



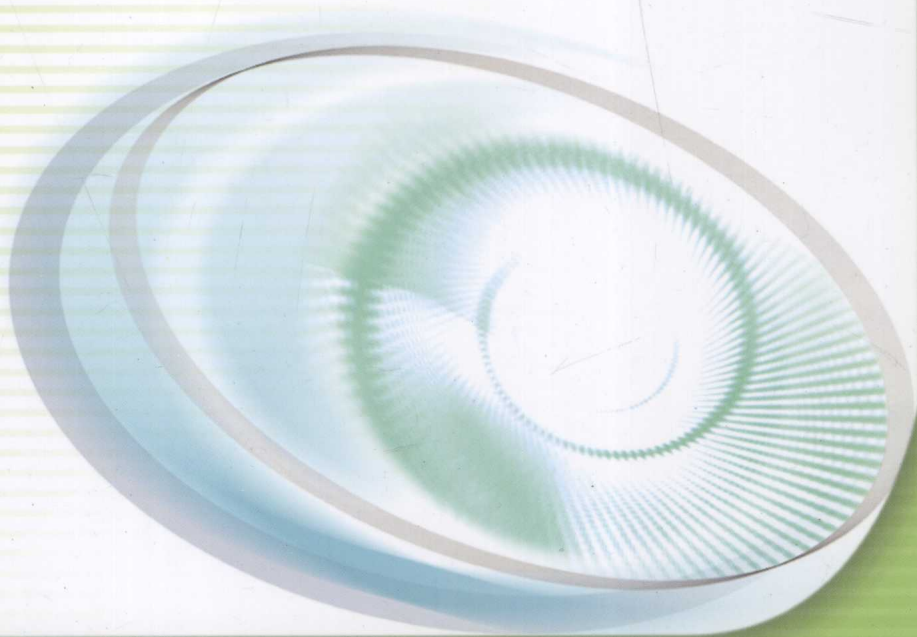
卫生部“十一五”规划教材
全国高等学校教材

供药学类专业用

现代光谱分析

Modern Spectral Analysis

主编 陈海生



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

卫生部“十一五”规划教材
全国高等学校教材
供药学类专业用

现代光谱分析

Modern Spectral Analysis

主 编 陈海生

编 者 (以姓氏笔画为序)

李 玲 李慧梁 陈海生

张 薇 张卫东 柳润辉

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代光谱分析/陈海生主编. —北京: 人民卫生出版社, 2010. 9

ISBN 978-7-117-12982-4

I. ①现… II. ①陈… III. ①光谱分析-教材
IV. ①0433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 138691 号

门户网: www.pmph.com	出版物查询、网上书店
卫人网: www.ipmph.com	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

本书本印次封底贴有防伪标。请注意识别。

现代光谱分析

主 编: 陈海生

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

010-59787586 010-59787592

印 刷: 北京人卫印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 29.5

字 数: 717 千字

版 次: 2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-12982-4/R · 12983

定 价: 49.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

现代光谱分析是测定有机化合物和天然产物结构十分重要的分析方法。这些光谱分析方法已经和正在代替经典的有机化合物的结构分析方法。光谱分析方法具有微量、快速、灵敏、准确和重复性好等优点。这些光谱方法的应用和迅速发展大大推动了有机化学、天然产物化学以及生命科学的发展。

本书内容包括紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(^1H NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、二维核磁共振谱(2D-NMR)、质谱(MS)、色谱-质谱联用(LC-MS),以及光谱分析在有机化合物结构鉴定中的应用实例。本书重点介绍了核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、二维核磁共振谱和质谱的主要原理、技术方法和应用。结合编者科研工作介绍了有关光谱分析联用技术,选编了一些不同结构类型的天然产物的综合分析图谱和结构解析,供读者练习应用,有利于提高学生的综合分析能力。本书主要供药学专业的本科生和研究生,以及从事有机化学、天然药物化学、药物化学、生物化学和有关专业的人员学习使用与参考。

本书由第二军医大学药学院教师编写,并得到第二军医大学研究生院教育专项经费资助。

尽管我们做了努力,但因我们学术水平及编写能力所限,书中不当之处在所难免,敬请广大师生和读者予以指正。

编 者

2010年2月

第一章 紫外吸收光谱	1
第一节 光的某些性质	1
一、电磁波的基本性质与分类	1
二、吸收光谱与能级跃迁	1
三、原子或分子的能量组成与分子轨道	2
第二节 紫外吸收光谱的基本概念	4
一、紫外吸收光谱的特征	4
二、紫外吸收光谱与电子跃迁	6
三、影响紫外吸收光谱的因素	9
第三节 有机化合物的紫外吸收光谱	11
一、饱和有机化合物	11
二、不饱和烃中的共轭烯烃	11
三、含有杂原子的不饱和化合物	12
四、共轭二烯化合物吸收波长的计算法	12
五、含羰基的共轭系统化合物的吸收波长计算	14
六、长共轭系统	16
七、芳香族化合物	16
第四节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用	19
一、确定检品是否为某已知化合物	19
二、确定未知不饱和化合物的结构骨架	19
三、确定构型	22
四、测定互变异构现象	23
第五节 几种常见天然产物的紫外光谱	23
本章要求与思考题	27
第二章 红外吸收光谱	28
第一节 红外吸收光谱的基本概念	28
一、红外吸收光谱的产生	28
二、简正振动、振动类型和振动自由度	31
三、选律、基频、倍频及组频	33
第二节 红外光谱实验仪器及样品处理技术	34
一、仪器设备	34

目 录

二、仪器性能	36
三、样品处理技术	37
第三节 化学基团频率	39
一、内部因素	39
二、外部因素	43
第四节 有机化合物的红外吸收光谱分析	44
一、特征频率区、指纹区及相关峰的概念	44
二、典型光谱	44
第五节 图谱解析方法	54
一、鉴定是否为已知成分	54
二、鉴定未知结构的官能团	54
三、几种天然产物的 IR 图谱实例	55
本章要求与思考题	63
 第三章 核磁共振氢谱	64
第一节 概述	64
第二节 核磁共振基本原理	65
一、原子核的自旋与磁矩(nuclear spin and magnetic moment)	65
二、外加磁场中核的自旋取向数(number of orientation)	66
三、核的回旋(nuclear precession)	67
四、核的共振(nuclear resonance)	68
五、弛豫过程(relaxation processes)	68
六、化学位移(chemical shift)	70
第三节 核磁共振谱	71
一、三种主要参数	71
二、常用几个术语	73
三、化学位移与分子结构的关系	73
第四节 自旋偶合及其裂分	79
一、偶合裂分的基本原理(principle of spin coupling and splitting)	80
二、偶合常数(coupling constants)	81
三、偶合常数与分子结构的关系	81
四、核的等价性质	85
第五节 图谱解析	88
一、一级类型光谱	88
二、高级类型光谱(higher-order splitting)	90
三、AB 型光谱	92
四、 A_2X 型和 A_2B 型图谱	96
第六节 波谱简化的方法	104
一、提高磁场强度	104

二、复杂谱线的简化	104
三、位移试剂(shift reagent)	106
四、溶剂效应	108
五、去偶法(自旋去偶 spin decoupling)	108
第七节 NOE 和 NOE 差谱(NOEDS)	112
一、NOE(nuclear overhauser enhancement)	112
二、NOE 差谱	113
三、几种不同类型天然产物的 ¹ H NMR 谱图	116
本章要求与思考题	122
第四章 核磁共振碳谱	123
第一节 概述	123
一、 ¹³ C NMR 技术的发展	123
二、 ¹³ C 核与 ¹ H 核的性质比较	123
三、弛豫和核的奥氏效应(relaxation and nuclear Overhauser effect)	124
第二节 ¹³ C NMR 的测绘技术	126
一、提高灵敏度的方法	126
二、脉冲 NMR 光谱(pulsed NMR spectroscopy)	127
三、双共振技术(double resonance technique)	130
四、极化转移技术	133
五、其他技术	144
第三节 化学位移(chemical shift)	149
一、 ¹³ C 与 ¹ H 化学位移的比较	149
二、影响化学位移的因素	149
三、化学位移等价(chemical shift equivalence)	157
第四节 各类有机化合物中 ¹³ C 的化学位移	157
一、直链烷烃和支链烷烃	159
二、取代烷烃(Ry)	160
三、环烷和饱和杂环	162
四、烯烃类	163
五、炔烃类	164
六、芳香族化合物	165
七、芳香杂环化合物	168
八、羰基化合物羰基碳的化学位移	170
第五节 偶合常数	172
一、碳与杂原子偶合	173
二、碳-碳偶合	173
三、偶合常数与化学位移的鉴别	173
第六节 图谱分析的辅助手段	174

一、同位素取代效应	174
二、位移试剂	175
三、与模型化合物比较	176
第七节 碳谱在天然有机化合物中的应用	176
一、生物碱类	177
二、甾体类	181
三、萜类	184
四、香豆素类化合物	187
五、黄酮类	192
六、单糖类	196
第八节 碳谱的解析与常见几种天然产物的碳谱图	206
一、碳谱解析的一般步骤	206
二、几种常见天然产物的 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱图	208
本章要求与思考题	213
第五章 二维核磁共振谱	215
第一节 概述	215
第二节 二维谱的实验过程	218
一、实验方法	218
二、二维谱的记录	218
三、线型和相位	220
四、二维谱共振峰的命名	220
第三节 二维 J 分解谱	222
一、同核二维 J 分解谱	222
二、异核二维 J 分解谱	225
三、门控去偶二维 J 分解谱	225
第四节 同核化学位移相关谱	228
一、同核化学位移相关谱	228
二、相敏 COSY 谱	233
三、与 COSY 谱有关的实验	235
第五节 异核化学位移相关谱	240
一、 ^{13}C - ^1H COSY 谱	241
二、与 ^{13}C - ^1H COSY 谱有关的实验	243
三、异核接力相干转移谱(heteronuclear relayed coherence transfer spectroscopy, RELAY)	248
四、 ^1H 检测的异核位移相关谱	251
第六节 二维 NOE 谱	254
一、NOESY 谱(nuclear overhauser effect spectroscopy)	255
二、谱图归属	256

三、确定化合物结构	256
四、构象研究	260
五、HOESY 谱(two-dimensional heteronuclear NOE spectroscopy)	261
第七节 旋转坐标系 2D NMR	263
一、HOHAHA(TOCSY)技术	264
二、同核 2D TOCSY(HOHAHA)谱	264
三、ROESY 谱	270
第八节 质子检测异核相关谱	272
一、 ^1H 检测的异多量子相干相关谱(HMQC)	273
二、 ^1H 检测的异核多键相关(HMBC)谱	275
本章要求与思考题	279
第六章 质谱法及其应用	280
第一节 概述	280
一、质谱及质谱仪	280
二、离子源及离子化技术	281
第二节 质量分析器及质量分离原理	288
一、扇形磁场质谱仪(magnetic sector mass spectrometer)	288
二、四极质谱仪(quadrupole mass spectrometer)	290
三、飞行时间质谱仪(time-of-flight mass spectrometer, TOFMS)	291
四、傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, FT-ICRMS)	291
五、进样系统	292
六、离子检测器	293
七、质谱仪的主要技术指标	294
第三节 质谱信息与分子结构	295
一、质谱中的离子	295
二、质谱裂解规律的基本概念	302
第四节 一般有机化合物的质谱	310
一、烷烃	310
二、芳烃类	312
三、醇和醚类	312
四、醛和酮类	315
五、有机酸及其酯类	315
第五节 常见天然产物的质谱	317
一、黄酮类	317
二、香豆素类	323
三、醌类	325
四、强心苷元类	326

目 录

五、甾体皂苷元类	328
六、三萜类	330
七、生物碱类	331
八、木脂素类	334
九、糖苷类	335
第六节 质谱解析	336
本章要求与思考题	342
第七章 液相色谱-质谱联用	344
第一节 LC-MS 硬件及接口装置	345
一、LC/MS 仪器的硬件组成	345
二、质谱仪的硬件组成	346
第二节 ESI 和 APCI 的离子化机制	354
一、电喷雾(ESI)的离子化机制	354
二、大气压化学电离(APCI)的电离机制	356
三、电喷雾(ESI)与大气压化学电离(APCI)的比较	357
第三节 LC-MS 分析条件的选择和优化	357
一、接口的选择	357
二、正、负离子模式的选择	358
三、流动相的选择	358
四、流量和色谱柱的选择	358
五、辅助气体流量和温度的选择	359
六、样品的预处理	359
七、串联质谱工作模式的选择	359
第四节 LC-MS 的应用及研究实例	363
一、药物代谢研究	364
二、天然产物、天然药物的研究	364
三、临床诊断和疾病生物标志物的分析	364
四、残留、法医学和环境样品测定	364
第八章 光谱分析在有机化合物结构测定中的应用	373
第一节 有机化合物结构鉴定的一般程序	373
一、样品的纯度检查	373
二、测定化合物的分子量	373
三、确定化合物的分子式	373
四、化合物的结构确定	373
第二节 天然有机化合物的光谱分析实例	373
参考文献	461

第一章

紫外吸收光谱

第一节 光的某些性质

一、电磁波的基本性质与分类

光是电磁波或叫电磁辐射。电磁辐射具有微粒 (particle) 性及波动 (wave) 性的双重特性。光的某些性质, 如与光的传播有关的现象, 宜用波动性来解释; 而光的另一些性质, 如光与原子、分子相互作用的现象, 则宜用微粒性来解释。在讨论光的波动性时, 注意掌握下列关系式:

$$\nu\lambda=c; \nu=1/\tau; \bar{\nu}=1/\lambda$$

式中, λ 为波长, 长度单位/周; ν 为振动频率, Hz 或周/秒; τ 为周期, 秒/周; $\bar{\nu}$ 为波数, cm^{-1} 。

在讨论光与原子及分子的相互作用时, 又可把光看成是一种从光源射出的能量量子流 (stream of energy packets) 或者是高速 ($3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) 移动的粒子, 这种能量子也叫光量子或光子 (photons)。光子能量 (E) 与光的频率 (ν) 成正比。

$$E=h\nu \quad (1-1)$$

式中, h 为普朗克 (Planck) 常数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

根据波长的不同, 电磁辐射可以分成无线电波 (radio wave)、微波 (microwave)、红外 (infrared)、可见 (visible)、紫外 (ultraviolet) 及 X-射线 (X-ray) 几个区域, 如图 1-1。

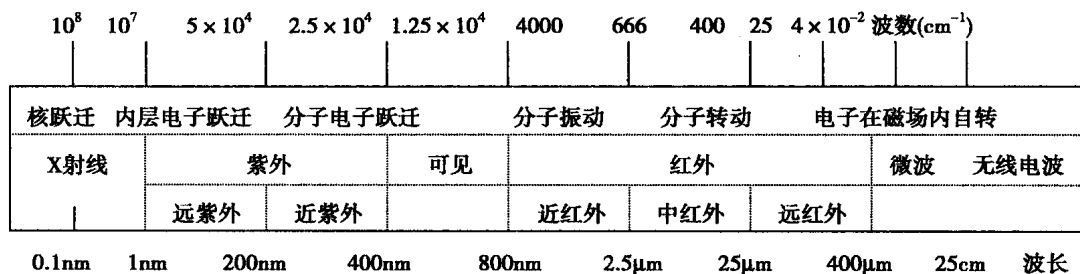


图 1-1 电磁波根据波长和能量分成的区段

二、吸收光谱与能级跃迁

根据量子理论, 原子或分子具有的能量是量子化的。因此, 能量仅有一定的分立的数值 (discrete values)。允许有的能量叫原子或分子的能级 (energy levels)。如图 1-2, 分别用

E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 表示能量由低至高的 4 个能级。

一个原子或分子吸收一定的电磁辐射能 (ΔE) 时,就由一种稳定的状态(基态)跃迁到另一种状态(激发态)。它所吸收的光子(电磁波)的能量等于体系的能量的变化量 (ΔE),所以,只有当吸收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。

根据式(1-1),可导出电磁辐射能与光速(c)、频率(ν)和波长(λ)之间有如下关系:

$$\Delta E = E_{\text{激发态}} - E_{\text{基态}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

则

$$\nu = \frac{E_{\text{激发态}} - E_{\text{基态}}}{h} \quad (1-2)$$

从式(1-2)可知,原子或分子由低能态向高能态跃迁(transition)时,能量变化都是量子化的,它们只能有与 Planck 常数成比例的一定值,没有居中的能量值。原子或分子由低能态(基态)跃迁至高能态(激发态)就产生相应的吸收光谱,如图 1-3。

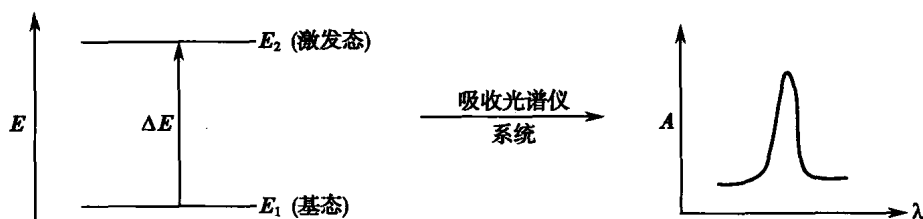


图 1-3 电磁辐射产生的紫外吸收光谱

三、原子或分子的能量组成与分子轨道

(一) 原子或分子的能量

原子或分子的能量由移动能(translational energy)、转动能(rotational energy)、振动能(vibrational energy)及电子能(electronic energy)所组成。所以分子的总能量为:

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{移}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电子}} \quad (1-3)$$

其中的原子或分子的移动能级排列得十分紧密,间隔距离极小。这样,由低能级向高能级跃迁就只需要非常小的能量($E_{\text{移}} \ll E_{\text{转}} \ll E_{\text{振}} \ll E_{\text{电子}}$),因此跃迁而产生的吸收光谱实际上是看不到的。所以实际上我们讨论的吸收光谱是光或电磁波与原子及分子相互作用后,原子或分子吸收一定能量的电磁辐射能而产生的振、转吸收光谱和电子吸收光谱。

(二) 分子轨道

1. 分子轨道概念 分子中的(电子)能级称为分子轨道(molecular orbitals)。分子轨道是由组成分子的原子原子轨道相互作用形成的,如图 1-4。

由图 1-4 可知,原子 A 及 B 相互作用,即可形成分子 A-B 中的两个分子轨道,其中一个

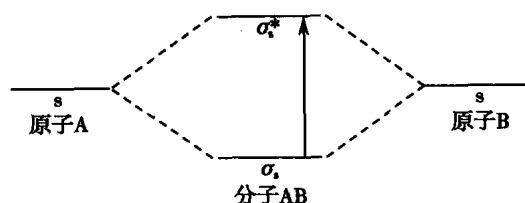


图 1-4 两个原子轨道形成的分子轨道

分子轨道能量比原来的轨道要低,以 σ_s 表示,叫分子的成键轨道(bonding orbitals);而另一个则比原来要高,以 σ_s^* 表示,叫分子的反键轨道(antibonding orbitals)。例如,两个 H 原子相互作用形成 H_2 分子时,其分子轨道能级上的电子排列情况可用下列线性组合图来表示,其上反键轨道是空着的,如图 1-5。此外,也可以用电子云图(charge cloud diagram)的重叠与否表示,如图 1-6。

图 1-5。此外,也可以用电子云图(charge cloud diagram)的重叠与否表示,如图 1-6。

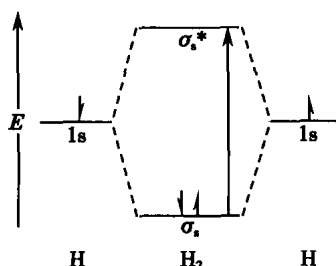


图 1-5 氢分子轨道形成线性组合图

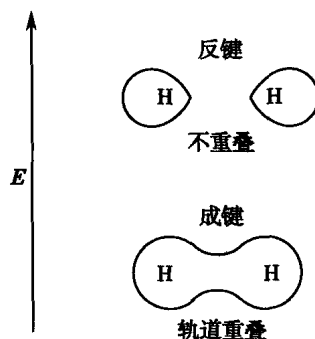
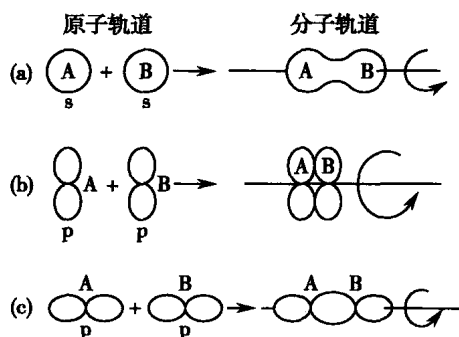
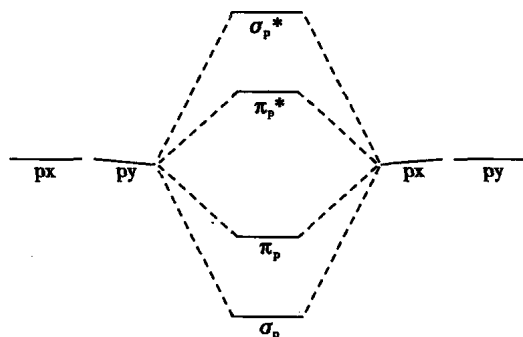


图 1-6 氢分子轨道形成电子云图

2. 分子轨道的种类 分子轨道可分为 σ 轨道、 π 轨道及 n 轨道等数种。 σ 轨道系围绕键轴(bond axis)作对称排布的分子轨道,如图 1-7 中的(a)、(c),而 π 轨道则指那些围绕键轴不作对称排布的分子轨道,如图 1-7 中的(b)。从图 1-7 可以看出,由两个 s 轨道相互重叠形成的分子轨道总是 σ 轨道;而由两个 p 轨道组成的分子轨道则不然,当两个 p 轨道头尾相接[图 1-7(c)]时,电子云重叠较大,形成的是 σ 轨道,体系能量较低,比较稳定;而当两侧相接时,电子云重叠较小[图 1-7(b)],则形成 π 轨道,体系能量较高,稳定性较差。由 p 电子形成的 σ 及 π 分子轨道,可用图 1-7 表示。而原子轨道的线性组合图可用图 1-8 来表示。

图 1-7 σ 、 π 轨道电子云图图 1-8 σ 、 π 轨道的线性组合图

n 轨道也叫未成键(non-bonding)轨道,在构成分子轨道时,该原子轨道未与对方作用。所以 n 轨道可按它在原子中的能量画出,如图 1-9。

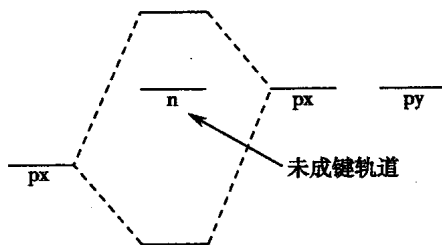
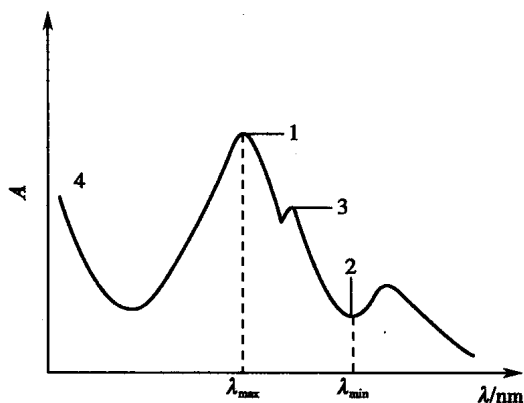


图 1-9 n-轨道

第二节 紫外吸收光谱的基本概念

一、紫外吸收光谱的特征

紫外吸收光谱 (ultraviolet absorption spectroscopy, 简称为 U. V.) 是由分子中电子能级的跃迁而产生的。位于紫外可见光区, 可以用紫外-可见分光光度计进行测定。测出吸光度-波长曲线, 即吸收光谱图 (图 1-10)。



1—吸收峰; 2—谷; 3—肩峰; 4—末端吸收

图 1-10 吸收光谱示意图

吸收光谱又称吸收曲线, 从图 1-10 可以看出它的特征: 曲线的峰称为吸收峰, 它所对应的波长称最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$), 曲线的谷所对应的波长称最小吸收波长 ($\lambda_{\min}$); 在峰旁边一个小的曲折称为肩峰; 在吸收曲线的波长最短一端, 吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的形状是检定化合物的标志。

纵坐标以吸光度 A 表示, 也可以用百分透光率 $T\%$ 表示, 也有以摩尔吸收系数表示的。横坐标以波长 λ 表示, 也有以波数或频率表示的, 但较少见。

吸光度 A , 表示单色光通过试液时被吸收的程度, 为入射光强度 I_0 与透过光强度 I_1 的对数值之比, 即

$$A = \log \frac{I_0}{I_1}$$

透光率也称透射率 T , 为透过光强度 I_1 与入射光强度 I_0 之比值, 即 $T = \frac{I_1}{I_0}$ 。以 T 为 100% 表示的透光率称百分透光率 $T\%$ 。透光率 T 与吸光度 A 的关系为

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_1}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_1} \quad (1-4)$$

根据 Lambert-Beer 定律, 吸光度 A 与溶液的浓度 c 成正比,

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1-5)$$

式中, ϵ 为摩尔吸收系数, 它是浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液在 1cm 的吸收池中, 在一定波长下测得的吸光度, 它表示物质对光能的吸收强度, 是各种物质在一定波长下的特征常数, 因而是检定化合物的重要数据。在一般文献资料中, 紫外吸收光谱的数据, 多报道其最大吸收峰的波长位置及其摩尔吸收系数, 一般将 ϵ 值写在测定该系数的波长的后面, 并加以括号。例如:

$$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 297\text{nm}(\epsilon 5012)$$

表示在乙醇溶液中, 试样在 297nm 处有最大吸收峰, 这个吸收峰的摩尔吸收系数为 5012 。

从实验中测得了吸光度。代入下式, 就可求出摩尔吸收系数 ϵ 。

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{A}{\frac{W}{M} \cdot l}$$

式中, c 为物质的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l 为液层厚度; M 为摩尔质量; W 为试样重量, 单位为 g 。

当试样的分子量还不清楚时, 可用百分吸收系数或比吸收系数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示物质对光能的吸收强度。它是指溶液浓度为 1% , 液层厚度为 1cm 时, 在一定波长下的吸光度。例如:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 255\text{nm} = 340$$

表示试样浓度为 1% 时, 液层厚度为 1cm 时, 在波长 255nm 处测得的吸光度为 340 。

例如, 某一纯物质在水中配成 0.002% 的溶液, 放于 1cm 吸收池中测吸收曲线, 其最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 278\text{nm}$, 在 278nm 处测得的吸光度 $A = 0.614$, 则该物质的百分吸收系数为

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 278\text{nm} = \frac{0.614}{0.002} = 307$$

摩尔吸收系数为

$$\epsilon_{278\text{nm}} = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0.614}{\frac{0.002}{100} \times 1000 \times 1} = 9920$$

此处 323.15 为此物质的摩尔质量。

可见, $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ 与 $E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max}$ 的关系是

$$\epsilon_{\lambda_{\max}} = E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max} \times \frac{M}{10}$$

或

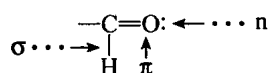
$$10\epsilon_{\lambda_{\max}} = E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max} M \quad (1-6)$$

式中, M 为摩尔质量。

二、紫外吸收光谱与电子跃迁

(一) 电子跃迁的类型

紫外吸收光谱是由价电子能级跃迁而产生的,在有机化合物中有几种不同性质的价电子。根据电子在分子中成键的种类不同可分为三种:形成单键的 σ 电子,形成双键的 π 电子和氧、氮、硫、卤素等杂原子上的未成键的 n 电子。这三种类型的电子可用醛基表示如下:



当化合物吸收紫外光时,分子中的 σ 电子、 π 电子或 n 电子从基态跃迁到较高的能级(激发态),此时电子所占的轨道称为 σ^* 、 π^* 反键轨道。

分子中电子跃迁的方式与键的性能有关,根据光谱资料和分子结构理论的分析,电子跃迁主要有三种类型:

1. 电子从基态(成键轨道)向激发态(反键轨道)的跃迁。包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁:是饱和碳氢化合物中的 σ 电子在 σ 轨道间的跃迁, σ 键键能高。要使 σ 电子跃迁需要很高能量,只有远紫外光的能量才行。因此 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在近紫外区没有吸收,超出了一般的紫外分光光度计的测定范围,故饱和碳氢化合物适宜做溶剂。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁:是不饱和双键中的 π 电子吸收能量跃迁到 π^* 反键轨道。由于双键中 π 键键能较低, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小,吸收峰大都位于紫外区,在 200nm 附近, ϵ 值很大,属于强吸收。

2. 杂原子未成键电子被激发向反键轨道的跃迁。包括 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁:氧、氮、硫、卤素等杂原子均有未成键的 n 电子,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{X}$ 等基团连在分子上时,杂原子上的 n 电子向反键轨道跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小,波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 长。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁:连有杂原子的双键化合物(如 C=O 、 $\text{C}\equiv\text{N}$) 中杂原子上的 n 电子跃迁到 π^* 轨道。这类跃迁所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的小,一般在近紫外或可见光区有吸收,在 270~300nm 附近, ϵ 值较小。

3. 分子中电子逐步激发到各个高能级,然后电离成分子离子的跃迁。

综上所述,这几种电子跃迁所需的能量大小是不同的,各种跃迁所需的能量(ΔE)大小如图 1-11 所示。

各种跃迁所需能量 ΔE 的大小次序为:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

其中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最小,吸收峰在长波

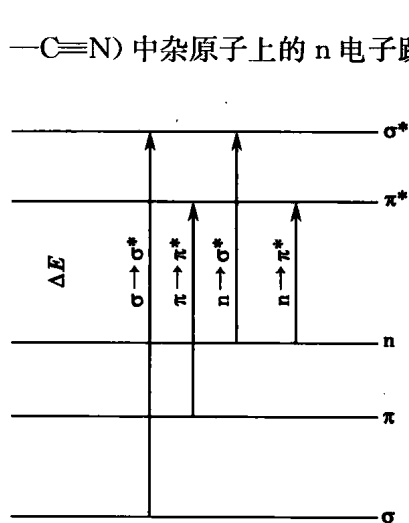


图 1-11 电子跃迁能量示意图

方向,位于紫外及可见光区。 $n \rightarrow \sigma^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量大小差不多,它们的吸收峰在 200nm 附近,这两者中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率较大,故其 ϵ 值比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的大,约为 10^4 ,为强吸收。而 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的 ϵ 值约在 100~3000。

(二) 发色团和助色团向红和向紫移动

1. 发色团 凡能吸收紫外或可见光引起电子跃迁的基团叫做发色团。但主要是具有不饱和键和未成对电子的基团。如 $C=C$ 、 $C=O$, 产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于跃迁时吸收能量较低,吸收峰出现在紫外、可见光区。发色团又称生色团,一些常见的发色团见表 1-1。

表 1-1 常见发色团的最大吸收峰

发色团	化合物	溶 剂	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	ϵ
	$H_2C=CH_2$	气态	193	10 000
	$HC\equiv CH$	气态	173	6000
	$(CH_3)_2=NOH$	气态	190,300	5000,—
	$CH_3C\equiv N$	气态	167	—
	CH_3COCH_3	正己烷	166,276	15
	CH_3COOH	水	204	40
	CH_3CSCH_3	水	400	—
	$CH_3N=NCH_3$	乙醇	338	4
	$CH_3(CH_2)_3-NO$	乙醚	300,665	100,20
	CH_3NO_2	水	270	14
	$C_2H_5ONO_2$	二氧六环	270	12
	$CH_3(CH_2)_7OH=O$	正己烷	230,370	2200,55
	$H_2C=CH-CH=CH_2$	正己烷	217	21 000

2. 助色团 能使吸收峰向长波移动的带有杂原子的饱和基团,叫做助色团。如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-OR$ 、 $-X$ 等。一些常见助色团见表 1-2。饱和烃本身只有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,若和杂原子连接,则产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,使吸收峰向长波移动,若助色团和发色团相连,产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,使吸收向长波移动。助色团如果和共轭双键或苯环相连,不仅使吸收向长波方向移动,而且还使吸收强度增加。例如苯有一吸收峰在 255nm, ϵ 约 200,当苯中一个 H 原子被一个 OH 基取代后,吸收峰移至 270nm, ϵ 1450。吸收峰向长波移动的现象称向红移动或深色移动。吸收峰向短波移动的现象称向紫移动或浅色移动。