性布居数翻转 SPI .....	152
4.2	碳原子级数的确定 .....	153
4.2.1	$J$ 调制法或 APT 法 .....	153
4.2.2	INEPT 法 .....	157
4.2.3	DEPT 法 .....	161
4.3	二维核磁共振谱 .....	163
4.3.1	二维核磁共振谱概述 .....	163
4.3.2	$J$ 分辨谱 .....	165
4.3.3	位移相关谱 .....	168
4.4	碳原子的连接顺序 .....	173
<b>第五章</b>	<b>有机质谱 .....</b>	<b>176</b>
5.1	有机质谱基本知识 .....	176
5.1.1	质谱仪器 .....	176

5.1.2	质谱	178
5.1.3	有机质谱中的各种离子	179
5.2	分子离子	180
5.2.1	分子离子的形成	180
5.2.2	分子离子峰的强度	181
5.2.3	分子离子峰的判别	182
5.2.4	分子式的确定	183
5.3	有机质谱中的反应及其机理	187
5.3.1	概述	187
5.3.2	简单断裂	188
5.3.3	重排	193
5.3.4	脂环化合物的复杂断裂	201
5.3.5	初级碎片离子的后续分解	203
5.3.6	准平衡理论	203
5.3.7	Stevenson-Audier 规则	204
5.3.8	研究有机质谱反应机理的方法	205
5.4	常见官能团的质谱裂解模式	206
5.4.1	烷烃	206
5.4.2	不饱和脂肪烃	208
5.4.3	含饱和杂原子的脂肪族化合物	208
5.4.4	含不饱和杂原子的脂肪族化合物	214
5.4.5	烷基苯	216
5.4.6	杂原子取代的芳香族化合物	217
5.4.7	杂芳环及其衍生物	218
5.5	亚稳离子	219
5.5.1	在第二无场区产生的亚稳离子	219
5.5.2	在第一无场区产生的亚稳离子	221
5.5.3	离子动能谱	223
5.5.4	质能谱	224
5.5.5	联动扫描	225
5.5.6	亚稳离子所提供的信息	227
5.5.7	离子分解时内能的释放及亚稳离子的峰宽	228
5.6	有机质谱的几项重要进展	231
5.6.1	软电离技术	231
5.6.2	气相色谱-质谱及液相色谱-质谱联机 (GC/MS, LC/MS)	233
5.6.3	计算机用于谱图检索、解析	234
5.6.4	碰撞活化	237
5.6.5	串联质谱	238
5.7	质谱的解析	239
5.7.1	质谱解析的方法、步骤	239
5.7.2	例题	241

<b>第六章 红外光谱和拉曼光谱</b>	254
6.1 红外谱图基本知识	254
6.1.1 波长和波数	254
6.1.2 电磁波波段的划分	255
6.1.3 近红外、中红外和远红外	255
6.1.4 红外吸收强度的表示	256
6.2 红外光谱原理	256
6.2.1 双原子分子的红外吸收频率	256
6.2.2 多原子分子的红外吸收频率	258
6.2.3 红外吸收强度	260
6.3 官能团的特征频率	260
6.3.1 官能团具有特征吸收频率	260
6.3.2 影响官能团吸收频率的因素	261
6.3.3 常见官能团的特征吸收频率	263
6.4 红外谱图解析	263
6.4.1 红外吸收波段	263
6.4.2 指纹区和官能团区	265
6.4.3 红外谱解析要点及注意事项	270
6.4.4 红外谱解析举例	271
6.5 拉曼光谱的原理及应用	276
6.5.1 拉曼光谱原理	276
6.5.2 拉曼光谱的优点及其应用	279
<b>第七章 紫外和可见光谱</b>	281
7.1 基本知识	281
7.1.1 作图方法	281
7.1.2 紫外及可见光的波段	281
7.1.3 朗伯-比尔定律	282
7.2 基本原理	283
7.2.1 电子跃迁产生紫外、可见吸收光谱	283
7.2.2 紫外吸收谱带的形状	283
7.2.3 多原子分子电子能级跃迁的种类	284
7.2.4 基本术语	284
7.3 各类化合物的紫外吸收	285
7.3.1 简单分子	285
7.3.2 含有共轭体系的分子	286
7.3.3 芳香族化合物	291
7.4 紫外谱图的解析	297
7.4.1 隔离效应与加和规律	297
7.4.2 紫外谱图提供的结构信息	297
7.4.3 解析紫外谱图方法及有关注意事项	298
7.4.4 紫外谱用于结构推断应用举例	299

<b>第八章 谱图综合解析</b> .....	301
<b>8.1 综合解析各种谱图的步骤</b> .....	301
<b>8.2 确定未知物所含官能团 (或结构单元)</b> .....	301
8.2.1 取代苯环.....	304
8.2.2 正构长链烷基.....	305
8.2.3 醇和酚.....	306
8.2.4 羰基化合物.....	307
<b>8.3 例题</b> .....	307
<b>参考文献</b> .....	327
<b>附录 1 常见官能团红外吸收特征频率表</b> .....	329
<b>附录 2 红外吸收和有机化合物结构相关表</b> .....	343

# 第一章 核磁共振概论

1945 年以 F. Bloch 和 E. M. Purcell 为首的两个小组几乎同时发现了核磁共振 (*nuclear magnetic resonance, NMR*) 现象。他们二人因此获得 1952 年诺贝尔物理奖。今天核磁共振已成为鉴定有机化合物结构及研究化学动力学等的极为重要的方法, 在有机化学、生物化学、药物化学、物理化学、无机化学及多种工业部门中得到广泛应用。

## 1.1 核磁共振基本原理

### 1.1.1 原子核的磁矩

核磁共振的研究对象为具有磁矩的原子核。原子核是带正电荷的粒子, 其自旋运动将产生磁矩, 但并非所有同位素的原子核都有自旋运动, 只有存在自旋运动的原子核才具有磁矩。

原子核的自旋运动与自旋量子数  $I$  相关。 $I = 0$  的原子核没有自旋运动。 $I \neq 0$  的原子核有自旋运动。

原子核可按  $I$  的数值分为以下三类:

1) 中子数、质子数均为偶数, 则  $I = 0$ , 如  $^{12}\text{C}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}$  等。

2) 中子数与质子数其一为偶数, 另一为奇数, 则  $I$  为半整数, 如

$I = \frac{1}{2}$ :  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{113}\text{Cd}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{195}\text{Pt}$ 、 $^{199}\text{Hg}$  等;

$I = \frac{3}{2}$ :  $^7\text{Li}$ 、 $^9\text{Be}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{35}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}$ 、 $^{39}\text{K}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{79}\text{Br}$ 、 $^{81}\text{Br}$  等;

$I = \frac{5}{2}$ :  $^{17}\text{O}$ 、 $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{67}\text{Zn}$  等;

$I = \frac{7}{2}$ 、 $\frac{9}{2}$  等。

3) 中子数、质子数均为奇数, 则  $I$  为整数, 如  $^2\text{H}$ 、 $^6\text{Li}$ 、 $^{14}\text{N}$  等  $I = 1$ ;  $^{58}\text{Co}$ ,

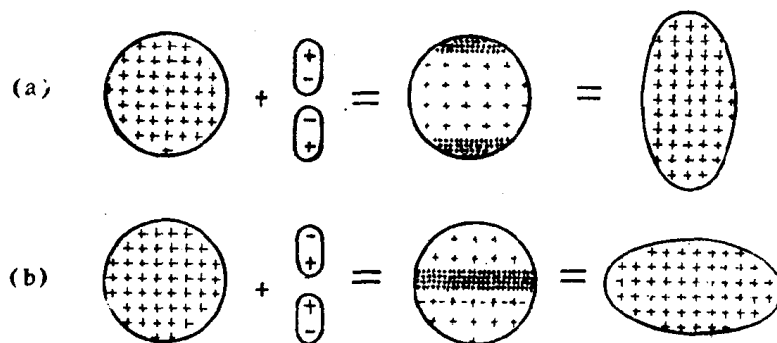


图 1.1 原子核的电四极矩

$I = 2$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $I = 3$ 。

由上述可知, 只有 2)、3) 类原子核是核磁共振研究的对象。它们之中又分为两种情况:

1)  $I = 1/2$  的原子核 电荷均匀分布于原子核表面, 这样的原子核不具有电四极矩, 核磁共振的谱线窄, 最宜于核磁共振检测。

2)  $I > 1/2$  的原子核 电荷在原子核表面呈非均匀分布, 可用图 1.1 表示。

对于图 1.1 (a) 或 (b) 所示的原子核, 我们可考虑为在电荷均匀分布的基础上加一对电偶极矩。对 (a) 图所示原子核来说, “两极”正电荷密度加大, 表面电荷分布是不均匀的。若改变球体形状, 使表面电荷密度相等, 则圆球变为纵向延伸的椭球。按照电四极矩公式:

$$Q = \frac{2}{5} Z(b^2 - a^2) \quad (1-1)$$

式中  $b$ ,  $a$  分别为椭球纵向和横向半径;  $Z$  为球体所带电荷。

所以 (a) 图所示的原子核具有正的电四极矩。同理可知 (b) 图所示的原子核具有负的电四极矩。

凡具有电四极矩 (不论是正值或是负值) 的原子核都具有特有的弛豫(relaxation)机制, 常导致核磁共振的谱线加宽, 这对于核磁共振信号的检测是不利的。

当原子核自旋量子数  $I$  非零时, 它具有自旋角动量  $P$ , 其数值为:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (1-2)$$

式中  $h$  为普朗克常数;

$\hbar$  为  $\frac{h}{2\pi}$ 。

具有自旋角动量的原子核也具有磁矩  $\mu$ ,  $\mu$  与  $P$  之间存在着下列关系:

$$\gamma = \mu/P \quad (1-3)$$

$\gamma$  称为磁旋比 (magnetogyric ratio), 有时也称作旋磁比 (gyromagnetic ratio)。

$\gamma$  是原子核的重要属性。

### 1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化

当空间存在着静磁场, 且其磁力线沿  $z$  轴方向时, 根据量子力学原则, 原子核自旋角动量在  $z$  轴上的投影只能取一些不连续的数值:

$$P_z = m\hbar \quad (1-4)$$

式中  $m$  为原子核的磁量子数,  $m = I, I-1, \dots, -I$ , 如图 1.2 所示。

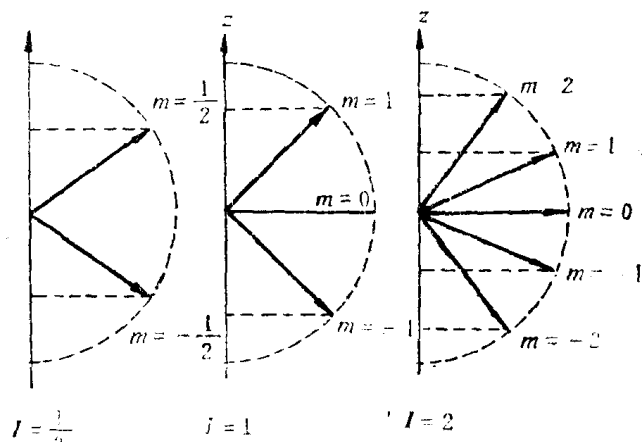


图 1.2 在静磁场中, 原子核自旋角动量的空间量子化

与此相应，原子核磁矩在  $z$  轴上的投影：

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma m \hbar \quad (1-5)$$

磁矩和磁场的相互作用能

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 \quad (1-6)$$

将 (1-5) 代入上式，则有

$$E = -\gamma m \hbar B_0 \quad (1-7)$$

式中  $B_0$  为静磁场强度。

原子核不同能级之间的能量差则为：

$$\Delta E = -\gamma \Delta m \hbar B_0 \quad (1-8)$$

由量子力学的选律可知，只有  $\Delta m = \pm 1$  的跃迁才是允许的，所以相邻能级之间发生跃迁所对应的能量差为：

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

另一方面， $m = I, I-1, \dots, -I$ ，即核磁矩共有  $2I+1$  个取向，再利用式 (1-6)，可得出相邻能级之间的能量差为：

$$\Delta E = \frac{\mu_z B_0}{I} \quad (1-10)$$

当用 (1-10) 式时， $\mu_z$  表示  $\boldsymbol{\mu}$  在  $z$  轴上最大的投影。

### 1.1.3 核磁共振的产生

在静磁场中，具有磁矩的原子核存在着不同能级。此时，如运用某一特定频率的电磁波来照射样品，并使该电磁波满足 (1-8) 式，原子核即可进行能级之间的跃迁，这就是核磁共振。当然，跃迁时必须满足选律，即  $\Delta m = \pm 1$ 。所以产生核磁共振的条件为：

$$\begin{aligned} h\nu &= \gamma \hbar B_0 \\ \nu &= \frac{\gamma B_0}{2\pi} \end{aligned} \quad (1-11)$$

式中  $\nu$  为该电磁波频率，其相应的圆频率为：

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_0 \quad (1-12)$$

也可以从另一角度来讨论核磁共振现象。在静磁场中，原子核绕其自旋轴旋转（自旋轴与核磁矩  $\boldsymbol{\mu}$  方向一致），而自旋轴又与静磁场保持某一夹角  $\theta$  而绕静磁场进动（*precess*），或称为拉莫尔（Larmor）进动，如图 1.3 所示。陀螺在重力场中的进动可帮助读者了解进动现象。

进动频率  $\omega_L$  由式 (1-13) 决定：

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1-13)$$

进动的方向则由  $\gamma$  的符号决定。

设想在垂直于  $B_0$  的平面上加一个线偏振交变磁场，其圆频率等于  $\omega_L$ 。线偏振交

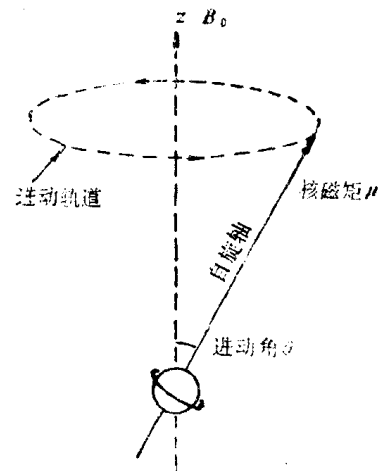


图 1.3 原子核在静磁场  $B_0$  中进动

变磁场可以分解为旋转方向相反的两个圆偏振磁场。其中一个旋转磁场和核进动的方向相反，它与核磁矩作用的时间很短，其作用可以忽略；另一个旋转磁场和核进动方向相同（且同频率），电磁波的能量传递给原子核，产生了原子核的能级跃迁（改变进动夹角  $\theta$ ），此亦即核磁共振。

表 1.1 列出了各种有磁矩的原子核的各种参数：天然丰度、自旋量子数、电四极矩、共振频率、检测时的相对灵敏度等。

表 1.1 部分有磁矩原子核的核磁共振参数<sup>[1]</sup>

同位素	共振频率* MHz	天然丰度 %	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 $\mu$ (乘以核磁子 $eh/4\pi mC$ )	自旋量子数 $I$	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}$
			固定磁场	固定频率			
<sup>1</sup> H	42.577	99.9844	1.000	1.000	2.79270	1/2	—
<sup>2</sup> H	6.536	$1.56 \times 10^{-2}$	$9.64 \times 10^{-3}$	0.409	0.85738	1	$2.77 \times 10^{-3}$
<sup>6</sup> Li	6.265	7.43	$8.51 \times 10^{-3}$	0.392	0.82191	1	$4.6 \times 10^{-4}$
<sup>7</sup> Li	16.547	92.57	0.294	1.94	3.2560	3/2	$-4.2 \times 10^{-2}$
<sup>9</sup> Be	5.983	100.	$1.39 \times 10^{-2}$	0.703	-1.1774	3/2	$2 \times 10^{-2}$
<sup>10</sup> B	4.575	18.83	$1.99 \times 10^{-2}$	1.72	1.8006	3	0.111
<sup>11</sup> B	13.660	81.17	0.165	1.60	2.6880	3/2	$3.55 \times 10^{-2}$
<sup>13</sup> C	10.705	1.108	$1.59 \times 10^{-2}$	0.251	0.70216	1/2	—
<sup>14</sup> N	3.076	99.635	$1.01 \times 10^{-3}$	0.193	0.40357	1	$2 \times 10^{-2}$
<sup>15</sup> N	4.315	0.365	$1.04 \times 10^{-3}$	0.101	-0.28304	1/2	—
<sup>17</sup> O	5.772	$3.7 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^{-2}$	1.58	-1.8930	5/2	$-4 \times 10^{-3}$
<sup>19</sup> F	40.055	100.	0.834	0.941	2.6273	1/2	—
<sup>23</sup> Na	11.262	100.	$9.27 \times 10^{-2}$	1.32	2.2161	3/2	0.1
<sup>25</sup> Mg	2.606	10.05	$2.68 \times 10^{-2}$	0.714	-0.85471	5/2	—
<sup>27</sup> Al	11.094	100.	0.207	3.04	3.6385	5/2	0.149
<sup>29</sup> Si	8.460	4.70	$7.85 \times 10^{-2}$	0.199	-0.55477	1/2	—
<sup>31</sup> P	17.235	100.	$6.64 \times 10^{-2}$	0.405	1.1305	1/2	—
<sup>33</sup> S	3.266	0.74	$2.26 \times 10^{-3}$	0.384	0.64274	3/2	$-6.4 \times 10^{-2}$
<sup>35</sup> Cl	4.172	75.4	$4.71 \times 10^{-3}$	0.490	0.82089	3/2	$-797 \times 10^{-2}$
<sup>37</sup> Cl	3.472	24.6	$2.72 \times 10^{-3}$	0.408	0.68329	3/2	$-6.21 \times 10^{-2}$
<sup>39</sup> K	1.987	93.08	$5.08 \times 10^{-4}$	0.233	0.39094	3/2	—
<sup>43</sup> Ca	2.865	0.13	$6.39 \times 10^{-2}$	1.41	-1.3153	7/2	—
<sup>45</sup> Sc	10.343	100.	0.301	5.10	4.7491	7/2	—
<sup>47</sup> Ti	2.400	7.75	$2.10 \times 10^{-3}$	0.659	-0.78712	5/2	—
<sup>49</sup> Ti	2.401	5.51	$3.76 \times 10^{-3}$	1.19	-1.1023	7/2	—
<sup>51</sup> V	11.193	~100.	0.383	5.53	5.1392	7/2	0.3
<sup>53</sup> Cr	2.406	9.54	$1.0 \times 10^{-4}$	0.29	-0.4735	3/2	—
<sup>55</sup> Mn	10.553	100.	0.178	2.89	3.4610	5/2	0.5
<sup>57</sup> Fe	—	2.245	—	—	$\leq 0.05$	—	—
<sup>57</sup> Co	10.0	—	0.274	4.95	4.6	7/2	—



续表

同位素	共振频率* MHz	天然丰度 %	相对灵敏度 (以相同数目的核计算)		磁矩 $\mu$ (乘以核 磁子 $e\hbar/4\pi mC$ )	自旋量子数 $I$	电四极矩 $e \times 10^{-24} \text{cm}$
			固定磁场	固定频率			
<sup>58</sup> Co†	13.3	—	0.25	2.5	3.5	2	—
<sup>59</sup> Co	10.103	100.	0.281	4.83	4.6388	7/2	0.5
<sup>60</sup> Co†	4.6	—	$5 \times 10^{-2}$	4.3	3.0	5?	—
<sup>61</sup> Ni	—	1.25	—	—	<0.25	—	—
<sup>63</sup> Cu	11.285	69.09	$9.38 \times 10^{-2}$	1.33	2.2206	3/2	-0.15
<sup>65</sup> Cu	12.090	30.91	0.116	1.42	2.3790	3/2	-0.14
<sup>67</sup> Zn	2.635	4.12	$2.86 \times 10^{-3}$	0.730	0.8735	5/2	—
<sup>69</sup> Ga	10.218	60.2	$6.93 \times 10^{-2}$	1.201	2.0108	3/2	0.2318
<sup>71</sup> Ga	12.984	39.8	0.142	1.525	2.5549	3/2	0.1461
<sup>73</sup> Ge	1.485	7.61	$1.40 \times 10^{-3}$	1.15	-0.8768	9/2	-0.2
<sup>75</sup> As	7.292	100.	$2.51 \times 10^{-2}$	0.856	1.4349	3/2	0.3
<sup>77</sup> Se	8.131	7.50	$6.97 \times 10^{-3}$	0.191	0.5333	1/2	—
<sup>79</sup> Br	10.667	50.57	$7.86 \times 10^{-2}$	1.26	2.0990	3/2	0.33
<sup>81</sup> Br	11.498	49.43	$9.84 \times 10^{-2}$	1.35	2.2626	3/2	0.28
<sup>85</sup> Rb	4.111	72.8	$1.05 \times 10^{-2}$	1.13	1.3483	5/2	0.31
<sup>87</sup> Rb	13.932	27.2	0.177	1.64	2.7415	3/2	0.15
<sup>87</sup> Sr	1.845	7.02	$2.69 \times 10^{-3}$	1.43	-1.0893	9/2	—
<sup>89</sup> Y	2.086	100.	$1.17 \times 10^{-4}$	$4.90 \times 10^{-2}$	-0.1368	1/2	—
<sup>91</sup> Zr	4.0	11.23	$9.4 \times 10^{-3}$	1.04	-1.3	5/2	—
<sup>93</sup> Nb	10.407	100.	0.482	8.06	6.1435	9/2	-0.4±0.3
<sup>95</sup> Mo	2.774	15.78	$3.22 \times 10^{-3}$	0.761	-0.9099	5/2	—
<sup>97</sup> Mo	2.833	9.60	$3.42 \times 10^{-3}$	0.776	-0.9290	5/2	—
<sup>98</sup> Tc†	9.583	—	0.376	7.43	5.6572	9/2	0.3
<sup>99</sup> Ru	—	12.81	—	—	—	3/2	—
<sup>101</sup> Ru	—	16.98	—	—	—	5/2	—
<sup>103</sup> Rh	1.340	100.	$3.12 \times 10^{-5}$	$3.15 \times 10^{-5}$	-0.0879	1/2	—
<sup>105</sup> Pd	1.74	22.23	$7.79 \times 10^{-4}$	0.47	-0.57	5/2	—
<sup>107</sup> Ag	1.722	51.35	$6.69 \times 10^{-5}$	$4.03 \times 10^{-2}$	-0.1130	1/2	—
<sup>109</sup> Ag	1.981	48.65	$1.01 \times 10^{-4}$	$4.66 \times 10^{-2}$	-0.1299	1/2	—
<sup>111</sup> Cd	9.028	12.86	$9.54 \times 10^{-3}$	0.212	-0.5922	1/2	—
<sup>113</sup> Cd	9.444	12.34	$1.09 \times 10^{-2}$	0.222	-0.6195	1/2	—
<sup>115</sup> In†	9.329	95.84	0.348	7.23	5.5072	9/2	1.161
<sup>117</sup> Sn	15.77	7.67	$4.53 \times 10^{-2}$	0.356	-0.9949	1/2	—
<sup>119</sup> Sn	15.87	8.68	$5.18 \times 10^{-2}$	0.373	-1.0409	1/2	—
<sup>121</sup> Sb	10.19	57.25	0.160	2.79	3.3417	5/2	-0.8
<sup>123</sup> Sb	5.518	42.75	$4.57 \times 10^{-2}$	2.72	2.5334	7/2	-1.0
<sup>125</sup> Te	13.45	7.03	$3.16 \times 10^{-2}$	0.316	-0.8824	1/2	—
<sup>127</sup> I	8.519	100.	$9.35 \times 10^{-2}$	2.33	2.7939	5/2	-0.75
<sup>129</sup> I†	5.669	—	$4.96 \times 10^{-2}$	2.80	2.6030	7/2	-0.43