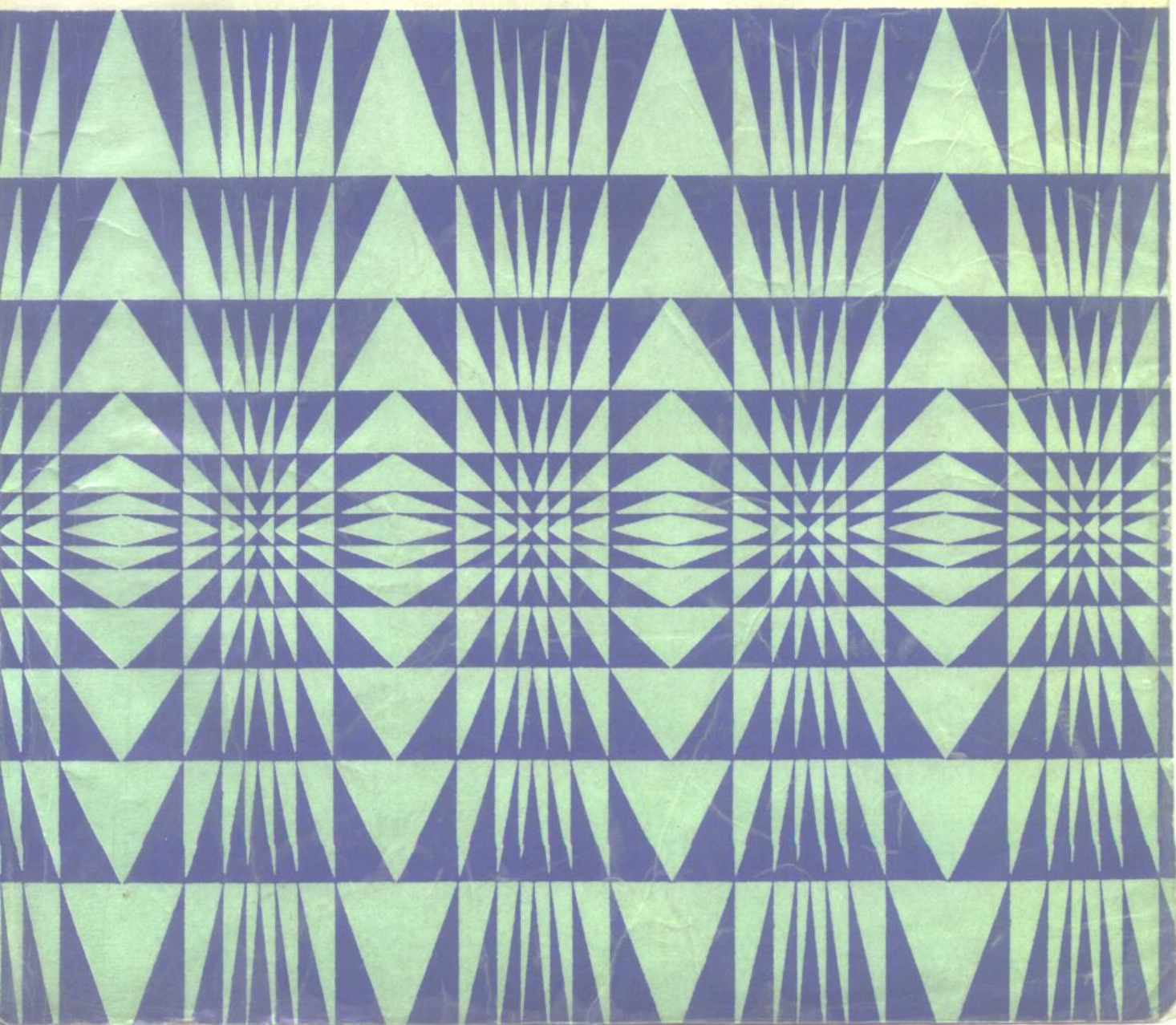


普通高等教育
兵工类规划教材

有机波谱分析

陈洁 宋启泽 编著

北京理工大学出版社



有机波谱分析

陈洁 宋启泽 编著

KG19/15



北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书论述了紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、质谱的原理、仪器结构、实验方法和技术、谱图解析以及这四种谱在有机定性、定量分析中的应用。

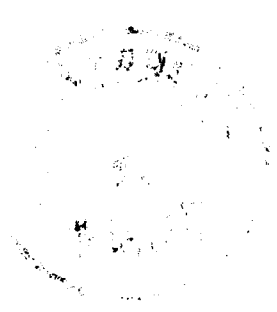
由于本书既具有一定的理论深度,又有较广泛的实用价值,所以它可供高等院校有关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书,也可供科研及生产部门有关专业的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机波谱分析/陈洁,宋启泽编著. —北京:北京理工大学出版社,1996.9
ISBN 7-81045-135-9

I. 有… II. ①陈… ②宋… III. 有机分析:波谱分析 IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 06964 号



北京理工大学出版社出版发行

(北京市海淀区白石桥路7号)

邮政编码 100081 电话(010)68422683

各地新华书店经售

北京房山先锋印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 16.5印张 413千字

1996年9月第一版 1996年9月第一次印刷

印数:1—2000册 定价:15.00元

※图书印装有误,可随时我社退换※

前 言

有机化学领域内,无论研究何种有机化合物,在分析或合成时都会遇到结构测定的问题。如果无需复杂的经典化学方法,就能得到结构信息,可大大地满足有机化学日益发展中对有机分析提出的更新更高的要求。近三四十年来,各种波谱测量技术的出现及其迅速发展,使紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱法得到了普遍应用。现在这四种谱已成为鉴定有机化合物以及测定其结构的常用手段,这就使有机分析能力、分析速度、样品需要量等重要方面都取得了很大的进步。目前,这四种谱在化学工业、石油化工、橡胶工业、食品工业、医药工业等方面都有着广泛的用途。同时对有机化学、生物化学等的发展也起着积极的推动作用。因此这门学科已成为有机化学工作者所必须具备的重要的专业基础知识。

本书是编著者根据多年从事有机波谱分析的教学和科研工作的体会,在为本校化学、化工专业的研究生和本科生的教学编写的“波谱分析”讲义的基础上补充、修改而成。本书较为详细地介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、质谱的基本原理、仪器结构、有关的实验方法和技术、谱图解析以及一些新技术,最后介绍了综合运用这四种谱进行有机物结构推断的应用。书中对于一些基本原理进行了严密推导,深入阐述其物理意义,因此有较强的理论性。各章列举了大量实用图例,使介绍的理论 with 有机物结构密切关联。本书还介绍了一些有机波谱分析在火炸药方面的应用实例,力求更适合兵器工业系统有关专业的学生和科技人员使用。因编著者 1992 年在兵器工业出版社已出版《核磁共振原理及应用》一书,所以在本书中核磁共振内容适当减少,读者如有需要了解有关核磁共振的更为详细深入的介绍,请参阅《核磁共振原理及应用》一书。

本书第一章、第二章、第五章由陈洁执笔,第三章由陈洁、宋启泽共同执笔,第四章由宋启泽执笔。全书由赵焘南教授主审。赵老师提出了许多宝贵意见,特此致谢。在编写过程中得到了孙业斌、陈永胜等老师的热情指导和帮助,编者深表谢意。

由于编著者的学识水平有限,书中难免有错误和不当之处,恳请读者批评指正。

编 者

1994 年 11 月于南京理工大学

目 录

第一章 紫外光谱法	(1)
§ 1 光的基本性质	(1)
1.1 光的二象性	(1)
1.2 光与物质的相互作用	(2)
1.3 光的吸收定律	(4)
§ 2 紫外吸收光谱的基本概念	(5)
2.1 紫外光区电磁波谱和光谱表示法	(5)
2.2 分子轨道的形成与 σ 、 π 及 n 轨道	(7)
2.3 电子能级和跃迁类型	(8)
2.4 发色团和助色团	(10)
2.5 溶剂对吸收光谱的影响	(11)
§ 3 不饱和有机化合物的紫外吸收带及计算方法	(13)
3.1 共轭烯烃	(13)
3.2 α 、 β -不饱和羰基化合物	(17)
3.3 芳香族化合物	(21)
§ 4 仪器	(28)
4.1 紫外分光光度计的结构原理	(28)
4.2 双光束、自动记录式紫外-可见分光光度计	(29)
§ 5 紫外吸收光谱的应用	(30)
5.1 定性分析	(30)
5.2 定量分析	(34)
第二章 红外光谱法	(43)
§ 1 红外吸收光谱基本原理	(43)
1.1 双原子分子的振动频率——谐振子和非谐振子	(43)
1.2 多原子分子的简正振动	(46)
§ 2 红外光谱与分子结构	(50)
2.1 基团频率和红外光谱区域的关系	(50)
2.2 影响基团频率的因素	(52)
§ 3 仪器和实验技术	(58)
3.1 红外光谱仪	(58)
3.2 样品处理技术	(59)
3.3 傅里叶变换红外光谱仪	(61)
§ 4 有机化合物的红外光谱	(63)
4.1 烷烃	(63)
4.2 烯烃	(64)
4.3 炔烃	(66)

4.4	芳烃	(66)
4.5	醇、酚	(67)
4.6	醚	(68)
4.7	羰基化合物	(69)
4.8	胺和铵盐	(74)
4.9	硝基化合物	(75)
4.10	亚硝基化合物	(81)
4.11	腈	(81)
4.12	有机卤代物	(82)
4.13	有机硫化物	(82)
4.14	有机硅化物	(83)
4.15	有机磷化物	(83)
§ 5	红外吸收光谱的应用	(83)
5.1	有机化合物的鉴定	(83)
5.2	未知物结构测定	(85)
5.3	定量分析	(92)
第三章	核磁共振波谱法	(94)
§ 1	核磁共振基本原理	(94)
1.1	原子核的自旋与磁矩	(94)
1.2	原子核在磁场中的行为	(95)
1.3	饱和与弛豫	(97)
1.4	化学位移	(98)
1.5	自旋-自旋偶合	(99)
§ 2	核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)	(101)
2.1	核磁共振氢谱中的几个重要参数	(101)
2.2	核磁共振氢谱的解析	(112)
§ 3	核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)	(125)
3.1	核磁共振碳谱的特点	(125)
3.2	脉冲傅里叶变换核磁共振(PFT-NMR)	(127)
3.3	核磁共振碳谱的几个重要参数	(133)
3.4	弛豫时间的测定	(140)
3.5	碳谱的种类和测量技术	(143)
3.6	核磁共振碳谱的解析	(148)
第四章	有机质谱法	(153)
§ 1	有机质谱仪的工作原理及性能指标	(153)
1.1	单聚焦质谱仪的工作原理	(153)
1.2	双聚焦质谱仪的工作原理	(158)
1.3	四极质谱仪的工作原理	(160)
1.4	有机质谱仪的主要性能指标	(163)
§ 2	质谱图	(165)
2.1	质谱图的表示法	(165)
2.2	有机质谱中各种离子和离子峰	(168)
§ 3	有机质谱中的电离方法	(169)

3.1	电子轰击电离(EI).....	(169)
3.2	化学电离(CI).....	(170)
3.3	场电离(FI)和场解吸技术(FD)	(170)
3.4	快速原子轰击电离(FAB).....	(171)
§ 4	有机质谱中裂解反应机理及影响因素	(172)
4.1	裂解反应机理.....	(172)
4.2	影响裂解反应方向的因素.....	(181)
4.3	常见各类有机化合物的质谱裂解反应.....	(184)
§ 5	有机质谱的解析	(197)
5.1	分子量的测定.....	(197)
5.2	分子式的确定.....	(199)
5.3	分子结构的推断.....	(203)
第五章	谱图综合解析	(208)
§ 1	综合解析四种谱图的步骤	(208)
§ 2	例题	(208)
附录	(219)
附录 I	一些火炸药的紫外光吸收特征	(219)
附录 II	常见有机化合物官能团的红外特征频率吸收带	(221)
附录 III	各种不同结构的质子的化学位移	(225)
附录 IV	从分子离子中丢失的游离基和中性碎片	(228)
附录 V	有机化合物质谱中一些常见碎片离子	(231)
附录 VI	部分 Beynon 表	(233)
主要参考文献	(251)

第一章 紫外光谱法

§ 1 光的基本性质

1.1 光的二象性

光是一种电磁波,它具有二象性,即波动性和微粒性。光的衍射、干涉、偏振等现象主要表现其波动性,光的发射和吸收主要表现其微粒性。

1.1.1 光的波动性

一束沿 x 方向传播的电磁波是一横波。它有两个相互垂直的相位相同的振动矢量,可用电场强度 E 和磁场强度 B 来表征。 E 和 B 都与电磁波的传播方向垂直。如图 1-1 所示。

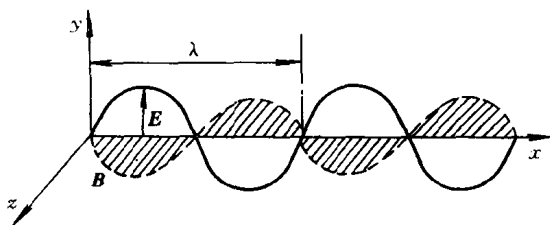


图 1-1 电磁波

E —电矢量; B —磁矢量

在光波中,产生感光作用和生理作用的是电场强度 E ,因此 E 又常称为光矢量, E 的振动称为光振动。光波可用振动频率 ν (每秒钟光波振动的周数,周/秒或 Hz),波长 λ (光波移动一周的直线距离)、光速 c (电磁波的传播速度,在真空中 $c=3 \times 10^{10}$ cm/s)等参数来描述。它们相互之间的关系为

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

在波谱学中,波长常用的单位有 cm、 μm nm(或 $\text{m}\mu$)及 \AA (埃)。它们间的换算关系

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

频率还可以用波数 $\bar{\nu}$ (每厘米长度中光波振动的数目,即波长的倒数 $1/\lambda, \text{cm}^{-1}$)表示。波长 λ 越长的光,频率 ν 越低,波数 $\bar{\nu}$ 越小。

1.1.2 光的微粒性

在讨论光或电磁波与原子和分子相互作用时,又可把光看成是一束从光源射出的能量子流或者是以高速运动的微粒子。这种能量子也称光量子或光子。每个光子都具有一定的能量,用 E 表示,它与光的频率 ν 的关系是

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

其中, h 是普朗克(plank)常数, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

显然, 光子能量 E 与相应光的波长 λ 成反比, 而与频率 ν 及波数 $\bar{\nu}$ 成正比。

1.1.3 电磁波谱图

光或电磁波如果按照波长的长短或频率的高低排列, 可以将其分为无线电波、微波、红外、可见、紫外及 X 射线等几个区域, 各区域有关的波长、波数、频率及能量列于图 1-2 中。

	紫 外 可 见			红 外	微 波	无 线 电 波
λ/nm	10	10^2	10^3	10^5	10^6	10^8
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} \cdot 10^6$		10^5	10^4	10^2	10	10^{-1}
ν/s^{-1}	3×10^{16}	3×10^{15}	3×10^{14}	3×10^{12}	3×10^{11}	3×10^9
E/J	2×10^{-17}	2×10^{-18}	2×10^{-19}	2×10^{-21}	2×10^{-22}	2×10^{-24}

图 1-2 电磁波谱图

综上所述, 不同波长的光有着不同的能量。紫外、X 射线等短波长的光具有较高的能量, 而微波、无线电波等长波长的光能量较低。

1.2 光与物质的相互作用

1.2.1 分子的能量

物质是由分子组成的, 分子在不断地运动。分子运动很复杂, 它可以归纳为四种主要的运动方式, 每一种运动方式即运动状态都具有一定能量。当不考虑各种运动形式之间的相互作用时, 可以近似地认为分子所具有的总能量 E 为四种运动能量之和, 即: $E = E_t + E_e + E_v + E_r$ 。其中

E_t 是分子在空间由一个位置移动到另一个位置作自由运动时所具有的能量, 称平动能。因 E_t 仅是温度的函数, E_t 值的变化为连续的, 所以分子的平动能与吸收光谱无关。

E_e 是分子中价电子运动所具有的能量, 称为电子能, 可用价电子所处的分子轨道能量来描述。

E_v 是分子中原子间在平衡位置附近振动时所具有的位能及动能。

E_r 是分子通过它的质量中心绕轴旋转时所具有的能量。

1.2.2 吸收光谱与分子结构的关系

分子内价电子的运动、各原子间的振动和分子的转动都属于微观粒子的运动。根据量子力学理论, 这些运动的能量变化是不连续的, 它们只能处在不同能量的分立能级即量子化的能级上。例如, 图 1-3(a) 中, 某分子的任意三个振动能级分别表示为 E_{v_1} 、 E_{v_2} 、 E_{v_3} 。如果分子从外界吸收 ΔE_1 的能量, 可从 E_{v_1} 的能级跃迁到能量较高的 E_{v_2} 能级上, 也可以吸收 ΔE_2 的能量从 E_{v_1} 直接跃迁到能量更高的 E_{v_3} 上。对于具体的物质分子, E_{v_1} 、 E_{v_2} 、 E_{v_3} 都具有一定的值, 所以 ΔE_1 、 ΔE_2 、

ΔE_3 值也是恒定的。

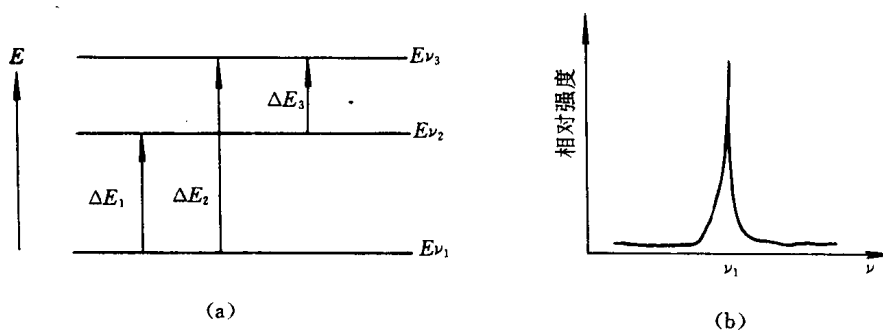


图 1-3 分子能级跃迁与吸收频率的关系

(a) 分子能级跃迁; (b) 吸收频率

若此物质分子处于 E_{ν_1} 振动能级上, 当它受到频率依次连续变化的一束等能量入射光照射时, 各种频率光的强度近似相等, 那么分子吸收能量为 ΔE_1 的光子, 从 E_{ν_1} 跃迁到 E_{ν_2} 能级上, 此时分子吸收的光子频率 ν_1 必须满足

$$\nu_1 = \Delta E_1 / h \quad (1-3)$$

因为 ΔE_1 是恒定值, 所以在这个跃迁中只有频率为 ν_1 的单色光被吸收, 从而光强减弱, 而除频率 ν_1 以外的其他频率的光不被吸收, 光强不变。若把吸收强度与频率依次变化之间的关系绘成曲线, 即在频率 ν_1 处出现一个吸收峰, 如图 1-3(b) 所示, 所得的吸收曲线又称吸收光谱。

分子中不同的基团, 表现出不同的吸收特征, 因此, 研究分子的吸收光谱就可以推测分子中可能存在的官能团。

1.2.3 分子能级变化与带光谱的关系

分子吸收光能会引起分子中电子能级的变化, 这主要表现在价电子上, 因分子内层电子能级较高, 在通常情况下很难被光激发。一般来说, 物质价电子的激发态与基态能级间的能量差 ΔE_e 约为 $1 \sim 20 \text{eV}$, 与此相对应的电磁波的波长为 $1240 \sim 60 \text{nm}$, 波长 $4 \sim 400 \text{nm}$ 区域的电磁波属于紫外区, $400 \sim 800 \text{nm}$ 是可见光区, 所以分子吸收紫外、可见光所获得的能量, 足以使物质分子中的价电子发生跃迁, 因此由价电子跃迁所产生的吸收光谱称紫外-可见光谱或电子光谱。

分子振动能级间的能量差 ΔE_v 一般在 $0.05 \sim 1 \text{eV}$, 相应能量的电磁波的波长是 $25 \sim 1 \mu\text{m}$, 这段电磁波属红外区, 因此由振动能级变化引起的吸收光谱称红外光谱或振动光谱。

分子转动能级间的能量差 ΔE_r 更小, 为 $0.0035 \sim 0.05 \text{eV}$, 相应能量的电磁波波长约为 $350 \sim 25 \mu\text{m}$, 属于远红外区, 其中部分已进入微波区, 所以分子转动能级变化所产生的吸收光谱称远红外光谱或微波谱。

由以上分析可知, $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$, 在电子能级间包含有许多振动能级, 而在振动能级间包含有许多转动能级。图 1-4 是双原子分子的能级示意图, 图中表明了分子的电子能级、振动能级和转动能级之间的关系。因此在电子跃迁中, 必然会引起振动和转动能级的变化, 在振动跃迁时, 也同时伴随有转动能级的变化。由于仪器分辨率的限制, 电子跃迁谱线和相应的振动和转动跃迁谱线密集在一起, 在吸收光谱上就出现较宽的吸收峰, 所以这些跃迁产生的吸收光

谱就不象原子吸收光谱那样的吸收线,而是吸收带。

1.3 光的吸收定律

1.3.1 朗伯—比尔(Lambert—Beer)定律

当一束平行单色光照射在均匀、非散射的介质,例如溶液时,由于溶液中吸光粒子(例如分子或离子)吸收光能,透过溶液的光强度就要减弱,这种现象称为溶液对光的吸收作用。

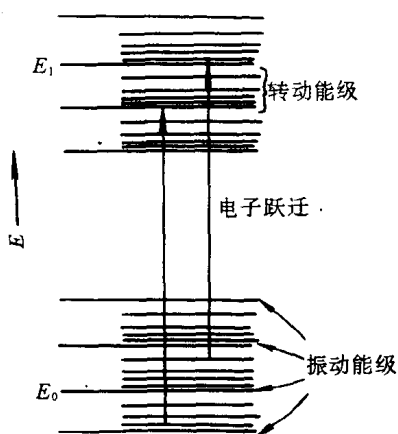


图 1-4 电子、振动和转动能级示意图

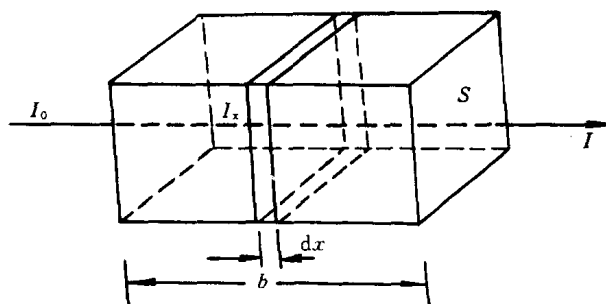


图 1-5 光吸收示意图

假如,一束平行单色光通过厚度为 b , 截面积为 S 的溶液,如图 1-5 所示。设进入溶液的入射光强度为 I_0 , 透射光强度为 I , 现在讨论溶液中液层厚度为无限小的 dx 截面的吸收情况。在此截面中,存在有 dn 个吸光粒子,每个吸光粒子都有一个可以俘获光子的表面,也就是说,如果一个光子偶然到达这些表面上,将立即就被吸收。设 dn 个吸光粒子可俘获光子的吸收截面积为 dS ,按统计学观点, dS/S 的比值代表了光子在此截面内被俘获的几率。

另一方面,进入这一截面的光强度用 I_x 表示,如用 dI_x 表示在此截面内被吸收的光强度,则 $-dI_x/I_x$ 比值按统计学观点也等于俘获几率,负号表示光强度因被吸收而减弱。因此

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} \quad (1-4)$$

由于 dS 是在此截面内各吸光粒子俘获光子的截面积之和,所以它必定与此截面中所含吸光粒子的数目 dn 成正比,即

$$dS = \alpha dn \quad (1-5)$$

其中 α 为比例常数。将(1-5)式代入(1-4)式中,并积分

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{\alpha dn}{S} \quad (1-6)$$

得

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha n}{S} \quad (1-7)$$

式中截面积 S 可用体积 V 及其液层厚度 b 表示,上式又可写成

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha nb}{2.303V} \quad (1-8)$$

式中 n/V 为单位体积内的吸光粒子数,将其换算为摩尔浓度 c ,并将式中的常数合并用 ϵ 表示,则得

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (1-9)$$

这就是朗伯-比尔定律的数学表达式。方程式左边的对数项称为吸光度,并用 A 表示,那么朗伯-比尔定律又可写成下式

$$A = \epsilon bc \quad (1-10)$$

(1-10)式表明物质的吸光度 A 与物质的浓度 c 和液层厚度 b 的乘积成正比。式中系数 ϵ 在 c 用摩尔浓度、 b 用厘米为单位表示时称摩尔吸光系数;而当浓度或液层厚度以其他单位表示时就称吸光系数,常用 K 表示。吸光系数与入射光波长以及吸光物质的性质等有关。

在应用光谱中还常使用透光率 T 来表示物质对光的吸收程度。透光率 T 是透射光强度与入射光强度之比,即

$$T = I/I_0 \quad (1-11)$$

透光率与吸光度的关系为

$$A = -\log T \quad (1-12)$$

朗伯-比尔定律是分光光度定量测定的基础。摩尔吸光系数 ϵ 是溶液浓度为 1 mol , 在 1 cm 的吸收池中,在一定波长下测得的吸光度。它表示物质对某一波长的光的吸收特性,因而是鉴定化合物的重要数据。 ϵ 愈大,表示物质对某一波长光的吸收能力愈强,因而分光光度定量测定的灵敏度就愈高。

对于某一特定物质,在不同的波长下,其相应的摩尔吸光系数是不同的。若固定物质的浓度和吸收池的厚度,以吸光度 A 为纵坐标,波长 λ 为横坐标作图,就得到了该物质的吸收光谱曲线。吸收曲线体现了物质的特性,不同的物质具有不同的特征吸收曲线。如图 1-6 是 TNB (1,3,5-三硝基苯)、TNT (2,4,6-三硝基甲苯)、PC (2,4,6-三硝基氯苯)、TETRYL (2,4,6-三硝基苯甲硝胺) 和 PA (2,4,6-三硝基苯酚) 的乙醇溶液的紫外吸收光谱。

1.3.2 物质吸收谱带的特征

吸收谱带的主要特征是其位置及强度。吸收位置与光的波长相对应,该波长光所具有的能量与电子跃迁所需能量相等。

吸收强度主要取决于价电子由基态跃迁到激发态的几率。理论证明并不是任意两个能级间都能发生跃迁,能级间的跃迁要受到选择定律的限制。选择定律规定哪些跃迁是允许的,哪些跃迁是禁阻的。而分子结构的变化影响选择定律,因此这一问题较为复杂。在电子光谱中,通常用 ϵ 来表示电子跃迁而产生的吸收强度。允许跃迁的吸收强度 ϵ 比禁阻跃迁要大得多。

§ 2 紫外吸收光谱的基本概念

2.1 紫外光区电磁波谱和光谱表示法

在无限连续的电磁波谱中,紫外光区位于 X 射线与可见光区之间,波长为 $4 \sim 400 \text{ nm}$ 。如图 1-7 所示。

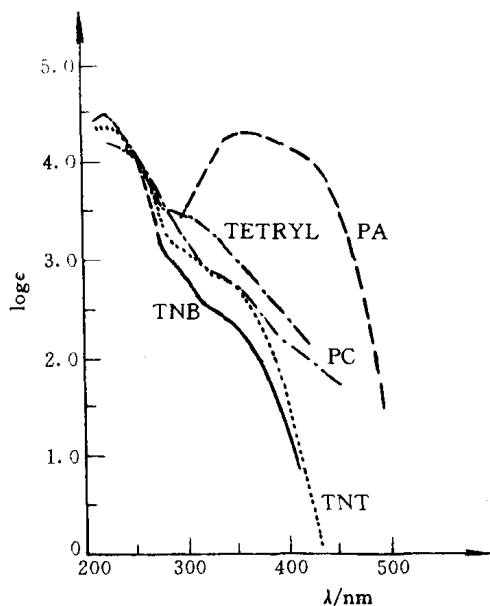


图 1-6 TNB、TNT、PC、TETRYL 和 PA 的乙醇溶液的紫外吸收光谱

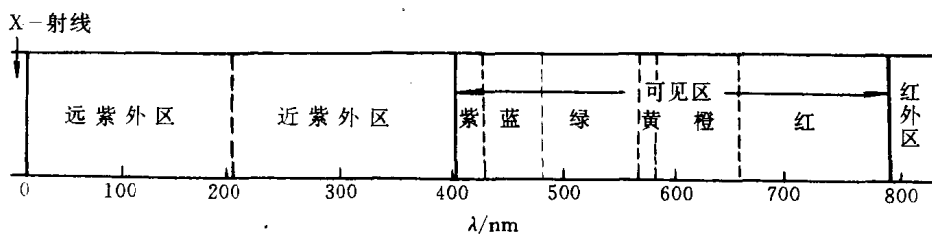


图 1-7 紫外光区电磁波谱

紫外光区可分为两个区段,200nm 以下称远紫外区。空气中的氧、氮、二氧化碳及潮气等均对这一区段的电磁波产生吸收,所以样品进行远紫外光测量时,所用仪器的光路系统必须抽真空,以排除上述气体干扰,因此该区段又称真空紫外区。由于实验技术上要求苛刻,物质的远紫外光谱研究很少。

200~400nm 范围的电磁波称近紫外区。玻璃对于波长小于 300nm 的电磁波产生强吸收,所以在此区域测量所用的仪器,有关光学元件不能使用玻璃,一般用石英代替。通常将 200~300nm 的电磁波称石英区。紫外光谱 Ultraviolet Spectra 简称 UV 光谱,是指 200~400nm 的近紫外区的吸收曲线。

紫外吸收曲线的纵坐标为吸收强度,常用的单位有 A 、 $T\%$ 、 ϵ 、 $\log \epsilon$ 等。在有机化合物中, ϵ 变化范围大,从十几到数十万,这种情况用 $\log \epsilon$ 表示为宜。横坐标一般用波长 λ 表示。必须注意,当样品和实验条件相同,使用 ϵ 用 $\log \epsilon$ 表示的两图谱仍有明显差异,但最大吸收所对应的波长 λ_{\max} 总是相同的。见图 1-8。

从实验中测出吸光度 A 或百分透光率 $T\%$,再利用朗伯—比尔定律就可以计算某物质在一定波长下的摩尔吸光系数。

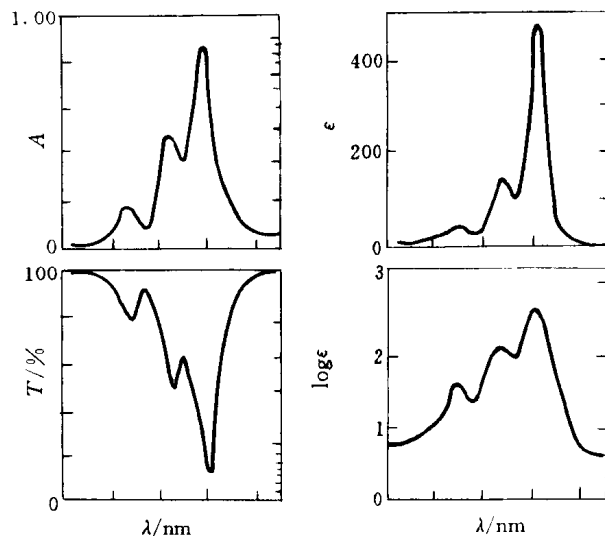


图 1-8 紫外吸收曲线的各种表示法

2.2 分子轨道的形成与 σ 、 π 及 n 轨道

如前所述,分子的紫外吸收光谱是由于分子中价电子的跃迁而产生的。从化学键性质来分析,与电子光谱有关的主要是三种电子:形成单键的 σ 电子;形成双键的 π 电子;未共有电子或称非键电子。一般指分子中氧、氮、硫和卤素等杂原子外层的孤电子对,表示为 n 电子。目前常用分子轨道法来处理分子中价电子所处的状态。

2.2.1 σ 分子轨道及 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

分子轨道是由组成分子的原子的原子轨道相互作用形成。以氢分子 H_2 为例,两个氢原子 H 的 s 轨道相互作用,即构成氢分子 H_2 的两个分子轨道,称为 σ 轨道。其中一个分子轨道能量比原来的 s 轨道要低,以 σ 表示,称为分子的成键轨道。另一个比原来的要高,以 σ^* 表示,称为分子的反键轨道,上述过程可用图 1-9 表示。

分子轨道中电子的排布与原子结构中一样,在满足鲍利原理的条件下,总是分布在尽可能低的能级轨道,这时的电子状态称为分子的电子基态。在氢分子中,两个电子占据能量低的 σ 轨道即成键轨道,由于体系能量较低,比较稳定。在成键轨道上的两个基态电子,如果受到外界供给的适量能量例如光子激发时,其中一个电子就能跃迁到 σ^* 轨道上去,此电子状态称为电子激发态。处于激发态的分子势能较高,不稳定。

分子吸收一定能量, σ 电子从成键轨道跃迁到反键轨道,称为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,常以 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 表示。

2.2.2 π 分子轨道及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

以乙烯为例。在乙烯分子中,两个碳原子 C 都以 sp^2 杂化,碳原子间以一个 sp^2 杂化轨道形成 C—C 间的 σ 键。两个碳原子上剩余的四个 sp^2 杂化轨道各与一个氢原子的 $1s$ 轨道作用,形成四个 C—H 间的 σ 键。这五个 σ 键都处在同一平面,构成了乙烯的分子骨架。每个碳原子上

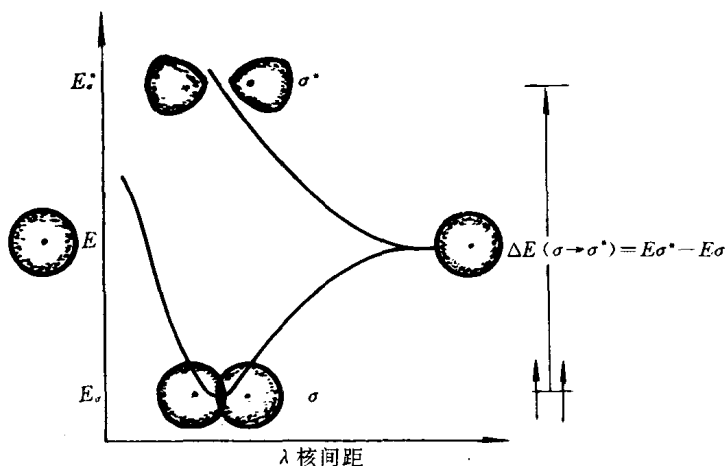


图 1-9 氢的分子轨道

还各有一个未参与杂化的 $2p$ 轨道, 这两个 $2p$ 轨道相互平行, 以侧面相互交盖形成两个分子轨道, 称为 π 轨道。见图 1-10。其中能量低的称 π 成键轨道, 常用 π 表示, 能量高的称 π 反键轨道, 用 π^* 表示。两个 π 电子占据 π 轨道, 并且自旋相反, 这时乙烯的电子状态为基态。处于基态的乙烯分子很稳定。如果乙烯分子吸收适当的能量, π 电子从成键轨道跃迁到反键轨道, 这时的电子状态称为激发态。激发态的乙烯分子能量较高, 很不稳定。 π 电子从基态向激发态跃迁, 称为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 常用 $\pi \rightarrow \pi^*$ 表示。

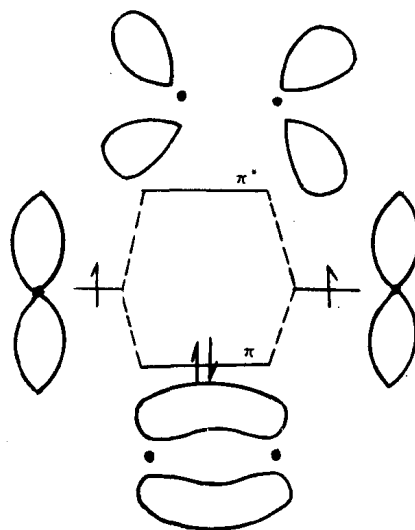


图 1-10 乙烯的分子轨道

2.2.3 分子非键轨道及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

以甲醛为例。甲醛分子中的四个原子共有 10 个分子轨道。除了三个 σ 和三个 σ^* 轨道以及 π 和 π^* 轨道以外, 还有两对未参与成键的价电子, 这些价电子对在甲醛分子中所占据的分子轨道称为非键轨道或未成键轨道, 常用 n 表示。这两对价电子分别定域在氧原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道上。在非键轨道上的电子对常称为孤电子对, 表示为 n 电子。见图 1-11。非键轨道上的 n 电子, 跃迁到 π^* 反键轨道上去所吸收的能量最小, 这个跃迁常用 $n \rightarrow \pi^*$ 表示。

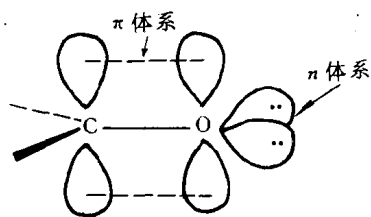


图 1-11 羰基中的 n 电子和 π 电子体系

2.3 电子能级和跃迁类型

根据分子轨道理论, 分子中 σ 、 π 、 n 三种电子的能级能量次序大致为 $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。根据这个能级能量高低次序, 就可大致比较不同类型能级

跃迁所需能量的大小,以及与吸收峰波长的关系。见图 1-12。

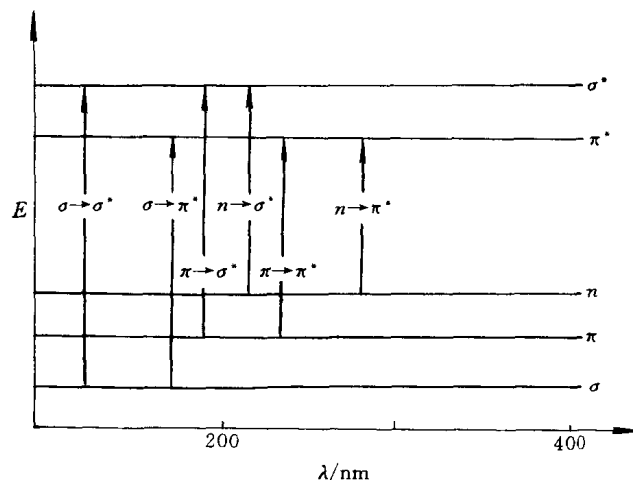


图 1-12 有机化合物各类电子跃迁吸收能量示意图

处于基态的电子吸收了一定能量的光子后,可以分别发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 等类型跃迁。其中 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 电子跃迁需要的能量较大,与此相对应的吸收光谱都处于 200nm 以下的远紫外区。饱和碳氢化合物有很强的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所产生的吸收。例如 CH_4 , $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所产生吸收峰,其峰位即最大的吸收波长,用 λ_{max} 表示, λ_{max} 为 125nm, 处于远紫外区。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量对应的吸收光谱一般处在近紫外区,即 200~400nm。当分子中有含杂原子的双键,例如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 等;或者当有杂原子上的孤电子对与碳原子上的 π 电子形成 $p-\pi$ 共轭时,例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$, 则可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收。由于这一跃迁是禁阻跃迁,所以吸收强度很弱, $\epsilon < 100$ 。光谱学上将此吸收带称为 R 带。例如甲醛, $n \rightarrow \pi^*$ 产生的 R 带,其 λ_{max} 为 310nm, ϵ 为 7。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生于共轭烯烃分子,其吸收谱带的特征是吸收强度高, $\epsilon > 10^4$; 吸收波长随着共轭链的增多往长波长方向移动,常称为红移。光谱学上称此吸收带为 K 带。例如:丁烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 K 带,其 λ_{max} 为 185nm; 丁二烯的 λ_{max} 为 217nm。实际上,紫外光谱大量应用于共轭体系。此外,应用较多的是芳香族化合物。芳香族化合物的紫外光谱上也出现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带,在光谱学上称为 B 带(苯型谱带)和 E 带(乙烯型谱带)。例如苯, B 带的 λ_{max} 为 256nm, E 带又分为 E_1 带和 E_2 带, E_1 带 λ_{max} 为 184nm, E_2 带 204nm。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生的吸收光谱一般在 200nm 左右,偏于远紫外区。分子中含有杂原子 S、N、O、Br、I 等类型的饱和化合物,可发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。例如甲醇, $n \rightarrow \sigma^*$ 所产生的吸收带 λ_{max} 为 183nm, ϵ 为 150。

有些化合物的紫外吸收谱带虽然在远紫外区,但是一些吸收带的尾部可能进入近紫外区,并随着波长的减小而吸收强度增加,这种现象称为末端吸收。不少含孤电子对的饱和化合物的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,可能出现末端吸收现象,末端吸收一般不用于定量测定。

因为常用的紫外分光光度计测量范围为 200~400nm,在实际分析工作中,只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 有意义。相对来说,紫外光谱在反映分子结构的特征性方面不及红外光谱等,但它的灵敏






度高,对共轭体系或芳香族化合物有其特征性,因此紫外光谱适用于分子中具有不饱和结构的化合物分析。尤其在定量分析方面,应用甚广。

2.4 发色团和助色团

2.4.1 发色团

凡是可以使分子在紫外、可见光区产生吸收带的原子团,统称为发色团。发色团的结构不同,电子跃迁类型也不同。现将一些主要发色团及其引起的吸收特征列于表 1-1 中。

表 1-1 常见发色团的吸收特征

发色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	气相	171	15530
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	气相	173	6000
	CH_3COCH_3	正己烷	$\begin{cases} 188 \\ 279 \end{cases}$	$\begin{cases} 900 \\ 15 \end{cases}$
$-\text{COOH}$	CH_3COOH	水	204	40
$-\text{COOR}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	水	204	60
$-\text{COCl}$	CH_3COCl	庚烷	240	34
$-\text{CONH}_2$	CH_3CONH_2	甲醇	205	160
	CH_3CSCH_3	水	400	—
$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	二氧六环	347	4.5
$-\text{NO}_2$	CH_3NO_2	水	270	14
		水	$\begin{cases} 203.5 \\ 250 \end{cases}$	$\begin{cases} 7400 \\ 205 \end{cases}$

2.4.2 助色团及其对光谱的影响

有些原子或原子团单独在分子中存在时,不吸收波长大于 200nm 的光波,而与一定的发色团相连时,可以使发色团所产生的吸收峰位置移动,吸收强度往往增加,具有这种功能的原子或原子团称助色团,常见的助色团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 以及烷基等。在这些助色团中,由于具有孤电子对的原子或原子团与发色团的 π 键相连,可以发生 $p-\pi$ 共轭效应,结果使电子的活动范围增大,容易被激发,使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收带向长波方向移动,即红移。例如,苯的吸收峰 B 带约在 254nm 处,而苯酚的 B 带因苯环上连有助色团 $-\text{OH}$ 移至 270nm,强度也有所增加。烷基与发色团的 π 键相连时,发生 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,也使得 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收带红移。例如,图 1-6 表示了 TNB、TNT、PC、TETRYL 和 PA 在乙醇中的紫外吸收光谱。由于在 TNB 分子中引入了 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 这样的一个助色团,