

二维核磁共振谱分析简介

孟昭瑞 高 宁

内蒙古国土资源勘查开发院 呼和浩特 010020

摘 要: 二维-NMR 近年来发展很快,它以直观、明快、可靠等特点在用于解析复杂化合物的分子结构中取得了很大的成功。在二维核磁中,有很多不同类型的谱图,其中化学位移相关谱运用最多,并且在有机化合物结构解析中发挥着不可替代的作用,本文将用2个化合物(石竹烯氧化物、乳糖)详细介绍二维核磁中的化学位移相关谱(包括双量子滤波 ^1H - ^1H 相关DQF-COSY谱、HMQC谱、HMBC谱、INADEQUATE谱、TOCSY谱以及NOESY谱)。

关键词: 二维核磁;化学位移相关谱;光谱分析

脉冲—傅立叶变换核磁共振波谱仪的问世使低同位素丰度、低灵敏度的同位素的核磁共振测定得以实现,其后解决了测定碳原子级数(伯、仲、叔、季)的方法。这又称为碳- ^{13}C 谱线多重性的确定,因为碳原子上相连的氢原子数目不同将导致碳谱谱线分裂数目的不同。以后核磁共振二维谱的出现开创了核磁共振波谱学的新时期。对鉴定有机化合物结构来说,解决问题更客观、可靠,而且大大提高了所能解决的难度和增加了解决问题途径的多样性。

一维NMR谱是把共振信号展示在一个频率坐标轴上;而二维NMR谱的特征是共振信号分别在两个独立的频率坐标轴上展开,从而把化学位移、耦合常数等信号在平面上构成了2D-NMR平面图。2D-NMR是利用多脉冲序列对核自旋系统进行激发,在多脉冲序列作用下的核自旋系统得到两个独立的时间变量的信号 $S(t_1, t_2)$,再经过两次Fourier变换,最后得到二维-NMR信号。

1. 二维核磁谱的分类

2D-NMR 一般有以下三种类型:

第一种类型是化学位移相关谱(Chemical Shift Correlation Spectroscopy),或称COSY谱,也称 δ - δ 谱,可以看出共振信号的相关性,是2D-NMR的主要内容。

(1) ^1H - ^1H 相关COSY谱和双量子滤波 ^1H - ^1H 相关DQF-COSY谱:图上有两类峰,一类为对角峰,它们处在坐标 $F_1=F_2$ 的对角线上。对角峰在 F_1 或 F_2 上的投影得到常规的去偶谱。第二类为交叉峰它们不在对角线上,即坐标 $F_1 \neq F_2$ 。交叉峰显示了具有相同耦合常数的不同核之间的耦合。交叉

峰有两组,分别出现在对角线两侧,并以对角线对称。这两组对角峰和交叉峰可以组成一个正方形,并且由此来推测这两组核A(δ_A, δ_A)和X(δ_X, δ_X)有耦合关系, ^1H - ^1H COSY谱中的偏对角峰或是相关峰表示质子间自旋—自旋耦合,简单地说,相关峰表示耦合的质子;双量子滤波的作用是除去或“滤掉”单量子过渡态,只保留双量子或更高的过渡态。从实际出发,双量子滤波的脉冲序列针对的至少是双自旋体系(至少AB或AX体系),因此甲基信号(非耦合)将会大大降低。 ^1H - ^1H DQF-COSY谱图比 ^1H - ^1H COSY谱图“干净”,尤其是沿对角线峰附近,使解析变得容易。由于DQF-COSY脉冲序列改善了图的外观, ^1H - ^1H DQF-COSY谱渐渐取代了 ^1H - ^1H COSY谱。

(2)检测碳 ^{13}C - ^1H COSY(HETCOR谱)和检测氢 ^1H - ^{13}C COSY(HMQC谱): ^{13}C - ^1H COSY(HETCOR)实验表示碳与直接相连氢的相关(即耦合),这是碳氢一键耦合($^1J_{\text{CH}}$), F_1 和 F_2 的频率轴分别表示不同的核,所以谱图上没有对角线峰和对称性。 ^{13}C - ^1H COSY(HETCOR)实验也是表示碳与直接相连氢的耦合。HETCOR实验是检测碳信号,而HMQC实验是检测氢信号。由于天然丰度和灵敏度的巨大差异,使得HMQC实验非常实用。(注:反转实验比直接检测实验有优势在于反转实验直接检测的是最高 γ 值的核—通常是氢核)

(3)(质子检测)远程 ^1H - ^{13}C 异核相关谱(HMBC谱):HMBC实验也是检测氢的信号,它显示碳氢两键($^2J_{\text{CH}}$)和三键($^3J_{\text{CH}}$)的相关信号。实质上,简介得到了碳碳相关信号

作者简介:孟昭瑞(1963~),本科学历;现有职称:测试副高;现任:副院长兼测试总工;单位主业为:地质矿产勘查。

(尽管不是 ^{13}C - ^{13}C 相关),此外,还可能观察到季碳和邻近质子的相关信号。使人困惑的是,偶尔还能观察到碳氢四键的相关信号,相关信号的可变性是由于 $^2J_{\text{CH}}$, $^3J_{\text{CH}}$ 和 $^4J_{\text{CH}}$ 耦合常数的变化。

(4) ^{13}C - ^{13}C 相关谱(INADEQUATE谱):COSY实验提供质子-质子相关信号,HMQC实验提供碳氢一键相关信号,HMBC实验提供两键、三键碳氢耦合信号,INADEQUATE实验提供碳-碳(一键)直接相关信号。在INADEQUATE谱中,所有成对双峰的中点都在“对角线上”,这是一个重要现象,因为它有助于我们区分真正的相关信号和假信号。

(5)(接力相干转移)全相关谱(TOCSY谱):TOCSY谱中,对于所有相同自旋体系部分的质子都可以看到交叉峰信号。如在AMX体系中,不仅A和M、M和X可以看到交叉峰,而且A和X之间也有交叉峰。二维TOCSY谱的形貌和COSY非常类似。 F_1 和 F_2 轴都是表示氢谱,对角线提供一维谱信息,甚至交叉峰都类似;不同的是,TOSY谱中的相关峰是直接耦合引起的,而TOCSY谱中的交叉峰来自接力相干转移。TOCSY谱分为2-D TOCSY谱和1-D TOCSY谱。

(6)NOESY谱:在一个实验中记录下一个分子中所有 ^1H - ^1H 的核间奥氏效应(NOE效应)的二维谱称为NOESY谱。从谱图上看它像是一个 ^1H - ^1H 的COSY谱,每一个垂直的轴是质子的化学位移,通常信号出现在对角线上。然而,重要的是NOESY谱的交叉峰指出的是在空间上相互接近的质子,即它们给出的信息是通过空间而不是通过化学键的相互作用。因此,NOESY谱提供了有关分子立体结构的很重要的信息。

第二种类型是J分解2D-NMR谱(J Resolved Spectroscopy),又称 δ -J谱,它把化学位移和耦合常熟在两个坐标轴上展开。 δ -J谱包括同核J谱和异核J谱。

第三种类型是多量子2D-NMR谱(Multiple Quantum Spectroscopy),一维谱测定的核磁共振谱线为单量子跃迁($\Delta m = \pm 1$),而多量子跃迁时 Δm 为大于1的整数,脉冲序列能够检出多量子跃迁,得到多量子跃迁的2D-NMR谱。

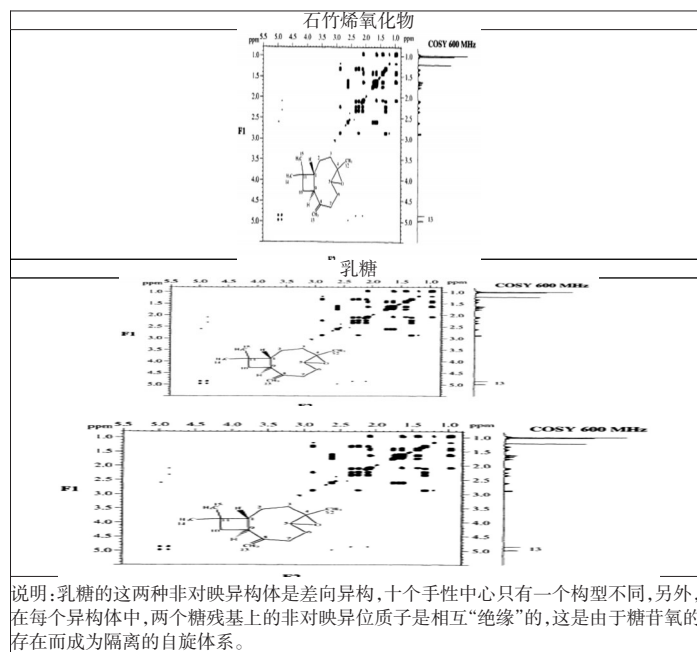
2. 二维化学位移相关谱的具体实例

下面将用两个有机化合物的二维化学位移相关谱来介绍如何识别二维谱,以及表明各种谱图之间的区别、特点及作用。

2.1 两个有机化合物的结构

表一列出了石竹烯氧化物、乳糖的分子结构,并且相应的碳原子上标注了序号,以便容易对二维谱进行解析。

表一 两种有机化合物的结构



2.2 石竹烯氧化物的二维化学位移相关谱

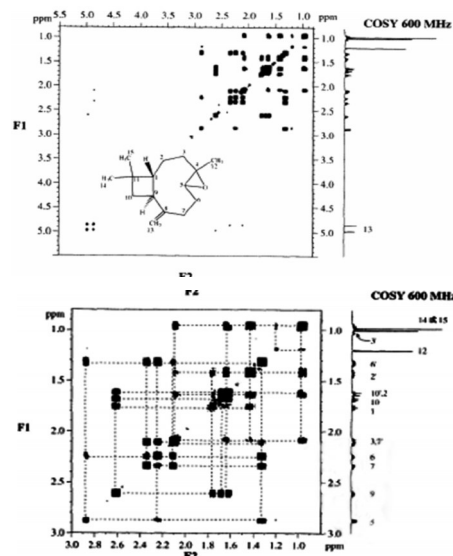


图1 上图为石竹烯氧化物的 ^1H - ^1H COSY谱

下图为石竹烯氧化物局部 ^1H - ^1H COSY放大谱

图1是石竹烯氧化物DQF-COSY谱,由于石竹烯氧化物的结构复杂,所以根据图可以看出,石竹烯氧化物的DQF-COSY谱比较复杂。图2~图4是石竹烯氧化物的INADEQUATE谱,在INADEQUATE谱中,所有成对双峰的中点都在“对角线”上,这是一个重要现象,因为它有助于我们区分真正的相关信号和假信号,并且“垂线”上的交点可以判断与几个碳相连;“水平线”上的交点可以判断与哪个碳

相连。在图4中可以清楚地看出石竹烯氧化物中与C-11相连碳的信号。

说明:2-D DQF-COSY谱能提供碳—碳直接相关信号,便于清楚地勾勒出碳骨架,由于极低的灵敏度,2-D DQF-COSY谱很少用。

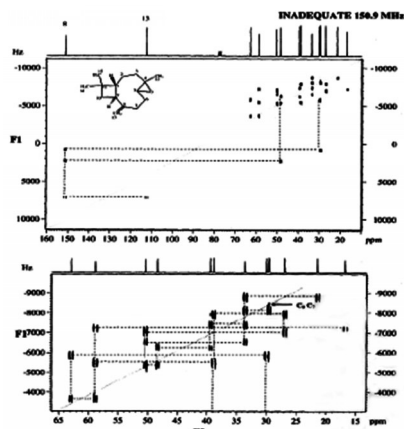


图2 石竹烯氧化物的INADEQUATE谱

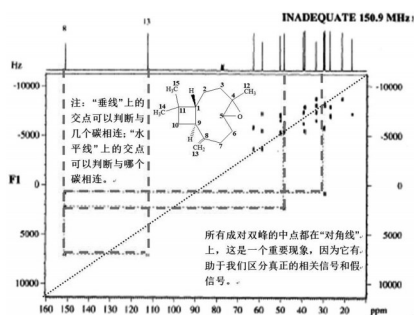


图3 石竹烯氧化物的局部INADEQUATE谱

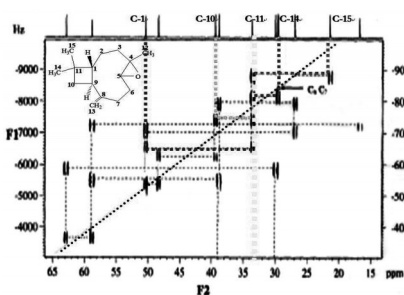


图4 石竹烯氧化物的INADEQUATE谱解析

2.3 乳糖的二维化学位移相关谱

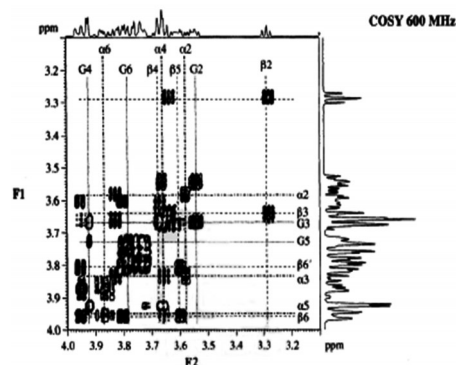
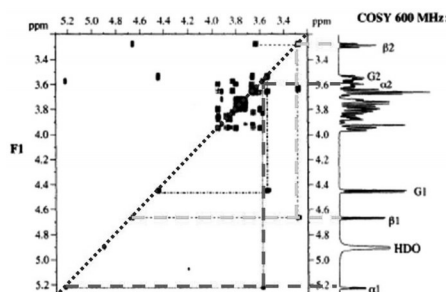


图5 上图图为乳糖的 ^1H - ^1H COSY谱
下图为乳糖局部 ^1H - ^1H COSY放大谱

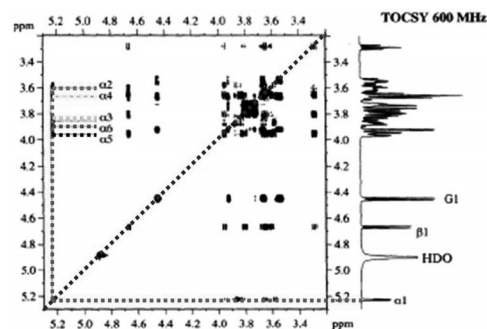


图6 乳糖的2-D TOCSY谱

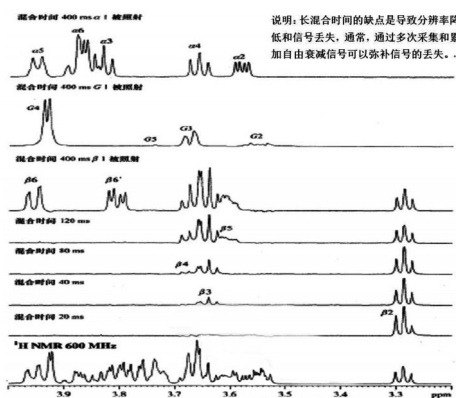
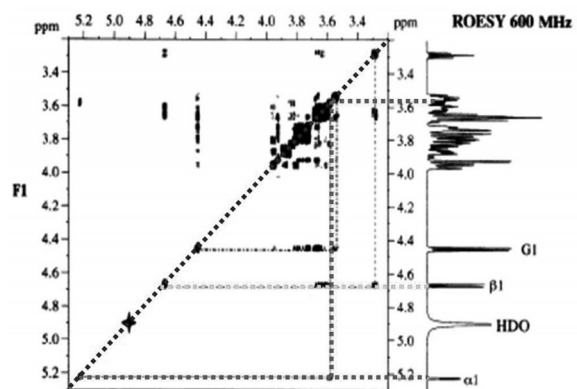


图7 乳糖的1-D TOCSY谱



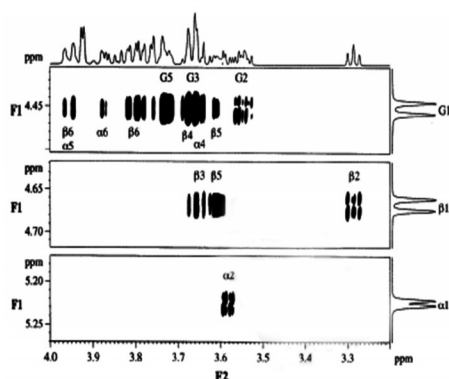


图7 上图为乳糖的2-D NOESY谱

下图为乳糖的局部2-D NOESY放大谱

在乳糖的二维谱中,半乳糖的共振信号标记为Gn,其中n表示质子或是碳的位置,αn和βn分别表示α-葡萄糖和β-葡萄糖。这里主要介绍TOSCY谱和2-D NOESY谱:图6是乳糖的2-D TOSCY谱,以5.25ppm处葡萄糖α-异构体质子信号作为起点,就能找出所有α-异构体质子的共振信号;图7是乳糖的1-D TOSCY谱,混合时间为20ms时,只发现了β2的共振信号,化学位移在3.29ppm,呈三重峰。40ms后,极化转移到β3,但是观察不到β4的信号,80ms时,可以看到β4的微弱信号,120ms后,也可以看到β5的微弱信号,400ms后,穿越整个自选体系的极化转移表现的非常明显。

一维、二维TOCSY在解析来自不同自旋体系中的重叠信号方面有很广泛的应用。一维TOCSY尤其令人兴奋,因为当系统地增加混合时间,一维TOCSY能让我们“漫步”在一个自旋体系中。图7是乳糖的2-D NOESY谱,如图7下图,α-异构质子只有一个相关信号,原因是α-异构体C-1上的羟基处在直立键位置,而C-1上的质子(α-1)处于平伏键位置,没有空间作用,并且也没有观察到;对于β-差向异构体来说,其β-1异构质子处于直立键的位置,导致了H-1(β-1)和H-3(β-3)以及H-1(β-1)和H-5(β-5)之间的双轴向(双直立)相互作用,所以β-1异构质子有三个相关信号。

3. 结语

通过以上对二维化学位移相关谱的详细解析,充分表明了二维核磁在有机化合物(尤其是高分子有机化合物)机构解析上起着不可替代的作用。在利用二维核磁谱对有机化合物进行分析时,首先必须以一维核磁谱为基础,如果能用一维核磁谱就能解决问题,就不必进行二维核磁测试。

参考文献:

- [1] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 科学出版社, 2014.
- [2] 西尔弗斯坦. 有机化合物的波谱解析[J]. 2007.
- [3] 王乃兴. 核磁共振谱学:在有机化学中的应用[J]. 2010.

(上接134页)

- [3] 郭志明. 资源整合后矿井水灾害防治[J]. 现代工业经济和信息化, 2012(4):48-49.
- [4] 李松营. 矿井综合物探技术在封堵特大型突水中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(11):23-26.
- [5] 罗国平, 张春燕, 李旭. 采空区含水性探测的综合电法勘探应用研究[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(1):44-47.
- [6] 吴有信, 韩东亚, 王琦. 煤矿深部开采地质保障中的综合物探技术应用[J]. 工程地球物理学报, 2009, 6(1):57-62.
- [7] 王善勤, 杨文锋, 张卫敏, 等. 瞬变电磁法在煤矿采空区探测中的应用研究[J]. 工程地球物理学报, 2012, 09(4):400-405.
- [8] 占文锋, 王强, 牛学超. 采空区矿井瞬变电磁法探测技术[J]. 煤炭科学技术, 2010(8):115-117.
- [9] Xianxin Shi. Detection of Water Hazards in Mining Surface by Electromagnetic Method[J]. Disaster Advances, 2013, 6: 296-307.
- [10] 薛国强. 论瞬变电磁测深法的探测深度[J]. 石油地球物理勘探, 2004, 39(5):575-578.
- [11] 刘盛东, 刘静, 岳建华. 中国矿井物探技术发展现状和关键问题

[J]. 煤炭学报, 2014, 39(1):19-25.

- [12] 张琦, 覃庆炎. 瞬变电磁法在积水采空区探测中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(2):83-85.
- [13] Mohamed Metwaly, et al. Combined Inversion of Electrical Resistivity and Transient Electromagnetic Soundings for Mapping Groundwater Contamination Plumes in Al Quwy'yia Area, Saudi Arabia[J]. Journal Of Environmental And Engineering Geophysics, 2014, 19 (01): 45-52.
- [14] 姜志海, 杨光. 浅埋特厚煤层小窑采空区瞬变电磁探测技术研究及应用[J]. 采矿与安全工程学报, 2014, 31(05):769-774.
- [15] 刘志新, 王明明. 环工作面电磁法底板突水监测技术[J]. 煤炭学报, 2015,40(5):1117-1125.
- [16] 孙跃强. 综采液压支架倒架原因分析及防范措施[J]. 中小企业管理与科技旬刊, 2011(4):267-268.
- [17] 房丰洋, 郝庆利, 杨永刚. 边角煤回采对附近巷道群影响程度数值模拟分析[J]. 西部资源, 2015(01):116-118.
- [18] 崔世俊. 矿产资源综合利用不可忽视[J]. 西部资源, 2014(02): 51-52.