



中国科学院研究生教学丛书



# 有机分子结构 光谱鉴定

赵瑶兴 孙祥玉 编著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

## 内 容 简 介

本书为《中国科学院研究生教学丛书》之一。

全书共6章。前5章分别阐述红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振( $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ )及有机质谱的基本原理、光谱新进展,着重讨论谱线与分子结构的关系及其在有机分子结构鉴定中的应用,并扼要介绍 Raman 光谱、旋光谱和圆二色谱、顺磁共振等其他光谱方法。第6章讨论用于复杂分子结构鉴定的组合光谱,论述化学分析方法与光谱解析的配合作用和生源学说对天然产物分子结构鉴定的启发和引导。每章选用典型例解,力求接近学科前沿。

本书可作为化学、药学及分子生物学专业的研究生教学用书,也可供高等院校师生和相关研究工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机分子结构光谱鉴定/赵瑶兴,孙祥玉编著. —北京:科学出版社,2003  
(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-010866-3

I. 有… II. ①赵…②孙… III. 有机化合物-分子结构-光谱-鉴定  
IV. O656.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 069914 号

责任编辑:胡华强 王志欣 / 责任校对:曹锐军

责任印制:安春生 / 封面设计:槐寿明

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>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2003年3月第一次印刷 印张:25 1/2

印数:1—3 000 字数:587 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

主任：白春礼

副主任：何岩 师昌绪 杨乐 汪尔康

沈允钢 黄荣辉 叶朝辉

委员：朱清时 叶大年 王水 施蕴渝

余翔林 冯克勤 冯玉琳 高文

洪友士 王东进 龚立 吕晓澎

林鹏

## 《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

主编：汪尔康

副主编：朱清时

编委：蒋耀忠 庞文琴 袁倬斌 张玉奎

于德泉

## 《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军,这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生。当前,中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要的基础性工作。由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书,不

仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言,下自成蹊。”我相信,通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘,《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花,也将似润物春雨,滋养莘莘学子的心田,把他们引向科学的殿堂,不仅为科学院,也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

钱用群

## 序

《有机分子结构光谱鉴定》一书是赵瑶兴、孙祥玉两位教授在光谱鉴定方面的专著。内容深入浅出,讲述了各种谱学方法的特点与应用方式。两位教授在中国科学院研究生院多年来讲授谱学鉴定,所积累的丰富经验,在本书中都得到了充分的体现。

本书主要介绍了一般常用的所谓“四谱”,即紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱(氢谱及碳谱)与质谱。它们是结构解析的常规武器。同时,本书在相关章节中也扼要地介绍了一些不太常用的谱学手段,如 Raman 光谱、旋光谱、圆二色谱、电子自旋共振及化学诱导动态核极化等。

目前有关谱学鉴定的数据资料,已有一些手册进行了搜集与归纳。但如何很好地利用这些数据来进行结构鉴定,尤其是对于未知结构的鉴定,还是一件不太容易的工作。本书即是解决这个难题的好助手。

四种光谱对于结构鉴定提供不同的信息,但不是每种场合都要采用全部手段。如何有所选择,在一些情况下有无必要采用少量的化学手段加以配合,是一种“艺术”。在解析复杂的天然产物结构时,生源学说也能提供一定的启发性的线索。作者对这两个方面也有所论述。

本书结构解析的“案例”取舍精当,使读者可以体会到“实战”的全过程,是一部不可多得的总结。本书具有简明扼要的特点,易为大学生、研究生所接受,并对从事结构鉴定的专业研究人员也有很高的参考价值。

梁晓天

北京南纬路中国医学科学院药物研究所

2002年5月

## 前 言

光谱分析方法,以其快速、准确、试样微量且大部分为非破坏性实验的特点,为有机分子结构鉴定提供丰富的信息,已成为与有机化学相关的生产、科研、检验等各个领域的重要分析工具。熟悉光谱信息,掌握光谱解析技能,实为从事与有机化学有关的科学工作者的必需,也是相关研究生和大学生学习的重要课程。

本书是作者在中国科学院研究生院编印的讲义、光谱解析讨论题选编及1992年出版的《光谱解析与有机结构鉴定》等教材和参考书的基础上,参考有关专著和文献,并结合作者教学和研究工作的点滴收获和体会编写的。本书不仅可作为研究生的教学用书,也可供大学师生和有关化学工作者参考。

全书涉及分子光谱、核磁共振、有机质谱3部分,分作6章写成。前5章分别阐述红外光谱、紫外-可见光谱、 $^1\text{H}$ -核磁共振、 $^{13}\text{C}$ -核磁共振和有机质谱的基本原理和实验方法,介绍光谱学的新进展,着重讨论谱线与分子结构的关系及其在有机分子结构鉴定中的应用,并在相关章节扼要介绍Raman光谱、旋光谱、圆二色谱、电子自旋共振等其他光谱方法。第6章为鉴定复杂分子的组合光谱,讨论如何选用适当的光谱,将其组合起来,彼此补充,相互论证,进行综合解析,或配合化学手段,或参考生源学说,推断复杂的有机分子和天然产物的结构。

鉴于一般化学工作者的兴趣在于应用,本书对波谱学理论、方法学原理等都未加深入阐述,而是把注意力集中在将光谱信息与有机结构理论相结合,对有关谱线与分子结构关系作细致讨论。根据各类光谱的特点,本书对具体资料作了总结归纳,如以振动方程和对称性选择定则归纳振动光谱,以分子轨道能级和电子跃迁类型归纳紫外光谱,以屏蔽效应和自旋系统偶合关系归纳核磁共振,以轨道能量、键能和碎片稳定性归纳质谱断裂规律。书中收入了各类有机化合物的谱图和光谱参数数据表,每章选用典型的例题,内容力求接近学科前沿。

多年来,中国科学院研究生院邀请国内外许多著名科学家来院讲学,特别是梁晓天院士和蒋丽金院士曾多次应邀来院讲学授课,深受研究生的欢迎。本书吸收了他们先进的学术思想,引用了他们的一些讲演资料。众多科学家的优秀研究成果和系统的科学总结为本书的编写提供了丰富的资料,在此我们深表谢忱!

本书的出版,得到梁晓天院士、佟振合院士和徐广智教授的举荐以及黄明宝教授的大力支持。脱稿后,梁晓天院士在百忙中看了全稿,提出许多指导性的修改意见,并提笔为小书作序。对关心本书的各位教授,我们表示衷心感谢!

感谢科学出版社胡华强先生和王志欣博士对本书的出版所付出的辛勤劳动。还应提及历届选修该课程的研究生,他们以活跃的思想和敏锐的分析才能对本书涉及的内容和解题思路曾做过有益的讨论。由于我们的水平所限,书中或许还有一些不妥之处,恳请读者批评指正。

赵瑶兴 孙祥玉

中国科学院研究生院玉泉路教学园区

2002年6月

# 目 录

前言	
绪论	1
第 1 章 红外光谱	5
1.1 红外光谱的基本原理	5
1.2 红外光谱仪和实验方法	16
1.3 有机基团与振动频率的关系	20
1.4 基团频率与分子结构	31
1.5 远红外光谱和近红外光谱	50
1.6 Raman 光谱	52
1.7 红外光谱解析	55
1.8 红外光谱例解	57
参考文献	60
第 2 章 紫外-可见光谱	61
2.1 紫外光谱的基本原理	62
2.2 紫外光谱仪和实验方法	68
2.3 紫外光谱与有机化合物结构的关系	72
2.4 旋光光谱和圆二色谱	93
2.5 紫外光谱解析	97
2.6 紫外光谱例解	103
参考文献	105
第 3 章 $^1\text{H}$ -核磁共振	106
3.1 核磁共振的基本原理	107
3.2 核磁共振仪和实验方法	112
3.3 $^1\text{H}$ 化学位移和结构的关系	118
3.4 自旋偶合与偶合常数	133
3.5 电子自旋共振和化学诱导动态核极化	145
3.6 $^1\text{H}$ -NMR 谱图解析	150
3.7 $^1\text{H}$ -NMR 谱图例解	179
参考文献	184
第 4 章 $^{13}\text{C}$ -核磁共振	185
4.1 $^{13}\text{C}$ -核磁共振特点和实验方法	186
4.2 $^{13}\text{C}$ 化学位移与结构的关系	188
4.3 自旋偶合与偶合常数	201
4.4 自旋-晶格弛豫( $T_1$ )	209
4.5 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱的测绘技术	215
4.6 核磁共振进展	221
4.7 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图解析	237



4.8 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图例解 .....	238
参考文献 .....	246
<b>第 5 章 有机质谱</b> .....	247
5.1 有机质谱的基本原理和质谱仪器 .....	247
5.2 质谱中的离子 .....	252
5.3 有机质谱的发展 .....	262
5.4 分子式的测定和不饱和数的计算 .....	270
5.5 有机分子质谱断裂的一般规律 .....	275
5.6 有机质谱解析 .....	318
5.7 有机质谱解析例解 .....	322
参考文献 .....	327
<b>第 6 章 复杂分子的组合光谱</b> .....	329
6.1 组合光谱解析 .....	329
6.2 化学方法与其他经典分析方法的配合作用 .....	331
6.3 生源学说与天然产物的结构鉴定 .....	334
6.4 组合光谱例解 .....	340
参考文献 .....	369
<b>主要参考书</b> .....	370
<b>缩写词索引</b> .....	371
<b>附录</b> .....	373
附录 I 红外吸收谱带位置 .....	373
附录 II 质谱常见中性分子和自由基的裂片 .....	389
附录 III 质谱常见离子的元素组成 .....	392

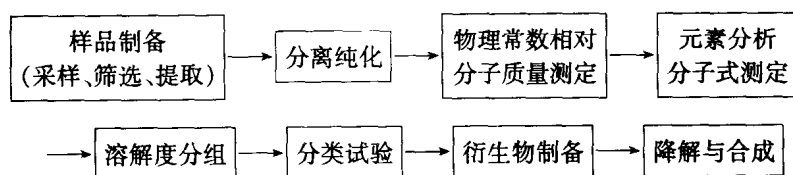
## 绪 论

化学科学的建立离不开化学分析,化学和物理学的发展又是分析化学的基础。与化学和物理学的发展过程相应,有机分子结构鉴定方法大体可分为两个阶段,即经典的化学分析方法和仪器(光谱)分析为主、化学手段为辅的分析方法。

(1) 20世纪中期以前,为经典化学分析为主的阶段。

18世纪天平的应用,开始了化学的定量研究,质量守恒定律、当量等概念相继提出,为分析化学奠定了基础。

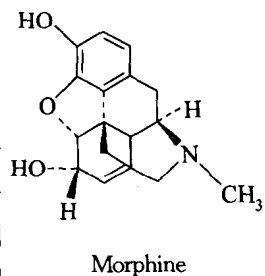
19世纪初期的原子学说,原子-分子论和中期提出的原子价学说及化学结构理论、元素周期律,为初期分子结构理论的基础。19世纪后半叶,在质量作用定律和化学反应动力学建立的基础上,逐渐形成以定量分析(重量法、容量法)、反应平衡、溶解平衡、颜色反应、降解、合成等为基本手段的经典分析方法——有机化合物系统鉴定法<sup>[1]</sup>。其基本过程是:



制备衍生物后,通过大量的资料积累,可以测定很多未知物的结构,也能较快地了解某一化合物纯品是否为已知的有机化合物。但要测定一些比较复杂的未知有机化合物的分子结构,还要进行一系列化学反应,如降解、氢化、氧化、脱氢、氘代、重排等。通过鉴定这些反应产物属于哪种已知物,综合逻辑推理,可预测未知物的可能分子结构,最后由熟知的有机反应进行全合成。只有合成化合物的物理、化学性质和生物活性与目标分子完全相同,才能最终证明分子结构鉴定是正确的。

用这种经典的有机分子结构鉴定方法鉴定复杂结构的未知物,有时需要消耗上吨重的原料、以千克计的纯样品,经历长时间的探索。

以吗啡(morphine)的结构鉴定为例,自1803年从鸦片中离析得到纯品后,许多实验室纷纷开展旨在阐明这个重要化合物的分子结构研究。1881年从吗啡的锌粉蒸馏中分离出菲,才刚刚捉捕到有关吗啡分子结构的影子。直到1925年,在大量研究工作的基础上,Gulland和Robinson提出吗啡分子的结构式<sup>[2]</sup>。



如果把Gates于1952~1956年完成吗啡的全合成<sup>[3]</sup>算作它的最后结构鉴定结果的话,前后经历了一个半世纪,所消耗的原料就难以估计了。

(2) 20世纪中期以后,为以仪器(光谱)分析为主、经典化学方法为辅的阶段。

在这一阶段中,有机分子结构鉴定方法快速发展,首先源于近代化学的兴起。20世

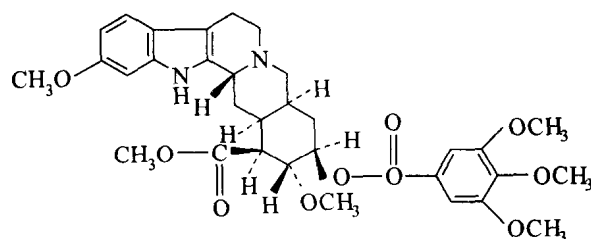
纪进入近代化学时代,基于化学与物理学相结合,揭示了物质(原子与分子)的微观结构,从而加深了对化学反应规律的理解和推广应用。

20世纪初,Planck的量子论、Bohr的氢原子模型以及Kössel、Lewis的原子价电子理论等作为初等量子论是微观物质结构理论的雏形。1905年Einstein发表相对论,并提出光具有波动性和粒子性的二重性,de Broglie的波动方程在Einstein光的二重性理论的基础上,提出物质(电子)的二重性。1926年提出的量子力学方程——Schrödinger方程,建立起描述物质二重性的状态方程,由方程的解,成功地阐明了电子等微观物质的运动状态,并导出能级和能级跃迁选律概念。这些重要的结论和概念是后来广泛应用的波谱学的理论基础。

1927年Heitler、London对氢分子用Schrödinger方程作量子力学处理,阐明了氢分子的结构,创立了量子化学,建立分子中共价键的价键方法(valence bond theory, VB)。1928~1931年Mulliken提出的分子轨道理论(MO),Pauling的价键理论和杂化轨道理论,以及Hückel将MO推广到共轭体系而发展的简化分子轨道理论(HMO),将近代以量子化学为基础的原子-分子理论用于讨论多原子分子的结构中,并解决了分子结构的构型和键的离域问题。

20世纪50年代起,Woodward-Hoffman的轨道对称守恒原理和Fukui-Hoffman的前线轨道理论,将分子轨道理论用于化学反应,他们应用量子力学波动方程求解得到的轨道图,形象地解释了复杂的化学反应过程,简捷地阐述了在协同反应中的化学反应方向、产物的立体选择性与轨道对称性的关系,为一些具有复杂结构的分子合成设计提出有益的启示。

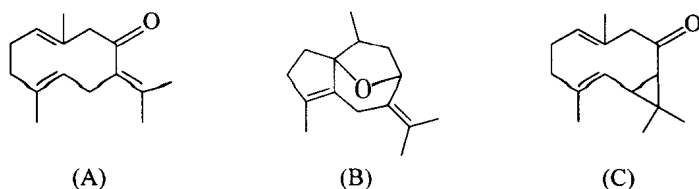
近代化学和物理学的发展,不仅为有机分子结构鉴定奠定了理论基础,同时也为先进的机械工业和电子工业提供了必要的设备条件,使各种光谱仪器得以问世。首先,紫外-可见光谱仪和红外光谱仪进入有机化学实验室,大大加快了有机分子结构鉴定的步伐。例如,由萝芙木或蛇根草提取出的利血平(reserpine)与吗啡分子结构比较更为复杂,自1952年离析出纯品后,得到当时可能使用的光谱技术的配合,特别是Nears通过紫外光谱解析,检测到利血平分子含有吲哚和没食子酸衍生物两个共轭体系(见2.5.2节),确定了利血平的主要结构单元,分子结构鉴定工作进行很快。1956年Woodward等用轨道对称性概念完成合成<sup>[4]</sup>,总共花费不到5年时间。



Reserpine

Reserpine结构的快速成功鉴定,说明仪器分析的威力。还有一些例子,分子结构并不很复杂,但长期用经典的化学方法迟迟不能解决,随着仪器分析技术的发展,才得以确定。

由杜鹃植物中提取得到的萜类化合物杜鹃酮(germacrone)最后确定结构为(A)式<sup>[5]</sup>。



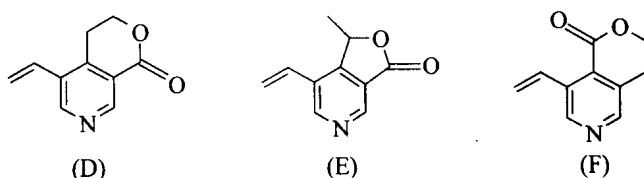
开始研究这个化合物时,发现含有氧,又不与2,4-二硝基苯肼作用,所以命名为杜鹃醇。但与Grignard试剂( $\text{CH}_3\text{MgBr}$ )作用又不给出活泼氢的反应,当环化脱氢时,可以得到五、七并环的萜类骨架的衍生物,因此将其结构写作(B)式。当时并不能判断这种写法正确与否。

不久,红外光谱问世,可以明确地确定分子中有羰基存在。此后由大量的化学数据证明分子属于一种十元环体系。紫外-可见光谱分析数据为: $\lambda_{\text{max}}$ ( $\log \epsilon$ ): 211(4.1), 240(3.5), 314(2.7)。其中 $\lambda_{\text{max}}$ 240nm, 314nm分别为 $\alpha, \beta$ -不饱和酮的K-带和R-带,故确定结构式为(A),定名为杜鹃酮<sup>[6]</sup>。短波 $\lambda_{\text{max}}$ 211吸收可能属于两个孤立双键跨环效应引起。但是后来有人因为在红外光谱中观察到在 $869.5\text{cm}^{-1}$ ( $11.5\mu\text{m}$ )附近出现一个强的谱带,疑为三元环的特征谱带,故又将杜鹃酮的结构改为(C)式。紫外光谱中的 $\lambda_{\text{max}}$ 240nm被解释为由于羰基与碳-碳双键间借三碳环接引而发生相互作用的结果。

核磁共振应用于化学,很容易地否定了三元环结构的存在。根据核磁共振数据,综合其他光谱材料和化学反应,最后确定杜鹃酮的化学结构仍为(A)式。由于羰基周围比较拥挤,空间位阻较大,杜鹃酮不能与2,4-二硝基苯肼发生正常的缩合反应是容易理解的。

杜鹃酮的结构确定,经历了30多年之久,最后还是由光谱方法给以肯定。

另一个例子是秦艽甲素结构的推断。这个分子的结构并不复杂,根据几个光谱的数据不难画出为以下几个可能的吡啶衍生物:



开始时,前苏联学者曾通过化学降解得到3,4,5-三羧基吡啶。他们还发现,样品用酸性氧化铬氧化时得到了醋酸,因而提出秦艽甲素为含有一个碳甲基的五元内酯的吡啶衍生物(E)。(E)式有一个不对称碳,应当表现旋光性,然而秦艽甲素并没有光活性。

两年以后,一位印度化学家用红外光谱发现秦艽甲素的羰基谱带应为六元环内酯的特征,而且重复苏联人的化学实验也没有得到醋酸,说明不含有碳甲基,经合成证明了式(D)<sup>[7]</sup>。

不久,核磁共振进一步验证了结构式(D)的正确性。由于秦艽甲素吡啶环两个 $\alpha$ -H的化学位移与吡啶 $\alpha$ -H比较都在较低场,证明它的结构也不是类似物(F),虽然(F)也具有六元环内酯结构,并且用铬酸氧化时也会产生3,4,5-三羧基吡啶。

像秦艽甲素这样比较简单的分子,只要手边仪器方便,再做少量化学实验,就可以很

快确定其结构。然而在光谱方法尚未普遍应用的年代,对秦艽甲素结构的鉴定却兜了一个大圈子,也花了几年的时间。

随着仪器分析方法不断发展和普遍使用,由紫外-可见光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )和有机质谱(MS)等为主的四种光谱方法相互配合,形成一套新的完整的分析方法,并在有机分子结构鉴定中起到重要作用。其特点是:样品用量少,仅需毫克级,甚至微克级纯样;分析方法多为非破坏性过程,可直接得到可靠的结构信息,并能回收贵重的样品;分析速度快,一般样品的只需若干天,甚或几小时,即可能作出分析结论。

20世纪70年代至世纪末,仪器分析方法又有新的发展,主要在于物理学、数学、化学和生物学的新概念、新方法向仪器分析渗透,电子技术、激光、计算机技术的发展和大量应用,不断更新分析仪器的装置和性能,涌现出许多新的分析技术和方法。例如,紫外光谱的双波长和多波长光谱、导数光谱的应用,提高了分析的灵敏度和选择性,可作多组分测定;红外光谱普遍使用FT-IR,提高了灵敏度和分辨率,便于对微量样品和混合物的分析,测试范围扩大,使对远红外光谱的研究成为可能;核磁共振使用脉冲 Fourier 变换技术(PFT-NMR), $^{13}\text{C}$ -核磁共振成为常规的测试方法,多脉冲序列的变化应用发展为二维核磁共振(2D-NMR)和多维核磁共振,简化了复杂分子结构的谱图解析,特别便于对生物大分子的结构测定;有机质谱发展了新的软电离技术,快原子轰击离子源(FAB)、电喷雾离子源(ESI-MS)、基质辅助激光解析离子源(MALDI-MS),用于难挥发、不稳定分子以及对蛋白质、核酸、多糖等生物分子结构的鉴定,把质谱推向生物大分子的研究领域,发展为“生物质谱”。所有这些分析方法,大多数都能在确定分子静态结构的同时,还能给出时间分辨的数据,用以探知反应的中间过程和短寿命活性中间体的结构状态。

现在,仪器分析在有机结构鉴定研究中的作用已是人所公认的,但化学手段的辅助作用是绝不可忽视的。在很多情况下,光谱常需要巧妙地与化学方法配合,才能更好地发挥作用,显示其威力。甚至有个别场合会碰到,不得不由经典的化学方法,甚至根据某种物理常数才能做最后定论。因此,即使仪器分析方法进一步向自动化、信息智能化、痕量和超痕量分析发展,进行实时(real time)、在线(on line)分析,经典化学分析的一些技术方法也是不能完全舍弃的,而需要恰当地加以应用。

另外,在天然产物的分子结构鉴定中,“生源学说”的引导作用对初始的思路和最后几种可能结构的选择倾向以及合成路线的选择也是很有帮助的。

### 参 考 文 献

- [1] 余仲建. 有机化合物的系统鉴定法. 北京: 商务印书馆, 1946
- [2] Gulland J M, Robinson R. Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc., 1925, 69: 79
- [3] Gates M, Tschudi G. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78: 1380
- [4] Woodward R B, Bader F E et al. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78: 2023, 2675
- [5] Ohloff G, Hoffmann E G. J. Naturforsch., 1961, 16(6): 298
- [6] Hendrickson J B. Tetrahedron, 1959, 7: 82
- [7] 梁晓天, 于德泉, 付丰永. 药学学报, 1964, 11: 412

# 第 1 章 红外光谱

光谱是电磁波辐射与某运动状态的物质相互作用进行能量交换的信息。当一束红外光照射物质时,被照射物质的分子将吸收一部分相应的光能,转变为分子的振动和转动能量,使分子固有的振动和转动能级跃迁到较高的能级,光谱上即出现吸收谱带。通常以波长( $\mu\text{m}$ )或波数( $\text{cm}^{-1}$ )为横坐标,吸收度  $A$  或百分透过率为纵坐标。将这种吸收情况以吸收曲线的形式记录下来,得到该物质的红外吸收光谱(infrared absorption spectra),简称红外光谱(infrared spectra, IR)。例如,图 1-1 为聚苯乙烯的红外光谱。

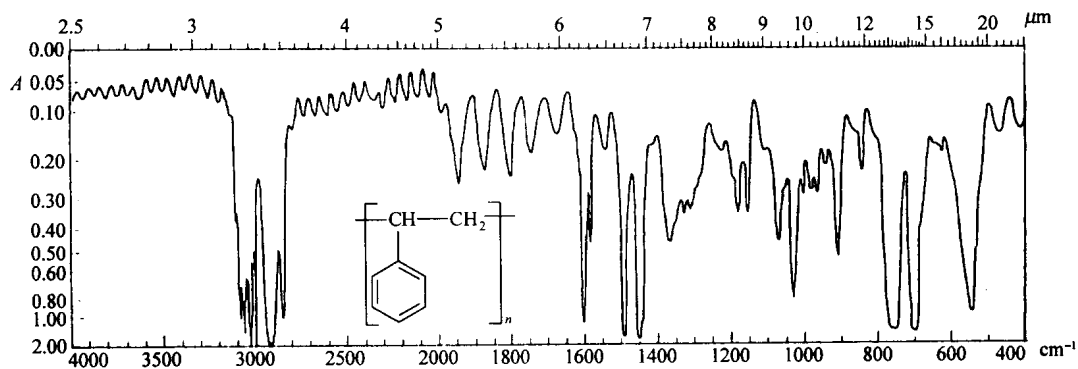


图 1-1 聚苯乙烯的红外光谱

红外光谱研究开始于 20 世纪初期。自 1940 年商品红外光谱仪问世以来,红外光谱在有机化学研究中得到了广泛的应用。通常的红外光谱频率在  $4000 \sim 625 \text{cm}^{-1}$  之间,正是一般有机化合物的基频振动频率范围,可以给出非常丰富的结构信息:谱图中的特征基团频率指出分子中官能团的存在;全部光谱图则反映整个分子的结构特征。除光学对映体外,任何两个不同的化合物都具有不同的红外光谱。因此,为鉴定一个未知化合物的结构,在考察特征基团频率的基础上,与标准品谱图对照,是红外光谱用于有机结构鉴定最方便也是最可靠的方法。此外,红外光谱还具有样品适应范围广(固态、液态、气态都能应用,无机、有机、高分子化合物都可检测)、仪器结构简单、测试迅速、操作方便、重复性好等优点,是有机化学研究中最常用的方法之一。现已积累和总结了大量资料,收集了比较完备的标准图谱集和数据表。

## 1.1 红外光谱的基本原理

### 1.1.1 分子能级和分子光谱

#### 1. 电磁波谱和分子运动状态

通常电磁波可以用其能量来描述,标志电磁波能量的物理量有波长  $\lambda$ 、频率  $\nu$  或波数

$\bar{\nu}$  (每厘米振动的次数,  $\text{cm}^{-1}$ ), 它们之间的关系为

$$\lambda\nu = c \quad \text{即} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

如光速  $c$  的单位用  $\text{cm/s}$ , 则电磁波的频率与波数的关系为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \bar{\nu}c \quad (1.2)$$

按 Planck 方程, 电磁波的能量为

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (1.3)$$

Planck 常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J/s}$ 。频率与能量呈线性关系, 用波数来表征能量更为广泛。本章与紫外-可见光谱一章电磁波的能量将用波长 ( $\mu\text{m}$ ,  $\text{nm}$ ) 或波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 来表示。波数与波长的关系为

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \times 10^4 \quad (1.4)$$

几种波长单位的关系为

$$1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm} \quad 1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$$

相应于不同波长的辐射光, 沿用历史习惯赋予各种名称。从人的视觉出发, 称  $400 \sim 800\text{nm}$  能量范围的辐射光为可见光; 比可见光波长的一方是红外光, 以  $\text{nm}$ 、 $\mu\text{m}$  或  $\text{cm}^{-1}$  为单位, 更长的波长进入以  $\text{cm}$  为单位的微波 (microwaves) 区, 以及以  $\text{m}$  为单位的无线电波 (radio) 区; 比可见光波短的一方为紫外光, 更短波长的依次为 X 射线、 $\gamma$  射线和宇宙射线 (cosmic rays), 均以  $\text{nm}$  为单位。这种连续波长辐射光的系列称为电磁波谱 (electromagnetic spectra), 如图 1-2 所示。

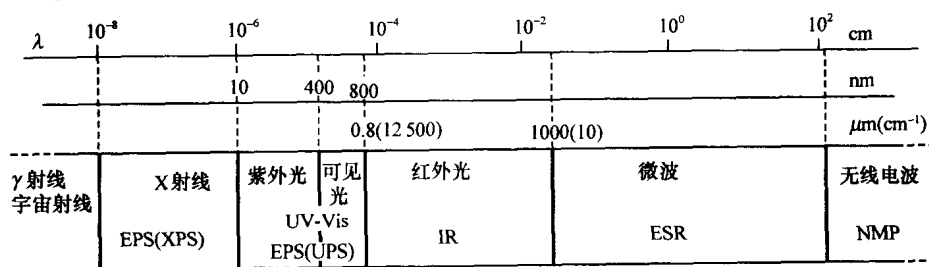


图 1-2 电磁波谱的区域和名称

不同能量的电磁波将引起物质不同运动状态的变化, 促使一定能态的基态跃迁至激发态, 在连续的电磁波谱上出现吸收信号。无线电波可引起磁性核的自旋改变, 微波可引起单电子的自旋改变, 红外光将导致分子的振动和转动状态的变化, 紫外-可见光将引起价电子能级跃迁, X 射线能逸出内层轨道电子,  $\gamma$  射线能引起原子核的裂变。用以考察这些变化的核磁共振 (NMR)、电子自旋共振 (ESR)、红外光谱 (IR)、紫外-可见光谱 (UV-Vis)、光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES; 或 electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 等, 可从不同角度给出分子结构信息。质谱中的离子形成, 虽然也涉及电子能级的跃迁过程, 但其主要特点是一种质量谱, 提供的是另一类结构信息。

## 2. 能级跃迁和分子光谱

分子吸收一定波长的电磁波,可能引起分子的能量变化,发生不同能级跃迁,而呈现相应的分子吸收光谱。分子的能量,包括原子核的能量  $E_n$ 、分子平动能  $E_t$ 、电子能量  $E_e$ 、键的振动能量  $E_v$ 、分子的转动能量  $E_r$ 、分子的内旋转  $E_i$  以及核的自旋能量  $E_N$ 。其中,分子中的  $E_n$  是不变的,  $E_t$ 、 $E_i$ 、 $E_N$  能量都很小,所以分子的能量约为  $E_e$ 、 $E_v$  和  $E_r$  的总和。即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.5)$$

分子吸收电磁波的能量发生能级跃迁的激发能  $\Delta E$ ,也是其中各种能态变化的总和

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1.6)$$

式(1.3)、(1.5)和(1.6)的能量跃迁都是量子化的。以双原子分子为例,分子的吸收和发射过程的 Jablonski 图见图 1-3。

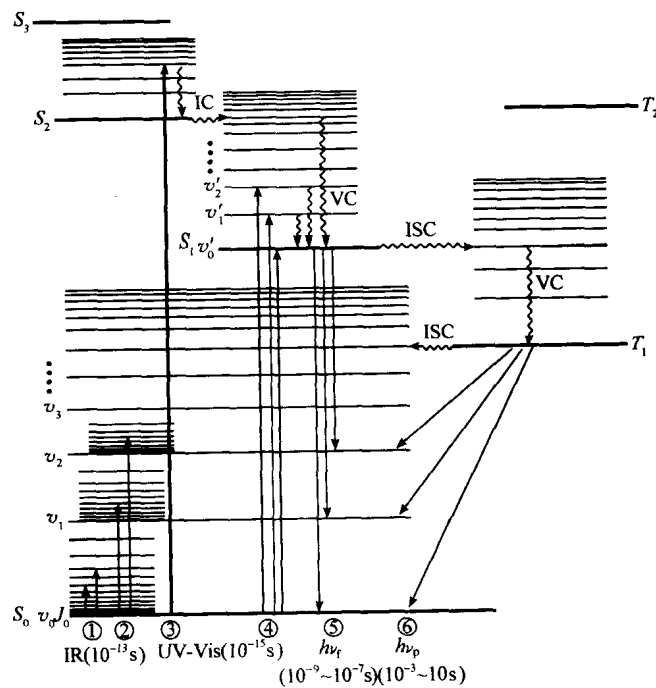


图 1-3 双原子分子能级和能级跃迁的 Jablonski 图解

在通常条件下,分子处于单重态的基态 ( $S_0, v=0, J=0$ )。分子接受远红外光能后,一般只会引起转动能级跃迁  $\Delta E_r$ ,得到转动光谱①;若接受能量相当于振动激发能  $\Delta E_v$  的红外光照射,可发生不同振动能级的跃迁,得到振动光谱②;受能量更高的电磁波照射时,则会引起电子能级的跃迁  $\Delta E_e$ ,得到电子吸收光谱——紫外-可见光谱③、④。转动光谱、振动光谱和电子光谱都属分子吸收光谱。分子受激后,处于电子激发的单重态 ( $S_1, S_2, \dots$ ) 的某种振动激发态 ( $v \neq 0$ ) 的分子,或通过内部转换(internal conversion, IC)和阶梯消失(vibrational cascades, VC)的非辐射方式落到  $S_1(v=0)$ ,相继发射荧光,回到电子基态  $S_0(v=0, 1, \dots)$ ,得到荧光光谱  $h\nu_f$ ⑤;或通过激发单重态  $S_1$  和激发三重态  $T_1$  间的系间



窜越(intersystem crossing, ISC)和阶梯消失至  $T_1(v=0)$ , 放出能量回到基态  $S_0(v=0, 1, \dots)$ , 得到磷光光谱  $h\nu_p$ ⑥。荧光光谱和磷光光谱为分子发射光谱。

在分子能级跃迁过程中, 高能级跃迁总包含着低能级的跃迁, 所以振动光谱、紫外-可见光谱均呈现一定宽度的“谱带”。

本章主要讨论红外光谱的振动光谱。

根据红外光谱的研究范围和仪器设计技术, 红外光谱可分为三个区域:

(1) 中红外光谱 即普通所指的红外光谱, 为  $4000 \sim 625 \text{cm}^{-1}$  ( $2.5 \sim 16 \mu\text{m}$ ) 红外区的光谱, 后来由于仪器技术的发展, 中红外延伸到  $400 \text{cm}^{-1}$  ( $25 \mu\text{m}$ )。这段光谱区正好适于研究有机化合物分子的振动跃迁基频, 为本书介绍的重点内容。

(2) 远红外光谱 为  $400 \sim 10 \text{cm}^{-1}$  ( $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ ) 的长波红外区的光谱, 用以研究分子的转动光谱, 以及重原子成键、氢键和一些络合物、超分子化合物的非共价键的振动光谱。

(3) 近红外光谱 指可见光的长波末端至中红外区  $12500 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$  ( $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ,  $800 \sim 2500 \text{nm}$ ) 的红外区光谱, 用于研究氢原子成键 O—H, N—H, C—H 等的振动倍频与合频。

### 1.1.2 振动方程和振动能级跃迁选律

#### 1. 分子振动频率

分子中成键原子间的振动, 可以近似地用经典力学模型来描述, 最简单的情况是 A—H 键的伸缩振动, 见图 1-4(a)。这里 A 是指碳、氮、氧等原子, 它们的质量与质量为  $m$  的氢原子比较是相当大的, 这种振动可以看作氢原子相对于分子其余部分的简谐振动。

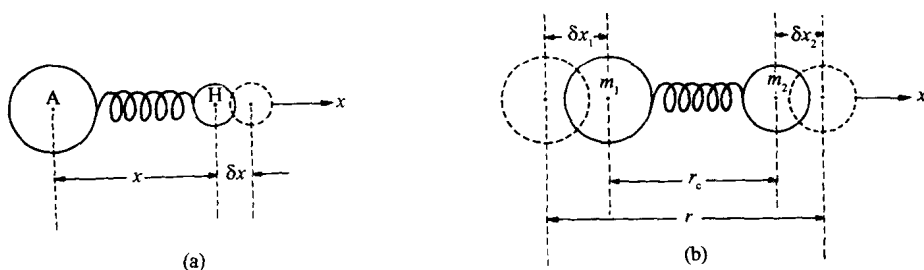


图 1-4 成键原子的简谐振动  
(a) 单一粒子振动; (b) 双原子间的振动

根据 Hooke 定律和 Newton 定律

$$F = -K\delta x \quad (1.7)$$

$$F = m \frac{d^2(\delta x)}{dt^2} \quad (1.8)$$

导出振动频率

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (1.9)$$

频率用波数表示为