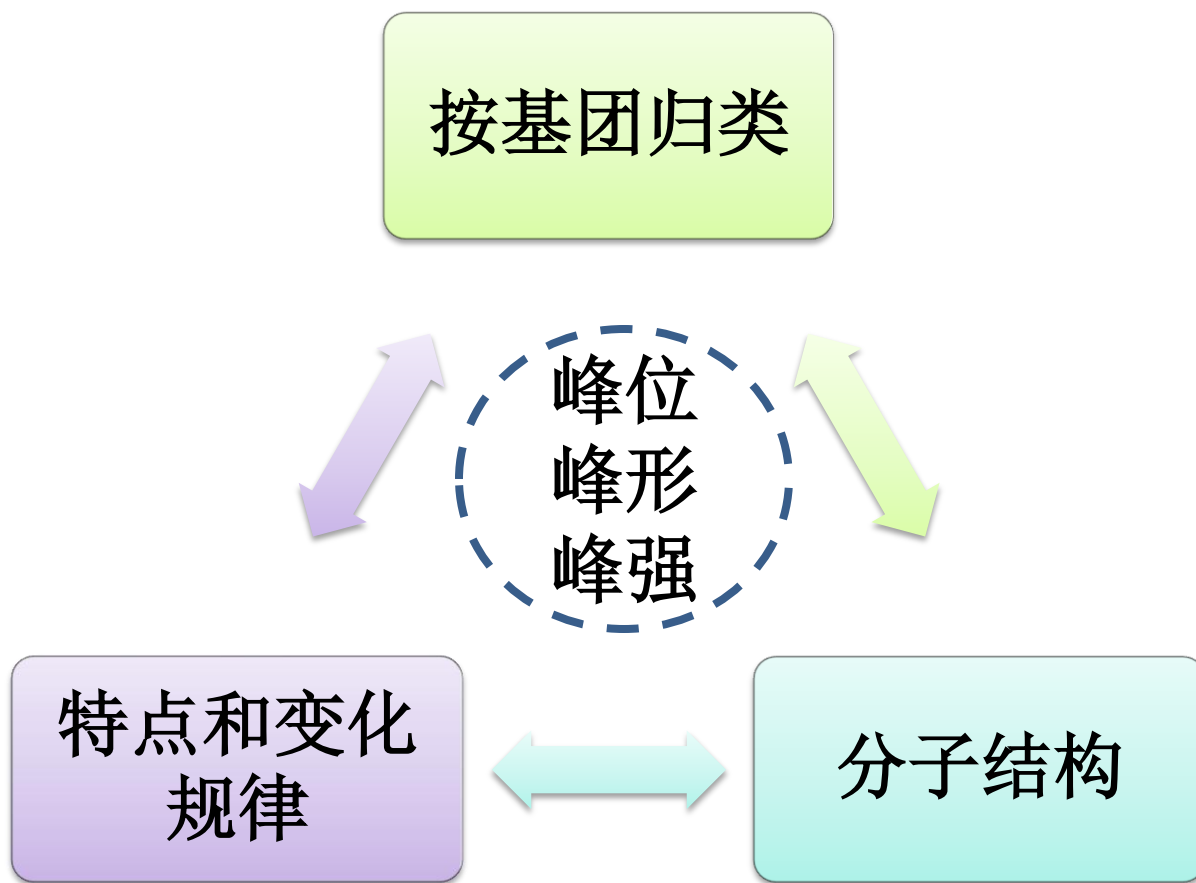
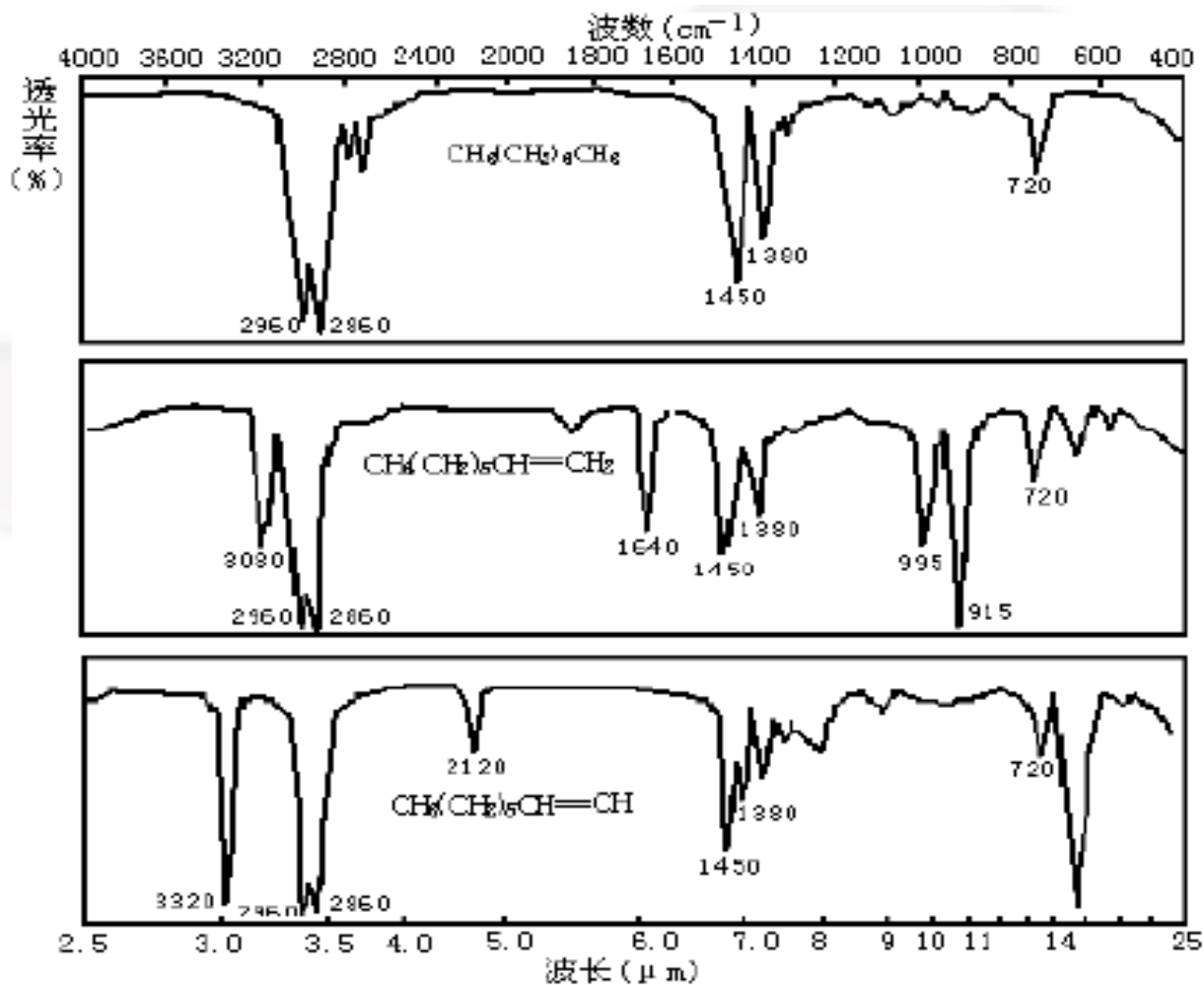


第二节 有机化合物的典型光谱



一、脂肪烃类



从上到下：正辛烷、1-辛烯、1-辛炔

1. 烷烃

主要特征峰

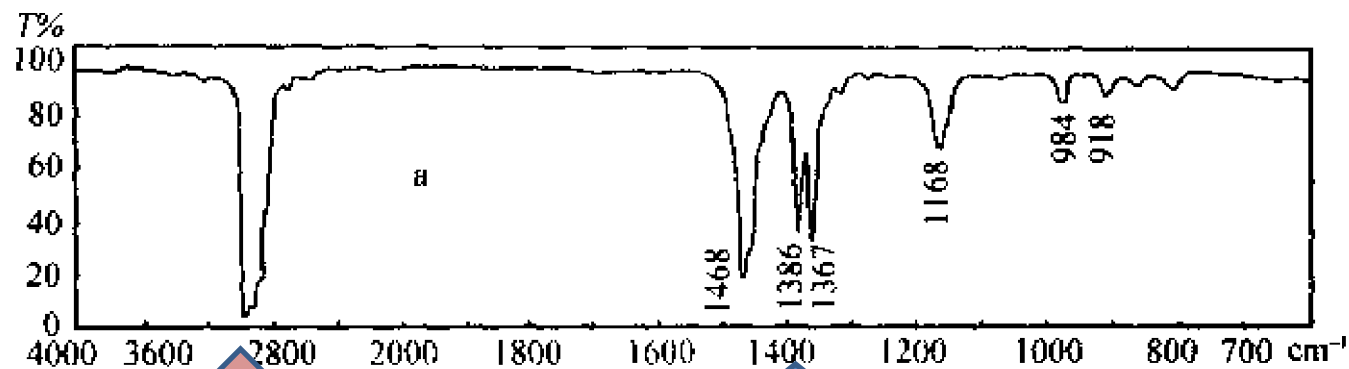
ν_{CH}

$3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$

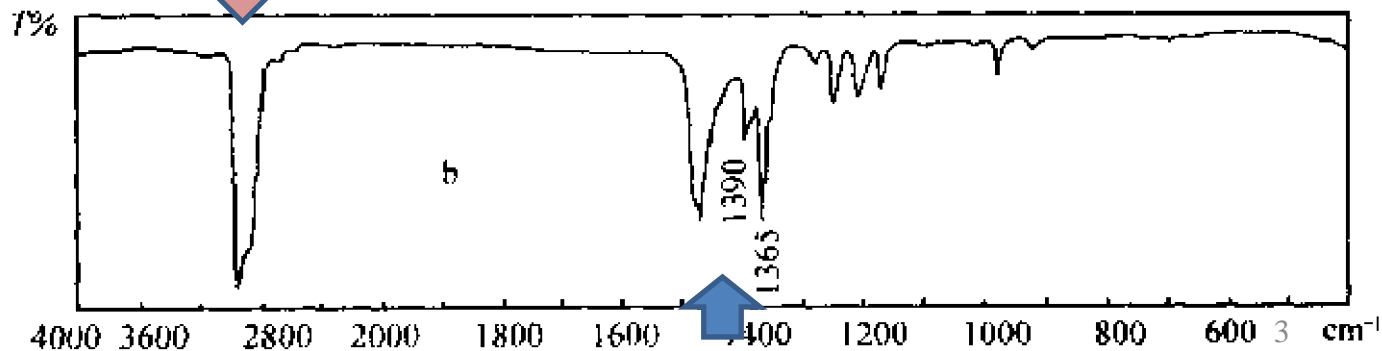
δ_{CH}

$1480 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$

2,4-二甲基戊烷



2,4,4-三甲基戊烷



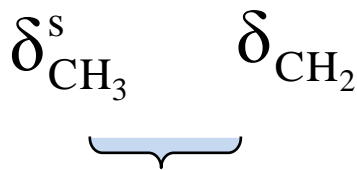
特点:

- 峰位和顺序

$$\nu_{\text{CH}} \quad 3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$$

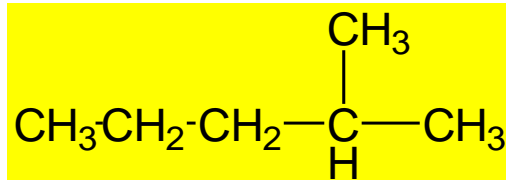
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} > \nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} > \nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} > \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$$

- 叠加峰

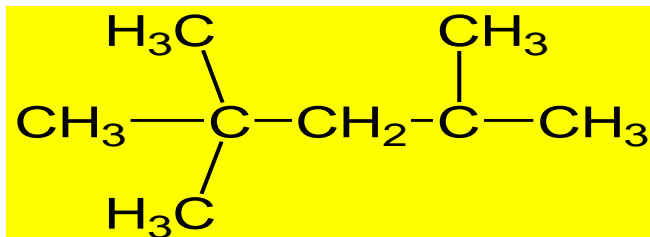


- 峰形和峰强 $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$ 偶合分裂

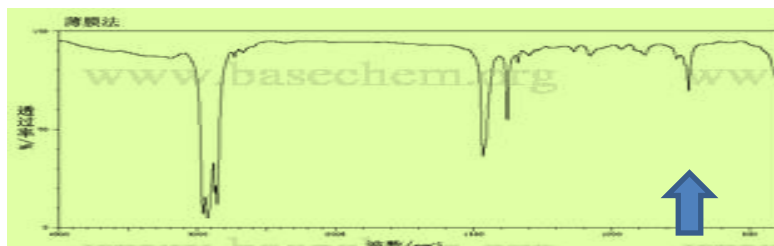
- $\rho_{\text{CH}} \sim 722 \text{ cm}^{-1}$, 当 $n \geq 4$,



$$\sim 1385\text{cm}^{-1} \quad \sim 1375\text{cm}^{-1}$$



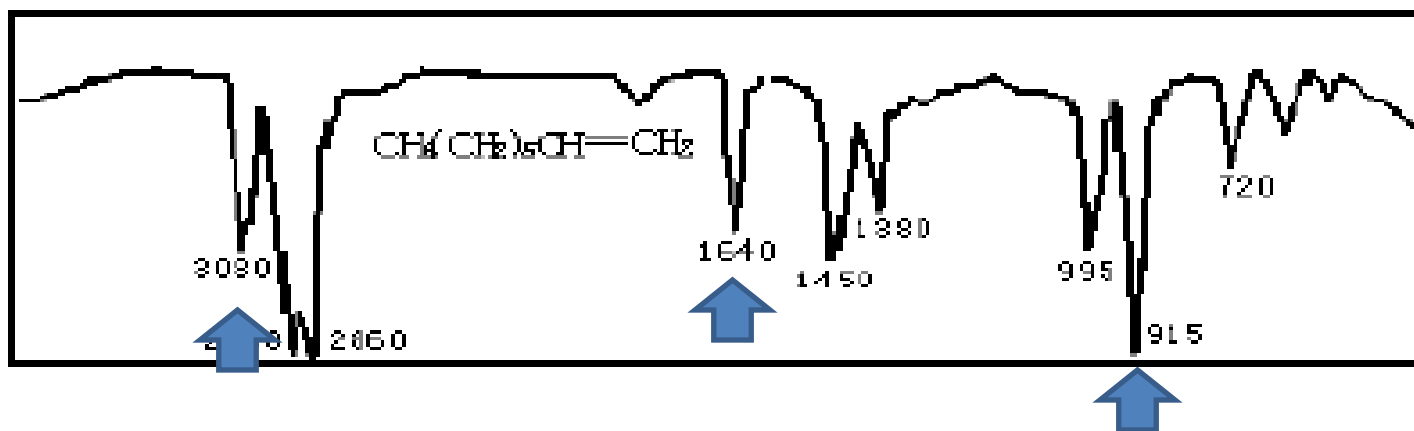
$$\sim 1395\text{cm}^{-1} \quad \sim 1365\text{cm}^{-1}$$



2. 烯烃

主要特征峰

$\nu_{=CH}$	3100~3000 cm^{-1} (m)
$\nu_{C=C}$	~1650 cm^{-1} (w)
$\gamma_{=CH}$	1010~650 cm^{-1} (s)



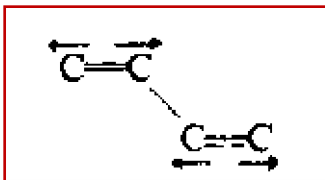
特点:

● 峰位: $\nu_{\text{as}}^{\text{=CH}}$ 重要特征, 区别于烷烃

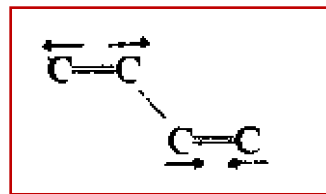
$\nu_{\text{C=C}}$ 随取代基数目 \uparrow , $\sigma\uparrow$

共轭时 $\sigma\downarrow$, 环烯中环张力 \uparrow , $\sigma\downarrow$

● 峰形和峰强 取代、共轭双烯



对称伸缩
红外非活性



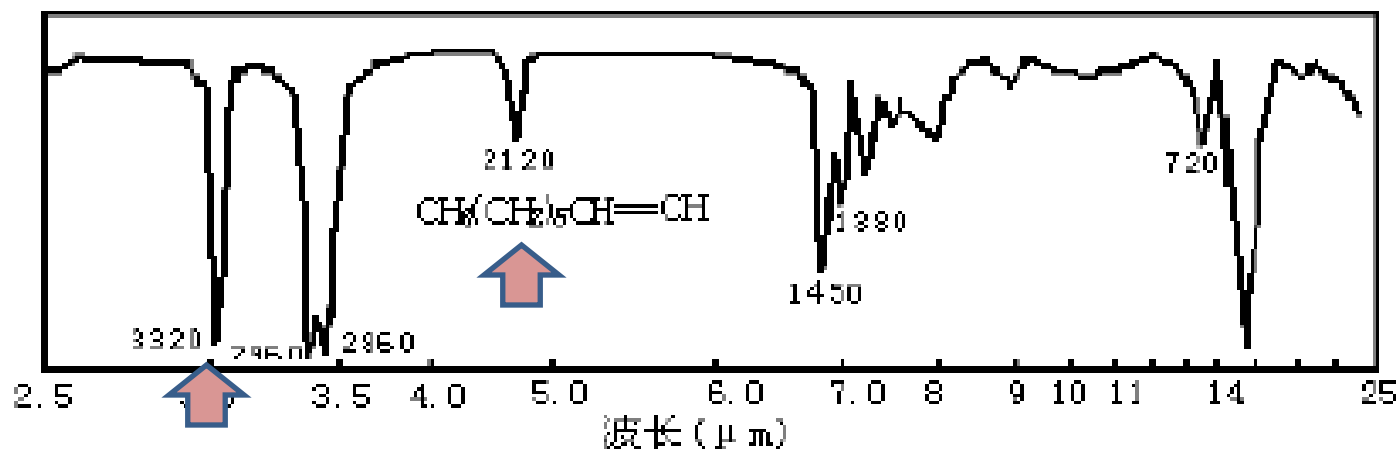
不对称伸缩
红外活性

● $\gamma_{\text{=CH}}$ 特征, 最有价值, 并可鉴别取代类型

3. 炔烃

主要特征峰

$\nu_{\equiv\text{CH}}$	3333~3267 cm^{-1}
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	2260~2100 cm^{-1}



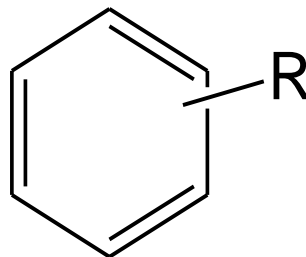
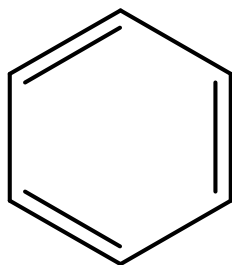
特点

- 峰位: $\nu_{\equiv\text{CH}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
- 峰形: $\nu_{\equiv\text{CH}}$ 强, 较窄
 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 高度特征

下列基团 $\nu_{\text{C-H}}$ 出现的位置 (峰位)



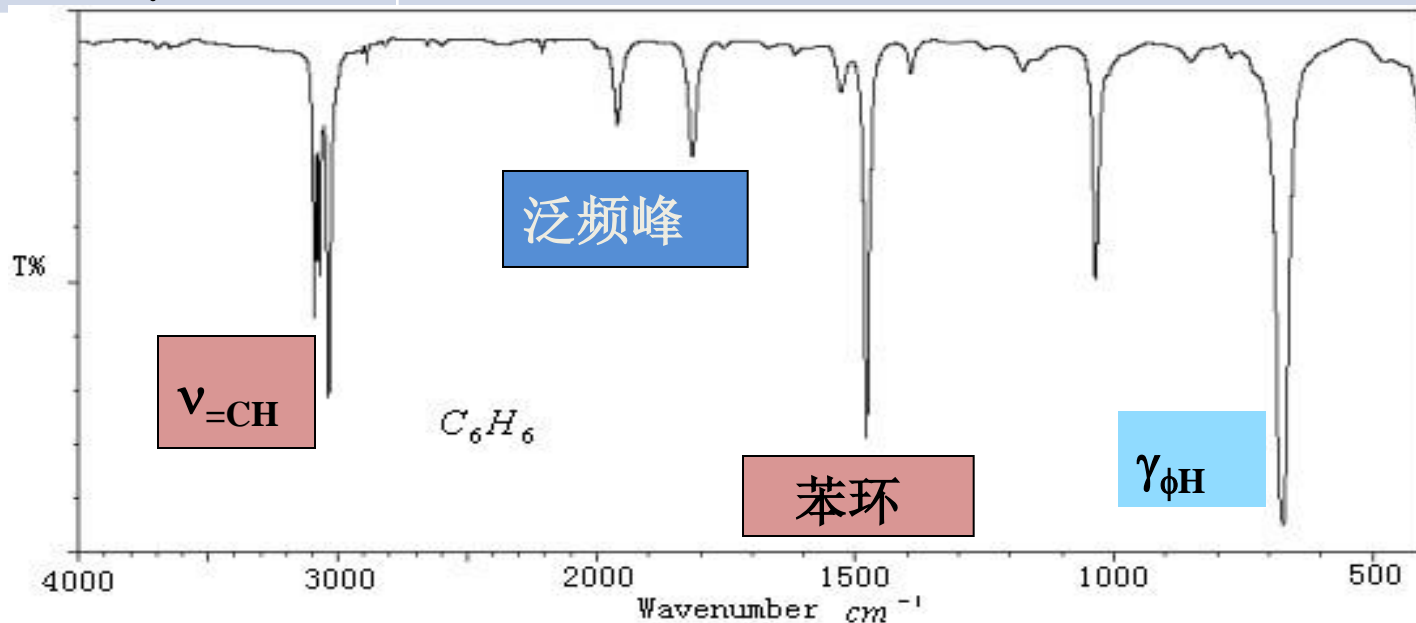
二、芳香烃类



苯和取代苯

主要特征峰

$\nu_{\text{=CH}}$	$3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (w~m)
γ_{CH} 泛频峰	$2000 \text{ cm}^{-1} \sim 1667 \text{ cm}^{-1}$ (w)
$\nu_{\text{C=C}}$ (骨架)	$1650 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$
$\gamma_{\text{=CH}}$	$910 \sim 665 \text{ cm}^{-1}$ (s)



特点:

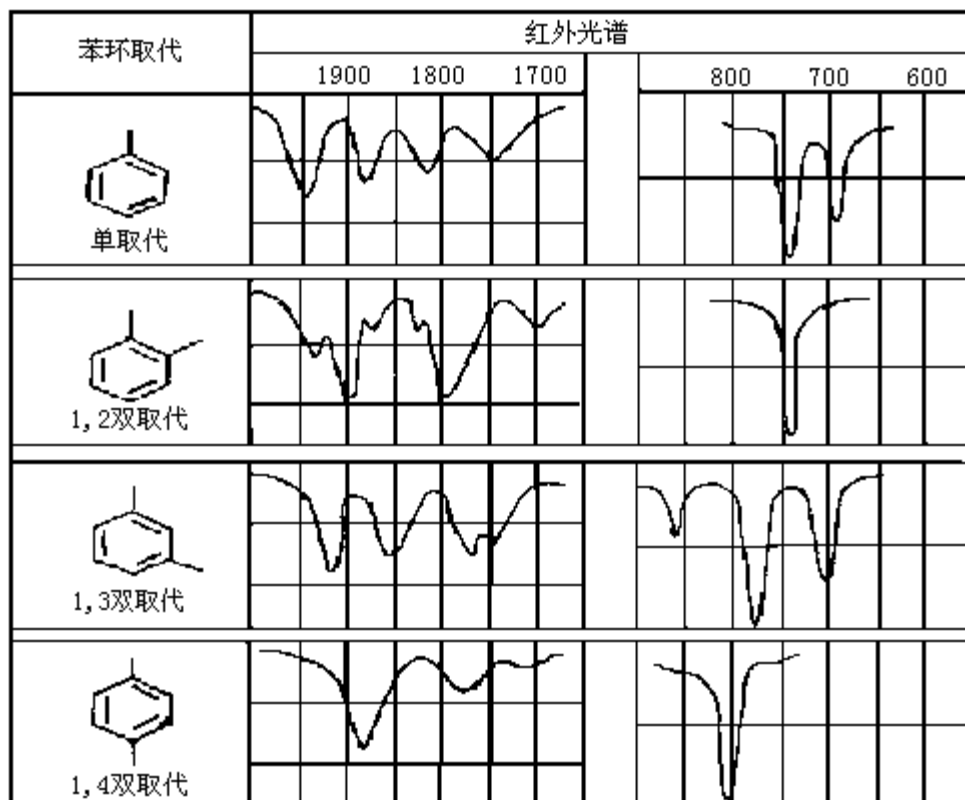
- $\nu_{C=C}$ (骨架振动)

- $\gamma_{=CH}$

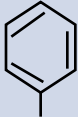
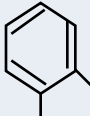
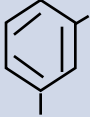
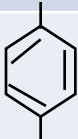
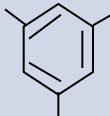
鉴别取代基的位置
和数目

- 泛频峰非常弱, 配合 $\gamma_{=CH}$ 鉴别取代情况

是鉴别苯环的重要标志

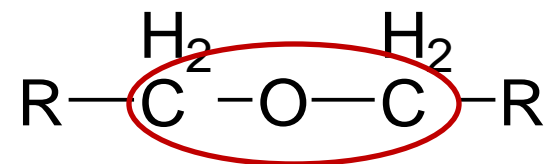
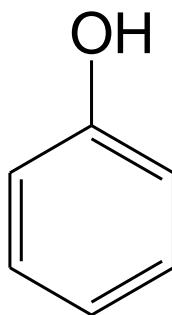
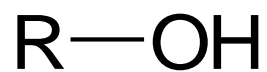


● $\gamma_{=CH}$ 随苯环上相邻氢数目的减少向高波数移动

	相邻氢数	$\gamma_{=CH} / \text{cm}^{-1}$
	5	770~730
	4	770~735
	3 1	782 ± 9 810~750
	2	860~800
	1	900~860



三、醇、酚、醚

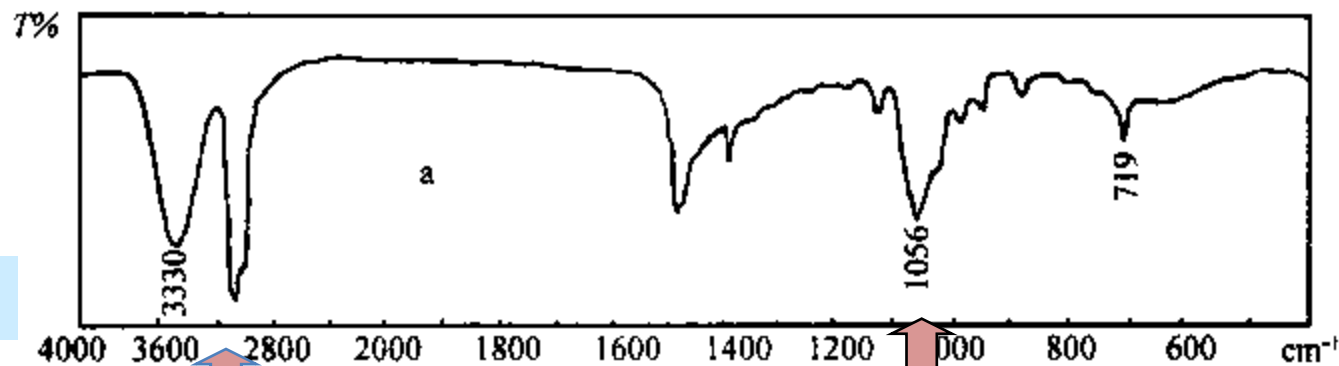


1. 醇和酚

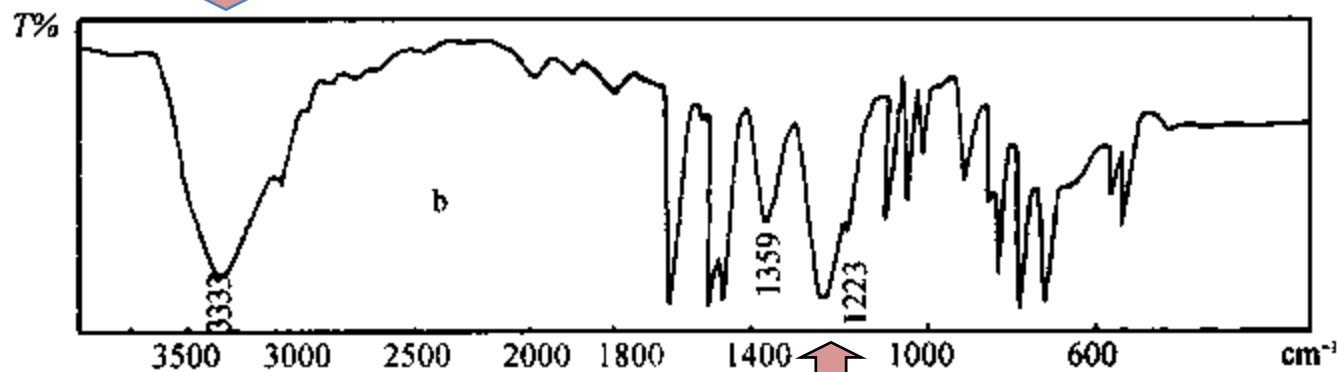
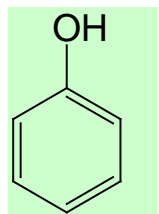
共同点	都有-OH及C-O键	
ν_{OH}	3640~3610cm⁻¹	(游离羟基) 锐峰
	3500~3200cm⁻¹	(缔合羟基) 钝峰
ν_{CO}	1260~1000cm⁻¹(s)	
β_{OH}	1420~1330cm⁻¹	
区别	酚的芳香结构的一组相关峰	

醇和酚

正辛醇



苯酚



ν_{OH}

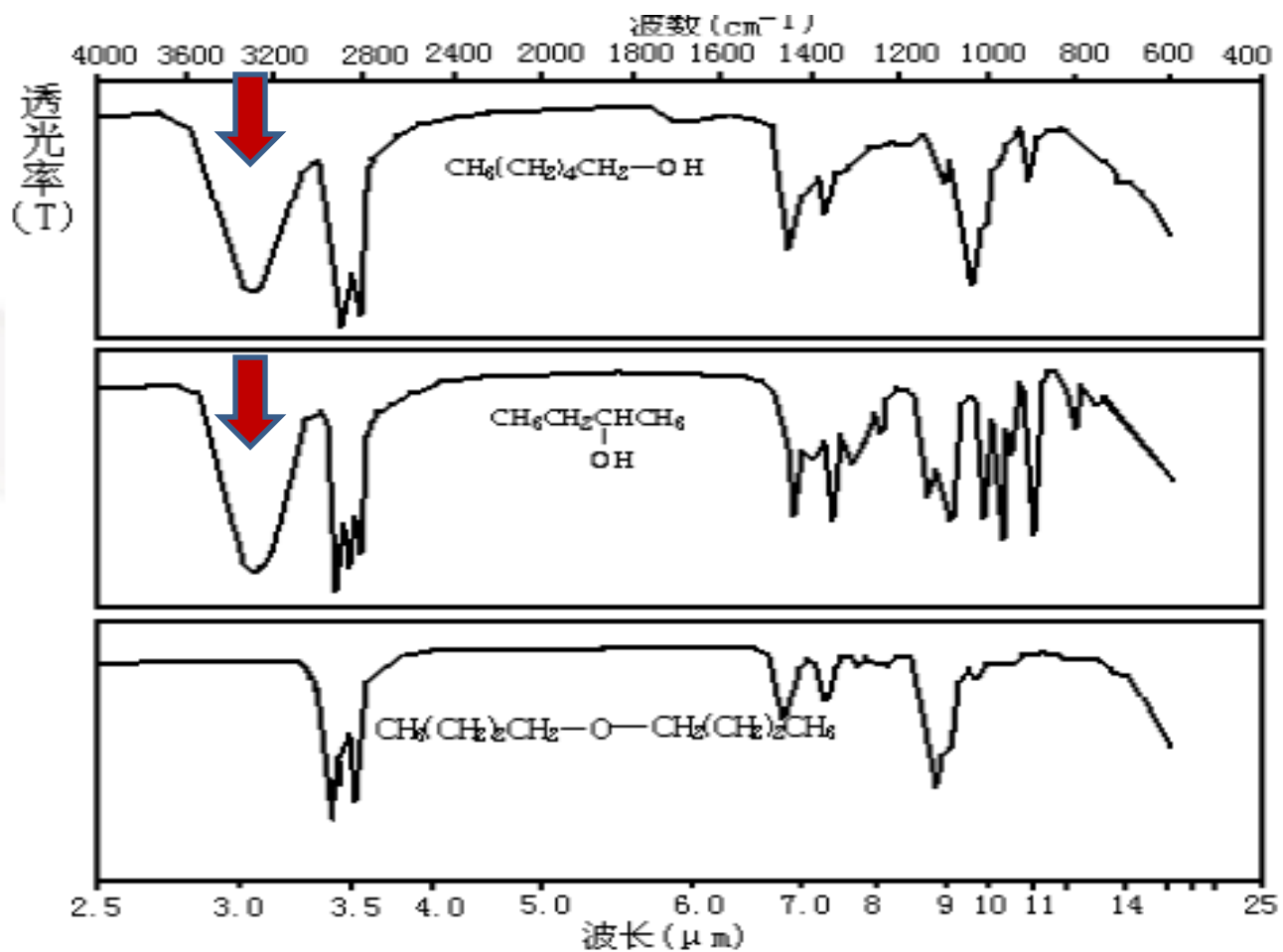
ν_{CO}

2. 醚

有 **-C-O-C-**键，没有**-OH**键

主要特征峰	ν_{C-O-C}^{as}	ν_{C-O-C}^s
脂肪醚 cm^{-1}	1150~1070(vs)	1150~1070 (vw)
芳香醚 cm^{-1}	1275~1200(vs)	1075~1220 (s)
乙烯基醚 cm^{-1}	1225~1200(vs)	1075~1020(s)

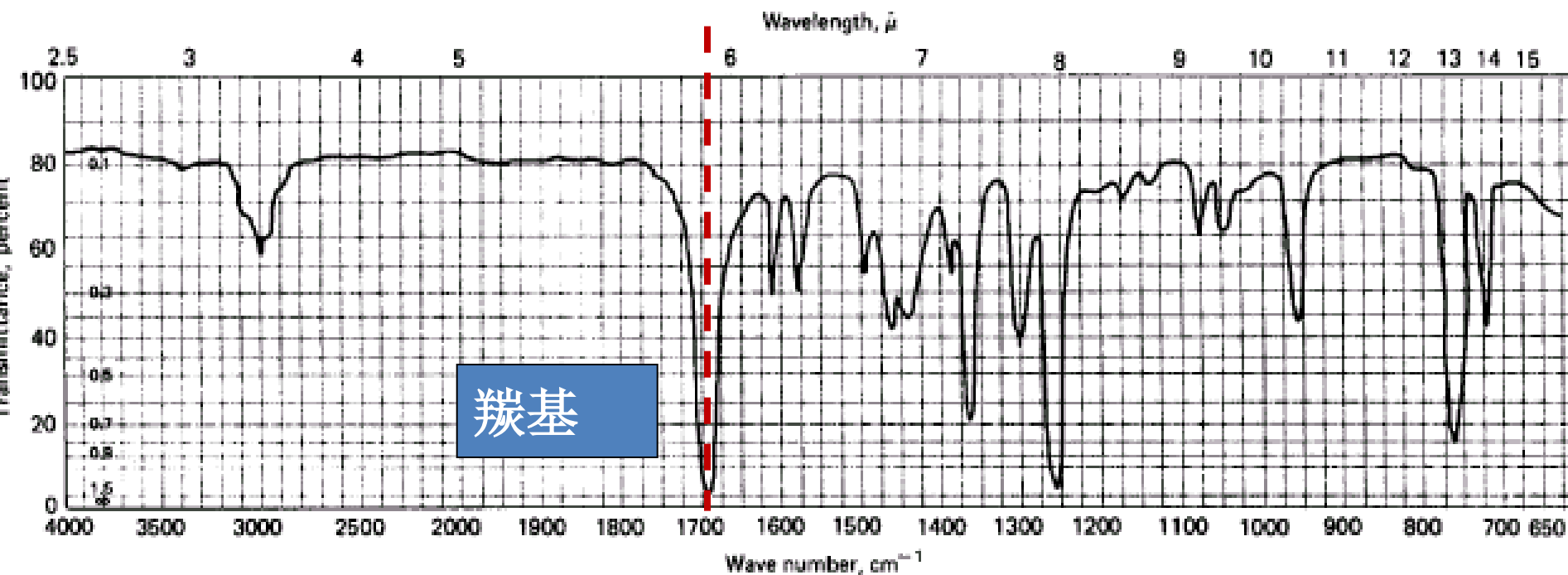
醚基氧和苯环或乙烯共轭，使 ν_{C-O} 波数↑



正己醇，2-丁醇，丁醚的红外光谱

四、羰基化合物

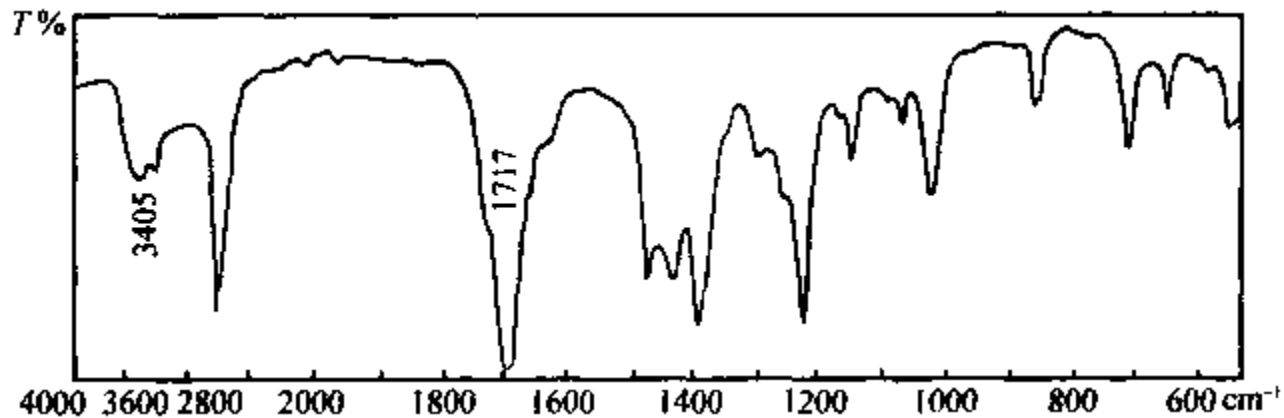
$$\nu_{\text{C=O}} \quad 1870 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$$



例：(C₉H₁₀O)

(一) 酮类

$\nu_{\text{C=O}} \sim 1715\text{cm}^{-1}(\text{vs})$

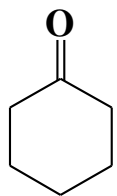


甲乙酮的红外吸收光谱

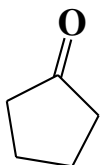
(一) 酮类

$$\nu_{\text{C=O}} \sim 1715 \text{cm}^{-1} (\text{vs})$$

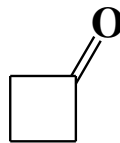
➤ 环酮随张力增大, $\sigma \uparrow$



$\nu_{\text{C=O}}$ 1715



1745

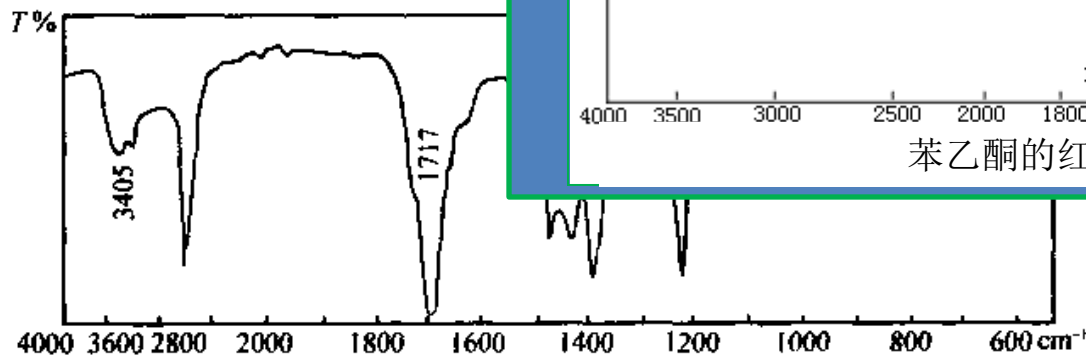


1780

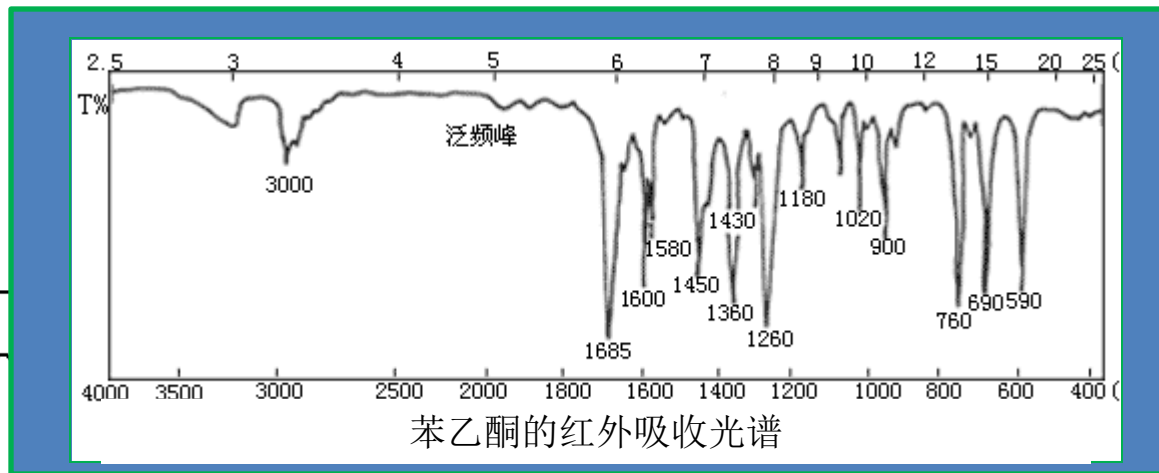


1815 cm^{-1}

➤ 若共轭, $\sigma \downarrow$



甲乙酮的红外吸收光谱



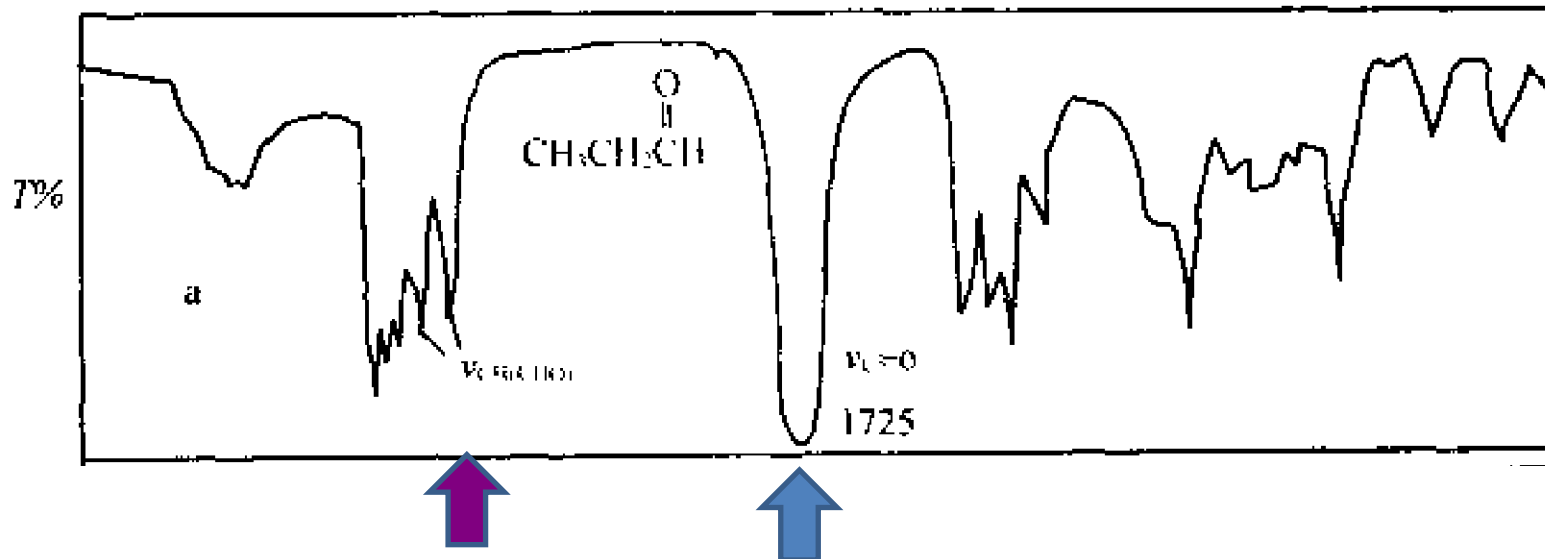
苯乙酮的红外吸收光谱

(二) 醛类

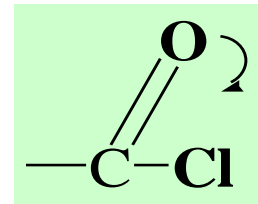
$$\nu_{\text{C=O}} \sim 1725\text{cm}^{-1}(\text{s})$$

➤ 若共轭, $\sigma \downarrow$

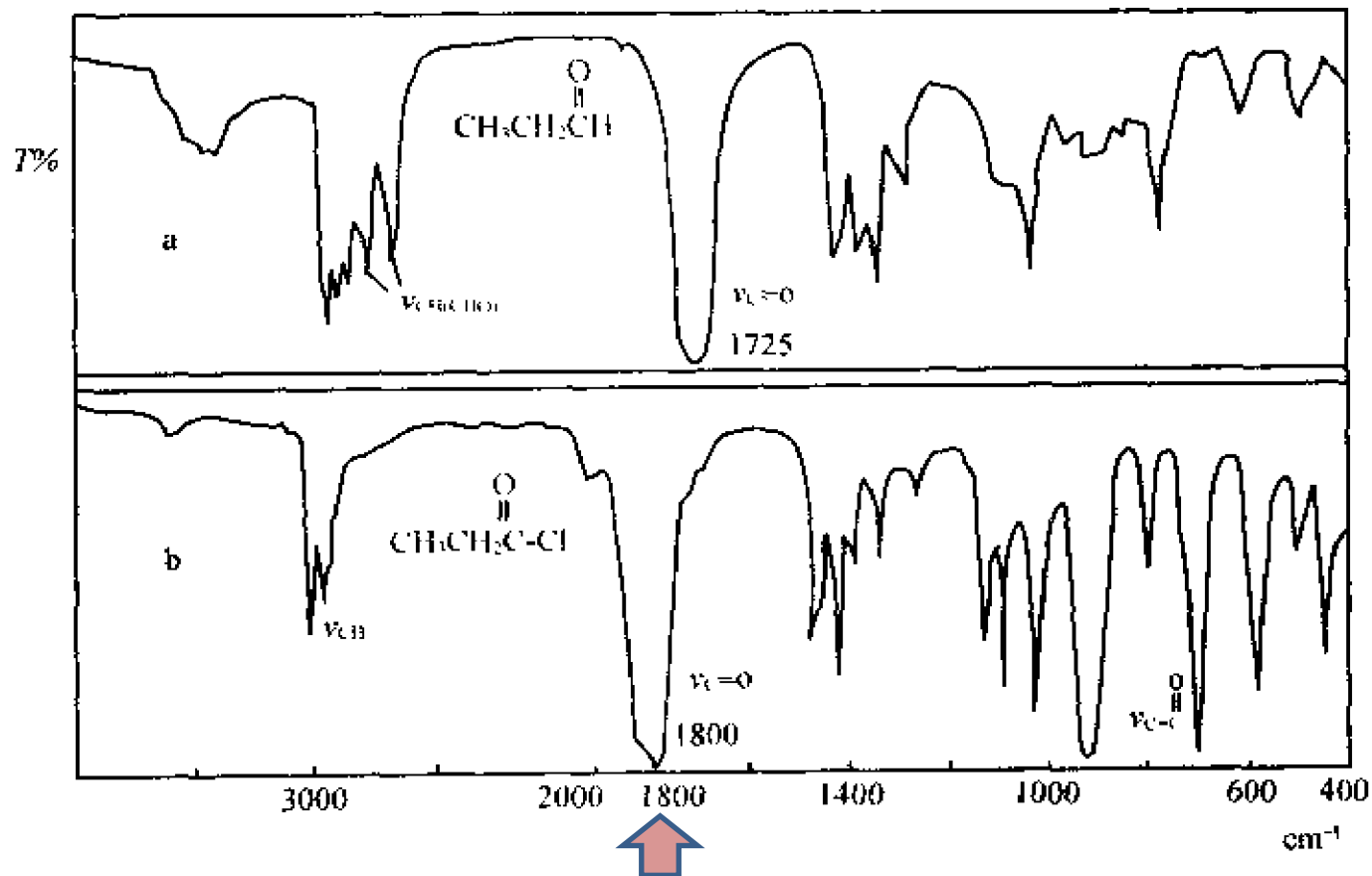
➤ fermi共振: ν_{CH} 双峰 $\left\{ \begin{array}{l} \sim 2820\text{cm}^{-1} \\ \sim 2720\text{cm}^{-1} \end{array} \right.$



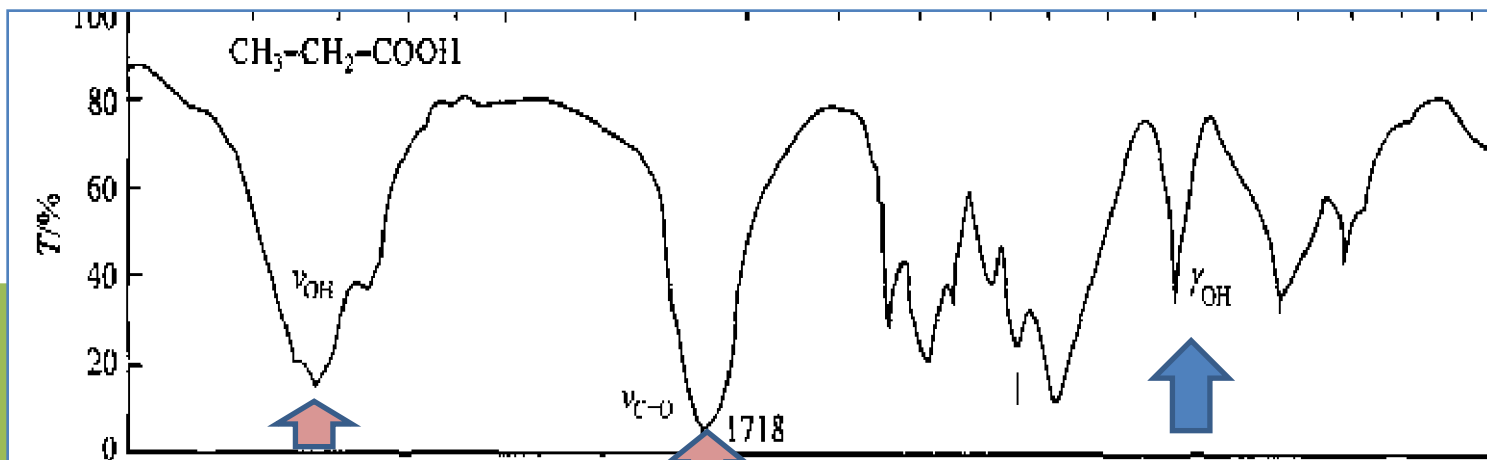
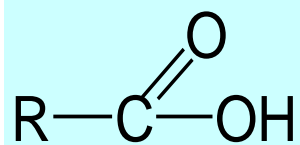
(三) 酰氯类



$\nu_{\text{C=O}}$ 饱和 $\sim 1800\text{cm}^{-1}(\text{s})$, 不饱和 $1780\sim 1750\text{cm}^{-1}(\text{s})$



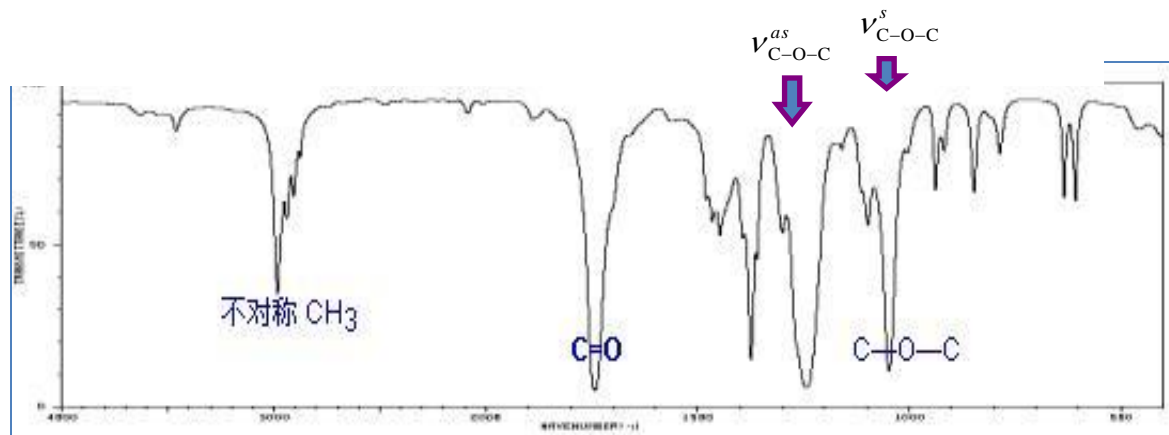
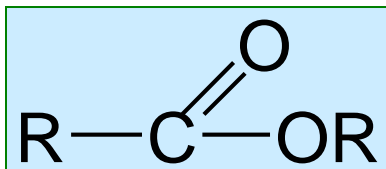
(四) 羧酸类



特征峰

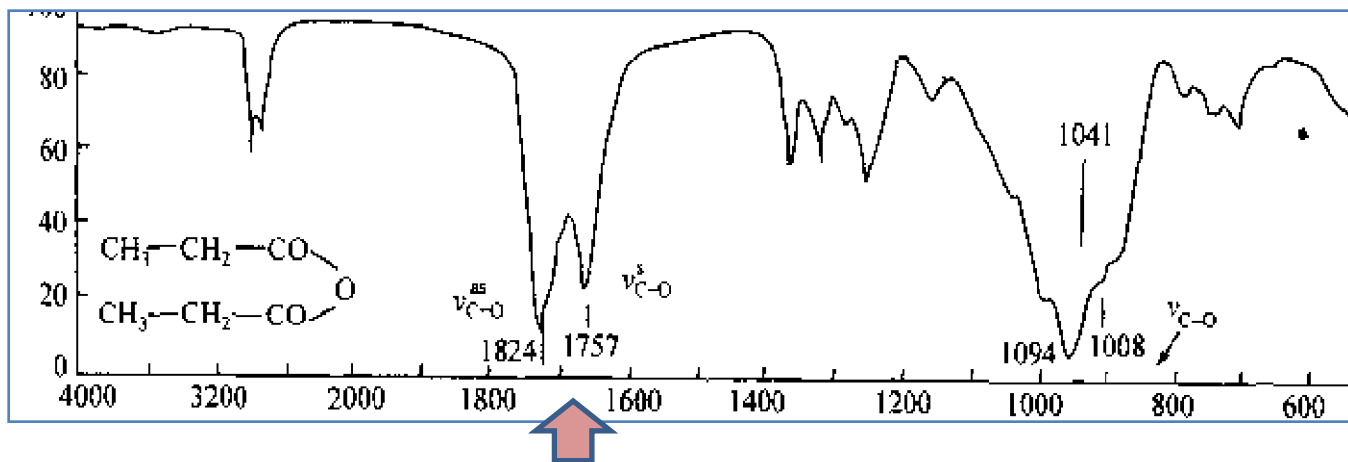
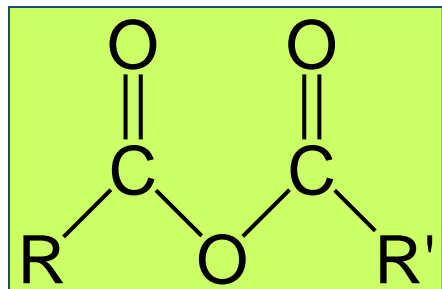
ν _{OH}	3400~2500cm ⁻¹	单体 ~3550cm ⁻¹ 二聚 ~3000cm ⁻¹ 宽峰
ν _{C=O}	1740~1650cm ⁻¹	羰基α位有电负性基团σ↑ 二聚体 (氢键) σ↓ 芳香酸 (共轭) σ↓
γ _{OH}	955 ~ 915cm ⁻¹	宽谱带

(五) 酯类



特征峰	饱和脂肪酸酯	α,β -不饱和酸酯 芳香酸酯
$\nu_{\text{C=O}}$ $\sim 1735\text{cm}^{-1}$	$1750\sim 1725\text{cm}^{-1}$	$1730\sim 1715\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-O}}$ $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$	$1210\sim 1163\text{cm}^{-1}$	$1310\sim 1250\text{cm}^{-1}$

(六) 酸酐类



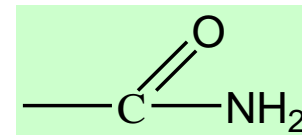
$\nu_{C=O}$ 双峰

ν_{as} 1850~1800cm⁻¹

ν_s 1780~1740cm⁻¹

- 由于偶合，羰基峰分裂成双峰
- 酸酐与酸相比不含羟基特征峰

(七) 酰胺类



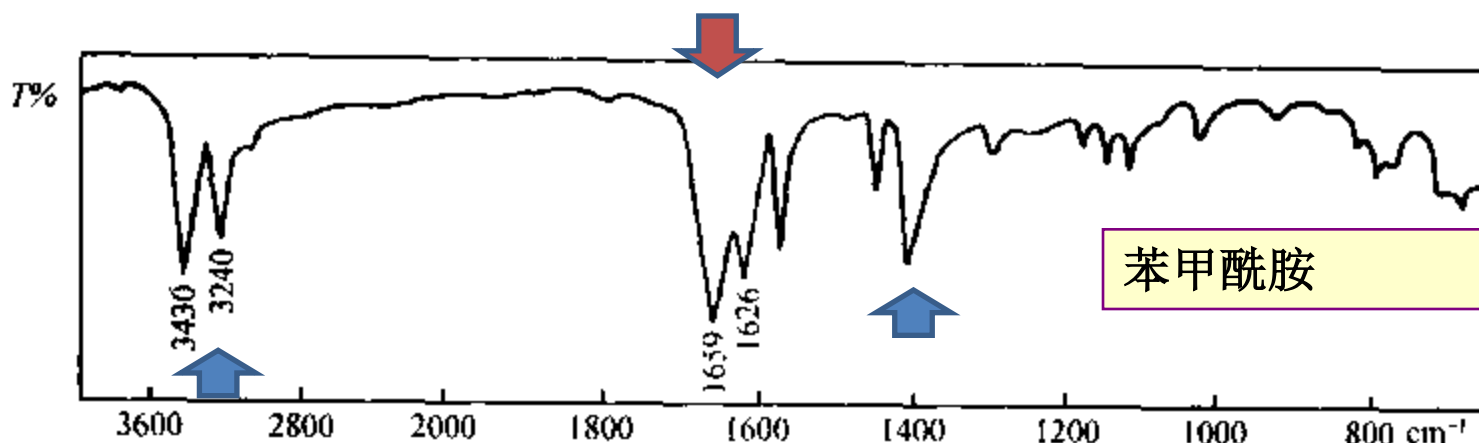
$$\nu_{\text{C=O}} \quad 1680 \sim 1630\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}} \quad 3500 \sim 3100\text{cm}^{-1}$$

伯酰胺双峰，仲酰胺单峰，叔酰胺无峰

$$\beta_{\text{NH}} \quad 1690 \sim 1670\text{cm}^{-1}, 1620 \sim 1590\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CN}} \quad \sim 1400\text{cm}^{-1}$$



小结：含羰基化合物的羰基 $\nu_{\text{C=O}}$ 顺序

酸酐 $\nu^{\text{as}} 1810\text{cm}^{-1}$ ($\nu^{\text{s}} 1760\text{cm}^{-1}$)

酰氯 1800cm^{-1}

酯 1735cm^{-1} , 醛 1725cm^{-1} , 酮 1715cm^{-1}

羧酸 1710cm^{-1}

酰胺 1680cm^{-1}

五、含氮化合物

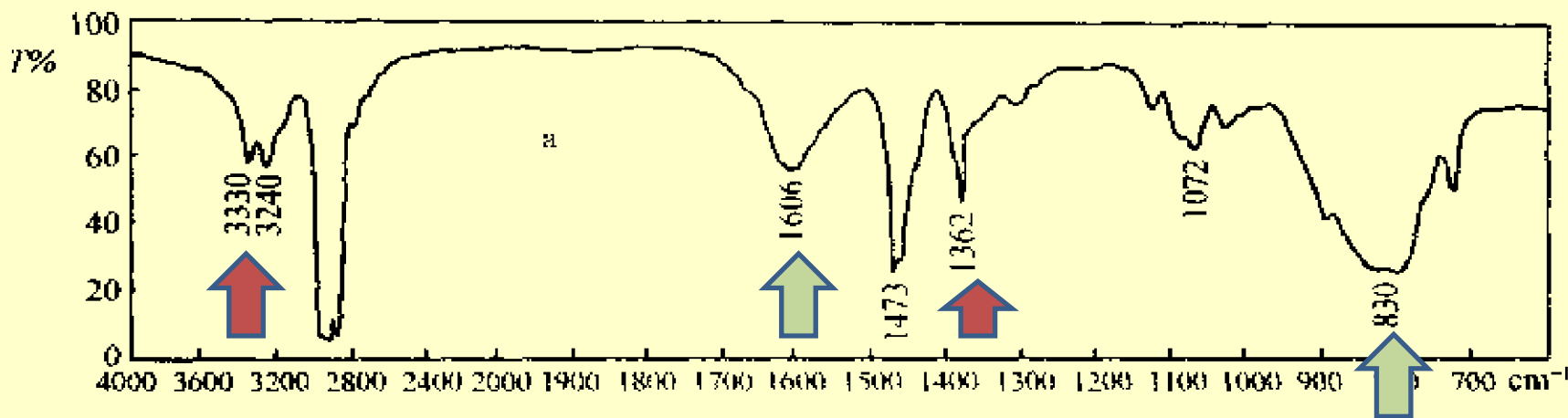
(一) 胺 ν_{NH} 3500 ~ 3300 cm^{-1}

ν_{CN} 1360 ~ 1020 cm^{-1}

δ_{NH} 1650 ~ 1510 cm^{-1}

γ_{NH} 900 ~ 650 cm^{-1}

伯、仲、叔胺
可区别



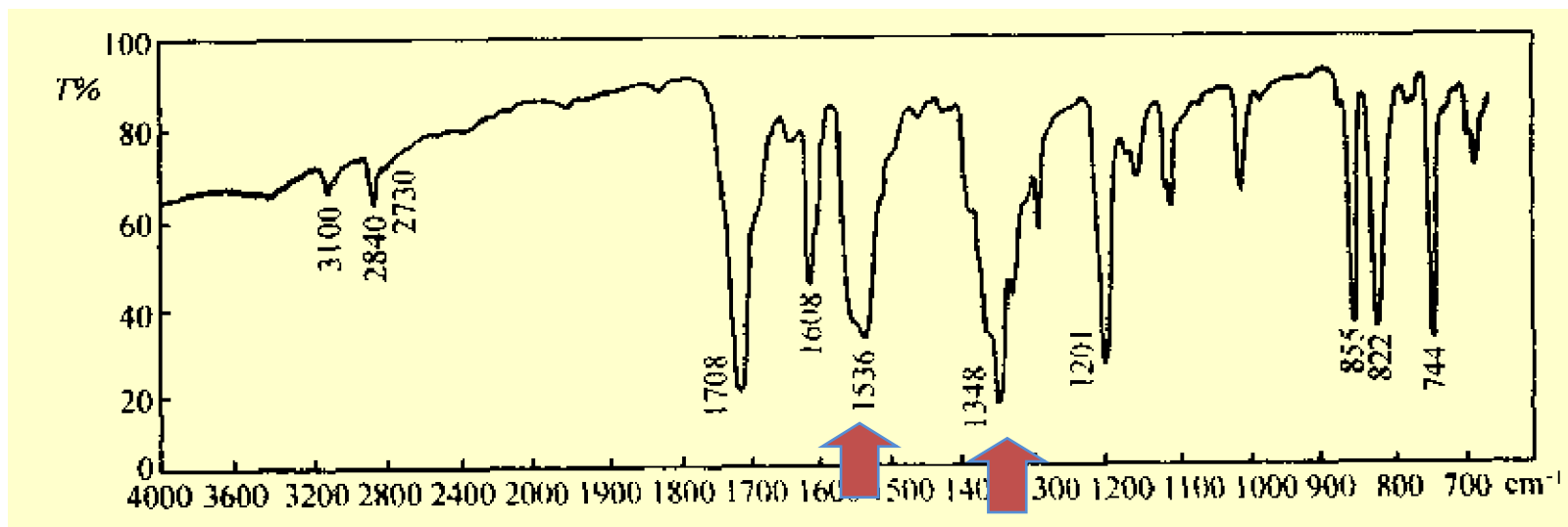
正己胺

γ_{NH}

(二) 硝基化合物

$\nu_{NO_2}^{as}$ **1590 ~ 1500cm⁻¹**

$\nu_{NO_2}^s$ **1390 ~ 1330cm⁻¹**

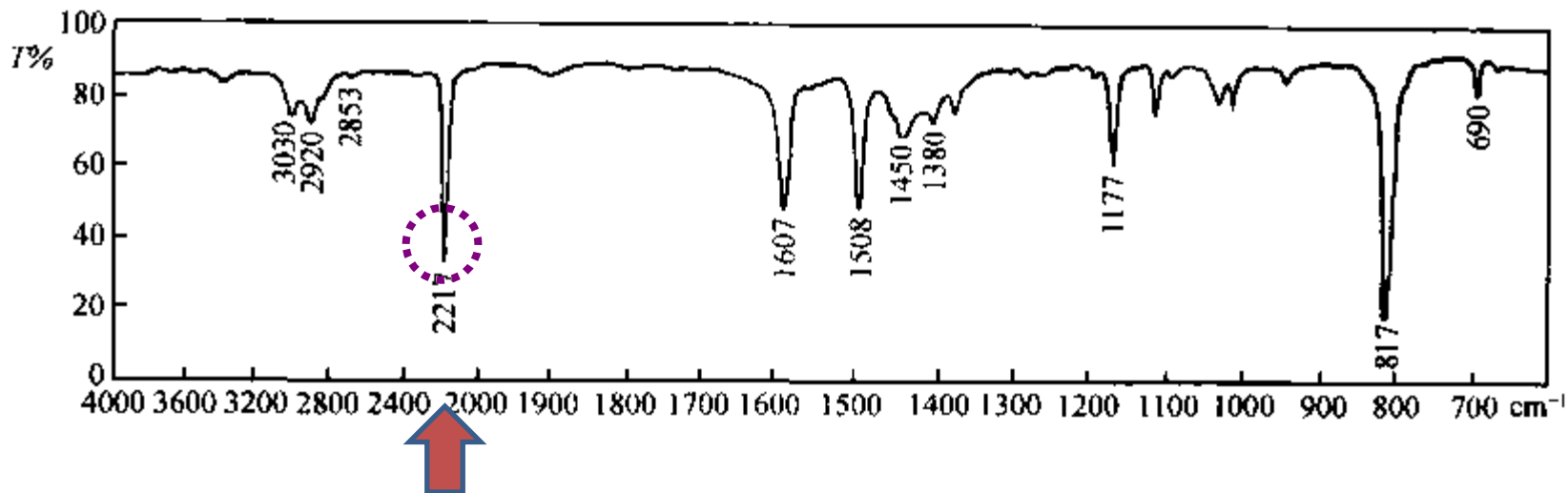


对硝基苯甲酸

(三) 腈类化合物

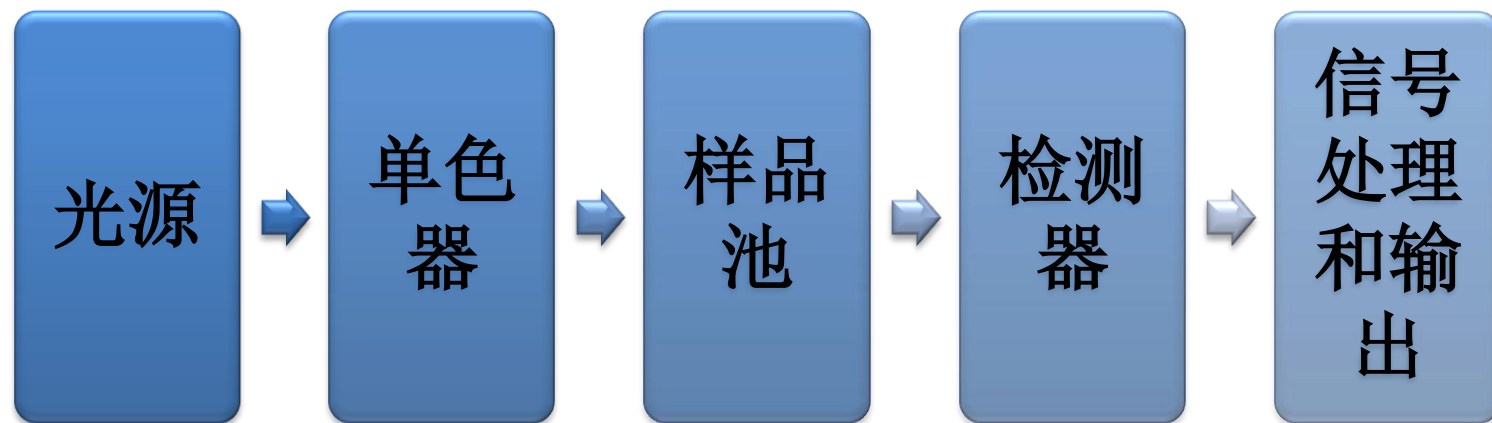
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2260 ~ 2215 cm^{-1}

特征性强



对甲基苯甲腈

第三节 红外光谱仪



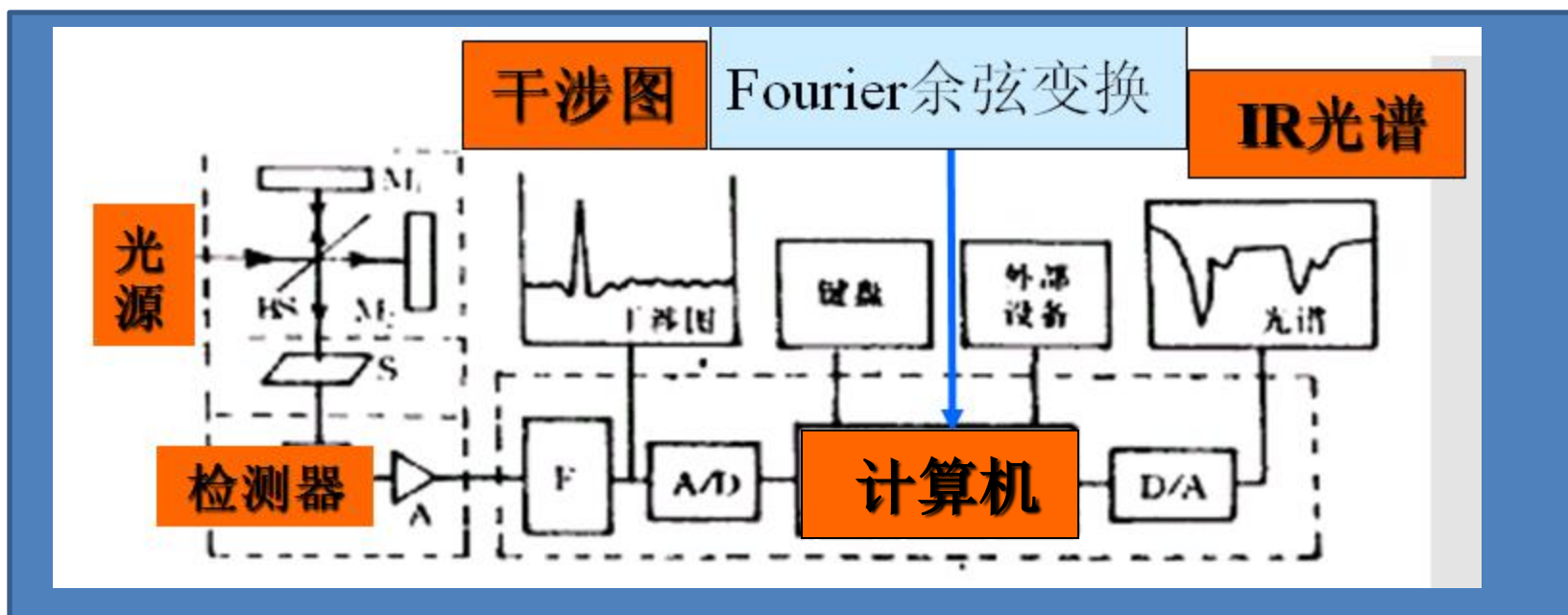
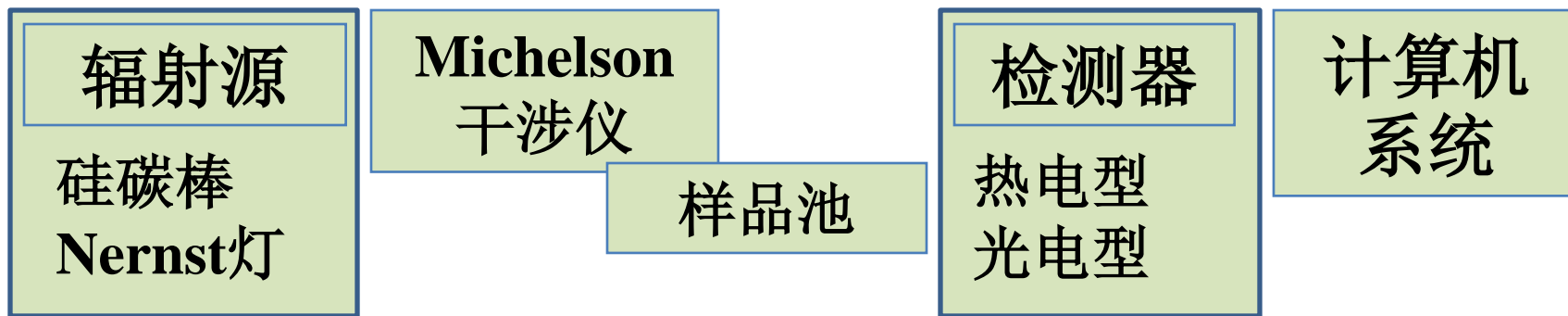
第一代仪器 岩盐棱镜

第二代 光栅

第三代 Michelson干涉仪 → (FT-IR)

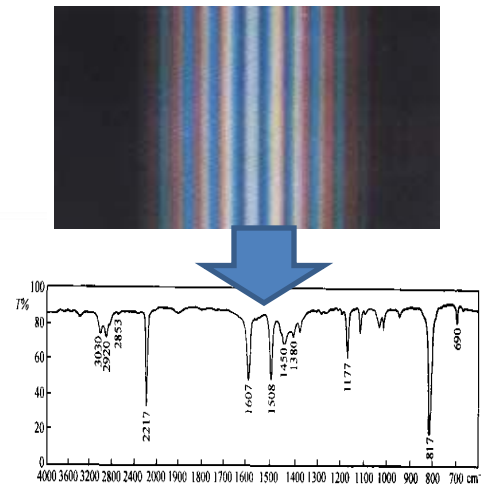
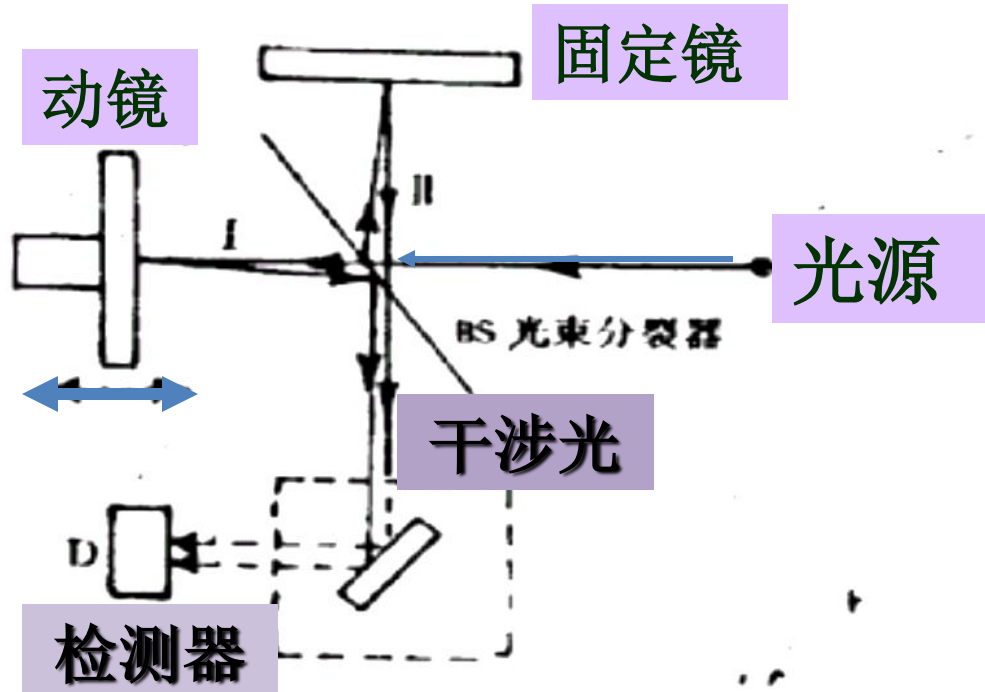
一、FT-IR红外光谱仪

(一) 主要部件



(二) FT-IR的工作原理

Michelson干涉仪示意图



光程差是波长的整数倍时，为相长干涉，亮度最大（亮条）
光程差是半波长的奇数倍时，为相消干涉，亮度最小（暗条）

(三) FT-IR红外光谱法的主要特点



灵敏度高

分辨率高

光谱范围宽

扫描速度快

二、红外光谱仪的性能

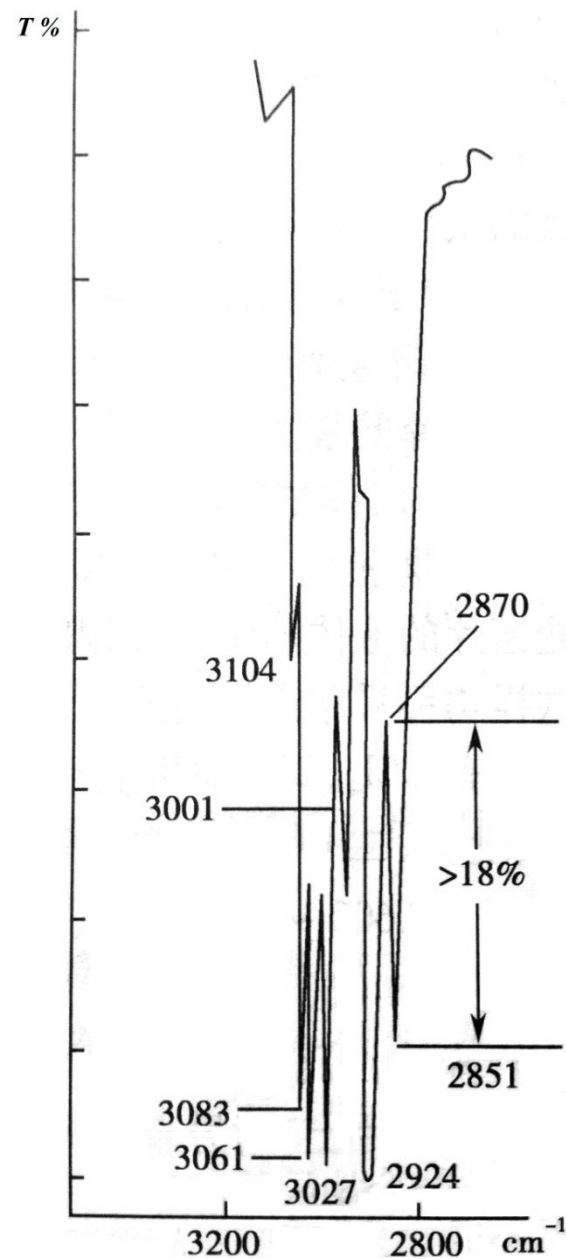
1. 分辨率 •某 σ 处: $\Delta\sigma/\sigma$

聚苯乙烯薄膜

$3110\sim 2850\text{cm}^{-1}$: ν_{CH} 7个峰

2. 波数准确度与重复性

- 准确度: $\sigma_{\text{测定}} \leftrightarrow \sigma_{\text{文献}}$
- 重复性: $\sigma_{\text{最大}} - \sigma_{\text{最小}}$



第四节 红外吸收光谱分析

一、试样的制备

对试样的要求

- ①纯度>98%
- ②不含水分
- ③溶剂与光谱波段相符

压片法

糊膏法

薄膜法

固体试样

液体池法

涂片法/夹片法

液体试样

二、红外光谱解析方法

- 了解样品来源和性质
- 选择和充分除去溶剂
- 试样的物理化学常数
- 分子式，可以计算不饱和度(U)
- 试样的浓度和厚度

$$U = \frac{2 + 2n_4 + n_3 - n_1}{2}$$

U=0 饱和脂肪族

U=1 一个双键/一个饱和环状结构

U=2 一个叁键

U=4 一个苯环

不饱和度计算举例



饱和脂肪族类

$$U = \frac{2 + 2n_4 + n_3 - n_1}{2} = \frac{2 + 2 \times 4 - 10}{2} = 0$$



一个苯环和一个叁键
或一个苯环和两个双键

$$U = \frac{2 + 2n_4 + n_3 - n_1}{2} = \frac{2 + 2 \times 10 - 10}{2} = 6$$

(一) 光谱解析方法

- 主要用途

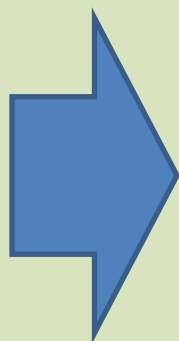
已知化和物的定性鉴定
未知化合物的结构分析

- 特点 两个化合物没有完全相同的红外光谱，只要它们化学结构存在细小的差别（如同系物。同分异构体和空间构象等），红外光谱都有不同。对于定性鉴别红外光谱是最有效的方法。由于红外光谱的特征性强，

一般情况下，两个样品的红外光谱完全一致，就是同一个化合物。

解析的一般原则

1. 解析三原则
2. 解析一组相关峰
3. 解析顺序
4. 基团与特征频率的相关关系

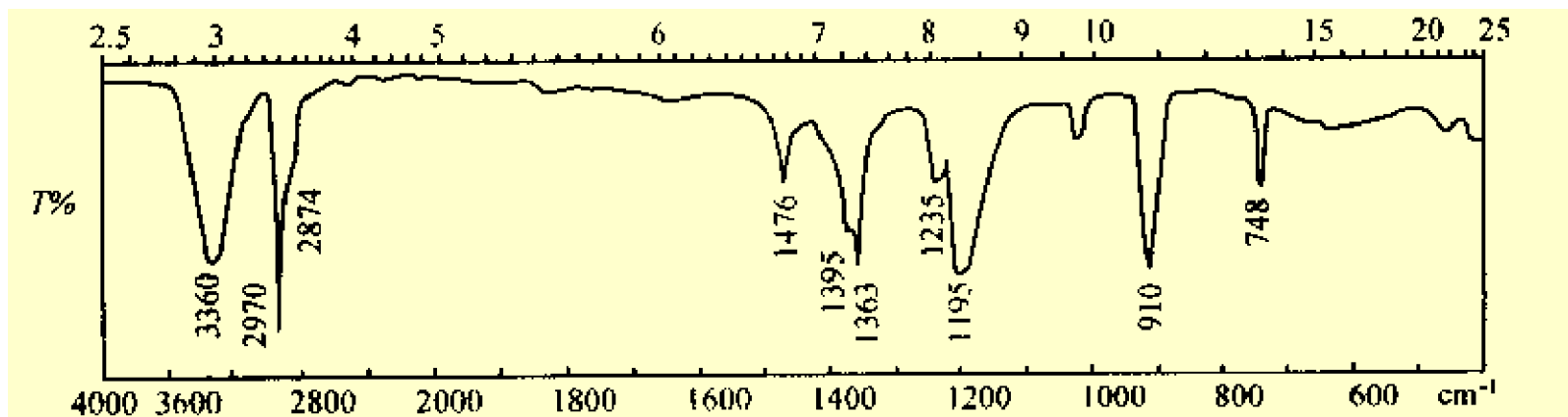


峰位、峰形和峰强
避免孤立解析
先特征，后指纹

官能团与特征频率的相关表

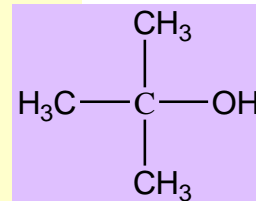
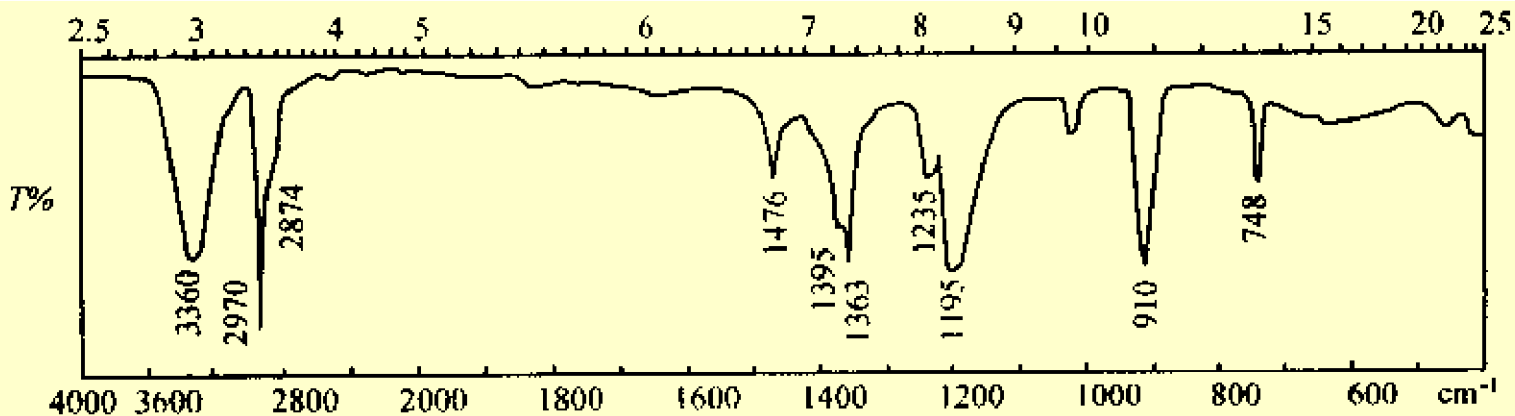
波数(cm^{-1})	振动类型(基团)
4000~3200	ν_{OH} 、 ν_{NH}
3310~3000	$\nu_{\equiv\text{CH}} > \nu_{=\text{CH}} \approx \nu_{\text{ArH}}$
3000~2700	ν_{CH} ($-\text{CH}_3$, 饱和 CH_2 及 CH 、 $-\text{CHO}$)
2500~2000	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 、 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$
1870~1550	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (酸酐, 酰氯, 酯, 醛, 酮, 羧酸, 酰胺)
1690~1500	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 、 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 、 δ_{NH}
1490~1150	β_{CH} 、 β_{OH} (各种面内弯曲振动)
1310~1020	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (酚、醇、醚、酯、羧酸)
1000~650	$\gamma_{=\text{CH}}$ (不饱和碳-氢面外弯曲振动)
850~500	$\nu_{\text{C}-\text{X}}$ 、 ρ_{CH_2}

解析示例12-1



分子式 → 计算不饱和度 → 推测化合物类型

$$U = \frac{2 + 2n_4 + n_3 - n_1}{2} = \frac{2 + 2 \times 4 - 10}{2} = 0$$



特征区	第一强峰 cm ⁻¹	相关峰cm ⁻¹			第二强峰 cm ⁻¹	相关峰 cm ⁻¹
峰位 峰形	2970	1395 1363	1235	1476	3360 /宽峰	1195
判断 归属	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	ν_{OH}	$\nu_{\text{C-O}}^{\text{as}}$

给出结构 → 标准物质对照
标准图谱对照 → 确认化合物结构