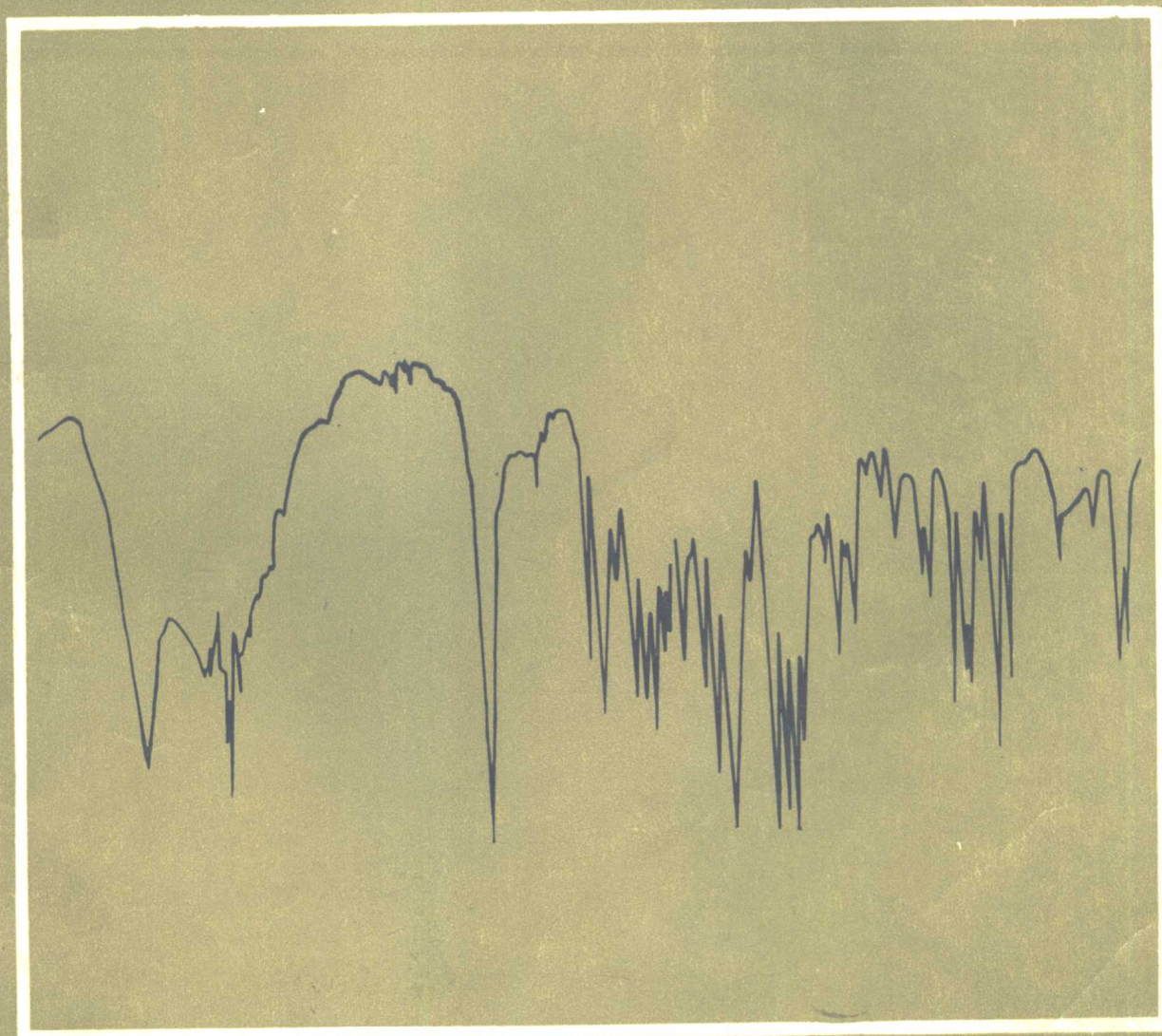


# 红外光谱

在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著



31

科学出版社

0657.31

22

# 红 外 光 谱

在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著

科 学 出 版 社

1987

## 内 容 简 介

红外光谱在有机化合物的分析、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。

本书共分十八章,扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造、常规应用、谱图分析及近十多年来的进展。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。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分析。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、农业化学和化学工业等方面的科技人员和大专院校有关专业师生参考。

## 红 外 光 谱 在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著

责任编辑 操时杰

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

1987年11月第一版 开本:787×1092 1/16

1987年11月第一次印刷 印张:25 1/4

印数: 精 1—1,350 插页:精 2

平 1—2,600 字数:578,000

统一书号:13031·3922

本社书号:4941·13—4

定价: 布脊精装 7.50 元  
平 装 6.00 元

## 序 言

二十世纪初叶 Coblentz 发表了一百多个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。到四十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。五十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,这是其它方法难以胜任的,…”。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。

当今红外分光光度计的分辨率越来越高,描记速度加快,检测的波数范围扩展到  $10,000-200 \text{ 厘米}^{-1}$ ,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,红外分光光度计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)是其它光谱技术难以替代的。因此对从事以有机化合物为研究对象的化学工作者来说,红外光谱学是必需熟悉和掌握的一门重要光谱知识。

本书共分十八章,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、王绪明和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。

由于本人的水平和经验有限,书中难免有不足和错误之处,谨希读者批评指正。

作者

# 目 录

<b>第一章 红外光谱的基本原理</b> .....	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
<b>第二章 红外分光光度计的构造</b> .....	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 .....	21
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
<b>第三章 红外光谱的应用</b> .....	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 .....	26
3-1-3 区别几何(顺、反)异构体 .....	27
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 .....	30
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
<b>第四章</b>	<b>红外光谱图的解析</b> .....	<b>37</b>
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
<b>第五章</b>	<b>醇、酚、糖和苷</b> .....	<b>69</b>
5-1	概述 .....	69
5-2	游离羟基 .....	72
5-2-1	饱和脂肪醇 .....	73
5-2-2	$\alpha, \beta$ -不饱和醇、酚及羧基的羟基 ( $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—OH} \end{array}$ ) .....	73
5-2-3	杂环上的羟基 .....	73
5-3	缔合羟基 .....	73
5-3-1	分子间缔合羟基 .....	74
5-3-2	分子内缔合羟基 .....	74
5-4	糖和苷 .....	77
5-4-1	糖类 .....	77
5-4-2	苷类 .....	77
<b>第六章</b>	<b>胺、铵盐和胍</b> .....	<b>79</b>
6-1	概述 .....	79
6-2	脂肪胺 .....	83
6-2-1	伯胺 .....	83
6-2-2	仲胺 .....	84
6-2-3	叔胺 .....	85
6-3	芳香胺 .....	85
6-3-1	N-H 键伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{NH}}$ ) .....	85
6-3-2	N-H 键弯曲振动峰 ( $\delta_{\text{NH}}$ ) .....	87
6-3-3	C-N 键伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{CN}}$ ) .....	87
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 .....	89

6-5 铵盐 .....	91
6-5-1 伯铵盐 (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) .....	91
6-5-2 仲铵盐 (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) .....	92
6-5-3 叔铵盐 (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) .....	92
6-5-4 季铵盐 .....	93
6-6 胍及其衍生物 .....	94
<b>第七章 烷烃(包括各类甲基和亚甲基)</b> .....	95
7-1 概述 .....	95
7-2 甲基特征峰 .....	98
7-2-1 碳甲基 ( $\begin{array}{c}   \\ -C-CH_3 \\   \end{array}$ ) .....	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 CH <sub>3</sub> Y (Y = $\begin{array}{c} O \\    \\ -C- \end{array}$ , CN 和 X) .....	102
7-3 亚甲基特征峰 .....	102
7-3-1 亚甲基 ( $-CH_2-$ ) .....	102
7-3-2 $-CH_2-\begin{array}{c} O \\    \\ C- \end{array}$ 和 $-CH_2-SO_2-$ .....	103
7-3-3 $-CH_2-\begin{array}{c}   \\ N^+ \\   \end{array}$ .....	103
7-3-4 $-CH_2-C=C$ 和 $-CH_2-C \equiv C-$ .....	103
7-3-5 环烃中的亚甲基 .....	103
<b>第八章 烯烃</b> .....	107
8-1 概述 .....	107
8-2 开链烯 .....	113
8-2-1 亚甲烯 ( $RCH=CH_2$ 和 $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ R \end{array}$ 的区别) .....	113
8-2-2 双取代烯 (顺式 $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$ 和反式 $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ R \end{array}$ 的区别) .....	115
8-2-3 三取代烯 .....	117
8-2-4 四取代烯 .....	118
8-2-5 共轭烯 .....	118
8-2-6 芳香烯 .....	119
8-3 环烯 .....	120
8-3-1 环内烯 .....	121
8-3-2 环外烯 .....	123
8-3-3 共轭环烯 .....	124
8-3-4 骈环和大环烯 .....	125

<b>第九章 亚胺、肟、脎和偶氮等X=Y型双键</b> .....	126
9-1 概述.....	126
9-2 亚胺及其盐.....	127
9-2-1 环亚胺.....	128
9-2-2 亚胺盐.....	130
9-3 胍.....	130
9-4 脘.....	131
9-5 亚氨基酸.....	132
9-6 肟.....	132
9-7 吡嗪或缩脘.....	134
9-8 脎.....	134
9-9 缩氨基脒及缩氨基硫脒.....	134
9-10 偶氮.....	135
<b>第十章 三键和连双键化合物</b> .....	136
10-1 炔类化合物.....	136
10-1-1 C—H键伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ).....	136
10-1-2 C—H键弯曲振动峰 ( $\nu_{\text{mC-H}}$ ).....	137
10-1-3 C≡C键伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).....	139
10-2 腈类化合物.....	139
10-2-1 饱和脂肪腈.....	140
10-2-2 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和腈.....	141
10-2-3 芳香腈.....	141
10-2-4 杂环腈.....	141
10-2-5 无机氰化物.....	143
10-3 异腈.....	143
10-4 丙二烯类.....	144
10-5 异氰酸酯 ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ).....	145
10-6 异硫氰酸酯 ( $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ).....	146
10-7 氰酸酯 ( $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ).....	146
10-8 硫氰酸酯 ( $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ).....	146
10-9 碳化二亚胺类.....	148
10-10 叠氮化合物.....	148
10-11 重氮化合物及重氮盐.....	149
10-11-1 脂肪重氮化合物.....	149
10-11-2 芳香重氮化合物.....	150
10-11-3 重氮盐.....	151
<b>第十一章 芳香化合物</b> .....	152
11-1 概述.....	152
11-2 第I区 (3125—3030 $\text{厘米}^{-1}$ ) 吸收峰.....	154
11-2-1 芳香化合物与烷烃的区别.....	155



11-2-2	芳香化合物与烯烃的区别 .....	155
11-3	第 II 区 (2000—1660 厘米 <sup>-1</sup> ) 吸收峰 .....	155
11-3-1	单取代芳香化合物 .....	156
11-3-2	多取代芳香化合物 .....	157
11-3-3	含羰基的芳香化合物 .....	158
11-3-4	二个以上环骈合的芳香化合物 .....	158
11-4	第 III 区 (1600—1450 厘米 <sup>-1</sup> ) 吸收峰 .....	158
11-5	第 IV 区 (1250—1000 厘米 <sup>-1</sup> ) 吸收峰 .....	160
11-6	第 V 区 (900—665 厘米 <sup>-1</sup> ) 吸收峰 .....	160
11-6-1	孤立氢的芳香化合物 .....	161
11-6-2	二个相邻氢的芳香化合物 .....	162
11-6-3	三个相邻氢的芳香化合物 .....	163
11-6-4	四个相邻氢的芳香化合物 .....	163
11-6-5	五个相邻氢的芳香化合物 .....	164
<b>第十二章</b>	<b>羧基化合物</b> .....	<b>166</b>
12-1	概述 .....	166
12-2	酸酐 .....	176
12-2-1	开链酸酐 .....	177
12-2-2	环状酸酐 .....	179
12-2-3	芳香酸酐 .....	180
12-3	酰卤 .....	182
12-3-1	脂肪酰卤 .....	183
12-3-2	$\alpha$ -卤代酰氯 .....	184
12-3-3	共轭酰卤 .....	185
12-3-4	硫代酰氯 ( $\text{R}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ ) .....	185
12-3-5	芳香酰卤 .....	185
12-4	酯 .....	186
12-4-1	饱和脂肪酸酯 ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ ) .....	189
12-4-2	$\alpha$ -酮酯和 $\alpha$ -双酯 .....	189
12-4-3	$\beta$ -酮酯、 $\beta$ -双酯和 $\gamma$ -双酯 .....	190
12-4-4	$\alpha$ -电负性基团取代的酯 .....	192
12-4-5	烯醇酯和酚酯 .....	195
12-4-6	$\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酯 .....	195
12-4-7	炔酯 .....	198
12-4-8	芳族酯 ( $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ ) .....	198
12-4-9	杂环酯 .....	201
12-4-10	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OX}$ 类酯 .....	202

12-4-11	硫醇酯 .....	203
12-4-12	硅醇酯和硒醇酯 .....	206
12-5	内酯 .....	206
12-5-1	$\beta$ -内酯 .....	209
12-5-2	$\gamma$ -内酯 .....	209
12-5-3	$\delta$ -内酯 .....	217
12-5-4	大环内酯 .....	222
12-5-5	硫代内酯 .....	222
12-6	醛 .....	223
12-6-1	饱和脂肪醛 .....	225
12-6-2	$\alpha$ -卤代醛 .....	226
12-6-3	不饱和脂肪醛 .....	226
12-6-4	炔键或联双键共轭醛 .....	227
12-6-5	$\alpha$ -双醛 .....	228
12-6-6	杂原子取代醛 .....	228
12-6-7	芳香醛 .....	228
12-6-8	杂环醛 .....	229
12-7	酮 .....	231
12-7-1	开链酮 .....	233
12-7-2	开链双酮 .....	239
12-7-3	环酮 .....	242
12-7-4	芳族酮 .....	256
12-7-5	环庚三烯酮和环庚三烯酚酮 .....	266
12-8	$X-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$ , $X-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Y$ 或 $Y-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Y$ 类化合物 .....	270
12-8-1	双酰卤类 ( $X-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$ ) .....	271
12-8-2	碳酸酯( $ROCOR'$ )、硫代及双硫代碳酸酯 .....	271
12-8-3	卤代甲酸酯类 ( $X-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Y$ ) .....	273
12-8-4	氨基甲酸酯类 ( $RO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N<$ ) .....	273
12-8-5	尿素衍生物 .....	276
12-9	羧酸 .....	278
12-9-1	饱和脂肪酸 .....	282
12-9-2	羧酸盐 .....	284
12-9-3	$\alpha$ -OH(OR)羧酸 .....	284
12-9-4	$\alpha$ -卤代(或 CN)羧酸 .....	285
12-9-5	$\alpha$ , $\beta$ 和 $\gamma$ -酮酸 .....	286
12-9-6	过氧酸 ( $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OH$ ) .....	287

12-9-7	$\alpha, \beta$ -不饱和酸和炔酸	287
12-9-8	芳族酸	290
12-9-9	二元羧酸和多元羧酸	293
12-9-10	硫代酸 ( $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{SH} \end{array}$ )	293
12-10	氨基酸	295
12-10-1	氨基酸	297
12-10-2	氨基酸矿酸盐	298
12-10-3	氨基酸金属盐	298
12-10-4	N-酰化氨基酸	299
12-11	酰胺、内酰胺、蛋白质和肽类	299
12-11-1	伯酰胺 ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ )	302
12-11-2	仲酰胺、蛋白质及肽类	303
12-11-3	叔酰胺	306
12-11-4	N-酰苯胺 ( $\text{RCONHC}_6\text{H}_5$ )	307
12-11-5	芳族酰胺	309
12-11-6	内酰胺	310
12-11-7	双酰亚胺 ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ )	316
<b>第十三章 硝基、亚硝基化合物及其酯和盐, 氮氧化合物</b>		319
13-1	硝基化合物	319
13-1-1	脂肪硝基化合物	319
13-1-2	芳香硝基化合物	321
13-1-3	杂环硝基化合物	322
13-2	亚硝基化合物 ( $\text{R}-\text{N}=\text{O}$ )	323
13-3	亚硝酸酯 ( $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ )	324
13-4	硝酸酯 ( $\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$ )	325
13-5	氮氧化合物 (N-oxides)	326
<b>第十四章 醚、缩酮、缩醛和过氧化合物</b>		329
14-1	开链醚	329
14-1-1	饱和脂肪醚	329
14-1-2	烯醚	330
14-1-3	甲氧基醚 ( $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ )	330
14-2	环醚	330
14-2-1	三元环醚	330
14-2-2	四元以上环醚	332
14-3	芳香醚	332
14-3-1	芳香-脂肪醚	332
14-3-2	双芳醚	333

14-4	缩醛和缩酮	334
14-5	过氧化物 (R—O—O—R')	334
14-5-1	脂肪族过氧化物	334
14-5-2	芳香族过氧化物	336
14-6	臭氧化合物	336
<b>第十五章</b>	<b>含硫化合物</b>	<b>337</b>
15-1	硫醇	337
15-2	硫化物和二硫化物	338
15-2-1	硫化物	338
15-2-2	二硫化物	339
15-3	硫羰基化合物	339
15-3-1	硫代或硒代酰胺	339
15-3-2	硫脲及缩氨基硫脲	341
15-4	亚砷 (RSOR')	342
15-5	砷类	344
15-6	磺酰基化合物	346
15-6-1	磺酰卤 (RSO <sub>2</sub> X)	346
15-6-2	磺酰胺 (R—SO <sub>2</sub> N<)	346
15-6-3	磺酸酯 C—SO <sub>2</sub> ·OR 及 RO·SO <sub>2</sub> ·OR 硫酸酯	346
15-6-4	磺酸 RSO <sub>2</sub> OH、盐及其它	346
<b>第十六章</b>	<b>有机磷化合物</b>	<b>351</b>
16-1	P—H 键	351
16-2	P—C 键	352
16-3	P=O 键	352
16-4	P=S 键	355
16-5	P=Se 键	356
16-6	P—O—C 和 P—O—P 键	356
16-7	P—OH 基	356
16-8	P—N 键和 P—X 键	357
<b>第十七章</b>	<b>有机卤、硅和硼化合物及无机离子</b>	<b>358</b>
17-1	有机卤化物	358
17-1-1	脂肪族卤代烷	358
17-1-2	芳香和杂环卤化物	360
17-2	有机硅化物	360
17-3	有机硼化物	361
17-4	无机离子	362
<b>第十八章</b>	<b>生物碱</b>	<b>364</b>
18-1	概述	364
18-2	喹啉啶类生物碱	367
18-2-1	甲基喹啉啶类	370

18-2-2 羟基喹啉啉类 .....	370
18-2-3 吲哚啉类 .....	371
18-2-4 六氢吡啉的构象 .....	372
18-3 一叶秋碱 .....	374
18-4 八氢喹啉碱 .....	375
18-5 莨菪烷类生物碱 .....	375
18-5-1 羟基莨菪烷类 .....	375
18-5-2 托品酮类 .....	378
18-5-3 托品酯类 .....	379
<b>主要参考书</b> .....	382
<b>附录 波数波长换算表</b> .....	383
<b>索引</b> .....	388

# 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“ $\lambda$ ”表示。

电磁波包括波长短至 0.1 毫微米的 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 ( $\mu\text{m}$  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 $^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )。红外光既可以波长 ( $\lambda$ ),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 ( $\mu\text{m}$  或  $\mu$ ) 相当于波数 2000 厘米 $^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )。

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 ( $\nu$  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 ( $3 \times 10^{10}$  厘米/秒);  $\lambda$  是波长 (微米);  $\nu$  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迳称为频率。

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  $h$  为普朗克常数,等于  $6.63 \times 10^{-34}$  焦耳·秒或  $6.63 \times 10^{-27}$  尔格·秒 $^{11}$ 。

按 (1.3) 式可以算出波长  $2\mu\text{m}$  ( $5000 \text{ 厘米}^{-1}$ ) 的红外光子能量为  $6.63 \times 10^{-27}$  (尔格·秒)  $\times \frac{3 \times 10^{10} \text{ 厘米/秒}}{2 \times 10^{-4} \text{ 厘米}} = 9.95 \times 10^{-13}$  尔格。

同理波长 10 微米 ( $1000 \text{ 厘米}^{-1}$ ) 的红外光子的能量仅  $1.99 \times 10^{-13}$  尔格。可见波长短,能量大。波长长,能量小。

1) 按“法定计量单位”规定,“尔格”为非许用单位,1 尔格 =  $10^{-7}$  焦耳,余同。

## 1-2 分子光谱的种类

有机分子同其它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—0.001 千卡<sup>1)</sup>/摩尔。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/摩尔。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/摩尔。

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—4000 厘米<sup>-1</sup> (0.75—2.5 微米)

中红外区 4000—650 厘米<sup>-1</sup> (2.5—15.4 微米)

远红外区 650—10 厘米<sup>-1</sup> (15—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天然界多聚体如蛋白质和多肽等的  $\alpha$  或  $\beta$  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—1000 厘米<sup>-1</sup> 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—650 厘米<sup>-1</sup> 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—10 厘米<sup>-1</sup>。由于一般红外仪测绘的中红外范围是 5000—650 厘米<sup>-1</sup> 或 5000—400 厘米<sup>-1</sup>,因此 650—200 厘米<sup>-1</sup> 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—450 厘米<sup>-1</sup>,弯曲振动频率为 350—250 厘米<sup>-1</sup>,均是强峰。脂肪分子中 O—H 的扭曲振动也在 375—350 厘米<sup>-1</sup>,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—50 厘米<sup>-1</sup>;弯曲振动在 50 厘米<sup>-1</sup> 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。



作节奏性伸和缩的运动,可以形象地比作连着 A, B 二个球的弹簧的谐振运动  $\overset{\text{A}}{\text{O}} \text{---} \overset{\text{B}}{\text{O}}$

为此 A—B 键伸缩振动的基频可用虎克定律推导的 (1.4) 式计算其近似值,

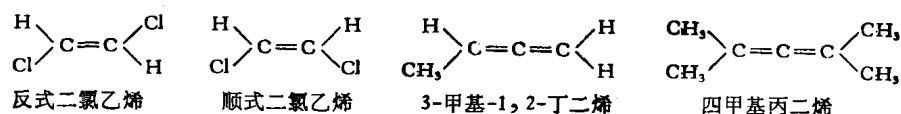
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (1.4)$$

式中  $\nu$  为键的振动基频,单位为厘米<sup>-1</sup>;  $c$  为光速;  $k$  为化学键力常数,相当于虎克弹簧常数,是各种化学键的属性,代表键伸缩和张合的难易程度,与原子质量无关;  $M$  是质量为  $m_A$  和  $m_B$  的 A, B 二原子的折合质量,即  $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ .

(1.4) 式表明键的振动频率与力常数成正比,力常数愈大,振动的频率愈高。振动的基频与原子质量成反比。原子质量越轻,连接的键振动频率越高。

如将 C—H 单键力常数 ( $5 \times 10^5$  达因/厘米)、碳原子质量 ( $\frac{12}{6.02 \times 10^{23}}$ ) 和氢原子质量 ( $\frac{1}{6.02 \times 10^{23}}$ ) 代入 (1.4) 式,可得 C—H 键伸缩振动频率  $\nu \approx 3040$  厘米<sup>-1</sup>。与实际测量烷烃化合物中 C—H 键的伸缩振动频率 2975—2950 厘米<sup>-1</sup> 很接近。

上述是双原子化合物。多原子组成的非线性分子的振动方式就更多。含有  $n$  个原子就得用  $3n$  个坐标描述分子的自由度,其中三个为转动、三个为移动、剩下  $3n-6$  个为振动自由度。每一种振动按理在红外光谱中都应该有其吸收峰,但是事实上只有在分子振动时有偶极矩改变的才会产生明显的吸收峰。如顺式二氯乙烯在 1580 厘米<sup>-1</sup> 处有双键振动的强吸收峰。高度对称的化学键,如反式二氯乙烯分子中的双键,由于分子振动前后的偶极矩没有改变,此种双键在红外光谱中无吸收峰 (1665 厘米<sup>-1</sup> 处的弱吸收峰是 845 和 825 厘米<sup>-1</sup> 的合频)。由于对称双键极化度发生改变,因此在拉曼光谱中 1580 厘米<sup>-1</sup> 处有强吸收峰。3-甲基-1, 2-丁二烯的红外光谱在 2000—1925 厘米<sup>-1</sup> 处有丙二烯基团



(C=C=C) 的特征峰。同样含有该基团的四甲基丙二烯,由于分子对称,在振动中无偶极矩变化而无此吸收峰。

非线性分子中各基团有二种振动: 伸缩振动用符号“ $\nu$ ”表示; 弯曲振动用符号“ $\delta$ ”表示。前者是沿原子间化学键的轴作节奏性伸和缩的振动。当二个化学键在同一平面内均等地同时向外或向内伸缩振动为对称伸缩振动 ( $\nu_s$ ) (图 1-1 a)。若是一个向外伸展,另一个向内收缩为不对称伸缩振动 ( $\nu_{as}$ ) (图 1-1 b)。

在正常振动中引起键角改变的振动称弯曲振动。向内弯曲的振动为剪动 ( $\delta$ ) (图 1-1 c)。同时向左或向右弯曲的振动 (如图 1-1 d 所示) 为摆动 ( $\beta$ )。这二种运动都在同一平面内进行,统称为面内弯曲振动 ( $\delta^{\text{面内}}$ )。图 1-1 e 和 f 中“+”、“-”符号分别表示原子作垂直纸面的运动。前者二个键同方向运动,称仰动 ( $\pi$  或  $\omega$ )。后者二个键异方向运动,为扭动 ( $\tau$ )。它们都是平面外的弯曲振动 ( $\delta^{\text{面外}}$ )。上述面内和面外弯曲振动有时以“ $\rho$ ”和“ $\gamma$ ”分别表示之。

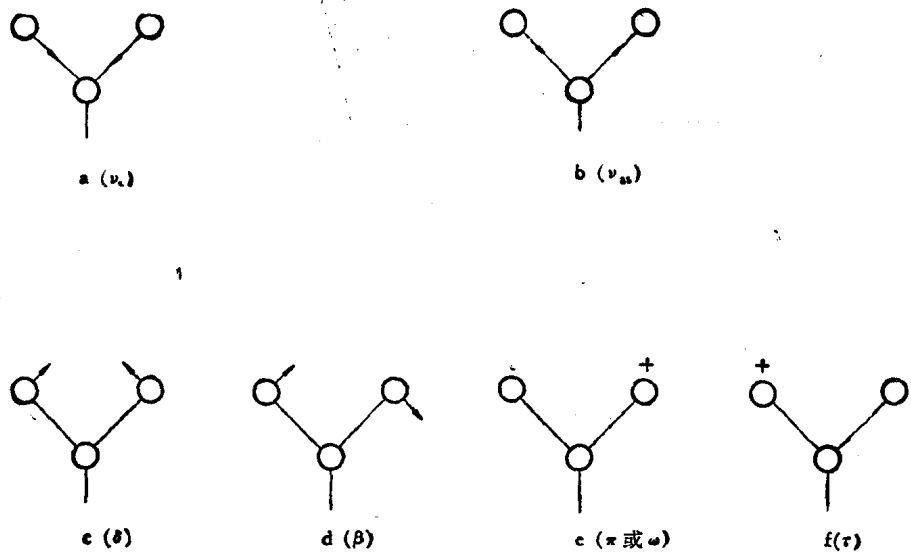


图 1-1 非线性型分子中基团的各种振动方式

同等原子之间键的伸缩振动所需能量远比弯曲振动的能量高，因此伸缩振动的吸收峰波数比相应键的弯曲振动峰波数高。今以乙醛为例，各种键的振动波数标于图 1-2。甲基和醛基的 C—H 键伸缩振动波数 ( $\nu_{C-H}$ ) 比弯曲振动波数 ( $\delta_{C-H}$ ) 大一倍多。

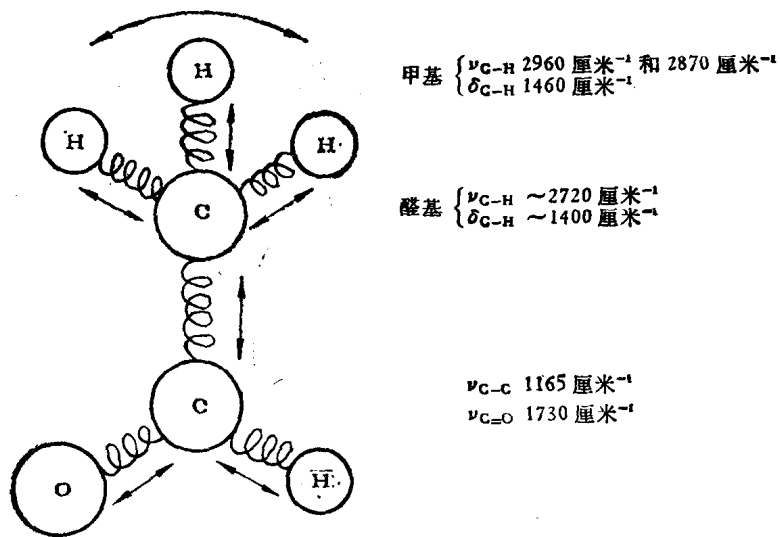


图 1-2 乙醛分子中诸键伸缩和弯曲振动示意图

## 1-4 吸收峰类型

红外光谱的吸收峰可以分基频、倍频和合频三种。

### (1) 基频峰 (fundamental bands)

基频峰是分子吸收光子后从一个能级跃迁到相邻高一级的能级产生的吸收。以亚甲基为例，下列诸振动峰均为基频峰。