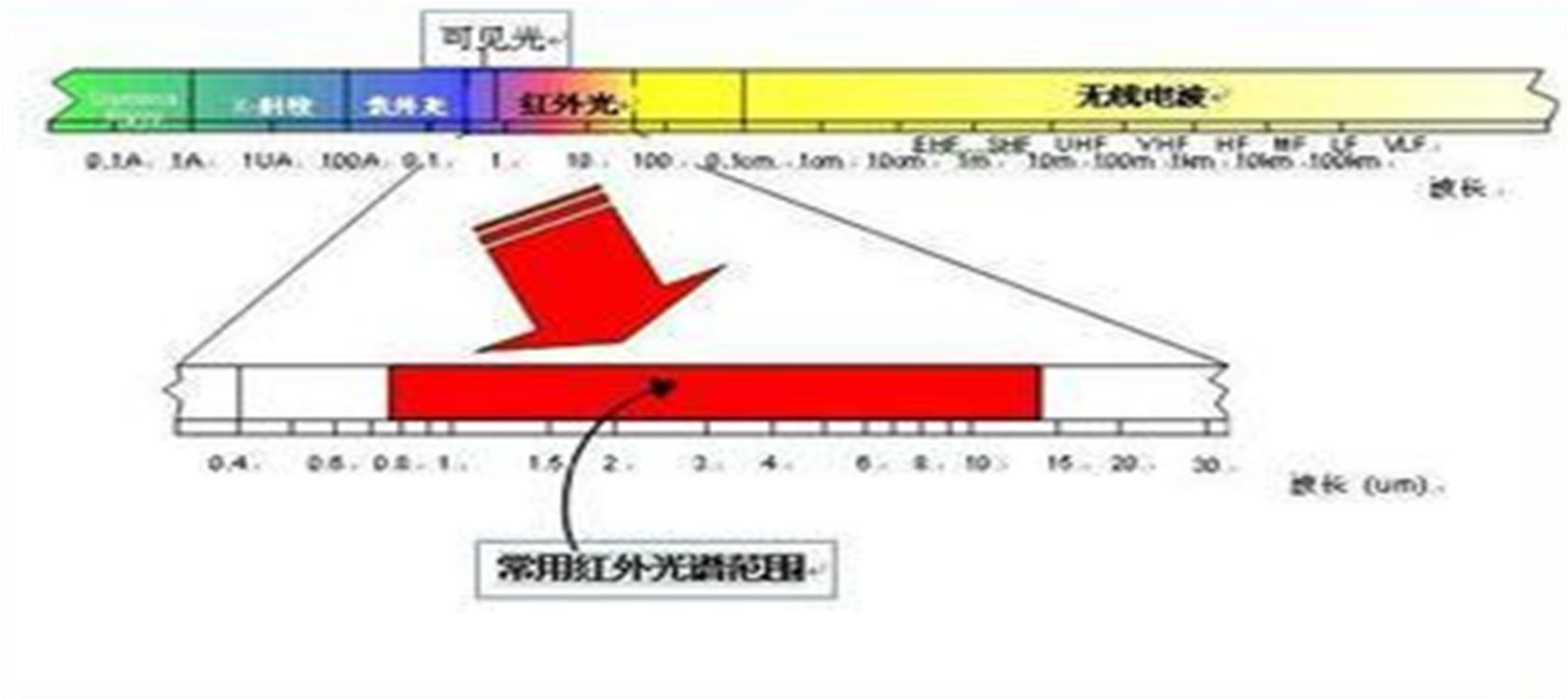
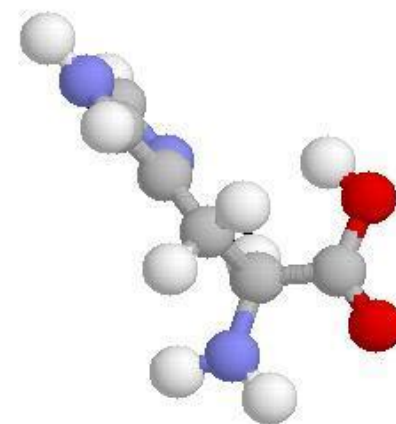
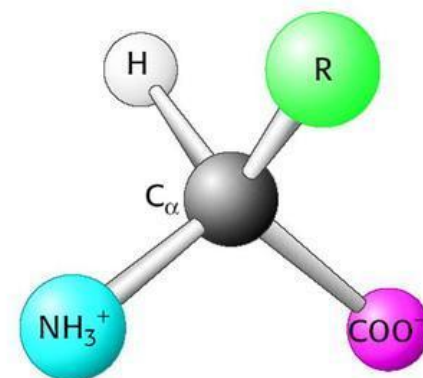
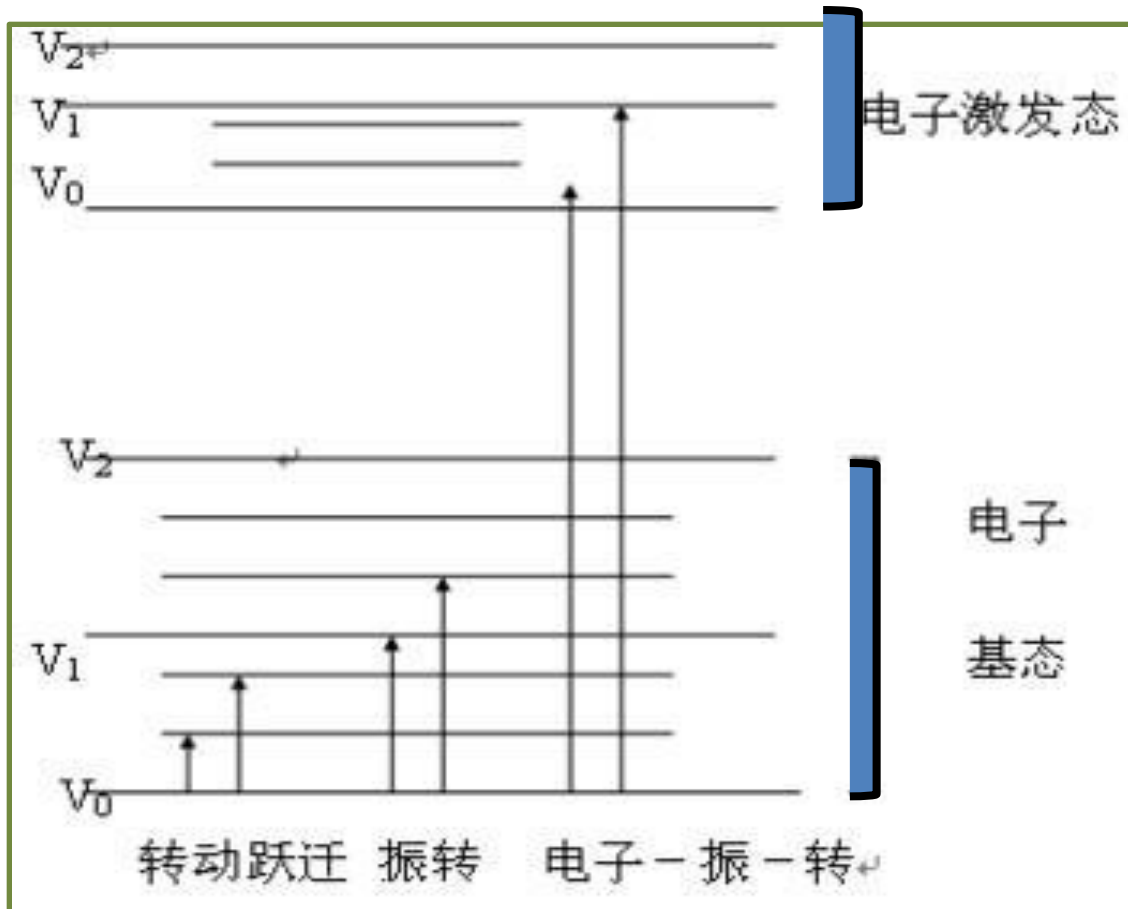


第十二章 红外吸收光谱法

infrared spectrophotometry; IR

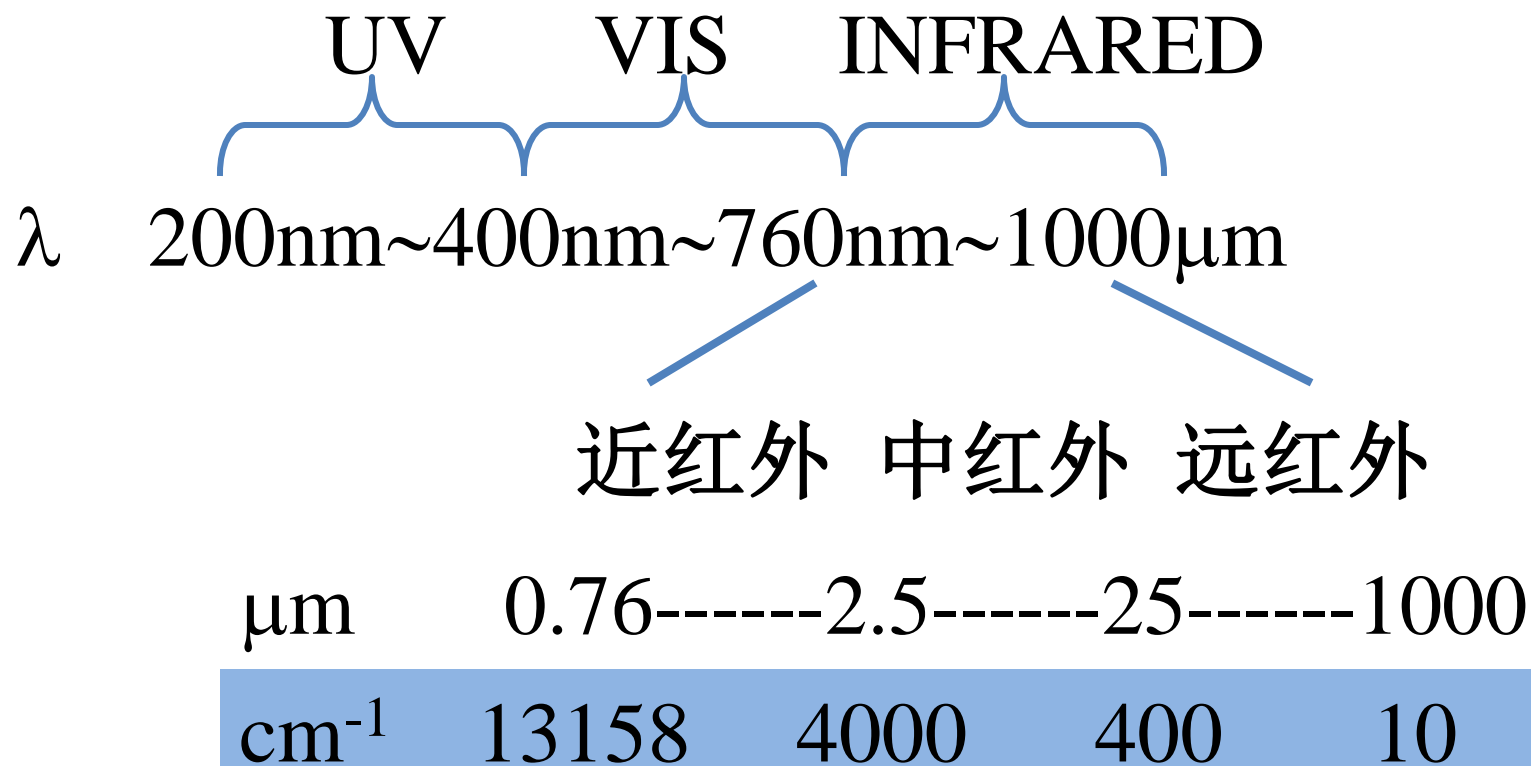




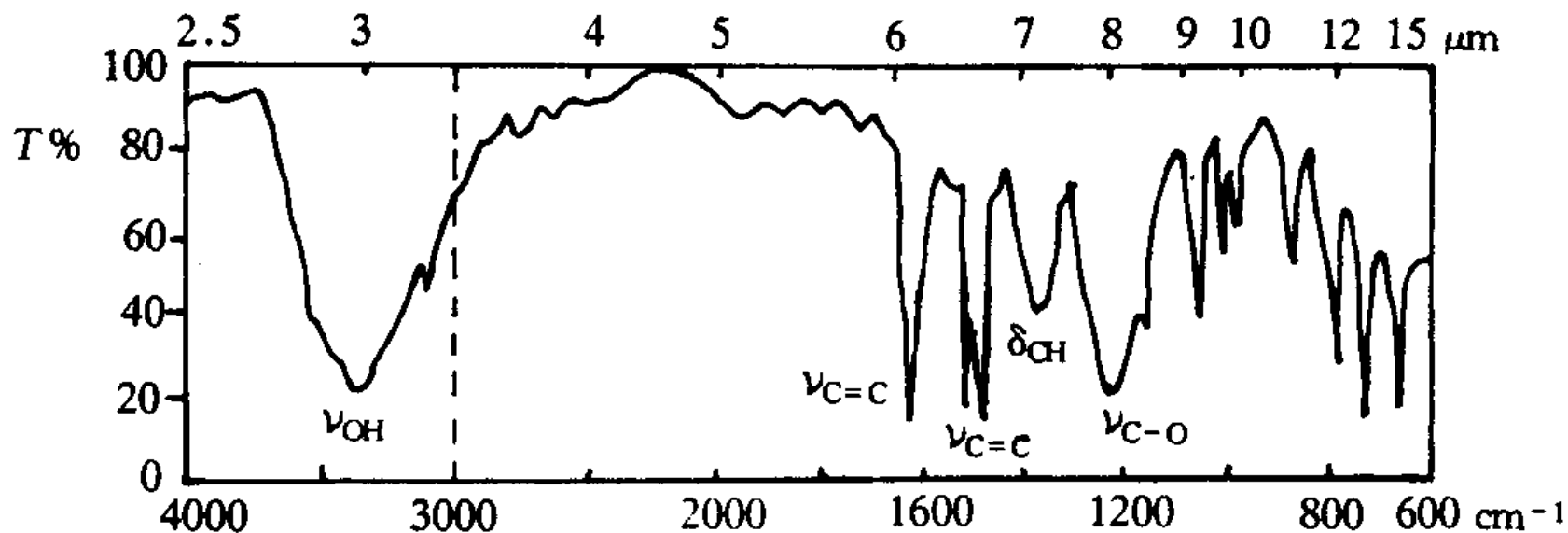
振动能级: ΔE 0.05~1eV

光谱区划

振转光谱



红外吸收光谱图



苯酚的红外光谱

- 习惯上以波数(σ)表示 单位为 cm^{-1} $\sigma = 1/\lambda$
- 图谱以 $T-\sigma$ 或 $T-\lambda$ 曲线描述

特点和用途

- 结构分析
- 定性分析
- 定量分析

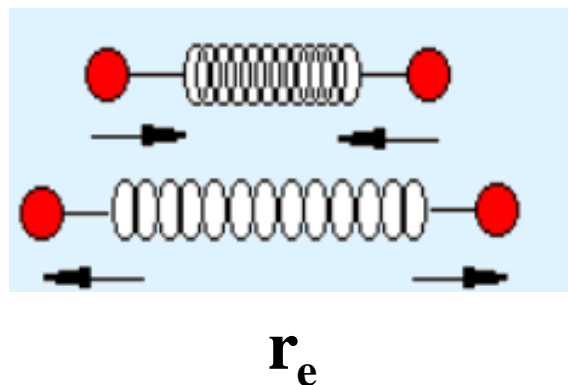


第一节 红外光谱法的基本原理

一、分子振动能级与振动形式

(一) 振动能级

$$U = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2$$



总能量 $E_v = U + T$ (动能)

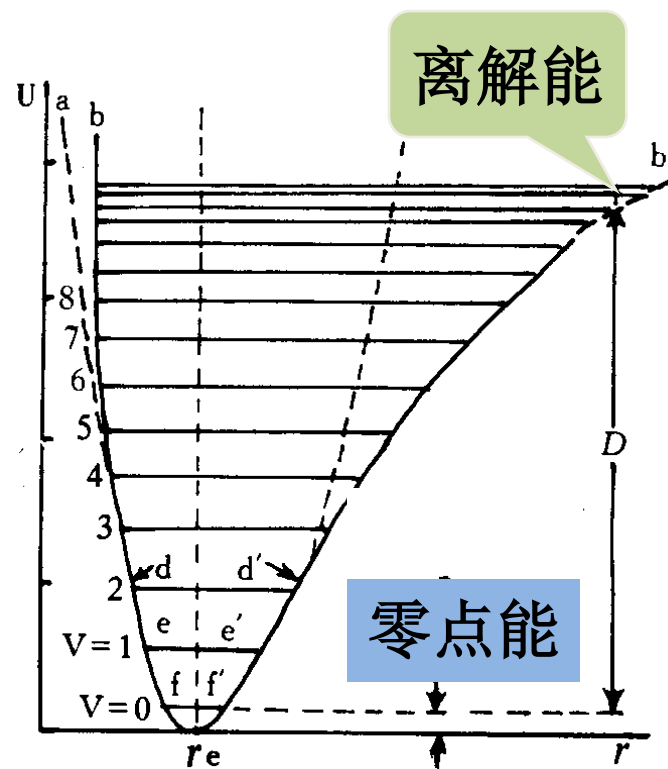
位能曲线

当 $r = r_e$ 时 • $U = 0$

当 $r < r_e$ 或
 $r > r_e$ • $U > 0$

振动过程总能量

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$



分子振动能级差

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \nu$$

v — 振动量子数, $v=0, 1, 2, \dots$
 ν — 分子振动频率

基态

• $v=0$ $E_v = 1/2 h \nu$

$$\Delta E_v = h \nu$$

第一振动
激发态

• $v=1$ $E_v = (1 + 1/2) h \nu$

$$\Delta E_v = \Delta v h \nu$$

第n振动
激发态

$$E_v = (v + 1/2) h \nu$$

分子吸收红外辐射由基态跃迁至激发态

$$E_V = (V + \frac{1}{2})h\nu$$

分子吸收光子的能量 $E_L = h\nu_L$

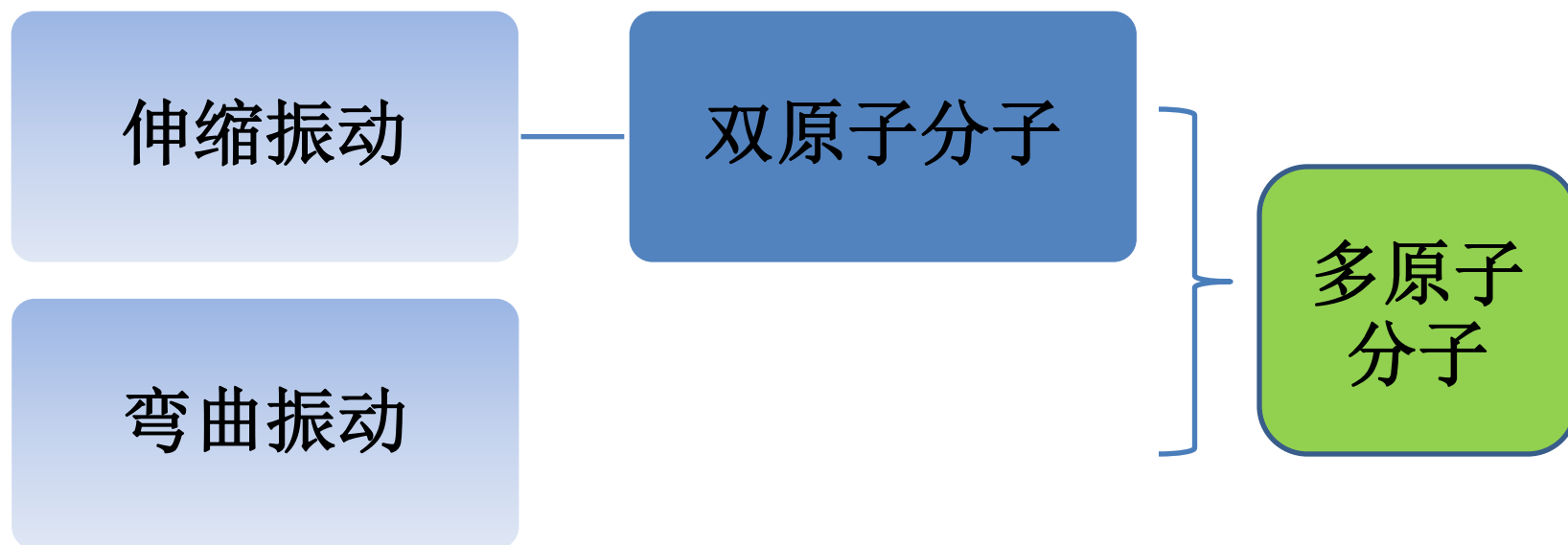
分子振动能级差 $\Delta E_V = \Delta V h\nu$



分子吸收光子的能量，产生红外吸收

$$h\nu_L = \Delta V h\nu \quad \nu_L = \Delta V \nu$$

(二) 振动形式



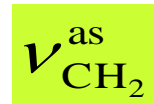
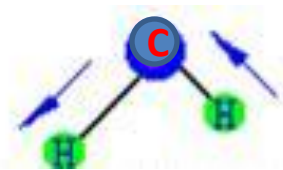
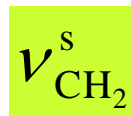
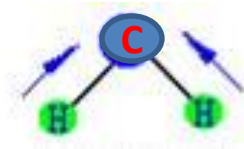
1. 伸缩振动

伸缩振动

键长有变化
键角无变化

对称伸缩 ν^s

不对称伸缩 ν^{as}



2. 弯曲振动 变形振动

键角作规律性
变化的振动

面内弯曲
 β

剪式 δ

面内摇摆 ρ

面外弯曲
 γ

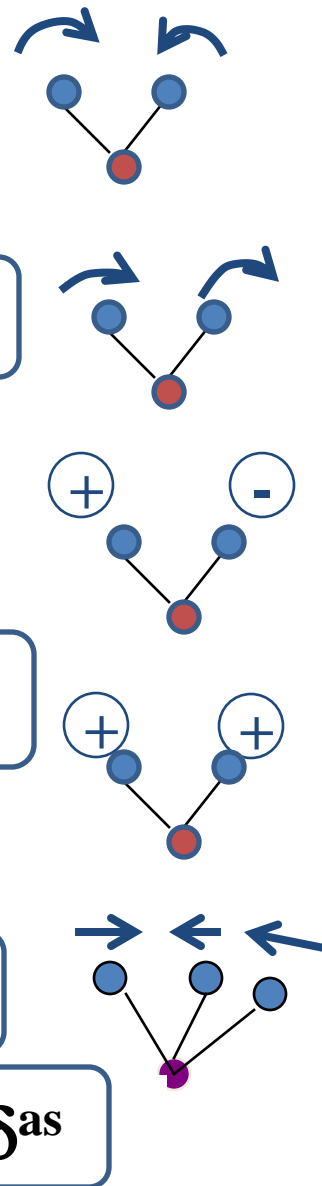
卷曲 τ

面外弯曲 ω

变形振动
 δ

对称 δ^s

不对称 δ^{as}



(三) 振动自由度—分子基本振动的数目

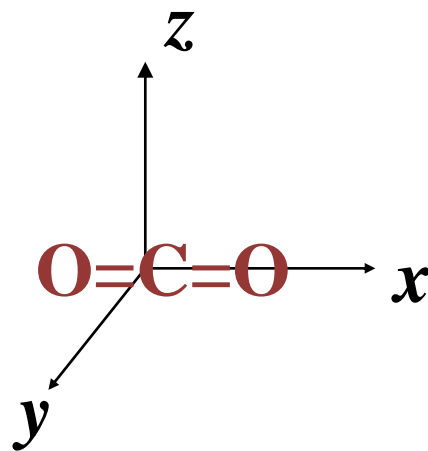
分子自由度 ($3N$)

用振动自由度来估计分子的基频峰的可能数目

= 平动 + 振动 + 转动

不产生光谱

远红外



振动自由度 = $3N$ - 平动 - 转动

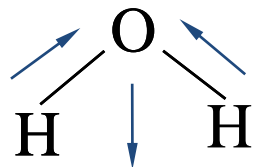
非线性型 6

$3N-6$

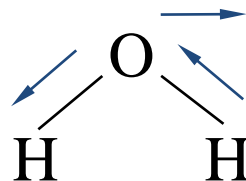
线型 5

$3N-5$

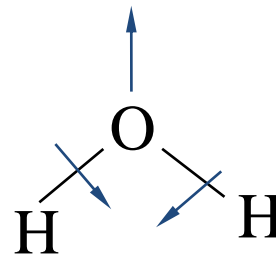
例：非线性分子 H_2O



$$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} 3652\text{cm}^{-1}$$

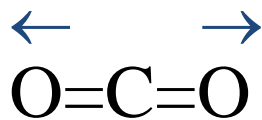


$$\nu_{\text{OH}}^{\text{as}} 3756\text{cm}^{-1}$$

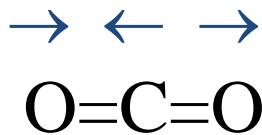


$$\delta_{\text{OH}} 1595\text{cm}^{-1}$$

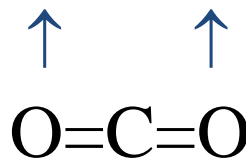
例：线型分子 CO_2



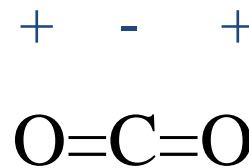
$$\nu^{\text{s}} 1340\text{cm}^{-1}$$



$$\beta 666\text{cm}^{-1}$$



$$\nu^{\text{as}} 2350\text{cm}^{-1}$$



$$\gamma 666\text{cm}^{-1}$$

二、红外吸收产生的条件

CO_2 ，实际观察到2个峰



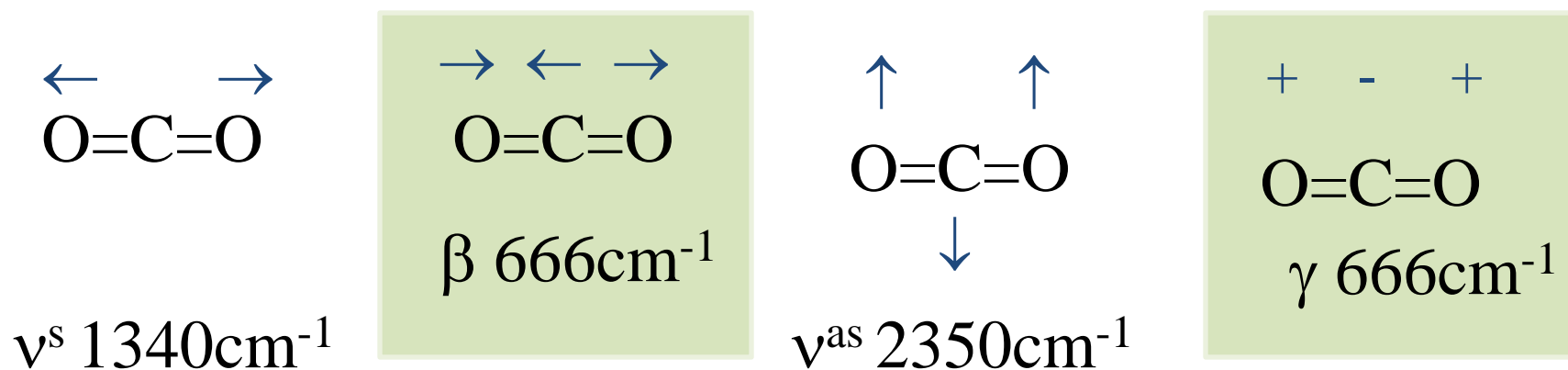
吸收峰数目减少？



简并 非红外活性振动

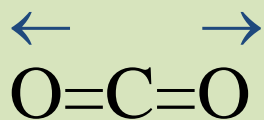
1. 简并

振动频率完全相同的吸收峰在红外光谱中重叠

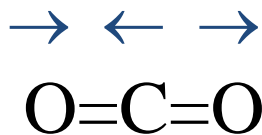


2. 红外非活性振动

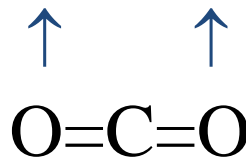
当振动过程中分子的瞬间偶极矩不发生变化时，
不产生红外吸收



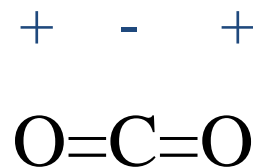
$$\nu^s \ 1340\text{cm}^{-1}$$



$$\beta \ 666\text{cm}^{-1}$$



$$\nu^{\text{as}} \ 2350\text{cm}^{-1}$$



$$\gamma \ 666\text{cm}^{-1}$$

产生红外吸收必须满足的条件

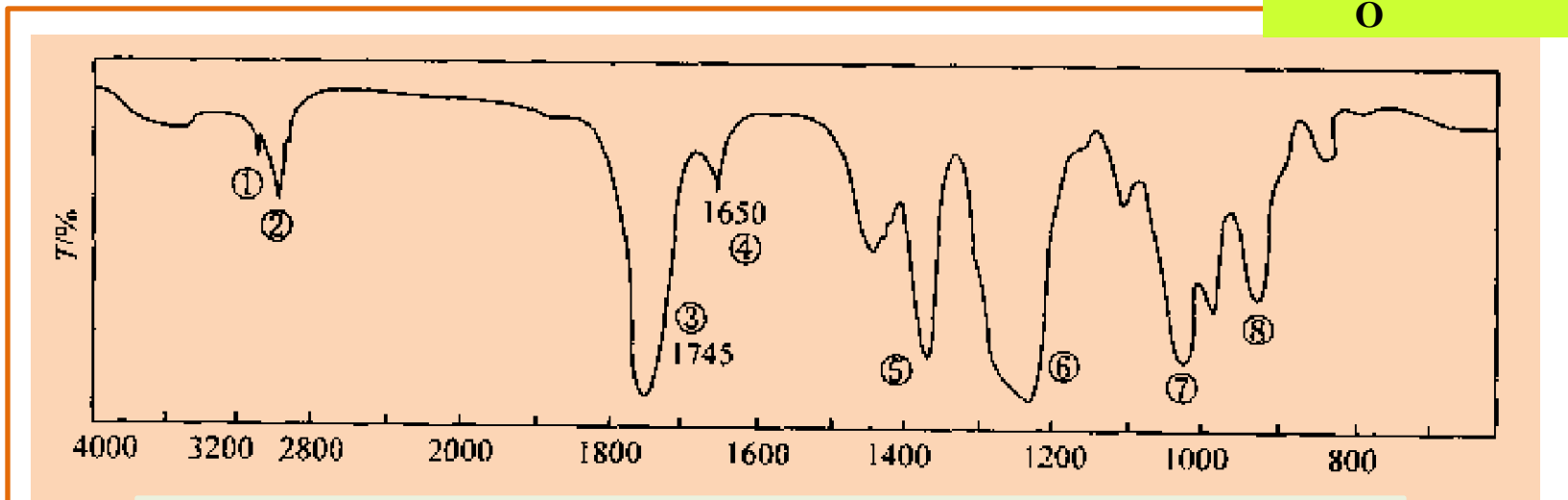
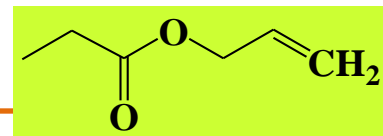
$$h\nu = \Delta V$$

- 红外辐射的能量（照射频率）必须与分子的振动能级差相等

$$\Delta\mu \neq 0$$

- 分子振动过程中偶极矩必须发生变化

三、吸收峰的强度



醋酸丙烯酯的红外吸收光谱

$\nu_{C=O}$ **1745cm⁻¹**

$\nu_{C=C}$ **1650cm⁻¹**

$\Delta\mu$ 越大，峰强越大

$\nu_{C=O}$ **1745cm⁻¹** **V=0→1**

$\nu_{C=O}$ **3490cm⁻¹** **V=0→2**

跃迁几率越大，峰强越大

吸收峰的强度

峰强的表示: ϵ

① 振动能级的跃迁几率

② 振动过程中偶极矩的变化

$\Delta\mu$

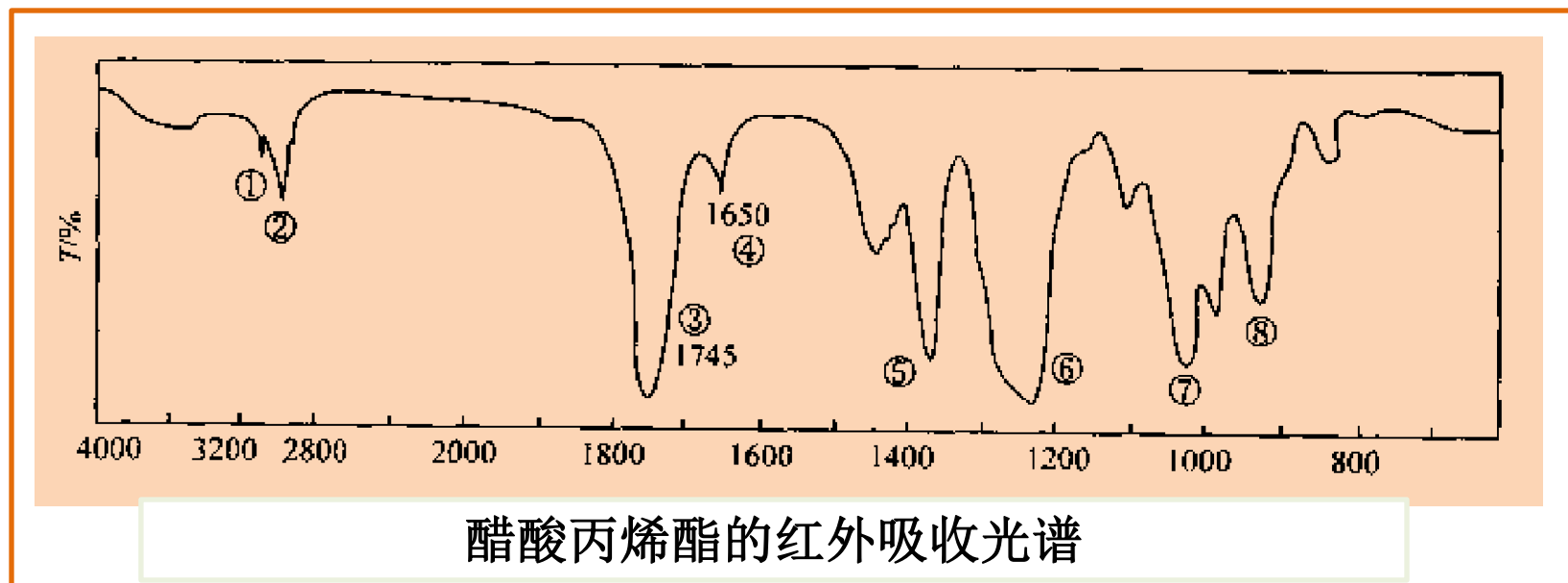
✓ 振动形式 $\nu^{\text{as}} > \nu^{\text{s}}$ $\nu > \beta$

✓ 结构 对称性

四、吸收峰的位置

简称：峰位

表示： σ 或 ν 、 λ



(一) 基本振动频率

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{u}} \quad (\text{s}^{-1})$$

K —化学键力常数

u —折合质量

$$u = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

以折合相对原子质量 u'

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c$$



$$\sigma = 1302 \sqrt{\frac{K}{u'}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

基频峰的峰位

化学键	u'	$K(\text{N/cm})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{C-C}}$	6	5	1190
$\nu_{\text{C=C}}$	6	10	1680
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	6	15	2060
$\nu_{\text{C-H}}$	1	5	2911

基频峰

- K 越大，伸缩振动 σ 越高；
- 含氢官能团的 σ 都很大；
- 与其他原子，随质量数 σ 增加；
- 折合相对原子量相同时，一般 $\nu > \beta > \gamma$

(二) 基频峰与泛频峰

🍏 $\nu_L = \Delta V \nu$

$V=0 \rightarrow V=1$ $\Delta V=1$ $\nu_L = \nu$

基频峰

$V=0 \rightarrow V=2$ $\Delta V=2$ $\nu_L = 2\nu$ 二倍频峰

$V=0 \rightarrow V=3$ $\Delta V=3$ $\nu_L = 3\nu$ 三倍频峰

$\nu_1 + \nu_2$ 、 $2\nu_1 + \nu_2$ 、..... 合频峰

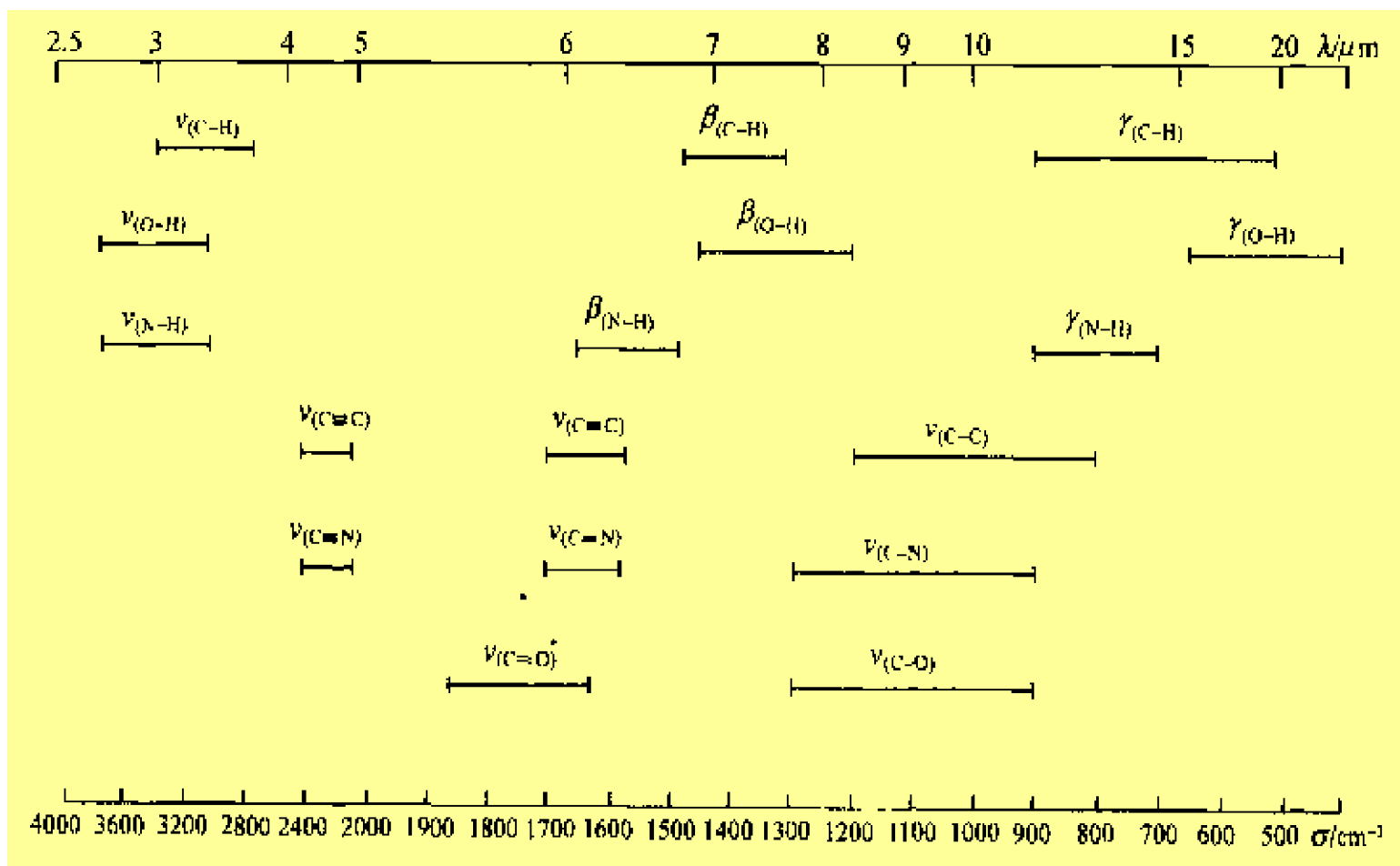
$\nu_1 - \nu_2$ 、 $2\nu_1 - \nu_2$ 、..... 差频峰

泛频峰

基频峰：峰位有规律、峰强大，容易识别

泛频峰：特征

(三) 基频峰的分布规律



基频峰分布略图

(四) 影响峰位的因素

内部因素

诱导效应

共轭效应

空间效应

环张力

互变异构

氢键

费米共振

振动耦合

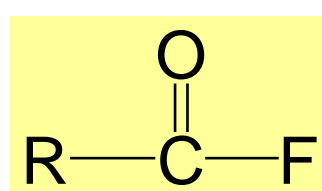
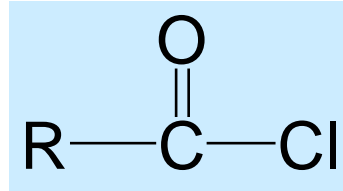
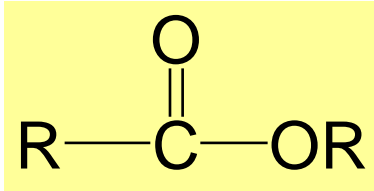
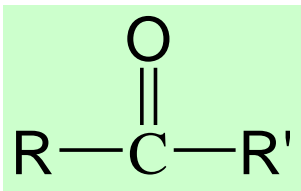
外部因素

物态效应

溶剂效应

(1) 诱导效应

- 吸电子基团的诱导效应使 $K \uparrow$, $\sigma \uparrow$



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

1800 cm^{-1}

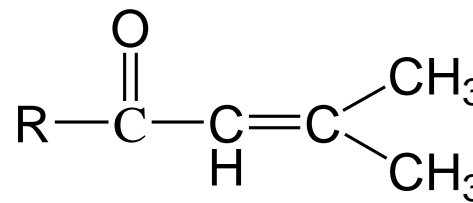
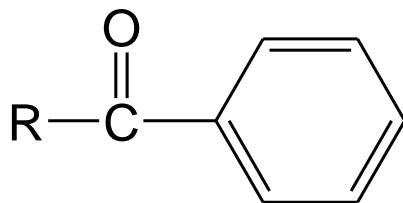
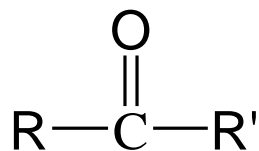
1735 cm^{-1}

1870 cm^{-1}

$$\sigma = 1302 \sqrt{\frac{K}{u'}} (\text{cm}^{-1})$$

(2) 共轭效应

- 共轭效应使 $K \downarrow$, $\sigma \downarrow$



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

1715cm^{-1}

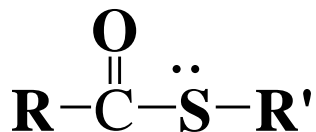
1685cm^{-1}

1690cm^{-1}

$$\sigma = 1302 \sqrt{\frac{K}{u'}} (\text{cm}^{-1})$$

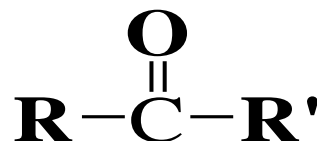
既有诱导效应，又有共轭效应时

例如：当含杂原子取代基直接与羰基连接时

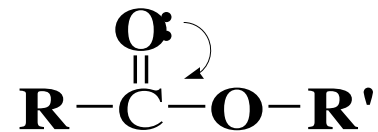


1690 cm^{-1}

共轭 > 诱导



1715 cm^{-1}

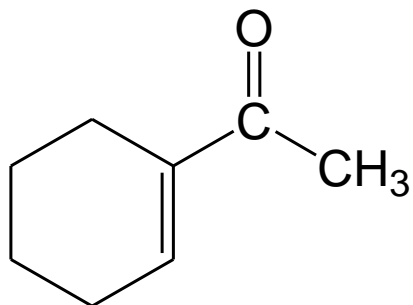


1735 cm^{-1}

诱导 > 共轭

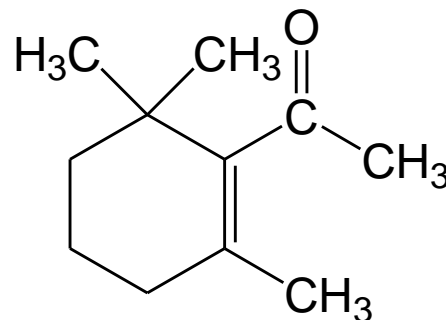
(3) 空间效应

使共轭体系受到影响或破坏时，向高波数移动



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

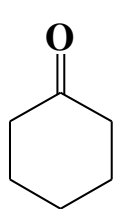
1663cm⁻¹



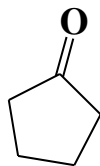
1693cm⁻¹

(4) 环张力效应

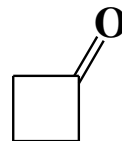
环外



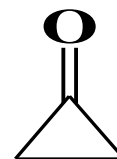
1715



1745



1775



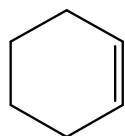
1815

$\nu_{\text{C=O}}$
/cm⁻¹



向高波数

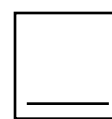
环内



1639



1623



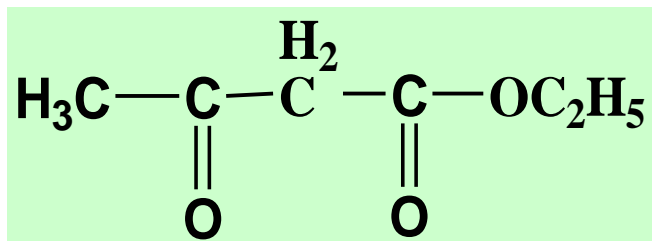
1566

$\nu_{\text{C=C}}$
/cm⁻¹



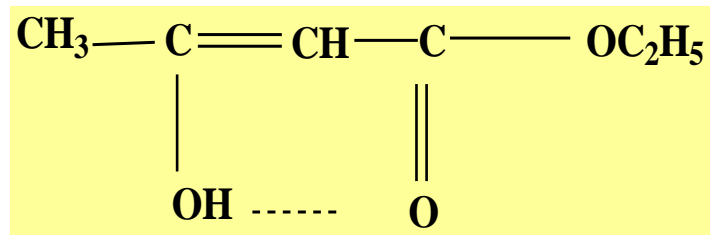
向低波数

(5) 互变异构



酮型

$\nu_{\text{C=O}}$ 1738cm^{-1}
 1717cm^{-1}



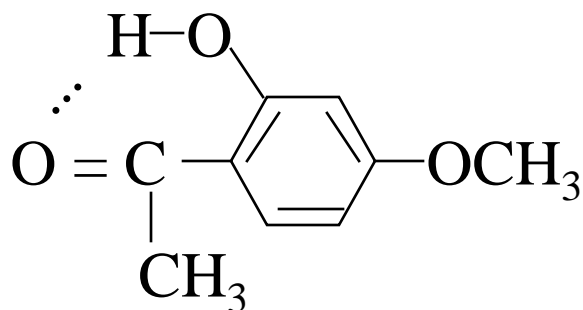
烯醇型

1650cm^{-1}

(6) 氢键

- 氢键使伸缩振动 波数↓

分子内氢键



$$\nu_{\text{C=O}} \quad 1623\text{cm}^{-1}$$

通常为 1700cm^{-1}

$$\nu_{\text{OH}} \quad 2835\text{cm}^{-1}$$

通常为 3705cm^{-1}

分子间氢键

乙醇溶液 c : $< 0.005\text{mol/L}$

$$\nu_{\text{OH}} \quad 3640\text{cm}^{-1}$$

0.01

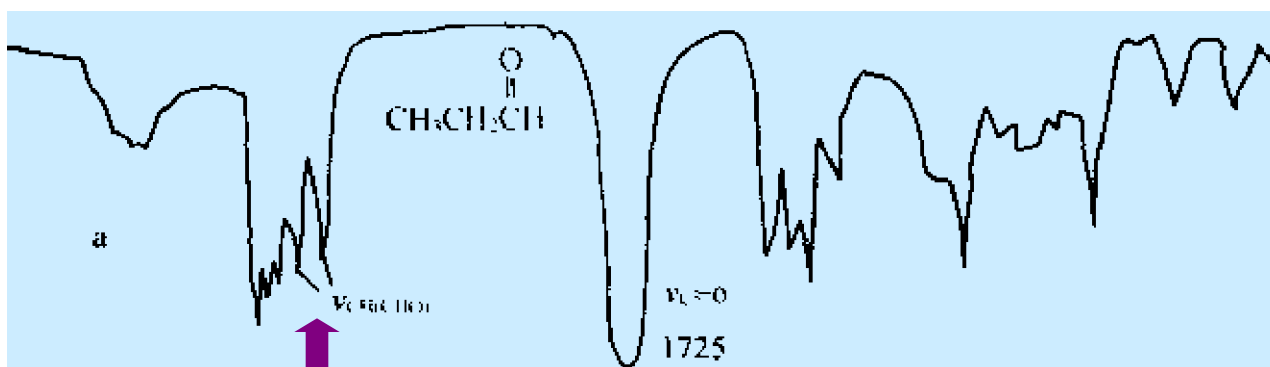
$$3515\text{cm}^{-1}$$

0.1

$$3350\text{cm}^{-1}$$

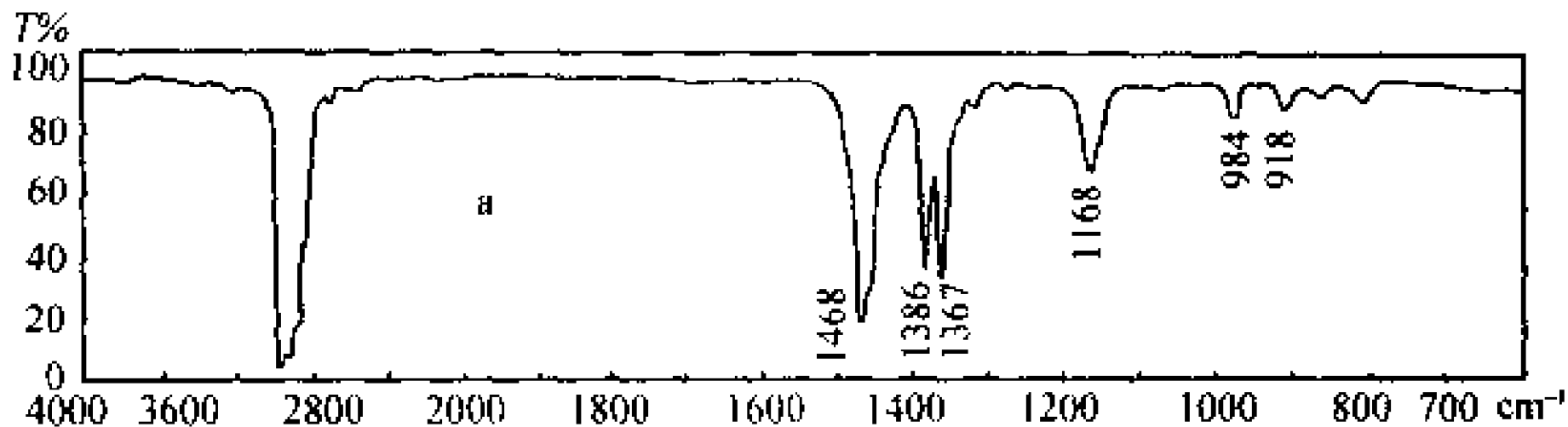
(7) Fermi resonance

- 费米共振 频率相近的泛频峰与基频振动的偶合作用，由于其相互作用使吸收峰的峰位和峰强均发生变化



(8) 振动耦合效应

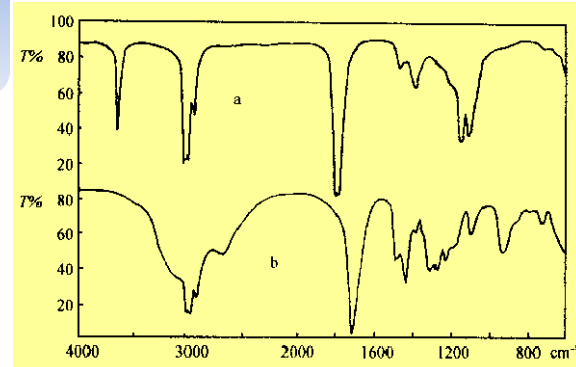
- 两个基团或两个以上相同基团靠得很近时，相同基团之间发生振动耦合，引起吸收峰发生分裂



2.外部因素

- 物态效应 聚集状态不同, σ 变化

正己烷的气态 (上) 和
液态 (下) 的IR光谱



- 极性溶剂 极性基团 $\sigma \downarrow$ 峰强 \uparrow

如丙酮 $\nu_{\text{C=O}}$

1727cm^{-1}

1720cm^{-1}

1705cm^{-1}

溶剂

正己烷

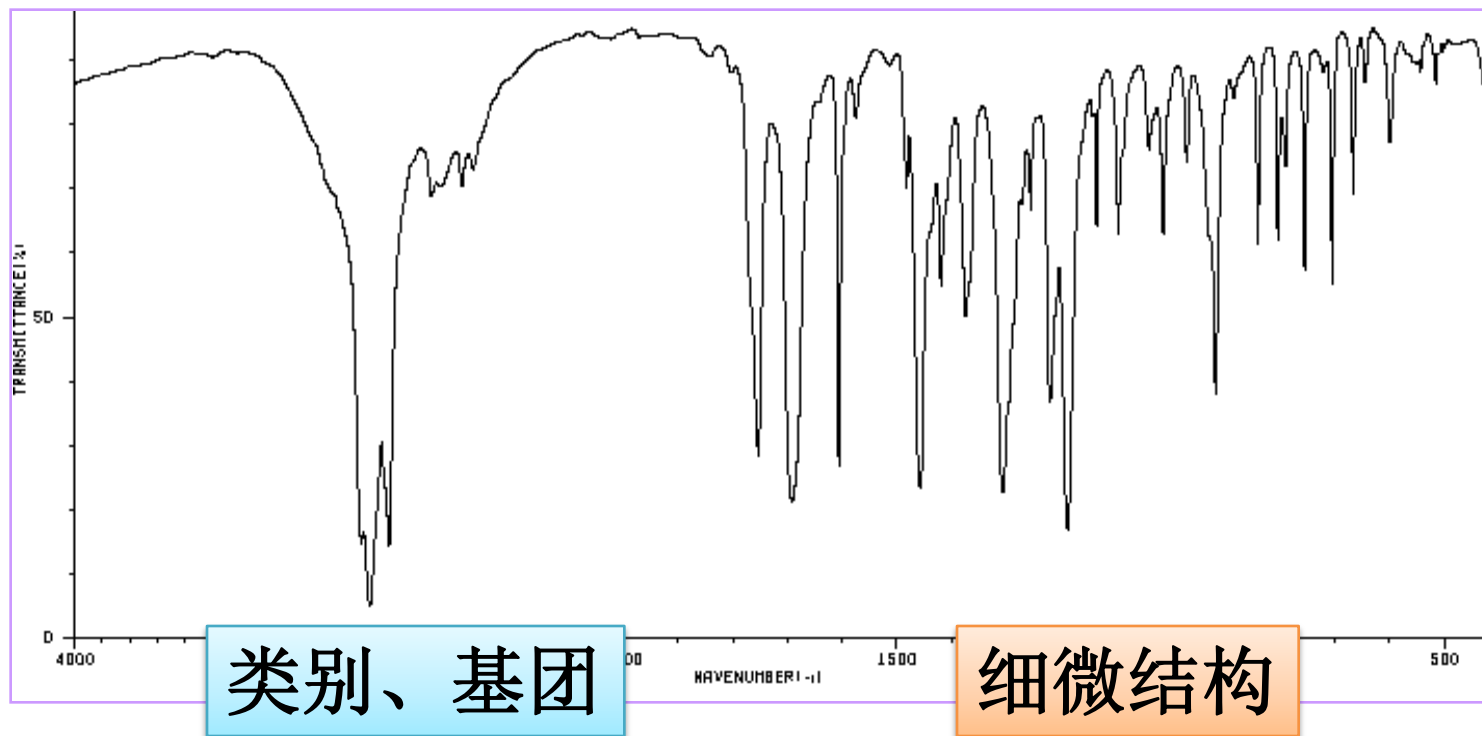
CCl_4

CHCl_3

测定尽可能在非极性稀溶液中进行

(五) 特征区和指纹区

特征区	指纹区
$4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$	$1300\sim 400\text{cm}^{-1}$



五、特征峰与相关峰

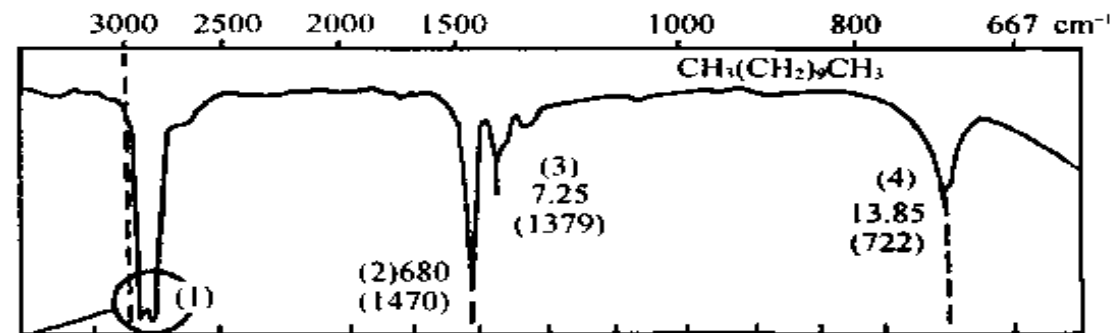
特征峰	相关峰
能够帮助确认官能团存在的吸收峰	由一个官能团所产生的一组相互依存的特征峰

例如： —C=C— $\nu_{\text{-CH}_2}$ 、 $\nu_{\text{C=C}}$ 、 $\gamma_{\text{=CH}}$ 、 $\gamma_{\text{=CH}_2}$

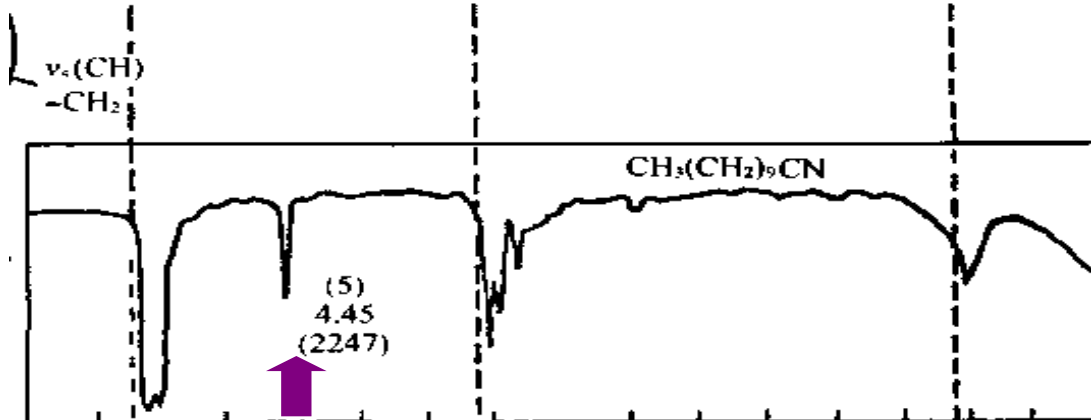
羧基 ν_{OH} 、 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 $\nu_{\text{C-O}}$ 、 β_{OH} 、 γ_{OH}



正十一烷



正十一腈



正十一烯-1

