

# 简明 波谱解析手册

主编 吴立军 王晓波

# 简明 波谱解析 手册

---

主 编 吴立军 王晓波

副主编 裘荣刚 高慧媛

编 者 (以姓氏笔画为序)

王立波 (哈尔滨医科大学药学院)

王晓波 (中国人民解放军第 210 医院)

曲 扬 (辽宁中医药大学药学院)

吴立军 (哈尔滨医科大学药学院)

高慧媛 (沈阳药科大学中药学院)

黄 健 (沈阳药科大学中药学院)

裘荣刚 (中国人民解放军第 210 医院)

霍 花 (中国人民解放军沈阳军区总医院北陵临床部)

人民卫生出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

简明波谱解析手册 / 吴立军, 王晓波主编. —北京: 人民卫生出版社, 2013

ISBN 978-7-117-17181-6

I. ①简… II. ①吴…②王… III. ①波谱分析—医学院校—教材 IV. ①0657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第066597号

人卫社官网	<a href="http://www.pmph.com">www.pmph.com</a>	出版物查询, 在线购书
人卫医学网	<a href="http://www.ipmph.com">www.ipmph.com</a>	医学考试辅导, 医学数据库服务, 医学教育资源, 大众健康资讯

版权所有, 侵权必究!

## 简明波谱解析手册

主 编: 吴立军 王晓波

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里19号

邮 编: 100021

E-mail: [pmph@pmph.com](mailto:pmph@pmph.com)

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 北京中新伟业印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 30

字 数: 749千字

版 次: 2013年7月第1版 2013年7月第1版第1次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-17181-6/R·17182

定 价: 68.00元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: [WQ@pmph.com](mailto:WQ@pmph.com)

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

# 前 言

---

近年来,有机化合物的各种仪器分析方法及综合应用得到了广泛而又快速的发展。掌握谱学分析方法已成为从事天然产物、药物、有机合成、化合物结构鉴定等研究领域的工作者及高等院校师生从事教学、科研不可或缺的基本知识和基本技能。与之发展相适应,目前涉及波谱解析的基本理论和应用的参考书或教材有很多,但能从实际需要出发、系统总结化合物谱学规律、提供实际谱学解析参考数据的工具书却少之又少。

为此,从结构分析等研究工作的实际需要出发,编者在前期完成《实用天然产物有机化学》(2007年)、《实用有机化合物波谱解析——应用篇》(2009年)、《实用有机化合物光谱解析百题解》(2011年)等书目基础上,结合自己40多年的教学实践、谱学研究经验及前人的工作,编著了本手册。其内容丰富、数据翔实、罗列和收集了各类化合物的谱学数据手册的精髓,是一部实用性很强的工具书。全书以化学结构分类及特征性官能团为主线,对各类化合物在UV、IR、NMR、MS、CD(圆二色谱)等谱学技术中的数据进行总结、分析和罗列,佐以大量的图表和实例。本书最大的特点和优势是首次对CD在立体化学的研究应用进行相应的数据分析和总结。CD谱作为立体化学研究的重要手段,以美国哥伦比亚大学中西香尔教授为指导的研究小组在这个领域做出了突出贡献,很多谱学规律是十分值得国内研究者学习、借鉴和推广的。为此,本手册出版前,编者对手册的内容进行了多次审议和修改,通过不断地补充和修订,最终选出使用频率较高、利用价值较大的系列化合物汇编成册,期望能够提高使用者在结构解析中的参考作用。

本书由吴立军和王晓波担任主编;第一章由曲扬、吴立军、王晓波,第二章由王立波、吴立军,第三章由黄健、王晓波、裘荣刚,霍花,第四章由高慧媛、吴立军,第五章由高慧媛、黄健、吴立军,第六章由王立波、曲扬、王晓波、吴立军,附录由高慧媛、裘荣刚,霍花承担编写完成。最终由吴立军和王晓波定稿。

本书编写过程中始终得到人民卫生出版社和兄弟院校有关同行的热情鼓励和支持,提出了很多宝贵的意见和建议,在此一并表示衷心的感谢!尽管我们做了种种努力,但因学术水平及编写能力有限,不当之处在所难免,敬请广大读者予以指正。

编 者

2013年1月于沈阳

## 内容提要

---

仪器分析技术的快速发展和普及是推动现代有机化学发展的重要动力。分析仪器性能的不断提升、获取参数的精度不断提高是有机化学应用研究飞速发展的重要原因之一。本书使用性能优良仪器测得的大量有机化合物的 UV、IR、NMR、MS、CD 等谱学分析数据方便读者参考和查阅。此外,书中主要是有机化合物相应的均值,在解决实际问题时要活学活用,具体问题具体分析。本书适用于中药、天然药物、合成化学、有机化学、生命科学等涉及化合物结构分析等领域的读者学习和参考,尤其是对从事有机化合物结构研究的科研工作者和高等院校学生,更是十分必要的工具书。

# 目 录

第一章 紫外-可见光谱数据 .....	1
第一节 概述 .....	1
一、紫外吸收光谱中的电子跃迁类型 .....	1
二、紫外光谱中的经验规则 .....	3
第二节 各类有机化合物的紫外光谱数据 .....	7
一、烷烃 .....	7
二、烯烃 .....	7
三、炔烃 .....	9
四、芳烃及衍生物 .....	10
五、卤代烃类 .....	16
六、醇和酚类化合物 .....	17
七、醚类化合物 .....	22
八、醛酮类化合物 .....	23
九、羧酸衍生物 .....	31
十、硝基和胺类 .....	41
十一、含硫化合物 .....	47
十二、杂环芳香族及其衍生物 .....	49
第二章 红外光谱数据 .....	55
第一节 概述 .....	55
第二节 各类化合物的红外光谱数据 .....	60
一、烷烃类化合物 .....	60
二、烯烃类化合物 .....	62
三、芳香类化合物 .....	63
四、 $X\equiv Y, X=Y=Z$ 类化合物 .....	64
五、醇和酚类化合物 .....	65
六、醚及其类似物 .....	67
七、胺及铵盐 .....	68
八、羰基类化合物 .....	71
九、硝基、亚硝基类化合物 .....	76
十、杂环化合物 .....	78
十一、含硫化合物 .....	79

十二、含磷化合物	80
十三、卤素和无机盐	81
第三节 应用举例	81
<b>第三章 核磁氢谱数据</b>	<b>87</b>
第一节 概述	87
一、影响氢核化学位移的因素	87
二、化学位移与官能团类型	89
第二节 偶合常数	91
一、偕偶	91
二、邻偶	92
三、远程偶合	93
第三节 各类有机化合物氢化学位移和偶合常数	94
一、简单烷烃	94
二、芳烷烃	101
三、烯烃	103
四、炔烃	108
五、脂环化合物	109
六、芳香烃	126
七、芳杂环化合物	143
八、卤代化合物	161
九、醇和醚类化合物	164
十、含氮化合物	167
十一、含硫化合物	172
十二、羰基化合物	175
十三、含硅、磷及其他有机金属化合物	182
十四、氨基酸	184
十五、糖类	187
十六、核苷及核苷酸类	188
<b>第四章 核磁碳谱数据</b>	<b>190</b>
第一节 概述	190
一、影响碳化学位移的主要因素	190
二、常见取代基位移规律	193
第二节 各类有机化合物碳的化学位移	195
一、简单烷烃	195
二、环烷烃	204
三、烯烃	208
四、炔烃	215
五、芳烃	217

六、芳杂环类	231
七、醇、酚、醚及过氧化物	236
八、卤代烃	241
九、含硫化合物	246
十、含氮化合物	251
十一、有机含磷化合物	255
十二、羰基化合物	257
十三、其他有机金属化合物	265
十四、常见单糖及其衍生物	267
十五、肌醇及其衍生物	268
十六、氨基酸	268
十七、核苷及核苷酸类	271
十八、甾类	272
第三节 偶合常数	278
一、C-H 偶合常数	278
二、C-C、C-F、C-P 间的偶合常数	282
<b>第五章 质谱数据</b>	<b>284</b>
第一节 概述	284
一、主要离子类型	284
二、离子碎裂机制	284
第二节 常见的碎片离子	287
第三节 各类有机化合物的质谱	289
一、饱和烷烃	289
二、烯烃	293
三、炔烃	297
四、芳香烃及杂环化合物	298
五、卤代物	313
六、醇、酚类化合物	316
七、醚类化合物	323
八、含氮化合物	329
九、含硫化合物	345
十、羰基化合物	353
十一、其他化合物	371
十二、常见溶剂和作为基质的化合物质谱	373
<b>第六章 旋光光谱与圆二色谱</b>	<b>384</b>
第一节 概述	384
第二节 常用的经验规则	385
一、羰基八区律	385



二、螺旋规则·····	407
三、内酯、羧酸等结构的扇形规则·····	415
四、苯环的扇形规则·····	417
五、苯环的手性规则·····	418
六、CD 激子手性法·····	419
七、计算化学法确定化合物的构型·····	427
参考文献·····	432
附录·····	433
附录I 波谱数据概要表·····	433
附录II 各官能团波谱数据组合表·····	460

# 第一章

## 紫外-可见光谱数据

### 第一节 概 述

分子吸收波长范围在 200~800nm 区间的电磁波产生的吸收光谱称为紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible absorption spectra), 简称紫外光谱 (UV)。在有机化合物结构解析中, 紫外光谱主要用于判断分子中的共轭体系, 包括芳香体系的有无。

#### 一、紫外吸收光谱中的电子跃迁类型

一般情况下, 有机化合物结构解析中主要讨论四种类型的电子跃迁。各种电子跃迁的能级差  $\Delta E$  存在下列次序:  $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。在表 1-1 中列出了代表性化合物产生紫外吸收的电子跃迁类型及对应的吸收波长。

表 1-1 常见电子跃迁类型及紫外吸收波长

化合物	跃迁类型	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	溶剂
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	10 000	气态
CH <sub>3</sub> I	$n \rightarrow \sigma^*$	258	370	异辛烷
CH <sub>3</sub> OH	$n \rightarrow \sigma^*$	184	150	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10 000	气态
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	166	16 000	蒸气
	$n \rightarrow \sigma^*$	194	9 000	
	$n \rightarrow \pi^*$	274	14	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	芳香族 $\pi \rightarrow \pi^*$	184	68 000	己烷
	芳香族 $\pi \rightarrow \pi^*$	204	8 800	
	芳香族 $\pi \rightarrow \pi^*$	254	250	

结构中含有  $\pi$  电子的基团称为发色团, 它们能产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  和(或) $n \rightarrow \pi^*$  跃迁从而能在紫外可见光范围内产生吸收, 如  $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}=\text{S}$  等。在表 1-2、1-3 中列举了一些孤立与共轭发色团的紫外吸收情况。

表 1-2 典型的孤立发色团的紫外吸收带

发色团	例	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	溶剂
$-\text{C}=\text{C}-$	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	171	15 530	气体
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CH=CH <sub>2</sub>	177	13 000	正庚烷

续表


发色团	例	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	溶剂
-C≡C-	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	170	10 000	正庚烷
-C=O	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	166	16 000	气体
		189	900	正己烷
	CH <sub>3</sub> CHO	279	15	乙醇
		180	10 000	气体
-COOH	CH <sub>3</sub> COOH	293	12	正己烷
		204	41	水
-CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	178	9500	正己烷
		214	60	水
-COCl	CH <sub>3</sub> COCl	220	100	正己烷
-N=N	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	410	1200	蒸气
	CH <sub>3</sub> N=NCH <sub>3</sub>	339	5	乙醇
-N=O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	300	100	乙醚
-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	201	5000	甲醇
		271	186	乙醇
-ONO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>2</sub>	270	12	二氧六环
-O-N=O	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ONO	230	2200	己烷
-C=N	$\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} & & \text{NH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{NH} & & \end{matrix} \cdot \text{HCl}$	265	15	水
-S→O	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> SOCH <sub>3</sub>	210	1500	乙醇
-COOR	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	211	57	乙醇
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	< 180	—	—

表 1-3 共轭发色团的吸收谱带

发色团	例	$\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带 (K 吸收带)		$n \rightarrow \pi^*$ 吸收带 (R 吸收带)	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
C=C-C=C	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	217	21 000	—	—
-C=C-C≡C-	CH <sub>2</sub> =CH-C≡CH	219	7600	—	—
-C=C-C=O	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO	218	18 000	321	30
	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CO-CH <sub>3</sub>	224	9750	314	38
-C≡C-C=O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CO-C≡CH	214	5000	308	20
O=C-C=O	CH <sub>3</sub> -CO-CO-CH <sub>3</sub>	—	—	435	18
-C=C-COOH	(Z)CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH	206	13 500	242	250
-C≡C-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C≡C-COOH	210	6000	—	—
-C=C-C≡N	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CN	215	680	—	—
-C=C-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH=CH-NO <sub>2</sub>	299	940	233	9800
COOH-COOH	COOH-COOH	185	4000	250	—
-C=C-C=C-C=C-	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	258	35 000	—	—

续表

发色团	例	$\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带 (K 吸收带)		$n \rightarrow \pi^*$ 吸收带 (R 吸收带)	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
		$-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	257	17 000
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	298	12 500	—	—

结构中含有非成键 n 电子的杂原子饱和基团, 它们本身在紫外可见光范围内不产生吸收, 但当它们与生色团或饱和烃相连时, 能使该生色团的吸收峰向长波方向移动, 并使吸收强度增加的基团。如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$  等。

## 二、紫外光谱中的经验规则

1. 共轭二烯类化合物的 Woodward-Fieser 规则 Woodward 和 Fieser 总结了共轭烯类化合物上取代基对  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带(即 K 带) $\lambda_{\max}$  的影响, 称为 Woodward-Fieser 经验规则。该规则以 1, 3-丁二烯为基本母核, 确定其吸收波长的数值为 217nm, 然后根据取代情况的不同, 在此基本吸收波长的数值上再加上一些校正值, 用于计算共轭烯类化合物的 K 带  $\lambda_{\max}$ , 见表 1-4。共轭烯类化合物 K 带  $\lambda_{\max}$  值受溶剂极性的影响较小, 因此不需要对计算结果进行溶剂校正。Woodward-Fieser 规则不能预测吸收强度和精细结构。

表 1-4 共轭烯类 K 带  $\lambda_{\max}$  值与 Woodward-Fieser 计算规则

基值(共轭二烯基本吸收带)		217nm	
增加值—			
同环二烯	36nm	$-\text{OR}$	6nm
烷基(或环基)	5nm	$-\text{SR}$	30nm
环外双键	5nm	$-\text{Cl}$ , $-\text{Br}$	5nm
共轭双键	30nm	$-\text{NR}_1\text{R}_2$	60nm
助色团 $-\text{OCOR}$	0nm		

应用 Woodward-Fieser 计算规则时应注意:

(1) 该规则只适用于共轭二烯、三烯、四烯。

(2) 选择较长共轭体系作为母体。

(3) 交叉共轭体系(crossed conjugated systems)中只能选取一个共轭键, 分叉上的双键不算延长双键, 并且选择吸收带较长的共轭体系。

(4) 该规则不适用芳香系统, 芳香系统另有规则。

(5) 共轭体系中的所有取代基及所有的环外双键均应考虑在内。

2. 共轭多烯体系的 Fieser-Kuhn 公式 超过四烯以上的共轭多烯体系, 其 K 带的  $\lambda_{\max}$  及  $\epsilon_{\max}$  值不能采用 Woodward-Fieser 规则计算, 而应采用下列 Fieser-Kuhn 计算公式:

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon_{\max}(\text{己烷}) = 1.74 \times 10^4 n$$

式中,  $M$  为共轭体系上的烷基数;  $n$  为共轭双键数;  $R_{\text{endo}}$  为具有环内双键的环数;  $R_{\text{exo}}$  为具有环外双键的环数。

3. 共轭不饱和羰基化合物的紫外光谱 孤立双键在 165nm 附近有  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带 ( $\epsilon$  约为 10000), 孤立羰基在 290nm 附近有  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带 ( $\epsilon$  约为 100)。如果羰基和双键共轭, 这些吸收带都要发生红移, 吸收强度同时增加。

不饱和羰基化合物 K 带  $\lambda_{\max}$  可用 Woodward 规则计算, 其计算方法与共轭烯烃相似, 见表 1-5。

表 1-5 不饱和醛、酮、酸、酯  $\lambda_{\max}$  的经验参数(Woodward 规则)

基值	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)			
$\alpha, \beta$ - 不饱和醛	207			
$\alpha, \beta$ - 不饱和酮	215			
$\alpha, \beta$ - 不饱和六元环酮	215			
$\alpha, \beta$ - 不饱和五元环酮	202			
$\alpha, \beta$ - 不饱和酸或酯	193			
增加值				
共轭双键	30			
环外双键、五元及七元环内双键	5			
同环二烯	39			
取代基及位置	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
烷基 —R	10	12	18	18
烷氧基 —OR	35	30	17	31
羟基 —OH	35	30	50	50
酰基 —OCOR	6	6	6	6
卤素 —Cl	15	12	12	12
—Br	25	30	25	25
—SR		80		
—NR <sub>2</sub>		95		

应用 Woodward 规则时应注意:

- (1) 共轭不饱和羰基化合物碳原子的编号为  $^{\delta}C = ^{\gamma}C - ^{\beta}C = ^{\alpha}C - C = O$ 。
- (2) 环上羰基不作为环外双键看待。
- (3) 有两个共轭不饱和羰基时, 应优先选择波长较大的。
- (4) 共轭不饱和羰基化合物 K 带  $\lambda_{\max}$  值受溶剂极性的影响较大, 因此需要对计算结果进行溶剂校正。表 1-5 中的数据是在甲醇或乙醇溶剂中测得的, 非极性溶剂中的测试值与计算值比较需加上溶剂的校正值, 见表 1-6。

表 1-6 共轭羰基化合物 K 带溶剂校正值

溶剂	甲醇	乙醇	水	三氯甲烷	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷
$\lambda_{\max}$ 校正值	0	0	-8	+1	+5	+7	+11	+11

4. 芳香化合物的紫外光谱 苯具有三个吸收带——E<sub>1</sub> 和 E<sub>2</sub> 带和 B 带, 其中心位置分别在 184、203 和 256nm 左右, 其中 E<sub>1</sub> 带在远紫外区, 一般不讨论。苯被取代后, 其 E<sub>2</sub> 带、B 带的吸收峰都会发生变化。取代基类型不同, 对吸收带的最大吸收的影响也不同。

## (1) 单取代苯

1) 烷基取代时, 由于超共轭作用, 使  $\lambda_{\max}$  红移, 但影响较小。

2) 带孤对电子的基团 ( $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ ) 取代时, 由于助色团孤对电子与苯环上的大  $\pi$  电子体系产生  $p-\pi$  共轭, 使  $\lambda_{\max}$  红移。

3) 具有与苯环共轭的不饱和基团, 例如  $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NO}_2$  等时, 由于  $\pi-\pi$  共轭结果产生新的分子轨道而降低跃迁能, 使  $\lambda_{\max}$  显著红移。

不同取代基使苯的  $E_2$  带波长增加的次序如下:

邻、对位定位基:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{NHCOCH}_3 > \text{O}^- > \text{OCH}_3 > \text{OH} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$

间位定位基:  $\text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{COOH} > \text{SO}_2\text{NH}_2 > \text{NH}_3^+$

显然, 对光谱影响的大小与取代基的拉电子或推电子程度有关。

常见的苯的单取代物的  $\lambda_{\max}$  (溶剂: 甲醇或水) 见表 1-7。

表 1-7 助色团对苯取代衍生物紫外吸收的影响

取代基	$E_2$ 带		B 带		取代基	$E_2$ 带		B 带	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon(10^3)$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon(10^3)$		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon(10^3)$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon(10^3)$
$-\text{H}$	204	7.9	256	0.2 <sup>b</sup>	$-\text{Br}$	210	7.9	261	0.2 <sup>b</sup>
$-\text{NO}_2$	269	7.8	—	—	$-\text{I}$	207	7.0	257	0.7 <sup>b</sup>
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	244	14	282	0.8 <sup>b</sup>	$-\text{NH}_3^+$	203	7.5	254	0.2 <sup>a</sup>
			291	0.5	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	251	14	298	2.1 <sup>b</sup>
$-\text{CHO}$	249	11.4	280	1.5 <sup>b</sup>	$-\text{SH}$	236	10	269	0.7 <sup>c</sup>
$-\text{COCH}_3$	245	9.8	278	1.1 <sup>b</sup>	$-\text{O}^-$	235	9.4	287	2.6 <sup>a</sup>
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	236	12.5	278	0.7 <sup>c</sup>	$-\text{NH}_2$	230	8.6	280	1.4 <sup>a</sup>
$-\text{COOH}$	230	11.6	273	1.0 <sup>a</sup>	$-\text{NHCOCH}_3$	238	10.5		
$-\text{COO}^-$	224	0.9	268	0.6	$-\text{OCH}_3$	217	6.4	269	1.5 <sup>a</sup>
$-\text{CN}$	224	13	271	1.0 <sup>a</sup>	$-\text{OH}$	210	6.2	270	1.4
$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	217	9.7	264	0.7	$-\text{CH}_3$	207	7.0	261	0.2 <sup>b</sup>
$-\text{Cl}$	210	7.4	264	0.2 <sup>b</sup>				272	2
$-\text{Ph}$	251	18.3			$-\text{OPh}$	255	11	278	1.8
$-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	273	21			$-\text{CH}=\text{CHPh}$	295	29		

注: <sup>a</sup> 水溶液; <sup>b</sup> 乙醇; <sup>c</sup> 己烷

(2) 双取代苯: 双取代苯吸收光谱  $\lambda_{\max}$  值与两个取代基的类型及相对位置有关, 一般有三条规律。

1) 当两个吸电子基团或两个供电子基团取代时, 此时吸收光谱  $\lambda_{\max}$  值与两个取代基的相对位置无关, 即邻、间、对位取代苯三者吸收光谱  $\lambda_{\max}$  值相近, 且一般不超过单取代时  $\lambda_{\max}$  值较大者。

2) 当一个吸电子基团和一个供电子基团邻、间位双取代时, 两者吸收光谱  $\lambda_{\max}$  值相近, 且与单取代时  $\lambda_{\max}$  值区别较小。

3) 当一个吸电子基团和一个供电子基团对位双取代时, 吸收光谱  $\lambda_{\max}$  值远远大于两者单取代时  $\lambda_{\max}$  值。

表 1-8 中列出了二取代苯衍生物的吸收带。

表 1-8 二取代苯衍生物的紫外吸收带

取代基(R)		对位取代		间位取代				邻位取代			
				200nm 吸收带		260nm 吸收带		200nm 吸收带		260nm 吸收带	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
CH <sub>3</sub>	CN	237	17 200	230	11 000	276	1290	228	11 100	276	1440
Cl	COOH	241	16 300	232	9100	283	1080	229	5900	280	370
Cl	NO <sub>2</sub>	280	10 300	264	7100	313	1300	260	4000	310	1400
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	285	9250	273	7300	315	1300	266	5300	325	1300
NO <sub>2</sub>	OH	318	10 000	274	6000	333	1960	278	6600	351	3200
NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	387	13 500	280	4800	358	1450	282	5400	412	4500
NO <sub>2</sub>	COOH	258	11 000	255	3470	—	—	255	76 000	—	—
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	266	14 500	242	16 300	305	1100	—	—	—	—
NH <sub>2</sub>	COOH	284	14 000	250	2400	310	650	248	3900	327	1940
NH <sub>2</sub>	COCH <sub>3</sub>	312	17 100	—	—	—	—	—	—	—	—
NH <sub>2</sub>	CN	270	19 800	236	8200	308	2400	—	—	—	—
OH	CHO	284	16 000	254	10 100	314	2500	256	12 600	324	3400
OH	COOH	255	13 900	236	7500	296	2500	237	9000	302	3600
OH	COCH <sub>3</sub>	275	14 300	250	9100	308	2300	252	10 900	324	3300

(3) 多取代苯: 多取代苯化合物中, 取代基的类型及相对位置对其紫外光谱的影响更加复杂, 空间位阻对  $\lambda_{\max}$  值也有较大影响。

对 R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COX 型化合物, 其紫外吸收 K 带  $\lambda_{\max}$  值可用 Scott 规则进行计算, 其计算方法见表 1-9。

表 1-9 计算 R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COX 型化合物 K 带  $\lambda_{\max}$  值的 Scott 规则


基值	$\lambda_{\max}$ (nm)		
	邻位	间位	对位
X=烷基或环基	246		
X=H	250		
X=OH, OR	230		
X=CN	224		
X=O—环	230		
增加值	(nm)		
R=烷基或环基	3	3	10
R=OH, OR	7	7	25
R=O <sup>-</sup>	11	20	78
R=Cl	0	0	10
R=Br	2	2	5
R=NH <sub>2</sub>	13	13	58
R=NHAc	20	20	25
R=NHCH <sub>3</sub>	73	73	73
R=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	20	85

## 第二节 各类有机化合物的紫外光谱数据

### 一、烷 烃

饱和烷烃的  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁需要较高的能量,其吸收紫外波长一般发生在低于 160nm 的远紫外区,环烷烃的紫外吸收波长比相应同碳数的直链烷烃大。表 1-10 中列出了简单烷烃的紫外吸收峰位。

表 1-10 部分烷烃的紫外光谱数据

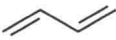
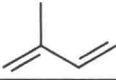
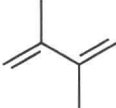

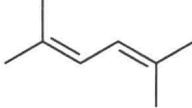
化合物	溶剂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$
CH <sub>4</sub>	蒸气	122	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	蒸气	135	—
	蒸气	190	—

### 二、烯 烃

碳碳双键虽为生色团,但若不与强的助色团 N、S 相连,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁仍位于远紫外区。非共轭烯  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁  $\lambda_{\max}$  一般位于 200nm 以下的远紫外区。共轭二烯类化合物围绕其单键旋转可生成两种构象异构体,即相对于单键的反式(*s-trans*)和顺式(*s-cis*)式。*s-trans* 式比 *s-cis* 式稳定,所以 1,3-丁二烯和大多数无环二烯类主要以 *s-trans* 式存在。但对于一些环状二烯结构则可能具有顺式和反式两种构象,且顺式异构体比相应的反式异构体的吸收波长增加,但吸收强度减弱。




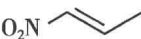




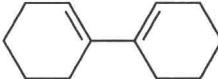
1. 简单烯烃 表 1-11 列出了非共轭烯烃以及共轭二烯的紫外吸收数据。

表 1-11 非共轭烯烃以及共轭二烯的紫外光谱数据

化合物	溶剂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	蒸气	162	1000
	己烷	217	21 000
	甲醇	222	10 800
	环己烷	226	21 400
	甲醇	227	14 200
	环己烷	227	24 000
	甲醇	242	13 100
H(CH=CH) <sub>n</sub> H			
n = 3	异辛烷	268	43 000



续表

化合物	溶剂	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
$n=4$	环己烷	304	52 000
$n=5$	异辛烷	334	121 000
$n=6$	异辛烷	364	138 000
$n=7$	异辛烷	390	—
	蒸气	174	
	蒸气	178	13 000
	蒸气	177	12 000
	庚烷	180	12 500
	乙醇	229	9400
	环己烷	184	6800
	蒸气	178	26 000
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$ $n=3$	己烷	263	45 000
	三氯甲烷	279	33 400
$n=4$	己烷	299	80 000
	三氯甲烷	317	
$n=5$	己烷	326	122 000
	三氯甲烷	349	
$n=6$	石油醚	352	
	三氯甲烷	380	146 500
	蒸气	176	5000
		191	3000
	己烷	239	3000
	甲醇	224	9810
	甲醇	238	13 800

2. 大环多烯类 $(\text{CH}_2=\text{CH})_n$  表 1-12 列出了链状及环状共轭多烯的紫外吸收数据,其最大吸收波长的计算可根据前文所述 Woodward-Fieser 规则和 Fieser-Kuhn 公式。

表 1-12 链状及环状共轭多烯的紫外光谱数据

化合物	溶剂	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
八环 $n=4$	异辛烷	245	650
十二环 $n=6$	异辛烷	300	—
十四环 $n=7$	异辛烷	317	70 000
		376	5800
十六环 $n=8$	异辛烷	285	70 000