-----分析化学-----

红外分光光度法

一、概述

1.红外区波长范围及分区

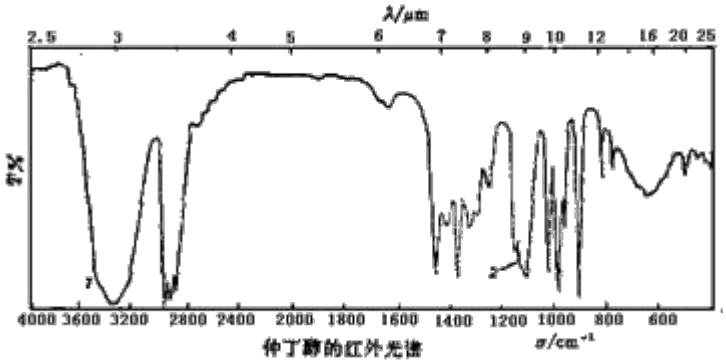
波长范围：0.76μm-1000μm

分区：

区域	波长　μm	波数	能级跃迁类型
近红外区	0.76-2	13158-4000	OH、NH和CH键的倍频吸收区
中红外区	2.5-25	4000-400	分子振动伴随转动
远红外区	25-1000	400-10	分子转动

2.红外吸收光谱的表示方法

多用T-σ 或T-λ曲线来表示



3.IR的特点

适用于气、液、固态样品、且样品用量少。

大多数化合物均有红外吸收，除了单原子分子和同核分子。

红外光谱中的吸收峰较多，特征性强，适合用于定性和结构解析。

红外光谱仪的价格相对低廉。

定量分析灵敏度差，准确度低，主要用于定性分析。

不适合作含水样品的分析。

二、基本原理

分子振动和红外吸收

吸收峰的位置

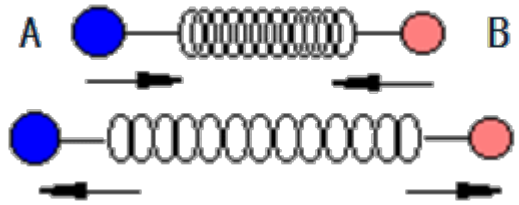
吸收峰的强度

1.分子振动和红外吸收

双原子分子的振动与红外吸收

分子振动　简单的双原子A-B间的振动可近似地用谐振子模型来描述

振动频率可由虎克定律和牛顿定律推导出来



A、B 视为两个刚性小球

化学键视为质量忽略不计的弹簧

A、B 间的振动视为简谐振动

A-H键的伸缩振动

虎克定律

$F=-k\triangle X$

牛顿定律

$F=ma=md^2(\triangle X)/dt^2 \Rightarrow -k\triangle X=md^2(\triangle X)/dt^2$

$\triangle X=A\cos 2\pi \nu t$

一般双原子间的伸缩振动 $\Rightarrow \nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

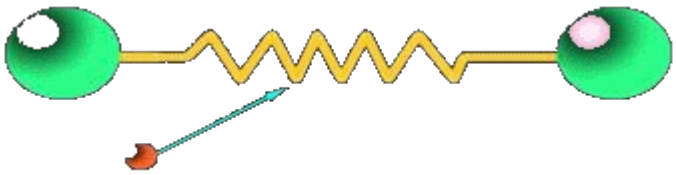
$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 或 \quad \sigma=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ为双原子的折合质量 $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$

红外吸收

入射光频率与分子振动频率相等时，分子将吸收入射光，振动振幅加大，产生吸收光谱，因此，所吸收光的频率为：

$$\nu_{\text{红}}=\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 或 \quad \sigma_{\text{红}}=\sigma=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



多原子分子振动形式

伸缩振动 γ　　弯曲振动 δ

（1）伸缩振动

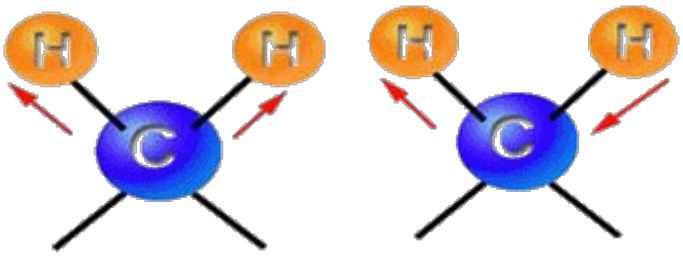
键长变化但键角不变的振动

它包括两种类型

对称伸缩振动　γ^{s}

反称伸缩振动　γ^{as}

亚甲基的伸缩振动



$\upsilon_{CH_2}^{as}$ $\upsilon_{CH_2}^{s}$

（2）弯曲振动

键角发生周期性变化，但键长不变的振动。

它包括以下几种类型

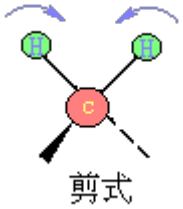
面内弯曲振动⇦ AX_2

面外弯曲振动

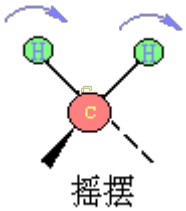
变形振动 ⇦AX_3

面内弯曲振动 （β）

剪式振动 （δ）

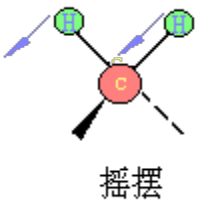


面内摇摆振动 （ρ）

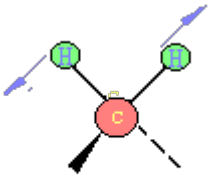


面外弯曲振动 （γ）

面外摇摆振动 （ω）



扭曲振动（τ）



扭曲

变形振动

对称变形振动 （δ^{s}）

不对称变形振动 （δ^{as}）

（3）振动自由度

双原子分子：一种振动形式

多原子分子：振动形式复杂，可以分解为许多简单的基本振动。基本振动的数目称为振动自由度，可以用作估计基频峰的可能数目。

振动自由度的计算

分子的运动形式分为：平动、振动和转动，则：振动自由度=总自由度-平动自由度-转动自由度

设：分子含有 N 个原子

则：总自由度为 3N, 平动自由度为 3

转动自由度为 3（对于非线形分子）

或 2（对于线形分子）

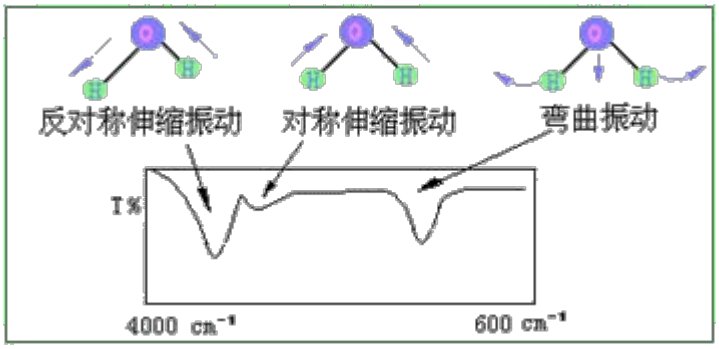
振动自由度

非线形分子 线形分子

3N-6 3N-5

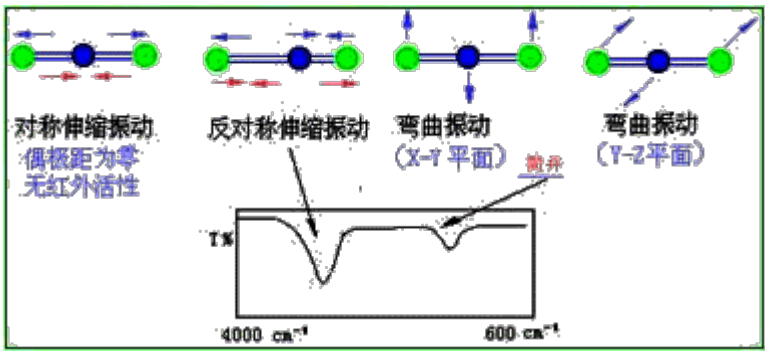
H_2O 分子的振动自由度

3×3-6=3



CO_2 的振动自由度

3×3-5=4



基频峰数目与振动自由度

通常，基频峰数目<振动自由度

原因：简并

红外非活性振动

仪器的分辨率或灵敏度不够高

产生红外吸收峰的条件

1.辐射恰好提供物质产生振动跃迁所需的能量。

2.辐射与物质间有相互偶合作用，即振动过程有偶极矩变化。

2.吸收峰的位置（峰位）

（1）基本振动频率

$$\sigma=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \Longrightarrow \sigma=1302\sqrt{\frac{k}{\mu'}}$$

σ：振动频率，单位为 cm^{-1}

k：化学键力常数，单位为 $10^5 dyn \cdot cm^{-1}$

μ’：折合质量，以分子量计

讨论：

$$\sigma=1302\sqrt{\frac{k}{\mu'}}$$

基本振动频率与化学键力常数成正相关，与折合质量成负相关

折合质量越小，振动频率越高。

折合质量相同，键力常数越大，振动频率越高。

uC≡C ＞ uC=C ＞ uC－C

2060 1680 1190 （cm^{-1}）

折合质量相同， 通常u>b>g。

含氢官能团的伸缩振动的吸收峰出现在高波数区

原因：折合质量近于1，小于其他官能团

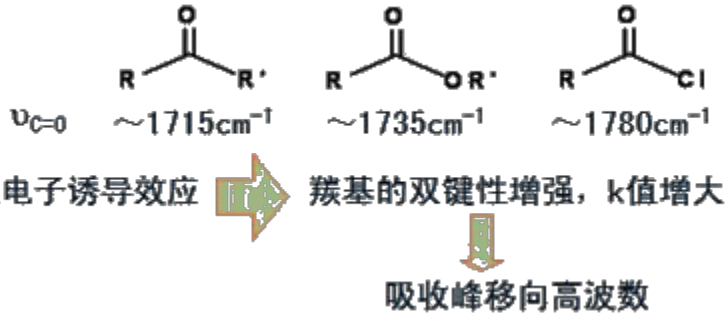
含双键和三键官能团的伸缩振动的吸收峰出现在高波数区

原因：双键和三键的键力常数分别为单键的两倍和三倍。

峰位的影响因素

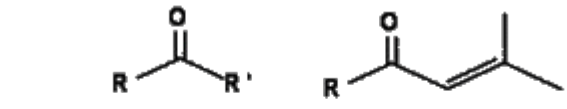
（1）诱导效应 电子效应

以羰基为例：



（2）共轭效应 电子效应

以羰基为例：



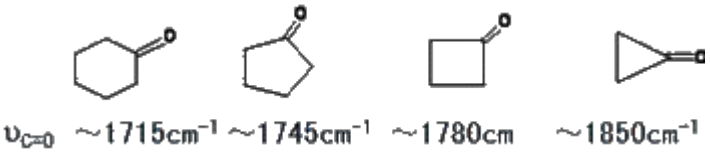
共轭效应使π电子离域 → 羰基的双键性减弱，k值减小 → 吸收峰移向低波数

（3）环的张力 空间效应

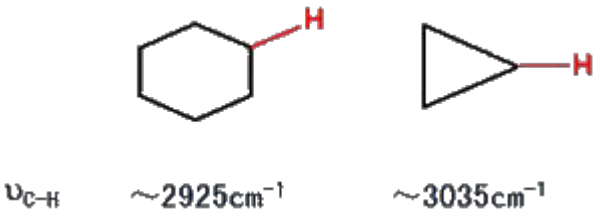
环张力加大： 环外键的伸缩振动的吸收峰移向高波数

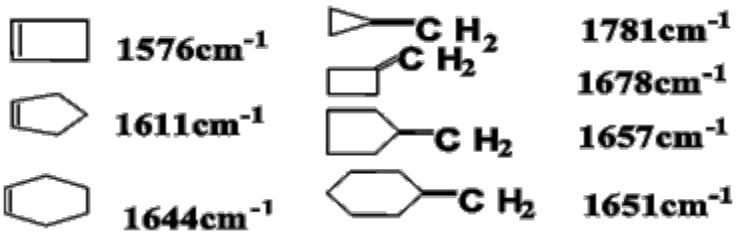
环内键的伸缩振动的吸收峰移向低波数

例：脂环酮羰基



脂环上的亚甲基



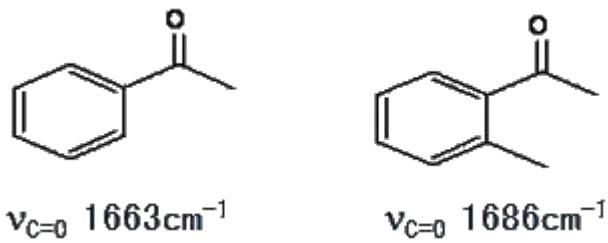


环外双键的 $u_{C=C}$ 随环的减小而增加。

环内双键的 $u_{C=C}$ 变化趋势与环外双键相反。

（4）空间障碍 空间效应

共轭体系具有共平面的性质，由于空间障碍使共平面性被偏离或被破坏时，吸收峰移向高波数。



（5）氢键的影响

氢键的形成 → 吸收峰移向低波数

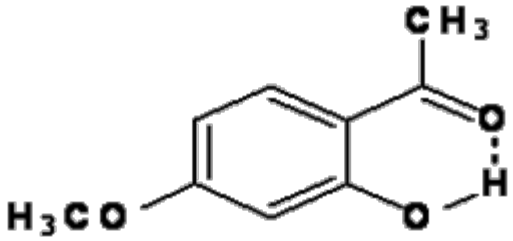
→ 吸收强度增加

例 1：醇羟基的吸收峰

游离态 二聚体 多聚体

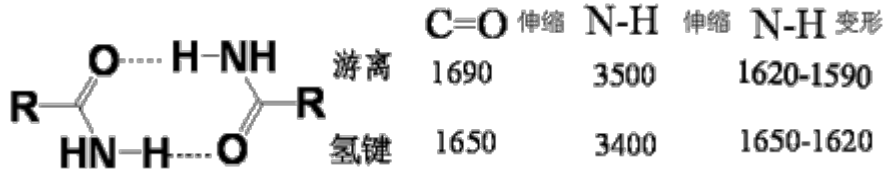
u_{O-H} 3610-3640cm^{-1} 3500-3600cm^{-1} 3200-3400cm^{-1}

例 2



u_{O-H} 2835cm^{-1} （普通酚 OH 为 3705-3720cm^{-1}）

$u_{C=O}$ 1623cm^{-1} （普通酚酮为 1670-1700cm^{-1}）



分子内氢键 其谱带的位置不受浓度的影响

分子间氢键 其谱带的位置受浓度的影响

可由此判断氢键的类型

3.吸收峰的强度

取决于 取决于

吸收峰强度 → 跃迁几率 → 偶极矩的变化

偶极矩的变化（△m）越大，吸收峰的强度越大

nC=O 的强度 > nC=C 的强度

三、红外光谱与分子结构的关系

红外吸收的波段

特征的红外吸收

1.红外吸收波段

红外谱图按波数可分为以下六个区

4000-2500cm^{-1} X-H 伸缩振动区

2500-2000cm^{-1} 三键伸缩振动区

2000-1500cm^{-1} 双键伸缩振动区

1500-1300cm^{-1} C-H 弯曲振动区

1300-910cm^{-1} 单键伸缩振动区

910cm^{-1} 以下 苯环和烯的不饱和 C-H 弯曲振动

4000-2500cm^{-1}

X-H 的伸缩振动区，X 包括 C、N、O、S 等

（1）u_{OH}

游离羟基： 3610-3640cm^{-1}，峰形尖锐
形成氢键的羟基：向低波数移动，峰形宽而钝，强度增大
羧酸上的羟基：在 2500-3500cm^{-1} 形成一个很宽的峰。
（2）u_{NH}
游离胺基的吸收在 3300-3500cm^{-1}，氢键缔合后向低波数移约 100cm^{-1}。
各种类型胺基的吸收峰特点

伯胺：两个吸收峰， $\upsilon_{NH_2}^{as}$ 3360cm^{-1}

$\upsilon_{NH_2}^{as}$ 3200cm^{-1}

仲胺：一个吸收峰，u_{NH} 3300cm^{-1}
叔胺：没有吸收峰
谱带的强度较 u_{OH} 的强度弱。
（3）u_{CH}
不饱和碳的 u_{CH}>3000cm^{-1}，且吸收峰的强度低。
$u_{\equiv CH}$ 3300cm^{-1}，峰形尖锐
$u_{=CH}$ 3000-3100cm^{-1}
饱和碳的 u_{CH}<3000cm^{-1}
一般可见 4 个峰：2960cm^{-1}、2870cm^{-1}
2925cm^{-1}、2850cm^{-1}
次甲基的吸收峰强度弱，基本观察不到。
2500--2000cm^{-1}
三键和累积双键的伸缩振动区
如： －C≡C－ 、－C≡N、C=C=C、－N=C=O 等
炔基 $u_{C\equiv C}$ 2100-2260cm^{-1}
除末端炔基外，非对称二取代乙炔的吸收峰弱
对称二取代乙炔无吸收峰
与不饱和键共轭时，向低波数移动，强度减弱
氰基 $u_{C\equiv N}$ ～2240cm^{-1}
吸收峰较 $u_{C\equiv C}$ 的强
2000-1500cm^{-1}
双键的伸缩振动区
羰基 $u_{C=O}$ 1650-1900cm^{-1}，峰形尖锐或稍宽，强度大
烯基 $u_{C=C}$ 1600-1670cm^{-1}，强度中等或较低
苯环的骨架振动吸收峰为～1450cm^{-1}、～1500cm^{-1}
～1580cm^{-1}、～1600cm^{-1}
1450cm^{-1} 与 C-H 的弯曲振动吸收重叠，特征性差
其它三处吸收不一定同时存在，只要有一处吸收，
原则可以判断芳环的存在。
杂芳环与苯环有类似的吸收峰
1500-1300cm^{-1}
主要提供 C-H 弯曲振动的信息

甲基：d^{as} ～1380cm^{-1}、d^{s} ～1460cm^{-1}

若前一吸收峰分叉

形成两个强度相近的谱带　　形成两个强度不同的谱带

偕二甲基　　叔丁基

亚甲基：d～1470cm^{-1}

1500-1300cm^{-1}

单键的伸缩振动（u_{C-O}、u_{C-N}、u_{C-C}）

含氢基团的某些弯曲振动

含重原子双键（P=O、P=S 等）的伸缩振动

特点；这个区域的红外吸收信息丰富

910cm^{-1}以下

苯环和烯的不饱和 C-H 弯曲振动

苯环的 $g_{=CH}$ 910-650cm^{-1}, s

单取代：　770-730，710-690

1,2 取代：　770-735

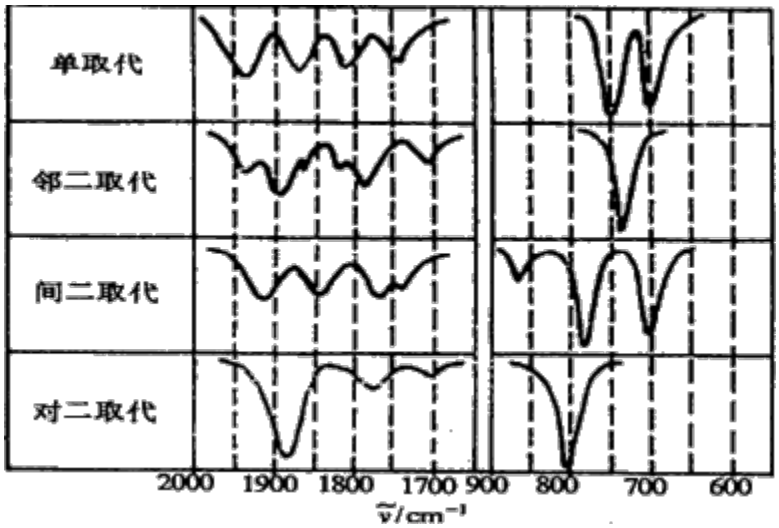
1,3 取代：　990-860（m）,810-750，710-690

1,4 取代：　860-800

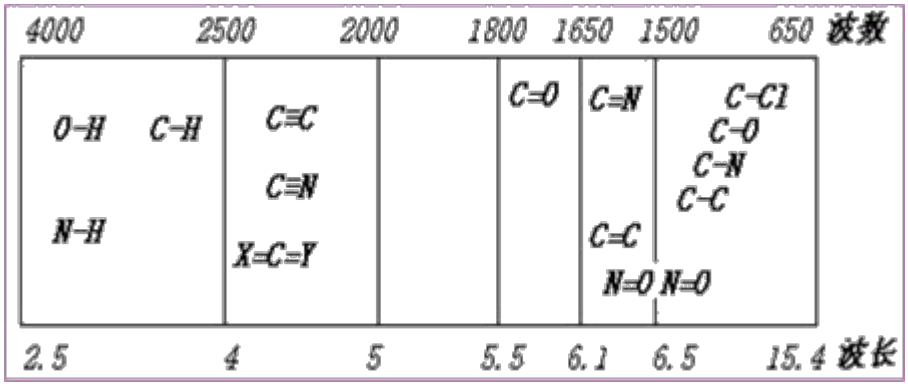
1,3,5 取代：865-810，730-675

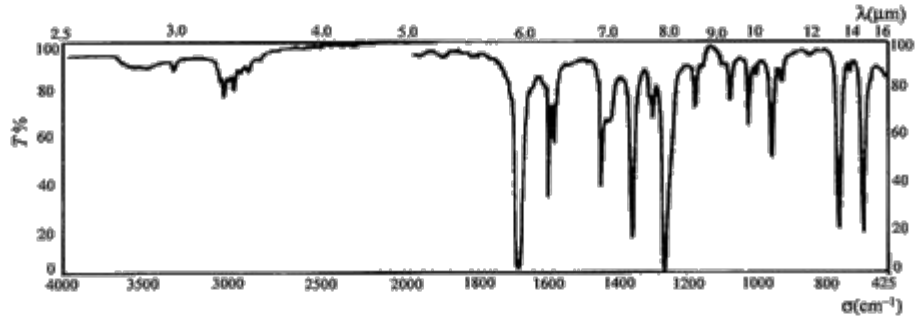
1,2,4 取代：900-860，860-810

苯衍生物的红外光谱图



各种键伸缩振动吸收峰位置示意图





2.特征区和指纹区

	特征区	指纹区
范围	4000-1300cm^{-1}	1300-400cm^{-1}
特点	①吸收峰少，易辨认 原则上均可找到归属 ② 反映某种官能团的存在，特征性强	①吸收峰多，重叠，大部分难以归属 ② 反映细微变化，对结构有高度敏感性，尤如指纹
用途	确定官能团信息	定性

3.各类化合物的红外吸收光谱特征

脂肪烃类

（1）烷烃

u_{C-H} 3000-2850cm^{-1}（s）

甲基、亚甲基的弯曲振动

d^{as} ～1460cm^{-1}、d^{s} ～1380cm^{-1}（甲基）

d～1470cm^{-1}（亚甲基）

r_{CH2} ～720cm^{-1}

该吸收峰用于鉴定$(CH_2)_n$结构

n<4 时，吸收带很弱

n>4 时，可见明显的吸收带

正己烷的红外谱图

（2）烯烃

$u_{=CH}$ 3100-3000cm^{-1}（m）

$u_{C=C}$ 1650cm^{-1}（w）

对称烯烃，$u_{C=C}$吸收强度为零

与其它基团发生共轭时，$u_{C=C}$降低 10-30cm^{-1}

强度增加

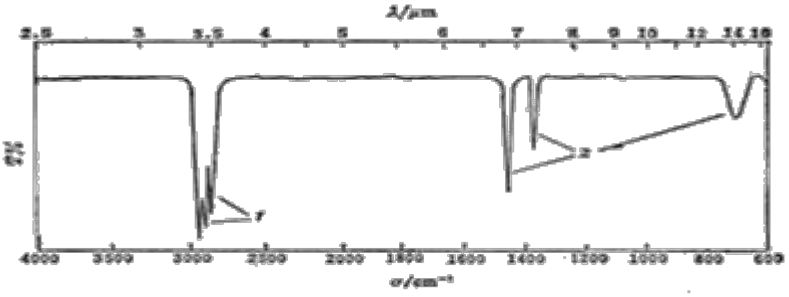


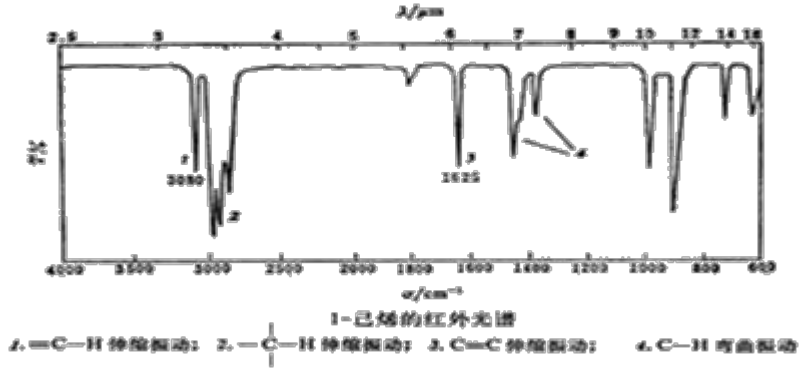
图 11-11　正己烷的红外光谱

1. C—H 伸缩振动；2. C—H 弯曲振动

$g_{=CH}$ 1000-650cm^{-1}（s）

用于确定烯的取代类型

1-己烯的红外谱图



1-己烯的红外光谱

1. =C—H 伸缩振动；2. —C—H 伸缩振动；3. C=C 伸缩振动；4. C—H 弯曲振动

（3）炔烃

$u_{\equiv CH}$ ～3300cm^{-1}

$u_{C\equiv C}$ ～2200cm^{-1}

芳香烃类

$\upsilon_{=CH}$ 3100-3000cm^{-1}（m）

$\upsilon_{C=C}$ 1600-1450cm^{-1}（m 或 s）　} 确定苯环的取代位置

$\gamma_{=CH}$ 910-665cm^{-1}（s）

$\gamma_{=CH}$ 的倍频与合频峰　} 苯环的特征吸收

2000-1660cm^{-1}（w）

醇、酚和醚类

u_{C-O} 1250-1000cm^{-1}（s），醇、酚、醚均有该峰

不对称醚：u^{as} 和 u^{s} 两个峰

醇、酚、对称或基本对称的醚：一个峰

u_{OH} 3650-3200cm^{-1}，仅醇、酚有该峰

游离的 OH：u_{OH} 3650-3590cm^{-1}

缔合的 OH：u_{OH} 3500-3200cm^{-1}

羰基化合物

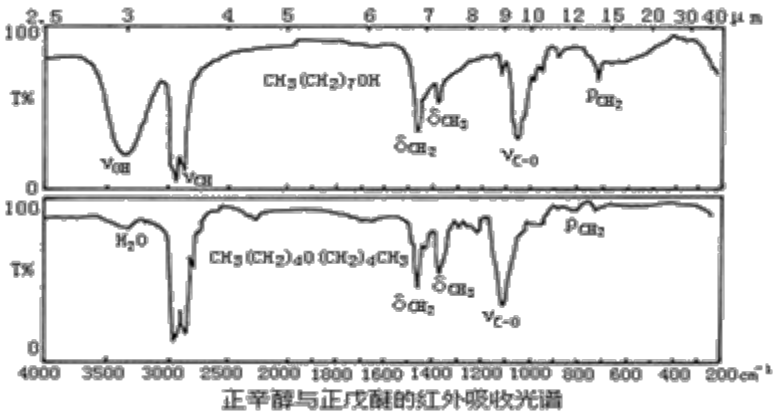
特点：均有 $u_{C=O}$ 吸收

该峰常为谱图最强峰，易识别。

不同类型羰基化合物的 $u_{C=O}$ 的大小顺序：

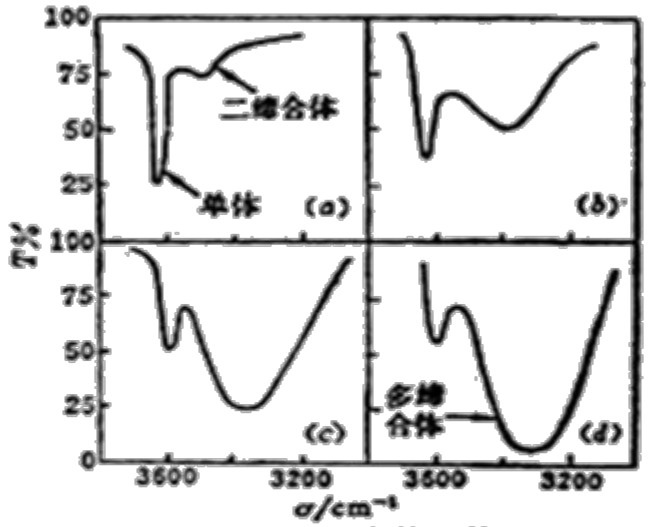
酸酐～1810	醛类～1725	↑
～1760	酮类～1715	
酰氯～1800	羧酸～1710	增大
酯类～1735	酰胺～1690	

醇、醚的红外谱图

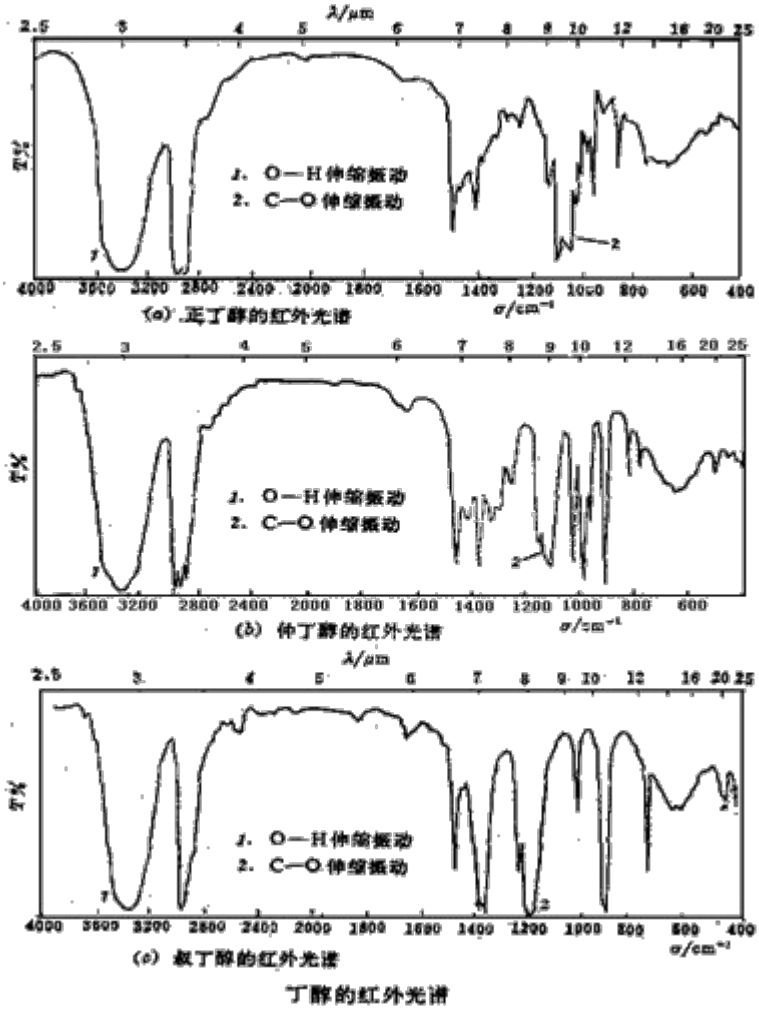


正辛醇与正戊醚的红外吸收光谱

醇

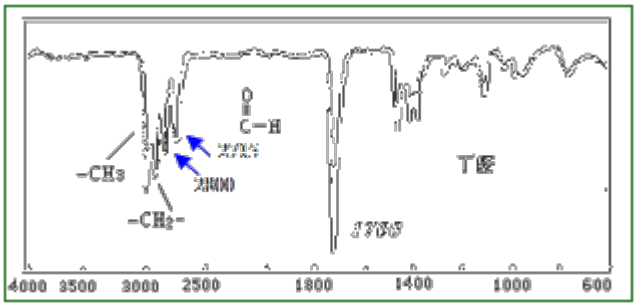


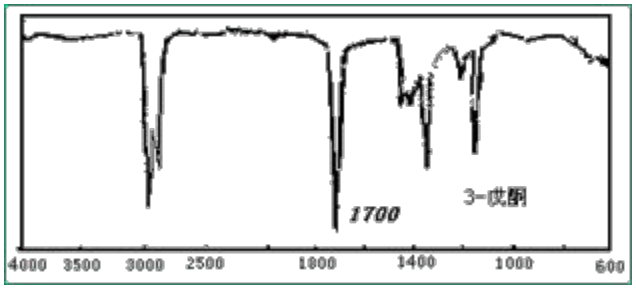
正丁醇在氯苯中的红外光谱
（羟基的伸缩振动吸收位置）
(a) 1.4%;(b) 3.4%;(c) 7.1%;
(d) 14.3%正丁醇（重量比）



丁醇的红外光谱

丁醛





3-戊

酸

u_{OH} 3400-2500cm^{-1}，宽峰

$u_{C=O}$ 1740-1650cm^{-1}（S）

u_{C-O} 1320-1200cm^{-1}（s）

酯

$u_{C=O}$ ～1735cm^{-1}（S）

u_{C-O} 1280-1100cm^{-1}，双峰

有时 u^{as} 强，掩盖 u^{s}

酸酐

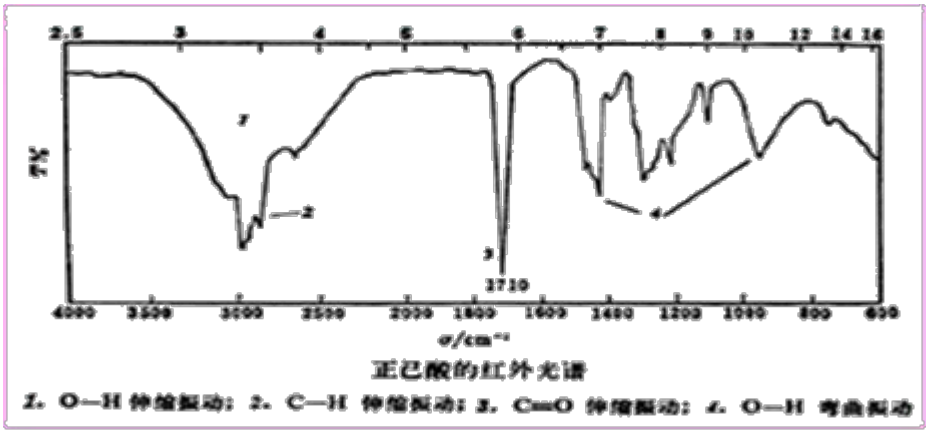
$u_{C=O}$ 双峰

u^{as} 1850-1800cm^{-1}

u^{s} 1780-1740cm^{-1}

u_{C-O} 1170-1050cm^{-1}（s）

正己酸



正己酸的红外光谱

1. O—H 伸缩振动；2. C—H 伸缩振动；3. C=O 伸缩振动；4. O—H 弯曲振动

丙酐

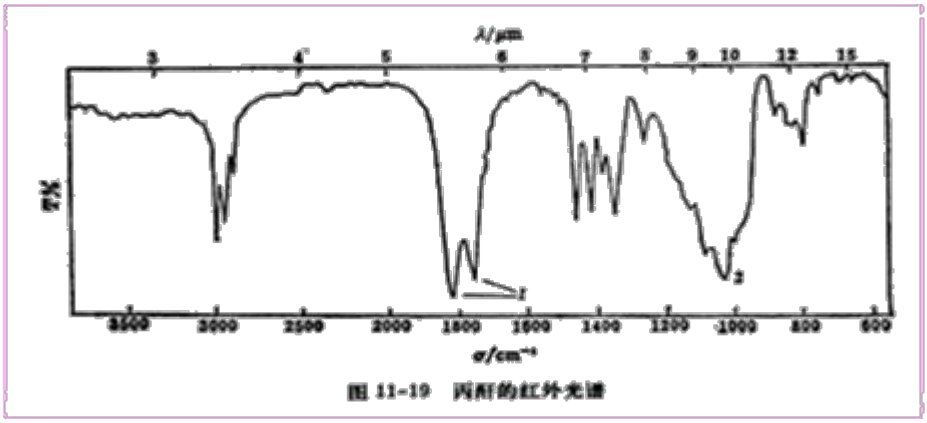


图 11-19 丙酐的红外光谱

含氮化合物

胺类

① u_{NH} 3500-3300cm^{-1}（m）

② b_{NH} 1650-1550cm^{-1}

③ g_{NH} 900-650cm^{-1}（s）

④ u_{C-N} 1340-1020cm^{-1}（m）

伯胺：①②③④

双峰

仲胺：①②③④

单峰

叔胺：④

酰胺类

u_{NH} 3500-3100cm^{-1}

$u_{C=O}$ 1680-1630cm^{-1}（s）

b_{NH} 1640-1550cm^{-1}（s）

u_{C-N} 1340-1020cm^{-1}（m）