

第十二章 可见与紫外分光光度法

§ 12-7 紫外光谱分析的基本原理

§ 12-8 紫外光谱与有机化合物分子结构

§ 12-9 紫外和可见光谱的应用



§ 12-7 紫外光谱的基本原理

一、概述

紫外吸收光谱法：

基于物质对紫外光选择性吸收的分析方法。



定量分析:朗伯—比尔定律

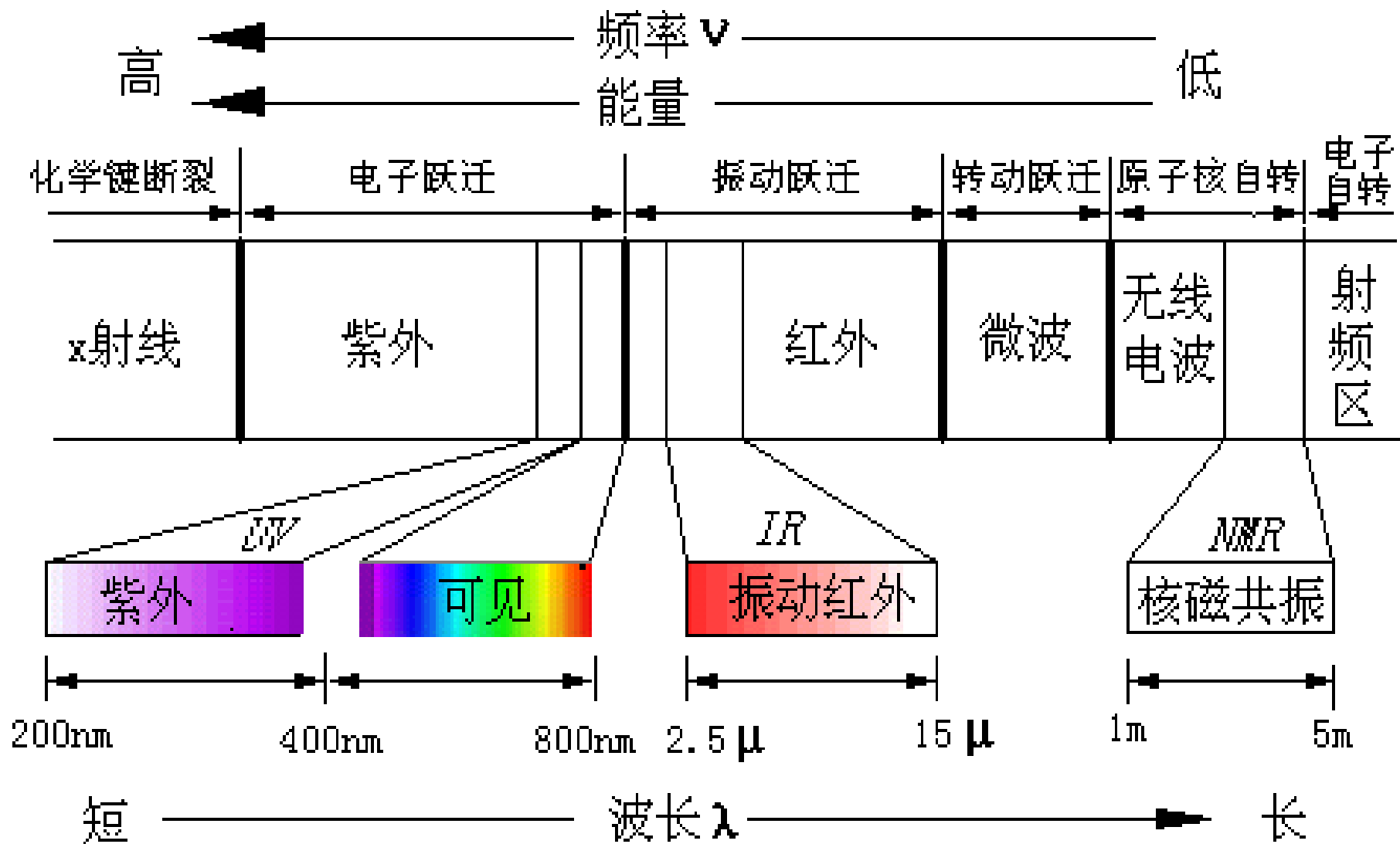
定性分析:吸收光谱的波长反映了分子内部能级分布状况

有机化合物结构分析:与红外、核磁、质谱相结合

波长范围: 10 ~ 400nm

10 ~ 200nm: 远紫外区，又称真空紫外区，可被 O_2 所吸收；不在紫外分光光度计的测量范围内

200 ~ 400nm范围：近紫外区，可被玻璃吸收；紫外光谱是指200 ~ 400nm的近紫外区的吸收曲线。



光波谱区及能量跃迁相关图

二、有机化合物电子跃迁的类型

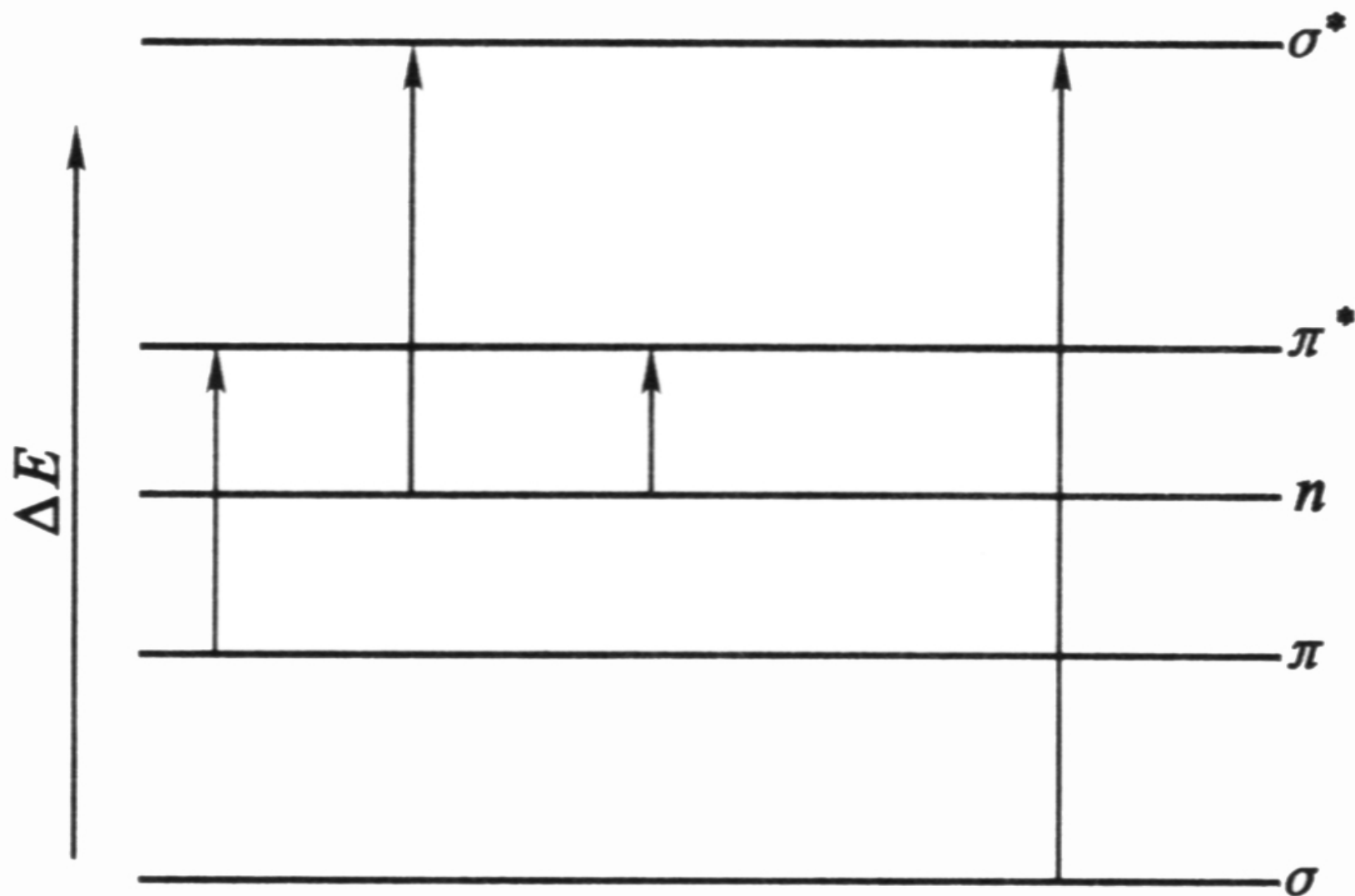
有机物分子中价电子的类型：

σ 电子：形成单键的电子， 如C—H,C—C

π 电子：形成不饱和键的电子， 如C=C,C=O

未成键电子：O、N、P、S、Cl等杂原子中的未成键的孤对电子， 又称 n 电子或 p 电子⁶

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



1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

跃迁所需能量较高，处于真空紫外区

饱和碳氢化合物有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生的吸收：

甲烷的 $\lambda_{\max} = 125\text{nm}$ ，乙烷的 $\lambda_{\max} = 135\text{nm}$

特点：不在紫外分光光度计的测定范围内

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 一般在200nm左右

分子中含有杂原子S、N、P、O、F、Cl、Br、I等的饱和烃，可发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：

特点：一般为末端吸收，用途不大

甲醇的 $n \rightarrow \sigma^*$ 所产生的吸收 $\lambda_{\max} = 183\text{nm}$ ， $\epsilon = 1.5 \times 10^2 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

又如 CH_3Cl 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 跃迁的 λ_{\max} 分别为 173 nm 和 227 nm

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

吸收峰在200nm左右

具有共价键的不饱和基团，如烯、炔、醛、酮、羧酸、酯、酰胺、酰卤等

特征：吸收强度高， $\epsilon > 10^4$

如乙烯 $\lambda_{\max} = 162\text{nm}$, ϵ_{\max} 为 $1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

丙酮 $\lambda_{\max} = 194\text{nm}$, ϵ_{\max} 为 $9 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



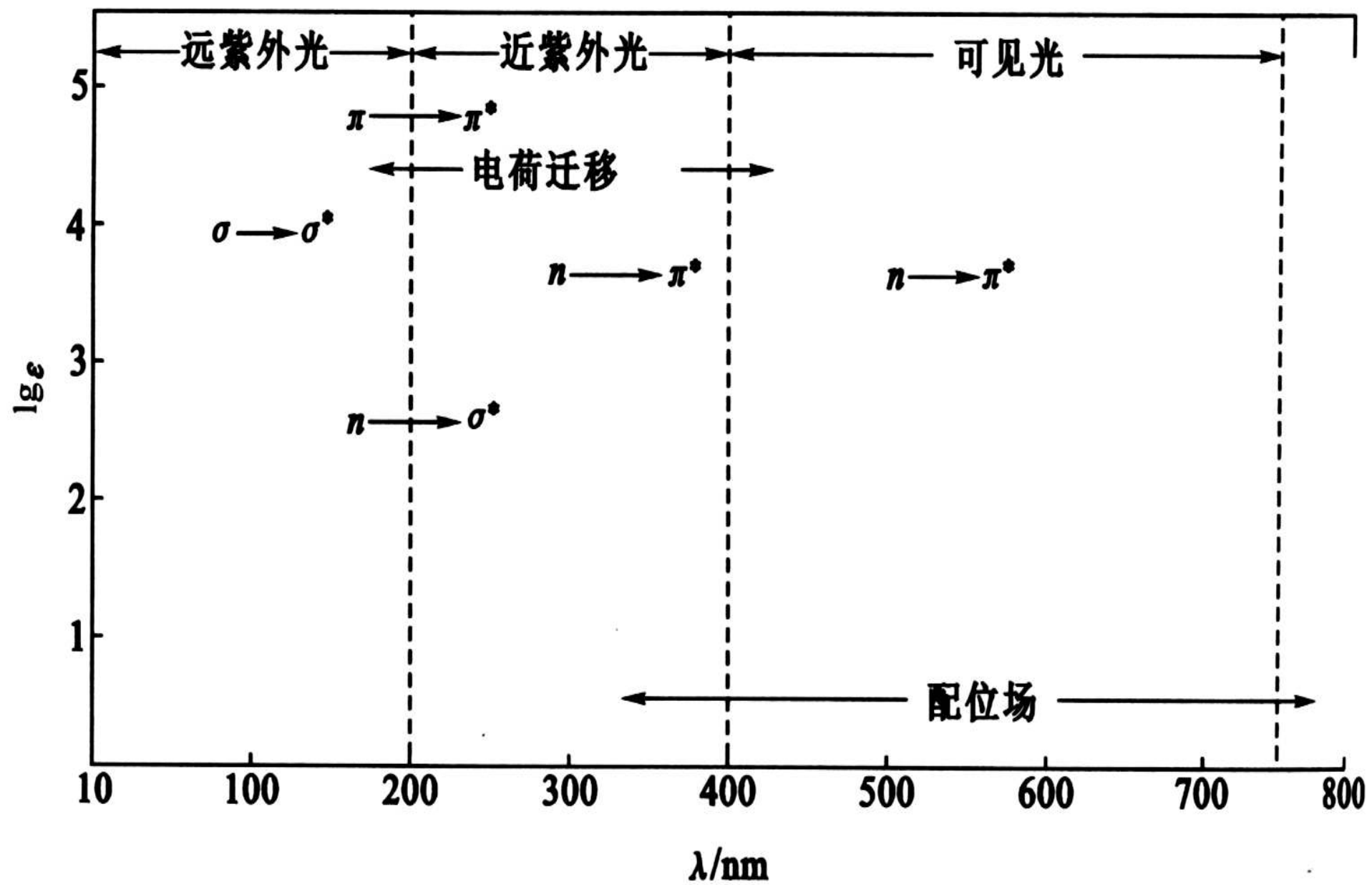
4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

谱带在200~400 nm

含杂原子的双键化合物，或者当有杂原子上的孤对电子与碳原子上的 π 轨道共轭，则可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收。

特点：吸收强度很弱， $\epsilon < 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

如环己烷溶剂中，丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ， ϵ_{max} 为 $22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



二、紫外光谱的常见术语

1. 吸收带

吸收峰对应的波长位置称为吸收带。

2. 发色团

能引起紫外光谱特征吸收，具有共价键的不饱和基团，一般带有 π 电子。

例如，乙烯基、羰基、亚硝基、乙炔基、偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 、腈基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等

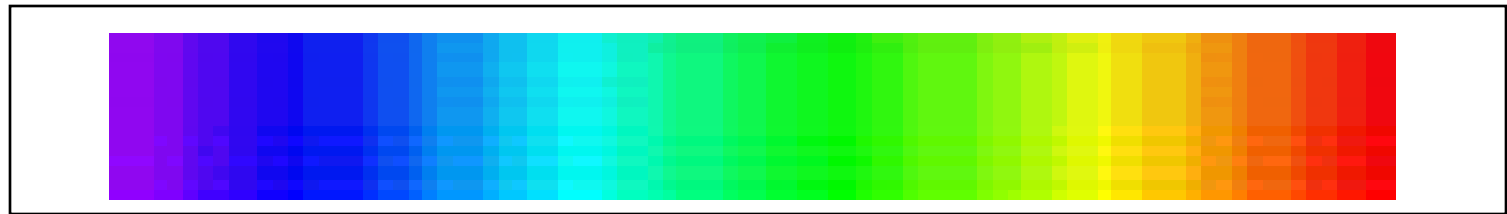


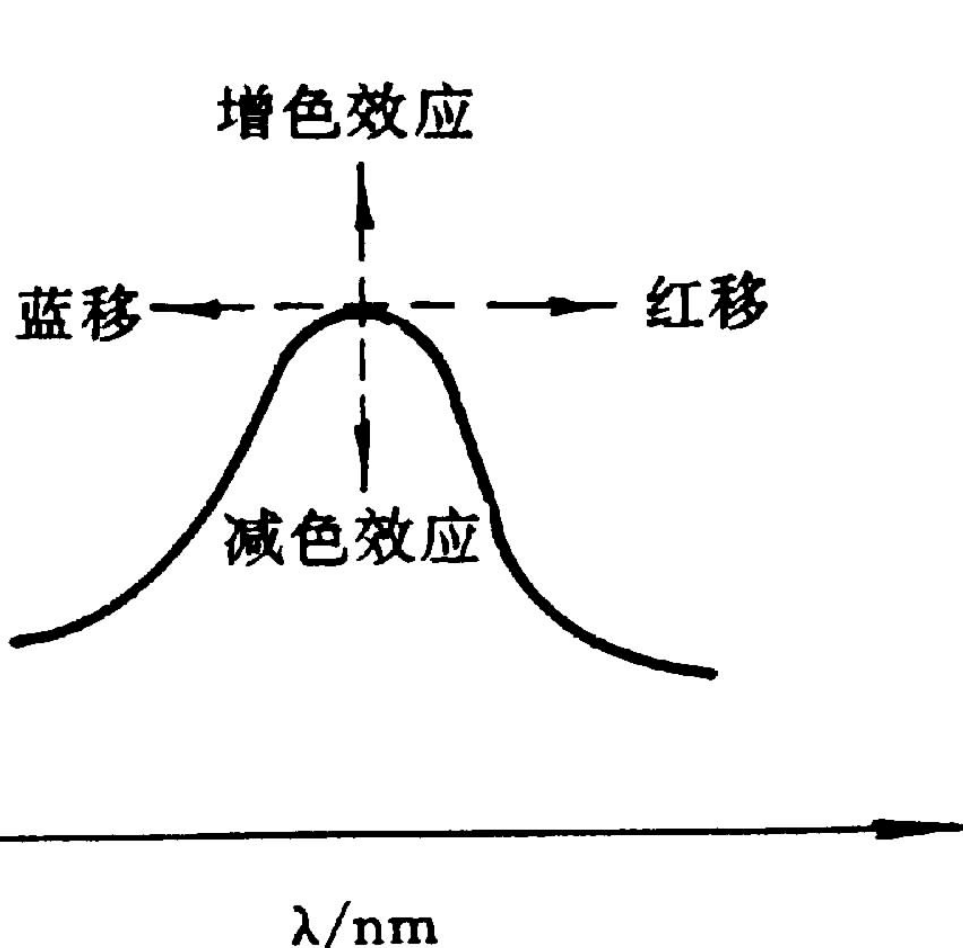
3. 助色团

能使吸收峰波长向长波方向移动，并且强度增强的杂原子基团叫助色团。

如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{SH}$ 等，一般为带 n 电子的原子或原子团

使吸收峰向长波方向移动的现象叫红移，反之称为蓝移；





使吸收强度增加的现象称为增色效应，反之称为减色效应。

图 13-2 有关术语示意图

三、紫外光谱吸收带

1. R 吸收带

分子中含有杂原子发色团， $-\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{NO}_2$ 等，发生了 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁而产生的吸收带。

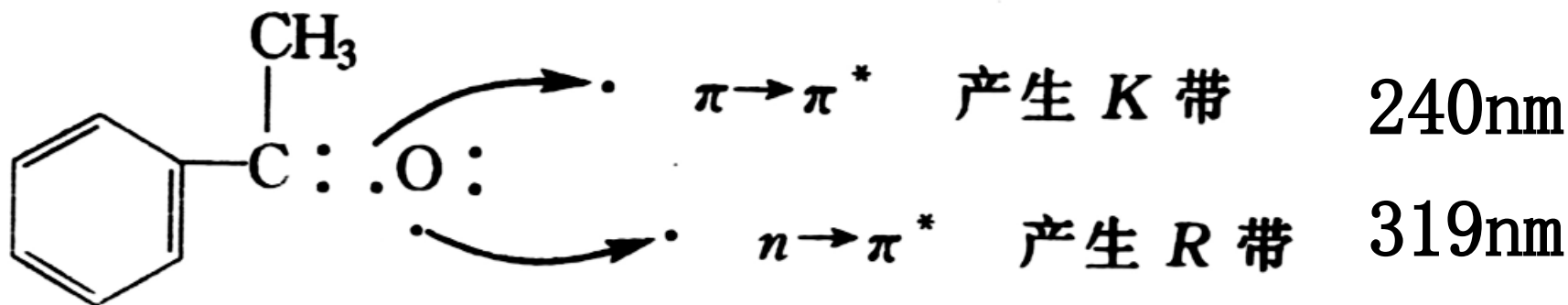
特点：位于270 nm以上， $\epsilon < 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

例如，环己烷溶剂中丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ， ϵ_{max} 为 $22 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

2. *K* 吸收带

由于共轭烯炔中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。

特征：240nm, 吸收强度高, $\epsilon > 10^4$

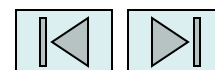


3. *B* 吸收带

由苯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环振动重叠引起的吸收带。

位于230-270nm范围内，强度较弱；当苯环上有取代基时，吸收峰形简单化，红移且强度增强

在非极性溶剂中测定时有精细结构，而在极性溶剂中精细结构消失



4. E 吸收带

苯环的C=C和共轭C=C $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的、在180nm和200nm左右处的两个强吸收带分别称为 E_1 和 E_2 带。

苯环上有杂原子取代， E_2 红移；有生色团取代， E_2 红移与K带合并

能量顺序： $E_1 > E_2 \geq K > B > R$

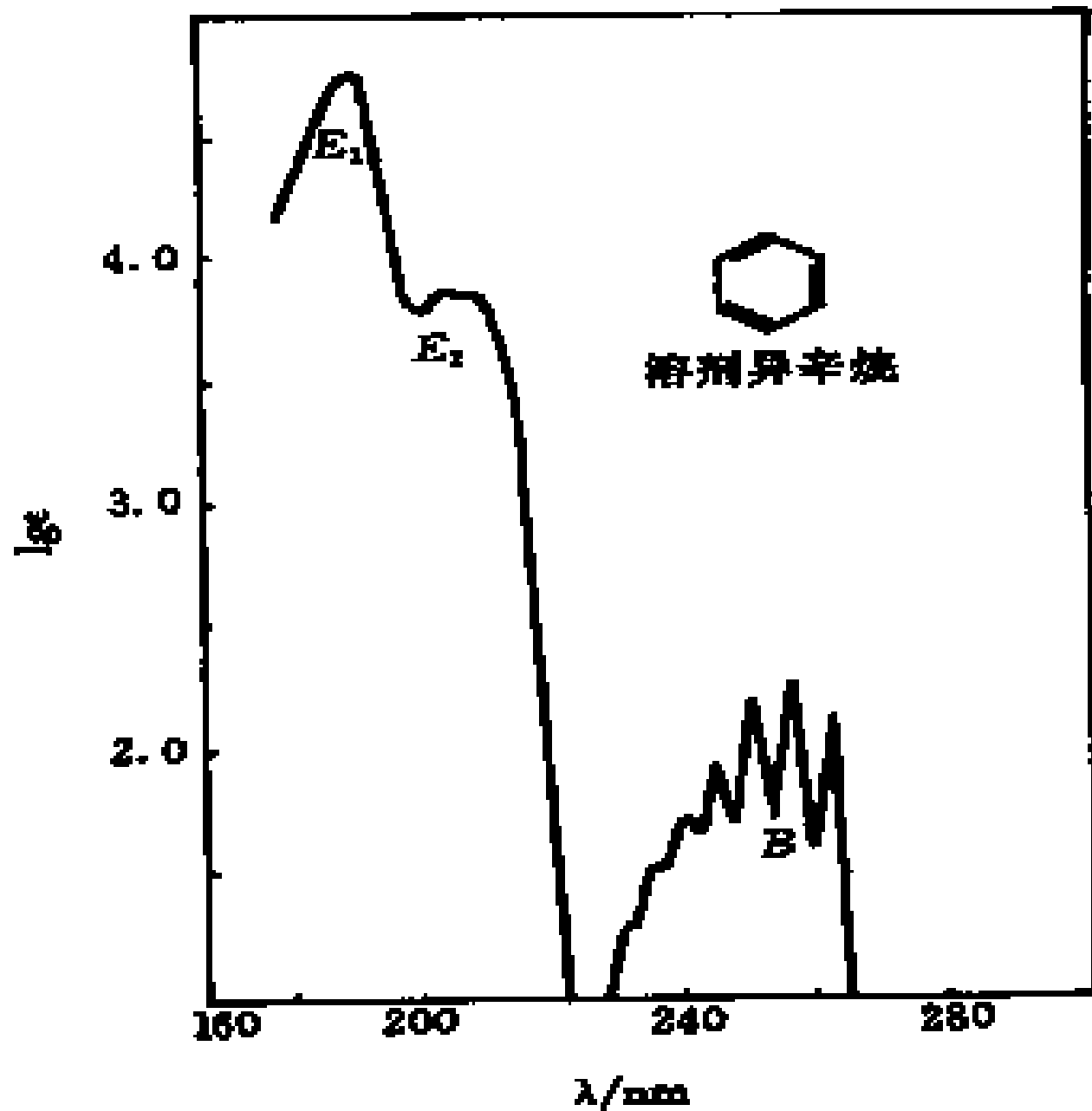


图 13-4 苯的紫外光谱

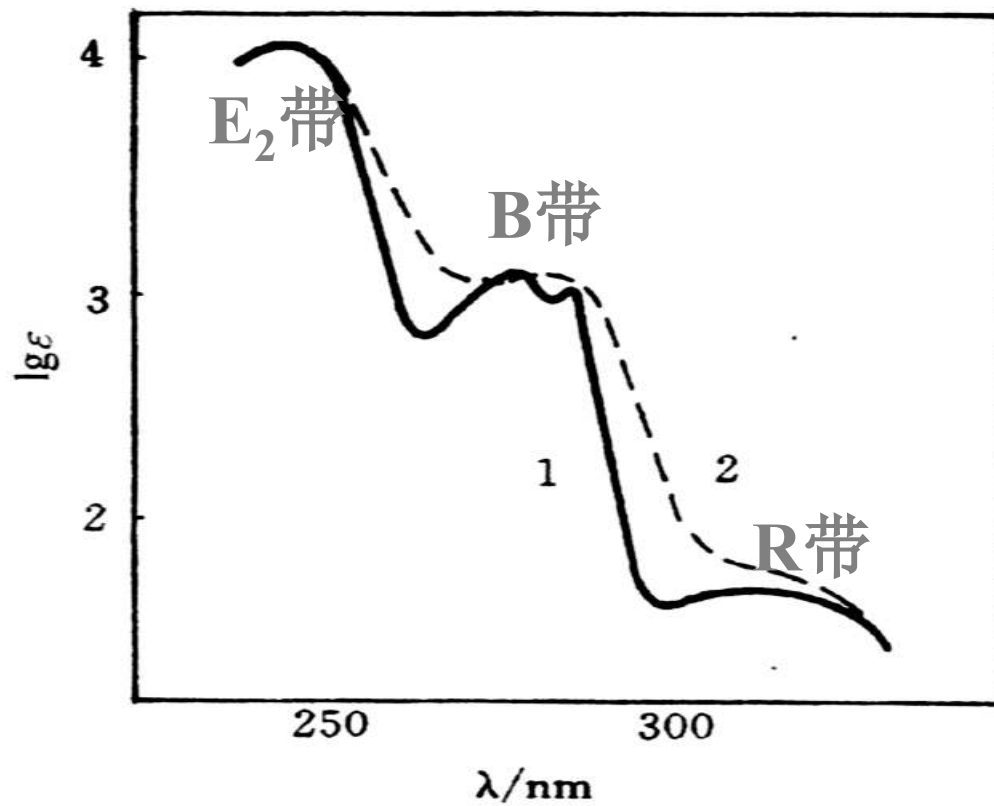


图 13-3 苯乙酮
 1—正庚烷溶液 2—甲醇溶液

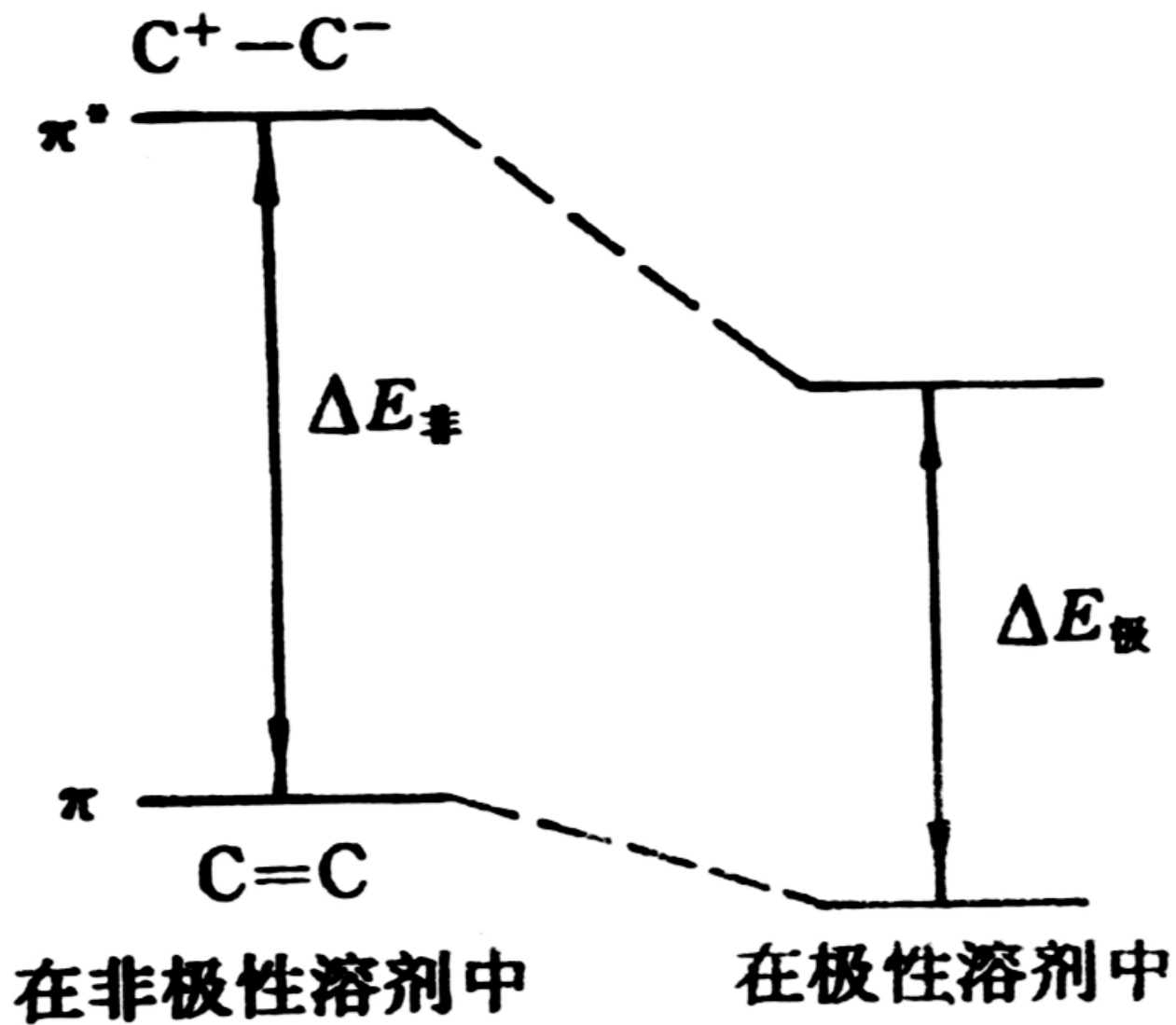
四、溶剂效应

由于溶剂的极性不同，对化合物的紫外光谱产生的不同影响称为溶剂效应。

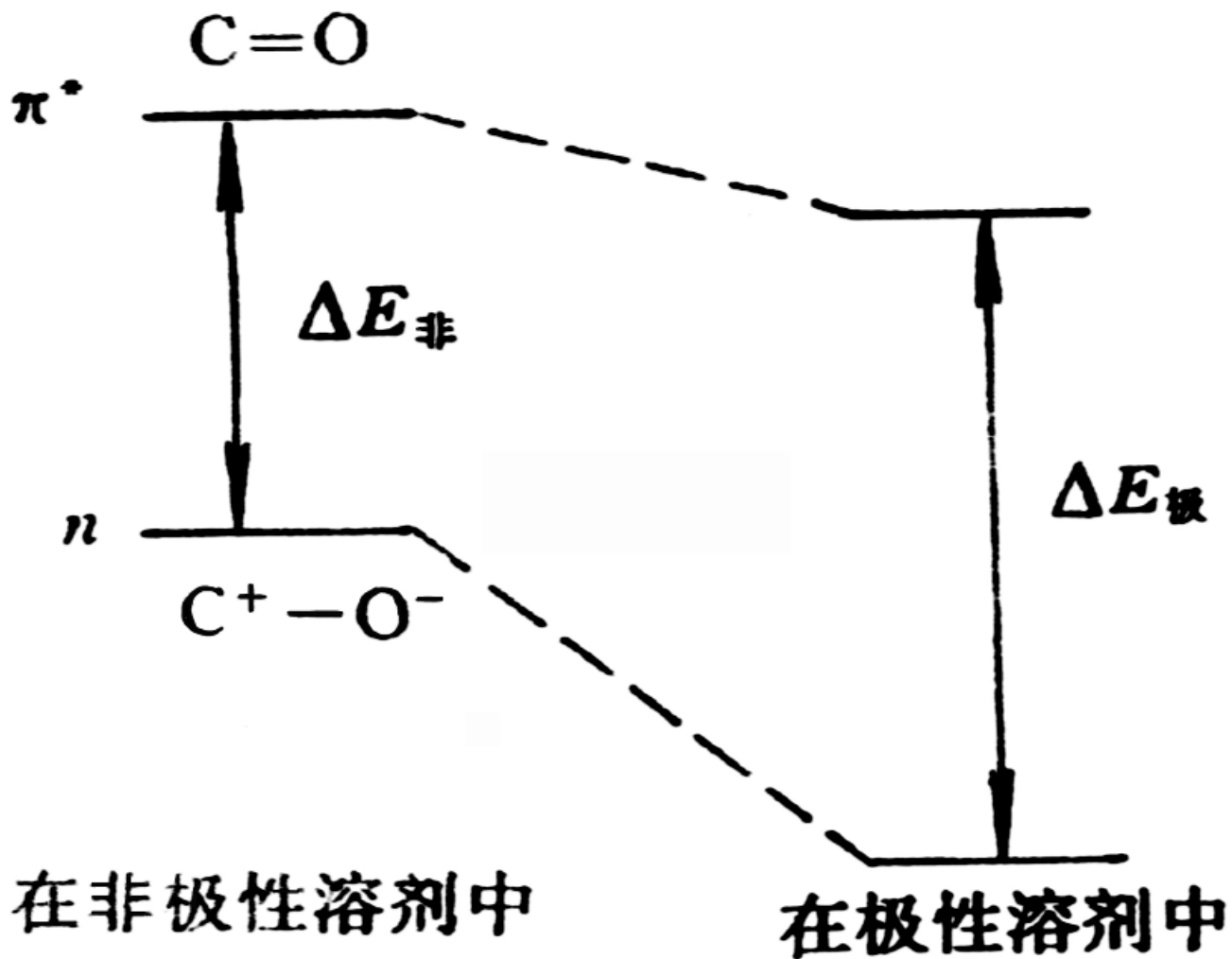
极性溶剂的影响大于非极性溶剂

1. 吸收峰产生位移

溶剂和溶质间形成氢键，或者由于溶剂的偶极作用使溶质的极性增强



$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

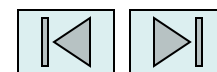


$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁



不同极性溶剂对异丙叉丙酮紫外光谱的影响

跃迁	溶剂(极性由小 → 大)			
	正己烷	氯仿	甲醇	水
$\pi \rightarrow \pi^*$	230nm	238nm	237nm	243nm
$n \rightarrow \pi^*$	329nm	315nm	309nm	306nm



2. 形状改变

在非极性溶剂中测定时B带有精细结构，而在极性溶剂中B带的精细结构消失

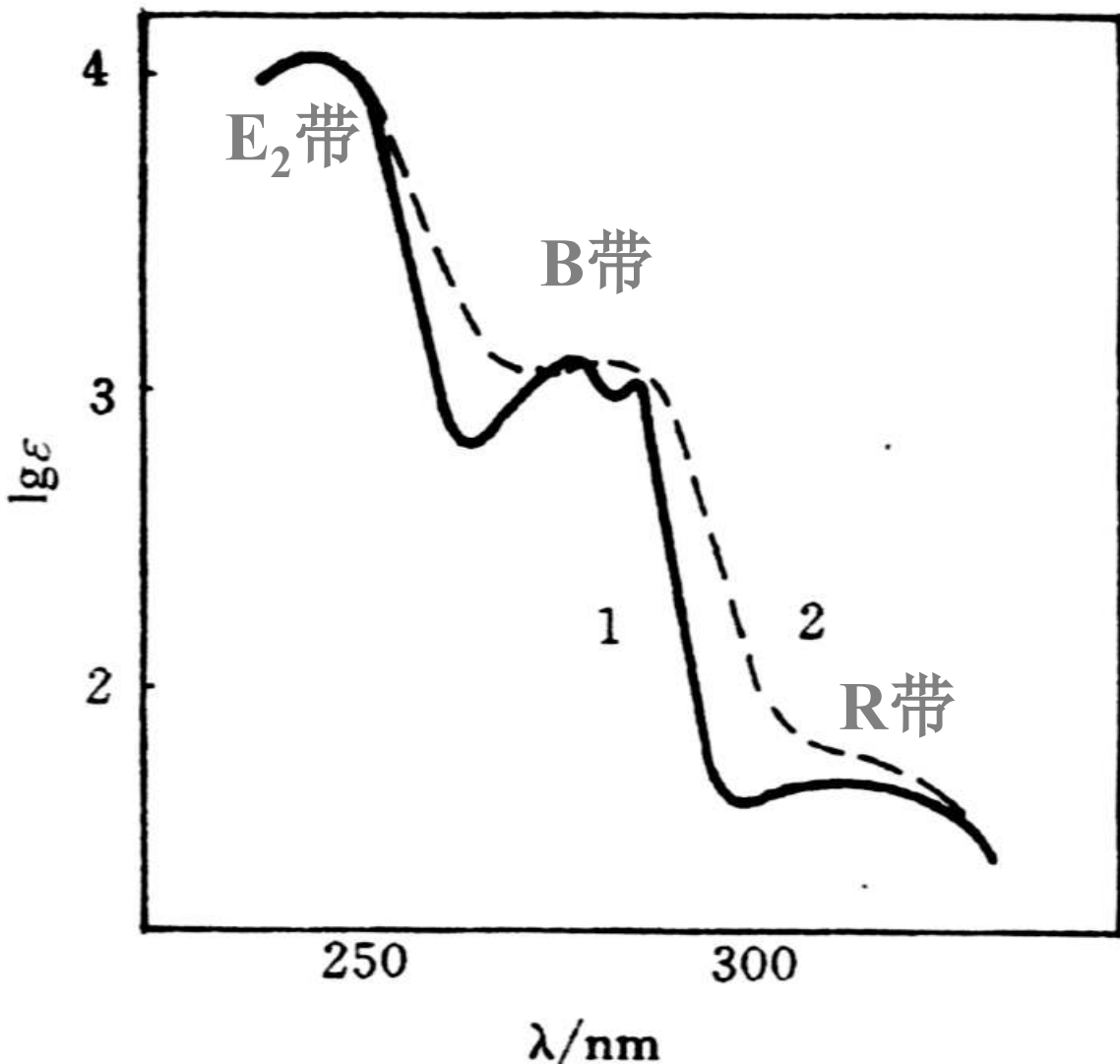


图 13-3 苯乙酮

1—正庚烷溶液 2—甲醇溶液

注意：

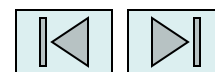
1. 所用的溶剂在测量波段内应是透明的，以免干扰被测物质的紫外光谱。
2. 对待测样品有足够的溶解度的前提下，尽量使用极性小的溶剂。
3. 配制的浓度要适当，光度测量范围应落在透光度20 ~ 80% ($A=0.15 \sim 1.0$) 左右。

§ 12-8 紫外光谱与有机化合物分子结构的关系

一、非共轭体系的简单分子

1. 饱和碳氢化合物:

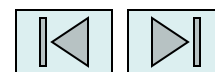
只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 吸收带位于远紫外区, 可以作为溶剂。如正己烷、环己烷等



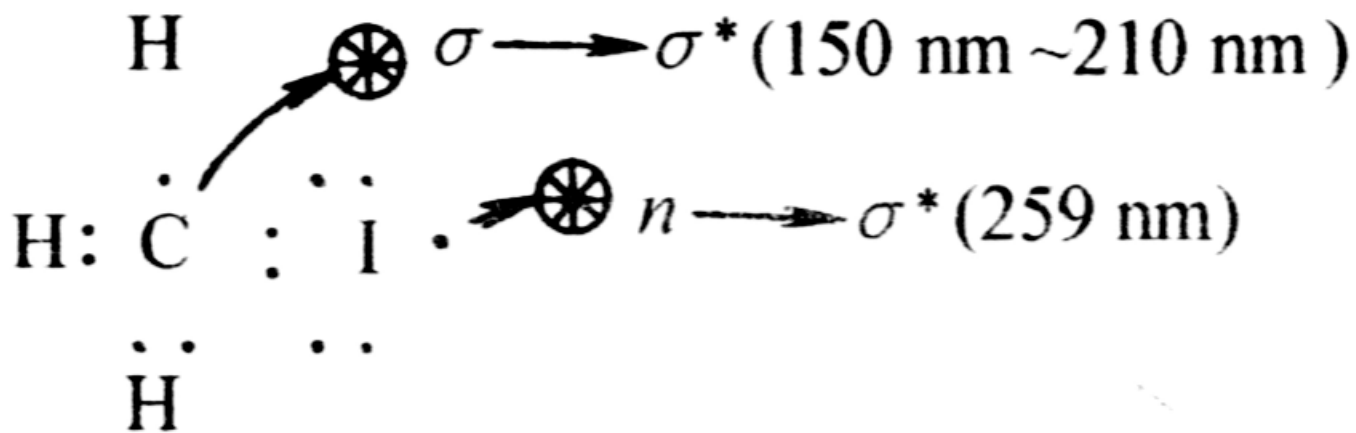
2. 饱和烃的杂原子取代物

如被助色团 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等取代的饱和烃。

含有 n 电子，不仅有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，而且还有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

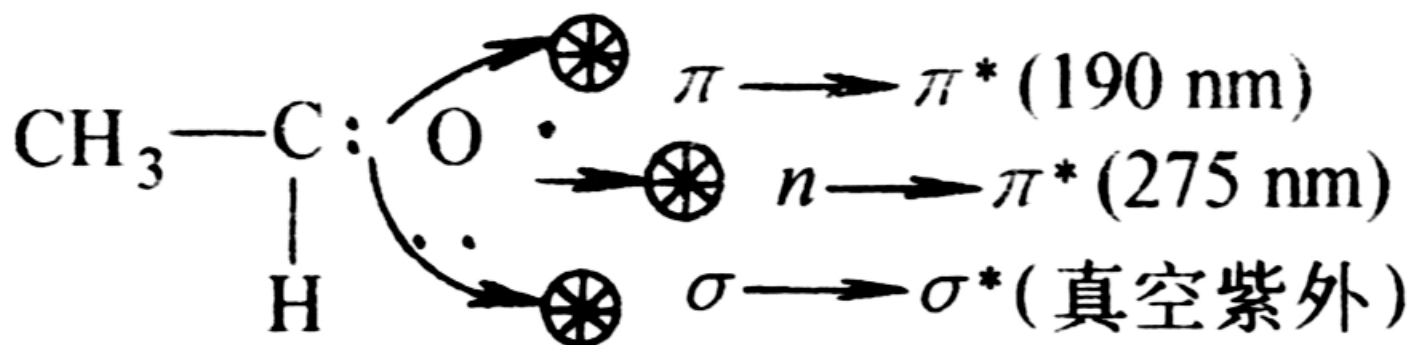


大部分化合物的吸收带仍小于200nm，
 但卤原子取代后吸收带红移较大，
 甚至进入到近紫外区。



3. 具有孤立发色团的化合物

含有双键，其中有的还含有 n 电子，这类化合物将发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁， $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。



二、共轭分子

1. 共轭烯烃

共轭烯烃 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰比简单烯烃显著红移，吸收强度也增强。

例如，乙烯 $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10^4$)，

丁二烯 $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.1 \times 10^4$)



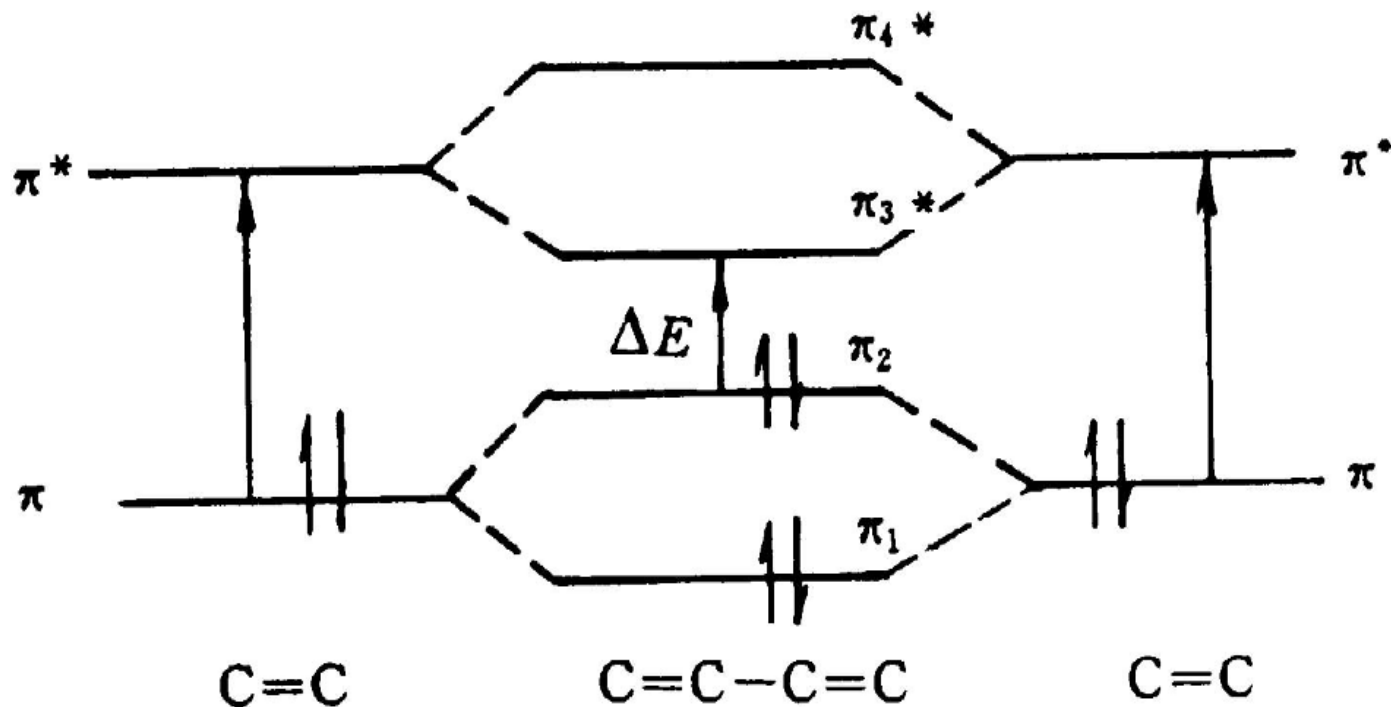


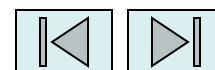
图 13-6 共轭烯烃与孤立乙烯的电子占有轨道能级图

与孤立双键相比，共轭双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量显著减小，因此 λ_{\max} 红移

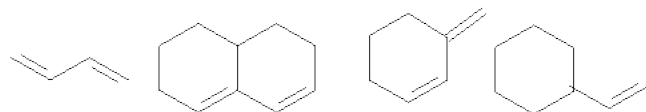
Wood-Ward经验规则:

用于估算共轭烯烃化合物的最大吸收波长。

以1,3-丁二烯为母体，其最大吸收波长基本值为214nm，再加上各取代基的类型、数目、位置以及溶剂等因素引起的修正值。



1. 开链或异环未取代共轭双烯 λ_{\max} 基本值



214nm

2. 同环未取代共轭双烯 λ_{\max} 基本值

253nm

若为五元环或七元环的 λ_{\max} 基本值 分别为

228及241nm

3. 处于共轭的额外双键（即每增加一个C=C）

加30nm

4. 环外双键（指共轭体系的双键位于一环外，

且与该环直接相连）

加5nm

—R (烷基取代)

加5nm

—O—COR

0

—OR

加6nm

—Cl, Br

加5nm

—NR₂

加60nm

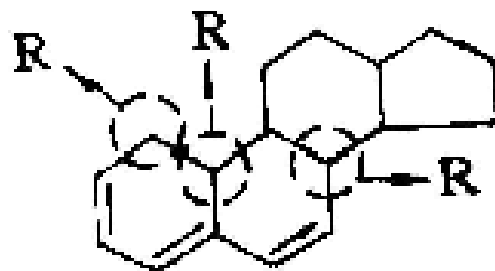
例 1 计算化合物 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 的 λ_{max} 值。

解 查表 13-4

	基本值	214 nm
+	烷基取代 (2 × 5)	10 nm
		<hr/>
		224 nm (实验值 226 nm)

∴ $\lambda_{\text{max}} = 224 \text{ nm}$, 与实验值很接近。

例 2 计算下面化合物的 λ_{max} 值。



解

	同环双烯基本值		253 nm
	共轭双键		30 nm
	取代基 R (图中虚线所示)	3 × 5	15 nm
+)	环外双键	1 × 5	5 nm
			303 nm

∴ $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$ (实验值为 304 nm)

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/998143004040006051>