

第十三章 红外吸收光谱法

§ 13-1 红外光谱分析概述

§ 13-2 红外光谱分析的基本原理

§ 13-3 典型红外谱带吸收范围

§ 13-4 红外光谱解析实例



§ 13-1 红外光谱分析概述

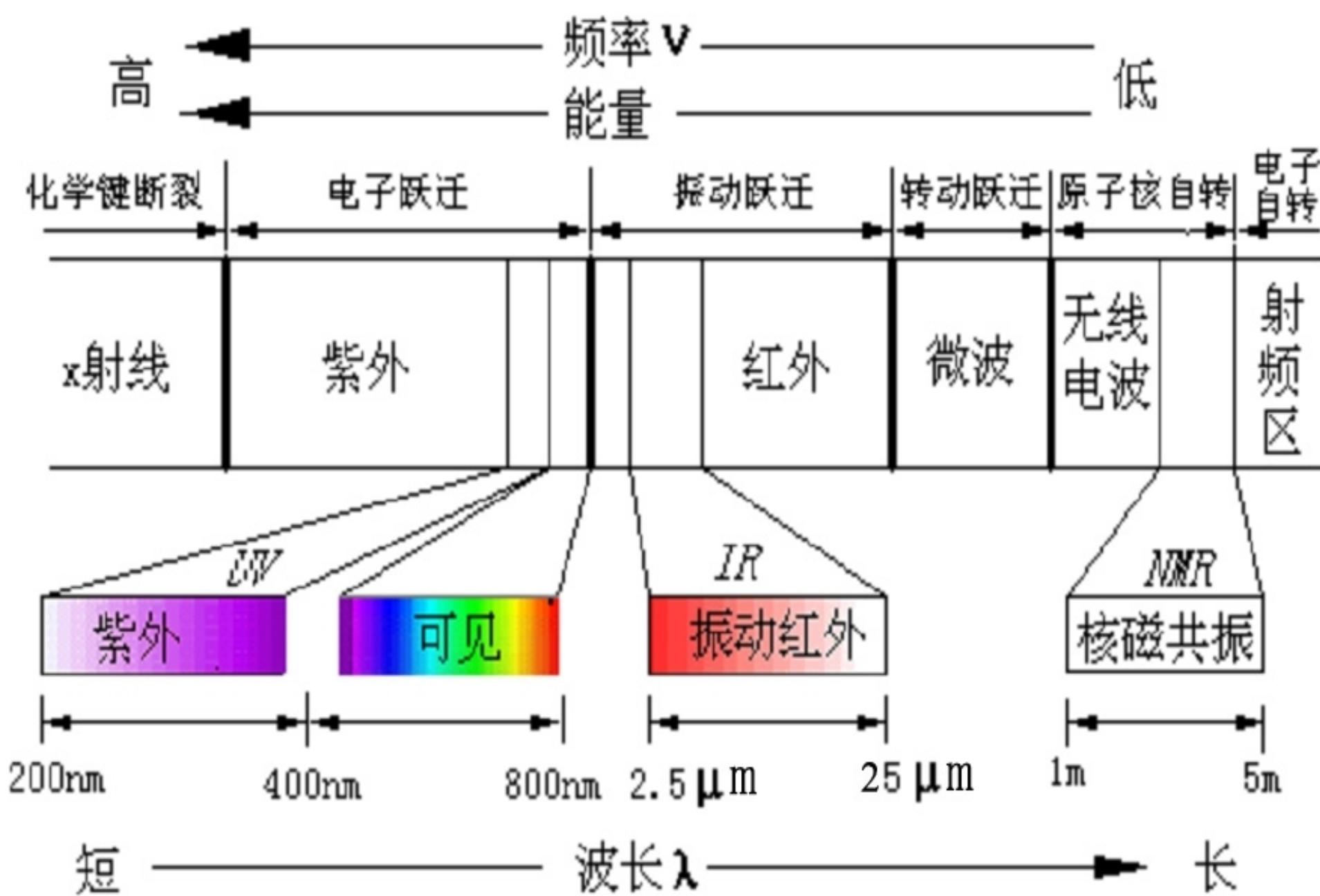
红外光谱

分子吸收红外辐射能引起振动能级和转动能级的跃迁而获得的吸收光谱，又称振-转光谱。

近红外区， $0.78 \sim 2.5\mu\text{m}$ ，泛频区

中红外区， $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ ，基本振动区

远红外区， $25 \sim 300\mu\text{m}$ ，转动区

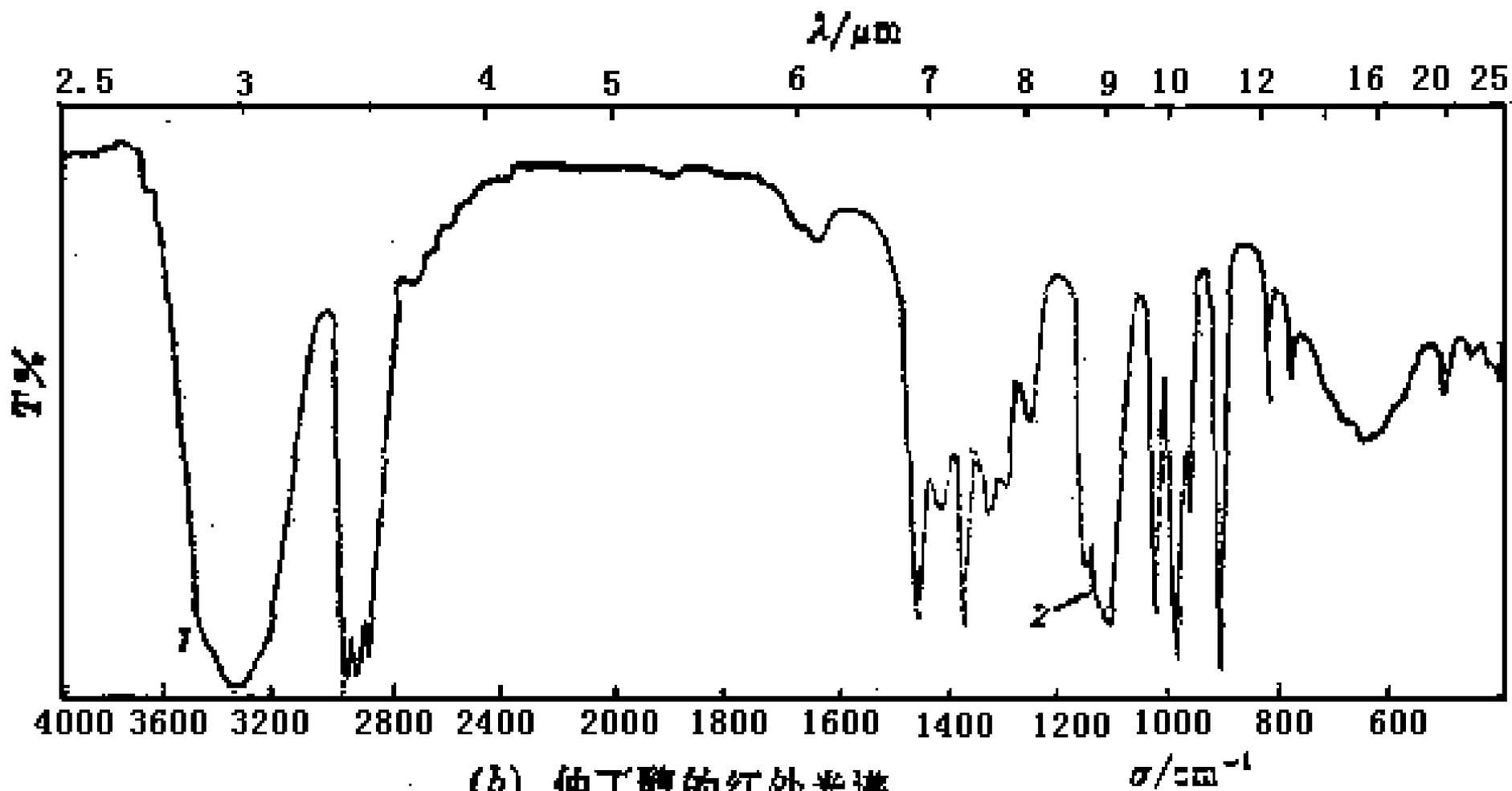


光波谱区及能量跃迁相关图

红外光谱应用：

定性： 与紫外、核磁、质谱相结合，
解析有机化合物的结构。

定量： 依据特征峰的强度，朗伯
—比尔定律



(b) 仲丁醇的红外光谱

纵坐标为透光率(T%);

横坐标为波长($\lambda/\mu\text{m}$)或波数(σ/cm^{-1})

峰数, 峰位, 峰形, 峰强

红外光谱法的特点

- (1) 特征性高。就像人的指纹一样，每一种化合物都有自己的特征红外光谱，所以把红外光谱分析形象的称为物质分子的“指纹”分析。
- (2) 应用范围广。从气体、液体到固体，从无机化合物到有机化合物，从高分子到低分子都可用红外光谱法进行分析。
- (3) 用样量少，分析速度快，不破坏样品。



红外光谱仪



§ 13-2 红外光谱分析的基本原理

一、分子振动模型

分子中原子以平衡位置为中心作周期性振动

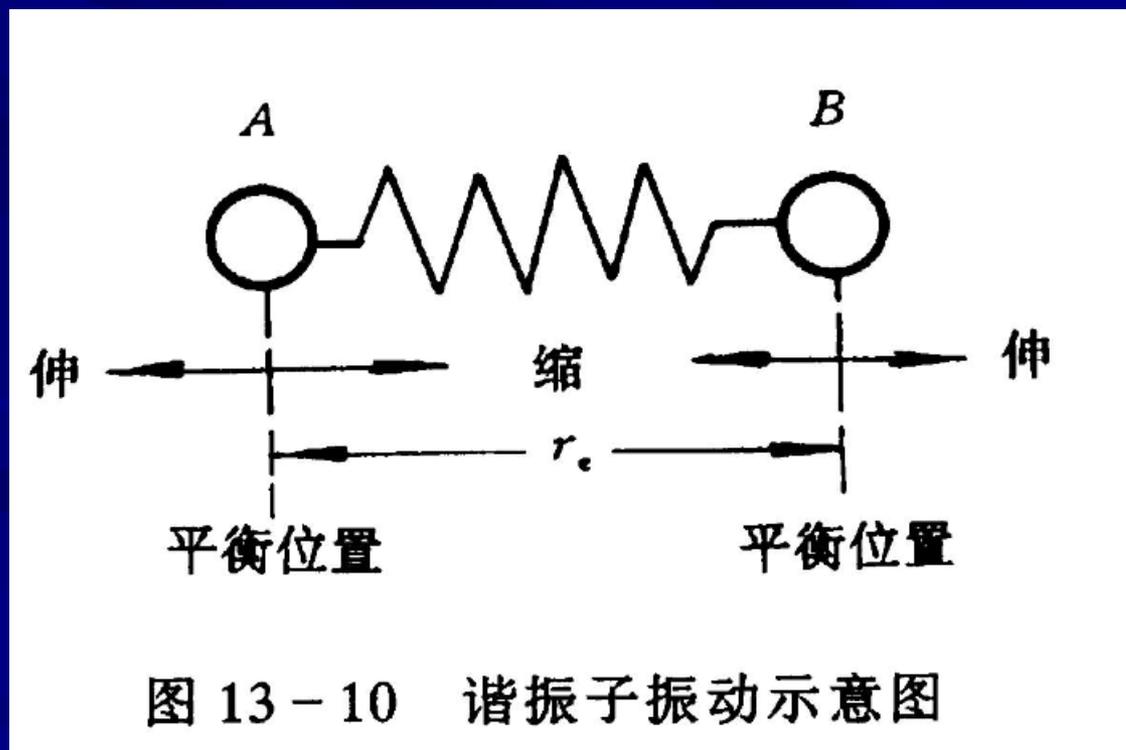


图 13 - 10 谐振子振动示意图

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

σ : 振动的频率 (吸收峰的波数), 单位是 cm^{-1}

K : 键力常数, 单位是 $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$

μ : 成键两原子的折合质量

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

1. 对于具有相近质量的基团来说，吸收峰波数随力常数增大而增大；

键类型	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\text{—C}=\text{C—}$	—C—C—
力常数	15	10	5
峰位	2066cm^{-1}	1687cm^{-1}	1193cm^{-1}

2. 对于具有相同(似)化学键的基团来说，
吸收峰波数随相对原子质量增大而减小；

键类型	—C—H	—C—C—	—C—O—
折合质量	1.2	6	6.9
峰位	2920cm^{-1}	1193cm^{-1}	1112cm^{-1}

二、红外光谱产生的条件

1. 红外辐射能恰好相当于物质振动能级跃迁所需的能量。
2. 具有偶极矩变化的分子才有可能吸收红外辐射，产生红外光谱。

对称分子：无偶极矩变化，非红外活性

如：N₂、O₂、Cl₂

非对称分子：有偶极矩变化，有红外活性

如：H₂O、HCl等

三、红外光谱的吸收强度

1. 红外吸收强度与偶极矩变化的平方成正比

化学键两端原子电负性相差越大，或分子对称性越差、产生的吸收峰越强

例如， $\text{C}=\text{O}$ 基团是红外谱图中最强的吸收；

$\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰强度很弱

2. 振动能级的跃迁几率

基频吸收一般较强；

倍频吸收一般都是弱峰

$T\%$: 10%

强吸收 (记为S)

$T\%$: 40~60%

中等吸收 (M)

$T\%$: 60~80%

弱吸收 (W)

跃迁几率

基态分子中的一部分，吸收某种频率的红外光，产生振动的能级跃迁而处于激发态。激发态分子通过与周围基态分子的碰撞等原因，损失能量而回到基态，它们之间形成动态平衡。跃迁过程中激发态分子占总分子的百分数，称为跃迁几率。

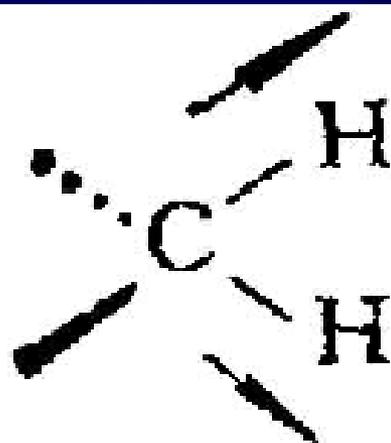
四、红外光谱的振动形式

1. 伸缩振动

指成键原子沿着价键的方向来回地相对运动，记为 ν 。

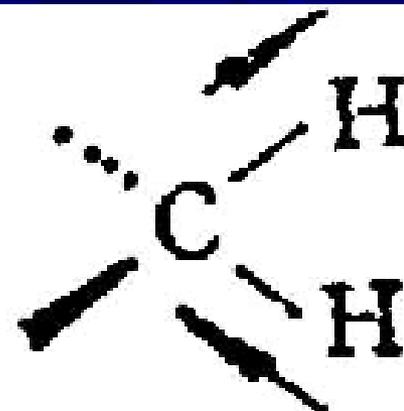
可分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动，分别用 ν_s 和 ν_{as} 表示。





对称伸缩振动

$$\nu_s \quad 2853\text{cm}^{-1}$$



反对称伸缩振动

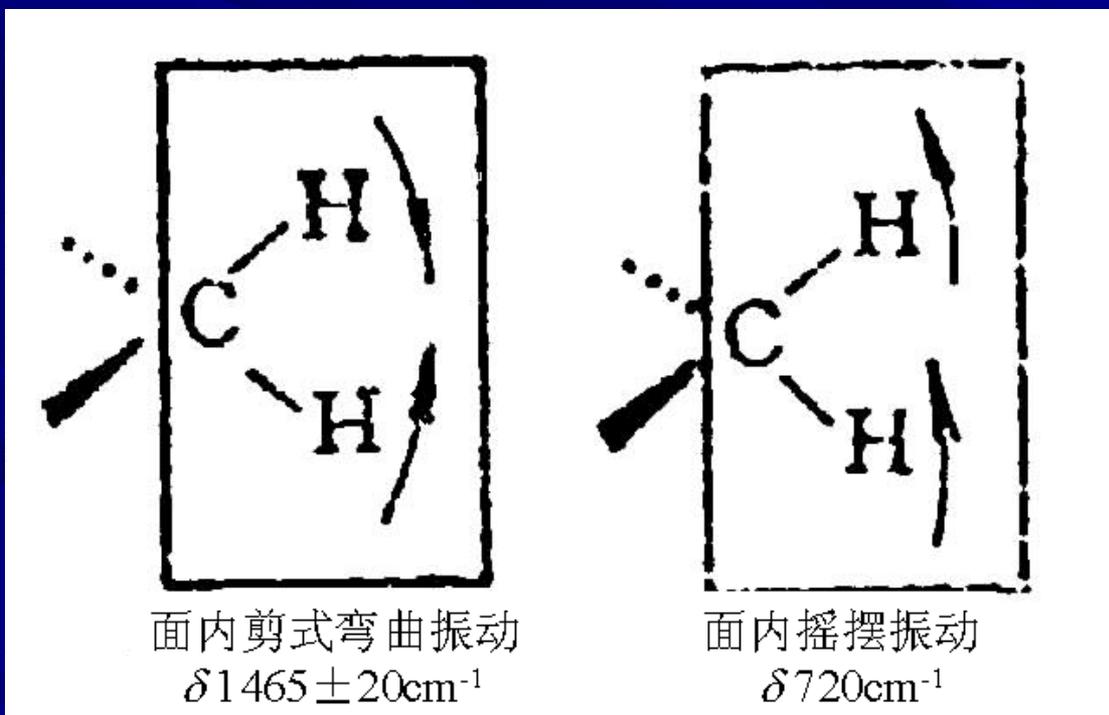
$$\nu_{as} \quad 2926\text{cm}^{-1}$$

亚甲基的伸缩振动

2. 弯曲振动

指原子垂直于价键方向的振动，又称为变形振动，常用 δ 表示。

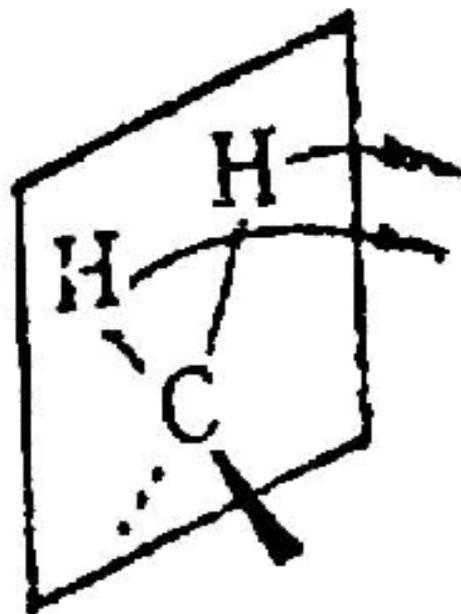
面内弯曲振动：



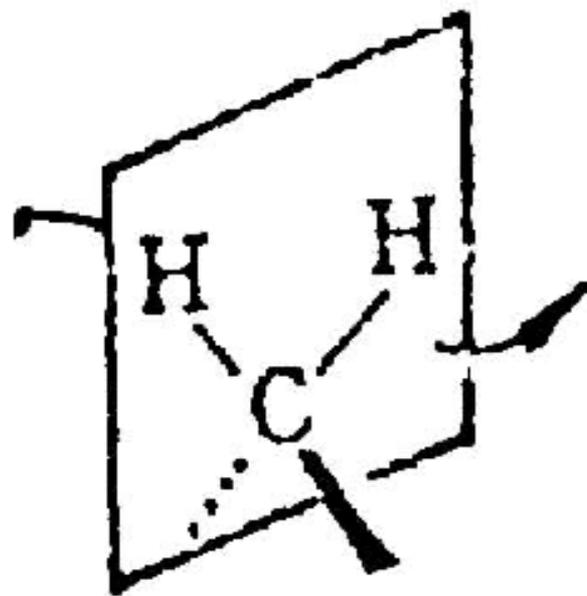
亚甲基的剪式振动和
平面摇摆振动



面外弯曲振动:



面外摇摆弯曲振动
 $\delta \sim 1300\text{cm}^{-1}$



面外卷曲弯曲振动
 $\delta \sim 1250\text{cm}^{-1}$



亚甲基的非平面摇摆振动和卷曲振动

基本振动数:

非线性分子为 $3N-6$, 线性分子为 $3N-5$

H_2O : $N=3$

基本振动数: 3

CO_2 : $N=3$

基本振动数: 4

峰的个数远小于理论计算振动的个数：

1)对称性强的分子偶极矩变化很小或为零，不产生红外吸收；

2)相同频率的振动吸收峰重叠，产生简并；

3)有些振动频率较弱，难以检测出来；有些峰落在仪器检测范围之外。

五、影响基团频率的因素

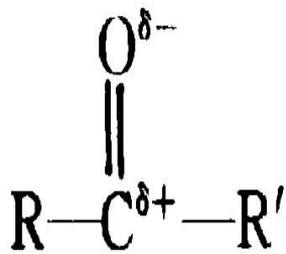
1.内部因素对基团频率的影响

1) 电子效应

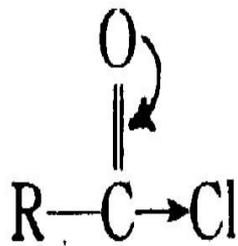
电子效应是通过成键电子起作用，由于化学键的电子云分布不均匀，造成键力常数改变而引起的。

a. 诱导效应(I)

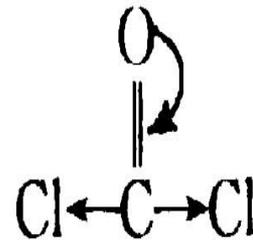
由于取代基具有不同的电负性，通过静电诱导作用，引起分子中电子云分布的变化，从而改变基团的特征频率，这种效应称为诱导效应。



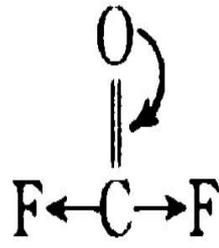
$$\nu_{\text{C=O}} \quad 1715\text{cm}^{-1}$$



$$1800\text{cm}^{-1}$$



$$1828\text{cm}^{-1}$$



$$1928\text{cm}^{-1}$$

诱导效应沿分子中化学键而传递，
和电负性取代基相连的极性共价键，如
—CO—X，随着X基电负性增大，诱导效
应增强。

例如：

RCOR

1715

RCOH

1730

RCOCl

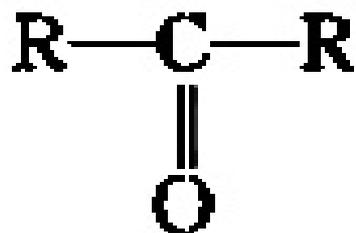
1800

RCOF

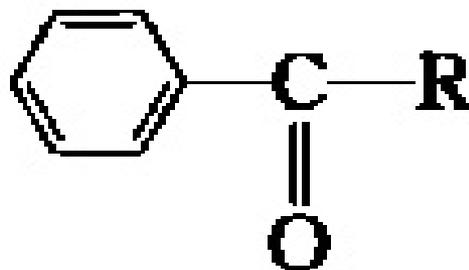
1920

b. 共轭效应(M)

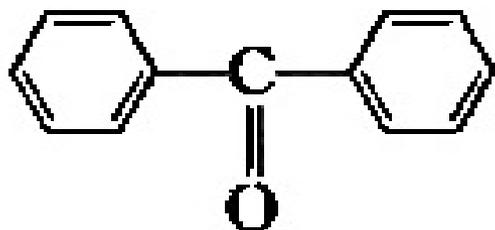
共轭效应引起双键性降低，伸缩振动频率向低波数位移。



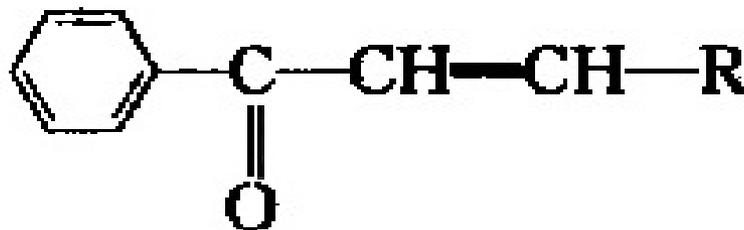
$1710 \sim 1725 \text{cm}^{-1}$



$1695 \sim 1680 \text{cm}^{-1}$



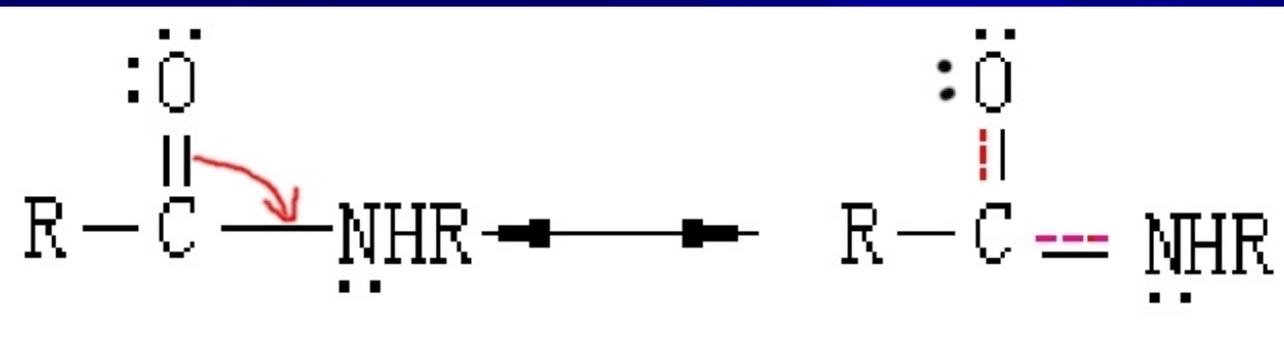
$1667 \sim 1661 \text{cm}^{-1}$



$1667 \sim 1653 \text{cm}^{-1}$

注意：有时在化合物中，I效应与M效应同时存在，如果二者方向不一致，这时应考虑哪个效应起主导作用。

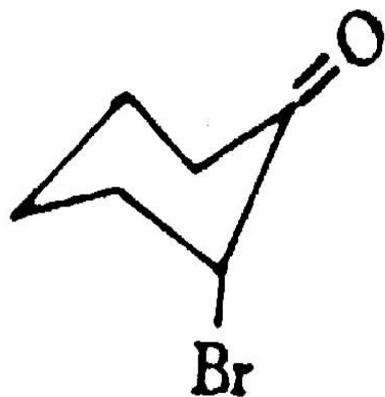
饱和酯的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1735cm^{-1} ， $I > M$



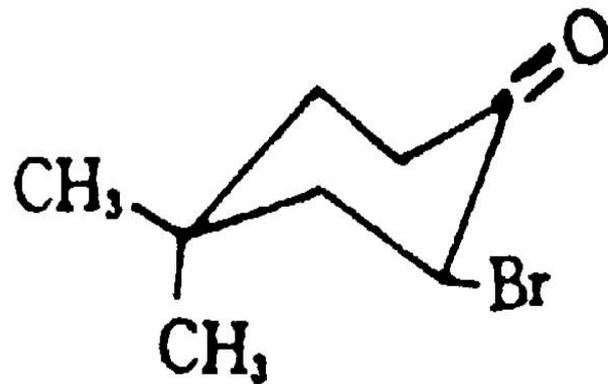
饱和酰胺的
 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1650
 cm^{-1} ， $I < M$

c.场效应

分子内由于相互靠近的基团之间存在空间静电作用而影响吸收频率的效应称为场效应。



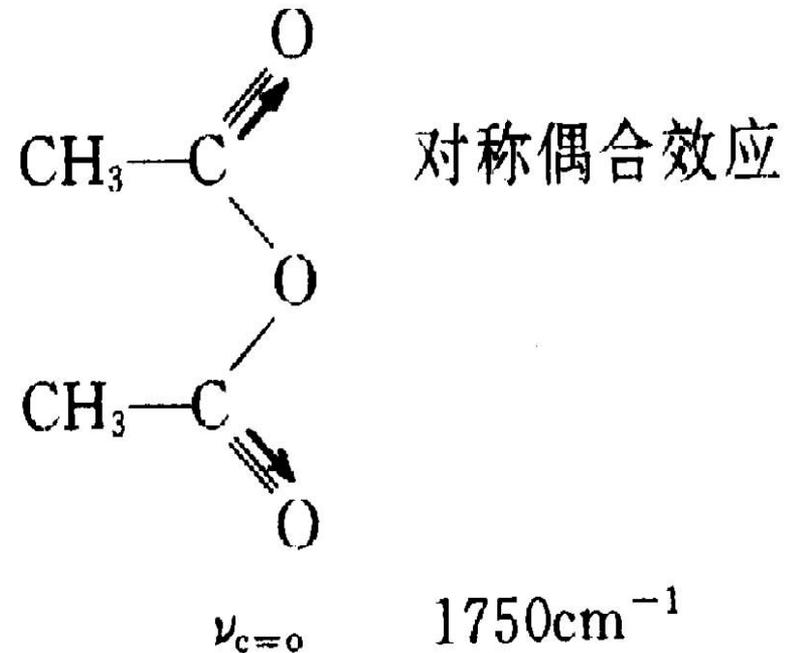
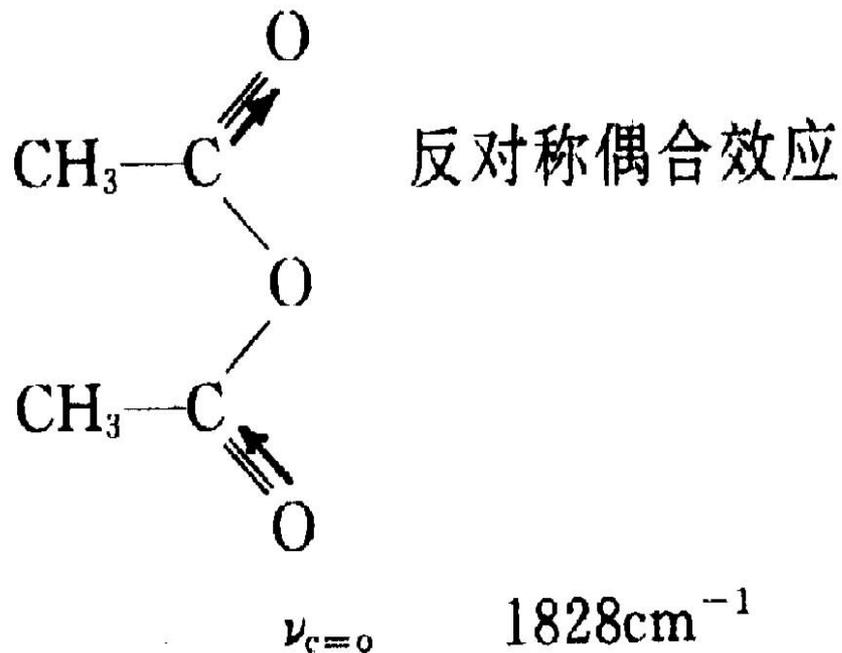
(a) $\nu_{\text{C=O}}$ 1716 cm^{-1}



(b) $\nu_{\text{C=O}}$ 1728 cm^{-1}

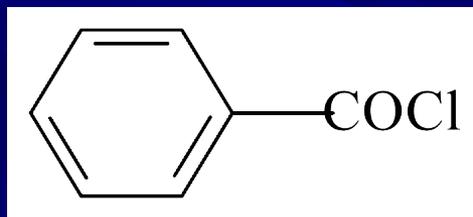
3) 偶合效应

适当结合的两个基团，原来振动频率很接近，它们之间产生相互作用从而使谱线裂分为二，一个高于正常频率一个低于正常频率，这种相互作用称为偶合效应。



4) 费米共振

某一振动的倍频与另一振动的基频接近而发生相互作用，产生很强的吸收峰或者发生分裂的现象。



的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1773cm^{-1} 和 1736cm^{-1} ,

由于 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1774cm^{-1}) 和 C—C 弯曲振动 ($880 \sim 860\text{cm}^{-1}$) 的倍频发生费米共振，使 C=O 峰裂分。



5) 立体障碍

由于立体效应，共轭受限制， $C=O$ 键力常数越大

6) 环的张力

环张力越大， $C=O$ 键力常数越大

2. 外部因素对基团频率的影响

外部因素

1、测定时物质的状态

气态物质光谱因无缔合，吸收带较尖锐

液态和固态分子间力大→缔合或氢键

2、溶剂的影响与选择

溶解性高、吸收小非极性分子



§ 13-3 典型红外谱带吸收范围

一、红外光谱的特征性

基团特征频率：能代表特定基团存在，并有较强吸收的峰称为特征吸收峰，其所对应的位置称为基团特征频率，或基团频率。

例：2800 ~ 3000 cm^{-1} —CH_3 特征峰；

1600 ~ 1850 cm^{-1} —C=O 特征峰；

基团的化学环境不同，特征峰出现位置变化：

$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 1715 cm^{-1} 酮

$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}-$ 1735 cm^{-1} 酯

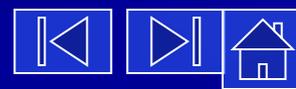
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$ 1680 cm^{-1} 酰胺

常见的有机化合物基团频率出现范围：

$4000 \sim 670 \text{ cm}^{-1}$

官能团区 ($4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$)

指纹区 ($1300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$)



1. $4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$

X—H伸缩振动区 (X: O、N、C、S)

2. $2500 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$

叁键，累积双键伸缩振动区

3. $1900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 双键伸缩振动区

4. $1200 \sim 670 \text{ cm}^{-1}$

X—Y伸缩振动，X—H弯曲振动区



二、有机化合物分子中常见基团吸收峰

一) 官能团区 ($4000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)

1. X—H伸缩振动区($4000\sim 2500\text{ cm}^{-1}$)

1) —O—H

$3650\sim 3200\text{ cm}^{-1}$

确定醇，酚，有机酸



在非极性溶剂中

浓度小 (0.01) , 游离基团, 峰形较尖

$3650-3580 \text{ cm}^{-1}$

浓度大, 缔合作用, 峰形变宽

$3400-3200 \text{ cm}^{-1}$

N—H: $3500-3100 \text{ cm}^{-1}$

正丁醇在氯苯中的红外光谱

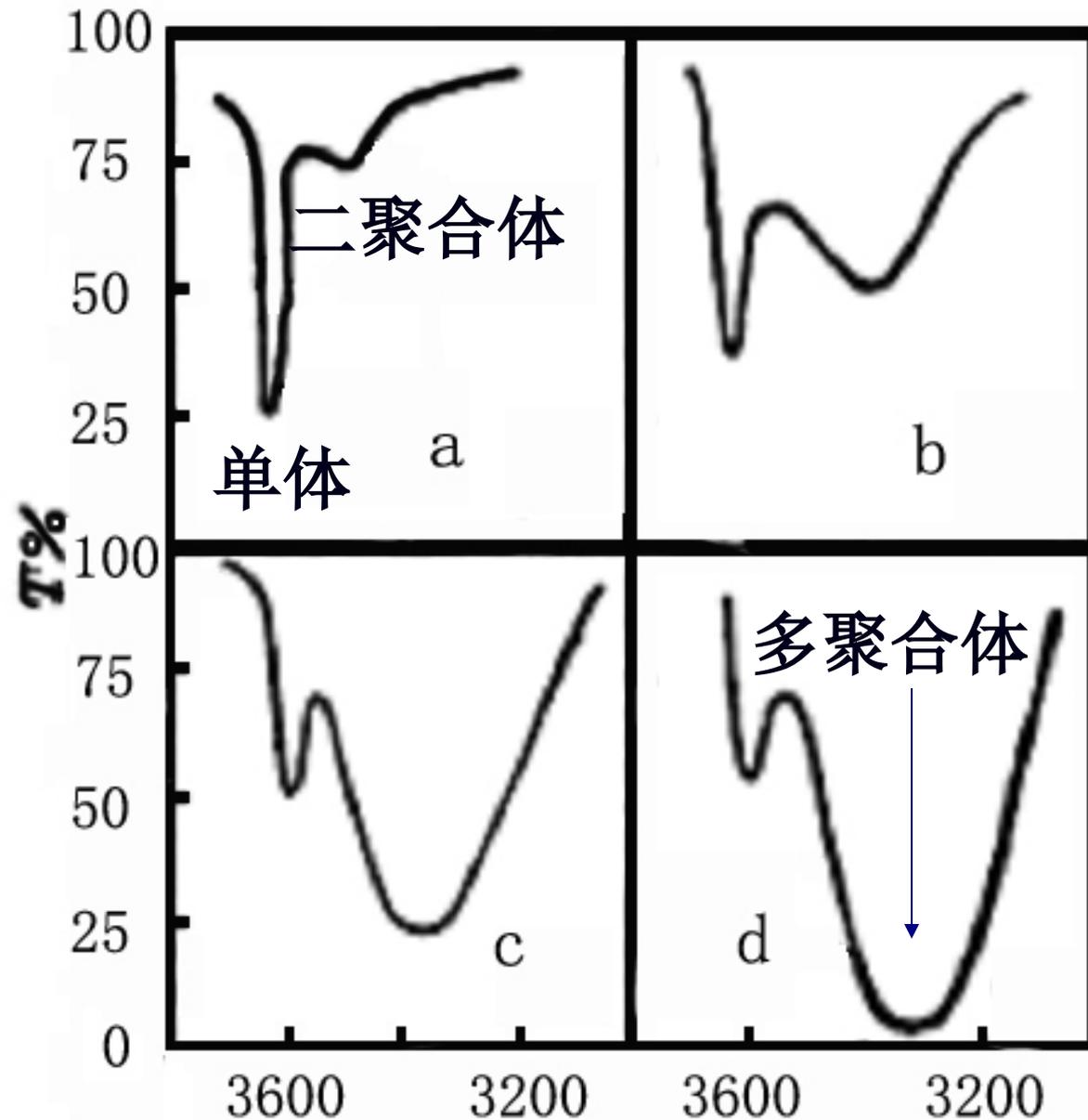
a. 1.4%

b. 3.4%

c. 7.1%

d. 14.3%

重量比



2) 饱和碳原子上的C—H (3000 cm^{-1} 以下)

—CH₃ 2960 cm^{-1} 反对称伸缩振动

2870 cm^{-1} 对称伸缩振动

—CH₂— 2930 cm^{-1} 反对称伸缩振动

2850 cm^{-1} 对称伸缩振动

—C—H 2890 cm^{-1} 弱吸收

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/018143010040006051>