

波谱分析基础及应用

杨定国 编

纺织工业出版社

波谱分析基础及应用

杨定国 编

纺织工业出版社

(京)新登字 037 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了波谱有机化学的基础理论和分析技术,全书包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱和综合解析等五部分内容,对碳-13核磁共振谱和付立叶红外光谱亦有述及,注重理论与应用的结合。每章附有示例、习题和答案,本书可用作高等纺织院校纺织化学、应用化学、环境化学、浆料化学以及高分子材料等专业高年级学生和研究生的教材或教学参考书,亦可供轻化、化学化工等有关专业师生和科技工作者参考。

波谱分析基础及应用

责任编辑 戴超

杨定国 编

纺织工业出版社出版发行

(北京东直门南大街4号)

各地新华书店经销 西安电子科技大学印刷厂印刷

787×1092毫米 1/16 印张 16.125 字数 400千字

1993年1月第1版 1993年1月第1次印刷

印数: 1—1200 定价: 10.80元

ISBN7-5064-0879-1/O·0001

序

随着科学技术的发展,波谱有机化学和分析技术的应用日益广泛,成为人们认识和研究有机物的重要近代分析方法之一。

由于当今学科的相互渗透,在纺织院校和科学研究部门中,诸如纺织化学、高分子材料、合成浆料化学、环境化学、染料化学以及染化助剂等方面的研究和开发中,波谱分析技术已有涉及,虽则时间不长,但在上述学科领域内显示了独特的作用和实用性。另外,在国内外科技刊物和学术交流中,用波谱学表征有机物的性能颇有所见。所以,从整体上提高和改变学生的知识结构,扩大知识面,培养学生从波谱学的角度分析和研究问题的能力,对于学生以后从事工业生产和科学研究都是必要的。但是,在纺织院校至今似未见到理论和应用相结合的波谱分析教材,基于这样的想法,一九八一年编者为有关专业学生和研究生开设了这门课程,本书是在原有讲稿的基础上经过多次修改而完成的。

本书由天津纺织工学院解如阜教授主审。中国医科院药物所梁晓天教授,兰州大学陈耀祖教授,中国纺织大学睦伟民副教授,上海纺织专科学校方忠报副教授以及西北纺织工学院姚穆教授和黄柏龄教授在百忙中对本书进行了审阅,提出了许多宝贵的意见,另外,我院教务处和教材科的同志给予了大力支持,对于他们的帮助和指导,谨在此一并表示谢意。

限于编者的学识和教学水平,书中错误和欠妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

杨定国

于西北纺织工学院, 西安

1993年1月

目 录

第一章 紫外光谱	1
一、概述	1
(一)电子能级与跃迁类型	1
(二)测定与表示方法	3
(三)有关光谱术语	4
(四)吸收带类型	5
(五)影响紫外光谱的因素	6
二、有机化合物紫外光谱各论	7
(一)饱和有机化合物	7
(二)脂肪族有机化合物	8
(三)芳香族有机化合物	11
(四)杂环化合物	12
三、应用	13
(一)结构分析	13
(二)定量分析	20
(三)纯度鉴定	21
四、仪器与实验技术	21
(一)仪器简介	21
(二)实验技术	22
习题	23
第二章 红外光谱	24
一、概述	24
(一)红外光谱及红外区域的划分	24
(二)分子振动的类型	25
(三)分子振动的自由度	26
(四)红外光谱的表示方法	26
二、吸收带与化学结构的关系	27
(一)有关光谱术语	27
(二)特征频率与指纹区	28
三、影响谱带位移的因素	29
(一)测定状态及条件	30
(二)结构因素	30
四、有机化合物特征吸收谱带	33
(一)红外光谱八分区	33
(二)有机物基团的特征吸收谱带	36

(三) 纺织纤维的红外吸收光谱	43
(四) 表面活性剂的红外吸收光谱	49
(五) 染料红外光谱	61
五、红外光谱的定性解析	70
(一) 有机化合物的不饱和度	70
(二) 定性解析	70
(三) 红外标准谱图	71
(四) 定性解析示例	73
六、内反射光谱法	76
七、红外光谱应用	78
(一) 定性分析	78
(二) 高聚物的研究	80
(三) 定量分析	82
(四) 化学反应进行程度的测定	86
八、付立叶红外光谱法简介	86
(一) 基本原理	86
(二) 特点	86
(三) 应用	87
九、仪器及实验技术	87
(一) 红外分光光度计简介	87
(二) 样品处理技术	87
(三) 波长校正	89
习题	90
第三章 核磁共振谱	94
一、基本原理	94
(一) 核的磁性与自旋	94
(二) 磁场中原子核的行为	95
(三) 共振条件	96
(四) 弛豫机制	98
(五) 化学位移(信号位置)	100
(六) 自旋偶合与自旋裂分	110
二、图谱解析	112
(一) 自旋偶合系统	112
(二) 核磁共振谱类型	115
(三) 辅助分析和简化图谱的实验方法	116
(四) 图谱解析的一般步骤	118
三、染料的氢核磁共振谱	122
四、表面活性剂的氢核磁共振谱	125
五、核磁共振谱的应用	135

(一)结构分析·····	135
(二)定量分析·····	137
六、仪器与实验技术 ·····	138
(一)仪器简介·····	139
(二)实验技术·····	139
七、碳-13 核磁共振谱简介 ·····	140
(一)测定方法·····	141
(二)化学位移·····	141
(三)偶合常数及信号强度·····	142
习题·····	142
第四章 质谱法 ·····	145
一、概况 ·····	145
(一)基本原理·····	145
(二)质谱计简介·····	146
(三)有关术语·····	147
(四)离子电荷与电子转移的表示·····	148
(五)裂解类型·····	148
(六)质谱的表示方法·····	148
(七)质谱离子类型·····	149
(八)质谱与分子结构关系·····	156
二、有机化合物质谱各论 ·····	157
(一)烃类·····	158
(二)羟基化合物·····	159
(三)醚类化合物·····	160
(四)环氧化合物·····	162
(五)羰基化合物·····	162
(六)羧基化合物·····	163
(七)含氮化合物·····	165
(八)卤素化合物·····	166
(九)杂环化合物·····	166
三、染料质谱简介 ·····	166
(一)分散染料·····	166
(二)酸性染料·····	167
(三)阳离子染料·····	170
(四)还原染料·····	170
四、应用 ·····	171
(一)确定分子式·····	171
(二)结构分析·····	173
(三)定量分析·····	178

习题.....	178
第五章 综合解析	181
习题.....	187
各章习题答案.....	189
主要参考文献.....	195
附录 Beynon 表(碳、氢、氮、氧不同组合的质量及同位素丰度比).....	196

第一章 紫外光谱

一、概述

我们知道，原子中的电子都处在一定能量的原子轨道中，各能级之间电子的跃迁会产生原子光谱。同样分子中的电子亦处在一定能级的分子轨道中，这些能级之间的跃迁也会放出或吸收辐射。分子中的电子在发生跃迁时所吸收的辐射其能量范围 ($\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$) 在可见光区域或紫外光区域内，即紫外—可见吸收光谱的产生来源于分子中价电子的跃迁。根据价电子跃迁能级的不同，紫外—可见光谱分为三个区域：100~200nm 为远紫外区，因空气中的 O_2 、 N_2 和 CO_2 等物质在该区有吸收，待测样品必须置于真空装置中，所以，又称真空紫外区。200~400nm 为近紫外区，大部分有机物在这一区域是“透明”的，即无吸收，只有那些含有共轭体系或不饱和杂原子基团的有机物会产生吸收。400~800nm 为可见区，本章仅讨论近紫外区，即通常所谓的紫外光谱，简称UV，电磁辐射与光谱的光系见表1-1。

表 1-1 电磁辐射与光谱

电磁辐射	光谱类型	波长	跃迁能 (J/mol)	跃迁种类
远紫外线	真空紫外光谱	100~200nm	280~143	σ 电子跃迁
近紫外线	近紫外光谱	200~400nm	143~72	n 及 π 电子跃迁
可见光线	可见光谱	400~800nm	72~36	n 及 π 电子跃迁
近红外线	近红外光谱	0.75~2.5 μ m	36~11	振动组频
中红外线	红外光谱	2.5~25 μ m	11~0.2	振转能级跃迁
远红外线	远红外光谱	25~1000 μ m	$0.2 \sim 2.86 \times 10^{-2}$	纯转动及晶格振动
微波	顺磁共振谱	cm	10^{-3}	电子自旋跃迁
无线电波	核磁共振谱	m	10^{-6}	核自旋跃迁

(一)、电子能级与跃迁类型

1. 电子能级 由分子轨道理论可知，有机化合物分子中的价电子有 σ 电子、 π 电子和未键合电子 (n 电子)，它们所处的能级各不相同，换句话说，三种类型价电子具有不同的能量。图 1-1 为电子能级示意图。

例如，甲醛分子中就存在着上述三种类型电子。

2. 电子跃迁类型 当有机化合物吸收紫外光后，一般会产生以下几种电子跃迁。

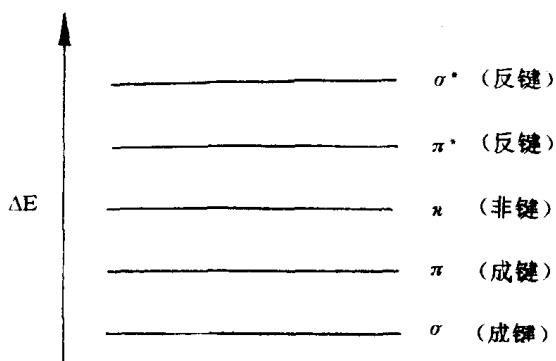
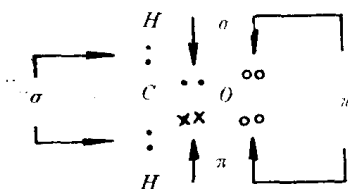


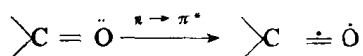
图 1-1 电子能级示意图



(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要较高能量, 一般情况下总是不能在近紫外区域观测到, 因此, 仅由单键构成的有机化合物, 例如饱和烷烃在近紫外区域中没有吸收, 其中环丙烷的 $\lambda_{\max}$ 值较大, 仍然无吸收 ($\sim 190\text{nm}$)。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 具有未共用电子对(非成键电子)原子的饱和有机化合物都会发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 其跃迁能通常要比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁类型小, 但大多数吸收峰都落在远紫外区。

(3) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是未共用电子对的电子 (n 电子) 转入到不稳定 π^* (反键) 轨道上的跃迁。例如, 羰基 ($>\text{C}=\text{O}$) 氧上未共用电子跃迁到 π^* 轨道上就属于这类跃迁。



$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需要的能量较小, 分子中需有不饱和官能团存在, 以提供 π 轨道, $200 \sim 700\text{nm}$ 波长的光子可以引起 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的发生。

(4) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量比 $n \rightarrow \pi^*$ 大, 但小于 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能, 这种跃迁是从电子成键 π 轨道转入到不稳定的 π^* 轨道。例如, $>\text{C}=\ddot{\text{O}} \xrightarrow{\pi \rightarrow \pi^*} >\text{C} \equiv \dot{\text{O}}$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁必须有不饱和官能团存在以提供 π 轨道。

这里应该指出的是, 对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁来说, 要把离域 π 轨道的非键分子轨道和电子定域在杂原子上的非键原子轨道加以区别。例如, 苯胺分子中氮的孤对电子是处于 p 态的原子轨道中, 并且与苯环发生共轭效应, 因此, 孤对电子在整个分子中是离域的。吡啶中氮的孤对电子处于 sp^2 杂化原子轨道中, 这个轨道所处的平面和吡啶的 π 电子系统的 p 轨道互相垂直, 因而, 轨道间重叠程度很小, 孤对电子和吡啶环的 π 轨道并没有互相作用, 苯胺只显示 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而吡啶除有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁外, 又有一个 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

上述四种类型的电子跃迁其能量大小顺序为: $E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > E_{n \rightarrow \sigma^*} > E_{\pi \rightarrow \pi^*} > E_{n \rightarrow \pi^*}$ 。

图 1-2 是各类电子的跃迁示意图

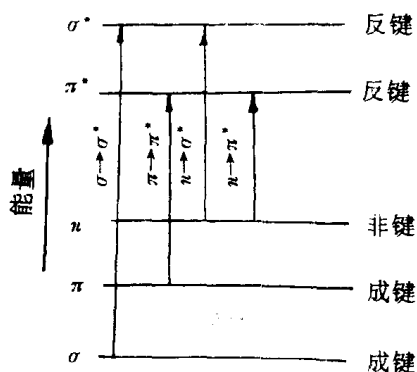


图 1-2 分子电子能级与电子跃迁

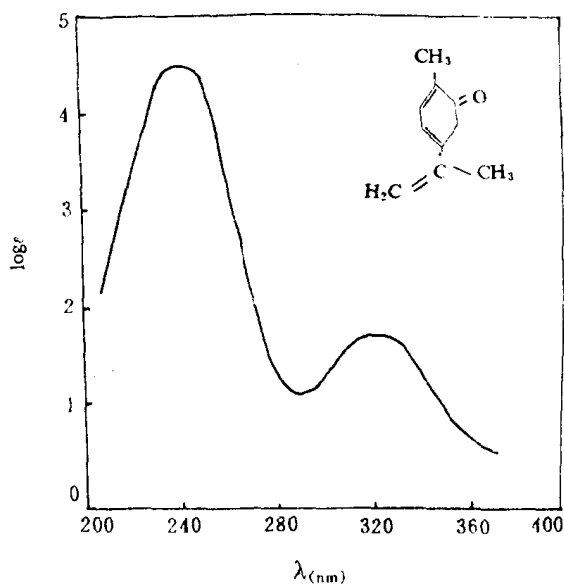


图 1-3 香芹酮的紫外吸收光谱图

电子从成键轨道跃迁到反键轨道需要一定的能量,这种能级的跃迁是量子化的 ($h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$),即符合一定选律时才能在瞬间跃迁到反键轨道上。既然电子跃迁能级为量子化的,那么,其吸收谱线似乎应该呈线状光谱,但实际上并非线状光谱。当电子能级产生跃迁时,总是伴随着各种可能的振动和转动能级的跃迁,这样就在特定的光波范围内出现许多吸收线或小吸收带,结果吸收图谱呈带状。

(二) 测定与表示方法

有机化合物的紫外光谱测定与表示常用到一些重要的光谱术语和符号,如表 1-2 所示。

表 1-2 重要术语和符号

术 语	符 号	定 义
透射率 (Transmittance), 又称透射比	T	$T = \frac{I}{I_0}$ (I 为透射单光强度, I_0 为入射单光强度。) $T\% = T \times 100$ (透射百分率, 在红外光谱中常用。)
吸光度 (Optical Density Extinction Absorbance), 又称光密度、消光值、吸收值	A 、或 D 或 E	$A = \log (I_0/I) = \log \left(\frac{1}{T} \right)$
摩尔消光系数 (Molar Extinction Coefficient), 又称摩尔吸收度	ϵ	$\epsilon = \frac{A}{C \cdot L}$ (C 为摩尔浓度, mol/L, L 为吸收池长度 cm) 当图中各峰的 (相差很大时常用 log
百分消光系数 Extinction Coefficient 又称消光系数 比消光系数	$E_{1\%}^{1cm}$	$E_{1\%}^{1cm} = \frac{A}{C \cdot l}$ (C 为百分浓度 g/100ml 常用在样品的分子量还不清楚时。)

紫外吸收光谱一般采用样品溶液测定,样品量为 0.1~100mg,对于微量分析,样量可取 0.001mg。对于气体样品可以直接进行测定,以溶液来测量紫外光谱时,所选溶液除了具有不与样品发生反应和良好的溶解性能外,在所测波长范围内应该是透明的。表 1-3 列出了一些常用溶剂的透明范围。

表 1-3 常用溶剂的透明范围

溶 剂	透明范围 (nm)	溶 剂	透明范围 (nm)
95% 乙醇	210 以上	乙醚	210 以上
水	210 以上	异辛烷	210 以上
正己烷	210 以上	二氯甲烷	235 以上

表 1-3 (续)

溶 剂	透明范围 (nm)	溶 剂	透明范围 (nm)
环己烷	210 以上	1, 2-二氯乙烷	235 以上
二氧环己烷	230 以上	甲酸甲酯	260 以上
氯仿	245 以上	四氯化碳	265 以上
苯	280 以上	N, N-二甲基甲酰胺	270 以上
正丁醇	210 以上	丙酮	330 以上
异丙醇	210 以上	吡啶	305 以上
甲醇	210 以上		

紫外光谱可以用几种方法表示, 常用频率、波长或波数 (波长的倒数) 作横坐标, 纵坐标则用摩尔消光系数 ϵ , 透光率 T 或 $\text{Log}\epsilon$ 等来表示。纵坐标选用摩尔消光系数 ϵ 时, 能够比较清楚地表示各个吸收峰的相对强度, 但有时会使弱吸收带消失。若选用 $\text{Log}\epsilon$ 可使弱带加强。当样品的分子结构不清楚时则常选用透光率 T 、吸收度 A 或 $\text{Log}A$ 作纵坐标, 应该指出的是, 选用透光率 T 作纵坐标, 光谱图中的吸收峰是朝下的, 即以“谷”的形式出现。可见同一物质用不同的表示方法, 所得吸收曲线亦不相同, 图 1-4 为同一物质紫外光谱的不同表示形式。

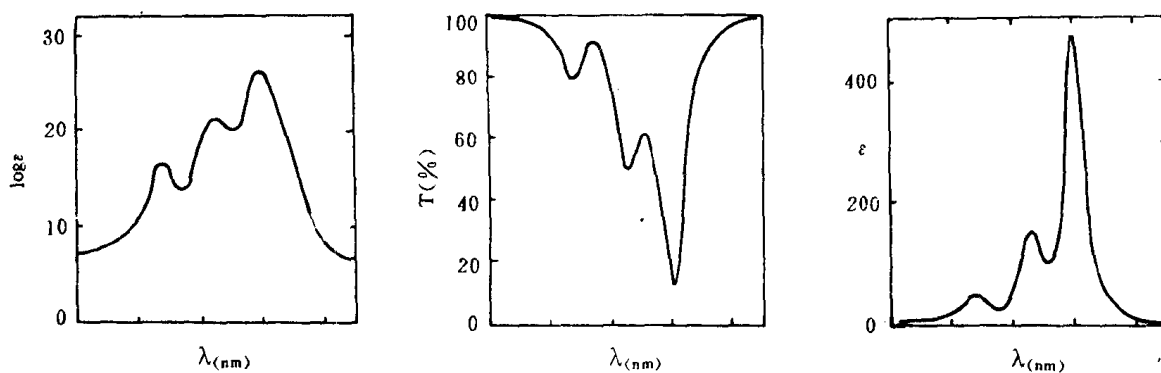


图 1-4 同一物质紫外光谱的不同表示形式

(三) 有关光谱术语

1. 发色团 发色团亦称生色基团, 光谱学中某一基团或结构能导致在某一光波范围内出现吸收带, 便称为这一段波长范围的发色团。一般都是能够引起电子跃迁的不饱和基团。例如, $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 NO_2 等都被称为发色团。但在紫外光谱中, 由于 σ 键以及非共轭系统中的 π 键在真空紫外区才会有吸收, 而在近紫外区是透明的, 所以, 这些结构不是近紫外的发色团, 常见发色团的特征吸收见表 1-4

表 1-4 常见发色团的特征吸收

生色团	例 子	溶剂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	跃迁类型
链 烯	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	正庚烷	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	正庚烷	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2,000	—
			225	160	—
羰 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	正己烷	186	1,000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	正己烷	180	大约 12	$n \rightarrow \sigma^*$
			293		$n \rightarrow \pi^*$
羧 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	乙 醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	乙 醇	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
硝 基	CH_3NO_2	异辛烷	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	乙 醚	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

2. 助色团 凡含有不成键电子对的基团与共轭重键相联结,能使共轭系统吸收波长移向长波一端的基团称为助色团,助色团在紫外区无吸收。常见助色团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 和卤素等。

3. 向红效应 由于分子结构的变化(Z/E 等),共轭系统的延长,以及助色团的引入等因素使吸收向长波区发生移动的现象称为向红效应。

4. 向紫效应 由于溶液 pH 值的变化或取代基等因素引起最大吸收向短波方向移动,称之为向紫效应。

5. 增色效应与减色效应 简单地讲,凡是能够增高 ϵ 值的称为增色效应,降低 ϵ 值者称为减色效应。一般地讲,共轭体系的增长,含有吸电子或给电子基团,分子内过剩正负电荷的存在,以及能够增加 π 电子流动性的因素都会产生增色效应。

相反,阻碍分子空间共面性以及能减少其电子流动性等因素均能产生减色效应。

(四)、吸收带类型

1. R 吸收带 R 吸收带是由 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁而产生。相当于分子中一端的单个生色基如: $\text{C}=\text{O}$ 、 NO_2 、 $\text{N}=\text{N}$ 和 NO 等的跃迁, R 吸收带为“禁忌谱带”,跃迁几率小,系弱吸收带, $\epsilon_{\max} < 100$,并且随着溶剂极性的增加发生紫移现象。

2. K 吸收带 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生 K 吸收带。脂肪族 $\pi-\pi$ 共轭结构和芳核上有发

色取代时,都会出现 K 吸收带。 K 吸收带为强吸收带, $\epsilon_{\max} > 10000$ 。例如: c1ccc(cc1)CH=CH2、c1ccc(cc1)C=O 等取代共轭芳香化合物,共轭二烯 ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$),多烯共轭类 ($-\text{C}=\text{C}-$)。

以及烯酮类化合物 ($-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$) 都存在着 K 吸收带。

应指出共轭烯类的 K 吸收带与溶剂的极性无关,而烯酮类的 K 吸收带则随着溶剂极性的增大发生红移,同时吸收强度增加。

3. B 吸收带 B 吸收带即苯环型谱带,是由苯环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁与苯环振动能级跃迁重迭而产生的,是芳香环或杂芳香环的特征吸收带,其强度介于 K 带与 R 带两者之间, $\epsilon_{\max}$ 为 200~3000,苯的 B 谱带在 230~270nm 出现多重微细结构。

4. E 吸收带 芳香族化合物的 K 谱带在有些文献上叫做 E 吸收带,是芳香族化合物的特征吸收之一。 E 吸收带来源于苯环闭合共轭体系中三个双键的电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)。 $\epsilon_{\max}$ 为 2000~14000,苯在 180nm 和 200nm 附近出现两个吸收带,分别称为苯的 E_1 谱带和 E_2 谱带。 E_1 谱带系苯环内乙烯键的 π 电子激发而产生, E_2 谱带的产生是由苯环共轭二烯 π 电子跃迁的结果。苯的 E_1 、 E_2 和 B 谱带如图 1-5 所示。

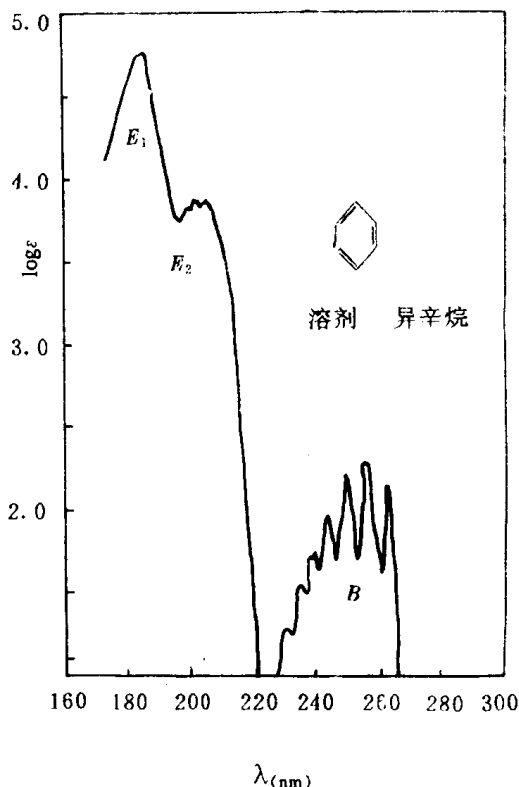


图 1-5 苯的紫外光谱图

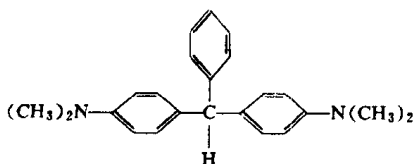
(五) 影响紫外光谱的因素

1. 助色团的作用 当 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和卤素等助色团与 π 电子体系相连时,除产生 $n \rightarrow \pi^*$ 新的吸收带外,并使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的 $\lambda_{\max}$ 发生红移。

2. 结构的变化 对于共轭体系,当共轭单元增加, $\lambda_{\max}$ 值增大, $\epsilon_{\max}$ 亦增大。

例如, c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4c3ccc5c4ccc6c5ccc7c6ccc8c7ccc9c8ccc10c9ccc20c10 的 $\lambda_{\max}$ (B 谱带) 随着共轭单元的増加 $\lambda_{\max}$ 值明显增大。 $n=0$ (314nm); $n=1$ (370nm); $n=2$ (580nm); $n=3$ (600nm)。

对于 2,2'-二甲基苯: Cc1ccc(C)cc1-c2ccccc2, 由于甲基的位阻效应,两个苯环不在一个平面上,因而影响了共轭效应,所以,其光谱与苯相似。 $\lambda_{\max} (E_2) = 220\text{nm}$, $\lambda_{\max} (B) = 270\text{nm}$, 又如隐色孔雀绿:



为无色，原因是中心碳原子为 sp^3 杂化，正四面体结构，三个苯环无共轭作用发生。

碱性孔雀绿：，中心碳原子 sp^2 杂化，三个苯环共平面，具有醌型结构，产生红移， $\lambda_{\max} \sim 617$ ，所以，呈现颜色。

3. 溶剂的极性 对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，其吸收峰随溶剂极性的增大而产生蓝移现象。产生这一现象的原因，是由于 n 轨道中未成对的电子溶剂化（类似于同溶剂中的质子形成氢键）

从而降低了 n 轨道的能级。以异丙叉丙酮为例（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ）， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁中（ $C=O$ ），基态比激发态极性大，因基态能够与极性溶剂之间产生较强的氢键，基于基态易被极性溶剂稳定化，结果使跃迁的能量增大，产生蓝移现象。

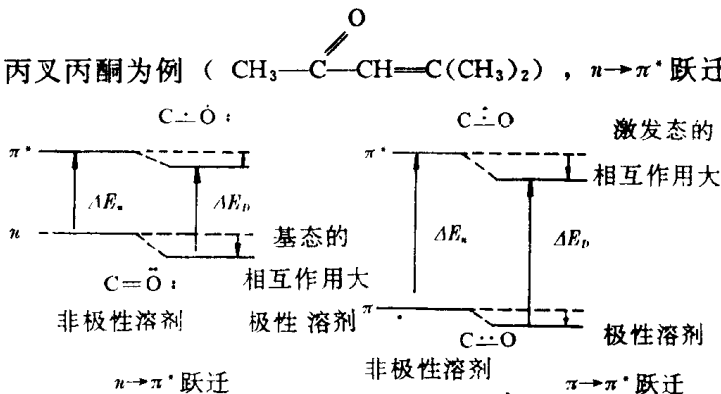
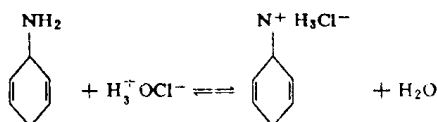


图 1-6 电子跃迁与溶剂效应

对于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中，双键的激发态比基态极性大，即激发态容易被极性溶剂稳定化，使跃迁能降低，从而产生红移现象，异丙叉丙酮的溶剂效应见图 1-6。

4. 介质酸碱性 有机物的紫外光谱与介质的酸碱性有关。例如：，分子中含有可和苯环共轭的 $-\text{N}-$ ，除了 E 谱带和 B 谱带外，还可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，相应出现 R 谱带。若在酸性介质中，氮原子上的孤对电子进入分子轨道， n 电子消失， R 谱带也就不存在。



对于酚类化合物，例如，苯酚在碱性介质中，由于负氧离子的形成，增强了与苯环的共轭作用，结果 $\lambda_{\max}$ 增大。

除此以外，温度和仪器的分辨率对紫外光谱也会产生影响。

二、有机化合物紫外光谱各论

（一）饱和有机化合物

1. 仅含有 σ 电子的有机化合物 这类有机化合物为饱和烷烃，仅产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，所需跃迁能较高，所以，只能在远紫外区有吸收，在近紫外区是透明的。例如 CH_4 (125nm)， CH_3CH_3 (135nm)。

2. 含有 n 电子的饱和化合物 对于含有 O、N、S 和卤素等原子的饱和化合物，除了 σ 电子以外，还有非键电子存在，由于 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能小，所以，吸收向长波方

向移动,但这类化合物中的大部分在近紫外区仍然没有吸收,表 1-5 列出了一些含有杂原子的饱和化合物的特征吸收数据。

表 1-5 含有杂原子饱和化合物的特征吸收 ($n \rightarrow \sigma^*$)

化 合 物	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	溶 剂
甲醇	177	200	己烷
2-正丁基硫醚	210	1200	乙醇
	229s		
2-正-丁基二硫醚	204	2089	乙醇
	251	398	
1-己硫醇	224s	126	环己烷
三甲基胺	199	3950	己烷
N-甲基吡啶	213	1600	乙醚
氯代甲烷	173	200	己烷
溴丙烷	208	300	己烷
碘代甲烷	259	409	己烷

s 峰或拐点。

(二) 脂肪族有机化合物

1. 烯基生色团 孤立双键(乙烯键)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在近紫外区无吸收,强吸收带出现在 170~200nm 附近, $\epsilon = 10000$, 由于烯键的非极性,烯键吸收的强度基本与溶剂无关。

对于含有两个或两个以上双键时,存在着以下三种情况:

(1) 两个双键在分子中处于非共轭状态,其吸收光谱的 $\epsilon_{\max}$ 的位置与孤立双键无区别,只是吸收强度有所增大。

(2) 两个双键直接连在一起,例如,丙二烯基 ($C=C=C$), $\lambda_{\max}$ 移到 225nm 附近, $\epsilon_{\max}$ 减少 500 左右。

(3) 两个双键处于共轭状态,出现红移效应, $\epsilon_{\max}$ 增大。

例如, 1, 3-丁二烯的简单衍生物,其吸收谱带范围在 217~230nm, $\epsilon_{\max}$ 约 20000。

共轭二烯类的 $\lambda_{\max}$ 与取代基的种类、数目以及双键的聚集方式等因素有关,可采用伍德沃德-费塞尔 (Woodward - Fieser) 经验规则进行推断。

推断波长 = 基本值 + 增值

以己烷作为溶剂时,链状二烯: $—C=C—C=C—$ 基本值为 217nm; 同一环内二烯:



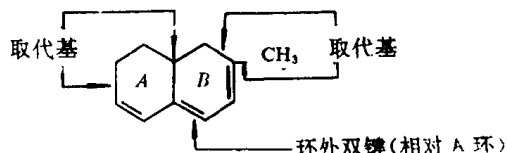
基本值为 253nm; 不同环内二烯:



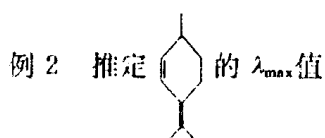
推断共轭二烯的 $\lambda_{\max}$ 值。

例 1 推定 的 $\lambda_{\max}$ (己烷中)。

[推定] 推定前先确定结构中的增值因素。



217nm (基本值)
 36nm (共轭双键同环)
 20nm (四个烷基取代)
 5nm (环外双键)
 + 30nm (共轭双键延长)
 —————
 308nm (推定值)



[推定] 217nm (基本值)
 20nm (四个烷基取代)
 + 5nm (环外双键)
 —————
 242nm (推定值)

2. 炔基生色团 炔基生色团的吸收特征比烯基生色团要复杂些, 乙炔在 173nm 处有一个由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的弱吸收谱带, 共轭多炔类在近紫外区有两个主要谱带, 具有特征性的精细结构, 短波长的谱带是非常强的, 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起。

3. 羰基生色团

(1) 饱和醛和酮 羰基基团 ($\text{C}=\text{O}$) 除含有一对 σ 电子外, 还含有一对 π 电子和两对非键 n 电子, 因此, 含有羰基的饱和酮和醛化合物显示三个吸收带: $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (150nm); $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 (190nm); $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (270~300nm)。可以看出, 前两个吸收谱带落在远紫外区, 只有 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱带在紫外区可以观测到, 但为弱吸收带 ($\epsilon_{\max} < 30$)。

(2) α 、 β -不饱和醛类和酮类化合物 烯键与羰基共轭形成 α 、 β -不饱和羰基化合物,

一般表达式为: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁为强吸收带, ϵ 值约 10000, 吸收范围 206~215nm。 $n \rightarrow \pi^*$ 为弱吸收谱带, ϵ 值 100 以下, 吸收在 310~330nm 区域。

α 、 β -不饱和醛类和酮类化合物的光谱吸收位置是由取代基的种类、数目以及双键的结合方式决定, 其 $\lambda_{\max}$ 值可由伍德沃德-费塞尔经验规则进行推定。

例如, 在乙醇或甲醇中烯酮类基本值分为三种情况: 链状 α 、 β -不饱和酮的基本值为 215nm; α 、 β -不饱和六元环酮基本值也为 215nm; α 、 β -不饱和五元环酮基本值为 202nm, 然后按表 1-6 规定, 就可以推定其 $\lambda_{\max}$ 值。

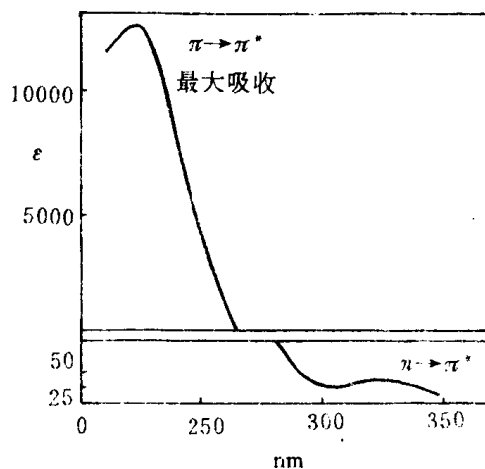


图 1-7 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O}$ 的紫外光谱图 (甲醇)