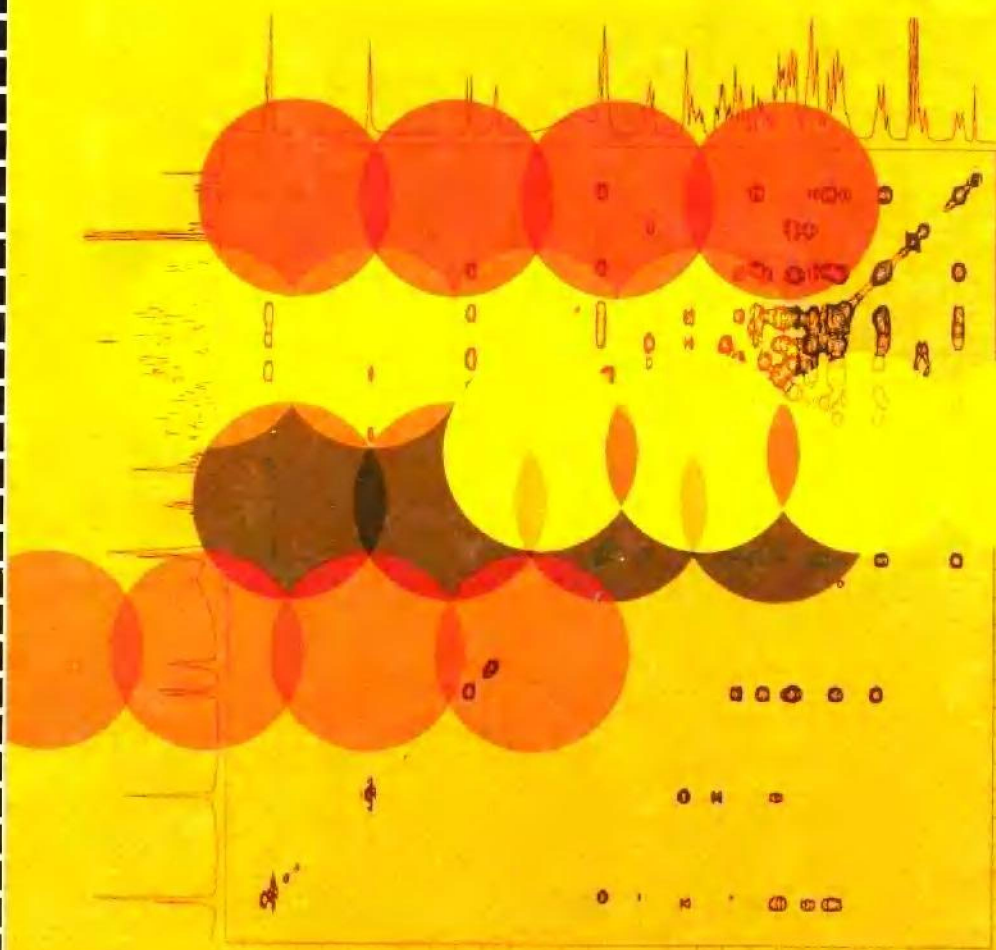


有机化合物结构鉴定与有机波谱学

(第二版)

宁永成 编著



科学出版社

本书由诺贝尔化学奖获得者 Richard R. Ernst 签名作序

内 容 简 介

本书第一版自 1989 年发行以来, 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, 并于 1992 年在台湾发行了繁体字版。

本书第二版全面而深入地阐述了核磁共振、质谱、红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱的理论及其最新进展, 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。针对化学工作者的需要, 书中以大量的谱图解析实例来重点论述了谱学原理在有机化合物结构鉴定中的应用, 以提高用谱学方法解决实际问题的能力。

本书可用于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。

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. (第二版). -北京: 科学出版社, 2000

ISBN 7-03-007412-2

I. 有… II. 宁… III. ①有机化合物-分子结构-测定②有机分析: 波谱分析 IV. O621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 23985 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2000 年 1 月第 二 版 印张: 33

2000 年 1 月第 3 次印刷 字数: 745 000

印数: 5 501—8 500

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈新欣〉)

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。

一般说来，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

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、食品及其它轻、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，此后更多的注重谱图的解释；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

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

繁体字版序

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.

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, Bio-rad, 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

目 录

第一版序	(i)
第一版前言	(iii)
台湾版序	(v)
繁体字版序	(vi)
Foreword to the Second Edition of "Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy"	(vii)
第二版前言	(x)
第一章 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	(6)
1.2 化学位移	(6)
1.2.1 屏蔽常数 σ	(6)
1.2.2 化学位移 δ	(7)
1.3 自旋-自旋耦合	(8)
1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂 (裂分)	(8)
1.3.2 能级图	(10)
1.3.3 耦合常数 J	(12)
1.4 宏观磁化强度矢量	(13)
1.4.1 宏观磁化强度矢量	(13)
1.4.2 旋转坐标系	(14)
1.5 弛豫过程	(15)
1.5.1 什么是弛豫过程	(15)
1.5.2 纵向弛豫和横向弛豫	(15)
1.5.3 核磁共振谱线宽度	(17)
1.6 脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪	(18)
1.6.1 连续波谱仪的缺点	(18)
1.6.2 强而短的射频脉冲的采用	(18)
1.6.3 时畴信号和频畴谱,二者之间的傅里叶变换	(19)
1.6.4 从傅里叶分解讨论脉冲-傅里叶变换核磁共振	(22)
1.6.5 傅里叶变换波谱仪的优点	(24)
1.6.6 核磁共振的近期进展	(25)

2.8 核磁共振中的动力学现象	(81)
2.8.1 动态核磁共振实验	(81)
2.8.2 活泼氢(OH、NH、SH)的图谱	(82)
2.9 核磁共振氢谱的解析	(84)
2.9.1 样品的配制及作图	(84)
2.9.2 解析步骤	(85)
2.9.3 谱图解析举例	(88)
综合参考文献	(96)
参考文献	(96)
第三章 核磁共振碳谱	(98)
3.1 概述	(98)
3.1.1 核磁共振碳谱的优点	(98)
3.1.2 测定碳谱的困难	(98)
3.1.3 碳谱谱图	(99)
3.2 化学位移	(100)
3.2.1 ^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽	(100)
3.2.2 链状烷烃及其衍生物	(102)
3.2.3 环烷烃及取代环烷烃	(106)
3.2.4 烯烃及取代烯烃	(108)
3.2.5 苯环及取代苯环	(111)
3.2.6 羰基化合物	(115)
3.2.7 氢键及介质的影响	(118)
3.3 碳谱中的耦合现象及各种去耦方法	(118)
3.3.1 碳谱中的耦合现象	(118)
3.3.2 宽带去耦	(119)
3.3.3 偏共振去耦	(120)
3.3.4 选择性去耦与低功率选择性去耦	(121)
3.3.5 门控去耦	(123)
3.4 弛豫	(124)
3.4.1 有关纵向弛豫的理论	(124)
3.4.2 弛豫时间的测定	(127)
3.4.3 T_1 的应用	(130)
3.5 核磁共振碳谱的解析	(130)
3.5.1 样品的制备及作图	(130)
3.5.2 碳谱解析的步骤	(131)
3.5.3 谱图解析举例	(132)
综合参考文献	(141)
参考文献	(141)
第四章 脉冲序列的应用和二维核磁共振谱	(142)

4.1	基本知识	(142)
4.1.1	横向磁化矢量	(142)
4.1.2	自旋回波	(144)
4.1.3	核磁信号的相位被化学位移所调制	(151)
4.1.4	BIRD脉冲序列	(151)
4.1.5	自旋锁定	(154)
4.1.6	等频混合	(155)
4.1.7	选择性布居数翻转	(157)
4.1.8	脉冲场梯度	(160)
4.1.9	整形脉冲	(164)
4.2	碳原子级数的确定	(165)
4.2.1	J 调制法或APT法	(165)
4.2.2	INEPT法	(168)
4.2.3	DEPT法	(171)
4.3	二维核磁共振谱概述	(174)
4.3.1	什么是二维核磁共振谱	(174)
4.3.2	二维核磁共振时间轴方块图	(175)
4.3.3	二维核磁共振谱的分类	(175)
4.3.4	二维核磁共振谱的表现形式	(175)
4.4	J 分辨谱	(176)
4.4.1	同核 J 谱	(176)
4.4.2	异核 J 谱	(180)
4.5	异核位移相关谱	(181)
4.5.1	H, C-COSY	(181)
4.5.2	COLOC谱	(184)
4.5.3	H, X-COSY	(185)
4.6	同核位移相关谱	(187)
4.6.1	COSY	(187)
4.6.2	相敏同核位移相关谱	(191)
4.6.3	COSY-45 (β -COSY)	(193)
4.6.4	ω_1 方向去耦的COSY	(195)
4.6.5	COSYLR	(196)
4.6.6	DQF-COSY	(198)
4.7	NOE类二维核磁共振谱	(199)
4.7.1	NOESY	(199)
4.7.2	COCONOSY	(200)
4.7.3	ROESY	(201)
4.7.4	HOESY	(203)
4.8	接力类位移相关谱和总相关谱	(203)

4.8.1	RCOSY	(204)
4.8.2	异核接力相关谱	(205)
4.8.3	总相关谱	(206)
4.9	多量子二维核磁共振谱	(208)
4.9.1	2D INADEQUATE	(208)
4.9.2	^1H 的二维双量子核磁共振谱	(210)
4.10	检出 ^1H 的异核位移相关谱	(212)
4.10.1	HMQC和HSQC	(212)
4.10.2	HMBC	(214)
4.11	组合式的二维核磁共振谱	(217)
4.12	三维核磁共振谱	(217)
4.12.1	三维核磁共振谱的原理	(218)
4.12.2	三维核磁共振谱谱峰的分类	(219)
4.12.3	三维核磁共振谱的分类	(220)
4.12.4	三维核磁共振谱的应用	(220)
	综合参考文献	(223)
	参考文献	(223)
第五章 有机质谱法 (224)		
5.1	有机质谱基本知识	(224)
5.1.1	仪器概述	(224)
5.1.2	质谱仪器主要指标	(225)
5.1.3	质谱(图)	(226)
5.1.4	有机质谱中的各种离子	(226)
5.2	质量分析器	(227)
5.2.1	单聚焦和双聚焦质量分析器	(227)
5.2.2	四极质量分析器	(229)
5.2.3	离子阱	(232)
5.2.4	傅里叶变换质谱计	(236)
5.2.5	飞行时间质谱计	(241)
5.3	电离过程	(242)
5.3.1	电子轰击电离	(242)
5.3.2	化学电离	(243)
5.3.3	场电离和场解析	(244)
5.3.4	快原子轰击和液体二次离子质谱	(244)
5.3.5	基质辅助激光解析电离	(245)
5.3.6	大气压电离	(246)
5.4	亚稳离子及其检测	(246)
5.4.1	在第二无场区产生的亚稳离子	(247)
5.4.2	在第一无场区产生的亚稳离子	(249)