

## 分光光度法在有机分析中的应用

尹 涓

(北京化工研究院 北京 100022)

**摘 要** 分光光度法在有机分析领域有广泛的应用,体现在有机物结构的鉴定、空间立体结构的构型、分子量的测定和未知物剖析等方面。

**关键词** 有机分析;分光光度法

有机分析是一门研究有机化合物的分离、鉴别及组成结构测定的科学,它是在有机化学和分析化学的基础上发展起来的综合性学科。在国民经济的许多领域都用到有机分析。

早先人们利用颜色的深浅作为鉴定化学物质的一种手段,如今分光光度测定法已泛指在辐射波长改变时,一个化学体系吸收辐射能程度的测量以及在给定波长时单独吸收的能量。分光光度分析是基于不同分子结构的物质对电磁辐射的选择性吸收而建立起来的方法,属于分子吸收光谱分析。它以分子吸收某一波长的光为基础,表现为分子的吸光度值( $A$ )与波长( $\lambda$ )的函数关系。分光光度法所应用的电磁辐射波谱区在190nm—800nm范围内,故又称紫外—可见分光光度法。此法不仅在无机离子的分析中起了重要的作用,在有机分析中也发挥了一定的作用。

波长在190—800nm的电磁光谱对于判断有机分子中是否存在共轭体系、芳环结构及C=C、C=O、N=N之类的发色团是一个很好的手段。具有 $\pi$ 键电子及共轭双键的化合物在紫外区有强烈的吸收,其摩尔吸光系数可达 $10^4$ — $10^5$ (而红外吸收光谱的摩尔吸光系数一般均小于 $10^3$ ),因而检测灵敏度很高。对于一些特殊类型的结构,可通过

简单的数学运算确定最大吸收。如果发色团之间不以共轭键相连的话,其紫外吸收具有可加性,即总的吸收等于各单独发色团的吸收之和。用此性质曾成功地推导出利血平及氯霉素的部分结构。一个复杂分子的结构,往往可以由比较化合物的紫外光谱性质而推断其含有何种发色团,有时还能提供一些立体结构及分子量的信息,为未知物的剖析提供有用的线索。以下通过一些实例说明分光光度法在有机分析中的应用。

1. 氯霉素分子中的硝基首先是由它的紫外光谱而确定的,在紫外光谱中298nm和278nm处出现芳香硝基的特征吸收。

五员环酮和羧酸酯的红外特征吸收都在 $1740\text{cm}^{-1}$ 附近,难以区别。但在紫外光谱中只有前者在210nm以上有吸收,从而得以区别。

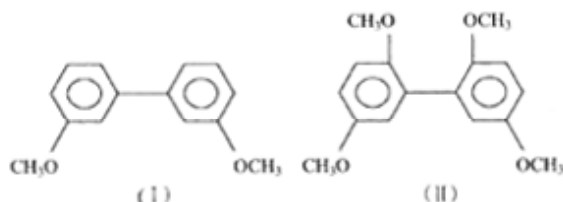
2. 利用紫外分光光度法进行定量分析时,可将待测试样的纯品配制成一系列标准溶液,事先绘制标准曲线,由待测未知样品的吸光度对照标准曲线,就可得到其含量。当未知物样品为几种组分时,且这些组分的 $\lambda_{\text{max}}$ 互不重叠,则可用联立方程解之。如复方阿司匹林(A. P. C)含有三种组分:阿司匹林(A)、非那西丁(P)、咖啡因(C),阿司匹林和咖啡因的最大吸收在277和275nm,较为接近,必须事先分离,而咖啡

因和非那西丁的最大吸收相距较远，可用联立方程解之。将待分析的药片粉碎并溶于氯仿中，用4%的碳酸钠水溶液萃取两次，用蒸馏水洗涤一次，合并水层。则阿司匹林进入水层，非那西丁和咖啡因留在氯仿中。再用氯仿洗涤水层三次，进一步提取水层中残留的非那西丁和咖啡因。合并氯仿层，并过滤到250毫升容量瓶中，用氯仿稀释至刻度。最后移取1毫升此液到100毫升容量瓶中，用氯仿稀释至刻度。取此液在250和275nm处测定吸光度。分别测得为0.795和0.280。水层用稀硫酸酸化（pH为2），用氯仿萃取后，将萃取液转入100毫升容量瓶，以氯仿稀释至刻度，在277nm处测其吸光度为0.78。通过配制的已知浓度的样品可求出100mg/l的阿司匹林在277nm处的吸光度为0.72，可知待测样品中的阿司匹林的含量为  $100 \times 0.78 / 0.72 = 108\text{mg/l}$ ，也就是10.8mg/100ml，即药片含阿司匹林10.8克。对标准的非那西丁溶液，测得其比吸光系数为  $k_{250} = 0.0767 \text{ l/mg} \cdot \text{cm}$ ， $k_{275} = 0.0200 \text{ l/mg} \cdot \text{cm}$ 。对标准的咖啡因溶液，测得其比吸光系数为  $k_{250} = 0.0177 \text{ l/mg} \cdot \text{cm}$ ， $k_{275} = 0.0518 \text{ l/mg} \cdot \text{cm}$ 。由此可列出联立方程，解得咖啡因浓度为1.55mg/l，即0.155mg/100ml，非那西丁浓度为10.1mg/l，即1.01mg/100ml，由于未知溶液稀释了250倍，所以药片中含非那西丁的量为  $1.01 \times 250 = 252\text{mg}$ ，含咖啡因的量为  $0.155 \times 250 = 38.8\text{mg}$ 。

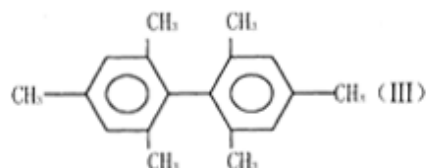
同样，甲苯酚中的甲基和羟基因位置不同有邻、间、对三种异构体，它们有各自不同的吸收谱带，可分别在波长277、273、268nm处测定吸光度，解联立方程即可算出混合物中各自组分的含量。

3. 通过对两个有机化合物（以环己烷为溶剂）的紫外光谱比较，发现（II）的紫外光谱中260nm处的吸收峰与（I）的相比大为减弱，从而表明空间位阻效应的存在。这是由于有机化合物（II）中分子中心

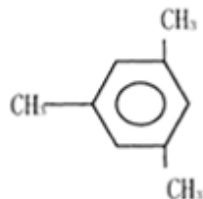
单键的邻位上有了两个体积较大的取代基（甲氧基），使两个苯环以中心键为轴，发生扭曲而不能处于同一个平面内，此时共轭关系受到很大影响，故使反映苯环大 $\pi$ 键为特征的260nm处的吸收就大大减弱了。



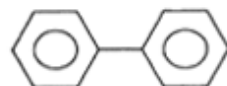
4. 在有机化合物（III）中，



由于两个苯环上相互处于邻位的四个甲基的位阻效应，使得两个苯环不能处于同一个平面内，其间的共轭关系被破坏。反映在其紫外光谱上，此化合物的紫外光谱很近似地等于两个孤立的间三甲苯

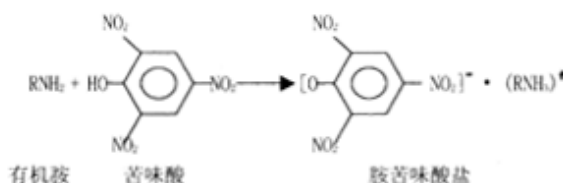


光谱之和，而与二联苯



的吸收光谱无关。

5. 制备衍生物也是扩大紫外光谱应用范围的一个途径。我们可以利用紫外光谱测定有机胺类化合物（ $\text{RNH}_2$ ）的分子量。 $\text{RNH}_2$ 本身在紫外区是没有吸收的，但可以利用化学反应制备衍生物，引入一个新的共轭系统。



反应生成的胺苦味酸盐 (1+1 加成产物) 在紫外有吸收。当波长为 380nm 时, 大多数的胺苦味酸盐在 95% 乙醇中的摩尔吸光系数大致相同, 均在  $1.344 \times 10^4$ , 因此我们就可以从苦味酸盐的乙醇溶液在 380nm 处的吸收, 由公式计算出胺苦味酸盐的分子量, 进而再折成未知胺的分子量。

例如, 用此方法测定古柯碱的分子量, 将古柯碱苦味酸盐 2.159 毫克溶于 100 毫升 95% 乙醇溶液中, 在 1 厘米厚吸收池中测得其吸光度为 0.550, 又知苦味酸的分子量为 229, 这样就可计算出古柯碱的分子量为

$$M = 13440 \times 2.159 \times 10 / (1000 \times 0.550) - 229 = 299$$

按古柯碱分子式 ( $C_{17}H_{21}O_4N$ ) 计算的话, 其分子量应为 303, 与此法计算出的分子量的偏差仅为 -0.8%。

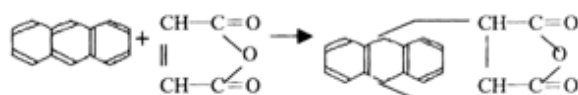
用此方法测定各类化合物的衍生物及其分子量的有关数据如表 1 所示。

表 1 分光光度法测各类化合物分子量的数据

化合物	衍生物	$\lambda_{\max}, (\text{nm})$	$E_{\max}$
胺	苦味酸盐	380	13440
饱和醇	$\beta$ -2,4-二硝基苯丙酸酯	242	14440
醛和酮	2,4-二硝基苯腙	360	22000
糖	脎	397	20360

6. 乙醇分子中不存在共轭系统, 它在波长 200—800nm 范围内是没有吸收的, 当乙醇与异氰酸苯酯 ( $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) 反应后, 在波长 280nm 处就会出现较强的吸收。

7. 有时很强的吸收会引起干扰作用, 象有些稠环化合物对某些波长的吸收就很强, 也可以采用化学反应去除之。如有机化合物具有三个大  $\pi$  键, 在波长 252nm 处有很强吸收, 其摩尔吸光系数可达  $2 \times 10^5$ , 会对一些在此也有吸收的化合物产生干扰, 我们可以让它与丁烯二酸酐发生狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 加成反应:



这样一来, 原来三个大  $\pi$  键共轭系统就被破坏了, 原先很强的吸收就被大大减弱了。

## 参 考 文 献

- [1] 陈耀祖编著, 有机分析, 北京: 高等教育出版社, 1981
- [2] 朱漪良主编, 分析仪器手册, 北京: 化学工业出版社, 1997

# Application of Spectrophotimetry in Organic Analysis

Yin Wei

(Beijing Municipal Chemical Industrial Research Institute, Beijing, 100022)

**Abstract:** Spectrophotometry is widely used in organic analysis, such as identify of organic compound structure, construction of three-dimensional structure, determination of molecular weight, anatomy of unknown substances and so on.

**Key words:** Spectrophotometry, organic analysis