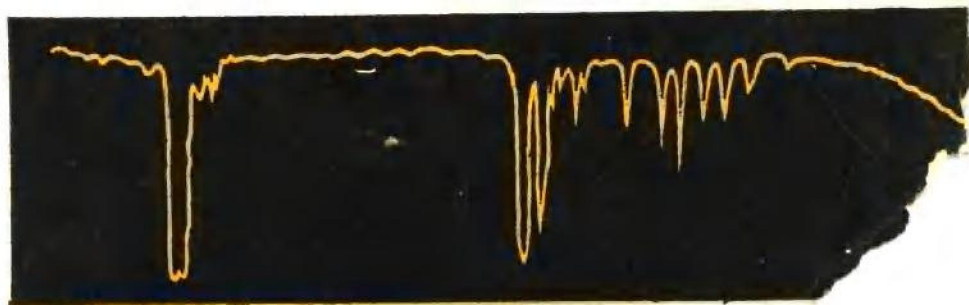
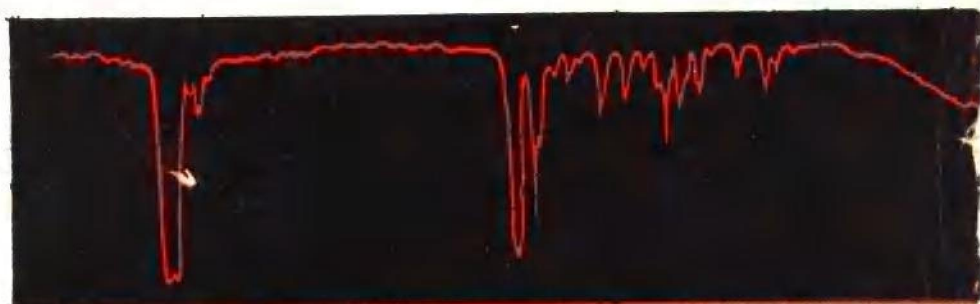


红外光谱实用指南

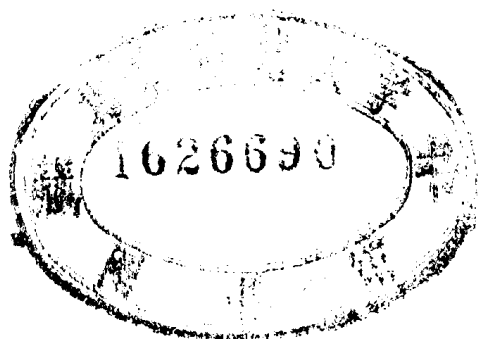


● 天津科学技术出版社

红外光谱实用指南

荆煦瑛 陈式棣 么恩云 编著

刊 1223 1/26



天津科学技术出版社

津新登字(90)003号

责任编辑: 吴孝金

红外光谱实用指南

荆煦琰 陈式棣 么恩云 编著

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

天津新华印刷一厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092毫米 1/16 印张25.25 字数610 000

1992年6月第1版

1992年6月第1次印刷

印数: 1—2 220

ISBN 7-5308-0118-X/TQ·1 定价: 29.05元

内 容 提 要

本书收集了典型有机化合物的红外光谱图近1200张,按化合物进行分类,共分48章。其中脂肪族19章,芳香族18章,芳香杂环4章,元素有机3章,其他4章。每章均由简要的文字说明、特征谱带的频率框图和一定数量的标准红外光谱图三部分组成。

本书的特点是,对所收集的化合物的特征谱带归属进行了标注,结合简要的文字说明和频率框图直观而简明地向读者介绍了红外光谱与化合物结构之间的对应关系。本书可作为初学者的入门向导,也可作为专业工作者的谱图解析的手册。

本书可供大专院校师生、化学、化工、石油、医药卫生、环境保护以及从事结构分析化学的其他领域的研究人员参考。

序

红外光谱作为化学研究中的分析和鉴定手段，在国外早已广泛应用。红外光谱仪也已是化学实验室内的常备仪器。近年来，红外光谱的作用在我国也受到了广泛重视，并得到迅速的发展，但与国际水平相比还有相当的距离，和我们的实际需要也不相称。为此，在仪器设备方面补充和发展固然是必要的，但更需要普及和提高红外光谱的应用知识和技能，使更多的化学工作者和有关人员了解和掌握红外光谱的知识，以便正确地运用。

众所周知，对红外光谱图的识别与解释，是对化合物的结构鉴定的重要方法和途径，因此采取多种形式传授谱图解析的知识实为学术界所需，而目前适用的中文参考书还较少。为适应这一需要，荆煦瑛副教授积二十年来从事红外光谱研究的经验，主持编写了这本《红外光谱实用指南》。

在这本书中，汇集了基本有机化合物的红外光谱图近1200张，利用简洁的文字和基团频率框图，系统地介绍了化合物的特征基团频率，并将特征谱带的归属加以标注，这样可使读者在学习光谱与结构之间关系的同时，逐步了解和掌握典型化合物的光谱构成的概貌，为谱图解析工作奠定良好的基础。这样的编写方式比之于单纯的文字描述或列表的方法更为直观，从而加强自学的效果。

这本书的出版，将对我国广大的化学工作者，科研、生产工作者以及高等院校师生学习和掌握红外光谱这门知识和应用技能发挥良好的作用。

陈茹玉
1992年4月

前 言

对于复杂分子的红外光谱研究,理论计算存在很大困难,因此通常采用经验的方法来解析化合物的红外光谱。大量已知化合物的红外光谱表明,各种结构不同的化合物均有其特征的红外光谱。近四十年来逐步积累起来的大量标准红外光谱图和光谱与结构之间的经验规律,一直作为解析和鉴定分子结构的主要依据。为了帮助初学者和非专业人员学习和掌握红外光谱解析的基本知识和方法,我们编写了本书。

本书按化合物分类,共有四十八章,其中脂肪族化合物十九章,芳香族化合物十八章,芳香杂环和稠芳杂环化合物共四章,元素有机化合物三章(有机磷化合物两章分别编入脂肪族和芳香族中,没有计入元素有机化合物内),其他化合物四章。除少数几章外,其余各章的内容均由简要的文字说明、化合物的特征吸收频率方框图和一定数量的标准红外光谱三部分组成。

为使图面整齐划一,书中的红外光谱和框图均取材于 Charles J. Pouchert 所著《The Aldrich Library Infrared Spectra》^[1](这不可避免地使书中选材受到一定程度的局限),并参考了该书的编排体系。从该书(第一版)原有的8000张光谱图中,挑选了近1200张比较常见的典型化合物的光谱,参考其他重要的红外光谱专著^[2~10],对各化合物的特征谱带归属加以标注(所用符号见说明)。

书中谱带注释和符号主要参考 N. B. Colthup 等著《Introduction to Infrared and Raman spectroscopy》^[2]和 L. J. Bellamy 著《The Infrared Spectra of complex Molecules》^[3~5]并根据作者本身工作的体会加以必要的订正。各章文字说明力求简洁贴切,有些论点各书并不完全一致,这是经验科学的一个特点,在本书的编写过程中,我们充分注意到了这种特点。

还应指出,书中对某些骨架振动的归属,只具有相对的参考性,因为这些振动都是整个骨架耦合振动的结果,因此不应象对基团振动那样理解为某一化学键的孤立行为。

为了不致使文字过于冗长,我们在叙述中未引证原始文献,也未采用讨论的方式阐明自己的见解,必要时,读者可查阅书后所列参考书目和有关文献。

本书是红外光谱解析的基本教材或参考书,因此没有收集高分子红外光谱方面的资料,如果需要,读者可参阅沈德言编著的《红外光谱法在高分子研究中的应用》和 Pouchert 的新版著作。

本书由荆煦瑛担任主编,负责全书的题材选编和审校定稿工作,陈式棣负责

选图，标注脂肪族部分各章的特征频率和部分制图工作，么恩云负责芳香族各章的特征频率标注和部分制图工作。此外，王培兰、余爱国和程定海同志也参加了制图工作。

由于作者的学识水平所限，书中错漏难免，敬希读者不吝指正。

在本书的编写过程中，曾得到已故著名化学家杨石先教授的支持，并受到陈茹玉教授和申泮文教授的关注和指导，陈茹玉教授在百忙中为本书作序，在此一并表示衷心的感谢。

编 者

1992年4月于天津

符号和缩写词说明

为简化起见，在书中标注各化合物的特征吸收谱带的归属和特征吸收频率时，采用了英文缩写和习用的符号来表示。各缩写词和符号的说明见下表：

符号和缩写词注释表

符号, 缩写词	英文全名	中文说明
<i>sym.</i>	<i>Symmetrical</i>	对称的
<i>asym.</i>	<i>Asymmetrical</i>	反对称的
<i>str.</i>	<i>Stretching vibration</i>	伸缩振动
<i>def.</i>	<i>Deformation vibration</i>	变形振动
<i>wag.</i>	<i>Wagging vibration</i>	平面外摇摆振动
<i>rock.</i>	<i>Rocking vibration</i>	平面内摇摆振动
<i>twist.</i>	<i>Twisting vibration</i>	扭摆振动 (如CH ₂)
<i>torsion</i>	<i>Torsion vibration</i>	扭绞振动 (如CH ₃)
<i>bend.</i>	<i>Bending vibration</i>	弯曲振动
<i>skeletal</i>	<i>Skeletal vibration</i>	骨架振动
<i>ring</i>	<i>Ring vibration</i>	环的振动
<i>cis.</i>		顺式构型
<i>trans.</i>		反式构型
ϕ		苯基 (多指苯环)
Ar.		芳基
adj.H	Adjacent H	相邻的H
overtone	Overtone	倍频 (或拍频)
M		金属 (原子)
R		烷基

目 录

第 一 章	脂肪烃	(1)
第 二 章	卤代烃	(19)
第 三 章	脂肪醇	(29)
第 四 章	脂肪醚、缩醛和环氧化物	(37)
第 五 章	脂肪硫醇和硫化物	(44)
第 六 章	脂肪胺	(49)
第 七 章	脂肪硝基和亚硝基化合物	(59)
第 八 章	脂肪酮	(63)
第 九 章	脂肪醛	(74)
第 十 章	脂肪酸	(81)
第 十 一 章	脂肪酸盐	(92)
第 十 二 章	脂肪氨基酸	(94)
第 十 三 章	脂肪酯和内酯	(99)
第 十 四 章	脂肪酸酐	(110)
第 十 五 章	脂肪酰卤	(113)
第 十 六 章	脂肪酰胺	(120)
第 十 七 章	脂肪腈和累积双键化合物	(130)
第 十 八 章	脂肪硫-氧化合物	(139)
第 十 九 章	脂肪磷化合物	(146)
第 二 十 章	芳香烃	(158)
第 二 十 一 章	芳香卤代烃	(180)
第 二 十 二 章	芳香醚	(192)
第 二 十 三 章	芳香醇和酚	(198)
第 二 十 四 章	芳香硫醇和硫化物	(209)
第 二 十 五 章	芳香胺	(214)
第 二 十 六 章	芳香硝基和亚硝基化合物	(223)
第 二 十 七 章	芳香酮	(230)
第 二 十 八 章	芳香醛	(242)
第 二 十 九 章	芳香羧酸	(248)
第 三 十 章	芳香酯和内酯	(257)
第 三 十 一 章	芳香氨基酸及其酸盐	(265)
第 三 十 二 章	芳香酸酐	(269)

第三十三章	芳香酰卤·····	(273)
第三十四章	芳香酰胺·····	(280)
第三十五章	芳香腈和累积双键化合物·····	(286)
第三十六章	芳香硫-氧化合物·····	(294)
第三十七章	芳香磷化合物·····	(302)
第三十八章	五员芳香杂环·····	(312)
第三十九章	五员稠芳杂环·····	(322)
第四十章	六员芳香杂环·····	(328)
第四十一章	六员稠芳杂环·····	(336)
第四十二章	杂环氮-氧化合物·····	(340)
第四十三章	𪔐·····	(342)
第四十四章	炔烃·····	(345)
第四十五章	有机硅化合物·····	(351)
第四十六章	有机硼化合物·····	(357)
第四十七章	有机金属和有机砷化合物·····	(363)
第四十八章	𪔐化物·····	(371)
附录 I	波长 (μm) 波数 (cm^{-1}) 换算表 ·····	(379)
附录 II	百分透过率 (T) 与吸光度 (A) 换算表 ·····	(385)
参考书目	·····	(391)

第一章 脂 肪 烃

本章的内容包括烷烃和烯烃的红外光谱。

1. 链烷烃的光谱

链烷烃的红外光谱,在一般情况下,可观察到三组吸收带。这三组吸收带的位置和归属如下:

(1) 在 $3.4\sim 3.5\mu\text{m}$ ($2960\sim 2850\text{cm}^{-1}$) 范围内,是烷基的C—H键伸缩振动吸收带,在使用不同性能的仪器观测时,可看到 $2\sim 4$ 个峰。

(2) 在 $6.8\sim 7.3\mu\text{m}$ ($1470\sim 1370\text{cm}^{-1}$) 范围内,是烷基的变形振动吸收带。出现在 $6.8\mu\text{m}$ (1470cm^{-1}) 处的带,是来自 CH_2 基的剪式振动和 CH_3 基的反对称变形振动。出现在 $7.3\mu\text{m}$ (1380cm^{-1}) 处的带,是来自 CH_3 基的对称变形振动。当有两个 CH_3 基联结在同一个碳原子上时, $7.3\mu\text{m}$ (1380cm^{-1}) 带便分裂成强度和形状均为相近似的两个峰,这是偕甲基存在的有力证据(见6页图A~D)。当有三个甲基联结在同一个碳原子上时,这个 $7.3\mu\text{m}$ (1380cm^{-1}) 带便分裂为两个强度不等的峰,在长波一侧的峰强度大,短波一侧的峰强度小(见7页图A~D)。

(3) $13.8\mu\text{m}$ (725cm^{-1}) 附近的吸收带是 CH_2 基的平面内摇摆振动吸收带。这一吸收带的强度与分子链上连续相接的 CH_2 基团的数目成比例。在固态样品的光谱中,这个带分裂为双峰(见5页图C)。

此外,在 $8\sim 10\mu\text{m}$ ($1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$) 之间,烷烃的光谱中还可出现几个弱的吸收带,这是来自碳骨架的振动。由于强烈的偶合作用,这些吸收带的位置随分子结构而变化,在结构鉴定上意义不大。

2. 链烯烃的光谱

与链烷烃的光谱相比较,链烯烃的光谱表现出三个明显的特征:

(1) 烯键上的C—H伸缩振动频率比链烷烃的要高,出现在 $3.2\sim 3.3\mu\text{m}$ ($3125\sim 3030\text{cm}^{-1}$) 之间,带形尖锐,强度较低(见8页图A~D)。

(2) 在 $5.9\sim 6.5\mu\text{m}$ ($1695\sim 1540\text{cm}^{-1}$) 之间出现一个中等强度的吸收带,这是来自烯键的C=C伸缩振动。这一谱带的强度,在不同的分子结构中,变化很大。当双键位于分子的对称中心时,这个带在光谱中不出现,(见14页图D)。丙二烯由于同碳偶合作用,C=C双键伸缩振动出现两个频率相差很大的吸收带,一个位于 $5\mu\text{m}$ (2000cm^{-1}) 附近,另一个位于 $8.5\mu\text{m}$ (1170cm^{-1}) 附近。

(3) 乙烯基上的C—H弯曲振动吸收带构成烯烃光谱的另一重要特征。单取代乙烯基的三个氢原子的面外弯曲振动带出现在 $10\mu\text{m}$ (990cm^{-1}) 和 $11\mu\text{m}$ (910cm^{-1}) 这两个位置上,

10 μm 带是来自 $\begin{array}{c} \text{H}^+ \quad \text{H}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^+ \end{array}$ 的两个反式构型氢原子同位相平面外弯曲振动, 11 μm 带是来

自 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^+ \end{array}$ 的同一个碳原子上两个H的同位相面外弯曲振动。

二取代乙烯基的顺式构型 $\begin{array}{c} \text{H}^+ \quad \text{H}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$ 在13~15 μm (770~665 cm^{-1}) 范围内出现吸收。

反式构型 $\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}^+ \end{array}$ 则在10.3 μm (970 cm^{-1}) 出现较强的吸收, 这一吸收带对鉴定反式

烯键的存在, 具有特征性。

同碳双取代乙烯同样出现 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{H}^+ \end{array}$ 的吸收带, 位置也在11 μm 附近。

三取代乙烯的 $\text{C}=\text{CH}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动带出现在12 μm (830 cm^{-1}) 附近。

另外, 在5.5 μm (1820 cm^{-1}) 附近经常出现11 μm (910 cm^{-1}) 的倍频吸收带, 这虽是一个弱带, 对鉴定 $\text{C}=\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}^+ \end{array}$ 结构的存在, 很具有特征性 (见8页图B)。

3. 环烷烃和环烯烃的光谱

处于环内的 CH_2 基, 受环的张力影响, 振动频率发生变化, 基本数据列于表1。

表1 环内 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动频率 (cm^{-1})

环丙烷	3100~3072 $\overline{\text{cm}^{-1}}$ 3033~2995	CH_2 反对称伸缩振动 CH_2 对称伸缩振动
环丁烷	2999~2977 2924~2875	CH_2 反对称伸缩振动 CH_2 对称伸缩振动
环戊烷	2959~2952 2866~2853	CH_2 反对称伸缩振动 CH_2 对称伸缩振动
环己烷	~2927 ~2854	CH_2 反对称伸缩振动 CH_2 对称伸缩振动

从表可见, 由于六员环的张力已不明显, 这时 CH_2 的振动频率与链烷烃的已无区别。

处于环内的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $=\text{C}-\text{H}$ 的振动频率, 随环的张力不同而变化, 数据列于表2。

表2 环内CH=CH的C=C和=C—H的伸缩振动频率 (cm⁻¹)

六 员 环	环 己 烯	1646	3017
五 员 环	环 戊 烯	1611	3045
四 员 环	环 丁 烯	1566	3060
三 员 环	环 丙 烯	1641	3076
(二员环)	乙 炔	1974	3374

处于环外的C=C键，振动频率也受环的张力影响而发生变化，数据列于表3。

表3 环外的H₂C=C的C=C伸缩振动频率 (cm⁻¹)

六 员 环	甲叉环己烷	1651
五 员 环	甲叉环戊烷	1657
四 员 环	甲叉环丁烷	1678
三 员 环	甲叉环丙烷	1781
(二员环)	丙 二 烯	1980

以上各表中的数据表明，由于六员环的张力已不明显，这时的各有关振动频率与开链烷或烯烃的相应频率已无区别了。

