

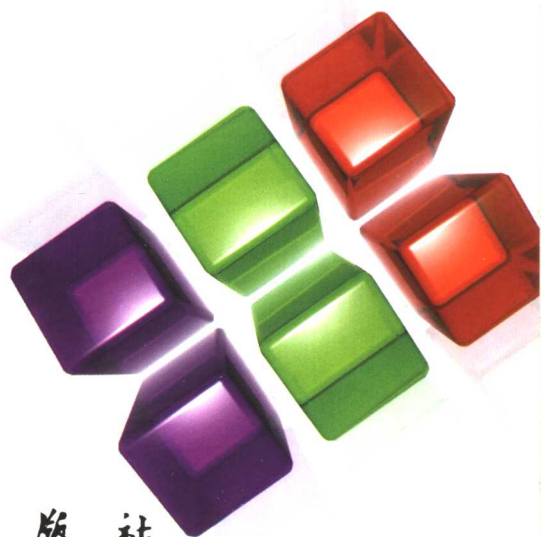
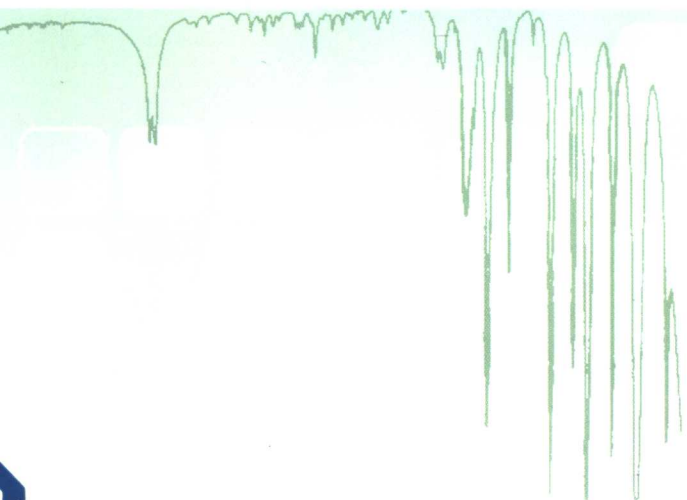
21世纪高等院校教材

国家理科基地教材

邓芹英 刘 岚 邓慧敏 编著

波谱分析教程

(第二版)



 科学出版社
www.sciencep.com

0657.61
7744
2

21 世纪高等院校教材
国家理科基地教材

波谱分析教程

(第二版)

邓芹英 刘 岚 邓慧敏 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱的基础知识及其在解析化合物结构中的应用。全书前五章主要介绍各种波谱法的基本原理、图谱的信息与化合物结构的关系及解析谱图的方法,最后一章结合实例介绍综合运用多种波谱解析化合物的结构。书中收录了较多的谱图和数表,并配有一定数量的习题供读者练习。

本书可作为高等院校化学、化工、生物、药物、医学、卫生、食品、商检等专业的本科生和研究生教材,也可供上述专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

波谱分析教程/邓芹英,刘岚,邓慧敏编著. —2 版. —北京:科学出版社, 2007

(21 世纪高等院校教材·国家理科基地教材)

ISBN 978-7-03-019211-0

I. 波… II. ①邓…②刘…③邓… III. 波谱分析-高等学校-教材
IV. 0657.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 101861 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 吴伶俐/责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠/封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 8 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2007 年 8 月第 二 版 印张:21 1/2

2007 年 8 月第六次印刷 字数:408 000

印数:19 001—23 000

定价:27.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

第二版前言

包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的波谱分析具有样品用量少、结构信息丰富的特点,在化合物结构测定方面得到了极为广泛的应用。近年来,随着生命科学研究的发展,用波谱技术在分子水平上研究生命过程的分子运动和变化规律成为前沿领域的热门课题,波谱法测定生物分子的技术也得到快速的发展,如核磁共振的二维(多维)谱、基体辅助激光解吸电离飞行时间质谱和电喷雾电离质谱、色谱-波谱联用技术的发展使许多复杂样品和复杂化合物的结构分析得以解决,极大地促进了化学和生物化学等学科的发展。与此同时,波谱学在理论、仪器、方法和应用各方面都取得了很大进步,化合物结构分析的水平也得到相应的提高。为使本书能更好地反映学科前沿的发展,立足本科教学,我们参考近年来国内外出版的相关教材,对第一版教材进行了相应的修订。

本书第一版自2003年发行以来,被许多高等学校采用,作为化学及相关学科的本科生或研究生课程的教材或参考书,五次印刷印数达19 000册,在使用过程中受到任课教师的普遍好评。修订后的教材保持了原书的体系和特色,对部分内容进行了精简,补充了上述反映学科发展的新内容。大部分读者最主要的是要掌握图谱分析和应用,因此书中增加了一些例题和习题,并对推导结构的题目给出参考答案,以便读者自学和练习。

限于编者水平,书中难免存在错误和不当之处,敬请读者批评指正。

编者

2007年5月于中山大学

第一版前言

波谱法是化合物结构测定和成分分析的重要手段。近 30 年来,由于科学技术的发展,波谱学与电子学、计算机科学的紧密结合,波谱法取得了极大的发展,从根本上改变了化学研究的方法,特别是有机化合物结构分析的方法。紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱(氢谱和碳谱)、质谱等波谱方法已迅速取代或部分取代了传统的结构鉴定方法,成为化学研究强有力的工具。波谱法的应用,大大缩短了复杂化合物结构测定的时间,也使许多过去难以解决的问题,如生命科学中蛋白质、核酸、多糖的结构测定等迎刃而解,促进了学科的发展。目前,波谱法已迅速渗透到生物化学、植物化学、药理学、医学、农业、商业等各个研究领域,在科学研究和国民经济各个部门得到广泛应用。因此,波谱法也成为从事化学及相关学科的科技人员必须掌握的基本知识和基本技能。在国内外各类高等学校中,波谱学已成为化学及与化学有关专业的学生的必修课程。

为了满足高等学校教学用书的需求,我们在多年教学工作的基础上,根据自编讲义《有机波谱分析》和研究生课程“有机结构分析”的教学内容,并参考近年出版的国内外有关教材,立足本科课程,编写了《波谱分析教程》这本书。本书力求简明扼要地论述紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱的原理和方法,波谱的特征数据和化合物结构的关系及在化合物结构鉴定中的应用。本书还力求反映波谱学领域的新成就和新技术。书中收录了较多的谱图和数表,以帮助读者学习,还选择了一定数量的习题,供学生练习使用。

本书共分 6 章,第 1、2 章由刘岚博士编写,第 3、4、6 章由邓芹英教授编写,第 5 章由邓慧敏副教授编写。全书由邓芹英教授作统一的编排。博士研究生何建峰、张珍英和周丽华在本书书稿的打印、谱图和结构式的绘制方面做了许多工作。在本书编写和出版过程中,得到中山大学化学与化学工程学院领导的鼓励和大力支持,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,殷切希望读者多提意见,以利于进一步改进和提高。

编者

2003 年 1 月于中山大学

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 紫外光谱	1
1.1 紫外光谱基本原理	1
1.1.1 紫外吸收的产生	1
1.1.2 朗伯-比尔定律	2
1.1.3 溶剂的选择	3
1.1.4 紫外光谱中常用的名词术语	4
1.1.5 电子跃迁的类型	5
1.1.6 影响紫外吸收波长的因素	7
1.2 紫外光谱仪	10
1.3 各类化合物的紫外吸收光谱	13
1.3.1 饱和烃化合物	13
1.3.2 简单的不饱和化合物	14
1.3.3 共轭双烯	15
1.3.4 α, β -不饱和羰基化合物	17
1.3.5 芳香族化合物的紫外吸收光谱	19
1.3.6 含氮化合物	23
1.3.7 无机化合物	24
1.4 紫外光谱的应用	25
1.4.1 化合物的鉴定	25
1.4.2 纯度检查	26
1.4.3 异构体的确定	26
1.4.4 位阻作用的测定	27
1.4.5 氢键强度的测定	27
1.4.6 成分含量测定	27
习题	27
参考文献	29
第 2 章 红外光谱	30
2.1 红外光谱的基本原理	30

2.1.1 红外吸收光谱	30
2.1.2 分子振动类型	34
2.1.3 红外光谱的吸收强度	35
2.2 影响红外光谱吸收频率的因素	37
2.3 红外光谱仪及样品制备技术	42
2.3.1 红外光谱仪	42
2.3.2 样品的制备	45
2.4 各类化合物的红外特征光谱	46
2.4.1 饱和烃	47
2.4.2 不饱和烃	49
2.4.3 醇、酚和醚	54
2.4.4 含羰基化合物	57
2.4.5 含氮化合物	66
2.4.6 其他含杂原子有机化合物	69
2.4.7 金属有机化合物	70
2.4.8 高分子化合物	71
2.4.9 无机化合物	73
2.5 红外图谱解析	74
2.5.1 红外光谱的分区	74
2.5.2 红外标准谱图及检索	75
2.5.3 红外图谱的解析	77
2.6 拉曼光谱简介	81
2.6.1 拉曼光谱原理	82
2.6.2 激光拉曼光谱在有机化学方面的应用	84
2.7 红外光谱技术的进展及应用	85
2.7.1 红外光谱技术的进展	85
2.7.2 红外光谱技术的应用	88
习题	91
参考文献	95
第3章 核磁共振氢谱	96
3.1 核磁共振的基本原理	97
3.1.1 原子核的磁矩	97
3.1.2 自旋核在磁场中的取向和能级	98
3.1.3 核的回旋和核磁共振	99
3.1.4 核的自旋弛豫	100

3.2 核磁共振仪与实验方法	102
3.2.1 连续波核磁共振谱仪	102
3.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪	103
3.2.3 样品的处理	103
3.2.4 核磁共振图谱	104
3.3 ^1H 的化学位移	105
3.3.1 电子屏蔽效应和化学位移	105
3.3.2 化学位移表示法	105
3.3.3 影响化学位移的因素	106
3.4 各类质子的化学位移	112
3.4.1 饱和碳上质子的化学位移	112
3.4.2 不饱和碳上质子的化学位移	114
3.4.3 芳环氢的化学位移	115
3.4.4 杂环芳氢的化学位移	117
3.4.5 活泼氢的化学位移	117
3.5 自旋偶合和自旋裂分	118
3.5.1 自旋-自旋偶合与自旋-自旋裂分	118
3.5.2 $n+1$ 规律	119
3.5.3 偶合常数	120
3.6 自旋系统及图谱分类	128
3.6.1 核的等价性质	128
3.6.2 自旋系统的分类	130
3.6.3 图谱的分类	131
3.6.4 几种常见的自旋系统	131
3.7 核磁共振氢谱的解析	138
3.7.1 解析谱图的步骤	138
3.7.2 辅助图谱分析的一些方法	139
3.7.3 图谱解析示例	145
习题	150
参考文献	158
第4章 核磁共振碳谱	159
4.1 核磁共振碳谱的特点	159
4.2 核磁共振碳谱的测定方法	161
4.2.1 脉冲傅里叶变换法	161
4.2.2 核磁共振碳谱中几种去偶技术	161

4.3	^{13}C 的化学位移	168
4.3.1	屏蔽常数	168
4.3.2	影响 ^{13}C 化学位移的因素	168
4.3.3	各类化合物的 ^{13}C 化学位移	170
4.4	^{13}C NMR的自旋偶合及偶合常数	181
4.4.1	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 的自旋偶合	181
4.4.2	$^{13}\text{C}-\text{X}$ 的自旋偶合	184
4.5	核磁共振碳谱解析及应用	185
4.5.1	核磁共振碳谱图解析程序	185
4.5.2	核磁共振碳谱解析示例	186
4.6	自旋-晶格弛豫时间(T_1)	191
4.6.1	自旋-晶格弛豫机理	191
4.6.2	T_1 值的应用	194
4.7	二维核磁共振谱	196
4.7.1	二维核磁共振谱的基本原理	197
4.7.2	二维核磁共振谱的分类和应用	198
	习题	206
	参考文献	212
第5章	质谱	214
5.1	质谱的基本知识	215
5.1.1	质谱仪	215
5.1.2	质谱仪主要性能指标	217
5.1.3	质谱图	218
5.1.4	质谱的离子类型	218
5.2	离子裂解的机理	224
5.2.1	离子的单分子裂解	224
5.2.2	离子丰度的影响因素	224
5.3	有机质谱中的裂解反应	226
5.3.1	自由基中心引发的 α 断裂反应	227
5.3.2	电荷中心引发的 <i>i</i> 断裂反应	229
5.3.3	环状结构的裂解反应	231
5.3.4	游离基中心引发的麦氏(McLafferty)重排反应	232
5.3.5	正电荷中心引发的重排反应	234
5.3.6	氢重排到饱和杂原子上并伴随邻键断裂的反应	235
5.4	常见各类化合物的质谱	235

5.4.1 烃类	235
5.4.2 醇类	242
5.4.3 酚类	244
5.4.4 醚类	245
5.4.5 醛、酮类	247
5.4.6 羧酸	248
5.4.7 酯	250
5.4.8 酸酐	252
5.4.9 酰胺	253
5.4.10 胺类	255
5.4.11 硝基化合物	256
5.4.12 腈类	257
5.4.13 硫醇和硫醚类	258
5.4.14 卤化物	259
5.5 有机质谱的解析及应用	261
5.5.1 谱图解析步骤	261
5.5.2 质谱应用示例	268
5.6 最新质谱技术及应用简介	276
5.6.1 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱和电喷雾电离质谱	276
5.6.2 色谱-质谱联用仪及其应用	285
5.6.3 傅里叶变换离子回旋共振质谱	294
习题	294
参考文献	300
第6章 多谱综合解析	302
6.1 综合解析谱图的一般程序	302
6.2 综合解析实例	303
习题	311
参考文献	328
部分习题参考答案	329

第 1 章 紫外光谱

紫外和可见光谱 (ultraviolet and visible spectroscopy, UV-Vis) 是由分子吸收能量激发价电子或外层电子跃迁而产生的统称为电子光谱。电子光谱的波长范围为 10~800nm, 该波段又可分为: 可见光区 (400~800nm), 有色物质在此区域有吸收; 近紫外区 (200~400nm), 芳香族化合物或具有共轭体系的物质在此区域有吸收, 该波段是紫外光谱研究的主要对象; 远紫外区 (10~200nm), 由于空气中的 O₂、N₂、CO₂ 和水蒸气在此区域也有吸收, 对测定有干扰, 远紫外光谱的操作必须在真空条件下进行, 因此这段光谱又称为真空紫外光谱, 通常所说的紫外光谱是指 200~400nm 的近紫外光谱。现在市售紫外分光光度仪的测试波段通常较宽, 包括紫外和可见光谱范围。

由于分子中价电子能级跃迁的同时伴随着振动能级和转动能级的跃迁, 电子光谱通常不是尖锐的吸收峰, 而是一些平滑的峰包。与其他的光谱测定方法相比, 紫外光谱具有仪器价格较低, 操作简便的优点, 在有机化学领域应用广泛, 历史也很长久, 主要应用于有机化合物共轭发色基团的鉴定、成分分析、平衡常数测定、相对分子质量测定、互变异构体测定、氢键强度测定等, 是一种有力的分析测试手段。

1.1 紫外光谱基本原理

1.1.1 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

$$E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

式中: c ——光速 (3×10^8 m/s);

h ——普朗克 (Planck) 常量 (6.626×10^{-34} J · s)。

频率与波长的关系为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

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。

表 1-1 列出了不同电磁波段的相应波长范围以及分子吸收不同能量电磁波所能激发的分子能级跃迁。如紫外和可见光引起分子中价电子的跃迁，红外光引起分子振动能级的跃迁；因此紫外-可见光谱又称为电子光谱，而红外光谱又称为分子振动光谱。

表 1-1 电磁波谱

区 域	波 长	原子或分子的跃迁
γ 射线	$10^{-3} \sim 0.1 \text{ nm}$	核跃迁
X 射线	$0.1 \sim 10 \text{ nm}$	内层电子跃迁
远紫外	$10 \sim 200 \text{ nm}$	中层电子跃迁
紫外	$200 \sim 400 \text{ nm}$	外层 (价) 电子跃迁
可见	$400 \sim 800 \text{ nm}$	
红外	$0.8 \sim 50 \mu\text{m}$	分子转动和振动跃迁
远红外	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	
微波	$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	
无线电波	$1 \sim 100 \text{ m}$	核自旋取向跃迁

紫外光谱是分子在入射光的作用下发生价电子的跃迁而产生的。当以一定波长范围的连续光波照射样品时，其中特定波长的光子被吸收，使透射光强度发生改变，于是产生了以吸收谱线组成的吸收光谱，以波长为横坐标，百分透光率 ($T\%$) 或吸光度 (A) 为纵坐标即可得被测化合物的吸收光谱。当照射光的波长范围处于紫外光区时，所得的光谱称为紫外吸收光谱。吸收光谱又称吸收曲线，最大吸收值所对应的波长称最大吸收波长 (λ_{max})，曲线的谷所对应的波长称最低吸收波长 (λ_{min})；在峰旁边一个小的曲折称为肩峰；在吸收曲线的波长最短一端，吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的位置、强度和形状是鉴定化合物的标志。

1.1.2 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-比尔定律可用式 (1.3) 表示

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl \quad (1.3)$$

式中： A ——吸光度 (absorbance)，表示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 (transmittance) 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 (molar absorptivity), 它是浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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, 若跃迁是完全“允许的”, 则 ϵ 大于 10^4 ; 若跃迁概率低时, ϵ 小于 10^3 ; 若跃迁是“禁阻的”, 则 ϵ 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

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

即样品在乙醇溶剂中, 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成线性关系, 因此, 定量测定时必须注意浓度范围。温度、放置时间、pH 等因素也会对样品的光谱产生影响, 测定时也必须注意。

1.1.3 溶剂的选择

测定化合物的紫外吸收光谱时一般均配成溶液, 故选择合适的溶剂很重要。选择溶剂的原则是:

(1) 样品在溶剂中应当溶解良好, 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) 溶剂应当不影响样品的吸收光谱, 因此在测定的波长范围内溶剂应当是紫外透明的, 即溶剂本身没有吸收, 透明范围的最短波长称透明界限, 测试时应根据溶剂的透明界限选择合适的溶剂。常用溶剂的透明界限如表 1-2 所示。

(3) 为降低溶剂与溶质分子间作用力, 减少溶剂对吸收光谱的影响, 应尽量采用低极性溶剂。

(4) 尽量与文献中所用的溶剂一致。

(5) 溶剂挥发性小、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。

表 1-2 紫外光谱测量常用溶剂的透明界限






溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm
水	205	正己烷	195	环己烷	205	乙腈	190
异丙醇	203	乙醇	205	乙醚	210	二氧六环	211
氯仿	245	乙酸乙酯	254	乙酸	255	苯	278
吡啶	305	丙酮	330	甲醇	202	石油醚	297

1.1.4 紫外光谱中常用的名词术语

(1) 发色团 (chromophore) 或称生色团, 是指在一个分子中产生紫外吸收带的官能团, 一般为带有 π 电子的基团。有机化合物中常见的发色团有: 羰基、硝基、双键、叁键以及芳环等。

发色团的结构不同, 电子跃迁类型也不同, 通常为 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 最大吸收波长大于 210nm。常见发色团的紫外吸收如表 1-3 所示。

表 1-3 常见发色团的紫外吸收

发色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	气态	165	10 000
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	气态	173	6000
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	气态	167	—
	CH_3COCH_3	环己烷	166 276	15
$-\text{COOH}$	CH_3COOH	水	204	40
	CH_3CSCH_3	水	400	—
	CH_3NO_2	水	270	14
$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{ON}=\text{O}$	正己烷	230 370	2200 55
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	正己烷	217	21 000
	甲苯	正己烷	261	225
	苯	正己烷	206.5	7000
		正己烷	254 203.5	205 7400

(2) 助色团 (auxochrome)。有些原子或原子团单独在分子中存在时, 吸收波长小于 200nm, 而与一定的发色团相连时, 可以使发色团所产生的吸收峰位置红移, 吸收强度增加, 具有这种功能的原子或原子团称为助色团。助色团一般为带有孤电子对的原子或原子团。常见的助色团有—OH、—OR、—NHR、—SH、—SR、—Cl、—Br、—I 等。在这些助色团中, 由于具有孤电子对的原子或原子团与发色团的 π 键相连, 可以发生 $p-\pi$ 共轭效应, 结果使电子的活动范围增大, 容易被激发, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向长波方向移动, 即红移。例如, 苯环 B 带吸收出现在约 254nm 处, 而苯酚的 B 带由于苯环上连有助色团—OH, 而红移至 270nm, 强度也有所增加。

(3) 红移 (red shift) 也称向长波移动 (bathochromic shift)。当有机物的结构发生变化 (如取代基的变更) 或受到溶剂效应的影响时, 其吸收带的最大吸收波长 (λ_{\max}) 向长波方向移动的效应。

(4) 蓝移 (blue shift) 也称向短波移动 (hypsochromic shift)。与红移相反的效应。

(5) 增色效应 (hyperchromic effect) 或称浓色效应。使吸收带的吸收强度增加的效应, 反之称为减色效应 (hypochromic effect) 或浅色效应。

(6) 强带。在紫外光谱中, 凡摩尔吸光系数大于 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跃迁。

(7) 弱带。凡摩尔吸光系数小于 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跃迁。

1.1.5 电子跃迁的类型

紫外吸收光谱是由价电子能级跃迁而产生的, 在有机化合物中的价电子, 根据在分子中成键电子的种类不同可分为 3 种: ①形成单键的 σ 电子; ②形成不饱和键的 π 电子; ③氧、氮、硫、卤素等杂原子上的未成键的 n 电子。这 3 种类型的电子可以醛基为例, 如图 1-1 所示。

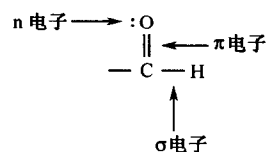


图 1-1 醛基中价电子类型

分子中电子跃迁的方式与化学键的性能有关, 根据光谱资料和分子结构理论的分析, 各种电子能级的能量高低的顺序为: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$, 电子跃迁共有 4 种类型, 即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 各种跃迁所需能量 (ΔE) 的大小如图 1-2 所示。各种跃迁所需能量 (ΔE) 的大小次序为

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

讨论如下:

(1) 电子从基态 (成键轨道) 向激发态 (反键轨道) 的跃迁, 也称为 $N \rightarrow V$

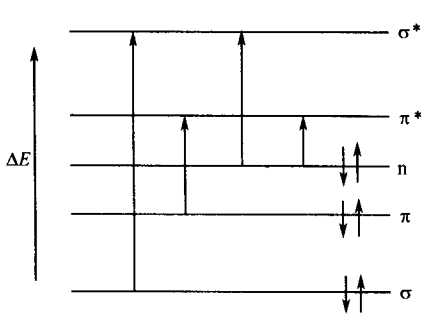


图 1-2 电子能级和跃迁示意图

跃迁。包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光子后被激发跃迁到 σ^* 反键轨道，由于 σ 键键能高，使 σ 电子跃迁需要很高能量，因此其吸收位于远紫外区，如乙烷的最大吸收波长为 λ_{\max} 135nm。因饱和碳氢化合物在近紫外区是透明的，可作紫外测量的溶剂。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是指不饱和键中的 π 电子吸收光波能量后跃迁到 π^* 反键轨道。

由于 π 键的键能较低，跃迁的能级差较小，对于孤立双键来说吸收峰大都位于远紫外区末端或 200nm 附近， ϵ 值很大，一般大于 10^4 ，属于强吸收峰。

当分子中两个或两个以上双键共轭时， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，吸收波长红移，共轭烯烃分子如 1,3-丁二烯的这类吸收在光谱学上称为 K 带（取自德文：共轭谱带，konjuierte）。K 带出现的区域为 210~250nm， $\epsilon_{\max} > 10^4$ ($\lg \epsilon > 4$)，随着共轭链的增长，吸收峰红移，并且吸收强度增加。共轭烯烃的 K 带不受溶剂极性的影响，而不饱和醛酮的 K 带吸收随溶剂极性的增大而红移。

芳香族化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，在光谱学上称为 B 带（benzenoid band，苯型谱带）和 E 带（ethylenic band，乙烯型谱带），是芳香族化合物的特征吸收。所谓 E 带指在封闭的共轭体系中（如芳环），因 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的较强或强的吸收谱带，E 带又分为 E_1 和 E_2 带，两者的强度不同， E_1 带的摩尔吸光系数 ϵ 大于 10^4 ($\lg \epsilon > 4$)，吸收出现在 184nm；而 E_2 带的摩尔消光吸收 ϵ 约为 10^3 ，吸收峰在 204nm。两种跃迁均为允许跃迁。B 带指在共轭的封闭体系（芳烃）中，由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的强度较弱的吸收谱带，苯 B 带的摩尔吸光系数 ϵ 约为 200，吸收峰出现在 230~270nm 之间，中心在 256nm，在非极性溶剂中芳烃的 B 带为一具有精细结构的宽峰，但在极性溶剂中时精细结构消失。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时，E 带和 B 带均发生红移，此时的 E_2 带又称为 K 带。

(2) 杂原子未成键电子被激发向反键轨道的跃迁，又称为 $N \rightarrow Q$ 跃迁。包括 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收光波能量后向 σ^* 反键轨道的跃迁。当分子中含有下列基团如： $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{X}$ 等时，杂原子上的 n 电子可以向反键轨道跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小，波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 长，由于取代基团的不同，吸收峰可能位于近紫外区和远紫外区，如甲胺的紫外吸收为 λ_{\max} 213nm ($\epsilon 600$)。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 π^* 反键轨道的跃迁。如连有杂原子的不饱和化合物（如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{N}$ ）中杂原子上的 n 电子跃迁到 π^* 轨道。这种跃迁在光谱学上称为 R 带（取自德文：基团型，radikalartig），跃迁所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的小，一般在近紫外或可见光区有吸收，其特点是在 $270 \sim 350\text{nm}$ ， ϵ 值较小， ϵ 值通常在 100 以内，为弱带，该跃迁为禁阻跃迁。随着溶剂极性的增加，吸收波长向短波方向移动（蓝移）。例如，甲基乙烯基丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁紫外吸收为 $\lambda_{\max} 324\text{nm}$ ($\epsilon 20$)。

1.1.6 影响紫外吸收波长的因素

1. 共轭体系的形成使吸收红移

共轭体系的形成使分子的最高已占轨道能级升高，最低空轨道能级降低， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低，如图 1-3 所示，共轭体系越长， $\pi \rightarrow \pi^*$ 能量差越小，紫外光谱的最大吸收越移向长波方向，甚至到可见光部分，随着吸收的红移，吸收强度也增大，并且出现多个吸收谱带，如图 1-4 所示。

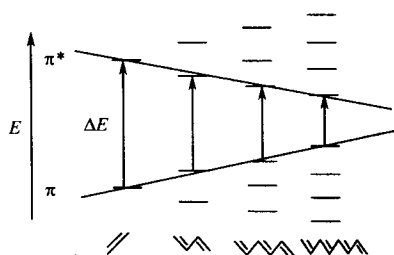


图 1-3 共轭系统的能级示意图

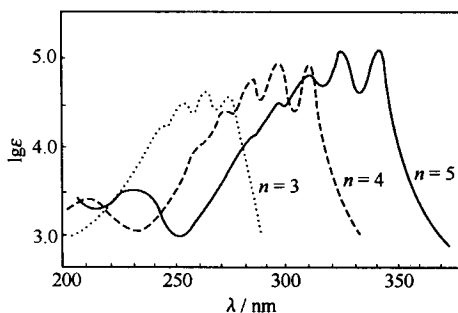


图 1-4 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ 的紫外吸收光谱图

2. 超共轭效应

当烷基与共轭体系相连时，可以使波长产生少量红移。这是因为烷基的 $\text{C}-\text{H}$ 的 σ 电子与共轭体系的 π 电子云发生一定程度的重叠，扩大了共轭范围，从而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，吸收红移。

3. 溶剂效应

在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中，因激发态的极性大于基态，所以在极性溶剂中，极性溶剂对电荷分散体系的稳定能力使激发态和基态的能量都有所降低，但程度不同，前者大于后者，这就导致跃迁吸收能量较在非极性溶剂中减小，故吸收带红移。