

# NMR原理和基礎



Solution & Marketing Division  
Application Support Team  
Yueqi YE




---

---

---

---

---

---

---

---

## NMR - Nuclear Magnetic Resonance 核 磁 共 振

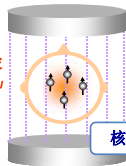
1 Tesla = 10<sup>4</sup> Gauss



非破壞性測定

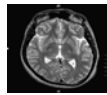


電磁波



NMR訊號

核磁共振



MRI (Magnetic Resonance Imaging)

參考URL: <http://www.toshiba-medical.co.jp/tmd/products/mri/intoro/index.html>




---

---

---

---

---

---

---

---

## NMR的歷史

- 1940 1945/46 第一次觀測到NMR訊号 (Purcell, Bloch)
- 1950 1950/51 發現化學位移 ··· 乙醇的氣譜含有3個訊号  
耦合現象的發現
- 1960 銷售NMR裝置 (CW) (30 MHz)
- 1965 開發出FT-NMR (Ernst, Anderson)
- 1970 FT-NMR裝置 (100 MHz) <sup>13</sup>C-NMR
- 1972 開發出NMR成像 (Lauterbur)
- 1971 提出2D NMR (Jeener) 1975 2D NMR實用化 (Ernst)
- 1980 超導磁鐵的應用 (400 MHz~) 2D NMR
- 1985 應用於蛋白質的立體結構解析 (Wüthrich) PFG NMR
- 1990
- 2000 高磁場 930 MHz NMR

CW: Continuous Wave

PFG: Pulsed Field Gradient




---

---

---

---

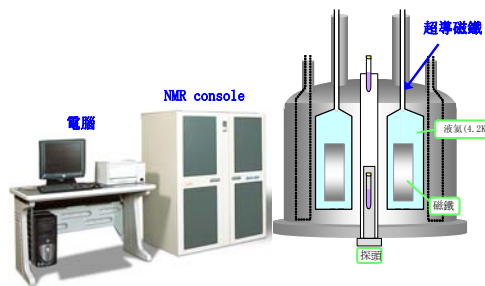
---

---

---

---

## NMR裝置



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

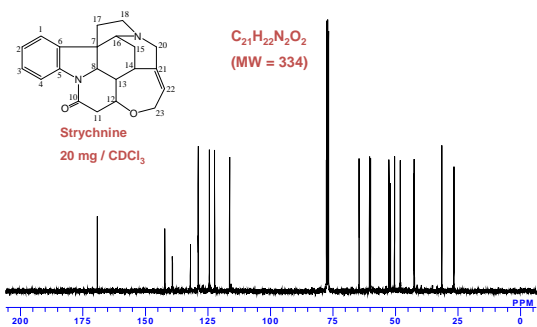
---

---

---

---

## NMR圖譜



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---


---

---


## 核自旋量子數與NMR可觀測核

NMR是一種對含有核自旋的原子核進行分光測定的方法

含有奇數個質子或者中子的原子核  
原子核的核自旋量子數不為0

  
氫核<sup>1</sup>H (含1個質子)  
核自旋量子數=1/2

<sup>13</sup>C、<sup>31</sup>P、<sup>19</sup>F等 NMR能觀測

  
氦核<sup>4</sup>He (含2個質子, 2個中子)  
核自旋量子數=0

<sup>12</sup>C、<sup>16</sup>O、<sup>28</sup>Si等 NMR不能觀測

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

## NMR可觀測核種

多核NMR

核自旋

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

---

---

---

---

---

---

---

---

---

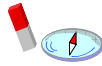
---

---

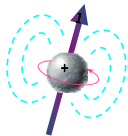
---

## 磁場中的核自旋的運動 (1)

- 核自旋量子數不為0的原子核就好比是一塊小磁鐵



- 核自旋量子數
- 核磁矩
- 自轉



核自旋量子數 = 1/2

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  等   NMR可觀測

核自旋量子數 = 0

$^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$  等   NMR不可觀測

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

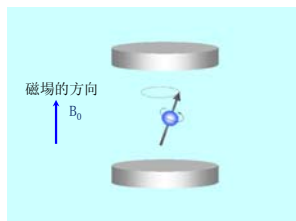
---

---

## 磁場中的核自旋的運動 (2)

- 在磁場中進行螺旋運動

由於核自旋產生的核磁矩，使原子核如同一個小磁石一樣。  
在靜磁場中進行拉莫爾進動 (Larmor precession)



旋進運動

---

---

---

---

---

---

---

---

---

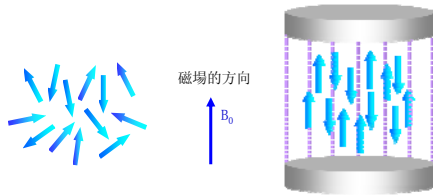
---

---

---

### 磁場中的核自旋的運動 (3)

- 在磁場中核自旋矢量與磁場方向相同或相反




---

---

---

---

---

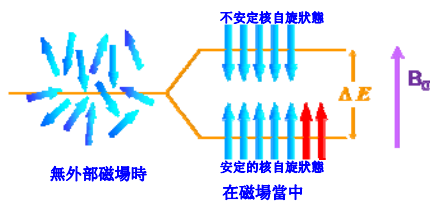
---

---

---

### 磁場中的核自旋的運動 (4)

- 能階的角度考慮



原子核的核磁矩非常小，即便放在世界上最大的NMR裝置中（地球磁場的45萬倍）核自旋狀態的偏向也大約只有10000個中的1個。

能級的分裂叫塞曼分裂或者塞曼效應，核自旋狀態的分佈叫波茲曼分佈。

---

---

---

---

---

---

---

---

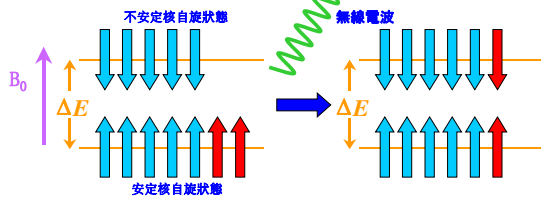
### 核磁共振原理

能量為  $\Delta E$  的無線電波進行照射使其達到共振調諧。

頻率為  $\nu$  的無線電波被吸收，同時產生能級躍遷。

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \text{ [Hz]}$$

$h$ : 普朗克常數




---

---

---

---

---

---

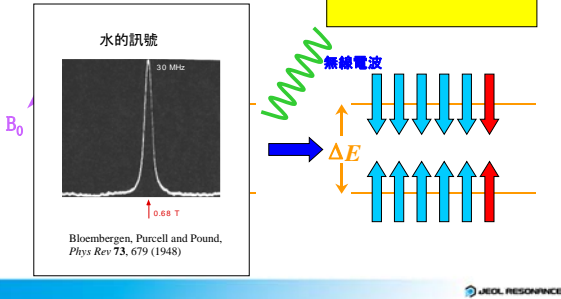
---

---

### 核磁共振原理

CW-NMR進行不同頻率的連續掃描

核磁共振儀




---

---

---

---

---

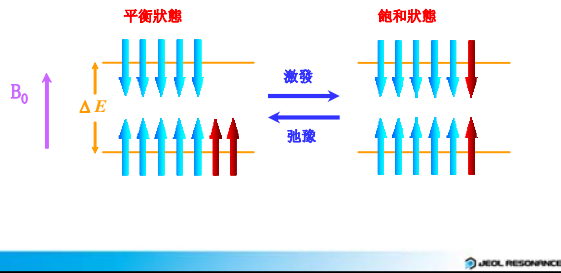
---

---

---

### 核磁共振原理

- 激發與弛豫
- 用無線電波照射，從平衡狀態激發到飽和狀態。再通過一定時間的弛豫使其從新回到平衡狀態。




---

---

---

---

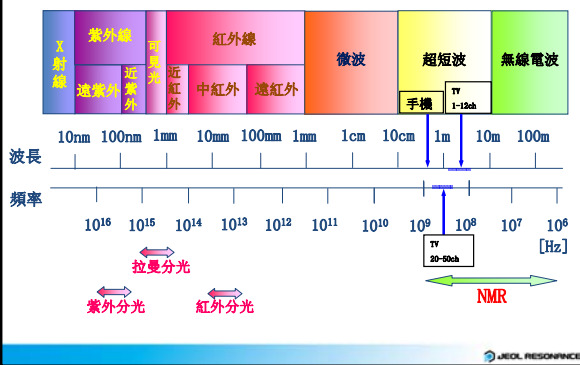
---

---

---

---

### 核磁共振用波長




---

---

---

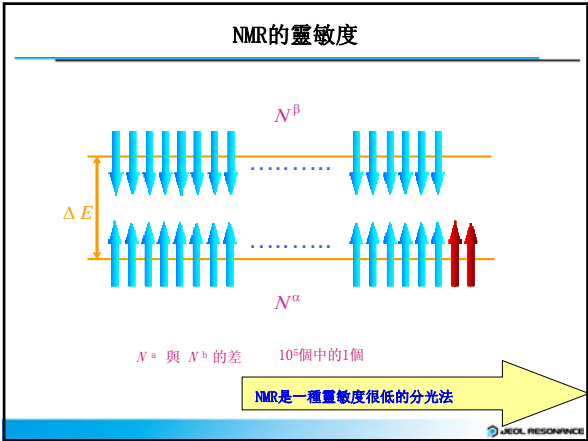
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

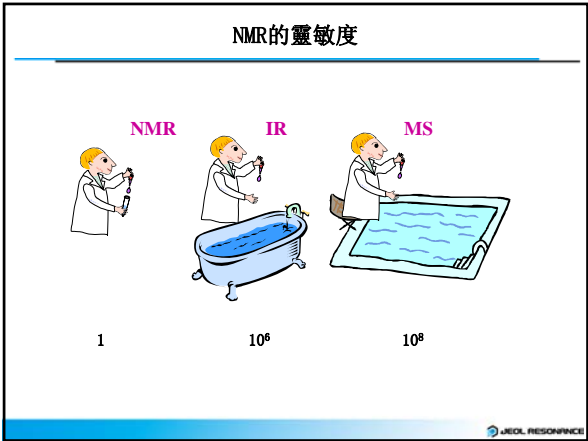
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

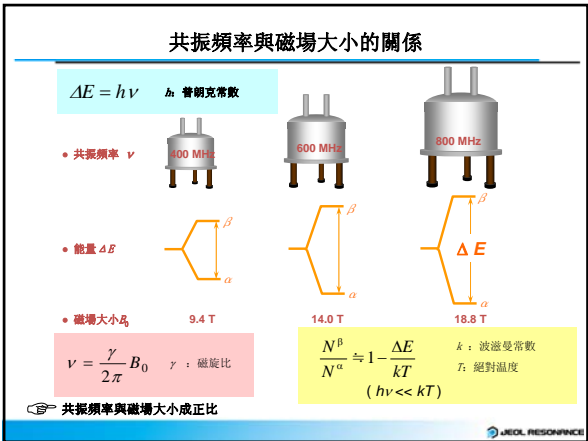
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

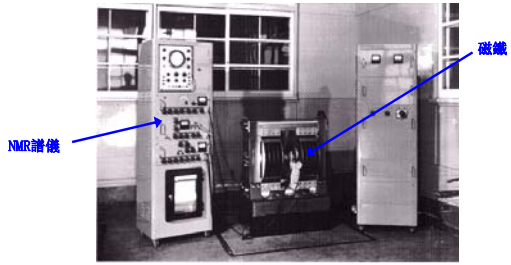
---

---

---

---

CW-NMR装置 (JEOL一號機)



產於1956年 JNM-1

---

---

---

---

---

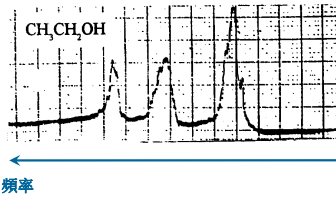
---

---

---

CW-NMR 氫譜

1956年 30 MHz のNMR装置 (CW)



CW: Continuous Wave

---

---

---

---

---

---

---

---

FT-NMR 脈衝序列與傅立葉轉換

- 脈衝序列與傅立葉轉換



$$10 \mu\text{s 脈衝} \rightarrow 1 / t = 100 \text{ kHz}$$

$$\Delta = 200 \text{ kHz}$$

---

---

---

---

---

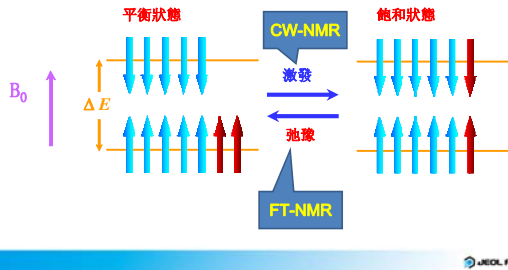
---

---

---

## 核磁共振原理

- 激發與弛豫
- 用無線電波照射，從平衡狀態激發到飽和狀態，再通過一定時間的弛豫使其從新回到平衡狀態。




---

---

---

---

---

---

---

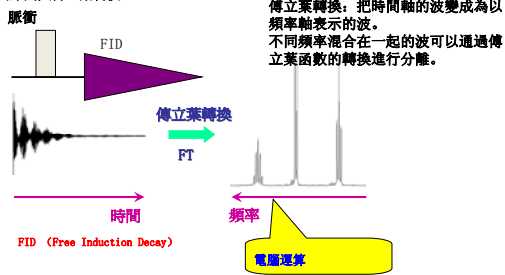
---

---

---

## FT-NMR 脈衝序列與傅立葉轉換

- 脈衝序列與傅立葉轉換




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## NMR的準備



液態核磁用樣品管 (外徑 5 mm)

容量 約 0.5 ml  
樣品用氘代溶劑溶解

### 氘代溶劑

- D<sub>2</sub>O
- Aceton-d<sub>6</sub>
- DMSO-d<sub>6</sub>
- CDCl<sub>3</sub>
- CD<sub>3</sub>OD
- .....

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



### 1D-NMR圖譜解說

- 化學位移
- 積分值
- 自旋耦合 (J-耦合)

---

---

---

---

---

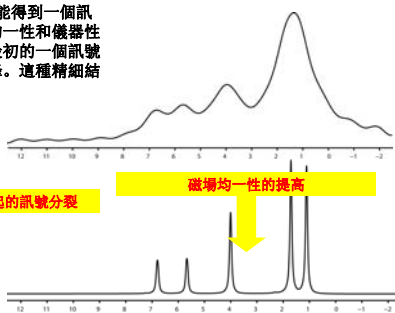
---

---

---

### 化學位移

最初階段的NMR只能得到一個訊號峰，隨著磁場均一性和儀器性能的不斷提高，最初的一個訊號峰分裂成了多個峰。這種精細結構就是化學位移。



由化學位移引起的訊號分裂

磁場均一性的提高

---

---

---

---

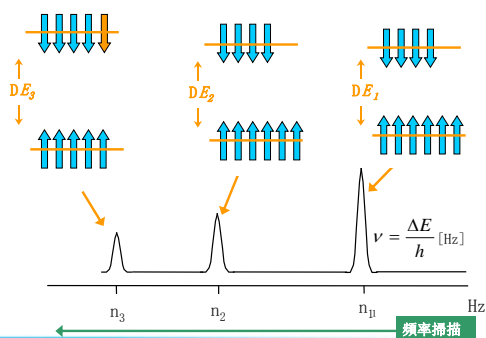
---

---

---

---

### 化學位移



頻率掃描

---

---

---

---

---

---

---

---

## 化學位移

### - 化學位移的存在

- 同一個分子中原子核分裂的能量不同。
- 在同一磁場下，原子核受到的磁場會不同。

■在同一磁場下，為什麼原子核受到的磁場會不同。



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

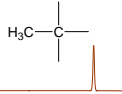
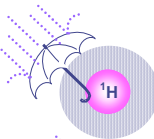
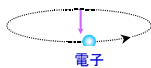
---

---

## 化學位移

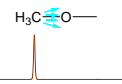
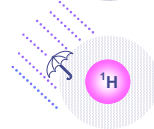
外部磁場

磁屏蔽



### 化學位移的原因

- 分子結構的不同造成原子核周圍電子密度的不同。
- 電子可以屏蔽外部磁場，電子密度越大屏蔽就越大，也就是原子核感受到的磁場就越小，分裂的能量就越小，頻率就越低。



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

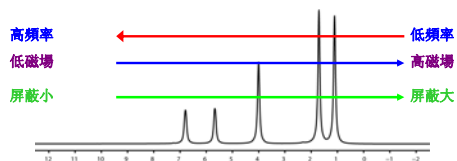
---

---

## 化學位移

### 化學位移的特徵

- 數百MHz ( $10^8$ ) 中數百Hz ( $10^2$ ) 的精細分裂
- 反應原子核周圍的電子環境的重要現象。
- 與外部磁場成正比。



JEOL RESONANCE

---

---

---

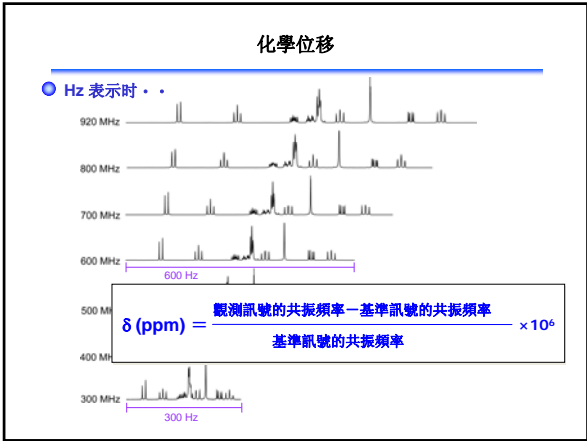
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

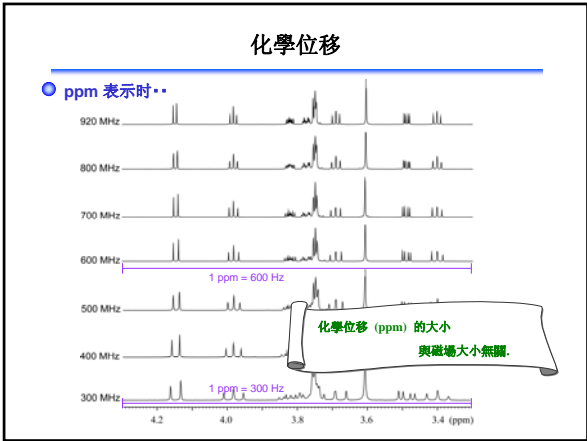
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 練習題

用100MHz的NMR裝置測定硝基甲烷 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) 的氫譜，在離標準物 (TMS) 的左側 433 Hz 處 (低場) 觀測到訊號。

● 硝基甲烷 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) 的化學位移 是 ? ppm

● 相同的樣品在 400 MHz 的裝置測定時，訊號會出現在離TMS ? Hz 的地方

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

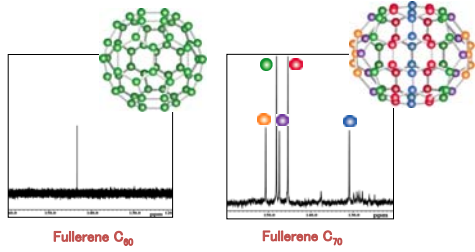
---

---

---

## 化學位移

原子核周圍的電子環境相同時，它們的化學位移也相等



Fullerene C<sub>60</sub>

Fullerene C<sub>70</sub>

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

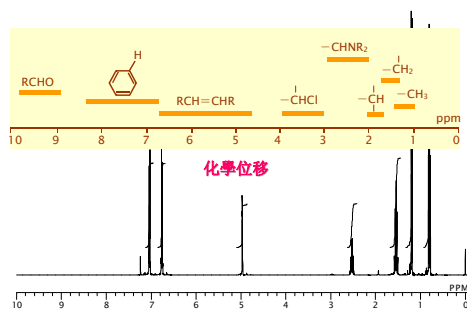
---

---

---

---

## 化學位移



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

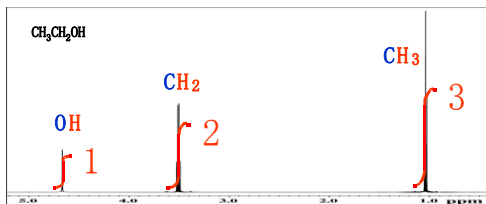
---

---

---

## 訊號峰的面積強度 (積分)

積分強度與原子核數成正比。



NMR訊號的定量：紅線的高度表示訊號的面積。

積分比3:2:1是乙醇中的甲基、乙基和氫氧基中氫原子數的比例。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

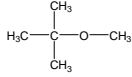
---

---



### 練習題

預測下圖中的氫譜



氫譜中會出現幾個峰?

畫出積分曲線

---

---

---

---

---

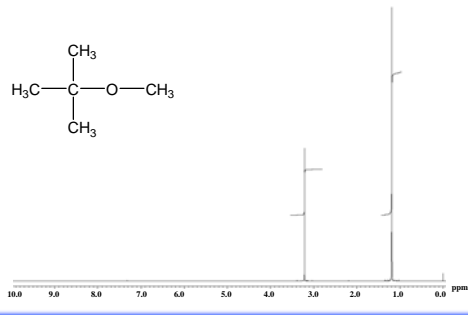
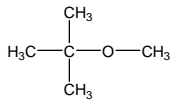
---

---

---



### 練習題




---

---

---

---

---

---

---

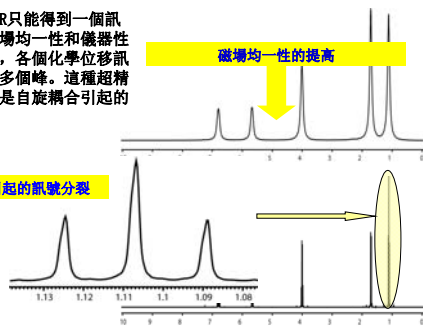
---

### 自旋耦合 J 耦合

最初階段的NMR只能得到一個訊號峰，隨着磁場均一性和儀器性能的不斷提高，各個化學位移訊號峰分裂成了多個峰。這種超精細結構的分裂是自旋耦合引起的分裂。

磁場均一性的提高

自旋耦合引起的訊號分裂




---

---

---

---

---

---

---

---

### 自旋耦合

**自旋耦合的原理**

- (1) A的氫核的自旋與氫核外的電子自旋產生相互作用。
- (2) A, B的<sup>1</sup>H的電子由于H-C和C-C鍵的存在而相互影響。
- (3) 由于A, B的電子自旋有相互關係, 所以兩者的核自旋也有相互作用。
- (4) B的核自旋含有兩種狀態, 所以A核也會受影響而分裂成兩個峰

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 自旋耦合

- 自旋耦合?
  - 自旋耦合是指由于相鄰原子核的相互作用而使訊號分裂的一種現象, 通過這種現象可以確定原子核之間的結合關係。
- 如何觀察自旋耦合
  - 以相鄰碳原子相連的氫核為例。訊號會分裂為相鄰氫原子數 +1的峰。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 自旋耦合

自旋耦合的特徵 (H為例)

- 與外部磁場無關
- 單位是Hz
- 別名「J耦合」, 表示為 $J=XX\text{Hz}$ 。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

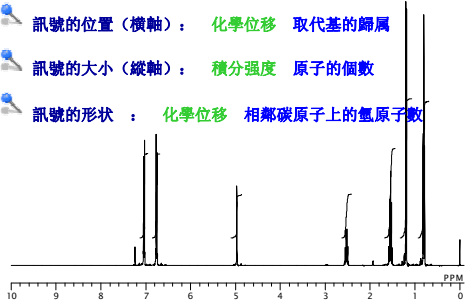
---

---

---

### 總結 (<sup>1</sup>H-NMR)

- 訊號的位置 (橫軸) : 化學位移 取代基的歸屬
- 訊號的大小 (縱軸) : 積分強度 原子的個數
- 訊號的形狀 : 化學位移 相鄰碳原子上的氫原子數



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### <sup>13</sup>C-NMR (1)

- 碳原子核的特徵

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
共振頻率 (MHz)	400.00	100.58
自旋量子數 <i>I</i>	1/2	1/2
$\gamma$ 值 ( $10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ )	26.752	6.728
豐度	99.98	1.108
相對靈敏度	1.0	$1.7 \times 10^{-4}$

碳核的靈敏度只有氫核的1/5800。

FT-NMR出現後，碳譜的測定開始實用化。

靈敏度?

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### <sup>13</sup>C-NMR (2)

- 豐度與<sup>13</sup>C-NMR
  - NMR活性同位素在所有天然同位素中所占的比例。
  - 氫核，NMR活性的同位素<sup>1</sup>H幾乎占100%。(其它同位素<sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H)
  - 碳核，占99%的<sup>12</sup>C為NMR不活性同位素。剩下1%為NMR活性同位素<sup>13</sup>C。

這就意味著

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### $^{13}\text{C}$ -NMR (3)

• 通常1個分子中只含有1個 $^{13}\text{C}$ 。  
 •  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 的自旋耦合可以忽略不計。

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 的自旋耦合?**

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### $^{13}\text{C}$ -NMR (4)

$J_{\text{CH}}=140\sim 160\text{Hz}$

通過去耦合 $^{13}\text{C}$ 的訊號變為一個峰

$^1\text{H}$ -decoupling

•  $^1\text{H}$ 連續的RF照射使其達到飽和，從而對 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 的自旋耦合進行去耦合。  
 • 通過去耦合 $^{13}\text{C}$ 訊號峰的分離只與化學位移有關。

**$^{13}\text{C}$ 圖譜與化學位移**

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### $^{13}\text{C}$ -NMR (5)

$^{13}\text{C}$ -NMR 簡易化學位移的對照

•  $-\text{C}=\text{C}-$   
 •  $-\text{C}=\text{O}-$   
 •  $-\text{O}-\text{CH}_3$   
 •  $-\text{N}-\text{CH}_2-$   
 •  $-\text{CH}_2-$   
 •  $-\text{CH}_3$

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---



### $^{13}\text{C}$ -NMR (6)

- $^{13}\text{C}$ -NMR的特徵
  - 一個峰對應一個碳 (簡單)
  - 化學位移的範圍為0-250ppm (比 $^1\text{H}$ 的範圍要大很多)
  - 通過化學位移大致可以判斷官能基的種類

---

---

---

---

---

---

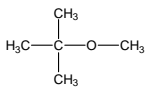
---

---



### 練習題

預測下圖中的碳譜



會出幾個訊號峰?

☞ 通常情況下 $^{13}\text{C}$ 譜沒有定量性

---

---

---

---

---

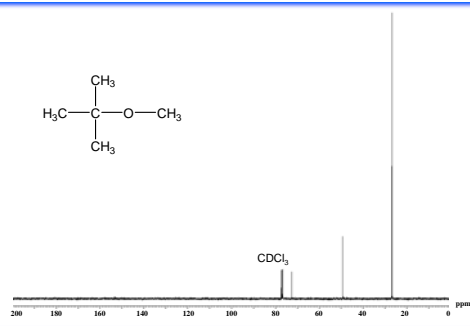
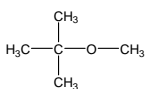
---

---

---



### 練習題



---

---

---

---

---

---

---

---

### 總結

- 化學位移
- 積分值
- 自旋耦合 (J-耦合)
- $^1\text{H}$ -NMR和 $^{13}\text{C}$ -NMR的特徵

---

---

---

---

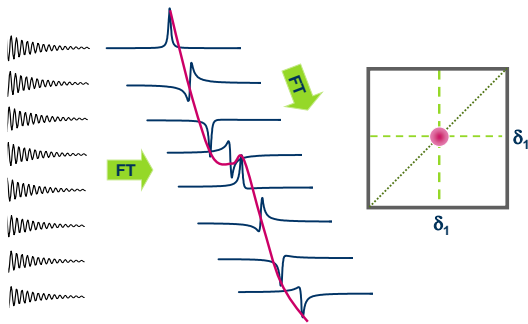
---

---

---

---

### 2D FT (1 spin)



---

---

---

---

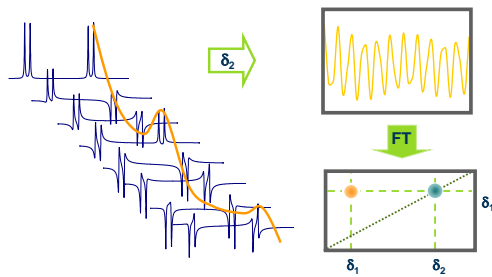
---

---

---

---

### 2D FT (2 spins)



---

---

---

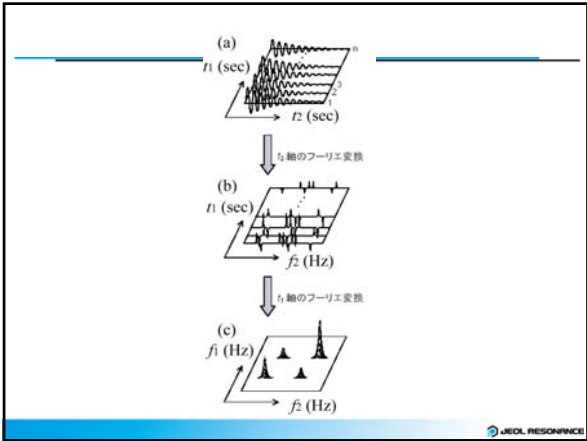
---

---

---

---

---




---

---

---

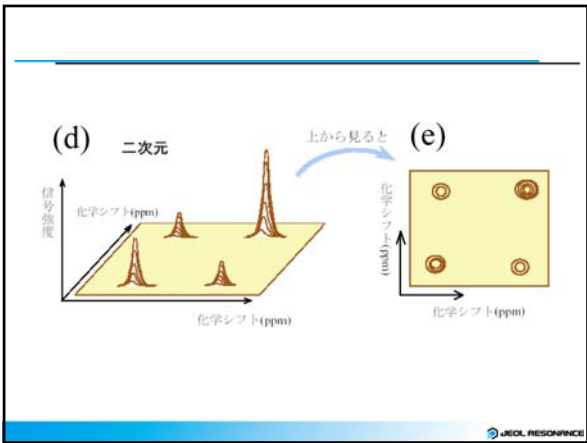
---

---

---

---

---




---

---

---

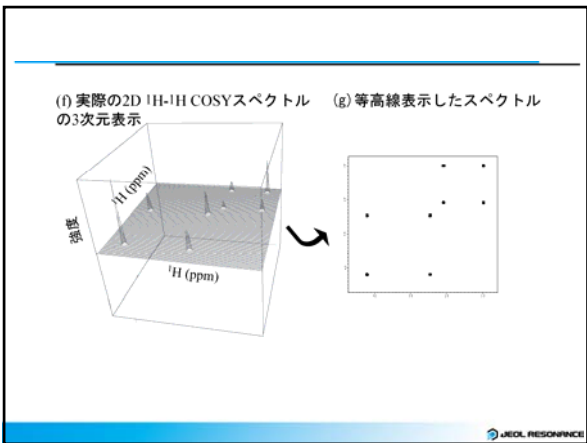
---

---

---

---

---




---

---

---

---

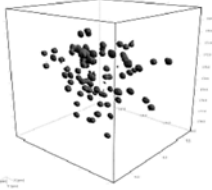
---

---

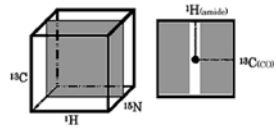
---

---

(h) 実際の3次元スペクトル



(i) 解析にはスライスした2次元スペクトルを用いる



---

---

---

---

---

---

---

---