

有机化合物波谱分析

华中师范学院化学系

目 录

第一章 分子式

一、元素分析和分子式	(1)
1. 定性元素分析	(1)
2. 定量元素分析	(1)
(1) 碳和氢的定量	(1)
(2) 氮的测定	(2)
(3) 卤素的测定	(3)
(4) 硫的测定	(4)
(5) 磷的测定	(4)
3. 确定实验式	(4)
4. 分子式	(6)
二、缺氢指数	(6)
习 题	(8)

第二章 红外光谱

一、引言	(9)
二、红外吸收过程	(10)
三、红外光谱的作用	(10)
四、振动形式	(11)
五、键的性质和吸收频率	(13)
六、红外光谱图	(15)
七、红外分光光度计和样品的处理	(17)
八、各类有机化合物的特征频率	(18)
1. 烃	(18)
(1) 烷	(18)
(2) 烯	(19)
(3) 炔	(21)
讨论	(21)
2. 芳环	(24)
讨论	(26)
3. 醇和酚	(28)
讨论	(30)

4. 醚	(31)
讨论	(31)
5. 羰基化合物	(32)
(1) 影响羰基伸缩振动的因素	(32)
(A) 邻位取代基的影响	(32)
(B) 氢键	(33)
(C) 共轭效应	(33)
(D) 环大小的影响	(34)
(2) 醛	(34)
讨论	(35)
(3) 酮	(36)
讨论	(37)
(4) 羧酸	(38)
讨论	(39)
(5) 酯	(39)
讨论	(41)
(6) 酰胺	(43)
讨论	(44)
(7) 酰氯	(44)
讨论	(45)
(8) 酸酐	(45)
讨论	(46)
6. 胺	(46)
讨论	(48)
7. 腈、异氰酸盐和亚胺	(48)
讨论	(49)
8. 硝基化合物	(49)
讨论	(50)
九、红外光谱的解析	(50)
习 题	(52)

第三章 核磁共振

一、基本原理	(59)
1. 原子核的自旋及其磁性质	(59)
2. 核磁共振现象	(61)
二、化学位移和屏蔽	(62)
三、核磁共振仪	(64)
四、化学等价和积分曲线	(65)
五、化学位移和影响化学位移的因素	(66)

1. 电负性	(67)
2. 杂化效应	(68)
3. 酸氢和氢键	(68)
4. 磁各向异性效应	(69)
5. 计算质子化学位移的经验公式	(71)
六、自旋偶合及自旋分裂	(75)
1. 自旋裂分的来源	(75)
2. $n + 1$ 规律	(76)
七、偶合常数	(79)
八、磁等价核	(81)
九、烯	(85)
十、醇	(87)
十一、氮上质子：胺	(89)
十二、氢 (^1H) 和其他核的偶合	(92)
十三、二级分裂	(94)
十四、芳香化合物—取代的苯环	(101)
十五、远程偶合	(104)
十六、简化谱图的一些方法	(104)
习 题	(108)

第四章 紫外光谱

一、前言	(120)
二、基本知识	(120)
1. 紫外光谱的产生和表示方法	(120)
2. 溶剂的选择	(122)
3. 在阐述紫外光谱中常用的几个术语	(123)
三、有机化合物的特征吸收	(124)
1. 饱和碳氢化合物	(124)
2. 饱和的醇、醚、胺、硫化物和卤化物	(124)
3. 烯	(124)
4. 羰基化合物	(127)
5. 芳香族化合物	(132)
四、应用	(136)
1. 在有机定量分析方面的应用	(136)
2. 在鉴定有机化合物结构方面的应用	(136)
习 题	(138)

第五章 质 谱

一、简介	(143)
------	---------

二、基本原理及仪器	(143)
三、质谱	(145)
1. 质谱的表示方法	(145)
2. 质谱中离子的类型	(147)
(1) 分子离子	(147)
(2) 同位素离子	(147)
(3) 碎片离子	(147)
(4) 亚稳离子	(148)
四、分子量的测定	(150)
五、分子式的决定	(152)
1. 利用同位数峰与分子离子峰相对强度决定分子式	(152)
2. 测定化合物的精确分子量决定分子式	(154)
六、各类有机化合物的质谱	(156)
(一) 烃类	(157)
(二) 醇和酚	(166)
(三) 醚	(171)
(四) 醛	(172)
(五) 酮	(174)
(六) 酯	(177)
(七) 羧酸	(180)
(八) 胺	(182)
(九) 某些氮化物和硫化物	(184)
1. 酰胺	(184)
2. 腈	(185)
3. 硝基化合物	(185)
4. 含硫化合物	(186)
(十) 含卤素的有机化合物	(187)
习 题	(189)
四谱联合结构问题：例题及习题	(201)
各章习题答案：	(211)
附表：	
附表一 化学位移	(217)
附表二 偶合常数	(220)
附表三 碳、氢、氧、氮的各种组合的质量和丰度比	(223)
附表四 碎片离子质量	(226)

第一章 分子式

从一个未知物的光谱判断它的结构时，如果知道该物质的分子式，可以使问题变得简单一些。因此，本章目的是讨论如何决定一个化合物的分子式，以及从这个分子式如何得到有关结构的信息。

一、元素分析和分子式

确定一个物质的分子式，必须进行以下三方面的工作。1.定性元素分析：鉴定化合物含有那些元素。2.定量元素分析：测定化合物中所含各种元素的百分含量，根据元素百分含量，可以求出分子式中各种元素的原子数目之比，从而知道实验式。3.分子量的测定：有了实验式，测定分子量后，就可以求出分子式。有了分子式，才能进一步探讨化合物的结构。

1. 定性元素分析

有机化合物都含有碳和氢，一般不作碳、氢的定性分析。但是，假若须要证实，可用燃烧试验。若燃烧产生 CO_2 ，证明未知物中必含有碳，若有 H_2O 生成，未知物中必含有氢原子。对于氧元素，至今还没有简便和满意的方法，因此往往不直接去鉴定它。氮、硫、卤素等一般用金属钠熔法，或氧瓶燃烧法，使共价键结合的有机化合物变成离子型的化合物。如通过氧瓶燃烧把有机物中各类元素都变为无机离子。

鉴定元素	S	N	P	Cl	Br	I等
形成离子	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	Cl^-	Br^-	I^-

然后选择适当的灵敏的试剂来分别鉴定。有关这些试验的详情，请查阅有机定性分析。

2. 定量元素分析

(1) 碳和氢的定量：测定的方法是将样品燃烧成 CO_2 和 H_2O ，所生成的水用称过重量的无水高氯酸镁 $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ 吸收，而生成的 CO_2 则用称过重量的碱石棉吸收，这两种吸收剂所增加的重量，就是样品分解产生的 H_2O 和 CO_2 的重量，即可算出样品中碳和氢的含量。图1—1为燃烧分析装置示意图。样品在 $550-650^\circ\text{C}$ 下燃烧，以 $20-30\text{ml/分}$ 氧气流带进加热到 $600-800^\circ\text{C}$ 的高锰酸银 (AgMnO_4) 裂解产物的氧化剂层，催化氧化成 CO_2 和 H_2O ，通过两个U型管，第一个U型管装干燥剂（通常用高氯酸镁）以吸收水，第二个U型管装碱石棉，吸收二氧化碳。

(2) 氮的测定：有机化合物中氮的定量测定，常用的方法有燃烧法（杜马法）和硫酸消化法（凯达尔法）。

燃烧法是将含氮的有机化合物在二氧化碳气流中与氧化铜或高锰酸银在燃烧管中于 $600-800^\circ\text{C}$ 加热分解，将有机氮变成氮气和氮的氧化物，同时还将在有机物中的碳和氢变成 CO_2 。

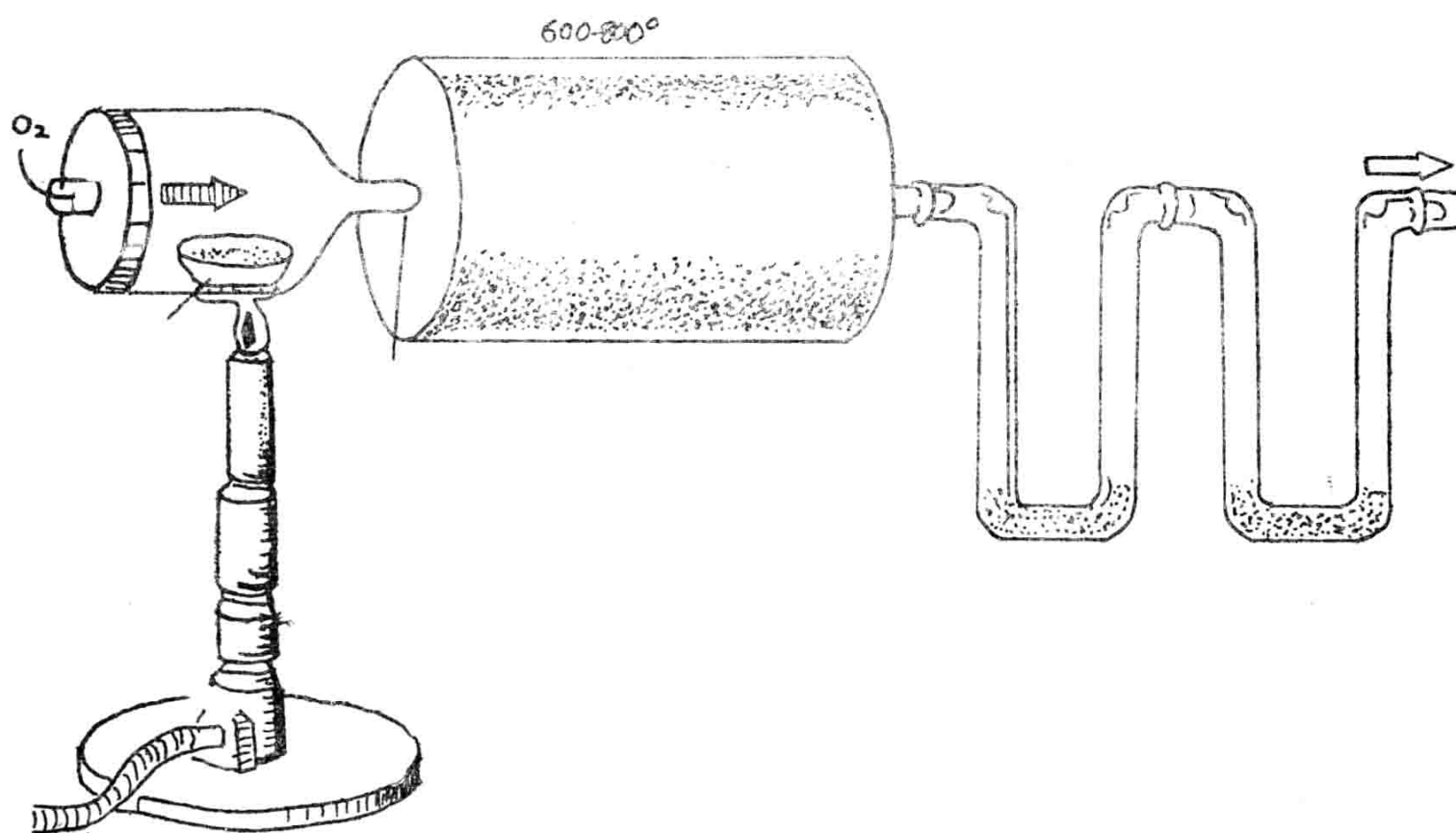
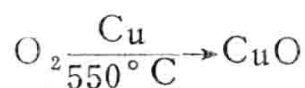
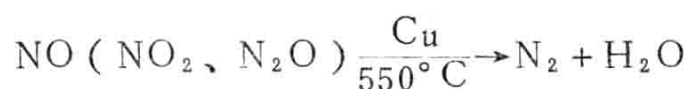
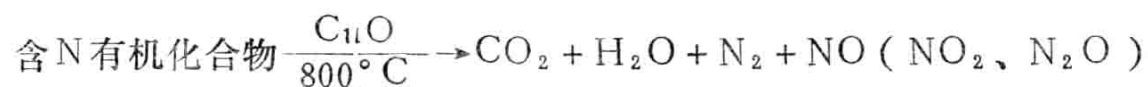


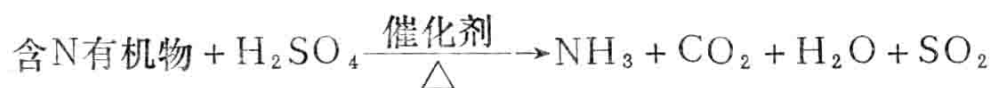
图 1—1 燃烧分析装置示意图

和 H_2O ，生成的氮的氧化物再通过灼热的铜丝网，都被还原成氮气。二氧化碳和氮气的混合气体，通过氢氧化钾溶液， CO_2 被 KOH 溶液吸收，然后测量氮气的体积来定氮的重量，由氮的重量就可以算出样品中氮的含量。



燃烧法适用范围虽广，但操作比较麻烦，实际工作中，不如硫酸消化法普遍，硫酸消化法简单、快速。只有当硫酸消化法发生困难或对结果发生可疑的情况下，用燃烧法来测定或核对结果。

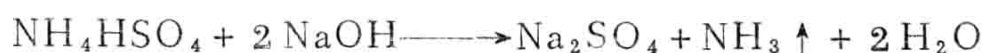
硫酸消化法：硫酸消化法，是将含氮有机化合物在催化剂（最常用的催化剂是硒、硫酸铜和硫酸钾的混合物）的作用下，与浓硫酸一起加热分解（消化）而生成 NH_3 、 CO_2 、 SO_2 和 H_2O 等。



生成的 NH_3 与过量的 H_2SO_4 反应生成 NH_4HSO_4



然后将过量的 $NaOH$ 溶液加到消化液中，通水蒸汽把氨定量地蒸出。



将蒸出的 NH_3 用饱和硼酸溶液吸收。



以甲基红—次甲基兰混合液作指示剂，用标准 HCl 溶液滴定。



这个方法不能使硝基化合物、亚硝基化合物、偶氮化合物、肼、脌等的 N 完全变成 NH_4HSO_4 。因此，当分析这类化合物时，应在用 H_2SO_4 消化前先用适当的还原剂，如葡萄糖、氢碘酸等将它们还原，然后再将还原产物按一般消化方法处理。

(3) 卤素的测定：目前使用最普遍的是氧瓶燃烧法，此法只须一带磨口塞的三角烧瓶，瓶塞下端熔接一根铂丝，如图1—2所示。样品置于滤纸的中央，包折妥善后，夹在铂金

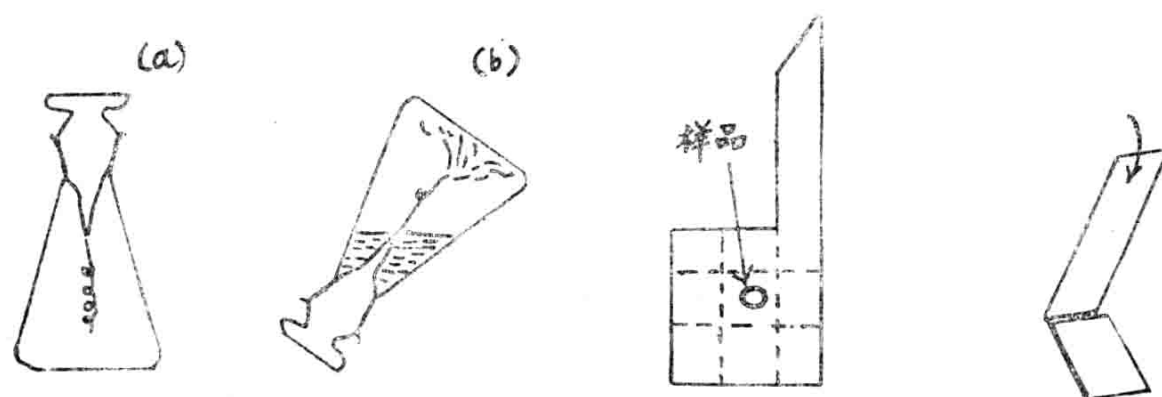
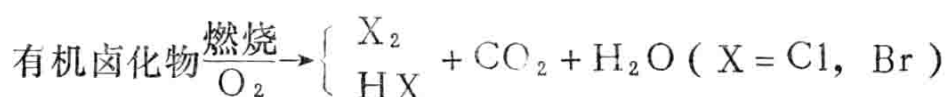


图 1—2

燃 烧 瓶

包 样 品 的 方 法

丝上，点燃引火条，样品在充满氧气的三角瓶中，以 Pt 丝为催化剂进行燃烧分解。样品中的卤元素转变成卤化氢或卤素：

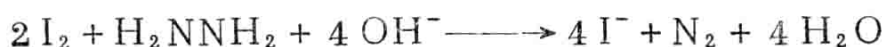


该产物吸收在含过氧化氢的氢氧化钠溶液中，就都变成卤离子：



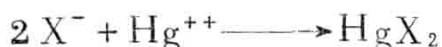
然后煮沸去掉过量的 H_2O_2

如果样品中含的是碘，则在氧瓶中燃烧后，有碘与碘酸生成，须要在上述吸收液中再加少量的肼（可用硫酸肼）。



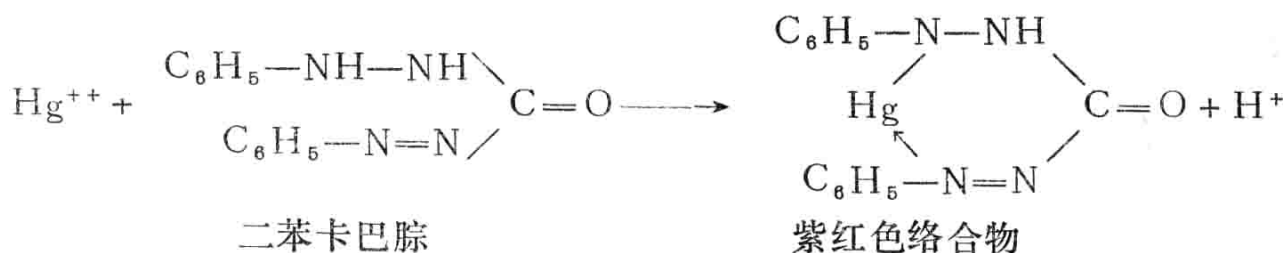
然后用一般测定卤离子的容量法进行测定。

分析氯、溴、碘离子可用汞量法，根据卤离子与汞离子生成离解度很小的 HgX_2 ：



常用的滴定剂为硝酸汞、醋酸汞和高氯酸汞，其中以高氯酸汞在90%异丙醇介质中滴定较好，用二苯偶碳酰肼（又叫二苯卡巴腓）为指示剂。控制在 $\text{pH} 1.5-2.5$ 进行滴定，到达

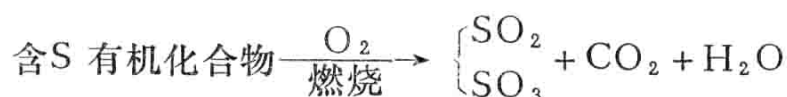
终点后过量 Hg^{++} 与二苯卡巴腓生成紫红色络合物，表示滴定终点。



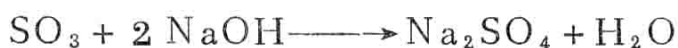
根据测出的卤离子量，可算出化合物的卤素含量。

(4) 硫的测定：

如卤素一样可以用氧瓶燃烧法。有机硫化物在氧瓶中燃烧分解，硫氧化成硫的氧化物：



用含过氧化氢的氢氧化钠溶液吸收，S以硫酸根形式存在：



生成的硫酸根用高氯酸钡标准溶液滴定，以钼啉及次甲基兰作指示剂，滴定到玫瑰红为终点。根据消耗的高氯酸钡的体积，可以算出有机物中硫的含量。

(5) 磷的测定：

氧瓶燃烧法也可以测定有机物中的磷，该法是将样品中的磷氧化成五氧化二磷：



五氧化二磷被碱液吸收，成为磷酸盐：



磷酸根离子可与镧离子（醋酸镧或硝酸镧）生成磷酸镧沉淀：



加入已知过量的镧离子，剩余的镧离子用EDTA进行络合滴定，用二甲酚橙作指示剂，可得出同磷酸根作用的镧离子的量，再算出样品中磷的含量。

3. 确定实验式

从元素定量分析数据，可以确定化合物中各元素的克原子数比，从而得出实验式，例如：某化合物9.83mg，燃烧生成23.26mg CO_2 和9.52mg H_2O ，从生成的 CO_2 的量可以计算样品中碳的量。 CO_2 分子量是44.01克/克分子，燃烧生成 CO_2 的毫克分子数是：

$$\frac{23.26\text{mgCO}_2}{44.01\text{mg/毫克分子}} = 0.5285\text{毫克分子CO}_2$$

因为每一克原子的碳燃烧生成一克分子二氧化碳，所以样品中碳的毫克原子数是0.5285。样品中碳的毫克数：

$$0.5285\text{毫克原子} \times 12.01\text{mg/毫克原子} = 6.35\text{mg}$$

同样可计算样品中氢的量，只是每两克原子的氢，燃烧生成一克分子 H_2O 。

$$\frac{9.52\text{mgH}_2\text{O}}{18.02\text{mg/毫克分子}} = 0.528 \text{ 毫克分子 H}_2\text{O} = 1.056 \text{ 毫克原子氢。}$$

样品中氢的毫克数:

$$1.056 \text{ 毫克原子} \times 1.008 \text{ mg/毫克原子} = 1.06 \text{ mg 氢。}$$

样品中碳和氢的百分含量:

$$\% \text{ C} = \frac{6.35 \text{ mg C}}{9.83 \text{ mg 样品}} \times 100 = 64.6\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{1.06 \text{ mg H}}{9.83 \text{ mg 样品}} \times 100 = 10.8\%$$

碳和氢的百分数总和是75.4%不是100%，说明样品中还有其他元素，但元素定性分析除碳、氢外没有其他元素，表示分子中含有未测定的氧，其百分含量 = (100 - 75.4)% = 24.6%。百分含量的计算总结在表 1—1。

表 1—1



$$9.83 \text{ mg} \qquad \qquad 23.26 \text{ mg} \qquad 9.52 \text{ mg}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 毫克分子数} = \frac{23.26 \text{ mg CO}_2}{44.01 \text{ mg/毫克分子}} = 0.5285$$

CO₂ 毫克分子数 = 有机样品中 C 的毫克原子数

$$\begin{aligned} \text{有机样品中 C 的毫克数} &= 0.5285 \text{ 毫克原子 C} \times 12.01 \text{ mg/毫克原子 C} \\ &= 6.35 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O 毫克分子数} = \frac{9.52 \text{ mg H}_2\text{O}}{18.02 \text{ mg/毫克分子}} = 0.528$$

$$\begin{aligned} \text{有机样品中 H 的毫克原子数} &= 0.528 \text{ 毫克分子 H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ 毫克原子 H}}{1 \text{ 毫克分子 H}_2\text{O}} \\ &= 1.056 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{有机样品中 H 的毫克数} &= 1.056 \text{ 毫克原子 H} \times 1.008 \text{ mg/毫克原子 H} \\ &= 1.06 \end{aligned}$$

$$\% \text{ C} = \frac{6.35 \text{ mg C}}{9.83 \text{ mg 样品}} \times 100 = 64.6\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{1.06 \text{ mg H}}{9.83 \text{ mg 样品}} \times 100 = 10.8\%$$

$$\% \text{ O} = 100\% - (64.6 + 10.8)\% = 24.6\%$$

确定实验式:

根据元素百分含量求出各元素的克原子数比。假若样品量是100克，则将含有64.6 克的

碳、10.8克氢和24.6克氧，各元素的克原子数将是：

$$\text{碳克原子数: } \frac{24.6}{12.01} = 2.05$$

$$\text{氢克原子数: } \frac{10.8}{1.008} = 10.7$$

$$\text{氧克原子数: } \frac{24.6}{16.0} = 1.54$$

克原子数比：

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 2.05 : 10.7 : 1.54$$

以克原子数比中最小数除其他值：

$$\text{C: } \frac{2.05}{1.54} = 1.33 \dots\dots 7$$

$$\text{H: } \frac{10.7}{1.54} = 6.95 \dots\dots 14$$

$$\text{O: } \frac{1.54}{1.54} = 1 \dots\dots 2$$

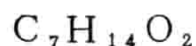
为了使各原子数接近整数，乘以适当的倍数，上面最后一列数字是乘2后的积。从上述数字确定实验式为：



4. 分子式

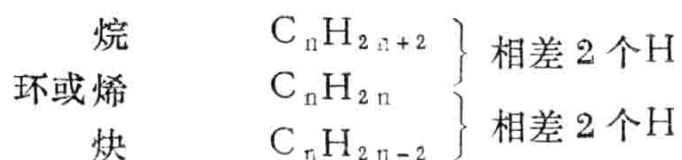
分子式可能与实验式同，也可能是实验式的若干倍，即 $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$ ，只要知道分子量，就可以最后确定。测定物质分子量的方法很多，如蒸汽密度法、凝固点下降法等，其中质谱法具有准确、灵敏、快速的特点，第五章将要详细讨论。

上例中测得分子量为130 ($n = 1$)，分子式与实验式同，该物质分子式是：



二、缺 氢 指 数

从一个未知物的分子式往往可以获悉许多有关结构的信息，这种信息基于下列的分子通式：



每当分子中有一个环或 π 键，分子式中氢的数目减少两个，若有一个三键（2个 π 键），分子中氢的数目减少四个。

当一个化合物的分子式中含有非碳、氢元素时，碳与氢的比，可能会发生变化，变化规律是：

1. 转变一个开链饱和烃的分子式为含有V族元素 (N、P、As、Sb、Bi) 的分子式时, 每有一个V族元素, 分子式中氢的数目增加一个。例如:



2. 转变一个开链饱和烃的分子式为含Ⅵ族元素 (O、S、Se、Te) 的分子式时, 氢的数目不变。例如:



3. 转变一个开链饱和烃的分子式为含Ⅶ族元素 (F、Cl、Br、I) 的分子式时, 每有一个Ⅶ族元素, 分子式中氢的数目减少一个。例如:



缺氢指数 (又叫不饱和度) 是分子式中所含 π 键或环的数目的量度。一个物质的缺氢指数由该物质的分子式与相应的无环饱和化合物的分子式相比较而决定: 这两个分子式之间氢个数之差除以 2 即得该物质的缺氢指数。

缺氢指数在定结构时是十分有用的。例如一个化合物缺氢指数是 1, 必定有一个双键或环, 红外光谱分析很快可以进一步证实一个双键的存在, 假若没有双键, 该物质只好是饱和环。缺氢指数是 2 的化合物, 可能有一个三键或两个 π 键, 或两个环、或者双键和环各一个。知道一个物质的缺氢指数, 我们就能在合适的光谱范围进一步确定 π 键或环的存在与否。苯含有一个环和三个双键, 其缺氢指数为 4。一个物质的缺氢指数是 4 或大于 4, 该物质可能含有芳环, 缺氢指数小于 4 的物质不可能含有芳环。

可按下列步骤确定一个化合物的缺氢指数。

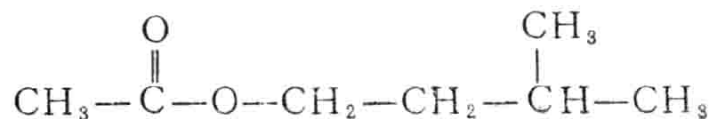
1. 确定与未知物具有相同碳原子数的饱和无环烃的分子式。
2. 未知物中有非碳氢元素时, 作这个式子的非碳氢元素的校正, 每一个V族元素加一个H原子, 每一个Ⅶ族元素减一个H原子。
3. 与未知物的分子式比较, 决定H的个数之差。
4. 氢的个数之差用 2 除, 得到缺氢指数, 缺氢指数等于未知物中 π 键或环的数目。

下面举例说明如何确定缺氢指数, 以及如何应用于未知物的结构测定。

I、未知物分子式是 $C_7H_{14}O_2$ 。

1. 7个碳饱和无环烃的分子式是 C_7H_{16}
2. 作氧校正, 得到分子式 $C_7H_{16}O_2$
3. $C_7H_{16}O_2$ 与 $C_7H_{14}O_2$ 之间相差 2 个H
4. 缺氢指数等于 1, 未知物中必定有一个环或一个双键。

有了这个信息, 在红外光谱的双键范围, 我们找到了碳氧双键 (羰基)。这样未知物可能的异构体范围缩小了, 进一步光谱证据的分析, 得到未知物的结构为:

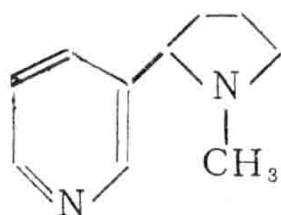


II、烟碱 (尼古丁) 分子式 $C_{10}H_{14}N_2$ 。

1. 10个碳饱和无环烃的分子式是 $C_{10}H_{22}$;
2. 作氮校正得到分子式 $C_{10}H_{24}N_2$;
3. $C_{10}H_{24}N_2$ 与 $C_{10}H_{14}N_2$ 之间差 10 个H;

4. 缺氢指数等于5, 分子中必定有 π 键或环的结合, 因为缺氢指数大于4, 可能有芳环。

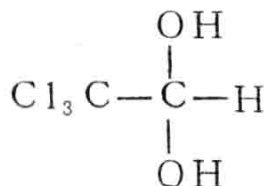
光谱分析尼古丁分子中的确有一个芳环, 没有双键, 可能另有一饱和环, 经光谱分析确定, 尼古丁结构式是:



Ⅲ、三氯乙醛水合物(迷药)的分子式: $C_2H_3Cl_3O_2$ 。

1. 2个碳饱和无环烃的分子式是 C_2H_6 ;
2. 作氧校正得到分子式 $C_2H_6O_2$;
3. 作氯校正得到分子式 $C_2H_3Cl_3O_2$;
4. 这个分子式与三氯乙醛水合物分子式完全一样;
5. 缺氢指数等于零, 三氯乙醛水合物不可能含有环或双键。

结合光谱分析的资料, 其结构式为:



习 题:

1. 燃烧法分析用作汽油中抗爆添加剂的一种物质, 9.394mg样品燃烧生成31.154mg CO_2 和7.977mg水

A) 计算化合物的百分组成。

B) 决定它的经验式。

2. 8.23mg未知物样品、燃烧生成9.62mg CO_2 和3.94mg H_2O 。另称取一份试样重5.32mg作卤素分析、产生13.49mg $AgCl$, 决定这个有机化合物的百分组成和经验式。

3. 一个重要的氨基酸其百分组成: C 32.00%, H 6.71%和N 18.66%, 计算这个物质的经验式。

4. 决定下列各化合物的缺氢指数

A) C_8H_7NO

D) $C_5H_3ClN_4$

B) $C_3H_7NO_3$

E) $C_{21}H_{22}N_2O_2$

C) $C_4H_4BrNO_2$

5. 一个物质具有分子式 C_4H_9N , 这个物质含有三键的可能吗? 为什么?

6. A) 从云杉树的树皮提取一固体物质, 该物质11.32mg燃烧生成 CO_2 (24.87mg) 和 H_2O (5.82mg), 计算未知固体的百分组成。

B) 决定未知固体的经验式。

C) 质谱测定该化合物的分子量为420, 分子式是什么?

D) 这个化合物可含多少芳环?

第二章 红外光谱

一、引言

自从赫芝用电磁振荡方法产生电磁波，并证明电磁波的性质和光的性质完全相同以后，物理学家们又做了许多实验，不仅证明光是电磁波，而且证明后来发现的X射线γ射线等都是电磁波。所有这些电磁波在本质上完全相同，只是在波长或频率上有差别。按照波长或频率的次序排列成的谱，叫电磁波谱。在电磁波谱中，红外光谱与其他吸收光谱之间的关系表示在图2—1中。

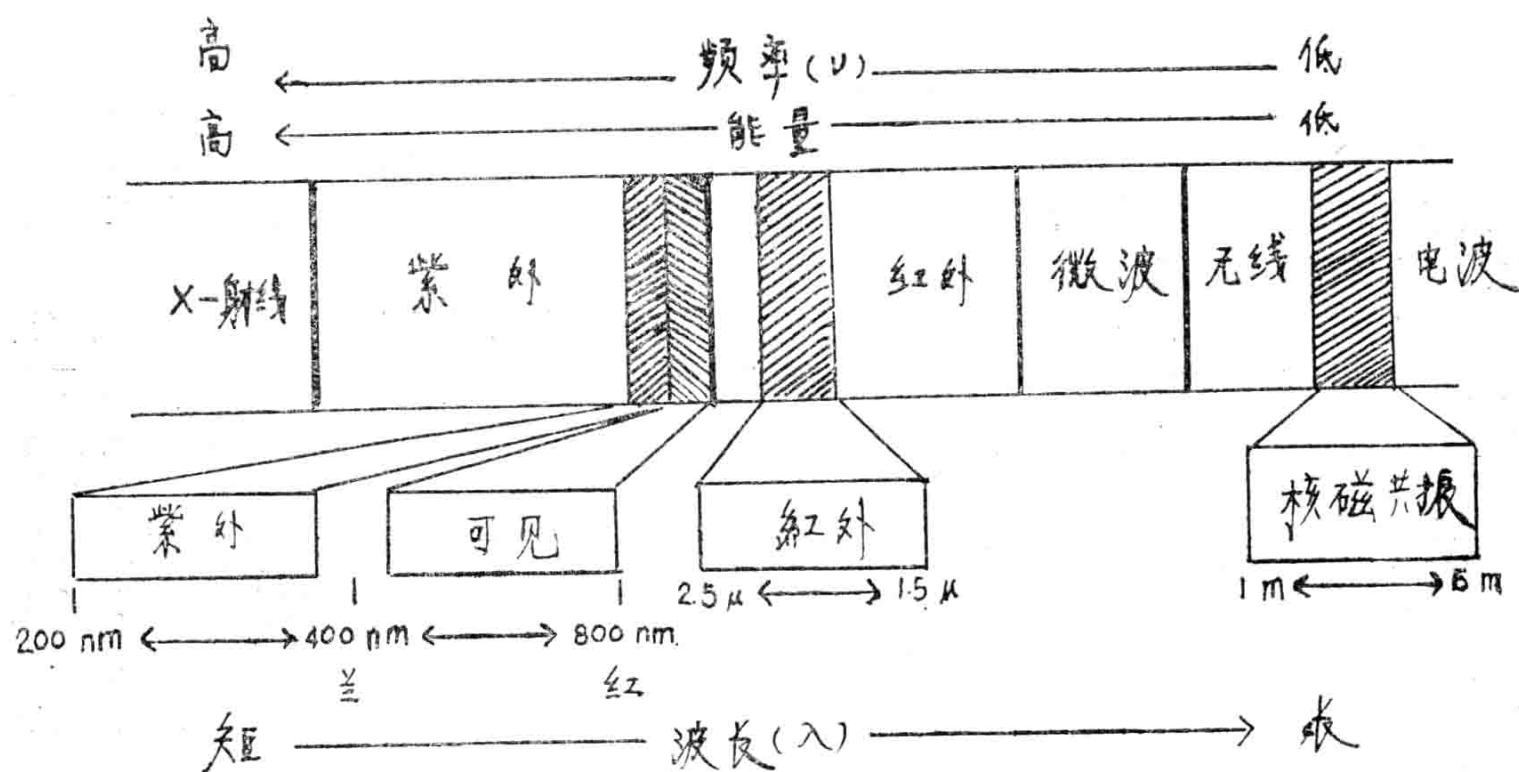


图2—1 红外光谱与其他吸收光谱的关系

任何一种波长的光，其波长(λ)和频率(ν)的关系为 $\nu = C/\lambda$ ，C是光速。表示光波波长的单位很多，它们的相互关系：

$$1 \text{ nm (毫微米)} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-3} \mu = 10 \text{ \AA}$$

频率表示每秒钟通过某一点的波数，单位是周/秒或赫(Hz)，在红外光谱中，频率用波数($\bar{\nu}$)表示，波数就是1 cm的长度内波的数目。波长和波数的关系为：

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})}, \text{ 波数是波长的倒数。若波长以微米}(\mu)\text{为单位，波数}$$

以 cm^{-1} 为单位，它们之间的换算关系为

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

光具有两重性，即波动性和粒子性。按照量子理论，光是由称为光子的一种粒子组成的。每一种频率的光子的能量（E）： $E = h\nu$ 。h为普朗克（Planck）常数。

不同频率的电磁波所具有的能量不同，可以引起分子内各种不同能级间的跃迁，这些跃迁具有量子化的特征。如图2—1所示，无线电波能量比较小，在1—5 m波长范围的无线电波能引起核自旋能级的跃迁而产生核磁共振波谱。分子中电子能级之间的能量差最大，能级间的跃迁须要较大能量的光子来激发，所以它的吸收出现在紫外或可见光区。振动能级间的能量差比电子能级间的能量差小，振动能级间的跃迁需要吸收较长波长的光，振动光谱出现在中红外区（波长2.5 μ —15 μ ）。转动能级间的能量差更小，纯转动光谱一般在远红外区出现。

二、红外吸收过程

组成分子的原子不是固定不动的，它是在不断地振动，对双原子分子来说，原子沿着价键来回振动，并且有它自己的振动频率。一定频率的红外光照射物质时，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，红外光就不会被吸收。吸收的能量使分子中键振动的振幅增加。

必须指出，并不是分子中所有的键都能吸收红外能，即使辐射频率与键振动频率相匹配。只有在振动过程中有偶极矩变化的那些键才能吸收红外辐射。所谓偶极矩是由于分子中正电荷中心和负电荷中心不重合在一起，形成化学键的电子偏向一方所引起的。因此，当两个原子中心间的距离发生变化，也就是发生振动的时候，将产生一个可与辐射的电磁场相互作用的振动电磁场，如果辐射的频率和分子的固有振动频率相匹配，则产生红外吸收。象H₂、Cl₂等在振动中没有偶极矩变化，这种振动将不吸收红外辐射。对称取代的S—S、C=C、N=N、C≡C在红外光谱中都看不到它们的吸收，但在拉曼光谱中能看到强的吸收谱带。这是因为只有引起偶极矩改变的振动才能引起红外吸收，而拉曼光谱是：能引起分子极化率改变的振动就能引起拉曼吸收。有些基团在红外光谱中有强吸收，在拉曼光谱中则没有。有时分子的某些振动在红外光谱中是弱吸收带在拉曼光谱中为强吸收带，反过来在红外光谱中若为强吸收带，在拉曼光谱中则为弱吸收带。因此，拉曼光谱是红外光谱的得力助手，它能弥补红外光谱的不足。

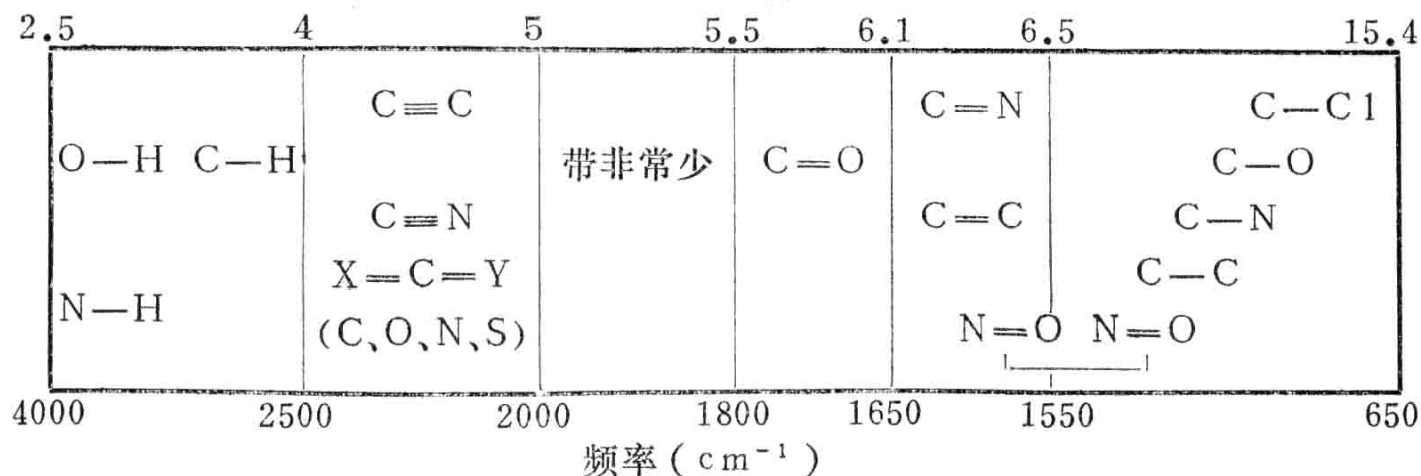
三、红外光谱的作用

每个不同类型的键有不同的振动频率，并且在两个不同的化合物中，相同类型的键因为有不同的化学环境，所以不同结构的分子，一般没有完全相同的红外光谱。因此运用红外光谱可以确定两个化合物是否相同。

红外光谱另一个重要的作用是它可以比较可靠地鉴定—OH、—NH、—COOR、—CONH₂、—C≡C—、—C=C—、>C=O、—NO₂等官能团。这些官能团都有着自己

特定的红外吸收区域，分子的其它部分对其吸收位置的变化仅有较小的影响。例如在 $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的吸收几乎总是由于分子中C—H键引起的； $1700 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的吸收，通常表明分子中存在C=O。下图表示不同类型的键在红外光谱中出现的范围：

图 2—2 各类键的吸收范围



四、振动形式

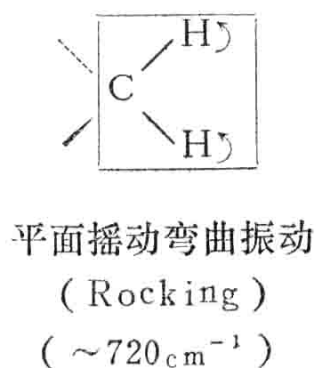
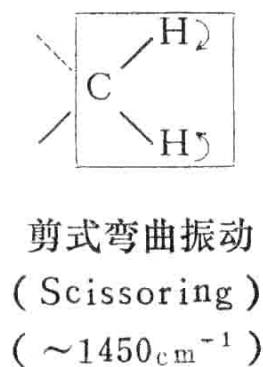
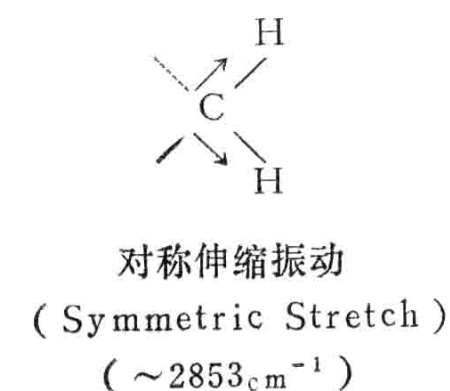
有机化合物分子中各种化学键的振动形式，大体可分为两种类型。

1. 键长变动，键角不变的振动，称为伸缩振动 (Stretching Vibration)，伸缩振动又分对称伸缩振动和不对称伸缩振动两种。

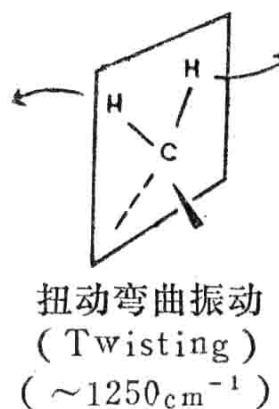
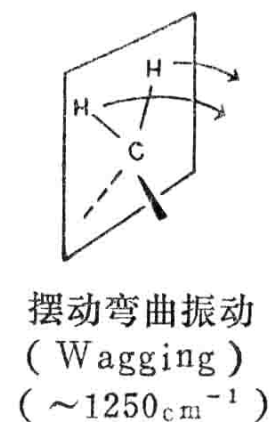
2. 键角变动、键长不变的振动，称为弯曲振动 (Bending Vibration)，或称变形振动 (Deformation Vibration)。弯曲振动又可分为面内和面外两种情况：

(1) 面内弯曲振动：根据振动的方式不同，又可分为剪式弯曲振动和平面摇动弯曲振动。

(2) 面外弯曲振动：振动时离开纸平面，根据其方向的不同又可分为扭动弯曲振动和摆动弯曲振动两种。现以 CH_2 为例，可用下图表示：

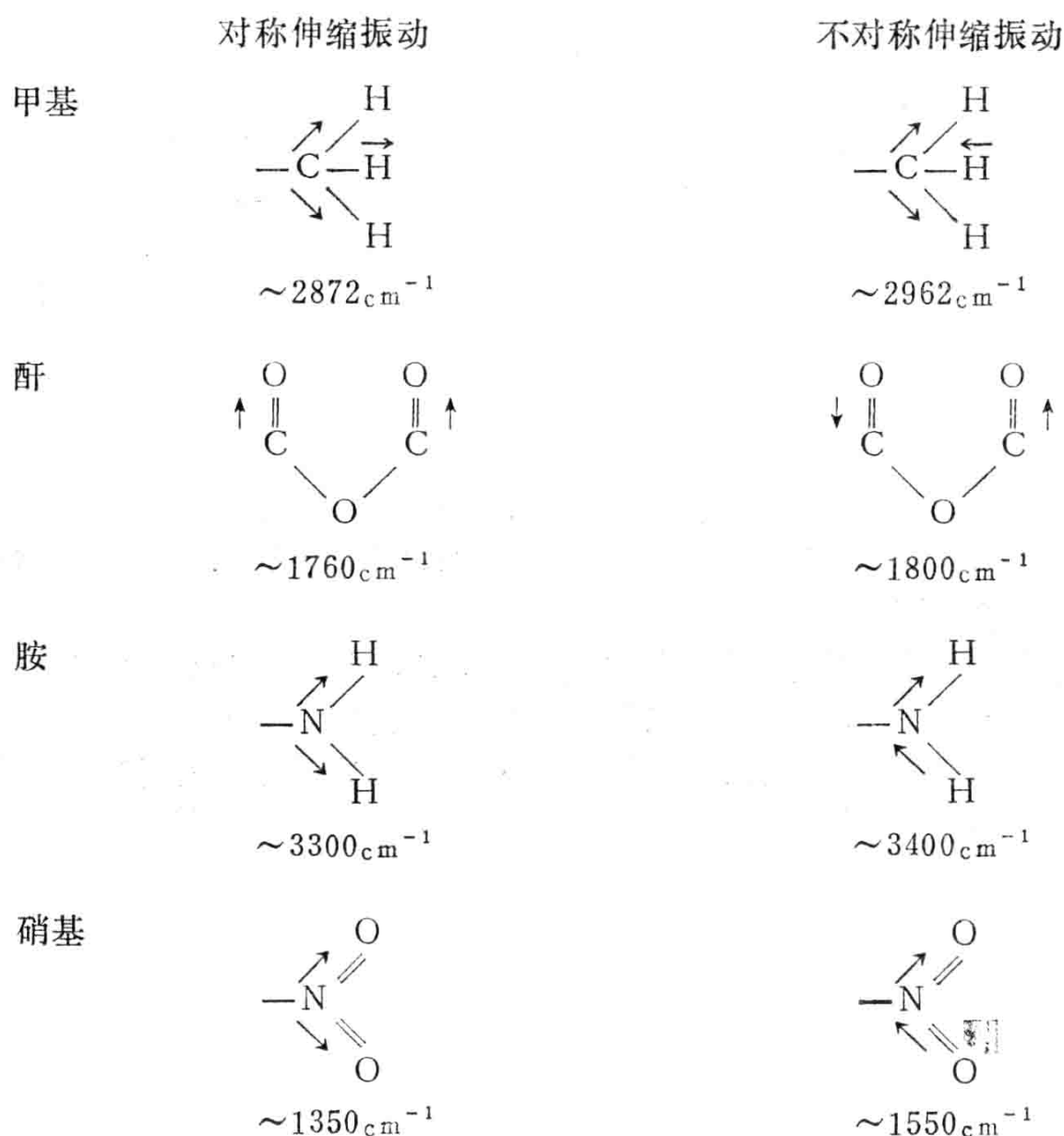


弯 曲 振 动



不对称伸缩振动频率比对称伸缩振动频率高，对称伸缩振动频率比弯曲振动频率高。

凡含有两个以上相同原子的基团都有对称和不对称振动形式。如 —CH_3 、 —CH_2 、酐、 —NO_2 、 —NH_2 。甲基对称伸缩振动频率 $\sim 2872\text{cm}^{-1}$ 和不对称伸缩振动频率 $\sim 2962\text{cm}^{-1}$ 。酐因为对称和不对称伸缩振动，这个官能团在羰基 C=O 范围有两个吸收。伯胺通常在 NH 伸缩振动范围有两个吸收，而第二胺(R_2NH)只有一个吸收。



以上都是基本振动吸收频率，即为基频。它的产生是由于从基态跃迁到第一振动激发态所产生的红外吸收频率。除基频外，还可能出现弱的倍频、合频和差频。

倍频：由基态跃迁到第二或第三振动激发态所产生的红外吸收频率称为倍频，它是基频的二倍或三倍。

合频：如果光子的能量严格等于两个基频跃迁能量的总和，即 $\nu = \nu_a + \nu_b$ ，则有可能同时激发两个基频振动到激发态，在光谱中出现的吸收带频率是两个基频振动频率之和，这种谱带称为合频吸收。同样，如果光子的能量严格等于两个基频跃迁能量之差，即 $\nu = \nu_a - \nu_b$ ，这两个振动也存在着相互作用，则也可能被吸收，所产生的谱带称为差频吸收。差频吸收的过程实际上是一个振动(ν_a)由基态跃迁到激发态，同时另一个振动(ν_b)则由激发态回到基态，差频吸收强度很弱，一般出现在低于 400cm^{-1} 区域。