

Mc  
Graw  
Hill  
Education

中文翻译版  
原书第6版

Spectroscopic Methods in  
Organic Chemistry

(Sixth Edition)

有机化学中的光谱方法  
(第6版)

[英] 达德利·H. 威廉斯 (Dudley H. Williams) 著  
伊恩·弗莱明 (Ian Fleming)  
张艳 邱頔 施卫峰 王剑波 等译



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

# 有机化学中的光谱方法

(第6版)

[英] 达德利·H. 威廉斯(Dudley H. Williams) 著  
伊恩·弗莱明(Ian Fleming)  
张艳 邱頔 施卫峰 王剑波 等译



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

本书封面贴有 McGraw-Hill Education 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

著作权合同登记号: 图字 01-2014-8019

### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学中的光谱方法: 第 6 版 / (英) 威廉斯 (Williams, D. H.), (英) 弗莱明 (Fleming, I.) 著; 张艳等译. — 北京: 北京大学出版社, 2015. 10

ISBN 978-7-301-26391-4

I. ①有… II. ①威… ②弗… ③张… III. ①有机化合物 - 光谱分析 - 高等学校 - 教材  
IV. ① O621. 15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 238366 号

Dudley H. Williams, Ian Fleming  
Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 6th ed  
ISBN-13 978-0-07-711812-9 ISBN-10 0-07-711812-X  
Copyright © 2008 by McGraw-Hill Education.

All Rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including without limitation photocopying, recording, taping, or any database, information or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

This authorized Chinese translation edition is jointly published by McGraw-Hill Education and Peking University Press. This edition is authorized for sale in the People's Republic of China only, excluding Hong Kong, Macao SAR and Taiwan.

Copyright © 2015 by McGraw-Hill Education and Peking University Press.

**书 名** 有机化学中的光谱方法 (第 6 版)  
(YOUJI HUAXUE ZHONG DE GUANGPU FANGFA)  
**著作责任者** [英] 达德利·H. 威廉斯 伊恩·弗莱明 著  
张艳 邱颀 施卫峰 王剑波 等译  
**责任编辑** 郑月娥  
**标准书号** ISBN 978-7-301-26391-4  
**出版发行** 北京大学出版社  
**地 址** 北京市海淀区成府路 205 号 100871  
**网 址** <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社  
**电子信箱** zye@pup.pku.edu.cn  
**电 话** 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347  
**印 刷 者** 北京大学印刷厂  
**经 销 者** 新华书店  
787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 17.5 印张 450 千字  
2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷  
**定 价** 58.00 元

---

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

## 内 容 简 介

作为有机光谱鉴定的教材，本书全面深入地介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱的基本原理、最新进展以及应用。本书第1版自1966年面世以来，先后连续修订，目前已出至第6版，可见其生命力的旺盛及受读者欢迎的程度。

本书的最大特点是注重应用光谱方法解决结构问题的实用性。作者仅以深入浅出的理论说明了这几种谱学的工作原理，而将重点放在讨论它们在有机化合物的鉴定以及构型、构象确定的实际应用上。书中配备了大量的图表和数据，这样不仅便于说明问题，也为读者查找使用数据提供了方便。特别是在第5章中，作者给出了相当数量的实例，旨在帮助读者提高用谱学方法解决实际问题的能力，其中还涉及最新发展的各种谱学方法。

新版更加突出光谱学新技术，特别是核磁共振技术在有机化合物结构鉴定中的应用，并在数据表格的排版方面等进行了调整，使本书更加方便读者使用。

本书对于学习应用光谱学课程的高年级本科生和研究生来说是一本极佳的参考书，也是从事有机化合物结构鉴定、谱学研究的教师和科研工作者案头必备的工具书。

# 前 言

作为一本广为大家接受的阐述有机化合物紫外、红外、核磁共振与质谱的指南，这已经是本书第6版。本书可以作为教材，适用于初次学习使用这些技术进行结构鉴定的相关课程，也可以作为化学工作者案头常备的工具书。

近几十年来，这四种光谱技术已经成为确定有机化合物结构的常规方法，这些化合物可能是合成得到的，也可以是天然来源的。每一个有机化学家都要具备熟练应用这些方法的能力，并清楚针对不同问题应采用哪种相对应的方法。简单地说，紫外光谱鉴定共轭系统，红外光谱辨别官能团，核磁共振谱确认原子如何连接，质谱给出分子量。现在，一种或者几种方法往往足以鉴定一种未知化合物或者验证已知化合物的化学结构。如果这些方法还不够用，有机化学家还可以借助X射线衍射、微波吸收、拉曼光谱、电子自旋谱、圆二色谱等。后几种方法尽管强大，但都更具特殊性，大多数有机化学家平常较少使用。

即使不理解这些方法背后的原理，也可以应用它们。因此，我们将尽可能少地讨论相关的理论背景，而着重描述这些方法如何工作，以及如何解读这四种光谱，包括每一种重要的二维核磁技术。我们在第2~4章末尾总结了许多数据表，这些数据对于日常的解谱是很有必要的。在第5章末，我们列举了11个实例，展示如何将这四种光谱方法结合起来解决一些简单的结构问题。另外，我们还准备了33个习题供读者进行实战练习。

在准备第6版时，我们结合教授本课程的经验，并反映第5版出版以来在侧重点和实例等方面的变化，几乎重写了这本书。关于紫外和红外的章节更加精炼，核磁部分被扩充，有关质谱的章节则更多地介绍日常使用的技术而非一些特殊的方法。红外吸收光谱，旧版是收集在章节的末尾，而现在则分列在正文中相应的位置。与之相反，红外数据的表格放在这一章最后，这样更便于参考，而且与我们对核磁与质谱的编排相对应。最显著的变化是，所有过去用于解释核磁基础知识的60 MHz核磁谱图，在这一版中我们用新的400 MHz或更高场的核磁谱图进行了替换，且样品经过了精心挑选。我们还选了几个新的化合物以便更好地说明二维核磁技术，增加了几个基本核磁信息的数据表——除了 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 以外最常见的核如 $^{11}\text{B}$ 、 $^{13}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{28}\text{Si}$ 与 $^{31}\text{P}$ 的化学位移和耦合常数。最后，我们重画了第5章所有的实例与习题的谱图，尽管谱图变小但没有细节丢失。这样编排后，每个习题的所有谱图可以方便地纵向排列，大多数情况下放在同一页中。

本书撰写过程中得到了一些同事的帮助，在此特别感谢：Richard Horan博士提供了第3章前几页中的样品；Chris Jones制备了第3章中的酯**1**，这是专门设计的新化合物，用来展示化学位移不受氢氢耦合干扰同时又有四种不同取代的碳；Duncan Howe完成了绝大多数的一维核磁谱；Nick Bampos训练IF（译者注：即Ian Fleming）使用XWINNMR；Ed Anderson博士完成了绝大多数的二维核磁谱；Ed Houghton与Elaine Stephens就目前使用的质谱给出了意见；布鲁克(Bruker Spectrospin)仪器公司的Derek Pert提供了第5章的核磁谱。Ian Fleming还要感谢Winplot, Photoshop与ChemDraw等(软件)在制作与编辑本版所有图像中的支持。

Ian Fleming  
Dudley H. Williams  
于剑桥

# 译 序

光谱学方法是当今有机化学研究中必不可少的日常工具。紫外、红外、核磁共振以及质谱是大学化学专业，特别是有机化学专业学生必修的四大谱。

光谱学在过去的若干年中又有了许多新的发展。特别是核磁共振技术的发展日新月异，在有机化学以及生命科学、材料科学等领域发挥越来越重要的作用。Dudley H. Williams 和 Ian Fleming 的经典之作 *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* 在这样的背景下又一次修订，出版了第 6 版。在新版中，作者结合相关课程的授课经验以及光谱技术的最新发展，对全书进行了大幅度的修改。作者在新版中更加突出光谱学新技术，特别是核磁共振技术在有机化合物结构鉴定中的应用，并且在数据表格的排版等方面进行了较大幅度的修改和更新，使得本书更加方便读者使用。

新版的翻译出版得到了北京大学出版社责任编辑郑月娥老师的大力协助，在此深表谢意。参加新版的翻译以及校对工作的还有北京大学化学与分子工程学院的学生，他们是：王康、徐帅、张志坤、张行、刘振兴、吴国骄、叶飞、夏莹、胡芳东、周奇、王波、吴超强、王帅、易恒、傅天任、谭灏诚、邓亦范、孟赫、王程鹏、周钰静、冯晟、葛睿、刘臻。他们在学习工作之余的辛勤劳动是本译著得以顺利完成的重要基础。

本书翻译中的不当之处，敬请读者批评指正。

译 者

2015 年 9 月于北京大学

# 目 录

<b>第 1 章 紫外和可见光谱</b> .....	(1)
1.1 引言 .....	(1)
1.2 发色团 .....	(1)
1.3 吸收定律 .....	(2)
1.4 光谱的测量 .....	(2)
1.5 振动精细结构 .....	(3)
1.6 溶剂的选择 .....	(3)
1.7 选律和强度 .....	(4)
1.8 溶剂效应 .....	(4)
1.9 寻找发色团 .....	(5)
1.10 一些定义和概念.....	(6)
1.11 共轭双烯.....	(6)
1.12 多烯.....	(8)
1.13 聚烯炔和聚炔.....	(9)
1.14 酮和醛; $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....	(11)
1.15 酮和醛; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....	(13)
1.16 $\alpha, \beta$ -不饱和酸、酯、腈和酰胺 .....	(14)
1.17 苯环 .....	(14)
1.18 取代苯环 .....	(15)
1.19 稠环芳香碳氢化合物 .....	(18)
1.20 杂环芳香化合物 .....	(19)
1.21 醌类 .....	(20)
1.22 吡咯, 二氢吡吩和吡啶 .....	(20)
1.23 非共轭相互作用的发色团 .....	(21)
1.24 立体位阻对共平面性的影响 .....	(22)
1.25 网络 .....	(23)
1.26 参考文献 .....	(23)
<b>第 2 章 红外光谱</b> .....	(25)
2.1 引言.....	(25)
2.2 样品的准备以及在红外光谱仪中的测量.....	(25)
2.3 在拉曼光谱中的测量.....	(27)
2.4 选律.....	(27)
2.5 红外光谱谱图.....	(28)
2.6 官能团特征振动频率表的应用.....	(29)
2.7 与氢形成的单键的吸收频率 $3600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ .....	(30)
2.8 叁键以及累积双键的吸收频率 $2300 \sim 1930 \text{ cm}^{-1}$ .....	(32)

2.9	双键的吸收频率 $1900\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ .....	(33)
2.10	频率 $<1500\text{ cm}^{-1}$ 指纹区的官能团吸收 .....	(37)
2.11	网络 .....	(37)
2.12	参考文献 .....	(38)
2.13	校正图表 .....	(40)
2.14	数据表 .....	(43)
<b>第3章</b>	<b>核磁共振谱</b> .....	<b>(55)</b>
3.1	核自旋和共振 .....	(55)
3.2	谱图的测定 .....	(58)
3.3	化学位移 .....	(58)
3.4	影响化学位移的因素 .....	(61)
3.4.1	影响化学位移的分子内因素 .....	(61)
3.4.2	影响化学位移的分子间因素 .....	(68)
3.5	与 $^{13}\text{C}$ 的自旋-自旋耦合 .....	(69)
3.5.1	$^{13}\text{C}-^2\text{H}$ 耦合 .....	(69)
3.5.2	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 耦合 .....	(69)
3.5.3	$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 耦合 .....	(74)
3.6	$^1\text{H}-^1\text{H}$ 邻位耦合 ( $^3J_{\text{HH}}$ ) .....	(74)
3.7	$^1\text{H}-^1\text{H}$ 偕二耦合 ( $^2J_{\text{HH}}$ ) .....	(83)
3.8	$^1\text{H}-^1\text{H}$ 远程耦合 ( $^4J_{\text{HH}}, ^5J_{\text{HH}}$ ) .....	(85)
3.9	一级耦合带来的偏差 .....	(89)
3.10	$^1\text{H}-^1\text{H}$ 耦合常数的大小 .....	(90)
3.10.1	邻位耦合 ( $^3J_{\text{HH}}$ ) .....	(92)
3.10.2	偕二耦合 ( $^2J_{\text{HH}}$ ) .....	(95)
3.10.3	$^1\text{H}-^1\text{H}$ 远程耦合 ( $^4J_{\text{HH}}, ^5J_{\text{HH}}$ ) .....	(96)
3.11	线变宽与环境交换 .....	(96)
3.11.1	有效弛豫 .....	(97)
3.11.2	环境交换 .....	(97)
3.12	改善 NMR 谱 .....	(99)
3.12.1	改变磁场的效应 .....	(99)
3.12.2	位移试剂 .....	(100)
3.12.3	溶剂效应 .....	(101)
3.13	自旋去耦 .....	(102)
3.13.1	简单自旋去耦 .....	(102)
3.13.2	差谱去耦 .....	(103)
3.14	核 Overhauser 效应 .....	(104)
3.14.1	起源 .....	(104)
3.14.2	NOE 差谱 .....	(105)
3.15	碳谱中 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$ 和季碳的归属 .....	(106)



3.16	确定自旋系统：一维 TOCSY 谱	(108)
3.17	把化学位移和耦合分别显示在不同的轴上	(111)
3.18	二维核磁	(112)
3.19	COSY 谱	(112)
3.20	NOESY 谱	(116)
3.21	二维 TOCSY 谱	(118)
3.22	$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ COSY 谱	(119)
3.22.1	异核多重量子相关谱(HMQC 谱)	(119)
3.22.2	异核多重键相关谱(HMBC 谱)	(121)
3.23	测量 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 耦合常数(HSQC-HECADE 谱)	(122)
3.24	确定 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 连接(INADEQUATE 谱)	(125)
3.25	三维和四维核磁	(128)
3.26	光谱解析和结构鉴定指南	(130)
3.26.1	碳谱	(130)
3.26.2	氢谱	(131)
3.26.3	异核相关	(131)
3.27	网络	(131)
3.28	参考文献	(133)
3.29	数据表	(134)
<b>第 4 章</b>	<b>质谱</b>	<b>(160)</b>
4.1	引言	(160)
4.2	由易挥发分子产生离子	(160)
4.2.1	电子轰击(EI)	(160)
4.2.2	化学电离(CI)	(161)
4.3	由难挥发的分子产生离子	(162)
4.3.1	快离子轰击(FIB 或 LSIMS)	(163)
4.3.2	激光解吸(LD)和基质辅助激光解吸(MALDI)	(163)
4.3.3	电喷雾电离(ESI)	(164)
4.4	离子分析	(165)
4.4.1	磁质谱仪	(165)
4.4.2	联合磁场静电质谱仪——高分辨质谱(HRMS)	(166)
4.4.3	离子回旋共振(ICR)质谱仪	(166)
4.4.4	飞行时间(TOF)质谱仪	(166)
4.4.5	四极杆质谱仪	(167)
4.4.6	离子阱质谱仪	(168)
4.5	质谱提供的结构信息	(168)
4.5.1	同位素丰度	(168)
4.5.2	EI 谱	(168)
4.5.3	CI 谱	(178)

4.5.4 FIB(LSMIS)谱 .....	(179)
4.5.5 MALDI 谱 .....	(181)
4.5.6 ESI 谱 .....	(182)
4.5.7 ESI-FT-ICR 和 ESI-FT-Orbitrap 谱 .....	(183)
4.6 与质谱连接的分离系统 .....	(184)
4.6.1 气相色谱-质谱联用(GC/MS)和液相色谱-质谱联用(LC/MS) .....	(184)
4.6.2 质谱-质谱联用(MS/MS) .....	(186)
4.7 质谱数据系统 .....	(186)
4.8 特定离子的监测和定量质谱(SIM 和 MIM) .....	(187)
4.9 未知物谱图的解析 .....	(189)
4.10 网络 .....	(189)
4.11 参考文献 .....	(190)
4.12 数据表 .....	(191)
<b>第 5 章 结构鉴定练习</b> .....	<b>(201)</b>
5.1 概述 .....	(201)
5.2 应用 <sup>13</sup> C NMR 谱的简单实例 .....	(202)
5.3 应用 <sup>1</sup> H NMR 谱的简单实例 .....	(203)
5.4 联合应用多种光谱方法的简单实例 .....	(204)
5.5 应用 <sup>13</sup> C NMR 或综合应用 IR 和 <sup>13</sup> C NMR 的简单习题 .....	(217)
5.6 应用 <sup>1</sup> H NMR 的简单习题 .....	(218)
5.7 应用组合光谱方法的习题 .....	(219)
5.8 习题 1~33 的答案 .....	(250)
<b>索引</b> .....	<b>(252)</b>

# 第 1 章 紫外和可见光谱

## 1.1 引言

1

有机化合物的紫外(UV)和可见光谱是与电子在低能级基态轨道和高能级轨道的电子能级之间跃迁相联系的。这种跃迁通常发生于占满电子的轨道向空轨道跃迁,形成单线态激发态(图 1.1)。因此,吸收光谱的波长就是相关轨道间能级差  $E$  的度量。

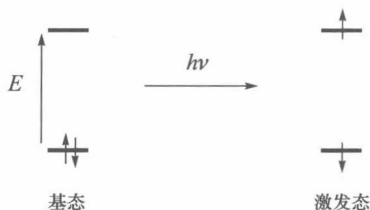


图 1.1

能量与波长的关系如下:

$$E(\text{kJ mol}^{-1}) = 1.19 \times 10^5 / \lambda(\text{nm}) \quad (1.1)$$

因此,波长 297 nm 相当于能量 400 kJ ( $\approx 96$  kcal)。这个能量足以引发许多有意思的反应。因此,在没有必要时,有机化合物不应当长时间暴露在紫外光下。

## 1.2 发色团

发色团(生色团)这个术语用来描述一个含有引起相关吸收的电子体系。当  $\sigma$  键的电子被激发时,能产生最短吸收波长,也就是最大能级差的发色团,吸收在 120~200 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m}$ ) 范围内,与图 1.2 中跃迁 x 相对应。孤立的双键例如乙烯,能产生强烈的最大为 162 nm 的强吸收,与图 1.2 中跃迁 y 相对应。由于空气充满了  $\sigma$  和  $\pi$  键,因此能强烈吸收低于 200 nm 的紫外线,这个范围称为真空紫外,因为必须排除仪器中的空气才能测量。这些短波的吸收测量困难,而且对结构确认几乎没有用处。

2

然而在 200 nm 以上, $\pi$  共轭体系电子的激发,给出较为容易测量并包含较多信息的光谱。当两个双键共轭时,最高占有轨道  $\psi_2$  (HOMO) 的能级上升到能量相对应的孤立双键的  $\pi$  轨道,而最低未占有轨道  $\psi_3^*$  (LUMO) 的能级下降到对应的  $\pi^*$  轨道, $\psi_2$  到  $\psi_3^*$  的跃迁伴随着甚至更小的  $\varepsilon$  值,如图 1.2 所示。这个跃迁在丁二烯的波谱中就表现为一个强的、很容易发现并检测的最大吸收位于 217 nm 的吸收峰。对于将不同类型的发色团共轭在一起的体系,比如对  $\alpha,\beta$ -不饱和酮,同样的原理也是适用的。例如,甲基乙烯基酮在 225 nm 处具有最大吸收,而无论羰基还是孤立的双键在 200 nm 以上均无强的吸收峰。由于最长的波长吸收往往是由 HOMO 到 LUMO 的电子激发所引起的,因此它能测量那些重要轨道之间的能级差别。

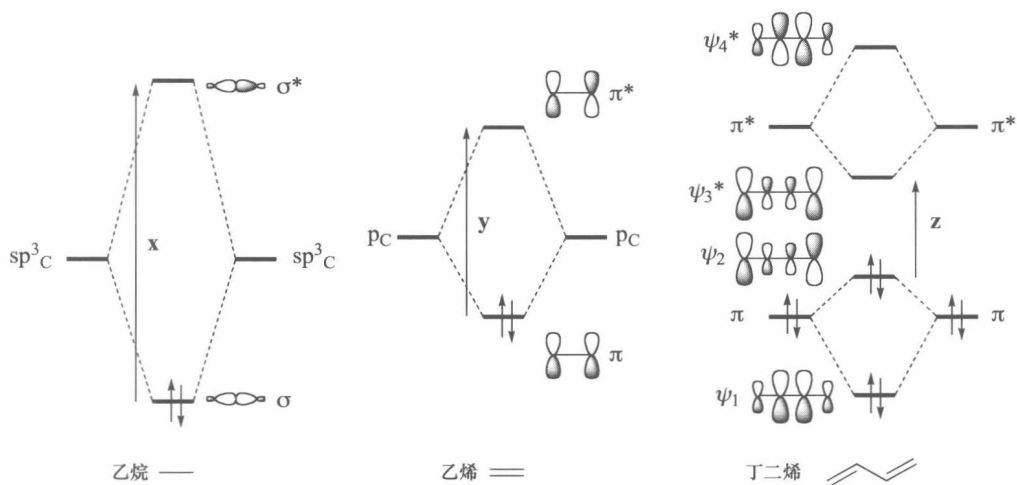


图 1.2

当另一个  $\pi$  键被引入共轭体系，也就是说发色团是一个更长的共轭体系，这时 HOMO 和 LUMO 能级的分离进一步减小，吸收出现在波长更长的区域，例如己三烯的吸收在 267 nm。每额外引入一个共轭的双键，都会减少能级差，从而使最大吸收峰从紫外往可见光方向移动。一个长的共轭多烯，比如番茄红素，有 11 个共轭双键，因此它最长波长的最大吸收峰出现在 504 nm (摩尔吸光系数  $\epsilon = 158\,000$ )，且有一个拖尾直至可见光区域 (吸收光范围从蓝至橙)。番茄红素是番茄呈红色的原因。这里要陈述的最重要的规律是：一般来说，共轭体系愈长，最大吸收峰的波长也愈长。

3

### 1.3 吸收定律

有关吸收强度可以归纳出两个经验定律：① 朗伯 (Lambert) 定律：指出入射光被吸收的比例与光源的强度无关；② 比尔 (Beer) 定律：则指出吸收与产生吸收的分子数目成正比。根据这两个定律，有关变量可以由下式表达：

$$\lg(I_0/I) = \epsilon lc \quad (1.2)$$

其中  $I_0$  和  $I$  分别是入射光和透射光的强度； $l$  是产生吸收溶液的长度 (单位 cm)； $c$  是溶液的浓度 (单位  $\text{mol L}^{-1}$ )； $\lg(I_0/I)$  称为吸光度或者光密度； $\epsilon$  是摩尔吸光系数 (单位是  $1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )，但是为了方便起见，通常单位不表达出来。

### 1.4 光谱的测量

紫外或者可见光谱通常在稀释的溶液中测量。精确地称取一定量的化合物 (当相对分子质量<sup>①</sup>在 100~400 之间时，通常取 1 mg 左右)，将其溶解在选定的溶剂中 (见下文)，比如制备 100 mL 的溶液。一部分溶液转移到一个前后内径 1 cm 的石英样品池，这个样品池可

① 相对分子质量以下简称分子量。

以使得光束穿过 1 cm 厚度的溶液[即式(1.2)中的  $l$ ]。准备另一个装有纯溶剂的样品池，两个样品池分别放在光谱仪的适当位置，使两束相同的紫外或者可见光通过，一束通过样品，而另一束则通过纯的溶剂。然后在仪器的整个波长范围内比较透过光的强度。绝大部分仪器自动地在以  $\lg(I_0/I)$  为纵坐标和  $\lambda$  为横坐标的图上记录光谱，如图 1.3 中苯乙烯(分子量 104)的光谱，0.535 mg /100 mL 的苯乙烯的己烷溶液，吸收长度为 1 cm。为了发表或比较结果，吸光度通过式(1.2)进行变换为  $\epsilon$  对  $\lambda$  或者  $\lg \epsilon$  对  $\lambda$ ， $\lambda$  的单位几乎都是 nm。如果是 4 以  $\epsilon$  对频率作图，跃迁的强度最好是用吸收峰的面积来测量，而不是用吸收峰最大值的强度  $\epsilon_{\max}$ 。但是为了方便以及避免处理相互重叠的峰时的困难，测量吸收峰最大值  $\epsilon_{\max}$  仍是日常的方法。所以光谱用  $\lambda_{\max}$  来表示，即最大吸收峰的波长。从图 1.3 可以直接读出 250 nm 处为  $\lambda_{\max}$ ， $\lg(I_0/I)$  为 0.756，从而计算得到  $\epsilon_{\max}$  为 14 700。

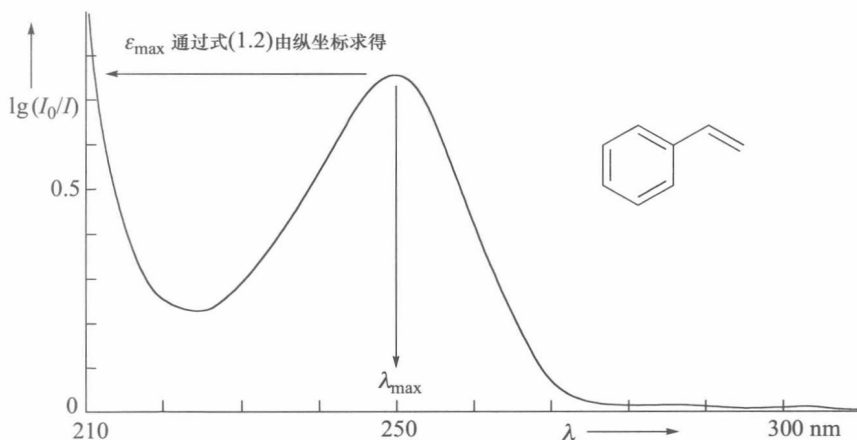


图 1.3

## 1.5 振动精细结构

因为电子激发伴随着振动和转动量子数的改变，因此本应当是一条吸收线的谱就变成了一个较宽的吸收峰，包含振动和转动的精细结构。由于溶质和溶剂分子间的相互作用，这些吸收通常变得模糊不清，这样就观察到一条平滑的曲线(如图 1.3)。在气相或者在非极性溶剂中，对于某些峰(比如苯在 260 nm 的吸收带)，其振动的精细结构有时是可以观察到的。

## 1.6 溶剂的选择

最为常用的溶剂是 95% 的乙醇(商业的绝对乙醇会有残余的苯，它吸收紫外光)。该溶剂便宜且是优良溶剂，一直到 210 nm 都没有吸收。如果需要精细结构，则可以用环己烷或者其他的烃类溶剂，这些溶剂极性小，与吸光分子之间的相互作用较弱。表 1.1 给出了一些常用的溶剂以及它们用于 1 cm 样品池时的最小吸收波长。

有关溶剂极性对于最大吸收位置的影响将在 1.8 节讨论。

表 1.1 紫外光谱的一些常用溶剂

溶剂	1 cm 样品池的 最小吸收波长/nm	溶剂	1 cm 样品池的 最小吸收波长/nm
乙腈	190	乙醇	204
水	191	乙醚	215
环己烷	195	二氯甲烷	220
正己烷	201	氯仿	237
甲醇	203	四氯化碳	257

## 1.7 选律和强度

5

对有机化合物进行照射不一定总能引起电子从填充轨道往空轨道跃迁，因为有一些对称性的规则会决定哪些跃迁是允许的。吸收的强度因此可成为“容许度”的函数，或者成为电子跃迁和靶向捕获光子能力的函数。用下式表示这些变量的关系：

$$\epsilon = 0.87 \times 10^{20} P \cdot a \quad (1.3)$$

其中  $P$  称为跃迁概率(其值在 0~1 之间)； $a$  是发色团的靶向面积，用  $\text{\AA}^2$  表示。对于面积在  $10 \text{\AA}^2$  数量级的一般发色团，单位概率的跃迁具有的  $\epsilon$  值为  $10^5$ ，更长的发色基团其  $\epsilon$  超过这个值。事实上，两个共轭双键型的发色团通过完全允许的跃迁得到的吸收，其  $\epsilon$  值大约为 10 000，而那些跃迁禁阻(通常跃迁概率也低)的  $\epsilon$  值则低于 1000。重要的一点是，通常某一共轭体系愈长，吸收就愈强。

有许多因素影响跃迁概率，但最重要的，是那些关于哪些跃迁是允许的而哪些则是禁阻的规律。这些规律是有关基态和激发态轨道的对称性和多重性的函数。在这方面研究得十分透彻的理论描述可参见参考文献中 Jaffe 和 Orchin，以及 Murrell 的专著。但是简单地了解判断哪些是可允许的跃迁，哪些是禁阻的，就足以使用紫外光谱来判断有机物结构和跟踪反应动力学过程。因此，在线性共轭体系中，电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 是一类很重要且允许的电子激发过程，能导致强吸收。相反，两种重要的  $n \rightarrow \pi^*$  带的禁阻跃迁，一个是酮在 300 nm 附近的跃迁，其  $\epsilon$  值的数量级是 10~100；另一个是苯在 260 nm 的吸收峰，以及更为复杂体系中的苯环结构，其  $\epsilon$  值将比 100 高一些。在类似的“禁阻”跃迁过程中， $\epsilon_{\max}$  通常都小于 1000。但是由于那些使得吸收禁阻的对称性可以被分子振动或不对称取代破坏，这些吸收也可以被观察到。这两种类型在有关酮和芳香体系的章节中会进一步讨论。

## 1.8 溶剂效应

$\pi \rightarrow \pi^*$ ：弗兰克-康登(Frank-Condon)原理指出，在电子跃迁过程中原子保持不动。然而电子，包括溶剂分子的电子，可能会重组。大多数跃迁会产生一个比基态极性更大的激发态。因此有机物与溶剂分子的偶极-偶极相互作用，较之基态的能量，会更大程度上降低激

发态能量。进而，在乙醇溶剂中，往往能观察到比己烷溶剂中波长更长的吸收峰。换句话说来讲，溶剂从正己烷变为乙醇时有 10~20 nm 左右的波长红移。

$n \rightarrow \pi^*$ ：酮的氧原子孤对电子的跃迁较弱， $n \rightarrow \pi^*$  跃迁显示出相反的溶剂效应。这时溶剂效应是由于激发态比基态时溶剂分子与羰基形成了较小程度的氢键。例如在正己烷溶液中，丙酮的最大吸收是在 278 nm ( $\epsilon = 15$ )，而在水溶液中相应的吸收是在 264.5 nm。这个方向上的移动称为蓝移。

## 1.9 寻找发色团

并没有简单的法则和一套程序可以用来确认一个发色团，因为有太多的因素可以影响波谱，并且我们能找到的结构的范围太大。要采取的第一步是根据以下几点来研究一个特定的光谱。

**光谱在可见光区域出现的复杂性和程度。**如果光谱有许多振动强带出现在可见光区，说明存在一个长的共轭或者多环的芳香发色团。一个化合物如果在大约 300 nm 以下给出一个吸收带(或者只有几个吸收带)，大概是只含有两个或者三个共轭单元。

**吸收带的强度，特别是主要的最大吸收和最长波长的最大吸收。**这些数据可以提供很多信息，像二烯和  $\alpha, \beta$ -不饱和酮类这样的简单共轭发色团的  $\epsilon$  在 10 000~20 000 之间。更长的简单共轭体系的主要最大吸收(通常也是最长波长的最大吸收)有相应更大的  $\epsilon$  值。另一方面，在 270~350 nm 之间的强度很低的吸收带具有的  $\epsilon$  值在 10~100，它通常是由于酮的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁导致的。在这些极端之间，如果有  $\epsilon$  在 1000~10 000 之间的吸收带，则总是表明存在一个芳香体系。许多没有取代的芳香体系出现这个数量级强度的吸收。这种吸收是由于低的跃迁概率引起的，而跃迁概率低是由于基态和激发态的对称性致使跃迁禁阻。当芳香环被能够扩展发色团的基团取代后，对称性即被破坏，就会出现  $\epsilon$  大于 10 000 的强吸收，但  $\epsilon$  值在 10 000 以下的吸收峰常常仍然存在。

**确保样品纯度可信。**弱峰很可能是杂质产生的强吸收峰。因此在确定一个较小  $\epsilon$  值的吸收之前，要确保样品纯度。

作了上述观测以后，我们就可以寻找一个模型体系，它含有的发色团具有与我们正在研究的光谱相类似的吸收谱。在已知谱极少的情况下，这可能是比较困难的。但由于现在已有许多已知谱图，并且由于取代基引起的变化也已研究透彻，因此这项工作变得比较简单。有机化学家所需要的第一个工具是有关简单发色团的知识，以及结构变化引起吸收改变的模式。剩下的任务就是查阅文献，由于索引和汇编的存在查阅也变得很方便。主要的数据库是“有机电子光谱数据”[Organic Electronic Spectral Data, Wiley, New York, 卷 1~31 (1960~1996)]。这套最有价值的数据集是通过从 1945 年到 1989 年主要期刊的完全检索得到的。化合物根据分子式进行索引，吸收最大值  $\lambda_{\max}$  和  $\lg \epsilon$  均被列出，并附有参考文献。

本书所叙述的其他和更有效的物理手段也有助于寻找发色团。紫外光谱主要用来确定官能团的共轭可能程度，通常是最后使用的物理手段。其他一些方法，例如应用芳香化合物的红外谱，或者核磁氢谱中芳香 C—H 的吸收，可以使所需寻找的结构范围大为缩小。同样， $\alpha, \beta$ -不饱和酮也可以由红外谱上的 C=O 伸缩振动进行推断，也可以从  $^{13}\text{C}$  NMR 中低场碳

位移来推断,并进一步由相应的紫外光谱证实。在早期天然产物结构鉴定中,紫外光谱可能非常重要。相比由两个已知物通过化学反应得到的产物,从天然源分离的化合物没有可以帮助结构鉴定的历史信息,而用紫外光谱对天然产物可能的发色团进行正面确认,可以帮助确定这类天然产物从属的类别。

## 1.10 一些定义和概念

下面是常用的术语和物理量符号:

**红移或者向红效应**(red shift or bathochromic effect): 最大吸收向较长波长方向移动,它可能是由于介质的变化或者是由于存在助色团。

**助色团**(auxochrome): 导致红移的在发色团上的取代基。例如,烯胺氮上的孤对电子的共轭作用使得孤立双键的最大吸收由 190 nm 移向大约 230 nm。这时氮取代基就是助色团。这样,助色团使一个发色团扩展成为一个新的发色团。

**蓝移或者向紫效应**(blue shift or hypsochromic effect): 向较短波长的移动。这可能是由于介质的变化,也有可能是由于失去了共轭。例如,苯胺氮上的孤对电子与苯环  $\pi$  键体系的共轭由于质子化而消失。苯胺在 230 nm 产生吸收 ( $\epsilon = 8600$ ),但是在酸中主要峰几乎与苯一样发生在 203 nm ( $\epsilon = 7500$ ),由于质子化发生了蓝移。

**减色效应**(hypochromic effect): 导致吸收强度减少的效应。

**增色效应**(hyperchromic effect): 导致吸收强度增加的效应。

$\lambda_{\max}$ : 最大吸收的波长。

$\epsilon$ : 摩尔吸光系数,由式(1.2)定义。

$E_{1\%}^{1\text{cm}}$ : 表示 1% 的物质溶液在一个径长 1 cm 样品池中的吸收  $\lg(I_0/I)$ 。它在化合物的分子量未知或者在研究混合物时用来代替  $\epsilon$ 。因此,式(1.2)不能用来定义吸收的强度。

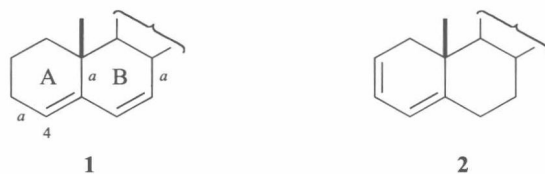
**等色点**(isosbestic point): 一个化合物在一些不同的 pH 条件下测得的所有紫外光谱线共同相交的一点。该点吸收强度不随 pH 变化而变化。

## 1.11 共轭双烯

丁二烯的能级已在图 1.2 中阐明。跃迁  $\pi \rightarrow \pi^*$  在 217 nm 产生强吸收( $\epsilon = 21\ 000$ )。烷基取代扩展发色团,在这种意义上说明烷基的  $\sigma$  键电子与  $\pi$  键体系的相互作用(即超共轭)。烷基取代产生的微小红移,如同一个孤立的双键变为共轭双键或烯胺时出现的红移(虽然这时的移动较大)。

烷基取代效应,至少对于双烯是基本可以加和的。有一些规则可以用来预测开链双烯和六元环烯的吸收位置。开链双烯通常以 *s-trans* (*s*-反式)的优势构象存在,而同环二烯必定以 *s-cis* (*s*-顺式)构象存在。这些构象以结构部分 **1**(非同环二烯)和 **2**(同环二烯)表示。虽然原因尚未完全弄清,形如二烯 **2** 的 *s-cis* 构象比形如二烯 **1** 的 *s-trans* 构象产生更长波长的吸收。并且由于发色团末端之间的较短距离, *s-cis* 二烯( $\epsilon \approx 10\ 000$ )比 *s-trans* 二烯( $\epsilon \approx 20\ 000$ )产生强度较低的最大吸收。





1941年, Woodward首次提出用来预测开链和六元环双烯的吸收规则,这是展示用物理的方法能够确定分子结构方面所取得的一个突破。此后由于在二烯和三烯方面大量的经验, Fieser和Scott又对这些规则进行了修正,修正后的规则列在表1.2中。

表 1.2 双烯和三烯的吸收规则

母体 <i>s-trans</i> 双烯(如 1)的值	214 nm
母体 <i>s-cis</i> 双烯(如 2)的值	253 nm
增加值	
(a) 每一个烷基取代或者环基	5 nm
(b) 任何双键的环外性质	5 nm
(c) 延伸一个双键	30 nm
(d) 助色团	
—OAcyl	0 nm
—OAlkyl	6 nm
—SAlkyl	30 nm
—Cl, —Br	5 nm
—NAlkyl <sub>2</sub>	60 nm
$\lambda_{calc}$	总计

经许可复制于: A. I. Scott, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press, Oxford, 1964.

例如, 二烯 1 经以下的加和计算在 234 nm 有最大吸收:

母体值	214 nm
三个环取代基(标记为 <i>a</i> ) $3 \times 5 =$	15 nm
一个环外双键( $\Delta^4$ 键对于环 B 是外环)	5 nm
总计	234 nm

具有该结构部分的胆固醇典型吸收测量值是 235 nm ( $\epsilon = 19\ 000$ )。

通过类似的计算, 预测二烯 2 在 273 nm 有一最大吸收, 类似的胆固醇实际上最大吸收在 275 nm。虽然常用的溶剂是乙醇, 但是改变溶剂影响很小。

当一些特殊的因素起作用时, 这个规则有大量的例外。发色团的扭曲可能导致红移或者蓝移, 取决于扭曲的性质。