

21 世纪高等院校教材

国家理科基地教材

波谱分析教程

(第二版)

邓芹英 刘 岚 邓慧敏 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱的基础知识及其在解析化合物结构中的应用。全书前五章主要介绍各种波谱法的基本原理、图谱的信息与化合物结构的关系及解析谱图的方法,最后一章结合实例介绍综合运用多种波谱解析化合物的结构。书中收录了较多的谱图和数表,并配有一定数量的习题供读者练习。

本书可作为高等院校化学、化工、生物、药物、医学、卫生、食品、商检等专业的本科生和研究生教材,也可供上述专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

波谱分析教程/邓芹英,刘岚,邓慧敏编著.—2版.—北京:科学出版社,2007

(21世纪高等院校教材·国家理科基地教材)

ISBN 978-7-03-019211-0

I.波… II.①邓…②刘…③邓… III.波谱分析-高等学校-教材
IV.0657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第101861号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 吴伶俐/责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠/封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年8月第 二 版 印张:21 1/2

2007年8月第六次印刷 字数:408 000

印数:19 001—23 000

定价:27.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

第二版前言

包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的波谱分析具有样品用量少、结构信息丰富的特点,在化合物结构测定方面得到了极为广泛的应用。近年来,随着生命科学研究的发展,用波谱技术在分子水平上研究生命过程的分子运动和变化规律成为前沿领域的热门课题,波谱法测定生物分子的技术也得到快速的发展,如核磁共振的二维(多维)谱、基体辅助激光解吸电离飞行时间质谱和电喷雾电离质谱、色谱-波谱联用技术的发展使许多复杂样品和复杂化合物的结构分析得以解决,极大地促进了化学和生物化学等学科的发展。与此同时,波谱学在理论、仪器、方法和应用各方面都取得了很大进步,化合物结构分析的水平也得到相应的提高。为使本书能更好地反映学科前沿的发展,立足本科教学,我们参考近年来国内外出版的相关教材,对第一版教材进行了相应的修订。

本书第一版自 2003 年发行以来,被许多高等学校采用,作为化学及相关学科的本科生或研究生课程的教材或参考书,五次印刷印数达 19 000 册,在使用过程中受到任课教师的普遍好评。修订后的教材保持了原书的体系和特色,对部分内容进行了精简,补充了上述反映学科发展的新内容。大部分读者最主要的是要掌握图谱分析和应用,因此书中增加了一些例题和习题,并对推导结构的题目给出参考答案,以便读者自学和练习。

限于编者水平,书中难免存在错误和不当之处,敬请读者批评指正。

编者

2007 年 5 月于中山大学

第一版前言

波谱法是化合物结构测定和成分分析的重要手段。近 30 年来,由于科学技术的发展,波谱学与电子学、计算机科学的紧密结合,波谱法取得了极大的发展,从根本上改变了化学研究的方法,特别是有机化合物结构分析的方法。紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱(氢谱和碳谱)、质谱等波谱方法已迅速取代或部分取代了传统的结构鉴定方法,成为化学研究强有力的工具。波谱法的应用,大大缩短了复杂化合物结构测定的时间,也使许多过去难以解决的问题,如生命科学中蛋白质、核酸、多糖的结构测定等迎刃而解,促进了学科的发展。目前,波谱法已迅速渗透到生物化学、植物化学、药理学、医学、农业、商业等各个研究领域,在科学研究和国民经济各个部门得到广泛应用。因此,波谱法也成为从事化学及相关学科的科技人员必须掌握的基本知识和基本技能。在国内外各类高等学校中,波谱学已成为化学及与化学有关专业的学生的必修课程。

为了满足高等学校教学用书的需求,我们在多年教学工作的基础上,根据自编讲义《有机波谱分析》和研究生课程“有机结构分析”的教学内容,并参考近年出版的国内外有关教材,立足本科课程,编写了《波谱分析教程》这本书。本书力求简明扼要地论述紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱的原理和方法,波谱的特征数据和化合物结构的关系及在化合物结构鉴定中的应用。本书还力求反映波谱学领域的新成就和新技术。书中收录了较多的谱图和数表,以帮助读者学习,还选择了一定数量的习题,供学生练习使用。

本书共分 6 章,第 1、2 章由刘岚博士编写,第 3、4、6 章由邓芹英教授编写,第 5 章由邓慧敏副教授编写。全书由邓芹英教授作统一的编排。博士研究生何建峰、张珍英和周丽华在本书书稿的打印、谱图和结构式的绘制方面做了许多工作。在本书编写和出版过程中,得到中山大学化学与化学工程学院领导的鼓励和大力支持,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,殷切希望读者多提意见,以利于进一步改进和提高。

编者

2003 年 1 月于中山大学

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 紫外光谱	1
1.1 紫外光谱基本原理	1
1.1.1 紫外吸收的产生	1
1.1.2 朗伯-比尔定律	2
1.1.3 溶剂的选择	3
1.1.4 紫外光谱中常用的名词术语	4
1.1.5 电子跃迁的类型	5
1.1.6 影响紫外吸收波长的因素	7
1.2 紫外光谱仪	10
1.3 各类化合物的紫外吸收光谱	13
1.3.1 饱和烃化合物	13
1.3.2 简单的不饱和化合物	14
1.3.3 共轭双烯	15
1.3.4 α, β -不饱和羰基化合物	17
1.3.5 芳香族化合物的紫外吸收光谱	19
1.3.6 含氮化合物	23
1.3.7 无机化合物	24
1.4 紫外光谱的应用	25
1.4.1 化合物的鉴定	25
1.4.2 纯度检查	26
1.4.3 异构体的确定	26
1.4.4 位阻作用的测定	27
1.4.5 氢键强度的测定	27
1.4.6 成分含量测定	27
习题	27
参考文献	29
第 2 章 红外光谱	30
2.1 红外光谱的基本原理	30

2.1.1	红外吸收光谱	30
2.1.2	分子振动类型	34
2.1.3	红外光谱的吸收强度	35
2.2	影响红外光谱吸收频率的因素	37
2.3	红外光谱仪及样品制备技术	42
2.3.1	红外光谱仪	42
2.3.2	样品的制备	45
2.4	各类化合物的红外特征光谱	46
2.4.1	饱和烃	47
2.4.2	不饱和烃	49
2.4.3	醇、酚和醚	54
2.4.4	含羰基化合物	57
2.4.5	含氮化合物	66
2.4.6	其他含杂原子有机化合物	69
2.4.7	金属有机化合物	70
2.4.8	高分子化合物	71
2.4.9	无机化合物	73
2.5	红外图谱解析	74
2.5.1	红外光谱的分区	74
2.5.2	红外标准谱图及检索	75
2.5.3	红外图谱的解析	77
2.6	拉曼光谱简介	81
2.6.1	拉曼光谱原理	82
2.6.2	激光拉曼光谱在有机化学方面的应用	84
2.7	红外光谱技术的进展及应用	85
2.7.1	红外光谱技术的进展	85
2.7.2	红外光谱技术的应用	88
	习题	91
	参考文献	95
第3章	核磁共振氢谱	96
3.1	核磁共振的基本原理	97
3.1.1	原子核的磁矩	97
3.1.2	自旋核在磁场中的取向和能级	98
3.1.3	核的回旋和核磁共振	99
3.1.4	核的自旋弛豫	100

3.2	核磁共振仪与实验方法	102
3.2.1	连续波核磁共振仪	102
3.2.2	脉冲傅里叶变换核磁共振仪	103
3.2.3	样品的处理	103
3.2.4	核磁共振图谱	104
3.3	^1H 的化学位移	105
3.3.1	电子屏蔽效应和化学位移	105
3.3.2	化学位移表示法	105
3.3.3	影响化学位移的因素	106
3.4	各类质子的化学位移	112
3.4.1	饱和碳上质子的化学位移	112
3.4.2	不饱和碳上质子的化学位移	114
3.4.3	芳环氢的化学位移	115
3.4.4	杂环芳氢的化学位移	117
3.4.5	活泼氢的化学位移	117
3.5	自旋偶合和自旋裂分	118
3.5.1	自旋-自旋偶合与自旋-自旋裂分	118
3.5.2	$n + 1$ 规律	119
3.5.3	偶合常数	120
3.6	自旋系统及图谱分类	128
3.6.1	核的等价性质	128
3.6.2	自旋系统的分类	130
3.6.3	图谱的分类	131
3.6.4	几种常见的自旋系统	131
3.7	核磁共振氢谱的解析	138
3.7.1	解析谱图的步骤	138
3.7.2	辅助图谱分析的一些方法	139
3.7.3	图谱解析示例	145
	习题	150
	参考文献	158
第 4 章	核磁共振碳谱	159
4.1	核磁共振碳谱的特点	159
4.2	核磁共振碳谱的测定方法	161
4.2.1	脉冲傅里叶变换法	161
4.2.2	核磁共振碳谱中几种去偶技术	161

4.3	^{13}C 的化学位移	168
4.3.1	屏蔽常数	168
4.3.2	影响 ^{13}C 化学位移的因素	168
4.3.3	各类化合物的 ^{13}C 化学位移	170
4.4	^{13}C NMR 的自旋耦合及偶合常数	181
4.4.1	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 的自旋耦合	181
4.4.2	$^{13}\text{C}-\text{X}$ 的自旋耦合	184
4.5	核磁共振碳谱解析及应用	185
4.5.1	核磁共振碳谱谱图解析程序	185
4.5.2	核磁共振碳谱解析示例	186
4.6	自旋-晶格弛豫时间(T_1)	191
4.6.1	自旋-晶格弛豫机理	191
4.6.2	T_1 值的应用	194
4.7	二维核磁共振谱	196
4.7.1	二维核磁共振谱的基本原理	197
4.7.2	二维核磁共振谱的分类和应用	198
	习题	206
	参考文献	212
第 5 章	质谱	214
5.1	质谱的基本知识	215
5.1.1	质谱仪	215
5.1.2	质谱仪主要性能指标	217
5.1.3	质谱图	218
5.1.4	质谱的离子类型	218
5.2	离子裂解的机理	224
5.2.1	离子的单分子裂解	224
5.2.2	离子丰度的影响因素	224
5.3	有机质谱中的裂解反应	226
5.3.1	自由基中心引发的 α 断裂反应	227
5.3.2	电荷中心引发的 i 断裂反应	229
5.3.3	环状结构的裂解反应	231
5.3.4	游离基中心引发的麦氏(McLafferty)重排反应	232
5.3.5	正电荷中心引发的重排反应	234
5.3.6	氢重排到饱和杂原子上并伴随邻键断裂的反应	235
5.4	常见各类化合物的质谱	235

5.4.1	烃类	235
5.4.2	醇类	242
5.4.3	酚类	244
5.4.4	醚类	245
5.4.5	醛、酮类	247
5.4.6	羧酸	248
5.4.7	酯	250
5.4.8	酸酐	252
5.4.9	酰胺	253
5.4.10	胺类	255
5.4.11	硝基化合物	256
5.4.12	腈类	257
5.4.13	硫醇和硫醚类	258
5.4.14	卤化物	259
5.5	有机质谱的解析及应用	261
5.5.1	谱图解析步骤	261
5.5.2	质谱应用示例	268
5.6	最新质谱技术及应用简介	276
5.6.1	基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱和电喷雾电离质谱	276
5.6.2	色谱-质谱联用仪及其应用	285
5.6.3	傅里叶变换离子回旋共振质谱	294
	习题	294
	参考文献	300
第 6 章	多谱综合解析	302
6.1	综合解析谱图的一般程序	302
6.2	综合解析实例	303
	习题	311
	参考文献	328
	部分习题参考答案	329

第1章 紫外光谱

紫外和可见光谱 (ultraviolet and visible spectroscopy, UV-Vis) 是由分子吸收能量激发价电子或外层电子跃迁而产生的统称为电子光谱。电子光谱的波长范围为 $10\sim 800\text{nm}$, 该波段又可分为: 可见光区 ($400\sim 800\text{nm}$), 有色物质在此区域有吸收; 近紫外区 ($200\sim 400\text{nm}$), 芳香族化合物或具有共轭体系的物质在此区域有吸收, 该波段是紫外光谱研究的主要对象; 远紫外区 ($10\sim 200\text{nm}$), 由于空气中的 O_2 、 N_2 、 CO_2 和水蒸气在此区域也有吸收, 对测定有干扰, 远紫外光谱的操作必须在真空条件下进行, 因此这段光谱又称为真空紫外光谱, 通常所说的紫外光谱是指 $200\sim 400\text{nm}$ 的近紫外光谱。现在市售紫外分光光度仪的测试波段通常较宽, 包括紫外和可见光谱范围。

由于分子中价电子能级跃迁的同时伴随着振动能级和转动能级的跃迁, 电子光谱通常不是尖锐的吸收峰, 而是一些平滑的峰包。与其他的光谱测定方法相比, 紫外光谱具有仪器价格较低, 操作简便的优点, 在有机化学领域应用广泛, 历史也很长久, 主要应用于有机化合物共轭发色基团的鉴定、成分分析、平衡常数测定、相对分子质量测定、互变异构体测定、氢键强度测定等, 是一种有力的分析测试手段。

1.1 紫外光谱基本原理

1.1.1 紫外吸收的产生

光是电磁波, 其能量 (E) 高低可以用波长 (λ) 或频率 (ν) 来表示

$$E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

式中: c ——光速 ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$);

h ——普朗克 (Planck) 常量 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

频率与波长的关系为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

光子的能量与波长成反比, 与频率成正比, 即波长越长, 能量越低; 频率越高, 能量越高。

表 1-1 列出了不同电磁波段的相应波长范围以及分子吸收不同能量电磁波所能激发的分子能级跃迁。如紫外和可见光引起分子中价电子的跃迁，红外光引起分子振动能级的跃迁；因此紫外-可见光谱又称为电子光谱，而红外光谱又称为分子振动光谱。

表 1-1 电磁波谱

区 域	波 长	原子或分子的跃迁
γ 射线	$10^{-3} \sim 0.1 \text{ nm}$	核跃迁
X 射线	$0.1 \sim 10 \text{ nm}$	内层电子跃迁
远紫外	$10 \sim 200 \text{ nm}$	中层电子跃迁
紫外	$200 \sim 400 \text{ nm}$	外层（价）电子跃迁
可见	$400 \sim 800 \text{ nm}$	
红外	$0.8 \sim 50 \mu\text{m}$	分子转动和振动跃迁
远红外	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	
微波	$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	
无线电波	$1 \sim 100 \text{ m}$	核自旋取向跃迁

紫外光谱是分子在入射光的作用下发生价电子的跃迁而产生的。当以一定波长范围的连续光波照射样品时，其中特定波长的光子被吸收，使透射光强度发生改变，于是产生了以吸收谱线组成的吸收光谱，以波长为横坐标，百分透光率（ $T\%$ ）或吸光度（ A ）为纵坐标即可得被测化合物的吸收光谱。当照射光的波长范围处于紫外光区时，所得的光谱称为紫外吸收光谱。吸收光谱又称吸收曲线，最大吸收值所对应的波长称最大吸收波长（ λ_{max} ），曲线的谷所对应的波长称最低吸收波长（ λ_{min} ）；在峰旁边一个小的曲折称为肩峰；在吸收曲线的波长最短一端，吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的位置、强度和形状是鉴定化合物的标志。

1.1.2 朗伯-比尔定律

朗伯-比尔定律是吸收光谱的基本定律，也是吸收光谱定量分析的理论基础。定律指出：被吸收的入射光的分数正比于光程中吸光物质的分子数目；对于溶液，如果溶剂不吸收，则被溶液所吸收的光的分数正比于溶液的浓度和光在溶液中经过的距离。朗伯-比尔定律可用式（1.3）表示

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl \quad (1.3)$$

式中： A ——吸光度（absorbance），表示单色光通过试液时被吸收的程度，为入

射光强度 I_0 与透射光强度 I 的比值的对数；

T ——透射率 (transmittance) 也称透射率, 为透射光强度 I 与入射光强度 I_0 之比；

l ——光在溶液中经过的距离, 一般为吸收池厚度；

ϵ ——摩尔吸光系数 (molar absorptivity), 它是浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液在 1cm 的吸收池中, 在一定波长下测得的吸光度。

ϵ 表示物质对光能的吸收程度, 是各种物质在一定波长下的特征常数, 因而是鉴定化合物的重要数据, 其变化范围从几到 10^5 。从量子力学的观点来看, 若跃迁是完全“允许的”, 则 ϵ 大于 10^4 ; 若跃迁概率低时, ϵ 小于 10^3 ; 若跃迁是“禁阻的”, 则 ϵ 小于几十。在一般文献资料中, 紫外吸收中最大吸收波长位置及摩尔吸光系数, 表示为

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} 204\text{nm}(\epsilon 1120)$$

即样品在乙醇溶剂中, 最大吸收波长为 204nm , 摩尔吸光系数为 1120 。

吸光度具有加和性, 即在某一波长 λ , 当溶液中含有多种吸光物质时, 该溶液的吸光度等于溶液中每一成分的吸光度之和, 这一性质是紫外光谱进行多组分测定的依据。

理论上, 朗伯-比尔定律只适用于单色光, 而实际应用的人射光往往有一定的波长宽度, 因此要求入射光的波长范围越窄越好。朗伯-比尔定律表明在一定的测定条件下, 吸光度与溶液的浓度成正比, 但通常样品只在一定的低浓度范围才成线性关系, 因此, 定量测定时必须注意浓度范围。温度、放置时间、 pH 等因素也会对样品的光谱产生影响, 测定时也必须注意。

1.1.3 溶剂的选择

测定化合物的紫外吸收光谱时一般均配成溶液, 故选择合适的溶剂很重要。选择溶剂的原则是:

(1) 样品在溶剂中应当溶解良好, 能达到必要的浓度 (此浓度与样品的摩尔吸光系数有关) 以得到吸光度适中的吸收曲线。

(2) 溶剂应当不影响样品的吸收光谱, 因此在测定的波长范围内溶剂应当是紫外透明的, 即溶剂本身没有吸收, 透明范围的最短波长称透明界限, 测试时应根据溶剂的透明界限选择合适的溶剂。常用溶剂的透明界限如表 1-2 所示。

(3) 为降低溶剂与溶质分子间作用力, 减少溶剂对吸收光谱的影响, 应尽量采用低极性溶剂。

(4) 尽量与文献中所用的溶剂一致。

(5) 溶剂挥发性小、不易燃、无毒性、价格便宜。

(6) 所选用的溶剂应不与待测组分发生化学反应。

表 1-2 紫外光谱测量常用溶剂的透明界限






溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm	溶剂	透明界限 /nm
水	205	正己烷	195	环己烷	205	乙腈	190
异丙醇	203	乙醇	205	乙醚	210	二氧六环	211
氯仿	245	乙酸乙酯	254	乙酸	255	苯	278
吡啶	305	丙酮	330	甲醇	202	石油醚	297

1.1.4 紫外光谱中常用的名词术语

(1) 发色团 (chromophore) 或称生色团, 是指在一个分子中产生紫外吸收带的官能团, 一般为带有 π 电子的基团。有机化合物中常见的发色团有: 羰基、硝基、双键、叁键以及芳环等。

发色团的结构不同, 电子跃迁类型也不同, 通常为 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 最大吸收波长大于 210nm。常见发色团的紫外吸收如表 1-3 所示。

表 1-3 常见发色团的紫外吸收

发色团	化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	气态	165	10 000
$-\text{C}=\text{C}-$	$\text{HC}=\text{CH}$	气态	173	6000
$-\text{C}=\text{N}$	$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$	气态	167	—
	CH_3COCH_3	环己烷	166 276	15
$-\text{COOH}$	CH_3COOH	水	204	40
	CH_3CSCH_3	水	400	—
	CH_3NO_2	水	270	14
$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{ON}=\text{O}$	正己烷	230 370	2200 55
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	正己烷	217	21 000
	甲苯	正己烷	261	225
	苯	正己烷	206.5	7000
		正己烷	254	205
		正己烷	203.5	7400

(2) 助色团 (auxochrome)。有些原子或原子团单独在分子中存在时, 吸收波长小于 200nm, 而与一定的发色团相连时, 可以使发色团所产生的吸收峰位置红移, 吸收强度增加, 具有这种功能的原子或原子团称为助色团。助色团一般为带有孤电子对的原子或原子团。常见的助色团有—OH、—OR、—NHR、—SH、—SR、—Cl、—Br、—I 等。在这些助色团中, 由于具有孤电子对的原子或原子团与发色团的 π 键相连, 可以发生 p- π 共轭效应, 结果使电子的活动范围增大, 容易被激发, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向长波方向移动, 即红移。例如, 苯环 B 带吸收出现在约 254nm 处, 而苯酚的 B 带由于苯环上连有助色团—OH, 而红移至 270nm, 强度也有所增加。

(3) 红移 (red shift) 也称向长波移动 (bathochromic shift)。当有机物的结构发生变化 (如取代基的变更) 或受到溶剂效应的影响时, 其吸收带的最大吸收波长 (λ_{\max}) 向长波方向移动的效应。

(4) 蓝移 (blue shift) 也称向短波移动 (hypsochromic shift)。与红移相反的效应。

(5) 增色效应 (hyperchromic effect) 或称浓色效应。使吸收带的吸收强度增加的效应, 反之称为减色效应 (hypochromic effect) 或浅色效应。

(6) 强带。在紫外光谱中, 凡摩尔吸光系数大于 10^4 的吸收带称为强带。产生这种吸收带的电子跃迁往往是允许跃迁。

(7) 弱带。凡摩尔吸光系数小于 1000 的吸收带称为弱带。产生这种吸收带的电子跃迁往往是禁阻跃迁。

1.1.5 电子跃迁的类型

紫外吸收光谱是由价电子能级跃迁而产生的, 在有机化合物中的价电子, 根据在分子中成键电子的种类不同可分为 3 种: ①形成单键的 σ 电子; ②形成不饱和键的 π 电子; ③氧、氮、硫、卤素等杂原子上的未成键的 n 电子。这 3 种类型的电子可以醛基为例, 如图 1-1 所示。

分子中电子跃迁的方式与化学键的性能有关, 根据光谱资料和分子结构理论的分析, 各种电子能级的能量高低的顺序为: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$, 电子跃迁共有 4 种类型, 即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 各种跃迁所需能量 (ΔE) 的大小如图 1-2 所示。各种跃迁所需能量 (ΔE) 的大小次序为

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

讨论如下:

(1) 电子从基态 (成键轨道) 向激发态 (反键轨道) 的跃迁, 也称为 $N \rightarrow V$

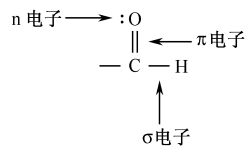


图 1-1 醛基中
价电子类型

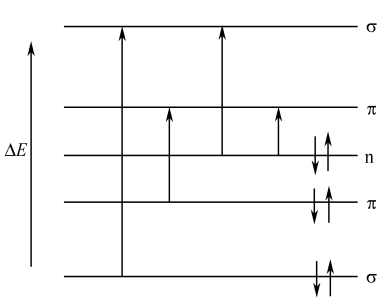


图 1-2 电子能级和跃迁示意图

σ^* 跃迁。包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光子后被激发跃迁到 σ^* 反键轨道，由于 σ 键能高，使 σ 电子跃迁需要很高能量，因此其吸收位于远紫外区，如乙烷的最大吸收波长为 λ_{\max} 135nm。因饱和碳氢化合物在近紫外区是透明的，可作紫外测量的溶剂。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是指不饱和键中的 π 电子吸收光波能量后跃迁到 π^* 反键轨道。

由于 π 键的键能较低，跃迁的能级差较小，对于孤立双键来说吸收峰大都位于远紫外区末端或 200nm 附近， ϵ 值很大，一般大于 10^4 ，属于强吸收峰。

当分子中两个或两个以上双键共轭时， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，吸收波长红移，共轭烯烃分子如 1,3-丁二烯的这类吸收在光谱学上称为 K 带（取自德文：共轭谱带，konjuierte）。K 带出现的区域为 210~250nm， $\epsilon_{\max} > 10^4$ ($\lg \epsilon > 4$)，随着共轭链的增长，吸收峰红移，并且吸收强度增加。共轭烯烃的 K 带不受溶剂极性的影响，而不饱和醛酮的 K 带吸收随溶剂极性的增大而红移。

芳香族化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，在光谱学上称为 B 带 (benzenoid band, 苯型谱带) 和 E 带 (ethylenic band, 乙烯型谱带)，是芳香族化合物的特征吸收。所谓 E 带指在封闭的共轭体系中（如芳环），因 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的较强或强的吸收谱带，E 带又分为 E_1 和 E_2 带，两者的强度不同， E_1 带的摩尔吸光系数 ϵ 大于 10^4 ($\lg \epsilon > 4$)，吸收出现在 184nm；而 E_2 带的摩尔消光吸收 ϵ 约为 10^3 ，吸收峰在 204nm。两种跃迁均为允许跃迁。B 带指在共轭的封闭体系（芳烃）中，由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的强度较弱的吸收谱带，苯 B 带的摩尔吸光系数 ϵ 约为 200，吸收峰出现在 230~270nm 之间，中心在 256nm，在非极性溶剂中芳烃的 B 带为一具有精细结构的宽峰，但在极性溶剂中时精细结构消失。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时，E 带和 B 带均发生红移，此时的 E_2 带又称为 K 带。

(2) 杂原子未成键电子被激发向反键轨道的跃迁，又称为 $N \rightarrow Q$ 跃迁。包括 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收光波能量后向 σ^* 反键轨道的跃迁。当分子中含有下列基团如： $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{X}$ 等时，杂原子上的 n 电子可以向反键轨道跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的小，波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 长，由于取代基团的不同，吸收峰可能位于近紫外区和远紫外区，如甲胺的紫外吸收为 λ_{\max} 213nm ($\epsilon 600$)。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 π^* 反键轨道的跃迁。如连有杂原子的不饱和化合物〔如 >C=O 、 —C=N 〕中杂原子上的 n 电子跃迁到 π^* 轨道。这种跃迁在光谱学上称为 R 带（取自德文：基团型，radikalartig），跃迁所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的小，一般在近紫外或可见光区有吸收，其特点是在 $270 \sim 350\text{nm}$ ， ϵ 值较小， ϵ 值通常在 100 以内，为弱带，该跃迁为禁阻跃迁。随着溶剂极性的增加，吸收波长向短波方向移动（蓝移）。例如，甲基乙烯基丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁紫外吸收为 $\lambda_{\text{max}} 324\text{nm}$ ($\epsilon 20$)。

1.1.6 影响紫外吸收波长的因素

1. 共轭体系的形成使吸收红移

共轭体系的形成使分子的最高已占轨道能级升高，最低空轨道能级降低， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低，如图 1-3 所示，共轭体系越长， $\pi \rightarrow \pi^*$ 能量差越小，紫外光谱的最大吸收越移向长波方向，甚至到可见光部分，随着吸收的红移，吸收强度也增大，并且出现多个吸收谱带，如图 1-4 所示。

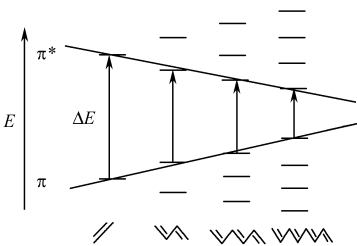


图 1-3 共轭系统的能级示意图

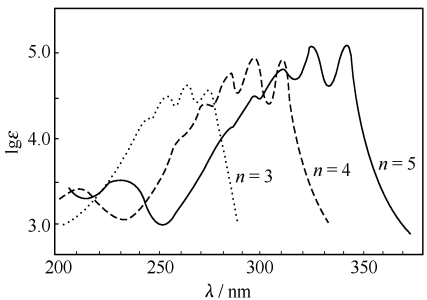


图 1-4 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ 的紫外吸收光谱图

2. 超共轭效应

当烷基与共轭体系相连时，可以使波长产生少量红移。这是因为烷基的 C—H 的 σ 电子与共轭体系的 π 电子云发生一定程度的重叠，扩大了共轭范围，从而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，吸收红移。

3. 溶剂效应

在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中，因激发态的极性大于基态，所以在极性溶剂中，极性溶剂对电荷分散体系的稳定能力使激发态和基态的能量都有所降低，但程度不同，前者大于后者，这就导致跃迁吸收能量较在非极性溶剂中减小，故吸收带红移。

在 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁中，极性溶剂对它的影响与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相反，溶剂使得 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带随着溶剂极性增加而蓝移，如图 1-5 所示。

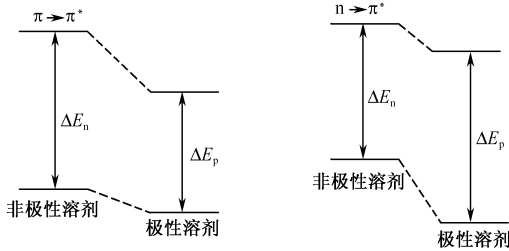


图 1-5 溶剂对电子跃迁能量的影响

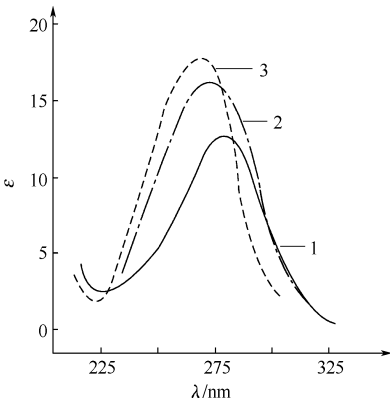


图 1-6 溶剂效应对丙酮紫外吸收的影响
1. 己烷；2. 95%乙醇；3. 水

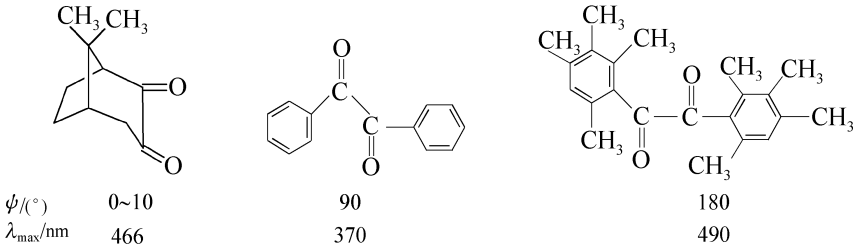
图 1-6 表示了溶剂对丙酮紫外吸收的影响。这种位移较 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带的位移大。这是因为在极性溶剂中，强极性键中的氢原子，能和孤电子对生成氢键，使得分子的非键轨道能量有较大幅度的降低。一旦发生了 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，孤电子对遭到破坏，轨道上留下来一个电子，失去了生成氢键的能力，所以极性溶剂仅仅使得 π 反键轨道能量稍微降低，结果在极性溶剂中跃迁需要增加克服一个氢键的能量，故吸收带蓝移。

4. 立体效应

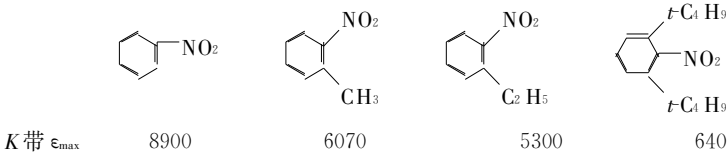
立体效应是指因空间位阻、构象、跨环共轭等影响因素导致吸收光谱的红移或蓝移，立体效应常常伴随增色或减色效应。

空间位阻妨碍分子内共轭的发色基团处于同一平面，使共轭效应减小或消失，从而影响吸收带波长的位置。如果空间位阻使共轭效应减小，则吸收峰发生蓝移，吸收强度降低；如果位阻完全破坏了发色基团间的共轭效应，则只能观察到单个发色基团各自的吸收谱带。如下面三个 α -二酮，除 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带 (275nm) 外，存在一个由羰基间相互作用引起的弱吸收带，该吸收带的波长位置与羰基间的二面角 (ψ) 有关，因为二面角的大小影响了两个羰基之间的有效共轭的程度。当 ψ 越接近 0° 或 180° 时，两个羰基双键越接近处于共平面，

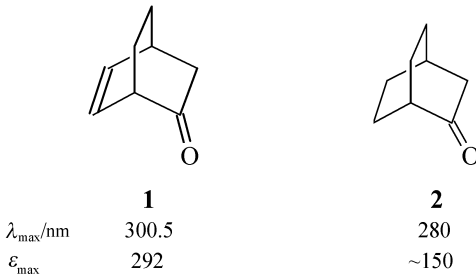
吸收波长越长；当 ϕ 越接近 90° 时，双键的共平面性越差，波长越短。



另外，苯环上取代有发色基团或助色基团时，如果 2 位或 2、6 位有另外的取代基，取代基的空间位阻削弱了发色基团或助色基团与苯环间的有效共轭， ϵ 值将减少，这种现象又称为邻位效应。



跨环效应指两个发色基团虽不共轭，但由于空间的排列，它的电子云仍能相互影响，使 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 改变。如下列两个化合物，化合物 **1** 的两个双键虽然不共轭，由于在环状结构中，C=C 双键的 π 电子与羰基的 π 电子有部分重叠，羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收发生红移，吸收强度也增加。



5. pH 对紫外光谱的影响

pH 的改变可能引起共轭体系的延长或缩短，从而引起吸收峰位置的改变，对一些不饱和酸、烯醇、酚及苯胺类化合物的紫外光谱影响很大。如果化合物溶液从中性变为碱性时，吸收峰发生红移，表明该化合物为酸性物质；如果化合物溶液从中性变为酸性时，吸收峰发生蓝移，表明化合物可能为芳胺。例如，在碱性溶液中，苯酚以苯氧负离子形式存在，助色效应增强，吸收波长红移 [图 1-7

(a)], 而苯胺在酸性溶液中, NH_2 以 NH_3^+ 存在, $p-\pi$ 共轭消失, 吸收波长蓝移 [图 1-7 (b)]。

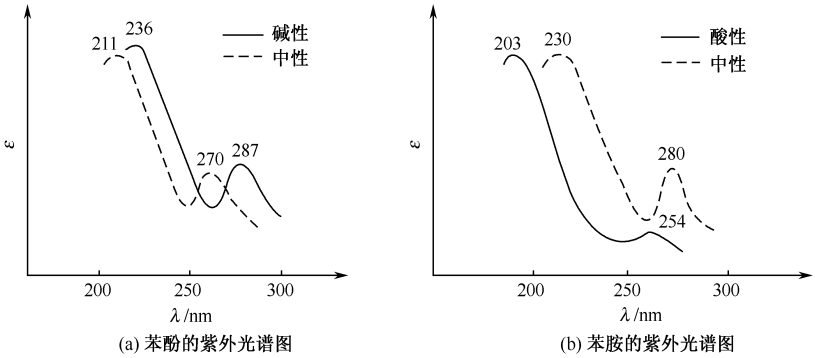
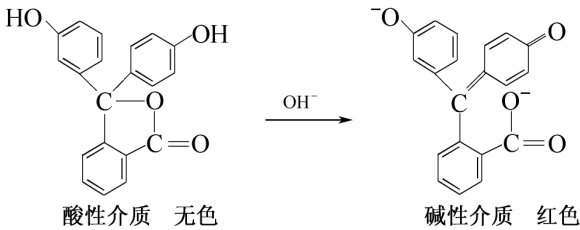


图 1-7 溶液酸碱性对紫外光谱的影响

又如酚酞在酸性介质中, 分子中只有一个苯环和羰基形成共轭体系, 吸收峰位于紫外区, 为无色; 在碱性介质中, 整个酚酞阴离子构成一个大的共轭体系, 其吸收峰红移到可见光区, 为红色。



1.2 紫外光谱仪

紫外光谱仪一般又称为紫外分光光度计, 其组成主要包括光源、分光系统、吸收池、检测系统和记录系统五个部分。现分别介绍如下:

1. 光源

理想的紫外光谱仪光源应当能提供所用的光谱区内所有波长的连续辐射光, 强度足够大, 并且在整个光谱区内, 强度随波长的改变没有明显的变化。但实际的光源往往只能在一定的波长内强度稳定, 因此紫外光谱仪的光源在不同的波长

范围内使用不同的光源,在检测过程中自动切换光源。紫外区的连续光谱由氢灯或氘灯提供,其光谱范围为160~390nm。由于玻璃对紫外光有吸收,灯管用石英玻璃制成,灯管内充几十帕的高纯氢(或同位素氘)气体。当灯管内的一对电极受到一定的电压脉冲后,自由电子被加速穿过气体,电子与气体分子碰撞,引起气体分子电子能级、振动能级、转动能级的跃迁,当受激发的分子返回基态时,既发出相应波长的光。氘灯的辐射光强度大于氢灯,寿命也长于氢灯。

可见光的连续光谱可由白炽的钨丝灯(普通电灯泡)提供,其波长范围为350~800nm,其光谱分布与灯丝的工作温度有关。由于钨灯提供的光谱主要为可见光谱,提高灯丝的工作温度可以使光谱向短波方向移动,但提高温度则会增大灯丝的蒸发速度而降低灯的寿命,通常在灯泡中会充有惰性气体,以提高灯泡的寿命。为提高灯丝的寿命,在钨灯中充入适量的卤素或卤化物,可制成卤钨灯。卤钨灯具有比钨灯更长的寿命和更高的发光强度。

2. 分光系统

分光系统(或单色器)是指能将来自光源的复色光按波长顺序分解为单色光,并能任意调节波长的装置。这是紫外光谱仪的关键部件,由入射狭缝、准直镜、色散元件和出射狭缝组成。其中色散元件通常为棱镜或衍射光栅。

来自光源的入射光,通过入射狭缝,成为一条细的光束,照射到准直镜上,经准直镜反射成为平行光,通过棱镜或衍射光栅分解为单色光,通过改变转动棱镜或光栅使单色光依次通过出射狭缝得到单色光束。调节出射狭缝的宽度可以控制出射光束的光强和波长纯度。

3. 吸收池

紫外光谱仪常用的吸收池通常有石英和玻璃两种。石英池可用于紫外光区和可见光区,玻璃池用于可见光区,可见光区有时也可以用有机玻璃吸收池。吸收池的光程有0.1~10cm多种规格,其中以1cm吸收池最常用。从用途上看,有液体吸收池、气体吸收池、可装拆吸收池、微量吸收池以及流动池等。

用于定量分析时,参比光路和样品光路中的吸收池必须严格匹配,以保证两只空吸收池的吸收性能与光程长度严格一致。吸收池与窗口之间的距离应准确,窗口应垂直于光路。吸收池不能加热或烘烤,以防止吸收池变形。使用时,吸收池必须保持彻底清洁,操作时手指不能触摸窗口。

4. 检测系统

检测系统的作用是将光信号转变成电信号,并检测其强度。紫外光谱仪常用的检测器有光电池、光电管、光电倍增管三种。其中光电倍增管灵敏度高,不易

疲劳，许多紫外光谱仪都采用这一种检测器。近年来有些仪器采用了自扫描光敏二极管阵列检测器，具有性能稳定、扫描准确、光谱响应宽的特点。

5. 记录系统

紫外光谱仪中常用的记录系统有检流计、微安表、电位计、数字电压表、 $x-y$ 记录仪、示波器及数据台等，近年来生产的仪器多采用后四种。随着计算机技术的发展，现在的紫外光谱仪可以通过仪器配用的数据台，直接进行数据处理，显示器可立刻显示紫外光谱图，操作者通过键盘输入指令，可对谱图进行修正、扣除或平滑等操作。数据可通过曲线形式或以数据表格输出，通过打印机可立刻打印出谱图曲线或峰值数据。操作者也可直接用软盘拷贝数据，然后根据需要通过不同的数据处理软件对数据进行进一步的处理。

6. 日立 340 型紫外可见分光光度计

以日立 340 型紫外可见分光光度计为例介绍紫外光谱仪的工作原理(图 1-8)。来自光源(钨灯或氘灯)的光束，经凹面反射镜 M_1 反射，通过入射狭缝 S_1 被平面反射镜 M_2 反射于准直镜 M_3 形成近平行光束，通过第一单色器棱镜 P 色散后，光束再经 M_3 汇合由 M_4 和 M_5 反射经过中间狭缝 S_2 ，到达由 M_6 和光栅 G_1 和 G_2 组成的第二单色器，由狭缝 S_3 射出单色光，被扇形旋转镜 Se_1 分解为交替

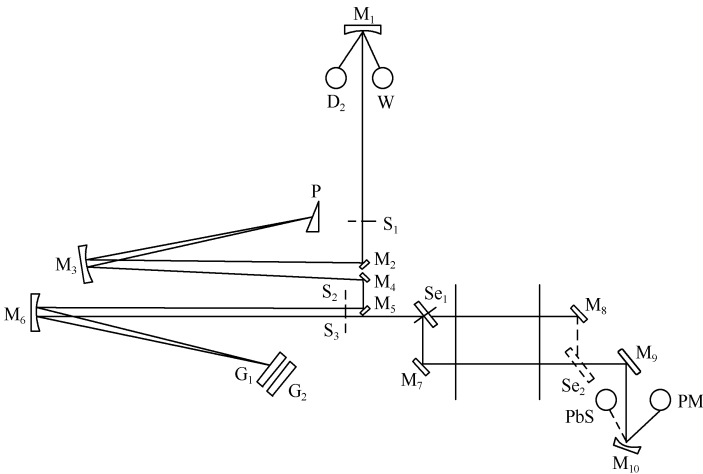


图 1-8 日立 UV340 型紫外可见分光光度计

W. 钨灯; D_2 . 氘灯; M_1 . 凹面反射镜; S_1 . 入射狭缝; M_2 , M_4 , M_5 , M_6 , M_7 , M_8 , M_9 . 平面反射镜; M_3 , M_{10} . 准直镜; P. 棱镜; G_1 , G_2 . 光栅; S_2 , S_3 . 中间狭缝; Se_1 , Se_2 . 扇形旋转镜; PM. 光电倍增管; PbS. PbS 管

照射于样品和参比的两个光束，这两个光束被与 Se_1 同步旋转的扇形镜 Se_2 重新合为同一光路，经反射镜 M_9 反射、 M_{10} 聚焦于检测器。紫外-可见区用光电倍增管，近红外区用 PbS 管做检测器。样品光束和参比光束分别通过样品池和参比池后交替照射于光电倍增管上，信号通过前置放大器输入计算机，经数据处理于 $x-y$ 记录仪上随波长记录下谱图。

在微型计算机控制下，光源在 350nm 处自动切换，并可进行波长扫描、狭缝宽度控制、光电倍增管的灵敏度控制等操作，并具有数据平均、基线校正、透射率和吸光度计算等功能，还可进行一至四级微分扫描。

采用双重色散系统，使经过第一套棱镜色散后的光束在经光栅重复色散一次，可以加强色散效果和减少杂散光，使得到的单色光更纯净。

1.3 各类化合物的紫外吸收光谱

1.3.1 饱和烃化合物

饱和烃类化合物只含有单键 (σ 键)，只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，由于电子由 σ 成键轨道跃迁至 σ^* 反键轨道所需的能量高，吸收带位于真空紫外区，如甲烷和乙烷的吸收带分别在 125nm 和 135nm 。 $C-C$ 键的强度比 $C-H$ 键的强度低，所以乙烷的波长比甲烷的波长要长一些。由于真空紫外区在一般仪器的使用范围外，故这类化合物的紫外吸收在有机化学中应用价值很小。

环烷烃由于环张力的存在，降低了 $C-C$ 键的强度，实现 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需要的能量也相应要减小，其吸收波长要比相应直链烷烃大许多，环越小，吸收波长越大。例如，环丙烷的 $\lambda_{\text{max}} = 190\text{nm}$ ，而丙烷的 λ_{max} 仅为 150nm 。

对于含有杂原子的饱和化合物，如饱和醇、醚、卤代烷、硫化物等，由于杂原子有未成键的 n 电子，因而可产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁， n 的能级比 σ 的能级高，因而 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需吸收的能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 小，吸收带的波长也相应红移，有的移到近紫外区，但因为这种跃迁为禁阻的，吸收强度弱，应用价值小。吸收带的波长与杂原子的性质有关，杂原子的原子半径增大，化合物的电离能降低，吸收带波长红移，如在卤代烷中，吸收带的波长和强度按 $F < Cl < Br < I$ 依次递增，溴代烷或碘代烷的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁波长在近紫外区。在卤代烷烃中，由于超共轭效应的作用，吸收带波长随碳链的增长及分支的增多而红移。卤代烃的紫外吸收如表 1-4 所示。

烷烃和卤代烷烃的紫外吸收用于直接分析化合物的结构的意义并不大，通常这些化合物作为紫外分析的溶剂，其中由于四氟化碳的吸收特别低， $\lambda_{\text{max}} = 105.5\text{nm}$ ，是真空紫外区的最佳溶剂。

表 1-4 某些卤代烃的紫外特征吸收

化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
CF ₄	蒸气	105.2	—
CH ₃ F	蒸气	173	—
		160	—
		153	—
		169	370
CHCl ₃	蒸气	175	—
		175.5	950
CH ₃ Br	蒸气	204	200
		175	—
CH ₂ Br ₂	异辛烷	200.5	1050
		198	970
CHBr ₃	异辛烷	223.4	1980
CH ₃ I	蒸气	257	230
	异辛烷	257.5	370
CHI ₃	异辛烷	349.4	2140
		307.2	830
		274.9	1310

1.3.2 简单的不饱和化合物

不饱和化合物由于含有 π 键而具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 小, 但对于非共轭的简单不饱和化合物跃迁能量仍然较高, 位于真空紫外区。最简单的碳-碳双键化合物为乙烯, 在 165nm 处有一个强的吸收带, 一个 π 电子跃迁至 π 反键轨道, 在 200nm 附近还有一个弱吸收带, 此跃迁的概率小, 吸收强度弱。

当烯烃双键上引入助色基团时, $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收将发生红移, 甚至移到近紫外光区。原因是助色基团中的 n 电子可以产生 p- π 共轭, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低, 烷基可产生超共轭效应, 也可使吸收红移, 不过这种助色作用很弱, 如 (CH₃)₂C=C(CH₃)₂ 的吸收峰位于 197nm ($\epsilon=11500$)。不同助色基团对乙烯吸收位置的影响如表 1-5 所示。

表 1-5 助色基团对乙烯吸收位置的影响

取代基	NR ₂	OR	SR	Cl	CH ₃
红移距离/nm	40	30	45	5	5

最简单的叁键化合物为乙炔, 其吸收带在 173nm, $\epsilon=6000$, 无实用价值,

与双键化合物相似, 烷基取代后可使吸收带向长波移动。炔类化合物除 180nm 附近的吸收带外, 在 220nm 处有一个弱吸收带 ϵ 为 100。

简单羰基的分子轨道 C—O 之间除 σ 键的电子外, 有一对 π 电子, 氧原子上还有两对未成键电子。可以发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 能量最低的分子未占有轨道为 C—O 的 π^* 反键。羰基有三个吸收带, 一个弱带在 270~300nm 处, $\epsilon < 100$, 为 R 带; 一个带于 180~200nm 处, $\epsilon = 104$, 谱带略宽, 为 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生; 另一个强带于 150~170nm 处, $\epsilon > 10^4$, 为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生。羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 波长较长 (270~300nm), 其跃迁为禁阻的, 故吸收强度很弱, 但在结构的鉴定上有一定的应用价值。羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 波长随溶剂的极性增加向短波方向移动。

酮类化合物的 α 碳上有烷基取代后使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带 (K 带) 向长波移动, 可能是烷基诱导效应所引起。环酮吸收带的波长与环的大小有关, 其中环戊酮的吸收波长最长为 300nm, 这个特征在结构测定中可以协助其他波谱测试手段, 用于鉴别环的大小。非环酮的 α 位若有卤素、羟基或烷氧等助色基团取代, 吸收带红移且强度增强, 如 α -溴代丙酮在己烷中的吸收带为 $\lambda_{\max} 311\text{nm}$ ($\epsilon = 83$), 而丙酮在己烷中的吸收带为 $\lambda_{\max} 274$ ($\epsilon = 22$), 如表 1-6 所示。

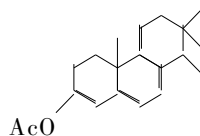
表 1-6 某些脂肪族醛和酮的吸收特征

化合物	溶剂	$n \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \sigma^*$	
		λ_{\max}/nm	ϵ	λ_{\max}/nm	ϵ
甲醛	蒸气	304	18	175	18 000
乙醛	蒸气	310	5	—	—
丙酮	蒸气	289	12.5	182	10 000
2-戊酮	己烷	278	15	—	—
4-甲基-2-戊酮	异辛烷	283	20	—	—
环戊酮	异辛烷	300	18	—	—
环己酮	异辛烷	291	15	—	—
环辛酮	异辛烷	291	14	—	—

1.3.3 共轭双烯

当两个生色基团在同一个分子中, 间隔有一个以上的亚甲基, 分子的紫外光谱往往是两个单独生色基团光谱的加和。若两个生色基团间只隔一个单键则成为共轭系统, 共轭系统中两个生色基团相互影响, 其吸收光谱与单一生色基团相比, 有很大改变。共轭体系越长, 其最大吸收越移向长波方向, 甚至可达可见光部分, 并且随着波长的红移, 吸收强度也增大。下面介绍一些共轭体系中紫外吸

(4) 同环共轭双烯基本值	253
5个烷基取代	+5×5
3个环外双键	+5×3
延长2个共轭双键	+30×2
计算值	353(nm)(355nm)



1.3.4 α, β -不饱和羰基化合物

1. α, β -不饱和醛、酮紫外吸收计算值

由于 Woodward、Fieser、Scott 的工作，共轭醛、酮的 K 吸收带的 λ_{max} 也可以通过计算得到。计算所用的参数如表 1-8 所示。

表 1-8 α, β -不饱和醛、酮紫外 K 带吸收波长计算规则 (乙醇为溶剂)

		$\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ & \\ \beta-C=C-C=O \end{array}$		$\begin{array}{c} \delta & \gamma & \beta & \alpha \\ & & & \\ \delta-C=C-C=C-C=O \end{array}$					
		直链和六元或七元环 α, β -不饱和酮的基本值				215nm			
		五元环 α, β -不饱和酮的基本值				202nm			
		α, β -不饱和醛的基本值				207nm			
取代基位置	取代基位移增量/nm								
	烷基	OAC	OCH ₃	OH	SR	Cl	Br	NR ₂	苯环
α	10	6	35	35		15	25		
β	12	6	30	30	85	12	30		
γ	18	6	17	30				95	63
δ	18	6	31	50					

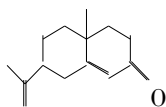
表 1-8 是以乙醇为溶剂的参数，如采用其他溶剂可以利用表 1-9 校正。

表 1-9 α, β -不饱和醛、酮紫外 K 吸收波长的溶剂校正

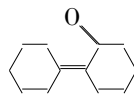
溶剂	甲醇	氯仿	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷	水
$\Delta\lambda/\text{nm}$	0	+1	+5	+7	+11	+11	-8

计算举例，计算结果后的括号内为实测值：

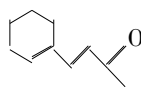
(1) 六元环 α, β -不饱和酮基本值	215
2个 β 取代	+12×2
1个环外双键	+5
计算值	244(nm)(251nm)



(2) 六元环 α, β -不饱和酮基本值	215
1 个烷基 α 取代	+10
2 个烷基 β 取代	+12 \times 2
2 个环外双键	+5 \times 2
计算值	259(nm)(258nm)



(3) 直链 α, β -不饱和酮基准值	215
延长 1 个共轭双键	+ 30
1 个烷基 γ 取代	+ 18
1 个烷基 δ 取代	+ 18
计算值	281(nm)(281nm)



α, β -不饱和醛 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁规律与酮很相似，只是醛吸收带 λ_{\max} 比相应的酮向蓝位移 5nm。

2. α, β -不饱和羧酸、酯、酰胺

α, β -不饱和羧酸和酯的计算方法与 α, β -不饱和酮相似，波长较相应的 α, β -不饱和醛、酮蓝移， α, β -不饱和酰胺的 λ_{\max} 低于相应的羧酸，计算所用的参数如表 1-10 所示。

表 1-10 α, β -不饱和羧酸和酯的紫外 K 带吸收波长计算规则 (乙醇为溶剂)

基准值/nm	烷基单取代羧酸和酯 (α 或 β)	208
	烷基双取代羧酸和酯 (α, β 或 β, β)	217
	烷基三取代羧酸和酯 (α, β, β)	225
取代基增加值/nm	环外双键	+5
	双键在五元或七元环内	+5
	延长 1 共轭双键	+30
	γ -位或 δ -位烷基取代	+18
	α -位 OCH_3 、OH、Br、Cl 取代	+15-20
	β - OCH_3 、OR 取代	+30
	β 位 N (CH_3) ₂ 取代	+60

计算举例: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

β 单取代羧酸基准值	208
延长一个共轭双键	30
δ 烷基取代	+ 18
计算值	256 (nm) (254nm)

以上介绍了几种常见共轭体系的紫外吸收带 λ_{\max} 的计算方法, 在实际应用中可以帮助确定共轭体系双键的位置。

1.3.5 芳香族化合物的紫外吸收光谱

芳香族化合物在近紫外区显示特征的吸收光谱, 图 1-9 是苯在异辛烷中的紫外吸收光谱, 吸收带为: 184nm ($\epsilon 68\ 000$), 203.5nm ($\epsilon 8800$) 和 254nm ($\epsilon 250$)。分别对应于 E_1 带、 E_2 带和 B 带。B 带吸收带由系列精细小峰组成, 中心在 254.5nm, 是苯最重要的吸收带, 又称苯型带。B 带受溶剂的影响很大, 在气相或非极性溶剂中测定, 所得谱带峰形精细尖锐; 在极性溶剂中测定, 则峰形平滑, 精细结构消失。取代基影响苯的电子云分布, 使吸收带向长波移动, 强度增强, 精细结构变模糊或完全消失, 影响的大小, 与取代基的电负性和空间位阻有关。

硝基苯、乙酰苯和苯甲酸甲酯分别在庚烷中的紫外吸收光谱图如图 1-10 所示。

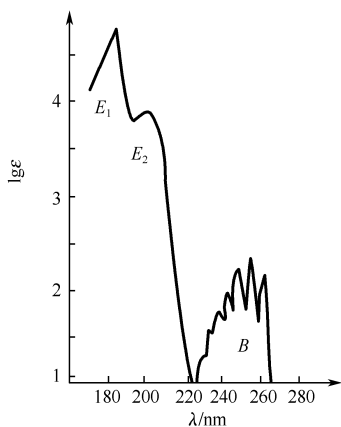


图 1-9 苯的紫外吸收光谱图
(溶剂: 异辛烷)

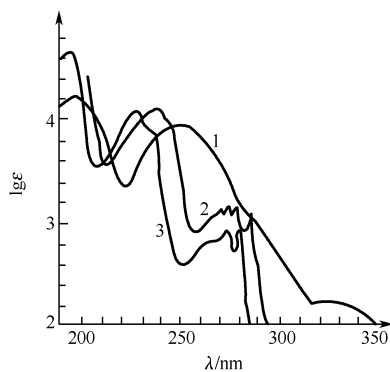


图 1-10 紫外吸收光谱图
1. 硝基苯; 2. 乙酰苯; 3. 苯甲酸甲酯
(溶剂: 庚烷)

1. 取代苯

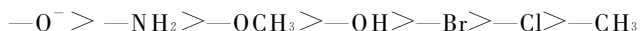
苯环上有一元取代基时, 一般引起 B 带的精细结构消失, 并且各谱带的 λ_{\max} 发生红移, ϵ_{\max} 值通常增大 (表 1-11)。当苯环引入烷基时, 由于烷基的 C—H 与苯环产生超共轭效应, 使苯环的吸收带红移, 吸收强度增大。对于二甲苯来说, 取代基的位置不同, 红移和吸收增强效应不同, 通常顺序为: 对位 > 间位 > 邻位。

当取代基上具有的非键电子的基团与苯环的 π 电子体系共轭相连时，无论取代基具有吸电子作用还是供电子作用，都将在不同程度上引起苯的 E_2 带和 B 带的红移。另外，由于共轭体系的离域化，使 π^* 轨道能量降低，也使取代基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰向长波方向移动。

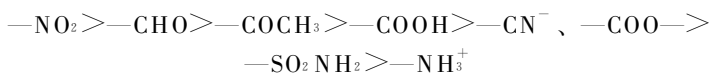
表 1-11 简单取代苯的紫外吸收谱带数据

取代基	E_2 带		B 带		溶剂
	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	
—H	203	7400	254	205	水
—OH	211	6200	270	1450	水
—O ⁻	235	9400	287	2600	水
—OCH ₃	217	6400	269	1500	水
—F	204	6200	254	900	乙醇
—Cl	210	7500	264	190	乙醇
—Br	210	7900	261	192	乙醇
—I	226	13 000	256	800	乙醇
—SH	236	10 000	269	700	己烷
—NHCOCH ₃	238	10 500			水
—NH ₂	230	8600	280	1430	水
—NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	水
—SO ₂ NH ₂	218	9700	265	740	水
—CHO	244	15 000	280	1500	己烷
—COCH ₃	240	13 000	278	1100	乙醇
—NO ₂	252	10 000	280	1000	己烷
—CH=CH ₂	244	12 000	282	450	乙醇
—CN	224	13 000	271	1000	2%甲醇水溶液
—COO ⁻	224	8700	268	560	2%甲醇水溶液

当引入的基团为助色基团时，取代基对吸收带的影响大小与取代基的推电子能力有关。推电子能力越强，影响越大。其顺序为



当引入的基团为发色基团时，其对吸收谱带的影响程度大于助色基团。影响的大小与发色基团的吸电子能力有关，吸电子能力越强，影响越大，如图 1-10 所示。其顺序为



取代苯的吸收波长情况较脂肪族化合物复杂，一些学者也总结出不同的计算方法，但其计算结果的准确性比脂肪族化合物的计算结果差，具有一定的参

考性。

Scott 总结了芳环羰基化合物的一些规律, 提出了羰基取代芳环 250nm 带的计算方法 (表 1-12)。

表 1-12 苯环取代对 250nm 带的影响 (溶剂: 乙醇)

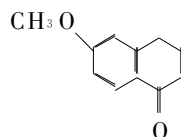
基本发色基团 ϕ -COR	基本值 λ_{\max}/nm		
R = 烷基 (或脂肪环) (苯甲酰酮)	246		
R = H (苯甲醛)	250		
R = OH, OR (苯甲酸及酯)	230		

环上每个取代基对吸收波长的影响 $\Delta\lambda/\text{nm}$			
取代基	邻位	间位	对位
烷基或脂肪环	3	3	10
-OH, -OCH ₃ , -OR	7	7	25
-O ⁻	11	20	18*
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH ₃	13	13	58
-NHAc	20	20	45
-NHCH ₃			73
-N(CH ₃) ₂	20	20	85

注: 位阻可使 $\Delta\lambda$ 值显著降低。

【例 1.1】

基本值	246
邻位环残基	+3
对位-OCH ₃ 取代	+ 25
计算值	274 (nm)
实验值	276nm (ϵ 16 500)



【例 1.2】

基本值	246
邻位环残基	3
邻位-OH 取代	7
间位-Cl 取代	0
计算值	256 (nm)
实验值	257nm (ϵ 8000)

