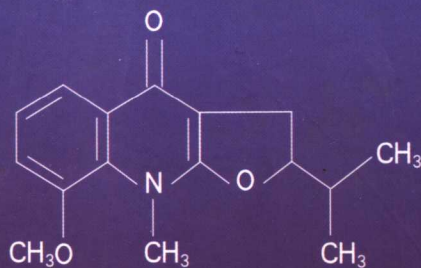
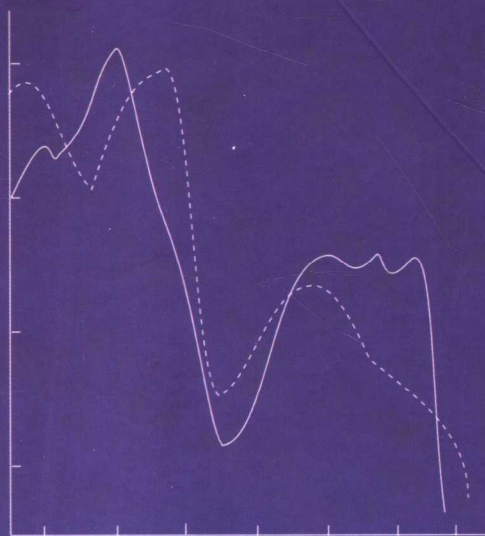


黄量 于德泉 编著

紫外光谱

在有机化学中的应用

(上册)



科学出版社

紫 外 光 谱 在有机化学中的应用

(上 册)

黄 量 于德泉 编著

科 学 出 版 社

2 0 0 0

内 容 简 介

本书重点介绍紫外吸收光谱的基本原理和常见生色团的紫外吸收与结构的关系,论述重要天然有机化合物的紫外吸收特征及影响因素,列出了有关化合物的紫外吸收数据和光谱图。

全书共十四章,分上、下两册出版。上册八章,主要介绍有机化合物紫外吸收的基本原理及简单有机化合物的紫外吸收特征;下册六章,讨论天然有机化合物的紫外吸收特征。

本书对从事有机化学与分析化学,特别是对从事天然有机化学的教学、科研工作者有参考和实用价值,亦可作为大专院校有关专业高年级学生和研究生光谱分析课的参考书。

紫 外 光 谱 在有机化学中的应用

(上 册)

黄 量 于德泉 编著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

西 德 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1988年10月第一版 开本:787×1092 1/16

2000年7月第二次印刷 印张:19 3/4

印数:1 051—3 050 字数:453 000

ISBN 7-03-000719-0/O·191

定价:40.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

近三十年来，用各种光谱方法测定有机化合物结构的工作进展很快。目前常用的方法有紫外、红外、拉曼和核磁共振谱等。在实际应用中，各种方法都有其独到之处。紫外吸收光谱虽是老的光谱法之一，但至今仍广泛应用于结构测定和定量分析。

紫外吸收光谱反映分子吸收能量后所产生的电子跃迁。由于仪器和操作方法的限制，现只适用于具有不饱和双键系统的分子。电子跃迁受分子结构的影响，所以紫外光谱能部分反映分子中电子间的相互作用和空间效应。紫外光谱与红外光谱不同，它的谱形简单，吸收峰宽且成带状；而红外光谱吸收峰较尖且数目较多。紫外光谱主要反映分子中不饱和基团的性质，而不反映整个分子的结构；红外光谱则不仅能反映分子中功能基团的存在，而且与整个分子的结构有关。如结构简单的异丙叉丙酮和结构复杂的甾体化合物睾丸酮，因两者都具有 α, β -不饱和酮体系，所以紫外光谱很相似(图 0.1)，但它们的红外光谱却完全不同。紫外光谱不仅能识别分子中的不饱和系统，而且可以测定不饱和化合物的含量，因为需样品量少，通常为毫克级或微克级，所以对测定微量成分，尤其是生物体内的有机化合物更为有利。

在研究大量化合物的紫外光谱后，发现某些不饱和系统的结构和光谱具有一定的经验式变化规律，藉此可以推测结构。分子的紫外光谱吸收带的波长和强度现已成为化合物的常数之一，常与熔点或沸点同时记载。

本书共十四章，分上、下两册出版。上册八章，重点介绍紫外光谱和分子结构的关系；下册六章，讨论天然有机化合物的紫外吸收光谱。

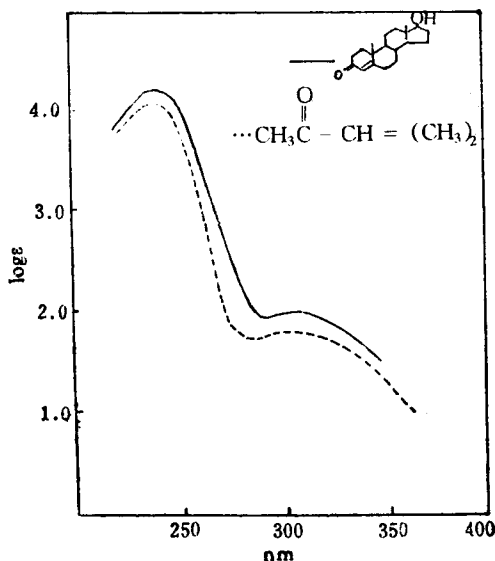


图 0.1 睾丸酮和异丙叉丙酮的紫外吸收光谱

序

当代研究有机化合物,尤其是天然有机化合物的结构,四谱——红外、紫外、核磁共振谱及质谱——起着重要的作用。由于四谱的广泛应用,使许多结构复杂的天然产物的化学结构能够快速地加以确定,从而促进了天然有机化学的发展,丰富了有机化学的内容。

四谱对解决结构问题,各有特点和局限性。紫外光谱系由分子中电子的跃迁所引起,从紫外光谱可获得有关分子中共轭体系的存在,共轭链的长短及取代基对生色团的影响等信息,从而有助于洞察分子的基本骨架结构或某些生色团的特征。因此,尽管紫外光谱是一种较老的光谱方法,但仍葆其用途不衰的特点,只要正确掌握紫外光谱的原理,了解各种生色体系的紫外吸收特点,并合理地运用于结构测定,还是很有意义的。

本书除介绍紫外光谱的基本原理及常见简单生色团的紫外吸收外,还对一些较重要的天然有机化合物的紫外光谱进行剖析,列出有关的紫外吸收数据及光谱图,以资对照参考。

本书初稿经梁晓天教授和赵知中副教授审阅并提出具体修改意见,谨此表示谢意。

由于作者水平所限,书中论点及所列数据不一定完整、恰当,遗漏、错误在所难免,敬请读者批评指正。

作者

目 录

前言	vi
第一章 概论	1
1.1 光的单位	1
1.2 吸收光谱的来源	2
1.3 吸收强度	5
1.4 紫外吸收光谱的表示法	6
1.5 重叠的吸收带	8
1.6 测定紫外吸收光谱的注意事项	9
1.6.1 光缝	9
1.6.2 杂散光	11
1.6.3 分光光度计的校正	11
1.6.4 吸收杯	16
1.6.5 溶剂	16
1.6.6 样品	19
第二章 简单有机化合物的紫外吸收光谱	20
2.1 基本概念	20
2.1.1 吸收带波长	20
2.1.2 吸收带强度	22
2.1.3 选择定律	23
2.1.4 光谱中常用的一些名词	27
2.2 饱和烃化合物	27
2.3 简单的碳-碳双键化合物	29
2.4 含杂原子的双键化合物	31
2.4.1 羰基化合物	31
2.4.2 硫羰基化合物	37
2.4.3 氮杂生色团	38
第三章 共轭系统的紫外吸收光谱	45
3.1 共轭双烯	45
3.1.1 共轭双烯紫外光谱的一般规律	45
3.1.2 两个双键的平面夹角与共轭双烯紫外光谱的关系	51
3.2 α -烯酮	54
3.3 双酮化合物	72
3.4 α, β -不饱和醛、羧酸、内酯、酰胺和内酰胺	76
3.5 氮原子参与的共轭生色团	84
3.6 共轭多烯	86

3.6.1	共轭多烯的分类	86
3.6.2	“双数型”多烯	87
3.6.3	多烯醛、酮和羧酸	89
3.6.4	大环多烯	90
3.6.5	胡萝卜素类	91
3.6.6	“双数型”多烯吸收带的计算法	101
3.6.7	“单数型”多烯化合物	109
3.7	共轭多炔	111
3.8	叠烯系统(cumulene system)	117
第四章	芳环化合物的紫外吸收光谱	120
4.1	苯	120
4.2	取代苯	123
4.2.1	烷基取代物	123
4.2.2	杂原子取代物	125
4.2.3	不饱和基取代物	127
4.2.4	单取代苯的取代基性质和光谱的相关性	129
4.2.5	多取代苯	129
4.2.6	邻位取代的影响	133
4.3	取代苯吸收带波长的计算	148
4.4	联苯和聚苯	153
4.5	乙烯苯及其相应化合物	154
第五章	多环芳烃化合物的紫外吸收光谱	159
5.1	多环省烃和非烃	159
5.2	萘及其衍生物	164
5.3	蒽及其衍生物	168
5.4	菲与四环角型多环芳烃及其衍生物	170
5.5	迫位稠环芳烃——苝	173
5.6	非苯系的芳烃	175
第六章	杂环芳香化合物的紫外吸收光谱	180
6.1	五元杂环芳香化合物	180
6.1.1	具有一个杂原子的五元杂环芳香化合物	180
6.1.2	具有二个以上杂原子的五元杂环化合物	187
6.1.3	苯并五元杂环化合物	201
6.2	六元氮杂芳环化合物	200
6.2.1	$n \rightarrow \pi^*$ 吸收带	200
6.2.2	单环六元氮杂芳环化合物	200
6.2.3	氮杂并多环芳烃	207
6.2.4	取代吡啶和喹啉类化合物	210
6.2.5	嘧啶和嘌呤类化合物	224
6.3	芳杂环紫外吸收总结	240
6.4	杂环轮烯(heteroannulenes)	241

第七章 环境对紫外吸收光谱的影响	248
7.1 位阻	248
7.1.1 在共轭系统中单键扭转的影响	248
7.1.2 位阻对茛和萘类光谱的影响	253
7.1.3 在共轭系统中扭转双键的影响	257
7.2 非共轭基团间的相互作用——跨环效应 (transannular effect)	258
7.2.1 非共轭碳-碳双键的相互作用	259
7.2.2 非共轭羰基和乙烯基的相互作用	259
7.2.3 羰基和杂原子的跨环效应	264
7.2.4 非共轭芳环的相互作用	267
7.2.5 炔类化合物的跨环和位阻的影响	268
7.3 溶剂对紫外吸收光谱的影响	270
7.3.1 溶剂使吸收谱形的改变	270
7.3.2 溶剂对吸收带位置和强度的影响	270
7.4 温度的影响	282
第八章 紫外吸收光谱在定量分析中的应用	284
8.1 定量分析法的基础	284
8.1.1 影响定量分析准确度的几个因素	284
8.1.2 标准曲线	285
8.1.3 准确度	285
8.2 定量分析方法	286
8.3 应用	287
8.3.1 控制化合物的纯度	287
8.3.2 单一化合物的含量测定	288
8.3.3 混合物中各成分含量测定	292
8.4 其它实际应用例子	294
8.4.1 测定酸和碱的强度	294
4.2 化学反应的研究	298

第一章 概 论

1.1 光的单位

光是电磁波，人眼能感觉到的光的波长范围约由 7.8×10^{-5} (红色) — 3.8×10^{-5} 厘米(紫色)。图 1.1 是一简单电磁波谱示意图。

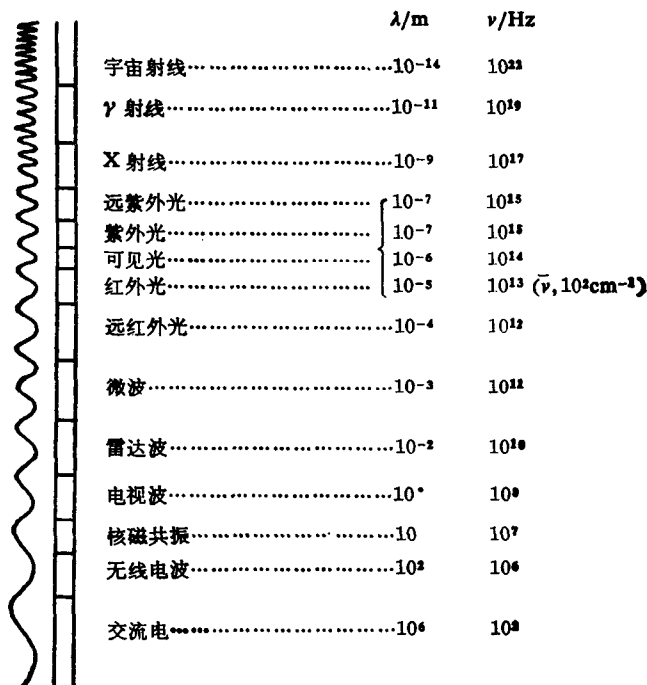


图 1.1 电磁波谱示意图

波长(λ)是用来表示光波性质的一种方法，在紫外光区与可见光区，常用的波长单位为毫微米($m\mu$ ，现按国际单位制用 nm)或埃(\AA)。1 毫微米 $m\mu$ (millimicron) = $1 nm$ (nanometer) = 10^{-9} 米 = 10^{-6} 毫米。

1 埃(1 \AA angstrom) = 10^{-7} 毫米 = 0.1 纳米(毫微米)。

波数($\bar{\nu}$ 或 σ)表明在真空情况下 1 厘米长度中有几个完全的光波，即波长的倒数。电磁波除了用波长表示其性质外，还常用波数来表示，单位为厘米 $^{-1}(cm^{-1})$ 。

$$\bar{\nu} = \sigma = \frac{1}{\lambda(\text{厘米})} \quad (1.1)$$

在电子光谱中，现亦用千卡斯(kK, kilokayser)表示。

$$1 \text{ kK} = 10^3 cm^{-1}$$

若某光波的波长 $\lambda = 250 nm$ ，则波数 $\bar{\nu} = 40000 cm^{-1} = 40 \text{ kK}$

频率 ν 为在 1 秒钟内经过某一点的光波数, 亦即每一单位时间(常用秒)内的周数, 单位为 $\text{秒}^{-1}(\text{sec}^{-1})$ 。电磁波的频率和波长的乘积等于光速。所以

$$\nu = c/\lambda \text{ 秒}^{-1} \quad (1.2)$$

$c = \text{光速} = 2.997925 \times 10^{10} \text{ 厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$ (在真空中) $\approx 3 \times 10^{10} \text{ 厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$

若波长为 300 nm , 则频率为 $3 \times 10^{10}/300 \times 10^{-7} = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 。因频率数字太大, 故有以实际数字乘以 10^{-12} 报道的。频率亦有以赫兹(Hz)报道, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ 周/秒} = c/\text{sec}$ 。

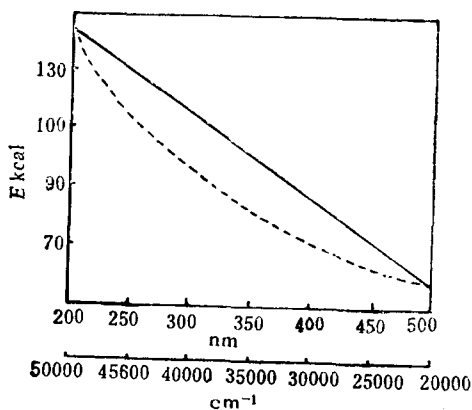


图 1.2 能量和波数及波长的关系
——能量和波数; ——能量和波长。

在物理或物理化学的研究中, 一般采用波数或频率为光波的单位, 因波数和频率与能量成正比, 而在常规紫外光谱分析中, 则以波长为单位。图 1.2 表示波数和能量间的直线关系。两个能量间的波数差在线段的任何处均为恒定值。例如能量改变为 2 kcal/mol^1 , 无论在哪个波数区, 波数的改变均为 700 cm^{-1} 。但波长与能量的关系不成直线, 在不同波长处的能量改变所产生的波长变化很不一样。如在 200 nm 波长处, 能量改变 2 kcal/mol , 波长的移动约 2.8 nm ; 在 500 nm 处约为 17 nm 。反之, 波长相差 5 nm (在不同波长处), 其相应能量改变亦不同。

1.2 吸收光谱的来源

所有的原子或分子均能吸收电磁波, 且对吸收的波长有选择性。这种现象的产生主要是因为分子的能量具有量子化的特征。在正常状态下原子或分子处于一定能级即基态, 经光激发后, 随激发光子能量的大小, 其能级提高一级或数级, 即分子由基态跃迁到激发态。也就是说, 分子不能任意吸收各种能量, 只能吸收相当于两个或几个能级之差的能量。换言之, 即原子或分子只吸收一定能量的光子或其倍数。当以某一范围的光波连续照射分子或原子时, 有某些波长的光被吸收, 于是产生了被吸收谱线所组成的吸收光谱。原子或分子吸收光子后能量由基态的 e_i 提高到激发态的 e_f , 其能量的改变 $e_f - e_i$ 与所吸收的光子的能量 e 相等。能量与被吸收光的频率成正比, 能量与频率或波长的关系可以下式表示:

分子的能量

$$e_f - e_i = h\nu$$

每摩尔能量

$$E_f - E_i = E = N h \nu = N h c / \lambda \quad (1.3)$$

式中, $h = \text{Planck 常数} = 6.6242 \times 10^{-27} \text{ 欧} \cdot \text{秒/分子}$;

c 为光速;

ν 为频率;

λ 为波长;

1) 按法定计量单位规定, "cal" 为非许用单位, $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$, 下同。

$N = 6.023 \times 10^{23}$ (每摩尔中的分子数); $1 \text{ kcal} = 4.1840 \times 10^{10} \text{ erg}$

$$E(\text{kcal/mol}) = \frac{6.6242 \times 10^{-27}}{4.1840 \times 10^{10}} \times \frac{c(\text{cm/s})}{\lambda(\text{nm})} \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= \frac{28.365 \times 10^3}{\lambda(\text{nm})}$$

分子的吸收光谱基本分为三类——转动、振动和电子光谱。(1) 纯粹的转动光谱只涉及分子转动能级的改变, 不产生振动和电子状态的改变, 转动能级间距离很小, 吸收光子的波长长, 频率低。两个转动能级相差 10^{-3} — 10^{-2} kcal/mol 单纯的转动光谱发生在远红外和微波区。(2) 振转光谱反映分子转动和振动能级的改变, 分子吸收光子后产生振动能级的跃迁, 在每一振动能级改变时, 还伴有转动能级改变, 谱线密集, 显示出转动能级改变的细微结构, 吸收峰加宽, 称为“振动——转动”吸收带, 或“振转”吸收。引起这种改变的光子能量比第一种的高, 两个振动能级相距为 0.1 — 10 kcal/mol , 产生于波长较短, 频率较高的近红外区, 主要在 1 — 30μ 的波长区。(3) 分子吸收光子后使电子跃迁, 产生电子能级的改变, 即为电子光谱。引起这种改变所需的能量比前两种高, 为 20 — 300 kcal/mol 。电子能级的变化都伴随有振动能级与转动能级的改变。所以两个电子能级之间的跃迁不是产生单一吸收谱线, 而是由很多相距不远的谱线所组成的吸收带。样品在气态或非极性溶剂中测定时, 吸收带显示出由于振动和转动能级的改变而引起的复杂细微结构, 图 1.3(a) 为苯和葱的 1L_b 吸收带, (b) 为苯蒸气的相应吸收带, 显示了清晰的振动结构。

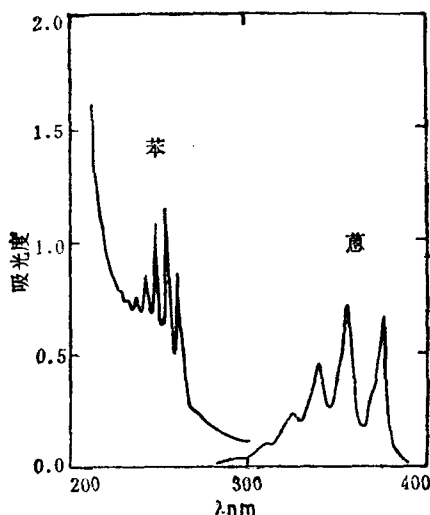


图 1.3(a) 苯和葱的 1L_b 带(溶剂 环己烷)

在极性溶剂中, 振动结构分辨能力差, 甚至不能分辨, 成为较宽的吸收带。

上述三种光谱能级的改变, 可以图 1.4 来说明。

图 1.4 表示由两个原子组成的分子能级。(a) 中两条横线表示单纯的电子能级, 即基态 G 和第一激发态 E, (b) 表示振动能级; (c) 表示伴有各种转动和振动能级的电子能级; 1—2 为化合物转动能级的跃迁; 3—4 为振动跃迁, 5—6 为电子能级的跃迁。(c) 中 5—6 两电子能级之能差较(a)中 G—E 之间大, 此跃迁将发生于较短波长。

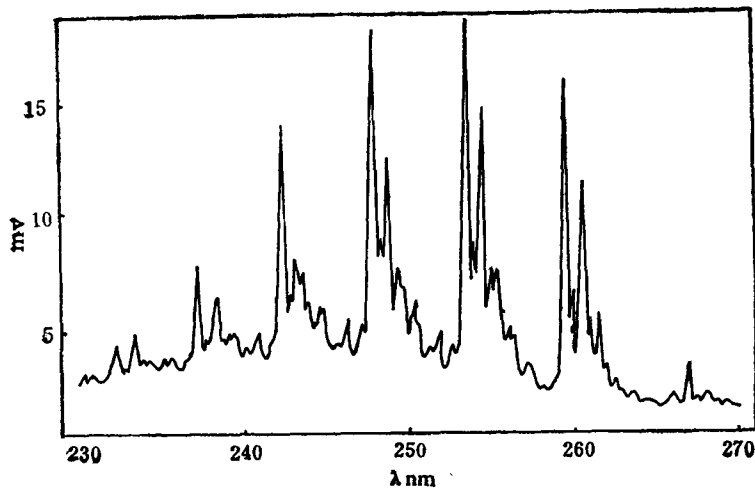


图 1.3(b) 苯蒸气的 $1L_b$ 带

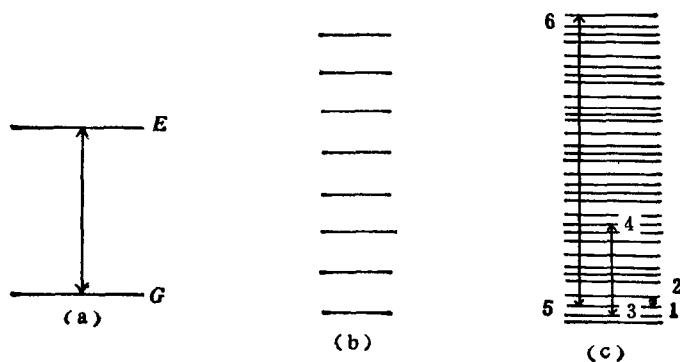


图 1.4 二原子分子的电子、振动和转动能级

电子光谱位于紫外区与可见区,其波长和能量的关系如下:

波长(λ nm)	180	200	300	400
波数($\bar{\nu}$ cm $^{-1}$)	55555	50000	33333	25000
能量(E kcal/mol)	159	143	95	72

以 200 nm 波长(能量为 143 kcal/mol)的光照射具有碳-碳双键的化合物,能引起顺、反式的异构化。断裂碳-碳单键需要的能量更高,相当于波长 < 150 nm 的光子。

紫外区一般又进一步分为:

	波长(nm)	波数(cm $^{-1}$)
真空紫外区	10—185	1×10^6 — 5.4×10^4
远紫外区	185—200	5.4 — 5×10^4
短紫外区	200—300	5 — 3.3×10^4
近紫外区	300—380	3.3 — 2.6×10^4

可见区(390—760 nm)各种颜色的波长和波数为:

	波长(nm)	波数(cm ⁻¹)
红色	620—780	12800
桔色	600—620	16700—16130
黄色	580—600	17200—16700
绿色	500—580	20000—17200
蓝色	440—500	22700—20000
紫色	380—400	26300—22700

氧气的吸收在 190 nm, 故测定短于 190 nm 波长的吸收带需在真空或氮气下进行。在有机化学中惯用波长范围是 200—400 nm (紫外区) 和 400—700 nm (可见区域)。

1.3 吸收强度

当光经过均匀而透明的介质时, 一部分在介质的表面分散或反射, 一部分为介质所吸收, 只有一部分可透过介质, 故透过光的强度减弱。若照射光的强度为 I_0 , 反射光强度为 I_R , 被吸收光的强度为 I_A , 透过光强度为 I_T , 则

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (1.4)$$

按一般分析操作常规, 用“空白”校正, 反射光的损失可以不计, (1.4) 式可简化为 (1.5)

$$I_0 = I_A + I_T \quad (1.5)$$

一个透明介质所吸收的能量和照射光的强度无关。假设将介质分成若干相等层, 则各层介质分别吸收等分的照射光。当一单色光经过一个厚度 b 的介质后, 光的强度 I 减弱的程度可用 (1.6) 式表示:

$$dI = -kI db \quad (1.6)$$

式中 k 为一常数, 对某一介质来讲与波长有关。若介质为一溶液, k 与吸收光子的物质的浓度和光透过介质的厚度有关。将 (1.6) 式积分得

$$I_T = I_0 e^{-kb} \quad (1.7)$$

或

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-kb} \quad (1.8)$$

(1.8) 式表示透射比 (transmittance) T 和介质厚度 b 的关系。这是光被介质吸收的第一基本定律, 称为 Bouguer-Lambert 定律。

透过光强度和浓度的关系用同法处理。以 (1.9) 式表示。

$$dI = -k' I dc \quad (1.9)$$

k' 为常数, 其中包含光所经过的介质厚度, c 为浓度, 积分后得 (1.10) 式

$$I_T = I_0 e^{-k'bc} \quad (1.10)$$

(1.10) 式为吸收光的第二个重要定律, 即 Beer 定律。这个定律说明光经过介质后, 被吸收的能量与介质中吸收光的分子数有关。当 (1.8) 式中的厚度和 (1.10) 式中的浓度均为可变数时, 两式合并即为 Beer-Lambert 定律。

$$I_T = I_0 e^{-k'bc} = I_0 e^{-abc} = I_0 10^{-abc}$$

$$\log \frac{I_0}{I_T} = abc = A \quad (1.11)$$

A 称为吸光度(absorbance), 吸收度或光密度(OD: optical density); a 称为吸收系数(absorptivity), 是化合物分子的特性, 它与浓度(c)和光经过介质的厚度(b)无关。当 c 为摩尔浓度, b 以厘米为单位(l), a 即以 ϵ 来表示, 称为摩尔吸光系数或摩尔消光系数(molar absorptivity)。

$$\epsilon = \frac{1}{lc} \log \frac{I_0}{I_T} = \frac{A}{lc} \quad (1.12)$$

$$A = \epsilon cl = \epsilon \frac{W}{M} l \quad (1.13)$$

式中 W 为每升中溶质的克数, M 为分子量。(1.13)式表示吸光度 A 与化合物的浓度、光经过溶液的厚度以及化合物的摩尔吸光系数有关。透射比 T 和吸光度 A 均可从紫外分光光度计直接测出, 两者关系可由(1.8)和(1.11)式求得(1.14)式。

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (1.14)$$

按 Lambert-Beer 定律 [(1.13)式] 可以进行定量测定, l 可用测量时盛溶液的吸收杯来规定, 若浓度为已知, 测得吸光度 A 即可计算出 ϵ 值, 后者为化合物的物理常数。若已知 ϵ 值, 则由测得的吸光度可计算溶液的浓度。

由上述可见, 当测定一个化合物的吸收光谱时, 被吸收光的波长和摩尔吸光系数是两个重要的参数, 前者表示吸收能量的大小, 后者反映能级跃迁的几率, 属于化合物的特性。

1.4 紫外吸收光谱的表示法

紫外吸收光谱有多种表示法, 图形随表示方法不同而异。图 1.5 中列举了非光谱的六种作图法。

其中(1)–(3)以 $\log \epsilon$ 作纵坐标, (1)的横坐标为波长, (2)和(3)的横坐标为波数和频率, 三者图形相似, 在低能量区图(1)较为伸展。(4)–(6)均以波长作横坐标, 纵坐标分别为摩尔消光系数 ϵ , 吸光度和百分透光率, (4)及(5)图形相似, (4)–(6)在长波处的低强度吸收峰均不清楚。

自动分光仪描绘的曲线其纵坐标为透射比 T 或吸光度 A , 此曲线高度随溶液浓度而变, 适用于定量分析。

在有机化学中, 常用摩尔吸光系数 ϵ 值或 $\log \epsilon$ 作图。用 $\log \epsilon$ 作图能使强吸收带和弱吸收带表示在同一图中, 但有时也不能见到以 ϵ 作图时所表现的细微结构。 ϵ 或 $\log \epsilon$ 均需从吸光度、浓度和分子量等数值依(1.12)或(1.13)式计算而得。

横坐标用波数表示时 [如图 1.5(6)], 对一具有几个吸收带的复杂光谱, 其吸收带在横坐标上的分布较均匀。相对地, 同一幅度以波长作图 [如图 1.5(5)] 与用波数时相比, 压缩了低波长吸收带的宽度, 而使高波长吸收带相应拉宽。因此, 对一复杂、范围宽的光谱及作理论研究的光谱则横坐标用波数比用波长更适宜。目前惯用的波长图正逐渐为波数图所取代。作图时, 对波数来说, 更合理的是应由左边向右边递增, 但由于保持与惯用的波长作图相应, 低波数常标于右边。

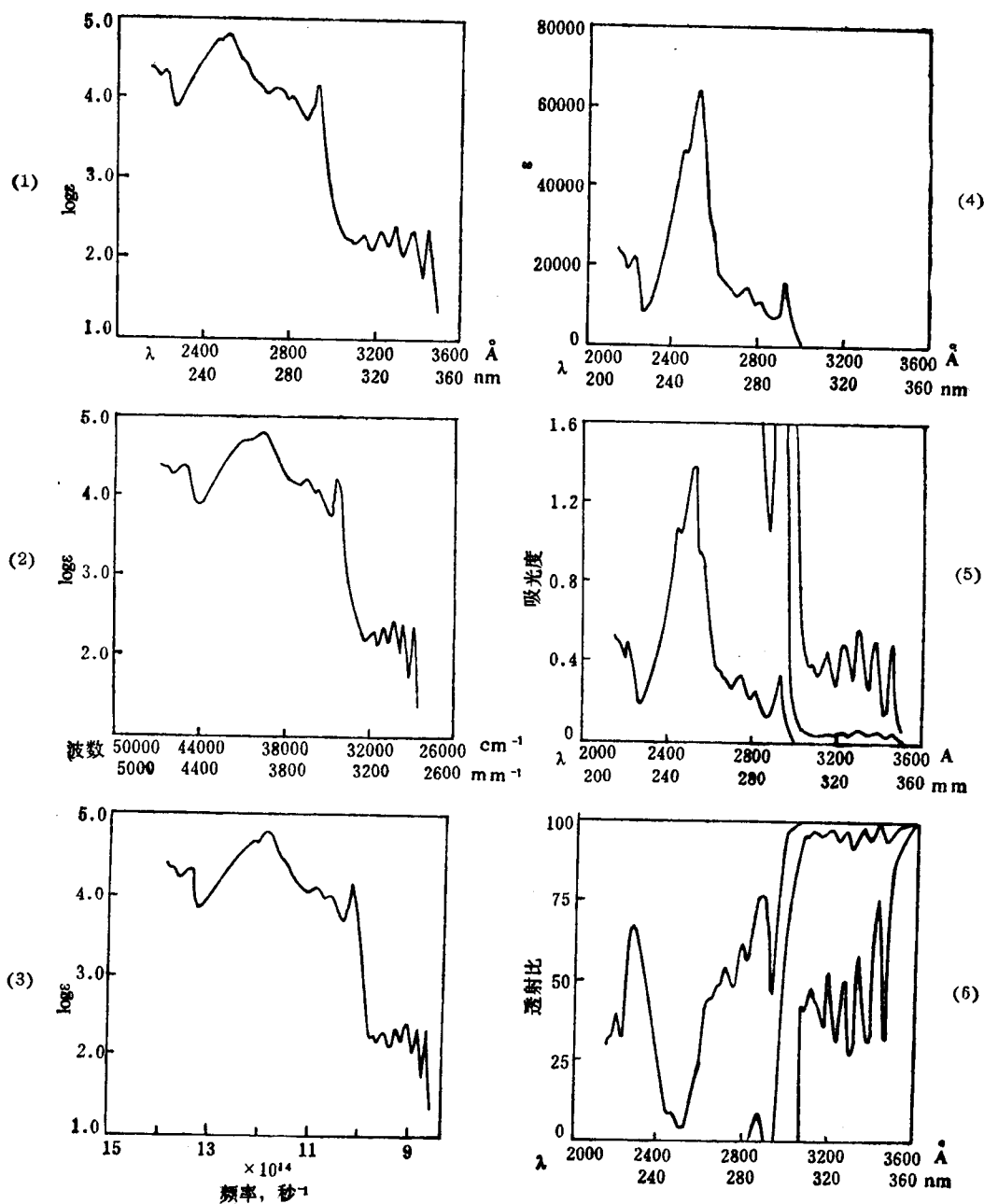


图 1.5 萘的紫外吸收光谱(不同表示方法)

在文献中,除少数给出曲线外,一般报道强吸收带最高处的波长及相应的分子吸光系数 ϵ 或其对数 $\log \epsilon$, 例如 $\lambda_{\text{max}}^{\text{溶剂}}$ 252 nm, ϵ 64600 (或 $\log \epsilon$ 4.81)。有的同时还报道最低吸收谷的波长及其摩尔吸光系数,这对识别一个化合物的光谱或检查纯度,最低谷的位置和强度等亦有参考价值。

此外还常以 $A_{1\text{cm}}^{1\%}(E_{1\text{cm}}^{1\%})$ 表示在一定波长的吸收强度,如 $A_{1\text{cm}}^{1\%} 325 \text{ nm} = 20$ 。A 上角

为浓度，即百分之一浓度(1g/100ml)，下角1cm为光经过介质的厚度。上式表示以1cm宽的吸收杯测定，该化合物1%溶液在325nm处的吸光度为20。这种以1%浓度计算方法，常用于定量分析，在药物规格检定时应用较普遍。这里所采用的波长一般为最高峰的吸收波长，因此波长灵敏度较高，其它物质干扰较少。同一化合物的 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 与 ϵ 可依(1.15)式换算。

$$A_{1\text{cm}}^{1\%}(E_{1\text{cm}}^{1\%}) = \frac{\epsilon \times 10}{\text{分子量}} \quad (1.15)$$

上述 Beer-Lambert 定律中，浓度与吸光度成正比，此规律只限于稀溶液。这不但因为光的折射指数受浓度的影响，而且溶质自身的相互作用及溶质与溶剂之间的作用亦随浓度的提高而加大，因此影响 Beer 定律，使浓度和吸光度不成直线关系。有时浓度亦能改变吸收曲线的形状。此外，若化合物在溶剂中有分子间缔合、生成复合物、异构化或酸碱平衡等现象出现，就使化合物的结构发生改变，从而影响光谱，在这种情况下，就不能应用 Beer 定律计算。有的化合物具有热色现象(thermo chromism)，即在正常条件下，分子的基态与其低能级的电子激发态处于平衡，温度升高，化合物发生色变，这类化合物亦不能应用 Beer 定律计算。

在紫外光谱的常规中，惯用吸收带最高处波长(λ_{max})的摩尔吸光系数(ϵ_{max})表示吸收强度，因为这种表示法方便。但 ϵ_{max} 不与任何理论上的计算值有直接关系，因为只有当吸收跃迁的能量限于单一的波长时，其吸收曲线的高度才能准确地表示吸收强度。在紫外光谱中所测得的吸收为电子跃迁能和振转能合并的宽带。吸收强度 I 实应为吸收带带下的总面积即积分强度(1.16)式。

$$I = \int \epsilon d\nu \quad (1.16)$$

此处单一波长的 ϵ_{max} 随不同溶剂和狭缝等而改变，积分强度却常保持恒定。但当比较一系列类似化合物的电子跃迁带时，若吸收带的形状和宽度都相似，则 ϵ_{max} 和实际强度成正比，故一般采用最高峰的强度误差亦不太大，且计算方便。此外，若用 $\epsilon_{\text{max}} \Delta \bar{\nu}$ ($\Delta \bar{\nu}$ 为 $\epsilon = \frac{1}{2} \epsilon_{\text{max}}$ 时吸收带的宽度，且以波数为单位)计算强度，能得到更好的近似值。

1.5 重叠的吸收带

一种化合物的紫外光谱，常呈现重叠的吸收带，直接取测量值作吸收强度和吸收带波长的方法，对一般常规的定性和定量是可行的，但在理论上却不一定正确。所测吸收带的强度和波长实际上往往不是由一个单一吸收带产生的，有时有必要把合并的吸收带拆分成组分带，求每一组分带的吸收波长及吸光系数。图1.6中(1)和(2)表示两个组分带强度之比分别为1:5和1:2的情况，(3)为两个强度相等组分带的合并。当两个组分带的吸收峰相距30nm时，才能初步清晰地见到两个峰，所观察的吸收最高峰的波长比实际的差4nm。当相距35nm时，则只差2nm，相距40nm时，则两个吸收峰更明显。

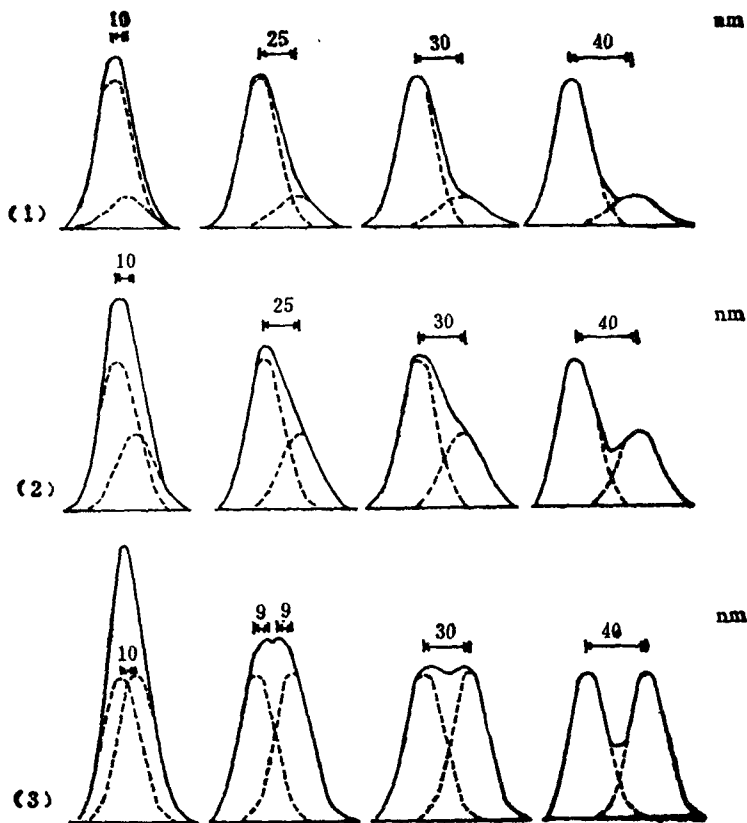


图 1.6 重叠的吸收带

1.6 测定紫外吸收光谱的注意事项

有关仪器的结构、性能及其具体操作方法等可参考各种仪器的说明书。现只将测定时应注意的事项作一简单介绍。测定光谱时所产生的误差可分为两类，一是由于错误的操作，一是由于仪器的缺陷。由仪器产生的误差常来自光缝、波长、杂散光和光电检流计等。

1.6.1 光缝

图 1.7 为一般分光光度仪的示意图，光源经过聚光镜到反光镜，然后经过入光狭缝至平行光镜，再到色散系统。色散系统是指将混合的光波分散为单光光波的装置，它可以是棱镜或绕射光栅。光通过色散系统后再反射过来，再经过平行光镜和在平行光镜焦点处的出光狭缝，照射至装有测试样品的吸收杯，然后透过光的强度由光电管检测。

入光狭缝使光成一细光柱照射到平行镜上，所需要的光波可由出光狭缝射出。从理论上讲，由出光狭缝出来的光应是单色光，但实际上这种光并不是纯的某一波长的单色光，光缝愈宽所含的各种波长的光波愈多，即光愈不纯。要得到纯的单色光，必须有无限