

核磁共振氢谱

核磁共振---NMR

1945 年美国斯坦福大学的 F. Block 和哈佛大学的 E. M. Purcell 同时发现了核磁共振现象，并因此荣获了 1952 年的 Nobel 物理奖。

核磁共振谱可为化合物鉴定提供以下信息：

- 1.磁核的类型: 由化学位移来判别，如在 $^1\text{H-NMR}$ 中，可判别甲基氢、芳氢、烯氢、醛氢等。
- 2.磁核的化学环境：由偶合常数和自旋 - 自旋裂分来判别，如在 $^1\text{H-NMR}$ 中可判定甲基是与 $-\text{CH}_2-$ 相连，还是与苯环相连。
- 3.各类磁核的相对数量：氢谱中，通过积分面积或积分曲线来判断。
- 4.核自旋弛豫时间 ^13MR 可提供 T_1 ，并用于构造归属指定，构象的测定，以及窥测体系的运动情况。
- 5.核间相对距离：通过核的 Overhauser 效应可测得。

3.1 核磁共振的根本原理

3.1.1 原子核的磁矩

原子核是带正电荷的粒子，自旋将产生磁矩，但并非所有同位素的原子核有自旋，只有有自旋才有磁矩。

具有自旋运动的原子核具有一定自旋量子数 $[I]$ ， $I=1/2 * n$ ，那 1, 2, 3...

1. 核电荷数和和质量数均为偶数的原子核没自旋。
2. 核电荷数为奇数或偶数，核质量数为奇数，有自旋现象。
3. 核电荷数为奇数，核质量数为偶数， I 为整数的原子核有自旋现象。

对于自旋不为零的核来说，当其自旋时由于形成环电流，故而产生一个小磁场，这个小磁

场可用核磁矩 μ 表示。 μ 是矢量，其大小由下式确定：

式中 γ ---核的磁旋比 p ---自旋角动量

不同的核有不同的 γ 值，是确定同位素核的特征常数。

3.1.2 自旋核在磁场中的取向和能级

对于 I 不为零的核来说，如果不受外来磁场的干扰，其自旋轴的取向将是任意的。当它们处于外加静磁场〔磁场强度为 H_0 〕中时，根据量子力学理论，它们的自旋轴的取向不再是任意的，

而只有 $(2I+1)$ 种，这叫核自旋的空间量子化。每一种取向可用一个磁量子数 m 表示，那么 $m=I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$ 。以 ^1H 为例，有两种取向： $m=1/2$ 和 $m=-1/2$

核磁矩 μ 和外加磁场 H_0 的相互作用能 E 由下式确定：

$E = -\mu H_0$ 我们把外加磁场引起的核自旋能级的分裂称为核的塞曼效应。

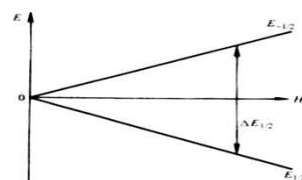


图 4-3 $I = \frac{1}{2}$ 核的塞曼效应与 H_0 的关系

3.1.3 核的盘旋和核磁共振

当一个原子核的核磁矩处于磁场 H_0 中，核自身有一旋转，而外加磁场又力求它取向于磁场方向，在这两种力的作用下，核会在自旋的同时绕外加磁场的方向进展盘旋，这种运动称为 Larmor〔拉莫尔〕进

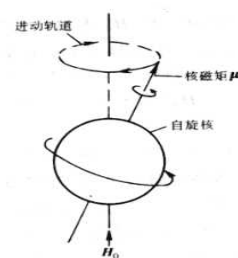


图 4-4 核的自旋和进动

动。

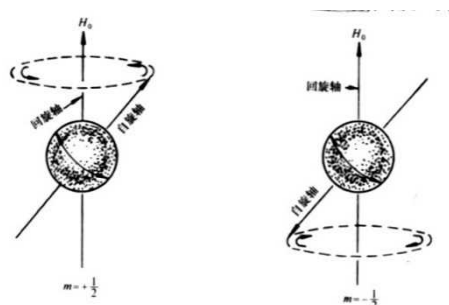


图 3-3 ^1H 原子核的自旋与进动

在外加磁场 H_0 的作用下，自旋量子数为 I 的核，其自旋能级分裂为 $(2I+1)$ 个，任意相邻的两能级间的能量差都等于 $\gamma h H_0 / 2\pi$ 。用一个频率为 $\nu_{\text{射}}$ 的射频波〔电磁波〕照射磁场中

的自旋核时, 如果电磁波的能量 $h\nu_{\text{射}}$ 与该能级差相等, 即 $E_{\text{射}} = h\nu_{\text{射}} = \Delta E = h\nu_{\text{回}} = \gamma$

$$hH_0/2\pi$$

$\nu_{\text{射}} = \nu_{\text{回}} = \gamma \cdot H_0/2\pi$ 时, 低自旋能态的核即可吸收电磁波的能量而跃迁到高自旋能态, 这就是核磁共振。

3.1.4 核的自旋弛豫

如果核平均分布在上下能态, 由低能态跃迁到高能态释放能量回到低能态速度相等, 无净吸收, 即无核磁共振。假设低能态核跃迁后, 不能释放能量回到低能态, 低能态核数减少, 那么不会有净吸收, 即无 NMR 信号。实际上那么是有自旋弛豫过程帮助回到低能态。

弛豫过程分为两种类型: 自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫。

自旋-自旋弛豫: 又称横向弛豫。一些高能态的自旋核把能量转移给同类的低能态核, 同时一些低能态的核获得能量跃迁到高能态, 因而各种取向的核的总数并没有改变, 全体核的总能量也不改变。自旋-晶格弛豫: 也叫纵向弛豫。是处于高能态的核自旋体系与其周围环境之间的能量交换过程〔通常习惯于将“环境”称为“晶格”〕。

3.2 核磁共振仪与实验方法

3.2.1 核磁共振仪

1. 脉冲傅里叶变换核磁共振仪〔PET-NMR〕

2. 连续波核磁共振仪〔CW-NMR〕

3.2.2 样品的处理

非粘稠性液体可以直接测定, 难溶解得物质那么可以用固体核磁共振仪测定, 大多数情

况下固体样品和粘稠液体多数配成溶液进展测定。

溶剂应该不含质子，对于样品溶解性好，不与样品发生缔合，且价钱应该廉价。常用有四氯化碳，二硫化碳和氘代试剂。

标准物是用来调整谱图零点的物质，对于氢谱和碳谱最理想的标准物是四甲基硅烷。

3.2.3 核磁共振图谱

横坐标：吸收峰的位置，用“化学位移”表示。

横坐标的右边是高磁场、低频率、化学位移小，左边是低磁场、高频率、化学位移大 纵坐标：吸收峰的强度。通过阶梯曲线的积分线可得到各组峰代表的质子数比例。

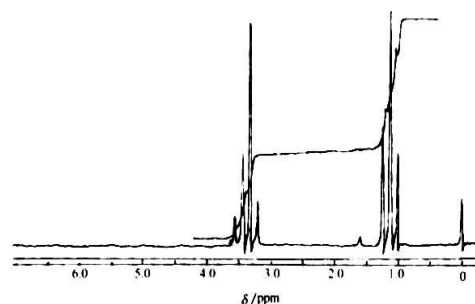


图 3-5 乙醚的氢核磁共振谱图

3.3 ^1H 的化学位移

3.3.1 电子屏蔽效应和化学位移

电子屏蔽效应：原子核外包围着的电子云在磁场的作用下，核外电子会在垂直于外磁场的平面上绕核旋转，形成微电流，同时产生对抗于主磁场的感应磁场。感应磁场的方向与外磁场相反，强度与磁场强度 H_0 成正比。感应磁场在一定程度上减弱了外磁场对磁核的作用。这种感应磁场对外磁场的屏蔽作用称为电子屏蔽效应。

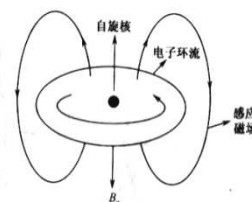


图 3-6 电子对核的屏蔽作用

通常用屏蔽常数 σ 来衡量屏蔽作用的强弱。磁核实际感受的磁场强度称为有效磁场强度 H_{eff} ：

$$H_{\text{eff}} = H_0 - H_0 \cdot \sigma = H_0 (1 - \sigma) \quad \nu_{\text{射}} = \gamma \cdot H_0 (1 - \sigma) / 2\pi$$

不同化学环境的质子，核外电子云分布不同， σ 值不同，核磁共振吸收峰的位置也不同。

3.3.2 化学位移表示法

通常用相对值来表示化学位移: 以某一标准物的共振峰为原点, 令其化学位移为零, 其他质子的化学位移是相对于标准物而言的。公式如下:

相对化学位移 δ 值可以准确测定, 且与测定时所用仪器的磁场强度无关, 同一化学环境的质子有一样的化学位移值。以 TMS 为标准物时, TMS 比一般有机物质子信号出现在较高场, 因此使多数有机物的信号在其左边, 为正值。

3.3.3 影响化学位移的因素

主要影响因素有: 诱导效应、共轭效应、各向异性效应、德华效应、溶剂效应以及氢键效应等。

1. 诱导效应影响电子云密度的一个重要因素是质子附近的原子或取代基的电负性大小, 电负性强, 使 ^1H 的电子云密度降低, σ 降低, 化学位移值增大, 吸收峰左移。

化合物	CH ₃ H	CH ₃ I	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
电负性	2.1	2.5	2.8	3.0	4.0
δ(ppm)	0.2	2.1	2.68	3.05	4.26

取代基距离亦影响 δ 值：化合物

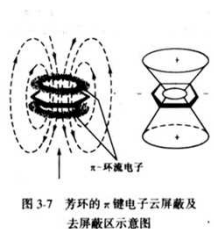
	-CH ₂ Br	-CH ₂ -CH ₂ -Br	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Br			
δ(ppm)	3.30	1.69	1.25

2. 共轭效应当烯烃分子中的双键和供电子基或吸电子基共轭时, 烯碳上的质子的电子云密度会发生改变。

3. 各向异性效应

分子中处于某一化学键〔单、双、叁和大 π 键〕的不同空间位置上的质子所受到的不同的屏蔽作用称为各向异性效应。各向异性效应具有方向性，其影响的大小和正负与方向和距离有关。各向异性效应与诱导效应不同：诱导效应通过化学键起作用；各向异性效应通过空间关系起作用。

〔1〕芳环的各向异性在外磁场 H_0 作用下，会在芳环平面的上方和下方产生感应磁场，方向和外磁场 H_0 相反。因此：在芳环的上方和下方出现屏蔽区，而在芳环平面上出现去屏蔽区。苯环质子处于去屏蔽区，故共振信号出现在低场。



〔
键的各
性双键
电子云

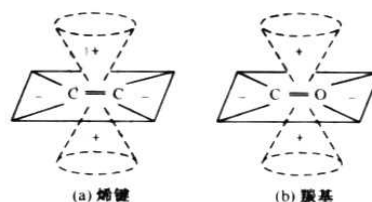


图 3-8 双键的屏蔽效应

2〕双
向异
的 π
垂 直

于双键所在平面，因此在双键平面上方和下方的质子处于其电子云屏蔽区，而双键平面的质子处于去屏蔽区。例如 乙烯 $\delta_H = 5.25\text{ppm}$

醛基 $\delta_H = 9 \sim 10\text{ppm}$



〔3〕三键的各向异性叁键的 π 电子云绕 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键轴对称分布呈圆筒形，沿键轴方向为屏蔽区。因此，乙炔的 $\delta_H = 1.80\text{ppm}$ ，明显比乙烯氢处于较高场。但由于炔碳为 sp 杂化， s 成分高， $\text{C}-\text{H}$ 键电子云更靠近 C 原子，质子周围的电子云密度低，所以炔氢比烷烃氢质子的 δ 大。

〔4〕单键的各向异性单键的各向异性较弱。 $\text{C}-\text{C}$ 键的去屏蔽区是以 $\text{C}-\text{C}$ 键为轴的圆锥体。例如：当 CH_4 中的 H 逐个被烷基取代后，剩下的 H 受到越来越强烈的去屏蔽作用，因此化学位移依次向低场移动。饱和三元环也有明显的各向异性作用。环丙烷

在环平面的上、下方形成屏蔽区。因此环上的 CH_2 受到强的屏蔽作用，而在高场出峰。

4. van der Waals 效应当两个质子在空间构造上非常靠近时，具有负电荷的电子云就会互相排斥，从而使这些质子周围的电子云密度减少，屏蔽作用下降，共振信号向低场移动，这种效应称为 van der Waals 效应。

5. 氢键效应和溶剂效应 (1) 氢键效应 氢键形成 $\rightarrow$ 氢外电子云密度 $\downarrow \rightarrow$ 去屏蔽作用 $\rightarrow$

δ 值 $\uparrow$ 。并且，含有 OH 的化合物的羟基质子出峰范围较大， δ 值在 10~18ppm。

(2) 溶剂效应在核磁共振谱的测定中，由于采用不同溶剂，某些质子的化学位移发生变化，这种现象称为溶剂效应。

3.4 各类质子的化学位移

3.4.1 饱和碳上质子的化学位移

1. 甲基根据所连基团的不同，甲基的化学位移在 0.7~ 4ppm 之间，比拟有特征。

2. 亚甲基和次甲基

亚甲基和次甲基的吸收峰特征性较差，不易识别。

亚甲基 $[\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}]$ 的化学位移可以用 Shoolery 经验公式计算：

$$\delta = 0.23 + \sum \sigma$$

0.23---甲基的化学位移值

σ ---与亚甲基相连的取代基的屏蔽常数

3.4.2 不饱和碳上质子的化学位移

1. 炔烃

炔氢的 δ 为：1.6~3.4ppm，常与其他类型的氢重叠。

2. 烯氢

烯氢的 δ 可用 Tobey 和 Simon 经验公式计算：

$$\delta = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}$$

3. 醛基氢

由于羰基的去屏蔽作用，醛基氢的 δ 出现在较低场。大致范围：脂肪醛 9~10ppm，芳香醛 9.5~10.5ppm。

3.4.3 芳环氢的化学位移

由于芳环的去屏蔽作用，芳环氢的 δ 出现在较低场。苯的 δ 为 7.27 ppm。

当苯环上的氢被取代后，取代基的诱导效应使苯环的邻、间、对位的电子云密度发生变化，化学位移发生相应的变化。例如 硝基苯中硝基的吸电子作用，使苯环氢向低场位移，且邻、对位的位移程度大于间位。而苯甲醚中甲氧基的供电子作用使苯环氢的化学位移向高场移动。

3.4.4 杂环芳氢的化学位移

杂环芳氢的化学位移受到溶剂影响大，一般阿尔法位的杂芳氢的吸收峰在较低场。

3.4.5 活泼氢的化学位移

活泼氢----连在 O、N、S 原子上的氢

其化学位移值与氢键密切相关，所以与温度、浓度、溶剂有很大关系。

峰形特点：酰胺、羧酸缔合峰---宽；

醇、酚峰---钝；

氨基、巯基---较尖。

3.5 自旋耦合与自旋裂分

3.5.1 自旋-自旋耦合与自旋-自旋裂分

已有知识分析可知：处于同一化学环境的质子应给出一个单峰，但 ^1H NMR 谱中多为多重峰。

这是因为：谱线的多重峰精细构造是由分子中邻近自旋磁性核的相互作用引起能级分裂而产生的。我们把邻近自旋核间的这种相互作用称为核的自旋 - 自旋耦合。把耦合引起峰的裂分，谱线增多的现象称为自旋裂分。

自旋核的核磁矩通过成键电子影响邻近磁核是引起自旋-自旋耦合的根本。自旋耦合不影响磁核的化学位移，但会使谱图变复杂，为构造分析提供更多信息。以 $I=1/2$ 的核为例，说明一下自旋耦合和裂分现象：在 1, 1, 2-三氯乙烷中，分析一下 b 质子对邻近磁核 a 质子的影响。在外加磁场作用下，b 质子〔1 个〕的取向有两种：

$m_b = +1/2$ ，顺磁场〔↑〕排列，产生的局部感应磁场方向与外磁场一致〔↑〕，a 质子感受到稍微增强的磁场强度，因此在较低外磁场中发生共振； $m_b = -1/2$ ，反磁场〔↓〕排列，产生的局部感应磁场方向与外磁场相反〔↓〕，a 质子感受到稍微减弱的磁场强度，因此在较高外磁场中发生共振。故 b 质子的偶合会使 a 质子裂分为二重峰。由于 b 质子在磁场中两种取向的概率是相等的，因此 a 质子的双峰强度也大体一样〔1: 1〕。再分析一下 a 质子〔2 个〕对 b 质子的影响：a 组质子在外磁场中有三种不同的取向组合：〔↑↑〕、〔↑↓、↓↑〕、〔↓↓〕这三种取向组合出现的概率为 1: 2: 1，故 a 组质子使 b 组质子裂分为三重峰，其强度比为 1: 2: 1。

3.5.2 $n+1$ 规律

当某组质子有 n 个相邻的质子时，这组质子的吸收峰将裂分成 $[n+1]$ 重峰。并且裂分峰的强度根本符合二项式 $(a+b)^n$ 展开式各项系数之比：

单重峰 [s]	n=1	1	1	两重峰 [d]
n=2	1	2	1	三重峰 [t]
3	1			n=3
		四重峰 (q)		1
n=4	1	4	6	4
				五重峰 (5)
n=5	1	5	10	10
				六重峰 (6)

当某组质子有 2 组与其偶合作用〔偶合常数不相等〕的邻近质子时，如果其中一组的质子数为 n ，另一组的质子数为 m ，那么该组质子被这两组质子裂分为 $(n+1)(m+1)$ 重峰。如果这 2 组质子与该组质子的偶合常数一样时，那么该组质子裂分为 $(n+m+1)$ 重峰。

3.5.3 偶合常数

在简单的一级谱图中，耦合常数等于裂分后相邻子峰间的距离，单位为 Hz。因为自旋-自旋耦合仅仅是两个磁性核之间的事情，故 J 仅取决于分子构造，与外加磁场强度无关。用不同 NMR 仪器测得的耦合常数应当是不变的。对于复杂体系，耦合常数和化学位移的求得需进展复杂的计算。耦合常数有正负之分，一般通过双数键的耦合常数 (2J , 4J 等) 为负值，通过单数键的耦合常数 (1J , 3J 等) 为正值。

1. 同碳偶合〔偕偶〕指同一个碳原子上的两个质子之间的偶合，以 2J 或 $J_{\text{同}}$ 表示。有

时同碳质子的环境可能完全一样，这种偶合在谱图上表现不出来，如开链化合物中的甲基、亚甲基等，其 J 必须用特殊的方法才能测定。

2. 邻碳耦合 [H-C-C-H] 指相邻两个碳上质子之间的耦合, 中间相隔三个键, 用 3J

或 $J_{\text{邻}}$ 表示, 通常在 0~16Hz 之间。 3J 值的大小与构造密切相关。〔1〕饱和型 $J_{\text{邻}}$ 一般可由旋转的单键化合物的 3J 值约为 6~8Hz。 3J 值主要受双面夹角的影响。 Karplus 和 BothnerBy 总结出计算 $J_{\text{邻}}$ 的公式:

$$J_{\text{邻}} = 7 - \cos\Phi + 5 \cos 2\Phi$$

〔2〕烯型 $J_{\text{邻}}$ 当两相邻 C-C 为 sp^2 杂化时, 3J 值较大。并且, 由于双键的存在, 反式构造的双面夹角为 180° , 顺式构造的双面夹角为 0° , 因此 $J_{\text{反}}$ 大于 $J_{\text{顺}}$ 。

3. 芳氢的偶合常数

芳环氢分邻间对三种偶合, 偶合常数都为正, 邻位常数较大, 6.0-9.4Hz, 间位 0.8-3.1Hz, 对位 0.59Hz。

4. 远程偶合通过 4 个或 4 个以上键的 2 个核间 $J \neq 0$ 的偶合作用称为远程偶合。通常为 0~3Hz, 不易观察到。常见的远程偶合有: 丙烯型偶合、高丙烯偶合、炔及迭烯偶合、折线性偶合以及 W 型偶合。

5. 质子与其他核的偶合 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 、 ^2D

^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 的 I 都为 $1/2$, 与 ^1H 的偶合裂分峰符合 $n+1$ 规律。 ^2D 的 $I=1$, 与 ^1H 的偶合裂分峰符合 $2n+1$ 规律。

3.6 自选系统及图谱分类

3.6.1 核的等价性质

化学等价: 分子中一组核化学位移严格相等, 称之为彼此化学等价的核。

磁等价: 分子中一组核, 对组外任一核表现出一样大小的偶合作用。

既是化学等价又是磁等价那么为“磁全同”。

- (1) 单键不能自由旋转, 会产生不等价质子。
- (2) 双键上同碳质子具有不等价性。
- (3) 构象固定环上的 CH_2 两个氢是不等价的。

- (4) 与手性碳原子相连的 CH₂ 的质子是不等价的。
- (5) 取代苯环上的一样化学环境的质子可能是磁不等价的。

3.6.2 自旋系统的分类

几个互相耦合的核，按偶合作用强弱，分成不同自旋系统，系统部核相互耦合，与组外不用。

- (1) 分子中两组互不干扰的核，之间的的化学位移小于或者近似与偶合常数 J，那么这
些核分别以 A,B,C 字母表示。字母右下角数字表示质子数。
- (2) 分子中两组互相干扰的核，他们化学位移差远大于他们之间的偶合常数，其中一
组表示为 A, B, C 等，另一组有 X,Y,Z 等表示

3.6.3 图谱的分类

1.一级图谱

当两组或者几组质子的化学位移之差和其偶合常数之比大于 6，且同组磁全同，分类峰符合
n+1 规律。

2.二级图谱

互相干扰两组核，化学位移差小，互相偶合作用强，化学位移和偶合常数比小于 6，峰形发
生畸变。

3.6.4 几种常见的自旋系统

1.AX 系统

AX 系统 $\Delta\nu/J > 6$ ，表现为一级图谱。如 HF、HCCl₂F 等。

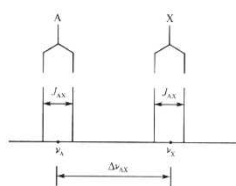


图 3-18 AX 系统

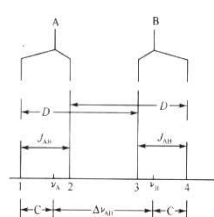


图 3-19 AB 系统

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/328116012115006072>