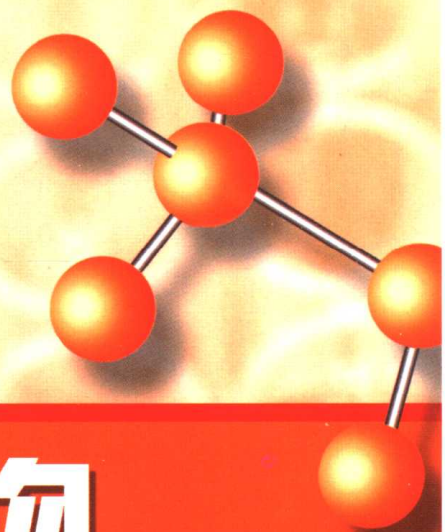
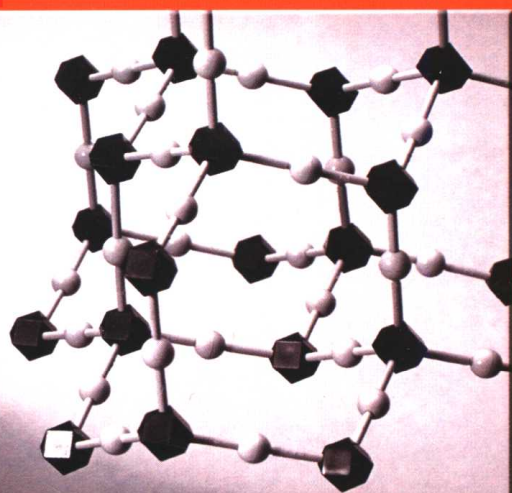


冯金城 编著



有机化合物 结构分析与鉴定



6
3

国防工业出版社

有机化合物结构与鉴定

冯金城 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物结构分析与鉴定/冯金城编著. —北京:
国防工业出版社, 2003.5

ISBN 7-118-03093-7

I. 有... II. 冯... III. ①有机化合物—结构分析
②有机化合物—鉴定 IV. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 007984 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

新艺印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 14½ 373 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

印数:1—3000 册 定价:23.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

**天津市高校“十五”重点学科
天津师范大学教材建设基金
资助项目**

前 言

有机分析是介于有机化学和分析化学之间的边缘学科。它是利用有机化学中的理论及分析化学中的某些方法对有机化合物进行定性、定量以及混合物分离方面的研究。随着现代分析手段的不断出现,有机分析以它那简便、快速、准确的优势,在生物学、医学、环境科学及材料科学诸方面发挥越来越大的作用。有机分析也是师范院校的一门重要的化学选修课。由于课时的限制,不可能在短时间内进行非常详细的介绍。因此,本书主要侧重两个方面的内容:第一部分为有机化合物结构分析,简单介绍四谱技术在有机化合物结构分析中的应用及识谱方法;第二部分介绍有机化合物的系统鉴定方法,包括化学鉴定及光谱鉴定。考虑分离技术及色谱方法的内容已有专门课程介绍,因此,本书这两方面的知识不再重复。

本书适合理工院校化学系本科选修课及高职工业分析专业相关课程的学习。书后附有适量的习题,教师可根据学生的学习程度有选择地使用。

本书在编写过程中,得到天津师范大学教材建设基金委员会的大力支持和帮助,化学系本、专科的部分学生使用了本书的初稿;南开大学化学学院的岳长荣、李松兰教授对本书提出了不少建设性的意见,99级许萌同学打印了初稿、金秋茹、陈煦、杜建云、孙永祺、孙云霞、顾炳鸿等老师提供了部分实验。在此一并致谢!由于编者水平有限,时间仓促,书中不妥之处和错误在所难免,敬请同行及读者批评指正!

编 者

2002年12月

目 录

绪言	1
----------	---

第一部分 有机化合物结构分析

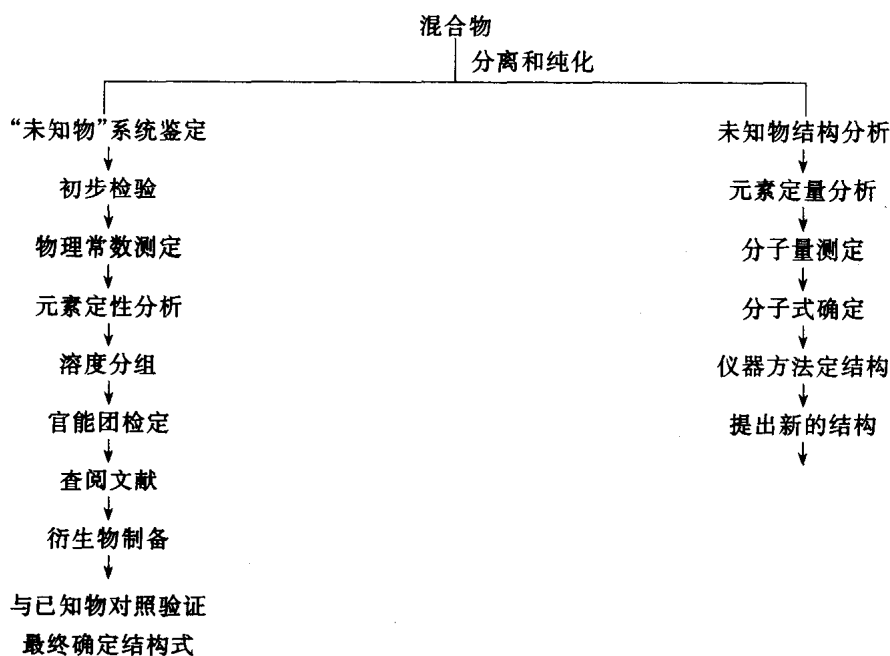
第一章 紫外光谱法	2	3.1 核磁共振的基本原理	61
1.1 电磁波的基本知识	2	3.2 核磁共振仪与操作技术	63
1.2 紫外吸收光谱的基本原理	4	3.3 化学位移	65
1.3 紫外光谱议	6	3.4 自旋偶合与偶合常数	74
1.4 有机化合物的紫外光谱	7	3.5 自旋体系的分类	83
1.5 紫外光谱在结构分析中的 应用	12	3.6 二级谱分析	86
习题	14	3.7 苯环氢的解析	91
第二章 红外光谱法	16	3.8 简化图谱的几种方法	94
2.1 红外光谱法原理	16	3.9 氢谱解析的程序	96
2.2 红外光谱图	19	3.10 标准谱图的使用	97
2.3 红外光谱议	20	3.11 ^1H NMR 谱图解析实例	98
2.4 制样技术	21	3.12 碳-13 核磁共振	100
2.5 各种基团的特征吸收频率	23	习题	110
2.6 影响基团频率的因素	24	第四章 质谱法	119
2.7 各类有机化合物的红外吸收 光谱	25	4.1 质谱计及其工作原理	119
2.8 有机物红外光谱解析	48	4.2 质谱计的特点及性能指标	120
2.9 标准谱图的使用	50	4.3 质谱表示方法	121
2.10 红外光谱例解	54	4.4 质谱中的离子类型	122
习题	57	4.5 分子离子峰和分子式的确定	124
第三章 核磁共振谱	61	4.6 离子裂解方式和裂解规律	129
		4.7 各类有机化合物的质谱	132
		4.8 质谱的解析	140
		习题	147

第二部分 有机化合物系统鉴定

第五章 有机化合物系统鉴定 方法	153	5.7 有机化合物系统鉴定实例	181
5.1 初步检验	153	习题	184
5.2 物理常数的测定	154	附录	187
5.3 元素定性分析	158	附录一 衍生物表	187
5.4 分子式的确定	160	附录二 综合解析题	204
5.5 溶度分组	161	习题考参答案	216
5.6 官能团检验	165	参考文献	225

绪 言

一般研究有机化合物的程序是,首先对样品进行分离和纯化,使之得到纯物质后再进行定性及定量分析。在分析的样品中,一类是文献上已有记载的,结构已知的化合物;另一类是结构未知的新化合物。但这两类对研究者本身来讲都是未知物。对前一类的“未知物”主要证明该“未知物”与哪一个已知物相符合即可,这种方法为有机化合物的系统鉴定。而后一类则要进行一系列的测试步骤,最后推出其结构,即所谓的结构分析,通常难度较大。这两种方法的大致过程如下所示:



本书第一部分介绍有机结构分析,第二部分介绍有机化合物系统鉴定法。

第一部分 有机化合物结构分析

有机化学家通常把紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱称为四大谱。综合四种波谱方法可以对有机化合物的结构进行鉴定和分析。实际上这四种方法在结构分析中所起的作用并非同等重要。通常,利用红外光谱法确定含有哪些官能团;核磁共振法确定质子的种类、数目及排列顺序;质谱法可确定分子的局部结构及全部结构;在这些分析的基础上再利用紫外光谱确定分子是否含有不饱和键,特别是处于共轭基团的分子,紫外光谱才呈现出它的特性。因此,从目前四种波谱分析中,首推核磁共振法,由于它操作方便,推断结构准确,已被许多实验室采用。而红外和紫外光谱法由于仅能反映有哪些官能团及重键的存在,而对整个分子的结构不能确定,只能作为一种辅助手段。而质谱法尽管在结构分析中具有独特的解析能力,但由于解析方法的复杂和仪器费用的昂贵,目前还不能作为一种十分普及的方法使用。

第一章 紫外光谱法

1.1 电磁波的基本知识

1.1.1 电磁波的基本公式

量子理论指出,如果物质吸收的辐射能恰好等于分子中两个能级间能量差时,才可以被分子吸收,即提高分子的内能。电磁波谱区域及类型见表 1-1。

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中 h ——普朗特(plank)常数,其值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$;

ν ——频率;

λ ——电磁波的波长;

c ——真空状态下的电磁波的速度。

实际上,不同频率的光量子的能量,引起分子的跃迁形式是不同的。通常分子所具有的内能可以看成是电子、振动和转动能量的总合:

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

分子内电子的运动,各原子之间的振动及分子的转动都是量子化的微观运动,即能量的变化是不连续的,它们只能处于不同能量的分立能级(量子化的能级)上。

表 1-1 电磁波谱区域及类型

波长 /nm	10	10^3	10^6	10^8	10^{11}	
波数 / cm^{-1}	10^8	10^4	10	10^{-1}	10^{-4}	
能量	eV	124	1.24	1.24×10^{-3}	1.24×10^{-5}	1.24×10^{-8}
	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.20×10^7	1.20×10^5	1.20×10^2	1.20	1.20×10^{-3}
电磁波区域	X 射线区	紫外光可见区	红外区	微波区	无线电波区	
分子吸收能量后的变化	分子内层电子跃迁	分子价电子跃迁	原子间的振动和转动能级跃迁	分子中的转动动能	自旋核在特定磁场中的跃迁	
光谱类型	电子光谱		振动光谱	转动光谱	自旋核跃迁光谱(核磁共振)	

例如:某分子中存在有三个振动能级分别为 E_{v_1} 、 E_{v_2} 、 E_{v_3} (见图 1-1),当分子获得 ΔE_2 的能量时,则可以从 E_{v_1} 跃迁到 E_{v_2} ,也可以吸收 ΔE_3 的能量从 E_{v_1} 跃迁到 E_{v_3} 。这些数值都是恒定的。若某物质的分子处于 E_{v_1} 状态,当它受到一束连续变化的电磁波照射时,分子吸收 $\Delta E_2 = h \cdot \nu_1$ 其中 ΔE_2 、 h 均为定值和常数,则 ν_1 频率也是固定的,即其他频率均不能使该分子振动能发生这种跃迁。

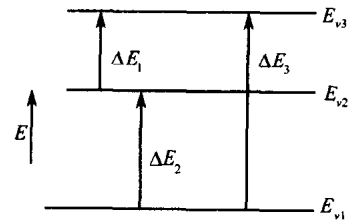


图 1-1 分子的振动能级

1.1.2 单位换算

电磁波采用的基本单位,在各种光谱中也不一致。波长(λ)的单位有微米(μm)、毫微米($\text{m}\mu$)、纳米(nm)、埃(\AA)等,其关系为:

$$1\mu\text{m} = 1000\text{m}\mu, 1\text{m}\mu = 1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm} = 10\text{\AA}$$

频率(ν)通常表示在每秒钟内经过某一点的波数,其单位是周 $\cdot\text{s}^{-1}$ (Hz)。

例如:波长为 300nm 的光波,其频率为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{300 \times 10^{-7}\text{cm}} = 1 \times 10^{15}\text{周} \cdot \text{s}^{-1}$$

表示频率的另一种方法是波数,即 1cm 长度内所含光波的个数,单位为 cm^{-1} ,即为波长的倒数。同样为 300nm 的波长的光波频率用波数为 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{300 \times 10^{-7}\text{cm}} = 33333.3\text{cm}^{-1}$

表示电磁波的能量大小的单位,由于 $E = h\nu$ 中的普朗特常数的单位为 6.63×10^{-27} 尔格 \cdot 秒,故 E 的单位通常为尔格(erg),但尔格不是法定计量单位应换算成焦耳(J)(普朗特常数单位为 $6.63 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$)或电子伏特(eV)。

例:计算波长为 30nm($3 \times 10^{-6}\text{cm}$) 时其光波的能量

根据公式:

$$E = h\nu = 6.63 \times 10^{-27} \times \frac{3 \times 10^{10}}{3 \times 10^{-6}} = 6.63 \times 10^{-11}\text{erg} = 6.63 \times 10^{-18}\text{J} = 41\text{eV}$$

(其中 $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J} = 1.602 \times 10^{-12}\text{erg}$)

朗白 - 比耳定律(Lambert-Beer):

根据光波的能量可将光谱分为电子光谱和分子光谱。电子光谱又分为发射光谱和吸收光

谱,其中,紫外光和可见光谱属于吸收光谱,而红外光谱属于分子光谱。

朗白-比耳定律指出,当一束光透过溶液时,光被吸收的程度(吸光度)与溶液中光程长度及溶液的浓度有关,若盛液池厚度为 l ,溶液浓度为 C ,一束光入射强度为 I_0 ,通过盛液池后,其中一部分辐射被吸收,使透射光的强度变为 I ,那么,这些关系可用下列公式表示:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l = A$$

式中 A ——吸光度(absorbance)或称光密度;

ϵ ——吸光率,若 C 以摩尔浓度表示时, ϵ 为摩尔吸光率。

当盛液池长度 l 用厘米表示时,则

$$\epsilon = \frac{A}{l(\text{cm}) \times C(\text{mol/L})} = \frac{1000A}{l \cdot C} \times \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$$

ϵ 的单位为 cm^2/mol ,一般省略不记。

在光谱表示中,也常用透射率(T)和百分透射率 $T\%$ 表示。

$$\text{即 } T = \frac{I}{I_0} \text{ 和 } T\% = \frac{I}{I_0} \times 100$$

当产生紫外吸收的物质为未知物时,其吸收强度可用 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{C \cdot l}$$

式中 C ——100mL 溶液中溶质的克数;

l ——光程,以厘米为单位;

A ——该溶液产生的紫外吸收;

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ——1cm 光程且该物质浓度为 1g/100mL 时产生的吸收强度。

1.2 紫外吸收光谱的基本原理

1.2.1 紫外光吸收光谱的波长范围

紫外可见光谱区域是在波长(4~800)nm的电磁波,其中(4~400)nm的电磁辐射称为紫外区,它又分成两段:(4~200)nm为远紫外区,由于在此区域内空气中的氧、氮及二氧化碳都能产生吸收,所以,在此区域测定时,仪器的光路系统必须在真空状态下进行,故又称真空紫外区,由于实验技术的限制和实际应用的价值不大,故很少使用;而(200~400)nm的电磁波称为近紫外区,由于玻璃对波长300nm的电磁波有吸收,在300nm以下的测定中光学元件不能使用玻璃,一般以石英制品代替,在300nm以下的区域又称石英区。而波长在(400~800)nm的电磁波,为可见光区。因此,有机化合物测定中所谓的紫外光谱是指(200~400)nm的近紫外区的吸收光谱,通常用UV表示。

1.2.2 紫外光谱图的表示方法

紫外光谱通常是以吸收曲线的形式表示。纵坐标为吸收强度(ϵ)用 $\lg\epsilon$ 或($E_{1\text{cm}}^{1\%}$)表示,也有用吸光度(A)或透光率 T 表示。由于有机化合物的摩尔吸光率变化范围很大,从十几万到数十万。因此,通常用 $\lg\epsilon$ 表示。横坐标多用波长(λ)表示,单位为 nm。当化合物的最大吸收(ϵ_{max})在某波长位置时,则波长用 λ_{max} 表示。

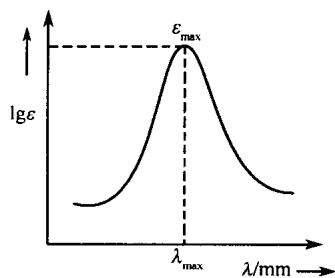


图 1-2 紫外光谱示意图

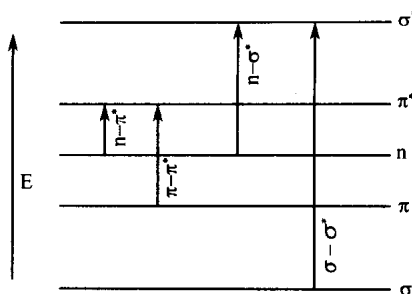


图 1-3 分子轨道的能级和电子跃迁

1.2.3 电子跃迁

在有机化合物的分子中,价电子主要有三种类型,即 σ 电子、 π 电子和未成键的 n 电子。这些价电子在受到光的照射时,它可吸收一定能量的光子变为激发态,发生跃迁。常见的电子跃迁有 $\sigma-\sigma^*$ 、 $\pi-\pi^*$ 、 $n-\sigma^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁四种,见表1-2。

表 1-2 各种跃迁所需能量大小顺序及强度比较

跃迁能量	$\sigma-\sigma^*$	$> n-\sigma^*$	$> \pi-\pi^*$	$> n-\pi^*$
吸收强度	强	弱	强	弱
吸收波长范围 /nm	< 150	< 250	> 160	> 200
键型	C—C C—H	C—N C—O C—X C—S	C=C C=N C=O C=S	C=N: C=O: C=S:

1.2.4 常用术语和吸收带

1. 常用术语

(1) 发色团:具有 π 电子的不饱和基团能引起电子光谱特征吸收的称为发色团如 $C=C$, $C=O$, $C=N$, $N=N$ 等。

(2) 助色团:带有 P 电子的原子和原子团,其本身在紫外区无吸收,但当与发色团相连时,可使吸收峰向长波移动,且强度增加的基团。如: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ 等。

(3) 红移和蓝移:由于取代基或溶剂的影响使吸收峰向长波或短波方向移动的称为红移和蓝移。

(4) 增色效应和减色效应:使吸收强度增加或减弱的效应分别称为增色效应和减色效应。在紫外光谱图中,这四种变化可用图1-4表示。

2. 吸收带

吸收带就是吸收峰在紫外区域中的位置。这与化合物的结构、电子跃迁类型有关,一般吸收带可分成下面四种类型。

(1) R带(基团型 Radikalartig)主要是由 $n-\pi^*$ 引起,即发色团中孤电子对 n 电子向 π^* 跃

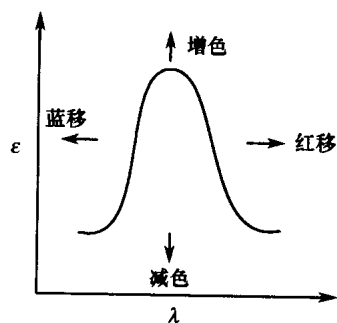


图 1-4 吸收谱带的位移术语

迁的结果。此吸收带强度较弱 $\epsilon_{\max} < 100$, 吸收波长一般在 270nm 以上。如丙酮在 279nm, $\epsilon_{\max} = 15$; 乙醛在 291nm, $\epsilon_{\max} = 11$ 。

(2)K 带(共轭型, Konjuierte), 由于 $\pi - \pi^*$ 跃迁引起, 其特征是吸收峰强, $\epsilon_{\max} > 10^4$, 具有共轭体及具有发色团的芳香族化合物(如苯乙烯、苯乙酮)的光谱中出现 K 带, 随着共轭体系的增加, 其波长红移并出现增色效应。

(3)B 带(苯型, Benzenoid band) 专指苯环上的 $\pi - \pi^*$ 跃迁。在(230 ~ 270)nm 形成一个多重的吸收峰(其形状类似人的手指, 俗称五指峰), 通过其细微结构可识别芳香族化合物。但一些有取代的苯环可引起此带消失。

(4)E 带(乙烯型, Ethylenic band) 也产生于 $\pi - \pi^*$ 跃迁, 可看成苯环中 π 电子相互作用而导致激发态的能量发生裂分的结果。如苯的 $\pi - \pi^*$ 跃迁可以观察到三个吸收带。 E_1E_2 和 B 带, 其中 E_1 带落在真空紫外区一般不易观察到, 如图 1-5 所示。

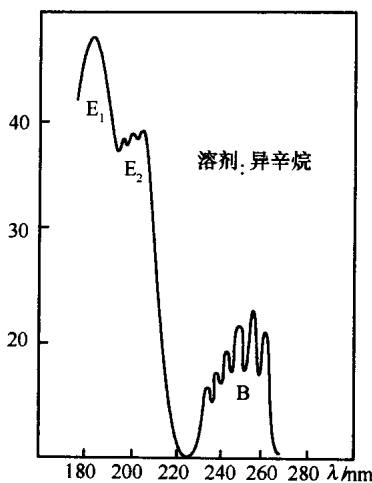


图 1-5 苯的紫外吸收光谱图

1.2.5 溶剂对吸收带的影响

由于紫外光谱的测定大多数是在溶液中进行, 而溶剂的不同将会使吸收带的位置及吸收曲线的形态有着较大的影响, 见表 1-3。

表 1-3 不同溶剂对硝基苯中 $\pi - \pi^*$ 跃迁的影响

溶剂	水	乙醇	庚烷	气相
λ_{\max}/nm	265.5	259.5	251.8	233.1

一般来讲, 极性溶剂会造成 $\pi - \pi^*$ 吸收带发生红移, 而使 $n - \pi^*$ 跃迁发生蓝移, 而非极性溶剂对上述跃迁影响不太明显。

在进行紫外测定中, 所选择的溶剂必须在测量段无吸收。表 1-4 列出各种常见溶剂的最低波长极限, 当在此波长以上使用时无溶剂吸收。

表 1-4 常见溶剂的最低吸收波长(nm)

水	210	庚烷	210
甲醇	215	二氯甲烷	235
环己烷	210	氯仿	245
乙醇	215	四氯化碳	265
乙醚	210	苯	280
己烷	210	丙酮	330

1.3 紫外光谱仪

在紫外光谱的测量仪器中, 以双光束自动记录式紫外光谱仪最为实用, 如图 1-6 所示。它主要由光源、单色器、样品池及检测器等组成。

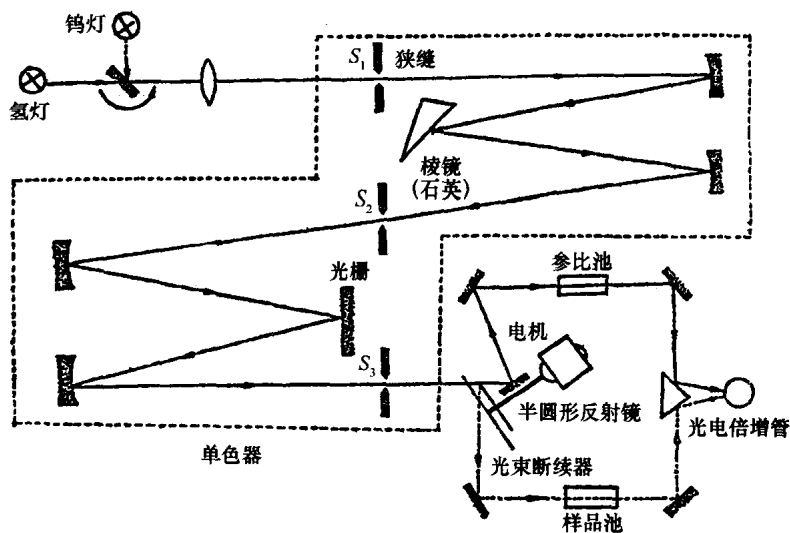


图 1-6 紫外双光分光光度计光路系统示意图

紫外光源主要使用氢灯和碘钨灯,两种光源的发射波长光度范围不同。氢灯可产生(165 ~ 360)nm 波长范围的光,当超过 360nm 时,则应采用钨灯或碘钨灯,一般可以在(340 ~ 2500)nm 范围内均可使用,光源可以自动进行切换。

单色器的作用是可以把各种不同波长的混合光,分解成不同波长的单色光,一般分光器采用棱镜或光栅两种形式。样品池和参比池的材料一般采用石英制品。检测器是一种将光能变化转换成电信号的电子器件组成,然后再经放大器放大后,送至记录器,绘制出波长和吸收之间的曲线。

1.4 有机化合物的紫外光谱

对大多数饱和化合物来说,由于仅有 $\sigma - \sigma^*$ 、 $n - \sigma^*$ 两种跃迁。而这两种跃迁产生的吸收带均落在远紫外区($\lambda_{\max} < 200\text{nm}$)。因此,这些化合物在紫外区域测试的意义不大,但个别带有 n 电子的饱和化合物,如胺、卤代烃等,可在 200nm 以上有吸收带。

例如: CH_3NH_2 215.5nm($\epsilon = 600$) 173.7nm($\epsilon = 2200$)

CH_3I 257nm($\epsilon = 378$) 258.2nm($\epsilon = 444$)

1.4.1 非共轭的不饱和化合物

含有孤立双键的化合物,由于它们都含有 π 电子不饱和体系,当分子吸收一定能量的光子时,可以发生 $\sigma - \sigma^*$ 、 $\pi - \pi^*$ 、 $\pi - \sigma^*$ 的跃迁。带有未共用的 n 电子的还会发生 $n - \sigma^*$ 及 $n - \pi^*$ 的跃迁。

$\pi - \pi^*$ 跃迁大部分在 200nm 以下,如乙烯的 $\pi - \pi^*$ 跃迁的两个吸收带分别是 $\lambda_{\max} = 165\text{nm}$ ($\epsilon = 10000$), $\lambda_{\max} = 182\text{nm}$ ($\epsilon = 10000$)。乙醛中羰基的 $\pi - \pi^*$ 跃迁为 $\lambda_{\max} = 182\text{nm}$ ($\epsilon = 10000$) $n - \pi^*$ 跃迁吸收带很弱,但出现在近紫外区,在羰基化合物中,随着烷基或助色团的加入, $n - \pi^*$ 跃迁吸收带发生蓝移,见表 1-5。

表 1-5 一些 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收带

化合物	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	溶剂
甲醛	310	5	异戊烷
乙醛	289	17	己烷
丙酮	279	15	己烷
乙酸	204	41	乙醇
乙酰胺	214	—	水
乙酰氯	235	53	己烷

1.4.2 共轭体系的化合物

共轭体系的化合物中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁带由于能量降低因此发生明显的红移。大多数出现在 200nm 以上的区域。如乙烯的 $\pi-\pi^*$ 跃迁在 182nm, 而 1,3-丁二烯在 217nm。共轭体系化合物的紫外光谱研究的很深入, 从中也引出一些规律性东西。

1. 共轭双烯及多烯化合物

对于共轭双烯和多烯化合物 $\pi-\pi^*$ 跃迁(K带), 随着取代基的变化及共轭体的延伸, 吸收谱带发生一些规律性的变化, 其中伍德沃德(Woodward) 总结出一个取代双烯的经验规则见表 1-6。

表 1-6 计算取代共轭双烯紫外 λ_{\max} 值的伍德沃德规则(EtOH 溶液)


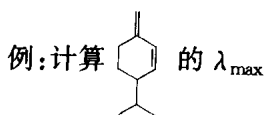
母体异环或开键共轭双烯基本值		双键碳原子上每一个取代基:	
	214nm	—R	加 5nm
母体同环共轭双烯基本值	253nm	—O—COR	加 0nm
每个延伸共轭双键	加 30nm	—OR	加 6nm
每个环外双键	加 5nm	—Cl, —Br	加 5nm
每个烷基取代或环残基	加 5nm	—NR ₂	加 60nm

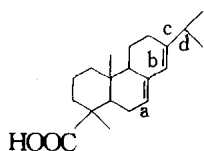
表 1-6 指六元环, 若为五元环或七元环基本值分别为 228nm 和 241nm, 应用上面的规则可对一些结构的 λ_{\max} 进行预测。



母体基本值	214nm
环残基	$2 \times 5 = 10\text{nm}$
环外双键	5nm

计算值	229nm
实测值	232nm

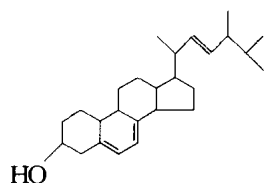
例: 计算松香酸的 λ_{\max} 谱带



异环双烯基本值	214nm
取代基 d	5nm
环残基 a, b, c	$3 \times 5 = 15\text{nm}$
环外双键	5nm

计算值	239nm
实测值	241nm

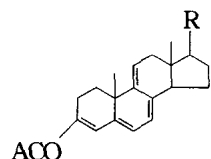
例: 计算麦角甾醇在乙醇中的 λ_{\max}



同环双烯基本值	253nm
环残基	$4 \times 5 = 20\text{nm}$
环外双键	$2 \times 5 = 10\text{nm}$
计算值	283nm
实测值	282nm

当同环双烯和异环双烯同时存在则以同环双烯为基本值。

例: 计算下列结构的 λ_{\max}



同环双烯基本值	253nm
环残基	$5 \times 5 = 25\text{nm}$
环外双键	$3 \times 5 = 15\text{nm}$
延伸共轭双键	$2 \times 30 = 60\text{nm}$
计算值	353nm
实测值	355nm

以上规则是经验性的, 只要误差在 $\pm 5\text{nm}$ 以内, 就可认为 λ 计算与 λ 实测是一致的。此规则不能预测吸收带的强度, 也不能预测其精细结构。对于共轭双键超过四个以上的共轭体系, 上述经验规则的准确性较差。可利用其他公式进行计算。

2. α, β - 不饱和羰基化合物

此类化合物在紫外区域主要是 $n - \pi^*$ 和 $\pi - \pi^*$ 跃迁, 前者在 320nm 左右有一个 $\epsilon < 100$ 的弱吸收带。而 $\pi - \pi^*$ 跃迁在 $(220 \sim 260)\text{nm}$ 之间有强吸收带 ($\epsilon < 10000$)。例如: 4-甲基-3-戊烯-2-酮在己烷中分别为 $n - \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max} = 322.6\text{nm}$ ($\epsilon = 90$), $\pi - \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max} = 238\text{nm}$ ($\epsilon = 12600$), 此类化合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁的位置随着取代结构的不同而有规律的变化着, 也可用已建立的经验规则计算这种吸收的 λ_{\max} 值, 见表 1-7。

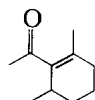
表 1-7 α, β - 不饱和羰基化合物的 λ_{\max} 值的经验规则(乙醇中)

		λ_{\max}/nm	
母体烯酮(开链或大于五元环)		215	
五元环烯酮		减 13	
醛类		减 6	
同环共轭双烯		加 39	
每个延伸双键		加 30	
每个环外双键		加 5	
取代基	-R 烷基	α β γ	δ 及 $\delta + 1, \delta + 2 \dots$
		10 12 18	18
		10 10 10	10 酸及酯类
	-Cl	15 12 12	12
-Br	25 30 25	25	

(续)

		λ_{\max}/nm			
取代基	—OH	35	30	30	50
	—OR	35	30	17	31
	—SR		85		
		6	6	6	6
	—O ⁻	50	75		
			95		酸或酯类为 70
	—NHR		95		酸或酯类为 75

例: 计算下列各化合物的 λ_{\max} (乙醇中)



母体基本值	215nm
α -烷基取代	10nm
β -烷基取代	$2 \times 12 = 24\text{nm}$

计算值	249nm
实测值	244nm
母体基本值	215nm
延伸双键	$2 \times 30 = 60\text{nm}$
环外双键	5nm
同环双烯	39nm
β -烷基取代	12nm
δ -烷基取代	$3 \times 18 = 54\text{nm}$

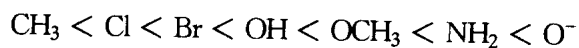
计算值	385nm
实测值	388nm

1.4.3 芳香族化合物

在芳香族化合物中以苯型芳烃最重要。苯有三个吸收带, E_1 带 ($\lambda_{\max} = 184\text{nm}$, $\epsilon = 47000$), E_2 带 ($\lambda_{\max} = 204\text{nm}$, $\epsilon = 7000$) B 带 ($\lambda_{\max} = 254\text{nm}$, $\epsilon = 250$), 均由 $\pi - \pi^*$ 跃迁形成。其中 B 带可观测到一个多重峰, 很易识别, 是苯的典型特征带, 如图 1-5 所示。

单取代苯视取代基的不同, 使苯的谱带发生不同程度的红移。

一般来说, 连有推电子基团的红移强弱顺序为:

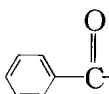


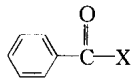
吸电子基团: $^+ \text{NH}_3 < -\text{SO}_2\text{NH}_2 < \text{CO}_2^- \leq \text{CN} < -\text{COOH} < \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH}_3 < \text{CHO} < \text{NO}_2$

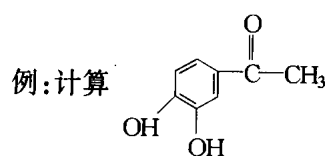
例如, 苯酚有两个吸收带 $\lambda_{\max} = 211\text{nm}$ ($\epsilon = 6200$) 和 $\lambda_{\max} = 270\text{nm}$ ($\epsilon = 1450$), 当用碱

处理后变成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, 则紫外光谱吸收带变为 $\lambda_{\text{max}} = 236\text{nm} (\epsilon = 9400)$ 和 $\lambda_{\text{max}} = 287\text{nm} (\epsilon = 2600)$ 因此可通过这一变化判断是酚羟基还是其他羟基化合物。

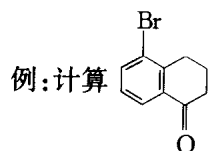
对于芳香醛、酮、羧酸和酯类的 λ_{max} 计算, Scott 总结了经验规则, 见表 1-8。

表 1-8  型化合物的斯科特经验规则(乙醇中)

母体基本值 		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		
X = 烷基或环烷基		246		
= H		250		
= OH 或 OR		230		
取代基	-R -OH, -OR -O ⁻ -Cl -Br -NH ₂ -NHAc -NR ₂ -NHR	增量 /nm		
		邻位	间位	对位
		3	3	10
		7	7	25
		11	20	78
		0	0	10
		2	2	15
		13	13	58
		20	20	45
		20	20	85
—	—	73		

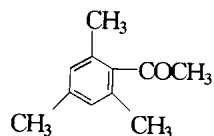


芳酮基本值	246nm
<i>m</i> -OH	7nm
<i>p</i> -OH	25nm
计算值	278nm
实测值	279nm



芳酮基本值	246nm
<i>o</i> -环烷基	3nm
<i>m</i> -Br	2nm
计算值	251nm
实测值	248nm

当邻位连接体积大的基团, 可减弱羰基与苯环间的共平面性。因此, 可造成计算值与实测值有较大偏差。例:



λ_{max} 计算	= 262nm
λ_{max} 实测	= 242nm