



中国科学院教材建设专家委员会规划教材  
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

# 波谱解析

主 编 何祥久



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材  
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

# 波谱解析

主 编 何祥久

副 主 编 严春艳 朱华结 罗建光

编 委 会 (以姓氏笔画为序)

马骁驰 (大连医科大学)

韦国兵 (江西中医药大学)

朱华结 (河北大学)

严春艳 (广东药科大学)

李 宁 (沈阳药科大学)

杨官娥 (山西医科大学)

何祥久 (广东药科大学)

余建清 (武汉大学)

陈广通 (南通大学)

罗建光 (中国药科大学)

唐金山 (暨南大学)

曹 飞 (河北大学)

秘 书 王宜海 (广东药科大学)

科学出版社

北 京

## 郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

### 图书在版编目(CIP)数据

波谱解析 / 何祥久主编. —北京:科学出版社,2017. 1

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材  
ISBN 978-7-03-050572-9

I. ①波… II. ①何… III. ①波谱分析-医学院校-教材 IV. ①O657. 61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 271228 号

责任编辑:胡治国 周 园 / 责任校对:李 影

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

**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>

**保定市中华美凯印刷有限公司** 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017 年 1 月第一次印刷 印张:17

字数:403 000

定价:**65.00 元**

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

波谱解析是应用紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱(常称为“四大波谱”)等波谱学手段对有机化合物结构进行分析和鉴定的一门学科,是目前有机化合物结构鉴定的最主要方法,广泛应用于药学、有机化学、石油化工、生物化学、医学等各个领域。

本教材紧密结合目前我国药学、化学化工等专业对人才培养的要求,阐述了四大波谱的基本原理及其在有机化合物结构鉴定中的应用。同时根据化合物立体结构鉴定的需要,增加了手性光谱(旋光光谱、圆二色光谱等)的内容。作者在编写的过程中既注重介绍波谱的基本原理和基础知识,又侧重培养学生实际解析图谱的能力;既注重介绍波谱的经典知识,又注意介绍波谱的新技术和新方法;既注重本科人才培养的基本要求,又根据学生在后期学习和工作中的实际需要对相关内容进行较深入的介绍。另外,作为科学出版社案例版系列教材,本书还加入了对学生学习具有启发性、趣味性和实践性的案例、视窗。本教材可供药学、化学及相关专业的本科生使用,也可作为相关专业研究生和科研工作者的参考书。

本教材的编委全部为长期工作在教学、科研第一线的专家。教材共八章,第一章由江西中医药大学韦国兵教授编写;第二章由武汉大学余建清教授编写;第三章由暨南大学唐金山副教授、南通大学陈广通副教授编写;第四章由中国药科大学罗建光教授编写;第五章由广东药科大学严春艳教授、沈阳药科大学李宁教授编写;第六章由山西医科大学杨官娥教授、大连医科大学马骁驰教授编写;第七章由河北大学朱华结教授、曹飞副教授编写;第八章由广东药科大学何祥久教授编写;广东药科大学王宜海博士担任秘书。

尽管做了最大努力,但因编者水平有限,书中定有不当之处,敬请广大师生和读者批评指正,以便再版时修订、完善。

何祥久

2016年7月

# 目 录

第一章 紫外光谱 .....	(1)
第一节 吸收光谱概述及基础知识 .....	(1)
第二节 紫外吸收光谱的基本知识 .....	(3)
第三节 紫外吸收光谱与分子结构的关系 .....	(12)
第四节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用 .....	(19)
第二章 红外光谱 .....	(27)
第一节 红外光谱基本原理 .....	(27)
第二节 红外光谱的特征基团与重要吸收区段 .....	(34)
第三节 拉曼光谱 .....	(45)
第四节 红外光谱及拉曼光谱在结构研究中的应用 .....	(46)
第三章 核磁共振 .....	(50)
第一节 核磁共振的基本原理 .....	(51)
第二节 核磁共振氢谱 .....	(54)
第四章 核磁共振碳谱 .....	(79)
第一节 核磁共振碳谱概述 .....	(79)
第二节 核磁共振碳谱的主要参数 .....	(81)
第三节 核磁共振碳谱的主要测定技术 .....	(92)
第四节 碳谱在结构解析中的应用 .....	(97)
第五章 二维核磁共振谱 .....	(103)
第一节 二维核磁共振谱概述 .....	(103)
第二节 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY 和 DQF-COSY 谱 .....	(107)
第三节 HMQC 谱和 HSQC 谱 .....	(114)
第四节 HMBC 谱 .....	(119)
第五节 NOESY 谱和 ROESY 谱 .....	(127)
第六节 其他二维核磁共振谱 .....	(131)
第六章 质谱 .....	(139)
第一节 基本原理 .....	(139)
第二节 质谱的离子源和裂解过程 .....	(143)
第三节 有机化合物的主要裂解方式 .....	(161)
第四节 质量分析器 .....	(177)
第五节 质谱在结构研究中的应用 .....	(185)
第六节 质谱联用技术 .....	(191)
第七章 手性光谱 .....	(195)
第一节 概述 .....	(195)
第二节 手性旋光 .....	(198)

第三节 电子圆二色谱(ECD) .....	(206)
第四节 振动圆二色谱(VCD) .....	(214)
第五节 手性光谱综合运用 .....	(220)
<b>第八章 综合解析</b> .....	(224)
第一节 有机化合物结构解析概述 .....	(224)
第二节 有机化合物结构解析的一般程序 .....	(226)
第三节 综合解析实例 .....	(229)
<b>参考文献</b> .....	(261)
<b>习题答案</b> .....	(263)

# 第一章 紫外光谱

## 学习目标

**掌握** 紫外吸收光谱在化合物结构鉴定中的应用,并会计算共轭烯烃、 $\alpha,\beta$ -不饱和醛、酮、酸、酯及某些芳香化合物的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )。

**熟悉** 紫外光谱吸收带波长的影响因素,特别是溶剂极性和酸碱性对 $\pi\rightarrow\pi^*$ 及 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的影响。

**了解** 电子跃迁类型、发色团类型及其与紫外光谱吸收峰波长的关系,以及紫外光谱在有机化合物结构分析中的应用。

### 案例 1-1

#### 紫外光谱法的应用

紫外光谱法在食品品质鉴别及含量测定、化学反应监控、环境质量检测和生物大分子研究、药学研究等领域都有较广泛的应用。紫外光谱法在中药领域的应用尤为广泛,以我国的历版《药典》(指《中华人民共和国药典》,下同)为例,紫外光谱法在其中的应用占有很大比例,高居各种分析方法之首。在1963年版《药典》以后,紫外光谱法的应用在各版中所占比例均超过20%,并且其方法本身也在不断改进和完善。虽然不断有新分析方法出现,但紫外光谱法凭借其测量速度快、分辨率高、重复性好等优点,一直是中药成分分析及化学药物分析中的优先选择方法。

**问题:**紫外光谱法可以分析测定什么物质?其基本原理是什么?应用时应注意哪些问题?

化合物分子吸收波长在200~400 nm范围内的电磁辐射时,分子中价电子发生能级跃迁而所产生的吸收光谱称为紫外吸收光谱(ultraviolet absorption spectra),简称紫外光谱(UV),因此紫外光谱又称为电子光谱。紫外光谱在化学、药学等学科中具有广泛的应用,在化合物结构解析中主要用于分子中共轭体系和芳香结构信息的判断。分子结构中含有共轭双键或 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基结构的化合物、芳香苯环,以及含有共轭体系的天然产物如香豆素类、黄酮类、蒽醌类等都有典型的紫外吸收,在其结构鉴定中紫外光谱有重要的实际应用价值。

## 第一节 吸收光谱概述及基础知识

### 视窗 1-1

人的眼睛能感觉到的光称为可见光,其波长范围为400~800 nm。一般情况下人是看不见其他波长范围的光的。我们经常可以观察到两种现象:一种现象是当一束阳光通过棱镜时色散出的光呈现不同颜色;另一种现象是不同的物质在白天呈现出不同的颜色。试解释这两种现象的原因。问题:我们观察到的物质的颜色是怎么产生的?

### 一、电磁波的基本性质和分类

光是电磁波,具有波粒二象性,即同时具有波动性和粒子性的双重性质。光的一些与光的传

播有关的性质,如光的反射、折射、偏振等就用光的波动性来解释;而光与物质相互作用的性质,如物质吸收光发生能级跃迁则用粒子性解释。

在讨论光的波动性时,应注意波长  $\lambda$ 、频率  $\nu$ 、波数  $\bar{\nu}$  之间的关系:

$$\nu\lambda = c \quad (1-1)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中,  $\lambda$  为波长,其在紫外光谱中单位为 nm,红外光谱中单位为  $\mu\text{m}$ ;  $\nu$  为频率,赫兹(Hz)或秒<sup>-1</sup>(s<sup>-1</sup>);  $c$  为光速,  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ;  $\bar{\nu}$  为波数,厘米<sup>-1</sup>(cm<sup>-1</sup>)。

而在讨论光与物质的相互作用时,一般将光看成由具有不同能量的光子或光量子组成,每个光子的能量( $E$ )与光的频率( $\nu$ )成正比,与光的波长( $\lambda$ )成反比:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-3)$$

式中,  $h$  为普朗克(Planck)常量,  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

光同时具有波动性和粒子性,两者是对立统一的,通过式(1-4)联系在一起:

$$E = h\nu = hc/\lambda = h\bar{\nu} \quad (1-4)$$

按波长增加的顺序,电磁波可以分为 X 射线(X-Ray)及  $\gamma$  射线( $\gamma$ -Ray)、紫外(ultraviolet)、可见(visible)、红外(infrared)、微波(microwave)及无线电波(radio wave)等几个区域,如表 1-1 所示。

表 1-1 电磁波的不同区域及其对应的波谱学方法分类

X 射线衍射	紫外可见光谱			红外光谱			微波吸收谱	核磁共振谱
内层电子能级跃迁	外层电子能级跃迁			分子振动与转动能级跃迁			电子自旋能级跃迁	核自旋能级跃迁
X 射线	紫外		可见	红外			微波	无线电波
	远紫外	近紫外		近红外	中红外	远红外		
	1 nm	200 nm	400 nm	800 nm	2.5 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	25 cm

由表 1-1 可见,紫外光的波长范围为 1~400 nm,其中波长在 1~200 nm 范围的紫外光称为远紫外区;波长在 200~400 nm 范围的紫外光称为近紫外区,也是本书重点讨论的区域,通常所说的紫外光谱就是近紫外区(波长在 200~400 nm)内的吸收光谱。可见光的波长范围为 400~800 nm,而且可见光谱的原理及仪器与紫外光谱的基本相同,仅波长区域不同,因此在实际研究中常将紫外光谱和可见光谱统称为紫外-可见光谱(ultraviolet-visible absorption spectra)。

## 二、吸收光谱和能级跃迁

光是电磁辐射的一部分,性质基本相同,不同波长的光具有不同的能量。分子选择性吸收某一波长的光所产生的光谱称为分子吸收光谱,分子吸收 200~400 nm 区域内的紫外光产生的吸收光谱即为紫外光谱。

一个分子的总能量( $E$ )由平动能( $E_{\text{平}}$ )、振动能( $E_{\text{振}}$ )、转动能( $E_{\text{转}}$ )及外层价电子能( $E_{\text{电子}}$ )所组成,即  $E = E_{\text{平}} + E_{\text{振}} + E_{\text{转}} + E_{\text{电子}}$ 。

其中平动能  $E_{\text{平}}$  是连续变化的,不具有量子化特征,因而它们的改变不会产生分子吸收光谱。而振动能  $E_{\text{振}}$ 、转动能  $E_{\text{转}}$  及价电子能  $E_{\text{电子}}$  的各能量状态是非连续的,具有量子化特征,因此当吸收电磁辐射发生振动能级、转动能级或电子能级跃迁时,产生分子吸收光谱。其中分子中各个分立的能量状态称为能级,基态分子吸收电磁辐射能量将由基态跃迁到激发态,分子跃迁所吸收的能量等于发生跃迁的基态与激发态之间的能量差( $\Delta E$ )。分子吸收电磁辐射能之后,其能量变化( $\Delta E$ )仅是振动能、转动能和价电子跃迁能之总和,即

$$\Delta E = \Delta E_{\text{振}} + \Delta E_{\text{转}} + \Delta E_{\text{电子}} \quad (1-5)$$



式(1-5)中  $\Delta E_{\text{电子}}$  最大,一般为  $1\sim 20\text{ eV}$ ,而  $\Delta E_{\text{振}}$  为  $0.05\sim 1\text{ eV}$ , $\Delta E_{\text{转}}$  为  $0.005\sim 0.05\text{ eV}$ 。根据量子化原理,分子中各能量状态是分立的,分子是不能随意吸收能量发生跃迁的,只有在光子能量和发生跃迁的激发态与基态之间的能量差相等时,分子才能吸收电磁辐射发生能级跃迁。即

$$\Delta E = E_{\text{激发态}} + E_{\text{基态}} = h\nu, \nu = \Delta E/h, \lambda = hc/\Delta E \quad (1-6)$$

根据量子化原理,电子能级跃迁的能级差为  $1\sim 20\text{ eV}$ ,其吸收的电磁辐射相应的波长范围为  $1250\sim 60\text{ nm}$ 。因此,分子的外层电子(价电子)跃迁而产生的光谱位于紫外-可见光区,称为紫外-可见吸收光谱。由于价电子的跃迁还伴随着振动、转动能级的跃迁,所以紫外-可见吸收光谱往往形成带状光谱。

### 三、Lambert-Beer 定律

在单色平行光和稀溶液的实验条件下,溶液对光的吸收遵循 Lambert-Beer 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:

$$A = \alpha l C \quad (1-7)$$

式中, $\alpha$  为吸光系数(absorptivity)。当溶液的浓度单位为摩尔浓度,吸收池的厚度以厘米(cm)为单位,Lambert-Beer 定律的吸光系数用摩尔吸光系数  $\varepsilon$ (molar absorptivity)表示。即

$$A = \varepsilon l C = \lg(I_0/I_t) = -\lg T \quad (1-8)$$

式中, $A$  为吸光度; $\varepsilon$  为摩尔吸光系数,其大小可用来衡量物质对光的吸收能力; $T$  为透光率; $C$  为溶液的浓度, mol/L; $I_0$  为入射光强度; $I_t$  为透射光强度。

在进行定量分析或未知化合物的分析时,吸光系数一般用百分吸光系数  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  表示,此时溶液的浓度为百分比浓度,浓度单位为 g/100ml,即每 100 ml 溶液中所含溶质的质量。摩尔吸光系数与百分吸光系数的关系为

$$\varepsilon = \frac{M}{10} \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \quad (1-9)$$

式中, $M$  为物质的摩尔质量。

吸光度具有加和性,当溶液中含有多种对光具有吸收性的物质,且各组分间不发生相互作用时,总吸光度等于各吸光物质吸光度之和。即该溶液对波长为  $\lambda$  的光的总吸光度等于溶液中每一成分的吸光度之和。可用下式表示:

$$A_{\text{总}}^{\lambda} = A_{\text{a}}^{\lambda} + A_{\text{b}}^{\lambda} + A_{\text{c}}^{\lambda} + \cdots + A_{\text{n}}^{\lambda} = (\varepsilon_{\text{a}} C_{\text{a}} + \varepsilon_{\text{b}} C_{\text{b}} + \varepsilon_{\text{c}} C_{\text{c}} + \cdots + \varepsilon_{\text{n}} C_{\text{n}}) l \quad (1-10)$$

吸光度的加和性在进行混合组分定量测定的基础。

## 第二节 紫外吸收光谱的基本知识

### 一、分子轨道

#### (一) 分子轨道的概念

原子和分子中电子的运动状态用“轨道”来描述。但与物理中经典的“轨道”概念不同,原子或分子中电子的“轨道”表示电子运动的概率分布。

原子中电子的运动“轨道”称为原子轨道(atomic orbital),一般用波函数  $\varphi$  表示,有机化合物中构成化学键的原子轨道主要有 s、p 轨道及各种杂化轨道。

分子中电子的运动“轨道”称为分子轨道(molecular orbital),一般用波函数  $\psi$  表示。分子轨道理论认为:两个原子轨道线性组合形成两个分子轨道,其中波函数位相相同者(同号)重叠形成的分子轨道称为成键轨道(bonding orbital),用  $\psi$  表示,其能量低于组成它的原子轨道;波函数位相相反者(异号)重叠形成的分子轨道称为反键轨道(antibonding orbital),用  $\psi^*$  表示,其能量高于组成

它的原子轨道。原子轨道相互作用程度越大,形成的分子轨道越稳定。

## (二) 分子轨道的类型

分子轨道根据原子轨道线性组合类型的不同,可以分为 $\sigma$ 、 $\pi$ 及 $n$ 轨道等几种类型(图 1-1)。

1. 由原子 A 与原子 B 的 s 轨道相互作用形成的分子轨道  $\sigma$  轨道 两个原子相结合可形成两个分子轨道;其中两个 s 轨道相叠加所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道的能量低,称为成键轨道,用符号  $\sigma_s$  表示;两个 s 轨道相叠加所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道的能量高,称为反键轨道,用符号  $\sigma_s^*$  表示。

2. 由原子 A 与原子 B 的 p 轨道相互作用形成的两种分子轨道,即  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道 两个原子 p 轨道以“头碰头”的形式发生重叠时形成  $\sigma$  分子轨道,一个相对相互作用前原子轨道能量较低的为成键  $\sigma_p$  轨道,一个相对相互作用前原子轨道能量较高的为反键  $\sigma_p^*$  轨道。当两个原子 p 轨道以“肩并肩”的形式发生重叠时形成  $\pi$  分子轨道,一个相对相互作用前原子轨道能量较低的为成键  $\pi_p$  轨道,一个相对相互作用前原子轨道能量较高的为反键  $\pi_p^*$  轨道。

3. 原子上未成键电子对形成的分子轨道 在分子轨道中,未与另外一个原子轨道发生相互作用的原子轨道(即未成键电子对所占有的轨道),其分子轨道能级图上的能量大小与其在原子轨道上的能量相同,此类型的分子轨道称为非成键分子轨道(non-bonding orbit molecular orbit),也称为  $n$  轨道, $n$  轨道是非成键的分子轨道,没有反键轨道,其分子轨道上的价电子称为  $n$  电子。

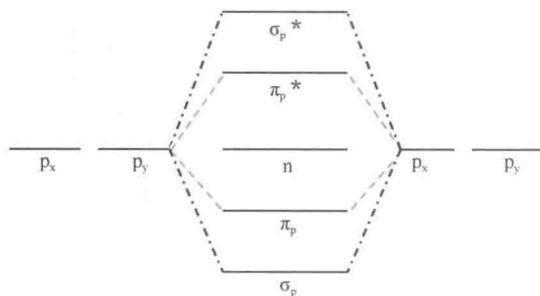


图 1-1  $\sigma$ 、 $\pi$  分子轨道及  $n$  轨道线性组合示意图

## 二、电子跃迁及类型

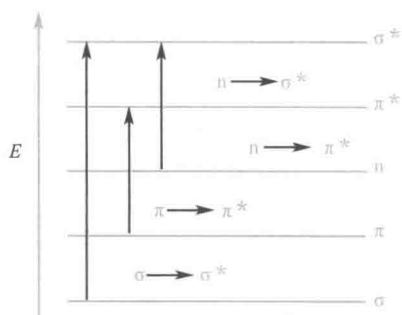


图 1-2 分子轨道电子跃迁能级分布图

紫外光谱是由于分子中价电子的能级跃迁而产生的。在大多数有机化合物分子中,主要含有三种类型的价电子,即形成单键的  $\sigma$  键电子、形成不饱和键的  $\pi$  键电子和未成键的  $n$  电子(或称 p 电子)。由图 1-2 可见,通常情况下分子中价电子排在  $n$  轨道以下的轨道上,这种状态称为基态。分子吸收电磁辐射能量后,基态电子被激发到分子反键轨道(电子激发态),称为电子跃迁。而分子中相邻两个电子能级的能量差为  $1 \sim 20$  eV,该能量与紫外光和可见光的能量相当。电子产生能级跃迁的必要条件是物质必须接受紫外光或可见光的照射,只有当照射光的能量与价电子发生跃迁所需能量相等时,光才能被吸收,能级跃迁才能发生。

因此光的吸收与化学键的类型及价电子的种类有关。

一般情况下,有机化合物的价电子主要探讨图 1-2 中所示的四种类型的电子跃迁,即  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁、 $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁、 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁四种电子跃迁。四种电子能级跃迁的能级分布图如图 1-2

2 所示。

由图 1-2 可见,分子中各种电子发生能级跃迁的能量差  $\Delta E$  的关系为

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

1.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁 处于  $\sigma$  成键轨道上的电子吸收光能后由基态跃迁到激发态属于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。分子轨道中  $\sigma$  成键轨道能量较低,跃迁所需的能量最大,因此吸收的紫外光的波长最短,一般都在小于 150 nm 的远紫外区。例如,甲烷在紫外区的  $\lambda_{\max}$  为 122 nm,而乙烷的  $\lambda_{\max}$  为 135 nm。实际测定区域在 200~400 nm,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁吸收处于远紫外区域的 1~200 nm,因此在紫外光谱中一般不讨论  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。

2.  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁 处于不饱和键  $\pi$  轨道上的价电子发生的能级跃迁,称为  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,该跃迁所需能量小于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁所需能量。但一般孤立双键或三键的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的吸收峰的波长在 200 nm 以内的远紫外区,但吸收强度大 ( $\epsilon > 10^4$ )。一般不饱和有机化合物,如具有  $C=C$  或  $C \equiv C$ 、 $C=N$  等基团的有机化合物都会产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。分子中若具有共轭双键,可使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量降低,共轭系统越长,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量就越低,  $\lambda_{\max}$  增加,使其大于 210 nm。例如,乙烯  $\lambda_{\max}$  为 175 nm,而 1,3-丁二烯  $\lambda_{\max}$  为 217 nm。

3.  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁 在含有杂原子的不饱和基团中,如  $C=O$ 、 $C=S$ 、 $N=N$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$  等基团,其一端直接与具有未共用电子对的杂原子相连,其未成键轨道中的  $n$  电子吸收能量后将产生  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。这种跃迁所需能量最小,吸收峰位通常都处于近紫外区,甚至在可见光区,但是其吸收强度弱 ( $\epsilon$  为 10~100)。如丙酮的  $\lambda_{\max}$  为 279 nm,即由  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生,  $\epsilon$  为 10~30。

4.  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁 分子中未共用电子对的杂原子的饱和基团,如  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-X$ 、 $-S$  等,其杂原子未共用电子对中的  $n$  电子吸收能量后将产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁,这种跃迁所需的能量也较低,吸收峰位一般在 200 nm 左右的远紫外区,处于末端吸收区。但对于原子半径较大的杂原子如碘原子、溴原子等,其  $n$  轨道的能级较高,  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁能量较小,因此含碘、硫或含溴的饱和杂原子有机化合物可能在 220~250 nm 产生弱  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁吸收带。

### 三、电子跃迁选律

原子或分子与电磁波发生相互作用,从一个能量状态跃迁到另外一个能量状态必须服从一定的规律,该规律称为光谱选律。如果两个能级之间的跃迁根据选律是可能的,该跃迁称为“允许跃迁”,其跃迁概率律大,吸收强度大;反之则称为“禁阻跃迁”,其跃迁概率小,吸收带吸收强度弱甚至观察不到吸收信号。分子中电子从一个能级跃迁到另外一个能级必须遵循以下光谱选律:

1. 自旋选律 分子中的电子在跃迁过程中自旋方向不能发生变化,即电子自旋量子数发生改变的跃迁是禁止的。

2. 对称性选律 同核双原子分子的键轴中点称为对称中心,其分子轨道函数通过对称中心可以反演到三维空间的相应位置,若波函数符号不变,则称为对称波函数 ( $\sigma$  和  $\pi^*$ ),用  $g$  表示 (德文 *gerade* 缩写);若波函数符号改变,则称为反对称波函数 ( $\sigma^*$  和  $\pi$ ),用  $u$  表示 (德文 *ungerade* 缩写)。根据对称性选律,电子跃迁时中心对称必须改变,但节面对称性不能改变,即  $u \rightarrow g$  跃迁为允许跃迁,而  $u \rightarrow u$ 、 $g \rightarrow g$  跃迁为禁阻跃迁,即  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$  属于允许跃迁,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$  属于禁阻跃迁,  $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$  也为禁阻跃迁。实际上禁阻跃迁在某些情况下是可以被观察到的,只是吸收强度很弱。

### 四、紫外吸收光谱的表示方法

#### (一) 紫外吸收光谱的表示方法

吸收光谱图又称吸收曲线,是以波长  $\lambda$  (nm) 为横坐标,以吸光度  $A$  或吸光系数  $\epsilon$  (或  $\lg \epsilon$ ) 为纵

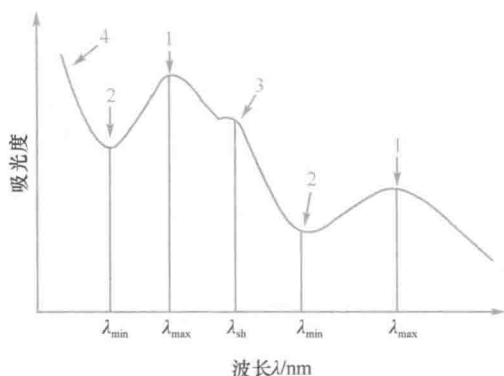


图 1-3 紫外吸收光谱示意图

1. 吸收峰; 2. 吸收谷; 3. 肩峰; 4. 末端吸收

吸收峰称为强带; 凡  $\epsilon_{\max}$  小于  $10^3$  的吸收峰称为弱带。但在实际应用中, 很少用紫外光谱图直接表示, 一般多用数据表示, 即以最大吸收波长和最大吸收峰所对应的摩尔吸光系数  $\epsilon$  或  $\lg \epsilon$  表示。

## (二) 紫外吸收光谱中的一些常用术语

发色团(chromophoric groups, chromophores)指分子结构中含有产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  或  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的  $\pi$  电子基团, 如  $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$  等, 该基团的特点是能产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  或  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。

助色团(auxochrome)指含有未成键孤电子对的杂原子饱和基团, 本身不能吸收波长大于 200 nm 的紫外光辐射, 但与发色团相连时, 可使发色团所产生的吸收峰向长波方向移动, 吸收强度增强, 如  $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-X$  等。例如, 苯的  $\lambda_{\max}$  在 256nm 处, 而苯胺的  $\lambda_{\max}$  移至 280nm 处。同一分子中连接的助色团种类和数目不同, 则吸收峰的波长也不相同。

红移(red shift)指因化合物的结构改变, 如形成共轭体系、引入助色团及溶剂效应等, 引起的吸收峰向长波方向移动的现象, 亦称长移(bathochromic shift)。

蓝移(blue shift)指因化合物的结构改变或溶剂效应等引起的吸收峰向短波方向移动的现象, 亦称紫移、短移(hypsochromic shift)。

增色效应(hyperchromic effect)指因化合物结构改变或其他原因使化合物吸收强度增加的效应, 亦称浓色效应。

淡色效应(hypochromic effect)指因化合物结构改变或其他原因使吸收强度减弱的效应, 亦称减色效应。

## 五、吸收带

价电子跃迁过程中伴随着振动、转动能级的跃迁, 因此紫外-可见吸收光谱往往形成带状光谱, 故将紫外-可见光谱中吸收峰的位置称为吸收带(absorption band)。吸收带所处的波长区域和吸收强度与化合物的结构密切相关, 根据化合物中价电子跃迁类型的不同, 通常将吸收带分为四类:

1. **R 带** 从德文 radikal(基团)得名, 是由  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁引起的吸收带。R 带是由含杂原子的不饱和基团(如  $C=O$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$  等)的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所产生。其特点是吸收峰处于较长波长范围(250~500 nm), 吸收强度弱( $\epsilon < 100$ )。

2. **K 带** 从德文 konjugation(共轭作用)得名, 是由共轭双键中  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁引起的吸收带。吸收峰出现在 200 nm 以上, 吸收强度大( $\epsilon > 10^4$ )。随着共轭双键的增加, K 带吸收峰发生红移, 吸收强度有所增加。

3. **B 带** 从英文 benzenoid(苯的)得名, 是由苯等芳香族化合物的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所引起的吸收带

坐标所绘制的曲线, 如图 1-3 所示。紫外吸收光谱图一般可通过紫外分光光度计直接绘制。

吸收峰( $\lambda_{\max}$ ): 曲线上吸光度最大的地方, 其对应的波长为最大吸收波长。

吸收谷( $\lambda_{\min}$ ): 峰与峰之间吸光度最小的部位, 其对应的波长为最小吸收波长。

肩峰(shoulder peak): 指吸收曲线在下降或上升处有停顿或吸收稍有增加的现象, 通常由主峰内藏有其他吸收峰造成。肩峰通常用 sh 或 s 表示。

末端吸收(end absorption): 只在图谱短波端呈现强吸收而不成峰形的部分。

强带和弱带(strong band and weak band): 化合物的紫外-可见吸收光谱中, 凡  $\epsilon_{\max}$  值大于  $10^4$  的

之一,是芳香族(包括杂芳香族)化合物的特征吸收带。苯蒸气 B 带的吸收光谱在 230~270 nm 处出现精细结构,亦称苯的多重吸收带。在极性溶剂中,溶质与溶剂间的相互作用更大,振动跃迁消失,使得苯的精细结构消失而成一宽峰,其中心在 256 nm 附近。见图 1-4。

4. E 带 是由苯环结构中三个乙烯的环状共轭系统的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所引起的吸收带。由英文 ethylenic(乙烯的)得名,也是芳香族化合物的特征吸收带,可细分为  $E_1$  及  $E_2$  两个吸收带(图 1-4)。其中  $E_1$  带是由苯环烯基  $\pi$  电子的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所引起的吸收带,吸收峰在 184 nm( $\epsilon \approx 6 \times 10^4$ , 远紫外区);  $E_2$  带是由苯环共轭烯基  $\pi$  电子的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所引起的吸收带,吸收峰在 204 nm( $\epsilon \approx 8 \times 10^3$ ) 以上,均属于强带吸收。当苯环上有发色团取代并与苯环形成共轭时, E 带和 B 带发生红移,同时  $E_2$  带与 K 带将发生重叠合并。

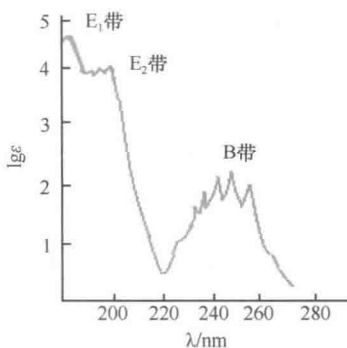


图 1-4 苯在环己烷中的紫外光谱图

## 六、紫外光谱最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )的主要影响因素

吸收带的位置并不是固定不变的,易受分子中结构因素和测定条件等多种因素的影响,在较宽的波长范围内变动。虽然影响因素很多,但核心因素是分子中电子共轭结构的影响。

### (一) 共轭效应(conjugation effect)对 $\lambda_{\max}$ 的影响

在紫外光谱中,双键系统中共轭体系延长, $\lambda_{\max}$  发生红移。具有共轭双键的化合物,相间的两个  $\pi$  键发生相互作用,键能发生平均化,形成一套新的成键轨道和反键轨道,如图 1-5 所示。因此从最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)(成键轨道)向最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)(反键轨道)发生跃迁所需能量降低,吸收峰向长波方向移动。如从乙烯变成丁二烯时,原烯基的两个能级各自分裂为两个新的能级,电子容易激发,在原有的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的长波方向出现新的吸收带,吸收峰红移,强度增加。共轭双键越多, $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量进一步减小,吸收峰进一步红移,当有 5 个以上的共轭双键时,吸收带甚至出现在可见光区,如图 1-6 所示。

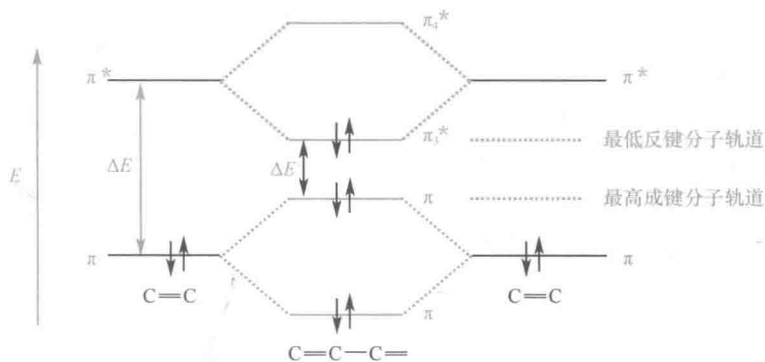


图 1-5 共轭体系的形成对能级跃迁所需能量的影响示意图

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,丙烯醛  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  中,碳碳双键与羰基相互共轭产生新的分子轨道,其能级如图 1-7 所示。在丙烯醛中, $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  跃迁需要的能量比单一的羰基中  $\pi \rightarrow \pi^*$  要小,因此该吸收峰由 170 nm(乙醛)移到 218 nm(丙烯醛)。因此,共轭效应也能使  $n \rightarrow \pi^*$  峰发生红移。

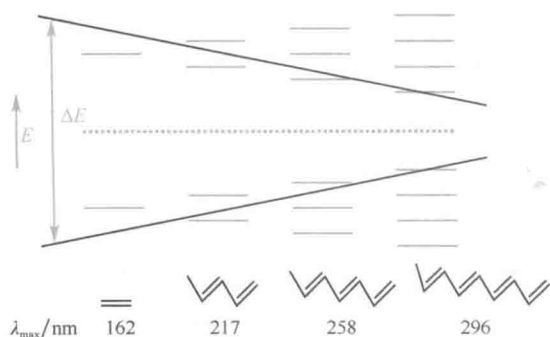


图 1-6 共轭多烯分子轨道能级分布示意图

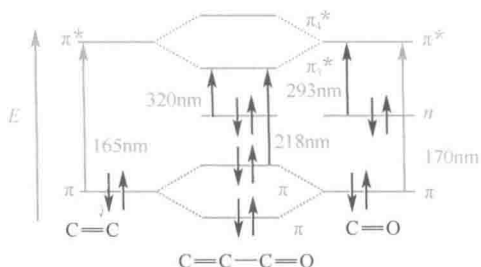


图 1-7 丙烯醛的分子轨道能级分布示意图

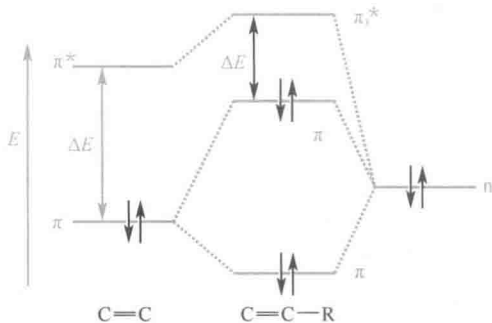


图 1-8 p-π 共轭效应的分子轨道能级分布示意图

某些具有孤电子对的基团,如—OH,—X,—NH<sub>2</sub>等,被引入到双键的一端时,产生 p-π 共轭效应而形成新的分子轨道  $\pi_1$ 、 $\pi_2$ 、 $\pi_3^*$ ,由于  $\pi_2$  较  $\pi_3^*$  能量高, $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  跃迁所需能量小于未共轭时的  $\pi \rightarrow \pi^*$ 。因此 p-π 共轭效应体系越大,助色基团的助色效应越强,吸收带的红移效应越强,如图 1-8 所示。当烷基取代双键碳原子上的氢原子时,通过烷基的 C—H 键和  $\pi$  键电子云重叠引起的超共轭作用(hyperconjugation),使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量减小,吸收带也将发生红移,但影响较小。

一些典型的共轭烯烃  $\lambda_{\max}$  如表 1-2 所示。

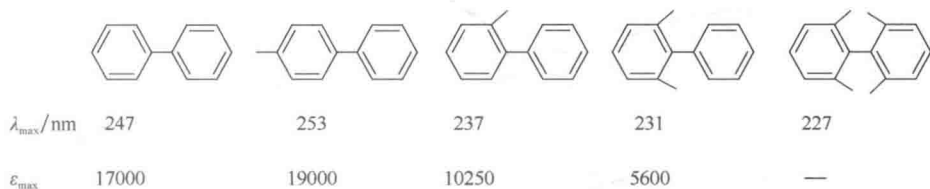
表 1-2 一些典型的共轭烯烃的  $\lambda_{\max}$ 

化合物	双键数	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	化合物颜色
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
葵五烯	5	335	淡黄
二甲基十二碳六烯	6	360	黄
$\alpha$ -羟基- $\beta$ -胡萝卜素	8	415	橙

## (二) 立体效应(steric effect)对 $\lambda_{\max}$ 的影响

1. 空间位阻对  $\lambda_{\max}$  的影响 化合物中两个发色团若产生共轭效应,吸收带将发生长移。共轭体系中要形成有效的共轭,各基团应有较好的共平面性。若各个发色团之间、发色团与助色团之间具有较大的立体阻碍会妨碍它们处于同一平面,从而影响共轭效应的形成,共轭程度降低, $\lambda_{\max}$  减小。

例如,在联苯分子中,两个苯环处于同一平面上,形成有效共轭, $\lambda_{\max}$  为 247 nm,当苯环上甲基取代,随着邻位甲基取代基的增多,甲基产生空间位阻造成两个苯环难以共平面,不能有效共轭, $\lambda_{\max}$  将发生蓝移。甲基的位置及数目对  $\lambda_{\max}$  影响如下(溶剂为环己烷)。



2. 顺反异构对 $\lambda_{\max}$ 的影响 顺反异构一般指双键或环上的取代基具有不同空间排列而形成的异构体。顺反异构体的紫外光谱具有明显的不同,一般在反式异构体中,因两个大的基团位于异侧,空间位阻较小,能有效地共轭, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较顺式异构体小,吸收波长处于长波端,且吸收强度较大。

例如,1,2-二苯乙烯中,反式1,2-二苯乙烯为平面结构,碳碳双键和苯环具有很好的共平面性,能较好地形成共轭体系, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较小;而顺式1,2-二苯乙烯为非平面结构,碳碳双键和苯环因两个苯环在双键同侧难以共平面,不易形成共轭体系, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较大。因此反式1,2-二苯乙烯 $\lambda_{\max}$ 位于长波长段,如图1-9所示。

3. 跨环效应(transannular effect)对 $\lambda_{\max}$ 的影响 跨环效应指非共轭基团之间的相互作用,指分子中的两个非共轭发色团处于一定的空间位置,尤其是在环状体系中,有利于电子轨道发生相互作用。由此产生的光谱,既不同于两个发色团的加和,也不同于共轭所形成的紫外光谱。

在有些 $\beta,\gamma$ 不饱和酮中,虽然双键与酮基不产生共轭体系,但通过适当的立体排列,羰基氧的孤对电子对和双键的 $\pi$ 电子发生作用,使相当于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的R吸收带向长波移动,吸收强度增加。例如,亚甲基环丁酮在214 nm处显示 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带,同时在284 nm处出现R带。虽然双键与羰基不产生共轭体系,但通过适当的空间立体排列,使羰基氧的孤电子对与碳碳双键的 $\pi$ 电子发生作用,相当于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的R带向长波移动。

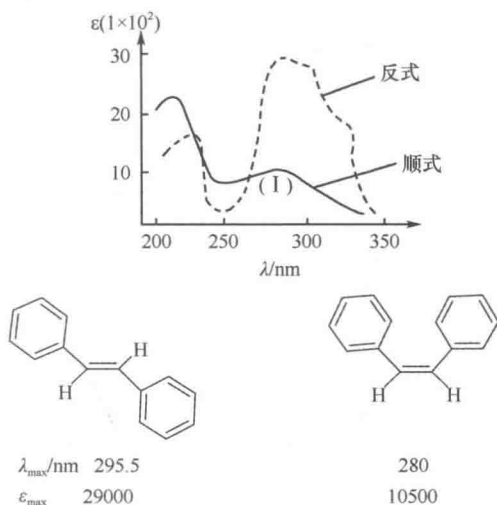
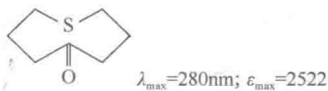


图1-9 1,2-二苯乙烯的顺式与反式异构体的紫外光谱图



此外,当 $C=O$ 基团的 $\pi$ 轨道与一个杂原子的p轨道上的孤对电子能够有效交盖时,也会出现跨环效应。如



### (三) 溶剂效应对 $\lambda_{\max}$ 的影响

化合物的紫外光谱多在溶液中进行测定,因此溶剂的选择对紫外光谱的测定具有重要的意义。首先,溶剂与样品之间不能发生相互作用,而且溶剂对样品具有较好的溶解性;其次,溶剂本身在测定波长范围内无吸收;再次,溶剂不具有腐蚀性。常用的溶剂有环己烷、95%乙醇、甲醇等。测定非极性化合物的紫外光谱,多用环己烷作溶剂,尤其是芳香化合物,在环己烷中测定的紫外光谱能显示出其特有的微细结构。测定极性化合物时,多用甲醇或乙醇作溶剂。

在选择溶剂时,还要注意溶剂本身的波长极限(波长极限指测定波长低于此波长时,溶剂将产

生吸收),例如,测定丁二烯的紫外光谱( $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ )显然不能用氯仿作溶剂,因为氯仿在此范围内(245 nm 以下)会干扰样品的测定。常用溶剂的波长极限如表 1-3 所示。

表 1-3 紫外测定常用溶剂的波长极限

溶剂	波长极限/nm	溶剂	波长极限/nm
乙醚	210	2,2,4-三甲戊烷	220
环己烷	210	甘油	230
正丁醇	210	1,2-二氯乙烷	233
水	210	二氯甲烷	235
异丙醇	210	三氯甲烷	245
甲醇	210	乙酸乙酯	260
甲基环己烷	210	甲酸乙酯	260
乙腈	210	甲苯	285
乙醇	215	吡啶	305
1,4-二氧六环	220	丙酮	330
正己烷	220	二硫化碳	380

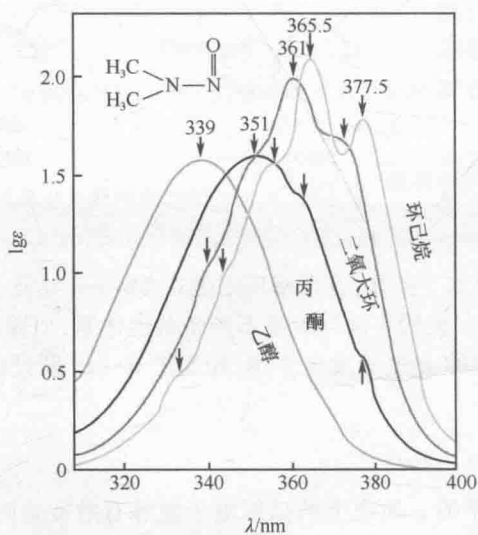


图 1-10 *N*-亚硝基二甲胺在不同极性溶剂中的紫外光谱

### 案例 1-2

图 1-10 为 *N*-亚硝基二甲胺在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱,随着溶剂极性的增大,*N*-亚硝基二甲胺吸收带发生蓝移。

问题:(1) 溶剂极性对紫外光谱吸收带有什么影响?

(2) 溶剂极性改变对  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁或  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁有何影响?

紫外光谱测定中,溶剂极性将影响吸收带的位置,当溶剂极性增强, $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带将发生红移,而  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所产生的吸收带将发生紫移。

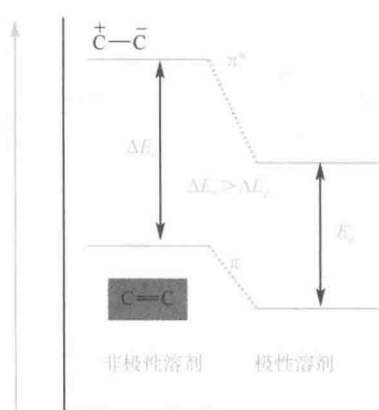
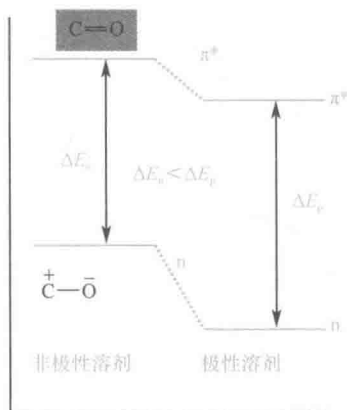
1. 溶剂极性对光谱的影响 溶剂除影响吸收峰位置外,还将影响吸收带的吸收强度和光谱形状。溶剂极性增加,溶剂与溶质之间形成氢键,使吸收光谱的精细结构消失。因此紫外光谱一般应注明所用溶剂。

(1) 对  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响 溶剂极性增加,一般使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰向长波方向移动(红移),如图 1-11 所示。溶剂极性可以通过影响基态或激发态能级的变化而影响吸收波长。在  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁中,分子激发态的极性大于基态,激发态与极性溶剂的作用强度大于基态与极性溶剂的作用强度,即  $\pi^*$  轨道能量降低程度大于  $\pi$  轨道能量降低程度,因此溶剂极性增强,跃迁所需能量减小,吸收波长发生红移。因此  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收峰波长随溶剂极性的增加而增大。

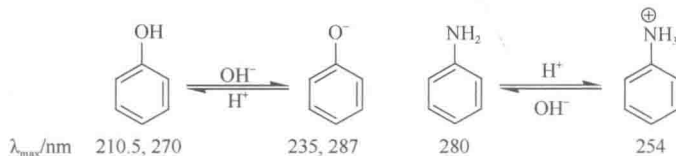
(2) 对  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响 溶剂极性增加,一般使  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰向短波方向移动(蓝



移),如图 1-12 所示。在  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁中,分子的基态极性大于激发态,极性溶剂与极性分子的激发态形成氢键的能力不如基态与极性溶剂形成氢键的能力,因此基态能量降低幅度大于激发态, $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量增大。所以极性溶剂使  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带蓝移。

图 1-11 溶剂极性对  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响图 1-12 溶剂极性对  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响

2. 溶液 pH 对  $\lambda_{\max}$  的影响 在测定酸碱性物质时,溶液 pH 对酸性化合物紫外吸收光谱产生较大的影响。如酚类化合物和苯胺类化合物,由于体系 pH 的不同,其解离情况不同,从而导致共轭系统的变化,而产生不同的紫外吸收光谱。



## 七、影响紫外光谱吸收强度的主要因素

在紫外光谱中,通常用摩尔吸光系数  $\epsilon$  表示紫外光谱的相对吸收强度。根据摩尔吸光系数  $\epsilon$  的大小,通常将吸收带分为以下几类。

$\epsilon_{\max} > 10000$ ( $\lg \epsilon > 4$ )	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

1. 跃迁概率对  $\epsilon_{\max}$  的影响 根据电子跃迁选律可知,若两个能级之间的跃迁是允许的,则跃迁概率大,其吸收强度大;若该跃迁为“禁阻跃迁”,则跃迁概率小,吸收带吸收强度弱甚至观察不到吸收信号。例如, $\pi \rightarrow \pi^*$  属于允许跃迁,其吸收带为强吸收; $n \rightarrow \pi^*$  为禁阻跃迁,其吸收强度很弱,其  $\epsilon_{\max}$  通常在 100 以内,但有时在实际测定时还是可以被观察到的。

2. 靶面积对  $\epsilon_{\max}$  的影响 一般而言,化合物靶面积越大,越容易与光粒子发生相互作用,其吸收强度越大。因此,发色团共轭体系越长或共轭链越长, $\epsilon_{\max}$  越大,吸收强度越大。

