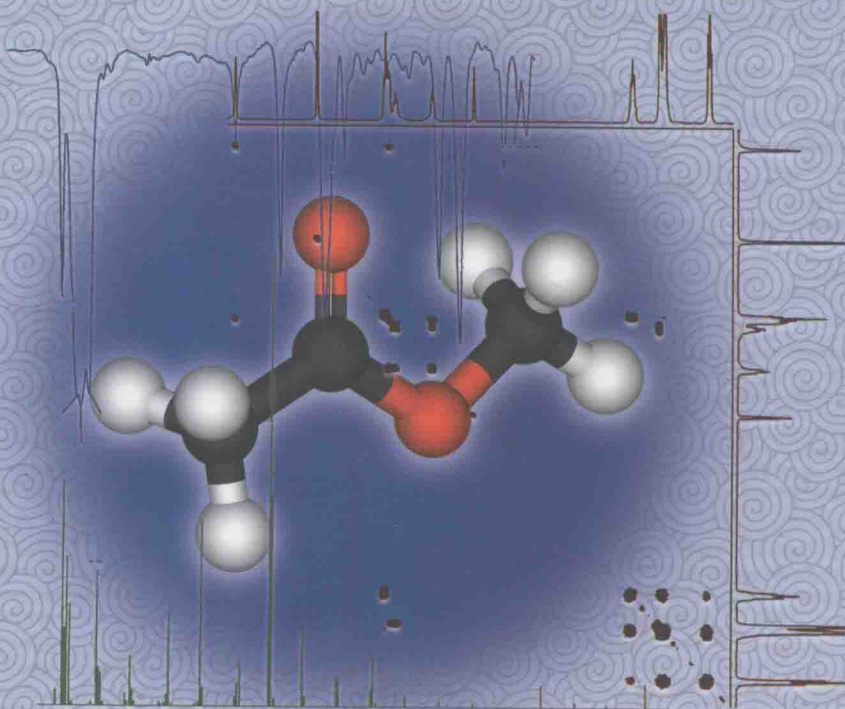


化学研究生核心课程名家丛书

有机化合物结构鉴定 与有机波谱学(第四版)

本书第二版由诺贝尔化学奖获得者Richard R. Ernst 作序

宁永成 编著



科学出版社

有机化合物结构鉴定 与有机波谱学

(第四版)

宁永成 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书全面而深入地阐述了核磁共振、质谱、红外光谱和拉曼光谱的理论,并从方法学的角度全面讨论了几门谱学在确定有机化合物构型、构象上的应用;还反映了学科的最新进展,如阿达玛变换核磁共振、扩散排序谱、轨道阱、直线离子阱、串联质谱、质谱的分子式和结构式检索等,并增加了最新的固体核磁共振的内容。

本书也融入了作者的《有机波谱学谱图解析》(科学出版社,2010)的核心思想,有利于读者提高解析谱图的能力。

本书可供从事有机化合物结构鉴定、谱学研究的科研工作者及相关专业的高等院校师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物结构鉴定与有机波谱学/宁永成编著. —4版. —北京:科学出版社,2018.5

ISBN 978-7-03-057166-3

I. ①有… II. ①宁… III. ①有机化合物-结构分析②有机化合物-波谱学 IV. ①O621.15

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第072936号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:樊雅琼 彭珍珍

责任印制:师艳茹 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1989年2月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000年1月第 二 版 印张:30

2014年6月第 三 版 字数:762 000

2018年5月第 四 版 2018年5月第二十一一次印刷

定价:118.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第一版序

有机化合物的结构鉴定,在50年代以前基本上以化学反应为主要手段。化学实验的信息量非常有限,往往不一定能顺利地得到明确的结论。近几十年来新的仪器分析法的出现及其迅速发展,已使局面大为改观。有机化学工作者最常用的是所谓“四谱”:核磁共振(^1H 及 ^{13}C),质谱,红外,紫外。

本书比较详细地介绍了上述几种谱学手段的原理,并列举了大量的谱图解析实例。读者对象主要是研究生及有关专业的大学生。在这一方面,中文参考书寥寥无几,本书是作者针对这种迫切需要所做的可贵尝试。本书的特点之一即是读者可以从所举实例中学习并提高识谱本领,从谱图中获得尽可能多的信息。最后一章还通过例子说明如何同时采用几种谱图来进行结构的判定。这些谱互相补充,互相印证,构成了目前常用的所谓综合解析技术。

一般来说,只靠一种谱来解决问题是困难的。在个别情况下即使是可以只靠一种谱,但用另一种谱从不同的角度加以核对还是可取的,它可以避免或减少出错的可能性。不可讳言,个别实验室也有片面追求“四谱俱全”的倾向,不管需要与否。这是需要避免的一种极端。书中有不少实例,表面上看似乎只靠一种谱图即能解决问题。但例题中往往给出化合物的元素组成式,其实它已暗含其他方面的信息(如质谱,元素分析等,有时来之不易)。样品的来源及理化性质(R_f 值等),也都是有用的线索。

书中除对原理及应用详加阐述外,还提供了详尽的典型数据及经验公式。因此本书也将受到专业研究人员及教师们的欢迎,成为案头常用书之一。

梁晓天

1989年2月

台湾版序

1990年秋,新竹清华大学同仁组团访问大陆。在北京期间,举办了“海峡两岸清华学术研讨会”。两岸学者通过学术讨论、参观与交谈,加深彼此之间的了解,是一次有意义的盛会。

北京清华大学是一所师质整齐,学生水平高且教研设备齐全的所谓“重点大学”。对学化学的人而言,清华校内的分析中心(类似台湾的精密仪器中心),它的设备,它的服务,给人难忘的印象。

在这一次访问当中,我有幸认识了从事有机化合物光谱学研究多年的宁永成教授。他给人的印象是学有所成,脚踏实地的科学工作者。我得知他编著的《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》,在多所大学及研究所中,广泛被采用做教材及参考资料,即向他提议,在台湾发行繁体字版。他毫无迟疑的表示同意,并且为台湾的读者加写了附录3“二维核磁共振谱”。

两岸之间的学术交流,预料会更加频繁。希望这本书的出版,能带动更多、更好的科技书刊,在两岸间流通。

张昭鼎

1992年元旦

繁体字版前言

1990年8月,张昭鼎教授率新竹清华大学代表团到校访问,清华园第一次召开了海峡两岸清华大学学术交流会。在化学系的交流会上,我将此书送给了昭鼎先生,他浏览该书后问我是否可联系在台湾出繁体字版,我当即表示积极赞同。

张先生自始至终一直关注着出繁体字版的事,亲自处理具体事宜,在海峡两岸奔波协调,并写了台湾版序。欧亚书局进行了卓有成效的工作,为读者的方便邀请静宜大学林孝道教授主持两地用语的转换;并制作“用语差异对照表”以便利读者查阅。清华大学出版社为此书出繁体字版也予以积极的支持。作者对以上各方深表谢意。

这本书和台湾读者见面了,作者能为海峡两岸科技文化交流作出点滴贡献感到由衷的欣慰,并希望随着两岸同胞进一步的交往而不断扩大海峡两岸的科技文化交流。在用核磁共振、质谱、红外、拉曼、紫外等方法来鉴定有机物结构方面,科学的发展极为迅速,可交流的内容非常广泛,作者十分乐意为进一步开展海峡两岸这方面的交流而不断努力。

此书完稿于1987年5月。出版前承蒙这一领域国内最负声望的梁晓天教授作序,使此书增光。此书发行后较快销售完毕,作者得到了读者热情的肯定。若干单位选为研究生或本科生教学参考书。Bruker公司将此书发给国内每家核磁共振仪用户以作参考。我希望这本书也会得到台湾读者的欢迎。

自1987年5月本书完稿以来,在二维核磁共振谱方面已有了很大进展,特别是二维位移相关谱。在这次出繁体字版时,作者暂先加了一个附录3,以使读者能对二维核磁共振谱有一个概略的了解。

宁永成

1991年7月于清华园

Foreword to the Second Edition of "Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy"

The development of chemistry went in the past through distinct and remarkable phases. The nineteenth century was devoted to exploring the molecular nature of chemistry. For the first time, chemical reactions could be rationalized and predicted, leading to an unprecedented development of chemical industry. Most of these achievements were the result of the intuition of ingenious chemists who, combining all known experimental facts, constructed a coherent conceptual frame work.

The first half of the present century brought the revolutionary quantum mechanical concepts which allowed one to understand the origin of molecular structures and to compute the electronic structure of molecules. Chemical bonding changed from a set of rules to a solid theory on firm grounds. The concept of discrete energy levels of molecules became standard knowledge of all chemists, although in the laboratory still the traditional wet chemical procedures of analysis prevailed.

During the second half of this century, finally, full advantage was taken of the acquired quantum chemical knowledge. It was soon recognized that transitions between the discrete energy levels of molecules are highly specific for the identification of molecules by optical spectroscopy in the ultraviolet, the visible, and the infrared spectral regions. It was also recognized that there is no better way of determining molecular structures of crystallized matter than using X-ray diffraction. At the same time, mass spectroscopy became an enormously powerful tool for determining the molecular topology and connectivity. Finally nuclear magnetic resonance turned out to become the most universal technique for studying a great variety of molecular properties, from three-dimensional structures to intramolecular dynamics, chemical equilibrium, chemical reactivity, and supramolecular assemblies.

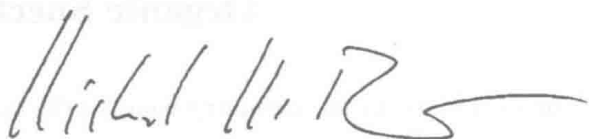
Today, it is recognized that chemistry is one of the most essential foundations of the natural sciences. Understanding facts in medicine and biology means to reduce them to a set of underlying chemical reactions. In this sense, the spectroscopic tools of chemistry also became essential instruments for biological and biomedical research.

Indeed spectroscopy has during the past fifty years completely changed the daily work of chemists, biologists and biomedical scientists. Spectroscopic techniques became the most reliable and most efficient means for gaining insight into the molecular secrets of nature. They will certainly remain indispensable also for the future development of science and technology and will contribute to the wellbeing of mankind during the next millennium.

I'am sure that this thoughtful, thorough, and comprehensive treatise will provide the

reader with much of the spectroscopic knowledge needed for any modern and active chemist. In addition, it will prove to be useful also for scientists in related areas who depend on chemical analysis in their daily work.

Zürich, December 8, 1997



Prof. Dr. Richard R. Ernst

附译文

在以往的岁月里,化学学科的发展走过了独特和令人瞩目的阶段。19世纪人们致力于探索化学的分子的性质。化学反应第一次能被理解和预言,由此导致化学工业前所未有的发展。这些成就的取得大多归功于天才的化学家们的直觉,他们综合所有已知的实验事实,构筑了一个严密的理论框架。

20世纪上半叶带来了革命的量子力学,它使人能理解分子结构的起因并能计算分子的电子结构。化学键从一系列规则发展成为具有坚实基础的可靠理论。虽然在实验室里主要仍是传统的湿式化学分析方法,分子具有分立能级的概念已成为化学家们的共识。

本世纪下半叶,已获得的量子力学知识最终得到充分的利用。人们很快认识到:通过紫外、可见、红外光谱区的光谱,分子的分立能级之间的跃迁对于分子的鉴定是非常特征的。同时也认识到对晶体物质的分子结构的鉴定,利用X射线衍射乃是最好的方法。与此同时,质谱成为确定分子的结构学和连接顺序的强有力的方法。最后核磁共振被认为是最广泛地研究分子性质的最通用的技术:从三维结构到分子动力学、化学平衡、化学反应性和超分子集体。

时至今日,人们已认识到化学乃是自然科学中最为重要的基础学科之一。在医学和生物学中所理解的事实归结于一系列的基础的化学反应。从这个意义讲,化学的光谱设备也成为生物学和生物医学研究的必不可少的仪器。

的确,在以往的50年里,光谱学已全然改变了化学家、生物学家和生物医学家的日常工作。光谱技术成为探究大自然中分子内部秘密的最可靠、最有效的手段。它们在将来的科学和技术的发展中将仍然一定是必不可少的,即便以后的千年岁月仍将造福于人类。

我确信这部有创见、论述透辟、内容丰富的著作将会为读者提供大量的光谱知识,这是任何现代的、积极的化学家都需要的。此外将证明它对于在相关领域的科学工作者,在他们的日常工作中依靠化学分析,亦会获益匪浅。

苏黎世,1997.12.8

教授、博士 Richard R. Ernst

(签名)

第四版前言

本书第一版出版于 1989 年,第二版和第三版分别出版于 2000 年和 2014 年。新的一版总在前一版的十多年以后出版。而第四版和第三版的间隔仅有四年。这的确是特殊的情况。

2016 年 9 月,清华大学分析中心安装了日本电子公司的 600 MHz 固体核磁共振谱仪,由此建议我增加相应的内容出第四版。科学出版社考虑化学工作者的核磁著作现在还没有固体核磁共振内容,于是立项了。

虽然本书增加的固体核磁共振内容似乎并不多,但是我写这一部分的确颇费心思,因为固体核磁共振从核磁共振的基本点(化学位移和耦合作用)就和液体核磁共振有很大的差别。如何尽量避免抽象的算符而从已有的液体核磁共振理论基础扩充到固体核磁共振,如何使读者能够了解固体核磁共振的物理概念,我都经过反复思考才下笔。另外,有关内容也满足鉴定有机化合物结构的需要。

在第三版的质谱部分,曾经介绍了通过串联质谱确定一个相对分子质量超过 1500 的肽类化合物。当时由于委托方尚未发表论文,不能详细介绍。现在按照合同已超过 5 年,我们可以发表了,所以第四版中发表了有关谱图,推导结构的过程有详细的讲述。

其他有少量的勘误或者材料的更换。

第四版的出版得到多方面的帮助。首先感谢清华大学分析中心。杨海军博士提出这个建议,并且组织谱图的配合。周萌、陈春燕完成了需要的有关谱图。布鲁克公司委托王秀梅博士多次发来我需要的材料,解答我的问题。日本电子公司叶跃奇博士给我发送资料,反映该公司的先进水平。在此向上述单位和个人表示诚挚的感谢!

第四版书稿的写作,也是我个人的一个特殊时期。我在 2015 年底的例行体检中,发现罹患早期肺癌。随即于 2016 年 1 月初在北京大学人民医院做了很成功的微创切除手术,恢复良好,基本上没有影响我的写作计划。第四版就是在这个时期完成的。

我从 1984 年春开始写作第一版到现在,经历了 34 个春秋,今已年届八旬。随着年龄的增长,记忆力会减退,但是记忆技巧的积累和运用可以弥补;智力水平更是有非常可喜的提高。后面我将继续几年前的笔耕:怎样提高记忆力(包括怎样记忆外语单词)和提高智力。我相信该书会对读者大有裨益,请关注。

宁永成

2018 年春于海南文昌

第三版前言

本书第一版于1989年5月发行,正如梁晓天院士在第一版的序言中所述:“在这一方面,中文参考书寥寥无几,本书是作者针对这种迫切需要所做的可贵尝试”,该书面世之后,4000册很快售罄。作为大陆此领域的第一部著作,1992年1月在台湾出版了繁体字版,《现代中国》1992年第6期有专题报道。

本书第二版得到中国科学院出版基金资助,在2000年出版。独得1991年诺贝尔化学奖的Richard R. Ernst教授签名作序更是亮点。教育部在2003年公布全国首批79本研究生教学用书,本书第二版被选中,清华大学仅此一本入选,全国化学类著作也仅两本入选。随后,它的英译加增补本*Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*于2005年由国际顶尖出版社之一的Wiley-VCH出版。Ernst教授在序言中给出了更高评价。由于是同行诺贝尔奖获得者作序,国际顶级出版社出版,《科技日报》报道的标题为《他“书”写了历史》;《科学中国人》报道的题目为《翻开科技著作出版新的一页》。

由于学科发展迅速,科学出版社早就希望我写第三版。但是在此前,我历时六载完笔《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》的姊妹篇《有机波谱学谱图解析》及其英译本*Interpretation of Organic Spectra*,分别在科学出版社和Wiley (Asia)出版。两本书共用Ernst教授的序言,其中写道:one might call the “Ning gold standard” in the spectroscopic text book literature(在波谱学文献中人们可称之为“宁氏金标准”)。该书也得到国外同行的极高评价。

经过3年多的努力,第三版终于完成,它超越第二版的地方简述如下。

首先是反映了学科的最新进展。

由于生命科学(特别是蛋白质组学和代谢组学)的推动,质谱仪器和相关的软件在近十几年飞速发展。除原有的质量分析器之外,还发展了直线离子阱、轨道阱,体现出优越的性能。再者,质谱的检索已经成为一个独立而有效的体系,可以直接检索出分子式和结构式。因此,相比于本书第二版,第三版的质谱法和质谱解析成为内容更新最为突出的两章。

二维阿达玛变换核磁谱已经出现,它可以把常规的二维核磁谱采样时间大大缩短,甚至到1/200。第三版也介绍了DOSY(扩散排序谱)。

第三版还融入了《有机波谱学谱图解析》的中心思想(它们是我多年从事有机化合物结构鉴定的精悟),这对于读者进行谱图解析大有裨益。

针对读者在阅读第二版时普遍感觉理论深奥不易掌握的意见,第三版在关于理论部分作了不少的铺垫。

第三版增加了谱图解析的难度,更换了几乎所有的低频核磁谱图,这些都有利于读者提高解析谱图的能力。

另一方面,当今对于鉴定有机化合物结构参考意义不大的部分,在第三版内进行了大刀阔斧的删除,约为10万字的篇幅。最典型的如原来的第八章“紫外和可见光谱”已经彻底删除了。

对比国外同类著作,本书具有下列特点:

(1) 创新性。

不同于以往的物理和化学两大类著作,本书填补了这两类著作的鸿沟,克服了物理类著作距离应用较远的缺点,也弥补了化学类著作理论基础不足的缺陷。除了在核磁共振理论的阐述远超过化学类著作之外,对于各种质量分析器原理的讨论也很深入。

体系新颖,典型例子为分析脉冲序列基本单元的作用,从而容易理解由这些单元组成的脉冲序列而产生了核磁二维谱。

对若干主题提出了自己的创见,如在核磁共振氢谱的解析中,峰形分析的重要性大于对化学位移的分析。

首次从方法学的角度全面阐述了几门谱学在确定有机化合物构型、构象中的应用。

(2) 先进性。

全面地反映了学科发展的现况。除上述的仪器或方法纳入之外,串联质谱中还介绍了2013年上市的新仪器。

(3) 效果突出性。

对各种谱图的解析突出了解析要领,读者遵循这些要领可以事半功倍。

针对不同的未知样品采用不同侧重的方法,收到显著效果。

(4) 规律性。

强调对解析谱图中规律的总结。部分例子如下:以对称面法则来判断同碳二基团的化学等价性;运用三类取代基的概念来分析氢谱和碳谱;在电子轰击电离质谱中,对简单断裂和重排反应归纳了简要的总结。

为反映学科的最新进展,介绍新的仪器和方法是最重要的,我特别感谢仪器公司的专家们给予的很大帮助。Agilent公司的蒙昔直接给我介绍了阿达玛变换核磁,还引荐了二维阿达玛变换核磁谱的发明人 E. Kupce,他直接给我发来了资料并且解答我的问题,在此我一并向 E. Kupce 博士表示衷心感谢;张晓静为我单独做演示实验,提供了相应的谱图。Thermo Fisher公司的唐佳和高子桑了解到我的需求,为我提供了轨道阱和串联质谱的大量资料。

为完成第三版的书稿,下述高校的专家提供了帮助,在此表示谢意,他们是:清华大学杨海军,烟台大学孙秀燕,暨南大学高昊,他们为我提供了若干谱图,为本书增色。

由于健康原因,Ernst 教授不能再为本书写序,但是作者仍然衷心感谢他对本书的关注和鼓励。

在回顾笔耕有成之际,我深感外语是成功的重要条件之一。一则阅读文献几乎不受语种的限制,二则有利于和专家直接交流。作为一位科技工作者,我在外语上的成绩是令人欣慰的:英语在国外顶级出版社出版了两本著作,多次担任讲座翻译;法语担任过全国性新闻发布会译员(前世界制药工业会主席的新闻发布会),通过了国家旅游局的法语导游资格考试;德语获得清华大学教师德语班当届听力口语第一;系统学过俄语、日语;在年届七旬之后,突击自学西班牙语和葡萄牙语,顺利完成自助游。为学好外语,学习方法甚为重要。

保持良好的记忆力亦为成功的重要条件之一,也是学习外语的基础方法。

今后除了继续在专业领域耕耘之外,我准备写一本关于学习方法的书,重点阐述怎样学习外语和提高记忆力。我相信该书定会给更广大的读者以帮助,请关注。

宁永成

2013年11月于多伦多

第二版前言

本书自 1989 年第一版发行以来,被众多高等院校、科研单位及仪器公司作为教材或参考书所采用。两次印刷达 5500 册。为有关的教学和科研起了积极的推动作用。1992 年春又作为大陆此领域第一本著作,由台北欧亚书局在台湾发行了繁体字版,大大地增加了在海外的影响。1992 年冬获国家教委优秀教材二等奖。

近十年过去了,学科的发展是极为引人注目的。R.R. Ernst 教授因对核磁共振的卓越贡献而荣获 1991 年诺贝尔化学奖是最突出的例证。各门谱学的理论、仪器、方法和应用均有很重大的进展。鉴定有机物结构已在更高的水平上进行;进一步确定其构型、构象则是其自然的深化。在这一领域工作的专业人员很需要一本反映发展动态并系统地阐述其理论的著作。为培养高层次的人才,也迫切需要一本新颖广泛、论述深入、解析细腻的教材。

不容否认,这一时期有大量的著作问世,包括不少著作再版,但本书在下列几点有自己的鲜明特点:

1. 全面地反映了几门谱学的最新进展,基本上包含了与有机结构鉴定有关的所有最新课题。从本书的目录和索引很快就可证实。
2. 阐述谱学理论是全面而深入的,体系很具新颖性。典型例子为细致地讨论了各种脉冲序列的单元,从而能较深入地了解各种二维核磁共振谱的原理。
3. 从方法学的角度,全面地讨论了几门谱学在确定有机化合物构型、构象上的应用,并延伸到生物大分子。
4. 针对化学工作者的需要,突出应用,提高用谱学方法解决实际问题的能力。另一方面,对谱学原理的阐述又能使他们更好地选择和应用谱学方法。

本书对理论的阐述比较清楚,故引用文献较少。对于新发展的课题,扼要地给出近期文献。本书由宁永成教授编著。香港科技大学化学系车镇涛博士书写了第九章中的部分内容,为本书提供约 30 幅谱图,并对本书的出版给予积极帮助。

作者衷心感谢谱学泰斗 R. R. Ernst 教授为本书第二版作序,无疑地这将对本书的应用起到极为巨大的推动作用。

作者对为本书第一、第二版予以帮助、关怀的专家、教授深表谢意,他们是:梁晓天院士、陈耀祖院士、周同惠院士、张滂院士、汪尔康院士、孙亦樑教授、张昭鼎教授、唐恢同教授、黄太煌教授、王光辉教授、康致泉教授、何美玉教授等。

Bruker, Varian, JEOL, Micromass (VG), Finnigan-Mat, Ionspec, Bear, Biorad, Nicolet, Perkin-Elmer, dilor, EG&G, Hewlett Packard, Shimadzu, Hitach 公司送来了最新资料,使本书能真正反映各种有机分析仪器及方法的最新发展水平,在此谨表示衷心感谢。

作者

1998 年 7 月于清华园

第一版前言

建立在有机波谱学基础上的有机化合物结构鉴定是化学和物理的边缘科学、是化学的前沿学科之一。它对有机化学、生物化学、植物化学、药物化学、乃至物理化学、无机化学均起着积极的推动作用。它在化工、石油、橡胶、食品及其他轻、重工业部门有广泛的应用。因此,这门学科既具有很强的理论性,又具有很高的应用价值。

我国对天然有机化合物的结构鉴定及工业产品的有机结构剖析的研究工作正在迅速发展。与此相应,近年来,我国进口了不少用于有机分析的大型仪器,因此,有关的研究工作者迫切需要合适的参考书。

70年代中、后期以来,随着脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的商品化,碳谱和一些使用脉冲技术的新方法迅速发展;有机质谱也发展了若干新技术和新方法;有机结构鉴定已开始一个新时期。在此之前较多注意未知物和已知物谱图的比较,此后更多地注重谱图的解释;此前红外光谱的作用较大,此后核磁共振谱的作用较突出。此外,化学(有机结构鉴定)和物理(波谱学)之间还存在着一条鸿沟。直至近期出版的有机结构鉴定的专著,碳谱内容仍未占据应有的比重,而核磁共振二维谱、串联质谱等新课题的原理更未涉及。

作者根据多年从事有机结构鉴定的科研和在清华大学有关课程教学工作中的体会,以及在法国天然物质化学研究所进修(以各仪器专题组为主)中的收获,加以系统整理后写成了这本书。书中同时兼顾专著和教材的特点,归纳起来有下述几点:

1. 内容丰富,材料新颖,反映了本学科 80 年代中期的水平。

本书较全面地介绍了核磁共振碳谱、几种测定碳原子级数的方法(APT、INEPT、DEPT),二维同核和异核 J 谱、同核和异核的各种位移相关谱、确定碳原子连接顺序的方法(INADEQUATE 及 2D INADEQUATE)、检测第一无场区亚稳离子的方法、离子动能谱、质量分析离子动能谱、联动扫描、串联质谱、碰撞活化、质谱的计算机检索等。基本上包括了近年来核磁、质谱用于有机结构鉴定的各种重要方法和技术。

2. 较好地阐述了波谱学的基本内容和各种新方法的原理。

由于已出版的有机鉴定的专著对新方法介绍较少,而各种波谱学的论述则专于一谱,化学工作者在阅读有关波谱学的文献时存在一定困难。不了解基本原理,则会影响波谱学及各种新方法在有机结构鉴定中的应用。本书采用矢量图、能级图,进行基本公式的推导,讲清其数学、物理概念,以阐述波谱学基本内容和有关新方法、新技术的原理。具体例子如傅里叶变换、拉曼散射(同时从光的微粒性和波动性讨论)、碳谱的偏共振去耦等。

本书和通常的波谱学的差别在于它所讨论的内容均与有机结构鉴定密切相关,且对象为化学工作者。

3. 适用面广。

对每种方法,本书均从基本原理讲起,初学者可掌握基本内容,经努力也可逐步掌握有关难点。本书也可作为有关专业的教学参考书。

本书论及几种波谱并阐述了近期的发展,这对从事有机仪器分析专业的工作者也有参考价值。

本书详细地讨论了有机波谱学的基本内容,有关的实验方法、几种谱图的解析,并列出了必要的数据,因此本书对从事有机物结构鉴定的科研工作者是一本较为适用的参考书。

4. 注意提高实践工作的能力。

本书对一些较重要的、实际工作运用较多的课题阐述较为充分(如氢谱中的双共振)。解析氢谱的复杂谱图时,根据作者的见解讨论了常见官能团的谱图。本书选择的例题有较大难度并考虑了多样性。

5. 读者易于掌握。

在查阅大量专著和文献的基础上,并经几年教学实践的探索,本书论述线索清晰,要点简明,尽可能地避免了按官能团的冗长讨论。

由于本书内容新,论述面广,又有相当深度和难度,书中难免有论述不完善或不妥当之处,恳请读者提出宝贵意见。

作者

1987年5月于清华大学化学系

目 录

第一版序

台湾版序

繁体字版前言

Foreword to the Second Edition of "Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy"

第四版前言

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第 1 章 核磁共振概论	1
1.1 核磁共振基本原理	1
1.1.1 原子核的磁矩	1
1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化	2
1.1.3 核磁共振的产生	3
1.1.4 连续波核磁共振谱仪	9
1.2 化学位移	9
1.2.1 屏蔽常数 σ	9
1.2.2 化学位移 δ	10
1.3 自旋-自旋耦合	11
1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂(裂分)	11
1.3.2 能级图	12
1.3.3 耦合常数 J	14
1.4 宏观磁化强度矢量	15
1.4.1 宏观磁化强度矢量的概念	15
1.4.2 旋转坐标系	16
1.5 弛豫过程	17
1.5.1 什么是弛豫过程	17
1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫	17
1.5.3 核磁共振谱线宽度	19
1.6 脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪	19
1.6.1 连续波谱仪的缺点	19
1.6.2 强而短的射频脉冲的采用	20
1.6.3 时畴信号和频畴谱,二者之间的傅里叶变换	21
1.6.4 从傅里叶分解讨论脉冲-傅里叶变换核磁共振	23
1.6.5 傅里叶变换核磁共振波谱仪的优点	26

参考文献	26
第 2 章 核磁共振氢谱	27
2.1 化学位移	28
2.1.1 化学位移的基准	28
2.1.2 氢谱中影响化学位移的因素	28
2.1.3 常见官能团化学位移数值	32
2.2 耦合常数 J	34
2.2.1 耦合的矢量模型	34
2.2.2 1J 与 2J	35
2.2.3 3J	36
2.2.4 长程耦合的 J	38
2.2.5 芳环与杂芳环	39
2.3 自旋耦合体系及核磁共振谱图的分类	41
2.3.1 化学等价	41
2.3.2 磁等价	44
2.3.3 自旋体系	45
2.3.4 核磁共振谱图的分类	46
2.4 几种常见的二级谱体系	46
2.4.1 AB 体系	47
2.4.2 AB_2 体系	47
2.4.3 AMX 体系	48
2.4.4 $AA'BB'$ 体系	49
2.5 常见官能团的氢谱特征	49
2.5.1 取代苯环	50
2.5.2 取代的杂芳环	52
2.5.3 单取代乙烯	52
2.5.4 正构长链烷基	52
2.5.5 活泼氢	52
2.6 简化谱图分析的一些方法	53
2.6.1 使用高频仪器	53
2.6.2 重氢交换	53
2.6.3 介质效应	53
2.7 双共振	53
2.7.1 自旋去耦	54
2.7.2 核 Overhauser 效应	55
2.8 核磁共振中的动力学现象	58
2.8.1 动态核磁共振实验	58
2.8.2 活泼氢(OH、NH、SH)的谱图	60
2.9 核磁共振氢谱的解析	61
2.9.1 样品的配制及作图	62

2.9.2	解析步骤	62
2.9.3	谱图解析举例	67
	参考文献	75
第3章	核磁共振碳谱	77
3.1	概述	77
3.1.1	核磁共振碳谱的优点	77
3.1.2	测定碳谱的困难	77
3.1.3	碳谱谱图	77
3.2	化学位移	79
3.2.1	^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽	79
3.2.2	链状烷烃及其衍生物	82
3.2.3	环烷烃和取代环烷烃	83
3.2.4	烯烃和取代烯烃	83
3.2.5	苯环及取代苯环	83
3.2.6	羰基化合物	84
3.3	碳谱中的耦合现象和去耦	87
3.3.1	碳谱中的耦合现象	87
3.3.2	宽带去耦	87
3.3.3	门控去耦(定量碳谱)	89
3.4	弛豫	89
3.4.1	有关纵向弛豫的理论	89
3.4.2	弛豫时间的测定	92
3.4.3	T_1 的应用	94
3.5	核磁共振碳谱的解析	94
3.5.1	样品的制备及作图	95
3.5.2	碳谱解析的步骤	95
3.5.3	谱图解析举例	96
	参考文献	104
第4章	脉冲序列的应用和二维核磁共振谱	105
4.1	基本知识	105
4.1.1	横向磁化矢量	105
4.1.2	自旋回波	107
4.1.3	核磁信号的相位被化学位移所调制	113
4.1.4	BIRD 脉冲序列	114
4.1.5	自旋锁定	116
4.1.6	等频混合	117
4.1.7	选择性布居数翻转	119
4.1.8	脉冲场梯度	122
4.1.9	整形脉冲	125
4.2	碳原子级数的确定	126