

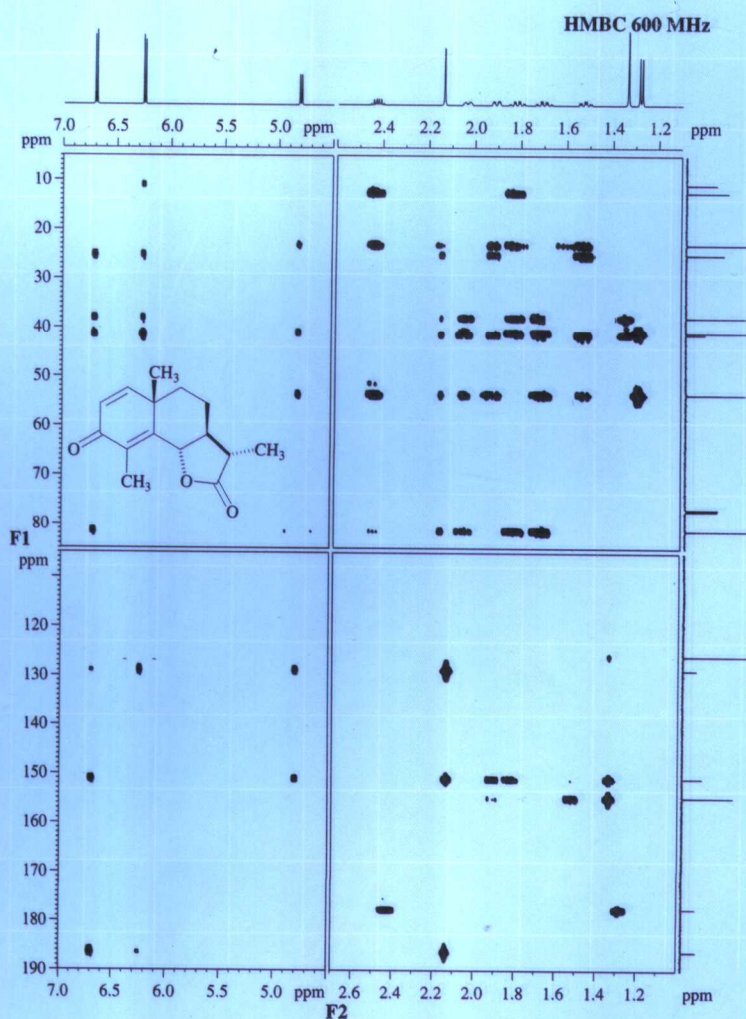
当·代·有·机·化·学·译·丛

# 有机化合物的波谱解析

## SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS

原著 Robert M. Silverstein [美]  
Francis X. Webster [美] David J. Kiemle [美]

秦川校  
药明康德新药开发有限公司分析部译



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

本书为 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化合物的波谱解析/(美)西尔弗斯坦(Silverstein, R.)  
等著;药明康德新药开发有限公司分析部译.——上海:华东理工  
大学出版社,2007.1

(当代有机化学译丛)

ISBN 978-7-5628-2003-1

I. 有... II. ①西... ②药... III. 有机化合物-波  
谱分析 IV. 0621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 129682 号

著作权合同登记号:“图字:09-2006-052 号”

Translation from the English language edition:  
Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7<sup>th</sup> Edition  
By R. M. Silverstein, F. X. Webster and D. Kiemle  
Authorized translation from the English language  
edition published by John Wiley & Sons, Inc.  
All Rights Reserved. This translation published under license.

当代有机化学译丛

### 有机化合物的波谱解析

### Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th

原 著 Robert M. Silverstein [美] Francis X. Webster [美] David J. Kiemle [美]

责任编辑 荣国斌

封面设计 王晓迪

责任校对 张波

出版发行 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 常熟华顺印刷有限公司

开 本 890mm×1240mm 1/16

印 张 42

字 数 1390 千字

版 次 2007 年 1 月第 1 版

印 次 2007 年 1 月第 1 次

印 数 1—4050 册

书 号 ISBN 978-7-5628-2003-1/O·175

定 价 98.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换)

---

# 内 容 提 要

本书译自 2005 年出版的由在有机化合物波谱解析的教学科研领域富有盛誉的 Silverstein R. M. 所著的第七版《Spectrometric Identification of Organic Compounds》。全书包括 MS、IR 和 NMR 的基本原理及大量有用的各种波谱数据和从简单分子到复杂天然产物,如萜类、糖、肽的实例结构解析全过程,反映了现时科研工作者是如何利用波谱方法解析有机化合物结构的。书中对 NMR 作了最为深刻的阐述,除 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR 外,还涉及目前已被广泛应用的 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$ 和 $^{29}\text{Si}$  NMR。特别对 NMR

的二维谱,包括 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY 及各种不同类型的 HECTOR、HMQC、HMBC、DQF-COSY、1-D TOCSY、2-D TOCSY、HMQC-TOCSY、ROESY 等分析方法的解析过程和各种方法的特色长处均有较为详尽的说明解释。各章节还有难易程度不等的各类习题,书后有参考答案。本书对学习和应用波谱方法解析有机化合物结构的科研人员和大专院校师生是极有参考价值的案头用书和教学用书。

# 中文版序

20世纪60年代以来,利用四大波谱(紫外,红外,质谱,核磁共振)技术鉴定有机化合物的结构已经得到普遍推广应用。结合各种分离方法的进步,几乎所有合成的有机化合物和天然产物的结构都可以通过各种谱学技术来得到鉴定。但这决不意味着用谱学技术来鉴定有机化合物的结构是一个简单的过程。在此过程中需要了解各种谱学技术的基本原理和应用范围,选择合适的谱学技术并将各个光谱数据综合起来进行分析,再结合样品的来源和化学背景作出合理的解释。有机化合物的波谱解析是一个需要不断学习、积累经验和参考资料的过程。为此,选择一本公认的优秀著作来学习和使用显然是非常重要的。由 Silverstein R M 和 Bassler G C 于 1963 年编写的《有机化合物的波谱鉴定》(Spectrometric Identification of Organic Compounds)一书就因其精辟兼顾简明的原理论述和详尽而又实用的分析指导特点而受到广泛好评。书中配有大量的谱图和结构解析过程,特别适于有机化学工作者学习和参考使用。该书曾被译成多种语种在美欧日各国出版发行,初版面世以来更不断随着谱学技术的发展连续进行修订改版,可谓是与时俱进。Silverstein R M 也因此成为波谱解析用书的权威作者而享誉有机化学界。该书在出版第六版时,作者考虑到 UV 技术因应用面相对较窄,有其专用性而予以割爱舍弃不再介绍。本中文版是根据 2005 年出版发行的第七版翻译而成的,全书共分八章,内容包括 MS、IR 和 NMR(含  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ )三大谱学技术的基本原理说明及大量有用的各种波谱数据和从简单分子到复杂天然产物,如萜类、糖、肽的实例结构解析全过程。书中对当代各种 NMR 技术,尤其是各种不同类型的二维谱分析方法的特色长处

和解析过程作了颇为详尽的说明解释,很好地反映出了现时利用波谱解析有机化合物结构的实际状况。全书还附有涉及 250 多个从简单化合物到复杂天然产物结构的难易程度不等的各类谱学测定练习。

本中文版由药明康德新药开发有限公司分析部副总裁赵宁博士和中心分析室主任顾凯带领其分析部科研人员翻译而成,华东理工大学化学系秦川副教授审校。药明康德新药开发有限公司是以现代药物化学为核心的药物研发服务企业,拥有强大的分析研发团队和精良的分析仪器设备。近年来,该公司凭借众多优秀的年青科研人员和先进的科研设备,其研发实力已在国际药物研发服务领域得到公认,也保证了本书的内在质量。本中文版书后附有颇为详尽的练习题答案,这是一个非常有特色的亮点,读者可以更好地通过自学或在教师指导下掌握正确的谱学分析方法,读后必有很大收获。只有多看谱,多读谱,才能逐步提高解谱能力,懂谱识谱。

本书的译校工作严格忠实于原著,仅改正了原作中少许文字和图式数据表达上的差错。原作中的某些非法定计量单位、物质的量比和 ppm 等用法未作换算或删除,以适应化学同仁的习惯用法。

本书可以作为化学及相关专业的高年级学生和研究生学习教材,也是大专院校教师以及从事有机化合物的结构鉴定和谱学研究的科研人员案头必备的参考工具用书。

荣国斌(ronggb@ecust.edu.cn)

2006年11月于华东理工大学

# 中文版前言

药明康德新药开发有限公司是中国首家以组合化学和现代药物化学技术为核心的高新技术企业,从2001年成立至今,已经发展成为国内规模最大、全球发展最快的新药研发服务企业。公司相继荣获德勤“亚太地区高科技高成长500强”和亚洲地区“Red Herring 100强”等称号,成为国际知名的新药研发服务公司。

人才素来是药明康德公司最宝贵的财富。为了让公司保持强劲的国际竞争力,药明康德实施人才全球化战略。在不断从海外吸收高层次国际化人才的同时,也在全国范围内全力吸纳最优秀的科技精英,提供广阔的专业舞台和世界一流的科研环境。在推动人才团队为世界药物研发领域做出杰出贡献的同时,公司也培育扶持他们逐步成为顶尖的药物研发专家。在企业高速发展中,我们清楚地感觉到一份企业的社会责任感。公司意识到:企业不应该一味地向社会索取人才,更应该适时回报社会,为人才的培养和成长贡献力量。为企业本身和所处的社会营造一个“和谐-健康-稳定-可持续发展”的人才生态系统。这样才有利于避免短期行为,谋求长效发展,形成百年基业。

我于1990-1995年在哥伦比亚大学师从著名的天然产物化学家中西香尔(Koji Nakanishi)教授期间,就曾经深入地学习和使用过《Spectrometric Identification of Organic Compounds》这本书的第四

版和第五版。以后在美国惠氏公司和施贵宝公司的研发部门工作期间,此书也是我们手头必备的参考书之一。此书的原理介绍简明扼要,对具体的波谱解析和结构鉴定过程详细、系统而且实用。此书最新版引进翻译后对国内的化学和相关专业的科研人员及大专院校师生的识谱解谱能力的提高必定会大有帮助。

此书是药明康德公司分析部员工团队工作的产物,其中生物分析部邢金松博士负责第一章质谱部分的翻译和校对,中心分析部张欣博士和药物分析部龚佑祥博士负责第三、四、五章核磁共振部分的翻译和校对,中心分析部顾凯和我负责第二、六、七、八章的翻译和校对工作。分析测试实验室尹国寅博士和生物分析部段明郁博士负责习题解答部分的翻译和校对工作。龚伟、黄健辉、马艳青、韩强、陆瑞雪、刘振和张丽茹也在其中做了大量的工作,在此一并表示感谢。

本书翻译过程中得到了公司合成部马汝建博士的大力协助。他一直在协调此书的翻译和出版工作,并提供了很多鼓励和建议,在此表示特别的感谢。

赵宁(博士,药明康德新药开发有限公司分析部副总裁;zhao\_ning@pharmatechs.com)

2006年11月于上海

# 前 言

这本问题解答式的教科书的第一版是在 1963 年出版的,主旨是指导有机化学家们应用质谱(MS),红外(IR),核磁共振(NMR)和紫外(UV)等波谱提供的综合信息来鉴别有机化合物。波谱从本质上讲就是一个分子受到一种能量干扰时的反应。紫外光谱别有他用,现在已经很少用于有机化合物的鉴定。由于它的局限性,我们在第六版中去掉了紫外光谱并且作了解释。

核磁共振谱由于其惊人的发展,我们会用四个章节来加以论述。目前对一些复杂化合物的鉴定,很大程度上依赖于二维核磁共振谱。我们在第五到第八章会看到很多二维核磁共振谱。

要达到理论和实践两方面的完美平衡是很难的。在本书中我们尽量避免电子学和量子力学等神秘领域,但是完全绕过去一点也不涉及也是不可能的。因此,我们会采用很详细的图示,而不是数学公式来绕过那些异常难懂的地方。我们的目的是解析结构,所以随处可见大量的图示和非常好的谱图。

掌握这样简化后的技术就能解决很多鉴别的难题。在实际过程中你还可以得到一些其他方面的信息,比如样品来源、分离详情、合成步骤、或者其他类似化合物的信息。对于复杂分子的鉴定,往往因为部分结构是已知的,这样可以使问题简化;这时候过程比鉴定本身更有说服力。实际过程中的困难往往在对微量化合物的处理方面:样品富集、吸附洗脱、去除溶剂、避免交叉污染和不稳定化合物的分解。水、空气、油脂、溶剂杂质、增塑剂等等有些时候也让人挠头。出于教学方面的考虑,本书里我们只针对“纯”的有机化合物。不过“纯”和“不纯”都是相对的,当然是越纯越好。在许多情况下,可以对不到一毫克或者更少,比如几个微克的样品进行鉴定。最常见的样品是毫克级的。不是所有的分子都能够被轻而易举地解析的。有时候必须做一些化学修饰,从谱图上得到的信息可以让你更明智地选择化学处理的方法。

为了达到我们的上述目的,这本书中的资料都是精挑细选的。书中有大量的图表,这些图表很容易查。在章节的结尾有很多套学生练习。第七章详细讨论了六个化合物的相关谱图。第八章是学生练习,是按照从易到难的顺序编排的。

作者非常乐意利用这个再版的机会引入新鲜的事物,摒弃过时的东西来完善本书。下面总结了每章中比较大的变动。

## 质谱(第一章)

本章的重点在于对离子轰击电离谱图中碎裂的论述,这一直是该章节的中心议题。我们改写和扩充了对仪器的介绍,着重在电离化方法和离子辨别方面;修改了本章的所有谱图,加进了新化合物的谱图;也重新更正了碎裂模式(结构);改写了离子轰击电离讨论的一部分。本章末尾的学生练习加了很多新的内容。

分子量表(精确到小数点后四位)对利用分子离子峰来确定分子结构及其片断非常有用。在第七章第一段的章节介绍中,有这样一个陈述:“从分子量开始!”

## 红外光谱(第二章)

有机化学家了解一些红外光谱的理论和仪器还是很有必要的。我们相信特征基团吸收的论述非常有用,还有基团吸收表、特征光谱、参考文献和学生练习。本章节除了学生练习外基本没变,但重做了绝大部分谱图。

## 质子核磁共振谱(第三章)

这一章我们先讲述了核磁共振的基本原理,然

后论述了质子核磁共振谱及对质子核磁共振谱的解析。核磁共振从一开始就与质子息息相关,质子谱仍然占核磁共振谱的绝大多数。

抛开本章有 17 个小节不说,我们扩充和完全改写了整个章节。本章重点是傅立叶变换核磁共振,尤其是理论部分。我们更新了大部分谱图,还加进去很多 600 MHz 的新谱图。学生练习题的数量也增加了不少。本章很详细地讨论了一级多重峰的概念,学生应该注意到本章节加入了许多对质子多重峰的论述。

另外, $^1\text{H}$  谱和  $^{13}\text{C}$  谱分别在第三章和第四章分开论述。从以前的版本效果来看,这种思路是不错的。

### 碳-13 核磁共振谱(第四章)

这章也被完全修改过了。所有的谱图都是新的,分别在 75.5 MHz(相当于 300 MHz 质子谱)或 150.9 MHz(600 MHz 质子谱)上得到的。扩充了  $^{13}\text{C}$  的化学位移表格。

我们在 DEPT 谱上花了不少篇幅。实际上,学生练习中原来老的去偶  $^{13}\text{C}$  谱的地方都是 DEPT 谱。DEPT 谱提供了碳原子的分布信息,还有每个碳原子上的氢原子数目。

### 核磁共振相关谱-二维核磁共振(第五章)

第五章论述二维相关谱。为了反映出二维核磁共振谱日益增加的重要性,我们重新组织、扩充和更新了本章的内容。我们把一个化合物的所有谱图放在一起并分别解析,如小蠹烯醇,石竹烯氧化物,乳糖和四肽。给出了大多数试验的脉冲程序。扩充了许多新的二维试验,比如 ROESY 和混合试验如 HMQC-TOCSY。有很多新的学生练习题。

### 其他重要 1/2 自旋核的核磁共振(第六章)

第六章扩充了许许多多例子、综合性的表格和谱图,意在强调化学相关性和补充一些二维谱图。涉及的原子核包括: $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  和  $^{31}\text{P}$ 。

### 例题解答(第七章)

第七章在章节介绍以后是六个有答案的练习

题。扩充的带指导性的解析步骤应该对学生是有益的。我们没有做过多的描述。虽然更鼓励学生们展开自己的思路,但是我们也给出了一些建议和提示。六个练习是从易到难的。加了两个学生练习,给出结构式,要求学生们完成谱图定位,验证结构。第八章末尾加了很多同类型的学生习题。

### 练习题(第八章)

我们改写了整个第八章。谱图按照结构难易分门别类,强调了二维谱。对那些更难的例子,给出了结构式,要求学生验证结构和给谱图定位。

教师和其他专业人士可以得到 PDF 格式的学生练习题的答案。请用带抬头的信函直接向出版商索取。在 <http://www.wiley.com/college/silverstein> 也可以找到更多的学生练习题。

### 最后的想法

现在,有机化学家非常容易在开放实验室就能够利用到许许多多光谱技术。获得高质量的核磁共振、红外和质谱数据已经不再是鉴别化学结构过程中的决定性步骤。相反,怎样解释这些谱图对化学家是最大的障碍,就像很多年以来对熟练的光谱学家一样。现在很多软件可以从结构估计和预测核磁共振谱、质谱和红外光谱,从谱图来自动解析结构的美好愿望也越来越容易实现。这样的工具对熟练和不熟练的试验人员解析谱图都有很大的帮助。可以找到很多预测谱图的工具(详情参见<http://www.acdlabs.com>),它们在难易度和预测能力上都有所不同。

总而言之,这本教科书是为高年级本科生和研究生准备的。实际工作中的有机化学家也适用。正如我们已经说过的,我们的目的是利用综合信息来解释谱图。因此,我们努力使本书中必要的谱图尽可能清晰可读,尤其是核磁共振谱。学生们很快就会体会到 300 MHz 和 600 MHz 谱仪产生的多重峰的重要性,还有本书中的那些局部放大谱图。教师们也一样。

### 致 谢

我们感谢 Anthony Williams, Advanced Chemistry



Development (ACD)公司的副总裁和科研总裁,为我们提供了红外和质谱的处理软件。在总共八章中有四章用到该软件,它使得我们能够轻松地高质量地发表我们的数据。我们也感谢 Bruker BioSpin 公司的 Paul Cope 提供核磁共振处理软件。没有这些软件,读者就看不到这本书中的谱图。

我们感谢 John Wiley and Sons 公司的 Jennifer Yee, Sarah Wolfman-Robichaud 和其他员工的通力合作,使得原稿能够成为这么漂亮的第七版!

下列审阅人给予了鼓励和许多有益的建议。我们感谢他们为此花了不少的时间: Wayne 州立大学的 John Montgomery, Merrimack 学院的 Cynthia

MaGowan, Wright 州立大学的 William Feld, Irvine 加州大学的 James S. Nowick 和宾州州立 Erie Behrend 学院的 Mary Chisholm。

最后,我们感谢分析和技术总监 Arthur Stipanovic 容许我们使用在 Syracuse 的 SUNY ESF 的分析设备。

我们的妻子(Olive, Kathryn 和 Sandra)给予了我们一贯的耐心和支持。言语难以表达我们的感激之情。

Robert M. Silverstein

Francis X. Webster

David J. Kiemle



自左到右: Robert M. Silverstein, Francis X. Webster; David J. Kiemle



---

# 第一版序

在过去的几年里,我们从复杂的体系中分离出少量的有机化合物并对此作了光谱鉴定。

在 San Jose 州立学院的 A. J. Castro 博士的建议下,我们在 1962 年春季学期开设了一门课程“有机化合物的波谱解析”,主要面对研究生和工业界的化学家。这本书的大部分素材来自于该课程,而且和课程用了同一个名称。\*

首先我们要感谢为我们提供研究基金的 Perkin Elmer 公司和 Stanford 研究院。

我们非常感谢 Stanford 研究院的同事们。我们感谢他们的大力支持,在此不一一列举。我们要特别感谢 S. A. Fuqua 博士在核磁共振方面的有益讨论。我们要感谢管理层的支持,感谢有机化学研究部主任 C. M. Himel 博士和分析化学研究部主任 D. M. Coulson 博士。

Varian 公司核磁共振实验室的研究人员也贡献了大量的时间和精力。我们要感谢 N. S. Bhacca 先生、L. F. Johnson 先生和 J. N. Shoolery 博士为本书提供了核磁共振谱图和对我们的大力帮助。

到 San Jose 州立学院任教是受化学系系主任 Bert M. Morris 博士的邀请,感谢 Morris 博士的细心安排。

Stanford 大学的 R. H. Eastman 博士通读了本书的原稿,给了许多有益的建议,在此感谢。

最后,我们要感谢我们的妻子。处在写作阵痛中的作者是对妻子忍耐力的最佳测试。我们的妻子坚持住了。她们鼓励我们,帮助我们,带给我们灵感!

R. M. Silverstein

G. C. Bassler

于 Menlo Park, California

1963 年 4 月

---

\* 方法论的简单论述已经出版: R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *J. Chem. Educ.* 39, 546 (1962).

# 目 录

第一章 质谱	1	1.6.1.2 烯烃	18
1.1 引言	1	1.6.1.3 芳香烃和芳基烷烃	19
1.2 仪器	1	1.6.2 羟基化合物	20
1.3 电离方法	2	1.6.2.1 醇	20
1.3.1 气相电离方法	2	1.6.2.2 苯酚	21
1.3.1.1 电子轰击电离	2	1.6.3 醚	22
1.3.1.2 化学电离	3	1.6.3.1 脂肪醚和缩醛	22
1.3.2 解吸电离方法	4	1.6.3.2 芳香醚	22
1.3.2.1 场解吸电离	4	1.6.4 酮	23
1.3.2.2 快原子轰击电离	4	1.6.4.1 脂肪族酮	23
1.3.2.3 等离子体解吸电离	5	1.6.4.2 环酮	23
1.3.2.4 激光解吸电离	5	1.6.4.3 芳香酮	23
1.3.3 蒸发电离法	6	1.6.5 醛	25
1.3.3.1 热喷雾质谱	6	1.6.5.1 脂肪族醛	25
1.3.3.2 电喷雾质谱	6	1.6.5.2 芳香醛	25
1.4 质量分析器	8	1.6.6 羧酸	25
1.4.1 扇形磁场质量分析器	8	1.6.6.1 脂肪族酸	25
1.4.2 四极质量分析器	9	1.6.6.2 芳香酸	26
1.4.3 离子阱质量分析器	10	1.6.7 羧酸酯	26
1.4.4 飞行时间质量分析器	11	1.6.7.1 脂肪族羧酸酯	26
1.4.5 傅立叶变换质量分析器	11	1.6.7.2 苄基酯和苯基酯	27
1.4.6 串联质谱	11	1.6.7.3 芳香酸酯	27
1.5 EI 质谱解析	12	1.6.8 内酯	28
1.5.1 分子离子峰的识别	13	1.6.9 胺	28
1.5.2 分子式的测定	13	1.6.9.1 脂肪胺	28
1.5.2.1 单位质量分子离子和同位素峰	13	1.6.9.2 环胺	29
1.5.2.2 高分辨分子离子	14	1.6.9.3 芳香胺	29
1.5.3 用分子式计算氢亏损指数	14	1.6.10 酰胺	29
1.5.4 碎裂	15	1.6.10.1 脂肪族酰胺	29
1.5.5 重排	17	1.6.10.2 芳香酰胺	29
1.6 主要类型有机化合物的质谱	17	1.6.11 脂肪族腈	29
1.6.1 烃	17	1.6.12 硝基化合物	30
1.6.1.1 饱和烃	17	1.6.12.1 脂肪族硝基化合物	30
		1.6.12.2 芳香族硝基化合物	30

## 2 目 录

1.6.13 脂肪族亚硝酸酯 .....	30	2.6.4.3 烯烃 C—H 弯曲振动 .....	84
1.6.14 脂肪族硝酸酯 .....	30	2.6.5 炔烃 .....	84
1.6.15 含硫化合物 .....	30	2.6.5.1 C≡C 伸缩振动 .....	84
1.6.15.1 脂肪族硫醇 .....	31	2.6.5.2 C—H 伸缩振动 .....	85
1.6.15.2 脂肪族硫醚 .....	31	2.6.5.3 C—H 弯曲振动 .....	85
1.6.15.3 脂肪族二硫醚 .....	31	2.6.6 单核芳香烃 .....	85
1.6.16 卤代化合物 .....	31	2.6.6.1 C—H 面外弯曲振动 .....	86
1.6.16.1 脂肪族氯化物 .....	32	2.6.7 多核芳香族化合物 .....	86
1.6.16.2 脂肪族溴化物 .....	33	2.6.8 醇和酚 .....	86
1.6.16.3 脂肪族碘化物 .....	33	2.6.8.1 O—H 伸缩振动 .....	86
1.6.16.4 脂肪族氟化物 .....	33	2.6.8.2 C—O 伸缩振动 .....	87
1.6.16.5 苄基卤化物 .....	33	2.6.8.3 O—H 弯曲振动 .....	88
1.6.16.6 芳香族卤化物 .....	33	2.6.9 醚、环氧化物和过氧化物 .....	89
1.6.17 芳香族杂环化合物 .....	33	2.6.9.1 C—O 伸缩振动 .....	89
参考文献 .....	34	2.6.10 酮 .....	90
习题 .....	36	2.6.10.1 C=O 伸缩振动 .....	90
附录 A 各种 C、H、N、O 组合的分子量 .....	44	2.6.10.2 C—C(=O)—C 伸缩和弯曲 振动 .....	92
附录 B 常见的碎片离子 .....	67	2.6.11 醛 .....	92
附录 C 常见丢失的碎片 .....	69	2.6.11.1 C=O 伸缩振动 .....	92
		2.6.11.2 C—H 伸缩振动 .....	92
<b>第二章 红外光谱</b> .....	<b>71</b>	2.6.12 羧酸 .....	92
2.1 引言 .....	71	2.6.12.1 O—H 伸缩振动 .....	92
2.2 理论 .....	71	2.6.12.2 C=O 伸缩振动 .....	93
2.2.1 偶合相互作用 .....	74	2.6.12.3 C—O 伸缩和 O—H 弯曲 振动 .....	93
2.2.2 氢键 .....	75	2.6.13 羧酸根阴离子 .....	94
2.3 仪器 .....	76	2.6.14 酯和内酯 .....	94
2.3.1 色散型 IR 光谱仪 .....	76	2.6.14.1 C=O 伸缩振动 .....	94
2.3.2 傅立叶变换红外光谱仪(干涉仪) .....	77	2.6.14.2 C—O 伸缩振动 .....	95
2.4 样品处理 .....	77	2.6.15 酰卤 .....	95
2.5 谱图解析 .....	78	2.6.15.1 C=O 伸缩振动 .....	95
2.6 有机分子基团的特征吸收 .....	81	2.6.16 羧酸酐 .....	96
2.6.1 正烷烃(直链烷烃) .....	81	2.6.16.1 C=O 伸缩振动 .....	96
2.6.1.1 C—H 伸缩振动 .....	81	2.6.16.2 C—O 伸缩振动 .....	96
2.6.1.2 C—H 弯曲振动 .....	81	2.6.17 酰胺和内酰胺 .....	97
2.6.2 支链烷烃 .....	82	2.6.17.1 N—H 伸缩振动 .....	97
2.6.2.1 叔碳的 C—H 伸缩振动 .....	82	2.6.17.2 C=O 伸缩振动(酰胺 I 谱 带) .....	97
2.6.2.2 偕二甲基的 C—H 弯曲振动 .....	82	2.6.17.3 N—H 弯曲振动(酰胺 II 谱 带) .....	98
2.6.3 环烷烃 .....	83	2.6.17.4 其他的振动谱带 .....	98
2.6.3.1 C—H 伸缩振动 .....	83	2.6.17.5 内酰胺的 C=O 伸缩振动 .....	98
2.6.3.2 C—H 弯曲振动 .....	83	2.6.18 胺 .....	98
2.6.4 烯烃 .....	83		
2.6.4.1 非共轭线型烯烃的 C=C 伸缩 振动 .....	83		
2.6.4.2 烯烃 C—H 伸缩振动 .....	84		

2.6.18.1 N—H 伸缩振动 .....	98	3.2 理论 .....	131
2.6.18.2 N—H 弯曲振动 .....	99	3.2.1 原子核的磁性 .....	131
2.6.18.3 C—N 伸缩振动 .....	99	3.2.2 自旋量子数为 1/2 的原子核的 激发 .....	131
2.6.19 胺盐 .....	99	3.2.3 弛豫过程 .....	134
2.6.19.1 N—H 伸缩振动 .....	99	3.3 仪器和样品处理 .....	137
2.6.19.2 N—H 弯曲振动 .....	99	3.3.1 仪器 .....	137
2.6.20 氨基酸和氨基酸盐 .....	99	3.3.2 NMR 实验的灵敏度 .....	139
2.6.21 腈 .....	100	3.3.3 溶剂选择 .....	139
2.6.22 异腈 ( $R-N\equiv\bar{C}$ ), 氰酸盐 ( $R-O-C\equiv N$ ), 异腈酸盐 ( $R-N=C=O$ ), 硫 氰酸酯 ( $R-S-C\equiv N$ ), 异硫氰酸酯 ( $R-N=C=S$ ) .....	101	3.4 化学位移 .....	139
2.6.23 含—N=N 基团的化合物 .....	101	3.5 自旋偶合、多重峰、自旋体系 .....	145
2.6.24 含氮-氧键的共价化合物 .....	101	3.5.1 简单和复杂的一级多重峰 .....	145
2.6.24.1 硝基化合物中的 N=O 伸缩 振动 .....	101	3.5.2 一级自旋体系 .....	148
2.6.25 有机硫化合物 .....	102	3.5.3 波普(Pople)标注 .....	149
2.6.25.1 硫醇的 S—H 伸缩振动 .....	102	3.5.4 更多简单一级裂分体系的例子 .....	149
2.6.25.2 硫化物的 C—S 和 C=S 伸缩 振动 .....	103	3.5.5 一级裂分模型的分析 .....	151
2.6.26 含硫-氧键的化合物 .....	103	3.6 氧原子、氮原子和硫原子上的质子;可 交换的质子 .....	152
2.6.26.1 亚砷中的 S=O 伸缩振动 .....	103	3.6.1 氧原子上的质子 .....	152
2.6.27 有机卤化物 .....	104	3.6.1.1 醇 .....	152
2.6.28 硅化合物 .....	104	3.6.1.2 水 .....	154
2.6.28.1 Si—H 振动 .....	104	3.6.1.3 酚 .....	154
2.6.28.2 SiO—H 和 Si—O 振动 .....	104	3.6.1.4 烯醇 .....	154
2.6.28.3 硅-卤素伸缩振动 .....	104	3.6.1.5 羧酸 .....	155
2.6.29 磷化合物 .....	104	3.6.2 氮原子上的质子 .....	155
2.6.29.1 P=O 和 P—O 伸缩振动 .....	104	3.6.3 硫原子上的质子 .....	156
2.6.30 芳香族杂环化合物 .....	104	3.6.4 连在或接近氯、溴或碘核上的 质子 .....	156
2.6.30.1 C—H 伸缩振动 .....	104	3.7 质子对其他重要核的偶合( $^{19}\text{F}$ , D, $^{31}\text{P}$ , $^{29}\text{Si}$ 和 $^{13}\text{C}$ ) .....	156
2.6.30.2 N—H 伸缩频率 .....	105	3.7.1 质子对 $^{19}\text{F}$ 的偶合 .....	156
2.6.30.3 环的伸缩振动(骨架谱带) .....	105	3.7.2 质子对氘的偶合 .....	157
2.6.30.4 C—H 面外弯曲振动 .....	105	3.7.3 质子对 $^{31}\text{P}$ 的偶合 .....	157
参考文献 .....	105	3.7.4 质子对 $^{29}\text{Si}$ 的偶合 .....	157
习题 .....	107	3.7.5 质子对 $^{13}\text{C}$ 的偶合 .....	158
附录 A 溶剂和研糊油的透射区域 .....	123	3.8 化学位移等价 .....	158
附录 B 官能团的特征吸收 .....	124	3.8.1 通过对称操作的互换检测化学位移 等价 .....	158
附录 C 烯烃的吸收 .....	129	3.8.1.1 通过绕简单对称轴旋转的相互交 换( $C_n$ ) .....	158
附录 D 磷化合物的吸收 .....	130	3.8.1.2 通过对称面( $\sigma$ )的对映发生相互 交换 .....	158
附录 E 杂芳香族化合物的吸收 .....	130	3.8.1.3 通过对称中心(i)翻转发生相互 交换 .....	159
<b>第三章 质子核磁共振谱</b> .....	131		
3.1 引言 .....	131		

3.8.1.4 对称操作下无相互交换作用 .....	159	附录 F 质子自旋偶合常数 .....	198
3.8.2 通过标记(取代)确定化学位移等价 .....	160	附录 G 商业应用的氘代试剂中残留质子的化学位移和峰的多重性 .....	200
3.8.3 结构快速互变引起的化学位移等价 .....	160	附录 H 实验室常用溶剂(因残余存在)的化学位移 .....	201
3.8.3.1 酮-烯醇互变 .....	160	附录 I 重水中氨基酸质子的化学位移 .....	203
3.8.3.2 围绕部分双键(受限旋转)的互变 .....	161	<b>第四章 核磁共振碳-13 谱</b> .....	204
3.8.3.3 沿环单键的互变 .....	161	4.1 引言 .....	204
3.8.3.4 沿链状单键的互变 .....	161	4.2 理论 .....	204
3.9 磁等价(自旋-偶合等价) .....	162	4.2.1 去 <sup>1</sup> H 偶技术 .....	204
3.10 具有 3 个偶合常数的 AMX、ABX 和 ABC 刚性系统 .....	164	4.2.2 化学位移标量和范围 .....	206
3.11 构象易变的开链体系、虚假偶合 .....	166	4.2.3 T <sub>1</sub> 弛豫 .....	206
3.11.1 不对称链 .....	166	4.2.4 核 Overhauser 增益(NOE) .....	207
3.11.1.1 硝基丙烷 .....	166	4.2.5 <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H 自旋偶合(J 值) .....	208
3.11.1.2 己醇 .....	166	4.2.6 灵敏度 .....	210
3.11.2 对称链 .....	167	4.2.7 溶剂 .....	210
3.11.2.1 琥珀酸二甲酯 .....	167	4.3 一个简单 <sup>13</sup> C 谱的解析:邻苯二甲酸二乙酯 .....	211
3.11.2.2 戊二酸二甲酯 .....	167	4.4 <sup>13</sup> C 的定量分析 .....	212
3.11.2.3 己二酸二甲酯 .....	167	4.5 化学位移等价 .....	214
3.11.2.4 庚二酸二甲酯 .....	168	4.6 DEPT .....	215
3.11.3 不完全对称链 .....	168	4.7 化合物类型和化学位移 .....	216
3.11.3.1 3-甲基戊二酸 .....	168	4.7.1 烷烃 .....	217
3.12 手性化合物 .....	169	4.7.1.1 直链与支链烷烃 .....	217
3.12.1 具有一个手性中心的 2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-4-醇(Ipsenol) .....	169	4.7.1.2 烷烃上的取代效应 .....	218
3.12.2 两个手性中心的化合物 .....	171	4.7.1.3 环烷烃与饱和杂环 .....	218
3.13 邻位偶合以及同碳偶合 .....	172	4.7.2 烯烃 .....	219
3.14 远程偶合 .....	173	4.7.3 炔烃 .....	220
3.15 选择性自旋去偶,双共振实验 .....	173	4.7.4 芳环化合物 .....	221
3.16 NOE 效应,差谱, <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H 空间邻近 .....	174	4.7.5 杂环芳香族化合物 .....	222
3.17 结论 .....	176	4.7.6 醇 .....	222
参考文献 .....	176	4.7.7 醚、缩醛和环氧化物 .....	222
习题 .....	178	4.7.8 卤化物 .....	224
附录 A 质子的化学位移 .....	188	4.7.9 胺 .....	224
附录 B 两个或三个直接相连官能团对化学位移的影响 .....	191	4.7.10 硫醇、硫醚和二硫化物 .....	225
附录 C 脂环和杂环的化学位移 .....	193	4.7.11 含碳官能团 .....	226
附录 D 不饱和体系和芳香体系的化学位移 .....	194	4.7.11.1 酮和醛 .....	226
附录 E 受氢键影响的质子(杂环原子上的氢) .....	197	4.7.11.2 羧酸、酯、酰氯、酸酐、酰胺和腈 .....	226
		4.7.11.3 脒 .....	226
		参考文献 .....	227
		习题 .....	228
		附录 A 常见 NMR 溶剂的 <sup>13</sup> C 化学位移、偶合	

常数及谱线多重性 .....	239	5.11.3 HMQC;VGSE .....	278
附录 B 常见实验室溶剂作为痕量杂质出现 的 <sup>13</sup> C 化学位移 .....	240	5.11.4 HMBC;VGSE .....	279
附录 C 各类化合物的 <sup>13</sup> C 化学位移 相关图 .....	241	5.11.5 ROESY;VGSE .....	281
附录 D 一些天然产物的 <sup>13</sup> C 化学位移 数据 .....	243	5.12 梯度场核磁共振 .....	281
<b>第五章 核磁共振相关谱; 2-D(二维)核磁共振</b> .....	244	参考文献 .....	282
5.1 引言 .....	244	习题 .....	283
5.2 理论 .....	245	<b>第六章 其他重要 1/2 自旋核的 NMR 谱</b> .....	313
5.3 相关谱 .....	248	6.1 引言 .....	313
5.3.1 <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H 相关;COSY .....	249	6.2 <sup>15</sup> N 核磁共振 .....	313
5.4 小蠹烯醇: <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY .....	249	6.3 <sup>19</sup> F 核磁共振 .....	319
5.4.1 双量子滤波 <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY .....	252	6.4 <sup>29</sup> Si 核磁共振 .....	323
5.4.2 检测碳 <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H COSY;HETCOR .....	252	6.5 <sup>31</sup> P 核磁共振 .....	325
5.4.3 检测质子 <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C COSY;HMQC .....	253	6.6 结论 .....	326
5.4.4 HETCOR 和 HMQC .....	253	参考文献 .....	328
5.4.5 质子检测,远程 <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C 异核相关; HMBC .....	255	习题 .....	329
5.5 石竹烯氧化物 .....	257	附录 磁活性原子核的性质 .....	334
5.5.1 DQF-COSY .....	257	<b>第七章 例题解答</b> .....	339
5.5.2 HMQC .....	257	7.1 引言 .....	339
5.5.3 HMBC .....	261	例题 7.1 讨论 .....	342
5.6 <sup>13</sup> C- <sup>13</sup> C 相关;INADEQUATE .....	263	例题 7.2 讨论 .....	345
5.6.1 INADEQUATE;石竹烯氧化物 .....	265	例题 7.3 讨论 .....	350
5.7 乳糖 .....	265	例题 7.4 讨论 .....	356
5.7.1 DQF-COSY .....	265	例题 7.5 讨论 .....	361
5.7.2 HMQC .....	268	例题 7.6 讨论 .....	367
5.7.3 HMBC .....	268	习题 .....	368
5.8 接力相干转移;TOCSY .....	268	<b>第八章 习题</b> .....	375
5.8.1 2-D TOCSY .....	268	8.1 引言 .....	375
5.8.2 1-D TOCSY .....	268	习题 .....	376
5.9 HMQC-TOCSY .....	271	<b>习题参考答案</b> .....	494
5.9.1 HMQC-TOCSY;乳糖 .....	273	第一章习题参考答案 .....	495
5.10 ROESY .....	273	第二章习题参考答案 .....	507
5.10.1 ROESY;乳糖 .....	273	第三章习题参考答案 .....	507
5.11 四肽 VGSE .....	273	第四章习题参考答案 .....	526
5.11.1 COSY;VGSE .....	277	第五章习题参考答案 .....	542
5.11.2 TOCSY;VGSE .....	277	第六章习题参考答案 .....	574
		第七章习题参考答案 .....	576
		第八章习题参考答案 .....	579
		<b>索引</b> .....	648

## 1.1 引言

质谱的概念比较简单:化合物电离后按照质量数与所带电荷数之比被仪器分离并以质荷比记录下来。在常用的电子轰击模式下,气化的分子被高能

电子束轰击,变为带正电离子,然后在质谱仪器中以不同的质荷比分离并被检测和记录下来。

如图 1.1,苯甲酰胺的电子电离质谱图,纵坐标表示质荷比丰度,横坐标表示质荷比。质荷比为 121 的正离子峰表示少了一个电子的分子峰,而这个电子正是由于电子束的轰击丢失的。这被称作分子离子  $M^+$ 。这个高能粒子裂解后产生一系列碎片离子,图 1.1 解释了其中部分碎片离子的形成途径。

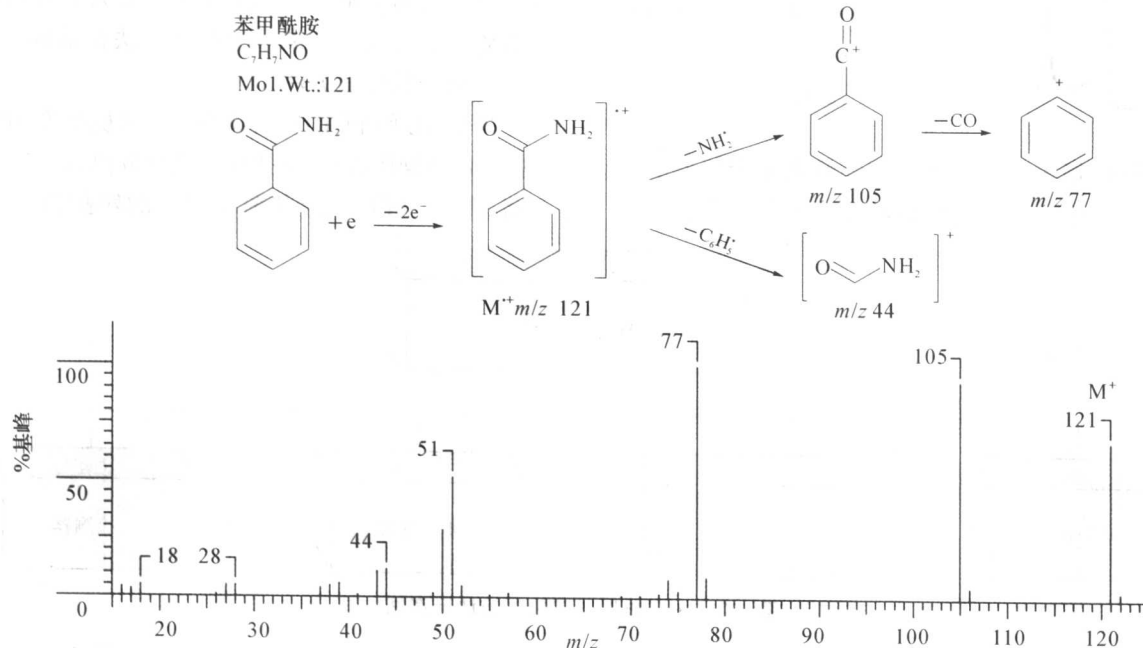


图 1.1 苯甲酰胺的 EI 质谱图

谱图上方为苯甲酰胺的碎裂过程,可解释某些重要离子。

\* 质量单位为 Dalton (Da), 定义为同位素  $^{12}\text{C}$  原子质量的  $1/12$ , 人为地定义为 12.0000... 质量单元。

一般情况下质谱仪都和色谱仪如气相色谱或液相色谱仪相连接。无论在已知质谱的化合物还是在未知质谱的化合物分析中,质谱都有广泛的应用。对于已知质谱的化合物分析,计算机的搜索是通过对待测化合物的质谱图与数据库中质谱图比较来实现的。比较结果的一致性可以作为化合物鉴定的依据,甚至在法庭上也经常得到认可。对于未知化合物,根据其分子离子峰及碎片形式,结合其他如红外、核磁图谱信息能够推断化合物的结构信息。本

章主要讨论这方面的应用技巧。其他的细节和应用请参考本章末尾列举的质谱教科书和谱图汇编。

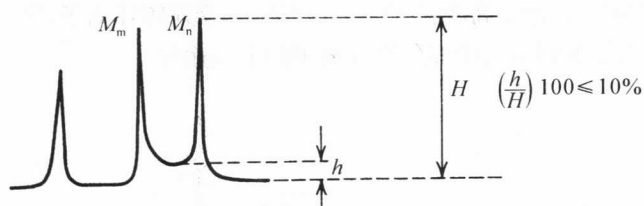
## 1.2 仪器

过去十年中,质谱仪有了飞速的发展和变化。总的来说,质谱仪按功能可分为两部分:电离部分和高



子分离检测部分。通常,这两部分互不依赖,虽然也有例外。某些电离方法依赖于其前端连用的色谱条件(例如 LC-MS),而另外一些情况下则不能由色谱导入样品(如 FAB 和 MALDI)。在进一步研究质谱仪之前,我们将探讨两类质谱仪在分辨率上的差别。

有机化学的最低要求是能够记录被测试化合物的最接近的整数分子量。比如说,谱图中出现质量数为 400 的峰时,应该能很清楚地与质量数为 399 或 401 的峰区分开。在用同位素峰来辨识可能的目标分子式时(见 1.5.2.1 小节),邻近的谱峰应该能被清楚地分开。人为规定为:两峰之间峰谷的高度应不超过较高峰峰高的 10%。上述的分辨率被定义为“单位”分辨率,一般拥有“单位”分辨率的仪器可测定分子量达 3000 的分子。



用近似相等强度的两个相邻峰来测定仪器的分辨率。要求这两个峰之间的峰谷高度小于其强度的

10%。分辨率( $R$ )为  $R = M_n / (M_n - M_m)$ , 其中  $M_n$  为两峰中较大的质量数,  $M_m$  为较小的质量数。

有两类重要的质谱仪,低分辨率(或“单位”分辨率)质谱仪和高分辨率质谱仪。低分辨率质谱仪是可分离  $m/z$  高达 3000 的仪器 [ $R = 3000 / (3000 - 2999) = 3000$ ]。高分辨率质谱仪分辨率可达 100000,精确度足以能够确定其原子组成,也就是分子式。例如,一台分辨率达到 20000 的质谱仪可以分辨  $C_{16}H_{16}O_2$  和  $C_{15}H_{24}NO_2$  [ $R = 250.1933 / (250.1933 - 250.1807) = 19857$ ]。

所有质谱仪都有共性(如图 1.2)。尽管许多仪器允许将样品直接插入电离腔内,质谱的进样过程通常由各种色谱仪器来完成。所有质谱仪都有电离和基于质荷比的离子分离方法。下面我们将详细讨论这些方法。各离子分离后,将被检测和定量,典型的离子收集器由一套聚焦狭缝组成,每次只允许一定质荷比的离子通过,然后由电子放大装置将收集到的离子信号放大。离子的监测方法在某种程度上取决于离子的分离方法。

当今,几乎所有的质谱仪都和计算机相连,由计算机控制仪器操作过程,包括任何色谱分离、数据采集和存储,并提供图谱(如棒状图)或质谱的列表输出。

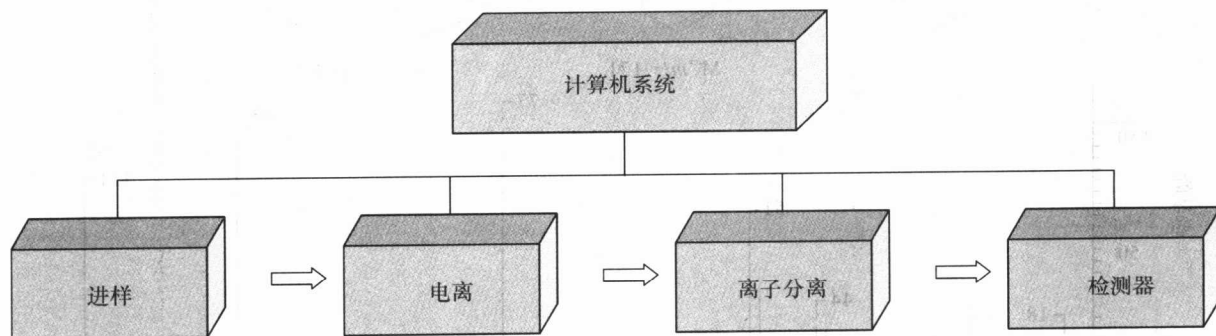


图 1.2 一个典型质谱仪的模块示意图

## 1.3 电离方法

电离方法很多,其中有些是非常特殊的方法,不能一一细述。下面就气相电离、解吸电离和蒸发电离中最普通的情况简单介绍一下。

### 1.3.1 气相电离方法(Gas-Phase Ionization)

质谱仪中气相电离法是最早应用和使用最广泛

的,适合于在化合物稳定的温度下最小蒸汽压为  $10^{-6}$  Torr 的化合物。可用于分析大量  $MW < 1000$  的非离子型有机分子。

#### 1.3.1.1 电子轰击电离(Electron Impact Ionization)

电子轰击电离(EI)是质谱中用途最广泛的离子产生法。气化的样品分子被高能电子束轰击(电离能通常在 70 eV 左右),使得样品分子获得能量,释放出一个电子而变为正离子自由基,即为分子离子。由于有机化合物的电离能一般小于 15 eV,而电子束轰击分子时传递给正离子的额外 50 eV 的能量使得正离子自由基中的共价键断裂,共价键断裂时一般

消耗 3~10 eV 能量。

化合物共价键断裂通常很广泛而又至关重要,具有可重复性并且很有化合物的特征性。而且,某个碎片断裂过程是可“预测”的,并且成为用质谱解释化合物结构的有力依据。通常,分子离子接受到的过多能量太高,这会导致质谱图中没有能辨别的分子离子峰。一般采用降低电离电压的方法来获得分子离子峰,这种方法往往是有效的,因为可以减少碎裂,但不足之处在于得到的谱图变化了且不能与“标准”的文献质谱图进行比较。

大多数情况下,质谱与电子轰击质谱是同义的,这是基于两个原因。首先,电子轰击电离在其他电离方法出现前就有了广泛的应用,很多早期的质谱图都是用电子轰击电离产生的。其次,那些馆藏的和被大量引用和参考的质谱数据库主要是电子电离图谱。一些很易获取的数据库有超过 390000 个化合物的电子电离图谱,它们都可以方便地通过计算机进行检索。几乎可以肯定的是,某个有机化合物,甚至其立体异构体都具有电子电离质谱的唯一性。这种唯一性和方法的高度灵敏度使得气相色谱-质谱连用成为强有力的和非常普及的分析工具。

### 1.3.1.2 化学电离(Chemical Ionization)

电子轰击电离常导致大量的碎片离子峰,而看不到分子离子峰。一种解决的方法是使用“软电离”技术,其中最主要的是化学电离方法(简称 CI)。CI 中,气相中的样品分子不被高能电子轰击,反应气(通常是甲烷、异丁烷、氨等,也有其他的。)在电离源中电离,生成分子离子,样品分子在 CI 源中相对较高的压力下与其相撞击,通过质子传递发生电离,生成  $[M+1]^+$  离子;或通过亲电加成产生  $[M+15]^+$ ,  $[M+24]^+$ ,  $[M+43]^+$  或  $[M+18]^+$  (与  $\text{NH}_4^+$ ) 离子;或通过电荷交换(较少)生成  $[M]^+$  离子。CI 谱有时会因为氢化物缩合而出现较强的  $[M-1]^+$  离子峰。CI 电离过程中传递的额外能量较少,一般少于 5 eV,所以可以大量减少碎片峰。分子离子峰的相对强度大大提升,由于离子电流聚集到较少的几种离子上,灵敏度也相对提高。但是谱图提供的离子结构信息也相应地减少。准分子离子峰一般较稳定并且易于检测,通常只生成一到两种碎片离子,有时几乎没有。

例如,在 EI 中 3,4-二甲氧基苯乙酮(图 1.3),

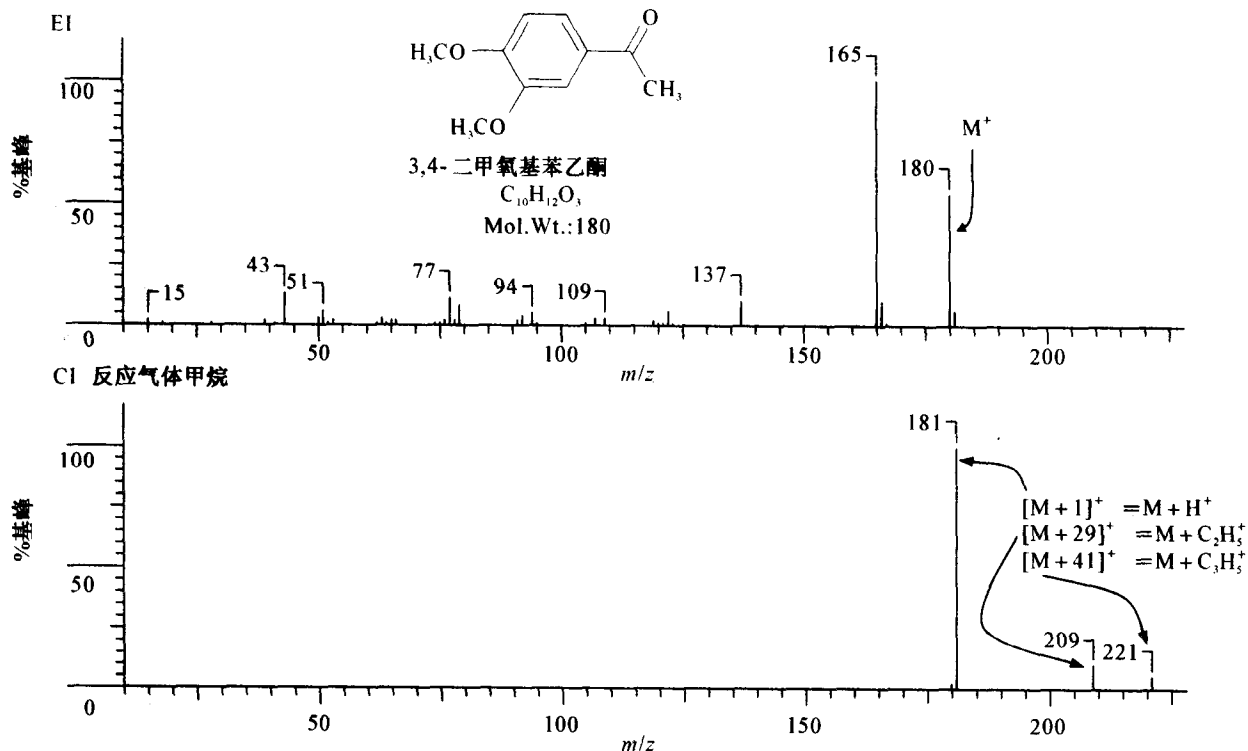


图 1.3 3,4-二甲氧基苯乙酮的 EI 和 CI 质谱图