

三岔型共轭体系中 UV 值的预测

邓旭忠 张 焜 周家华

(广东工业大学轻工化工学院 广州 510090)

摘 要 本文依据结构效应理论和 Woodward 规则对三岔型共轭体系中 UV 值进行预测。预测方法简单, 预测值与实验值相近。

关键词 紫外吸收光谱 多烯 Woodward 规则 预测

Calculation of UV Values in Forked Conjugation Systems

DENG Xuzhong, ZHANG Kun, ZHOU Jiahua

(Institute of Chemical and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

Abstract The three types of the forked conjugative systems dealt with in this paper have been designated as the amphi-direction, the bifurcation-, and the concourse-type of compounds respectively. The value of UV for all of them can be calculated simply on the basis of the theory of structural effect and Woodward rules. The calculated values are close to those from experiments. The methods of calculation show to be effective.

Key words Ultraviolet spectra, Polyene, Woodward rule, Calculation

自 Woodward^[1]对共轭链烯和链烯酮(醛)等有机物的紫外吸收光谱(UV)提出预测来, Fieser、Scott 等学者^[2~3]对此进行了修正或扩展。蒋明谦^[4~8]曾从结构与性能的定量关系, 首次对三岔型共轭体系作出过预测, 结果良好, 但计算过于繁杂。本文借鉴 Woodward 规则和蒋明谦的结构效应理论, 对 Woodward 规则略作修正, 并应用于三岔型共轭体系中, 发现预测值与实验值相差较小, 有一定的预测性, 说明此计算方法简单, 且具有实用性。扩大了 Woodward 规则的应用范围。

1 三岔型共轭体系中 UV 值的预测

对于直链型共轭链烯(二烯至四烯)现有 Fieser-Scott 规则, 共轭链烯(四烯以上)有 Fieser-Kuhn 规则, 直链型共轭烯酮有 Woodward 规则, α , β -不饱和羧酸及酯有 Nielsen 规则。其共同特点都是建立模型, 并以模型(或母体)为基本值, 其它如额外双键、环外双键、取代基等均作为附加值(或校正值)。这样依据规则所作的计算值与实验值(或实测值)比较相近。

三岔型共轭体系中一般有两个分支, 较长的一支是主要的共轭链, 是分子共轭效应的基本结构, 而另外一支较短的支链则是次要的共轭链, 可以将其作为取代基(本文中称之为支链双键)来处理(根据蒋明谦所提出的结构效应理论, 分岔基团的效应可作为取代基来计算)。本文将作为附加值(或校正值)应用于 Woodward 规则之中。三岔共轭多烯链有机物可分为“双向型、合流型、分流型”三种^[8]。本文以此建构模型、确立计算规则并分别予以讨论, 取样均

来自文献^[3,8], 文中所列均为具有代表性的有机物, 另外本文仅限于讨论支链双键中仅含有简单的烷基取代基, 其它取代基有待进一步讨论。

1.1 双向型

1.1.1 双向线型三岔共轭烯烃 选择含双键最多最长的链作为主链, 其它链为支链, 并将支链及支链上取代基的效应作为附加值, 计算规则见表 1:


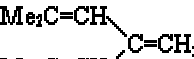
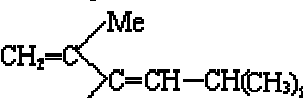
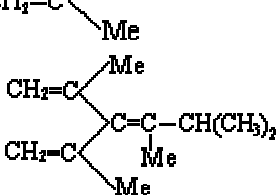
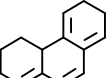
表 1 双向线型三岔共轭烯烃紫外吸收位置计算规则

主链共轭二烯基准值/nm	附加值/nm	
	支链上每增加一个双键	支链双键上的每一个烷基取代
214	加 10	加 8

计算方法是: 基准值 + 附加值 (方法与 Woodward 规则相同), 下同。

具体实例见表 2:

表 2 双向线型共轭三岔烯烃

化合物	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
		实验值	文献 ^[9]	
	224	223(4.01)	[8]	-1
	250	250(3.8)	[8]	0
	242	232(4.30)	[8]	+10 (立体障碍)
	247	243(4.00)	[8]	-4 (立体障碍)
	319*	318	[10]	-1

*此例中, 取基本值 253nm, 主链烷基取代 ($3 \times 5\text{nm} =$) 15nm, 环外双键 ($3 \times 5\text{nm} =$) 15nm, 支链双键 ($2 \times 10\text{nm} =$) 20nm, 支链双键上烷基取代 ($2 \times 8\text{nm} =$) 16nm, 共计 319nm。

1.1.2 双向线型三岔共轭烯酮 (醛) 方法同 1.1.1, 计算规则见表 3:

表 3 双向线型三岔共轭烯酮 (醛) 紫外吸收位置计算规则

母体烯酮 (开链或大于五员环) 基准值/nm	215
附加值/nm	
与支链双键相连	
α 或 β	加 40
γ 或 δ	加 20

支链双键上每一个烷基取代	
支链上 α 烷基取代	加 10
支链上 β 烷基取代	加 5
支链双键与主链形成同环共轭双烯	加 0

具体实例见表 4:

表 4 双向线型三岔烯酮

化合物	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
		实验值	文献	
	299	298	[10]	-1
	360	359	[10]	-1
	299	298(3.69)	[11]	-1
	7 272	274(3.79)	[11]	-2

1.1.3 双向环型三岔共轭烯烃 方法同 1.1.1, 计算规则见表 5:

表 5 双向环型三岔共轭烯烃紫外吸收位置计算规则

双向环型三岔共轭烯烃基准值/nm	附加值/nm	
	支链上每增加一个双键	支链双键上的每一个烷基取代
221	加 10	加 8

具体实例见表 6:

表 6 双向环型三岔烯烃

化合物	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
		实验值	文献 ^[9]	
	232	232	10-169	0
	242	243	13-160	+1
	237	234	13-120	-3

1.2 合流线型

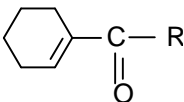


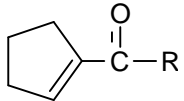
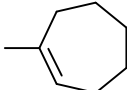
1.2.1 合流线型三岔共轭烯烃 以羰基为中心，两侧各有不饱和长链。选择含最长的不饱和双键的一侧为主链，而另一侧为支链。方法同 1.1.1，计算规则见表 7：

表 7 合流线型三岔共轭烯烃紫外吸收位置计算规则

母体烯酮(开链或大于五员环)基准值/nm	附加值/nm				
	支链中含一个不饱和双键	支链上烷基取代	在五员环内双键	在六员环内双键	在七员环内双键
215	加 9	加 9	减 4	减 9	减 11

具体实例见表 8:

表 8 合流线型三岔共轭烯烃

化合物	取代基 R	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
			实验值	文献 ^[9]	
$\text{MeCH=CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$-\text{CH=CH}_2$	236	236(3.97)	1-103	0
	$-\text{CH=CH}-\text{CH}_3$	245	245(4.20)	1-161	0
$\text{Me}_2\text{C=CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$-\text{CH=CH}-\text{CH}_3$	257	256(4.22)	1-221	-1
	$-\text{CH=CMe}_2$	266	266(4.36)	1-183	0
		247	247(4.06)	1-403	0
		242	242(4.17)	1-543	0
		245	245(3.78)	2-463	0

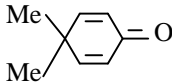
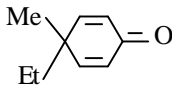
1.2.2 合流环型三岔共轭烯酮 方法同 1.1.3，计算规则见表 9:

表 9 合流环型三岔共轭烯酮紫外吸收位置计算规则

合流环型三岔共轭烯酮（六元环及六元环以上）基准值/nm	附加值(α -烷基取代)/nm
235	加 5

具体实例见表 10:

表 10 合流环型三岔共轭烯酮

化合物	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
		实验值	文献 ^[9]	
	235	235(4.16)	7-414;12-109	0
	235	234(4.02)	4-238	-1

	240	237(4.1)	2-168	-3
	235	239(4.14)	5-228;7-288	+4
	235	235(4.05)	7-121;11-76	0

1.3 分流型

1.3.1 分流型三岔共轭双酮或共轭酮酯 方法同 1.1.1, 计算规则见表 11:

表 11 分流型三岔共轭双酮或共轭酮酯紫外吸收位置计算规则

分流型三岔共轭双酮或共轭酮酯基准值/nm		附加值/nm		
 (X=COM 或 COOMe)		延伸一个双键	烷基取代 (R ₁ 或 R ₂)	烷基取代 (R ₃)
		加 15	加 9	加 50

具体实例见表 12:

表 12 分流型三岔共轭双酮或共轭酮酯

化合物	取代基		λ_{\max}/nm 计算		$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
	R	X	值	实验值	文献 ^[9]		
		COMe	218	218(4.10)	3-119		0
	Me	COOMe	218	218(3.89)	10-90		0
		COOEt	218	219(4.12)	12-115		+1
	Me	COOEt	227	227(3.90)	13-172		0
	Me	COMe	274	274(4.24)	12-217		0

1.3.2 分流型三岔共轭双酯 方法同 1.3.1, 计算规则见表 13:

表 13 分流型三岔共轭双酯紫外吸收位置计算规则

分流型三岔共轭双酯基准值/nm		附加值 (烷基取代 R ₁ 或 R ₂) /nm	
 (R=Me 或 Me)		201	加 9

具体实例见表 14:

表 14 分流型三岔共轭双酯

化合物	取代基 R	λ_{\max}/nm 计算值	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)/\text{nm}$		$\Delta \lambda_{\max}/\text{nm}$
			实验值	文献 ^[9]	
$\begin{array}{c} \text{COOMe} \\ \diagup \\ \text{RCH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOMe} \end{array}$	Et	210	210(3.89)	11-120	0
	Pr	210	212(3.85)	11-163	+2
	i-Pr	210	212(3.85)	11-163	+2
	Bu	210	212(3.85)	11-215	+2
$\begin{array}{c} \text{COOEt} \\ \diagup \\ \text{RCH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOEt} \end{array}$	Me	210	215(3.75)	2-191	+5
	Pr	210	210(4.00)	10-283	0
	Bu	210	213(4.01)	10-336	+3
$\begin{array}{c} \text{COOMe} \\ \diagup \\ \text{RCH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOEt} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	Me	218	218(4.03)	11-120	0
	Et	218	219(3.91)	11-163	+1
	Pr	218	221(3.97)	11-215	+3

蒋明谦^[8]认为, 分流型三岔体系中电性效应与合流型不同, 支链中共轭效应的增大或减小主要决定于分子的整体性, 因而, 计算值与实验值误差较大。

2 讨论

笔者尝试以本文所确立的计算规则对文献^[3,8]中所列的例子进行过验证, 绝大部分是吻合的。说明此方法对三岔型体系有一定的预测性, 须说明的是: 规则中附加值有待于进一步的校正。此外, 此类(三岔型或多分型)有机物受空间构型和官能团(如氰基、苯基、羧酸等)的影响, 以及测定条件的差异等都增加了计算难度, 因此必须建立多种计算模型或规则才能供实际应用, 这有待于进一步的研究和探讨。

参考文献

- [1] Woodward R B. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64(1): 72~75.
- [2] 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1981: 554~561.
- [3] Forbes W F, Shilton R, Balasubramanian A B. J. Org. Chem., 1964, 29(12): 3527~3531.
- [4] 蒋明谦. 化学通报, 1977, 17 (4): 209~219.
- [5] 戴萃辰, 岳振洁, 蒋明谦. 中国科学(B 辑), 1982, (7): 577~588.
- [6] 陈镇东, 蒋明谦. 高等学校化学学报, 1981, 2 (4): 484~493.
- [7] 蒋明谦. 有机化合物同系线性规律. 北京: 科学出版社, 1980: 411.
- [8] 蒋明谦. 共轭基团的结合效应. 北京: 科学出版社, 1987: 162~183.
- [9] Kamlet M J et al. Organic Electronic Spectral Data, Interscience Publishers, N.Y., Vol. 1~12, 1960~1976.
- [10] 邢其毅, 徐瑞秋, 裴伟伟. 基础有机化学习题解答与解题示例. 北京: 北京大学出版社, 1998: 202.
- [11] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱及其应用. 北京: 中国科学出版社, 1992: 748; 753.