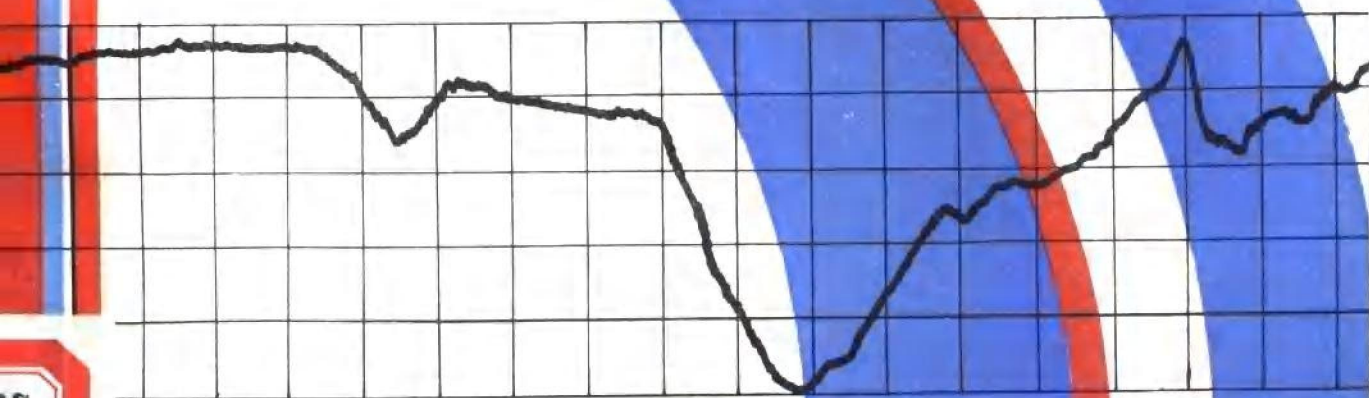


卢涌泉 邓振华 编

实用红外光谱解析



电子工业出版社

实用红外光谱解析

卢湧泉 邓振华 编

电子工业出版社

内 容 提 要

本书从红外光谱解析的实用观点出发, 兼顾初学者掌握光谱解析方法及专业工作者作为数据手册查考的要求编写的。书中附有大量图例及习题, 以便达到反复实践与积累经验的目的。

本书可供从事仪器分析, 化学结构光谱分析的科技人员及大专院校师生参阅。

实用红外光谱解析

卢湧泉 邓振华 编

责任编辑 高平

*

电子工业出版社出版 (北京市万寿路)

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本: 787×1092¹/₁₆。印张: 17.875 字数: 434千字

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数: 2000册 定价: 8.50元

ISBN 7-5053-0189-6/TN96

序 言

红外光谱是化合物结构鉴定的重要信息来源之一。随着红外光谱仪器的普及，它的应用日益广泛。关于红外光谱测定的仪器，实验方法及多原子光谱的理论，在已出版的红外光谱著作中均有论述。本书从红外光谱解析的实用观点出发，兼顾初学者掌握光谱解析方法及专业工作者作为数据查考手册的要求。讲述由浅入深，附有较多的图例及习题，便于初学者按图索骥，加深理解，并汇集了几本常用参考书的数据，以求较为完备。对某些光谱在解析过程中可能遇到的难点，结合图例作了简要的讨论。由于受作者等的水平所限，定有疏漏及错误之处，欢迎读者指出，以便修正。

作者

一九八五年六月

目 录

第一章 红外光谱学概要	(1)
§ 1 电磁辐射的波及粒子的两重性	(1)
§ 2 频率、波长、波数与光速	(1)
§ 3 红外区的分类	(1)
§ 4 双原子分子的振动	(2)
§ 5 物质吸收红外辐射的条件	(3)
§ 6 振动的方式及数目	(4)
§ 7 实际观察到的振动方式	(5)
§ 7.1 比预期数目少的影响因素	(5)
§ 7.2 比预期数目增多的影响因素	(5)
§ 8 影响基团频率的因素	(6)
§ 8.1 样品的物理状态	(6)
§ 8.2 电效应	(6)
§ 8.3 氢键	(8)
§ 8.4 键角的影响	(9)
参考文献	(10)
第二章 实验技术与表示方法	(11)
§ 1 红外光谱的作图方法	(11)
§ 2 样品的制备方法	(11)
§ 2.1 溶液样品	(11)
§ 2.2 固体样品	(12)
§ 3 波长校正	(13)
§ 4 辨认制样不当的光谱图	(13)
§ 5 各种振动形式的名称及符号	(16)
§ 6 谱带吸收强度的表示方法	(16)
§ 7 非样品本身的吸收峰	(18)
参考文献	(19)
第三章 红外光谱的解析程序	(20)
§ 1 各种振动形式的频率分布	(20)
§ 2 基团频率区与指纹区	(21)
§ 3 初步分析	(21)
§ 3.1 特征(官能团)频率区	(21)
§ 3.2 具有特征的宽强峰	(25)
§ 3.3 泛频及组频特征峰	(26)
§ 4 相互验证	(26)
§ 5 探讨细则	(26)
§ 6 参考的红外光谱图	(31)
§ 6.1 有关样品制备的说明	(35)
§ 6.2 峰的来源注释	(35)
§ 6.3 官能团的索引表	(36)

§ 6.4	红外光谱的参考图	(45)
§ 7	供解析用的未知光谱	(95)
§ 8	未知光谱的解析	(96)
参考文献		(98)
第四章	碳氢化合物	(99)
§ 1	烷烃	(99)
§ 1.1	基团频率	(99)
§ 1.2	解析举例	(100)
§ 1.3	讨论	(104)
§ 2	烯烃	(104)
§ 2.1	基团频率	(105)
§ 2.2	解析举例	(107)
§ 2.3	讨论	(110)
§ 3	炔烃和丙二烯	(111)
§ 3.1	基团频率	(111)
§ 3.2	解析举例	(111)
§ 3.3	讨论	(112)
§ 4	芳烃	(113)
§ 4.1	基团频率	(114)
§ 4.2	解析举例	(118)
§ 4.3	讨论	(119)
本章小结		(120)
习题		(120)
第五章	含氧化合物	(122)
§ 1	醇类和酚类	(122)
§ 1.1	基团频率	(122)
§ 1.2	解析举例	(122)
§ 1.3	讨论	(126)
§ 2	醚和有关化合物	(127)
§ 2.1	基团频率	(127)
§ 2.2	解析举例	(128)
§ 2.3	讨论	(131)
§ 3	酮类	(131)
§ 3.1	基团频率	(131)
§ 3.2	解析举例	(133)
§ 3.3	讨论	(136)
§ 4	醌类	(133)
§ 4.1	基团频率	(133)
§ 4.2	解析举例	(133)
§ 4.3	讨论	(141)
§ 5	醛类	(141)
§ 5.1	基团频率	(141)
§ 5.2	解析举例	(141)

§ 5.3	讨论	(143)
§ 6	羧酸和羧酸盐	(143)
§ 6.1	基团频率	(145)
§ 6.2	解析举例	(145)
§ 6.3	讨论	(146)
§ 7	酯类	(148)
§ 7.1	基团频率	(148)
§ 7.2	解析举例	(148)
§ 7.3	讨论	(153)
§ 8	酰卤、酸酐、碳酸酯、硫羟碳酸酯及氯代甲酸酯类化合物	(153)
§ 8.1	基团频率	(153)
§ 8.2	解析举例	(154)
§ 8.3	讨论	(158)
§ 9	酰胺及有关化合物	(158)
§ 9.1	基团频率	(158)
§ 9.2	解析举例	(158)
§ 9.3	讨论	(166)
§ 10	羰基化合物的综合讨论	(167)
	本章小结	(174)
	习题	(174)
第六章 含氮化合物		(176)
§ 1	胺、亚胺及胺盐	(176)
§ 1.1	基团频率	(176)
§ 1.2	解析举例	(179)
§ 1.3	讨论	(180)
§ 2	硝基、亚硝基类化合物	(181)
§ 2.1	基团频率	(181)
§ 2.2	解析举例	(181)
§ 2.3	讨论	(184)
§ 3	非芳香族的不饱和含氮化合物	(186)
§ 3.1	基团频率	(187)
§ 3.2	解析举例	(187)
§ 3.3	讨论	(189)
§ 4	杂环芳香化合物	(190)
§ 4.1	基团频率	(190)
§ 4.2	解析举例	(190)
§ 4.3	讨论	(197)
	本章小结	(198)
	习题	(198)
第七章 含硫化合物		(200)
§ 1	基团频率	(200)
§ 2	解析举例	(204)
§ 3	讨论	(207)

习题	(208)
第八章 有机磷化合物	(210)
§1 基团频率	(210)
§2 解析举例	(221)
§3 讨论	(228)
习题	(235)
第九章 其他各类化合物	(237)
§1 基团频率	(237)
§2 解析举例	(245)
§3 讨论	(247)
习题	(247)
第四至第九章的主要参考文献	(248)
第十章 红外标准光谱图文献及其检索	(249)
§1 萨特勒标准红外光谱集	(249)
§2 商品红外光谱图的分类	(249)
§3 萨特勒标准红外光谱集的索引及其用法	(250)
参考文献	(254)
附录	(255)
附录一 习题参考答案	(255)
附录二 有机化合物中重要功能团的红外、紫外、核磁共振和质谱的光谱数据	(260)
附录三 NMR数据	(266)
附录四 MS数据	(271)
附录五 波数—波长换算表	(273)

第一章 红外光谱学概要

红外光谱学是研究红外电磁辐射与化学物质间相互作用的学问。这就需要了解电磁辐射、化合物的分子结构及其两者的相互作用。

§ 1 电磁辐射的波及粒子的两重性

电磁辐射具有波及粒子的两重性质，历史上一段时间内，波论者见波，粒子论者见粒，争论不休。而许多现象如光电效应，康普顿效应 (Compton effect)、光的直线传播、反射、折射、瑞利散射 (Rayleigh Scattering) 等现象，均非用单一的波性或粒子性质所能解释的。1900年Max Planck用崭新的观点，即振荡的和热激发的粒子的能量是量子化的，也就是只有某一定的不连续的能量是许可的。Planck并进一步假定一振子从许可的高能级向许可的低能级迁移，将发射出量子，此量子与辐射的频率间有如下关系：

$$\Delta E = h\nu \quad (1-1)$$

此处 ΔE = 辐射的量子能， ν = 辐射的频率， h = 普朗克常数，其值等于 6.626×10^{-34} J/s (焦耳/秒)。

普朗克公式的特点是把以粒子为概念的辐射量子能与以波动为概念的辐射频率两者联系起来，使两个对立的理论得到统一。

§ 2 频率、波长、波数与光速

不同的电磁辐射常以频率、波长与波数描述。频率， ν ，每秒振动的周数，单位为c/s (周/秒) 或Hz (赫)；波长， λ ，一周波的长度 (亦即两波峰或谷之间的距离)，单位为 μm (微米)；波数， $\tilde{\nu}$ ，单位距离 (1 cm) 内波的数目，单位为 cm^{-1} ；光速， c ，光通过真空的速度，其值为 2.9979×10^8 m/s。

它们之间以及和光速的关系为：

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1-2)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-3)$$

例1 一般的红外分光光度计，可测定的范围为 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ，试计算其测定的波数范围。

$$\text{解 } \tilde{\nu}_1 = \frac{10^4}{2.5} = 4000 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_2 = \frac{10^4}{25} = 400 \text{ cm}^{-1}$$

测定的波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

§ 3 红外区的分类

红外光谱根据其测定的频率范围，可分为近红外，中红外及远红外的吸收光谱。表1-1

表1-1 红外区的分类

区 域	能级跃迁的类型	波长 (μm)	波数 (cm^{-1})
近 红 外	泛 频	0.78~2.5	13,000~4,000
中 红 外	振动, 转动	2.5~25	4,000~400
远 红 外	骨架振动, 转动	25~1000	400~10

列出各红外区的范围及其能级跃迁的类型。

在近红外区大部分的吸收峰是氢伸缩振动的泛频峰。这些峰可供研究如 OH, NH, CH 等官能团用。中红外区即基本振动频率区最为有用, 从中红外区所得的红外光谱可得到大量的关于官能团及分子结构的信息。目前一般的红外光谱都是得自中红外区。远红外光谱可给出转动跃迁和晶格的振动类型以及大分子的骨架振动信息。

§4 双原子分子的振动

分子是由相同或不相同的原子通过化学键联接而成。原子与原子间存在不同类型的振动形式, 振动的频率取决于振动原子的质量及化学键的强度。这样的系统近似于用小弹簧(代表化学键)联接的球(点质量)的模型。为了了解分子振动的变化, 可用简单的双原子分子系统来说明。假定双原子分子系统吸收红外辐射引起的振动, 作为一级近似, 则这种振动可用谐振动的公式表示之。

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m_r}} \quad (1-4)$$

式中 K 为力常数, 表示键强, 即模型中弹簧的强度, 或表明点质量单位位移的恢复力。 m_r 是两原子 m_1 及 m_2 的折合质量,

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

式(1-4)是假定振动的原子对平衡点作谐振动。实际上, 分子的振动趋向于非谐振, 即振动对平衡点并不是对称的。但应用式(1-4)计算结果与理论值仍很接近。式(1-4)如把 $N/\text{\AA}$ 作为 K 的单位, 把克原子量作为 m_1 及 m_2 的单位, 则可进一步简化为

$$\tilde{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{K}{m_r}} \quad (1-5)$$

根据式(1-5), 只要知道力常数 K , 即可求出频率 ν (cm^{-1})。

例2 试计算C-H伸缩振动的吸收频率 ($K_{\text{CH}} = 5\text{N}/\text{\AA}$)。

解

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(1)(12)}{1 + 12} = 0.92$$

$$\tilde{\nu} = 1307 \frac{5.0}{0.92} \approx 3000 \text{cm}^{-1}$$

C-H 伸缩频率为 3000cm^{-1} 。例如 CHCl_3 的 C-H 伸缩振动频率为 2915cm^{-1} ，与计算值接近。

由于分子的振动，实际上不是谐振。分子的振动能级受到量子律的限制，只能是一些特定的数值，如式 (1-6) 所示。

$$E_{\text{振}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1-6)$$

v 为振动量子数，为整数。 $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。因此，图 1-1 中，振动能级 v_0, v_1, v_2, \dots 相互之间的差几乎为等量。

当吸收一定频率 ν 的辐射能，使振动能级由 v_0 向较高的能级 v_1 跃迁（或 $v_1 \rightarrow v_2$ ），此频率称为基本振动频率（基频）。而此频率 2 倍的辐射，即 2ν 将导致振动能级从 v_0 跃迁到第二能级 v_2 （或 $v_1 \rightarrow v_3$ ），此 2ν 频率称为泛频。泛频为基频的谐振动，发生在基频的近整数倍数处。

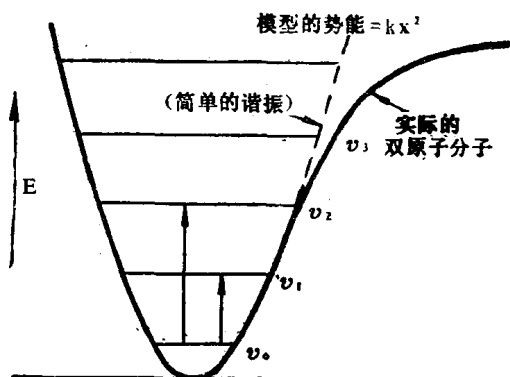


图1-1 模型及真实双原子分子的位能曲线

§ 5 物质吸收红外辐射的条件

当化学物质受到电磁辐照时，必须满足下列二个条件才能吸收能量产生振动能级的跃迁。

- 1 红外辐射的频率必须与分子的振动频率相同。
- 2 振动必须伴随偶极矩的变化。

根据式 (1-4)

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m_r}}$$

代入式 (1-6)，则得：

$$E_{\text{振}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_r}}$$

若振动能级由 $n = 0$ 向 $n = 1$ 跃迁（根据双原子分子谐振子的模型选律， $\Delta n = \pm 1$ ），其能量变化为

$$\Delta E_{\text{振}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_r}} \quad (1-7)$$

所以物质对红外辐射的吸收，首先必须使照射的红外辐射的能量与式 (1-7) 的要求相等。其次，由于在上述球与弹簧的模型中，忽略了原子具有的电性。事实上，一个分子本身虽然是电中性，但由于正电荷中心与负电荷中心不重合，而具有合偶极矩（Resultant dipole

moment)。偶极矩是矢量，其方向为正负电荷 $+Q$ 与 $-Q$ 中心的联接线，其大小为此联接线的长度，偶极矩为电荷 Q （正或负，因两者相等）与两电荷中心间的距离 r 的乘积，即

$$P' = Qr$$

例如，一质子 $Q = \Sigma$ 及一电子 $Q = -\Sigma$ ($\Sigma = 4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$)，如两者相距 1 \AA (10^{-8}cm)，则其偶极矩 $P' = 4.8 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ 。

当物质经红外辐照；即置于外加的电磁场中，可产生点质量的电极化。当分子振动时，由于点质量改变它们之间的相互位置，则极化性及偶极矩均可能改变。如分子振动时偶极矩发生改变，则产生静交变电场 (Stationary alternating electric field)，此电场的大小与振动频率相同的频率随着时间周期性的改变。就是这个静交变电场与电磁辐射的运动电场相互作用。当电磁辐射的频率与由于偶极矩改变而产生的静交变电场的频率相等时，分子的振动运动得到激化。如分子的振动不产生偶极矩的变化，则不能吸收红外辐射的能量，这种振动模式称为无红外活性。

§ 6 振动的方式及数目

伴随有偶极矩变化的振动，可分为两类，即伸缩振动 (stretching vibration)，是指原子间的振动沿着化学键的方向，振动时键长有改变。如振动时键长改变相同，称为对称伸缩振动 (图 1-2, ν_1)；如振动时键长改变不同，则称为不对称伸缩振动 (图 1-2, ν_2)。另一类为弯曲振动 (bending vibration) 或称变形振动 (deformation vibration)，弯曲振动引起键角的变化。如弯曲振动的方向垂直于分子的平面，称为面外弯曲振动 (out-of-plane bending vibration) (图1-2, δ_1)；如其振动在分子的平面上，则称为面内弯曲振动 (in-plane bending vibration) (图1-2, δ_2)。

多原子的分子，由于众多的振动形式，光谱比较复杂。对于多原子分子的基本吸收峰的数目，可根据原子的数目及其自由度进行计算。自由度的数目是与分子中各原子在空间定位的必须座标数相等。由于每一个原子在空间的位置，需要三个笛卡儿座标确定，因此，如一个分子具有 N 个原子，就有 $3N$ 个自由度。如果分子是非线型的，则需要有3个自由度描述该分子作为整体的平移运动，3个自由度描述该分子作为整体的转动运动。此6个自由度与分子的振动无关。因此，基本振动的数目为 $3N-6$ 。对于线型分子，作为整体的分子只有两个转动轴，因此，分子的振动数目为 $3N-5$ 。

二氧化碳为含有3个原子的线型分子，因此，应有4种基本振动，即 $3 \times 3 - 5 = 4$ ，如图1-2所示。

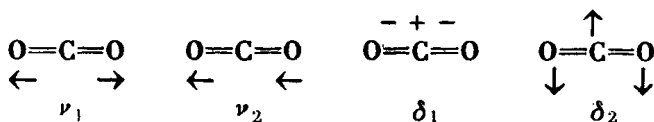


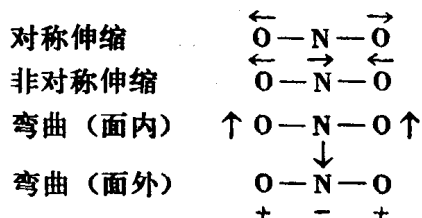
图1-2 CO₂的振动形式

ν_1 , ν_2 为沿着键轴方向振动 (伸缩)。 ν_1 为对称伸缩振动， ν_2 为不对称伸缩振动。 δ_1 及 δ_2 分别为与纸平面垂直 (面外) 及与纸平面相平行的弯曲 (变形) 振动。其中 ν_1 由于为对称性的伸缩振动，振动时不伴随偶极矩的变化，因此为红外非活性振动，无吸收带显现。而 δ_1 及 δ_2 因吸收频率相同而简并。因此，实际上观察到的只有2条吸收带。

例3 二氧化氮NO₂可能有两种结构形式，线形或非线形。红外光谱表明NO₂气体在

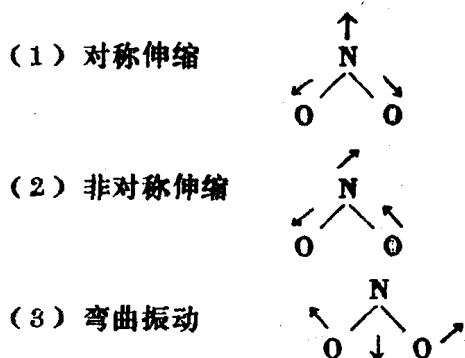
1616 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} 及750 cm^{-1} 处显强的吸收峰。试分析 NO_2 的化学结构及判断这些吸收峰之所属。

解: 如 NO_2 为线形结构, 则应有 $3N-5=4$, 4种基本的振动形式, 即



根据与上面所述 CO_2 分子相同的理由, 线形的 NO_2 应显示2个基本吸收峰, 因此, NO_2 不可能是线形的。

如 NO_2 为非线形的, 则应有 $3N-6=3$, 3种基本的振动形式, 即



所有这3种振动都伴随偶极矩的变化, 振动的能量和频率都不同, 故无简并。这3种振动必相应于显示的3个吸收峰, 即1616 cm^{-1} (不对称伸缩振动), 1323 cm^{-1} (对称伸缩振动) 及750 cm^{-1} (弯曲振动)。

§ 7 实际观察到的振动方式

一个多原子的分子系统, 由于振动能级的数目极多, 预计的光谱应是十分复杂, 但实际观察到的红外光谱相对来说是较简单的, 这是众多因素影响的综合结果。

§ 7.1 比预期数目少的影响因素

- 1 不伴随偶极矩变化的振动 (无红外活性)。
- 2 由于分子的对称, 某些振动出现在相同的频率而简并 (合并)。
- 3 有的振动频率相距很近, 仪器不能分辨。
- 4 某些吸收峰的吸收强度太弱, 观察不到或可忽略。
- 5 某些振动频率在仪器测量范围之外。

§ 7.2 比预期数目增多的影响因素

1 泛频峰 (Overtone) 或称倍频峰, 量子力学证明, 非谐振子的选律, 不再局限于 $\Delta n = \pm 1$, 它可以等于任何的正整数, 即 $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 。因此, 除基频峰 ($\nu_0 \rightarrow \nu_1$) 外, 还可见到 ($\nu_0 \rightarrow \nu_2$) 等的倍频峰。

2 组频峰 (Combination band) 出现在两个或多个基频峰之和或差的附近。如 $(X + Y)\text{cm}^{-1}$ 或 $(X - Y)\text{cm}^{-1}$ 。X和Y为两个基频峰的频率。

3 谐振耦合峰 (Harmonic coupling band) 在伸缩振动中, 含有共用原子的两个键的振动可以产生强的耦合。这是因为两个谐振子有一共用原子, 一谐振子的振动, 使共用原子的位置改变, 从而改变了另一谐振子的键长, 结果相应的基峰发生分裂形成两个新峰, 这种现象称为谐振耦合。

4 费米共振 (Fermi Resonance) 在多原子的分子系统中, 两个振动能级分属于不同的振动或不同的振动组合, 而频率接近相同。如基本振动 ν_1 , 其频率与另一振动的第一泛频的频率 $2\nu_k$ 或另外两个振动的组频 $\nu_k + \nu_l$ 接近相同, 这种现象称为偶然的简并 (Accidental degeneracy) 此时发生耦合, 峰的强度大大加强, 而且偏离原来的波数位置。这种简并的泛频与基频的相互作用, 称为费米共振相互作用。

§ 8 影响基团频率的因素

样品在测定时的物理状态以及共振效应, 共轭情况, 氢键的形成和键角张力等内部因素, 能影响分子中的键长, 键的方向及强度, 从而导致功能基频率或强度的改变。下面摘要进行介绍。

§ 8.1 样品的物理状态

红外光谱与样品的物理状态有关。除了特定的相互作用, 如氢键的形成及溶剂效应外, 比较一样品在气体、液体及固体状态下的红外光谱, 它的功能基吸收频率的位移一般不大 (1-2%), 但光谱的复杂性及外观差别极大。图1-3为二氯苯在不同物理状态下的红外光谱图。

比较图1-3, 可以看出气态的对氯苯分子由于不受其他分子的影响, 可以自由地振动和转动, 所得的吸收峰比液态为宽, 这是因为转动跃迁与振动跃迁相互重叠之故。通常小分子的吸收光谱比大分子显示出较多的转动精细结构。

在液态情况下, 个别的分子受到“分子笼”的约束, 不断地受到其他粒子的影响, 而不能进行量子化的转动, 结果转动的精细结构消失, 吸收峰变得较宽和对称。

固态分子的光谱比液态光谱更为复杂。这是因为固态物质晶格力场的作用, 发生分子振动与晶格振动的偶合而出现新的峰。某些新峰显得更为尖锐。如果物质能以几种晶型存在, 各种晶型的光谱就不相同。另外如存在旋转异构体, 光谱上也会出现某些变化。在此种情况下, 最好选用溶液法进行测定, 使所得光谱便于解析。

§ 8.2 电效应

原子和原子之间的力常数与分子中电子的分布有关。而电子的分布则受到共轭、共振及诱导效应的影响。

1. 共轭效应。与单独的多重键相比, 共轭系统是多重键与单键的交替系统。由于杂化的结果, 多重键上的 π 电子与单键的电子云密度发生平均化。和单独的 $\text{C} = \text{C}$ 键相比, 共轭效应的影响使 $\text{C} = \text{C}$ 的伸缩频率向低频率位移 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 。此外, 吸收峰还发生裂分, 相应于 $\text{C} = \text{C}$ 的面内及面外伸缩振动, 其吸收强度有所增加。 $\text{C} = \text{C}$ 与 $\text{C} = \text{O}$ 共轭的结果, 两者的吸

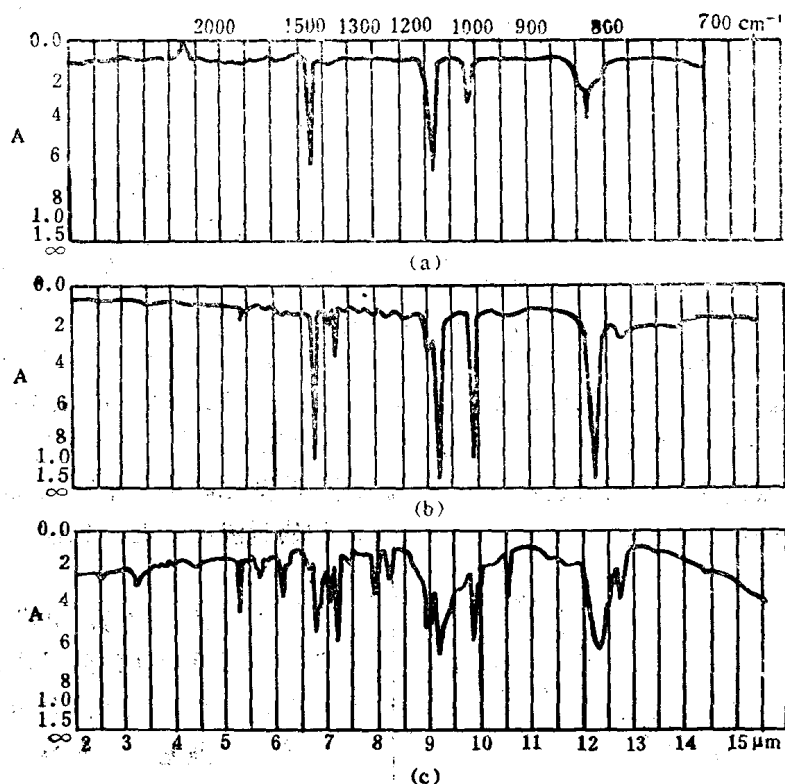


图1-3 二氯苯在不同物理状态下的红外光谱
(a) 气态 (b) 液态 (c) 固态

表1-2 相邻基团对 $\nu_{C=O}$ 的影响

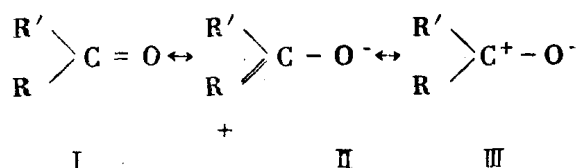
类	别	通 式	波数 (cm^{-1})
酸	类	RCOOH	1665
酰胺	类	RCONH_2	1670
酮	类	RCOR	1700
酯	类	RCOOR'	1735
酰基氯	类	RCOCl	1800

均向低频率处位移，同时吸收强度增加。此点可设想为由于 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{C}^--\text{C}=\text{C}^+=\text{O}$ 共振的影响，使振动原子间的极性增加所致。

2. 共振效应。共振涉及量子力学现象。根据此现象，认为是从若干假定的静态通过使系统的总能量降至最低而使分子结构稳定化。利用共振的概念，例如可解释相邻基团对羰基

伸缩频率的影响。表 1-2 为 $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$ 类型的五种化合物对羰基吸收频率的影响。

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ 式中，如果考虑下列三种简单的共振结构的贡献，即可了解 R' 变化的影响



式 I, II, III 中任何一特定结构的实际贡献与 R 与 R' 的吸电子或推电子的能力有关, 也和 R 及 R' 的相对负电性有关。如式 I 的贡献明显大于 II 及 III, 则此“正常”的 $\nu_{C=O}$ 频率在 1700cm^{-1} 附近, 与大多数二烷基酮类观察到的频率相近。如丙酮的 $\nu_{C=O}$ 在 1705cm^{-1} , 二乙基酮的 $\nu_{C=O}$ 为 1715cm^{-1} 。如电分布以式 II 为主要的, 由于 C=O 键系统中增加了单键性质的结果, 伸缩频率向低频率处位移。当 R 是一推电子的碱性基时, 式 II 结构是主要的, 在酸及酰胺类化合物中, R 或羟基或胺基即属此种情况。反之, 如 R 为一吸电子基 (OR, Cl), 式 III 则是主要的。这是因为 C^+-O^- 的静电性增加键的强度 (即增加力常数), 所观察到的峰位置将向高频率位移。共振效应的概念可定性解释 $\nu_{C=O}$ 频率的变化。由于难以定量地计算共振结构的贡献, 因此, 也就不易定量地预测其结果。

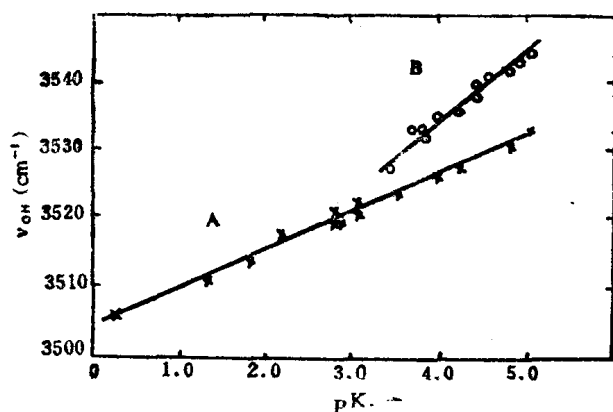
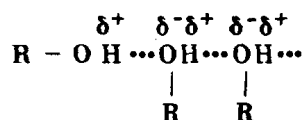


图1-4 取代羧酸的 ν_{OH} 频率与 pK_a 的关系

取代的不饱和酸 $R=CHCOOH$ 。任一给定的酸, 它的 OH 伸缩频率与 pK_a 之间应有直接的相关, 这是合理的。因为 pK_a 表明酸中氢的离解的难易。

§ 8.3 氢键

羟基的伸缩振动频率一般出现在 $3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 。自由羟基 (不形成氢键) 出现在 $3700\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 峰的特点是较窄。含羟基的分子在固态、液态或浓溶液中能缔合成分子间的氢键,



此时, 由于 O-H 键减弱, 羟基峰在较低的频率 $3500\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 处出现, 更常见的是出现在 3333cm^{-1} , 峰形较宽, 吸收强度也加强。

在不同浓度的溶液中测绘红外光谱, 对研究含羟基的化合物具有重要意义。从图 1-5 可以看出, 在环己醇的稀四氯化碳溶液中 (0.01 摩尔) 时, 只出现自由羟基的窄峰 (3638cm^{-1})。随着溶液浓度的增加, 可看到氢键的生成。当有部分二聚缔合物生成时 (0.1 摩尔), 3638cm^{-1} 峰的强度降低, 在 3512cm^{-1} 处出现一宽峰, 当浓度增加到 2 摩尔时, 此时形成环己醇

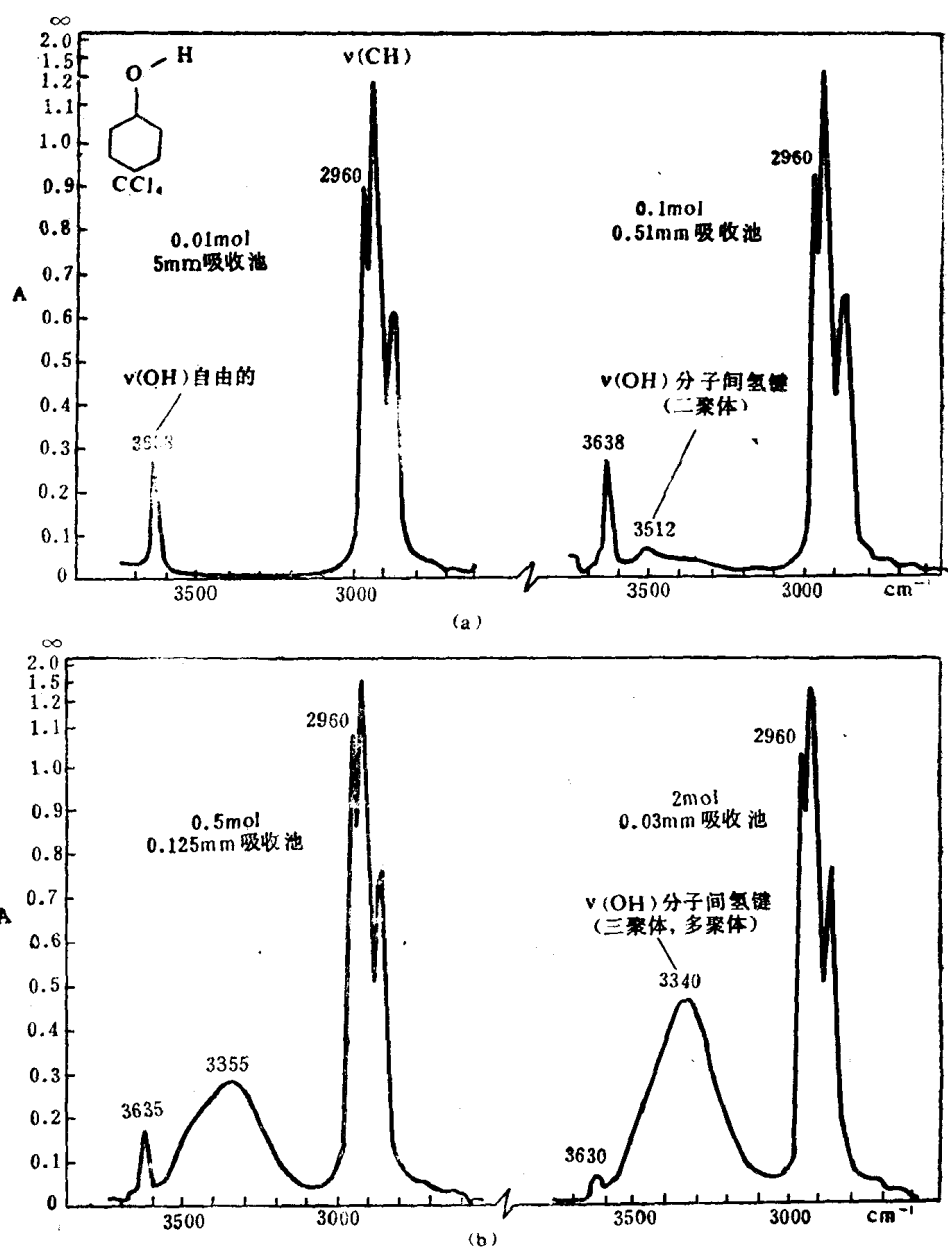


图1-5 不同浓度溶液对分子间氢键的影响

的三聚及多聚物，在 3340cm^{-1} 处出现一强的宽峰，自由羟基的峰极弱，几乎消失。

能形成分子内氢键的含羟基化合物，与测定溶液的浓度无关。

胺及酰胺类的 $\nu_{\text{N-H}}$ 也有相类似的情况，但不如羟基明显。由于在一定频率处，OH及NH的强度与氢键有关，因此一般不宜利用此频率作定量用。

§ 8.4 键角的影响

对于环系统，一般随着环的张力增加，受约束原子间的伸缩振动频率降低，而与这些原子联接的基团的伸缩振动频率则增加。此点可由表1-3数据说明。

从表1-3结果可以看出，当环的张力增加时，环内的C-C键减弱，而C-H的频率增加，这有助于了解复杂分子的环的形状。