

《核磁共振波谱仪在有机化合物结构鉴定中的应用》

开放实验项目

实验指导书

编写人：艾惠

分析测试中心

二零二一年一月

实验项目一 核磁共振理论简介

1.1 概述

核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 波谱学是一门发展非常迅速的学科。核磁共振是磁矩不为零的原子核, 在外磁场作用下自旋能级发生塞曼分裂, 共振吸收某一定频率的射频辐射的物理过程。核磁共振波谱学是光谱学的一个分支, 其共振频率在射频波段, 相应的跃迁是核自旋在核塞曼能级上的跃迁。

核磁共振仪是一种进行有机化合物鉴定的有效工具, 同时也是人们研究有机化学、探索反应机理、揭示生命奥妙和进行医学研究的有力工具。核磁共振仪是唯一能够帮助我们“看清楚”肉眼看不见的微小有机分子的精细结构的仪器。核磁共振在有机化合物结构鉴定中起着极其重要的作用。NMR 是一门充满趣味和哲理得科学, 其理论深邃, 具有很强的吸引力; 核磁共振的内容博大精深, 涉及面广, 实用性极强, 与有机合成化学和生命科学以及有机新材料等学科的关系极其密切。

从学术方面讲, NMR 的研究获得过多次最高成就, 如美国科学家 F. 布洛赫和 E. M. 珀塞尔因发现物质的核磁共振现象而获得 1952 年诺贝尔物理学奖, 瑞士科学家 R. R. 恩斯特因为发明傅里叶变换核磁共振和二维核磁谱技术而获得 1991 年诺贝尔化学奖; 瑞士科学家 K. 维特里希因发展用核磁共振谱测定溶液中生物大分子的三维结构而获 2002 年诺贝尔化学奖。目前, 在化学顶级刊物上不断会阅读到核磁共振研究的新成果。

从应用方面讲, 核磁共振的方法与有机化学、药物化学、植物化学、生物化学、石油化学、化学工业、材料化学、化学生物学、生命科学等方面的科研人员必须掌握的一种重要的工具。NMR 的研究已经深入到蛋白质科学和脑科学的层面, 应用核磁共振成像技术 (MRI) 进行医疗诊断在各大医院已经非常普遍。

1.2 NMR 基本原理

所有的原子核都带有电荷, 核的旋转使核在沿键轴方向产生一个磁偶极, 其大小可以用核磁矩 μ 表示。核的自旋角动量 P 是量子化的, 与核的自旋量子数 I 关系如下:

$$p = \hbar\sqrt{I(I + 1)} \quad \hbar = h / 2\pi \quad (1.1)$$

$$\mu = \gamma P \quad (1.2)$$

公式中, P 是自旋角动量, γ 是旋磁比, 它是自旋核的磁矩和角动量之间的比值, h 为 Planck 常数。

$$\mu = \gamma\hbar\sqrt{I(I + 1)} \quad (1.3)$$

当 $I = 0$ 时, $P = 0$, 原子核没有自旋现象, 只有 $I > 0$, 原子核才有自旋角动量和自旋现象。自旋量子数有 0、1/2、1、3/2 等值。一般有以下三种情况:

原子量和原子序数均为偶数	$I = 0$ (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S)
原子量为偶数, 原子序数为奇数	$I = \text{整数}$ (^{14}N , ^2H , ^{10}B)
原子量为奇数	$I = \text{半整数}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

自旋角动量为一个矢量, 它的大小和方向都是量子化的。自旋量子数为 I 的原子核在任意选定的一个轴 (如 Z 轴) 方向上只可能有 $2I+1$ 个投影。核自旋角动量在 Z 轴方向上的投影 P_z 为:

$$P_z = \hbar m \quad (1.4)$$

核磁矩在 Z 轴上投影 μ_z 为:

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma \hbar m \quad (1.5)$$

每一个投影都可以用一个自旋磁量子数 m 来表示, m 与 I 之间的关系是:

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I \quad (1.6)$$

当 $I = 1/2$, $m = 1/2, -1/2$; 当 $I = 1$, $m = 1, 0, -1$; ...。核磁矩的自旋态由磁量子数 m 确定, 是量子化的。 $I = 1/2$ 的核, 电荷在核上的分布是球对称的, 可以得到高分辨的 NMR 谱, 是 NMR 的主要研究对象。

1.3 核磁共振量子力学理论

1.3.1 磁场和能级分裂

自旋量子数 I 为 $1/2$ 的质子是考虑最多的自旋核。无外磁场时, 自旋核产生的核磁矩的取向是任意的, 不产生能级分裂, 处于简并状态。当自旋核处于磁场强度为 B_0 的外磁场中时, 核磁矩就会与外加磁场平行或反平行, 且平行方向要多于反平行方向, 即处于较低能级上的质子稍多一些。因此, 在外磁场 B_0 的作用下, 平行和反平行于 B_0 的核磁矩之间就产生了能级差 (如图 1.1)。

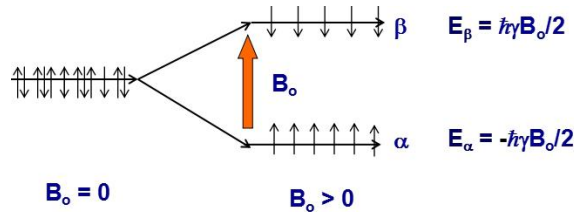


图 1.1 $I = 1/2$ 的粒子磁矩在磁场中的取向及能级

原子核的每一种取向都代表了核在该磁场中的一种能量状态, 其能量可以从下式求出:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = -m\hbar\gamma B_0 \quad (1.7)$$

式中, μ_z 为 $\boldsymbol{\mu}$ 在 Z 轴方向的分量, B_0 为磁场的大小。原子核的能量与磁场强度大小成一定比例, 与旋磁比和角动量在 Z 轴上的分量成正比。自旋量子数为 I 的原子核, 其 $2I+1$ 个能级都是均匀分布的, 由量子力学选择定则可知, 只有 $m = \pm 1$ 的跃迁才是允许的, 所以相邻能级之间发生跃迁的能量差为:

$$\Delta E = \gamma \hbar B \quad (1.8)$$

1.3.2 能量和频率

正向排列的核能量较低, 逆向排列的核能量较高。它们之间的能量差为 ΔE 。一个核要从低能态

跃迁到高能态，必须吸收 ΔE 的能量。让处于外磁场中的自旋核接受一定频率的电磁波辐射，当辐射的能量恰好等于自旋核两种不同取向的能量差时，处于低能态的自旋核吸收电磁辐射能跃迁到高能态。允许跃迁的都是在相邻能级间进行的，共振条件为

$$\Delta E = h\nu = \gamma\hbar B_0 \quad (1.9)$$

或

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \text{ (Hz)} \quad (1.10)$$

$$\omega = \gamma B_0 \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (1.11)$$

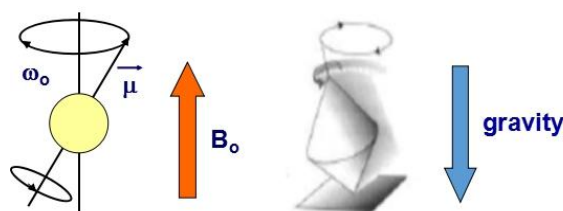
式中， ν 为电磁辐射频率。自旋量子数为 I 的原子核有 $2I$ 个可能的跃迁，且都需要相同的能量。若提供与共振频率 ν 相当的能量，自旋粒子就会吸收能量并从低能级向高能级跃迁，产生核磁共振现象。同一种核， γ 为常数， B_0 强度增大， ν 也增大。不同核的 γ 不同，共振频率也不同。在通常的磁场条件下(2.35 - 18.6 T)， ^1H NMR 共振频率在 100 - 800 MHz 范围。

1.4 核磁共振经典力学理论

1.4.1 回旋进动

核具有自旋角动量，所以可以粗略地认为核是绕其自身 z 轴不断旋转着的。自旋磁矩 μ 不为零的核可以看成是小的原子磁子。如果自旋磁矩 μ 处于大的外磁场 B_0 中， μ 与 B_0 的相互作用会产生一个扭矩，不论 μ 原来的取向如何，它都将趋向于沿 B_0 方向取向。现在就有两个力同时作用于具有自旋磁矩 μ 的核上：一是迫使它沿 B_0 排列的扭矩；二是保持它不断自旋的自旋角动量，共同作用的结果是 μ 绕 B_0 回旋进动，这种运动情况与陀螺的运动情况十分相像，称为拉莫尔进动（如图 1.2 所示）。

图 1.2 质子在外加磁场 B_0 作用下自旋



μ 绕 B_0 进动的频率叫拉莫尔（Larmor）频率或进动频率，与用能量方法给出的结果相同。自旋核进动的角速度 ω_0 与外磁场强度 B_0 成正比，比例常数即为旋磁比 γ 。式中 ν 是进动频率。

$$\omega_0 = 2\pi\nu = \gamma B_0 \quad (1.12)$$

1.4.2 宏观磁矩

我们研究的不是单个自旋。而是包含许多自旋的宏观体系，每个自旋磁矩 μ 都可以分解成 z 方向的分量和 xy 方向的分量。因为 xy 分量是随机分布的，各方向的矢量相互抵消，平均结果为零，而 z 方向的分量加和给出宏观磁化矢量 M_0 ，对于 $I=1/2$ 核（如图 1.3 所示）， M_0 正比于两个能级布居数的差($N_\alpha - N_\beta$)。其中， μ 是量子化的，仅能取两个状态中的一个(α ($m = 1/2$) 或 β ($m = -1/2$))； M_0 是连续的，描述了整个自旋分布。

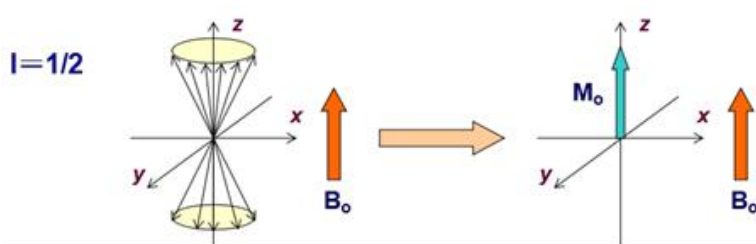


图 1.3 I = 1/2 核在外加磁场中的宏观磁化矢量

1.4.3 NMR 激发

到目前为止，什么都未发生，自旋体系处于平衡状态。要观测信号，就要施加干扰，使体系离开平衡状态，即影响自旋布居，然后观测它如何回到平衡状态。要使自旋体系偏离平衡状态，方法是在垂直于 B_0 方向施加一个由交变电流产生的振荡的射频电磁辐射（如图 1.4 所示）。

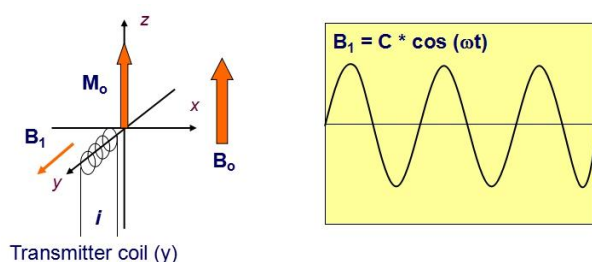


图 1.4 振荡线圈产生的磁场

交变磁场和 M_0 的相互作用产生了一个扭矩，它迫使 M_0 绕 B_1 旋转（章动），从而使体系偏离平衡状态，产生 xy 分量 M_{xy} 。当停止射频场辐射时， M_{xy} 就要向平衡态 M_0 恢复，这个过程叫弛豫。在恢复的过程中 M_{xy} 绕 B_0 进动， M_0 逐渐增大， M_{xy} 逐渐减小。旋转的磁化矢量 M_{xy} 在 xy 方向产生了一个震荡磁场，如果在 x 或 y 方向加一个接受线圈，这个震荡磁场就会在线圈中产生诱导电流，即 NMR 信号（如图 1.5 所示）。

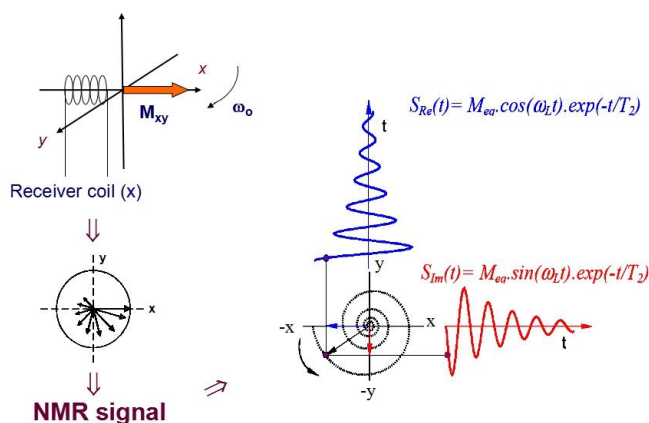


图 1.5 NMR 信号的产生

有些 NMR 现象用经典力学无法解释，但可以用严格的量子力学方法推导。处于分子中的原子核所感受到的磁场不同于外加磁场，所以原子核所处的化学环境的不同可以通过精细的共振频率反映出来，即化学位移。

第二章 化学位移

2.1 屏蔽常数

根据共振条件: $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$, 核的共振频率只决定于旋磁比 γ 和 B_0 。由于同一种核的 γ 相同, 若它们都只经受外磁场的作用, 则只能观测到一条频率固定的 NMR 谱线。实际上, 如同一个分子中的不同氢原子, 由于与其键合的原子的电负性不同、分子结构各异、立体环境改变和价键类型不同等原因, 它们周围的电子云密度有可能完全不同。对同一种同位素的原子核, 由于核所处的化学环境不同, 其共振频率也会稍有变化。这归因于围绕在核周围的电子对原子核的屏蔽作用。核外电子在外磁场 B_0 的作用下将做环形运动或称产生电子环流, 电子的运动产生诱导磁场(如图 2.1 所示), 方向与 B_0 相反, 即电子屏蔽了部分外磁场对核的作用, 屏蔽的大小完全取决于核外电子云密度。

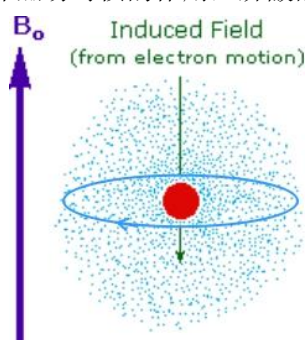


图 2.1 外加磁场 B_0 和电子环流产生的诱导磁场

考虑到外加磁场和电子产生的诱导磁场, 核经受的有效场为:

$$B_{eff} = B_0 + B_{loc} = B_0(1 - \sigma) \quad (2.1)$$

$$B_{loc} = -\sigma B_0 \quad (2.2)$$

共振频率为:

$$\nu = \gamma B_0(1 - \sigma) / 2\pi \quad (2.3)$$

σ 叫磁屏蔽常数, 与分子结构和原子的电子结构(称为核的化学环境)有关, 与外磁场无关。固体中 σ 是一个二阶张量, 是各向异性的。在溶液中, 由于分子的快速翻滚导致对空间的平均, σ 成为常量。 σ 和原子核所处的化学环境有关, 可用下式表示:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_s \quad (2.4)$$

其中, σ_d 反映抗磁屏蔽的大小, 主要来自 s 电子的贡献。球形对称的 s 电子云在外磁场 B_0 的作用下将做环形运动, 产生与 B_0 方向相反的诱导磁场; σ_p 反映顺磁屏蔽的大小, 主要来自 p、d 电子的贡献。分子中其它原子或化学键的存在使原子核的核外电子运动受阻, 即电子云呈非球形对称, 由此产生的磁场和抗磁效应的方向相反, 故称为顺磁效应; σ_a 反映相邻基团的磁各向异性的影响; σ_s 反映溶剂、介质的影响。 σ_d 和 σ_p 的作用大于 σ_a 和 σ_s 的作用。对于氢核只有 s 电子, 故抗磁屏蔽 σ_d 主导, 对氢以外的所有同位素, σ_p 比 σ_d 重要得多。

2.2 化学位移的计算

某一质子的吸收峰位置与参比物质的吸收峰位置之间的差别就是该质子的化学位移。频率标度随外加磁场的改变而改变，用屏蔽常数 σ 来表示化学位移不方便。由于绝对的化学位移很少用到且难于计算，一般使用相对标度，用特殊的化合物作参考，采用作用的核的共振频率 ν 与参照核的共振频率 ν_{ref} 之差来测定化学位移，用相对值 δ 来表示：

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad (2.5)$$

δ 只体现分子的特性，不随磁场改变。用 100 MHz (2.35 T) 磁场测得的 δ 与用 600 MHz (14.1 T) 磁场测得的 δ 相同。在 100 MHz 仪器中，1 ppm = 100 Hz；在 600 MHz 仪器中，1 ppm = 600 Hz；所以 $\delta = 2$ ppm 的信号在 2.35T (100 MHz) 磁场中的化学位移为 200 Hz，而在 14.1T (600 MHz) 磁场中的化学位移为 1200 Hz。

由式 (2.3) 和式 (2.5) 可以看出 δ 与 σ 存在如下关系：

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \times 10^6 \quad (2.6)$$

式中假设 $\sigma_{ref} \ll 1$ ， σ 越大（即屏蔽效应越强），则 δ 越小，所以 δ 是一个衡量去屏蔽效应的参数。

样品的化学位移是选择某个标准物的化学位移作为零来测量的，这个标准物常叫内标。理想的参考物应具有下列条件：高度的化学惰性，不与样品缔合；磁各向同性或接近磁各向同性；信号为单峰并出现在高场；易溶于大部分溶剂；易挥发，使样品可以回收。对 ^1H 和 ^{13}C 而言，TMS (Tetramethyl silane) 是常用的参考物质，它溶于大部分有机溶剂，惰性，易挥发，并有 12 个等性的 ^1H 核和 4 个等性的 ^{13}C 核。水溶液样品 ^1H 谱的内标常用 TSP(sodium salt of 3-(Trimethylsilyl) propionate-2, 2, 3, 3-d4)；DSS(4,4-dimethyl-4-silapentane-1-sulfonic acid)。通常情况下，NMR 谱图都是按 δ 由右到左逐渐增大的顺序来排列的，所以屏蔽较大的原子核 (σ 值大， ν 值小， δ 值小) 出现在谱图的右边，如图 2.2 所示。

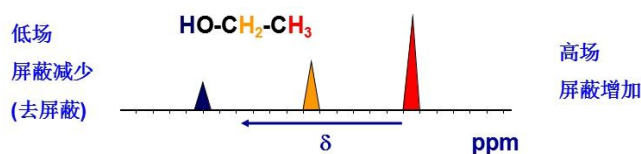


图 2.2 NMR 谱图中，质子感受的屏蔽效应与化学位移的关系

2.3 化学位移的影响因素

质子的屏蔽程度依赖于和质子相连的原子或基团以及与质子邻近的原子或基团的吸电子能力和各种电子效应（诱导效应、共轭效应等）、立体效应等。每一个质子周围的微环境不同，因而在 NMR 上产生的屏蔽效应不同。化学位移对电荷密度的变化极其敏感，在分子中，甚至离我们所要观察的原子核很远的电荷密度的变化有时也会影响到该原子核的化学位移。

2.3.1 诱导效应

诱导效应是指在有机分子中引入一原子或基团后，使分子中成键电子云密度分布发生变化，从

X	Si(CH ₃) ₄	H	CN	NH ₂	I	Br	Cl	OH	F
E _x	1.74	2.09	2.37	3.08	2.94	3.15	3.32	3.52	3.92
δ _H	0.0	0.23	1.97	2.47	2.16	2.68	3.05	3.38	4.26

而使化学键发生极化的现象，称为诱导效应。诱导效应是由于电负性较强基团的拉电子作用导致与之相连的原子（基团）周围的电子密度下降，核磁屏蔽减少，谱线向低场方向移动。卤代甲烷中的¹H化学位移由碘（I）到氟（F），随着卤素电负性的增大，取代甲基上的电子云密度逐渐降低，对质子产生去屏蔽效应，如表 2.3 所示。

图 2.3 CH₃X 化合物甲基的化学位移与 X 基团电负性的关系

CH₄中随着 Cl 的连续取代，取代甲基上的电子云密度逐渐降低，对质子的屏蔽效应减弱，¹H 化学位移向低场高位移移动，如图 2.4 所示。

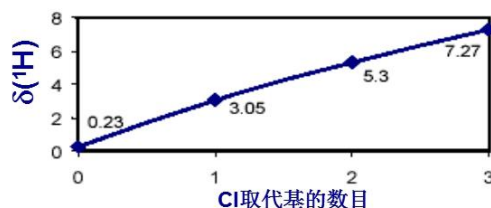


图 2.4 Cl 的连续取代对 CH₄ 分子 ¹H 化学位移的影响

电负性的大原子的去屏蔽效应是短程的，随相隔原子个数增加逐渐衰减。1-氯丁烷与丙烷中 CH₂ 基团相比，1-氯丁烷中的 Cl 上的质子有强烈的去屏蔽效应，C2 和 C3 上的质子的去屏蔽效应较小还可测量，对于离氯原子较远，与其相隔三个碳原子的末端 C4 来说，基本上没受到取代基的影响，如图 2.5 所示。

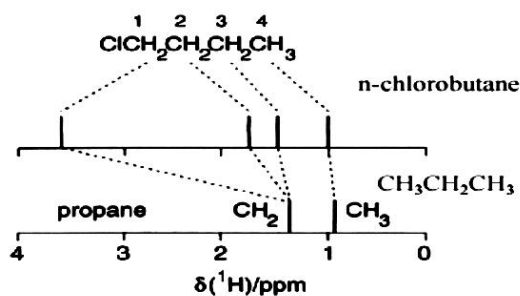


图 2.5 1-氯丁烷与丙烷中 ¹H 化学位移的比较

2.3.2 共轭效应

共轭效应，又称离域效应，是指在共轭体系中由于原子间的相互影响而使体系内的π电子（或 p 电子）分布发生变化的一种电子效应。凡共轭体系上的取代基能降低体系的π电子云密度，则这些基团有吸电子共轭效应，如-NO₂，-COOH，-CHO，-COR；凡共轭体系上的取代基能增高共轭体系的π电子云密度，则这些基团有给电子共轭效应，如-NH₂，-OH，-R。共轭效应是由于共轭多重键π电子转移导致原子（基团）电子密度和磁屏蔽的改变，如图 2.6 所示。

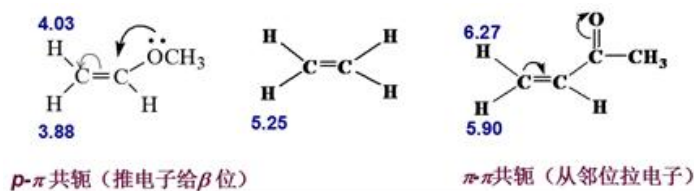
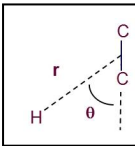


图 2.6 共轭效应对 ¹H 化学位移的影响

2.3.2 磁各项异性效应

考虑 H-Y 分子，Y 可以是一个原子或基团（如 C-C 单键，C=C 双键，C≡C 叁键，C=O 双键等），在外磁场作用下，围绕 Y 的电子就被迫以某种方式运动，产生磁矩 μ_Y ($\mu_Y = \chi_Y B_0$ ，磁化率 χ_Y 是张量)，因而形成次级磁场（若 $\chi_Y < 0$ ，则 μ_Y 和 B_0 方向相反）。由于次级磁场具有方向性，故对分子各部位的磁屏蔽各不相同，即磁各项异性效应。假设键是圆柱形对称的，则 H 核处的屏蔽常数可以表示为：

$$\sigma = \frac{1}{3r^3 4\pi} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.7)$$


χ_{\parallel} 和 χ_{\perp} 分别为平行于和垂直于化学键的磁化率。 σ 的符号取决于两个因子： $(3\cos^2\theta - 1)$ ，当 $\theta = 54^\circ 44'$ 时， $\sigma = 0$ ； $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ ，它依赖于键的特性。若用此式作图，从键的中心开始划分出两个锥形体，锥形体内部与外部屏蔽效果不同。+ 为屏蔽区，- 为去屏蔽区。在 54.7° ，屏蔽效果是零，如图 2.7 所示。C \equiv C 的 $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ 的符号正好和其它各键的情况相反，因而屏蔽区和去屏蔽区也正好相反，如图 2.8 所示。

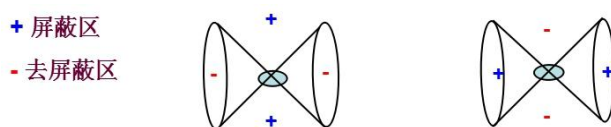


图 2.7 屏蔽区、去屏蔽区示意图

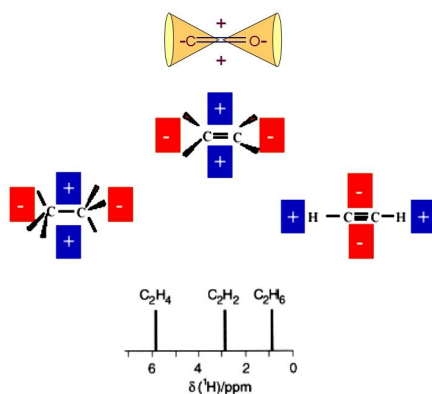


图 2.8 单键、双键及三键屏蔽区、去屏蔽区示意图

2.3.3 其它因素

共振信号的位置也与介质（如溶剂、pH 值等）和氢键有关。例如环己胺成盐酸盐后氮旁边的 CH_2 向低场偏移 0.5 ppm。一般来说，氢键的形成使化学位移向低场移动。氢键对活泼氢的影响很大，氢键形成，氢键中质子信号明显移向低场，对分子内氢的化学位移也有影响。样品分子间氢键和浓度有关，分子内氢键与浓度无关。样品分子还会与溶剂分子成氢键。

第三章 自旋-自旋偶合

3.1 耦合常数

从表面上看，NMR 谱好像仅由化学位移来决定，即一个共振频率代表一种化学环境。实际上，绝大多数 NMR 谱中还包含着另外一种极有价值的信息，即核之间的磁相互作用。

除电子的轨道运动所产生的局部磁场外，每个邻近的核自旋也是一个小的局部磁场源，若核自旋 A 与核自旋 X 相邻，则核 A 所感受到的局部磁场为：



同样，核自旋 A 也在邻近核自旋 X 处产生局部磁场，即相邻核自旋的作用是相互的。相邻核间的自旋-自旋相互作用可以是直接的，称为偶极-偶极相互作用（偶极耦合），它是空间的相互作用，在溶液中由于分子的快速运动被平均为零。

相邻核间的自旋-自旋相互作用也可以是间接的，称为标量耦合，也叫 J 耦合，是通过化学键的键合电子传递的，所以不能被分子运动平均掉。标量耦合导致 NMR 谱线的分裂，分裂的大小用 J 表示，J 称为耦合常数。

耦合常数 J 按相隔键的数目及相互作用的核的种类命名，用 ${}^nJ_{AB}$ 表示，如 ${}^1J_{HC}$ ， ${}^1J_{HF}$ ， \dots ； ${}^2J_{HH}$ ， ${}^2J_{CC}$ ， \dots ； ${}^3J_{HH}$ ， ${}^3J_{HC}$ ， \dots ，如图 3.1 所示。

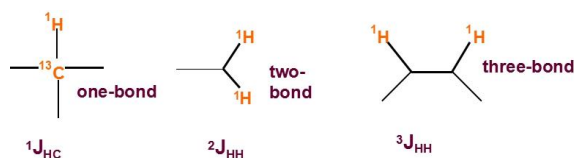


图 3.1 耦合常数 J 的命名

J 耦合分同核耦合 (J_{HH}) 和异核耦合 (J_{HC} ， J_{HF} ， \dots)；J 耦合的大小与外磁场无关，J 的单位是 Hz；随着相隔化学键数目的增加，J 耦合常数将迅速减小，一般来说 ${}^1J > {}^2J > {}^3J > {}^4J$ ， nJ ($n \geq 4$) 很难观测到。

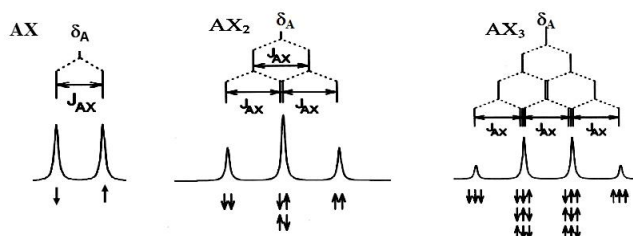
3.2 自旋系统的分类

自旋耦合体系是由一组 $I = 1/2$ 相互作用的核自旋构成，若核自旋总数为 n，则总的化学位移 ν_i 的数目 $\leq n$ ，偶合常数 J_{ij} 的数目 $\leq n(n-1)/2$ 。自旋体系的命名一般是把化学位移相近或 $\Delta\nu_{ij} \sim |J_{ij}|$ 的核用一组相近的字母 A，B，C 来表示。假如体系中还有另一组与其相互作用的核，而这组核的化学位移与原来的一组核的化学位移很不相同，则用另一组字母 X，Y，Z 来表示，如果还有第三组化学位移与之差别很大的核，则用 K，L，M 来表示。因此自旋体系的一般表示为 (ABC...)(KLM...)(XYZ...)

如果分子中两个或多个核（同类核）处于相同化学环境时，这些核被称为化学等价的。化学等价的核有相同的化学位移。在分子中通过对称操作或快速机制可以互换的核是化学等价的核。通过对称轴旋转可以互换的质子或基团，它们是等位的，在任何溶剂中它们都是化学等价的。如果一些同种类的核不仅化学位移相同，而且它们与分子中所有其它核的耦合常数也均相同，则称这些核为磁等性核。磁等性核在 NMR 谱上不显示自旋分裂，尽管它们之间可能确实存在耦合。磁等性核必定化学等性，反之则不然。

3.2.1 一级近似体系

$\Delta\nu \gg J$ 的自旋体系叫一级近似体系，也称弱耦合自旋体系。若一个 $I = 1/2$ 的核和 n 个等性的



$I = 1/2$ 的核彼此发生 J 耦合，且耦合常数相等，则该核的信号是 $n+1$ 条多重线（如图 3.2、3.3 所示），谱线强度满足“宝塔式”规则（如图 3.4 所示），且多重线的中心是化学位移，距离为 $|J|$ 。

图 3.2 AX、AX₂、AX₃ 系统中核 A 的 ¹H NMR 谱

图 3.3 一级近似体系中不同耦合质子中核 A 的 ¹H NMR 谱

图 3.4 帕斯卡三角显示 $(1 + \chi)^n$ 的二次项系数，即“宝塔式”规则

若一个 $I = 1/2$ 的核和 n 个不等性的 $I = 1/2$ 的核彼此发生不同的 J 耦合，则其信号是 2^n 条等强度的谱线，例如 AMX 体系（如图 3.5、3.6 所示）。

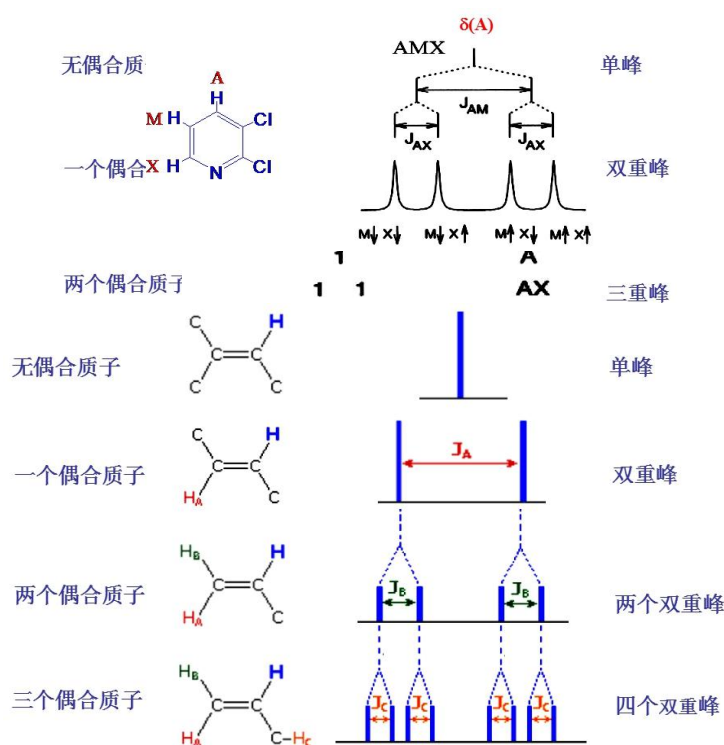


图 3.5 AMX 体系中核 A 的 ¹H NMR 谱

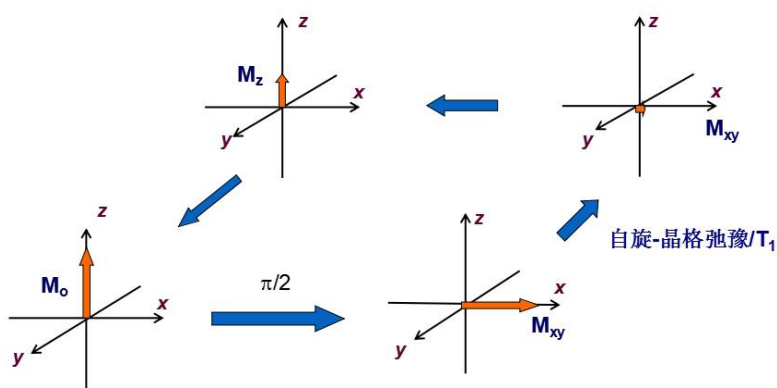
图 3.6 AMX 体系中不同耦合质子中核 A 的 ¹H NMR 谱

3.4 弛豫

3.4.1 概论

当宏观磁化矢量 M_0 受到射频场的作用偏离平衡状态后，就产生了横向分量 M_{xy} 。射频场停止后，自旋体系将逐渐向平衡状态恢复，横向分量 M_{xy} 逐渐减小到零，纵向分量逐渐增加直至回到 M_0 值。这个过程称为弛豫过程。有两种弛豫过程，都是与时间相关的指数衰减过程，分别为纵向弛豫或自旋-晶格弛豫（时间常数 T_1 ）和横向弛豫或自旋-自旋弛豫（时间常数 T_2 ）。

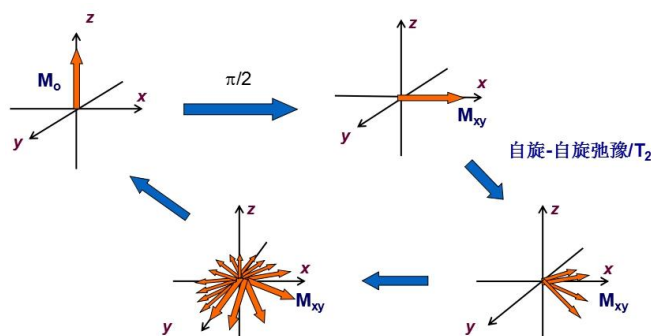
纵向弛豫或自旋-晶格弛豫（时间常数 T_1 ）是纵向磁化矢量（ M_z ）从非平衡态向平衡态（ M_0 ）



恢复的过程，如图 3.11 所示。粒子受到激发后，以非辐射的方式从激发态返回基态达到 Boltzmann 平衡的过程。

图 3.11 自旋-晶格弛豫/ T_1

横向弛豫或自旋-自旋弛豫 (时间常数 T_2)是横向磁化矢量 (M_{xy}) 从非平衡态向平衡态 ($M_{xy} = 0$) 恢复的过程，是横向磁化 M_{xy} 失去相位相干的过程，如图 3.12 所示。自旋核之间进行内部的能



量交换，高能态的核将能量转移给低能级的核，使它变成高能态而自身返回低能态。

图 3.12 自旋-自旋弛豫/ T_2

弛豫过程作用的机理一是在核的周围存在一些对核的直接作用，二是这些作用是时间的函数。

自旋-晶格弛豫:任一核周围的核都会在该核处产生涨落的局部磁场 $Bloc(t)$ (如分子的热运动)，当 $Bloc(t)$ 的涨落频率与该核的 Larmor 频率相近时，就会使核和周围的核(环境)发生能量交换。粒子从高能级到低能级，释放的能量以热能的形式传递给周围的环境。

自旋-自旋弛豫:自旋体系内任一自旋在其它自旋产生的无规涨落局部磁场 $Bloc(t)$ 的作用下，会发生能量交换，部分自旋的能量升高，而另一部分自旋能量降低，这是自旋体系内部的能量交换过程(能量在自旋体系内部是守恒的)。

3.4.3 弛豫时间

T_1 是自旋-晶格弛豫时间(或纵向弛豫时间)，代表自旋体系从非平衡状态恢复到平衡状态所需要的特征时间，当 $t = T_1$ 时， $M_z = 63\%M_0$ ； $t = 2T_1$ ， $M_z = 84\%M_0$ ； $t = 3T_1$ ， $M_z = 95\%M_0$ ； $t = 5T_1$ ， $M_z = 99\%M_0$ 。 T_1 的数值与核的种类、样品状态、温度等都有关系。

T_2 是自旋-自旋弛豫时间(或横向弛豫时间)，是横向磁化矢量保持相位相干的时间量度。它与谱线的线宽相关， T_2 越短，谱线越宽。

因为仅 $Bloc(t)$ 的 X, Y 分量对纵向弛豫有贡献，而其 X, Y, Z 三个分量都对横向弛豫有贡献，所以有 $T_2 \leq T_1$ 。

第四章 一维氢谱及解析

4.1 质子化学位移

^1H 为 $I = 1/2$ 核，天然丰度为 99.99%， $\gamma = 26.75 \text{ (rad T}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 10^7$ 。质子化学位移表征了质子在分子中所处的环境，在没有耦合的情况下，为信号出现的位置（相对参考信号），在有耦合时，为多重峰的中心位置，如图 4.1 所示。

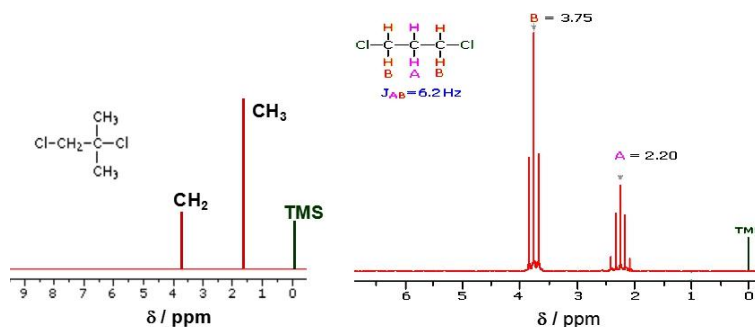


图 4.1 无耦合和有耦合情况下质子化学位移的表示

在不同化学环境下的各个质子具有不同的化学位移，而在“相同”化学环境下的各个质子一般具有相同的化学位移。以氘代氯仿为溶剂，TMS 为内标，不同基团上的质子的化学位移一般出现在 0~15 ppm 范围内，如图 4.2 所示。其中，饱和烷烃质子化学位移出现在高场，芳香烃一般出现在 6~8 ppm 处，醛基、羧基质子化学位移出现在低场，实例如图 4.3 所示。NMR 测试要用氘代溶剂，一方面减少溶剂中质子的干扰，另一方面是锁场的需要。在此列举了一些常用氘代 NMR 溶剂的性质，如表 4.1 所示。

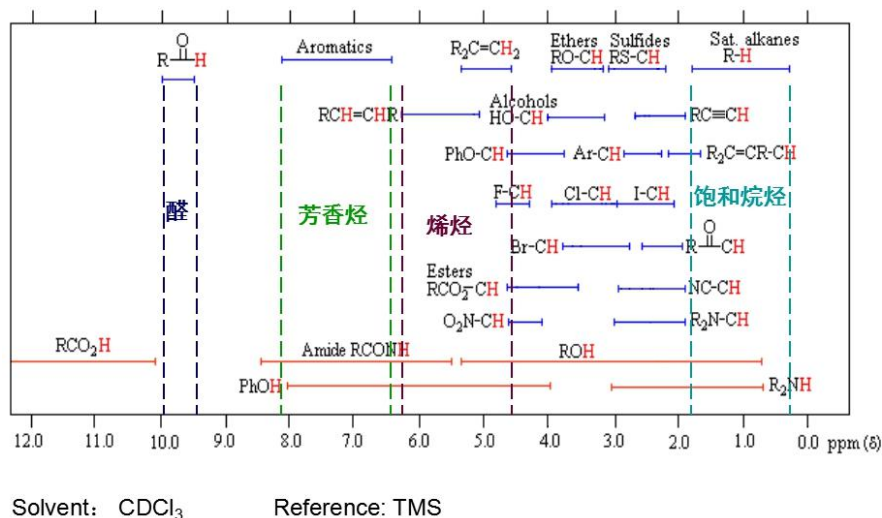


图 4.2 氘代氯仿中不同基团上质子化学位移

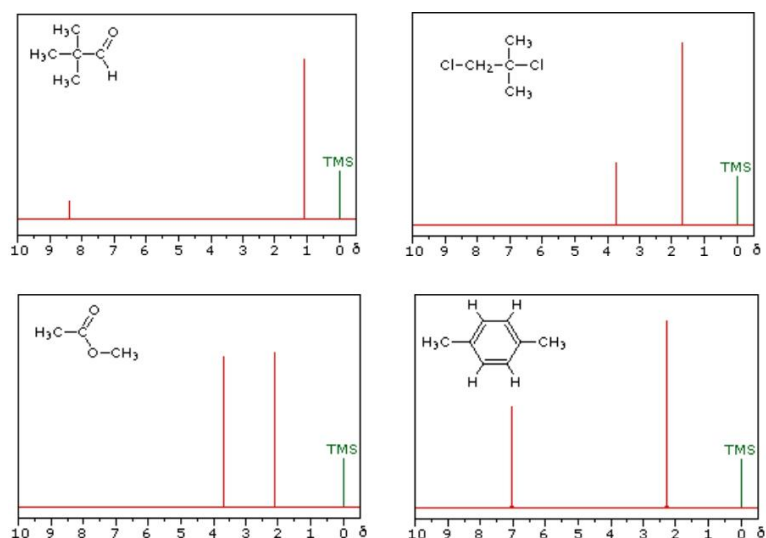


图 4.3 不同化合物中质子化学位移实例

表 4.1 一些常用氘代 NMR 溶剂的性质

Solvent	B.P. (°C)	Residual ¹ H signal (δ / ppm)	Residual ¹³ C signal (δ / ppm)
acetone-d ₆	55.5	2.05	206 & 29.8
acetonitrile-d ₃	80.7	1.95	118 & 1.3
benzene-d ₆	79.1	7.16	128
chloroform-d	60.9	7.27	77.16
cyclohexane-d ₁₂	78.0	1.38	26.4
dichloromethane-d ₂	40.0	5.32	53.8
dimethylsulfoxide-d ₆	190	2.50	39.5
nitromethane-d ₃	100	4.33	62.8
pyridine-d ₅	114	7.19, 7.55 & 8.71	150, 135.5 & 123.5
tetrahydrofuran-d ₈	65.0	1.73 & 3.58	67.4 & 25.2

4.2 信号强度

¹H NMR 信号强度与样品的摩尔浓度成正比，因此，稀的样品给出弱的信号，增加样品浓度将增强信号。如在 CCl₄ 溶剂中加入等摩尔浓度的苯和环己烷，在测得的 ¹H NMR 谱中，环己烷的质子信号是苯的 2 倍。在同一分子内，不同基团的质子数目的相对值可以从这些基团信号的相对积分强度获得。当用相对信号强度估计相对质子数时，方便的方法是首先设定已知质子数的信号强度为该质子数，其它信号强度随之转换。质子信号强度有两中表示方式：迹线和数值，如图 4.4 所示。

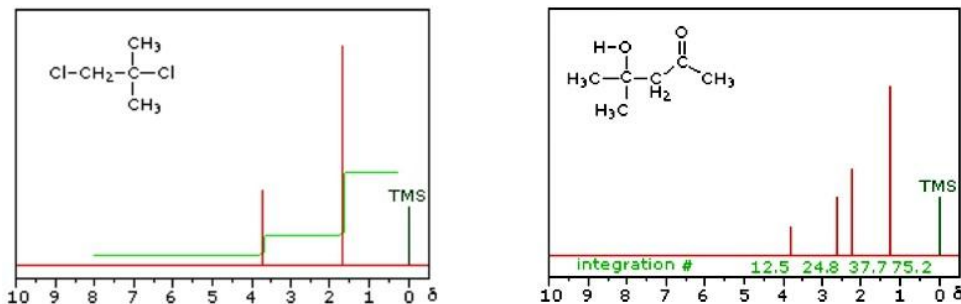


图 4.4 分别为用迹线和数值来表示质子信号强度

4.3 质子-质子耦合

对于一级近似谱，质子之间的 J 耦合产生谱线分裂，从谱线分裂的数目和强度比可以推断相邻质子的个数，如图 4.5 所示。质子耦合常数 J 可以从谱线的裂距测得。

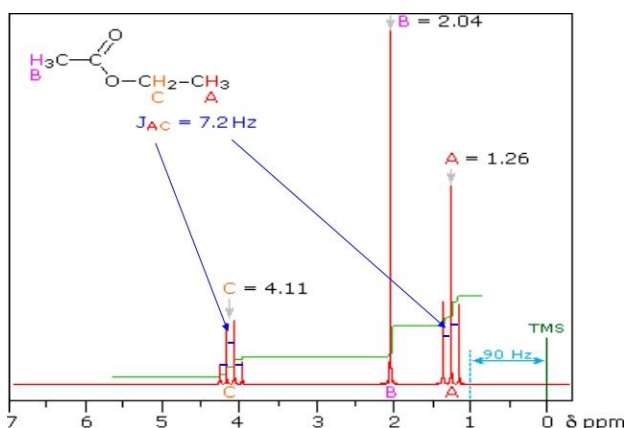


图 4.5 质子-质子耦合作用引起的谱峰裂分

羟基、氨基和酰胺基上的质子可形成氢键，故有较大的化学位移范围。这些质子信号一般较宽，是质子交换的结果，所以这些质子也叫活泼氢。利用快速的氢/氘交换可以帮助归属活泼氢信号，如图 4.6 所示。

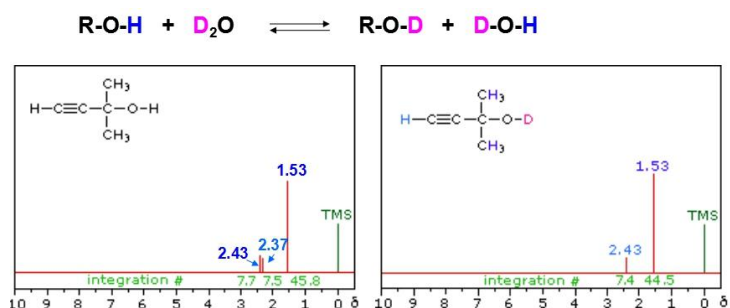


图 4.6 利用氢/氘交换归属活泼氢信号

4.4 简单的氢谱解析

质子一级谱的特征：各组峰的中心分别为各基团质子的化学位移值；各组峰的面积比等于相应基团质子数之比；谱线的分裂数服从 (n + 1) 规则，n 为邻近基团的质子数；谱线的强度比服从宝塔式规则；谱线的裂距等于耦合常数 J；如果一种核 a 同时与不同的邻近核（如 n 个 b 核和 n' 个 c 核）发生不同的 J 耦合（如 Jab 和 Jac），a 核谱线分裂数目 N 等于各种偶合所引起的谱线分裂数目

的乘积，即 $N = (n+1)(n'+1)$ 。

一维 ^1H 谱解析一般步骤为：由化合物分子式 $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_q\text{N}_r\text{X}_s$ ($\text{X} = \text{卤素}$) 根据公式 (4.1) 算出不饱和数。当 $F > 4$ 时，应考虑可能存在苯环，例如图 4.7 所示。

$$F = (2m + 2 - n - s + r) / 2 \quad F = \sum (\text{双键数} + \text{环数}) \quad (4.1)$$

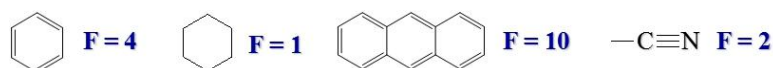
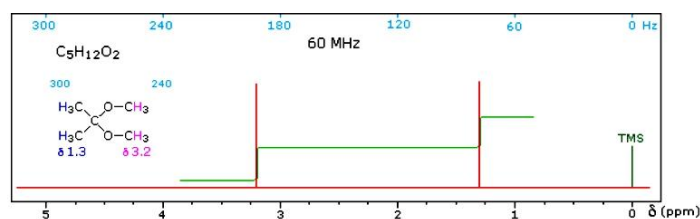


图 4.7 不同基团的不饱和数计算

先解析简单的易确定的基团，如 $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{N}-$, CH_3Ph , $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$ 等孤立的甲基信号，这些甲基信号均为单峰。 $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ 及分子内氢键的信号常出现在低场 $\delta > 10$ 处。芳氢信号一般在 $7\sim 8$ 附近，经常是有耦合分裂的多重峰。烯氢信号一般在 $5\sim 6$ 附近，活泼氢的谱线一般较宽；解析谱图中一级谱，找出 δ 及 J ，并由谱线分裂模式确定有耦合的质子类型；由积分值算出各组质子的相对数目，若分子总的氢原子个数已知，则可以算出每组峰的氢原子的个数；根据确定的基团推断可能的结构片段，并组合成可能的结构；利用其它已有的知识和其它谱给出的信息，排除不正确的结构。举例如图 4.8 所示。



分析：

1. $F = 0$ ，无双键或环。
2. $\delta \sim 3.2 \text{ ppm}$ ，有甲氧基。
3. $\delta \sim 1.3 \text{ ppm}$ ，有甲基。
4. 积分强度相等，甲氧基和甲基各为两个。质子数=12，碳原子数=4，氧原子数=2。
5. 还有一个季碳。

图 4.8 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ 一维氢谱解析实例

第五章 一维碳谱及解析

5.1 ^{13}C 谱的化学位移

尽管 ^1H 谱非常重要而且容易测定，但有时在分子中的重要部分缺少 C-H 键，导致有关的结构信息无法从 ^1H 谱获得。如多氯代化合物、多羰基化合物及多个三键的化合物等，而有些化合物即使有 C-H 基团，结构有时也无法完全确定。 ^{13}C NMR 谱对确证有机化合物的分子结构非常重要，与 ^1H NMR 谱结合起来常常就能解决问题，而且 ^{13}C NMR 谱简单明了，与分子中各个碳原子的对应性很好。

与 ^1H NMR 谱类似， ^{13}C NMR 谱用常用的氘代溶剂锁场，常用四甲基硅烷 (TMS) 做内标，并以 δ 作为化学位移的标度。屏蔽常数 σ_p 在 ^{13}C NMR 谱的化学位移中起主要作用，其化学位移范围远比氢谱宽，在 0 ~ 200 ppm，如图 5.1 所示。由于 ^{13}C 的天然丰度仅为 ^{12}C 的 1.1%，所以 ^{13}C NMR 谱的样品量要比 ^1H NMR 谱大一些，可在 100 mg 以上。 ^{13}C NMR 样品在仪器上的扫描次数也比 ^1H NMR 谱多得多。

5.1.1 链状烷烃及其衍生物

对脂肪族链状烷基的碳原子，取代基的电负性是影响其 δ 值的主要因素。电负性基团的取代对 α 碳原子产生明显的低场位移，对 β 碳原子亦稍有低场位移的作用。当脂肪链的碳原子不连杂原子时，一般情况下 δ 在 55 ppm 以内，当连杂原子时， δ 值可达 80 ppm 或更大。当脂肪链碳原子上的氢被烷基取代后，其 δ 值也相应增大，即 $\delta_{\text{C}} > \delta_{\text{CH}} > \delta_{\text{CH}_2} > \delta_{\text{CH}_3}$ 。并且，取代的烷基越大、越具分枝，被取代的碳原子的 δ 也越大。一般电负性基团的取代使碳原子的 δ 增大，但碘的取代使碳的 δ 反而减小，溴也可表现此性质。这是由于卤素众多的电子对于碳原子有抗磁屏蔽作用，从而使碳原子共振移向高场，即重原子效应，也称作重卤素效应。

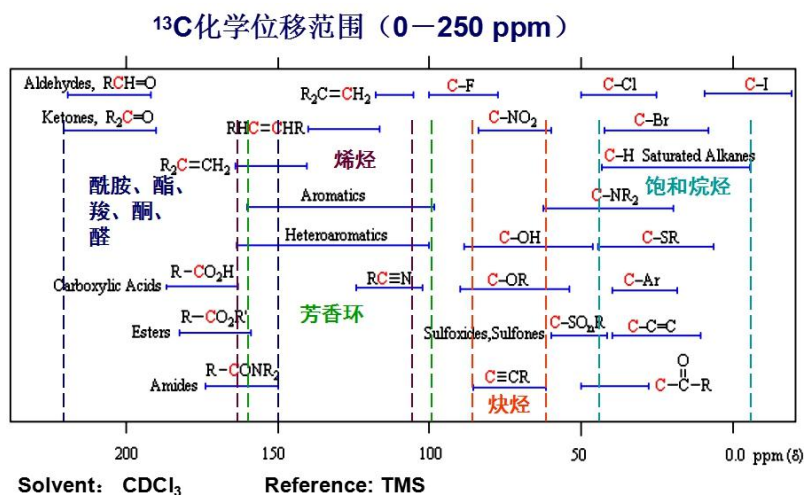
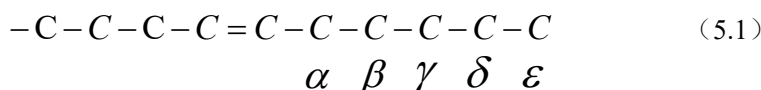


图 5.1 氘代氯仿中不同基团上 ^{13}C 化学位移

5.1.2 烯烃及取代烯烃

乙烯的 δ 值为 123.3 ppm，取代烯烃一般为 100 - 150 ppm。在碳谱中，磁各向异性效应相对 σ_p 均较弱，因此，烯烃中的碳与苯环中的碳大致在同一范围内出峰。类似于脂肪链烷烃，对于取代烯烃，大致有 $\delta(>\text{C}=\text{C}) > \delta(-\text{CH}=\text{C}) > \delta(\text{CH}_2=\text{C})$ 。端烯 $=\text{CH}_2$ 的 δ 值比有取代基的烯碳原子的 δ 值小 10 - 40 ppm。

相对于烷烃，烯烃的 α 碳原子向低场位移 4 - 5ppm，而 β -、 γ -、 δ -、 ε -碳原子的移动在 1ppm 范围内。



5.1.3 苯环及取代苯

苯的 δ 值为 128.5 ppm，当苯环上有取代基时，被取代的 C-1 原子 δ 值有明显变化，最大幅度可达 35 ppm，邻、对位碳原子 δ 值也可能有较大变化，幅度可达 16.5 ppm，间位碳原子 δ 值几乎不改变。取代基电负性越大，C-1 的 δ 值越大（低场位移）。取代烷基的分枝增加，C-1 的 δ 值也增加。碘和溴的取代使 C-1 的 δ 向高场位移（重原子效应）。与氢谱类似，苯环的第二类取代基使邻、对位碳原子电子密度增高，共振移向高场；第三类取代基使邻、对位碳原子电子密度降低，共振移向低场，即中介效应或共振效应，如图 5.2 所示。

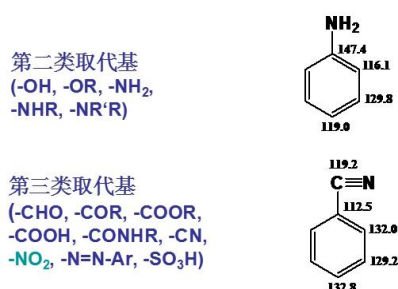


图 5.2 第二、三类取代基对苯环邻对位化学位移的影响

5.1.4 羰基化合物

在常见的官能团中，羰基的碳原子由于其共振位置在最低场（共振效应），因此很容易被识别。若羰基与杂原子（具有孤对电子）或不饱和基团相连，羰基碳原子的电子短缺得以缓和， δ 向高场移动。故酮、醛共振位置在最低场，一般 > 195 ppm，酰氯、酰胺、酯酸酐等相对酮、醛共振位置明显向高场移动，一般 > 185 ppm。 α -、 β -不饱和酮、醛较饱和酮、醛的位移高场，但不饱和键的高场位移作用较杂原子弱。氢键使羰基碳原子 δ 移向低场。氢键的形成使氧原子的孤对电子移向氢原子，使羰基碳原子更缺电子。

5.2 ^{13}C 谱中各种去耦方法

5.2.1 质子宽带去耦(PBBD = Proton Broad Band Decoupling)

^{13}C 为 $I = 1/2$ 核，天然丰度为 1.1%， $\gamma = 6.73 (\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 10^7$ ($\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}} = 1/4$)，普通 ^{13}C 谱比 ^1H 谱的灵敏度（信噪比 S/N）低 6400 倍。加之 ^1H 对 ^{13}C 的耦合引起的 ^{13}C 的谱线分裂， ^{13}C 谱的 S/N 还要降低。 ^{13}C 谱可以在实际中得到广泛的应用要归功于两个重要的技术的发展：1. 脉冲傅立叶变换技术；2. 异核去耦技术。前者使得 ^{13}C 的信号在时间域得以累加，大大改善了信噪比；后者去掉了所有质子与 ^{13}C 的耦合，不仅简化了 ^{13}C 谱图，同时也使与氢原子相连的 ^{13}C 信号的强度进一步提高。最重要且最常用的 ^{13}C 谱是质子宽带去耦谱，又名噪声去耦，是一种双共振技术，采用异核双照射的方法，在用无线电射频 H1 照射各个碳核的同时，附加一个去耦场 H2，使其能够覆盖所有质子的回旋频率范围，它结合了上面的两个技术，分子中所有结构上不同的 ^{13}C 核在质子宽带去耦谱中都为单峰，如图 5.3 所示。

与 ^1H 谱比较, ^{13}C 谱的优势在于其化学位移范围大约是 ^1H 谱化学位移范围的 20 倍, 加之质子宽带去耦 ^{13}C 谱中没有谱线劈裂, 使得每个结构上不同的碳原子的信号得以分开。 ^{13}C 信号强度与结构不同的碳的个数通常没有正比关系 (NOE 增强的影响), 所以 ^{13}C 谱中信号的个数和化学位移是确定分子结构的最重要的证据。

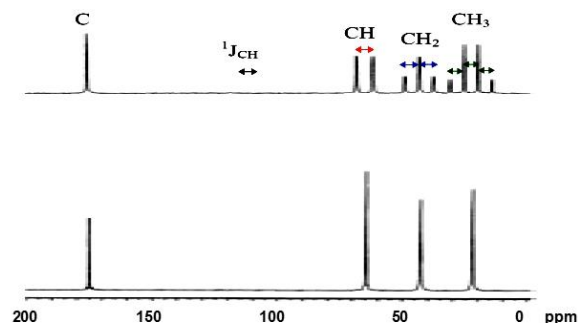


图 5.3 质子宽带去耦 ^{13}C 谱

5.2.2 反转门控去耦 (IGD = Inverted Gated Decoupling)

反转门控去耦 ^{13}C NMR 谱为全去耦谱, 是抑制 NOE 效应的门控去耦。反转门控去耦首先是对去耦场的发射时间控制很短, 刚一打开去耦场就关掉, 这样 NOE 效应还来不及产生, 连有质子的碳原子的谱峰不会增加。另外, 尽可能延长扫描间隔的时间, 使季碳的众向弛豫充分发生, 不损失信号强度, 这样就得到了几乎尽量的 ^{13}C NMR 谱。因为去耦被控制在最短时间内, NOE 效应刚要产生就会终止, 得到的全去耦 ^{13}C NMR 谱受 NOE 效应影响很小, 谱线的高度与分子中的碳原子数目几乎成正比, 分子中有几个相同的碳原子, 谱线就会高出几成, 可以进行定量结构分析, 如图 5.4 所示。但是, 上述去耦方法只是去掉了 $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ 的耦合, 如果分子中有 ^{19}F 和 ^{31}P 原子, 则还存在着 $^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}$ 和 $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ 的强耦合, 谱线依然会增多。



图 5.4 烟酰胺反转门控去耦和质子宽带去耦 ^{13}C 谱比较

5.2.3 DEPT 实验 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

^{13}C NMR 谱学中一种重要的方法是 DEPT 谱, 即采用极化迁移的无畸变增强谱。DEPT 谱主要用来区分 ^{13}C NMR 谱中的伯碳、仲碳、叔碳和季碳。DEPT 谱的技术特点是最后对质子的脉冲角度是可变的。只有与质子相连的 C 才在 DEPT 谱中有信号, 季碳不出现在 DEPT 中。DEPT 谱分为 DEPT135, DEPT90, DEPT45。在 DEPT45 谱中, CH, CH₂, CH₃ 信号都为正峰, 但无季碳信号。比较 DEPT45 与 PBBD, 可以归属季碳。在 DEPT90 谱中, 仅出现 CH 信号, 可用于归属 CH。在 DEPT135 谱中, CH 和 CH₃ 信号为正峰, CH₂ 信号为负峰。与 DEPT90 比较, 可以确定 CH 和 CH₃。如图 5.5 所示。DEPT 谱与全去耦 ^{13}C NMR 谱比较, 灵敏度高, 容易给出信号, 所用样品量少, 测

试时间短，这是因为保留了 $^1J_{\text{H-}^{13}\text{C}}$ 耦合，由于氢原子的参与，碳原子的纵向弛豫时间短。

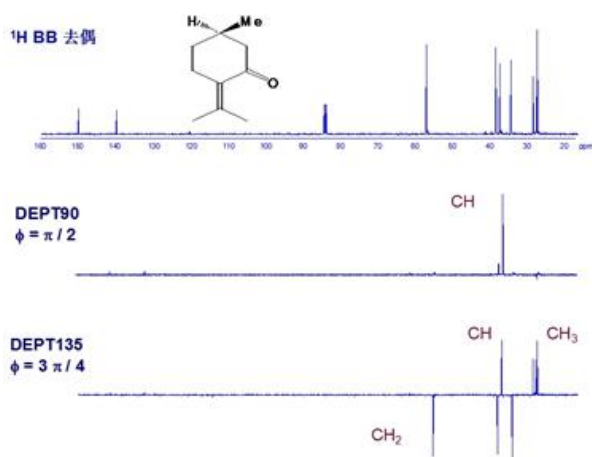


图 5.5 全去耦 ^{13}C NMR 谱与 DEPT90、DEPT135 谱图对照

5.3 简单的一维 ^{13}C 谱解析

一维 ^{13}C 谱解析一般步骤为：由化合物分子式 $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_q\text{N}_r\text{X}_s$ (X = 卤素) 根据公式 (5.1) 算出不饱和数。

$$F = (2m + 2 - n - s + r) / 2 \quad F = \sum (\text{双键数} + \text{环数}) \quad (5.2)$$

由 ^{13}C 去耦谱得出谱线数 l ，若 $l = m$ ，则分子无对称性，若 $l < m$ ，则分子中可能有对称因素（或偶然化学等性）。由 DEPT 谱定出碳的类型（伯，仲，叔，季），必要时用反门控去耦谱中的峰高或积分强度定出各峰碳数。根据化学位移和碳的类型推测可能存在的基团，并结合氢谱分析结果排列出各种可能的结构要素。根据结构要素排列出各种可能的结构，分析各种信息，排除不正确的结构。如图 5.6 所示。



图 5.6 C_8H_{18} 一维 ^{13}C 解析实例

实验项目二 核磁仪器简介

一、实验目的

1. 了解 Bruker Ascend III HD 核磁共振谱仪组成
2. 了解实验室安全、卫生、准入制度
3. 了解网上预约系统，包括送样预约、机时预约及培训申请等
4. 了解核磁制样、维护及安全注意事项

二、核磁共振谱仪组成

谱仪由下面的子单元组成

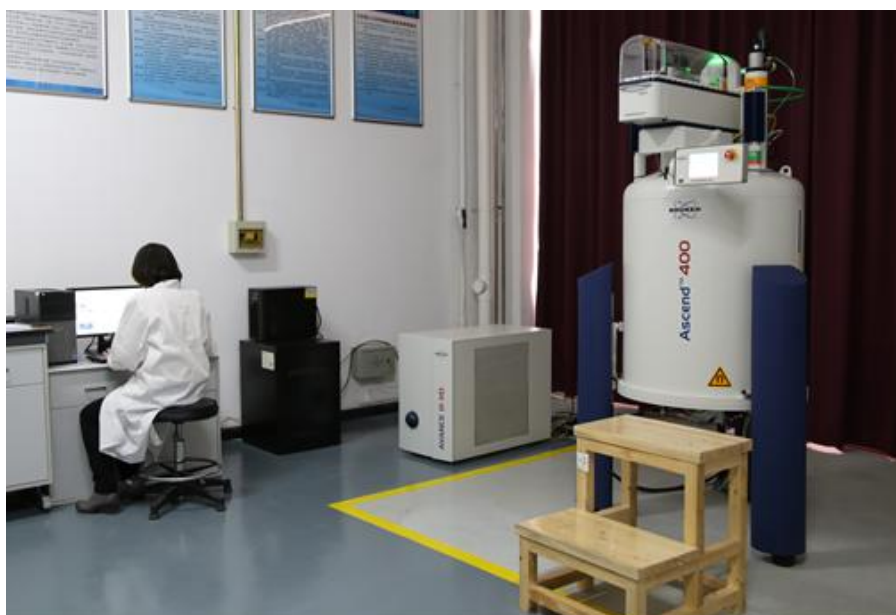


图 1 操作控制台、机柜和磁体系统

1. 操作控制台包括计算机主机、显示器、键盘和 BSMS 键盘

计算机主机：主机运行 Topspin 程序，负责所有的数据分析和存储。和数据采集相关的所有操作由另一套安放在机柜内，被称为采样控制系统（AQS）的计算机系统控制。主机与 AQS 的以太网连接。

BSMS 键盘：这个设备可以让用户控制锁场和匀场系统及一些基本操作，例如放入、旋转和取出 NMR 样品。

2. 机柜

主要单元有 AQS（采样控制系统 Acquisition Control System）、BSMS（Bruker 自动磁体系统 Smart Magnet System）、VTU（控温单元 Variable Temperature Unit）和各种功放。

AQS：AQS 内的各个单元分别负责发射激发样品的射频脉冲，并接收、放大、数字化样品放射出的 NMR 信号。

BSMS：这个系统可以通过 BSMS 键盘或者软件进行控制（“bsmsdisp”命令），负责操作锁场和匀场系统及样品的升降、旋转。

VTU：它的功能是通过可控制的方式改变样品的温度或者保持温度恒定。

功放：也被称为传输器。激发 NMR 样品需要相对大的信号振幅，这就需要功放的参与。从功放输出直接到 HPPR 的电缆把 RF 信号传给样品。

3. 磁体系统包括匀场系统，前置功放（HPPR）和探头



图2 磁体、匀场系统、探头和 HPPR 的照片

磁体产生 NMR 跃迁所需要的磁场。为了维持这个超导系统，磁体的核心被液氮和液氦冷却至非常低的温度。图 3 为超导磁体的截面图。室温匀场系统，被安装在磁体的下端，是一组载流线圈（称为匀场线圈），通过补偿磁场不均匀度来改善磁场一致性。室温匀场线圈中的电流由 BSMS 控制，并可以通过 BSMS 键盘调整来优化 NMR 信号，是影响信号分辨率和灵敏度的主要因素。调整室温匀场线圈电流的过程被称为磁体匀场。

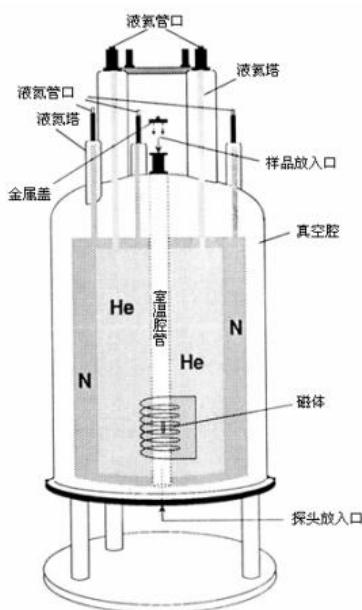


图3 超导磁体

HPPR（高性能前置功放）可以把 RF 信号传给样品，但它的主要功能是放大样品发射出的微弱信号。它被安放在磁体的旁边，以尽可能早对 NMR 信号进行放大，来减小在电缆传输中的衰减。另外，HPPR 还传送和接收氦（或者氟）锁场信号，并被用在 wobble 程序中。最普通的配置由三个独立模块构成，质子、X-BB 和 ^2H ，再加上封面模块。 ^2H 模块用来传输和接收锁场信号。图 4 所示为由三个模块加封面模块构成的 HPPR 及其与探头的连接。

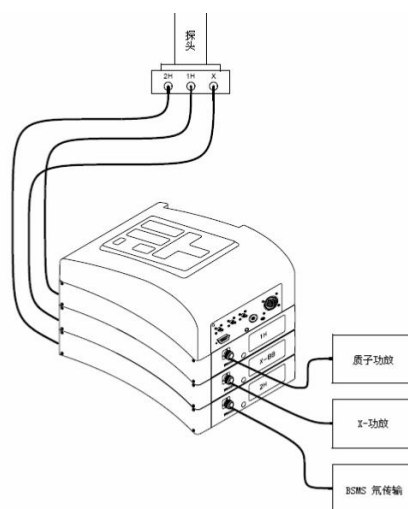


图 4 由三个模块加封面模块构成的 HPPR

探头的功能是支撑样品，发射激发样品的射频信号并接收响应信号。它本质上还是由各种线圈组成。探头被插在磁体的底部，位于室温匀场线圈的内部。探头还发射和接收锁场信号。同轴电缆把激发信号从控制放大器传送至探头，并把 NMR 信号从样品处传回接收器。电缆需要经过靠近磁体旁边放置的一组前置放大器（HPPR），这是由于 NMR 信号一般非常微弱，需要前置放大器对其进行放大。如图 5 所示为探头中的样品。

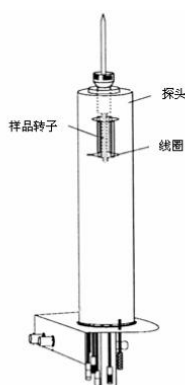


图 5 探头中的样品

4. 辅助设备空压机

辅助设备空压机的主要作用是提供干净、干燥的压缩空气，以保证需要的压力；样品的进出与弹出；使磁体浮起减震；控温；为自动进样器提供驱动。

三、实验安全、卫生、准入制度

- a. 操作人员在进入实验室前，应将可磁化物如：机械手表、磁卡、银行卡、锁匙、硬币、铁具等放到实验室内指定位置，不得将其带入或靠近核磁共振谱仪，尤其是探头区。

- b. 核磁共振谱仪的强磁场会影响包括协助人体重要生理功能的电子设备，如心脏起搏器等。严禁心脏起搏器和金属假肢佩戴者进入核磁共振实验室。
- c. 未经过培训的学生所有操作应在实验室管理员的指导下完成，禁止擅动仪器；严格按照操作程序进行操作，实验不用的命令不能乱动；使用者须经过仪器管理员的培训，考核合格后方可独立使用。如因违反上述规定而造成仪器损坏、影响性能者，实验室将有权取消该使用者的仪器使用资格。
- d. 样品管外壁应擦拭干净，用量规限定涡轮转子的高度，以保证样品在磁体中心位置，严禁使用过粗、过细、不均匀、有裂缝的核磁管，核磁管插入转子时请小心；样品管的插入与取出，务必小心谨慎，切忌折断或碰碎造成事故，如因样品管不符合要求或操作失误而造成核磁管碎裂在探头里，将由其所在课题组导师承担探头全部维修费用。
- e. 核磁共振谱仪的计算机不允许重新启动，发生故障，如自己无法处理，请及时联络实验室管理人员进行处理，核磁数据不允许在仪器工作站上进行处理，尤其不允许用 U 盘直接拷贝，以免造成电脑中毒，违者将被取消仪器的使用资格。
- f. 实验前请务必记好核磁管的位置、氘代试剂和实验名称。
- g. 试验结束后，请将标签纸，报纸等杂物扔进垃圾桶，不要随处乱扔，保持实验室干净；测试结束及时带走样品，本室不负责保管。

四、核磁制样注意事项及维护

1. NMR 样品

如果要取得最好的结果，样品应该尽可能纯净，杂质的信号至少会使谱图很杂乱，甚至掩盖有用的信号。进行核磁测试的样品纯度一般应 $> 95\%$ ，无铁屑、灰尘、滤纸毛等杂质。需要特别注意的是样品中不能混有磁性杂质，否则会扭曲磁场降低谱仪的分辨率。固体杂质可通过过滤除去，溶液中的杂质水可以通过在溶解样品前进行充分干燥除去。

2. 溶剂的选择

本仪器配置仅适合做液体样品，在样品充分提纯和干燥后，下一步就是选择合适的溶剂。由于氘是最常用的锁场核，样品一般溶解在氘代溶剂中（氘代溶剂是指溶剂中的大部分氢，一般大于 99% 被氘取代）。氘代溶剂有很多种，常用的有氘代丙酮、氘代苯、氘代氯仿等。在选择溶剂时需要考虑以下因素：

- a. 溶解度：样品在溶剂中的溶解度越大越好。在同等体积内溶进大量的样品，可以增大实验的灵敏度。当样品数量很少时，高溶解度就显得特别重要。
- b. 溶剂信号对样品频谱的干扰。溶剂自身不可避免产生的 NMR 信号也会出现在频谱区域，这些溶剂峰不应该和样品信号重叠。
- c. 温度可靠：对于室温以上或以下的实验，溶剂的熔点和沸点是重要的因素，另外样品的溶解度会随着温度而改变。
- d. 粘滞性：溶剂粘滞性越小，实验分辨率越好。
- e. 成本：首要的规则，氘代原子越多，价格越高。
- f. 水含量：几乎所有的 NMR 溶剂中都有水的痕迹。由于许多溶剂都有吸湿性，储存时间越长，

水含量越高。水峰的存在会极大降低 NMR 谱图的质量。降低水含量有两种有效的方法，使用干燥剂进行过滤，使用分子筛储存溶剂。

g. 特定样品的溶剂选择是通过折中每种溶剂的优点和缺点选择出的。

3. 样品管

旋转边带的存在是不可避免的，强弱取决于样品管的质量。理想情况下，样品管应该是完美的圆柱形。特别大的边带表明样品管的对称性达不到，应该更换更高规格的样品管。一般使用直径 5 mm，长度至少为 16 cm 的样品管。

样品管必须保持清洁，避免沾染灰尘或划伤。不能使用试管刷刷洗样品管。注意新的 NMR 样品管不一定是干净的。样品管可以使用丙酮或蒸馏水清洗，使用洗涤剂后必须立即冲洗干净，以免腐蚀样品管。还可以使用超声波清洗。如果以上方法还是不行，可以把样品管用王水浸泡两天左右，在其干燥前进行彻底冲洗。NMR 样品管可以进行烘干，但不能超过 100 °C，否则会变形以至于无法进行旋转。干燥最好采用吹入干燥氮气的方法。

4. 样品的处理

直接把 NMR 溶液过滤进样品管避免沾染灰尘和其他污物是个好习惯。可能的过滤品有棉絮、玻璃纤维或者硅藻土。拿住样品管时要拿住上部。一般步骤如下：

- a. 对于固体样品，如果使用 5 mm 样品管，可以在 0.6 cm³ 选定的溶液中最多溶进 20 mg 样品。对于液体样品，如果观察质子，可以在 80 % 体积氘代溶剂中溶进 20 % 体积样品。
- b. 添加少量（大约 0.1 %）参考化合物--四甲基硅（TMS）。确认 TMS 信号峰强度低于最强的样品或者溶剂峰，否则会降低接收器增益，使信噪比变差。
- c. 溶液经过过滤后进入样品管，装样量为样品管大约三到四厘米深，盖上样品管，使用封口膜密封减少蒸发，并贴上标签。
- d. 样品溶解：将样品与溶剂溶解，制得均一、透明的溶液，装入样品管中，如有不溶物可超声助溶，并过滤后装入，悬浊液和乳浊液不能测试。
- e. 溶剂用量：0.5~0.6 ml（高度 4 cm）（溶剂太少不能正常匀场）；
- f. 样品用量：¹H NMR 谱需样 5~10 mg；¹³C NMR 谱及二维谱 20~30 mg（因 ¹³C 天然丰度较小，增加样品量可以节约机时和测试费用）

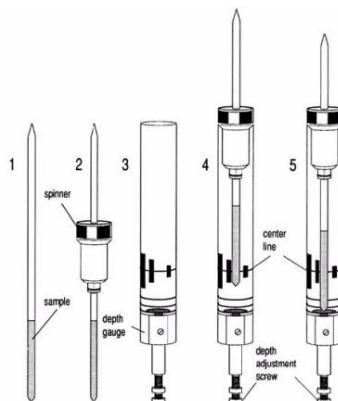
五、自动进样器使用

制备好的样品，会在 5mm 的核磁管中。在放入自动进样器之前，首先要将核磁管插入转子中。在样品插入转子前，有两件事情要准备：

一是检查核磁管是否密封好，有没有比较大的标签贴在上面；如果没有密封好，挥发出来的溶剂会进入核磁，由于在核磁腔中有着很强的磁场，因此这些溶剂将被吸附在核磁腔中，这样将很大程度上的影响核磁的灵敏度和分辨率。而且一旦被吸附，将很难除掉。因此为了仪器的正常运行，建议大家平时多注意自己的核磁管的密封性以及转子保持干净。

二是把核磁管的外壁擦干净。如果不干净的话，也会将灰尘等引入核磁，这些灰尘日积月累，也将对核磁产生致命的影响。

将样品管插入转子以后，下面要做的事情就是将样品的中心和检测管的中心对齐。这样做的原因是因为经常我们的样品的体积达不到 0.5 ml，即样品的高度达不到 4 cm，为了能得到更好的匀场，就必须将样品的中心和检测管的中心对齐。如果样品的高度多于 4 cm，那只需将样品管的底部和检测管的底部对齐就可以了，如下图所示



核磁共振波谱仪的探头一次只能容纳一个样品进行检测，当一个样品检测完成后就需要更换样品以进行下一次检测。样品的更换可由人工操作，也可由自动进样器按照预设的程序自动完成，因此自动进样器也被称为自动换样器（Auto Sample Changer）。

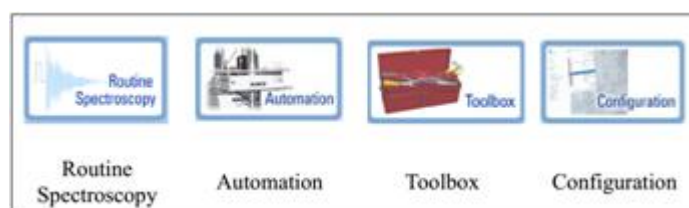
自动进样器已成为现代核磁共振波谱仪的一个重要部件，它不仅减轻了谱仪操作人员的体力劳动强度，也由于它能按照预设的程序自动完成大量样品的高通量实验而备受用户的青睐。

SampleXpress 提供 60 个带转子的样品位，减少了活动机械部件，使用可靠性更高。SampleXpress 设计非常紧凑，极大提高了其与各类型磁体的适配度；配备了触摸屏式控制面板，控制更加方便；样品架可轻松取下，放置样品更加方便，如图所示。



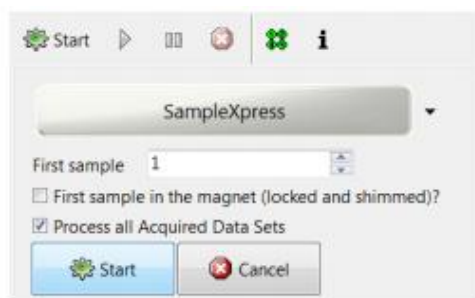
图 8. SampleXpress 自动进样器

在 topshim3.5pl5 软件中输入命令” ICON” 弹出如下界面：



点击”Automation”进入 ICON 界面，双击 Holder 号编辑实验路径、名称、溶剂、实验方法、实

验参数设置等，点击“Submit”提交实验。点击“Add”添加实验方法，“Cancel”取消实验设置，再点击“Edit”编辑实验设置，最后再“Submit”提交实验。更换用户名点击“Change User”，双击 Holder 号编辑实验设置，提交实验。所有设置均完成后，点击“Start”开始实验。



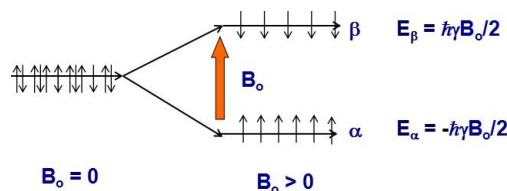
实验项目三 利用核磁一维氢谱鉴定有机化合物结构

一、实验目的

1. 通过实验了解核磁共振基本原理及一维氢谱操作规程
2. 了解核磁谱仪组成及自动进样器的使用方法
3. 了解一维氢谱谱图解析方法

二、实验原理

^1H 为 $I = 1/2$ 核，天然丰度为 99.99%， $\gamma = 26.75 (\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 10^7$ 。无外磁场时，自旋核产生的核磁矩的取向是任意的，不产生能级分裂，处于简并状态。当自旋核处于磁场强度为 B_0 的外磁场中时，核磁矩就会与外加磁场平行或反平行，且平行方向要多于反平行方向，即处于较低能级上的质子稍多一些。因此，在外磁场 B_0 的作用下，平行和反平行于 B_0 的核磁矩之间就产生了能级差。



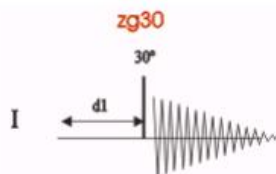
原子核的能量与磁场强度大小成一定比例，与旋磁比和角动量在 Z 轴上的分量成正比。自旋量子数为 I 的原子核，其 $2I+1$ 个能级都是均匀分布的，由量子力学选择定则可知，只有 $m = \pm 1$ 的跃迁才是允许的，所以相邻能级之间发生跃迁的能量差为：

$$\Delta E = \gamma \hbar B$$

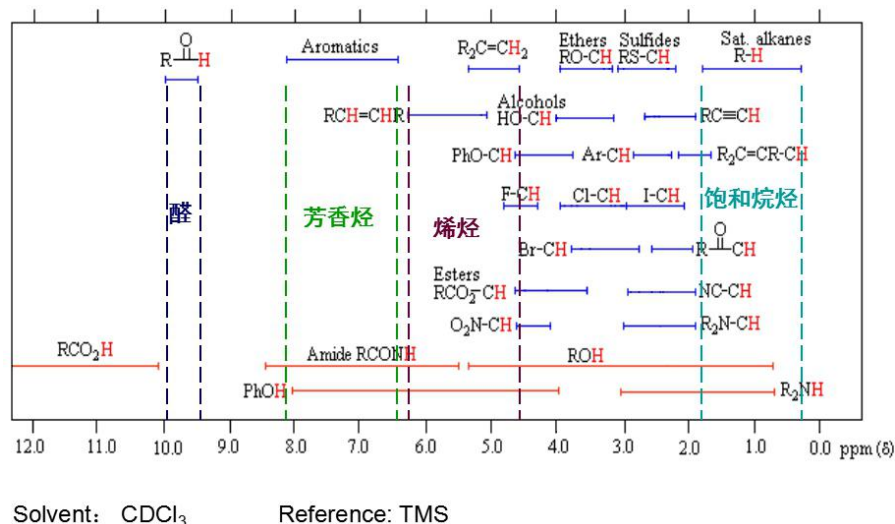
正向排列的核能量较低，逆向排列的核能量较高。它们之间的能量差为 ΔE 。一个核要从低能态跃迁到高能态，必须吸收 ΔE 的能量。让处于外磁场中的自旋核接受一定频率的电磁波辐射，当辐射的能量恰好等于自旋核两种不同取向的能量差时，处于低能态的自旋核吸收电磁辐射能跃迁到高能态，共振条件为：

$$\Delta E = h\nu = \gamma \hbar B_0$$

自旋量子数为 I 的原子核有 $2I$ 个可能的跃迁，且都需要相同的能量。若提供与共振频率 ν 相当的能量，自旋粒子就会吸收能量并从低能级向高能级跃迁，产生核磁共振现象，其脉冲序列为：



NMR 测试要用氘代溶剂，一方面减少溶剂中质子的干扰，另一方面是锁场的需要。以氘代氯仿为溶剂，TMS 为内标，不同基团上的质子的化学位移一般出现在 $0 \sim 15 \text{ ppm}$ 范围内，如图所示。



三、实验基本要求

1. 了解质子化学位移相关知识
2. ^1H NMR 信号强度与样品浓度的关系
3. 了解质子-质子耦合相关知识

四、实验仪器和材料

Bruker Ascend III HD 400M 核磁共振谱仪、干净的样品管（直径 5 mm）、核磁帽、有机化合物（10% 乙基苯、邻溴苯甲酸乙酯、溴乙酸乙酯）、氘代氯仿（含 0.03 % TMS）、NMR 样品吸液管、移液枪、振荡器、标签纸、记号笔、封口膜、口罩、手套、鞋套

五、实验学时数与实验内容

1. 10% 乙基苯一维氢谱操作及谱图解析方法（1 学时）
2. 未知有机化合物的一维氢谱测试及谱图解析（邻溴苯甲酸乙酯、溴乙酸乙酯）（3 学时）

六、实验步骤

1、样品的准备：

用 NMR 样品吸液管向 5 mm 样品管中加入 5 mg 的未知有机化合物，用移液枪加入约 0.6 mL 的氘代氯仿溶液，盖上样品管帽，用封口膜密封样品管口，用标签纸标记样品名及溶剂，用振荡器将样品摇匀。

2、试样测试：

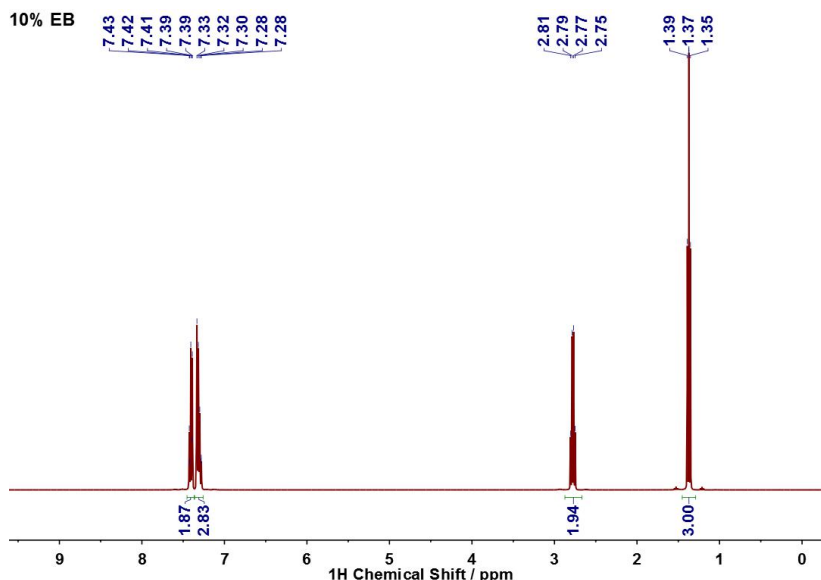
自动进样器：

- a. 打开软件 topspin3.5pl5，输入命令 'ICON'，点击 Automation，进入 ICON NMR 程序
- b. 将样品管擦拭干净后插入转子中，放入量规中量好高度，放入自动进样器中选定位置
- c. 软件中双击选定位置，编辑实验名称为日期+姓名大写缩写、溶剂为 CDCl_3 、实验序列号为 1、实验方法为 PROTON
- d. 点击 submit 提交实验，点击 start 开始实验

手动测试：

- 输入命令 `sx` 空格 `XX` (样品所在位置), 进入样品
- 输入命令 `edc` 新建实验, 分别在 `name` 栏目中填入实验名, `expno` 为实验序号, 一般为数字, `procno` 为处理序号, 默认设定为 1, `solvent` 为所用氘代试剂, 勾选“`excute getprosol`”选项, `Experiment` 为实验名 `PROTON`, `dir` 为硬盘符, 默认存为 `d:\NMR\XX`, `title` 为备注信息可不填, 点击 `ok` 即可。
- 输入命令 `lock` 锁场, 显示“`lock done`”锁场结束
- 输入命令 `atma` 自动调谐, 显示“`atma finished`”调谐结束
- 输入命令 `topshim` 匀场, 显示“`topshim completed`”匀场结束
- 输入命令 `rga` 自动调节增益值
- 输入命令 `zgefz` 采样及傅里叶变换
- 输入命令 `apk` 相位校正及 `abs` 基线校正即得到一维氢谱谱图
- 输入命令 `sx` 空格 `ej` 弹出样品

七、实验结果与数据处理



上图为在 Bruker Ascend III HD 400 MHz 核磁共振谱仪上测试得到的 10% 乙基苯氘代氯仿溶液的氢谱谱图。化合物分子式为 C_8H_{10} , 计算不饱和度为 4, 说明结构中可能有苯环。用 Mestrenova 软件对其进行标峰和积分, 分析谱图可知除氘代氯仿溶剂残余峰 7.26 ppm 外, 共出现四组化学位移峰, 说明结构中可能有四种化学位移环境的氢存在。高场化学位移处两组峰 1.3 ppm 和 2.8 ppm 为脂肪烃上氢, 其中 1.3 ppm 为三重峰, 说明其相邻有 2 个氢, 与 CH_2 相连; 2.8 ppm 四重峰, 说明其相邻有 3 个氢, 与 CH_3 相连; 且其积分强度比为 2:3, 说明 1.3 ppm 和 2.8 ppm 分别为一个甲基和一个乙基。低场化学位移 7.2~7.4 ppm 处两组峰说明有苯环, 且两组峰的总个数为 5 个, 说明为单取代苯。综上分析, 化合物结构是为 $C_6H_5CH_2CH_3$ 。

八、实验注意事项

- 所有操作在老师指导下完成, 禁止擅动仪器, 严格按照操作程序进行操作, 实验不用命令不能乱动

2. 进入实验室前，应将可磁化物如：机械手表、磁卡、银行卡、锁匙、硬币、铁具等放到实验室内指定位置，不得将其带入或靠近核磁共振谱仪，尤其是探头区
3. 核磁管插入转子时，务必小心谨慎，切忌折断或碰碎造成事故
4. 样品管放入自动进样器前应用丝绸擦拭核磁管外部，以免污染探头
5. 核磁共振谱仪的计算机不允许重新启动，核磁数据不允许在仪器工作站上进行处理，尤其不允许用 U 盘直接拷贝，以免造成电脑中毒

九、其他说明

与实验课无关东西可放到准备间，进入实验室穿戴鞋套，禁止在实验室吃东西，玩手机

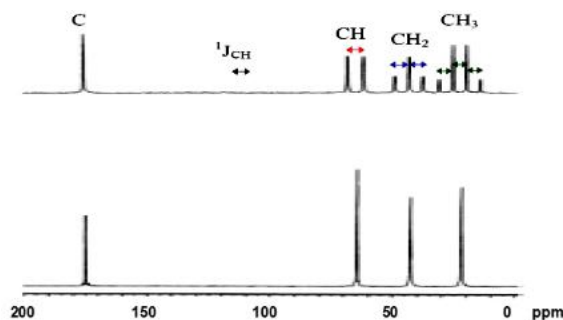
实验项目四 利用核磁一维碳谱鉴定有机化合物结构

一、实验目的

1. 通过实验了解核磁共振基本原理及一维碳谱操作规程
2. 了解核磁谱仪组成及自动进样器的使用方法
3. 了解一维碳谱及 DEPT 实验方法及解析

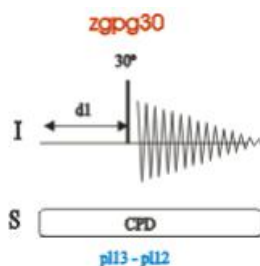
二、实验原理

^{13}C 为 $I = 1/2$ 核，天然丰度为 1.1%， $\gamma = 6.73 (\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 10^7$ ($\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}} = 1/4$)，普通 ^{13}C 谱比 ^1H 谱的灵敏度（信噪比 S/N）低 6400 倍。加之 ^1H 对 ^{13}C 的偶合引起的 ^{13}C 的谱线分裂， ^{13}C 谱的 S/N 还要降低。 ^{13}C 谱可以在实际中得到广泛的应用要归功于两个重要的技术的发展：1. 脉冲傅立叶变换技术；2. 异核去偶技术。前者使得 ^{13}C 的信号在时间域得以累加，大大改善了信噪比；后者去掉了所有质子与 ^{13}C 的偶合，不仅简化了 ^{13}C 谱图，同时也使与氢原子相连的 ^{13}C 信号的强度进一步提高。最重要且最常用的 ^{13}C 谱是质子宽带去偶谱，又名噪声去偶，是一种双共振技术，采用异核双照射的方法，在用无线电射频 H_1 照射各个碳核的同时，附加一个去偶场 H_2 ，使其能够覆盖所有质子的回旋频率范围，它结合了上面的两个技术，分子中所有结构上不同的 ^{13}C 核在质子宽带去偶谱中都为单峰，如图所示。



^{13}C 谱质子宽带去偶谱

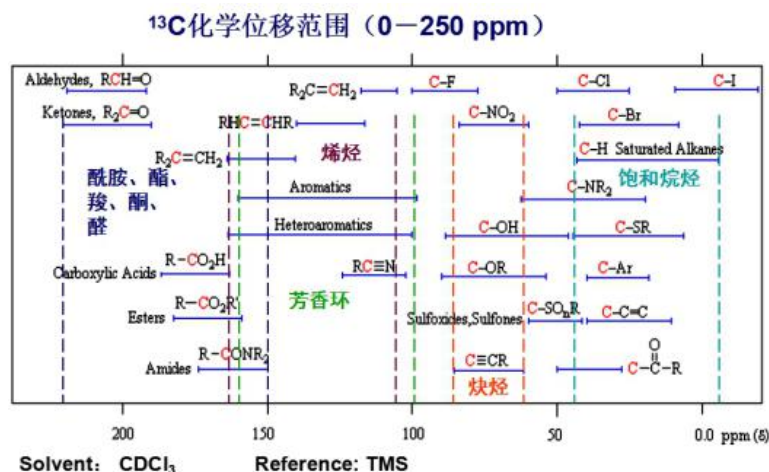
其脉冲序列为：



^{13}C NMR 谱学中一种重要的方法是 DEPT 谱，即采用极化迁移的无畸变增强谱。DEPT 谱主要用来区分 ^{13}C NMR 谱中的伯碳、仲碳、叔碳和季碳。DEPT 谱的技术特点是最后对质子的脉冲角度是可变的。只有与质子相连的 C 才在 DEPT 谱中有信号，季碳不出现在 DEPT 中。DEPT 谱分为 DEPT135，DEPT90，DEPT45。DEPT 谱与全去耦 ^{13}C NMR 谱比较，灵敏度高，容易给出信号，所用样品量少，测试时间短，这是因为保留了 $^1\text{J}_{\text{H}-^{13}\text{C}}$ 偶合，由于氢原子的参与，碳原子的纵向弛豫时间短。在 DEPT45 谱中，CH，CH₂，CH₃ 信号都为正峰，但无季碳信号。比较 DEPT45 与 PBBD，

可以归属季碳。在 DEPT90 谱中, 仅出现 CH 信号, 可用于归属 CH。在 DEPT135 谱中, CH 和 CH₃ 信号为正峰, CH₂ 信号为负峰。

与 ¹H NMR 谱类似, ¹³C NMR 谱用常用的氘代溶剂锁场, 常用四甲基硅烷 (TMS) 做内标, 并以 δ 作为化学位移的标度。屏蔽常数 σ_p 在 ¹³C NMR 谱的化学位移中起主要作用, 其化学位移范围远比氢谱宽, 在 0~250 ppm, 如图所示。由于 ¹³C 的天然丰度仅为 ¹²C 的 1.1%, 所以 ¹³C NMR 谱的样品量要比 ¹H NMR 谱大一些, 可在 100 mg 以上。¹³C NMR 样品在仪器上的扫描次数也比 ¹H NMR 谱多得多。



三、实验基本要求

1. 了解 ¹³C 化学位移范围及影响因素
2. 了解 ¹³C 中各种去耦方法

四、实验仪器和材料

Bruker Ascend III HD 400M 核磁共振谱仪、样品管 (直径 5 mm)、有机化合物 (10% 乙基苯、邻溴苯甲酸乙酯、溴乙酸乙酯)、氘代氯仿 (含 0.03% TMS)、NMR 样品吸液管、移液枪、振荡器、标签纸、记号笔、封口膜、口罩、手套、鞋套

五、实验学时数与实验内容

1. 10% 乙基苯一维碳谱、DEPT 实验方法操作规程及谱图解析方法 (1 学时)
2. 未知有机化合物的一维碳谱谱测试及谱图解析 (邻溴苯甲酸乙酯、溴乙酸乙酯) (3 学时)

六、实验步骤

1、样品的准备:

用 NMR 样品吸液管向 5 mm 样品管中加入 20 mg 的未知有机化合物, 用移液枪加入约 0.6 mL 的氘代氯仿溶液, 盖上样品管帽, 用封口膜密封样品管口, 用标签纸标记样品名及溶剂, 用振荡器将样品摇匀。

2、¹³C 及 DEPT 实验试样测试:

自动进样器:

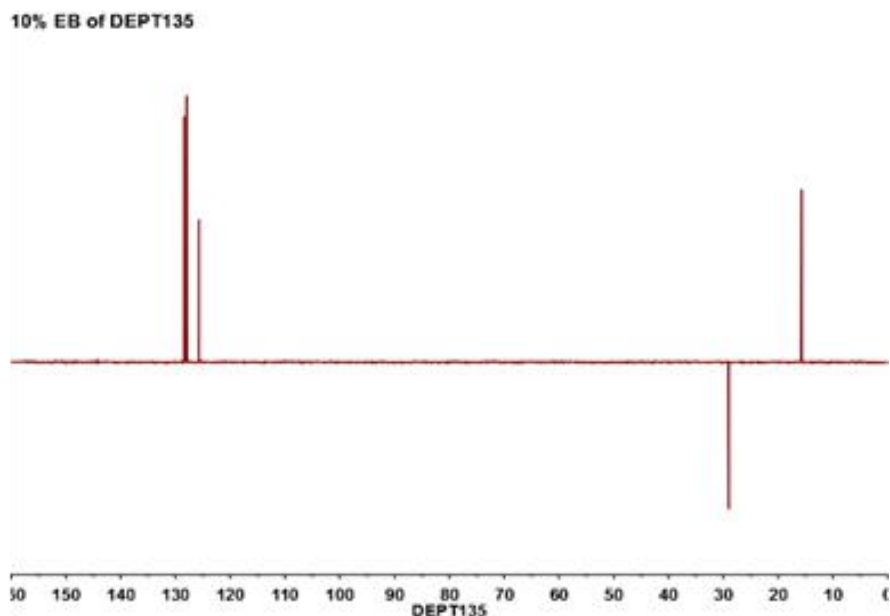
- a) 打开软件 topspin3.5pl5, 输入命令 'ICON', 点击 Automation, 进入 ICON NMR 程序

- b) 将样品管擦拭干净后插入转子中，放入量规中量好高度，放入自动进样器中选定位置
- c) 软件中双击选定位置，编辑实验名称为日期+姓名大写缩写、溶剂为 CDCl_3 、实验序列号为 2、实验方法为 **C13CPD**
- d) 在上述实验的位置点击 Add 添加实验，实验名称和溶剂不用动，实验序号为 3，实验方法为 **C13DEPT135**
- e) 在上述实验的位置点击 Add 添加实验，实验名称和溶剂不用动，实验序号为 4，实验方法为 **C13DEPT90**
- f) 在上述实验的位置点击 Add 添加实验，实验名称和溶剂不用动，实验序号为 5，实验方法为 **C13DEPT45**
- g) 点击 submit 提交实验，点击 start 开始实验

手动测试：

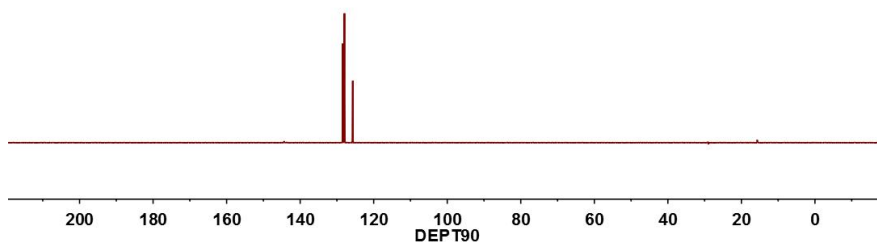
Experiment 实验名改为 C13CPD，其它测试步骤同氢谱。

七、实验结果与数据处理



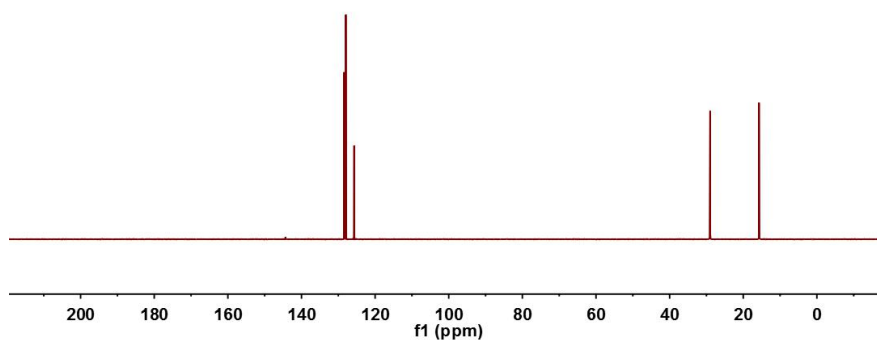
上图为在 Bruker Ascend III HD 400 MHz 核磁共振谱仪上测试得到的 10% 乙基苯氘代氯仿溶液的 C13DEPT135 谱图。从谱图分析可知，C13DEPT135 谱图中有正峰负峰，负峰为 CH_2 的峰，正峰为 CH_3 和 CH 的峰，说明结构中 29.0 ppm 为 CH_2 基团。

10% EB of DEPT90

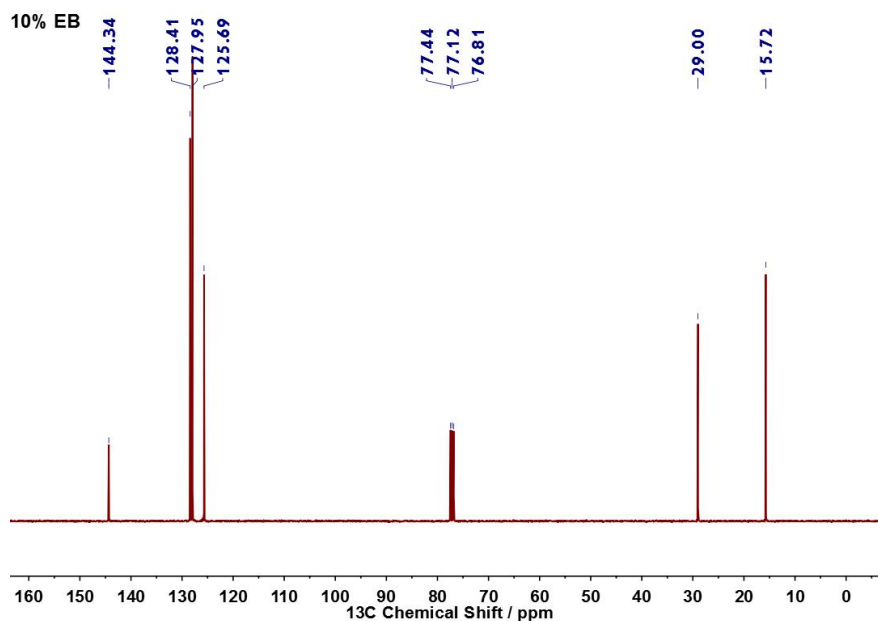


上图为在 Bruker Ascend III HD 400 MHz 核磁共振谱仪上测试得到的 10% 乙基苯氘代氯仿溶液的 ^{13}C DEPT90 谱图。因 DEPT90 谱图中只出现 CH 基团的峰，从谱图分析可知，化学位移 125.7 ~ 128.4 ppm 三组峰为 CH 基团。通过与 ^{13}C DEPT135 比较可知，15.72 ppm 处的正峰为 CH_3 基团。

10% EB of DEPT45



上图为在 Bruker Ascend III HD 400 MHz 核磁共振谱仪上测试得到的 10% 乙基苯氘代氯仿溶液的 ^{13}C DEPT45 谱图。DEPT45 谱图中季碳峰不出现，其它碳均出峰，与 ^{13}C CPD 谱图比较可知，化学位移 144.34 ppm 为季碳峰。



上图为在 Bruker Ascend III HD 400 MHz 核磁共振谱仪上测试得到的 10% 乙基苯氘代氯仿溶液的 ^{13}C CPD 谱图。化合物分子式为 C_8H_{10} ，计算不饱和度为 4，说明结构中可能有苯环。用 Mestrenova 软件对其进行标峰，从谱图分析可知，除氘代氯仿残余溶剂峰 77.16 ppm 外，共出现六组峰，说明结构中可能有六种化学位移环境的碳存在。通过与 DEPT 实验比较可知，从高场到低场分别为 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 CH 、 CH 、 C 。其中，高场化学位移处两组峰 15.7 ppm 和 29.0 ppm 为脂肪烃碳，分别为甲基碳和亚甲基碳；低场化学位移 125.7 ~ 128.4 ppm 三组峰为苯环碳 CH 峰，说明为单取代苯环；其中 144.3 ppm 为季碳峰，只有一个季碳峰进一步说明为单取代苯。综上分析，化合物结构是为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

八、实验注意事项

同氢谱

九、其他说明

同氢谱