

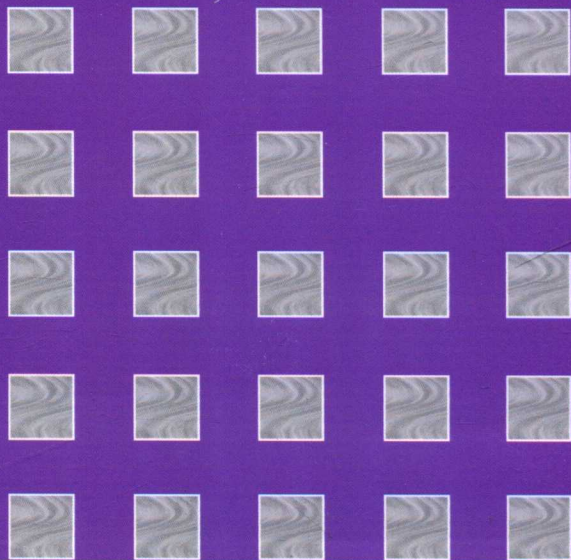


“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材

波谱分析基础及应用

◎ 马明明 安凤秋 编写

BOPU FENXI JICHU
JI YINGYONG



国家一级出版社

 中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位

非外借



“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材

波谱分析基础及应用

马明明 安凤秋 编写



 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了波谱有机化学的基础理论和分析技术。全书包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱和综合解析五部分内容,增加色谱质谱联用技术及四谱现代常用仪器技术介绍,并配有相关视频和微课作品。

本书可供高等院校应用化学、化学化工、轻化工程、生物化工、材料工程、高分子材料等相关专业师生和科技工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

波谱分析基础及应用/马明明,安凤秋编写. --北京:中国纺织出版社,2018.9
“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材
ISBN 978-7-5180-4842-7

I. ①波… II. ①马… ②安… III. ①波谱分析—高等学校—教材 IV. ①O657.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 056705 号

策划编辑:范雨昕 孔会云 责任编辑:范雨昕
责任校对:寇晨晨 责任印制:何 建

中国纺织出版社出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
E-mail:faxing@c-textilep.com
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销
2018 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:15
字数:325 千字 定价:68.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱统称为波谱分析技术，在表征有机合成、物质之间相互作用等领域显示了非凡的实用性。随着科技的高速发展和知识的日新月异，新型原理和技术已渗透到波谱分析技术的各个方面；此外，在当今“互联网+”的时代，信息化技术与传统教育的深度融合已经成为一种发展趋势，传统的教材—课堂教学模式根本无法满足学习者的多元化需求。为了使原教材的主题内容更具时代感，杨定国授权本人对 1993 年版的《波谱分析基础及应用》进行修订再版。在 1993 年版《波谱分析基础及应用》的基础上，编者对部分内容、习题进行了修订补充，删去了已过时的仪器介绍，将新型的四谱仪器操作部分录制为视频资料，并将其以二维码的形式附在书中相关章节，便于初学者学习和实际操作。书后附有习题集和习题解答，便于教学参考。

全书由马明明负责主编和策划。西安工程大学安凤秋参加了第四章质谱法的编写及质谱仪器操作的视频录制工作；李庆参加了紫外光谱、红外光谱仪器操作的视频录制。陕西师范大学的郭新爱参加了核磁共振谱仪器操作视频的录制。

在仪器操作视频录制过程中，西安工程大学的朱文庆、同帆给予了很大帮助；在本书的出版过程中，得到西安工程大学退休教授杨定国的大力支持和帮助；西安工程大学的梁娟丽、楚楚等为本书的出版做了大量的辅助工作；在此一并表示感谢。

由于时间和编者水平所限，书中难免存在疏漏和不足之处，欢迎广大读者关注、使用本书，并提出宝贵意见。

马明明

2018 年 2 月于西安

目 录

第一章 紫外光谱	001
第一节 概述	001
一、紫外光谱基本原理	001
二、电子能级与跃迁类型	003
三、测定与表示方法	005
四、有关光谱术语	006
五、吸收带类型	007
六、影响紫外光谱的因素	008
第二节 有机化合物紫外光谱各论	009
一、饱和有机化合物	009
二、脂肪族有机化合物	010
三、芳香族有机化合物	014
四、杂环化合物	014
第三节 应用	015
一、结构分析	015
二、定量分析	023
三、纯度鉴定	024
第四节 紫外—可见光谱仪	024
习题	026
第二章 红外光谱	029
第一节 概述	029
一、红外线及红外区域的划分	029
二、分子振动的类型	030
三、分子振动的自由度	031
四、红外光谱的表示方法	032
第二节 吸收带与化学结构的关系	033
一、有关光谱术语	033
二、特征频率区与指纹区	035
第三节 影响谱带位移的因素	035
一、测定状态及条件	035
二、结构因素	037

第四节 有机化合物特征吸收谱带	039
一、红外光谱图八分区	039
二、有机物基团的特征吸收谱带	044
三、纺织纤维的红外吸收光谱	050
四、表面活性剂的红外吸收光谱	055
五、染料红外光谱	072
第五节 红外光谱的定性解析	084
一、有机化合物的不饱和度	084
二、定性解析	085
三、红外标准谱图	086
四、定性解析示例	087
第六节 红外光谱应用	091
一、定性分析	091
二、高聚物的研究	093
三、定量分析	095
四、化学反应进行程度的测定	100
五、红外光谱在其他方面的应用	100
第七节 傅里叶红外光谱仪及其相关技术简介	101
一、基本原理	101
二、特点	101
三、应用	101
四、Nicolet5700 智能傅里叶红外光谱仪	102
五、红外显微镜	102
六、漫反射傅里叶变换红外光谱技术	102
七、衰减全反射傅里叶红外光谱技术	103
八、红外—热重联用仪	103
习题	104
第三章 核磁共振谱	109
第一节 基本原理	109
一、核的磁性与自旋	109
二、磁场中原子核的行为	110
三、共振条件	112
四、弛豫机制	113
五、化学位移 (信号位置)	115
六、自旋偶合与自旋裂分	127
第二节 图谱解析	130
一、自旋偶合系统	130

二、核磁共振谱类型	132
三、辅助分析和简化图谱的实验方法	133
四、图谱解析的一般步骤	135
第三节 染料的氢核磁共振谱	138
第四节 表面活性剂的氢核磁共振谱	141
一、阴离子表面活性剂	142
二、阳离子表面活性剂	145
三、非离子表面活性剂	147
四、两性表面活性剂	150
第五节 核磁共振谱的应用	151
一、结构分析	151
二、定量分析	155
第六节 仪器与实验技术	157
一、仪器简介	157
二、实验技术	158
三、核磁共振氢谱图谱解析的步骤	161
习题	161

第四章 质谱法	166
第一节 概况	166
一、基本原理	166
二、质谱计	167
三、有关术语	169
四、离子电荷与电子转移的表示	169
五、裂解类型	170
六、质谱的表示方法	170
七、质谱离子类型	172
八、质谱与分子结构的关系	180
第二节 有机化合物质谱各论	181
一、烷类	181
二、羟基化合物	183
三、醚类化合物	184
四、环氧化合物	186
五、羰基化合物	187
六、羧基化合物	188
七、含氮化合物	190
八、卤素化合物	192
九、杂环化合物	192

第三节 染料质谱简介	193
一、分散染料	193
二、酸性染料	193
三、阳离子染料	195
四、还原染料	196
第四节 质谱法的应用	197
一、确定分子式	197
二、结构分析	199
三、定量分析	202
第五节 质谱联用技术	202
一、液相色谱—质谱联用仪	202
二、气相色谱—质谱联用仪	203
第六节 Agilent 7890 气相色谱—质谱联用仪及其实验技术	204
一、仪器简介	204
二、实验技术	206
习题	209
第五章 综合解析	213
习题	219
习题答案	221
参考文献	231

第一章 紫外光谱

第一节 概述

众所周知，原子中的电子都处在一定的原子轨道中，各能级之间电子的跃迁会产生原子光谱。同样分子中的电子也处在一定能级的分子轨道中，这些能级之间的跃迁也会放出或吸收辐射。分子中的电子发生跃迁时所吸收的辐射能量范围 ($\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$) 在可见光区域或紫外光区域内，即紫外—可见吸收光谱来源于分子中价电子的跃迁。根据价电子跃迁能级的不同，紫外—可见吸收光谱分为三个区域：100~200nm 为远紫外区，因为空气中的 O_2 、 N_2 和 CO_2 等物质在该区有吸收，待测样品必须置于真空装置中，所以，又称真空紫外区；200~400nm 为近紫外区，大部分有机物在这一区域是“透明”的，即无吸收，只有那些含有共轭体系或不饱和杂原子基团的有机物会产生吸收；400~800nm 为可见区。本章仅讨论近紫外区，即通常所谓的紫外光谱，简称 UV，主要可以提供分子的芳香结构和共轭体系信息，电磁辐射与光谱的光系见表 1-1 和图 1-1。

表 1-1 电磁辐射与光谱

电磁辐射	光谱类型	波长	跃迁能 (J/mol)	跃迁种类
远紫外线	真空紫外光谱	100~200nm	280~143	σ 电子跃迁
近紫外线	近紫外光谱	200~400nm	143~72	n 及 π 电子跃迁
可见光线	可见光谱	400~800nm	72~36	n 及 π 电子跃迁
近红外线	近红外光谱	0.75~2.5 μ m	36~11	振动组频
中红外线	红外光谱	2.5~25 μ m	11~0.2	振动能级跃迁
远红外线	远红外光谱	25~1000 μ m	$(0.2 \sim 2.86) \times 10^{-2}$	纯转动及晶格振动
微波	顺磁共振谱	cm	10^{-3}	电子自旋跃迁
无线电波	核磁共振谱	m	10^{-5}	核自旋跃迁

一、紫外光谱基本原理

1. 紫外吸收的产生

光是电磁波，其能量 (E) 高低可以用波长 (λ) 或频率 (ν) 来表示：

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

式中： c ——光速 ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$)；

h ——普朗克常数 ($h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

频率与波长的关系为：

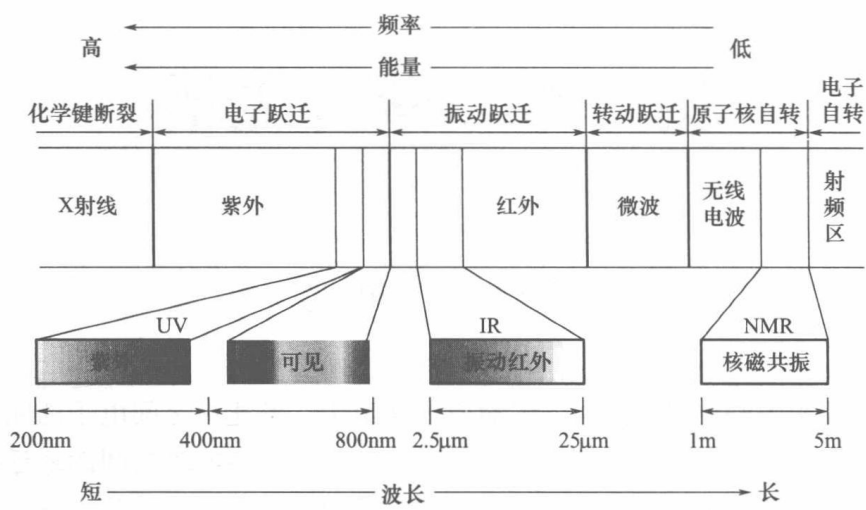


图 1-1 光波谱区及能量跃迁相关图

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

光子的能量与波长成反比，与频率成正比，即波长越长，能量越低；频率越高，能量越高。

2. 朗伯—比尔定律

朗伯—比尔定律是吸收光谱的基本定律，也是吸收光谱定量分析的理论基础。定律指出：被吸收的入射光的分数正比于光程中吸光物质的分子数目；对于溶液，如果溶剂不吸收，则被溶液所吸收的光的分数正比于溶液的浓度和光在溶液中经过的距离。朗伯—比尔定律可用下式表示：

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl$$

式中：A——吸光度，即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 的比值的对数；

T——透光率，也称透射率，为透过光强度 I_1 与入射光强度 I_0 之比值；

l——光在溶液中经过的距离，一般为吸收池厚度；

ϵ ——摩尔吸光系数，它是浓度为 1mol/L 的溶液在 1cm 的吸收池中，在一定波长下测得的吸光度。 ϵ 表示物质对光能的吸收程度，是各种物质在一定波长下的特征常数，因而是鉴定化合物的重要数据，其变化范围从几到 10^5 。从量子力学的观点来看，若跃迁是“禁阻的”，则 ϵ 值小于几十。在一般文献资料中，紫外吸收中最大吸收波长位置及摩尔吸光系数表示为：

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} 204\text{nm} (\epsilon 1120)$$

此式表示样品在乙醇溶剂中，最大吸收波长为 204nm，摩尔吸光系数为 1120。

吸光度具有加和性，即在某一波长 λ ，当溶液中含有多种吸光物质时，该溶液的吸光度等于溶液中每一成分的吸光度之和，这一性质是紫外光谱进行多组分测定的依据。

理论上，朗伯—比尔定律只适用于单色光，而实际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越窄越好。朗伯—比尔定律表明，在一定的测定条件下，吸光度与溶液的浓度成正比，但通常样品只在一定的低浓度范围才呈线性关系，因此，定量测定时必须注意浓度范围、放置时间、pH 等因素也会对样品的光谱产生影响，必须引起注意。

3. 溶剂选择

测定化合物的紫外吸收光谱时，一般均应配成溶液，故选择合适的溶剂很重要。选择溶剂的原则如下。

- (1) 样品应在溶剂中溶解良好，能达到必要的浓度（此浓度与样品的摩尔吸光系数有关），以得到吸光度适中的吸收曲线。
- (2) 溶剂应不影响样品的吸收光谱，因此在测定范围内溶剂应是紫外透明的，即溶剂本身没有吸收，透明范围的最短波长称为透明界限，测试时应根据溶剂的透明界限选择合适的溶液。
- (3) 为降低溶剂与溶质分子间的作用力，减少溶剂吸收光谱的影响，应尽量采用低极性溶剂。
- (4) 尽量与文献中所用溶剂一致。
- (5) 溶剂应挥发性小、不易燃、无毒性、价格便宜。
- (6) 所选用的溶剂应不与待测组分发生化学反应。

二、电子能级与跃迁类型

1. 电子能级

由分子轨道理论可知，有机化合物分子中的价电子有 σ 电子、 π 电子和未键合电子（ n 电子），它们所处的能级各不相同，换句话说，三种类型价电子具有不同的能量。图 1-2 所示为电子能级示意图。

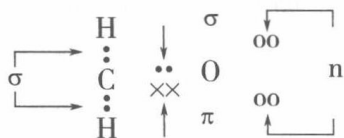
例如，甲醛分子中就存在着上述三种类型电子。

2. 电子跃迁类型

当有机化合物吸收紫外光后，一般会产生以下几种电子跃迁。



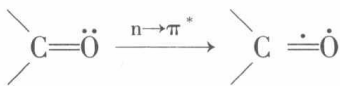
图 1-2 电子能级示意图



(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要较高能量，一般情况下总是不能在近紫外区域观测到，因此，仅由单键构成的有机化合物，例如饱和烷烃，在近紫外区域中没有吸收，其中环丙烷的 $\lambda_{\max}$ 值较大，仍然无吸收（190nm）。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。具有未共用电子对（非成键电子）原子的饱和有机化合物都会发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，其跃迁能通常要比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁类型小，但大多数吸收峰都落在远紫外区。

(3) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是未共用电子对的电子（ n 电子）转入不稳定 π^* （反键）轨道上的跃迁，例如，羰基（ $\text{C}=\text{O}$ ）氧上未共用电子跃迁到 π^* 轨道上就属于这类跃迁。



$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需要的能量较小，分子中需有不饱和官能团存在，以提供 π 轨道，200 ~ 700nm 波长的光子可以引起 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

(4) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量比 $n \rightarrow \pi^*$ 大，但小于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能，这种跃迁是从电子成键 π 轨道转入不稳定的跃迁 π^* 轨道。例如，C=O $\xrightarrow{n \rightarrow \pi^*}$ C=O*。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁必须有不饱和官能团存在，以提供 π 轨道。

这里应该指出的是，对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁来说，要把离域 π 轨道的非键分子轨道和电子定域在杂原子上的非键原子轨道加以区别。例如，苯胺分子中氮的孤对电子是处于 p 态的原子轨道中，并且与苯环发生共轭效应，因此，孤对电子在整个分子中是离域的。吡啶中氮的孤对电子处于 sp^2 杂化原子轨道中，这个轨道所处的平面和吡啶的 π 系统的 p 轨道相互垂直，因而，轨道间重叠程度小，孤对电子和吡啶环的 π 轨道并没有相互作用，苯胺只显示 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，而吡啶除有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁外，又有一个 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

上述四种类型的电子跃迁能量大小顺序为： $E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > E_{n \rightarrow \sigma^*} > E_{\pi \rightarrow \pi^*} > E_{n \rightarrow \pi^*}$ 。图 1-3 是各类电子的跃迁示意图。

电子从成键轨道跃迁到反键轨道需要一定的能量，这种能级的跃迁是量子化的 ($h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$)，即符合一定选律时才能在瞬间跃迁到反键轨道上。既然电子跃迁能级为量子化的，那么，其吸收谱线似乎应呈线状光谱，但实际上并非线状光谱。电子能级产生跃迁时，总是伴随着各种可能的振动和转动能级的跃迁，这样就在特定的光谱范围内出现许多吸收线或小吸收带，结果使吸收图谱呈带状。

3. 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。

- (1) 允许跃迁。如果两个能级之间的跃迁根据选律是可能的，称为允许跃迁，其跃迁概率大，吸收强度大。如 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 是允许跃迁。
- (2) 禁阻跃迁。如果两个能级之间的跃迁根据选律是不可能的，称为禁阻跃迁，其跃迁概率小，吸收强度很弱，甚至观察不到吸收信号。如 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 是禁阻跃迁。
- (3) 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。
- (4) 对称性选律。在光谱学中， $\psi_i \rightarrow \psi_j$ 电子跃进的强度依赖于电荷跃迁偶极矩矢量 μ ，相应的矩阵元 μ_{ij} 为：

$$I \propto \int \psi_i \mu \psi_j d\tau$$

如果 ψ_i 、 μ 、 ψ_j 对应的不可约表示的直积包括全对称的不可约表示，则矩阵元 μ_{ij} 不为 0，这就是光谱选律。所以并不是电子在任意两个能级之间都可以发生跃迁，电子跃迁必须满足一定的条件。

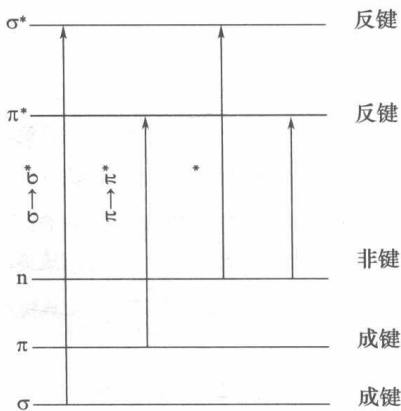


图 1-3 分子电子能级与电子跃迁示意图

三、测定与表示方法

有机化合物的紫外光谱测定常用到的一些重要的光谱术语和符号见表 1-2。

表 1-2 重要术语和符号

术语	符号	定义
透射率，又称透射比	T	$T = \frac{I}{I_0}$ (I 为透射单光强度, I_0 为入射单光强度) $T_1 = T \times 100\%$ (T_1 为透射百分率, 在红外光谱中常用)
吸光度，又称光密度、消光值、吸收值	A 或 D 或 E	$A = \lg I_0 / I = \lg \frac{1}{T}$
摩尔消光系数 (Molar Extinction Coefficient)，又称摩尔吸收度	ε	$\varepsilon = \frac{A}{cl}$ (c 为摩尔浓度, mol/L; l 为吸收池长度, cm) 当图中各峰的 ε (相差很大的常用 $\lg \varepsilon$)
百分消光系数 (Extinction Coefficient)，又称消光系数、比消光系数	$E_{1\%}^{1\text{cm}}$	$E_{1\%}^{1\text{cm}} = \frac{A}{CL}$ (C 为百分浓度, g/100mL, 常用在样品的相对分子质量还不清楚时; L 为光程, 指光在溶液中经过的实际距离常用 cm 表示)

紫外吸收光谱一般采用样品溶液测定，样品量为 0.1~100mg；对于微量分析，样品量可取 0.001mg。气体样品可以直接测定，以溶液测量紫外光谱时，所选溶液除了具有不与样品发生反应和有良好的溶解性能外，在所测定波长范围内应该是透明的。表 1-3 列出了一些常用溶剂的透明范围。

表 1-3 常用溶剂的透明范围

溶剂	透明范围 (nm)	溶剂	透明范围 (nm)
己醇 (95%)	210 以上	乙醚	210 以上
水	210 以上	异辛烷	210 以上
正己烷	210 以上	二氯甲烷	235 以上
环己烷	210 以上	1,2-二氯乙烷	235 以上
二氧环己烷	230 以上	甲酸甲酯	260 以上
氯仿	245 以上	四氯化碳	265 以上
苯	280 以上	N,N -二甲基甲酰胺	270 以上
正丁醇	210 以上	丙酮	330 以上
异丙醇	210 以上	吡啶	305 以上
甲醇	210 以上		

紫外光谱可以用几种方法表示，常用频率、波长或波数（波长的倒数）作横坐标，用摩尔消光系数 ε 、透光率 T 或 $\lg \varepsilon$ 等作纵坐标来表示。纵坐标选用摩尔消光系数 ε 时，能够比较清楚地表示各个吸收峰的相对强度，但有时会使弱吸收带消失。若选用 $\lg \varepsilon$ 作纵坐标，可使弱带加强。当样品的分子结构不清楚时，常选用透光率 T 、吸收度 A 或 $\lg A$ 作纵坐标。应该指出的是，选用透光率 T 作纵坐标，光谱图中的吸收峰是朝下的，即以“谷”的形式出现。可见同一物质用不同的表示方法，所得吸收曲线也不相同，图 1-4 所示为同一物质紫外光谱的

不同表现形式。

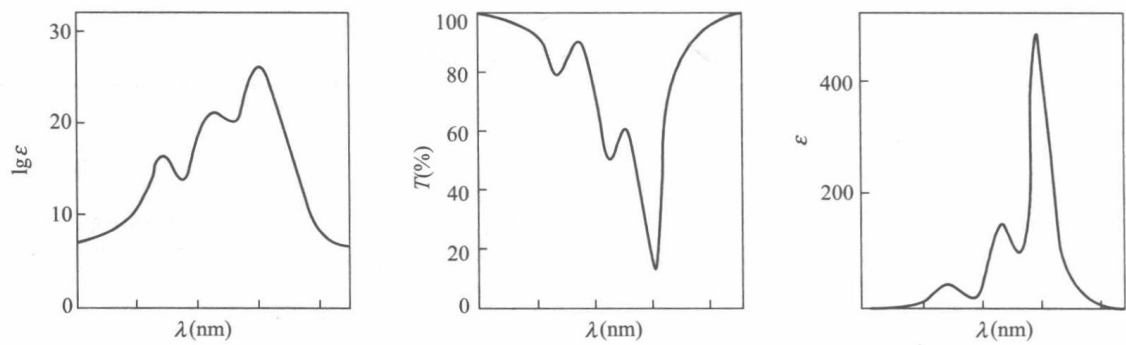


图 1-4 同一物质纵坐标不同紫外光谱的不同表现形式

四、有关光谱术语

1. 发色团

发色团又称生色基团。光谱学中，某一基团或结构能导致在某一光谱范围内出现吸收带，便称为这一段波长范围的发色团。发色团一般都是能够引起电子跃迁的不饱和基团，例如， $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 NO_2 等都被称为发色团。但在紫外光谱中，由于 σ 键以及非共轭系统中的 π 键在真空紫外区才会有吸收，而在近紫外区是透明的，所以，这些结构不是近紫外的发色团，常见发色团的特征吸收见表 1-4。

表 1-4 常见发色团的特征吸收

发色团	例子	溶剂	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	跃迁类型
链烯	$C_5H_{13}CH=CH_2$	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$C_5H_{11}C \equiv C-CH_3$	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
羰基	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CCH_3 \end{array}$	正己烷	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$\pi \rightarrow \pi^*$
醛基	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CH \end{array}$	正己烷	180	—	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	约 12	$n \rightarrow \pi^*$
羧基	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3COH \end{array}$	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰氨基	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CNH_2 \end{array}$	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$CH_3N=NCH_3$	乙醇	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
硝基	CH_3NO_2	异辛烷	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	C_4H_9NO	乙醚	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	$C_2H_5ONO_2$	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

2. 助色团

凡含有不成键电子对的基团与共轭重键连接,能使共轭系统吸收波长移向长波一端的基团称为助色团。助色团在紫外区无吸收。常见的助色团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 和卤素等。

3. 向红效应

由于分子结构的变化(Z/E 等),共轭系统的延长以及助色团的引入等因素,使吸收向长波区发生移动的现象称为向红效应。

4. 向紫效应

由于溶液 pH 的变化或取代基等因素引起最大吸收向短波方向移动,称为向紫效应。

5. 增色效应与减色效应

简单来讲,凡是能够提高 ε 值的称为增色效应,降低 ε 值者称为减色效应。一般,共轭体系的增长,含有吸电子或给电子基团,分子内过剩正负电荷的存在以及能够增加 π 电子流动性的因素都会产生增色效应。相反,阻碍分子空间共面性及能减少其电子流动性等因素均能产生减色效应。

6. 强带

在紫外光谱中,凡摩尔消光系数大于 10^4 的吸收带称为强带。产生这种吸收带的电子跃迁往往是允许的。

7. 弱带

凡摩尔消光系数小于 1000 的吸收带称为弱带。产生这种吸收带的电子跃迁往往是禁阻的。

各种效应示意如图 1-5 所示。

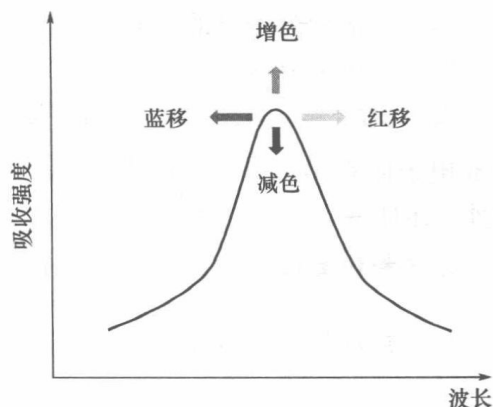


图 1-5 各种效应示意图

五、吸收带类型

1. R 吸收带

R 吸收带是由 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的。相当于分子中一端的单个生色基,如 $\text{C}=\text{O}$ 、 NO_2 、 $\text{N}=\text{N}$ 和 NO 等的跃迁,R 吸收带为“禁忌谱带”,跃迁概率小,系弱吸收带, $\varepsilon_{\max} < 100$,并且随着溶剂极性的增加发生紫移现象。

2. K 吸收带

由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生 K 吸收带。脂肪族 $\pi \rightarrow \pi$ 共轭结构和芳核上有发色取代时,都会出现 K 吸收带。K 吸收带为强吸收带, $\varepsilon_{\max} < 10000$ 。例如:c1ccccc1C=CH2、c1ccccc1C=O等取代共轭芳香化合物,共轭二烯($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$),多烯共轭类($-\text{C}=\text{C}-$) $_n$ 以及烯酮类化合物($-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$)都存在着 K 吸收带。

应指出共轭烯类的 K 吸收带与溶剂的极性无关,而烯酮类的 K 吸收带则随着溶剂极性的增大发生红移,同时吸收强度增加。

3. B 吸收带

B 吸收带即苯环型谱带,是苯环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁与苯环振动能级跃迁重叠而产生的,

是芳香环或杂芳香环的特征吸收带，其强度介于 K 带与 R 带之间， $\epsilon_{\max}$ 为 200~3000，苯的 B 谱带在 230~270nm 出现多重微细结构。

4. E 吸收带

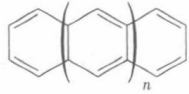
芳香族化合物的 K 谱带在有些文献上叫作 E 吸收带，是芳香化合物的特征吸收之一。E 吸收带来源于苯环闭合共轭体系中三个双键的电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)。 $\epsilon_{\max}$ 为 2000~14000，苯在 180nm 和 200nm 附近出现两个吸收带，分别称为苯 E_1 谱带和 E_2 谱带。 E_1 谱带系苯环内乙烯键的 π 电子激发而产生， E_2 谱带是苯环共轭二烯 π 电子跃迁的结果。苯的 E_1 、 E_2 和 B 谱带如图 1-6 所示。

六、影响紫外光谱的因素

1. 助色团的作用

当 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和卤素等助色团与 π 电子体系相连时，除产生 $n \rightarrow \pi^*$ 新的吸收带外，还使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的 $\lambda_{\max}$ 发生红移。

2. 结构的变化

对于共轭体系，当共轭单元增加， $\lambda_{\max}$ 值增大， $\epsilon_{\max}$ 亦增大。例如， 的 $\lambda_{\max}$ (B 谱带) 随着共轭单元的增大， $\lambda_{\max}$ 值明显增大。

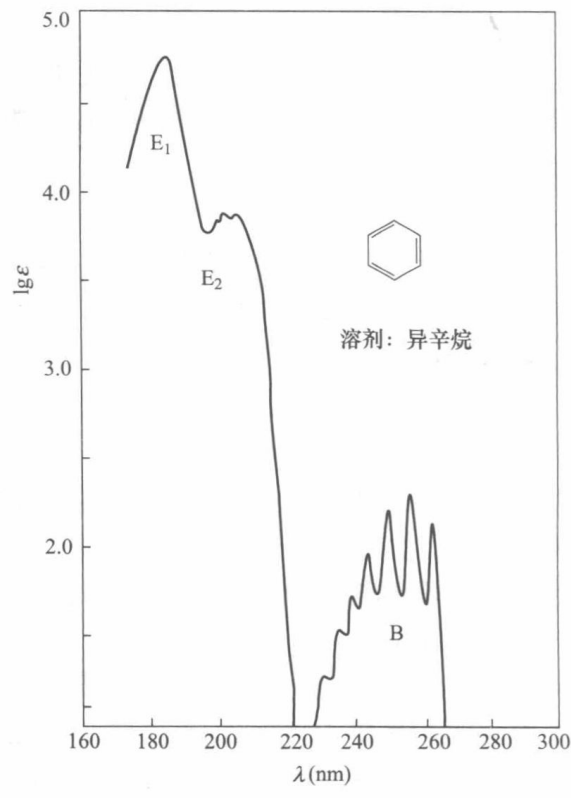
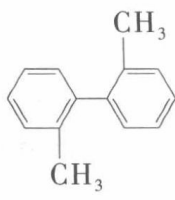
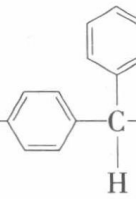
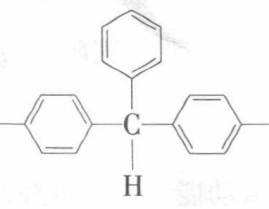


图 1-6 苯的紫外光谱图

对于 2,2-二甲基苯 ，由于甲基的位阻效应，两个苯环不在一个平面上，因而影响了共轭效应，所以，其光谱与苯相似。 $\lambda_{\max}$ (E_2) = 220nm， $\lambda_{\max}$ (B) =

270nm。又如隐色孔雀绿  为无色，原因是中心碳原子为 sp^3 杂化，正四面体结构，三个苯环无共轭作用发生。碱性孔雀绿

，中心碳原子 sp^2 杂化，三个苯环共平面，具有

醌型结构, 产生红移, $\lambda_{\max} \approx 617$, 所以呈现颜色。

3. 溶剂的极性

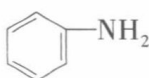
对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 其吸收峰随溶剂极性的增大而产生蓝移现象。产生这一现象的原因是由于 n 轨道中未成对的电子溶剂化 (类似于同溶剂中的质子形成氢键) 从而降低了 n 轨道的

能级。以异丙烯丙酮 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 为例, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁中 ($\text{C}=\text{O}$), 基态比激发态极性大, 因基态能够与极性溶剂之间产生较强的氢键, 基于基态易被极性溶剂稳定化, 结果使跃迁的能量增大, 产生蓝移现象。

对于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中, 双键的激发态比基态的极性大, 即激发态容易被极性溶剂稳定化, 使跃迁能降低, 从而产生红移现象, 异丙烯丙酮的溶剂效应如图 1-7 所示。

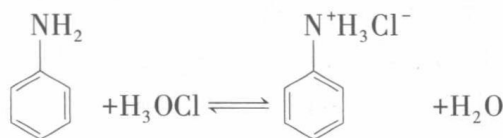
4. 介质的酸碱性

有机物的紫外光谱与介质的酸碱性有关。

例如  NH_2 , 分子中含有可和苯环的 $-\ddot{\text{N}}-$, 除了 E 谱带和 B 谱带外, 还可产生

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 相应出现 R 谱带。若在酸性介质

中, 氮原子上的孤对电子进入分子轨道, n 电子消失, R 谱带也就不存在。



对于酚类化合物, 例如, 苯酚在碱性介质中, 由于形成了负氧离子, 增强了与苯环的共轭作用, 结果 $\lambda_{\max}$ 增大。

除此以外, 温度和仪器的分辨率对紫外光谱也会产生影响。

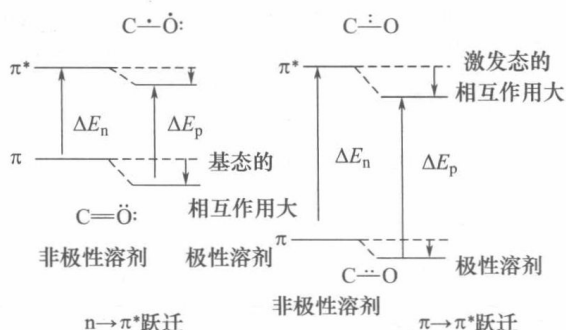


图 1-7 电子跃迁与溶剂效应

第二节 有机化合物紫外光谱各论

一、饱和有机化合物

1. 仅含有 σ 电子的有机化合物

这类有机化合物为饱和烷烃, 仅产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 所需跃迁能较高, 所以, 只能在远紫外区有吸收, 在近紫外区是透明的。例如 CH_4 的 $\lambda_{\max}$ 为 125nm, CH_3CH_3 的 $\lambda_{\max}$ 为 135nm。

2. 含有 n 电子的饱和化合物

对于含有 O、N、S 和卤素等原子的饱和化合物, 除了 σ 电子以外, 还有非键电子存在, 由于 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能小, 所以, 吸收向长波方向移动, 但这类化合物中的大部分在近紫外区仍然没有吸收, 表 1-5 列出了一些含有杂原子的饱和化合物的特征吸收数据。