

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学丛书

现代波谱分析方法

林贤福 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”国家重点图书
化学与应用化学丛书

现代波谱分析方法

林贤福 编著

图书在版编目(CIP)数据

现代波谱分析方法/林贤福编著. —上海:华东理工大学出版社,2009.7

(化学与应用化学丛书)

ISBN 978-7-5628-2513-5

I. 现… II. 林… III. 波谱分析—高等学校—教材
IV. 0657.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 085597 号

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学丛书

现代波谱分析方法

编 著 / 林贤福

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 22

字 数 / 506 千字

版 次 / 2009 年 7 月第 1 版

印 次 / 2009 年 7 月第 1 次

印 数 / 1—3 000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2513-5/O·205

定 价 / 49.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

编委会成员名单

总 顾 问

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

杨锦宗(中国工程院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

主任委员(以拼音为序)

陈光巨(北京师范大学)

陈六平(中山大学)

杜一平(华东理工大学)

冯亚青(天津大学)

高士祥(南京大学)

龚跃法(华中科技大学)

何 仁(大连理工大学)

胡常伟(四川大学)

黄可龙(中南大学)

黄元河(北京师范大学)

蓝闽波(华东理工大学)

李浩然(浙江大学)

李祥高(天津大学)

林贤福(浙江大学)

穆 劲(华东理工大学)

聂 进(华中科技大学)

宁桂玲(大连理工大学)

荣国斌(华东理工大学)

童叶翔(中山大学)

王海水(华南理工大学)

王利民(华东理工大学)

谢如刚(四川大学)

杨光富(华中师范大学)

袁履冰(大连理工大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)

张文清(华东理工大学)

委 员(以拼音为序)

安永林(大连理工大学)

陈东红(华中科技大学)

陈国荣(华东理工大学)

陈立功(天津大学)

陈若愚(江苏工业学院)

方德彩(北京师范大学)

冯文芳(华中科技大学)

郭璇华(华南理工大学)

杭义萍(华南理工大学)

胡 坪(华东理工大学)

康诗钊(华东理工大学)

李方实(南京工业大学)

李桂玲(华中科技大学)

李明慧(大连工业大学)

李 奇(北京师范大学)

李硕凡(华南理工大学)

李向清(华东理工大学)

刘海燕(华东理工大学)

刘建宇(华南理工大学)	刘淑芹(大连理工大学)	卢 怡(华东理工大学)
鲁礼林(武汉科技大学)	罗 钒(华中科技大学)	罗曦芸(上海博物馆)
吕玄文(华南理工大学)	马思渝(北京师范大学)	潘铁英(华东理工大学)
钱 枫(华东理工大学)	邵超英(东华大学)	舒谋海(上海交通大学)
宋慧宇(华南理工大学)	唐明生(郑州大学)	唐 乾(华中科技大学)
唐燕辉(华东理工大学)	陶晓春(华东理工大学)	童晓峰(华东理工大学)
王芳辉(北京化工大学)	王 磊(华东理工大学)	王立世(华南理工大学)
王 敏(华南理工大学)	王 氢(华东理工大学)	王全瑞(复旦大学)
王世荣(天津大学)	王文锦(华南理工大学)	王亚光(华东理工大学)
王 燕(华东理工大学)	王朝霞(华东理工大学)	伍新燕(华东理工大学)
徐志珍(华东理工大学)	许 琳(华南理工大学)	许艳杰(天津大学)
杨铁金(齐齐哈尔大学)	杨 毅(大连工业大学)	于建国(北京师范大学)
俞开潮(华中科技大学)	袁红玲(华中科技大学)	袁天佑(广西大学)
张春梅(华东理工大学)	张大德(华东理工大学)	张 敏(华东理工大学)
张绍文(北京理工大学)	张小平(北京师范大学)	张玉兰(华东理工大学)
张玉良(华东理工大学)	张兆国(上海交通大学)	张正波(华中科技大学)
赵 平(华东理工大学)	郑炎松(华中科技大学)	仲剑初(大连理工大学)
周丽绘(华东理工大学)	周志彬(华中科技大学)	朱 红(北京交通大学)
朱龙观(浙江大学)	邹 刚(华东理工大学)	

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 hxyyyhx@163.com

前 言

这本教材是浙江大学化学系总结多年研究生教学成果编著而成的,重点是让学生从红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱四类谱图特征与有机分子结构的关系入手,系统认识有机分子结构与谱图信息的内在联系;学生通过大量谱图与各类有机分子结构特征的对照分析,熟悉谱图所表达的有机分子基团、碎片或结构的信息,并系统地训练学生识谱和解谱的方法,从而达到在实际应用中能够正确分析解谱并准确推定有机分子结构的目的。

本教材在实际教学中得到了广大研究生的支持,每一届学生都积极主动提出许多有益建议,这对于本教材进一步完善和课程内容的建设有重要促进作用。编者也希望继续得到你们的关注和支持,并在不断的教学实践中使本教材得到丰富和发展。

本教材是在吸收许多专著和前人教材的有益内容基础上产生的,书中已列出有关的参考书,以表达编者的敬意;同时有兴趣的同学也可参照查阅和深入阅读这些重要的参考书。

本教材撰写和补充完善历时五年多,在有关资料收集和数据处理方面所耗工作量非常大,作者的十多名博士和硕士参与了许多工作,他们是江秀明、许建明、吴伟波、奚凤娜、刘博凯、李霞、郭辉、金鑫等,他们的积极参与和全力支持才使这项艰难的工作得以完成,感谢他们对本教材所做的贡献!

本教材肯定还有许多不妥之处,恳请各位读者批评指正!

目 录

第1章 绪论	1
第2章 红外光谱与有机分子结构分析	4
2.1 分子振动与红外吸收	4
2.2 各类有机分子结构的红外光谱特征	6
2.2.1 烷烃	6
2.2.2 烯烃	10
2.2.3 炔烃	16
2.2.4 芳香烃	17
2.2.5 醇和酚	20
2.2.6 醚	22
2.2.7 过氧化物	25
2.2.8 酮	26
2.2.9 醛	30
2.2.10 共轭酸、羧酸根阴离子	32
2.2.11 酯	33
2.2.12 酰胺	38
2.2.13 酰卤	42
2.2.14 酸酐	42
2.2.15 胺	44
2.2.16 铵盐	45
2.2.17 氨基酸及氨基酸盐	45
2.2.18 腈	46
2.2.19 含氮化合物	47
2.2.20 有机硫化合物	49
2.2.21 有机卤化物	51
2.2.22 芳香族杂环化合物	52
2.3 有机分子结构对红外谱带的影响因素	52
2.3.1 共轭效应	52
2.3.2 氢键	53
2.3.3 环张力	53
2.3.4 互变异构	54
2.3.5 小结	54
2.4 红外谱图信息与分子结构推测	55

2.4.1 已知样品的红外光谱验证	55
2.4.2 合成化合物的验证	56
2.4.3 未知样品分子结构的测定	56
第3章 ^1H-NMR 与有机分子结构分析	60
3.1 核磁共振与有机结构测定技术	60
3.2 核磁共振与 NMR 谱图	60
3.2.1 核的共振原理	61
3.2.2 核磁共振谱图	62
3.2.3 核磁共振仪示意图	63
3.3 质子化学位移的影响因素	63
3.3.1 电负性	63
3.3.2 各向异性效应	64
3.3.3 氢键	65
3.3.4 自旋-自旋耦合	65
3.4 各类有机物分子的核磁共振氢谱	66
3.4.1 烷烃	66
3.4.2 烯烃	69
3.4.3 炔烃	72
3.4.4 芳烃	73
3.4.5 醇	79
3.4.6 酚	82
3.4.7 醚	83
3.4.8 酮	85
3.4.9 醛	89
3.4.10 羧酸	90
3.4.11 酯	92
3.4.12 胺	95
3.4.13 酰胺	100
3.4.14 卤代烃	102
3.4.15 腈和硝基化合物	104
3.4.16 小结	106
3.5 谱图信息与有机分子结构的推测	107
3.5.1 基团信号归属与识别	107
3.5.2 结合谱图和分子式推测分子结构式的几个要点	108
第4章 ^{13}C-NMR 与有机分子结构分析	115
4.1 概述	115
4.1.1 ^{13}C -NMR 与化学位移	115
4.1.2 ^{13}C -NMR 技术的发展与应用	115

4.1.3 ^{13}C -NMR 谱的主要优点	116
4.2 化学位移及其影响因素	116
4.2.1 碳原子的轨道杂化状态	117
4.2.2 诱导效应	117
4.2.3 共轭效应	117
4.2.4 立体效应	118
4.3 ^{13}C -NMR 测定技术与分子结构信息	118
4.3.1 质子去耦法	118
4.3.2 偏共振去耦法	118
4.3.3 门控去耦法(非 NOE 方式)	118
4.3.4 门控去耦法(NOE 方式)	118
4.3.5 选择性质子去耦法	118
4.4 各类有机物的 ^{13}C -NMR 特征	120
4.4.1 烷烃	120
4.4.2 烷烃上的取代基效应	120
4.4.3 环烷和饱和杂环	122
4.4.4 烯烃	126
4.4.5 炔烃	130
4.4.6 芳烃	131
4.4.7 醇和醚	135
4.4.8 醛、酮	139
4.4.9 羧酸及其衍生物	143
4.4.10 胺	151
4.4.11 卤化物	153
4.4.12 硝基和腈基化合物	155
4.4.13 肟	157
4.5 ^{13}C -NMR 谱解析与分子结构推测	157
第 5 章 质谱与有机分子结构分析	161
5.1 概述	161
5.1.1 质谱	161
5.1.2 质谱发展简史	161
5.2 双聚焦质谱仪原理	162
5.3 离子源类型	163
5.3.1 电子轰击(EI)	163
5.3.2 化学电离(CI)	163
5.3.3 场电离(FI)和场解吸(FD)	163
5.3.4 快速轰击(FAB)	163
5.4 质谱中的离子类型	163
5.5 阳离子开裂类型	164

5.5.1 简单开裂	164
5.5.2 重排开裂	166
5.5.3 复杂开裂	168
5.5.4 双重重排开裂	169
5.6 各类化合物的 MS 特征	170
5.6.1 烷烃	170
5.6.2 烯烃	177
5.6.3 芳烃	186
5.6.4 醇	193
5.6.5 酚	202
5.6.6 醚	206
5.6.7 醛和酮	214
5.6.8 羧酸	222
5.6.9 羧酸酯	232
5.6.10 胺	241
5.6.11 酰胺	246
5.6.12 卤化物	253
5.6.13 腈	260
5.6.14 硝基化合物	263
5.6.15 含硫化合物	266
5.6.16 芳香族杂环化合物	271
5.6.17 氨基酸	274
5.7 质谱解析实例	276
第 6 章 综合解谱方法与分子结构	283
6.1 样品的谱图质量	283
6.1.1 样品的处理与纯度测试	283
6.1.2 测试样品的仪器使用条件	283
6.1.3 制样技术	283
6.2 各种谱图的特点与综合解析	283
6.2.1 ^{13}C -NMR 法与分子结构信息	283
6.2.2 ^1H -NMR 法与分子结构信息	284
6.2.3 FT-IR 法与分子结构信息	284
6.2.4 MS 法与分子结构信息	284
6.3 确定样品的相对分子质量与分子式	284
6.3.1 相对分子质量测定方法	284
6.3.2 质谱法	284
6.3.3 核磁共振氢谱推算法	284
6.3.4 综合光谱方法	284
6.4 分子结构式的推定	285

6.5 光谱资料验证	285
6.6 四谱综合解析举例	285
第7章 四谱综合解析练习题	298
参考文献	338

第 1 章 绪 论

有机化合物分子的结构测定方法与技术 在化学、生物、医药、材料、染料、合成分子以及天然产物等分子结构测定方面有重要应用。

20 世纪 50 年代以前,为了鉴定有机化合物分子的结构,通常是由元素分析获得 C、H、O、N 等组成,并将碳氢元素分析值、溶解度、熔点、沸点、显色化学反应等方面得到的资料系统地加以综合,再对有机化合物分类、探索,确定所要鉴定的化合物分子结构。由于主要通过颜色反应、化学降解和合成等手段,需要消耗大量的样品,花费漫长的时间。吗啡(Morphine)分子结构的确定就是典型例子,早在 1805 年就得到纯品,许多研究者通过颜色反应、化学降解等方法得到吗啡结构信息,到 1925 年 Gulland 和 Robinson 分析研究结果,提出了吗啡分子结构如图 1-1 所示。

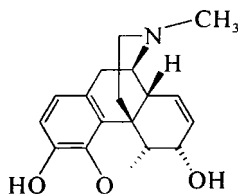


图 1-1 吗啡分子结构

1952 年 Gates 按照公布的吗啡分子结构式完成了该分子全合成,从而确认了吗啡分子结构的正确性。一个分子结构研究前后经历了 150 年是史无前例的,也说明了早期系统分析方法的不足和发展新方法、新技术的重要性。

越来越多的合成和天然有机物分子需要测定结构,而且有机物分子结构越来越复杂,有机分子结构鉴定的任务相当艰巨,以光谱仪器为代表的物理学的成就被应用于有机分子结构鉴定,使有机分子结构鉴定取得了许多重大突破,并形成有机结构的现代仪器分析的系统方法。

自从紫外-可见光谱和红外光谱等用于有机分子结构鉴定工作,现代仪器分析的技术与方法就进入了一个新阶段。气相色谱(GC)、液相色谱(LC)、薄层色谱(TLC)等为样品的分离纯化提供了有效手段;红外光谱(IR)、质谱(MS)、核磁共振(NMR)、紫外光谱(UV)等互相配合,获得大量分子结构基团和原子连接的信息,大大提高了对称碳原子有机分子结构测定的准确性和速度,并形成比较公认的有机分子结构测定的四谱分析方法:紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、质谱(MS)和核磁共振(NMR)。四谱分析方法通常可以互相验证,达到一种提供线索,另一种加以证实的目的,方法的可靠性显著提高,确实解决了有机分子结构鉴定的大量问题。例如,含有 6 个不利血平药物的分子结构的鉴定尽管复杂,但利用仪器分析能较快解决问题。

随着 ^{13}C -核磁共振(碳谱)、高分辨质谱及其联用分析仪器和 X 晶体衍射等一系列新仪器、新技术的应用,有机结构鉴定能对微量样品进行快速测定。特别是 ^{13}C -核磁共振波谱技术解决了有机化合物骨架碳原子信息,使有机结构鉴定跨入了新的阶段。目前有机化合物结构鉴定主要以 ^{13}C 核磁共振波谱等形成新的四谱法

IR:	含氧官能团 OH, C=O 等,芳香烃及取代基 含氮官能团 NH, C=N, NO ₂ , 炔烃、烯烃
MS:	确定相对分子质量, Cl、Br 的鉴定($P+2$, $P+4$)

含氧原子推断, 碎片离子比较分析

^1H -NMR: 计算全部原子数比

化学位移: 羧酸、芳香族、烯烃、烷烃质子

自旋耦合: 相邻取代基

^{13}C -NMR: 碳原子数、碳基类型、芳香族或烯烃取代基

碳上氢原子数(偏共振去耦图谱技术)

正是由于新四谱综合解析法包含有机物分子碳骨架的结构信息, 所以比以前的方法更有优势, 不仅分析速度快, 而且消耗样品只有毫克甚至微克, 在实际应用中得到普遍的认同并形成共识。

美国康奈尔大学有两位教授联合研究昆虫的联络系统和防卫系统的化学生态学课题三十多年, 一位是有机化学家捷罗·麦因瓦尔德, 另一位是昆虫学家、神经生物学家。两位教授发现豉甲科的豉虫在受到威胁和虐待时, 单独或群体地会排放出一种白色物质, 为了研究这种物质, 麦因瓦尔德等从 50 只豉虫排放出的白色物质中分离出 4 毫克黄油状物, 他们用四谱综合解析法研究其结构如下

IR: $1\,680\text{ cm}^{-1}$, $1\,663\text{ cm}^{-1}$, $1\,640\text{ cm}^{-1}$, $1\,618\text{ cm}^{-1}$

UV: 238 nm, 325 nm

MS(m/e): 234.125 54, 234.125 56

计算得到分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 用 NMR 测定原子之间是如何连接的, 从而决定豉虫醛的分子结构。

麦因瓦尔德在确定了豉虫醛的分子结构基础上合成了它。而后用一条饥肠辘辘的鲈鱼做实验, 在一条小虫身上涂 0.4 微克合成的物质, 实验证实鲈鱼尽管很饿, 但不敢吃掉这条小虫, 说明豉虫排出白色物 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 可以保护自己, 同时也说明麦因瓦尔德教授从四谱综合解析过程中获得了正确的分子结构信息。

但另一组美国科学家研究美国雌性蟑螂的性吸引素分子, 他们先用暖气流吹扫大量的蟑螂, 然后把气流冷却。把冷却物提取, 从而获得极少量的活性物质。依据各种物理方法的测定, 提出了这种活性物的假定结构。三年中有许多有机化学家进行合成研究, 报道了 6 种合成方法。这些方法都很精心, 有两个是成功的, 能合成出来分子, 但是由于提出的分子结构是错的, 所以按照分子结构合成的材料没有活性。一位评论家说, 尽管这个分子不能吸引雄性蟑螂, 但它却吸引了一大批有机化学家, 这样说或许是善意的; 合成的结果最后证明了那个假定分子结构是不正确的。

现代分析仪器及其分析方法的主要特点是测定一个化合物结构的用量少、周期短, 甚至无需分离即可解决问题。特别是从 20 世纪 90 年代以来, 现代分析仪器不仅在我国高等学校和研究院(所)中普遍使用, 而且走进了我国许多现代企业。研究人员不仅知道这些现代分析仪器, 而且能够使用这些仪器解决生产研究过程中有机物样品的分子结构和剖析鉴定问题。因此, 如何分析现代仪器所给予的有机物分子结构的谱图信息, 并正确地翻译成分子结构信息, 就成为学习者掌握推测有机物分子结构的关键所在。

本书主要介绍红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱以及有机分子官能团鉴定等测定分子结构的方法, 通过对前人研究工作的总结和归纳, 较详尽地阐述如何充分、有效地利用这些方法去确定一个未知结构的步骤和推理过程。

在有机结构鉴定工作中,四谱综合解析方法已被普遍采用,在有机化学研究中发挥重要作用。利用获得的四种图谱,在详细分析中获取有用的有关分子部分结构的信息资料,经综合解析以确定分子结构。在研究化学反应与有机合成时,有时甚至不必离析产物,只需分析反应体系中混合物的光谱就能得到有关反应进行的程度、形成何种类型产物的结构信息。

光谱方法快速可靠,对及时鉴定反应产物的结构、了解反应状况更是非常方便,是研究化学反应、合成化学和探索反应机制的有力工具。

第 2 章 红外光谱与有机分子结构分析

一定频率的红外线经过分子时,被分子中相同振动频率的键振动吸收,记录所得透过率的曲线称为红外光谱图。物质的红外光谱图包含了丰富的结构信息,集中表现了各种基团的振动形式,已经成为比较经典的分子结构分析的重要方法。傅里叶变换红外光谱技术(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)发展迅速,具有制样方便、样品用量少、测定速度快、使用范围广等优点,同时借助各种附件技术在许多领域具有广阔的应用前景。

2.1 分子振动与红外吸收

分子是由原子组成的,各种原子的小球可以看作各种强度的弹簧体系,可用谐振子模型进行表达。分子振动主要包括伸缩振动(ν)、变形振动(δ),如图 2-1 所示。

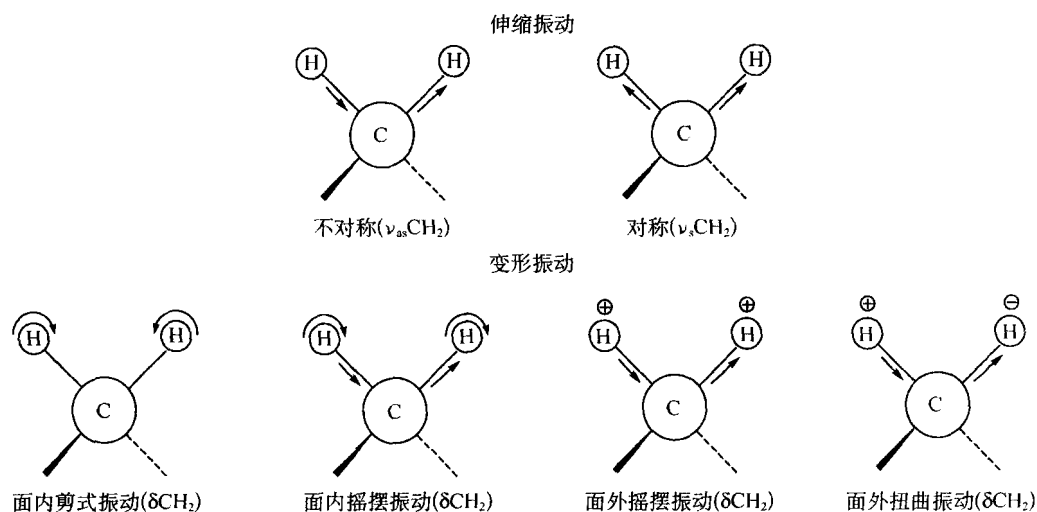


图 2-1 分子振动的主要形式

分子中成键原子间的振动,可以近似地用经典力学模型(见图 2-2)来描述,最简单的情况是 A—X 键的伸缩振动。

这里 A 是指碳、氮、氧等原子,它们的质量与氢原子的质量 m 比较是相当大的,这种振动可以看作氢原子相对于分子其余部分的简谐振动。对于一般成键双原子间的伸缩振动,由 Hooke 定律和 Newton 定律推导出振动频率表达式

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

式中, ν 为伸缩振动频率; c 为光速; $m = m_a \times m_b / (m_a + m_b)$; K 为键力常数。

以下通过两个例子说明上述的函数关系

$$\nu = (2\pi c)^{-1} (K/m)^{1/2} = 1370 \times (K/m)^{1/2}$$

$$\text{C}=\text{O}, m_a = 12.01, m_b = 16,$$

$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1725 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{C}-\text{C}, m_a = 12.01, m_b = 1.008,$$

$$\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3000 \text{ cm}^{-1}.$$

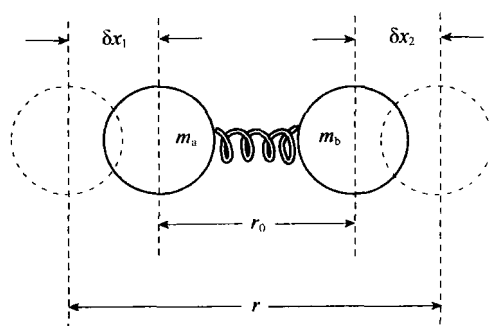


图 2-2 分子伸缩振动的经典力学模型

实际红外光谱测定值

$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1850 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3150 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$$

所得结果与实际红外光谱测定值基本一致,说明按照经典力学模型是可行的,但不够准确。因为计算时是把基团从分子整体中孤立出来,而分子中各原子之间及分子之间的相互作用对键力常数的影响在计算中没有得到体现。

分子中的每一个原子都可以沿空间坐标的 x 、 y 、 z 轴方向运动,有三个自由度。一个由 N 个原子组成的分子,应有 $3N$ 个自由度,除去其中包括的三个平动自由度和三个转动自由度,一般非线型分子应有 $3N-6$ 个振动自由度。

在线型分子中,不会有沿分子轴的转动,非线型分子中沿 c 轴的转动在线型分子中相应地变为弯曲振动(δ)。所以线型分子的振动自由度增加一个,为 $3N-5$ 个, $3N-6$ 或 $3N-5$ 个独立的振动称为分子的简正振动。

虽然多原子分子的振动很复杂,但它们都是由许多简正振动组合而成的,每个简正振动都具有一定的能量,可以在特定的频率发生吸收。

例如,线型 CO_2 分子有 $3N-5=4$ 个简正振动;线型 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子的 $N=9$, 则振动数为 $3 \times 9 - 5 = 22$ 个;线型 C_4H_{10} 分子的 $N=14$, 则振动数为 $3 \times 14 - 5 = 37$ 个。非线型的 H_2O 分子有 $3N-6=3$ 个简正振动;苯分子 C_6H_6 有 $3 \times 12 - 6 = 30$ 个简正振动。

以叔丁醇分子的红外光谱图(见图 2-3)为例。叔丁醇分子($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $N=15$)是非线型分子,其理论振动数为 38 个,但是它们的红外光谱不一定都出现与计算的简正振动数目

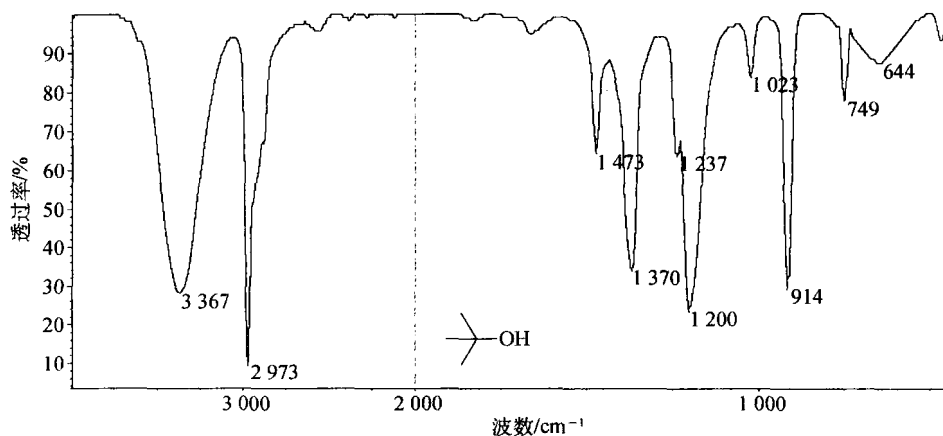


图 2-3 叔丁醇的红外光谱图

相同的吸收谱带,这是因为有些振动能阶差较小,振动吸收线周围产生若干短距离吸收线,形成振动的简并以及振动的红外非活性又导致表观的谱带数目减少;而倍频、合频的产生将使振动谱带数目增加。实际观察到的谱带数不过 20 个左右,比理论数 38 个少(一般分子有 5~30 个谱带)。

2.2 各类有机分子结构的红外光谱特征

目前合成的有机物有 2 200 多万种,而实际收集的标准红外光谱图只有 10 多万张,因此总结有机分子结构特征与红外光谱图特征之间的规律是非常必要的。目前许多教材以官能团分类方法居多,简单明了已被大家所接受;但由于官能团特征谱带与整个分子之间存在必然的联系和影响,同一种官能团的特征谱带在不同分子中的谱带移动问题常常使初学者在解谱应用时遇到困难。从整个有机分子振动形式分析出发,结合具体谱图和官能团分类结果,以各类有机物分子的红外光谱图特征进行学习和总结,将有助于学习者掌握其中的规律。

2.2.1 烷烃

烷烃分子结构中只有 C—H 键和 C—C 键,按照分子的结构式又可分为直链烷烃、支链烷烃、环烷烃三类,所以烷烃分子的红外光谱图比较简单,共同特征也比较明显。

1. 正烷烃的红外光谱特征吸收峰

正己烷红外光谱图(见图 2-4)具有典型的直链烃类化合物的特征,谱图中只有三组明显的吸收峰,分别位于 $3\ 000\sim 2\ 840\text{ cm}^{-1}$ 、约 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 和约 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 、约 720 cm^{-1} 处。

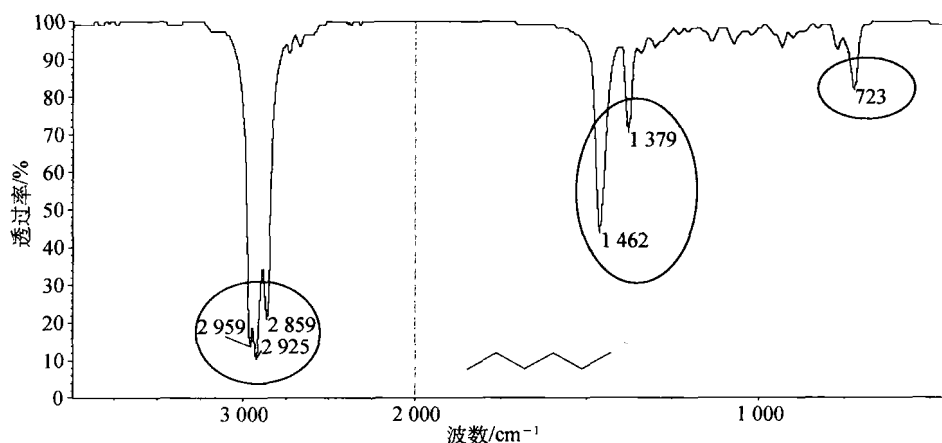


图 2-4 正己烷的红外光谱图

烷烃中由 C—H 伸缩引起的吸收一般为 $3\ 000\sim 2\ 840\text{ cm}^{-1}$,具体表现为:—CH₃ $2\ 960\text{ cm}^{-1}$ (不对称)和—CH₃ $2\ 860\text{ cm}^{-1}$ (对称)。一个分子中有几个甲基存在时,就会在这些位置产生强吸收。不对称伸缩($\nu_{as}\text{CH}_2$)和对称伸缩($\nu_s\text{CH}_2$)分别出现在约 $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 853\text{ cm}^{-1}$ 处。

C—H 变形振动是另一个特征,四种变形振动方式为面内剪式、面内摇摆、面外摇摆和面外扭曲振动。不对称变形振动($\delta_{as}\text{CH}_3$)出现在约 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 处,对称变形振动($\delta_s\text{CH}_3$)出现在约 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 处。烃类化合物光谱中的剪式振动谱带($\delta_s\text{CH}_2$)出现在固定的 $1\ 465\text{ cm}^{-1}$ 处。