

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

波谱分析法

(第二版)

主 编 于世林 李寅蔚 副主编 夏心泉
主 审 梁晓天

重庆大学出版社

封面设计 莫 克

ISBN 7-5624-0273-6/O·43

定 价:18.00 元

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

波 谱 分 析 法

(第二版)

主 编	于世林 李寅蔚
副主编	夏心泉
主 审	梁晓天

重 庆 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书为学习波谱分析法的入门教材,内容包括紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法和四种谱图的综合解析。各章扼要地叙述了有关方法的基本原理、实验技术、谱图解析基本程序及在有机化合物结构鉴定中的实际应用;对近年日益广泛使用的傅立叶变换红外吸收光谱、激光拉曼光谱和 ^{13}C 核磁共振波谱也作了简介。

本书与其配套教材(《波谱分析法实验与习题》)可作为全国轻工、化工类高等学校工业分析专业的专业课教材,也可作为环境监测、应用化学、有机化工、生物化工、食品、酿造等专业仪器分析课的教材或参考书,并可作为从事波谱分析科技人员的入门参考书。

波谱分析法

主 编 于世林 李寅蔚

副主编 夏心泉

责任编辑 王 勇

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆后勤工程学院印刷厂印刷

y

开本:787×1092 1/16 印张:16.5 字数:412千

1994年12月第2版 2000年7月第5次印刷

印数:14001—17000

ISBN 7-5624-0273-6/U·43 定价:18.00元

第 二 版 序 言

波谱分析法是有机化合物结构剖析的主要方法,已在诸多领域获得广泛的应用。了解波谱分析法的基本原理,把握谱图解析的基本方法,已成为当代化学工作者必须掌握的基本技能。

由北京化工大学、沈阳化工学院、齐齐哈尔轻工学院和北京轻工学院合编的《波谱分析法》一书的出版,恰好满足了化学工作者的需求。此书从基本原理出发,用实例说明了谱图解析的方法,内容深浅适度,适于初学者使用。

本书的第一版,主要读者是全国轻化工类高等学校工业分析专业的师生,是颇受欢迎的。为进一步提高教材质量,本次再版对书中的个别章节进行了一些必要的增删,希望它能为培养工业分析专业人材发挥更大的作用。

梁晓天

1994 年 2 月

第二版前言

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材,自1990年3月至1993年9月先后由重庆大学出版社出版。系列教材主教材包括:色谱分析法、波谱分析法、电化学分析法、光化学分析法及分析仪器;配套教材包括:色谱分析法实验与习题、波谱分析法实验与习题、光谱分析法实验与习题、电化学分析法实验与习题、分析仪器实验与维修。此5门类10本教科书相继在全国几十所有关高等学校试用,普遍反映良好,受到广大师生欢迎。至1993年11月,主系列教材已第二次或第三次印刷,其中有相当数量售入事业单位和科研单位,供科技工作者作参考书。

以上系列教材自1988年编写以来,已先后列入了轻工业部“七五”和“八五”期间高等学校教材编审计划,1992年经国家教委论证审批列入国家教委《“八五”期间重点图书选题、出版计划》(见国家教委教备[1992]61号文件),说明对该系列教材建设的重视和高质量的要求。

为满足不断发展的高校教学需要和社会需要,为达到国家教委重点图书选题出版标准,提高教材质量,教材编委会和重庆大学出版社决定将主系列教材修订再版。

为搞好修订再版工作,于1992年1月和1993年11月先后在北京化工大学和重庆大学出版社,召开了两次修订主编工作会议。会议通过了修订原则、修订内容和修订计划。该系列教材修订后,书稿同原版书相比有较大改变,书的结构各异,消除了原版书中存在的错误和不精炼的部分,增加了相当数量的学科发展中已较成熟的最新内容和最新技术。同时,本着少而精的原则,基本上不增加过多字数,以现代排版印刷技术印制。因此,该书将以全新面貌展现给广大师生和读者。

经全体院校参编者民主选举和有关部门领导协商,调整了原系列教材编委会组成及部分主编、副主编。

编委会主任委员: 史景江

编委会副主任委员: 于世林、郭德济、张绍衡

编委会委员: 马熙中、张达英、刘頔荣、李寅蔚、夏心泉、钟洪辉、高文泰、朱艳云、李国童、孙洪飞、张厚德、王儒富、廖兴兰、赵邦荣、黄兴云。

该系列教材修订工作难度较大,时间有限,经编者与出版社同心协力,尽其所力完成了修订再版工作。但由于编者水平有限,修订后仍会存在错误和不足,恳请广大师生及社会读者批评指正。

* * * * *

参加《波谱分析法》修订再版工作的有:北京化工大学于世林(第一章、全书统稿),柯以侃(第五章);北京轻工学院李寅蔚(第二章);沈阳化工学院夏心泉(第四章);齐齐哈尔轻工学院王伟华、桑长春(第三章),吴晓辉(第六章)。

本次修订特邀请中国医学科学院药物研究所梁晓天研究员为本书写了再版序言,在此向梁先生表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,希读者对书中错误、遗漏之处予以指正。

目 录

第一章 绪 论

第二章 紫外吸收光谱法

学习目的和要求	(4)
第一节 概述	(4)
一、电磁波与辐射能	(4)
二、吸收光谱的产生	(5)
第二节 紫外吸收光谱的基本原理	(6)
一、紫外吸收光谱的产生	(6)
二、分子轨道与电子跃迁的类型	(7)
三、发色基团、助色基团和吸收带	(9)
四、共轭体系与吸收带波长的关系	(11)
第三节 影响紫外吸收光谱的主要因素	(12)
一、溶剂的影响	(12)
二、分子结构改变的影响	(13)
三、分子离子化的影响	(14)
四、取代基的影响	(14)
第四节 有机化合物的紫外吸收光谱	(15)
一、简单分子的紫外吸收光谱	(15)
二、含共轭双键化合物的紫外吸收光谱	(15)
三、芳族化合物的紫外吸收光谱	(19)
第五节 紫外分光光度计结构与实验技术	(23)
一、紫外分光光度计结构	(23)
二、紫外分光光度计的校正	(24)
三、紫外吸收光谱分析中使用的溶剂	(25)
第六节 紫外吸收光谱的应用	(26)
一、有机化合物定性鉴定的一般方法	(26)
二、有机化合物结构的测定	(27)
三、氢键强度与摩尔质量的测定	(30)
四、定量分析	(31)
五、在轻工、化工产品分析中的应用	(31)

第三章 红外吸收光谱法

学习目的和要求	(34)
第一节 红外吸收光谱的基本原理	(35)
一、分子的振动能级	(35)
二、红外吸收光谱产生的条件	(39)

三、 红外吸收峰的强度	(40)
四、 红外吸收光谱中常用的几个术语	(41)
第二节 各类有机化合物的红外吸收光谱	(42)
一、 烷烃	(42)
二、 烯烃	(42)
三、 炔烃	(42)
四、 芳烃	(43)
五、 卤化物	(43)
六、 醇和酚	(43)
七、 醚和其它化合物	(43)
八、 醛和酮	(43)
九、 羧酸	(44)
十、 酯和内酯	(44)
十一、 酰卤	(44)
十二、 酸酐	(44)
十三、 酰胺	(44)
十四、 胺	(45)
第三节 红外吸收光谱解析	(45)
一、 红外吸收光谱中的八个重要区段	(45)
二、 红外吸收光谱的解析	(64)
第四节 影响峰位变化的因素	(70)
一、 内部因素	(70)
二、 外部因素	(77)
第五节 红外吸收光谱的应用	(78)
一、 官能团定性分析	(78)
二、 有机化合物结构分析	(78)
三、 跟踪化学反应	(79)
四、 在化学动力学研究中的应用	(79)
五、 在定量分析中的应用	(79)
六、 红外吸收光谱解析的辅助方法	(79)
第六节 红外吸收光谱的实验技术	(82)
一、 仪器的基本结构及工作原理	(82)
二、 仪器的性能指标	(83)
三、 样品制备技术	(83)
四、 偏振红外吸收光谱法	(85)
第七节 傅立叶变换红外光谱法	(87)
一、 傅立叶变换红外光谱法简介	(87)
二、 气相色谱(GC)-傅立叶变换红外光谱(FTIR)联用技术简介	(90)
三、 高效液相色谱(HPLC)-傅立叶变换红外光谱(FTIR)联用	(91)
四、 超临界流体色谱(SFC)-傅立叶变换红外光谱(FTIR)联用	(91)
第八节 激光拉曼光谱简介	(91)
一、 基本原理	(92)

二、拉曼光谱的主要特点	(93)
三、傅立叶变换拉曼光谱及其应用	(93)

第四章 核磁共振波谱法

学习目的和要求	(95)
第一节 核磁共振基本原理	(96)
一、核的自旋运动和 NMR 现象	(96)
二、饱和与弛豫	(98)
第二节 化学位移	(100)
一、化学位移的产生	(100)
二、化学位移的表示	(101)
三、影响化学位移的因素	(103)
四、化学位移与分子结构的关系	(108)
第三节 偶合和分裂	(113)
一、自旋-自旋偶合	(115)
二、一级谱	(120)
三、高级谱	(123)
四、其他偶合	(124)
第四节 核磁共振波谱仪及实验技术	(125)
一、核磁共振波谱仪简介	(125)
二、样品的处理方法	(130)
三、位移试剂的应用	(131)
四、去偶技术	(132)
五、核欧沃豪斯效应	(133)
六、 T_1 和 T_2 的测量	(134)
第五节 ^{13}C 核磁共振	(136)
一、 ^{13}C 核磁共振谱	(136)
二、 ^{13}C 核磁共振谱的参数	(137)
三、 ^{13}C 核磁共振的去偶技术	(144)
第六节 核磁共振波谱的应用	(150)
一、化合物的结构鉴定	(150)
二、氢谱定量分析	(155)
三、NMR 在化学动力学方面的应用	(157)
四、 ^{13}C -NMR 的应用	(157)

第五章 质谱法

学习目的和要求	(161)
第一节 质谱法的基本原理	(161)
一、质谱计的一般原理	(161)
二、质谱的基本方程	(162)
三、质谱的表示法	(163)

四、质量分离器	(163)
五、质谱计的主要性能指标	(165)
第二节 进样方式和离子源的种类	(166)
一、进样方式	(166)
二、离子源的种类	(166)
第三节 质谱中的离子类型	(167)
一、分子离子及其识别方法	(167)
二、同位素离子(Isotope ion)及分子式的确定	(169)
三、碎片离子	(170)
四、亚稳离子(Metastable ion)	(171)
五、多电荷离子	(172)
六、离子-分子相互作用产生的离子	(172)
第四节 离子的断裂机理	(172)
一、离子断裂的基本原理	(172)
二、影响离子断裂的因素	(173)
三、正离子的开裂类型	(174)
第五节 常见有机化合物的质谱	(180)
一、烃类	(180)
二、含氟化合物	(184)
三、含氮化合物	(190)
四、卤化物	(193)
第六节 质谱解析程序	(194)
一、解析质谱的一般程序	(194)
二、标准质谱图集和质谱计算机检索	(201)
三、质谱解析实例	(202)
第七节 气相色谱-质谱联用技术	(204)
一、气相色谱-质谱联用的基本原理	(204)
二、气相色谱仪与质谱计的接口	(204)
三、离子束的检测方法	(205)
第八节 有机质谱在轻工和化工分析中的应用示例	(207)

第六章 四种图谱的综合解析

学习目的和要求	(213)
第一节 样品的纯度及分离	(213)
一、物理状态的观察	(213)
二、物理常数	(213)
三、元素分析	(213)
四、相对分子质量的测定	(214)
五、混合物的分离方法	(214)
第二节 综合解析程序	(214)
一、分子式的确定	(214)
二、分子中不饱和度的计算	(217)

三、分子结构式的确定	(217)
第三节 综合解析实例.....	(218)
附录.....	(231)
主要符号表.....	(250)
参考文献.....	(251)

第一章 绪 论

波谱分析法是由紫外吸收光谱法(UV; Ultraviolet Absorption Spectrometry)、红外吸收光谱法(IR; Infrared Absorption Spectrometry)、核磁共振波谱法(NMR; Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)和质谱分析法(MS; Mass Spectrometry)组成的用于鉴别有机化合物结构的定性分析方法。

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、折光指数等)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,特别在 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,谱图解析的结果准确,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,对未知的有机化合物和新合成物质的结构测定也愈来愈复杂,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。

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和数目,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,特征性不强,但用它来鉴定共轭发色基团却有独到之处。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有用手段。

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,不管分子中其它部分的结构如何,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。因此就象辨认人的指纹一样,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。

核磁共振波谱的原理是分子中具有核磁矩的原子核(^1H 、 ^{13}C (或 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 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(以 ppm 为单位,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 ^{13}C 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 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $\text{C}=\text{S}$)可直接获取 ^{13}C 核磁共振谱图,它提供的化学位移范围广(0~400ppm),谱线间相互干扰小,但因 ^{13}C -NMR 的灵敏度远低于 ^1H -NMR,因此必须使用灵敏度高的脉冲傅立叶变换核磁共振仪,并与电子计算机联用。 ^{13}C -NMR 现已成为有机物结构分析中最有效的一种手段。

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。

应用 UV、IR、NMR、MS 对未知物进行结构分析时,首先要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,才能判别被测物的结构。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-傅立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、实验所需理论背景的深浅程度可进行如下的比较：

(1)测定方法的灵敏度按下述顺序降低：

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

(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、 ^{13}C -FTNMR-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)从实验所需的理论背景知识来看，按下述顺序递减：

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

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能手，必须经过相当多的亲身实践，培养对图谱外形的敏感，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，最终才能达到所期望的目标。

第二章 紫外吸收光谱法

学习目的和要求

学习本章主要应掌握下述内容：

1. 分子中电子能级及电子跃迁规律， σ 、 π 、 n 轨道及 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁与分子结构的关系，电子跃迁产生的吸收带波长及其光谱特征；
2. 分子结构变化及取代基对吸收光谱的影响，共轭体系对吸收波长的影响；
3. 各类有机化合物的紫外吸收光谱特征、共轭二烯、 α 、 β 不饱和羰基化合物及酰基苯衍生物的 K 吸收带波长计算方法；
4. 紫外吸收光谱测定有机化合物结构的方法。

第一节 概 述

组成各种物质的分子或原子具有选择吸收电磁波的特性。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。

一、电磁波与辐射能

光是一种电磁波，它具有波动性和微粒性两重性质。电磁波是能量存在的一种形式，它的传播也是能量的传播。

对于电磁波或光的传播过程，可以用振动频率(ν)、波长(λ)、速度(c)等参数来描述。频率、波长与速度之间有下列关系：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2-1)$$

电磁波具有一定的能量，它可以被物质的分子或原子所吸收。电磁波的能量 E 与波长或频率的关系为：

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

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

在吸收光谱中，有时用波数 $\bar{\nu}$ 表示频率的高低。波数是波长的倒数，单位为 cm^{-1} 。

电磁波的范围包括从波长最短的 γ 射线到波长达数百米的无线电波的整个区域，可见光仅是其中极小的一部分。各种不同波长的电磁波，就它们的本质而言都是一样的，它们具有相同的传播速度和运动规律，其主要差别仅仅是频率不同。如果将电磁波按其频率或波长排列起来，可以构成如表 2-1 那样的电磁波谱。

由于产生各种频率电磁波的机理和方法不同，因而不同频率的电磁波具有不同的特性，它

们与物质的作用不同,检测的方法也不相同,由此产生了不同的波谱方法。

表 2-1

电磁波谱

电磁波	γ 射线	X 射线	真空紫外	近紫外	
波长	0.001~0.01nm	0.01~10nm	10~200nm	200~400nm	
频率 ν /Hz	$3 \times 10^{20} \sim 3 \times 10^{19}$	$3 \times 10^{19} \sim 3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$	
能量 E /J	1.98×10^{-13} $\sim 1.98 \times 10^{-14}$	1.98×10^{-14} $\sim 1.98 \times 10^{-17}$	1.98×10^{-17} $\sim 9.92 \times 10^{-19}$	9.92×10^{-19} $\sim 4.96 \times 10^{-19}$	
跃迁类型	核跃迁	内层电子	外层电子	外层电子	
波谱方法	莫斯鲍尔谱	X 射线谱	紫外吸收光谱、原子光谱		

电磁波	可见光	红外	远红外	微波	射 频
波 长	400~800nm	0.8~50 μ m	50~1000 μ m	0.1~10cm	10cm~
频率 ν /Hz	7.5×10^{14} $\sim 3.75 \times 10^{14}$	3.75×10^{14} $\sim 6 \times 10^{12}$	6×10^{12} $\sim 3 \times 10^{11}$	3×10^{11} $\sim 3 \times 10^9$	$3 \times 10^9 \sim$
能量 E /J	$4.96 \times 10^{-19} \sim$ 2.56×10^{-19}	$2.56 \times 10^{-19} \sim$ 0.04×10^{-19}	$0.04 \times 10^{-19} \sim$ 1.98×10^{-22}	$1.98 \times 10^{-22} \sim$ 1.98×10^{-24}	$1.98 \times 10^{-24} \sim$
跃迁类型	外层电子	分子振动	分子转动	电子自旋分子转动	核自旋
波谱方法	可见吸收光谱	红外吸收光谱、 拉曼光谱	远红外吸收光谱	电子顺磁共振、微波谱	核磁共振

注:能量单位也可用 eV(电子伏特), $1\text{eV} \approx 1.6021892 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

二、吸收光谱的产生

电磁波能够与物质的分子、原子发生相互作用,如果作用的结果导致电磁波能量向分子或原子转移,这种作用称为吸收。

一般处于稳定状态的原子,其电子处于最低的能级上,该状态称为基态。如果用一连续波长的光束照射处于基态的原子,则原子的外层电子可能吸收某些波长的光辐射能而跃迁到激发态,这时若测量并记录透过原子后的光辐射强度,可以得到一系列不连续的谱线,称为原子吸收光谱。

分子也具有吸收一定波长电磁波的特性,并能导致分子从低能级向高能级跃迁而产生分子吸收光谱。分子内部运动包括分子内外层电子相对于原子核的运动、分子内原子在其平衡位置的振动以及分子本身绕其质心的旋转运动。因此,当不同波长的光辐射作用于分子时,分子的电子能级、振动能级和转动能级都可能发生改变,并相应地产生紫外及可见吸收光谱、红外吸收光谱和远红外吸收光谱或微波谱。

根据量子理论,原子或分子中各种运动状态所对应的能级是量子化的,即能级的能量变化是不连续的。只有当电磁波的能量与原子或分子中两能级之间的能量差相等时,原子或分子才可能吸收该电磁波的能量,并从较低的能级跃迁到较高的能级。如果用 ΔE 表示两个能级 E_1 和 E_2 之间的能量差,当电磁波的频率与 ΔE 符合下述关系时,电磁波才能为原子或分子所吸收:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2-3)$$

依据式(2-3)可以计算分子中各种能级跃迁时所产生的分子吸收光谱波长范围。

第二节 紫外吸收光谱的基本原理

一、紫外吸收光谱的产生

许多无色透明的有机化合物,虽不吸收可见光,但往往能吸收紫外光。如果用一束具有连续波长的紫外光照射有机化合物,这时紫外光中某些波长的光辐射就可为该化合物的分子所吸收,若将不同波长的吸光度记录下来,并以波长 λ 为横轴、吸光度 A 为纵轴作图,就可获得该化合物的紫外吸收光谱,如图 2-1。

在紫外吸收光谱中常以吸收带最大吸收处波长 $\lambda_{\max}$ 和该波长下的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max}$ 来表征化合物的吸收特征。吸收光谱反映了物质分子对不同波长紫外光的吸收能力。吸收带的形状、 $\lambda_{\max}$ 和 $\epsilon_{\max}$ 与吸光分子的结构有密切的关系。各种有机化合物的 $\lambda_{\max}$ 和 $\epsilon_{\max}$ 都有定值,同类化合物的 $\epsilon_{\max}$ 比较接近,处于一定的范围。

紫外吸收光谱是由分子中价电子能级跃迁所产生的。由于电子能级跃迁往往要引起分子中核的运动状态的变化,因此在电子跃迁的同时,总是伴随着分子振动能级和转动能级的跃迁。考虑到跃迁前的基态分子并不是全都处于最低振动和转动能级,而是分布在若干不同的振动能级和转动能级上;而且电子跃迁后的分子也不全处于激发态的最低振动和转动能级,而是可达到较高的振动、转动能级上,如图 2-2,因此电子能级跃迁所产生的吸收线由于附加上振动能级和转动能级的跃迁而变成宽的吸收带。

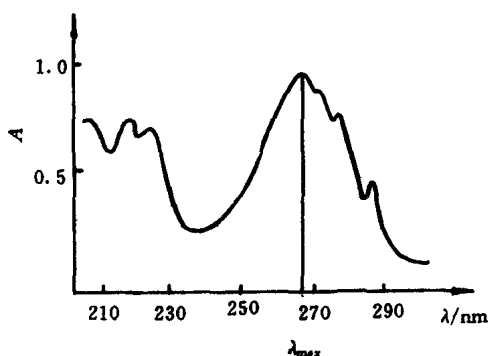


图 2-1 萘香醛的紫外吸收光谱

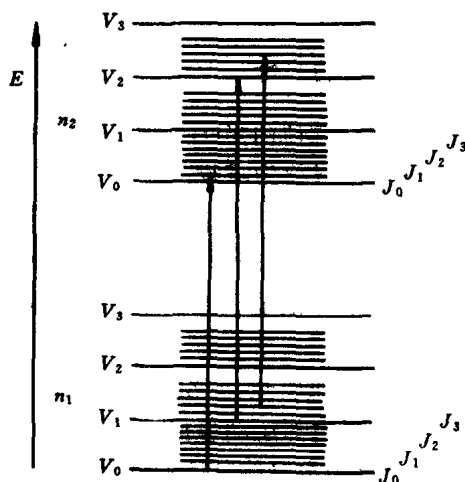


图 2-2 分子能级的跃迁

n : 电子能级
 V : 振动能级
 J : 转动能级

此外,进行紫外光谱测定时,大多数采用液体或溶液试样。液体中较强的分子间作用力,或溶液中的溶剂化作用都能导致振动、转动精细结构的消失。但是在一定条件下,如非极性溶剂的稀溶液或气体状态,仍可观察到紫外吸收光谱的振动及转动精细结构。