

红 外 光 谱

在有机化学和药物化学中的应用

(修 订 版)

谢晶曦 常俊标 王绪明 编著

科 学 出 版 社

2001

内 容 简 介

红外光谱在有机化合物、天然产物和药物分析、合成和分子结构研究等领域中有着广泛的应用。红外分光光度计已成为化学实验室中必备的仪器。

本书修订版共分 22 章。前 18 章是在第一版基础上的更新,扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造、常规应用、谱图分析及近年来的新进展;论述了各类有机化合物官能团吸收峰的位置和特征;每一类化合物均列有大量数据供分析谱图时参考。后 4 章为新增内容,论述了红外光谱在天然产物(醌、黄酮及甾体)、药品、制剂、中草药及临床医学方面的应用。为便于学习掌握和实际应用,每章都列举实例进行讨论。

本书是在总结实践经验的基础上编写的,内容偏重于红外光谱图的解析。书中收集的图谱和数据大多取自国内开发的新药、中草药中新的活性物质和有代表性的有机化合物。

本书可供从事有机化学、药物化学、植物化学、生物化学、农业化学、化学工业、药品检验和临床医学等方面的科技人员、大专院校相关专业师生和上述各学科的研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

红外光谱在有机化学和药物化学中的应用/谢晶曦,常俊标,王绪明编著.-修订版.-北京:科学出版社,2001.12

ISBN 7-03-000928-2

I. 红… II. ①谢…②常…③王… III. ①应用-有机分析②红外分光光度法-应用-有机化学:药物化学-分析(化学) IV. R914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 03626 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1987年11月第一版 开本:787×1092 1/16

2001年12月修订版 印张:33

2001年12月第二次印刷 字数:760 000

印数:1 351—3 350

定价:70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

修订版序言

本书着重介绍各类有机化合物红外吸收光谱的特征峰、列举特征峰的详细数据,并根据作者的实践经验讨论了重要官能团的鉴别方法;举出典型性化合物的谱图进行解析示范;书中有许多理论与实际相结合的范例,因此具有很高的实用性,备受化学和药学等领域科技人员的重视和好评.本书的数据和实例在实践中大量被参考和引用.各地函索本书者甚多,初版已不能满足需要,加之当今乃高新技术发展日新月异的时代,红外光谱新的技术和新的应用范围层出不穷,因此有必要予以修订.

修订版除对第一版中的内容、数据作了补充和订正外,又增添了四章新内容.第十九至二十一章详细讨论醌类、黄酮类、甾体和三萜等常见和重要天然产物的红外光谱特征吸收峰数据,以及谱图解析范例等.第二十二章重点讨论红外光谱技术在药学,包括药品、制剂及中草药的定性、定量和在临床医学上的应用等,列举大量我国学者在此领域内公开发表的代表性广、实用性强的研究成果,供读者参考,以期起到举一反三的作用,使红外光谱技术在实际工作中更能得心应手.最后还扼要地介绍了傅里叶红外光谱技术及分析技术联用的新进展,冀望能对读者有所启迪,让红外光谱新技术这朵奇葩开放得更加艳丽.

本书第一版为铅排、铅印,为方便读者,修订后全部重新照排,版式、封面重新设计,胶版印刷,版面更加精美,图文更加清晰.修订版将以全新的面貌与读者见面,读后将更加赏心悦目.在此,谨向科学出版社致以诚挚的谢意.

作者

第一版序言

20 世纪初, Coblentz 发表了 100 多种有机化合物的红外光谱图, 给有机化学家提供了鉴别未知化合物的有力手段. 到 40 年代红外光谱技术得到了广泛的研究和应用. 以后又在天然产物的化学研究中取得了卓越的成效, 不仅解决了许多复杂的分子结构, 而且推进了天然产物的全合成. 50 年代美国杰出化学家 Woodward 在他合成降压药利血平的论文中, 红外光谱图竟达 35 帧之多. 他曾对红外光谱作过这样的评价: “不管反应所得到的混合物纯度多么差, 或生成预期产物的希望何等渺茫, 如果采用红外光谱对它们作常规检测, 往往会对重大的发现提供某些线索, 这是其他方法难以胜任的, ……”, 可见当时红外光谱技术在合成化学领域中曾起到何等重大的作用.

当今傅里叶变换红外光谱仪的分辨率越来越高, 描记速度加快, 检测的波数范围扩展到 $10\ 000\text{—}200\ \text{厘米}^{-1}$, 连有计算机和数据处理库, 能进行谱线的相减或累加, 使检测样品量少至微克级.

现在, 红外仪已是一般化学实验室必备的仪器. 红外光谱提供的某些信息最为简捷可靠. 例如检测样品中是否有羰基及其归属于哪一类(酸酐、酯、醛、酮或酸)是其他光谱技术难以替代的. 因此对从事以有机化合物、天然产物和药物为研究对象的化学工作者来说, 红外光谱学是必须熟悉和掌握的一门重要光谱知识.

本书共分 18 章, 扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造与新的进展, 以及红外光谱的应用, 并列举实例. 本书着重阐述谱图的解析, 对可能遇到的一些问题结合我们工作中的体会作了讨论. 为使分析谱图时查阅方便, 将各类官能团特征峰数据以表格形式列出. 从第五章开始以各类有机化合物官能团特征峰波数大小为顺序编排. 每一章节都对所讨论官能团的特征峰作了详细的论述, 并就如何区分同一频率范围内出现的不同官能团作了一些经验性的探讨. 书中附有国内新开发的药物或有生物活性的化合物的光谱图. 还列有大量天然产物主要官能团的数据.

本书在编写过程中曾得到梁晓天教授及吴寿金、刘延泽等同志的支持、帮助; 特别是梁晓天教授热忱审阅初稿, 提出许多宝贵意见, 在此谨向他们表示衷心的感谢.

由于作者的水平和经验有限, 书中难免有不足和错误之处, 谨希读者批评指正.

作者

目 录

第一章 红外光谱的基本原理	(1)
1-1 光的性质	(1)
1-2 分子光谱的种类	(2)
1-3 分子的振动方式	(2)
1-4 吸收峰类型	(4)
1-5 吸收峰位置	(5)
1-5-1 影响吸收峰位置的外在因素	(6)
1-5-2 影响吸收峰位置的内在因素	(8)
1-6 吸收峰强度	(13)
第二章 红外分光光度计的构造	(15)
2-1 仪器构造	(15)
2-2 仪器校正	(16)
2-2-1 波数或波长的校正	(16)
2-2-2 动态误差	(16)
2-2-3 I_0 的校正	(17)
2-2-4 吸收池空白校正	(18)
2-3 名词解释	(18)
2-3-1 分辨率	(18)
2-3-2 增益	(18)
2-4 红外光谱技术的进展	(19)
2-4-1 傅里叶变换干涉技术	(19)
2-4-2 衰减全反射技术	(19)
2-4-3 气相色谱仪与红外分光光度计联用	(20)
2-4-4 偏振红外光	(21)
2-4-5 热分解技术	(22)
2-4-6 低温红外光谱	(22)
第三章 红外光谱的应用	(23)
3-1 化合物的鉴定	(23)
3-1-1 鉴别化合物的异同	(23)
3-1-2 鉴别光学异构体	(27)
3-1-3 区分几何(顺、反)异构体	(28)
3-1-4 区分构象异构体	(28)
3-1-5 区分互变异构体	(30)
3-2 定性分析	(31)

3-3	定量分析	(32)
3-4	鉴定样品纯度和指导分离操作	(34)
3-5	研究化学反应中的问题	(35)
第四章	红外光谱图的解析	(37)
4-1	各类化合物特征峰振动频率表	(39)
4-2	图谱解析	(59)
4-3	分析图谱的辅助手段	(59)
4-3-1	同位素取代法	(59)
4-3-2	溶剂移动法	(60)
4-3-3	形成复合物	(61)
4-3-4	化学方法	(61)
4-3-5	模型化合物对比法	(66)
4-4	分析图谱注意事项	(67)
第五章	醇、酚、糖和苷	(69)
5-1	概述	(69)
5-2	游离羟基	(72)
5-2-1	饱和脂肪醇	(73)
5-2-2	α, β -不饱和醇、酚及羧基的羟基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$)	(73)
5-2-3	杂环上的羟基	(73)
5-3	缔合羟基	(74)
5-3-1	分子间缔合羟基	(74)
5-3-2	分子内缔合羟基	(75)
5-4	糖和苷	(77)
5-4-1	糖类	(77)
5-4-2	苷类	(77)
第六章	胺、铵盐和胍	(79)
6-1	概述	(79)
6-2	脂肪胺	(84)
6-2-1	伯胺	(84)
6-2-2	仲胺	(85)
6-2-3	叔胺	(85)
6-3	芳香胺	(85)
6-3-1	N—H 键伸缩振动峰(ν_{NH})	(85)
6-3-2	N—H 键弯曲振动峰(δ_{NH})	(87)
6-3-3	C—N 键伸缩振动峰(ν_{CN})	(88)
6-3-4	芳环取代基定位峰	(88)
6-4	杂环胺	(88)
6-4-1	分子内和分子间氢键	(88)

6-4-2	异构现象	(89)
6-4-3	电性效应	(90)
6-5	铵盐	(92)
6-5-1	伯铵盐(NH_3^+)	(92)
6-5-2	仲铵盐(NH_2^+)	(92)
6-5-3	叔铵盐(NH^+)	(93)
6-5-4	季铵盐	(94)
6-6	胍及其衍生物	(94)
第七章	烷烃(包括各类甲基和亚甲基)	(95)
7-1	概述	(95)
7-2	甲基特征峰	(98)
7-2-1	碳甲基($\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$)	(98)
7-2-2	异丙基和偕二甲基	(98)
7-2-3	叔丁基	(99)
7-2-4	甲氧基、氮甲基和硫甲基	(99)
7-2-5	$\text{CH}_3\text{Y}(\text{Y}=\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}, \text{CN} \text{ 和 } \text{X})$	(102)
7-3	亚甲基特征峰	(102)
7-3-1	亚甲基($-\text{CH}_2-$)	(102)
7-3-2	$-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}- \end{array}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$	(103)
7-3-3	$-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \\ \text{N}^+ \\ \end{array}-$	(103)
7-3-4	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$	(103)
7-3-5	环烃中的亚甲基	(106)
第八章	烯烃	(107)
8-1	概述	(107)
8-2	开链烯	(113)
8-2-1	亚甲烯($\text{RCH}=\text{CH}_2$ 和 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ 的区别)	(114)
8-2-2	双取代烯(顺式 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 和反式 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$ 的区别)	(116)
8-2-3	三取代烯	(119)
8-2-4	四取代烯	(120)
8-2-5	共轭烯	(120)
8-2-6	芳香烯	(121)
8-3	环烯	(122)

8-3-1 环内烯	(122)
8-3-2 环外烯	(125)
8-3-3 共轭环烯	(125)
8-3-4 并环烯和大环烯	(127)
第九章 亚胺、肟、腙和偶氮等 X = Y 型双键	(128)
9-1 概述	(128)
9-2 亚胺及其盐	(129)
9-2-1 环亚胺	(130)
9-2-2 亚胺盐	(132)
9-3 胍	(132)
9-4 脒	(133)
9-5 亚氨酸酯	(134)
9-6 肟	(135)
9-7 吡嗪或缩脒	(136)
9-8 腙	(137)
9-9 缩氨基脒及缩氨基硫脒	(137)
9-10 偶氮	(137)
第十章 三键和连双键化合物	(139)
10-1 炔类化合物	(139)
10-1-1 C—H 键伸缩振动峰($\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$)	(139)
10-1-2 C—H 键弯曲振动峰($\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$)	(140)
10-1-3 C \equiv C 键伸缩振动峰($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)	(142)
10-2 腈类化合物	(142)
10-2-1 饱和脂肪腈	(143)
10-2-2 α, β -不饱和腈	(143)
10-2-3 芳香腈	(144)
10-2-4 杂环腈	(144)
10-2-5 无机氰化物	(146)
10-3 异腈	(146)
10-4 丙二烯类	(147)
10-5 异氰酸酯($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)	(148)
10-6 异硫氰酸酯($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)	(150)
10-7 氰酸酯($-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$)	(150)
10-8 硫氰酸酯($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$)	(150)
10-9 碳化二亚胺类	(151)
10-10 叠氮化合物	(151)
10-11 重氮化合物及重氮盐	(152)
10-11-1 脂肪重氮化合物	(152)

10-11-2	芳香重氮化合物	(153)
10-11-3	重氮盐	(153)
第十一章	芳香化合物	(155)
11-1	概述	(155)
11-2	第 I 区(3125—3030 厘米 ⁻¹)吸收峰	(157)
11-2-1	芳香化合物与烷烃的区别	(158)
11-2-2	芳香化合物与烯烃的区别	(158)
11-3	第 II 区(2000—1660 厘米 ⁻¹)吸收峰	(158)
11-3-1	单取代芳香化合物	(159)
11-3-2	多取代芳香化合物	(160)
11-3-3	含羰基的芳香化合物	(161)
11-3-4	二个以上环并合的芳香化合物	(161)
11-4	第 III 区(1600—1450 厘米 ⁻¹)吸收峰	(161)
11-5	第 IV 区(1250—1000 厘米 ⁻¹)吸收峰	(163)
11-6	第 V 区(900—665 厘米 ⁻¹)吸收峰	(163)
11-6-1	孤立氢的芳香化合物	(164)
11-6-2	二个相邻氢的芳香化合物	(165)
11-6-3	三个相邻氢的芳香化合物	(166)
11-6-4	四个相邻氢的芳香化合物	(166)
11-6-5	五个相邻氢的芳香化合物	(167)
第十二章	羰基化合物	(169)
12-1	概述	(169)
12-2	酸酐	(179)
12-2-1	开链酸酐	(180)
12-2-2	环状酸酐	(182)
12-2-3	芳香酸酐	(185)
12-3	酰卤	(185)
12-3-1	脂肪酰卤	(186)
12-3-2	α -卤代酰氯	(187)
12-3-3	共轭酰卤	(188)
12-3-4	硫代酰氯 ($\text{R}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$)	(188)
12-3-5	芳香酰卤	(188)
12-4	酯	(189)
12-4-1	饱和脂肪酸酯 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$)	(192)
12-4-2	α -酮酯和 α -双酯	(193)
12-4-3	β -酮酯、 β -双酯和 γ -双酯	(193)
12-4-4	α -电负性基团取代的酯	(195)

12-4-5	烯醇酯和酚酯	(198)
12-4-6	α, β -不饱和酯	(198)
12-4-7	炔酯	(201)
12-4-8	芳族酯 ($\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$)	(201)
12-4-9	杂环酯	(204)
12-4-10	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OX}$ 类酯	(205)
12-4-11	硫醇酯	(206)
12-4-12	硅醇酯和硒醇酯	(209)
12-5	内酯	(210)
12-5-1	β -内酯	(212)
12-5-2	γ -内酯	(212)
12-5-3	δ -内酯	(220)
12-5-4	大环内酯	(225)
12-5-5	硫代内酯	(225)
12-6	醛	(226)
12-6-1	饱和脂肪醛	(228)
12-6-2	α -卤代醛	(229)
12-6-3	不饱和脂肪醛	(229)
12-6-4	炔键或联双键共轭醛	(230)
12-6-5	α -双醛	(231)
12-6-6	杂原子取代醛	(231)
12-6-7	芳香醛	(231)
12-6-8	杂环醛	(232)
12-7	酮	(234)
12-7-1	开链酮	(236)
12-7-2	开链双酮	(242)
12-7-3	环酮	(245)
12-7-4	芳族酮	(259)
12-7-5	环庚三烯酮和环庚三烯酚酮	(269)
12-8	$\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$, $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ 或 $\text{Y}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ 类化合物	(273)
12-8-1	双酰卤类 ($\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$)	(274)
12-8-2	碳酸酯 (ROCOR')、硫代及双硫代碳酸酯	(274)
12-8-3	卤代甲酸酯类 ($\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$)	(276)

12-8-4	氨基甲酸酯类 ($\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}$)	(276)
12-8-5	尿素衍生物	(279)
12-9	羧酸	(281)
12-9-1	饱和脂肪酸	(285)
12-9-2	羧酸盐	(287)
12-9-3	α -OH(OR) 羧酸	(288)
12-9-4	α -卤代(或 CN)羧酸	(288)
12-9-5	α, β 和 γ -酮酸	(289)
12-9-6	过氧酸 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$)	(290)
12-9-7	α, β -不饱和酸和炔酸	(290)
12-9-8	芳族酸	(293)
12-9-9	二元羧酸和多元羧酸	(296)
12-9-10	硫代酸 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$)	(296)
12-10	氨基酸	(298)
12-10-1	氨基酸	(300)
12-10-2	氨基酸矿酸盐	(301)
12-10-3	氨基酸金属盐	(301)
12-10-4	N-酰化氨基酸	(302)
12-11	酰胺、内酰胺、蛋白质和肽类	(302)
12-11-1	伯酰胺 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$)	(305)
12-11-2	仲酰胺、蛋白质及肽类	(306)
12-11-3	叔酰胺	(309)
12-11-4	N-酰苯胺 ($\text{RCONHC}_6\text{H}_5$)	(310)
12-11-5	芳族酰胺	(312)
12-11-6	内酰胺	(313)
12-11-7	双酰亚胺 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)	(319)
第十三章	硝基、亚硝基化合物及其酯和盐, 氮氧化合物	(322)
13-1	硝基化合物	(322)
13-1-1	脂肪硝基化合物	(322)
13-1-2	芳香硝基化合物	(324)
13-1-3	杂环硝基化合物	(325)
13-2	亚硝基化合物 ($\text{R}-\text{N}=\text{O}$)	(326)

13-3	亚硝酸酯($R-O-N=O$)	(327)
13-4	硝酸酯($R-O-NO_2$)	(328)
13-5	氮氧化物(N-oxides)	(329)
第十四章	醚、缩酮、缩醛和过氧化物	(332)
14-1	开链醚	(332)
14-1-1	饱和脂肪醚	(332)
14-1-2	烯醚(>C=CH-O-C)	(333)
14-1-3	甲氧基醚($\text{-}\overset{ }{\text{C}}\text{-OCH}_3$)	(333)
14-2	环醚	(333)
14-2-1	三元环醚	(333)
14-2-2	四元以上环醚	(335)
14-3	芳香醚	(335)
14-3-1	芳香-脂肪醚	(335)
14-3-2	双芳醚	(336)
14-4	缩醛和缩酮	(337)
14-5	过氧化物($R-O-O-R'$)	(337)
14-5-1	脂肪族过氧化物	(337)
14-5-2	芳香族过氧化物	(339)
14-6	臭氧化合物	(339)
第十五章	含硫化合物	(340)
15-1	硫醇	(340)
15-2	硫化物和二硫化物	(341)
15-2-1	硫化物	(341)
15-2-2	二硫化物	(341)
15-3	硫羰基化合物	(342)
15-3-1	硫代或硒代酰胺	(342)
15-3-2	硫脲及缩氨基硫脲	(344)
15-4	亚砷($RSOR'$)	(345)
15-5	砷类	(347)
15-6	磺酰基化合物	(349)
15-6-1	磺酰卤(RSO_2X)	(349)
15-6-2	磺酰胺($R-SO_2N$)	(349)
15-6-3	磺酸酯($C-SO_2\cdot OR$)及硫酸酯($RO\cdot SO_2\cdot OR$)	(350)
15-6-4	磺酸(RSO_2OH)、盐及其他	(350)
第十六章	有机磷化合物	(354)
16-1	P—H键	(354)

16-2	P—C 键	(355)
16-3	P=O 键	(355)
16-4	P=S 键	(358)
16-5	P=Se 键	(359)
16-6	P—O—C 和 P—O—P 键	(359)
16-7	P—OH 基	(360)
16-8	P—N 键和 P—X 键	(360)
第十七章	有机卤、硅和硼化物及无机离子	(361)
17-1	有机卤化物	(361)
17-1-1	脂肪族卤代烷	(361)
17-1-2	芳香和杂环卤化物	(362)
17-2	有机硅化物	(363)
17-3	有机硼化物	(364)
17-4	无机离子	(365)
第十八章	生物碱	(367)
18-1	概述	(367)
18-2	喹啉啶类生物碱	(370)
18-2-1	甲基喹啉啶类	(373)
18-2-2	羟基喹啉啶类	(373)
18-2-3	吲喹啉类	(374)
18-2-4	六氢吡啶的构象	(375)
18-3	一叶秋碱	(376)
18-4	八氢喹啉碱	(378)
18-5	莨菪烷类生物碱	(378)
18-5-1	羟基莨菪烷类	(378)
18-5-2	托品酮类	(380)
18-5-3	托品酯类	(382)
第十九章	醌类化合物	(384)
19-1	概述	(384)
19-2	苯醌	(385)
19-2-1	对苯醌类化合物的特征峰	(385)
19-2-2	邻苯醌类化合物的羰基吸收峰	(389)
19-3	萘醌	(390)
19-4	蒽醌	(391)
19-4-1	无羟基取代的蒽醌	(392)
19-4-2	羟基蒽醌	(393)
19-4-3	氨基蒽醌	(395)
19-4-4	蒽醌还原化合物	(397)
19-5	菲醌	(398)

19-6	多环醌	(400)
第二十章	黄酮类和香豆精类化合物	(403)
20-1	概述	(403)
20-2	黄酮、双氢黄酮和异黄酮	(403)
20-2-1	无取代基的黄酮	(407)
20-2-2	羟基、甲氧基等取代的黄酮	(407)
20-3	查耳酮	(412)
20-4	色酮	(413)
20-5	香豆精及异香豆精等化合物	(414)
第二十一章	甾体及三萜	(419)
21-1	概述	(419)
21-2	羟基特征峰	(423)
21-2-1	甾体化合物中的羟基吸收峰	(423)
21-2-2	三萜化合物中的羟基吸收峰	(424)
21-3	C—H键振动峰	(425)
21-3-1	饱和C—H吸收峰	(425)
21-3-2	烯氢(C=CH)吸收峰	(429)
21-3-3	炔氢(C≡CH)吸收峰	(429)
21-3-4	芳香氢(Ar—H)的吸收峰	(430)
21-4	叠氮、硫氰酸酯等官能团吸收峰	(430)
21-5	羰基吸收峰	(431)
21-5-1	饱和甾酮	(433)
21-5-2	α, β 不饱和甾酮	(436)
21-5-3	α -卤代甾酮	(438)
21-5-4	酯羰基	(439)
21-5-5	甾体内酯	(441)
21-5-6	三萜分子中的羰基	(443)
21-6	双键的鉴定和定位	(448)
21-7	甾体和三萜的构型及构象	(452)
21-7-1	羟基甾体和三萜	(452)
21-7-2	相邻卤羟基甾体	(454)
21-7-3	1,3-卤羟基甾体	(455)
21-7-4	卤代甾体	(455)
21-7-5	螺环边链的构型	(456)
第二十二章	药品、制剂、中草药和临床医学	(457)
22-1	概述	(457)
22-2	药品的鉴别	(457)
22-2-1	样品的定性	(457)
22-2-2	未知药物的鉴定	(458)

22-2-3 微量样品的分析	(459)
22-3 药物制剂的分析	(461)
22-3-1 复方青蒿素制剂中的青蒿素定量测定	(461)
22-3-2 复方胃复康制剂中胃复康的含量测定	(462)
22-3-3 环磷酰胺药剂的含量测定	(464)
22-3-4 西甲硅油滴剂的傅里叶红外测定	(465)
22-3-5 红霉素注射剂中杂质的分析	(466)
22-3-6 催眠镇静及精神失常药片剂的鉴定	(468)
22-4 中草药的鉴别与定量	(469)
22-4-1 中药材的鉴定与含量测定	(469)
22-4-2 中草药的鉴定与含量测定	(473)
22-5 药物晶型的鉴别及含量测定	(475)
22-5-1 同质异晶体的定性鉴别	(475)
22-5-2 多晶体的鉴别	(477)
22-5-3 同质异晶体的定量	(478)
22-5-4 影响固体样品鉴别的因素	(481)
22-6 临床医学方面的应用	(483)
22-6-1 宫颈癌的诊断	(483)
22-6-2 结肠癌的诊断	(484)
22-6-3 血清及其体液的诊断	(485)
22-6-4 皮肤病的诊断	(485)
22-6-5 尿样分析	(487)
22-6-6 胆结石的分析	(488)
22-6-7 红外显微镜在法医学中的应用	(489)
22-7 红外光谱技术新进展	(489)
22-7-1 近红外光谱术	(489)
22-7-2 远红外光谱术	(489)
22-7-3 傅里叶变换红外光声光谱	(491)
22-7-4 薄层色谱与傅里叶变换红外仪联用	(491)
22-7-5 气相色谱与傅里叶变换红外仪联用	(494)
22-7-6 高效液相色谱与傅里叶变换红外仪联用	(496)
主要参考文献	(499)
附录 波长波数换算表	(500)
索引	(505)

第一章 红外光谱的基本原理

1-1 光的性质

光是一种电磁波,它在电场和磁场二个正交面内波动前进.二个波峰或波谷之间的距离为波长,以“ λ ”表示.

电磁波包括波长短至 0.1 纳米的 X 射线到长达 10^6 厘米的无线电波.其中波长为 0.75 微米到 200 微米,即从可见光区外延到微波区的一段电磁波称红外光.红外光通常以微米为单位(μm 或 $\mu = \text{micrometer}$).1 微米等于 10^{-4} 厘米($1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$),因此,红外光波长以厘米为单位时,其倒数 $\left[\frac{1}{\lambda(\text{厘米})}\right]$ 就是 1 厘米内的波数($\tilde{\nu}$),所以波数的单位是厘米 $^{-1}$ (cm^{-1}).红外光既可以波长(λ),也可以波数($\tilde{\nu}$)表示,二者关系如(1-1)式所示.

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (1-1)$$

例如红外光波长 5 微米(μm 或 μ)相当于波数 2000 厘米 $^{-1}$ (cm^{-1}).

由于光的能量与频率有关,因此红外光也可以频率为单位.频率(ν 或 f)是每秒内振动的次数.频率、波长和波数的关系是,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \tilde{\nu} \cdot c \quad (1-2)$$

式中: c 为光速,是常数(3×10^{10} 厘米/秒); λ 是波长(微米); ν 是频率(秒 $^{-1}$); $\tilde{\nu}$ 是波数(厘米 $^{-1}$).

由于波数是频率被一个定值(光速)除的商值,因此红外光谱中常将波数径称为频率.

光既有波的性质,又有微粒的性质.可将一束光看作高速波动的粒子流,最小单位为光子.根据爱因斯坦-普朗克关系式,一定波长或频率的单色光束中每个光子具有能量 E ,

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1-3)$$

式中: h 为普朗克常量,等于 6.63×10^{-34} 焦耳·秒.

按(1.3)式可以算出波长 $2\mu\text{m}$ (5000 厘米 $^{-1}$)的红外光子能量为 6.63×10^{-34} (焦耳·秒) $\times \frac{3 \times 10^{10} \text{厘米/秒}}{2 \times 10^{-4} \text{厘米}} = 9.95 \times 10^{-20}$ 焦耳.

同理波长 10 微米(1000 厘米 $^{-1}$)的红外光子的能量仅 1.99×10^{-20} 焦耳.可见波长短,能量大.波长长,能量小.

1-2 分子光谱的种类

有机分子同其他物质一样始终处于不停的运动之中. 分子在空间自由移动需要的能量为移动能. 沿重心轴转动的能量为转动能, 约 $0.1\text{—}0.001$ 千卡¹⁾/摩. 二个以上原子连接在一起, 它们之间的键如同弹簧一样振动, 所需能量为振动能, 约 5 千卡/摩. 此外分子中的电子从各种成键轨跃入反键轨所需能量为电能, 约 100 千卡/摩.

分子在未受光照射之前, 以上描述的诸能量均处于最低能级, 称之为基态. 当分子受到红外光的辐射, 产生振动能级的跃迁, 在振动时伴有偶极矩改变者就吸收红外光子, 形成红外吸收光谱. 若用单色的可见光照射(今采用激光, 能量介于紫外光和红外光之间), 入射光被样品散射, 在入射光垂直面方向测到的散射光, 构成拉曼光谱.

红外光谱根据不同的波数范围分为三个区:

近红外区 $13,330\text{—}4000$ 厘米⁻¹($0.75\text{—}2.5$ 微米)

中红外区 $4000\text{—}650$ 厘米⁻¹($2.5\text{—}15.4$ 微米)

远红外区 $650\text{—}10$ 厘米⁻¹($15\text{—}1000$ 微米)

近红外区是可见光红色末端的一段, 只有 X—H 或多键振动的倍频和合频出现在该区, 其应用有限, 仅在研究含氢原子的官能团如 O—H, N—H 和 C—H 的化合物, 特别是醇、酚、胺和碳氢化合物上, 以及研究末端亚甲基、环氧基和顺反双键等时比较重要. 在研究化合物的氢键方面也很有用. 另外用偏振光可鉴定自然界多聚体如蛋白质和多肽等的 α 或 β 型.

中红外区是红外光谱中应用最早和最广的一个区. 该区吸收峰数据的收集、整理和归纳已经臻于相当完善的地步. 由于 $4000\text{—}1000$ 厘米⁻¹ 区内的吸收峰为化合物中各个键的伸缩和弯曲振动, 故为双原子构成的官能团的特征吸收. $1400\text{—}650$ 厘米⁻¹ 区的吸收峰大多是整个分子中多个原子间键的复杂振动, 可以得到官能团周围环境的信息, 用于化合物的鉴定, 因此中红外区是本书讨论的重点.

远红外区应是 $200\text{—}10$ 厘米⁻¹. 由于一般红外仪测绘的中红外范围是 $5000\text{—}650$ 厘米⁻¹ 或 $5000\text{—}400$ 厘米⁻¹, 因此 $650\text{—}200$ 厘米⁻¹ 也包括在远红外区. 含重原子的化学键伸缩振动和弯曲振动的基频在远红外光区, 如 C—X 键的伸缩振动频率为 $650\text{—}450$ 厘米⁻¹, 弯曲振动频率为 $350\text{—}250$ 厘米⁻¹, 均是强峰. 肟分子中 O—H 的扭曲振动也在 $375\text{—}350$ 厘米⁻¹, 为一极强的吸收. 有氢键的化合物, X—H \cdots X 的伸缩振动在 $200\text{—}50$ 厘米⁻¹; 弯曲振动在 50 厘米⁻¹ 以下.

1-3 分子的振动方式

有机分子中诸原子通过各类化学键联结为一个整体, 当它受到光的辐射时, 发生转动和振动能级的跃迁. 简单的双原子化合物如 A—B 的振动方式是 A 和 B 二个原子沿着键

1) 按“法定计量单位”规定, “卡, 千卡”为非许用单位, 1 卡 = 4.1868 焦耳, 余同.