



核磁共振 (NMR) 波谱技术 在 高分子研究中的应用

刘子琦

北京大学化学与分子工程学院

内容大纲

I. 绪论

II. 基本原理

III. 一维NMR在分子研究中的应用

IV. 二维NMR在分子研究中的应用

V. 固体NMR在分子研究中的应用

VI. 结语



I. 绪论

绪论

1. 简介

核磁共振（nuclear magnetic resonance, NMR）是近几十年发展起来的分析技术，它与元素分析、紫外光谱、红外光谱、质谱等方法结合，已成为化合物分析的有力工具。目前核磁共振已经深入到化学学科各个领域，包括有机化学、生物化学、药物化学、配位化学、无机化学、高分子化学、环境化学等各个化学分支学科，极大地推动了人们对于物质世界的认识。

核磁共振技术的原理，简而言之，就是对于处在磁场中的原子核，用一定频率的射频波作用使之发生核自旋能级跃迁，从而产生吸收信号。从吸收频率和强度等数据当中，我们可以获得大量的化合物结构相关信息。NMR测定过程不破坏样品，这也是其相对于XRD和电镜等结构分析方法的优势所在。



2. 发展背景

核磁共振现象是美国斯坦福大学的F. Bloch和哈佛大学的E. M. Purcell于1945年同时发现的，为此，他们荣获了1952年的诺贝尔物理学奖。此后几十年，NMR技术发展很快，理论上不断完善，仪器和方法不断创新，尤其是高强超导磁场的应用，大大提高了仪器的灵敏度和分辨率。脉冲傅里叶变换技术的应用，使一些灵敏度小的原子核，如 ^{13}C 、 ^{15}N 等的NMR信号能够被测定。随着计算机技术的应用，多脉冲激发方法的采用及由此产生的二维谱、多维谱等新技术，使许多复杂化合物的结构解析迎刃而解。



Edward M. Purcell
1952, Physics



Felix Bloch
1952, Physics



II. 基本原理

基本原理

一、原子核的自旋和磁矩

若原子核存在自旋，即自旋量子数 $\mathbf{I} \neq 0$ ，则其自旋角动量 P 为：

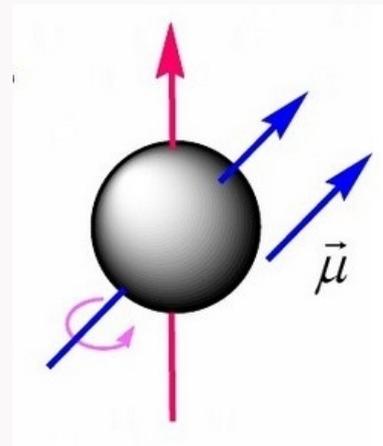
$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

- 式中 h 为Planck常数， \mathbf{I} 为自旋量子数

原子核的磁矩 μ 与核自旋动量 P 呈正比：

$$\mu = \gamma P$$

- γ 为磁旋比，是原子核的特征常数



原子核是否能检测到NMR信号，与其自旋量子数I有关

质量数	原子序数	I	NMR信号	电荷分布
偶数	偶数	0	无	均匀
偶数	奇数	1, 2, 3, ...	有	不均匀
奇数	奇数或偶数	1/2, 3/2, 5/2, ...	有 有	均匀 不均匀

几种情况的讨论

1. 所有质子数和中子数均为偶数的原子核， $I=0$ ，没有自旋现象，没有NMR信号

例如： $^{12}_6\text{C}$ ， $^{16}_8\text{O}$ ， $^{32}_{16}\text{S}$

2. 自旋量子数 $I \geq 1$ 的原子核，其核电荷分布不均匀，NMR吸收可能会产生复杂的情况

例如： $I=1$ ： ^2H ， ^{14}N

$I=3/2$ ： ^{11}B ， ^{35}Cl ， ^{79}Br

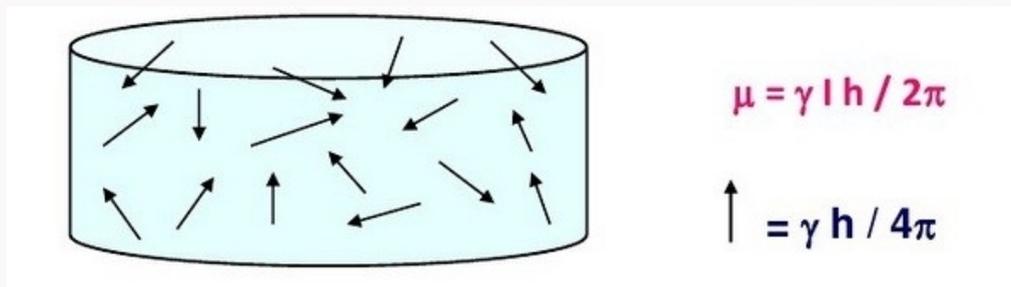
3. 自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核，NMR信号较简单，适合于**NMR**分析

例如： ^1H ， ^{13}C ， ^{19}F ， ^{31}P

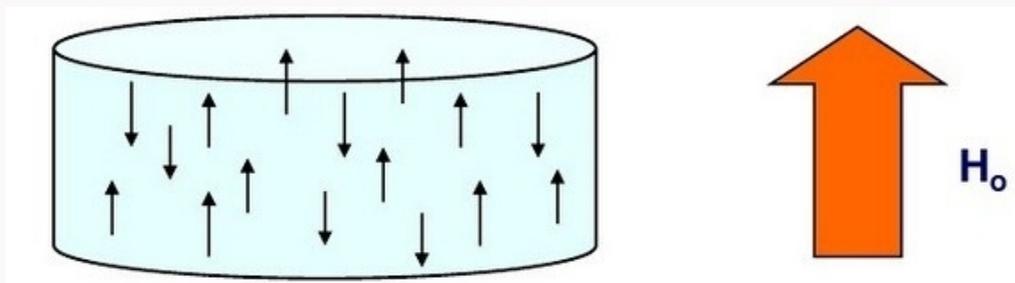
二、核磁共振现象

1. 磁场的作用（对于 $I=1/2$ 的核）

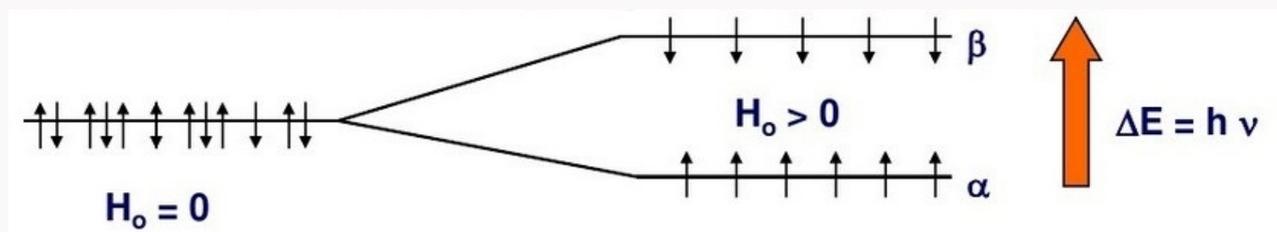
基态下核自旋是无序的，它们的能态是简并的：



当外加一个强磁场 H_0 时，核磁矩的取向会与外磁场平行或反平行：



外加磁场 H_0 造成了平行和反平行的核之间会有能量差，即能级分裂：



能级的差值与磁旋比 γ ，外磁场 H_0 有关：

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

此时对体系施以能量 $h\nu = \Delta E$ 的射频波时，即可产生共振

2. 经典力学解释

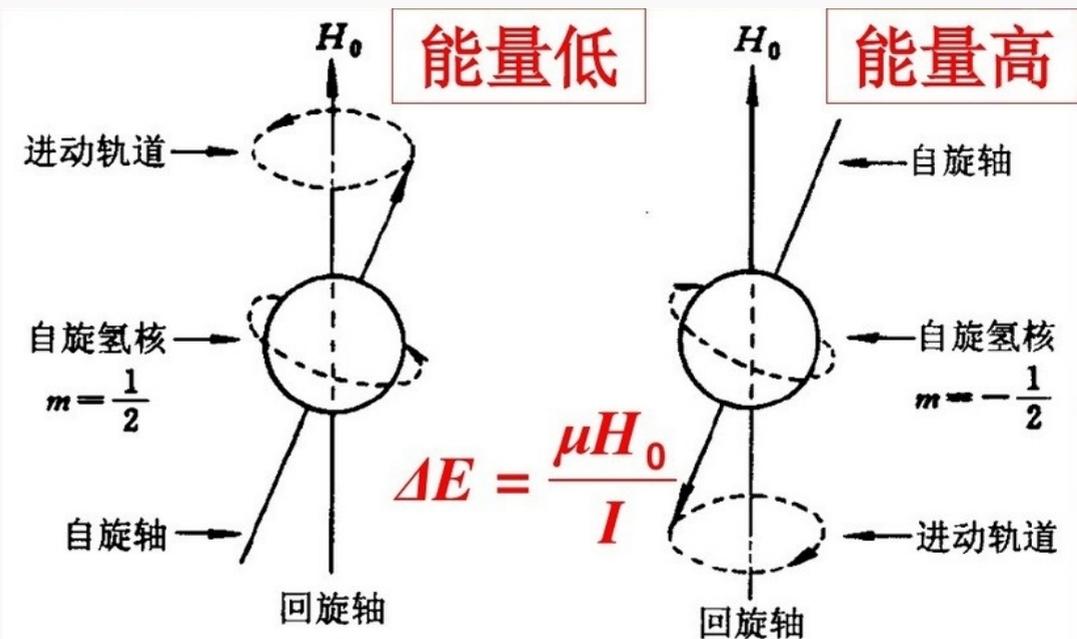
- 原子核除了自旋外，还要附加一个以外磁场方向为轴线的回旋，即Larmor进动。
- 当外加强磁场时，核的取向变成平行和反平行于外磁场两种，一种能量低，一种能量高。

- 对于 ^1H 核，能级差为：

$$\Delta E = 2\mu H_0$$

共振条件：

$$\nu_0 = \gamma H_0 / (2\pi)$$



^1H 自旋核在外磁场中的两种取向示意图

三、核的自旋弛豫

弛豫 (relaxation) ——高能态的核以非辐射的方式释放能量回到低能态的过程

自旋-自旋弛豫时间 T_2 的测量方法——自旋回波法

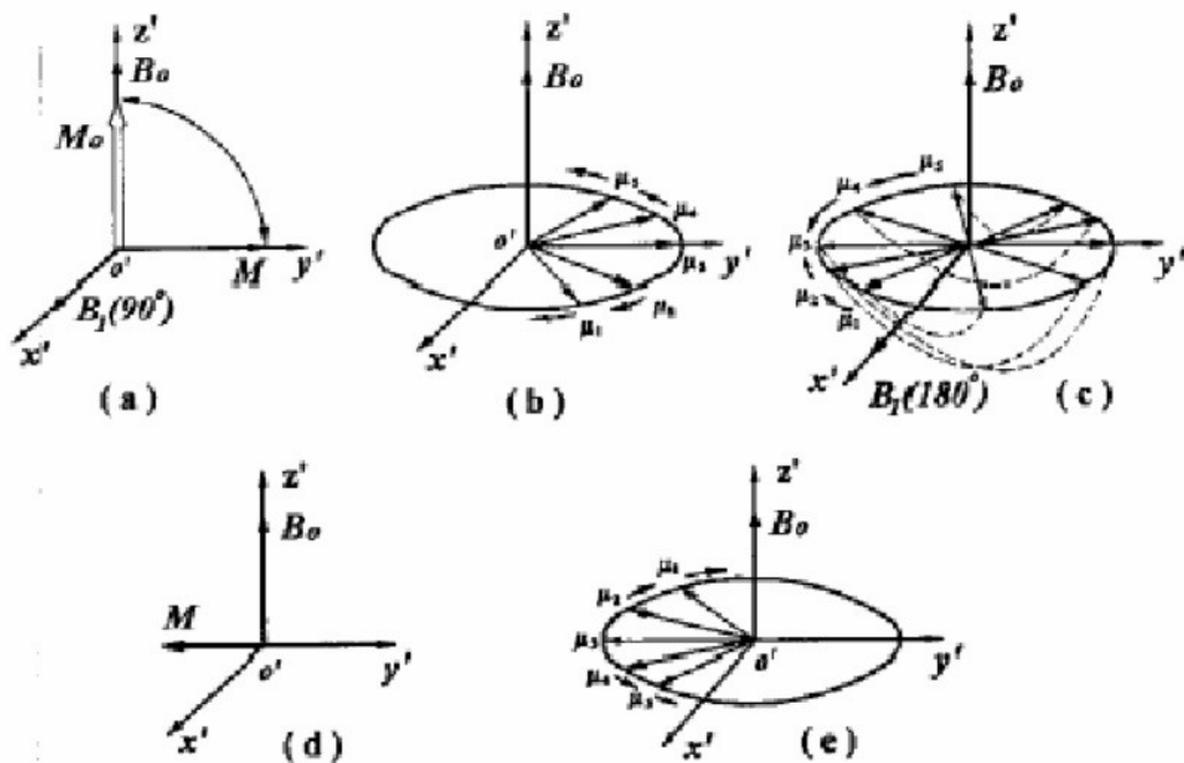


图 1-3 自旋回波法原理图

不同能级上分布的核数目可由Boltzmann能量分布计算：

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 100.00 \times 10^6 \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}}}{1.38066 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 0.999984$$

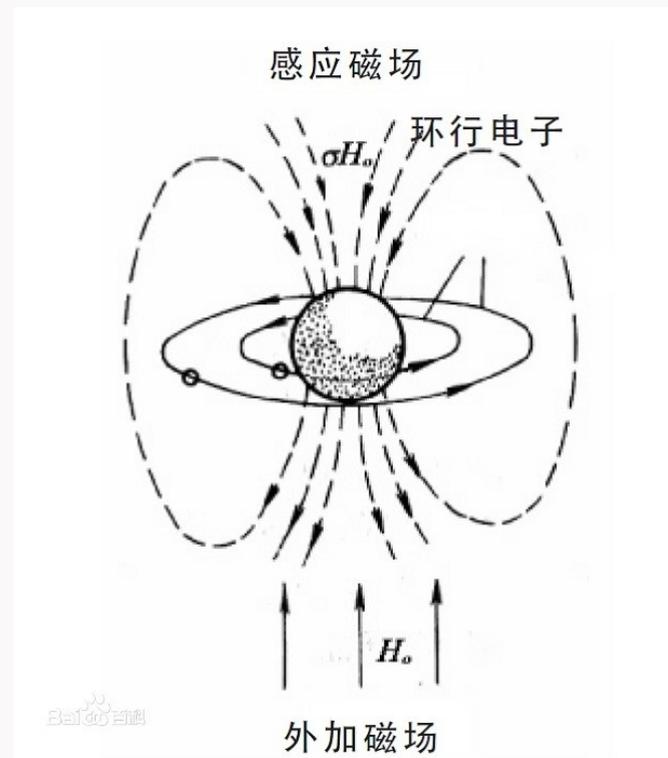
提高**外磁场强度**和降低**工作温度**可使低能态的核数相应增加，从而提高NMR信号的灵敏度。

四、化学位移

1. 化学位移的产生——电子屏蔽效应

事实上，每个原子核都被不断运动着的电子云所包围。在外磁场的作用下，电子运动形成微电流并产生对抗外磁场的感生磁场。感生磁场与外磁场方向相反，强度与磁场强度成正比。这种对抗外磁场的作用被称为屏蔽效应。

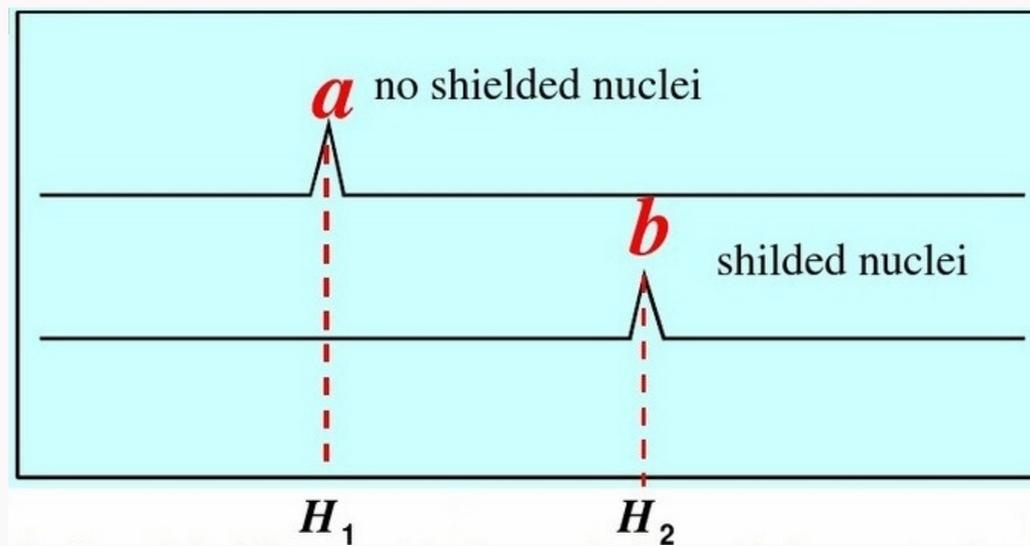
由于屏蔽效应，使原子核实际受到的磁场作用减小，为了使氢核发生共振，必须增加外磁场的强度以抵消电子云的屏蔽作用。这种由屏蔽效应引起的共振时磁场强度的移动现象称为化学位移。



核外电子对核的屏蔽作用用屏蔽常数 σ 表示

$$H = H_0(1 - \sigma)$$

屏蔽作用的大小与核外电子云密切相关，电子云密度越大，屏蔽作用也越大，共振时所需的外加磁场强度也越强。而电子云密度又和核所在所处的化学环境密切相关，与相邻的基团是斥电子还是吸电子等因素有关。



化学位移的绝对值测定比较困难，因此通常用相对值来表示化学位移，即以某一标准物质（如四甲基硅烷，TMS）的共振峰为原点，令其化学位移为0。

化学位移公式为：

$$\delta(ppm) = (\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{TMS}}) \times 10^6 / \nu_{\text{TMS}}$$

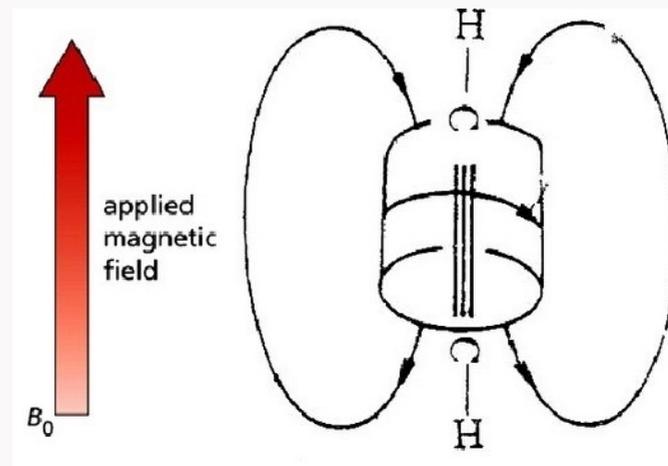
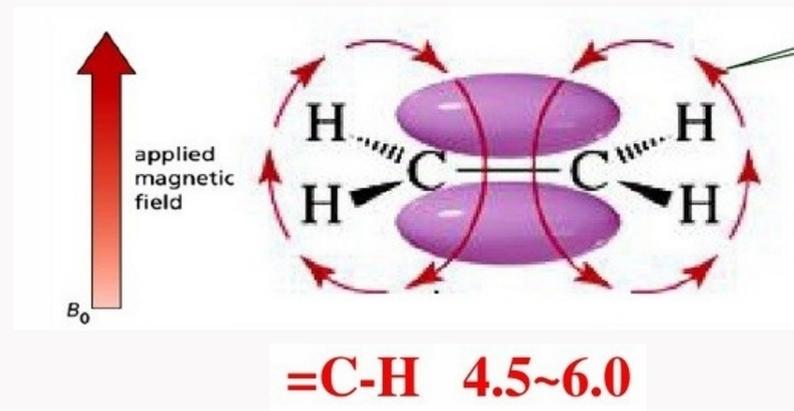
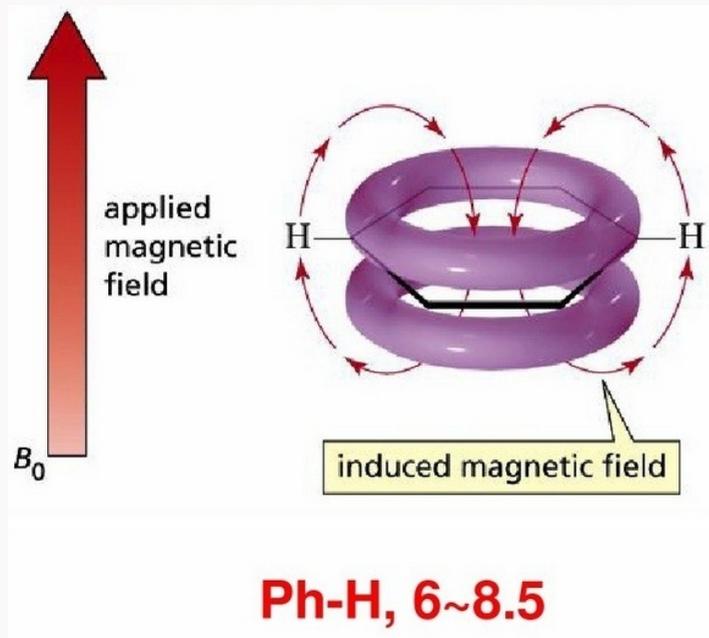
选用TMS的原因：（1）只有一个尖峰；（2）电子云密度非常密，共振时需要加的外磁场强度最强，不会和其他化合物重叠；（3）化学惰性；（4）易溶于有机溶剂，沸点低。

2. 影响化学位移的因素

说明

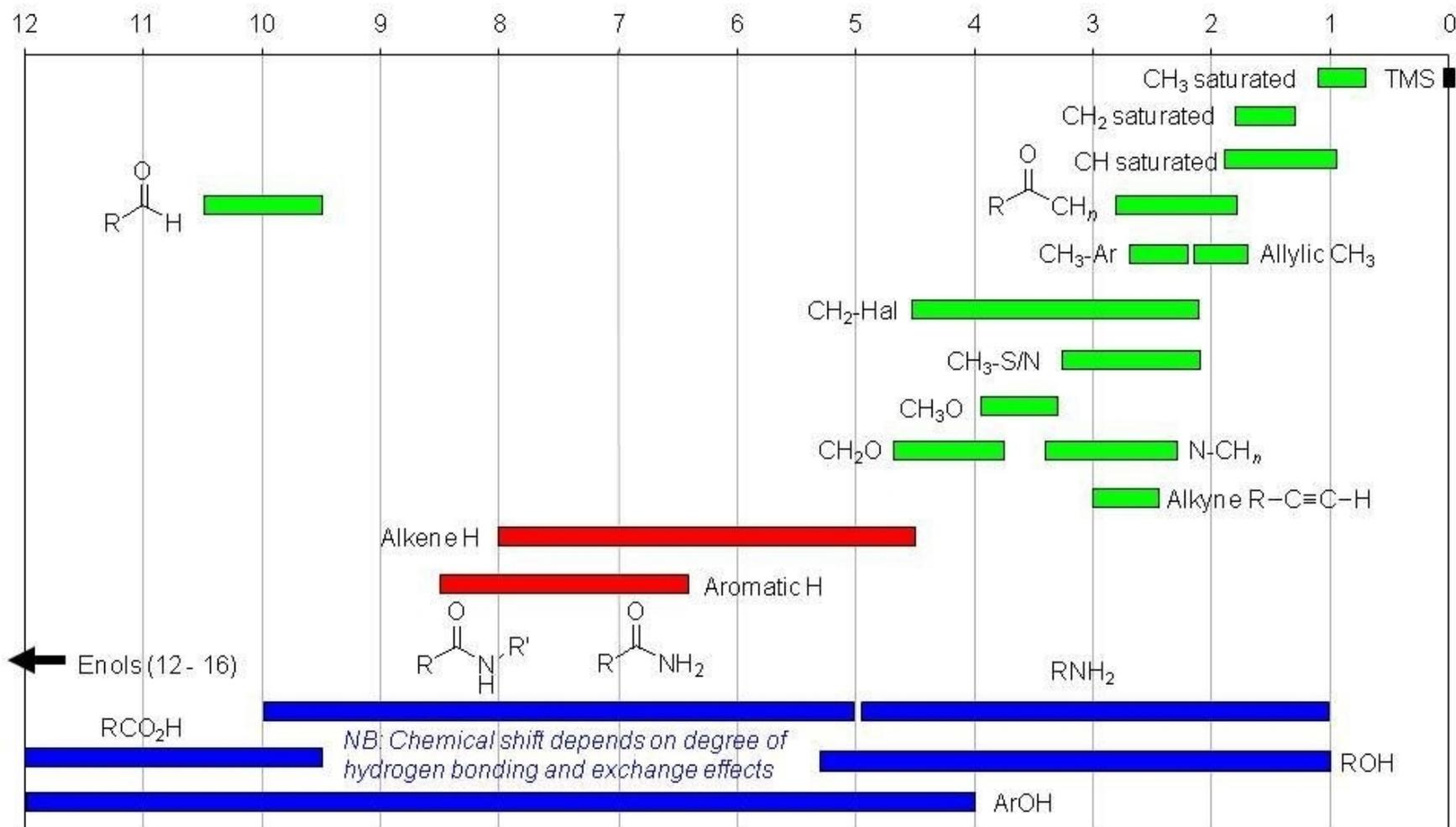
诱导效应	相连的元素电负性越强，吸电子作用越强，屏蔽作用越弱，化学位移越大
共轭效应	吸电子共轭和给电子共轭分别对应化学位移增大、减小
磁各向异性	化学键（尤其是 π 键）产生的感应磁场的强度和方向在化学键周围具有各向异性
氢键	氢键的形成削弱了对氢键质子的屏蔽

磁各向异性

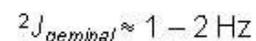
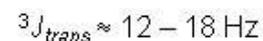
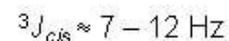
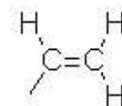
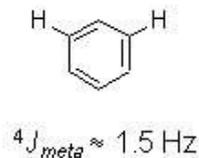
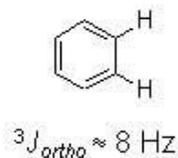
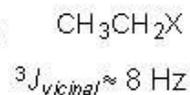


氢谱化学位移

¹H NMR Chemical Shifts



Some typical coupling constants:



碳谱化学位移

TABLE 13.3 Chemical Shifts of Representative Carbons

Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm*	Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm*
Hydrocarbons		Functionally substituted carbons	
RCH_3	0–35	RCH_2Br	20–40
R_2CH_2	15–40	RCH_2Cl	25–50
R_3CH	25–50	RCH_2NH_2	35–50
R_4C	30–40	RCH_2OH and RCH_2OR	50–65
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65–90	$\text{RC}\equiv\text{N}$	110–125
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100–150	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$ and $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR} \end{array}$	160–185
	110–175	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCH} \end{array}$ and $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCR} \end{array}$	190–220

*Approximate values relative to tetramethylsilane.

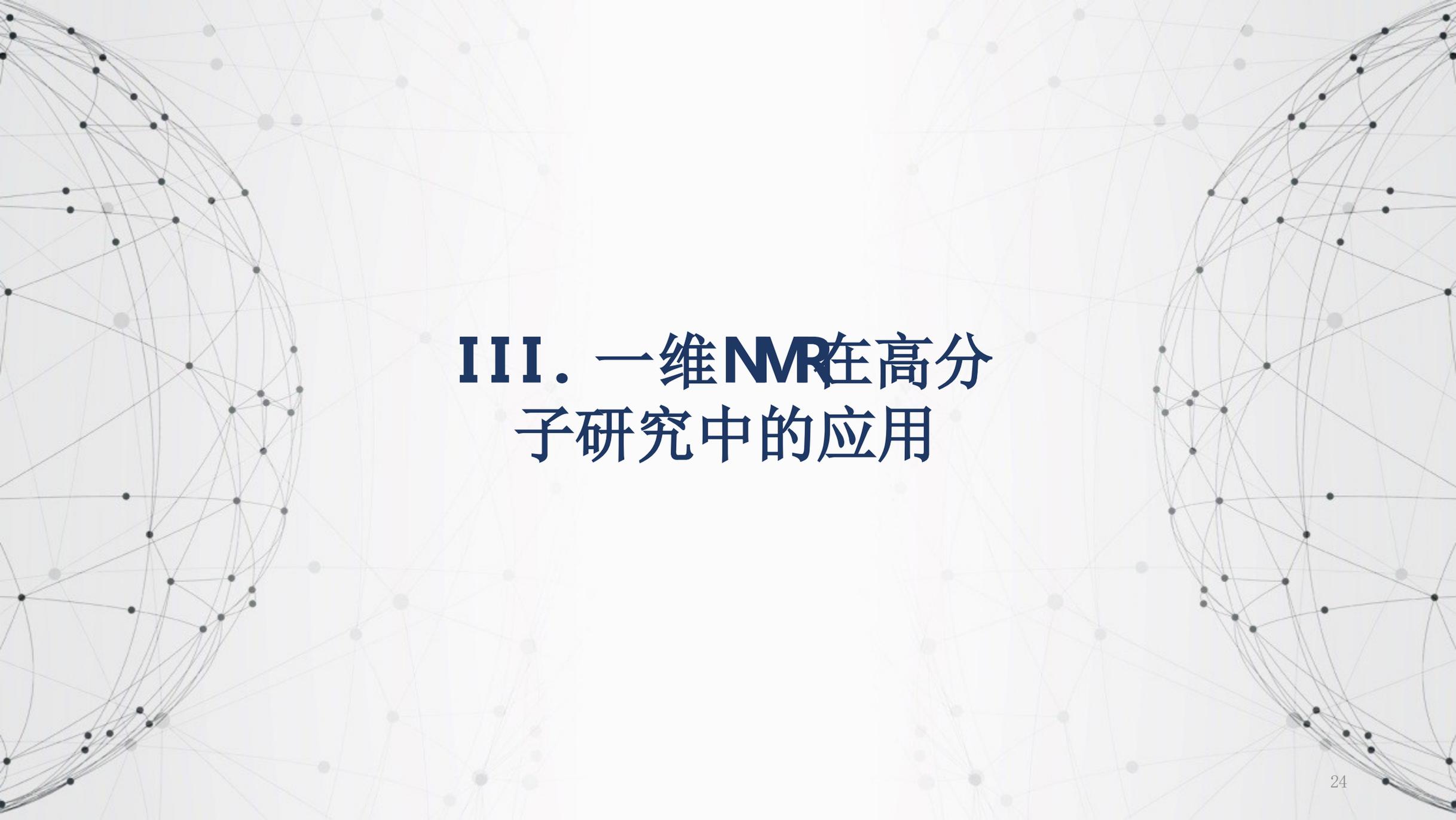
五、检测的基本参数

峰的强度

化学位移

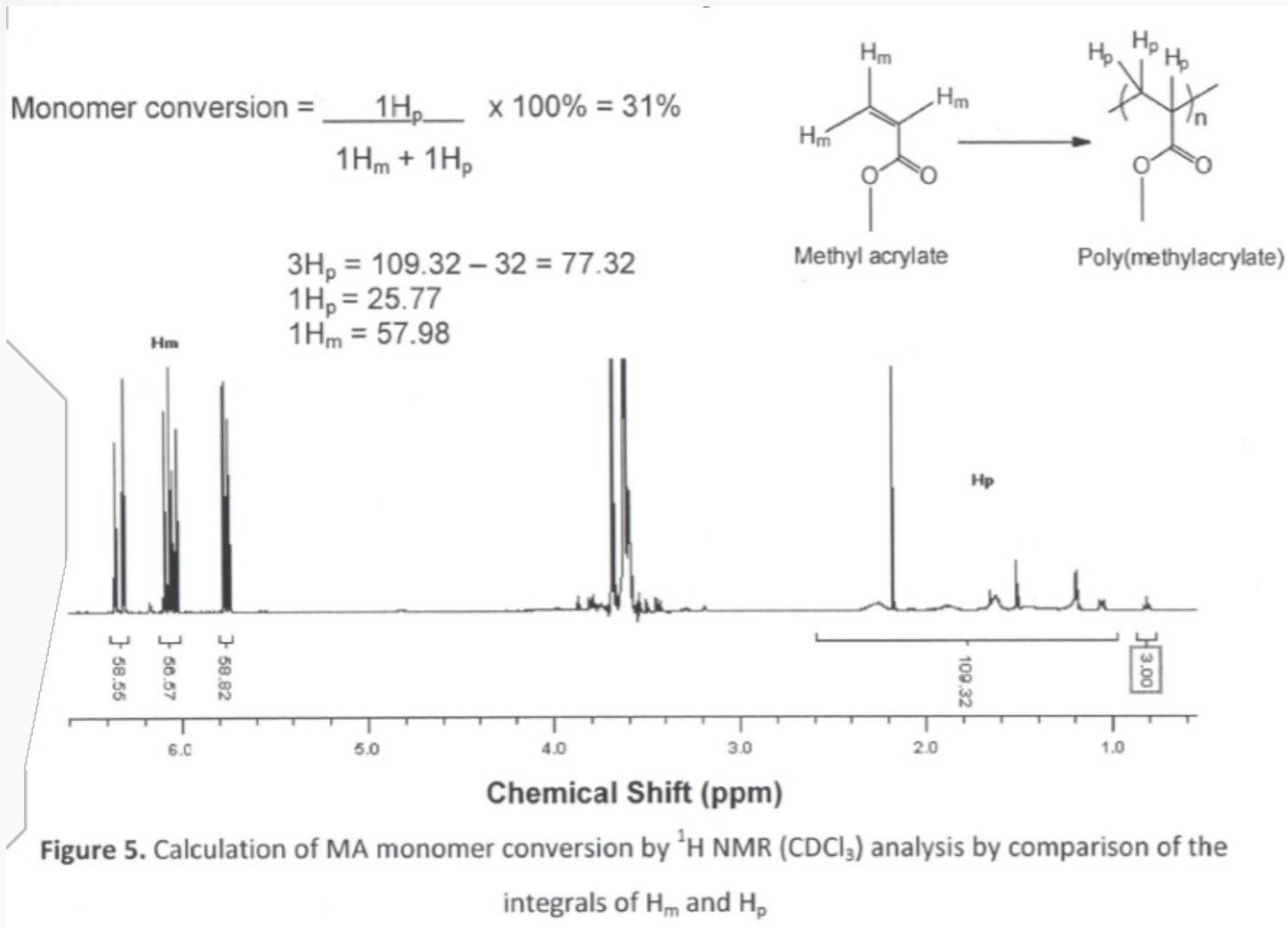
弛豫时间

耦合常数



III. 一维NMR在分子研究中的应用

一、聚合反应转化率的测定



原理

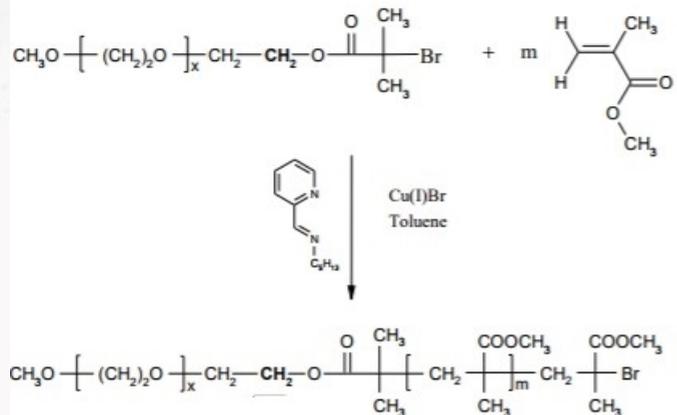
用单体的烯氢 (H_m) 作为单体的特征峰, 用链上的烷基氢 (H_p) 作为聚合物的特征峰, 归一化后, 计算积分的比值 $1H_p / (1H_m + 1H_p)$ 即可得到反应的转化率。

聚丙烯酸甲酯产率的测定

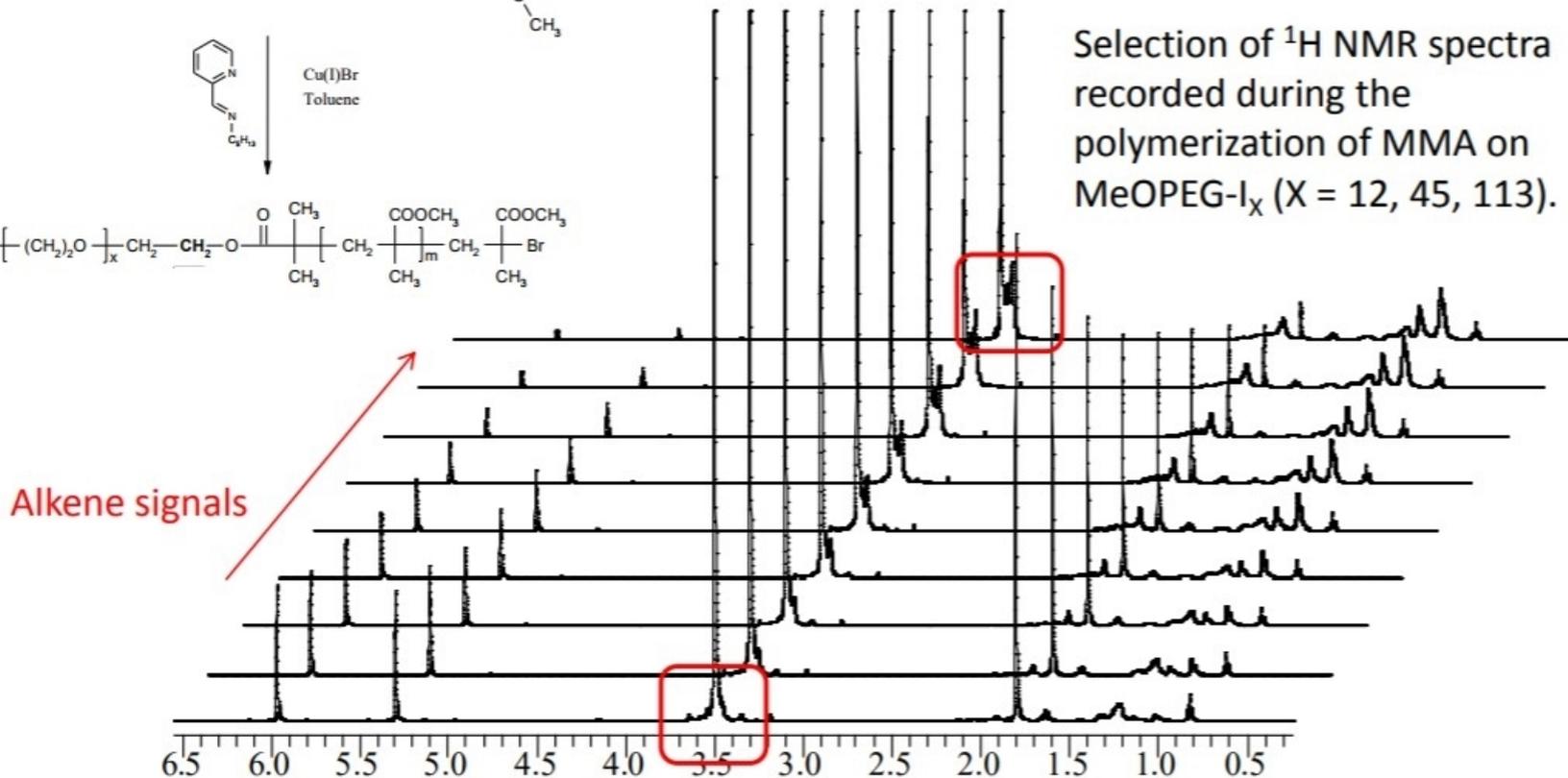
一、聚合反应转化率的测定

ATRP

Conversion by ^1H NMR



Selection of ^1H NMR spectra recorded during the polymerization of MMA on MeOPEG- I_x ($X = 12, 45, 113$).



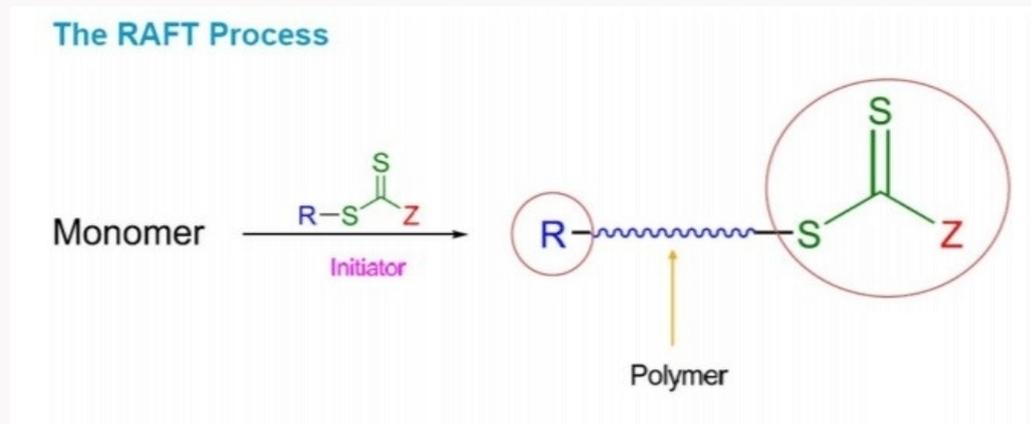
- 聚合反应的监测
- 可用于动力学研究

Compare integration of monomer and polymer signals and work out conversion...

二、聚合物端基表征

应用条件:

- 聚合部分的出峰不与端基的出峰重叠
- 端基的峰是清晰可辩的
- 端基峰的积分是可信的
- 通常而言，只适合于分子量 M_n 小于30000 Da的情况

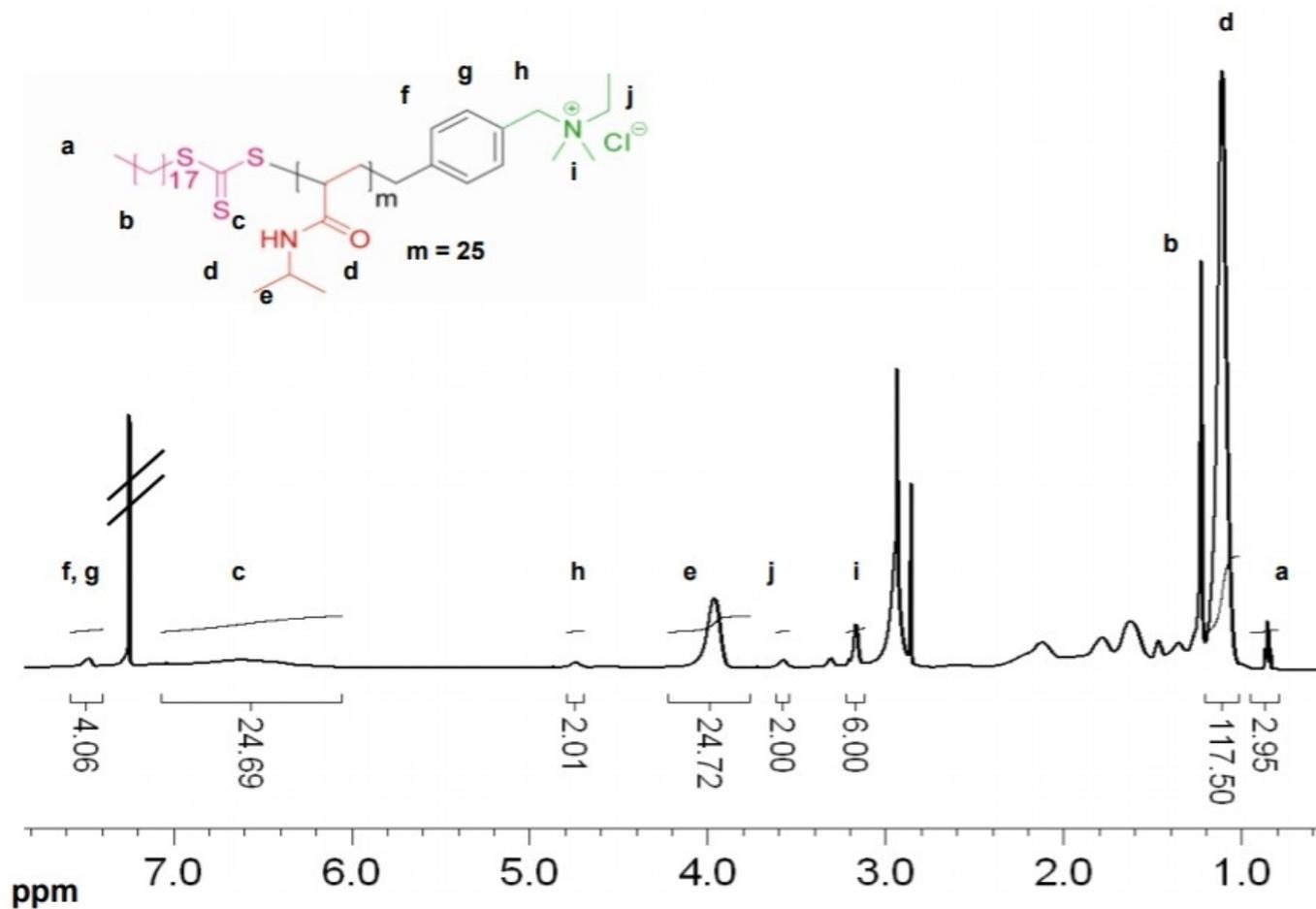


1) PachM, et al, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8757

2) GodulaK, et al, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2009, 48, 4973

二、聚合物端基表征

以RAFT聚合的产物为例



- 端基分析对于研究高分子的修饰十分重要

1) PachM, et al, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8757

2) GodulaK, et al, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2009, 48, 4973

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/078052074125006055>