

紅外線吸收光谱解析法

島内武彦著

科学出版社

紅外線吸收光譜解析法

島内武彦 著

金日光 譯

錢人元 校
潘振華

科學出版社

島内武彦

赤外線吸収スペクトルの解析法

“化学の領域”, 1958, 年(連載)

日本, 南江堂

内 容 簡 介

本书原载于日本“化学の領域”杂志, 1958年, 1—12期。作者为日本有名的紅外光譜专家, 在本书中作者将紅外綫光譜分成十几个区域来討論, 頗有独到之处。本文叙述簡明, 并列有重要文献, 可供使用紅外綫光譜仪的研究工作者参考。

紅外綫吸收光譜解析法

島内武彦 著

金日光 譯

錢人元 校

潘振華

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960年10月第一版 书号: 2291 字数: 105,000

1960年10月第一次印刷 开本: 787×1092 1/16

(京) 00001-12,000 印张: 5 1/4

定价: 0.60元

目 录

第一章

- § 1. 实验室内的空气吸收光谱问题 1
- § 2. 吸收带的形状 4

第二章

- § 3. 看光谱时应注意的几点 6
- § 4. 观察整个光谱的方法 7
- § 5. 属于各族的主要化合物 9
- § 6. E 族化合物的第一吸收 9
- § 7. CH_2 横振动 11
- § 8. CH_3 横振动 13

第三章

- § 9. 波数区域的进一步划分 14
- § 10. 第一吸收在 E_1 区域的化合物 16
- § 11. 在 E_1 区域中作为第一吸收出现的苯环的特征振动 16
- § 12. 在 E_2, E_3 和 E_4 区域有第一吸收的化合物 20

第四章

- § 13. H 族化合物 21
- § 14. 芳香环的 CH 面外振动 22
- § 15. CH 面外振动的理论 25
- § 16. 关于苯的取代物的特性振动 27

第五章

- § 17. 乙烯衍生物的 CH 面外振动 29
- § 18. 单键的伸缩振动 30
- § 19. C—Cl 伸缩振动 33
- § 20. 含氟化合物的 H 区域吸收 33
- § 21. 胺类的 H 区域振动 34

第六章

- § 22. G 族化合物 35
- § 23. 再论单键的伸缩振动 36
- § 24. 有 Si, P, S, Cl 等重原子的 G 族化合物 39
- § 25. 在 G 区域中出现的 CH 面外振动 41

第七章

- § 26. F 族化合物 42

§ 27. 在 F 区域中出现的醇类的吸收	42
§ 28. 醚类的 C—O 伸缩振动	44
§ 29. 苯胺衍生物的 C—N 伸缩振动	45
§ 30. 酯类的 C—O 伸缩振动	45
§ 31. 具有部分双键的 F 族化合物	47
第 八 章	
§ 32. 含 P=O 基和 P—O 基的分子的振动	48
§ 33. 含磷化合物的第一吸收	48
§ 34. 含 S=O 基和 S—O 基分子的振动	50
§ 35. 含有 S=O, C=S 基的化合物的第一吸收	52
§ 36. 含有邻接于 S, Cl, Br 和 I 等原子的 CH 键的 F 族化合物	54
第 九 章	
§ 37. D 族化合物	55
§ 38. C=O 伸缩振动	56
第 十 章	
§ 39. 酯类、酰氯类、单取代酰胺类和酮类的特征振动数的例	61
§ 40. 酰卤化物的 C=O 伸缩振动	63
§ 41. 具有—O—CO—键的化合物	63
§ 42. 酯类的 C=O 伸缩振动	64
§ 43. 醛类的 C=O 伸缩振动	67
第 十 一 章	
§ 44. 酮类的 C=O 伸缩振动与特征振动	68
§ 45. 醌类的 C=O 伸缩振动	69
§ 46. 羧酸的特征振动	71
§ 47. 羧酸离子的特征振动	72
第 十 二 章	
§ 48. 酰胺类的特征振动和 C=O 伸缩振动	73
§ 49. 肽类的特征振动	74
§ 50. 属于 D 族的其他化合物	75
§ 51. 属于 B 族和 C 族的化合物	78
§ 52. 結語	78

第一章

最近在日本利用紅外線吸收的研究工作者大为增多。日本現有的紅外線分光仪的数目可能超过 100 架以上。在任何测定实验室大概都可以經常加以使用，因此 100 架分光仪在一个月內記錄下来的光譜就可以超过一万个。并且从决定分子結構到检定不純物質的范围内，这些光譜在定性和定量中都起着应有的作用。

由于测定光譜的工作如此普遍，就使某些利用光譜的人們产生一种不現實的疑問：“能不能只看紅外線吸收光譜就可以确切地推知化合物的化学結構？”事实上，在那些光譜中，許許多多的吸收綫是以各种各样的強度来表現的，因此得到的情报量是相当多的。目前，我們是看試剂瓶上貼着的标签上的文字来識別其中的化合物，但是，标签上的十几个字所給的情报量远比紅外線光譜所提供的情报量为少。因此如果化合物精制得好，那么原則上識別是可能的，然而在目前的实际情况下，这仍是比較难解决的課題。

解决这个問題的方法之一就是編制一种能够把紅外光譜翻譯成化合物名称的辞典。現在已經开始进行这个辞典的編制工作，即收集很多化合物的光譜，系統地排列起来，制成穿孔卡片(punch card)，使用时利用卡片上的孔，在短時間內选出所需要的光譜。完成这样的辞典必須收集所有的純粹物質，这就需要全世界化学工作者的协同努力。如果編好这个辞典，解释光譜的工作就一定会比現在容易得多，所以我們非常希望以某种形式編制的这种辞典早日出現。

但是，除了依賴于累积大量資料的方法以外就沒有更合理的解析方法了嗎？再說，因新化合物不断出現，仅凭已有的辞典是不够的。如果先学会化学中如无机化合物的阳离子定性分析那种易懂的理論的分析方法的話，那么無論在哪方面就可以便利地应用它来解决一切問題。

例如，拿阳离子的分析來說，其分析方法必須以溶液的溶解度理論体系为基础才能确立。同样地为了解析紅外線光譜、并与化学結構相联系起見，就需要振动光譜的理論来做基础。作者很想通过这次写作机会，尽力在发展这样的解析方法上做出一些貢獻，因而进行光譜的理論解析。如果所作的一系列說明对发展这方面的工作稍有貢獻，就是作者之幸了。

§ 1. 实验室内的空气吸收光譜問題

在講述紅外光譜的解析之前，必須首先說明室内空气吸收光譜的問題。从光源出来的光通过分光仪到檢知器，有 2 米到 5 米左右的空气层，所以不能輕視空气层的吸收問題。

对于单光束(single beam)分光仪的使用者来说,上述实际影响不见得很大,而对双光束(double beam)分光仪的使用者来说,却须充分加以注意。这是因为在这种装置中空气的吸收很容易被抵消,使其在外表上看起来不出来。

对于空气来说,当然氮气和氧气是不吸收红外光线的。但在把空气调节到低湿度的室内,如在6—10毫米汞柱高的水蒸气时,就已有很强烈的吸收了,此外人体所排出的二氧化碳也有强烈的吸收。由于这两种吸收作用就使从光源发出的光在某些波长消失将近100%。即使为了防止这种影响而在分光仪内放入干燥剂,但效力有限,因为干燥剂还没有来得及吸干水分,而气体已经进入分光仪内了。

图1表示从光源发出的光的强度和波数之间的关系。

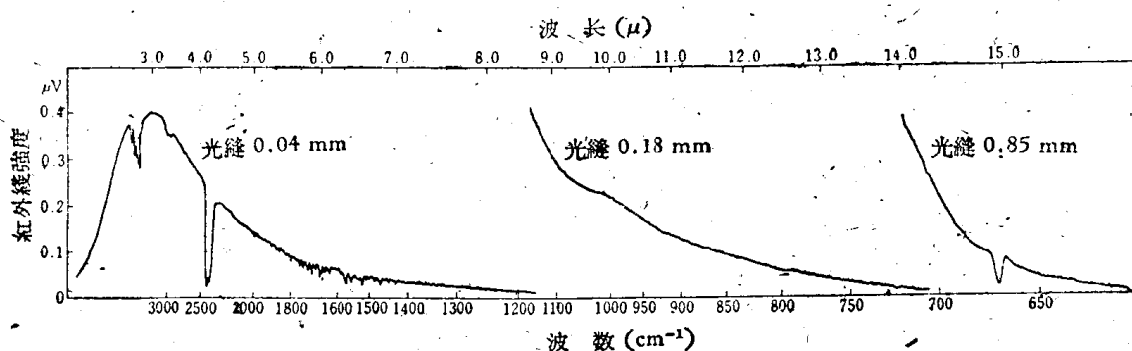


图1 从光源发出的红外线的强度和波长之间的关系(纵轴是热电偶输出的标度)

碳化硅热棒(globar)的温度约有1100°C,故从那里发出的热辐射线中强度最大的波长应短于3 μ。离这个波长愈远时辐射线的强度迅速减弱。在普通的分光仪中为避免这样的强度变化,就需要自动调节分光仪的光缝。图2是进行调节光缝的一例。从曲线上可以看到原来应该光滑的热辐射线之强度曲线上出现了很多很多的吸收线。

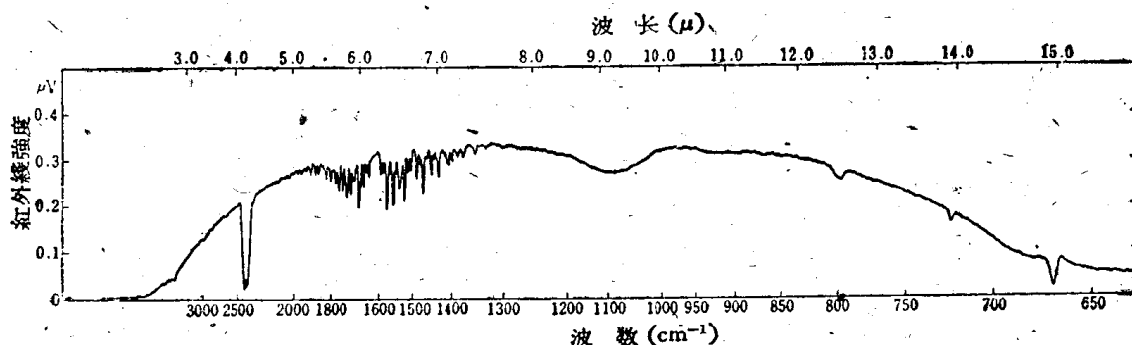


图2 从光源发出的红外线的强度(自动调节光缝时)

在波数为2300~2400 cm⁻¹之处的很强烈的吸收现象,是空气中的二氧化碳所引起的。这个吸收再用分解效能更高的光栅分光仪来测定,就有图3所表示的那种非常细密的转动结构(关于详细的测定情况见参考文献1)。

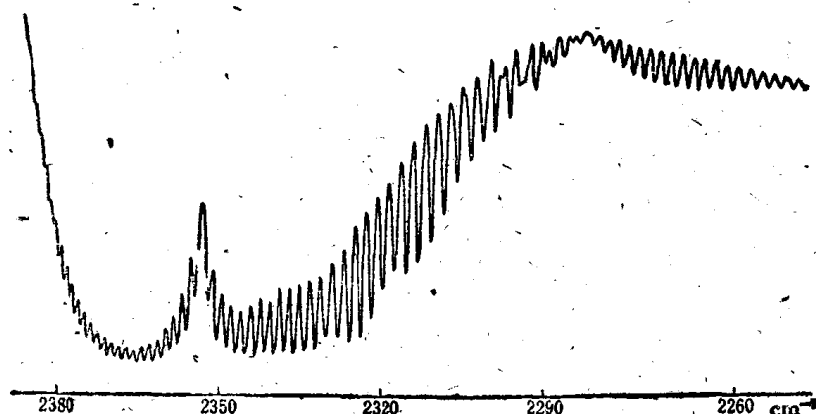


图3 CO₂ 分子的反对称振动的红外线吸收带的精细结构

二氧化碳的振动具有图4所示的振动方式，而它的偶极矩的变化方向与分子轴相一致。在这种情况下，就象图3所示的那样，在中央部分出现凹形。

在图2的光谱中，波数最小（667 cm⁻¹）的地方的强吸收现象也还是二氧化碳所引起的，这一吸收所反映的振动就是图5所指出的CO₂分子的变角振动。在这个振动中，偶极矩的变化方向与分子轴相垂直。当我们用光栅分光仪来测定这个吸收时，就可以得到图6所示的细致的转动结构，但在中央部分出现强烈的凹型吸收^[1,2]。

现在我们回过头来再观察图3的吸收带，就可以发现在波数少的部位上的一团弱的吸收现象。这是由于存在于二氧化碳中的微量的C¹³O₂进行吸收的结果。

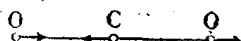


图4 CO₂ 分子的反对称CO 伸缩振动

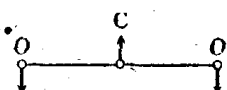


图5 CO₂ 分子的变角振动

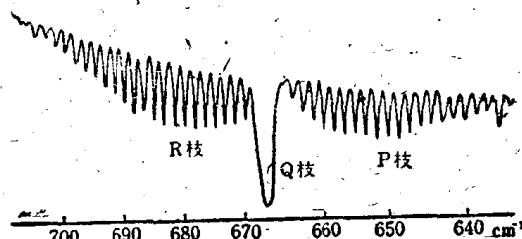


图6 CO₂ 分子的变角振动的红外线吸收带的精细结构

虽然重碳的含量极少，但如图所示C¹²O₂强力地进行着吸收，所以C¹³方面也按这种程度来表现其吸收作用。这一事实启示了关于应用红外线吸收作用的两个途径：(1)检出微量的二氧化碳气体；(2)分析同位素。

在波数1300~1950 cm⁻¹之间所存在的，许许多多的细的吸收线是由水分子的变角振动(参看图7)所带来的。这个吸收非常狭，它比棱镜分光仪的光缝的波数大小要小得多，因而吸收作用实际上比图2所示的还要强。图8是这个吸收的一部分通过光栅分光仪测出来的结果^[1]。

CO₂分子的吸收所表现的转动结构是具有很好的规律性的。相反地，H₂O分子的吸收却如图2和图8所示的那样很不规则。造成这种现象的原因是：CO₂分子呈直线形，而H₂O分子则呈现等腰三角形，以致从任何角度来看，H₂O的转动惯量都是不同的。

H₂O分子的吸收还在3600~3900 cm⁻¹的附近出现(参看图1)，这是反对称OH伸缩

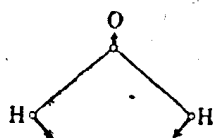


图7 H₂O分子的变角振动

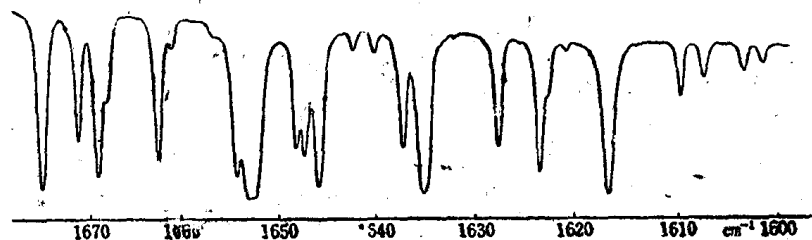


图8 H₂O分子的变角振动的红外吸收光谱的一部分

振动(参看图9)所造成的。同样地这种吸收也是由非常细的,不规则地排列着的转动线构成的。

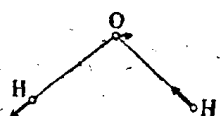


图9 H₂O分子的反
对称 OH 伸缩振动

如图2所示, H₂O的吸收不但不规则,而且还存在于非常广的波数范围内。与此相反, CO₂分子的吸收则在较狭的波数范围内出现。这是由于两者的转动惯量不同而引起的。H₂O分子中的氢原子轻,所以转动惯量小;而转动线就可以在广大的范围内表现出来。而CO₂分子的转动惯量较大,所以它的转动线存在范围就相应小些。至于那些比CO₂分子的转动惯量还大的分子,它们的转动线相互接近,以致表现为一根细的吸收带。

H₂O分子的吸收带存在于很广的波数范围内,造成测定上的困难。这点不但在用单光束分光仪来测定时,而且在用双光束分光仪来测定时都要注意到。由于上述原因,从双光束分光仪测出来的光谱在1500~1800cm⁻¹之处,在很多情况下出现很不正常的曲线。

二氧化碳气体所造成的妨害作用范围虽小,但是非常显著,因此即使是利用双光束分光仪取得的光谱,仍然在2350cm⁻¹附近出现奇异的凹凸形吸收。那些带有重氢的分子的吸收也常常在这个波数范围内出现。因此,要想求得那些分子的正确吸收带,必须使用为事先很好地除去二氧化碳的空气所充满的分光仪来测定。测定在667cm⁻¹之处具有吸收带的分子的吸收也要这样。

再者,溶媒的蒸气所造成的妨害作用也应予以同样的注意。从这点来看,很好地更换测定室内的气体也很要紧。

为了免除二氧化碳和水蒸气所造成的妨害作用,必须从空气中除去它们。其方法很多,在国外普遍使用的是先把液态氮气蒸发,并收集到钢筒中,再把干燥的氮气吹入分光仪中。然而这个方法并不适用于日本,因此就试行了下述方法:把空气通过气体吸收塔,吸收水分和二氧化碳,然后再把它导入分光仪中,所得到的结果相当令人满意。

§2. 吸收带的形状

如上所述,气体分子的吸收带表现出很细的转动结构。即使在分子增大,转动线互相接近,分光仪的分辨能力不足,使吸收带只表现为一个的情况下,吸收带仍然表现出转动结构的轮廓。

那么我们经常遇到的液体、溶液和固体的吸收带究竟是怎样的呢?

測定甲醇、苯等氣體和溶液的結果表明：在氣體的情形下表現轉動結構的輪廓，而在液體的情況下却現出細得多的對稱形吸收帶^[3]。這顯示液體內的這些分子並不是在自由轉動的。

圖 11 是用光柵分光儀來測定圖 10 所示的溶液狀態的三氯甲烷的 CH 變角振動的結果。其吸收帶呈現很好的形狀，並遵守着下面的關係式：

$$D = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad (1)$$

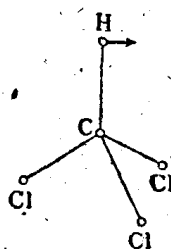


圖 10 CHCl_3 分子的 CH 變角振動(二重簡并)

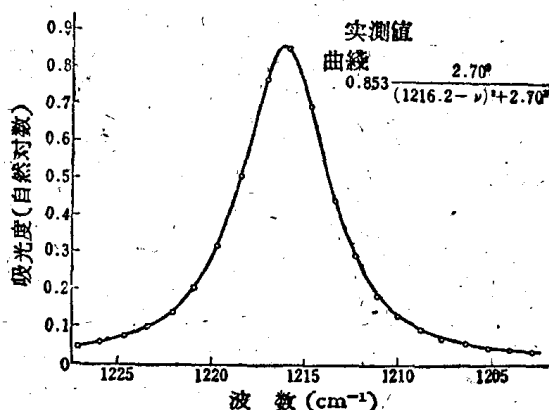


圖 11 三氯甲烷的 CH 變角振動的紅外線吸收(5% CCl_4 溶液，厚 0.05mm，縱軸吸收度 D 即透光率倒數的自然對數)

公式中 ν_0 是吸收帶的峯值之波數； a, b 為常數。我們把這個關係式所表明的曲線稱為勞倫茲(Lorentz)曲線。吸收的最大值(D_m)；半峯高寬度(γ)和面積(A)由下式來表示：

$$D_m = a/b^2 \quad (2)$$

$$\gamma = 2b \quad (3)$$

$$A = \pi a/b \quad (4)$$

在理論上，勞倫茲曲線是在分子周圍所發生的影響，從統計上看來是完全沒有規則時得到的結果。至於吸收帶的形狀是否能以勞倫茲曲線來表示這點，還存在着一些問題。在三氯甲烷的 CH 變角振動的情況下，如圖 11 所示，其吸收曲線形狀很好，但在一般的情況下，還需個別加以測定。在兩根吸收綫重迭的情況下，其關係式當然更為複雜。

吸收帶的強度、寬度與形狀等問題所以變得很複雜，是與分光儀的光縫寬度不同而密切相關的。吸收帶的半峯高寬度 γ ，在液體和溶液狀態時，一般有 $5 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 的程度，但把稜鏡分光儀上的光縫寬度換算為波數時，也與此有相同的大小。在這種情況下，測定出來的曲線形狀所示吸收的最大值比真正的要小一些，而半峯高寬度比真正的大些，同時曲線的形狀與勞倫茲曲線稍有不同，從而用稜鏡分光儀所測到的吸收強度也與真的吸收強度有些差異。我們在定量地討論時必須對這一點給以充分的注意^[3]。

文 獻

一般的參考文獻如下：

- (a) 水島三一郎, 島内武彦, “紅外線吸收和拉曼效应”(共立全书, 即将出版).
- (b) 紅外光譜第1集(1955), 第2集(1956), 第3集即将出版, 化学的領域增刊(南江堂).
- (c) 島内武彦, “紅外線实验法”, 倉谷健治“紅外吸收在化学中的应用”化学的領域增刊7号改訂版(1957)(南江堂).
- (d) 倉谷健治, “紅外線吸收光譜”; 島内武彦, “基準振动”实验化学講座第3卷(1957); 中西香尔“紅外線吸收光譜”同1卷上(1957)(丸善).
- (e) L. J. Bellamy, “Infrared Spectra of Complex Molecules” (1953) Methuen and Co. (London).
- (f) R. L. Jones, C. Sandorfy, “Chemical Application of Spectroscopy” (W. West 編, 1956) Interscience.

引 用 文 献

- [1] 图3, 6, 8 是設置于东京大学理学部化学教室的紅外線光栅分光仪 Perkin-Elmer 112 G 測定出来的結果, 詳情发表于下述刊物: 水島, 島内, 市嶋, 坪井, 中川, 林, 山口, 福島, 武田, 神山, 瀬戸, 土屋, 鈴木, 高桥: 化学的領域增刊, 紅外線光譜第3集(即将出版).
- [2] 参照文献(a).
- [3] 参照文献(f).

第 二 章

§ 3. 看光譜时应注意的几点

前面講过了有关測定方面的几个問題. 在看光譜时要考虑到这些問題, 同时也要注意下面几点.

(1) 在光譜中, 吸收峯的位置(波数或波长)一般比較精确, 但吸收強度的絕對值却不十分可信. 另外因分光仪的不同, 可能显示一些差別. 至于其中“強度的次序”是比較能信賴的. 也就是說, 哪个是最強的吸收带或哪个是次強的吸收带, 不管如何更換分光仪, 其順序都不变.

(2) 在 2350 cm^{-1} , 667 cm^{-1} 的地方, 有二氧化碳的強吸收, 我們必須注意这个附近吸收带的數據, 如強度和形状等. 为了取得正确的数据, 必須将分光仪內的二氧化碳除去, 然后測定.

(3) 在 $1450\sim 1950\text{ cm}^{-1}$ 的范围内有水蒸气的吸收, 其吸收虽然沒有二氧化碳那样強, 但对吸收带形状的一些精細的地方恐怕多少会起些影响.

(4) 当弱的吸收带在強的吸收带的旁边时(图12), 为了明确其波数, 必須再用分解效能更高的分光仪来測定. 但效力还是有限的, 因为吸收带本身無論如何具有一定的寬度.



图 12

在象高分子物質的薄膜那样的情形下, 由于吸收带較寬, 故在 $650\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内用 NaCl 稜鏡的光譜仪来測定已足够了. 然而在这个情形下, 如果使用 LiF 稜鏡的分光仪或光栅分光仪, 那么 3000 cm^{-1} 附近的吸收带就会分离的更好. 若是液体、溶液、低温的固体和小的气体分子, 原来的吸收带的寬度就逐漸縮小, 而需使用高效能的分光仪来測定它們的吸收.

§ 4. 观察整个光谱的方法

现在我们讨论如何来考察一个构造未明的纯粹物质的整个光谱，如何才能由此得知这个物质的化学结构。关于这方面的解析方法如今还没有确立。因此，目前要解析光谱，就不得不把光谱拿到那些数年前已安置好分光仪的研究室去请教“解析专家”。

由于专家具有很多的实际经验，就能听取个别情况下获得光谱的经过，加上他自己的经验，再参考 Colthup 的表^[1] 和 Bellamy 的书^[2] 就可以下综合的判断。这很象医生根据患者的病历以及X光检查的结果来进行诊断，于是国外就用“光谱诊断 (diagnosis)” 这个名词来表达这个意思。

但是解析整个光谱的方法似乎应该稍为再系统化一点。作者试图达到这一目的，就在这篇文章里叙述自己拟出的方法：

这个方法，首先象图 13 所示的那样把光谱划分成 A, B, C, D, E, F, G, H 八个区域（这一方法可称为八区域法）。但只限于测定值多的 NaCl 区域。其中 A 区域是表示 CH, OH, NH 等伸缩振动的。这一部分的光谱由于所用的分光仪的不同而异，所以暂时不在这里考虑*。也就是，我们只考虑 2500~650 cm^{-1} 波数之间的 B, C, D, E, F, G, H 七个区域。

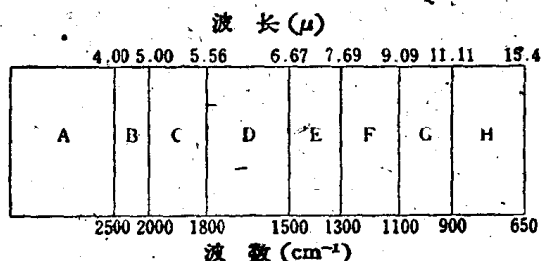


图 13 光谱的 8 个区域

图 14 表示聚苯乙烯（典型的光谱）的区域。下面我们将以这个例子来讨论分类法。

首先找出具有最强的吸收带的区域的名称。在聚苯乙烯的情况下，最强的吸收带区域就是 H 区域。然后再找次强的吸收带区域的名称。若是与第一个区域相同，就接着找再次强吸收带的区域名称，这样依次找下去，并按它们的顺序记下来。如在聚苯乙烯的情况下，即为 HEDGFC。这就是基于八区域法的光谱分类法。

我们可以按照这一方法，将化合物分成 H 族、HE 族等类。所谓 H 族者，指其光谱从 H 开始；至于 HE 族，那是指其光谱在 H 族内以 HE 开始而言的。

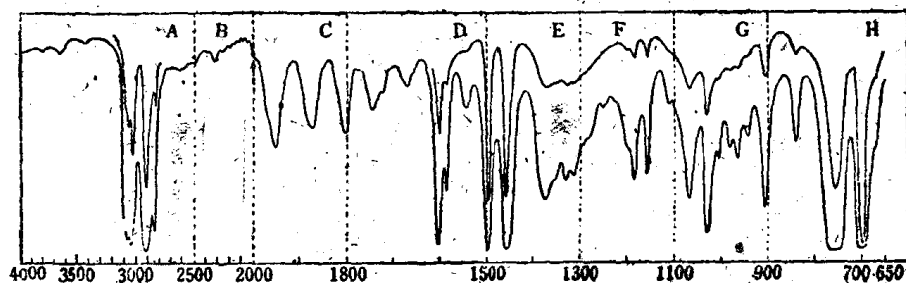


图 14 聚苯乙烯的红外线吸收(数字是波数 cm^{-1} ，纵轴表示透光率；吸收是向下的)

* 当然，详细地测定 A 区域，将会得到一些别的知识，关于这一点放在另一项中讨论。

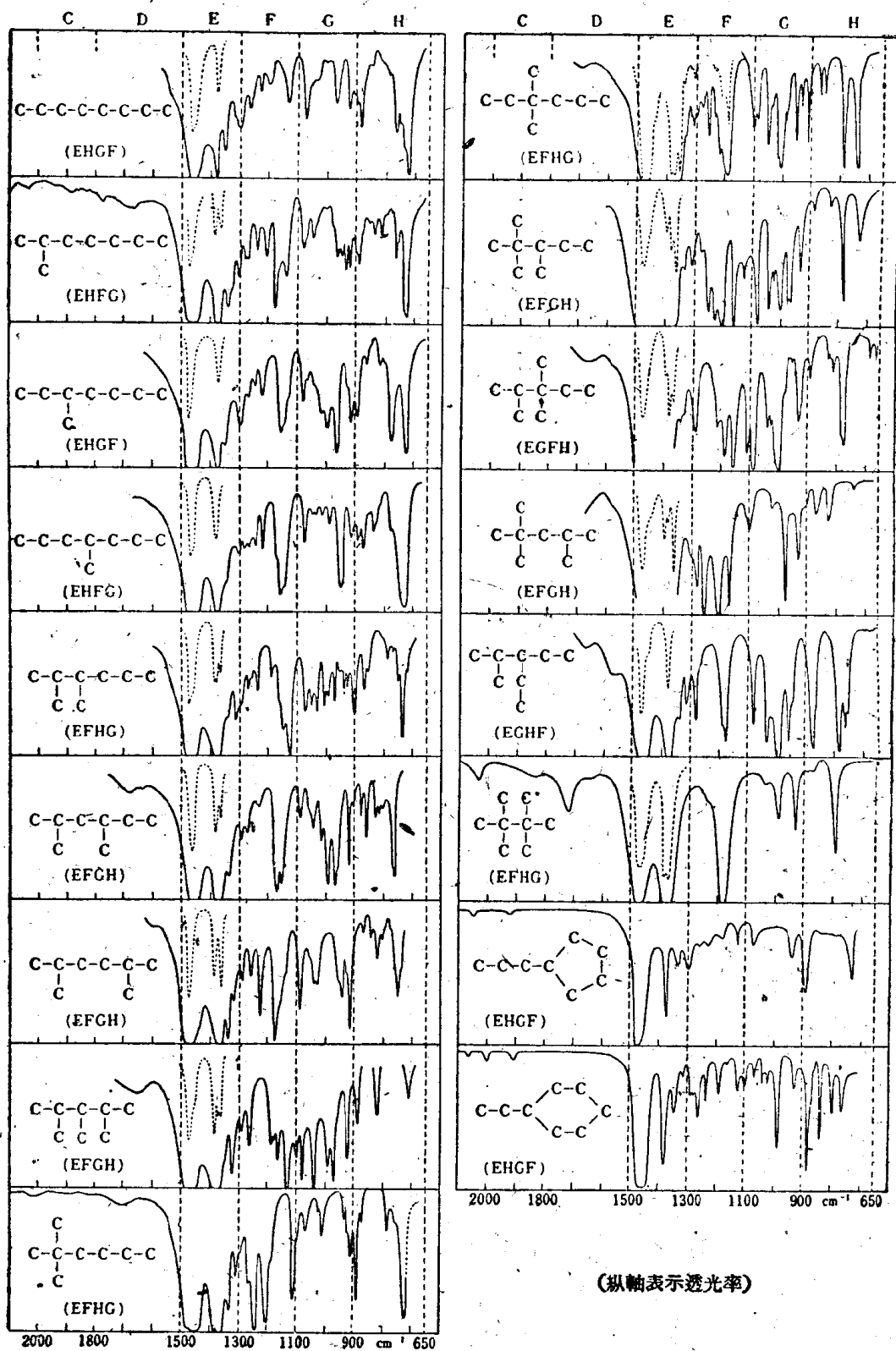


图 15 辛烷异构体的紅外線吸收(詳細說明見参考文献 13)

在图 15 中表示了辛烷 C_8H_{18} 的各种异构体的光谱,并同时根据这个分类法记下了各个名称。

又在应用命名法时,需对那些常常产生的特殊情况加以注意:

(1) 有时最强的吸收涉及两个区域,在这种情况下,具有最大吸收点的区域的名称用大写字母写,而另一个区域的名称用小写字母写。

例如写成 Gh, 若是后来再出现 G, 就毋须重复,但出现 H 时可以重复写出来。又在次强吸收以下,变得繁杂,故虽涉及到两个区域,也只用小写字母记下来。

(2) 若是几乎同一强度的吸收在两个区域内出现,就在下面画根线来连接,如 EG。

至于称呼的方法。一般称光谱中最强的吸收为第一吸收,称次强吸收为第二吸收,并依此类推。

§ 5. 属于各族的主要化合物

如用这个分类法来对许多光谱进行分类,就可以看出:根据这个方法提出的各族和化合物的结构之间有着密切的联系。在表 1 中表示出这方面的主要内容。最强的吸收即第一吸收的性质,在解释光谱中提供重要的启示。在表 1 的右栏中就记下了这点。

这个表当然还不完整,因为常常可以见到例外的情况,必须予以注意。另外,如后所述,如将各领域再加细分则便利之处很多。然而只就这个表看来,这样的事是极有希望的:即注视第一吸收,据以分类,并与化合物的化学结构联系起来。

§ 6. E 族化合物的第一吸收

以下说明表 1 之中的各族。首先,最基本的族是表 1 中的 E 族。在这个族中含有几乎整个的饱和碳氢化合物。图 15 所表示的各种辛烷都是属于这一族的。属于这一族的化合物有:

- (1) 饱和碳氢化合物;
- (2) 在原子数较多碳氢化合物分子的一部分中含有其他取代基的物质;
- (3) 具有 CN , $-CH=C-$, $-S-$, $-NH^+-$ 等吸收强度不大的原子团的饱和碳氢化合物;
- (4) 在 650 cm^{-1} 以下具有主要吸收的,那些含有 CBr , Cl , CCl 等原子团的饱和碳氢化合物;
- (5) 在分子化合物中,除了碳氢化合物的部分外,还有其他各种结构的化合物;
- (6) 特殊芳香环和双键的化合物。

在 E 族化合物中尽管含有各种化合物,但仍然是以碳氢化合物作为主体。这里可以取图 15 的辛烷异构体的例子来观察 E 族化合物的光谱。饱和碳氢化合物之所以属于 E 族,其原因就在于 CH_2 基和 CH_3 基的最强的吸收存在于 E 区域中^[3,4]。其中 CH_2 基进行剪式振动。这个振动是由两个 CH 键象剪刀开闭似地运动,所以给与这样名称。这个振

表 1 属于各族的化合物

B族		(第一吸收的性质)
具有 $C\equiv C, C\equiv N$ 等三键的化合物	三键伸缩振动	
具有 $C=N^+=N^-$ 的化合物	反对称的双键伸缩振动	
具有 $X-H$ 基的化合物(X 为重原子)	$X-H$ 伸缩振动	
C族		
具有 $C=C=C$ 的化合物	反对称的双键伸缩振动	
酸酐	$C=O$ 伸缩振动	
具有 $X-H$ 基的化合物(X 为重原子)	$X-H$ 伸缩振动	
D族		
酸酐	$C=O$ 伸缩振动	
醚, 酯, 酮, 酸, 酰胺, 酸酐, 酸离子, 醌	$C=O, C-O$ 伸缩振动	
含 CN 的化合物, 硝基化合物, 杂环化合物	$C=N, N=O$ 伸缩振动	
有极性取代基的芳香环和 $C=C$ 烯类化合物	$C=C, C=C$ 伸缩振动	
$RNH_2, RNH_3^+, RR'NH_2^+$	NH_2 剪式振动	
E族		
饱和碳化合物(有时包含 CN, S, Cl, Br, I, NH^+ 基)	$\begin{cases} CH_2 \text{ 剪式振动} \\ CH_3 \text{ 变角振动} \end{cases}$	
有极性取代基的芳香环, 杂环和部分双键的化合物	芳香核的骨架振动	
F族		
酯, 醚, 胺, 氟化合物	CO, CN, CF 伸缩振动	
CH_3, CH_2, CH 基, 芳香环(邻接于 S, Cl, Br, I, Si 等原子的)	CH 的变角振动	
醇(脂肪族的一部份和芳香族)	CO 伸缩振动	
$RSH, RCSSH$	SH 变角振动	
含有 P, S 的化合物	$P=O, S=O$ 伸缩振动	
G族		
醇(脂肪族的大部分)	CO 伸缩振动	
$CH_2=CHR, R-CH=CH-R'$ (反式)(包含共轭键)	CH 面外振动	
CH_2 基(邻接于 O, N, P, S, Cl, Si 原子的)	CH_2 横振动	
含有 P 和 S 的化合物	$P=O, S=O$ 伸缩振动	
醚、胺、氟化合物的一部份	CO, CN, CF 伸缩振动	
H族		
芳香族化合物, 杂环化合物	CH 面外振动	
$H_2C=CRR', R-CH=CR'R'', R-CH=CH-R'$ (顺式, 环状)	CH 面外振动	
三原子环化合物	骨架振动	
含有 $C-Cl, C-Br, C-Si, C-Br, C-Sn, Si-O, S-F$ 的化合物	伸缩振动	
胺, 氟化合物	变角振动, 伸缩振动	

动的特点是其波数并不因周围原子的排列而受到大的影响。在表 2 中表示出各种分子中的剪式振动波数。

象聚乙烯那种分子中有许多个 CH_2 基, 所以 CH_2 的剪式振动也有很多种。但在红外吸收中活性振动必须是一种改变整个分子的偶极矩的振动。在 CH_2 键是笔直地延伸着的情况下, 则如图 17 所示振动具有吸收红外线的活性^{[5,6]*}。

* 关于什么样的振动对红外线吸收具有活性这点的说明。详见文献[4]。

表 2 CH₂ 剪式振动

分 子	波数 (cm ⁻¹)
CH ₂ I ₂	1508
CH ₃ CH ₂ CH ₃	1478
聚乙烯	1470
ClCH ₂ CH ₂ Cl	1450—1429
CH ₃ Cl ₂	1429
ClCH ₂ COCI	1401
-CH ₂ (CN) ₂	1395
CH ₂ Br ₂	1388

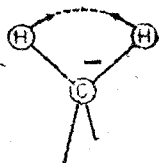


图 16 CH₃ 的剪式振动

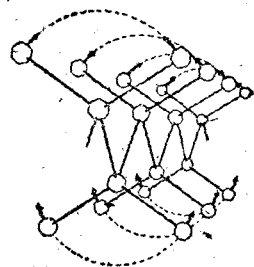


图 17 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-
键对红外吸收具有活性的
CH₂ 剪式振动

甲基的变角振动有图 18 所示的三种类型,当甲基的三个 HCH 的角以 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 来表示时,第一种振动是三个 HCH 角同时开闭的振动,可用下式来表示:

$$\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3$$

这种振动称做对称变角振动。

第二和第三种振动可依照同一原理分别用下式来表示:

$$2\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2 - \Delta\phi_3$$

$$\Delta\phi_2 - \Delta\phi_3$$

我们可以在数学上证明这两种振动具有完全相同的振动数^[4]。因此就把这个振动当作简并变角振动之一来处理。

这两种振动的波数受分子的其他部分的影响很少。在表 3 中表示了具有 CH₃ 基的各种分子的振动的波数。其中简并振动表现为两条吸收线,是由于受到分子的其他部分影响,破坏了 CH₃ 基的对称性,以致产生图 18 所示的、波数不同的(2)和(3)的振动。

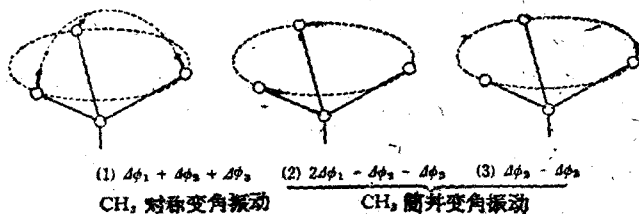


图 18 3 种 CH₃ 的变角振动

由于 CH₂ 的剪式振动和 CH₃ 的简并变角振动的波数相似,所以在大多数的情况下表现为吸收的加强,并成为饱和碳氢化合物的第一吸收。

§ 7. CH₂ 横 振 动

如上所述,饱和碳氢化合物是属于 E 族的,但从图 15 所示辛烷的例子看来,还可以按照侧链的形状再分成 EF, EG 以及 EH 族。其中 EF 族与 EG 族颇为相似,结构上也看不出什么很大的差别,只有 EH 族有特点。兹将图 15 中举出的属于 EH 族的分子另在表 4 中示出。

表3 CH₃基的变角振动

分 子	对称变角振动(cm ⁻¹)	简并变角振动(cm ⁻¹)
CHF ₃	1468	1470
CH ₃ OH	1410	1450
CH ₃ CN	1376	1443
CH ₃ CH ₃	1370	1462
CH ₃ COOCH ₃	1440, 1375	{1469, 1440 1450, 1412}
CH ₃ Cl	1355	1460
CH ₃ COO-	1332	1440, 1425
CH ₃ Br ⁺	1305	1450

表4 属于EH族的辛烷C₈H₁₈的异构体和H区域的强吸收之波数

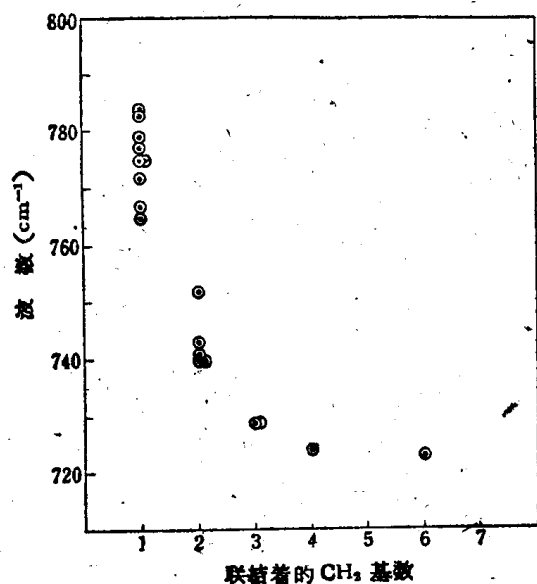
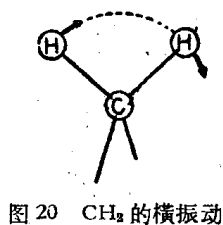
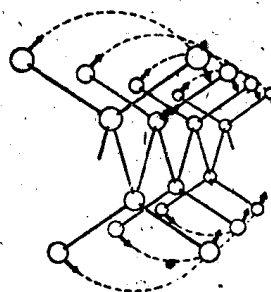
分 子	波数(cm ⁻¹)
CCCCCCCC	723
CCCCCCC	724
CCCCCCCC	729 772
CCCCCCC	741
CCCCCCC	729

从表4得知,属于EH族的辛烷只限于那些碳链较长的正烃分子,而侧链多的分子都属于EF或者EG族。再看EH族在H区域中存在吸收的波数,则如表4所示,是与碳链的长度有关的,即碳链越长,波数越小。

当我们把H区域中存在的吸收波数与整个图15上的碳链的长度连在一起来看时,就可以得到图19所示的关系*。在图19的横轴中,我们用联结着的CH₂基数代替了碳链的长度,得出的结果反映H区域的吸收与CH₂的联结有密切关系。

在这个H区域中所表现的烃的波数是由于CH₂基的横振动(图20)而引起的。从这个振动的形状也可以作这样的推定:即它的波数会因受到CH₂基周围的原子团的影响而激烈变动。

就图19中所举出的波数来看,CH₂基都呈现一个、二个、以至于六个反式型,而这样的振动,是与图21所示的长长地联结着的那种振动^[5,6]相适应的。

图19 碳链的长度与CH₂横振动的波数之间关系图20 CH₂的横振动图21 —CH₂—CH₂—CH₂—CH₂链对于红外线吸收具有活性的CH₂横振动

* 在图中看到乙基环己烷的H区域中有两根吸收线,故取其平均值。