



普通高等教育“十三五”规划教材

波谱原理及应用

李丽华 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五”规划教材

波谱原理及应用

李丽华 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、有机质谱的原理、谱图与物质结构的关系、谱图解析方法及波谱法的应用。书中第1章绪论,介绍了波谱原理的发展历程及波谱原理的基础知识,第2章至第5章主要介绍四大波谱法的原理、谱图信息与化合物的关系、解析谱图的方法及应用,第6章结合实例介绍了综合运用多种波谱解析化合物结构的方法。书中对原理的叙述简单易懂,重点是介绍光谱与结构的关系,大量引入的典型化合物的各种谱图可帮助读者提高识谱能力。

《波谱原理及应用》一书既具有一定的理论深度,又有较广泛的使用价值,可作为高等学校化学、化工、应用化学、材料化学、高分子化学、药学及生物化工等专业本科生和研究生的教材和教学参考书,也可作为科研及生产部门相关专业科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

波谱原理及应用 / 李丽华主编. —北京: 中国石化出版社, 2016. 5

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5114-3925-3

I. ①波… II. ①李… III. ①波谱分析-高等学校-教材 IV. ①O657. 61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 075267 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 18.75 印张 473 千字

2016 年 5 月第 1 版 2016 年 5 月第 1 次印刷

定价:45.00 元

前 言

波谱法是化合物结构测定和成分分析的重要手段。波谱学与电子学、计算机科学的紧密结合,使波谱法得到了普遍应用,使有机分析能力、分析速度、样品需要量等方面都取得了很大的进步。目前,波谱法已迅速渗透到化学、化工、应用化学、材料科学、生物化学、生命科学、环境科学、植物化学、药理学、医学、农业、商业等各个研究领域,在科学研究中得到广泛应用。掌握波谱原理和波谱解析的方法已成为从事化学及相关学科的科技人员的必备知识,也是相关学科高年级本科生和研究生的必修课程。

本书是编者根据二十多年从事有机波谱分析的教学和科研工作的体会,在本校应用化学专业的本科生和研究生教学内容的基础上,立足本科课程,融入了编者多年来的教学实践心得编写而成的。本书详细地阐述了波谱分析的基本原理、仪器结构、有关的实验方法和技术、谱图解析以及一些新技术,最后介绍了综合运用四种谱图进行有机化合物结构表征的应用。书中详述了化合物结构与波谱特征信息之间的关系及各种波谱在化合物结构鉴定中的应用,各章较多地选用典型化合物的谱图解析实例,以增加读者对各类化合物的谱图的感性认识,提高识别谱图的能力。此外,书中还扼要介绍了波谱法的最新应用进展。本书可作为高等院校化学、化工、应用化学、材料科学、高分子化学、药学及生物化工等专业高年级本科生及研究生的教材和教学参考书,同时也可作为科研及生产部门相关专业科技人员的参考用书。

全书共分6章,由辽宁石油化工大学李丽华教授主编,辽宁石油化工大学张金生教授主审。感谢在编写过程中给予帮助的各位老师和参与校正工作的各位研究生。本书在编写过程中,参考了一些国内外优秀教材和文献,受益匪浅,在此向有关作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 波谱分析的发展阶段	(1)
1.2 有机波谱原理的主要内容	(3)
1.3 分子吸收光谱与能级跃迁	(5)
1.4 四大谱在综合光谱解析中的作用	(7)
1.5 四大谱图直观图	(8)
第 2 章 紫外光谱法	(10)
2.1 紫外光谱法概述	(10)
2.2 化合物电子光谱的产生	(12)
2.3 经验规则计算最大吸收波长法	(21)
2.4 紫外—可见分光光度计	(36)
2.5 紫外—可见分光光度法的应用	(39)
第 3 章 红外光谱法	(46)
3.1 红外光谱概述	(46)
3.2 红外光谱原理	(48)
3.3 影响红外吸收峰位变化的因素	(54)
3.4 红外光谱仪的结构与使用	(62)
3.5 样品制备技术	(67)
3.6 各类有机化合物的红外吸收光谱	(70)
3.7 红外光谱的解析	(89)
3.8 FTIR 的应用	(99)
3.9 FTIR 技术的进展	(110)
第 4 章 核磁共振波谱	(118)
4.1 核磁共振波谱的发展历程	(118)
4.2 核磁共振基本原理	(118)

4.3	核磁共振仪	(122)
4.4	核磁共振氢谱	(125)
4.5	自旋耦合与自旋裂分	(135)
4.6	自旋系统及谱图分类	(141)
4.7	氢谱解析	(149)
4.8	核磁共振碳谱	(161)
4.9	碳谱的解析	(169)
4.10	碳谱的应用	(176)
4.11	核磁共振发展前景	(177)
第5章	有机质谱	(179)
5.1	概述	(179)
5.2	质谱仪及质谱分析原理	(179)
5.3	质谱中离子类型	(185)
5.4	试样的电离及电离方式	(189)
5.5	有机质谱中裂解反应及影响离子裂解的因素	(192)
5.6	常见有机物的质谱裂解反应及其质谱特征	(199)
5.7	有机质谱的解析	(225)
5.8	有机质谱的应用	(241)
第6章	谱图综合解析	(247)
6.1	解析谱图注意事项	(247)
6.2	谱图解析步骤	(247)
6.3	综合解析实例	(248)
附录	部分贝农(Beynon)表	(268)
参考文献		(293)

第1章 绪论

有机化合物不论是天然产物还是经化学反应生成的，都需要测定其分子的结构。如果对某一化合物的结构不了解，则对其性质和作用的研究是很难深入的。因此，对有机化合物的波谱进行分析很自然地变成了研究有机化学的首要任务。

1.1 波谱分析的发展阶段

波谱分析是对有机化合物的结构进行表征，是从分子水平认识物质的基本手段。与化学和物理学的发展过程相同，有机分子结构的鉴定方法大体可以分为两个阶段，即经典化学分析方法和仪器(光谱)分析方法。

1.1.1 20 世纪中期前

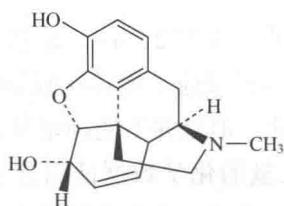
本阶段主要分析手段是化学分析方法，此时的分析化学等同于化学分析。18 世纪天平的应用，开始了化学的定量分析。质量守恒定律、当量计算等概念相继提出，为分析化学奠定了基础。19 世纪后半叶，在质量守恒和化学反应动力学建立的基础上逐渐形成了以定量分析、反应平衡、酸碱平衡、颜色反应、降解、合成等为基本手段的经典分析方法即有机化合物的系统鉴定法，这些经典分析法主要依靠化学方法进行有机化合物的结构测定。

经典有机化合物结构测定的方法(化学鉴定法)包括观其外形、色、味、进行燃烧等初步实验；熔点、沸点、比重、相对分子质量、折光率、旋光度等物理常数的测定；C、H、S、N、Cl、Br、I 等元素分析试验；按照溶解度和指示剂进行的分组实验；烷烃、烯烃、共轭烯烃、芳烃、卤代烃、炔烃等官能团实验。这些化学鉴定法的缺点是费时、费力、费钱，而且其需要的样品量较大。

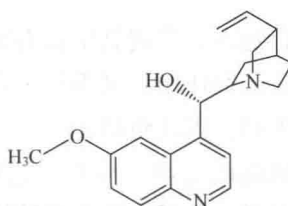
例如：鸦片吗啡碱结构的测定，1805 年从鸦片中分离出纯品，1881 年从吗啡的锌粉蒸馏出菲，1925 年提出结构，1952~1956 年完成全合成，历时 147 年。其结构如下左图所示。

另一个例子是奎宁和青蒿素的分析，其为治疗疟疾的特效药。

17 世纪，欧洲人发现美洲的印地安人用金鸡纳树皮治疗疟疾，1820 年从中分离出了有效成分——生物碱奎宁。20 世纪初，人们已弄清楚其主要结构为氮杂环类，并据此进行化学结构改造，相继人工合成了阿的平、氯奎、伯奎等药物。其结构式如下右图。



吗啡碱结构式

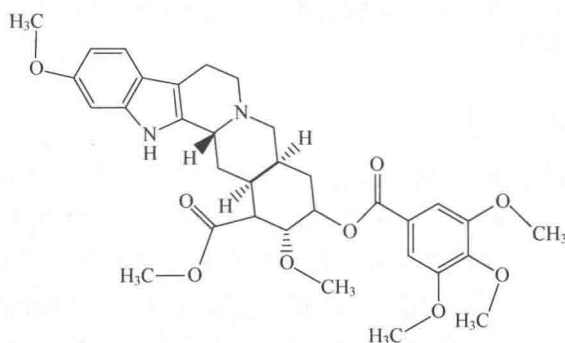


生物碱奎宁结构

1.1.2 20 世纪中期后

本阶段主要分析手段是仪器分析法，即从光谱学的角度来确定化合物的结构，例如红外、紫外、核磁共振、质谱以及 X 单晶衍射等手段。其优点是：省时、省力、省钱、快速、准确，样品消耗量是微克级的，甚至更少。它不仅可以研究分子的结构，而且还能探索到分子间各种集聚态的结构构型和构象的状况，对人类所面临的生命科学、材料科学的发展是极其重要的。

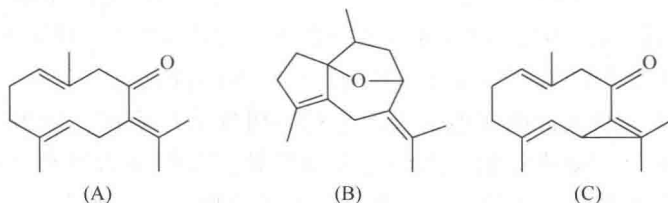
例如：从萝芙木或蛇根草中提取出的利血平(如下图)，与吗啡分子比较其具有更为复杂的结构，自从 1952 年离析出纯品后，当时得到光谱技术的配合，特别是 Nears 通过紫外光谱解析，检测到利血平分子含有吲哚和没食子酸衍生物两个共轭体系，确定了利血平的主要结构单元，分子结构鉴定工作进行很快。1956 年 Woodward 等完成了利血平的全合成，总共花费不到 5 年时间。



利血平结构式

利血平结构的快速确定，说明仪器分析的威力。

还有一些例子，分子结构并不很复杂，但长期用经典的化学方法迟迟不能解决。随着仪器分析技术的发展，结构才得以确定。例如杜鹃植物中提取得到的萜类化合物杜鹃酮可能的结构为：

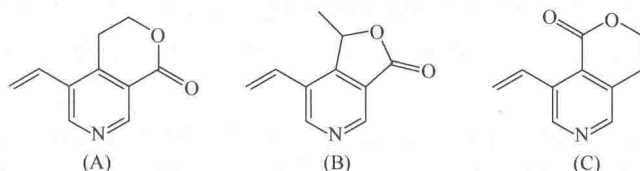


开始研究这个化合物时，发现其中含有氧，由于不与 2, 4-二硝基苯肼作用，所以命名为杜鹃醇。但是与格式试剂作用，又不给出活泼氢的反应。当环化脱氢时，可以得到五、七并环的奥类骨架的衍生物，因此将结构定位(B)式。但是并不能确定其是否正确。不久，红外光谱问世，可以明确的确定羰基存在。此后大量的化学数据证明分子属于一种十元环体系。再经过紫外可见光谱的分析，确定其结构为(A)式，命名为杜鹃酮。后来，有人在红外光谱中观察到 869.5 波数附近出现一个强的谱带，怀疑为三元环的特征谱带，故又将杜鹃酮

的结构定位(C)式。核磁共振应用于化学后,很容易就否定了三元环的存在,最后确定杜鹃酮的结构仍为(A)式。杜鹃酮的结构确定,经历了30年之久,最后还是由光谱学方法给予确定。

再例如:秦艽甲素的结构推断。

这个分子结构并不复杂,根据几个光谱的数据不难画出以下几个可能的吡啶衍生物:



开始时,前苏联学者通过化学降解方法得到3,4,5-三羧基吡啶。他们还发现,样品用酸性氧化铬氧化时得到醋酸,因而确定结构为(C)式。

两年后,一位印度化学家用红外光谱仪发现羰基的谱带具有六员环内酯特征,而且重复苏联人的化学实验没有得到醋酸,说明不含碳甲基,经过合成证明(A)式正确。不久核磁共振技术进一步验证了(A)式的正确性。

1.2 有机波谱原理的主要内容

所谓有机化合物的波谱分析是指在电磁波(光)的作用下,对有机分子的某种运动状态的改变所产生的现象加以分析,用来测定有机化合物结构的一种分析方法。对有机化合物的结构表征应用最为广泛的是(有机鉴定的四大谱):紫外光谱(ultraviolet spectroscopy, UV)、红外光谱(infrared spectroscopy, IR)、核磁共振谱(nuclear magnetic resonance, NMR)、质谱(mass spectroscopy, MS)。其中:IR、UV和NMR属于光学分析,是基于电磁波作用于待测物质后,辐射信号的变化而建立的分析方法。

1.2.1 电磁波的基本性质

电磁波具有波粒二重性,是量子化的,不同波长的电磁波具有不同的能量。对应于相应的能量,分子的某些运动也是量子化的。

(1) 波动性:电磁波的传播以及反射、衍射、干涉等现象表现了电磁波的波动性,波动性的描述参数是周期 T 、频率 ν 、波长 λ 以及波数 $\bar{\nu}$ 。其关系为:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \bar{\nu} \quad (1-1)$$

式中 ν ——频率, Hz;

c ——光速,其值为 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;

λ ——波长, cm;

$\bar{\nu}$ ——1cm 长度中波的数目,单位 cm^{-1} 。

(2) 微粒性:电磁波(光)的粒子性早已为量子理论所证明,而光电效应则是粒子性的最有力的实验证明。量子理论认为光(即电磁波)是由称作光子或光量子的微粒组成的,光

子具有能量，其能量大小由下式决定：

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$$

(1-2)

式中 E ——光量子能量，J；
 h ——Planck 常数，其量值为 $6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。

由式(1-2)可知光(量)子的能量与频率成正比，与波长成反比。波长愈长，频率愈低，能量愈小。已知电磁波的波长后，很容易求出其光子的能量。例如 $\lambda=300\text{nm}$ 的紫外光的光(量)子的能量为：

$$E=h\nu=hc/\lambda=6.63\times10^{-34}(\text{J}\cdot\text{s})\times3\times10^{10}(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})/300\times10^{-7}(\text{cm})=60624\times10^{-19}\text{J}$$

电磁波的吸收和发射等同物质相互作用的现象，用微粒性更易理解和解释，这时将电磁波看做是不连续的能量粒子，即光子或光量子，每个光子的能量为 E 。

1.2.2 电磁波的分类

电磁波的波长从 $10^{-3}\text{nm}\sim1000\text{m}$ ，覆盖了非常宽的范围，为了便于研究，根据波长大小将电磁波划分为若干个区域，如图 1-1，光谱范围数值见表 1-1。

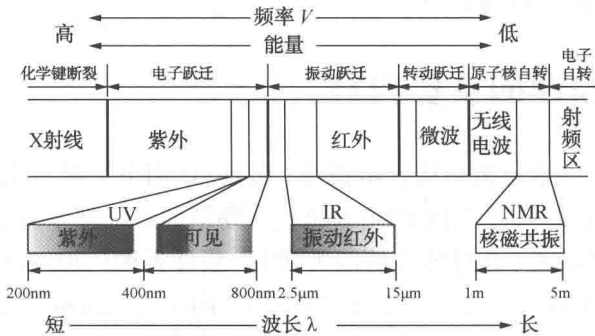


图 1-1 光谱区及能量跃迁相关图

表 1-1 光谱区域

区 域	波 长	原子或分子的跃迁能级
γ 射线	$10^{-3}\sim0.1\text{nm}$	原子核
X 射线	$0.1\sim10\text{nm}$	内层电子
远紫外(真空紫外)	$10\sim200\text{nm}$	中层电子
紫外	$200\sim400\text{nm}$	外层(价)电子
可见	$400\sim760\text{nm}$	外层(价)电子
红外光	$0.76\sim50\mu\text{m}$	分子振动和转动
远红外	$50\sim1000\mu\text{m}$	分子振动和转动
微波	$0.1\sim100\text{cm}$	分子转动
无线电波	$1\sim1000\text{m}$	核磁共振

1.3 分子吸收光谱与能级跃迁

1.3.1 分子能级

(1) 分子总是处于某种特定的运动状态，每一种运动状态具有一定的能量，不同的运动状态具有不同的能量。

(2) 根据量子力学的观点，分子所具有的能量数值不是连续变化的，而是“台阶”式地不连续变化，即能量的变化是量子化的。

(3) 每一个能量的台阶称为一个能级。

(4) 能量最低的运动状态称为基态，能量较高的状态称为激发态。

1.3.2 分子能级跃迁和分子吸收光谱的产生

(1) 分子能级变化称为分子能级跃迁。

(2) 辐射能作用于物质后，并不是所有的能量都被吸收，物质选择性地接受一定波长的辐射能，从一种能量状态跃迁至另一种能量状态。只有当吸收的电磁辐射的能量在数值上等于两个能级之差时，才发生辐射的吸收，产生吸收光谱，即：

$$\Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} = h\nu = hc/\lambda \quad (1-3)$$

(3) 一个分子的总能量包括分子平移运动的能量即平动能 E_t 、分子作为整体围绕其重心的转动能 $E_r(E_j)$ 、分子内化学键的振动能 E_v 、核外电子运动能 E_e 、原子的核能 E_n 和基团间的内旋转变能 E_i 等。

(4) 当不考虑各种运动之间的相互作用时，可近似地认为分子的总能量为： $E = E_t + E_r + E_v + E_e + E_n + E_i + \dots$

(5) 由于在一般化学实验条件下， E_n 不发生变化， E_t 和 E_i 又比较小，通常只需考虑电子运动能量 E_e 、振动能量 E_v 和转动能量 E_r 。因此，分子的总能量可以看作由以下几种能量组成：

$$E = E_e + E_v + E_r$$

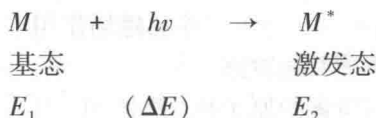
其中 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ 。

- ① 电子能 E_e ——电子相对于原子核的运动；
- ② 振动能 E_v ——原子在其平衡位置附近的相对振动；
- ③ 转动能 E_r ——分子本身绕其重心的转动。

双原子分子内运动能级见图 1-2。

1.3.3 “四谱”的产生

当分子吸收电磁波的能量受到激发，就要从原来能量较低的能级(基态)跃迁到能量较高的能级(激发态)，从而产生吸收光谱。



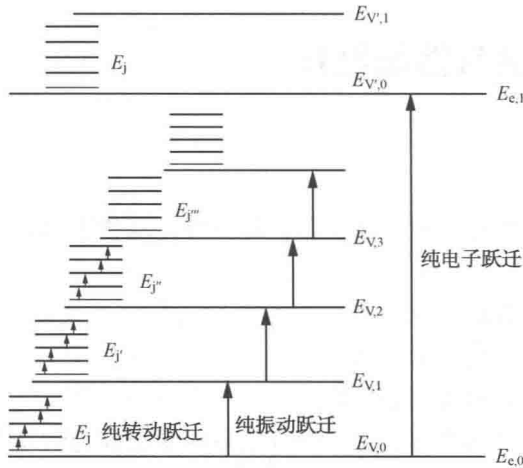


图 1-2 双原子分子内运动能级示意图

但分子吸收电磁波的能量不是连续的而是具有量子化的特征，即分子只能吸收等于两个能级之差的能量 ΔE ：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

式中 E_1 、 E_2 ——分子跃迁前和跃迁后的能量。

(1) 紫外光谱。

用紫外和可见光照射物质可以引起分子内部电子能级的跃迁。相邻的两个电子能级间的能量差 ΔE_e 一般在 1~20eV，根据公式：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

计算可得相应能量的电磁波，波长约为 1000~50nm，处于紫外和可见光区域。

紫外吸收光谱(包括可见光谱)实际上就是紫外光(包括可见光)与分子中电子能级相互作用产生的吸收光谱，因此，紫外及可见光谱又称为电子光谱。

(2) 红外光谱。

相邻的振动能级差 ΔE_v 一般在 0.05~1eV，相应的电磁波波长约为 25~1 μ m，属于红外光区域；转动能级的 ΔE_l 小于 0.05eV，相应的电磁波波长大于 25 μ m，落在远红外区域。由此可知，用红外光照射分子只能引起分子振动能级和转动能级跃迁，而不足以引起电子能级跃迁，红外光谱是红外光与分子振动和转动能级相互作用的结果，所以红外光谱又称作分子振转光谱。

(3) 核磁共振。

核磁共振是处在外磁场中的自旋原子核与电磁波之间的相互作用，所需要的能量较低。电子的自旋有两种取向，在外加磁场中这两种自旋状态将发生能级分裂，能级差与外加磁场强度成正比。在 0.34T(特斯拉)磁场(目前的顺磁共振波谱仪多采用该磁场强度)下，电子自旋能级差为 3.9×10^{-5} eV，相当于微波光子的能量，因此微波足以激发电子自旋能级的跃迁。普通的有机化合物分子中，每一个分子轨道上有两个电子，它们自旋取向相反，在外加磁场中自旋所产生的磁矩互相抵消，因而无磁性。对于具有成单电子的分布(例如自由基、过渡金属有机化合物)，单电子自旋能级在外加磁场作用下发生分裂，因而可以产生顺磁共振吸收信号，这种光谱称为顺磁共振波谱。

与电子自旋类似，某些同位素的原子核(例如 ^1H 、 ^2H 、 ^{13}C 、 ^{17}O 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等)是自旋的。在

外加磁场中,原子核的自旋能级差在 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{eV}$ 之间,这一能级相当于射频波的能量。由原子核自旋能级跃迁产生的波谱,称为核磁共振波谱。

从原则上说,凡是自旋量子数不等于零的原子核,都可发生核磁共振。但到目前为止,有实用价值的实际上只有 ^1H ,叫氢谱,常用 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 表示; ^{13}C 叫碳谱,常用 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 表示。

(4) 质谱。

质谱是有机化合物的蒸气在高真空下,受到能量很高的电子束的轰击,失去一个电子变成不同质量的正离子。在磁场的影响下,不同质荷比的正离子就被分离开来。进行扫描时,可以变动磁场的强度,使不同质荷比的正离子一次到达收集器,通过电子放大成电流后,用记录装置记录下来,就得到化合物的质谱图。

它是一种离子按质荷比的顺序表现的谱线,而不是吸收光谱。相比于核磁共振、红外光谱、紫外光谱,质谱具有以下突出特点:灵敏度高、测定速度快、专属性高,高分辨质谱能测定有机化合物的精确相对分子质量、元素组成,通过碎片解析提供特征碳骨架或官能团的结构信息,在进行定性分析时又能进行定量分析,能最有效地与各种色谱法在线连用,如气相色谱-质谱(GC/MS)、液相色谱-质谱(LC/MS)等,甚至自身连用 MS/MS 或 MS^n (n 为串联级数),这些技术成为分析复杂体系的强有力武器。

1.3.4 不饱和度

根据分子式计算不饱和度,其经验公式为:

$$U = 1 + n_4 + 1/2(n_3 - n_1) \quad (1-4)$$

式中 U ——不饱和度;

n_1 、 n_3 、 n_4 ——分子中一价、三价和四价原子的数目。

双键和饱和环状结构的 U 为 1、三键为 2、苯环为 4。

不饱和度公式说明如下:

- (1) 元素化合价不分正负,也不论何种元素,只按价分类计算(如 C、Si; H、Cl)。
- (2) 元素化合价应按其在化合物中实际提供的成键电子数计算。
- (3) 对含有变价元素,如 S、N、P 等化合物,不防对每种可能化合价都作一次不饱和度的计算,然后根据波谱证据取舍之。
- (4) 二价原子数目不直接进入计算式。

$$U = 1 + n_4 + 1/2(3n_5 - n_1)$$

式中 n_5 代表分子式中五价原子的数目。

1.4 四大谱在综合光谱解析中的作用

1.4.1 紫外吸收光谱在综合光谱解析中的作用

紫外吸收光谱(UV)主要用于确定化合物是否是不饱和化合物、是否具有芳香环结构等化合物的骨架信息。

紫外吸收光谱虽然可提供是否含有醛基、酮基、羧基、酯基、炔基、烯基等生色团与助色团等某些官能团的信息,但特征性差,在综合光谱解析中一般可不予以考虑。紫外吸收光谱法主要用于定量分析。

1.4.2 红外吸收光谱在综合光谱解析中的作用

红外吸收光谱(IR)主要提供未知物具有哪些官能团、化合物的类别(芳香族、脂肪族;饱和、不饱和)等,并且可以提供未知物的细微结构,如直链、支链、链长、结构异构及官能团间的关系等信息。

1.4.3 核磁共振谱在综合光谱解析中的作用

(1) 核磁共振氢谱(^1H -NMR)在光谱解析中作用。

主要提供化合物中所含质子类型、氢分布、核间关系三方面的结构信息。

质子类型说明化合物具有哪些种类的含氢官能团,氢分布说明各种类型氢的数目,核间关系可提供化合物的二级结构信息,如连结方式、位置、距离;结构异构与立体异构(几何异构、光学异构、构象)等。

(2) 核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)在光谱解析中作用。

核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)与氢谱类似,也可提供化合物中碳核的类型、碳分布、核间关系三方面结构信息。主要提供化合物的碳“骨架”信息。

碳谱的各条谱线一般都有它的唯一性,能够迅速、正确地否定所拟定的错误结构式。碳谱对立体异构体比较灵敏,能给出细微结构信息。

(3) 碳谱与氢谱在光谱解析中互相补充作用。

由于氢谱不能确定不含氢的官能团,对于碳较多的有机物,烷氢的化学环境类似,而无法区别。但是碳谱可以给出含碳官能团的信息,集合可分辨每一个碳核,光谱简单易辨认。

1.4.4 质谱在综合光谱解析中的作用

质谱(MS)主要用于确定化合物的相对分子质量、分子式和分子结构式。质谱图上的碎片峰可以提供一级结构信息。对于一些特征性很强的碎片离子,如烷基取代苯的 m/z 91 的苯甲离子及含 γ 氢的酮、酸、酯的麦氏重排离子等,由质谱即可认定某些结构的存在。

质谱的另一个主要功能是作为综合光谱解析后,验证所推测的未知物结构的正确性。

1.5 四大谱图直观图

1.5.1 紫外光谱(图 1-3)

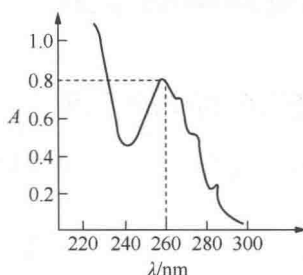


图 1-3 乙酸苯酯的紫外光谱图

1.5.2 红外光谱(图 1-4)

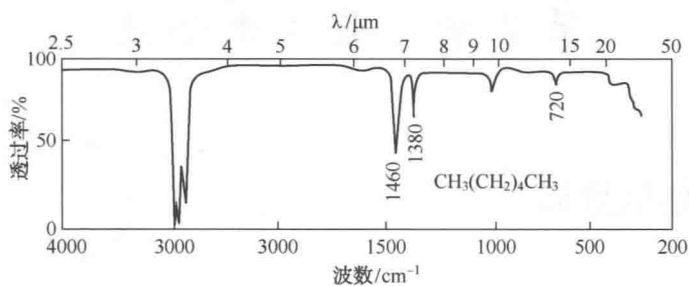


图 1-4 正己烷的红外光谱

1.5.3 核磁共振光谱(图 1-5)

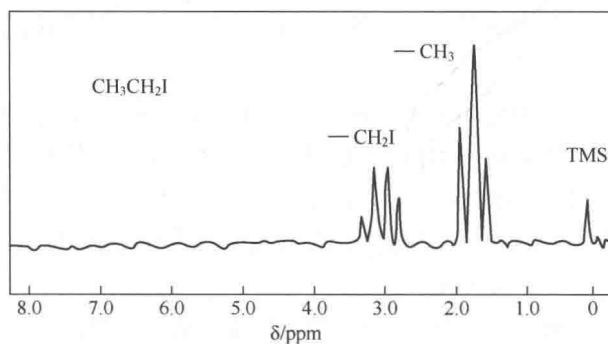


图 1-5 碘代乙烷的核磁共振谱

1.5.4 质谱光谱(图 1-6)

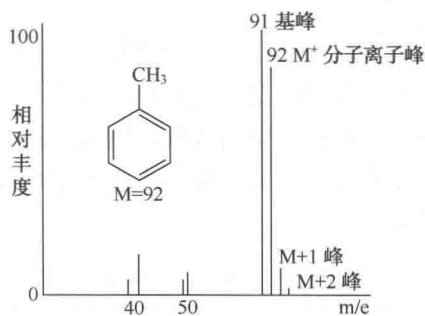


图 1-6 甲苯质谱图

第 2 章 紫外光谱法

2.1 紫外光谱法概述

2.1.1 紫外光谱基本原理

物质分子吸收一定波长的紫外光时，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叫紫外光谱。紫外吸收光谱和可见吸收光谱都属于分子光谱，利用物质的分子或离子对紫外和可见光的吸收所产生的紫外可见光谱及吸收程度可以对物质的组成、含量和结构进行分析、测定、推断。

紫外吸收光谱的波长范围是 10~400nm，其中 10~200nm 为远紫外区(这种波长的光能够被空气中的氮、氧、二氧化碳和水所吸收，因此只能在真空中进行研究，故这个区域的吸收光谱称真空紫外区)，200~400nm 为近紫外区，一般的紫外光谱是指近紫外区，波长在 400~800nm 范围的称为可见光区。常用的分光光度计一般包括紫外光及可见光两部分，测量范围在 200~800nm(或 200~1000nm)。

紫外光谱法是一种历史悠久的化学结构分析方法，是在经典比色法基础上不断完善和逐渐发展起来的。20 世纪 30 年代，光电效应应用于光强度控制，并用于单色器材的改进，产生第一台分光光度计，这些改进使这种古老的分析方法由可见光区扩展到紫外区和红外区。

2.1.2 光的选择吸收与物质颜色的关系

物质的电子结构不同，所能吸收光的波长也不同，这就构成了物质对光的选择吸收基础。不同物质的分子能选择性地强烈吸收某一个或数个波带的光波，而对其他光波很少吸收或不吸收。若两种不同颜色的单色光按一定的强度比例混合得到白光，那么就称这两种单色光为互补色光，这种现象称为光的互补。有色物质本身所呈现的颜色与其所选择的光波的颜色成互补色，光的互补关系见表 2-1。

表 2-1 光的互补关系

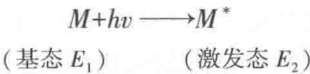
物质外观颜色	吸收光	
	吸收光的颜色	波长范围/nm
黄绿	紫	400~450
黄	蓝	450~480
橙	绿蓝	480~490
红	蓝绿	490~500
红紫	绿	500~560
紫	黄绿	560~580

续表

物质外观颜色	吸收光	
	吸收光的颜色	波长范围/nm
蓝	黄	580~610
绿蓝	橙	610~650
蓝绿	红	650~780

2.1.3 物质对光的选择性吸收及吸收曲线

分子的能级跃迁是分子总能量的改变方式之一。当发生电子能级跃迁时，则同时伴随有振动能级和转动能级的改变，即“电子光谱”均改变。因此，分子的“电子光谱”是由许多线光谱聚集在一起的带光谱组成的谱带，称为“带状光谱”。



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

选择性吸收是量子化的，用不同波长的单色光照射，测吸光度。

1. 吸收强度

根据朗伯—比尔(Lambert—Beer)定律：

$$A = \epsilon c L = -\log(I/I_0)$$

(2-1)

式中 A ——吸光度；
 ϵ ——摩尔消光系数；
 c ——溶液的摩尔浓度；
 L ——液层厚度。

应用紫外光谱仪，使紫外光依次照射一定浓度的样品溶液，分别测得 A ，以 A 或 ϵ 或 $\log \epsilon$ 作纵坐标，波长(nm)为横坐标作图，得紫外吸收曲线，此即紫外光谱(图 2-1)。文献中，紫外吸收光谱数据一般报出最大吸收峰及摩尔消光系数，如： $\lambda_{\text{max 甲酸}} = 250\text{nm}$ ， $\epsilon = 12300$ 。

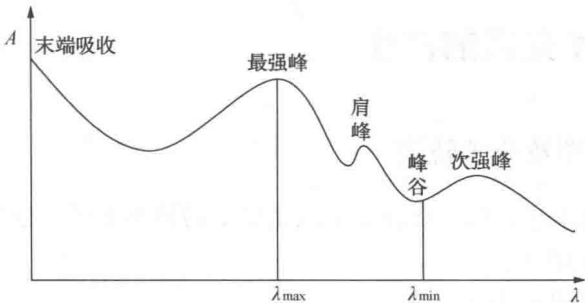


图 2-1 紫外光谱图

2. 吸光度的加和性

根据朗伯—比尔定律，吸光度 A 在一定波长下与物质的浓度成正比，即与吸收辐射的分子数成正比。所以，如果在同一溶液中含有两种以上有吸收辐射作用的分子时，该溶液在这个波长的吸光度等于在这个波长有吸附的各种分子的吸光度总和。如图 2-2，实线 1、2