

第 1 章 绪 论

1.1 波谱法及其应用

物质在光 电磁波 的照射下 引起分子内部某种运动 从而吸收或散射某种波长的光, 将入射光强度变化或散射光的信号记录下来, 得到一张信号强度与光的波长、波数 频率 或散射角度的关系图 用于物质结构、组成及化学变化的分析 这就叫波谱法。

波谱法包括的范围很广, 红外光谱、紫外与可见光谱、核磁共振和质谱四种波谱法简称为四谱。除了上述四种波谱法以外, 拉曼光谱、荧光光谱、旋光光谱和圆二色光谱、顺磁共振谱都属于波谱法范畴。

早在 19 世纪 50 年代, 人们就开始应用目视比色法。不久 Beer 发现了以其名字命名的 Beer 定律。19 世纪末就已经开始了红外和紫外光谱测定。进入 20 世纪, 随着科学技术的发展, 仪器性能大大提高, 实验方法不断改进和革新。特别是计算机的应用, 使波谱法得到了突飞猛进的发展。波谱法种类越来越多, 应用范围也越来越广。核磁共振、质谱、X 射线衍射法等的应用为化合物结构解析、化合物的定性鉴定带来了革命性的变革。

大家知道, 一种新化合物被发现或合成出来以后, 就要设法确定其组成、性质和应用。若用经典的化学分析法去确定物质的相对分子质量、化学式和结构式是很困难的。例如吗啡从鸦片中提出来到最后确定其结构大约用了 150 年的时间。若使用现代的波谱分析就比较容易解决。现代的波谱法不仅可以确定相对分子质量、化学式、结构式 还可以使用 X 射线衍射法 特别是使用四圆衍射仪 测定晶体的 X 射线衍射图, 从而进一步确定分子中键长、键角等结构参数。物质的性能取决于结构, 这是人所共知的事实。在研究一些复杂化合物, 如某些天然产物、蛋白质、核酸及高分子化合物的结构与性能中, 波谱法更是重要和不可替代的手段。现代的物质结构分析首选方法就是波谱法。

计算机化的波谱仪, 利用计算机的快速信息存储和再解析及运算功能, 加上波谱仪上的快速扫描, 可以为需要进行快速检测而以前无法实现的研究领域, 如动力学研究、反应机理的研究提供一种强有力的工具。而波谱仪与其他分析方法, 如气相色谱仪、液相色谱仪联用, 充分发挥各自的优势, 可以在一次测定中完成一个样品中二三百个化合物的分离与鉴定。现代波谱法有时所需样品仅为几个 μg 甚至

几个 pg 使微量结构分析成为可能。

波谱法已成为一门重要的学科。它是化学、化工、医药、生命科学、环保、食品、法医等诸多科研和生产领域中不可缺少的工具。

各种波谱法原理不同，其特点和应用也各不相同。每种波谱法也都有其适用范围和局限性 这是应该注意的问题。在使用时应根据测定的目的、样品性质、组成及样品的量选择合适的方法，在很多情况下都要综合使用多种波谱法才能达到目的。

1.2 电磁波与波谱

1.2.1 电磁波的性质

从现代知识可知，光同时具有波动性和微粒性。从波动观点看，光是一种电磁波；从量子观点看，光由一个个光子组成。每个光子具有能量 E

$$E = h\nu \quad (h \text{ 为普朗克常量 } \nu \text{ 为频率})$$

光子具有质量 m 按相对论质量-能量关系式 可得

$$E = mc^2 \quad (c \text{ 为光速})$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

式中 λ 为波长， $\tilde{\nu}$ 为波数 单位为 cm^{-1})。光的波长越短 波数和频率越大 能量越高。

从波动观点看，光是电磁波。电磁波是一种横波，具有两个相同位相、互相垂直、又垂直于传播方向的振动矢量，即电场强度 E (又叫电矢量和光矢量) 和磁场强度 H (磁矢量) 平面电磁波传播示意图见图 1-1。

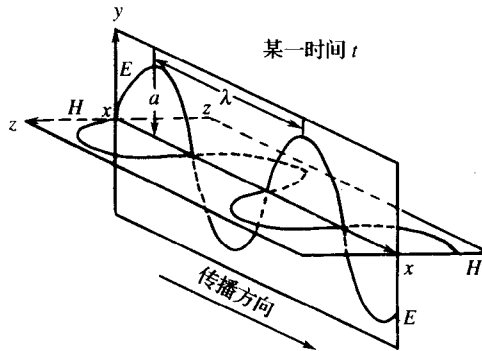


图 1-1 平面电磁波

光波是横波，光矢量振动方向与传播方向垂直。但是在垂直于传播方向的平

面上看，光矢量还有三种不同的状态，即偏振态、非偏振态和部分偏振态。偏振态光又分为线偏振光、圆偏振光、椭圆偏振光。

线偏振光：光矢量在通过传播方向轴的一个平面内振动，光矢量只改变大小而不改变方位。在垂直于传播方向轴的平面上或从光源沿传播方向看过去，光矢量只一条线 故叫线偏振光 从同一时刻看 线偏振光分布在某一个平面上 而传播方向轴是此平面上一条直线，所以线偏振光又叫平面偏振光。包含光矢量和传播矢量的平面叫振动面 见图 1-1。

圆偏振光：在传播过程中，光矢量的顶端的轨迹描出一个螺旋线，它的大小不变，而其光矢量围绕传播轴作方位变化。若面对传播方向向光源看过去，光矢量顶端的轨迹顺时针旋转叫右旋圆偏振光，反时针旋转叫左旋圆偏振光，见图 1-2(a)。平面偏振光也可以看作由两束振幅相等而旋转方向相反的两束圆偏振光的组合的结果。见图 1-2(b)。

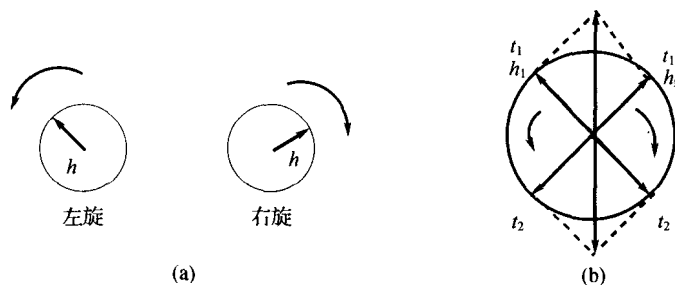


图 1-2 (a)圆偏振光 ;(b)两束圆偏振光组合成平面偏振光
(h 为光矢量在垂直光传播方向随时间的变化)

椭圆偏振光：当平面偏振光通过手性化合物后，由于左右旋两束光被吸收情况不同导致振幅不相等。两束旋转方向相反而振幅不相等的圆偏振光组成一束椭圆偏振光。此时光矢量的大小和方向都在变。从传播方向面对光源看过去，光矢量顶端的轨迹是一个椭圆 见图 1-3。

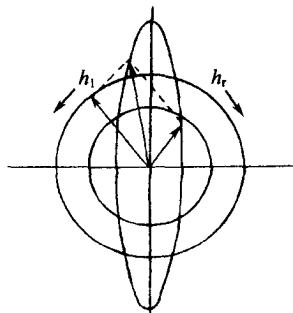


图 1-3 椭圆偏振光

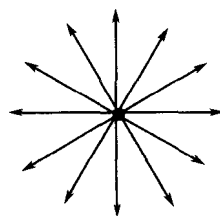


图 1-4 自然光

自然光：自然光是由大量独立发光基元发射的光波的集合，所以自然光在沿着同一传播方向上有许多偏振光的集合，自然光的光矢量在垂直于光波传播方向的平面上的各个方向上对称地平均分布，见图 1-4。

自然光通过一些作为起偏器的棱镜后，可以得到平面偏振光。

1.2.2 分子能级与波谱

分子内的运动有分子的平动、转动、原子间的相对振动、电子跃迁、核的自旋跃迁等形式。每种运动都有一定的能级。除了平动以外，其他运动的能级都是量子化的。即某一种运动具有一个基态，一个或多个激发态，从基态跃迁到激发态，所吸收的能量是两个能级的差而不是随意的： $\Delta E = E_{\text{激}} - E_{\text{基}}$

(1)平动能：平动是分子整体的平移运动。平动能 E_k 是随温度升高而增大。 E_k 可以是连续变化的、非量子化的。平动不会产生光谱。

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad E_k = \frac{1}{2} k_B T \quad (k_B \text{ 为玻耳兹曼常量})$$

平动能是各种分子运动能中最小的。

(2)核的自旋跃迁：自旋量子数 I 为 $1/2$ 的核如 ^1H ^{13}C 等在磁场中有两种自旋取向，一个能级高，一个能级低。低能级的核吸收电磁波跃迁到高能级时得到核磁共振谱。这种跃迁所需的能量仅比平动能大，而小于其他分子运动能。

(3)转动能：分子围绕它的重心作转动时的能量叫转动能。分子的转动也受温度的影响。根据量子力学，转动能级的分布也是量子化的。转动量子数 J 可取 $0, 1, 2, \dots$ 。转动能为 E_J ，大于核自旋跃迁能而小于振动能。

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar}{2I}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

其中 h 为普朗克常量， I 为转动惯量。

(4)振动能：分子中原子离开其平衡位置作振动所具有的能量叫振动能。在处理分子中振动体系时，常借用机械振动模型。但机械振动的能级变化可以是连续的，而分子的某个振动其能级变化是量子化的，不连续的。量子力学把分子体系中某个振动当作谐振子处理，其能量状态由下式决定

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

式中 E_v 为在振动量子数 v 下的振动能； ν 为基本振动频率， h 为普朗克常量， v 为振动量子数可取 $0, 1, 2, \dots$ 等整数。当 v 为 0 时 振动处于最低振动能级 即基

态 其振动能叫零点振动能。零点振动能仍不为 0。 $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ 。振动的选律为 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。 $\Delta v = \pm 1$ 即从基态到第一激发态 ($v=0 \rightarrow v=1$ 或 $v=1 \rightarrow v=2$)，同一个振动所有 $\Delta v = 1$ 的振动在谱图上重叠在一起。 $v=0 \rightarrow v=1$ 的振动叫基频。也可以发生 $\Delta v = \pm 2$ 的振动 这叫倍频 其发生概率比基频小得多。

振动能级大于转动能级，小于电子能级。所以振动光谱中涵盖了转动光谱。见图 1-5。

(5)电子能：电子具有动能与位能。动能为电子运动的结果，位能是电子与核的作用造成的。电子的能级分布是量子化的，不连续的。分子吸收特定波长的电磁波可以从电子基态跃迁到激发态，产生电子光谱。电子跃迁所需能量 ΔE_e 。是上述几种跃迁中最大的。即 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_j$ 。见图 1-5。

由上所述可知，分子的各种运动具有不同的能级。除了平动以外，其他的运动形式如转动、电子跃迁、核自旋跃迁的能级分布都是量子化的。从基态吸收特定能量的电磁波跃迁到高能级，可得到对应的波谱。电磁波的能量是由下式决定的

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

即光波的频率（也可用波长、波数代表）决定了光波的能量。频率越大，即波数越大，波长越小，光波的能量越大。如果按波长或波数排列，将分子发生内部某种运动所吸收的光强度变化或吸收光后产生的散射光的信号记录下来就得到各种谱图。所以不同能量的光作用在样品分子上可以引起对应的分子运动而得到不同的谱图 见表 1-1。

我们分析所得的谱图就可以对分子的结构、组分含量及基团化学环境作出判断。

表 1-1 电磁波与光谱

辐射	波长	分子运动	光谱类型
X 射线	0.1~10nm	内层电子跃迁	X 射线谱
真空紫外	10~200nm	外层电子跃迁	电子光谱
紫外	200~400nm	外层电子跃迁	电子光谱
可见	400~800nm	外层电子跃迁	电子光谱
红外	0.8~1000 μ m	振动与转动跃迁	红外光谱
微波	0.1~100cm	转动跃迁、自旋跃迁	微波谱、顺磁共振
无线电波	1~1000m	核自旋跃迁	核磁共振

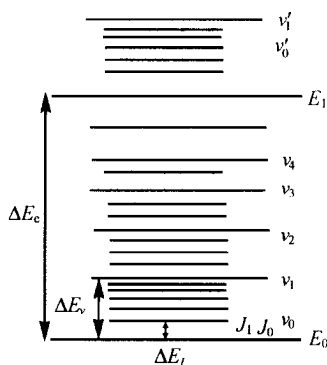


图 1-5 分子能级示意图

1.3 分子不饱和度的计算

分子不饱和度即分子中不饱和的程度。分子有不饱和度即说明分子中含有双键或三键或环。当不饱和度大于 4 时才有可能存在苯环或其他六元的芳环。分子中有 2 个以上不饱和度才有可能含有三键如 $C\equiv C$ 或 $C\equiv N$ 。分子有一个以上不饱和度才可能含 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $C=C$ 、 NO_2 或饱和的环。所以不饱和度对化合物结构解析很有价值。在已知分子式的情况下，结构解析的优先步骤之一就是求出不饱和度。

分子的不饱和度计算如下

$$U = 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 - n_1)$$

式中 n_4, n_3, n_1 分别为 4 价、3 价、1 价原子的个数。

不饱和度的规定如下：

(a) 双键 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 的不饱和度为 1。

(b) 硝基的不饱和度为 1。

(c) 饱和环的不饱和度为 1。

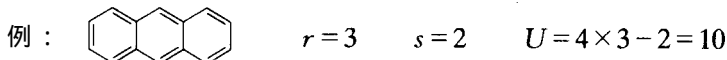
(d) 三键 $C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 的不饱和度为 2。

(e) 苯环的不饱和度为 4。

(f) 稠环芳烃不饱和度用下式计算：

$$U = 4r - s$$

式中 r 为稠环芳烃的环数， s 为共用边数目。



$$C_6H_6 \quad U = 1 + 6 + \frac{1}{2} \times (0 - 6) = 4$$

$$C_2H_5NO_2 \quad U = 1 + 2 + \frac{1}{2} \times (1 - 5) = 1$$

1.4 波谱实验样品的准备

波谱实验可用于物质的定性分析、定量分析、结构测定、键能键长等测定、反应机理研究、平衡常数的测定、物性与结构关系的研究。波谱法应用十分广泛。波谱测定的对象有无机物也有有机物，有天然的复杂物质，也有较简单的合成物质，来源各异，性质千差万别。在波谱测定前我们需要根据样品的不同来源、不同性质、

不同纯度、不同杂质组分以及不同波谱测定目的做样品的准备。

样品准备主要有三方面的工作。一是准备足够的量；二是在很多情况下要求样品有足够的纯度，所以要作纯度检验；三是样品在上机前作制样处理。

1.4.1 样品量

(1)波谱实验需要样品的量首先取决于波谱法的检测灵敏度，也就是说不同波谱法对样品要求的量不同。

如紫外光谱法中，样品分子有共轭体系，一般做其定性分析时若配 100ml 溶液需要的量为 $m = M_r \times 10^{-6} \sim M_r \times 10^{-5} \text{ g}$ ， M_r 为相对分子质量。

红外光谱作结构分析需要 1~5mg。

^1H 核磁共振一般要 2~5mg 以上的样品。

^{13}C 核磁共振要十几毫克，甚至几十毫克。样品量大可减少扫描时间，节省费用。

质谱的检出灵敏度很高，可达 10^{-12} g 。所以样品用量很少，固体样 $< 1\text{mg}$ 液体纯样几个微升即可测定。

(2)样品量的大小与测定目的有关。如一般情况下定量分析比定性鉴定需要的量要多一些。定量分析的样品量经常要称量，样品至少要有一定的量才能保证称量误差控制在一定范围内。

(3)需要样品量的大小还与样品分子结构有关。一般相对分子质量大的样品需要的量也多。另外被检测对象信号的大小也制约着取样量，如 ^1H 在核磁共振中比 ^{13}C 灵敏度大得多故 ^1H 核磁共振样品量可少于 ^{13}C 核磁共振。

(4)在红外、核磁、紫外光谱法中使用微量测定装置可减少样品量。

1.4.2 样品的纯度

在波谱法测定的样品中，有些方法的对象是混合物。如色谱-质谱联用可在一次测定中对几百种组分进行分析。X射线衍射中用粉末法作物相分析，其对象也可以是混合物。差谱技术也可以用于混合物分析。在作定量分析时，样品一般是混合物。但是波谱法是化合物结构分析的最有力手段，结构分析是波谱法最大的应用。在化合物结构分析时，除了上述的使用混合物样品情况外，大多数情况下要求样品是纯物质，允许存在的少量杂质的量以其谱峰不会对物质谱图产生干扰为准。所以在对某化合物作结构分析时应该先对样品作纯度检验，拿一个不纯的样品就去作结构分析，往往只能得到一些结构信息而无法作出正确判断，有时甚至会产生错误的判断。对于一个化合物来说，除了反应物、副产物和提取时带入的杂质外，常常容易吸附水分及重结晶的溶剂，水和溶剂也是杂质。

样品的纯度检验要综合使用物理常数测定和色谱分析两种方法，只有当两种方法都证明了样品是纯的时候，结论才可靠。

1. 通过物理常数测定判定样品纯度

常用的物理常数测定是对固体测定熔点 (m.p.) 液体测沸点 b.p. 和折光率 (n_D)

(a) 固体样品：固定的熔点和小的熔程是固体样品纯度的重要依据之一。纯的固体物质的熔程一般小于 0.5°C 。某些相对分子质量较大的样品熔程较大。一个纯物质应该有固定的熔点，但是有一些物质有两个熔点，有一些物质在测定时分解如一些氨基酸、脘、季铵盐 分解时焦化、萎缩及放出气体 而不是变成澄清的液体 分解点不固定 随加热速率而变化。如 D-谷氨酸的分解点在 $198\sim 225^{\circ}\text{C}$ 。有些物质因重结晶溶剂不同而得到不同晶型的固体，它们的熔点有时差别很大。有些物质如对溴苯甲酸易升华，给熔点测定造成困难。

固定的熔点和小的熔程是样品纯度的标志，但是有些混合物也会有固定的熔点及较小的熔程。如二苯酮 (m.p. 47.7°C) 与二苯胺 m.p. 52.8°C 以物质的量比 1:1 混合 形成一种化合物 其熔点 40.2 。所以一般情况下还应与色谱法作对照作出判断。

(b) 液体样品：纯样品有固定的沸点和折光率，并且有小的沸点范围。因此可以通过测定液体的沸点 m.p. 和折光率 n_D 来判断样品的纯度。

由于沸点的测定一般不是在标准大气压下测定，所以测得的沸点应作校正。对于非缔合液体 (如烃、卤代烃、醚、酯等) 校正值 Δt 为

$$\Delta t = 8.82 \times 10^{-7} (273 + t - 101325 - p)$$

对于缔合型液体 (如醇、酸) 校正值 Δt 为

$$\Delta t = 7.35 \times 10^{-7} (273 + t - 101325 - p)$$

式中 Δt 为校正温度值 $^{\circ}\text{C}$ ； t 为观察到的沸点 $^{\circ}\text{C}$ ； p 为大气压，Pa。

一个纯物质应该有固定的沸点，很小 ($0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$) 的沸程。

一个纯的物质有固定的折光率，若已知某物质的折光率，则可以用测液体样品的折光率的办法，来判断此样品是不是某物质或判断其纯不纯。由于折光率可测出五位有效数字，准确度很高。应注意，测量时的入射光波长和温度。折光率表达符号 n_D^{20} 的右下角 D 表示用钠光灯照射下测定，钠光谱中 D 线的波长为 589.3nm ；右上角数字为测定时温度。在与文献数据对照时这两个条件要一致。若温度不一致可以用校正值校正。物质的折光率随温度升高而降低，温度每升高 1°C 折光率减小约 0.0004 。

2. 色谱法在样品纯度检验中的应用

色谱法是常用的样品纯度检验手段之一，它应和物理常数测定结合使用。

一个纯物质在气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)中应出一个峰。在薄层色谱中(TLC)出一个点。色谱作为纯度检验时，应更换两个以上不同的色谱体系，纯样品应仍为一个峰或一个斑点。

应注意的是，各种色谱检出法对检出的物质范围常有局限性。在GC、HPLC和TLC中纯样品应为一个峰或一个斑点，但是样品出一个峰或一个斑点不一定是纯样。其原因是色谱分离不够好、两种物质保留太接近或色谱检测灵敏度不够。如常用的HPLC中紫外检测器只对有紫外吸收的物质灵敏，对没有共轭体系的物质很不灵敏。若用HPLC检验样品时就应特别注意这个问题。若紫外检测器上只有一个峰，最好再用对所有物质皆可检出的折光检测器再作检验。若仍为一个峰，则样品是纯的。气相色谱配上氢火焰检测器对绝大多数在操作温度下有一定蒸气压的有机物可以检出，但对在该温度下蒸气压太低的有机物可能无法检出。少数几个有机物如甲醛及甲酸在氢火焰检测器上也无法检出。TLC的实验在用荧光薄板时也有局限性，不吸收紫外光和无颜色的物质不能直接观察到。从分离度来说，GC最好，TLC最差。分离度不好时，就有可能使几个物质重叠在一起。所以，色谱作为纯度检验时，应更换两个以上不同的可以互补的色谱体系，纯样品应仍为一个峰或一个斑点，才能说明样品是纯的。

第 2 章 紫外光谱法

紫外-可见吸收光谱是最早应用于有机结构鉴定的物理方法之一，也是化学分析常用的一种快速、简便的分析方法。广泛用于有机、无机、生化、石油、药物、食品、环境等领域和国民经济部门。

在有机结构鉴定中 紫外-可见吸收光谱在确定有机化合物的共轭体系、生色团和芳香性等方面比其他的仪器更有独到之处。紫外光谱用于化学结构的分析是在经典比色法的基础上不断完善而逐渐发展起来的。目视比色法开始于 19 世纪 50 年代 不久后 Beer 发现的以其名字命名的 Beer 定律，成为分光光度法重要的理论基础。20 世纪 30 年代，光电效应应用于光强度的控制，产生第一台分光光度计，并由于单色器材料的改进，使这种古老的分析方法由可见光区扩展到紫外光区和红外光区。由于紫外光谱本身有许多特点：测量灵敏和准确度高，应用范围广，对很多金属元素和非金属元素及其化合物都能进行测定，也能定性或定量测定大部分有机化合物 此外 仪器的价格比较便宜 操作简便、快速 易于普及推广 所以至今它仍是有机化合物结构鉴定的重要工具。但毕竟紫外光谱所提供的信息少，在大多数情况下不能单独解决问题，只有和其他光谱方法密切配合，才能比较圆满地解决有机结构鉴定中的问题。

近年来，由于采用了先进的二极管阵列及计算机技术，使仪器的性能得到极大的提高，加上各种应用方法的不断创新与改善，使紫外-可见分光光度法达到了前所未有的水平，成为常规质量控制和质量分析不可缺少的方法之一。

2.1 紫外光谱的基本原理

分子吸收紫外-可见光区 200~800nm 的电磁波而产生的吸收光谱称紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible absorption spectra) 简称紫外光谱 (UV)。

紫外可见光可分为 3 个区域：

远紫外区	10 ~ 190nm
紫外区	190 ~ 400nm
可见区	400 ~ 800nm

其中远紫外区又称真空紫外区。由于氧分子对这个区域的紫外光有强烈的吸收，对这部分光谱的研究必须在没有氧的绝对真空状态或充有其他惰性气体如氩、氦、

氢的情况下进行。惰性气体实际上在该区域内也有一定的吸收。如氩气在 107nm 以下 氦气在 60nm 下存在吸收。由于技术上的困难,对该区域的光谱研究较少。一般的紫外光谱仪都包括紫外光和可见光两部分(200 ~ 800nm)有的更宽至 190 ~ 1000nm,也有的与近红外或红外光谱联用。

根据波长不难算出近紫外区光能量为 609~300kJ/mol 对应于可见光区能量为 300~151kJ/mol。由此可见,紫外光能量与化学键的能量相仿,所以紫外光有足够能量使分子进行光化学反应,也足以导致分子的价电子由基态跃迁到高能态的激发态,所以有人将紫外光谱称之为电子吸收光谱 (electronic absorption spectra)。

2.1.1 基本原理

紫外光谱与电子跃迁有关。以 A、B 两个不同原子组成的分子为例,分子中电子的状态可以用分子轨道理论来描述。这里仅作一些定性的简单的说明。分子轨道可以被看作是由对应的原子轨道以线性组合而成,以 A-B 的 σ 键来说, A 的原子轨道(可以是 s 电子或 p 电子或其他 现以 s 电子表示)和 B 的原子轨道(也以 s 电子表示)线性组合,可以形成两个不同的分子轨道。一个分子轨道能量低,为成键分子轨道 (bonding molecular orbital) 它是由 A 与 B 的原子轨道相加而成的,称为 σ 分子轨道。另一个分子轨道能量高,为空的反键分子轨道 (antibonding molecular) 是由 A 与 B 的原子轨道相减而成的 称为 σ^* 分子轨道。

组成键的两个电子都在能量低的 σ 分子轨道里面,一个自旋向上,一个自旋向下 这是 A-B 分子的基态 它对应能量为 E_1 。分子也可能处于高能态 其中一个电子在 σ 分子轨道,而另一个电子在 σ^* 分子轨道。分子通常是处于基态的,但当分子受紫外光照射时,且紫外光的能量 ($E = h\nu$) 恰等于基态与高能态能量的差值 ($E_2 - E_1$) 则就可能发生能量转移 使电子从 E_1 跃迁至 E_2 (图 2-1)。

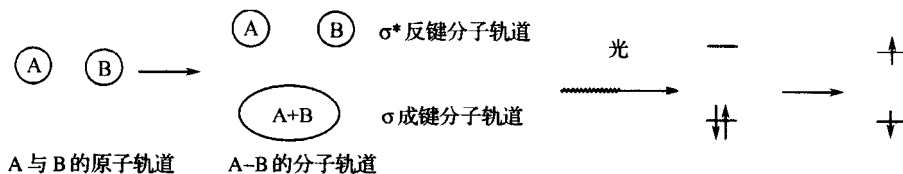


图 2-1 价电子跃迁示意图

1. 谱线的形状、Franck-Condon 原理

分子在电子基态和激发态都存在着不同的振动能级,通常基态分子多处于最低的振动能级 ($V = 0$),由电子的基态到激发态的许多振动能级都可能发生电子跃

迁，因此电子跃迁一定伴随着能量较小变化的振动能级和转动能级的跃迁。如图 2-2(a), E_0, E_1 为电子能级，其中还有不同的振动能级 $V_0, V_1, V_2, V_3 \dots$ ，一般从电子能量最低、振动能也最低的能态向高能态跃迁，其可能是

$$\begin{aligned} E_0 V_0 &\longrightarrow E_1 V_0 \\ E_0 V_0 &\longrightarrow E_1 V_1 \\ E_0 V_0 &\longrightarrow E_1 V_2 \end{aligned}$$

一般情况下，激发态键的强度要比基态低，所以激发态的平衡核间距也比基态的核间距为长，它们的势能曲线示于图 2-2(a)，原子核的移动与电子跃迁相比要慢得多，所以可以忽略不计，即开始时候 A-B 距离与跃迁之后 A-B 距离是不变的，这就是 Frank-Condon 原理。

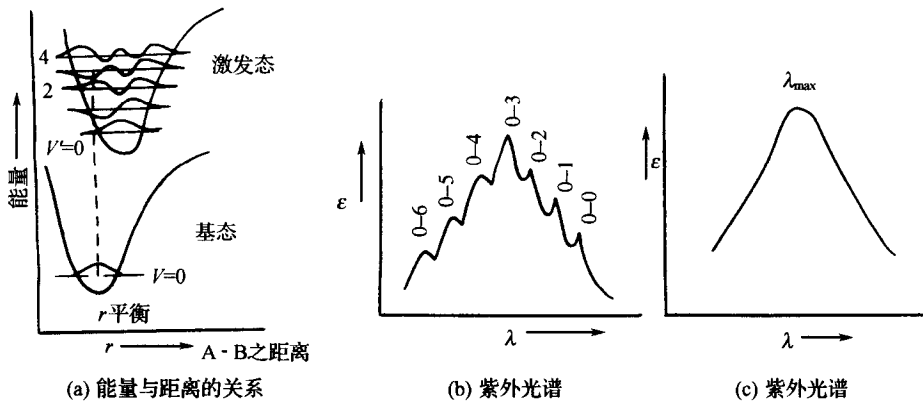


图 2-2 紫外光谱谱图形状示意图

每个振动能级的振动波函数的分布是不同的。在振动基态以平衡位置振动波函数最大，而在振动激发态则在相应振动能级的两端振动波函数较大。电子由基态跃迁到激发态，分子的构型和键能等理应发生相应的变化。但相对于电子跃迁的速度，原子核间的振动是很慢的（其间相差 10^3 倍）尚来不及发生任何变化时，电子跃迁过程就完成了。这就说明一个电子受激发所包含的振动跃迁的最大概率是在原子核位置不变的情况下确定的。按照 Frank-Condon 原理，当电子从基态 ($E_0 V_0$) 向激发态 E_1 某一振动能级跃迁时，为判断将跃迁到哪个振动能级概率最大，可由基态平衡位置向激发态作一垂线（所谓“垂直跃迁”）交于某一振动能级的波函数最大处，在这个振动能级跃迁概率最大。如按图 2-2(a) 所示的分子状态，垂直跃迁到 $E_1 V_3$ 的振动能级，此时两种振动波函数 V_0 和 V_3 有最大的重合，所以电子跃迁吸收谱带 $E_0 V_0 \longrightarrow E_1 V_3$ 强度最大，其他的 $0-2, 0-1, 0-0$ 和

0—4.0—5.0—6.0… 强度依次降低，构成有精细结构的紫外吸收谱带，如图 2-2(b)。但是，往往在溶剂中作的紫外光谱，所见到的是一个很宽的峰，如图 2-2(c)。这是由于这些不同的振动-电子跃迁引起的精细结构因和溶剂作用在光谱里消失了，所以只看到宽峰。在紫外光谱里，峰最高处的波长记为 λ_{max} 。

2. 峰的强度

在紫外光谱里，峰的强度遵守朗伯-比耳定律

$$A = \lg I_0 / I = \epsilon cl$$

其中 A 为吸光度， I ， I_0 分别为透射光强度和入射光强度， ϵ 为摩尔吸光系数 [$L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$]， l 为光程长即比色皿厚度， c 为摩尔浓度。

每个峰强度用实验测出的数据 ϵ 来表示。从理论上说， ϵ 的大小是表示这个分子在吸收峰的波长处可以发生能量转移（电子从能位低的分子轨道跃迁到能位高的分子轨道）的可能性。影响转移可能性的因素很多，有些跃迁是允许的，也有一些是禁阻的。一般观察到 ϵ 的范围从 $10 \sim 10^5$ （也可以用 $\lg 1 \sim \lg 5$ 来表示）。

3. 电子跃迁的分类

前已述及，分子轨道是由原子轨道线性组合而成，有几个原子轨道参加组合，就组成几个分子轨道。成键轨道电子云互相交盖，能量低；反键轨道电子云相互背离，能量高。分子处于基态时，电子占据成键轨道，且两个电子自旋方向相反，反键轨道上无电子。所以当吸收紫外光后，成键轨道中的一个电子跃入反键轨道（高能级）。现以 $\text{C}=\text{O}$ 为例来说明电子跃迁类型，见图 2-3。

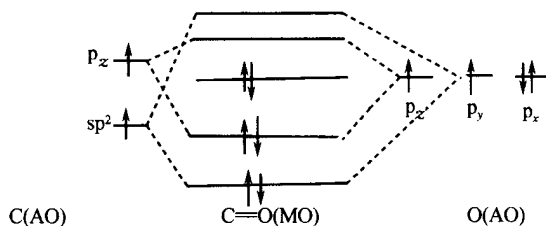


图 2-3 电子的跃迁类型

组成羰基的 C 原子提供一个 p 轨道和 sp^2 杂化轨道参与成键轨道，而 O 以两个 p 电子参与成键，还剩一对电子在 p_x 轨道上，共形成五个分子轨道。碳提供的 sp^2 轨道上的一个电子和氧提供的一个 p_y 电子形成成键轨道 σ ，相应的有反键轨道 σ^* ；O 的一个 p_z 电子与碳中的 p_z 电子形成另一个成键轨道 π ，其反键轨道为 π^* ；氧中的一对 p_x 电子在非键轨道 n 中。

所以电子的跃迁方式有以下几种： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 。跃迁能量也

依上次顺序递减。

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

σ 电子能级很低，一般不易被激发， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要吸收很大能量，这种跃迁谱带都落在远紫外区 ($\lambda_{\max} < 150\text{nm}$)。饱和碳氢化合物只含有结合牢固的 σ 键，仅在远紫外区可观察到它们的吸收光谱。惟环丙烷的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁稍靠近紫外一些， λ_{\max} 约为 190nm。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

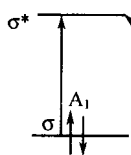


图 2-4

在饱和烃的含氧、氮、卤素、硫的衍生物的分子轨道中有一对非成键电子 (简称为 n 电子) 它们除了有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，还有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：

显然 A_2 跃迁能量要低，一般在 200nm 左右。原子半径较大的硫或碘的衍生物 n 电子的能级较高，吸收光谱的 λ_{\max} 在近紫外区 220~250nm 附近；而原子半径较小的氧或氯衍生物 n 电子能级较低，吸收光谱 λ_{\max} 在远紫外区 170~180nm 附近。

例如

		λ_{\max}	$\lg \epsilon$
ROH	$n \rightarrow \sigma^*$	180~185 nm	2.5
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	$n \rightarrow \sigma^*$	199~200 nm	3.4
RSR	$n \rightarrow \sigma^*$	210~215 nm	3.1

只有硫化物的 $n \rightarrow \sigma^*$ 勉强可以通过紫外仪观察到，其他的仍看不到，即是透明的 (或没有吸收)

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

π 电子容易跃迁到反键轨道 π^* 上， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱带比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的吸收谱带要长，一些含孤立双键体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收谱带比 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收带波长要短一些，如具有一个孤立 π 键的乙烯吸收光谱约在 165nm，分子中如果有两个或多个 π 键处于共轭的关系，则这种 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的谱带将随共轭体系的增大而向长波方向移动。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

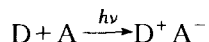
π 键的一端联结含非键电子的杂原子 (O、N、S 等) 时，则杂原子的非键电子可以激发到 π^* 反键轨道，称为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 等基团都可能发生这类跃迁。 n 轨道的能级最高，所以 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收谱带波长最长。如饱和醛、酮在紫外区可出现 2 个谱带，一个是 λ_{\max} 约为 180nm 的强谱带，另一个则出在

270~290nm 附近的弱谱带。前者起源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 后者则来自 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

除上面所述的由于电子在有机化合物的不同分子轨道之间的跃迁会产生四种紫外-可见光吸收谱带外,还有两种情况会引起紫外-可见光吸收谱带;即电荷转移引起的吸收谱带和配位体场吸收谱带。

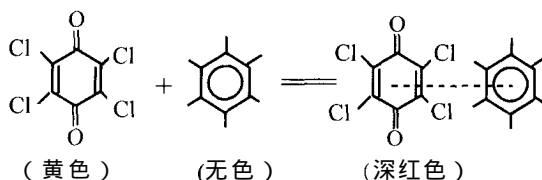
(5) 电荷转移跃迁

当分子形成配合物或分子内的两个大 π 体系相互接近时,可以发生电荷由一个部分跃迁到另一个部分而产生电荷转移吸收光谱,这种跃迁的一般表达式为



D-A 为配合物或一个分子中的两个 π 体系 D 是给电子体 A 是受电子体。

例如:黄色的四氯苯醌与无色的六甲基苯形成的深红色配合物。



又如在乙醇介质中,将醌与氢醌混合就可以获得美丽的醌氢醌暗绿色结晶体,它的吸收光谱在可见光区内。

这种电荷转移光谱产生的实质在于芳香烃作为电子给体,而四氯苯醌作为电子受体,当两者相互结合形成配合物时,给体最高能级的占有轨道中的电子吸收光能跃迁到受体的空轨道,因此电荷转移跃迁也可视为配合物或分子内氧化-还原过程。在无机配合物中这种跃迁相当普遍,电荷转移光谱的摩尔吸收系数一般较大,如出现在可见区,多呈较深颜色。

(6) 配位体场微扰的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁

配位体场吸收谱带指的是过渡金属水合离子或过渡金属离子与显色剂(通常是有机化合物)所形成的配合物在外来辐射作用下,由于吸收了适当波长的紫外光或可见光,从而获得相应的吸收光谱。根据配位场理论,过渡金属离子(又称中心离子)具有兼并的(即能量相等的)d轨道,而 H_2O, NH_3 之类的偶极分子或 Cl^- , CN^- 这样的阴离子(又称配位体)按一定的几何形状排列(即配位)在过渡金属离子周围时,将使这些原来兼并的 d 轨道分裂为能量不同的能级。若 d 轨道原来是充满的,则可以吸收电磁波,电子由低能级的 d 轨道跃迁到高能级的 d^* 轨道而产生吸收谱带。由于配位场引起的 d 轨道能级相差很小,所以这类跃迁吸收能量较小,多出现在可见光区。 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 水合离子的配位场跃迁吸收带 λ_{max} 为 490nm。

从上面可看到,几乎所有的有机分子的紫外-可见吸收光谱都是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的。

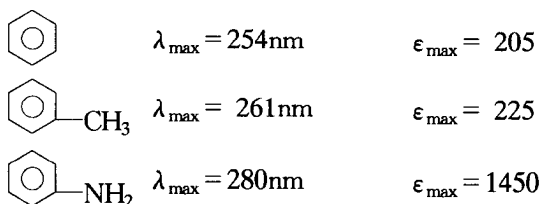
2.1.2 生色基、助色基、谱带的分类

1. 生色基和助色基

生色基(chromophore 也称发色基(团)是指分子中某一基团或体系能在一定的波段范围内产生吸收而出现谱带 这一基团或体系即为生色基。有机化合物分子中,能在紫外-可见光区产生吸收的典型生色基有羰基、羧基、酯基、硝基、偶氮基及芳香体系等。这些生色基的结构特征都是含有 π 电子。当这些基团在分子内独立存在,与其他基团或系统没有共轭或其他复杂因素影响时,它们将在紫外区产生特征的吸收谱带。孤立的碳-碳双键或三键虽然 λ_{\max} 值落在近紫外区之外,但已接近一般仪器可能测量的范围 具有“末端吸收”所以也可以视为生色基。不同的分子内孤立地存在相同的这类生色基时,它们的吸收峰将有相近的 λ_{\max} 和相近的 ϵ_{\max} 。

助色基(团)(auxochrome 是指它们孤立地存在于分子中时在紫外-可见光区内不一定发生吸收。但当它与生色基相连时能使生色基的吸收谱带明显地向长波移动,而且吸收强度也相应地增加。助色基的特点在于通常都含有 n 电子。当助色基与生色基相连时 由于 n 电子与 π 电子的 $p-\pi$ 共轭效应导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低,生色基的吸收波长向长波移动,颜色加深。常见的助色基有 $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SH}$ 等。

如:



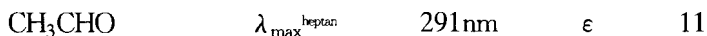
其中 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 均为助色基。

由于取代基作用或溶剂效应导致生色基的吸收峰向长波移动的现象称为向红移动(bathochromic shift)或称红移(red shift)。使吸收带强度增加的作用称为增色效应(hyperchromic effect)。

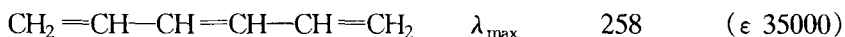
由于取代基作用或溶剂效应导致生色基的吸收峰向短波方向的移动称为向紫移动(hypsochromic shift 或蓝移 blue shift)。相应地使吸收带的强度降低的作用称为减色作用(hypochromic effect)。

2. 谱带分类

(1) R 带 : (radikalartig 德文 : 基团型的) 为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带 , 产生该吸收带的发色团是分子中的 $p-\pi$ 共轭体系 如 $-\text{NO}_2, -\text{C}=\text{O}, -\text{NO}_2, -\text{CHO}$ 等。该带的特征是强度弱 $\epsilon < 100 (\lg \epsilon < 2)$ 吸收峰一般在 270nm 以上。



(2) K 带 : (konjugierte 德文 : 共轭的) 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带 , 产生该吸收带的发色团是分子中共轭系统。该带的特点是吸收峰强度很强 , $\epsilon \geq 10000 (\lg \epsilon \geq 4)$ 。



以上均为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 属 K 带 且可看出随着共轭双键增加时 不但发生红移 而且强度也加强了。

(3) B 带 (benzenoid band 苯型谱带) 和 E 带 (ethylenic band 乙烯型谱带) 均为芳香化合物的吸收带 苯环有三个 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰。

(a) B 带 (有的称为 'L_b 峰 由苯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和振动效应的重叠引起 , 为一宽峰并出现若干小峰 或称精细结构) 在 230~270nm 之间 中心在 254nm 处 , ϵ_{\max} 250 左右。苯环为六角对称 , 按理跃迁是禁阻的 , 因分子振动时产生扭曲 , 故出现弱的吸收 , 在气态或非极性溶剂中表现出精细结构 , 在极性溶剂中出现两个以上肩峰的宽带 此峰虽不强 却是苯环的特征峰 苯环被取代后 精细结构消失或部分消失。B 带常用来识别芳香族化合物。

(b) E 带 又分为 E₁ 和 E₂ 带。

E₁ 带 : 即乙烯带 (ethylenic band) 有的书上称为 'B 峰。 $\lambda_{\max} = 184\text{nm}$ 左右 , $\lg \epsilon > 4$ 。为苯环的特征谱带 , 吸收强度较大 , 没有精细结构。它是由苯环中乙烯键上的 π 电子被激发所致 所以是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。它在真空紫外区 , 当苯环上有助色团时 向长波方向移至 200~220nm。

E₂ 带 有的书上称为 'La 带。 $\lambda_{\max} 203\text{nm}$ 左右 , $\epsilon_{\max} 7400$ 。它有分辨不清的精细结构 与 E₁ 相重叠 , 它是苯环中共轭二烯引起的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。该带相当于 K