

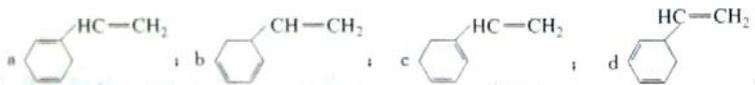
紫外光谱

(一) 判断题 (正确的在括号内填“√”号; 错误的在括号内填“×”号。)

1. 在分光光度法中, 根据在测定条件下吸光度与浓度成正比的比耳定律的结论, 被测定溶液浓度越大, 吸光度也越大, 测定的结果也越准确。()
2. 有机化合物在紫外-可见光区的吸收特性, 取决于分子可能发生的电子跃迁类型, 以及分子结构对这种跃迁的影响。()
3. 不同波长的电磁波, 具有不同的能量, 其大小顺序为: 微波>红外光>可见光>紫外光>X射线。()
4. 符合比耳定律的有色溶液稀释时, 其最大吸收峰的波长位置不移动但吸收峰强度发生浅色效应。()
5. 区分一化合物究竟是醛还是酮的最好方法是紫外光谱分析法。()
6. 有色化合物溶液的摩尔吸光系数随其浓度的变化而改变。()
7. 由共轭体系 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带称为 K 吸收带。()
8. 紫外-可见吸收光谱是分子中电子能级变化产生的, 振动能级和转动能级不发生变化。()
9. 极性溶剂一般使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带发生红位移, 使 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带发生蓝位移。()
10. 在紫外光谱中, 发色团指的是有颜色并在近紫外和可见区域有特征吸收的基团。()

(二) 单选题

1. 分子的紫外-可见吸收光谱呈带状光谱, 其原因是什么? ()
A. 分子中价电子运动的离域性质;
B. 分子振动能级的跃迁伴随着转动能级的跃迁;
C. 分子中价电子能级的相互作用;
D. 分子电子能级的跃迁伴随着振动、转动能级的跃迁。
2. 紫外-可见分光光度计法合适的检测波长范围是 ()。
A. 400~800nm; B. 200~800nm; C. 200~400nm; D. 10~1000nm。
3. 在下列化合物中, 哪一个在近紫外光区产生两个吸收带。()
A. 丙烯; B. 丙烯醛; C. 1,3-丁二烯; D. 丁烯。
4. 丙酮的紫外-可见吸收光谱中, 对于吸收波长最大的那个吸收峰, 在下列四种溶剂中吸收波长最短的是哪一个。()
A. 环己烷; B. 氯仿; C. 甲醇; D. 水。
5. 下列四种化合物



它们在紫外-可见光区中, λ_{\max} 分别为 ()。

- A. $a > b > c > d$; B. $b > c > d > a$; C. $c > d > a > b$; D. $d > a > b > c$ 。
6. 在化合物的紫外吸收光谱中, K 带是指 ()。
A. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; B. 共轭非封闭体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁;
C. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; D. 共轭非封闭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。
7. 在化合物的紫外吸收光谱中, R 带是指 ()
A. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; B. 共轭非封闭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;
C. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; D. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。
8. 符合朗伯-比耳定律的有色溶液稀释时, 摩尔吸光系数的数值 ()。

- A. 增大; B. 减小; C. 不变; D. 无法确定变化值。
9. 有关摩尔吸光系数的描述正确的是 ()。
- A. 摩尔吸光系数是化合物吸光能力的体现, 与测量波长无关;
 B. 摩尔吸光系数的大小取决于化合物本身性质和浓度;
 C. 摩尔吸光系数越大, 测定的灵敏度越高;
 D. 摩尔吸光系数越小, 测定的灵敏度越高;
10. 透光率与吸光度的关系是 ()。
- A. $\lg 1/T=A$; B. $\lg T=A$; C. $1/T=A$; D. $T=\lg 1/A$ 。
11. 在紫外-可见吸收光谱中, 助色团对谱带的影响是使谱带 ()。
- A. 波长变长; B. 波长变短; C. 波长不变; D. 谱带蓝移。
12. 区别 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型, 可以用吸收峰的 ()。
- A. 最大波长; B. 形状; C. 摩尔吸光系数; D. 面积。
13. 紫外光谱一般都用品的溶液测定, 溶剂在所测定的紫外光谱区必须透明, 以下溶剂可适用于 210nm 的是 ()。
- A. 95%乙醇; B. 水; C. 乙醚; D. 正己烷。
14. 某化合物在 220~400nm 范围内没有紫外吸收, 该化合物可能属于以下化合物中的哪一类? ()
- A. 芳香族化合物; B. 含共轭双键化合物;
 C. 醛类; D. 醇类。
15. 某化合物在正己烷中测得 $\lambda_{\max}=305\text{nm}$, 在乙醇中测得 $\lambda_{\max}=307\text{nm}$, 请指出该吸收是由下述哪一种跃迁类型所引起的? ()
- A. $n \rightarrow \pi^*$; B. $n \rightarrow \sigma^*$; C. $\pi \rightarrow \pi^*$; D. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 。
16. 某化合物分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 在紫外光谱上有两个吸收带: $\lambda_{\max}=224\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=9750$); $\lambda_{\max}=314\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=38$); 以下可能的结构是 ()。
- A. $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCOCH}_3$; B. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$;
 C. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$; D. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 。
17. 在苯胺的紫外光谱中, $\lambda_{\max}=230\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=8600$) 的一个吸收带是 ()。
- A. K 带; B. R 带; C. E_2 带; D. B 带。
18. 某化合物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2$, 其不饱和度是 ()。
- A. 6; B. 5; C. 4; D. 3。
19. 某羰基化合物在近紫外光区和可见光区只产生一个 $\lambda_{\max}=204\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=60$) 的弱谱带, 指出该化合物的类型是 ()。
- A. 酮类; B. α, β -不饱和醛及酮;
 C. 酯类; D. α, β -不饱和酯。
20. 某芳香化合物产生两个紫外吸收谱带分别为 $\lambda_{\max}=211\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=6200$) 和 $\lambda_{\max}=270\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=1450$)。如果在碱性条件下测定两个谱带分别红移到 $\lambda_{\max}=236\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=9400$) 和 $\lambda_{\max}=287\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=2600$), 指出该化合物的类型是 ()。
- A. 芳酮; B. 酚类; C. 芳胺; D. 卤代芳烃。
21. 某芳香化合物产生两个紫外吸收谱带分别为 $\lambda_{\max}=230\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=8600$) 和 $\lambda_{\max}=280\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=1450$)。如果在酸性条件下测定两个谱带分别蓝移到 $\lambda_{\max}=203\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=7500$) 和 $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=160$) 指出该化合物的类型是 ()。
- A. 芳酮; B. 酚类; C. 芳胺; D. 卤代芳烃。
22. 某羰基化合物在近紫外光区和可见光区只产生一个 $\lambda_{\max}=275\text{nm}$ ($\epsilon_{\max}=22$) 的弱谱带, 指出该化合物的类型是 ()。
- A. 酮类; B. α, β -不饱和酮; C. 酯类; D. α, β -不饱和酯
23. 下列哪个化合物不适合作为紫外吸收光谱的溶剂? ()
- A. 环己烷; B. 甲醇; C. 乙腈; D. 甲苯。
24. 下列基团不属于紫外-可见光光谱中助色团的是 ()。

- A. $-\text{OH}$; B. $-\text{NH}_2$; C. $\text{C}=\text{O}$; D. $-\text{Cl}$.

25. 在苯酚的紫外光谱中, $\lambda_{\text{max}}=211\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6200$) 的一个吸收带是 ()。
- A. K 带; B. R 带; C. B 带; D. E₂ 带。
26. 苯乙酮的紫外吸收光谱产生三个谱带, 分别为 $\lambda_{\text{max}}=240\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=13000$); $\lambda_{\text{max}}=278\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1100$); $\lambda_{\text{max}}=319\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=50$)。试问 $\lambda_{\text{max}}=278\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1100$) 谱带是 ()。
- A. K 带; B. R 带; C. B 带; D. E₂ 带。
27. 化合物 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 的紫外光谱中, $\lambda_{\text{max}}=320\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=30$) 的一个吸收带是 ()。
- A. K 带; B. R 带; C. B 带; D. E₂ 带。
28. 某化合物的一个吸收带在正己烷中测得 $\lambda_{\text{max}}=327\text{nm}$; 在水中测得 $\lambda_{\text{max}}=305\text{nm}$, 请指出该吸收是由下述哪一种跃迁类型所引起的? ()
- A. $n\rightarrow\pi^*$; B. $n\rightarrow\sigma^*$; C. $\pi\rightarrow\pi^*$; D. $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 。
29. 用紫外吸收光谱区别共轭烯烃和 α,β -不饱和醛及酮可根据哪个吸收带出现与否来判断。()
- A. K 带; B. R 带; C. E₁ 带; D. E₂ 带。
30. 苯乙烯的紫外吸收光谱产生两个谱带, 分别为 $\lambda_{\text{max}}=248\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=15000$); $\lambda_{\text{max}}=282\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=740$)。试问 $\lambda_{\text{max}}=248\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=15000$) 谱带是 ()。
- A. K 带; B. R 带; C. B 带; D. E₂ 带。

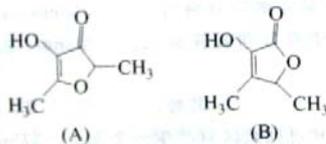
(三) 问答题

- 简述紫外-可见光谱法及其特点。
- 试说明有机化合物的紫外吸收光谱的电子跃迁有哪几种类型及吸收带类型。
- 苯乙酮能发生几种类型的电子跃迁, 在近紫外区能出现哪几个吸收带?
- 简述引起比耳定律偏离线性的原因。
- 简述紫外-可见光谱选择溶剂的基本原则。
- 简述溶剂对紫外-可见吸收光谱的影响。
- 简述紫外-可见光谱的发色团。
- 简述如何通过 pH 值判断酚性化合物和苯胺类化合物。
- 试说明采用什么方法可以区别 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 跃迁类型。
- 下述化合物中, 何者在近紫外光区有吸收, 并说明原因。

- (A) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 (B) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

(四) 结构解析题

- 4-甲基戊烯酮(也称异丙叉丙酮)有两种异构体, 其结构为: (A) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}(\text{CH}_3)$, (B) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}(\text{CH}_3)$ 。它们的紫外吸收光谱一个在 $\lambda_{\text{max}}=235\text{nm}$ ($\epsilon=12000$) 有强吸收, 另一个在 220nm 以后无强吸收。判别各光谱属于何种异构体, 并说明原因。
- 某化合物根据红外光谱及核磁共振谱推定其结构可能为 (A) 或 (B), 而在甲醇中测其紫外光谱为 λ_{max} 为 281nm ($\epsilon=9700$), 试问结构为何种?

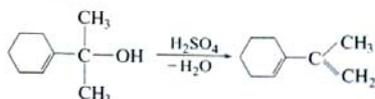


- 乙酰乙酸酯有酮式和烯醇式两种互变异构体:



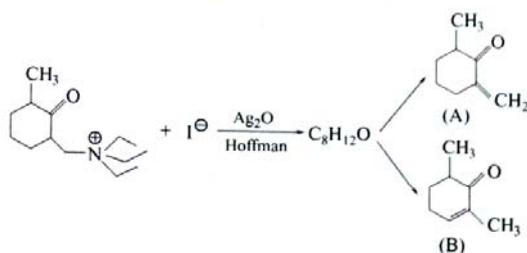
在极性溶剂水中, 哪个异构体占优势? 在非极性溶剂己烷中, 哪个异构体占优势? 并说明原因。

4. 2-(1-环己基)-2-丙醇在硫酸中脱水反应的到分子式为 C_9H_{14} 的共轭烯烃化合物，测得其紫外光谱 $\lambda_{max} = 242nm$ ($\epsilon_{max} = 10100$)。预计脱水过程如下：

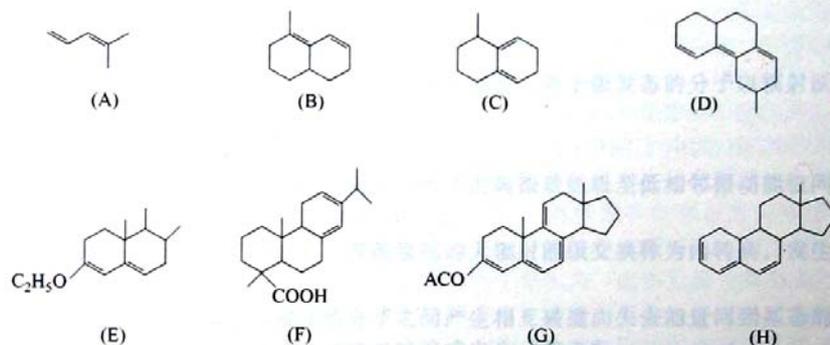


试推断这个反应机理是否正确，并讨论其反应过程。

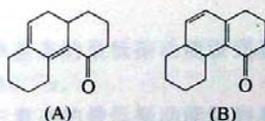
5. 如下所示化合物 Hoffman 消去反应产生烯类化合物，产物作紫外光谱测得 $\lambda_{max} = 236.5nm$ 。预计可能有 (A) 和 (B) 两种结构，推断产物为哪种结构。



6. 根据 Wood Ward-Fieser 规则计算下列共轭烯烃的 λ_{max} 。

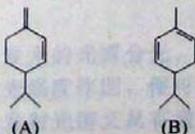


7. 某化合物初步推断其可能的结构为如下所示 (A) 或 (B)，在乙醇中测得 $\lambda_{max} = 352nm$ ，试根据紫外光谱数据推断为哪种结构。



8. 某化合物为一环己烯酮的衍生物，在乙醇中测得 $\lambda_{max} = 237nm$ ，假如共轭体系上连有烷基 (R)，指出发色团可能的结构，并根据紫外光谱数据确定 R 的位置。

9. 水芹烯有两种异构体， α 异构体的紫外吸收峰在 $263nm$ ($\epsilon = 2500$)， β 异构体紫外吸收峰在 $231nm$ ($\epsilon = 9000$)。指出这两种异构体分别属于下面的哪一种结构。



10. 根据 Wood Ward-Fieser 规则计算下列 α,β -不饱和醛酮在乙醇中的 λ_{\max} 。



(A)



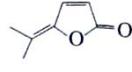
(B)



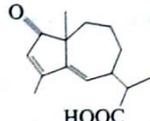
(C)



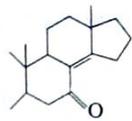
(D)



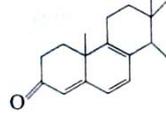
(E)



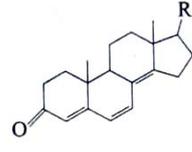
(F)



(G)



(H)



(I)