

# 波谱分析

BOPU FENXI

陈集 饶小桐 蒋晓蕙 编

7.61  
3.1



电子科技大学出版社

PDG

## 前 言

以紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法和质谱法为主的波谱分析法在鉴定化合物的种类、确定化合物的结构、测定化合物的含量、研究化学反应的机理等方面具有极其重要的作用，它们在化学、化工、石油、地质、食品、医药、轻工、环保等许多领域中都有日益广泛的应用，已成为与化学有关的科技工作者不可缺少的分析手段和必须具备的专业基础知识。

为了适应教学、科研工作的需要，我们参阅了一些国内外有关波谱分析的书籍和文献资料，结合多年教学、科研的经验体会，编写了这本《波谱分析》。本书较为详细地介绍了紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振氢谱和碳谱法、质谱法的基本原理、仪器结构、实验方法、应用示例，着重讨论了有机化合物的结构鉴定，用大量的谱图、数据和典型示例来说明波谱分析的过程和方法，以利于读者学习和运用波谱分析法去解决实际问题。由于篇幅有限，本书立足应用，对波谱学的理论仅作了一般论述，避免了繁杂的数学推导，对此有兴趣的读者可参阅有关专著。

本书还扼要介绍了拉曼光谱法、现代近红外光谱法、红外差谱法、光声光谱法、二维核磁共振谱、固体高分辨核磁共振、核磁共振成像、无机化合物和高聚物的波谱分析等。希望这有助于拓宽知识面，激发学习热情，启迪创新精神，对更深入的研究和应用起到抛砖引玉的作用。

本书的每一章后均提供了一些习题和思考题，以便于读者巩固和加深对所学知识的理解，更好地掌握和运用所学知识。

本书由西南石油学院陈集、饶小桐和四川师范学院蒋晓蕙合编，其中第1、3、4、7章由陈集编写，第2章由陈集、饶小桐编写，第5章由陈集、蒋晓蕙编写，第6章由饶小桐、蒋晓蕙、陈集编写，附录由饶小桐、蒋晓蕙编排，全书由陈集主编统稿。四川师范学院范继能教授和西南石油学院杨世骧教授审阅了全书，并提出了宝贵的修改意见，特向他们表示由衷的感谢！本书在出版过程中得到了西南石油学院教务处和电子科技大学出版社许宣伟编辑的大力支持，在此向他们致以真诚的谢意！

由于编者水平有限，难免产生错误和疏漏之处，恳请读者批评指正，我们将感谢万分！

编 者

2002年8月

# 目 录

第1章 绪论 Preface .....	1
1.1 波谱分析法简介 .....	1
1.2 光与物质的相互作用 .....	2
1.2.1 光的波粒二象性 .....	2
1.2.2 电磁波谱的分类 .....	2
1.2.3 吸收光谱的产生 .....	3
思考题与习题 .....	3
第2章 紫外光谱法(UV) Ultraviolet Spectrophotometry .....	4
2.1 紫外光谱的基本特点 .....	4
2.1.1 紫外光区的分类及波长范围 .....	4
2.1.2 分子的能级组成和紫外光谱 .....	4
2.1.3 电子跃迁的类型 .....	5
2.1.4 发色团与助色团、末端吸收与肩峰 .....	7
2.1.5 溶剂及其对紫外光谱的影响 .....	9
2.2 紫外-可见分光光度计简介 .....	11
2.3 无共轭双键的有机化合物的紫外光谱 .....	12
2.3.1 饱和化合物 .....	12
2.3.2 孤立烯、炔类化合物 .....	13
2.3.3 孤立双键上含杂原子的化合物 .....	14
2.4 含共轭体系的有机化合物的紫外光谱 .....	15
2.4.1 共轭烯烃的紫外吸收带的计算 .....	15
2.4.2 共轭多炔的紫外光谱 .....	18
2.4.3 $\alpha\beta$ -不饱和羰基化合物 .....	19
2.4.4 芳香化合物 .....	21
2.4.5 无机化合物的紫外光谱 .....	27
2.5 紫外光谱的应用 .....	28
2.5.1 紫外光谱定性鉴定的一般方法 .....	28
2.5.2 纯度检查 .....	29
2.5.3 结构分析 .....	30
2.5.4 紫外光谱法在聚合物研究中的应用 .....	33
思考题及习题 .....	34

第3章 红外光谱法(IR) Infrared Spectroscopy .....	37
3.1 红外光谱的基本原理 .....	37
3.1.1 红外吸收峰的位置 .....	37
3.1.2 红外吸收峰的数目 .....	39
3.1.3 红外吸收峰的强度 .....	41
3.1.4 影响峰位的因素 .....	42
3.2 红外光谱仪及实验技术简介 .....	48
3.2.1 色散型红外光谱仪 .....	48
3.2.2 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) .....	49
3.2.3 实验技术简介 .....	50
3.3 有机化合物的红外光谱 .....	52
3.3.1 红外光谱中的七个重要区段 .....	53
3.3.2 常见有机化合物的红外光谱举例 .....	67
3.4 高聚物的红外光谱 .....	79
3.4.1 高聚物的特征谱带 .....	79
3.4.2 几种常见高聚物的红外光谱 .....	80
3.5 无机化合物的红外光谱 .....	82
3.6 红外光谱解析与应用示例 .....	86
3.6.1 红外光谱解析的一般程序 .....	86
3.6.2 红外谱图的检索 .....	87
3.6.3 红外光谱的应用示例 .....	88
3.7 现代近红外光谱分析简介 .....	91
3.7.1 近红外光谱分析的发展 .....	91
3.7.2 NIR 的测定原理和特点 .....	91
3.7.3 NIR 的应用 .....	93
3.8 拉曼光谱法简介 .....	94
3.8.1 拉曼光谱的原理 .....	94
3.8.2 拉曼光谱的特点 .....	95
3.8.3 拉曼光谱的特征谱带 .....	96
3.8.4 拉曼光谱的应用 .....	97
3.9 光声光谱法简介 .....	97
3.9.1 光声光谱的产生 .....	97
3.9.3 光声光谱的特点和应用 .....	98
思考题与习题 .....	98
第4章 核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ NMR) $^1\text{H}$ Nuclear Magnetic Resonance .....	102
4.1 核磁共振基本原理 .....	102

4.1.1	原子核的自旋和磁矩.....	102
4.1.2	核在外磁场中的自旋取向.....	103
4.1.3	核的回旋.....	103
4.1.4	核磁共振.....	104
4.1.5	弛豫过程(Relaxation).....	104
4.2	实现核磁共振的方法和仪器.....	105
4.2.1	实现核磁共振的方法.....	105
4.2.2	核磁共振仪.....	105
4.3	化学位移(Cheical Shift).....	107
4.3.1	屏蔽效应(Shielding Effect).....	107
4.3.2	化学位移及其表示方法.....	107
4.3.3	影响化学位移的因素.....	109
4.3.4	各类氢核的化学位移.....	114
4.4	自旋偶合(Spin-Spin Coupling).....	122
4.4.1	自旋偶合产生的原因.....	122
4.4.2	偶合常数( $J$ )(Coupling Constant $J$ ).....	122
4.4.3	核的等价性.....	123
4.4.4	能对氢核产生自旋干扰的核.....	125
4.4.5	裂分小峰数和面积比.....	125
4.4.6	自旋偶合图.....	127
4.5	偶合常数与分子结构的关系.....	128
4.5.1	偕偶(同碳偶合, 可表示为 $J_{\text{同}}$ 或 $^2J$ ).....	128
4.5.2	邻偶( $J_{\text{邻}}$ 或 $^3J$ ).....	129
4.5.3	芳氢及杂芳氢的偶合.....	131
4.5.4	远程偶合.....	131
4.5.5	其他核与 $^1\text{H}$ 的偶合.....	133
4.6	自旋系统.....	134
4.6.1	偶合系统的分类.....	134
4.6.2	常见的自旋系统.....	135
4.7	简化 $^1\text{H}$ 谱的方法.....	141
4.7.1	使用高频 NMR 仪.....	141
4.7.2	自旋去偶技术——双照射法(双共振法).....	142
4.7.3	重氢交换.....	143
4.7.4	位移试剂(Shift Reagents).....	143
4.8	$^1\text{H}$ NMR 谱的解析及应用示例.....	145
4.8.1	$^1\text{H}$ NMR 谱解析的一般程序.....	145
4.8.2	$^1\text{H}$ NMR 谱解析举例.....	146

4.8.3 $^1\text{H}$ NMR 谱的应用.....	148
思考题与习题.....	149
第 5 章 核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$ NMR).....	154
5.1 $^{13}\text{C}$ NMR 的特点.....	154
5.2 $^{13}\text{C}$ 的化学位移( $\delta_{\text{C}}$ ).....	155
5.2.1 屏蔽效应与 $\delta_{\text{C}}$ .....	155
5.2.2 影响 $\delta_{\text{C}}$ 的因素.....	156
5.2.3 各类碳核的化学位移.....	159
5.3 $^{13}\text{C}$ NMR 的自旋偶合和偶合常数.....	168
5.3.1 $^1\text{H}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合.....	168
5.3.2 D 核与 $^{13}\text{C}$ 核的偶合.....	170
5.3.3 $^{13}\text{C}$ 核与 $^{13}\text{C}$ 核的偶合.....	171
5.4.3 $^{19}\text{F}$ 核与 $^{13}\text{C}$ 核的偶合.....	171
5.3.5 $^{31}\text{P}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合.....	172
5.4 纵向弛豫时间( $T_1$ ).....	172
5.4.1 纵向弛豫机制.....	172
5.4.2 纵向弛豫时间( $T_1$ )的应用.....	173
5.5 $^{13}\text{C}$ NMR 的测量技术.....	175
5.5.1 多次扫描和氘锁.....	175
5.5.2 溶剂.....	176
5.5.3 样品和标准物.....	177
5.5.4 $^{13}\text{C}$ NMR 去偶技术.....	177
5.6 $^{13}\text{C}$ NMR 谱图的解析.....	181
5.6.1 $^{13}\text{C}$ NMR 谱图解析的一般程序.....	181
5.6.2 $^{13}\text{C}$ NMR 谱解析实例.....	182
5.7 二维核磁共振谱简介.....	185
5.7.1 2DNMR 谱的实验方法.....	185
5.7.2 2DNMR 谱的分类.....	185
5.7.3 2D NMR 谱的表现形式.....	186
5.8 固体高分辨核磁共振简介.....	187
5.9 核磁共振成像简介.....	187
思考题与习题.....	189
第 6 章 质谱法(MS) Mass Spectrometry.....	191
6.1 质谱仪及其工作原理.....	191
6.1.1 单聚焦质谱仪的工作原理.....	192
6.1.2 其它质谱仪简介.....	196

6.2	质谱图.....	199
6.2.1	质谱的表示方法.....	199
6.2.2	质谱仪的重要性能指标.....	200
6.3	分子离子峰.....	203
6.3.1	分子离子峰的形成.....	203
6.3.2	分子离子峰的认识.....	203
6.4	碎片离子峰.....	204
6.4.1	键开裂的基本知识.....	204
6.4.2	影响键开裂的因素.....	206
6.4.3	键开裂基本类型及开裂规律.....	207
6.5	常见有机化合物的开裂规律及质谱.....	213
6.5.1	烷烃类.....	214
6.5.2	烯烃类.....	215
6.5.3	芳烃类.....	215
6.5.4	醇类.....	216
6.5.5	酚类.....	217
6.5.6	醚类.....	217
6.5.7	羧酸类.....	218
6.5.8	酯类.....	219
6.5.9	醛、酮类.....	219
6.5.10	胺类.....	221
6.5.11	酰胺类.....	221
6.5.12	卤代烃类.....	222
6.5.13	腈类.....	222
6.5.14	硝基化合物类.....	223
6.5.15	有机硫化合物类.....	223
6.5.16	杂环类.....	225
6.6	亚稳离子峰、多电荷离子峰和同位素离子峰.....	225
6.6.1	亚稳离子峰.....	225
6.6.2	多电荷离子峰.....	226
6.6.3	同位素离子峰.....	226
6.7	有机质谱解析.....	227
6.7.1	分子量的测定.....	227
6.7.2	分子式的确定.....	228
6.7.3	分子结构的推断.....	229
6.8	质谱在高聚物分析中的应用.....	231
6.9	无机质谱法简介.....	233
6.9.1	火花源质谱法(SSMS).....	233

6.9.2 辉光放电质谱法.....	234
6.9.3 二次离子质谱法(SIMS).....	234
6.9.4 激光微探针质谱法(LAMMA).....	234
6.9.5 电感耦合等离子体源质谱法(TCP-MS).....	235
思考题和习题.....	235
<b>第7章 综合解析</b> .....	<b>239</b>
7.1 综合解析的一般步骤.....	239
7.1.1 了解样品来源, 确定样品纯度.....	239
7.1.2 分子量和分子式的确定.....	239
7.1.3 计算分子的不饱和度.....	240
7.1.4 分子结构式的确定.....	240
7.2 综合解析示例.....	240
思考题和习题.....	250
<b>附录 I 从分子离子中丢失的游离基和中性碎片</b> .....	<b>256</b>
<b>附录 II 有机化合物质谱中一些常见碎片离子*(正电荷未标出)</b> .....	<b>259</b>
<b>附录 III 部分 Beynon 表</b> .....	<b>261</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>278</b>



# 第1章 绪 论 Preface

## 1.1 波谱分析法简介

波谱分析法主要是指由紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和质谱法等组成的用于分子结构鉴定的现代仪器分析法。与经典定性方法相比,它具有灵敏度高、速度快、准确性高的优点,加之它的试样用量少,对样品无破坏性,能较全面地提供分子结构的各种信息,所以已经成为化学工作者必须掌握的重要分析和研究手段,并广泛地应用于化学、化工、石油、地质、轻工、食品、医药、环保等许多领域的科研和生产之中。

紫外吸收光谱是由于分子中的价电子吸收了一定能量的紫外光而产生跃迁形成的,它是一种电子光谱,其谱图的特征反映了分子中的双键数目、共轭状况、双键上的取代基的种类和数目、共轭分子中各原子的排列方式等方面的结构信息。尽管紫外吸收光谱比较简单,但对于共轭分子结构的鉴定和定量分析,仍然是非常有用的手段。

红外吸收光谱是由分子的振动-转动能级跃迁而产生的吸收光谱,它能反映出分子的某些总体结构特征,能较好地鉴定分子中的官能团和化学键类型,可以识别某些同分异构体,其谱图比紫外光谱复杂得多,因此,它也能够提供更多、更可靠的分子结构信息。

核磁共振波谱是由分子中具有核磁矩的原子核(如  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$  等)在外磁场中,吸收了一定频率的射频辐射,从核自旋低能级跃迁到高能级时所产生的核磁共振信号。其中  $^1\text{H}$  核磁共振波谱研究最深入、应用最广泛,它能提供含  $^1\text{H}$  的有机化合物中的官能团、化学键、分子结构等的许多重要的信息。近年新发展起来的  $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱还能提供有机化合物的骨架碳原子的信息,特别是能提供不含  $^1\text{H}$  的官能团(如  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $\text{C}=\text{S}$  等)的结构信息,因此它在有机结构分析中的地位日益突出。核磁共振波谱所涉及的背景知识和所能提供的信息量最多,它在有机结构分析中有很重要的作用。

质谱法是使待测样品分子在离子源内离子化后,裂解为各种质荷比( $m/e$ )的正离子,它们在外电场和磁场的作用下,将按质荷比的大小被逐一分离和检测,从而得到质谱图。由各正离子的质荷比和相对丰度,结合分子断裂过程的机理,可以确定待测样品的分子量、分子式,以及推测出其分子结构。质谱法能提供很多重要的分子结构信息,它的应用也是非常广泛的。

在应用上述方法对未知物进行结构剖析时,通常要以未知物的谱图与纯物质的标准谱图进行比较,未知物的纯度将对结果的可靠性产生极大的影响。因此,在进行波谱分析前,需将样品提纯。近年发展起来的气相色谱-质谱、液相色谱-质谱、色谱-红外光谱等联用技术,将混合物的分离和鉴定结合为一个整体,可以在较短的时间内完成未知物的结构剖析。

在运用波谱分析法鉴定分子结构时,应了解每一方法的特定的功能,充分利用每种谱图所提供的信息,相互参照、相互补充、相互印证,进而获得更加准确、可靠的结果。

在学习中，我们应掌握每一种方法的基本原理、主要特征，以及各种谱图的基本解析方法。而要想精通谱图解析和准确判断分子结构，则需要经过长期的大量的实践，逐步形成对谱图形状的敏感性，并牢记关键的结构数据，不断积累解析谱图的经验 and 知识，才能达到预期的目的。

## 1.2 光与物质的相互作用

### 1.2.1 光的波粒二象性

光是一种电磁辐射，它具有波动性和微粒性，与光的传播有关的某些现象，如光的衍射、干涉、偏振、反射、折射、散射等主要体现了光的波动性，而光与物质的原子、分子的相互作用则宜用光的微粒性来解释。

与光的波动性相关的特性常用以下参数表示：

周期  $T$ ，为相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需要的时间间隔，单位为秒 (s)。

波长  $\lambda$ ，为两相邻的波峰或波谷之间的直线距离，或一个完整的光波的长度。波长的单位为 m、cm、 $\mu\text{m}$ 、nm 等。其换算关系为： $1\text{m} = 10^2\text{cm} = 10^4\mu\text{m} = 10^9\text{nm}$ 。

频率  $\nu$ ，为光波每秒钟通过空间某一固定点的周数，它等于周期的倒数，单位为 Hz。

波数  $\bar{\nu}$ ，为波长的倒数，是每 cm 长度中所含光波的数目，单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。波长与波数的关系为：

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm}) = 10^4/\lambda(\mu\text{m}) \quad (1-1)$$

波长、频率、波数和光速  $c$  之间的关系为：

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

式中，光速  $c = 3.0 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

当光与原子、分子相互作用时，可以将它看成从光源发射出的光子流，每个光子都具有一定的能量，其能量的大小与其频率成正比，或与其波长成反比，而与光强度无关。即有：

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

式中， $E$  为每个光子的能量，可用 J 或 eV 表示， $1\text{J} = 6.241 \times 10^{18}\text{eV}$ ； $h$  是 Planck 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s} = 4.135 \times 10^{-15}\text{eV} \cdot \text{s}$ 。

### 1.2.2 电磁波谱的分类

电磁辐射的波长范围包括从波长最短的  $\gamma$  射线到波长很长的无线电波，其中可见光仅是很小的一部分。如果将电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列，可以得到如表 1-1 所示的电磁波谱区。不同波长的电磁波具有不同的特性，它们与物质的作用方式不同，检测的方法不同，因此产生了不同的波谱方法。

表 1-1 电磁波谱区

电磁波	$\gamma$ 射线	X 射线	紫外光	可见光	红外光	微波	无线电波
波长( $\lambda$ )	$10^{-3} \sim 10^{-2} \text{nm}$	$10^{-2} \sim 10 \text{nm}$	$10 \sim 380 \text{nm}$	$380 \sim 780 \text{nm}$	$0.78 \sim 10^3 \mu\text{m}$	$0.1 \sim 30 \text{cm}$	$>30 \text{cm}$
跃迁类型	核能级跃迁	内层电子能级跃迁	外层电子能级跃迁	外层电子能级跃迁	分子振动、转动能级跃迁	分子转动、电子自旋能级跃迁	电子自旋、核自旋能级跃迁
波谱方法	莫斯鲍尔谱	X 射线谱	紫外吸收光谱, 原子光谱	可见吸收光谱, 原子光谱	红外吸收光谱, 拉曼光谱	远红外吸收光谱, 电子顺磁共振波谱	电子顺磁共振波谱, 核磁共振波谱

### 1.2.3 吸收光谱的产生

根据量子理论, 原子、分子所具有的能量是量子化的, 这些量子化的能量叫原子或分子的能级, 如图 1-1 所示。稳定的原子或分子通常处于最低的能级状态, 这种能量状态称为基态。能量高于基态的能级状态称为激发态。若用适当频率的光作用于基态原子或分子, 并且这些光子所具有的能量( $h\nu$ )恰好等于某激发态与基态的能级差, 即有  $\Delta E = h\nu$ , 此时光子的能量将向原子或分子转移, 使其由基态跃迁至激发态, 从而产生吸收光谱。激发态不稳定, 在大约  $10^{-8} \text{s}$  的时间内, 原子或分子将释放出能量, 重新回到基态。

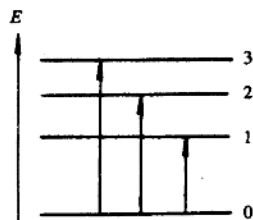


图 1-1 原子或分子的能级示意图

各种原子或分子有各自不同的结构, 因此有自己特征的能级差, 从而在适当的条件下能产生出反映其结构特征的吸收光谱。

核磁共振波谱就是原子核自旋能级跃迁产生的吸收光谱, 而分子的紫外吸收光谱和红外吸收光谱则分别是分子的电子能级跃迁、振动-转动能级跃迁产生的吸收光谱。

质谱不是电磁波谱, 它是按正离子的质荷比( $m/e$ )顺序排列的特殊的谱图。

### 思考题与习题

1. 光是一种\_\_\_\_\_辐射, 它具有\_\_\_\_\_性, 光子的能量与\_\_\_\_\_成正比, 与\_\_\_\_\_成反比, 与光强度\_\_\_\_\_。
2. 请将下列电磁波谱按能量大小排列: 红外光、可见光、微波、X 射线、紫外光、无线电波。
3. 计算波长为  $300 \text{nm}$  的光的频率和能量(J)。计算波长为  $5 \mu\text{m}$  的光的频率、波数和能量(eV)。

## 第2章 紫外光谱法(UV)

### Ultraviolet Spectrophotometry

#### 2.1 紫外光谱的基本特点

##### 2.1.1 紫外光区的分类及波长范围

紫外光是波长为 10 ~ 380nm 的电磁波, 其波长比 X 射线长, 比可见光短。紫外光区又分为远紫外( $\lambda$ : 10 ~ 200nm)和近紫外( $\lambda$ : 200 ~ 380nm)两个区段。由于在近紫外区内一般的玻璃要产生吸收, 而石英玻璃无吸收, 故近紫外又叫做石英紫外。由于在远紫外区内, 空气中的  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  等要产生吸收, 而在真空中不产生吸收, 因此, 远紫外又叫做真空紫外。一般的紫外光谱仪都没有抽真空的装置, 所以在结构分析中, 通常都是利用近紫外区的吸收光谱, 而极少应用真空紫外区。

##### 2.1.2 分子的能级组成和紫外光谱

组成物质的分子总是处于不断地运动之中, 分子的运动状态主要有四种: 使分子从空间的一个位置移动到另一个位置的平动, 分子中价电子的运动, 分子内的原子在其平衡位置附近的振动, 以及分子本身绕其重心的转动。每一种运动状态都具有一定的能量, 属于一定的能级。

分子的平动能级是连续的、非量子化的, 它与吸收光谱无关。分子中的电子运动、振动和转动都属于分子内部的运动, 它们所对应的能级都是不连续的、量子化的。

分子的电子能包括电子运动产生的动能及电子与原子核和其他电子之间相互作用而产生的位能。分子的价电子的激发态与基态能级之差  $\Delta E_e$  约为 1 ~ 20eV, 利用式(1-3), 可以求出其对应吸收光的波长范围。当  $\Delta E_e = 1\text{eV}$  时,

$$\lambda_1 = \frac{hc}{\Delta E_e} = \frac{4.135 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1\text{eV}} = 1.240 \times 10^{-6} \text{m} = 1240\text{nm}$$

同理,  $\Delta E_e = 20\text{eV}$  时,  $\lambda_2 = 62\text{nm}$ , 由此可见, 电子能级跃迁所产生的吸收光谱主要位于紫外-可见区以及部分近红外区。

分子的振动能是分子振动过程中产生的位能和动能, 其能级差  $\Delta E_v$  约为  $\Delta E_e$  的 1/10, 一般在 0.05 ~ 1eV 之间, 其对应的吸收光波长约为 1.24 ~ 25 $\mu\text{m}$ , 属于近红外和中红外区。

分子的转动能是分子旋转运动时所具有的动能, 其能级差  $\Delta E_r$  大约为  $\Delta E_v$  的 1/10 ~ 1/100, 它所对应的吸收光的波长范围在中红外、远红外和微波区。

分子的结构往往比较复杂, 当它发生电子能级的跃迁的同时, 必然会伴随着振动能级的跃迁和转动能级的跃迁, 它们相互叠加的结果使得到的电子光谱中的谱线间隔大大缩小,

甚至几乎连在一起，形成所谓的带状光谱。图 2-1 是双原子分子的能级示意图，图中  $E_A$  和  $E_B$  是电子能级，在每一电子能级中因振动能量的不同而分为若干个  $V = 0, 1, 2, \dots$  的振动能级，在同一电子能级和同一振动能级中，还因为转动能量的不同而分为若干个  $J = 0, 1, 2, \dots$  的转动能级。

不同结构的物质对不同波长的光具有不同的吸收能力，它们只能选择性地吸收那些能量等于其  $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$  的电磁波。如果我们改变通过某一吸光物质的入射光波长，记录下相应的吸光度  $A$ ，然后作  $A \sim \lambda$  关系曲线，便可得到该物质的吸收光谱。如果吸收波长位于紫外区，则为紫外光谱，如图 2-2 所示。紫外光谱虽然较简单，但其中的峰形、峰强、峰位和峰数也提供了研究物质分子结构的一些重要的信息。

吸光度  $A = \lg \frac{I_0}{I}$ 。其中  $I_0$  为入射光强度， $I$  为透过光强度，因此，吸光度反映了单色光通过试液时被吸收的程度。

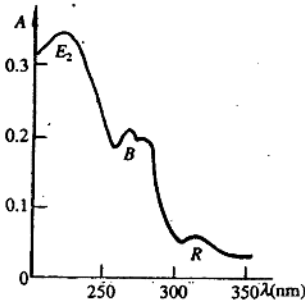


图 2-2 苯乙酮的紫外光谱

它是吸光物质的一种重要的特征常数。在紫外光谱中，有时也用  $\lg \epsilon$  代替  $A$  作纵坐标。

### 2.1.3 电子跃迁的类型

物质分子的紫外光谱主要由价电子能级跃迁引起，根据分子轨道理论，电子跃迁主要有以下六种类型： $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁、 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁、 $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁、 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁、电荷转移引起、 $p \rightarrow d$  跃迁，以及配位体场跃迁 ( $d \rightarrow d$  跃迁和  $f \rightarrow f$  跃迁)。不同化合物会产生不同的电子跃迁类型。

#### (一) 有机化合物的电子跃迁类型

有机化合物的价电子主要有三种，即形成单键的  $\sigma$  电子，形成双键的  $\pi$  电子和未参与成键的  $n$  电子(即孤对电子)。因此其分子中可能有成键轨道  $\sigma$  和  $\pi$  轨道、非键的  $n$  轨道、反键轨道  $\sigma^*$  和  $\pi^*$  轨道。这几种轨道能级高低的次序通常为  $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$ 。当分子受到适当频率的光照射时，处于较低能级的电子会跃迁到较高能级。跃迁的类型有以下几种：

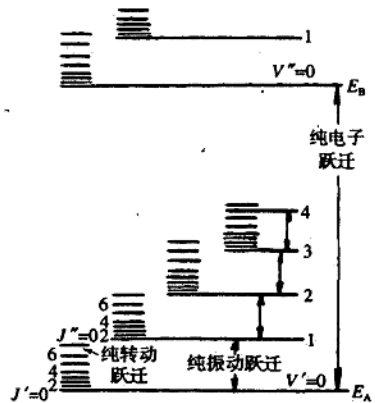


图 2-1 双原子分子能级示意图

透光度  $T$  也能表示溶液对光的吸收程度， $T = \frac{I}{I_0}$ ，故

$$A = \lg \frac{1}{T}。$$

根据朗伯-比耳定律有： $A = \epsilon bc$ ，其中  $\epsilon$  为吸光物质的摩尔吸光系数 ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )， $b$  为吸收光程长度 (cm)， $c$  为吸光物质的摩尔浓度 ( $mol \cdot L^{-1}$ )。利用此关系式，可对吸光物质进行定量分析。

从  $\epsilon = A/bc$  知， $\epsilon$  是在特定波长和条件下，浓度为  $1 mol \cdot L^{-1}$  的吸光物质溶液在 1cm 的吸收池中所测得的吸光度，因此它的大小也能反映出吸光物质对光的吸收的强弱，

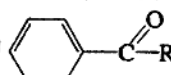
(1)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。 $\sigma$  轨道能量最低,  $\sigma^*$  轨道能量最高, 要实现  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁所需要的能量最大, 吸收光波长最短, 通常位于 200nm 以下的真空紫外区。含有单键的化合物都能产生  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。

(2)  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。含有双键的有机化合物的  $\pi$  电子受激发而跃迁至  $\pi^*$  轨道, 需要的能量低于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁, 对应的吸收光波长较长。非共轭双键的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所对应的波长范围约 160 ~ 190nm, 但随着共轭双键的增多, 吸收波长增加, 进入近紫外区乃至可见光区。 $\pi \rightarrow \pi^*$  为允许跃迁, 产生强的紫外吸收带, 其  $\epsilon \geq 10^4$ ; 共轭双键产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带, 称为 K 带。

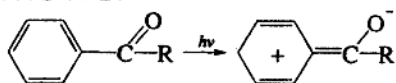
(3)  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁。含有杂原子(O、N、S、P、卤素)的饱和有机化合物都可能产生  $n$  电子向  $\sigma^*$  轨道的跃迁, 所需的能量小于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁, 对应的吸收光波长在 200nm 左右, 半径较小的杂原子(O、N 等)的  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁位于 170 ~ 180nm, 而半径较大的杂原子(S、I 等)的  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁则位于 220 ~ 250nm。

(4)  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。当化合物的  $\pi$  键上连有带孤对电子的杂原子时(如  $\text{>C=O}$ 、 $\text{>C=S}$ 、 $\text{—N=O}$  等),  $n$  电子受激发而跃迁至  $\pi^*$  轨道, 所需的能量最低, 对应的吸收光波长最长, 一般大于 200nm, 甚至可能进入可见光区, 但  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁是禁阻跃迁, 其吸收强度很弱 ( $\epsilon < 10^2$ ), 产生的弱吸收带叫 R 带。

此外, 有的有机化合物分子还能产生一种电荷转移跃迁。即当分子形成络合物或分子内存在两个相互接近的大  $\pi$  键体系时, 就可能发生电荷由一部分向另一部转移的跃迁, 产生相应的电荷转移吸收光谱。若用 D—A 表示能进行分子内电荷转移的化合物, 其中 D 为电子给予体, A 为电子受体, 则电子转移跃迁可表示为:  $\text{D—A} \xrightarrow{h\nu} \text{D}^+ \text{A}^-$ 。例如在化

合物  中, 苯环可以作为电子给予体,

氧可以作为电子受体, 在适当频率的光的作用下产生电荷转移跃迁:



有机化合物的分子轨道能级和电子跃迁主要类型如图 2-3 所示。

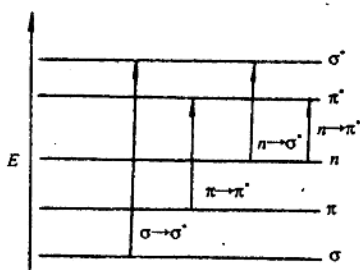
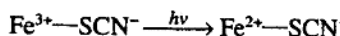


图 2-3 分子轨道能级和电子跃迁类型

## (二) 无机化合物的电子跃迁类型

(1) 电荷转移跃迁。某些无机化合物分子中也同时存在电子给予体和电子受体两部分, 在适当频率的光的作用下, 会产生电荷在这两者之间转移的跃迁, 同时形成紫外-可见吸收光谱。许多无机络合物能产生这种电荷转移跃迁。当一个电子由配位体 L 的轨道跃迁到与中心离子 M 相关的轨道上时, 可表示为:  $\text{M}^{n+}\text{—L}^a \xrightarrow{h\nu} \text{M}^{(n-1)+}\text{—L}^{(a-1)-}$

例如, 在酸性溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  反应生成血红色的络合物  $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2+}$ , 就涉及到络合物分子内的电荷转移跃迁:



此外, 一些具有  $d^{10}$  电子结构的过渡元素形成的卤化物和硫化物, 也能因电荷转移跃迁

而产生紫外-可见吸收光谱, 例如 AgBr、PbI<sub>2</sub>、HgS 等。

电荷转移跃迁的跃迁几率较高, 对光的吸收比较强烈,  $\epsilon_{\max}$  通常在  $10^4$  左右。

(2) 络合物中心离子的 d-d 电子跃迁。元素周期表上的第 4、5 周期的过渡元素分别具有 3d 和 4d 轨道, 这些轨道的能量通常是相等的, 当配位体按一定的空间结构与金属离子形成络合物时, 在配位体电场的作用下, 金属离子的 d 轨道能级将发生分裂, 使原来能量相等的 5 个简并的 d 轨道分裂成几组能量不等的 d 轨道, 见图 2-4。分裂后的最高能级与最低能级之差叫分裂能, 用  $\Delta$  表示。d-d 跃迁的最大吸收波长取决于分裂能的大小:

$$\lambda_{\max} = hc/\Delta \quad (2-1)$$

而分裂能又与中心离子和配位体的性质和络合物的几何构型有关。d-d 跃迁吸收带主要出现在可见区、紫外区, 还有少数出现在红外区。例如,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的  $\Delta = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由(2-1)式可计算出其最大吸收波长:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta/N_A} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.43 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 493 \times 10^{-9} \text{ m} = 493 \text{ nm}$$

同理, 可以计算出  $[\text{Fe}(\text{GN})_6]^{4-}$  ( $\Delta = 404 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、 $[\text{Ni}(\text{CN})]^{2-}$  ( $\Delta = 425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\Delta = 408 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\Delta = 274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 等络离子的最大吸收波长分别为: 297nm、282nm、294nm、437nm。

这种跃迁是在配位体的配位场作用下才可能产生的, 所以又叫配位场跃迁, 它通常属于禁阻跃迁, 吸收很弱( $\epsilon_{\max} < 10^2$ ), 可用于研究络合物结构及络合理论。

(3) f-f 电子跃迁。这种跃迁只发生于具有未充满 f 轨道的镧系(4f)和锕系(5f)元素的离子中, 当它们吸收适当频率的光时, 就会产生 f 电子从基态至激发态的跃迁, 产生线状的吸收光谱。由于 f 轨道被全充满的外层轨道屏蔽, 所以 f-f 电子跃迁产生的吸收光谱很少受到溶剂和配位体的影响。

## 2.1.4 发色团与助色团、末端吸收与肩峰

### (一)发色团

凡是能使化合物在紫外-可见区内产生吸收带的基团, 都叫发色团, 它们通常是一些含有  $\pi$  键的不饱和基团, 常见发色团及其吸收特征见表 2-1。其吸收主要由  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁以及  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所引起。

### (二)助色团

有的基团本身并不能在 200nm 以上的紫外-可见区产生吸收, 但它们与一定的发色团相连时, 可以使发色团的吸收峰向长波方向移动, 且吸收强度增加。这样的基团叫助色团, 它们常常是含孤对电子的杂原子基团以及烷基, 如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CH}_3$  等。当含孤对电子的助色团与发色团的  $\pi$  键相连时, 可以产生  $p-\pi$  共轭效应, 使电子活动范围增大, 易于激发、吸收峰强度增加, 并使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰向

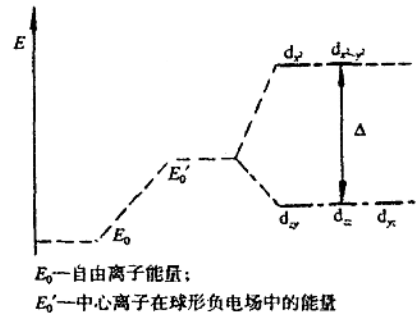


图 2-4 在八面体场中中心离子 d 轨道的裂分

$E_0$ —自由离子能量;  
 $E_0'$ —中心离子在球形负电场中的能量

长波方向移动, 即产生吸收峰的红移。例如, 苯的 B 带  $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=205$ , 当苯环与助色团—OH 相连时, B 带吸收增强并红移, 其  $\lambda_{\max}=270\text{nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=1450$ 。使化合物吸收带强度增加(即  $\epsilon$  增大)的现象叫增色效应。反之, 使吸收带强度减小(即  $\epsilon$  减小)的现象叫减色效应。

烷基与发色团的  $\pi$  键相连时, 会产生  $\sigma-\pi$  超共轭效应, 其结果也能使  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收带红移, 并产生较小的增色效应。例如当苯环上的一个 H 被—CH<sub>3</sub> 取代后, 其 B 带  $\lambda_{\max}$  红移至 261nm,  $\epsilon_{\max}$  增大为 300。

表 2-1 常见发色团及其吸收特征

发色团	化合物	溶剂	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$
	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	气相	171	15530
—C=C—	CH=CH	气相	173	6000
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	正己烷	$\begin{cases} 188 \\ 279 \end{cases}$	$\begin{cases} 900 \\ 15 \end{cases}$
—COOH	CH <sub>3</sub> COOH	水	204	40
—COOR	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	水	204	60
—COCl	CH <sub>3</sub> COCl	庚烷	240	34
—CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	甲醇	205	160
	CH <sub>3</sub> CSCH <sub>3</sub>	水	400	—
—N=N—	CH <sub>3</sub> N=NCH <sub>3</sub>	二氧六环	347	4.5
—NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	水	270	14
		水	$\begin{cases} 203.5 \\ 250 \end{cases}$	$\begin{cases} 7400 \\ 205 \end{cases}$

羰基碳上若接有含孤对电子的助色团或烷基, 都会使其  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收带向短波方向移动, 即产生蓝移。甲醛上的 H 被不同助色团取代后, 其  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收带的变化见表 2-2。产生  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收带蓝移的原因是助色团与羰基  $\pi$  电子相互作用后, 使基态  $\pi$  轨道和激发态  $\pi^*$  轨道的能级都有所提高, 而这种作用对羰基的  $n$  轨道能级却无明显影响, 故  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁能增大, 谱带蓝移。同时, N、O、Cl 等杂原子的电负性比 C 强, 会产生吸电子诱导效应, 使羰基氧原子上的电子云向双键转移, 电荷分散的结果可能降低羰基  $n$  轨道的能级, 使  $n$  轨道与  $\pi^*$  轨道之间的能级差距更大,  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收带蓝移。

表 2-2 助色团对羰基  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁的影响

化合物								
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	310	293	279	210	211	235	<219	205
$\epsilon_{\max}$	5	12	15	40	58	53	2200	160
溶剂	异戊烷	己烷	环己烷	庚烷	异辛烷	己烷	环己烷	甲醇



### (三)末端吸收

在仪器测量波长的下限(190nm~200nm)附近,某些化合物的吸收曲线随着波长减小而吸收强度增大,直到波长下限处仍不见峰顶,这说明该化合物的最大吸收波长在远紫外区内,而在近紫外区的部分仅仅是它吸收曲线强度逐渐降低的末端,故叫末端吸收。

### (四)肩峰

某些化合物的吸收曲线在上升或下降途中产生吸收的略微停顿、增加或降低,从而形成小的弯曲或突出,这就是所谓的肩峰,它表明主峰内隐含有其他峰产生的叠加信号。

## 2.1.5 溶剂及其对紫外光谱的影响

### (一)紫外光谱测量的常用溶剂

紫外光谱测定通常是将样品配制成稀溶液后进行的,所以选择适当的溶剂十分重要。首先溶剂不能与样品反应,其次要求溶剂对样品有足够的溶解能力,并且在所要测定的波长范围内,溶剂本身不应产生吸收。此外,还希望溶剂挥发性小、不易燃、无毒性、价格便宜等。紫外光谱测量常用溶剂见表 2-3。表中所谓的极限波长,是指该溶剂在大于此波长时是透明的,而在小于此波长时则会产生吸收。

表 2-3 紫外光谱测量常用的溶剂

溶剂	极限波长 (nm)	溶剂	极限波长 (nm)	溶剂	极限波长 (nm)	溶剂	极限波长 (nm)
水	210	异丙醇	210	二氯乙烷	245	四氯化碳	265
正己烷	210	环己烷	210	乙酸	250	苯	280
正庚烷	210	乙醚	220	乙酸戊酯	250	石油醚	297
甲醇	210	甘油	230	甲酸	255	吡啶	305
乙醇	210	氯仿	245	乙酸乙酯	255	丙酮	330

### (二)溶剂对紫外光谱的影响——溶剂效应

(1) 溶剂极性对紫外光谱的影响。溶剂极性的强弱会影响紫外吸收峰的波长、强度和形状,对于不同的化合物,其影响的程度也各不相同。

(a) 增加溶剂极性,可使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的吸收峰红移。这是因为在  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁中,基态的极性小于激发态的极性,在极性溶剂中,溶剂对激发态的稳定作用大于基态,使得激发态的能量比基态的能量降低更多,导致  $\pi$ 、 $\pi^*$  轨道的能级差  $\Delta E_p$  下降,吸收峰红移,如图 2-5(A)所示。随着溶剂极性的增强,红移程度增大。溶剂极性对异丙叉丙酮 [ $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ] 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰的影响见表 2-4。

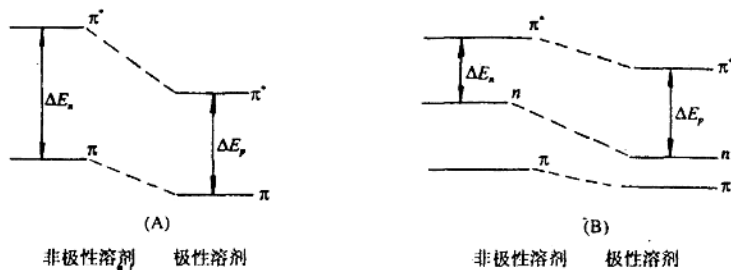


图 2-5 溶剂极性对  $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响