

红外光谱分析 100例

〔美〕中西香尔

P. H. 索罗曼 著

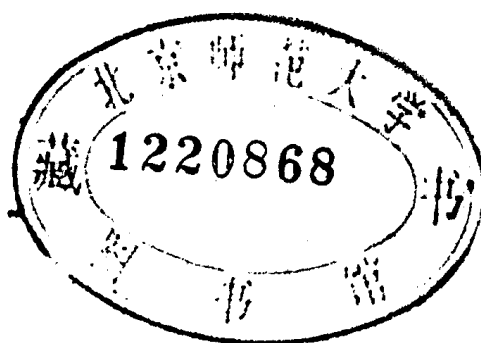
科学出版社

红外光谱分析 100 例

[美] 中西香爾 著
P. H. 索罗曼

王绪明 译

JUL 11 30 116



科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是红外光谱分析入门读物。它简练地阐述了红外光谱的基本概念和原理,精练地概括出各类有机化合物官能团的特征频率关系表,有重点地举例分析了100例红外光谱图。本书的特点是简明扼要,深入浅出。可供从事化学分析工作的人员和大专院校师生阅读。

Koji Nakamshi, P. H. Solomon
Infrared Absorption Spectroscopy
Holden-Day, Inc., 1977

红 外 光 谱 分 析 100 例

〔美〕 中 西 香 爾 著
P. H. 索罗曼

王绪明 译

责任编辑 王玉生 刘胜利

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

1984年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16
1984年8月第一次印刷 印张:11 1/4
印数:0001—9,700 字数:252,000

统一书号:13031·2546

本社书号:3496·13—4

定价: 1.80 元

译 者 的 话

红外光谱系研究化合物分子结构的有力工具之一,它广泛应用于化学、医药、生化代谢、石油化工等各个领域。但一般科技人员特别是初学者感到较难的是红外光谱的解释,因为这既需要一定的理论基础,又需要一定的实践经验。中西香爾教授所著《红外吸收光谱学》简要叙述了红外光谱的基本概念;系统总结了化学基团与其振动频率之间的关系;重点解析了 100 例红外光谱图。该书深入浅出、通俗易懂,实为深入解析红外光谱入门之阶梯。据其内容将本书中译本定名为《红外光谱分析 100 例》。

中译本系根据 1977 年英文第二版译出,原著初版于 1960 年日本东京南江堂书屋,再版不仅增补了新的内容及红外光谱图例题解答,而且增加了激光喇曼光谱的内容,因此更具参考意义。鉴于原文中 100 例思考题在解答篇中皆已提到,为减少篇幅故将其删去,但这并不损害作者的原意。另外对原文中错误之处已作修正。

本书承蒙曹金鸿副教授审阅,特此致谢。

限于译者水平,译文中定有错误和不妥之处,望读者指正。

前 言

本人能为出版15年之久的本书的再版书写前言甚感荣幸。五十年代末我首次见到中西香爾教授的《红外吸收光谱学》日文原著。当时红外光谱已是有机化学家广为应用的物理方法，而对核磁共振光谱的应用只是几年前的事。鉴于该书通俗易懂，可供研究生以及具有一定实践经验的化学工作者参考。为此，我曾建议将其译为英文，后经作者收集了大量化合物的红外光谱，一方面作为问题提出，另一方面又对光谱图加以解释，还增加了附录以便于自学用。至1962年本书英文版问世。

十五年来，有机化学方法论特别是物理方法的应用发生了很大的变革。质子核磁共振光谱(NMR)、质谱(MS)已成为强有力的分析工具，顺磁共振(CMR)亦广为应用。但目前一些有机化学家特别是十年前入学的大学毕业生只倾向于应用核磁共振和质谱，而对红外光谱学等一些极为有用、有时甚至是唯一解决问题的可靠方法却加以忽视，故对红外法仍应重视。此外，红外光谱仪价格比较便宜、操作较简便、应用广泛而且经过短期训练即可对图谱数据进行分析。

实践证明：将仪器分析与经典方法相结合更能解决问题，而红外光谱学为最佳之例。中西香爾教授为国际公认的红外、核磁以及联合运用研究的专家，他对此作了重要贡献。本书再版除按原著翻译外，增补了喇曼光谱一章以及很多新的例子。我预祝本书将和原著一样深受广大读者的欢迎，更希望十五年以后我仍有机会再为本书写第三版前言。

C. 狄拉西

1977年3月于美国斯坦福大学

序 言

为了有效地在定性分析问题上应用红外光谱学,熟悉光谱的外貌以及各种特征吸收带的吸收范围十分重要,要达到此目的,最简单的方法是熟悉各种实际的光谱图,本书就是根据这一目的编排的。第一章是简短的绪言;第二章提出了定性数据的各种表格;第三章和第四章叙述了影响吸收带位置和强度的各种因素。为了补充和扩大表格中的内容,在思考题一章提出了许多供解析的光谱图(中译本已略,理由同前——译者注),在红外光谱解析一章中叙述了各个吸收带的归属和光谱图的解析。

各个表格内“图”的一栏中,圆圈里的数字表示思考题的号数,以此可找到其特征吸收带。

在光谱解析一章中,各吸收带解释后面之括号内数字系指各基团的标准吸收范围。

鉴定各基团时,红外光谱和核磁共振数据可互为补充。例如:各种甲基,如双-二甲基、甲氧基和 N-甲基,如果利用核磁共振光谱极易鉴别,因此在附录中增加了化学位移表。(中文版保留了第一版中之表3。自旋-自旋偶合常数——译者注)

本书于1960年在日本初版(东京南江堂书屋出版),目前书中定性分析部分即前四章系经过稍加修改后的译文,而思考题(100例)和光谱解析这二章大部分经过重写,其中包括从 IRDC 卡片中收集的红外光谱图(IRDC 系日本红外光谱数据协会即 Infrared Data Committee 的缩写——译者注)。(下略)

中西香爾

1962年4月11日于东京

* * * *

本书初版于1962年发表后,在 D. H. R. 巴顿和 C. 狄拉西教授的推荐下,不久即得到美国化学会的公认,为此甚为荣幸。

P. H. 索罗曼讲师曾参加初版的英文翻译工作。书中各种特征频率关系表,早在1960年即或多或少地经过证实,现经电子计算机校正亦基本无误。

本书再版的特点主要是对若干章节进行了修改;修订和增补了各种表格和光谱图,并且增加了激光喇曼光谱一章内容。(下略)

中西香爾

1976年12月31日于纽约

目 录

译者的话

前言

序言

第一章 红外光谱	1
第二章 特征频率表	8
2.1 吸收带位置	8
2.2 吸收强度	8
2.3 归属	9
表 1. 烷烃类化合物	10
表 2. 烯烃类化合物	13
表 3. 芳香族化合物	18
表 4. $X \equiv Y$, $X=Y=Z$ 基	18
表 5. 醇类和酚类	20
表 6. 醚类及其有关基团	25
表 7. 胺类和铵盐	26
表 8. 羰基	30
表 9. 硝基、亚硝基等	37
表 10a. 杂环化合物	39
表 10b. 吡啶类	40
表 10c. 单取代吡啶	40
表 11. 含硫基团	41
表 12. 含磷基团	42
表 13. 含硅基团	43
表 14. 含卤素及其它基团	44
表 15. 无机盐类	45
第三章 吸收带的位置和吸收强度	46
3.1 吸收带位置	46
3.2 氧化作用	51
3.3 吸收带强度	51
第四章 吸收带位移举例	54
第五章 激光喇曼光谱	59
5.1 引言	59
5.2 喇曼光谱举例	64
红外光谱分析 100 例题与解答	75
附录一、核磁共振数据	163

表 1. 甲基、亚甲基、次甲基质子的化学位移近似值	163
表 2. 各种特点质子的化学位移	164
表 3. 自旋-自旋偶合常数, J	164
附录二、波数波长换算表.....	165
内容索引.....	170
化合物索引.....	171

第一章 红 外 光 谱

红外光谱被普遍认为是化合物较为特征的性质之一。

波长范围从 0.75 微米 (1 微米 = 10^{-4} 厘米, 以 μ 表示) 到 200 微米称红外区, 在此波长以下者称可见区, 以上者称微波区 (见图 1.1)。

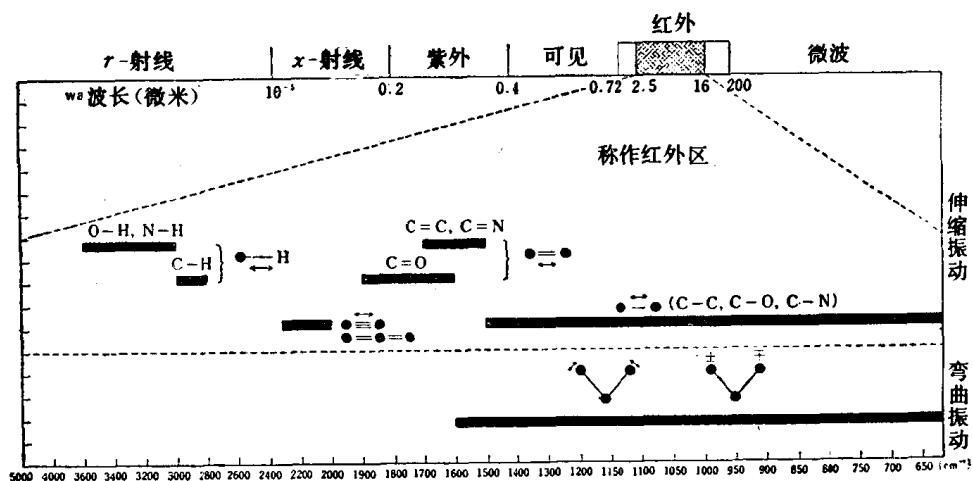


图 1.1 伸缩和弯曲振动

但是通常所说红外区主要指 2.5 微米和 40—50 微米之间的范围; 较短的波长区称近红外区, 较长的波长区称作远红外区. 远红外区的波长可延伸至 10 厘米⁻¹, 在此范围内主要提供一些重原子或键扭转 (bond torsions)^① 的情报, 它仍然是颇为特殊的范围。

红外线的波长多以波数表示, 波数是波长 (以厘米为单位表示) 的倒数, 单位是厘米⁻¹. 例如 2.5—25 微米范围即相当于 4000—400 厘米⁻¹. 分光光度计常采用波长和波数这二种线性型式, 但目前使用波数单位的更为广泛。

所有分子都是由化学键连结起来的原子组成. 原子和化学键的振动类似于作恒定振动的弹簧和小球组成的系统, 该系统的振动可认为是由伸缩振动和弯曲振动二种形式组成, 其振动频率不仅与化学键 (如 C—H 或 C—O 键) 的性质有关, 而且也受整个分子及环境的影响. 此与弹簧小球系统所遇到的情况类似, 在该系统中, 单一弹簧的振动是在其它系统的部分感应下产生的. “如果给它能量则这一系统的内部运动将增大”. 同样, 伴有电子振动的键振动, 如果用一束电磁波 (红外线) 照射, 则其振幅亦将增加. 分子和弹簧-小球系统的差别, 在于前者的振动能阶是量子化的; 因此, 只有特定频率的红外线完全符合于导致化学键能阶变迁的需要时才被吸收, 即特殊振动的振幅是按一定的量突然增加, 而不是连续的. 当某一样品受到一束频率连续变化的红外线辐射时, 分子将吸收某些频率作为能量消耗于各种化学键的伸缩振动或弯曲振动. 此时透射的光线在吸收区自然将

① J. W. Brosch, *et al.*, “Chemical Far Infrared Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy Reviews*, **1**, 187 (1968).
K. B. Whetsel, “Near-Infrared Spectrophotometry”, *Appl. Spectrosc. Reviews*, **2**, 1 (1968).

有所减弱,如果以透射的红外线强度对波数(或波长)作图,则将记录一条表示各个吸收带位置的吸收曲线,即为红外光谱。

如上所述,分子中各键的频率是受整个分子的环境所影响。但是某些键具有不同的特征,例如三键比单键强,而X—H类型的键(N—H, O—H, C—H等)末端具有特别轻的氢原子。相当于强有力的弹簧末端连接着特别轻的小球。就象弹簧-小球系统一样,这些键的振动受分子其它部分的影响较小,因而这些特殊键的伸缩振动频率根据各个键的类型而在某一范围内显特征吸收;它们集中表现在 3600—1500 厘米⁻¹范围(见图 1.1)。C=O 伸缩频率出现在 2000 和 1500 厘米⁻¹之间,而且吸收带很强,可区别不同环境下羰基化合物的结构,因此,羰基的吸收带在有机化学中非常有用。

在 1600 厘米⁻¹以下区域出现的吸收带,系由于单键 C—C, C—N, C—O, C—X (卤素)等的伸缩振动,也有由于键的弯曲振动。单键的结合强度大致在同一数量级,此外各个键的连结常常是累加的,例如 C—C—C—O, 结果是互相作用较强,各吸收带出现的范围较宽,甚至其结构稍微改变则吸收带的位置就有所变化。

红外光谱的频率范围在 1300 厘米⁻¹以下称作“指纹区”,每个化合物都有它自己特殊的光谱。但是当应用指纹区鉴定化合物时必须谨慎,因为虽然化合物不同,但其光谱却非常类似(例如,脂肪酸同系物的溶液光谱),因此,一个简单的化合物由于制备样品时的条件不同以及多晶现象等(见例题 25),可得到不同的光谱。

下面我们来讨论决定吸收带位置的因素,由原子质量 m 和 m' 组成的双原子分子,其振动频率可由方程 (1.1) 表示。

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(m+m')}{mm'}} \quad (1.1)$$

其中 C 为光速, f 为力常数(表示键强或键的能阶大小,相当于弹簧的虎克常数), X—H 键以及较大分子中多重键的伸缩频率也可近似地用上式表示。从 (1.1) 式可以看出:吸收带的位置决定于键强以及与键相联结的原子质量。如果键比较强、原子质量比较小,则其键的振动频率较高,即键振动时所需的能量较高。例如:单键、双键、叁键其振动频率分别为 700—1500 厘米⁻¹、1600—1800 厘米⁻¹和 2000—2500 厘米⁻¹(见图 1.1), 如果与键相联结的原子质量相同,则键强愈高吸收频率也愈高。在类似情况下,如果与键相联结的是重原子,则吸收频率降低,例如, O—H 键的伸缩振动在 3600 厘米⁻¹, 而 O—D 键则降至 2630 厘米⁻¹, 此时键强相同,所不同的仅为原子质量增加。同样,弯曲振动频率的差别,其解释也是如此。

一般应用于解释分子结构的特征吸收带,多出现在一定范围内,在该范围内与分子的其它部位无关,如由含有特别轻的氢原子和特别强的多重键组成的化学键都是如此。但由于单独的键振动往往不是与分子的其它部分无关,因此吸收带位置变化是很复杂的,此种吸收带位置的变化在定性分析中为一十分重要因素。

通常一种振动并不一定都伴有一条吸收带,而仅仅当振动引起分子内原子间的排列方式发生变化时,也就是引起偶极矩变化时才产生吸收。此种变化越大则吸收也越强。因此,碳氢键的吸收带较弱(因为仅由碳和氢原子组成),但是,由各种电负性差异极大的原子连结成的化学键,例如: C—N, C—O, C=O, C≡N 等,则吸收带一般都很强。虽然如上所述单键的弯曲振动和伸缩振动频率出现在同一范围,但是 C—O 和 C—N 伸缩

振动频率仍能很容易加以鉴别,因为它们比 C—C 的伸缩频率强度大得多。

凡是在某一范围内出现的吸收带强度很高,对于某一基团也很特征而且可用于基团的鉴别,这种吸收带称作特征吸收带,吸收带的位置称作特征频率。由于四十年代以后科学家们积累了大量有关特征吸收带的频率数据,因此,目前指纹区的许多吸收带也能有效地作为各种吸收带的特征。

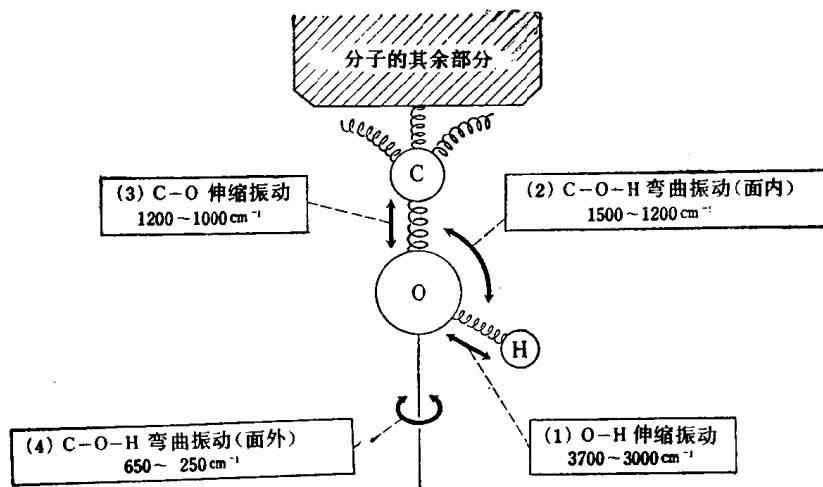
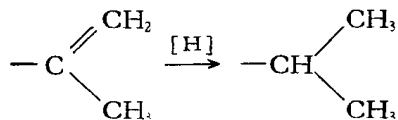


图 1.2 乙醇羟基的振动吸收

图 1.2 表示乙醇羟基的特征吸收,不管是哪一种分子,凡是含有羟基的皆出现这些吸收带,由于羟基伸缩吸收带(1)的频率很高,而 C—O 伸缩吸收带(3)的强度很强,因此对于鉴别特别有用。弯曲振动频率(2)和(4)虽然很少作为鉴定用,但也有时使用。可是,由于一个特征键的振动受周围其它各键的影响比较敏锐,因此,其吸收带的位置和强度都是根据分子的结构和测定时的状态而有所不同。例如:图 1.2 所示的 4 种羟基吸收将决定于:羟基是否接在伯、仲、叔碳原子上;基团是否为游离基,分子间氢键、或分子内氢键;氢键强度等等。因此与类似结构和已知化合物的吸收带比较,即可推测羟基的类别及其状态。如果测定条件(溶剂等)有所改变,或化学结构(如氧化为酮、乙酰化等)伴有吸收带的某些变化,那么这些推测将需进一步确证。例如,如果某一化合物的异丙烯基被还原后,其特征频率应消失,而代之以的将是异丙基的特征吸收频率,这些将为上述论断提供有力的证据,



目前多数基团的振动频率数据系来源于四十年代以后所用的自动记录仪器,这些数据已编成了书、表和卡片等,是鉴定各种基团不可缺少的工具。上述定性分析是红外光谱学用途中很重要的一个方面。吸收带直接反映了分子键的状态,它为理论上的研究提供了重要依据。吸收带的强度与样品的含量成正比,它导致了红外光谱学的另一重要应用,即定量分析。

测量

波数的校正通常使用聚苯乙烯薄膜(图 1.4),也可采用大气中 H_2O 的光谱进行校正(图 1.3),高精密度的测量系采用国际纯化学和应用化学协会(IUPAC)根据茚、环己酮和樟脑混合物制成专用的波数校正表^①。吸收池厚度可根据测得的干涉波纹图计算(参照例题①)。实验时对溶剂的要求是:配制固体样品溶液时不损伤氯化钠吸收池窗片,也不与样品起反应;各溶剂的光谱中,其透光率在小于 35% 的范围内则将发生干扰。非极性溶剂如四氯化碳(和二硫化碳)最为适用(图 1.6 和 1.7),但极性较强的氯仿因其溶解能力较强也广为应用(图 1.8),象对二氧六环和四氢呋喃等极性溶剂只在特殊情况下才被使用(图 1.9 和 1.10)。

固体样品亦可使用“研糊”Nujol 法(也叫矿物油法,即将固体样品与液体石蜡油或精制凡士林油在玛瑙乳钵中研磨均匀,然后夹于二块盐片间测量——译者注)或溴化钾压片法测量。这两种方法可互相补充。因为由 Nujol 本身的吸收所产生的干扰范围在溴化钾光谱中无干扰,但是溴化钾压片法常常因吸收水份而在 3300 厘米^{-1} (中等强度 O—H 伸缩振动)和 1640 厘米^{-1} (弱, H—OH 弯曲振动)出现吸收带(除去水份的方法可见第 47 页)。

各种棱镜材料透光的波长范围见表 1.1, 波长校正及各种溶剂的光谱图见图 1.3—1.10。

表 1.1 棱镜材料透光的波长范围^①

材 料	最佳波长范围(微米)	可适用范围(微米)	溶解度 (20℃) 克/100 克水
玻璃	0.3—2	0.3—2	不溶
水晶	0.3—3.5	0.2—4	不溶
氟化锂	0.6—6	0.2—6.5	0.27
氟化钙	0.2—9	0.2—9.5	0.016
氯化钠	2—15.5	0.2—17	36.6
溴化钾	10—25	0.2—25	54.0
氯化银	2—20	0.2—22	0.00015
KRS-5 (TlBr—TlI)	2—40	1—40	0.05
氟化钡	0.2—13	0.2—13.5	0.17
溴化铯	10—37.5	1—38	124.0

① 来源于: Perkin-Elmer, *Instruction Manual* 3B, 9(1954)。

用作吸收池窗片时,其限度比表中所示的波长范围长 1—2 微米。

波长校正

对于棱镜和光栅分光光度计波长的精密校正,可参考以下专著: 国际纯化学和应用化学协会(分子结构和光谱学)主编的《红外分光光度计波长校正表》, Butterworths, London, 1961。

① R. N. Jones *et al.*, *Canadian Journal of Spectroscopy* 20, 33(1975)。

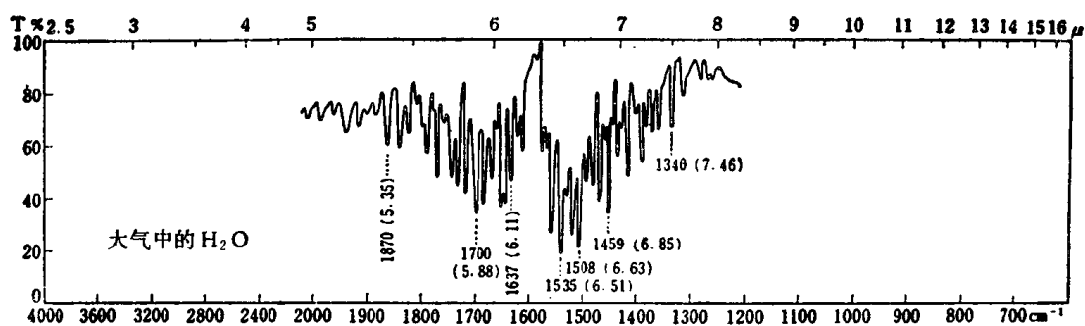


图 1.3 单光路仪器测定的光谱图。校正波数时,应使用显著的吸收带

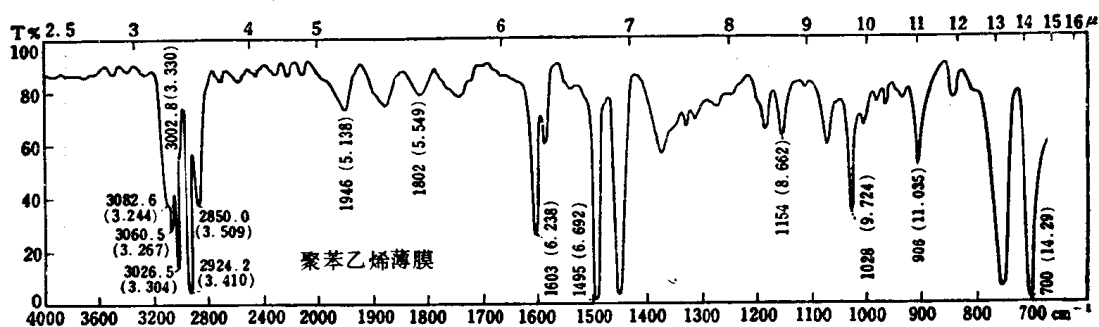


图 1.4 采用 3026、3003、2924、1603、1495、906 cm^{-1} 及其它一些吸收带校正波数。聚苯乙烯薄膜通常装在一个简易的架子上,也可用于调节分光光度计的记录条件

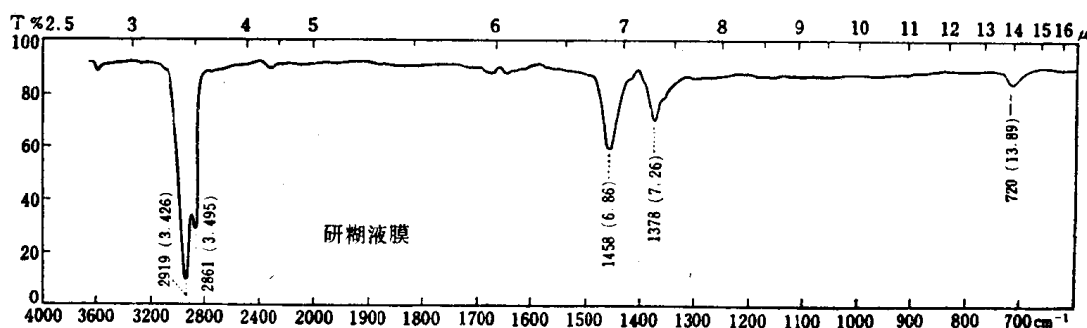


图 1.5 适于固体样品。各吸收带系由于亚甲基和甲基的振动

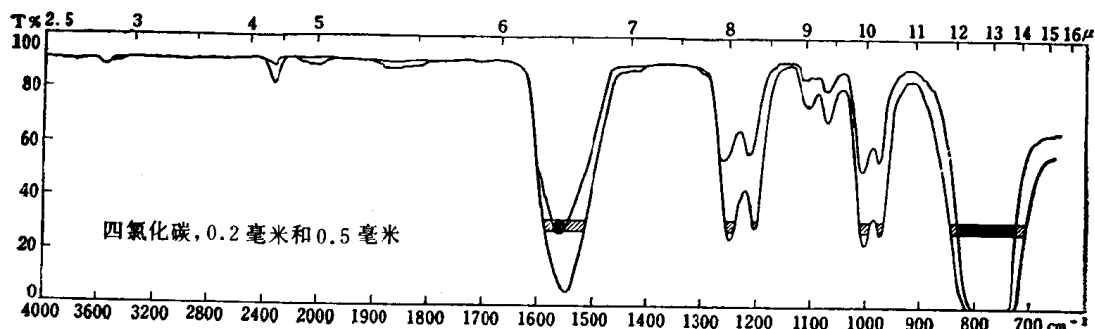


图 1.6^① 普通溶剂。特别适于高频范围

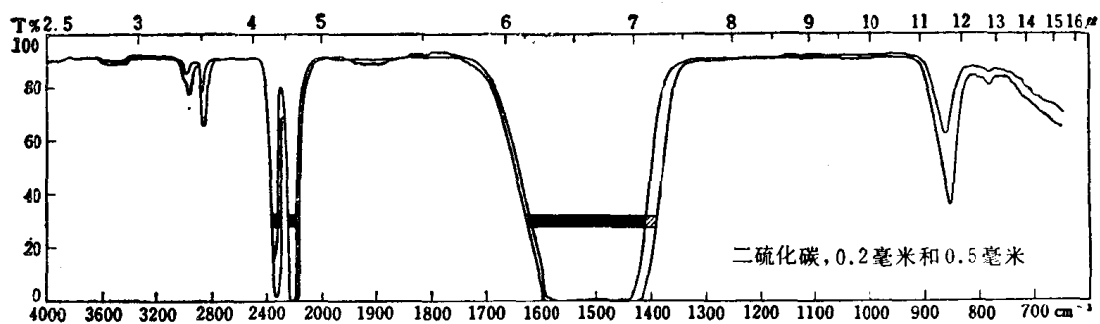


图 1.7^① 普通溶剂。特别适于低频范围,由于该溶剂具有毒性和易燃,故使用固定吸收池测定为宜,伯胺、仲胺能与二硫化碳发生缩合反应而生成烷基二硫代氨基甲酸酯,应予以注意。
[R. N. Jones, et al.: "Chemical Applications of Spectroscopy", p. 511, 1956.]

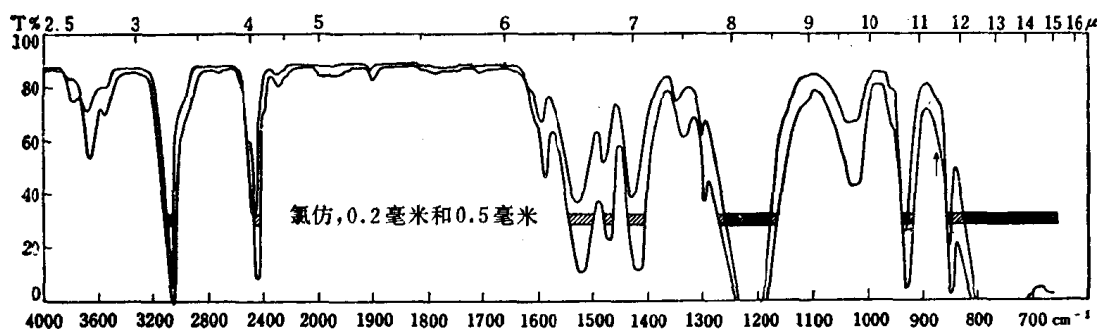


图 1.8^① 普通溶剂。商品氯仿中含 1—2% 乙醇作为稳定剂,观察 880 厘米⁻¹左右的小吸收带(图中箭头所指部位)则很易检出。当测定时,如果样品与氯仿中的乙醇反应或形成氢键,则可事先通过氧化铝柱、硅胶柱或其它方法将乙醇除去^②。不含乙醇的氯仿大约可贮放一周;观察 1810 厘米⁻¹吸收带检测是否生成光气

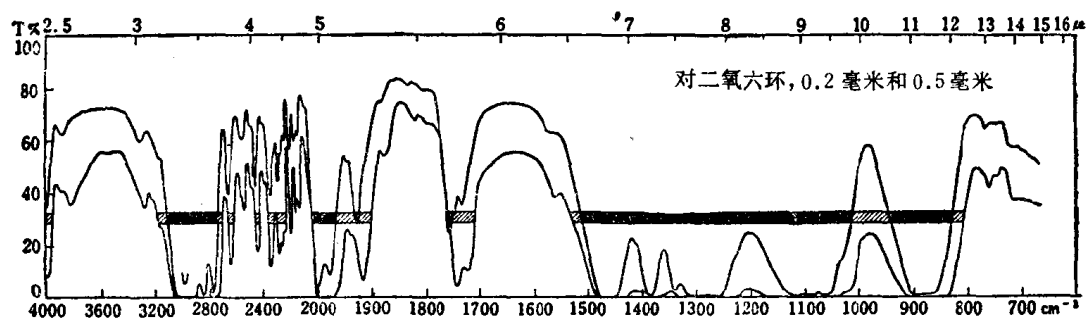


图 1.9^① 特殊溶剂。适于氢键的研究等

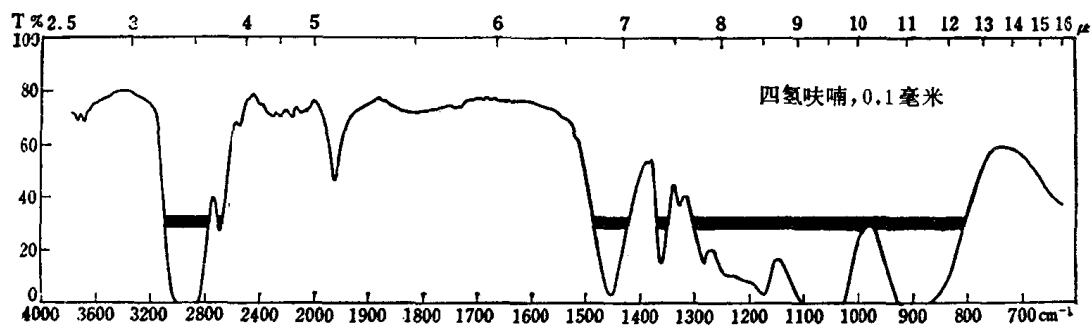


图 1.10^② 特殊溶剂。适于氢键的研究等

①图 1.6—1.10 中透光率在 35% 以下范围受到遮蔽,各种溶剂都不能用于这些特殊范围。

②D. D. Perrin, et al, "Purification of Laboratory Chemicals", p. 110., Pergamon Press, Oxford, 1966.

参 考 文 献

I. 一般参考文献

- [1] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," 3rd, Methuen, London, 1975.
- [2] L. J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies," Methuen, London, 1958.
- [3] F. F. Bentley, L. D. Smithson and A. L. Rozek, "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies —700 to 300 cm^{-1} , A Collection of Spectra, Interpretation and Bibliography," Interscience, Div. of Wiley, New York, 1968.
- [4] N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 397 (1950).
- [5] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy," Academic Press, New York, 1964.
- [6] N. B. Colthup, "Interpretation of Infrared Spectra," ACS Audio Course, American Chemical Society, Washington, 1971.
- [7] R. T. Conley, "Infrared Spectroscopy," Allyn and Bacon, Boston, 2nd ed., 1972.
- [8] A. D. Cross, "Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy," 3rd ed., Butterworth, London, 1969.
- [9] K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen and R. N. Jones, "Infrared Absorption Spectra of Steroids," Interscience, New York, 1953.
- [10] A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson and F. F. Bentley, "Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy," Academic Press, New York, 1970.
- [11] M. St. C. Flett, "Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-Red," Elsevier, Amsterdam, 1963.
- [12] A. R. Katritzky, ed., "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry," Vol. II, Academic Press, New York, 1963.
- [13] O. E. Meloan, "Elementary Infrared Spectroscopy," Macmillan, New York, 1963.
- [14] R. G. J. Miller, ed., "Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy," Heyden, London, 1965.
- [15] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds," Wiley New York, 1970.
- [16] J. P. Phillips, "Spectra-Structure Correlation," Academic Press, New York, 1964.
- [17] W. J. Potts, Jr., "Chemical Infrared Spectroscopy, Vol. I Techniques," Wiley, New York, 1963.
- [18] C. N. R. Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy," Academic Press, New York, 1963.
- [19] F. Schienmann, ed., "An Introduction to Spectroscopy Methods for the Identification of Organic Compounds, Vol. I," Pergamon Press, 1970.
- [20] J. E. Stewart, "Far Infrared Spectroscopy," in *Interpretive Spectroscopy*, S. K. Freeman ed., New York, Reinhold, 1965.
- [21] H. A. Szymanski, "I. R. Theory and Practice of Infrared Spectroscopy," Plenum Press, New York, 1964.
- [22] H. A. Szymanski, "Correlation of Infrared and Raman Spectra of Organic Compounds," Her-tillon Press, Cambridge Springs, Pa. 1969.

II. 光谱参考文献

- [1] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800—45 cm^{-1})," Academic Press, New York, 1971.
- [2] Charles J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," 2nd ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
- [3] ASTM-Am. Soc. for Testing and Materials, Alphabetical List of Compound Names, Formulae and References to Published Infrared Spectra, an Index to 92,000 Published Infrared Spectra, Amer. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1969; there is also a Molecular Formula List and a Serial No. List.
- [4] IRDC-Infrared Data Committee of Japan; Nankodo, Haruki-cho, Hongo, and Tokyo.
- [5] SADTLER-Catalog of Infrared Spectrograms, Sadtler Research Laboratories, 3314-20 Spring Garden Street, Philadelphia, Pa.
- [6] *Documentation of Molecular Spectroscopy* (DMS), Butterworths Scientific Publications, London; and Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstrasse, West Germany.
- [7] API-Selected Infrared Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Project 44, Department of Chemistry, Texas A & M University, College Station, TX 77843.

第二章 特征频率表

2.1 吸收带位置

除注明外,各吸收带通常出现在所示位置 ± 10 厘米⁻¹以内。多数化合物的数据是在非极性稀溶液中测定的。任一分子的内部因素和外部因素如溶剂作用、分子内氢键和分子间氢键、邻近基团的电效应、空间张力以及其它空间效应等,都将使吸收带的正常位置发生位移。

各表中非实际使用的吸收带都用斜体字表示,有些则全部省略,如指纹区的骨架振动。

2.2 吸收强度

在红外光谱的定性分析中,其强度通常用符号 VS (很强)、S (强)、m (中等)、W (弱) 等表示。人们在分析红外光谱时往往自行指定这些符号,相应的 ϵ^a 值见下表 2.1。

表 2.1 吸收强度

强 度	ϵ^a
很强 (VS)	200
强 (S)	75—200
中等 (m)	25—75
弱 (W)	5—25
很弱 (VW)	0—5

表 2.1 中所示的实测(或表观,下同)分子吸收系数 (ϵ^a), 除为习惯上常用符号外,其定义如下:

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

其中, ϵ^a : 实测分子吸收系数

C: 浓度,克分子/升

L: 吸收池厚度,厘米

T_0 和 T : 入射光和透射光强度,由于狭缝较宽,因此并非在严格地单色光条件下所测。据此, $\log_{10} \left(\frac{T_0}{T} \right)_\nu$ 系当仪器固定波数 ν 时所测得的实测吸光度,而不是比尔-朗布特定律中的真实吸收度。

实测积分面积定义如下:

$$B = 2.303 \int \epsilon^a \cdot d\nu$$

实测吸收强度变换为真实克分子吸收系数的方法以及积分面积 (A), 可参考文献 (1).

表 2.1 中的 ϵ' 值仅为吸收强度的粗略划分, 因为各数值根据所用仪器、狭缝宽、温度、溶剂和其它各种实验条件的不同而往往有所变化. 真实克分子吸收系数 ϵ 和 ϵ' 之间的差别也是可变的 (ϵ 值比 ϵ' 大 0—20%). 近来由于仪器的发展, 特别是广泛使用光栅仪器之后, 已有可能测得更加可靠的 ϵ' 值; 但 ϵ' 值的重新测定并未引起足够的重视, 基团分析^[2]时 ϵ' 值虽然很重要, 但仍缺少可靠的 ϵ' 值测定数据.

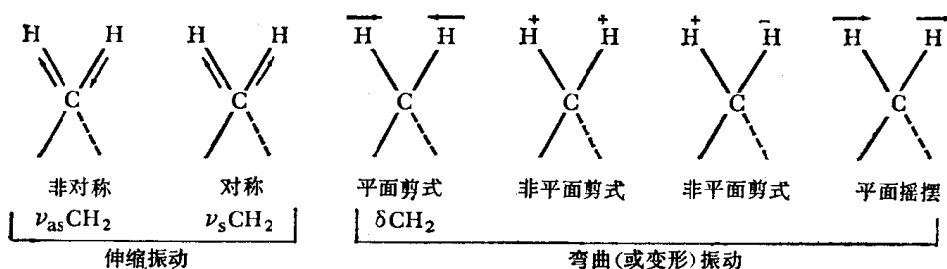
强度的测定虽然在定性分析中并不常用, 但在定量分析中却广为应用^[3]. 近来已有人提出^[7]了测定积分吸收强度更为精确的方法.

2.3 归 属

含有 n 个原子的分子具有 $3n$ 个自由度, 其中三个归为平移、三个归为转动 (线性分子如乙炔, 其转动自由度为 2), 其振动类型有 $3n-6$ 种 (如果线性分子则为 $3n-5$ 种). 它们的各种振动 (基本振动) 分别在各个特征频率处吸收红外线并且产生吸收带. 但是吸收带的数目与基本振动的数目并不精确地相符. 如果振动不能诱导整个分子偶极矩的变化, 则该振动将不吸收红外线的能量, 因而红外吸收带的数目也将因之减少.

鉴于喇曼光谱中能量的吸收仅仅取决于极化度的变化, 不象红外吸收取决于偶极矩的变化, 喇曼光谱是红外光谱的补充. 例如, 乙烯分子中心 $C=C$ 键的振动并不吸收红外线的能量 (红外钝化), 然而乙烯的 $C=C$ 及其它一些对称的 $C=C$ 键却产生一条特征的喇曼吸收带.

基本振动吸收带可认为由伸缩振动和变形振动所致, 现以亚甲基 ($-CH_2-$) 振动为例说明如下:



其中, 符号 +、- 表示垂直平面的方向.

注意: 特殊的非对称振动也称抗伸缩振动, 如亚甲基的非对称伸缩振动, 其中二个键的运动方向相反.

其它具有类似原子排列的基团, 例如:

