


分析技术丛书 ⑤

波谱分析

BOPU FENXI

湖南大学组织编写

宦双燕◎编

 中国纺织出版社

分析技术丛书 ⑤

波 谱 分 析

湖南大学组织编写

宦双燕 编


中国纺织出版社

内 容 提 要

本书为分析技术系列丛书之五,波谱分析部分,全书包括五章:紫外—可见吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱、质谱及有机化合物综合谱图解析。书后附有波谱分析有关的常用数据表。

本书较为全面地介绍了四大波谱的原理、仪器结构、实验方法和技术、谱图解析、在有机分析中的应用及研究进展。内容力求深入浅出,注重实用实验技术介绍和谱图实例解析。

本书可供高等院校化学专业本科生及化工、医药、轻工、材料、环保等专业研究生使用,也可供科研和生产部门相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

波谱分析/宦双燕编. —北京:中国纺织出版社,2008.10

(分析技术丛书;5)

ISBN 978-7-5064-5269-4

I. 波… II. 宦… III. 波谱分析—高等学校—教材

IV. O657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第124252号

策划编辑:秦丹红 责任编辑:安茂华 责任校对:寇晨晨
责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

北京画中画印刷有限公司印装 各地新华书店经销

2008年10月第1版第1次印刷

开本:710×1000 1/16 印张:16.75

字数:262千字 定价:32.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

序

分析化学这一古老的学科经历了 20 世纪的大发展后,以新的面貌跨入了 21 世纪。分析化学的发展,其核心是各种新的分析技术的涌现与原有分析技术的进步,正是这些分析技术使分析化学能够承担对人类文明社会肩负的许多重责:从食品安全检验到药物质量控制;从生化分析到疾病早期诊断;从饮用水、空气洁净度监测到环境生态污染跟踪;从法医分析到刑事犯罪侦查;从生产过程分析到各类产品质量监控等。

有人估计,西方经济的总量中约有 5% 直接与分析检测相关。这显然是比较保守的估计。近几年在我国出口贸易过程中,出现的服装甲醛含量超标、食品添加剂问题、玩具材料含毒素或有毒物质等问题,在国际上造成了不良的影响,这些问题本应该在生产过程中和产品出厂前依靠分析技术进行检测把关而避免。从我国分析化学教育工作者的角度看,如何提高分析技术人员的素质,做好产品质量监控工作,的确是一个不容忽视的问题。

湖南大学分析化学学科王玉枝等教授应邀编写了“分析技术丛书”。这套丛书对分析化学技术人才的培训有重要参考价值。读者能借助它们获取有关分析技术较系统的基础知识,同时也能了解相关研究的发展前沿。即使是已经有一定工作经验的分析工作者,也能在工作需要时从本丛书获取有用的参考信息。丛书出版之际,编者让我写几句话,是为序。

俞汝勤

2008 年 3 月于长沙

前言

波谱分析在天然和合成有机物结构分析中起着至关重要的作用,在科学研究、生产过程控制、产品质量检验、生物工程等方面的应用越来越广泛。本书较为详细地介绍了紫外—可见吸收光谱、红外与拉曼光谱、核磁共振波谱和质谱的基本原理、仪器结构、实验技术、结构分析应用和研究进展,特别是在实用实验技术方面作了较为详细的介绍,跟踪了该学科的一些新进展,并列举了大量谱图和分析实例来阐述波谱特征和有机化合物结构之间的密切关系。希望通过对《波谱分析》的学习,掌握四大波谱的基本原理和实验技术,能够综合应用各种波谱分析技术进行有机化合物结构解析,最终达到综合分析和解决问题的目的。

本书在编写过程中参考了一些相关的专著、教材、手册等文献,受益匪浅。主要参考资料已列于书后。

限于编者水平,书中如有错误或不妥之处,恳请读者和同行批评指正。

编者

2008年6月于湖南大学

第一章 紫外—可见吸收光谱	1
第一节 吸收光谱学基础知识	1
一、电磁辐射的性质	1
二、电磁辐射的区域划分	2
三、吸收光谱学	3
第二节 紫外—可见吸收光谱的基本概念	6
一、紫外—可见吸收光谱的特征	6
二、电子跃迁的类型	7
三、紫外—可见吸收光谱中的常用术语	9
四、最大吸收波长的计算	10
五、紫外—可见吸收光谱吸收带的分类	15
六、测试条件对紫外—可见吸收谱带的影响	15
第三节 紫外—可见吸收光谱与结构之间的关系	18
一、有机化合物的紫外—可见吸收光谱	18
二、无机化合物的紫外—可见吸收光谱	23
第四节 紫外—可见分光光度计与实验技术	26
一、紫外—可见分光光度计的类型	26
二、紫外—可见分光光度计的结构	28
三、紫外—可见吸收光谱实验基本步骤	31
四、紫外—可见吸收光谱在化合物结构分析中的应用	32
第二章 红外吸收光谱	40
第一节 红外吸收光谱的基本原理	41
一、分子振动能级和振动定律	41
二、振动光谱的选律	45
三、分子振动形式以及振动自由度、峰数	46

四、影响吸收谱带位置和强度的因素	49
第二节 傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪及其实验技术	54
一、FTIR 光谱的基本原理	54
二、FTIR 光谱仪的基本结构	57
三、样品制备技术	59
四、红外吸收光谱分析中的数据处理技术	63
第三节 有机化合物基团的特征吸收	68
一、分子结构与吸收带之间的关系	68
二、各种官能团的特征吸收	70
三、各类有机化合物的特征吸收	79
第四节 红外吸收光谱在有机物结构分析中的应用	97
一、光谱解析的一般程序	97
二、红外吸收光谱在结构分析中的应用	98
第五节 近红外光谱技术及应用	111
一、近红外光谱与中红外光谱分析的区别	112
二、近红外光谱法	113
三、近红外光谱与化学计量学	115
四、近红外光谱法的应用	117
第六节 拉曼光谱简介	125
一、拉曼散射	125
二、拉曼光谱与红外光谱	126
三、激光拉曼光谱仪	128
四、共振拉曼与表面增强拉曼	129
五、拉曼光谱的应用	130
第三章 核磁共振波谱	131
第一节 核磁共振波谱法的基本原理	132
一、原子核的自旋	132
二、在外磁场中原子核的自旋取向及能级	133
三、在外磁场中原子核的进动	134
四、原子核跃迁与电磁辐射及产生核磁共振的条件	135

五、弛豫	136
第二节 化学位移	138
一、屏蔽效应和化学位移	138
二、化学位移的影响因素	140
三、不同结构的化学位移值范围	144
第三节 自旋偶合与自旋裂分	152
一、自旋偶合与偶合常数	152
二、自旋裂分的规律	158
三、核自旋偶合系统的分类及其影响因素	162
第四节 核磁共振波谱仪和实验技术	167
一、连续波核磁共振波谱仪	167
二、脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪	170
三、样品制备技术	170
四、图谱简化的实验方法	171
五、核磁共振波谱实验的基本步骤	174
六、核磁共振氢谱的解析程序及步骤	176
第五节 核磁共振碳谱简介	181
一、影响 ¹³ C 化学位移的主要因素	182
二、各类有机化合物的 ¹³ C 化学位移	184
三、碳谱去偶技术	185
四、碳谱的解析步骤	187
第四章 质谱	191
第一节 质谱分析的基本原理	192
一、质谱仪的基本原理	192
二、离子类型和离子峰	194
三、阳离子的裂解类型	197
四、分子离子峰的识别	200
五、分子式的测定	203
第二节 各类有机化合物的质谱	204
一、饱和烃类	204

二、烯烃化合物	207
三、芳烃化合物	208
四、醇、醚和胺	210
五、醛和酮	213
六、羧酸、酯和酰胺	215
七、卤化物	217
第三节 质谱在有机结构分析中的应用	217
一、质谱图的解析步骤	217
二、质谱谱图解析示例	218
第四节 质谱仪和联用技术	219
一、质谱仪的基本结构	219
二、质谱仪的分类和常见类型	224
三、生物质谱	229
四、色—质联用技术	233
第五章 有机化合物综合谱图解析	235
参考文献	246
附录 1 常见基团红外特征吸收参考表	249
附录 2 ^1H 化学位移值参考表	253
附录 3 ^{13}C 化学位移值参考表	257

第一章 紫外—可见吸收光谱

第一节 吸收光谱学基础知识

一、电磁辐射的性质

自然界中的一切物体,只要温度在绝对零度以上,都会以电磁波的形式不停地向外放出能量,称为辐射。自然界的物质都在不断地辐射和接收着电磁波,维持着一个相对平衡。1865年麦克斯韦提出了电磁场理论和电磁场方程,并推测出振荡的电荷和变化的电流会产生电磁波,其波的传播速度正好等于真空中光的速度。这启发他提出了光的电磁学说,指出光也是一种电磁波。后来,德国物理学家赫兹于1888年用实验证实了麦克斯韦关于光的电磁说的预言,并证明电磁波和光波一样,也能发生反射、折射、干涉和衍射等现象,只是不同的电磁波具有不同的波长。

电磁波是由不同波长的波组成的,波长范围从 10^{-14}m 的宇宙射线到波长达几千米的无线电波。肉眼看得见的只是一个很窄的波段,即可见光波,波长范围为 $400\sim 800\text{nm}$ 。可见光波范围以外,还存在着大量的看不见的射线,也是电磁波。如果将电磁波按照波长或频率大小有序排列成谱,叫做电磁波谱。电磁波谱覆盖了从高频率的极短波,如宇宙射线、 γ 射线、X射线、紫外线,到低频的可见光、红外线、微波和无线电波。不同的电磁辐射是由不同的方法、不同的辐射源所产生的。例如,阴极射线管可以产生X射线;放射性元素可以产生 γ 射线;高温物体会辐射连续光谱,如太阳能够辐射红外线、可见光和紫外线等连续光谱;电路系统可以产生无线电波。

无论是哪种电磁辐射,都具有波粒二象性,即波动性和微粒性。电磁辐射在宏观传播上显示出波动性的特征,具有干涉、衍射、偏振和色散等现象。在微观上,电磁辐射又表现出粒子的特征,能够发生光电效应、被吸收和散射等。

波动性的特征可以用波的参数如波长、频率、周期等来描述。波长是指电磁辐射传播方向上相邻两个同相位点间的距离,用 λ 表示,常用单位是纳米(nm)或微米(μm)。频率是指在单位时间内经过某一点的波的数目,用 ν 表示,单位一般是赫兹(Hz)。周期是指传递一个波长的距离所需要的时间,用 T 表示,单位是秒(s),周期和频率互为倒数关系。不同波长的电磁辐射,其波长与频率之间的关系见下式:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

式中： c ——光在真空中的传播速度， $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

波长越长的电磁辐射波动性越显著，频率越高的电磁辐射粒子性越显著。电磁辐射与分子或原子相互作用时，可以看做是具有一定能量、质量和动量的光量子流。不同波长的光量子具有不同的能量，能量的大小由普朗克(Plank)方程可以求出：

$$E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

式中： h ——Plank 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

二、电磁辐射的区域划分

电磁辐射可分为高频、中频及低频区。高频对应放射线(γ 射线、X射线等)，涉及原子核和内层电子；而中频指紫外—可见光、近红外、中红外和远红外光，涉及外层电子能级、振动及转动能级的跃迁；低频指电波(微波、无线电波等)，涉及转动、电子自旋、核自旋等，如图 1-1 所示。

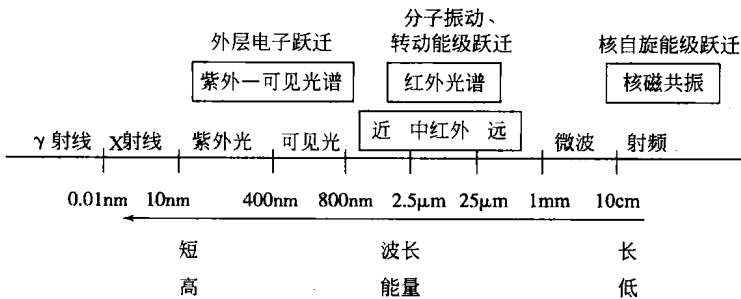


图 1-1 电磁辐射的区域划分

在原子核反应中，当原子核发生 α 、 β 衰变后，往往衰变到某个激发态，处于激发态的原子核仍是不稳定的，并且会通过释放电磁辐射使其跃迁到稳定的状态，这种射线就是 γ 射线。 γ 射线是波长小于 0.01nm 的电磁波，能量非常高，穿透力极强，由核能级跃迁产生。X 射线又称伦琴射线，其波长约为 0.01 ~ 10nm。X 射线的特征也是波长短、频率高，一般是由于原子中内层电子跃迁产生。紫外光是波长为 10 ~ 400nm 的电磁辐射，分为 10 ~ 200nm 的远紫外区(真空紫外区)和 200 ~ 400nm 的近紫外区。波长在 400 ~ 800nm 范围内的这部分是可见光。紫外光和可见光都是由外层电子跃迁产生的，其中近紫外区和可见光区在波谱分析中能够提供较多的有用信息。红外光的波长覆盖了从 800nm ~ 1000 μm 的电磁辐射波段，是由分子振动

和转动能级跃迁引起的。 $800\text{nm} \sim 2.5\mu\text{m}$ 属于近红外区, $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ 属于中红外区, $25 \sim 1000\mu\text{m}$ 是远红外区。自然界的任何物体都是红外光辐射源, 使用红外夜视仪, 即使是在漆黑的夜晚, 也能像白天一样活动自如。微波是波长在 $1\text{mm} \sim 10\text{cm}$ 的电磁辐射, 是由分子转动或电子自旋能级跃迁产生的, 通常作为信息传递而用于雷达、通讯技术中。射频辐射也称无线电波, 是指波长大于 10cm 的电磁辐射, 一般是由原子核自旋能级的跃迁产生的。

按照能量的高低, 电磁辐射分为电离辐射和非电离辐射。电离辐射是指电磁辐射波的能量水平大于 12eV , 这样的辐射可引起分子的电离, 如宇宙射线、X 射线、 γ 射线等。非电离辐射包括紫外线、可见光、红外线、激光、射频辐射等, 它们不足以使分子发生电离, 但可以使分子中的电子能级、振动能级、转动能级或是核自旋能级发生变化。

三、吸收光谱学

物质与电磁辐射相互作用的本质是物质吸收电磁辐射后发生能级跃迁。光谱法正是基于物质与电磁辐射作用时, 测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。通常所说的光谱仅指光学光谱, 即波长范围为 $10\text{nm} \sim 1\text{mm}$, 包括从真空紫外区、紫外光谱区、可见光光谱区、红外光谱区直到远红外光谱区。光谱记录的是电磁辐射的波长成分和强度分布图。

1. 光谱的分类

(1) 按照电磁辐射的本质, 光谱可以分为原子光谱和分子光谱。原子光谱法是由原子外层或内层电子能级的变化产生的, 一般是线状光谱。如原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)等, 常用于元素成分分析。分子光谱法是由分子中电子能级、振动能级或转动能级的变化产生的, 一般是带状光谱。如后面要详细讲述的紫外—可见光谱法(UV-Vis), 红外光谱法(IR)等, 常用于分子的结构分析。

(2) 按照辐射能传递的方式, 光谱又可分为发射光谱、吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱。

波谱分析研究的主要是分子吸收光谱, 属于带状光谱, 包括紫外—可见吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱。质谱虽然不属于分子光谱的范围, 但在确定分子量和综合谱图解析中经常用到, 所以质谱也是波谱分析的一个重要章节。

2. 分子运动与能级跃迁

分子的能量也具有量子化的特征, 因此分子对电磁辐射的吸收是有选择性的。在正常状态下分子处于最低能级即基态, 经过电磁辐射的激发后, 分子吸收一定的能量, 由基态跃迁到激发态。分子所吸收的能量不是任意的, 而是两能级能量差的

整数倍。当以一定波长范围的连续光源照射分子时,有某些波长的光与分子相互作用,并被吸收,记录下来就得到吸收光谱。分子吸收光谱可以分为振动光谱、转动光谱和电子光谱,这与分子的特征能级有关。

分子的运动主要有四种形式,包括价电子运动、分子的平动、分子内原子在平衡位置附近的振动和分子绕其重心的转动。这四种运动分别对应了四种不同的能级:电子(价电子)能级、平动能级、振动能级和转动能级。四种能级都是量子化的,各自都具有相应的能量,共同构成分子的内能。也就是说,分子的内能包括电子能量 $E_{电}$ 、平动能量 $E_{平}$ 、振动能量 $E_{振}$ 和转动能量 $E_{转}$,可以用下式表示,其中平动能量只与温度有关,对分子光谱的贡献意义不大。

$$E = E_{电} + E_{平} + E_{振} + E_{转}$$

对于双原子分子,其电子能级、振动能级和转动能级的关系如图 1-2 所示。其中 A 和 B 表示电子能级,在同一电子能级 A ,分子的能量还因振动能量的不同而分为若干振动能级,即图中的 $0, 1, 2, \dots$,而 $0', 1', 2', \dots$ 为电子能级 B 的各振动能级。分子在同一振动能级时,还因转动能量的不同而分为若干转动能级,如图中 0 和 1 振动能级之间密集的能级。由图 1-2 可知,电子能量、振动能量和转动能量三者的关系是: $E_{电} > E_{振} > E_{转}$ 。

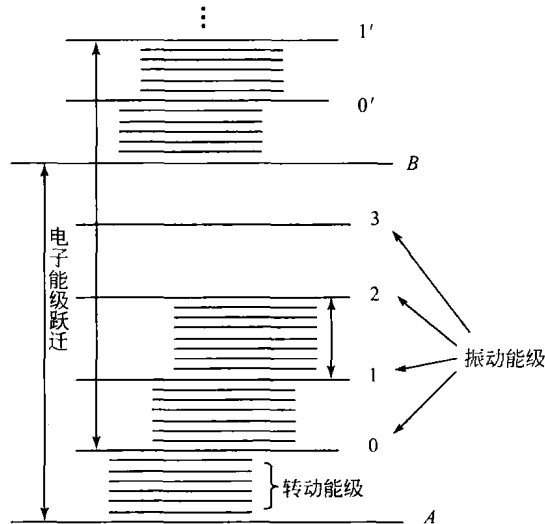


图 1-2 双原子分子三种能级跃迁示意图

由于这三种能级跃迁所需能量不同,所以需要采用不同波长的电磁辐射使它们发生跃迁,即它们在不同的波长区间出现吸收光谱。电子能级跃迁所需的能量较

大,一般在 $1 \sim 20\text{eV}$ 。电子能级跃迁而产生的吸收光谱主要处于紫外—可见光区 ($200 \sim 800\text{nm}$),这种分子光谱称为电子光谱或紫外—可见吸收光谱。在电子能级跃迁的同时不可避免地要伴随振动能级和转动能级的跃迁。所以紫外—可见吸收光谱中既包含了因价电子跃迁产生的吸收谱线,又包含了振动和转动能级跃迁产生的谱线,这样,紫外—可见吸收光谱通常出现较宽的吸收峰,而不是尖锐的。

振动能级的跃迁所需要的能量为 $0.05 \sim 1\text{eV}$,振动能级的跃迁所产生的吸收光谱出现在波长较长一些的红外光区,这种分子光谱称为振—转光谱或红外吸收光谱。当用 $0.05 \sim 1\text{eV}$ 的红外光照射分子时,分子吸收部分波长的红外光,引起多种振动能级的跃迁,同时还会伴随多种转动能级的跃迁,但不会发生电子能级的跃迁,因此红外吸收光谱谱带要比紫外—可见吸收光谱窄,但谱线更复杂。若用能量更低的远红外线(小于 0.05eV)照射分子,则只能引起转动能级的跃迁,这样得到的光谱称为转动光谱或远红外吸收光谱。

同一分子在不同的波长区间会有不同的吸收,对应产生不同的吸收光谱。例如苯分子,采用紫外—可见光照射时会发生电子能级跃迁,伴随振—转能级跃迁,产生紫外—可见吸收光谱;采用红外光照射时,苯分子吸收一定的能量,引起振—转能级的跃迁,产生红外吸收光谱。紫外—可见吸收光谱主要反映苯分子中价电子跃迁的情况,这和分子的共轭体系结构密切相关。而红外吸收光谱主要反映苯分子中振动能级跃迁情况,这与成键原子的振动或者说化学键的种类和强弱密切相关,不同的基团和化学键具有不同的特征吸收谱带。由此可见,不同的吸收光谱在研究化合物结构信息方面是可以互相补充的。

3. 朗伯—比耳定律

吸收光谱的强度可以采用朗伯—比耳定律(Lambert - Beer)来描述,是吸收光谱定量分析的理论基础。布格(Bouguer)和朗伯(Lambert)先后于1729年和1760年阐明了光的吸收程度和吸收层厚度成正比的关系。1852年比耳(Beer)又提出了光的吸收程度和吸收物浓度之间也具有类似的关系。将两者相结合就是朗伯—比耳定律。当一束单色光透过溶液时,光被吸收的程度(即吸光度 A)与溶液的光程长度和溶液的浓度有关。如果一个吸收池厚度为 b ,内装浓度为 c 的溶液,当采用强度为 I_0 的入射光透过溶液时,发生了部分的吸收,透过光的强度减小为 I_t ,则在一定浓度范围内,存在如下关系:

$$A = \lg(I_0/I_t) = abc$$

式中: A ——吸光度;

a ——吸光系数;

b ——液层厚度(光程长度);

c ——溶液的浓度。

式中,如果浓度采用 mol/L,液层厚度采用 cm 为单位,则相应的吸光系数称为摩尔吸光系数,用 ε 表示,单位是 L/(mol·cm)。如果浓度采用 g/100mL,液层厚度采用 cm 表示,则相应的吸光系数是比吸光系数,用 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示,对于相对分子质量未确定的物质也适用。比吸光系数和摩尔吸光系数的关系是(M 为相对分子质量):

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 10\varepsilon/M$$

吸光系数是物质对某一波长的光的吸收能力的量度。同一物质同一波长下, ε 是一个常数;不同物质同一波长下, ε 越大,表示该物质对该波长的光吸收能力越强。在紫外—可见吸收光谱中, ε ^① 大于 10^4 时表示强吸收,小于 100 时为弱吸收;在红外光谱中,常用吸光度或透过率表示,此时所说的强吸收峰或弱吸收峰是对整个光谱的相对强度而言的,不代表绝对吸光系数值。

第二节 紫外—可见吸收光谱的基本概念

一、紫外—可见吸收光谱的特征

当用紫外和可见光区的电磁辐射照射分子的时候,分子中某些价电子吸收一定波长的辐射,从较低能量的基态跃迁到较高能量的激发态,产生紫外—可见吸收光谱。紫外光谱和可见光谱并不是相互独立的,两者都属于电子光谱;并且在实验中紫外光谱都是在紫外—可见分光光度计(或称紫外光谱仪)上获得,光谱波长范围覆盖了紫外和可见光区(200~800nm)。当共轭体系足够大时,其吸收带往往会超出紫外光区,到达可见光区,所以本文中是将紫外—可见吸收光谱作为一个整体来介绍的。

紫外光是波长 10~400nm 的电磁辐射,分为 10~200nm 的远紫外区和 200~400nm 的近紫外区。在光谱测量中,由于空气中的水、氧气、氮气、二氧化碳等在远紫外区都会产生吸收,干扰样品的分析,所以仪器的光路系统必须抽成真空,故这一区域又称真空紫外区。因为测量条件苛刻,所能提供的光谱信息有限,远紫外区的光谱研究和应用都较少,通常所说的紫外吸收光谱指 200~400nm 的近紫外区的光谱。紫外—可见吸收光谱则指 200~800nm 的光谱。

① ε 的表示在后文中为了简便,省去了单位。

紫外—可见吸收光谱的测定通常是在非常稀的溶液中进行的,将样品溶液放入石英比色皿中,光路穿过比色皿,记录被样品吸收的紫外—可见吸收光谱。图 1-3 是丙酮溶液的紫外—可见吸收光谱,以正己烷为溶剂。横坐标是波长 λ ,单位是 nm,纵坐标记录的是吸收强度,一般采用摩尔吸光系数 ϵ (或 $\lg\epsilon$),也可以用吸光度 A 表示。由图 1-3 可知,丙酮在 240 ~ 320nm 的范围内对各种波长的辐射均有吸收,吸收曲线呈比较宽的带状,其中吸收强度最大的是约 279nm 处的辐射,对应吸收曲线上峰值的位置,称最大吸收波长,记为 λ_{\max} 。此处对应的纵坐标上的值为 15,称最大摩尔吸光系数,记为 ϵ_{\max} 。丙酮在正己烷中的紫外—可见吸收光谱可以表示为:
 $\lambda_{\max}^{\text{正己烷}} = 279\text{nm} (\epsilon_{\max} = 15)$ 。

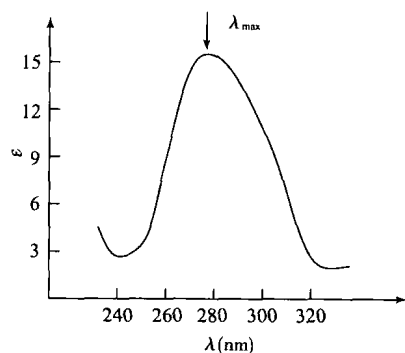


图 1-3 丙酮在正己烷中的紫外—可见吸收光谱

同一物质在同种溶剂中的紫外吸收曲线形状相似,最大吸收波长相同。如果纵坐标采用吸光度,记录相对吸收强度,则同一物质不同浓度时对应的吸光度有差异,在最大吸收波长处的吸光度差异最大,是定量分析的依据。定量分析时选择最大吸收波长处的吸光度灵敏度最高。

而不同的物质所产生的紫外吸收曲线形状不同,对应的最大吸收波长位置也不相同,也就是说紫外—可见吸收光谱可以提供不同物质的结构信息,可以作为物质定性分析的依据之一。

二、电子跃迁的类型

紫外—可见吸收光谱是由于分子中价电子的跃迁而产生的。根据分子轨道理论,在有机化合物分子中有三种不同类型的价电子: σ 键电子、 π 键电子和未成键的 n 电子(或称 p 电子)。价电子一般情况下是处于能量较低的基态,这时电子占据的轨道称为成键轨道,如 σ 、 π 轨道;当它们吸收一定能量后,会跃迁到较高能量的激发态,此时电子所占的轨道称为反键轨道,如 σ^* 、 π^* 轨道。 n 电子未成键,对应的是非键轨道,能量处于成键轨道和反键轨道之间,靠近成键轨道一些。电子跃迁是同分子的结构密切相关的,一般可将这些跃迁分成如下四种类型: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。四种跃迁所需能量是不同的,可用图 1-4 表示。由图 1-4 可知,四种跃迁所需能量大小为: $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。

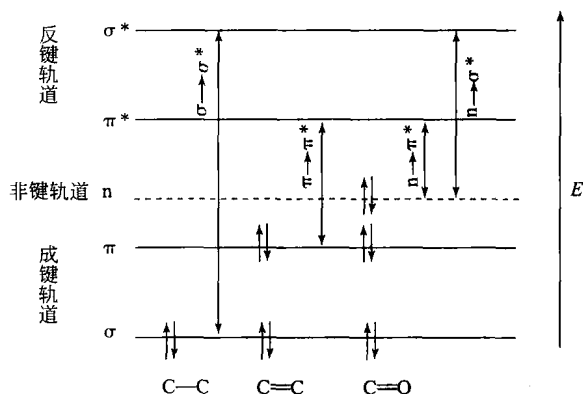


图 1-4 电子跃迁能级示意图

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

饱和单键碳氢化合物只有 σ 键电子, σ 电子只有吸收远紫外光的能量才能发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 一般在远紫外区 (10 ~ 200nm) 才有吸收带, 该吸收只能被真空紫外分光光度计检测到。饱和烃中的一C—C—键属于这类跃迁, 例如乙烷, 最大吸收波长在 135nm 左右。由于这类化合物在 200 ~ 1000nm 范围内 (紫外—可见区) 无吸收带, 故在紫外—可见吸收光谱分析中常用作溶剂 (如己烷、庚烷、环己烷等)。

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

当饱和碳氢化合物中含有杂原子, 如氧、氮、卤素、硫等时, 由于这类原子中都有未成键的 n 电子, n 电子较 σ 键电子易于激发, 能够产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 这类跃迁的吸收靠近近紫外区边缘, 约 200nm 附近, 吸收强度很低, 称末端吸收。例如乙醚, 最大吸收波长在 188nm 左右; 甲醇在 183nm 左右; 甲胺在 213nm 左右。只有某些化合物, 如胺、溴化物、碘化物、硫醚等才在近紫外区有弱吸收。例如 CH_3NH_2 最大吸收波长在 213nm; CH_3Br 最大吸收波长在 204nm; CH_3I 最大吸收波长在 258nm。

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

不饱和化合物和芳香化合物除了有 σ 键电子之外还有 π 键电子。孤立的双键化合物, 发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 吸收峰一般在 200nm 以下, 其特征是摩尔吸光系数很大, 一般 $\epsilon_{\text{max}} \geq 10^4$, 为强吸收带。如乙烯的最大吸收波长为 170nm 左右。而共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰则会向长波方向移动。这是因为共轭双键的 π 键电子是在整个共轭体系中流动的, 不是定域在某个原子上的, 所以它们受到的束缚力比孤立的双键上的 π 电子要小, 只要较低的能量就能够被激发, 就使得吸收光谱的最大吸收