

核磁共振波谱实验

一、实验目的

1. 掌握核磁共振波谱法测定化合物的结构。
2. 掌握核磁共振波谱仪的使用方法。
3. 掌握核磁共振波谱图的解析方法。

二、实验原理

1、核磁共振的原理

核磁共振现象来源于原子核的自旋角动量在外加磁场 B_0 作用下的进动。根据量子力学原理，原子核与电子一样，也具有自旋角动量，其自旋角动量的具体数值由原子核的自旋量子数决定，实验结果显示，不同类型的原子核自旋量子数也不同：

质量数和质子数均为偶数的原子核，自旋量子数 $I = 0$ ，如 ^{12}C ， ^{16}O 。

质量数为奇数的原子核，自旋量子数为半整数，如 ^1H ， ^{13}C ， ^{17}O 。

质量数为偶数，质子数为奇数的原子核，自旋量子数为整数，如 ^2H ， ^{14}N 。

原则上，只要自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核都可以得到 NMR 信号。但目前有实用价值的仅限于 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P 及 ^{15}N 等核磁共振信号，其中氢谱和碳谱应用最广。

$I \neq 0$ 的原子核作自旋运动时产生磁矩，在外磁场 B_0 中有 $2I+1$ 个不同的空间取向，分别对应于 $2I+1$ 个能级，也就是说核磁矩在外磁场当中的能量也是量子化的，这些能级的

能量为

$$E = -\mu_k \cdot B_0 = -\gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m \cdot B_0$$

根据选择定则，能级之间的跃迁只能发生在 $\Delta m = \pm 1$ 的能级之间，此时跃迁的能量变化为

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

当射频辐射的能量 $h\nu_0 = \Delta E$, 就发生共振跃迁, 这就是裸核在磁场中的行为。

实际上, 核外有电子绕核运动, 电子的屏蔽作用抵消一部分外加磁场。原子核实际感受到的磁场强度为 $(1-\sigma)B_0$, 核磁共振的条件为

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot (1-\sigma)B_0$$

式中, σ 为屏蔽常数。

由于屏蔽作用, 原子的共振频率与裸核的共振频率不同, 即发生了位移, 称为化学位移。化学位移用 δ 表示。若选择某一标准物质, 将它的化学位移定为零, 则其它化合物的化学位移都可以与这一标准物质相比较, 表示为

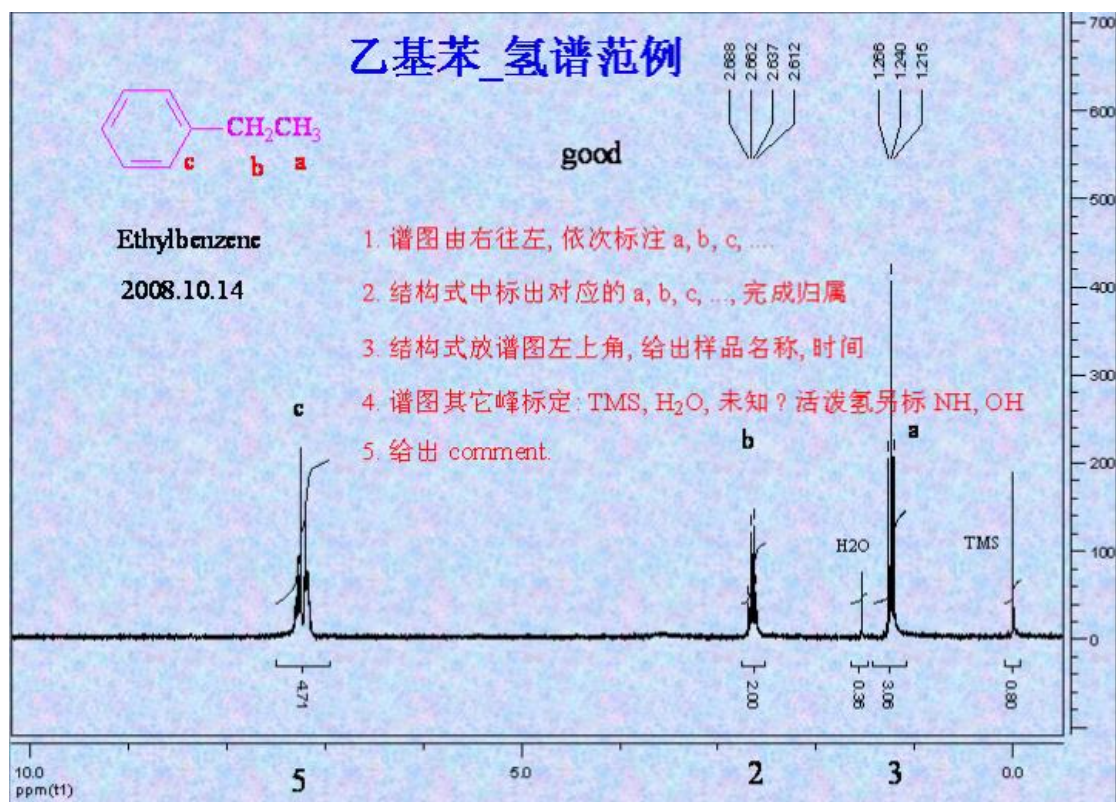
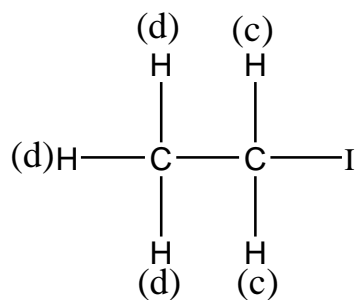
$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

式中, $\nu_{\text{试样}}$ 为试样中被测定磁核的共振频率; $\nu_{\text{标准}}$ 为标准物中磁核的共振频率。

δ 为无量纲常数, 是一个与磁场强度无关的数值。常选用的标准物质是四甲基硅烷(TMS), 在氢谱和碳谱中, 把它的化学位移定为零, 在图谱的右端。大多数有机化合物核磁吸收信号在谱图上都位于它的左边。

磁性核之间的相互作用使共振峰分裂成多重线, 这一现象称为自旋-自旋偶合。偶和强度 J 用多重谱线的间隔(以 Hz 为单位)表示。多重谱线的数目为 $2nI+1$, 式中, n 为被讨论的核相邻的磁性核的数目; I 为相邻磁性核的核自旋量子数。

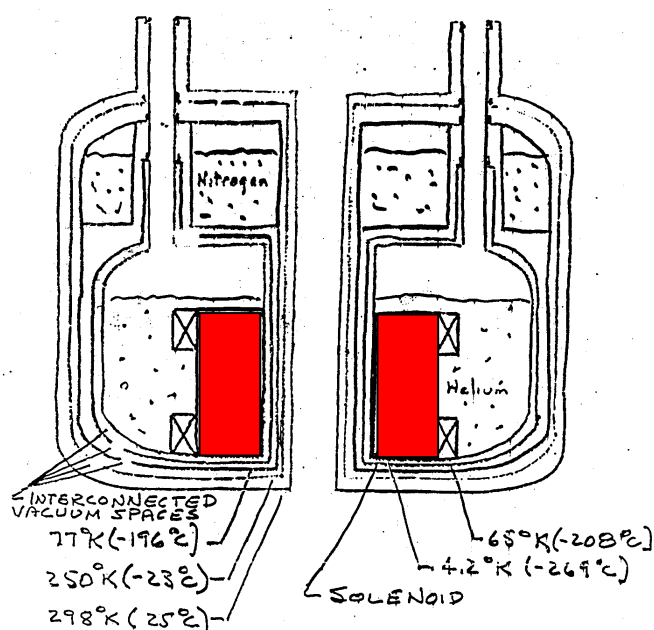
对于质子来说, 因为 $I=1/2$, 所以谱线数目等于 $n+1$, 多重线内各峰的强度可根据简单的统计方法求出, 与二项展开式的系数成比例。也就是说, 一个邻近质子使被讨论核的共振峰分裂成双线 (1: 1), 两个邻近质子产生三重线 (1: 2: 1), 三个邻近质子产生四重线 (1: 3: 3: 1) 等。例如, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 的核磁共振谱图中看到 $\delta=1.6\sim 2.0$ 处的 $-\text{CH}_3$ 峰是三重峰, 在 $\delta=3.0\sim 3.4$ 处的 $-\text{CH}_2$ 峰是四重峰, 其原因是分子中存在两种质子, 即甲基上的质子(H_a)和亚甲基上的质子(H_c), 甲基上的质子 H_a 除了受外磁场作用外, 还受到相邻碳原子上质子 H_c 的影响。



上图是以乙苯为例, 简单地核磁谱图进行分析, 谱图来自大北公司实验室。

峰号	$\delta(\text{ppm})$	积分线高度	质子数	峰分裂数及特征
a	1.24	3.08	3	三重峰
b	2.59	2.00	2	四重峰
c	7.12	4.71	5	多重峰

2、傅立叶变换核磁共振波谱仪



傅立叶变换核磁共振波谱仪采用多通道发射机同时发射多种频率,使不同化学环境的核同时共振,再用多通道接收机同时获得所有共振核的信号。这些信号包含很多种频率,是多种频率信号的叠加,且随着时间增长而衰减,称为自由感应衰减(FID)信号。FID 信号称为时域谱,不能直观识别,经过放大等处理后,利用计算机的傅立叶变换算法,经过快速变换,使信号变换为频率,变换成可直观识别的通常的核磁共振谱图。

傅立叶变换核磁共振波谱仪的主要部件有超导磁体、探头、射频发射单元等。

(1) 超导磁体

傅里叶变换核磁共振波谱仪要求磁铁有较高的磁场强度,所产生的静电场高度均匀和稳定。研究型高档傅立叶变换核磁共振波谱仪采用超导磁铁。即由超导材料组成的线圈浸泡在温度极低的液氮中,使其处于超导状态,然后对线圈施加电流,由于没有电阻,撤去电源后,电流仍在线圈中作恒定流动,也就产生了恒定的磁场。电流越大,磁场越强,因此超导磁体是整个仪器中最基本的部分。世界上的 NMR 仪的磁场范围一般为 300~900Hz。

(2) 探头

探头的接收线圈感应出的信号是 FID 信号,其种类与下面 5 个方面有关:

- ① 用于液体 NMR 还是用于固体 NMR;
- ② 探头直径为 10mm、5mm、3mm 和 1mm 等;

- ③ 固定频率还是宽带频率；
- ④ 正向的还是反向的；
- ⑤ 有无发射梯度场的脉冲线圈。

（3）射频发射单元

傅里叶变换核磁共振波谱仪具有多个射频通道，每个射频通道均有射频发射机。这些分射频系统并不独立，而是通过频率综合技术把各分频率进行组合调整。现代傅里叶变换核磁共振波谱仪采用直接数字频率合成（**DDS**）技术，将分频率组合成新的频率，这些按各通道需要合成的新频率更加稳定、精度更高。

（4）机柜

NMR 仪的机柜包括射频产生、放大单元、信号检测单元、数据采集单元、数据信息交流单元、运行控制和磁体控制单元。

（5）计算机

包括数据存储、数据处理、总体控制单元等。

（6）其它

气动控制单元等。

三、仪器与试剂

仪器：核磁共振波谱仪；外径 5mm NMR 管 1 支；标准样品管 1 支；

试剂：TMS；氘代氯仿；位置样品。

四、实验步骤

1. 配制样品溶液。将样品配置在 0.5mL 的氘代氯仿溶剂中（对于 0.5mL 样品管而言），将未知试样配制成浓度为 5% ~ 10%（质量分数）的溶液，并加入少量 TMS，使其浓度约为 1%。
2. 使用量高器来确定样品的放置高度，并保证转子反射面干净。
3. 打开 VNMRJ 软件，输入“e”，即弹气，将样品管放入进样口，输入“i”，弹气逐渐减小，样品缓慢进入磁体。
4. 输入“mtune”，调谐探头。正确的调谐才能得到最佳的灵敏度，正确的匹配使 90 脉宽最少，减少偏共振效应，同时减少对探头的损害。

5. 点击“Lock”，锁场。NMR 仪的锁场是通过氘的信号实现的，实验对磁场稳定性的要求可以通过锁场实现。
6. 输入“gmapsys”命令，点击“Auto Shim”，自动匀场。匀场是一种补偿磁场不均匀的过程，
7. 在“Solvent”（溶剂）菜单中选择溶剂（CDCl₃）。
8. 再次点击“Lock”，锁场。
9. 设置采样参数后，输入“go”命令，采集信号、生成图谱并扫描积分曲线。

五、结果处理

样品的 NMR 谱图结果填入下表。

峰号	$\delta(\text{ppm})$	积分线高度	质子数	峰分裂数及特征
1				
2				
3				

样品分子式为 C₄H₈O₂ 和 C₈H₁₀，结合表格推出其结构。

六、注意事项

NMR 波谱仪是大型精密仪器，实验中应特别仔细，防止发生液体外泄、样品管破裂、异物掉入进样通道等事故，以免造成仪器不能正常工作，发生停机事故，损害仪器。

七、思考题

1. NMR 中化学位移是否随外加磁场而改变？为什么？
2. 核磁共振波谱图的峰高是否能作为质子比的可靠量度？积分高度和结构有什么关系？