

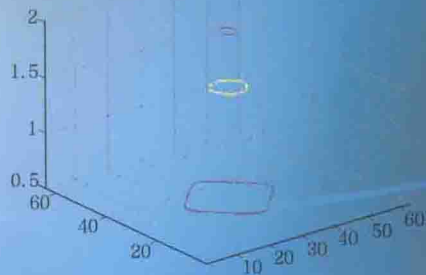
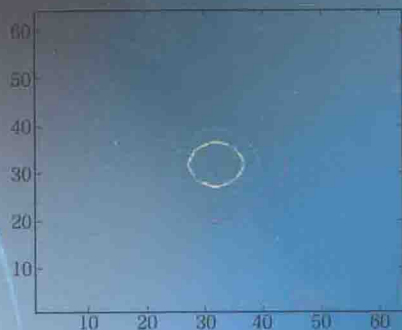
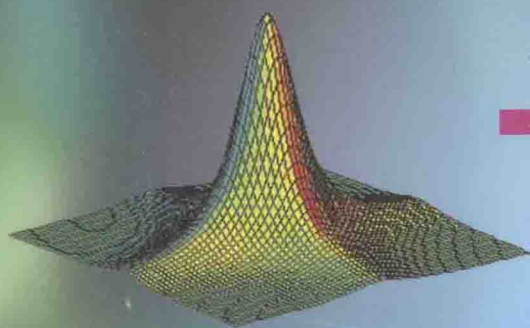


国家理科基础科学研究和教学人才培养基地化学系列教材

波谱解析

INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY

周向葛 邓鹏翅 徐开来 等编著



化学工业出版社

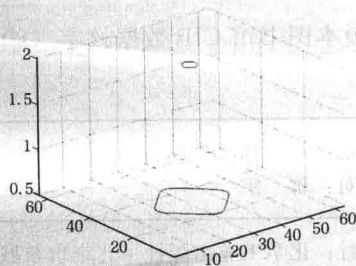
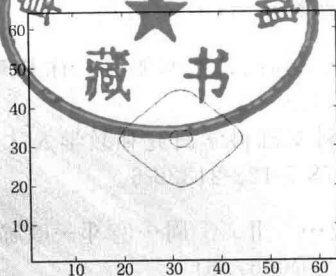


国家理科基础科学研究和教学人才培养基

波谱解析

INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY

周向葛 邓鹏翅 徐开来 等编著



化学工业出版社

本书共分六章,内容包括绪论、紫外-可见吸收光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱、谱图综合解析。书中论述了四大谱的基本原理、仪器结构、实验方法及其应用范围,详细阐述了各类波谱特征信息和分子结构的关系,波谱分析方法在化合物结构鉴定中的应用。本书以具代表性的谱图、典型的实例来阐释图谱解析过程,重视培养综合运用谱学技术解决实际问题的能力。通俗易懂和具有较强的实用性是本书的主要特色。

本书主要用作化学类以及与化学相关专业的本科高年级学生和研究生波谱分析课程教材,也可作为高等学校相关专业教师和各领域科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

波谱解析/周向葛,邓鹏翹,徐开来等编著. —北京:化学工业出版社,2014.8

国家理科基础科学研究和教学人才培养基地化学系列教材

ISBN 978-7-122-21326-6

I. ①波… II. ①周…②邓…③徐… III. ①波谱分析-高等学校-教材 IV. ①0657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第161181号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:向东

责任校对:蒋宇

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张13¼ 字数331千字 2015年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究



《波谱解析》是由四川大学化学学院以及分析测试中心的周向葛、邓鹏翹以及徐开来等多位教师合编而成。这些教师多年从事本科《谱学导论》《仪器分析》以及研究生《谱学基础》等课程的教学，在分析化学、有机化学以及无机化学等方向的研究上也颇有建树，积累了丰富的教学和科研经验，为这本教材的撰写打下了很好的基础。

这本教材主要介绍了化学研究常用的“四大谱”，即紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱以及质谱的基本原理以及在化合物结构分析中的应用。这四种谱是化合物结构解析的常用工具，能分别为化合物的结构提供大量的不同信息。因此，在实际操作中如何选择合适的分析手段以及如何进行相应的谱图解析是化学研究中的一项重要工作。

这本教材具有深入浅出的特点，适当简化了波谱原理的数学推导以及仪器原理的介绍，侧重于讲解谱图的解析，因此具有较强的实用性。书中提供了大量的谱图实例，其中部分是作者在科研工作中的成果，尤其包含了同类教材中较少介绍的无机化合物的波谱解析，有助于读者进一步体会到“四大谱”在化合物结构解析中的作用。因此，这本教材既易被学生所接受，对相关领域的研究人员也具有较好的参考价值。

我国高校的学科建设和教学科研的发展需要有特色的新教材。我希望高校的教师们能够像这本教材作者一样，结合自己教学与科研实践中的成果与心得，撰写满足教学与科研需求的教材。我也希望这本教材出版发行后，能够得到广大读者的欢迎和反馈，使作者能够在教材应用的过程中，继续修订与提升，成为一部精品教材，为化学的教学与科研发挥更大的作用。

中国科学院院士 厦门大学教授



紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱是人们常说的“四大谱”，是目前化合物结构鉴定的重要方法，广泛应用于有机化学、石油化工、生物化学、药理学、医学等各个领域。

本书阐述了四大谱的基本原理以及在化合物结构分析中的应用。本书还编入了波谱领域中比较成熟和通用的新技术，如二维核磁共振谱等，并精选了有代表性的波谱图、例题等大量波谱数据，以提高读者用波谱方法解决实际问题的能力。本书的编写力求避免繁琐的数学推导，而着重于波谱方法在结构鉴定中的使用及各种波谱信息（波谱图）与分子结构的关系。通俗易懂和具有较强的实用性是本书的主要特色。本书主要用作化学类以及与化学类相关专业的本科高年级学生和研究生波谱分析课程教材，也可作为高等学校相关专业教师和各领域科技工作者的参考用书。

本书包括6章。主要由四川大学化学学院和分析测试中心老师编写完成，其中第一和第六章由周向葛编写；第二章由李方编写；第三章由徐开来编写；第四章由邓鹏翹编写；第五章由宋红杰和吕弋编写。全书由周向葛和徐开来修改和统稿。化学工业出版社为本书编写提出了宝贵意见。

由于本书编写匆忙，笔者水平有限，不足之处在所难免，恳请读者和同行专家提出宝贵意见，以便改正！

编著者

2014年5月于成都



第 1 章 绪论

1

- 1.1 波谱解析法简介 1
- 1.2 紫外吸收光谱 2
- 1.3 红外吸收光谱 2
- 1.4 核磁共振波谱 3
- 1.5 质谱 3
- 1.6 四大谱的比较 3

第 2 章 紫外-可见吸收光谱

5

- 2.1 紫外-可见光谱的基本原理 5
 - 2.1.1 紫外-可见光谱的波长范围 5
 - 2.1.2 常用术语 5
 - 2.1.3 紫外-可见吸收光谱 6
- 2.2 紫外-可见分光光度计 (光谱仪) 9
 - 2.2.1 单波长分光光度计 10
 - 2.2.2 双波长分光光度计 10
 - 2.2.3 多通道分光光度计 11
- 2.3 化合物的电子光谱 11
 - 2.3.1 有机化合物的电子光谱 11
 - 2.3.2 无机化合物的电子光谱 24
 - 2.3.3 紫外-可见光谱的影响因素 25
- 2.4 紫外-可见光谱的解析及分析应用 33
 - 2.4.1 已知化合物的鉴定 33
 - 2.4.2 有机化合物结构解析 34
 - 2.4.3 配合物结构分析 39
 - 2.4.4 分子间相互作用的判断 41
 - 2.4.5 分子/离子的识别分析 43
 - 2.4.6 用于物质鉴别分析 46
 - 2.4.7 三维谱图的应用 48
 - 2.4.8 在定量分析中的应用 51

3.1 红外光谱的基本原理	53
3.1.1 分子的振动	53
3.1.2 红外吸收的产生和吸收峰的强度	56
3.1.3 影响红外吸收谱带位移的因素	57
3.2 基团频率和特征吸收峰	62
3.2.1 官能团区和指纹区	62
3.2.2 常见基团频率	62
3.3 典型有机化合物的红外光谱主要特征	68
3.3.1 烷烃	68
3.3.2 烯烃和炔烃	69
3.3.3 芳烃	69
3.3.4 醇和酚	70
3.3.5 醚	71
3.3.6 酮和醛	71
3.3.7 酸和酯	73
3.3.8 含氮化合物	73
3.3.9 有机卤化物	75
3.3.10 有机硫、磷化合物	76
3.3.11 杂环化合物	77
3.3.12 高分子化合物	79
3.4 红外光谱仪	79
3.4.1 红外光谱仪的类型	79
3.4.2 红外光源	80
3.4.3 检测器	81
3.4.4 红外吸收光谱分析的制样技术	81
3.5 红外光谱解析	82
3.6 红外在无机中的应用	88

4.1 核磁共振基本原理	92
4.1.1 原子核的磁矩	92
4.1.2 核磁共振的产生条件	92
4.2 核磁共振主要参数	93
4.2.1 化学位移	93
4.2.2 耦合常数	94
4.2.3 弛豫过程	94
4.2.4 核磁共振谱线宽度	95

4.3	核磁共振波谱仪	95
4.3.1	连续波核磁共振波谱仪	95
4.3.2	脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	96
4.3.3	核磁共振技术的新进展	96
4.4	核磁共振氢谱	97
4.4.1	化学位移	98
4.4.2	耦合常数	101
4.4.3	化学等价与磁等价	102
4.4.4	自旋体系	103
4.4.5	氢谱分析	104
4.4.6	其他氢谱辅助分析手段	109
4.4.7	核磁共振在反应动力学中的应用	111
4.5	核磁共振碳谱	112
4.5.1	常见官能团的化学位移及其影响因素	113
4.5.2	去耦碳谱	115
4.5.3	碳原子级数的确定	117
4.5.4	碳谱解析	118
4.6	核磁共振二维谱简介	120
4.6.1	$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY	121
4.6.2	$^1\text{H}-^1\text{H}$ TOCSY	122
4.6.3	$^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY	123
4.6.4	HMQC 与 HSQC	125
4.6.5	HMBC	128
4.7	有机化合物核磁图谱解析示例	130
4.8	核磁共振在无机物检测中的应用实例	147
4.8.1	牙膏中含氟化合物的检测	147
4.8.2	水中氧含量的检测	148

第5章 质谱

151

5.1	有机质谱仪	152
5.1.1	进样系统	152
5.1.2	离子源	153
5.1.3	质量分析器	156
5.1.4	检测器	157
5.1.5	电学系统和真空系统	158
5.1.6	质谱仪主要性能指标	159
5.2	质谱图和质谱表	160
5.2.1	质谱表示方法	160
5.2.2	质谱中主要离子类型	160
5.3	有机质谱裂解方式及机理	165

5.3.1	简单开裂	165
5.3.2	重排开裂	168
5.3.3	环裂解——多中心断裂	175
5.4	影响裂解反应的主要因素	176
5.5	常见各类有机化合物的质谱	177
5.5.1	烷烃	177
5.5.2	烯烃	178
5.5.3	芳烃	179
5.5.4	醇	180
5.5.5	酚和芳香醇	181
5.5.6	卤化物	181
5.5.7	醚	182
5.5.8	醛、酮	183
5.5.9	羧酸	184
5.5.10	羧酸酯	185
5.5.11	胺	185
5.5.12	酰胺	186
5.5.13	腈	187
5.5.14	硝基化合物	187
5.6	有机质谱解析	188
5.6.1	质谱图解析步骤	188
5.6.2	质谱图谱解析示例	192

第6章 谱图综合解析

195

6.1	综合解析程序	195
6.1.1	分子式的确定	196
6.1.2	分子中不饱和度的计算	197
6.1.3	分子结构式的确定	197
6.2	谱图综合解析实例	198

参考文献

202

第 1 章 绪 论



学习要求

通过本章的学习，了解波谱分析的内容，四大谱的发展；掌握四大谱的基本概念和特点，它们相互间的联系与区别；明确学习波谱分析，掌握图谱解析的意义。

1.1 波谱解析法简介

波谱解析法是仪器分析（隶属于分析化学）中三大分析方法（电化学、光谱、色谱）之一。主要利用了物质与电磁辐射的相互作用来进行结构分析。通常所说的“四大谱”是紫外吸收光谱法（Ultraviolet Absorption Spectrometry, UV）、红外吸收光谱法（Infrared Absorption Spectrometry, IR）、核磁共振波谱法（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR）和质谱分析法（Mass Spectrometry, MS）。它们组成了用于鉴别化合物结构的分析方法，遵循光谱分析基本定律——朗伯-比耳（Lambert-Beer）定律。经典的有机定性分析方法主要通过有机元素分析、物理常数（熔点、沸点、折射率等）的测定和官能团的特征显色化学反应来判别有机化合物的类型，其操作繁琐、费时且不易准确决定有机化合物的结构。第二次世界大战结束以后，仪器分析方法获得迅速发展，特别 20 世纪 60 年代以来，由于石油化学工业和高分子工业的发展，大大促进了有机分析的发展；当前色谱分析法（包括气相色谱法、高效液相色谱法、薄层色谱法）已成为有机成分分析的有力工具，而波谱分析法（UV、IR、NMR、MS）已成为有机结构分析中最常使用的有效手段。根据发展的趋向，色谱分析法和波谱分析法已成为现代有机分析的两大支柱，是今后发展的主流。由于色谱分析法具有高效的分离能力，可把组成复杂的有机混合物分离成单一的纯组分，从而为波谱分析法提供纯样品，这就解决了在有机结构分析中需要纯样品的难题。在应用 UV、IR、NMR、MS 进行结构分析时，由于实现了样品的微量化，测定速度快，图谱解析的结果准确，重复性好，从而使有机化合物的结构鉴定工作达到了新水平，这也是经典有机定性分析方法所不能比拟的。波谱分析法现已广泛应用到石油化工、高分子化工、精细化工、轻工、生物化工、制药等多种领域。随着科研和生产的发展，未知的有机化合物和新合成物质的结构愈来愈复杂，尤其在样品量很少的情况下，需对微量有效成分进行快速、准确的结构测定，此时使用经典的有机定性分析方法来获取信息已不可能，必须使用仪器分析方法才能奏

效。对组成复杂的样品，仅利用一种仪器分析方法往往不能得出确切的结论，必须同时使用几种仪器分析方法或采用联用技术才能获取可靠的结论。使用波谱分析法鉴定有机化合物的分子结构时，应了解 UV、IR、NMR、MS 各种分析方法的特定功能；在利用谱图提供的信息时，要互相参照、相互补充，才能更有效地准确确定未知物的分子结构。

如图 1-1 所示，电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱（光波谱）。分区依次（短→长）为：射线区→X 射线区→紫外光区（UV）→可见光区→红外光区（IR）→微波区→无线电波区（NMR）。有机波谱的三要素：谱峰的位置（定性指标）、强度（定量指标）和形状。

波长/nm	10	10^3	10^6	10^8	10^{11}	
波数/ cm^{-1}	10^8	10^4	10	10^{-1}	10^{-4}	
能量	eV	124	1.24	1.24×10^{-3}	1.24×10^{-5}	1.24×10^{-8}
	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.20×10^7	1.20×10^5	1.20×10^2	1.20	1.20×10^{-3}
电磁波区域	X射线区	紫外-可见光区	红外区	微波区	无线电波区	
分子吸收能量后的变化	分子内层电子跃迁	分子价电子跃迁	原子间的振动和转动能级跃迁	分子中的转动动能	自旋核在特定磁场中的跃迁	
光谱类型	电子光谱		振动光谱	转动光谱	自旋核跃迁光谱(核磁共振)	

图 1-1 电磁波谱区域及类型

1.2 紫外吸收光谱

紫外吸收光谱是分子中最外层价电子在不同能级轨道上跃迁而产生的，它反映了分子中价电子跃迁时的能量变化与化合物所含发色基团之间的关系。UV 谱图的特征首先取决于分子中含有的双键数目、共轭情况和几何排列，其次取决于分子中的双键与未成键电子的共轭情况和其周围存在的饱和取代基的种类及数目，它主要提供了分子内共轭体系的结构信息。通常 UV 谱图组成比较简单，特征性不是很强，但用它来鉴定共轭发色基团却有独到之处。仅根据 UV 吸收谱带的位置和摩尔消光系数的数值，一般无法判断官能团的存在，但它能提供化合物的结构骨架及构型、构象情况，因此至今仍为一项重要的测试分子结构的手段。

1.3 红外吸收光谱

红外吸收光谱是一种分子振动-转动光谱，它是由分子的振动-转动能级间的跃迁而产生的。对每种化合物都可测绘出具有自身特征的 IR 谱图，反映出整个分子的特性。对于某一特定的官能团和相关的化学键，不管分子中其他部分的结构如何，它总是在相同或几乎相同的频率或波数（即波长的倒数，以 cm^{-1} 表示）处产生特征的吸收谱带。因此就像辨认人的指纹一样，可由 IR 谱图中显示的特征吸收谱带的位置，来鉴别分子中所含有的特征官能团和化学键的类型，进而确认化合物分子的化学结构。IR 现已成为测定分子结构的有力工具

之一，对任何两种化合物，只要组成分子的原子质量不同，或化学键性质不同，或几何构型不同，都会得到不同的 IR 谱图，因此 IR 可用于区分由不同原子和化学键组成的分子，并可识别同分异构体。与 UV 相比，它具有应用范围广、可靠性高的优点。应当指出，近年发展起来的激光拉曼光谱 (Laser Raman Spectroscopy) 与红外吸收光谱相配合，在结构分析中发挥了愈来愈重要的作用。拉曼效应是指具有一定能量的光子与分子碰撞所产生的光散射效应。当分子吸收光能后，可产生多种振动方式，只有能引起分子偶极矩变化的振动方式才能产生高强度的红外吸收峰，与此同时，还可能产生低强度的拉曼散射谱峰；反之，对仅能引起分子极化率变化的振动方式可产生强的拉曼散射谱峰和弱的红外吸收峰。因此若将红外吸收光谱和激光拉曼光谱结合起来，相互补充，就可得到分子振动光谱的完整数据，可对化合物的分子结构作出更准确的判断。

1.4 核磁共振波谱

核磁共振波谱的原理是分子中具有核磁矩的原子核¹H、¹³C (或¹⁵N、¹⁹F、³¹P等) 在外加磁场中，通过射频电磁波的照射，吸收一定频率的电磁波能量，由低能量的能级跃迁到高能级的能级，并产生核磁共振信号。在¹H核磁共振波谱法中，化学位移、偶合常数和共振峰峰面积积分强度之比是三项重要参数。氢核的化学位移表达了不同官能团产生核磁共振的相对位置 (数值在0~15范围内)。偶合常数表示磁性核间的相互作用引起核自旋能级裂分的程度，构成谱峰多重裂分的精细结构，可以提供产生相互作用的磁性核数目、类型和相对位置等结构信息。共振峰峰面积积分强度之比表达了与各峰对应的官能团中所含氢原子个数之比。由于¹H核磁共振谱图提供的分子结构信息比IR谱图多，因此NMR比IR在有机结构分析中发挥的作用更大。当前新发展的¹³C核磁共振波谱，可提供有机化合物骨架碳原子的信息，特别对不含氢的官能团 (如C=O、CN、SCN、C=S) 可直接获取¹³C核磁共振谱图，它提供的化学位移范围广 (0~400)，谱线间相互干扰小，但其灵敏度远低于¹H NMR，因此必须使用灵敏度高的脉冲傅里叶变换核磁共振仪，并与电子计算机联用，现已成为有机物结构分析中最有效的一种手段之一。

1.5 质谱

质谱分析法是用具有一定能量的电子流去轰击被分析物质的气态分子，使之离解成正离子 (分子离子)，部分正离子会进一步碎裂成各种不同质荷比 (m/z) 的粒子，在外加静电场和磁场的作用下，按质量大小将它们逐一分离和检测。在获得的质谱图上，由各碎片离子的质荷比数值和相对丰度 (即不同碎片离子峰的相对强度)，结合分子断裂过程的机理，可推断被测物的分子结构，并确定其分子量、构成元素的种类和分子式。

1.6 四大谱的比较

应用UV、IR、NMR、MS对未知物进行结构分析时，可以以一系列纯物质的标准谱图为依据，再将由被测物绘制的谱图与标准谱图进行比较，判别被测物的结构。从这种比较方

法可以预料,影响鉴定结果准确程度的关键是被测物的纯度。因此在进行波谱分析之前,必须用柱色谱、纸色谱、薄层色谱、制备色谱来获取被测物的纯品,否则将增加分析的难度。近年来发展的联用技术已将分离和鉴定构成一个整体,如气相色谱-质谱-计算机联用系统(GC-MS-COM)、高效液相色谱-质谱-计算机联用系统(HPLC-MS-COM)、气相色谱-傅里叶变换红外吸收光谱-计算机联用系统(GC-FTIR-COM)等,都可在较短时间内完成未知物的结构分析。

现在UV、IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS已成为测定有机化合物分子结构的主要工具。依据所用方法的灵敏度、使用仪器的昂贵程度、测定技能的复杂程度、获取信息的多寡程度、实验所需理论背景知识的深浅程度可进行如下的比较。

① 测定方法的灵敏度一般按下述顺序降低:

$$\text{MS} > \text{UV} > \text{IR} > ^1\text{H NMR} > ^{13}\text{C NMR}$$

② 仪器的昂贵程度差距很大,从价格看MS和NMR远比IR、UV昂贵,FTIR要比普通的IR昂贵。显然,随仪器价格的升高也相应地增加了仪器的维护费用。

③ 从测定技能的复杂程度看,在常规分析中使用的UV、IR、简易的NMR操作比较简单;而精密的联用仪器,如GC-FTIR-COM、FT- ^{13}C NMR-COM、GC-MS-COM、HPLC-MS-COM,因操作比较复杂,应当配备具有一定技术水平的专门操作人员。

④ 从获取信息的多寡程度来看,不仅要考虑获取信息的数量,还要考虑对获取信息的解析能力。综合起来比较,按下述顺序递降:

$$\text{NMR} > \text{MS} > \text{IR} > \text{UV}$$

⑤ 从实验所需理论背景知识的深浅程度来看,按下述顺序递减:

$$\text{NMR} > \text{MS} > \text{IR} \approx \text{UV}$$

近30年来由于在有机化合物结构分析中广泛使用了UV、IR、NMR、MS各种方法,尤其是把这些方法组合起来应用,可提供相互补充的信息,大大提高了在使用中的总有效性。对需要掌握波谱分析的化学工作者来讲,必须首先掌握UV、IR、NMR、MS各种测定方法的基本原理、操作要点、谱图解析的方法和特点,进而掌握应用多种谱图综合解析未知物的能力。总之,要想成为精通谱图解析和准确判定分子结构的高手,必须经过相当多的亲身实践,培养对图谱的敏感,牢记关键数据,不断总结剖析的经验,逐步积累解析谱图技术的关键点,最终才能达到所期望的目标。

第2章 紫外-可见吸收光谱



学习要求

通过本章的学习,要求掌握紫外-可见吸收光谱的基本概念、原理。了解紫外-可见吸收分光光度计。掌握典型化合物光谱计算公式、判断各类化合物的紫外-可见光谱以及该类谱图的各种实际应用。

紫外-可见吸收光谱法 (ultraviolet-visible molecular absorption spectrometry, UV-Vis) 是研究在 10~800nm 波长范围内分子吸收光谱的一种方法。该方法主要研究分子中价电子在电子能级之间跃迁所产生的现象和规律性,通常又被称为电子吸收光谱。通过测定分子对紫外-可见光的吸收,可以鉴定和定量测定有机化合物和无机化合物。该方法的灵敏度和选择性较好;所使用的仪器设备简单,易于操作,因而广泛地应用于化学、医学、生物、材料、环境等领域。

2.1 紫外-可见光谱的基本原理

2.1.1 紫外-可见光谱的波长范围

紫外-可见光谱的波长范围一般分为三个区域:

远紫外区 10~200nm

紫外区 200~400nm

可见区 400~800nm

远紫外区又称真空紫外区,该区域的辐射易被空气中的 N_2 、 O_2 等分子吸收,只有在真空状态下才能加以利用。因此常用的紫外-可见光谱区域范围是 190~800nm,也有扩展至 190~1000nm。





2.1.2 常用术语

(1) 生色团 分子中自身可产生紫外或可见吸收的基团或体系。生色团的结构特征是含有 π 电子,如 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C\equiv N$ 、 $-COOH$ 、 $-NO_2$ 、苯环等。一些典型生色团的紫外吸收见表 2-1。

(2) 助色团 本身不一定产生紫外或可见光吸收的基团,但当其与生色团相连时,可使生色团的吸收光谱发生明显的变化。助色团的结构特征是含有 n 电子,如 $-OH$ 、

—OR、—NR₂、—NO₂、—SR、—Cl 等。

表 2-1 一些典型生色团的紫外吸收特征

生色团	实例	溶剂	λ_{\max}/nm	$\epsilon_{\max}^{\text{①}}$	跃迁类型
	1-己烯	庚烷	180	12500	$\pi \rightarrow \pi^*$
—C≡C—	1-丁炔	蒸气	172	4500	$\pi \rightarrow \pi^*$
	乙醛	蒸气	289	12.5	$n \rightarrow \pi^*$
			182	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	丙酮	环己烷	275	22	$n \rightarrow \pi^*$
			190	1000	$\pi \rightarrow \pi^*$
—COOH	乙酸	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
—COCl	乙酰氯	戊烷	240	34	$n \rightarrow \pi^*$
—COOR	乙酸乙酯	水	204	60	$n \rightarrow \pi^*$
—CONH ₂	乙酰胺	甲醇	205	160	$n \rightarrow \pi^*$
—NO ₂	硝基甲烷	乙烷	279	15.8	$n \rightarrow \pi^*$
			202	4400	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{=}\overset{+}{\text{N}}\text{=}\overset{-}{\text{N}}$	重氮甲烷	乙醚	417	7	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{=}\overset{-}{\text{N}}\text{=}\overset{+}{\text{N}}$	偶氮甲烷	水	343	25	$n \rightarrow \pi^*$
	C ₂ H ₅ CH=NC ₄ H ₉	异辛烷	238	200	$n \rightarrow \pi^*$
	苯	水	254	250	$\pi \rightarrow \pi^*$
			203.5	7400	$\pi \rightarrow \pi^*$
	甲苯	水	261	225	$\pi \rightarrow \pi^*$
			206.5	7000	$\pi \rightarrow \pi^*$
—NO ₂	硝基甲烷	乙醇	271	18.6	$n \rightarrow \pi^*$
—NO	亚硝基丙烷	乙醚	300	100	$n \rightarrow \pi^*$

① ϵ 单位: L · mol⁻¹ · cm⁻¹, 全书同。

(3) 红移 由于取代基效应(助色团)或溶剂的影响,吸收谱带向长波方向移动,谱带的最大吸收波长 λ_{\max} 值增大。

(4) 蓝移(紫移) 由于取代基效应(助色团)或溶剂的影响,吸收谱带向短波方向移动,谱带的最大吸收波长 λ_{\max} 值减小。

(5) 增色效应 由于取代基效应(助色团)或溶剂的影响,使吸收强度增大的效应。

(6) 减色效应 由于取代基效应(助色团)或溶剂的影响,使吸收强度减小的效应。

2.1.3 紫外-可见吸收光谱

2.1.3.1 紫外-可见吸收光谱的产生

紫外-可见吸收光谱属于分子光谱。分子具有特征的分子能级,分子的总能量 $E_{\text{总}}$ 由以下几部分组成:

$$E_{\text{总}} = E_{\text{内能}} + E_{\text{平动能}} + E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

式中, $E_{\text{内能}}$ 是分子固有的内能,不随运动而改变; $E_{\text{平动能}}$ 是分子在空间作平行的自

由运动所需要的能量，是连续变化的，它仅是温度的函数； $E_{\text{电子}}$ 是分子中电子相对于原子核运动所具有的能量； $E_{\text{振动}}$ 是分子内原子在平衡位置附近振动的能量； $E_{\text{转动}}$ 是分子绕着重心转动的能量。分子中电子运动的能量、各原子在平衡位置附近的振动和分子转动的能量，其能量的变化是量子化而不连续的，如图2-1所示。当分子吸收外界辐射能后，总能量变化 $\Delta E_{\text{总}}$ 是电子运动能量变化 $\Delta E_{\text{电子}}$ 、振动能量变化 $\Delta E_{\text{振动}}$ 和转动能量变化 $\Delta E_{\text{转动}}$ 的总和：

$$\Delta E_{\text{总}} = \Delta E_{\text{电子}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}} \quad (2-1)$$

三类能量的大小顺序为：

$$\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}} \quad (2-2)$$

根据量子理论，若分子从外界吸收的辐射能等于分子中高能级与低能级的能量差 ΔE [见式(2.3)] 时，分子将从低能级跃迁至高能级。

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-3)$$

由于发生三种能级跃迁需要的能量 $\Delta E_{\text{电子}}$ 、 $\Delta E_{\text{振动}}$ 和 $\Delta E_{\text{转动}}$ 不同，所以分别在紫外-可见光区、红外光区和远红外光区产生相应的吸收带。

通常情况下，发生电子能级间跃迁需要的能量为1~20eV，由式(2-3)可计算出与能量相应的波长为1242~62nm。紫外-可见光区的波长为200~800nm，分子吸收紫外-可见光获得的能量足以使价电子发生跃迁，因此，由价电子跃迁产生的分子吸收光谱称为紫外-可见吸收光谱或电子光谱。

分子振动能级间跃迁需要的能量较小，一般为0.025~1eV，与该能量相应的波长约为50~1 μm ，属于红外光区。分子转动能级间跃迁需要的能量更小，为0.004~0.025eV，相应的波长为300~50 μm ，属于远红外光区。

由于 $\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}}$ ，因此当分子吸收外界辐射能而引起电子能级跃迁时，必然伴随振动能级和转动能级的跃迁。所以分子光谱比原子光谱复杂，在光谱图上呈现的是带状光谱。

2.1.3.2 紫外-可见吸收光谱曲线

紫外-可见光谱图通常以波长 λ (nm)为横坐标，以吸光度 A 或摩尔吸光系数 ϵ 或摩尔吸光系数的对数 $\lg\epsilon$ 为纵坐标，所获得的分子对光吸收的曲线图。例如，苯甲酸的紫外吸收光谱图如图2-2所示。

紫外-可见光谱吸收曲线表征的是在紫外(可见)光的某个区域范围内，物质对光

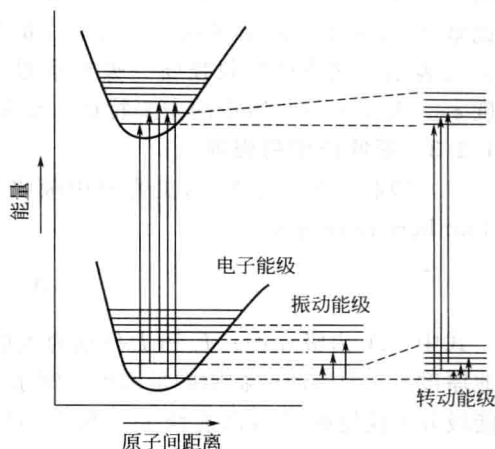


图 2-1 分子能级和跃迁示意图

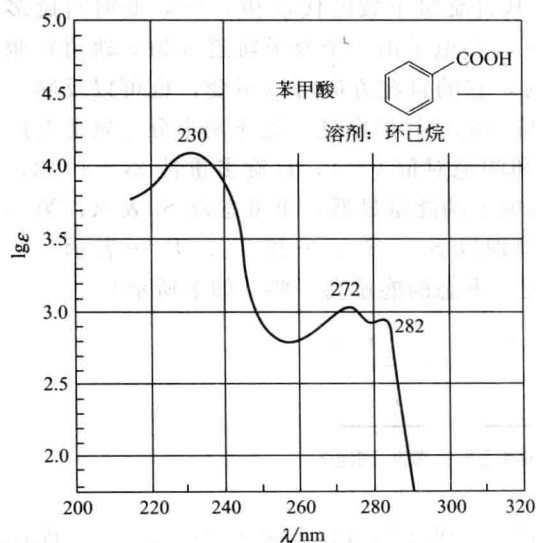


图 2-2 苯甲酸的紫外吸收光谱图

辐射的吸收能力。由于分子中电子能级之间的跃迁必定包含了振动能级和转动能级的跃迁，因此紫外-可见光谱的谱带较宽。通常以最大吸收强度所对应的波长为谱带的最大吸收波长，以 λ_{\max} 表示，相应的吸收强度（吸光系数）为 ϵ_{\max} 。因此，最大吸收波长 λ_{\max} 和最大吸收强度 ϵ_{\max} 表征了一个谱带的主要特征，也是化合物结构鉴定和定量分析的重要依据。

2.1.3.3 吸收谱带的强度

(1) 吸收强度 紫外-可见光谱中吸收带的强度标志着相应电子能级跃迁的概率，其遵守 Lambert-Beer 定律：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

式中， A 为吸光度； I_0 和 I 分别为入射光和透射光的强度； ϵ 为摩尔吸光系数； l 为吸收池厚度， c 为溶液的物质的量浓度。摩尔吸光系数 ϵ 值的大小表明了在一定波长下，电子从低能级分子轨道跃迁至高能级分子轨道的可能性的 大小，即跃迁概率的高低。一般情况下， $\epsilon_{\max} > 5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为强吸收， $5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} > \epsilon_{\max} > 200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为中等强度的吸收， $\epsilon_{\max} < 200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为弱吸收。在一定的测试条件下 ϵ 为常数，是鉴定化合物和定量分析的重要参数。

(2) 吸光度的加和性 按照 Beer 定律，吸光度 A 在一定波长下与物质的量浓度（如摩尔浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）成正比，即与吸收辐射的分子数成正比。若溶液中含有多种对光有吸收的物质，则仪器在波长 λ 处所测得的总吸光度 $A_{\text{总}}$ 等于该溶液中每一组分对该波长光的吸光度之和，见式 (2-4)，此为吸光度的加和性。

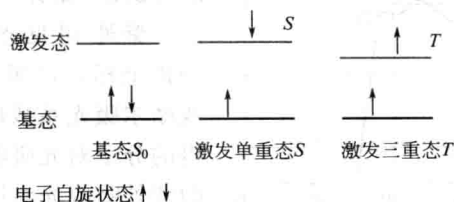
$$A_{\text{总}}^{\lambda} = A_1^{\lambda} + A_2^{\lambda} + A_3^{\lambda} + \dots = \epsilon_1 lc_1 + \epsilon_2 lc_2 + \epsilon_3 lc_3 + \dots \quad (2-4)$$

吸光度的加和性在定量分析和推断未知化合物的结构等方面都是很有用的。

2.1.3.4 电子跃迁选择定则

紫外-可见吸收光谱中，由于分子中电子跃迁的概率不同，因而形成的谱带高低强弱不一样，这取决于电子跃迁是属于允许跃迁还是禁阻跃迁。允许跃迁的跃迁概率大，吸收峰强度大；禁阻跃迁的概率小，吸收峰强度小，甚至观察不到。

(1) 自旋多重性 根据 Pauli 原理，处于分子中同一轨道的两个电子自旋方向相反，这两个电子的自旋量子数分别为 $+1/2$ 和 $-1/2$ ，其自旋量子数的代数和 $s=0$ ，此时自旋多重性 $2s+1=1$ ，称为单重态 (singlet)，用 S 表示。当电子由一个分子轨道（如 π 轨道）激发到另一个能量较高的分子轨道（如 π^* 轨道）时，它的自旋方向可以不变，也可以反转。自旋方向不变的跃迁， $s=0$ ，仍然是单重态；自旋方向反转的跃迁，处于两个分子轨道上的两个电子自旋平行同向，此时自旋量子数的代数和的绝对值 $s=1$ ，自旋多重性 $2s+1=3$ ，称为三重态 (triplet)，用 T 表示。分子在基态时电子的能量最低，单重态以 S_0 表示；第一激发分别以 S_1 和 T_1 表示；能量更高的激发态分别以 S_2 、 S_3 、 \dots 和 T_2 、 T_3 、 \dots 表示。按照 Hund 原理，激发单重态的能量比其相应的激发三重态的能量高一些（如下所示）。



(2) 电子跃迁选择定则 电子自旋允许跃迁要求电子的自旋方向不变， $\Delta S=0$ ，即在激发过程中，电子只能在自旋多重性相同的能级之间跃迁，如 $S_0 \leftrightarrow S_1$ 、 $T_1 \leftrightarrow T_2$ 等的跃迁都