

紫外可见光谱

周俊

junzhou@ustc.edu.cn

紫外-可见-近红外光谱、原子荧光光谱、电子探针显微
分析仪机组

办公电话：0551-63606443（紫外、原子荧光）

0551-63607757（电子探针）

理化中心主页：<http://pic.ustc.edu.cn/>

目录

- 紫外可见光谱

1. 分子光谱与电子跃迁
2. 生色团、助色团、红移与蓝移
3. 有机物紫外-可见光谱
4. 伍德沃德规则、斯科特规则、**Fieser-Kuhn**公式
5. 无机物紫外-可见光谱
6. 朗伯比尔定律

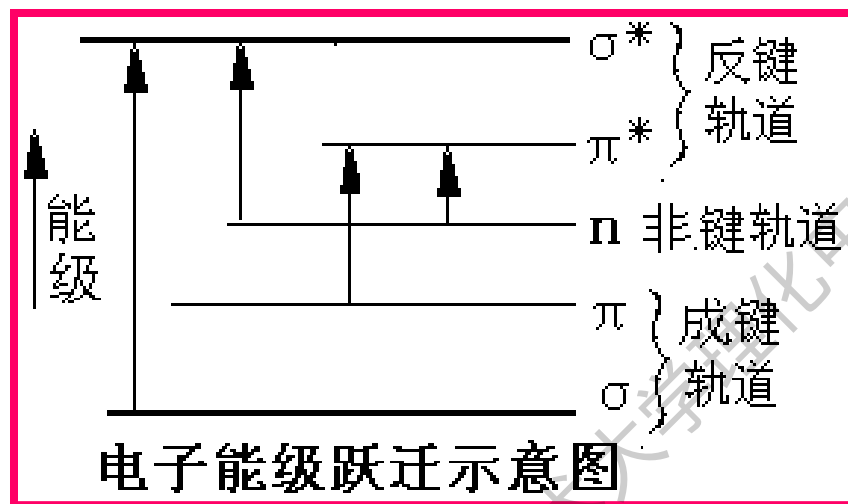
- 紫外可见光谱仪原理

1. 溶液：透射光谱原理、常见问题
2. 薄膜：透明/不透明薄膜、积分球
3. 反射光谱：粉末样品、反射谱
4. 禁带宽度：禁带宽度计算方式及原理

分子光谱与电子跃迁

有机化合物的紫外-可见光谱，是其分子中外层价电子跃迁的结果，有机化合物中的价电子，根据在分子中成键的类型不同分为三种：形成单键的 σ 电子、形成不饱和键的 π 电子、和杂原子上未成键n电子。

分子轨道理论：一个成键轨道必定有一个相应的反键轨道。通常外层电子均处于分子轨道的基态，即成键轨道或非键轨道上。



当外层电子吸收紫外或可见辐射后，就从基态向激发态(反键轨道)跃迁。主要有四种跃迁，所需能量 ΔE 大小顺序为： $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

分子光谱与电子跃迁

紫外-可见光谱范围：200-800nm

远紫外：100-200nm，近紫外200-400nm，可见：400-800nm

- (1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

所需能量最大， σ 电子只有吸收远紫外光的能量才能发生跃迁。饱和烷烃的分子吸收光谱出现在远紫外区(吸收波长 $\lambda < 200\text{nm}$ ，只能被真空紫外分光光度计检测到)。如甲烷的 λ_{max} 为125nm，乙烷 λ_{max} 为135nm。目前一般的紫外-可见分光光度计还难以在远紫外区工作。因此，一般不讨论 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所产生的吸收带。饱和烷烃在近紫外区无吸收，可作紫外测量的溶剂。

- (2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

所需能量较大。吸收波长为150~250nm，大部分在远紫外区，近紫外区仍不易观察到。含非键电子的饱和烃衍生物(如N、O、S、P、X等)均呈现 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 λ_{max} 可在200nm附近。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所引起的吸收，吸收系数一般不大，通常为 $100 \sim 300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，比起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁小2~3个数量级。摩尔吸收系数的显著差别，是区别 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的方法之一。

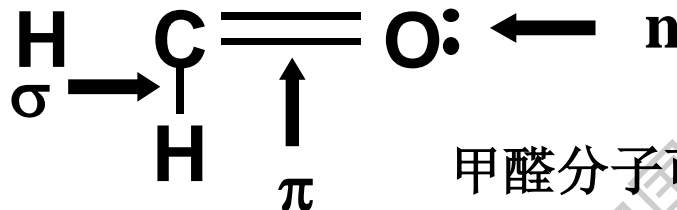
分子光谱与电子跃迁

- (3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

所需能量较小，吸收波长处于远紫外区的近紫外端或近紫外区（200~400nm），摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 一般在 $10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上，属于强吸收。不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃类均可发生该类跃迁。如乙烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 为162nm， ϵ_{\max} 为： $1 \times 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

- (4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

所需能量最低，吸收波长 $\lambda > 200 \text{nm}$ 。摩尔吸光系数一般为 $10 \sim 100 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ，吸收谱带强度较弱。分子中孤对电子和 π 键同时存在时发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 为275nm， ϵ_{\max} 为 $22 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ （溶剂环己烷）。



甲醛分子可以产生四种跃迁

生色团、助色团、红移与蓝移

- 生色团**：从广义来说，所谓生色团，是指分子中可以吸收光子而产生电子跃迁的基团。人们通常将能吸收紫外、可见光的原子团或结构系统定义为生色团。

下面为简单有机物常见生色团的吸收光谱。

生色团	实例	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	跃迁类型
烯	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	正庚烷	177	13 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	正庚烷	178	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			255	160	—
羧基	CH_3COOH	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	CH_3CONH_2	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	CH_3COCH_3	正己烷	186	1 000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	CH_3COH	正己烷	180 293	大 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	乙醇	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
硝基	CH_3NO_2	异辛烷	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	乙醚	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
			665	20	—
硝酸酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

生色团、助色团、红移与蓝移

- **助色团：** 助色团是指带有非键电子对的基团，如-OH、-OR、-NH₂、-SH、-Cl、-Br、-I等，它们本身不能吸收大于200nm的光，但是当它们与生色团相连时，会使生色团的吸收峰向长波方向移动，并且增加其吸光度。

- **红移与蓝移（紫移）**

有机化合物的吸收谱带常常因引入取代基或改变溶剂使最大吸收波长 λ_{\max} 和吸收强度发生变化：某些有机化合物经取代反应引入含有未共享电子对的基团（-OH、-OR、-NH₂、-SH、-Cl、-Br、-SR、-NR₂等）之后，吸收峰的波长将向长波方向移动，这种效应称为红移效应。在某些生色团如羰基的碳原子一端引入一些取代基之后（如-CH₂、-CH₂CH₃、-OCOCH₃），吸收峰的波长会向短波方向移动，这种效应称为蓝移（紫移）效应。

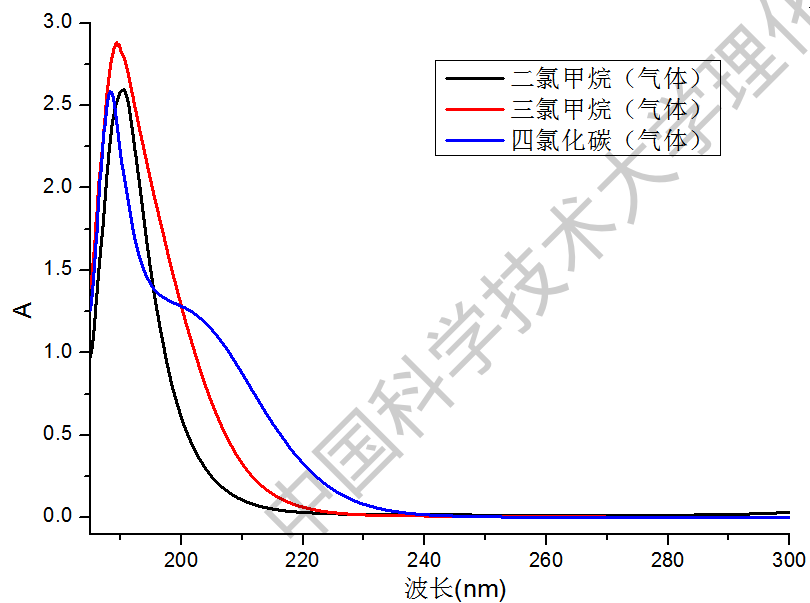
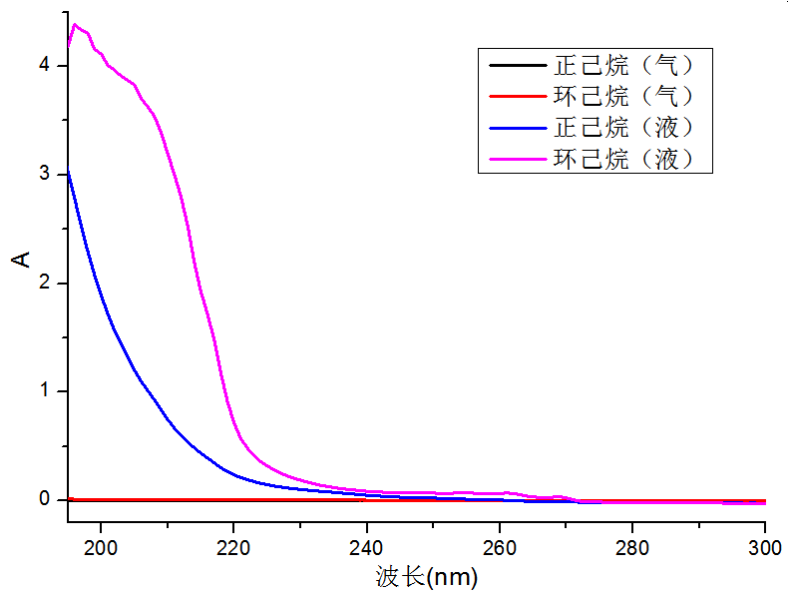
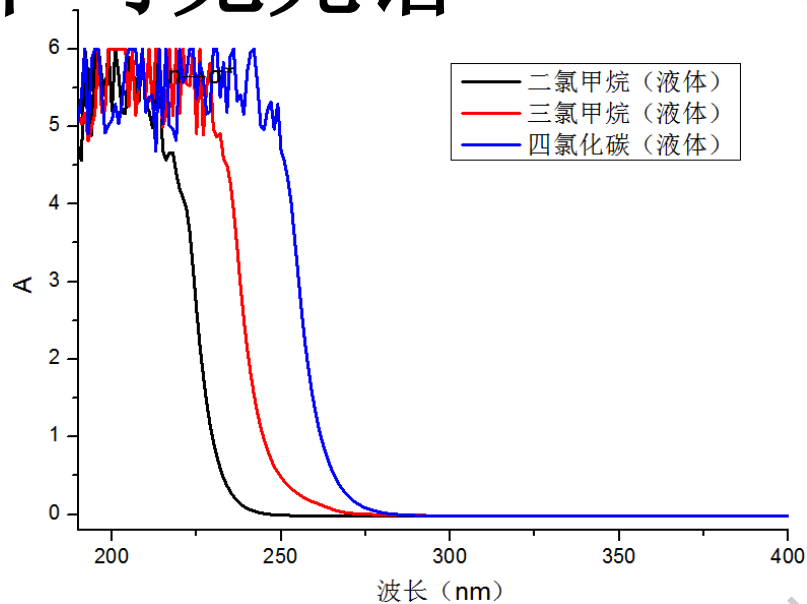
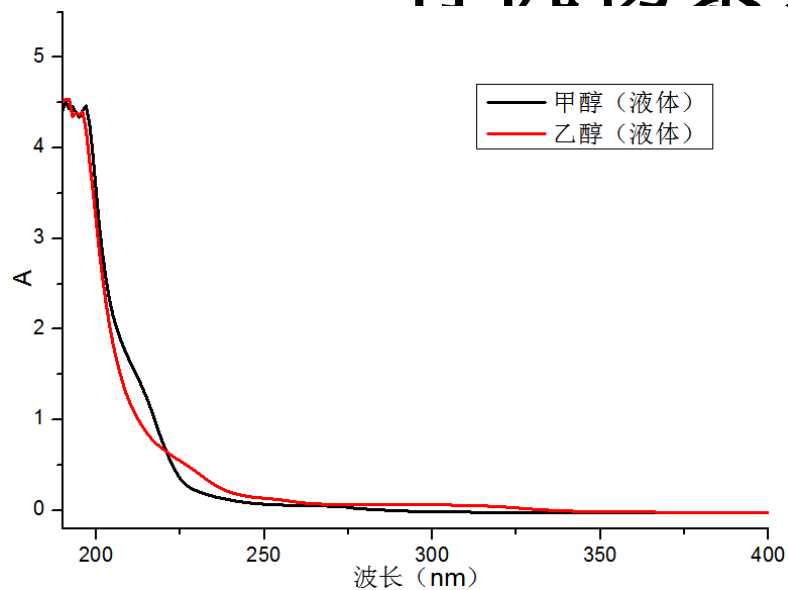
有机物紫外-可见光谱

• 1, 饱和烃及其取代衍生物

饱和烃类分子中只含有 σ 键，因此只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，即 σ 电子从成键轨道（ σ ）跃迁到反键轨道（ σ^* ）。饱和烃的最大吸收峰一般小于200nm（注：并不代表200nm以上无吸收）。

饱和烃的取代衍生物如卤代烃，其卤素原子上存在n电子，可产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁。例如， CH_3Cl 、 CH_3Br 和 CH_3I 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁分别出现在173、204和258nm处，由于杂原子电负性不同，n电子被束缚得越紧，跃迁所需的能量越大，吸收的波长越短。这些数据显示了助色团的助色作用。直接用烷烃和卤代烃的紫外吸收光谱分析这些化合物的实用价值不大，但是它们是测定紫外和可见吸收光谱的良好溶剂。

有机物紫外-可见光谱



有机物紫外-可见光谱

• 2, 不饱和烃及共轭烯烃

在不饱和烃类分子中, 除含有 σ 键外, 还含有 π 键, 它们可以产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量小于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

(1) 孤立双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

乙烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 为162nm, ϵ_{\max} 为: 1×10^4 L·mol⁻¹·cm⁻¹。C=C 生色基团, 一般 $\pi \rightarrow \pi^* < 200\text{nm}$ 。

(2) 共轭烯烃 (具有共轭双键的化合物)

相间的 π 键与 π 键相互作用 ($\pi \rightarrow \pi$ 共轭效应), 生成大 π 键, 因大 π 键各能级间距离较近使电子容易激发, 相应吸收峰的波长增加, 生色能力大为加强。K带——共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带。

中国科学院大学理化中心

有机物紫外-可见光谱

K吸收带：强度大，吸收峰一般处在 λ_{\max} 217 -280nm。波长及强度与共轭体系的数目、位置、取代基的种类有关。据此可判断共轭体系的存在情况

(3) 芳香烃及杂环化合物（具有环状共轭体系）

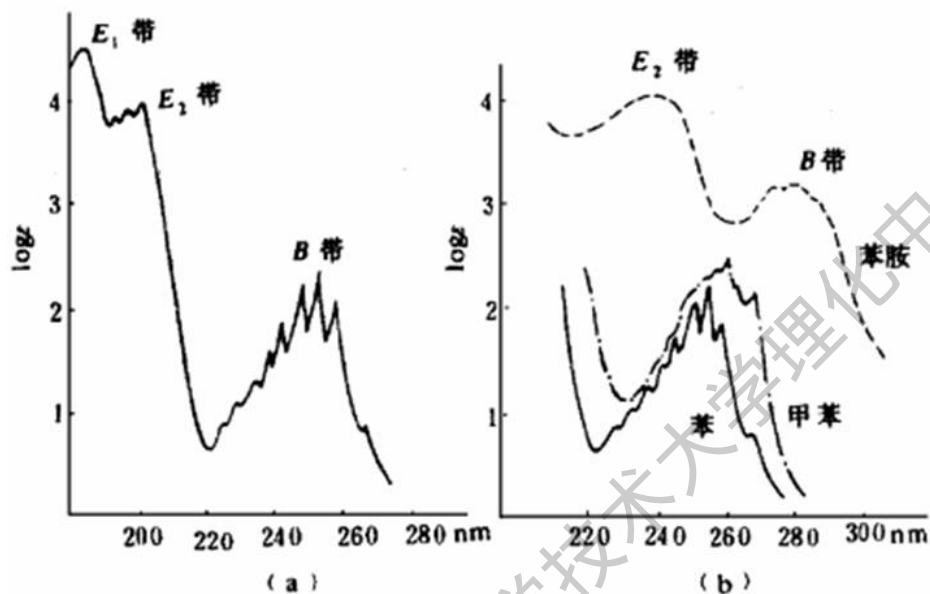
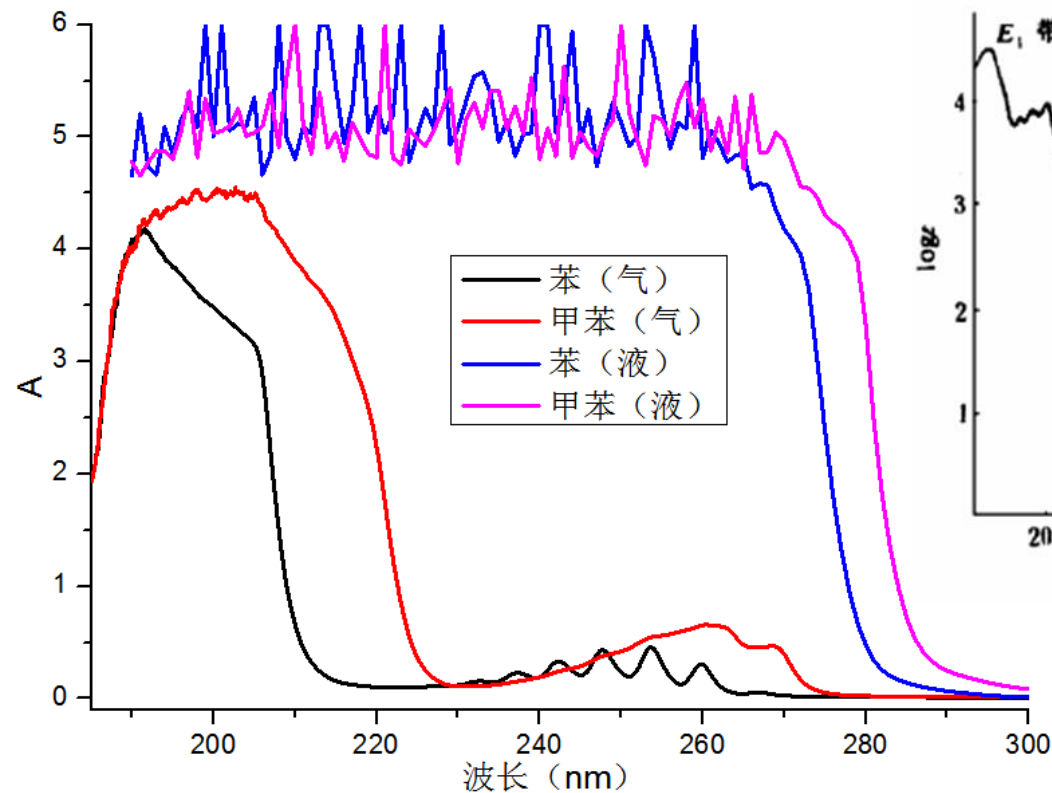
苯： E_1 带180~184nm； $\epsilon=47000$ （单个不饱和键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁）

E_2 带200~204 nm $\epsilon=7000$ （共轭体系 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁）

B带230~270 nm $\epsilon=200$ （苯环振动引起）

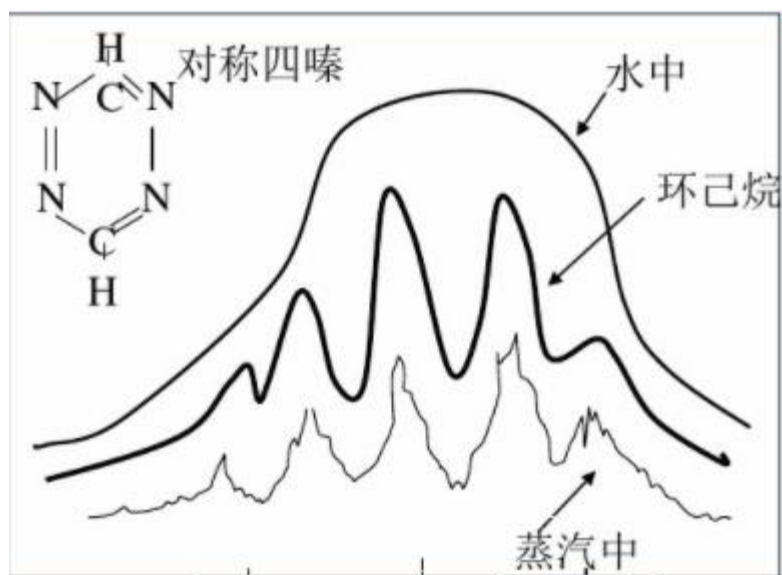
有机物紫外-可见光谱

苯蒸汽在230~270nm处出现精细结构的吸收光谱，又称苯的多重吸收带（**B带**）。因在蒸汽状态中，分子间彼此作用小，反映出孤立分子振动、转动能量跃迁。在液态、溶液中或有取代基时，**B带**精细结构简化或消失，出现一个宽峰。



有机物紫外-可见光谱

- 苯在溶液中，因分子间作用加大，转动消失仅出现部分振动跃迁。因此谱带较宽；在极性溶剂中，溶剂和溶质间相互作用更大，振动光谱表现不出来，因而精细结构消失，**B**带出现一个宽峰。

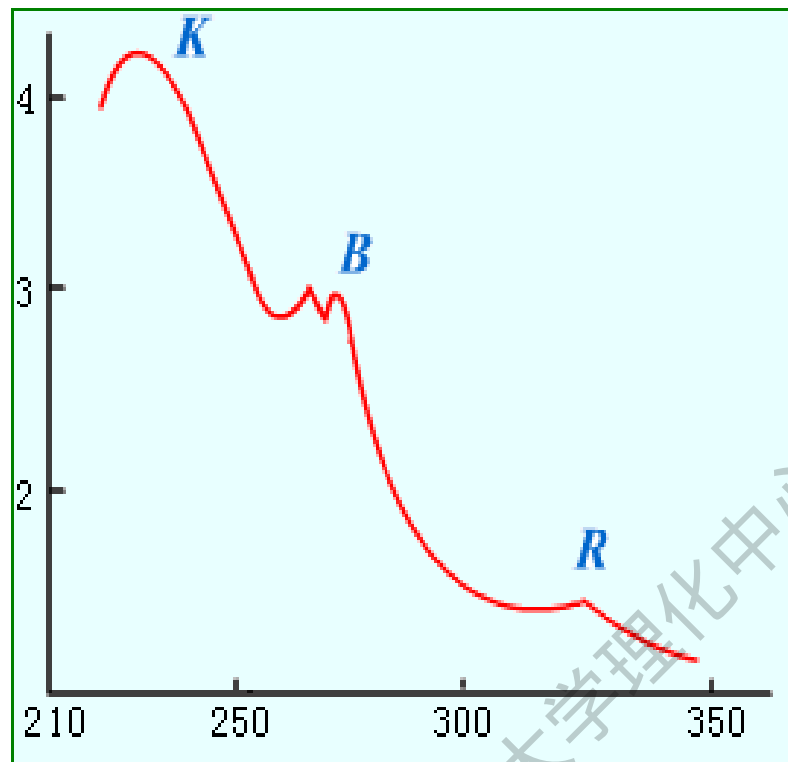


对称四嗪紫外吸收光谱

有机物紫外-可见光谱

B带含取代基时，红移。

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
苯	254	200
甲苯	261	300
间二甲苯	263	300
1, 3, 5-三甲苯	266	305
六甲苯	272	300



乙酰苯的紫外吸收光谱图

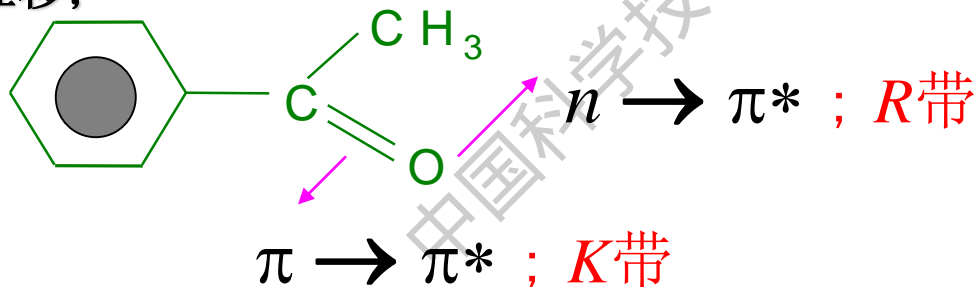
乙酰苯紫外光谱图

羰基双键与苯环共扼：

K带强；苯的 E_2 带与K带合并，红移；

取代基使B带简化；

R带，弱；



有机物紫外-可见光谱

- 稠环芳烃及杂环化合物

- 稠环芳烃，如萘、蒽、芘等，均显示苯的三个吸收带，但这三个吸收带均发生红移，且强度增加。随着苯环数目的增多，吸收波长红移越多，吸收强度也相应增加。

- 当芳环上的-CH基团被氮原子取代后，则相应的氮杂环化合物（如吡啶、喹啉）的吸收光谱，与相应的碳化合物极为相似，即吡啶与苯相似，喹啉与萘相似。此外由于引入含有n电子的N原子的，这类杂环化合物还可能产生 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带。

有机物紫外-可见光谱

3. 羰基及其他杂原子不饱和基团

$n \rightarrow \pi^*$ 吸收带又称R带，是杂原子的不饱和基团，如C=O、-N=O、-NO₂、-N=N-等这一类发色团的特征。它的特点是处于较长波长范围（ $\sim 300\text{nm}$ 或更高），弱吸收，其摩尔吸光系数一般在 $10 \sim 100$ （ $\pi \rightarrow \pi^*$ 一般 $> 10^4$ ）。溶剂极性增强，R带发生蓝移。另外，当有强吸收峰在其附近时，R带有时出现红移，有时被掩盖。

有机物紫外-可见光谱

4, 溶剂的影响

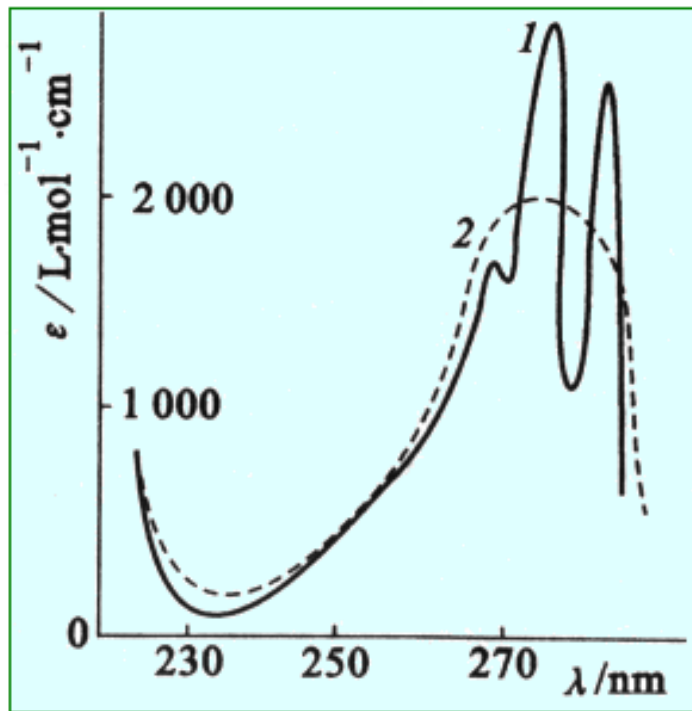
随着溶剂极性的增加, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁中孤对电子更加稳定, 因此跃迁需要更大能量, 蓝移, 当 n 电子形成氢键时更是如此。而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中, 基态 $C=C$ (非极性) 变成激发态 $C^+=C^-$ (极性), 即 π^* 更容易被极性溶剂稳定, 因此随着溶剂极性的增加而红移。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 蓝移; $\lambda \downarrow$; $\epsilon \uparrow$ 。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 红移; $\lambda \uparrow$; $\epsilon \downarrow$

	λ_{\max} (正己烷)	λ_{\max} (氯仿)	λ_{\max} (甲醇)	λ_{\max} (水)
$\pi \rightarrow \pi^*$	230	238	237	243
$n \rightarrow \pi^*$	329	315	309	305

有机物紫外-可见光谱

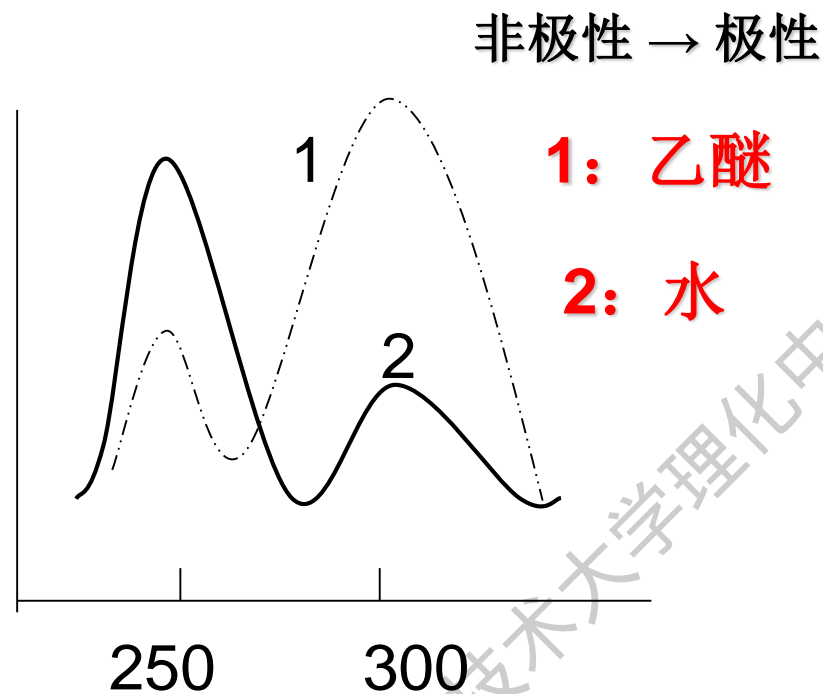
溶剂的影响



苯酚的 B 吸收带

1. 庚烷溶液 2. 乙醇溶液

苯酰丙酮



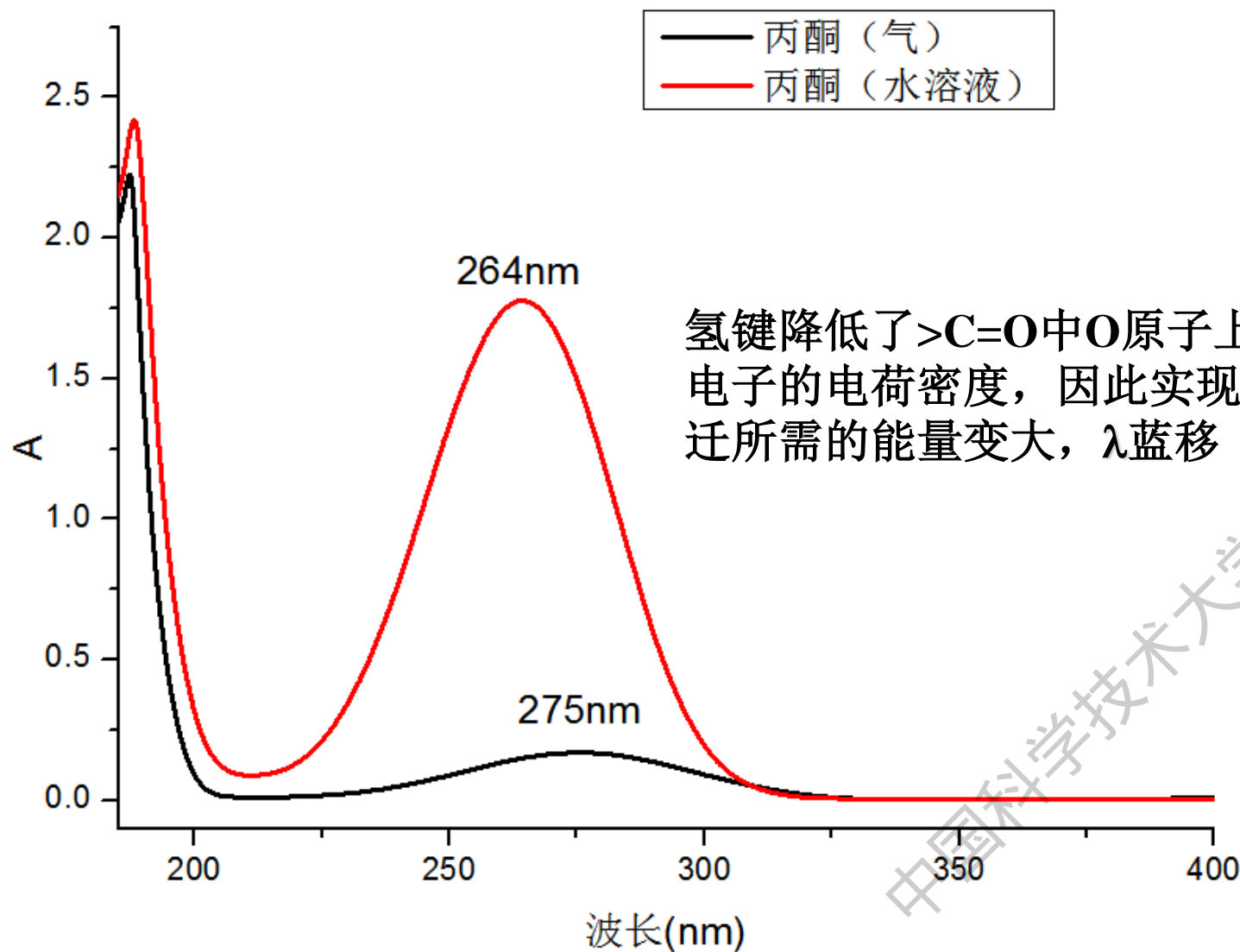
1: 乙醚

2: 水

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 蓝移; $\lambda \downarrow$; $\epsilon \uparrow$

极性溶剂使精细结构消失; $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 红移; $\lambda \uparrow$; $\epsilon \downarrow$

有机物紫外-可见光谱



有机物紫外-可见光谱

表 8-5 各种常用溶剂的使用最低波长极限

溶 剂	最低波长极限 λ/nm	溶 剂	最低波长极限 λ/nm
	<u>200-250</u>	异丙醇	215
乙 脂	210	水	210
正丁醇	210		<u>250-300</u>
氯仿	245	苯	280
环己烷	210	四氯化碳	265
1-氯化萘	200	N,N-二甲基甲酰胺	270
1,1-二氯乙烷	235	甲酸甲酯	260
二氯甲烷	235	四氯乙烯	290
1,4-二氧六环	225	二甲苯	295
十二烷	200		<u>300-350</u>
乙 醇	210	丙 酮	330
乙 醚	210	苯 甲 腈	300
庚 烷	210	溴 仿	335
己 烷	210	吡 啶	305
甲 醇	215		<u>350-400</u>
甲基环己烷	210	硝基甲烷	380
异辛烷	210		

中国科学技术大学理化中心

有机物紫外-可见光谱

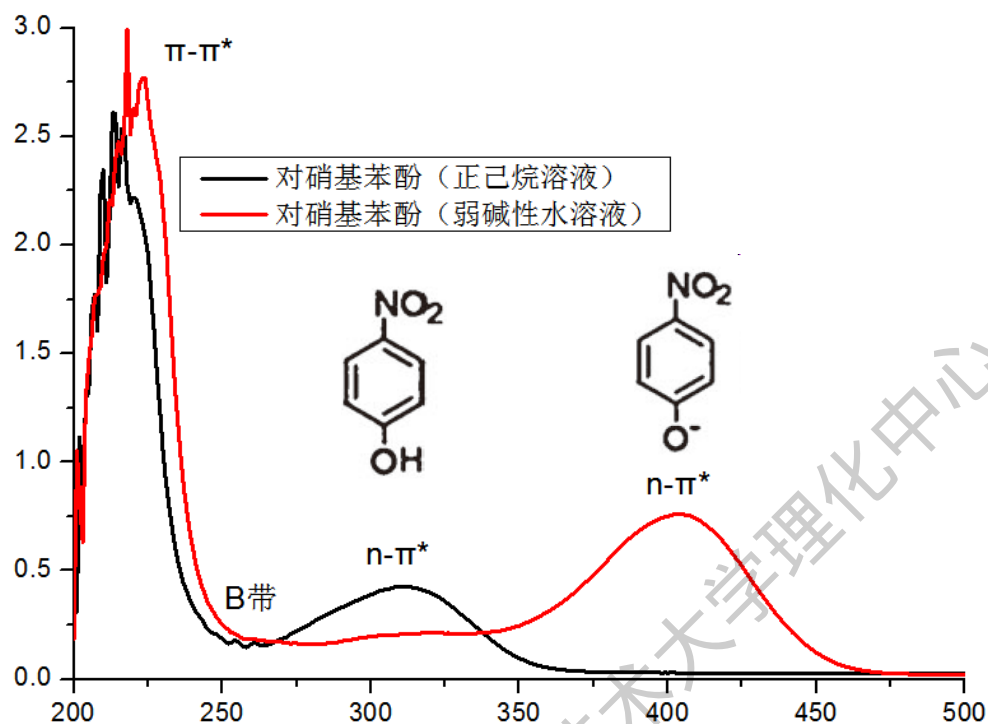
表2-1 紫外光谱测量常用溶剂的透明界限

溶剂	透明界限/nm	溶剂	透明界限/nm
水	205	环己烷	205
异丙醇	203	乙醚	210
氯仿	245	乙酸	255
吡啶	305	甲醇	202
正己烷	195	乙腈	190
乙醇	205	二氧六环	211
乙酸乙酯	254	苯	278
丙酮	330	石油醚	297

有机物紫外-可见光谱

5, PH值对紫外光谱的影响

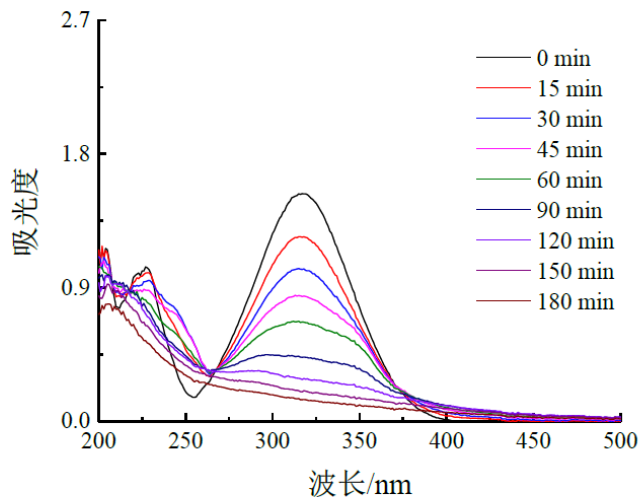
PH值的改变可能引起共轭体系的延长或缩短，从而引起吸收峰位置的改变，对一些不饱和酸、烯醇、酚及苯胺类化合物的紫外光谱影响很大，如果化合物溶液变为碱性时，吸收峰发生红移，表明该化合物为酸性物质。如果变为酸性，发生蓝移，可能为芳胺。



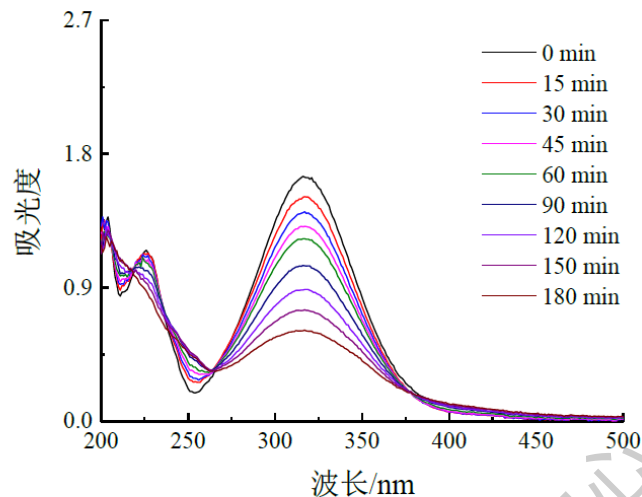
1. B带消失， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁红移。
2. 微量弱碱使苯酚大部分电离。

有机物紫外-可见光谱

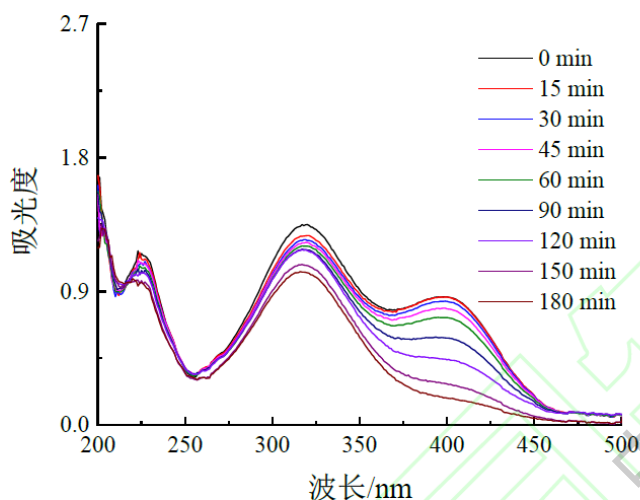
PNP（对硝基苯酚）以酸式的形式存在，其在226 nm 和318 nm 处的2个紫外吸收峰，分别对应于其结构中苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和苯环与助色团(-OH 和-NO₂)的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁；当pH 增大至9.0 时，其酚羟基质子解离，PNP 以碱式体形式存在，氧负离子增大了硝基苯的电子密度，使吸收峰红移至401 nm 处；在pH 为7.0~9.0 时，PNP 的酸式体和碱式体共存。



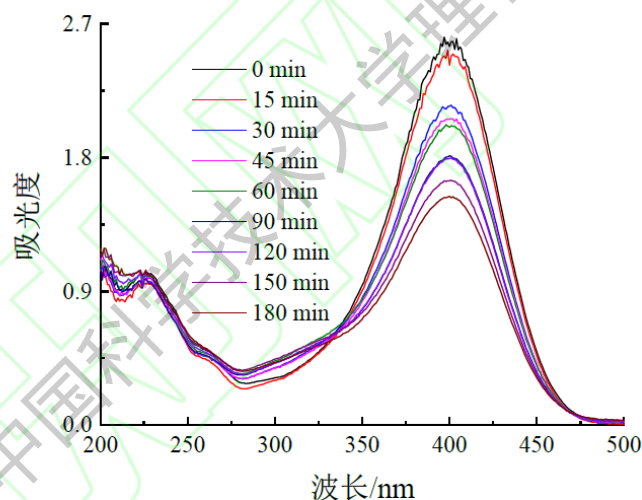
(a) pH=3.0



(b) pH=5.0

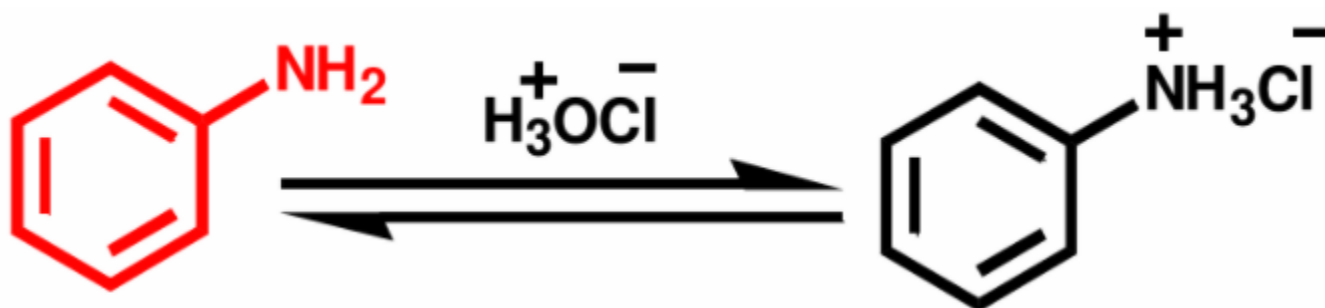


(c) pH=7.0



(d) pH=9.0

有机物紫外-可见光谱



$E_2 \lambda_{\max} = 230\text{nm}(8600)$ $E_2 \lambda_{\max} = 203\text{nm}(7500)$

$B \lambda_{\max} = 280\text{ nm}(1430)$ $B \lambda_{\max} = 254\text{nm}(160)$

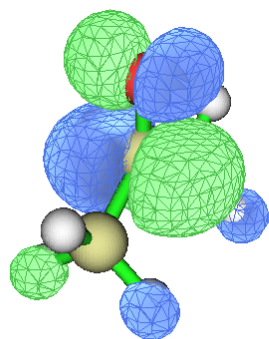
苯胺变成阳离子后，一对未成键电子不再与苯环的 n 电子共轭，结果与无取代基的苯的光谱类似。

有机物紫外-可见光谱

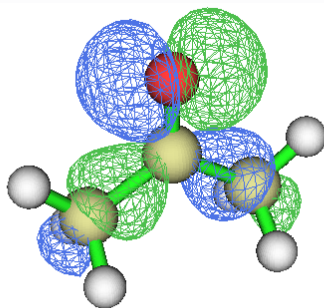
- 实际中，分子中的轨道不止是 σ 、 π 、 n 这么简单。根据前线轨道理论，分子中的前线轨道电子可能 σ 、 π 、 n 的特征都有，具体还是要看是哪个起主要贡献。
 1. 很多时候，对于较复杂的分子，不必深究到底是 $\pi - \pi^*$ 跃迁还是 $n - \pi^*$ 跃迁，意义不大。
 2. 对于简单分子特别是只含有C、H、O元素的简单分子，掌握最基本的 $\pi - \pi^*$ 和 $n - \pi^*$ 跃迁区别即可。
 3. 生色基、助色基取代，绝大部分都造成红移，很少造成蓝移。

有机物紫外-可见光谱

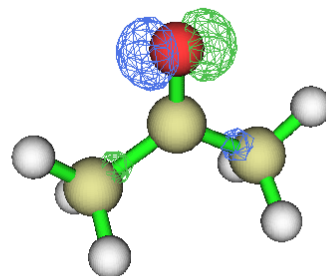
- 前线轨道理论，是一种分子轨道理论，该理论认为有电子排布的，能量最高的分子轨道（即最高占据轨道HOMO）和没有被电子占据的，能量最低的空分子轨道（即最低未占轨道LUMO）是决定一个体系发生化学反应的关键，其他能量的分子轨道对于化学反应虽然有影响但是影响很小，可以暂时忽略。HOMO和LUMO便是所谓前线轨道。



MO17, 0.05



MO16, 0.05



MO16, 0.15

丙酮分子

“.....MO16的特征指认起来看似有点困难（上图的中间那个），既有氧的孤对电子特征，也有C-C成键特征，此时如何指认？解决办法是逐渐增加等值面数值，增加到0.15后，图像如上图右侧所示，基本上只在氧的两侧有等值面了，也就是说这个轨道的孤对电子特征占其主要成分。因此丙酮的这个第一激发态应当指认为n->pi*跃迁。”——资料原文

有机物紫外-可见光谱

6, 吸电子基和给电子基

- 强吸电子基团: 叔胺正离子 ($-\text{N}^+\text{R}_3$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、三卤甲基 ($-\text{CX}_3$)
 $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ 。
- 中吸电子基团: 氰基 ($-\text{CN}$)、磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)。
- 弱吸电子基团: 醛基 ($-\text{CHO}$)、酰基 ($-\text{COR}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)。
- $-\text{N}^+\text{R}_3 > \text{NO}_2 > \text{CN} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{C}\equiv\text{C} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}=\text{C} > \text{H}$
- 超强给电子基团: $-\text{O}^-$ 。
- 强给电子基团: 二烷基氨基 ($-\text{NR}_2$)、烷基氨基 ($-\text{NHR}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、羟基 ($-\text{OH}$)、烷氧基 ($-\text{OR}$)。
- 中给电子基团: 酰胺基 ($-\text{NHCOR}$)、酰氧基 ($-\text{OCOR}$)。
- 弱给电子基团: 甲酰基烷基 ($-\text{RCHO}$)、羧基甲基 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$)、苯基 ($-\text{Ph}$)。
- $-\text{O}^- > -\text{NR}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OR} > -\text{OH} > -\text{NHCOR} > -\text{OCOR} > \text{R} > \text{H}$

中国科学院大学理化中心

有机物紫外-可见光谱

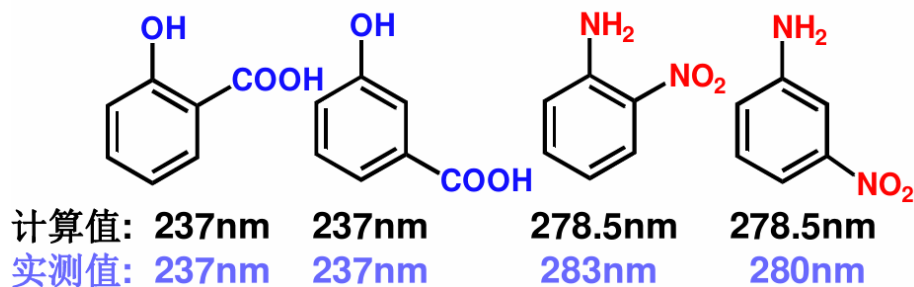
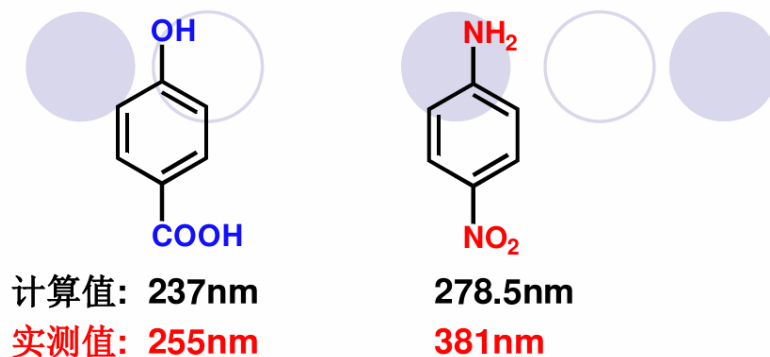
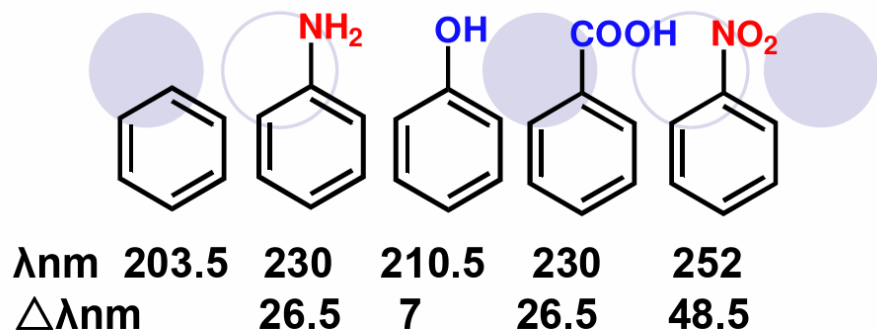
7, 双取代苯

- 两取代基**同类型**（同为吸或给电子基）时， λ_{\max} **近似等于**两者单取代时的最长波长。
- 两取代基**不同类**时（一个吸电子基和一个给电子基）
 1. 对位取代： λ_{\max} 红移值**远大于**两者单取代时红移值之和。
 2. 邻位、间位取代： λ_{\max} 红移值**近似等于**两者单取代时红移值之和。

同型： $\Delta\lambda \approx \text{Max}(\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2)$ （注：都为吸电子基时偶有例外）

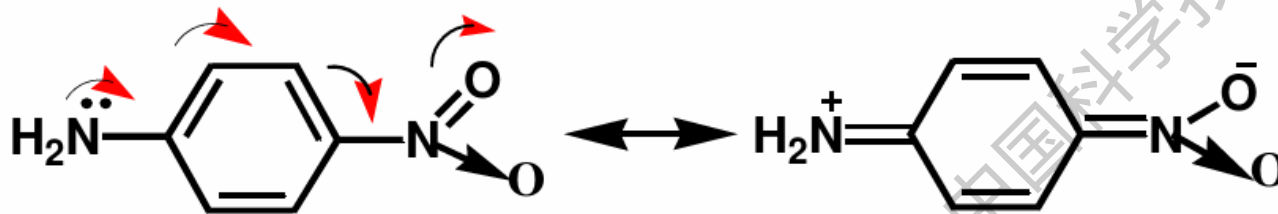
异型： $\Delta\lambda \gg \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$ （对位）或 $\Delta\lambda \approx \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$ （邻、间位）

有机物紫外-可见光谱

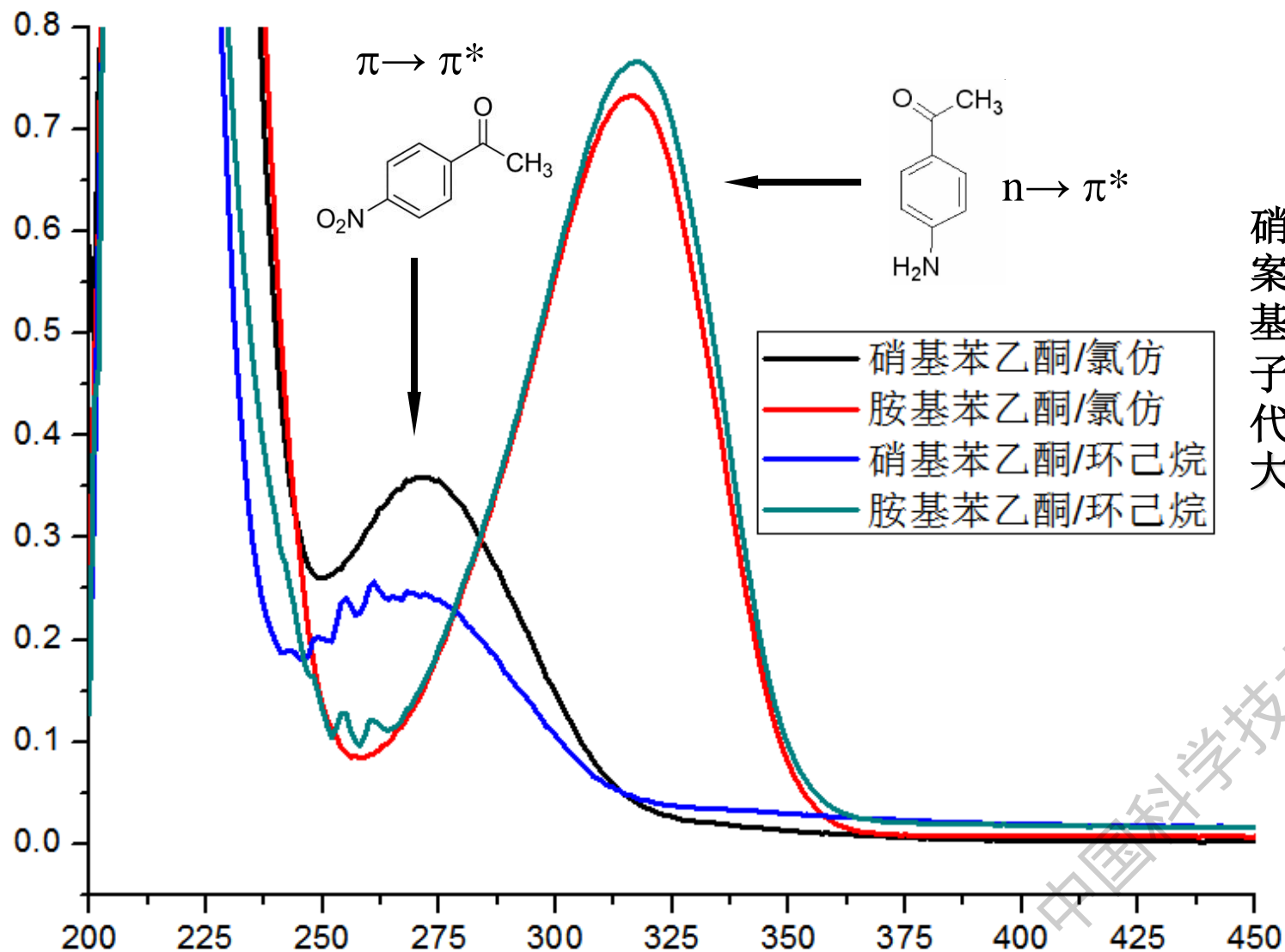


对位取代: $\Delta\lambda \gg \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$
 邻、间位取代: $\Delta\lambda \approx \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$

这种现象可以由共振效应来解释



有机物紫外-可见光谱



硝基氢化反应实际案例： $-\text{NO}_2$ 吸电子基氢化成 $-\text{NH}_2$ 给电子基，根据对位取代规则，吸收峰大红移。

中国科学技术大学理化中心

有机物紫外-可见光谱

简单有机物结构分析

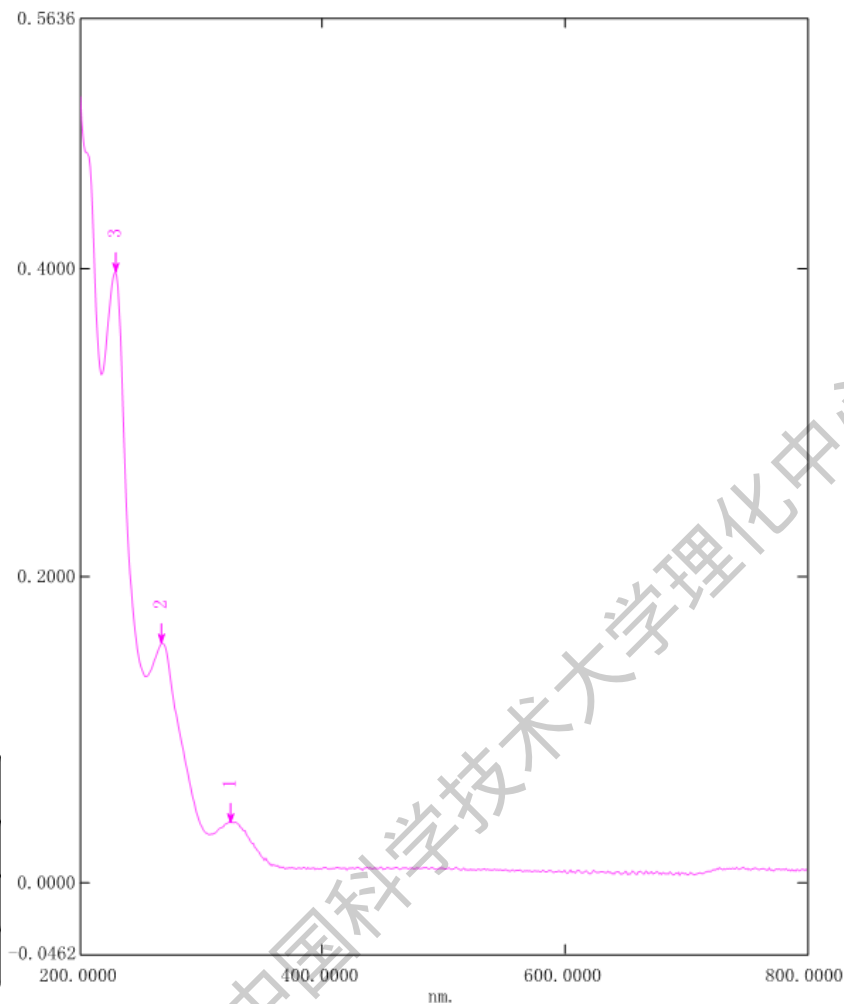
- 200-800nm无吸收。饱和化合物，单烯。
- 220-250nm有强吸收（ $\epsilon > 10^4$ ），含一个共轭体系（K带）。共轭二烯、 $\alpha\beta$ 不饱和醛酮（~230nm）
- 270-350nm有吸收（ $\epsilon = 10 \sim 100$ ）。醛酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的R带。
- 260-300nm有中等强度吸收（ $\epsilon = 200 \sim 2000$ ），芳环特征吸收（B带）
- 260, 300, 330nm有强吸收峰，3,4,5个双键共轭体系。

有机物紫外-可见光谱

某药厂送检药物紫外报告

- 1, 样品能溶于水, 但溶解度不大, 说明样品可能含有极性基团。
- 2, 229nm处有吸收峰, 可能对应为共轭烯烃的K带或苯环E₂带; 267nm处有吸收峰, 可能对应为B带或n → π*跃迁; 324nm处有吸收峰, 可能对应为n → π*跃迁。
- 综合上述: 未知有机化合物结构可能含有极性基团、苯环, 苯环共轭体系可能连有杂原子。

P/V	波长 (nm)	Abs.
↑	324.0000	0.0396
↑	267.0000	0.1563
↑	229.0000	0.3982

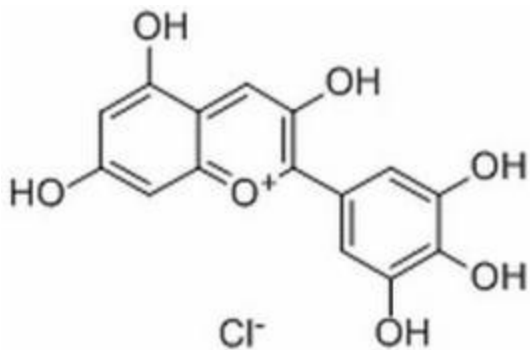


有机物紫外-可见光谱

1. 不能单凭紫外-可见吸收光谱数据来鉴定未知物。
2. 紫外-可见吸收光谱是配合红外光谱、质谱和核磁共振波谱进行有机物结构研究的一种有效的工具。
3. 对于复杂化合物，难以从吸收光谱图中判断吸收峰所对应的跃迁以及官能团。

有机物紫外-可见光谱

举例：复杂化合物紫外光谱图



飞燕草色素是花青素的一种

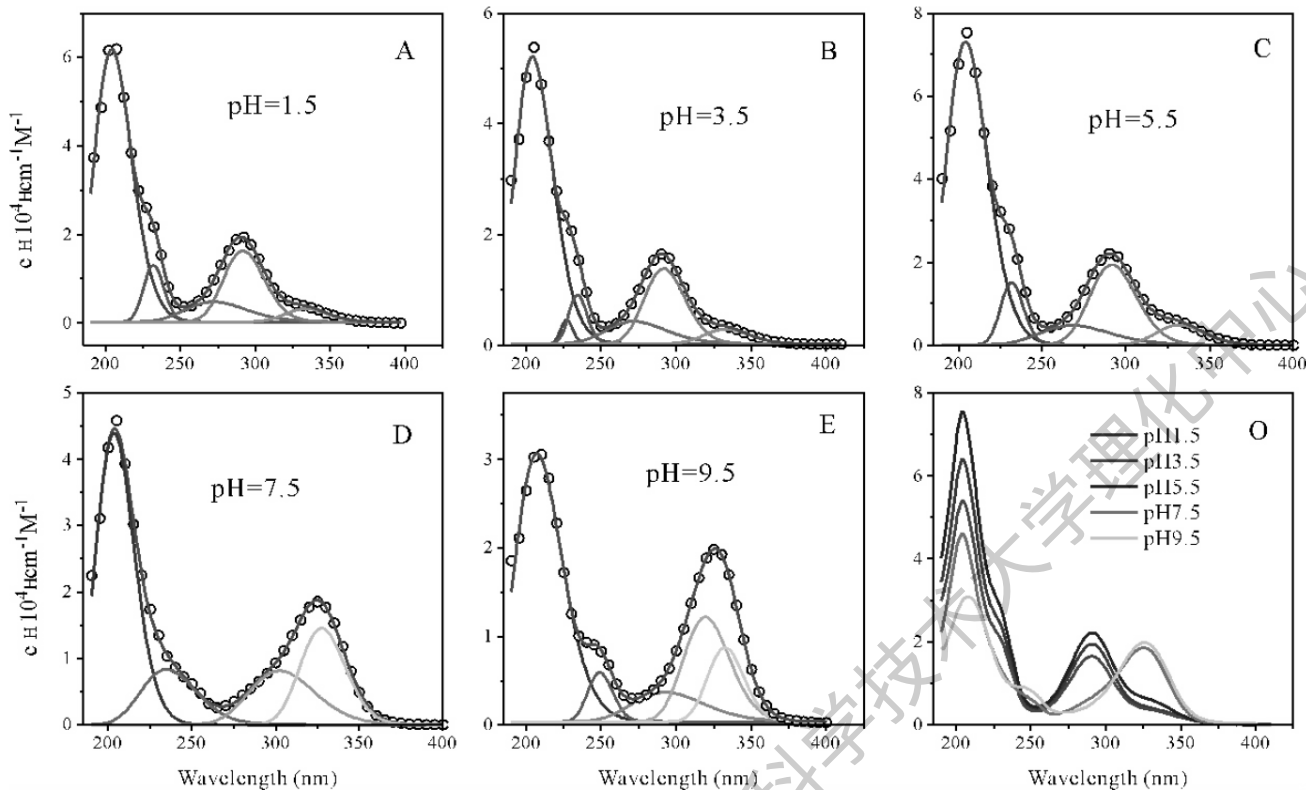


图4 不同 pH 氯化飞燕草溶液的反卷积紫外-可见吸收图谱及变化图谱

伍德沃德规则、斯科特规则和Fieser-Kuhn公式

1. 伍德沃德规则、斯科特规则和Fieser-Kuhn公式是经验规则，用于计算化合物吸收峰位置。
2. 伍德沃德规则和Fieser-Kuhn公式是计算共轭二烯、多烯烃及共轭烯酮类化合物 $\pi-\pi^*$ 跃迁最大吸收波长的经验规则。
3. 斯科特规则是计算芳香族羰基化合物衍生物的最大吸收波长的经验规则。

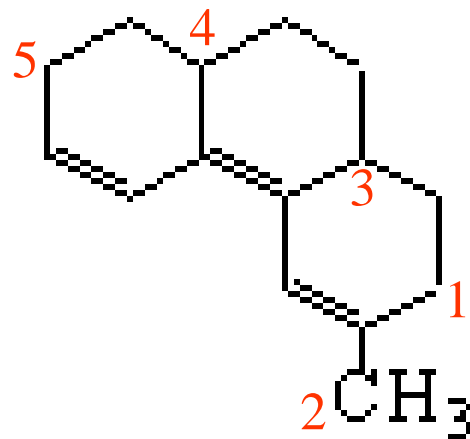
伍德沃德规则

伍德沃德规则：先从未知物的母体对照表得到一个最大吸收的基数，然后对连接在母体中 π 电子体系(即共轭体系)上的各种取代基以及其他结构因素按上所列的数值加以修正，得到该化合物的最大吸收波长。

母体是异环的二烯烃或无环二烯烃类型	基数217 nm
母体是同环的二烯烃或这种类型的多烯烃	基数253 nm
(注意：当两种情形的二烯烃体系同时存在时，选择波长较长的为其母体系统，即选用基数为253nm)	
增加一个共轭双键	30
环外双键	5
每个烷基取代基	5
—O—乙酰基	0
—O—R	6
—S—R	30
—Cl, —Br	5
—NR ₂	60

伍德沃德规则

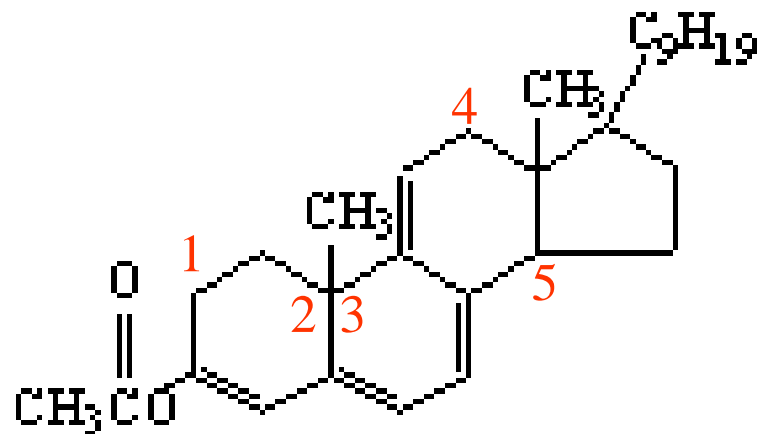
异环二烯基值	217 nm
烷基取代(5×5)	25 nm
共轭系统的延长(1×30)	30 nm
环外双键(2×5)	10 nm
吸收峰位置	282 nm



1. 仅考虑共轭系统中碳上联接的烷基取代和环外双键（红色数字为烷基取代）
2. 环外双键：C=C中一个C原子在环上，另一个C原子不在环上（图中中间环的双键是左右两个环的环外双键）
3. 环内双键：C=C中两个C原子都在环上

伍德沃德规则

同环二烯基值	253 nm
烷基取代(5×5)	25 nm
共轭系统的延长(2×30)	60 nm
乙酰基	0 nm
环外双键(3×5)	15 nm
吸收峰位置	353 nm

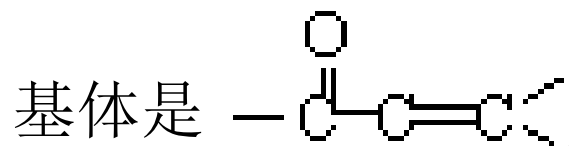
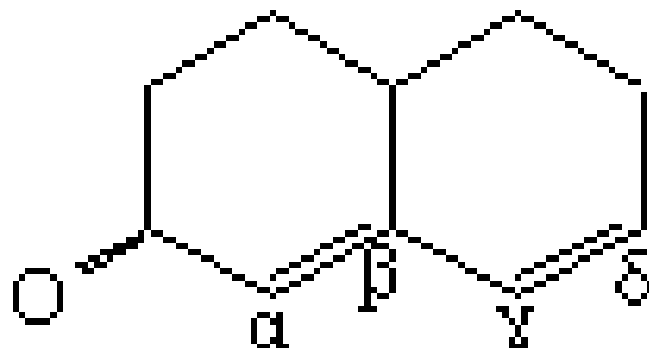


伍德沃德规则

		λ/nm			λ/nm
α, β -不饱和羰基化合物母体 (无环、六元环或较大的环酮)		215	-OR	β	30
α, β 键在五元环内		-13		γ	17
醛		-6		δ (或更高)	31
当X为HO或RO时		-22	-SR	β	85
每增加一个共轭双键		30	-Cl	α	15
同环二烯化合物		39		β	12
环外双键		5	-Br	α	25
每个取代烷基	α	10		β	30
	β	12	-NR ₂	β	95
	γ (或更高)	18	溶剂校正		
每个极性基			乙醇, 甲醇		0
-OH	α	35	氯仿		1
	β	30	二氧六环		5
	γ (或更高)	50	乙醚		7
-OAc	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 或更高	6	己烷, 环己烷		11
-OR	α	35	水		-8

伍德沃德规则

基值	215 nm
取代基 $\beta(1 \times 12)$	12 nm
$\delta(1 \times 18)$	18 nm
环外双键 (1×5)	5 nm
共轭系统的延长 (1×30)	30 nm
吸收峰位置	280 nm



没有取代基的: α, γ
有取代基的: β, δ

斯科特规则

- 计算芳香族羰基化合物衍生物的最大吸收波长的经验规则。即PhCOR衍生物最大吸收峰位置的计算。计算方法与伍德沃德规则相同。

PhCOR发色团母体			λ/nm
R	=烷基或环烷基	(R)	246
	=氢	(H)	250
	=羟基或烷氧基	(OH或OR)	230

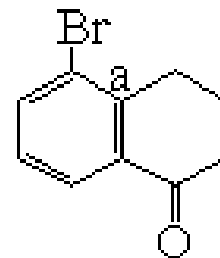
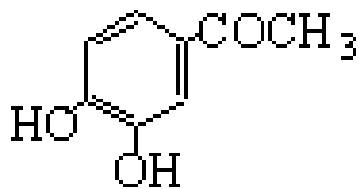
中国林业技术大学理化中心

斯科特规则

苯环上邻、间、对位被取代基取代的 λ 增值 ($\Delta\lambda/\text{nm}$)

取代基	邻位	间位	对位
(R烷基)	3	3	10
OH,OR	7	7	25
O ⁻	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	13	13	58
NHAc	20	20	45
NR ₂	20	20	85

斯科特规则



母体	246 nm
间位-OH	7 nm
对位-OH	25 nm
吸收峰计算值	278 nm
吸收峰实测值	279 nm

母体	246 nm
邻位(a)烷基	3 nm
间位-Br	2 nm
吸收峰计算值	251 nm
吸收峰实测值	248 nm

伍德沃德规则和斯科特规则

- 超过四烯以上的共轭多烯体系，其 λ 数值采用Fieser-Kuhn公式计算。

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48 - 1.7n) - 16.5R_{\text{环内}} - 10R_{\text{环外}}$$

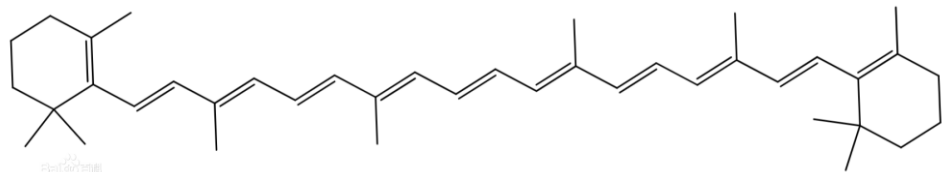
$$\epsilon = 1.74n \times 10^4 \quad (\text{己烷溶液中})$$

M: 烷基数

n: 共轭双键数

$R_{\text{环内}}$: 环内双键数

$R_{\text{环外}}$: 环外双键数



$$M=10, \quad n=11, \quad R_{\text{环内}}=2, \quad R_{\text{环外}}=0$$

计算值: $\lambda_{\max} = 453.3 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.91 \times 10^5$

实测值: $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.52 \times 10^5$

无机物紫外-可见光谱

- 在溶液中无机络合物的紫外-可见吸收光谱，其吸收带往往宽而少。
- 一般由两类形式的跃迁产生：配位场跃迁和电荷迁移跃迁。

无机物紫外-可见光谱

(1) 配位场吸收光谱

● 概念

配位场吸收光谱指的是过渡金属与配位剂所形成的络合物在外来辐射作用下，由于吸收了适当波长的可见光（有时是紫外光），从而获得的相应吸收光谱。

无机物紫外-可见光谱

● 机理

过渡金属络合物中，由于配位体的影响，中心离子的d轨道或f轨道能级发生分裂。当过渡金属络合物吸收了可见或紫外区的某部分波长的光时，d电子或f电子就可以从较低的能级跃迁到较高的能级，称为d-d跃迁或f-f跃迁。

这种跃迁一般发生在可见光区。

无机物紫外-可见光谱

- 配位体场吸收光谱通常位于可见光区；强度弱，摩尔吸收系数 ϵ 约为 $0.1\sim 100\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

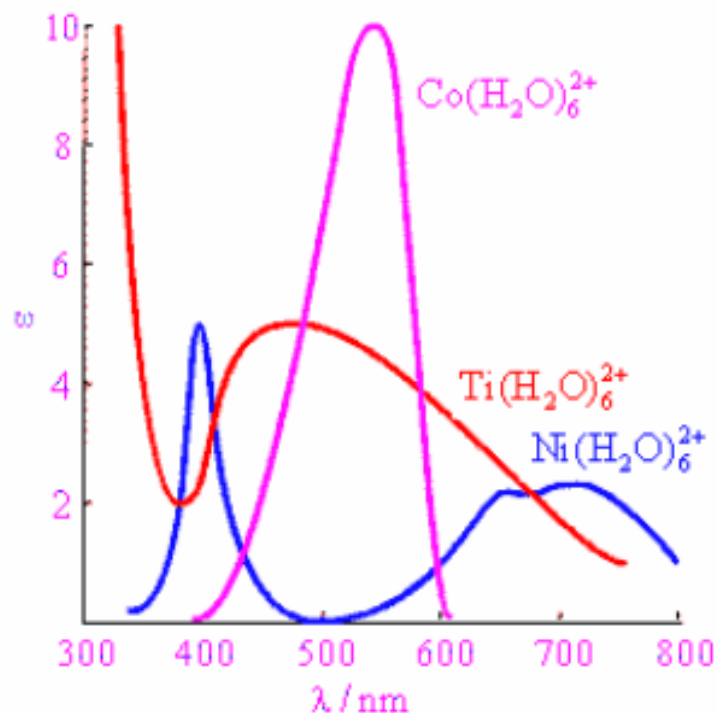


图13.10 某些过渡金属离子的吸光度

中国科学技术大学理化中心

无机物紫外-可见光谱

(2) 电荷转移吸收光谱

● 概念

电荷转移吸收光谱指的是指配位化合物中心原子或离子与配体间电荷转移（迁移）所产生的光谱。

无机物紫外-可见光谱

● 机理

在这一吸收过程中，实际上是发生了一个电子从体系的一部分（称为：电子给予体）转移到体系的另一部分（称为：电子接受体）的过程，因而这样获得的吸收光谱称为电荷转移吸收光谱。

例：[Fe(SCN)₆]³⁻呈深红色，在490 nm附近有强吸收，这就是由于该络合物吸收了某波长的光，使一个电子从SCN⁻的某一轨道跃迁到Fe³⁺的某一轨道上。

无机物紫外-可见光谱

如何分辨配位场跃迁和电荷转移跃迁？

1. 如果是 d^0 和 d^{10} 电子结构，肯定是电荷转移跃迁。例如 MnO_4^- ， CrO_4^{2-} ， AgBr ， PbI_2 ， HgS （ d^{10} 结构卤化物）。
2. 一般来说，配体全部是分子，只有配位场跃迁。配体中有离子，即产生电荷转移跃迁。例如： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是配位场跃迁， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 两者都有。
3. 配位场跃迁 ϵ 较小（ <100 ），电荷转移跃迁 ϵ 较大（ $>10^4$ ）。

朗伯-比尔定律

朗伯-比尔定律 (*Lambert-Beer Law*)

- 定义: $A = \lg(I_0/I)$ 为吸光度 (Absorbance)。其中 I_0 和 I 分别为试样入射光强度和出射光强度。
- 由于 $I/I_0 = T$ (透过率), 所以常写成
$$A = -\lg T$$
- 测溶液时, 吸光度 A 可以理解为样品吸收光的能力, 相同条件下, 吸光度越大, 样品对光吸收能力越强。 $T=1$ 时, $A=0$; $T=0$ 时, $A=+\infty$

朗伯-比尔定律

- 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的关系： $\lg(I_0/I) \propto b$ 。
- 1852年比尔(Beer)又提出了光的吸收程度和浓度之间也具有类似的关系： $\lg(I_0/I) \propto c$ 。
- 二者的结合称为朗伯-比尔定律。由此，人们定义 $A = \lg(I_0/I)$ ，其中吸光度A满足：
 $A = \epsilon cb$ ，A为吸光度，c为浓度，b为溶液厚度，常数则定义为摩尔吸收系数，用 ϵ 表示。

中国科学技术大学理化中心

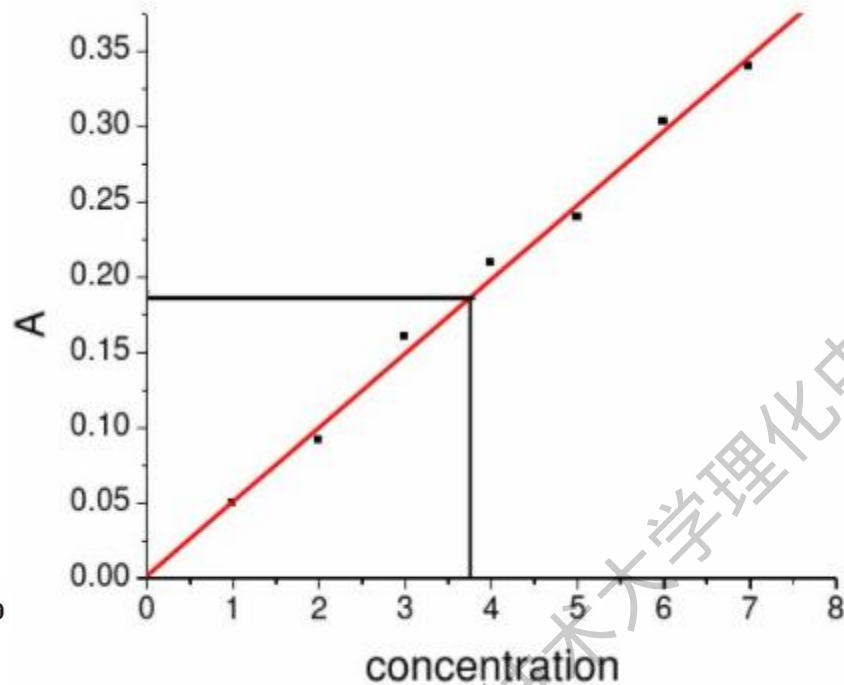
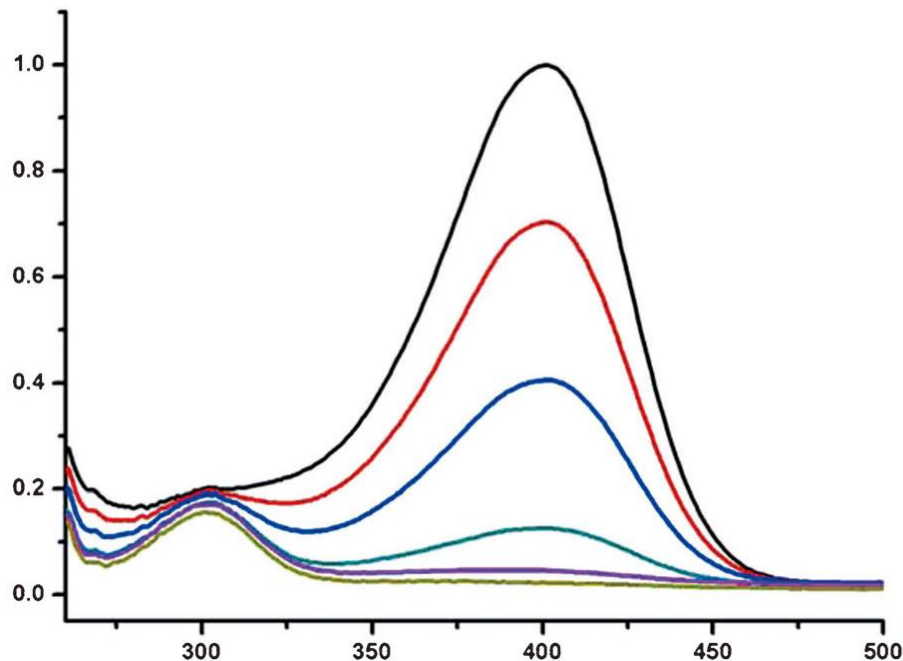
朗伯-比尔定律

- 朗伯-比尔定律成立的条件

1. 适用于稀溶液(一般 $c < 0.01 \text{ mol/L}$ ，实际中只要 A 跟 c 处于线性范围，就可以用)。
2. 入射光和吸光成分之间的相互作用机制只是光被该成分吸收。(无散射、荧光等作用)
3. 入射光为单色光(实际溶液测试中光谱带宽多设置为 2.0nm)。
4. 吸光成分不变质(不跟入射光反应，例如光解等)。

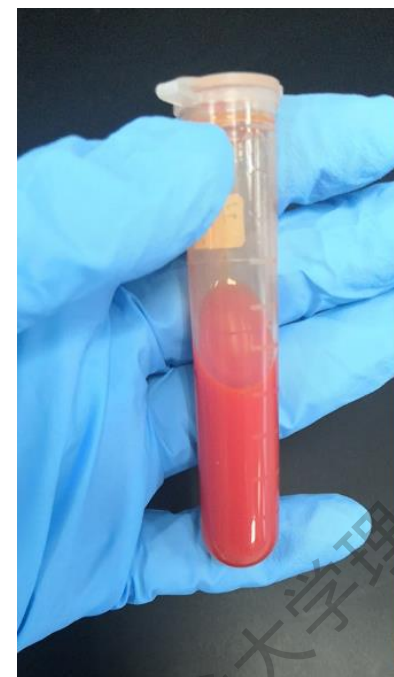
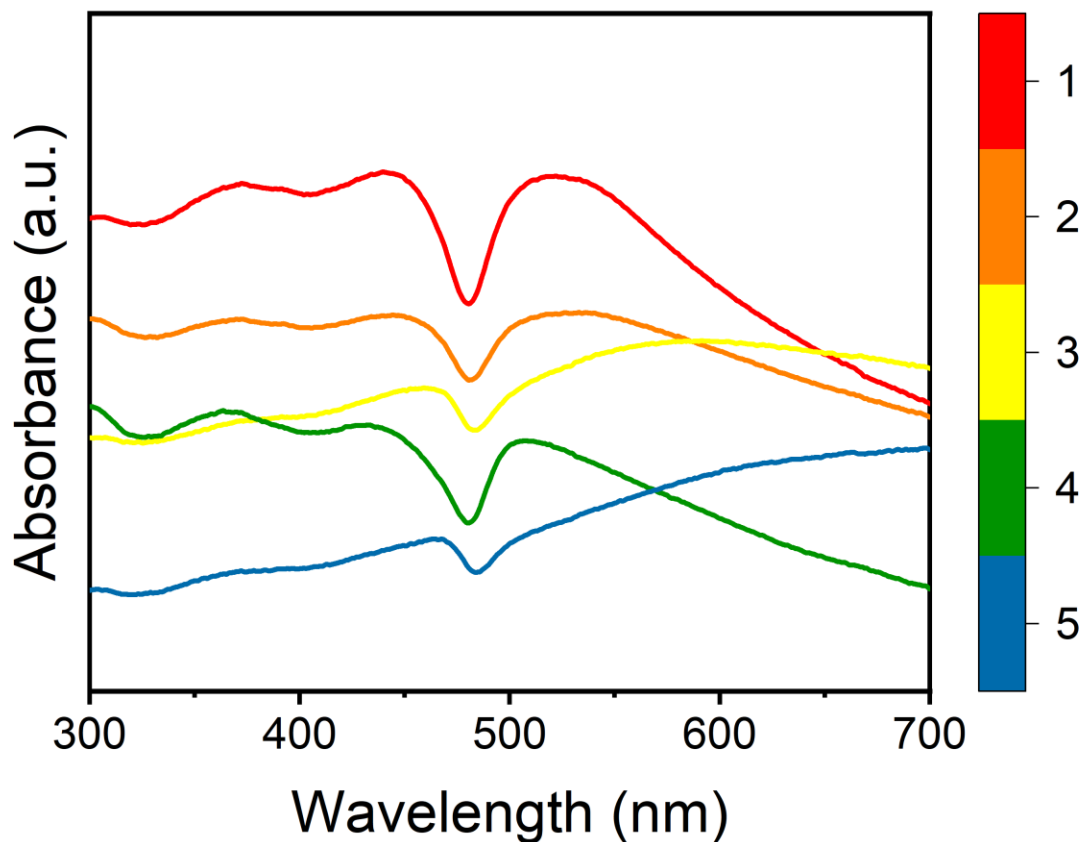
朗伯-比尔定律

运用朗伯比尔定律求未知溶液浓度



1. 先测试系列已知浓度的某物质的紫外可见光谱
2. 取峰值吸光度A和浓度C，得到一系列点，拟合成A-C直线
3. 测试未知浓度的某物质的紫外可见光谱，由A-C直线计算浓度

朗伯-比尔定律



紫外可见吸收光谱未测出峰值。样品为荧光物质水溶液，产生了较为强烈的发光现象，朗伯比尔定律失效。可类比发射光谱中的自吸现象。

总结

- **掌握简单有机物的跃迁**

1. 实际中 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 很少用到，主要是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 。
2. 单个 π 键的跃迁很少用到，比如单烯烃、苯环的 E_1 带。实际中能用到的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁多数为共轭体系。
3. 能对照资料判断出简单有机物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁及样品的官能团

- **掌握简单红、蓝移规则**

- 给电子基和吸电子基的影响、酸和碱的影响、溶剂极性的影响。

- **伍德沃德规则、斯科特规则、Fieser-Kuhn公式**

- 实际中较少用到，能对照资料计算出简单有机物的吸收峰位置。

- **掌握简单无机物紫外可见光谱跃迁类型**

- **了解朗伯比尔定律以及运用**

1. 朗伯比尔定律的定义式和运用式，以及由来
2. 会用朗伯比尔定律求浓度