

红外光谱分析

分 析 法

第一章 紫外吸收光谱

§ 1. 概述

§ 2. 吸收光谱的产生

§ 3. 紫外吸收光谱和分子结构的关系

一、紫外吸收光谱的特征

二、紫外吸收光谱与电子跃迁

三、各类有机化合物的紫外吸收光谱

四、影响紫外吸收光谱的因素

§ 4. 紫外分光光度计

一、紫外分光光度计的构造

二、紫外分光光度计的类型

§ 5. 紫外吸收光谱应用

一、检定物质

二、纯度检查

三、推测化合物的分子结构

四、定量分析

第二章 红外吸收光谱

§ 1. 概述

§ 2. 基本原理

一、红外吸收

二、振动能级和振动光谱

三、分子的振动形式

§ 3. 红外光谱与分子结构的关系

一、基团频率和红外区域的划分

二、影响基团频率位移的因素

三、影响谱带强度的因素

§ 4. 红外分光光度计

- 一、红外分光光度计的构造
- 二、红外分光光度计的类型

§ 5. 红外图谱解析

- 一、图谱解析程序
- 二、图谱解析举例

§ 6. 红外光谱应用

- 一、定性分析
- 二、确定分子结构
- 三、纯度的检查
- 四、定量分析

第三章 核磁共振光谱分析

§ 1. 核磁共振基本原理

- 一、原子核的自旋与磁矩
- 二、核磁共振条件
- 三、弛豫过程

§ 2. 化学位移

- 一、化学位移的产生
- 二、化学位移的表示方法及测定
- 三、影响化学位移的因素
- 四、化学位移与分子结构的关系

§ 3. 自旋偶合及自旋裂分

- 一、简单原理
- 二、偶合常数
- 三、偶合相互作用的一般规则

§ 4. 核磁共振仪和核磁共振谱

- 一、核磁共振仪简介
- 二、样品制备
- 三、核磁共振谱

§ 5. 图谱解析

§ 6. 其它技术的应用

一、双共振法

二、位移试剂

§ 7. C^{13} 核磁共振

一、PFT实验方法

二、 C^{13} 核磁共振中的质子去偶

三、 C^{13} 谱的化学位移

四、 C^{13} 谱应用举例

第四章 质谱分析

§ 1. 概述

§ 2. 质谱基本原理

§ 3. 质谱仪器

一、仪器的构造

二、质谱仪器的主要性能指标

§ 4. 离子的类型

一、分子离子

二、同位素离子

三、碎片离子

四、重排离子

五、多电荷离子

§ 5. 各类有机化合物的裂解方式

§ 6. 质谱的应用与解析

一、分子量的测定

二、分子式的测定

三、推测化合物的结构

第一章 紫外吸收光谱

§ 1 概述

一定波长的光照射物质，如被物质吸收，引起物质内部分子、电子或原子核间运动状态的变化，消耗一部分能量，透过光强度将减弱，透射光再通过棱镜可得一组不连续的光谱，即吸收光谱。故吸收光谱本质是由于分子内部运动和光相互作用的结果。因而可以从吸收的本质了解物质的定性数据，而从吸收的强度了解物质的定量数据。

吸收光谱是可见光谱，紫外光谱和红外光谱的通称。吸收光谱具有灵敏度高，选择性强，试样用量少，分析迅速简便等优点，已广泛应用于鉴定物质及测定物质的含量。

吸收光谱由物质吸收光能而产生。光具有波粒二象性，既是电磁波又是辐射能。电磁波有波长（以 λ 表示），频率（以 ν 表示，单位为 秒^{-1} ，频率是单位时间内通过的波数）。频率与波长，光速（ c ）之间的关系为：

$$\lambda \cdot \nu = c \quad \text{即} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots(1)$$

由(1)式可知，频率可用波长表示。波长的单位有多种，它们的相互关系如下：

$$1\text{nm}(\text{纳米})=10^{-7}\text{cm}=10^{-9}\text{m}=10^{-3}\mu(\text{微米})=10^{\circ}\text{\AA}(\text{埃})$$

频率还可以用波数表示，式(1)可写成

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \cdot c = \bar{\nu} \cdot c$$

$$\text{式中}\bar{\nu}\text{为波数，}\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1}) \dots\dots\dots(2)$$

波数 $\bar{\nu}$ 是每1厘米长度中波的数目，即波长的倒数，单位为 cm^{-1} 。

例如，波长为 200 nm 的光，其波数 $\bar{\nu}$ 为

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{200 \times 10^{-7}} = 50000 \text{ cm}^{-1}$$

即在 1 厘米长度内，波长为 200 nm 的波应有 50000 个。

光既有波动性质，又有微粒性质。量子理论认为，光是由称为光子或量子的一种粒子组成的，每一种频率的光子的能量 E 为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常数，等于 6.624×10^{-27} 尔格·秒。

从式(3)可见，光子能量与频率 ν 成正比，与波长 λ 成反比，波长愈长，频率愈低，能量愈低。

根据波长不同，电磁波可划分为几个区域，如下表所示：

表 1 电磁波谱

区域	波 长	原子或分子的跃迁能级
γ 射线	$10^{-2} - 1.0 \text{ \AA}$	核
x 射线	$100 - 100 \text{ \AA}$	内层电子
远紫外	$10 - 200 \text{ nm}$	中层电子
紫外	$200 - 400 \text{ nm}$	外层(价)电子
可见	$400 - 760 \text{ nm}$	外层(价)电子
红外	$0.76 - 50 \text{ }\mu\text{m}$	分子振动与转动
远红外	$50 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$	
微波	$0.1 - 100 \text{ cm}$	分子转动
无线电波	$1 - 1000 \text{ m}$	核磁共振

§ 2 吸收光谱的产生

物质是运动的，构成物质的分子的运动可分为价电子运动，分子内原子在其平衡位置附近的振动及分子本身绕其重心的转动。每种运动状态都属一定的能级，因此分子具有电子能级、振动能级和转动能级。当分子吸收辐射能受到激发，就要从原来能量较低的能级（基态）跃迁到能量较高的能级（激发态）而产生吸收光谱。这三种能级跃迁所需要的能量是不同的，因此可产生三种不同的吸收光谱，即电子光谱、振动光谱和转动光谱。

分子内电子跃迁所需能量最大，约在 $1 \sim 20 \text{ eV}$ 之间，吸收辐射能量大，波长就短，位于可见与紫外光区，称为电子光谱或可见与紫外吸收光谱。电子光谱同时伴随有分子的转动和原子的振动。

分子内原子的振动能级跃迁所需能量较小，约在 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$ 之间，吸收辐射能较小，波长就较长，约在 $2 \sim 50 \mu$ ，位于红外区，同时伴随有分子的转动，称为红外光谱或振—转光谱。

分子的转动能级跃迁需要的能量更小，约 $< 0.05 \text{ eV}$ ，吸收辐射能小，波长就长，约为 $50 \sim 1000 \mu$ ，位于远红外区到微波区，称为转动光谱或远红外光谱，这在分析化学上应用不普遍。

分子吸收光能不是连续的而是具有量子化的特征，即分子只能吸收等于二个能级之差的能量 ΔE 。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

式中 E_1 、 E_2 分别为分子在跃迁前（基态）和跃迁后（激发态）的能量。各种不同分子内部能级间能量差是不同的，因而分子的特定跃迁能与分子结构有关，所产生的吸收光谱形状取决于分子的内部结构，不同物质可呈现不同的特徵吸收光谱。通过分子的吸收光谱可以研究分子结构并进行定性及定量分析。

必须指出，并非每一个能级都能产生跃迁，而是有一定规律，分子跃迁的这个规律叫做选律。这就是分子跃迁一定要有偶极矩的变化，这一点使观察到的光谱大为简化。但实际上分子的吸收光谱仍相当复杂，不是呈线状条纹而是以吸收带的形式出现，这是因为分子运动本身很复杂，分子运动可以分为平动、转动、振动和电子运动。分子的能量 E 为：

$$E = E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{电}} + E_{\text{振}} + E_{\text{转}}$$

式中： E_0 为分子的“另点能”，它是分子内在的不随分子运动而改变的能量。

$E_{\text{平}}$ 为分子的平动能，它是连续变化的，只是温度的函数。平动时不发生偶极矩的变化，不因此而产生吸收光谱。

这样和吸收光谱有关的能量变化是分子的转动能量，振动能量和电子能量，每一种能量都是量子化的，每个分子只能存在一定数目的转动能级，振动能级和电子能级，也就是说有它自己的特征能级图。下面是一个双原子分子的能级示意图。

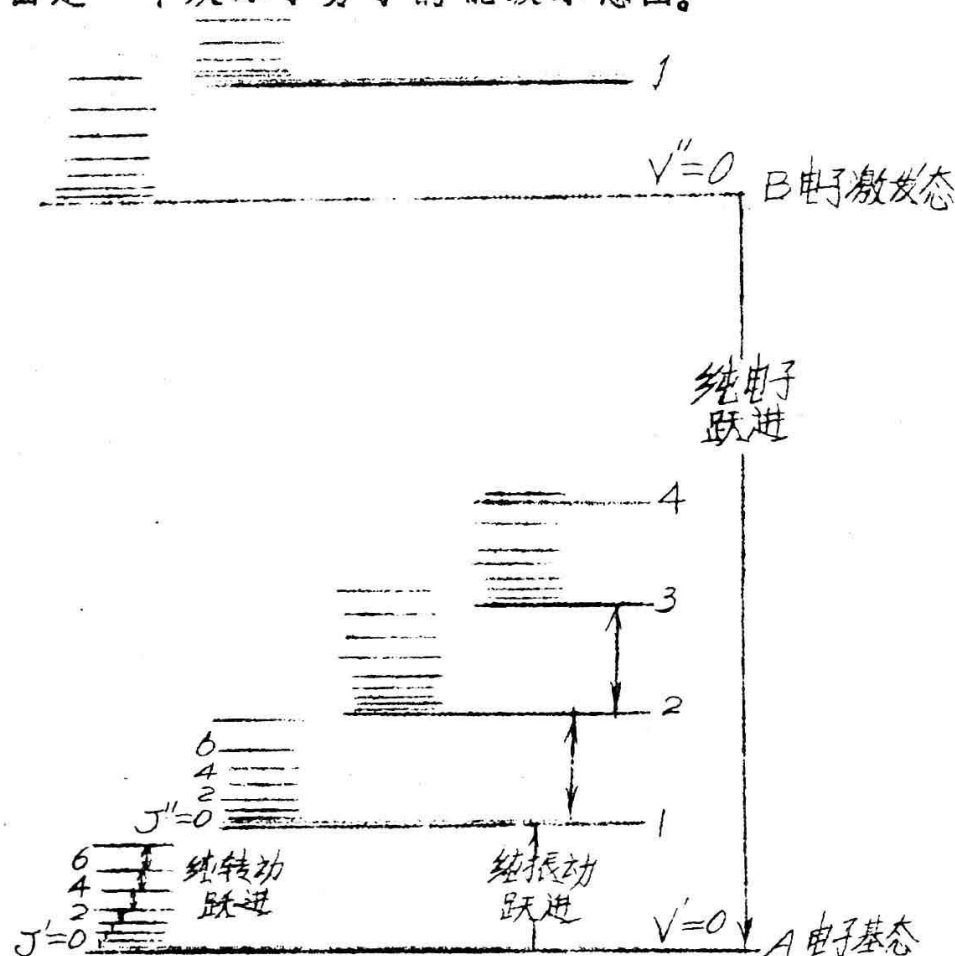


图 1 双原子分子能级示意图

图中A和B是电子能级，在同一电子能级A内有若干振动能级，图中 $V' = 0, 1, 2 \dots$ 等，即为电子能级A的各振动能级，而 $V'' = 0, 1, 2 \dots$ 等即为电子能级B的各振动能级。在同一振动能级内含有若干转动能级，图中 $J' = 0, 1, 2 \dots$ 等即为A电子能级和 $V' = 0$ 振动能级的各转动能级。

由图可见，电子能级间的间隔最大，电子能级间的能量差 ΔE 一般在 $1 \sim 20 \text{ eV}$ ，如果是 5 eV 的话，则相当的波长 λ 为：

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.624 \times 10^{-27} \text{ 尔格秒} \times 3 \times 10^{10} \text{ 厘米/秒}}{5 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-12} \text{ 尔格/eV}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm} = 2500 \text{ \AA}$$

因此由于电子能级的跃迁而产生的光谱位于紫外及可见光区。

在电子能级跃迁的同时伴随有振动能级的跃迁，振动能级的间隔一般在 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$ 之间，如果是 0.1 eV ，则为 5 eV 的电子能级间隔的 2% ，相当的波长间隔约为 $2500 \times 2\% = 50 \text{ \AA}$ ，所以电子能级跃迁时不是产生一条波长为 $2500 \text{ \AA}$ 的线而是产生一系列波长间隔约为 $50 \text{ \AA}$ 的谱线。实际上看到的光谱还要复杂，因为还伴随有转动能级的跃迁，转动能级间的间隔一般小于 0.05 eV ，如果是 0.005 eV ，则为 5 eV 的电子能级间隔的 0.1% ，相当的波长间隔为 $2500 \times 0.1\% = 2.5 \text{ \AA}$ 。

由于电子能级跃迁的同时伴随产生振动和转动能级的跃迁，因此电子光谱一般包含有若干谱带系。不同的谱带系相当于不同的电子能级跃迁。一个谱带系（即同一电子能级跃迁，例如由能级A跃迁到B）含有若干谱带，不同的谱带相当于不同的振动能级的跃迁，例如由 $V' = 0$ 跳到 $V'' = 1$ 或由 $V' = 0$ 跳到 $V'' = 2$ 等。如果用上面所举的数字，则这些谱带间的间隔约为 $50 \text{ \AA}$ 。同一谱带内（即同一电子能级跃迁和同一振动能级跃迁）包含有若干光谱线，每一线相当于转动能级的跃迁，它们的间隔约为 $2.5 \text{ \AA}$ 。由于振动能级和转动能级数目很多，因此分子的电子光谱不是产生一条波长为 $2500 \text{ \AA}$ 的线而是无数条。各个转动能级间的间隔很小，这些谱

线相距很近，因而实际观测到的不是线状光谱而是带状光谱。

§ 3 紫外吸收光谱和分子结构的关系

一、紫外吸收光谱的特征

紫外吸收光谱是由分子中电子能级的跃迁而产生的。位于可见紫外光区，可用可见紫外分光光度计进行测定。测出吸收度—波长曲线，即吸收光谱图。（如图2所示）。

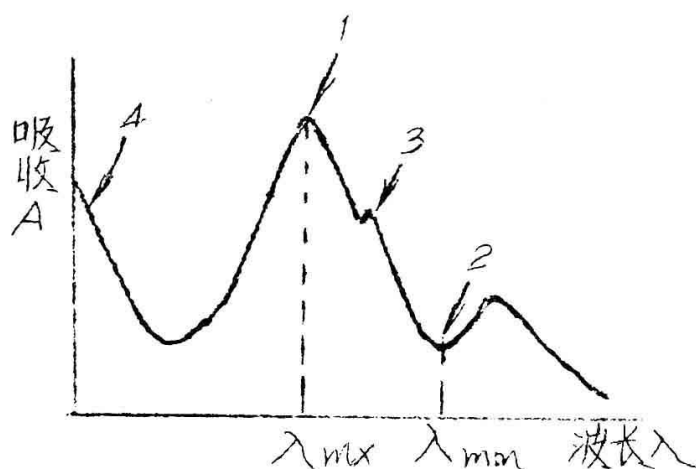


图2 吸收光谱示意图

1. 吸收峰；2. 谷；3. 肩峰；4. 末端吸收

吸收光谱又称吸收曲线，从图2可以看出它的特征：曲线的峰称吸收峰，它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外一端，吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的形状是检定化合物的标志。

纵坐标以吸收度A表示，也可以用百分透光率T%表示，也有以摩尔吸收系数表示的。横坐标以波长表示，也有以波数或频率表示的，但较少见。

吸收度（A），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_l 的对数值之比，即 $A = \log \frac{I_0}{I_l}$ 。

透光率也称透射率（T）为透过光强度 I_l 与入射光强度 I_0 之比值，即 $T = \frac{I_l}{I_0}$ 。以 I_0 为100%表示的透光率称百分透光

率 (T %)。透光率 (T) 与吸收度 (A) 的关系为

$$A = \log \frac{1}{T} = -\lg T = -\log \frac{I_{\ell}}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I_{\ell}}$$

根据朗白—皮尔定律, 吸收度 (A) 与溶液的浓度 (C) 成正比, 即

$$A = \log \frac{I_0}{I_{\ell}} = K \cdot C \cdot \ell$$

式中 K 为一常数, 称为吸收系数。如果溶液的浓度 C 以摩尔浓度表示, 液层厚度 ℓ 以厘米表示, 则此常数称为摩尔吸收系数, 并用 ϵ 表示。它是浓度为 1 摩尔的溶液在 1 厘米的吸收池中, 在一定波长下测得的吸收度, 它表示物质对光能的吸收强度。是各种物质在一定波长下的特征常数, 因而是检定化合物的重要数据。在一般文献资料中, 紫外吸收光谱的数据, 多报导其最大吸收峰的波长位置及其摩尔吸收系数, 一般将 ϵ 值写在测定该系数的波长的后面, 并加以括号。例如

$$\begin{array}{c} \text{EtOH} \\ \lambda_{\max} \end{array} 297 \text{ nm} (\epsilon 5012)$$

表示试样在乙醇溶液中, 在 297 nm 处有最大吸收峰。这吸收峰的摩尔吸收系数为 5012。

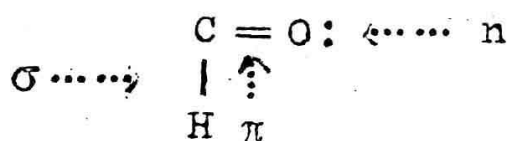
ϵ 的值在 $10-10^5$ 之间, $\epsilon > 10^4$ 为强吸收, $\epsilon = 10^3-10^4$ 为较强吸收, $\epsilon = 10^2-10^3$ 为较弱吸收, $\epsilon < 10^2$ 为弱吸收。吸收强度与两个因素有关: (1) 电子跃迁后, 使分子产生较大的偶极矩变化的, 吸收强度较大。 (2) 电子在某两个能级间跃迁的几率大的, 吸收强度也较大。

二、紫外吸收光谱与电子跃迁

1. 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, 在有机化合物中有几种不同性质的价电子。根据电子在分子中成键的种类不同可分为三种: 形成单键的 σ 电子, 形成双键的 π 电子和氧、氮、硫、卤素等杂原子上的未成键的 n 电子。这三种类型的电子可用醛基表示

如下:



当化合物吸收紫外光谱, 分子中的 σ 电子、 π 电子或 n 电子从基态跃迁到较高的能级(激发态), 此时电子所占的轨道称为 σ^* 、 π^* 反键轨道。

分子中电子跃迁的方式与键的性能有关, 根据光谱资料和分子结构理论的分析, 电子跃迁主要有三种类型:

(1) 电子从基态(成键轨道)向激发态(反键轨道)的跃迁, 称 $N \rightarrow V$ 跃迁。包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 是饱和碳氢化合物中的 σ 电子在 σ 轨道间的跃迁。 σ 键键能高, 要使 σ 电子跃迁需很高能量, 只有远紫外光的能量才行。故在近紫外区没有吸收。超出了一般的紫外分光光度计的测定范围, 故饱和碳氢化合物适宜做溶剂。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 是不饱和双键中的 π 电子吸收能量跃迁到 π^* 反键轨道。由于双键中 π 键键能较低, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小, 吸收峰大都位于紫外区, 在200nm附近, ϵ 值很大, 属于强吸收。

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

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 氧、氮、硫、卤素等杂原子均有未成键的 n 电子, 如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{X}$ 等基团连在分子上时, 杂原子的 n 电子向反键轨道跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小波长较长。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 连有杂原子的双键化合物(如 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{N}$)中杂原子上的 n 电子跃迁到 π^* 轨道。这类跃迁所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的小, 一般在近紫外或可见光区有吸收, 在270—300nm附近, ϵ 值较小。

(3) σ 电子逐步激发到各个高能级, 然后电离成分子离子的跃迁, 称为 $N \rightarrow R$ 跃迁。

综上所述，这几种电子跃迁所需的能量大小是不同的，各种跃迁所需能量(ΔE)的大小如下图所示。各种跃迁所需能量 ΔE 的大小次序为：

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

其中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最小，吸收峰在长波方向，位于紫外及可见光区。 $n \rightarrow \sigma^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量大小差不多，它们的吸

收峰在200nm附近，这二者中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率较大，故其 ϵ 值比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的大，约为 10^4 ，为强吸收。而 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的 ϵ 值约在 $100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。

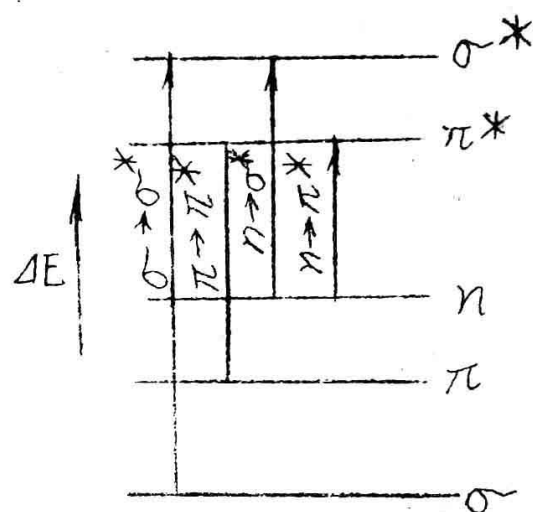


图3 电子跃迁能量示意图

2. 发色团和助色团，向红和向紫移动

(1)发色团—凡能吸收紫外或可见光引起电子跃迁的基团叫做发色团。但主要是具有不饱和键和未成对电子的基团。如 $C=C$ ， $C=O$ ，产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于跃迁时吸收能量较低，吸收峰出现在紫外可见光区。发色团又称生色团，一些常见的发色团见表2。

(2)助色团—能使吸收峰向长波移动的带有杂原子的饱和基团，叫做助色团。如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-OR$ 、 $-X$ 等。一些常见助色团见表3 饱和烃本身只有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，若和杂原子连接，产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，使吸收峰向长波移动，若助色团和发色团相连，产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，使吸收向长波移动。助色团如果和共轭双键或苯环相连，不仅使吸收向长波方向移动，而且还使吸收强度增加。例如苯有一吸收峰在255nm， ϵ 230，当苯中一个H原子被一个OH基取代后，吸收峰移至270nm， ϵ 1450。吸收峰向长波移动的现象称向红移动或深色移动。吸收峰向外波移动的现象称向紫移动或浅色移动。

表2 常见发色团的最大吸收峰

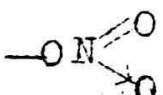
发色团	化合物	溶剂	$\lambda_{\max}$ nm	ϵ
$>C=C<$	$H_2C=CH_2$	气态	193	10000
$-C\equiv C-$	$HC\equiv CH$	气态	173	6000
$>C=N-$	$(CH_3)_2C=NOH$	气态	{ 190 300	{ 5000 —
$-C\equiv N$	$CH_3C\equiv N$	气态	167	—
$>C=O$	CH_3COCH_3	正己烷	{ 166 276	15
$-COOH$	CH_3COOH	水	204	40
$>C=S$	CH_3CSCH_3	水	400	—
$-N=N-$	$CH_3N=NCH_3$	乙醇	338	4
$-N=O$	$CH_3(CH_2)_7NO$	乙醚	{ 300 665	{ 100 20
	CH_3NO_2	水	270	14
	$C_2H_5ONO_2$	二氧六环	270	12
$-O-N=O$	$CH_3(CH_2)_7ON=O$	正己烷	{ 230 370	{ 2200 55
$C=C-C=C$	$H_2C=CH-CH=CH_2$	正己烷	217	21000

表3 助色团在饱和化合物中的吸收峰

助色团	化合物	溶剂	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	ϵ
—	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$	气态	< 150	—
—OH	CH_3OH	正己烷	177	200
—OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	正己烷	186	—
—OR	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	气态	190	1000
—NH ₂	CH_3NH_2	—	173	213
—NHR	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	正己烷	195	2800
—SH	CH_3SH	乙醇	195	1400
—SR	CH_3SCH_3	乙醇	210	1020
			229	140
—Cl	CH_3Cl	正己烷	173	200
—Br	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	正己烷	208	300
—I	CH_3I	正己烷	259	400

3. 吸收带的分类——一般可分为四种

(1) R 吸收带

由化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，即具有杂原子和双键的共轭基团，例如 $>\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{NO}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等。它的特点是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量最小，处于长波方向，但跃迁几率小，吸收强度弱，一般 $\epsilon < 100$ 。

(2) K 吸收带

由共轭的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带。它的特点是吸收峰的波长比 R 带外，跃迁几率大，吸收强度高，一般 $\epsilon > 10^4$ ，随着共轭系统的增长， π 电子云束缚更小，引起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量更小，K 吸收带就向长波移动。

K 吸收带是共轭分子的特征吸收带，借此可判断化合物中共轭

结构，这是紫外光谱中应用最多的吸收带。

(3) B吸收带

是芳香族化合物的特征吸收带，出现振动的精细结构的吸收，例如苯蒸气的吸收曲线（如图4所示）。B带的精细结构常用来识别芳香族化合物。但在极性溶剂中测定时或苯环上有取代基且与苯环形成共轭时，则精细结构消失。

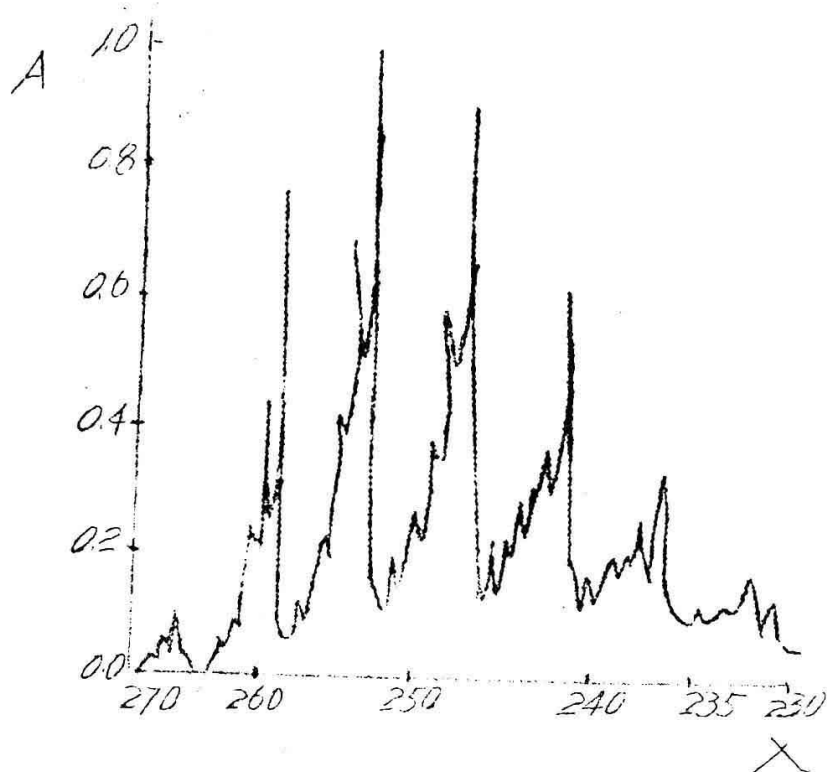


图4 苯蒸气的吸收曲线

(4) E吸收带

也是芳香族化合物的特征吸收带，有二个吸收峰，分别为 E_1 带及 E_2 带。 E_1 的吸收带约在 180nm ($\epsilon > 10^4$)； E_2 带约在 200nm ($\epsilon 7000$)，都属强吸收。 E_1 带是观察不到的，当苯环上有发色团取代而且与苯环共轭时， E_2 带常和 K 带合并，吸收峰向长波移动，例如苯乙酰 CC(=O)c1ccccc1，的三个吸收峰为 240nm

($\epsilon 13000$)， $278(\epsilon 1100)$ 及 $319(\epsilon 50)$ （见图5）分别属于 K 带、B 带及 R 带。

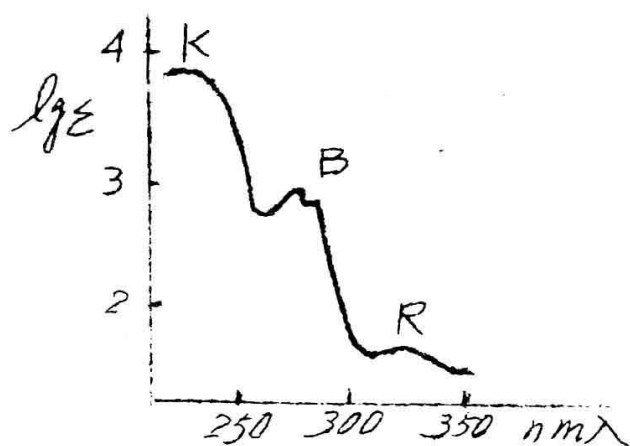


图 5 苯乙酮的紫外吸收光谱

三、各类有机化合物的紫外吸收光谱

1. 饱和有机化合物

饱和有机化合物只含有 σ 键电子，电子结合牢固，只有吸收很大能量后才能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，因而一般在远紫外区才有吸收峰。利用饱和有机化合物在 200—400nm 不产生吸收峰，在紫外光谱中常用作溶剂。

有助色团相连的饱和烃，除 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，还有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，产生向红移动。

2. 不饱和有机化合物

(1) 简单的碳—碳双键—含一个孤立乙烯基烃类的 $\lambda_{\max}$ 在远紫外有较强的吸收峰。例如乙烯的 $\lambda_{\max}$ 在 165nm 附近有一强峰， $\epsilon = 10^4$ 。

(2) 含有杂原子的双键—杂原子直接连在双键上，如 $>C=O$ ， $>C=S$ ， $>C=N$ ， $-N=N-$ 等基团。这种基团接受能量后可以发生三种跃迁： $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

(3) 共轭双键—共轭双键化合物由于两个双键的相互作用，它的吸收光谱和简单的双键化合物的不同，不但 $\lambda_{\max}$ 移向长波，且强度增加。例如丁二烯 1,3 由于共轭效应，分子在基态的电子最高占有轨道的能级和电子最低空轨道的能级之间的差距比简单的碳—碳双键小， ΔE 较小，波长就长。