



红外光谱 (Infrared Spectrometry)



红外光谱的定义

↑ 当样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子吸收某些频率的辐射，并由其振动运动或转动运动引起偶极矩的净变化，产生的分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁，从而形成的分子吸收光谱称为红外光谱。又称为分子振动转动光谱。





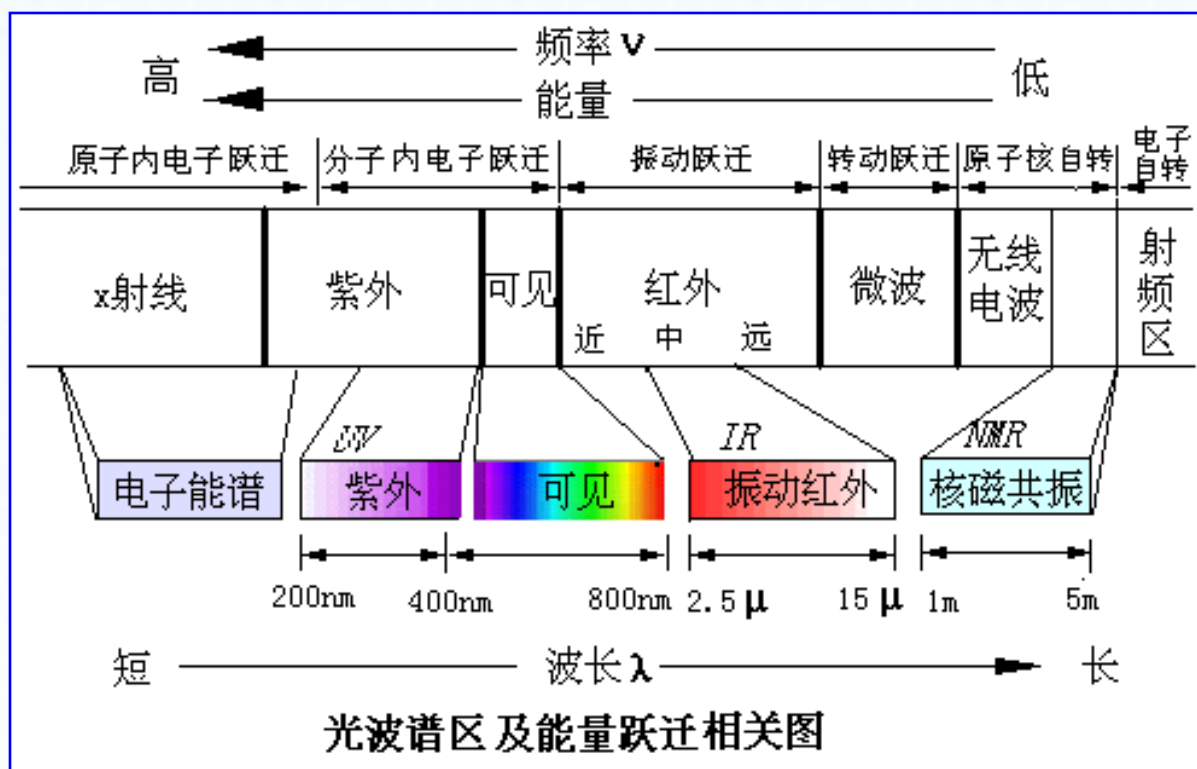
第一部分 原理



概述

分子中基团的振动和转动能级跃迁产生：振-转光谱

辐射→分子振动能级跃迁→红外光谱→官能团→分子结构



红外光区的划分

- 红外光区分成三个区:近红外区、中红外区、远红外区。
- 其中中红外区是研究和应用最多的区域,一般说的红外光谱就是指中红外区的红外光谱。

■ 红外光区的划分如下表:

区域名称		波长 (μm)	波数 (cm^{-1})	能级跃迁类型
近红外区	泛频区	0.75-2.5	13158-4000	OH、NH、CH键的倍频吸收
中红外区	基本振动区	2.5-25	4000-400	分子振动/伴随转动
远红外区	分子转动区	25-300	400-10	分子转动

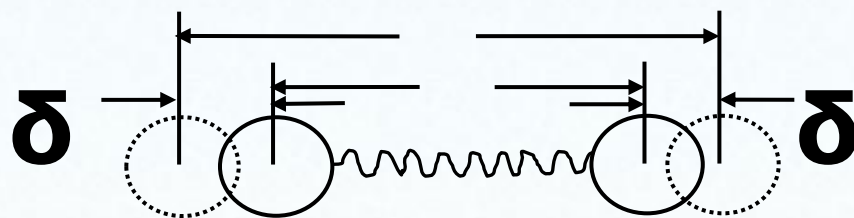
$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda(\mu\text{m})}$$



分子振动方式

1) 双原子分子的振动

用经典力学方法把双原子分子的振动形式用两个刚性小球的弹簧振动来模拟，如下图所示：



双原子分子振动示意图

影响基本振动频率的直接因素是相对原子质量和化学键的力常数。



2) 多原子分子的振动

对于多原子分子，由于一个原子可能同时与几个其它原子形成化学键，它们的振动相互牵连，不易直观地加以解释，但可以把它振动分解为许多简单的基本振动，即简正振动。

一般将振动形式分成两类：伸缩振动和变形振动。

a. 伸缩振动(ν_s ν_{as})

原子沿键轴方向伸缩，键长发生变化而键角不变的振动称为伸缩振动。它又分为对称伸缩振动(ν_s) 和不对称伸缩振动(ν_{as})。

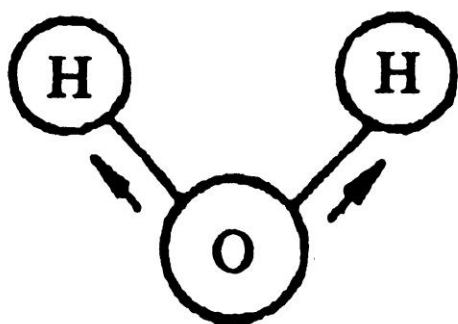
b. 变形振动（又称弯曲振动或变角振动，用符号 δ 表示）

基团键角发生周期变化而键长不变的振动称为变形振动。变形振动又分为面内变形振动和面外变形振动。

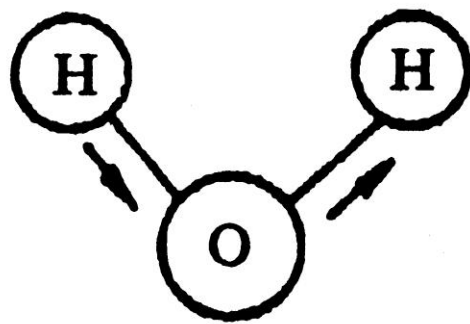


水分子

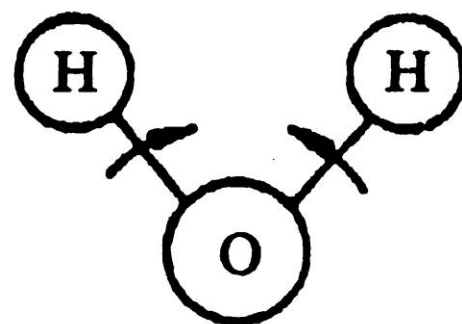
水分子是非线型分子，振动自由度： $3 \times 3 - 6 = 3$ 个振动形式，分别为不对称伸缩振动、对称伸缩振动和变形振动。这三种振动皆有偶极矩的变化是红外活性的。 如图所示：



对称伸缩
 $\nu_s: 3652 \text{ cm}^{-1}$



不对称伸缩
 $\nu_{as}: 3756 \text{ cm}^{-1}$



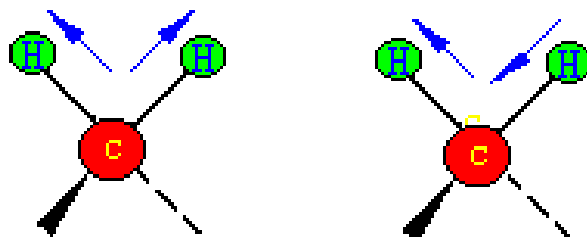
弯曲振动
 $\delta: 1595 \text{ cm}^{-1}$



亚甲基

伸缩振动

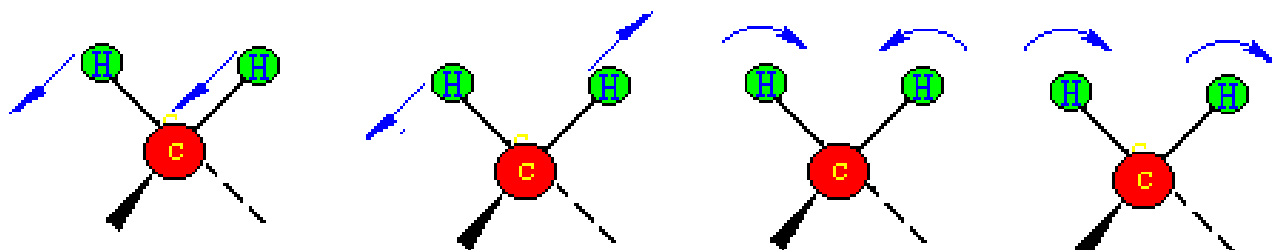
亚甲基：



对称伸缩振动 σ_s : 2926 cm^{-1} 反对称伸缩振动 σ_{as} : 2853 cm^{-1}
(强吸收 S)

变形振动

亚甲基



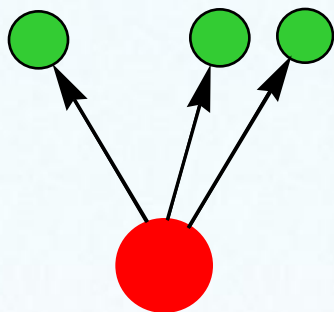
摇摆 (面外) ν : 1306-1303 cm^{-1} 扭曲 τ : 1250 cm^{-1} 剪式 (面内) δ : 1468 cm^{-1} 摇摆 ρ : 720 cm^{-1}
(弱吸收 W) (中等吸收 M)



甲基的振动形式

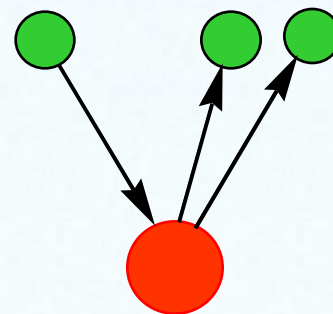
伸缩振动

甲基：



对称

$$\nu_s(\text{CH}_3) \\ 2870 \text{ cm}^{-1}$$

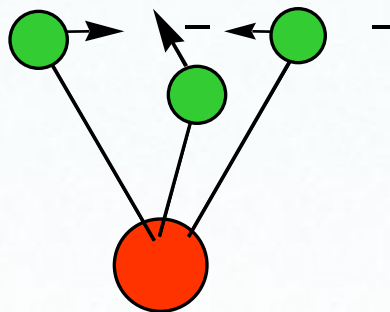


不对称

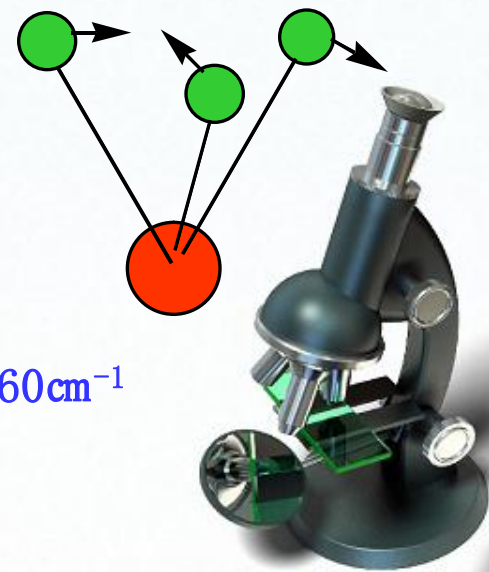
$$\nu_{as}(\text{CH}_3) \\ 2960 \text{ cm}^{-1}$$

变形振动

甲基



$$\delta_s(\text{CH}_3) 1380 \text{ cm}^{-1}$$



$$\delta_{as}(\text{CH}_3) 1460 \text{ cm}^{-1}$$

红外活性分子和非红外活性分子

产生红外吸收的分子称为红外活性分子，如 CO_2 分子；反之为非红外活性分子，如 O_2 分子。

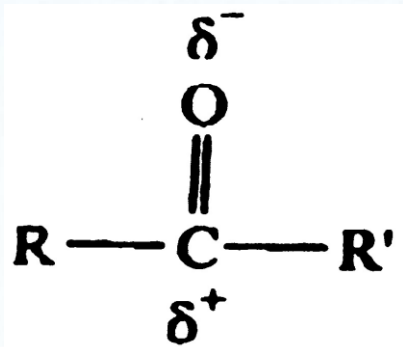


红外光谱的三要素

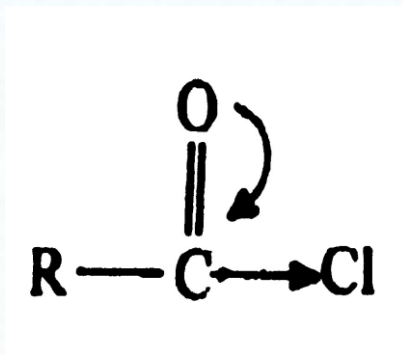
1. 峰位

分子内各种官能团的特征吸收峰只出现在红外光波谱的一定范围，
如：**C=O**的伸缩振动一般在**1700 cm⁻¹**左右。

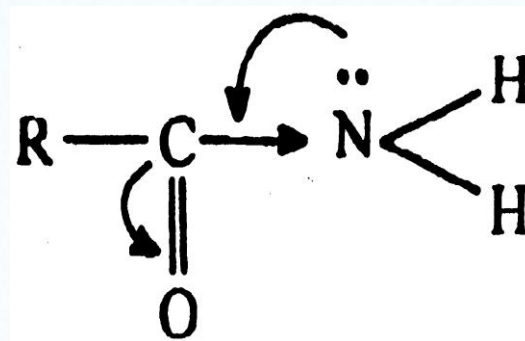
以下列化合物为例加以说明：



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



$$\nu_{\text{C=O}} \approx 1780 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=O}} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$$



红外光谱的三要素

2.峰强

红外吸收峰的强度取决于分子振动时偶极矩的变化，振动时分子偶极矩的变化越小，谱带强度也就越弱。

一般说来，极性较强的基团(如**C=O**、**C-X**)振动，吸收强度较大；极性较弱的基团(如**C=C**、**N-C**等)振动，吸收强度较弱；红外吸收强度分别用很强(**vs**)、强(**s**)、中(**m**)、弱(**w**)表示。

3.峰形

不同基团的某一种振动形式可能会在同一频率范围内都有红外吸收，如**-OH**、**-NH**的伸缩振动峰都在3400~3200 cm^{-1} 但二者峰形状有显著不同。此时峰形的不同有助于官能团的鉴别。



第二部分 红外光谱的应用



- ↑ 红外光谱的最大特点是具有特征性，谱图上的每个吸收峰代表了分子中某个基团的特定振动形式。
- ↑ 定性分析
- ↑ 定量分析



定性分析

↑ 已知物的鉴定 谱图库搜索、 比对算法

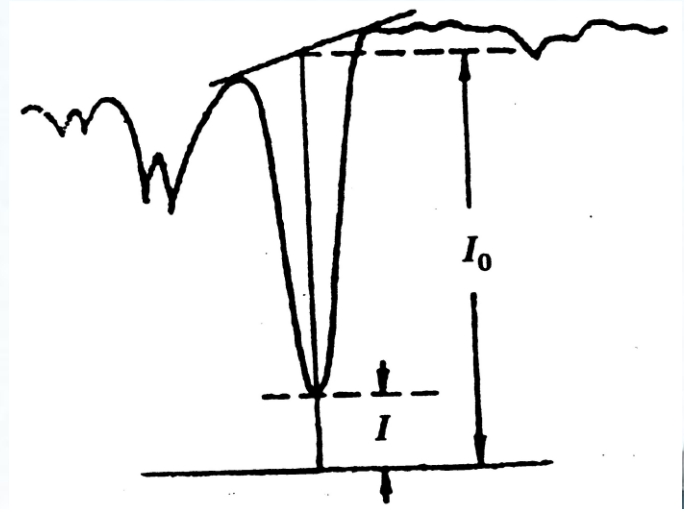
↑ 未知物的鉴定 谱图解析

↑ 首先应了解样品的来源、用途、制备方法、分离方法、理化性质、元素组成及其它光谱分析数据如UV、NMR、MS等有助于对样品结构信息的归属和辨认。



定量分析

Lambert-Beer定律
定量时吸光度的测定常用基线法。如图所示,图中 I 与 I_0 之比就是透射比。



基线的画法

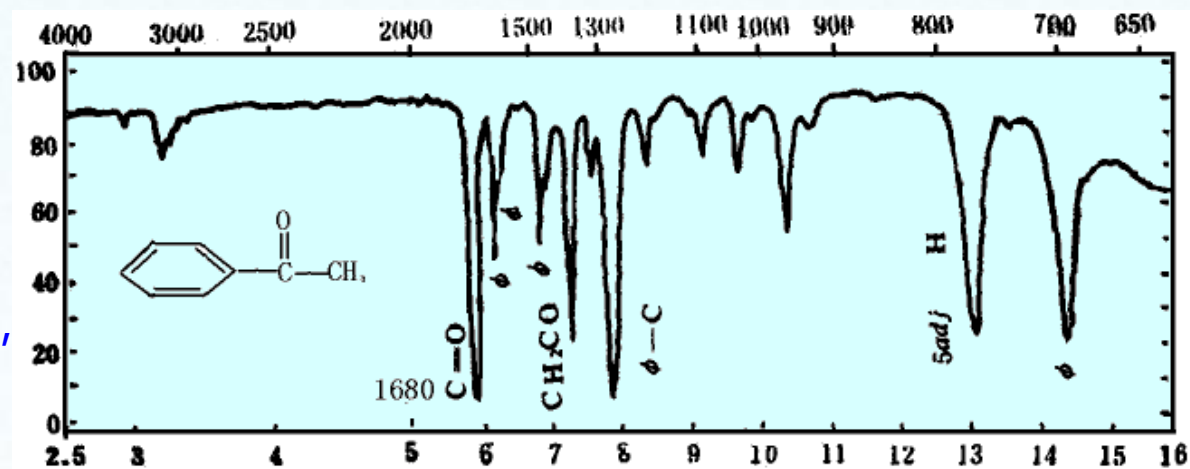


红外光谱与有机化合物结构—谱图解析

红外光谱图：

纵坐标为吸收强度，
和波数 $1/\lambda$
单位： cm^{-1}

可以用峰数，峰位，峰形，
峰强来描述。



应用：有机化合物的结构解析。

定性：基团的特征吸收频率；

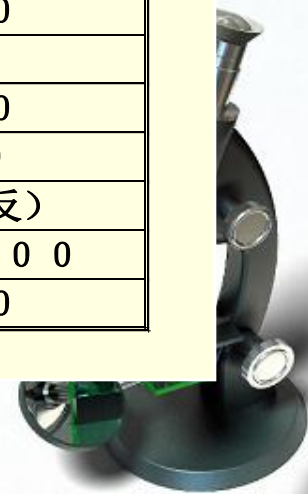
定量：特征峰的强度；



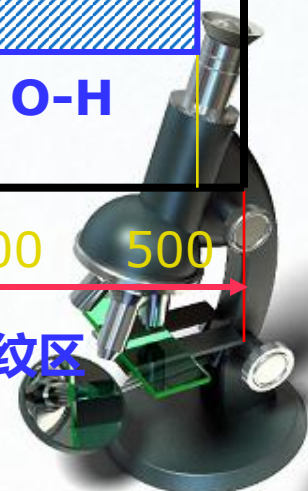
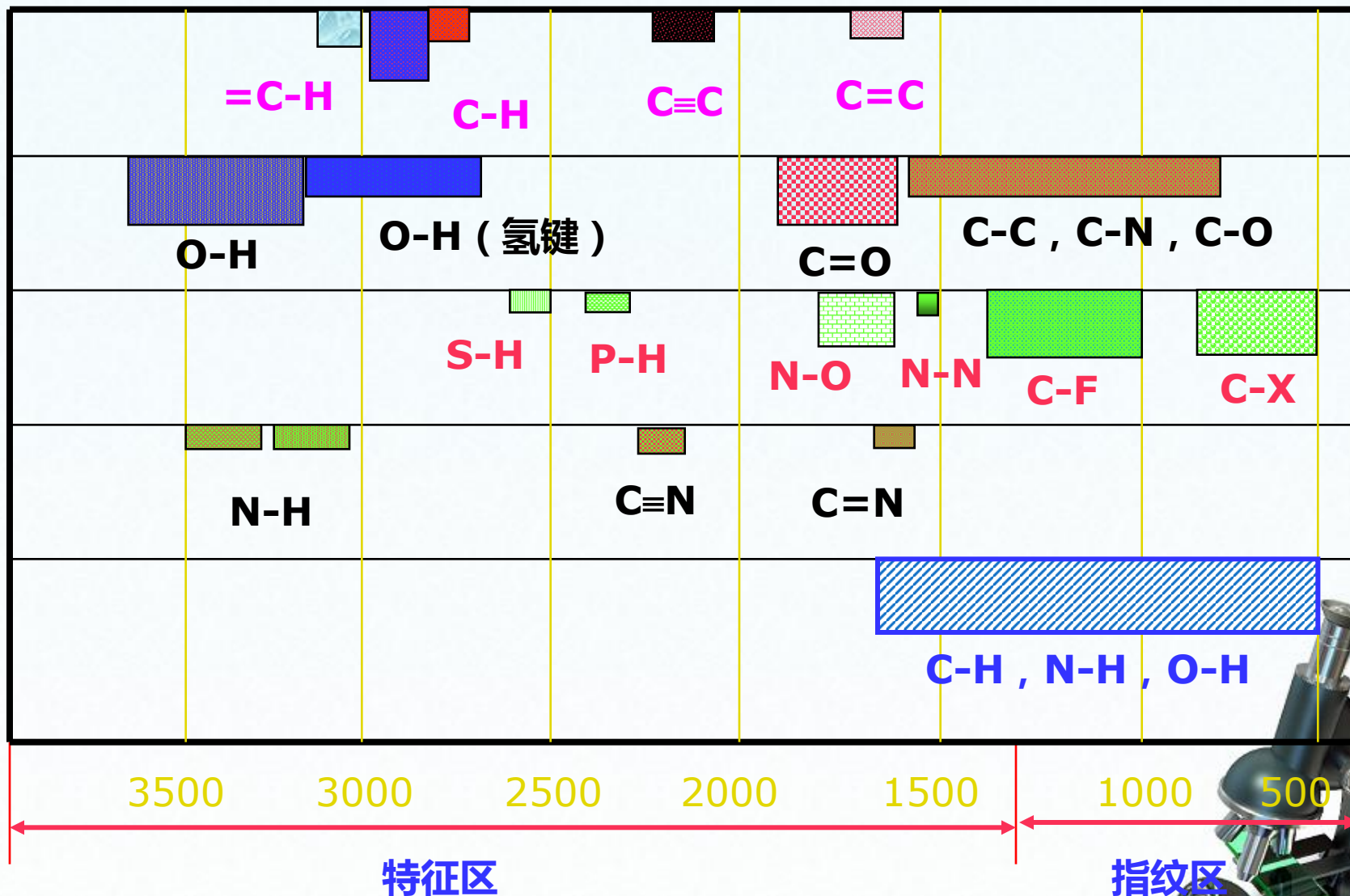
基团吸收带数据

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 C—H	3 3 3 0
			Ar—H	3 0 6 0
			=C—H	3 0 2 0
		饱和氢	—CH ₃	2 9 6 0, 2 8 7 0
			—CH ₂ —	2 9 2 6, 2 8 5 3
			—CH ₂ — \equiv	2 8 9 0
		三键	$\text{C}\equiv\text{C}$	2 0 5 0
			C≡N	2 2 4 0
		双键	R ₂ C=O	1 7 1 5
			RHC=O	1 7 2 5
			C=C	1 6 5 0
C—O	1 1 0 0			
指纹吸收带	伸缩振动	变形振动	C—N	1 0 0 0
			C—C	9 0 0
			C—C—C	< 5 0 0
			C—N—O	≈ 5 0 0
		H—C=C—H	9 6 0 (反)	
		R—Ar—H	6 5 0—9 0 0	
		H—C—H	1 4 5 0	



常见基团的红外吸收带



部分原子团的特征振动频率

原子团	基团频率(cm-1)	原子团	基团频率(cm-1)
H—O—	3500~3700	H—N<	3300~3500
H—C≡C—	3300~3400	H—C=C<	3000~3100
H—C< 芳香族	3050~3100	H—C—C<	2800~3000
H—S—	2550~2650	N≡C—	2200~2300
—C≡C—	2170~2270	N=O	1900~1500
O=C<	1700~1850	—N=C<	1610~1690
>C=C<	1550~1650	S=C<	1500~1600
F—C<	1100~1300	Cl—C<	700~800
Br—C<	500~600	I—C<	400~500





第三部分 红外样品的测定



样品制备技术

1. 对试样的要求

(1) 试样应该是单一组分的纯物质，纯度应 $>98\%$ ，便于与纯化合物的标准进行对照。多组分试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶、区域熔融或色谱法进行分离提纯。

(2) 试样中不应含有游离水。水本身有红外吸收，会严重干扰样品谱，而且还会侵蚀吸收池的盐窗。

(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 $10\% \sim 80\%$ 范围内。



样品制备技术

2. 制样方法

(1) 固体样品的制备

a. 压片法:

将1~2mg固体试样与200mg纯KBr研细混合，研磨到粒度小于 $2\mu\text{m}$ ，在油压机上压成透明薄片，即可用于测定。

b. 糊状法:

研细的固体粉末和石蜡油调成糊状，涂在两盐窗上，进行测试。此法可消除水峰的干扰。液体石蜡本身有红外吸收，此法不能用来研究饱和烷烃的红外吸收。



样品制备技术

(2) 液体样品的制备

a. 液膜法

b. 液体吸收池法

c. 样品滴入压好的KBr薄片上测试

(3) 气态样品的制备: 气态样品一般都灌注于气体池内进行测试。



样品制备技术

(4) 特殊样品的制备—薄膜法:

a. **熔融法:** 对熔点低, 在熔融时不发生分解、升华和其它化学变化的物质, 用熔融法制备。可将样品直接用红外灯或电吹风加热熔融后涂制成膜。

b. **热压成膜法:** 对于某些聚合物可把它们放在两块具有抛光面的金属块间加热, 样品熔融后立即用油压机加压, 冷却后揭下薄膜夹在夹具中直接测试。

c. **溶液制膜法:** 将试样溶解在低沸点的易挥发溶剂中, 涂在盐片上, 待溶剂挥发后成膜来测定。如果溶剂和样品不溶于水, 使它们在水面上成膜也是可行的。比水重的溶剂在汞表面成膜。

