



第六章 核磁共振波谱法

- 将自旋核放入磁场中，用适宜频率的电磁波照射，它们会吸收能量，发生原子核能级的跃迁，同时产生核磁共振信号，得到核磁共振谱，这种方法称为核磁共振波谱法。（NMR, nuclear magnetic resonance spectroscopy）



6.1 基本原理

6.1.1 核的自旋

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{P}$$

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

$I=0$ ，无自旋

$I=1/2$ ，主要原子核有 ${}^1_1\text{H}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{15}_7\text{N}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$

(核电荷呈球形分布于核表面，核磁共振现象较为简单)

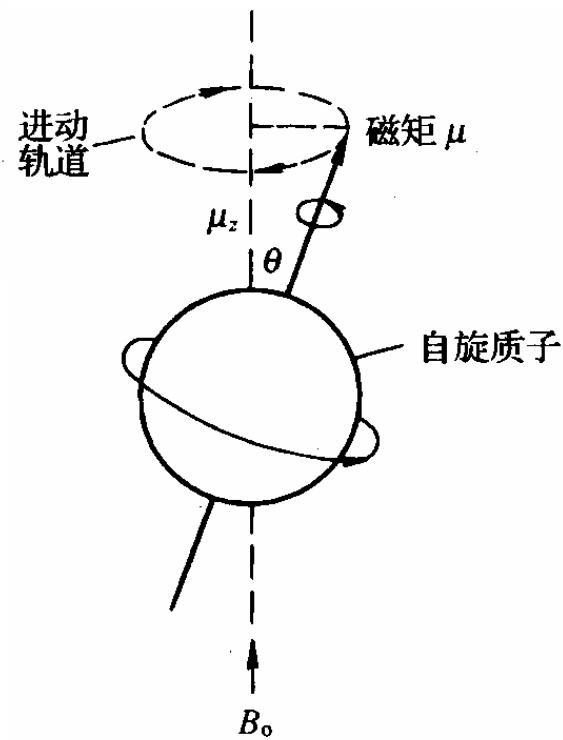
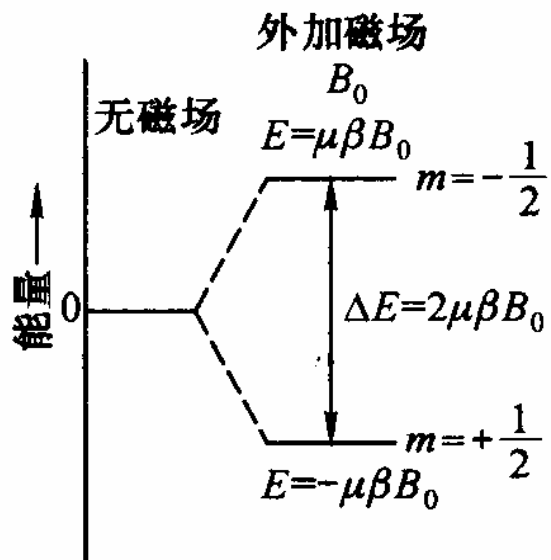
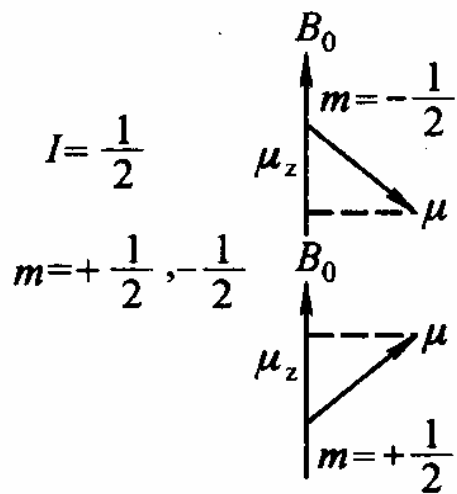


6.1.2 自旋核在磁场中的行为

$$P_z = m \frac{h}{2\pi}$$

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2I + 1) \text{个}$$

$$\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{I(I + 1)}}$$



磁场中质子的进动



$$E = -\frac{m\mu}{I} \beta B_0$$

1H 在外磁场中只有 $m = +\frac{1}{2}$ 及 $m = -\frac{1}{2}$ 两种取向

$$m = +\frac{1}{2} \text{ 时 } E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{m\mu}{I} \beta B_0 = -\frac{\frac{1}{2} \mu \beta B_0}{\frac{1}{2}} = -\mu \beta B_0$$

$$m = -\frac{1}{2} \text{ 时 } E_{-\frac{1}{2}} = -\frac{m\mu}{I} \beta B_0 = -\frac{-\frac{1}{2} \mu \beta B_0}{\frac{1}{2}} = +\mu \beta B_0$$

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = 2\mu\beta B_0$$

一般地， $\Delta E = \frac{\mu\beta B_0}{I}$ （相邻两能级之差）



6.1.3 核磁共振

■ 讨论:

$$h\nu = \Delta E$$

$$\nu = \mu\beta \frac{B_0}{Ih}$$

$$\beta : 5.049 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

μ : 磁矩

- (1) 同一核， μ 一定， β 、 h 为常数， ν 与 B_0 成正比；
- (2) 不同核，同时放入 B_0 的磁场中， μ 大， ν 就大，反之亦然；
- (3) 不同核，固定 ν ， μ 大， B_0 小，反之亦然。

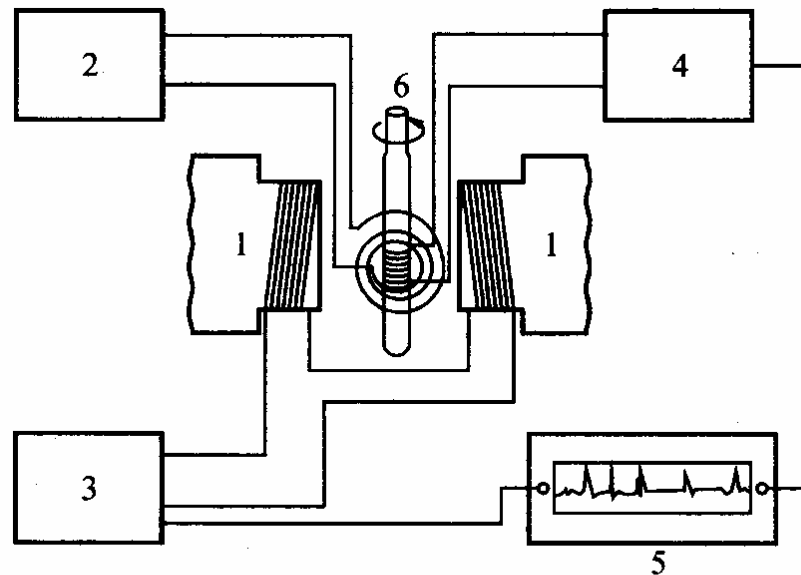


6.1.4 在NMR中的弛豫过程

- 若处于高能级的核数目和低能级的核数目很快趋于相等，则不再有净的吸收，NMR信号将完全消失，即“饱和”，所以需要有一个弛豫过程：核将其获得的能量释放到周围环境中去，使核从高能态降到低能态。
- 自旋-晶格弛豫、自旋-自旋弛豫

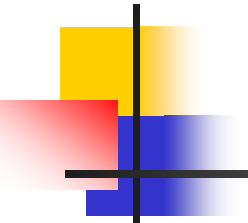
6.2 核磁共振波谱仪

6.2.1 连续波核磁共振仪



核磁共振波谱仪示意图

1. 磁铁; 2. 射频振荡器; 3. 扫描发生器; 4. 检测器; 5. 记录器; 6. 试样管理体制



1. 磁铁：提供强、均匀、稳定的磁场

永久磁铁、电磁铁、超导磁铁

2. 探头：检测NMR信号

试样管、发射线圈、接受线圈、预放大单元

3. 波谱仪：

射频源和音频调制

扫描单元：扫频、扫场

接收单元

信号累加



6.2.2 脉冲傅里叶核磁共振仪

- 多道发射多种频率
- 不同化学环境的核同时共振
- 多道接收



6.2.3 试样的制备

1. 标准样:

四甲基硅烷 (TMS)

六甲基二硅醚 (HMDS)

3-三甲基硅丙烷磺酸钠 (DSS)

2. 溶剂:

- CCl_4 、 CS_2 、氯仿、丙酮、苯等
- 氘代衍生物



6.3 化学位移和核磁共振谱

6.3.1 化学位移

化学位移的产生

$$h\nu = \Delta E = \mu\beta \frac{B_0}{I}$$

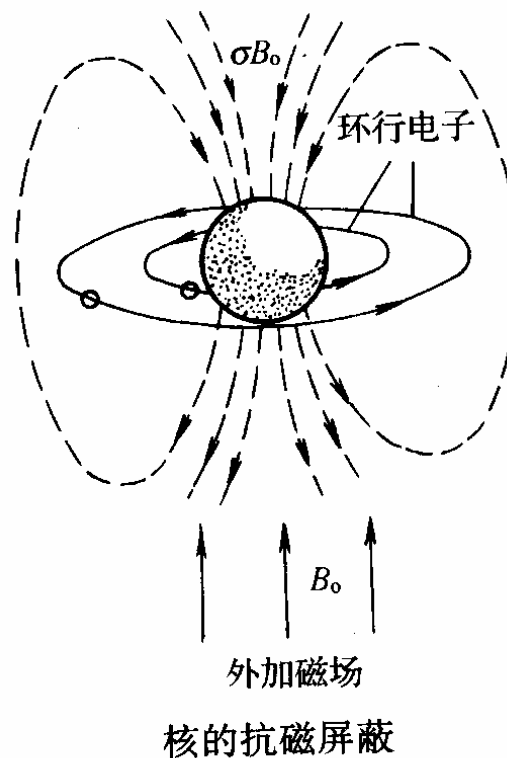
$$B = B_0 - B' \quad B' = \sigma B_0$$

$$B = (1 - \sigma)B_0$$

$$\nu_{\text{共振}} = \mu\beta \frac{(1 - \sigma)B_0}{Ih} = \mu\beta \frac{2(1 - \sigma)B_0}{h}$$

$$B_0 = \frac{\nu_{\text{共振}} h}{2\mu\beta(1 - \sigma)}$$

σ 与原子核外电子云密度及与原子核所处的化学环境相关





化学位移的表示

$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

不同磁场强度的核磁共振仪的 δ 值相同

$$\delta = 10 - \tau$$

标准样:

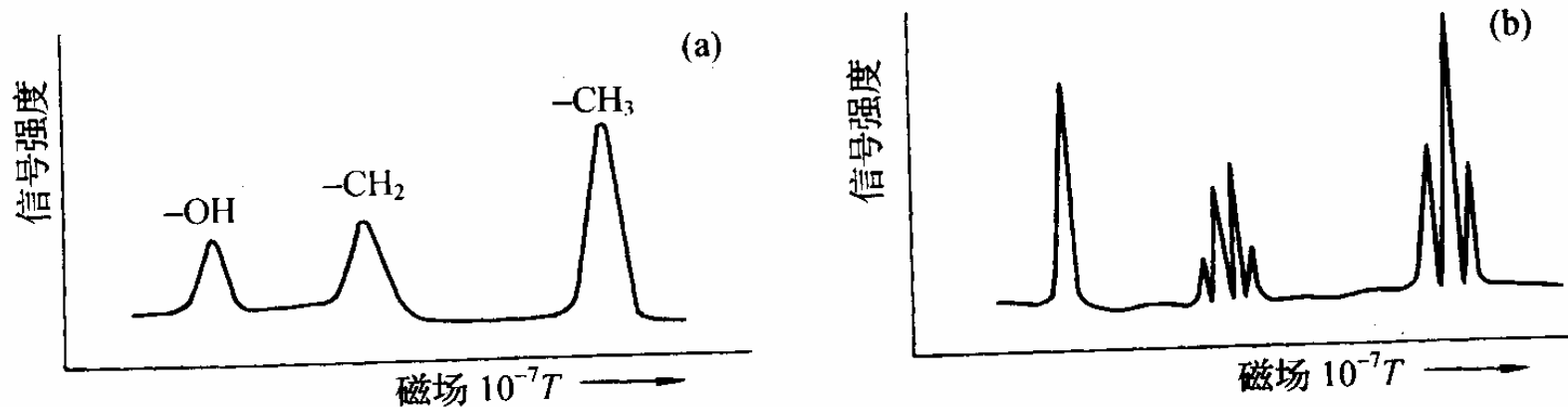
四甲基硅烷 (TMS)

六甲基二硅醚 (HMDS)

3-三甲基硅丙烷磺酸钠 (DSS)

6.3.2 NMR谱

- 吸收峰的组数、化学位移、峰的分裂个数及偶合常数、积分曲线高度



乙醇的核磁共振波谱图(60MHz)

(a) 低分辨;(b)高分辨.

6.3.3 影响化学位移的因素

- 1. 诱导效应：使 σ 减小， δ 增大

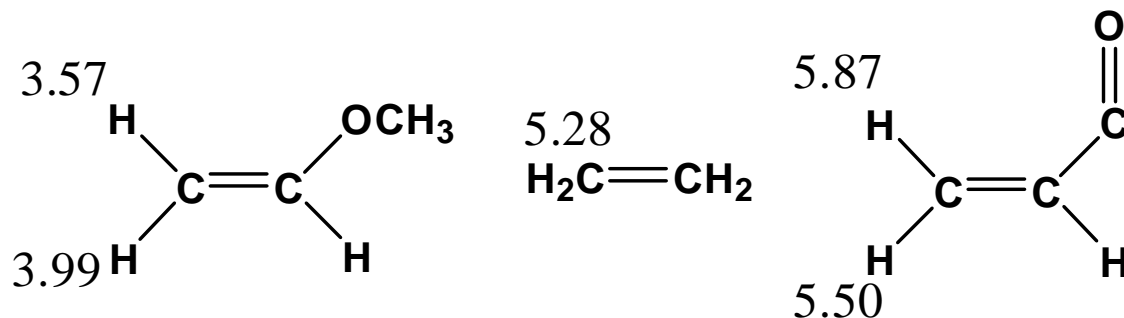
	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
δ	4.26	3.05	2.68	

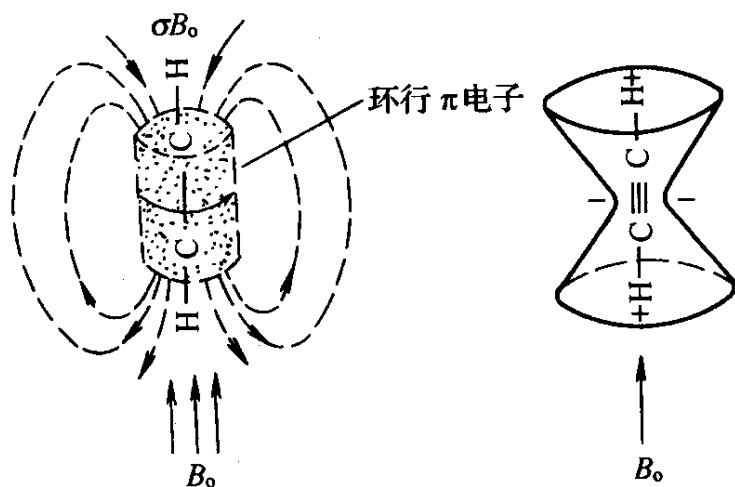
$$\nu_{\text{共振}} = \mu\beta \frac{2(1-\sigma)B_0}{h}$$

$$2. \quad \frac{1}{B_0} = \frac{\nu_{\text{共振}} h}{2\mu\beta(1-\sigma)}$$

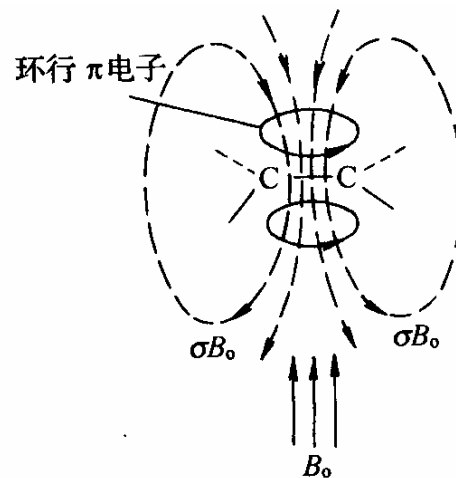
- 2. 共轭效应

p- π 共轭， σ 增加， δ 减小； π - π 共轭， σ 减小， δ 增加

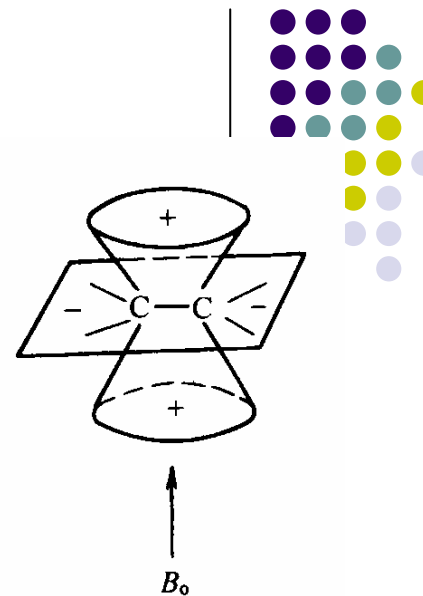




炔键的各向异性效应



双键的各向异性效应



3. 磁各向异性效应：乙炔，屏蔽；乙烯，去屏蔽

烯氢： δ 4.5~7.5 炔氢： δ 1.8~3.0

4. 氢键：通常形成氢键时，质子周围的电子云密度降低， δ 变大。例如，正丁烯-2-醇的质量分数从1%增至100%时，羟基的 δ 从1增加到5。



某些氢核的化学位移

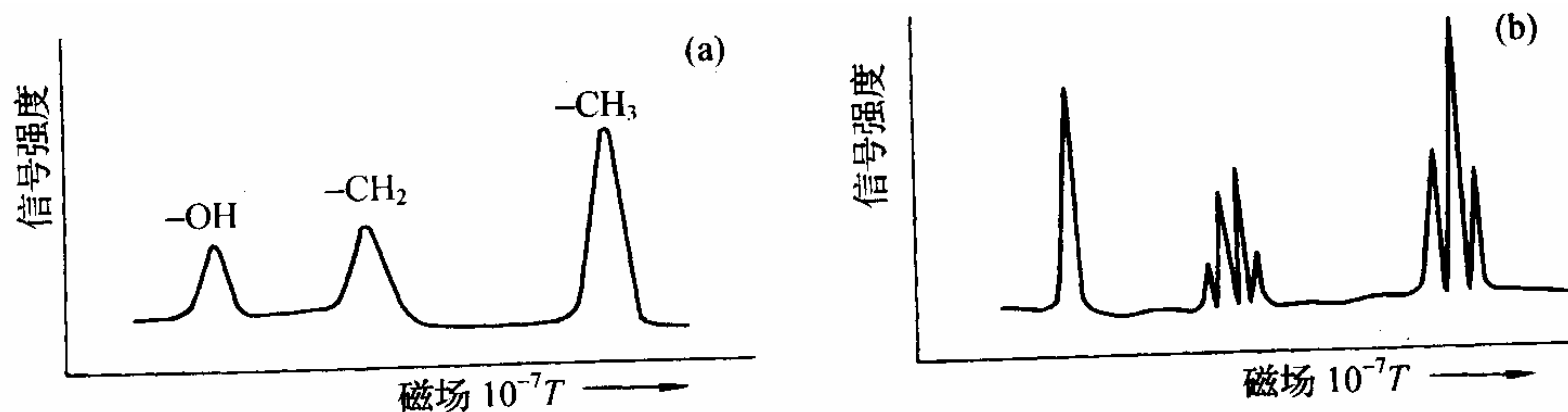
烷烃型	1~2	RCOOCH	3.7~4.1
乙烯型	4~5	HCOOR	2~2.2
乙炔型	2~3	HC-C=O	2~3
Ar-H	6~8.5	R-OH	1~5.5
Ar-CH	2.2~3	Ar-OH	4~12
HC-OH	3.4~4		
HC-OR	3.0~4		

6.4 自旋偶合和自旋分裂

6.4.1 自旋偶合和自旋分裂现象

自旋偶合：相邻核的自旋之间的相互干扰

自旋分裂：由于自旋偶合引起的谱峰增多现象



乙醇的核磁共振波谱图(60MHz)

(a) 低分辨;(b)高分辨.



乙醇 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

三重峰 四重峰 单峰

$-\text{CH}_2-$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
	1	2	1	1

(两个氢产生三种不同的局部磁场 1: 2: 1)

CH_3-	$\alpha\alpha\alpha$
	$\alpha\alpha\beta$ $\alpha\beta\alpha$ $\beta\alpha\alpha$
	$\beta\beta\alpha$ $\beta\alpha\beta$ $\alpha\beta\beta$
	$\beta\beta\beta$

(三个氢产生四种不同的局部磁场 1: 3: 3: 1)

多重峰数目: $2nI + 1$ ($I=1/2$ 时, 为 $n+1$)

裂分峰面积比: $(x+1)^{2nI}$ 展开式中各相系数之比



例 试预测下列化合物的核磁共振谱。指出各波峰的化学位移，分裂型态，以及相对强度。

(1) 甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

(2) 二乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

(3) 丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(4) 异丙氯 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$



答案:

(1) 甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

$\delta 7.2$, 单峰; $\delta 2.2$, 单峰; 面积比5: 3

(2) 二乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

$\delta 3.1$, 四重峰; $\delta 1.2$, 三重峰; 面积比2: 3

(3) 丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

$\delta 9.8$, 单峰; $\delta 2.2$, 四重峰; $\delta 1.2$, 三重峰; 面积比1: 2: 3

(4) 异丙氯 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$

$\delta 3.3$, 多重峰; $\delta 1.1$, 二重峰; 面积比1: 6

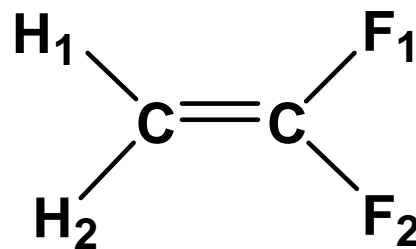
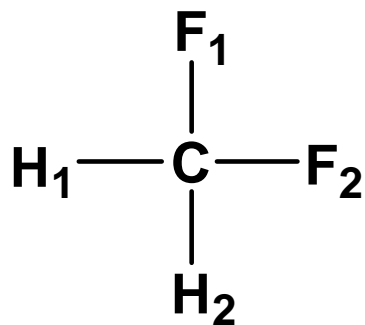


6.4.2 偶合常数

- 偶合常数 $J(\text{Hz})$: 裂分峰的间距
- J 的大小表示偶合作用的强弱, 且不随外磁场的变化而变化
- 间隔3个单键时, J 趋于零

6.4.3 化学等价和磁等价

- **化学等价**：有相同化学环境的核具有相同的化学位移
- **磁等价**：分子中的一组氢核，其化学位移相同，且对组外任何一个原子核的偶合常数也相同
- **例**：左图 H_1 、 H_2 化学等价、磁等价；
右图 H_1 、 H_2 化学等价、磁不等价。 $(J_{H_1F_1} \neq J_{H_2F_1})$





6.4.4 自旋体系的分类

- $\Delta \nu / J < 10$ 强耦合
以相连的英文字母表示, 如ABC...
- $\Delta \nu / J > 10$ 弱耦合
以不相连的英文字母表示, 如AMX...
- 磁等价: A_2 、 B_3 ...
- 化学等价、磁不等价: AA' 、 BB'
- AX, AX_2 属于一级图谱



例：指出下列分子的自旋体系

- | | |
|--|------------------------------|
| (1) $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ | A_2 |
| (2) $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ | AX_2 |
| (3) $\text{CH}_3\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ | A_3 和 AX_2 |
| (4) $\text{Cl}_2\text{CHCHClCHO}$ | AMX |
| (5) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ | $\text{AA}'\text{XX}'$ |
| (6) $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ | ABX |



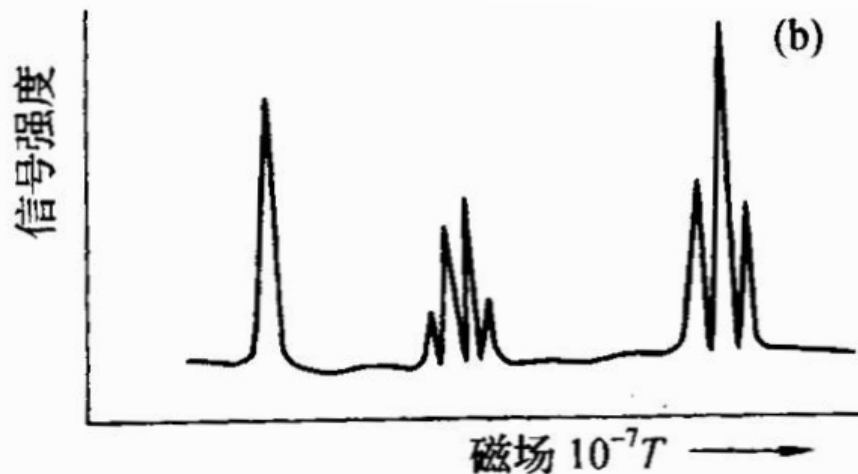
6.5 复杂图谱的简化方法

- 加大磁场强度
- 去偶法
- 位移试剂

6.6 核磁共振谱的应用

6.6.1 结构鉴定

1. 化学位移：推断质子所处的化学环境
2. 自旋偶合分裂形式：鉴别相邻的质子环境
3. 积分曲线高度：与质子数目成正比



乙醇的核磁共振波谱图(60MHz)



某些氢核的化学位移

烷烃型	1~2	HC-OH	3.4~4
乙烯型	4~5	HC-OR	3.0~4
乙炔型	2~3	RCOOCH	3.7~4.1
Ph-H	6~8.5	HCOR	2~2.2
Ph-CH	2.2~3	HC-C=O	2~3
		R-OH	1~5.5
		Ph-OH	4~12

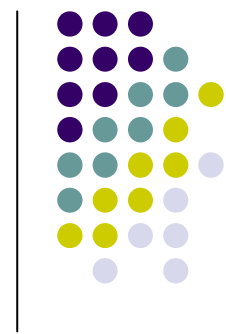


例1:

某化合物的分子式为 C_3H_8O ，其NMR谱图数据如下：

数	化学位移 δ	重峰数	氢质子
6H	1.2	双峰	
1H	1.6	单峰（宽）	
1H	4	多重峰	

试推断该化合物的结构



解:

化学位移 δ	重峰数	氢质子数	基团
1.2 上的两个 CH_3	双峰	6H	异丙基
1.6	单峰 (宽)	1H	OH
4 上的-CH	多重峰	1H	异丙基

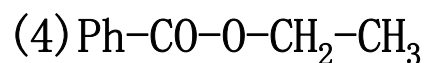
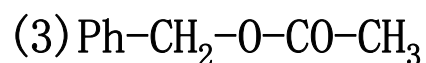
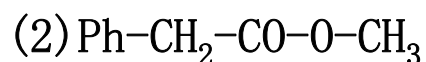
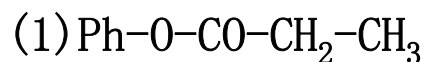
该化合物的结构为:

CC(C)CO

Chemical structure diagram showing a central CH group bonded to two CH₃ groups and one OH group.



例 2 某化合物的分子式为 $C_9H_{10}O_2$ ，在其NMR谱图上出现三个单峰，它们的化学位移及峰面积分别为： $\delta=7.29$ （面积84）、 $\delta=5.00$ （面积34）和 $\delta=1.98$ （面积50）。试指出该化合物的结构。



解 不饱和度 $1+9-10/2 = 5$ 可能有苯

化学位移 δ	峰面积	氢质子数	基团
7.29	84	5H	单取代苯基
5.00	34	2H	$Ph-CH_2-O-$
1.98	50	3H	$CH_3-CO-O-$

该化合物的结构为： $Ph-CH_2-O-CO-CH_3$



6.6.2 定量分析

- 积分曲线高度与引起该组峰的核数呈正比关系
- 1. 内标法:

$$\frac{A_R}{A_S} = \frac{n_R \cdot \frac{m_R}{M_R}}{n_S \cdot \frac{m_S}{M_S}} \quad m_R = \frac{\frac{A_R \cdot M_R}{n_R} \cdot m_S}{\frac{A_S \cdot M_S}{n_S}} = \frac{A_R \cdot M_R \cdot n_S}{A_S \cdot M_S \cdot n_R} \cdot m_S$$

- 2. 外标法

若选取被测物的纯品为外标时 $m_R = \frac{A_R}{A_S} \cdot m_S$



6.6.3 在化学研究中的应用

1. 相对分子质量的测定

$$M_R = \frac{A_S \cdot n_R \cdot m_R}{A_R \cdot n_S \cdot m_S} \cdot M_S$$

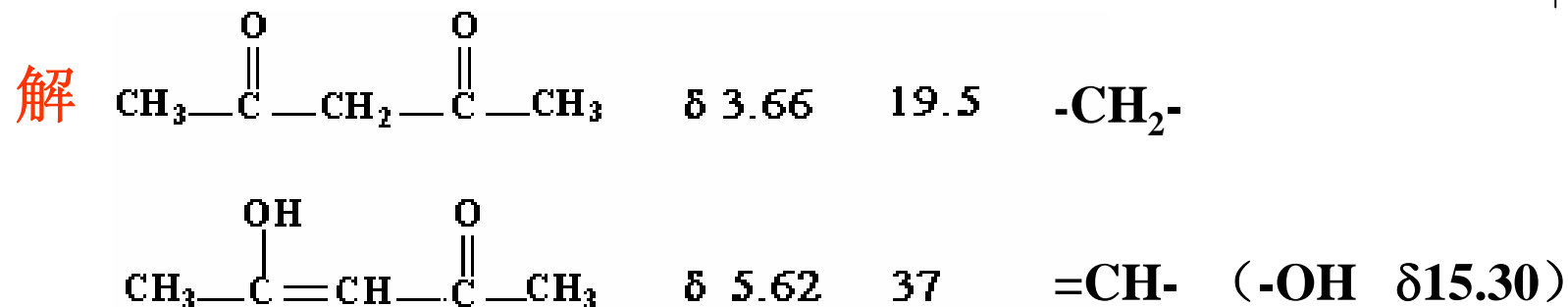
2. 研究氢键的形成

对于分子间的氢键，化学位移的改变与溶剂的性质以及浓度有关；对于分子内的氢键，化学位移的变化与溶液浓度无关，只取决于它自身的结构。

3. 研究酮-烯醇的互变异构



例 液态乙酰丙酮在43°C的NMR波谱中，有一个在 δ 5.62处（积分器为37单位）的峰，一个在 δ 3.66处（19.5单位）的峰加上其它与本题无关的峰。计算其烯醇成分的百分数。

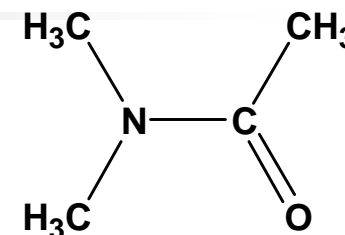


烯醇成分百分数

$$\frac{n_{\text{烯醇}}}{n_{\text{酮}}} = \frac{n_{=\text{CH}-}}{\frac{1}{2} \times n_{-\text{CH}_2-}} = \frac{A_{=\text{CH}-}}{\frac{1}{2} \times A_{-\text{CH}_2-}}$$
$$W_{\text{烯醇}} = \frac{n_{\text{烯醇}}}{n_{\text{酮}} + n_{\text{烯醇}}} = \frac{A_{=\text{CH}-}}{A_{=\text{CH}-} + \frac{1}{2} \times A_{-\text{CH}_2-}} = \frac{37}{37 + 19.5 \times \frac{1}{2}} = 79.1\%$$

4. 研究分子的动态效应

例如，室温下N,N-二甲基乙酰胺的光谱图中， $\delta 3.0$ 和 $\delta 2.84$ 两处有峰，说明氮上的两个甲基化学环境不完全相同。这是由于N-C键具有部分双键性质，两甲基绕N-C键的转动受限制所致。当温度升高到 100°C 时，分子能量增加，两甲基绕N-C键的转动速率增加，最终使两个甲基的位置差异平均化，在核磁共振谱中只出现一个峰。根据两峰化学位移的差值以及刚好出现一个峰的温度，可计算化学键的临界转动速率、活化能、反应速率等等。





6.7 其它核磁共振谱（自学）

作业 p207~210

2, 3, 4, 13, 17, 20, 25

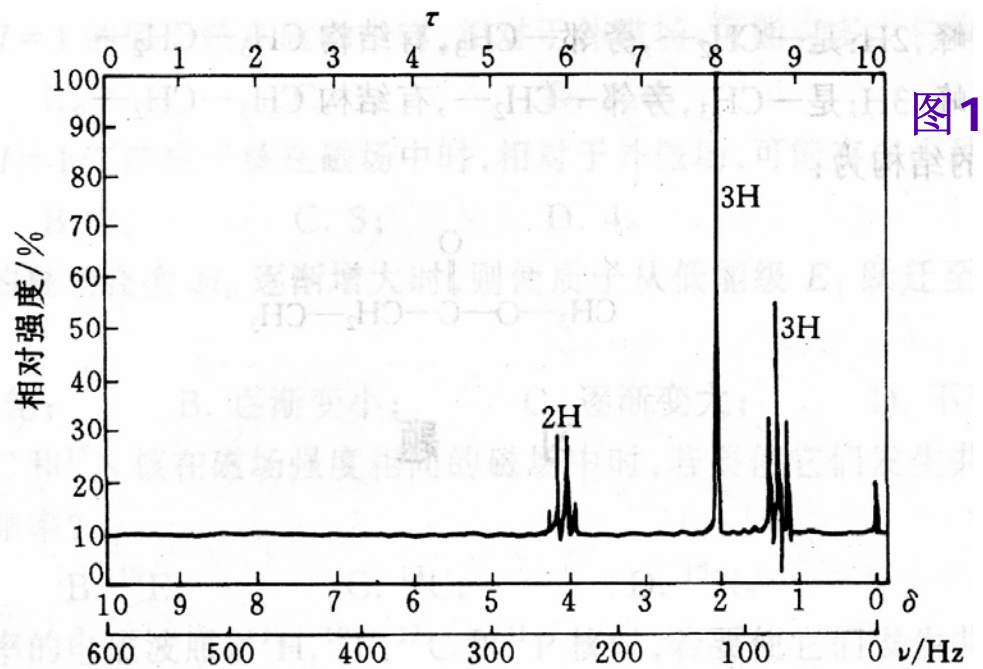


图1

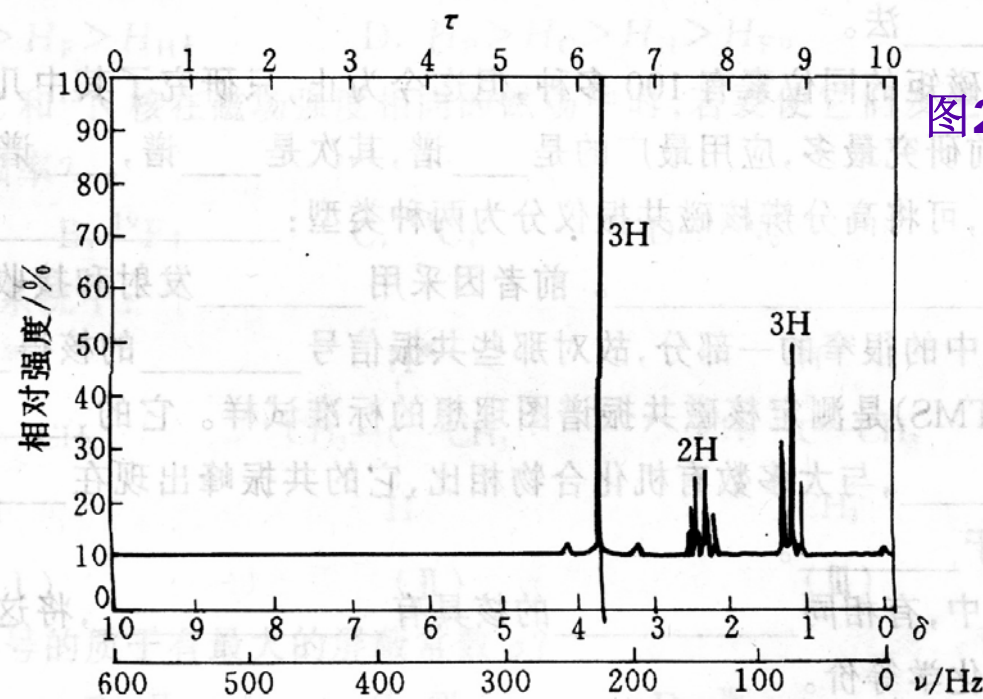


图2

练习：某两异构体的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ，二者在IR光谱 1735cm^{-1} 处均有强吸收，它们的核磁共振谱如图1和图2所示，试推断它们的结构。