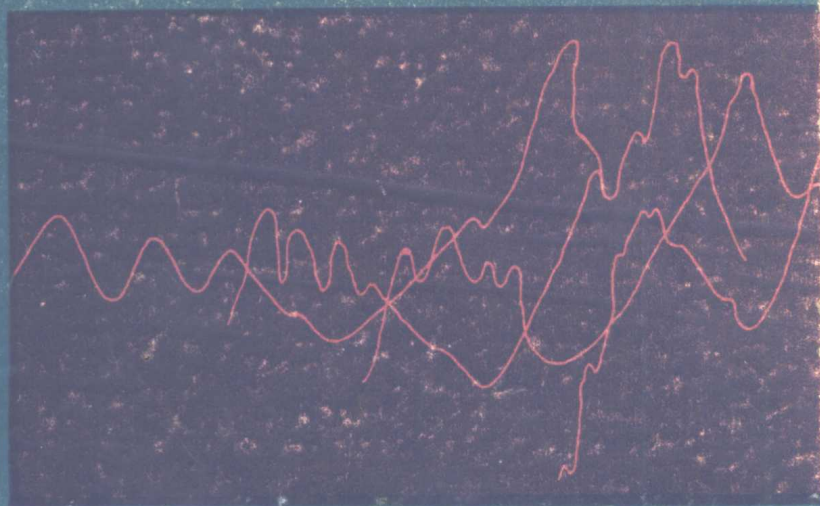
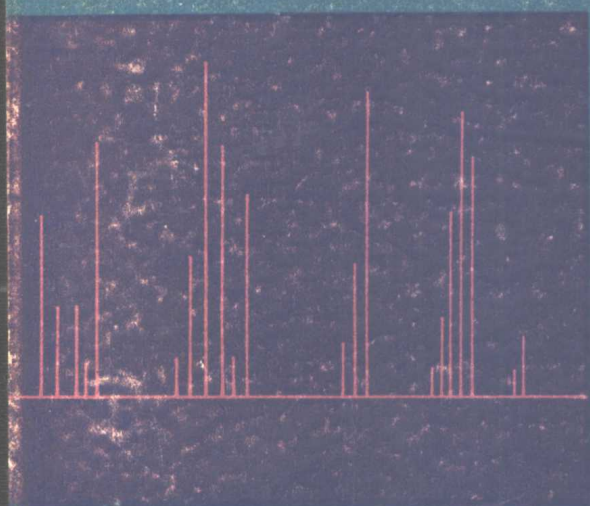
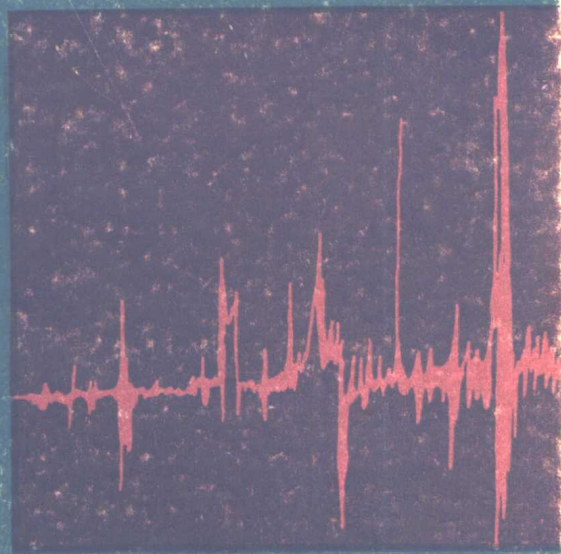
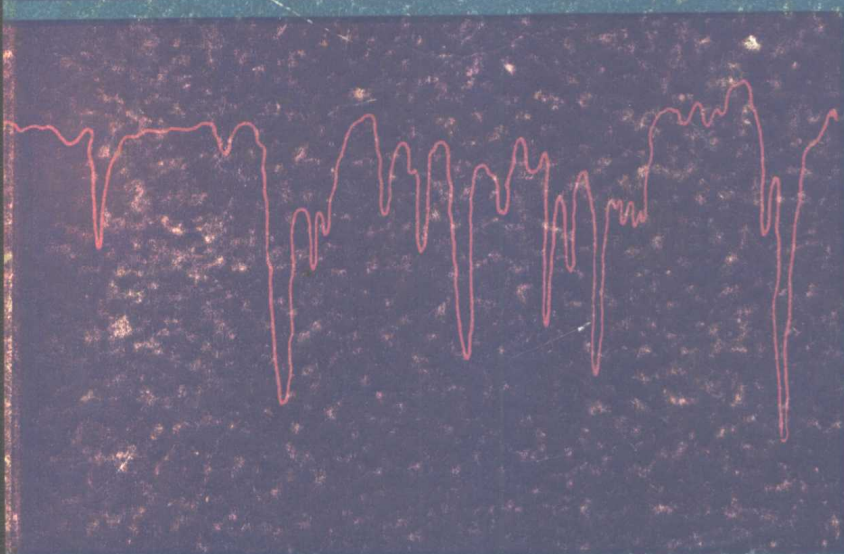


洪山海 编著

# 光谱解析法 在有机化学中的应用



## 内 容 简 介

结构的测定是有机化合物研究中的重要方面。近年来,几种光谱的联用大大提高了测定结构的效率。本书以较大篇幅全面、详细地介绍了红外、核磁、质谱和紫外等四种光谱的基础知识以及用以测定有机化合物结构的方法,并介绍了基本工具书。前四章分别介绍一般原理及解析方法,后二章通过大量习题和测定各类复杂天然有机化合物结构的实例,阐述四种光谱的综合应用。全书共收集各种类型图谱五百数十幅,甚便于读者自学。

## 光谱解析法在有机化学中的应用

洪山海 编著

※

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

※

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 1980年11月第 一 版    | 开本: 787×1092 1/16 |
| 1981年 9 月第二次印刷   | 印张: 42 1/4        |
| 印数: 内 5871—6,420 | 插页: 附 3 平 2       |
| 平 3131—5,780     | 字数: 990,000       |

统一书号: 15031·1218

本社书号: 1694·13—4

定价: 精装本 7.30 元  
平装本 6.80 元

## 序 言

有机化学领域内,无论研究植物、动物或抗菌素,在分析或合成时都会遇到结构测定的问题。如果无需复杂的化学反应,就能得到结构线索,则可大大提高工作效率。近二十年来各种光谱仪迅速发展,尤其是红外、紫外、核磁共振和质谱已普遍应用。这在决定有机化合物结构上,起了非常大的作用。其特点如下:(1)获得正确的情报,比经典的化学方法快得多。(2)样品用量少,一般只需几微克到20毫克。除质谱外大多能回收。(3)不改变混合体系的组成就能分析,对互变异构和构象等的研究比化学分析法有利。

随着这些方法的普及,有机化学研究法完全改变了。复杂天然化合物的结构,在短时间内就能测定。对有机化合物反应机理的理解也比以前深刻得多。光谱解析法现在已经成为必须掌握的手段,它的利用率肯定会越来越高。但是强调光谱的重要性,决不是否定从前的化学方法,而应该把光谱和化学方法结合起来,取长补短,来得到可靠的结论。

上述四种光谱中,紫外线吸收光谱是由于电子的迁移引起的,从紫外线吸收光谱可以了解分子中的共轭系及其取代情况等。红外线的吸收是由分子振动引起的,从红外线吸收光谱可知道分子中的功能团及其周围情况。核磁共振是由核自旋的迁移引起的,从核磁共振谱可以了解含氢的功能团。根据吸收带的数目、面积、形状,可以了解不同情况下核群的数目、各种核的相对数目、核群之间的关系以及核的环境变化速度等。有机化合物的蒸气被热电子流冲击时会产生各种阳离子的碎片。把这些碎片按质荷比进行分离和记录,就可以得到质谱。从质谱可以知道正确的分子量和分子中部分结构。高分辨质谱可以不需要元素分析就得出分子式,也能知道碎片的元素组成。

本书选择了典型图谱五百多张,并加以详细说明,利于读者增加感性认识。前四章可以结合看谱,学到各种理论和经验规律。第五章的习题可供反复复习,巩固所学到的知识,并领会各种光谱的特征和彼此的辩证关系。读者具有初步有机化学知识,就能通过自学本书,掌握光谱知识。第六章从各种期刊收集了成功地应用四种光谱解决结构问题的研究实例,并详细解析。对从事有机化学结构研究的读者亦有一定参考价值。

现将编著本书时的主要参考书,详列于序言之后,同时向各位著者表示敬意。由于本书主要是介绍基础知识,除第六章外不再列举所引用的文献。编写过程中承中国医学科学院药物研究所梁晓天教授详细审阅并提出宝贵修正意见,中国科学院上海药物研究所高怡生所长关怀和鼓励以及有关同志大力协助,特此致以深切的谢意。

## 主要参考书

- L. J. Jackman, S. Sternhell: *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd ed., Pergamon Press, 1969.
- G. C. Levy, G. L. Nelson: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, John Wiley, 1972.
- R. H. Bible, Jr.: *Guide to the NMR Empirical Method—A Work Book*, Plenum Press, 1967.
- R. H. Bible, Jr.: *Interpretation of NMR Spectra—An Empirical Approach*, Plenum Press, 1965.
- 日本化学会編: 実験化学講座, 續 12, 核磁気共鳴吸収, 丸善, 1971.
- 中川直哉著: NMR スペクトルの解釋, 共立出版, 1966.
- 大木、岩村、西田共著: NMR スペクトル演習, 南江堂, 1968.
- N. F. Chamberlain: *The Practice of NMR Spectroscopy, with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1*, Plenum Press, 1974.
- F. A. Bovey: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, 1969.
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams: *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, 1967.
- H. C. Hill: *Introduction to Mass Spectrometry*, Heyden, 1966.
- 日本化学会編: 実験化学講座, 續 14, 質量スペクトル, 丸善, 1966.
- 佐佐木慎一著: マススペクトル解説, 広川書店, 1965.
- 北原、佐佐木、村田共著: マススペクトルの見方, 共立出版, 1965.
- 佐佐木、大橋共著: 質量スペクトル演習, 南江堂, 1971.
- 土屋利一著: GC-MS とその応用, 講談社, 1974.
- L. J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed., John Wiley, 1958; 黄繼瑛、張崇夫译, 复杂分子的红外光谱, 科学出版社, 1975.
- L. J. Bellamy: *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, 1968.
- A. D. Cross, R. A. Jones: *An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*, 3rd ed., Butterworths, 1960.
- 中西香爾著: 赤外線吸収スペクトル——定性と演習, 南江堂, 1960.
- 中西香爾著: 赤外スペクトル分析, 実験化学講座, 1(上), 291~408, 丸善, 1957.
- 田中、大塚、戸田共著: 赤外吸収スペクトル法, 広川書店, 1964.
- 近畿化学工業会編: 赤外吸収スペクトル, 朝倉書店, 1964.
- 大木道則著: 赤外線スペクトル, 東京大学出版会, 1967.
- 堀口博著: 赤外吸光図説総覧, 三共出版, 1972.
- 化学の領域委員会編: 赤外線吸収スペクトル, 第1~17集, 南江堂, 1956~1965.
- A. E. Gillam, E. S. Stern: *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold, 2nd ed., 1957.
- C. N. Rao: *Ultraviolet and Visible Spectroscopy—Chemical Application*, 2nd ed., Butterworths, 1961.
- 平山健三著: 紫外スペクトル分析, 実験化学講座, 1(上), 1~290, 丸善, 1957.
- 広田穰: 紫外、可視スペクトルの解釋, 共立出版, 1965.
- R. H. Silverstein, G. C. Bassler: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2nd ed., John Wiley, 1967.
- A. Ault: *Problems in Organic Structure Determination*, McGraw-Hill, 1967.
- J. R. Dyer: *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, 1965.
- A. J. Baker, T. Carins, et al.: *More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*, Heyden, 1967.
- Ian Fleming, D. H. Williams: *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1966.
- 荒木、益子共著: 有機化合物のスペクトルによる同定法, 演習編, 東京化学同人, 1969.
- 戸田美三夫著: 有機化合物の構造決定, 三共出版, 1971.

## 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第一章 红外线吸收光谱 .....         | 1  |
| 一、基本知识 .....              | 1  |
| 二、各种功能团的特征吸收 .....        | 7  |
| (一) 链烷 .....              | 7  |
| (二) 链烯和链炔 .....           | 13 |
| (三) 芳香族化合物 .....          | 19 |
| (四) 含有羰基的功能团 .....        | 26 |
| 1. 酮 .....                | 26 |
| 2. 醛 .....                | 30 |
| 3. 酯和内酯 .....             | 30 |
| 4. 羧酸 .....               | 36 |
| 5. 羧酸盐 .....              | 37 |
| 6. 酸酐 .....               | 38 |
| 7. 酰胺 .....               | 39 |
| (五) 含氮的功能团 .....          | 43 |
| 1. 胺 .....                | 43 |
| 2. 胺的盐类 .....             | 45 |
| 3. 氨基酸及其盐类 .....          | 48 |
| 4. 其他含氮的功能团 .....         | 49 |
| (六) 含硫的功能团 .....          | 51 |
| 1. 硫醇和硫羧酸 .....           | 51 |
| 2. 硫酮和硫醛 .....            | 51 |
| 3. 砜 .....                | 52 |
| 4. 亚砜 .....               | 52 |
| (七) 醚 .....               | 53 |
| (八) 醇、酚和结晶水 .....         | 56 |
| (九) 含卤素的化合物 .....         | 58 |
| 三、吸收频率移动的因素 .....         | 59 |
| (一) 由于测定条件不同引起的变化 .....   | 59 |
| (二) I 效应、M 效应和 F 效应 ..... | 63 |
| (三) 氢键 .....              | 66 |
| (四) 环的张力 .....            | 67 |
| (五) 立体障碍 .....            | 68 |
| (六) 跨环中和 .....            | 68 |
| (七) 互变异构 .....            | 69 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| (八) 偶合效应 .....                 | 70  |
| (九) Fermi 共振 .....             | 71  |
| (十) 分歧 .....                   | 72  |
| (十一) 吸收带的消失 .....              | 75  |
| 四、光谱的解析 .....                  | 76  |
| (一) 解析光谱的注意事项 .....            | 76  |
| (二) 指纹领域的光谱 .....              | 81  |
| (三) 标准光谱的利用 .....              | 85  |
| 第二章 核磁共振谱 .....                | 97  |
| 一、基本知识 .....                   | 97  |
| (一) 核的共振 .....                 | 98  |
| (二) 饱和及弛豫 .....                | 99  |
| 二、化学位移 .....                   | 100 |
| 三、核磁共振仪和核磁共振谱 .....            | 101 |
| (一) 核磁共振仪 .....                | 101 |
| (二) 溶剂和样品 .....                | 102 |
| (三) 核磁共振谱 .....                | 106 |
| 四、影响化学位移的因素 .....              | 108 |
| (一) 电负性 .....                  | 109 |
| (二) 各向异性效应 .....               | 109 |
| (三) Van der Waals 效应 .....     | 113 |
| (四) 溶剂效应 .....                 | 114 |
| (五) 氢键 .....                   | 114 |
| 五、自旋-自旋偶合 .....                | 114 |
| 六、化学位移表 .....                  | 118 |
| (一) Shoolery 常数 .....          | 118 |
| (二) 甲基和次甲基质子的化学位移 .....        | 120 |
| (三) 亚甲基质子的化学位移 .....           | 125 |
| (四) 乙烯基质子的化学位移 .....           | 128 |
| (五) 芳香质子的化学位移 .....            | 129 |
| (六) 佐佐木慎一的化学位移表 .....          | 134 |
| (七) 与 O、S、N 连结的质子 .....        | 134 |
| 七、偶合常数 .....                   | 144 |
| (一) Bible 的偶合常数表 .....         | 144 |
| (二) 偕质子的偶合常数 .....             | 146 |
| (三) $H_A C - CH_B$ 的偶合常数 ..... | 147 |
| 八、一级类型的光谱 .....                | 151 |
| 九、高级类型的光谱 .....                | 170 |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| (一) 不等价的质子 .....                           | 171 |
| (二) AB 系 .....                             | 176 |
| (三) $A_2B$ 系 .....                         | 179 |
| (四) ABX 系 .....                            | 183 |
| (五) ABC 系 .....                            | 190 |
| (六) $A_2B_2$ , $A_2X_2$ , $A_2B_2$ 系 ..... | 192 |
| (七) 去偶法 .....                              | 195 |
| (八) “胍法” .....                             | 199 |
| (九) 核 Overhauser 效应 .....                  | 201 |
| (十) 化学位移试剂 .....                           | 204 |
| (十一) 溶剂效应 .....                            | 207 |
| 十、光谱的解析 .....                              | 209 |
| (一) 送样品时应该注意的事项 .....                      | 209 |
| (二) 解析光谱的顺序 .....                          | 209 |
| (三) 解析光谱的注意事项 .....                        | 210 |
| (四) 标准光谱的利用 .....                          | 226 |
| 第三章 质谱 .....                               | 232 |
| 一、原理和装置 .....                              | 232 |
| (一) 电离 .....                               | 232 |
| (二) 阳离子的分离 .....                           | 233 |
| (三) 进样 .....                               | 235 |
| 二、质谱的表示法 .....                             | 236 |
| (一) 质谱图 .....                              | 236 |
| (二) 质谱表 .....                              | 238 |
| (三) 元素图 .....                              | 238 |
| 三、分子离子峰和分子式的决定 .....                       | 239 |
| (一) 分子离子峰的判断 .....                         | 240 |
| (二) 使分子离子峰出现的方法 .....                      | 244 |
| (三) 分子式的决定 .....                           | 247 |
| 四、开裂的表示法 .....                             | 249 |
| 五、键开裂的预测 .....                             | 251 |
| (一) 产生稳定离子的开裂 .....                        | 253 |
| (二) 脱离小分子的开裂 .....                         | 255 |
| (三) 经过六员环迁移状态的开裂 .....                     | 257 |
| 六、阳离子的开裂类型 .....                           | 258 |
| (一) 单纯开裂 .....                             | 259 |
| (二) 重排 .....                               | 264 |
| (三) 复杂开裂 .....                             | 269 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| (四) 双重重排 .....                  | 271        |
| (五) 多阶段开裂 .....                 | 274        |
| <b>七、亚稳离子、同位素离子和两价离子 .....</b>  | <b>275</b> |
| (一) 亚稳离子 .....                  | 275        |
| (二) 同位素离子 .....                 | 277        |
| (三) 两价离子 .....                  | 278        |
| <b>八、各类化合物的质谱 .....</b>         | <b>278</b> |
| (一) 醇 .....                     | 279        |
| (二) 醚 .....                     | 284        |
| (三) 醛、酮和醌 .....                 | 288        |
| (四) 酯、酸和碳水化合物 .....             | 294        |
| (五) 氰化物、异氰化物和异硫氰酸酯 .....        | 298        |
| (六) 硝基化合物 .....                 | 300        |
| (七) 胺 .....                     | 301        |
| (八) 酰胺和内酰胺 .....                | 303        |
| (九) 氨基酸、氨基酸酯和肽 .....            | 306        |
| (十) 卤素化合物 .....                 | 309        |
| (十一) 含硫化合物 .....                | 311        |
| (十二) 杂环化合物 .....                | 315        |
| <b>九、高分辨质谱 .....</b>            | <b>319</b> |
| (一) 测定法 .....                   | 319        |
| (二) 分子式或碎片离子的元素组成 .....         | 322        |
| (三) 质谱的解析 .....                 | 323        |
| (四) 元素图 .....                   | 326        |
| <b>十、利用质谱研究有机物结构的几种方法 .....</b> | <b>327</b> |
| (一) 结构的确证 .....                 | 328        |
| (二) 质量位移法 .....                 | 332        |
| (三) 亚稳离子法 .....                 | 333        |
| (四) 精密质量法 .....                 | 335        |
| (五) 氘取代法 .....                  | 338        |
| (六) 元素图的应用 .....                | 340        |
| <b>十一、场离子质谱和化学离子质谱 .....</b>    | <b>341</b> |
| (一) 场离子质谱 .....                 | 341        |
| (二) 化学离子质谱 .....                | 342        |
| <b>十二、光谱的解析 .....</b>           | <b>344</b> |
| (一) 解析质谱的顺序 .....               | 344        |
| (二) 标准光谱的利用 .....               | 345        |
| <b>十三、习题的解答 .....</b>           | <b>346</b> |

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 第四章 紫外线吸收光谱 .....                                        | 365 |
| 一、基本知识 .....                                             | 365 |
| (一) 光谱的测定和表示法 .....                                      | 365 |
| (二) 电子的迁移 .....                                          | 366 |
| (三) 发色基团和吸收带 .....                                       | 368 |
| (四) 溶剂效应 .....                                           | 370 |
| 二、简单的分子 .....                                            | 370 |
| 三、共轭分子 .....                                             | 372 |
| (一) 共轭二烯 .....                                           | 372 |
| (二) $\alpha$ , $\beta$ - 不饱和酮 .....                      | 377 |
| (三) 其他共轭分子 .....                                         | 382 |
| (四) 长共轭 .....                                            | 383 |
| (五) 跨环共轭 .....                                           | 386 |
| 四、芳香族化合物 .....                                           | 386 |
| (一) 苯 .....                                              | 386 |
| (二) 取代苯 .....                                            | 386 |
| (三) 缩合环苯系碳氢化合物 .....                                     | 392 |
| (四) 非苯系芳香族化合物 .....                                      | 393 |
| (五) 杂环化合物 .....                                          | 394 |
| 五、光谱的解析 .....                                            | 397 |
| (一) 共轭系的判断 .....                                         | 397 |
| (二) 骨架的推定 .....                                          | 400 |
| (三) 构型和构象的测定 .....                                       | 401 |
| (四) 解析光谱应注意事项 .....                                      | 408 |
| (五) 标准光谱的利用 .....                                        | 414 |
| 第五章 习题 .....                                             | 417 |
| 第六章 研究实例 .....                                           | 517 |
| 一、白坚木酮、脱-N-甲基白坚木酮、1, 13-二氢-13-羟基乌勒因、脱-N-甲基乌勒因和白坚木醇 ..... | 518 |
| 二、脱水二氢石松碱和乙酰基二氢石松碱 .....                                 | 523 |
| 三、蛇根精 .....                                              | 525 |
| 四、决明内酯 .....                                             | 528 |
| 五、5, 7-二甲氧基-4'-甲氧基黄酮 .....                               | 533 |
| 六、诺卡寡肽 .....                                             | 535 |
| 七、柱枝霉肽 .....                                             | 538 |
| 八、柯尼杰灵 .....                                             | 543 |
| 九、柠檬醛 a 和柠檬醛 b .....                                     | 546 |
| 十、红曲菌素 .....                                             | 550 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 十一、文朵灵.....                      | 557 |
| 十二、海萤发光素.....                    | 562 |
| 十三、鸡蛋花内酯.....                    | 570 |
| 十四、颈癌菌素.....                     | 578 |
| 十五、坚茎鱼藤酸.....                    | 588 |
| 十六、月苳任.....                      | 592 |
| 十七、赖桐苦味素.....                    | 595 |
| 十八、奇果菌素.....                     | 601 |
| 参考文献.....                        | 606 |
| 附录 I 碳、氢、氮和氧的各种组合的质量和同位素丰度比..... | 608 |
| 附录 II 高分辨质谱中分子式的计算.....          | 653 |

# 第一章 红外线吸收光谱

## 一、基本知识

分子是由原子组成,它并非坚硬的整体,可看作由相当于各种原子的小球和相当于化学键的各种强度的弹簧组成的体系。分子中的键有两种基本振动,即伸缩振动和变角振动。各键的振动频率不仅与这些键本身有关,也受到整个分子的影响。即在弹簧和球组成的体系中,某一个弹簧的振动不是单纯存在的,而是受其他部分影响。一定频率的红外线经过分子时,就被分子中相同振动频率的键所吸收。如果分子中没有相同振动频率的键,红外线就不会被吸收。因此,以连续改变频率的红外线照射样品,通过样品槽的红外线有些领域较弱,有些领域较强。结果可得红外线吸收光谱。

分子中各键的振动频率受全分子影响的大小,视键而异。多键( $C=C$ ,  $C=N$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv C$ )和 $X-H$ 键( $NH$ ,  $OH$ ,  $CH$ )等的振动受其他部分的影响就较小。这是由于多键的强度特别大,弹簧就特别强, $X-H$ 键的 $H$ 特别轻,相当于弹簧先端的球特别轻。这些键的振动频率就会在较小的范围内。

在 $1600\text{cm}^{-1}$ 以下的领域中出现 $C-C$ ,  $C-N$ ,  $C-O$ ,  $C-X$ 等单键的伸缩振动以及各种变角振动的吸收带。这些单键的强度差别不大,因此吸收带出现的领域也差不多。另外如 $C-C-O$ ,它的变角振动互相影响较大,结构上的一点差异都会引起吸收带的变动。红外线吸收光谱的这个低频率领域(一般指 $1300-650\text{cm}^{-1}$ ),叫做指纹领域。在这个领域中,每一个化合物的谱线都不一样,因此在确认有机化合物时用处很大。

### (一) 吸收带的位置和强度

分子体系中的弹簧较强或者球小时,要使它振动就需要较大的能量。同样,多键的振动比单键的需要更多的能量,质量小的 $X-H$ 振动比质量大的需要较多的能量,因此它们的吸收频率就比较大。例如叁键、双键和单键的吸收带分别在 $2000\sim 2300\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 和 $700\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 。 $O-H$ 的伸缩振动吸收带在 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 。但改为 $O-D$ ,其吸收带就转移到 $2400\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 。 $C=O$ 的伸缩振动吸收带在 $1500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ ,它能够反映结构上微小的变化,因此在决定结构上较有用。

并非所有的振动都会产生红外线的吸收。引起偶极矩变化的振动才会产生红外线的吸收。键的周围如果完全对称,就不会有吸收。例如 $H_2C=CH_2$ 的 $\nu_{C=C}$ 就没有吸收,偶极矩的变化越大,吸收强度就越大。例如 $C-O$ 的吸收强度比 $C-H$ 或 $C-C$ 的大。

某一个键的伸缩振动频率( $\nu$ )和有关的两个原子的质量( $m_A$ 和 $m_B$ ),光速( $c$ ),键力常数( $f$ )之间有以下关系:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{f}{\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}}}$$

## (二) 表示方法

吸收位置有两种表示法：即以  $\mu$  表示波长，或用  $\text{cm}^{-1}$  表示频率。吸收强度一般都以下面的符号来表示：vs (很强)，s (强)，m (中等)，w (弱)，b (宽)，sh (肩状吸收带)。有时以分子消光系数表示吸收强度：

$$\epsilon^a = \frac{1}{Cl} \log_{10} \left( \frac{T_0}{T} \right)$$

式中  $\epsilon^a$  为分子消光系数(由于狭缝幅度的关系，入射光不是真正的单色光，因此  $\epsilon^a$  不是真正的分子消光系数)； $C$  为浓度 ( $M$ )； $l$  为槽的厚度 ( $\text{cm}$ )； $T_0$  为入射光强度； $T$  为透过光强度。

红外光谱有频率等间隔和波长等间隔两种(参考表 1-1)。图 1-1 和图 1-2 各为聚苯乙烯的频率等间隔和波长等间隔的光谱，由于两图截然不同，易误认为不同化合物的光谱。对照标准图谱时值得注意。

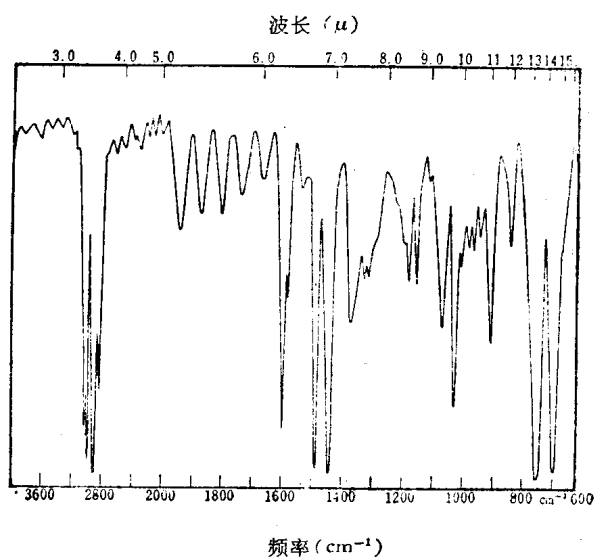


图 1-1 聚苯乙烯

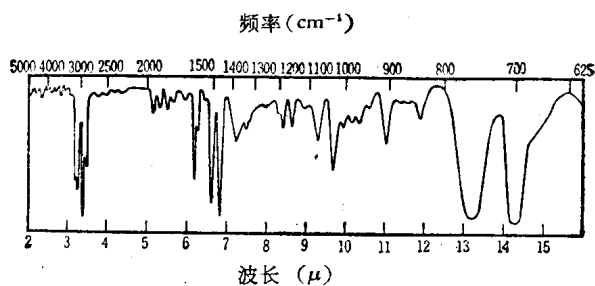


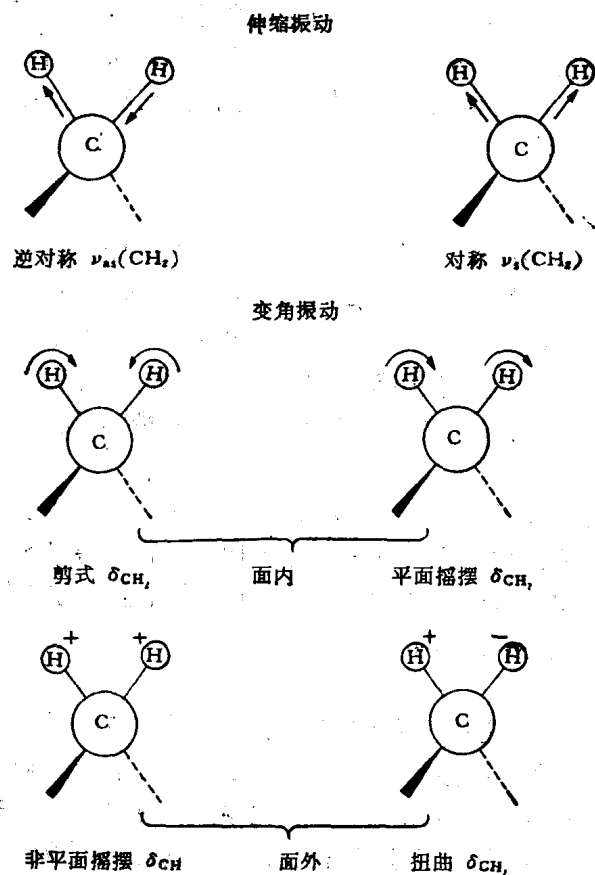
图 1-2 聚苯乙烯

### (三) 伸缩振动和变角振动

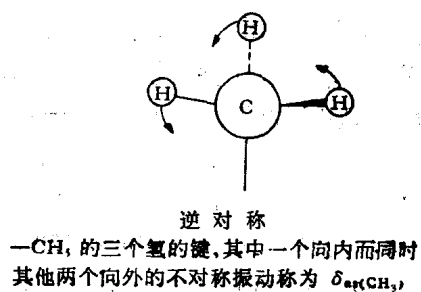
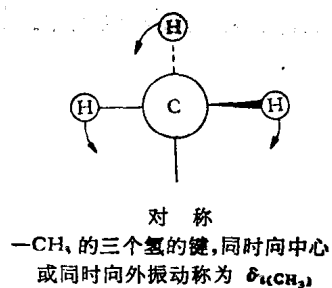
分子的振动可分为两大类：即伸缩振动(用  $\nu$  表示)和变角振动(用  $\delta$  表示)。

伸缩振动又可分为对称 ( $\nu_s$ ) 和逆对称 ( $\nu_{as}$ )。

变角振动有面内和面外两种。面内变角振动又可分为剪式振动和平面摇摆，面外变角振动也可分为非平面摇摆和扭曲振动。下面是  $\text{CH}_2$  的各种振动：



至于  $\text{CH}_3$  或  $\text{NH}_3$  的变角振动亦有对称和逆对称。



$\delta_{as}(\text{NH}_3)$  和  $\delta_s(\text{NH}_3)$  情况与之类似。

## (四) 测定方法

无论样品是气体、液体、固体或溶液,都需要容器。金属的卤化物不吸收红外线,所以较适合。常用的是以氯化钠、溴化钾、氟化钙或氯化银等制成透明的板或槽。其中氯化钠和溴化钾最常用,前者吸水性较小,后者对低频率领域的测定较适合。

### 1. 液体

沸点不太低的液体,可以夹在两张薄板之间进行测定。一般需要1~10毫克样品。熔点低的固体,可以使它熔化后夹在两薄板之间,在过冷却状态进行测定。这个方法较方便,又可以测定全领域。在文献上所谓用液膜测定就是指这个方法。

### 2. 固体

#### (1) 石蜡油法

以石蜡油(石油的高沸点馏分)为分散剂,把固体样品磨成糊状后进行测定,这叫做石蜡糊法。石蜡油为碳氢化合物,因此有 $\nu_{C-H}$ 在 $3030\sim 2830\text{cm}^{-1}$ 和 $\delta_{CH}$ 在 $1460$ 和 $1375\text{cm}^{-1}$ 附近。六氯丁二烯不含C—H,因此没有上述的 $\nu_{CH}$ 和 $\delta_{CH}$ 吸收带。所以把这两者并用就可以测定全领域。把石蜡油和氟碳润滑剂(含氟和氯的完全卤化的聚合体)并用,同样可以测定全领域。因为后者的吸收带在 $7.6\sim 15\mu$ ,与石蜡油不重叠。

#### (2) 溴化钾压片法

取0.5~2mg样品,加干燥溴化钾粉末100~200mg,用玛瑙研钵磨细后装入压模压片机,然后边减压边压片。片子的大小一般直径10mm左右,厚1~2mm。但用一种微量压片法可以做成直径0.5~1.5mm的片子,只需1微克样品。用本法可以测定全领域,但溴化钾易吸水分,因此要特别注意干燥。

#### (3) 溶液法

本法要用各种厚度的固定槽(厚 $0.025\sim 1\text{mm}$ ),其中最常用的固定槽是 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 的。还有可变槽,这种槽可以连续改变槽的厚度。用溶液法测定时要注意溶剂的种类和浓度。测定全领域,一般并用四氯化碳和二硫化碳。四氯化碳在 $1333\text{cm}^{-1}$ 以上吸收带较少,而二硫化碳在 $1333\text{cm}^{-1}$ 以下几乎没有吸收带。四氯化碳的吸收带最少,但溶解度较小。氯仿的溶解度很好,因此不溶于二硫化碳的样品,可以用它代替。但氯仿的氢酸性相当强,有时会与溶质互相作用。溶液的浓度为0.05~10%时,只需要0.1~1ml。有必要测定不螯合的羟基时,一般用 $10^{-2}\text{mol/L}$ 以下的溶液。

气体的测定要用气体槽。首先把气体槽的空气抽掉,然后装入该气体。样品如果是水溶液,用不溶于水的氟化钙或氯化银的容器。

几种溶剂的强吸收带位置(参考图1-3~1-7):

氯仿:  $3010\sim 2990, 1240\sim 1200, 815\sim 650\text{cm}^{-1}$

四氯化碳:  $820\sim 725\text{cm}^{-1}$

二硫化碳:  $2220\sim 2120, 1630\sim 1420\text{cm}^{-1}$

石蜡油:  $2920\sim 2710, 1470\sim 1410, 1380\sim 1350\text{cm}^{-1}$

六氯丁二烯:  $1200\sim 1140, 1010\sim 760\text{cm}^{-1}$

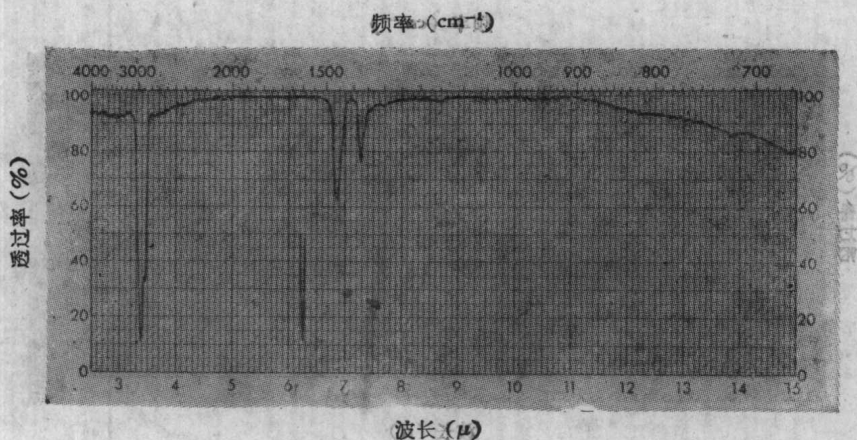


图 1-3 石蜡油

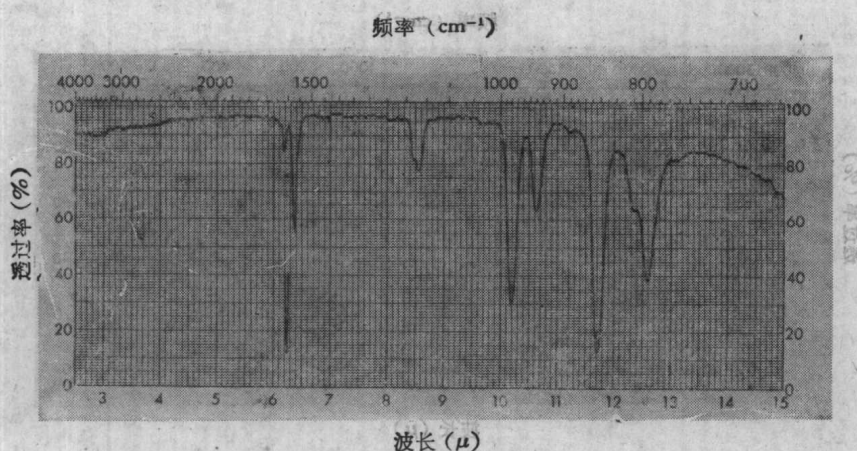


图 1-4 六氯丁二烯

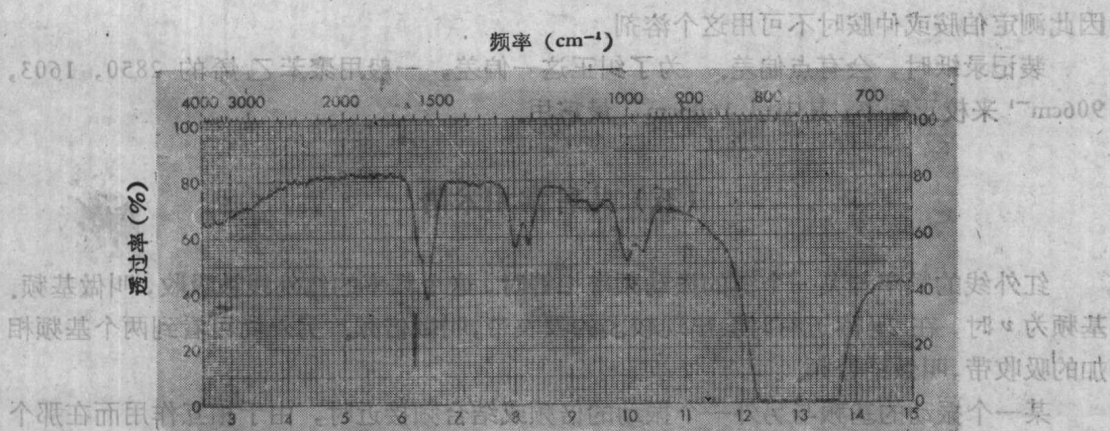
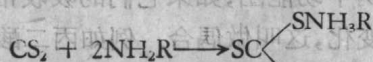
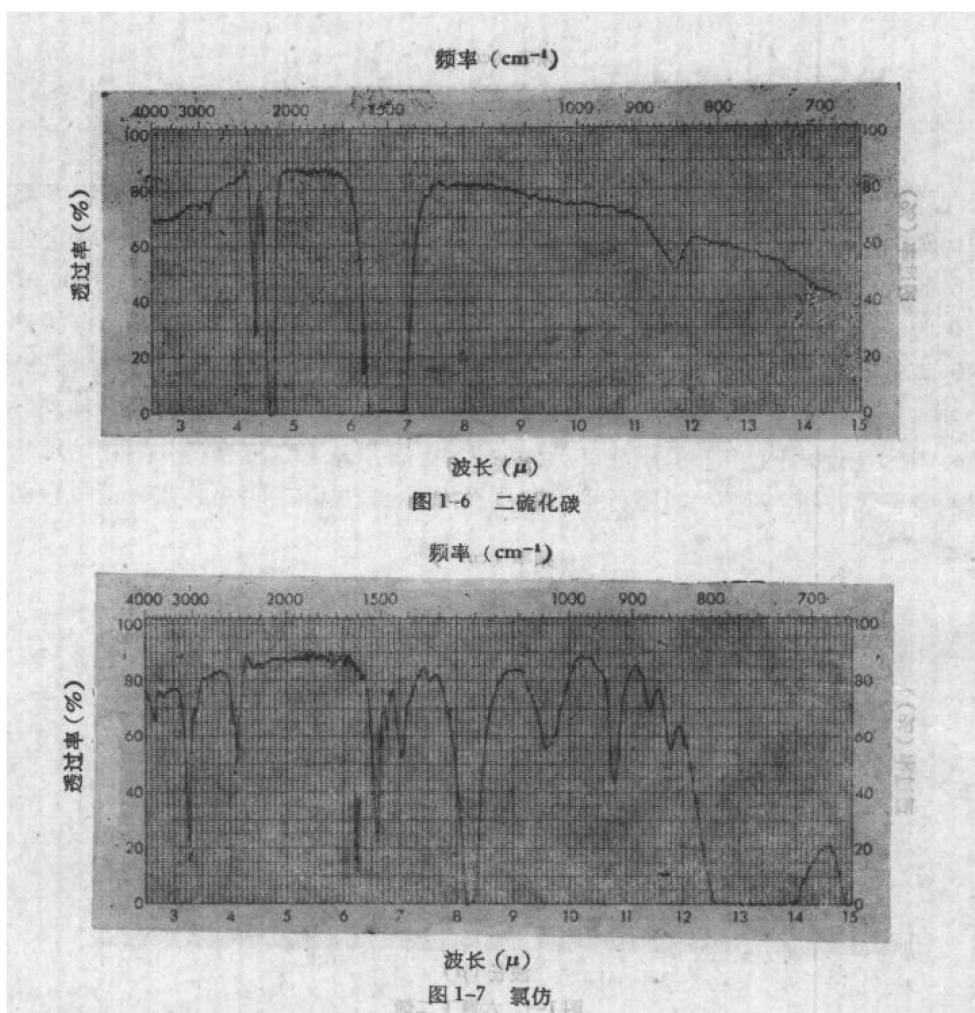


图 1-5 四氯化碳

伯胺和仲胺能与二硫化碳反应,生成烷基二硫代氨基甲酸:





因此测定伯胺或仲胺时不可用这个溶剂。

装记录纸时，会有点偏差。为了纠正这一偏差，一般用聚苯乙烯的  $2850$ ,  $1603$ ,  $906\text{cm}^{-1}$  来校正频率，其中以  $1603\text{cm}^{-1}$  最常用。

### (五) 几种常用术语

红外线的频率与某一个键的振动频率相等时，这个频率的红外线被吸收，叫做基频。基频为  $\nu$  时，在  $2\nu$  附近有时会出现较弱的吸收带，叫做倍频。另外尚可看到两个基频相加的吸收带，叫做结合频。

某一个振动的基频与另外一个振动的倍频或结合频接近时，由于相互作用而在那个基频附近出现两个吸收带，这叫做 Fermi 共振。例如苯酰氯只有一个羰基，却有两个  $\nu_{\text{C=O}}$  吸收带，即  $1773$  和  $1736\text{cm}^{-1}$ 。这是由  $\nu_{\text{C=O}}$   $1774\text{cm}^{-1}$  和  $\text{C}_{\text{苯基}}-\text{C}_{\text{羰基}}$  的变角振动 ( $880 \sim 860\text{cm}^{-1}$ ) 的倍频之间发生 Fermi 共振而产生的。

具有同样对称性而靠近的两个功能团，如果它们的吸收带频率接近，就会发生相互作用而使原来的频率发生较大的变化，这叫做偶合。例如丙二酸的两个  $\nu_{\text{C=O}}$  吸收带 ( $1740$  和  $1710\text{cm}^{-1}$ ) 和琥珀酸的两个  $\nu_{\text{C=O}}$  吸收带 ( $1700$  和  $1780\text{cm}^{-1}$ ) 都是由偶合产生的。

## 二、各种功能团的特征吸收

在红外线吸收光谱上,有相当多的吸收带,而这些吸收带的频率、形状和强度都反映分子结构的各种情况。有机化学家对积累起来的许多光谱进行比较后发现,特定的功能团具有类似的吸收带。这种吸收带叫做特征吸收带。例如各种醇在  $3000 \sim 3700\text{cm}^{-1}$  都有  $\nu_{\text{OH}}$  吸收带,另外在  $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$  也都有  $\nu_{\text{C-O}}$  吸收带。因此可以认为这些就是醇的特征吸收带。其他功能团也都有类似的情况,因此根据这些特征吸收带就可以确认某一特定功能团的存在。经过实践证明,这种经验性的解析法是较有用的。各种功能团的特征吸收带的全貌,由于广泛的研究,已经基本上搞清了。本章将列表介绍在结构测定上较有用的特征吸收带,并按功能团分别举典型光谱为例,加以说明。必要时还附有例外的光谱。

### (一) 链 烷

链烷有  $\nu_{\text{CH}}$  和  $\delta_{\text{CH}}$  吸收带。

$\nu_{\text{CH}}$ : 链烷的  $\nu_{\text{CH}}$  在  $2853 \sim 2962\text{cm}^{-1}(\text{s} \sim \text{m})$ 。但环丙烷例外,其  $\nu_{\text{CH}(\text{CH}_2)}$  在  $2990 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ 。

$\text{C}-\text{CH}_3$   $\nu_{\text{as}}$   $2960 \pm 15\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$\nu$   $2870 \pm 5\text{cm}^{-1}(\text{m})$

$-\text{CH}_2-$   $\nu_{\text{as}}$   $2926 \pm 5\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$\nu$   $2850 \pm 5\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$>\text{CH}$  在  $2890\text{cm}^{-1}$  附近(m),但一般都被  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的  $\nu_{\text{CH}}$  所掩盖。

$-\text{CH}_2-$  (环丙烷)  $2990 \sim 3100\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$\delta_{\text{CH}}$ : 要看这个吸收带,应该用压片法或四氯化碳溶液法,而不可用石蜡油法或二硫化碳溶液法测定。在同一个碳上有两个以上的  $\text{CH}_3$  连结时,  $1380\text{cm}^{-1}$  附近的  $\delta_{\text{CH}}$  吸收带会产生分歧。

$\text{C}-\text{CH}_3$   $\delta_{\text{as}(\text{CH}_3)}$   $1470 \sim 1430\text{cm}^{-1}(\text{m})$  和  $\delta_{\text{s}(\text{CH}_3)}$   $1380 \sim 1370\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$-\text{CH}_2-$   $\delta_{\text{CH}(\text{CH}_2)}$   $1485 \sim 1440\text{cm}^{-1}(\text{m})$ , 当  $(\text{CH}_2)_n$  的  $n \geq 4$  时,有  $720\text{cm}^{-1}$  附近(m)和  $1150 \sim 1350\text{cm}^{-1}$  的吸收带。其中  $720$  附近的吸收带较可靠。

$-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$   $1391 \sim 1380\text{cm}^{-1}(\text{s})$  和  $1372 \sim 1365\text{cm}^{-1}(\text{s})$  的两个吸收带,强度大约相等。

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$   $1391 \sim 1380\text{cm}^{-1}(\text{s})$  和  $1372 \sim 1365\text{cm}^{-1}(\text{s})$  的两个吸收带,强度大约相等。