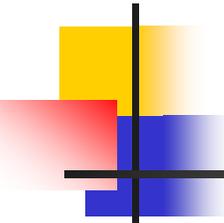


第五章 红外吸收光谱法

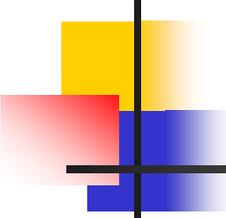
- 利用物质的分子对红外辐射的吸收，得到与分子结构相应的红外光谱图，从而来鉴别分子结构的方法，称为红外吸收光谱法 (**infrared absorption spectrometry, IR**)
- 近红外 **0.78 ~ 2.5 um**
- 中红外 **2.5 ~ 50 um**
(**4000 ~ 670 cm⁻¹**, 即**2.5 ~ 15 um** 最广泛)
- 远红外 **50 ~ 1000 um**



5.1 基本原理

5.1.1 产生红外吸收的条件

- (1) 分子振动时，必须伴随有瞬时偶极矩的变化
- (2) 照射分子的红外辐射频率与分子某种振动频率相同



5.1.2 分子的振动

1. 振动频率

以双原子分子的简谐振动为例

Hooke定律

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

(μ 为折合质量)

量子力学中分子振动的总能量为

$$E_{\text{振}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

$\Delta n=1$ 时

$$E_{\text{振}} = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

则

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

当 k 用 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 为单位， μ 用摩尔质量时

$$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

例 某芳香族有机化合物的C—H键的伸缩振动出现在红外光谱的 3030cm^{-1} 处，求该C—H键的力常数

解： $\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$$\text{C-H的}\mu\text{值} : \mu = \frac{12.01 \times 1.008}{(12.01 + 1.008) \times 6.02 \times 10^{23}} = 1.54 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu \sigma^2 = 4\pi^2 (3.00 \times 10^{10})^2 \times (1.54 \times 10^{-24}) \times 3030^2 \\ = 5.03 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} = 5.03 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$$

或

$$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = \frac{\mu \sigma^2}{1307^2} = \frac{12.01 \times 1.008}{12.01 + 1.008} \times \frac{3030^2}{1307^2} \\ = 5.03 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$$

实际上计算结果比实测值大

$$\sigma' = \sigma - 2\sigma x \quad (x: \text{非谐振常数})$$

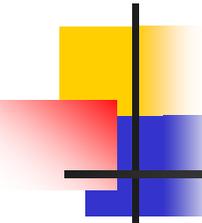
术语:

(1)基频: $\Delta n = \pm 1$

(2)倍频: $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ (弱)

一级泛音, 二级泛音

(3)组频: 如果分子吸收了一个红外光子, 同时激发了基频分别为 ν_1 和 ν_2 的两种跃迁, 此时所产生的吸收频率应等于上述两种跃迁的吸收频率之和, 故称为组频。



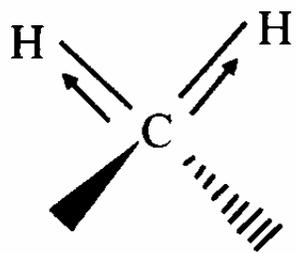
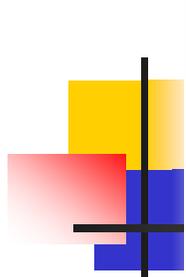
2. 振动类型

- 伸缩振动

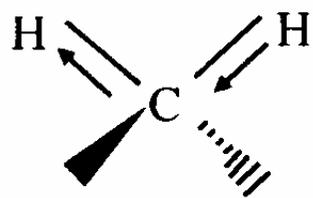
伸缩振动指化学键两端的原子沿键轴方向作来回周期运动，它又可分为对称与非对称伸缩振动。

- 弯曲振动

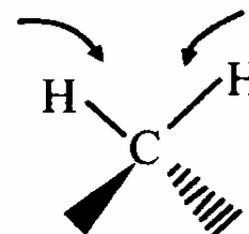
弯曲振动指使化学键的键角发生周期性变化的振动，它又包括剪式振动、平面摇摆、非平面摇摆以及扭曲振动。



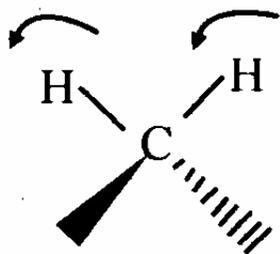
对称伸缩振动



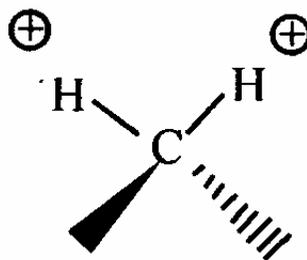
非对称伸缩振动



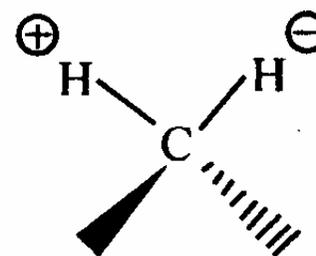
剪式振动



平面摇摆振动



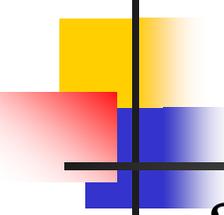
非平面摇摆振动



扭曲振动

亚甲基的振动模式

\oplus, \ominus 分别表示运动方向垂直纸面向里与向外.

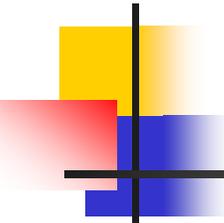


3. 振动自由度

- $3N-6$ 非线性分子
- $3N-5$ 线性分子

实际吸收峰数远小于理论计算的振动数

- (1) 某些振动方式为非红外活性，不伴随偶极矩的变化；
- (2) 振动方式的频率相同，发生简并现象；
- (3) 若干振动频率十分接近，或吸收弱，仪器难以检测；
- (4) 有些吸收带落在仪器检测范围外。



4. 影响吸收峰强度的因素

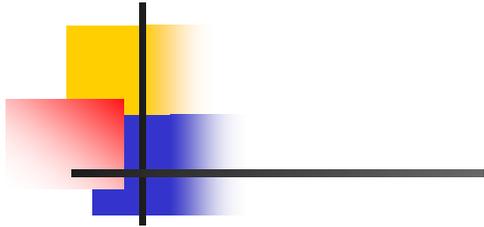
- 跃迁概率

概率越大，峰越强

- 偶极矩

电负性相差越大，分子对称性越差，则偶极矩变化越大，峰越强

反对称伸缩 > 对称伸缩 > 变形振动

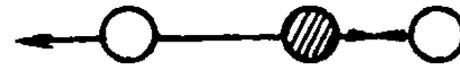


ν_1



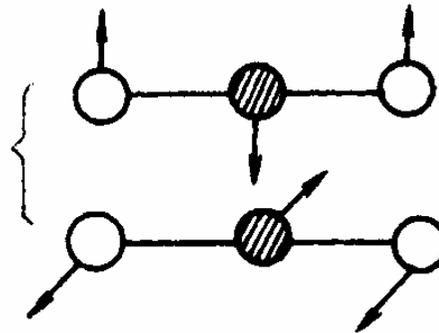
(对称)

ν_2
 2349cm^{-1}



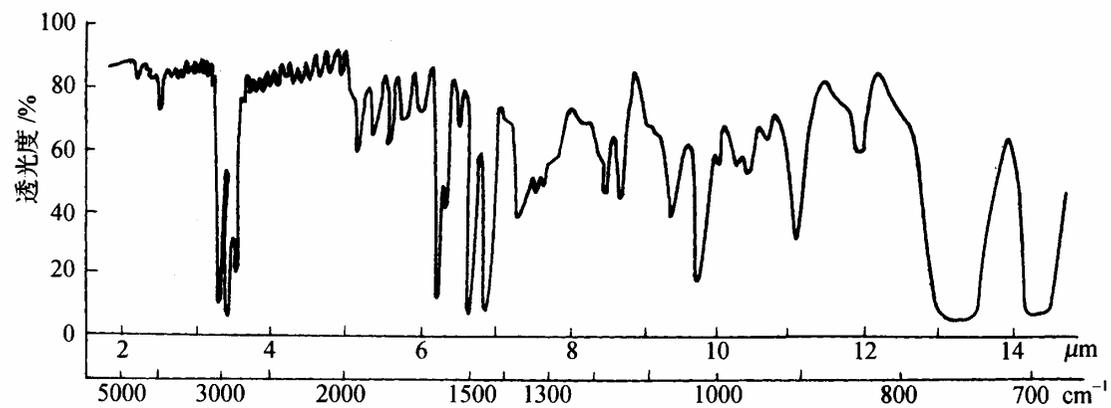
(不对称)

ν_3
 667cm^{-1}

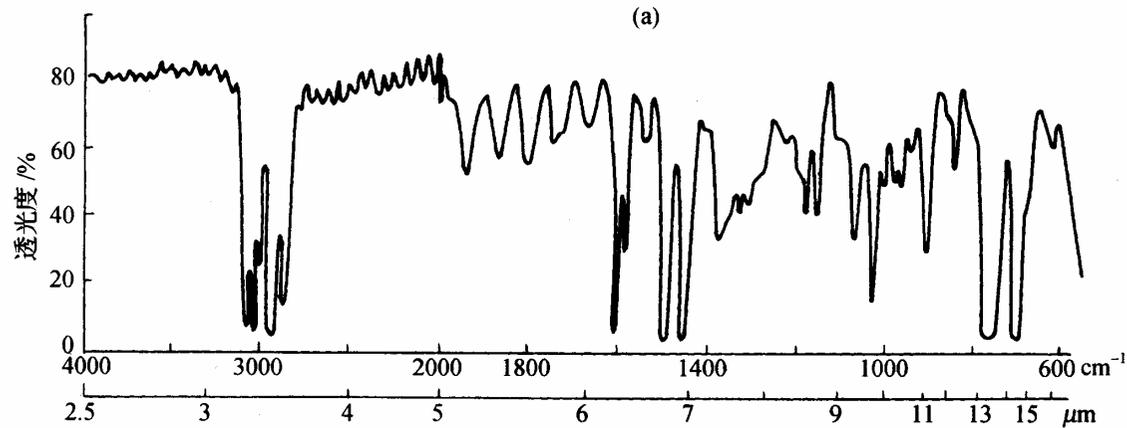


CO₂ 分子的简正振动

5.1.3 红外吸收光谱图



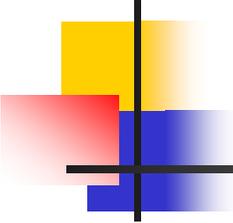
(a)



(b)

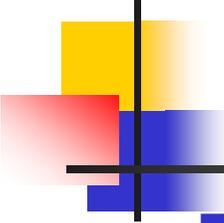
聚苯乙烯膜的红外光谱

(a)线性波长标尺; (b)线性波数标尺.



5.2 基团频率和特征吸收峰

- 在红外光谱中，某些化学基团虽然处于不同分子中，但它们的吸收频率总是出现在一个较窄的范围内，吸收强度较大，且频率不随分子构型变化而出现较大的改变。这类频率称为**基团频率**，其所在的位置一般又称为**特征吸收峰**。



5.2.1 官能团区和指纹区

- 官能团区

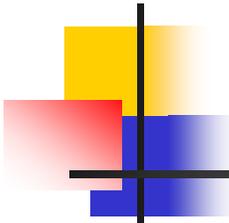
4000~1300 cm^{-1} 是基团伸缩振动出现的区域，对鉴定基团很有价值

- 指纹区

1300~600 cm^{-1} 是单键振动和因变形振动产生的复杂光谱区，当分子结构稍有不同时，该区的吸收就有细微的差异，对于区别结构类似的化合物很有帮助。

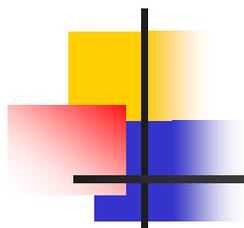
1300~900 cm^{-1} 单键和某些双键的伸缩振动

900~600 cm^{-1} 变形振动

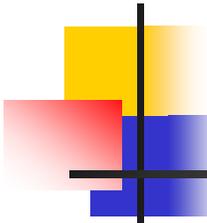


5.2.2 红外光谱中的重要区段

4000~2500	cm ¹	氢键区	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$
2500~2000	cm ¹	叁键区	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	
2000~1500	cm ¹	双键区	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
1500~1000	cm ¹	单键区	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$



3750 ~ 3000	ν_{OH} ν_{NH}
3300 ~ 3000	ν_{CH} (双键, 三键, 苯环)
3000 ~ 2700	ν_{CH} (单键)
2400 ~ 2100	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1900 ~ 1650	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
1645 ~ 1500	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $\nu_{\text{C}=\text{N}}$
1475 ~ 1300	$\delta_{\text{C-H}}$
1000 ~ 650	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ $\delta_{\text{Ar-H}}$



5.2.3 典型有机化合物的红外光谱主要特征

1. 烷烃

—CH₃

对称、不对称伸缩振动 2870、2960 cm⁻¹附近；

对称变形振动 1380 cm⁻¹附近.

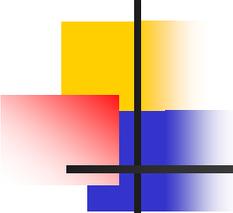
有异丙基 1380 cm⁻¹分裂为1385 cm⁻¹与1375 cm⁻¹ (两强度相似)

有叔丁基 1380 cm⁻¹分裂为1395 cm⁻¹及1370 cm⁻¹ (两强度不等)

—CH₂—

不对称、对称伸缩振动 2925、2850 cm⁻¹附近.

剪式振动 1480~1440 cm⁻¹区, 强度中等.



2. 烯烃和炔烃

烯烃:

$=C-H$ 伸缩振动 $3100\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 峰尖锐, 强度中

$C=C$ 伸缩振动 $1680\sim1620\text{ cm}^{-1}$ 共轭时移向低频约
 20 cm^{-1}

$=C-H$ 面外弯曲 $1000\sim650\text{ cm}^{-1}$

$-CH=CH_2$ 面外振动 $990, 910\text{ cm}^{-1}$ 两个很强谱带

炔烃:

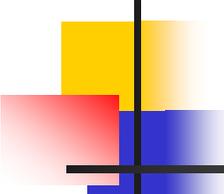
$\equiv C-H$ 伸缩振动 $3310\sim3300\text{ cm}^{-1}$

弯曲振动 $642\sim615\text{ cm}^{-1}$ 之间

$C\equiv C$ 伸缩振动 $2140\sim2100\text{ cm}^{-1}$ (末端)

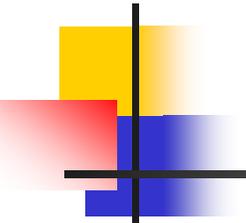
$2260\sim2190\text{ cm}^{-1}$ (中

间)



3. 芳烃

- 芳环上的=C—H 伸缩振动 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 之间有三个吸收带
- 芳环的骨架C=C 伸缩振动 $1600, 1500$ 及 1450 cm^{-1} 附近有三个吸收带，特别是前两个带是芳环的最重要特征带
- 芳环与其他不饱和体系发生共轭 1600 cm^{-1} 带往往分裂成 1600 及 1580 cm^{-1} 两吸收带
- 芳环上=C—H 面外弯曲振动 $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ，随相邻芳氢数的增加移向低频。

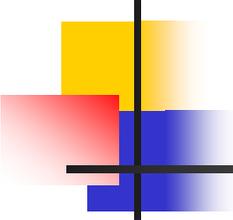


- 单取代 2个吸收带 740、690 cm^{-1}

- 邻二取代 1个吸收带 740 cm^{-1}

- 间二取代 3个吸收带 860、780、710 cm^{-1}

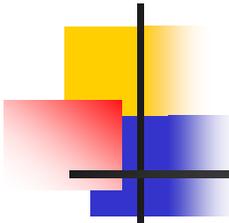
- 对二取代 1个吸收带 800 cm^{-1}



4. 醇和酚

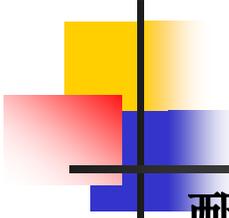
醇、酚呈液态或固体时，由于分子间生成氢键而缔合

- O—H 伸缩振动 $3550\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 之间 强而宽（越是多缔合体，吸收带越向低频移动）
- O—H 面外弯曲 $750\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 之间 带很宽
- C—O 伸缩振动 $1260\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 之间 强度大（从伯醇、仲醇和叔醇，吸收带向高频移动，分别在 $1050, 1100, 1150\text{ cm}^{-1}$ 附近）



5. 醚

- C—O—C（饱和） 伸缩振动 强 940 cm^{-1} （对称）和弱 1125 cm^{-1} （不对称）
- α -碳上有侧链 $1170\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ 双带
- 芳基烷基醚 $1280\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ 及 $1100\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 两个强吸收带



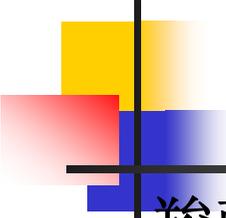
6. 酮和醛

酮:

- C=O 伸缩振动 (饱和) 1715 cm^{-1}
- 芳酮向低频移动约 20 cm^{-1}
- α, β -不饱和酮向低频移动约 40 cm^{-1}

醛:

- C=O 伸缩振动 $1740\sim 1720\text{ cm}^{-1}$
- 醛类在 $2830\sim 2720\text{ cm}^{-1}$ 附近有两个吸收带, 可与其他羰基化合物区别开来



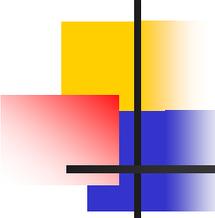
7. 酸和酯

羧酸:

- O—H 伸缩振动 3000 cm^{-1} 附近 强而宽
- C=O 伸缩振动 1720 cm^{-1} 附近
- C—O 伸缩振动 1440~1395 cm^{-1} 强带
- O—H 面内变形 1320~1210 cm^{-1} 强带

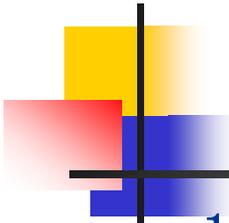
酯:

- C=O 伸缩振动 1740 cm^{-1} 附近
- α, β -不饱和酸酯向低频移动约20 cm^{-1}
- 酯的C—O—C不对称伸缩振动 1300~1000 cm^{-1} 有两吸收带



8. 胺和酰胺

- 芳香胺强度大于脂肪胺
- 伯胺N—H 不对称、对称伸缩 3400、3500 cm^{-1}
面内弯曲 1600~1640 cm^{-1} 较宽
较强
伯酰胺N—H 伸缩振动 3350、3180 cm^{-1} 强度中
- C=O 伸缩振动 1600~1640 cm^{-1} (伯酰胺)
1600 cm^{-1} 以下 (仲酰胺)
面外弯曲 850~750 cm^{-1} (伯酰胺)
750~650 cm^{-1} (仲酰胺)



5.2.4 影响基团频率的因素

1. 电子效应

(1) 诱导效应

电负性不同的取代基，通过静电诱导效应，引起分子中电子分布的变化，改变了键的力常数，使基团频率发生位移。诱导效应越强，吸收峰向高波数移动的程度越显著。



$\nu_{\text{C=O}}$

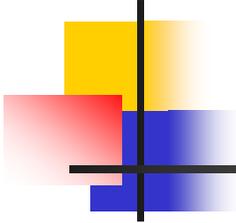
1780

1768

1755

1740

0



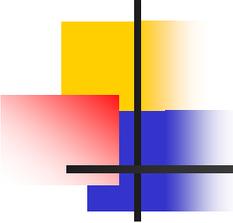
(2) 共轭效应

使共轭体系中的电子云密度平均化，使双键略有伸长，单键略有缩短。因此，双键的吸收频率向低波数方向位移。

	RCOR	ArCOR	ArCOAr
$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$	1715	1690	1665

诱导效应和共轭效应同时存在时看哪一个占优势

	RCOOR	RCOR	RCOSR
$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$	1735	1715	1690



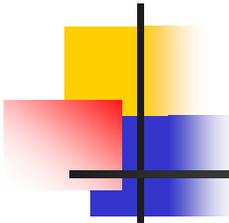
2. 氢键

对于X-H键的伸缩振动，由于分子形成氢键而呈缔合状态，导致带宽及强度都增加，并移向低频；质子接受体也向低波数移动。

例：乙醇浓度小于 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，游离OH（ 3640cm^{-1} ）；

乙醇浓度增加时，二聚体（ 3515cm^{-1} ）多聚体（ 3350cm^{-1} ）；

乙醇浓度达 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，多聚体（ 3350cm^{-1} ）。

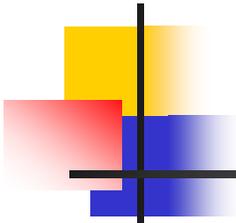


3. 振动耦合

分子中的基团或键的振动并不是孤立进行的。如果两个振子属同一分子的一部分，而且相距很近，一个振子的振动会影响另一振子的振动，并组合成同相（对称）或异相（不对称）两种振动状态，其前者的频率低于原来振子频率，后者的频率高于原来振子频率，造成原来频率的分裂。

例：乙烷的C—C伸缩振动频率为 992cm^{-1} ，

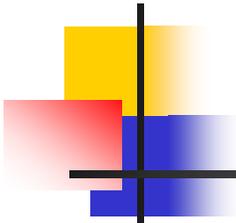
丙烷的C—C伸缩振动频率为 1054 、 867cm^{-1}



4. 费米共振

当弱的倍频（或组频）峰位于某强的基频吸收峰附近时，它们的吸收峰强度常常随之增加，或发生谱峰分裂。这种倍频（或组频）与基频之间的振动偶合，称为费米共振。

例：C₄H₉—O—CH=CH₂ 中，=C—H变形振动810cm⁻¹的倍频（约1600cm⁻¹）与C=C伸缩振动发生费米共振，在1640cm⁻¹与1613cm⁻¹出现两个强的吸收带。

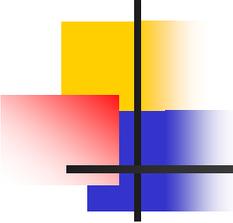


5. 物质的状态以及溶剂的影响

气态：相互作用很弱，可观察到伴随振动光谱的转动精细结构

液态和固态：相互作用较强，导致吸收带频率、强度和形状有较大改变

极性溶剂：溶质分子的极性基团的伸缩振动频率随溶剂极性的增加而向低波数方向移动，并且强度增大



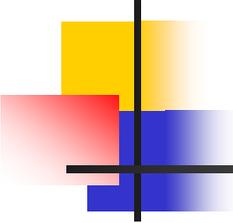
5.3 红外光谱仪

5.2.1 红外光谱仪的类型

1. 色散型红外分光光度计

由光源、单色器、试样室、检测器和记录仪组成

与紫外的区别：试样被置于单色器之前



2. 傅里叶变换红外光谱仪

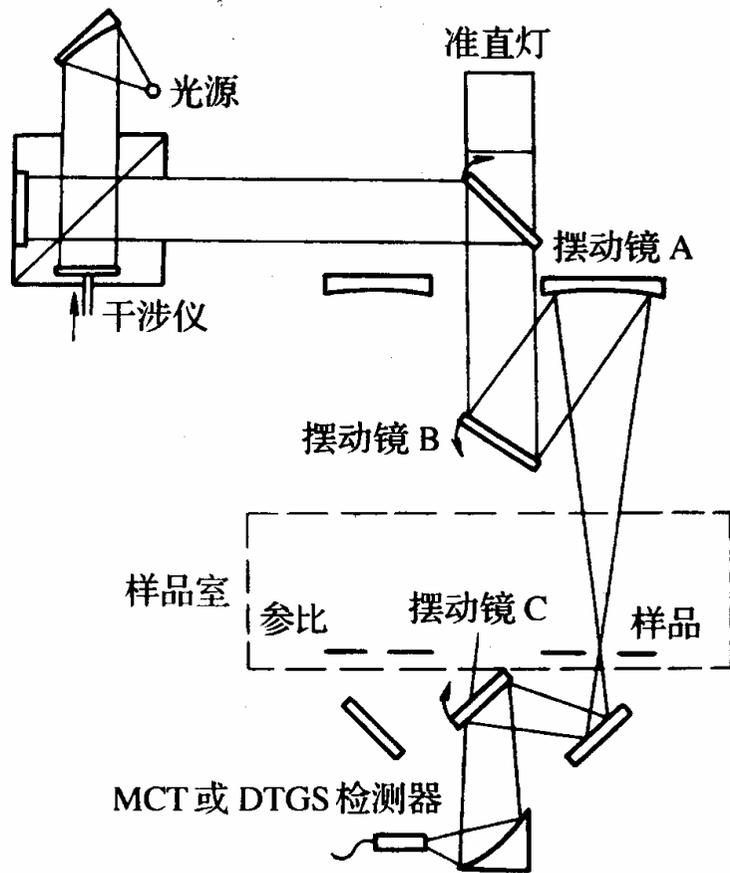
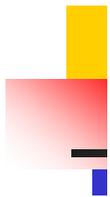
由红外光源、迈克尔逊干涉仪、样品池、检测器、记录仪等组成

- (1) 测量红外干涉图，该干涉图是一种时域谱，复杂难解释；
- (2) 通过计算机对该干涉图进行快速傅里叶变换计算，从而得到以波长或波数为函数的频域谱，即得红外光谱图

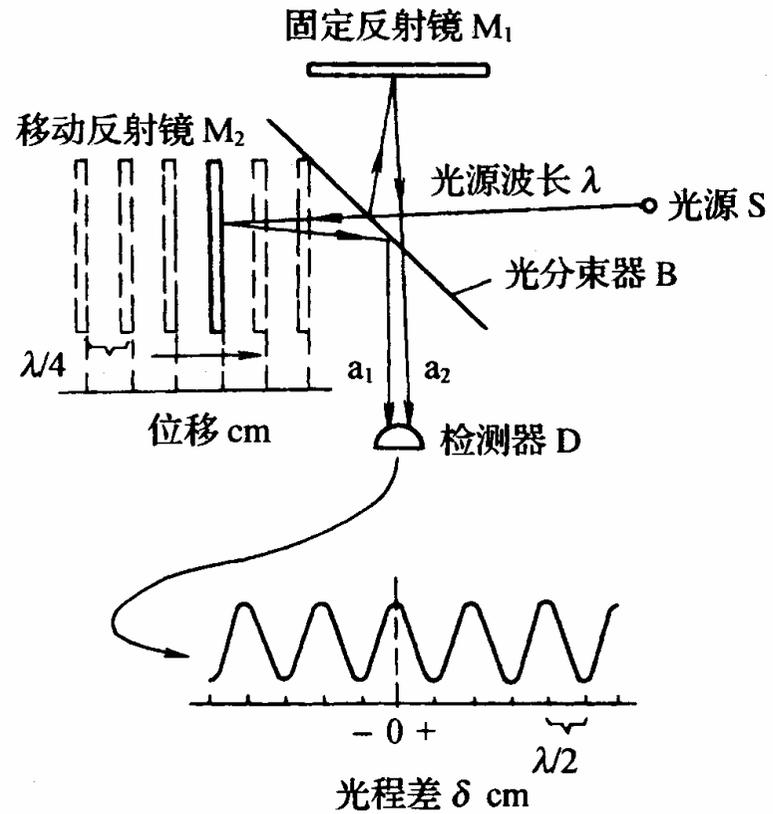
$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta d\tilde{\nu}$$

作傅立叶变换

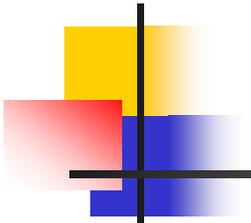
$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta d\delta$$



傅里叶变换红外光谱仪结构

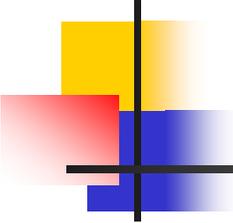


迈克尔逊干涉仪工作原理示意图



优点

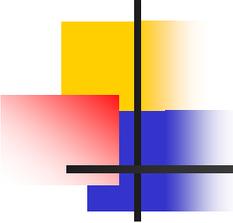
- (1) 多路，扫描速度快
- (2) 辐射通量大
- (3) 波数准确度高
- (4) 杂散光低
- (5) 测定的光谱范围宽
- (6) 分辨率高



5.3.2 红外光源

它是将一种惰性固体，通过电加热的方式来产生连续光谱。在1500~2000K温度范围内，所产生的最大辐射强度的波长范围为6000~5000 cm^{-1}

- (1) 硅碳棒
- (2) 能斯特灯



5.3.3 检测器

(1) 热检测器

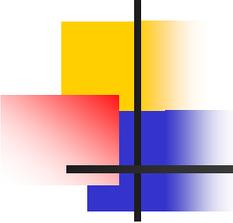
热电偶

辐射热测量计

热电检测器

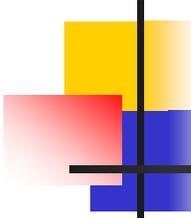
(2) 光导检测器

HgTe—CdTe 碲化汞镉 (MCT) 检测器



5.3.4 试样的制备

1. 气体试样
2. 液体试样：
 - 液膜法、溶液法
3. 固体试样：
 - 糊状法、压片法、薄膜法



5.4 红外吸收光谱法的应用

5.4.1 定性分析

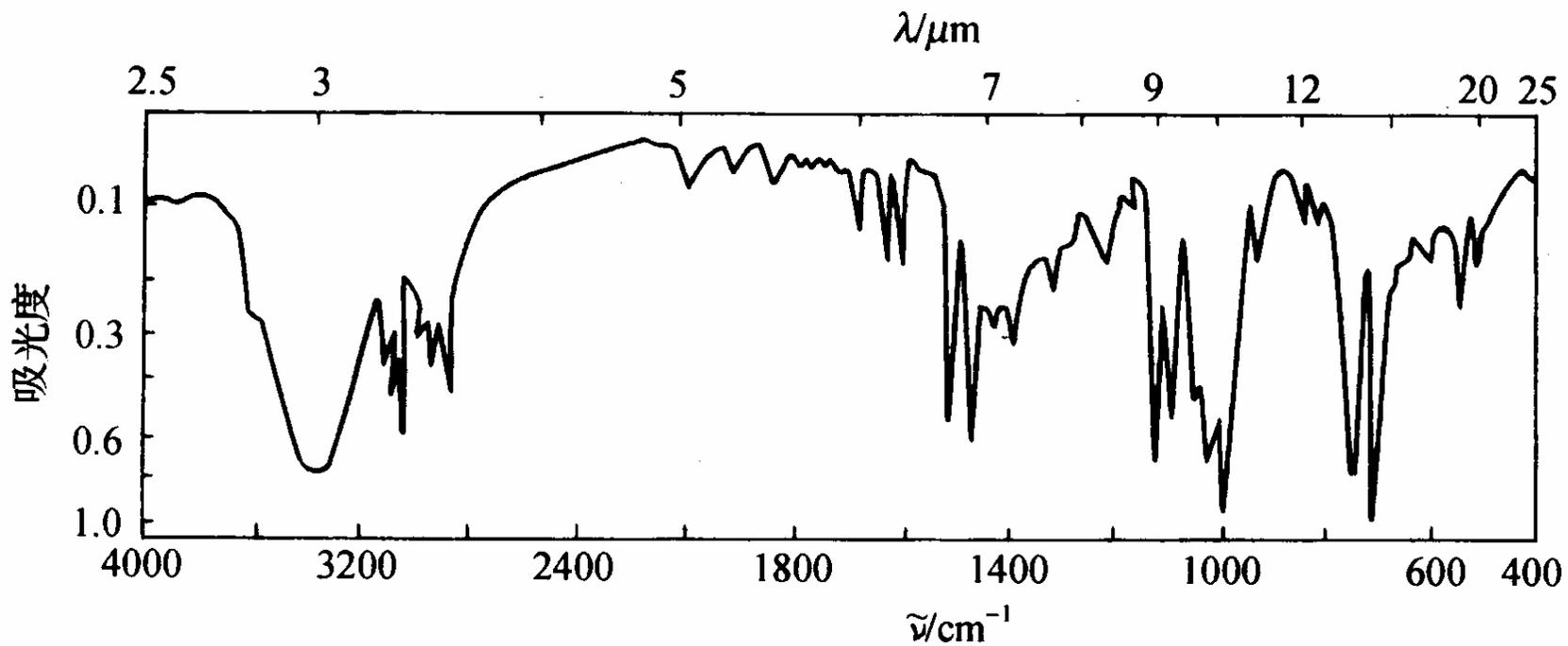
1. 定性前的准备

被鉴定的物质应该是纯样品，混合物的光谱则是其它组成光谱叠加而成，给鉴定带来困难；

样品可先进行简单的物理和化学分析，如熔点、沸点、折光率、分子质量、溶解度以及元素分析等，这样可大大简化解析过程；

选择合适的光谱仪测试条件，得到分辨率高的红外图谱。

2. 图谱的解析



未知物的红外光谱图

解：

(1) 不饱和度：

$$\Omega = 1 + n_4 + (n_3 - n_1) / 2 = 1 + 9 - 10 / 2 = 5$$

(2) C=O: 1700cm⁻¹无吸收带，无

(3) O-H: 3400cm⁻¹、1050cm⁻¹ 强而宽

(4) 苯环: 1600、1500、1450cm⁻¹尖锐吸收带

共轭: 1500cm⁻¹强于1600cm⁻¹吸收带，且1600cm⁻¹分裂为两个带，说明有苯环与π体系的共轭

(5) 取代: 700、750cm⁻¹两吸收带说明为单取代

(6) 甲基: 1380cm⁻¹无，没有

综上所述，此化合物结构式为：



图谱解析步骤

1. 计算不饱和度: $\Omega = 1 + n_4 + (n_3 - n_1) / 2$

2. 苯环: 1600、1500、1450 cm^{-1} 尖锐吸收带

共轭: 1500 cm^{-1} 强于1600 cm^{-1} 吸收带, 1600 cm^{-1} 带分裂成1600及1580 cm^{-1} 两吸收带

取代: 单取代 2个吸收带 750、690 cm^{-1}

邻二取代 1个吸收带 750 cm^{-1}

间二取代 3个吸收带 860、780、710 cm^{-1}

对二取代 1个吸收带 800 cm^{-1}

3. 有O

醇:

O—H 伸缩振动 3550~3200 cm^{-1} 之间 强而宽

C—O 伸缩振动 1260~1000 cm^{-1} 之间 强度大

(伯醇1050、仲醇1100、叔醇1150 cm^{-1} 附近)

C=O: 伸缩振动 1700 cm^{-1} 附近

醛: 在2700、2800 cm^{-1} 附近有两个强吸收带

羧酸: O—H 伸缩振动 3000 cm^{-1} 附近 强而宽

C—O 伸缩振动 1440~1395 cm^{-1} 强带

酯: C—O—C 不对称伸缩 1300~1000 cm^{-1} 有两吸收带

4. CH₃和CH₂

CH₃: 对称变形振动 1380 cm⁻¹附近.

CH₂: 剪式振动 1480~1440 cm⁻¹区, 强度中等.

- (CH₂)_n-: n至少为4, 720~750 cm⁻¹区有吸收

5. 烯烃

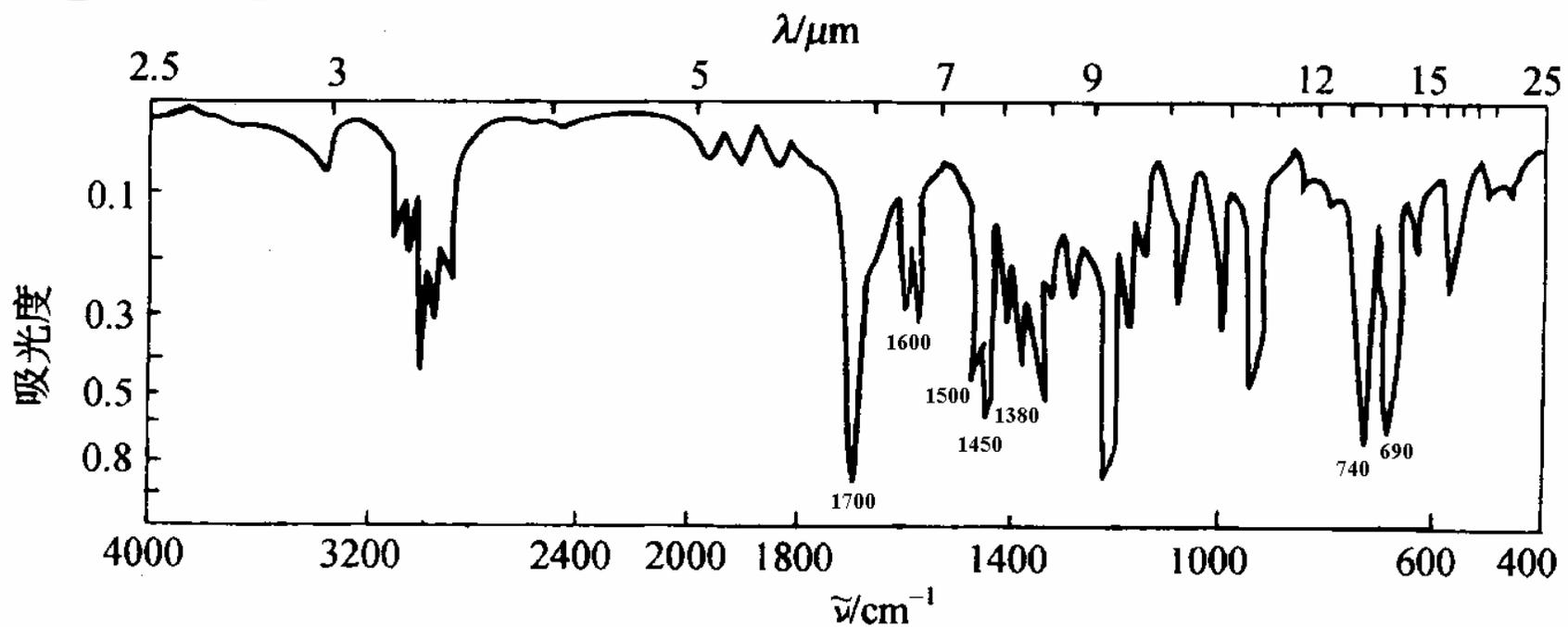
-CH=CH₂ 面外振动 990, 910 cm⁻¹ 两个很强谱带
C=C 伸缩振动 1680~1620 cm⁻¹

6. 炔烃:

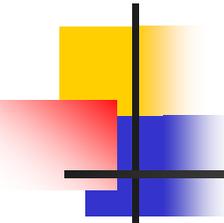
C≡C 伸缩振动 2140~2100 cm⁻¹ (末端)

(中间)

2260~2190 cm⁻¹



练习：某化合物的化学式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ，试推断其结构式

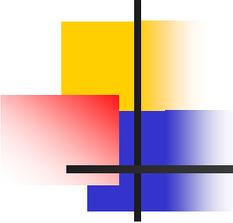


3. 化合物结构的验证

推断出化合物的结构之后，可与标准光谱图进行对照。当图谱上的特征吸收带位置、形状及强度相一致时，可以完全确认。当然，两图绝对吻合是不可能的，但各特征吸收带的相对强度的顺序应是不变的。

标准图谱集

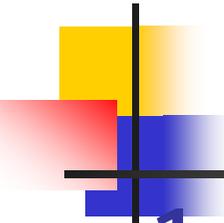
- (1) Sadtler红外谱图集
- (2) 分子光谱文献DMS光谱图集
- (3) API光谱图集



5.4.2 定量分析

分析依据：朗伯—比尔定律

红外光谱定量分析法与其它定量方法相比，存在不少缺点，只在特殊情况下使用



本章小结

1. 产生红外吸收光谱的条件
2. 分子的振动频率、振动类型、振动自由度
3. 影响基团频率的因素
4. 红外光谱仪的类型及傅立叶变换红外光谱仪的优点
5. 红外光源及其检测器的类型
6. 简单红外图谱的解析

作业：1, 7, 11, 15, 19, 20