

# 电子效应与波谱解析教学探讨<sup>①</sup>

黄宜祥 许招会<sup>②</sup>

(江西师范大学化学化工学院 南昌市北京西路 437 号 330027)

**摘要** 简单阐述了电磁波谱产生的原理, 重点探讨了电子效应对波谱解析课程教学的影响, 有利于提高波谱解析课程的教学效果, 增强学生学习波谱解析课程的积极性, 提高学生分析问题及解决问题的能力。

**关键词** 波谱解析; 电子效应; 教学; 应用

**中图分类号**: O657.61

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1004-8138(2011)03-4249-04

## 1 引言

波谱解析课程是化学教育、应用化学、有机化学等化学、药学专业本科生及研究生的专业必修课程。本课程的教学任务主要讲述紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱的基本理论与一般解析方法及四大光谱的综合解析方法。通过对本课程的学习, 学生能掌握有机化合物结构波谱分析的基本概念、基本原理和基本方法, 并能应用光谱法进行有机化合物结构分析, 进一步提高学生识图、理图的能力, 最终达到培养学生分析问题和解决问题的能力, 为后续课程、毕业论文和今后的工作及深造奠定良好的理论基础。在近几年的教学中, 我们发现一个较为普遍的问题: 学生很容易记住有关各大光谱学的基本原理及基本内容, 但要让他们运用所学的相关知识去识图、解图, 最终推测出未知化合物的结构却不是一件容易事。本文拟从电子效应如何影响分子能级能量的角度出发, 并结合自身在波谱解析教学中遇到的一些实际问题, 就如何搞好波谱解析课程的教学谈一点粗浅的看法。

## 2 电子效应有关概念的简单表述

电子效应主要包括诱导效应、共轭效应( $\pi$ - $\pi$ 、 $p$ - $\pi$ 、 $\sigma$ - $\pi$  共轭)<sup>[1]</sup>。诱导效应是由于某一原子或原子团的电负性不同引起的电子云沿键链向某一方向移动的效应, 与分子的几何状态无关; 共轭效应是由于共轭体系中原子或原子团间存在的离域作用引起电子云的分布发生变化, 从而导致分子中某些化学键的键性增强或减小。

## 3 吸收光谱的产生

众所周知, 电磁波与分子相互作用, 引起分子吸收特定频率的电磁波, 导致分子能级的跃迁而产生吸收光谱。引起分子电子能级跃迁的光谱称电子光谱或紫外-可见光谱(UV); 引起分子振动能级和转动能级跃迁的光谱称红外吸收光谱(IR); 引起分子中自旋核能级跃迁的吸收光谱称核磁共振光谱(NMR)。无论何种吸收光谱都是由于光物质分子吸收能量分子中的电子从低能态(基态)跃

① 江西省省级教改课题项目(09 教学立项 JXJG-09-02-18)资助

② 联系人, 手机: (0) 13177913032; E-mail: gotoxzh@tom.com

作者简介: 黄宜祥(1956-), 男, 南昌市人, 副教授, 主要从事有机分析的教学工作。

收稿日期: 2010-04-02; 接受日期: 2010-07-16

迁到高能态(激化态)而产生的,即任何一种跃迁形式主要由基态、激化态键强度所决定。电子效应主要通过诱导效应、共轭效应( $\pi$ - $\pi$ 、 $p$ - $\pi$ 、 $\sigma$ - $\pi$  共轭)及场效应改变整个体系分子内部能量状态,使基态、激化态键强度同时增大或减小;其中某一种状态键强度增大或减小<sup>[2]</sup>。

## 4 电子效应在波谱解析课程教学中的应用

### 4.1 电子效应在紫外光谱教学中的应用

紫外吸收光谱的产生是由于吸光物质分子吸收特定能量(波长)的电磁波(紫外光)而引起分子电子能级的跃迁,其中主要有  $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$  等跃迁形式。电子效应主要通过共轭效应( $\pi$ - $\pi$  共轭、 $p$ - $\pi$ 、 $\sigma$ - $\sigma$ 、 $\sigma$ - $n$  超共轭)影响基态能量较高轨道与激化态最低能量占有轨道之间的能量差,由于电子效应对不同化合物的分子电子能级能态的影响程度不同,从而产生不同波段或强度的紫外光谱。

#### 4.1.1 判断非共轭有机化合物的紫外吸收

非共轭有机化合物主要包括饱和化合物、含孤立双键的不饱和化合物。电子效应通过  $\sigma$ - $\sigma$ 、 $\sigma$ - $n$ 、 $p$ - $\pi$  超共轭效应影响非共轭有机化合物的紫外吸收。饱和烷烃的  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁产生的紫外吸收光谱最大波长( $\lambda_{\max}$ )一般小于 190nm 处于真空紫外吸收区,当烷烃碳原子的氢被杂原子(O、N、S、X)取代时,利用  $p$ - $\sigma$  超共轭效应学生很容易理解同一碳原子上杂原子数目增多, $\lambda_{\max}$  向长波方向移动,如:  $\text{CH}_3\text{Cl}$  173nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  220nm,  $\text{CHCl}_3$  237nm,  $\text{CCl}_4$  257nm; 非共轭烯有机化合物的紫外吸收  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  位于 190nm 以下的真空紫外区,当烯碳上烷基取代基数目增多或与杂原子 O、N、S、Cl 相连,它们的紫外最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  增大, $\epsilon_{\max}$  的强度增大即产生红移及增色效应。由于  $p$ - $\pi$  超共轭效应  $n$  轨道  $p$  电子与  $\pi$ 、 $\pi^*$  轨道相互混合产生  $\pi_1$ 、 $\pi_2$ 、 $\pi_3$  轨道。最高占有轨道  $\pi_2$  较  $\pi$  轨道能量升高,最低空轨道  $\pi_3$  较  $\pi^*$  轨道能量升高,但前者升高幅度大,故  $\pi_2 \rightarrow \pi_3$  跃迁能量降低。因此通过电子效应的解释学生很容易理解如下实例 1:

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHSCH}_3$	
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	165	197	185	190	228

#### 4.1.2 判断共轭有机化合物的紫外吸收<sup>[3]</sup>

共轭有机化合物由于分子中  $\pi$ - $\pi^*$  共轭,最高占有轨道能级升高,最低空轨道能级降低, $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,  $\Delta E$  降低, $\lambda_{\max}$  红移, $\epsilon_{\max}$  增大;随着共轭体系延长,最高占有轨道能级继续升高,最低空轨道能级继续降低, $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁依次向长波方向移动,当共轭体系进一步延长,最大吸收光谱可出现在可见光区,通过电子效应的解释学生会较易掌握如下实例:

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	165	217	258
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\beta$ -胡萝卜素		
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	296	452	

### 4.2 电子效应在红外光谱教学中的应用

红外吸收光谱的产生主要是由于吸光物质分子吸收特定波长的红外光而引起分子振动及转动能级发生改变,同时必有瞬间偶极矩的变化,然而这种瞬间偶极矩变化主要由化学键的键性本质及其周围电子云的分布状况所决定。电子效应通过诱导效应、共轭效应来影响成键电子云的分布从而改变物质分子能级的能量状态。在羰基化合物的红外吸收光谱教学中,充分利用诱导效应、共轭效应如何影响不同羰基化合物的羰基吸收频率这条主线,然后再具体比较各类羰基化合物的其他相

关特征吸收频率, 学生便能快速理解、领会各类不同羰基化合物的红外吸收光谱特征, 进一步提高了学生识图、理图能力, 具体实例见表 1。

表 1 各类羰基化合物的红外吸收<sup>[4]</sup>

羰基化合物	酸酐	酯	醛	酮	羧酸	酰胺
诱导效应						
$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	1810 双峰 1760	1735	1725	1715	1710 (氢键)	1690
共轭效应						
$\nu_{\text{C=O}}$ (强而宽) 链状: 1170—1050		$\nu_{\text{C=O}}$ (酯谱带) 1300—1000	$\nu_{\text{C=O}}$ 2820		$\nu_{\text{OH}}$ 3200—2500 (强宽峰, 中近 约 2500, 且有 肩峰)	酰胺 II 带
相关特征峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	环状: 1310—1210  950—900	双吸收带	双峰  2720	无		酰胺 III 带

#### 4.3 电子效应在核磁共振谱教学中的应用

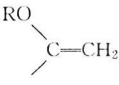
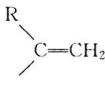
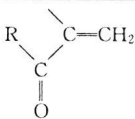
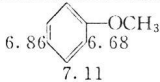

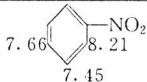
电子效应主要通过诱导及共轭效应影响氢核外围电子云密度, 从而影响氢质子的化学位移, 使其核磁共振吸收向高场或低场移动。在核磁共振谱教学中本文主要利用电子效应(诱导及共轭效应)来判断各种不同化学位移质子的类型, 具体应用主要在如下两方面: (1) 利用诱导效应判断烷基质子周围的取代情况; (2) 利用共轭效应判断取代基对不饱和质子化学位移的影响, 具体实例见表 2、表 3。

表 2 诱导效应对  $\text{sp}^3$  质子化学位移的影响

质子类型	R—CH <sub>3</sub>	R—CH <sub>2</sub> —R <sup>+</sup>	R—CH=CH—CH <sub>3</sub>	R—CO—CH <sub>3</sub>	Ar—CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> N—CH <sub>3</sub>	R—O—CH <sub>3</sub>	F—CH <sub>3</sub>
$\delta(\text{ppm})$	0.8—1.2	1.1—1.5	1.7—2.5	2.0—2.5	2.2—2.5	2.6—3.0	3.0—4.0	4.26

从表 2 发现, 随着氢核外围取代基电负性增大, 诱导效应增强, 其氢核共振吸收向低场位移即烷基 < 不饱和键 < 芳基 < 氮原子 < 氧原子 < 氟原子, 这样学生较容易从核磁共振氢谱图上判断烷基质子周围的取代情况。

表 3 取代基团对不饱和质子化学位移的影响

			
例 2 $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$	4.3—4.4 移向高场	4.8—5.9	5.9—6.5 移向高场
例 3			
	6.86 6.68 7.11	7.27	7.66 8.21 7.45

从表 3 中的例 2、例 3 可见: 共轭效应与诱导效应一样, 通过  $p-\pi$  或  $\pi-\pi$  共轭影响氢核周围电子云密度的变化。当供电子基团存在时, 主要表现为 + C 共轭效应, 其氢核共振吸收移向高场; 当吸电子基团存在时, 主要表现为 - C 共轭效应。若学生深刻理解了共轭效应如何影响氢核周围电子云密度变化, 那么他们便能快速判断取代基团对不饱和质子化学位移的影响, 从而可以进一步提高他们的识图、析图能力。

## 5 结论

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net  
当然电子效应在波谱解析教学中的应用不止上述事例, 这需要始终把电子效应精心组织、贯彻

到波谱解析教学中的各个章节及各个环节中,从中探索其内在的教学规律,为提高波谱解析教学提供一种有效的方法。

## 参考文献

- [1] 邢其毅,裴伟伟,裴坚等.基础有机化学(上、下)[M].北京:人民教育出版社,1980.
- [2] 许招会,王牲,廖维林等.浅析波谱分析课程教学改革[J].光谱实验室,2007,24(3):400—402.
- [3] 孟令芝,何永炳.有机波谱分析[M].武汉:武汉大学出版社,1996.
- [4] 许招会,王生,王云.波谱解析课程教学方法探讨[J].化学教育,2006,27(6):35—36.

## Discussions on Electronic Effects and Teaching of Spectra Analysis

HUANG Yi-Xiang XU Zhao-Hui

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, P. R. China)

**Abstract** The principles of producing electro-magnetic spectra especially the electronic effects on the teaching of spectra analysis, were discussed. It is helpful to enhance the teaching effect of spectra analysis, foster the enthusiasm of students to study the course of spectra analysis, and improve their ability for analyzing and solving practical problems.

**Key words** Spectra Analysis; Electronic Effects; Teaching; Application

### 关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送2本,用挂号印刷品邮件,按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品,一次性的,遗失不再补赠。若遗失或作者还有需要,请在出版之日起2个月之内汇款购买(2011年,60元/本,免收邮寄费),逾期不再办理。欲购买者,请通过电子邮件(发到 [gpsys@periodicals.net.cn](mailto:gpsys@periodicals.net.cn))与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后,3日内预交特快专递费(30元/件),过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,在发表之日后约20日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若2个月未领[或作者联系人地址不准确(如挂名的、摆设的)、姓名有误],被邮局退回,本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的,因而变更联系人必须另签“变更《论文著作权转让书》的承诺书”。

光谱实验室编辑部