

第二章：紫外-可见光谱

Instrumentation

选律和比尔-朗伯定律

发色团

紫外光谱的应用

2.3 发色团

- **生色团 (chromophore):** 在紫外和可见光区产生吸收带的基团称为生色团。因为只有由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁才干产生紫外可见吸收，而这两种跃迁均要求有机物分子中具有不饱和基团，所以此类具有 π 键的不饱和基团称为生色团。简朴的生色团由双键或叁键体系构成，如乙烯基、羰基、亚硝基、偶氮基—N=N—、乙炔基、腈基—C≡N等。引起电子跃迁的不饱和基团。一般为带有 π 电子的基团。例如：



助色团

- **助色团 (auxochrome):** 有某些具有 n 电子的基团(如—OH、—OR、—NH₂、—NHR、—X等), 它们本身没有生色功能(不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光), 但当它们与生色团相连时, 就会发生 $n-\pi$ 共轭作用, 增强生色团的生色能力(吸收波长向长波方向移动, 且吸收强度增长), 这样的基团称为助色团。本身并无近紫外吸收, 但与发色团相连时, 经常要影响 λ_{max} 和 ϵ_{max} 的基团。特点: 助色团一般是带有 n 电



B带: λ_{max} 255nm (ϵ 230)



B带: λ_{max} 264nm (ϵ 190)



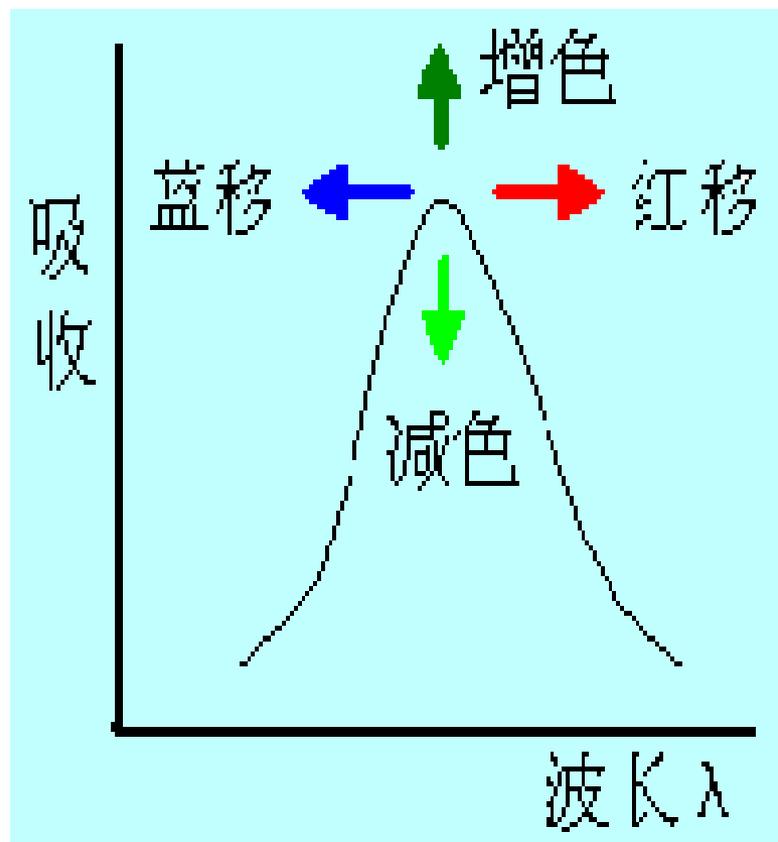
B带: λ_{max} 270nm (ϵ 1450)



B带: λ_{max} 280nm (ϵ 1430)

红移与蓝移

- 有机化合物的吸收谱带经常因引入取代基或变化溶剂使最大吸收波长 λ_{\max} 和吸收强度发生变化:
- λ_{\max} 向长波方向移动称为**红移**，向短波方向移动称为**蓝移** (或紫移)。吸收强度即摩尔吸光系数 ϵ 增大或减小的现象分别称为**增色效应**或**减色效应**，如图所示。



UV常用术语

- 生色基

- 能在某一段光波内产生吸收的基团，称为这一段波长的生色团或生色基。

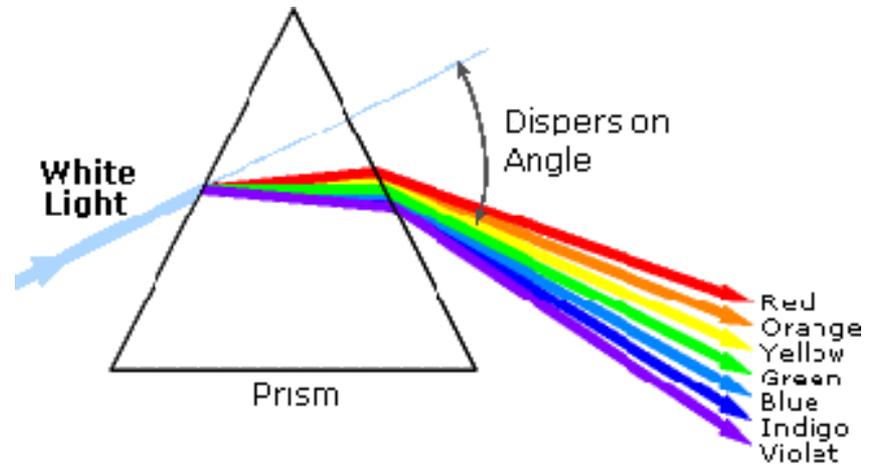
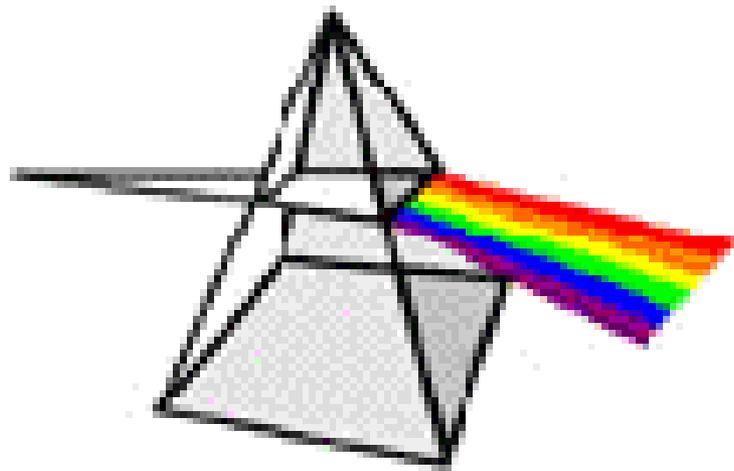
- ($C=C$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $COOH$ 、 $COOR$ 、
■ COR 、 $CONH_2$ 、 NO_2 、 $-N=N-$)

■ 助色基

- 当具有非键电子的原子或基团连在双键或共轭体系上时，会形成非键电子与 π 电子的共轭(p- π 共轭)，从而使电子的活动范围增大，吸收向长波方向位移，颜色加深，这种效应称为助色效应。能产生助色效应的原子或原子团称为助色基。(—OH、—Cl)

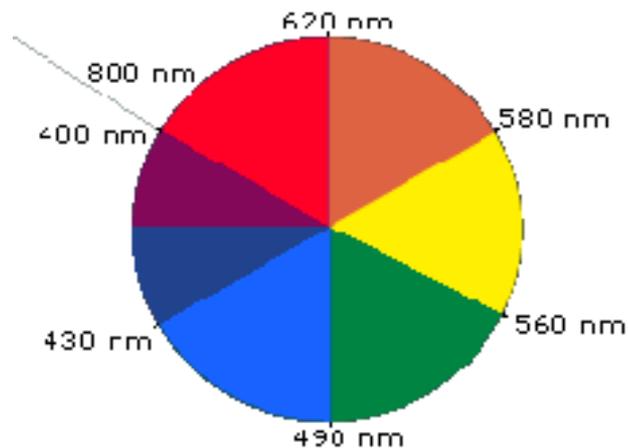
- **红移现象：**因为取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向长波方向移动的现象称为红移现象。
- **蓝移现象：**因为取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向短波方向移动的现象称为蓝移现象。
- **增色效应：**使 ϵ 值增长的效应称为增色效应。
- **减色效应：**使 ϵ 值降低的效应称为减色效应。
- **末端吸收：**在仪器极限处测出的吸收。
- **肩峰：**吸收曲线在下降或上升处有停止，或吸收稍微增长或降低的峰，是因为主峰内隐藏有其他峰。

光谱



单色光、复合光、互补色光

- (1) 具有同一种波长的光，称为**单色光**。
- (2) 具有多种波长的光称为**复合光**。
- (3) 假如把合适颜色的两种光按一定强度百分比混合可得到白光，这两种颜色的光称为**互补色光**。



常见发色团

生色团	溶剂	λ/nm	ϵ_{max}	跃迁类型
烯	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羧基	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	正己烷	186	1000	$n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$
偶氮基	乙醇	339, 665	150000	$n \rightarrow \pi^*$,
硝基	异辛酯	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	乙醚	300, 665	100	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

紫外光谱的谱带类型

- **K带（共轭带）**：共轭系统 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，特征是吸收强度大， $\log \epsilon > 4$
- **E带**：苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，当共轭系统有极性基团取代时，E带相当于K带，吸收强度大， $\log \epsilon > 4$
- **B带**：苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，中档强度吸收峰，特征是峰形有精细构造
- **R带**：未共用电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，特征是吸收强度弱， $\log \epsilon < 1$

R带[来自德文Radikalartig(基团)]

- **起源**: 由 $n-\pi^*$ 跃迁引起。或者说, 由带孤对电子的发色团产生。**特点**: ① $\lambda_{\max} > 270\text{nm}$, $\epsilon_{\max} < 100$; ② 溶剂极性 \uparrow 时, λ_{\max} 发生蓝移。

例如:

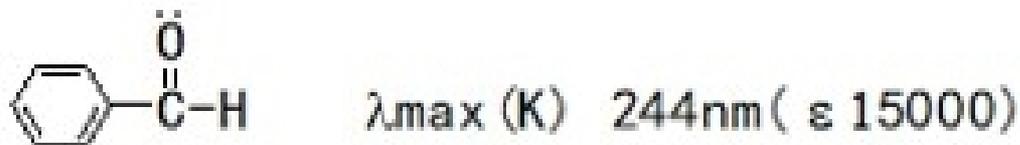


R带举例:



K带[来自德文Konjugierte(共轭)]

起源：由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起。特指共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。K带是最主要的UV吸收带之一，共轭双烯、 α,β -不饱和醛、酮，芳香族醛、酮以及被发色团取代的苯（如苯乙烯）等，都有K带吸收。**特点：**① λ_{\max} 210—270nm， $\epsilon_{\max} > 10000$ ；② 溶剂极性 \uparrow 时， λ_{\max} 不变(双烯)或发生红移(烯酮)。例如：



B带和E带B—德文Benzienoid(苯系) Ethylenic(乙烯型)

E—德文

起源：均由苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起。是苯环的UV特征吸收。

特点：

① B带为宽峰，有精细构造（苯的B带在230—270nm）

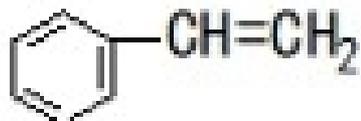
ϵ_{\max} 偏低： $200 < \epsilon < 3000$ （苯的 ϵ 为215）；

② E_1 带特强，（ $\epsilon_{\max} < 10000$ ）；

E_2 带中档强度，（ $2023 < \epsilon_{\max} < 10000$ ）

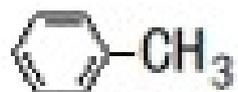
③ 苯环上引入取代基时， E_2 红移，但一般不超出210nm。假如 E_2 带红移超出210nm，将衍变为K带。

多种吸收带举例:

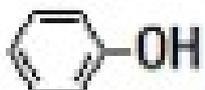


K带: λ_{\max} 244nm (ϵ 12000)

B带: λ_{\max} 282nm (ϵ 450)



E_2 带: λ_{\max} 208nm (ϵ 2460)



E_2 带: λ_{\max} 210nm (ϵ 6200)

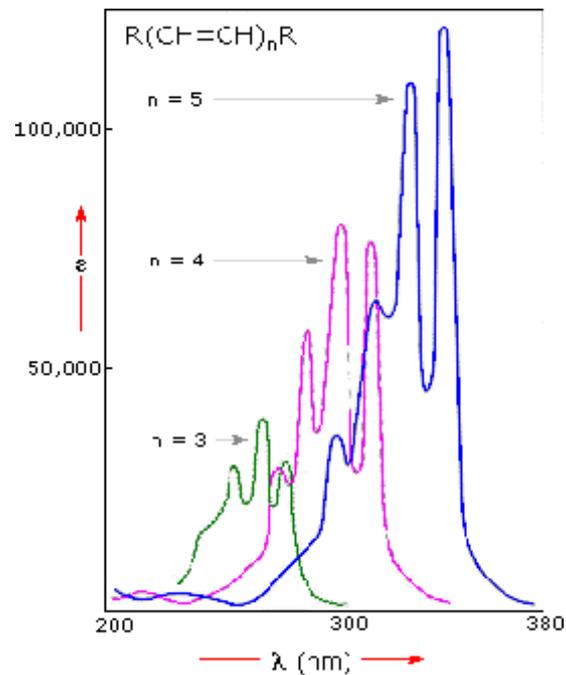
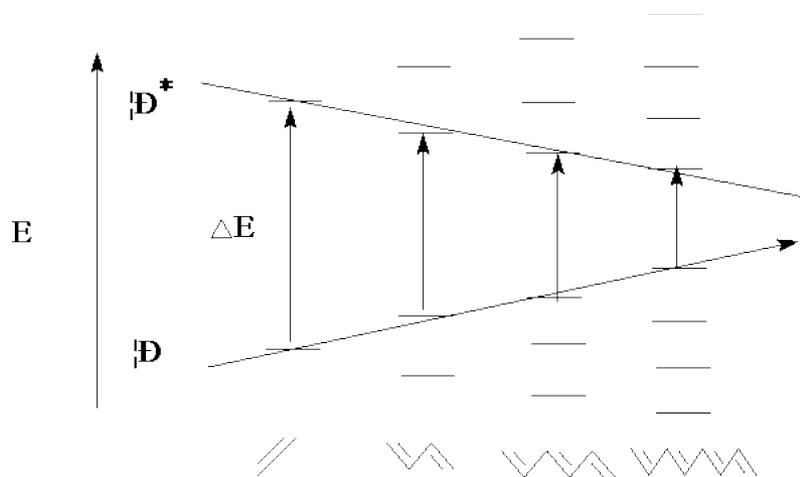


K带: λ_{\max} 244nm (ϵ 12000)

影响紫外吸收的原因

- 共轭体系的形成使吸收红移
- 超共轭效应：烷基与共轭体系相连时，能够使波长产生少许红移
- 外部原因：溶剂效应，PH值影响，温度
- 空间效应：空间位阻，构型，构象，跨环效应
- 跃迁的类型

共轭效应



共轭系统的能级示意图 及共轭多烯的紫外吸收

2.3.1 Role of the Solvent

影响UV吸收光谱的原因比较多，其中较主要的是溶剂的影响，称为溶剂效应。

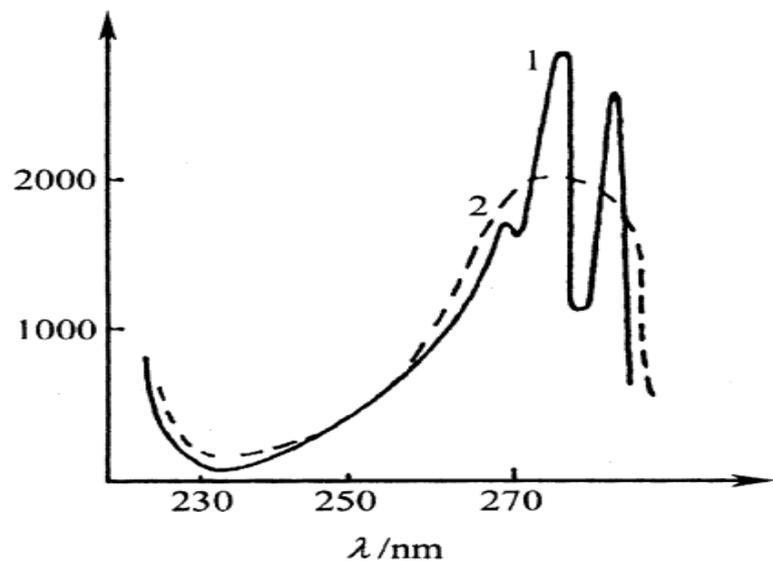
UV常用的溶剂：烷烃（己烷、庚烷、环己烷）、 H_2O 、甲醇、乙醇等。UV测定非极性化合物多用环己烷作溶剂，而测定极性化合物多用 H_2O 、甲醇、乙醇作溶剂。

紫外和可见光区用溶剂及其最小透光波长

溶剂	水	乙醇	己醇	己烷	环己烷	苯	四氯化碳	氯仿	乙醚	丙酮
λ /nm	180	210	220	200	200	280	260	245	210	330

溶剂的极性精细构造消失

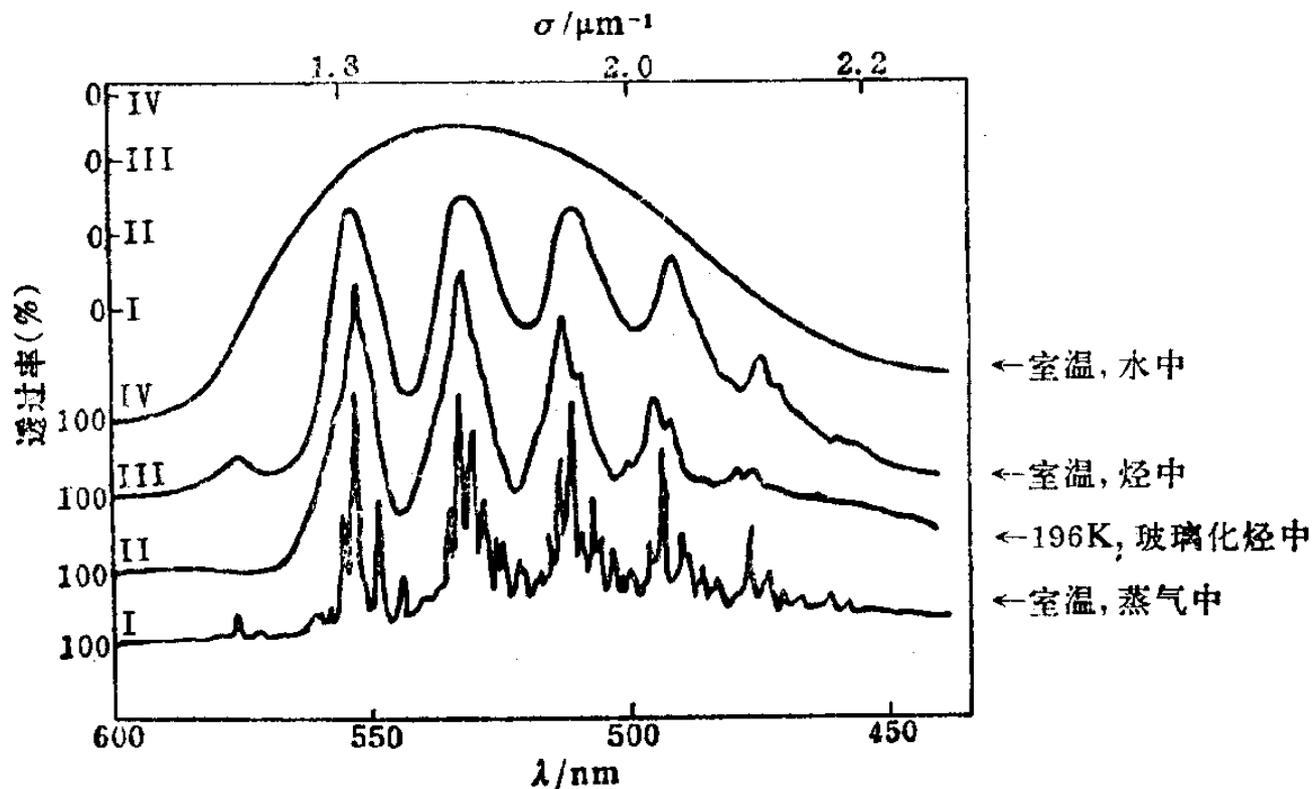
- 当溶剂的极性增长时，吸收峰的精细构造变得不明显，甚至消失。如：



苯酚的 B 吸收带

— 庚烷溶液；- - - 乙醇溶液

溶剂效应使精细构造消失



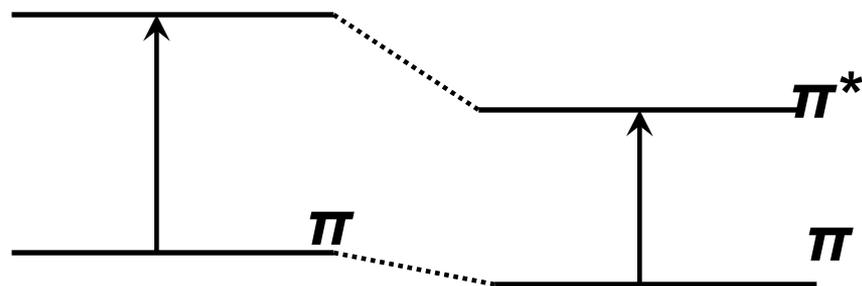
对称四吡嗪在可见光区的吸收光谱

溶剂的极性使 λ_{\max} 发生变化

- 溶剂的极性不同还会使 λ_{\max} 发生变化；因为轨道的极性大小顺序为： $\pi < \pi^* < n$

溶剂极性对异丙叉丙酮紫外光谱的影响

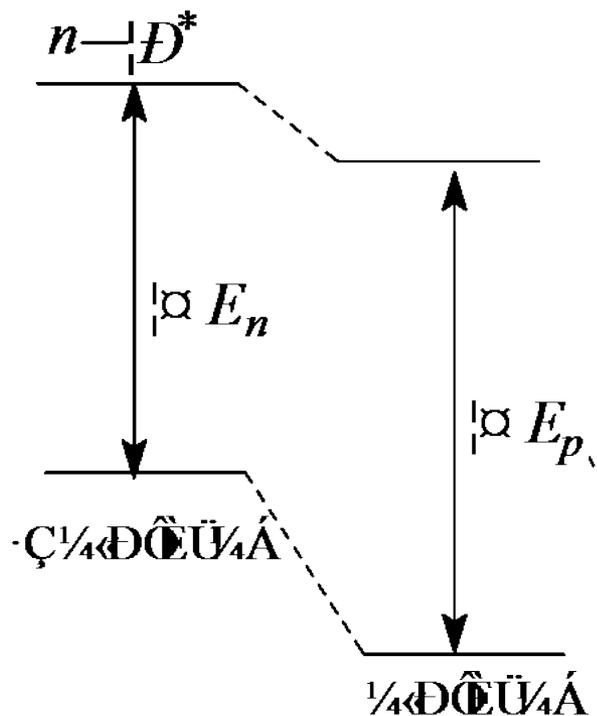
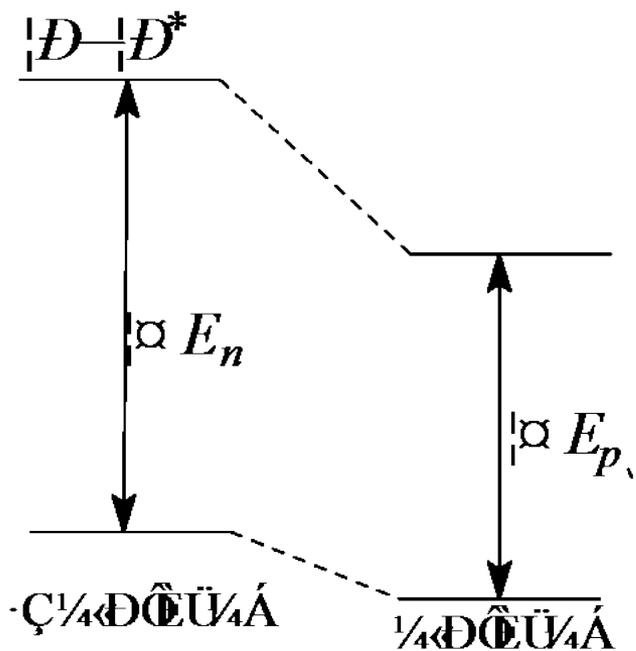
	正己烷	氯仿	甲醇	水	
$\pi \rightarrow \pi^*$	230nm	238nm	237nm	243nm	红移
$n \rightarrow \pi^*$	329nm	315nm	309nm	305nm	蓝移



非极性溶剂

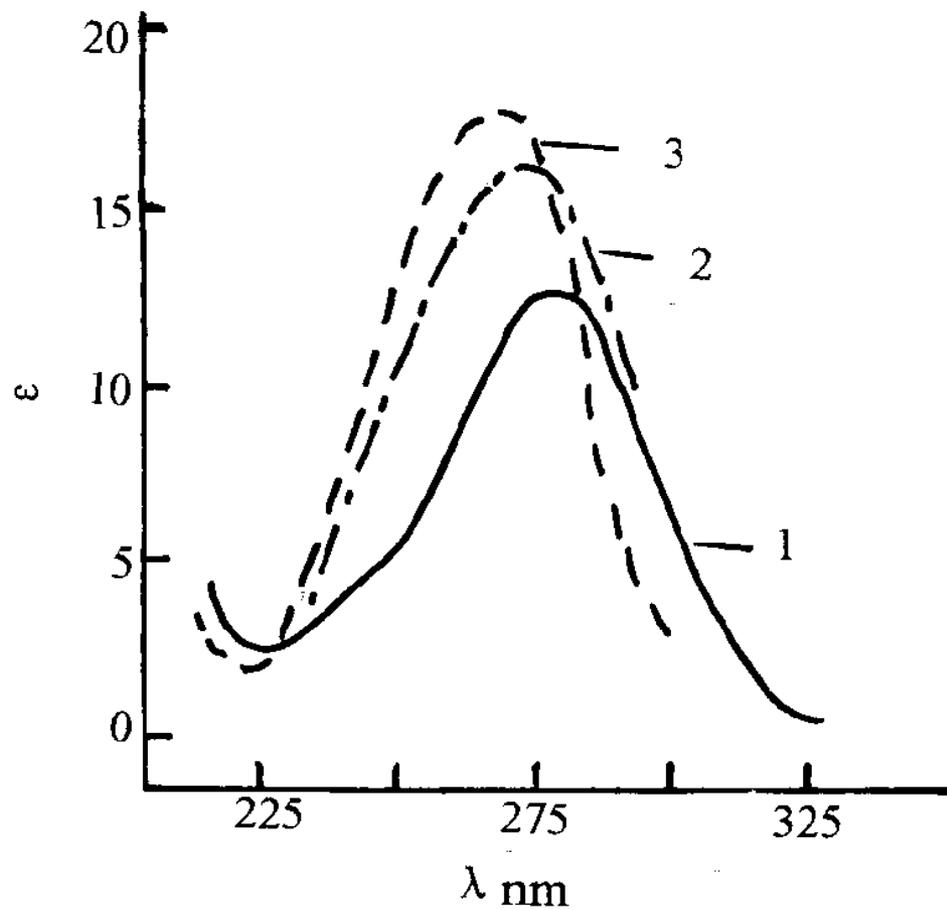
极性溶剂的溶剂化效应

溶剂效应



极性增大使 $n \rightarrow n^*$ 红移, $n \rightarrow n^*$ 跃迁蓝移, 精细构造消失

溶剂效应对丙酮紫外吸收的影响



1-己烷

2-95%乙醇

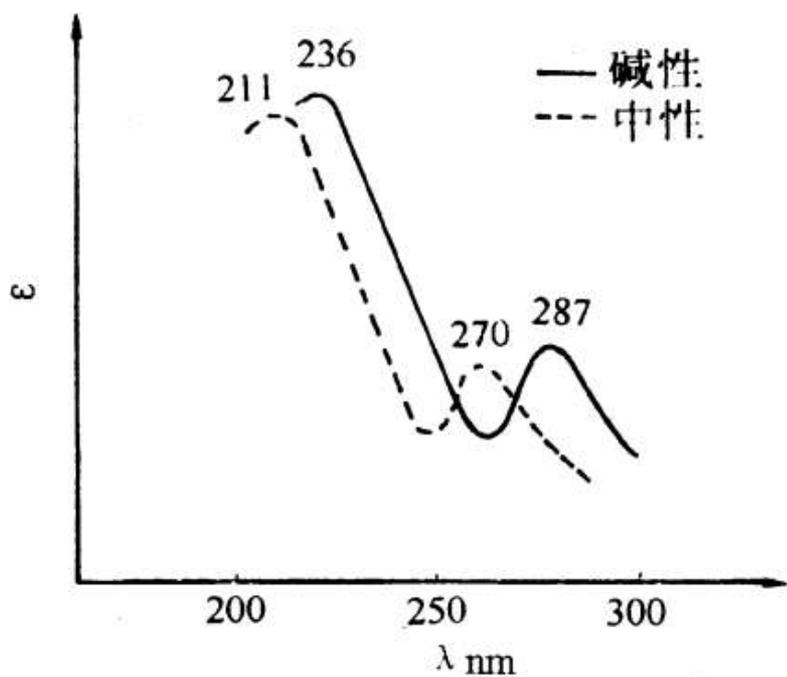
3-水

PH值效应

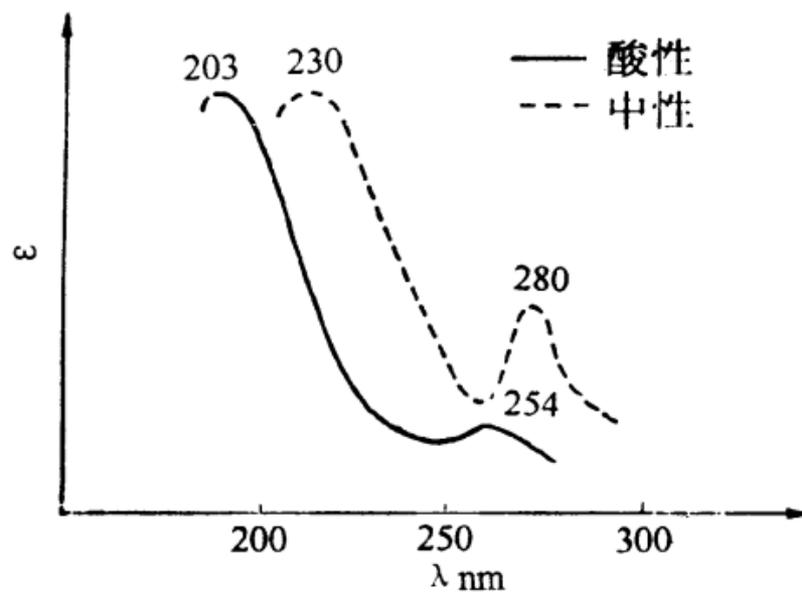
- 当被测物具有酸性或碱性基团时，溶剂的pH对吸收光谱影响较大。

	E_2	B
Ph-OH	210(6200)	270(1450)
Ph-O ⁻	235(9400)	287(2600)
Ph-NH ₂	230(8600)	280(1430)
Ph-NH ₃ ⁺	203(7500)	254(169)

苯酚和苯胺

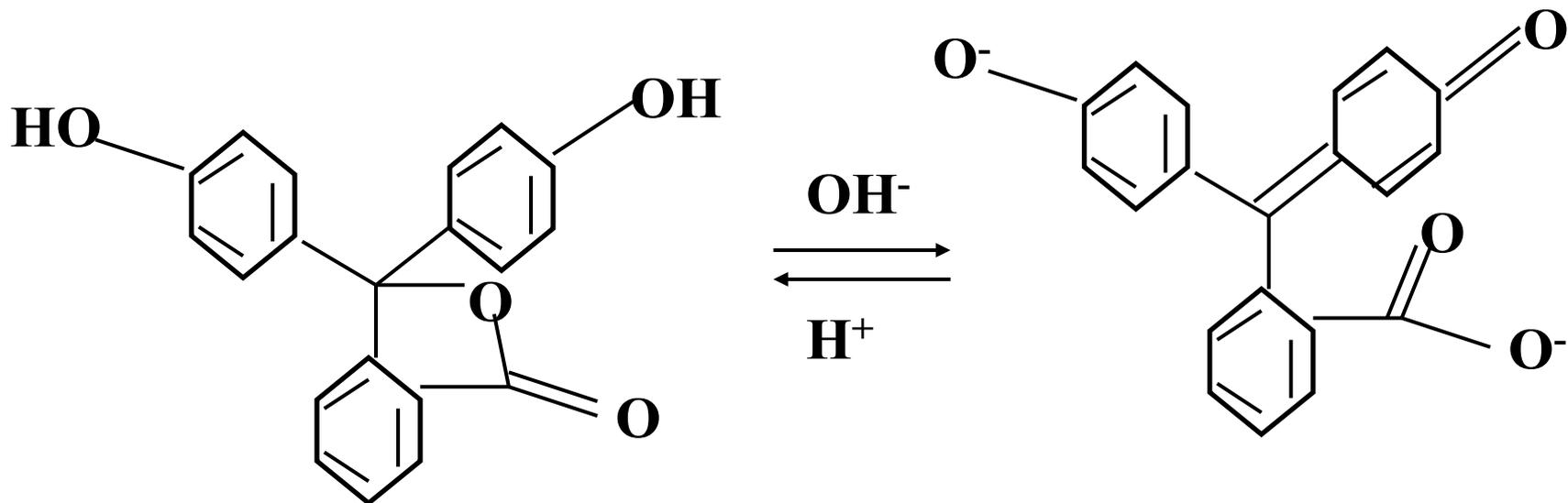


苯酚的紫外光谱



苯胺的紫外光谱

酚酞在碱性溶液中显红色，而在酸性溶液中无色。

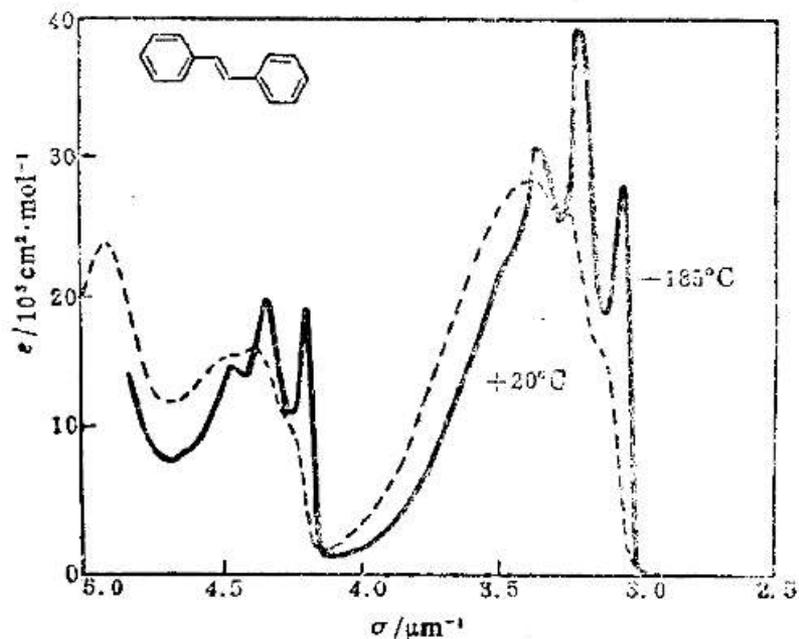


酸式型体只有一种**C=O**与苯环共轭，因而只有紫外吸收。

碱式型体整个分子是一种大的共轭体系，吸收带移至可见光区。

温度的影响

温度降低减小了振动和转动对吸收带的影响，呈现电子跃迁的精细构造



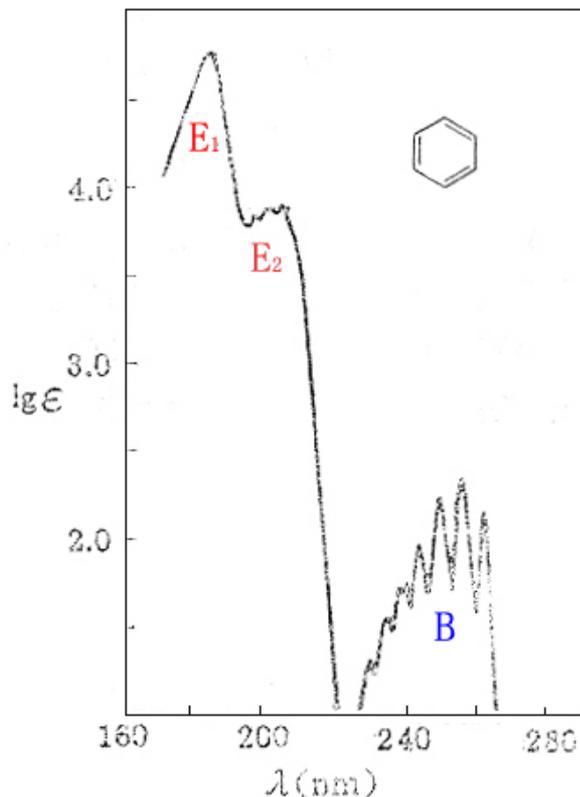
反-1,2-二苯乙烯在异丁烷-甲基环己烯
(体积比 5:1) 中的紫外光谱
----于室温(+20°C) ——于-185°C

Woodward-Fieser Rules

- 紫外吸收与分子构造关系
- 假如在**210-250nm**有强吸收，表达有**K**吸收带，则可能具有两个双键的共轭体系，如共轭二烯或 α, β 不饱和酮等。一样在**260, 300, 330nm**处有高强度**K**吸收带，在表达有三个、四个和五个共轭体系存在。
- 假如在**260~300nm**有中强吸收 ($\epsilon=200\sim1000$)，则表达有**B**带吸收，体系中可能有苯环存在。假如苯环上有共轭的生色基团存在时，则 ϵ 能够不小于**10000**。
- 假如在**250~300nm**有弱吸收带 (**R**吸收带) $\epsilon < 100$ ，则可能具有简朴的非共轭并具有n电子的生色基团，如羰基等。

苯的紫外光谱

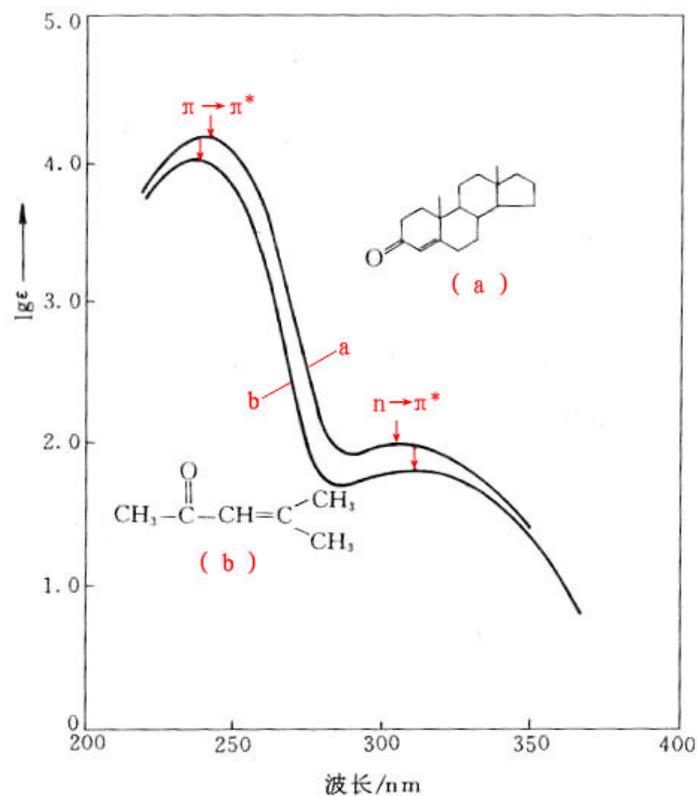
- 具有环状共轭体系，
- 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 产生三个吸收带：
- **E1** 184 nm 4.7×10^4
- **E2** 203 nm 7.9×10^3
- **B** 255 - 230 nm
- **B带**是因为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环的振动重叠引起，也称为精细构造吸收带。**B带**是芳香族化合物的主要特征吸收带。



苯的紫外吸收光谱
(溶剂：异辛烷)

光谱与构造的关系

- UV主要反应共轭体系和芳香族化合物的构造特征。往往两个化合物分子中相同的共轭构造，而分子的其他部分截然不同，却能够得到十分相同的紫外谱图。
- 例如，雄甾-4-烯-3-酮(a)和4-甲基-3-戊烯-2-酮(b)的紫外光谱。



雄甾-4-烯-3-酮(a)及4-甲基-3-戊烯-2-酮(b)的紫外光谱

共轭系统的紫外吸收光谱-共轭双烯

波长增长原因	λ_{\max} (nm)
1. 开链或非骈环共轭双烯	基本值 217
双键上烷基取代	增长值 +5
环外双烯	+5
2. 同环共轭双烯或共轭多烯	
骈环异环共轭双烯	基本值 214
同环共轭双烯	253
延长一种双键	增长值 +30
烷基或环残基取代	+5
环外双键	+5
助色基团	
—OAc	0
—OR	+6
—SR	+30
—Cl、—Br	+5
—NR ₂	+60

2.2 非共轭有机化合物的紫外吸收

■ 2.2.1 饱和化合物

- 饱和烷烃： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ，能级差很大，紫外吸收的波长很短，属远紫外范围。
- 例如：甲烷 125nm，乙烷 135nm
- 含饱和杂原子的化合物： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ ，吸收弱，只有部分有机化合物（如C-Br、C-I、C-NH₂）
- 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁有紫外吸收。

- 同一碳原子上杂原子数目愈多， λ_{\max} 愈向长波移动。
- 例如：**CH₃Cl 173nm**，**CH₂Cl₂ 220nm**，
- **CHCl₃237nm**，**CCl₄ 257nm**
- 小结：一般的饱和有机化合物在近紫外区无吸收，
- 不能将紫外吸收用于鉴定；
- 反之，它们在近紫外区对紫外线是透明的，
- 所以可用作紫外测定的良好溶剂。

2.2.2 烯、炔及其衍生物

- 非共轭 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, λ_{\max} 位于 190nm 下列的远紫外区。
- 例如: 乙烯 165nm (ϵ 15000), 乙炔 173nm
- C=C 与杂原子 O、N、S、Cl 相连, 因为杂原子的助色效应, λ_{\max} 红移。
- 小结: C=C, C \equiv C 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。

2.2.3 含杂原子的双键化合物

- 1.含不饱和杂原子基团的紫外吸收（如下页表所示）
 - $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 属于远紫外吸收
 - $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁为禁戒跃迁，弱吸收带——R带
- 2.取代基对羰基化合物的影响
 - 当醛、酮被羟基、胺基等取代变成酸、酯、酰胺时，因为共轭效应和诱导效应影响羰基， λ_{\max} 蓝移。
- 3.硫羰基化合物
 - $R_2C=S$ 较 $R_2C=O$ 同系物中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 λ_{\max} 红移。

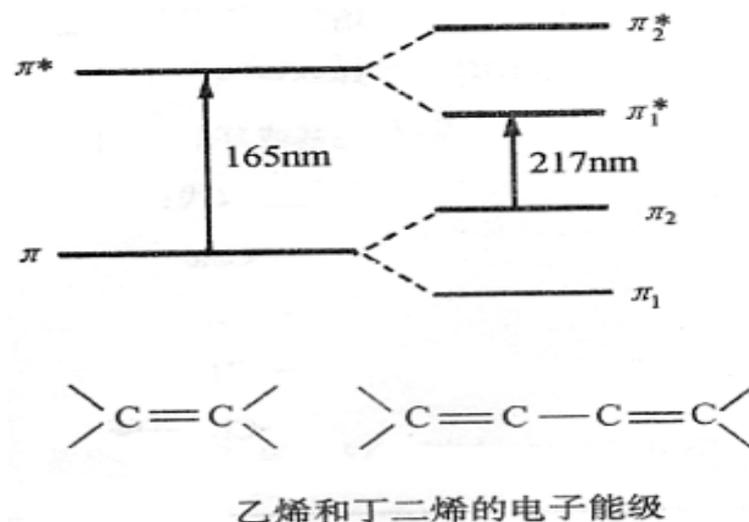
含不饱和杂原子基团的紫外吸收

化合物类别	官能团结构式	代表化合物	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	溶剂
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	丙酮	279	15	己烷
醛	$\text{RHC}=\text{O}$	乙醛	290	16	庚烷
酸	RCOOH	乙酸	204	62	水
酯	RCOOR'	乙酸乙酯	207	69	石油醚
酰氯	RCOCl	乙酰氯	235	53	己烷
甲亚胺	$\text{>C}=\text{N}-$	丙酮肟	190	5000	水
腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	乙腈	<160	—	—
重氮	$-\text{N}=\text{N}-$	重氮甲烷	347	45	二氧六环
亚硝基	$-\text{N}=\text{O}$	亚硝基丁烷	300	100	乙醚
硝酸酯	$-\text{ONO}_2$	硝酸乙酯	665	20	二氧六环
硝基	$-\text{NO}_2$	硝基甲烷	270	12	乙醇
亚硝酸酯	$-\text{ONO}$	亚硝基戊酯	271	18.6	石油醚
亚砷	$\text{>S}=\text{O}$	环己基甲基亚砷	218.5	1120	乙醇
砷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	二甲基砷	346.5	1500	—
			210	—	—

2.3 共轭有机化合物的紫外吸收

2.3.1 共轭体系的形成使吸收移向长波方向

- 共轭烯烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁均为强吸收带， $\epsilon \geq 10000$ ，称为K带。
- 共轭体系越长，其最大吸收越移往长波方向，且出现多条谱带。



2.3.2 共轭烯烃及其衍生物

- **Woodward-Fieser** 规则：取代基对共轭双烯 λ_{max} 的影响具有加和性。
- 应用范围：
 - 非环共轭双烯、环共轭双烯、多烯、共轭烯酮、多烯酮
 - 注意：①选择较长共轭体系作为母体；
 - ②交叉共轭体系只能选用一种共轭键，分叉上的双键不算延长双键；
 - ③某环烷基位置为两个双键所共有，应计算两次。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/886121030011010230>