

有机波谱解析

程存归 胡秀爱 夏根基 编著

解析方法
解析实例
习题解答

海洋出版社

590

有机波谱解析

程存归 胡秀爱 夏根基 编著

海洋出版社

1993·北京

有机波谱解析

——解析方法

解析实例

习题解答

程存归 胡秀爱 夏根基 编著

*

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

海洋出版社发行部发行

浙江省金华第二中学电脑服务部排版

金华日报社印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 21 字数 50.6 万

1993年7月第1版 1993年7月第1次印刷

印数:1-1000

*

ISBN 7-5027-3298-5/O·57

定价:11.98元

前 言

随着近代科学技术的飞速发展,各种新的测试手段的广泛应用,波谱分析法在有机分析中所占的比重越来越大,波谱解析法已经成为有机化学学习及研究者必须掌握的手段。为了给学习有机化学及从事有机化学研究人员能独立进行波谱解析,作者在这一方面作了一点新的尝试。

本书是一本以解题为主的通俗易懂的波谱解析读物,内容包括红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、质谱、紫外光谱,以及“多谱”联用波谱解析。每章开始,首先提纲挈领地叙述了波谱解析方法,接着安排了不同类型的解析实例,通过实例的解析,着重介绍解析方法和技巧。最后安排了适当数量的习题,帮助读者熟练地掌握波谱解析法,能独立推断出比较复杂的有机物结构。章末附有习题的解答,主要是给读者在答题后提供参考对照,同时也为读者在学习时提供一些帮助——习题都给出了详细的解答方法。附录部分提供了波谱解析所必需的有关数据和资料。本书具有编排独特,内容新颖,系统性强,谱图较多,数据整齐,兼有实用性和工具性的特点。

本书可作为高等院校化学系、化工类有机分析课程的参考书,也可供有机化学、生物化学、药物化学、植物化学等专业的师生,以及从事有关研究的科技人员参考。

本书是在为我校化学系本科生的选修课《有机分析》编写讲义的基础上进一步整理而成的,书中吸收了国内外一些专家学者的先进学术思想,引用了他们所编著的专著中的一些材料,在此,特向他们表示衷心的感谢!在本书的编写过程中还得到了我系许多同志的热情鼓励 and 大力支持,作者谨此一并致谢。

限于作者水平,加之时间较短,书中疏误之处敬请读者和同行批评指正。

作者

1993年3月于浙江师大

目 录

第一章 红外光谱(IR)	(1)
1.1 IR 的解析方法	(1)
1.2 IR 的解析实例	(6)
1.3 习题与解答.....	(15)
第二章 核磁共振氢谱(¹H-NMR)	(35)
2.1 ¹ H-NMR 的解析方法	(35)
2.2 ¹ H-NMR 的解析实例	(37)
2.3 习题与解答.....	(55)
第三章 核磁共振碳谱(¹³C-NMR)	(83)
3.1 ¹³ C-NMR 的解析方法.....	(83)
3.2 ¹³ C-NMR 的解析实例.....	(84)
3.3 习题与解答.....	(90)
第四章 质谱(MS)	(104)
4.1 MS 的解析方法	(104)
4.2 MS 的解析实例	(105)
4.3 习题与解答	(109)
第五章 紫外和可见光谱(UV)	(128)
5.1 UV 的解析方法	(128)
5.2 UV 的解析实例	(128)
5.3 习题与解答	(131)
第六章 “多谱”联用综合解析	(140)
6.1 综合解析方法	(140)
6.2 综合解析实例	(142)
6.3 习题与解答	(168)
参考文献	(235)
附录一 IR 特征基团频率表	(236)
附录二 波数—波长换算表	(258)
附录三 化学位移表	(263)
附录四 偶合常数表	(269)
附录五 溶剂的化学位移表	(271)
附录六 ¹³C 化学位移表	(272)
附录七 质量相关表	(276)
附录八 贝农(Beynon)表	(284)

附录九 UV 中的计算规则 (328)

第一章 红外光谱(IR)

1.1 IR 的解析方法

一、收集样品的有关数据

一个未知物在进行光谱解析之前,应当尽可能多地了解样品的各种资料,如元素分析、分子量及物理常数等。元素分析数据提供元素的种类、不同元素原子的比例,可得到实验式,再由分子量即可求得分子式。物理常数则可提供旁证,使推导结果更为可靠。

对于比较复杂的有机物,仅仅依靠 IR 图要确定它们的结构是十分困难的,必须同时采用 UV、NMR 和 MS 的数据,互相补充,才能奏效。

二、确定未知物的不饱和度

从已知的分子式可以按以下公式计算得到化合物的不饱和度 Ω (注意:也有使用 U)。

$$\Omega = \frac{2 + \sum n_i(\alpha_i - 2)}{2}$$

其中 n_i 为第 n 个原子的个数。

α_i 为第 n 个原子的化合价数。

$$\text{或 } \Omega = \frac{(n_4 \times 2 + 2) - n_1 + n_3}{2}$$

其中 n_4 为 4 价原子总数。

n_1 为 1 价原子总数。

n_3 为 3 价原子总数。

若求得 $\Omega=0$,表示分子是饱和的。

$\Omega=1$,表示分子中含有一个双键或一个环。

$\Omega=2$,表示分子中含有一个叁键或两个双键,或一个双键和一个环,或两个环。

其余类推。

注意,在计算不饱和度时,二价原子可不计入。确定不饱和度对图谱解析亦很有用。

三、初步辨认

IR 的基团频率很多,下表是主要基团特征频率的大致范围,利用这个表可以初步估计未知物的归属。

检查的顺序一般是先查 1300cm^{-1} 以上,然后查 $1000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区域,最后查 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围,一般找不到某官能团的特征吸收,就可以暂定没有这个官能团,这样可很方便地排除某些化合物存在的可能性。如在 $1850\sim 1540\text{cm}^{-1}$ 找不到强吸收带,就可以暂定为没有羰基。

表 1-1

吸收频率 cm^{-1} (μm)	基 团	说 明
3700~3100(2.70~3.23)	-OH -NH $\equiv\text{CH}$	醇, 酚, 半缩醛, 脲类 酰胺, 胺类 炔烃
3100~3000(3.23~3.33)	(Ar)-CH $=\text{CH}_2, -\text{CH}=\text{CH}-$	芳香族化合物 烯烃或某些不饱和环状化合物
3000~2800(3.33~3.57)	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}, -\text{CH}_2-, -\text{CH}_3$	脂肪族
2800~2700(3.57~3.70)	-CHO	醛类
2700~2400(3.70~4.17)	-POH -SH -PH	磷的含氧酸 硫醇及硫酚类 膦类
2400~2000(4.17~5.20)	$-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{N}^+-\text{N}^-\equiv\text{N}$ $-\text{C}\equiv\text{C}-$	腈类 叠氮化合物 炔烃
1870~1650(5.35~6.06)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	酸酐, 酰卤, 肟, 酰, 酮, 羧酸, 酰胺, 氨基酸, 内酯, 内酰胺及脲类等
1650~1550(6.06~6.45)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$	芳香族及不饱和脂肪族化合物, 芳杂环, 胺类, 酰胺及氨基酸等
1550~1200(6.45~8.33)	$-\text{NO}_2, \text{B}-\text{O}, \text{B}-\text{N},$ $\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	硝基化合物, 有机硼化物, 烷烃, 烯烃等
1300~1000(7.69~10.0)	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{OH}$ $\text{S}=\text{O}, \text{P}=\text{O}, \text{C}-\text{F}$	醚, 醇, 糖类等, 有机硫及磷化物, 有机氟化物
1100~800(9.09~12.5)	$\text{Si}-\text{O}, \text{P}-\text{O}$	有机硅和有机磷化物
1000~650(10.0~15.40)	$=\text{C}-\text{H}, -\text{NH}$	烯烃, 芳烃, 脂肪胺类
800~650(12.5~15.4)	$\text{C}-\text{Cl}, \text{C}-\text{Br}$	有机氯和溴化物

四、图谱解析

首先应该强调的是,在解析 IR 图时,不必对每一个峰都进行剖析,而应把注意力集中在了解主要的吸收峰上,并确认它的存在与否。在大多数化合物中,IR 只能提供官能团的信息,所以在解析 IR 图时,重点应放在官能团区域($3800\sim 1400\text{cm}^{-1}$,也叫特征谱带区)。根据某一领域有吸收峰来推定可能有某一官能团时,还得检查在其他领域是否有该官能团的特征吸收。应有的特征吸收都齐全,才可下结论。另外,若有标准谱图,可以作为对照。而 IR 中的指纹区($1400\sim 650\text{cm}^{-1}$),认证有机物的准确度较高,这是 IR 特色之一。

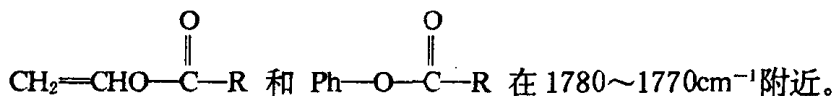
解析 IR 图,很难规定一套不变的程序,只有通过反复练习,不断地积累经验,才能逐渐熟

练地解析图谱。下面给出一般的方法,以供参考。

1. 1900~1600cm⁻¹吸收峰的解析

分子中若有羰基,其伸缩振动吸收往往是谱图中具有中等宽度的最强吸收峰,一般很少会判断错误。若在1900~1600cm⁻¹范围内有强吸收,可遵循下面步骤进行分析。

(1) 在1750cm⁻¹以上有强吸收,表示可能有酰卤($\text{AR}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$),烷基酰卤在1810~1795cm⁻¹,芳基酰卤在1785~1763cm⁻¹。五员环以下的酮或内酯在1750cm⁻¹,或1795~1760cm⁻¹。乙酸酐有两个 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收,分别为1755~1745cm⁻¹(s)和1825~1815cm⁻¹(s)。亚胺也有两个 $\nu_{\text{C=O}}$,为1790~1720cm⁻¹(s)和1710~1670cm⁻¹(s),分子中的两个羰基的偶合产生两个 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收,因此可以区别。不饱和的基团与酯的氧原子连结时,频率也较高,例如



(2) 若在1700cm⁻¹以下有 $\nu_{\text{C=O}}$ 的强吸收,就可能有烯酮或芳香族酮等共轭羰基以及酰胺、尿素衍生物和某些酸。有共轭羰基时,在UV上有K吸收带,因此可用UV来证实。若是酰胺,

可以参考 ν_{NH} 来区别:即 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 有两个 ν_{NH} 吸收, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 只有一个,而 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}$ 没有 ν_{NH} 吸收。上述官能团的特征吸收是:

烯酮:1685~1665cm⁻¹

尿素衍生物:1680~1640cm⁻¹

芳香族酮:1700~1680cm⁻¹

酰胺:1690~1630cm⁻¹

某些酸:1723~1680cm⁻¹

(3) 若在1755~1700cm⁻¹有 $\nu_{\text{C=O}}$ 的强吸收,就可能有饱和的醛、酮、酸、酯或六员环内酯。其特征吸收如下:

饱和醛:1740~1720cm⁻¹

酮:1725~1700cm⁻¹

酸:1725~1680cm⁻¹

酯:1750~1725cm⁻¹

六员环内酯:1755~1725cm⁻¹

若为醛,在2840~2695cm⁻¹应有一个或两个 $\nu_{\text{C-H(CHO)(w-m)}}$ 吸收。酸在3300~2500cm⁻¹有 ν_{OH} 吸收,而另在2650cm⁻¹附近也有由Fermi共振产生的几个吸收峰。若是酯或内酯,在1300~1150cm⁻¹有 $\nu_{\text{asC-O-C}}$ 的吸收。

2. 无羰基吸收时IR图的解析

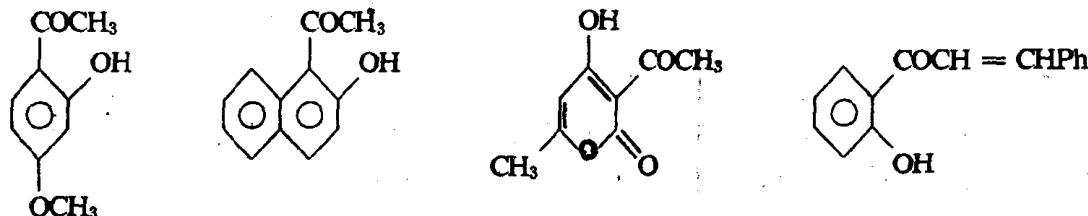
图谱中若无 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收,可能是下列化合物

(1) 醇或酚类:在3600~3200cm⁻¹有羟基的伸缩振动吸收,并且在1300~1000cm⁻¹区域还有 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 的强吸收。

(2)胺类:伯、仲胺类在 $3500\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 有 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收。

样品用 KBr 压片法测定时,往往由于 KBr 吸潮而出现假的 ν_{OH} 吸收。含结晶水的样品亦有 ν_{OH} 吸收。在解析 IR 图时要注意这一点。

另外,能与羰基产生氢键的羟基,无 ν_{OH} 吸收带,如



都无 ν_{OH} 吸收。

(3)醚类:在 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 区有强的 $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收。

3. 双键伸缩振动区 ($1675\sim 1600\text{cm}^{-1}$)

这步主要检查 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等基团是否存在(见附录一)。

芳环的骨架振动吸收较强,可以用来鉴定是否为芳香族化合物。它们是 $1625\sim 1575\text{cm}^{-1}$, $1650\sim 1585\text{cm}^{-1}$, $1525\sim 1475\text{cm}^{-1}$, 但有时只有其中一个吸收峰,当有几个卤素取代时,则这些吸收都不明显。

4. 叁键及累积双键伸缩振动区 ($2260\sim 1860\text{cm}^{-1}$)。

此步利用附录一检查 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ 及多种累积双键。虽然有些基团吸收强度很弱,但所受干扰很小,易于判别。

5. C-H 伸缩振动区 ($3340\sim 2700\text{cm}^{-1}$)

由于碳原子杂化的状态不同,C-H 伸缩振动频率有明显差异,随着碳原子杂化状态的 s 成分增加,吸收频率逐渐升高,以 3000cm^{-1} 为界,绝大多数饱和化合物的 C-H 伸缩振动频率在 3000cm^{-1} 以下,不饱和 C-H 伸缩振动频率在 3000cm^{-1} 以上。

(1) $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ 的伸缩振动

在 3300cm^{-1} 附近有中等强度的吸收,再利用 2150cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 及 640cm^{-1} 附近的 $\delta_{\text{C-H}}$ 两带来验证。

(2) $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ 的伸缩振动

在 $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 有较弱的或中等强度的吸收峰,表示分子中可能存在烯键、芳环或有张力的小环。若 1650cm^{-1} 附近有中等强度吸收带,则分子中有烯键存在;若在 1600 、 1500cm^{-1} 两处有吸收峰,则可能存在芳环。

(3) $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ 的伸缩振动

多数有机物都含有饱和的 C-H 键,因此在 $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 出现强度不同的吸收峰,则表明分子中可能存在 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-$ 。在 $\nu_{\text{C-H}}$ 中,以 $-\text{CHO}$ ($\sim 2720\text{cm}^{-1}$)、 $-\text{OCH}_3$ ($\sim 2830\text{cm}^{-1}$)、 $\text{N}-\text{CH}_3$ ($\sim 2800\text{cm}^{-1}$) 及 $\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2-$ ($\sim 2800\text{cm}^{-1}$) 等基团的 C-H 吸收具有特征性。

6. 指纹区 ($<1400\text{cm}^{-1}$)

这一区域的光谱十分复杂,但每一有机物的吸收峰位置、强度和形状在指纹区中都不一样。若未知物的 IR 和标准光谱的指纹区完全相同,则可以肯定是同一化合物。在解析图谱时,必须根据基团频率区的分析,有的放矢地到这一区域找寻某些基团的吸收。

(1)醇、酚、醚、酯、羧酸及酸酐等分子中的 C—O 伸缩振动在 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 有强吸收。

(2)芳烃的=C—H 面外弯曲振动频率在 $900\sim 675\text{cm}^{-1}$ 。当已确定分子中存在芳环,可利用附录一核对取代类型。

(3)若分子中有双键,要检查 $1000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区的吸收,以确定 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 上的取代类型(见附录一)。

(4) 1380cm^{-1} 附近的吸收带可以提供分子结构的很多信息,例如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 及 $-\text{COCH}_3$ 等,应当注意分析此峰的移动、峰形和强度的变化。

(5) $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 等基团和化学键在 $1400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 都产生很强的吸收。

7. 硝基化合物

利用附录一检查是否有硝基或亚硝基的存在。

值得注意的是,在解析 IR 图时,会发现较早期的一些 IR 图的横坐标是以波长为单位的,波长与波数的换算可以参看附录二。

1.2 IR 的解析实例

[例 1] 根据红外图谱推出分子式为 C_6H_{14} 的结构。

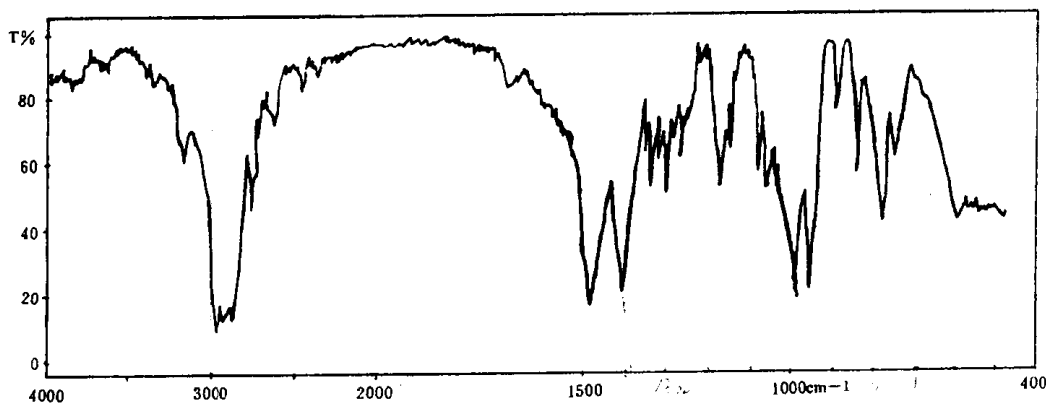
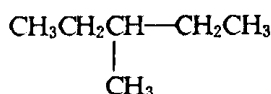


图 1-1

解: 从分子式可看出它是一个简单的饱和烃。在 1380cm^{-1} 处没有端基的二甲基双峰,可以认为在第二个碳原子上没有支链,乙基峰在 790cm^{-1} 处,说明支链在内部的碳上,所以化合物为 3-甲基戊烷。



[例 2] 如图 1-2 所示,某液体烃的沸点为 34°C ,根据红外图谱推出化合物的结构。

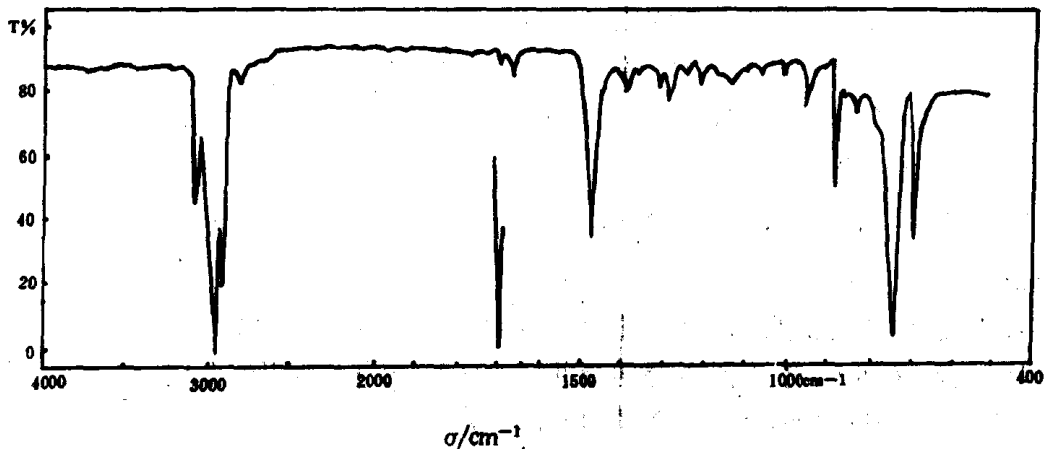


图 1-2

解: 3000cm^{-1} 以上有吸收峰, 化合物可能是不饱和烃或芳烃。如果是芳烃, 应看在 $1500\sim 1480\text{cm}^{-1}$ 和 $1610\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 这两个区域的两个弱峰, 它是决定芳核的标志; 另外还要看在 $757\sim 707\text{cm}^{-1}$ 范围有无苯环氢的面外弯曲振动。但图谱中只在 1475cm^{-1} 处有一强峰, 它属于 CH_2 的弯曲振动, 在 $1610\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 处无吸收, 说明不是芳烃。在 1650cm^{-1} 处有一弱吸收, 可能是 $\text{C}=\text{C}$ 的伸展振动吸收, 在 1380cm^{-1} 处无特征的甲基吸收, 因此可能是环烯。 707cm^{-1} 的吸收是由顺式烯的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动引起, 757cm^{-1} 峰很强说明 $(-\text{CH}_2-)_n$ 的 $n > 4$, 故化合物可能是环己烯、环庚烯或环辛烯。比较沸点知化合物为环辛烯。

[例 3] 化合物分子式为 C_9H_{12} , 不与溴发生反应, 根据红外光谱图推出其结构。

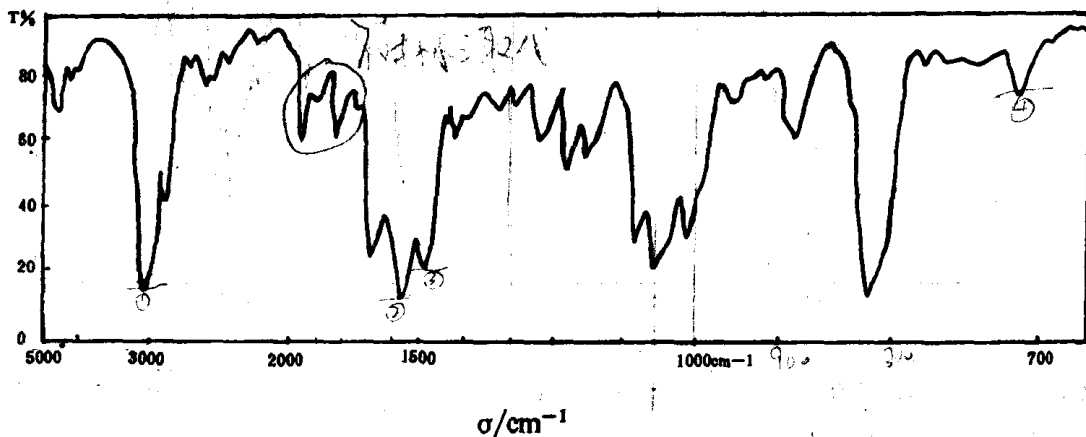
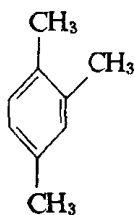


图 1-3

解: 由分子式知其不饱和度为 4, 但化合物不与溴反应, 表示无简单的双键。在 3030cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处的吸收带说明存在苯环, 剩下三个碳原子可以有几种组合。因此在 1369cm^{-1} 处无双峰, 故可排除是异丙基, 又从 $2000\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 之间的取代花样可以看出它与 1,2,4-三取代芳香化合物相似, 而且在 $1020, 869, 806\text{cm}^{-1}$ 都有相应的吸收, 说明是 1,2,4-三取代物, 可能的化合物是 1,2,4-三甲苯。



[例 4] 根据红外图谱推测分子式为 C_9H_{12} 的液态烃的分子结构。

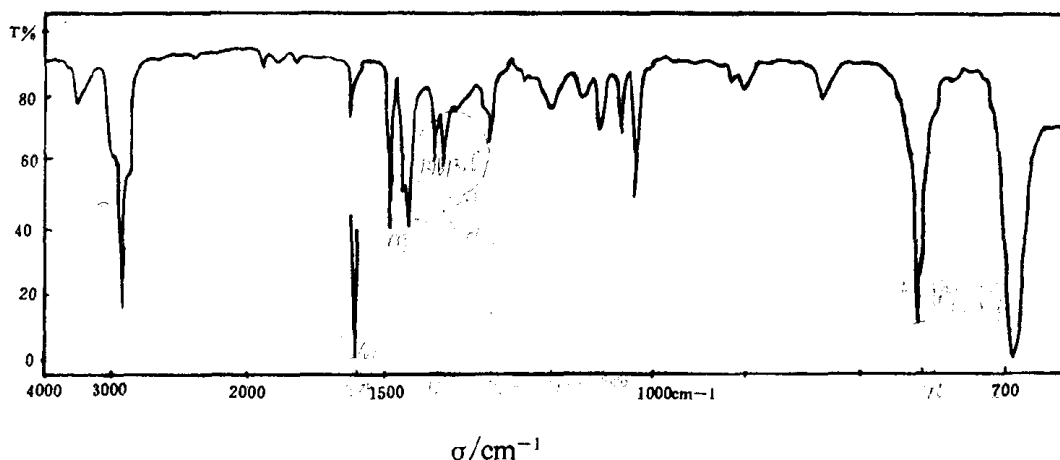


图 1—4

解：由分子式可求得化合物的不饱和度为 4，由 IR 图知 3010cm^{-1} 处有吸收(芳烃的伸展振动吸收)， $1500\sim 1480\text{cm}^{-1}$ 和 $1610\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 区域中的 1490cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸展振动吸收。在 763cm^{-1} 和 698cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动表明为单取代苯(注意，间二取代苯可能有类似的吸收)。在 2970 、 2900 和 2850cm^{-1} 与 1460cm^{-1} 的吸收表明烷基是甲基， 1380cm^{-1} 附近出现 1376cm^{-1} 和 1356cm^{-1} 双峰，两个峰强度相等，故应为异丙基，且在 1150cm^{-1} 处有异丙基的 $\text{C}-\text{C}$ 骨架振动吸收。可用 $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动吸收来确证。化合物为异丙苯。

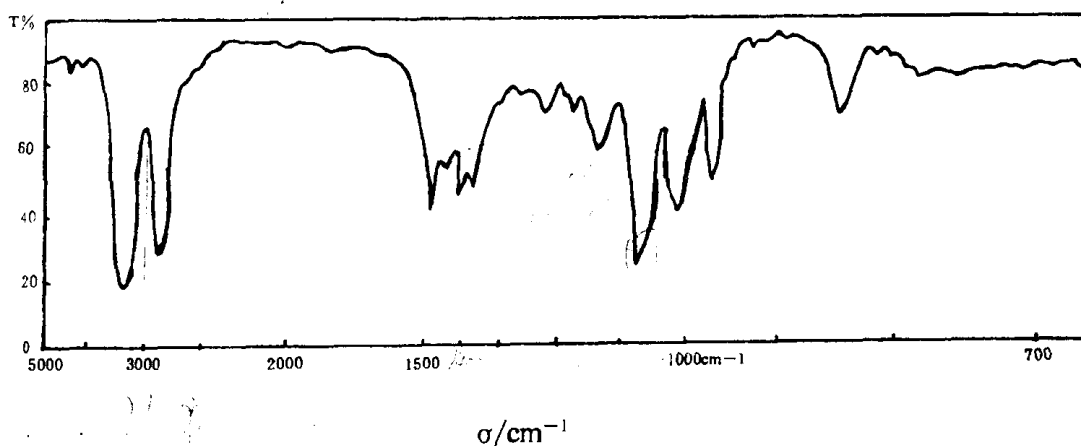
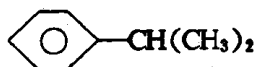


图 1—5



3400 cm^{-1} 处的吸收为杂质过氧化氢所致。

[例5]如图1-5所示,根据下面的IR图谱推出 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 的结构。

解:由分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 知不饱和度 $\Omega=0$,说明是饱和化合物。3300 cm^{-1} 的强吸收、宽带表明有缔合羟基。1060 cm^{-1} 带为C—O伸展振动吸收。2940~2860 cm^{-1} 为饱和碳上的C—H伸展振动吸收。化合物应为烷醇。1060 cm^{-1} 处的吸收说明这是伯醇的C—O伸展振动吸收(仲醇在1100 cm^{-1} 处)。1380 cm^{-1} 处的双峰强度相等说明是异丙基,且1175和1130 cm^{-1} 的吸收支持异丙基存在。化合物为3-甲基-1-丁醇。

[例6]推导 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 的结构

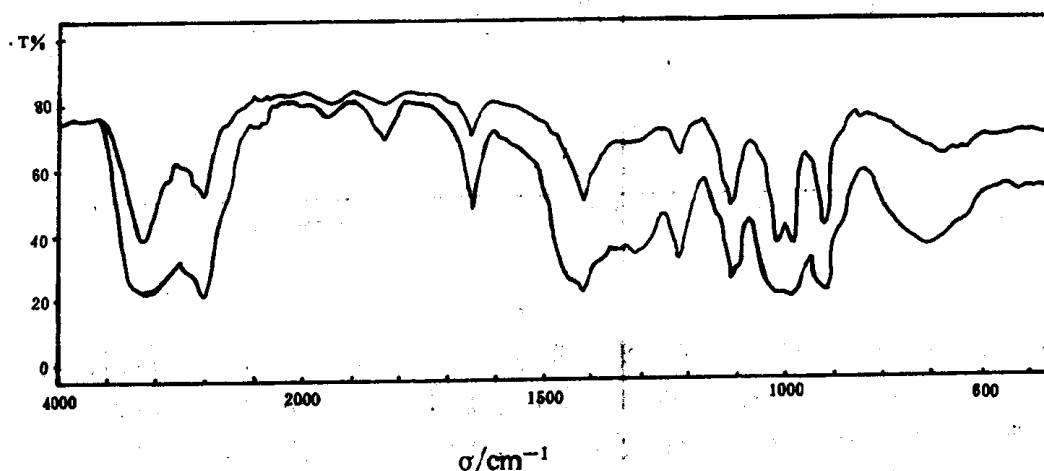


图1-6

解:由分子式知其不饱和度 $\Omega=1$,可能有C=C双键或环。3300 cm^{-1} 为缔合O—H的伸展振动吸收。3105 cm^{-1} 处一个小的肩峰可能是不饱和碳上的C—H伸展振动吸收。2860、2810 cm^{-1} 是饱和亚甲基的吸收。1830 cm^{-1} 为端基亚甲基在920 cm^{-1} 处的倍频峰。1650 cm^{-1} 为C=C伸展振动吸收(1645 cm^{-1}),1430 cm^{-1} 是饱和亚甲基的C—H弯曲振动吸收,因邻近双键使吸收由正常的1445~1430 cm^{-1} 向1420 cm^{-1} 处位移,而与=CH₂的C—H面内弯曲振动重叠。1030 cm^{-1} 是伯醇的C—O伸展振动吸收(1050 cm^{-1}),因和双键相邻而降低30 cm^{-1} 至1020 cm^{-1} 处,这和1030 cm^{-1} 比较接近。995和920 cm^{-1} 是末端亚甲基的C—H面外弯曲振动吸收(990和910 cm^{-1})。综合以上所述可知化合物为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[例7]根据图1-7,无色、具愉快香味的某液体,沸点202 $^{\circ}\text{C}$,含有C、H、O,试根据红外光谱图推出它的结构。

解:3010 cm^{-1} 处有吸收表示有不饱和的C—H伸展振动吸收。1601和1580 cm^{-1} 处的吸收表示有苯环。1450 cm^{-1} 的吸收也说明这点,因苯环可能和羰基共轭而稍向低波数移动。762和962 cm^{-1} 处的吸收表明是单取代苯,1580 cm^{-1} 处的强吸收带表示有一取代基与苯环共轭(通过重键或未共用电子对),如果1580 cm^{-1} 的峰很弱则没有共轭。1690 cm^{-1} 的强吸收峰可以认为是芳酮或芳酸的吸收,由1260 cm^{-1} 的吸收表明是芳酮,且因无O—H的吸收,故可排除芳酸。当羰基和苯环或不饱和基团共轭时,苯环的骨架振动吸收可能出现四个峰:1600、1585、1500、

1450 cm^{-1} 。但有时 1450 cm^{-1} 为甲基的对称弯曲振动吸收所掩盖。在 1430 和 1360 cm^{-1} 处有吸收表示有烷基,而 1360 cm^{-1} 峰比较钝及其位置表明甲基与羰基相邻(即活性甲基)。化合物为苯乙酮。

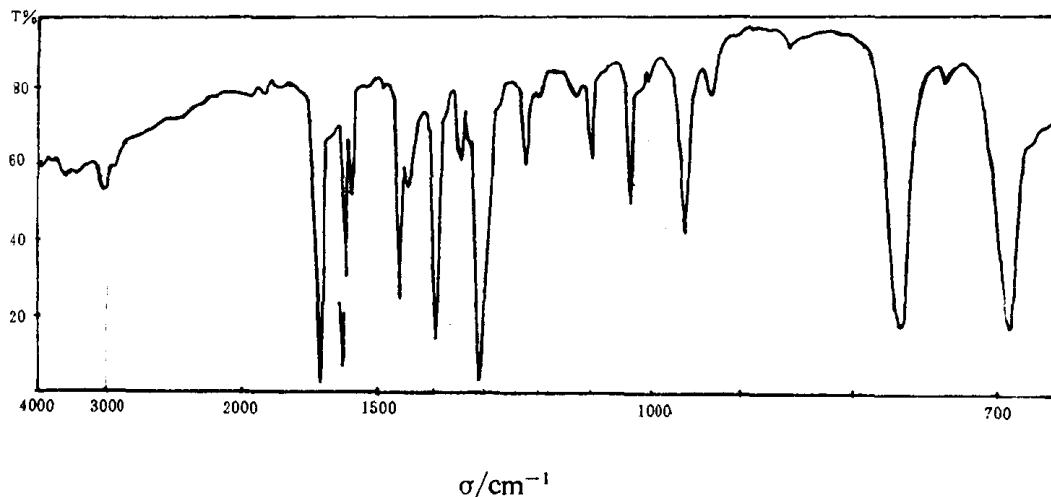
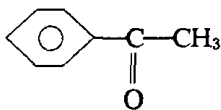


图 1—7

[例 8]根据红外图谱推导 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的结构, NMR 表明存在一个甲基。

解:由分子式知化合物的不饱和度 $\Omega=1$ 。3100、3060、3023 cm^{-1} 为烯烃的 C—H 伸展振动吸收,1640、1613 cm^{-1} 为 C=C 的伸展振动吸收,当它和 O 或 N 原子相连时其强度增大、频率降低。在乙烯基醚中 C=C 伸展振动有两个吸收带,这是由旋转异构现象引起的。1460 和 1380 cm^{-1} 为烷烃的 C—H 弯曲振动吸收。1200 和 1085 cm^{-1} 为乙烯基醚中 C=C—O 的伸展振动吸收(1275~1200 cm^{-1} 和 1075~1020 cm^{-1})。962 和 810 cm^{-1} 为乙烯基醚 C—H 面外弯曲振动吸收。化合物为正丁基乙烯基醚。

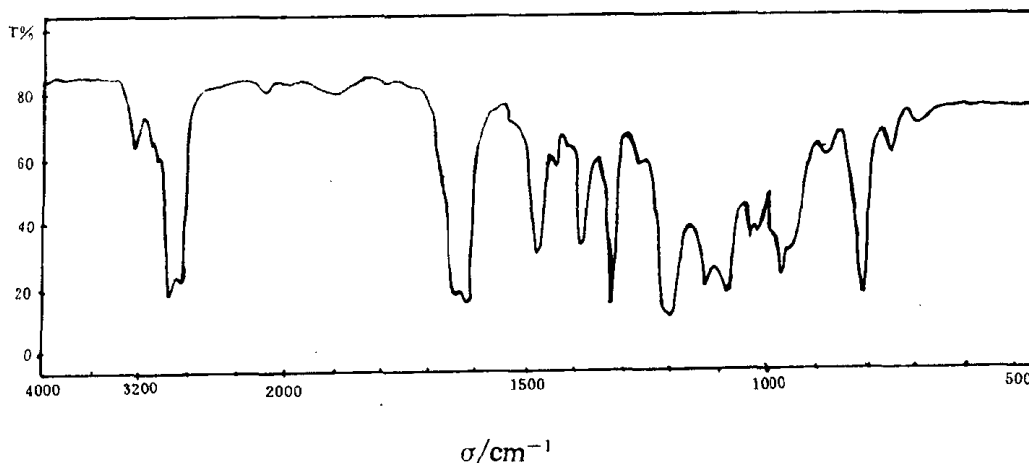
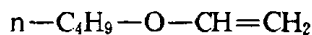


图 1—8

[例9] 试推导烯丙醇的简单衍生物的结构。

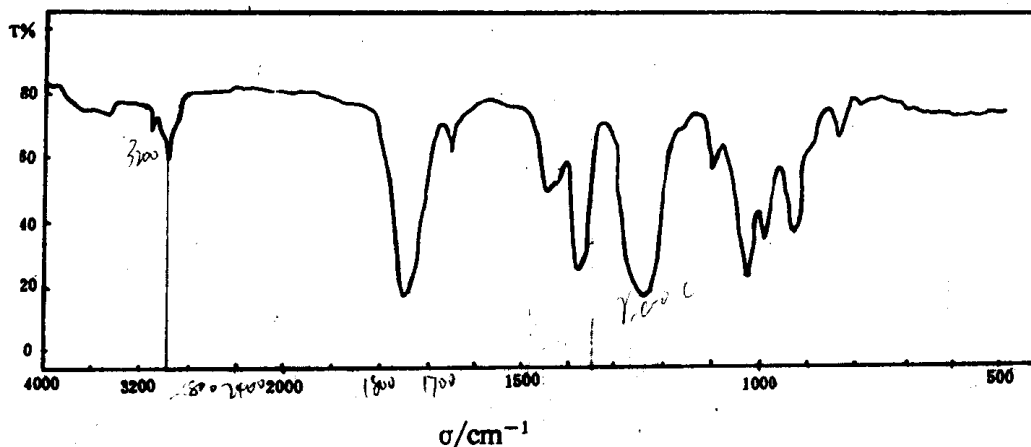
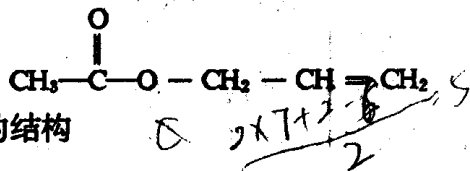


图 1—9

解: 3080cm^{-1} 为不饱和 C—H 的伸展振动吸收。 2960cm^{-1} 为饱和 C—H 的伸展振动吸收。 1745cm^{-1} 是 C=O 伸展振动吸收 (1735cm^{-1})。 1650cm^{-1} 是 C=C 的伸展振动吸收。 1378cm^{-1} 为 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})$ 中 CH_3 的对称弯曲振动吸收, 1240 和 1032cm^{-1} 为 C—O—C 的伸展振动吸收 (在 1300 和 1050cm^{-1} 之间)。 989 和 931cm^{-1} 的吸收由端烯基的面外弯曲振动引起。 化合物为乙酸烯丙酯。



[例10] 试推出 $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ 的结构

$\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$
 C_6H_4
 $\text{CH}=\text{O}$
 Cl

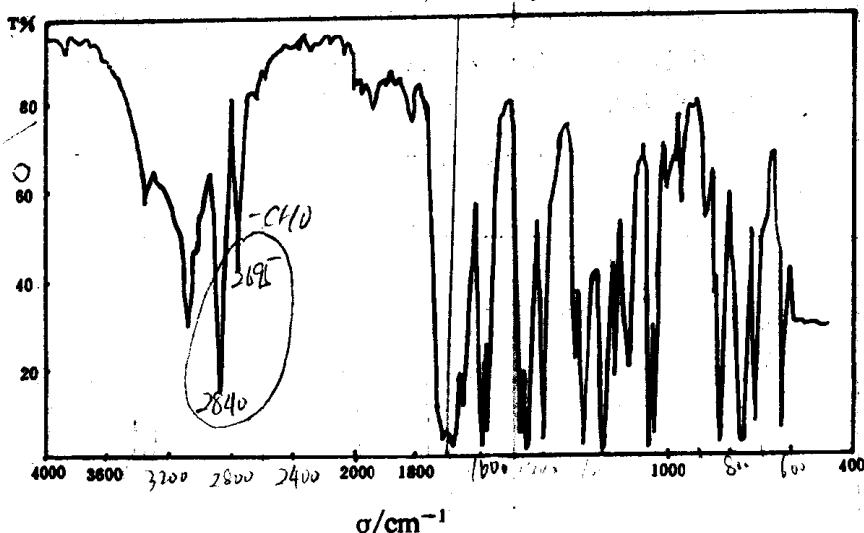
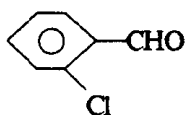


图 1—10

解: 1700cm^{-1} 为羰基的吸收峰, 2775cm^{-1} 为醛氢的吸收峰。 由 $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ 知 $\Omega=5$, 由 $2000\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 之间的花样和 800cm^{-1} 以下的强峰知化合物是邻二取代苯的衍生物。 故化合物是邻氯代苯甲醛。



[例 11]—未知物的红外光谱,在 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动吸收区含有双峰,试提出至少四种原因说明这种可能性。

- 解(1)可能有两种不同类型的羰基。
 (2)共轭的 β -二酮。
 (3)在稀羧酸溶液中,可以表现出单体和二聚体两种羰基吸收。
 (4)可能有 Fermi 共振存在。
 (5)可能是两个羰基的振动偶合。
 (6)可能和邻羟基螯合。

[例 12]如何区别苯甲酸乙酯和乙酸苯酯的红外光谱?

解:苯甲酸乙酯的羰基伸展振动吸收在 1720cm^{-1} 处,因和苯环共轭而使羰基伸展振动的波数减小,但又因与 OC_2H_5 基相连而使羰基的伸展振动的波数增大。比乙酸苯酯的羰基伸展振动吸收至少要高 10cm^{-1} ,因羰基与苯环没有共轭关系存在。还可以从 790cm^{-1} 处乙基的摇摆振动吸收来辨别苯甲酸乙酯和乙酸苯酯,显然后者没有这一吸收。

[例 13]试推导出 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ 的结构。

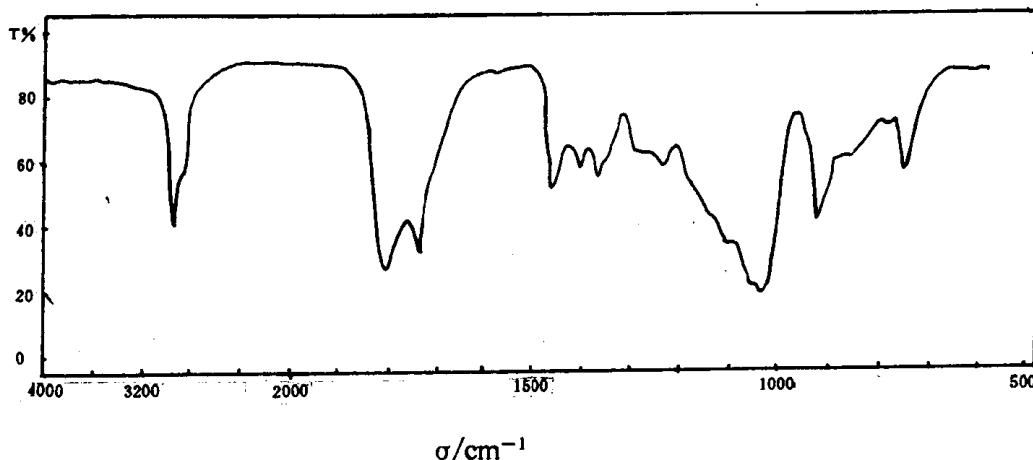
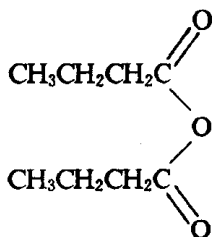


图 1—11

解:由分子式知 $\Omega=2$ 。1810 和 1740cm^{-1} 为羰基的伸展振动吸收,可能有两个羰基, 1040cm^{-1} 为 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ 单元的伸展振动吸收,化合物是酸酐。1465 和 1370cm^{-1} 是 CH_3 和 CH_2 的弯曲振动吸收, 1410cm^{-1} 表示 CH_2 和 $\text{C}=\text{O}$ 相邻。 755cm^{-1} 表示 $(-\text{CH}_2-)_n$ 中 $n=3$ 。因此化合物为丁酸酐。



58673