

普通高等教育药学类规划教材

有机化合物波谱解析

(供制药、药学、中药、化学、化工等专业用)

姚新生 主编

15

中国医药科技出版社

普通高等教育药学类规划教材

有机化合物波谱解析

(供制药、药学、中药、化学、化工等专业用)

主编 姚新生 (沈阳药科大学)

编者 闵知大 (中国药科大学)

徐绥绪 (沈阳药科大学)

侯志安 (华东理工大学)

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075号

内 容 提 要

本书详细介绍了紫外光谱、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,书中内容丰富,选例精当,附有练习题和答案,本书可供制药、药学、中药、化学、化工等专业学生使用,也可供从事化学、药学、化工人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物波谱解析/姚新生主编. —北京:
中国医药科技出版社, 1996
普通高等教育药学类规划教材
ISBN 7-5067-1633-X

I. 有… II. 姚… III. 有机化合物-波谱分析-
高等学校教材 IV. 0657.3

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第21406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)

本社激光照排室 排版
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 18 $\frac{1}{4}$
字数 439千字 印数 17001-22000
2003年6月第1版第5次印刷

定价: 21.00元

本社图书如存在印装质量问题,请与本社联系调换(电话: 62244206)

前 言

本书是由国家医药管理局组织编写的全国普通高等教育药学类规划教材，主要供制药专业学生使用，也可供药学、中药、化学、化工等专业（本科）学生使用。

近几十年来，有机化合物的结构研究发生了巨大的变化，波谱学研究已逐步取代经典的化学方法。采用紫外光谱（UV）、红外光谱（IR）、核磁共振（NMR）及质谱（MS）四谱及其联用技术，已经可以很方便地解决大多数有机化合物的结构研究问题，其中以核磁共振最具威力。随着超导 FT-NMR 的问世及进步，各种软件技术的开发应用日趋完善，有机化合物的结构研究速度大大加快。目前，分子量在 1000 左右、质量为几个毫克的物质，甚至单用 NMR 测定技术即可确定它们的平面、乃至立体结构。由于波谱解析技术对从事有机化学工作的技术人员来说极为重要，以至在制药、药学、中药、化学及化工等专业中，均普遍设立了《有机化合物波谱解析》课程。

本书针对初学者的实际需要，系统介绍了紫外（UV）、红外（IR）、核磁共振（NMR）及质谱（MS）的工作原理及图谱解析技术，以及这些技术的综合应用。各章编排力求简明扼要，以图为主，图文并茂。叙述时尽可能由浅入深，通俗易懂，采用一般化学工作者容易理解的语言。每章附有习题，供读者练习应用。书后附录列出各章习题答案以及波谱解析中常用的重要数据、图表，可供参考。

本书各章分别由下列人员分工编写完成：

第一、二章：徐绥绪（沈阳药科大学）

第三章：姚新生（沈阳药科大学）

第四章：侯志安（华东理工大学）

第五章：闵知大（中国药科大学）

附录：联合完成

由于作者水平有限，书中错误及不当之处在所难免，敬请读者予以指正。

编 者

1996 年 3 月 31 日

目 录

第一章 紫外光谱	(1)
第一节 基础知识	(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)
四、紫外光谱与电子跃迁	(4)
五、紫外光谱的 λ_{\max} 及其主要影响因素	(5)
六、吸收带及芳香化合物的紫外光谱特征	(12)
第二节 推测不饱和化合物 λ_{\max} 峰位的经验规则	(18)
一、共轭烯烃的 λ_{\max} 的计算方法	(18)
二、 α 、 β 不饱和醛、酮、酸、酯 λ_{\max} 的计算方法	(20)
三、苯的多取代衍生物 K 带 (E_2 带) λ_{\max} 值的计算方法	(22)
第三节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用	(26)
一、确定检品是否为某已知化合物	(26)
二、确定未知不饱和化合物的结构骨架	(27)
三、确定构型	(29)
四、测定互变异构现象	(30)
第二章 红外光谱	(33)
第一节 基础知识	(33)
一、红外光与红外光谱	(33)
二、分子的振动能级基频跃迁与峰位	(34)
三、分子的偶极矩与峰强	(40)
四、影响峰位、峰强的其它因素	(41)
第二节 红外光谱中的重要区段	(49)
一、特征谱带区、指纹区及相关峰的概念	(49)
二、红外光谱中的八个重要区段	(50)
三、芳香族化合物的特征吸收	(64)
第三节 红外光谱在有机化合物结构分析中的应用	(72)
一、鉴定是否为某已知成分	(72)
二、鉴定未知结构的官能团	(73)
三、其它方面的应用	(75)
四、红外光谱技术的进展	(76)
第三章 核磁共振	(80)

第一节 核磁共振的基础知识	(8 0)
一、核的自旋及其在外加磁场中的自旋取向数	(8 0)
二、核的进动	(8 1)
三、核跃迁与电磁辐射	(8 2)
四、屏蔽效应及其影响下核的能级跃迁	(8 4)
第二节 氢核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$)	(8 6)
一、化学位移	(8 6)
二、峰面积与氢核数目	(9 6)
三、峰的裂分及偶合常数	(9 8)
四、 $^1\text{H-NMR}$ 谱测定技术	(114)
五、 $^1\text{H-NMR}$ 谱解析的大体程序	(118)
第三节 碳核磁共振 ($^{13}\text{C-NMR}$)	(129)
一、PFT-NMR 的简单原理	(129)
二、 ^{13}C 核的信号裂分	(133)
三、常见 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的类型及其特征	(134)
四、 ^{13}C 信号的化学位移	(138)
五、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定注意事项	(141)
六、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱解析的大致程序	(142)
第四节 二维核磁共振 (2D-NMR)	(148)
一、概述	(148)
二、 J 分解谱	(149)
三、化学位移相关谱	(151)
第四章 质谱	(154)
第一节 质谱的基本原理	(154)
一、质谱的基本原理	(154)
二、质谱的表示方法	(156)
三、质谱仪的分辨率	(158)
第二节 质谱中的主要离子	(161)
一、分子离子	(161)
二、同位素离子	(168)
三、碎片离子	(171)
四、亚稳离子	(175)
五、多电荷离子	(175)
第三节 离子开裂类型	(176)
一、简单开裂	(176)
二、重排开裂	(176)
三、复杂开裂	(180)
四、双重重排	(181)

第四节	基本有机化合物的质谱	(182)
一、	碳氢化合物	(183)
二、	醇和酚类化合物	(187)
三、	醚类化合物	(188)
四、	酮和醛类化合物	(191)
五、	酸和酯类化合物	(192)
六、	胺和酰胺类化合物	(194)
七、	卤化物	(196)
八、	含硫化合物	(198)
九、	芳香杂环类化合物	(199)
第五节	质谱解析程序	(200)
第五章	综合解析	(209)
第一节	有机化合物结构分析的一般程序	(209)
第二节	分子式的确定方法	(209)
一、	元素分析法	(209)
二、	质谱法	(210)
三、	核磁共振法	(210)
第三节	分子中不饱和单位的计算方法	(215)
第四节	结构式的确定	(217)
第五节	综合解析练习	(228)
附录一	练习题答案	(251)
附录二	常用波谱数据图表	(268)
1.	主要基团的红外特征吸收峰表	(268)
2.	$-\text{CH}_2-$ 及 $\text{CH}-$ 中氢核化学位移值计算方法	(281)
3.	取代苯上芳氢化学位移的经验计算方法	(281)
4.	杂环 ^1H 核的化学位移	(282)
5.	杂环 ^{13}C 核的化学位移	(282)
6.	有机化合物质谱中一些常见的碎片离子	(283)

第一章 紫 外 光 谱

本章学习要求：

1. 了解电磁辐射能与分子吸收光谱类型之间的关系。
2. 了解电子跃迁类型、发色团类型及其与紫外光吸收峰波长的关系。
3. 掌握共轭体系越长，吸收峰的波长也越长的道理，并会计算共轭烯烃， α 、 β 不饱和醛、酮、酸、酯及某些芳香化合物的最大吸收波长 (λ_{\max})。
4. 了解溶剂对 π - π^* 及 n - π^* 跃迁的影响。
5. 会计算最大摩尔吸光系数 (ϵ_{\max})。
6. 了解紫外光谱 (ultraviolet spectra) 在有机化合物结构分析中的应用。

第一节 基 础 知 识

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 ——波长，长度单位/周；

ν ——振动频率，Hz 或周/秒；

τ ——周期，秒/周；

$\bar{\nu}$ ——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 ——普朗克 (Plank) 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：

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四个能级。

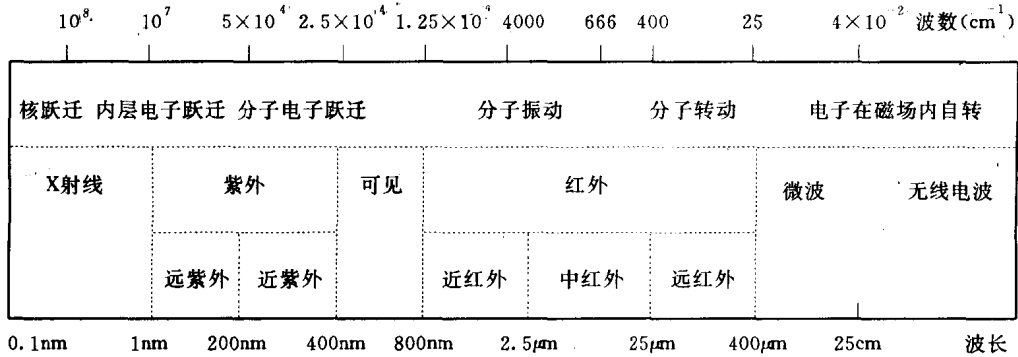


图 1-1 电磁波根据波长和能量分成的区段

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:

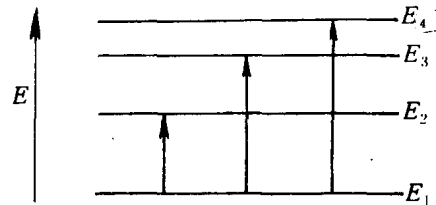


图 1-2 能级跃迁图

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

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。

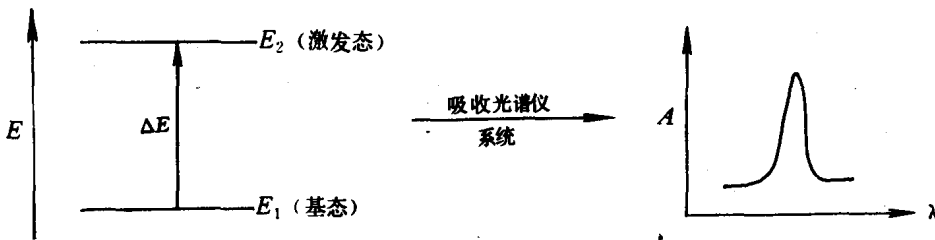


图 1-3 电磁辐射产生的紫外吸收光谱

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) 能级谓之分子轨道 (molecular orbitals)。分子轨道是由组成分子的原子的原子轨道相互作用形成的, 如图 1-4。

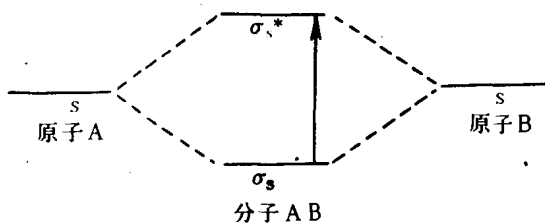


图 1-4 两个原子轨道形成的分子轨道

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。

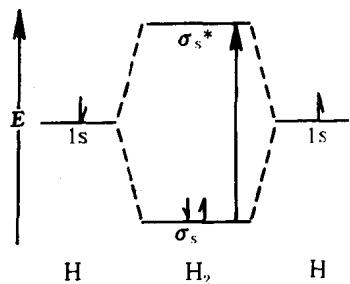


图 1-5 氢分子轨道形成线性组合图

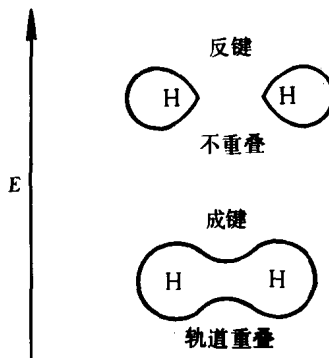


图 1-6 氢分子轨道形成电子云图

2. 分子轨道的种类

分子轨道可分为 σ 、 π 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：

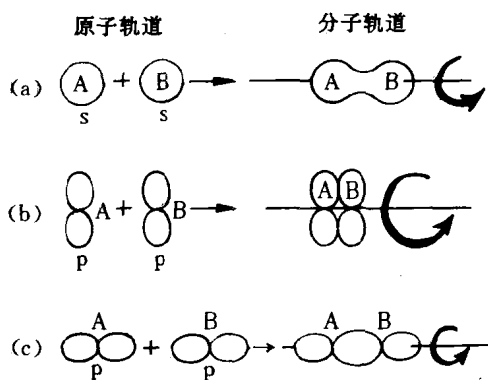


图 1-7 σ 、 π 轨道电子云图

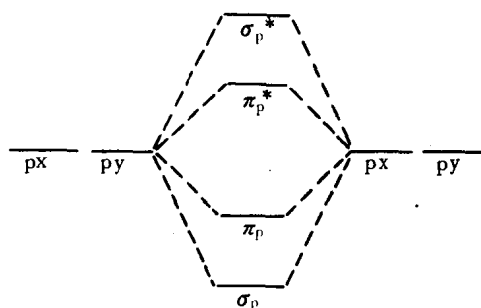


图 1-8 σ 、 π 轨道的线性组合图

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。

四、紫外光谱与电子跃迁

(一) 紫外光谱

由图 1-1 可知，紫外光是波长为 4~400nm 的光波，它介于 X-射线的长波区段与可见光的短波区段之间。紫外光区可分为近紫外 (200~400nm) 及远紫外 (4~200nm) 两个区段。近紫外区又叫石英紫外区，远紫外又叫真空紫外区。在有机化合物结构分析中，近紫外区最为有用，通常所谓的紫外光谱，实际上就是石英紫外区的光谱。紫外光谱是电子光谱的一部分，电子光谱是由电子跃迁而产生的吸收光谱的总称，它还包括可见吸收光谱。

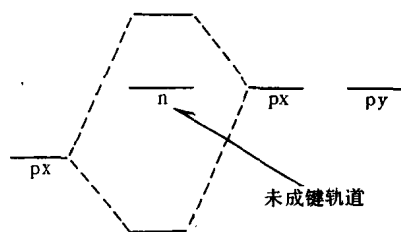


图 1-9 n-轨道

(二) 电子跃迁及类型

有机分子中，主要含有三种类型的价电子，即 σ 键电子、 π 键电子及未成键的 n 电子。由于化合物不同，所含价电子类型不同，故产生的电子跃迁类型也不同。以上这三种价电子跃迁类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ (* 表示反键轨道)。由图 1-10 可以看出电子由基态跃迁到激发态所需要的能量大小不同，由大到小的顺序为 $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ ，这是由于 σ 键的电子云在键轴方向相互重叠，键结合牢，故激发所需要能量大。 π 键是在键轴垂直方向相互侧面重叠，但重叠程度比前者小，故容易激发。n 电子比成键电子受原子核束缚小，一般活动性大，更容易激发。

上述电子跃迁类型吸收紫外区域波长的位置如图 1-11。

不同类型化合物产生电子跃迁类型也不同，分述如下：

1. 饱和烃类化合物

由于饱和烃类化合物只含有 σ 键电子，所以只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，即 σ 键电子从成键轨

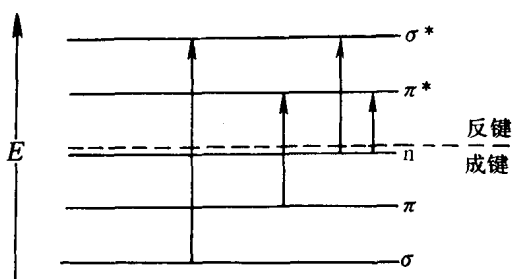


图 1-10 不同价电子跃迁能量图

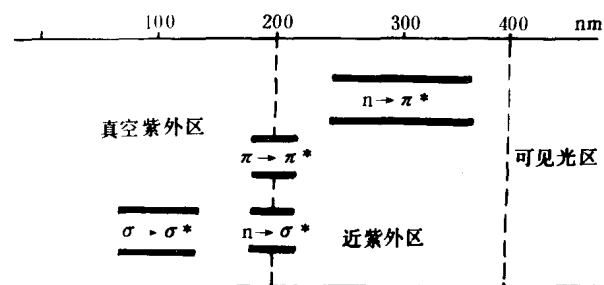


图 1-11 几种电子跃迁在紫外区的位置

道 (σ) 跃迁到反键轨道 (σ^*), 它们的最大吸收谱带只出现在 $\lambda < 200\text{nm}$ 的真空紫外区。

2. 不饱和烃类化合物

不饱和烃类化合物分子中既有 σ 键电子又有 π 键电子。处于占有轨道最高能级 (π 轨道) 的 π 键电子容易被激发, 引起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁, 而处于 σ 轨道的电子则可发生 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 及 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

3. 含有杂原子的有机化合物

杂原子 (O, N, S, Cl 等) 上未成键的孤对电子 (n 电子) 容易被激发产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

(1) 当分子中仅含有 n 和 σ 键电子时, 可产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。含杂原子的饱和有机化合物均可发生此种类型跃迁。例如甲醇 ($\text{CH}_3\text{—O—H}$) 吸收峰在 183nm ($\epsilon = 150$), 即属 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起。

(2) 当分子中带有形成双键或三键的 π 键电子 (如 C=O 、 C=S 、 $\text{C}\equiv\text{C}$) 或者带有孤对电子的杂原子与其它带 π 键电子的原子相互共轭时 ($=\text{CH—O—}$) 则产生 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 例如在 $\text{CH}_2=\text{CH—O—CH}_3$ 分子中, 杂原子上的孤对电子与碳原子上的 π 键电子形成 $p\text{—}\pi$ 共轭, 且分子中还有 σ 键电子。

若 n 电子与 π 电子之间未形成 $p\text{—}\pi$ 共轭时 (如 $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—O—CH}_3$) 只能产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ (孤立双键)、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 而不会产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

五、紫外光谱的 λ_{max} 及其主要影响因素

紫外分光光度计可以直接绘制出紫外光谱图 (或叫紫外曲线), 以图 1-12 木樨草素的紫外光谱图为例, 横坐标是波长, 单位为 nm , 纵坐标为吸收强度, 多用吸光度 (A)、摩尔吸光系数 (ϵ) 或 $\lg \epsilon$ 表示, 图中以吸光度 (A) 表示。图 1-13 为葱的紫外光谱图, 纵坐标为 $\lg \epsilon$ 。

光谱曲线中的高峰称为最大吸收峰 λ_{max} (图 1-12 的 1、5), 曲线中的谷称为吸收谷或最小吸收 λ_{min} (图 1-12 的 3)。有时在曲线中还可以看到肩峰 (sh) 或弯曲, 图 1-12 中的 2 及 4 为肩峰。

在文献中, 一个化合物的紫外光谱特征还可用文字符号表示。例如: 芦丁在乙醇中测定的紫外光谱可表示为 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 258 ($\lg \epsilon$ 4.37)、361 ($\lg \epsilon$ 4.29)。在 λ 的右上角注明测

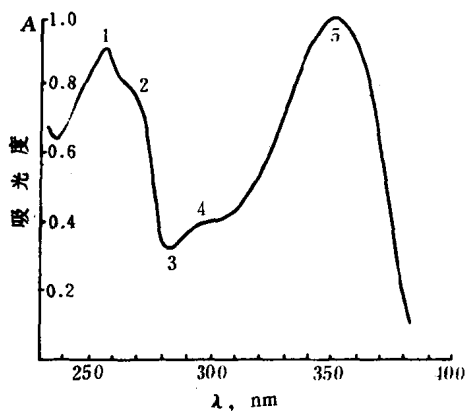


图 1-12 木樨草素紫外光谱图

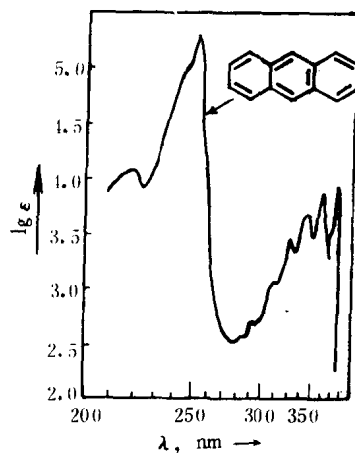


图 1-13 荜的紫外光谱图

定用的溶剂, 其后的数据为吸收峰所在波长, 各峰位数字后面的括弧内注明该峰的强度, 多用 ϵ 或 $\lg \epsilon$ 表示。

影响有机化合物 $UV\lambda_{max}$ 的峰位和峰强的因素很多, 归纳起来主要有:

(一) 电子跃迁类型对 λ_{max} 的影响

电子跃迁的类型对 $UV\lambda_{max}$ 峰位的影响可参见谱图 1-11 和表 1-1。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁峰位在 150nm 左右 (真空紫外区), $n \rightarrow \sigma^*$ 在 200nm 左右, $\pi \rightarrow \pi^*$ (孤立双键) 在 200nm, 而 $n \rightarrow \pi^*$ 则在 200~400nm。

电子跃迁类型对 $UV\lambda_{max}$ 的强度影响很大, 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收强度一般比 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁要强 10~100 倍 ($\lg \epsilon \geq 4$); 这是由于跃迁时产生的分子极化强度高的缘故。 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁峰强一般 $< \lg 2$, 见表 1-1。

表 1-1 孤立发色团的吸收带

发色基团	吸收位置, nm (ϵ)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>C=C</chem>	170~200 (~13000)	
<chem>-C=O</chem> (醛)	~190 ⁽¹⁾ (~10000)	290~295 (~20)
<chem>-C=O</chem> (酮)	~180 ⁽²⁾ (~10000)	~280 (~20)
<chem>-COOH</chem>		~205 (~50)
<chem>-COOR</chem>		~210 (~70)
<chem>-CONH2</chem>		~205 (~70)
<chem>-NO2</chem>	~210 (~16000)	~280 (~20)
<chem>C=N-</chem>	~170 (~7000)	~240 (~80)

(1) (2): 系指 $n \rightarrow \sigma^*$ 吸收带, $\pi \rightarrow \pi^*$ 为更短波长。

(二) 发色团与助色团对 λ_{max} 的影响

1. 发色团 (chromophoric groups)

也叫色基 (chromophores)。从广义上讲,分子中能吸收紫外光和(或)可见光的结构系统叫做发色团。因常用的紫外光谱仪的测定范围是 200~400nm 的近紫外区,故在紫外分析中,只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁才有意义,也就是说,紫外光谱只适用于分子中具有不饱和结构的化合物的分析工作,饱和的烷烃和环烷烃(环丙烷除外)在 200~400nm 没有吸收。故从狭义上讲,凡具有 π 键电子的基团称为发色团。主要发色团及其引起的跃迁类型见表 1-1。

2. 助色团 (auxochrome)

有些原子或原子团,如具有 n 电子的基团,本身不能吸收大于 200nm 的光波,但它与一定的发色团相连时,则可使发色团所产生的吸收峰向长波方向移动,同时使吸收强度也增加,这些基团称为助色团。

常见的助色团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等。例如:纯苯的吸收峰约在 254nm 处,但苯环上接有 $-\text{OH}$ (助色团) 时,则 $\lambda_{\text{max}} = 270\text{nm}$ 。同一分子中连接的助色团不同其吸收峰的波长也不同。如: CH_3Cl 、 CH_3Br 及 CH_3I 分别为 172nm、204nm 及 258nm,可见碘的影响最大。

由于取代作用或溶剂效应导致吸收峰向长波方向移动的现象叫做向红位移 (bathochromic shift) 或叫红移 (red shift),凡因助色团的作用使发色团红移的,其吸收强度通常都有所增加,称为增色作用 (hyperchromic effect)。反之,吸收峰向短波方向移动的现象叫做向紫位移 (hypsochromic shift) 或叫蓝移 (blue shift),使吸收峰强度降低的作用叫减色作用 (hypochromic effect)。

(三) 样品溶液的浓度对 λ_{max} 的影响

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-Beers 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:

$$A = alC$$

式中 a —— 吸光系数 (absorptivity)。

如果用摩尔 (molar) 浓度,吸收池的厚度以厘米 (cm) 为单位,则 Beer 定律的吸光系数 (a) 可表达为 ϵ , 即 molar 吸光系数 (molar absorptivity 或 molar a)

$$A = \epsilon lC = -\lg \frac{I}{I_0}; \text{ 即 } \epsilon = \frac{A}{lC} \quad (1-4)$$

式中 A —— 吸光度 (过去称光密度用 O.D 表示或消光值 (E));

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。

有时也可用百分透光率 $T\%$ 表示:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (1-5)$$

紫外光谱中峰强多用下列方法表示:

$$\epsilon_{\text{max}} > 10000 (\lg \epsilon > 4) \quad \text{很强吸收}$$

$\epsilon_{\max} = 5000 \sim 10000$	强吸收
$\epsilon_{\max} = 200 \sim 5000$	中等吸收
$\epsilon_{\max} < 200$	弱吸收

在实际工作中还常用百分吸光系数或比吸光系数 (specific absorptivity) $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ (或用符号 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$) 表示吸收强度, 其浓度用百分浓度, l 以厘米 (cm) 为单位。我国 1990 年版药典用的“吸收系数”就是百分吸光系数。

$$A = \lg \frac{1}{T} = ECl \quad (1-6)$$

式中的 E 为吸收系数, 采用的表示方法为 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, 即溶液浓度为 1% (g/ml), 液层厚度为 1cm 时的吸光度数值。

(四) 吸光度的加和性对 λ_{\max} 的影响

若在同一溶液中含有两种以上有吸收电磁辐射作用的分子存在时, 则该溶液在这个波长的吸光度等于在这个波长有吸收的各种分子的吸光度总和, 如图 1-14。用公式表示即为:

$$A = \sum A_i = l \sum \epsilon_i C_i \quad (1-7)$$

混合液的吸光度 $A_{\text{混}}$ 与各组分在同一吸收池测定的相应的吸光度应有如下关系:

$$\begin{cases} A_{\text{混}(\lambda_1)} = A_{1\lambda_2} + A_{2\lambda_1} \\ A_{\text{混}(\lambda_2)} = A_{1\lambda_2} + A_{2\lambda_2} \end{cases} \quad (1-8)$$

若两组分在 λ_1 和 λ_2 的 molar 吸光系数分别为 $(\epsilon_1)_{\lambda_1}$, $(\epsilon_2)_{\lambda_1}$ 和 $(\epsilon_1)_{\lambda_2}$, $(\epsilon_2)_{\lambda_2}$ 则上式可写成:

$$\begin{cases} A_{\text{混}(\lambda_1)} = C_1 l (\epsilon_1)_{\lambda_1} + C_2 l (\epsilon_2)_{\lambda_1} \\ A_{\text{混}(\lambda_2)} = C_1 l (\epsilon_1)_{\lambda_2} + C_2 l (\epsilon_2)_{\lambda_2} \end{cases} \quad (1-9)$$

吸光度的加和性在定量分析和推断未知物的结构时都是很有应用价值的。

吸收峰的强度与样品浓度、化合物的结构、跃迁类型及组分的加和性有关。由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收强度一般比 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁要强 10~100 倍, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸光系数在 10~1000 以内, 而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大吸收峰的摩尔吸光系数在 10000 以上。 $n \rightarrow \pi^*$ 强度低的原因是由于对称性而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁受到限制。跃迁时跃迁几率越大产生的分子极化程度越高, 电荷转移越强, 则吸收峰也越强。

(五) 共轭体系对 λ_{\max} 的影响

共轭体系 (conjugated systems), 如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 中, 每个双键的 π 轨道相互作用, 形成一套新的成键及反键轨道, 该作用过程可用图 1-15 表示。

由图 1-15 可知, 丁二烯的成键轨道 π_2 与反键轨道 π_3^* 间的能量差值要比乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$

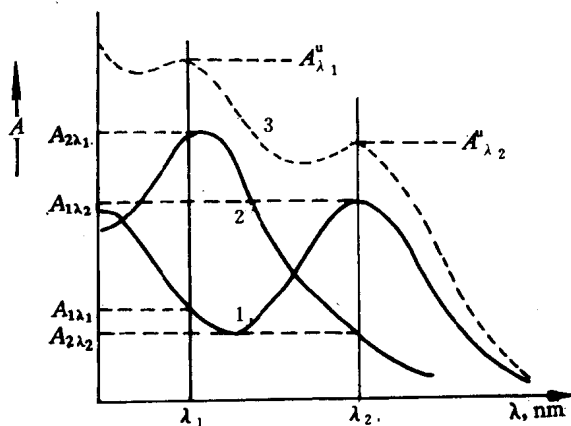


图 1-14 两组分的吸光度加和紫外光谱图
1、2 为组分 1 和组分 2 单独在溶液中的吸收曲线;
3 为两组分混合于同一溶液中的吸收曲线

间的能量差要小得多。故实现 $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ 跃迁吸收的能量比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁要小，所以丁二烯吸收峰 (λ_{\max} 217nm) 比乙烯吸收峰 (λ_{\max} 175nm) 的波长要长。共轭双键数目越多，吸收峰向红位移越显著。

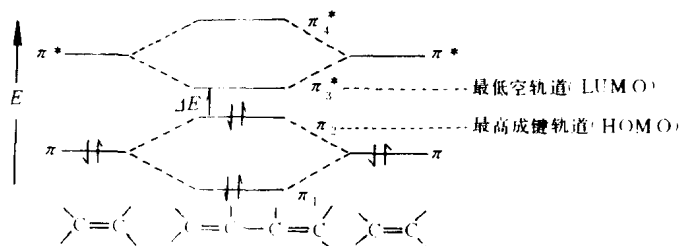


图 1-15 丁二烯的分子轨道

按照 Huckel 分子轨道理论，随着共轭多烯双键数目增多，最高占据轨道（即成键轨道）(highest occupied molecular orbital, HOMO) 的能量也逐渐增高，而最低空轨道（即反键轨道）(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的能量逐渐降低，所以 π 电子跃迁所需的能量 ΔE 逐渐减小，吸收峰逐渐红移，如图 1-16。

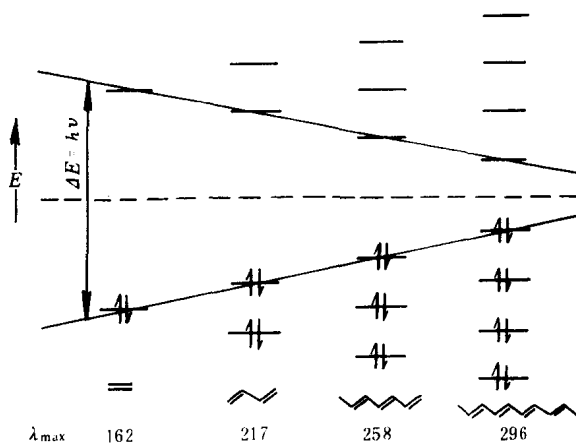


图 1-16 共轭多烯分子轨道能级示意图

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1-10)$$

典型的例子列于表 1-2:

表 1-2 一些典型共轭烯烃的 λ_{\max}

化合物	双键数	λ_{\max} (nm)	颜色
乙烯	1	175	无
丁二烯	2	217	无
己三烯	3	258	无
二甲基辛四烯	4	296	淡黄
癸五烯	5	335	淡黄
二甲基十二碳六烯	6	360	黄
α -羟基- β -胡萝卜素	8	415	橙

两个不同发色团相互共轭时，对紫外光谱的影响与上述情形相似。例如 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 中，烯炔双键因与羰基相互共轭，产生新的分子轨道，其能级图如图1-17。由图1-17看出：在烯醛中， $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$ 跃迁需要的能量比单一的 $\text{C}=\text{O}$ 中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 要小，因此该吸收峰由170nm（乙醛）移到218nm（丙烯醛）。共轭效应也能使 $n \rightarrow \pi^*$ 峰向红位移。

图1-18为多烯的紫外光谱图，从图上可以看到特别明显的共轭作用，增加多烯键的数量，它的吸收带的强度和波峰波长都增加。

共轭体系因取代基的影响而受到破坏时，其吸收峰 λ_{max} 也会受到影响。当某些因素（如取代基）明显地改变了共轭体系的长度时，紫外光谱将发生显著的变化。这一现象可通过邻位烷基取代基对联苯吸收光谱的影响来说明。

共轭能 (E) 与旋转角 (θ) 有如下关系式：

$$E = E_{\text{max}} \cos^2 \theta \quad (1-11)$$

从图1-19 (b) 可知，旋转角小于 30° 时，共轭能的变化较小；旋转角度从 30° 到 60° 变化时，共轭能变化显著；若旋转角接近 90° ，由于 $E \approx 0$ ，则共轭不复存在。至于未取代的联苯，其 $\theta \approx 45^\circ$ ， $\lambda_{\text{max}} = 246\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}} = 19000$ 。

(六) 溶剂对 λ_{max} 的影响

溶剂的极性大小、pH 值等对紫外光谱的吸收谱带的位置和强度都有较大的影响。

1. 溶剂极性对光谱的影响

(1) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随溶剂极性的增大而向短波方向移动。因为具

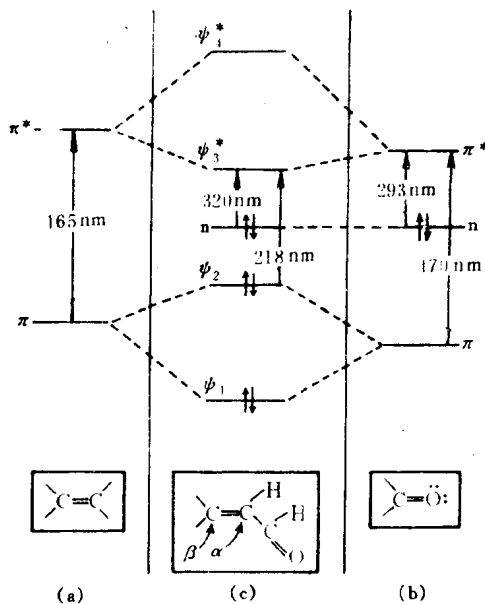


图 1-17 羰基与双键共轭的分子轨道

$\text{CH}_3\text{CHO} \lambda_{\text{max}}^{\text{hexan}} = 293.4\text{nm}$

$\epsilon_{\text{max}} = 11.8 (n \rightarrow \pi^*)$

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} \lambda_{\text{max}}^{\text{hexan}} = 320\text{nm}$

$\epsilon_{\text{max}} = 30 (n \rightarrow \pi^*)$

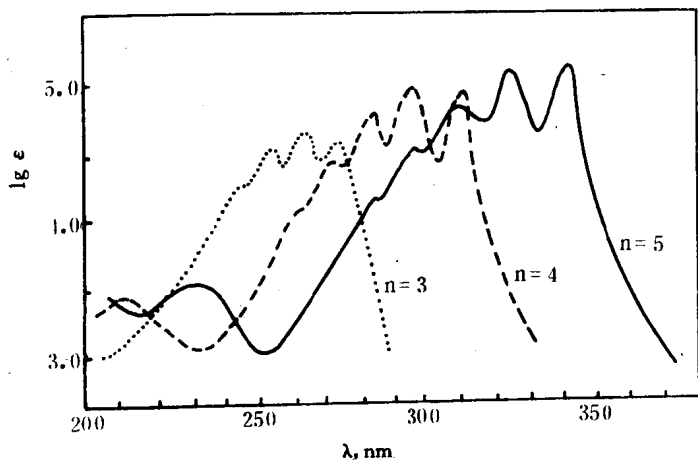


图 1-18 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ 多烯体系的紫外光谱