

有机化合物的特征拉曼频率

[美] F.R. 多林希 W.G. 佛特利 F.F. 本特利 著

中国化学会

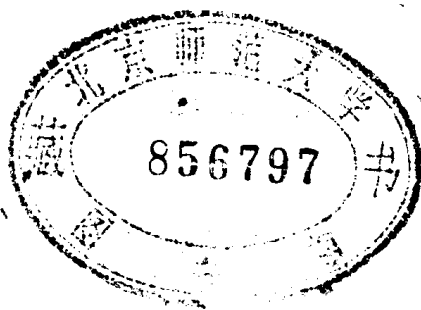
有机化合物的特征拉曼频率

[美] F.R.多林希 W.G.佛特利 F.F.本特利 著

朱自莹 译

黄维垣 等校

1211/33/26



中国化学会

一九八〇年

内 容 简 介

本书介绍了阐述有机化合物结构的特征拉曼频率。总结了直到1972年关于有机化合物拉曼光谱的文献资料约1400条。内容包括脂肪族、含双键和叁键、芳香族及杂环化合物。详细讨论了诱导效应、场效应、旋转异构现象、共振效应及分子内和分子间键的作用。此外,还把对称性的论证和简正坐标解析用于光谱指定。书末附有较详细的特征拉曼频率表和典型拉曼谱图108幅。可供从事分子光谱、分析化学和有机化学工作者解释分子光谱以及解决化学和结构问题参考。也可供高分子化学、生物化学及药学工作者用拉曼光谱研究有机化合物结构时参考。

潘家来审阅了翻译初稿。聂崇实校第1-8章,胡振元校第9-16章,方一行校第17-18章。黄维垣进行总校。

F.R. Dollish W.G. Fateley F.F. Bentley

CHARACTERISTIC RAMAN FREQUENCIES OF ORGANIC COMPOUNDS

John Wiley, 1974

有机化合物的特征拉曼频率

[美]F.R. 多林希 W.G. 佛特利 F.F. 本特利 著

朱 自 莹 译

黄 维 垣 等校

中 国 化 学 会

北京 2709 邮政信箱转

成都科技大学印刷厂承印

1980年8月

工本费 2.50 元

序 言

自从 C.V. 拉曼 (Raman) 在 1928 年三月宣布发现了拉曼效应以后的十年间, 发表了二千多篇文章, 载有四千余种化合物的谱图。Kohlrausch 的经典著作总结了在此期间拉曼光谱与分子结构对应关系的理论和实验工作。本世纪四十年代末和五十年代初, 红外仪器方面的进展导致红外光谱仪的出现, 它为振动光谱学者提供了一种简便、快速, 且较便宜的常规结构分析方法。红外光谱学的迅速发展, 很快将拉曼光谱学缩小到物理学工作者和分子光谱研究者的领地。然而在六十年代中期, 引入激光作为激发光源以及其他仪器方面上和制样技术上的改进, 克服了以前拉曼光谱很多实验上的困难, 大多数化合物的光谱现在已能用常规的方法记录了。

我们将拉曼光谱应用于分子结构鉴定的第一个工作是测得和解释了大约 90 种烷基苯和卤代烷基苯的激光拉曼光谱图。把这些数据和早期用汞弧灯激发的数据以及芳香化合物的简正座标解析的最近研究结合起来, 我们已能证明激光拉曼光谱可作为分析苯衍生物的一个实用工具。这些材料由我们中间的一位 (W.G.F), 于 1970 年在激光拉曼研究会和讨论班 (Maryland 大学材料研究中心主办, Ellis R. Lippincott 任主任) 报告了, 在讨论会上引起的兴趣和鼓动促使我们将这种方法推广到其他各类化合物。约三年之后, 又积累了八百张激光拉曼谱图和一千四百份参考资料, 我们完成了这本拉曼光谱用于有机化合物的鉴定的综述。

我们对于 Gerald L. Carlson 博士, Ernesto C. Tuazon 博士, Howard J. Sloane 博士和 F.A. Miller 教授所作的许多有益的交谈表示谢忱。我们感谢 David F. Pensentadle 先生, Francis Emory Kurka 先生和 Ms. Peggy Johnston 先生为我们记录了很多拉曼光谱图以及 Betty Ely 女士帮助查阅文献。我们衷心感谢 Carolyn Keller 耐心而愉快地打出初稿以及大量表格和参考文献以后又和 Marsha Melzer 女士一道完成脱手稿的打字。我们中的一位 (W.G.F) 感谢 Gulf 研究和发展基金会所给予的无限制经费的部分资助。我们对 Carnegie-Mellon 大学的 Mellon 研究所和空军合同 F 33615-70-C-1382 和 F 33615-71-C-1157 的部分经济支援也深表感谢。

F.R. 多林希, W.G. 佛特利, F.F. 本特利

匹兹堡 宾夕法尼亚

曼哈顿 堪萨斯

Wright-Patterson 空军基地, 俄亥俄

1973.7

参 考 文 献

1. R.S.Tobias, *J. Chem. Ed.*, 44, 2, 70 (1967) .
2. P.J.Hendra and P.M.Stratton, *Chem. Rev.*, 69, 325 (1969) .
3. P.J.Hendra and C.J.Vear, *Analyst*, 95, 321 (1970) .
4. G.Placzek, *Handbuch der Radiogie*, Vol. VI, Part 2, E. Mark, Ed.,
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934, pp. 209-374 [Translation
U.S. Atomic Energy Commission, UCRL-256(L), (1962)] .
5. G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of
Diatomic Molecules*, 2nd ed., Van Nostrand, New York, 1950.
6. G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and
Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945.
7. J.A. Koningstein, *Introduction to the Theory of the Raman Effect*, D.
Reidel, Dordrecht-Holland, 1972.
8. T.R.Gilson and P.J.Hendra, *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley-Inter-
science, London, 1970.
9. M.C.Tobin, *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York,
1971.
10. K.W.F.Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effect*, Springer, Berlin, 1931.
11. K.W.F.Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effect, Ergänzungsband 1931-
1937*, Springer, Berlin, 1938; reprinted by Edwards, Ann Arbor,
Michigan, 1944.
12. K.W.F.Kohlrausch, *Ramanspektren*, Band 9, Abschnitt VI, *Hand-und
Jahrbuch der Chemischen Physik*, A. Eucken and K.L. Wolf, Eds.,
Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Leipzig, 1943., reprinted
by J.W. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1945; reprinted by Heyden &
Son, Ltd., London, 1972.
13. J.H.Hibben, *The Raman Effect and Its Chemical Applications*, Reinhold,
New York, 1939.
14. G.Glockler, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 112 (1943).
15. R.N.Jones and C.Sandorfy, in *Chemical Applications of Spectroscopy*,
Techniques of Organic Chemistry, W. West, Ed., Interscience, New
York, 1956.
16. N.B.Colthup, L.H.Daly, and S.E.Wiberley, *Introduction to Infrared and
Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
17. H.A.Szymenski, *Correlation of Infrared and Raman Spectra of
Organic Compounds*, Hertillon Press, Cambridge Springs, Pa., 1969.
18. L.J.Bellamy., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed.,

Methuen, Lonaon, 1958.

19. L.J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1968.
20. N.N. Greenwood, E.J.F. Ross, and B.P. Straughan, *Index of Vibration Spectra of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol. 1 (1935-1960), CRC Press, Cleveland, Ohio., 1972, Vol. 2 (1961-1966) in preparation.
21. N.N. Greenwood, Ed., *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vols. 1-3 (a review of the literature published during 1967-1969, respectively), The Chemical Society, London, 1968-1970.
22. N. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
23. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
24. R.E. Hester, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 319 (1967) .
25. D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London, 1967.
26. R.F. Schaufele, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 30, 69 (1967) .
27. P.J. Hendra, *Adv. Polym. Sci.*, 6, 151 (1969) .
28. J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 4, 233 (1971) .
29. F.J. Boerio and J.L. Koenig, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C7., 209 (1972) .
30. H. Pajenkamp, *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik and Technik*, Sechste Auflage, A. Eucken, Ed., I Band, Atom- und Molekularphysik, 2 Teil, Molekelen I and 3 Teil, Molekelen II, Springer, Berlin, 1951.

导 言

近时期对拉曼光谱学兴趣的复兴促成了与这种技术的有关理论、实验方法及其应用等方面的大量综述和书籍的发表。所以我们避免对基本理论和仪器方法的重复性叙述。Tobias^[1]提供了拉曼效应的基本论述,它着重于无机化学。Hendra等^[2,3]作了激光拉曼光谱学应用的概述。在这一领域内最新发展的评论刊载于化学学会(伦敦)每年出版的化学进展年鉴(Annual Reports on the Progress of Chemistry)和分析化学杂志(Analytical Chemistry)每二年一次的评论中。美国光学学会的拉曼技术组(2100 宾夕法尼亚街,华盛顿, D.C. 20037)的月刊,拉曼新闻通讯(RAMAN NEWSLETTER),为活跃在拉曼光谱学领域内的工作者提供了快速情报交流,并附有最新拉曼文献目录。

Placzek^[4]的经典著作对拉曼效应作了理论性的阐述。这个论题也在 Herzberg^[5,6]的基础教程以及 Koningstein^[7]的最新著作中充分谈及。虽然激光拉曼光谱学的实验方面仍在不断改进之中,但在 Gilson 和 Hendra^[8]及 Tobin^[9]的书中总结了目前水平的技术。

十九世纪三十年代到四十年代初期,拉曼研究的详细全面的综述见于 Kohlrausch 的著作^[10-12]。Hibben^[13]类似地总结了拉曼光谱文献到 1938 年,并且由 Glockler^[14]延伸到 1939-1942 年,虽然这些工作中的一部分是过时了,但它们仍提供了应用拉曼光谱解释分子结构方面的可贵的启示。

曾有几个作者^[8,15-17]企图将红外和拉曼的两种基团频率结合起来用于分子结构鉴定。然而,考虑到红外和拉曼文献的相对数量,显而易见这些方法总是侧重于红外光谱的。这种联合的方法我们也仔细考虑过,但红外基团频率领域内现有的绝好参考书^[15,16,18,19]使我们放弃了这项庞大的任务。然而,在二种光谱讯息高度相互补充的情况下,我们结合红外光谱的结果讨论了拉曼光谱,例如羧酸二聚体的振动光谱。

在本书中我们把拉曼基团频率的讨论局限于有机化合物。1935-1966^[20]和 1967-1969^[21]期间的无机化合物和有机金属化合物的振动光谱已有详尽的综述。无机化合物和配位化合物的红外光谱和拉曼光谱数据,已由 Siebert^[22]和 Nakamoto^[23]讨论过。Hester^[24]总结了拉曼光谱学在配位化学上的应用,而在 Adams^[25]的书中可以找到广为汇编的有关金属-配位体振动光谱的有用数据。激光拉曼光谱在高聚物鉴定中也已成为一种重要的技术。Gilson 和 Hendra^[8]以及几篇综合评论^[26-29]详细地讨论了这个专题。

Kohlrausch^[12]的书和 Landolt-Börnstein^[30]的表格中可以找到很多有机化合物的应用汞弧灯激发的拉曼光谱谱带和相对强度的表格,并附有 1950 年以前各化合物的拉曼光谱的原始文献。美国石油协会研究课题 44,拉曼光谱数据(热力学研究中心数据专题,得克萨斯 A 及 M 大学)收集了 400 多幅拉曼光谱图,激光拉曼光谱数据的发行计划也在进行中。曾宣布要将激光拉曼光谱图收集到 Sadtler 光谱汇集中去(萨特勒研究室,3316 春园大街,费城,宾夕法尼亚州)。Heyden 父子有限公司(光谱图书室, Alderton Crescent, 伦敦, NW 4, 英国)曾宣布将要出版拉曼光谱数据大全,每份数据将包括每个化合物的二张激光拉曼光谱图(平行偏振和垂直偏振)和一张红外光谱图。

有机化合物的特征拉曼频率

目 录

导 言	(Ⅶ)
第一章 烷烃类	(1)
1.1 导言	(1)
1.2 正烷烃类	(1)
1.3 支链烷烃类	(3)
1.4 环烷烃类	(5)
1.5 烷基取代的环丙烷类	(5)
1.6 烷基取代的环丁烷类	(6)
1.7 烷基取代的环戊烷类	(6)
1.8 烷基取代的环己烷类	(6)
第二章 卤代烷类	(10)
2.1 卤代甲烷类	(10)
2.2 单取代的卤代烷类	(10)
2.3 双取代和多取代的卤代烷类	(16)
2.4 卤代环烷烃类	(17)
2.5 氟代烷烃类	(18)
第三章 脂肪醇类, 醚类和有关化合物	(21)
3.1 脂肪醇类	(21)
3.2 脂肪醚类	(22)
3.3 缩醛类	(24)
3.4 过氧化物类	(25)
第四章 脂肪胺类, 硝基烷类及其衍生物	(27)
4.1 脂肪胺类	(27)
4.2 胺盐类	(29)
4.3 羟胺类	(29)
4.4 胂类	(30)
4.5 硝基烷类	(30)
4.6 硝酸烷基酯类	(31)
4.7 亚硝酸烷基酯类	(32)
第五章 有机硫化物	(35)
5.1 硫醇类 (硫𪎸类)	(35)
5.2 硫醚类 (硫杂烷烃类)	(36)

5.3	二硫化物和多硫化物	(36)
5.4	硫代羧酸及其酯类	(37)
5.5	硫代酰胺类和硫脲类	(37)
5.6	硫代碳基卤化物类	(37)
5.7	硫磷酰化合物类	(38)
5.8	亚硫酰(亚磺酰)化合物类	(38)
5.9	磺酰(硫酰)化合物类	(40)
第六章	烯烃类	(45)
6.1	乙烯	(45)
6.2	烷基取代乙烯类	(45)
6.3	卤代乙烯类	(49)
6.4	烯丙基和乙烯基衍生物	(54)
6.5	双取代的乙烯类	(54)
6.6	三取代-和四取代乙烯类	(54)
6.7	二烯类	(55)
6.8	多烯类	(58)
6.9	亚甲基和亚烯基环烷类	(59)
6.10	环丙烯类	(59)
6.11	环丁烯类	(60)
6.12	环戊烯类和环戊二烯类	(61)
6.13	环己烯类和环己二烯类	(62)
6.14	环庚烯类	(63)
6.15	环辛烯类和更高级同系物	(63)
6.16	双环系统中的 $C=C$ 伸缩频率	(63)
第七章	脂肪醛类和酮类	(74)
7.1	导言	(74)
7.2	脂肪醛类	(74)
7.3	脂肪酮类	(75)
第八章	羧酸类及其衍生物	(79)
8.1	单羧酸类	(79)
8.2	多羧酸类	(81)
8.3	羧酸盐离子	(81)
8.4	酯类	(83)
8.5	链状酸酐类	(83)
8.6	酰卤及有关化合物	(86)
第九章	酰胺类,氨基酸类,肽类和蛋和白质类	(93)
9.1	导言	(93)
9.2	伯酰胺类	(93)

9.3	仲酰胺类	(94)
9.4	叔酰胺类	(95)
9.5	尿素	(96)
9.6	氨基酸类, 肽类和蛋白质类	(96)
第十章	$C=N$ 和 $N=N$ 化合物	(103)
10.1	亚胺类和亚酰胺醚类	(103)
10.2	脒类	(104)
10.3	肼类和乙二肼类	(104)
10.4	脲类和缩氨基脲类	(105)
10.5	链状缩脒类	(106)
10.6	偶氮化合物	(107)
第十一章	叠烯类和杂叠烯类	(110)
11.1	丙二烯类 ($R_2C=C=CR_2$)	(110)
11.2	丁三烯 ($H_2C=C=C=CH_2$)	(110)
11.3	二氧化三碳和二硫化三碳 ($X=C=C=C=X$, $X=O, S$)	(110)
11.4	烯酮 ($R_2C=C=O$)类	(110)
11.5	异氰酸酯类 ($R-N=C=O$)	(111)
11.6	异硫氰酸酯类 ($R-N=C=S$)	(111)
11.7	碳酰二亚胺类 ($R-N=C=N-R$)	(112)
11.8	叠氮化合物 ($R-N=N=N$)	(112)
11.9	N-亚硫酰胺类 (亚硫酰胺类) ($R-N=S=O$)	(112)
第十二章	$C\equiv C$ 和 $C\equiv N$ 化合物	(116)
12.1	炔类	(116)
12.2	腈类	(118)
12.3	异腈类	(121)
12.4	氰胺类	(121)
12.5	硫氰酸酯类	(121)
第十三章	苯及其衍生物	(125)
13.1	苯	(125)
13.2	取代苯类-导言	(125)
13.3	单取代苯类	(132)
13.4	双取代苯类	(136)
13.5	三取代苯类	(142)
13.6	多取代苯类	(142)
13.7	联苯和多联苯类	(143)
13.8	萘类	(143)
13.9	蒽类和其他稠环芳烃	(145)
第十四章	杂环化合物——三元环和四元环类	(150)

14.1	三元环类	(150)
14.2	四元环类	(153)
第十五章	杂环化合物——非芳香五元环类	(158)
15.1	含一个杂原子的环类	(158)
15.2	含两个氧原子的环类	(161)
15.3	含两个氮原子的环类	(165)
15.4	含两个硫原子的环类	(166)
15.5	含两个不同杂原子的环类	(166)
第十六章	杂环化合物——芳香五元环类	(169)
16.1	含一个杂原子的环类	(169)
16.2	1,2-位含杂原子的环类	(174)
16.3	1,2-位含杂原子的环类	(177)
16.4	含三个杂原子的环类	(178)
第十七章	杂环化合物——非芳香六元环类	(188)
17.1	含一个杂原子的环类	(188)
17.2	含两个杂原子的环类	(192)
17.3	含三个或更多杂原子的环类	(195)
第十八章	杂环化合物——芳香六元环类	(204)
18.1	吡啶及其衍生物	(204)
18.2	二嗪类	(210)
18.3	三嗪类	(214)
18.4	四嗪类	(215)
附录 1	特征拉曼频率一览表	[1]
附录 2	典型的拉曼光谱图	[8]
内容索引		[121]
化合物索引		[127]

第一章 烷 烃 类

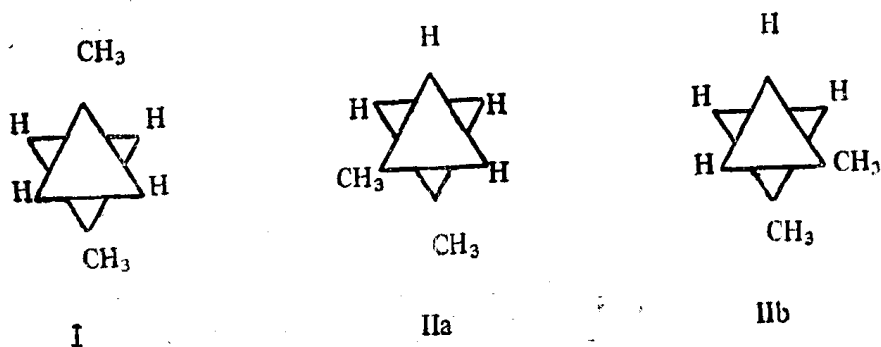
1.1 导 言

对于烷烃和环烷烃的光谱结构关系的掌握是解释有机分子振动光谱的基础。这些分子的红外 (IR) 光谱中的对应关系已广为编汇^[1-3]。700-300 厘米⁻¹ 之间的远红外光谱已经由 Bentley, Smithson 与 Rozek^[4] 讨论过。Snyder 与 Schachtschneider^[5-7] 对饱和烃类进行了简正坐标解析。

Kohlrausch^[8] 总结了烃类拉曼光谱的早期工作。Fenske 等^[9,10] 曾发表过 291 种化合物的拉曼光谱, 其中有烷烃, 环烷烃, 烯烃和芳烃。Mizushima 与 Shimanouchi^[11,12] 讨论了正烷烃的拉曼光谱的特征频率, Sheppard^[13,14] 讨论了饱和脂肪烃类的拉曼光谱的特征频率。

1.2 正 烷 烃 类

在液态, 大多数的正烷烃成为两种或更多种的旋转异构体的混合物存在。例如, 正丁烷能够以两种不同的构象存在, I 是反式, 相当于平面折褶构型, II a 和 II b 是两个等同的斜式。在室温下, 约有 80% 的正丁烷分子处于反式构象, 约有 20% 处于斜式构象。当使正丁烷冷却并结晶成固态时, 分子全部取反式或者折褶构象。由于每一种构象的对称性不同 (例如, 正丁烷的反式具有 C_{2h} 对称, 而斜式具有 C_2 对称), 故每一种旋转异构体都有其特定振动频率组 and 选择定则。尽管是这些旋转异构现象的错综复杂, 在烷烃类中总能找到特征的



基团频率, 因为不同异构体的某一相似的振动几乎出现在相同的频率上。而且像叔丁基和异丙基这种部分结构的振动特征频率相对地不受分子其余部分构象的影响。

Schachtschneider 与 Snyder^[6] 曾对 C_2H_6 到正- $C_{14}H_{30}$ 一系列平面折褶正烷烃作过简正坐标计算。简正形式的一般特性及其频率范围列于表 1.1。碳-氢伸缩振动出现在

3000-2700 厘米⁻¹ 区域。这些谱带在拉曼光谱中通常是强的，而其振动几乎全部都在甲基和亚甲基范围，并产生可相关对应的频率。除了表 1.1 所示的谱带之外，在 2912 和 2700 厘米⁻¹ 还有谱带。这是 CH₃ 和 CH₂ 基团变形形式的倍频或合频谱带，其强度由于与同一对称类别的碳-氢伸缩基频的相互作用而加强。正烷烃的拉曼光谱中在 1475-1450 厘米⁻¹ 的狭窄区域通常有一宽谱带，是由于 CH₃ 的反对称变形与 CH₂ 的剪式振动的重叠所形成。

表 1.1 正烷烃 (C_nH_{2n+2}) 的振动解析

振 动 形 式		频率范围 (厘米 ⁻¹)
甲基反对称的 C-H 伸缩	n = 3	2969-2965
	n > 3	2967
甲基对称的 C-H 伸缩	n = 3	2884 和 2883
	n > 3	2884
亚甲基反对称的 C-H 伸缩		2929-2912
亚甲基对称的 C-H 伸缩		2861-2849
甲基面外 HCH 变形	n = 3	1466 和 1465
	n > 3	1465
甲基和亚甲基面内 HCH 变形		1473-1446
甲基对称的 HCH 变形	n = 3, 4	1385-1368
	n > 4	1376
亚甲基面外摇摆		1411-1174
C-C 伸缩		1132-885
甲基末端面内摇摆	n < 10	975-835
	n > 10	895
CCC 变形		535-0
亚甲基扭转-面内摇摆		1310-1175
亚甲基面内摇摆-扭转		1060-719
CH ₃ -CH ₂ 扭转		280-220
CH ₂ -CH ₂ 扭转		153-0

亚甲基的扭转形式出现在 1310 - 1175 厘米⁻¹ 范围内。实际上，这些形式是面内摇摆和扭转简正振动的混合。其中较高频率相应于 CH₂ 基的同相扭转形式，而低频率是异相摇摆形式。中间频率是这些形式的合频。正烷烃有一谱带出现在 1305 - 1295 厘米⁻¹，其强度与分子中亚甲基的数目成正比。这个谱带被指定为同相扭转形式。

碳-碳伸缩振动处在 1150 - 950 厘米⁻¹ 范围内。高频部分存在与甲基面内摇摆形式的偶合。与正烷烃相关的频率出现在 1150 - 1135 厘米⁻¹ 和 1060 - 1056 厘米⁻¹。在聚乙烯中，在 1133 和 1061 厘米⁻¹ 可观察到这些拉曼谱带。

有两组强谱带出现在正烷烃的拉曼光谱中，它们的频率与链中碳原子的数目有关。在表 1.2 中列出的频率满足 Born-karman 周期性条件 $\lambda' = \pi/N$ ，式中 N 是碳原子数目。在 888-837 厘米⁻¹ 区域内出现的拉曼谱带起因于包括甲基的面内摇摆，C-C 伸缩和 C-C-C 变形形式的一个振动形式并且局限于正烷烃的末端。第二系列 (425-150 厘米⁻¹) 的振动是由于含有一些 C-C 伸缩形式的 C-C-C 变形形式所产生的，它会引起链伸张或压缩 (“链伸张”形式)。

表 1.2 实测的正烷烃骨架频率

正烷烃	骨架碳伸缩 (厘米 ⁻¹)	C-C-C 变形频率 (厘米 ⁻¹)
正丁烷	837	425
正戊烷	869	406
正己烷	898	373
正庚烷	905	311
正辛烷	899	283
正壬烷	888	249
正癸烷	886	231
正十二烷	892	194
正十六烷	888	150

1.3 支链烷烃类

支链烷烃类拉曼光谱的特征频率示于图 1.1。对于异丙基来说，在 1350-1330 厘米⁻¹ 区域内的振动可与 CH 变形形式相联系。1300-900 厘米⁻¹ 之间的特征振动可以描述为某一部分结构所特有的不同比例的碳-碳伸缩和甲基面内摇摆的混合方式。900 和 650 厘米⁻¹ 之间的那些振动可以归属于各种碳-碳的伸缩。在 500 厘米⁻¹ 以下的振动是 C-C-C 变形。在 530 厘米⁻¹ 的拉曼谱带通常表示存在相连的叔碳原子和季碳原子。如果乙基接在支链上，则在 1020-1000 厘米⁻¹ 出现谱带。

应用图 1.1 给出的特征频率作为鉴定支链烃类的例子，下面分析了九个 C₇ 异构体的光谱。这些谱图示于附录 2 中的典型拉曼光谱图汇编中 (谱图 1-9)。这些化合物曾是 Rosenbaum, Grosse 和 Tacobson^[5] 的拉曼研究的一个课题。最容易识别的振动是在叔丁基和链内季碳原子部分中存在的对称 C_s 骨架伸缩。在 2,2-和 3,3-二甲基戊烷和 2,2,3-三甲基丁烷的光谱中，这些振动以强的偏振谱带出现在 750-650 厘米⁻¹ 范围内。524 厘米⁻¹ 的拉曼谱带是相连的叔碳原子和季碳原子的特征，用以鉴别 2,2,3-三甲基丁烷。又如在 3,3-二甲基戊烷中的链内季碳原子，可由 1190 厘米⁻¹ 的谱带来识别，而 2,2-二甲基戊烷中的叔丁基可为 1250 厘米⁻¹ 的谱带所证实。在系统搜索时，如果没有发现季碳原子基团，通常应找两个相连的叔碳原子基团的存在。这种结构可在 2,3-二甲基戊烷中发现，

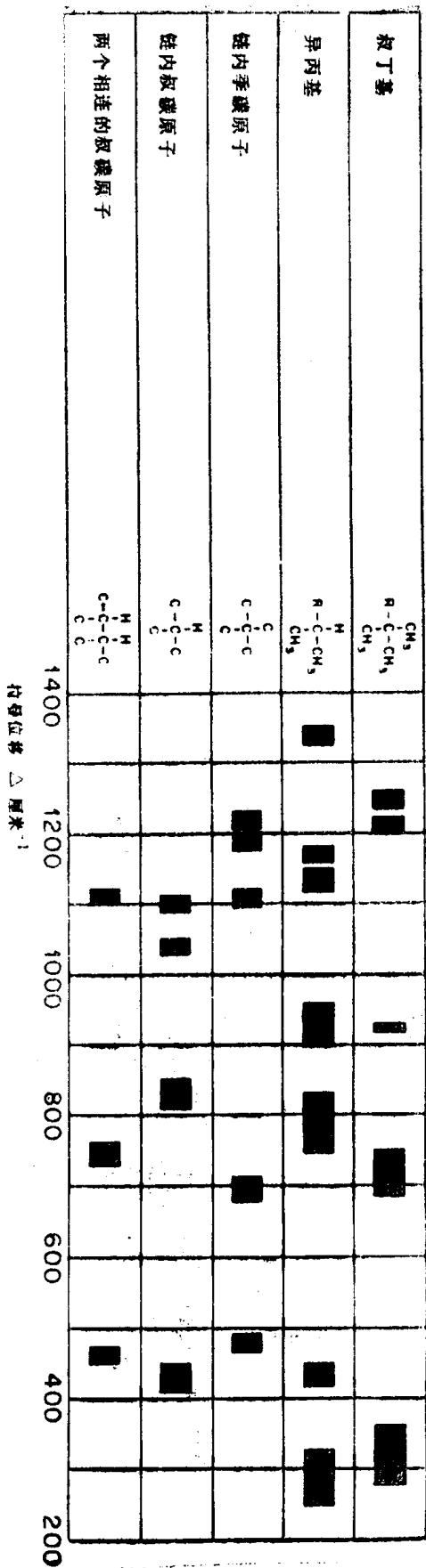


图 1.1 支链烷烃拉曼光谱的特征频率

可用 750-720, 930-920, 1160 和 1190 厘米⁻¹ 的拉曼谱带表征。

根据 1345 厘米⁻¹ 附近的强拉曼谱带以及图 1.1 所给出的其他特征频率可以很容易识别异丙基。2-甲基己烷和 2,4-二甲基戊烷的光谱表现出这个特殊的振动。这两个化合物可以进一步用 835-749 厘米⁻¹ 范围内的对称碳-碳伸缩谱带的强度以及碳连的骨架伸缩形式加以区别。较含有两个异丙基的 2,4-二甲基戊烷光谱中的前一振动的强度大约要强两倍。而且 870 厘米⁻¹ 的谱带接近于正戊烷的骨架频率。在 2-甲基己烷中, 后一种振动是在 893 厘米⁻¹, 它接近于正己烷的同一振动 (898 厘米⁻¹)。链内叔原子的存在, 如 3-甲基己烷和 3-乙基戊烷, 可以用 1160, 1040 和 450 厘米⁻¹ 附近的拉曼谱带来确定。含乙基的异构体可以用 1000 厘米⁻¹ 处这个基团的特征谱带来鉴别。正庚烷可以用正烷烃在 1303, 1139 和 1045 厘米⁻¹ 的特征谱带和碳链的 905 厘米⁻¹ 骨架伸缩以及 311 厘米⁻¹ 变形频率来鉴别。

1.4 环烷烃类

大环系统 (C₁₂ 以上) 的拉曼光谱与相应的脂环系统的拉曼光谱没有明显的差别, 因为亚甲基链可以处于相同的无张力的低能构象。然而, 因为小环系统存在 Baeyer 张力 (键角偏离四面体或者三角形的数值) 和 Pitzer 张力 (相邻的非键合原子间的斥力), 会造成如表 1.3 所示的显著差别。随着环张力从环戊烷到环丙烷逐渐增加, 亚甲基的 CH 伸缩移向高频。实际上, 环丙烷的频率已落在通常烯烃和芳香化合物的 CH 伸缩区域内。而且环化引起亚甲基剪式振动频率的微小下降。然而, 在这些环状化合物中最重要的谱带是完全对称的碳-碳伸缩振动或称环“呼吸”振动。这个强的偏振拉曼谱带随着环的大小的增加而逐渐向低频位移。

表 1.3 链烷烃和环烷烃拉曼光谱的比较

化 合 物	振 动 频 率 (厘米 ⁻¹)			
	亚甲基 CH ₂ 的 反对称伸缩	亚甲基 CH ₂ 的 对称伸缩	亚甲基的 剪式振动	环 的 “呼吸”振动
环丙烷	3101-3090	3038-3019	1443	1188
环丁烷	2987-2975	2895-2887	1443	1001
环戊烷	2959-2952	2866-2853	1455	886
环己烷	2933-2915	2879-2852	1452	802
(椅式异构体)				
环庚烷	2935-2917	2862-2851	1450	733
环辛烷	2925	2855	1467	703
正烷烃	2929-2912	2861-2849	1468	—

1.5 烷基取代的环丙烷类

在拉曼光谱中环丙烷的环“呼吸”振动在 1188 厘米⁻¹, 单取代的烷基环丙烷和 1,2-双取代的烷基衍生物的这个振动位移到 1220-1200 厘米⁻¹ 范围。在 gem-1, 1-双取代化合物中, 可以在 1320 厘米⁻¹ 处发现这个振动。曾发表关于这些烷基取代环丙烷的其他特征