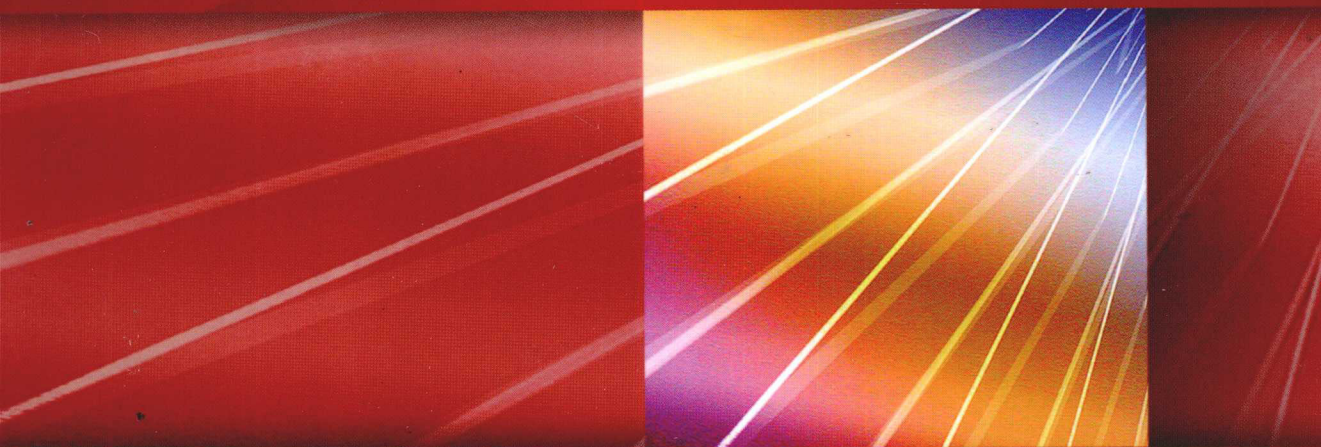


实用红外光谱学

胡皆汉 郑学仿 编著



科学出版社

实用红外光谱学

胡皆汉 郑学仿 编著



科学出版社
北京

内 容 简 介

本书为有关红外光谱学的著作,分两篇叙述。第一篇为红外光谱学基本理论,先叙述红外光谱的基本现象,再逐步引至它的基本原理、基本计算方程和模式化学基团谱带频率的计算公式。第二篇结合基本理论与作者几十年来从事谱学研究的体会,以 20 章的篇幅对各类有机化合物的特征红外光谱做了详尽的叙述与讨论,并给出了相应的典型红外光谱图,以便读者对原理、规律及实际谱图都能有比较系统而深入的了解。

本书可供有机化学、生物有机化学、药物化学和分析化学等专业的本科生、研究生作为红外光谱学教材使用,也适合结构化学、分析化学、红外光谱学等专业的研究人员及高校教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

实用红外光谱学/胡皆汉,郑学仿编著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-030179-6

I. ①实… II. ①胡… ②郑… III. ①红外分光光度法 IV. ①O657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 017269 号

责任编辑:杨 震 张淑晓 刘 冉/责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

新 蕾 印 刷 厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 3 月第一次印刷 印张:25 1/2

印数:1—2 500 字数:580 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书获大连市人民政府资助出版

前 言

中国科学院大连化学物理研究所博士生导师胡皆汉研究员于七十岁(1998年)退休后作为客座教授受聘于大连大学,并于2004年为大连大学化学、生物化学、药物化学等专业的研究生讲授谱学课。本书是在胡皆汉研究员红外光谱讲义的基础上扩充、整理、编辑而成的,可作为相关专业本科生、研究生的教材使用,也可供结构化学、分析化学、红外光谱学等专业的研究人员及高校教师参考。

目前国内已有不少有关红外光谱的专著与教材出版,但多数或为理论与计算方面的专著,或为化学基团特征谱带的总结。前者对于从事结构化学、分析化学等领域的人来说,往往过于抽象;而后者又过于偏重实用,较少论及红外光谱的基本原理与基本理论,对红外光谱特征谱带的经验规律缺乏系统、深入的理解。我们深深感到,我国的历史文化与科技背景和现状,往往过于侧重实用,而缺乏理性、系统、深入的探索与研究。这种情况对本科生、研究生及高级人才的培养与创新思维的启迪都是不利的。本科生、研究生的教材,即使侧重实用的课程,也应该学习其基本原理,以便在实际使用时更有基础,使进一步研究更为有效。本书试图综合阐释基本理论与经验规律,期望能对学生或读者有所启发。

承 Aldrich 惠允,本书大量谱图引自 *The Aldrich Library of FT-TR Spectra* 一书,在此诚致谢忱。在本书的编撰过程中,辽宁师范大学安悦教授、辽宁抚顺石油大学刘姝博士在书稿整理过程中付出了许多劳动,大连大学王爱玲老师与何宇荣、胡代花、于小松、韩闰等研究生也在文字输入、谱图扫描、图表编排与校对等方面做了许多工作,对他们一并表示感谢。

本书除参考、引用红外光谱相关专著的基础内容外,也总结了我们自己的某些研究成果。由于作者水平有限,叙述不当或错误之处在所难免,敬请读者指正!

郑学仿

2010年10月于大连大学

目 录

前言

第一篇 红外光谱学基本理论

第一章 红外光谱现象	3
第一节 双原子分子红外光谱举例	3
第二节 多原子分子红外光谱举例	4
第二章 红外光谱基本振动理论	9
第一节 红外光谱的产生	9
第二节 双原子分子振动理论	9
第三节 多原子分子振动理论(只作谐振动处理)	13
第四节 近似讨论	19
第三章 谱带吸收强度的基本理论	24
第一节 红外光谱吸收强度的表达式	24
第二节 K 值的影响因素	24
第三节 $\mu_{n'n'}$ 的影响因素	25

第二篇 各类有机化合物官能团的特征

红外谱带及典型谱图

第四章 饱和烷烃	35
第一节 饱和烷烃的特征红外谱带	35
第二节 影响饱和烷烃特征红外谱带波数的几种情况	39
练习	52
练习答案	53
第五章 烯	55
第一节 $\text{CH}_2=\text{CHR}$	55
第二节 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$	65
第三节 反式 $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$	71
第四节 顺式 $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$	77
第五节 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_3$	79
第六节 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$	82
第七节 含共轭双键的烯	83
第八节 有关谱带强度的几点讨论	87
练习	91

练习答案	93
第六章 炔和丙二烯	94
第一节 炔	94
第二节 丙二烯	98
第七章 芳香化合物	100
第一节 芳香化合物红外光谱的一般性讨论	100
第二节 单取代芳香化合物	106
第三节 对位二取代芳香化合物	124
第四节 邻位二取代和间位二取代芳香化合物	140
第五节 三取代芳香化合物	144
第六节 四取代芳香化合物	146
第七节 五取代芳香化合物	148
第八节 六取代芳香化合物	148
第九节 稠环芳香化合物	149
第八章 醇和酚	158
第一节 O—H 伸缩振动	158
第二节 C—O 伸缩振动	172
第三节 O—H 变形振动	178
第九章 醚	181
第一节 链状醚类化合物	181
第二节 环醚	189
第三节 含有共轭结构的醚	195
第十章 酮和醛	202
第一节 酮	202
第二节 醛	230
第十一章 羧酸	240
第一节 饱和脂肪酸	240
第二节 α -卤代脂肪酸	243
第三节 α, β -不饱和羧酸	247
第四节 β, γ -不饱和羧酸	250
第五节 芳香酸	251
第六节 固态脂肪酸	253
第七节 羧酸盐	257
第十二章 酯和内酯	260
第一节 酯和内酯的特征红外谱带	260
第二节 各类酯的特征红外谱带	261
第十三章 酰卤、碳酸酯与酸酐	280
第一节 酰卤	280

第二节 碳酸酯·····	281
第三节 酸酐·····	282
第十四章 胺·····	286
第一节 N—H 振动·····	286
第二节 C—N 振动·····	286
第十五章 不饱和含氮化合物·····	293
第一节 腈·····	293
第二节 叠氮化合物·····	296
第三节 —N=N—型化合物·····	297
第四节 —C=N—型化合物·····	298
第五节 —N=C=N—型化合物·····	301
第六节 —N=C=O 型化合物·····	303
第十六章 硝基、亚硝基和硝酸盐化合物·····	307
第一节 硝基化合物·····	307
第二节 亚硝基化合物·····	310
第三节 硝酸盐化合物·····	312
第十七章 氨基酸及其盐酸盐·····	314
第一节 α -氨基酸的典型红外光谱图·····	315
第二节 其他类型的氨基酸·····	320
第十八章 酰胺、多肽与蛋白质·····	322
第一节 酰胺·····	322
第二节 多肽与蛋白质·····	327
第十九章 含氮杂环化合物·····	329
第一节 六元含氮杂环化合物·····	329
第二节 五元含氮杂环化合物·····	334
第三节 几种 DNA 或 RNA 结构单元的碱基红外光谱·····	339
第二十章 有机磷化合物·····	342
第一节 P—H 伸缩振动·····	342
第二节 P=O 伸缩振动·····	343
第三节 P—O 型化合物·····	345
第四节 $\begin{array}{c} \text{R}_2-\text{N}-\text{R}_1 \\ \\ \text{R}_3-\text{N}-\text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_5 \\ \searrow \text{R}_6 \end{array} \\ \\ \text{R}_4 \end{array}$ 型有机磷化合物·····	347
第五节 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_3\text{O}-\text{P}-\text{OR}_1 \\ \\ \text{H} \end{array}$ 型有机磷化合物·····	348

第六节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_3\text{O}-\text{P}-\text{OR}_1 \\ \\ \text{OR}_2 \end{array}$ 型有机磷化合物	348
第七节	含羟基的有机磷化合物	350
第八节	芳香磷化合物	351
第二十一章	有机硫化合物	354
第一节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2 \end{array}$ 型化合物	354
第二节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 型化合物	355
第三节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{R}_2 \end{array}$ 型化合物	356
第四节	磺酸盐	357
第五节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{S}-\text{O}-\text{R}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 型化合物	358
第六节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{R}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 型化合物	359
第七节	硫酸盐	360
第八节	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 型化合物	360
第九节	磺酸	361
第十节	含—SH 的化合物	362
第二十二章	有机硅化合物	364
第二十三章	卤素化合物	368
参考文献		379
附录 A	分子对称性的考虑	380
第一节	分子的对称性	380
第二节	对称操作群	382
第三节	对称点群	383
第四节	特征标表	385
第五节	简正振动对称类的计算	386
附录 B	特征标表	389

第一篇 红外光谱学基本理论

红外光谱来源于分子振动，是由分子振动的能级跃迁引起的，为分子的振动光谱。分子的振动光谱与其他光谱一样，都是由谱带(谱线)组成的。表征每一谱带的三个最基本的参量是谱带的频率(位置)、强度和带形。分子振动光谱谱带出现的多少，每一谱带的频率、强度与带形，除了受外部实验条件的一定影响外，都与分子本身的化学结构、空间几何结构、分子内的力场结构、电子云分布状况和原子核的性质等密切相关。因此，在叙述分子振动光谱的主要经验规律之前，本书第一篇先叙述分子振动光谱方面的基本原理，以便读者在应用时能较深入地理解与掌握红外光谱的一些规律。

第一章 红外光谱现象

在讨论红外光谱的基本理论之前,让我们先看看不同分子红外光谱出现谱带的个数与各谱带的位置(频率)与强弱等一些基本现象,以便读者对红外光谱有个最基本的感性认识(本书按先现象后理论顺序进行论述)。

第一节 双原子分子红外光谱举例

一、HCl 分子的红外光谱

HCl 分子的红外光谱示意图见图 1.1。

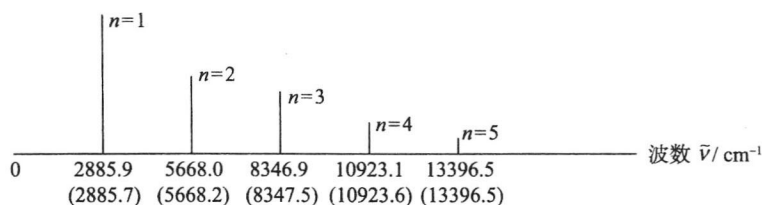


图 1.1

分析上面各谱线的波数,可以得出如下列经验公式:

$$\tilde{\nu} = an - bn^2, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (1.1)$$

式中, $a = 2937.36$, $b = 51.60$, 即 $\tilde{\nu} = 2937.36n - 51.60n^2$ 。

按式(1.1)计算所得的波数标于图 1.1 下面的括号内。 $n = 1$ 对应的谱带称为基频谱带, $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ 对应的谱带称为泛频谱带。

一般来说,异核双原子分子的红外光谱符合上述经验公式。同核双原子分子,如 H_2 、 N_2 、 O_2 、 Cl_2 等,不出现红外光谱,而 HCl 、 CO 等异核双原子分子都出现红外光谱,这是为什么?

二、异核双原子分子红外基频谱带的波数

一些异核双原子分子的红外基频谱带($n = 1$)的波数:

HF	3961.0 cm^{-1}	HCl	2885.9 cm^{-1}	HBr	2559.3 cm^{-1}
HI	2230.1 cm^{-1}	NO	1875.8 cm^{-1}	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2143.2 cm^{-1}
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	2116.1 cm^{-1}	DCI	2069 cm^{-1}	DF	2870 cm^{-1}

各种异核双原子分子的基频谱带波数各不相同,而同位素不同的同一种分子,如 HCl 与 DCI , 它们的基频谱带波数又如此不同(分别为 2885.9 cm^{-1} 和 2069 cm^{-1}), 这又是为什么?

第二节 多原子分子红外光谱举例

一、三原子分子红外光谱

以水(H_2O)分子为例, 其红外光谱见表 1.1 和图 1.2。

表 1.1 水分子(H_2O)的红外光谱 (单位: cm^{-1})

物态	观测值			理论值
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	
气态	3755.8	3651.7	1595.0	
液态	3500		1630	2080, 800 以下宽峰

注: 3500 cm^{-1} 为宽谱带 $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ 叠加; 2080 cm^{-1} 可解释为 $3755.8\text{ cm}^{-1} - 1595.0\text{ cm}^{-1} = 2160.8\text{ cm}^{-1}$, 这一谱带称为差频谱带。

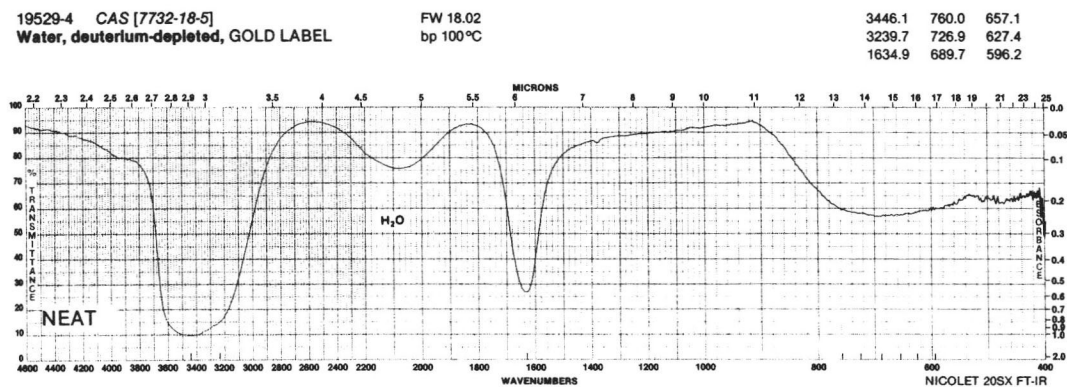


图 1.2*

由表 1.1 和图 1.2 可见, 水分子出现了 $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, $\tilde{\nu}_3$ 三个红外基频谱带。

同样是三原子分子的 CO_2 分子在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 谱区却见到两条强谱带, 即 2350 cm^{-1} 和 666 cm^{-1} 谱带。

从上述三个例子可以提出这样的问题: 为什么双原子分子 HCl 分子只出现一个基频带, 三原子分子 H_2O 分子在红外光谱中却出现三个基频带, 而同为三原子分子的 CO_2 分子只有两个基频谱带呢? 只有把分子的红外光谱理解为由分子的振动所引起, 并在振动中引起电偶极矩的改变, 这些现象才能得以解释(见下面的讨论)。

二、三氯甲烷的红外光谱

三氯甲烷的红外光谱见第四章图 4.32。

* 本书列出的所有红外光谱图, 其纵坐标均为透光度 $T(\%)$, 横坐标则为波数, 以 WAVENUMBERS 表示(单位 cm^{-1})。图中 NEAT 表示样品为纯净的样品; 而 NUJOL 则表示样品添加了石蜡。NICOLET 20SX 为作图所用仪器; FT-IR 表示傅里叶变换红外光谱图。

图中强谱带有四条： 3019.0 cm^{-1} 、 1215.5 cm^{-1} 、 758.7 cm^{-1} 和 669.2 cm^{-1} 。

还有一些弱的谱带可由这四条强谱带计算得来，这些强谱带可作为计算的基础，称之为基频谱带。

弱谱带有：

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 4200\text{ cm}^{-1} \approx 3019.0\text{ cm}^{-1} + 1215.5\text{ cm}^{-1} = 4234.5\text{ cm}^{-1} \\
 3680\text{ cm}^{-1} \approx 3019.0\text{ cm}^{-1} + 758.7\text{ cm}^{-1} = 3777.7\text{ cm}^{-1} \\
 3610\text{ cm}^{-1} \approx 3019.0\text{ cm}^{-1} + 669.2\text{ cm}^{-1} = 3688.2\text{ cm}^{-1} \\
 1420\text{ cm}^{-1} \approx 758.7\text{ cm}^{-1} + 669.2\text{ cm}^{-1} = 1427.9\text{ cm}^{-1}
 \end{array} \right\} \text{和频} \\
 \left. \begin{array}{l}
 2400\text{ cm}^{-1} \approx 1215.5\text{ cm}^{-1} \times 2 = 2431.0\text{ cm}^{-1} \\
 1510\text{ cm}^{-1} \approx 758.7\text{ cm}^{-1} \times 2 = 1517.4\text{ cm}^{-1}
 \end{array} \right\} \text{泛频(倍频)} \\
 1040\text{ cm}^{-1} \approx 3019.0\text{ cm}^{-1} - 1215.5\text{ cm}^{-1} - 758.7\text{ cm}^{-1} = 1044.8\text{ cm}^{-1} \quad \text{差频}
 \end{array}$$

这些弱的谱带(和频、泛频、差频)都可以由强谱带(基频带)加以解释。

三、三溴甲烷的红外光谱

三溴甲烷的红外光谱见第四章图 4.33。

可见， CHBr_3 分子谱带基本与 CHCl_3 分子相似，这两个分子的几条强谱带对比如下：

$$\begin{array}{ll}
 \text{CHCl}_3 & 3019.0\text{ cm}^{-1}, 1215.5\text{ cm}^{-1}, 758.7\text{ cm}^{-1}, 669.2\text{ cm}^{-1} \\
 \text{CHBr}_3 & 3019.7\text{ cm}^{-1}, 1141.7\text{ cm}^{-1}, 745.5\text{ cm}^{-1}, 693.2\text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

与上面类似：

$$\begin{array}{l}
 4140\text{ cm}^{-1} \approx 3019.7\text{ cm}^{-1} + 1141.7\text{ cm}^{-1} = 4161.4\text{ cm}^{-1} \\
 2260\text{ cm}^{-1} \approx 1141.7\text{ cm}^{-1} \times 2 = 2283.4\text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

.....

四、二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷的红外光谱

二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷的红外光谱分别见图 1.3 和图 1.4。

由图 4.32、图 4.33 及图 1.3、图 1.4 可见，几条强谱带对比值如下：

$$\begin{array}{ll}
 \text{CHCl}_3 & 3019.0\text{ cm}^{-1}, 1215.5\text{ cm}^{-1}, 758.7\text{ cm}^{-1}, 669.2\text{ cm}^{-1} \\
 \text{CHBr}_3 & 3019.7\text{ cm}^{-1}, 1141.7\text{ cm}^{-1}, 745.5\text{ cm}^{-1}, 693.2\text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

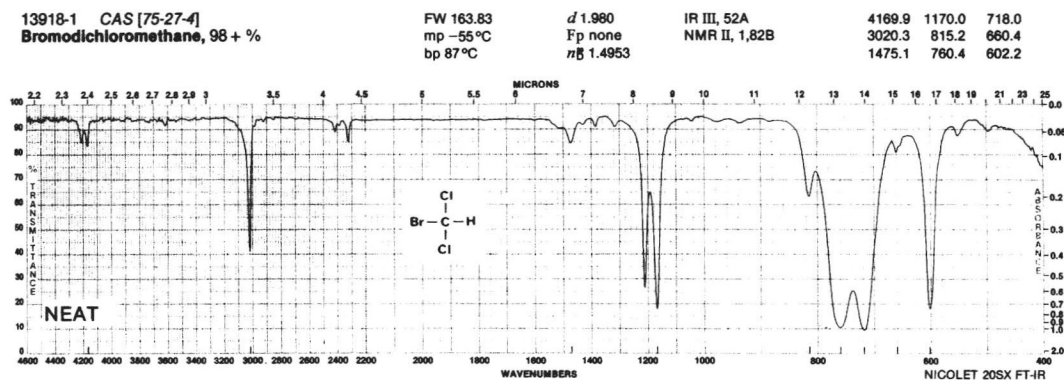


图 1.3

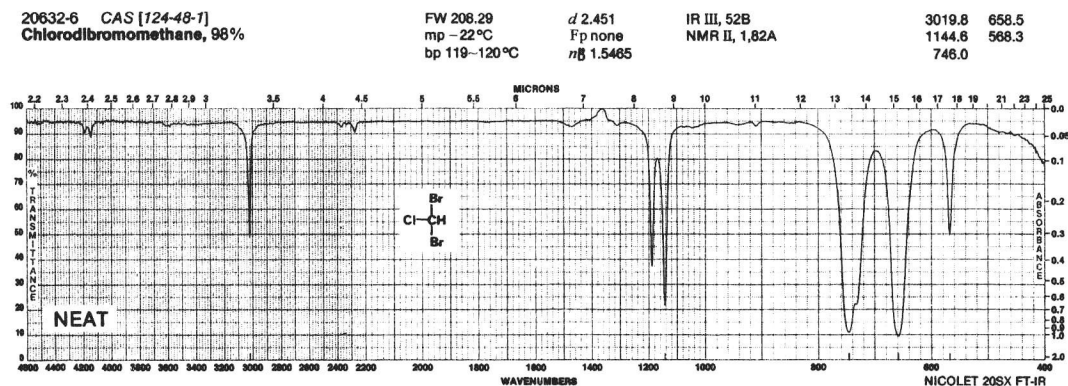


图 1.4

CHCl_2Br 3020.3 cm^{-1} , 1213.0 cm^{-1} , 1170.0 cm^{-1} , 760.4 cm^{-1} , 718.0 cm^{-1} , 600.4 cm^{-1}

CHClBr_2 3019.8 cm^{-1} , 1190.0 cm^{-1} , 1144.6 cm^{-1} , 746.0 cm^{-1} , 658.5 cm^{-1} , 568.3 cm^{-1}

其中, CHCl_2Br 及 CHClBr_2 的一些弱带可解释为:

$$4210 \text{ cm}^{-1} \approx 3020.3 \text{ cm}^{-1} + 1213.0 \text{ cm}^{-1} = 4233.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$4190 \text{ cm}^{-1} \approx 3020.3 \text{ cm}^{-1} + 1170.0 \text{ cm}^{-1} = 4190.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$4190 \text{ cm}^{-1} \approx 3019.8 \text{ cm}^{-1} + 1190.0 \text{ cm}^{-1} = 4209.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$4142 \text{ cm}^{-1} \approx 3019.8 \text{ cm}^{-1} + 1144.6 \text{ cm}^{-1} = 4164.4 \text{ cm}^{-1}$$

五、四氯化碳的红外光谱

四氯化碳的红外光谱见图 1.5。

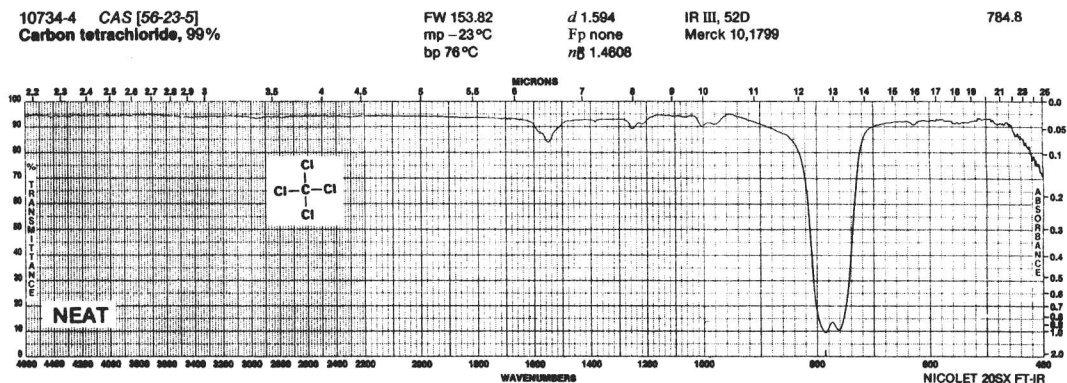


图 1.5

图中强谱带有两条: 785 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 。对比图 4.32 和图 4.33, 3020~3005 cm^{-1} 谱带与 1140 cm^{-1} 附近的谱峰在图 1.5 中都没有了, 可见这些谱带与分子中的 H 有关; 进一步研究可以知道前者为 $\nu_{\text{C-H}}$ 的伸缩振动, 后者为 $\nu_{\text{X-CH}}$ 的变形振动, 而 800~700 cm^{-1} 的谱峰为 $\nu_{\text{C-Cl}}$ 、700~600 cm^{-1} 的谱峰为 $\nu_{\text{C-Br}}$ 伸缩振动所引起。图 1.5 中的 1580 $\text{cm}^{-1} \approx 785 \text{ cm}^{-1} \times 2 = 1570 \text{ cm}^{-1}$, 1550 $\text{cm}^{-1} \approx 760 \text{ cm}^{-1} \times 2 = 1520 \text{ cm}^{-1}$, 这些皆为泛频峰。

六、直链饱和烷烃红外光谱

直链饱和烷烃以正十一烷为例，如图 1.6 所示。

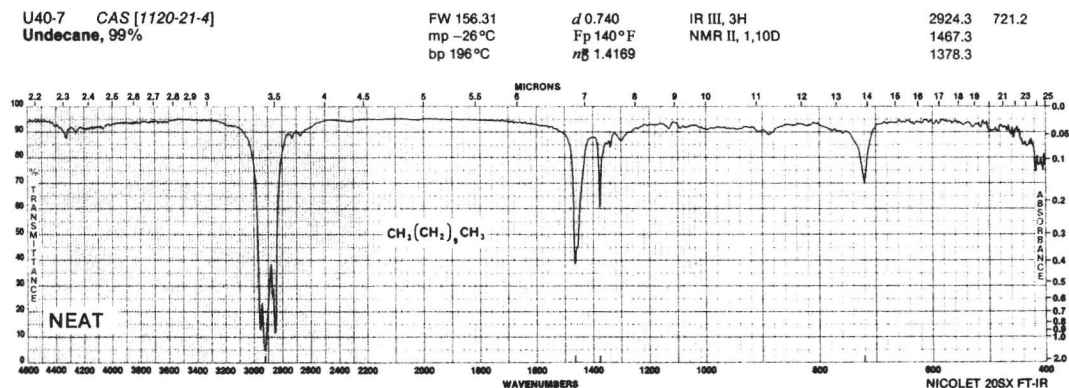


图 1.6

其他直链饱和烷烃的红外光谱图也很相似，只是相关谱带的相对强度有所改变而已。在这些谱图上均能看到：

(1) 所有谱图均出现下列谱带：2960 cm⁻¹、2920 cm⁻¹、2870 cm⁻¹、2850 cm⁻¹、1460 cm⁻¹、1380 cm⁻¹ 和 720 cm⁻¹。(谱带波数与这些数值一般不会相差大于 10 cm⁻¹，下同)

(2) 随着分子中—CH₂—和—CH₃个数的不同，2960 cm⁻¹与 2920 cm⁻¹和 1460 cm⁻¹与 1380 cm⁻¹的相对强度发生变化，2960 cm⁻¹与 1380 cm⁻¹谱带相对 2920 cm⁻¹与 1460 cm⁻¹越来越弱。

(3) 720 cm⁻¹谱带的强度随—(CH₂)_n (n ≥ 4)中的 n 值变化， n 值越大，谱带越强。

七、支链饱和烷烃红外光谱

支链饱和烷烃以 2,2,3-三甲基丁烷为例，如图 1.7 所示。

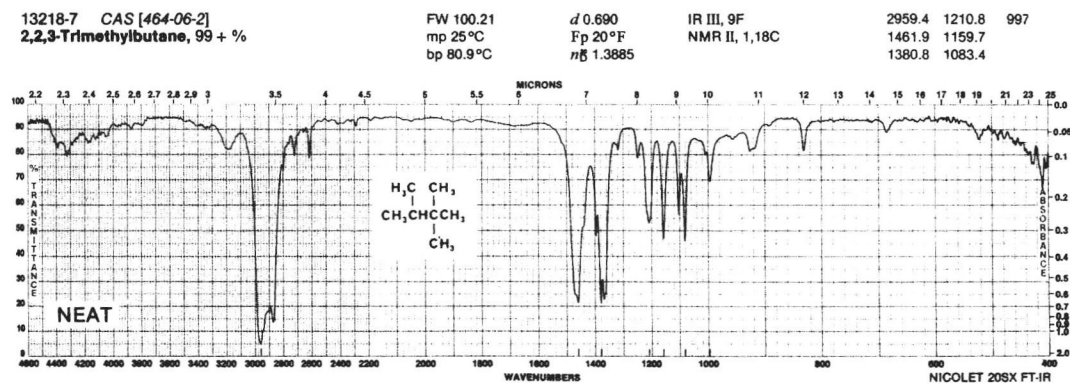


图 1.7

除了上述说明过的一些特征光谱峰外，在 1300~800 cm⁻¹ 区间，出现了许多直链烷烃没有出现的谱峰，这又是为什么？(见后文解释)

八、环烷烃红外光谱

环烷烃以十氢化萘为例，如图 1.8 和图 1.9 所示。

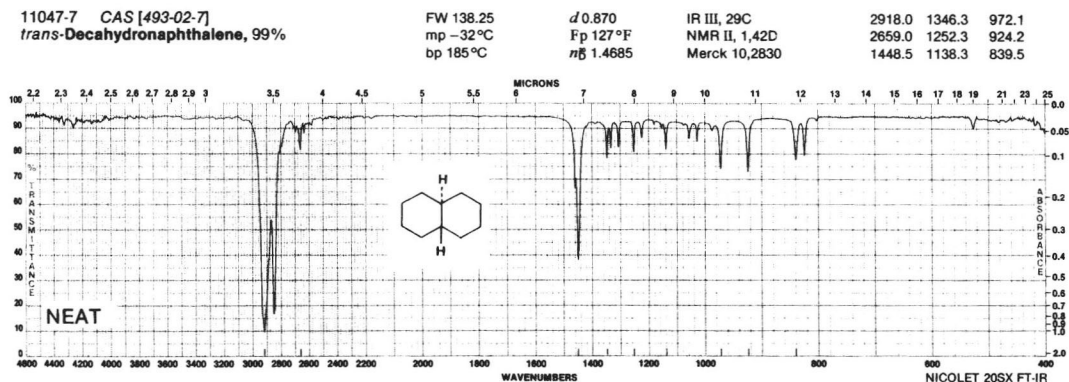


图 1.8

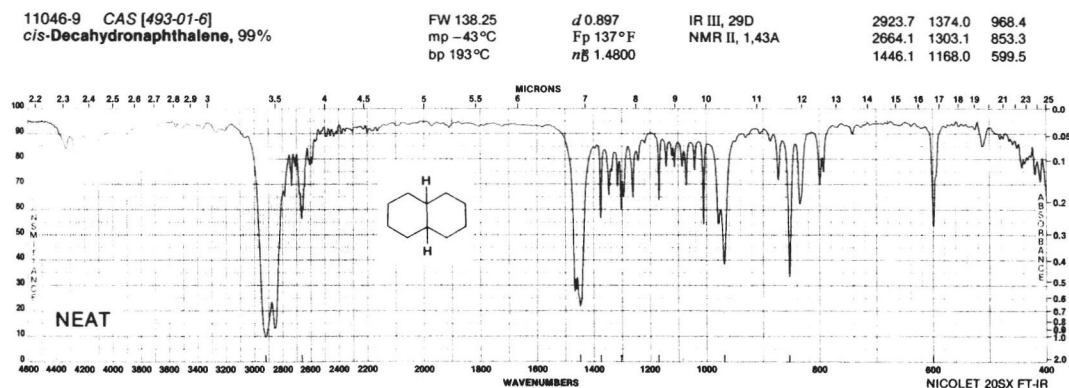


图 1.9

图 1.8 和图 1.9 的两个分子只是构型不同，但是，两者的红外光谱却差别如此之大，要想弄清楚产生这些差别的原因，就必须了解振动光谱理论。这里需要指出的是，红外光谱是鉴别分子构型的十分有用的工具。

要解释上述种种现象，需要考虑以下几点：

(1) 把红外光谱理解为分子中原子核之间的相对振动所引起，因而要用分子振动的理论来处理。

(2) 要出现红外光谱，在振动中分子的电偶极矩必须改变，改变越大，谱峰强度越大；在振动中若电偶极矩不改变，则不能出现红外光谱。例如 H_2 、 N_2 、 O_2 等同核双原子分子就不能出现红外光谱，尽管这些双原子分子有振动频率，但它们在振动中电偶极矩没有改变。

(3) 分子是微观体系，需要用量子力学理论进行处理。