

红 外 光 谱

在有机化学和药物化学中的应用

(修 订 版)

谢晶曦 常俊标 王绪明 编著

科 学 出 版 社

2 0 0 1

内 容 简 介

红外光谱在有机化合物、天然产物和药物分析、合成和分子结构研究等领域中有着广泛的应用.红外分光光度计已成为化学实验室中必备的仪器.

本书修订版共分 22 章.前 18 章是在第一版基础上的更新,扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造、常规应用、谱图分析及近年来的新进展;论述了各类有机化合物官能团吸收峰的位置和特征;每一类化合物均列有大量数据供分析谱图时参考.后 4 章为新增内容,论述了红外光谱在天然产物(醌、黄酮及甾体)、药品、制剂、中草药及临床医学方面的应用.为便于学习掌握和实际应用,每章都列举实例进行讨论.

本书是在总结实践经验的基础上编写的,内容偏重于红外光谱图的解析.书中收集的图谱和数据大多取自国内开发的新药、中草药中新的活性物质和有代表性的有机化合物.

本书可供从事有机化学、药物化学、植物化学、生物化学、农业化学、化学工业、药品检验和临床医学等方面的科技人员、大专院校相关专业师生和上述各学科的研究生参考.

图书在版编目(CIP)数据

红外光谱在有机化学和药物化学中的应用/谢晶曦,常俊标,王绪明编著.-修订版.-北京:科学出版社,2001.12

ISBN 7-03-000928-2

I. 红… II. ①谢…②常…③王… III. ①应用-有机分析②红外分光光度法-应用-有机化学;药物化学-分析(化学) IV. R914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 03626 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1987 年 11 月 第 一 版 开本:787×1092 1/16

2001 年 12 月 修 订 版 印张:32 7/8

2001 年 12 月第二次印刷 字数:760 000

印数:1 351—3 350

定价: 70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

修订版序言

本书着重介绍各类有机化合物红外吸收光谱的特征峰、列举特征峰的详细数据,并根据作者的实践经验讨论了重要官能团的鉴别方法;举出典型性化合物的谱图进行解析示范;书中有许多理论与实际相结合的范例,因此具有很高的实用性,备受化学和药学等领域科技人员的重视和好评.本书的数据和实例在实践中大量被参考和引用.各地函索本书者甚多,初版已不能满足需要,加之当今乃高新技术发展日新月异的时代,红外光谱新的技术和新的应用范围层出不穷,因此有必要予以修订.

修订版除对第一版中的内容、数据作了补充和订正外,又增添了四章新内容.第十九至二十一章详细讨论醌类、黄酮类、甾体和三萜等常见和重要天然产物的红外光谱特征吸收峰数据,以及谱图解析范例等.第二十二章重点讨论红外光谱技术在药学,包括药品、制剂及中草药的定性、定量和在临床医学上的应用等,列举大量我国学者在此领域内公开发表的代表性广、实用性强的研究成果,供读者参考,以期起到举一反三的作用,使红外光谱技术在实际工作中更能得心应手.最后还扼要地介绍了傅里叶红外光谱技术及分析技术联用的新进展,冀望能对读者有所启迪,让红外光谱新技术这朵奇葩开放得更加艳丽.

本书第一版为铅排、铅印,为方便读者,修订后全部重新照排,版式、封面重新设计,胶版印刷,版面更加精美,图文更加清晰.修订版将以全新的面貌与读者见面,读后将更加赏心悦目.在此,谨向科学出版社致以诚挚的谢意.

作 者

第一版序言

20 世纪初, Coblenz 发表了 100 多种有机化合物的红外光谱图, 给有机化学家提供了鉴别未知化合物的有力手段. 到 40 年代红外光谱技术得到了广泛的研究和应用. 以后又在天然产物的化学研究中取得了卓越的成效, 不仅解决了许多复杂的分子结构, 而且推进了天然产物的全合成. 50 年代美国杰出化学家 Woodward 在他合成降压药利血平的论文中, 红外光谱图竟达 35 帧之多. 他曾对红外光谱作过这样的评价: “不管反应所得到的混合物纯度多么差, 或生成预期产物的希望何等渺茫, 如果采用红外光谱对它们作常规检测, 往往会对重大的发现提供某些线索, 这是其他方法难以胜任的, ……”, 可见当时红外光谱技术在合成化学领域中曾起到何等重大的作用.

当今傅里叶变换红外光谱仪的分辨率越来越高, 描记速度加快, 检测的波数范围扩展到 $10\,000\text{—}200\text{ cm}^{-1}$, 连有计算机和数据处理库, 能进行谱线的相减或累加, 使检测样品量少至微克级.

现在, 红外仪已是一般化学实验室必备的仪器. 红外光谱提供的某些信息最为简捷可靠. 例如检测样品中是否有羰基及其归属于哪一类(酸酐、酯、醛、酮或酸)是其他光谱技术难以替代的. 因此对从事以有机化合物、天然产物和药物为研究对象的化学工作者来说, 红外光谱学是必须熟悉和掌握的一门重要光谱知识.

本书共分 18 章, 扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造与新的进展, 以及红外光谱的应用, 并列举实例. 本书着重阐述谱图的解析, 对可能遇到的一些问题结合我们工作中的体会作了讨论. 为使分析谱图时查阅方便, 将各类官能团特征峰数据以表格形式列出. 从第五章开始以各类有机化合物官能团特征峰波数大小为顺序编排. 每一章节都对所讨论官能团的特征峰作了详细的论述, 并就如何区分同一频率范围内出现的不同官能团作了一些经验性的探讨. 书中附有国内新开发的药物或有生物活性的化合物的光谱图. 还列有大量天然产物主要官能团的数据.

本书在编写过程中曾得到梁晓天教授及吴寿金、刘延泽等同志的支持、帮助; 特别是梁晓天教授热忱审阅初稿, 提出许多宝贵意见, 在此谨向他们表示衷心的感谢.

由于作者的水平和经验有限, 书中难免有不足和错误之处, 谨希读者批评指正.

作 者

目 录

第一章 红外光谱的基本原理	(1)
1-1 光的性质	(1)
1-2 分子光谱的种类	(2)
1-3 分子的振动方式	(2)
1-4 吸收峰类型	(4)
1-5 吸收峰位置	(5)
1-5-1 影响吸收峰位置的外在因素	(6)
1-5-2 影响吸收峰位置的内在因素	(8)
1-6 吸收峰强度	(13)
第二章 红外分光光度计的构造	(15)
2-1 仪器构造	(15)
2-2 仪器校正	(16)
2-2-1 波数或波长的校正	(16)
2-2-2 动态误差	(16)
2-2-3 I_0 的校正	(17)
2-2-4 吸收池空白校正	(18)
2-3 名词解释	(18)
2-3-1 分辨率	(18)
2-3-2 增益	(18)
2-4 红外光谱技术的进展	(19)
2-4-1 傅里叶变换干涉技术	(19)
2-4-2 衰减全反射技术	(19)
2-4-3 气相色谱仪与红外分光光度计联用	(20)
2-4-4 偏振红外光	(21)
2-4-5 热分解技术	(22)
2-4-6 低温红外光谱	(22)
第三章 红外光谱的应用	(23)
3-1 化合物的鉴定	(23)
3-1-1 鉴别化合物的异同	(23)
3-1-2 鉴别光学异构体	(27)
3-1-3 区分几何(顺、反)异构体	(28)
3-1-4 区分构象异构体	(28)
3-1-5 区分互变异构体	(30)
3-2 定性分析	(31)

3-3	定量分析	(32)
3-4	鉴定样品纯度和指导分离操作	(34)
3-5	研究化学反应中的问题	(35)
第四章	红外光谱图的解析	(37)
4-1	各类化合物特征峰振动频率表	(39)
4-2	图谱解析	(59)
4-3	分析图谱的辅助手段	(59)
4-3-1	同位素取代法	(59)
4-3-2	溶剂移动法	(60)
4-3-3	形成复合物	(61)
4-3-4	化学方法	(61)
4-3-5	模型化合物对比法	(66)
4-4	分析图谱注意事项	(67)
第五章	醇、酚、糖和苷	(69)
5-1	概述	(69)
5-2	游离羟基	(72)
5-2-1	饱和脂肪醇	(73)
5-2-2	α, β -不饱和醇、酚及羧基的羟基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$)	(73)
5-2-3	杂环上的羟基	(73)
5-3	缔合羟基	(74)
5-3-1	分子间缔合羟基	(74)
5-3-2	分子内缔合羟基	(75)
5-4	糖和苷	(77)
5-4-1	糖类	(77)
5-4-2	苷类	(77)
第六章	胺、铵盐和胍	(79)
6-1	概述	(79)
6-2	脂肪胺	(84)
6-2-1	伯胺	(84)
6-2-2	仲胺	(85)
6-2-3	叔胺	(85)
6-3	芳香胺	(85)
6-3-1	N—H 键伸缩振动峰(ν_{NH})	(85)
6-3-2	N—H 键弯曲振动峰(δ_{NH})	(87)
6-3-3	C—N 键伸缩振动峰(ν_{CN})	(88)
6-3-4	芳环取代基定位峰	(88)
6-4	杂环胺	(88)
6-4-1	分子内和分子间氢键	(88)

6-4-2	异构现象	(89)
6-4-3	电性效应	(90)
6-5	铵盐	(92)
6-5-1	伯铵盐(NH_3^+)	(92)
6-5-2	仲铵盐(NH_2^+)	(92)
6-5-3	叔铵盐(NH^+)	(93)
6-5-4	季铵盐	(94)
6-6	胍及其衍生物	(94)
第七章	烷烃(包括各类甲基和亚甲基)	(95)
7-1	概述	(95)
7-2	甲基特征峰	(98)
7-2-1	碳甲基($\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$)	(98)
7-2-2	异丙基和偕二甲基	(98)
7-2-3	叔丁基	(99)
7-2-4	甲氧基、氮甲基和硫甲基	(99)
7-2-5	$\text{CH}_3\text{Y}(\text{Y}=\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}, \text{CN} \text{ 和 } \text{X})$	(102)
7-3	亚甲基特征峰	(102)
7-3-1	亚甲基($-\text{CH}_2-$)	(102)
7-3-2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$	(103)
7-3-3	$-\text{CH}_2-\text{N}^+-$	(103)
7-3-4	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$	(103)
7-3-5	环烃中的亚甲基	(106)
第八章	烯烃	(107)
8-1	概述	(107)
8-2	开链烯	(113)
8-2-1	亚甲烯($\text{RCH}=\text{CH}_2$ 和 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ 的区别)	(114)
8-2-2	双取代烯(顺式 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 和反式 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$ 的区别)	(116)
8-2-3	三取代烯	(119)
8-2-4	四取代烯	(120)
8-2-5	共轭烯	(120)
8-2-6	芳香烯	(121)
8-3	环烯	(122)

8-3-1 环内烯	(122)
8-3-2 环外烯	(125)
8-3-3 共轭环烯	(125)
8-3-4 并环烯和大环烯	(127)
第九章 亚胺、肟、腙和偶氮等 X=Y 型双键	(128)
9-1 概述	(128)
9-2 亚胺及其盐	(129)
9-2-1 环亚胺	(130)
9-2-2 亚胺盐	(132)
9-3 胍	(132)
9-4 脒	(133)
9-5 亚氨酸酯	(134)
9-6 肟	(135)
9-7 吖嗪或缩胍	(136)
9-8 腙	(137)
9-9 缩氨基脒及缩氨基硫脒	(137)
9-10 偶氮	(137)
第十章 三键和连双键化合物	(139)
10-1 炔类化合物	(139)
10-1-1 C—H 键伸缩振动峰($\nu_{\text{C-H}}$)	(139)
10-1-2 C—H 键弯曲振动峰($\nu_{\text{C-H}}$)	(140)
10-1-3 C≡C 键伸缩振动峰($\nu_{\text{C=C}}$)	(142)
10-2 腈类化合物	(142)
10-2-1 饱和脂肪腈	(143)
10-2-2 α, β -不饱和腈	(143)
10-2-3 芳香腈	(144)
10-2-4 杂环腈	(144)
10-2-5 无机氰化物	(146)
10-3 异腈	(146)
10-4 丙二烯类	(147)
10-5 异氰酸酯($\text{—N}=\text{C}=\text{O}$)	(148)
10-6 异硫氰酸酯($\text{—N}=\text{C}=\text{S}$)	(150)
10-7 氰酸酯($\text{—O—C}\equiv\text{N}$)	(150)
10-8 硫氰酸酯($\text{—S—C}\equiv\text{N}$)	(150)
10-9 碳化二亚胺类	(151)
10-10 叠氮化合物	(151)
10-11 重氮化合物及重氮盐	(152)
10-11-1 脂肪重氮化合物	(152)

10-11-2 芳香重氮化合物	(153)
10-11-3 重氮盐	(153)
第十一章 芳香化合物	(155)
11-1 概述	(155)
11-2 第Ⅰ区(3125—3030 厘米 ⁻¹)吸收峰	(157)
11-2-1 芳香化合物与烷烃的区别	(158)
11-2-2 芳香化合物与烯烃的区别	(158)
11-3 第Ⅱ区(2000—1660 厘米 ⁻¹)吸收峰	(158)
11-3-1 单取代芳香化合物	(159)
11-3-2 多取代芳香化合物	(160)
11-3-3 含羰基的芳香化合物	(161)
11-3-4 二个以上环并合的芳香化合物	(161)
11-4 第Ⅲ区(1600—1450 厘米 ⁻¹)吸收峰	(161)
11-5 第Ⅳ区(1250—1000 厘米 ⁻¹)吸收峰	(163)
11-6 第Ⅴ区(900—665 厘米 ⁻¹)吸收峰	(163)
11-6-1 孤立氢的芳香化合物	(164)
11-6-2 二个相邻氢的芳香化合物	(165)
11-6-3 三个相邻氢的芳香化合物	(166)
11-6-4 四个相邻氢的芳香化合物	(166)
11-6-5 五个相邻氢的芳香化合物	(167)
第十二章 羰基化合物	(169)
12-1 概述	(169)
12-2 酸酐	(179)
12-2-1 开链酸酐	(180)
12-2-2 环状酸酐	(182)
12-2-3 芳香酸酐	(185)
12-3 酰卤	(185)
12-3-1 脂肪酰卤	(186)
12-3-2 α-卤代酰氯	(187)
12-3-3 共轭酰卤	(188)
12-3-4 硫代酰氯 ($\text{R}-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$)	(188)
12-3-5 芳香酰卤	(188)
12-4 酯	(189)
12-4-1 饱和脂肪酸酯 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$)	(192)
12-4-2 α-酮酯和 α-双酯	(193)
12-4-3 β-酮酯、β-双酯和 γ-双酯	(193)
12-4-4 α-电负性基团取代的酯	(195)

12-4-5	烯醇酯和酚酯	(198)
12-4-6	α, β -不饱和酯	(198)
12-4-7	炔酯	(201)
12-4-8	芳族酯 ($\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$)	(201)
12-4-9	杂环酯	(204)
12-4-10	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OX}$ 类酯	(205)
12-4-11	硫醇酯	(206)
12-4-12	硅醇酯和硒醇酯	(209)
12-5	内酯	(210)
12-5-1	β -内酯	(212)
12-5-2	γ -内酯	(212)
12-5-3	δ -内酯	(220)
12-5-4	大环内酯	(225)
12-5-5	硫代内酯	(225)
12-6	醛	(226)
12-6-1	饱和脂肪醛	(228)
12-6-2	α -卤代醛	(229)
12-6-3	不饱和脂肪醛	(229)
12-6-4	炔键或联双键共轭醛	(230)
12-6-5	α -双醛	(231)
12-6-6	杂原子取代醛	(231)
12-6-7	芳香醛	(231)
12-6-8	杂环醛	(232)
12-7	酮	(234)
12-7-1	开链酮	(236)
12-7-2	开链双酮	(242)
12-7-3	环酮	(245)
12-7-4	芳族酮	(259)
12-7-5	环庚三烯酮和环庚三烯酚酮	(269)
12-8	$\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$, $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ 或 $\text{Y}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ 类化合物	(273)
12-8-1	双酰卤类 ($\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$)	(274)
12-8-2	碳酸酯 (ROCOR')、硫代及双硫代碳酸酯	(274)
12-8-3	卤代甲酸酯类 ($\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$)	(276)

12-8-4	氨基甲酸酯类 ($\text{RO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}$)	(276)
12-8-5	尿素衍生物	(279)
12-9	羧酸	(281)
12-9-1	饱和脂肪酸	(285)
12-9-2	羧酸盐	(287)
12-9-3	α -OH(OR) 羧酸	(288)
12-9-4	α 卤代(或 CN)羧酸	(288)
12-9-5	α , β 和 γ 酮酸	(289)
12-9-6	过氧酸 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$)	(290)
12-9-7	α , β -不饱和酸和炔酸	(290)
12-9-8	芳族酸	(293)
12-9-9	二元羧酸和多元羧酸	(296)
12-9-10	硫代酸 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{SH}}{\text{C}}}$)	(296)
12-10	氨基酸	(298)
12-10-1	氨基酸	(300)
12-10-2	氨基酸矿酸盐	(301)
12-10-3	氨基酸金属盐	(301)
12-10-4	<i>N</i> -酰化氨基酸	(302)
12-11	酰胺、内酰胺、蛋白质和肽类	(302)
12-11-1	伯酰胺 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$)	(305)
12-11-2	仲酰胺、蛋白质及肽类	(306)
12-11-3	叔酰胺	(309)
12-11-4	<i>N</i> -酰苯胺 ($\text{RCONHC}_6\text{H}_5$)	(310)
12-11-5	芳族酰胺	(312)
12-11-6	内酰胺	(313)
12-11-7	双酰亚胺 ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$)	(319)

第十三章 硝基、亚硝基化合物及其酯和盐, 氮氧化合物 (322)

13-1	硝基化合物	(322)
13-1-1	脂肪硝基化合物	(322)
13-1-2	芳香硝基化合物	(324)
13-1-3	杂环硝基化合物	(325)
13-2	亚硝基化合物 ($\text{R}-\text{N}=\text{O}$)	(326)

13-3	亚硝酸酯($R-O-N=O$)	(327)
13-4	硝酸酯($R-O-NO_2$)	(328)
13-5	氮氧化合物(N-oxides)	(329)
第十四章	醚、缩酮、缩醛和过氧化物	(332)
14-1	开链醚	(332)
14-1-1	饱和脂肪醚	(332)
14-1-2	烯醚 $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ C=CH-O-C \\ \diagdown \end{array} \right]$	(333)
14-1-3	甲氧基醚 $\left[\begin{array}{c} \\ -C-OCH_3 \\ \end{array} \right]$	(333)
14-2	环醚	(333)
14-2-1	三元环醚	(333)
14-2-2	四元以上环醚	(335)
14-3	芳香醚	(335)
14-3-1	芳香-脂肪醚	(335)
14-3-2	双芳醚	(336)
14-4	缩醛和缩酮	(337)
14-5	过氧化物($R-O-O-R'$)	(337)
14-5-1	脂肪族过氧化物	(337)
14-5-2	芳香族过氧化物	(339)
14-6	臭氧化合物	(339)
第十五章	含硫化合物	(340)
15-1	硫醇	(340)
15-2	硫化物和二硫化物	(341)
15-2-1	硫化物	(341)
15-2-2	二硫化物	(341)
15-3	硫羰基化合物	(342)
15-3-1	硫代或硒代酰胺	(342)
15-3-2	硫脲及缩氨基硫脲	(344)
15-4	亚砷($RSOR'$)	(345)
15-5	砷类	(347)
15-6	磺酰基化合物	(349)
15-6-1	磺酰卤(RSO_2X)	(349)
15-6-2	磺酰胺($R-SO_2N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$)	(349)
15-6-3	磺酸酯($C-SO_2 \cdot OR$)及硫酸酯($RO \cdot SO_2 \cdot OR$)	(350)
15-6-4	磺酸(RSO_2OH)、盐及其他	(350)
第十六章	有机磷化合物	(354)
16-1	P—H 键	(354)

16-2	P—C 键	(355)
16-3	P=O 键	(355)
16-4	P=S 键	(358)
16-5	P=Se 键	(359)
16-6	P—O—C 和 P—O—P 键	(359)
16-7	P—OH 基	(360)
16-8	P—N 键和 P—X 键	(360)
第十七章	有机卤、硅和硼化物及无机离子	(361)
17-1	有机卤化物	(361)
17-1-1	脂肪族卤代烷	(361)
17-1-2	芳香和杂环卤化物	(362)
17-2	有机硅化物	(363)
17-3	有机硼化物	(364)
17-4	无机离子	(365)
第十八章	生物碱	(367)
18-1	概述	(367)
18-2	喹啉啶类生物碱	(370)
18-2-1	甲基喹啉啶类	(373)
18-2-2	羟基喹啉啶类	(373)
18-2-3	吲啉啶类	(374)
18-2-4	六氢吡啶的构象	(375)
18-3	一叶秋碱	(376)
18-4	八氢喹啉碱	(378)
18-5	莨菪烷类生物碱	(378)
18-5-1	羟基莨菪烷类	(378)
18-5-2	托品酮类	(380)
18-5-3	托品酯类	(382)
第十九章	醌类化合物	(384)
19-1	概述	(384)
19-2	苯醌	(385)
19-2-1	对苯醌类化合物的特征峰	(385)
19-2-2	邻苯醌类化合物的羰基吸收峰	(389)
19-3	萘醌	(390)
19-4	蒽醌	(391)
19-4-1	无羟基取代的蒽醌	(392)
19-4-2	羟基蒽醌	(393)
19-4-3	氨基蒽醌	(395)
19-4-4	蒽醌还原化合物	(397)
19-5	菲醌	(398)

19-6	多环醌	(400)
第二十章	黄酮类和香豆精类化合物	(403)
20-1	概述	(403)
20-2	黄酮、双氢黄酮和异黄酮	(403)
20-2-1	无取代基的黄酮	(407)
20-2-2	羟基、甲氧基等取代的黄酮	(407)
20-3	查耳酮	(412)
20-4	色酮	(413)
20-5	香豆精及异香豆精等化合物	(414)
第二十一章	甾体及三萜	(419)
21-1	概述	(419)
21-2	羟基特征峰	(423)
21-2-1	甾体化合物中的羟基吸收峰	(423)
21-2-2	三萜化合物中的羟基吸收峰	(424)
21-3	C—H 键振动峰	(425)
21-3-1	饱和 C—H 吸收峰	(425)
21-3-2	烯氢(C=CH)吸收峰	(429)
21-3-3	炔氢(C≡CH)吸收峰	(429)
21-3-4	芳香氢(Ar—H)的吸收峰	(430)
21-4	叠氮、硫氰酸酯等官能团吸收峰	(430)
21-5	羰基吸收峰	(431)
21-5-1	饱和甾酮	(433)
21-5-2	α , β -不饱和甾酮	(436)
21-5-3	α -卤代甾酮	(438)
21-5-4	酯羰基	(439)
21-5-5	甾体内酯	(441)
21-5-6	三萜分子中的羰基	(443)
21-6	双键的鉴定和定位	(448)
21-7	甾体和三萜的构型及构象	(452)
21-7-1	羟基甾体和三萜	(452)
21-7-2	相邻卤羟基甾体	(454)
21-7-3	1,3-卤羟基甾体	(455)
21-7-4	卤代甾体	(455)
21-7-5	螺环边链的构型	(456)
第二十二章	药品、制剂、中草药和临床医学	(457)
22-1	概述	(457)
22-2	药品的鉴别	(457)
22-2-1	样品的定性	(457)
22-2-2	未知药物的鉴定	(458)

22-2-3	微量样品的分析	(459)
22-3	药物制剂的分析	(461)
22-3-1	复方青蒿素制剂中的青蒿素定量测定	(461)
22-3-2	复方胃复康制剂中胃复康的含量测定	(462)
22-3-3	环磷酰胺药剂的含量测定	(464)
22-3-4	西甲硅油滴剂的傅里叶红外测定	(465)
22-3-5	红霉素注射剂中杂质的分析	(466)
22-3-6	催眠镇静及精神失常药片剂的鉴定	(468)
22-4	中草药的鉴别与定量	(469)
22-4-1	中药材的鉴定与含量测定	(469)
22-4-2	中草药的鉴定与含量测定	(473)
22-5	药物晶型的鉴别及含量测定	(475)
22-5-1	同质异晶体的定性鉴别	(475)
22-5-2	多晶体的鉴别	(477)
22-5-3	同质异晶体的定量	(478)
22-5-4	影响固体样品鉴别的因素	(481)
22-6	临床医学方面的应用	(483)
22-6-1	宫颈癌的诊断	(483)
22-6-2	结肠癌的诊断	(484)
22-6-3	血清及其体液的诊断	(485)
22-6-4	皮肤病的诊断	(485)
22-6-5	尿样分析	(487)
22-6-6	胆结石的分析	(488)
22-6-7	红外显微镜在法医学中的应用	(489)
22-7	红外光谱技术新进展	(489)
22-7-1	近红外光谱术	(489)
22-7-2	远红外光谱术	(489)
22-7-3	傅里叶变换红外光声光谱	(491)
22-7-4	薄层色谱与傅里叶变换红外仪联用	(491)
22-7-5	气相色谱与傅里叶变换红外仪联用	(494)
22-7-6	高效液相色谱与傅里叶变换红外仪联用	(496)
主要参考文献		(499)
附录 波长波数换算表		(500)
索引		(505)

第一章 红外光谱的基本原理

1-1 光的性质

光是一种电磁波,它在电场和磁场二个正交面内波动前进.二个波峰或波谷之间的距离为波长,以“ λ ”表示.

电磁波包括波长短至 0.1 纳米的 X 射线到长达 10^6 厘米的无线电波.其中波长为 0.75 微米到 200 微米,即从可见光区外延到微波区的一段电磁波称红外光.红外光通常以微米为单位(μm 或 $\mu=\text{micrometer}$).1 微米等于 10^{-4} 厘米($1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$),因此,红外光波长以厘米为单位时,其倒数 $\left[\frac{1}{\lambda(\text{厘米})}\right]$ 就是 1 厘米内的波数(ν),所以波数的单位是厘米 $^{-1}(\text{cm}^{-1})$.红外光既可以波长(λ),也可以波数(ν)表示,二者关系如(1-1)式所示.

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

例如红外光波长 5 微米(μm 或 μ)相当于波数 2000 厘米 $^{-1}(\text{cm}^{-1})$.

由于光的能量与频率有关,因此红外光也可以频率为单位.频率(ν 或 f)是每秒内振动的次数.频率、波长和波数的关系是,

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

式中: c 为光速,是常数(3×10^{10} 厘米/秒); λ 是波长(微米); ν 是频率(秒 $^{-1}$); ν 是波数(厘米 $^{-1}$).

由于波数是频率被一个定值(光速)除的商值,因此红外光谱中常将波数迳称为频率.

光既有波的性质,又有微粒的性质.可将一束光看作高速波动的粒子流,最小单位为光子.根据爱因斯坦-普朗克关系式,一定波长或频率的单色光束中每个光子具有能量 E ,

$$E=h\nu=hc\nu=h\cdot\frac{c}{\lambda} \quad (1-3)$$

式中: h 为普朗克常量,等于 6.63×10^{-34} 焦耳·秒.

按(1.3)式可以算出波长 $2\mu\text{m}$ (5000 厘米 $^{-1}$)的红外光子能量为 6.63×10^{-34} (焦耳·秒) $\times\frac{3\times 10^{10}\text{厘米/秒}}{2\times 10^{-4}\text{厘米}}=9.95\times 10^{-20}$ 焦耳.

同理波长 10 微米(1000 厘米 $^{-1}$)的红外光子的能量仅 1.99×10^{-20} 焦耳.可见波长短,能量大.波长长,能量小.

1-2 分子光谱的种类

有机分子同其他物质一样始终处于不停的运动之中.分子在空间自由移动需要的能量为移动能.沿重心轴转动的能量为转动能,约 $0.1\text{—}0.001$ 千卡¹⁾/摩.二个以上原子连接在一起,它们之间的键如同弹簧一样振动,所需能量为振动能,约 5 千卡/摩.此外分子中的电子从各种成键轨跃入反键轨所需能量为电能,约 100 千卡/摩.

分子在未受光照射之前,以上描述的诸能量均处于最低能级,称之为基态.当分子受到红外光的辐射,产生振动能级的跃迁,在振动时伴有偶极矩改变者就吸收红外光子,形成红外吸收光谱.若用单色的可见光照射(今采用激光,能量介于紫外光和红外光之间),入射光被样品散射,在入射光垂直面方向测到的散射光,构成拉曼光谱.

红外光谱根据不同的波数范围分为三个区:

近红外区 $13,330\text{—}4000$ 厘米⁻¹($0.75\text{—}2.5$ 微米)

中红外区 $4000\text{—}650$ 厘米⁻¹($2.5\text{—}15.4$ 微米)

远红外区 $650\text{—}10$ 厘米⁻¹($15\text{—}1000$ 微米)

近红外区是可见光红色末端的一段,只有 X—H 或多键振动的倍频和合频出现在该区,其应用有限,仅在研究含氢原子的官能团如 O—H, N—H 和 C—H 的化合物,特别是醇、酚、胺和碳氢化合物上,以及研究末端亚甲基、环氧基和顺反双键等时比较重要.在研究化合物的氢键方面也很有用.另外用偏振光可鉴定天然界多聚体如蛋白质和多肽等的 α 或 β 型.

中红外区是红外光谱中应用最早和最广的一个区.该区吸收峰数据的收集、整理和归纳已经臻于相当完善的地步.由于 $4000\text{—}1000$ 厘米⁻¹区内的吸收峰为化合物中各个键的伸缩和弯曲振动,故为双原子构成的官能团的特征吸收. $1400\text{—}650$ 厘米⁻¹区的吸收峰大多是整个分子中多个原子间键的复杂振动,可以得到官能团周围环境的信息,用于化合物的鉴定,因此中红外区是本书讨论的重点.

远红外区应是 $200\text{—}10$ 厘米⁻¹.由于一般红外仪测绘的中红外范围是 $5000\text{—}650$ 厘米⁻¹或 $5000\text{—}400$ 厘米⁻¹,因此 $650\text{—}200$ 厘米⁻¹也包括在远红外区.含重原子的化学键伸缩振动和弯曲振动的基频在远红外光区,如 C—X 键的伸缩振动频率为 $650\text{—}450$ 厘米⁻¹,弯曲振动频率为 $350\text{—}250$ 厘米⁻¹,均是强峰.脂肪分子中 O—H 的扭曲振动也在 $375\text{—}350$ 厘米⁻¹,为一极强的吸收.有氢键的化合物, X—H $\cdots$ X 的伸缩振动在 $200\text{—}50$ 厘米⁻¹;弯曲振动在 50 厘米⁻¹以下.

1-3 分子的振动方式

有机分子中诸原子通过各类化学键联结为一个整体,当它受到光的辐射时,发生转动和振动能级的跃迁.简单的双原子化合物如 A—B 的振动方式是 A 和 B 二个原子沿着键

1) 按“法定计量单位”规定,“卡,千卡”为非许用单位,1 卡 = 4.1868 焦耳,余同.

作节奏性伸和缩的运动,可以形象地比作连着 A,B 二个球的弹簧的谐振运动 

为此 A—B 键伸缩振动的基频可用虎克定律推导的(1-4)式计算其近似值,

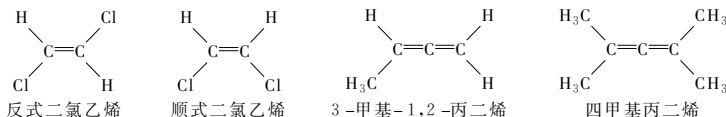
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_N}} \quad (1-4)$$

式中: ν 为键的振动基频,单位为 厘米^{-1} ; c 为光速; k 为化学键力常数,相当于虎克弹簧常数,是各种化学键的属性,代表键伸缩和张合的难易程度,与原子质量无关; m_N 是质量为 m_A 和 m_B 的 A,B 二原子的折合质量,即 $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ 。

(1-4)式表明键的振动频率与力常数成正比,力常数愈大,振动的频率愈高.振动的基频与原子质量成反比.原子质量越轻,连接的键振动频率越高。

如将 C—H 单键力常数(5×10^5 达因¹⁾/厘米)、碳原子质量 $\left[\frac{12}{6.02 \times 10^{23}} \right]$ 和氢原子质量 $\left[\frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \right]$ 代入(1-4)式,可得 C—H 键伸缩振动频率 $\nu \approx 3040 \text{ 厘米}^{-1}$. 与实际测量烷烃化合物中 C—H 键的伸缩振动频率 2975—2950 厘米^{-1} 很接近。

上述是双原子化合物.多原子组成的非线型分子的振动方式就更多.含有 n 个原子就得用 $3n$ 个坐标描述分子的自由度,其中三个为转动、三个为移动、剩下 $3n-6$ 个为振动自由度.每一种振动按理在红外光谱中都应该有其吸收峰,但是事实上只有在分子振动时有偶极矩改变的才会产生明显的吸收峰.如顺式二氯乙烯在 1580 厘米^{-1} 处有双键振动的强吸收峰.高度对称的化学键,如反式二氯乙烯分子中的双键,由于分子振动前后的偶极矩没有改变,此种双键在红外光谱中无吸收峰(1665 厘米^{-1} 处的弱吸收峰是 845 和 825 厘米^{-1} 的合频).由于对称双键极化度发生改变,因此在拉曼光谱中 1580 厘米^{-1} 处有强吸收峰.3-甲基-1,2-丙二烯的红外光谱在 2000—1925 厘米^{-1} 处有丙二烯基团



(C=C=C)的特征峰.同样含有该基团的四甲基丙二烯,由于分子对称,在振动中无偶极矩变化而无此吸收峰。

非线型分子中各基团有二种振动:伸缩振动用符号“ ν ”表示;弯曲振动用符号“ δ ”表示.前者是沿原子间化学键的轴作节奏性伸和缩的振动.当二个化学键在同一平面内均等地同时向外或向内伸缩振动为对称伸缩振动(ν_s)(图1-1a).若是一个向外伸展,另一个向内收缩为不对称伸缩振动(ν_{as})(图1-1b)。

在正常振动中引起键角改变的振动称弯曲振动.向内弯曲的振动为剪动(δ)(图1-1c).同时向左或向右弯曲的振动(如图1-1d所示)为摆动(β).这二种运动都在同一平面内进行,统称为面内弯曲振动($\delta_{\text{面内}}$).图1-1e和f中“+”、“-”符号分别表示原子作伸

1) 达因为非单位,1 达因 = 10^{-5} 牛,下同。

直纸面的运动.前者二个键同方向运动,称仰动(π 或 ω).后者二个键异方向运动,为扭动(τ).它们都是平面外的弯曲振动($\delta^{\text{面外}}$).上述面内和面外弯曲振动有时以“ β ”和“ γ ”分别表示之.

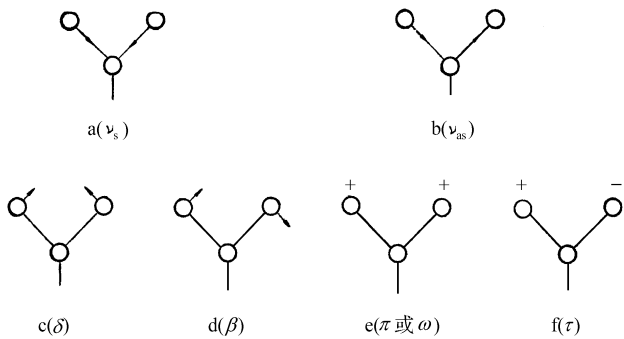


图 1-1 非线型分子中基团的各种振动方式

同等原子之间键的伸缩振动所需能量远比弯曲振动的能量高,因此伸缩振动的吸收峰波数比相应键的弯曲振动峰波数高.今以乙醛为例,各种键的振动波数标于图 1-2.甲基和醛基的 C—H 键伸缩振动波数($\nu_{\text{C-H}}$)比弯曲振动波数($\delta_{\text{C-H}}$)大 1 倍多.

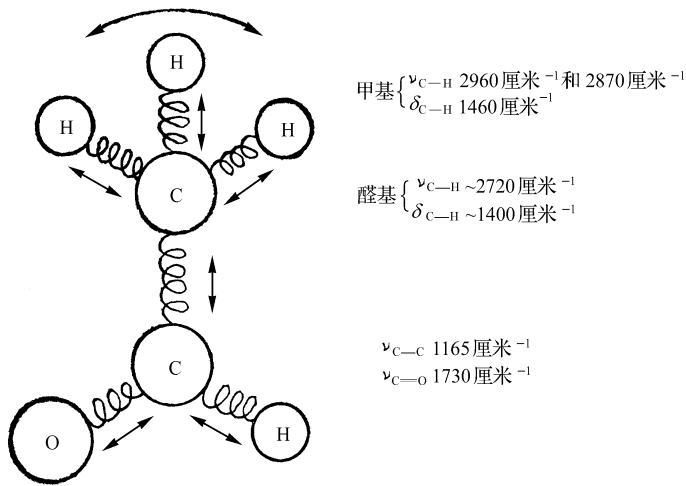


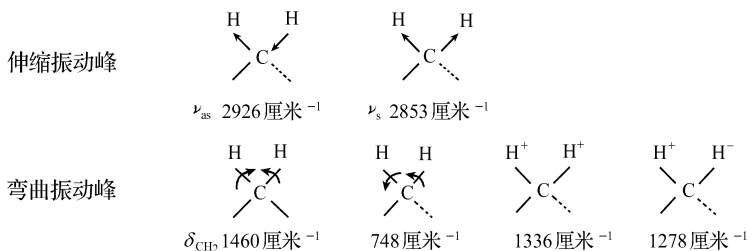
图 1-2 乙醛分子中诸键伸缩和弯曲振动示意图

1-4 吸收峰类型

红外光谱的吸收峰可以分基频、倍频和合频三种.

(1) 基频峰(fundamental bands)

基频峰是分子吸收光子后从一个能级跃迁到相邻高一级的能级产生的吸收.以亚甲基为例,下列诸振动峰均为基频峰.



(2) 倍频峰(overton bands)

倍频峰是分子吸收比原有能量大一倍的光子之后,跃迁二个以上能级产生的吸收峰,出现在基频峰波数 n 倍($n=2,3\cdots$)处.如基频为 $\nu_1, \nu_2\cdots$,则一级倍频为 $2\nu_1, 2\nu_2\cdots$;二级倍频为 $3\nu_1, 3\nu_2\cdots$;依此类推.由于分子连续跳二级以上的几率很小,因此一级倍频峰的强度仅有基频峰的十分之一到百分之一,吸收峰的强度很弱.设羰基伸缩振动基频峰在 1715 厘米^{-1} ,一级倍频峰就在 3430 厘米^{-1} 处,为一弱吸收.

(3) 合频峰(combination bands)

合频峰是在二个以上基频峰波数之和($\nu_1 + \nu_2 + \cdots$)或差($\nu_1 - \nu_2 - \cdots$)处出现的吸收峰.吸收强度较基频峰弱得多.合频峰也包括同一种基团不同振动方式如伸缩振动波数和弯曲振动波数的和($\nu_{X-H} + \delta_{X-H}$).

(4) 热峰(hot bands)

热峰来源于跃迁时的低能级不是基态的一些吸收峰.在真空系统中($133.322 \times 10^{-4} - 133.322 \times 10^{-7}$ 帕)用液氮、液氢或液氦冷却的低温固态化合物的红外光谱比室温溶液光谱简单,原因是低温固态分子无秩序的热运动受到抑制,吸收峰变少并变尖(半波宽由 $\sim 100 \text{ 厘米}^{-1}$ 降至 $\sim 5 \text{ 厘米}^{-1}$),这种因温度降低而消失的峰称热峰,它实质上是基频峰.苯甲酰氯室温有二个羰基峰,有人将其归之于费米共振.但当温度降低后为一个单峰,可见其中之一为热峰.

1-5 吸收峰位置

伸缩振动和弯曲振动都是基团内部原子间化学键的振动.键的振动波数,根据(1-4)式,与原子的质量成反比,与键的刚度成正比.例如 C—H 基的折合质量比 C—C 基小,因此 C—H 伸缩振动波数高于 C—C 的伸缩振动波数.键的刚度即力常数的大小取决于键的性质.以碳原子的键为例,与 s 和 p 轨杂化程度有关. C—H, =C—H 和 =C—H 三种键分别为 sp^3, sp^2 和 sp 杂化键, s 轨成分各占 $1/4, 1/3$ 和 $1/2$, s 轨成分越多键长越短,亦即力常数大.饱和碳键的力常数为 ~ 50 牛/厘米,双键碳 ~ 100 牛/厘米,而三键碳为 ~ 150 牛/厘米.因此当原子折合质量相同时,键的伸缩振动波数随杂化键中“ s ”成分增多而升高,如 $\nu_{\text{=C—H}} > \nu_{\text{C—H}} > \nu_{\text{C—H}}; \nu_{\text{C=O}} > \nu_{\text{C—O}}$.

弯曲振动与伸缩振动的方向性是不相同的,因此同一种化学键二者振动所需能量大小刚好相反.以 X—H 键为例,当 X 同 H 连接的键 p 轨成分增多时,由于 p 轨的方向性比 s 轨强,因此该键伸缩较易,而弯曲较难.所以饱和碳氢键、烯氢键和炔氢键的弯曲振动波数大小顺序与伸缩振动波数相反: $\delta_{\text{C—H}} > \delta_{\text{=C—H}} > \delta_{\text{=C—H}}$,详见表 1-1.

表 1-1 饱和碳氢、烯氢和炔氢键的波数(厘米⁻¹)

	CH ₃ (<i>sp</i> ³)	=C—H (<i>sp</i> ²)	≡C—H (<i>sp</i>)
$\nu_{\text{C—H}}$	~2962 ~2872	3040—3010	3320—3310
$\delta_{\text{C—H}}$	~1450	~970	700—600

根据实验结果 OH, NH, CH, SH 和 OD 等各原子与氢结合的化学键,伸缩振动在 4000—2200 厘米⁻¹.叁键如 C≡C, C≡N 和 A≡B≡C 移至 2500—2000 厘米⁻¹.双键如 C=O, C=N, C=C 和 C=S 等大多在 1800—1500 厘米⁻¹.单键如 C—C, C—N, C—O 和 C—X 等在 1550—650 厘米⁻¹.弯曲振动大多出现在 1600—650 厘米⁻¹,详见图 1-3.

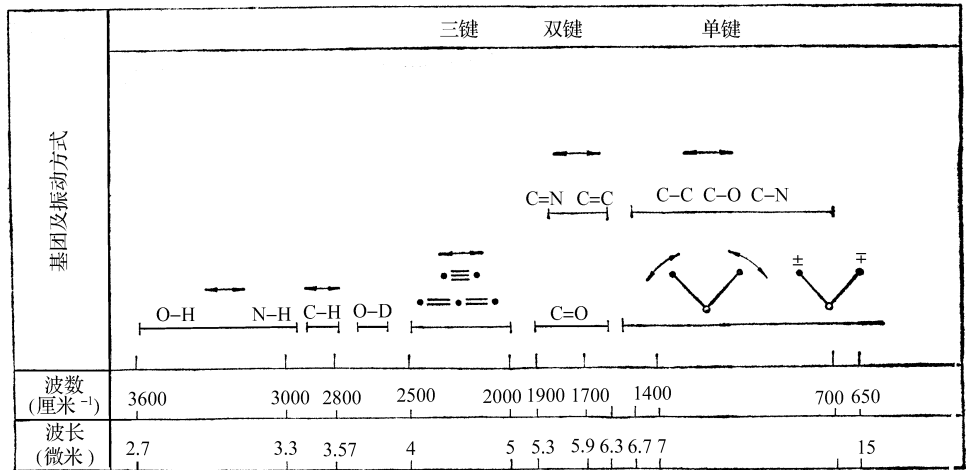


图 1-3 各种化学键和基团伸缩振动和弯曲振动波数范围

↔为伸缩振动；∠为面内弯曲振动；⊥为面外弯曲振动。

既然基团的振动频率决定于原子的质量和化学键的刚度,那末由相同原子和化学键组成的基团在红外光谱中的吸收峰位置应该是固定的,但事实上并不尽然,不同化合物中的同一种基团吸收峰位置往往不一样.例如脂肪族的乙酰氧基(ROCOCH₃)在 1724 厘米⁻¹,而芳香族的乙酰氧基(Ar—OCOCH₃)在 1770 厘米⁻¹.同样都是乙酰氧基中的羰基振动,其频率竟相差 50 多厘米⁻¹,显然是由于基团的环境不同所引起的,此为内在因素.此外还有外在因素.现将外在和内在因素分述于下.

1-5-1 影响吸收峰位置的外在因素

外在因素大多是机械因素,如制备样品的的方法、溶剂的性质、样品所处物态、结晶条件、吸收池厚度、色散系统以及测试温度等均能影响基团的吸收峰位置及强度,甚至峰的形状.



相的不同是吸收峰变动的主要原因之一.如 *N*-甲基乙酰胺(CH₃C—NHCH₃)的羰

基峰,气态在 1720 厘米⁻¹,为单分子的吸收特征.稀溶液在 1700 厘米⁻¹,液体降至 1650 厘米⁻¹.

不含极性基团的样品在溶液中检测,与溶剂有无极性关系并不大.但是含极性基团的样品在溶剂中检测,不仅与溶液浓度和温度有关,而且与溶剂极性大小有关.极性大的溶剂围绕在极性基团的周围,形成氢键缔合,使基团的伸缩振动波数降低.在非极性溶剂中,因是游离态为主,故振动波数稍高.

极性基团如酮、酰胺和腈基等伸缩振动波数与溶剂的介电常数之间有 Kirkward-Bauer-Magat 关系式,

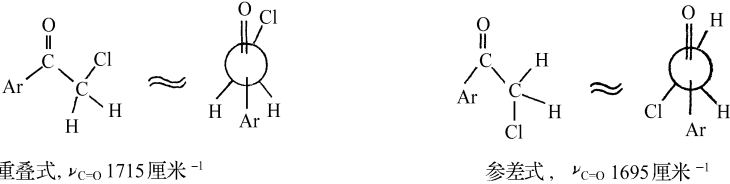
$$\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v} = K \cdot \frac{D-1}{2D+1} \tag{1-5}$$

式中: ν_v 为极性基团在气相中的波数; ν_s 是在溶液中的波数; K 是常数; D 是溶剂介电常数.此关系式主要适用于非极性溶剂.极性溶剂包括苯在内不甚符合,因为溶质与溶剂之间有缔合作用.

极性不同的溶剂不仅能改变吸收峰位置,有的甚至影响吸收峰的形状.如缩水甘油酸

酯类 $R-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}(\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ 在无氢键的溶剂 (CCl_4 或 CS_2) 中,羰基呈强度等高的双峰 ($\nu_1 1729$ 厘米⁻¹, $\nu_2 1753$ 厘米⁻¹),以前将其归源于二聚体,经用冰点法测定分子量的结果予以否定.在能形成氢键的溶剂 (CHCl_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, -NH₂ 和 CH_3OH) 中测量,只有一个宽的单峰 (~ 1737 厘米⁻¹),溶剂氢键能力增强,峰的中心向低波数移动.为了避免上述外在因素对官能团峰的干扰,最好采用非极性溶剂配制的稀溶液检测.

固态与液态也有所不同.分子在固相晶格中排列非常有秩序,因此吸收峰比较尖,峰的数目比在其他相时增多或减少.加之分子间距离缩短,相互之间的吸引力加大,基团的振动波数低于液态.例如 ω -氯代苯乙酮在气态或液态中有重叠式和参差式等多种旋转异构体.前者的羰基波数比后者高.但是固相只有一种稳定的异构体,因此只有一种羰基峰.又如在稀溶液中伯酰胺或仲酰胺的羰基有二个强峰:1690 厘米⁻¹(酰胺峰 I)和 1620 厘米⁻¹(酰胺峰 II).在固相中由于分子间氢键使之变成一个宽峰(1680—1600 厘米⁻¹).



长链脂肪酸如硬脂酸的固相光谱由于分子中亚甲基的反式排列,在 1350—1180 厘米⁻¹区内比液相光谱多出一群强度递减的特征峰(详见 12-9 节羧酸).又同一化合物在某种晶体中分子在晶格中有强的相互吸引,同一个基团在二个分子中出现同相和异相振动,因此呈双峰.如止咳药矮茶素的环状内酯羰基特征峰,低熔点的针状晶体呈单峰,但高熔点的方块状晶体呈双峰(图 1-4).

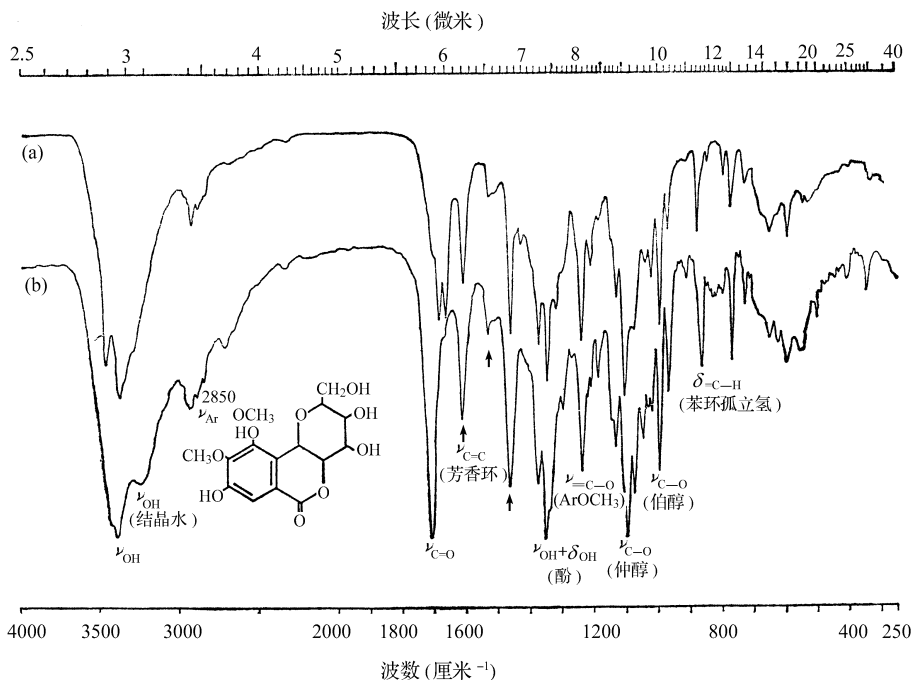


图 1-4 止咳药矮茶素, KBr 片

(a) 高熔点(224—6℃); (b) 低熔点(148℃, 含结晶水)。

综上所述,同一基团伸缩振动波数降低的顺序是气态→溶液→纯液体→结晶固体.因为分子间距离随上述顺序渐次缩短,相互之间的作用增强;而弯曲振动波数是升高的,理由如前所述。

1-5-2 影响吸收峰位置的内在因素

内在因素实质上就是分子的结构问题.有机化合物的结构千变万化,所以内在因素相当多.主要有取代基的质量、同一分子中数种振动频率的偶合效应、立体因素如空间张力、场效应和环的张力,以及诱导或共轭等电性效应.后者在某些分子中越过空间起到跨环效应.此外还有氢键等。

1. 质量效应(mass effects)

凡由质量不同的原子构成的化学键,其振动波数是不同的.见表 1-2 中 X—H 键的伸缩振动波数.当 X 是同族元素时,由于彼此质量差别较大,随质量增大波数明显地变小,如 ν_{C-H} 3000 厘米⁻¹, ν_{Sn-H} 降至 1856 厘米⁻¹.但是同周期的元素却因质量差异较小,电负性差别很大的缘故,随原子序数的增大, ν_{X-H} 反而升高.如 ν_{F-H} 比 ν_{C-H} 大 1000 厘米⁻¹.

下面叙述质量的二级效应.对二个原子质量相差悬殊的 X—H 键的振动而言,较重的 X 元素几乎不动,主要是氢原子在振动,因此该类键的振动频率与 X 原子上所连基团的质量变化并无多大关系.但是由二个质量近似的原子形成的键就不一样,二个原子均在振

动,任何一个原子上连的基团质量如果不同,就会影响振动波数,如醛和酮的羰基振动波数相差 15 厘米⁻¹就是一例.由于是二级效应,一般不超过 25 厘米⁻¹.

表 1-2 X—H 键的伸缩振动波数(厘米⁻¹)

$\nu_{\text{C-H}}$ 3000	$\nu_{\text{N-H}}$ 3400	$\nu_{\text{O-H}}$ 3600 ($\nu_{\text{O-D}}$ 2600)	$\nu_{\text{F-H}}$ 4000
Si—H 2150	P—H 2350	S—H 2570	Cl—H 2890
Ge—H 2070	As—H 2150	Se—H 2300	Br—H 2650
Sn—H 1850	Sb—H 1890		I—H 2310

2. 偶合效应 (coupling effects)

当基团在光谱中表现出不正常吸收时,应考虑到两个频率之间的偶合作用.当分子中两个类同的基团彼此靠得较近时,它们的振动频率发生干扰,蜕变为距离较大的两个吸收峰,这种现象称为偶合.例如嘧啶酮酯 4-位酮基同 3-位酯羰基处顺式构象,彼此偶合,3 位酯基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 升高至 1750 厘米⁻¹(极强),而 4 位酮基降低至 1680 厘米⁻¹(中),两个羰基峰相距约 80 厘米⁻¹.温度升至 140℃,顺式转为反式,两个羰基之间的偶合消失,两峰间隔变小,强度相等,见图 1-5.

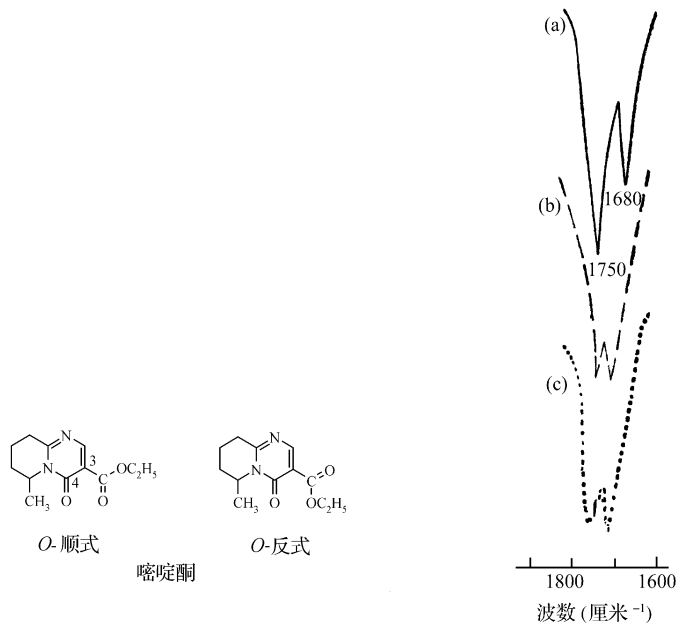
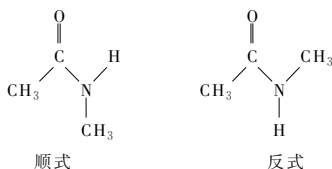


图 1-5 不同温度下嘧啶酮的羰基峰形[*Tetrahedron*, **33**, 2293, (1977)]
(a) 室温; (b) 140℃ KBr 片; (c) 室温, 氯仿溶液.

还有是两个不同的基团紧连在一起,振动方式虽不同,但是频率相近,也能偶合,出现高于或低于正常波数的异常峰.例如 *N*-甲基乙酰胺的 $\delta_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C-N}}$ 频率相近.在顺式构象中偶合较弱,两峰相距仅 100 厘米⁻¹($\delta_{\text{N-H}}$ 1450, $\nu_{\text{C-N}}$ 1350 厘米⁻¹).但在反式构象中偶合极强,致使两峰间距达 280 厘米⁻¹(δ_{NH} 1550, ν_{CN} 1270 厘米⁻¹).由于它们对氘代均较敏

感,足以证明它们确系 δ_{NH} 和 ν_{CN} 的偶合峰.



二个基团共享一个原子的偶合效应强于被一个以上原子或化学键隔开的体系.如丙二烯基团, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, 二个双键共享中间碳原子, 偶合强烈, 使不对称振动峰高至 ~ 1950 厘米 $^{-1}$, 对称振动峰低至 ~ 1050 厘米 $^{-1}$, 二峰相距 900 厘米 $^{-1}$. 而共轭双烯, $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 二个双键被单键隔开, 偶合作用变弱, 不对称伸缩振动 (~ 1590 厘米 $^{-1}$) 和对称伸缩振动 (~ 1630 厘米 $^{-1}$) 峰相距仅 40 厘米 $^{-1}$.

3. 费米共振 (Fermi resonance)

多原子分子中二种互相相关的基团, 它们的跃迁峰虽不同, 如一个基团的基频与另一个基团的合频或倍频, 具有十分相近的振动能级, 因此发生共振, 使一个吸收峰波数增高, 另一个降低. 与此同时吸收峰加强, 尤其是微弱的倍频峰变成强峰. 这种现象在二氧化碳分子光谱中首先被费米发现, 因此称费米共振.

二氧化碳分子中, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 基团弯曲振动的倍频, 即 $2 \times 667.3 = 1334.6$ 厘米 $^{-1}$ (弱吸收) 恰好在 $\text{C}=\text{O}$ 键对称伸缩振动基频 1336.4 厘米 $^{-1}$ (强峰) 附近, 彼此共振的结果, 在高于和低于它们的频率处, 1388.3 和 1285.5 厘米 $^{-1}$, 出现二个强峰. 在拉曼光谱中还能见到 1410 和 1265 厘米 $^{-1}$ 的弱吸收, 为二级费米共振.

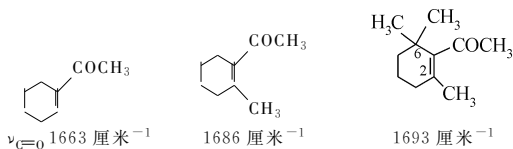
费米共振实质上也是偶合. 由于倍频、合频与基频相近的机率很多, 因此它在红外和拉曼光谱中很普遍. 例如正丁基乙烯醚 ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 分子中的双键与氧原子相连接, $=\text{CH}$ 面外弯曲振动由 990 厘米 $^{-1}$ 降至 810 厘米 $^{-1}$, 它的倍频 ($2 \times 810 = 1620$ 厘米 $^{-1}$) 刚好与双键基频 (1623 厘米 $^{-1}$) 靠近, 因此发生费米共振, 从而出现 1640 和 1613 厘米 $^{-1}$ 二个强吸收峰.

4. 立体因素

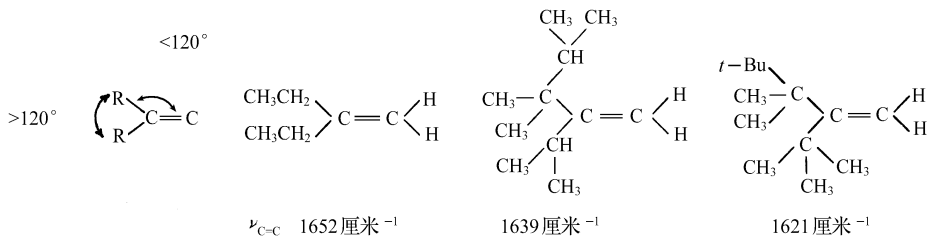
包括空间障碍、场效应和环的张力等因素.

(1) 空间障碍 (steric hindrance)

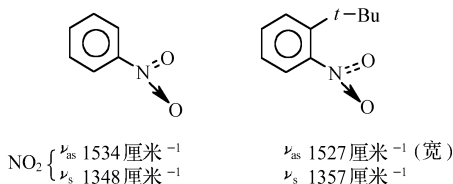
指分子中的大基团在空间的位阻作用, 迫使邻近基团间的键角变小或共轭体系之间单键键角偏转, 使基团的振动波数和峰形发生变化. 例如 1-乙酰环己烯-1 的羰基同双键处于同一平面, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在 1663 厘米 $^{-1}$, 是典型的 α, β 不饱和酮. 而其 2,6,6-三甲基衍生物邻位均被立体位阻大的甲基占据, 羰基与双键不能共轭, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 升至 1693 厘米 $^{-1}$. 2-甲基衍生物的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1686 厘米 $^{-1}$, 介于二者之间.



烯类化合物的空间障碍使双键的伸缩振动波数减小,理由是烯碳上的 R 基增大后,键角将发生如下所示的变化,使双键的 p 轨成分增多。

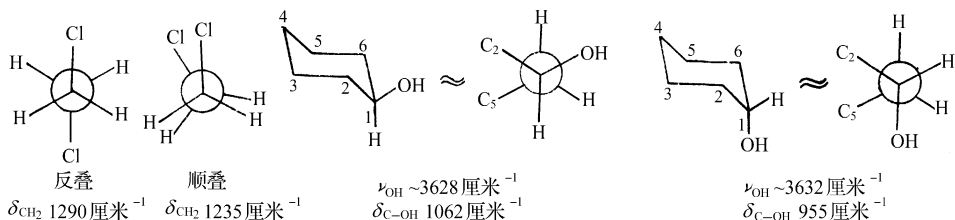


芳香化合物的邻位取代基也有空间障碍作用.如硝基苯邻位被叔丁基取代后,硝基偏离苯环面,因此它的二个特征峰波数一个降低,一个升高,而且前一峰变宽。



(2) 场效应 (field effects)

指基团在空间的极化作用,常使伸缩振动能量增加,弯曲振动能量减小.同分旋转异构体中同一基团的吸收峰位置之所以不同,通常是场效应引起的.例如 1,2-二氯乙烷的反叠式 (antiperiplanar) 和顺叠式 (synperiplanar) 的旋转异构体中 CH_2 弯曲振动峰分别为 1290 和 1235 厘米 $^{-1}$ 。

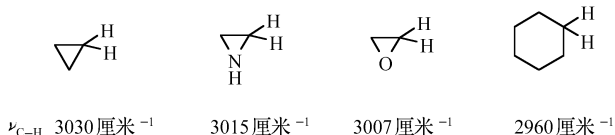


环己醇分子中直立羟基伸缩振动波数比平展的稍高几个厘米 $^{-1}$. C-OH 键的弯曲振动则相反,低 100 多厘米 $^{-1}$ 。

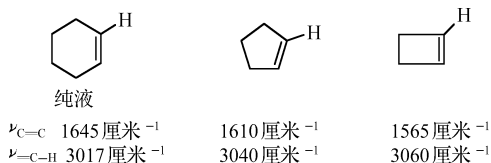
(3) 环的张力 (ring strain)

小环化合物由于碳的键角变小而使键长发生改变,从而使键的振动波数升高或降低,须视具体情况而定。

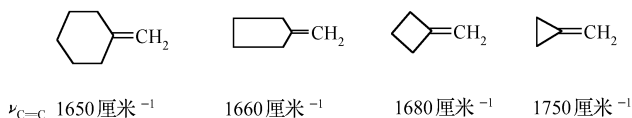
环丙烷中碳的四个键是不等性的:环内二个键各占 17% “ s ” 轨,可视作 sp^5 杂化键. 环外二个键各占 33% “ s ” 轨,接近于 sp^2 杂化,“ s ” 成分多于正常四价碳键,因此环丙烷的 C-H 键长比饱和烃的 C-H 键短,故其伸缩振动波数高至 3030 厘米 $^{-1}$. 如果环的张力缓解, $\nu_{\text{C-H}}$ 波数相应降低,见下列 4 种化合物的 $\nu_{\text{C-H}}$:



环的张力对环内双键的影响:六元以上大环烯的键角是正常的,双键伸缩振动波数在 1645 厘米^{-1} 附近.当环变小后,张力增大,四元环的键角接近 90° ,环内双键 p 轨成分增加,键变长,伸缩振动波数减小.而环外的 C-H 键由于 s 轨成分增加,键长变短,伸缩振动波数升高.



环的张力对环外双键的影响与环内或开链双键相反,因为环的键角越小,环外双键碳的 s 轨成分越多,使双键伸缩振动所需能量增加,所以波数是升高的,见下列诸化合物:

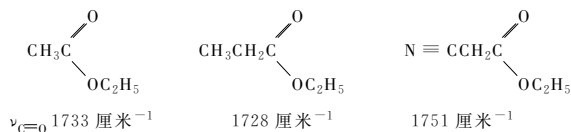


5. 电性因素

有诱导效应和中介效应二类,分述于下:

(1) 诱导效应 (inductive effects)

分推电子诱导效应(+I)和吸电子诱导效应(-I)二种.烷基为推电子基团;腈基为吸电子基团,当它们连接到某个化学键上后,将使该键的极性改变,因此振动波数也发生相应的变动.如丙酸酯的乙基推电子作用比乙酸酯中的甲基强,羰基氧原子上电子云密度增加,偶极也就增大,使振动能量下降,羰基吸收峰移往低波数. α -氰基乙酸酯由于腈基的吸电子性,羰基氧原子电荷相对贫乏,羰基键的伸缩振动能升高,羰基峰波数增加.



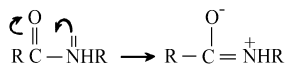
诱导效应是沿化学键直接起作用的,它与分子的几何形状无关.

(2) 中介效应 (mesomeric effects)

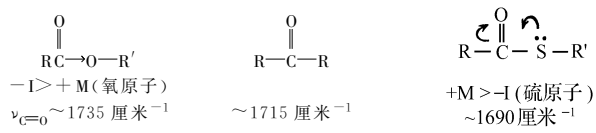
氧、氮和硫等原子有孤电子对,能与相邻的不饱和基团共轭,为了与双键的 π 电子云共轭相区分,称其为中介效应(M).此种效应能使不饱和基团的振动波数降低,而自身连接的化学键振动波数升高.

电负性弱的原子,孤电子对容易供出去,中介效应大,反之中介效应小.酰胺分子由于

中介效应羰基趋于单键,振动能降低, $\nu_{C=O}$ 波数变小. N—H 键变成 $=N-H$, 键长缩短, 伸
缩振动波数反而升高.



电性效应是一个很复杂的因素,同一基团或元素的诱导效应和中介效应不能截然分
开,而它们的作用方向刚好相反,故在同一分子中须视何种效应占优势才能推知振动波数
是升高还是降低.以普通脂肪酯和硫醇酯分子中羰基振动波数为例,前者的 $\nu_{C=O}$ 波数比
饱和酮的高,后者却低,究其原因在于氧原子电负性强,吸电子诱导效应大于中介效应,使
羰基上电荷密度减少,伸缩振动频率增大.硫醇酯分子中的硫原子电负性较弱,中介效应
大于吸电子诱导效应,使羰基的电荷密度增加,因此振动频率降低.



6. 氢键的因素

由于形成氢键之后,基团的键力常数变小,因此有氢键的基团伸缩振动频率减少.氢
键每增加千卡,基团的振动频率就往低波数移 35 厘米^{-1} .

形成氢键的 X—H 键的伸缩振动波数降低,吸收强度增加,峰变宽.峰移动的幅度以
O—H 最大($\sim 100 \text{ 厘米}^{-1}$),N—H 次之,S—H 和 P—H 最小.

1-6 吸收峰强度

上述峰的位置是基团的特征之一.本节所述吸收峰强度是特征之二.吸收峰的强弱取
决于基团偶极矩改变的难易程度.基团的极性越大,吸收峰越强.如羰基特征峰在整个图
谱中总是最强之一.如果在羰基吸收区仅出现弱的吸收,就只能将其视作样品中少量含羰
基的杂质产生的,或是其他峰的倍频峰和合频峰.

同一种基团当其化学环境不相同时,除了吸收峰位置有变动外,吸收强度也发生变
化.有些基团如氰基强度变化比位置的变动更突出.表 1-3 中芳香腈或 α, β -不饱和腈与
饱和脂肪腈的氰基峰位置仅差 $30-40 \text{ 厘米}^{-1}$,而吸收强度相差 4—5 倍.

表 1-3 不同氰基化合物中 $\nu_{C\equiv N}$ 的位置及强度

	$C\equiv N$	
	吸收峰位置	峰相对强度
饱和脂肪腈	2280—2240 厘米^{-1}	1
芳香腈或 α, β -不饱和腈	2240—2210 厘米^{-1}	4—5

在红外光谱中吸收峰的强度有以下四种表示方式.

(1) 透过率(percent transmission)

$$\%T = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (1-6)$$

式中: T 为透射比(transmittance); I_0 为入射光强度; I 为透过光强度.

(2) 吸收率(percent absorption)

$$100 - T \quad (1-7)$$

(3) 吸光度(absorbance)

$$A = \lg \left[\frac{I_0}{I} \right]_{\nu} = \lg \left[\frac{T_0}{T} \right]_{\nu} \quad (1-8)$$

式中: A 为吸光度; T_0 为波数 ν 处吸收峰基线的透射比; T 为峰顶的透射比. 如图 1-6 中 3050 厘米⁻¹处甲苯的芳香氢特征峰吸光度(A)为 $\lg \frac{93}{15} = 0.79$. 纵坐标若是对数, 可直接得到吸光度.

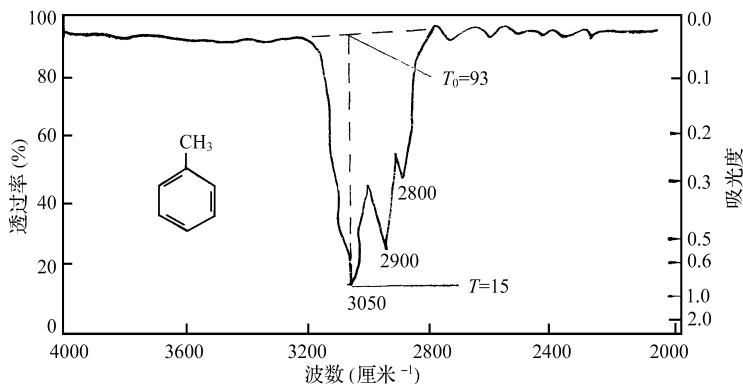


图 1-6 甲苯的芳香氢吸收峰(3050 厘米⁻¹)强度

(4) 摩尔吸光系数(molar absorptivity)

根据比耳定律吸收强度与样品浓度和光穿透的距离成比例.

$$\epsilon^a = \frac{1}{cl} \lg \left[\frac{I_0}{I} \right]_{\nu} = \frac{1}{cl} \lg \left[\frac{T_0}{T} \right]_{\nu} \quad (1-9)$$

式中: ϵ^a 为表观摩尔吸光系数(apparent molecular absorption coefficient), 又名分子消光系数; c 为溶液浓度(摩尔数/升); l 为吸收池厚度(厘米); T_0 为入射光强度, T 为透过光强度; $\lg \left[\frac{I_0}{I} \right]_{\nu}$ 及 $\left[\frac{T_0}{T} \right]_{\nu}$ 是在波数 ν 厘米⁻¹处的吸光度.

由于红外光能弱, 红外仪的狭缝比一般光电比色计的宽, 因此入射光非单色光; 吸收峰的宽度与狭缝的宽度成相应的等级; 加之制备测试样品的技术不容易达到标准化, 故在红外光谱中只有少数吸收较强的官能团采用表观的(实测)摩尔吸光系数(ϵ^a)值表示峰吸收的强弱, 而大多数峰都用极强、强、中、弱和极弱等字样表示它们的相对吸收强度. ϵ^a 值与真实的摩尔吸光系数(ϵ)有 0—20% 的误差.

第二章 红外分光光度计的构造

2-1 仪器构造

目前通用的红外分光光度计均是双照射式,并有自动描绘装置.双照射即光源同时照射样品池与溶剂池(参照池),以抵消溶剂本身的吸收.仪器自动地把后者所透过的光线作为 100%.描绘的曲线坐标用吸光度或透过率表示样品吸收光的强弱程度.

双照射式红外分光光度计的主要元件有:(1) 发射红外线的光源;(2) 装溶剂和样品的吸收池;(3) 取得单色光的棱镜或光栅;(4) 接受光的检测器;(5) 自动描绘装置等.

红外分光光度计的型号很多,设计各有特点,但其构造原理大同小异,光学系统基本一致.图 2-1 为双照式的光路及其主要元件的配位.

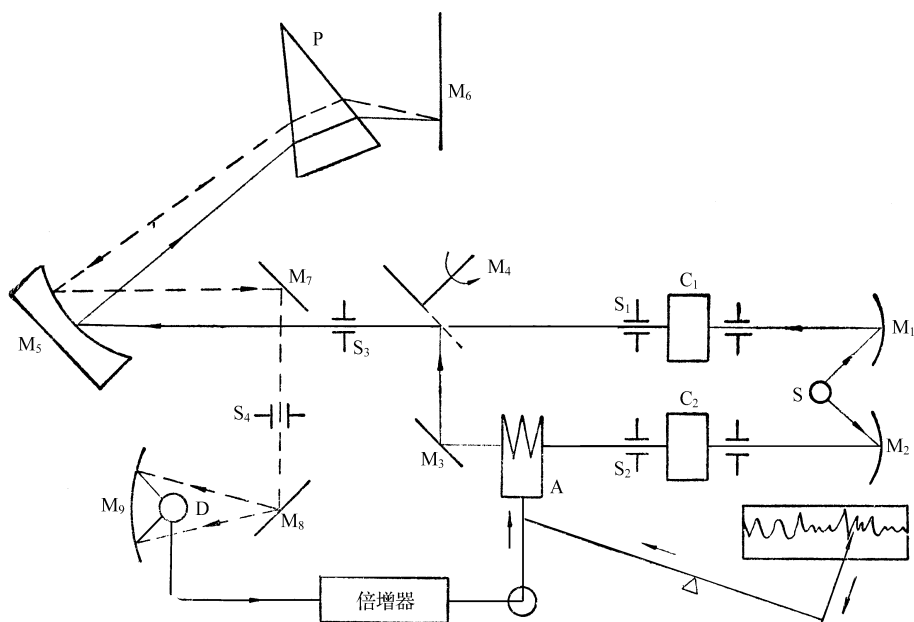


图 2-1 双照射式红外分光光度计的光路示意图

由光源 S 辐射的红外线,经凹面反射镜 M₁ 和 M₂ 将平行光束聚焦后,反射出二束光,分别通过样品池 C₁ 和参照池 C₂. M₄ 是半圆反射镜,不停地旋转,当它转到左上侧如图 2-1 所示时,透过样品池 C₁ 和狭缝 S₁ 的光线直接通过进口狭缝 S₃ 到达准直光镜 M₅. 当 M₄ 转到右下侧(图 2-1 虚线位置),透过参照池 C₂ 和狭缝 S₂ 的光,经平面反射镜 M₃ 和 M₄ 反射入进口狭缝 S₃ 到达镜面 M₅,此时透过样品池 C₁ 来的光被 M₄ 挡住.由于 M₄ 每秒旋转