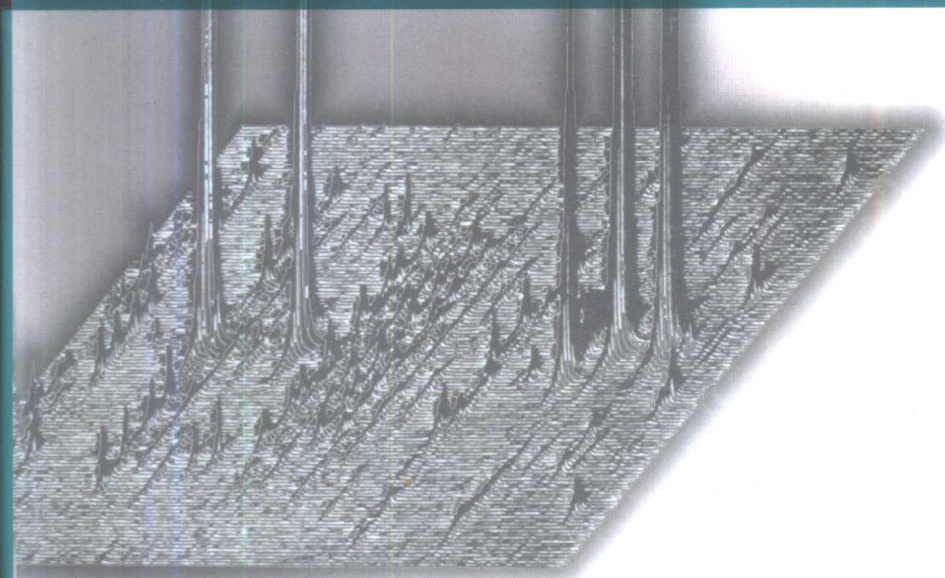


北京大学化学科学译丛 - 4

有机化学中的光谱方法

[英] Dudley H. Williams Ian Fleming 著

王剑波 施卫峰 译 唐恢同 审校



Mc
Graw
Hill



北京大学出版社

北京大学化学科学译丛-4

有机化学中的光谱方法

〔英〕Dudley H. Williams Ian Fleming 著

王剑波 施卫峰 译

唐恢同 审校

北京 大学 出版社
北 京

Spectroscopic methods in organic chemistry

Fifth Edition

Dudley H. Williams, MA, PhD, ScD, FRS

Fellow of Churchill College, Cambridge

Ian Fleming, MA, PhD, ScD, FRS

Fellow of Pembroke College, Cambridge

The McGraw-Hill Companies

**London · New York · St Louis · San Francisco · Auckland · Bogotá · Caracas
Lisbon · Madrid · Mexico · Milan · Montreal · New Delhi · Panama · Paris
San Juan · São Paulo · Singapore · Sydney · Tokyo · Toronto**

图书在版编目(CIP)数据 图字: 01-2001-0933

有机化学中的光谱方法/(英)威廉斯(Willeams, D. H.), (英)弗莱明(Fleming, I.)著;王剑波,施卫峰译. —北京:北京大学出版社,2001.5

(北京大学化学科学译丛)

书名原文: Spectroscopic methods in organic chemistry

ISBN 7-301-04865-3

I. 有… II. ①威… ②弗… ③王… ④施… III. 光谱分析-应用-有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 12276 号

书 名: 有机化学中的光谱方法

译作责任者: 王剑波 施卫峰

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-04865-3/O · 502

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑室 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社 (62549189)

印 刷 者: 北京大学印刷厂印刷

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 19印张 450千字

2001年6月第1版 2001年6月第1次印刷

定 价: 30.00元

本书中文版由美国 McGraw-Hill Publishing Company 授予北京大学出版社出版

Originally published in English under the title: "Spectroscopic methods in organic chemistry (Fifth Edition)" by Dudley H. Williams and Ian Fleming

Published by
McGraw-Hill Publishing Company
Shoppenhangers Road · Maidenhead · Berkshire · SL6 2QL · England
Telephone 01628 23432
Fax 01628 770224

British Library Cataloguing in Publication Data

Williams, Dudley H.
Spectroscopic methods in organic chemistry. — 5th ed.
I. Title II. Fleming, Ian
547.30858
ISBN 0-07-709147-7

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Williams, Dudley H.
Spectroscopic methods in organic chemistry/Dudley H. Williams, Ian Fleming. — 5th ed.
p. cm.
Includes bibliographical references and index.
ISBN 0-07-709147-7 (pbk. alk. paper)
1. Chemistry, Organic. 2. Spectrum analysis.
I. Fleming, Ian, II. Title.
QD272.S6W54 1995
547.3'0858-dc20 95-14474
CIP

McGraw-Hill



A Division of The McGraw-Hill Companies

Copyright © 1966, 1973, 1980, 1987, 1989, 1995 McGraw-Hill International (UK) Limited. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior permission of McGraw-Hill International (UK) Limited.

5 CUP 109

Printed and bound in Great Britain at the University Press, Cambridge

Printed on permanent paper in compliance with ISO Standard 9706

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及其最新进展。本书第1版自1966年面世以来,先后连续修订,目前已出至第5版,可见其生命力的旺盛及受读者欢迎的程度。

注重于应用光谱方法解决结构问题的实用性是本书的最大特点。作者仅以浅显的理论说明了这几种谱学在有机化合物的鉴定和构型、构象确定上的应用,但书中却配了大量的图表和数据,这样不仅以便于说明问题,也为读者查找使用提供了方便。特别是在第5章中,作者给出了相当数量的例子,旨在帮助读者提高用谱学方法解决实际问题的能力,其中还涉及了最新发展的各种谱学方法。

本书对于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。

译 序

在近代有机化学研究领域,光谱学方法是必不可少的。紫外、红外、核磁共振以及质谱是有机化学专业的研究生所必修的四大谱学。

由英国剑桥大学的 Dudeley H. Williams 和 Ian Fleming 共著的“Spectroscopic Methods in Organic Chemistry”是有机光谱学的经典之作,被国外许多著名大学用做相应课程的教材或参考书。本书的特点在于用简明的理论阐明了各种光谱的基本原理,并用相当数量的实例来说明光谱方法在结构解析中的应用。在第5章还给出了一些练习题,读者可以通过这些实战练习来提高解谱的能力。由于光谱学方法本身的发展日新月异,在本书的第5版中作者详尽地介绍了一些最新的方法,这些方法在研究复杂有机化合物以及生物大分子方面正在发挥着巨大的威力。

本书的第1~3章由王剑波翻译,第4~5章由施卫峰翻译;全书经唐恢同先生仔细的审校。本书的翻译出版得到了北京大学出版社的鼎力支持,特别是责任编辑赵学范编审认真细致的编辑,使得该项翻译工作得以顺利进行,在此深表谢意。

对于译著中的不当之处,敬请读者指正。

译 者

2001年2月于北京大学

前 言

光谱学是 20 世纪下半叶有机化学的基础。在 30 年代发展的紫外以及 40 年代的红外为化学工作者提供了辨别有机分子官能团的有效方法。人们第一次可以通过小量的、非破坏性的实验得到有关结构的信息。50 年代发展起来的质谱方法进一步带来了革命性的影响,质谱实验可给出一个化合物的分子式,并且通过裂分形式提供有关结构的信息。

然而,对科学产生了最大影响的分析方法是核磁共振谱(NMR)。在核磁的发展史上有三个重要的里程碑。虽然早在 50 年代核磁就开始用于有机化学,但是只有在 60 年代推出了 Varian Associates A-60 谱仪以后才逐步普及。这种新的实验方法在许多情况下为解决结构提供了最后的重要信息;紫外和红外给出了官能团,质谱给出分子式,核磁和质谱共同确定分子骨架。这对于有机化学的影响是迅速并且是震撼性的。到了 60 年代末,几乎所有与有机化学有关的论文均列出 NMR 数据作为最为重要的结构证据,人们切身感觉到结构鉴定步伐的迅速加快。

NMR 用于化学结构鉴定的第二个里程碑是傅立叶变换方法(FT)引入核磁共振。70 年代 FT 核磁共振仪的发展对于有机化学和生物化学的影响不亚于 60 年代最初引入¹H NMR 所产生的影响。FT 技术应用于¹H NMR 使得人们可以用极少量的样品进行测定,它同时也解决了 C-13 的自然丰度较低和磁敏感度较小的双重困难,使得 NMR 实验可以用于这种同位素。有了¹³C NMR(CMR),化学家们可以直接看到分子骨架。当 CMR 和¹H NMR 结合起来,并且加上新的分离技术(气相色谱,薄层色谱,高效液相色谱等)时,结构鉴定进入了一个新的时代。

核磁共振的第三次革命是在当前这个时代发生的,它是计算机革命的产物。尽管“二维”核磁(2D NMR)方法仍然处于蓓蕾初开的阶段,但它对于化学家们考虑结构鉴定的影响甚至可能会大于以前的光谱技术。有了这一系列的方法,人们可以将质子谱和碳谱相关联,寻找分子骨架的连接方式,甚至可以确定分子内或者不同分子间非键部分的距离。2D NMR 现在可以提供详细的结构“照片”,这种照片也可以借助于对晶体应用 X 光晶体衍射的方法得到。

这本书是光谱方面的第 5 版经典之作,它注重于应用光谱方法解决结构问题的实用方面。它适合于应用光谱学课程的高年级本科生和研究生,但同时也为正在从事研究的化学家们提供一个有关该领域的一般介绍,并且也是对新技术(2D NMR 以及近来发展起来的质谱中产生离子的新方法等)的一个很好的介绍。

本书对于开始从事有机化学学习的所有研究生应当是案头必备的,同时对于许多教师以及科研人员也是有益的读物。

Clayton H. Heathcock

Berkeley

1995 年 1 月

序

我们写这本书的目的是为有机化合物的波谱解析提供一个向导,这些波谱包括紫外,红外,核磁共振以及质谱。我们希望该书既可以被用作有关课程的教科书,也可以作为从事有机化学研究的化学家们的手册。

波谱的方法目前已被用在几乎所有的有机化学问题的研究中。这些方法中有三个是依赖于有机分子对电磁辐射的选择性吸收:第一个方法是紫外光谱,它用于检测共轭体系,因为将这些体系的电子从基态推到激发态给出在该区域的吸收;第二个方法是红外光谱,它用来检测和确定分子的振动,特别是许多官能团中的双键和三键的振动是具有特征性的;第三个方法是核磁共振谱,它应用波长较长的电磁谱来检测核磁体在强磁场中的排列变化。对于 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{16}F 和 ^{31}P 等核可以观测到吸收,并且吸收的精确频率是核周围的磁场,也就是其化学环境的敏感的衡量。此外,邻近磁核的数目和分布会对吸收产生确定的影响,特别对于普遍存在的氢和 ^{13}C 核。这样的测定结果对于确定分子中官能团以及烃基的排列等提供了十分有用的信息。第四个方法是质谱,它测量有机离子的质荷比。有关结构的信息可以在一定程度上从可预测的有机分子的裂分形式中获得,碎片离子的质量通常可以和可能的结构相联系。

其他区域的电磁波也常用于确定有机分子的结构。X射线衍射被用来指明高电子密度中心(即原子)。微波吸收被用来测量分子转动。电子自旋共振也是用辐射频率信号,它用来检测未成对电子,并且也可以测量自由基中电子密度的分布。旋光色散以及圆二色性应用可见和紫外光,它测量偏振光的波长改变时分子旋光能力的变化。这种测量通常与分子的绝对构型有关。其他的物理方法,例如测量 pK_a 、反应速率,以及偶极矩也被有机化学家用于结构鉴定。但是,与本书所叙述的四大波谱相比,这些方法更为专一。四大谱的方法是如此常规,以致所有的有机化学家均应对其有所了解。

我们始终注意把有关理论背景的讨论减少到最低程度,因为谱图和结构之间的关联即使没有详细的理论知识也可以成功地实现。有关理论已有许多专著,包括 C. N. Banwell 和 E. McCash 的 *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 第 4 版。我们将分别在每一章讨论四大谱中的每一个所能提供的信息,以及如何解谱从而得到这些信息。我们在每章中给出了数据表:紫外最大吸收,IR 频率,NMR 化学位移和偶合常数,以及常见的质谱碎片。所有这些对于日常的谱图解析都是需要的。

最后在第 5 章,我们给出一些例子。这些例子说明较为简单的分子结构问题可以通过将各种波谱结合起来的办法来解决。在该章的最后,有 27 个习题,希望它能成为参与完整课程学习的学生之补充材料。这本书通篇均强调波谱方法在结构鉴定中的实际应用,但是它们也可以应用于其他的问题,只要研究人员和分析测试人员有相应的技巧。

Ian Fleming
Dudley H. Williams
Cambridge

序(第5版)

在准备第5版时,我们在很大程度上扩展了二维NMR的内容,并且在本书中首次引入了强有力的TOCSY和远距离 ^1H - ^{13}C COSY(第3章)。在有关质谱的一章中(第4章),我们介绍了电喷雾电离(ESI)以及基质辅助激光解吸(MALDI),并且阐明了这些方法和其他离子分析手段结合在一起如何测定非常大,且高极性分子的分子量。这些分析手段包括四极矩质谱,傅立叶变换离子回旋共振(FT-ICR),以及飞行时间质谱(TOF)等。

虽然这些方法将本书内容从传统上仅限于有机化学扩展到了生物化学,但我们有理由认为这样做是很有必要的。首先,随着最近20年核磁和质谱威力的增加,这些方法自然被应用于更大的分子,因此有必要在这一本书里包括(通常是共同的)既可以应用于小分子也可以用于大分子的原理和方法。其次,在过去十多年里各种科学领域的界限变得更加模糊(从教育的角度来看,这似乎是一件好事)。第三,我们希望这本书不仅是本科生的参考书,而且也是工业界工作人员(比如制药,毒理,农药等)的一部数据手册,同时也是一本概括了基本原理和方法的书。对于这些人员,他们通常需要和各种分子打交道。

在第5章,我们不仅增加了实例的数目,并且大大增加了问题的数目,目的是给学生和其他人员的学习提供一个磨练技能的机会。第5章中的许多谱图是英国Bruker Spectrospin有限公司的Derek Pert所做的,对他我们表示特别的感谢。我们也感谢下列人员允许我们复制图谱:James McAlpine博士和*J. Antibiotics*,图3.44; Clive Pierce博士,图3.48; H. Seto教授和*J. Antibiotics*,图3.49; Y. Yamada教授和*J. Antibiotics*,图3.51和3.52; H. Oschkinat,图3.55; Richard Smith博士和*Analytical Chemistry*,图4.33; Fred W. McLafferty,图4.34; Franz Hillenkamp和*Analytical Chemistry*,图4.35; Jack Henion和*Analytical Chemistry*,图4.38,4.39和4.40,以及Robert Dancer博士,第5章例5。

Dudley H. Williams
Ian Fleming
Cambridge

目 录

1. 紫外和可见光谱	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 电子激发的能量	(1)
1.3 吸收定律	(1)
1.4 光谱的测量	(1)
1.5 振动精细结构	(2)
1.6 溶剂的选择	(2)
1.7 选律和强度	(2)
1.8 发色团	(3)
1.9 溶剂效应	(4)
1.10 寻找发色团	(4)
1.11 标准参考文献	(5)
1.12 一些定义	(5)
1.13 共轭双烯	(6)
1.14 多烯	(8)
1.15 聚烯炔和聚炔	(9)
1.16 酮和醛; $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	(10)
1.17 酮和醛; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	(12)
1.18 α, β -不饱和酸, 酯, 腈和酰胺	(13)
1.19 苯环	(13)
1.20 取代的苯环	(14)
1.21 稠环芳香碳氢化合物	(17)
1.22 芳香杂环化合物	(18)
1.23 醌类	(19)
1.24 卟啉, 二氢卟吩和 corroles	(20)
1.25 非共轭相互作用的发色团	(20)
1.26 立体障碍对其平面性的影响	(21)
参考文献	(22)
2. 红外光谱	(23)
2.1 引言	(23)
2.2 样品的制备以及在红外光谱仪中的测量	(23)
2.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)	(24)
2.4 在拉曼光谱中的测量	(25)
2.5 选律	(25)

2.6	红外光谱	(25)
2.7	官能团特征振动频率表的应用	(26)
2.8	相关图表	(27)
2.9	与氢形成的单键的吸收频率	(30)
2.10	三键以及积聚双键的吸收频率	(34)
2.11	芳香泛频和组合区域, $2000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$	(35)
2.12	双键的吸收频率区域	(35)
2.13	指纹区的基团吸收	(42)
2.14	红外光谱的实例	(44)
	参考文献	(48)
3.	核磁共振谱	(49)
3.1	核自旋和共振	(49)
3.2	谱图的测定	(52)
3.3	化学位移	(52)
3.4	NMR 信号的强度与积分	(54)
3.5	影响化学位移的因素	(54)
3.6	与 ^{13}C 的自旋-自旋偶合	(59)
3.7	^1H - ^1H 的一级偶合	(63)
3.8	一些简单的 ^1H - ^1H 裂分型式	(66)
3.9	^1H - ^1H 偶合常数的大小	(71)
3.10	线变宽与环境交换	(79)
3.11	如何改善 NMR 谱	(81)
3.12	自旋去偶	(84)
3.13	核 Overhauser 效应	(86)
3.14	多脉冲实验	(89)
3.15	把化学位移和偶合分别显示于不同轴上	(89)
3.16	CH_3 , CH_2 , CH 和季碳的归属	(91)
3.17	二维 NMR	(91)
3.18	COSY 谱	(92)
3.19	TOCSY(全相关)谱	(94)
3.20	NOESY 谱	(97)
3.21	^1H - ^{13}C COSY 谱(HMQC)	(98)
3.22	远程 ^1H - ^{13}C COSY 谱(HMBC)	(100)
3.23	确定 ^{13}C - ^{13}C 连接(INADEQUATE 谱)	(104)
3.24	三维和四维 NMR	(107)
3.25	光谱解析和结构鉴定提示	(111)
3.26	数据表	(112)
	参考文献	(134)

4. 质谱	(135)
4.1 引言	(135)
4.2 离子的产生	(136)
4.3 离子分析	(142)
4.4 同位素丰度	(147)
4.5 EI 谱	(148)
4.6 CI 谱	(161)
4.7 FD 谱	(163)
4.8 FAB 谱	(164)
4.9 ESI 谱	(166)
4.10 MALDI 谱	(168)
4.11 气相色谱-质谱联用(GC/MS)	(168)
4.12 液相色谱-质谱联用(LC/MS)	(169)
4.13 质谱数据系统	(172)
4.14 特殊离子检测及定量质谱	(174)
4.15 未知物谱图的解析	(175)
参考文献	(179)
5. 结构鉴定练习	(180)
5.1 概述	(180)
5.2 应用 ¹³ C NMR 谱的简单实例	(180)
5.3 应用 ¹ H NMR 谱的简单实例	(182)
5.4 结合应用多种光谱方法的简单实例	(182)
5.5 应用 ¹³ C NMR 或应用 IR 和 ¹³ C NMR 的简单习题	(202)
5.6 应用 ¹ H NMR 的简单习题	(203)
5.7 结合应用一些光谱方法的习题	(204)
5.8 习题答案	(266)
索引	(270)



紫外和可见光谱

1.1 引言

有机化合物的紫外和可见光谱是与不同电子能级间的跃迁相联系的。这种跃迁通常是在成键轨道或者孤对电子轨道与未占有的非键轨道或者反键轨道之间进行,因此吸收光谱的波长就是有关轨道之间的能级差的量度。最大的能级差是当 σ 键的电子被激发时出现,它的吸收在120~200 nm(1 nm=10⁻⁷ cm=10 \AA)范围内。这个区域称为真空紫外,因为必须从测量装置中排除空气,它的测量较为困难,同时能提供的信息也比较有限。然而在200 nm以上,从p轨道和d轨道以及 π 轨道激发电子,特别是从 π 共轭体系,能较为容易地测量并给出包含较多信息的吸收谱。

1.2 电子激发的能量

能量与波长按公式 1.1 相联系

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

例如 297 nm 相当于 400 kJ(≈ 96 kcal)。这个能量足以意外地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。

1.3 吸收定律

有关吸收强度可以归纳出两个经验定律: Lambert 定律指出入射光被吸收的比例与光源的强度无关。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,有关变量可以由公式 1.2 表达:

$$\log_{10}(I_0/I) = \epsilon lc \quad (1.2)$$

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 mol \cdot L⁻¹), $\log_{10}(I_0/I)$ 称为吸光度或者光密度, ϵ 是摩尔吸收系数,单位是 1000 cm² \cdot mol⁻¹,但是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非常稀的溶液中测量。精确地称取一定量的化合物(当分子量在100~200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石英样品池。这个样品池可以使得光束穿过1 cm厚度的溶液(这就是式 1.2 中的 l),相应的另一个装有纯溶剂的样品池也准备好,两个池分别放在光谱仪的适当位置。样品池是这样放置的,它使得两束相同的紫外或者可见光可以通过,一束通过样品,而另一束则通过纯的溶剂,然后透过光束的强度在仪器的整个波长范围内比较。大多数光谱仪中有两种光源,一个是“白”紫外光而另一个是白可见光,当需要全范围扫描时,它们需要变换,通常可见或者紫外光中的一个即可以满足目的。在大多数仪器中,光谱被自动地在以

$\log_{10}(I_0/I)$ 为纵坐标和 λ 为横坐标的图上描绘。为了发表或比较结果,坐标常变换为 ϵ 对 λ 或者 $\log\epsilon$ 对 λ 。 λ 的单位几乎都是 nm,严格地说,跃迁的强度最好是用吸收峰下的面积来测量(如果是用 ϵ 对频率作图),而不是用峰最大值的强度。但是由于某些原因,最主要是因为方便,以及处理相互重叠的峰时的困难,测量吸收峰最大值仍是日常的方法。所以光谱用 λ_{\max} 来表示,即吸收峰的波长,以及 ϵ_{\max} ,即由公式 1.2 定义的吸收峰的强度。

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,它包含振动和转动的精细结构。由于溶质和溶剂之间的相互作用,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。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)。这是因为它便宜,是比较好的溶剂,并且一直到 210 nm 仍无吸收。如果需要精细结构,则可以用环己烷或者其他的碳氢溶剂,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。

表 1.1 常用紫外光谱的一些溶剂

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

有关溶剂极性对于最大吸收位置的影响在 1.9 节讨论。

1.7 选律和强度

对有机化合物进行照射有可能导致,也有可能不导致电子从一个轨道(通常是一个孤对电子或者成键轨道)向另一个轨道(通常是非键或者反键轨道)的跃迁。这可以表示为:

$$\epsilon = 0.87 \times 10^{20} P a$$

其中 P 称为跃迁几率(其值在 0~1 之间), a 是吸收体系的目标面积。吸收体系常被称为发色团。对于长度在 1 nm (10 \AA) 数量级的一般发色团,单位几率的跃迁具有的 ϵ 是 10^5 。这接近于所能观察到的最高值,虽然在一些具有异常长度的发色团中测量到超过该数值的 ϵ 。一般来讲,一个产生完全允许跃迁的发色团将具有 10 000 以上的 ϵ ,而那些跃迁几率较低的发色团的

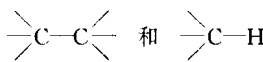
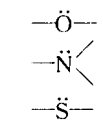
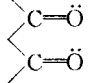
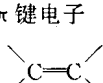
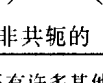
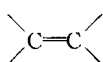
ϵ 则低于 1000。重要的一点是,通常某一发色团愈长,吸收就愈强。

有许多因素影响某一跃迁的跃迁几率。首先,有一些规律涉及哪些跃迁是允许的而哪一些则是禁阻的。这个问题比较复杂,因为它涉及有关基态和激发态轨道的对称性和多重性。发色团波谱中如果 $\epsilon_{\max} < 10\,000$, 这样的吸收是‘禁阻’跃迁的结果。我们可以观察到两个非常重要的‘禁阻’跃迁:酮在 300 nm 附近的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收,其 ϵ 的数量级在 10~100,另一个是苯在 260 nm,以及在更为复杂体系中如果含有苯环结构,其 ϵ 将比 100 高一些。两种跃迁均可以发生是因为造成吸收严格禁阻的对称性在前者中由于分子振动,而在后者中由于取代而被破坏。这两种类型在有关酮和芳香体系的章节中会进一步讨论。在这里以及以下的讨论中,我们给出一个非常简化的理论模型。当然,对于这样一个已经研究得十分透彻的课题,如果仅满足于这样一点内容则是相当危险的。参考文献列出的 Jaffe 和 Orchin, 以及 Murnell 的专著中,对相关内容作了出色的论述。

1.8 发色团

发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。绝大多数列在表 1.2 中的简单非共轭发色团产生如此高能量,因而如此短波长的吸收,以致于它们的用处十分有限。

表 1.2 一些简单非共轭发色团的吸收

生色团	跃迁形式 ^a	λ_{\max}/nm
σ 键电子 	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	≈ 150
孤对电子 	$n \rightarrow \sigma^*$	≈ 185
	$n \rightarrow \sigma^*$	≈ 195
	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 300
	$n \rightarrow \sigma^*$	≈ 190
π 键电子 	$\pi \rightarrow \pi^*$	≈ 190
非共轭的		

^a 还有许多其他的标记法。

简单的非共轭发色团中少数几个有用的之一是前面已提到过的酮的非常弱的 $n \rightarrow \pi^*$ 禁阻跃迁,它出现在 300 nm 区域,由于与旋光色散有关故它具有特别的重要性。这个吸收是由于羰基氧上孤对电子中的一个(用 n 表示)激发到最低的反键轨道(用 π^* 表示),它将在有关酮以及溶剂效应的章节中做进一步讨论。

重要的发色团是那些具有共轭的体系。一个孤立的双键或者孤对电子在 190 nm 左右产生强的最大吸收,它对应于图 1.1 中的跃迁 x ,这样的波长对于常规的测量来说太短。当两个孤立的双键联结成共轭时,最高占有轨道的能级上升而最低未占有轨道的能级下降。

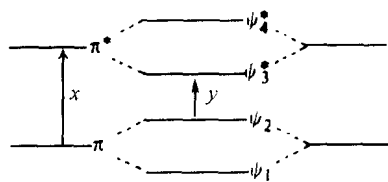


图 1.1

这时由于吸收而产生的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁就具有较小的值 y 。这个跃迁在丁二烯的波谱中就表现为一个强的、很容易检测的最大吸收处于 217 nm 的吸收峰。对于将不同类型的发色团连接在一起的体系,比如对 α, β -不饱和酮,有关能级的相同原理也是适用的。例如,甲基乙烯基酮在 225 nm 具有最大吸收,而羰基或者孤立的双键在 200 nm 以上均无强的吸收峰。

当两个以上的 π 轨道相互重叠,也就是说发色团是一个更长的共轭体系,这时能级的分离进一步减小,吸收出现在波长更长的区域。一个长的共轭多烯,比如胡萝卜素,很明显吸收可见光,并表现出颜色。这里要陈述的十分重要的规律是:一般来说,共轭体系愈长,最大吸收峰的波长也愈长。

这个规则以及与共轭二烯、 α, β -不饱和酮和一些取代芳香化合物的波谱之间的关联列于表 1.13、1.16 和 1.20。至于复杂的发色团,预测会变得比较困难。当我们碰到一个未知物的紫外光谱时,一般的程序是与合理的模型化合物作比较。我们可以比较光谱的一般形状,强度以及吸收峰的位置。选择模型的标准是要具有与未知物尽可能多的相同的发色团。

1.9 溶剂效应

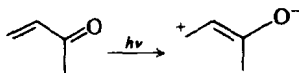
$\pi \rightarrow \pi^*$, 弗兰克-康登(Frank-Condon)原理指出在电子跃迁过程中原子保持不动。然而电子,包括溶剂分子的电子,可能会重组。大多数跃迁会产生一个比基态极性更大的激发态^①。因此,处于激发态的分子与溶剂分子之间的偶极-偶极相互作用使能量降低的程度将会比基态分子与溶剂的相互作用所引起的相应能量降低更大。所以,我们通常可以观察到在乙醇溶剂中的最大吸收波长比在正己烷中的长。换句话说,溶剂从正己烷变为乙醇时有 10~20 nm 左右的波长红移。

$n \rightarrow \pi^*$, 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处于激发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。

1.10 寻找发色团

并没有简单法则和一套程序可以用来确定发色团,因为太多的因素可以影响波谱,并且

① 从价键理论的角度,这种跃迁通常可以看做是处于基态时无电荷分离而处于激发态时则是偶极体。



这种表示方法其实过于简单,且易引起误解。偶极结构并不是激发态的结构,而是一个对于激发态比对基态具有更为重要贡献的结构。由于在这个领域价键的方法不及分子轨道理论精确和更能说明问题,所以在所有的场合应当用后者。