



第十二章 红外光谱

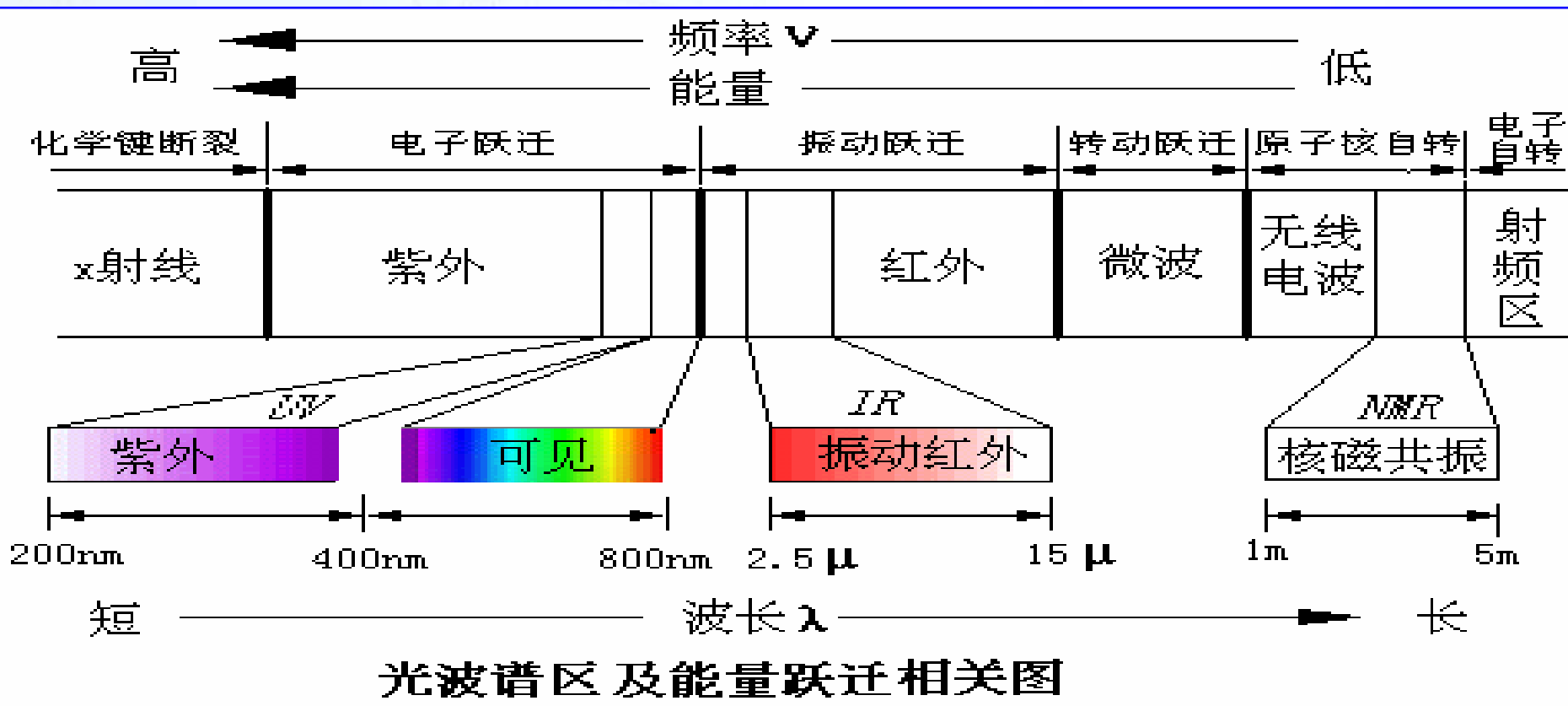
Chapter 12 Infrared Spectroscopy

主讲人：白 林

bailin@lzcw.edu.cn

Chapter 12 Infrared Spectroscopy

12.1 Theoretical background



Chapter 12 Infrared Spectroscopy

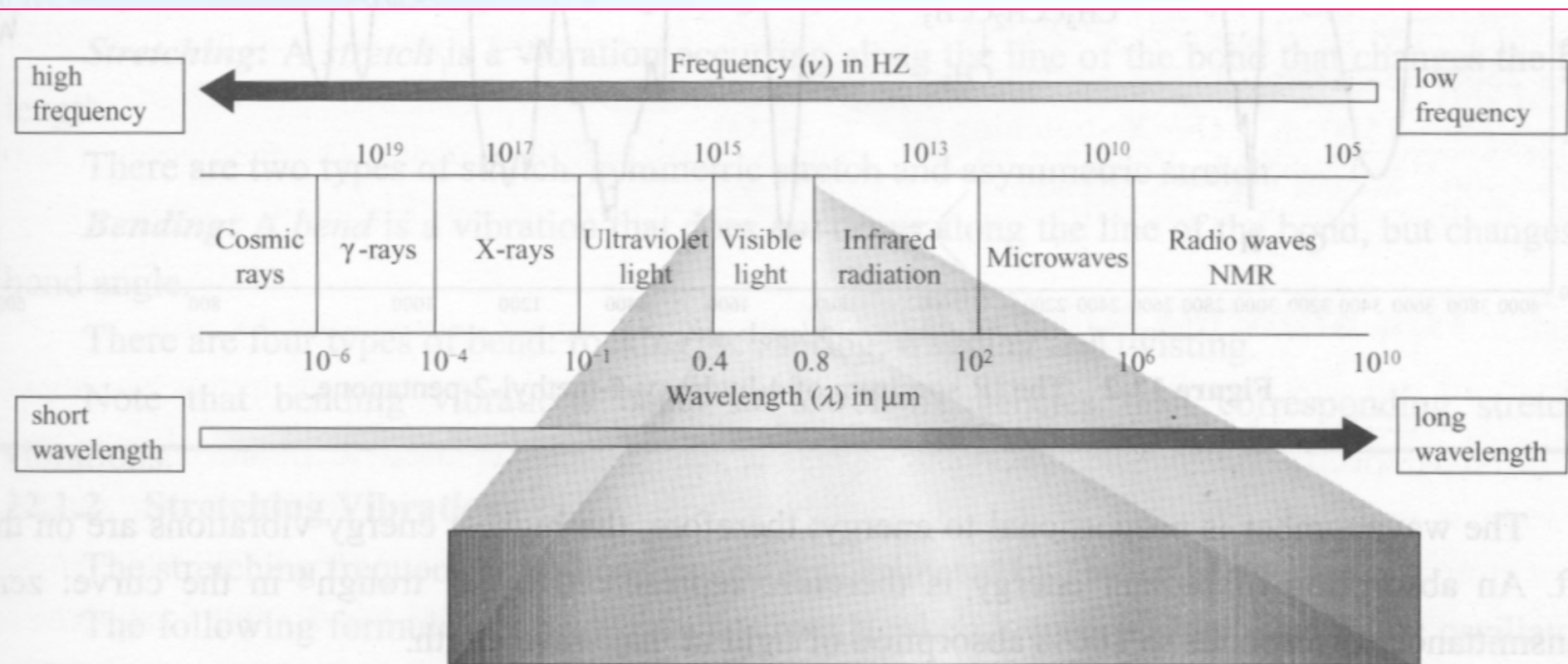


Figure 12-1 The electromagnetic spectrum

波长 λ 与波数之间的关系为：

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

The IR region is commonly divided into three smaller areas: near IR, mid IR, and far IR.

IR	Near IR	Mid IR	Far IR
Wavenumber	13000~4000cm ⁻¹	4000~200cm ⁻¹	200~10cm ⁻¹
Wavelength	0.78~2.5 μm	2.5~50 μm	50~1000 μm

The most useful IR region lies between 4000~400cm⁻¹ (2.5 to 25 μm).

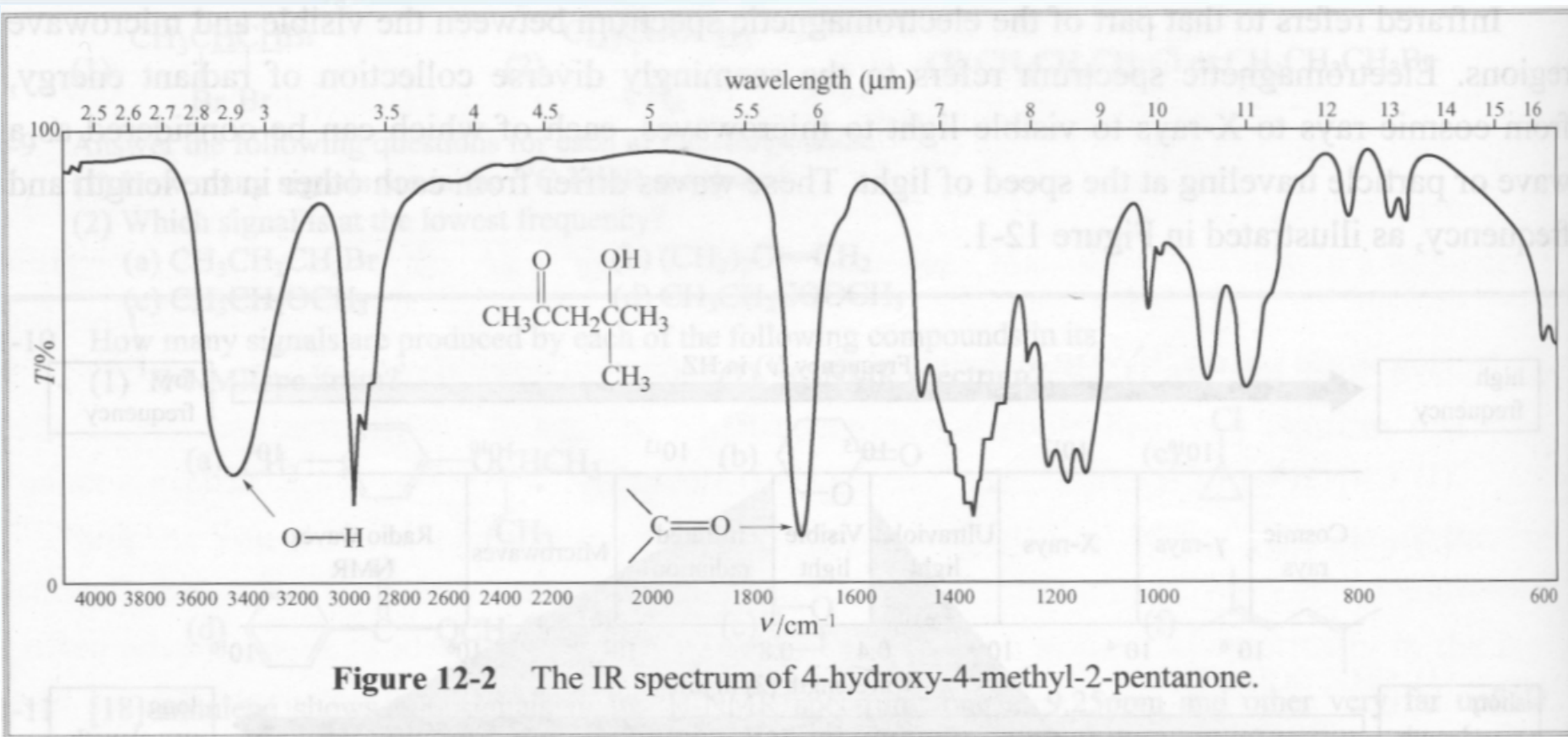
红外光的波长：**0.78-1000mm**，通常分为为三个区：

近红外光区（**0.78 ~ 2.5 μm** ）

中红外光区（**2.5 ~ 50 μm** ）

远红外光区（**50 ~ 1000 μm** ）

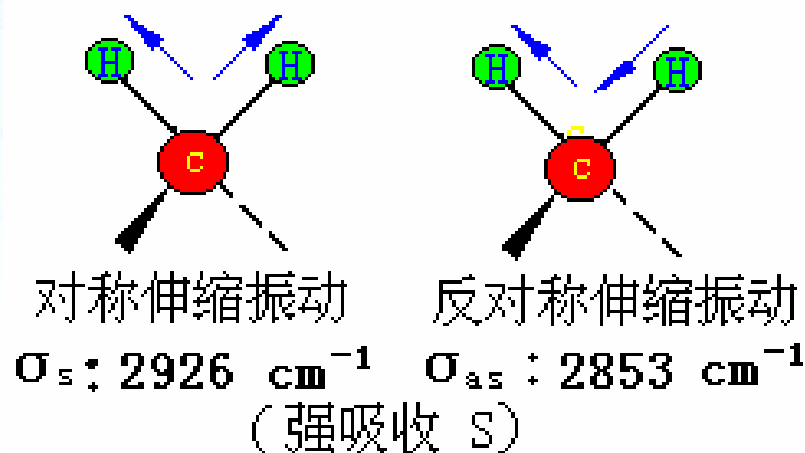
红外光谱与有机化合物结构



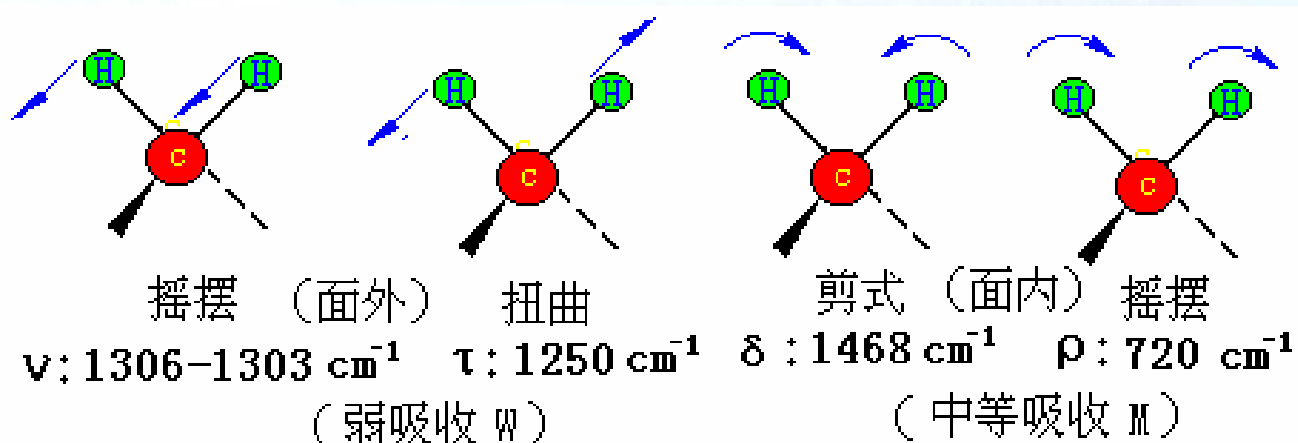
纵坐标用吸收强度[吸光度A或透光率 $T(\%) = (T/T_0)\%$]表示
横坐标用波长 λ (μm)或波数 $\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1})表示
有机化合物结构：可以用峰数，峰位，峰形，峰强来描述。

12.1.1 Molecular Vibrations

Stretching (伸缩振动)



Bending (弯曲振动)



红外光谱是由于分子振动而产生的。

(1) 分子振动方程式

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

K 化学键的力常数，与键能和键长有关

μ 为双原子的折合质量 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

发生振动能级跃迁需要能量的大小取决于键两端原子的折合质量和键的力常数，即取决于分子的结构特征。

红外光谱产生的条件

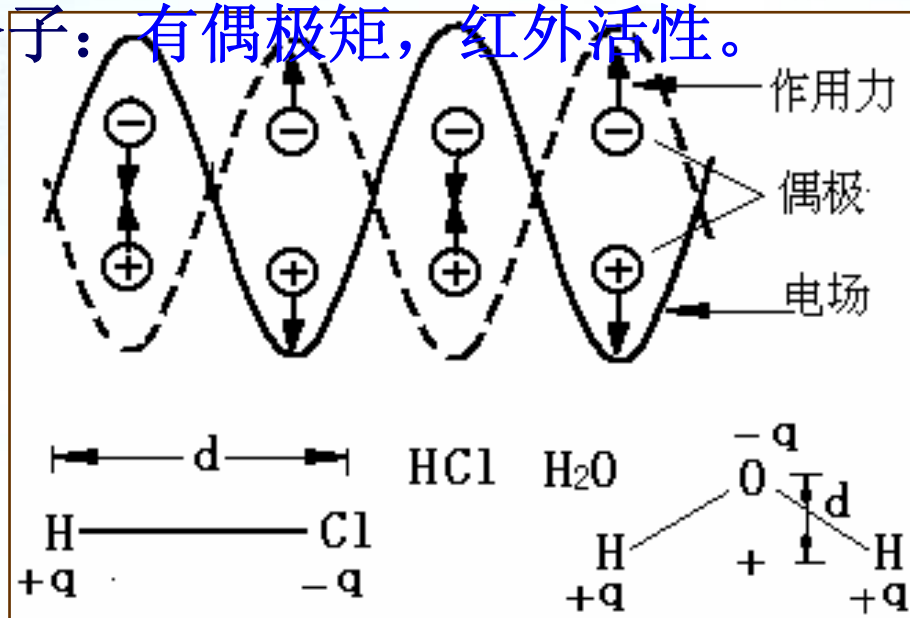
- **必要条件：**红外辐射应具有恰好能满足能级跃迁所需的能量，即物质的分子中某个基团的振动频率应正好等于该红外光的频率。
- **充分条件：**物质分子在振动过程中有偶极矩的变化。
- **注意：**对称分子没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性。

Condition of Infrared Absorption Spectroscopy

对称分子：没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性。

如：N₂、O₂、Cl₂ 等。

非对称分子：有偶极矩，红外活性。



偶极子在交变电场中的作用示意图

12.1.2 Effect of Bond Order

Bond order affects bond strength, so bond order affects the position of absorption bands. A $\text{C}\equiv\text{O}$ bond is stronger than a $\text{C}=\text{O}$ bond, so a $\text{C}\equiv\text{O}$ bond stretches at a higher frequency ($\sim 2100\text{cm}^{-1}$) than does a $\text{C}=\text{O}$ bond ($\sim 1700\text{cm}^{-1}$). $\text{C}-\text{O}$ bonds show stretching vibrations at a frequency ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$). Similarly, a $\text{C}=\text{C}$ bond stretches at a higher frequency ($\sim 1650\text{cm}^{-1}$) than does a $\text{C}-\text{C}$ bond region from 1200 to 800cm^{-1} , and a $\text{C}\equiv\text{C}$ bond stretches at a higher frequency ($\sim 2100\text{cm}^{-1}$) than does a $\text{C}=\text{C}$ bond which in turn stretches at a higher frequency than does a $\text{C}-\text{C}$ bond (Table 12-1). But these $\text{C}-\text{C}$ vibrations are weak and of little value in identifying compounds.

The stretching vibrations of typical organic molecules tend to fall within distinct regions of the infrared spectrum, as shown below:

- $3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$: $\text{X}-\text{H}$ stretching ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}$)
- $2300\sim 2000\text{cm}^{-1}$: $\text{C}\equiv\text{X}$ stretching ($\text{X} = \text{C}$ or N)
- $1900\sim 1500\text{cm}^{-1}$: $\text{C}=\text{X}$ stretching ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$)
- $1300\sim 800\text{cm}^{-1}$: $\text{C}-\text{X}$ stretching ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$)

12.2 The Infrared Spectrometer

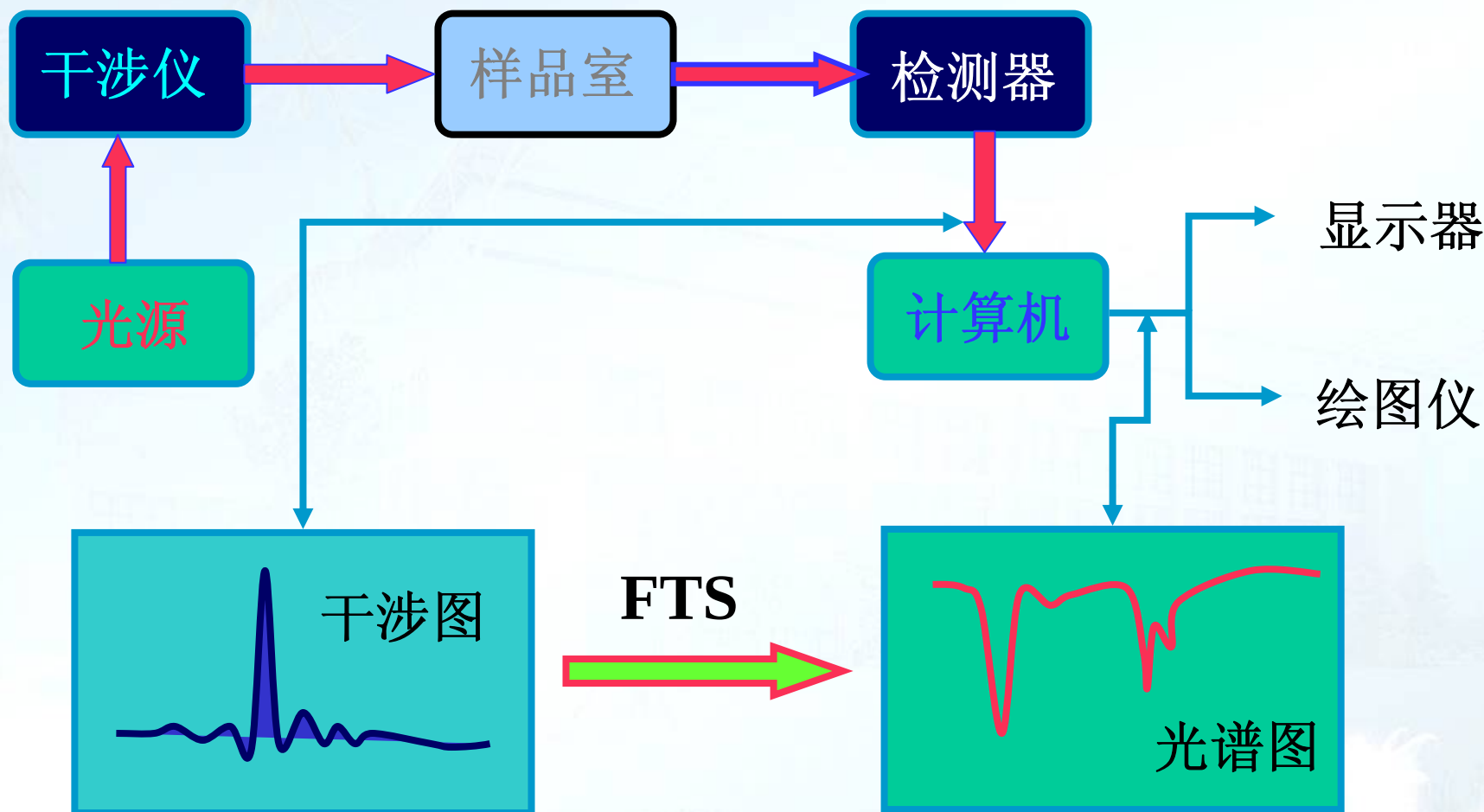
两种类型：色散型

干涉型（傅立叶变换红外光谱仪, FT-IR）



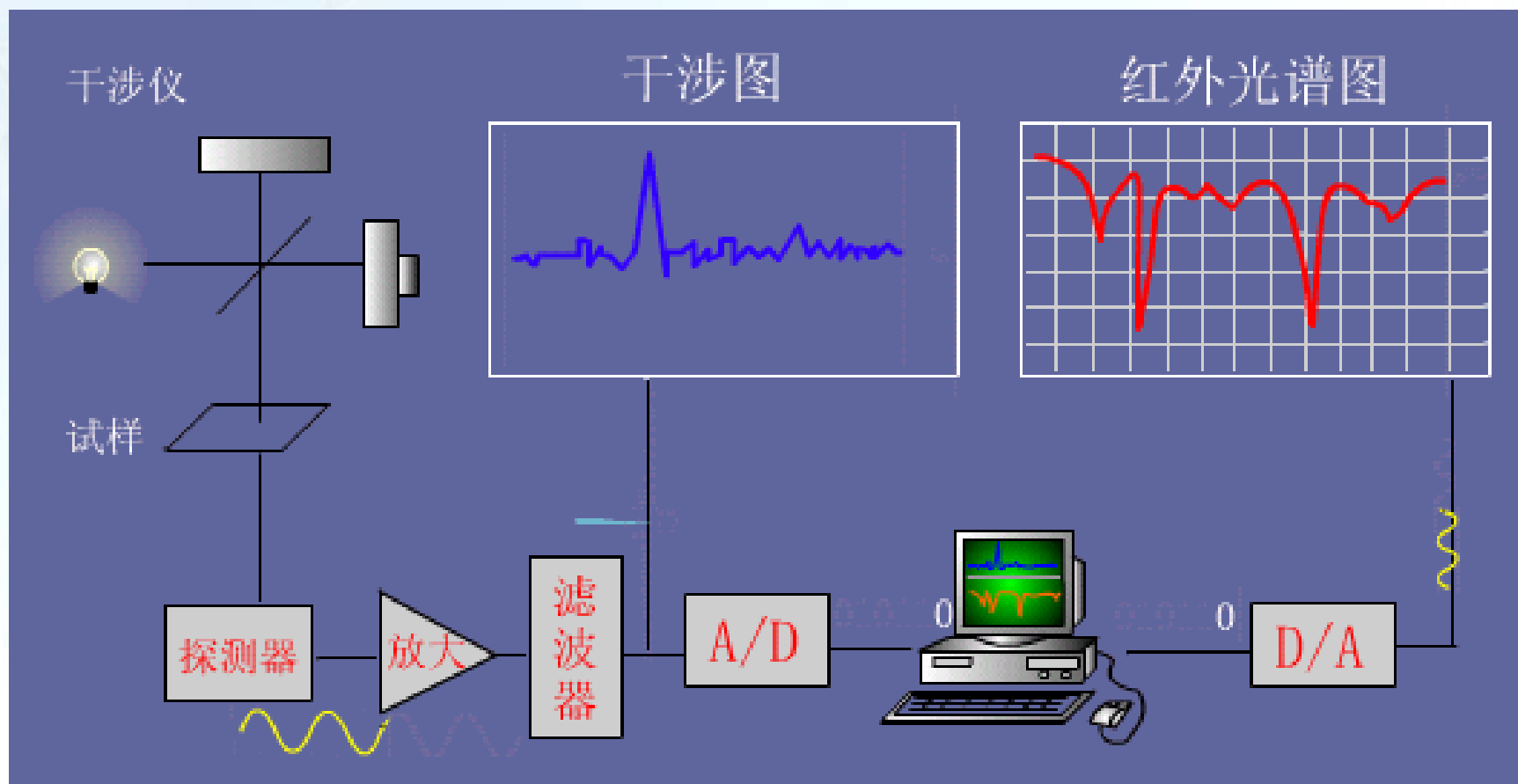
傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)

原理：仪器中的**Michelson**干涉仪的作用是将光源发出的光分成两光束后，再以不同的光程差重新组合，发生干涉现象。当两束光的光程差为 $\lambda/2$ 的**偶数倍**时，则落在检测器上的相干光相互叠加，产生明线，其相干光强度有极大值；相反，当两束光的光程差为 $\lambda/2$ 的**奇数倍**时，则落在检测器上的相干光相互抵消，产生暗线，相干光强度有极小值。由于多色光的干涉图等于所有各单色光干涉图的加合，故得到的是具有中心极大，并向两边迅速衰减的对称干涉图。干涉图包含光源的全部频率和与该频率相对应的强度信息，所以如有一个有红外吸收的样品放在干涉仪的光路中，由于样品能吸收特征波数的能量，结果所得到的干涉图强度曲线就会相应地产生一些变化。包括每个频率强度信息的干涉图，可借数学上的**Fourier**变换技术对每个频率的光强进行计算，从而得到吸收强度或透过率和波数变化的普通光谱图。



傅里叶变换红外光谱仪结构示意图

傅里叶变换红外光谱仪工作原理图



傅立叶变换红外光谱仪的特点

- (1) 扫描速度极快：一次完整扫描据需要为8、15、30s等。
- (2) 具有很高的分辨率：分辨率达 $0.1\sim 0.005\text{ cm}^{-1}$ 。
- (3) 灵敏度高：可检测 10^{-8}g 数量级的样品。
- (4) 波数准确度高：可达 0.01 cm^{-1} 的测量精度。
- (5) 光学部件简单：只有一个可动镜。
- (6) 多通路：所有频率同时测量。

试样的处理和制备

一、红外光谱法对试样的要求

- (1) 试样应该是单一组份的纯物质，纯度应**>98%**或符合商业规格。
- (2) 试样中不应含有游离水。
- (3) 试样的浓度和测试厚度应选择适当，以使光谱图中的大多数吸收峰的透射比处于**10%~80%**范围内。

二、制样方法 (sampling methods)



(1) 气体——气体池

(2) 液体: { ① 液膜法——难挥发液体 ($\text{bp} \gg 80^\circ\text{C}$)
② 溶液法——液体池

溶剂: CCl_4 , CS_2 常用。

(3) 固体: { ① 研糊法 (液体石蜡法)
② KBr 压片法
③ 薄膜法

二、制样的方法

1. 气体样品

气态样品可在玻璃气槽内进行测定，它的两端粘有红外透光的NaCl或KBr窗片。先将气槽抽真空，再将试样注入。

2. 液体和溶液试样

(1) 液体池法

沸点较低，挥发性较大的试样，可注入封闭液体池中，液层厚度一般为0.01~1mm。

(2) 液膜法

沸点较高的试样，直接滴在两片盐片之间，形成液膜。

3. 固体试样

(1) 压片法

将1~2mg 试样与200mg 纯KBr研细均匀，置于模具中，用 $(5\sim 10)\times 10^7$ Pa压力在油压机上压成透明薄片，即可用于测定。试样和KBr都应经干燥处理，研磨到粒度小于2微米，以免散射光影响。

(2) 石蜡糊法

将干燥处理后的试样研细，与液体石蜡或全氟代烃混合，调成糊状，夹在盐片中测定。

(3) 薄膜法

主要用于高分子化合物的测定。可将它们直接加热熔融后涂制或压制成膜。也可将试样溶解在低沸点的易挥发溶剂中，涂在盐片上，待溶剂挥发后成膜测定。

12.3 Characteristic Absorption of Functional Groups

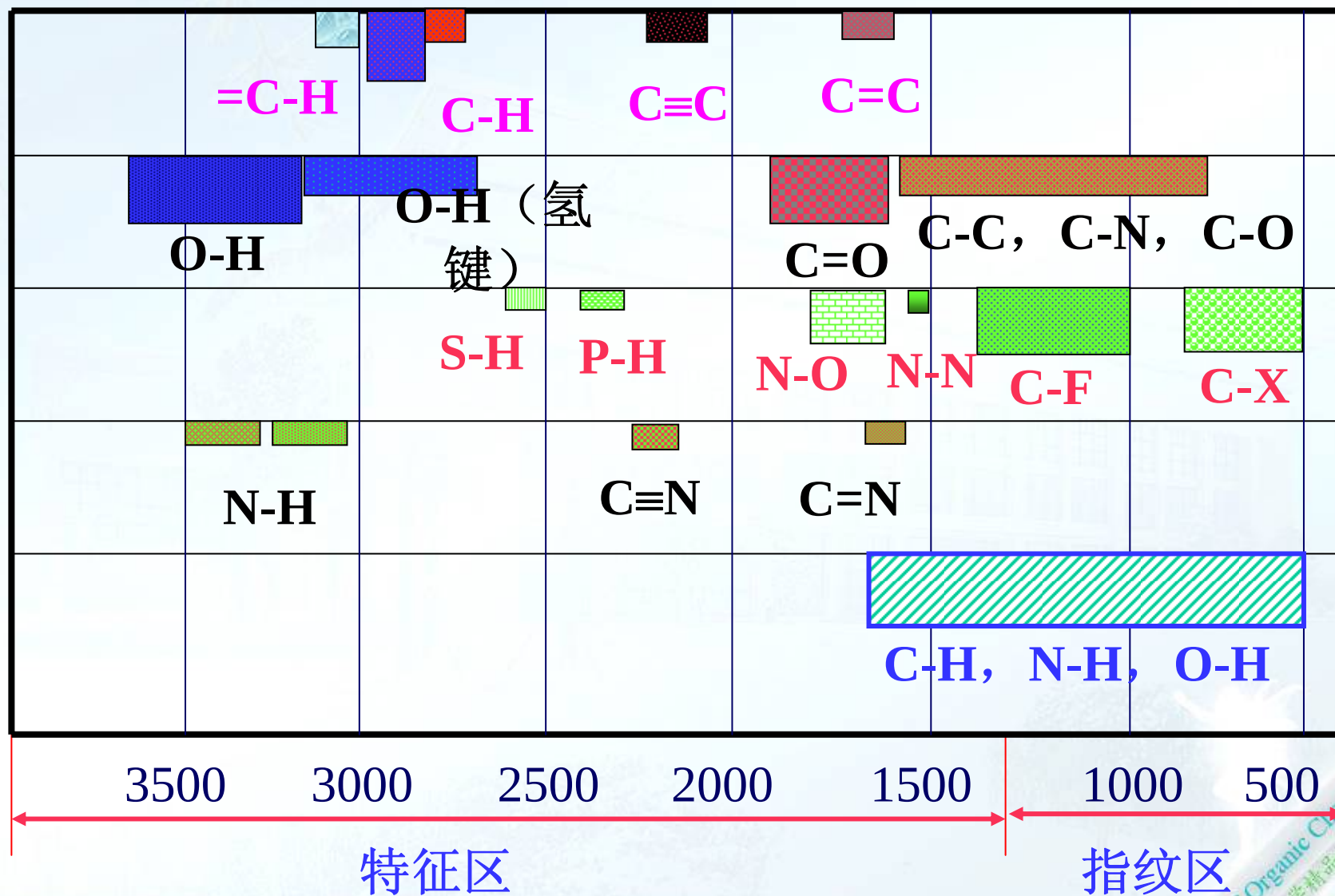
- 特征谱带 区：波数4000-1330 cm^{-1} 处，主要官能团特征峰出现的地带，也称为基团频率区。
- 指纹区：波数为1333-667 cm^{-1} 处，出现的谱带特别密集，能反映分子结构的细微变化。每种化合在该区的谱带位置、强度及形状都不一样，形同人的指纹，故称为指纹区。

基团吸收带数据

特征吸收带 (伸缩振动)	含氢化学键	活泼氢	O — H	3 6 3 0
			N — H	3 3 5 0
			P — H	2 4 0 0
			S — H	2 5 7 0
		不饱和氢	$\equiv \text{C} - \text{H}$	3 3 3 0
			$\text{Ar} - \text{H}$	3 0 6 0
			$= \text{C} - \text{H}$	3 0 2 0
		饱和氢	$-\text{CH}_3$	2 9 6 0, 2 8 7 0
			>CH_2	2 9 2 6, 2 8 5 3
			$-\text{CH}$	2 8 9 0
	伸缩振动	三键	$\text{C} \equiv \text{C}$	2 0 5 0
			$\text{C} \equiv \text{N}$	2 2 4 0
		双键	$\text{R}_2\text{C} = \text{O}$	1 7 1 5
			$\text{RHC} = \text{O}$	1 7 2 5
			$\text{C} = \text{C}$	1 6 5 0
		变形振动	$\text{C} - \text{O}$	1 1 0 0
			$\text{C} - \text{N}$	1 0 0 0
			$\text{C} - \text{C}$	9 0 0
			$\text{C} - \text{C} - \text{C}$	$< 5 0 0$
			$\text{C} - \text{N} - \text{O}$	$\approx 5 0 0$
			$\text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$	9 6 0 (反)
			$\text{R} - \text{Ar} - \text{H}$	6 5 0 — 9 0 0
			$\text{H} - \text{C} - \text{H}$	1 4 5 0

指纹吸收带

常见基团的红外吸收带



常见基团的红外吸收带

表 8-3 红外光谱中的八个重要区段

波数/cm ⁻¹	波长/μm	键的振动类型
3650~2500	2.74~3.64	O—H, N—H(伸缩振动)
3300~3000	3.03~3.33	C—H(—C≡C—H, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ H, Ar—H)(伸缩振动) (极少数可到 2900 cm ⁻¹)
3000~2700	3.33~3.70	C—H(—CH ₃ , —CH ₂ —, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$, —C $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$)(伸缩振动)
2275~2100	4.40~4.76	C≡C, C≡N(伸缩振动)
1870~1650	5.35~6.06	C=O(酸、醛、酮、酰胺、酯、酸酐)(伸缩振动)
1690~1590	5.92~6.29	C=C(脂肪族及芳香族)(伸缩振动) C=N(伸缩振动)
1475~1300	6.80~7.69	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ (面内弯曲振动)
1000~670	10.0~14.83	C=C—H Ar—H(面外弯曲振动)

表 8-4 一些重要基团的特征频率

键 伸 缩 振 动	波数/ cm^{-1}	波长/ μm
Y—H 伸缩吸收峰:		
O—H	3650~3100	2.74~3.23
N—H	3550~3100	2.82~3.23
$\equiv\text{C—H}$	3320~3310	3.01~3.02
$=\text{C—H}$	3085~3025	3.24~3.31
Ar—H	3030	3.03
$\begin{array}{c} \\ -\text{C—H} \\ \end{array}$	2960~2870	3.38~3.49
S—H	2590~2550	3.86~3.92
X=Y 伸缩吸收峰:		
C=O	1850~1650	5.40~6.05
C=NR	1690~1590	5.92~6.29
C=C	1680~1600	5.95~6.25
(以上三种双键如与 C=C 或芳核共轭时频率约降低 30cm^{-1})		
N=N	1630~1575	6.13~6.35
N=O	1600~1500	6.25~6.60
	1600~1450(四个带)	6.25~6.90
X≡Y 和 X=Y=Z 伸缩吸收峰:		
C≡N	2260~2240	4.42~4.46
RC≡CR	2260~2190	4.43~4.57
RC≡CH	2140~2100	4.67~4.76
C=C=O	2170~2150	4.61~4.70
C=C=C	1980~1930	5.05~5.18

影响基团位移的因素

外部效应 试样状态，测定条件的不同及溶剂的极性的影响等外部因素都会引起基团频率的位移。

内部效应

1. 电子效应

包括诱导效应、共轭效应和中介效应，它们都是由于化学键的电子分布不均匀引起的。

诱导效应：由于取代基具有不同的电负性，通过静电诱导作用，引起分子中电子分布的变化。从而改变了键力常数，使基团的特征频率发生了位移。一般来说，随着取代基团数目的增加或取代基电负性的增大，诱导效应增大，从而导致基团振动频率向高频移动。

中介效应：当含有孤对电子的原子（O、S、N等）与具有多重键的原子相连时，也可起类似的共轭作用，称为中介效应。

偶极效应：在分子内的空间里，相互靠近的官能团之间，才能产生偶极场效应。

2. 氢键

氢键的形成使电子云密度平均化，从而使伸缩振动频率降低。

3. 振动偶合

适当结合的两个振动基团，若原来的振动频率很近，它们可能会产生相互作用而使谱峰裂分为两个，一个高于正常频率，一个低于正常频率，这种相互作用，称为振动的偶合。

The Intensity of Infrared Absorption Bands

问题：C=O 强；C=C 弱；为什么？

吸收峰强度→跃迁几率→偶极矩变化

吸收峰强度 $\propto$ 偶极矩的平方

偶极矩变化——结构对称性；

对称性差→偶极矩变化大→吸收峰强度大

符号：s(强)；m(中)；w(弱)

红外吸收峰强度比紫外吸收峰小2~3个数量级；

12.4 Identifying Infrared Spectra

红外谱图解析的基本步骤是：

鉴定已知化合物：

1. **观察特征频率区**：判断官能团，以确定所属化合物的类型。
2. **观察指纹区**：进一步确定基团的结合方式。
3. **对照标准谱图**验证。

测定未知化合物：

1. **准备性工作**：

了解试样的**来源、纯度、熔点、沸点**等；

经元素分析**确定实验式**；

有条件时可有**MS**谱测定相对分子量，**确定分子式**；

根据分子式**计算不饱和度**，其经验公式为：

$$U = 1 + n_4 + 1/2 (n_3 - n_1)$$

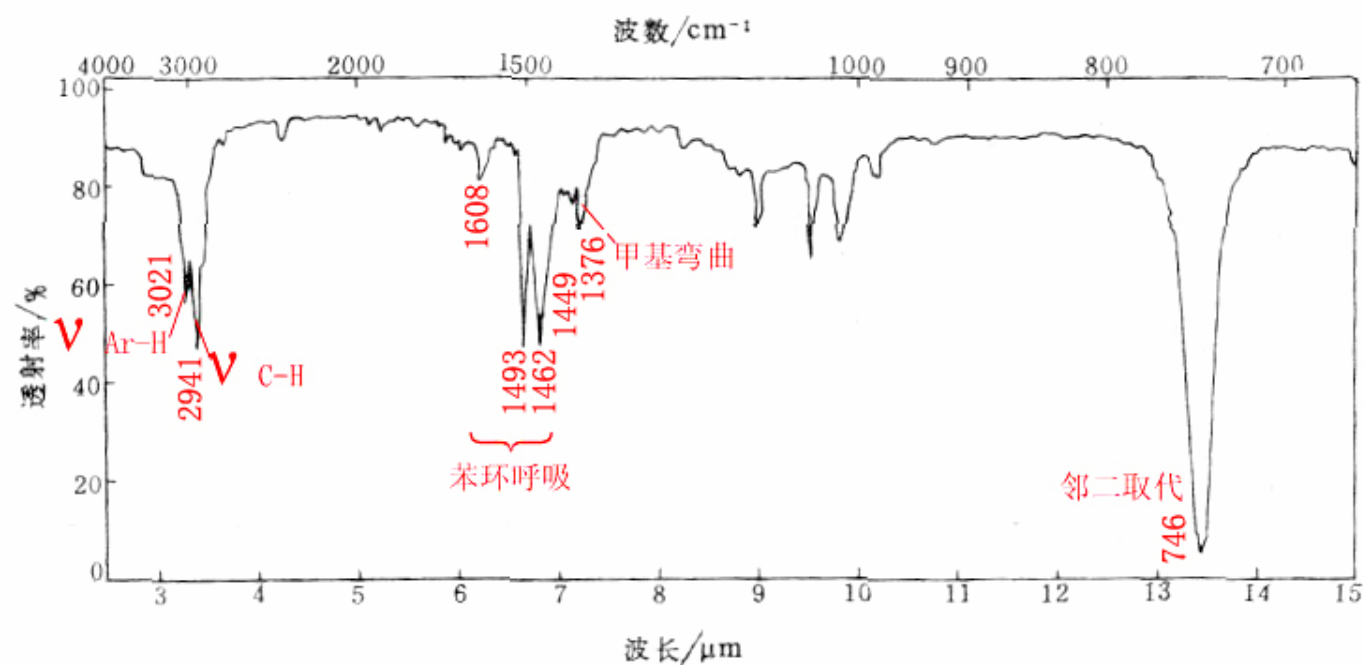
式中： U —代表不饱和度； n_1 、 n_3 、 n_4 分别代表分子中一价、三价和四价原子的数目。

双键和饱和环状结构的 U 为1、三键为2、苯环为4。

2. 按鉴定已知化合物的程序解析谱图。

谱图解析示例：P220-223

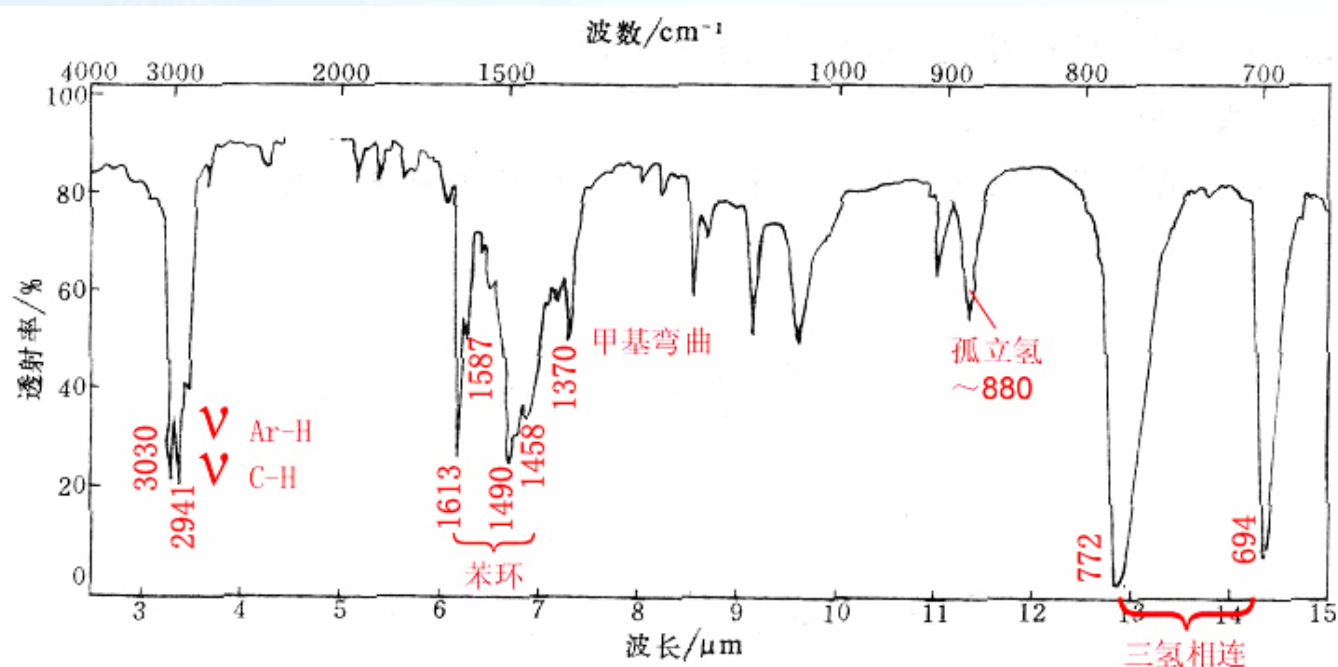
邻二甲苯的IR



邻二甲苯的红外光谱

芳环 C=C 伸缩振动: 1608 、 1493 cm^{-1} ; 芳环 C=C 伸缩振动和甲基 C-H 弯曲振动:
 1462 、 1449 cm^{-1} ; 芳环 —C—H 伸缩振动: 3021 cm^{-1} ; 甲基 C—H 伸缩振动: 2941 cm^{-1} ;
 甲基 C—H 弯曲振动: 1376 cm^{-1} ; 苯的 1,2-二元取代: 746 cm^{-1}

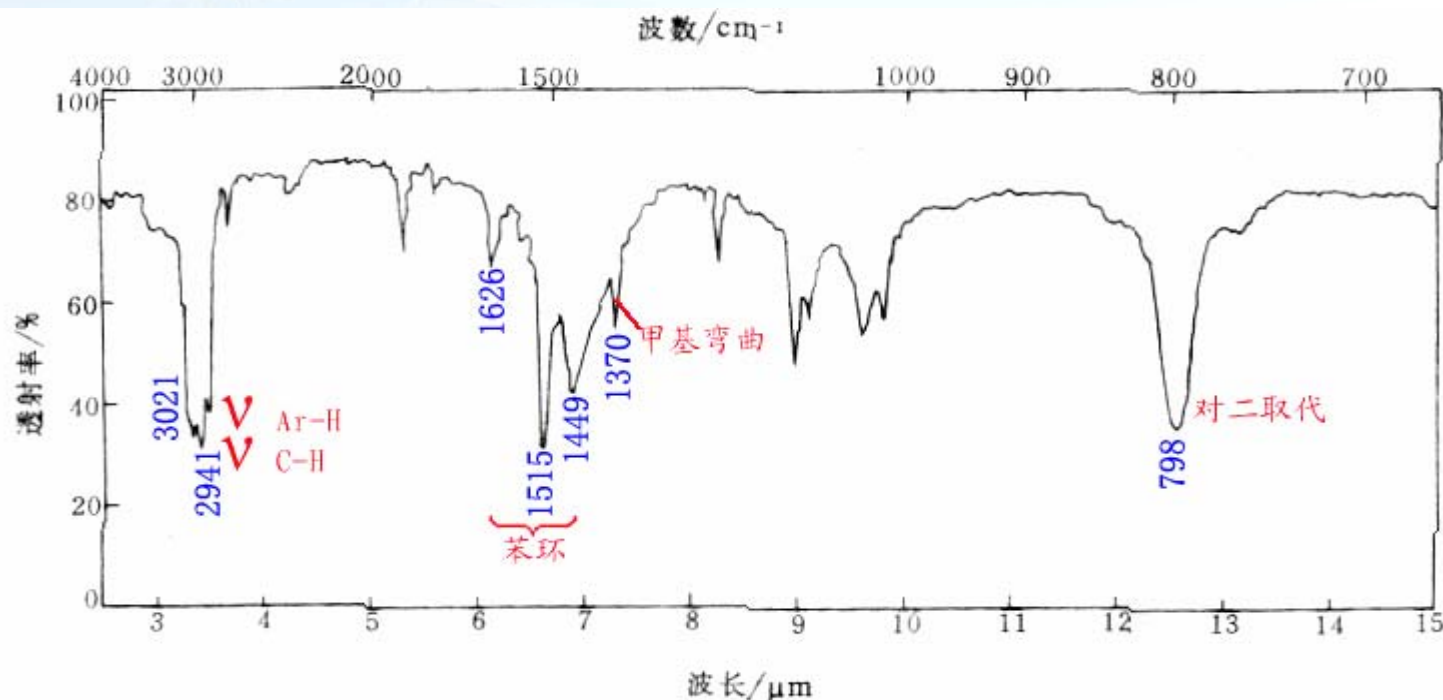
间二甲苯的IR



间二甲苯的红外光谱

芳环 C=C 伸缩振动: 1613 、 1587 和 1490 cm^{-1} ; 芳环 C=C 伸缩振动和甲基 C—H 弯曲振动: 1458 cm^{-1} ; 芳环 —C—H 伸缩振动: 3030 cm^{-1} ; 甲基 C—H 伸缩振动: 2941 cm^{-1} ; 甲基 C—H 弯曲振动: 1370 cm^{-1} ; 苯的 1,3-二元取代: 772 、 694 cm^{-1}

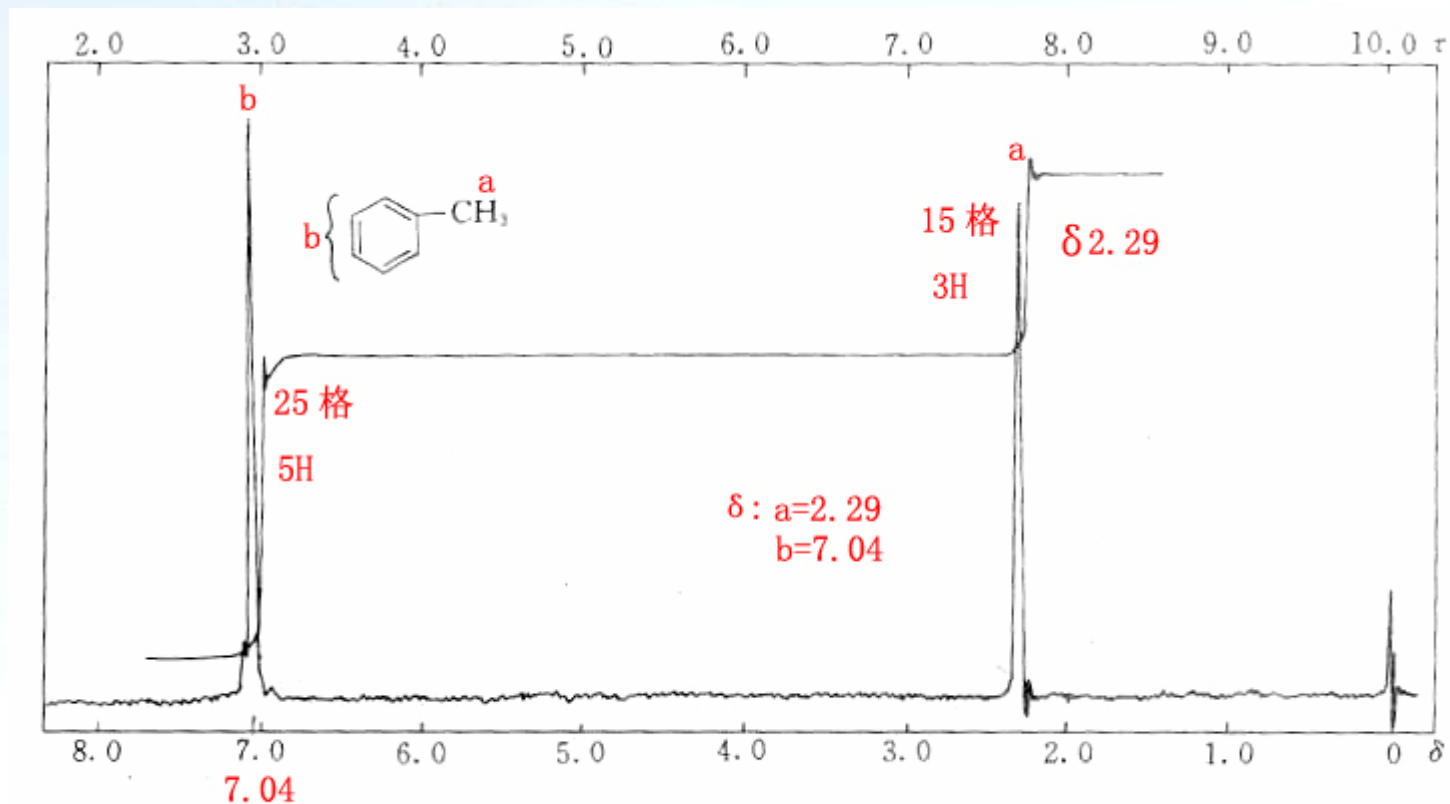
对二甲苯的IR



对二甲苯的红外光谱

芳环 C=C 伸缩振动：1626、1515 cm^{-1} ；芳环 C—C 伸缩振动和甲基 C—H 弯曲振动：
1449 cm^{-1} ；芳环 =C—H 伸缩振动：3021 cm^{-1} ；甲基 C—H 伸缩振动：2941 cm^{-1} ；
甲基 C—H 弯曲振动：1370 cm^{-1} ；苯的 1,4-二元取代：798 cm^{-1}

甲苯的NMR



甲苯的核磁共振谱

异丙苯的NMR

