



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

全国高等医药院校药学类规划教材

QUANGUO GAODENG YIYAO YUANXIAO

YAOXUELEI GUIHUA JIAOCAI

本书荣获首届全国高等医药院校药学类规划教材编委会一等奖

# 有机化合物 波谱解析 (第三版)

YOUJI HUAHEWU  
BOPU JIEXI

主编 吴立军

 中国医药科技出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
全国高等医药院校药学类规划教材

# 有机化合物波谱解析

(第三版)

主 编 吴立军

副主编 邱 峰

编 委 (以姓氏笔画为序)

孔令义 (中国药科大学)


刘鹰翔 (广州中医药大学)

吴立军 (沈阳药科大学)

宋少江 (沈阳药科大学)

邱 峰 (沈阳药科大学)

娄红祥 (山东大学)

 中国医药科技出版社

## 内 容 提 要

本书是全国高等医药院校药理学类规划教材之一,全书共分为七个部分,介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振、二维核磁共振谱、质谱、旋光谱和圆二色谱的原理与应用,各章附有大量习题,并设立综合解析章节,阐明综合应用各种光谱方法确定化合物结构的方法。本书内容丰富翔实,适合药专业化和化学化工专业的本科生、研究生使用,同时也可作为青年教师及从事化工、化学工作人员的自学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化合物波谱解析/吴立军主编. —3版. —北京:中国医药科技出版社,2009.8

全国高等医药院校药理学类规划教材 普通高等教育“十一五”  
国家级规划教材

ISBN 978-7-5067-4312-9

I. 有... II. 吴... III. 有机化合物—波谱分析—医学院校—教材 IV. 0621.15

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第117717号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲22号

邮编 100082

电话 发行:010-62227427 邮购:010-62236938

网址 www.cspyp.cn

规格 787×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

印张 25<sup>1</sup>/<sub>4</sub>

字数 521千字

初版 2000年2月第1版

版次 2009年8月第3版

印次 2009年8月第3版第17次印刷

印刷 北京市松源印刷有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-4312-9

定价 46.00元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

# 全国高等医药院校药学类规划教材常务编委会

名誉主任委员 吴阶平 蒋正华 卢嘉锡

名誉副主任委员 邵明立 林蕙青

主任委员 吴晓明 (中国药科大学)

副主任委员 吴春福 (沈阳药科大学)

姚文兵 (中国药科大学)

吴少楨 (中国医药科技出版社)

刘俊义 (北京大学药学院)

朱依諄 (复旦大学药学院)

张志荣 (四川大学华西药学院)

朱家勇 (广东药学院)

委 员 (按姓氏笔画排列)

王应泉 (中国医药科技出版社)

叶德泳 (复旦大学药学院)

刘红宁 (江西中医学院)

毕开顺 (沈阳药科大学)

吴 勇 (四川大学华西药学院)

李元建 (中南大学药学院)

李 高 (华中科技大学同济药学院)

杨世民 (西安交通大学药学院)

陈思东 (广东药学院)

姜远英 (第二军医大学药学院)

娄红祥 (山东大学药学院)

曾 苏 (浙江大学药学院)

程牛亮 (山西医科大学)

秘 书 罗向红 (沈阳药科大学)

徐晓媛 (中国药科大学)

浩云涛 (中国医药科技出版社)

高鹏来 (中国医药科技出版社)

## 出版说明

全国高等医药院校药学类专业规划教材是目前国内体系最完整、专业覆盖最全面、作者队伍最权威的药学类教材。随着我国药学教育事业的快速发展,药学及相关专业办学规模和水平的不断扩大和提高,课程设置的不断更新,对药学类教材的质量提出了更高的要求。

全国高等医药院校药学类规划教材编写委员会在调查和总结上轮药学类规划教材质量和使用情况的基础上,经过审议和规划,组织中国药科大学、沈阳药科大学、广东药学院、北京大学药学院、复旦大学药学院、四川大学华西药学院、北京中医药大学、西安交通大学药学院、山东大学药学院、山西医科大学药学院、第二军医大学药学院、山东中医药大学、上海中医药大学和江西中医学院等数十所院校的教师共同进行药学类第三轮规划教材的编写修订工作。

药学类第三轮规划教材的编写修订,坚持紧扣药学类专业本科教育培养目标,参考执业药师资格准入标准,强调药学特色鲜明,体现现代医药科技水平,进一步提高教材水平和质量。同时,针对学生自学、复习、考试等需要,紧扣主干教材内容,新编了相应的学习指导与习题集等配套教材。

本套教材由中国医药科技出版社出版,供全国高等医药院校药学类及相关专业使用。其中包括理论课教材 82 种,实验课教材 38 种,配套教材 10 种,其中有 45 种入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全国高等医药院校药学类规划教材

编写委员会

2009 年 8 月 1 日

## 第三版前言

《有机化合物波谱解析》是编者结合本科教学需要和科研工作实际编写而成的，全书共分为七个部分，较上一版添加了二维核磁共振谱和旋光谱及圆二色谱两章内容，各章内容在上一版的基础上各有更新和完善。

随着各种波谱仪器和谱学技术的进步及新方法的不断涌现，有机化合物结构确定的方法日趋完善。鉴于此，本书对各种波谱方法的新进展进行了补充，对有机化合物的各种波谱学特征以及解析方法和规律作了详细的描述和总结。可以说是一本可读性很强的理论与应用兼顾的教科书。

作者在编写本书的过程中，力求做到内容编写深入浅出、循序渐进、密切联系实际，使全书内容紧密衔接、融会贯通。《有机化合物波谱解析》教材使用对象以药学专业和化学化工专业的本科生、研究生为主，同时也可作为青年教师及从事化工、化学工作的人员的自学参考书。

本书第一章由广州中医药大学刘鹰翔教授编写，第四章由中国药科大学孔令义教授编写，第五章由山东大学娄红祥教授编写，第二、三、六、七章分别由沈阳药科大学宋少江教授、邱峰教授和吴立军教授编写。

尽管我们做了种种努力，但因编者学术水平及编写能力有限，定有不当之处，敬请广大师生和读者予以指正。

编者  
2009年6月

目录

CONTENTS

<b>第一章 紫外光谱</b> .....	(1)
<b>第一节 吸收光谱的基础知识</b> .....	(1)
一、电磁波的基本性质与分类 .....	(1)
二、Lambert - Beer 定律 .....	(2)
<b>第二节 紫外吸收光谱的基本知识</b> .....	(3)
一、分子轨道 .....	(3)
二、电子跃迁选律 .....	(6)
三、紫外吸收光谱表示法及常用术语 .....	(7)
四、吸收带 .....	(8)
五、紫外光谱的 $\lambda_{\max}$ 的主要影响因素 .....	(9)
六、紫外光谱吸收强度的主要影响因素 .....	(14)
七、测定紫外光谱溶剂的选择 .....	(15)
<b>第三节 紫外吸收光谱与分子结构间关系</b> .....	(15)
一、非共轭有机化合物的紫外光谱 .....	(15)
二、共轭有机化合物的紫外光谱 .....	(17)
三、芳香化合物的紫外光谱 .....	(22)
<b>第四节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用</b> .....	(27)
一、确定未知化合物是否含有与某一已知化合物相同的共轭体系 .....	(27)
二、确定未知结构中的共轭结构单元 .....	(30)
三、确定构型、构象 .....	(33)
四、确定互变异构体 .....	(34)
<b>第二章 红外光谱</b> .....	(40)
<b>第一节 概述</b> .....	(40)
一、红外光谱基本原理 .....	(41)
二、分子化学键的振动与能级 .....	(42)
三、峰强及其影响因素 .....	(49)



四、影响红外光谱吸收峰位的因素 .....	(51)
第二节 红外光谱的重要吸收区段 .....	(59)
一、特征区、指纹区和相关峰的概念 .....	(59)
二、几个重要区段 .....	(60)
三、主要化合物的特征吸收 .....	(85)
第三节 红外光谱在结构解析中的应用 .....	(92)
一、结合其他谱学方法推断化合物结构 .....	(92)
二、鉴别化合物真伪 .....	(94)
三、确定立体化学结构的构型 .....	(95)
四、鉴定样品纯度和指导分离操作 .....	(99)
第四节 红外光谱中试样的制备 .....	(99)
第五节 红外光谱应用技术进展及拉曼光谱 .....	(100)
一、红外光谱仪与色谱仪器的联用 .....	(100)
二、拉曼光谱 .....	(102)

### 第三章 核磁共振 .....

第一节 核磁共振基础知识 .....	(117)
一、核磁共振的基本原理 .....	(117)
二、产生核磁共振的必要条件 .....	(122)
三、屏蔽效应及在其影响下的核的能级跃迁 .....	(124)
第二节 氢核磁共振 .....	(126)
一、化学位移 .....	(126)
二、峰面积与氢核数目 .....	(135)
三、峰的裂分及偶合常数 .....	(137)
四、 $^1\text{H}$ -NMR 谱测定技术 .....	(151)
五、 $^1\text{H}$ -NMR 谱解析的大体程序 .....	(156)
第三节 碳核磁共振 .....	(160)
一、脉冲傅立叶变换核磁共振 .....	(161)
二、 $^{13}\text{C}$ 核的信号裂分 .....	(161)
三、常见 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱的类型及其特征 .....	(162)
四、 $^{13}\text{C}$ 信号的化学位移 .....	(166)
五、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱测定注意事项 .....	(169)
六、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱的大致解析程序 .....	(170)

### 第四章 二维核磁共振谱 .....

第一节 二维核磁共振谱的基本理论 .....	(184)
一、二维核磁共振谱的形成与特点 .....	(184)
二、二维核磁共振谱的显示与记录方法 .....	(186)



1085	三、二维核磁共振谱的分类	(188)
1185	四、常用的二维核磁共振谱	(188)
1185	第二节 $J$ 分解谱	(189)
1186	一、同核 $J$ 分解谱	(189)
1186	二、异核二维 $J$ 分解谱	(191)
1186	第三节 化学位移相关谱	(191)
1186	一、同核化学位移相关谱	(192)
1186	二、异核化学位移相关谱	(195)
1186	第四节 检出 $^1\text{H}$ 的异核化学位移相关谱	(199)
1186	一、HMQC 与 HSQC	(199)
1186	二、HMBC 谱	(201)
1186	第五节 NOE 类二维核磁共振谱	(202)
1186	一、NOESY 谱	(203)
1186	二、ROESY 谱	(204)
1186	第六节 全相关谱	(204)
	<b>第五章 质谱</b>	(220)
	第一节 质谱的基本知识	(220)
1187	一、仪器简介	(220)
1187	二、质谱的基本原理	(221)
1187	三、质谱的表示方法	(223)
1187	四、质谱仪的分辨率	(223)
	第二节 质谱的电离过程	(224)
1187	一、电子轰击电离	(224)
1187	二、化学电离法	(225)
1187	三、快原子轰击	(226)
1187	四、基质辅助激光解析电离	(227)
1187	五、大气压电离	(228)
1187	六、电离方法的选择	(229)
	第三节 质量分析器	(230)
1187	一、四极质量分析器	(230)
1187	二、离子阱	(231)
1187	三、飞行时间质谱计	(232)
1187	四、傅立叶变换质谱法	(234)
	第四节 质谱中的主要离子	(235)
1187	一、分子离子与分子量的确定	(236)
1187	二、碎片离子	(249)
1187	三、常见的裂解类型	(251)

(188) 四、影响离子开裂的因素 .....	(260)
(188) 五、亚稳离子质谱及其应用 .....	(261)
(188) 第五节 基本有机化合物的质谱 .....	(262)
(188) 一、碳氢化合物 .....	(263)
(188) 二、醇和酚类化合物 .....	(267)
(188) 三、醚类化合物 .....	(270)
(188) 四、酮和醛类化合物 .....	(273)
(188) 五、酸和酯类 .....	(276)
(188) 六、胺类和酰胺类 .....	(278)
(188) 七、卤化物 .....	(282)
(188) 八、含硫化合物 .....	(283)
(188) 九、硝基化合物 .....	(285)
(188) 十、芳香杂环化合物 .....	(287)
(188) 第六节 质谱解析程序 .....	(289)
(188) 一、质谱解析程序 .....	(289)
(188) 二、结构解析实例 .....	(290)
<b>第六章 旋光谱和圆二色谱 .....</b>	<b>(300)</b>
(188) 第一节 概述 .....	(300)
(188) 一、旋光谱 .....	(300)
(188) 二、圆二色谱 .....	(302)
(188) 三、CD、ORD 以及 UV 的关系 .....	(302)
(188) 四、Cotton 效应 .....	(302)
(188) 第二节 CD 法在确定有机化合物立体结构上的应用 .....	(303)
(188) 一、羰基化合物 .....	(303)
(188) 二、芳香化合物 .....	(310)
(188) 三、羧酸衍生物及内酯类化合物 (扇形规则) .....	(317)
(188) 第三节 CD 激子手性法 .....	(320)
(188) 一、发色团电子跃迁的性质 .....	(321)
(188) 二、开发的发色团 .....	(324)
(188) 三、CD 激子手性法测得的分裂型 Cotton 曲线的特点 .....	(330)
(188) 四、CD 激子手性法在绝对结构测定中的应用 .....	(333)
<b>第七章 综合解析 .....</b>	<b>(347)</b>
(188) 第一节 概述 .....	(347)
(188) 一、图谱解析过程中应注意的问题 .....	(347)
(188) 二、综合解析中常用的谱学方法 .....	(348)
(188) 第二节 综合解析的过程 .....	(350)

一、分子式的推断 .....	(350)
二、结构片断的确定和连接 .....	(351)
第三节 解析实例 .....	(353)

# 第一章

## CHAPTER

# 紫外光谱

实验名称	实验目的	实验原理	实验仪器	实验步骤	实验结果
紫外吸收光谱	测定物质的紫外吸收光谱	物质吸收紫外光	紫外分光光度计	配制标准溶液，测定吸光度	得到吸收光谱图

分子吸收波长范围在 200 ~ 400nm 区间的电磁波产生的吸收光谱称为紫外吸收光谱 (ultraviolet absorption spectra)，简称紫外光谱 (UV)。紫外光谱在许多领域里得到了广泛的应用。在有机化合物的结构解析中，紫外光谱主要用于提供分子的芳香结构和共轭体系信息。

## 第一节 吸收光谱的基础知识

### 一、电磁波的基本性质与分类

光是电磁波，具有波粒二象性，即同时具有波动性和粒子性。光的某些性质，如与光的传播有关的现象，宜用波动性来解释；而光的另一些性质，如光与原子、分子相互作用的现象，则宜用微粒性来解释。在讨论光的波动性时，注意掌握下列关系式：

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

式中  $\lambda$ ——波长，在紫外-可见光区常用纳米 (nm) 为单位，红外光区则多用微米 ( $\mu\text{m}$ ) 为单位；

$\nu$ ——频率， $\text{sec}^{-1}$  (Hz) 或赫兹 (Hz)；

$c$ ——光速，其值为  $3 \times 10^{10} \text{cm/sec}$ ；

$\bar{\nu}$ ——波数，单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。

光的频率 ( $\nu$ ) 数值很大，为了使用方便，常用波数 ( $\bar{\nu}$ ) 代替频率。波数的定义是在真空中 1cm 长度内电磁波的数目。

例如，通常红外光谱所用波长范围为 2.5 ~ 25 $\mu\text{m}$ ，则其波数对应为：

$$\bar{\nu} = 1/(2.5\mu\text{m}) = 1/(2.5 \times 10^{-4} \text{cm}) = 4000 \text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = 1/(25\mu\text{m}) = 1/(25 \times 10^{-4} \text{cm}) = 400 \text{cm}^{-1}$$

因此红外光谱常用波数范围为 400 ~ 4000 $\text{cm}^{-1}$ 。

在讨论光与原子及分子的相互作用时，又可把光看成由不连续的光子构成的量子

流, 每个光子的能量 ( $E$ ) 与光的频率 ( $\nu$ ) 成正比:

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

式中  $h$ ——普朗克 (Plank) 常数,  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$ 。

光同时具有波动性和粒子性, 两者是对立统一的, 可通过下式联系在一起:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1-3)$$

根据波长增加的顺序, 电磁波可分成 X-射线 (X-ray)、紫外 (ultraviolet)、可见 (visible)、红外 (infrared)、微波 (microwave) 及无线电波 (radio wave) 等几个区域, 见表 1-1。

表 1-1 电磁波的不同区域及对应的波谱学分类

X-射线衍射	紫外-可见光谱		红外光谱			微波吸收谱	核磁共振谱	
内层电子能级跃迁	外层电子能级跃迁		分子振动与转动能级跃迁	分子转动能级跃迁	电子自旋能级跃迁	核自旋能级跃迁		
X-射线	紫外		可见	红外			微波	无线电波
	远紫外	近紫外		近红外	中红外	远红外		
	1nm	200nm	400nm	800nm	2.5 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	25cm

由表 1-1 可知, 可见光的波长范围为 400 ~ 800nm; 紫外光的波长范围为 1 ~ 400nm, 可分为远紫外区 (1 ~ 200nm) 和近紫外区 (200 ~ 400nm)。通常所说的紫外光谱是指近紫外区 (波长范围为 200 ~ 400nm) 内的吸收光谱。由于可见光谱的原理和仪器与紫外光谱相同, 仅波长范围为 400 ~ 800nm 的差异, 故很多作者将紫外光谱和可见光谱并在一起称之为紫外-可见光谱 (ultraviolet-visible absorption spectra)。红外光的波长范围为 800nm ~ 400 $\mu\text{m}$ , 根据波长范围不同, 又可分为近红外 (0.8 ~ 2.5 $\mu\text{m}$ )、中红外 (2.5 ~ 25 $\mu\text{m}$ )、远红外 (25 ~ 400 $\mu\text{m}$ ) 三个波段, 红外光谱是指中红外光区 (波数范围为 4000 ~ 400 $\text{cm}^{-1}$ ) 内的吸收光谱。核磁共振谱波长范围为 0.6 ~ 300m。

## 二、Lambert-Beer 定律

在单色光和稀溶液的实验条件下, 溶液对光线的吸收遵守 Lambert-Beer 定律。即吸光度 ( $A$ , absorbance) 与溶液的浓度 ( $C$ ) 和吸收池的厚度 ( $l$ ) 成正比:

$$A = \alpha l C \quad (1-4)$$

式中  $\alpha$ ——吸光系数 (absorptivity)。

如果溶液的浓度用摩尔浓度, 吸收池的厚度以厘米 (cm) 为单位, 则 Beer 定律的吸光系数 ( $\alpha$ ) 可表达为  $\epsilon$ , 即摩尔吸光系数 (molar absorptivity)。

$$A = \epsilon l C = -\lg I/I_0; \text{ 即 } \epsilon = A/lC \quad (1-5)$$

式中  $A$ ——吸光度;

$\epsilon$ ——摩尔吸光系数;

$C$ ——溶液的摩尔浓度, mol/L;

$I_0$ ——入射光强度;

$I$ ——透射光强度。

在实际工作中，特别是在定量分析或溶质化学结构未知时，常用百分吸光系数  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  或比吸光系数 (specific absorptivity) 表示吸收强度，此时溶液的浓度单位为百分浓度单位 g/100ml，即每 100ml 溶液中含有多少克的溶质，百分吸光系数和摩尔吸光系数的关系为：

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \varepsilon \times l_0 / \text{溶质分子量} \quad (1-6)$$

吸收具有加和性，在溶液中如有浓度为  $C_a$  的物质和浓度为  $C_b$  的物质存在，则测得的溶液的吸光度 ( $A$ ) 为两物质的吸光度 ( $A_a, A_b$ ) 之和：

$$A = A_a + A_b = \varepsilon_a l C_a + \varepsilon_b l C_b \quad (1-7)$$

式 (1-7) 说明含多组分的溶液，其吸收度为溶液中各组分吸光度之和。

此外，溶剂、pH、放置时间以及温度等因素也可影响吸光度。

## 第二节 紫外吸收光谱的基本知识

### 一、分子轨道

原子和分子中电子的运动状态用“轨道”来描述。与经典物理中的“轨道”概念不同，原子、分子中电子的“轨道”实际上是电子运动的几率分布。

原子中电子的运动“轨道”称原子轨道，用波函数  $\phi$  表示。有机化合物中构成化学键的原子轨道有  $s$ 、 $p$  轨道及各种杂化轨道。

分子中电子的运动“轨道”称分子轨道 (molecular orbit)，用波函数“ $\psi$ ”表示。分子轨道是由原子轨道相互作用而形成的 (即原子中轨道的重叠)。分子轨道理论认为：两个原子轨道线性组合形成两个分子轨道，其中波函数位相相同者 (同号) 重叠形成的分子轨道称成键轨道 (bonding orbit)，用  $\psi$  表示，其能量低于组成它的原子轨道；波函数位相相反者 (异号) 重叠形成的分子轨道，称反键轨道 (antibonding orbit)，用  $\psi^*$  表示，其能量高于组成它的原子轨道。原子轨道相互作用程度越大，形成的分子轨道越稳定。图 1-1 是用能级图表示的分子轨道形成情况。

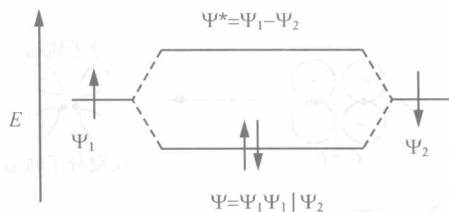


图 1-1 分子轨道的形成图

由不同类型的原子轨道线性组合可得不同种类的分子轨道，原子轨道的线性组合主要有以下几种。

(1) 原子 A 和 B 的  $s$  轨道相互作用，形成的分子轨道 两个原子相组合，可形成两个分子轨道：其中两个  $s$  轨道相加重叠所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道

的能量低，称为成键分子轨道，通常用符号  $\sigma_s$  表示；而两个  $s$  轨道相减重叠所得的分子轨道的能量比相互作用前原子轨道的能量高，称为反键分子轨道，通常用符号  $\sigma_s^*$  表示（图 1-2）。

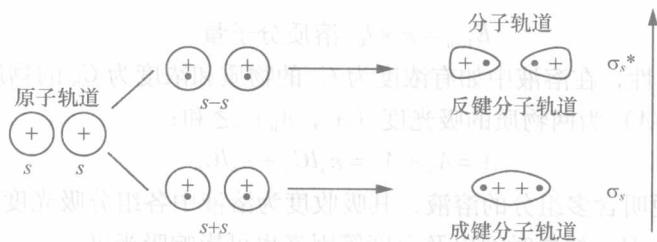


图 1-2  $s-s$  轨道重叠形成的分子轨道

(2) 原子 A 和 B 的  $p$  轨道相互作用形成的分子轨道 两个原子的  $p$  轨道可以有两种组合方式：即“头碰头”和“肩并肩”两种重叠方式。

当两个原子的  $p_x$  轨道沿  $x$  轴（即键轴）以“头碰头”的形式发生重叠时，产生了一个成键的分子轨道  $\sigma_p$  和一个反键的分子轨道  $\sigma_p^*$ （图 1-3）。

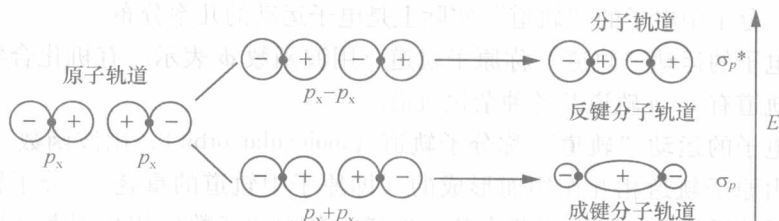


图 1-3  $p-p$  轨道重叠形成的  $\sigma_p$  分子轨道

当两个原子的  $p$  轨道（如  $p_x - p_y$  或  $p_z - p_z$ ）垂直于键轴以“肩并肩”的形式发生重叠时，产生的分子轨道称为  $\pi$  分子轨道，成键的分子轨道  $\pi_p$  和一个反键的分子轨道  $\pi_p^*$ （图 1-4）。

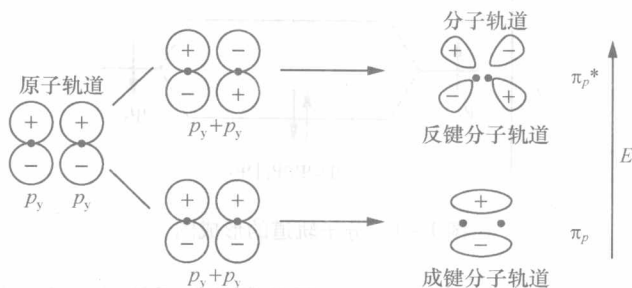


图 1-4  $p-p$  轨道重叠形成的  $\pi_p$  分子轨道

(3) 原子 A 的  $s$  轨道和原子 B 的  $p$  轨道相互作用形成的分子轨道 当一个原子的  $s$



轨道和一个原子的  $p$  轨道沿两核的连线发生重叠时, 如果两个相重叠的波瓣具有相同的符号, 则增大了两核间的几率密度, 因而产生了一个成键的分子轨道  $\sigma_{sp}$ ; 如果两个相重叠的波瓣具有相反的符号, 则减小了两核间的几率密度, 因而产生了一个反键的分子轨道  $\sigma_{sp}^*$  (图 1-5)。

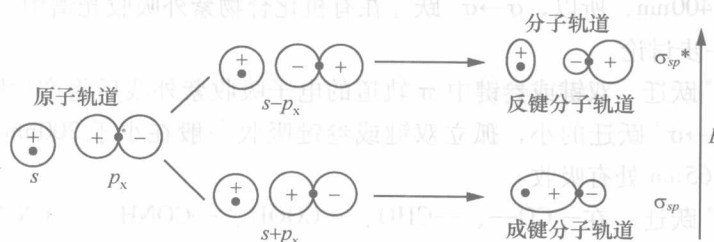


图 1-5  $s-p$  轨道重叠形成的  $\sigma_{sp}$  分子轨道

(4) 原子上未成键电子对形成的分子轨道 在分子轨道中, 未与另一原子轨道相互起作用的原子轨道 (即未成键电子对所占有的轨道), 在分子轨道能级图上的能量大小等同于其在原子轨道中的能量, 这种类型的分子轨道称为非成键 (non-bonding) 分子轨道, 亦称  $n$  轨道。 $n$  轨道是非成键的分子轨道, 所以没有反键轨道。 $n$  轨道上的电子称  $n$  电子。

上述几种分子轨道的能级分布如图 1-6 所示。

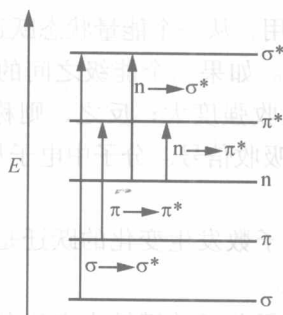


图 1-6 分子轨道电子跃迁能级图

通常情况下, 分子中电子排布在  $n$  轨道以下的轨道上, 这种状态称基态。分子吸收光子后, 基态的一个电子被激发到反键分子轨道 (电子激发态), 称为电子跃迁。分子中相邻电子能级的能量差约为  $1 \sim 20\text{eV}$ , 这样的能量与紫外和可见光的能量相当。因此, 产生电子跃迁的必要条件是物质必须接受紫外光或可见光的照射, 只有当照射光的能量与价电子的跃迁能相等时, 光才能被吸收。因此, 光的吸收与化学键的类型有关。有机化合物中的价电子有形成单键的  $\sigma$  电子和形成双键或叁键的  $\pi$  电子, 以及未成键的  $n$  电子等, 它们由基态到激发态的跃迁能是各不相同的。

一般情况下, 有机化合物结构解析中主要讨论如图 1-6 所示四种类型电子跃迁。各种电子跃迁的能级差  $\Delta E$  存在下列次序:

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

(1)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁  $\sigma$  轨道上的电子由基态激发到激发态属于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。这种电子跃迁需要较高的能量，所以能吸收短波长的紫外线，一般其吸收发生在低于 150nm 的远紫外区。例如甲烷的紫外区吸收在 122nm，乙烷在 135nm。因为实际应用的紫外光谱区域在 200 ~ 400nm，所以， $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁在有机化合物紫外吸收光谱中一般不能测出，本书也不再进一步讨论。

(2)  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁 双键或叁键中  $\pi$  轨道的电子吸收紫外线后将产生跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的  $\Delta E$  较  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁的小，孤立双键或叁键吸收一般在小于 200nm 的远紫外区。例如，乙烯在 165nm 处有吸收。

(3)  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁 在  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CN}$  等基团中，不饱和键一端直接与具有未用电子对的杂原子相连，将产生  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。这种跃迁所需能量最小，所以吸收波长在近紫外区或可见区，吸收强度弱，但对有机化合物结构分析很有用，例如饱和酮在 280nm 出现的吸收就是  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所致。

(4)  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁 含有未共用电子对的基团，如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$  等，它们的未共用电子对将产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁，吸收一般发生在小于 200nm 的紫外区，但原子半径较大的杂原子，如硫或碘原子，其  $n$  轨道能级较高， $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁能较小，故含硫或含碘的饱和有机化合物可能在 220 ~ 250nm 附近产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁吸收带。

## 二、电子跃迁选律

原子和分子与电磁波相互作用，从一个能量状态跃迁到另一个能量状态要服从一定的规律，这些规律称为光谱选律。如果二个能级之间的跃迁根据选律是可能的，称为“允许跃迁”，其跃迁几率大，吸收强度大；反之，则称为“禁阻跃迁”，其跃迁几率小，吸收强度很弱甚至观察不到吸收信号。分子中电子从一个能级跃迁到另一个能级所遵守的选律如下。

(1) 自旋定律 电子自旋量子数发生变化的跃迁是禁止的，即分子中的电子在跃迁过程中自旋方向不能发生改变。

(2) 对称性选律 同核双原子分子的键轴中点称分子的对称中心，其分子轨道波函数通过对称中心反演到三维空间的相应位置时，若符号不改变，则称对称波函数 ( $\sigma$  和  $\pi^*$ )，用  $g$  表示 (德文 gerade 缩写)；若波函数符号改变则称反对称波函数 (如  $\sigma^*$  和  $\pi$ )，用  $u$  表示 (德文 ungerade 缩写)。电子跃迁时中心对称性必须改变，而结面对称性不能改变。所以， $u \rightarrow g$  跃迁是允许跃迁，而  $u \rightarrow u$ 、 $g \rightarrow g$  的跃迁是禁阻跃迁，即  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$  属于允许跃迁，而  $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$  属于禁阻跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$  亦是禁阻跃迁，然而，禁阻跃迁在某些情况下实际上是可被观察的，只是吸收强度很弱。这是因为受分子内或分子间的微扰作用等因素的影响，常导致上述某些选律发生偏移。

对称性强的分子 (如苯分子) 在跃迁过程中，可能会出现部分禁阻跃迁，部分禁阻跃迁谱带的强度在允许跃迁和禁阻跃迁之间。