

紅外線光譜與  
有機化合物分子結構的關係

[附] 甾體紅外線光譜圖

黃鳴龍編著

科學出版社

紅外線光譜與有機化合物分子結構的關係 [附] 甾體紅外線光譜圖

科

53.7837/517  
0.2

紅外線光譜與  
有機化合物分子結構的關係

[附] 留體紅外線光譜圖

黃鳴龍編著

zk570/18

科學出版社

紅 外 綫 光 譜 與  
有 機 化 合 物 分 子 結 構 的 關 係

---

編 著 者 黃 鳴 龍

出 版 者 科 學 出 版 社

北 京 朝 陽 門 大 街 117 號  
北 京 市 書 刊 出 版 業 營 業 許 可 證 出 字 第 061 號

印 刷 者 科 學 出 版 社 上 海 印 刷 廠

總 經 售 新 華 書 店

---

1958年9月第一版 書號：1355 字數：133,000

1958年9月第一次印刷 開本：787×1092 1/18

(滬)0001-8,174 印張：8

定價：(10) 1.30 元

## 序 言

紅外線光譜的檢驗，對於有機化合物分析、合成、提製、以及分子結構研究等等工作已被公認為極其重要的一種方法。在國外化學實驗室中，紅外線光譜儀已成為必要的設備。

近年來國內各化學研究機構對紅外線光譜的檢驗也極重視。各地已陸續添置此種設備。

當然在工作開始前必須明瞭紅外線光譜與有機化合物分子結構間的關係，然後才能按照光譜上的吸收情況與根據各種已知的規律來推定各種實情，解決所追求的問題。

關於光譜與分子結構關係的外文書籍為數已甚多，但是中文的專著尚付缺如，所以作者編著本書，淺顯地說明紅外線的應用範圍及應用上的重要性，以及若干有關結構的已知規律，並綜合地及分類地介紹若干重要文獻，希望能具有實用參考的意義。

不過作者對於紅外線光譜的檢驗，在儀器構造上、理論上，都是很生疏，所以本書不免存在下述缺點：

(1) 在編著時未能融會貫通地摘錄文獻，在敘述上多有詳簡不當之處。加之對於所有紅外線光譜的文獻並未能詳悉周知，編著時及編著後又未能多費時間嚴密地查考文獻，深入了解若干摘錄的文獻中所述的結果，其中所下的評語及結論是否現在仍可認為正確，或已有改變，均不詳知。

(2) 對於紅外線光譜儀的構造和應用步驟，以及若干紅外線吸收理論幾未能說明。讀者對此如欲瞭解，只好查閱若干外文著作。

(3) 有機化合物的中文名詞，及若干術語的中文名稱，至今尚未統一，作者對於命名原則又不熟悉，加之若干名詞尚未有譯名，或已有而作者未知應用，所以本書在化合物及若干術語的中文命名方面不免混亂。

(4) 本書雖在兩年前已開始編著，但都是在業餘及休假時間進行的，這就是說，開始雖已很久，但真正編著的時間却相當短促。最後又因急需按照與出版社預約的並已經一次延長的期限交稿，所以連編著時是否有遺漏及誤寫之處都來不及詳加校對。

本書對於介紹文獻特別重視。這正是因為有上述若干缺點存在之故，所以在敘述中逐節註明文獻，以便讀者在必要時能參考原始文獻。

本書在交稿付印前曾請中國科學院有機化學研究所黃維垣博士審閱。蒙他給與了若干寶貴的建議，糾正了若干缺點。一部分原稿又曾請復旦大學吳徵鎧教授審閱。蒙他改正及補充了若干理論上的說明，並介紹了若干重要的文獻。此外在編寫及加入圖解以及整理與校對方面都得到顧杜新及楊造萍二位同志的大力幫助。謹一併表示深切的謝意。

黃鳴龍 1957, 10, 7.

1468658

· i ·

# 目 錄

序言	i
第一章 紅外線光譜在研究分子結構上的意義及若干應予注意之處	1
第二章 紅外線光譜內容及實驗概論	5
第三章 各個官能團或基團的吸收情形	11
第一節 通論	11
第二節 各個官能團或基團的特徵頻率之綜述	11
第三節 各基團的個別說明	24
(一) 甾體 (steroid) 各基團的吸收情況	25
(1) OH 的伸展頻率	26
(2) C—H 的伸展頻率	26
(3) C=O 的伸展頻率	27
(4) C=C 烯狀雙鍵的鑑別及結合情形	31
(5) CH <sub>2</sub> 及 CH <sub>3</sub> 的彎曲頻率	34
(6) 乙酸基 (acetate) 及苯甲酸基 (benzoate) 的頻率	39
(7) C—OH 吸收綫及 A/B 環的構型	40
(8) 指紋區域的鑑定	40
(二) 其他各類有機化合物分子中各基團吸收情況的綱要	44
第一類 C—C 及 C—H 鍵的振動頻率	44
1) 飽和烴 (alkanes)	44
2) 烯烴 (alkenes)	45
3) 炔烴 (alkynes) 及連雙鍵化合物 (allenes)	46
4) 芳香族化合物	47
第二類 主要是包括 C=O、C—O 及 O—H 鍵的振動情況	51
1) 醇 (alcohols) 及酚 (phenols)	51
2) 醚 (ethers)、過氧化物 (peroxides) 及臭氧化物 (ozonides)	52
3) 酰鹵類 (acid halides)、氯碳酸酯類 (chlorocarbonates)、酐類 (anhydrides)、 過氧化物 (peroxide) 及金屬羰基類 (metallic carbonyls)	54
4) 醛與酮	54
5) 羧酸類 (carboxylic acids)	55
6) 酯 (esters) 及內酯類 (lactones)	57
第三類 主要是包括 C—N 及 N—N 鍵的振動情況	62
1) 酰胺類 (amides)、蛋白質類 (proteins) 及多肽類 (polypeptides)	62
2) 氨基酸 (amino-acids) 及其鹽酸鹽以及酰次氨基酸 (amido-acids)	63
3) 胺類 (amines) 及亞胺類 (imines)	65
4) 不飽和的含氮化合物	67

5) 雜環芳香化合物 .....	67
第四類 含其他元素的化合物 .....	71
1) 硝基(nitro-)及亞硝基(nitroso-)化合物、硝酸酯類(nitrates)及亞硝酸酯類(nitrites) .....	71
2) 有機磷化物 .....	72
3) 有機鹵化物 .....	73
4) 有機硅化物 .....	74
5) 有機硫化物 .....	75
<b>第四章 根據紅外線光譜推論分子構造的數例</b> .....	80
第一節 假溴化四氯化對位甲酚(tetrachloro- <i>p</i> -cresol-pseudobromide) .....	80
第二節 $\alpha$ -Pyridoine 的結構 .....	81
第三節 蒽醌(Anthraquinone)衍生物的結構 .....	83
第四節 甾體中羰基特徵吸收綫之地位 .....	84
第五節 苯及其他芳香化合物 .....	86
<b>第五章 紅外線吸收與構象(Conformation)的關係</b> .....	89
第一節 紅外線光譜及 1:2 雙羥基異構體的構象 .....	89
第二節 紅外線吸收情況與鹵素甾體(halogens-steroids) 構象上的關係 .....	92
第三節 1, 2-羥鹵化合物(halohydrine)的構象與其紅外線吸收情況的關係 .....	96
第四節 紅外線吸收情況與甾體分子中乙酰氧基、羥基及 $\alpha$ -溴酮的構象間之 聯系 .....	97
[附] 甾體紅外線光譜圖 .....	99
註解 .....	99
光譜圖 .....	105

# 第一章

## 紅外線光譜在研究分子結構上的意義 及若干應予注意之處

紅外線光譜儀在近代化學實驗室中已成為通常必要的設備，它對於分子結構的研究幫助極大，尤其在研究不易多得的天然產物的分子結構時，如應用此物理測定法，則其意義更為重要。蓋用少量物質在很短時間內，便可探悉結構情況，可以省去我們若干費時費事的化學工作。因此，在近十年來，分子結構研究上所需要化合物的量，及我們的工作時間已遠較從前為少。其實 William Herschel [F. W. Herschel, *Phil. Trans.*, 90 (1800), 284, 437] 在 1800 年已發覺紅外線光譜區域的存在，就是在有機化學上應用紅外線光譜測定法也已有半世紀之久。1881 年 Abney 及 Festing [*Phil. Trans.*, 172A (1881), 887] 已測定過  $\text{CHCl}_3$  的近紅外線光譜；1905 年 Coblentz 已發表過 124 個有機物質的紅外線光譜的綱目 (Carnegie Institute Publication Bulletin No. 35, Washington D. C., 1905)，可惜當時未被化學家重視。這是因為從前既欠缺實際工作的經驗，又缺少方便合宜的精巧設備用以探悉物質對紅外線的複雜吸收情況，所以一直延遲到 1940 年始能真正持續地進展這門研究工作。

這種結構上的指示，是完全根據事實產生的。即先是用大量結構已知的物質，測定其紅外線光譜，詳細觀察其吸收綫的狀態，因而得到若干光譜與分子結構間關係的規律；根據此種完全有實據的規律，便可由觀察未知體的紅外線光譜，而判定其結構情況。如果未知體係人工合成品或降解產物，則往往可因觀察其紅外線光譜而得探悉合成反應或降解反應的過程與結果。

在各種有機化合物中，曾經在較短時期內最有系統和有計劃地探悉其紅外線光譜與分子結構間之關係者，其中之一為甾體 (steroid) 化合物。進行此種工作最多者應推 K. Dobriner 及 R. N. Jones；他們在不同的研究所工作，曾一同具名報告其工作結果；並出專書名 "Infrared Absorption of Steroids, An Atlas, 1953"，本文中所載甾體紅外線光譜大都出於此書。

從甾體紅外線光譜測定中所得到的結論及規律，當然不能完全機械地作為判斷其他有機分子結構的根據。因為基本骨架不同，往往引起特殊的紅外線光譜上之變動。不過大體上來講，在甾體化合物方面所得分子中各官能團各基團的吸收情況，並藉以表示分子結構與紅外線光譜的關係，都可認為是研究一切有機化合物分子結構時的重要參考材料。因甾體化學應用紅外線光譜測定分子結構的工作甚多，甚有系統，甚有計劃性，我們從甾體方面探悉紅外線吸收光譜與分子結構的關係頗為全面，

也可以說我們在這方面得到的規律極多，故可認為是研究一切有機體分子結構很好的根據及參考。

紅外線光譜測定幫助研究有機分子結構的具體情況以及其應用範圍可以約略說明如下：

1) 分子所含各種官能團都可由觀察其紅外線光譜而鑑別之。

2) 相同的化合物必有完全相同的光譜；反之，不同的物質雖僅有一小部分結構或構型上的差異，都必顯出不同的光譜（少有例外）。不過，此處須注意者，即同一物質在固體狀態（例如製成“Nujol”，詳後）與在溶液中測定出的光譜並不能完全相同。又同一物質如呈同質多晶者，則其固體的光譜往往因結晶形不同，致有差異，這是因為分子排列不同折光散射便有差別，所以吸收的情況不能一致。此外，同一物質如在不同的溶劑中測定其光譜，則有時顯出略有差別的吸收形態，這是因為溶質與溶劑的相互作用不同，並且溶劑本身在一定的頻率區域也有吸光性，所以溶質在不同的溶劑中，往往吸收光力被掩蔽的程度不能相同。經此種因素所得之差別，往往是吸收綫位置上的不同（相差可有  $20\text{ cm}^{-1}$  之多）及吸收強度的各異。又物質分子與分子間，如有形成氫鍵的可能，則往往在濃溶液中較易生成氫鍵。我們在觀察及鑑別紅外線光譜時必須注意及此。同時，比較一物質在不同濃度的溶液中的光譜還可以辨別分子間或分子內的氫鍵結合（詳後）。

其他須注意者，即同一物質往往在不同的溶劑中析出不同之結晶，所以如用固體測定其光譜，往往因結晶形不同而分子排列不同，故得到不相符合的光譜，苯甲基青黴素 (benzylpenicillin) 是其一例 [Barnes 等, *Anal. Chem.*, 19(1947), 620]。晶體雖經研細或製成“Nujol Mull”（詳後），亦往往不能完全消除上述結晶形不同之影響。

在鑑定物質是否為同一物質時，如遇到上述困難，最好設法將樣品製成溶液或熔融 (melt) 形式，以供測定紅外線光譜之用。

3) 旋光性物體的左旋及右旋鏡體以及其消旋體都有完全相同的紅外線光譜。不過如以固體的光譜與製成溶液後所測定的光譜相比較，則見其吸收情形往往不能一致，其原因已述之於上。

人工合成天然旋光性物體，最初獲得者當然是消旋體。如欲在分成旋光體以前證明其結構及構型是否與天然旋光性物質相同，可測定其紅外線光譜，此為最迅速的鑑定結構和構型之方法。

4) 物質純度亦可因測定光譜而斷定，蓋雜質本身亦有其吸收光帶，可以在光譜上出現，因此，不純物質的紅外線光譜吸收光帶較純品為多，或在光譜上產生污點，即若干吸收綫互相遮蓋滲混，不能分清。不過純品例如氨基酸亦往往能生成似乎不甚清晰的光譜（其原因詳後）。

5) 根據已知的規律，便可因觀察物質紅外線光譜中吸收綫的位置及變動，而推定其結構和構型上的情形，或其化學反應的過程以及化學動力學的情況。

6) 觀察紅外線光譜中各吸收綫的吸收強度亦能幫助推定物質分子結構，例如比



較測定  $2930\text{ cm}^{-1}$  (次甲基的) 和  $2960\text{ cm}^{-1}$  (甲基的) 吸收峯的吸收強度可以利用來鑑識正脂肪酸同系物的各個成員 (其他例子詳後)。不過在測定紅外線光譜時, 樣品在溶液中的濃度須準確地製備, 否則所表示出的吸收強度便不甚正確。

7) 紅外線光譜測定可以幫助提純化學成分。例如, 在從一種複雜的混合物中用蒸餾法或層析分離法提出純品的過程中, 最好常常藉測定紅外線光譜探悉提純的程度。換言之, 在分離各部時, 可因光譜測定探悉所希望獲得之物存在於何處及其濃度大致如何。Dobriner 等利用這種追蹤方法分離及鑑定了若干在小便中存在的甾體羰基化合物 [K. Dobriner 等, *J. Biol. Chem.*, 172 (1948), 297]。在他們的工作報告中, 描寫了四個結構相同僅構型各異的甾體, 經他們用紅外線光譜追蹤的方法能一一互相分離。於此足見分子構型的區別在紅外線光譜上極易鑑定。

8) 紅外線光譜也可應用以作物質的定量分析, 即利用濃度準確的溶液做成光譜而探悉物質的含量 (除比較吸收峯的吸收強度外, 更準確的是計算吸收帶的面積), 關於這種重要的用途應說明之處甚多, 不過本文限於篇幅, 並且因此法有缺點, 在有機實驗方面似乎尚未廣為應用, 所以不擬多述。詳細的記載及報告最好參考 Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie* 第四版, 第三卷, 第二節, 以及 Mellon, ed.: *Analytical Absorption Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1950, pp. 493—513.

應用本法的基本條件是: 混合物中所含各成分不互相影響彼此的紅外線吸收程度。換言之, 此混合物的紅外線光譜是其所含各個成分的合景, 並且其中各成分的吸收程度是與其濃度成正比例, 這實在也是本法難於應用的基本原因。不過本法有一個特殊的優點, 這就是應用本法能在幾何異構體的混合物中, 鑑定各單獨成分之含量。若採用其他方法, 大都不能獲得正確的結果。本定量法往往可以彌補蒸餾法的不足, 因為蒸餾往往不能用以進行異構體的分析鑑定。一個紅外線光譜作定量分析的典型實例是以甲苯及鄰、間、以及對-二甲苯的混合物作定量分析的樣品。又應用本法測定混合物中各種青黴素的含量也是具有興趣的實例 [Barnes 等, *Anal. Chem.*, 19 (1947), 620]。

9) 分別鑑定順一反 (*cis-trans*) 異構體也是紅外線光譜對於分子構造研究上的重要用途。順一反異構體極易藉測定紅外線光譜而鑑別之。這是因為順與反化合物的分子對稱性互不相同之故。如果不飽和化合物的分子是對稱的, 而雙鍵跨在對稱中心 (參考下文各官能團或基團吸收情形節), 則反-異構體在其紅外線光譜上不能顯出  $C=C$  的頻率, 而順-異構體因無對稱中心, 故在其紅外線光譜上能顯出  $C=C$  的吸收綫 (通常順-異構體的吸收綫較反-異構體的吸收綫為多)。

如果雙鍵不跨在對稱中心, 則反-異構體的  $C=C$  頻率比順-異構體的  $C=C$  頻率為高 [Fenske 等, *Anal. Chem.*, 19 (1947), 700]; Mellon, ed.: *Analytical Absorption Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1950, pp. 348)。在碳氫化合物中, 反式比順式約高  $20\text{ cm}^{-1}$ 。

不飽和化合物如其構造為  $R-HC=CH-R'$ , 則反式有一個特徵吸收綫在  $970$

cm<sup>-1</sup>,而順式則否[Treumann and Wall, *Anal. Chem.*, **21** (1949), 1161]. 利用這種特徵現象證明 Vaccenic Acid [ $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$ ] 爲反式的[Rao and Dauberr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70** (1948), 1102], 又藉這種特徵的觀察竟能推定多聚丁二烯 (polybutadiene) 中的反式之含量 [Hart and Meger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949), 1980]. 其他如紅外吸收光譜在結晶學上的應用, 在測定氣體小分子中的化合鍵長及鍵角的應用以及在細菌鑑識上的應用等, 以限於篇幅不加敘述。

## 第二章

### 紅外線光譜內容及實驗概論

文獻的介紹：本項標題雖然是紅外線光譜內容及實驗概論，但實際上僅只是簡略地涉及紅外線光譜在定性方面有關的內容及在實驗方面若干淺顯的說明，至若紅外線光譜的詳細理論上的敘述則一概從略，讀者最好參考其他專著：如 Teller: *Theorie der langwelligen Molekülspektren, Theorie der krystallgitter Spk-tren*, Hand-und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd 9, Abschn. 2, Akademie-Verlags Gesellschaft, Leipzig, 1934; Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Diatomic Molecules, II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Toronto—New York—London, 1950; Brügel: *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Verlag Steinkopff, Darmstadt, 1954, S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York, 1954. 此外，關於利用紅外線光譜測定有機化合物的分子結構以及關於各類有機物質的紅外線光譜測定上的經驗，亦須參考專書及專著，其中能引人深入及指示各類有機物光譜測定的文獻最佳最完備者，當推 Randall 等及 Bellamy 的著作 (Randall 等: *Infrared Determination of Organic Structures*, D. Van Nostrand Company, Toronto—New York—London, 1949; Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., Ltd., London/John Wiley & Sons, New York, 1954; W. West. (Editor): *Technique of Organic Chemistry IX, Chemical Applications of Spectroscopy*, Chap. 3, *Theory of Infrared and Raman Spectra*, by A. B. F. Duncan; and Chap. 4, *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, by R. N. Jones and G. Sandorfy. Braude and Nachod.: *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, 1955, Chap. 5, *Infrared Light Absorption* by R. C. Gore; L. Zechmeister, (Editor) *Fortschritte der Chemie organischer Natwrotstoffe. XIII. Wien*, Springer-Verlag 1956, Chap. 1, *Infrared Spectra of Natural Products*, by A. R. H. Cole. 其他記載紅外線光譜範圍較廣的綜合性文獻現已甚多，茲選擇數種介紹於下：

Catalog of Infrared Spectrograms "American Petroleum" Institute Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.

Barnes, Gore, Liddel and Williams: *Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1944, 在此文獻中約載有 360 個祇包括 800 至

2000  $\text{cm}^{-1}$  頻率範圍的光譜內容甚佳,含有 2700 篇論文的綱目。

Catalog of Infrared Spectrograms, P. Sadtler and Son, Philadelphia 3, Pa., 此文獻中載有幾千個光譜。

此外, Gore 所編的紅外線光譜年報 [*Anal. Chem.*, 21 (1949), 7; 22 (1950), 7; 23 (1951), 7] 亦為很好的參考材料。

關於甾體化合物的文獻,則以 Furchgott 等 [*J. Biol. Chem.*, 163 (1946), 375; 164 (1946), 621; 167 (1947), 627; 171 (1947), 523] 和 Dobriner 及 Jones 以及其一同工作者 [Jones and Dobriner: *Infrared Spectrometry Applied to Steroid Structure and Metabolism, Vitamines and Hormones*, Academic Press, New York, 1949, Vol. VII, 294—363; Dobriner, Liebman, Rhoads, Jones, Williams and Barnes, *J. Biol. Chem.*, 172 (1948), 297; Jones, Williams, Whalen and Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948), 2042; Jones, Humphries and Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949), 241] 的專著最為優良。

又有機硅化物的光譜已屢經報告 [Wright and Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947), 803; Richards and Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1949), 124]。

此外,參看本書上第一表中文獻記載以及 Thompson 的專著 [*J. Chem. Soc.*, (1948), 328] 可以查出各類化合物,如酰胺類 (amide) 或硫醇類 (mercaptan) 等的紅外線光譜實驗。

其他關於各種化合物的紅外線光譜之專著,特介紹下列文獻:

關於烷烴類的, Sheppard and Simpson, *Quarterly Review*, 7 (1953), 19, 關於炔烴和烯烴類的: Sheppard and Simpson, *Quarterly Review*, 6 (1952), 1, 關於環丙烷及環丁烷等烴類的: Derfer, Pickett and Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949), 2482; 關於芳香核上取代基的位置的: Young, Du Vall and Wright, *Anal. Chem.*, 23 (1951), 709; 關於多核的芳香化合物的: Orr and Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1950), 218; 關於長鏈的脂肪酸酯及醇等的: Shreve, Heether, Knight and Swern, *Anal. Chem.*, 22 (1950), 1498; 關於有機酸的: Flett, *J. Chem. Soc.*, (1951), 962; 關於環氧烴類 (epoxy) 化合物: Field, Cole and Woodford, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950), 1298; Shreve, Heether, Knight and Swern, *Anal. Chem.*, 23 (1951), 277; 關於雙取代過氧化氫 (peroxides) 及單取代過氧化氫 (hydroperoxides) 的: Shreve, Heether, Knight and Swern, *Anal. Chem.*, 22 (1950), 282; 關於糖類及其衍生物以及纖維素化合物的: Kuhn, *Anal. Chem.*, 22 (1950), 276; 關於有機磷化合物的: Meyrick and Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1950), 225; Daasch and Smith, *Anal. Chem.*, 23 (1951), 853; 關於生物鹼 (alkaloids) 的: *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951), 305; 關於抗生素的: R. C. Gore and E. M. Peterson, *Ann., N. Y. Acad. Sci.*, 51 (Article 5) (1949), 924; 其他散在各種報告中有關紅外線光譜的文獻極多並且與日俱增實難完全介紹。

分子的光譜可分為三類,即轉動光譜 (rotational spectra), 振動光譜 (vibrational

spectra)及電子光譜(electronic spectra)。照它們的來源而論，可以說是分子經照光就吸收光能，將其變為另一種能量，即分子轉動能量、振動能量，或分子中一定的電子排列情況所需之能量，於是就產生上述各種光譜。電子光譜包括能見的(visible)及紫外綫光譜在內，與本節無關，故不多述。茲但略說紅外線光譜的來源。

紅外線光譜亦可稱之為振轉光譜。因為它雖主要地是發源於分子振動因而可稱之為振動光譜，但是，同時也因分子轉動而產生。

分子中無論是振動的能量或是轉動的能量，都是量子化的。換言之，分子並不能占有無階層的任何大小的振動或轉動能量，被分子吸收的光子，其能量必須適等於分子動能的兩種能量級的差量，否則不能被吸收。分子中轉動能級之差異較少，所以此種純粹的轉動光譜出現於遠紅外光及微波的部分，光譜上現出個別分離的吸收綫。

各種光譜的區域

	遠紫外光	近紫外光	可見光	近紅外光	遠紅外光	微波
波長	1000—2000 Å	2000—4000 Å	4000—8000 Å	1—20 μ	20—500 μ	1—300 mm
頻率 (frequency)	$3 \times 10^{15}$ — $1.5 \times 10^{15}$	$1.5 \times 10^{15}$ — $7.5 \times 10^{14}$	$7.5 \times 10^{14}$ — $3.75 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{14}$ — $1.5 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{12}$ — $6 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$ — $10^9 \text{ sec}^{-1}$
波數 (wave number)	$10^5$ — $5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$ — $2.5 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$ — $1.25 \times 10^4$	10,000—500	500—20	10—0.033 $\text{cm}^{-1}$

$$1 \text{ mm} = 10^3 \text{ microns}(\mu) = 10^6 \text{ millimicrons}(m\mu) = 10^7 \text{ Angstroms}(\text{Å})$$

頻率( $\nu$ ) = 光速( $c$ )/波長( $\lambda$ ),  $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ . 此處波長的單位應以 cm 計算，故頻率的單位為  $\text{sec}^{-1}$ .

波數( $\bar{\nu}$ ) = 1/波長( $\lambda$ ), 此處波長的單位應以 cm 計算，故波數的單位為  $\text{cm}^{-1}$ .

[附註] 紫外及可見光譜中常用 Å 或  $m\mu$  為單位。紅外光譜多用波數或波長( $\mu$ ) 為單位，以前者較為合理，故本書沿用之。


頻率的數值太大，在一般光譜中均不用此單位，只用於無線電波中，無線電波的波長範圍為 10m 至 50 km。對應的頻率為  $3 \times 10^7$  至  $6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ，或 30 兆週/秒至 6 仟週/秒。


分子的振動能級的差別較之轉動能級差別約大一百倍，因此振動光譜上各個分離吸收綫之間的距離較大。不過在一般狀況下，分子振動能因吸收光能而改變時，同時亦產生若干轉動能的改變。因為轉動能級間的差異較小，甚易在振動吸收綫的周圍產生若干短距離的個別吸收綫，所以使得振動吸收綫好像是變闊成為吸收帶。此種光譜可稱之為振轉光譜已如上述。它是出現於紅外光綫的區域，故通常稱之為紅外光譜。

一般振轉光譜出現於  $100—5000 \text{ cm}^{-1}$  之電磁波範圍內，不過目前有機化學中最常應用的紅外吸收光譜範圍是在近紅外光的一部分，即  $650—5000 \text{ cm}^{-1}$  之間。

一個分子似乎可看做係由若干小球和彈簧組成的結構。小球代表原子或原子團；彈簧是代表原子間的化學鍵。用這個簡單的模型可以較易地說明振動光譜的生成。在這種系統中加入能量時，因為小球的質量不同和彈簧的強度不等，所以可以引起各種各樣極複雜的振動形式。不過此種振動形式，實由一系列的簡正振動(normal vibration) 或基諧振動(fundamental vibration) 組合而成，而每一個這種基本的振動都具有一定的頻率，可稱為基頻(fundamental frequency)。這種各原子或原子團的基本振動之種類及情況，試觀下述  $\text{CH}_2$  的各種振動方式即略知梗概。通常

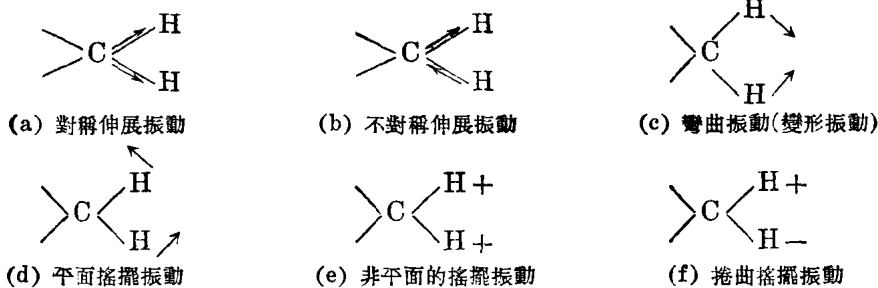
分子中如含有  $n$  個原子，則可有  $3n-6$  個的基本振動(分子如為直線形式則為  $3n-5$ )，但並非此種分子即將產生  $3n-6$  個紅外線吸收帶。實際上吸收帶的數目可能由於合音(combination, 即  $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$  等)或泛音(overtone, 即  $2\tilde{\nu}, 3\tilde{\nu}$ )或差音(即  $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2$ )而有所增加,但也可能由於另一些效應或影響而有所減少。如(一)分子若具有高度的對稱性則有一些頻率不能出現。如有對稱中心或球形分子中的對稱振動,不能引起紅外線吸收,這是因為分子能够在紅外光範圍內吸收,必須振動時,有偶極矩的改變。換言之,分子有不對稱的振動,始能現出紅外光吸收頻率,再者,在多原子的分子中,對稱的振動,如能引起偶極矩的改變者,亦能有紅外線的吸收;如  $H_2O$  的  $\nu_1$  是


  $H$  的對稱振動,但因振動時有偶極矩改變,故也有紅外線吸收,至若不引起偶極矩改變的對稱性的振動頻率雖然存在,但只能在其他光譜即 Raman 光譜中出現。

(二)在有高次軸的分子中,即有簡併(degeneracy)現象,例如  有三次軸,即有二重簡併振動。(三)如果數個振動頻率幾乎相等,則往往不能用光譜儀區別之,此種情況稱為“偶然簡併(accidental degeneracy)”。(四)一些吸收帶強度太弱儀器不能測得。(五)有一些基本頻率只能在較低的光波部分可以現出,目前通用的儀器尚不能測得。

分子中各原子式基團基本振動主要者可分為兩種:一為伸展振動(stretching vibration);一為彎曲振動(bending vibration)。伸展振動按其形式又有所謂對稱伸展振動(symmetrical stretching vibration)及不對稱伸展振動(asymmetrical stretching vibration)。彎曲振動又名變形振動(deformation vibration)。除此以外,尚有其他振動形式,即二種:搖擺振動(平面搖擺振動,rocking vibration 及非平面的搖擺振動,wag vibration)以及捲曲振動(twist vibration)。現以次甲基  $>CH_2$  作例,說明所有這種振動在形式上互相區別之處。

伸展振動是 C—H 鍵的 H 原子對直地向着 C 及離開 C 的振動,並不變更原子價的角度,如 a 及 b 所示。



如果兩個 C—H 均等地同時向外向內地振動,則稱之為對稱伸展振動 ← (a); 如果當着一個向外伸展時,另一個則向內移動,則稱之為不對稱伸展振動 ← (b); 除  $CH_2$  外,其他如  $-N$   也有此兩種伸展振動(詳後)。

所謂彎曲振動，則兩個 C—H 鍵變動其原子價的角度，向內彎曲，如(c)所示。其他較少出現者為搖擺振動，如(d)，(e)及(f)。所示(d)是兩個 C—H 在一平面上振擺地移動。其中更少被發現者為(e)，是非平面地，即出乎紙平面地來去振動。假如兩個 C—H 方向相反地出乎平面地來去搖動，則可稱之為捲曲振動，如(f)所示。

上述兩種伸展振動及彎曲振動，可以認為是基團內部的振動，至若其他形式的振動，則係出乎基團範圍以外的振動。通常內部的振動形式包含較多的能量，在較高的頻率範圍(較短的波長)中出現。

不對稱的伸展振動，比之於對稱的伸展振動是在較高的頻率範圍內引起吸收現象，並具有較高的吸收強度。這種振動的程，如果用頻率表示之，則可稱之為伸展頻率(stretching frequency)及彎曲頻率(bending or deformation frequency)。各基團如—CO—；O—H；C—O 及 C—H 等等的伸展頻率及彎曲頻率都不相同，以故吸收紅外線的部位亦不相同。因此，在吸收光譜上可以看出若干地位各異及吸收強度不同的光帶。不過觀察光譜並非易事，如果分子中所含原子或原子團甚多，並且各原子或原子團的振動是多種多樣的，則其光譜中吸收綫甚多，甚難分辨。加之有些基團振動相等，頻率相近，致使光譜上的吸收綫混雜，更難分辨。此外，更可因振動吸收量太小，儀器精密程度不够而不能測定。物質分子愈大，則其紅外線光譜對於鑑定分子結構的用處便愈小。此因分子的複雜性愈高，則其吸收綫互相混雜之處便愈多，故更難加以鑑別。通常分子量到 1000，則其光譜上就只有少數明顯隔離的吸收綫，大部分都為寬闊的吸收範圍，這就是各個不分清混雜吸收綫的部分。

有機化合物如分子大小為中等，則其紅外線光譜上約有 5—30 個吸收綫。

通常光譜是以吸收光帶的波長或波數為橫座標，表示各種振動頻率；以透射百分率為縱座標，表示吸收強度。

如下式所示： $T$  是透過溶液的強度， $T_0$  是透過空白試驗用的小池(其中只含有溶劑)的強度。

$$100 \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right) = \text{吸收百分率} \quad 100 \frac{I}{I_0} = \text{透射百分率}$$

近來，紅外線光譜儀器已有若干種類，本文中所選錄的光譜大都是用 Perkin-Elmer 型 21-double-beam (雙光柱)測定器測定的，內部的稜晶(Prisms)是氯化鈉或是氟化鈣，少數光譜是用 Perkin-Elmer 型 12c 單光柱或其他儀器測定的。關於測定儀器及實驗上的詳細步驟，本文不擬多述，讀者欲知其詳最好參考其他專著(Houben Weyl: Methoden der organischen Chemie 第四版，第三卷，第二節，1955)。若干紅外線光譜測定器都能用以測定固體液體及氣體的光譜。不過樣品形態對於光譜的狀況能發生影響，已屢述之於上。

通常將樣品溶於適當的溶劑中，再進行照光，如果不能尋得適合溶劑，則可先使其在兩片鹽板上(詳後)加熱溶解，再放冷，使其凝固成膜，再照光；或先使其在任一溶劑中溶解(溶劑對於照光不適合亦無礙)，再將其溶液蒸發成固態，而後照光；或用石蠟油調成薄軟體質，而後照光，但有時有影響光譜準確度的弊端。商品“Nujol”為最

合宜的石蠟油。因此物製備的樣品稱之為“Nujol Mull (漿糊)”。此油在紅外綫的  $2700-1500\text{ cm}^{-1}$  間及  $1300-800\text{ cm}^{-1}$  間均是透明的，對於樣品光譜除 C—H 的各種吸收綫外，幾無掩蔽之患。“Nujol Mull”的製備極為容易，即將少量樣品與石蠟油在瑪瑙的小臼中，磨成細混懸體，然後放在食鹽板上，如此可得很細的混懸體，可以減少結晶散射的現象。如須測定樣品分子中 C—H 吸收綫時，則因 Nujol 本身有 C—H 的吸收帶如  $2918, 2861, 1458, 1378\text{ cm}^{-1}$  等故不能應用。在此情形下可以 perfluoro kerosene 代替之。有若干物質，如橡皮及若干塑膠(plastics)可製成軟膠片，以測定其光譜，即將其溶液數滴，放於鹽板上，使其溶劑蒸發。不過，無論如何，用物體之溶液照光所得之光譜，總是最為可靠。可惜能應用之溶劑並不多，蓋多數溶劑因其本身在紅外綫中有若干吸收綫發生，足以擾亂物質的光譜，故不能應用。只有分子簡單而對稱，並且在紅外綫重要的範圍內本身吸收光帶不多的溶劑始可應用。這種適合的溶劑通常是  $\text{CCl}_4$  及  $\text{CS}_2$ ，如物質不溶於上說兩種溶劑時，則只得應用  $\text{CHCl}_3$ 。近來也有人應用  $\text{CHBr}_3$  作溶劑，又  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  亦常被應用。通常水不能用作溶劑，並且含水之物必須除去水分後始能測定其紅外綫光譜。蓋因水本身有其吸收綫生成，並且儀器中有若干部分，如小池鹽板係用  $\text{NaCl}$  或  $\text{KBr}$  做成，遇水即被剝蝕。不過小池如用  $\text{AgCl}$  板製成者，則水亦可作為溶劑，例如氨基酸(amino acid)的光譜測定往往都用水作為溶劑。Gore[Gore, Barnes and Petersen, *Anal. Chem.*, **21** (1949), 382] 曾將若干氨基酸及其鹽類製成水溶液，在各種酸度下測定其光譜，不過樣品的溶解度須高，否則溶質的吸收綫有被掩蓋之虞。總而言之，溶劑一般的選擇條件是：(1) 溶解度，(2) 溶劑在所要觀察的範圍中，如呈強烈的吸收現象，則不能應用。如  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  在  $800\text{ cm}^{-1}$  以下，均不適用。又如欲觀察樣品 C—H 振動的光譜時，則不宜用 Nujol，但可用 perfluoro kerosene 代替之，已述之於上。所以有時可用兩種或三種溶劑分別測驗吸收情況，如此可以合併為一個完全的光譜。最近也有用  $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$  或  $\text{KCl}$  與樣品磨成細粉，然後用水壓機壓成小薄片，用以測定光譜。如此樣品中唯一的雜質是水分。

樣品通常只需  $5-10\text{ mg}$  即可供測定光譜之用。如樣品甚稀少，亦可用較少量來作光譜測定，大約  $0.5\text{ mg}$  即足。不過須應用微量小池(micro-cell)；又現在亦可用一種特製分光顯微鏡測定光譜，如此則需要樣品更微，可以用一個結晶做紅外綫光譜[Blout等, *J. Optical Soc. Am.*, **40** (1950), 304]。

通常物質如含有水分，則先須乾燥然後將物質溶解再上移入小池中(cell)進行照光。其吸收綫帶的情形毋需自己繪製，在紅外綫光譜儀器上都有自動記錄裝置，通常約 20 分鐘即可完成一個測定。



## 第三章

### 各個官能團或基團的吸收情形

#### 第一節 通論

試看下列各表及圖譜，即知紅外線波數範圍對於有機化合物分子結構研究最重要之部分為  $3800\text{ cm}^{-1}$  至  $600\text{ cm}^{-1}$ 。各功能的伸展頻率是在波數較大的方面，至若彎曲頻率則在波數較小的方面（少於  $1400\text{ cm}^{-1}$ ）。在  $1350\text{—}650\text{ cm}^{-1}$  區域稱為指紋區域 (fingerprint region)。這就是說各種結構或構型不同的化合物都有不同的特徵的吸收綫圖在一定的區域顯出（極少數化合物因構型區別甚微致使光譜上的差異甚難鑑識）。所以，此種區域稱之為指紋區域。在此區域內的吸收綫不知其來源者甚多，若干大概由於各吸收頻率混在一處不能分清。各基團結合鍵的振動頻率有一定的程序。氫原子因其質量最小，故 X—H 鍵（X 等於 C, N, O, S 等）的伸展振動頻率最高，通常出現於  $3700$  及  $2500\text{ cm}^{-1}$  之間。根據與氫相連之原子種類而稍有差異。N—H 及 O—H 鍵的伸展頻率，通常按氫鍵 (hydrogen-bonding) 存在的程度出現於  $3700\text{—}2700\text{ cm}^{-1}$ 。如結構中存在氫鍵甚強，則 O—H 的伸展頻率往往能與 C—H 的伸展頻率（出現於  $3300\text{—}2700\text{ cm}^{-1}$ ）相混雜。S—H 及 P—H 的吸收頻率出現於氫的伸展頻率範圍的較低區域。

在 X—H 伸展頻率區域以下，是  $\text{C}\equiv\text{X}$  鍵。（X 是 C 或 N）的伸展頻率，這種頻率是在  $2400\text{—}2100\text{ cm}^{-1}$  出現。在此區域幾無其他基團的吸收頻率可以出現，故在此部分如有吸收綫存在，則可認為是三鍵 (triple bond) 基團存在之證。

再其次是  $\text{C}=\text{X}$ （即  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  基）的伸展頻率區域，其範圍為  $1900$  到  $1580\text{ cm}^{-1}$ 。C=O 基的極化性最大，故其吸收性亦最強。至若  $\text{C}=\text{N}$  及  $\text{C}=\text{C}$  的吸收性則通常較弱。

單鍵的如 C—C, C—N 及 C—O 鍵的伸展頻率出現於  $1300$  到  $800\text{ cm}^{-1}$  之間，通常這種基團的吸收情況甚為複雜，並且極易因分子中基團周圍或分子的其他部分結構不同而有所改變，因此，這種吸收頻率主要的價值是在表示整個分子的特徵。

彎曲的振動通常僅引起很小的極距變動 (change in dipolmoment)，故其吸收性甚弱。C—H 的彎曲頻率是出現於  $1400\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$  之間；N—H 的彎曲頻率約在  $1650$  及  $1500\text{ cm}^{-1}$ ；至若 O—H 的彎曲頻率則約在  $1450\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$ （吸收性甚弱，但 O—H 如結合於共軛的環上，則吸收強度增高）。

#### 第二節 各個官能團或基團的特徵頻率之綜述

根據若干用已知物測定光譜所得之經驗，可以說，若干原子團在紅外線光譜上顯