

核磁共振波谱分析

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

袁燕秋

2023秋季

二维核磁共振谱介绍

2D-NMR

- 1971年Jeener 首先提出 2D-NMR 思想：具有两个时间变量的NMR
- 1976年 Ernst小组成功实现了2D-NMR实验后，确定了二维核磁共振的理论基础
- 用途： 解析复杂有机分子最有力的工具；溶液中分子的三维空间结构的测定；
- 多维NMR技术： 研究生物大分子（蛋白质、核酸等）最有效的方法

2D-NMR的特点

- 将化学位移、偶合常数等核磁共振参数展开在二维平面上，这样在一维谱中重叠在一个频率坐标轴上的信号分别在两个独立的频率坐标轴上展开，减少了谱线的拥挤和重叠
- 提供了自旋核之间相互作用的新信息，获得更多的信息

2D-NMR实验

- 一维谱：一个脉冲频率（一个频率）的函数，一个变量
- 二维谱：NMR信号受两个独立的变量的影响
两个时间变量 t_1 t_2 - - 函数 $S(t_1, t_2)$
两次Fourier变换 - - 以两个频率为函数的2D-NMR谱
- 2D-NMR实验：通过特殊的脉冲序列来获得自旋核之间各种信息的。
- 2D-NMR实验的脉冲序列：一般由四个区域组成：预备期 D_1 (preparation), 演化期 t_1 (evolution), 混合期 t_m 和检测期 t_2
- 2D-NMR实验的关键：引入第二个时间变量 - 演化期 t_1

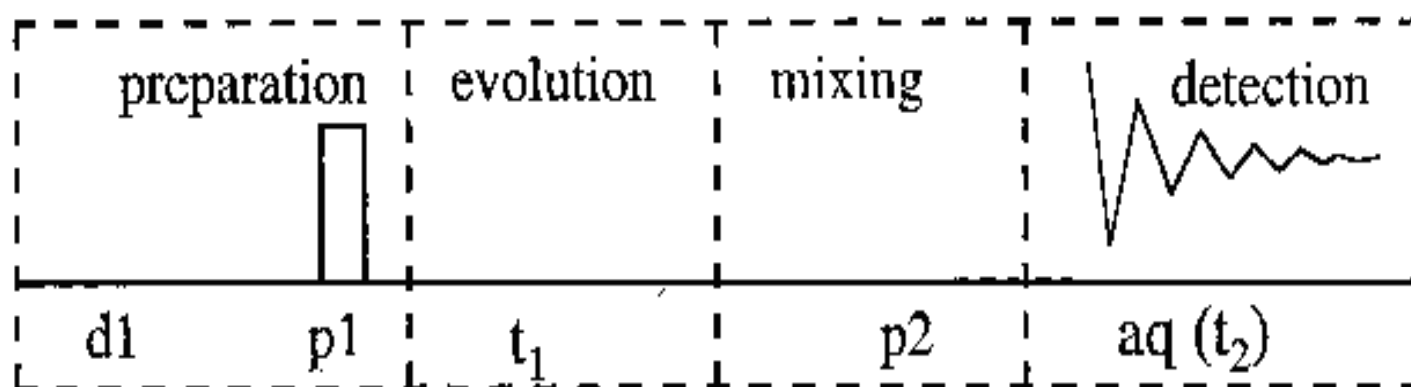
二维实验的脉冲序列

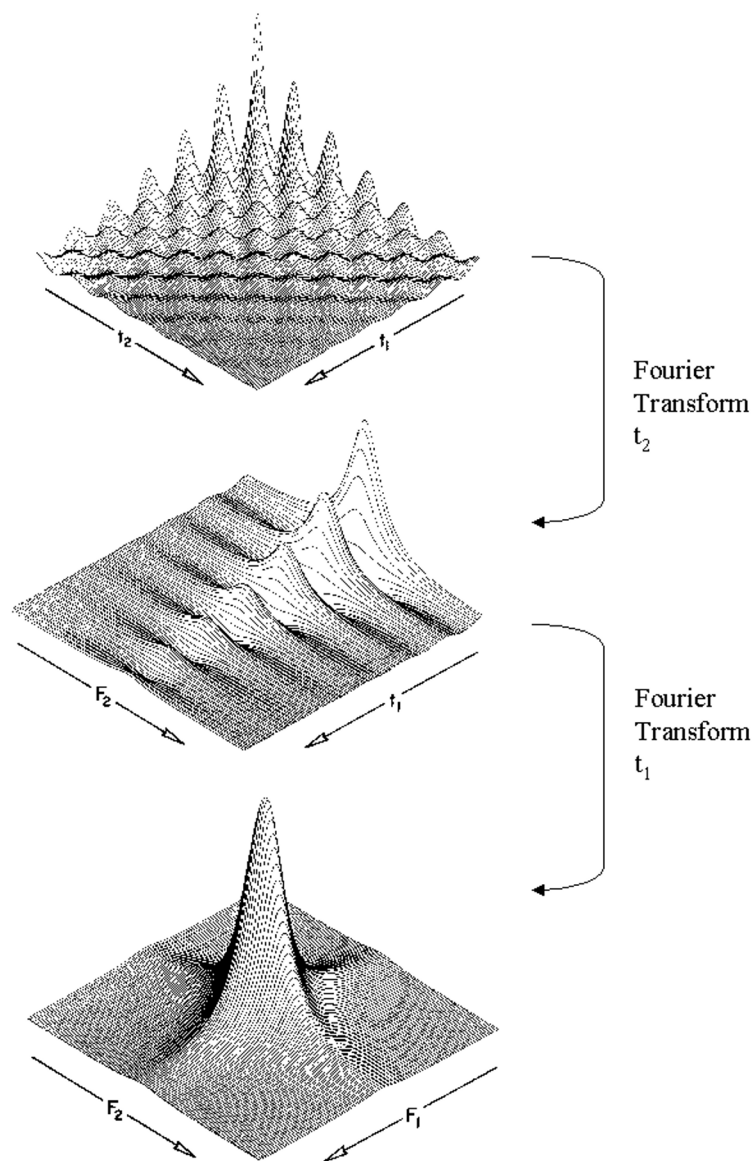
预备期

发展期

混合期

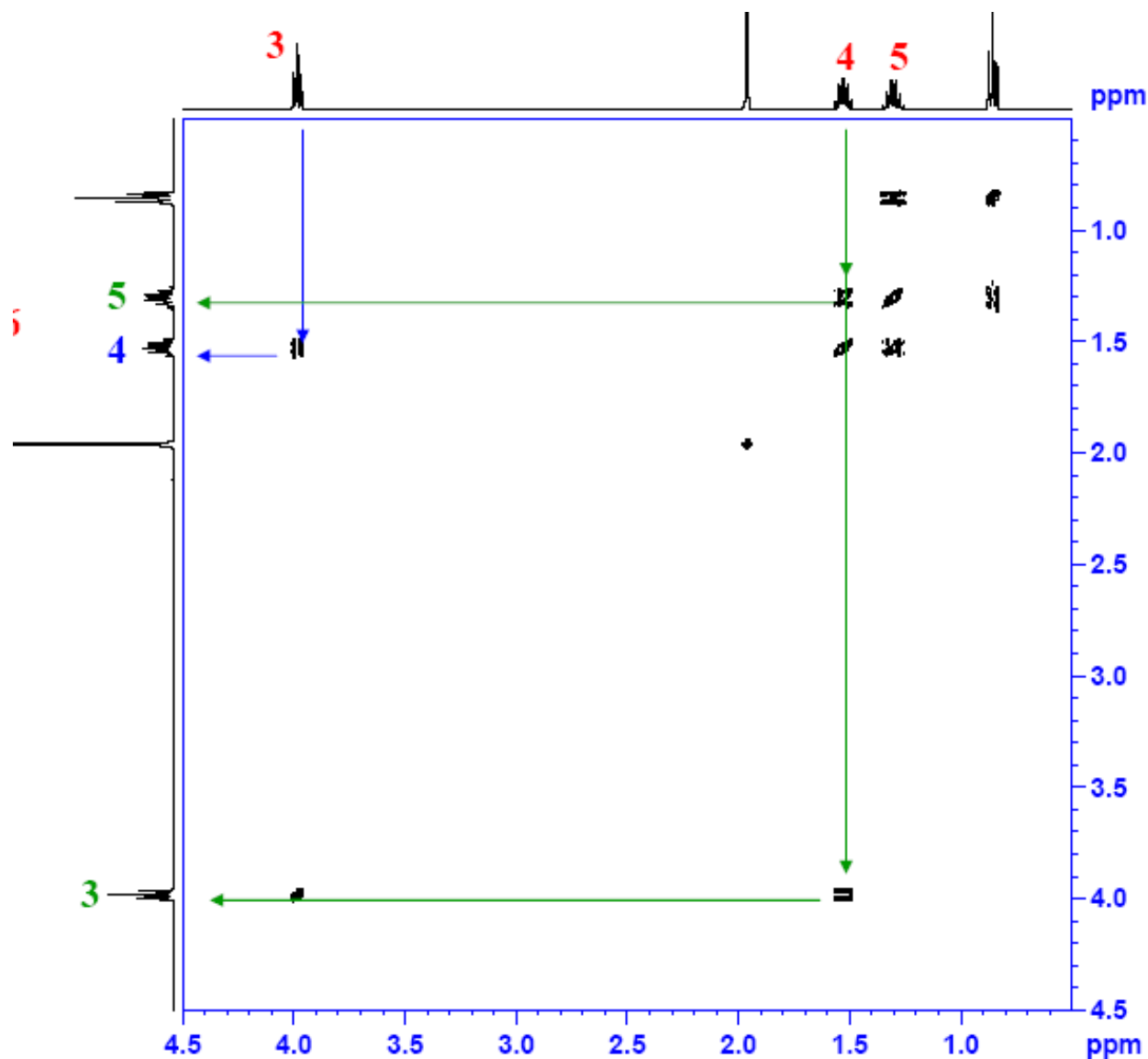
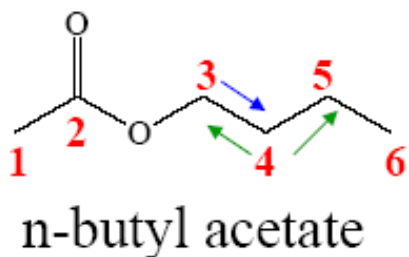
检测期





- ❖ 用固定时间增量 Δt_1 依次递增 t_1 进行系列实验，反复叠加
- ❖ t_2 时间检测的信号 $S(t_2)$ 的振幅或相位受到 $s(t_1)$ 的调制，则接收的信号为以时间变量 t_1, t_2 为行列排列数据矩阵，在检测期获得一组FID信号，组成二维时间信号 $S(t_1, t_2)$ 。
- ❖ t_1, t_2 是两个独立时间变量，可以分别对它们进行傅立叶变换，一次对 t_2 ，一次对 t_1 ，两次傅立叶变换的结果，可以得到两个频率变量函数 $S(\omega_1, \omega_2)$ 。

等高线 (Contour plot) :
目前化学位移相关谱广泛采用等高线



二维谱的分类

1. J 分辨谱：J谱或者 δ - J谱。它把化学位移和自旋偶合的作用分辨开来，包括异核和同核J谱。
2. 化学位移相关谱：也称 δ - δ 谱，是二维谱的核心，通常所指的二维谱就是化学位移相关谱。包括同核化学位移相关谱，异核化学位移相关谱，NOESY和化学交换。
3. 多量子谱（multiple quantum spectroscopy）用脉冲序列可以检测出多量子跃迁，得到多量子二维谱。

化学位移相关谱

Correlated Spectroscopy, COSY

1. 同核化学位移相关谱 (Homonuclear correlation)

通过化学键: [COSY](#), [TOCSY](#), [2D-INADEQUATE](#)。

通过空间: [NOESY](#), [ROESY](#)。

1. 异核化学位移相关谱 (Heteronuclear correlation)

强调大的偶合常数: ^1H - ^{13}C –COSY

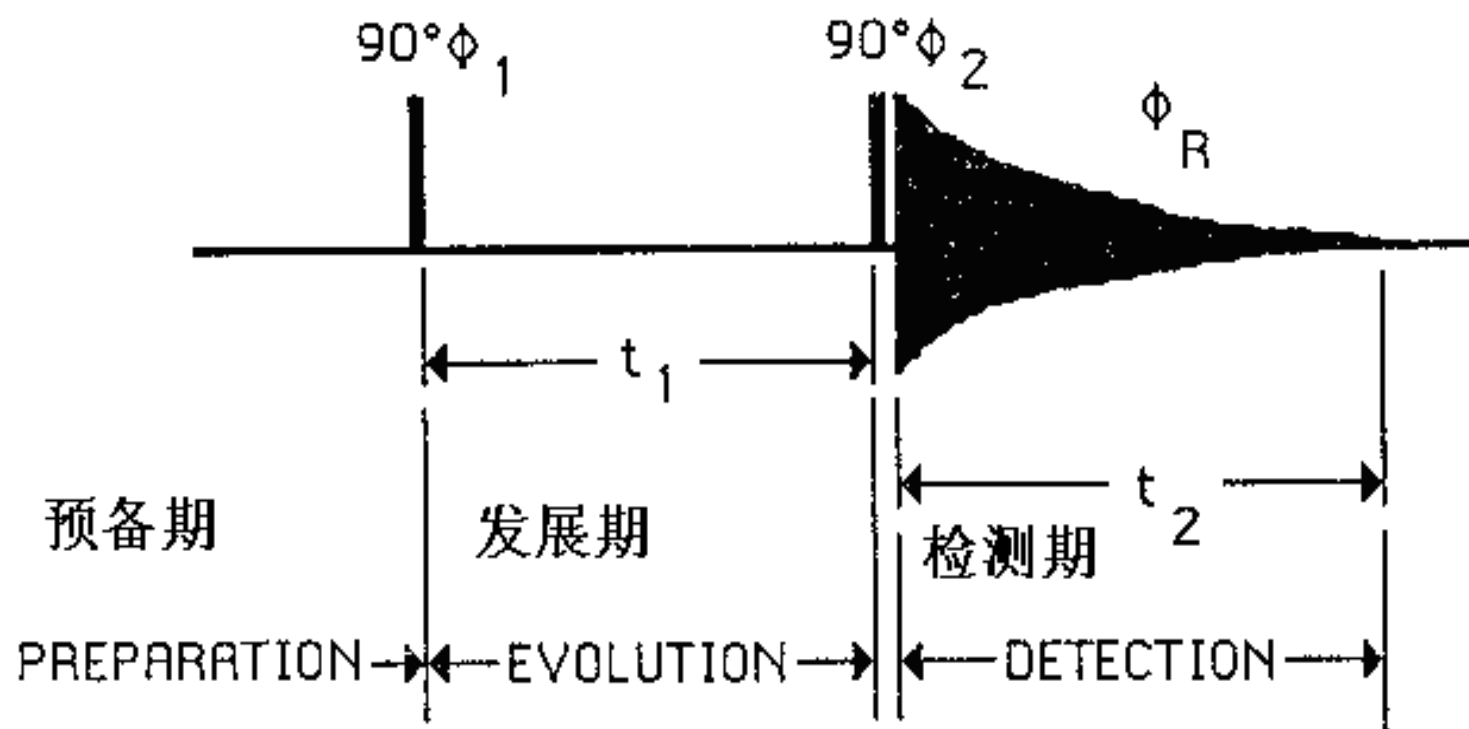
强调小的偶合常数, 压制大的偶合常数 COLOC

(远程 ^1H - ^{13}C –COSY)

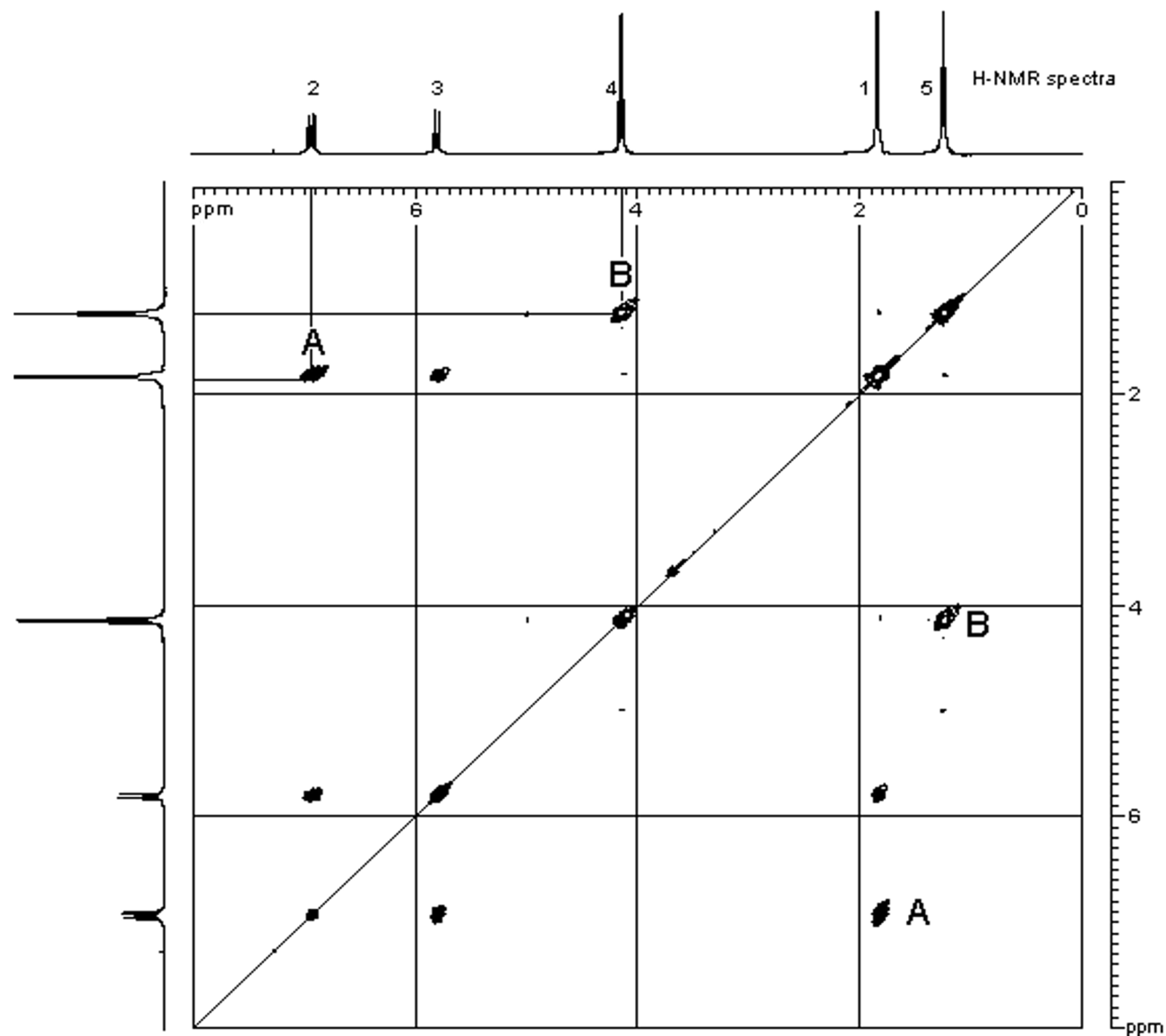
同核化学位移相关谱

- 同一自旋体系里质子之间的偶合相关。 ^1H - ^1H -COSY可以 ^1H - ^1H 之间通过成键作用的相关信息，类似于二维谱同核去偶，可提供全部 ^1H - ^1H 之间的关联。因此 ^1H - ^1H -COSY是归属谱线，推导结构及确定结构的有力工具。
- ^1H - ^1H -COSY的基本脉冲序列包括两个基本脉冲在此脉冲作用下，根据发展期 t_1 的不同，自旋体系的各个不同的跃迁之间产生磁化传递，通过同核偶合建立同种核共振频率间连接图。
- 通过交叉峰分别作垂线及水平线与对角线相交，即可以找到相应偶合的氢核。因此从一张同核位移相关谱可找出所有偶合体系，即等于一整套双照射实验的谱图。

同核化学位移相关谱



同核化学位移相关谱



$^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY
2 - 丁烯酸乙酯

