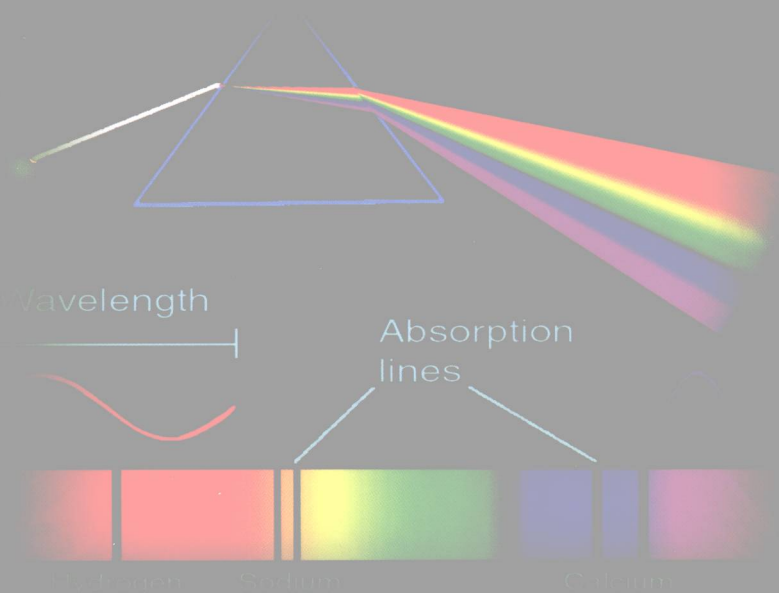


■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

# 有机结构波谱鉴定

SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC STRUCTURE

张 华 主编



大连理工大学出版社  
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

# 有机结构波谱鉴定

SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC STRUCTURE

张 华 主编



大连理工大学出版社  
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

**图书在版编目(CIP)数据**

有机结构波谱鉴定 / 张华主编. —大连: 大连理工大学出版社, 2009. 11

ISBN 978-7-5611-5112-9

I. 有… II. 张… III. 有机化合物—结构分析: 波谱分析 IV. O621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 175301 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp. cn URL: <http://www.dutp. cn>

大连印刷三厂印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 25.75 字数: 532 千字  
2009 年 11 月第 1 版 2009 年 11 月第 1 次印刷

---

责任编辑: 于建辉 王颖鑫 责任校对: 知 轩  
封面设计: 季 强

---

ISBN 978-7-5611-5112-9

定 价: 39.80 元

# 前 言

有机波谱分析已成为有机化合物结构鉴定最常用的有效手段。有机波谱分析方法在化学工业、石油化工、橡胶工业、食品工业、医药工业等领域有着广泛的应用,同时对有机化学、分析化学,乃至生命科学和环境科学的发展起着积极的推动作用。掌握有机波谱分析的基本原理,学会光谱解析的方法已成为化学工作者和相关科学工作者的必需。

目前以紫外-可见光谱(UV-VIS)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)和质谱(MS)为主的四种有机波谱(合称为四大谱)分析方法相互配合,形成了一套完整的有机结构鉴定方法,在有机结构鉴定中起着非常重要的作用。20世纪30年代发展的紫外光谱和20世纪40年代发展起来的红外光谱为化学家提供了识别有机化合物生色团和官能团的有效方法;20世纪50年代发展起来的质谱可给出化合物的分子式,并且通过裂解方式提供分子的结构信息;而20世纪60年代普遍发展的核磁共振波谱有助于指出是什么化合物,已成为目前有机化合物结构鉴定不可缺少的重要手段。

有机波谱分析是化学化工及相关学科高年级本科生和研究生的重要课程之一。通过多年来有机波谱分析的教学,编者深深感到,虽然有机波谱分析的参考书比较多,但适合作为研究生和高年级本科生教材的书相对偏少。编写本书的思路就是要把多年来教学实践的心得融入其中,反映有机波谱分析领域的最新科学研究成果。本书谱图解析实例较多,还详细提供了典型的波谱数据及经验公式,不仅可作为高年级本科生和研究生有机化合物结构鉴定、有机波谱分析和相关课程的教学用书,也可作为化学工作者和相关科学工作者的重要参考书。

本书详细阐述了有机波谱分析的基本原理,对有机波谱在有机结构分析中的应用,包括谱图解析方法,特别是几种谱图的综合解析进行了重点阐述。本书主要介绍了有机质谱、 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱、 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱和二维核磁共振波谱、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、激光拉曼光谱和波谱组合鉴定等内容。本书的编写目的是既要有利于学生掌握普及型仪器的分析方法,又要让学生了解波谱分析领域的研究现状和发展方向。例如,为了充分体现核磁共振波谱在有机化合物结构鉴定中的突出地位,本书不仅详细阐述了 $^1\text{H}$  NMR和 $^{13}\text{C}$  NMR的基本原理和在有机结构鉴定中的应用,而且系统阐述了2D-NMR技术和应用。质谱法是鉴定有机化合物结构的重要方法,其灵敏度远远超过

NMR 和 IR 等波谱方法,本书充分考虑质谱法十多年来的发展和应用情况,重点阐述了其在有机化学和生物化学等方面的应用,详细介绍四极杆、离子阱、飞行时间、FT-MS 质谱仪和各种联用技术,并对有机化学、生物化学中应用的多种离子化方式特别是电喷雾离子化(ESI)和基质辅助激光解吸离子化(MALDI)技术及其应用进行了详细介绍,给出了在蛋白质和多肽质谱分析中的典型应用,更加充分地反映了质谱研究的前沿。书中收录了各类有机化合物的有机波谱图和参考数据表,而且各章均附有适量的谱图解析实例和习题。

在本书编写过程中,参考了国内外的一些优秀教材、专著和文献,在此向这些作者表示衷心的感谢;同时吸取了我校分析中心彭勤纪、孙琢琏、董振温、王璧人和刘立新等教授的先进学术思想和教学经验,感谢各位老师和同志的帮助!

由于作者水平有限,书中难免有错误和不当之处,敬请读者和同仁批评指正,并提出宝贵意见。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

电话:0411-84707962 84708947

邮箱:jcjf@dutp.cn

编 者

2009 年 10 月于大连

# 目 录

## 第1章 绪 论 /1

- 1.1 电磁辐射与分子光谱 /1
  - 1.1.1 电磁辐射的性质 /1
  - 1.1.2 电磁辐射与物质的作用方式 /2
  - 1.1.3 光吸收定律 /3
  - 1.1.4 分子光谱 /4
- 1.2 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 /6
  - 1.2.1 有机波谱分析方法 /6
  - 1.2.2 有机波谱的产生 /7
  - 1.2.3 有机化合物结构鉴定的方法 /9
  - 1.2.4 有机波谱学的新进展 /12
  - 1.2.5 各种波谱分析方法应用性能的比较 /15

## 第2章 有机质谱 /19

- 2.1 有机质谱基础和仪器 /19
  - 2.1.1 质谱仪 /19
  - 2.1.2 进样系统 /21
  - 2.1.3 真空系统 /21
  - 2.1.4 离子源 /22
  - 2.1.5 质量分析器 /25
  - 2.1.6 检测器 /30
  - 2.1.7 质谱仪的性能指标 /31
  - 2.1.8 质谱的表示方法及质谱术语 /32
- 2.2 质谱中的离子 /34
  - 2.2.1 质谱中的离子类型 /34
  - 2.2.2 分子离子 /35
  - 2.2.3 同位素离子 /36
  - 2.2.4 碎片离子 /40
- 2.3 典型有机化合物的电子轰击质谱(EI-MS) /46
  - 2.3.1 烷 烃 /46
  - 2.3.2 烯 烃 /48
  - 2.3.3 芳 烃 /51

- 2.3.4 醇 /52
- 2.3.5 醚 /53
- 2.3.6 胺 /54
- 2.3.7 卤代烷 /55
- 2.3.8 硝基化合物 /56
- 2.3.9 腈基化合物 /57
- 2.3.10 醛、酮、羧酸、酯、酰胺 /58
- 2.3.11 芳香化合物 /64
- 2.4 有机结构质谱鉴定 /69
  - 2.4.1 电子轻击质谱解析 /69
  - 2.4.2 软电离质谱的解析 /76
- 习 题 /78

### 第3章 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱 /81

- 3.1 核磁共振波谱基本知识 /81
  - 3.1.1 核磁共振原理 /82
  - 3.1.2  $^1\text{H}$ 核磁共振波谱图 /85
  - 3.1.3 饱和与弛豫 /87
  - 3.1.4 核磁共振的宏观理论 /89
- 3.2 核磁共振波谱仪和实验技术 /90
  - 3.2.1 核磁共振波谱仪 /90
  - 3.2.2 样品准备和测定 /92
  - 3.2.3 核磁共振波谱常用溶剂 /93
- 3.3 化学位移 /94
  - 3.3.1 化学位移的表示方法 /94
  - 3.3.2 影响化学位移的因素 /96
  - 3.3.3 化学位移与结构的关系 /99
- 3.4 自旋-自旋耦合和偶合常数 /106
  - 3.4.1 自旋耦合与偶合裂分 /106
  - 3.4.2 偶合常数 /108
  - 3.4.3  $n+1$ 规律 /108
  - 3.4.4 偶合常数与结构的关系 /109
- 3.5 自旋耦合系统及谱图分类 /115
  - 3.5.1 化学等价和磁等价 /115
  - 3.5.2 自旋耦合系统 /117
  - 3.5.3 一级谱分析 /118
  - 3.5.4 二级谱分析 /120
- 3.6 有机结构 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱鉴定 /128

- 3.6.1  $^1\text{H}$  核磁共振波谱解析的辅助方法 /128
  - 3.6.2  $^1\text{H}$  核磁共振谱图提供的结构信息 /131
  - 3.6.3  $^1\text{H}$  核磁共振谱图结构鉴定步骤 /131
  - 3.6.4  $^1\text{H}$  核磁共振谱结构鉴定实例 /131
- 习 题 /135

#### 第 4 章 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱和二维核磁共振波谱 /139

- 4.1  $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱 /139
    - 4.1.1  $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱的特点 /139
    - 4.1.2 脉冲傅立叶变换技术 /140
    - 4.1.3  $^{13}\text{C}$  NMR 谱的标识技术 /141
    - 4.1.4 碳原子级数的测定方法 /143
    - 4.1.5  $^{13}\text{C}$  NMR 的化学位移 /148
    - 4.1.6 自旋耦合 /162
    - 4.1.7 有机结构 $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱鉴定 /164
    - 4.1.8 固体高分辨核磁共振波谱 /167
  - 4.2 二维核磁共振波谱 /167
    - 4.2.1 一维核磁共振波谱与二维核磁共振波谱 /167
    - 4.2.2 二维核磁共振波谱中的基本概念 /170
    - 4.2.3 二维 J 分解谱 /173
    - 4.2.4 二维化学位移相关 NMR 谱 /175
    - 4.2.5 NOE 相关谱 /180
    - 4.2.6 2D-INADEQUATE /180
    - 4.2.7 有机结构 2D-NMR 鉴定 /181
- 习 题 /183

#### 第 5 章 紫外-可见吸收光谱 /188

- 5.1 紫外-可见吸收光谱基本知识 /188
  - 5.1.1 紫外-可见光区的划分 /188
  - 5.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生 /189
  - 5.1.3 紫外-可见光谱图 /190
  - 5.1.4 紫外-可见吸收光谱基团类型和常用术语 /190
- 5.2 分子轨道和电子跃迁 /192
  - 5.2.1 分子轨道和能级 /192
  - 5.2.2 电子跃迁和吸收带类型 /194
- 5.3 典型有机化合物的紫外-可见吸收光谱 /197
  - 5.3.1 饱和烃 /197
  - 5.3.2 饱和烃衍生物 /197
  - 5.3.3 不饱和脂肪烃 /198



- 5.3.4 羰基化合物 /201
- 5.3.5 苯及其衍生物 /207
- 5.3.6 多环和稠环芳烃化合物 /212
- 5.3.7 杂环化合物 /214
- 5.4 影响紫外-可见光谱的一些因素 /215
  - 5.4.1 隔离效应与加和规律 /215
  - 5.4.2 立体效应 /216
  - 5.4.3 互变异构 /217
  - 5.4.4 共振结构 /218
  - 5.4.5 溶 剂 /218
  - 5.4.6 pH /220
  - 5.4.7 乙酰化位移 /221
- 5.5 紫外-可见分光光度计 /221
  - 5.5.1 紫外-可见分光光度计的类型 /222
  - 5.5.2 紫外-可见分光光度计的组成部件 /223
- 5.6 有机结构紫外-可见光谱鉴定 /224
  - 5.6.1 紫外-可见光谱提供的结构信息 /224
  - 5.6.2 紫外-可见光谱结构鉴定方法 /225
- 5.7 紫外-可见吸收光谱的定量分析 /228
- 5.8 紫外-可见吸收光谱的进展 /229
- 5.9 分子发光光谱 /231
  - 5.9.1 分子荧光与磷光的产生 /231
  - 5.9.2 激发光谱和荧光(或磷光)发射光谱 /233
  - 5.9.3 荧光光谱的基本特征 /235
  - 5.9.4 荧光的产率与分子结构的关系 /236
  - 5.9.5 分子发光光谱的应用 /240
- 习 题 /241

## 第6章 红外吸收光谱 /244

- 6.1 红外光谱基本知识 /244
  - 6.1.1 红外光区的划分 /244
  - 6.1.2 红外光谱的产生 /245
  - 6.1.3 红外光谱图 /246
- 6.2 分子振动和特征振动频率 /247
  - 6.2.1 分子振动模型 /247
  - 6.2.2 分子振动类型 /250
  - 6.2.3 红外光谱吸收频率 /251
  - 6.2.4 红外光谱吸收带的强度 /253

- 6.2.5 基团特征频率和特征吸收峰 /254
- 6.3 频率位移的影响因素 /267
  - 6.3.1 外部因素 /267
  - 6.3.2 内部因素 /268
- 6.4 典型有机化合物的红外光谱 /272
  - 6.4.1 饱和烃及其衍生物 /272
  - 6.4.2 烯烃和炔烃 /281
  - 6.4.3 芳 烃 /283
  - 6.4.4 稠环芳烃和杂环化合物 /289
  - 6.4.5 羰基化合物 /290
  - 6.4.6 腈基( $C\equiv N$ )和累积双键( $X=Y=Z$ )化合物 /296
  - 6.4.7 氮氧化合物 /297
  - 6.4.8 硫氧化合物 /298
- 6.5 红外光谱仪及实验技术 /299
  - 6.5.1 红外光谱仪 /299
  - 6.5.2 样品制备技术 /303
  - 6.5.3 常用附件和实验技术 /304
- 6.6 红外光谱新技术与进展 /306
  - 6.6.1 气相色谱红外联机技术 /306
  - 6.6.2 热重红外联机技术 /307
  - 6.6.3 傅立叶变换红外光谱光纤技术 /307
  - 6.6.4 显微红外联机技术 /307
- 6.7 有机结构红外光谱鉴定 /308
  - 6.7.1 红外光谱结构鉴定步骤 /308
  - 6.7.2 红外光谱结构鉴定方法 /309
- 6.8 红外光谱的定量分析 /314
- 习 题 /318

## 第7章 激光拉曼光谱 /322

- 7.1 拉曼光谱的基本原理 /323
  - 7.1.1 瑞利散射与拉曼发射 /323
  - 7.1.2 拉曼光谱图 /324
  - 7.1.3 红外活性振动和拉曼活性振动 /326
  - 7.1.4 拉曼光谱选律 /328
  - 7.1.5 拉曼光谱参数 /328
- 7.2 拉曼光谱与分子结构的关系 /329
  - 7.2.1 拉曼光谱的特点 /329
  - 7.2.2 拉曼光谱与红外光谱的比较 /330

## 有机结构波谱鉴定

- 7.2.3 拉曼光谱的特征谱带 /331
- 7.3 激光拉曼光谱仪 /338
  - 7.3.1 色散型激光拉曼光谱仪 /338
  - 7.3.2 傅立叶变换拉曼光谱仪 /339
- 7.4 拉曼光谱的技术进展 /339
  - 7.4.1 共振拉曼效应 /339
  - 7.4.2 表面增强拉曼 /340
  - 7.4.3 共焦显微拉曼光谱 /341
- 7.5 有机结构拉曼光谱鉴定 /341
  - 7.5.1 拉曼光谱的应用领域 /341
  - 7.5.2 有机化合物结构鉴定 /343
  - 7.5.3 激光拉曼光谱结构鉴定实例 /344
- 习 题 /348

## 第 8 章 波谱组合鉴定 /350

- 8.1 波谱组合鉴定的方法 /350
- 8.2 波谱组合鉴定的步骤 /352
- 8.3 有机结构波谱组合鉴定实例 /355
  - 8.3.1 有机结构双谱组合鉴定 /355
  - 8.3.2 有机结构多谱组合鉴定 /365
- 习 题 /378
- 参考文献 /398

## 绪 论

随着现代仪器分析方法的不断发展和普遍应用,由紫外-可见光谱(UV-VIS)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)和质谱(MS)等为主的四种光波谱分析方法(合称为四大谱)相互配合,形成了一套完整的有机结构鉴定方法,在有机结构鉴定中起着非常重要的作用。20世纪末,随着现代分析仪器制造技术和计算机技术的迅速发展,光波谱分析展现出十分诱人的前景。四种光波谱分析方法在最近涌现许多新的分析技术。例如,紫外吸收光谱的双波长光谱、多波长光谱和导数光谱的应用,提高了分析的灵敏度和选择性,可用于多组分等复杂体系的分析。红外吸收光谱普遍采用傅立叶变换技术,提高了仪器的灵敏度和分辨率,实现了对微量样品的分析。特别是一些联用技术的进展,实现了对混合样品的分析。激光拉曼光谱与红外吸收光谱相配合已成为分子结构研究的主要手段。利用表面增强拉曼效应使激光拉曼光谱的灵敏度提高 $10^5 \sim 10^7$ 倍。共振拉曼光谱灵敏度高,特别适用于微量生物大分子检测,可以直接获得人体体液的拉曼光谱图。核磁共振波谱采用脉冲傅立叶变换技术,使 $^{13}\text{C}$ -NMR发展为常规的分析方法,多脉冲序列的应用发展了二维核磁共振波谱(2D-NMR)和多维核磁共振波谱。有机质谱出现了多种新的软电离技术,例如,快原子轰击离子源(FAB)、大气压离子源(API)和基质辅助激光解析离子源(MALDI)等,适合于难挥发、热不稳定的分子以及蛋白质、核酸、多糖、多聚物等生物分子的结构测定,把质谱推向生物大分子的研究领域,发展成为生物质谱。

### 1.1 电磁辐射与分子光谱

#### 1.1.1 电磁辐射的性质

电磁辐射(电磁波)是以接近光速(真空中光速为 $c$ )沿波前方向传播的交变电场( $E$ )和磁场( $B$ ),它可以对带电粒子、电和磁偶极子施加电力和磁力(图 1-1)。电磁辐射具有波动性和微粒性,即波粒二象性。在讨论与电磁辐射传播有关的现象,如电磁波的衍射、干涉、偏振等现象主要表现其波动性。在讨论电磁辐射与物质相互作用时,可以把电磁辐射看成是一束从光源射出的能量子或高速运动的微粒子,这种能量子也称光子或光子。电磁辐射与物质相互作用的现象,如电磁辐射的吸收和发射,主要表现其微粒性。

在学习电磁辐射的性质时,注意掌握下列公式:

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

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

式中,  $c$  为光速;  $\lambda$  为波长;  $\nu$  为频率;  $\bar{\nu}$  为波数;  $E$  为能量;  $h$  为普朗克常数。

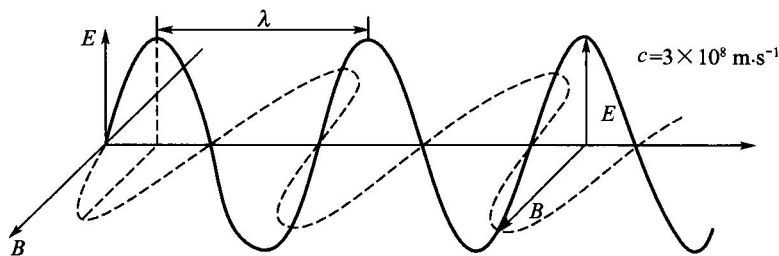


图 1-1 电磁辐射的传播

### 1.1.2 电磁辐射与物质的作用方式

电磁辐射范围包括了由  $\gamma$ -射线到无线电波的所有范围,相互作用的方式则包括了发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射等,并通过用波长、频率、波数、强度等参数来进行表征。各种电磁辐射的能量与物质的作用类型见表 1-1。电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱(光谱),由表 1-1 可知,物质吸收或发射不同范围的能量用波长或光元素表征,引起相应的原子或分子内能级跃迁,据此建立了各种光谱分析方法,如紫外-可见光谱分析、红外光谱分析、核磁共振波谱分析、X-射线光谱分析等。物质能够选择性吸收特定频率的辐射能,从基态或低能级跃迁到高能级,并可以再通过光的形式将吸收的能量释放出来跃迁回到低能级或基态。此外,光作用于物质时,还可发生折射、反射、衍射、偏振及散射等。

表 1-1 电磁波谱及对应的波谱技术

光谱区域	频率范围/Hz	波长范围	跃迁类型	光谱类型
$\gamma$ -射线光区	$10^{20} \sim 10^{24}$	$< 0.001 \text{ nm}$	原子核蜕变	穆斯堡谱
X-射线光区	$10^{17} \sim 10^{20}$	$10 \sim 0.001 \text{ nm}$	原子内层电子	电子能谱
紫外光区	$10^{15} \sim 10^{17}$	$380 \sim 10 \text{ nm}$	原子外层电子	紫外光谱
可见光区	$4 \times 10^{14} \sim 7.5 \times 10^{14}$	$780 \sim 380 \text{ nm}$	原子外层电子	可见光谱
近红外光区	$10^{14} \sim 4 \times 10^{14}$	$780 \text{ nm} \sim 2.5 \mu\text{m}$	原子外层电子 分子中原子振动	近红外光谱
中红外光区	$10^{13} \sim 10^{14}$	$25 \sim 2.5 \mu\text{m}$	分子中原子振动	红外光谱
远红外光区	$3 \times 10^{11} \sim 10^{13}$	$1\ 000 \sim 25 \mu\text{m}$	分子转动	转动光谱
微波区	$10^9 \sim 3 \times 10^{11}$	$300 \sim 1 \text{ mm}$	电子自旋	电子顺磁共振谱
无线电波区	$< 10^9$	$> 300 \text{ mm}$	原子核自旋	核磁共振波谱

依据物质与辐射能作用的方式不同,光分析法可分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于物质与辐射能作用时,分子发生能级跃迁而产生的发射、吸收或散射的波长或强度进行分析的方法。非光谱法则是指不涉及能级跃迁,物质与辐射作用时,仅改变传播

方向等物理性质,如偏振、干涉、旋光等。对于光波谱分析法,依据作用的对象不同可分为分子光谱和原子光谱;依据作用方式不同又可分为吸收光谱和发射光谱。

### 1.1.3 光吸收定律

#### 1. 光吸收定律数学表达式

比尔定律(Beer-Lambert law)是比色和光谱定量分析的基础。比尔定律表述为当一束平行单色光通过均匀的、非散射的吸光物质溶液时,光被介质吸收的比例正比于吸收光的分子数目,而溶液中物质的浓度和液层厚度的乘积与入射光强度无关。其数学表达式为

$$A = -\lg(I/I_0) = -\lg T = \epsilon c l \quad (1-3)$$

式中  $A$ ——吸光度或光密度;

$I_0, I$ ——分别为入射光和透射光的强度;

$T$ ——透过率;

$\epsilon$ ——样品的摩尔消光系数,  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;

$c$ ——样品溶液的摩尔浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$l$ ——样品池光程长度,  $\text{cm}$ 。

#### 2. 比尔定律成立的条件

比尔定律成立的条件是:①入射光为单色光;②吸收发生在均匀的介质中;③在吸收过程中,吸收物质互相不发生作用。

比尔定律用于互相不作用的多组分体系时,总吸光度是各组分吸光度之和:

$$A_{\text{总}} = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \dots + \epsilon_i c_i l \quad (1-4)$$

在紫外-可见吸收光谱中吸收带的强度,常常用  $\lambda_{\text{max}}$  处的摩尔消光系数的最大值  $\epsilon_{\text{max}}$  或者  $\lg \epsilon_{\text{max}}$  表示。通常  $\epsilon > 10\,000$  为强吸收带,  $\epsilon < 100$  为弱吸收带。

#### 3. 比尔定律偏离线性的原因

比尔定律偏离线性是由于溶液的化学因素和仪器因素等引起的。比如样品浓度过高 ( $> 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、溶液中粒子的散射和入射光的非单色性等。导致偏离比尔定律的因素主要有:

##### (1) 吸收定律本身的局限性

事实上,比尔定律是一个有限的定律,只有在稀溶液中才能成立。由于在高浓度时(通常  $c > 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),吸收质点之间的平均距离缩小到一定程度,邻近质点彼此的电荷分布都会相互受到影响,此影响能改变它们对特定辐射的吸收能力,相互影响程度取决于  $c$ ,因此,此现象可导致  $A$  与  $c$  线性关系发生偏差。

此外,摩尔消光系数  $\epsilon$  与折射率  $n$  有关,即:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \quad (n \text{ 为折射率})$$

只有当  $c \leq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (低浓度)时,  $n$  基本不变,  $\epsilon$  才为常数,服从比尔定律。当浓度高时,  $n$  随浓度增加而增加,偏离比尔定律。

##### (2) 化学因素

溶液中的溶质可因  $c$  的改变而有离解、缔合、配位以及与溶剂间的作用等原因而发生

偏离比尔定律的现象。

【例 1-1】 在水溶液中, Cr(VI) 的两种离子存在平衡关系为



式中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  有不同 A 值, 溶液的 A 值是两种离子 A 之和。但由于随着浓度的改变(稀释)或改变溶液的 pH,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]$  会发生变化, 使  $c_{\text{总}}$  与  $A_{\text{总}}$  的关系偏离直线。

(3) 仪器因素(非单色光的影响)

比尔定律的重要前提是“单色光”, 即只有一种波长的光; 实际上, 真正的单色光难以得到。由于吸光物质对不同的光的吸收能力( $\epsilon$ )不同, 就会导致比尔定律偏离线性。“单色光”仅是一种理想情况, 即使用棱镜或光栅等所得到的“单色光”实际上是有一定波长范围的光谱带, “单色光”的纯度与狭缝宽度有关, 狭缝越窄, 它所包含的波长范围也越窄。

### 1.1.4 分子光谱

通过分子内部运动, 化合物吸收或发射光量子时产生的光谱称为分子光谱。一般来讲, 分子光谱远比原子光谱复杂, 原子光谱通常为线状光谱, 而分子光谱为带状光谱。分子中不但有更多的原子个数和种类, 还包含各种基团和结构单元, 虽然分子光谱比较复杂, 但同时也提供了更丰富的结构信息。故分子光谱不但在定量分析中有着广泛应用, 而且在复杂化合物结构分析领域有着其他方法无法比拟的应用。有机结构分析的主要工具——有机光谱方法中的紫外-可见光谱(UV-VIS)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)都属于分子光谱的范畴。质谱法虽然不属于波谱范畴, 但是质谱法是结构分析非常重要的分析方法。质谱法是将分子电离和离解成各种带电粒子, 按质荷比大小进行质量分离并记录的化合物结构信息分析方法。目前质谱法是唯一可以提供相对分子质量信息和确定分子式的分析方法, 而分子式的确定对化合物的结构鉴定是至关重要的。

辐射能与分子发生相互作用时, 能够使分子能级发生跃迁, 但分子中的能量构成比较复杂, 通常包括分子中原子的核能  $E_n$ 、分子的平移能  $E_t$ 、电子运动能  $E_e$ 、原子间相对振动能  $E_v$ 、分子转动能  $E_r$ 、基团间的内旋能  $E_i$  等。因此分子的总能量为

$$E = E_e + E_v + E_r + E_n + E_t + E_i \quad (1-5)$$

在一般分子光谱中,  $E_n$  不变,  $E_t$  和  $E_i$  较小, 则总能量为

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-6)$$

分子产生跃迁所吸收能量的辐射频率为

$$\nu = \Delta E_e/h + \Delta E_v/h + \Delta E_r/h \quad (1-7)$$

双原子分子的能级如图 1-2 所示。图中  $S_1$  和  $S_2$ 、 $S_3$ 、 $\dots$  表示不同能量的电子能级, 在每个电子能级中因振动能量不同而分为若干个  $v=0, 1, 2, 3, \dots$  的振动能级, 在同一振动能级中, 还因转动能量不同而分为若干个  $j=0, 1, 2, 3, \dots$  的转动能级。物质对不同波长的光线具有不同的吸收能力, 物质也只能选择性地吸收那些能量相当于该分子振动能变化  $\Delta E_v$ 、转动能变化  $\Delta E_r$  以及电子运动能量变化  $\Delta E_e$  总和的辐射。

分子一般都处于电子成对的单重基态  $S_0$  分子轨道上。若吸收了辐射能, 就可以激发一个电子到较高能级的激发态分子轨道上, 进而产生分子吸收光谱。若激发态与基态中电子的自旋方向相反, 称为单重激发态, 用  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $\dots$  表示。反之, 若激发态与基态中电子

的自旋方向相同,称为三重激发态,用 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $\dots$ 表示。单重态分子具有抗磁性,三重态分子具有顺磁性。一般分子多发生单重基态至单重激发态的跃迁,而由单重态跃迁至三重激发态的几率很小,即属于禁阻跃迁。处于激发态的电子以发射辐射的形式返回到基态就会产生分子发光光谱。当由第一单重激发态的最低振动能级跃迁回到基态时,发射出荧光,而由第一、三重激发态跃迁至基态时,发射出磷光。

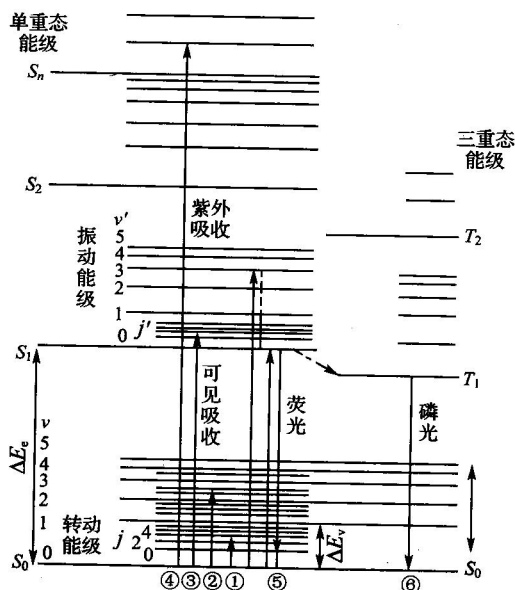


图 1-2 双原子分子能级图

分子光谱是有机结构分析的主要方法,主要包括:

### ①紫外-可见吸收光谱(UV-VIS)

利用溶液中分子对紫外和可见光的吸收,引起分子电子能级从基态到激发态的跃迁,产生紫外-可见吸收光谱。根据最大吸收波长可进行化合物结构分析,根据最大吸收波长强度变化可进行定量分析。

### ②红外吸收光谱(IR)

利用物质的分子对红外辐射的吸收,并由其振动或转动运动引起偶极矩的净变化,产生分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁,得到分子振动能级和转动能级变化产生的振动-转动光谱,又称为红外光谱。红外吸收光谱法是定性鉴定化合物及其结构的重要方法之一。

### ③激光拉曼光谱(LR)

激光拉曼光谱是建立在拉曼散射效应基础上,利用拉曼位移研究物质结构的方法。拉曼效应起源于分子振动和转动,因此拉曼光谱也反映了分子振动能级和转动能级的变化。红外光谱是直接观察样品分子对辐射能量的吸收情况,而拉曼光谱是分子对单色光的散射引起——拉曼效应,因而它是间接观察分子振动能级的跃迁。

### ④核磁共振波谱(NMR)

在外磁场的作用下,核自旋磁矩与磁场相互作用而裂分为能量不同的核磁能级,吸收



射频辐射后产生能级跃迁,产生核磁共振波谱。核磁共振波谱包括 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱和 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱等,是有机化合物结构鉴定和解决复杂结构问题最重要的分析方法。

#### ⑤电子顺磁共振波谱(EPR)

在外磁场的作用下,电子的自旋磁矩与磁场相互作用而裂分为磁量子数不同的磁能级,吸收微波辐射后产生能级跃迁,产生电子顺磁共振波谱。电子顺磁共振波谱是研究具有未成对电子的顺磁性物质结构的重要分析方法。

#### ⑥分子荧光光谱(MFS)

某些物质被紫外光照射激发后,在回到基态的过程中发射出比原激发波长更长的荧光,产生分子荧光光谱。任何荧光物质都有激发光谱和发射光谱两种特征的光谱,分子荧光光谱具有高的灵敏度和选择性,可以用于研究荧光物质的结构,尤其适合生物大分子的研究,同时通过测量荧光强度可以进行定量分析的研究。

#### ⑦分子磷光光谱(MPS)

处于第一单重激发态分子以无辐射弛豫方式进入第一三重激发态,再跃迁返回基态发出磷光,产生分子磷光光谱。它主要用于环境分析、药物分析等方面有机化合物的测定。

#### ⑧分子转动光谱

利用物质的分子对微波或远红外光(波长范围 $25\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ )的吸收,引起分子转动能级从基态到激发态的跃迁,得到分子转动光谱。在分子光谱中只有纯转动光谱为线光谱。

## 1.2 有机化合物结构鉴定与有机波谱学

### 1.2.1 有机波谱分析方法

光谱学主要研究各种物质光谱的产生及其同物质结构之间的关系。光谱按照电磁辐射波长的顺序排列,根据实验条件的不同,各个辐射波长都具有各自的特征强度。通过光谱的研究,人们可以得到原子、分子等的能级结构、能级寿命、电子的组态、分子的几何形状、化学键的性质、反应动力学等多方面物质结构的知识。物质中的原子、分子永远处于运动状态。这种物质的内部运动,在外部可通过辐射或吸收能的形式,即电磁辐射表现出来,而光谱就是按照波长顺序排列的电磁辐射。由于原子和分子的运动是多种多样的,因此光谱的表现也是多种多样的。从不同的角度可把光谱分为不同的种类。按照波长及测定方法,光谱可分为 $\gamma$ -射线( $< 0.001\ \text{nm}$ )、X-射线( $0.001\sim 10\ \text{nm}$ ),光学光谱( $10\ \text{nm}\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ )和微波波谱( $1\sim 300\ \text{mm}$ )。而光学光谱又可分为真空紫外光谱( $10\sim 200\ \text{nm}$ )、近紫外光谱( $200\sim 380\ \text{nm}$ )、可见光谱( $380\sim 780\ \text{nm}$ )、近红外光谱( $780\ \text{nm}\sim 2.5\ \mu\text{m}$ )、中红外光谱( $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ )和远红外光谱( $25\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ )。通常所说的光谱仅指光学光谱而言。按其外形,光谱又可分为连续光谱、带状光谱和线状光谱。根据研究光谱方法的不同,习惯上把光谱学分为发射光谱学、吸收光谱学与散射光谱学。这些不同种类的光谱学,从不同方面提供物质微观结构知识及不同的结构分析方法。

有机光波谱分析方法主要是以光的吸收、发射和拉曼散射等作用建立的光谱方法。这类方法比较多,是主要的光分析方法。现代有机光波谱大致包括了由X-射线区到射频