

第二章 紫外光谱法

第三节 有机化合物紫外 光谱解析

一、一般规律

二、各类化合物的紫外
吸收光谱

三、影响紫外吸收光谱
的因素

下页



一、一般规律

UV中可得到各吸收带的 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 两类重要数据。

它反映了分子中生色团或生色团与助色团的相互关系，即分子共轭体系的特征，并不能反映整个分子的结构。

一般规律是：

(1) 200 ~ 750nm内无吸收，直链烷烃、环烷烃、饱和脂肪族化合物或非共轭烯烃等。

(2) 270 ~ 350nm范围内有低强度吸收峰(R带)，且峰形较对称，分子中含有醛、酮羰基。

(3) 200 ~ 250nm范围内有强吸收(E带)，结合250 ~ 300nm中等强度吸收(B带) 或显示不同程度精细结构则可能含苯环。

一般规律

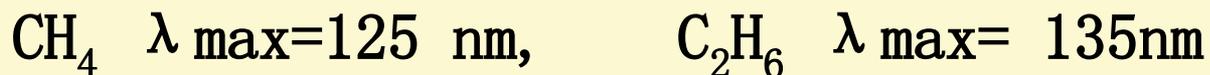
(4) 210 ~ 250nm范围内有强吸收, 则可能含有2个共轭双键; 260 ~ 300nm范围内有强吸收, 则该有机物含有3个或3个以上共轭双键。

(5) 300nm以上有高强度吸收, 该化合物具有较大的共轭体系。若高强度具有明显的精细结构, 则为稠环芳烃、稠环杂芳烃或其衍生物。

二、各类化合物的紫外吸收光谱

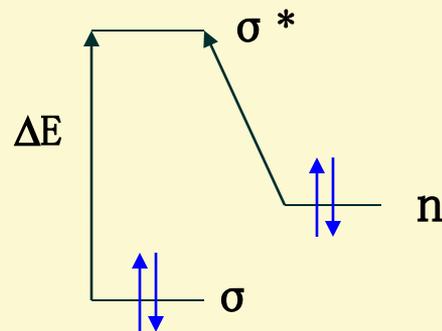
1. 饱和烃及取代衍生物

饱和烃中只含有 σ 电子，只有吸收很大能量后才能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，吸收出现在远紫外区。UV常用作溶剂。



饱和烃杂原子取代衍生物存在非键电子，产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，谱带红移。

	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
CH_3Cl	164-154	174
CH_3OH	150	183
CH_3NH_2	173	213



2. 烯类化合物

单烯烃： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁。

$\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} < \Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ ，吸收带在200nm左右。

		λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	162	$\sim 10^4$	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	178	$\sim 10^4$	
环己烯	$\pi \rightarrow \pi^*$	176	$\sim 10^4$	

共轭烯烃： π 电子发生共轭后降低电子跃迁所需的能量。

	λ_{\max}/nm	ϵ	
乙 烯	162	1.0×10^4	
丁 二 烯	217	2.1×10^4	
己 三 烯	258	3.5×10^4	
二甲基辛四烯	296	5.2×10^4	

共轭二烯化合物波长计算法：

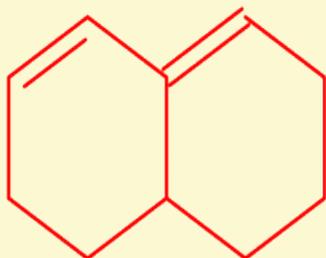
Woodward-Fieser 规则 (I)

共轭二烯有链状及环状两类，先从母体得到一个最大吸收基数，再对连接在母体 π 电子体系上的不同取代基以及其它结构因素加以修正。

母体基数

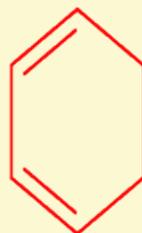
异环

214



同环

253



无环

217



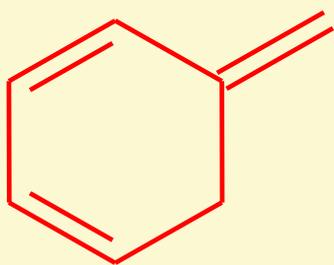
Woodward-Fieser 规则 (I)

确定二烯类型后，再根据取代基的类别，数目和位置加以修正。

增加一个共轭双键	+ 30 nm
烷基或环基取代	+ 5 nm
环外双键	+ 5 nm
-OCOR (乙酰基)	0
-OR (烷氧基)	+6 nm
-SR (烷硫基)	+30 nm
-Cl、- Br	+ 5 nm
-NR ₂	+60 nm

注意几点：

(a) 当同时存在两种情形的二烯烃体系时，选择波长长的为母体系统



看作环外双键
有两个共轭体系

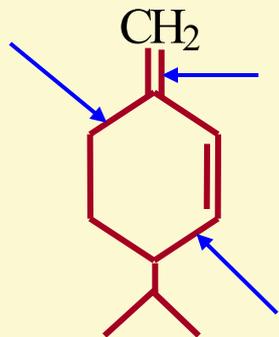
∴母体基数是
同环 > 无环 ∴选253

(b) 烷基取代和环外双键是指直接与共轭体系有关的。未参与共轭的 CH_2 不算环外双键，直接与环相连的双键为环外双键。

(c) 每增加一个共轭双键是指成串共轭分子。

(d) 单环共轭二烯的吸收带波长，与环的大小有关。

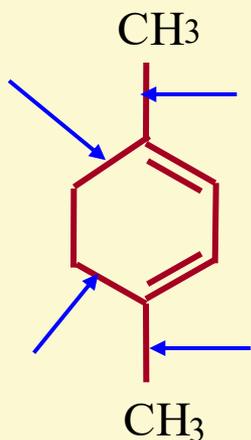
例1



环外亚甲基 - 4 - 异丙基 - 乙烯

母体基值	217 nm	无环
取代烷基	$5 * 2 = 10$	
环外双键	$5 * 1 = 5$	
计算值	232 nm	
实测值	232 nm	

例2



1,4 - 二甲基1,3 环已 - 二烯

母体基值	253 nm	同环
取代烷基	$5 * 4 = 20$	
计算值	273 nm	
实测值	275 nm	

四个以上双键共轭体系，可按Fischer-Kuhn规则计算

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{环内}} - 10R_{\text{环外}}$$

$$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 10^4 \times n$$

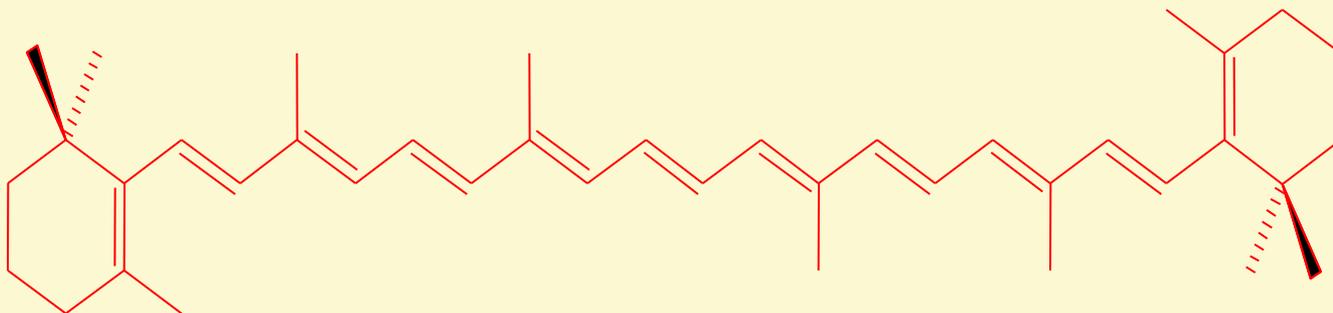
M - 共轭体系上取代基的烷基数

n - 共轭双键数

$R_{\text{环内}}$ - 含环内双键环的个数

$R_{\text{环外}}$ - 含环外双键环的个数

例：β - 胡萝卜素



$$\lambda_{\max} = 114 + 5 \times 10 + 11 \times (48.0 - 1.7 \times 11) - 16.5 \times 2 = 453.3 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 10^4 \times 11 = 19.1 \times 10^4$$

3. 羰基化合物

(1) 饱和羰基化合物:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 四种跃迁;

常常在发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的同时, n 电子亦被激发而跃迁到 π^* 轨道, 完成 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在 120–130nm 之间产生吸收

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 160 nm 左右产生吸收

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在 180 nm 左右产生吸收

孤立羰基化合物研究最多的是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 谱带吸收在 270–300nm 附近。低强度的宽谱带。 ($\epsilon=10 \sim 20$)

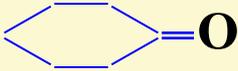
R 带位置的变化对溶剂很敏感

羰基吸收峰受取代基影响显著位移

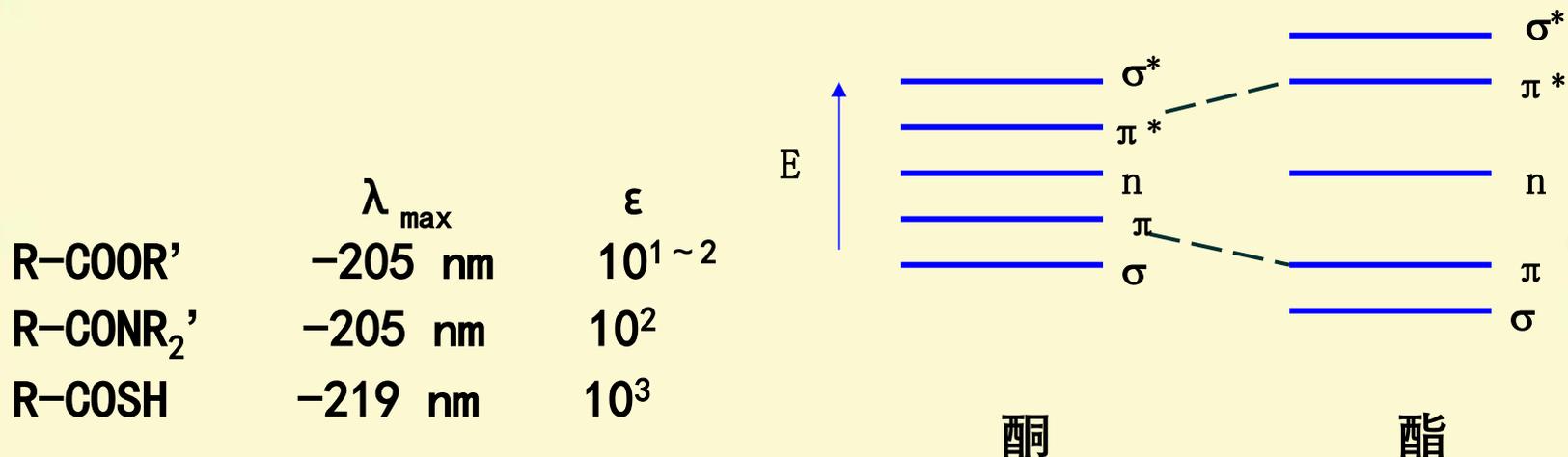
醛酮均在270 -300nm有R吸收带，但略有差别。

酮：270 -280nm， 醛：280-300nm附近

酮比醛多一个烃基，由于超共轭效应 π 轨道能级降低， π^* 轨道能级升高， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要较高的能量。

	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	
$n \rightarrow \sigma^*$ /nm	190	180	
$n \rightarrow \pi^*$ /nm	289	280	291
ϵ	12.5	22	15

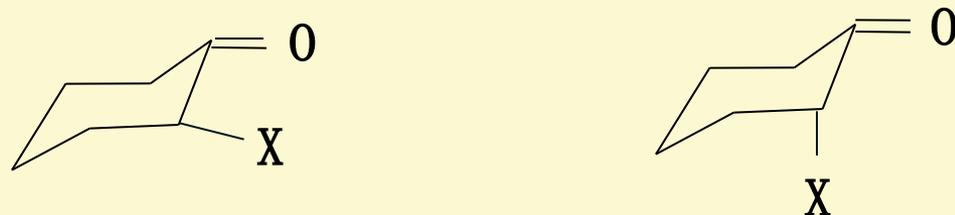
羧酸、酯、酰胺羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收紫移。



羰基与杂原子上未成对电子共轭， π 轨道能级降低， π^* 轨道能级升高， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量增大，谱带紫移。

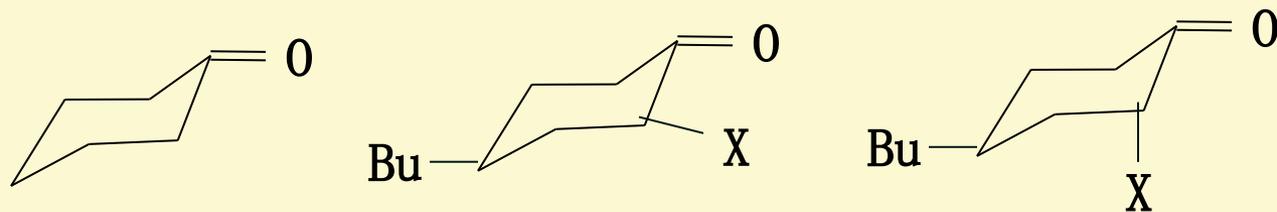
UV可鉴别酮和醛的结构，且可以与酸、酯、酰胺区分开

α -取代基也会影响 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收波长



α -取代环己酮两种可能构象

取代基在直立键 (a键)和在平伏键 (e键)上对羰基吸收峰产生不同的影响



$\lambda_{\max} / \text{nm}$	288	286	306
ϵ_{\max}	15	17	49

2-氯-4-叔丁基环己酮

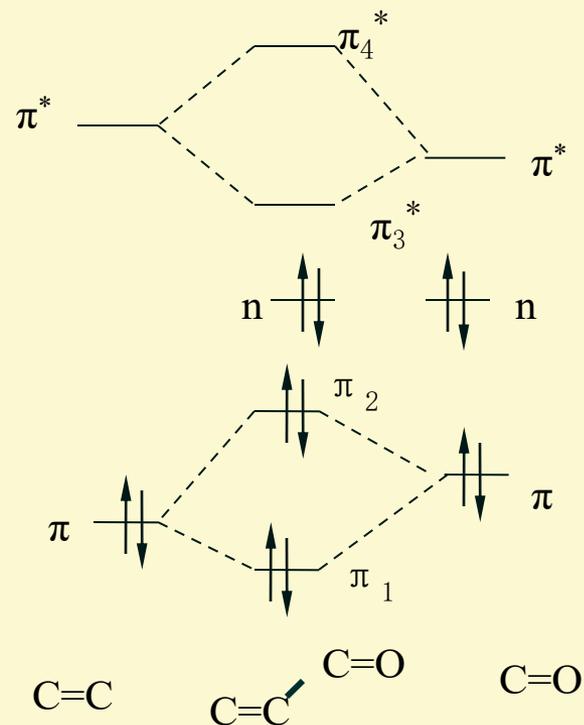
(2) 不饱和羰基化合物

α , β 不饱和醛酮中, C=C与C=O处于共轭状态, 使K带和R带比简单醛酮中相应谱带处于波长更长的方向。

	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
$\lambda_{\max} / \text{nm}$	220	300
ϵ_{\max}	10000	10 ~ 1000

随着与羰基共轭数目的增加, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量不断降低, K带迅速红移, 且吸收强度增加。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁因共轭链的增加影响较小。



不饱和羰基分子轨道和电子跃迁

α , β 不饱和羧酸及其衍生物

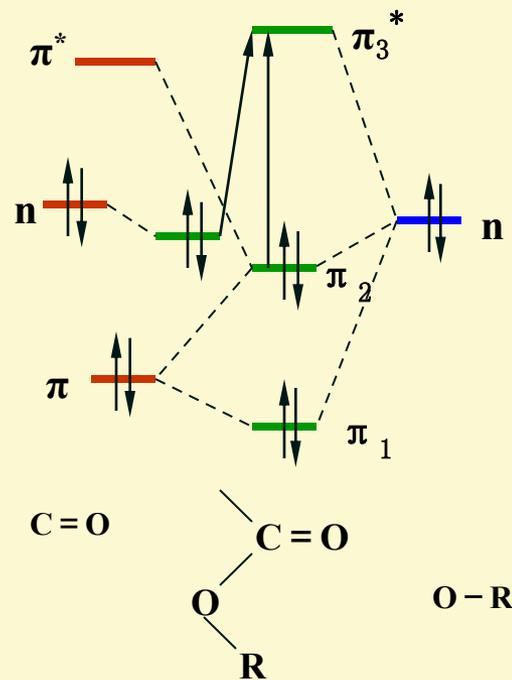
R带比相应醛酮显著地紫移。

RCO-X中，X基团中n占据p轨道与羰基 π 轨道发生p - π 共轭效应，形成多电子的大 π 体系。

X基团的亲电诱导效应羰基n轨道能级轨道略有降低。

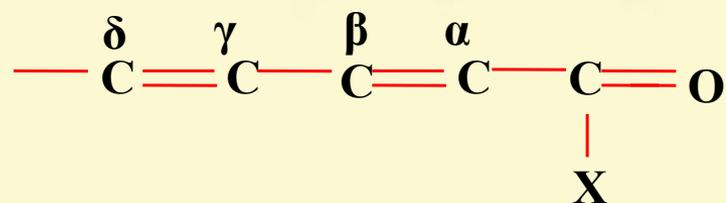
由于反键轨道能级较高，K带也发生紫移。

烷基取代的 α , β 不饱和羧酸及其衍生物，由于 σ - π 共轭效应，K带向红移动。



羧酸及其衍生物分子轨道和电子跃迁

Woodward-Fieser 规则 (II)



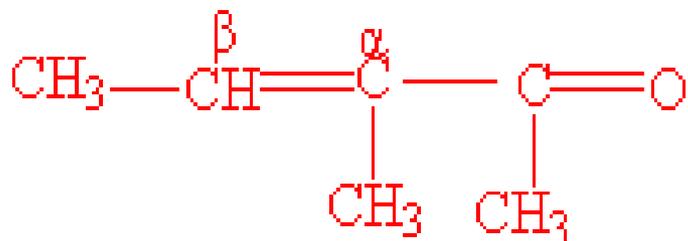
烯基上取代:

		α	β	γ	δ
烷基	- R	10	12	18	18
烷氧基	- OR	35	30	17	31
羟基	- OH	35	30	50	50
酰基	- OCOR	6	6	6	6
卤素	- Cl	15	12	12	12
卤素	- Br	25	30	25	25
	- SR		80		
	- NR ₂		95		

溶剂校正:

二氧六环	+5nm	氯仿	+ 1nm
乙醚	+ 7nm	水	- 8nm

例1



基值

215nm

烷基取代

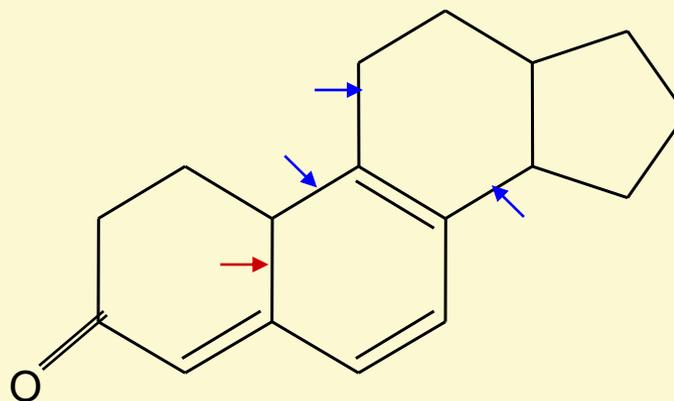
α 10 nm (=1*10)

β 12 nm (=1*12)

237 nm 计算

236 nm 实测

例2



基值: 215

β -烷基 + 12

γ -以远烷基 3×18

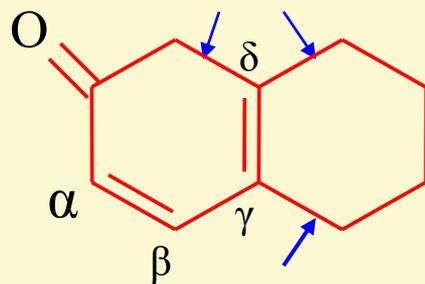
同环双键 + 39

延伸双键 2×30

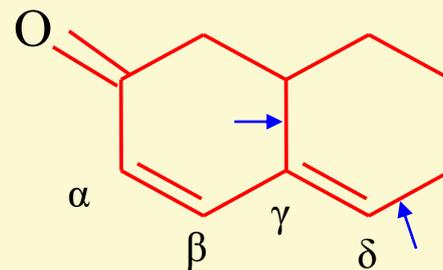
环外双键 + 5

385nm (388nm)

例3 . 下列两个异构体，能否用紫外光谱区别。



A



B

基值	215	215
烷基取代 γ	18	18
δ	36	18
同环双键	39	0
环外双键	0	5
增加一个共轭双键	30	30
	<hr/>	<hr/>
	338	286

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/75715111500006043>