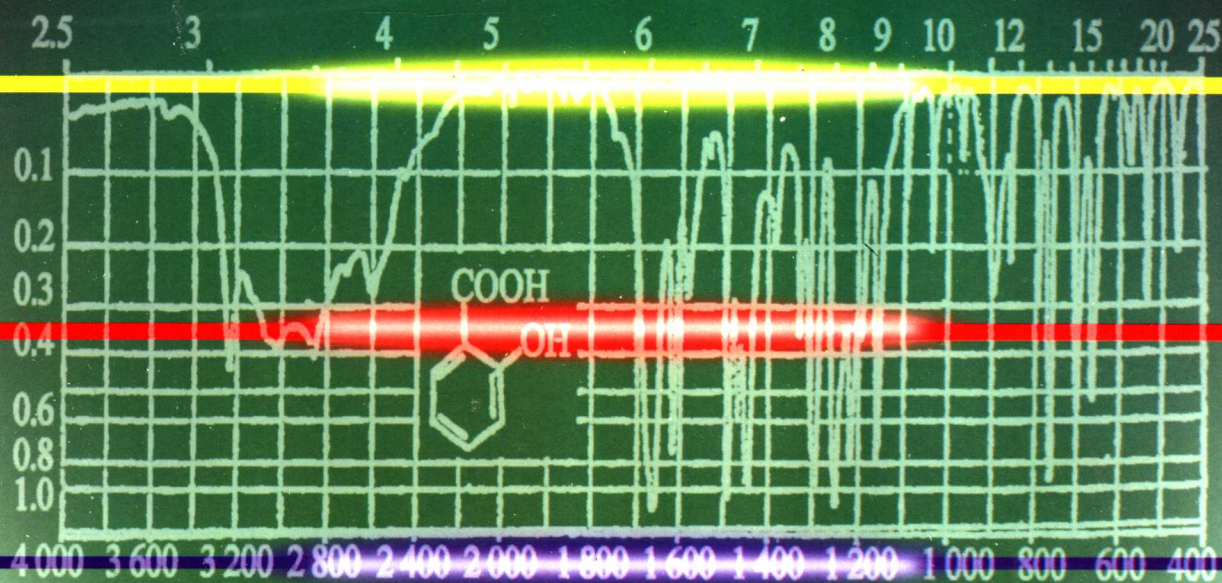


YONGYU
JIAHUAN
BODUFENXI

高等院校教材

医用 有机化合物 波谱分析

孙关中 主编 孙关中 苗 靖 刘景英 编著



南开大学出版社

高等院校教材

医用有机化合物波谱分析

主编 孙关中

编著 孙关中 苗靖 刘景英

南开大学出版社

天津

图书在版编目(CIP)数据

医用有机化合物波谱分析 / 孙关中主编; 孙关中, 苗靖, 刘景英编著. —天津: 南开大学出版社, 2003. 8
(2003. 10 重印)
ISBN 7-310-01928-8

I. 医... II. ①孙... ②苗... ③刘... III. 有机化合物—波谱分析—应用—医用化学 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 038810 号

出版发行 南开大学出版社

地址: 天津市南开区卫津路 94 号 邮编: 300071

营销部电话: (022)23508339 23500755

营销部传真: (022)23508542

邮购部电话: (022)23502200

出版人 肖占鹏

承印 南开大学印刷厂印刷

经销 全国各地新华书店

版次 2003 年 8 月第 1 版

印次 2003 年 10 月第 2 次印刷

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 8

字数 200 千字

印数 2001—3000

定价 16.00 元

前 言

波谱分析具有微量、快速、准确等特点，是测定有机化合物分子结构的重要手段之一。随着现代医学科学的发展，医学领域中许多方面的研究已进入分子水平，而分子生物学、分子医学在 21 世纪将成为医学科学的先导学科。有机化学作为医学的重要基础课，日益显现出它的基础性和重要性。而有机化合物波谱分析则是未来医学研究者必备的知识之一。为了适应教学的需要，我们对医用有机化学教材中的相关内容进行了充实，并本着实用的原则编写了这本教材，希望读者在较短的学时内了解波谱分析的基本原理，通过各章节的练习，基本掌握运用波谱分析确定化合物分子结构的程序和方法，为进一步深入学习打下必要的基础。

本书包括紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR)、核磁共振谱 (NMR)、质谱 (MS) 解析。本着实用的原则，各章内容力求简明扼要，搞清原理，突出应用。本书可供基础医学、临床医学、口腔、卫生、护理等专业的学生选修和教师参考使用。

参加本教材编写的有天津医科大学化学教研室孙关中（主编，并编写第一章、第二章、第三章、第四章）和苗靖（编写第五章），刘景英谱图制作，全书由虞光明教授审阅。

由于我们水平所限，不妥之处敬请广大读者予以指正。

编 者
2003 年 5 月

目 录

第一章 紫外-可见吸收光谱	(1)
第一节 光的若干性质	(1)
一、电磁波的波长、频率及波数	(1)
二、电磁波的区域	(2)
三、吸收光谱的种类	(3)
第二节 紫外光谱分析法	(4)
一、紫外吸收光谱的基本原理	(4)
二、电子跃迁的几种类型	(5)
三、吸收带的分类	(5)
四、发色团与电子跃迁类型	(7)
五、助色团及其对光谱的影响	(7)
六、紫外光谱和有机化合物分子结构的关系	(7)
七、溶剂对紫外光谱的影响	(19)
八、紫外吸收光谱的应用	(20)
第二章 红外光谱	(25)
第一节 基本理论	(25)
一、红外吸收光谱的测定与表示方法	(25)
二、分子振动类型	(27)
第二节 红外光谱解析	(28)
一、特征谱带区、指纹区及相关峰的概念	(28)
二、红外光谱中的特征吸收频率	(29)
三、有机化合物的红外吸收光谱分析	(30)
四、有机化合物红外光谱分析举例	(51)
第三节 红外光谱的应用	(58)
一、化合物的鉴定	(58)
二、分离操作的检查	(60)
三、化学反应的检查	(61)
四、化合物结构的研究	(61)
第三章 核磁共振谱	(63)
第一节 核磁共振的基本原理	(63)
一、核的自旋	(63)
二、核的回旋	(65)

三、核跃迁与电磁辐射·····	(65)
四、实现 NMR 的方法及 NMR 仪·····	(66)
第二节 化学位移·····	(67)
一、屏蔽效应与屏蔽常数·····	(67)
二、在电子屏蔽效应影响下氢核的能级跃迁·····	(68)
三、化学位移·····	(70)
四、影响化学位移的因素·····	(73)
第三节 核磁共振氢谱的解析与应用·····	(78)
一、峰面积和峰的裂分·····	(78)
二、氢核交换和化学位移·····	(83)
三、氢键缔合与化学位移·····	(84)
四、化学位移与官能团类型·····	(85)
五、运用 NMR 解析有机化合物结构的大致程序·····	(89)
第四章 ^{13}C 核磁共振谱 ·····	(94)
一、 ^{13}C 核磁共振谱的特点·····	(94)
二、 ^{13}C 的化学位移·····	(97)
三、 ^{13}C 核磁共振谱的用途 ·····	(100)
第五章 质谱·····	(101)
第一节 质谱的基本原理·····	(101)
一、现代质谱技术简介·····	(101)
二、基本原理·····	(101)
三、质谱术语及质谱中的离子·····	(102)
四、质谱仪及其主要技术指标·····	(104)
第二节 分子离子峰及化合物分子式的确定·····	(106)
一、分子离子峰的形成·····	(106)
二、分子离子峰强度与分子结构的关系·····	(106)
三、分子离子峰的判别·····	(106)
四、分子式的确定·····	(107)
第三节 有机质谱中的裂解反应·····	(108)
一、裂解方式及其表示方法·····	(109)
二、阳离子开裂类型及其规律·····	(110)
第四节 几类有机化合物的质谱及质谱解析·····	(112)
一、几类化合物的质谱特征·····	(112)
二、质谱图的解析·····	(117)
第五节 质谱技术在有机分析中的应用·····	(119)

第一章 紫外—可见吸收光谱

有机化合物的结构鉴定是有机化学基本知识的重要组成部分。过去用经典的化学分析方法确定有机化合物的结构，鉴定一个化合物需要很长的时间。20 世纪 50 年代发展起来的波谱分析方法，改变了这种状况，它已成为研究分子内部结构的有力手段。最常用的波谱分析方法（简称波谱法）包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱，它们都具有快速、准确、取样少等优点，现已成为有机化合物结构分析的有力工具。随着新技术的迅速发展，波谱法也为生物化学、植物化学、药理学、医学等领域的研究提供了新的手段。这些分析方法的原理和设备与物理、化学有着密切的关系。这里首先介绍一些有关的光学知识。

第一节 光的若干性质

一、电磁波的波长、频率及波数

光是电磁波。在整个电磁波谱中，能为人眼所感受的可见光区仅占一个狭窄的区间。光的发射与吸收主要表现出微粒性；而光的衍射、干涉及偏振等现象却主要表现出波动性。这就是说，光具有微粒与波动二重性。

一束沿 x 轴方向传播的电磁波，电场振动方向与磁场振动方向相互垂直，它们又都垂直于传播方向（见图 1-1），所以光是横波。

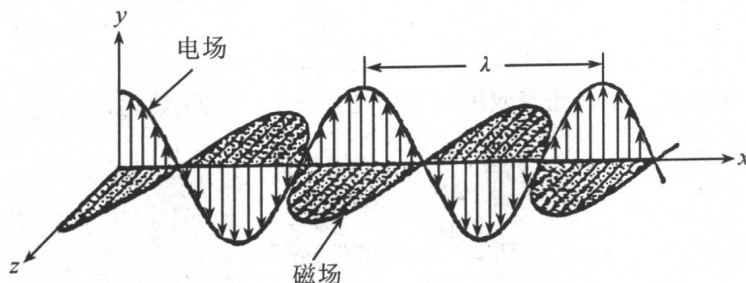


图 1-1 电磁波

在波谱技术中，多数情况是研究物质与电磁波的电场分量相互作用。下面仅围绕电场分量，讨论电磁波的几个重要参数。

图 1-2 是一电磁波的电场分量随时间变化的波形。相邻两波峰 (x, y) 或波谷 (p, q) 间的直线距离称为波长 (λ)。单位时间内通过传播方向上 Q 点的波峰（或波谷）数目（即单位时间内电场振动次数），称为电场的振荡频率 (ν)。 ν 的单位用赫兹 (Hz) 表示。单位长度

内含有的波长数目称为波数 ($\bar{\nu}$), 即

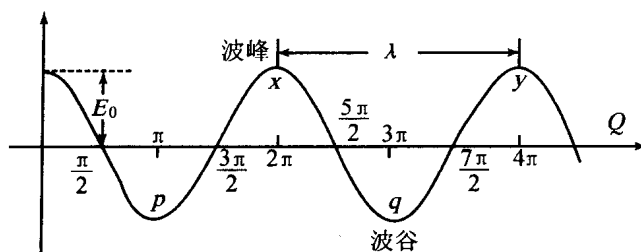


图 1-2 电磁波的电场分量随时间变化的波形

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$\bar{\nu}$ 的单位通常用厘米的倒数 (cm^{-1}) 表示。

在光谱中, 波长 (λ) 常用的单位有厘米 (cm)、微米 (μm)、纳米 (nm) 及埃 ($\text{\AA}$) 等。它们的换算关系列在表 1-1 中。

表 1-1 常用波长单位之间的关系

	cm	μm	nm	$\text{\AA}$
1cm	1	10^4	10^7	10^8
$1\mu\text{m}$	10^{-4}	1	10^3	10^4
1nm	10^{-7}	10^{-3}	1	10

若电磁波传播速度为 c (cm/s), 那么在图 1-2 中每秒通过 Q 点的波数应为 c/λ , 这就是电场交变频率 (ν), 所以

$$\text{频率 } (\nu) = \frac{\text{光速 } (\text{cm/s})}{\text{波长 } (\text{cm})} = \frac{c}{\lambda}$$

在光谱中, 常把波长换算成波数, 其关系式为:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})}$$

例如波长为 $2.5 \sim 16\mu\text{m}$ 的红外光谱应用极为广泛, 其相应的波数为:

$$\bar{\nu}_1 = \frac{10^4}{2.5} = 4\,000 (\text{cm}^{-1})$$

$$\bar{\nu}_2 = \frac{10^4}{16} = 625 (\text{cm}^{-1})$$

二、电磁波的区域

根据波的不同, 电磁波可划分为几个区域。一般人眼能够感觉到的光波, 其波长约为 $0.76\mu\text{m}$ ($7\,600 \text{\AA}$) (红色) 到 $0.39\mu\text{m}$ ($3\,900 \text{\AA}$) (紫色) 之间, 此外光波都感觉不到。波长短于 $0.4\mu\text{m}$ ($4\,000 \text{\AA}$) 的光波叫紫外线, 它又分为近紫外光线 ($2\,000 \sim 4\,000 \text{\AA}$) 和远紫外线 ($1\,000 \sim 2\,000 \text{\AA}$), 再短的光波就是 X 射线和 γ 射线了。长于红光 ($0.76\mu\text{m}$) 的光波叫红外线, 它又分为近红外光线 ($0.8 \sim 20\mu\text{m}$) 与远红外光线 ($20 \sim 500\mu\text{m}$)。长于 $500\mu\text{m}$ 的光

波就是无线电波了。由此可见各种波长的无线电波、可见光、红外线、紫外线和 X 光，它们的本性是相同的，都是电磁波，不同点只在于波长。

电磁波的区域用图表示如下：

	100nm	200nm	400nm	800nm	20μm	500μm
X 射线	远紫外光区	近紫外光区	可见光区	近红外光区	远红外光区	无线电波

吸收光谱由于所用光源的不同而分为紫外吸收光谱（即用近紫外光区 200~400nm 的光源照射）和红外吸收光谱（即用近红外光区中波长为 2.5~15μm 的光照射）。

三、吸收光谱的种类

由于光波这种频率很大的电磁波是由具有一定能量的光子所组成。即：

$$E=h\nu$$

由上式可看出光子的能量与频率成正比。因光速（c）是一个定值，频率高则波长（λ）短：

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{即} \quad E = \frac{hc}{\lambda}$$

所以光子的能量与光波的波长成反比。因此高能量的光子为短波高频率，低能量的光子为长波低频率。当分子吸收不同能量的光子后，转变为三种不同的运动形式，结果也就产生下列三种相应的吸收光谱。

1. 转动光谱

光子经分子吸收后，变为分子的转动能，转动能不可能有连续的数值，而是“量子化”的，即由一个转动能级到较高的一个转动能级只能吸收某种能量相当的光子。由于这些光子的被吸收，光谱中呈现一系列的吸收谱线。转动能的能量很小，所吸收的光子波长约为 0.01~10cm，形成的光谱多出现在远红外区和微波区。因较难观测，故现很少应用。

2. 振动光谱

分子所吸收光子的能量，比转动光谱约高 100 倍，使分子中的原子相互发生振动，振动光谱多出现于近红外区域，因此又叫红外光谱。有机化学中应用最多的红外吸收光谱范围，是近红外光区的一部分，波长为 2.5~15μm，波数为 4 000~670cm⁻¹。

3. 电子光谱

分子所吸收光子的能量，比振动光谱高 10~100 倍，使分子中的某些电子运动加速，这种电子光谱出现在可见光区和近紫外光区。通常有机化学中较常用的紫外吸收光谱范围主要是近紫外光区（即 200~400nm 之间）。

由此可知，吸收光谱来源于物质分子对光波的选择性吸收，紫外和可见光区域的吸收光谱来源于分子中电子运动能量的改变；近红外区的吸收光谱主要来源于分子振动能量的改变；远红外区的吸收光谱主要来源于分子转动能量的改变。同时还应指出，振动能量的改变，常伴随着转动能量的改变；而电子运动能量的改变，常伴有振动能量和转动能量的改变，所以分子吸收光谱不是简单的谱线，而是一系列的吸收谱带，这在图谱中表现为若干个“峰”，称之为吸收峰。吸收峰所在的位置，表示被吸收光波的波长，吸收峰的高度表示吸收的强度，这两者都和分子的内在结构有关。

第二节 紫外光谱分析法

紫外-可见光谱 (Ultraviolet and Visible Spectra) 是电子光谱, 是由分子中电子运动能量的改变而引起的, 可用紫外分光光度计进行测定。由于分子在发生电子跃迁的同时, 所吸收的光量子足以引起分子的转动和振动, 因此紫外吸收光谱中也表现出转动和振动的细微结构。电子能级跃迁能量都是量子化的, 所以以一定方式运动的电子跃迁需要吸收一定频率或波长的电磁波。电子能级跃迁产生的吸收光谱, 主要是在近紫外光区和可见光区, 因此称为紫外-可见光谱。它在极性溶剂中往往形成较宽的吸收带。

一、紫外吸收光谱的基本原理

紫外光是波长 4~400nm 的电磁波, 它介于 X 射线的长波区与可见光的短波区之间。紫外光区可分为近紫外 (200~400nm) 及远紫外 (100~200 nm) 两个区。400~800 nm 波长的电磁波是可见光区。目前使用的紫外光谱仪的波长范围是 200~800 nm。用这种波长范围的光照射含有共轭体系的不饱和化合物的稀溶液时, 就会产生部分波长的光被吸收, 被吸收光的波长和强度取决于不饱和化合物的结构。如果以波长 λ 为横坐标 (单位 nm), 吸收度 (Absorbance) A 为纵坐标作图, 即得到紫外光谱 (Ultra Violet spectra, 简称 UV), 或称电子光谱。例如图 1-3 所示为对甲基苯乙酮的紫外吸收光谱。

在科学论文中还常用摩尔消光系数 ϵ (或 $\lg \epsilon$) 为纵坐标。例如图 1-4 所示香芹酮的紫外光谱图就是用 $\lg \epsilon$ 为纵坐标。

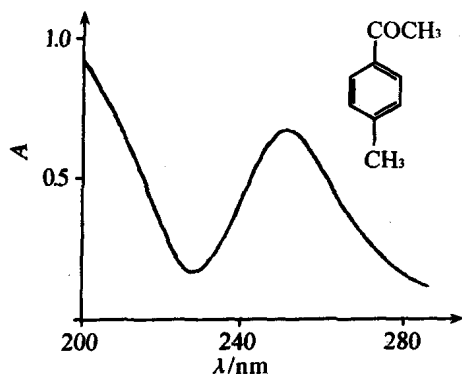


图 1-3 对甲基苯乙酮的紫外光谱

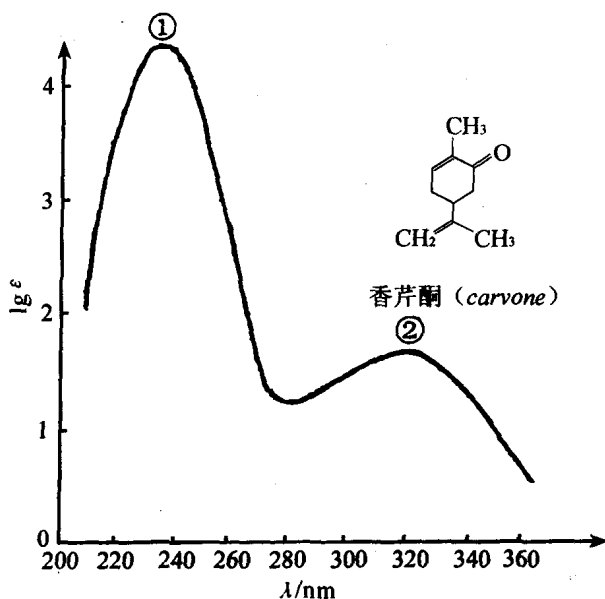


图 1-4 香芹酮在乙醇中的紫外吸收光谱

摩尔消光系数 ε 与吸收度 A 之间的关系如下:

$$\varepsilon = \frac{A}{L \times C}$$

其中 C 为所测样品浓度, L 为样品池的厚度, A 为吸收度。对已知样品的 ε , 在一定 L 下, 测得样品溶液的 A , 即可求浓度 C 。

紫外光谱中, 化合物的最大吸收波长用 $\lambda_{\max}$ 表示, 它是特定化合物紫外光谱的特征常数。例如, 对甲基苯乙酮的 $\lambda_{\max}$ 为 252nm; 香芹酮有两个吸收峰, $\lambda_{\max}$ 分别为①239 nm 和②320 nm。在标明 $\lambda_{\max}$ 时, 通常需注明测定时使用的溶剂和摩尔消光系数 ε 。

二、电子跃迁的几种类型

有机化合物的紫外光谱是由分子中电子跃迁产生的。从分子轨道来看, 根据电子在分子中成键的种类不同, 可分为 σ 电子 (单键的电子)、 π 电子 (双键的电子) 和 n 电子 (O、N、X 或 S 等原子上的未成键的电子)。当有机化合物吸收了紫外或可见光后, 分子中的 σ 电子、 π 电子或 n 电子能跃迁到能量较高的 σ^* 或 π^* 轨道上去。各种跃迁所需能量及跃迁能量示意图如图 1-5 所示。

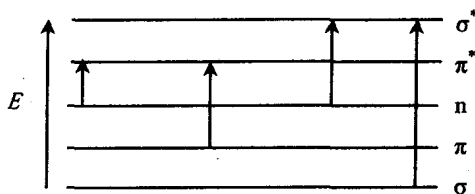


图 1-5 各种电子跃迁所需能量示意图

各种跃迁所需能量的大小顺序可归纳如下:

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

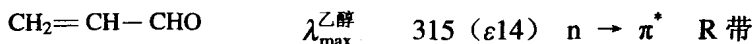
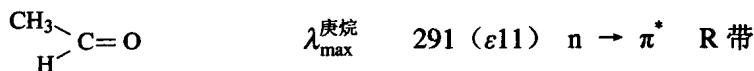
因此, 一般未成键的未共享电子最易跃迁到激发态, 简单分子中的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量最小, 吸收带出现在长波段方向。成键电子中 π 电子较相应的 σ 电子易跃迁到激发态, 故 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带出现在较短波段方向, 而 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁则出现在远紫外区。

三、吸收带的分类

根据电子的种类和轨道的种类, 可以把吸收带分为下列四种。在解析紫外光谱时, 要认出这些吸收带, 并搞清楚它们和结构的关系。

1. R 吸收带

R 吸收带是发色团及助色团引入双键形成 $n \rightarrow \pi$ 共轭基团产生的吸收峰总称, 为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带。它的特点是吸收强度都很弱, 一般 $\varepsilon_{\max} < 100$ ($\lg \varepsilon < 2$)。例如:



2. K 吸收带

K 吸收带由共轭双键所产生, 为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。它的特征吸收 $\epsilon_{\max} > 10\,000$ ($\lg \epsilon > 4$), 例如:

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\lambda_{\max}^{\text{乙醇}}$	223 ($\epsilon\ 22\,600$)	$\pi \rightarrow \pi^*$	K 带
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\lambda_{\max}^{\text{环己烷}}$	226 ($\epsilon\ 21\,400$)	$\pi \rightarrow \pi^*$	K 带

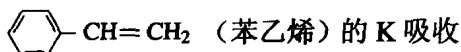
当共轭双键增加, 吸收不但向长波移动 (又称红移 bathochromic shift), 化合物由无色变为有色, 而且吸收强度也随之增加。

共轭二烯 ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) 或多烯 [$-(\text{C}=\text{C})_n-$] 的 K 吸收带与烯酮 $-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ 的

K 吸收带的区别: 前者的吸收带和溶剂的极性无关, 但后者的 K 吸收带随着溶剂极性的增加而产生红移, 同时吸收强度也要增加。

3. B 吸收带

B 吸收带是芳香族 (包括杂芳环族) 化合物的特征吸收带, 由苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起。苯环的这种吸收带在 $200\sim 270\text{nm}$ 之间出现, 重心在 256nm 左右, 成为细微结构 (又称多重吸收带), 常用来识别芳香族化合物。芳香环与发色团连接时, 有 B 和 K 两种吸收带, 其中 B 带的波长较长。例如:



带: $\lambda_{\max} 244\text{nm}$ ($\epsilon\ 12\,000$), 而 B 吸收带 $\lambda_{\max} 282\text{nm}$ ($\epsilon\ 450$)。

B 吸收带的细微结构在有些芳香族化合物的光谱上不出现。使用极性溶剂时, 这些化合物的细微结构也常常看不到。

4. E 吸收带

E 吸收带是芳香族化合物的特征吸收之一, 可以认为是苯环中三个乙烯组成的环状共轭系统所引起的, 为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $\epsilon_{\max}$ 为 $2\,000\sim 14\,000$ 。E 带又可分为 E_1 和 E_2 两个吸收带。 E_1 的吸收峰大约在 180nm 出现, $\lg \epsilon > 4$ ($7\,000$); E_2 的吸收峰大约在 200nm 出现, $\lg \epsilon \leq 4$ ($7\,000$)。 E_1 是不能观察到的, E_2 可能因助色团或发色团的取代而产生向长波移动, 在 $200\sim 230\text{nm}$ 可能看到, 但一般不超过 210nm 。图 1-6 是苯的紫外光吸收光谱。

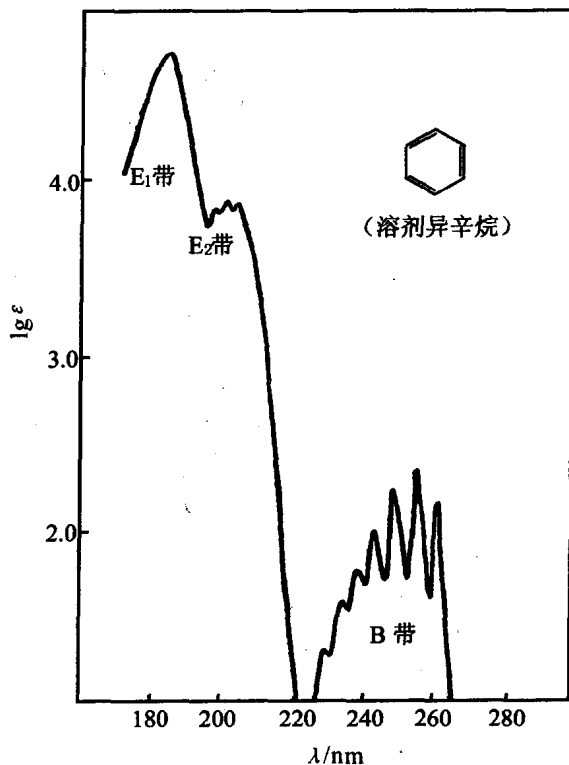


图 1-6 苯的紫外吸收光谱

四、发色团与电子跃迁类型

分子中能吸收紫外光或可见光的结构系统叫做发色团 (chromophoric groups) 或色基 (chromophores)。发色团的结构不同, 电子跃迁类型也不同。现将主要发色团及其引起的跃迁类型列入表 1-2 中。

表 1-2 主要发色团及引起的跃迁类型

发 色 团	电子跃迁类型
$\diagup \text{C}-\text{C} \diagdown$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
$\diagup \text{C}-\text{H}$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
$\diagup \text{C}-\ddot{\text{O}}-$, $\diagup \text{C}-\ddot{\text{S}}-$	$n \rightarrow \sigma^*$
$\diagup \text{C}-\ddot{\text{N}}-$, $\diagup \text{C}-\ddot{\text{Cl}}:$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$
$\diagup \text{C}=\ddot{\text{O}}$, $\diagup \text{C}=\text{C}-\ddot{\text{O}}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$

因为常用的紫外分光光度仪的测定范围是 200~400nm 的近紫外区, 所以在紫外分析工作中, 只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁才有实际意义, 即紫外光谱只适用于分子中具有不饱和结构的化合物的分析工作。

五、助色团及其对光谱的影响

有些原子或原子团, 本身不能吸收波长大于 200nm 的光波, 但它与一定的发色团相连时, 则可使发色团所产生的吸收峰向长波方向移动, 并使吸收强度增加, 这样的原子或原子团叫做助色团 (auxochrome)。例如, 纯苯的吸收峰约在 254nm 处, 但当苯环上连有助色团 (如 -OH) 时, 则吸收峰向长波方向位移, 苯酚的吸收峰移至 270nm, 强度也有所增加。

常见的助色团有 -OH、-OR、-NHR、-SH、-SR、-Cl、-Br、-I 等。同一分子中, 连接的助色团不同, 吸收峰的波长也不同。例如 CH_3Cl 、 CH_3Br 、 CH_3I 三个化合物的由 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起的吸收波长分别为: 172nm、204nm、258nm, 可见碘的影响最大, 而氯的影响最小。

六、紫外光谱和有机化合物分子结构的关系

由于分子中各种成键形式不同而区分的 σ 、 π 、 n 电子, 跃迁所需的能量也不同, 因此在紫外光谱中表现出吸收波长的不同。这一点为我们分析各类有机化合物的紫外光谱提供了依据。以下分别讨论各类有机化合物的紫外光谱。

1. 饱和有机化合物

这类化合物的电子结合牢固, 它相当于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 跃迁需要能量高, 如甲烷和乙烷相应地在 125nm 和 135nm 远紫外区有吸收峰。远紫外区在一般仪器测量范围之外, 故在化学研究中价值较小。当甲烷的氢被杂原子如氧、氮、卤素取代后, 由于这类原子有不成键的电子, 它不但使原有的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能量减低, 向长波移动, 而且还产生了 $n \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁, 如表 1-3 所示。

表 1-3 某些化合物 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能量

化合物	$\lambda_{\max} (\sigma \rightarrow \sigma^*) / \text{nm}$	$\lambda_{\max} (\text{可能为 } n \rightarrow \sigma^*) / \text{nm}$
CH_4	125	
CH_3CH_3	135	
CH_3Cl	161~154	173
CH_3I	210~150	258
CH_3OH	150	183
CH_3NH_2	173	213

2. 不饱和脂肪族化合物

在分子中能产生吸收带的主要原子或原子团称为发色团。 $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ 都为发色团。不饱和化合物的吸收带比饱和化合物的波长长, 在紫外光谱的应用上占有重要的地位。

(1) 简单碳—碳双键

最简单的双键化合物——乙烯, 在 175nm 处有一个强的吸收带, 在 210nm 处有一个弱的吸收带, 这两个吸收带相当于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。一般紫外分光光度计使用波长范围由 205~220nm 开始, 因此 175nm 处强吸收仅反映在吸收曲线的短波端有一个强的末端吸收。不过仅靠末端吸收可靠性较差, 因为在末端范围内由于仪器测试性能以及溶剂不完全透光的缘故, 所得的结果误差较大。

乙烯分子中, 当含有带未共享电子的基团时, 例如, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, 由于未共享电子与双键系统发生共轭, 则吸收带移向长波, 强度也增加。

取代基	$-\text{N}_2\text{R}$	$-\text{OR}$	$-\text{SR}$	$-\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$
移动的波长 (nm)	40	30	45	5	5

烷基中的甲基也有这样微弱的作用, 可能是因为 $\text{C}-\text{H}$ 键与双键系统发生了超共轭作用。

(2) 含杂原子的双键

$>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$ 等基团是这类的代表, 吸收带处于近紫外或可见光区内。它的电子光谱除了表现在短波区 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁外, 尚有未成键 p 电子被激发到反键 π^* , 产生 $n \rightarrow \pi^*$ 。虽然后者吸收峰强度往往较弱, ϵ 值一般低于 100, 然而这个吸收带在结构测定中却十分有用。

下面列举典型基团的紫外吸收光谱带 (表 1-4)。

表 1-4 典型基团的紫外线吸收光谱带

基团	化合物	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	溶 剂
>C=C<	乙烯	171	15 530	气体
	1-辛烯	177	12 600	正庚烷
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	2-辛炔	178	10 000	正庚烷
		196	约 2 100	正庚烷
		223	160	正庚烷
H—C— $\parallel$ O	乙醛	160	20 000	气体
		180	10 000	气体
		290	170	正己烷
—C— $\parallel$ O	丙酮	166	16 000	气体
		189	900	正己烷
		279	15	正己烷
—COOH	醋酸	208	32	乙醇
—COC1	乙酰氯	220	100	正己烷
—CONH_2	乙酰胺	178	9 500	正己烷
		220	63	水
—COOR	乙酸乙酯	211	57	乙醇
—NO_2	硝基甲烷	201	5 000	甲醇
		274	17	甲醇
—ONO_2	硝酸丁酯	270	17	乙醇
—ONO	亚硝基丁烷	220	14 500	正己烷
		356	87	正己烷
—NO	亚硝基丁烷	300	100	乙醚
		665	20	乙醚
$\text{—C}\equiv\text{N}$	乙腈	167	弱	气体
—N_3	叠氮乙酸乙酯	285	20	乙醇
>C=N_2	重氮基乙酸乙酯	248	100 500	乙醇
		378	16	乙醇
—N=N—	偶氮甲烷	338	4	乙醇

从表 1-4 看出烯链双键的吸收带在 160~180nm, 这是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。醛和酮有三个吸收带, 即 $n \rightarrow \sigma^*$ 吸收带在 150~160nm, $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带在 180~190nm 和 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带在 275~295nm。其中 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带强度较小, 但容易识别。

醛基中的 H 被卤素、 —OH 、 —NH_2 等取代时, $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带向短波移动 (称向浅色移动, 或称紫移 hypsochromic shift)。因为这些取代基的 p- π 共轭效应使羰基的双键强度减弱, 结果跃迁的能量要提高。

另外 —NO_2 , —NO , —ONO 等在长波范围有较弱的吸收带, 在短波范围有较强的吸

收带。

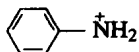
卤素, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ 等助色团都含有未共享电子, 由于这些电子的跃迁产生助色效应, 因此产生深色移动 (红移)。

例如:

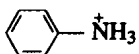
①



$\lambda_{\max} 225\text{nm}$ ($\epsilon 230$)



$\lambda_{\max} 280\text{nm}$ ($\epsilon 1430$)



$\lambda_{\max} 254\text{nm}$ ($\epsilon 160$)

因没有 n (未共享) 电子, 所以波长较苯胺短。

② $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\lambda_{\max} 175\text{nm}$

$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\lambda_{\max} 228\text{nm}$ ($\epsilon 8000$)

因含有 n 电子, 所以产生深色移动。

(3) 共轭双键

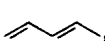
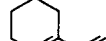
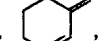
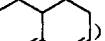
共轭双键化合物由于两个双键的相互作用, 它的吸收光谱和孤立的双键化合物相比有很大的改变, 相应于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带, 移向长波。多烯共轭化合物的分子在基态的电子占有最高的能级和未被电子所占的最低能级的差距, 随着共轭系统的增加而减少。故共轭系统越长, 跃迁所需吸收的能量越少, 吸收峰波长增长, 吸收强度也增加, 甚至化合物由无色变为有色, 且出现多条谱带, 见图 1-7 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ 的紫外光谱图。

共轭烯烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁均为强吸收带, $\epsilon \geq 10^4$, 称为 K 带 (Konjugierte)。

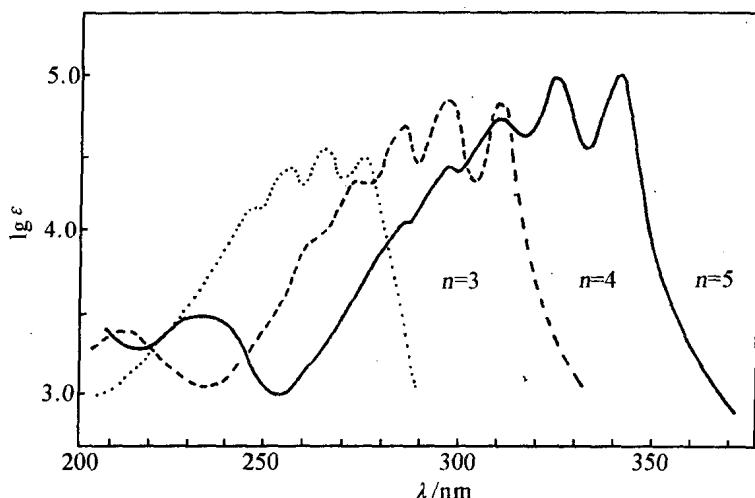
Woodward 对大量共轭双烯化合物的紫外光谱数据归纳总结, 找出了一定的规律。认为取代基对共轭双烯 $\lambda_{\max}$ 的影响具有加和性。后经 Fieser 修正成 Woodward-Fieser 规则。该规则可用于计算非环共轭双烯、环共轭双烯、多烯以及共轭烯酮、多烯酮分子的最大吸收值。该计算对推测未知物的结构有一定的帮助。共轭烯及其衍生物的 Woodward-Fieser 规则如表 1-5 所示。

表 1-5 共轭烯及其衍生物的 Woodward-Fieser 规则

共轭双烯及其衍生物	取代基	增值/nm
双键上烷基或环烷基取代		+5
环外双键		+5
延长一个共轭双键		+30
双键上极性基团取代	$-\text{OAc}$	+0
	$-\text{OR}$	+6
	$-\text{Cl}$, $-\text{Br}$	+5
	$-\text{SR}$	+30
	$-\text{NR}_2$	+60

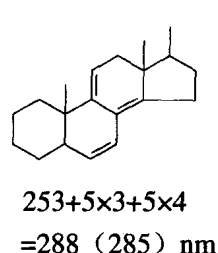
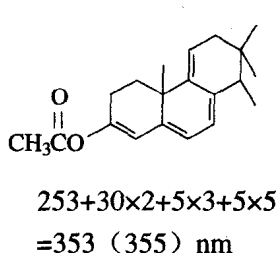
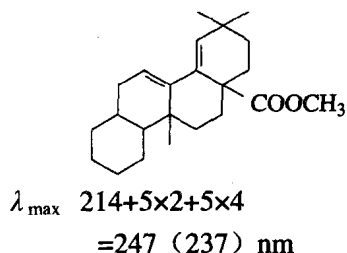
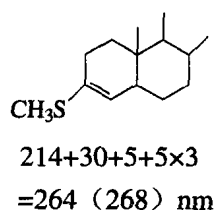
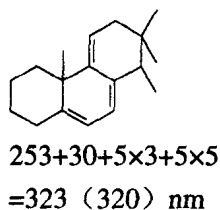
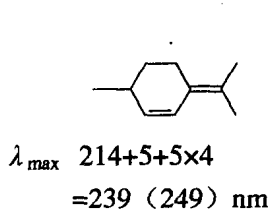
非环或同环共轭双烯母体 (, , , )

基值 $\lambda_{\max} 214\text{nm}$; 同环双烯母体 () 基值 $\lambda_{\max} 253\text{nm}$ 。

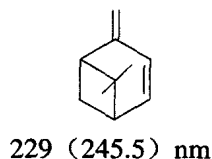
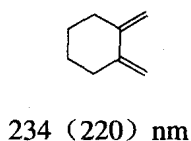
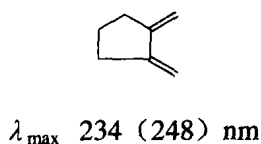
图 1-7 是 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ 的紫外光谱图。图 1-7 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ 的紫外光谱

应用 Woodward-Fieser 规则计算共轭烯烃及其衍生物 K 带的 $\lambda_{\max}$ 时应注意: ①选择较长共轭体系作为母体; ②交叉共轭体系只能选取一个共轭键, 分叉上的双键不算延长双键; ③某环烷基位置为两个双键所共有, 应计算两次。

计算实例 (括号内为实测值):



若环张力或立体结构影响到 $\pi-\pi$ 共轭时, 计算值与实测值误差较大 (括号内为实测值)。如:



同环共轭二烯 $\lambda_{\max}$ 与环的大小有关。五元或六元环, 两个双键处于同一平面内或近于同一平面, 共轭强, $\lambda_{\max}$ 值较大 (分别为 238.5nm, 256.5nm)。随着环张力增大, $\lambda_{\max}$ 蓝移,