

高等学校教学参考书

谱学方法在有机化学中的应用

谈 天 编

高等教育出版社

谈 天 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北香河印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 15.25 字数 347,000

1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷

印数 00,001—5,650

书号 13010·01024 定价 2.90 元

目 录

1 紫外及可见光谱.....1	2. 吸收峰的强度.....41
一、什么叫紫外光谱, 研究紫外光谱的意义.....1	三、红外光谱的基本原理.....42
1. 电磁辐射与紫外光谱.....1	1. 双原子分子的振动.....42
2. 发射光谱与吸收光谱.....1	2. 多原子分子的振动.....45
3. 能级跃迁与紫外光谱的产生.....2	四、特征频率的相关图、表和标准图谱.....47
二、紫外光谱曲线的形状和光吸收的量度.....3	1. 相关图和相关表.....47
1. 双原子分子的势能曲线——Morse 曲线.....3	2. 标准图谱.....48
2. Frank-Condon 原理.....3	五、重要官能基的特征频率.....48
3. 光吸收的量度——Beer-Lambert 定律.....4	1. 烷烃.....48
4. 紫外光谱曲线的表示方法和曲线的形状.....5	2. 烯烃.....50
三、有机分子的紫外光谱.....5	3. 芳烃.....54
1. 饱和烃及其取代衍生物的紫外光谱—— $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁.....5	4. 炔烃.....55
2. 不饱和烃及共轭烯烃的紫外光谱—— $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及共轭效应.....6	5. 醚.....57
3. 羰基及不饱和烃取代衍生物的紫外光谱—— $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁.....8	6. 醇和酚.....58
4. 芳香烃及其衍生物的紫外光谱.....9	7. 羰基化合物.....60
四、影响紫外光谱的因素.....10	8. 胺和酰胺.....70
1. 红移现象和紫移现象.....10	9. 腈.....73
2. 内部因素.....10	10. 酰卤.....74
3. 外部因素.....13	11. 硝基化合物.....75
五、紫外光谱在有机化学中的应用.....16	12. 卤素化合物.....75
1. 概述.....16	六、红外光谱的解析.....75
2. 经验规则.....18	1. 收集样品的有关数据.....75
3. 应用举例.....25	2. 确定未知物的不饱和度.....75
六、习题和解答.....28	3. 对图谱的初步辨认.....76
2 红外光谱.....40	4. 利用标准图谱进行比较.....77
一、引言.....40	七、习题和解答.....77
二、红外光谱图中吸收峰的位置和强度.....40	3 核磁共振光谱.....99
1. 吸收峰的位置.....40	一、基本原理.....99
	1. 原子核及核的自旋.....99
	2. 磁能级、磁能级的跃迁及共振.....99
	二、化学位移.....102
	1. 反磁屏蔽——化学位移的产生.....103
	2. 化学位移的表示.....104
	3. 化学等价、核磁共振峰面积与积分比.....107

4. 影响化学位移的因素.....108	3. 利用质谱确定化合物的分子式188
三、自旋偶合、自旋裂分.....119	六、裂解反应.....190
1. 自旋偶合与自旋裂分.....119	1. A ₁ 型.....190
2. 化学等价、磁等价及产生不等价质子的 因素.....125	2. A ₅ 型.....190
3. 自旋系统的分类.....127	3. B型.....191
四、偶合常数.....131	4. C型.....192
1. 同碳偶合(² J, J _同 , J _{gem}).....131	5. A ₂ 型.....193
2. 邻位偶合(³ J, J _邻 , J _{vic}).....133	6. A ₃ 型.....193
3. 远程偶合.....135	7. D型.....193
五、解析复杂图谱的一些特殊技术.....135	8. A ₄ 型.....194
1. 加大磁场强度.....136	9. E ₁ 型.....195
2. 去偶法.....136	10. H型.....196
3. 核 Overhauser效应.....138	11. E ₂ 型.....198
4. 化学位移试剂.....139	12. F型.....199
六、习题和解答.....140	13. G型.....199
4 质谱.....177	七、各类化合物的裂解反应.....201
一、质谱仪的基本原理.....177	1. 烷烃.....201
二、质谱图.....178	2. 卤代烷.....201
三、分辨能力.....180	3. 醇.....202
四、离子的主要类型.....182	4. 烯.....202
1. 分子离子.....182	5. Random 重排.....203
2. 同位素离子.....182	6. 醚.....203
3. 裂片离子.....183	7. 醛.....203
4. 重排离子.....183	8. 酮.....204
5. 多电荷离子.....184	9. 酯和羧酸.....205
6. 亚稳离子.....184	10. 胺.....205
五、分子离子和分子式的确定.....185	11. 芳香化合物.....206
1. 分子离子峰的三个必要条件.....185	八、习题和解答.....208
2. 提高分子离子峰强度的一些措施.....185	5 综合练习和解答.....218
	参考资料.....236

1 紫外及可见光谱

一、什么叫紫外光谱, 研究紫外光谱的意义

1. 电磁辐射与紫外光谱 光是一种电磁辐射, 从波长极短的宇宙射线到波长很长的无线电波构成一个连续光谱。如图1-1所示, 100~200nm 范围的辐射称为远紫外区。

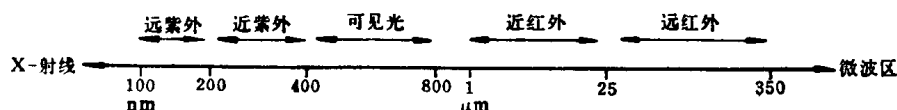


图 1-1 部分电磁辐射范围

这个区域的辐射易为空气中的氧所吸收, 故研究远紫外光谱时须在真空中进行, 又称真空紫外区。真空紫外的仪器制作复杂困难, 在有机结构分析上应用不多。200~400nm 为近紫外区, 400~800nm 为可见光区。根据量子理论, 电磁辐射的能量 E 与频率 ν 成正比, 和波长 λ 成反比。

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

式中 h 为普朗克常数, 其值为 $6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$; c 为光速, 其值为 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。故电磁辐射的波长愈短, 能量愈高。紫外光谱由分子外层电子在不同能级间跃迁产生, 电子能级间的能差 $\Delta E \approx 1 \sim 20 \text{ eV}$ (电子伏特)。通过适当的计算可算出这一能量相当于 100~1000nm 的电磁辐射, 属于紫外及可见光区。这就是为什么一般紫外光谱(严格说应称为紫外及可见光谱)又称为电子光谱的原因。通常研究紫外光谱的仪器波长范围为 200~800 或 200~1000nm, 称紫外及可见分光光度计。

2. 发射光谱与吸收光谱 一般情况下, 稳定的原子或分子处于低能级的基态, 受到激发后向高能级的激发态过渡, 这种能量的过渡称为跃迁。原子或分子中的电子从低能级到高能级的跃迁需要吸收能量, 相反的跃迁将释出能量。这种能量一般以电磁辐射的形式表现出来, 所以当原子或分子发生能级跃迁时, 必然伴随着电磁辐射的发射或吸收, 从而产生发射光谱或吸收光谱。例如原子在电火花等高能量的激发下原子核外的电子可跃迁至高能级, 然后从高能级回到低能级时释出的能量以辐射形式表现出来, 从而产生发射光谱。借此可以进行元素分析, 这就是一般仪器分析中的光谱分析。当用适当光源照射分子时, 分子中处于基态的电子可以吸收具有适当能量的辐射而跃迁至激发态, 从而得到分子的吸收光谱。

分子在受到高能量(如火花放电等)激发时, 有可能发生分解, 所以要研究分子的结构, 就要研究其吸收光谱而不宜研究其发射光谱。例如紫外及可见吸收光谱是用能产生波长为 200~1000 nm 范围的光源照射分子, 分子对光源产生吸收而得到吸收光谱(或称分子光谱)。

• 1 •

8610065

3. 能级跃迁与紫外光谱的产生 分子内部的运动表现为三种形式, 即电子相对于原子核的运动, 原子核间相对位移引起的振动和转动。这三种运动的能量都是量子化的, 它们的能级图如图 1-2 所示。

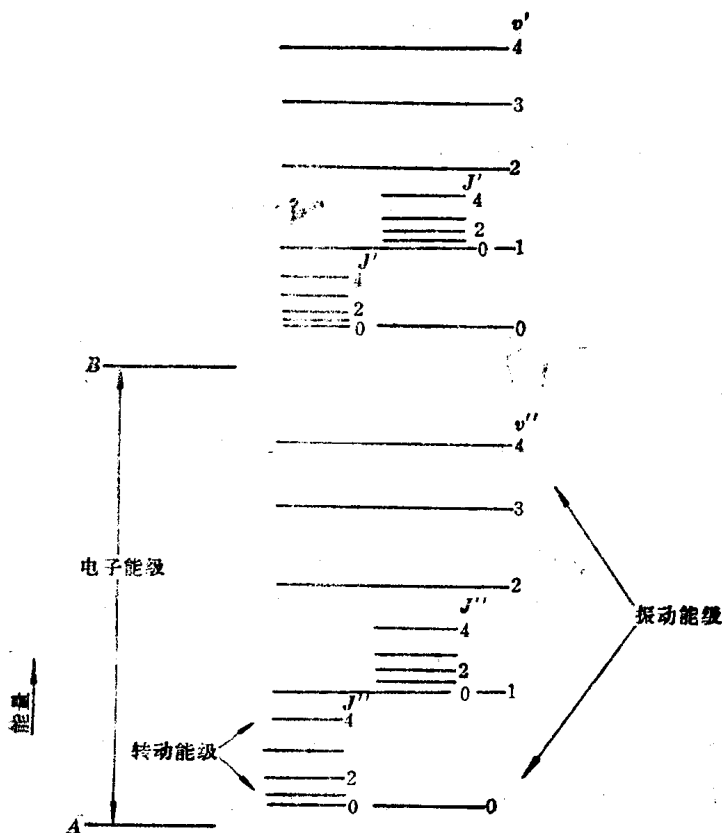


图 1-2 分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

图中 A 和 B 表示不同能量的电子能级。处在同一电子能级 A 的分子还要因为振动能量的不同而分为若干“支级”, 称为振动能级。当分子处于同一电子能级和同一振动能级时, 它的能量还会因转动能量的不同而分为若干“分级”, 称为转动能级。所以分子的总能量 E 由下述三部分组成:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

式中 E_e 、 E_v 、 E_r 分别为电子的能量、振动能量和转动能量。已知电子能级间的差值 $\Delta E_e \approx 1 \sim 20$ eV, 相应于紫外及可见光区的辐射。振动能级间的差值 $\Delta E_v \approx 0.05 \sim 1$ eV, 相应于近红外区的辐射。转动能级间的差值 $\Delta E_r \approx 10^{-4} \sim 0.05$ eV, 相应于远红外区的辐射。所以由不同振动和转动能级间的跃迁产生的吸收光谱称为红外光谱, 又称振转光谱。

如上所述, 多原子分子的价电子发生跃迁时便产生位于紫外及可见光区的电子光谱。一般来说, 可见光只能激发某些物质分子中处于不稳定能级的价电子, 紫外光则可激发分子中处于较稳定能层上的电子或原子中的外层价电子, 甚至可逐出一个价电子使分子离子化或光解。

由于发生振转能级跃迁所需的能量远小于发生电子能级跃迁所需的能量, 故当发生电子能级跃迁时, 不可避免地会引起振动能级和转动能级的跃迁。这就是为什么多原子分子的紫外及

可见光谱不是线状光谱而是带状光谱的原因。它包括若干谱带系,不同的谱带系相当于不同电子能级间的跃迁。一个谱带系又包括若干个谱带,相当于不同振动能级间的跃迁。而在同一电子能级跃迁和同一振动能级跃迁的同一谱带中又有若干谱线,相当于不同转动能级间的跃迁。但除研究气体分子吸收光谱的精细结构时须要考虑振动和转动能级跃迁外,一般对于溶液来说,只须考虑电子能级的跃迁,因为在这种情况下光谱的精细结构完全消失。

二、紫外光谱曲线的形状和光吸收的量度

1. 双原子分子的势能曲线——Morse 曲线 为了简化问题,便于讨论,以双原子分子为例考查分子的势能随核间距的变化。可以发现,当核间距达到某一定值 r_e 时,分子的势能 E 具有极小值。 r_e 称为平衡核间距(即键距)。如果核间距小于 r_e ,则因核间的斥力增大而使分子的势能陡升,并趋于无限;另一方面,当核间距大于 r_e 时,相当于键伸长了,分子的势能也相应增加。当键不断伸长达到某一定值时(相当于两原子处于完全分离的情况),势能也相应地渐趋于定值,此值相当于双原子分子离解状态下具有的能量。如图 1-3 所示,双原子分子的势能 E 与核间距 r 的关系可用 Morse 曲线近似地表示。通常激发态的势能曲线具有同样的形状,但位于基态势能曲线右上方。这是因为在激发后键距增长了的缘故。

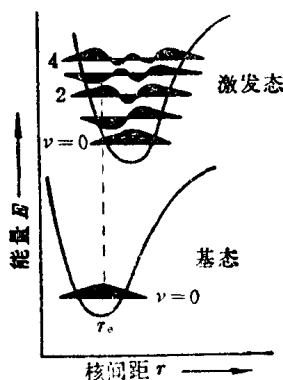


图 1-3 双原子分子基态和激发态的势能曲线(Morse 曲线)

2. Franck-Condon 原理 已知同一电子能级包含着很多振动能级和转动能级,但所有分子基本上都处在基态振动能级上。理论上电子可从基态激发至激发态的任一振动能级上(同理也可激发至不同的转动能级上,但转动能级的精细结构几乎无法分辨而只能增加每一振动谱带的宽度),因而电子能级跃迁产生的吸收光谱应包含大量谱线。然而,实际上多数有机分子的谱线重叠而成连续的吸收带。于是可以认为吸收带的形状取决于振动能级间的间隔和总强度在一切振动谱带上的分配,而强度的分配又取决于 Franck-Condon 原理。

Franck-Condon 原理的基本内容有二:

(1) 电子跃迁是一个非常迅速的过程,例如按 Bohr 模型可算出一个电子绕氢核运动一圈所需的时间约为 10^{-16} s,而分子的典型振动周期需时约 10^{-13} s,即比前者慢 1000 倍。因此在电子激发的过程中核的运动可以忽略不计,可认为在此过程中核是固定的,表示在 Morse 曲线上就得到一条垂直跃迁的直线,即维持核间距不变。

(2) 原则上在振动基态上的电子可激发跃迁至满足 $\Delta E = nh\nu$ 条件的激发态中的任一振动能级,但由于分子在不同振动能级上具有不同的核间距分布几率(如图 1-3 所示),因此只有跃迁前后维持核间距分布几率不变的跃迁可能性最大。由 $v_G=0$ 到 $v_E=0$ 跃迁的可能性较小,因为跃迁后分子的核间距分布几率变小(即由 $v_G=0$ 的最大黑影处垂直跃迁到 $v_E=0$ 时不在黑影

最大处（黑影最大表示核间距的最大几率位置）。所以只有 $\nu_G=0$ 到 $\nu_E=3$ 的跃迁可能性最大。如果用摩尔吸收系数 ϵ 为纵坐标，波长 λ 为横坐标，可将由 Franck-Condon 原理确定的各振动谱带的强度分布表示在图 1-4 中。只有考查气态分子的紫外可见光谱时才可能看到振动能级的跃迁。至于溶液的紫外及可见光谱则由于溶剂的影响，精细结构消失，只能看到一个宽而平滑的峰。

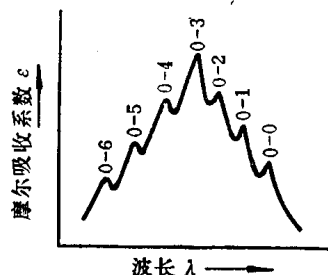


图 1-4 由 Franck-Condon 原理测得
振动带间的强度分布

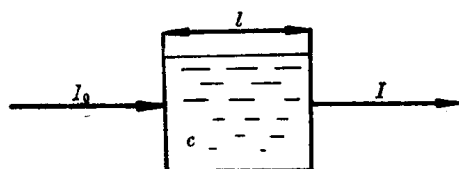


图 1-5 光线透过液槽示意图

3. 光吸收的量度——Beer-Lambert 定律 实验证明，当波长为 λ ，强度为 I_0 的入射光透过厚度为 l ，浓度为 c 的均匀透明溶液时，一部分光线被吸收，如透射光强度为 I ，则在一定浓度范围内有以下关系式存在：

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcl = \log \frac{1}{T}$$

式中 A = 吸光度 [absorbance, 或称吸收, 曾称为光密度 (optical density) D , 也称消光 (extinction) E]。

$T = \frac{I}{I_0}$ = 透射比 (transmittance, 或称透射率或透光度)。

l = 光在溶液中经过的距离，一般即为吸收池的厚度。

c = 吸收物质的浓度。

$k = \frac{A}{lc}$ = 吸光系数 (absorptivity)。如果 c 的单位采用 mol/L, l 的单位为 cm 时，则相应的吸光系数称为摩尔吸光系数 (molar absorptivity) 或摩尔消光系数 (molar extinction coefficient)，用符号 ϵ 表示 (吸光系数也可用符号 a 表示，摩尔消光系数用 am 表示)。如果 c 的单位用百分浓度 (g/100ml), l 的单位为 cm 时，则相应的吸光系数用符号 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 或 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 表示。在有机及药物化学中常采用这一方法，其优点在于对分子量未定的物质适用。

对于 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 和 ϵ 的关系可用下式表示：

$$E_{1\%}^{1\text{cm}} = \frac{10 \times \epsilon}{M_r} \quad (M_r = \text{物质的分子量})$$

$$\epsilon = E_{1\%}^{1\text{cm}} \times 0.1 M_r$$

显然在同一波长下，吸光系数的值将随物质的本性而异，即对不同物质来说，在一定波长下 ϵ 为一特定常数，不随溶液浓度或液槽厚度改变。因此 ϵ 可作为物质对辐射吸收能力的量度， ϵ 愈大的物质吸收能力愈强。

一般分光光度计上都可以同时直接读出溶液的透射比(实际上是百分透过率)和吸光度的数值。由于 A 和 c 的关系比 T 和 c 的关系更为简单(A 和 c 呈直线关系而 T 和 c 呈曲线关系), 故常采用 A 而不用 T 。 A 具有加和性, 即混合物的总吸收度等于各个组分吸收度之和。

4. 紫外光谱曲线的表示方法和曲线的形状 物质对电磁辐射的吸收性质常用吸收曲线来描述, 即考查物质对不同波长的单色光吸收的情况。以波长 λ (用 nm 为单位) 为横坐标, 以透过率(%) (transmission)、吸收率(%) (absorption)、吸光度、 ϵ 、 $\log \epsilon$ 或 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 为纵坐标。吸收率(%)与透过率(%)的关系正好相反, 如透过率(%)为 60%, 则吸收率(%)为 40%, 如吸收率(%)为 60%, 则透过率(%)为 40%。而吸光度是和透过率(%)存在着对数关系, 故在纵坐标上的分度不是等分的。图 1-6 中左面两个图在右边的纵坐标便是吸光度。用吸收率(%)、 ϵ 及 $\log \epsilon$ 为纵坐标的曲线的最高点处的波长为具有最大吸收的波长, 用 $\lambda_{\max}$ 表示。从图上可以看出, 用透过率(%)为纵坐标时, $\lambda_{\max}$ 却是在曲线的最低处。 $\lambda_{\max}$ 表示满足选择规则中的最大可能的跃迁。

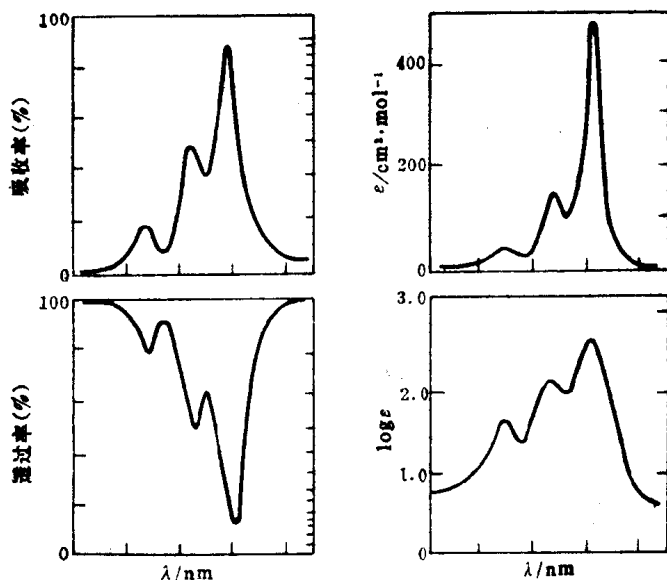


图 1-6 化合物分子量为 200, $c=8.0 \text{ g/l}$, $l=0.05 \text{ cm}$ 的紫外吸收曲线的各种表示方法

三、有机分子的紫外光谱

1. 饱和烃及其取代衍生物的紫外光谱—— $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 有机化合物中常见的分子轨道有五种, 即 σ 键的 σ 轨道, π 键的 π 轨道, 非键电子的 n 轨道以及反键的 π^* 及 σ^* 轨道。因此可能产生的跃迁为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 四种电子跃迁。由图 1-7 可以看出 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最低。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量最高。饱和烃分子中只有 σ 键, 故只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 但在饱和烃的杂原子取代衍生物中除 σ 键外还有非键的 n 电子存在, 所以还可能产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。下面分别讨论这两种跃迁。

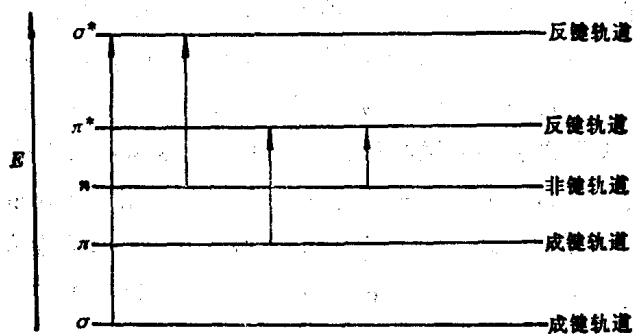


图 1-7 有机分子中可能的电子跃迁相对能量示意图

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 已知 σ 键是最强的一种键。成键轨道和反键轨道之间能差很大, 因此 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的产生需要很高的能量, 也就是说必须在波长较短的辐射照射下才能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。实验证明, 甲烷的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁发生在 125nm 处, 乙烷在 135nm 处。所有饱和烃的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁都在远紫外区, 一般紫外分光光度计无法看到。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 饱和烃的取代衍生物如卤代烃中, 卤素原子上的未成对电子 (即非键 n 电子) 在吸收了适当波长的辐射后可以往 σ^* 轨道上跃迁, 这种跃迁称为 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。由图 1-7 可知 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁低, 但比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁高。已知 CH_3OH 中的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁带为 183nm, CH_3NH_2 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁带为 213nm, CH_3Cl 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁带为 173nm, CH_3I 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁带为 258nm。可以看出, 当具有 n 电子的取代原子由氯 Cl 变到碘 I 时, 随着原子半径的增加, n 电子愈易于激发, 结果使 $n \rightarrow \sigma^*$ 吸收带移至近紫外区。

2. 不饱和烃及共轭烯烃的紫外光谱—— $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及共轭效应 不饱和烃中除 σ 键外还有 π 键存在, 因此具有 σ 、 π 及 σ^* 、 π^* 四种分子轨道, 可以产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁。成键 π 轨道上的 π 电子跃迁到 π^* 轨道上完成 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量小于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需的能量, 故其带在 200nm 左右。例如乙烯 $\lambda_{\text{max}} = 162\text{nm}$ 。

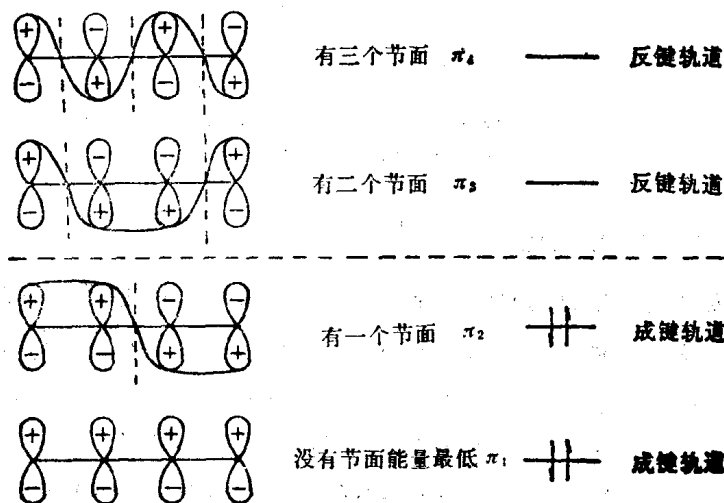


图 1-8 1,3-丁二烯分子成键示意图

当不饱和烃中含有两个以上的共轭双键时,其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带将明显地移向长波方向。这是因为当 π 电子体系发生共轭以后将降低电子跃迁所需能量。例如1,3-丁二烯分子中的两个 π 键是由四个带 p 电子的原子轨道组成的,因此应当产生两个成键 π 轨道(π_1 、 π_2)和两个反键 π^* 轨道(π_3 、 π_4)。如图1-8所示。

当1,3-丁二烯与乙烯相比较时,显然1,3-丁二烯分子中电子从 $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ 跃迁($\pi \rightarrow \pi^*$)所需能量低于乙烯分子中 $\pi_1 \rightarrow \pi_2$ 跃迁所需的能量,所以乙烯的 $\lambda_{\max} = 162\text{nm}$,1,3-丁二烯 $\lambda_{\max} = 217\text{nm}$ 。

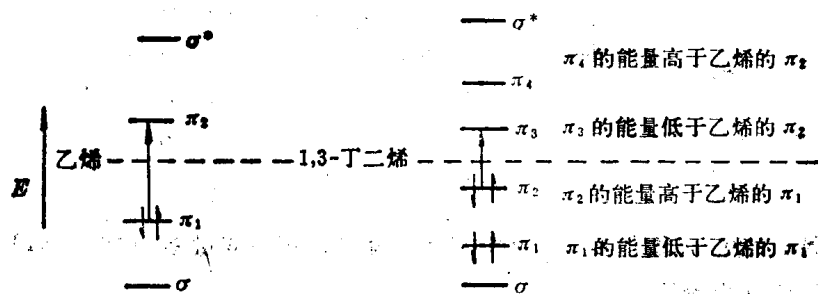


图 1-9

已知当不饱和烃分子的共轭链愈长时,激发能愈低,亦即其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带愈往长波方向移动。表1-1和图1-10表示共轭链延伸对最大吸收位置的影响。

表 1-1 在烯烃中共轭延伸对最大吸收位置的影响

$\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	颜 色
1	162	10000	无色
2	217	21000	无色
3	258	35000	无色
4	296	52000	无色
5	335	118000	淡黄
8	415	210000	橙
11	470	185000	红
15	547	150000	紫

可以看到随着共轭双键数目的增加,产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量 ΔE 越来越小。这是因为一方面最高占有轨道(HOMO)的能量逐步升高,而另一方面最低空轨道(LUMO)的能量又逐渐降低,致使成键轨道与反键轨道间的能差 ΔE 减小:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

在有机化学中最重要的电子跃迁主要决定于电子的最高占有轨道和最低空轨道(二者统称为前线轨道)的能量差。

乙烯(=)	丁二烯(=)	己三烯(=)	辛四烯(=)
$\lambda_{\max}$ 162	217	258	296

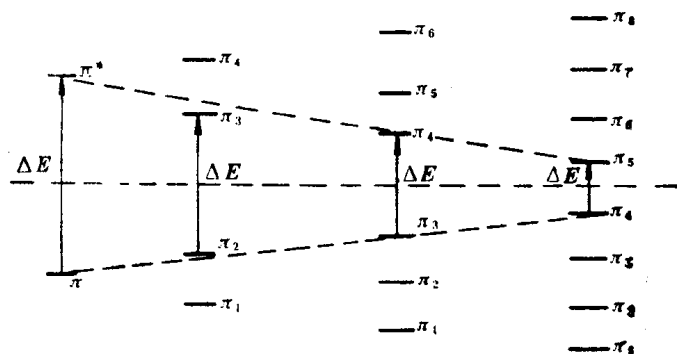
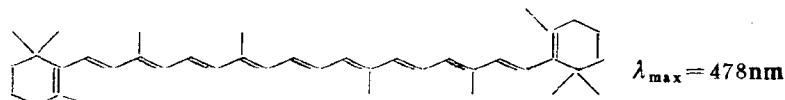


图 1-10

更为明显的例子是 β -胡萝卜素(β -carotene), 因它的共轭双键数目增加到11, 故吸收已经进入可见光区成为有颜色的物质。



在链状共轭 π 键体系中, 共轭 π 电子的跃迁吸收带称为K带。K带的特点是 ϵ 大, 通常在 $10^4 \sim 2 \times 10^5$ 之间。

3. 羰基及不饱和烃取代衍生物的紫外光谱—— $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 羰基化合物及不饱和烃双键上带有杂原子取代基的衍生物, 它们的非键 p 电子对(即 n 电子)所处能级显然较成键轨道的能量高, 以致产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁为低, 所以常常在发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的同时, n 电子亦被激发而跃迁到 π^* 轨道, 完成 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分子除一般醛酮及亚砷、腈、硫酮、亚硝基化合物外, 一切卤代烯烃、不饱和醇、硫醇、硝基化合物及氨基化合物都能发生。它们的吸收带都在近紫外区和可见光区。例如简单醛酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁带在285~300nm之间。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁带又称R带。R带的特点是其 ϵ 值远较 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁带为小, 通常在10~50之间。原因是, 虽然 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量较低, 但因 n 轨道和 π 轨道的空间位置不同, 即它们在空间伸展的方向不同, 如图1-11所示, 故 $n \rightarrow \pi$ 跃迁的几率小, 吸收强度小。

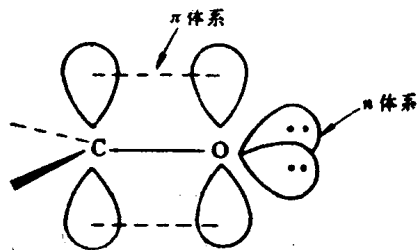


图 1-11 在羰基中的孤对电子(n)和 π 电子体系

如图1-12所示, 在 α, β -不饱和羰基化合物中, 由于共轭效应的存在, 而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁带较之简单醛酮中相应吸收带处于波长更长的方向。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的这一特征在有机结构上对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的判断十分有用。例如乙醛有两个吸收带: $\lambda_{\max}^1 = 190\text{nm}$ $\epsilon_1 = 10000$, $\lambda_{\max}^2 = 289\text{nm}$ $\epsilon_2 = 12.5$, 显然 $\lambda_{\max}^1$ 属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而 $\lambda_{\max}^2$ 属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。因为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 ϵ 值较低。

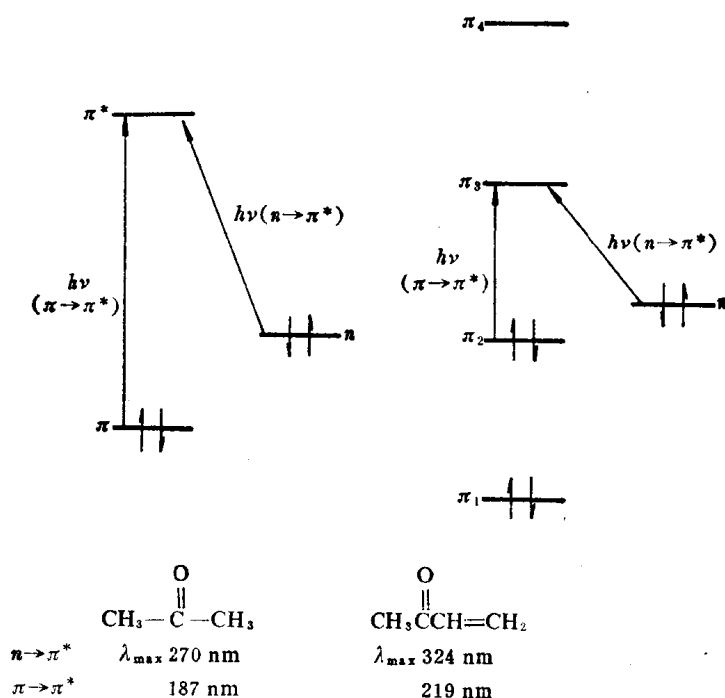


图 1-12 二种酮中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁

4. 芳香烃及其衍生物的紫外光谱 苯及芳香化合物是一类具有特殊共轭系统的化合物, 它们在近紫外区都有吸收带。一般来讲芳香环都有三个吸收带, 称为 I 带(E带)、II 带(K 带)、III 带(B带)。现以苯为例进行讨论。

苯具有三个主要的吸收带, 它们都是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。如图 1-13 所示。I 带的 $\lambda_{\max} = 187 \text{ nm}$, $\epsilon = 68000$, 为一不可分辨的强峰, 位于远紫外区, 一般仪器上无法看到。II 带的 $\lambda_{\max} = 204 \text{ nm}$, $\epsilon = 8800$, 是一个稍具中等强度的吸收峰, 它本属于禁阻带, 可能因为它在短波方向叠加在 I 带尾部上, 以致强度增加。III 带是一个精细结构带, 又称 B 带。它也是一个禁阻带, $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$, $\epsilon = 250$, 较低的吸收强度是由于分子的振动变形引起的^①。B 带通常易于识别, 在苯及其简单衍生物中, 几乎都具有相同强度的 B 带($\epsilon = 250 \sim 300$)。这三个带的名称繁多, 表 1-2 列出常见的几种名称, 以资参考。

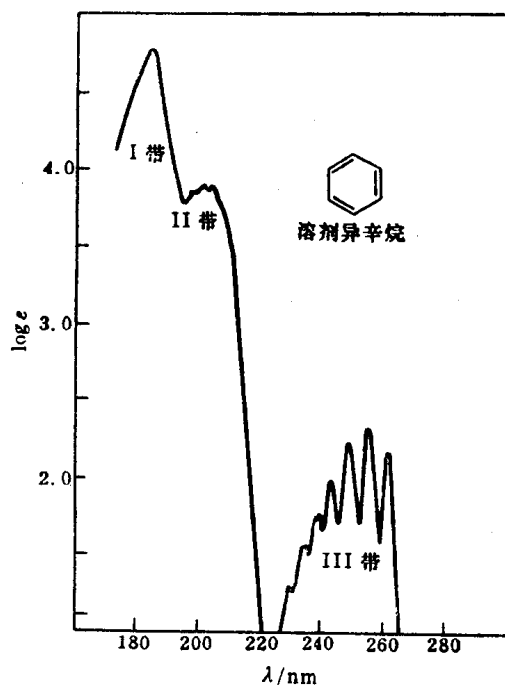


图 1-13 苯的紫外吸收光谱

^① 详见 Joseph B. Lambert etc., Organic Structural Analysis, p. 361.

表 1-2 苯的吸收带

$\lambda_{\max}$ 187nm	204nm	256nm
$\epsilon_{\max}$ 68000	8800	250
I 带	II 带	III 带
E 带	K 带	B 带
E ₁ 带	E ₂ 带	B 带
180 带	200 带	260 带

苯环上引入极性取代基如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{NO}_2$ ，将导致III带的强度增加，而II带则向长波方向移动。例如苯胺、噻吩及苯甲酸的II带的 $\lambda_{\max}$ 都在230nm左右。

当具有非键电子的取代基和芳香环的 π 电子体系共轭相连时，无论取代基具有吸电性质还是供电性质，都将在不同程度上引起苯的II带和III带同时往长波方向移动。另一方面，由于整个共轭体系的电子离域化作用而使 π^* 轨道能量降低，致使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁比在相应共轭情况下位于更长波的方向。例如苯甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ 的II带的 $\lambda_{\max}=276\text{nm}$ ，III带的 $\lambda_{\max}=320\text{nm}$ ，两个带都向长波方向移动了，而且吸收强度也有一定程度增加，这都和苯环的 π 电子与羰基的 π 电子间的共轭作用有关。

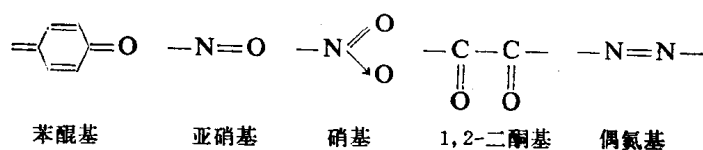
当苯环上引入烷基时，通常也能看到吸收带向长波方向移动，吸收强度也增加的效应，而且以甲基的这种效应最为显著。对于二甲苯来说，当烷基的相对取代位置不同时，这种效应的大小也不相同，通常的顺序为对位>间位>邻位。这是由 $\text{C}-\text{H}$ 的超共轭效应 $\sigma-\pi$ 电子相互作用所引起的。

四、影响紫外光谱的因素

1. 红移现象和紫移现象 前面已经提到，在某些因素的影响下，紫外吸收曲线的最大吸收将移向长波方向，而且吸收的强度亦往往增加，这种现象称为红移现象。可以推论在相反因素的影响下，也可以产生最大吸收往短波方向移动，吸收系数亦同时减小，这种现象称为紫移现象。

2. 内部因素

(1) 发色团和助色团：在任何一本有机化学书上都会提到化合物所以呈现颜色是与分子中存在着某些基团如



分不开的。这类基团称为发色团，它们对可见光能产生吸收而呈现不同的颜色。发色团都是一些具有共轭双键或非键电子对的原子团。另外，象 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 或 $-\text{OH}$ 等这类基团本身不具有发色作用，但如将它们引入共轭链(例如芳香烃)时，往往能使化合物的颜色加深，故称为助色团。以上发色团和助色团的概念都是指人们对可见光的直观感觉而言。目前已将这一概念扩

展到对紫外光的吸收。凡在近紫外区或可见光区产生吸收的原子团都叫发色团。综上所述，显然在近紫外区能产生吸收的典型发色团便是那些能够产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的羰基和亚硝基、硫酮、偶氮基、苯醌基以及一切具有共轭 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的芳香基等。此外，具有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的某些分子例如 CH_3NH_2 ($\lambda_{\text{max}}=213\text{nm}$)、 CH_3SH ($\lambda_{\text{max}}=227\text{nm}$)、 CH_3I ($\lambda_{\text{max}}=258\text{nm}$)，它们的最大吸收已经进入近紫外区，故有时具有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的基团也可视为发色团。具有简单 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的不饱和烃的吸收还在远紫外区，如乙烯的 $\lambda_{\text{max}}=180\text{nm}$ ，但当分子中有共轭双键存在时，吸收进入近紫外区，如 1,3-丁二烯 $\lambda_{\text{max}}=217\text{nm}$ ，故有时把烯基或炔基也称为发色团。

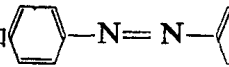
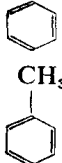
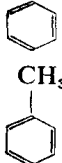
助色团常是带有非键电子对的基团如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等，当它们和 π 电子体系相连时，便导致 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的发生，并使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{max} 移向长波方向。例如当苯环上引入硝基生成硝基苯后，其 $\lambda_{\text{max}}^{\text{II}}=252\text{nm}$ ， $\epsilon=10000$ ； $\lambda_{\text{max}}^{\text{III}}=280\text{nm}$ ， $\epsilon=1000$ 。又如  中，由于偶氮基与苯环的共轭而发生明显的红移现象，其 $\lambda_{\text{max}}^{\text{II}}=320\text{nm}$ ， $\epsilon=21300$ ； $\lambda_{\text{max}}^{\text{R}}=443\text{nm}$ ， $\epsilon=510$ 。（ $n \rightarrow \pi^*$ 光谱学上称 R 带。）

表 1-3 列出各种发色团的电子吸收数据。

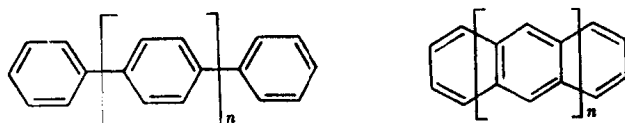
表 1-3 各种发色团的电子吸收数据

发色团	例子	溶剂	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{C}$	1-己烯	庚烷	180	12500
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	1-丁炔	蒸汽	172	4500
$\text{C}=\text{O}$	乙醛	蒸汽	289	12.5
			182	10000
	丙酮	环己烷	275	22
			190	1000
	2-戊酮	己烷	278	15
$-\text{COOH}$	乙酸	乙醇	204	41
$-\text{COCl}$	乙酰氯	庚烷	240	34
$-\text{COOR}$	乙酸乙酯	水	204	60
$-\text{CONH}_2$	乙酰胺	甲醇	295	160
$-\text{NO}_2$	硝基甲烷	己烷	279	15.8
			202	4400
$=\text{N}=\text{N}$	重氮甲烷	乙醚	417	7
$-\text{N}=\text{N}-$	反式偶氮甲烷	水	343	25
$\text{>C}=\text{N}-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_5\text{H}_5$	异辛烷	238	200
	苯	水	254	205
			203.5	7400
	甲苯	水	261	225
			206.5	7000

(2) 结构变化对紫外吸收的影响：已知 π 键相连后能形成大 π 键，各能级间的能差减小，激

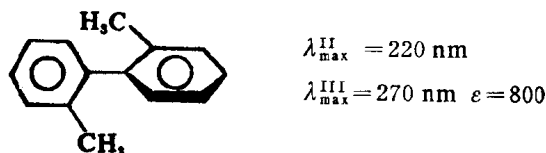
发能降低,故产生红移现象。在链状共轭 π 键体系中,共振链愈长, $\lambda_{\max}$ 愈往长波方向移动。芳香烃化合物本身就是一个闭合的共轭 π 键体系,随着 π 键的共轭积累也会发生红移现象。显然,无论在链状还是环状共轭体系中,任何引起共轭链缩短的因素都会导致紫移现象的产生,例如苯的 II 带 $\lambda_{\max}=204\text{nm}$, $\epsilon=7900$; 联苯的 II 带 $\lambda_{\max}=250\text{nm}$, $\epsilon=19000$ 。这说明当共轭程度增高时不仅最大吸收的波长大大增加,其摩尔吸收系数也增大了。又如当由苯变到萘、菲等稠环化合物时,随着稠环^①数目的积累,亦发生红移现象。表 1-4 列出联苯及并苯随苯环数 n 的增加 $\lambda_{\max}$ 的变化。

表 1-4

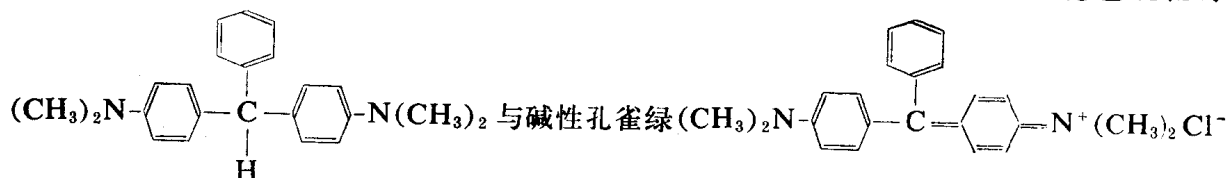


$\lambda_{\max}/\text{nm}$		$\lambda_{\max}/\text{nm}$
$n=0$	250	314
1	280	370
3	310	580
4	318	600
II 带		III 带

如果比较联苯与 2,2'-二甲基联苯的紫外光谱可以看到,由于在 2,2'-二甲基联苯中存在甲基的位阻效应使两个苯环不在一个平面上,二者之间不再存在共轭关系,故得到类似于简单苯的紫外光谱。



又如二苯甲烷 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 和联苯相比,由于 $-\text{CH}_2-$ 的存在,两个苯环之间无共轭关系,故其紫外光谱与简单苯的紫外光谱也十分相近,其 $\lambda_{\max}^{\text{III}} = 262\text{nm}$, $\epsilon = 5000$ 。比较 隐色孔雀绿



的紫外光谱,前者无色,后者呈绿色, $\lambda_{\max} = 616.9\text{nm}$,显然这是和它们的结构相关的。前者的中心碳原子呈 sp^3 杂化,是正四面体结构,三个苯环间无共轭关系,而后者的中心碳原子呈 sp^2

^① 稠环芳烃的紫外光谱较复杂,这里不多介绍,详见 Joseph B. Lambert etc, Organic Structural Analysis, pp. 367~369。

杂化,三个苯环共平面,并具醌型结构,共轭程度远远高于前者,故 $\lambda_{\max}$ 处于长波方向。

3. 外部因素

(1) 温度: 图 1-14 表示不同温度下反-1,2-二苯乙烯的紫外光谱。室温下(+20°C), 由于一系列相近的振动和转动能级跃迁的存在, 而得到不可分辨的宽带。温度降低将减小振动或转动对吸收带的贡献, 因此在某种程度上只呈现出单峰式的电子跃迁。

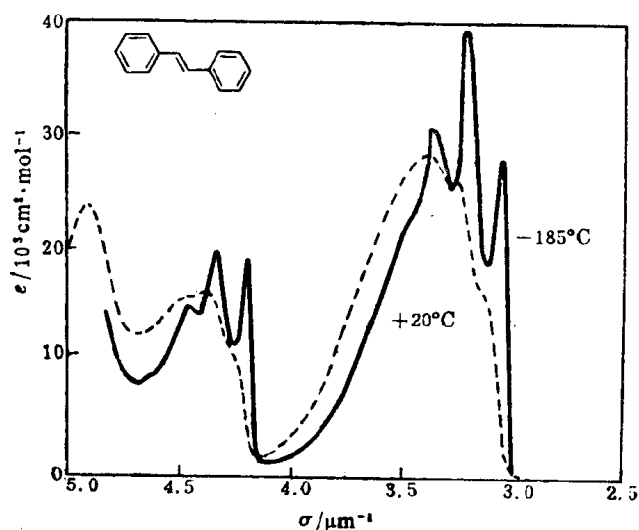


图 1-14 反-1,2-二苯乙烯在异丁烷-甲基环己烯
(体积比 5:1) 中的紫外光谱
----于室温(+20°C) ——于-185°C

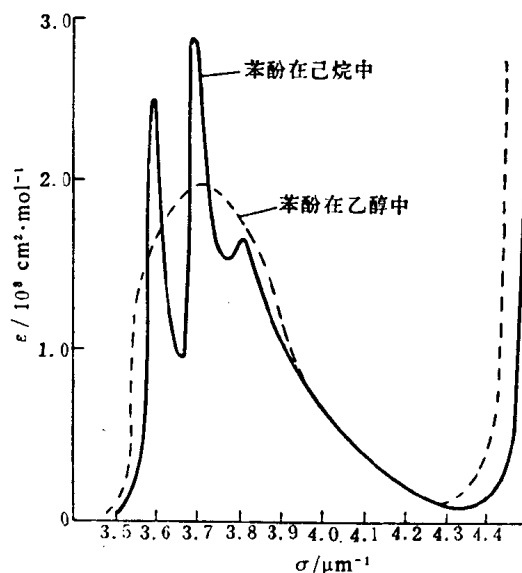


图 1-15 苯酚紫外光谱的极性溶剂效应

(2) 溶剂的影响: 溶剂对紫外光谱的影响比较复杂。最显著的效应是溶剂从非极性变到极性时谱图变向平滑, 精细结构全部消失。苯酚在己烷和在乙醇中的图谱(图 1-15) 极为有力地证实了这一点。

紫外光谱的精细结构在气相中表现得最完善, 因为这时分子间的相互作用最小。即使在非

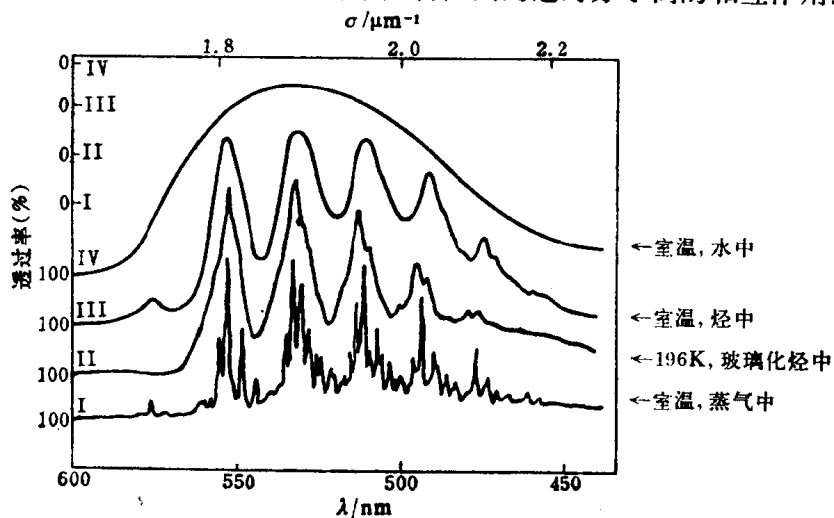


图 1-16 对称四吡嗪在可见光区的吸收光谱