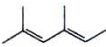


紫外光谱

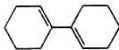
【例 1】 共轭多烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带最大吸收波长 λ_{\max} 的计算

(1)




$\lambda_{\text{基}}$	无环二烯母体	217nm
校正项	4 个烷基 (-R) 取代 4×5	+20
λ_{\max} (计算值)		237
λ_{\max} (实测值)		238

(2)



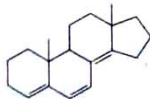
$\lambda_{\text{基}}$	非稠环二烯母体	217nm
校正项	4 个烷基 (-R) 或将环切开剩下烷基 4×5	+20 +5
λ_{\max} (计算值)		237
λ_{\max} (实测值)		238

(3)




$\lambda_{\text{基}}$	异环二烯 (稠环) 母体	214nm
校正项	① 3 个烷基 (-R) 或将环切开剩下烷基 3×5 ② 1 个环外双键 1×5	+15 +5
λ_{\max} (计算值)		234
λ_{\max} (实测值)		235

(4)



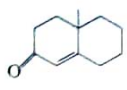
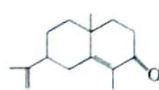
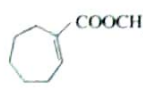
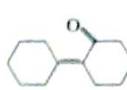
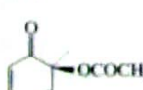

$\lambda_{\text{基}}$	异环二烯 (稠环) 母体	214nm
校正项	① 共轭双键 1×30 ② 5 个烷基 (-R) 或将环切开剩下烷基 5×5 ③ 2 个环外双键 2×5	+30 +25 +10
λ_{\max} (计算值)		279
λ_{\max} (实测值)		283

(5)



$\lambda_{\text{基}}$	同环二烯母体	253nm
校正项	2 个烷基 (-R) 或将环切开剩下烷基 2×5	+10
λ_{\max} (计算值)		263
λ_{\max} (实测值)		265

【例 2】 α, β -不饱和醛及酮 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带最大吸收波长 λ_{\max} 的计算。

(1)		$\lambda_{\text{基}}$	六元环烯酮母体	215nm	
		校正项	① 2 个 β 烷基 (-R)	2×12	+24
			② 1 个环外双键	1×5	+5
		λ_{\max} (计算值)			
λ_{\max} (实测值)				245nm	
(2)		$\lambda_{\text{基}}$	六元环烯酮母体	215nm	
		校正项	① 1 个 α 烷基 (-R)	1×10	+10
			② 2 个 β 烷基 (-R)	2×12	+24
			③ 1 个环外双键	1×5	+5
λ_{\max} (计算值)				254nm	
λ_{\max} (实测值)				252nm	
(3)		$\lambda_{\text{基}}$	烯酯母体	193nm	
		校正项	① 1 个 α 烷基 (-R)	1×10	+10
			② 1 个 β 烷基 (-R)	1×12	+12
			③ 七元环中的环内双键	1×5	+5
λ_{\max} (计算值)				220nm	
λ_{\max} (实测值)				222nm	
(4)		$\lambda_{\text{基}}$	无环烯酮母体	215nm	
		校正项	① 1 个 α 烷基 (-R)	1×10	+10
			② 2 个 β 烷基 (-R)	2×12	+24
			③ 2 个环外双键	2×5	+10
λ_{\max} (计算值)				259nm	
λ_{\max} (实测值)				258nm	
(5)		$\lambda_{\text{基}}$	六元环烯酮母体	215nm	
		校正项	① 共轭双键	1×30	+30
			② 1 个 δ 烷基 (-R)	1×18	+18
			③ 1 个同环二烯	1×39	+39
λ_{\max} (计算值)				302nm	
λ_{\max} (实测值)				300nm	
(6)		$\lambda_{\text{基}}$	烯醛母体	210nm	
		校正项	① 1 个 α 烷基 (-R)	1×10	+10
			② 2 个 β 烷基 (-R)	2×12	+24
		λ_{\max} (计算值)			
λ_{\max} (实测值)				242nm	

【例 3】乙酰乙酸乙酯有酮式和烯醇式两种互变异构体：

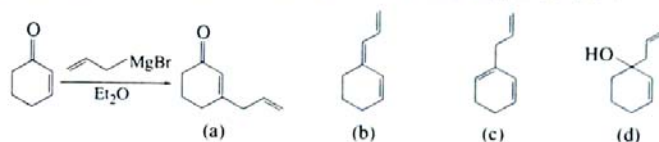


在近紫外光谱产生 $\lambda_{\max} = 272\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} = 16$) 和 $\lambda_{\max} = 243\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} = 16000$) 两个吸收带。

试分析每个吸收带对应的吸收带类型，并说明是由哪个异构体贡献的。

解 近紫外光区的 $\lambda_{\max} = 272\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} = 16$) 吸收带，是 $n-\pi^*$ 跃迁所产生 R 吸收带；是酮式异构体贡献的。近紫外光区的 $\lambda_{\max} = 243\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} = 16000$)，是共轭体系 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的 K 吸收带；是烯醇式异构体贡献的。

【例 4】 从如下反应体系中分离出一种纯产物，经紫外光谱分析在 $\lambda_{\max} = 254\text{nm}$ 处出现一个强吸收谱带，请说明下面四个产物中哪个结构符合光谱检测结果。



解 在 $\lambda_{\max} = 254\text{nm}$ 处出现一个强吸收谱带，说明分子中含有二个双键以上的共轭体系。

(a) 产物为 α,β -不饱和醛及酮，应产生两个谱带，其 K 吸收带的 λ_{\max} 通过伍德沃德-菲泽规则计算： $\lambda_{\max} = 215 + 2 \times 12 = 239\text{nm}$ ，与实测值差距较大，所以 (a) 结构可以排除。

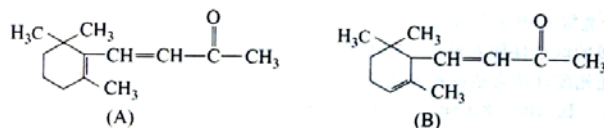
(b) 产物为共轭多烯，其 K 吸收带的 λ_{\max} 通过伍德沃德-菲泽规则计算： $\lambda_{\max} = 217 + 2 \times 5 + 5 + 30 = 262\text{nm}$ ，与实测值接近。

(c) 产物为同环二烯多烯，其 K 吸收带的 λ_{\max} 通过伍德沃德-菲泽规则计算： $\lambda_{\max} = 253 + 3 \times 5 = 268\text{nm}$ ，与实测值差距比 (b) 结构大，所以 (c) 结构可以排除。

(d) 产物没有共轭体系，所以 (d) 结构可以排除。

通过以上分析证明 (b) 结构最符合光谱检测结果，但需要进一步验证。

【例 5】 紫罗兰酮有两种异构体， α 异构体的紫外吸收峰在 228nm ($\epsilon = 14000$)， β 异构体的紫外吸收峰在 296nm ($\epsilon = 11000$)。该指出这两种异构体分别属于下面的哪一种结构。



解 计算 λ_{\max} 确定结构：

(A) 结构： $\lambda_{\max} =$ 无环烯酮母体 + γ 位 1 个烷基取代 + δ 位 2 个烷基取代 + 1 个共轭双键

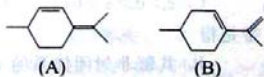
$$= 215 + (1 \times 18) + (2 \times 18) + 30 = 299$$

(B) 结构： $\lambda_{\max} =$ 无环烯酮母体 + β 位 1 个烷基取代

$$= 215 + (1 \times 12) = 227$$

通过计算证明 (A) 为 β 异构体，(B) 为 α 异构体。

【例 6】 由某挥发油中分出一种纯物质，在己烷中测得 $\lambda_{\max} = 242\text{nm}$ ，其他分析方法初步确定该化合物的结构可能为如下 (A) 或 (B)。试根据紫外光谱数据推断为哪种结构。



解 计算 λ_{\max} 确定结构：

(A) 结构： $\lambda_{\max} =$ 共轭二烯母体 + 4 个烷基取代 + 1 个环外双键

$$= 217 + (4 \times 5) + 5 = 242$$

(B) 结构： $\lambda_{\max} =$ 共轭二烯母体 + 3 个烷基取代

$$= 217 + (3 \times 5) = 232$$

通过计算证明 (A) 结构 $\lambda_{\max} = 242\text{nm}$ 最接近实测值，所以该化合物的结构为 (A)。