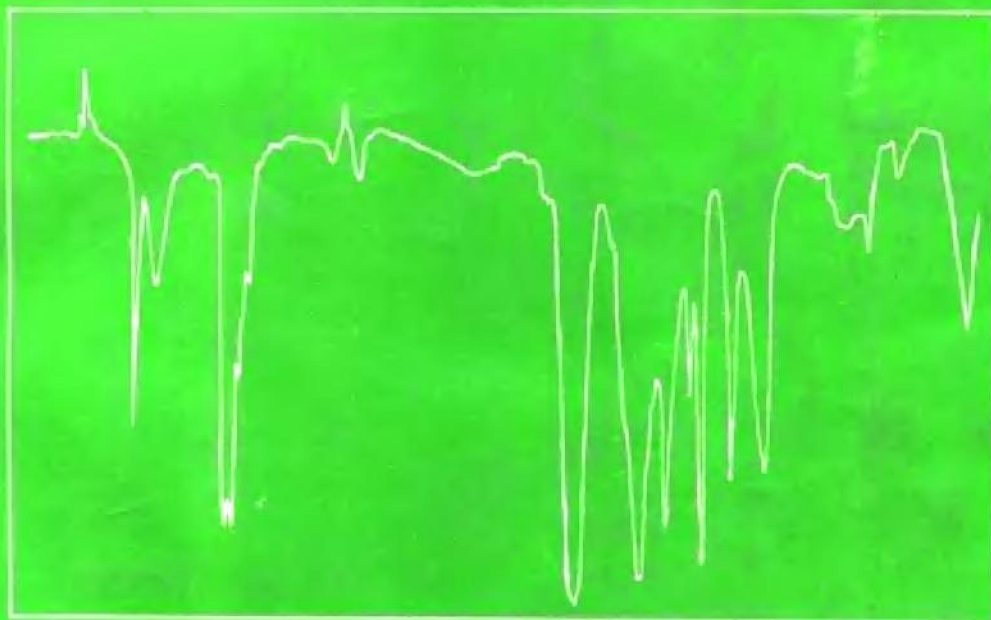


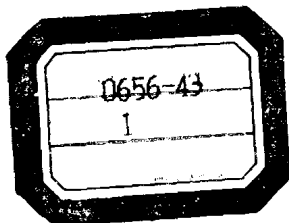
武汉大学本科生系列教材

# 有机波谱分析

孟令芝 何永炳 编著



武汉大学出版社



1744548

# 有机波谱分析

孟令芝 何永炳 编著

701/223/06



武汉大学出版社



北师大图 B1355169

## 图书在版编目 (CIP) 数据

有机波谱分析/孟令芝,何永炳编著. —武汉:武汉大学出版社,1997. 3  
ISBN 7-307-02298-2

I. 有…

II. ①孟… ②何…

III. ①有机化合物—波谱分析 ②波谱分析—应用—有机化合物—结构分析

IV. O656

**武汉大学出版社出版**

(430072 武昌 珞珈山)

**湖北省国营华严彩印厂印刷**

(432300 湖北省汉川蚌湖镇荷沙大道6号)

**新华书店湖北发行所发行**

1997年3月第1版 1997年6月第2次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:16.375

字数:400千字 印数:1001—3000

ISBN 7-307-02298-2/O·169 定价:15.80元

**本书如有印装质量问题,请寄印刷厂调换**



北师大图 B1355169

## 内容提要

本书详细阐述了有机化合物的结构与其谱图特征信息之间的关系及波谱法在有机化合物结构鉴定中的应用。

全书分为六章。前五章分别论述红外及拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、有机质谱的基本原理和实验方法,第六章为多谱的综合解析。

书中收录了多种化合物的谱图和数表,以大量的典型实例详细阐明谱图解析及结构的推导。介绍了各谱的应用进展及标准谱的检索。对一些近代的实验方法如二维 NMR, SERS, FT-IR, GC-MS 等也作了扼要介绍。各章后均附有习题。

本书可作为高等学校化学、化工、生化、医药等专业大学生、研究生的教材或教学参考书,也可供从事有机化学、波谱分析及相关学科的工作者参考。

# 前 言

有机波谱分析法在有机和高分子化学研究及化合物结构鉴定中起着极为重要的作用。随着谱仪的普及与发展,紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、有机质谱已成为化学工作者最常用的分析工具。因此,掌握这些实验方法并利用谱图提供的结构信息,实为从事有机化学及相关学科工作者所必需。

本书集作者多年讲授《有机化学》及《有机结构分析》课程的经验,结合为本科生编写的《有机结构分析》讲义及为研究生编写的《有机波谱实验》教材,经过认真讨论总结改编而成。

全书分为六章。前五章分别阐述红外及拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、有机质谱的基本原理和实验方法,内容侧重于有机化合物的结构与其谱图特征信息之间的关系及波谱法在有机化合物结构鉴定中的应用。第六章为多谱的综合解析,用不同谱图提供的结构信息,互相印证与补充,推导较为复杂的有机化合物的结构。

考虑到一般化学工作者的兴趣在于“识谱”及波谱法的实际应用,书中仅对波谱学理论进行一般讨论,而通过大量的典型实例,详细阐明谱图的解析及结构的推导,以引导初学者理论联系实际,由谱图推导化合物的结构。对各谱的应用介绍,涉及有机化学、高分子化学、天然产物、生物大分子等学科,有些是作者自己的研究工作。对一些近代的实验方法如:同核、异核 2D<sup>J</sup> 谱,同核、异核 COSY 谱, SERS、FT-IR、GC-MS 等作了扼要介绍,还介绍了标准谱图的检索方法。书中收录了各种典型化合物的谱图和数表,每章后均附有习题。本书可作为高等学校化学、化工、生化、医药等专业大学生、研究生的教材、教学参考书,也可供从事有机化学、波谱分析及相关学科的工作者参考。

本书在编写过程中得到吴成泰教授、陈远荫教授的鼓励和支持;武汉大学分析测试中心冯子刚教授仔细地审阅了全部文稿,并提出许多修改意见,特向他们表示衷心的感谢。本书在出版过程中得到武汉大学出版社的大力支持,金丽莉为本书的出版做了大量细致的编辑工作,在此致以诚挚的感谢。

由于编者知识浅薄,书中如有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

1996年6月

# 目 录

第一章 红外与拉曼光谱	1
1.1 基本原理	1
1.1.1 分子能级与分子光谱	1
1.1.2 红外吸收与拉曼散射	2
1.1.3 振动自由度与选律	4
1.1.4 分子的振动方式与谱带	6
1.2 仪器介绍及实验技术	7
1.2.1 红外光谱仪结构及工作原理	7
1.2.2 Fourier 变换红外光谱仪	8
1.2.3 激光拉曼光谱仪	9
1.2.4 实验技术	10
1.3 影响振动频率的因素	11
1.3.1 外部因素	11
1.3.2 内部结构因素	12
1.4 各类有机化合物的红外特征吸收	18
1.4.1 第一峰区( $3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$ )	19
1.4.2 第二峰区( $2500\sim 1900\text{cm}^{-1}$ )	24
1.4.3 第三峰区( $1900\sim 1500\text{cm}^{-1}$ )	26
1.4.4 第四峰区( $1500\sim 600\text{cm}^{-1}$ )	31
1.5 红外光谱解析及应用	35
1.5.1 红外光谱解析一般程序	35
1.5.2 红外谱图的检索	37
1.5.3 红外光谱解析实例	38
1.5.4 红外光谱的应用	40
1.6 拉曼光谱的特征谱带	42
1.7 拉曼光谱的应用	43
1.7.1 用于聚合物结构的研究	43
1.7.2 用于生物大分子的研究	43
1.7.3 表面增强激光拉曼光谱(SERS)的应用	43
参考文献	44
习 题	45

<b>第二章 紫外光谱</b> .....	48
2.1 紫外光谱基本原理 .....	48
2.1.1 电子光谱的产生 .....	48
2.1.2 自旋多重性及电子跃迁选择定则 .....	49
2.1.3 有机分子电子跃迁类型 .....	50
2.1.4 紫外光谱表示法及常用术语 .....	51
2.1.5 紫外光谱常用溶剂及溶剂效应 .....	53
2.2 仪器简介 .....	54
2.3 非共轭有机化合物的紫外吸收 .....	55
2.3.1 饱和化合物 .....	55
2.3.2 烯、炔及其衍生物 .....	55
2.3.3 含杂原子的双键化合物 .....	55
2.4 共轭有机化合物的紫外吸收 .....	57
2.4.1 共轭烯烃及其衍生物 .....	57
2.4.2 共轭炔化合物 .....	59
2.4.3 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮 .....	60
2.4.4 $\alpha, \beta$ -不饱和酸、酯、酰胺 .....	62
2.5 芳香族化合物的紫外吸收 .....	62
2.5.1 苯及其衍生物的紫外吸收 .....	62
2.5.2 杂芳环化合物 .....	66
2.6 空间结构对紫外光谱的影响 .....	67
2.6.1 空间位阻的影响 .....	67
2.6.2 顺反异构 .....	67
2.6.3 跨环效应 .....	68
2.7 紫外光谱解析及应用 .....	68
2.7.1 紫外光谱提供的结构信息 .....	69
2.7.2 紫外光谱解析实例 .....	69
2.7.3 紫外谱图和数据检索 .....	70
2.7.4 紫外光谱的应用 .....	71
<b>参考文献</b> .....	73
<b>习    题</b> .....	73

<b>第三章 核磁共振氢谱</b> .....	75
3.1 核磁共振基本原理 .....	75
3.1.1 原子核的磁矩 .....	75
3.1.2 核磁共振 .....	76
3.1.3 弛豫过程 .....	77
3.1.4 核磁共振的谱线宽度 .....	78
3.2 核磁共振仪 .....	79

3.2.1	连续波波谱仪 .....	79
3.2.2	脉冲 Fourier 变换波谱仪 .....	79
3.3	化学位移 .....	80
3.3.1	电子屏蔽效应 .....	80
3.3.2	化学位移 .....	81
3.3.3	核磁共振氢谱图示 .....	82
3.4	影响化学位移的因素 .....	82
3.4.1	诱导效应 .....	82
3.4.2	化学键的各向异性 .....	83
3.4.3	共轭效应 .....	85
3.4.4	Van der waals 效应 .....	86
3.4.5	浓度、温度、溶剂对 $\delta$ 值的影响 .....	86
3.4.6	各类质子的化学位移及经验计算 .....	87
3.4.7	氘代溶剂的干扰峰 .....	92
3.5	自旋耦合与裂分 .....	92
3.5.1	自旋-自旋耦合机理 .....	92
3.5.2	$(n+1)$ 规律 .....	93
3.5.3	核的等价性 .....	94
3.6	偶合常数与分子结构的关系 .....	95
3.6.1	同碳质子间的偶合( $^2J$ 或 $J_{\text{同}}$ ) .....	96
3.6.2	邻碳质子间的偶合( $^3J$ 或 $J_{\text{邻}}$ ) .....	97
3.6.3	远程偶合 .....	102
3.6.4	其它核对 $^1\text{H}$ 的偶合 .....	103
3.7	常见的自旋系统 .....	105
3.7.1	核磁共振氢谱谱图的分类 .....	105
3.7.2	自旋系统的分类与命名 .....	106
3.7.3	二旋系统 .....	106
3.7.4	三旋系统 .....	108
3.7.5	四旋系统 .....	112
3.8	简化 $^1\text{H}$ NMR 谱的实验方法 .....	113
3.8.1	使用高频(或高场)谱仪 .....	113
3.8.2	重氢交换法 .....	114
3.8.3	溶剂效应 .....	114
3.8.4	位移试剂 .....	115
3.8.5	双照射去偶 .....	116
3.9	核磁共振氢谱解析及应用 .....	118
3.9.1	$^1\text{H}$ NMR 谱解析一般程序 .....	118
3.9.2	$^1\text{H}$ NMR 谱解析实例 .....	120
3.9.3	$^1\text{H}$ NMR 谱图检索 .....	122



3.9.4 $^1\text{H}$ NMR 谱的应用	123
参考文献	124
习 题	125

<b>第四章 核磁共振碳谱(<math>^{13}\text{C}</math> NMR)</b>	<b>130</b>
4.1 $^{13}\text{C}$ NMR 的特点	130
4.2 $^{13}\text{C}$ NMR 的实验方法及去偶技术	131
4.2.1 $^{13}\text{C}$ NMR 的实验方法	131
4.2.2 $^{13}\text{C}$ NMR 的去偶技术	134
4.3 $^{13}\text{C}$ 的化学位移及影响因素	138
4.3.1 屏蔽原理	139
4.3.2 影响 $\delta_{\text{C}}$ 的因素	140
4.3.3 各类碳核的化学位移范围	144
4.4 $sp^3$ 杂化碳的化学位移及经验计算	144
4.4.1 烷烃	145
4.4.2 取代烷烃	146
4.4.3 环烷烃及其衍生物	148
4.5 $sp^2$ 、 $sp$ 杂化碳的化学位移及经验计算	149
4.5.1 烯烃及其衍生物	149
4.5.2 芳烃、杂芳烃及其衍生物	152
4.5.3 羰基化合物	155
4.5.4 $sp$ 杂化碳的化学位移及经验计算	157
4.6 $^{13}\text{C}$ NMR 的偶合及偶合常数	158
4.6.1 $^1\text{H}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合	158
4.6.2 $^2\text{H}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合	161
4.6.3 $^{13}\text{C}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合	161
4.6.4 $^{19}\text{F}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合	161
4.6.5 $^{31}\text{P}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合	163
4.7 $^{13}\text{C}$ NMR 谱解析	165
4.7.1 $^{13}\text{C}$ NMR 谱解析一般程序	165
4.7.2 $^{13}\text{C}$ NMR 谱解析实例	166
4.7.3 $^{13}\text{C}$ NMR 谱图检索	168
4.8 $^{13}\text{C}$ NMR 的应用	169
4.8.1 $^{13}\text{C}$ NMR 在立体化学中的应用	169
4.8.2 研究动态过程	170
4.8.3 研究有机金属配合物	170
4.8.4 正碳离子的研究	170
4.8.5 合成高分子的研究	171
4.9 自旋-晶格弛豫时间( $T_1$ )	171

4.9.1	自旋-晶格弛豫机制 .....	171
4.9.2	$T_1$ 的应用 .....	173
4.10	二维核磁共振谱 .....	174
4.10.1	2DNMR 实验方法及分类 .....	174
4.10.2	几种二维谱的信息 .....	175
	<b>参考文献</b> .....	179
	<b>习    题</b> .....	180
<b>第五章</b>	<b>有机质谱</b> .....	184
5.1	质谱基本知识 .....	184
5.1.1	质谱计 .....	184
5.1.2	离子化的方法 .....	185
5.1.3	质量分析器 .....	186
5.1.4	质谱术语及质谱中的离子 .....	187
5.2	分子离子与分子式 .....	189
5.2.1	分子离子峰的识别 .....	189
5.2.2	分子离子峰的相对强度 .....	190
5.2.3	分子式的推导 .....	192
5.3	有机质谱中的裂解反应 .....	197
5.3.1	研究有机质谱裂解反应的实验方法 .....	197
5.3.2	质谱裂解反应机理 .....	197
5.3.3	有机化合物的一般裂解规律 .....	199
5.4	各类有机化合物的质谱 .....	203
5.4.1	烃类化合物的质谱 .....	203
5.4.2	醇、酚、醚 .....	206
5.4.3	硫醇、硫醚 .....	209
5.4.4	胺类化合物 .....	210
5.4.5	卤代烃 .....	210
5.4.6	羰基化合物 .....	211
5.4.7	双取代芳环的邻位效应 .....	218
5.4.8	质谱图中常见碎片离子及其可能来源 .....	219
5.5	质谱中的非氢重排 .....	219
5.5.1	环化取代重排 .....	219
5.5.2	消去重排 .....	221
5.6	质谱解析及应用 .....	222
5.6.1	质谱解析一般程序 .....	222
5.6.2	质谱解析实例 .....	223
5.6.3	质谱应用实例 .....	226
	<b>参考文献</b> .....	230

习 题.....	230
第六章 谱图综合解析.....	233
6.1 谱图综合解析一般程序 .....	233
6.2 解析实例 .....	234
习 题.....	242
主要参考书 .....	250

# 第一章 红外与拉曼光谱

红外与拉曼光谱(Infrared and Raman Spectra)是分子光谱,用于研究分子的振动能级跃迁。红外吸收光谱(IR)与拉曼散射光谱(Raman)二者理论基础虽略有不同,但在有机结构分析中,得到的信息是可以互补的,它们都是有机功能团鉴定及结构研究的常用方法。相对而言,IR 的应用更为普遍。

## 1.1 基本原理

红外光波波长位于可见光波和微波波长之间  $0.75\sim 1000\mu\text{m}$  ( $1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$ ) 范围。其中  $0.75\sim 2.5\mu\text{m}$  为近红外区,  $2.5\sim 25\mu\text{m}$  为中红外区,  $25\sim 1000\mu\text{m}$  为远红外区,最常用的红外及拉曼光谱区域是  $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 。

电磁波的波长( $\lambda$ )、频率( $\nu$ )及能量( $E$ )之间的关系如下:

$$E=h\nu \quad h:\text{Plank 常数}$$

$$c=\lambda\nu \quad c:\text{光速}$$

$$\nu=c/\lambda=c\bar{\nu} \quad \bar{\nu}:\text{波数}(\text{cm}^{-1})$$

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

由上式可知,  $2.5\sim 25\mu\text{m}$  波长范围对应于  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.1.1 分子能级与分子光谱

分子运动包括整体的平动、转动、振动及电子的运动。分子的总能量可近似地看成是这些运动的能量之和,即

$$E_{\text{总}}=E_t+E_e+E_v+E_r$$

式中  $E_t$ 、 $E_e$ 、 $E_v$ 、 $E_r$  分别代表分子的平动能、电子运动能、振动能和转动能。除  $E_t$  外,其余三项都是量子化的,统称分子内部运动能。分子光谱产生于分子内部运动状态的改变。

分子有不同的电子能级( $S_0, S_1, S_2, \dots$ ),每一个电子能级又有不同的振动能级( $V_0, V_1, V_2, \dots$ ),而每一个振动能级又有不同的转动能级( $J_0, J_1, J_2, \dots$ )。见图 1.1。

一定波长的电磁波作用于被研究物质的分子,引起分子相应能级的跃迁,产生分子吸收光谱。引起分子电子能级跃迁的光谱称电子吸收光谱,其波长位于紫外~可见光区,故称紫外-可见光谱(见第二章)。电子能级跃迁的同时伴有振动能级和转动能级的跃迁。

引起分子振动能级跃迁的光谱称振动光谱,振动能级跃迁的同时伴有转动能级的跃迁。红外吸收和拉曼散射光谱是分子的振动-转动光谱。

用远红外光波照射分子时,只会引起分子中转动能级的跃迁,得到纯转动光谱。

通常观测到的分子的振动-转动光谱只是对应于某一振动方式的宽吸收带,而不是一根根谱线。只有在气态或在极稀的非极性溶剂中测试时,才有可能观测到振动谱线,这是由于处于同一振动能级上不同转动能级的分子的振动能级跃迁。谱带的这种“分裂”与转动能级相对应。

### 1.1.2 红外吸收与拉曼散射

**红外吸收:**一定波长的红外光照射被研究物质的分子,若辐射能( $h\nu$ )等于振动基态( $V_0$ )的能级( $E_1$ )与第一振动激发态( $V_1$ )的能级( $E_2$ )之间的能量差( $\Delta E$ )时,则分子可吸收能,由振动基态跃迁到第一振动激发态( $V_0 \rightarrow V_1$ ):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

分子吸收红外光后,引起辐射光强度的改变,由此可记录红外吸收光谱,通常以波长( $\mu\text{m}$ )或波数( $\text{cm}^{-1}$ )为横坐标,百分透过率( $T\%$ )或吸光度( $A$ )为纵坐标记录,见图 1.2。

$T\%$  (Percent Transmittance) 愈低,吸光度就愈强,谱带强度就愈大。根据  $T\%$ , 谱带强度大致分为: 很强吸收带 (vs,  $T\% < 10$ ), 强吸收带 (s,  $10 < T\% < 40$ ), 中强吸收带 (m,  $40 < T\% < 90$ ), 弱吸收带 (w,  $T\% > 90$ ), 宽吸收带用 b 表示。

稀溶液中测得的红外光谱,其谱带的吸光度( $A$ )可遵守 Beer-Lambert 定律:

$$A = acl$$

式中  $a$  为吸光系数,  $l$  为吸收池的厚度,  $c$  为溶液的浓度。若  $c$  用 mol 浓度表示,则  $a$  用  $\epsilon$  表示,  $\epsilon$  为 mol 吸光系数。  $a$  或  $\epsilon$  仅在定量分析时使用。红外光谱用于结构分析及结构鉴定时,均使用相对强度  $T\%$  (或  $A$ ), 此时所指的强吸收带或弱吸收带是对于整个光谱图的相对强度而言。

**拉曼散射:**拉曼散射是分子对光子的一种非弹性散射效应。当用一定频率( $\nu_{\text{激}}$ )的激发光照射分子时,一部分散射光的频率( $\nu_{\text{散}}$ )和入射光的频率相等,即  $\nu_{\text{散}} = \nu_{\text{激}}$ 。这种散射是分子对光子的一种弹性散射。只有分子和光子间的碰撞为弹性碰撞,没有能量交换时,才会出现这种散射。该散射称为瑞利(Reyleigh)散射。还有一部分散射光的频率和激发光的频率不等 ( $\nu_{\text{散}} \neq \nu_{\text{激}}$ ), 这种散射称拉曼散射。Raman 散射的几率极小,最强的 Raman 散射也仅占整个散射光的千分之几,而最弱的甚至小于万分之一。

处于振动基态( $V_0$ )的分子在光子的作用下,激发到较高的、不稳定的能态(称虚态),当分子离开不稳定的能态,回到较低能量的振动激发态( $V_1$ )时,散射光的能量等于激发光的能量减去两振动能级的能量差。即

$$h\nu_{\text{散}} = h\nu_{\text{激}} - \Delta E_{(V_0 \rightarrow V_1)}$$

此时  $\nu_{\text{散射}} < \nu_{\text{激发}}$ 。这是拉曼散射的斯托克斯线。见图 1.3。

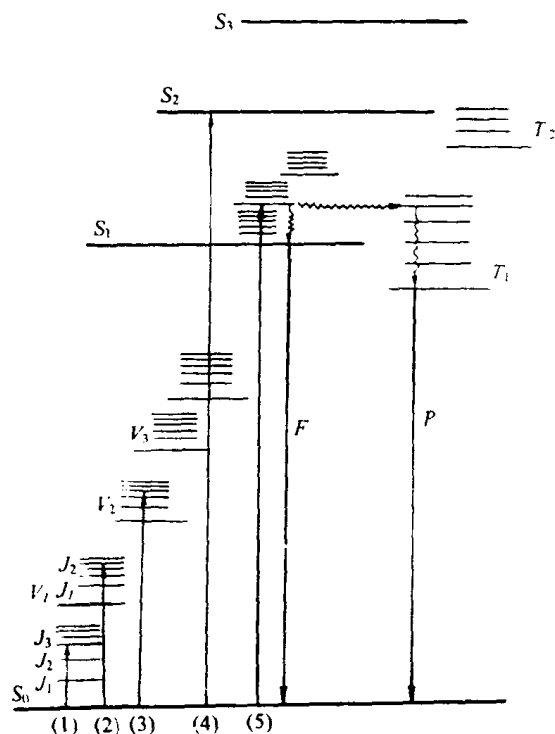


图 1.1 双原子分子能级和能级跃迁示意图

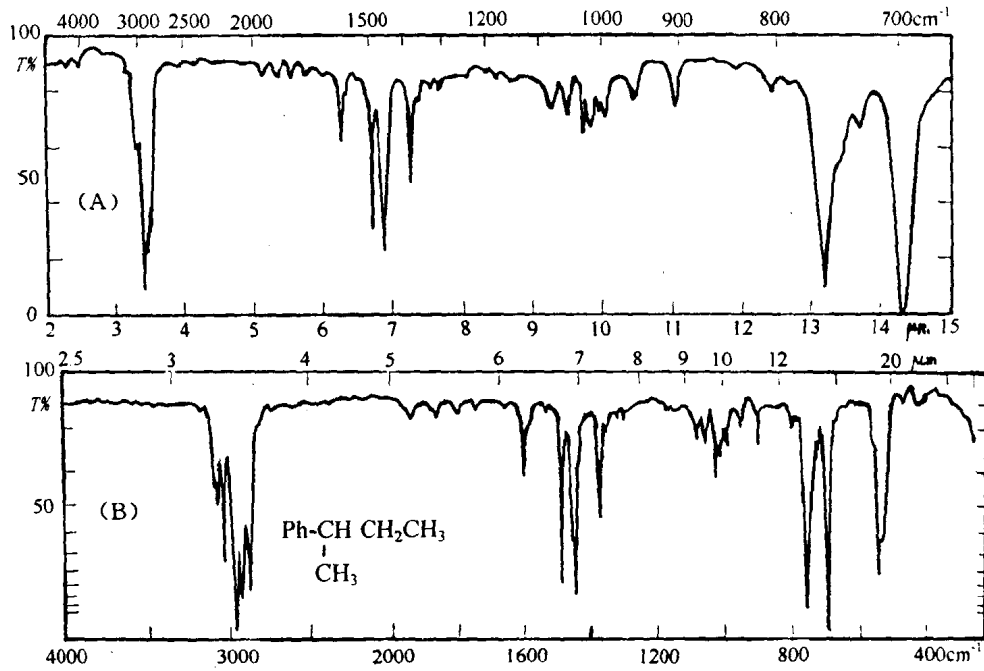


图 1.2 仲丁基苯的红外光谱

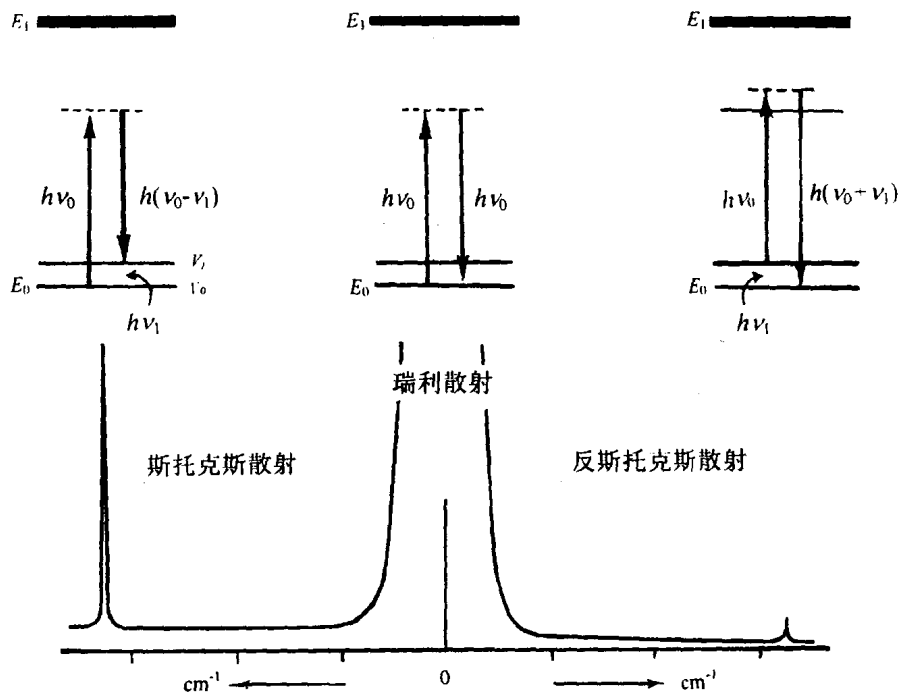


图 1.3 拉曼散射与拉曼位移

如果光子与处于振动激发态( $V_1$ )的分子相互作用,被激发到更高的不稳定的能态,当

分子离开不稳定的能态回到振动基态( $V_0$ )时, 散射光的能量等于激发光的能量加上两振动能级的能量差。即:

$$h\nu_{\text{散}} = h\nu_{\text{激}} + \Delta E_{(v_0 \rightarrow v_1)}$$

此时  $\nu_{\text{散射}} > \nu_{\text{激发}}$ , 这是拉曼散射的反斯托克斯线。见图 1.3。

常温下, 大部分分子处于能量较低的基态, 所以反斯托克斯线比斯托克斯线要弱得多。已发表的拉曼光谱图通常只有斯托克斯线。无论是  $\nu_{\text{散射}} < \nu_{\text{激发}}$ , 还是  $\nu_{\text{散射}} > \nu_{\text{激发}}$ , 都会造成和  $\nu_{\text{激发}}$  有一个频率的位移( $\Delta\nu$ ), 该位移称拉曼位移。 $\nu_{\text{散}} = \nu_{\text{激}} \pm \Delta\nu$ 。位移值相对的能量变化对应于分子的振动和转动能级的能量差。所以同一振动方式的拉曼位移频率和红外吸收频率是相等的。拉曼位移是在  $\nu_{\text{激发}}$  作为零值时的相对频率坐标上度量的, 因此不管用多大频率的光去照射某一物质的分子, 记录的谱带都具有相同的拉曼位移值。见图 1.3。

Raman 图谱示例于图 1.4。纵坐标为谱带的相对强度, 横坐标为波数。

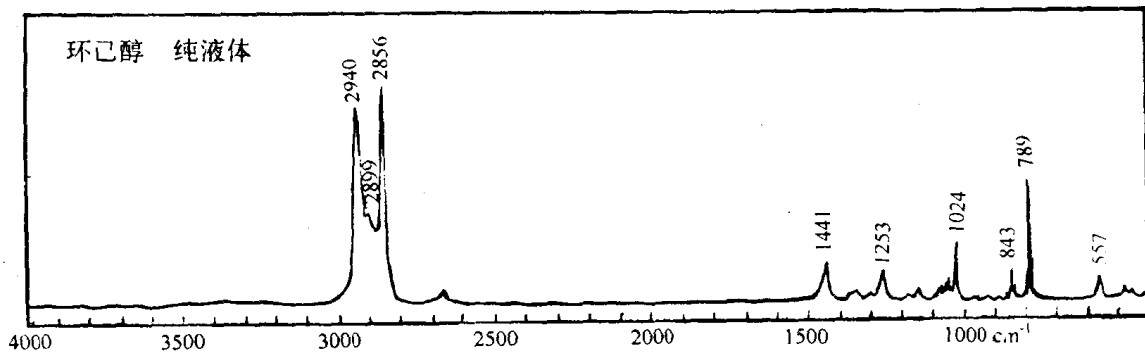


图 1.4 环己醇的拉曼光谱

### 1.1.3 振动自由度与选律

**振动自由度:** 分子振动时, 分子中各原子之间的相对位置称该分子的振动自由度。一个原子在空间的位置可用  $x, y, z$  三个坐标表示, 有 3 个自由度。 $n$  个原子组成的分子有  $3n$  个自由度, 其中 3 个自由度是平移运动, 3 个自由度是旋转运动, 线型分子只有 2 个转动自由度(因有一种转动方式, 原子的空间位置不发生改变。所以, 非线型分子的振动自由度为  $(3n - 6)$ , 对应于  $(3n - 6)$  个基本振动方式。线型分子的振动自由度为  $(3n - 5)$ , 对应于  $(3n - 5)$  个基本振动方式。这些基本振动称简正(normal)振动, 简正振动不涉及分子质心的运动及分子的转动。例如苯分子( $C_6H_6$ )由 12 个原子组成, 振动自由度  $(36 - 6)$ , 有 30 种基本振动方式。理论上在红外或拉曼光谱中, 应看到 30 个振动谱带, 实际观测谱带数目远小于理论值。这是因为在光谱体系中, 能级的跃迁不仅是量子化的, 而且要遵守一定的规律。

**IR 选律:** 在红外光的作用下, 只有偶极矩( $\Delta\mu$ )发生变化的振动, 即在振动过程中  $\Delta\mu \neq 0$  时, 才会产生红外吸收。这样的振动称为红外“活性”振动, 其吸收带在红外光谱中可见。在振动过程中, 偶极矩不发生改变( $\Delta\mu = 0$ )的振动称红外“非活性”振动, 这种振动不吸收红外光, 在 IR 谱中观测不到。如非极性的同核双原子分子  $N_2, O_2$  等, 在振动过程中偶极矩并不发生变化, 它们的振动不产生红外吸收谱带。有些分子既有红外“活性”振动, 又有红外“非活性”振动。如  $CO_2$ :

$\vec{O}=\vec{C}=\vec{O}$  对称伸缩振动,  $\Delta\mu=0$ , 红外“非活性”振动

$\vec{O}=\vec{C}=\vec{O}$  反对称伸缩振动,  $\Delta\mu\neq 0$ , 红外“活性”振动,  $2349\text{cm}^{-1}$

分子振动当作谐振处理时, 其选律为  $\Delta V = \pm 1$ 。

实际上, 分子振动为非谐振, 非谐振的选律不再局限于  $\Delta V = \pm 1$ , 它可以等于任何整数值。即  $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ 。所以 IR 谱不仅可以观测到较强的基频带, 而且还可以观测到较弱的泛频带。

$V_0 \rightarrow V_1$	基频带( $\nu$ )	较强
$V_0 \rightarrow V_2$	一级泛频带( $2\nu - a$ )	弱
$V_0 \rightarrow V_3$	二级泛频带( $3\nu - b$ )	更弱, 难以观测

( $a, b$  为非谐振的修正值,  $a > b, a, b > 0$ )

**Raman 选律:** 分子可以看作是带正电的核和带负电的电子集合体。在  $10^{15}/\text{s}$  数量级的高频单色激光光源照射下, 与分子表面较轻的电子强烈作用, 而内部较重的带正电的核几乎不受影响。致使电子云相对于核的位置产生波动, 在分子中诱导出一振动偶极, 此时分子被极化。诱导产生的振动偶极矩( $p$ )与极化率( $\alpha$ )和入射光电场( $F$ )有关。

$$P = \alpha F$$

只有极化率有变化的振动, 在振动过程中才有能量的转移, 产生 Raman 散射。这种振动称 Raman“活性”振动。极化率无改变的振动为 Raman“非活性”振动。

$\text{CS}_2$  为线性分子, 有四种基本振动方式(见图 1.5),  $\nu_4$  与  $\nu_3$  简并。

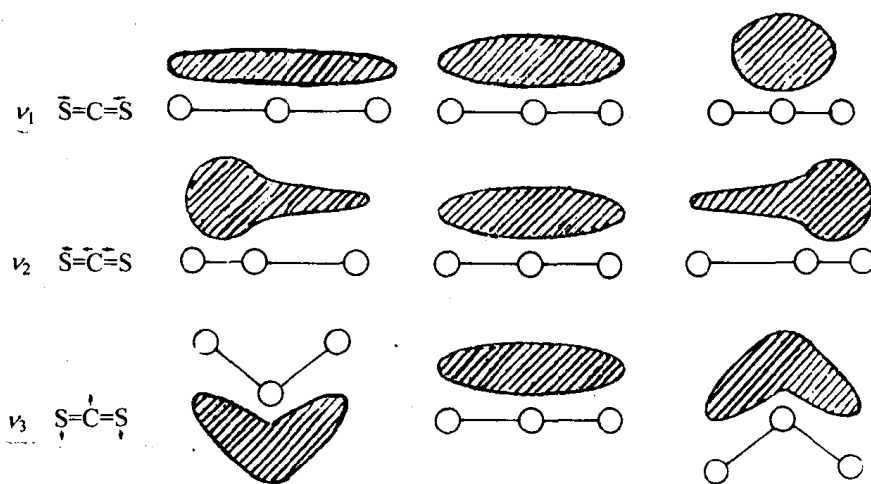


图 1.5  $\text{CS}_2$  的基本振动方式

$\nu_1$  对称伸缩振动, 通过平衡状态前后偶极矩不发生改变, IR 非活性; 但电子云形状改变, 故为 Raman 活性, 在  $800\text{cm}^{-1}$  出现一条拉曼谱带。  $\nu_2$  反对称伸缩振动及  $\nu_3$  (在纸平面上向上或向下弯曲) 和  $\nu_4$  (在纸平面上方或下方弯曲) 的弯曲振动, 通过平衡状态前或后, 电子云的形状是相同的, 是 Raman“非活性”振动, 但偶极矩发生改变, 是红外“活性”振动,  $\nu_3, \nu_4$  简并。

由于红外振动为永久偶极的改变( $\Delta\mu\neq 0$ ), Raman 振动为极化率的改变, 二者选律不



同,所以每个化合物的红外光谱与其拉曼光谱是不同的。反式-二氯乙烯的部分红外和拉曼光谱见图 1.6。

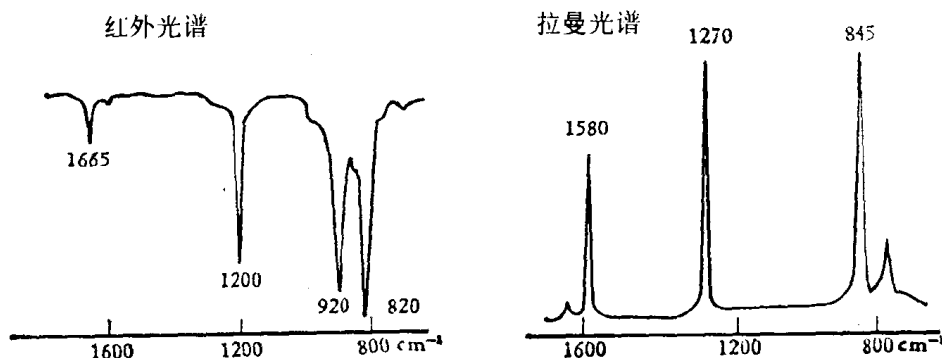


图 1.6 反式-1,2-二氯乙烯部分红外和拉曼光谱

对于具有对称中心的分子,若振动与对称中心有关,则红外光谱不可见,拉曼光谱可见;若振动与对称中心无关则红外光谱可见,拉曼光谱不可见,二者可以互补。若分子在振动过程中,既有偶极矩的改变,又有极化率的改变,则振动谱带在红外和拉曼光谱中会同时出现。如果红外光谱中谱带较强(或较弱),则对应的拉曼光谱的谱带就较弱(或较强)。

例如非线性分子  $\text{SO}_2$  的三种振动方式(对称伸缩振动,反对称伸缩振动及弯曲振动)均引起极化率和偶极矩的改变。因此, $\text{SO}_2$  分子的三种振动方式在红外和拉曼光谱中均为“活性”振动。

又如  $\text{RCHO}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的 IR:  $1740 \sim 1720\text{cm}^{-1}$  强吸收带; Raman:  $1730 \sim 1700\text{cm}^{-1}$  弱吸收带。

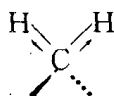
拉曼光谱同样也遵守  $\Delta V = \pm 1, \pm 2 \dots$  的选择定则。

测得的红外光谱或拉曼光谱谱带远少于理论值,其原因除各自的选择律及能量相等简并外,还有仪器的限制,弱的谱带测不出来,吸收带超出仪器测试范围无法检测,仪器分辨率有限,能量相近的吸收带无法分开等。

#### 1.1.4 分子的振动方式与谱带

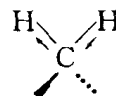
一般把分子的振动方式分为两大类:化学键的伸缩振动和弯曲振动。

**伸缩振动** 指成键原子沿着价键的方向来回地相对运动。在振动过程中,键角并不发生改变,如:  $\text{>}\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{H}}$ ,  $\text{>}\ddot{\text{C}}=\ddot{\text{O}}$ ,  $-\ddot{\text{C}}\equiv\ddot{\text{N}}$ 。伸缩振动又可分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动。分别用  $\nu_s$  和  $\nu_{as}$  表示。两个相同的原子和一个中心原子相连时,如  $-\text{CH}_2-$ , 其伸缩振动如下:



对称伸缩振动( $\nu_s$ )

(Symmetric stretching vibration)



反对称伸缩振动( $\nu_{as}$ )

(Asymmetric stretching vibration)

**弯曲振动** 弯曲振动又分为面内弯曲振动和面外弯曲振动,用  $\delta$  表示。如果弯曲振动的