

有机结构波谱分析

李润卿 / 主编
李润卿 范国梁 渠宗遴 / 编著

Spectral Analysis Of
Organic Structures

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

有机结构波谱分析

李润卿 主编
李润卿 范国梁 渠荣遒 编著

天津大学出版社

内 容 简 介

本书包括光谱学基本原理、紫外光谱、分子振动光谱、核磁共振波谱、质谱、波谱综合分析等六章。书中对原理的叙述简明易懂，重点是介绍光谱与结构的关系，大量引入的典型化合物的各种谱图可帮助读者提高识谱能力。

本书可作为高等院校化学、化工专业的教材和教学参考书，亦可供相关领域的科研人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机结构波谱分析/李润卿主编. —天津: 天津大学出版社, 2002.6

ISBN 7 - 5618 - 0100 - 9

I. 有 ... II. 李 ... III. 有机化合物—结构分析: 波谱分析 IV. 0621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 041849 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨风和
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内 (邮编: 300072)
电 话 发行部: 022 - 27403647 邮购部: 022 - 27402742
印 刷 河北省永清县印刷厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm × 260mm
印 张 28.75
字 数 720 千
版 次 2002 年 6 月第 1 版
印 次 2002 年 6 月第 1 次
印 数 1—2000
定 价 40.00 元

前 言

在十多年的本科生和研究生教学实践的基础上，我们编写了这本教材。全书共分六章，其中第二章紫外光谱由渠荣遴执笔，第五章质谱由范国梁执笔，第一章光谱学基本原理、第三章分子振动光谱、第四章核磁共振波谱和第六章波谱综合分析由李润卿执笔。全书由李润卿整理定稿。在编写时我们遵循以下原则。

(1) 对各种谱学的原理，尽可能避开复杂的数学推导，以定性阐述为准。这样既容易为有机化学家（广义指以有机化合物为研究对象的化学工作者）理解，又可满足他们的需要。

(2) 较多地选用典型化合物的谱图，以增加读者对各类化合物谱图的感性认识，提高识别谱图的能力。

为了使光谱的二级结构效应更具普遍意义，对某些化学键的结构及作用机理提出了一些新的见解。

本书可作为化学、化工和材料学科有关专业研究生和本科生的教材，对从事相关专业的科研人员、工程技术人员亦有一定的参考价值。

承蒙天津大学教务处的资助和天津大学出版社的支持，本书始得以出版，作者特表谢忱。由于我们水平所限，而且编写工作完全是在业余时间进行，时间仓促，书中错误难免，恳请读者指正。

作者

2002年5月于天津大学

目 录

第一章 光谱学基本原理	(1)
一、光的波粒二象性	(1)
二、光与物质的相互作用	(2)
第二章 紫外光谱	(5)
第一节 紫外光谱原理	(5)
一、电子能级跃迁和紫外吸收光谱	(5)
二、几个基本术语	(7)
三、朗伯-比耳定律	(10)
第二节 常见类型有机化合物的紫外光谱	(12)
一、饱和化合物	(12)
二、烯烃	(13)
三、羰基化合物	(17)
四、芳香族化合物	(21)
第三节 影响紫外光谱特征的其它因素	(32)
一、空间位阻效应	(32)
二、偶极场效应	(32)
三、跨环效应	(33)
四、互变异构效应	(34)
五、溶剂效应	(35)
六、 $\pi \rightarrow p$ 共轭效应和超共轭效应	(36)
第四节 紫外光谱在结构分析中的应用	(39)
一、紫外光谱解析方法	(39)
二、紫外光谱在结构分析中应用举例	(41)
第五节 紫外光谱仪和测试技术	(42)
一、紫外光谱仪基本构造和工作原理	(42)
二、紫外光谱测试技术	(44)
思考题和练习题	(46)
第三章 分子振动光谱	(48)
第一节 红外光谱基本原理	(48)
一、化学键的振动	(48)
二、红外吸收光谱	(51)
三、红外光谱选律	(53)
第二节 特征频率和吸收强度	(55)

一、特征频率区和指纹区·····	(55)
二、红外光谱特征频率区域划分·····	(56)
三、影响基团振动频率的因素·····	(57)
四、红外光谱吸收强度及其影响因素·····	(75)
第三节 各类有机化合物的特征吸收带·····	(78)
一、烷和环烷烃·····	(78)
二、烯烃·····	(81)
三、炔烃·····	(86)
四、芳烃·····	(88)
五、醇和酚·····	(91)
六、醚·····	(95)
七、酮·····	(98)
八、醛·····	(100)
九、羧酸及其盐·····	(101)
十、酯和内酯·····	(104)
十一、羧酸酐·····	(109)
十二、酰卤·····	(110)
十三、胺及其盐·····	(112)
十四、酰胺·····	(117)
十五、硝基化合物·····	(121)
十六、腈、异腈、异氰酸酯和异硫氰酸酯·····	(122)
十七、硫醇和硫酚·····	(125)
十八、亚砷、砷及其衍生物·····	(127)
十九、磷酸酯·····	(133)
二十、有机硅化合物·····	(134)
第四节 红外光谱在定性分析中的应用·····	(135)
一、化合物的鉴定·····	(135)
二、化合物分子结构分析·····	(137)
第五节 红外光谱仪和测试技术·····	(144)
一、红外光谱仪·····	(144)
二、红外光谱测试技术·····	(147)
第六节 拉曼光谱简介·····	(152)
一、光的散射·····	(152)
二、拉曼光谱选律·····	(153)
三、拉曼光谱的特征·····	(154)
四、拉曼光谱仪和制样技术·····	(155)
思考题和练习题·····	(155)
第四章 核磁共振波谱·····	(166)
第一节 核磁共振波谱基本原理·····	(166)

一、原子核的自旋和核磁矩	(166)
二、塞曼效应	(167)
三、核磁共振	(168)
四、跃迁饱和与弛豫	(170)
五、积分强度	(173)
第二节 化学位移	(174)
一、化学位移的来源	(174)
二、化学位移及其表示方法	(174)
三、标准物的选择	(176)
第三节 核磁共振波谱仪和测试技术	(176)
一、核磁共振信号测试原理	(176)
二、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱法的优点	(179)
三、核磁共振波谱仪的构造	(181)
四、核磁共振测试方法	(182)
第四节 自旋-自旋耦合	(182)
一、自旋-自旋耦合机理	(183)
二、耦合常数	(184)
三、自旋-自旋耦合的必要条件	(185)
四、自旋体系	(185)
五、一级自旋-自旋裂分规则	(196)
第五节 ^1H -NMR 波谱	(201)
一、影响 ^1H 核化学位移的因素	(201)
二、常见类型 ^1H 核的化学位移范围	(210)
三、耦合常数和结构的关系	(218)
四、一级 ^1H -NMR 波谱的解析	(234)
五、二级 ^1H -NMR 波谱简介	(241)
六、苯环 ^1H -NMR 波谱特征	(247)
七、简化谱图的方法	(258)
第六节 双共振	(259)
一、双共振	(259)
二、双共振的用途	(260)
第七节 位移试剂	(265)
一、位移试剂及其作用原理	(265)
二、位移试剂在结构分析中的应用	(267)
三、各种有机基团的配位能力	(268)
四、使用位移试剂应注意的事项	(268)
第八节 ^{13}C -NMR 波谱	(268)
一、 ^{13}C -NMR 波谱的优点	(268)
二、 ^{13}C -NMR 波谱的灵敏度	(269)

三、 ^{13}C -NMR 中的自旋-自旋耦合	(269)
四、 ^{13}C -NMR 中的双共振	(270)
五、影响 ^{13}C 核化学位移的因素	(274)
六、各种类型 ^{13}C 核的化学位移范围	(285)
七、 ^{13}C -谱的解析	(293)
思考题和练习题	(298)
第五章 质谱	(301)
第一节 质谱基本原理	(301)
一、质谱仪基本构造及其工作原理	(301)
二、质谱分析基本原理	(311)
第二节 分子离子	(313)
一、分子离子的形成	(313)
二、分子离子峰的判别	(315)
第三节 离子的开裂	(318)
一、离子的表示方法	(319)
二、开裂表示方法	(320)
三、开裂类型	(320)
四、影响开裂途径的因素	(320)
第四节 亚稳离子	(334)
一、亚稳离子的产生	(335)
二、亚稳离子在质谱分析中的作用	(335)
第五节 同位素离子	(338)
一、同位素离子	(338)
二、特殊元素对同位素峰丰度的贡献	(342)
三、同位素峰丰度在质谱分析中的应用	(343)
第六节 常见类型有机化合物的质谱特征	(349)
一、烷烃	(349)
二、不饱和脂肪烃	(351)
三、芳香烃	(357)
四、醇和酚	(365)
五、醚	(371)
六、醛和酮	(375)
七、羧酸	(378)
八、酯	(381)
九、胺	(386)
十、酰胺	(391)
十一、硝基化合物	(394)
十二、腈	(397)
十三、含硫化合物	(398)

十四、卤代烷·····	(400)
第七节 质谱解析·····	(403)
一、质谱解析步骤·····	(403)
二、质谱解析举例·····	(404)
思考题和练习题·····	(406)
附录·····	(412)
第六章 波谱综合分析·····	(425)
一、有机结构波谱综合分析步骤·····	(425)
二、综合分析举例·····	(428)
练习题·····	(440)
附录 习题答案·····	(444)
主要参考资料·····	(446)

第一章 光谱学基本原理

一、光的波粒二象性

1. 光的波动性

光是电磁波。与光的传播过程有关的各种现象，例如光的干涉和衍射，证明了光具有波动的特性；光的偏振现象则进一步证明光是一种横波。既然光是一种波，那么就可以用描述波动的一些物理量来描述光的波动特征。

1) 波长(λ)

光在传播过程中，同一电磁波曲线上两个相邻的、相位相同的点之间的距离即是一个完整波的长度，这一长度称为波长(m)。在紫外光谱中习惯以纳米(nm)、在红外光谱中以微米(μm)为波长单位($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$, $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$)。

2) 周期(T)

电磁波向前传播一个波长的距离所需要的时间称为周期(s)。

3) 频率(ν)

周期的倒数称为频率。换言之，每秒电磁波向前传播的波长数称为电磁波的频率(Hz或 s^{-1})。

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (1-1)$$

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

式中 c ——光速 ($2.997\ 924\ 58 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)。

4) 波数($\bar{\nu}$)

波长的倒数称为波数(单位 m^{-1} ，在光谱中习惯以 cm^{-1} 为单位， $1\ \text{m}^{-1} = 10^{-2}\ \text{cm}^{-1}$)。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-3)$$

将式(1-2)和式(1-3)比较得：

$$\nu = c\bar{\nu} \quad (1-4)$$

2. 光的微粒性

当光与物质相互作用时(例如光电效应)，光主要表现出微粒的特征，即可以把光看做一束高速运动的粒子流，每一个粒子具有一定的能量，称做“光量子”或“光子”。光子的能量(E)与光的频率(ν)成正比：

$$E = h\nu \quad (1-5)$$

式中 h ——普朗克常数 ($6.626\ 176 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$ 或 $4.135\ 701 \times 10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{s}$)。

将式(1-2)和式(1-4)分别代入式(1-5)得：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-6)$$

$$E = hc\bar{\nu} \quad (1-7)$$

这里所用的“波动”和“微粒”，是借用了经典物理学中的概念，不能原封不动地应用于微观世界。光的波、粒二象性既不是经典物理学意义上的波，也不是经典物理学意义上的微粒，它是波动性和微粒性的矛盾统一体，并且在一定的条件下互相转化，这正是普朗克方程（式（1-5））的本质之所在。

3. 光谱区域划分

根据科学研究的需要和光谱“颜色”特征，按照电磁波波长的长短（频率或波数的大小），将电磁波划分为若干光谱区域。各光谱区域的波长、频率、波数和能量范围如表 1-1 所示。

表 1-1 光谱区域划分

光谱区	波 长	频率/ Hz	波数/ cm^{-1}	能量/ eV
X 射线	0.01 ~ 10 nm	$3.0 \times 10^{19} \sim 3.0 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^6$	$1.2 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$
远紫外	10 ~ 200 nm	$3.0 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$	$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$
近紫外	200 ~ 380 nm	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.9 \times 10^{14}$	$5.0 \times 10^4 \sim 2.6 \times 10^4$	6.2 ~ 3.2
可 见	380 ~ 780 nm	$7.9 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$	$2.6 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	3.2 ~ 1.6
近红外	0.78 ~ 2.5 μm	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$	12 820 ~ 4 000	1.6 ~ 0.5
中红外	2.5 ~ 25 μm	$1.2 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{13}$	4 000 ~ 400	0.5 ~ 0.05
远红外	25 ~ $1.0 \times 10^3 \mu\text{m}$	$1.2 \times 10^{13} \sim 3.0 \times 10^{11}$	400 ~ 10	$5.0 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-3}$
微 波	1.0 ~ $1.0 \times 10^3 \text{ mm}$	$3.0 \times 10^{11} \sim 3.0 \times 10^8$	$10 \sim 1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-6}$
射 频	1.0 ~ 1 000 m	$3.0 \times 10^8 \sim 3.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-9}$

二、光与物质的相互作用

1. 分子能级

分子总是处于某种特定的运动状态，每一种运动状态具有一定的能量（ E ），不同的运动状态具有不同的能量。按照量子力学的观点，分子所具有的能量多少不是连续变化的，而是“台阶”式地不连续变化的，即能量的变化是量子化的。每一个能量“台阶”称做一个能级。能量最低的运动状态称为基态；其它能量较高的状态从低到高依次称为第一激发态、第二激发态……一个分子的总能量（ $E_{\text{总}}$ ）通常包括平移运动的能量（ $E_{\text{平}}$ ）、分子绕自身某一轴的转动能（ $E_{\text{转}}$ ）、分子内化学键的振动能（ $E_{\text{振}}$ ）、核外电子在某个分子轨道上作轨道运动的能量（ $E_{\text{电}}$ ）、电子自旋能（ $E_{\text{电旋}}$ ）、原子核自旋能（ $E_{\text{核}}$ ）等多种运动形式的能量，即：

$$E_{\text{总}} = E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}} + E_{\text{电旋}} + E_{\text{核}} + \dots \quad (1-8)$$

对于同一个分子而言，严格地说，上述各种不同形式的运动之间互有干扰。但是，为了问题简化，而且又能满足科学研究的需要，近似地认为上述各种形式的运动互不干扰，可以分别独立地进行处理。

2. 分子能级跃迁

分子能级的变化称为分子能级跃迁。分子从周围环境吸收一定的能量之后，其运动状态

由低能级跃迁到高能级，这种跃迁称为吸收跃迁；反之，处于高能级的分子释放出一定的能量，跃迁到低能级，称为发射跃迁。因为分子的能是量子化的，所以能级跃迁所吸收或释放的能量（称为跃迁能）也是量子化的，而且同一对能级间的吸收跃迁能和发射跃迁能相等（用 ΔE 表示）。

$$\Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} \quad (1-9)$$

3. 分子光谱

如果分子发生吸收跃迁时所需要的能量来源于光照，那么具有一定波长的光子将被分子吸收。记录下被吸收光子的波长（或频率、波数）和吸收信号的强度，即可得到分子吸收光谱。同理，如果分子发生发射跃迁时所释放的能量是以光的形式释放的，记录下发射出的光的波长（或频率、波数）和发射信号的强度，即可得到分子发射光谱。根据量子力学，吸收或发射的电磁波的波长、频率、波数由下式确定：

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} \quad (1-10)$$

$$hc\bar{\nu} = \Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} \quad (1-11)$$

$$\frac{h\nu}{\lambda} = \Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} \quad (1-12)$$

4. 分子吸收光谱分类

在一级近似条件下，式（1-8）所涉及的分子的各种运动形式的能量可以分别独立地进行处理，这就使问题大为简化。

分子的平移运动（分子中所有的原子以同样的速度向同一方向的运动）能，严格说来虽然也是量子化的，但因为平移运动能级差极小，可视为连续变化的，故平移运动不产生光谱。

分子转动（分子中各个原子核绕穿过分子的轴的转动。线型分子有两个转动轴，非线型分子有三个转动轴）能级差比较小，一般在 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ eV 之间。这样大小的跃迁能相当于远红外光子的能量，远红外光子足以激发分子转动能级的跃迁。由分子转动能级跃迁产生的光谱称为分子转动光谱。

分子内化学键振动（分子内原子核之间的距离作周期性变化，而整个分子的质量重心的位置不变）能级差一般在 0.05 ~ 1 eV 之间。这样大小的跃迁能相当于近红外和中红外光子的能量。由化学键的振动能级跃迁所产生的光谱称为分子振动光谱，它包括红外光谱和拉曼光谱。

价电子能级跃迁（电子从成键轨道或非键轨道跃迁到反键轨道）所需要的能量较大，通常在 1 ~ 20 eV 之间，这一能量相当于紫外及可见光子的能量。由价电子能级跃迁所产生的光谱称为紫外及可见光谱，习惯上简称为紫外光谱。因为紫外光谱是由电子能级跃迁引起的，所以紫外光谱又称为电子光谱。请读者注意，这里所说的电子光谱与分子光谱以及原子光谱不是“兄弟”关系，而电子光谱与分子振动光谱、转动光谱是“兄弟”关系。

电子的自旋有两种取向，在外加磁场中这两种自旋状态将发生能级分裂，能级差与外加磁场强度成正比。在 0.34 T（特斯拉）磁场（目前的顺磁共振波谱仪多采用此场强）下，电子自旋能级差为 3.9×10^{-5} eV，相当于微波光子的能量，因此微波足以激发电子自旋能级的跃迁。普通的有机化合物的分子中，每一个分子轨道上有两个电子，它们自旋取向相反，在外加磁场中自旋所产生的磁矩互相抵消，因而无磁性。对于具有成单电子的分子（例如自由

基、过渡金属有机化合物), 单电子自旋能级在外加磁场作用下发生分裂, 因而可以产生顺磁共振吸收信号, 这种光谱称为顺磁共振波谱。

与电子的自旋类似, 某些同位素的原子核 (例如 ^1H 、 ^2H 、 ^{13}C 、 ^{17}O 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等) 是有自旋的。在外加磁场中, 原子核的自旋能级也会发生分裂, 而且能级差与外加磁场强度成正比。在 1 T (特斯拉) 的磁场下, 核自旋能级差在 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ eV 之间, 这一能量相当于射频波的能量。由原子核自旋能级跃迁产生的波谱, 称为核磁共振波谱。

以上提到的波谱方法在有机化合物结构分析中, 从各个不同的侧面提供了分子结构信息。有关具体原理和谱学规律, 将在以后有关章节中详细讨论。

第二章 紫外光谱

第一节 紫外光谱原理

一、电子能级跃迁和紫外吸收光谱

1. 有机化合物的分子轨道类型

根据分子轨道理论，分子轨道可以近似地用原子轨道的线性组合来表示。组成分子轨道的原子轨道应当满足能量相近条件、对称性匹配条件和轨道最大重叠条件。以 H_2 分子轨道为例，它是由 H 原子的 $1s$ 轨道组合而成的。其电子云沿键轴方向呈圆柱形对称分布，在沿键轴旋转任一角度后，轨道形状和符号与原来并无差异。一般将这种对于沿键轴的旋转呈对称特征的分子轨道称为 σ 分子轨道（如图 2-1）。

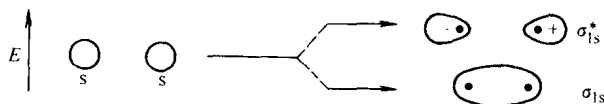


图 2-1 由 s 原子轨道形成 σ 分子轨道的示意图

由图 2-1 不难看出， H_2 的 σ_{1s}^* 轨道相对于垂直平分键轴的节面是反对称的，而 σ_{1s} 轨道则没有这样的节面。通常我们把有该节面的分子轨道称为 σ 反键分子轨道，并在其分子轨道符号右上角加“*”号而记为“ σ^* ”；而把没有该节面的分子轨道称为 σ 成键分子轨道。在 H_2 分子轨道中， σ_{1s}^* 的能级高于 σ_{1s} 。其它同核双原子分子的反键和成键分子轨道也有同样的性质，但异核双原子分子（如 HCl）的反键轨道虽有垂直于键轴的节面，但该节面不平分键轴，因而反键轨道对于该节面也不是反对称的。

对于其它双原子分子， σ 分子轨道还可能由 p 原子轨道经线性组合而成。此外，在异核双原子分子（如 HCl）或多原子分子（如 CH_4 ）中，还会出现 s 原子轨道与 p 原子轨道组合为 σ 分子轨道；s 原子轨道与 s、p 杂化轨道组合为 σ 分子轨道的情况。

当选定坐标系的 x 轴为键轴时，两个 p_x 原子轨道可以组合为 σ_{2p} 和 σ_{2p}^* 分子轨道（如图 2-2），而两个 p_y 原子轨道及两个 p_z 原子轨道则分别通过轨道“肩并肩”交盖形成新的分子轨道。所形成的新分子轨道对包含键轴的 xy 和 xz 平面呈反对称性，这种分子轨道被称为 π 分子轨道。根据轨道能量的差别， π 轨道也有成键轨道与反键轨道之分，在反键分子轨道符号右上角也要加“*”号（见图 2-3）。



图 2-2 由 p 原子轨道形成 σ 分子轨道的示意图

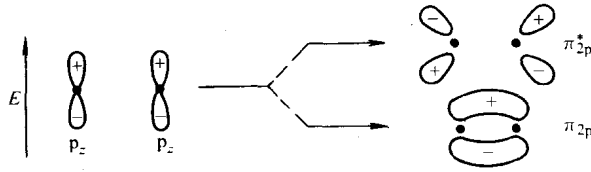


图 2-3 由 p 原子轨道形成 π 分子轨道的示意图

除此之外，两个对称性匹配的 d 原子轨道可以形成 π 分子轨道；对称性匹配的 p 原子轨道和 d 原子轨道也可以形成 π 分子轨道。

除了上面谈到的 σ 、 π 、 σ^* 、 π^* 分子轨道外，有些分子中还有孤对电子占据的非键分子轨道（用符号“n”表示）。各种分子轨道的能量不同，其能级示意图如图 2-4 所示。非键分子轨道的能量一般高于成键分子轨道，但在有些化合物中也不排除非键分子轨道的能量低于 π 成键分子轨道的情况。

2. 电子能级跃迁和紫外吸收光谱

一定数目的原子轨道相互作用总是给出数目相同的分子轨道；每个分子轨道最多只能填充两个自旋方向相反的电子。在基态时电子将优先填充在成键分子轨道和非键分子轨道中。当用光照射分子时，一定能量的光子被吸收，电子由成键轨道或非键轨道跃迁到反键轨道上，分子由基态变为激发态。由于一定波长的电磁波被吸收，所以在连续电磁波的相应波长位置出现吸收信号。

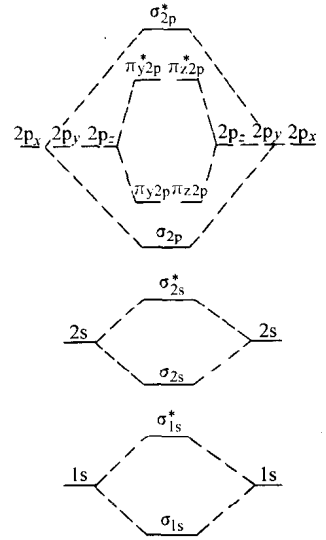


图 2-4 分子轨道能级示意图

价电子的跃迁能一般在 1 ~ 20 eV 之间，它对应于紫外和可见光。价电子跃迁能比振动跃迁能大 1 ~ 2 个数量级，比转动跃迁能大 3 ~ 4 个数量级，所以在电子能级跃迁的同时还伴有分子振动能级和转动能级的跃迁。与电子能级跃迁相比，振动跃迁和转动跃迁吸收谱线间隔小得多，一般仪器已难以将它们一一分开，因此我们实际观察到的紫外吸收光谱不是线状吸收光谱，而是带状吸收光谱。

有机化合物可能发生的价电子跃迁主要类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 等跃迁。不同类型的跃迁所吸收电磁波的波长与跃迁前后两轨道能级之间的能量差有如下关系：

$$\lambda = \frac{hc}{E_{终} - E_{始}} \quad (2-1)$$

式中 $E_{始}$ —— 跃迁前电子的能量，J；

$E_{终}$ —— 跃迁后电子的能量，J；

h —— 普朗克常数 (6.63×10^{-34} J·s)；

c —— 光速，cm/s；

λ —— 波长，nm。

电子从 σ 轨道跃迁到 σ^* 轨道时，由于能级间隔大，需吸收波长很短、能量较高的远紫外光 (λ_{max} 一般小于 150 nm)，超出了一般紫外分光光度计的测定范围，因此能够产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的饱和烃因其在近紫外和可见光区无吸收而常被用作测定时的溶剂。

含 O、N、S、卤素等杂原子的饱和有机化合物，其杂原子均有未成键的 n 电子。由于 n 电子所占据的非键轨道能级较高，所以 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能较小，产生的吸收谱带一般在 200 nm 左右。其中含 S、I、N 的化合物，由于这些杂原子的电负性较小，n 电子能级更高些，因此吸收光谱的 λ_{\max} 可出现在近紫外区（通常在 220 ~ 250 nm）。含 F、Cl、O 的有机化合物，由于这些杂原子电负性较大，n 电子能量较低，所以 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能较大，相应的吸收光谱的 λ_{\max} 出现在远紫外区。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能小一些，吸收谱带波长要长些，但由孤立 π 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收谱带仍处于远紫外区，例如乙烯的 λ_{\max} 在 165 nm 附近。当分子中存在共轭体系时， λ_{\max} 将随共轭体系的增大而向长波方向移动，其吸收谱带出现在近紫外区甚至可见光区，成为紫外光谱研究的重点对象。

当 π 键一端的 C 原子被含非键电子的杂原子（如 O、N、S 等）取代时，杂原子上的非键电子可以被激发到 π^* 反键轨道上，产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。这类跃迁所吸收的能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能小，其吸收谱带一般出现在 200 nm 以上。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁也是紫外光谱研究的重点对象之一。

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 的大小如图 2-5 所示，依次为：

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

二、几个基本术语

1. 发色团（生色团）

凡能吸收紫外光或可见光而引起电子能级跃迁的基团称为发色团。在紫外光谱中发色团主要是指那些具有不饱和键或不饱和键上连有杂原子的基团，如 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等。如果一个化合物的分子中含有若干个发色团，当它们之间不发生共轭作用时，该化合物的吸收光谱将包含这些发色团各自的吸收带，这些吸收带的相互影响不大；如果两个或若干个发色团彼此间形成共轭体系，那么原来各自发色团的吸收带将消失，而产生新的吸收谱带。新吸收带一般较原吸收带波长及吸收强度都会明显增大，这与共轭后形成新的分子轨道有关。

常见孤立发色团的吸收特征见表 2-1。

表 2-1 常见孤立发色团的吸收特征

发色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	跃迁类型	ϵ
$\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	己烷	165	$\pi \rightarrow \pi^*$	10 000
$\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	—	185	$\pi \rightarrow \pi^*$	10 000
$\text{—C}=\text{C—}$	$\text{CH}=\text{CH}$	—	173	$\pi \rightarrow \pi^*$	6 000
$\text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{H}$	—	289	$n \rightarrow \pi^*$	12.5

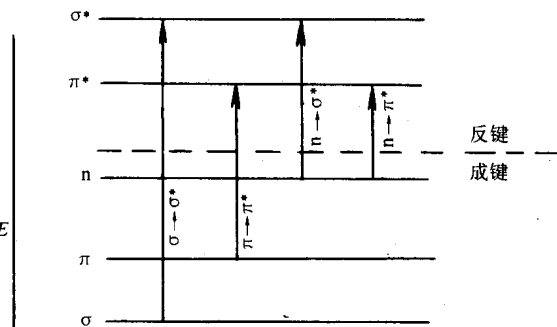



图 2-5 电子能级跃迁示意图

(续)


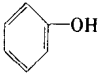
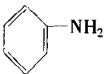
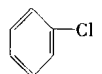
发色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	跃迁类型	ϵ
		—	182	$\pi \rightarrow \pi^*$	10 000
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	己烷	270	$n \rightarrow \pi^*$	15
			190	$\pi \rightarrow \pi^*$	1 000
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	—	238	$n \rightarrow \pi^*$	200
$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	乙醇	338	$n \rightarrow \pi^*$	4
$-\text{N}=\text{O}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{O}$	乙醚	665	$n \rightarrow \pi^*$	20
			300		100
$-\text{NO}_2$	CH_3NO_2	己烷	279	$n \rightarrow \pi^*$	15.8
			202	$\pi \rightarrow \pi^*$	4 400
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	—	< 160	$\pi \rightarrow \pi^*$	—
	C_6H_6	—	184	$\pi \rightarrow \pi^*$	60 000
		—	204	$\pi \rightarrow \pi^*$	7 900
		—	254	$\pi \rightarrow \pi^*$	250

2. 助色团

当含有杂原子的饱和基团与发色团相连时, 吸收波长会发生较大的变化。这种含杂原子的饱和基团被称为助色团, 例如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、卤素等。当助色团与共轭体系中的烯、炔、芳香环相连时, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向长波长方向移动, 并且吸收强度增强; 如果与含杂原子的不饱和键相连, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向短波长方向移动; $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带是向长波长方向移动还是向短波长方向移动, 要具体问题具体分析, 不可一概而论。

常见助色团对某些化合物吸收特征的影响见表 2-2。

表 2-2 常见助色团对某些化合物吸收特征的影响

助色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	跃迁类型	ϵ	备注
—		—	204 (E_2)	$\pi \rightarrow \pi^*$	7 900	助色团
		—	254 (B)	$\pi \rightarrow \pi^*$	250	使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 红移
$-\text{OH}$		甲醇	211 (E_2)	$\pi \rightarrow \pi^*$	6 200	
			270 (B)	$\pi \rightarrow \pi^*$	1 450	
$-\text{NH}_2$		正庚烷	235 (E_2)	$\pi \rightarrow \pi^*$	9 130	
			287 (B)	$\pi \rightarrow \pi^*$	1 450	
$-\text{Cl}$		乙醇	210 (E_2)	$\pi \rightarrow \pi^*$	7 500	
			257 (B)	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	