

α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置计算问题的讨论

夏玮, 刘海燕, 钱俊红, 张文清, 徐志珍, 胡坪, 王燕*

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

摘要: α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置计算是谱学导论课程中紫外-可见吸收光谱这一章的重点和难点, 在教学中发现学生在计算过程中总是出现种种问题, 很难得到正确的结果。本文对 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置的计算方法以及注意事项进行了详细的介绍, 并通过具体实例进一步说明, 力图帮助学生掌握 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置计算的问题。

关键词: α,β -不饱和羰基化合物; K 带位置; 计算方法; 注意事项

中图分类号: G64; O6

Discussion on Calculation of K -Band Position of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

XIA Wei, LIU Haiyan, QIAN Junhong, ZHANG Wenqing, XU Zhizhen, HU Ping, WANG Yan *

School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China.

Abstract: Calculation of K -band position of α,β -unsaturated carbonyl compounds is the key and difficult point in the chapter of Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy in Introduction to Spectroscopy. In teaching, it is found that students always have various problems in the process of calculating K -band position, so it's hard for students to get the right results. This paper gives a detailed introduction to the calculation method and matters needing attention, where are further illustrated by examples. We will try to help students learn and master the problem of K -band position calculation.

Key Words: α,β -Unsaturated carbonyl compounds; K -Band position; Calculation method; Matters needing attention

分子中有一个烯基共轭的羰基就构成了 α,β -不饱和羰基化合物, 如 α,β -不饱和酮、醛、酸和酯等。因为这类化合物含有共轭体系, 所以是紫外-可见吸收光谱研究的重点。该类化合物的紫外光谱特征是有一个强的 K 带, K 带是由共轭的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的; 另外在 300 nm 附近有一个 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的弱的 R 带, 由于 R 带强度太弱, 一般很不清晰。 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置可采用 Woodward 经验规则计算, 该经验规则的计算要点是: 以母体结构吸收波长为基本值, 然后加上结构改变部分对吸收波长产生的贡献。在教学过程中发现, 学生对于母体结构一般不容易选错, 但是在计算结构改变部分产生的贡献时存在很多问题。本文结合具体实例对 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置的计算方法以及注意事项进行详细介绍, 希望帮助学生掌握紫外-可见吸收光谱这一章的教学难点和重点。

收稿: 2019-03-18; 录用: 2019-04-17; 网络发表: 2019-04-18

*通讯作者, Email: wangy@ecust.edu.cn

基金资助: 上海市教委重点课程项目

1 K 带位置计算方法

采用 Woodward 经验规则计算 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置的方法如下：选择合适的母体结构，以母体结构的吸收波长为基本值，然后将结构改变部分对吸收波长的贡献一一加上。对于该类化合物，母体结构有链状和六元环 α,β -不饱和酮，五元环 α,β -不饱和酮， α,β -不饱和醛和 α,β -不饱和酸、酯。母体结构不同，吸收波长的基本值有所不同，具体见表 1。

表 1 α,β -不饱和羰基化合物 K 带波长的计算方法(单位: nm)

母体结构	链状或六元环 α,β -不饱和酮基本值	215			
	五元环 α,β -不饱和酮基本值	202			
	α,β -不饱和醛基本值	210			
	α,β -不饱和酸和酯基本值	195			
共轭体系的结构改变	每增加一个共轭双键	30			
	环外双键(每个)	5			
	同环二烯	39			
与共轭体系结构相连部分的结构改变	共轭体系烯基上取代	α	β	γ	δ 及以上
	烷基	10	12	18	18
	烷氧基	35	30	17	31
	酰基	6	6	6	6
	羟基	35	30	50	50
	氯	15	12	12	12
	溴	25	30	25	25

关于结构改变部分的贡献需要分为两个部分讨论：共轭体系的结构改变和与共轭体系相连部分的结构改变。共轭体系的结构改变包括三个方面：有无延伸的共轭双键，有无环外双键以及同环二烯。在确定母体结构的基础上首先检查有无延伸的共轭双键，如果有 1 个延伸的共轭双键，将产生 30 nm 的贡献；在包括延伸共轭双键的整个共轭体系确定以后，在上述共轭体系中检查是否存在环外双键，所谓环外双键是指在环外、直接与环相连的碳碳双键，如果有一个环外双键，会产生 5 nm 的贡献；最后在上述共轭体系中检查有无同环二烯，即有无两个共轭的碳碳双键在同一个环中，如果有 1 个同环二烯，会产生 39 nm 的贡献。注意，如果环外双键和同环二烯不在上述共轭体系中，对其 K 带位置不会产生影响。

与共轭体系相连结构改变部分的贡献是指共轭体系中取代基的贡献，其贡献的大小与取代基的种类、位置和数目有关。取代基的位置是相对于羰基而言，如图 1 所示。同一类型的取代基，在相对于羰基不同的位置，可能有不同的贡献，如烷基取代基， α 位的贡献为 10 nm， β 位的贡献有 12 nm，而 γ 、 δ 位以及更高位置的贡献均为 18 nm。其他取代基在不同位置的贡献具体见表 1。

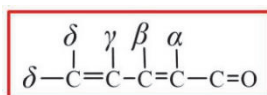


图 1 相对于羰基不同取代基的位置

需要注意的是， α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置具体计算方法中的数据适用于乙醇为溶剂的情况，若用其他溶剂需作校正，校正方法=计算值-校正值。不同溶剂的校正值如表 2 所示。

表 2 溶剂校正值

溶剂	校正值/nm	溶剂	校正值/nm
正己烷	11	氯仿	1
乙醚	7	甲醇、乙醇	0
二氧六环	5	水	-8

2 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置计算实例

1) 实例 1

化合物 A 如图 2 所示, 母体结构为六元环 α,β -不饱和酮, 其 K 带位置按照上述方法进行计算, 计算过程如表 3 所示。

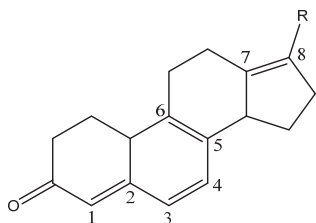


图 2 化合物 A

表 3 化合物 A 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	六元环 α,β -不饱和酮基本值	215
共轭体系的结构改变	延伸的共轭双键 2 个	30×2
	环外双键 1 个	5
	同环二烯 1 个	39
共轭体系上取代基的贡献	β 位烷基取代 1 个	12
	δ 位更高位置烷基取代 3 个	18×3
$\lambda_{\max}$ (计算值)		385
$\lambda_{\max}$ (实测值)		388

需要注意的是, 7,8 位的碳碳双键虽然满足环外双键的条件, 但由于不在共轭体系中, 所以对 K 带波长不会产生贡献。

2) 实例 2

化合物 B 如图 3 所示, 母体结构为链状 α,β -不饱和酮, 其 K 带位置按照上述方法进行计算, 计算过程如表 4 所示。

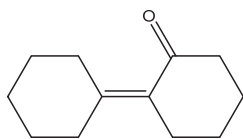


图 3 化合物 B

表 4 化合物 B 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	链状 α,β -不饱和酮基本值	215
共轭体系的结构改变	环外双键 2 个	5×2
共轭体系上取代基的贡献	α 位烷基取代 1 个	10
	β 位烷基取代 2 个	12×2
$\lambda_{\max}$ (计算值)		259
$\lambda_{\max}$ (实测值)		258

3) 实例 3

化合物 C 如图 4 所示, 母体结构为五元环 α,β -不饱和酮, 其 K 带位置按照上述方法进行计算, 计算过程如表 5 所示。

4) 实例 4

化合物 D 如图 5 所示, 母体结构为 α,β -不饱和醛, 其 K 带位置按照上述方法进行计算, 计算过程如表 6 所示。

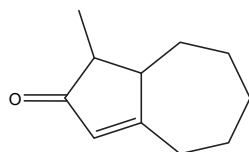


图4 化合物 C

表5 化合物 C 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	五元环 α,β -不饱和酮基本值	202
共轭体系的结构改变	环外双键 1 个	5
共轭体系上取代基的贡献	β 位烷基取代 2 个	12×2
$\lambda_{\max}$ (计算值)	231	
$\lambda_{\max}$ (实测值)	226	

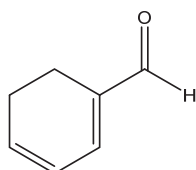


图5 化合物 D

表6 化合物 D 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	α,β -不饱和醛基本值	210
共轭体系的结构改变	延伸的共轭双键 1 个	30
	同环二烯 1 个	39
共轭体系上取代基的贡献	α 位烷基取代 1 个	10
	δ 更高位置烷基取代 1 个	18
$\lambda_{\max}$ (计算值)	307	
$\lambda_{\max}$ (实测值)	302	

5) 实例 5

化合物 E 如图 6 所示, 母体结构为 α,β -不饱和酸, 其 K 带位置按照上述方法进行计算, 计算过程如表 7 所示。

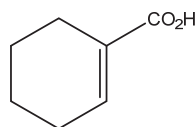


图6 化合物 E

表7 化合物 E 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	α,β -不饱和酸基本值	195
共轭体系的结构改变	无	/
共轭体系上取代基的贡献	α 位烷基取代 1 个	10
	β 位烷基取代 1 个	12
$\lambda_{\max}$ (计算值)	217	
$\lambda_{\max}$ (实测值)	217	

3 K 带计算过程中的几个注意事项

1) 若一个碳碳双键同时为两个环的环外双键, 则其贡献需要计算两次。

化合物 F 如图 7 所示, 母体结构为六元环 α,β -不饱和酮, 3,4 位的碳碳双键在共轭体系中, 既是 A 环的环外双键, 也是 B 环的环外双键, 在计算时环外双键的贡献需要计算两次。

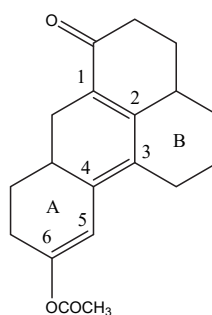


图7 化合物 F

2) 共轭体系有两个羰基时, 其中之一不作延伸双键, 仅作为取代基 R 计算。

化合物 G 如图 8 所示, 如果以含羰基 A 的链状 α,β -不饱和酮为母体, 则羰基 B 作为 β 位的烷基取代基进行计算, 具体计算过程如表 8 所示。

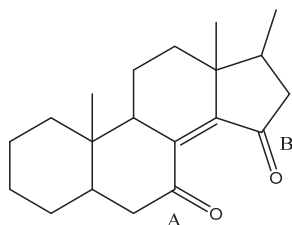


图 8 化合物 G

表 8 化合物 G 的 K 带位置计算(单位: nm)

母体结构	链状 α,β -不饱和酮基本值	215
共轭体系的结构改变	环外双键 2 个	5×2
共轭体系上取代基的贡献	α 位烷基取代 1 个	10
	β 位烷基取代 2 个	12×2
$\lambda_{\max}$ (计算值)		259
$\lambda_{\max}$ (实测值)		254

当然也可以采用含羰基 B 的链状 α,β -不饱和酮为母体, 同样羰基 A 应作为 β 位的烷基取代基进行计算, 最后得到相同的计算结果。

3) 有两个可供选择的 α,β -不饱和羰基母体时, 应优先选择具有波长较大的一个。

对于化合物 H, 如图 9 所示, 有两个可供选择的母体, 分别是羰基和 1,2 位双键构成的六元环 α,β -不饱和酮母体以及羰基和 3,4 位双键构成的六元环 α,β -不饱和酮母体, 可按照两个母体结构分别进行计算。

以羰基和 1,2 位双键构成的六元环 α,β -不饱和酮为母体进行计算, 计算过程如表 9 所示。

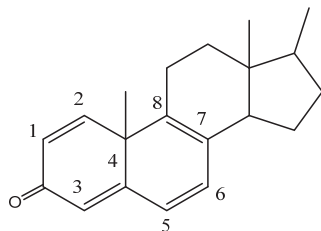


图 9 化合物 H

表 9 化合物 H 的 K 带位置计算(羰基和 1,2 位双键构成的母体)(单位: nm)

母体结构	六元环 α,β -不饱和酮基本值	215
共轭体系的结构改变	无	/
共轭体系上取代基的贡献	β 位烷基取代 1 个	12
$\lambda_{\max}$ (计算值)		227
$\lambda_{\max}$ (实测值)		388

以羰基和 3,4 位双键构成的六元环 α,β -不饱和酮为母体进行计算, 计算过程如表 10 所示。

表 10 化合物 H 的 K 带位置计算(羰基和 3,4 位双键构成的母体)(单位: nm)

母体结构	六元环 α,β -不饱和酮基本值	215
共轭体系的结构改变	延伸的共轭双键 2 个	30×2
	环外双键 1 个	5
	同环二烯 1 个	39
共轭体系上取代基的贡献	β 位烷基取代 1 个	12
	δ 位更高位置烷基取代 3 个	18×3
$\lambda_{\max}$ (计算值)		385
$\lambda_{\max}$ (实测值)		388

以羰基和 3,4 位双键构成的六元环 α,β -不饱和酮为母体的计算值, 与实际测量值 388 nm 比较接近, 所以有两个可供选择的 α,β -不饱和羰基母体时, 应优先选择具有波长较大的一个。

4) Woodward 经验规则不适用于苯甲酰基衍生物 K 带位置的计算。

苯甲酰基衍生物中羰基与苯环相连产生强的 K 带, Woodward 经验规则不适用于这类化合物 K 带位置的计算, 其 K 带位置可以采用斯科特(Scott)规则计算, 具体计算方法可参考相关书籍。

4 结语

本文对 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置的计算方法进行了详细的分析。采用 Woodward 规则对 K 带位置进行计算时, 首先确定母体结构, 以母体结构吸收波长为基本值; 在母体结构的基础上, 检查有无延伸的共轭双键, 从而确定整个共轭体系, 进而确定有无环外双键和同环二烯; 最后按照离羰基由近到远的顺序依次来计算不同取代基在不同位置的贡献。此外, 对 K 带计算过程中的几个注意事项进行了探讨。希望本文能帮助学生学习和掌握 α,β -不饱和羰基化合物 K 带位置计算的问题。

参 考 文 献

- [1] 潘铁英. 波谱解析法. 第3版. 上海: 华东理工大学出版社, 2015.
- [2] 张华. 现代有机波谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010.
- [4] 任一鸣, 唐定兴, 丁纯梅, 张旭, 李兴扬. 化学教育, **2011**, No. 3, 65.