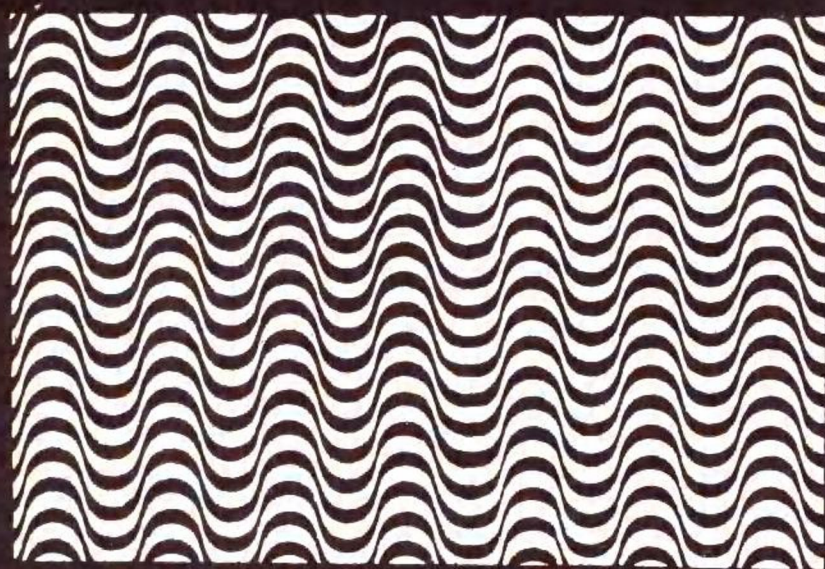


全国轻化工类高等学校  
工业分析专业系列教材

# 波谱分析法

北京化工学院 沈阳化工学院 齐齐哈尔轻工学院 北京轻工学院



重庆大学出版社

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

主 编 于世林

副 主 编 夏心泉 李寅蔚

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付立叶变换红外吸收光谱、激光拉曼光谱和 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱也作了简介。全书各章配有适量的习题并附有答案,供读者参阅。

本书可作为全国轻工、化工类高等院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的科技人员的入门参考书。

## 波 谱 分 析 法

主编 于世林 副主编 夏心泉 李寅蔚

责任编辑 魏锡文 董若璟

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

\*

开本: 787×1092 1/16 印张: 15.5 字数: 387千

1991年3月第1版 1991年3月第1次印刷

印数: 1—4500

标准书号: ISBN 7-5624-0273-0 定价: 4.00元

O.43

## 前 言

《波谱分析法》是全国轻工、化工类高等院校工业分析专业系列教材之一，经过编者近一年的努力工作，终于和广大读者见面了。

波谱分析法是鉴定有机化合物分子结构的重要手段，具有灵敏、快速、准确的特点，是当代化学工作者必须掌握的一个重要工具。

本书包括紫外吸收光谱法 (UV)、红外吸收光谱法 (IR)、核磁共振波谱法 (NMR) 和质谱法 (MS) 的基本原理、实验技术、典型有机化合物的谱图特征、谱图解析的基本程序、四种谱图的综合解析及在生产分析和未知物剖析中的应用；对近年日益广泛使用的付立叶变换红外吸收光谱、激光拉曼光谱和 $^{13}\text{C}$ -核磁共振波谱也作了简介。

本书各章内容选择力求简明扼要、由浅入深、通俗易懂。每章附有习题及相应答案，供读者练习使用。

由于篇幅所限，本书未能列出某些需要使用的图表和数据，但它们都可从化学手册或同类参考书中查到，请读者见谅。

为确保本书的科学性，编者特邀请中国医学科学院药物研究所梁晓天研究员审阅了全书初稿。梁晓天先生在百忙之中对各章内容进行了仔细审阅，提出了不少宝贵的修改意见，在此向梁先生表示衷心的感谢。

本书可作为全国轻工、化工类高等院校工业分析专业的专业教材，也可作为环境监测、应用化学、有机化工、生物化工、食品、酿造等专业的仪器分析课的教材或参考书，并可作为从事波谱分析的科技人员的入门参考书。

参加本书编写的有下列同志：北京化工学院于世林（第一章、全书统稿），柯以侃（第五章）；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）；北京轻工学院李寅蔚（第二章）。

由于编者水平所限，希读者对书中错误、遗漏之处予以指正。

于世林

88.11.18

# 目 录

|                    |        |
|--------------------|--------|
| 第一章 绪论             | ( 1 )  |
| 第二章 紫外吸收光谱法        | ( 4 )  |
| 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        | ( 13 ) |
| 四、 取代基的影响          | ( 14 ) |
| 第四节 有机化合物的紫外吸收光谱   | ( 14 ) |
| 一、 简单分子的紫外吸收光谱     | ( 14 ) |
| 二、 含共轭双键化合物的紫外吸收光谱 | ( 15 ) |
| 三、 芳香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 | ( 22 ) |
| 一、 紫外分光光度计结构       | ( 22 ) |
| 二、 紫外分光光度计的校正      | ( 23 ) |
| 三、 紫外吸收光谱分析中使用的溶剂  | ( 24 ) |
| 第六节 紫外吸收光谱的应用      | ( 24 ) |
| 一、 有机化合物定性鉴定的一般方法  | ( 25 ) |
| 二、 有机化合物结构的测定      | ( 25 ) |
| 三、 氢键强度与摩尔质量的测定    | ( 28 ) |
| 四、 定量分析            | ( 29 ) |
| 五、 在轻、化工产品分析中的应用   | ( 30 ) |
| 习题                 | ( 31 ) |
| 习题答案               | ( 33 ) |
| 参考文献               | ( 34 ) |
| 第三章 红外吸收光谱法        | ( 35 ) |
| 学习目的和要求            | ( 35 ) |

|     |                                    |         |
|-----|------------------------------------|---------|
| 第一节 | 红外吸收光谱的基本原理                        | ( 36 )  |
| 一、  | 分子的振动能级                            | ( 36 )  |
| 二、  | 红外吸收光谱产生的条件                        | ( 40 )  |
| 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 | 红外吸收光谱解析                           | ( 42 )  |
| 一、  | 红外吸收光谱中的八个重要区段                     | ( 42 )  |
| 二、  | 红外吸收光谱的解析                          | ( 61 )  |
| 第三节 | 影响峰位变化的因素                          | ( 63 )  |
| 一、  | 内部因素                               | ( 63 )  |
| 二、  | 外部因素                               | ( 71 )  |
| 第四节 | 红外吸收光谱的应用                          | ( 71 )  |
| 一、  | 有机化合物结构鉴定前的准备工作                    | ( 71 )  |
| 二、  | 标准谱图及其查阅方法                         | ( 72 )  |
| 三、  | 红外吸收光谱的应用实例                        | ( 72 )  |
| 第五节 | 红外吸收光谱的实验技术                        | ( 74 )  |
| 一、  | 仪器的基本结构及工作原理                       | ( 74 )  |
| 二、  | 仪器的性能指标                            | ( 75 )  |
| 三、  | 样品制备技术                             | ( 76 )  |
| 四、  | 偏振红外吸收光谱法                          | ( 78 )  |
| 第六节 | 付立叶变换红外光谱法                         | ( 80 )  |
| 一、  | 付立叶变换红外光谱法简介                       | ( 80 )  |
| 二、  | 气相色谱 (GC) -付立叶变换红外光谱 (FTIR) 联用技术简介 | ( 83 )  |
| 第七节 | 激光拉曼光谱简介                           | ( 84 )  |
| 一、  | 基本原理                               | ( 84 )  |
| 二、  | 拉曼光谱的主要特点                          | ( 86 )  |
|     | 习题                                 | ( 86 )  |
|     | 习题答案                               | ( 89 )  |
|     | 参考文献                               | ( 90 )  |
| 第四章 | 核磁共振波谱法                            | ( 91 )  |
|     | 学习目的和要求                            | ( 91 )  |
| 第一节 | 核磁共振基本原理                           | ( 92 )  |
| 一、  | 核的自旋运动和NMR现象                       | ( 92 )  |
| 二、  | 饱和与弛豫                              | ( 94 )  |
| 第二节 | 化学位移                               | ( 96 )  |
| 一、  | 化学位移                               | ( 96 )  |
| 二、  | 影响化学位移的因素                          | ( 98 )  |
| 三、  | 化学位移与分子结构的关系                       | ( 102 ) |
| 第三节 | 偶合和分裂                              | ( 102 ) |

|     |                                 |       |
|-----|---------------------------------|-------|
| 一、  | 自旋-自旋耦合 .....                   | (102) |
| 二、  | 一级谱 .....                       | (112) |
| 三、  | 高级谱 .....                       | (117) |
| 四、  | 其它偶合 .....                      | (119) |
| 第四节 | 核磁共振波谱仪及实验技术 .....              | (120) |
| 一、  | 核磁共振波谱仪简介 .....                 | (120) |
| 二、  | 样品的处理方法 .....                   | (126) |
| 三、  | 位移试剂的应用 .....                   | (126) |
| 四、  | 去偶技术 .....                      | (128) |
| 五、  | 核欧沃豪斯效应 .....                   | (129) |
| 六、  | $T_1$ 和 $T_2$ 的测量 .....         | (129) |
| 第五节 | $^{13}\text{C}$ 核磁共振 .....      | (131) |
| 一、  | $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱 .....     | (131) |
| 二、  | $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱的参数 .....  | (132) |
| 三、  | $^{13}\text{C}$ 核磁共振的去偶技术 ..... | (134) |
| 第六节 | 核磁共振波谱的应用 .....                 | (144) |
| 一、  | 化合物的结构鉴定 .....                  | (144) |
| 二、  | 氢谱定量分析 .....                    | (149) |
| 三、  | NMR 在化学动力学方面的应用 .....           | (150) |
| 四、  | $^{13}\text{C}$ -NMR 的应用 .....  | (160) |
|     | 习题 .....                        | (154) |
|     | 习题答案 .....                      | (158) |
|     | 参考文献 .....                      | (160) |
| 第五章 | 质谱法 .....                       | (161) |
|     | 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、  | 含氧化合物              | (184) |
| 三、  | 含氮化合物              | (189) |
| 四、  | 卤化物                | (192) |
| 第六节 | 质谱解析程序             | (193) |
| 一、  | 解析质谱的一般程序          | (193) |
| 二、  | 标准质谱图集和质谱计算机检索     | (199) |
| 三、  | 质谱解析实例             | (200) |
| 第七节 | 气相色谱-质谱联用技术        | (202) |
| 一、  | 气相色谱-质谱联用的基本原理     | (202) |
| 二、  | 气相色谱仪与质谱计的接口       | (202) |
| 三、  | 离子束的检测方法           | (203) |
| 第八节 | 有机质谱在轻工和化工分析中的应用示例 | (204) |
|     | 习题                 | (209) |
|     | 习题答案               | (213) |
|     | 参考文献               | (215) |
| 第六章 | 四种图谱的综合解析          | (216) |
|     | 学习目的和要求            | (216) |
| 第一节 | 样品的纯度及分离           | (216) |
| 一、  | 物理状态的观察            | (216) |
| 二、  | 物理常数               | (216) |
| 三、  | 元素分析               | (216) |
| 四、  | 相对分子质量的测定          | (217) |
| 五、  | 混合物的分离方法           | (217) |
| 第二节 | 综合解析程序             | (217) |
| 一、  | 分子式的确定             | (218) |
| 二、  | 分子中不饱和度的计算         | (220) |
| 三、  | 分子结构式的确定           | (220) |
| 第三节 | 综合解析实例             | (221) |
|     | 习题                 | (234) |
|     | 习题答案               | (239) |
|     | 参考文献               | (240) |

# 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,特别在六十年代以来,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)已成为有机成份分析的有力工具,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份,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,需对微量有效成份进行快速、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 $\text{cm}^{-1}$ 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 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ （或 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$ 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 $^1\text{H}$ 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 $^1\text{H}$ 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 $^{13}\text{C}$ 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 $^{13}\text{C}$ 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 $^{13}\text{C}$ -NMR的灵敏度远低于 $^1\text{H}$ -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。 $^{13}\text{C}$ -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

-付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、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -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:



(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、 $^{13}\text{C}$ -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, 按下述顺序递减:



(5) 从实验所需的理论背景知识来看, 按下述顺序递减:



近三十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。

## 参 考 文 献

- [1] R.M.西尔弗斯坦等著, 姚海文等译, 有机化合物光谱鉴定, 科学出版社, 1982.
- [2] C.J.克利斯威尔等著, 周黛玲等译, 有机化合物的光谱分析, 上海科技出版社, 1985.
- [3] J.T.克拉克等著, 贾韵仪等译, 有机化合物的结构分析, 上海翻译出版公司, 1986.
- [4] 田中诚之编著, 姚海文译, 有机化合物的结构测定方法, 化学工业出版社, 1986.
- [5] V.M.Parikh, *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules*, 1974.
- [6] S.Sternhell and J.R.Kalman, *Organic Structures From Spectra*, 1986
- [7] 洪少良编, 有机物剖析技术基础, 化学工业出版社, 1988.
- [8] 沈玉全、梁德声编, 有机化合物结构确定例题解, 化学工业出版社, 1987.

## 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,  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $n$  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. 各类有机化合物对紫外吸收光谱特征、共轭二烯、 $\alpha$ 、 $\beta$  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( $\nu$ )、波长( $\lambda$ )、速度 ( $c$ ) 等参数来描述。频率、波长与速度之间有下列关系:

$$\nu = c/\lambda \quad (2-1)$$

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:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2-2)$$

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  $\text{cm}^{-1}$ 。

电磁波的范围包括从波长最短的  $\gamma$  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。

## 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。

表2-1

电磁波谱

| 电磁波          | $\gamma$ 射线                              | X 射线                                     | 真空紫外                                       | 近 紫 外                                        |
|--------------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 波 长          | 0.01~0.1Å                                | 0.1~100Å                                 | 100~2000Å                                  | 200~400nm                                    |
| 频率 $\nu$ /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 $E$ /ev   | $1.24 \times 10^6 \sim 1.24 \times 10^5$ | $1.24 \times 10^5 \sim 124$              | 124~6.2                                    | 6.2~3.1                                      |
| 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 $\mu$ m                              | 50~1000 $\mu$ m                          | 0.1~10cm                                       | 10cm~                      |
| 频率 $\nu$ /Hz | $7.5 \times 10^{14} \sim 3.75 \times 10^{14}$ | $3.75 \times 10^{14} \sim 6 \times 10^{12}$ | $6 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{11}$ | $3 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^9$          | $3 \times 10^9 \sim$       |
| 能量 $E$ /ev   | 3.1~1.6                                       | 1.6~0.025                                   | $0.025 \sim 1.24 \times 10^{-3}$         | $1.24 \times 10^{-3} \sim 1.24 \times 10^{-5}$ | $1.24 \times 10^{-5} \sim$ |
| 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                       |

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重心的旋转运动。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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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 $\lambda$ 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。

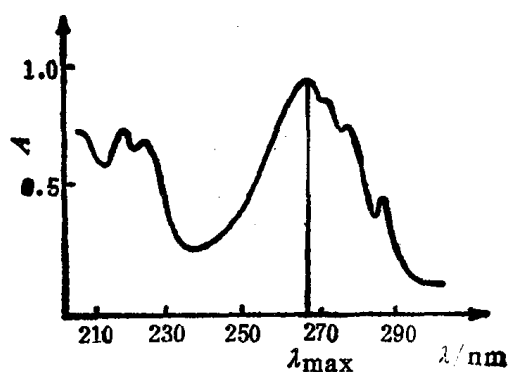


图2-1 茴香醛的紫外吸收光谱

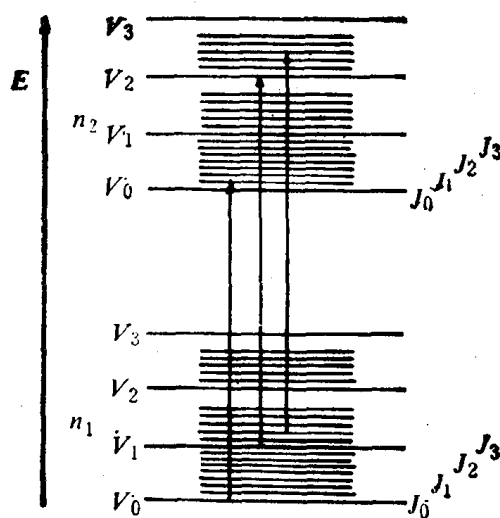


图2-2 分子能级的跃迁

$n$ : 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。

## 二、分子轨道与电子跃迁的类型

### (一) 分子轨道

根据分子轨道理论, 当两个原子形成化学键时, 其原子轨道将进行线性组合以形成分子轨道。分子轨道具有分子的整体性, 它将两个原子作为整体联系在一起, 形成的分子轨道数等于所结合的原子轨道数。例如两个外层只有一个s电子的原子结合成分子时, 两个原子轨道可以线性组合形成两个分子轨道, 其中一个分子轨道的能量比相应的原子轨道能量低, 称为成键分子轨道; 另一个分子轨道的能量比相应的原子轨道能量高, 称为反键分子轨道 (反键分子轨道常用\*标出)。

分子轨道中最常见的有 $\sigma$ 轨道和 $\pi$ 轨道两类。

$\sigma$ 轨道是原子外层的s轨道与s轨道、或 $P_z$ 轨道与 $P_z$ 轨道线性组合形成的分子轨道。成键 $\sigma$ 分子轨道的电子云分布呈圆柱形对称, 电子云密集于两原子核之间; 而反键 $\sigma$ 分子轨道的电子云在原子核之间的分布比较稀疏, 如图2-3。处于成键 $\sigma$ 轨道上的电子称为成键 $\sigma$ 电子, 处于反键 $\sigma$ 轨道上的电子称为反键 $\sigma$ 电子。

$\pi$ 轨道是原子外层的 $P_x$ 轨道与 $P_x$ 轨道或 $P_y$ 轨道与 $P_y$ 轨道线性组合形成的分子轨道。成键 $\pi$ 分子轨道的电子云分布不呈圆柱形对称, 但有一对称面, 在此平面上电子云密度等于零, 而对称面的上、下部空间则是电子云分布的主要区域。反键 $\pi$ 分子轨道的电子云分布也有一对称面, 但两个原子的电子云互相分离, 如图2-4。处于成键 $\pi$ 轨道上的电子称为成键 $\pi$ 电子, 处于反键 $\pi$ 轨道上的电子称为反键 $\pi$ 电子。

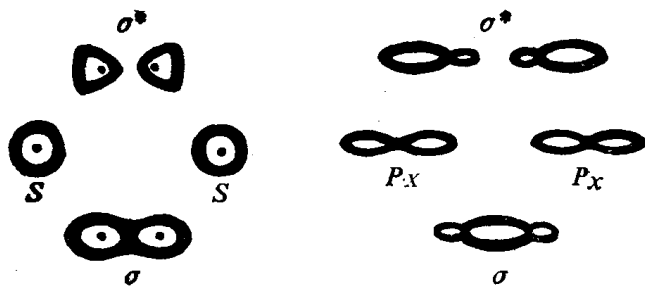


图2-3  $\sigma$ 分子轨道示意图

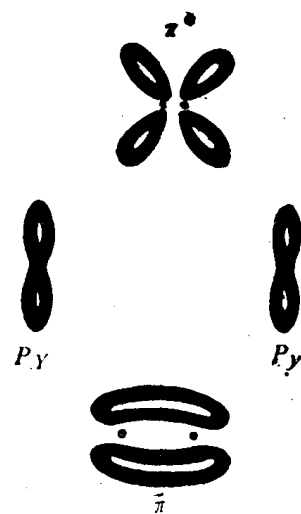


图2-4  $\pi$ 分子轨道示意图

含有氧、氮、硫等原子的有机化合物分子中, 还存在未参与成键的电子对, 常称为孤对电子, 孤对电子是非键电子, 也简称为n电子。例如甲醇分子中的氧原子, 其外层有六个电子, 其中两个电子分别与碳原子和氢原子形成两个 $\sigma$ 键, 其余四个电子并未参与成键, 仍处于原子轨道上, 称为n电子。而含有n电子的原子轨道称为n轨道。

### (二) 电子跃迁的类型

根据分子轨道理论的计算结果, 分子轨道能级的能量以反键 $\sigma$ 轨道最高, 成键 $\sigma$ 轨道最低, 而n轨道的能量介于成键轨道与反键轨道之间。分子轨道能级的高低次序如下:

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

分子中能产生跃迁的电子一般处于能量较低的成键 $\sigma$ 轨道、成键 $\pi$ 轨道及 $n$ 轨道上。当电子受到紫外光作用而吸收光辐射能量后，电子将从成键轨道跃迁到反键轨道上，或从 $n$ 轨道跃迁到反键轨道上。电子跃迁方式主要有四种，如图2-5所示。

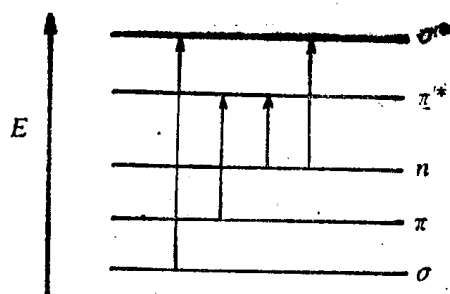


图2-5  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $n$ 轨道及电子跃迁

由于分子轨道之间能量差不同，电子在不同轨道间跃迁所吸收的光辐射波长也不相同。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需的能量最高，吸收波长最短；而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量最低，吸收波长较长。

### 1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

有机化合物分子中饱和碳-碳键、碳-氢键以及其它单键都是由氢原子的 $s$ 电子或碳原子的 $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 杂化电子所构成的 $\sigma$ 键。由于 $\sigma$ 键结合比较牢固，电子从 $\sigma$ 轨道跃迁到 $\sigma^*$ 轨道需要很高的能量，大约需 $780\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是一种高能跃迁。这类跃迁对应的吸收波长都在真空紫外区。例如乙烷的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收波长为 $135\text{nm}$ ，环丙烷的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收波长为 $190\text{nm}$ 。由于饱和烃类的吸收波长都在真空紫外区，在近紫外区是透明的，以常用作测定紫外吸收光谱的溶剂。

### 2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

如果分子中含有氧、氮、硫、卤素等原子，则能产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的能量低得多，但这类跃迁所吸收的波长仍低于 $200\text{nm}$ ，只有当分子中含有硫、碘等电离能较低的原子时， $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的吸收波长才高于 $200\text{nm}$ ，例如甲硫醇和碘甲烷的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的吸收波长分别为 $227\text{nm}$ 和 $258\text{nm}$ 。但 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所产生吸收强度比较弱。

### 3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

不饱和化合物及芳香化合物除含 $\sigma$ 电子外，还含有 $\pi$ 电子。 $\pi$ 电子比较容易受激发，电子从成键 $\pi$ 轨道跃迁到反键 $\pi$ 轨道所需的能量比较低。一般，只含孤立双键的乙烯、丙烯等化合物，其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收波长在 $170\sim 200\text{nm}$ 范围内，但吸收强度很强，摩尔吸光系数可达 $10^4$ 以上。如果烯烃上存在取代基或烯键与其它双键共轭， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收波长将移到近紫外区。

芳香族化合物存在环状共轭体系， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁会出现三个吸收带即 $E$ 吸收带、 $K$ 吸收带和 $B$ 吸收带。例如苯的三个吸收带波长分别为 $184\text{nm}$ 、 $203\text{nm}$ 和 $256\text{nm}$ 。

### 4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

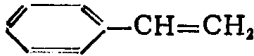
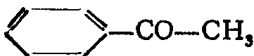
当化合物分子中同时含有 $\pi$ 电子和 $n$ 电子，则可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量最低，所以它所产生的吸收波长最长，但吸收强度很弱，摩尔吸光系数一般不超过100。例如丙酮中羰基能产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，其吸收波长为 $280\text{nm}$ ，摩尔吸光系数为15。

电子跃迁类型与分子结构及其存在的基团有密切的联系，因此可以根据分子结构来预测可能产生的电子跃迁，例如饱和烃只有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，烯烃有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁、也有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，脂肪族醚则有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，而醛、酮同时存在 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 四种跃迁。

反之，也可以根据紫外吸收带的波长及电子跃迁类型来判断化合物分子中可能存在的吸

表2-2

某些化合物的电子结构和跃迁类型

| 化 合 物                                                                               | 电子结构             | 跃迁类型                          | 吸收带波长<br>$\lambda/\text{nm}$ | 吸收强度 $\epsilon$ | 吸 收 带    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------|
| $\text{C}_2\text{H}_6$                                                              | $\sigma$         | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 135                          | 10000           |          |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$                                                     | $\sigma, n$      | $n \rightarrow \sigma^*$      | 224                          | 126             |          |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$                                                    | $\sigma, \pi$    | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 170                          | 15000           |          |
| $\text{HC}\equiv\text{CH}$                                                          | $\sigma, \pi$    | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 173                          | 6000            |          |
| $\text{CH}_3\text{COCH}_3$                                                          | $\sigma, \pi, n$ | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 168                          | 16000           |          |
|                                                                                     |                  | $n \rightarrow \sigma^*$      | 189                          | 900             |          |
|                                                                                     |                  | $n \rightarrow \pi^*$         | 280                          | 15              | R        |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                       | $\sigma, \pi$    | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 217                          | 21000           | K        |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$                                                  | $\sigma, \pi, n$ | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 210                          | 11500           | K        |
|                                                                                     |                  | $n \rightarrow \pi^*$         | 315                          | 14              | R        |
|    | $\sigma, \pi$    | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 184                          | 6000            | $E_1$    |
|                                                                                     |                  |                               | 203                          | 800             | $E_2(K)$ |
|                                                                                     |                  |                               | 256                          | 215             | B        |
|    | $\sigma, \pi$    | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 244                          | 12000           | K        |
|                                                                                     |                  |                               | 282                          | 450             | B        |
|  | $\sigma, \pi, n$ | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 240                          | 13000           | K        |
|                                                                                     |                  |                               | 278                          | 1100            | B        |
|                                                                                     |                  | $n \rightarrow \pi^*$         | 319                          | 50              | R        |

收基团。

表2-2列出了某些有机化合物的电子结构、跃迁类型和吸收带波长、强度等数据。

### 三、发色基团、助色基团和吸收带

#### (一) 发色基团和助色基团

发色基团这一术语是在上世纪人们研究物质颜色与光吸收关系时引入的，其原意是指能使化合物出现颜色的一些基团。在紫外吸收光谱中沿用这一术语，其含义已经扩充：凡是能导致化合物在紫外及可见光区产生吸收的基团，不论是否显出颜色都称为发色基团。例如，分子中含有 $\pi$ 键的 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、苯环以及 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $>\text{S}=\text{O}$ 等不饱和基团都是发色基团。

如果化合物中有几个发色基团互相共轭，则各个发色基团所产生的吸收带将消失，而代之以出现新的共轭吸收带，其波长将比单个发色基团的吸收波长长，吸收强度也将显著增强。

表2-3列出了一些典型的发色基团及其吸收波长。

助色基团也是早期引入的一个术语，它是指那些本身不会使化合物分子产生颜色或者在紫外及可见光区不产生吸收的一些基团，但这些基团与发色基团相连时却能使发色基团的吸收带波长移向长波，同时使吸收强度增加。通常，助色基团是由含有孤对电子的元素所组