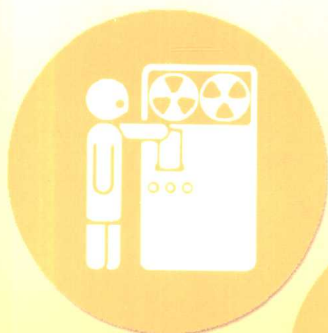


全国高等医药院校药学类教材

有机化合物波谱分析

Youji Huahewu Bopu Fenxi

姚新生 主编



中国医药科技出版社

全国高等医药院校药学类教材

有机化合物波谱分析

主 编 姚新生

副主编 吴立军

编 委 (按姓氏笔画排序)

孔令义 (中国药科大学)

吴立军 (沈阳药科大学)

吴继洲 (华中科技大学同济药学院)

娄红祥 (山东大学药学院)

姚新生 (沈阳药科大学)

崔承彬 (青岛海洋大学)

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075号

内 容 提 要

《有机化合物波谱分析》是药学专业大学本科的基础教材。本书介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱的原理和特点,并深入讲解了这些分析手段在有机化合物结构鉴定中的应用。本书内容丰富,举例恰当并附有大量习题,适合药学、化工等相关专业学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物波谱分析/姚新生主编. —北京:中国医药科技出版社,2004.1

全国高等医药院校药学类教材

ISBN 7-5067-2854-0

I. 有… II. 姚… III. 有机化合物—波谱分析—医学院校—教材 IV. 0621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 111385 号

*

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)

(邮政编码 100088)

北京友谊印刷有限公司 印刷

全国各地新华书店 经销

*

开本 787×1092mm $\frac{1}{16}$ 印张 19 $\frac{1}{4}$

字数 443 千字 印数 1—4000

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

定价:31.00 元

本社图书如存在印装质量问题,请与本社联系调换(电话:010-62244206)

全国高等医药院校药学类教材编委会（第一届）

- | | | | |
|---------|-----|------------------|-----|
| 名誉主任委员 | 吴阶平 | 蒋正华 | 卢嘉锡 |
| 名誉副主任委员 | 郑筱萸 | 林蕙青 | |
| 主任委员 | 吴晓明 | （中国药科大学校长） | |
| 副主任委员 | 吴春福 | （沈阳药科大学校长） | |
| | 黄泰康 | （中国医药科技出版社社长兼总编） | |
| | 彭师奇 | （北京大学药学院院长） | |
| | 叶德泳 | （复旦大学药学院副院长） | |
| | 张志荣 | （四川大学华西药学院院长） | |
| 委 | 员 | （按姓氏笔画排列） | |
| | 丁红 | （山西医科大学药学院院长） | |
| | 王广基 | （中国药科大学副校长） | |
| | 史录文 | （北京大学医学部副主任） | |
| | 朱景申 | （华中科技大学同济药学院教授） | |
| | 朱家勇 | （广东药学院院长） | |
| | 刘永琼 | （武汉化工学院药学系副主任） | |
| | 吴继洲 | （华中科技大学同济药学院院长） | |
| | 杨世民 | （西安交通大学药学院院长） | |
| | 罗向红 | （沈阳药科大学教务处副处长） | |
| | 梁仁 | （广东药学院教授） | |
| | 娄红祥 | （山东大学药学院院长） | |
| | 姜远英 | （第二军医大学药学院院长） | |
| | 姚文兵 | （中国药科大学教务处处长） | |
| | 曾苏 | （浙江大学药学院院长） | |

全国高等医药院校药学类教材编写办公室

- | | | | | |
|---|---|-----|---------------|----------------|
| 主 | 任 | 姚文兵 | （中国药科大学教务处处长） | |
| 副 | 主 | 任 | 罗向红 | （沈阳药科大学教务处副处长） |
| | | 程牛亮 | （山西医科大学教务处处长） | |
| | | 连建华 | （广东药学院教务处副处长） | |

编写说明

为适应我国高等医药教育的改革和发展、满足市场竞争和医药管理体制对药学教育的要求，全国高等医药院校药学类教材编委会组织编写了“全国高等医药院校药学类教材”。

本系列教材是在充分向各医药院校调研、总结归纳当前药学教育迫切需要补充一些教学内容的基础上提出编写宗旨的。本系列教材的编写宗旨是：药学特色鲜明、具有前瞻性、能体现现代医药科技水平的高质量的药学教材。也希望通过教材的编写帮助各院校培养和推出一批优秀的中青年业务骨干，促进药学院校之间的校际间的业务交流。

参加本系列教材的编写单位有：中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、广东药学院、华西医科大学药学院、山西医科大学、同济医科大学药学院、复旦大学药学院、西安交通大学药学院、山东大学药学院等数十所药学院校。

教材的编写尚存在一些不足，请各院校师生提出指正。

全国高等医药院校药学类
教材编写办公室

2001.9.3

目录

第一章 紫外光谱	(1)
第一节 吸收光谱的基础知识	(1)
1.1 电磁波的基本性质与分类	(1)
1.2 分子的能级图	(2)
1.3 能级跃迁和吸收光谱	(3)
1.4 Lambert-Beer 定律	(3)
第二节 紫外吸收光谱的基本知识	(4)
2.1 分子轨道	(4)
2.2 电子跃迁选律	(7)
2.3 紫外吸收光谱表示法及常用术语	(7)
2.4 吸收带	(9)
2.5 紫外光谱的 λ_{\max} 的主要影响因素	(10)
2.6 紫外光谱吸收强度 (ϵ_{\max}) 的主要影响因素	(14)
2.7 测定紫外光谱溶剂的选择	(15)
第三节 紫外吸收光谱与分子结构间关系	(16)
3.1 非共轭有机化合物的紫外光谱	(16)
3.2 共轭有机化合物的紫外光谱	(17)
3.3 芳香化合物的紫外光谱	(22)
第四节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用	(27)
4.1 确定未知化合物是否含有与某一已知化合物相同的共轭体系	(27)
4.2 确定未知结构中的共轭结构单元	(30)
4.3 确定构型、构象	(33)
4.4 确定互变异构体	(35)
练习	(36)
第二章 红外光谱	(40)
第一节 红外光谱基础知识	(40)
1.1 红外光谱	(40)
1.2 分子化学键的振动与能级	(41)
1.3 分子偶极变化与峰强	(49)
1.4 影响红外光谱吸收峰位、峰强的因素	(50)
第二节 红外光谱的重要吸收区段	(58)
2.1 特征区、指纹区和相关峰的概念	(58)
2.2 几个重要区段	(59)

2.3	主要化合物的特征吸收	(82)
第三节	红外光谱在结构解析中的应用	(89)
3.1	确定官能团	(89)
3.2	鉴别化合物真伪	(92)
3.3	确定立体化学结构的构型	(93)
第四节	红外光谱应用技术进展及拉曼光谱	(96)
4.1	红外数据库	(96)
4.2	红外光谱仪与其他仪器的联用	(97)
4.3	拉曼光谱	(99)
练习	(102)
答案	(109)
第三章	核磁共振	(114)
第一节	核磁共振基础知识	(114)
1.1	核磁共振的基本原理	(115)
1.2	产生核磁共振的必要条件	(118)
1.3	屏蔽效应及在其影响下的核的能级跃迁	(119)
第二节	氢核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$)	(121)
2.1	化学位移	(121)
2.2	峰面积与氢核数目	(131)
2.3	峰的裂分及偶合常数	(132)
2.4	$^1\text{H-NMR}$ 谱测定技术	(146)
2.5	$^1\text{H-NMR}$ 谱解析的大体程序	(150)
第三节	碳核磁共振 ($^{13}\text{C-NMR}$)	(157)
3.1	PFT-NMR 的简单原理	(158)
3.2	^{13}C 核的信号裂分	(161)
3.3	常见 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的类型及其特征	(162)
3.4	^{13}C 信号的化学位移	(165)
3.5	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定注意事项	(169)
3.6	$^{13}\text{C-NMR}$ 谱的大致解析程序	(170)
练习	(174)
第四章	质谱	(181)
第一节	质谱的基本知识	(181)
1.1	仪器简介	(181)
1.2	质谱的基本原理	(182)
1.3	质谱的表示方法	(183)
1.4	质谱仪的分辨率	(184)
第二节	质谱的电离过程	(185)
2.1	电子轰击电离	(185)
2.2	化学电离法	(186)
2.3	快原子轰击	(186)

2.4	基质辅助激光解析电离	(187)
2.5	大气压电离	(188)
2.6	电离方法的选择	(190)
第三节	质量分析器	(190)
3.1	四极质量分析器	(190)
3.2	离子阱	(193)
3.3	傅立叶变换质谱法	(199)
3.4	飞行时间质谱计	(202)
第四节	质谱中的主要离子	(204)
4.1	分子离子与分子量的确定	(205)
4.2	碎片离子	(218)
4.3	常见的裂解类型	(220)
4.4	影响离子开裂的因素	(229)
4.5	亚稳离子和它的应用	(230)
第五节	基本有机化合物的质谱	(234)
5.1	碳氢化合物	(234)
5.2	醇和酚类化合物	(239)
5.3	醚类化合物	(242)
5.4	酮和醛类化合物	(244)
5.5	酸和酯类	(247)
5.6	胺类和酰胺类	(249)
5.7	卤化物	(252)
5.8	含硫化合物	(253)
5.9	硝基化合物	(255)
5.10	芳香杂环化合物	(257)
第六节	质谱解析程序	(259)
6.1	质谱解析程序	(259)
6.2	结构解析实例	(260)
	练习	(264)
第五章	综合解析	(268)
第一节	概述	(268)
1.1	图谱解析过程中应注意的问题	(268)
1.2	综合解析中常用的谱学方法	(269)
第二节	综合解析的过程	(271)
2.1	分子式的推断	(271)
2.2	结构片断的确定和连接	(272)
第三节	解析实例	(273)
	练习	(286)
	答案	(298)

紫外光谱

分子吸收波长范围在 200~400nm 区间的电磁波产生的吸收光谱称为紫外吸收光谱 (Ultraviolet Absorption Spectra), 简称紫外光谱 (UV)。紫外光谱在许多领域里得到了广泛的应用。在有机化合物的结构解析中, 紫外光谱主要用于提供分子的芳香结构和共轭体系信息。

第一节 吸收光谱的基础知识

1.1 电磁波的基本性质与分类

光是电磁波, 具有波粒二象性, 即同时具有波动性和粒子性。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:

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

式中 λ ——波长, 在紫外—可见光区常用纳米 (nm) 为单位, 红外光区则多用微米 (μm) 为单位;

ν ——频率, sec^{-1} (sec^{-1}) 或赫兹 (Hz);

c ——光速, 其值为 $3 \times 10^{10} \text{cm/sec}$;

$\bar{\nu}$ ——波数, 单位为厘米⁻¹ (cm^{-1}); 光的频率 (ν) 数值很大, 为了使用方便, 常用波数 ($\bar{\nu}$) 代替频率。波数的定义是在真空中 1 厘米长度内电磁波的数目。

例如, 通常红外光谱所用波长范围为 2.5~25 μm , 则其波数对应为:

$$\bar{\nu} = 1 / (2.5\mu\text{m}) = 1 / (2.5 \times 10^{-4} \text{cm}) = 4000 \text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = 1 / (25\mu\text{m}) = 1 / (25 \times 10^{-4} \text{cm}) = 400 \text{cm}^{-1}$$

因此红外光谱常用波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。

在讨论光与原子及分子的相互作用时, 又可把光看成由不连续的光子构成的能量子流, 每个光子的能量 (E) 与光的频率 (ν) 成正比:

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中 h ——普朗克 (Plank) 常数, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec}$ 。

光同时具有波动性和粒子性，两者是对立统一的，可通过下式联系在一起：

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1-3)$$

根据波长增加的顺序，电磁波可分成 X-射线 (X-ray)、紫外 (ultraviolet)、可见 (visible)、红外 (infrared)、微波 (microwave) 及无线电波 (radio wave) 等几个区域，见表 1-1。

表 1-1 电磁波的不同区域及对应的波谱学分类

X-射线衍射	紫外-可见光谱		红外光谱			微波吸收谱	核磁共振谱	
内层电子能级跃迁	外层电子能级跃迁		分子振动与转动能级跃迁		分子转动能级跃迁	电子自旋能级跃迁	核自旋能级跃迁	
X-射线	紫外		可见	红外			微波	无线电波
	远紫外	近紫外		近红外	中红外	远红外		
	1nm	200nm	400nm	800nm	2.5 μ m	25 μ m	400 μ m	25cm

由表 1-1 可知，可见光的波长范围为 400 ~ 800nm；紫外光的波长范围为 1 ~ 400nm，可分为远紫外区 (1~200nm) 和近紫外区 (200~400nm)。通常所说的紫外光谱是指近紫外区 (波长范围为 200~400nm) 内的吸收光谱。由于可见光谱的原理和仪器与紫外光谱相同，仅波长范围为 400 ~ 800 nm 的差异，故很多作者将紫外光谱和可见光谱并在一起称之为紫外-可见光谱 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectra)。红外光的波长范围为 800nm ~ 400 μ m，根据波长范围不同，又可分为近红外 (0.8 ~ 2.5 μ m)、中红外 (2.5~25 μ m)、远红外 (25~400 μ m) 三个波段，红外光谱是指中红外光区 (波数范围为 4000 ~ 400 cm^{-1}) 内的吸收光谱。核磁共振谱波长范围为 0.6 ~ 300m。

1.2 分子的能级图

分子的能量由平动能 (translational energy)、转动能 (rotational energy)、振动能 (vibrational energy) 和电子能 (electronic energy) 所组成，即：

$$E_{\text{总}} = E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}} \quad (1-4)$$

$E_{\text{平}}$ 是分子的热运动能量，它是非量子化的，可以取任意连续的值，它的能量对分子吸收光谱没有什么意义； $E_{\text{转}}$ 是由于分子绕轴旋转而产生的能量； $E_{\text{振}}$ 是组成分子的原子或原子团间相互移动也就是分子振动而产生的能量； $E_{\text{电}}$ 是与分子内电子状态有关的能量。

研究分子吸收光谱时，特别需要注意的是分子的转动能量、振动能量以及分子内电子能量的变化，它们是产生分子吸收光谱的原因。分子的各种运动状态对应能量常用能级图表示。图 1-1 是双原子分子的能级图。

图 1-1 中每一条横线代表一种能量状态，称能级。显然，各能量状态是非连续的，即具有量子化的特征。这一特征用量子数来表示： S ($S=0, 1, 2, \dots$) 表示电子能级； V ($V=0, 1, 2, \dots$) 表示振动能级； J ($J=0, 1, 2, \dots$) 表示转动能级。在每个电子能级中包含了若干振动能级，在每个振动能级中又包含了若干转动能级，即 $E_{\text{平}} \ll E_{\text{转}} \ll E_{\text{振}} \ll E_{\text{电}}$ ，在通常条件下，分子处于基态 ($S=0, V=0, J=0$)。

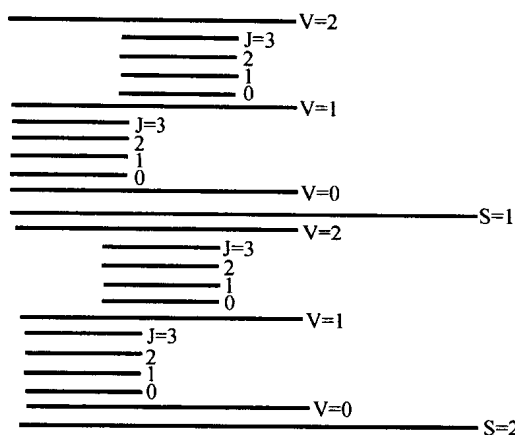


图 1-1 双原子分子中的电子、振动、转动能级图

1.3 能级跃迁和吸收光谱

处于基态的分子吸收一定能量电磁波后，由基态跃迁（transition）到较高能级（激发态），它所吸收的光子的能量应该等于体系的能量增加值（ ΔE ），由于分子各能量状态是分立的，故 ΔE 也只能取某些分立的值，从而只有特定能量的光子才能被分子吸收，根据式（1-1）、（1-2）可导出被吸收光子的频率和波长：

$$h\nu = \Delta E, \quad \nu = \Delta E/h, \quad \lambda = hc/\Delta E \quad (1-5)$$

分子选择性地吸收一定波长的光，使透过的光谱中这些波长光的强度减弱或不呈现，这种光谱即称为分子吸收光谱。 ΔE 的大小是由物质的分子结构决定的，不同的分子结构， ΔE 是不同的，也就是吸收光的波长不同，所以研究物质的分子吸收光谱可以鉴别物质的分子结构。

1.4 Lambert-Beer 定律

在单色光和稀溶液的实验条件下，溶液对光线的吸收遵守 Lambert-Beer 定律。即吸光度（ A ，absorbance）与溶液的浓度（ C ）和吸收池的厚度（ l ）成正比：

$$A = \alpha l C \quad (1-6)$$

式中 α ——吸光系数（absorptivity）。

如果溶液的浓度用摩尔浓度，吸收池的厚度以厘米（cm）为单位，则 Beer 定律的吸光系数（ α ）可表达为 ϵ ，即摩尔吸光系数（molar absorptivity）。

$$A = \epsilon l C = -\lg I/I_0; \quad \text{即 } \epsilon = A/lC \quad (1-7)$$

式中 A ——吸光度；

ϵ ——摩尔吸光系数；

C ——溶液的摩尔浓度，mol/L；

I_0 ——入射光强度；

I ——透射光强度。

在实际工作中，特别是在定量分析或溶质化学结构未知时，常用百分吸光系数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 或比吸光系数 (specific absorptivity) 表示吸收强度，此时溶液的浓度单位为百分浓度单位 g/100ml，即每 100ml 溶液中含有多少克的溶质，百分吸光系数和摩尔吸光系数的关系为：

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \epsilon \times 10 / \text{溶质分子量} \quad (1-8)$$

吸收具有加和性，在溶液中如有浓度为 C_a 的物质和浓度为 C_b 的物质存在，则测得的溶液的吸收度 (A) 为两物质的吸收度 (A_a, A_b) 之和：

$$A = A_a + A_b = \epsilon_a l C_a + \epsilon_b l C_b \quad (1-9)$$

式 (1-9) 说明含更多组分的溶液，其吸收度为溶液中各组分吸收度之和。

此外，还需注意溶剂、pH、放置时间以及温度等影响因素。

第二节 紫外吸收光谱的基本知识

2.1 分子轨道 (molecular orbit)

原子和分子中电子的运动状态用“轨道”来描述。与经典物理中的“轨道”概念不同，原子、分子中电子的“轨道”实际上是电子运动的几率分布。

原子中电子的运动“轨道”称原子轨道，用波函数 ϕ 表示。有机化合物中构成化学键的原子轨道有 s 、 p 轨道及各种杂化轨道。

分子中电子的运动“轨道”称分子轨道，用波函数“ Ψ ”表示。分子轨道是由原子轨道相互作用而形成的（即原子中轨道的重叠）。分子轨道理论认为：两个原子轨道线性组合形成 2 个分子轨道，其中波函数位相同者（同号）重叠形成的分子轨道称成键轨道 (bonding orbit)，用 Ψ 表示，其能量低于组成它的原子轨道；波函数位相反者（异号）重叠形成的分子轨道，称反键轨道 (antibonding orbit)，用 Ψ^* 表示，其能量高于组成它的原子轨道。原子轨道相互作用程度越大，形成的分子轨道越稳定。图 1-2 是用能级图表示的分子轨道形成情况。

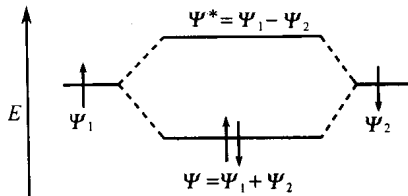


图 1-2 分子轨道的形成图

由不同类型的原子轨道线性组合可得不同种类的分子轨道，原子轨道的线性组合主要有以下几种：

(1) 原子 A 和 B 的 s 轨道相互作用，形成的分子轨道

两个原子相组合，可形成两个分子轨道：其中两个 s 轨道相加重叠所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道的能量低，称为成键分子轨道，通常用符号 σ_s 表示；而两个 s 轨道相减重叠所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道的能量高，称为反键分子轨道，通常用符号 σ_s^* 表示。如图 1-3 所示。

(2) 原子 A 和 B 的 p 轨道相互作用形成的分子轨道

两个原子的 p 轨道可以有两种组合方式：即“头碰头”和“肩并肩”两种重叠方式。

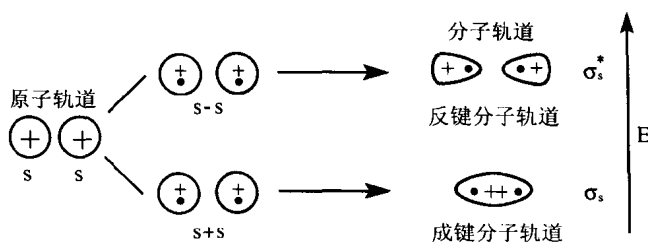


图 1-3 s-s 轨道重叠形成的分子轨道

当两个原子的 p_x 轨道沿 x 轴（即键轴）以“头碰头”的形式发生重叠时，产生了一个成键的分子轨道 σ_p 和一个反键的分子轨道 σ_p^* 。如图 1-4 所示。

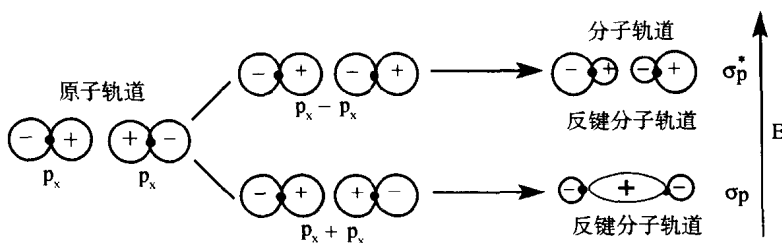


图 1-4 p_x - p_x 轨道重叠形成的 σ_p 分子轨道

当两个原子的 p 轨道（如 p_y - p_y 或 p_z - p_z ）垂直于键轴以“肩并肩”的形式发生重叠时，产生的分子轨道称为 π 分子轨道，成键的分子轨道 π_p 和一个反键的分子轨道 π_p^* 。如图 1-5 所示。

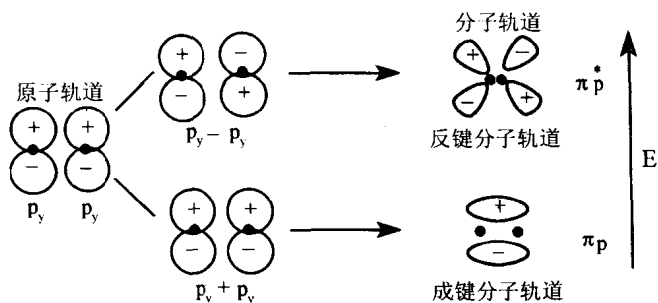


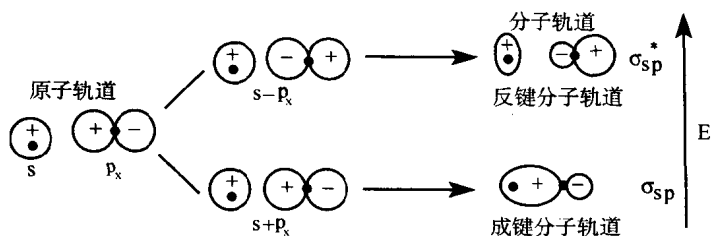
图 1-5 p_y - p_y 轨道重叠形成的 π_p 分子轨道

(3) 原子 A 的 s 轨道和原子 B 的 p 轨道相互作用形成的分子轨道

当一个原子的 s 轨道和一个原子的 p 轨道沿两核的连线发生重叠时，如果两个相重叠的波瓣具有相同的符号，则增大了两核间的几率密度，因而产生了一个成键的分子轨道 σ_{sp} ；如果两个相重叠的波瓣具有相反的符号，则减小了两核间的几率密度，因而产生了一个反键的分子轨道 σ_{sp}^* ，如图 1-6 所示。

(4) 原子上未成键电子对形成的分子轨道

在分子轨道中，未与另一原子轨道相互作用起作用的原子轨道（即未成键电子对所占有的

图 1-6 s-p 轨道重叠形成的 σ_{sp} 分子轨道

的轨道), 在分子轨道能级图上的能量大小等同于其在原子轨道中的能量, 这种类型的分子轨道称为非成键 (non-bonding) 分子轨道, 亦称 n 轨道。n 轨道是非成键的分子轨道, 所以没有反键轨道。n 轨道上的电子称 n 电子。

上述几种分子轨道的能级分布如图 1-7 所示。

通常情况下, 分子中电子排布在 n 轨道以下的轨道上, 这种状态称基态。分子吸收光子后, 基态的一个电子被激发到反键分子轨道 (电子激发态), 称为电子跃迁。分子中相邻电子能级的能量差约为 1~20 电子伏特, 这样的能量与紫外和可见光的能量相当。因此, 产生电子跃迁的必要条件是物质必须接受紫外光或可见光的照射, 只有当照射光的能量与价电子的跃迁能相等时, 光才能被吸收。因此, 光的吸收与化学键的类型有关。有机化合物中的价电子有形成单键的 σ 电子和形成双键或叁键的 π 电子, 以及未成键的 n 电子等, 它们由基态跃迁到激发态的跃迁能是各不相同的。

一般情况下, 有机化合物结构解析中主要讨论如图 1-7 所示四种类型电子跃迁。

各种电子跃迁的能级差 ΔE 存在下列次序:

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

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 σ 轨道上的电子由基态激发到激发态属于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。这种电子跃迁需要较高的能量, 所以能吸收短波长的紫外线, 一般其吸收发生在低于 150nm 的远紫外区。例如甲烷的紫外区吸收在 122nm, 乙烷在 135nm。因为实际应用的紫外光谱区域在 200~400nm, 所以, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在有机化合物紫外吸收光谱中一般不能测出, 本书也不再进一步讨论。

(2) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 双键或叁键中 π 轨道的电子吸收紫外线后将产生跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 ΔE 较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小, 孤立双键或叁键吸收一般在小于 200nm 的远紫外区。例如, 乙烯在 165nm 处有吸收。

(3) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 在 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 等基团中, 不饱和键一端直接与具有未用电子对的杂原子相连, 将产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。这种跃迁所需能量最小, 所以吸收波长在近紫外区或可见区, 吸收强度弱, 但对有机化合物结构分析很

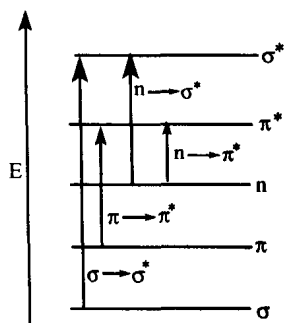


图 1-7 分子轨道电子跃迁能级图

有用，例如饱和酮在 280 nm 出现的吸收就是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。

(4) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 含有未共用电子对的基团，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等，它们的未共用电子对将产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，吸收一般发生在小于 200 nm 的紫外区，但原子半径较大的杂原子，如硫或碘原子，其 n 轨道能级较高， $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能较小，故含硫或含碘的饱和有机化合物可能在 220~250nm 附近产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收带。

2.2 电子跃迁选律

原子和分子与电磁波相互作用，从一个能量状态跃迁到另一个能量状态要服从一定的规律，这些规律称为光谱选律。如果二个能级之间的跃迁根据选律是可能的，称为“允许跃迁”，其跃迁几率大，吸收强度大；反之，不可能的称“禁阻跃迁”，其跃迁几率小，吸收强度很弱甚至观察不到吸收信号。分子中电子从一个能级跃迁到另一个能级所遵守的选律是：

(1) 自旋定律 电子自旋量子数发生变化的跃迁是禁止的，即分子中的电子在跃迁过程中自旋方向不能发生改变。

(2) 对称性选律 同核双原子分子的键轴中点称分子的对称中心，其分子轨道波函数通过对称中心反演到三维空间的相应位置时，若符号不改变，则称对称波函数 (σ 和 π^*)，用 g 表示 (德文 gerade 缩写)；若波函数符号改变则称反对称波函数 (如 σ^* 和 π)，用 u 表示 (德文 ungerade 缩写)。电子跃迁时中心对称性必须改变，而结面对称性不能改变。所以， $u \rightarrow g$ 跃迁是允许跃迁，而 $u \rightarrow u$ 、 $g \rightarrow g$ 的跃迁是禁阻跃迁，即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 属于允许跃迁，而 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 属于禁阻跃迁。

$n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 亦是禁阻跃迁，然而，禁阻跃迁在某些情况下实际上是可被观察的，只是吸收强度很弱。这是因为受分子内或分子间的微扰作用等因素的影响，常导致上述某些选律发生偏移。

对称性强的分子 (如苯分子) 在跃迁过程中，可能会出现部分禁阻跃迁，部分禁阻跃迁谱带的强度在允许跃迁和禁阻跃迁之间。

2.3 紫外吸收光谱表示法及常用术语

2.3.1 紫外吸收光谱表示法

(1) 图示法 吸收光谱又称吸收曲线，是以波长 (nm) 为横坐标，以吸光度 A (或吸收系数 ϵ 或 $\lg \epsilon$) 为纵坐标所描绘的曲线，如图 1-8 所示，紫外分光光度计可以直接绘制紫外光谱图。

吸收光谱一般都有一些特征，主要表现在吸收峰的位置和强度上，分别用下列术语进行描述：

吸收峰：曲线上吸收最大的地方，它所对应的波长称最大吸收波长 (λ_{\max})。

吸收谷：峰与峰之间吸收最小的部位叫谷，该处的波长称最小吸收波长 (λ_{\min})。

肩峰 (shoulder peak)：是指当吸收曲线在下降或上升处有停顿或吸收稍有增加的现象。这种现象常是由主峰内藏有其他吸收峰造成。肩峰常用 sh 或 s 表示。

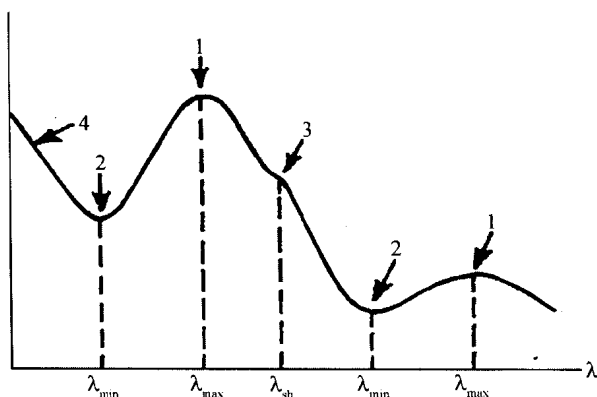


图 1-8 吸收光谱示意图

1. 吸收峰 2. 吸收谷 3. 肩峰 4. 末端吸收

末端吸收 (end absorption): 在图谱短波端只呈现强吸收而不成峰形的部分称为末端吸收。例如简单的双键具有 π 电子, 可以发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 其 λ_{\max} 位于 193nm, 在紫外光谱的末端有吸收, 但未达到最大值。可以利用末端吸收来鉴定碳碳双键, 只是吸收带的强度较弱。末端吸收有时也可能是由于醚、醇、硫化物、胺类等的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁而产生。若用醚、苯作为溶剂, 在 200~220nm 处的吸收带往往不能表示所测物质的真实情况。

强带和弱带 (strong band and weak band): 化合物的紫外可见吸收光谱中, 凡摩尔吸光系数 ϵ 大于 10^4 的吸收峰称为强带; ϵ 小于 10^3 的吸收峰称为弱带。

(2) 数据表示法 在文献中, 除少数给出曲线外, 一般报道强吸收带最高处的波长及相应的摩尔吸光系数 ϵ 或 $\lg\epsilon$, 例如 $\lambda_{\max}^{\text{溶剂}} 237 \text{ nm}$ ($\epsilon 10^4$) 或 $\lambda_{\max}^{\text{溶剂}} 237 \text{ nm}$ ($\lg\epsilon 4.0$)。有的还同时报道最低吸收谷的波长及相应的摩尔吸光系数 ϵ 或 $\lg\epsilon$, 这是因为最低谷的位置和强度等亦有参考价值, 可识别化合物或检查化合物纯度。

2.3.2 紫外吸收光谱中一些常用术语

发色团 (chromophoric groups, chromophores): 分子结构中含有 π 电子的基团称为发色团, 它们能产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 (或) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁从而能在紫外可见光范围内产生吸收, 如 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}=\text{S}$ 等。

助色团 (auxochrome): 助色团是指含有非成键 n 电子的杂原子饱和基团, 它们本身在紫外可见光范围内不产生吸收, 但当它们与生色团或饱和烃相连时, 能使该生色团的吸收峰向长波方向移动, 并使吸收强度增加的基团。如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等。

红移 (red shift): 亦称长移 (bathochromic shift), 由于化合物的结构改变, 如发生共轭作用, 引入助色团以及溶剂改变等, 使吸收峰向长波方向移动。

蓝 (紫) 移 (blue shift): 亦称短移 (hypsochromic shift), 当化合物的结构改变时或受溶剂影响使吸收峰向短波方向移动。

增色效应 (hyperchromic effect): 由于化合物结构改变或其他原因, 使吸收强度增加称增色效应或浓色效应。

减色效应 (hypochromic effect): 使吸收强度减弱称减色效应或淡色效应。

2.4 吸收带

电子跃迁对应于确定的电子能级变化, 产生的紫外吸收光谱似乎应呈现一些很窄的吸收谱线, 为什么实际观测到的却常是一些很宽的吸收带呢? 其原因是因为分子在发生电子能级的跃迁过程中常伴有振动和转动能级的跃迁, 在紫外光谱上区分不出其光谱的精细结构, 因而只能呈现一些很宽的吸收带。

吸收带出现的波长范围和吸收强度与化合物的结构有关。通常根据跃迁类型的不同, 将吸收带 (或称吸收峰) 分为四种:

(1) R带 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。以德文 Radikal (基团) 得名, 是由含杂原子的不饱和基团 (如 $C=O$ 、 $-N=O$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$ 等发色基团) 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生, 它的特点是处于较长波长范围 (250~500nm), 吸收强度很弱, $\epsilon < 100$ 。

(2) K带 共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带, 从德文 Konjugierte (共轭作用) 得名。它的吸收峰出现区域为 210~250nm, 吸收强度大, $\epsilon > 10000$ ($1g\epsilon > 4$)。

(3) B带 苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带, 从英文 Benzenoid (苯的) 得名。B带是芳香族化合物的特征吸收。B带一般出现在 230~270nm 之间, 重心在 256nm 左右, ϵ 值约为 220 左右。B带为一宽峰, 在非极性溶剂中出现若干小峰或称细微结构, 在极性溶剂中或在溶液状态时精细结构消失。

(4) E带 苯环中烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。由英文 Ethylenic (乙烯的) 得名, E带也是芳香化合物特征吸收。E带又分为 E_1 和 E_2 两个吸收带: E_1 带是由苯环烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带, 它的吸收峰出现在 184 nm, $1g\epsilon > 4$ (ϵ 值约 60000); E_2 带是由苯环共轭烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带, E_2 带的吸收峰出现在 204nm, $1g\epsilon = 3.9$ (ϵ 值约 7900)。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时, B带和 E带均发生红移, 此时 E_2 带常与 K带重叠。

苯在环己烷中的 B带和 E_1 带和 E_2 带见图 1-9。

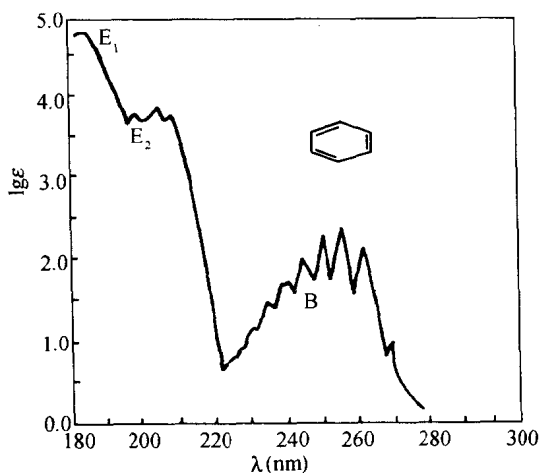


图 1-9 苯在环己烷中的紫外光谱