

高等纺织院校教材

实用有机物波谱分析

崔永芳 主编

中国纺织出版社

高等纺织院校教材

实用有机物波谱分析

崔永芳 主编

中国纺织出版社

(京)新登字037号

内 容 提 要

本书共分五章:紫外光谱、红外光谱、核磁共振、质谱、综合解析。旨在使读者掌握波谱分析的简单原理,能够识别简单的谱图,初步学会运用波谱分析进行综合解析的方法。为了查阅方便,书后附有波谱解析中常用的图表、数据,以及一些纺织原料、染料和助剂的例图。

本书为高等纺织院校化学类专业教材,还可供有关专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

实用有机物波谱分析/崔永芳主编. —北京:中国纺织出版社, 1994

ISBN 7-5064-1032-X

I. 实… I. 崔… II. 有机化合物-纺织品-光谱化学分析 IV. ① TS101.3②0657.3

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第03614号

中国纺织出版社出版发行

北京东直门南大街4号

邮政编码: 100027 电话: 01—4662932

北京通县觅子店印刷厂印刷 各地新华书店经销

1994年10月第一版 1994年10月第一次印刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 12

字数: 292 千字 印数: 1—2,000

定价: 12.00 元

目 录

前言	(1)
绪论	(2)
一、光与原子、分子的相互作用	(2)
二、电子能级与分子轨道	(3)
第一章 紫外光谱	(5)
第一节 紫外光谱的基本原理	(5)
一、紫外光谱的波长范围	(5)
二、发色团与助色团	(5)
三、吸收带及其分类	(6)
四、紫外光谱仪与紫外光谱图	(7)
五、溶剂对紫外光谱的影响	(8)
六、化合物不饱和度的计算	(10)
第二节 各类化合物的紫外光谱	(10)
一、饱和化合物	(10)
二、烯类化合物	(10)
三、羰基化合物	(13)
四、苯环体系	(15)
五、芳杂环化合物	(17)
第三节 紫外光谱的应用	(18)
一、紫外光谱识别简则	(18)
二、紫外光谱解析程序	(19)
三、紫外光谱的应用	(19)
习题	(27)
第二章 红外光谱	(30)
第一节 红外光谱的基本原理	(30)
一、红外光谱的产生——分子的振动和转动	(30)
二、红外光谱仪与红外光谱图	(31)
三、峰数、峰强及峰位	(33)
第二节 红外光谱解析	(37)
一、红外光谱中的九个重要区段	(37)
二、红外光谱解析	(39)
第三节 红外光谱在有机化学中的应用	(50)
一、已知化合物的确认	(50)

二、异构体的鉴别	(51)
三、未知物结构的测定	(52)
四、红外光谱定量分析	(53)
五、红外光谱的进展——付立叶变换红外光谱仪	(54)
第四节 红外光谱在纺织工业中的应用	(54)
一、纺织纤维的红外光谱及应用	(54)
二、纺织助剂的红外光谱及应用	(58)
习题	(62)
第三章 核磁共振	(67)
第一节 核磁共振的基本原理	(67)
一、原子核的自旋与磁矩	(67)
二、屏蔽作用及核的自旋取向数	(67)
三、核跃迁与电磁辐射	(68)
四、弛豫机制	(69)
五、实现NMR的方法及NMR仪	(70)
第二节 化学位移及其影响因素	(71)
一、化学位移	(71)
二、影响化学位移的因素	(72)
三、常见结构的化学位移	(77)
第三节 自旋偶合与峰的裂分, 峰面积与氢核数目	(78)
一、自旋偶合及偶合常数	(78)
二、 $n+1$ 规律	(79)
三、峰面积与氢核数目	(80)
四、特殊峰形、苯环氢、氢核交换	(80)
第四节 运用NMR解析有机物结构	(82)
一、解析程序及解析例	(82)
二、 ^1H NMR在纺织化学中的应用	(84)
三、 ^{13}C NMR简介	(90)
习题	(91)
第四章 质谱	(97)
第一节 质谱的基本原理	(97)
一、质谱仪及其工作原理	(97)
二、质谱的表示方法	(98)
三、质谱仪的分辨率	(99)
四、质谱的测定	(99)
第二节 分子离子峰及化合物分子式的确定	(100)
一、分子离子峰及其形成	(100)
二、分子离子峰强度与分子结构的关系	(100)

三、分子离子峰的识别	(101)
四、分子式的确定	(102)
第三节 碎片离子峰、亚稳离子峰	(103)
一、裂解方式及其表示方法	(103)
二、开裂类型及其规律	(104)
三、亚稳离子峰	(106)
第四节 质谱解析	(107)
一、解析程序	(107)
二、质谱例图及解析例	(107)
三、质谱在纺织化学中的应用	(117)
四、色质联用	(122)
习题	(123)
第五章 综合解析	(126)
一、结构分析的一般程序	(126)
二、综合解析例	(126)
习题	(134)
主要参考文献	(144)
附录	(145)
I. 某些染料的紫外光谱图	(145)
II. 常见化合物的红外光谱图	(146)
III. 部分天然纤维及化学纤维的红外光谱图	(149)
IV. 键合于碳原子上的 ¹ H化学位移范围	(154)
V. 键合于杂原子上的 ¹ H化学位移范围	(155)
VI. 有机化合物 ¹³ C化学位移总表	(155)
VII. 不同系统的偶合常数参考表	(156)
VIII. 常见的碎片离子	(157)
IX. 从分子离子脱去的常见碎片	(158)
X. 贝农 (Beynon) 表	(166)

前 言

波谱分析作为确定有机化合物结构的重要手段,与常规的化学分析相比具有微量、快速、准确等许多优点。波谱分析的逐步发展,使其已成为化学工作者必须掌握的重要工具和近代技术。

所谓“波谱分析”是运用紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、质谱(MS)对化合物结构进行分析的方法。在剖析、研究、开发新型纺织材料、助剂等各种有机化合物过程中,表现出其独到的作用和实用价值。波谱分析综合运用许多近代技术,内容丰富,发展迅速。鉴于学时所限,本书编写的宗旨是引导初学者入门,为进一步深入学习打下必要的基础。希冀通过对本书的学习使读者掌握波谱分析的简单原理,能够识别简单的谱图;初步掌握运用波谱分析进行综合解析的方法。本书编排力求简明扼要、由浅入深、运用实例、便于自学。每章附有习题,书后附有波谱解析中常用的图表、数据可供查找,还附有一些例图可供参考。本书除可供纺织院校本科生学习外,也可供化学专业学生及从事应用化学研究和分析的工作者参考。

该书第一、二章葛启副教授参加修订编写;第三、四章葛继均参加修订编写。审稿工作由中国纺织大学陆伟民教授审二、四章;北京服装学院化工系曹承宜副教授审一、三章;天津纺织工学院解如阜教授统审全稿。

本书编写过程中得到原纺织部教育司高教处和纺织工业出版社的大力支持。由于编者的学识和水平所限,错误之处恳请批评指正。

天津纺织工学院

崔永芳

1992年10月

绪 论

一、光与原子、分子的相互作用

1. 光的二像性 光具有波动性和微粒性，亦称光的二像性。光的波动可以解释光的传播，而光的微粒性可以解释光与原子、分子的相互作用。

满足波动性的关系式为：

$$\nu\lambda = C$$

式中： ν 为频率 (Hz)； λ 为波长(nm)； C 为光速 ($C=3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$)。

$$\nu = \frac{1}{\tau}, \tau \text{ 为周期 (指完成一周波所需时间, 单位秒/周)}。$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \bar{\nu} \text{ 为波数 (指1cm中波的数目, 单位cm}^{-1}\text{)}。$$

光也可看作是高速运动的粒子，即光子或光量子。它具有一定的能量，满足普朗克方程

$$E = h\nu$$

式中： E 为光子能量； ν 为光的频率； h 为普朗克常数， $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

综合光的波动与微粒性可得：

$$E = hC/\lambda \quad E = hc\bar{\nu}$$

即光的能量与相应的光的波长成反比，与波数及频率成正比。

2. 光的分类和光谱区域 光是电磁波，依波长不同可分为如下不同的区域：

X射线	10^{-8} cm
紫外光, 可见光	$10^{-7} \text{ cm} (100 \sim 800 \text{ nm})$
红外光	$10^{-4} \text{ cm} (2 \sim 30 \mu\text{m})$
微波	$10^{-1} \sim 100 \text{ cm}$
无线电波 (及核磁波)	$> 100 \text{ m}$

光谱区域分类见图 1。

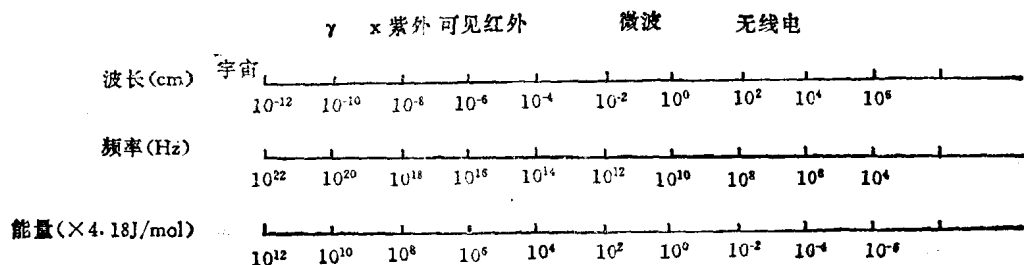


图 1 光谱区域分类图

3. 分子吸收光能后的变化 根据量子理论，原子或分子的能量是量子化的。许可有的能量叫原子或分子的能级。当原子或分子吸收一定波长的光线后，可由低能级向高能级跃

迁，如图2所示。

当连续光源通过棱镜或光栅时，光线可被分解为各个波长的组分。这些不同波长的光，只有当电磁波的能量与原子或分子中两能级之间的能量差相等时，原子或分子才可能吸收该电磁波的能量。若两能级间能量差用 ΔE 表示，则：

$$\Delta E_{2,1} = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E_{4,1} = E_4 - E_1 = h\nu'$$

由于不同类型的原子、分子有不同的能级间隔，吸收光子能量和波长也不同，因而可得到不同的吸收光谱。

分子能量由许多部分组成，分子的总能量如用 E_T 表示，则：

$$E_T = E_0 + E_t + E_e + E_v + E_r$$

式中： E_0 为零点能，是分子内在的能量，它不随分子运动而改变； E_t 为分子平动能，是温度的函数，它的变化不产生光谱； E_e 为电子能量； E_v 为振动能量； E_r 为转动能量。

后三种能量都是量子化的，它们与光谱有关。这三种能量的关系如图3所示。

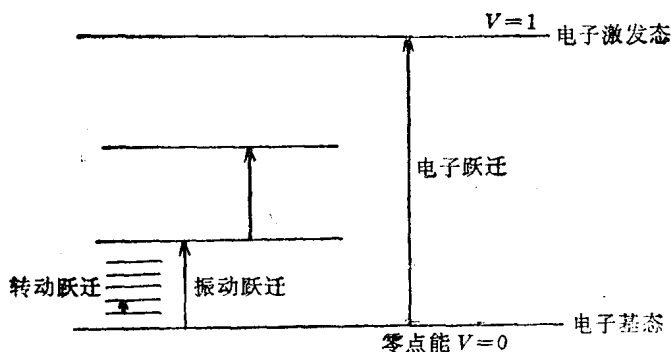


图3 双原子分子能级示意图

由图可见 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ ，一般 ΔE_e 大约为1~20eV(1eV=23.07kcal/mol)， ΔE_v 大约为0.05~1.0eV， ΔE_r 更小。

分子吸收不同能量的光后产生不同的跃迁，分子吸收光能后的变化情况如图4所示。

二、电子能级与分子轨道

原子中有电子能级，分子中也有电子能级，分子中的电子能级即分子轨道。分子轨道是原子轨道的线性组合，由组成分子的原子轨道相互作用形成的。当两个原子轨道相互作用形成分子轨道时，一个分子轨道比原来的原子轨道能量低，叫成键轨道；另一个分子轨道比原子轨道能量高，叫反键轨道。根据其成键方式可分为 σ 轨道、 π 轨道及 n 轨道。

σ 轨道：指围绕键轴对称排布的分子轨道（形成 σ 键）。

π 轨道：指围绕键轴不对称排布的分子轨道（形成 π 键）。

n 轨道：也叫未成键轨道或非键轨道，即在构成分子轨道时，该原子轨道未参与成键（是

波长(nm)	100	200	400	780	3000	30000	300000
	0.1	0.2	0.4	0.78	3	30	300
光谱区域	X 光	远 紫 外	紫 外	可 见	红 外		
					近	中	远
吸收光能后的变化	内层 电子	价电子			分子振动及转动 能级的变化		分子转动 能级变化
波数(cm^{-1})	10^5	5×10^4	2.5×10^4	25800	12820	3333	333

图 4 分子跃迁变化示意图

分子中未共用电子对)。

σ 轨道相互作用时, 只能形成 σ 轨道。 π 轨道相互作用时, 据其方向和重叠情况可形成能量较低的 σ 轨道(两个P轨道头尾相接, 电子云重叠较多, 能量低、体系比较稳定), 又可形成能量较高的 π 轨道(两个P轨道电子云从侧面交盖、重叠较少, 能量较高、体系稳定性较差)。不饱和化合物中各种不同分子轨道的电子能级具有的能量情况如图5所示。

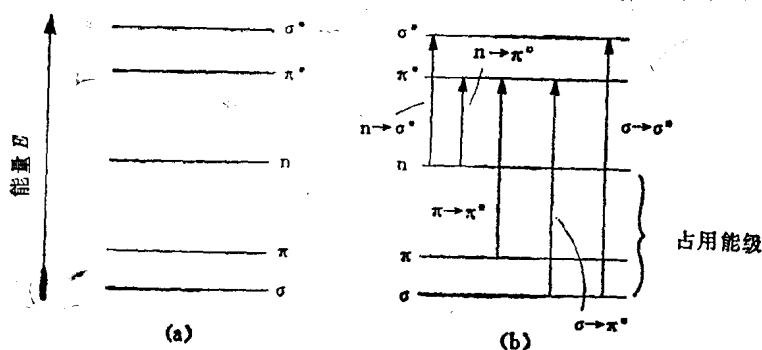


图 5 含杂原子不饱和化合物电子能级及跃迁

图中 σ 为成键轨道, σ^* 为反键轨道, π 为成键轨道, π^* 为反键轨道, n 为非键轨道。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量最大, 而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最小, 其各种不同跃迁所需能量大小为:

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

饱和烃分子中只有 σ 键, 电子只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。不饱和烃分子中既有 σ 键电子, 又有 π 键电子, 故既可发生 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 又可发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。含有杂原子的不饱和化合物, 当 p , π 共轭时可产生各种跃迁; 当 p , π 不共轭时, 不产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 可发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

电子跃迁的类型不同, 实现这种跃迁所需的能量也不同, 故吸收光的波长不同。跃迁需要能量越大则吸收光波长越短, 电子跃迁最大吸收峰的波长($\lambda_{\max}$)也越小。各类型电子跃迁的最大吸收峰波长如下:

跃迁类型	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
$n \rightarrow \sigma^*$	~ 200
$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 200
$n \rightarrow \pi^*$	$200 \sim 400$

第一章 紫外光谱

紫外吸收光谱 (Ultraviolet Spectra 缩写UV) 是指分子中的某些价电子吸收一定波长的紫外光, 由低能级 (基态) 跃迁至高能级 (激发态) 而产生的光谱。紫外吸收光谱有时也叫紫外光谱。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, 它包括紫外光谱和可见光谱。

第一节 紫外光谱的基本原理

一、紫外光谱的波长范围

紫外光是波长为4~400nm的光波。紫外光可分为近紫外 (石英紫外) 及远紫外 (真空紫外) 两个区段, 如图1-1所示。

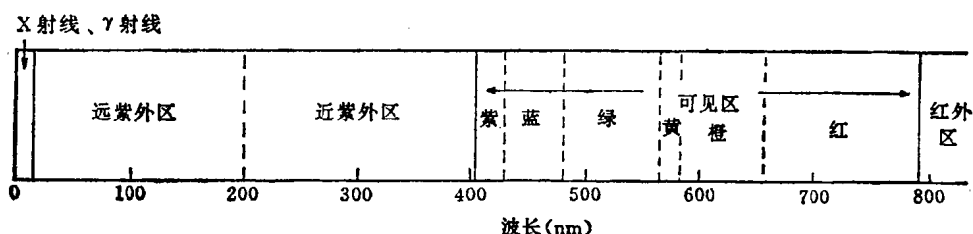


图 1-1 紫外、可见光波长范围

因大气在真空紫外区有吸收, 对仪器要求高, 普通的仪器无法测量, 故目前在有机结构分析中较少使用真空紫外区。

近紫外光区与可见光区基本上在同一仪器中实现, 只要切换两个不同的光源。紫外光在200~400nm用氘灯, 可见光在400~800nm用钨灯。因 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁紫外光区有吸收, 故紫外光谱适合分析分子中具不饱和结构的化合物。

有机化合物紫外光谱的最大吸收波长 (λ_{max}) 主要取决于被测定化合物本身的结构, 如共轭体系的长短, 分子中存在的发色团与助色团等。

二、发色团与助色团

1. 发色团 某一基团 (或结构系统) 在紫外光谱及可见光谱的波长范围内出现吸收带, 这一基团 (或结构系统) 便称为该波长范围的发色团 (色基)。据此定义, 在紫外、可见光波区域, $>C=O$, $>C=C-C=C<$ 是发色团, 而 $-C-H$, $-C-C-$,

$>C=C<$, 即饱和 $C-H$, $C-C$ 及孤立双键均不是发色团。但目前广泛发色团定义为:

任何波长范围内的吸收基团。据此定义，发色团结构和电子跃迁类型见表1-1。

表 1-1

发色团结构与电子跃迁类型

发 色 团	电 子 跃 迁 类 型
$\text{>C=C<}, \text{>C-H}$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
$\text{>C-}\ddot{\text{O}}\text{-}, \text{>C-}\ddot{\text{S}}\text{-}$ $\text{>C-}\ddot{\text{N}}\text{-}, \text{>C-}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$	$n \rightarrow \sigma^*$ $\sigma \rightarrow \sigma^*$
$\text{>C=C<}, \text{-C}\equiv\text{C-}$ $\text{>C=}\ddot{\text{O}}\text{, } \text{>C=C-}\ddot{\text{O}}\text{-}$	$\pi \rightarrow \pi^*, \sigma \rightarrow \sigma^*,$ $n \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi, \sigma \rightarrow \sigma^*$

2. 助色团 某些原子或原子团虽本身在200~400nm无吸收，但当与发色团相连时，可使发色团产生的最大吸收峰向长波方向移动，并使吸收强度增加，这些原子或原子团称为助色团。如苯的B吸收带 $\lambda=254\text{nm}$ ，而苯酚中由于助色团羟基的作用 λ 增加到270nm。常见的助色团有—OH，—OR，—NHR，—SH，—SR，—Cl，—Br，—I等。

同样的分子基团连有不同的助色基时， λ_{max} 也不相同。例如：

化合物	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
λ_{max}	172nm	204nm	258nm

助色团的结构特征是均含非键电子。

3. 红移与蓝移 使吸收峰波长 λ_{max} 向长波方向移动称红移；使吸收峰波长 λ_{max} 向短波方向移动称蓝移。

三、吸收带及其分类

跃迁类型相同的吸收峰称为吸收带。化合物结构不同，跃迁类型不同，故具有不同的吸收带。有的化合物有多种跃迁方式，也可能出现两种或两种以上的谱带。吸收带可大体分为以下四种：

1. R吸收带 单个发色团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁谱带简称R带。如： >C=O ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{CHO}$ ， $-\text{N}=\text{N}-$ 等都有R带。R带吸收峰波长一般在270nm以上而吸收强度很弱，用 ϵ_{max} 表示最大吸收峰强度。有的化合物 ϵ_{max} 数值很大，可用 $\lg \epsilon$ 表示吸收峰强度。一般R带 $\epsilon < 100$ ，即 $\lg \epsilon < 2$ 。

2. K吸收带 具有 $\pi-\pi^*$ 共轭体系的分子出现K带。它由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。K带特点是吸收带强度大、峰强， $\epsilon_{\text{max}} > 10000$ ，即 $\lg \epsilon > 4$ ，随共轭体系长度增加 λ_{max} 红移，且 ϵ_{max} 值增大。

3. B吸收带 苯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起B带，此带为一宽峰，并常出现若干小峰，这些分裂的小峰称为精细结构，其 λ_{max} 在230~270nm之间，中心为254nm， ϵ 约204左右。当苯环被取代后，其精细结构部分消失或全部消失。解析时常根据B带识别芳香化合物。

4. E吸收带 E带与B带类似,也是芳香结构的特征,由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致,又可分为 E_1 带及 E_2 带,二者分别看作苯环中的大 π 键和共轭乙烯等键引起。 E_1 带 $\lambda_{\max}$ 在184nm左右,吸收峰特强, $\log \epsilon > 4$, 此带由于在远紫外区,不常用。 E_2 带 $\lambda_{\max}$ 在203nm,中等强度, $\epsilon_{\max} = 7400$, E_2 带有时也相当于K带,有的书上把 E_2 带也叫K带, E_2 带因引入助色团使 $\lambda_{\max}$ 红移,当苯环上引入发色团后 $\lambda_{\max}$ 显著红移,此时的 E_2 带就可称K带。

四、紫外光谱仪与紫外光谱图

1. 紫外光谱仪简介 紫外光谱仪有单光束、双光束之分,单光束对电源稳定性要求特别高、且不能自动记录,双光束紫外分光光度计克服上述缺点,可以自动记录,应用广泛。

紫外分光光度计的扫描范围在180~1000nm(近紫外、可见)或180~380nm(近紫外)。双光束可见-紫外分光光度计光学线路如图1-2所示。

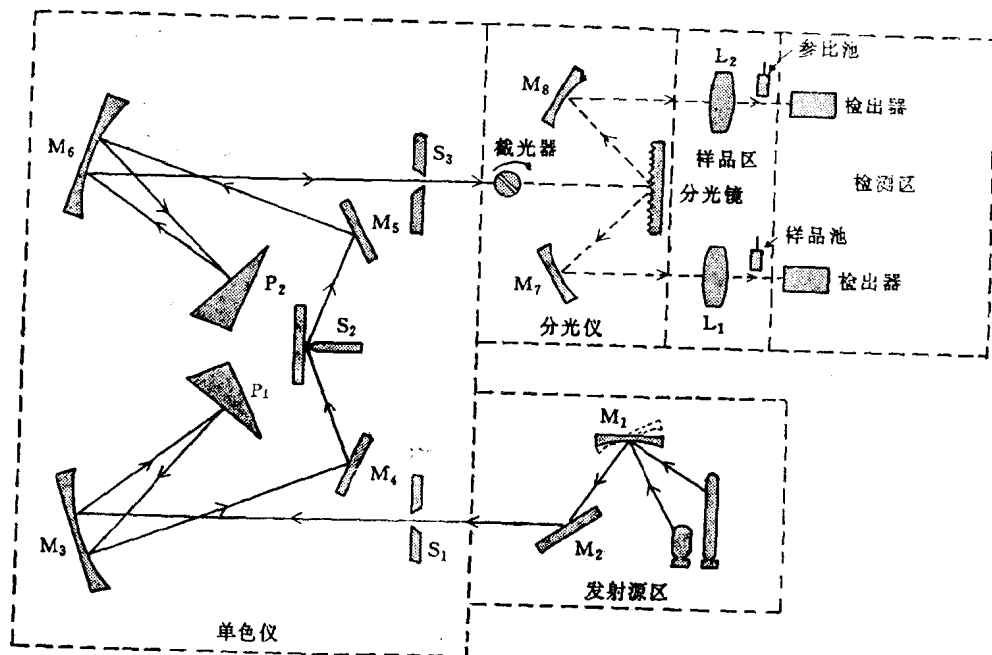


图 1-2 双光束可见-紫外分光光度计光学线路示意图

紫外分光光度计基本由五部分组成:

- (1) 光源: 有氘灯和钨灯, 可切换开关。
- (2) 单色器: 石英棱镜或光栅。
- (3) 光度计: 内有斩波器将单色光以脉冲输送, 并可将光分劈为两束平行光。
- (4) 样品室: 有石英制的样品池及参比池。

(5) 检测室: 由于样品吸收光, 使平行光失去平衡, 产生的不平衡电压与带动记录笔滑线电阻的等价电压平衡, 记录出样品吸收能量的情况, 画出紫外光谱图。

2. 紫外光谱图及朗伯-比尔定律

(1) 紫外光谱图: 紫外分光光度计可直接绘出紫外吸收曲线, 即紫外光谱图。紫外光谱图的横坐标是吸收光的波长, 单位多用nm表示。纵坐标有两种不同的表示方法, 一种为吸收度(A)或摩尔吸收系数(ϵ 或 $\lg \epsilon$)。其吸收峰向上, 如图1-3所示。另一种用百分透

光率表示，吸收峰向下，如图1-4所示。

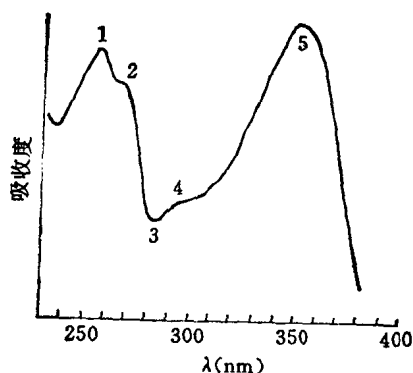


图 1-3 紫外吸收光谱图
1, 5—吸收峰 2, 4—肩峰 3—吸收谷

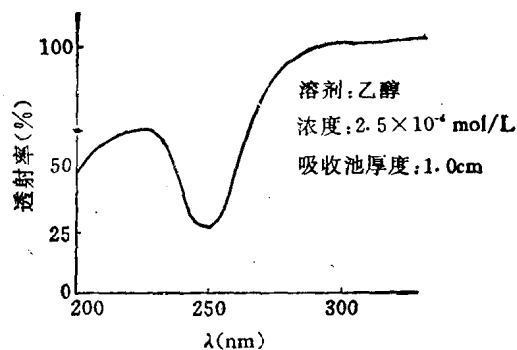


图 1-4 用透光率表示的紫外吸收光谱图

文献中有时给出的不是紫外光谱图本身，而是可描述紫外光谱图的数据。如吸收峰对应的横坐标数值为最大吸收峰波长 $\lambda_{\max}$ ，有时在 λ 的右上角常标有“E₁OH”或其它记号，该记号表示测定紫外光谱时溶解样品所用的溶剂。如E₁OH则表示用乙醇作溶剂，hexan则表示用己烷作溶剂。 λ 的单位多用nm表示，纵坐标为吸收强度时有三种表示方法，即吸收度(A)，摩尔吸收系数(ϵ)或 $\lg \epsilon$ 。吸收度，摩尔吸收系数及物质的量之间的关系服从朗伯-比尔定律。

(2) 朗伯-比尔定律：当一束单色光(I_0)射入溶液时，一部分光被样品溶液所吸收，一部分光(I)透过溶液。溶液对单色光的吸收服从朗伯-比尔定律(Lam-bert-Beers Law)，该定律用公式表示为：

$$A = KCL = -\lg I/I_0 \quad (1-1)$$

式中： A 为吸收度(吸光度)； K 为吸收系数(消光系数)； L 为吸收池厚度； C 为溶液浓度。

该公式表示，溶液的吸收度与溶液中物质的浓度及液池的厚度成正比。式中 K 为一常数，若溶液浓度 C 以mol/L为单位，吸收池厚度 L 以cm为单位，此常数称为摩尔吸收系数，用 ϵ 表示。它是浓度为1mol/L的溶液在1cm光路的吸收池中，在一定的波长下测得的吸光度。它表示被测物质对光能的吸收强度，是各种物质在特定波长上的特征常数，因此是检定化合物的重要数据。在一般的文献资料中，某物质的紫外吸收光谱数据，多报导其最大吸收波长和摩尔吸收系数。

朗伯-比尔定律揭示出物质的吸光度与其质、量的内在联系，在实际工作中应用很广。

五、溶剂对紫外光谱的影响

1. 溶剂的选择 测定紫外光谱时，通常需将待测物配成极稀的溶液，故需根据化合物的溶解性能选择不同极性的溶剂。常用的溶剂有：己烷，环己烷，庚烷，甲醇，乙醇，水，乙腈，1,4-二氧六环等。由于溶剂不同测出的主峰会有移动。图1-5表示了丙酮在不同溶剂中紫外吸收光谱的区别。因而在文献资料中都要标明紫外光谱测定时所用的溶剂。

在选择溶剂时，除需注意其极性和溶解性能外，还应注意溶剂本身的透明范围。图1-6表示出常用溶剂的透明范围，以供选择参考。

测定非极性化合物和芳香化合物时常用环己烷作溶剂，测定极性化合物时常用甲醇或乙醇作溶剂。

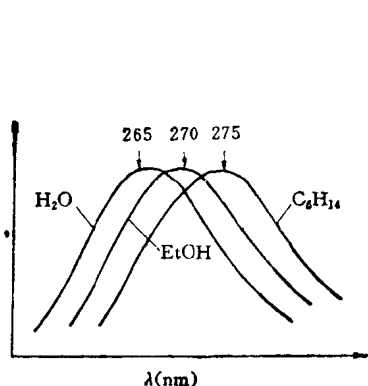


图 1-5 溶剂对丙酮的紫外光谱的影响

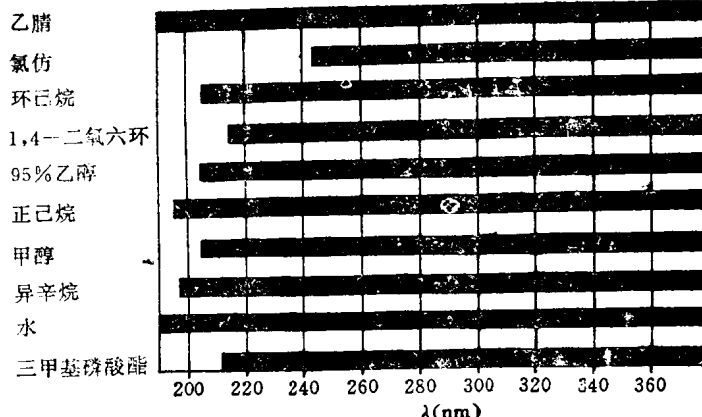


图 1-6 各种溶剂的紫外透明范围

2. 溶剂极性对紫外光谱的影响 图1-5中丙酮在不同溶剂中紫外吸收峰的变化表明溶剂极性对紫外吸收峰的波长有明显的影响。溶剂极性不同，对 $n \rightarrow \pi^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响也不同。

(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。羰基易发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁， $\text{C}=\text{O}$ 在基态时碳氧双键极化成 $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ ，当 n 电子跃迁到 π^* 分子轨道时，氧的电子转移到碳的一方，极化情况与基态相反，高能态时分子的极性减小，因此极性高的溶剂可以稳定基态，而极性低的溶剂能够稳定高能态。在极性溶剂中激发需要更高的能量、波长更短，如图1-7所示。

(2) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随溶剂极性增大而向长波方向移动。由于在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中激发态的极性比基态强，所以极性溶剂对激发态能量降低比基态大，所以在极性溶剂中跃迁所需能量低，波长长，如图1-8所示。

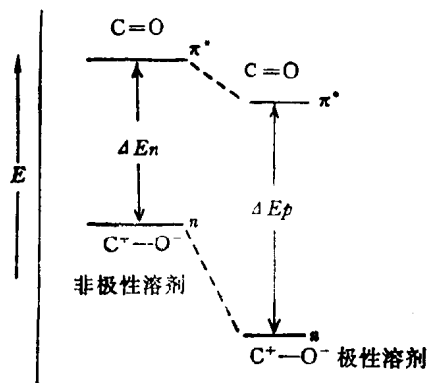


图 1-7 溶剂极性对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

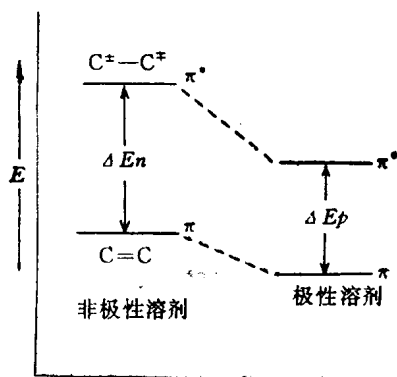


图 1-8 溶剂极性对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

由于溶剂极性的影响，随使用溶剂的不同，有时对测定的紫外光谱数据要加以矫正。为了排除溶剂中杂质的影响，有时需先做一次溶剂的紫外光谱后再溶样测定。

六、化合物不饱和度的计算

由于紫外光谱测量涉及的化合物多为不饱和化合物，不饱和度是用以表示分子中不饱和程度大小的数据。不饱和度的计算对于确定未知物结构很有帮助。

在具体计算中，规定每个双键或环相当于1个不饱和单位，每个叁键相当于2个不饱和单位。例如，乙烯的不饱和度为1，丁二烯、乙炔、环己烯的不饱和度为2，苯中有三个双键和一个环，其不饱和度为4。如果化合物的不饱和度用 Ω 表示，那么含有C、H、O、N、S、X等各种元素化合物不饱和度的计算公式如下：

$$\Omega = \text{碳原子数} + 1 - \frac{\text{氢原子数}}{2} - \frac{\text{卤原子数}}{2} + \frac{\text{三价氮原子数}}{2} \quad (1-2)$$

例如： $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ 其不饱和度计算为：

$$\Omega = 7 + 1 - \frac{11}{2} - \frac{1}{2} + \frac{2}{2} = 3$$

第二节 各类化合物的紫外光谱

一、饱和化合物

由于该类化合物只有 σ 键，因而只有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。这种跃迁都在远紫外而在近紫外区无吸收。故常用饱和烃、甲醇、乙醇等在近紫外区作溶剂。

二、烯类化合物

1. 孤立烯烃 由于烯键碳原子是 sp^2 杂化态，除三个杂化轨道形成 σ 键外，未参加杂化的p轨道可以相互作用形成 π 键。所以烯类化合物既可发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，也可发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量小，吸收峰的波长与 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁相比相对较长，但是孤立双键的化合物在近紫外区依然是透明的， λ_{max} 小于200nm，具体例子如表1-2所示。

表 1-2 孤立烯紫外光谱数据

化 合 物	λ_{max} (nm)	lg ϵ	跃迁类型
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	~ 4	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	178	~ 4	$\pi \rightarrow \pi^*$
	176	~ 4	$\pi \rightarrow \pi^*$

2. 共轭烯烃 最简单的共轭烯是丁二烯。由于共轭的结果使最高成键轨道与最低反键轨道之间能量差减小（如图1-9所示），使跃迁所需能量减小，吸收波长显著红移。

丁二烯的最大吸收波长已移至217nm，出现在近紫外，并随共轭体系的增长吸收波长增加，化合物颜色加深，如表1-3所示。

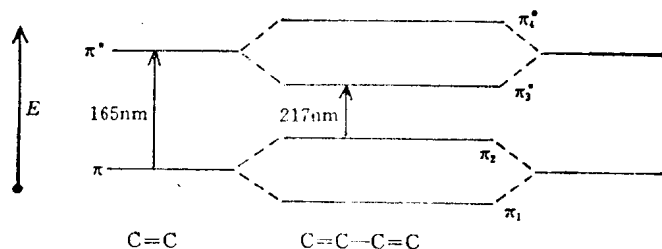


图 1-9 乙烯与丁二烯分子轨道 (π 轨道) 示意图

表 1-3

化 合 物	双 键 数	λ_{max} (nm)	颜 色
乙烯	1	175	无 色
丁二烯	2	217	无 色
己三烯	3	258	无 色
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

某些化合物的最大吸收波长除可以通过紫外光谱仪实际测量外, 还可通过经验公式推算。有时常将推算结果与测量结果比较, 从而确定被测物的结构。化合物类型不同应选用不同的经验公式。如共轭二、三、四烯可采用Wood Ward计算规则, 如表1-4所示。

表 1-4

Wood Ward计算规则

基值 (共轭二烯基本吸收带)	217nm
增加值:	
1. 二烯在同一环内 (同环二烯)	36nm
2. 每个烷基 (或环基)	5nm
3. 环外双键	5nm
4. 增加一个共轭双键	30nm
5. 助色团—OCOR	0nm
—OR	6nm
—SR	30nm
—Cl, -Br	5nm
—NR ₁ R ₂	60nm

四个共轭双键以上的共轭多烯则采用Fieser-Kuhn公式。

Wood-Ward计算规则应用例如下:

例1 计算化合物 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的 $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ 。

