



卫生部“十二五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材

全国高等学校药学专业第七轮规划教材

供药学类专业用

波谱解析

主 编 孔令义
副主编 陈海生 邱 峰



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业第七轮规划教材

出版说明

全国高等学校药学类专业本科卫生部规划教材是我国最权威的药学类专业教材,于1979年出版第一版,1987年、1993年、1998年、2003年、2007年进行了5次修订,并于2007年出版了第六轮规划教材。第六轮规划教材主干教材29种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中22种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材;配套教材25种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中3种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本次修订编写出版的第七轮规划教材中主干教材共30种,其中修订第六轮规划教材28种。《生物制药工艺学》未修订,沿用第六轮规划教材;新编教材2种,《临床医学概论》、《波谱解析》;配套教材21种,其中修订第六轮配套教材18种,新编3种。全国高等学校药学专业第七轮规划教材及其配套教材均为卫生部“十二五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材,具体品种详见出版说明所附书目。

该套教材曾为全国高等学校药学类专业唯一一套统编教材,后更名为规划教材,具有较高的权威性和一流水平,为我国高等教育培养大批的药学专业人才培养发挥了重要作用。随着我国高等教育体制改革的不断深入发展,药学类专业办学规模不断扩大,办学形式、专业种类、教学方式亦呈多样化发展,我国高等药学教育进入了一个新的时期。同时,随着国家基本药物制度建设的不断完善及相关法规政策、标准等的出台,以及《中国药典》(2010年版)的颁布等,对高等药学教育也提出了新的要求和任务。此外,我国新近出台的《医药卫生中长期人才发展规划(2011—2020年)》对我国高等药学教育和药学专门人才的培养提出了更高的目标和要求。为跟上时代发展的步伐,适应新时期我国高等药学教育改革和发展的要求,培养合格的药学专门人才,以满足我国医药卫生事业发展的需要,从而进一步做好药学类专业本科教材的组织规划和质量保障工作,全国高等学校药学专业教材第三、第四届评审委员会围绕药学专业第六轮教材使用情况、药学教育现状、新时期药学领域人才结构等多个主题,进行了广泛、深入地调研,并对调研结果进行了反复、细致地分析论证。根据药学专业教材评审委员会的意见和调研、论证的结果,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定组织全国专家对第六轮教材进行修订,并根据教学需要组织编写了部分新教材。

药学类专业第七轮规划教材的编写修订,坚持紧紧围绕全国高等学校药学类专业(本科)教育和人才培养目标要求,突出药学专业特色,以教育部新的药学教育纲要为基础,以国家执业药师资格准入标准为指导,按照卫生部等相关部门及行业用人要求,强调培养目标与用人要求相结合,在继承和巩固前六轮教材建设工作成果的基础上,不断创新

和发展,进一步提高教材的水平和质量。同时还特别注重学生的创新意识和实践能力培养,注重教材整体优化,提高教材的适应性和可读性,更好地满足教学的需要。

为了便于学生学习、教师授课,在做好传承的基础上,本轮教材在编写形式上有所创新,采用了“模块化编写”。教材各章开篇,以普通高等学校药学本科教学要求为标准编写“学习要求”,正文中根据课程、教材特点有选择性地增加“知识链接”“实例解析”“知识拓展”“小结”。为给希望进一步学习的学生提供阅读建议,部分教材在“小结”后增加了“选读材料”。

需要特别说明的是,全国高等学校药学专业第三届教材评审委员会成立于2001年,至今已10年,随着教育教学改革的发展和专家队伍的发展变化,根据教材建设工作的需要,在修订编写本轮规划教材之初,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社对第三届教材评审委员会进行了改选换届,成立了第四届教材评审委员会。无论新老评审委员,都为本轮教材工作做出了重要贡献,在此向他们表示衷心的感谢!

由于众多学术水平一流和教学经验丰富的专家教授都积极踊跃和严谨认真地参与本套教材的编写,从而使教材的质量得到不断完善和提高,并被广大师生所认同。在此我们对长期支持本套教材编写修订的专家和教师及同学们表示诚挚的感谢!

本轮教材出版后,各位教师、学生在使用过程中,如发现问题请反馈给我们,以便及时更正和修订完善。

全国高等医药教材建设研究会

人民卫生出版社

2011年5月

卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业 第七轮规划教材书目

序号	教材名称	主编	单位
1	药学导论(第3版)	毕开顺	沈阳药科大学
2	高等数学(第5版)	顾作林	河北医科大学
	高等数学学习指导与习题集(第2版)	王敏彦	河北医科大学
3	医药数理统计方法(第5版)	高祖新	中国药科大学
4	物理学(第6版)(配光盘)	武宏	山东大学物理学院
	物理学学习指导与习题集(第2版)	武宏	山东大学物理学院
5	物理化学(第7版)(配光盘)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学学习指导与习题集(第3版)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学实验指导(第2版)(双语)	崔黎丽	第二军医大学
6	无机化学(第6版)	张天蓝	北京大学药学院
		姜凤超	华中科技大学同济药学院
	无机化学学习指导与习题集(第3版)	姜凤超	华中科技大学同济药学院
7	分析化学(第7版)(配光盘)	李发美	沈阳药科大学
	分析化学学习指导与习题集(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
	分析化学实验指导(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
8	有机化学(第7版)	陆涛	中国药科大学
	有机化学学习指导与习题集(第3版)	陆涛	中国药科大学
9	人体解剖生理学(第6版)	岳利民	四川大学华西基础医学与法医学院
		崔慧先	河北医科大学
10	微生物学与免疫学(第7版)	沈关心	华中科技大学同济医学院
11	生物化学(第7版)	姚文兵	中国药科大学
12	药理学(第7版)	朱依淳	复旦大学药学院
		殷明	上海交通大学药学院
	药理学学习指导与习题集(第2版)	程能能	复旦大学药学院
13	药物分析(第7版)	杭太俊	中国药科大学
	药物分析学习指导与习题集***	于治国	沈阳药科大学
	药物分析实验指导***	范国荣	第二军医大学
14	药用植物学(第6版)	张浩	四川大学华西药学院
	药用植物学实践与学习指导***	黄宝康	第二军医大学

全国高等学校药学专业第四届 教材评审委员会名单

顾 问

郑 虎 四川大学华西药学院

主任委员

毕开顺

副主任委员

姚文兵 朱家勇 张志荣

委 员 (以姓氏笔画为序)

王凤山 山东大学药学院
刘俊义 北京大学药学院
朱依淳 复旦大学药学院
朱家勇 广东药学院
毕开顺 沈阳药科大学
张志荣 四川大学华西药学院
张淑芳 中国执业药师协会
李 高 华中科技大学同济药学院
李元建 中南大学药学院
李勤耕 重庆医科大学
杨世民 西安交通大学医学院
杨晓红 吉林大学药学院
陆 涛 中国药科大学
陈 忠 浙江大学药学院
罗光明 江西中医学院
姚文兵 中国药科大学
姜远英 第二军医大学
曹德英 河北医科大学
黄 民 中山大学药学院
彭代银 安徽中医学院
潘卫三 沈阳药科大学

一、质子噪声去偶	121
二、偏共振去偶	122
三、质子选择性去偶	122
四、门控去偶及反转门控去偶	123
五、APT、INEPT 和 DEPT 谱	123
第四节 各类碳的化学位移	125
一、烷烃	126
二、烯烃	128
三、炔烃	129
四、芳环化合物	129
五、杂环化合物	130
六、卤化物	131
七、醇	131
八、胺	132
九、羰基	132
第五节 碳谱在结构解析中的应用	133
一、碳谱解析的一般程序	134
二、碳谱解析实例	134
习题	138
参考文献	139
第五章 二维核磁共振谱	141
第一节 基本原理	141
一、1D-NMR 到 2D-NMR 的技术变化	142
二、常用 2D-NMR 图谱的表现形式	144
三、二维谱共振峰的名称	145
第二节 同核化学位移相关谱	146
一、基本概念和原理	146
二、氢-氢化学位移相关谱	146
三、碳-碳化学位移相关谱	149
第三节 异核化学位移相关谱	151
一、基本概念和原理	151
二、 ^{13}C - ^1H COSY 谱	152
三、 ^1H 检测的异核多量子相干相关谱	153
四、 ^1H 检测的异核单量子相干相关谱	154
第四节 远程异核相关谱	156
一、基本概念和原理	156
二、COLOC 谱	156
三、 ^1H 检测的异核多键相关谱	158
第五节 二维 NOE 谱	162

14 波谱解析

一、NOESY 谱	162
二、ROESY 谱	165
习题	166
参考文献	169
第六章 经典质谱技术	170
第一节 基本原理	170
一、概述	170
二、质谱的基本原理	171
三、质谱的表示方法	173
四、质谱仪的分辨率和灵敏度	173
五、仪器的结构与原理	174
六、电子轰击离子源	174
第二节 质谱中有机分子裂解及主要离子	175
一、开裂的表示方法	175
二、离子的裂解类型	176
三、质谱中的主要离子	188
四、质谱裂解实例	198
第三节 经典质谱技术在结构解析中的应用	212
一、质谱解析程序	212
二、应用实例	213
习题	216
参考文献	217
第七章 现代质谱技术	218
第一节 质谱技术的发展	218
一、电子轰击质谱离子源的局限性	219
二、质谱新离子源的发展	219
第二节 快原子轰击质谱	221
一、快原子轰击质谱的基本原理	221
二、快原子轰击质谱在质谱解析中的应用	222
第三节 电喷雾电离质谱	225
一、电喷雾电离质谱的基本原理	225
二、电喷雾电离质谱在质谱解析中的应用	228
第四节 大气压化学电离质谱	236
一、大气压化学电离质谱的基本原理	236
二、大气压化学电离质谱在质谱解析中的应用	237
第五节 高分辨质谱	237
一、高分辨质谱的基本原理	237
二、高分辨质谱在质谱解析中的应用	239

第六节 质谱联用技术	241
一、液相色谱-质谱联用仪	241
二、气相色谱-质谱联用技术	242
习题	243
参考文献	244
第八章 综合解析	245
第一节 概述	245
一、化合物结构解析常用的波谱学方法	245
二、图谱解析过程中应注意的问题	247
第二节 综合解析的思路和过程	248
一、分子式的确定	248
二、结构片段的确定和连接	249
三、结构的确定与验证	252
第三节 综合解析实例	253
习题	279
参考文献	294
习题答案	295

这种状态为基态。分子吸收能量后，基态的一个电子被激发到分子反键轨道(电子激发态)，称为电子跃迁。产生电子跃迁的必要条件是物质必须接受紫外光或者可见光照射，且只有当照射光的能量与价电子的跃迁能相等时，光才能被吸收。光的吸收与化学键的类型有关，电子跃迁主要有以下几种类型(图 1-1)：

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁： σ 成键轨道上电子吸收能量由基态跃迁到 σ^* 反键轨道，跃迁需要较高能量，吸收峰在远紫外区，一般小于 150nm，在 200~400nm 无吸收，故 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁一般在紫外吸收光谱仪中不能被检测出来。例如饱和烷烃或不饱和烷烃的单键多产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，故常用作溶剂。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：含有 O、N、S 和卤素等杂原子的化合物，它们都含有未共用的电子对，吸收能量后向 σ^* 反键轨道跃迁，吸收峰一般在 200nm 左右，但原子半径较大的杂原子，其 n 轨道能级较高，此跃迁所需要能量较低，如 S、I。

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁：是双键、三键及偶氮化合物中 π 成键轨道的电子吸收紫外光后产生的跃迁形式；此跃迁所需要的能量较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 小，孤立的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收峰一般在 200nm 处， $\epsilon > 10^4$ ，为强吸收，而随着共轭体系的延长，跃迁所需能量将减少。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁：在 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 等基团中，不饱和键的一端直接与具有未共用电子对的杂原子相连，其非键轨道孤对电子吸收能量后，向 π^* 反键轨道跃迁，这种跃迁所需的能量小，吸收波长在近紫外区或可见光区，吸收强度小，在 10~100 之间，有利于有机化合物的结构分析。

各种电子跃迁的能级差 ΔE 存在以下关系：

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

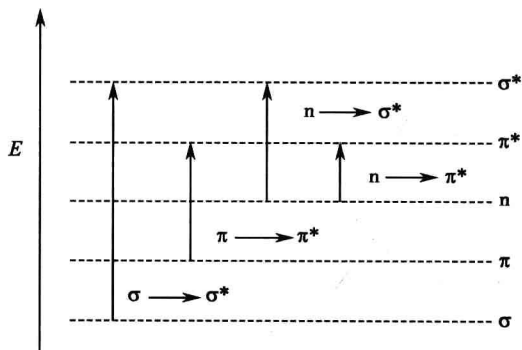


图 1-1 不同价电子跃迁能量图

三、电子跃迁选律

原子或者分子与电磁波相互作用，从一个能量状态跃迁到另一个能量状态要服从一定的规律，这些规律称为光谱选律。如果两个能级之间的跃迁根据选律是可能的，称为“允许跃迁”，其跃迁概率大，吸收强度大；反之，则称为“禁阻跃迁”，其跃迁概率小，吸收强度很弱甚至观察不到吸收信号。分子中电子从一个能级跃迁到另一个能级所遵从的选律如下：

(1) 自旋选律：电子自旋量子数发生变化的跃迁是禁止的，即分子中的电子在跃迁过程中自旋方向不能发生改变。

窄的吸收谱线,但是由于分子在发生电子能级的跃迁过程中常伴有振动和转动能级的跃迁及其他如溶剂等影响因素,在紫外光谱上区分不出其光谱的精细结构,故实际观测到的是一些很宽的吸收带。吸收带出现的波长范围和吸收强度与化合物的结构有关,通常根据跃迁类型的不同,将吸收带分为四种:

(1) R带: $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。以德文 radikal(基团)得名,是含有杂原子的不饱和基团(如 $-C=O$ 、 $-N=O$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$ 等发色基团)的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生,它的特点是处于较长波长范围(250~500nm),吸收强度很弱, $\epsilon < 100$ 。

(2) K带: 共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。从德文 konjugierte(共轭作用)得名,它的吸收峰出现区域为 210~250nm,吸收强度大, $\epsilon > 10\,000$ ($\lg \epsilon > 4$)。

(3) B带: 苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。从英文 benzeniod(苯的)得名, B带是芳香族化合物的特征吸收, B带一般出现在 230~270nm 之间,中心在 256nm 左右, ϵ 值约为 220。B带为一宽峰,在非极性溶剂中出现若干小峰或称细微结构,在极性溶剂中或在溶液状态时精细结构消失。

(4) E带: 苯环中烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。由英文 ethylenic(乙烯的)得名, E带也是芳香化合物的特征吸收。E带又分为 E_1 和 E_2 两个吸收带, E_1 带是由苯环烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带,吸收峰在 184nm, $\lg \epsilon > 4$ (ϵ 值约 60 000); E_2 带是由苯环共轭烯键 π 电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带,吸收峰在 204nm, $\lg \epsilon = 3.9$ (ϵ 值约 7900)。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时, B带和 E带均发生红移,此时 E_2 带常与 K带重叠。

图 1-3 是苯在环己烷中的紫外光谱图。

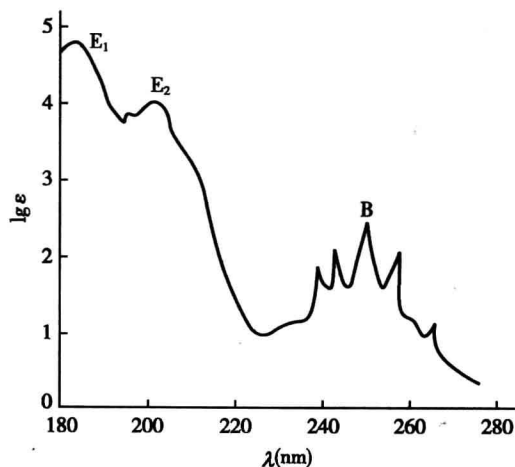


图 1-3 苯在环己烷中的紫外光谱图

六、影响紫外吸收光谱最大吸收波长与峰强度的主要因素

(一) 电子跃迁类型对 λ_{\max} 的影响

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的最大吸收峰在 150nm 左右, $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的吸收一般在 200nm 左右,孤立的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收峰一般在 200nm 处,而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 200~400nm。

(二) 发色团和助色团对 λ_{\max} 的影响

分子结构中含有 π 电子的基团叫做发色团,它们能产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或者 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,从而

能在紫外-可见光区域内产生吸收。而含有非键电子的杂原子饱和基团，它们本身在紫外-可见光区不产生吸收，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 。因此不能在紫外光谱中观察到它们的存在，但当它们与发色团或饱和烃相连时，可使该发色团吸收峰向长波方向移动，并使吸收强度增强，被称为助色团。

1. **红移** (bathochromic shift) 由于化合物结构的改变或者受溶剂影响，引入助色团等因素，使吸收峰向长波方向移动的现象，需要更低能量。

2. **蓝移** (hypsochromic shift) 当化合物结构改变或溶剂改变等使吸收峰向短波方向移动的现象，需要更高能量。

3. **增色效应** (hyperchromic effect) 化合物结构改变或其他因素使吸收强度增加。

4. **减色效应** (hypochromic effect) 化合物结构改变或其他因素使吸收强度降低。

(三) 共轭效应 (conjugation effect) 对 λ_{max} 的影响

在双键系统中延长共轭体系可导致红移，在共轭双键中，每个双键的 π 轨道相互作用，发色团的能级变得相对较近，即形成一套新的成键和反键轨道，因此从最高已占用分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 向最低未占用分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 跃迁所需能量下降，吸收峰向长波移动。如 1, 3-丁二烯，有四个 p 轨道形成 2 个 π 键，构成共轭双键，4 个原子轨道可形成 4 个分子轨道。在 1, 3-丁二烯最低能量的跃迁，即 $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ 同样是个 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁，因为共轭体系的延长，所以它比对应乙烯中 $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$ 跃迁所需能量低。当我们继续增加 p 轨道数目来延长共轭系统时，跃迁从 HOMO 到 LUMO 所需能量将逐渐降低，即成键和反键轨道之间能量随共轭体系的延长而降低 (图 1-4)。

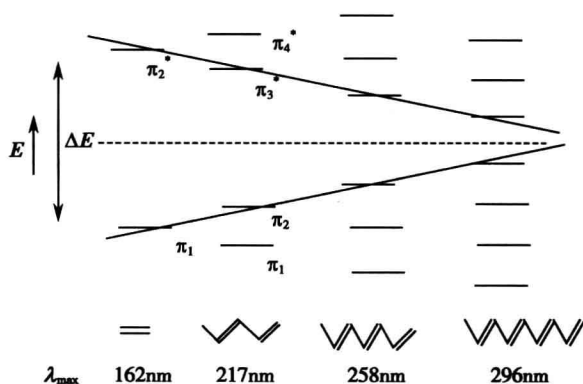


图 1-4 共轭多烯分子轨道能级示意图

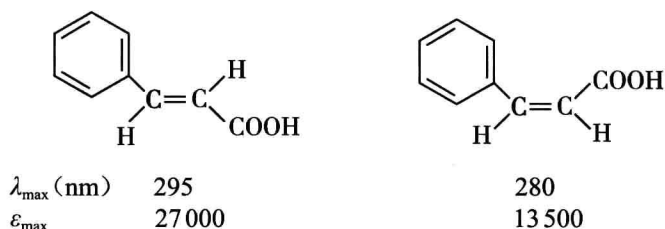
某些具有孤对电子的基团，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ ，当它们被引入双键的一端时，将产生 $p-\pi$ 共轭效应而产生新的分子轨道 π_1 、 π_2 、 π_3^* ，由于 π_2 较 π_3^* 能量增加得多，故 $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ 跃迁能小于未共轭时的 $\pi \rightarrow \pi^*$ ，因此 $p-\pi$ 共轭效应体系越大，助色基团的助色效应越强，吸收带越向长波方向移动。而烷基取代双键碳上的氢以后，通过烷基的 $\text{C}-\text{H}$ 键和 π 键电子云重叠引起的共轭作用，使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁红移，但是影响较小。

两个发色团的共轭不仅可以使波长发生红移，同样可以使吸收强度增加，这两个影响在使用和阐明有机分子吸收光谱中有很大的重要性，因为共轭系统吸收带的确切位置和强度与共轭程度相关。

表 1-2 为一些典型共轭烯烃的 λ_{max} 数值。

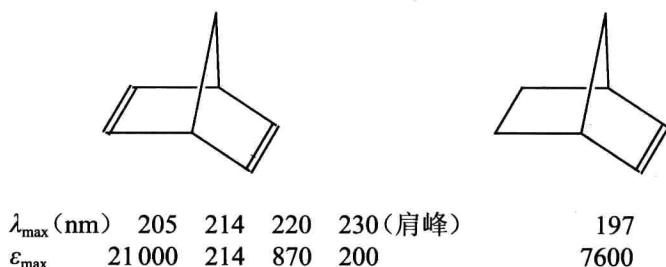
成的异构体。其紫外光谱有明显的区别，一般反式异构体空间位阻较小，能有效地共轭，键的张力较小， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较小， λ_{\max} 位于长波端，吸收强度较大。

例 1-2 肉桂酸异构体中，反式肉桂酸为平面结构，双键与处于同一平面的苯环容易发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁；而顺式肉桂酸由于空间位阻大，双键与苯环非平面，不易发生共轭。所以，反式较顺式 λ_{\max} 位于长波端， ϵ_{\max} 值为顺式的 2 倍。

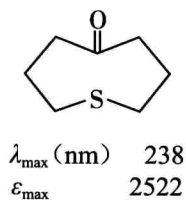


3. 跨环效应对 λ_{\max} 的影响 跨环效应是指非共轭基团之间的相互作用。分子中两个非共轭发色团处于一定的空间位置，尤其是在环状体系中，有利于电子轨道间的相互作用，这种作用称跨环效应。由此产生的光谱，既非两个发色团的加和，亦不同于两者共轭的光谱。

例 1-3 二环庚二烯分子中有两个非共轭双键，与含有孤对双键的二环庚烯的 UV 有明显的区别，在乙醇溶液中，二环庚二烯在 200~230nm 范围，有一个弱的并具有精细结构的吸收带，这是由于分子中两个双键相互平行，空间位置有利于相互作用。



化合物中羰基虽不与助色团 SR 相连，但由于空间结构有利于 π 电子云和 S 原子上未成键的 3p 电子发生交盖，出现孤立羰基反常的紫外光谱。



(六) 紫外光谱中吸收强度的主要影响因素

在紫外光谱中通过摩尔吸收系数 ϵ 表示紫外光谱的吸收强度：

$\epsilon_{\max} > 10\,000$ ($\lg \epsilon_{\max} > 4$)	很强吸收
$\epsilon_{\max} = 5000 \sim 10\,000$	强吸收
$\epsilon_{\max} = 200 \sim 5000$	中等吸收
$\epsilon_{\max} < 200$	弱吸收

影响 ϵ_{\max} 的因素可以用下式表示：

$$\varepsilon_{\max} = 0.87 \times 10^{20} P \alpha$$

式中, P : 跃迁概率, 取值范围从 0 到 1;

α : 发色团的靶面积。

1. 跃迁概率对 ε_{\max} 的影响 由电子跃迁选律可知: 如果两个能级之间的跃迁根据选律是允许的, 则跃迁概率大, 吸收强度也大; 反之, 则跃迁概率小, 吸收强度很弱甚至观察不到。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 是允许跃迁, 故吸收强度大, ε_{\max} 大于 10^4 ; 而 $n \rightarrow \pi^*$ 是禁阻跃迁, 故吸收强度很弱, ε_{\max} 常小于 100。

2. 靶面积对 ε_{\max} 的影响 靶面积越大, 容易被光子击中, 强度就越大。因此, 发色团共轭越长或共轭链越长, 则 ε_{\max} 越大。

第三节 紫外吸收光谱与分子结构的关系

一、非共轭有机化合物的紫外光谱

(一) 饱和烷烃

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 是唯一的跃迁形式, 需要较高的能量, 故对应吸收波长很短, 当含有非键电子的杂原子饱和基团取代时, 如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$, 产生的跃迁是 $n \rightarrow \sigma^*$, 跃迁所需能量较低, 并且同一碳上所连的杂原子数目越多, λ_{\max} 越向长波方向移动。如有机硫醇和硫的吸收在 $200 \sim 220\text{nm}$, 但是大多仍在远紫外区, 对于应用的意义不大。

(二) 烯、炔及衍生物

在不饱和化合物中, 多为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 这类跃迁有相对较高的能量, 故孤立的双键和三键吸收一般小于 200nm , 其波长吸收的位置对于存在的取代基很敏感, 随共轭体系的延长, 吸收峰向长波方向移动。

(三) 含杂原子的双键化合物

不饱和化合物存在 O、N、S 等杂原子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在远紫外区, 而其产生的 $n \rightarrow \pi^*$ 形式的跃迁, 吸收峰一般出现在近紫外区, 有很大的应用价值, 尤其是对于羰基化合物, $\lambda_{\max} = 270 \sim 300\text{nm}$, $\varepsilon < 100$, 可以用来鉴别醛、酮基的存在。醛类化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在非极性溶剂中有精细结构, 随着溶剂极性增加而消失, 酮羰基即使在非极性溶剂中也观察不到精细结构。

二、共轭烯类化合物的紫外光谱

(一) Woodward-Fieser 规则

通过对不同类型共轭烯类紫外光谱的研究, Woodward 和 Fieser 总结了共轭烯类化合物上取代基对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带(即 K 带) λ_{\max} 的影响, 称为 Woodward-Fieser 规则。该规则以 1, 3-丁二烯为基本母核, 以其吸收波长 217nm 为基值, 根据取代情况的不同, 在此基本吸收波长的数值上, 加上一些校正值, 用于计算共轭烯类化合物 K 带 λ_{\max} 。通常共轭双烯在 $217 \sim 245\text{nm}$ 有一个很强的吸收峰 ($\varepsilon = 20\,000 \sim 26\,000$), 是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 形式的跃迁, 这个位置对溶剂不敏感, 故不需要对计算结果进行溶剂校正(表 1-4)。

应用 Woodward-Fieser 规则时注意:

1. 共轭不饱和羰基化合物碳原子的标号如表 1-5 所示。

2. 环上羰基不作为环外双键看待。

3. 有两个共轭不饱和羰基时, 应优先选择波长较大的。

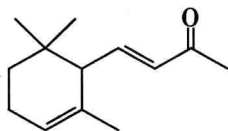
4. 共轭不饱和羰基化合物 K 带 λ_{\max} 值受溶剂极性的影响较大, 因此需要对计算结果进行溶剂校正。表 1-6 是在甲醇或者乙醇溶剂中测试所得, 非极性溶剂中测试值与计算值比较, 需加上溶剂的校正值。

表 1-6 共轭羰基化合物 K 带溶剂校正值

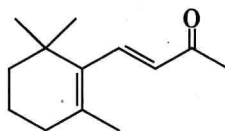
溶剂	甲醇	乙醇	水	三氯甲烷	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷
λ_{\max} 校正值	0	0	-8	+5	+5	+7	+11	+11

如化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$, λ_{\max} 在甲醇溶剂中的实测值 (237nm) 和计算值 (239nm) 接近; 在己烷溶剂中测得的 $\lambda_{\max}=230\text{nm}$, 而计算值相差较大, 故要加上己烷的校正值 ($230+11=241$) 后, 两者接近。

例 1-6 α 、 β 紫罗兰酮异构体的确定: 具体方法是取 α 体和 β 体纯结晶, 测得 UV 光谱分别为 $\lambda_{\max}(\alpha)=228\text{nm}$, $\lambda_{\max}(\beta)=296\text{nm}$ 。两种异构体的结构分别为 A 和 B, 运用不饱和和酮的计算方法, 判断下述结构中哪一个是 α -紫罗兰酮, 哪一个是 β -紫罗兰酮?



A



B

$$\begin{array}{r} \text{A: 基值} \quad 215\text{nm} \\ \beta \text{ 位烷基} \quad 12\text{nm} \\ \hline \lambda_{\max} = \quad 227\text{nm} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{B: 基值} \quad 215\text{nm} \\ \gamma \text{ 位烷基} \quad 18\text{nm} \\ \delta \text{ 位烷基} \quad 36\text{nm} \\ \text{共轭双键} \quad 30\text{nm} \\ \hline \lambda_{\max} = \quad 299\text{nm} \end{array}$$

比较计算值和实测值可知, α -紫罗兰酮结构应为 A, 而 β -紫罗兰酮结构应为 B。

四、芳香族化合物的紫外光谱

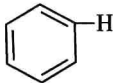
有苯基的发色团跃迁所导致的吸收很复杂, 紫外光谱中苯包含三个吸收峰, E_1 带、 E_2 带和 B 带, 跃迁类型多是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。184nm 和 202nm 是主要吸收带 (E_1 和 E_2 带), 是苯环结构中环状共轭体系跃迁产生的, 是芳香族化合物的特征吸收; 256nm 是 B 带。 E_1 带在远紫外区, 一般不讨论。苯被取代后, 其 E_2 带和 B 带的吸收峰都会发生变化, 但是由于两者都是禁阻跃迁, 故强度较弱, B 带有时还会存在许多精细结构, 当处于极性溶剂或苯环被单一功能基团取代时, 精细结构消失, 这时 B 带变成一个宽单峰。

(一) 单取代苯

1. 含未共用电子对的基团 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 和卤素等取代苯时, 由于未共用电子对可以通过共振与 π 之间相互作用导致 λ_{\max} 红移, 并且与芳环的 π 键相互作用越显著, 迁移也越明显。酸性或者碱性化合物, pH 的变化通过形成其相对应的共轭酸或者共

碱，也能使吸收峰的位置改变。如苯氧离子其有相对富集的未成键电子对，故其与苯环的共轭作用强于苯酚，而苯胺离子由于不含未共用电子对故不能与苯环的 π 系统形成共轭，所以，它的谱图基本与苯环一致(表 1-7)。

表 1-7 单取代苯的 E 带与 B 带

	E 带		B 带	
	λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max} (nm)	ϵ
	203.5	7400	254	204
—OH	210.5	6200	270	1450
—O ⁻	235	9400	287	2600
—NH ₂	230	8600	280	1430
—NH ₃ ⁺	203	7500	254	169
—COOH	230	11 600	273	970
—COO ⁻	224	8700	268	560

2. π -共轭系统的取代 作为发色团的取代基有 π 键，如 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等，苯环和取代基的 π 电子相互作用产生一个新的电子迁移带而使跃迁的能量降低，使 λ_{\max} 显著红移。

3. 给电子和吸电子基团的影响 根据其是吸电子基团还是给电子基团，取代基会对最大吸收峰产生不同的影响。如果吸电子基团不是发色团，那么吸电子基团对 B 带的位置无影响，而给电子基团则会增加 B 带的波长和强度，并且对光谱影响的大小与取代基吸电子或拉电子的程度有关。如烷基取代，由于超共轭作用，使 λ_{\max} 红移，但影响较小。

不同取代基使苯的 E_2 带波长增加的次序如下：

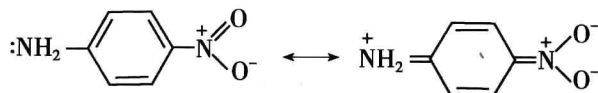
邻、对位定位基： $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{NHCOCH}_3 > -\text{O}^- > -\text{NH}_2 > -\text{OCH}_3 > -\text{OH} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{CH}_3$

间位定位基： $-\text{NO}_2 > -\text{CHO} > -\text{COCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{SO}_2\text{NH}_2 > -\text{NH}_3^+$

(二) 二取代苯

两个取代基的苯衍生物， λ_{\max} 与两个取代基的类型和相对位置有关，一般有以下规律：

1. 对位取代的两个取代基 若两个都是给电子或都是吸电子基团，则产生的影响和单个取代基苯环所观测的相同，作用较强的基团决定 E 带的迁移程度，当一个基团是吸电子基团，而另一个是给电子基团，则 E 带的迁移幅度大于单个基团产生的影响的加和，由于共振作用使波长红移，变化形式如下：



2. 邻位或间位取代 两个取代基位于邻位或者间位时，则波长移动的大小约等于每个基团产生影响的加和，取代基不能像对位取代一样产生直接的共振作用，邻位取代时，两个基团的空间位阻使其不能共面而阻碍其共振。

(三) 多取代苯

多取代苯化合物中，取代基的类型及相对位置对其紫外吸收光谱的影响更加复杂，空间位阻对 λ_{\max} 值也有较大影响。

振波谱学(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)的数据联用是相当有意义的。

一、确定未知化合物是否含有与某一已知化合物相同的共轭体系

带有发色团的有机化合物,其紫外吸收峰的波长和强度,已作为一般的物理常数,用于鉴定工作。当有已知化合物(模型化合物)时,可以通过将未知的紫外光谱与已知化合物的谱图进行比较,若两者的紫外光谱走向一致时,可以认为两者有相同的共轭体系。但由于紫外光谱只能表现化合物的发色团和显色的分子母核,所以即使紫外光谱相同,分子结构也不一定完全相同。

当没有模型化合物时,可查找有关文献进行核对,此时一定要注意测定溶剂等条件与文献要保持一致。常用的文献有:

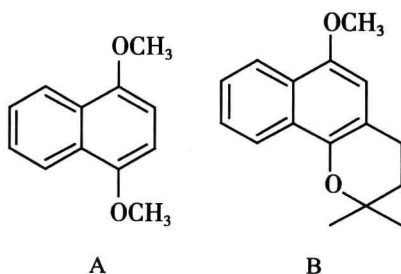
1. *Organic Electronic Spectral Data Vol. I-IX*, 由 J.M.Kamlet 等主编, Interscience 公司 1946 年出版,从分子式索引可查到化合物的名称、 λ_{\max} 、 $\lg \epsilon$ 、溶剂等。

2. *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, 由 A.Friedel 等主编,纽约的 John Wiley 公司 1951 年出版。

3. *CRC Atlas of spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds Vol. I-VI*, Vol. I 为名称索引, Vol. V 为分子式索引。

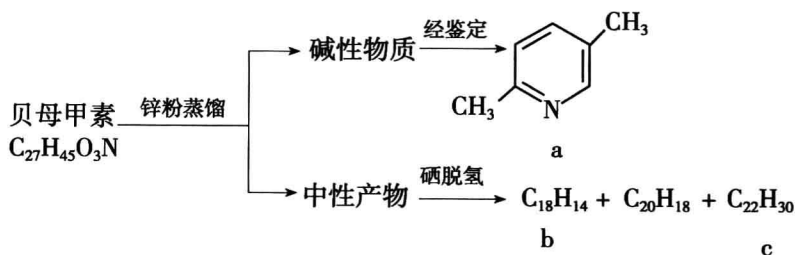
4. *The Sadtler Standard Spectra Ultra-Violet*, 由 Sadtler Research Laboratory 主编,书中给出了化合物的名称、分子式、试样来源、熔点或沸点、测定溶剂以及全部光谱索引。

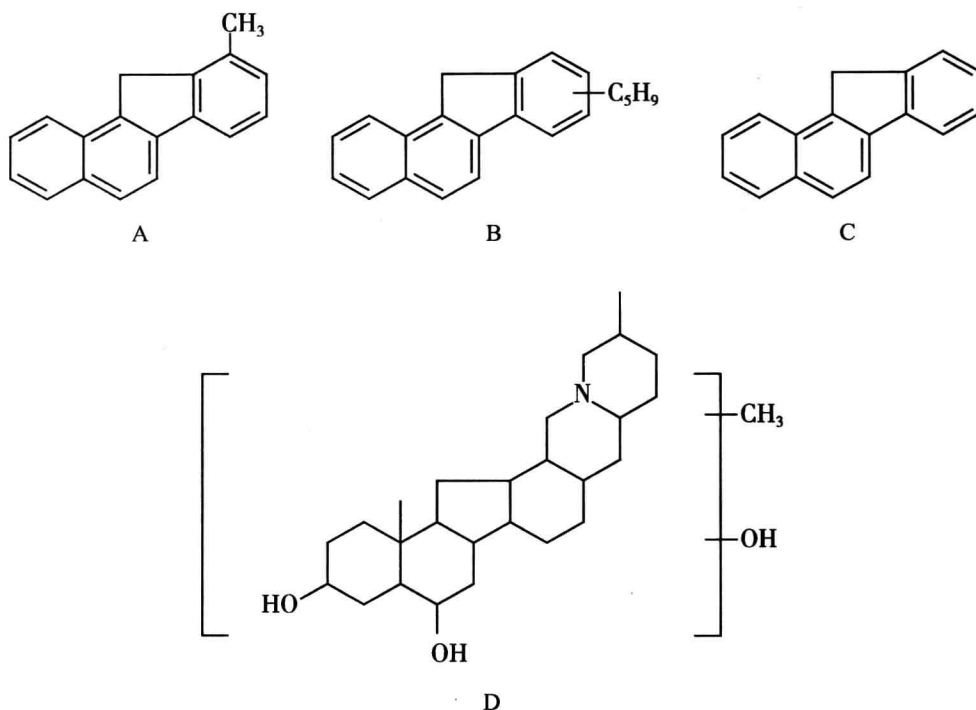
例 1-7 根据化学反应已知牛蒡脑(lapachenole, $C_{16}H_{16}O_2$)是萘的衍生物,它含有一个甲氧基和醚键,其 UV 为 $\lambda_{\max} = 275, 362\text{nm}$ 。这表示萘环很可能与一个双键共轭。另外,二氢化合物 $C_{16}H_{18}O_2$ 的 UV 为 $\lambda_{\max} = 250, 320, 338\text{nm}$, 与 1, 4-二甲氧基(A)的 UV $\lambda_{\max} = 245, 315, 330\text{nm}$ 非常相似,经过其他多种方法确证了它的结构(B)。



当化合物本身不发色,在紫外区无吸收时,或化合物本身结构十分复杂时,可以令其降解,并脱氢生成具紫外吸收的芳烃,从而推定原化合物的骨架。

例 1-8 贝母甲素结构的推定。朱子清、黄文魁等在 20 世纪 50 年代推定植物碱贝母甲素骨架就是采用这个方法。

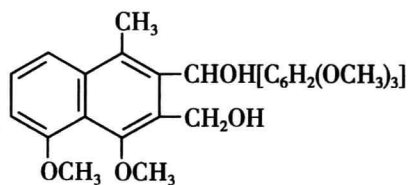




为了确证降解生成的芳烃 $C_{18}H_{14}$ (b)、 $C_{20}H_{18}$ 、 $C_{22}H_{20}$ (c) 的结构, 寻找到模型化合物 1, 2- 苯并芴 (C), 将其 UV 光谱与中性产物的两个降解物 b、c 进行比较, 它们的 UV 光谱非常相似。经过进一步鉴定, 证明 $C_{18}H_{14}$ (b) 为 8- 甲基-1, 2- 苯并芴 (A), $C_{22}H_{20}$ (c) 的结构为 B, 故可根据模型化合物和碱性产物 (a) 推定贝母甲素的骨架为 D。

当有机化合物分子含两组发色团, 而它们彼此之间被一个以上的饱和原子团隔开, 不能发生共轭时, 这个化合物的紫外光谱可以近似地等于两组发色团光谱的叠加, 这个原理称为“叠加原则”。叠加原则用于骨架的推定是很有用处的。

例 1-9 四环素结构的确定。在测定四环素的结构过程中, 发现其降解产物有如下结构 (A):



A

但是结构 A 中方括号内的三个甲氧基位置没有确定。从结构可以看出: 它由两个发色团——萘系统和苯系统组成, 但这两个系统并未发生共轭, 而由一个 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 隔开。根据叠加原则, 这个化合物的 UV 光谱应该等于这两系统的光谱之和。于是选用下列易于得到的模型化合物 (B~E) 的光谱叠加起来与该降解产物的 UV 光谱进行比较, 结果发现只有结构 B 和结构 D 的叠加光谱与该降解产物的 UV 光谱最吻合, 从而确定了降解产物中 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ 部分为 1, 2, 4- 三甲氧基苯。