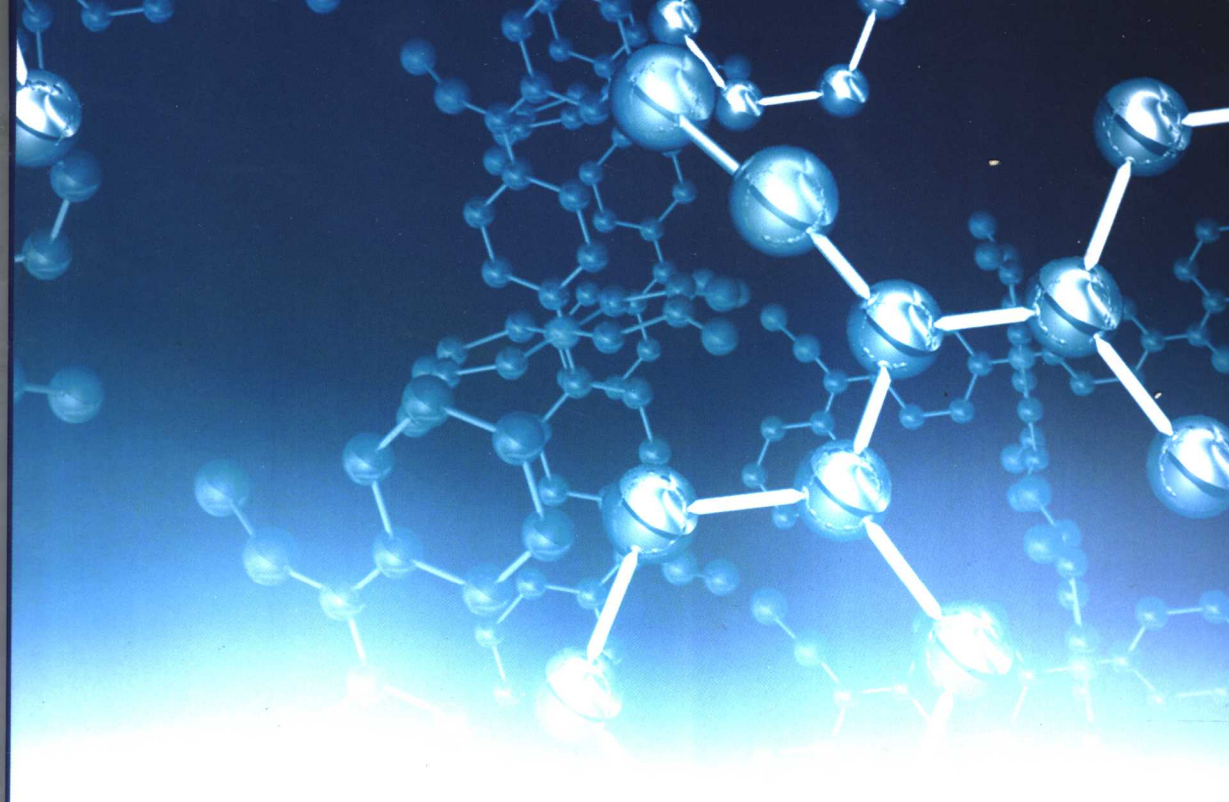




有机波谱及 性能分析法

■ 紫外-可见吸收光谱 ■ 荧光分析法 ■ 红外光谱 ■ 核磁共振波谱 ■ 有机质谱
■ 波谱综合解析法 ■ 粉末(多晶)X射线衍射 ■ 差热法、热重法和凝胶色谱法 ■

朱为宏 杨雪艳 李晶 等编



化学工业出版社

有机波谱及
性能分析法



朱为宏 杨雪艳 李 晶 等编



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机波谱及性能分析法/朱为宏, 杨雪艳, 李晶等编.
北京: 化学工业出版社, 2007.6
ISBN 978-7-122-00291-4

I. 有… II. ①朱…②杨…③李… III. 有机分析:
波谱分析 IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 055615 号

责任编辑: 路金辉 傅聪智
责任校对: 凌亚男

文字编辑: 刘 军
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15¼ 字数 285 千字 2007 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

近 20 年来,波谱分析(如紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱等)的理论和实验方法在大学基础教材中都得到了反映,波谱技术鉴定有机化合物的结构已经得到普遍推广应用。波谱分析已成为化学相关专业教学中的一个非常重要的环节及模块选修课程之一。本书就是结合精细化工、应用化学和材料化学等专业特征编写的一本波谱分析教材,所选的内容或代表性的举例突出在精细化工、材料领域,重点在精细化学品(医药、染料、香料、颜料等)和重要的精细有机中间体的结构及性能表征。本教材主要目标除系统地介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振及质谱的产生原理及其在化合物结构分析中的应用以外,还涉及了材料的表征、性能分析法,如结合目前荧光探针的热点增加了荧光分析法,结合功能材料的应用性能评价增加了差热法(DSC)、热重法(TGA)和 X 射线衍射(包括粉末衍射)分析法,结合聚合物分子量的测定增加了广泛使用的凝胶渗透色谱法(GPC)。

本书作者均有从事多年的科研和波谱教学经历,其中李晶编写紫外光谱(第一章)和荧光光谱(第二章),徐仲玉编写红外光谱(第三章),杨雪艳编写核磁共振(第四章),王宇晓和王成云编写质谱(第五章),杜葩和朱为宏编写综合谱图解析(第六章)和差热法、热重法和凝胶渗透色谱(第八章),陈锋编写粉末(多晶)X 射线衍射(第七章)。全书由朱为宏统稿。

本书可供高校精细化工、应用化学、材料化学等专业的本科生、研究生作为教材或教学参考书使用,也可供上述专业领域的科研人员和工程技术人员参考。

本书在编写过程中,参考了一些相关教材、专著,主要的参考资料列于每章的末尾。本教材在成书过程中得到了化学工业出版社和华东理工大学教务处大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者
2007 年 3 月

目 录

第 1 章 紫外-可见吸收光谱

1.1 紫外光谱的基本原理	1
1.1.1 光的波粒二象性和紫外可见光的波段	1
1.1.2 电子能级跃迁产生紫外吸收光谱	2
1.2 有机化合物的紫外吸收光谱	7
1.2.1 饱和化合物	7
1.2.2 非共轭不饱和化合物	7
1.2.3 含共轭体系的化合物	8
1.2.4 芳香族化合物	10
1.3 推测不饱和化合物 $\lambda_{\max}$ 峰位的经验规则	13
1.3.1 共轭烯烃的 $\lambda_{\max}$ 的计算方法	13
1.3.2 α, β -不饱和醛、酮、酸、酯的 $\lambda_{\max}$ 的计算方法	16
1.3.3 苯的多取代 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COX}$ 型衍生物的 $\lambda_{\max}$ 的计算方法	18
1.4 紫外光谱仪与实验方法	19
1.4.1 紫外分光光度计的结构和工作原理	19
1.4.2 溶剂、吸收池和样品的配制	20
1.5 空间结构对紫外光谱的影响	22
1.5.1 空间位阻的影响	22
1.5.2 顺反异构	22
1.5.3 跨环效应	23
1.6 紫外光谱解析及在精细化工中的应用	24
1.6.1 紫外光谱解析	24
1.6.2 紫外光谱在精细化工中的应用	25
1.6.3 紫外光谱在医药方面的应用	30
参考文献	31

思考题	32
-----------	----

第2章 荧光分析法

2.1 基本原理	33
2.1.1 分子荧光的发生过程	33
2.1.2 分子结构与荧光的关系	34
2.2 荧光光谱、荧光寿命和荧光量子产率	37
2.2.1 荧光光谱	37
2.2.2 荧光寿命	41
2.2.3 荧光量子产率	44
2.3 荧光技术的应用	45
2.3.1 发光材料	45
2.3.2 荧光技术在薄膜中应用	49
2.3.3 荧光技术在医疗诊断方面的应用	51
2.3.4 荧光技术在环境监测方面的应用	52
参考文献	53
思考题	54

第3章 红外光谱

3.1 红外光谱的基本原理	55
3.1.1 红外光谱的基本知识	55
3.1.2 分子振动	57
3.1.3 红外光谱吸收强度	58
3.2 影响红外吸收光谱频率的因素	59
3.2.1 内部因素	59
3.2.2 外部因素	61
3.3 红外光谱与分子结构	62
3.3.1 基团频率区	63
3.3.2 指纹区	64
3.4 常见有机化合物红外图谱	64
3.4.1 烃类化合物	64
3.4.2 醇、酚、醚	70
3.4.3 羰基化合物	72
3.4.4 含氮化合物	77
3.5 红外光谱仪与制样技术	80
3.5.1 红外光谱仪	80
3.5.2 红外制样技术	81

3.6 红外光谱在精细化学品中的应用	82
参考文献	84
思考题	84

第4章 核磁共振波谱

4.1 核磁共振基本原理	87
4.1.1 核磁共振现象的产生	87
4.1.2 化学位移	93
4.1.3 自旋-自旋耦合	98
4.2 核磁共振氢谱	100
4.2.1 ^1H 的化学位移	101
4.2.2 各类 ^1H 核化学位移	107
4.2.3 自旋体系	112
4.2.4 一级裂分及一级谱图	115
4.2.5 高级谱图	116
4.2.6 苯环的氢谱特征	120
4.2.7 质子的耦合常数	124
4.2.8 一级谱图的解析	129
4.2.9 核磁共振实验技术	135
4.3 核磁共振碳谱	139
4.3.1 化学位移	140
4.3.2 几种常见的碳谱	147
4.3.3 耦合常数	149
4.3.4 碳谱的解析	151
参考文献	153
思考题	153

第5章 有机质谱

5.1 质谱的基本知识	156
5.1.1 质谱仪的一般原理	157
5.1.2 质谱的表示方法	159
5.2 质谱中离子的主要类型	159
5.2.1 分子离子	160
5.2.2 碎片离子	160
5.2.3 重排裂解离子	160
5.2.4 亚稳离子	160
5.2.5 同位素离子	160

5.2.6 多电荷离子	160
5.2.7 准分子离子	160
5.3 有机化合物的裂解过程	161
5.3.1 有机化合物裂解的一般规律	161
5.3.2 离子的裂解类型	162
5.4 分子量的测定	168
5.4.1 EI 质谱的解释	168
5.4.2 软电离质谱的解释	169
5.5 分子式的确定	169
5.5.1 同位素丰度法	170
5.5.2 高分辨质谱法	171
5.6 常见各类有机化合物的质谱裂解特性	171
5.6.1 烃类	171
5.6.2 醇、酚、醚	173
5.6.3 羰基化合物	174
5.6.4 卤化物	175
5.6.5 含氮化合物	176
5.6.6 含硫化合物	178
5.7 质谱图的解析	178
5.8 联用技术应用实例	181
5.8.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)	181
5.8.2 液相色谱-质谱联用 (LC-MS)	182
参考文献	185
思考题	185

第 6 章 波谱综合解析法

6.1 波谱综合解析步骤	186
6.1.1 了解样品来源	186
6.1.2 确定分子式	186
6.1.3 计算不饱和度	187
6.1.4 分子结构的确定	187
6.2 谱图综合解析实例	188
参考文献	197
思考题	197

第 7 章 粉末 (多晶) X 射线衍射

7.1 晶体结构	202
-----------------------	------------

7.1.1 晶体	202
7.1.2 晶胞参数和空间点阵	203
7.1.3 晶面和晶面指数	203
7.1.4 TiO_2 晶体结构	204
7.2 X 射线衍射原理与布拉格方程	206
7.2.1 布拉格方程	206
7.2.2 倒易空间和倒易点阵	208
7.3 粉末 (多晶) X 射线衍射	211
7.3.1 粉末 X 射线衍射原理	211
7.3.2 X 射线衍射仪	212
7.3.3 X 射线衍射样品粉末制备	213
7.4 粉末 X 射线衍射数据及应用	214
7.4.1 粉末 X 射线衍射数据	214
7.4.2 晶粒尺寸对衍射的影响	215
7.4.3 粉末 X 射线衍射应用	216
参考文献	217
思考题	217

第 8 章 差热法、热重法和凝胶渗透色谱法

8.1 差热法	218
8.1.1 差热法原理	218
8.1.2 差热法的影响因素	220
8.1.3 差热法的应用	220
8.2 热重法	222
8.2.1 热重法的基本原理	222
8.2.2 影响热重分析曲线的因素	224
8.2.3 热重分析的应用	224
8.3 凝胶渗透色谱法	226
8.3.1 基本原理	226
8.3.2 凝胶渗透色谱仪	228
8.3.3 色谱用凝胶	228
8.3.4 凝胶渗透色谱图和分子量确定	230
参考文献	232
思考题	232

第 1 章

紫外 - 可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱 (Ultraviolet-Visible absorption spectra) 是指分子吸收紫外-可见光区 10~800nm 的电磁波而产生的吸收光谱, 简称紫外光谱。紫外光谱是在经典比色法基础上不断发展起来的, 早在 1760 年和 1852 年, 朗伯 (Lambert) 和比耳 (Beer) 就分别研究了光的吸收与溶液液层的厚度以及溶液浓度的定量关系, 所以紫外光谱可以用做定量的分析。紫外光谱发展至今仍不失为有机化合物鉴定的重要手段, 主要因为它具有测量灵敏度和准确度高、应用范围广、仪器价格便宜、操作快速简便等优点。

1. 1 紫外光谱的基本原理

1. 1. 1 光的波粒二象性和紫外可见光的波段

光是一种电磁波, 同时具有波动性和微粒性。光的衍射、干涉及偏振等现象体现出波动性, 波长 λ (cm)、频率 ν (Hz) 和光速 c ($3 \times 10^{10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 的关系可用式(1-1) 表示。

$$c = \lambda \nu \quad (1-1)$$

光的吸收和发射等现象则体现出光的粒子性, 单个光量子的能量由光的频率决定。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中, h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

紫外可见光可分为三个区域:

远紫外区	10~190nm
近紫外区	190~400nm
可见区	400~800nm

其中远紫外区又称真空紫外区，由于氧分子对这个区域的紫外光有强烈的吸收，对这部分光谱的研究必须在没有氧的绝对真空状态进行。由于技术上的困难，对远紫外区的光谱研究较少，研究工作主要集中在近紫外和可见光区190~800nm。

可见光区是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色按一定比例混合而成的白光。白光照射到物体上，物体吸收一定范围波长的光，显示出其余波长范围的光，称为补色。各种颜色的波长及其补色如表 1-1 所示。

表 1-1 不同波长光的光谱色和补色

波长/nm	光谱色	补色	波长/nm	光谱色	补色
400~435	紫	黄绿	560~580	黄绿	紫
435~480	蓝	黄	580~595	黄	蓝
480~490	绿蓝	橙	595~610	橙	绿蓝
490~500	蓝绿	红	610~750	红	蓝绿
500~560	绿	红紫			

1.1.2 电子能级跃迁产生紫外吸收光谱

1.1.2.1 分子能级

分子总是处于某种特定的运动状态，每种运动状态具有一定的能量，不同的运动状态具有不同的能量。分子的总能量 E ，近似等于电子能量 E_e 、键的振动能量 E_v 、分子的转动能量 E_r 之和，即：

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{1-3}$$

根据量子力学的观点，分子所具有的能量不是连续变化的，而是量子化的。当分子从辐射的电磁波吸收能量后，分子会从低能级跃迁到较高的能级，其跃迁的激发能 ΔE 也是各种能态变化的总和，即

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \tag{1-4}$$

分子转动能级差 ΔE_r 较小，一般在 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ eV}$ 之间，相当于远红外光子的能量。分子化学键的振动能级差 ΔE_v 一般在 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$ 之间，相当于近红外和中红外光子的能量。由振动能级跃迁所产生的光谱包括红外光谱和拉曼光谱。价电子能级跃迁所需要的能量 ΔE_e 较大，通常在 $1 \sim 20 \text{ eV}$ 之间，相当于紫外及可见光子的能量。因此，由价电子能级跃迁产生的光谱称为紫外可见光谱。

由于电子能量远大于振动能及转动能，因此分子从电子能级的基态跃迁到激发态时，伴随有振动、转动能级的跃迁。与电子能级跃迁相比，振动跃迁和转动跃迁吸收谱线间隔小得多，一般仪器难以将它们一一分开，因此我们观察到的紫外吸收光谱不是线状吸收光谱，而是带状吸收光谱。

1.1.2.2 电子能级跃迁

根据分子轨道理论, 分子轨道可以近似地用原子轨道的线性组合来表示。以双原子分子为例, 原子轨道 φ_A 和 φ_B 相互作用后形成两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi_A + \varphi_B \\ \psi_2 &= \varphi_A - \varphi_B\end{aligned}\quad (1-5)$$

这样产生一个比原来的原子轨道能量低的成键轨道, 另一个是比原来的原子轨道能量高的反键轨道 (图 1-1)。所形成的分子轨道可由两个原子的原子轨道沿着两核之间的轴线相互重叠而成。根据原子轨道及其重叠对称情况的不同, 分子轨道主要可分为 σ 轨道和 π 轨道两大类。

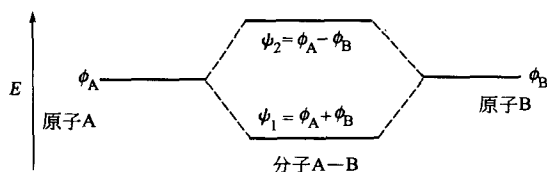


图 1-1 两个原子轨道形成的分子轨道能级

除了成键分子轨道和反键分子轨道之外, 含杂原子 (O、N、S、卤素) 的分子中还存在未共享电子对处在非键分子轨道 (n 轨道) 中。

分子处于基态时, 电子总是优先填充在成键分子轨道和非键分子中。当吸收一定能量的光能时, 电子由成键轨道或非键轨道跃迁到反键轨道上, 分子由基态变为激发态。由于一定波长的电磁波被吸收, 在连续的电磁波的相应位置上出现吸收信号。

有机化合物可能发生的价电子跃迁类型可以定性地图 1-2 表示。

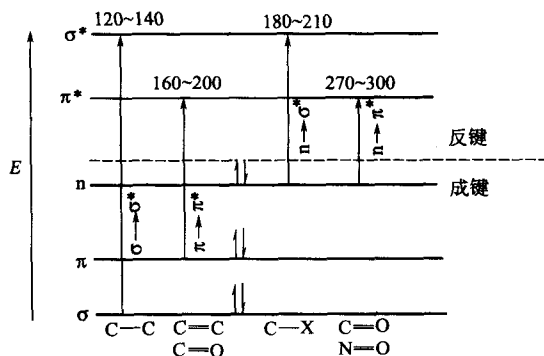


图 1-2 分子轨道的能级和电子跃迁

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 能级差较大, 对应的紫外吸收处于远紫外区, 一般小于 150nm, 超出了一般紫外分光光度计的测量范围。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：由于 n 电子所占据的非键轨道能级较高，一般在 200nm 左右。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁：比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收谱带的波长长一些，但孤立的 π 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁仍处于远紫外区。当分子中存在共轭体系时，其吸收谱带将随共轭体系的增大向长波方向移动，出现在近紫外甚至可见光区。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁： π 键一端的 C 原子被含非键电子的杂原子取代时，如 —C=O ， —C=S ， —N=O 等基团，杂原子上的非键电子可以被激发到 π^* 轨道上，产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能比 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁能小，一般出现在 200nm 以上。

1.1.2.3 紫外光谱的表示方法和朗伯-比耳定律

(1) 紫外光谱的表示方法 当用一束具有连续波长的紫外光照射某有机化

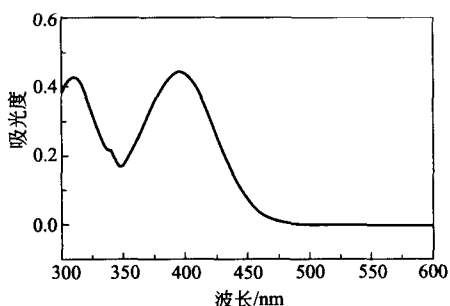


图 1-3 典型的紫外-可见吸收光谱图

合物时，测量每一波长下该化合物对光的吸收程度（即吸光度 A ），然后以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，就可以绘出该化合物的紫外吸收光谱图，图 1-3 为典型的紫外-可见吸收光谱图。

吸光度 (absorbance) 的定义为：

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} \quad (1-6)$$

式中， I_0 为入射光的强度； I_1 为透射光的强度。

在光谱中，也常用百分透射率 (percent transmittance) $T(\%)$ 来表示，它的定义为：

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (1-7)$$

(2) 朗伯-比耳 (Lambert-Beer) 定律 早在 1760 年，朗伯就指出，如果溶液的浓度一定，则光的吸收与液层的厚度成正比，这个关系称为朗伯定律。1852 年，比耳研究了各种无机盐水溶液对红光的吸收后指出，当单色光通过液层厚度一定的有色溶液时，溶液的吸光度与溶液的浓度成正比，这个关系称为比耳定律。

当同时考虑溶液浓度和液层厚度对光吸收的影响时，可将朗伯定律和比耳定律综合起来，得到朗伯-比耳定律，即单色光和稀溶液的实验条件下，吸光度与溶液浓度 c 和吸收池的厚度 l 成正比：

$$A = a \cdot c \cdot l \quad (1-8)$$

式中， a 为吸收系数 (absorptivity)； a 的数值及单位与 c 和 l 的单位有关。当 c 以 mol/L、 l 以 cm 为单位时，则 a 用 ϵ 表示，称为摩尔吸光系数 (molar

absorption coefficient) 或摩尔消光系数 (molar extinction coefficient), 单位是 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。化合物的最大吸收波长 λ_{max} 以及该波长下的摩尔吸光系数 ϵ_{max} 常用来表示化合物的紫外吸收特征, 是紫外吸收的重要参数。通常可以利用朗伯-比耳定律, 通过工作曲线法或标准加入法来计算溶液的浓度或者化合物的摩尔质量等, 因此, 紫外光谱在定量分析领域内有着重要、广泛的用途。

根据比耳定律, 吸光度在一定波长下与物质的浓度成正比, 即与吸收辐射能的分子数成正比。所以, 如果在同一溶液中含有两种以上有吸收辐射作用的分子存在时, 该溶液在这个波长的吸光度等于在这个波长有吸收的各种分子的吸光度的总和, 这就是吸光度的加合性。

$$A = \sum A_i = l \sum \epsilon_i c_i \quad (1-9)$$

吸光度的加合性在定量分析和推断未知化合物的结构方面是很有用的。

1.1.2.4 紫外光谱中常用的基本术语

(1) 生色团 生色团指的是能够产生紫外(或可见)吸收的不饱和基团, 一般为带有 π 电子的基团, 如 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 CHO 、 COOH 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 、 NO_2 等。生色团的结构不同, 电子跃迁的类型也不同, 通常为 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 吸收波长大于 210nm。如果一个化合物的分子中含有若干个生色团并形成共轭体系, 则原来各自的吸收带将消失, 形成新的吸收带, 波长和吸收强度都会明显增强。

(2) 助色团 助色团是指本身不会产生紫外吸收, 但是与生色团相连时, 能够使后者吸收波长变长或吸收强度增加的含有杂原子的饱和基团。助色团一般为带有孤电子对的原子或原子团, 如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 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相连, 可以发生 $p-\pi$ 共轭, 结果使电子的活动范围增大, 容易激发。

(3) 红移和蓝移 吸收波长向长波方向移动的现象称为红移, 吸收波长向短波方向的现象称为蓝移。取代基的变化或者溶剂的改变是引起红移和蓝移的主要因素。

(4) 增色效应和减色效应 当有机化合物的结构发生变化或者溶剂改变时, 除了吸收波长的红移和蓝移, 吸光度也常会增强或减弱。我们将吸光度增强的效应称为增色效应, 反之, 则称为减色效应。

(5) 溶剂效应 溶剂的选择对于化合物的紫外光谱的测定非常重要。溶剂应当不影响样品的吸收光谱, 因此在测定范围内溶剂应当是紫外透明的, 即溶剂本身没有吸收。

溶剂的极性对吸收带的位置有明显的影响, 在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中由于激发态的

极性比基态大，而极性溶剂对电荷分散体系具有较强的稳定能力，所以在极性溶剂中，激发态和基态的能量虽然都有所降低，但是激发态降低的程度大于基态（图 1-4），导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收的能量较小，故吸收带的位置向长波方向移动。

极性溶剂对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相反，它使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向短波方向移动。因为样品中的孤电子对可以与极性溶剂中 O—H、N—H 等强极性键的氢原子形成氢键，使非键轨道的能量有较大的降低。如果发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，孤电子对遭到破坏， n 轨道上剩下的一个电子将失去生成氢键的能力。虽然极性溶剂可以使 π^* 轨道的能量稍微降低但是所降低的能量远小于一个氢键的能量。因此在极性溶剂中， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁近乎要提供克服一个氢键的能量，所以吸收带向短波方向移动（图 1-5）。

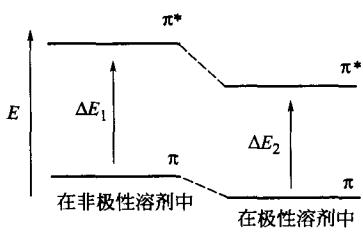


图 1-4 溶剂对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

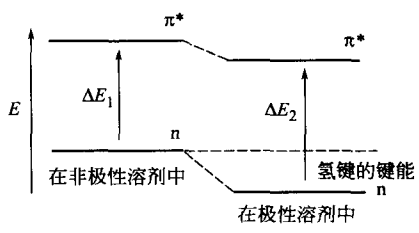


图 1-5 溶剂对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

溶剂对吸收带的精细结构也有明显影响，从图 1-6 可以看出，随着溶剂极性的增强较尖锐的振动结构峰形逐渐变宽，在乙醇和水中，精细结构已完全消失，变成宽而平坦的吸收带。

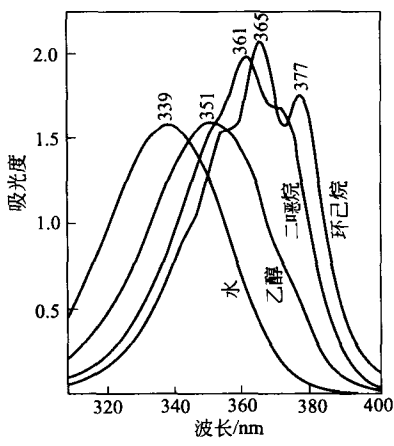


图 1-6 *N*-亚硝基二甲胺在不同溶剂中的紫外吸收光谱

1.2 有机化合物的紫外吸收光谱

1.2.1 饱和化合物

1.2.1.1 饱和的碳氢化合物

烷烃分子中只有 σ 键, 唯一可能发生的跃迁为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 能级差很大, 紫外吸收的波长很短, 属远紫外区。如甲烷、乙烷的最大吸收分别为 125nm、135nm。由于吸收在远紫外区, 所以一般的紫外分光光度计不能进行测试。

1.2.1.2 含饱和杂原子的化合物

饱和的醇、胺及卤代烃分子中有带孤电子对的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ (卤素) 等基团, 可以发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。虽然分子中 n 轨道能量高于 σ 成键轨道的能量, 但是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带在近紫外区仍无明显吸收。

由此可知, 一般的饱和有机化合物在近紫外区无吸收, 也就是说, 它们在近紫外区对紫外光是透明的, 所以可以用作紫外测定的良好溶剂。

1.2.2 非共轭不饱和化合物

1.2.2.1 非共轭的烯烃和炔烃

这些化合物都含有 π 不饱和体系, 当分子吸收一定能量的光子时, 可能发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 其中以 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量最低。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁出现两个吸收带, 强吸收带的位置在真空紫外区, 弱吸收带在近紫外区。例如乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的两个吸收带分别是 165nm 和 200nm, 所以虽然双键和叁键是生色团, 但是如果没有助色团的作用, 在近紫外仍没有吸收。

1.2.2.2 含不饱和杂原子的化合物

(1) 羰基化合物 在羰基化合物中, 含有碳氧双键和氧原子上的孤电子对, 可能发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 等四种跃迁, 其中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量最小, 吸收带在近紫外区, 但强度很弱。羰基的吸收光谱受取代基影响显著, 一般酮在 270~285nm, 而醛略向长波移动, 在 280~300nm 附近。当羰基的碳原子与带 n 电子的杂原子的基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等相连, 就得到羧基、酯、酰卤、酰胺等, 它们的羰基 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁比醛、酮有较大幅度的蓝移, 这是诱导效应和共轭效应共同作用的结果。

(2) 硝基和亚硝基化合物 脂肪族硝基化合物在紫外区有两个吸收带:

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 $\lambda_{\text{max}} \sim 200\text{nm}$ ($\epsilon \sim 50000$)

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 $\lambda_{\text{max}} \sim 270\text{nm}$ ($\epsilon \sim 15$)

脂肪族硝基化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁受取代基影响不大, 但吸收强度随分子量的增加而增加。当溶剂的极性增大时, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁发生蓝移。

脂肪族亚硝基化合物的主要吸收带有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁强吸收带 220nm 附近以及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的弱吸收带 270~290nm 附近。

(3) 脂肪族偶氮和重氮化合物 偶氮化合物的偶氮基一般呈现出三个吸收带，两个分别出现在 165nm 和 195nm 附近，第三个由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收谱带出现在 360nm 左右，因此一些偶氮化合物主要表现为黄色。重氮化合物在 250nm 附近有强吸收带，在 350~450nm 区有弱吸收带。

含不饱和杂原子基团的紫外吸收见表 1-2。

表 1-2 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	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	溶剂
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	丙酮	279	15	己烷
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	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
腈	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	乙腈	<160		
重氮基	$-\text{N}=\text{N}-$	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
硝基	$-\text{NO}_2$	硝基甲烷	271	18.6	乙醇
砷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	二甲基砷	<180	—	—
亚砷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	环己基甲基亚砷	210	1500	乙醇

1.2.3 含共轭体系的化合物

1.2.3.1 共轭烯烃体系

在简单的不饱和体系的化合物中， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 $\lambda_{\max}$ 在 160~200nm，即使分子中有几个双键或叁键，当它们被两个以上的 σ 键隔开时，吸收带位置仍在远紫外区。但是，如果几个不饱和双键之间是共轭的，则 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁发生明显红移，可以到近紫外区。

一般把共轭体系的吸收带称为 K 带，K 带对紫外吸收很重要，摩尔吸光系数也很高，通常 $\epsilon_{\max} > 100000$ 。以最简单的共轭分子 1,3-丁二烯为例，图 1-7 表示了从乙烯到 1,3-丁二烯的电子能级的变化。原来的烯基的两个能级各自分裂为两个新的能级，电子跃迁所需的能量减少，所以吸收谱带相应向红移动。