**核磁共振**

----131120018宋谦

**引言**

核磁共振现象最早是在1946年由美国斯坦福大学的Bloch和哈佛大学的Purcell发现的，他们因此而获得了1952年度的诺贝尔奖金。具有磁矩的原子核位于恒定磁场中时，一般将以一定的角速度围绕磁场轴作进动并最终沿磁场方向趋向。如果垂直于该恒定磁场外加一弱交变磁场，则当交变场的圆频率ω0和恒定磁场H0满足一定关系（ω0＝γH0，γ为旋磁比）时，核磁矩将会沿着固定的轨道绕恒定磁场进动，同时出现能量的最大吸收。随后，Bloch、Landau等科学家分别从这一经典的物理图象出发，给出了核磁共振现象的经典描述。以后，又有了量子力学的解释。今天，核磁共振已成为研究物质结构、研究原子核的磁性、进行各种化合物的分析和鉴定、测定各种原子核磁矩以及进行医学诊断的有力工具。

**一、实验原理**

1.原子核的基本特性

原子是由原子核和核外运动的电子所组成的。原子核的电荷、质量、成分、大小、角动量和磁矩构成了它的基本性质。众所周知，原子核带正电，所带电量和核外电子的总电量相等，数值上等于最小电量单位e（1.6021×10-19C）的整倍数，称为电荷数。原子核的质量一般用原子质量单位u（1.66055×10-27kg）表示，这时，其质量均非常接近于一整数，被称为原子核的质量数。原子核由质子和中子这两种微观粒子所组成，它们的质量大致相等，但每个质子带正电量ｅ，而中子则不带电。因此，元素周期表中的原子序数ｚ同时可表示相应原子核外的电子数、核内质子数和核的电荷数。原子核的大小为10－15m的数量级。

原子核具有本征角动量，通常称为原子核的自旋，等于核内所有运动的角动量的总和。核自旋可用自旋量子数Ｉ来表征。核内的中子和质子都是Ｉ＝1/2的粒子。实验证明，如将原子核按其自旋特性来分类，则可分为三类：（1）电荷数（即原子序数）与质量数都为偶数的核，如12C、18O等，它们的自旋量子数为零；（2）质量数为单数的核，如1H、13C、15N、　17O、19F、31P等，它们的自旋量子数为半整数（1/2、3/2、5/2、……）；（3）质量数为双数，但电荷数（原子序数）为单数的核，如2H、14N等，它们的自旋量子数为整数（1、2、3、……）。

根据量子力学，一自旋量子数Ｉ≠0的孤立原子核应具有本征自旋角动量ＰI和本征自旋磁矩  
μI：



ＰI和μI方向互相平行。式中，，H为普朗克常数。ｇI为原子核的朗德分裂因子，随原子核的不同而不同。这里，ｅ和ＭP分别是质子的电荷与质量。，称为核磁子，是核磁矩的单位。和电子磁矩的单位玻尔磁子相比，μB比μN要大得多，相应地，电子磁矩也要比核磁矩大得多。

现在，设想该原子核位于沿ｚ方向的恒定磁场H0中，则ＰI和μI沿ｚ方向的分量Ｐz、　μz只能取一系列不连续的值：



式中，γN＝μI/ＰI称为核的旋磁比。ｍ是磁量子数，可取Ｉ、Ｉ-1、Ｉ-2、……、－Ｉ+1、－Ｉ等共2Ｉ+1个不连续的值。

应该指出，人们通常所说的原子核的角动量和磁矩指的是Ｐz和μz的最大值，即

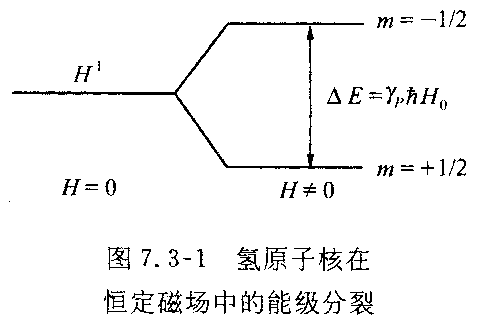
 

2.氢原子核（H1）在有机化合物中占有很重要的地位。它对磁场的敏感度最大，容易观察到满意的核磁共振信号，因而目前对它的研究最多，应用也最广泛。

氢原子核只包含一个质子，自旋量子数为Ｉ＝1/2，可以看成是电荷均匀分布于球面上的旋转椭球。在磁场中，它有平行于和反平行于磁场两种取向，相应于ｍ＝+1/2和-1/2。这两种取向的能量是不同的，用两个能级来表示，如图7.3-1所示。其中，m=-1/2能级因自旋取向与磁场方向相反，能量较高。这两个能级之间的能量差



式中，，是质子的旋磁比。



我们可由统计力学估计一下热平衡条件下m=+1/2的质子数n+与m=-1/2的质子数n－之比：



假定H0＝140920e，T=300Ｋ（这是60ＭHｚ核磁共振仪室温下测量的典型条件），则

n+/n－＝1.0000099

这就是说，在一百万个氢原子核中，热平衡条件下位于低能级的原子核数只比位于高能级的多10个左右。

如果要使位于低能级的核跃迁到较高能级去，即从ｍ＝+1/2的能级跃迁到ｍ＝-1/2的能级，就必须向原子核提供正好等于两个能级之间的能量差ΔＥ的电磁波能量。如果在垂直于恒定磁场H0的方向上对氢原子核系统施加一个圆频率为ω0＝2πｆ0的小交变磁场，其提供的能量http://modphys.nju.edu.cn/Modphys_Lecture/webs/cxsy/7.3-4.files/image024.gif恰好等于ΔＥ，就可发生使原先位于低能级的核跃迁到高能级去。于是从  
　　　　　　　　　　　　　　　　　　http://modphys.nju.edu.cn/Modphys_Lecture/webs/ima/031.gif  
可得出发生核磁共振的必要条件为  
　　　　　　　　　　　　　　　　　　http://modphys.nju.edu.cn/Modphys_Lecture/webs/ima/032.gif　　　　　　　　　　　　　（3）

由此可知，所谓核磁共振，就是位于恒定磁场中的原子核大量吸收小交变磁场能量，从低能级跃迁到高能级的现象。由（3）式可知，如果小交变磁场的频率为60MHZ，恒定磁场为140920e时，氢原子核系统就可产生核磁共振。

如上所述，氢原子核在恒定磁场作用下，其原来兼并的能级分裂为二，由于占据低能级的核数稍大于占据高能级的核数，总的来说，仍有可能产生净的能量吸收现象。但是，两个能级上的核总数毕竟相差不大，再加上在兆赫兹频率范围内氢核从高能级回到低能级的自发辐射的几率接近于零，因此，如果它们不能通过其他途径从高能级回到低能级，跃迁过程很快就会达到饱和而不再发生净的能量吸收，因而也就无法观察到共振谱。幸好，这种非自发辐射的途径是客观存在的，称为弛豫过程。一是纵向弛豫，又称自旋晶格弛豫，经过这种过程，一些核由高能级回到低能级，核的能量被转移到周围的分子变成热量放出；另一种弛豫是横向弛豫，又称自旋自旋弛豫，通过它，一核的能量被转移至另一核，但各种取向的核的总数保持不变。关于这两种弛豫过程的详细讨论，可参阅有关文献和著作。

3.表征液体核磁共振氢谱的主要参数及其基本概念

本实验使用的核磁共振仪频率为６0ＭHｚ，可用于研究液态的有机化合物或固态化合物溶液（通常，液态样品也往往需用溶剂稀释）中的氢原子核的核磁共振谱。这时，表征核磁共振氢谱的主要参数是化学位移和耦合常数。

（1）化学位移

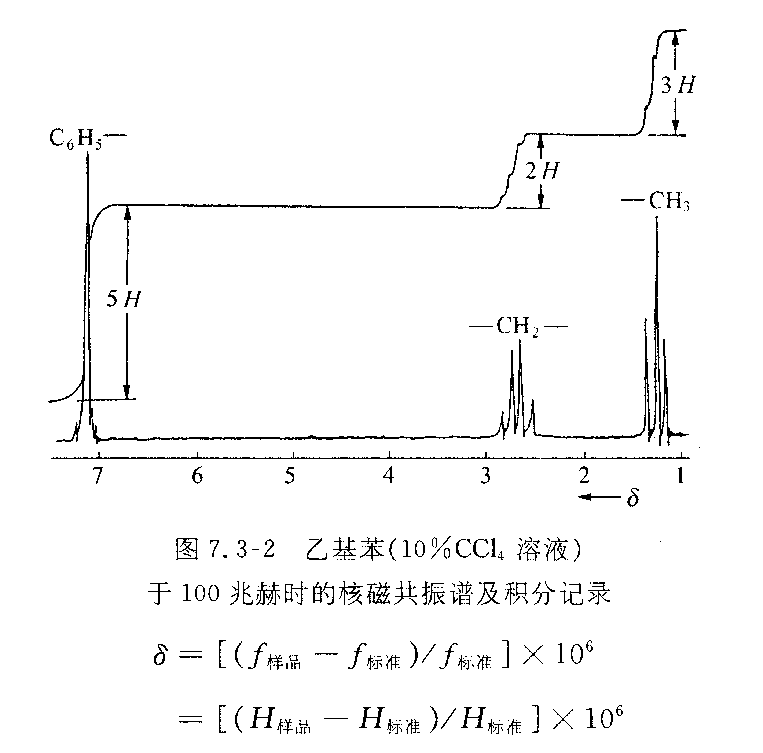
根据核磁共振条件（3）式，氢原子核（H1）在140920e的磁场下，将吸收60MHZ的电磁波能量，或者说，如固定交变磁场的频率不变（60MHZ），则所有质子都应在140920e的磁场下发生共振，产生共振峰。但是，实验发现，化合物中各种不同的原子核，在６0ＭHｚ频率下，共振磁场强度稍有不同。这种原子核由于在分子中所处的化学环境不同造成在不同的共振磁场下显示吸收峰的现象称为化学位移。

产生化学位移的主要原因是由于氢原子核外围的电子以及与该原子核相邻近的其他原子核的核外电子在外加磁场的感应下会产生对抗磁场，从而对外加磁场起了一种屏蔽作用。其大小可用一屏蔽因子σ来反映。于是，产生核磁共振的有效磁场可以表示成

Heff＝H0（1－σ） （4）

一般σ值为10－５－10－3。对60MHZ仪器，化学位移的差异范围约在140.9ｍOｅ之内或换算成频率是在600HMZ之内。尽管这种差异范围很小，但却是一个很重要的现象，是核磁共振在化学中应用的基础。

图7.3-2示出了乙基苯于100ＭHｚ时的高分辨核磁共振图谱。从图中可以看出，乙基苯的分子C６H５CH2CH3中，C６H５—基团上的5个质子，—CH2—基团上的2个质子以及—CH3基团上的3个质子各自在分子中所处的化学环境是不同的，因而会在不同的磁场强度下产生共振吸收峰，即它们具有不同的化学位移。同一图中还示出了积分记录图。



由于化学位移差别范围很小，所以要精确测出其绝对值比较困难。一般都以相对数值来表示，测量精确度可在1HZ以内。测量时，以某一标准物质的共振峰为原点，然后测出各共振峰与原点的距离，再按下式定义计算出化学位移δ值：

δ＝［（ｆ样品－ｆ标准）/ｆ标准］×10６

＝［（H样品－H标准）/H标准］×10６

式中，乘以10６是为了使δ所得数字易读易写。为此，通常把ppm（part per million的缩写，意思是百万分之一）作为δ值的单位。对于６0ＭHｚ的仪器，1 ppm的宽度相当于频率改变６0Hｚ。

标准样品一般采用四甲基硅（CH3）4Si。它的共振峰只有一个单峰，且位于高场范围很容易识别。这种物质化学上惰性很大，它的12个质子呈球形分布，因此是各向同性的。它的共振磁场或共振频率随温度的变化很小。它的沸点为2７℃，易挥发，这有利于回收样品。此外，它易于和许多有机溶剂混溶。人们规定，在四甲基硅峰左边的δ值为正，位于其右边的峰δ值为负。

化学位移本身的校准常采用由几种化合物所组成的标准混合物，它们按表1的浓度配比封在一根玻璃管内供常规应用。

表1校准化学位移的标准化合物

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 与（CH3）4Si的距离(Hz)(a) | δ值 | 每升1℃的变化（Hz）(b) | 浓度（W/V）(c)(%) |
| (CH3)4Si | 0 | 0.000 | 0.000 | 3 |
| C6H12 | 86.12 | 1.435 | +0.008 | 2 |
| CH3COCH­3 | 125.94 | 2.099 | -0.046 | 3 |
| CH3CCl3 | 163.50 | 2.725 | -0.020 | 9 |
| http://modphys.nju.edu.cn/Modphys_Lecture/webs/cxsy/7.3-4.files/image031.gif | 216.80 | 3.613 | -0.026 | 2 |
| CH2Cl2 | 317.41 | 5.290 | -0.038 | 8 |
| CHCl3 | 438.94 | 7.316 | -0.052 | 18 |

（a）60MHZ，20℃；

（b）正号表明左移（δ值增大），负号表明右移（δ值减小）；

（C）表中所有化合物均配制在一个溶液中（CCl4溶剂）。

（2）耦合常数

上面讨论的化学位移主要是考虑核磁的核外电子环境。实际上，同一分子内部的核磁间的相互作用不可忽略。虽然它不会影响化学位移，但对核磁共振谱的峰形有重大影响。例如图2中的甲基峰（—CH3）和亚甲基峰（—CH2—）分别为三重峰和四重峰，而不是单峰，这种现象就是由—CH3和—CH2—基团上的氢原子核之间的相互作用引起的。这种原子核之间的相互作用称为自旋耦合，由其引起的共振谱线增多的现象称为自旋分裂。

原子核间的自旋耦合是通过成键电子传递的。其主要机制是费米接触机制。设同一分子内有两个氢核Ｘ和Ｙ，若两核之间无自旋耦合，则Ｙ核只有一种跃迁存在，即Ｙ（+1/2）→Ｙ（－1/2）。若两核之间有自旋耦合，且假定Ｘ核自旋为+1/2，则靠近它的电子自旋必定为－1/2（核自旋极化电子自旋）。按泡里原理，轨道上另一成键电子自旋必为+1/2。因此，只有当Ｙ核自旋为－1/2时，这第二个成键电子才和Ｙ核占据空间同一点。可以看出，Ｘ（+1/2）和Ｙ（－1/2）使系统势能降低，而Ｘ（+1/2）和Ｙ（+1/2）使系统势能升高。同样，对Ｘ（－1/2）核也可作类似分析，即Ｘ（－1/2）和Ｙ（+1/2）使系统势能降低，而Ｘ（－1/2）和Ｙ（－1/2）使系统势能升高。最后，由于Ｘ核的存在和它与Ｙ核的自旋耦合，导致Ｙ核有两种跃迁：Ｘ核自旋分别为+1/2和－1/2时，Ｙ（+1/2）→Ｙ（－1/2）。这两种不同跃迁的能量差叫耦合常数。

耦合常数是表征自旋耦合的特征量。用J表示，单位为赫兹。耦合常数的大小与外加磁场无关。其值可正可负。但从核磁共振图谱，只能求出耦合常数的数值，而不能确定其绝对符号。

作为一个例子，我们简要讨论一下图7.3-2中的—CH3共振峰为什么是三重峰而不是单峰。我们已经知道，氢原子核在磁场中有平行和反平行于磁场两种取向，这里分别用↑和↓代表ｍ＝+1/2 和ｍ＝－1/2，则乙基苯的—CH2—基团中的两个氢核的取向共有三种排列方式，即（1）↑↑；（2）↑↓或↓↑；（3）↓↓。因而，可产生三种不同的局部磁场作用于—CH3基团上，从而使—CH3的共振峰分裂为三，其高度比为1:2:1（因自旋相反的情况有两种排列方式，所以高度比例为2）。

自旋分裂服从n+1律。该规律指出，当某基团上的氢有n个相邻的氢处在不同的环境中时，例如有一种环境的氢为n个，另一种环境的氢为n'个，则该基团氢应显示的核磁共振峰的数目为（n+1）（n'+1）个。由n+1律所得的复峰，其强度比例分别为1:1（二重峰）、1:2:1（三重峰）、1:3:3:1（四重峰）、1:4:６:4:1（五重峰）等，比例数字是由（a+b）n进行级数展开后各项的系数决定。上例中，—CH3峰的自旋分裂是服从n+1律的。因为与它相邻的—CH2—基团含有两个氢，所以它会显示三个峰。

一般来说，按n+1律来估计耦合常数的n+1律方法叫作一级分析，按n+1律分裂的图谱称为一级图谱。应该指出，n+1律只是一个近似规律，实际得到的共振谱复峰与强度比并不严格按n+1律所预言。往往可看到对称的分裂峰高并不相等。实际分析图谱时，还常常必须考虑精细结构及二级分裂。

图7.3-3示出了乙醇的核磁共振峰。图7.3-3（a）是低分辨率下的图谱，其中三个峰的面积之比为1:2:3，因而分别属于—OH、—CH2—、—CH3 基团。图7.3-3（b）是分辨率提高后的图谱。此时，各组峰的面积之比仍为1:2:3，但—CH2—、—CH3基团峰是复峰，分别为四重峰和三重峰，遵守n+1律。若拉宽记录宽度，则发现—CH2—、—CH3峰实际上有更多的细节，这就是“精细结构”及“二级分裂”的图谱，如图7.3-3（C）所示。如果乙醇非常纯，则—OH峰也将变为复峰，如图7.3-3（ｄ）所示。

3.“磁等价”氢核的概念

分子中若有一组氢核的化学位移相同，而对组外的任何一个氢核只有一种耦合常数，则这组氢核就被称为“磁等价”或简称“等价”。等价氢核之间虽然也有耦合（甚至耦合常数可能很大），但对共振谱不会发生任何影响。

例如在图7.3-2和图7.3-3，甲基—CH3的三个氢核的化学位移相同，但对外都只有一种耦合常数，所以甲基氢峰仅被“近邻”次甲基—CH2—的氢所分裂，而甲基本身三个氢并不相互分裂。

（a）低分辨率；（b）高分辨率，含痕量的酸；（C）高纯度乙醇，高分辨率；

(c)中插图是拉宽记录的—CH2—基团的共振谱，同时表明了耦合常数的计算分析举例。

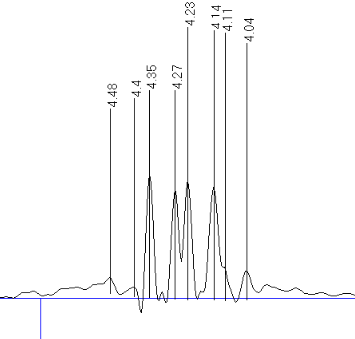
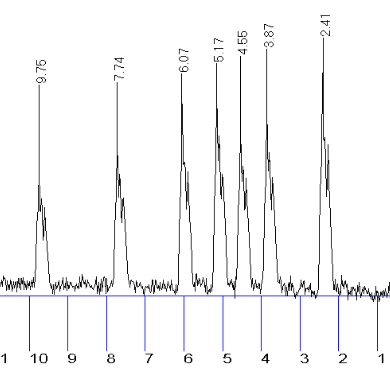
**二、实验内容**

1.画出高质量的标准样品管所含７种标准化合物的核磁共振谱，以四甲基硅共振峰为零点，算出其他六种化合物的化学位移δ值。

2.改变仪器的分辨率，观察并记录乙醇在高、低分辨率下的核磁共振谱及其积分图。并由高分辨率共振图谱上求出耦合常数JCH2，CH3、JCH3，CH2、JOH，CH2、JCH2，OH。

**三、实验数据处理与分析**

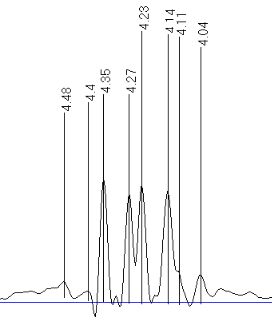
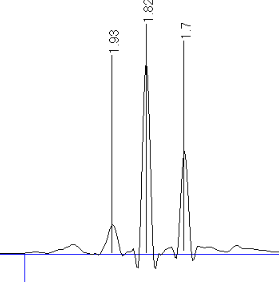
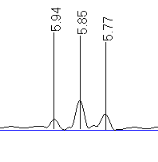
1. 标准溶液共振谱



由上图数值，可知右一峰为四甲基硅的单峰，其余各峰数值减去它的值2.41可得化学位移。

2．纯乙醇

OH CH2 CH3

从上面的数据可以得出OH与CH2之间的相对化学位移是约1.6ppm（96HZ）,CH2与CH3之间相对化学位移为约2.4ppm(144HZ)。这体现了核外电子的抗磁性对有效磁场的影响。此外，由谱线的分裂的数值差可以求出耦合常数的大小。从上图可分别求出（用ppm表示的耦合常数）：

JOH-CH2=(0.08+0.09)/2=0.09ppm,

JCH2-OH=(0.08+0.08+0.09+0.07)/4=0.08ppm，

JCH2-CH3=(0.11+0.125+0.13)/3=0.12ppm,

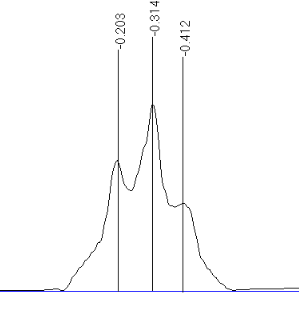
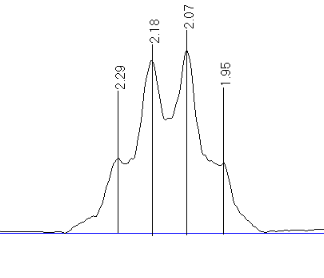
JCH3-CH2=(0.11+0.12)/2=0.12ppm。

可以看出，相同基团之间的耦合强度是大体相等的，这符合理论模型。

3．加入痕量硝酸的乙醇

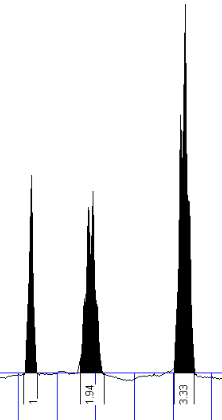
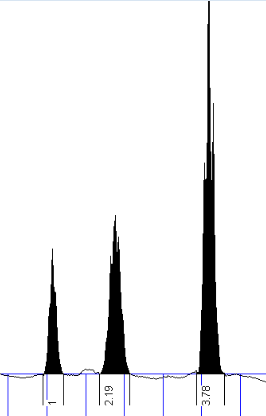
OH CH2 CH3

![C:\Users\Lenovo\AppData\Roaming\Tencent\Users\835748923\QQ\WinTemp\RichOle\6J}[T8U7578ERZ]XTL](QM1.png](data:image/png;base64,)



从上面的数据可以得出OH与CH2之间的相对化学位移是约1.5ppm（80HZ）,CH2与CH3之间相对化学位移为约2.4ppm(144HZ)。由于酸根离子增强了自旋-晶格相互作用，-OH基团变成了单缝，和CH2的分裂被抑制了。

4．峰面积



左、右分别为纯乙醇和加酸之后乙醇的OH\CH2\CH3峰的相对面积（数值），比例约为1:2:3,反映了基团在氢原子的相对个数。

**四、思考题**

1.何谓化学位移和耦合常数?怎样从所画出的核磁共振谱上求出这两个参数?

2.调整核磁共振谱时主要调节其振幅和相位。如何判断相位调整得正确与否?

3.为什么在高分辨率下含痕量酸的乙醇的-OH峰是单峰和-CH2-峰是四重峰？为什么在很纯的乙醇时，-OH峰变成三重峰，而-CH2-峰则分裂成八个峰？

**答：1.**化学位移是原子核在分子中由于化学环境不同，在不同的共振磁场下显示吸收峰。原子核之间的相互作用称为自旋耦合，耦合常数用来表示这种作用的强弱，即能量差。用标准共振峰和测量值之差即可求出化学位移。用自选耦合造成的峰的分裂乘以拉摩尔进动频率再乘以普朗克常数即得耦合常数。

**2.** 先粗调相位使共振峰强度最大，再细调使得峰位置清晰，且能看出分裂的小峰的位置。

**3**.痕量硝酸中硝酸根包围在羟基氢原子周围，阻止了它与乙基的耦合，所以羟基是一个独立的单峰。在纯乙醇时都符合N+1定律：-OH峰与之相邻的-CH2-基团由两个H原子，因此有2+1等于三个峰。同理，-CH2-与另两个基团都相邻，因此共有（2\*4）=8种不同的局部磁场作用，产生8个峰。