DOI:10.16016/j.1000-5404.1987.01.016

苯甲酸中C=O键振动频率的研究

李文津 袁汉杰 王一健* （化学教研室）

提 要 本文测定了苯甲酸固体和它在不同溶剂中的红外光谱，根据实验结果分析，我们认为苯甲酸双聚体中C=O键的振动频率应为1694cm.$^{-1}$，而不是1653cm.$^{-1}$[3]。此外并讨论了氢键效应（极性溶剂）与溶剂效应（非极性溶剂）对苯甲酸的$\nu_{C=O}$所产生的影响。在非极性溶剂中，由于溶剂介电常数ε的增大，苯甲酸溶液中的频率ν_s比其在气态时的频率ν_v略有降低，它们之间的关系是：$(\nu_v-\nu_s)/\nu_v=k(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)-C$

关键词 苯甲酸；红外光谱；双聚体；振动频率；介电常数

有机化合物中含C=O基的化合物占有相当大的数量，特别是在研究药物的结构中常常遇到C=O基的频率问题，因此C=O键的振动频率在不同条件下产生位移的研究具有重要意义。此外通过苯甲酸在不同溶剂中C=O键振动频率产生位移的研究还可了解苯甲酸分子间以及苯甲酸与溶剂分子间的缔合情况。

研究分子的振动频率常用红外光谱法和联合散射光谱法，很多作者[1-4]利用联合散射光谱法对苯甲酸C=O键的振动频率进行过研究，另有一些作者[5][6]利用红外光谱法研究了苯甲酸在个别溶剂中C=O键的振动频率。本文通过红外光谱法研究苯甲酸在多种溶剂中C=O键振动频率的位移，借以了解苯甲酸与溶剂的缔合情况，并探讨苯甲酸双聚体中C=O键的特征振动频率。

实 验 方 法

一、样品和溶剂

样品：苯甲酸晶体（重庆东方红试剂厂出品，分析纯。）

极性溶剂：甲醇（北京化工三厂出品，分析纯）；乙醇（重庆东方红试剂厂出品，分析纯）；乙醚（西南制药一厂出品，分析纯）；氯仿（重庆化学试剂厂出品，分析纯）。

非极性溶剂：四氯化碳（重庆化学试剂厂出品，分析纯）；二硫化碳（北京52952化工厂出品，化学纯）；苯（上海试剂一厂出品，分析纯）；已烷（北京市金星化工厂出品，化学纯）；环已烷（上海试剂一厂出品，分析纯）；石油醚（北京52952化工厂出品，分析纯）。

二、光谱测试

用Perkin-Elmer 599型红外分光光度计。

固体样品用压片法(KCl)制取，溶液用NaCl窗液槽制样测定光谱。

结 果 与 讨 论

苯甲酸晶体和苯甲酸溶于十种不同溶剂中的$\nu_{C=O}$值均列于表1，部分红外吸收光谱如图1～5所示。为了便于分析比较，在表1中还列举了其他作者的实验值以及根据文献[7]所提供的方法所计算的$\nu_{C=O}$数值。所得结果分别讨论如后。

一、苯甲酸晶体中C=O键的伸展振动频率（表1）：

很多作者[1][2][4-6]认为苯甲酸在固态时为双分子聚集体，在液态时大部分也是双聚体，Allen[5]认为在气态时也存在部分双聚体分子。我们在测试苯甲酸晶体的红外光谱时，发现了三个谱带：1694cm.$^{-1}$，1687cm.$^{-1}$及1678cm.$^{-1}$，结果也表明苯甲酸在固态时为双分子聚集体，其C=O键的特征振动频率为1694cm.$^{-1}$。在固态光谱中出现谱带增多的现象乃是由于晶格效应[8]所致，即在固定的结晶环境中由于存在较强的分子间吸引力，因而个别基团的振动也受到结晶单位结构性质的影响，在适当的情况下，形成了在两个分子中间同一基团的相同及异相

*中心仪器室

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

表1 苯甲酸分子中C=O键的振动频率*

溶剂	Vc=0 ($cm._{}^{-1}$) 实验值	计算值[a]	张志三[b]	Allen[c]	Paul[d]	Brooks[e]	Bai[f]	Ракин[g]	红外图谱
甲醇	698（强） 1718（稍弱）	1680 1725	1702 1722						图1
乙醇	1698（强） 1718（稍弱）	1680 1725							
乙醚	1690（弱） 1722（强）	1680 1725	1653 1726						图2
氯仿	1692（强） 1718（弱）	1680 1725				1697 1734			
四氯化碳	1694（强） 1740（弱）	1695 1740	1652	1696 1743	1699	1697 1744			图3
二硫化碳	1692（强） 1738（弱）	1695 1740				1741			
苯	1694（强） 1738（较弱）	1695 1740		1695 1738					图4
己烷	1700（强） 1748（弱）	1702 1747				1703 1750			
环己烷	1700（强） 1746（弱）	1702 1747		1699 1749					图5
石油醚	1694（强） —	1702 1747							
固态	1694 1687 1678						1642	1637	
液态							1660	1650 1692 1725	
气态				1704(双) 1754(单)					

* a、根据文献[7]73页所提供的方法计算。
b、引自文献[3]（联合散射光谱）
c、引自文献[5]（红外光谱）
d、引自文献[6]（红外光谱）
e、引自CJW Brooks, et al. J Chem Soc, 1961; 106（红外光谱）
f、引自文献[1]（联合散射光谱）
g、引自文献[2]（联合散射光谱）

振动，因而导致原来的谱带裂分为二的结果。

二、苯甲酸在极性溶剂中C=O键的伸展振动频率（表1；图1、2）

在稀溶液（极性的和非极性的）中，苯甲酸单体和双聚体同时存在，因此有两个$\nu_{c=o}$吸收带，波数高的一个是单体的特征频率，波数低的一个是双聚体的特征频率。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

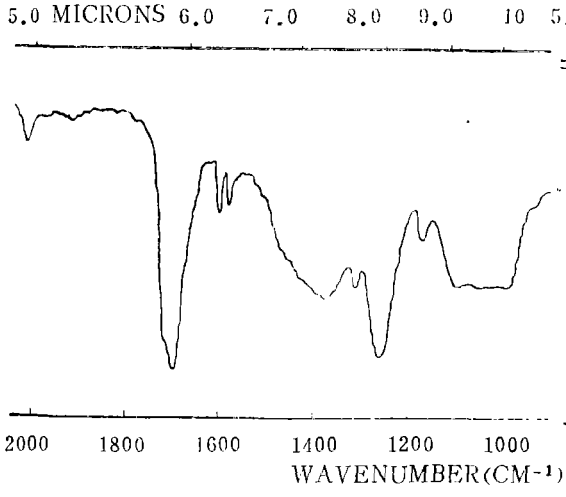


图1 苯甲酸溶在甲醇中的红外图谱

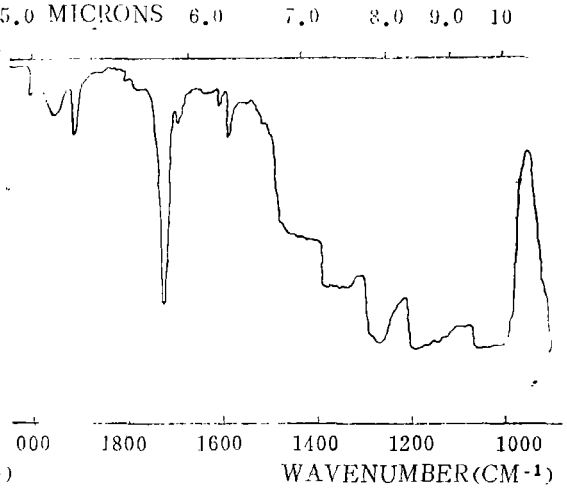
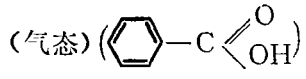


图2 苯甲酸溶在乙醚中的红外图谱

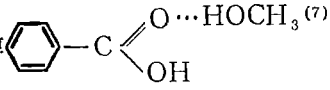
从表1可以看出，除石油醚外，在测试中都可观察到二个吸收带，其值与计算值或文献值均很接近。苯甲酸在石油醚中只见到双聚体的吸收带可能是由于在测试过程中，溶剂挥发，溶液变浓所致，因在为0.01M以上的浓溶液中羧酸一般都以二聚体存在[6]。

溶剂　　分子间氢键

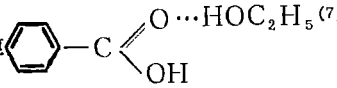
(气态)



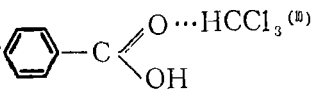
甲醇



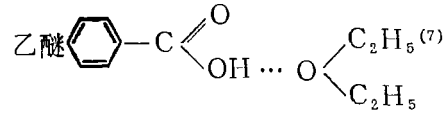
乙醇



氯仿



乙醚



根据氢键形成理论：C因电负性小，一般不能形成氢键，但是近年来研究结果[10]表明：在氯仿$HCCl_3$中，由于Cl的影响，使C的电负性增大，因而苯甲酸在氯仿中也可以形成分子间氢键。我们的实验结果与此相符。

在极性溶剂如甲醇、乙醇、氯仿和乙醚中，苯甲酸双聚的$\nu_{C=O}$由于溶剂改变所产生的频率位移一般不大（约10cm.$^{-1}$），但单体的$\nu_{C=O}$则由于分子间氢键的形成而降低约40cm.$^{-1}$左右。现将我们实验结果综述如下：

溶剂	分子间氢键	$\nu_{C=O}$（单体）	$\Delta\nu$	$\nu_{C=O}$（双体）	$\Delta\nu$
(气态)		1754cm.$^{-1}$	0	1704cm.$^{-1}$	0
甲醇	$O\cdots HOCH_3$ (7)	1718cm.$^{-1}$	36	1698cm.$^{-1}$	6
乙醇	$O\cdots HOC_2H_5$ (7)	1718cm.$^{-1}$	36	1698cm.$^{-1}$	6
氯仿	$O\cdots HCCl_3$ (10)	1718cm.$^{-1}$	36	1692cm.$^{-1}$	12
乙醚	$OH\cdots O(C_2H_5)_2$ (7)	1722cm.$^{-1}$	32	1690cm.$^{-1}$	14

三、苯甲酸在非极性溶剂中C＝O键的伸展振动频率（表1，2；图3～6）

苯甲酸在非极性溶剂中C＝O键的伸展振动频率γ_s，由于溶剂介电常数ε的增大，比其在气态的频率γ_v略有降低（表2），Kirkwood等[8]曾推导出下列关系式：

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

表2　苯甲酸溶液的$\nu_{C=O}$与溶剂（非极性）的介电常数*

非极性溶剂	$\nu_{C=O}$ (cm.$^{-1}$)		$10^{-3}(\nu_V-\nu_S)/\nu_V$		介电常数	$\varepsilon-1$
	单体	双体	单体	双体	ε	$2\varepsilon+1$
(气体)	1754	1704				
二硫化碳	1738	1692	9.12	7.04	2.64	0.261
苯	1738	1694	9.12	5.87	2.28	0.231
四氯化碳	1740	1694	7.98	5.87	2.24	0.226
环已烷	1746	1700	4.56	2.35	2.02	0.204
已　烷	1748	1700	3.42	2.35	1.89	0.186

* 介电常数的数据引自顾庆超等编《化学用表》（江苏科学技术出版社，1979年）621页

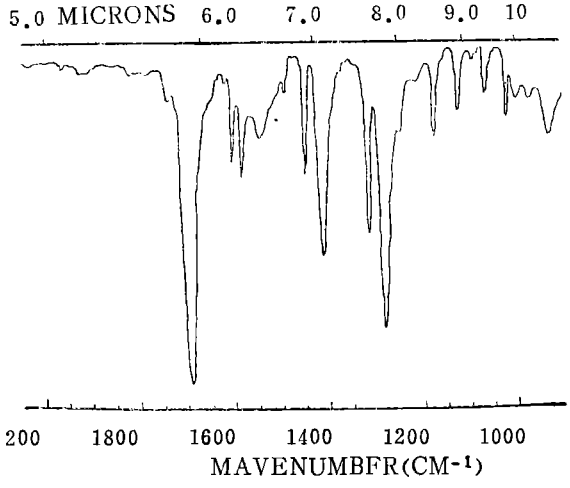


图3　苯甲酸溶在四氯化碳中的红外图谱

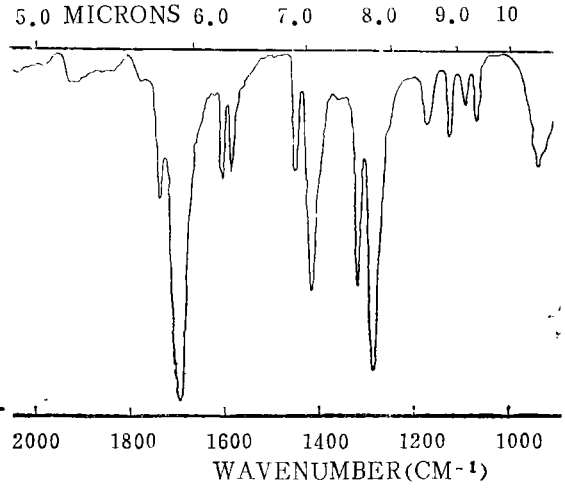


图4　苯甲酸溶在苯中的红外图谱

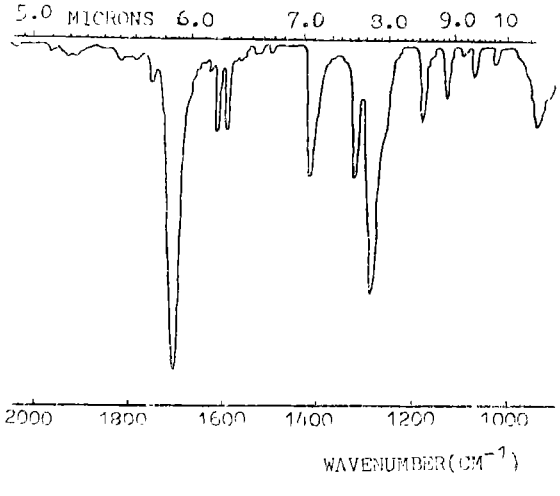


图5　苯甲酸溶在环已烷中的红外图谱

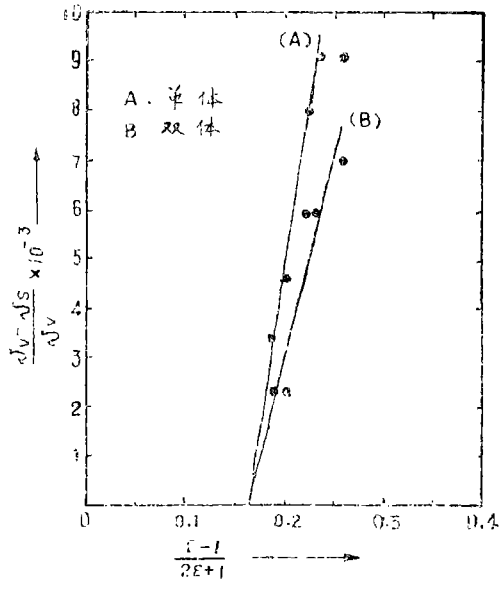


图6　苯甲酸溶液的$\nu_{C=O}$与介电常数ε（溶剂）的相关图

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

$$\frac{\nu_v-\nu_s}{\nu_v}=\frac{k(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \quad (1)$$

我们的结果表明：若以 $(\nu_v-\nu_s)/\nu_v$ 对 $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ 作图，也有线性关系（图6），不过并非如式（1）所表达的那种简单的比例关系，而是：

$$\frac{\nu_v-\nu_s}{\nu_v}=\frac{k(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}-C \quad (2)$$

亦即直线A和B的数学表达式分别为：

$$\frac{\nu_v-\nu_s}{\nu_v}\times10^{-3}=3.73\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)-12.0\times10^{-3} \quad (3)$$

$$\frac{\nu_v-\nu_s}{\nu_v}\times10^{-3}=16.14\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)-19.8\times10^{-3} \quad (4)$$

当$\nu_v=\nu_s$时，式(3)或(4)的左边为零，解出式(3)和(4)分别得到：$\varepsilon_3=1.000967$，$\varepsilon_4=1.000969$而且$\varepsilon_3=\varepsilon_4$。鉴于气态物质的介电常数$\varepsilon$都是大于1而非常接近于1，我们推断，$\varepsilon_3$或$\varepsilon_4$有可能就是苯甲酸蒸气的介电常数，对此，我们拟再作进一步的研究。

参 考 文 献

1. Bai KS. Proc Ind Acad Sci 1940; 11:212
2. Раксин ЩШ и Сечкарев АВ. ДАН СССР 1952; 86:509
3. 张志三，唐福海。物理学报1956；12(2):182
4. Colombo L and Furic K. Spectrochimica Acta 1971; 27A:1773
5. Allen G, et al. Spectrochimica Acta 1966; 22:807
6. Paul K, et al. Spectrochimica Acta 1971; 27A:2309
7. 姚新生，等。《有机化合物波谱分析》。人民卫生出版社，1981，第三章
8. LJ 贝拉米著，黄维垣等译。《复杂分子的红外光谱》。科学出版社，1975年，第二十三章
9. 洪山海。《光谱解析法在有机化学中的应用》。科学出版社，1980:36
10. Vinogradov SN. in "Molecular Interactions", (Eds. H Ratajczak and WJ Orville Thomas) Vol. I, John Wiley and Sons Ltd. 1980:191

鹌鹑、鹑蛋以及鹌鹑饲养者空肠弯曲菌带菌情况的观察(摘要)

潘绍武* 董家新** 程建社*

国内外许多学者已经证明，多种动物的肠道可携带空肠弯曲菌（以下简称空弯菌），成为人类空弯菌腹泻的重要传染源；但鹌鹑（Coturnix quail）是否带菌，尚无报道。鹌鹑肉是美味佳肴，鹑蛋营养价值较高，现今饲养鹌鹑的爱好者和专业户甚多，因此同人的关系密切。

1985年11月至1986年3月我们在重庆，从四个养殖场182只鹌鹑的肛拭子中分离出空肠弯曲菌146株，平均检出率为80.2%（最低为65.0%，最高达91.4%）；从42只鹌鹑的胆汁中分离出10株，检出率为23.8%；从100只鹑蛋的蛋表拭子中分离出3株，检出率为3%；从而首次发现鹌鹑是空肠弯曲菌的携带者，并且带菌率很高。与此同时还发现鹌鹑饲养者的空肠弯曲菌的带菌率为13.3%，明显地高于其他的正常人群，表明与鹌鹑接触密切可能有因果关系。

此外，通过比较证明，羊、牛、猪三种血液的Campy-BAP培基均适用作空肠弯曲菌的分离培基，而且同时并用这三种培基中的任何两种，尚能显著地提高检出率。

*第三军医大学； **总后医学专科学校

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

sample from each patients was collected at least 21 days (21~156 days)after the last attack of the disease, and anti-delta antigen was tested with EIA method (Abbot kit made in USA) . The upper limit of O.D. value for positive results was calculated as 0.391. It was found that anti-delta antigen was positive in 12 cases(34.3%)out of the 35. 23.1%(3/13)of the subacute and 40.9%(9/22) of the chronic cases were positive. There were 3~5 serological parameters indicating HBV infection in each case. All the 12 positive patients were males of Han Nationality with a mean age of 34 years (a range of 19 to 51) . 11 were from Sichuan province and only 1 from Guizhou. 3 were subacute cases without previous history of hepatitis, and aggravation of the clinical condition occurred in their course; there was a history of acute icteric hepatitis in the remaining 9 cases and 5 out of the 9 were long-term HBsAg carriers. The recent attack of the disease often showed a rapid progression to the severe stage within a month.

It is suggested that delta antigen might be one of the factors leading to the aggravation of viral hepatitis.

Key words. Delta antigen; Anti-delta antigen; Severe hepatitis B

(p.54)

An Investigation on the Vibrational Frequency of C=O Bond in Benzoic Acid

Li Wenjin, et al (Department of Chemistry, Third Military Medical College)

The infrared spectra of benzoic acid in its solid form and in various solvents were determined. The result confirmed that the carbonyl bond of the dimer form of benzoic acid occurs at 1694 cm^{-1}, but not at 1653 cm^{-1}. The influences of hydrogen bond (polar solvent) and solvent effect (nonpolar solvent) on the vibrational frequency of C=O bond was also studied. In the nonpolar solvent, owing to the increment of the dielectric constant (ε) of the solvent, C=O stretching frequency decreases slightly and the relationship between them can be expressed with the following formula:

$$\frac{(\nu_v - \nu_s)}{\nu_v} = \frac{k(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} - C$$

Here K and C are two contants, ν_v and ν_s represent the vibrational frequency of C=O bond of benzoic acid in vapor and in solvent respectively.

Key words. Benzoic acid; Infrared spectrum; Dimer; Vibrational frequrcy; Dielectric constant

(p.57)

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n