



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



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专业第五轮规划教材

供药学类专业使用

# 有机化合物波谱解析

第5版

主编 裴月湖

书网融合教材



中国健康传媒集团  
中国医药科技出版社



# 全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材

- |                  |                        |                      |
|------------------|------------------------|----------------------|
| 高等数学 (第4版)       | 药用拉丁语 (第3版)            | 药品经营质量管理—GSP实务 (第3版) |
| 基础物理学 (第4版)      | 生药学 (第4版)              | 生物化学 (第4版)           |
| 大学计算机基础 (第4版)    | 天然药物化学 (第3版)           | 生物技术制药概论 (第4版)       |
| 计算机程序设计 (第4版)    | <b>有机化合物波谱解析 (第5版)</b> | 发酵工艺学 (第4版)          |
| 无机化学 (第4版)       | 中医药学基础 (第4版)           | 生物制药工艺学 (第5版)        |
| 有机化学 (第3版)       | 医药商品学 (第4版)            | 生物药物分析 (第3版)         |
| 物理化学 (第3版)       | 药物经济学 (第4版)            | 中医药学概论 (第3版)         |
| 分析化学 (第4版)       | 药用高分子材料学 (第5版)         | 中药分析学 (第3版)          |
| 人体解剖生理学 (第3版)    | 化工原理 (第4版)             | 中药鉴定学 (第4版)          |
| 微生物学 (第4版)       | 药物化学 (第3版)             | 中药炮制学 (第3版)          |
| 药学细胞生物学 (第3版)    | 化学制药工艺学 (第5版)          | 药用植物学 (第4版)          |
| 医药伦理学 (第5版)      | 药剂学 (第4版)              | 临床医学概论 (第2版)         |
| 药学概论 (第5版)       | 工业药剂学 (第4版)            | 制药工程制图 (附习题集) (第2版)  |
| 药学信息检索与利用 (第4版)  | 生物药剂学 (第5版)            | 医院药学 (第2版)           |
| 药理学 (第5版)        | 药物分析 (第4版)             | 临床药学 (第2版)           |
| 药物毒理学 (第4版)      | 体内药物分析 (第4版)           | 药物合成反应 (第2版)         |
| 临床药物治疗学 (第3版)    | 医药市场营销学 (第4版)          | 制药设备与车间设计 (第3版)      |
| 药事管理学 (第6版)      | 医药电子商务 (第3版)           | 药理学数理统计方法 (第2版)      |
| 中国药事法理论与实务 (第3版) | GMP教程 (第4版)            |                      |

### 获取图书免费增值服务的步骤说明:

1. 登陆医药大学堂网站 <<http://www.yiyaodxt.com>> 或下载医药大学堂APP。
2. 注册用户, 登录后输入激活码激活, 免费阅读数字教材、配套数字资源。
3. 使用微信或客户端“扫一扫”功能, 扫描书中二维码即可快速阅读数字资源。

激活码有效期为自激活之日起一年。

责任编辑\刘丽英  
封面设计\學雅閣書裝



“医药大学堂”公众号

上架建议  
本科药学教材

ISBN 978-7-5214-1476-9



9 787521 414769 >

定价: 45.00元



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



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专业第五轮规划教材

# 有机化合物波谱解析

第5版

(供药学类专业使用)

主 编 裴月湖  
名誉主编 姚新生  
副主编 华会明 邱 峰 高 昊 王立波  
编 者 (以姓氏笔画为序)

王小宁 (山东大学药学院)

王立波 (哈尔滨医科大学药学院)

冯宝民 (大连大学生命科学与技术学院)

皮慧芳 (华中科技大学同济医学院药学院)

华会明 (沈阳药科大学中药学院)

许 枏 (辽宁中医药大学药学院)

邱 峰 (天津中医药大学中药学院)

宋少江 (沈阳药科大学中药学院)

张 雪 (沈阳药科大学中药学院)

高 昊 (暨南大学药学院)

裴月湖 (哈尔滨医科大学药学院)



中国健康传媒集团  
中国医药科技出版社

## 内容提要

本教材为“全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材”之一，重点介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振（含二维核磁共振）、质谱、圆二色谱及旋光谱在有机化合物结构测定中的应用及基本原理等内容。各章末附有练习题，并设立了综合解析章节，阐明如何综合应用各种谱学方法确定有机化合物平面结构和立体结构。本教材为书网融合教材，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源（PPT、微课、视频、图片等）、题库系统、数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试），使教学资源更加多样化、立体化。

本教材既可供全国高等院校药学类专业本科生、研究生学习使用，也可作为相关专业青年教师和科技人员的自学参考书。

### 图书在版编目（CIP）数据

有机化合物波谱解析 / 裴月湖主编. —5 版. —北京：中国医药科技出版社，2019. 12

全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材

ISBN 978 - 7 - 5214 - 1476 - 9

I. ①有… II. ①裴… III. ①有机化合物 - 波谱分析 - 医学院校 - 教材 IV. ①O622

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 287422 号

美术编辑 陈君杞  
版式设计 友全图文

出版 中国健康传媒集团 | 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.cmstp.com  
规格 889 × 1194 mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
印张 16 3/4  
字数 371 千字  
初版 2000 年 2 月第 1 版  
版次 2019 年 12 月第 5 版  
印次 2019 年 12 月第 1 次印刷  
印刷 三河市国英印务有限公司  
经销 全国各地新华书店  
书号 ISBN 978 - 7 - 5214 - 1476 - 9  
定价 45.00 元

版权所有 盗版必究

举报电话：010 - 62228771

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

获取新书信息、投稿、  
为图书纠错，请扫码  
联系我们。



# 数字化教材编委会

主 编 裴月湖

副主编 王立波

编 者 (以姓氏笔画为序)

王立波 (哈尔滨医科大学药学院)

王海峰 (沈阳药科大学中药学院)

华会明 (沈阳药科大学中药学院)

李 畅 (哈尔滨医科大学药学院)

裴月湖 (哈尔滨医科大学药学院)

## 常务编委会

- 名誉主任委员 邵明立 林蕙青  
主任委员 吴晓明 (中国药科大学)  
副主任委员 (以姓氏笔画为序)  
叶敏 (北京大学药学院)  
匡海学 (黑龙江中医药大学)  
朱依淳 (复旦大学药学院)  
吴春福 (沈阳药科大学)  
宋少江 (沈阳药科大学)  
张志荣 (四川大学华西药学院)  
姚文兵 (中国药科大学)  
宫平 (沈阳药科大学)  
郭姣 (广东药科大学)  
彭成 (成都中医药大学)  
委员 (以姓氏笔画为序)  
田景振 (山东中医药大学)  
朱卫丰 (江西中医药大学)  
李高 (华中科技大学同济医学院药学院)  
李元建 (中南大学药学院)  
李青山 (山西医科大学药学院)  
杨波 (浙江大学药学院)  
杨世民 (西安交通大学药学院)  
陈燕忠 (广东药科大学)  
侯爱君 (复旦大学药学院)  
祝晨蓀 (广州中医药大学)  
夏焕章 (沈阳药科大学)  
柴逸峰 (第二军医大学药学院)  
黄园 (四川大学华西药学院)  
秘书 夏焕章 (沈阳药科大学)  
唐伟方 (中国药科大学)  
李晓菁 (广东药科大学)

# 出版说明

“全国高等医药院校药学类规划教材”，于20世纪90年代启动建设，是在教育部、国家药品监督管理局的领导和指导下，由中国医药科技出版社组织中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、复旦大学药学院、四川大学华西药学院、广东药科大学等20余所院校和医疗单位的领导和权威专家成立教材常务委员会共同规划而成。

本套教材坚持“紧密结合药学类专业培养目标以及行业对人才的需求，借鉴国内外药学教育、教学的经验成果”的编写思路，近30年来历经四轮编写修订，逐渐完善，形成了一套行业特色鲜明、课程门类齐全、学科系统优化、内容衔接合理的高质量精品教材，深受广大师生的欢迎，其中多数教材入选普通高等教育“十一五”“十二五”国家级规划教材，为药学本科教育和药学人才培养做出了积极贡献。

为进一步提升教材质量，紧跟学科发展，建设符合教育部相关教学标准和要求，以及可更好地服务于院校教学的教材，我们在广泛调研和充分论证的基础上，于2019年5月对第三轮和第四轮规划教材的品种进行整合修订，启动“全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材”的编写工作，本套教材共56门，主要供全国高等院校药学类、中药学类专业教学使用。

全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材，是在深入贯彻落实教育部高等教育教学改革精神，依据高等药学教育培养目标及满足新时期医药行业高素质技术型、复合型、创新型人才需求，紧密结合《中国药典》《药品生产质量管理规范》(GMP)、《药品经营质量管理规范》(GSP)等新版国家药品标准、法律法规和《国家执业药师资格考试大纲》进行编写，体现医药行业最新要求，更好地服务于各院校药学教学与人才培养的需要。

本套教材定位清晰、特色鲜明，主要体现在以下方面。

**1. 契合人才需求，体现行业要求** 契合新时期药学人才需求的变化，以培养创新型、应用型人才并重为目标，适应医药行业要求，及时体现新版《中国药典》及新版GMP、新版GSP等国家标准、法规和规范以及新版《国家执业药师资格考试大纲》等行业最新要求。

**2. 充实完善内容，打造教材精品** 专家们在上一轮教材基础上进一步优化、精炼和充实内容，坚持“三基、五性、三特定”，注重整套教材的系统科学性、学科的衔接性，精炼教材内容，突出重点，强调理论与实际需求相结合，进一步提升教材质量。

**3. 创新编写形式，便于学生学习** 本轮教材设有“学习目标”“知识拓展”“重点小结”“复习题”等模块，以增强教材的可读性及学生学习的主动性，提升学习效率。

**4. 配套增值服务，丰富教学资源** 本套教材为书网融合教材，即纸质教材有机融合数字教材，配

套教学资源、题库系统、数字化教学服务,使教学资源更加多样化、立体化,满足信息化教学的需求。通过“一书一码”的强关联,为读者提供免费增值服务。按教材封底的提示激活教材后,读者可通过PC、手机阅读电子教材和配套课程资源(PPT、微课、视频、图片等),并可在线进行同步练习,实时反馈答案和解析。同时,读者也可以直接扫描书中二维码,阅读与教材内容关联的课程资源(“扫码学一学”,轻松学习PPT课件;“扫码看一看”,即可浏览微课、视频等教学资源;“扫码练一练”,随时做题检测学习效果),从而丰富学习体验,使学习更便捷。

编写出版本套高质量的全国本科药学类专业规划教材,得到了药学专家的精心指导,以及全国各有关院校领导和编者的大力支持,在此一并表示衷心感谢。希望本套教材的出版,能受到广大师生的欢迎,为促进我国药学类专业教育教学改革和人才培养做出积极贡献。希望广大师生在教学中积极使用本套教材,并提出宝贵意见,以便修订完善,共同打造精品教材。

中国医药科技出版社

2019年9月

# 前言

本教材为“全国高等医药院校药学类专业第五轮规划教材”之一，本着契合新时期药学人才需求的变化，以培养创新型、应用型人才为目标，满足药学专业就业岗位的实际需求等编写思路和原则编写而成。

本教材重点介绍了紫外光谱、红外光谱、核磁共振（含二维核磁共振谱）、质谱、圆二色谱及旋光谱在有机化合物结构测定中的应用及基本原理等内容。本次修订在上版教材的基础上，增加了核磁数据处理软件的使用和网络信息数据库在化合物结构解析中的应用等内容，为使用核磁共振谱相关资料带来便捷，可提高有机化合物结构鉴定的速度；对于比较难懂的外消旋体结晶的分类在第二章中也做了较为详细的阐述；对其他相关内容亦做了适当完善补充。本教材为书网融合教材，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源（PPT、微课、视频、图片等）、题库系统、数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试），使教学资源更加多样化、立体化。本教材既可供全国高等院校药学类专业本科生、研究生学习使用，也可作为相关专业青年教师和科技人员的自学参考书。

本教材编写分工如下：第一章由华中科技大学皮慧芳编写；第二章由大连大学冯宝民和山东大学王小宁编写；第三章分别由沈阳药科大学宋少江、张雪，辽宁中医药大学许柎，天津中医药大学邱峰编写；第四章由暨南大学高昊编写；第五章由沈阳药科大学华会明编写；第六章由哈尔滨医科大学裴月湖和王立波编写；哈尔滨医科大学李畅博士兼任本书秘书。本教材配套的数字化教材由哈尔滨医科大学裴月湖、王立波、李畅和沈阳药科大学华会明、王海峰完成。

作者在编写本教材过程中，得到各参编院校的大力支持，在此表示衷心的感谢！由于编者水平所限，教材中难免存在疏漏和不妥，恳请各位读者提出宝贵意见，以便不断更新完善。

编者  
2019年9月

# 目 录

第一章 紫外光谱 .....	1
第一节 紫外吸收光谱的基本知识 .....	1
一、电磁波的基本性质与分类 .....	1
二、分子轨道 .....	2
三、电子跃迁选律 .....	4
四、紫外吸收光谱表示法及常用术语 .....	5
五、吸收带 .....	6
六、紫外光谱的 $\lambda_{\max}$ 的主要影响因素 .....	7
七、测定紫外光谱溶剂的选择 .....	11
第二节 紫外吸收光谱与分子结构间关系 .....	12
一、非共轭有机化合物的紫外光谱 .....	12
二、共轭有机化合物的紫外光谱 .....	13
三、芳香化合物的紫外光谱 .....	16
第三节 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用 .....	21
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 .....	21
二、确定未知结构中的共轭结构单元 .....	22
三、确定顺反异构体和构象 .....	24
四、确定互变异构体 .....	25
第二章 红外光谱 .....	28
第一节 概述 .....	28
一、红外光谱基本原理 .....	28
二、分子化学键的振动与能级 .....	29
三、峰强及其影响因素 .....	34
四、影响红外光谱吸收峰位的因素 .....	34
第二节 红外光谱的重要吸收区段 .....	40
一、特征区、指纹区和相关峰的概念 .....	40
二、红外光谱的几个重要区段 .....	41
三、主要化合物的特征吸收 .....	56
第三节 红外光谱在结构解析中的应用 .....	61
一、判定官能团及推测化合物结构 .....	61
二、鉴别化合物真伪 .....	62

三、确定立体化学结构的构型 .....	63
四、鉴定化合物纯度和监测反应进程 .....	66
<b>第三章 核磁共振 .....</b>	<b>71</b>
<b>第一节 核磁共振基础知识 .....</b>	<b>71</b>
一、核磁共振的基本原理 .....	71
二、产生核磁共振的必要条件 .....	75
三、屏蔽效应及在其影响下核的能级跃迁 .....	77
<b>第二节 氢核磁共振 .....</b>	<b>79</b>
一、化学位移 .....	79
二、峰面积与氢核数目 .....	87
三、自旋偶合与偶合常数 .....	88
四、氢谱测定技术 .....	102
五、氢谱解析实例 .....	105
<b>第三节 碳核磁共振 .....</b>	<b>108</b>
一、化学位移标量和范围 .....	108
二、碳核的偶合裂分 .....	113
三、常见碳谱的类型及其特征 .....	115
四、溶剂 .....	117
五、碳谱的影响因素和特点 .....	117
六、碳谱的解析实例 .....	119
<b>第四节 二维核磁共振谱 .....</b>	<b>121</b>
一、基本原理 .....	121
二、偶合常数分辨谱 .....	125
三、通过化学键的同核位移相关谱 .....	125
四、通过化学键的异核位移相关谱 .....	129
五、空间相关谱 .....	133
<b>第四章 质谱 .....</b>	<b>143</b>
<b>第一节 质谱的基本知识 .....</b>	<b>143</b>
一、仪器构成 .....	143
二、仪器主要指标 .....	145
三、质谱的表示方法——质谱图 .....	146
<b>第二节 质谱的电离过程和离子源 .....</b>	<b>146</b>
一、电子轰击电离 .....	146
二、化学电离 .....	147
三、快原子轰击电离 .....	148
四、基质辅助激光解析电离 .....	148
五、大气压电离 .....	149

六、不同电离方式的比较与选择原则 .....	151
第三节 质量分析器 .....	151
一、双聚焦质量分析器 .....	151
二、四极质量分析器 .....	152
三、离子阱 .....	153
四、飞行时间质谱 .....	153
五、傅立叶变换离子回旋共振质谱 .....	155
第四节 分子量和分子式的推断 .....	156
一、分子量的推断 .....	156
二、分子式的推断 .....	162
第五节 离子裂解基本规律和结构解析 .....	166
一、离子化位置 .....	167
二、电子转移表示方法及 $\sigma$ 键开裂方式 .....	167
三、质谱的基本裂解类型 .....	168
四、质谱解析实例 .....	175
第五章 旋光谱和圆二色谱 .....	182
第一节 概述 .....	182
一、旋光谱 .....	182
二、圆二色谱 .....	183
三、CD、ORD 以及 UV 的关系 .....	184
四、圆二色谱测试条件 .....	184
第二节 CD 和 ORD 法在确定有机化合物立体结构上的应用 .....	185
一、羰基化合物 .....	185
二、芳香化合物 .....	189
三、羧酸衍生物及内酯类化合物 (扇形规则) .....	193
第三节 CD 激子手性法 .....	194
一、发色团电子跃迁的性质 .....	195
二、开发的发色团 .....	198
三、CD 激子手性法测得的裂分 Cotton 曲线的特点 .....	200
四、CD 激子手性法在绝对构型测定中的应用 .....	201
第四节 过渡金属试剂诱导的 CD 谱 .....	202
一、 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 试剂在邻二醇类结构的绝对构型确定中的应用 .....	202
二、 $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$ 试剂在手性醇类结构的绝对构型确定中的应用 .....	204
第六章 综合解析 .....	207
第一节 概述 .....	207
一、图谱解析过程中需要注意的问题 .....	207
二、综合解析中常用的谱学方法及特点 .....	208

第二节 综合解析一般过程 .....	211
一、分子式的推断 .....	211
二、分子不饱和度的计算 .....	212
三、结构片段的确定和连接 .....	213
第三节 综合解析实例 .....	214
第四节 核磁数据处理软件的使用 .....	230
一、核磁数据处理软件的特点 .....	230
二、核磁数据处理软件处理 1D - NMR 图谱的步骤 .....	230
三、核磁数据处理软件处理 2D - NMR 图谱的步骤 .....	234
第五节 网络信息数据库在化合物结构解析中的应用 .....	235
一、SciFinder 数据库 .....	235
二、微谱数据库 .....	237
参考文献 .....	252

# 第一章 紫外光谱

## 学习目标

1. 掌握 紫外光谱在有机化合物结构测定中的共轭体系的确定, 双键顺反异构体、优势构象、互变异构等的确定。
2. 熟悉 紫外光谱的电子跃迁类型、吸收带及其与紫外吸收峰波长的关系。共轭双键、共轭羰基、芳香类化合物紫外最大吸收峰的计算方法。
3. 了解 紫外光谱的产生原理,  $\lambda_{\max}$  的主要影响因素等。

分子吸收波长范围在 200 ~ 400 nm 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)。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 紫外吸收光谱的基本知识

### 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,  $\lambda$  为波长, 在紫外 - 可见光区常用纳米 (nm) 为单位;  $\nu$  为频率,  $\text{sec}^{-1}$  或赫兹 (Hz);  $c$  为光速, 其值为  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ;  $\bar{\nu}$  为波数, 单位为  $\text{厘米}^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )。

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能量子流, 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,  $h$  为普朗克 (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
	1 nm	200 nm	400 nm	800 nm	2.5 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	25 cm



扫码“学一学”



由表 1-1 可知, 可见光的波长范围为 400 ~ 800 nm; 紫外光的波长范围为 1 ~ 400 nm, 可分为远紫外区 (1 ~ 200 nm) 和近紫外区 (200 ~ 400 nm)。通常所说的紫外光谱是指近紫外区 (波长范围为 200 ~ 400 nm) 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 ~ 800 nm 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)。

## 二、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  $\varphi$  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 2 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

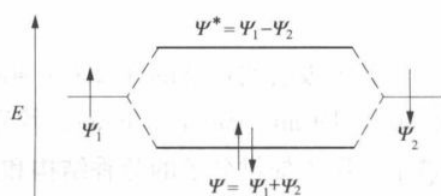


图 1-1 分子轨道的形成图

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。

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。如图 1-2 所示。

(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。

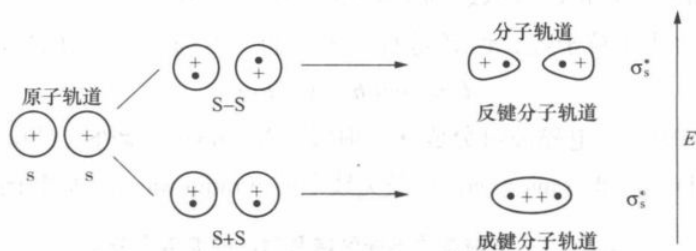


图 1-2 s-s 轨道重叠形成的分子轨道

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  $\sigma_p^*$ 。如图 1-3 所示。



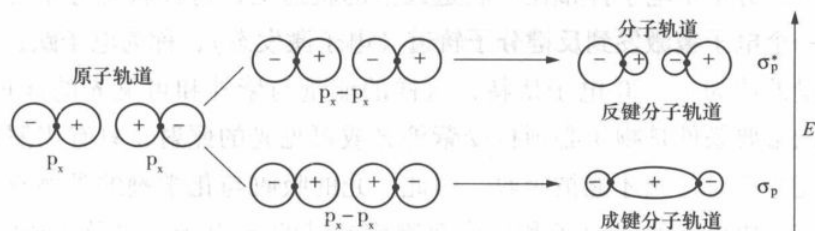


图 1-3 p-p 轨道重叠形成的  $\sigma_p$  分子轨道

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  $\pi_p^*$ 。如图 1-4 所示。

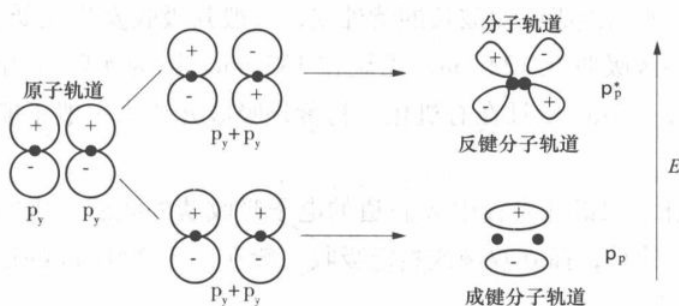


图 1-4 p-p 轨道重叠形成的  $\pi_p$  分子轨道

(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  $\sigma_{sp}^*$ ，如图 1-5 所示。

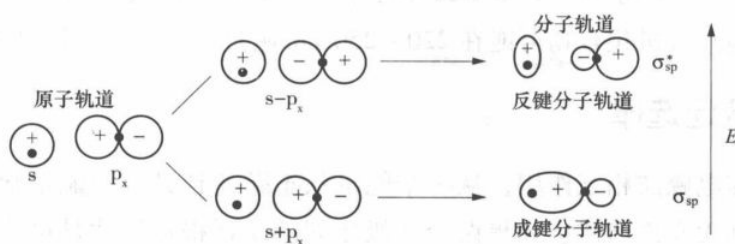


图 1-5 s-p 轨道重叠形成的  $\sigma_{sp}$  分子轨道

(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。

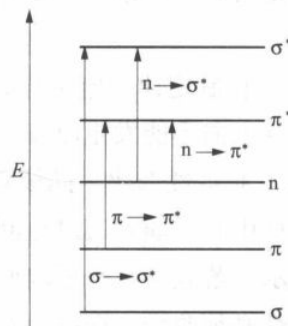


图 1-6 分子轨道电子跃迁能级图

上述几种分子轨道的能级分布如图 1-6 所示。



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  $1 \sim 20$  电子伏特,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,它们由基态跃迁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跃迁到激发态属于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  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  $150 \text{ nm}$  的远紫外区。例如甲烷的紫外区吸收在  $122 \text{ nm}$ ,乙烷在  $135 \text{ nm}$ 。因为实际应用的紫外光谱区域在  $200 \sim 400 \text{ nm}$ ,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产生的跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$  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  $200 \text{ nm}$  的远紫外区。例如,乙烯在  $165 \text{ nm}$  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  $280 \text{ nm}$  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  $200 \text{ nm}$  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  $220 \sim 250 \text{ nm}$  附近产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁吸收带。

### 三、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。如果两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,不可能的称“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;若波函数符号改变则称反对称波函数(如  $\sigma^*$  和  $\pi$ ),用  $u$  表示。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。

