

Woodward-Fieser 规则应用难点解析

梁丽娜, 闫彬

(贵州工程应用技术学院毕节循环经济研究院, 贵州 毕节 551700)

摘要: Woodward-Fieser 规则是计算共轭二烯、多烯烃以及共轭烯酮类化合物紫外可见吸收光谱最大吸收波长的经验规则。因参考书上较少涉及, 使其应用存在 4 个难点。文章逐一解决这 4 个难点, 使得应用这一经验规则不再困难。

关键词: Woodward-Fieser 规则; 共轭双烯化合物; 共轭体系; 取代基; 环外双键

中图分类号: TG115.33

文献标志码: A

文章编号: 1672-3872 (2019) 37-0242-01

1 Woodward-Fieser 规则

R. B. Woodward 在 1941 年对大量共轭双烯化合物的紫外可见吸收光谱的最大吸收波长等实验数据进行了归纳总结, 找到了计算紫外可见吸收光谱最大吸收波长 (λ_{\max}) 的规律^[1-2], 认为取代基对共轭体系 λ_{\max} 的影响具有加和性。后来经 L. Fieser 修正, 得到 Woodward-Fieser 规则^[3]。

2 应用难点

2.1 母体的选择

在应用 Woodward-Fieser 规则计算共轭体系的 max 时, 母体的选择是一个难点, 容易出错。需要注意以下两点: (1) 共轭烯及其衍生物。如果此类化合物中存在着多个母体, 在运用 Woodward-Fieser 规则计算共轭烯及其衍生物的 max 时, 应该选择较长共轭体系作为母体来计算。否则就会出现错误。例如, 计算化合物 A 的紫外可见最大吸收波长时, 如果此类化合物中同时存在同环共轭与非同环共轭体系, 应选择同环共轭体系为母体, 基准值为 253nm。对于某些化合物, 同时有多个母体结构时, 需要选择数值较大的基值为基值。

(2) α 、 β -不饱和醛、酮化合物。此类化合物中同时存在醛基和酮基时, 应该选择酮基所在的共轭体系作为母体链。此类化合物中同时存在五元环 α 、 β -不饱和酮与非环或六元环 α 、 β -不饱和酮时, 应选择数值较大的基值为基值。即选择六元环 α 、 β -不饱和酮为其母体。

2.2 共轭体系的延长

运用 Woodward-Fieser 规则计算共轭二烯、多烯以及 α 、 β -不饱和醛、酮类化合物的 max 时, 如果不能清楚地判断哪些双键为共轭体系的延长就很容易出错。(1) 非交叉共轭化合物。非交叉共轭化合物中, 共轭体系的延长必须满足两个条件: ①该化合物中含有三个或三个以上的双键; ②与母体链形成共轭。(2) 交叉共轭化合物。交叉共轭体系中, 支链上的双键除外, 即交叉共轭体系中, 支链上的双键不能算作共轭体系的延长。

2.3 取代基

在应用 Woodward-Fieser 规则计算共轭体系的 max 时, 取代基的选择是一个难点, 容易出错。需要注意: (1) 共轭烯及其衍生物。对于共轭烯及其衍生物取代基个数的判断要注意以下两点: 没有参与共轭的取代基不能进行加和; 某取代基位置为几个双键所共有, 应计算几次。(2) α 、 β -不饱和酮类化合物。对于 α 、 β -不饱和酮类化合物, 酮基里面的甲基不能算做取代基。另外, 对于 α 、 β -不饱和酮类化合物, 运用 Woodward-Fieser 经验规则计算其 max 时,

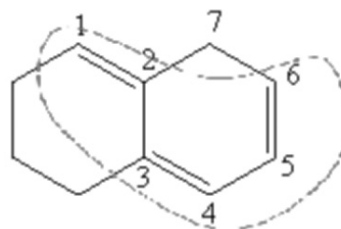


图 1 判断取代基个数的“画圈法”

取代基的位置不同, 其增值也不相同^[4]。(3) 判断取代基个数的简便方法。判断烷基取代有一个简单的方法, 名为“画圈法”。即用一条封闭的曲线将选定为母体的共轭结构圈起来, 这条曲线与分子有几个交叉点就有几个取代基。

上图分子, 将整个共轭体系画一个圈圈起来(红色线), 这个圈与分子有 4 个交点, 说明有 4 个烷基取代。取代基的修正值为 $5 \times 4 = 20$ 。

2.4 环外双键

(1) 环外双键的判定。在非交叉共轭体系中, 判定某一个双键是否为环外双键, 看它是否完全满足以下 3 个条件: 环外双键必须与母体链形成共轭; 环外双键必须与一个或两个环紧密相连, 即环外双键的一个碳原子紧密相连在环上^[5-6]; 环外双键只在环外, 不在环中。

(2) 环外双键的个数。在某些共轭体系化合物中, 常常会出现一个双键同时成为两个环的环外双键的情况, 这样的双键应该当作两个环外双键进行计算。在应用 Woodward-Fieser 规则时, 只要注意以上 4 个难点就能较准确地计算出紫外可见吸收光谱最大吸收波长。

参考文献:

- [1] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 刘宏民. 实用有机光谱解析 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2010.
- [3] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析 (第三版) [M]. 武汉: 武汉大学出版社.
- [4] 薛松. 有机结构分析 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2005.
- [5] 陈洁. 有机波谱分析 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2008.
- [6] 武越寰. 有机结构分析 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.

作者简介: 梁丽娜, 女, 讲师, 研究方向: 分析化学, 光谱; 闫彬, 男, 副教授, 研究方向: 分析化学, 光谱。