



红外光谱 (Infrared Spectrometry)



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

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

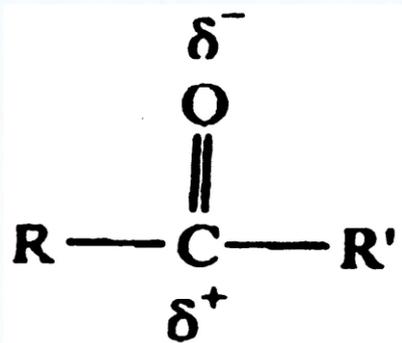


红外光谱的三要素

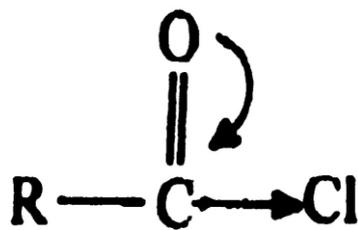
1. 峰位

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**。

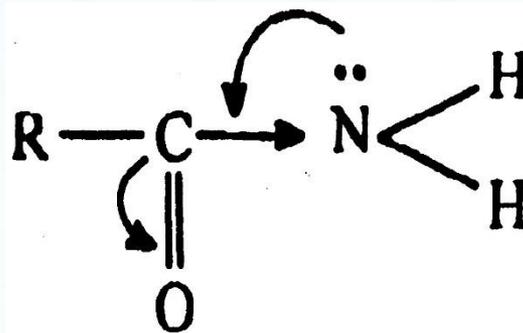
以下列化合物为例加以说明：



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



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



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



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

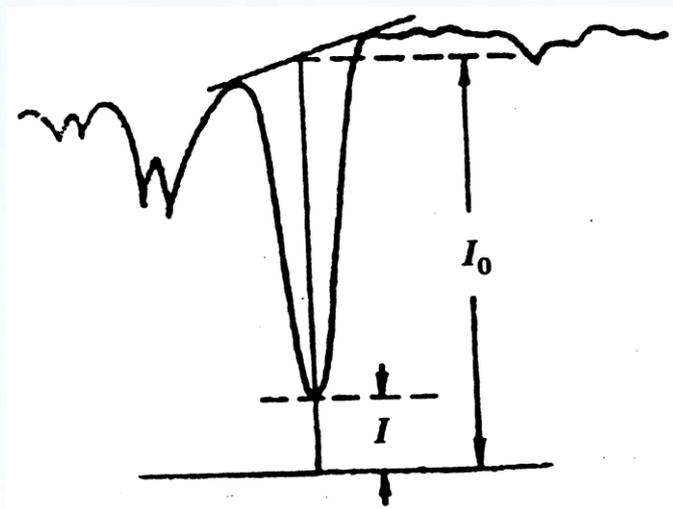


- ↑ 红外光谱的最大特点是具有特征性，谱图上的每个吸收峰代表了分子中某个基团的特定振动形式。
- ↑ 定性分析
- ↑ 定量分析



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



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。



红外光谱信息区

常见的有机化合物基团频率出现的范围： $4000 \sim 670 \text{ cm}^{-1}$

依据基团的振动形式，分为四个区：

(1) $4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ X—H伸缩振动区 (X=O, N, C, S)

(2) $2500 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 三键，累积双键伸缩振动区

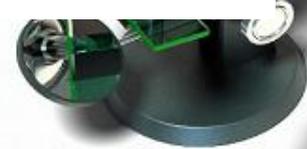
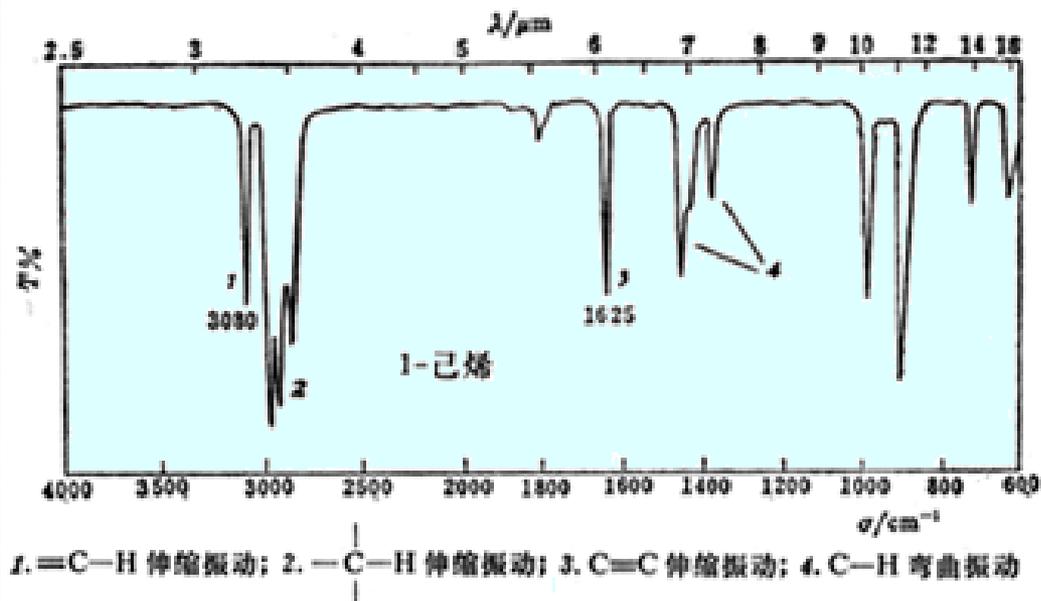
(3) $1900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$

双键伸缩振动区

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

X—Y伸缩，

X—H变形振动区



分子结构与吸收峰

1. X—H伸缩振动区 (4000 ~ 2500 cm^{-1})

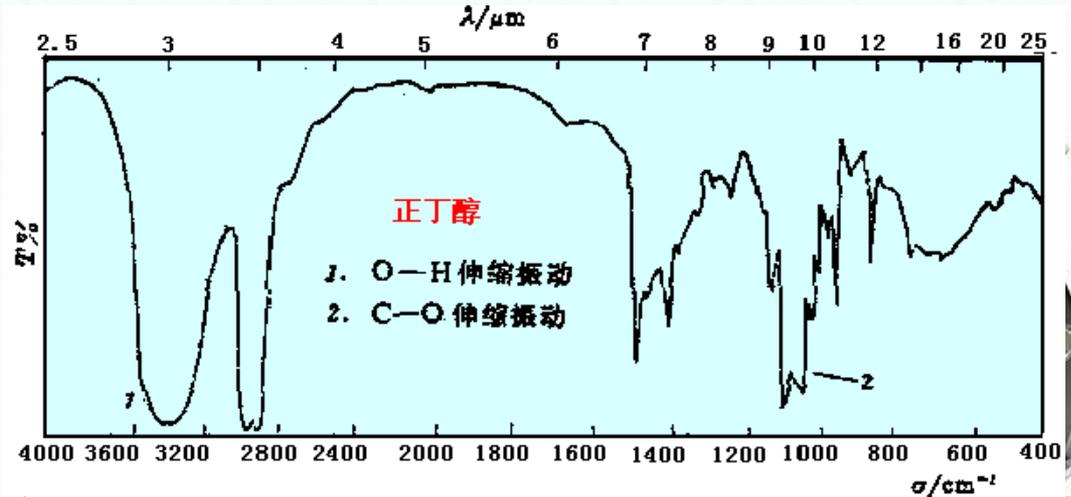
(1) —O—H 3650 ~ 3200 cm^{-1} 确定 醇、酚、酸

在非极性溶剂中，浓度较小（稀溶液）时，峰形尖锐，强吸收；当浓度较大时，发生缔合作用，峰形较宽。

注意区分

—NH伸缩振动：

3500 ~ 3100 cm^{-1}



(2) 饱和碳原子上的—C—H

—CH ₃	2960 cm ⁻¹	反对称伸缩振动
	2870 cm ⁻¹	对称伸缩振动
—CH ₂ —	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

3000 cm⁻¹ 以下

(3) 不饱和碳原子上的=C—H (≡ C—H)

苯环上的C—H	3030 cm ⁻¹
=C—H	3010 ~ 2260 cm ⁻¹
≡ C—H	3300 cm ⁻¹

3000 cm⁻¹ 以上



2. 叁键 ($C \equiv C$) 伸缩振动区 ($2500 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$)

在该区域出现的峰较少；

(1) $RC \equiv CH$ ($2100 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$)

$RC \equiv CR'$ ($2190 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$)

$R=R'$ 时, 无红外活性

(2) $RC \equiv N$ ($2100 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$)

非共轭 $2240 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$

共轭 $2220 \sim 2230 \text{ cm}^{-1}$

仅含C、H、N时：峰较强、尖锐；

有O原子存在时；O越靠近 $C \equiv N$ ，峰越弱；

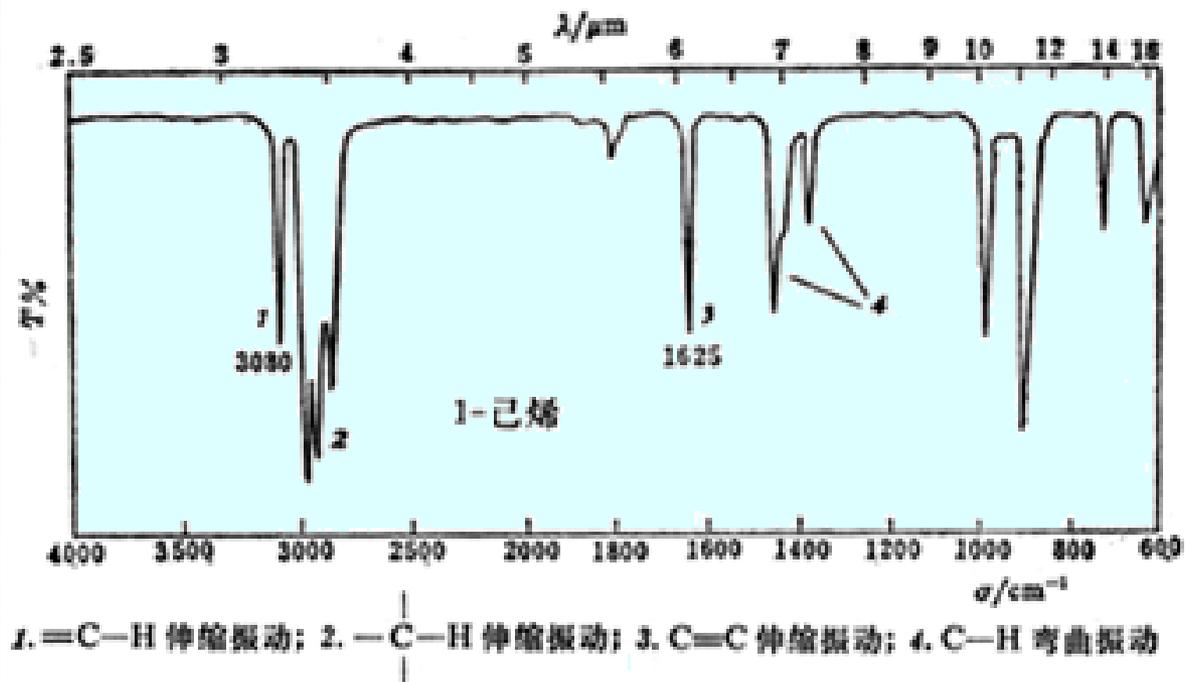


3. 双键伸缩振动区 ($1900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$)

1) $\text{RC}=\text{CR}'$ $1620 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$

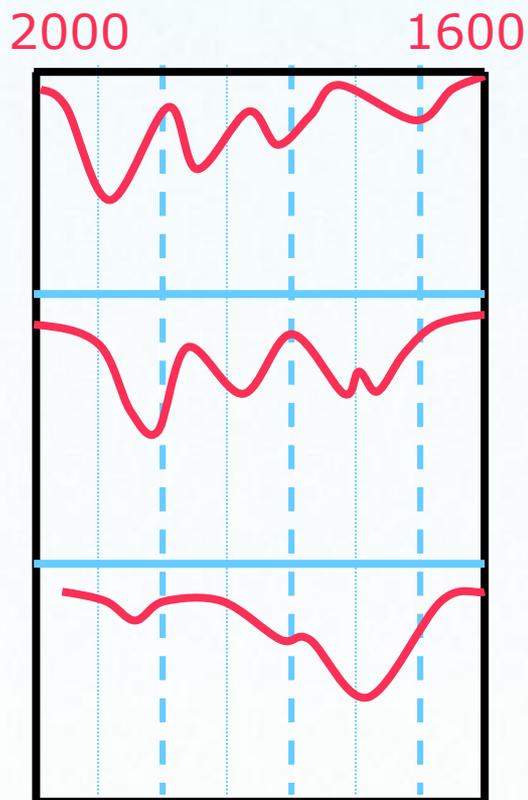
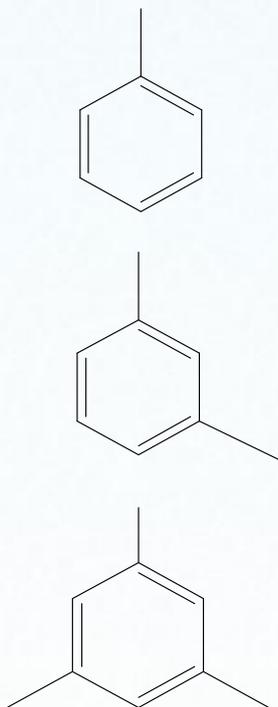
强度弱, $\text{R}=\text{R}'$ (对称) 时, 无红外活性。

(2) 单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动 ($1626 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$)



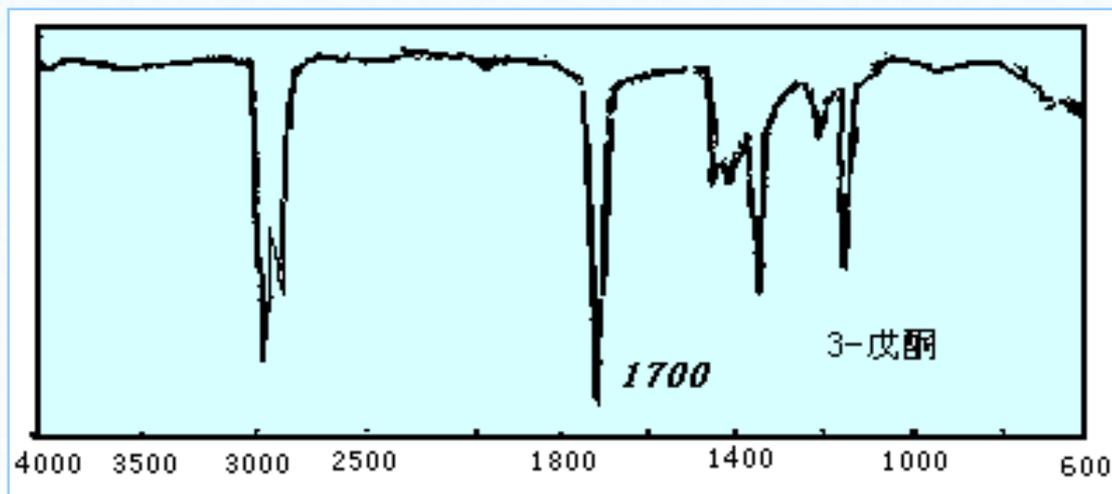
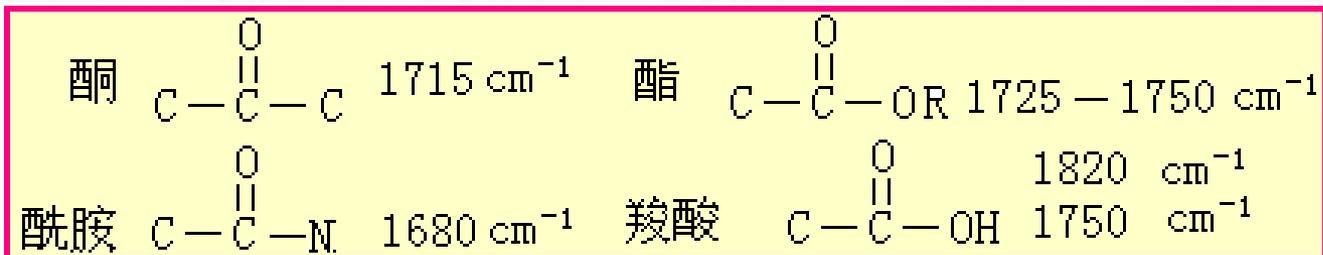
苯衍生物的C=C

苯衍生物在 $1650 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 出现 C-H和C=C键的面内变形振动的泛频吸收（强度弱），可用来判断取代基位置。



(3) C=O (1850 ~ 1600 cm⁻¹)

碳氧双键的特征峰，强度大，峰尖锐。



饱和醛(酮)1740-1720 cm⁻¹ ; 强、尖 ; 不饱和向低波移动 ;



酸酐的C=O

双吸收峰：1820 ~ 1750 cm^{-1} ，两个羰基振动偶合裂分；

线性酸酐：两吸收峰高度接近，高波数峰稍强；

环形结构：低波数峰强；

羧酸的C=O

1820 ~ 1750 cm^{-1} ，

氢键，二分子缔合体；



4. X—Y, X—H 变形振动区 $< 1650 \text{ cm}^{-1}$

指纹区($1350 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$) ,较复杂。

C-H , N-H的变形振动 ;

C-O , C-X的伸缩振动 ;

C-C骨架振动等。精细结构的区分。

顺、反结构区分 ;



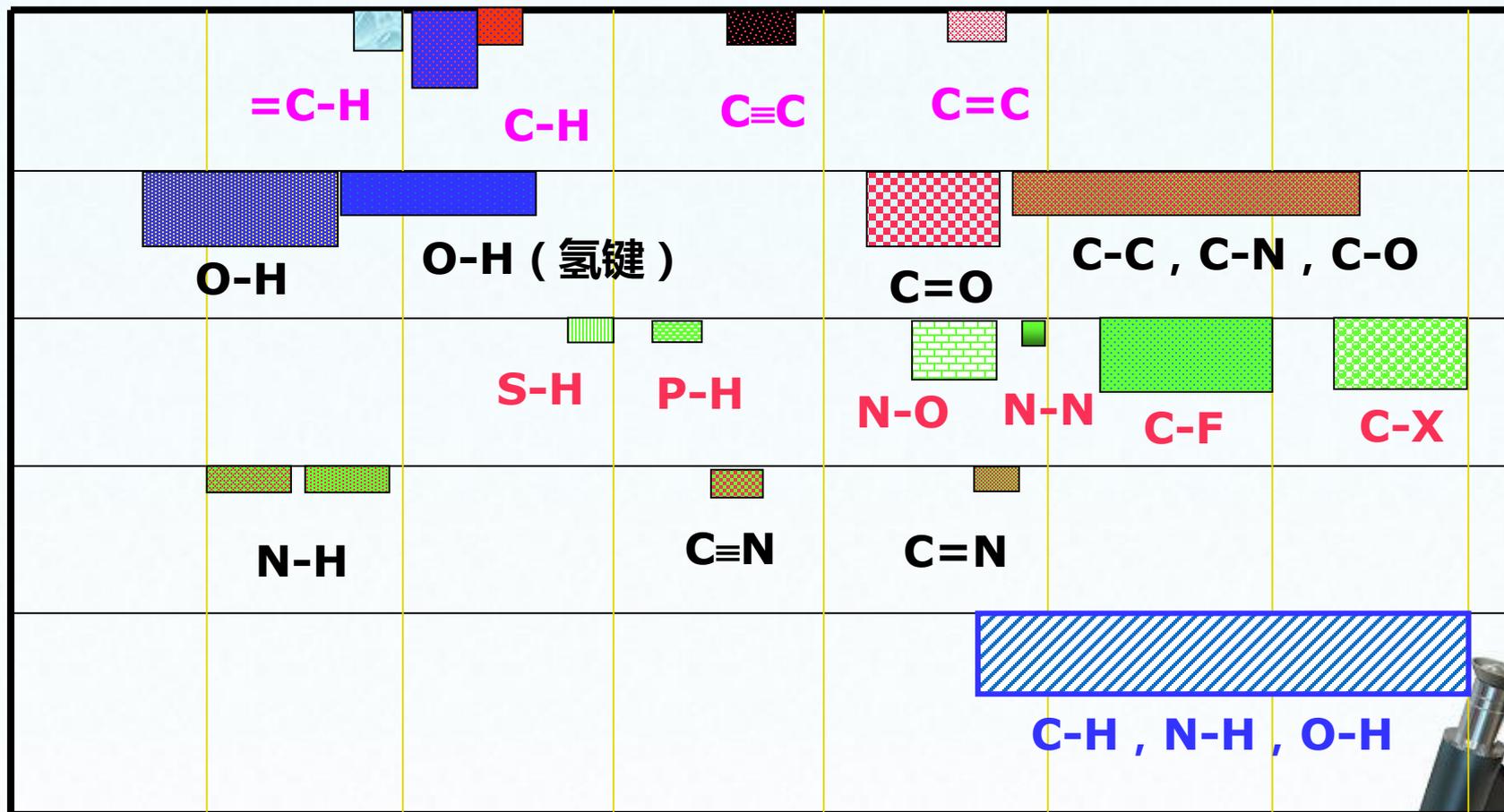
基团吸收带数据

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 8 9 0
		三键	C \equiv C	2 0 5 0
			C \equiv 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
指纹吸收带	伸缩振动	变形振动	C-O	1 1 0 0
			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



3500

3000

2500

2000

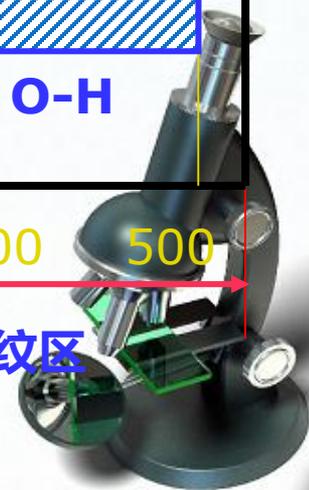
1500

1000

500

特征区

指纹区



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

