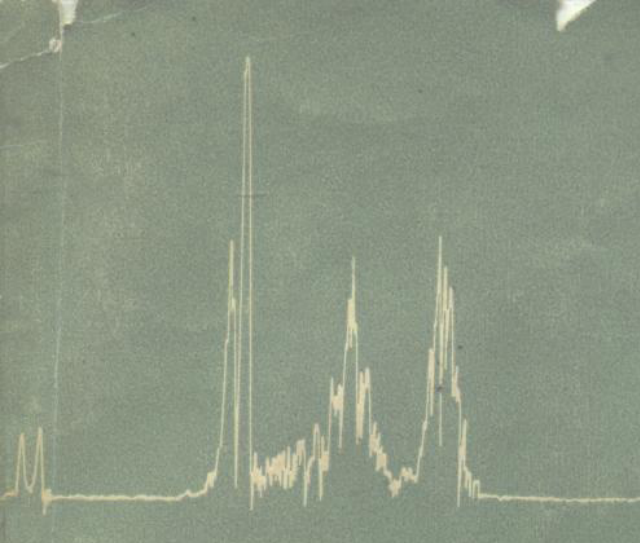




梁 晓 天 編 譯

核磁共振光谱 解析简论

科 学 出 版 社

核磁共振光谱解析简论

梁 晓 天 編譯

科学出版社

1964

內 容 簡 介

本书系根据 J. D. 罗伯茨(Roberts)原著“高分辨度核磁共振光譜中自旋裂分的分析引論 (An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution NMR Spectra, Benjamin Book Co., New York, 1961)”一书編譯而成。該书主要介紹如何用量子力学处理核自旋能态及其跃迁, 闡述了自旋裂分的定量原理, 并指出自旋裂分的計算并不困难。編譯者对該书內容作了一些补充和修改, 希望通过这些增删使讀者能更容易地掌握书中所介紹的各种系統。书中尚列出一些习题。本书可供从事有机合成的科学研究与教学人員(有机化学、药物化学、化工及医药工业等方面的)以及有关专业的大专毕业生参考之用。

核磁共振光譜解析簡論

梁 曉 天 編譯

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝陽門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

上海市印刷五厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 10 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1964 年 10 月 第一次印刷 印張: 3 5/8

印數: 0,001—5,300 字數: 91,000

統一書号: 13031·1958

本社書号: 3012·13—3

定价: [科七] 0.65 元

編譯者序

高分辨度核磁共振光譜在化学上的用途很广，由光譜得出的化学位移及偶合常数等数据可以說明化学結構中的許多問題。但在相当多的情況下，从一个共振譜并不能直接地讀出偶合常数之值，也难于估計化学位移，而必須通过計算方可。要对一个共振譜进行比較成熟的解析，須具有一定的計算知識。本书即为此目的而作。书中所涉及的数学并不深，但在解答所列的习题时須有耐心。对于一般的化学工作者來說，若只看一遍而不作习题，則很难期望能有什么收益。

本书系根据 Roberts 教授的“An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution NMR Spectra” (1961) 原著編譯而成。編譯者对其內容作了补充与修改，尤其是第三章的改动最大。通过这些增刪，希望使讀者能够更容易地掌握书中所介紹的各种系統。

对于一个共振譜的初步解析（尤其是比較复杂的系統），譜矩法相当有用。近年来，双照射法很受人重視，有的核磁共振仪已有定型的双照射設備，从而可以大幅度地減輕图譜解析的工作量。編譯者在所增写的第五章里，对于这两个方法作了簡略的介紹。

原 序

学习量子力学而能付诸实用的人,簡直寥若晨星:“跃迁几率”低得可怜。成千上万的化学专业学生都学到一些量子力学的原理与术语,也能按大家知道的方式谈谈有关轨道、交盖、自旋等方面。但是,他们很少有人能够计算例如共轭体系的共振能,或核自旋系统的能阶。而这些计算有时虽较繁重,所用数学却不超出大代数的范畴。

这个情况的产生,我认为一方面固然由于内容本身较为艰深,但另一方面撰写人与读者双方均有责任。许多作者都似乎是热切希望将知识传授给初学者,但却忘掉了或竟不知道这个事实:一般的化学专业人员要接受这些新知识颇有困难。当然,要把有关的每步的推导都写清楚并非易事,尤其是当面临讨论应用及新进展等引人的前景时,往往即无暇顾及遣辞造句。而读者又不肯坐下来算些例题或推导一下那怕是最简单的公式,自然困难重重。

作为一个有机合成化学家,竟然要写一本用量子力学处理核自旋能态(即能阶)及其跃迁的书,有的读者可能认为我未免有些僭越。但我已在别处指出(见美国化学会志, 1960, **82**, 5767),我深信所有的化学工作者若能初步掌握自旋裂分(spin-spin splitting)的定量原理,则他们即可于应用核磁共振光谱时兴趣较浓,技巧较高,理解较深。本书的目的在于指出,自旋裂分的实际计算途径并不困难。不要求读者具备量子力学或有关的数学知识。但特别重要的是熟悉核磁共振的简单原理,例如为下列二书所包括者: Roberts 的“核磁共振”, Jackman 的“核磁共振在有机化学方面的应用”(前者有中译本*)。考虑到实践对于深刻理解的重要性,本书于适当处所均列出一些习题。必须强调指出,最好于读到时都作一遍。

本书内容在于示范而不是全面包括。AX 及 AB 系统讨论较

* 见第一章文献[1]。

詳盡，以便說明如何寫出核自旋能態，計算其能量以及二態間的躍遷几率。接着又比較了 AX_2 及 AB_2 的異同，從而可看出為什麼譜綫的總數有時可以超過干擾因素的數目。在 ABX 系統中曾指出一個重要事實：甚至在 J_{AX} 等於零之時，其中的 X 看起來仍似與 A 有偶合現象。偶合常數 J 的正負符號的變化對於光譜的影響亦曾討論。最後討論了 $J_{AX} \neq J'_{AX}$ 的 A_2X_2 系統，可以看出即令 $(\nu_A - \nu_X) \gg J_{AA}$ 或 J_{XX} ，後二者仍對光譜有影響。

群論在簡化某些複雜自旋系統（有某種程度的對稱性）的能態波函的處理問題上很有用，但本書將不涉及，其理由如下：第一，群論的應用需要先解說許多不常見的數學運算。第二，群論僅為數學捷徑之一，並無助於自旋裂分的理解。第三，計算複雜系統的躍遷能量及強度，已有電子計算機的運算程序，從而大大減低了運算捷徑的需要。（下略）

John D. Roberts

目 录

編譯者序	v
原序	vii
第一章 引言 核磁共振吸收光譜	1
1-1. 核磁共振吸收光譜	1
1-2. 化学位移	4
1-3. 自旋裂分的簡略原理	5
第二章 量子力学法处理两个核的自旋干扰	21
2-1. AX 系統的簡略处理	21
2-2. A_2 系統的簡略处理及定量处理	25
2-3. AB 二旋系統的定量处理	41
第三章 三旋系統	52
3-1. AMX 及 AX_2 系統	54
3-2. AB_2 系統	57
3-3. ABX 系統	65
3-4. ABC 系統	73
第四章 A_2X_2 四旋系統	86
4-1. A_2X_2 系統	86
第五章 譜矩法及双照射法	94
5-1. 譜矩法	94
5-2. 包含两种不同的核的孤立基群	96
5-3. 包含三种不同的核的孤立基群	98
5-4. 几个基群的譜矩	100
5-5. 双照射法	101
附录 习题 1-4 的答案	108

第一章 引言 核磁共振吸收光譜

液体有机化合物(或固体的溶液)中的氢核可以产生很简单或很复杂的核磁共振(nuclear magnetic resonance, 缩写 NMR) 光譜。一般而言, 光譜的复杂程度取决于: 类型不同的氢的数目, 相距較近的氢之間的自旋干扰, 以及不同的氢之間的交换作用^[1]。在許多情况下, 自旋干扰对于譜綫的裂分是复杂化的主要原因。通过解析复峰及譜綫强度, 可以有助于猜测結構特征, 为此須对原理有所了解方可。

目前常用的解析法为 McConnell 等^[2]所首創, 以后又为他人所发展^[3-5]。可惜的是, 他們用了分子光譜学家的語言, 因而不易为有机化学工作者所掌握, 而后者却正是这种理論的最重要的潜在市場。

本书目的在于描述一个关于自旋量子数为 $1/2$ 的核相互裂分的簡化理論, (1)使讀者能进一步閱讀专著^[3-5], (2)打下牢固的理論基础, 俾可采用非数学式的說理方式^[3, 6]。不可避免地必須涉及量子力学中的一些概念及数学, 但均尽可能用有机化学工作者所熟悉的語言。首先将简单地描述核磁共振的吸收, 但重点与前书^[1]不同——側重于自旋裂分的理解, 而不在于核磁共振仪的如何使用。

1-1. 核磁共振吸收光譜

許多原子核的性质与旋轉的带电物体相同, 电荷的轉动产生磁矩, 其方向与旋轉軸一致。有机化学工作者感到兴趣的一些原子核(H^1 , O^{13} , N^{15} , F^{19}), 其自旋量子数(I)为 $1/2$ 。这就是說, 它們的磁矩在任何方向仅有二个可观测的数值, 大小相等而方向相反, 相当于磁量子数 $+1/2$ 及 $-1/2$ 。因此, 若将原子核置于磁場之中, 磁場方向与 z 軸一致, 則一部分的核与磁場順向排列

($I_z = -1/2$)*, 而另一部分与磁场相抗($I_z = +1/2$)。能量較低的能阶应与磁场順向排列, 有如指南針与地磁的关系。当然, 能阶間的差距 ΔE 应与核所受磁场 H 的强度成正比, 并等于 $\gamma \hbar H$, 其中 $\hbar$ 代表 $h/2\pi$ (h 为 Planck 常数), 比例常数 γ 为各种核的特征数值(H^1 , C^{13} , N^{15} 等^[1, 3])。

在理論上, 我們显然可以改变磁场 H 的强度, 从而任意調节

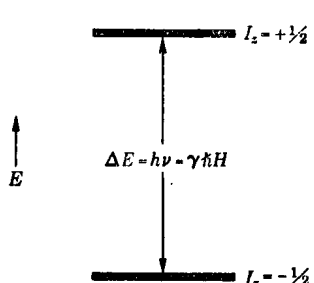


图 1-1 一个自旋量子数为 $1/2$ 的原子核在磁场 H 中的能阶值

I_z 等于 $+1/2$ 及 $-1/2$ 两个能阶間的差距; 但实践所能达到的 H 值仍只能使在常温下二个能阶的核的平衡数量几近相等。其原因在于能阶差距甚微, 核的热运动打乱了順向排列的趋势, 而按 Boltzmann 定律^[1]分配。

核磁共振光谱与其他的电磁波吸收光谱一样, 某一跃迁的能量变化(ΔE , 如图 1-1 所示由 $-1/2$ 跃迁至 $+1/2$)与所吸收电磁波的频率 ν 有如下的关系: $\Delta E = h\nu$ 。由于 $\Delta E = \gamma \hbar H$, 因此

$$\nu = \gamma H / 2\pi$$

若欲观测核磁共振跃迁(假定它是“許可”的类型), 則需調节照射频率 ν 或核所受的磁场 H , 俾使 $\nu = \gamma H / 2\pi$ 。实践上以固定照射频率 ν 而調节磁场 H 比較方便, 使磁场强度数值由小而大, 扫过共振(吸收能量)之点。可以由图 1-2 所示的简单仪器(假想的)进行观测。其中振荡器所产生的照射频率(通常为无线电波), 作用于玻管所装的样品, H_0 为所用磁场强度。当核所受磁场(H)使频率 ν 接近于 $\gamma H / 2\pi$ 时, 能量即被吸收。此时振荡器即产生电流, 显示于所串連的电流計上。进一步增加 H 使 $\nu \ll \gamma H / 2\pi$, 电流計讀数即降至原有的水平(空白)。能量吸收曲线是 H 的函数, 其形状一般如图 1-3 所示, 峰尖所处位置与 $\nu = \gamma H / 2\pi$ 相应。

* 本书以 $I_z = -1/2$ 为能量較低的能阶, 与以前^[1]所用者相反, 但与 Pople 等^[3]之书一致。 H (磁场)指向 z 軸的負方向。

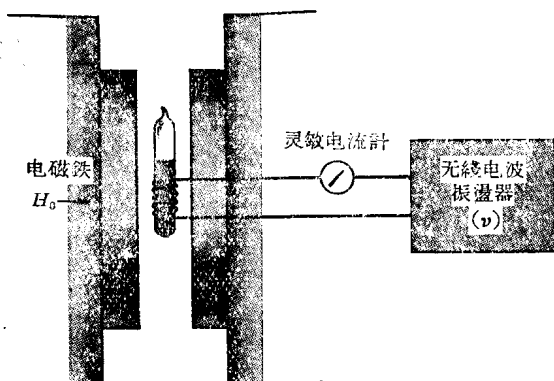


图 1-2 核磁共振仪示意图

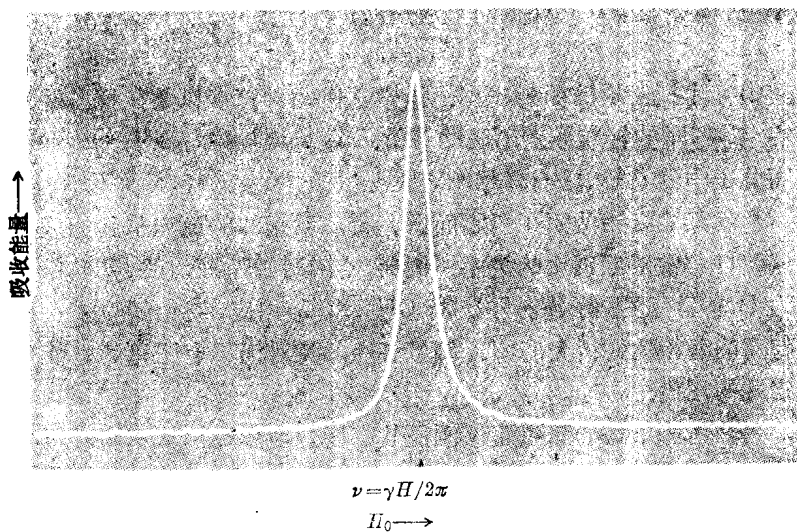


图 1-3 调节磁场 H 所得能量吸收曲线

1-2. 化学位移

同类型的核(如 H^1) 由于在分子中的环境不同而显示不同的吸收峰, 峰的差距被称为化学位移^[7]. 化学位移的大小均须以某一标准物的峰为准. 质子(H^1)在从前以水为外标准; 目前以四甲基硅为常用标准, 与样品混在一起后作为内标准^[9].

化学位移起源于核附近的电子在外加磁场作用下的运转, 所产生的磁场可抵消一部分外加的磁场(屏蔽效应), 其程度因化学结构而异. 这些效应与外加磁场 H_0 成严格的正比关系, 因此在某 H_0 时, 二个核 A 及 B 的化学位移差距($\delta_{AB}H_0$)可由下式表示, 其中 σ_A 及 σ_B 为二核的屏蔽常数:

$$\delta_{AB}H_0 = \sigma_A H_0 - \sigma_B H_0 = (\sigma_A - \sigma_B)H_0 \quad (1-1)$$

因为各种仪器所用磁场 H_0 有大有小, 以 δ_{AB} 表示化学位移的差距非常有用(与 H_0 无关). 测量谱线位置一般多用周/秒作单位. 若 A 及 B 二峰相隔 n 周/秒, 则

$$\delta_{AB} = n/\nu$$

其中 ν 为振荡器的照射频率. 通常 δ 值的计算多以某一标准峰为零点, 不同的标准导致不同的 δ 值. 关于 F^{19} , O^{13} , N^{14} , O^{17} 在不同分子中的 δ 值, 已有详尽的表^[3, 6].

就某化合物的质子光谱而言, 每一共振峰的面积与其相应的氢数目非常接近正比的关系. 例如, 乙醇可显示三组峰, 其面积比为 1:2:3. 这些峰分别与 OH, CH_2 , CH_3 相应, 可由同位素法及与别的醇相比较得到证明. 测量各峰的相对面积有明显的定性及定量的用途.

若不测量峰的面积而仅测量其高度, 当各峰形状不同时可引起很大的误差. 峰形受许多因素的影响, 同一样品亦可显示很不同的峰形^[9].

习题 1-1 图 1-4 为 60 兆周所得 2-甲基-4-羟基-2-戊醇的核磁共振光谱, 以四甲基硅为内标准, 不用溶剂. 计算每个峰的 δ 值(以四甲基硅为原点), 并计算 τ 值. τ 值的定义^[3]为 $10 - [\text{与四甲基硅的化学位移差距 (周/}$

秒)/振蕩器頻率(周/秒)] $\times 10^6$,其單位為百萬分之一(ppm)。利用峰面積的粗略估計及化學位移數據^[1,6],鑒別各峰的歸屬。

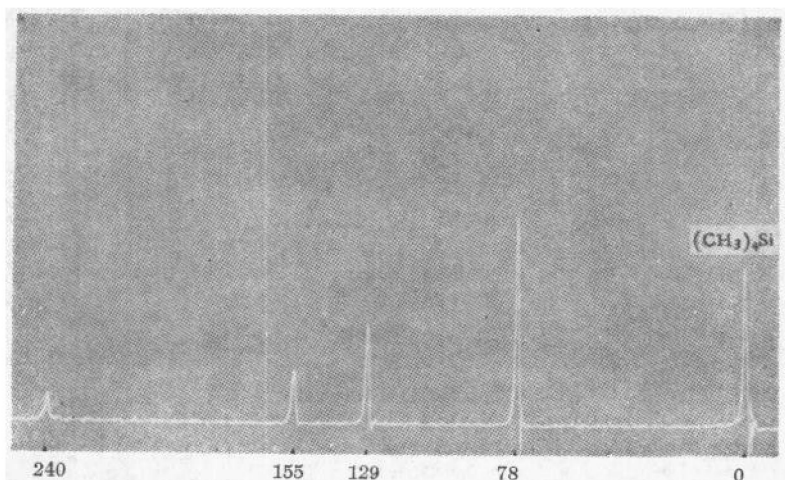


圖 1-4 2-甲基-4-羰基-2-戊醇的核磁共振光譜, 60 兆周,
四甲基硅為內標準

1-3. 自旋裂分的簡略原理

有機化合物中相鄰碳上的氫原子,例如乙基衍生物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} \neq \text{H}$),於相應的化學位移處出現複峰。但每一複峰均有細微結構,系由“自旋裂分”^[10]所致。典型的例子是碘乙烷(圖 1-5),甲基與次甲基有相應的兩組複峰。核自旋的相互作用將兩組峰分為四重峰及三重峰,即所謂“一級”效應。但各小峰又被裂分而得細微結構,即所謂“二級”效應。化學位移極易識別,因為兩組峰的差距與外加磁場 H_0 成正比。與此相反,一級裂分的大小與磁場強度無關(至少在化學位移差距較大時是這樣),因而也易于識別。二級裂分與磁場強度有關,以後將再論及,此處不再多談。

習題 1-2 圖 1-6 為乙醛二縮乙醇的光譜, 60 兆周, 四甲基硅內標準。計算各譜綫於 30 兆周時的相對位置。

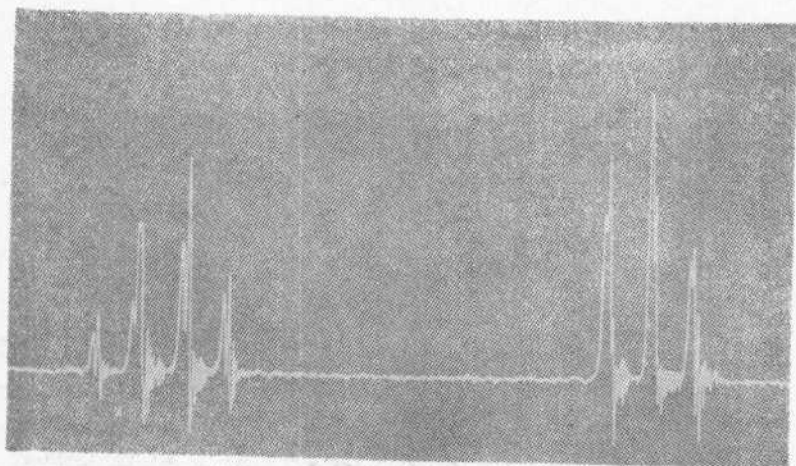


图 1-5 碘乙烷的核磁共振光谱, 60 兆周

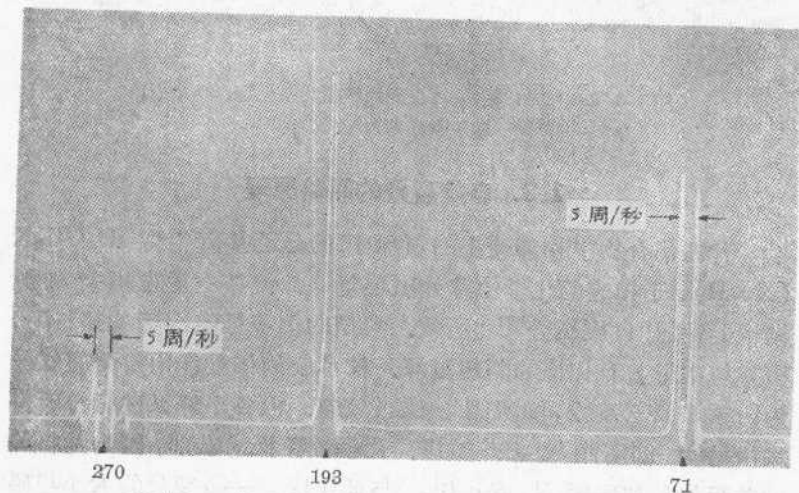


图 1-6 乙醛二缩乙醇的光谱, 60 兆周, 四甲基硅为内标准

邻近原子核的磁矩, 通过成键电子可使某一原子核所实受的磁场发生特定的改变, 因此所产生的一级裂分与外加磁场的大小无关^[1, 3], 兹假定有一原子核受照射后发生跃迁, 而该核有一个质子与之相邻, 该核所实受的磁场将有两个数值, 取决于相邻质子

的磁量子数 I_z 是 $+1/2$ 或 $-1/2$ 。相邻质子的磁场因而可以加强或减弱外加磁场的原有数值。核磁矩的大小与外加磁场无关，因此质子对该核吸收谱线的影响亦与外加磁场无关。

用同位素法可以证明乙基谱线所显示的三重峰及四重峰起源于甲基与次甲基上两种氢之间的相互作用。氘的磁矩比氢的小得多，当甲基上有一个氢被置换为氘时，次甲基即显示三重峰（但由于氘磁矩的影响而稍有加宽现象），当甲基上两个氢被置换为氘时，次甲基即显示双峰。双峰起源于所剩余的一个氢的裂分作用。在这个较单纯的情况下，复峰的谱线数目等于 $n+1$ ，其中 n 为相邻碳上氢的数目。相仿的例子可参看文献[1, 3, 6]。次甲基的氢被甲基的氢裂分为四重峰，但次甲基上两个氢相互之间却无干扰，此点将于以后详加说明。在此仅须指出，同类的氢一般不相互裂分。例如， H_2 ， CH_4 ， C_6H_6 等分子都仅显示单峰。

一般的说，一个质子对于另一个（或一群）质子影响的大小，取决于二者之间化学键的数目与类型，以及立体化学的关系。在饱和体系中，同碳上的氢裂分大小约为 15 周/秒，邻碳上的氢裂分大小为 5—8 周/秒，再远时裂分即基本上等于零。有受阻的内旋转或有双键的情况下，会出现差异很大的裂分^[1, 3, 6, 11, 12]。

当化学位移的差距比裂分大很多时，复峰中各谱线的强度遵从一些简单的规律^[13]。裂分所得谱线的强度亦将于以后重新论及。

习题 1-3 试大致描绘下列各化合物在 60 兆周时的光谱：(1) 甲基乙基醚，(2) 1-氯-1-碘乙烯，(3) 异丁烯，(4) 三氟甲烷，(5) 苯乙酮二缩乙醇^[14]。

习题 1-4 图 1-7 各光谱均采用纯化合物（除个别注明者外），大多于室温观测。质子光谱用 60 兆周，化学位移单位为周/秒，以内标准四甲基硅为原点。氟光谱用 56.4 兆周。试从光谱及分子式推导出各化合物的结构。最好能说明各组峰及主要谱线的归属。以水为标准所得 δ 值 (ppm)^[1, 3]，于加上 5.2 之后，可以粗略地换算成以四甲基硅为准的 τ 值^[6, 8]。光谱的排列顺序由易到难。有些裂分须多加考查始能理解，最好于每次学完以下各章之后，重新回顾本题的答案。

图 1-7 核磁共振光谱用于有机定性分析的例题

