

蒋先明 何伟平 编著

简明红外光谱识谱法

广西师范大学出版社

简明红外光谱识谱法

0657.33-384

简明红外光谱识谱法

蒋先明 何伟平 编著

广西师范大学出版社

(桂)新登字04号

简明红外光谱识谱法
蒋先明 何伟平 编著

责任编辑:汤志林

封面设计:孙 意

广西师范大学出版社出版发行

邮政编码:541001

(广西桂林市中华路36号)

广西荔浦县印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:3.75 字数:97千字

1992年6月第1版 1992年6月第1次印刷

印数:0001—1500册

ISBN7—5633—1292—7/G·1047

定价:1.80元

前 言

红外光谱是测定有机化合物的成分和结构的主要手段之一,被广泛应用在化学、医学、农药、精细化工、高分子化学、石油化工等许多领域。但是,初学者面对一张红外光谱图,即使是一张简单的红外光谱图,也都感到千头万绪,不知如何下手进行图谱的推导、分析(识谱)。要解决这个问题,不仅要有一定的理论基础,而且还要有一定的实践经验。目前,国内有关论述红外光谱识谱法方面的专著还不多,适合于大学生及初学者学习识谱法的书籍尤为缺乏。本书就是为了帮助读者解决这一难题而编写的。

本书主要内容分为两大部分,第一部分对有关红外光谱的基本概念和基本知识进行了简明扼要的介绍,并系统地论述了化学基团与其特征吸收频率间的关系;第二部分对红外光谱的识谱法进行了详细讨论,阐明红外光谱识谱的一般程序与原则,通过40例红外光谱分析,帮助读者掌握其特点,以期达到灵活运用红外光谱识谱法的目的。因此,本书具有简明扼要、由浅入深、通俗易懂等特点。

在鉴定各基团时,红外光谱与核磁共振光谱数据可互为补充的原则,已由各种类型的甲基、偕甲基利用核磁共振光谱极易鉴别的优点所证明。为此,本书还附录了化学位移及自旋-自旋偶合常数表,以资读者参考。

本书由蒋先明主编,何伟平编写了§2.3节基团频率的大部分内容。本书初稿曾承清华大学胡鑫尧、刘崇微两位教授审阅并提出了宝贵的修改意见,成稿后由广西师范大学卢泽勤教授审定,在此表示衷心感谢。

本书适合作高等院校化学、化工、制药等专业学生及从事红外

光谱分析人员的教学、自学用书,也适用于上述有关专业和研究所作参考书.

我们深知,该书内容仅象桂林诸山之一石,但我们期望能起到“他山之石可以攻玉”的效果.鉴于水平所限,疏漏之处,敬希广大读者批评、指正.

编 者

1990. 8

目 录

第一章 红外光谱的基本概念	(1)
§ 1.1 红外吸收峰的位置与分子振动能级跃迁间的关系	(1)
一、化学键的振动及其频率	(1)
二、分子的振动能级与峰位	(2)
§ 1.2 红外吸收峰的数目与分子振动自由度间的关系	(7)
一、分子基本振动的类型	(7)
二、振动自由度与峰数	(8)
§ 1.3 红外吸收峰的强度与分子偶极矩间的关系	(11)
一、峰强度的表示方法	(11)
二、决定峰强度的因素	(11)
§ 1.4 影响红外吸收谱带位移的因素	(14)
一、诱导效应	(14)
二、共轭效应	(15)
三、键应力效应(张力效应)	(17)
四、空间效应	(18)
五、氢键效应	(20)
六、振动的耦合与费米共振	(22)
七、物态变化的影响	(24)
八、溶剂的影响	(25)
第二章 红外光谱的识谱法	(26)
§ 2.1 红外吸收谱带的三个重要特征	(26)
一、谱带的位置	(26)
二、谱带的形状	(26)
三、谱带的相对强度	(26)
§ 2.2 红外特征吸收谱区、指纹区及相关峰	(27)

一、特征谱带区	(27)
二、指纹区	(27)
三、相关峰	(27)
§ 2.3 基团频率	(30)
一、OH, NH 伸缩振动区	(31)
二、C—H 伸缩振动区	(34)
三、C≡C, C≡N 伸缩振动区	(35)
四、羰基($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ =O) 伸缩振动区	(38)
五、C=C 伸缩振动区	(43)
六、C—H 弯曲振动区	(45)
七、芳香族化合物的特征吸收区	(49)
八、含氮基团的特征吸收区	(51)
九、含卤素基团的特征吸收区	(53)
十、含硫、磷基团的特征吸收区	(55)
十一、含硅基团的特征吸收区	(56)
十二、杂环化合物的特征吸收区	(58)
十三、糖类的特征吸收区	(60)
§ 2.4 红外光谱识谱方法	(60)
一、利用红外光谱推测有机化合物结构需注意的问题	(60)
二、红外光谱识谱的一般程序	(62)
三、红外光谱识谱四十例	(66)
附录 核磁共振数据	(110)
附表 A 甲基、亚甲基、次甲基质子的化学位移近似值 (δ 或 τ 值)	(110)
附表 B 各种结构特点质子的化学位移	(112)
附表 C 自旋-自旋偶合常数	(113)
主要参考文献	(114)

第一章 红外光谱的基本概念

红外光谱是一种吸收光谱,通常是指有机物质的分子在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 红外线(中红外区)的照射下,选择性地吸收其中某些频率后,用红外光谱仪记录所形成的吸收谱带,就称为**红外光谱**。

红外吸收光谱是研究分子结构与红外吸收间的关系一种重要手段。一张红外吸收光谱图(或曲线)可以提供与分子结构相适应的信息,反映在吸收峰的位置(峰位)、吸收峰的形状(峰形)、吸收峰的强度(峰强)上。因此,要做好一张红外光谱图的分析,首先应弄清下列问题:

1. 为什么不同的化合物会产生不同的红外光谱?
2. 吸收峰的峰位、峰数、形状和峰强与哪些结构因素有关?
3. 为什么同一基团(如 $\text{C}=\text{O}$)处在不同的分子中其吸收峰的位置不同?这对测定分子结构有何意义?

本章将简要地讨论这些问题,也为下一章的识谱法打下基础。

§ 1.1 红外吸收峰的位置与分子 振动能级跃迁间的关系

一、化学键的振动及其频率

双原子分子化学键的振动可按谐振动处理,其振动频率(ν)是化学键的力常数(k)和 A, B 两原子的质量(m_A 与 m_B)的函数:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}}} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

多原子分子的每个化学键,也可近似地看成一个谐振子. ①式中的 k 与 m_A 及 m_B 分别代表键的力常数与相连两原子的质量.

键的力常数是两个原子由平衡位置伸长 10^{-8}cm 后的回复力.

①式中的 $m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ 称为 A, B 两原子的折合质量, 可用 $\mu_{m_A \sim m_B}$ 表示, 故①式可改写成:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k / \mu_{m_A \sim m_B}}$$

【例 1】 如果 C—H 键的力常数为 5.0N/cm , 而 C 与 H 的质量分别为 $20 \times 10^{-24}\text{g}$ 及 $1.6 \times 10^{-24}\text{g}$, 则 C—H 键的振动频率按①式计算如下 ($1\text{N} = 1 \times 10^5 \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$)

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C-H}} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{5.0\text{N} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \frac{20 \times 1.6 \times 10^{-48}\text{g}^2}{20 \times 10^{-24}\text{g} + 1.6 \times 10^{-24}\text{g}}} \\ &= 0.16 \sqrt{34 \times 10^{-26}\text{s}^{-2}} \\ &= 9.3 \times 10^{13}\text{Hz} \end{aligned}$$

若计算 C—D 键的振动频率 $\nu_{\text{C-D}}$ ($m_D = 3.2 \times 10^{-24}\text{g}$), 则:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C-D}} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{C-D}}}} = 0.16 \sqrt{5.0 \times 10^5 (3.6 \times 10^{23}\text{s}^{-2})} \\ &= 6.7 \times 10^{13}\text{Hz} \end{aligned}$$

比较可知, 有: $\nu_{\text{C-D}} < \nu_{\text{C-H}}$.

由式①及计算实例可知, 化学键的强度越大, 则振动频率越高; 原子质量越大, 则振动频率越低.

二、分子的振动能级与峰位

由于分子只允许存在一定的振动能级, 即振动能级是量子化的, 可能存在的能级是:

$$E_{\text{振}} = (V + \frac{1}{2})h\nu \quad \dots\dots\dots ②$$

式中: V ——振动量子数 ($V=0, 1, 2, 3, \dots\dots$)

h ——普朗克常数 ($6.63 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$)

ν ——键的振动频率

运用②式进行计算可得到如下的结论——任意两个相邻的能级间的间隔(能量差)为:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\text{例如: } \Delta E_{0 \sim 1} = \frac{3}{2}h\nu - \frac{1}{2}h\nu = h\nu$$

$$\Delta E_{1 \sim 2} = \frac{5}{2}h\nu - \frac{3}{2}h\nu = h\nu$$

$$\Delta E_{2 \sim 3} = \frac{7}{2}h\nu - \frac{5}{2}h\nu = h\nu$$

$$\therefore \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\therefore \Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

分子发生振动能级跃迁时,需要吸收一定的能量.该能量通常可由照射体系的红外线来供给,因为振动能级是量子化的,所以分子振动能级跃迁只能吸收与分子振动能级间隔(ΔE)相适应的波长的光线.由③式可知,对双原子分子来说,其吸收的能量取决于键的力常数(k)与两端连接的原子的折合质量(μ),即取决于分子结构的特征.这就是红外光谱之所以能测定化合物结构的理论基础.

化学键(双原子分子)的振动能(势能)曲线不像简谐振动那样对称而略有偏斜,如图 1-1 所示.

由图 1-1 可知:

(1) 振动势能是原子间距离的函数,振动时振幅加大,则振动势能也相应增加.

(2) 在常温下,分子处于最低的振动能级,化学键振动与谐振模型非常近似(仅当振动量子数 $V=3$ 或 4 时,势能曲线才显著偏离谐振曲线).由于通常的红外吸收光谱主要讨论从基态跃迁到第一激发态($V_0 \rightarrow V_1$)或第二激发态($V_0 \rightarrow V_2$)引起的吸收.所以

谐振动规律可以近似地适用于讨论化学键的振动。

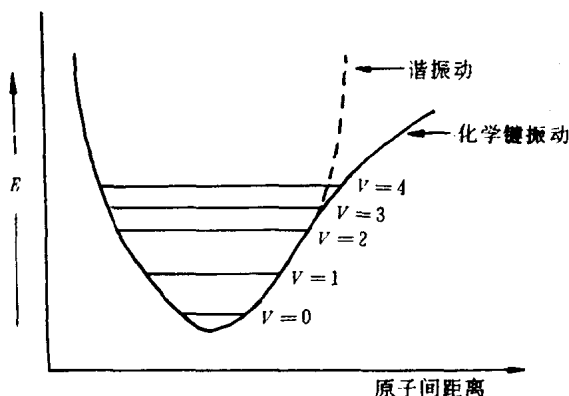


图 1-1 化学键振动势能曲线

(3) 随着振动量子数的增大, 振幅也随之加宽, 于是势能曲线的能级间隔将越来越密。

(4) 从基态跃迁到第一激发态 (V_1) 时, 将产生一个强的吸收峰, 称为**基频峰** (Fundamental bands)。从基态直接跃迁到第二激发态 ($V_0 \rightarrow V_2$) 时, 产生一个弱的吸收峰, 称为**倍频峰** (Overtone bands)。

红外光谱一般用透光百分率与波数或透光百分率与波长表示。与此相适应的吸收频率也可以用波数 ($\bar{\nu}$) 表示。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\therefore \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

$$\nu = \frac{c}{1/\bar{\nu}} = \bar{\nu} \cdot c$$

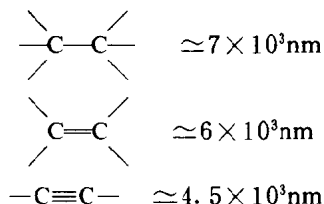
$$\therefore \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots ④$$

$$\text{或 } \lambda = \frac{c}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}} \dots\dots\dots \textcircled{5}$$

由公式④或⑤可以计算出每个基团基频峰(V_0-V_1)的峰位。

在式④或⑤中, π 与 c 均为常数, 故化学键的键强度越强(即键的力常数 k 越大), 原子折合质量越小, 则化学键的振动频率越高, 吸收峰将出现在高波数区(即短波长区); 相反, 键强越弱, 原子质量越大, 则振动频率越低, 吸收峰将出现在低波数区(即长波长区)。

如: $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C---C---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C=C---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 及 $\text{---C}\equiv\text{C---}$, 这三种碳—碳键, 原子质量都相同, 但由于键的力常数不同, 叁键 > 双键 > 单键, 所以吸收峰的位置不同, 顺序如下:



键力常数相同, 但原子质量不同, 则吸收峰位也不同, 如 C—C, C—N, C—O, 见图 1-2。

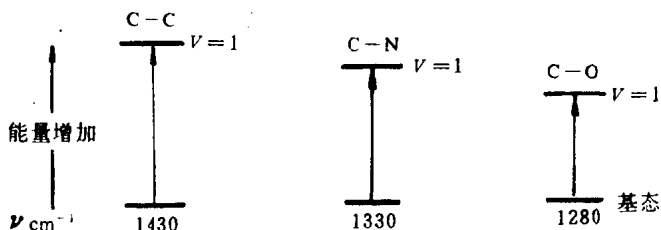


图 1-2 C—C, C—N, C—O 的吸收峰位

若已知化学键的基频波数(由光谱测得),利用④式,同样可以求出键的力常数,后者是衡量化学键性质的重要参量(常用于分子结构的基础研究中).

为简化起见,可按下列公式作近似计算:

(1)对 X—H 型键(X=C,O,N)

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{k'} \dots\dots\dots ⑥$$

k' ——以 N/cm 为单位表示的键力常数.

(2)对 X—Y 型键(X 或 Y=C,O,N)

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{2k'}{M}} \dots\dots\dots ⑦$$

M ——为 X 原子或 Y 原子的摩尔质量.

一些常见的化学键力常数见表 1-1.

表 1-1 一些化学键的伸缩力常数(N/cm)

键	分子	k'	键	分子	k'
H—F	HF	9.7	H—C	CH ₂ =CH ₂	5.1
H—Cl	HCl	4.8	H—C	CH≡CH	5.9
H—Br	HBr	4.1	C—Cl	CH ₃ Cl	3.4
H—I	HI	3.2	C—C		4.5~5.6
H—O	H ₂ O	7.8	C=C		9.5~9.9
H—O	游离	7.12	C≡C		15~17
H—S	H ₂ S	4.3	C—O		5.0~5.8
H—N	NH ₃	6.5	C=O		12~13
H—C	CH ₃ X	4.7~5.0	C≡N		16~18

利用⑥及⑦式和表 1-1 的数据即可求出吸收峰的位置 $\bar{\nu}$ (cm⁻¹). 下面举例说明:

【例 2】 计算 C—H(CH₃X)键伸缩振动频率.

由表 1-1 查得 C—H(CH₃X)的 $k' = 5.0$ N/cm 代入⑥式得:

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{5} \approx 2920(\text{cm}^{-1})$$

【例 3】计算 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 键的伸缩振动频率。

查表 1-1 得 C=C 键的 $k' = 9.5 \sim 9.9$, 取 9.6 N/cm , 代入⑦式得:

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{9.6/12/2} \approx 1653 (\text{cm}^{-1})$$

(正己烯中 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 的伸缩频率实测值为 1652 cm^{-1} .)

§ 1.2 红外吸收峰的数目与分子 振动自由度间的关系

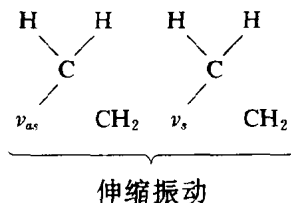
化合物分子基本振动的数目称为**振动自由度** (Degrees of freedom)。

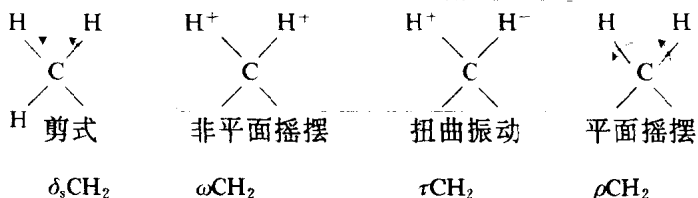
一、分子基本振动的类型

对多原子分子来说有两大类振动形式, 即(1)伸缩振动 (Stretching vibration), 以 ν 表示。(2)弯曲振动 (Bending vibration), 以 δ 表示。

再细一点分类, 伸缩振动又分为对称伸缩振动(以 ν_s 表示)和不对称伸缩振动(以 ν_{as} 表示)两种。弯曲振动(δ)又分为面内弯曲(以 δ_i 表示)和面外弯曲振动(以 δ_o 表示)两种。面内弯曲振动又分为剪式振动(以 δ_s 表示)和平面摇摆振动(以 ρ 表示)。面外弯曲振动又分为非平面摇摆振动(以 ω 表示)和扭曲振动(以 τ 表示)。

现以次甲基为例说明各种振动形式:





弯曲振动(或变形振动)

上述四种弯曲振动,出现较多的是剪式振动(δ_s)及非平面摇摆振动(ω)两种.按能量高低顺序,不对称伸缩振动能量最高,其次是对称伸缩振动,再次是弯曲振动.

二、振动自由度与峰数

多原子分子的红外光谱可以显示一个以上的基频振动吸收峰,峰数取决于分子的自由度数目,而分子自由度数目等于该分子中各原子在空间座标的总和.

1个原子有3个自由度,因为标定1个原子在空间的位置,需要3个座标(即 X, Y, Z , 见图 1-3).

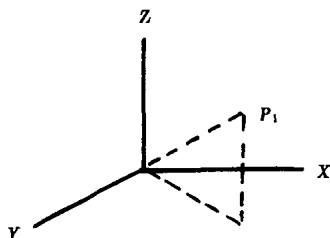


图 1-3 一个原子在空间位置的座标表示

当原子相互结合成分子时,自由度的数目并未减少.在含有 N 个原子的分子中,每个原子在三维空间中都能向 X, Y, Z 三个

座标方向运动.因此,分子自由度的总数将是 $3N$ 个.分子作为一个整体其运动形式有平动(移动),转动及振动三种类型.

分子自由度数($3N$) =

平动自由度 + 转动自由度 + 振动自由度

分子振动自由度 = 分子自由度数($3N$) - (平动自由度 + 转动自由度) ⑧

无论是线型分子或是非线型分子平动自由度数目皆为 3. 而

转动自由度是由于分子通过其重心绕轴旋转产生的。因此,只有当转动时原子在空间的位置发生变化时,才产生自由度。

线型分子只有两个转动自由度,因为沿第三轴(如图 1-4 中的 Z 轴)转动时空间位置不发生改变,故不产生自由度。

故由⑧式计算线型分子的振动自由度为 $3N - (3 + 2) = 3N - 5$ 。

非线型分子围绕 X, Y, Z 轴旋转其自由度并未损失,故非线型分子振动自由度为 $3N - (3 + 3) = 3N - 6$ 。

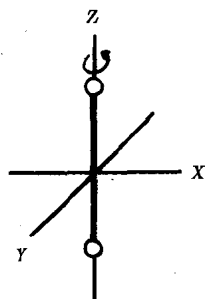


图 1-4 线型分子沿第三轴转动时的空间位置

理论上,每个振动自由度(基本振动数)在红外光谱区均将产生一个吸收峰带。但是实际上,峰数往往少于基本振动数目,原因在于:

(1)分子在振动中随着原子间距离的变化而引起分子偶极矩的变化,结果会产生一个稳定的交变电场,它的频率等于振动的频率。这个稳定的交变电场与具有相同频率的红外辐射发生相互作用,从而产生红外光谱。如果分子在振动过程中不发生瞬间偶极矩变化时,就不会引起红外吸收。

(2)频率完全相同的振动彼此发生简并。

(3)强宽峰往往要覆盖与它频率相邻近的弱而窄的吸收峰。

(4)吸收峰有时落在红外区($4000 \sim 650\text{cm}^{-1}$)以外。

(5)吸收强度太弱,以致无法测定,在红外光谱中反映不出来。

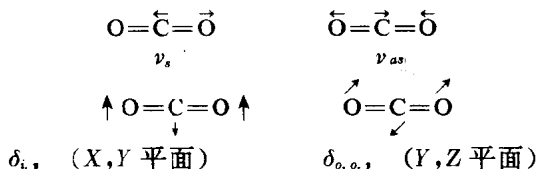
不过在少数情况下,也有使峰数增多的因素,如倍频与组频等。但这些峰落在中红外区($4000 \sim 650\text{cm}^{-1}$)比较少而且都是非常弱的峰。

现举例说明分子振动自由度与红外光谱吸收峰数目间的关系:

【例 4】 CO_2 分子的基本振动形式及其红外光谱。

二氧化碳为线型分子($\text{O}=\text{C}=\text{O}$),振动自由度(基本振动

数)为 $3N-5=3\times 3-5=4$, 具体振动形式如下式所示:



CO_2 分子应有四种基本振动形式, 但实际上只在 667cm^{-1} 和 2349cm^{-1} 处出现两个基频吸收峰, 如图 1-5 所示.

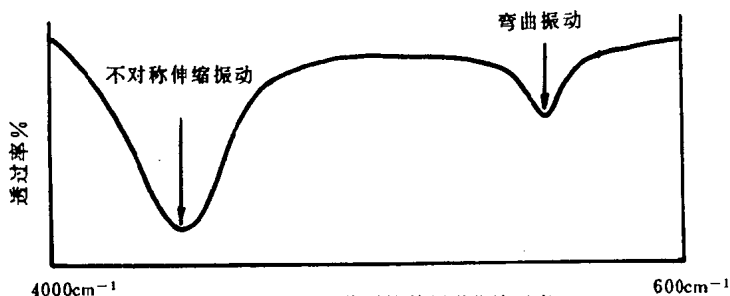


图 1-5 CO_2 分子的基频吸收峰示意

原因在于对称伸缩振动不引起偶极矩发生改变, 所以无吸收峰. 而面内弯曲振动 ($\delta_i, = 667\text{cm}^{-1}$ 和面外弯曲振动 $\delta_{o.o.p} = 667\text{cm}^{-1}$) 又因频率完全相同, 峰带完全重叠.

【例 5】 水分子的基本振动形式及其红外光谱.

水分子是非线形分子, 振动自由度数 $3\times 3-6=3$, 即水分子有三种振动形式, 其红外光谱如图 1-6 所示.

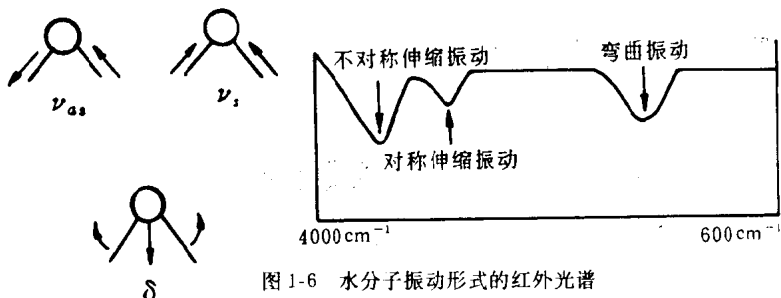


图 1-6 水分子振动形式的红外光谱