

“十三五”国家重点图书  
经典化学高等教育译丛

# 有机化合物的 波谱解析 (原著第八版)

SPECTROMETRIC  
IDENTIFICATION OF ORGANIC  
COMPOUNDS (8th Edition)

[美] Robert M. Silverstein, [美] Francis X. Webster, 著  
[美] David J. Kiemle, [加拿大] David L. Bryce  
药明康德新药开发有限公司 译



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书  
经典化学高等教育译丛

# 有机化合物的波谱解析

(原著第八版)

**Spectrometric Identification of Organic Compounds (8th Ed.)**

[美] Robert M. Silverstein, [美] Francis X. Webster, 著  
[美] David J. Kiemle, [加拿大] David L. Bryce

药明康德新药开发有限公司 译

 华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化合物的波谱解析: 原著第八版/(美) 罗伯特·西尔弗斯坦(Robert M. Silverstein)等著; 药明康德新药开发有限公司译. —上海: 华东理工大学出版社, 2017.11

(经典化学高等教育译丛)

书名原文: Spectrometric Identification of Organic Compounds (8th Edition)

ISBN 978-7-5628-5231-5

I. ①有… II. ①罗… ②药… III. ①有机化合物—波谱分析 IV. ①O621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 255557 号

原著 ISBN: 978-0-470-61637-6

Copyright©2015 by John Wiley & Sons, Inc.

All Rights Reserved. This translation published under license.

著作权合同登记号: 图字 09-2016-746 号。

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

---

项目统筹 / 周 颖

责任编辑 / 陈新征

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: 021-64250306

网址: [www.ecustpress.cn](http://www.ecustpress.cn)

邮箱: [zongbianban@ecustpress.cn](mailto:zongbianban@ecustpress.cn)

印 刷 / 常熟市华顺印刷有限公司

开 本 / 889 mm × 1194 mm 1/16

印 张 / 43.75

字 数 / 1 349 千字

版 次 / 2017 年 11 月第 1 版

印 次 / 2017 年 11 月第 1 次

定 价 / 199.00 元

---

版权所有 侵权必究

# 译者前言

药明康德集团是国际领先的开放式能力与技术平台公司,为全球制药、生物技术以及医疗器械等领域提供从药物发现、开发到市场化的全方位一体化的实验室研发和生产服务。本着以研究为首任,以客户为中心的宗旨,药明康德通过高性价比、高效率的服务平台帮助全球客户缩短药物及医疗器械研发周期、降低研发成本。药明康德平台涵括小分子药物研发及生产、生物制剂研发及生产、细胞疗法与基因疗法研发生产、医疗器械测试平台以及分子检测与基因组学,正承载着来自全球 30 多个国家的 3 000 多家创新合作伙伴的数千个研发创新项目,致力于将最新和最好的医药和健康产品带给全球病患,实现“让天下没有难做的药,难治的病”的梦想。

人才全球化及可持续发展战略是公司保持强劲增长及国际竞争力的核心要素,公司员工总数 16 000 多人,其中 13 000 多人为科研人员,公司的研发团队中不仅包括资深海归科学家,还有众多在全国范围内吸纳的科技精英,是中国医药研发服务业拥有员工和科学家数量最多的企业之一。公司为研发团队提供了广阔的科研舞台及一流的专业环境。在创造“飞速发展的药明康德”奇迹的同时,公司长期重视并积极践行社会责任,为国家新药创制培养和储备了大量人才,并扶植他们成为顶尖的药物研发专家,被行业誉为中国新药研发的“黄埔军校”。我们一直以来都力求在公司和所处社会间构建“和谐-健康-稳定-可持续发展”的人才生态系统。唯如此,才能谋求长效发展,建百年业。本书的翻译工作,即是我们不忘社会责任,积极回报社会的一个具体行动。

不仅我个人,公司的许多海归专家,在国外求学及工作期间,都曾经深入地学习和使用过这本书的英文版本,此书也是国外许多工业界人士手头必备的参考书之一。本书的原理介绍简明扼要,对波谱解析和结构鉴定过程详细、系统且实用。我也很高兴在十多年前就参与了由药明康德前分析部副总裁赵宁博士主导的此书国内首版的中文翻译工作。此书的中文第一版不仅得到了良好的反馈,还借由此书为国内化学、药学及相关专业的科研人员 and 各大专院校师生的解谱技能的学习和提高提供了我们力所能及的帮助。同时,上一版的积累也为此次原著第八版的翻译工作打下了良好的基础。作为当时的参与者之一,至今想来仍有荣焉。

此书的第八版翻译工作,由药明康德分析部门完成。具体章节的翻译及校对工作则主要由:单玉培女士、游景艳博士负责第 1 章质谱部分;张铁英先生负责第 2 章红外部分;石建辉先生、张静女士负责第 3 章到第 6 章核磁部分;涂继辉先生和杜占权博士负责第 7 章和第 8 章例题解答和习题部分。在此期间,游景艳博士积极参与了后期校对并协调统筹整个翻译工作。此书还得到了药明康德运营高级副总裁、全球人力资源负责人赵宁博士和药明康德高级副总裁、测试事业部首席运营官刘釜均博士的大力支持。同时也感谢所有参与上一版翻译工作的同事的付出。希望新版的《有机化合物的波谱解析》能够继续为广大读者提供良好的启示及参考。

书中不妥之处在所难免,敬请广大专家和读者批评指正,在此表示衷心的感谢!

龚佑祥博士

药明康德副总裁

测试事业部技术运营平台和分析服务部负责人

2017 年 9 月于上海

## 第八版序

对许多代的读者而言,这本问题解决式的教科书就是享有盛誉的“西尔弗斯坦”。在过去的五十年里,对广大师生来说,该书非常实用并且广受欢迎。本书以统一的方式表述了有机化合物的结构测定,这些测定主要是基于质谱、红外光谱、多种核及多维的核磁共振谱。我们非常高兴能够出版第八版。在这一版中,书稿亮点被保留并且部分内容进行了更新。这些亮点包括,有针对性地解决问题的、务实的方法,以表格的形式呈现的、大量有用的核磁共振及质谱数据。以下部分简要总结了一些最为重要的修改。

为了能够更好地保持全书的一致性,并且更能反映现代的用法,全书在用词上进行了更新。在英文中,一些较为陈旧的术语,如与核磁及红外相关的“spectrometry”(光谱测定法)及“spectrometric”(光谱测定法的)被替换为使用更为广泛的“spectroscopy”(光谱学)和“spectroscopic”(光谱学的),尽管我们也清楚一些要求保留旧有用法的论据是成立的。原本大家熟悉的本书标题仍被保留。在第2章的红外光谱部分加入了聚合物及磷官能团的信息。对第3章质子核磁共振谱进行了全面修正,其中一些部分进行了彻底的修改,并强调了尖端核磁信号增强方法的最新技术。我们力求在理论和实践之间取得适当的平衡。化学及磁等价的一些概念对于理解核磁共振谱至关重要,在这里我们给予了更为清晰的解释。第4章和第5章是关于 $^{13}\text{C}$ 和二维核磁共振谱的章节,其特点是那些更清晰的解释和所修改的部分更准确地表达了实验是如何起作用的。第5章中强调了梯度和更为先进的数据采集方法在现代核磁研究中的重要角色,并给予了简单的介绍。第6章是关于多种核的核磁共振,同时还包括了一些化学家们感兴趣的同位素的细节和几个关于化学位移和偶合常数的表格,希望能够促进读者去研究那些存在于他们感兴趣的分子式中的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ 之外的同位素。第7章和第8章是例题解答和习题。这两个章节进行了一定的修改,但是基于上一版的构成,这些题目的核心内容仍然被保留了下来。审阅者一直以来都有注意到这两章中的例题及习题本身对学生的价值。

作者非常感谢 Yuan Youxin 和 Israel Cabaso 博士对第2章的重大贡献。他们在聚合物及有机磷化合物红外光谱上的经验极大地拓展了第2章的范围。此外,他们对红外相关的仪器尤其是涉及反射光方法相关更新提供了很大的帮助。

我们感谢 John Wiley 公司,包括 Jennifer Yee, Ellen Keohane 和 Mary O'Sullivan 在内的员工对这一项目的尽心尽力。我们也非常感谢下列审阅者的宝贵建议,这些建议极大地提高了手稿的质量: 杨伯翰大学 (Brigham Young University) 的 Scott Burt, 贝勒大学 (Baylor University) 的 Charles Garner, 肯尼索州立大学的 Kevin Gwaltney, 威斯康星大学帕克赛德分校的 Vera Kolb, 加利福尼亚大学的 James Nowick, 奥格斯堡学院的 Michael Wentzel。

David L. Bryce 于 Ottawa, Ontario  
Francis X. Webster 于 Syracuse, New York  
David J. Kiemle 于 Syracuse, New York

# 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





1.6.9.3 芳香胺(苯胺) .....	31	(干涉仪) .....	75
1.6.10 酰胺 .....	31	2.4 样品处理 .....	76
1.6.10.1 脂肪族酰胺 .....	31	2.5 谱图解析 .....	77
1.6.10.2 芳香酰胺 .....	31	2.6 有机分子基团的特征吸收 .....	78
1.6.11 脂肪族腈 .....	31	2.6.1 正烷烃(直链烷烃) .....	80
1.6.12 硝基化合物 .....	31	2.6.1.1 C—H 伸缩振动 .....	80
1.6.12.1 脂肪族硝基化合物 .....	31	2.6.1.2 C—H 弯曲振动 .....	80
1.6.12.2 芳香族硝基化合物 .....	31	2.6.2 支链烷烃 .....	81
1.6.13 脂肪族亚硝酸酯 .....	32	2.6.2.1 叔碳的 C—H 伸缩振动 .....	81
1.6.14 脂肪族硝酸酯 .....	32	2.6.2.2 偕二甲基的 C—H 弯曲振动 .....	81
1.6.15 含硫化合物 .....	32	2.6.3 环烷烃 .....	81
1.6.15.1 脂肪族硫醇 .....	32	2.6.3.1 C—H 伸缩振动 .....	81
1.6.15.2 脂肪族硫醚 .....	33	2.6.3.2 C—H 弯曲振动 .....	82
1.6.15.3 脂肪族二硫醚 .....	33	2.6.4 烯烃 .....	82
1.6.16 卤代化合物 .....	33	2.6.4.1 非共轭线型烯烃的 C=C	
1.6.16.1 脂肪族氯化物 .....	34	伸缩振动 .....	82
1.6.16.2 脂肪族溴化物 .....	35	2.6.4.2 烯烃 C—H 伸缩振动 .....	83
1.6.16.3 脂肪族碘化物 .....	35	2.6.4.3 烯烃 C—H 弯曲振动 .....	83
1.6.16.4 脂肪族氟化物 .....	35	2.6.5 炔烃 .....	84
1.6.16.5 苄基卤化物 .....	35	2.6.5.1 C≡C 伸缩振动 .....	84
1.6.16.6 芳香族卤化物 .....	35	2.6.5.2 C—H 伸缩振动 .....	84
1.6.17 芳香族杂环化合物 .....	35	2.6.5.3 C—H 弯曲振动 .....	84
参考文献 .....	36	2.6.6 单核芳香烃 .....	84
习题 .....	37	2.6.6.1 C—H 面外弯曲振动 .....	84
附录 A 各种 C、H、N、O 组合的相对分子		2.6.7 多核芳香族化合物 .....	84
质量 .....	45	2.6.8 聚合物 .....	85
附录 B 常见的碎片离子 .....	66	2.6.9 醇和酚 .....	87
附录 C 常见丢失的碎片 .....	68	2.6.9.1 O—H 伸缩振动 .....	87
<b>第 2 章 红外光谱</b> .....	<b>70</b>	2.6.9.2 C—O 伸缩振动 .....	88
2.1 引言 .....	70	2.6.9.3 O—H 弯曲振动 .....	89
2.2 理论 .....	70	2.6.10 醚、环氧化物和过氧化物 .....	89
2.2.1 偶合相互作用 .....	73	2.6.10.1 C—O 伸缩振动 .....	89
2.2.2 氢键 .....	74	2.6.11 酮 .....	90
2.3 仪器 .....	75	2.6.11.1 C=O 伸缩振动 .....	90
2.3.1 色散型红外光谱仪 .....	75	2.6.11.2 C—C(=O)—C 伸缩和弯曲	
2.3.2 傅里叶变换红外光谱仪		振动 .....	92
		2.6.12 醛 .....	93
		2.6.12.1 C=O 伸缩振动 .....	93



2.6.12.2 C—H 伸缩振动	93	2.6.25 含氮氧键的共价化合物	101
2.6.13 羧酸	93	2.6.25.1 N—O 伸缩振动	101
2.6.13.1 O—H 伸缩振动	93	2.6.26 有机硫化物	102
2.6.13.2 C=O 伸缩振动	94	2.6.26.1 硫醇的 S—H 伸缩振动	102
2.6.13.3 C—O 伸缩振动和 O—H 弯曲 振动	94	2.6.26.2 C—S 和 C=S 伸缩振动	103
2.6.14 羧酸根阴离子	94	2.6.27 含硫氧键的化合物	103
2.6.15 酯和内酯	94	2.6.27.1 S=O 伸缩振动	103
2.6.15.1 C=O 伸缩振动	95	2.6.28 有机卤化物	104
2.6.15.2 C—O 伸缩振动	96	2.6.29 硅化合物	105
2.6.16 酰卤	96	2.6.29.1 Si—H 振动	105
2.6.16.1 C=O 伸缩振动	96	2.6.29.2 SiO—H 和 Si—O 振动	105
2.6.17 羧酸酐	96	2.6.29.3 硅卤素伸缩振动	105
2.6.17.1 C=O 伸缩振动	96	2.6.30 磷化合物	105
2.6.17.2 C—O 伸缩振动	97	2.6.30.1 P—H, P—C, P—O 和 P=O 伸缩振动	105
2.6.18 酰胺和内酰胺	97	2.6.31 芳香杂环化合物	106
2.6.18.1 N—H 伸缩振动	97	2.6.31.1 C—H 伸缩振动	106
2.6.18.2 C=O 伸缩振动(酰胺 I 谱带)	98	2.6.31.2 N—H 伸缩频率	106
2.6.18.3 N—H 弯曲振动(酰胺 II 谱带)	98	2.6.31.3 环的伸缩振动(骨架谱带)	106
2.6.18.4 其他的振动谱带	98	2.6.31.4 C—H 面外弯曲振动	106
2.6.18.5 内酰胺的 C=O 伸缩振动	98	参考文献	107
2.6.19 胺	99	习题	108
2.6.19.1 N—H 伸缩振动	99	附录 A 溶剂和研糊油的透射区域	117
2.6.19.2 N—H 弯曲振动	99	附录 B 官能团的特征吸收	118
2.6.19.3 C—N 伸缩振动	99	附录 C 烯烃的吸收	123
2.6.20 铵盐	99	附录 D 磷化合物的吸收	124
2.6.20.1 N—H 伸缩振动	99	附录 E 杂芳香族化合物的吸收	124
2.6.20.2 N—H 弯曲振动	100	<b>第 3 章 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H)</b>	125
2.6.21 氨基酸和氨基酸盐	100	3.1 引言	125
2.6.22 腈	100	3.2 理论	125
2.6.23 异腈 (R—N≡C), 氰酸盐 (R—O—C≡N), 异腈酸酯 (R—N=C=O), 硫氰酸酯 (R—S—C≡N), 异硫氰酸酯 (R—N=C=S)	101	3.2.1 原子核的磁性	125
2.6.24 含—N=N 基团的化合物	101	3.2.2 自旋量子数为 1/2 的原子核的 激发	126
		3.2.3 弛豫	127
		3.3 仪器和样品处理	128

3.3.1 仪器 .....	128	互变 .....	150
3.3.2 NMR 实验的灵敏度 .....	129	3.8.3.3 沿环单键的互变 .....	151
3.3.3 溶剂选择和样品处理 .....	130	3.8.3.4 沿链状单键的互变 .....	151
3.4 化学位移 .....	130	3.9 磁等价 .....	152
3.5 自旋偶合、多重峰和自旋体系 .....	136	3.10 具有 3 个偶合常数的 AMX、ABX 和 ABC 刚性系统 .....	154
3.5.1 简单和复杂的一级多重峰 .....	136	3.11 弱偶合和强偶合体系：虚假偶合 .....	155
3.5.2 一级自旋体系 .....	139	3.11.1 弱偶合体系 .....	155
3.5.3 波普标注 .....	139	3.11.1.1 硝基丙烷 .....	155
3.5.4 更多简单一级裂分体系的例子 .....	140	3.11.2 强偶合体系 .....	155
3.5.5 一级裂分谱图的分析 .....	141	3.11.2.1 1-己醇 .....	155
3.6 氧原子、氮原子和硫原子上的质子： 可交换的质子 .....	143	3.11.2.2 3-甲基戊二酸 .....	156
3.6.1 氧原子上的质子 .....	143	3.12 手性化合物 .....	157
3.6.1.1 醇 .....	143	3.13 邻位偶合以及同碳偶合常数 .....	159
3.6.1.2 水 .....	145	3.14 远程偶合 .....	160
3.6.1.3 酚 .....	145	3.15 选择性自旋去偶：双共振实验 .....	160
3.6.1.4 烯醇 .....	145	3.16 NOE 效应 .....	161
3.6.1.5 羧酸 .....	145	3.17 结论 .....	162
3.6.2 氮原子上的质子 .....	146	参考文献 .....	162
3.6.3 硫原子上的质子 .....	147	习题 .....	163
3.6.4 连在或接近氯、溴或碘核上的 质子 .....	147	附录 A 质子的化学位移 .....	173
3.7 质子对其他重要核的偶合 [ $^{19}\text{F}$ 、 $\text{D} (^2\text{H})$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{13}\text{C}$ ] .....	147	附录 B 两个或三个直接相连官能团对 化学位移的影响 .....	176
3.7.1 质子对 $^{19}\text{F}$ 的偶合 .....	147	附录 C 脂环和杂环的化学位移 .....	179
3.7.2 质子对氘 ( $^2\text{H}$ ) 的偶合 .....	148	附录 D 不饱和体系和芳香体系的化学 位移 .....	180
3.7.3 质子对 $^{31}\text{P}$ 的偶合 .....	148	附录 E 受氢键影响的质子(杂环原子 上的氢) .....	183
3.7.4 质子对 $^{29}\text{Si}$ 的偶合 .....	148	附录 F 质子自旋-自旋偶合常数 .....	184
3.7.5 质子对 $^{13}\text{C}$ 的偶合 .....	148	附录 G 市售氘代试剂中残留质子的化学 位移和峰型(默克) .....	186
3.8 化学位移等价 .....	149	附录 H 实验室常用溶剂(因残余存在)的 化学位移 .....	187
3.8.1 通过对称操作的互换确定化学 位移等价 .....	149	附录 I 重水中氨基酸质子的化学位移 .....	189
3.8.2 通过标记(取代)确定化学位移 等价 .....	149		
3.8.3 结构快速互变引起的化学位移 等价 .....	150		
3.8.3.1 酮-烯醇互变 .....	150		
3.8.3.2 围绕部分双键(受阻旋转)的			
		<b>第 4 章 核磁共振 <math>^{13}\text{C}</math> 谱</b> .....	190
		4.1 引言 .....	190

4.2 理论 .....	190	的 <sup>13</sup> C 化学位移(单位: ppm) .....	227
4.2.1 <sup>1</sup> H 去偶技术 .....	190	附录 C 各类化合物的 <sup>13</sup> C 化学位移	
4.2.2 化学位移标量和范围 .....	192	相关图 .....	229
4.2.3 T <sub>1</sub> 弛豫 .....	192	附录 D 一些天然产物的 <sup>13</sup> C 化学位移	
4.2.4 NOE 效应 .....	193	数据( $\delta$ , ppm) .....	231
4.2.5 <sup>13</sup> C— <sup>1</sup> H 自旋-自旋耦合( <i>J</i> 耦合)			
.....	193		
4.2.6 灵敏度 .....	196	<b>第 5 章 二维核磁共振谱</b> .....	232
4.2.7 溶剂 .....	196	5.1 引言 .....	232
4.3 一个简单 <sup>13</sup> C 谱的解析: 邻苯二甲酸		5.2 理论 .....	233
二乙酯 .....	197	5.3 相关谱 .....	235
4.4 <sup>13</sup> C 的定量分析 .....	199	5.3.1 <sup>1</sup> H— <sup>1</sup> H 相关: COSY .....	237
4.5 化学等价 .....	199	5.4 小蠹烯醇: <sup>1</sup> H— <sup>1</sup> H COSY .....	237
4.6 DEPT .....	199	5.4.1 双量子滤波 <sup>1</sup> H— <sup>1</sup> H COSY .....	240
4.7 化合物类型和化学位移 .....	203	5.4.2 检测碳 <sup>13</sup> C— <sup>1</sup> H COSY:	
4.7.1 烷烃 .....	203	HETCOR .....	240
4.7.1.1 直链与支链烷烃 .....	203	5.4.3 检测质子: <sup>1</sup> H— <sup>13</sup> C COSY:	
4.7.1.2 烷烃上的取代效应 .....	204	HMQC .....	241
4.7.1.3 环烷烃与饱和杂环 .....	205	5.4.4 小蠹烯醇: HETCOR 和 HMQC	
4.7.2 烯烃 .....	206	.....	241
4.7.3 炔烃 .....	207	5.4.5 质子检测, 远程 <sup>1</sup> H— <sup>13</sup> C 异核	
4.7.4 芳环化合物 .....	208	相关: HMBC .....	243
4.7.5 杂环芳香族化合物 .....	209	5.5 石竹烯氧化物 .....	245
4.7.6 醇 .....	210	5.5.1 石竹烯氧化物: DQF-COSY .....	245
4.7.7 醚、缩醛和环氧化物 .....	210	5.5.2 石竹烯氧化物: HMQC .....	245
4.7.8 卤化物 .....	211	5.5.3 石竹烯氧化物: HMBC .....	249
4.7.9 胺 .....	212	5.6 <sup>13</sup> C— <sup>13</sup> C 相关: INADEQUATE .....	251
4.7.10 硫醇、硫醚和二硫化物 .....	212	5.6.1 INADEQUATE: 石竹烯氧化物	
4.7.11 含碳官能团 .....	213	.....	253
4.7.11.1 酮和醛 .....	213	5.7 乳糖 .....	253
4.7.11.2 羧酸、酯、酰氯、酸酐、		5.7.1 DQF-COSY: 乳糖 .....	253
酰胺和腈 .....	213	5.7.2 HMQC: 乳糖 .....	256
4.7.11.3 肟 .....	213	5.7.3 HMBC: 乳糖 .....	256
参考文献 .....	213	5.8 接力相干转移: TOCSY .....	256
习题 .....	215	5.8.1 二维 TOCSY: 乳糖 .....	256
附录 A 常用 NMR 溶剂的 <sup>13</sup> C 化学位移、		5.8.2 一维 TOCSY: 乳糖 .....	256
偶合常数及谱线多重性 .....	226	5.9 HMQC-TOCSY .....	262
附录 B 常见实验室溶剂作为痕量杂质出现		5.9.1 HMQC-TOCSY: 乳糖 .....	262

5.10 ROESY .....	262	参考文献 .....	317
5.10.1 ROESY: 乳糖 .....	262	习题 .....	317
5.11 四肽 VGSE .....	262	附录 A 磁活性原子核的性质 .....	322
5.11.1 COSY: VGSE .....	265	<b>第 7 章 例题解答</b> .....	327
5.11.2 TOCSY: VGSE .....	265	7.1 引言 .....	327
5.11.3 HMQC: VGSE .....	266	例题 7.1 .....	329
5.11.4 HMBC: VGSE .....	267	例题 7.2 .....	332
5.11.5 ROESY: VGSE .....	267	例题 7.3 .....	336
5.12 脉冲梯度场核磁共振 .....	269	例题 7.4 .....	341
参考文献 .....	270	例题 7.5 .....	348
习题 .....	270	例题 7.6 .....	353
<b>第 6 章 多种核的 NMR 谱</b> .....	300	习题 .....	360
6.1 引言和总则 .....	300	<b>第 8 章 习 题</b> .....	366
6.2 $^{15}\text{N}$ 核磁共振 .....	301	8.1 引言 .....	366
6.3 $^{19}\text{F}$ 核磁共振 .....	307	习题 .....	367
6.4 $^{29}\text{Si}$ 核磁共振 .....	311	<b>参考答案</b> .....	455
6.5 $^{31}\text{P}$ 核磁共振 .....	314		
6.6 结论 .....	317		

# 第 1 章 质 谱

## 1.1 引言

质谱的概念相对比较简单：化合物电离后(电离方法)，离子按照质量数与所带电荷数之比被仪器分离(离子分离方法)，并按照质荷比以图谱的形式记录下来。如图 1.2 节所示，有很多方法可以用来进行电离以及分离产生的离子。例如，在常用的电子轰击(EI)模式下，汽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( $m/z$ )<sup>①</sup>被分离、检测和记录下来。

如图 1.1 所示为苯甲酰胺的电子电离质谱图，纵坐标表示质荷比丰度(指相对于基峰的百分比，基峰即质谱中的最强峰)，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，而该电子正是由于电子束的轰击丢失的，这个正离子

被称作分子离子，即  $M^+$ 。高能分子离子裂解后将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。

日常使用中，质谱仪往往和色谱仪，如气相色谱仪或液相色谱仪联用。无论是在已知化合物还是未知化合物的分析中，质谱都有广泛的应用。对于已知化合物的分析，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的对比来实现的。在这种情况下，电子轰击质谱非常有帮助，因为其可以提供相当多的碎片信息。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 [2] 式，结合其他如红外、核磁图谱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，尤其是 EI 模式。对于其他的应用和细节，相关质谱教科书和谱图汇编参见 [www.wiley.com/college/silverstein](http://www.wiley.com/college/silverstein)。

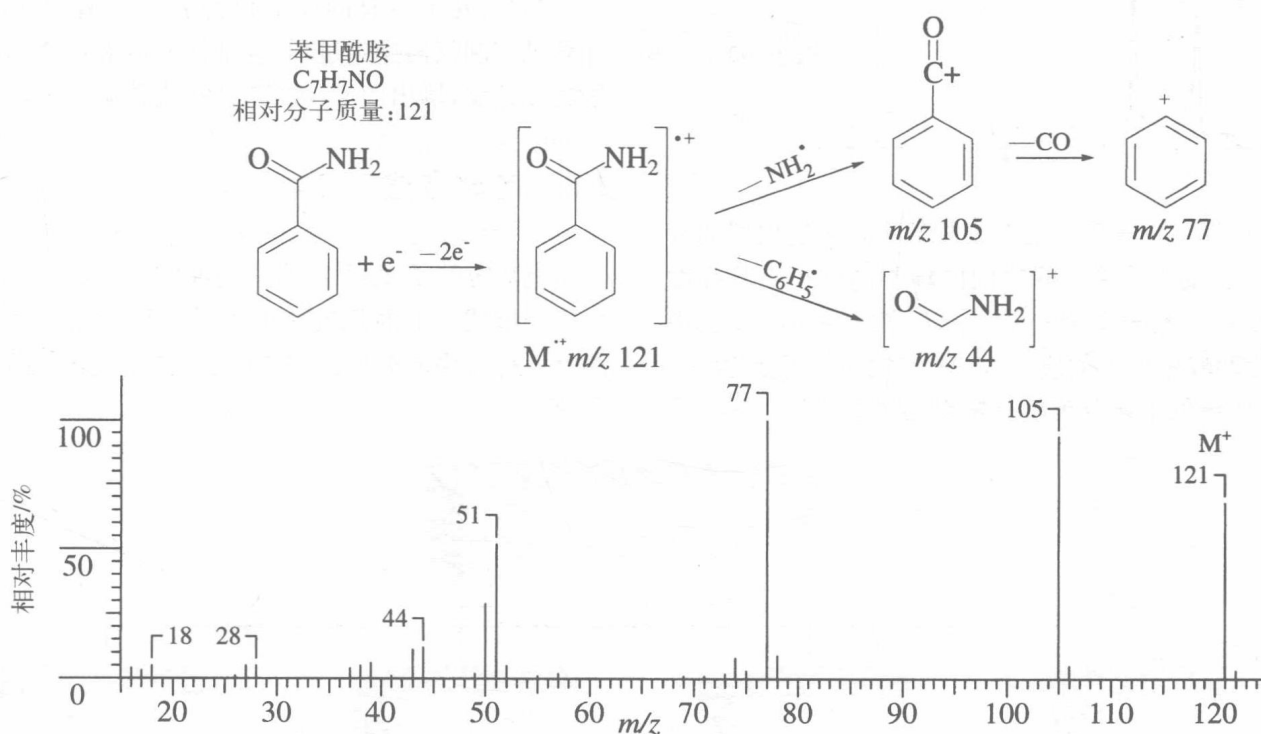


图 1.1 苯甲酰胺的 EI 质谱图

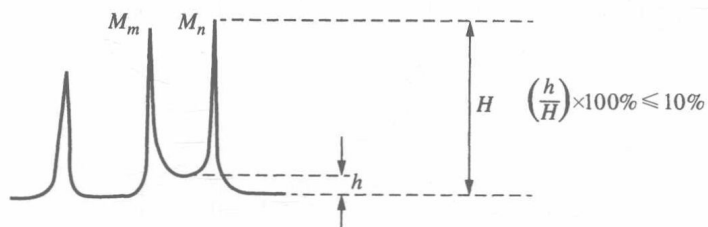
(谱图上方为苯甲酰胺的碎裂过程,可解释某些重要离子)

① 质量单位为 Dalton(Da),定义为同位素<sup>12</sup>C原子质量的 1/12,<sup>12</sup>C原子质量被人为地定义为 12.000 0...质量单元。

## 1.2 仪器

和其他现代化的分析仪器一样,质谱仪近年来有了飞速的发展和变化。本章的讨论不着力于单个的仪器,而是主要按照电离方法和离子分离方法对仪器进行讨论。通常,这两部分互不依赖,虽然也有例外。某些电离方法依赖其前端联用的色谱条件(例如 LC-MS),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,我们将先探讨两类质谱仪在分辨率上的差别。

有机化学家的最低要求是能够记录被测试化合物的最接近的整数相对分子质量。比如说,谱图中出现  $m/z$  为 400 的峰时,应该能很清楚地与  $m/z$  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 节),邻近的谱峰应该能被清楚地区分开。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相对分子质量达 3 000(Da,道尔顿)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<sup>①</sup>。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。

质谱仪主要分为低分辨率(或“单位”分辨率)质

谱仪和高分辨率质谱仪两大类。人为规定的低分辨率质谱仪可分离  $m/z$  高达 3 000 的仪器 [ $R = 3\,000 / (3\,000 - 2\,999) = 3\,000$ ]。而一台分辨率达到 20 000 的质谱仪可以区分  $C_{16}H_{16}O_2$  和  $C_{15}H_{24}NO_2$  [ $R = 250.193\,3 / (250.193\,3 - 250.180\,7) = 19\,857$ ]。作为质谱仪中的重要类别,高分辨率质谱仪的分辨率可达 100 000,它能足够精确地测定离子质量,从而进一步确定其原子组成,即分子式。在实际应用中,高分辨率质谱的概念将可用于质量的测定。元素组成的测定精度需求与离子质量有关。例如,对于质量在 500 Da 以内的离子,0.002 5 Da 的精确度即可满足测量需求。

所有质谱仪都有一些共性(图 1.2)。样品的引入方法是其中一个重要的方面,而这主要取决于我们后面要讨论的离子化方式。所有质谱仪也都有相应的电离方法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准直狭缝组成,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。离子检测器需要在灵敏度、准确度和响应时间之间取得平衡。一般来讲,快速的响应时间和高准确度很难兼顾。离子的检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,包括任一色谱分离、数据采集和存储,输出图谱(如棒状图)或数据列表。

## 1.3 电离方法

电离方法很多,其中有些是非常特殊的方法,不作一一细述。下面就气相电离、解吸电离和蒸发电离这三种常用的电离方法中最普通的情况进行简单介绍。

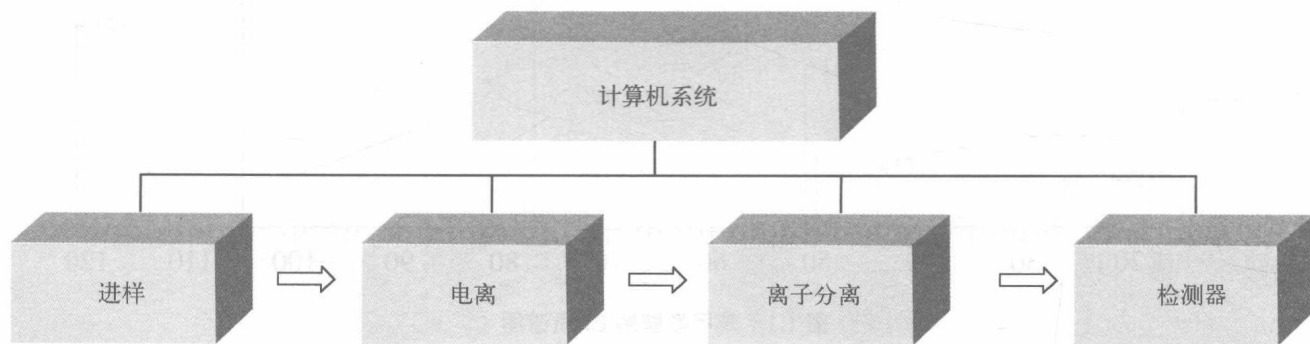


图 1.2 典型质谱仪的模块示意图

<sup>①</sup> 这一公式是最常用的计算分辨率的方法,但却不是唯一的。



### 1.3.1 气相电离法

质谱仪中气相电离法(Gas - Phase Ionization)是应用最早和使用最广泛的方法,适合于在化合物稳定的温度下最小蒸气压为  $10^{-6}$  Torr<sup>①</sup> 的化合物。可用于分析大量相对分子质量小于 1 000 Da 的非离子型有机分子。

#### 1.3.1.1 电子轰击电离

电子轰击电离(Electron Impact Ionization)是质谱中用途最广泛的离子产生法。它也是本章中解释结构测定质谱相关内容的主要关注点。汽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 的能量使得分子离子(正离子自由基)中共价键断裂,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,具有高度的可重复性并且具有化合物的特征性。而且,某些碎片断裂过程是可“预测”的,并且成为用质谱解释化合物结构的有力依据。通常情况下,如果分子离子接收到的额外能量太高,会导致质谱图中没有可辨别的分子离子峰。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,因为可以大大减少碎裂;但不足之处在于得到的谱图变化了,且不能与标准文献质谱图进行比较。

对于很多化学家来说,质谱与电子轰击(EI)质谱是同义的。这种观点也是可以理解的,主要基于以下两个原因。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并参考的质谱数据库主要是电子电离图谱。一些容易获取的数据库拥有超过 390 000 个化合物的电子轰击质谱,并可以方便地通过计算机程序进行检索。几乎可以肯定的是,对于某个有机化合物,甚至其立体异构体,都具有唯一的电子轰击电离质谱。这种唯一性和方法本身的高度灵敏度使得气相色谱-质谱联用成为强有力的和非常普及的分析工具。我们会在 1.5 节讨论电子轰击质谱。

#### 1.3.1.2 化学电离

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间接离子化方法,其中最主要的是化学电离方法(Chemical Ionization,简称 CI)。CI 已经被广泛用于许多仪器中。在 CI 中,气相中的样品分子不被高能电子轰击;而是将某一反应气体(通常是甲烷、异丁烷、氨等,也有其他气体)引入电离源并使其离子化。样品分子在 CI 源中相对较高的压力下与已离子化的气态溶剂分子( $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 等等)相撞击,并进行二次电离(如化学电离),通过质子传递(较少见)发生电离,生成  $[\text{M}+1]^+$  离子;或通过亲电加成产生  $[\text{M}+15]^+$ ,  $[\text{M}+29]^+$ ,  $[\text{M}+41]^+$  或  $[\text{M}+18]^+$  (与  $\text{NH}_4^+$ ) 离子;或通过电荷交换(较少)生成  $[\text{M}]^+$  离子。CI 谱有时会因为脱氢作用出现较强的  $[\text{M}-1]^+$  离子峰。由此产生的离子甚至可能是一系列电子。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。这一离子化方式产生了几个重要的影响:最有价值的是产生了大量的准分子离子峰,并且,由于离子电流聚集于较少的几种离子上,其灵敏度也相对提高;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;通常情况下只生成一到两种碎片离子,有时几乎没有。

例如,在 EI 谱中 3,4-二甲氧基苯乙酮(图 1.3),除分子离子峰  $m/z$  180 外,出现大量  $m/z$  为 15~167 的碎片峰,其中包括  $m/z$  165 的基峰和显著的  $m/z$  137 和  $m/z$  77 的碎片峰。而在 CI 中( $\text{CH}_4$  为反应气),准分子离子峰( $[\text{M}+1]^+$ ,  $m/z$  181)为基峰(相对强度近 100%),基本没有碎片峰,仅出现几个强度很小的分子离子峰分别为  $m/z$  180,  $m/z$  209( $[\text{M}+29]^+$  或  $\text{M}^+ + \text{C}_2\text{H}_5^+$ ) 和  $m/z$  221( $[\text{M}+41]^+$  或  $\text{M}^+ + \text{C}_3\text{H}_5^+$ )。后两个峰是由于碳正离子的亲电加成所致,对于鉴定分子离子峰是很有用的。过剩的甲烷载气由电子轰击生成  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  和  $\text{CH}_3^+$ , 这些离子与甲烷继续反应生成二级离子。



① 1 Torr=133.322 Pa。

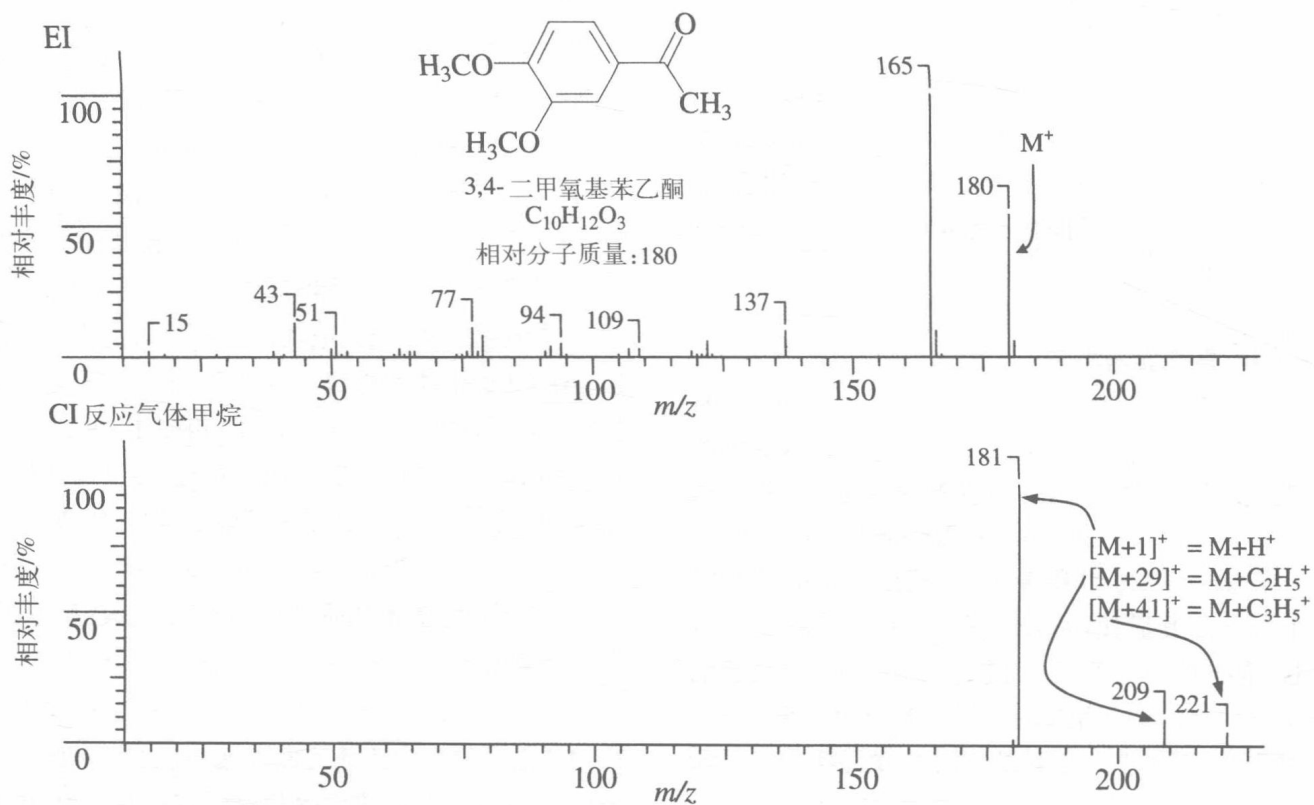


图 1.3 3,4-二甲氧基苯乙酮的 EI 和 CI 质谱图

使用不同的反应气生成的二级离子(分别从甲烷、异丁烷和氨而来)的能量次序为  $C_3H_5^+ > t-C_4H_9^+ > NH_4^+$ 。因此,通过选择不同的反应气,能够控制从 CI 中生成的  $[M+1]^+$  离子和碎片离子的强度。例如,当用甲烷作为反应气时,酞酸二辛酯的  $[M+1]^+$   $m/z$  391 为基峰,但是有些碎片峰(如  $m/z$  113 和  $m/z$  149)的强度达到了基峰的 30%~60%。如果用异丁烷作为反应气,  $[M+1]^+$  的强度依旧很强,但碎片峰的强度却大约只有基峰的 5%。

化学电离质谱不能用作峰的匹配性比较(无论用计算机还是用人工),也不适用于结构确认,它的主要用途是检测分子离子从而确定相对分子质量。

### 1.3.2 解吸电离法

解吸电离法(Desorption Ionization)中,样品分子从凝聚相直接发射为气相离子。其主要用于大分子,非挥发性或离子化合物。它有很大的不足,解吸方法往往不能有效地利用可用的样品;其谱图提供的信息有时很有限。对于未知化合物,这种方法主要用于获取相对分子质量,有时用来获得精确质量。但是,即使是用作这一用途,在使用时也应加倍小心,因为有时分子离子和准分子离子并不那么明显,其谱图往往因存在大量基质离子而非常复杂。

#### 1.3.2.1 场解吸电离

在场解吸电离(Field Desorption,简称 FD)中,样品被放在拥有碳质微探针的金属发射体表面。微探针活化金属表面,金属表面作为阳极并存在加速电压,针尖上非常大的电压梯度可以移走样品分子的一个电子,所得的正离子被推出金属表面。这些离子几乎没有获得额外的能量,所以碎片的产生量非常少,也就是说,分子离子往往是能看到的唯一有效离子。例如,对于胆甾-5-烯-3,16,22,26-四醇,EI 和 CI 方法都无法得到分子离子峰,但是使用 FD 却可以得到明显的分子离子峰(图 1.4),并且无碎片峰。

#### 1.3.2.2 快原子轰击电离

快原子轰击(Fast Atom Bombardment,FAB)使用高能氙或氩原子(6~10 keV)轰击溶解于低蒸气压液体(如甘油)中的样品,基质用来保护样品免受过多的辐射破坏。液体二次电离质谱(Liquid Secondary Ionization Mass Spectrometry,简称 LSIMS)与 FAB 相似,只是 LSIMS 使用能量更高的铯离子(10~30 keV)轰击。

在以上两种方法中,都形成正离子(通过正离子加合,如  $[M+1]^+$  或  $[M+23,Na]^+$ )和负离子(通过

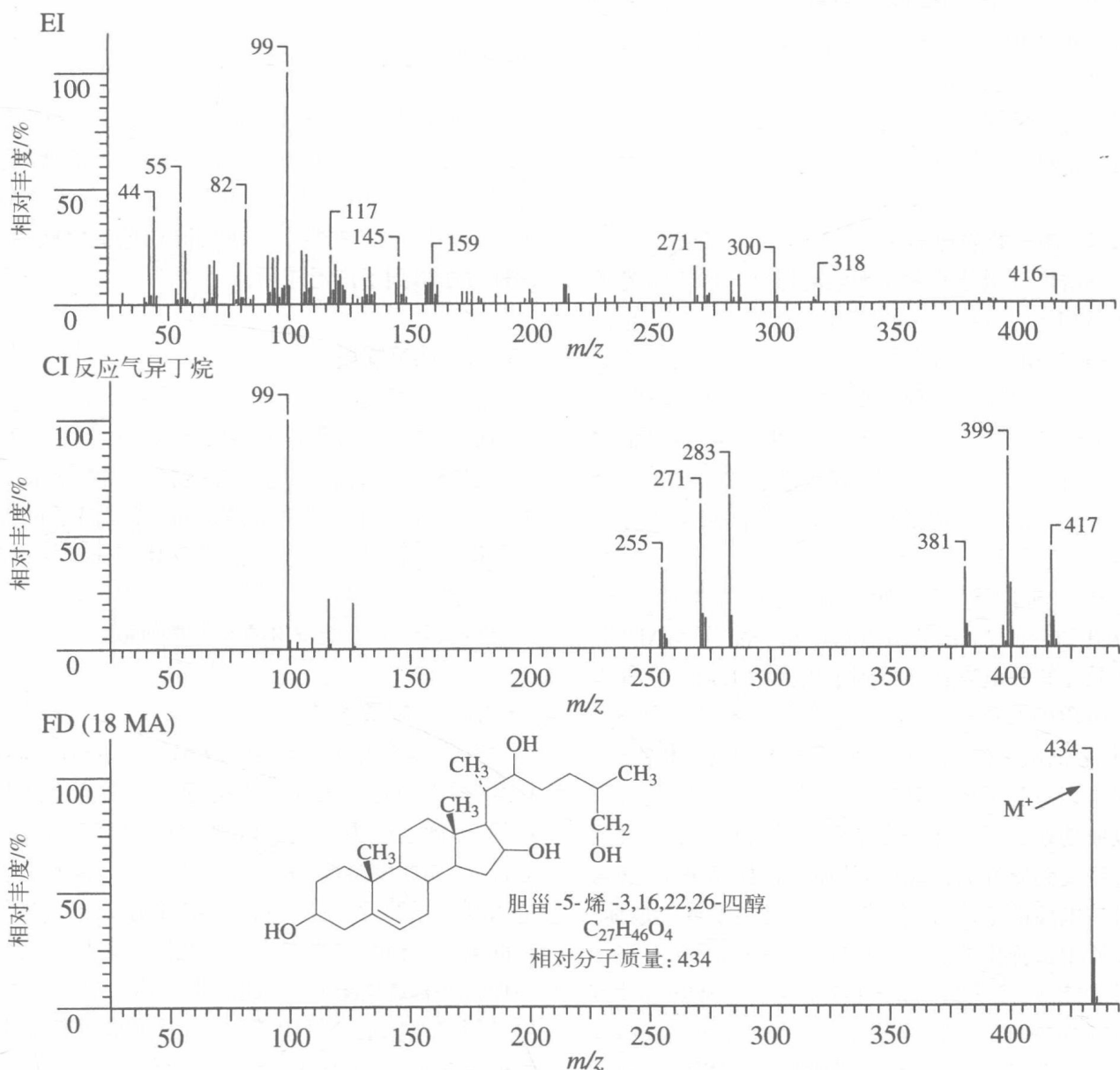


图 1.4 胆甾-5-烯-3,16,22,26-四醇的电子轰击(EI)、化学电离(CI)及场解吸电离(FD)质谱图

脱质子作用,  $[M-1]^-$ , 这两种离子一般都是单电荷的, 根据仪器的不同, FAB 可以用为高分辨模式。<sup>[5]</sup> FAB 通常主要用作高相对分子质量非挥发性分子, 特别适用于测定相对分子质量。对于多数化合物, 谱图的其他部分很少有用, 某些程度上是因为低质量范围可能会由基质产生的离子组成。但是, 对于特定类型模块式 (Building Blocks) 化合物, 例如多聚糖和多肽, 因为断裂往往发生在糖苷键和肽键上, 从谱图上还是可以得到一些结构信息的, 这往往用于此类化合物的测序。

FAB(和 LSIMS) 电离的质量上限可到  $10 \sim 20$  kDa, 而 FAB 真正最有用的相对分子质量范围在 6 kDa 以下。虽然 FAB 经常被用于双聚焦扇形磁场质谱仪, 该质谱仪在全部质量范围都有

$0.3 m/z$  左右的分辨率, 但它可以被用在大多数质谱分析中。使用 FAB 的最大缺点是谱图中总是存在大量基质离子, 这限制了该方法的灵敏度, 同时还可能淹没重要的碎片离子。

### 1.3.2.3 等离子体解吸电离

等离子体解吸电离 (Plasma Desorption Ionization) 是一种非常专业的技术, 它几乎只和飞行时间质谱仪联用(见 1.4.4 节)。由铀 252 ( $^{252}\text{Cf}$ ) 裂变产生的  $80 \sim 100$  MeV 的产物被用来轰击和电离样品。当铀 252 裂变时, 会产生两个向相反方向运动的粒子。其中一个粒子轰击触发检测器产生开始信号, 另一个粒子轰击样品基质, 并激发出一些样品离子进入飞行时间质谱 (TOF-MS)。样品离