



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

谱学原理及应用

Spectroscopy Principle and Application

● 主编 王颖 齐海燕 韩爽

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

谱学原理及应用

主 编 王 颖 齐海燕 韩 爽

哈尔滨工业大学出版社

内容提要

本书介绍了常用的一些谱学方法,如紫外光谱、红外和拉曼光谱、氢核磁共振、碳核磁共振、质谱法、分子荧光分析法、X射线衍射以及电子能谱学等的基本知识、方法原理、仪器组成、方法应用和研究进展等方面的内容。书中对原理的叙述简明易懂,介绍了每类谱学方法的应用,并伴有大量实例,每章后附有思考题。

本书可作为高等院校化学、化工、制药、材料、轻工、环保等各相关专业的教材和教学参考书,也可作为相关领域的科研人员或企事业单位的有关人员的参考书。

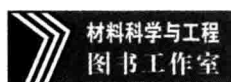
图书在版编目(CIP)数据

谱学原理及应用/王颖,齐海燕,韩爽主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2015.4

ISBN 978-7-5603-4827-8

I. ①谱… II. ①王…②齐…③韩… III. ①光谱学-研究
IV. ①O433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 158024 号



责任编辑 何波玲

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 18.25 字数 422 千字

版 次 2015 年 4 月第 1 版 2015 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4827-8

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

随着科学技术的进步,对物质结构的测定、定性及定量分析、反应机理的研究、结构与物性的研究等诸多任务越来越多地依靠仪器分析来完成。虽然化学分析法还不会完全丧失其应用价值,有时它还是重要的手段,但是目前大部分工作已经是依靠仪器分析,特别是采用各种谱学方法来完成。这些方法的应用大大促进了化学学科的发展,以前无法解决的问题或需要很长时间才能完成的工作现在在较短的时间内就可以较方便地解决。为了解决科研和生产中提出的问题,各种谱学法在不断地完善和创新,在方法、原理、仪器设备以及应用上都在突飞猛进。对一个化学工作者来说,不了解各种谱学法的原理及其应用常常会寸步难行,了解各种结构分析方法的基本原理、特点、适用范围、限度以及如何做出结论等问题是十分必要的。同时,对所从事的化学与相关工作也是必不可少的基本要求。

物质的分子结构及其测定结果与其存在形态有关。分子中原子间的成键关系(包括局部结构)和分子的电子状态与能量,在化学结构分析中显得日益重要。日常大量的结构分析工作是结合各种化学分析工作进行,它们汇集各种结构信息,为化学反应的历程、物种的变化和鉴定、各种理论推测和计算结果,提供观察手段、数据和证据。在现代结构分析中,应用最广泛的主要有振动光谱、电子吸收光谱、磁共振光谱、质谱、电子能谱和 X 射线衍射等方法。

学科的发展要求在大学本科的基础课程中尽可能及时反映当代科技发展的成就,因此教学内容和课程结构的改革势在必行。本书融合了有机化学、分析化学和结构化学等基础课程的有关内容,是本科生学习有关谱学知识的基础教材。本书内容上包括分子光谱(如紫外-可见吸收光谱、红外光谱和拉曼光谱)、磁共振谱、质谱、分子荧光光谱、X 射线衍射和电子能谱等测定分子结构、晶体结构以及表面结构的方法,同时系统地讲授它们的基本原理、实验方法及应用。由于涉及的知识面广,在有限的课时不能面面俱到,学生可通过对每章后附有的思考题和习题进行练习,提高自学能力,提高分析问题、解决问

题能力。

参加本书编写的有王颖(第1章、第3章、第6章),齐海燕(第2章、第4章、第5章),韩爽(第7章、第8章、第9章),全书由王颖统稿。

本书的编写参考了国内外已出版的相关著作,也参考了一些网上资料,从中受到许多启发和收益,限于篇幅不能一一列举,在此谨对相关作者表示感谢。

由于编者水平有限,疏漏及不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2014年5月

目 录

第 1 章 引言	1
第 2 章 紫外-可见吸收光谱	4
2.1 紫外-可见吸收光谱简介	4
2.2 紫外-可见吸收光谱法的基本原理	4
2.3 各类化合物的紫外光谱	14
2.4 紫外-可见吸收光谱的应用	20
2.5 紫外-可见分光光度计	36
思考题	41
第 3 章 红外和拉曼光谱法	43
3.1 概述	43
3.2 红外光谱法的基本原理	45
3.3 基团频率和特征吸收峰	52
3.4 红外光谱仪	60
3.5 红外光谱的应用	66
3.6 拉曼光谱法简介	75
思考题	80
第 4 章 核磁共振波谱学	83
4.1 NMR 的基本原理	83
4.2 化学位移	86
4.3 各类质子的化学位移	92
4.4 自旋耦合	98
4.5 自旋系统的分类与命名	107
4.6 核磁共振氢谱的解析	113
4.7 核磁共振仪简介	118
思考题	121
第 5 章 ^{13}C 核磁共振与二维核磁共振	124
5.1 原理	124
5.2 ^{13}C 的测定方法	125
5.3 ^{13}C 的化学位移和耦合常数	131
5.4 C 原子的化学位移	139

5.5 碳谱的解析及应用	154
5.6 二维核磁共振简介	158
思考题	176
第6章 质谱法	178
6.1 概述	178
6.2 质谱仪	179
6.3 基本术语	194
6.4 质谱离子基本类型及其裂解方式	195
6.5 常见有机化合物的质谱	201
6.6 质谱法的应用	207
思考题	216
第7章 分子荧光分析法	219
7.1 概述	219
7.2 分子荧光分析法的基本原理	219
7.3 荧光分析仪器	227
7.4 荧光分析方法及其应用	228
思考题	231
第8章 X射线衍射	233
8.1 X射线的产生、性质及特点	233
8.2 晶体结构的周期性与对称性	236
8.3 X射线单晶衍射法	242
8.4 X射线多晶衍射法	251
8.5 电子衍射法简介	255
思考题	259
第9章 电子能谱学	260
9.1 电子能谱的基本原理	260
9.2 电子能谱分类	261
9.3 电子能谱的特性	262
9.4 X射线光电子能谱分析	262
9.5 俄歇电子能谱分析	271
9.6 紫外光电子能谱法	278
思考题	285
参考文献	286

第1章 引言

很早人们就知道,物质的特殊颜色可以用于测定物质的含量,这就是比色分析法的基础。在量子力学诞生以后,人们对于光和物质之间相互作用的认识有了本质的飞跃,光谱技术不仅在定性定量分析上得到了很大发展,同时也演变成了人们了解物质结构信息的主要工具之一。物质对光产生的吸收、发射或散射,其本质是光和物质分子的相互作用,将物质吸收、发射或散射光的强度对频率作图所形成的演变关系,就是分子光谱。根据光辐射的波长范围和作用形式的不同,分子光谱又包括紫外-可见光谱、红外光谱、微波谱、荧光光谱和拉曼光谱等。不同的光谱可提供物质分子内部不同运动的信息,因此可以由分子光谱了解物质的结构。

19 世纪初期的原子学说、原子-分子论和中期提出的原子价学说及化学结构理论、元素周期律,为初期分子结构理论的基础。19 世纪后半叶,在质量作用定律和化学反应动力学的基础上,逐渐形成以定量分析(重量法、容量法)、反应平衡、溶解平衡、颜色反应、降解、合成等为基本手段的经典分析方法——化合物系统鉴定法。用这种经典的分子结构鉴定方法鉴定复杂结构的未知物,有时需要消耗上吨重的原料、以千克计的纯样品,经历长时间的探索。

以吗啡(morphine)的结构鉴定为例,自 1803 年从鸦片中离析得到纯品后,许多实验室纷纷开展旨在阐明这个重要化合物的分子结构研究。1881 年,从吗啡的锌粉蒸馏中分离出菲,才刚刚捕捉到有关吗啡分子结构的影子。直到 1925 年,在大量研究工作的基础上,Gulland 和 Robinson 提出吗啡分子的结构式(图 1.1)。如果把 Gates 于 1952~1956 年完成吗啡的全合成算作它的最后结构鉴定的话,前后经历了一个半世纪,所消耗的原料就难以估计了。

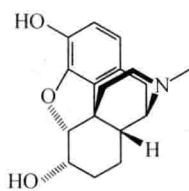


图 1.1 吗啡分子结构式

20 世纪初,Plank 的量子论、Bohr 的氢原子模型以及 Kössel、Lewis 的原子价电子理论等作为初等量子论是微观物质结构理论的雏形。1905 年 Einstein 发表相对论,并提出光具有波动性和粒子性的二重性,波动方程在 Einstein 光的二重性理论的基础上,提出物质(电子)的二重性。1926 年提出的量子力学方程——Schrödinger 方程,建立起描述物质二重性的状态方程,由方程的解,成功地阐明了电子等微观物质的运动状态,并导出能级和能级跃迁选律概念。这些重要的结论和概念是后来广泛应用的光谱学的理论基础。

1927 年 Heitler、London 对氢分子用 Schrödinger 方程作量子力学处理,阐明了氢分子的结构,创立了量子化学,建立分子中共价键的价键方法。1928~1931 年 Mulliken 提出的分子轨道理论(MO),Pauling 的价键理论和杂化轨道理论,以及 Hückel 将 MO 推广到共轭体系而发展的简化分子轨道理论(HMO),将近代以量子化学为基础的原子-分子理论用于讨论多原子分子的结构中,并解决了分子结构的构型和键的离域问题。

20 世纪 50 年代起, Woodward—Hoffman 的轨道对称守恒原理和 Fukui—Hoffman 的前线轨道理论, 将分子轨道理论用于化学反应, 他们应用量子力学波动方程求解得到的轨道图, 形象地解释了复杂的化学反应过程, 简捷地阐述了在协同反应中的化学反应方向、产物的立体选择性与轨道对称性的关系, 为一些具有复杂结构的分子合成设计提出有益的启示。

近代化学和物理学的发展, 不仅为化合物分子结构鉴定奠定了理论基础, 同时也为先进的机械工业和电子工业提示了必要的设计思想, 使各种光谱仪器得以问世。首先, 紫外—可见光谱仪和红外光谱仪进入有机化学实验室, 大大加快了分子结构鉴定的步伐。例如, 由萝芙木或蛇根草提取出的利血平(reserpine)的分子结构式(图 1.2)与吗啡分

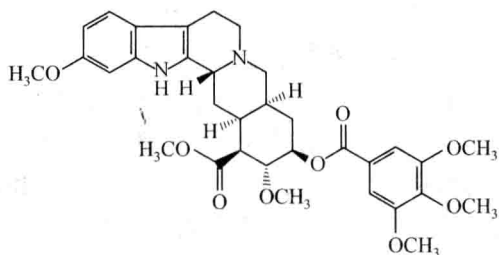


图 1.2 利血平分子结构式

子结构比较更为复杂, 自 1952 年离析出纯品后, 得到当时可以使用的光谱技术的配合, 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 等人用轨道对称性概念完成全合成, 总共花费不到 5 年时间。

又如秦艽甲素结构的推断, 这个分子的结构并不复杂, 根据几个光谱的数据不难画出为几个可能的吡啶衍生物(图 1.3)。

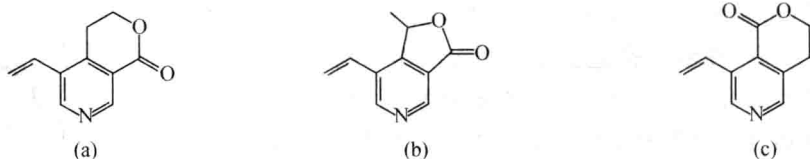


图 1.3 吡啶衍生物

开始时, 前苏联学者曾通过化学降解得到 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了醋酸, 因而提出秦艽甲素为含有一个碳甲基的五元内酯的吡啶衍生物(图 1.3(b))。它有一个不对称碳, 应当表现旋光性, 然而秦艽甲素并没有光活性。两年以后, 一位印度化学家用红外光谱发现秦艽甲素的羰基谱带应为六元环内酯的特征, 而且重复苏联人的化学实验也没有得到醋酸, 说明不含有碳甲基, 经合成证明了图 1.3(a)所示结构的存在。不久, 核磁共振进一步验证了图 1.3(a)所示结构式的正确性。由于秦艽甲素吡啶环两个 α -H 的化学位移与吡啶 α -H 比较都在较低场, 证明它的结构也不是类似物(图 1.3(c)), 虽然图 1.3(c)所示结构也具有六元环内酯结构, 并且用铬酸氧化时也会产生 3,4,5—三羧基吡啶。

现在分析像秦艽甲素这样比较简单的分子结构, 只要手边仪器方便, 再做少量化学实验, 就可以很快确定。然而在光谱方法尚未普遍应用的年代, 对秦艽甲素结构的鉴定却花了几年时间。

随着仪器分析方法不断发展和普遍使用, 紫外—可见光谱(UV)、红外光谱(IR)、核

磁共振(NMR)、质谱(MS)、分子荧光光谱(MFS)、拉曼光谱(R)、X射线衍射(XRD)、电子能谱等各种谱学法相互配合,形成一套新的完善的分析方法,在物质结构鉴定中起到重要作用。

各种谱学法都采用仪器进行物质结构信息的采集和分析,近年来获得迅速发展,得到广泛应用,其特点是:

①分析速度快,适于批量试样的分析。许多仪器配有连续进样装置,采用数字显示和电子计算机技术,可在短时间内分析几十个样品。

②灵敏度高,适于微量成分的测定。

③用途广泛,能适应各种分析要求。除能进行结构分析,还能进行定量分析、微区分析、物相分析、价态分析和剥层分析等。

④样品用量少,仅需毫克级,甚至微克级样品。

⑤分析方法多为非破坏性过程,可直接得到可靠的结构信息。

现在,谱学法已成为一门重要的学科,在材料、化学、化工、医药、生命科学、环保、食品及法医等诸多科研和生产领域得到广泛应用。谱学法主要用于化合物的结构解析和表征、化合物的定性定量分析、反应机理的研究、材料结构与物性的研究、商品的检验等,在许多领域的应用是其他方法无法替代的。其最大应用是化合物和材料的结构分析和表征。

各种谱学法原理不同,其特点和应用侧重点也各不相同。每种谱学法也都有其适用范围和局限性,这是应该注意的问题。各种谱学法之间的数据可以互相补充和验证,但难以用一种方法完全替代另一种方法。在使用时应该根据测定目的、样品性质、组成及样品的量选择合适的方法,在很多情况下都要综合使用多种谱学法才能达到目的。

总之,谱学法的应用很广,并且随着仪器和方法的发展,应用领域会进一步扩展。

第2章 紫外-可见吸收光谱

2.1 紫外-可见吸收光谱简介

紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-Visible Absorption Spectra)是由分子的外层价电子吸收辐射并跃迁到高能级后所产生的吸收光谱,通常被称为电子光谱。紫外-可见吸收光谱是一种广泛地用于无机和有机物质的定性和定量测定的方法。

紫外-可见吸收光谱具有灵敏度高、准确度好、选择性优、操作简便、分析速度快等特点。由于近年来采用了先进的二极管阵列及计算机技术,使仪器的性能得到极大的提高,使紫外-可见吸收光谱法成为常规质量控制和质量分析不可缺少的方法之一。

2.2 紫外-可见吸收光谱法的基本原理

分子吸收紫外-可见光区 200~800 nm 的电磁波,使其电子从基态跃迁到激发态,从而产生的吸收光谱称为紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-Visible Absorption Spectra),简称紫外光谱(UV-Vis)。

紫外-可见光分为 3 个区域:远紫外区 10~190 nm;紫外区 190~400 nm;可见区 400~800 nm。

远紫外区又称为真空紫外区,由于氧气、氮气、水、二氧化碳对这个区域的紫外光有强烈的吸收,对该区域的光谱研究较少。

一般的紫外光谱仪都包括紫外光(200~400 nm)和可见光(400~800 nm)两部分,因此将紫外光谱称为紫外-可见光谱。

紫外光谱是分子光谱,属于吸收光谱,因紫外光能量可导致分子的价电子由基态跃迁到激发态,因此紫外光谱又称为电子吸收光谱。

2.2.1 基本原理

1. 紫外-可见吸收光谱的形成

紫外-可见光谱与电子跃迁有关,以 A 和 B 两个原子组成的分子为例,其价电子跃迁如图 2.1 所示。

分子甚至是最简单的双原子分子的光谱,要比原子光谱复杂得多。这是由于在分子中,除了电子相对于原子核的运动外,还有组成分子的原子核之间相对位移引起的分子振动和转动。分子中的电子处于相对于核的不同运动状态就有不同的能量,处于不同的振动运动状态也有不同的能量,处于不同的转动运动状态也有不同的能量。量子力学表明这 3 种运动能量都是量子化的,不同运动状态代表不同的能级,即有电子能级、振

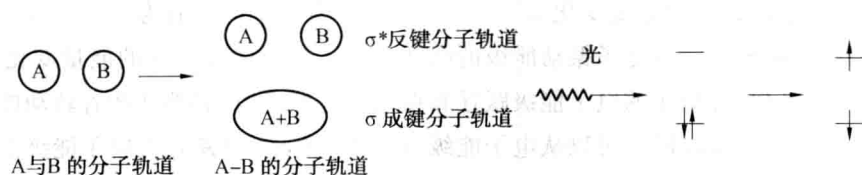


图 2.1 价电子跃迁示意图

动能级和转动能级。图 2.2 是双原子分子的能级示意图,图中 A,B 表示不同能量的两个电子能级,在每个电子能级中还分布着若干振动能量不同的振动能级,它们的振动量子数 $V=0,1,2,3,\dots$,而在同一电子能级及同一振动能级中,还分布着若干能量不同的转动能量,它们的转动能量数 $J=0,1,2,3,\dots$ 。

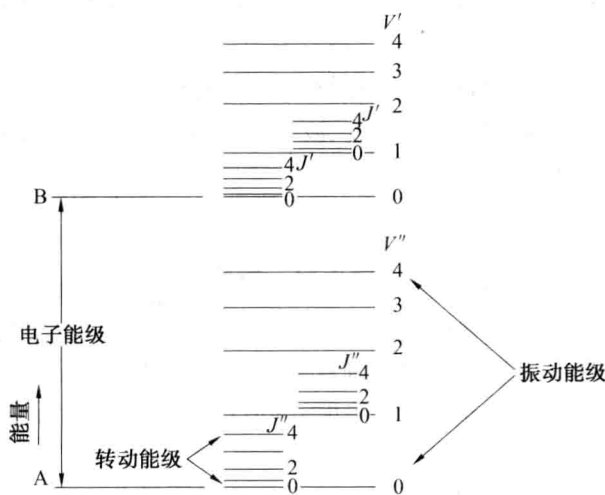


图 2.2 分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

当分子吸收外界的辐射能量时,会发生运动状态的变化,即发生能级的跃迁,其中含电子能级、振动能级和转动能级的跃迁。所以整个分子能量的变化 ΔE 同样包含电子能级的变化 ΔE_e 、振动能级的变化 ΔE_v 和转动能级的变化 ΔE_j ,即

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j$$

当有一频率为 ν ,即辐射能量为 $h\nu$ (h 为普朗克常数, $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) 的电磁辐射照射分子时,如果辐射能量 $h\nu$ 恰好等于该分子较高能级与较低能级的能量差时,则有

$$\Delta E = h\nu$$

分子就吸收了该电磁辐射,发生能级的跃迁。若用一连续波的电磁辐射以波长大小顺序分别照射分子,并记录物质分子对辐射吸收程度随辐射波长变化的关系曲线,这就是分子吸收曲线,通常称为分子吸收光谱。

在分子能级跃迁所产生的能量变化 ΔE 中,电子能级跃迁的能量变化 ΔE_e 是最大的,一般为 $1 \sim 20 \text{ eV}$,它对应的电磁辐射能量主要在紫外-可见光区。因此,用紫外-可见光照射分子时,会发生电子能级的跃迁,对应产生的光谱,称为电子光谱,通常称为紫外-可见吸收光谱。

分子振动能级跃迁的能量变化 ΔE_v 大约比 ΔE_e 小 20 倍,一般为 0.05~1 eV,在电子能级跃迁时,必然伴随着分子振动能级的跃迁。分子转动能级跃迁的能量变化 ΔE_J 比 ΔE_v 小 10~100 倍,在分子的电子能级跃迁和振动能级跃迁时,必然伴随着转动能级的跃迁,如图 2.2 所示。能级跃迁可以从电子能级 A 的 $V=0, J=0$ 跃迁至电子能级 B 的 $V=0, J=1$ 或 $V=1, J=2$,也可以由 A 能级的 $V=1, J=1$ 跃迁到 B 能级的 $V=0, J=2$ 或 $V=2, J=3$,等等,亦即在一个电子能级跃迁中可以包含着许许多多的振动能级和转动能级的跃迁。因为 ΔE_v 比 ΔE_e 小约 20 倍,所以振动能级跃迁所吸收的电磁辐射的波长间距仅为电子跃迁的 1/20,而 ΔE_J 又比 ΔE_v 小 10~100 倍,所以转动能级跃迁所吸收的电磁辐射的波长间距仅为电子跃迁的 1/200~1/2 000,如此小的波长间距,使分子的紫外-可见光谱在宏观上呈现带状,称为带状光谱。吸收带的峰值波长为最大吸收波长,常用 $\lambda_{\max}$ 表示。

各种化合物由于组成和结构上的不同都有各自特征的紫外-可见吸收光谱。因此可以从吸收光谱的形状、波峰的位置及强度、波峰的数目等进行定性分析,为研究物质的内部结构提供重要的信息。

2. 峰的强度

紫外光谱中(图 2.3),峰的强度遵守比尔-朗伯定律,即

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon cl$$

式中, A 为吸光度; I, I_0 分别为透射光强度和入射光强度; ϵ 为摩尔吸光系数, $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; c 为浓度, mol/L ; l 为光程长即比色皿厚度, cm 。

ϵ 与物质结构有关,对一个样品, ϵ 是常数。

$\lambda_{\max}$ 称为最大吸收波长。 $\lambda_{\max}$ 取决于跃迁时能级差,也就是吸收光波的能量大小。能级差大,吸收光波的能量也大, $\lambda_{\max}$ 就小;反之,则 $\lambda_{\max}$ 大。

$\epsilon_{\max}$ 取决于跃迁概率的大小,跃迁概率大, $\epsilon_{\max}$ 也大。 $\epsilon_{\max}$ 同时取决于样品的分子结构。

3. 电子跃迁的分类

有机化合物的紫外-可见吸收光谱是由于构成分子的原子外层价电子跃迁所产生的,这些外层电子,有的是形成 σ 键或 π 键的电子,有的是非成键的孤对电子(n 电子),它们都处在各自的运动轨道上。电子跃迁的分类如图 2.4 所示。

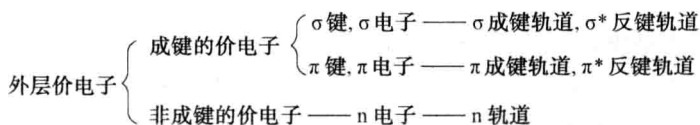


图 2.4 电子跃迁的分类

处于不同运动轨道的电子,即不同的运动状态,具有不同的能量,电子得到能量后可以由低能量轨道跃迁到高能轨道。图 2.5 是有机分子的电子跃迁类型。

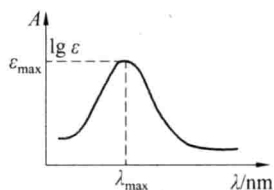


图 2.3 紫外光谱图

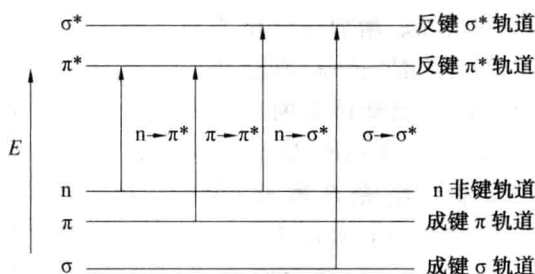


图 2.5 有机分子的电子跃迁类型

当有机化合物吸收了可见光或紫外光,分子中的价电子就要跃迁到激发态,电子跃迁方式有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 其跃迁方式主要有 4 种类型,即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 。各种跃迁所需能量大小为: $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq n \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \pi^*$ 。

成键电子中, π 电子较 σ 电子具有较高的能级,而反键电子却相反。故在简单分子中的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量最小,吸收峰出现在长波段; $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰出现在较短波段;而 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要的能量最大,出现在远紫外区。

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是 σ 电子从 σ 成键轨道向 σ^* 反键轨道的跃迁,这是所有存在 σ 键的有机化合物都可以发生的跃迁类型。实现 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需的能量在所有跃迁类型中最大,因而所吸收的辐射的波长最短,处于小于 200 nm 的真空紫外区,如甲烷的 $\lambda_{\max}$ 为 125 nm,乙烷为 135 nm。而且在此波长区域中, O_2 和 H_2O 有吸收,所以目前一般的紫外-可见分光光度法还难以在远紫外区工作。因此,一般不讨论 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所产生的吸收带。而由于仅能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的物质在 200 nm 以上波长区没有吸收,故它们可以用作紫外-可见分光光度法分析的溶剂,如己烷、庚烷、环己烷等。

(2) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是 π 电子从成键 π 轨道向反键 π^* 轨道的跃迁,含有 π 电子基团的不饱和有机化合物都会发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,如含有 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等的有机化合物。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁小,也一般比 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁小,所以吸收辐射的波长比较长,一般在 200 nm 附近。此外, $\pi \rightarrow \pi^*$ 还具有以下特点:

①吸收波长一般受组成不饱和键的原子影响不大,如 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 及 $\text{N}\equiv\text{CH}$ 的 $\lambda_{\max}$ 都是 175 nm。

②摩尔吸光系数都比较大,通常在 $1 \times 10^4 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 以上。

③不饱和键数目对吸收波长 λ 和摩尔吸光系数 ϵ 的影响如下

对于多个双键而非共轭的情况,如果这些双键是相同的,则 $\lambda_{\max}$ 基本不变,而 ϵ 变大,且一般约以双键增加的数目倍增。

对于共轭情况,由于共轭形成了大 π 键, π 电子进一步离域, π^* 轨道有更大的成键性质,降低了 π^* 轨道的能量,因此使 ΔE 降低,吸收波长向长波的方向移,称为红移,而且共轭体系使分子的吸光截面积加大,即 ϵ 变大。

通常每增加一个共轭双键, $\lambda_{\max}$ 增加 30 nm 左右。环共轭比链共轭的 λ 长。共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带, 称为 K 带。封闭(苯环)共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收有 3 个特征吸收带: 180 nm 及 204 nm 的强吸收带, 称为 E_1 , E_2 带, 摩尔吸光系数分别为 6×10^4 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 及 8×10^3 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 230~270 nm 的弱吸收带称为 B 带, 摩尔吸光系数为 200 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), B 带经常显示出苯环的精细结构, 如图 2.6 所示。

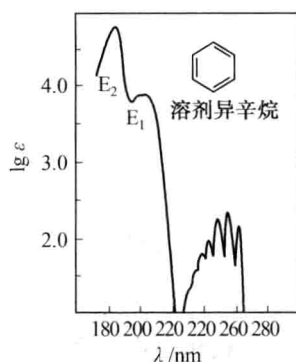


图 2.6 苯的紫外吸收光谱

④溶剂的影响。在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中, 激发态的极性大于基态, 因此, 当使用极性大的溶剂时, 由于溶剂与溶质的相互作用, 使基态和激发态的能量都降低, 但激发态的能量降低更多, 因此 π, π^* 能量差 ΔE 变小, 所以吸收波长向长波移动, 即发生红移。从非极性到极性溶剂, 一般波长红移 $\Delta\lambda$ 为 10~20 nm。

(3) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是非键的 n 电子从非键轨道向 σ^* 反键轨道的跃迁, 含有杂原子(如 N, O, S, P 和卤素原子)的饱和有机化合物, 都含有 n 电子, 因此, 都会发生这类跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所要的能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁小, 所以吸收的波长会长一些, $\lambda_{\max}$ 可在 200 nm 附近, 但大多数化合物仍在小于 200 nm 区域内, $\lambda_{\max}$ 随杂原子的电负性不同而不同, 一般电负性越大, n 电子被束缚得越紧, 跃迁所需的能量越大, 吸收的波长越短, 如 CH_3Cl 的 $\lambda_{\max}$ 为 173 nm, CH_3Br 的 $\lambda_{\max}$ 为 204 nm, CH_3I 的 $\lambda_{\max}$ 为 258 nm。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所引起的吸收, 摩尔吸光系数一般不大, 通常为 100~300 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是由 n 电子从非键轨道向 π^* 反键轨道的跃迁, 含有不饱和杂原子基团的有机物分子, 基团中既有 π 电子, 也有 n 电子, 可以发生这类跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量最低, 因此吸收辐射的波长最长, 一般都在近紫外光区, 甚至在可见光区。此外, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁还具有以下特点:

① $\lambda_{\max}$ 与组成 π 键的原子有关, 由于需要由杂原子组成不饱和键, 所以 n 电子的跃迁就与杂原子的电负性有关, 与 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁相同, 杂原子的电负性越强, $\lambda_{\max}$ 越小。

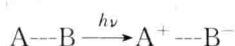
② $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的概率比较小, 所以摩尔吸光系数比较小, 一般为 10~100 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 比起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁小 2~3 个数量级。摩尔吸光系数的显著差别, 是区别 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的方法之一。

③溶剂的影响。由于 n 电子与极性溶剂分子的相互作用更剧烈, 发生溶剂化作用, 甚至可以形成氢键。所以在极性溶剂中, n 轨道能量的降低比 π^* 更显著。 n, π^* 的能量差 ΔE 变大, 吸收波长向短波方向移动, 即蓝移(注意: 与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁不同)。从非极性到极性溶剂, 一般蓝移约为 7 nm。溶剂极性对吸收波长的影响, 也是区别 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的方法之一。图 2.7 是溶剂极性对 n, π, π^* 轨道的能量的影响。

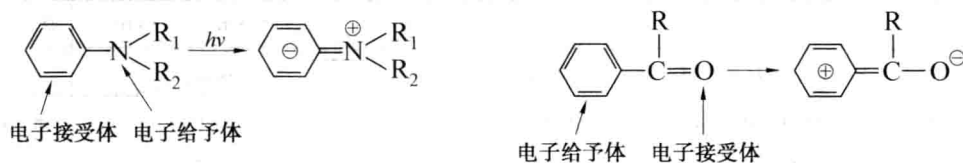
以上 4 种跃迁类型所产生的吸收光谱中, $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁对分析最有价值, 因为它们的吸收波长在近紫外光区及可见光区, 便于仪器上的使用及操作, 且 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁具有很大的摩尔吸光系数, 吸收光谱受分子结构的影响较明显, 因此在定性、定量分析中很有用。除了上述价电子轨道上的电子跃迁所产生的有机化合物吸收光谱外, 还有分子内的电荷转移跃迁。

(5) 电荷转移跃迁

某些分子同时具有电子给予体和电子受体两部分, 这种分子在外来辐射的激发下, 会强烈地吸收辐射能, 使电子从给予体向受体迁移, 称为电荷转移跃迁, 所产生的吸收光谱称为电荷转移光谱。电荷转移跃迁实质上是分子内的氧化-还原过程, 电子给予部分是一个还原基团, 电子接受部分是一个氧化基团, 激发态是氧化-还原的产物, 是一种双极分子。电荷转移过程可表示为



某些取代芳烃可以产生电荷转移吸收光谱, 如:



电荷转移吸收光谱的特点是谱带较宽, 一般 $\lambda_{\max}$ 较大, 吸收较强, 摩尔吸光系数通常大于 $10^4 (L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$, 在分析上也较有应用价值。图 2.8 为有机物各种电子跃迁吸收光谱的波长分布。

(6) 配位体场微扰的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁

配位体场吸收谱带指的是过渡金属水合离子或过渡金属离子与显色剂(通常是有机化合物)所形成的络合物在外来辐射作用下获得相应的吸收光谱。

过渡金属离子(中心离子)具有能量相等的 d 轨道, 而 H_2O, NH_3 之类的偶极分子或 Cl^-, CN^- 这样的阴离子(配位体)按一定的几何形状排列在过渡金属离子周围(配位), 使中心离子的 d 轨道分裂为能量不同的能级。

若 d 轨道原来是未充满的, 则可以吸收电磁波, 电子由低能级的 d 轨道跃迁到高能级的 d^* 轨道而产生吸收谱带。由于配位场引起的 d 轨道能级相差很小, 所以这类跃迁吸收能量较小, 多出现在可见光区。例如 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 水合离子的配位场跃迁吸收带, $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ 。

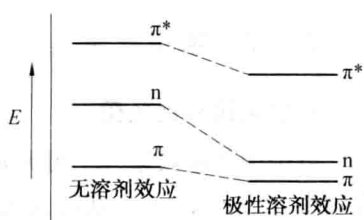


图 2.7 溶剂极性对 n, π, π^* 轨道的能量的影响

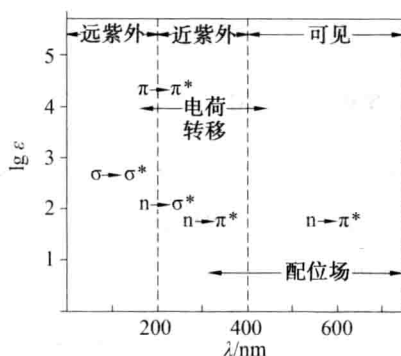


图 2.8 有机物各种电子跃迁吸收光谱的波长分布

2.2.2 常用术语

1. 生色团和助色团

分子中能吸收紫外—可见光的结构单元,称为生色团(也称为发色团)。由于有机化合物中, $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及电荷转移跃迁在分析上具有重要作用,所以经常把含有非键轨道和 π 分子轨道能引起 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的电子体系称为生色团,例如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{H}=\text{O}$ 等。如果一个化合物的分子含有数个生色团,但它们之间并不发生共轭作用,那么该化合物的吸收光谱将包含有个别生色团原来具有的吸收带,这些吸收带的波长位置及吸收强度互相影响不大;如果多个生色团之间彼此形成共轭体系,那么原来各自生色团的吸收带将消失,而产生新的吸收带,新吸收带的吸收位置处在较长的波长处,且吸收强度显著增大。这一现象称为生色团的共轭效应。表 2.1 为常见生色团的吸收光谱。

表 2.1 常见生色团的吸收光谱

生色团		溶剂	λ/nm	$\epsilon_{\text{max}}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	跃迁类型
烯	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	正庚烷	177	13 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	正庚烷	178	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羧基	CH_3COOH	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	CH_3CONH_2	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	CH_3COCH_3	正己烷	186 280	100 016	$n \rightarrow \sigma$ $n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	乙醇	339 665	150 000	$n \rightarrow \pi^*$
硝基	CH_3NO_2	异辛酯	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	乙醚	300 665	100	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

助色团是一种能使生色团的吸收峰向长波方向位移并增强其吸收强度的官能团,一般是含有未共享电子的杂原子基团,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 等。这些基团中的 n 电子能与生色团中的 π 电子相互作用(可能产生 $p-\pi$ 共轭),使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低,跃迁概率变大。

2. 红移和蓝移

由于共轭效应、引入助色团或溶剂效应(极性溶剂对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的效应)使化合物的吸收波长向长波方向移动,称为红移效应,俗称红移。能对生色团起红移效应的基团,称为向红团。有时某些生色团(如 $\text{C}=\text{O}$)的碳原子一端引入某取代基或溶剂效应(极性