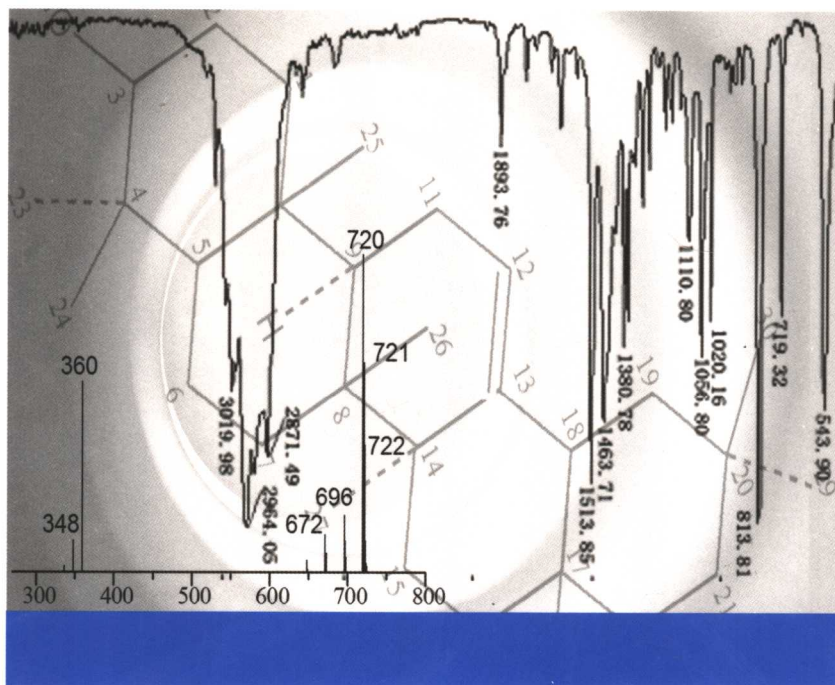


朱淮武 编

有机分子结构波谱解析



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机分子结构波谱解析/朱淮武编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 8
ISBN 7-5025-7562-6

I. 有… II. 朱… III. 有机化合物-分子结构-波谱分析 IV. 0656.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 098091 号

有机分子结构波谱解析

朱淮武 编

责任编辑: 成荣霞

责任校对: 蒋宇

封面设计: 潘虹

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 537 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7562-6

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书以有机化合物的结构鉴定为目的，分别系统介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱的谱图解析方法，最后还重点介绍了如何利用四种波谱数据所提供的结构信息对分子结构进行综合解析。此外，书末还附有大量波谱解析所需的数据，为读者查找使用提供了方便。

本书实例丰富、典型，语言简明扼要，文字通俗易懂，具有较强的实用价值，既可供高等学校有机化学、分析化学、药物化学、应用化学、环境监测等相关专业的师生阅读学习，也可供从事上述专业的科研人员、技术人员参考使用。

序

自从20世纪30年代紫外光谱发展以来,后经40年代红外光谱、50年代质谱、60年代核磁共振氢谱、70年代核磁共振碳谱、80年代核磁共振二维谱的发展,有机谱学分析现已相当成熟和完善,紫外、红外、质谱、核磁共振等谱学手段已成为有机化合物分子结构鉴定和测定的常规方法,具有快速、灵敏、准确、重复性好、信息丰富以及样品用量少等特点,是化学手段所不能相比拟的。由于有机谱学分析的迅猛发展,极大地促进了有机化学的发展,且丰富了有机化学的内容。因此,有机谱学分析现已成为从事有机化学以及与有机化学相关的科学工作者所必须掌握的重要专业知识。

对于一般化学工作者,最重要的是“识谱”及实际应用。虽然有机谱图能够提供大量有关有机化合物分子结构的信息和数据,但是,能够有效地获取和应用这些信息和数据,取决于每个人的“识谱”能力。提高“识谱”能力的关键有两条:第一,熟练掌握各种有机谱学的原理(无需深究其数学推导)、概念、规律以及与有机化合物结构的关系;第二,需要不断地解析大量的由简单到复杂的有机谱图,从中积累经验。本书正是基于上述出发点编写而成的。

书中较系统地阐述了紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱的基本原理及其谱图解析方法,并通过精选大量有代表性的实例进行详细解析,以阐明各种分子谱图数据与有机化合物分子结构的关系。本书阐述概念清晰、逻辑性强、简明扼要、通俗易懂,书末还附有必要的有机谱学分析所需数据。因此本书实为掌握并提高有机谱学解析能力的一本好的参考书。

赵天增

2005年5月8日

前 言

有机结构波谱分析是建立在紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、有机质谱基础上，用于鉴别有机化合物结构的定性分析方法。与经典的化学分析方法相比较，波谱分析法具有快速、灵敏、准确、重复性好、信息丰富以及样品用量少等特点。它的应用能使许多结构复杂的有机化合物结构得以快速地确定，从而使有机化合物的结构鉴定工作达到一个新的水平，极大地丰富了有机化学的内容，这也是经典的化学分析方法所不能比拟的。正是由于波谱分析的重要性，使得这门学科成为了与有机化学相关的科学工作者所必须掌握的重要专业知识。

鉴于一般化学工作者的兴趣在于应用，所以本书对波谱学理论未加深入阐述，而是注重于介绍各种波谱与有机化合物结构的关系、各种波谱在有机化合物结构分析中的解析技能。考虑到各种波谱均有其特点和局限性，为了使它们获得最有效的利用，在本书的最后一章介绍了如何组合各种波谱数据，彼此补充，相互论证，进行综合解析。

全书共分7章。除了在第6章简略地介绍了质谱仪的构造外，其他章节均未涉及仪器的结构及描绘，事实上，除非专门从事波谱仪器工作，对于一般的化学工作者来说，只要具备解析波谱的能力就行了，并不一定要求对仪器有太详细的了解。这就是编者所依据的宗旨。

本书的编写建立在作者积累多年讲授“有机结构分析”课程的教学经验基础之上。同时，吸纳了历届学习该课程的本科生及研究生根据自身学习的情况对本书涉及的内容和解题思路提出的建议。此外，在本书的编写过程中，还参阅了大量有关波谱分析的专著和文献，已将主要参考书目列于书后，在此向各位编著者表示深切的谢意。

本书在编写过程中得到首都师范大学王学琳教授、贵州大学张朝平教授的鼓励和支持；贵州师范大学理学院研究生罗世霞打印并仔细校对了全部文稿；化学工业出版社相关编辑为本书的出版做了大量细致的编辑工作，在此对他们一并致以诚挚的感谢。

限于编者水平，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2005年4月于贵州师范大学理学院

目 录

第 1 章 分子光谱概述	1
1.1 光的特性	1
1.1.1 光的波动性	1
1.1.2 光的微粒性	2
1.2 分子吸收光谱和分子发光光谱	2
1.2.1 分子吸收光谱	2
1.2.2 分子发光光谱	4
1.3 吸收光谱的强度	4
第 2 章 紫外吸收光谱	6
2.1 紫外吸收光谱的基本知识	6
2.1.1 紫外吸收光谱的表示方法	6
2.1.2 紫外吸收光谱中常用的几种术语	6
2.2 紫外吸收光谱的基本原理	7
2.2.1 电子跃迁产生紫外吸收光谱	7
2.2.2 电子跃迁类型	7
2.2.3 共轭体系与吸收峰波长的关系	8
2.2.4 加合原则	9
2.3 影响紫外吸收光谱的因素	9
2.3.1 溶剂对吸收波长的影响	9
2.3.2 分子离子化对吸收波长的影响	11
2.4 各类有机化合物的紫外吸收光谱	12
2.4.1 非共轭体系的简单分子	12
2.4.2 含有共轭体系的分子	13
2.4.3 芳香族化合物分子	18
2.5 紫外吸收光谱在有机结构分析中的应用	23
2.5.1 紫外吸收光谱提供的结构信息	23
2.5.2 解析紫外光谱的程序	23
2.5.3 解析紫外光谱的实例	24
2.5.4 紫外光谱的应用	26
第 3 章 红外吸收光谱	29
3.1 红外吸收光谱的基本知识	29
3.1.1 红外吸收光谱的表示方法	29
3.1.2 红外吸收光谱中常用的几种术语	29
3.2 红外吸收光谱的基本原理	31
3.2.1 双原子分子的振动光谱	31
3.2.2 多原子分子的振动光谱	35

3.2.3	振动光谱产生的条件	37
3.3	影响红外吸收峰位和峰强变化的因素	38
3.3.1	影响峰位变化的因素	38
3.3.2	影响峰强变化的因素	44
3.4	各类有机化合物的红外特征吸收频率	45
3.4.1	烷烃和环烷烃的特征吸收频率	45
3.4.2	烯烃的特征吸收频率	46
3.4.3	炔烃的特征吸收频率	47
3.4.4	芳烃的特征吸收频率	47
3.4.5	醇和酚类的特征吸收频率	50
3.4.6	醚类的特征吸收频率	51
3.4.7	羰基化合物的特征吸收频率	52
3.4.8	胺类的特征吸收频率	57
3.4.9	硝基化合物的特征吸收频率	58
3.4.10	腈类的特征吸收频率	59
3.4.11	其他各类化合物的特征吸收频率	59
3.5	拉曼光谱简介	60
3.5.1	基本原理	60
3.5.2	拉曼光谱的主要特点	62
3.5.3	拉曼光谱与红外光谱相比较所具有的优点	62
3.6	红外光谱图的解析	62
3.6.1	解析红外光谱图的先行知识	63
3.6.2	解析红外光谱图的程序	65
3.6.3	解析红外光谱图的要点	66
3.6.4	解析红外光谱图的实例	67
3.7	红外吸收光谱的应用	72
3.7.1	确定未知物的结构	72
3.7.2	监视化学反应	73
3.7.3	物质纯度的检查	73
3.7.4	红外光谱的进展——傅里叶变换红外光谱仪	74
第4章	核磁共振氢谱	76
4.1	核磁共振氢谱基本原理	76
4.1.1	原子核的自旋和磁矩	76
4.1.2	核的进动和核磁能级	78
4.1.3	核磁共振条件	79
4.1.4	弛豫过程	80
4.2	化学位移	82
4.2.1	化学位移的产生及表示方法	82
4.2.2	影响化学位移 δ_{H} 的因素	84
4.2.3	各类质子的化学位移	91
4.3	自旋偶合与自旋裂分	95
4.3.1	自旋偶合及自旋裂分的起因	95

4.3.2	$n+1$ 规律	97
4.3.3	偶合常数	98
4.3.4	核的等价性质	102
4.3.5	自旋体系分类的定义和表示方法	103
4.3.6	一级谱	104
4.3.7	二级谱	108
4.4	常见的几种复杂谱图	112
4.4.1	取代苯环	112
4.4.2	取代杂芳环	114
4.4.3	单取代乙烯	114
4.4.4	正构长链烷基	114
4.5	简化复杂谱图的几种方法	116
4.5.1	使用高磁场的核磁共振仪	116
4.5.2	自旋去偶	117
4.5.3	核 Overhauser 效应	118
4.5.4	化学位移试剂	119
4.5.5	溶剂效应	120
4.6	核磁共振氢谱的解析	121
4.6.1	解析核磁共振氢谱的先行知识	121
4.6.2	解析核磁共振氢谱的程序	124
4.6.3	解析核磁共振氢谱的实例	125
第 5 章	核磁共振碳谱	131
5.1	核磁共振碳谱的特点	131
5.2	核磁共振碳谱的去偶技术	132
5.2.1	质子噪声去偶	132
5.2.2	偏共振去偶	132
5.2.3	质子选择性去偶	133
5.2.4	门控去偶和反转门控去偶	134
5.2.5	INEPT 和 DEPT 谱	134
5.3	^{13}C 的化学位移	135
5.3.1	化学位移 δ_{C} 的表示方法	135
5.3.2	影响化学位移 δ_{C} 的因素	136
5.3.3	各类碳核的化学位移	139
5.4	^{13}C 的自旋偶合及偶合常数	148
5.4.1	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 偶合	148
5.4.2	$^{13}\text{C}-\text{D}$ 偶合与 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 偶合	149
5.4.3	$^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ 偶合	149
5.5	核磁共振碳谱的解析	149
5.5.1	解析核磁共振碳谱的程序	150
5.5.2	解析核磁共振碳谱的实例	151
5.6	二维核磁共振谱简介	158
5.6.1	二维核磁共振概述	158

5.6.2	几种常用的二维核磁共振谱	160
第6章	质谱	166
6.1	质谱的基本知识	167
6.1.1	质谱计的一般原理	167
6.1.2	质谱计的分辨率及质量范围	168
6.1.3	质谱的表示方法	170
6.2	质谱中离子的主要类型	171
6.2.1	分子离子	171
6.2.2	同位素离子	175
6.2.3	碎片离子	179
6.2.4	亚稳离子	179
6.2.5	多电荷离子	180
6.2.6	离子与分子相互作用产生的离子	180
6.3	分子式的确定	181
6.3.1	高分辨质谱法	181
6.3.2	同位素丰度法	181
6.4	离子的裂解过程	183
6.4.1	裂解的基本概念	184
6.4.2	裂解类型	184
6.4.3	裂解的一般规律	189
6.5	常见各类有机化合物的质谱裂解特性	192
6.5.1	烷烃类	192
6.5.2	烯烃类	193
6.5.3	炔烃类	194
6.5.4	芳烃类	194
6.5.5	醇类	195
6.5.6	酚和芳香醇类	197
6.5.7	醚类	198
6.5.8	醛类	199
6.5.9	酮类	200
6.5.10	羧酸类	202
6.5.11	羧酸酯类	203
6.5.12	胺类	204
6.5.13	酰胺类	205
6.5.14	腈类	206
6.5.15	硝基化合物	207
6.5.16	卤化物	207
6.5.17	含硫化合物	208
6.6	质谱图的解析	210
6.6.1	解析质谱图的先行知识	210
6.6.2	解析质谱图的程序	211
6.6.3	解析质谱图的实例	212

第7章 四种波谱的综合解析	223
7.1 四谱综合解析的一般程序	223
7.1.1 分子量和分子式的确定	223
7.1.2 根据分子式计算不饱和度	224
7.1.3 不饱和类型的判断	224
7.1.4 活泼氢的识别	224
7.1.5 结构式的推定	224
7.1.6 结构式的最终确定	225
7.2 四谱综合解析的实例	226
主要参考文献	244
附录 I 常见各类有机化合物的红外特征吸收频率	245
附录 II 常见各类有机化合物的质子化学位移	255
附录 III 各种类型质子的偶合常数	263
附录 IV 一些常见有机化合物的¹³C 化学位移	265
附录 V 一些有机化合物的¹³C 偶合常数	268
附录 VI 普通碎片离子系列 (主要为偶电子离子)	273
附录 VII 从分子离子丢失的中性碎片	274
附录 VIII 有机化合物质谱中一些常见碎片离子 (正电荷未标出)	276
附录 IX 部分贝农 (Beynon) 表	278

第1章 分子光谱概述

吸收光谱是研究电磁波与物质分子相互作用的科学。当电磁波照射物质时，物质的分子或原子将吸收一定波长的电磁波而产生相应的吸收光谱。吸收光谱的特征与分子或原子的内部结构有着密切的关系，因此，深入研究物质对电磁波的吸收特征，就可以获得物质内部结构的重要信息。

1.1 光的特性

光是一种电磁波，而X射线、γ射线和无线电波也是电磁波，所有这些电磁波在本质上完全相同，只是波长或频率有所差别。如果把自然界存在的各种不同波长的电磁波按波长顺序排列成一谱，即称为电磁波谱（表1-1）。不同波长的电磁波具有不同的特性，它们与物质的作用不同，检测的方法也不同，由此产生了不同的波谱类型。

表 1-1 电磁波谱

电磁波	波长 ^①	跃迁类型	波谱类型
γ射线	0.001~0.01nm	核跃迁	穆斯堡尔谱
X射线	0.01~10nm	内层电子	X射线
真空紫外	10~200nm	外层电子	紫外吸收光谱
近紫外	200~400nm	外层电子	紫外吸收光谱
可见光	400~800nm	外层电子	可见吸收光谱
近红外	0.8~2.5μm	分子振动	红外吸收光谱;拉曼光谱
中红外	2.5~25μm	分子振动	红外吸收光谱;拉曼光谱
远红外	25~1000μm	分子转动	远红外吸收光谱
微波	0.1~10cm	分子转动;电子自旋	微波波谱;顺磁共振
射频	>10cm	核自旋	核磁共振光谱

① 波长范围的划分并不是很严格，在不同的文献资料中会有所出入。

无论何种电磁波都具有波粒二象性，即既有波动性，又有微粒性。在传播运动过程中波动性突出（例如光的偏振、干涉、衍射等现象就是波动性的体现），而与物质相互作用时微粒性就突出（例如光电效应、光的吸收和散射等就是微粒性的体现）。对于电磁波的波动性和微粒性的特性，下面将分别进行讨论。

1.1.1 光的波动性

首先可以把光看成是一种振动波。对光波来说，其传播过程的主要特性可用图1-1表示。

λ 的单位因波谱区域的不同，而在习惯上采用不同的单位。例如在X射线区和紫外-可见光区常用纳米（nm）为单位；红外区常用微米（μm 或 cm⁻¹）为单位；微波区常用厘米（cm）为单位；无线电波区常用米（m）为单位。它们的相互关系为：

$$1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm} \quad 1\text{nm}=10^{-7}\text{cm}$$

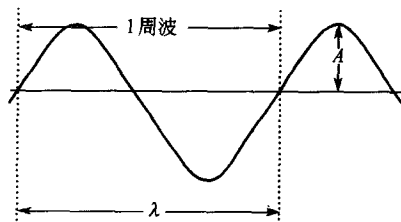


图 1-1 光的波性特征

- A—波的振幅（偏离横轴的最大摆动），长度单位；
- ν—振动频率（单位时间内经过某一点的波的数目），Hz；
- T—周期（循环一周所需的时间），s；与ν为倒数关系，即 $T=1/\nu$ ；
- $\bar{\nu}$ —波数 [波长的倒数 ($\bar{\nu}=1/\lambda$)]，cm⁻¹；
- λ—波长（在周期波传播方向上，两相邻同相位点间的距离），长度单位。

任何一种波长的光，其 λ 和 ν 之间的关系见式 (1-1)：

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

式中， c 为光速， $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

1.1.2 光的微粒性

在讨论光或电磁辐射与原子及分子的相互作用时，又可把光看成是一种从光源射出的能量量子流或者是以高速 ($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$) 移动的粒子。这种能量量子也叫光子或光子。光子具有能量，各种不同波长光子的能量用 E 表示，光子的能量与波长或频率有关，这一关系由著名的普朗克公式 (Plank's equation) 给出：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1-2)$$

式中， h 为普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

从式 (1-2) 可以看出，电磁波的频率愈高，波长愈短，则光子的能量就愈高，所以电磁波的频率、波长或波数也是能量高低的量度标尺。

例. 波长为 400 nm 的紫外线，其能量是多少？

解： $E = h \frac{c}{\lambda} = 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{3.0 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ (J)}$

当电磁波与物质相互作用时，所被吸收能量的大小及强度都与物质分子的结构有关，如果用发射连续波长的电磁波照射物质，并测量该物质对各种波长的吸收程度，就得到反映分子结构特征的吸收光谱图。这就是利用光谱法测定分子结构的依据。

1.2 分子吸收光谱和分子发光光谱

根据光谱产生的机理不同，分子光谱又可分为分子吸收光谱和分子发光光谱。

1.2.1 分子吸收光谱

所有的原子或分子均能吸收电磁波，且对吸收的波长有选择性。这种现象的产生主要是因为分子的能量具有量子化的特征。在正常状态下原子或分子处于一定能级即基态，经光激发后，随激发光能量的大小，其能级提高一级或数级，即分子由基态跃迁到激发态。也就是说，分子不能任意吸收各种能量，只能吸收相当于两个或几个能级之差的能量。换言之，即原子或分子只吸收具有一定能量或其倍数光子。当某一连续光源（由一定区域内所有波长的光线组成的光束）经过光栅或棱镜后（图 1-2），光线即被分解成各个波长组分。这些分解的波长组分在通过含有原子或分子的样品池时，透

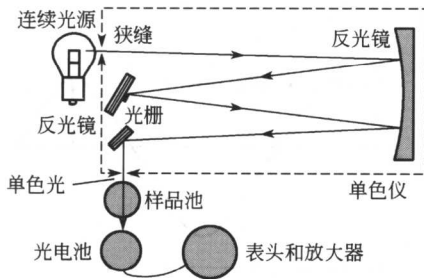


图 1-2 吸收光度法的示意

过的光线就不再是连续的了。其中有些光波可与池内的原子或分子相互作用并被吸收，把被吸收光波的波长接收在鉴定设备上而予以鉴定，记录下来的图像就叫吸收光谱。

分子的吸收光谱基本上分为 3 类——转动光谱、振动光谱和电子光谱。

(1) 转动光谱

纯粹的转动光谱只涉及分子转动能级的改变，不产生振动和电子状态的改变。分子的转动能是分子的重心绕轴旋转时所具有的动能，如图 1-3 所示。转动能级间距离很小，吸收光子的波长长，频率低。通常两个转动能级的能量差 $\Delta E_{\text{转动}}$ 一般为 0.05 eV 以下 ($1 \text{ eV} =$

$1.602 \times 10^{-19} \text{J}$)。单纯的转动光谱出现在远红外区和微波区。

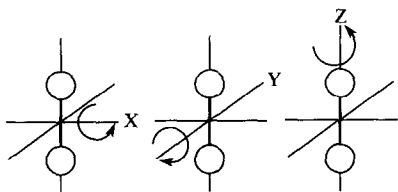


图 1-3 分子过重心绕轴旋转示意图

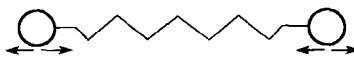


图 1-4 弹簧两侧各连一个小球的谐振子

(2) 振动光谱

振动光谱的产生起源于分子振动能级的跃迁，振动能是分子振动而具有的位能和动能。为了便于理解，可以把分子中由化学键相连的两个原子模拟地看成被弹簧连接的两个小球(图 1-4)。使弹簧发生伸展振动时，小球即离开原位。这里，弹簧强度(或化学键的键强)越大，则伸展弹簧需要的能量(或使分子发生振动能级跃迁需要的能量)也将越大。

由于振动能级的间距大于转动能级，因此在每一振动能级改变时，还伴有转动能级改变，谱线密集，显示出转动能级改变的细微结构，吸收峰加宽，称为“振动-转动”吸收带，或“振转”吸收。通常两个振动能级的能级差 $\Delta E_{\text{振动}}$ 约为 $0.05 \sim 1 \text{eV}$ ，其吸收出现在波长较短、频率较高的红外区域，故分子的振动-转动光谱又称为红外光谱。

(3) 电子光谱

电子光谱是因分子吸收光子后使电子跃迁，产生电子能级的改变而形成的。电子能是分子及原子中的电子具有的位能和动能。电子的动能是电子运动的结果，而电子的位能则起因于电子与原子核及其他电子之间的相互作用。通常两个电子能级的能量差 $\Delta E_{\text{电子}}$ 约为 $1 \sim 20 \text{eV}$ ，故当电子能级改变时，不可避免地伴随有振动能级和转动能级的变化。所以电子光谱中既包括因价电子跃迁而产生的吸收谱线，也含有振动谱线和转动谱线。如果仪器的分辨能力不够，电子跃迁谱线和相应的振动和转动谱线将密集在一起，在光谱吸收曲线(以吸收强度对波长作图所得到的曲线)上就会出现较宽的吸收峰，而不是尖锐的峰。当样品在气态或非极性溶剂的稀溶液中有时可以观察到吸收峰上有明显的锯齿状振动吸收的精细结构。图 1-5 (a) 是苯溶液的 B 吸收带；图 1-5 (b) 是苯蒸气的相应吸收带，显示了清晰的振动结构。

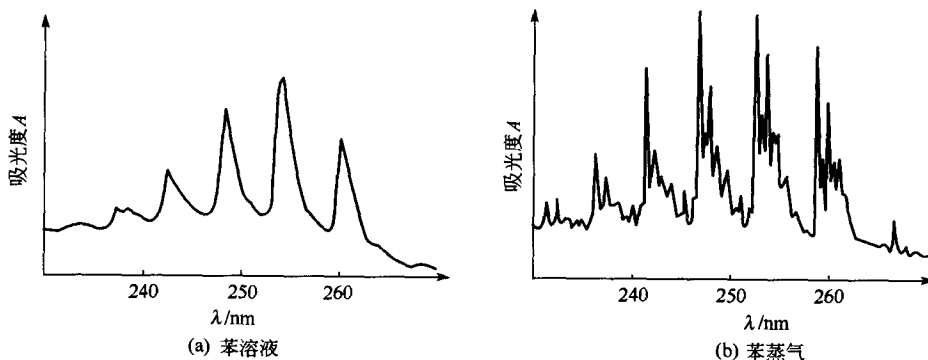


图 1-5 苯的紫外吸收光谱

由于电子能级跃迁产生的吸收出现在紫外区及可见光区，故电子光谱又称为紫外-可见光谱。

上述3种吸收光谱能级的改变,可用图1-6来说明。图中的 S_0 和 S_1 是两个电子能级;在同一电子能级中还因振动能量不同而分为若干 $V=0, 1, 2, 3, \dots$ 振动能级;在同一电子能级和同一振动能级中,还因转动能量的不同而分为若干 $J=0, 1, 2, 3, \dots$ 转动能级。

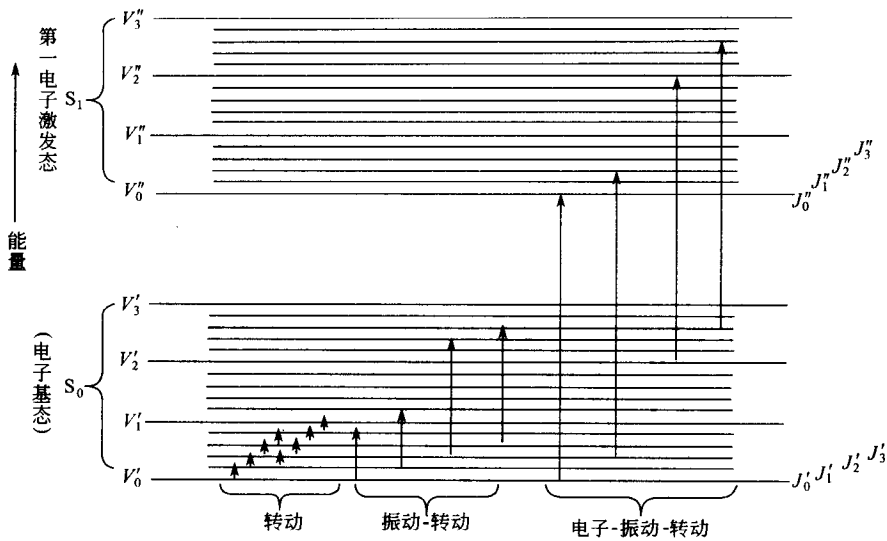


图 1-6 双原子分子能级和能级跃迁示意
V—振动能级; J—转动能级

1.2.2 分子发光光谱

分子发光光谱包括荧光光谱、磷光光谱和化学发光光谱。荧光和磷光都是光致发光,是

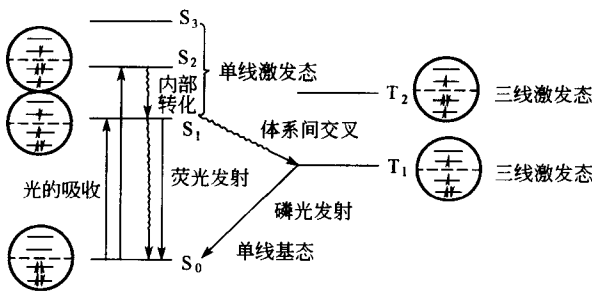


图 1-7 光的吸收和发射示意图

本书只讨论分子吸收光谱。

1.3 吸收光谱的强度

关于吸收光谱的吸收强度在实验上可用比耳-朗伯 (Beer-Lambert) 定律来描述。这条定律是吸收光的基本定律,也是测量吸收光的理论基础。

当一束单色光透过溶液时,光被吸收的程度(即吸光度)与溶液的光程长度及溶液浓度有关。如一个吸收池的厚度为 l ,内装浓度为 c 的溶液,当强度为 I_0 的入射光透过时,一部分光线被吸收,透射光的强度变为 I (见图1-8),则在一定浓度范围内有以下关系存在:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = a \cdot c \cdot l = \lg \frac{1}{T} \quad (1-3)$$

式(1-3)就是比耳-朗伯定律的数学表述式。

式中 A ——吸光度;

T ——透射比(或透射率、透光度), $T=I/I_0$;

a ——吸收系数。 $a=A/(cl)$ 。

如果 c 的单位采用 mol/L, l 的单位为 cm 时, 则相应的吸收系数称为摩尔吸收系数, 用符号 ϵ 表示 [ϵ 的单位为 L/(mol·cm), 但一般不写单位]; 如果 c 的单位用体积质量浓度 (g/100mL), l 的单位为 cm, 则相应的吸收系数用符号

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示。在有机及药物化学中常采用这一方法, 其优点在于对相对分子质量未定的物质适用。

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 和 ϵ 的关系可用式(1-4)或式(1-5)表示:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{10\epsilon}{M} \quad (M \text{ 为物质的相对分子质量}) \quad (1-4)$$

$$\text{或} \quad \epsilon = E_{1\text{cm}}^{1\%} \times 0.1M \quad (1-5)$$

对一个化合物而言, 在不同波长下具有不同的 ϵ , 但在一定波长下, 它是一个特征常数, 不随溶液浓度或吸收池厚度而改变。因此 ϵ 可作为物质对某个特定波长光吸收能力的量度。对不同物质而言, 在同一波长下, ϵ 愈大, 表示物质对该波长光的吸收能力愈强。 ϵ 是定性鉴定化合物, 特别是有机化合物的重要参数之一。它的值在紫外光谱和红外光谱中用于表示峰强的含义如下。

① 在紫外光谱中:

$\epsilon > 10^4$ 时, 为强吸收;

$\epsilon = 10^3 \sim 10^4$, 为较强吸收;

$\epsilon = 10^2 \sim 10^3$, 为较弱吸收;

$\epsilon < 10^2$ 时, 为弱吸收。

② 在红外光谱中:

$\epsilon > 200$, 很强的峰, 用 vs 表示 (very strong);

$\epsilon = 75 \sim 200$, 强峰, 用 s 表示 (strong);

$\epsilon = 25 \sim 75$, 中强峰, 用 m 表示 (medium);

$\epsilon = 5 \sim 25$, 弱峰, 用 w 表示 (weak);

$\epsilon = 0 \sim 5$, 很弱的峰, 用 vw 表示 (very weak)。

应当指出, 红外光谱用于结构鉴定时经常使用 T 或 A 为相对强度, 此时所指的强吸收峰或弱吸收峰是对整个光谱图的相对强度而言, 并不代表一定的 ϵ 值范围。

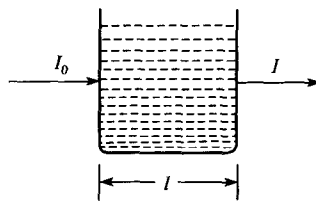


图 1-8 光线透过吸收池示意图

第2章 紫外吸收光谱

紫外光是波长为 10~400nm 的光波。又可把其分为两部分：10~200nm 为远紫外区，200~400nm 为近紫外区。由于空气中的水分、氧、氮及二氧化碳等都对远紫外区这一段电磁波产生吸收，所以在此波段进行紫外光谱测量时，仪器的光路系统必须抽成真空，以排除空气中上述气体的干扰。故此区又称为真空紫外区。由于实验技术要求苛刻，它的测量较为困难，同时能提供的信息也比较有限，因而对化合物的远紫外区光谱至今也还研究很少。在有机光谱分析中，近紫外区最为有用，通常所指的紫外光谱，实际上就是近紫外区的光谱。

当分子中的某些价电子吸收一定波长的紫外光，就会由低能级（处于基态）跃迁至高能级（激发态），此时产生的吸收光谱叫做紫外光谱（ultraviolet spectra，简写成 UV）。

2.1 紫外吸收光谱的基本知识

2.1.1 紫外吸收光谱的表示方法

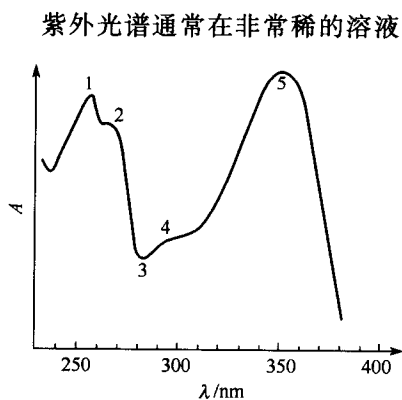


图 2-1 紫外吸收光谱示意

1,5—吸收峰；2,4—肩峰；3—吸收谷

紫外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（当相对分子质量在 100~200 之间时，通常取 1mg 左右），将其溶解在选定的溶剂中（见第三节），在一个石英样品池中装入该溶液，另一个石英样品池装入纯溶剂，两个池分别放在紫外分光光度计的适当位置上进行测试。在大多数仪器中，测试结果被记录成以吸光度 A 为纵坐标和 λ 为横坐标的吸收曲线。为了发表或比较结果，坐标常变换为 ϵ 对 λ 或者 $\lg\epsilon$ 对 λ ， λ 的单位均为 nm。图 2-1 中曲线的高峰称为最大吸收峰，它所对应的波长称为最大吸收波长，记为 λ_{\max} ；曲线中的峰谷所对应的波长称最小吸收波长，记为 λ_{\min} ；有时在峰旁边还可看到一个小的曲折，称为肩峰（sh.）。

一个化合物在紫外光谱上，由于特殊的分子结构，往往出现几个最大的吸收峰。光谱上的 λ_{\max} 、 λ_{\min} 、肩峰以及整个紫外光谱的形状取决于化合物的性质，其特征随化合物的结构而异，所以是物质定性的依据。

在文献中，一个化合物的紫外光谱特征除少数给出曲线外，还常用文字符号表示。一般给出的是强吸收带最高处的波长及相应的摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 或 $\lg\epsilon_{\max}$ ，但有时也同时报道最低吸收谷的波长及其摩尔吸光系数。例如：苯乙酮在乙醇中测定的紫外光谱可表示为 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 243nm (ϵ_{\max} 13000 或 $\lg\epsilon_{\max}$ 4.11)、279nm (ϵ_{\max} 1200)、315nm (ϵ_{\max} 55)。 λ 的右上角注明的是测定时用的溶剂，各波长数字后面的括弧内注明该峰的强度。

2.1.2 紫外吸收光谱中常用的几种术语

(1) 发色团

发色团这一术语原意是指能使化合物呈现颜色的一些基团。在紫外光谱中沿用这一术语，其含义已经扩充：凡是能导致化合物在紫外及可见光区产生吸收的基团，不论是否显出颜色都称为发色团。发色团一般为带 π 电子的基团。例如， $C=C$ 、 $C\equiv C$ 、苯环以及

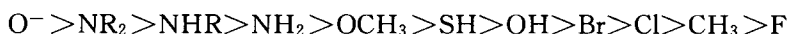
C=O、N=N、NO₂ 等不饱和基团都是发色团。

如果化合物中有几个发色团互相共轭，则各单个发色团所产生的吸收带将消失，而代之以出现新的共轭吸收带，其波长将比单个发色团的吸收波长长，吸收强度也将显著增强。

(2) 助色团

助色团是指那些本身不会使化合物分子产生颜色或者在紫外及可见光区不产生吸收的一些基团，但这些基团与发色团相连时却能使发色团的吸收带波长移向长波，同时使吸收强度增加。通常，助色团是由含有孤对电子的原子或原子团所组成。例如：—OH、—OR、—NHR、—SR、—Cl 等。这些基团借助 p-π 共轭使发色团增加共轭程度，从而使电子跃迁的能量下降。

各种助色团的助色效应，以 O⁻ 为最大，F 为最小。助色团的助色效应强弱大致为下列顺序：



(3) 向红位移和向蓝位移

当有机化合物分子中引入了助色团或其他发色团而使分子结构发生变化，或者受溶剂等因素的影响，使其紫外吸收带的最大吸收波长向长波方向移动的现象称为红移。与此相反，如果吸收带的最大吸收波长向短波方向移动，则称为蓝移或紫移。

(4) 增色效应和减色效应

当有机化合物分子中引入了助色团或其他发色团而使分子结构发生变化，或者受溶剂等因素的影响，使吸收带的强度即摩尔吸光系数 ε 增大或减少的现象称为增色效应或减色效应。

上述吸收谱带术语可用图 2-2 表示其相互关系。

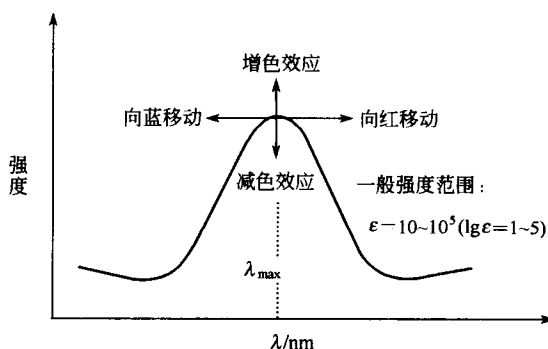


图 2-2 吸收谱带的术语

2.2 紫外吸收光谱的基本原理

2.2.1 电子跃迁产生紫外吸收光谱

紫外吸收光谱是由分子中价电子能级跃迁所产生的。通常分子处于基态，当紫外光通过物质分子且其能量 ($E = h\nu$) 恰好等于电子能级基态 (E_0) 与其高能态 (E_1) 能量的差值 ($\Delta E_{\text{电}} = E_1 - E_0$) 时，紫外光的能量就会转移给分子，使电子从 E_0 跃迁到 E_1 而产生紫外吸收光谱。由于电子跃迁能 ($\Delta E_{\text{电}}$) 远大于分子的振动能量差 ($\Delta E_{\text{振}}$) 和转动能量差 ($\Delta E_{\text{转}}$)，因此在电子跃迁的同时，不可避免地伴随着振动能级和转动能级的跃迁，故所产生的吸收因附加上振动能级和转动能级的跃迁而变成宽的吸收带。

2.2.2 电子跃迁类型

有机分子中，主要含有 3 种类型的价电子，即 σ 键电子，π 键电子及未成键 n 电子。由于化合物不同，其所含的价电子类型也不同，故产生的电子跃迁类型也不同。各种类型的电子跃迁能级如图 2-3 所示，它们跃迁能的大小次序如下：

$$\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{n \rightarrow \sigma^*} \geq \Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} > \Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$$