

四大谱图原理解析

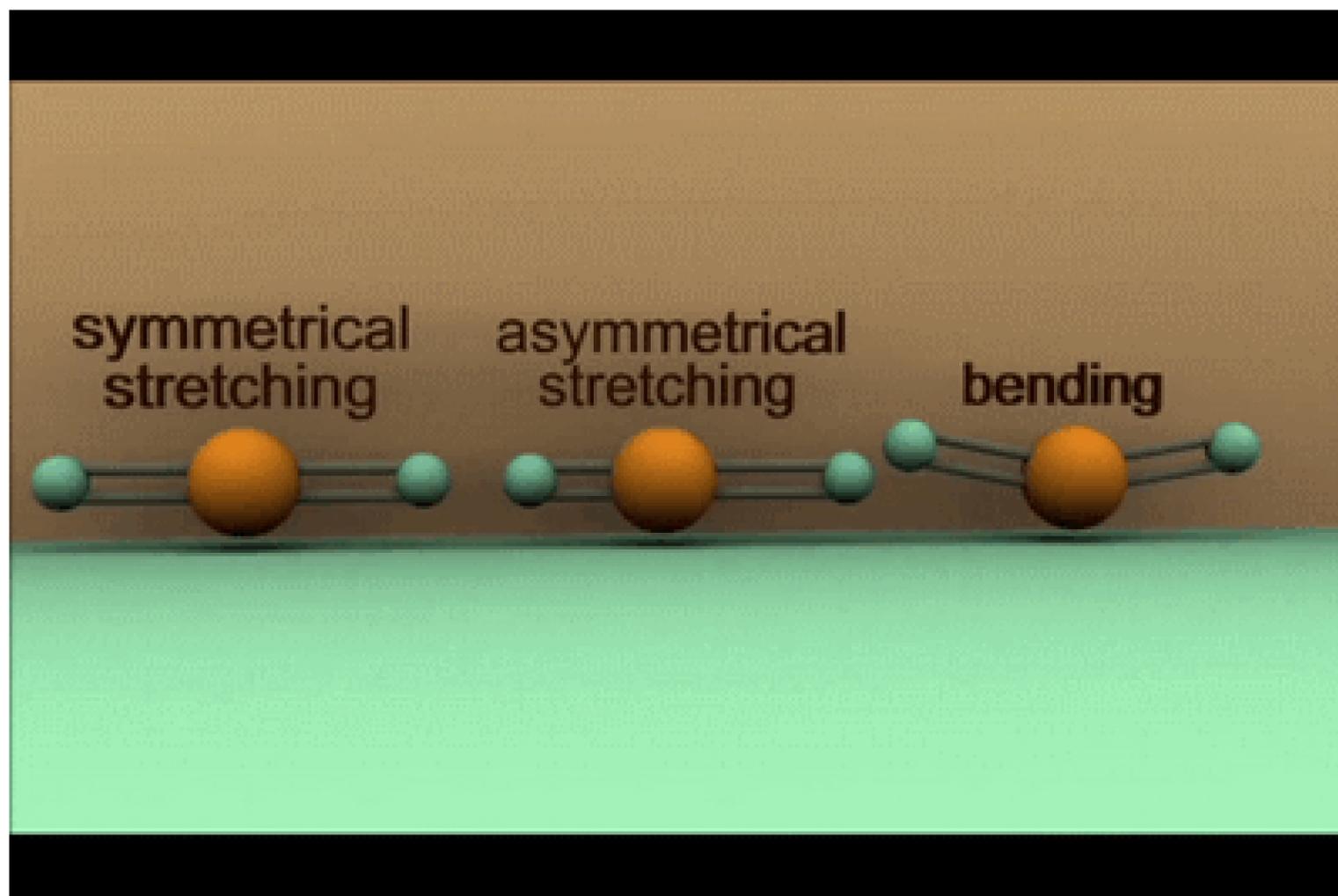
化学结构分析中最主要的四种分析仪器**红外图谱、质谱、核磁图谱和紫外图谱**，分析仪器的使用对科研人员并不陌生，但是谈及其工作机理，大家未必熟悉。本文通过简单的动图解析**红外图谱、质谱、核磁图谱和紫外图谱工作机理**，给大家一个一目了然的机会。

红外图谱 (IR)

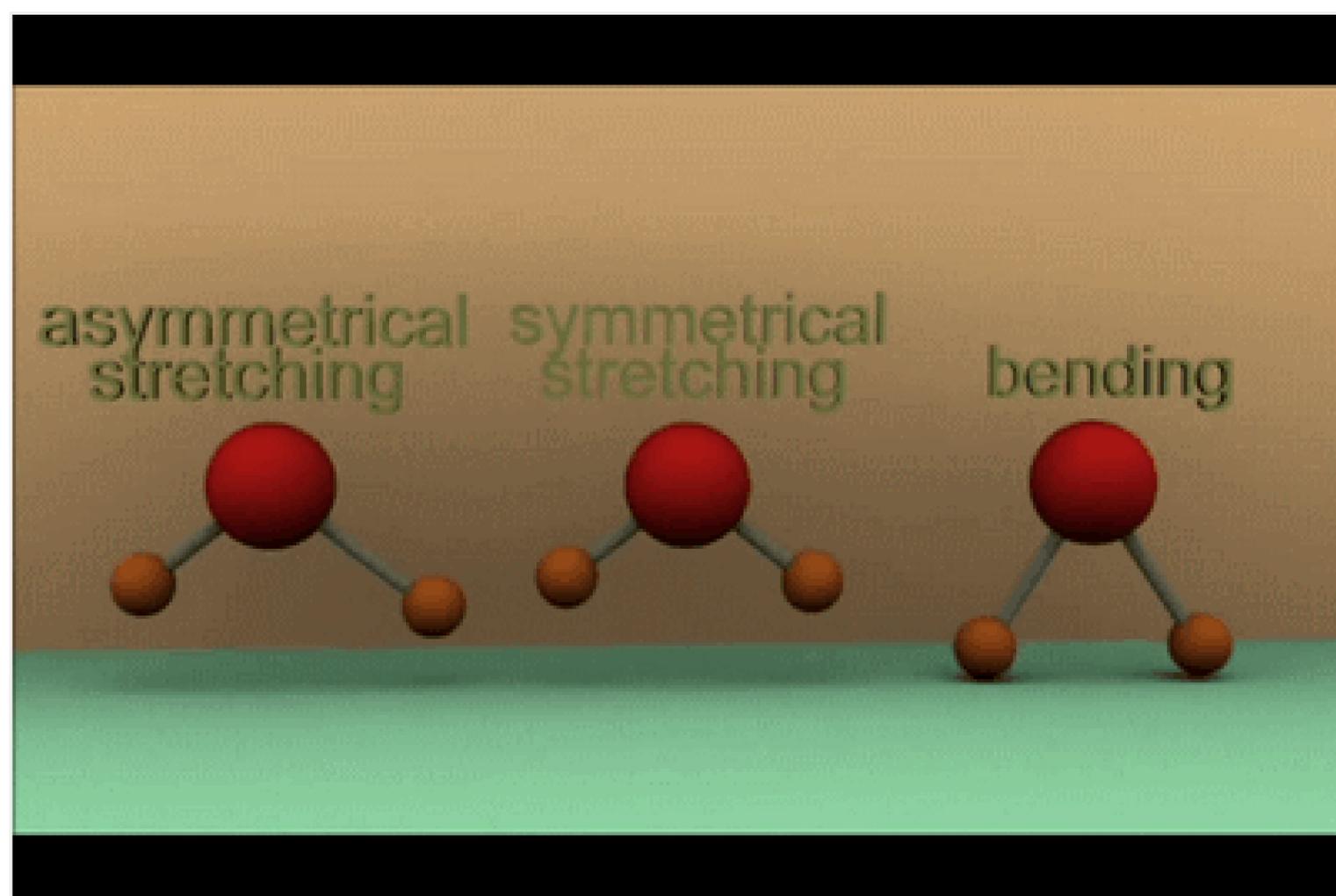
近红外光谱仪由光源、单色器、探测器和计算机信息处理系统组成的测试仪器。红外吸收光谱是分子中成键原子振动能级跃迁而产生的吸收光谱，只有引起分子偶极矩变化的振动才能产生红外吸收。

红外分析原理：吸收红外光能量，引起具有偶极矩变化的分子的振动、转动能级跃迁；**谱图的表示方法**：相对透射光能量随透射光频率变化；**提供的信息**：峰的位置、强度和形状，提供功能团或化学键的特征振动频率。红外吸收光谱主要用于结构分析、定性鉴别及定量分析。

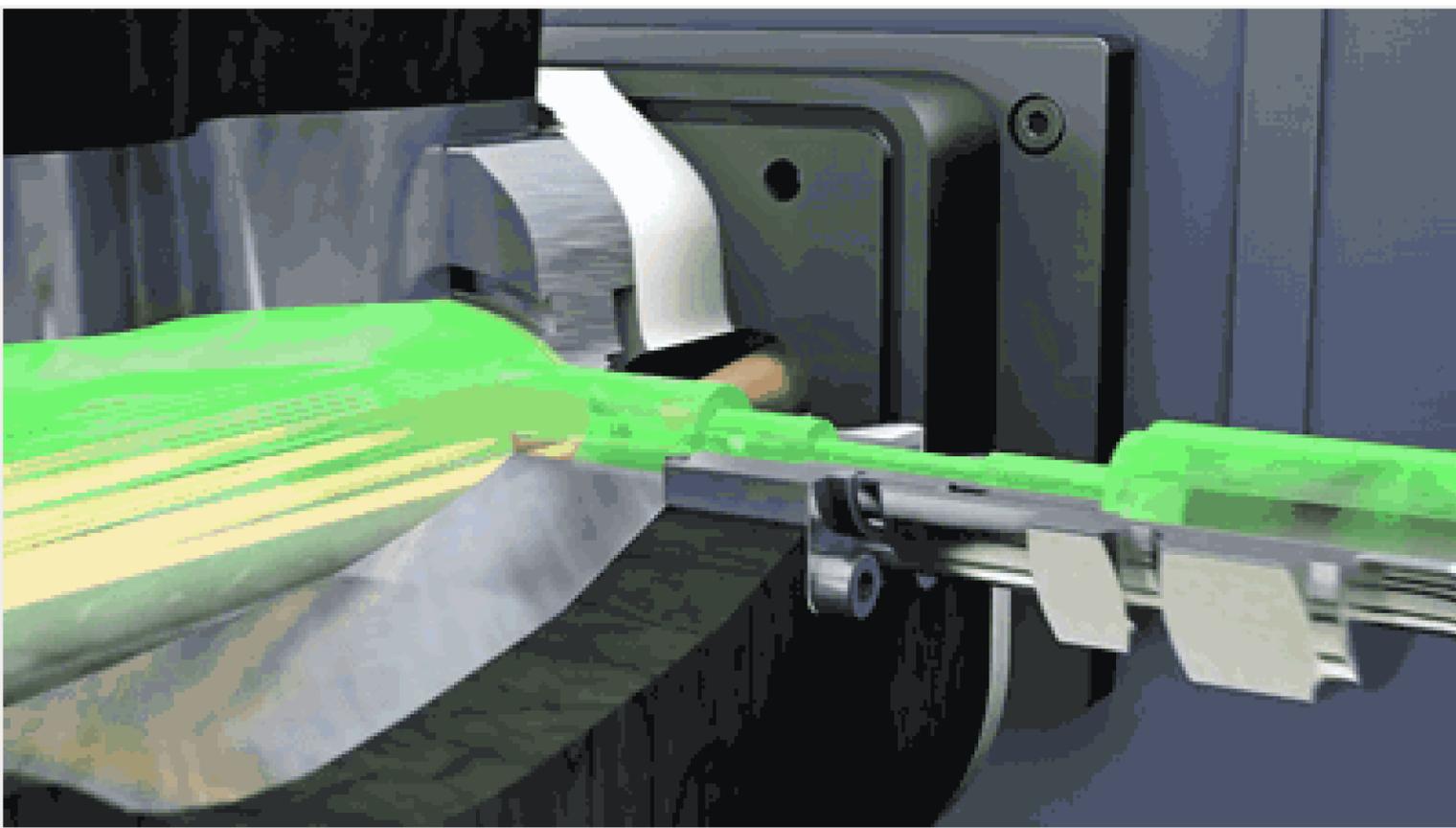
分子的振动模式分为两种，即**伸缩振动和变形振动**，如图所示：



亚甲基振动模式



甲基振动模式

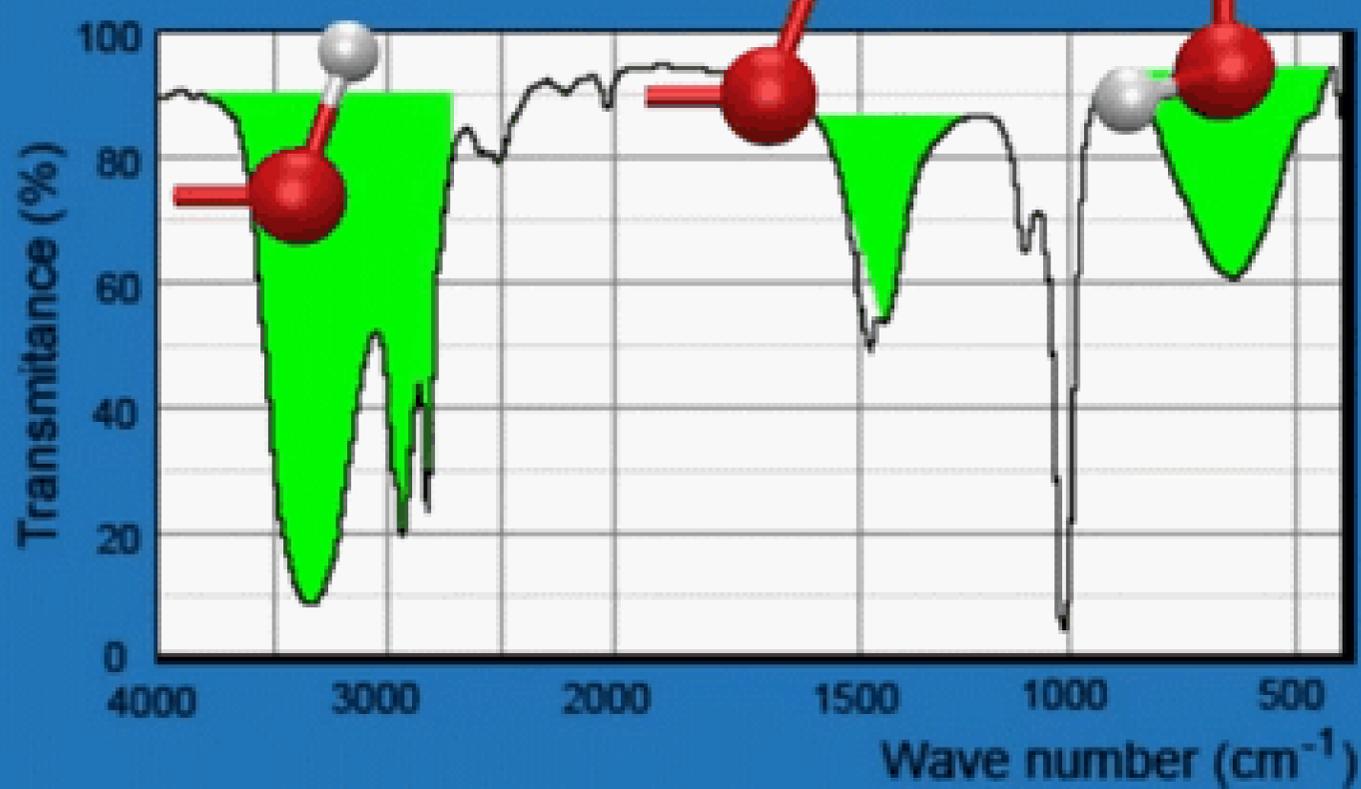
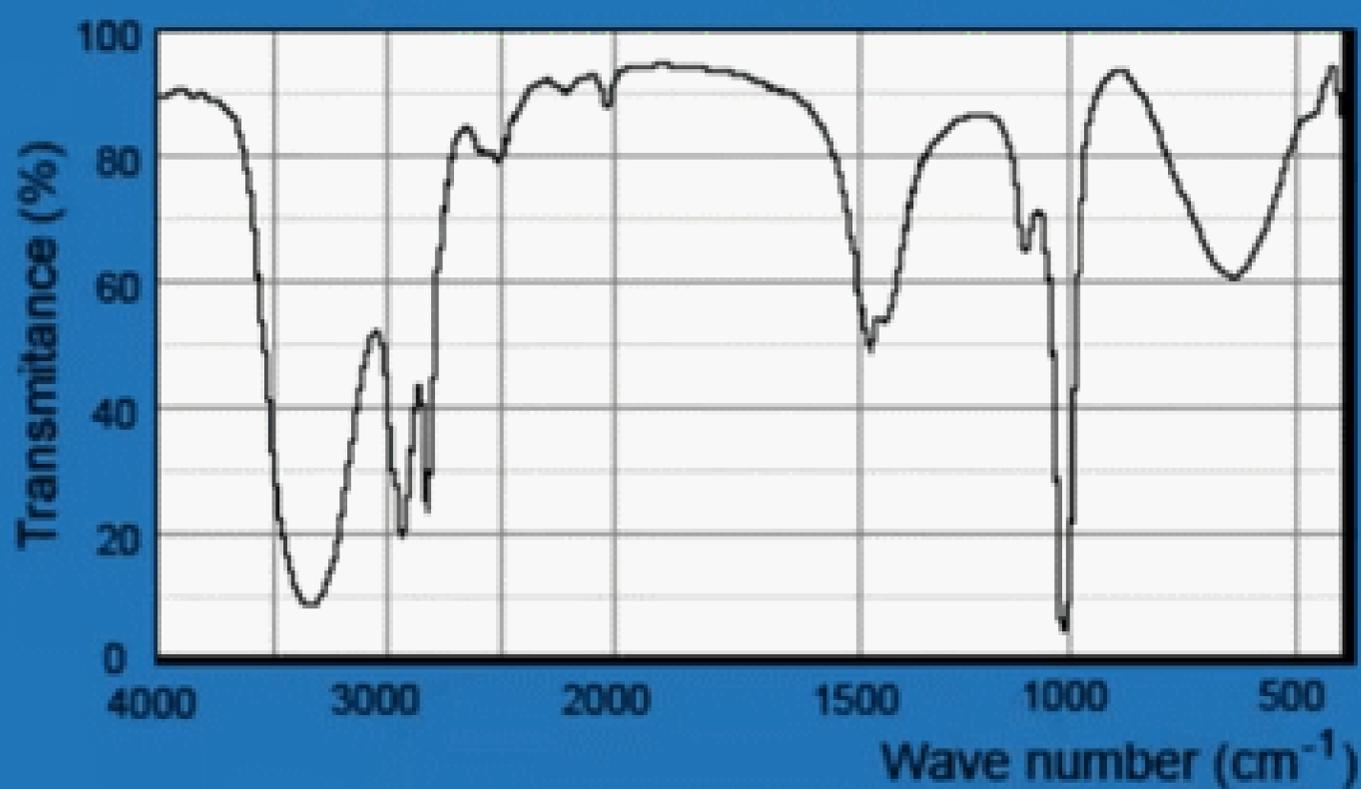


红外光谱测试

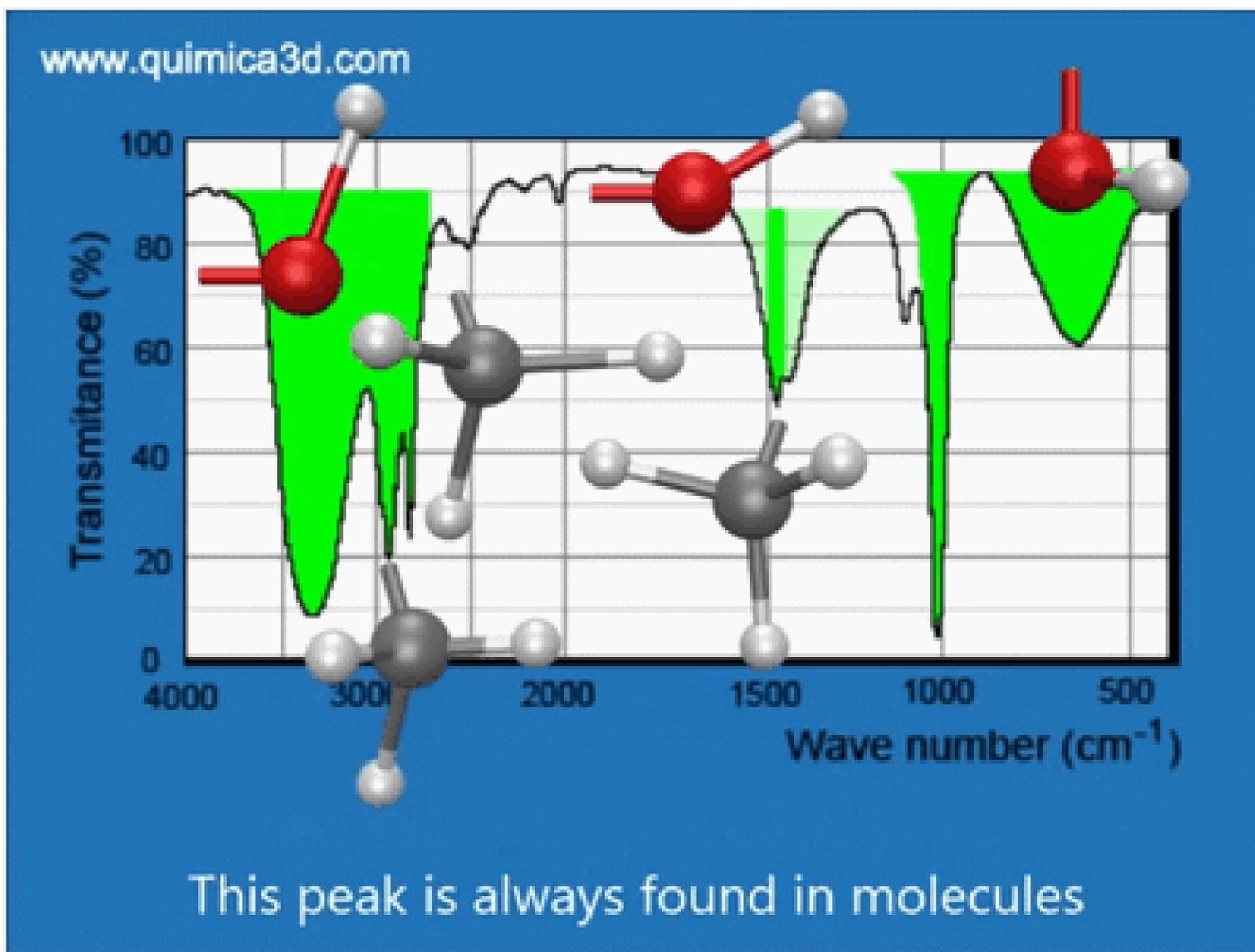
红外光谱的特征吸收峰对应分子基团，因此可以根据红外光谱推断出分子结构式。

红外分析的样品要求： 1)、样品必须预先纯化，以保证有足够的纯度； 2)、样品须预先除水干燥，避免损坏仪器，同时避免水峰对样品谱图的干扰； 3)、易潮解的样品，请用户自备干燥器放置； 4)、对易挥发、升华、对热不稳定的样品，请用带密封盖或塞子的容器盛装并盖紧，同时必须在样品分析任务单上注明； 5)、对于有毒性和腐蚀性的样品，用户必须用密封容器装好。送样时必须分别在样品瓶标签的明显位置和分析任务单上注明。红外测试样品制备方法： 1、固体样品：压片法、粉末法、薄膜法、糊剂法； 2、液体样品：液体试样、液膜法。

以下是甲醇红外光谱分析过程：



we note the presence of three narrow and sharp peaks: in 2945, in 2833, and in 1460



甲醇红外光谱结构分析过程

红外分析口诀：

滑动查看更多内容

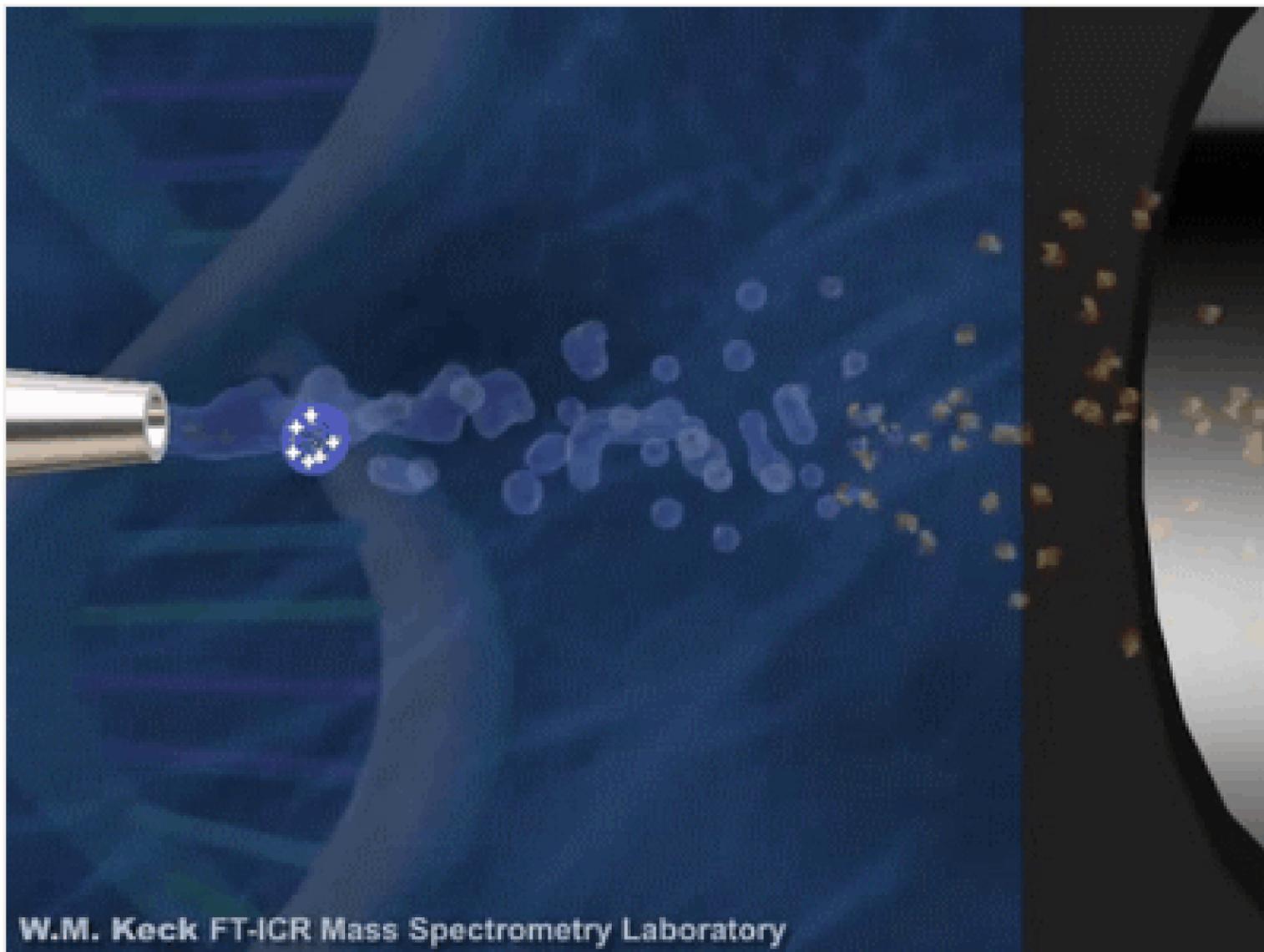
红外可分远中近，中红特征指纹区，
1300来分界，注意横轴划分异。
看图要知红外仪，弄清物态液固气。
样品来源制样法，物化性能多联系。

质谱 (MS)

质谱分析是先将物质离子化，按离子的质荷比分离，然后测量各种离子谱峰的强度而实现分析目的的一种分析方法。**质谱分析原理**：分子在真空中被电子轰击，形成离子，通过电磁场按不同 m/e 分离；**谱图的表示方法**：以棒图形式表示离子的相对峰度随 m/e 的变化；**提供的信息**：分子离子及碎片离子的质量数及其相对峰度，提供分子量，元素组成及结构的信息，可以用于测定相对分子质量、化合物分子式及结构式。

质谱样品：适合分析相对分子质量为 $50\sim 2000$ μ 的液体、固体有机化合物样品，试样应尽可能为纯净的单一组分。

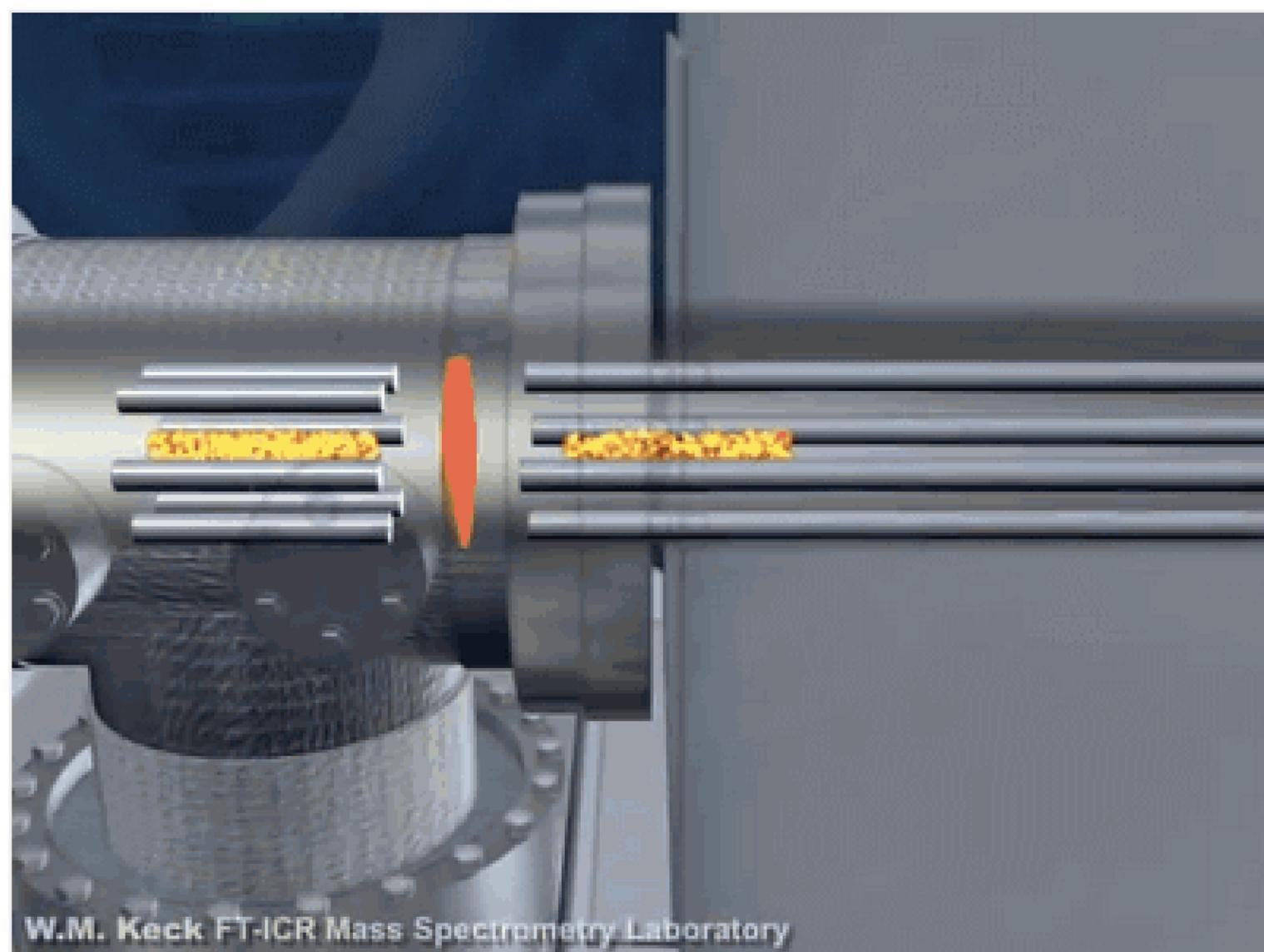
以下是FT-ICR质谱仪工作过程：



离子产生

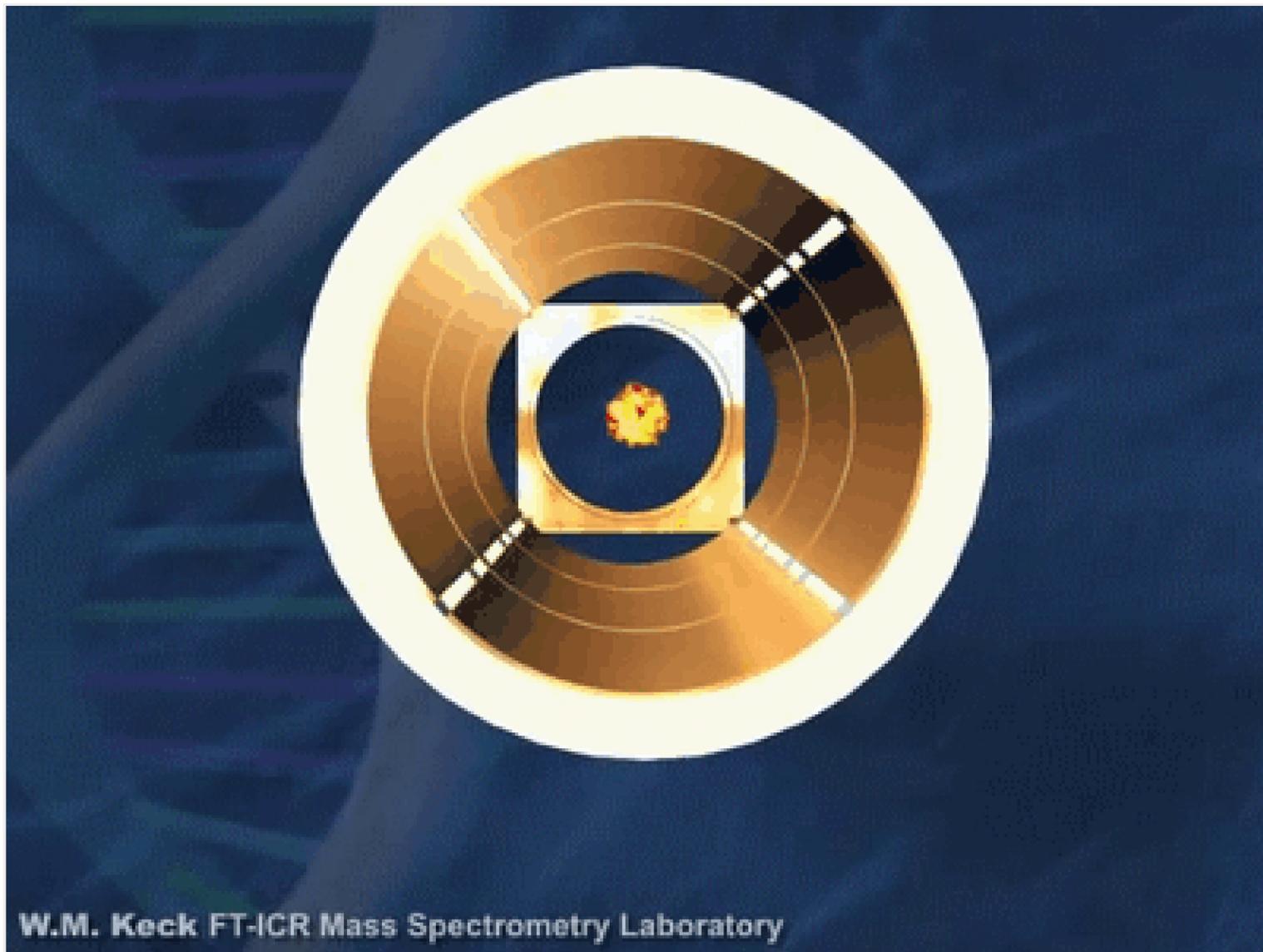


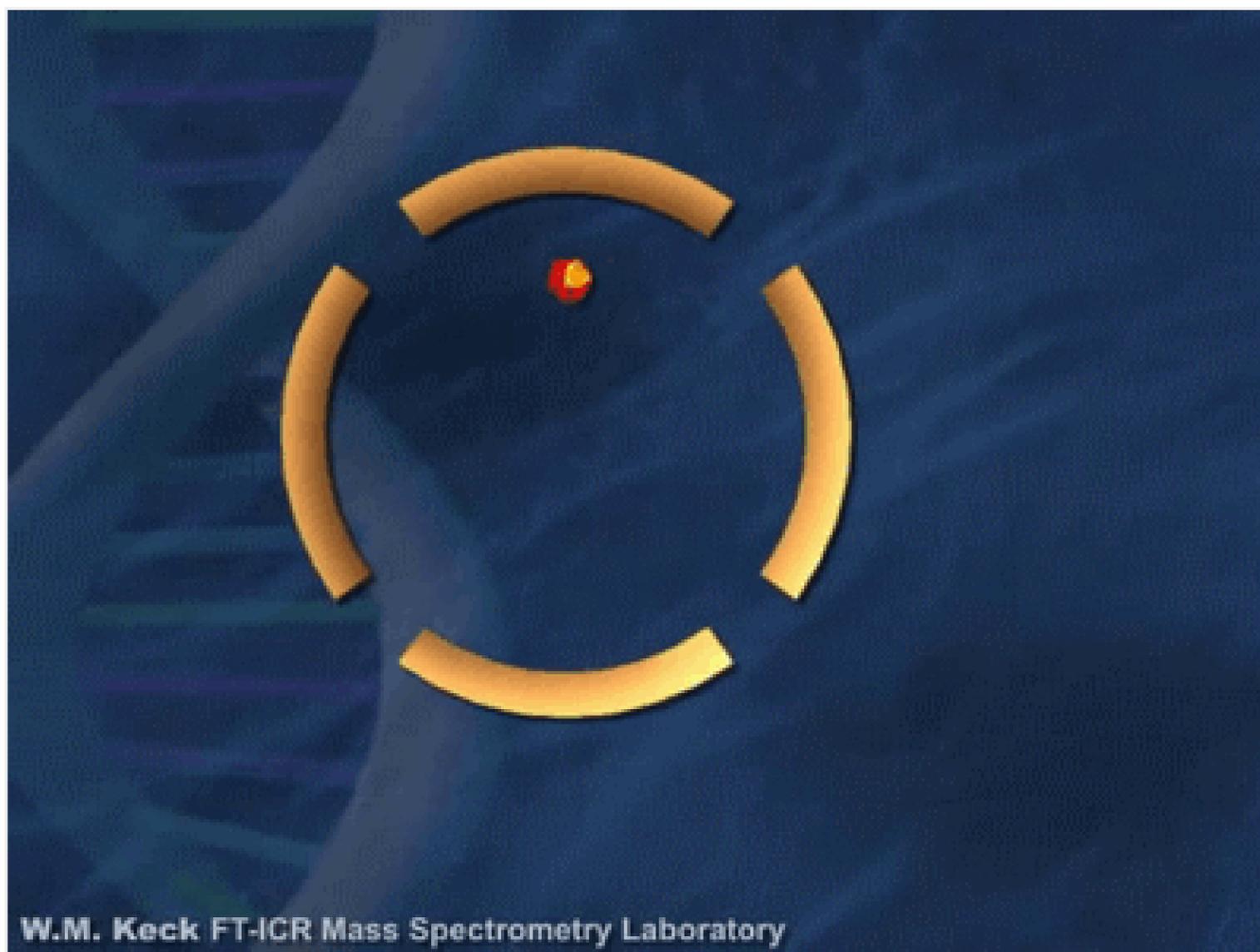
离子收集



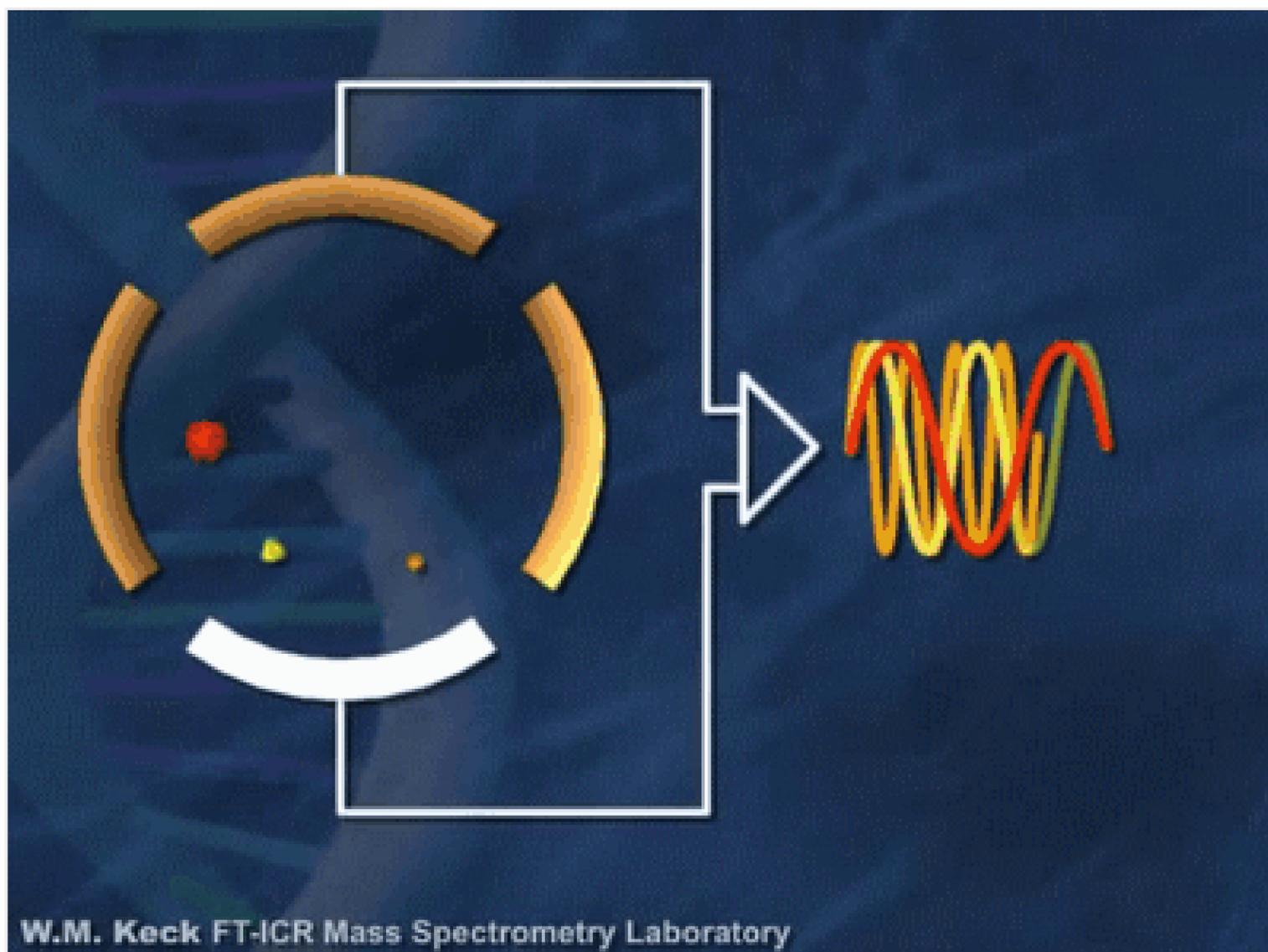
离子传输

FT-ICR质谱的分析器是一个具有均匀（超导）磁场的空腔，**离子在垂直于磁场的圆形轨道上作回旋运动，回旋频率仅与磁场强度和离子的质荷比有关**，因此可以分离不同质荷比的离子，并得到质荷比相关的图谱。





离子回旋运动



傅立叶变换

常见有机化合物的质谱：

滑动查看更多内容

1. 饱和脂肪烃

a. 直链烃

直链烃显示弱的分子离子峰，

◆ 有 m/z : $M-29$, 29 , 43 , 57 , 71 , ... C_nH_{2n+1} 系列峰(σ —断裂)

.....

.....

核磁共振谱 (NMR)

在外加磁场的作用下，自旋核吸收电磁波的能量后从低自旋能级跃迁到高自旋能级，所得到的吸收图谱为核磁共振谱。**核磁共振分析原理**：在外磁场中，具有核磁矩的原子核，吸收射频能量，产生核自旋能级的跃迁；**谱图的表示方法**：吸收光能量随化学位移的变化；**提供的信息**：峰的化学位移、强度、裂分数和偶合常数，提供核的数目、所处化学环境和几何构型的信息，可用于研究**分子结构、构型构象、分子动态**等。

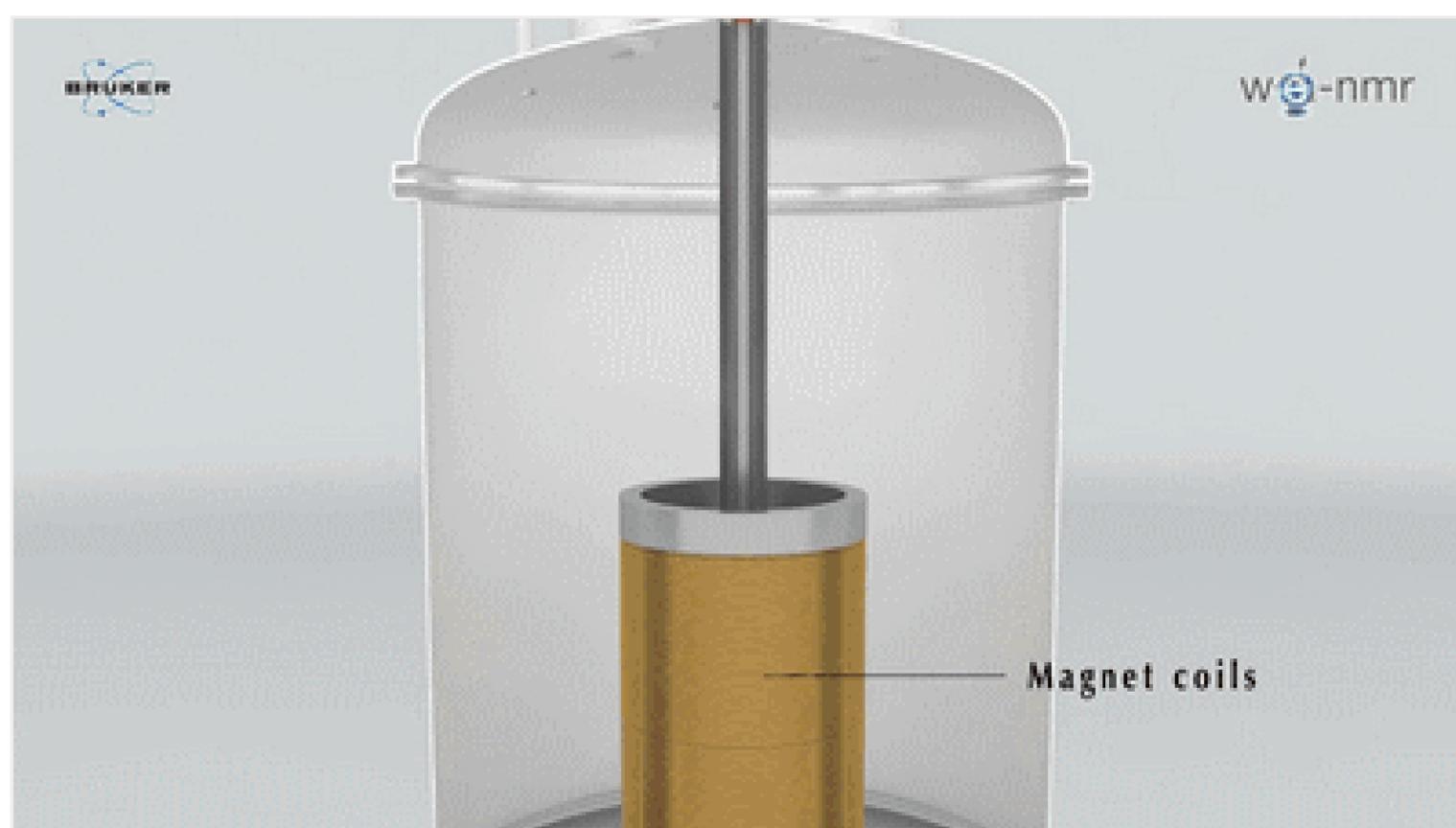
核磁样品要求：1)、送检样品纯度一般应 $>95\%$ ，无铁屑、灰尘、滤纸毛等杂质。一般有机物须提供样品量： 1H 谱 $>5mg$ ， ^{13}C 谱 $>15mg$ ，对聚合物所需的样品量应适当增加；2)、本仪器配置仅能进行液体样品分析，要求样品在某种氘代溶剂中有良好的溶解性能，送样者应先选好所用溶剂。本室常备的氘代溶剂有氯仿、重

水、甲醇、丙酮、DMSO、苯、邻二氯苯、乙腈、吡啶、醋酸、三氟乙酸；3)、请送样者尽量提供样品的可能结构或来源。如有特殊要求(如，检测温度、谱宽等)请于说明。

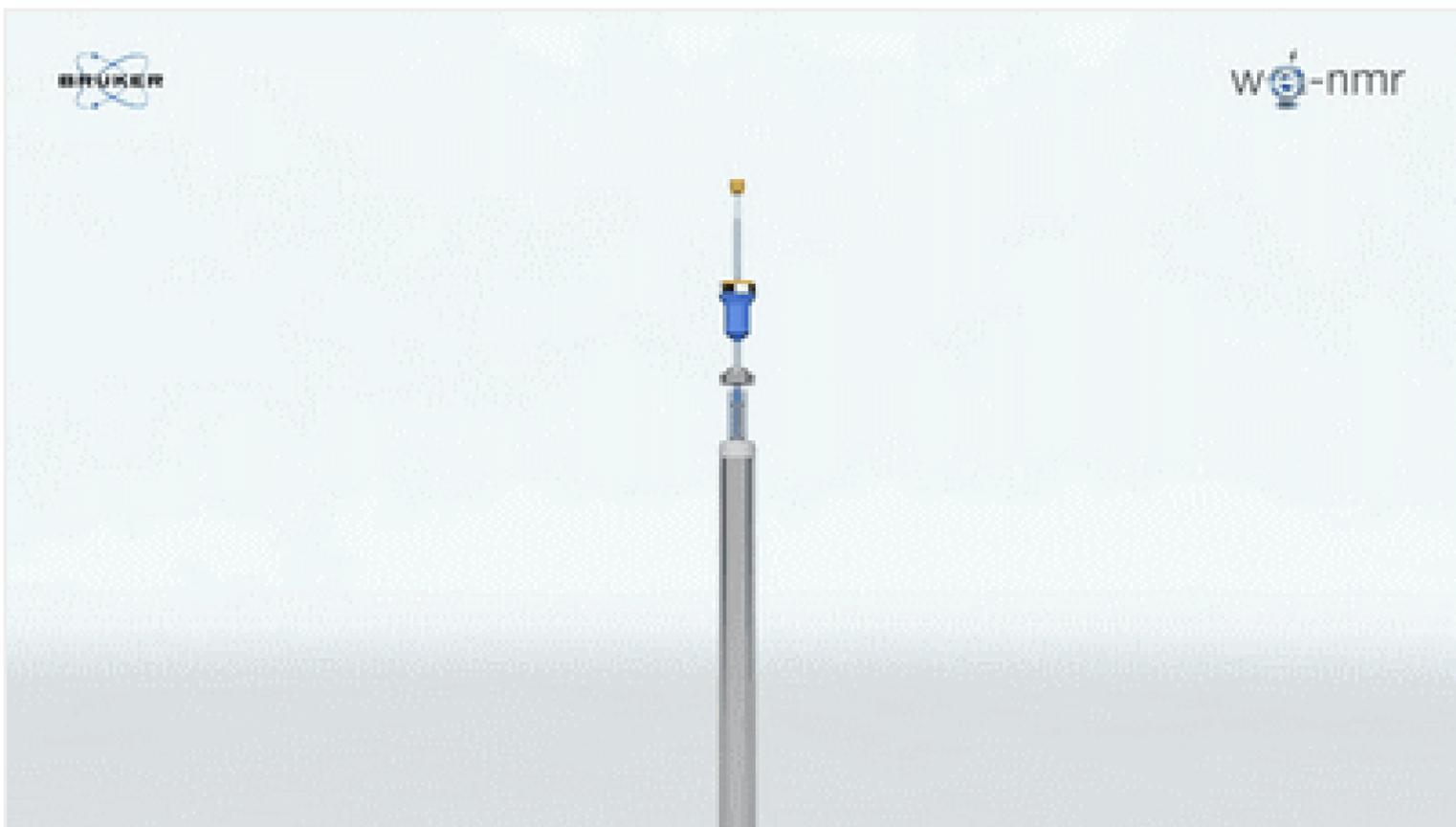
以下是NMR仪工作过程 (Bruker 950 US2) :



NMR结构

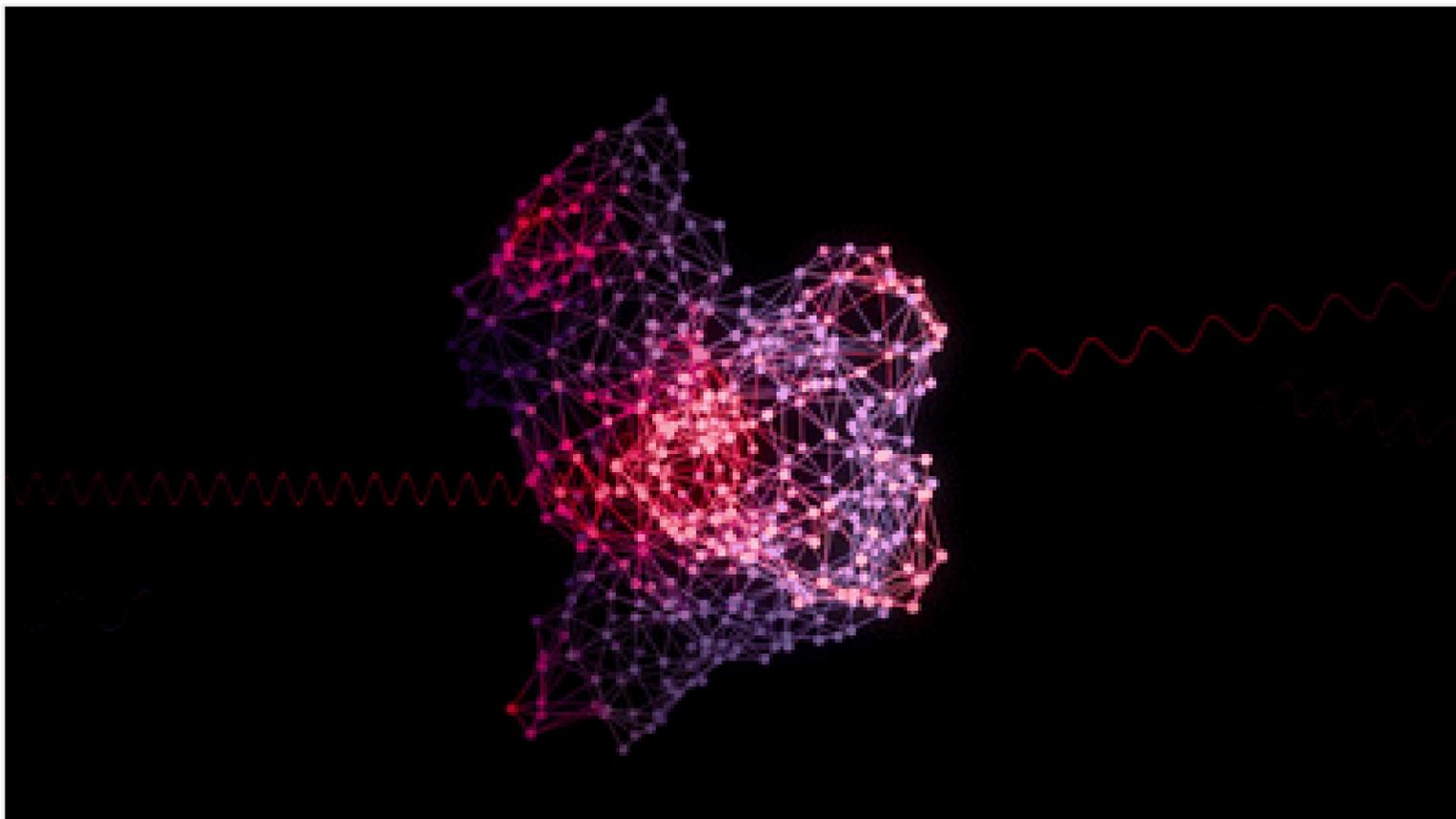


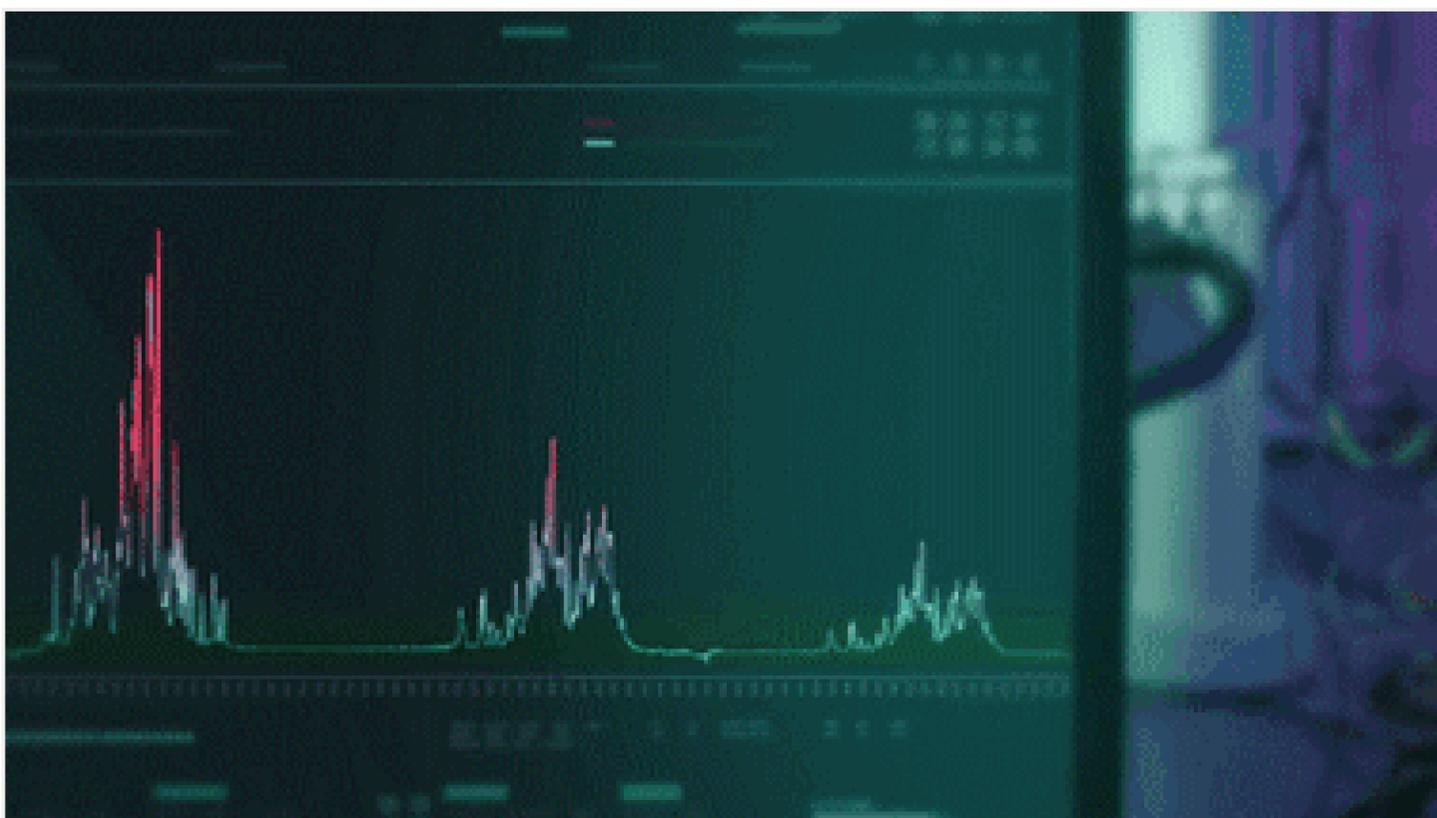
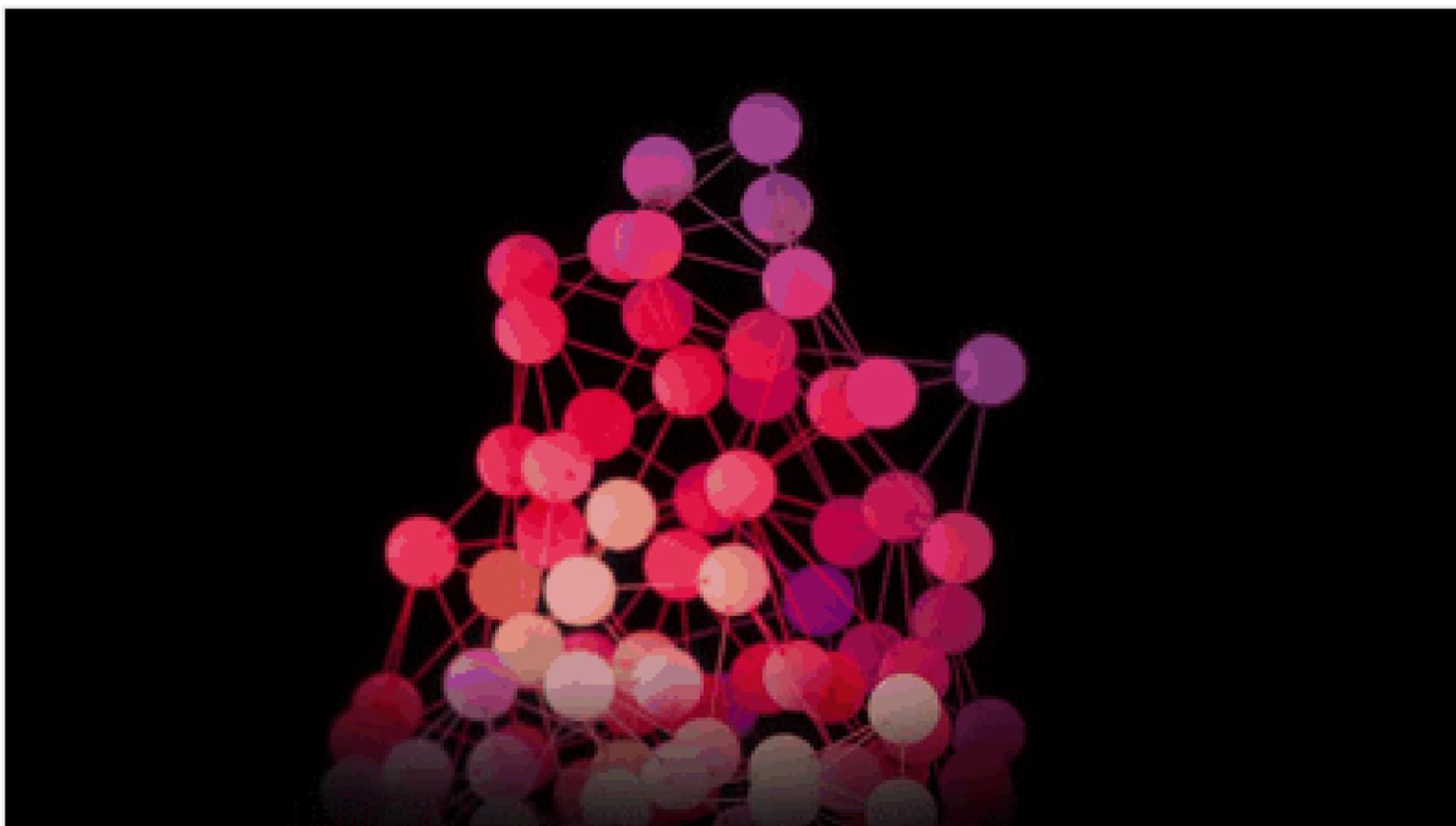
进样



样品在磁场中

当外加射频场的频率与原子核自旋进动的频率相同时，射频场的能量才能被有效地吸收，因此对于给定的原子核，**在给定的外加磁场中，只能吸收特定频率射频场提供的能量，由此形成核磁共振信号。**





核磁共振及数据输出

常见氢谱化学位移值范围：

滑动查看更多内容

醛氢9-10.5 ppm

芳环及苯环6-9.5 ppm

烯氢4.5-7.5 ppm

与氧原子相连的氢3.0-5.5ppm

与氮原子相连的氢2.0-3.5ppm

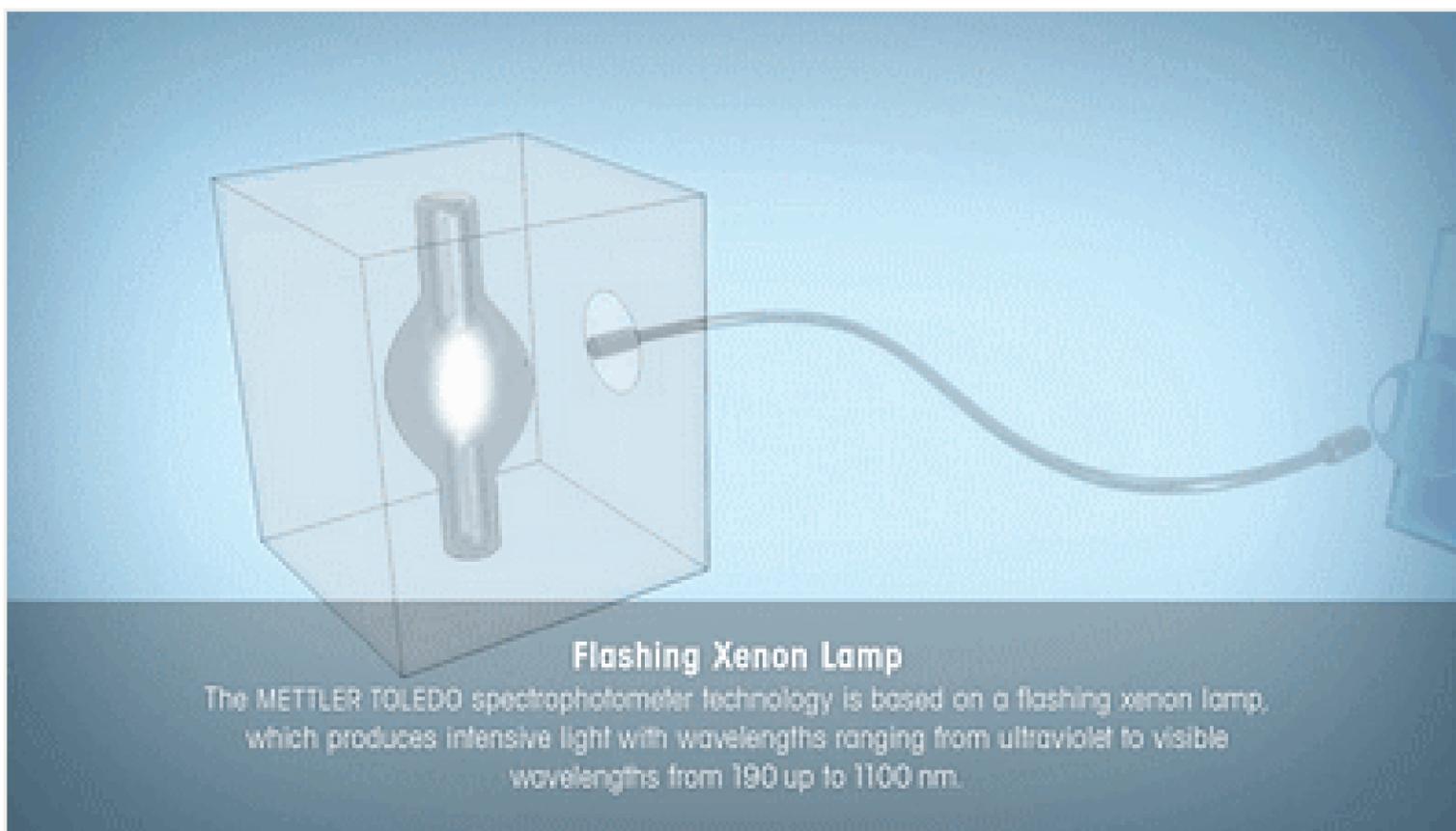
碳谱三大区：

滑动查看更多内容

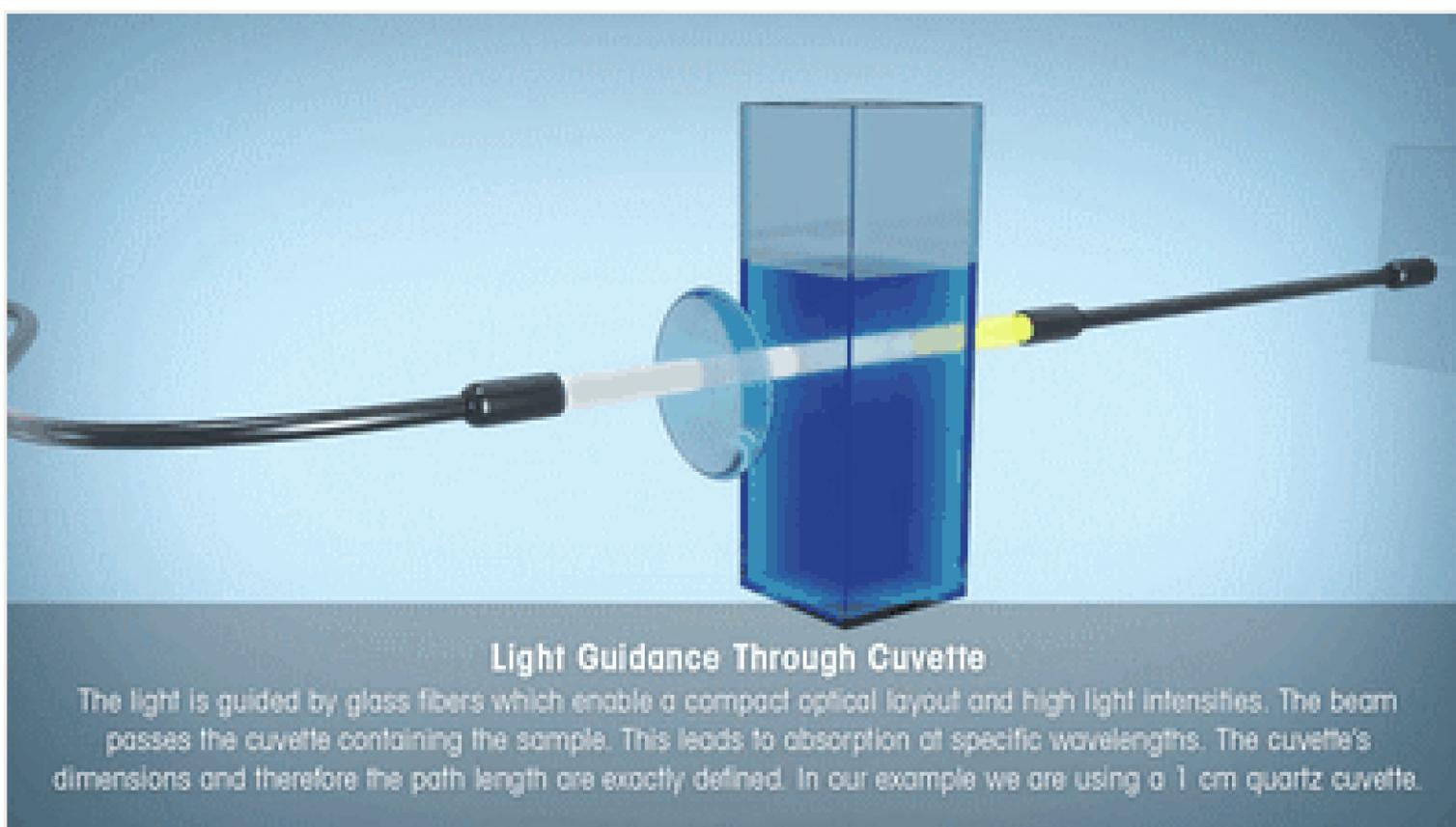
- ◆ 高 δ 值区 $\delta > 165$ ppm，属于羰基和叠烯区：a.分子结构中，如存在叠峰，除叠烯中有高 δ 值信号峰外，叠烯两端碳在双键区域还应有信号峰，两种峰同时存在才说明叠烯存在；b. $\delta > 190$ ppm的信号，只能属于醛、酮类化合物；c.160-180 ppm的信号峰，则归属于酸、酯、酸酐等类化合物的羰基。

紫外光谱 (UV)

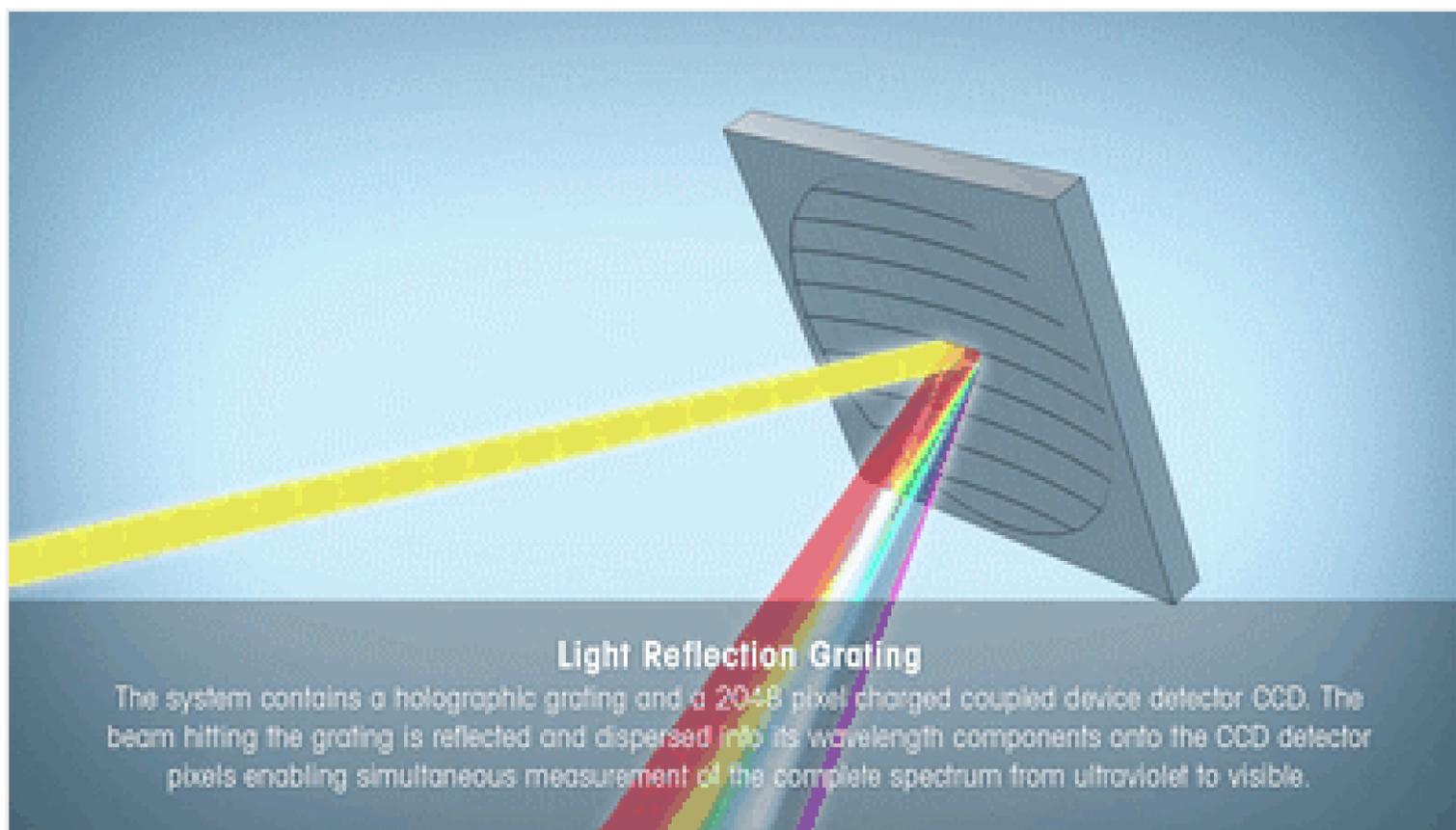
物质分子吸收一定的波长的紫外光时，分子中的价电子从低能级跃迁到高能级而产生的吸收光谱较紫外光谱。**紫外吸收光谱分析原理：**吸收紫外光能量，引起分子中电子能级的跃迁；**谱图的表示方法：**相对吸收光能量随吸收光波长的变化；**提供的信息：**吸收峰的位置、强度和形状，提供分子中不同电子结构的信息，主要用于测定共轭分子、组分及平衡常数。



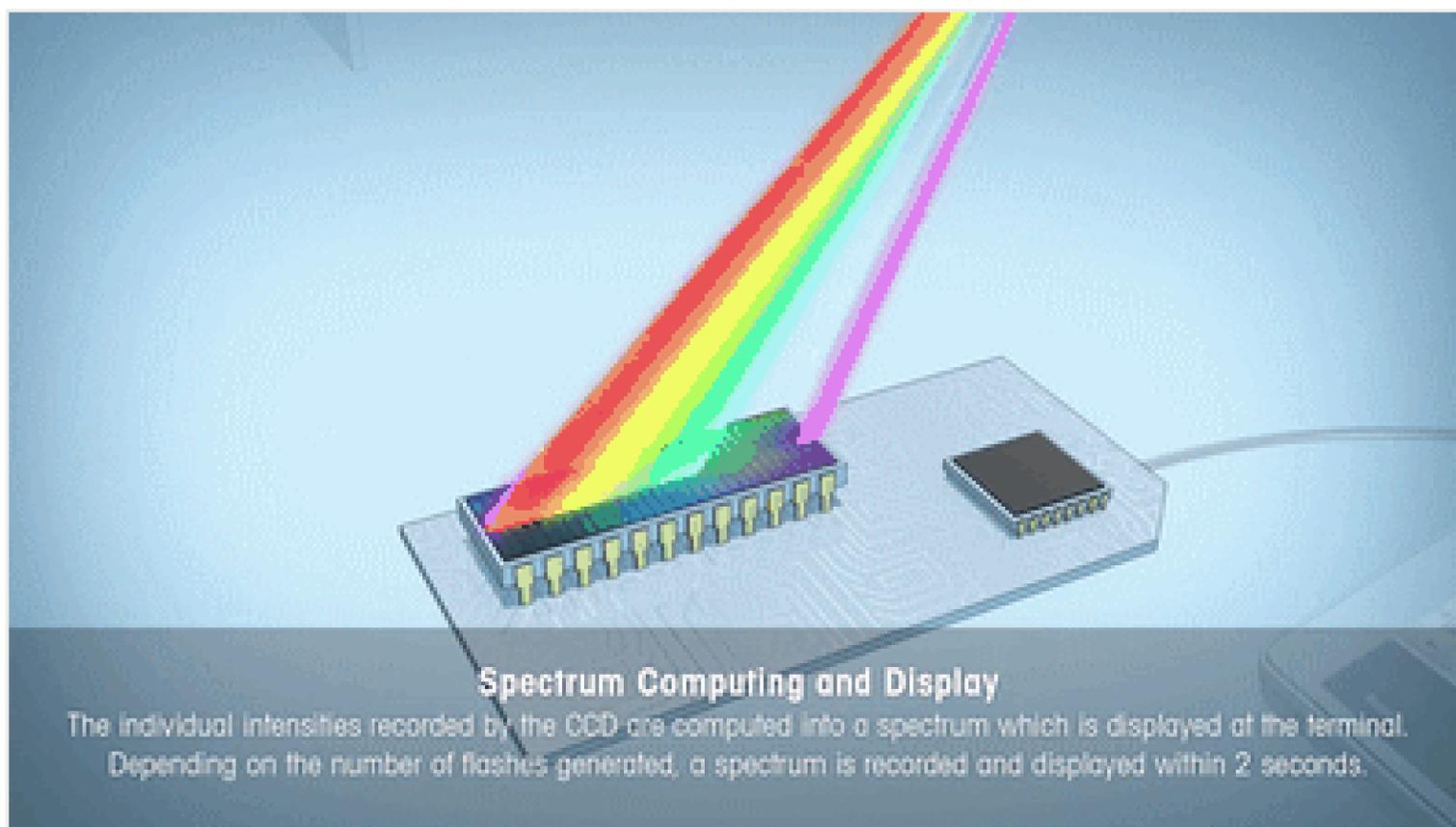
光线传输



光衍射



探测



数据输出

紫外光谱样品要求：1)、样品溶液的浓度必须适当，且必须清澈透明，不能有气泡或悬浮物质存在；2)、固体样品量 $>0.2\text{g}$ ，液体样品量 $>2\text{mL}$ 。

常见有机化合物的紫外吸收光谱

滑动查看更多内容

1. 饱和烃

饱和单键碳氢化合物只有 σ 电子，因而只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。由于 σ 电子最不容易激发，需要吸收很大的能量，才能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，因而这类化合物在200nm以上无吸收。所以它们在紫外光谱分析中常用作溶剂使用，如正己烷、环乙烷、庚烷等。

