

红外光谱

- 红外光谱的基本概念
- 红外光谱仪及样品制备技术
- 红外光谱与分子结构的关系
- 红外图谱解析
- 红外光谱的应用

红外光谱的基本概念

红外光区分三个区段：

近红外区：0.75~2.5 μm ，13333~4000/ cm ，泛音区（用于研究单键的倍频、组频吸收）

中红外区：2.5~25 μm ，4000~400/ cm ，基频振动区（各种基团基频振动吸收）

远红外区：25 μm 以上，转动区（价键转动、晶格转动）

- **红外光谱的产生：**

用波长2.5~25 μm ，频率4000~400/ cm 的光波照射样品，引起分子内振动和转动能级跃迁所产生的吸收光谱。

各种振动方式及能量

- 分子振动方式分为:

伸缩振动 ----- 对称伸缩振动 ν_s
----- 反对称伸缩振动 ν_{as}
弯曲振动 ----- 面内弯曲振动 ----- 剪式振动 δ_s
----- 平面摇摆 γ
----- 面外弯曲振动 ----- 非平面摇摆 ω
----- 扭曲振动 τ

- 按能量高低为: $\nu_{as} > \nu_s > \delta_s$
高频区 \leftarrow \rightarrow 低频区

- 红外光谱的选律:使分子偶极矩发生改变的振动是红外活性的.

振动自由度和峰数

- 含 n 个原子的分子，自由度为：

线性分子有 $3n-5$ 个

非线性分子有 $3n-6$ 个

理论上每个自由度在IR中可产生1个吸收峰，实际上IR光谱中的峰数少于基本振动自由度，原因是：

- 1 振动过程中，伴随有偶极矩的振动才能产生吸收峰
- 2 频率完全相同的吸收峰，彼此发生简并（峰重叠）
- 3 强、宽峰覆盖相近的弱、窄峰
- 4 有些峰落在中红外区之外
- 5 吸收峰太弱，检测不出来

常见术语

- 基频峰、倍频峰、合频峰、热峰
- 基频峰是分子吸收光子后从一个能级跃迁到相邻的高一能级产生的吸收。 $V=0 \rightarrow V=1$
- 倍频峰(2ν)是分子吸收比原有能量大一倍的光子之后, 跃迁两个以上能基产生的吸收峰, 出现在基频峰波数 n 倍处。 2ν 为弱吸收。
- 合频峰是在两个以上基频峰波数之和(组频 $\nu_1 + \nu_2$)或差($\nu_1 - \nu_2$)处出现的吸收峰。合频峰均为弱峰。
- 热峰来源于跃迁时低能级不是基态的一些吸收峰。

红外吸收强度及其表示符号

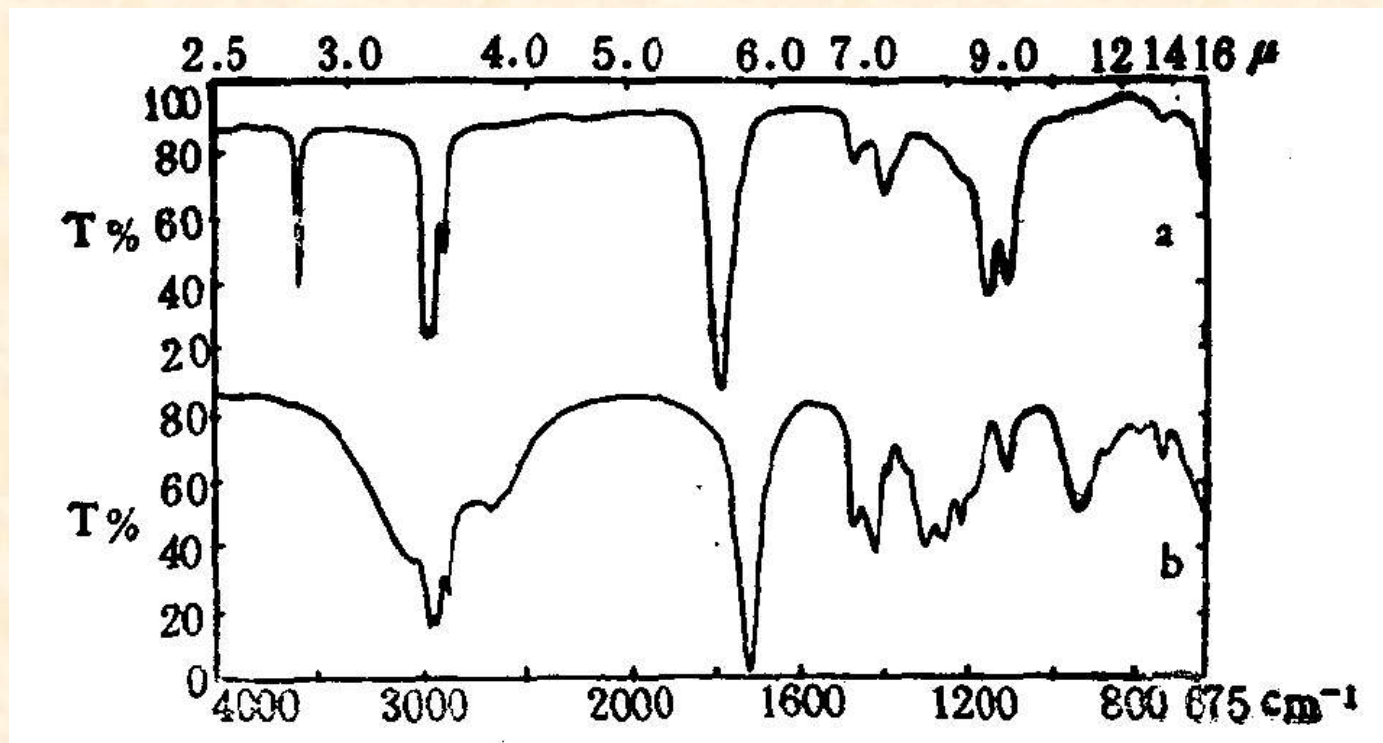
摩尔消光系数 (ϵ)	强度	符号
>200	很强	VS
75~200	强	S
25~75	中等	M
5~25	弱	W
0~5	很弱	VW

影响红外光谱吸收频率的因素

- 外在因素
- 内部因素
 - 质量效应
 - 电子效应
 - 空间效应
 - 氢键效应
 - 偶极场效应
 - 振动的偶合

外在因素（测定条件）

样品所处物态、制备样品的方法、溶剂的性质、氢键、结晶条件、吸收池厚度、色散系统以及测试温度等



正己酸在液态和气态的红外光谱

a 蒸气 (134°C) b 液体 (室温)

质量效应

X-H 键的伸缩振动波数 (cm^{-1})

化学键	波数 (cm^{-1})	化学键	波数 (cm^{-1})
C-H	3000	F-H	4000
		Cl-H	2890
C=C-H	3100-3000	Br-H	2650
		I-H	2310
Ar-H	3100-3000	Si-H	2150
		Ge-H	2070
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	Sn-H	1850

电子效应

诱导效应、中介效应、和共轭效应

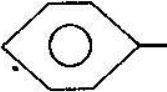
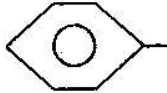
• 诱导效应

诱导效应对 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的影响 (纯品)

组别	化合物	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O}) / \text{cm}^{-1}$
I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1 715
	$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1 720
	$\text{F}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1 730
	$(\text{Cl}-\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	1 735
	$(\text{F}-\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	1 750
	$\text{Cl}_3\text{CCOCH}_3$	1 765
	F_3CCOCH_3	1 760
	$\text{FCl}_2\text{CCOCFCl}_2$	1 785
	$(\text{F}_2\text{ClC})_2\text{C}=\text{O}$	1 790
II	CH_3COOH	$\begin{cases} 1\,795 \\ 1\,775 \end{cases}$ (气相, 200℃)
	$\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$	1 820 (气相)

共轭效应：共轭效应使不饱和键的波数显著降低

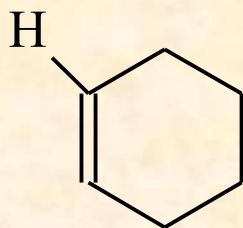
共轭效应对不饱和键振动波数的影响（纯物质）

组别	化合物	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})/\text{cm}^{-1}$
I	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1 648		
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1 597 (as) ^①		
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1 640 (s) ^②		
		1 598 (as)		
II	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$		1 715	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$		1 687	
	 COCH_3		1 683	
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$		1 660	
III	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$			2 247
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$			2 221
	 $\text{C}\equiv\text{N}$			2 229

空间效应：环张力，

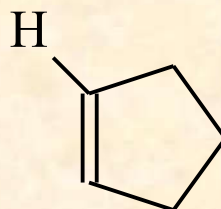
环张力对红外吸收波数的影响：

环数减小，环的张力增大，环外双键加强，吸收频率增大，
环内双键减弱，吸收频率减小

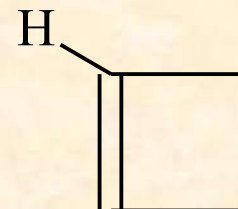


$\nu_{\text{C}=\text{C}}$

1645cm^{-1}



1610cm^{-1}



1565cm^{-1}

$\nu_{\text{C}-\text{H}}$

3017cm^{-1}

3040cm^{-1}

3060cm^{-1}

偶极场效应

- 偶极场效应 (Field effect)是通过分子内空间相对位置起作用的，只有在立体结构上互相靠近的基团之间才能产生F效应，例如：
- 环己酮 4, 4-二甲基环己酮 2-溴-环己酮 4, 4-二甲基-2-溴-环己酮
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1712 1712 1716 1728
- α -氯代丙酮的三个异构体的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收频率不同

氢键效应

- 氢键使吸收峰向低波数位移，并使吸收强度加强，例如：
- α - 和 β -羟基蒽醌
- β -二酮
- β -酮酯

振动耦合效应

- 当一个化学键的伸缩振动与另一个化学键的振动吸收频率很接近时，就会发生振动耦合。振动耦合的结果是吸收峰发生分裂，强度加强。
- 费米共振：一个化学键的某一种振动的基频和他自己或另一个连在一起的化学键的某一种振动的倍频或组频很接近时，可以发生耦合，这种耦合成为费米共振。如：
 - **-CHO**的C-H伸缩振动2830~2695
 - 与C-H弯曲振动1390的倍频2780 发生费米共振，结果产生2820和2720二个吸收峰。

影响红外光谱吸收强度的因素

振动中偶极矩的变化幅度越大，吸收强度越大

- 极性大的基团，吸收强度大，C=O 比 C=C 强，C≡N 比 C≡C 强
- 使基团极性降低的诱导效应使吸收强度减小，使基团极性增大的诱导效应使吸收强度增加。
- 共轭效应使 π 电子离域程度增大，极化程度增大，吸收强度增加。
- 振动耦合使吸收增大，费米振动使倍频或组频的吸收强度显著增加。
- 形成氢键使振动吸收峰变强变宽。
- 能级跃迁的几率， $v=0 \rightarrow v=2$ 比 $v=0 \rightarrow v=1$ 能阶大，但几率小，吸收峰弱

FTIR光谱仪的优点

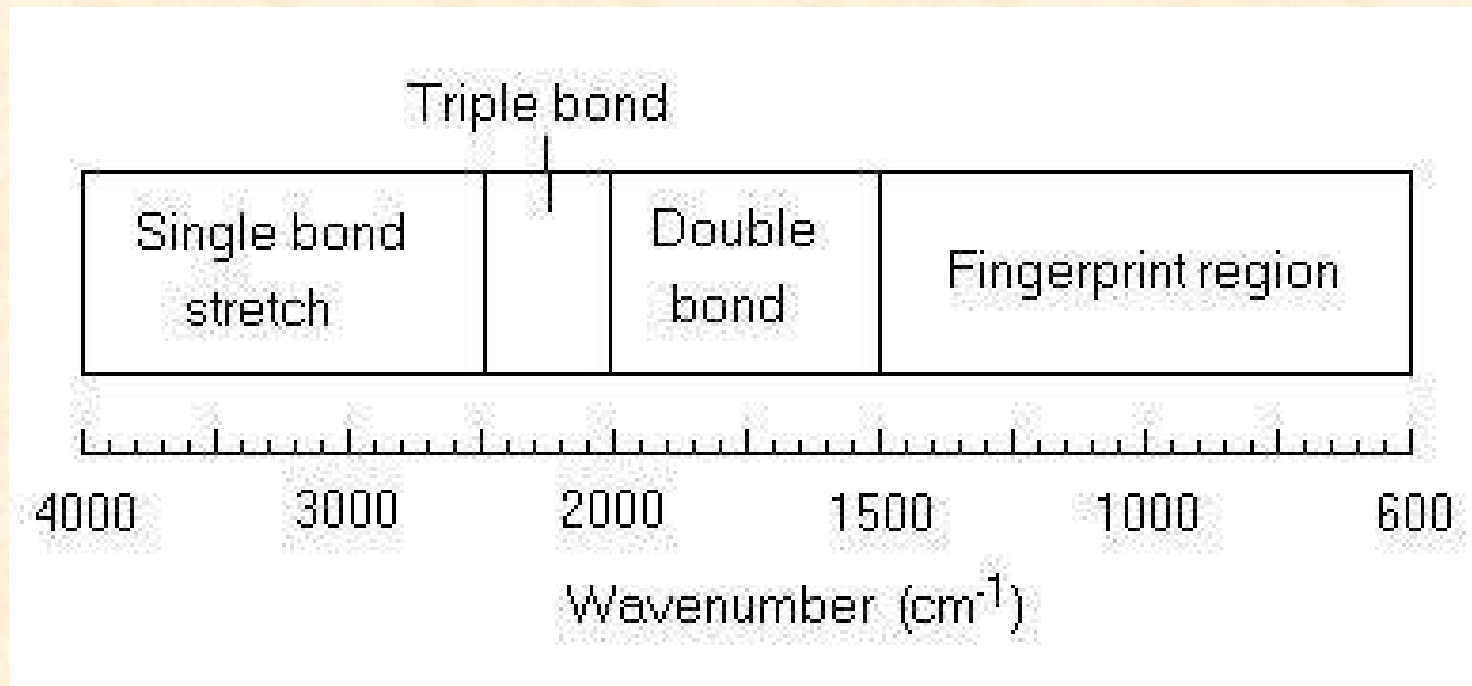
- 扫描速度快（几十次/秒），信号累加，信噪比提高（可达60:1）。
- 光通量大，所有频率同时测量，检测灵敏度高，样品量减少。
- 扫描速度快，可跟踪反应历程，作反应动力学研究，并可与GC、LC联用。
- 测量频率范围宽，可达到 $4500\sim 6\text{cm}^{-1}$
- 杂散光少，波数精度高，分辨率可达 $0.05/\text{cm}$
- 对温度、湿度要求不高。
- 光学部件简单，只有一个动镜在实验中运动，不易磨损。

红外光谱的测定方法

- 样品要求：干燥无水、浓度适当、多组分样要先分离
- 固体样品：溴化钾压片法
糊状法（加石蜡油 Nujol调成糊状）
溶液法（溶剂 CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 ）
薄膜法（高分子化合物）
- 液体样品：液膜法
溶液法（水溶液样品可用 AgCl 池子）
- 气体样品：气体样品槽

红外光谱的分区

- 400-2500 cm^{-1} :这是X-H单键的伸缩振动区。
- 2500-2000 cm^{-1} :此处为叁键和累积双键伸缩振动区
- 2000-1500 cm^{-1} :此处为双键伸缩振动区
- 1500-600 cm^{-1} :此区域主要提供C-H弯曲振动的信息



影响双键碳碳伸缩振动吸收的因素

- 对称性：对称性越高，吸收强度越低。
- 取代基：与吸电子基团相连，振动波数下降。
- 取代基的质量效应：双键上的氢被氘取代后，波数下降10-20厘米⁻¹。
- 共轭效应：使波数下降约30厘米⁻¹。

醇、酚和醚

醇和酚存在三个特征吸收：羟基OH 伸缩振动和弯曲振动，C-O伸缩振动。

基团	吸收位置 (cm^{-1})	说明
$\nu_{\text{O—H}}$	3650~3580 (游离) 3550~3450 (二聚体) 3400~3200 (多聚体) 3600-2500 (分子内缔合)	尖 中强，较尖 强，宽 宽，散
$\delta_{\text{C—O}}$	1050 (伯) 1100 (仲) 1150 (叔) 1200 (酚)	强，酚的吸收峰发生裂分，峰形特别
$\delta_{\text{H—O}}$	1500~1250 650	面内弯曲，强，宽 面外弯曲，宽

胺、亚胺和胺盐

特征吸收	化合物		吸收峰位置 (cm^{-1})	吸收峰特征
NH伸缩振动	伯胺类		3500-3300	两个峰，强度中
	仲胺类		3500-3300	一个峰，强度中
	亚胺类		3400-3300	一个峰，强度中
NH弯曲振动	伯胺类		1650-1590	强度强，中
	仲胺类		1650-1550	强度极弱
C-N振动	芳香胺	伯	1340-1250	强度强
		仲	1350-1280	强度强
		叔	1360-1310	强度强
	脂肪胺		1220-1020	强度中，弱
				强度弱

红外图谱解析

- 红外光谱的分区
- 红外标准谱图及检索
 - 萨特勒红外谱图集是较常用的谱图集，数据库，网上资源
- 红外图谱的解析步骤
- 红外图谱的解析实例

红外光谱的分区

- $400\text{-}2500\text{cm}^{-1}$:这是X-H单键的伸缩振动区。
- $2500\text{-}2000\text{cm}^{-1}$:此处为叁键和累积双键伸缩振动区
- $2000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$:此处为双键伸缩振动区
- $1500\text{-}600\text{cm}^{-1}$:此区域主要提供C-H弯曲振动的信息

红外图谱的解析步骤

- 化合物类型的判断
 - 有机物和无机物
 - 饱和化合物与不饱和化合物
 - 烯烃或芳烃
- 推断可能含有的功能团
 - 先看特征频率区（3600-1350），再看指纹区（1350-400）。
 - 先看强峰，再看弱峰
 - 先找特征吸收峰，再找相关峰佐证
- 计算分子的不饱和度，根据不饱和度的结果推断分子中可能存在的官能团。
- 根据吸收峰的位置、强度、形状分析各种官能团及其相对关系，推出化合物的化学结构

红外光谱技术的进展及其应用

- 红外显微镜(IR microscope)
- 漫反射傅立叶变换红外光谱技术 (diffuse reflectance spectroscopy, DRS)
- 衰减全反射傅立叶变换红外光谱技术 (attenuated total internal reflectance FTIR, ATR-FTIR)
- 光声光谱技术 (photoacoustic spectroscopy, PAS)
- 红外联用技术: 气相色谱/红外联用 (GC/IR) 技术、超临界流体色谱与红外光谱联用

衰减全反射傅立叶变换红外光谱技术具有以下优点

不破坏样品，不需要对样品进行分离和制样，对样品的大小、形状没有特殊要求。

2) 可测量含水和潮湿的样品。

3) 检测灵敏度高，测量区域小，检测点可为数微米。

4) 能得到测量位置物质分子的结构信息，某化合物或官能团空间分布的红外光谱图象及微区的可见显微图象。

5) 能进行红外光谱数据库检索以及化学官能团辅助分析，以确定物质的种类和性质。

6) 操作简便、自动化，用计算机进行选点、定位、聚焦和测量。