

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

# 波谱原理及解析 学习指导

白银娟 杨秉勤 张世平 编  
王云侠 王永强



科学出版社

(O-4352.0101)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

# 波谱原理及解析学习指导

## 配套教材

《波谱原理及解析（第二版）》 常建华 董绮功 编著



[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

ISBN 978-7-03-031512-0



9 787030 315120 >

高等教育出版中心·化学与资源环境分社

电话: 010-64002239

E-mail: chem@mail.sciencep.com

销售分类建议: 化学

定价: 32.00 元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

# 波谱原理及解析学习指导

白银娟 杨秉勤 张世平 编  
王云侠 王永强

科学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材——《波谱原理及解析(第二版)》(常建华、董绮功,科学出版社,2006年)的配套学习指导书。全书共7章,各章由内容与要求、例题分析、综合练习、参考答案四部分组成。本书对教学知识点作了归纳,例题选取典型、丰富,分析透彻,由浅入深,从基本概念出发,逐渐扩展知识面,并引入了通过应用软件、与标准谱图对比来确定结构的方法。学生通过习题的反复练习,进一步加深对波谱分析法的理解。本书结合实际应用,给出了各种类型的例题和习题近600个,谱图300多幅,全部为标准谱图,具有较强的参考价值。

本书可作为高等院校化学、化工、生物、制药、材料、环境及相关专业研究生和本科生的教学参考书,也可供上述专业的科研人员和工程技术人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

波谱原理及解析学习指导/白银娟等编. —北京:科学出版社,2011.6  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材  
ISBN 978-7-03-031512-0

I. ①波… II. ①白… III. ①波谱学-高等学校-教材 IV. ①O657.61  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 112823 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:郭瑞芝  
责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中国画美凯印刷有限公司印刷

科学出版社出版 各地新华书店经销

\*

2011年6月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2011年6月第一次印刷 印张:16 1/4

印数:1—3 500 字数:353 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 序

通过波谱分析方法确定有机化合物结构,已经得到了普遍的推广和应用。但是,解析、鉴定化合物结构并不是一个简单的过程,不但需要掌握波谱技术的原理和适用范围,而且需要了解样品的来源、性质和准备方法,据此才能选择合适的测试策略并进行谱图解析,进而得到化合物的正确结构。

常建华等主编的《波谱原理及解析(第二版)》自出版以来受到各方好评,但由于篇幅限制,只能提供一定数量的典型例题和习题。学生在学习过程中急需相应的学习指导书来配合教材的使用,弥补教材的不足。《波谱原理及解析学习指导》是《波谱原理及解析(第二版)》的配套学习指导书。该书编写了大量例题和习题,还对教学知识点作了归纳。所选实例具有代表性,内容丰富,分析透彻,并引入了通过应用软件以及与标准谱图对比来确定结构的方法。书中例题、习题近 600 个,所选谱图 300 多幅,全部是规范的标准谱图,有很强的参考价值。此外,每章末尾还附有参考答案,并给出了解析思路,有利于读者对波谱知识的掌握,提高解决实际问题的能力。

该书是在西北大学“无机化学和分析化学国家级教学团队”的平台上完成的,参编人员都是多年工作在教学一线的教师。我相信他们做了一件有益的事情,也希望该书能受到广大学生和授课教师的喜爱。

史启祯

2011 年 5 月于西安

# 前 言

波谱法是近十几年来发展很快的学科,已经渗透到化学、化工、生物、制药、材料、环境等各个学科中,并发挥重要作用。现在,物质的结构测定、性能与结构的关系、反应机理研究、定性定量分析、生产中的中间控制及产品质量检验都依靠波谱手段。掌握波谱分析法的基本原理、各类化合物的波谱学特征以及波谱分析法的应用,已成为化学、化工、生物及制药等学科工作者的基本功。波谱课程立足于有机化合物的结构解析,包含内容多,知识更新快,网上资源丰富繁杂,学生在学习过程中普遍感觉掌握这门课程有一定困难,需要适宜的配套辅导。

本书是与《波谱原理及解析(第二版)》(常建华、董绮功,科学出版社,2006年)配套的学习指导书,弥补了教材实例讲解、练习较少的问题,使学生能够通过大量典型实例分析,牢固掌握教材的基本内容。本书取材新颖,内容深度和广度合适,有利于扩展学生知识面,强化课堂教学效果,帮助学生熟悉谱图,培养学生分析、解决问题的能力,为后续课程、毕业论文以及今后的工作和深造打下良好的基础。

本书共7章,包括绪论、紫外-可见光谱法、红外光谱和拉曼光谱、 $^1\text{H}$ 核磁共振、 $^{13}\text{C}$ 核磁共振与二维核磁共振、质谱法及综合解析。各章由内容与要求、例题分析、综合练习、参考答案四部分组成。本书给出各种类型的例题和习题近600个,谱图300多幅,全部为标准谱图。例题、习题选取典型、丰富,与实际应用相结合,并引入了通过应用软件、与标准谱图对比来辅助确定结构的方法。

本书参考了大量相关著作和文献,也参考了一些网络资源。在此谨对相关作者表示衷心的感谢。

本书具体分工如下:第1~3章由张世平编写,第4、5章由白银娟编写,第6、7章由王云侠编写,王永强参加了部分习题的收集整理工作。全书由白银娟、杨秉勤统稿和定稿。在本书编写过程中得到了史启祯教授和常建华教授的悉心指导,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。热忱欢迎读者告知对本书的意见和发现的问题,E-mail: baiyinjuan@nwu.edu.cn。

编 者

2011年4月

# 目 录

序	
前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 内容与要求	1
1.2 综合练习	1
1.3 参考答案	3
第 2 章 紫外-可见光谱法	5
2.1 内容与要求	5
2.2 例题分析	5
2.3 综合练习	9
2.4 参考答案	16
第 3 章 红外光谱和拉曼光谱	21
3.1 内容与要求	21
3.2 例题分析	22
3.3 综合练习	30
3.4 参考答案	49
第 4 章 $^1\text{H}$ 核磁共振	59
4.1 内容与要求	59
4.2 例题分析	60
4.3 综合练习	70
4.4 参考答案	90
第 5 章 $^{13}\text{C}$ 核磁共振与二维核磁共振	96
5.1 内容与要求	96
5.2 例题分析	96
5.3 综合练习	106
5.4 参考答案	124
第 6 章 质谱法	128
6.1 内容与要求	128
6.2 例题分析	129
6.3 综合练习	135
6.4 参考答案	153
第 7 章 综合解析	158

7.1 内容与要求 .....	158
7.2 例题分析 .....	158
7.3 综合练习 .....	175
7.4 参考答案 .....	249
<b>参考文献</b> .....	<b>252</b>



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 内容与要求

### 1. 波谱法及其应用

了解波谱法的范畴、发展概况及其发展趋势。

### 2. 电磁波与波谱

了解波谱与电磁波的关系,掌握分子能级跃迁与波谱的关系。

### 3. 分子不饱和度的计算

掌握有机化合物不饱和度的计算方法。

### 4. 波谱实验样品的准备

熟悉各种波谱实验对样品的量和纯度的要求。

熟悉样品纯度检验的方法。

## 1.2 综合练习

### 一、填空

- 波谱法是指物质在光的照射下,引起分子内部某种\_\_\_\_\_,从而\_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_某种波长的光,将入射光强度变化或散射光的信号记录下来,得到一张信号\_\_\_\_\_与光的\_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_的关系图,用于物质\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_及\_\_\_\_\_的分析方法。
- 波谱学的理论基础是\_\_\_\_\_。波谱学是\_\_\_\_\_与\_\_\_\_\_的一个交叉学科。
- 光同时具有波动性和微粒性,光的波长越短,波数和频率越\_\_\_\_\_,能量越\_\_\_\_\_。从波动观点看,光是\_\_\_\_\_。从量子观点看,光是\_\_\_\_\_。
- 分子内的运动中,只有\_\_\_\_\_不会产生光谱。除此而外,其他运动的能级都是量子化的。即某一种运动具有一个\_\_\_\_\_,一个或多个\_\_\_\_\_,从\_\_\_\_\_跃迁到\_\_\_\_\_,所吸收的能量是\_\_\_\_\_而不是随意的。
- 比色和光谱定量分析的基础是\_\_\_\_\_,其表述如下:当一束\_\_\_\_\_通过介质时,光被介质\_\_\_\_\_的比例\_\_\_\_\_吸收光的\_\_\_\_\_,而与入射光的强度\_\_\_\_\_。数学表达式为\_\_\_\_\_。
- 波谱图的基本构成三要素:\_\_\_\_\_ (定性指标)、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_ (定量指标)。一般进行波谱分析时,要同时注意到谱峰的要三要素,才能得到正确的结论。
- 各种波谱法原理不同,其特点和应用也各不相同。每种波谱法也都有其适用范围和局限性。在使用时应根据\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_及\_\_\_\_\_选择合适的方

法,在很多情况下要综合使用多种波谱法才能达到目的。

8. 样品准备主要有三方面的工作:一是\_\_\_\_\_;二是\_\_\_\_\_;三是\_\_\_\_\_。
9. 纯物质的熔程一般小于\_\_\_\_\_°C,纯液体物质的沸程一般小于\_\_\_\_\_°C。样品的纯度检验要综合使用\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_两种方法,才能得到可靠的结果。
10. 从基态吸收特定能量的电磁波跃迁到高能级,可得到\_\_\_\_\_。
11. 偏振光可分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
12. 平面偏振光可以看作由两束\_\_\_\_\_的圆偏振光组合的结果。
13. 若面对圆偏振光传播方向向光源看过去,光矢量顶端的轨迹顺时针旋转称为\_\_\_\_\_,逆时针旋转称为\_\_\_\_\_。
14. 分子内的运动有\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_等形式。
15. 有机四谱是\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
16. 完成下列表格:

辐射区域	波长	分子运动	光谱类型
真空紫外		外层电子跃迁	电子光谱
紫外	200~400 nm		
可见		外层电子跃迁	电子光谱
红外	0.8~1000 $\mu\text{m}$		红外光谱
			核磁共振谱

## 二、判断

1. 电磁波的二象性是指电磁波的波动性和电磁性。( )
2. 电磁辐射的波长与能量成正比,即波长越长,能量越大。( )
3. 有机波谱法的灵敏度和准确度比化学分析法高得多。( )
4. 电子能级间隔越小,跃迁时吸收光子的频率越大,波长越长。( )
5. 光谱分析法不同于其他分析法主要在于复杂组分的分离与两相分配。( )
6. 分子的不饱和度即分子的不饱和程度,其数值应是零或者正整数。( )

## 三、选择

1. 光的能量与电磁辐射的( )成正比。
  - A. 频率
  - B. 波长
  - C. 周期
  - D. 强度
2. 有机化合物成键电子的能级间隔越小,受激发跃迁时吸收电磁辐射的( )。
  - A. 能量越大
  - B. 频率越高
  - C. 波长越长
  - D. 波数越大
3. 光谱分析法通常可获得其他分析方法不能获得的( )。
  - A. 化合物的极性大小信息
  - B. 原子或分子的结构信息
  - C. 化合物的存在状态信息
  - D. 组成信息
4. 在测试过程必须破坏样品结构的分析方法是( )。
  - A. 红外光谱
  - B. 核磁共振
  - C. 有机质谱
  - D. 紫外光谱

5. 下列简写表示核磁共振的是( )。

A. UV

B. NMR

C. IR

D. MS

#### 四、简答

1. 用波谱法作化合物的结构分析时,除了色谱/波谱联用外,一般要求是纯的样品,为什么? 有机化合物的纯度检验如何进行?
2. 如何决定波谱实验需要的样品量?
3. 常用于有机化合物结构分析的波谱方法有哪些? 各有什么特点?
4. 计算下列分子的不饱和度。

(1)  $C_{10}H_{16}$  (2)  $C_8H_{12}O_2$  (3)  $C_7H_9N$  (4)  $C_7H_8N_2O_2$

### 1.3 参 考 答 案

#### 一、填空

1. 运动,吸收,散射,强度,波长,频率,散射角度,结构,组成,化学变化
2. 量子力学,物理学,化学
3. 大,高,电磁波,由一个个的光子组成的
4. 平动,基态,激发态,基态,激发态,两个能级的差
5. 朗伯-比尔定律,单色光,吸收,正比于,分子数目,无关, $A=\epsilon cl$
6. 谱峰的位置,谱峰的形状,谱峰的强度
7. 测定的目的,样品性质,组成,样品的量
8. 准备足够的量,作纯度检验,样品在上机前作制样处理
9. 0.5,0.5,物理常数测定,色谱分析
10. 对应的波谱
11. 线偏振光,圆偏振光,椭圆偏振光
12. 振幅相等而旋转方向相反
13. 右旋圆偏振光,左旋圆偏振光
14. 平动,转动,原子间的相对振动,电子跃迁,核的自旋跃迁
15. 红外光谱,紫外-可见光谱,核磁共振谱,质谱
16. 10~200 nm,外层电子跃迁,电子光谱,400~800 nm,振动或转动跃迁,无线电波,1~1000 m,核自旋跃迁

#### 二、判断

1. F 2. F 3. F 4. F 5. F 6. T

#### 三、选择

1. A 2. C 3. B 4. C 5. B

#### 四、简答

1. 用波谱分析作结构分析,要求物质是纯样。允许存在的杂质的量以其谱峰不会对物质谱图产生干扰为准。所以在对某化合物作结构分析时应该先对样品作纯度检验。样品纯度的检验:综合使用物理常数测定和色谱分析两种方法,只有当两种方法都证明样品是纯物质时,结论才可靠。

(1) 物理常数测定:固体测定熔点,纯物质熔程 $<0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。液体测沸点和折光率,纯物质沸程 $<0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 色谱法在样品纯度检验中的应用:纯物质在气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)中应出一个峰。在薄层色谱(TLC)中出一个点。用色谱作纯度检验时,应更换两个以上不同的色谱体系,纯样品应仍为一个峰或一个斑点。

2. 波谱实验需要的样品量由以下三个因素决定:

(1) 波谱法的检测灵敏度。UV:若配100 mL溶液,需要的量为几毫克;IR:作结构分析需要1~5 mg; $^1\text{H}$  NMR:一般要3~5 mg样品; $^{13}\text{C}$  NMR:十几毫克以上,甚至几十、上百毫克;MS:样品用量很少,固体样 $<1\text{ mg}$ 。

(2) 样品量的大小与测定目的有关,一般情况下定量分析比定性鉴定需要的量多一些。

(3) 需要样品量的大小与样品分子结构有关,一般相对分子质量大的样品需要的量也多。

3. 常用于有机化合物结构分析的波谱方法是紫外-可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)和质谱(MS)。

(1) UV-Vis:测量灵敏,准确度高,应用范围广;仪器价格便宜,操作简便快速,易于普及;可用于定性、定量分析;不破坏样品。但其仅限于表征有发色基团或共轭体系的化合物;并且即使两化合物的紫外谱图完全一致,也只能说明两化合物具有类似的或者相同的共轭体系,而无法确定其是否是同种化合物。

(2) IR:对任何样品的存在状态(固、液、气)都适用,测定方便,制样简单,且不破坏样品。在推测分子中某种官能团的存在与否,推测官能团的邻近基团方面有独到之处。

(3) NMR:不破坏样品,作定量分析误差较大,不能用于痕量分析。主要分析自旋量子数 $I=1/2$ 的核,如 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 和 $^{31}\text{P}$ 。

(4) MS:应用范围广,无机物、有机物,气体、液体或固体都可以;灵敏度高,样品用量少;分析速度快,并可实现多组分同时检测。但质谱的仪器结构复杂,价格昂贵,使用及维修比较困难,对样品有破坏性。

4. 分子不饱和度的计算如下:

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

式中: $n_4$ 、 $n_3$ 、 $n_1$ 分别是4价、3价、1价原子的个数。

$$(1) U=1+10-16/2=3$$

$$(2) U=1+8-12/2=3$$

$$(3) U=1+7+(1-9)/2=4$$

$$(4) U=1+7+(2-8)/2=5$$

## 第 2 章 紫外-可见光谱法

### 2.1 内容与要求

#### 1. 紫外光谱的基本原理

了解紫外光谱产生的机理。

掌握电子跃迁的类型、谱带强度的表示及其物理意义。

掌握朗伯-比尔定律及应用。

掌握生色基、助色基、红移、紫移、增色效应、减色效应、K 带、R 带、 $E_1$ 、 $E_2$  带及 B 带的概念及含义。

掌握溶剂极性及其与样品分子形成氢键时对谱带移动的影响。

#### 2. 紫外光谱仪和实验方面的一些问题

了解紫外光谱仪。

掌握紫外光谱测定溶剂、吸收池的选用原则。

掌握用紫外光谱进行定性和定量分析时，样品溶液的配制原则。

#### 3. 各类化合物的紫外光谱

掌握含共轭体系和芳香族化合物的紫外光谱特征规律。

了解其他各类化合物紫外光谱的特征规律。

#### 4. 计算 $\lambda_{\max}$ 的几个经验规律

掌握结构与共轭体系最大吸收波长的关系。

掌握共轭体系最大吸收波长的计算。

#### 5. 紫外-可见吸收光谱的应用

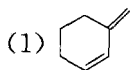
掌握紫外光谱在有机化合物共轭体系判断、骨架推定、构型与构象测定中的应用。

了解紫外光谱在定量分析中的应用。


### 2.2 例题分析

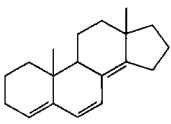
【例 2-1】 计算下列化合物的  $\lambda_{\max}$  (nm)。

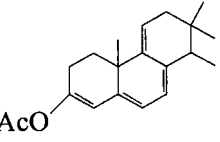
解




基值	217
两个烷基取代	$2 \times 5$
一个环外双键	+ 5
	<hr/>
	232

(2) 	基值	253
	两个烷基取代	+ 2×5
		<u>263</u>

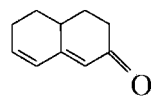
(3) 	基值	217
	一个延伸双键	30
	三个环外双键	3×5
	五个烷基取代	+ 5×5
		<u>287</u>

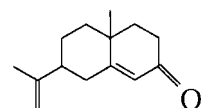
(4) 	基值	253
	两个延伸双键	2×30
	三个环外双键	3×5
	五个烷基取代	+ 5×5
		<u>353</u>

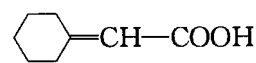
注:同一化合物既可以选择环内双烯为母体,也可以以环外双烯为母体时,选择环内双烯为母体。

(5) 	基值	202
	一个环外羰基	5
	一个β位烷基	+ 12
		<u>219</u>

注:环上的羰基不能视为环外双键,环外双键是指与环直接相连的碳碳双键。但五元环上的羰基都要加 5 nm。

(6) 	基值	215
	一个延伸双键	30
	一个β位烷基	12
	一个环外双键	5
	一个γ以上烷基	+ 18
	<u>280</u>	

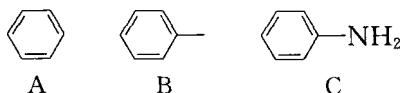
(7) 	基值	215
	两个β位烷基	2×12
	一个环外双键	+ 5
		<u>246</u>

(8) 	基值	217
	一个环外双键	+ 5
	<u>222</u>	

	基值	208
(9) $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOH}$	一个延伸双键	30
	一个 $\gamma$ 以上烷基	+ 18
		256

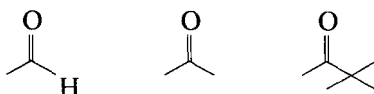
注:采用 Woodward-Fieser(伍德沃德-菲泽)规则计算不饱和羧酸和酯的结果与 Nielsen(尼尔森)规则比较有一定出入,使用 Nielsen 规则较好。

【例 2-2】比较苯、甲苯和苯胺的  $\lambda_{\max}$ , 并说明理由。



解 甲苯中甲基与苯环形成  $\sigma$ - $\pi$  超共轭, 而苯胺中氨基则是 n 电子与  $\pi$  电子的 p- $\pi$  共轭。共轭的存在导致苯环  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能量降低, 红移。p- $\pi$  共轭的影响大, 导致  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能量降低得多, 红移更明显。因此,  $\lambda_{\max}$  由大到小的顺序为  $C > B > A$ 。

【例 2-3】比较下列化合物的  $\lambda_{\max}$ , 并说明理由。



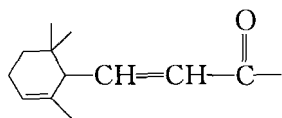
解 紫外光谱中, 醛、酮类化合物在 270~300 nm 都有弱的吸收。羰基的吸收谱带受取代基的影响非常显著。一般酮羰基的吸收为 270~280 nm。而醛略向长波方向移动, 为 290~300 nm。这是因为酮比醛多了一个取代基, 由于超共轭效应  $\pi$  轨道能量降低, 而  $\pi^*$  轨道能量升高, 因此  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁需要较高的能量。3,3-二甲基-2-丁酮只有一边发生超共轭效应, 同时叔丁基的空间效应会导致羰基分子轨道扭曲。因此, 三种化合物中乙醛的  $\lambda_{\max}$  最大, 其次是 3,3-二甲基-2-丁酮, 最小的是丙酮。

【例 2-4】比较下列化合物的  $\lambda_{\max}$ , 并说明理由。

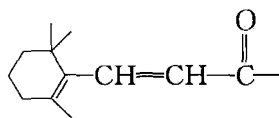


解 结构类似的六元环酮, 卤素处于 a 键要比处于 e 键的化合物的  $\lambda_{\max}$  长。原因是卤素处于 e 键时, 它与羰基的距离较近, 由于两个基团的反极化作用, 羰基的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁能量稍有增加, R 带略向短波方向移动。当卤素处于 a 键时, 卤素的 p 轨道与羰基的  $\pi$  轨道发生作用, 降低了羰基的反键轨道的能量, 使 R 带发生较明显的红移, 同时导致羰基的分子轨道变形, 增加了 R 带的吸收强度。

【例 2-5】紫罗兰酮有两种异构体:  $\alpha$ -紫罗兰酮及  $\beta$ -紫罗兰酮。 $\alpha$ -紫罗兰酮在 228 nm ( $\epsilon$  14 000) 有吸收,  $\beta$ -紫罗兰酮在 296 nm ( $\epsilon$  11 000) 有吸收, 下列两个结构式分别属于  $\alpha$  还是  $\beta$  异构体?



A

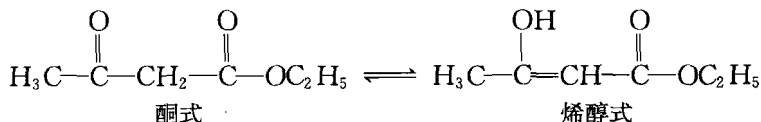


B

解 计算 A 的  $\lambda_{\max} = 215 + 12 = 227(\text{nm})$ , B 的  $\lambda_{\max} = 215 + 30 + 3 \times 18 = 299(\text{nm})$ , 对比实验值可知  $\alpha$ -紫罗兰酮具有式 A 结构,  $\beta$ -紫罗兰酮具有式 B 结构。

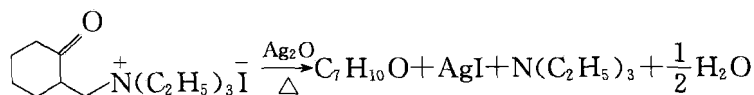
【例 2-6】 乙酰乙酸乙酯在极性溶剂中测定时, 出现一个弱峰,  $\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$  ( $\epsilon 16$ ), 在非极性溶剂中测定时, 出现一个强峰,  $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$  ( $\epsilon 16\ 000$ ), 为什么?

解 乙酰乙酸乙酯存在下列互变异构现象:



在极性溶剂中测定时, 出现一个弱峰,  $\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$  ( $\epsilon 16$ ), 说明该峰由  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁引起, 故可以确定在极性溶剂中该化合物主要以酮式异构体存在。酮式可以与极性溶剂形成氢键而较稳定。在非极性溶剂中测定时, 出现一个强峰,  $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$  ( $\epsilon 16\ 000$ ), 是共轭体系  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁引起, 故可以确定在非极性溶剂中该化合物主要以烯醇式异构体存在。烯醇式在非极性溶剂形成分子内氢键而获得稳定。

【例 2-7】 利用紫外光谱数据, 推测下列分解反应的产物。



提示: 反应过程中环骨架不变, 紫外光谱测得  $\lambda_{\max} = 236.5 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon > 4$ 。

解 紫外光谱  $\lg \epsilon > 4$  为 K 带 ( $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁), 意味着化合物有共轭结构, 可能为  $\alpha, \beta$ -不饱和酮。结合反应过程中, 环骨架不变, 其可能结构为



A



B

$$\lambda_{\max}(\text{A}) = 215 + 12 + 10 = 237(\text{nm})$$

$$\lambda_{\max}(\text{B}) = 215 + 10 + 5 = 230(\text{nm})$$

A 的  $\lambda_{\max}$  计算值与实测值更接近, 产物的可能结构为 A。

【例 2-8】 有一化合物  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 红外光谱证明有双键和异丙基存在, 其紫外光谱  $\lambda_{\max} = 231 \text{ nm}$  ( $\epsilon 9000$ ),  $1 \text{ mol}$  此化合物加氢只能吸收  $2 \text{ mol H}_2$ , 加氢后得到 1-甲基-4-异丙基环己烷, 试确定该化合物的可能结构。

解 (1) 计算不饱和度  $U = 1 + 10 - 16/2 = 3$ 。

(2) 红外光谱证明有双键,  $1 \text{ mol}$  化合物加氢只能吸收  $2 \text{ mol H}_2$ , 推测分子结构中

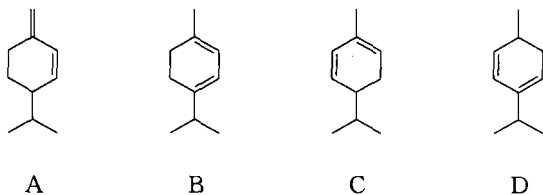


只能含有两个双键。

(3)  $\lambda_{\max} = 231 \text{ nm}$ , 可推测两个双键为共轭双键。

(4) 不饱和度为 3, 除去两个双键, 应还有一个环。

(5) 结合(1)~(4)的推测, 及已知分子结构中有异丙基, 可能的结构为以下四种:



(6) 采用 Woodward-Fieser 规则计算四个化合物的  $\lambda_{\max}$ , A、B、C、D 四种化合物的最大吸收波长分别为 232 nm、273 nm、268 nm、268 nm。因此该化合物的可能结构为 A。

## 2.3 综合练习

### 一、填空

- 紫外-可见光谱统称\_\_\_\_\_。这类光谱是由分子的\_\_\_\_\_而产生的。当以一定波长范围的连续光照射样品时, 一定波长的光子被吸收, 使透射光的强度发生变化, 于是产生了以\_\_\_\_\_组成的吸收光谱, 以波长为横坐标, \_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_为纵坐标即可得到被测化合物的吸收光谱。
- 紫外吸收光谱最大吸收值所对应的波长称为\_\_\_\_\_; 曲线的谷所对应的波长称为\_\_\_\_\_; 峰旁边一个小的曲折称为\_\_\_\_\_; 在吸收波长最短的一端, 吸收相当大但不成峰形的部分称为\_\_\_\_\_。整个吸收光的\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_是鉴定化合物的标志。
- 紫外-可见光谱研究的波长范围是\_\_\_\_\_。紫外-可见光分为三个区域: \_\_\_\_\_的波长范围是 10~190 nm, \_\_\_\_\_的波长范围是 190~400 nm, \_\_\_\_\_的波长范围是 400~800 nm。一般的紫外光谱仪包括紫外光和可见光两部分。在紫外光谱中, 峰最高处的波长记为\_\_\_\_\_。
- 在紫外光谱中, 峰的强度遵守\_\_\_\_\_, 即  $A = \lg I_0 / I = \epsilon cl$ 。理论上, 该定律只适用于\_\_\_\_\_, 而实际上应用的人射光往往有一定的波长宽度, 因此要求入射光的波长范围\_\_\_\_\_。该定律表明, 在一定测试条件下, \_\_\_\_\_与溶液\_\_\_\_\_成正比。
- $A = \epsilon cl$ , 符号  $c$  代表\_\_\_\_\_, 单位是\_\_\_\_\_,  $l$  代表\_\_\_\_\_, 单位是\_\_\_\_\_,  $\epsilon$  为\_\_\_\_\_。当  $c$  等于\_\_\_\_\_,  $l$  等于\_\_\_\_\_, 在一定波长下测得的吸光度从数值上就等于\_\_\_\_\_。
- 分子在电子基态和激发态都存在不同的振动能级, 通常基态分子多处于\_\_\_\_\_振动能级。电子跃迁一定伴随着能量较小变化的振动能级和转动能级的跃迁。一般