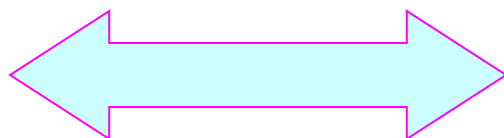


红外吸收光谱分析

Infrared Absorption Spectroscopy, IR

分子
结构
特征

红外光谱



峰 位
峰 数
峰 强

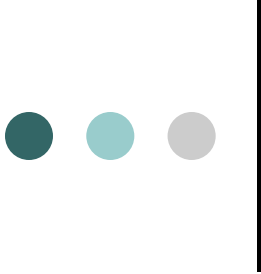
峰 位 与化学键类型、相连原子质量有关。
与化学环境有关。

峰 强 与振动过程中偶极矩的变化有关。

偶极矩的变化



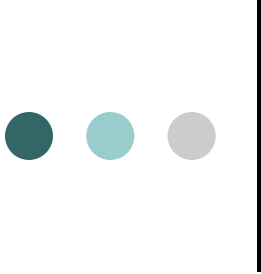
连接原子电负性差异
分子的对称性
振动的形式



一、概述

1、红外吸收光谱的特点

- 是分子振动和振转光谱
- 特征性强、适用范围广
- 测样速度快、操作方便
- 不适合测定含水样品
- 可用于结构鉴定，也可进行定量分析



2、红外区域的划分 0.8~830 μm

- 0.8~2.5 μm 近红外区：泛频区

- 2.5~25 μm 中红外区：

大部分有机物的基团振动频率在此区域

- 25~830 μm 远红外区：

转动和晶格振动

3、红外光谱的表示方法

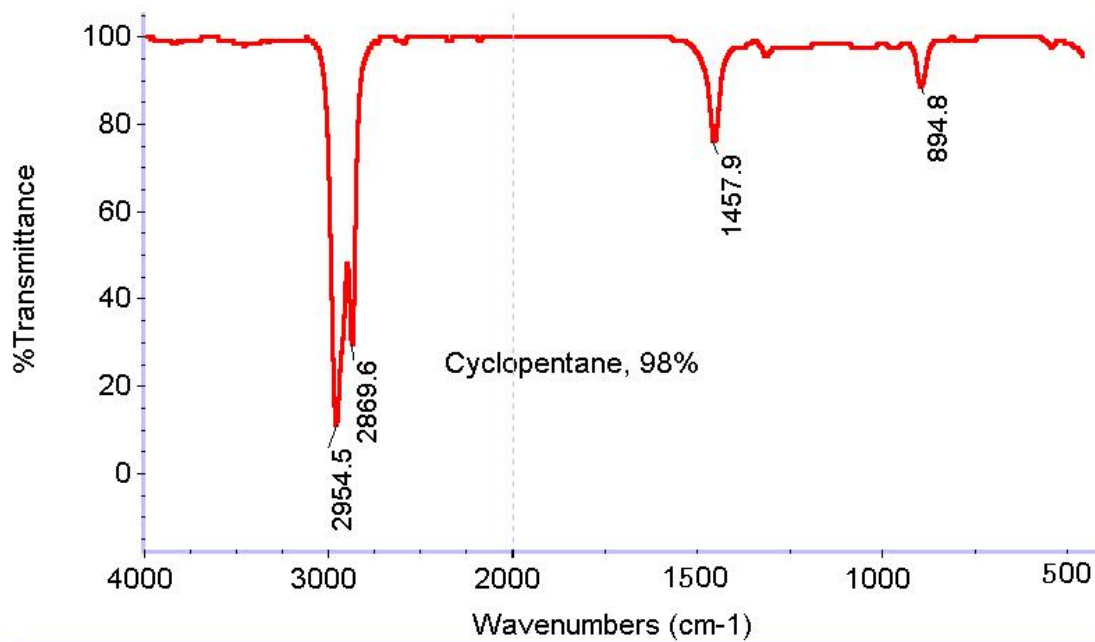


图 3—1 环戊烷的红外光谱图

纵坐标为百分透过率 (%)

横坐标为波长 (μm) 或波数 (cm⁻¹)

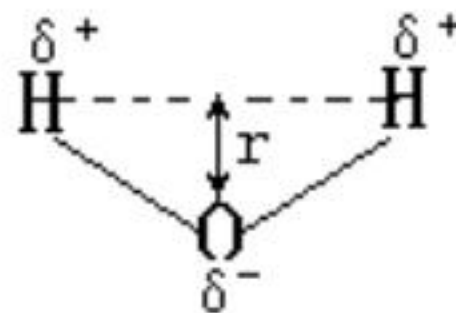
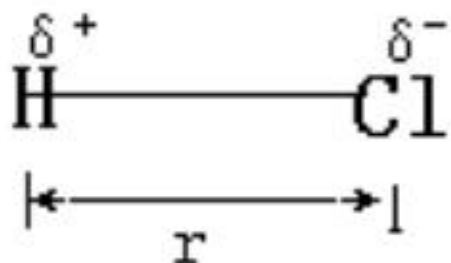
二、红外吸收光谱分析基本原理

1、红外光谱产生的条件

- $E_{\text{红外光}} = \Delta E_{\text{分子振动}}$ 或 $u_{\text{红外光}} = u_{\text{分子振动}}$
 - 能级跃迁选律：振动量子数 (ΔV) 变化为 ± 1 时，跃迁几率最大。从基态 ($V=0$) 到第一振动激发态 ($V=1$) 的跃迁最重要，产生的吸收频率称为基频。
- 红外光与分子之间有偶合作用：分子振动时其偶极矩 (μ) 必须发生变化，即 $\Delta \mu \neq 0$ 。

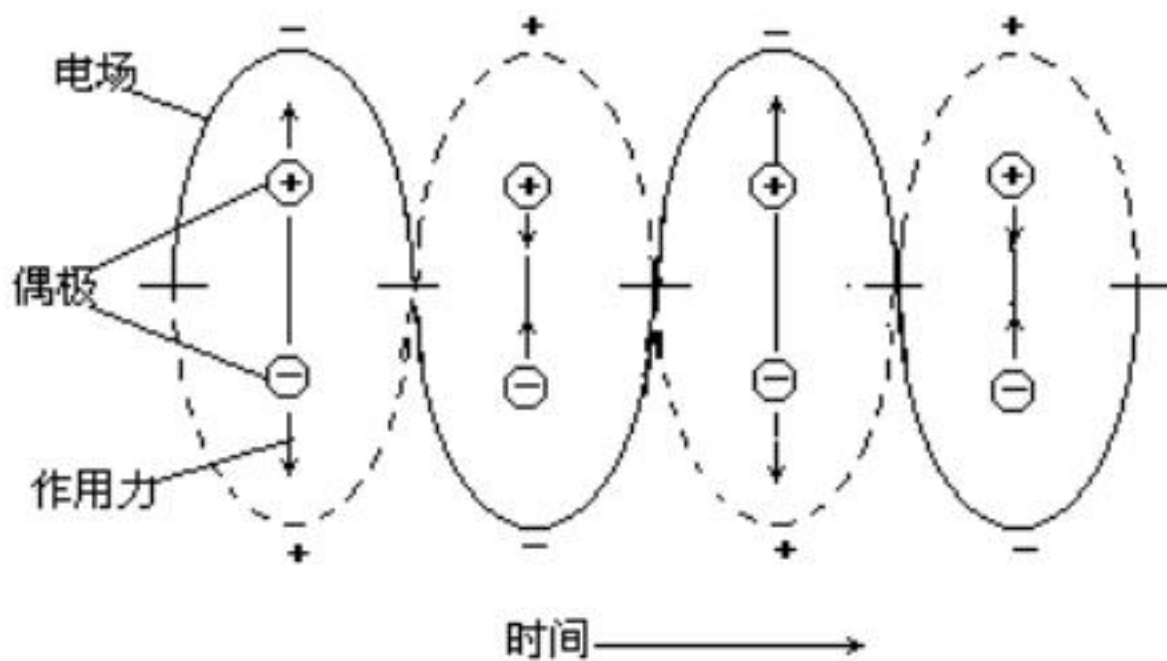
分子偶极矩 (μ)

$$\mu = \delta r$$



HCl 和 H₂O 的偶极矩

红外光的能量是通过分子振动时偶极矩的变化传递给分子。



偶极子在交变电场中的作用

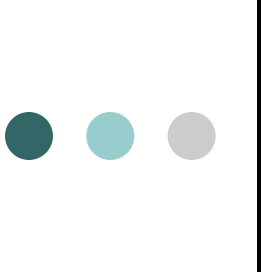
2、分子振动方程式

若将双原子分子看作谐振子，将其振动看作是简谐振动。



简谐振动的特征：

- * 谐振子在平衡位置附近有微小的位移
- * 外力与位移方向相反，位移呈余弦变化



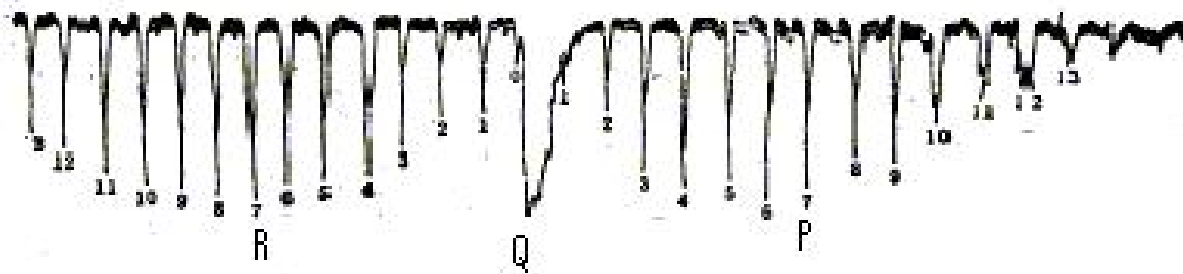
由经典力学和量子力学均可推出双原子分子的简谐振动频率由下式决定：

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

c 为光速， σ 为波数， k 为化学键力常数， μ 为分子的折合质量

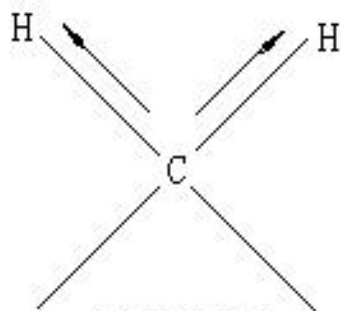
由于各个有机化合物的结构不同，它们的相对原子质量和化学键的力常数各不相同，就会出现不同的吸收频率，因此各有其特征的红外吸收光谱。

分子发生振动能级跃迁的同时伴随有转动能级的跃迁。转动能级的能级差大约是振动能级的1%。高分辨仪器可检测到气态简单分子的转动能级跃迁叠加在振动能级跃迁上产生的精细

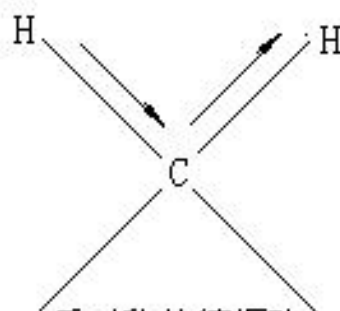


甲烷蒸汽的振转光谱

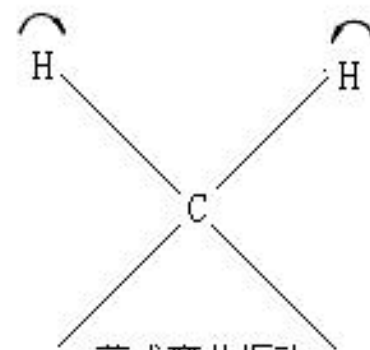
3、分子的振动形式



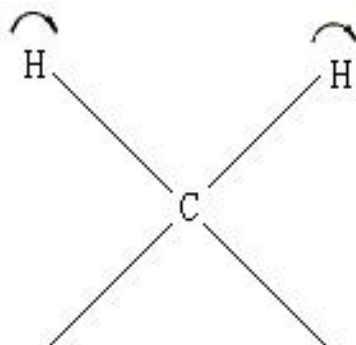
对称伸缩振动
(2853cm^{-1})



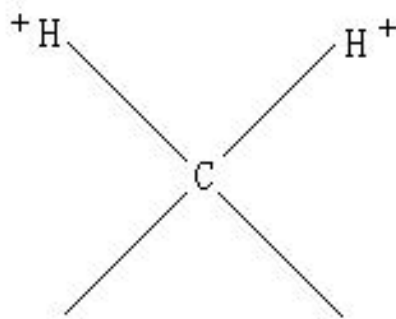
反对称伸缩振动
(2926cm^{-1})



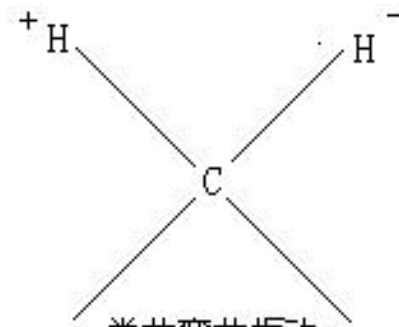
剪式弯曲振动
($1456 \pm 20\text{cm}^{-1}$)



面内摇摆弯曲振动
(720cm^{-1})



面外摇摆弯曲振动
($\sim 1300\text{cm}^{-1}$)



卷曲弯曲振动
($\sim 1250\text{cm}^{-1}$)

亚甲基的振动形式

- 分子振动数目

线性分子: $3n-5$ 个

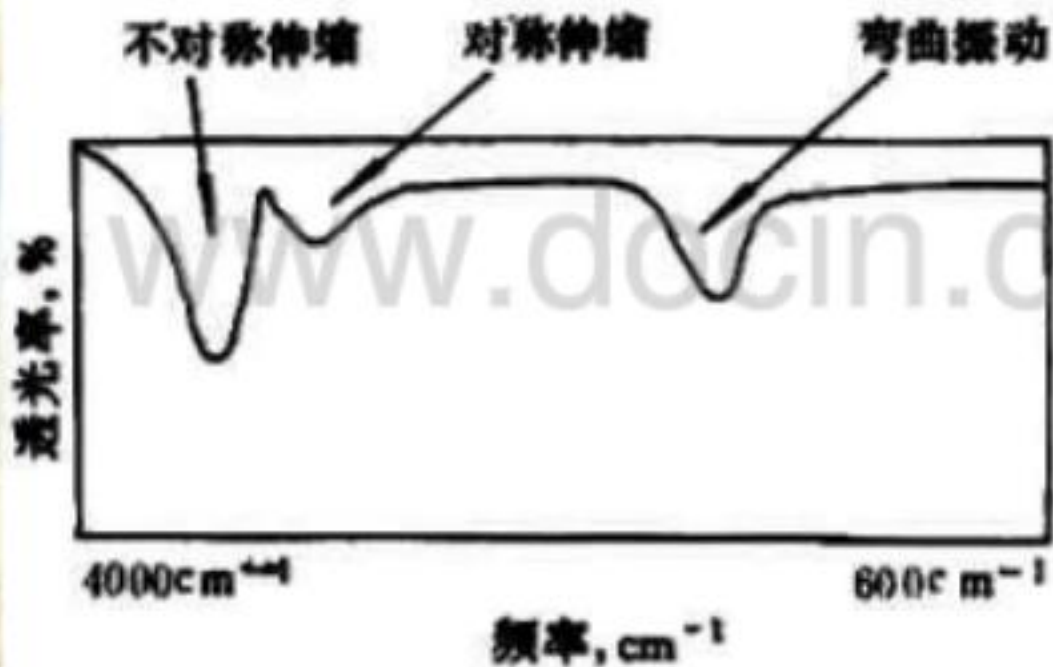
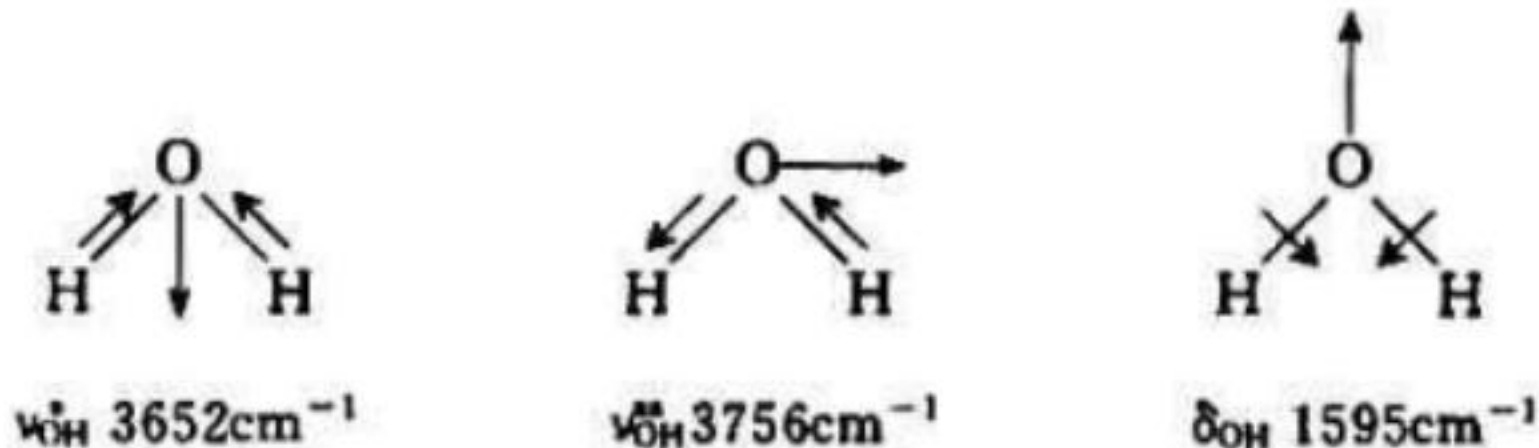
非线性分子: $3n-6$ 个

- 分子振动与红外吸收峰的关系

原则上，每一种振动都有特定的频率，能吸收相应频率的红外光，在光谱图中出现一个吸收峰。实际上，因种种原因分子振动数目与谱图中吸收峰的数目不尽相同。

示例| ✓ 水分子——非线性分子

$$F = 3 \times 3 - 6 = 3$$



水分子的 IR 图

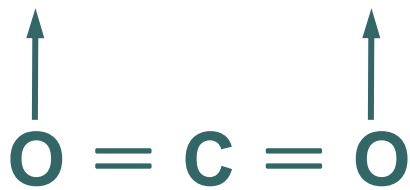
二氧化碳分子的振动方式和频率



1338 cm⁻¹



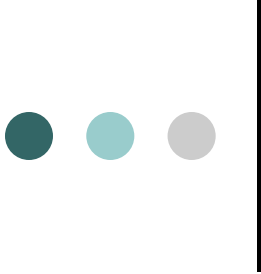
2349 cm⁻¹



667 cm⁻¹



667 cm⁻¹

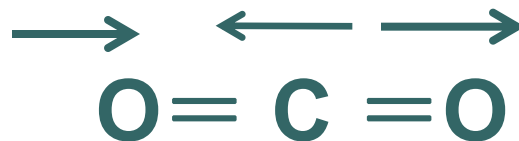


吸收峰减少的原因

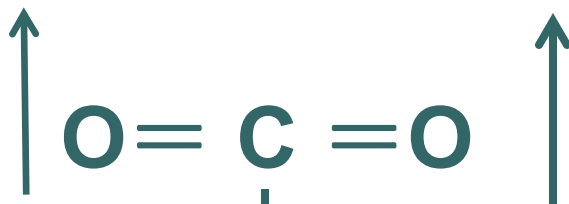
- 分子的一些振动没有偶极矩变化，是红外非活性的；
- 不同的振动方式的频率相同，发生简并；
- 一些振动频率十分接近，仪器无法分辨；
- 一些振动频率超出了仪器可检测的范围。



对称伸缩

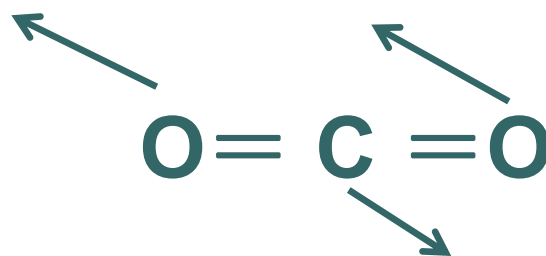


反对称伸缩
(2349cm^{-1})



面内变形

(667cm^{-1})

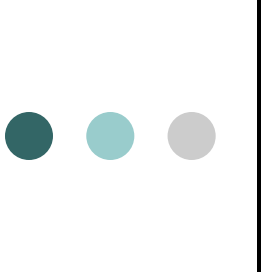


面外变形

(667cm^{-1})

二氧化碳





吸收峰增多的原因

- **倍频**：由振动能级基态跃迁到第二、三激发态时所产生的吸收峰。倍频不是基频的整数倍。
- **组合频**：一种频率红外光，同时被两个振动所吸收。

组合频和倍频统称为**泛频**。因不符合跃迁选律，发生的几率很小，显示为弱峰。
- **振动偶合**：相同的两个基团相邻且振动频率相近时，发生振动偶合，引起吸收峰裂分。
- **费米共振**：基频与倍频或组合频之间发生的振动偶合，使后者强度增强。

三、红外光谱的基团频率

1、划分方法

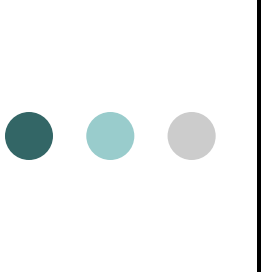
- 基团特征频率区（含氢键区、叁键区和双键区） **$4000\sim1500\text{cm}^{-1}$**
- 指纹区 **$1500\sim400\text{cm}^{-1}$**

(1) X—H伸缩振动区， $4000\sim2500\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 叁键和累积双键区， $2500\sim2000\text{cm}^{-1}$ 。

(3) 双键伸缩振动区， $2000\sim1500\text{cm}^{-1}$ 。

(4) X—Y伸缩振动及X—H变形振动区（单键区）， $1500\sim400\text{cm}^{-1}$ 。



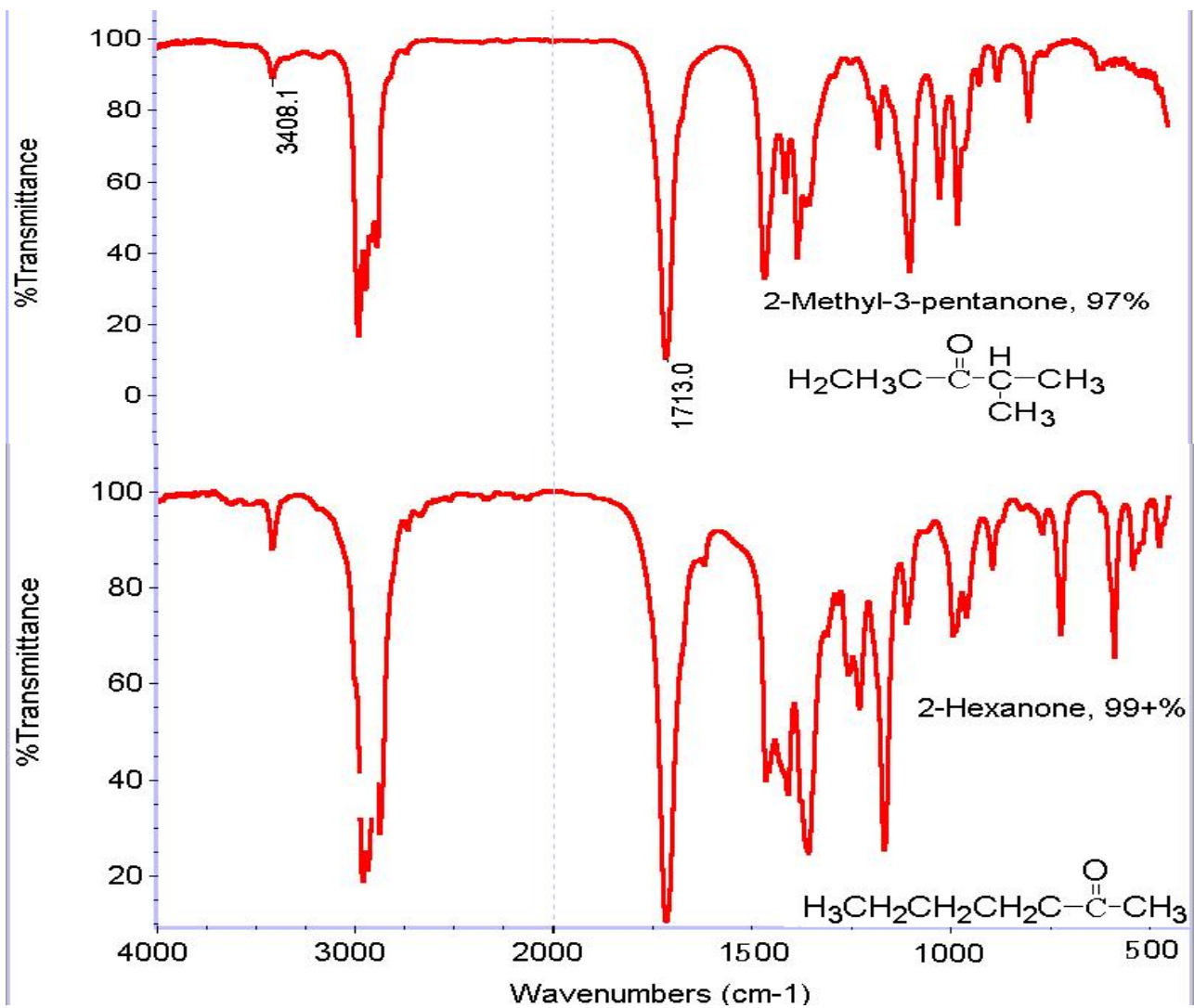
● 基团特征频率区的特点和用途

- 吸收峰数目较少，但特征性强。不同化合物中的同种基团振动吸收总是出现在一个窄的波数范围内。
- 主要用于确定官能团。

● 指纹区的特点和用途

- 吸收峰多而复杂，很难对每一个峰进行归属。
- 单个吸收峰的特征性差，而对整个分子结构环境十分敏感。
- 主要用于与标准谱图对照。

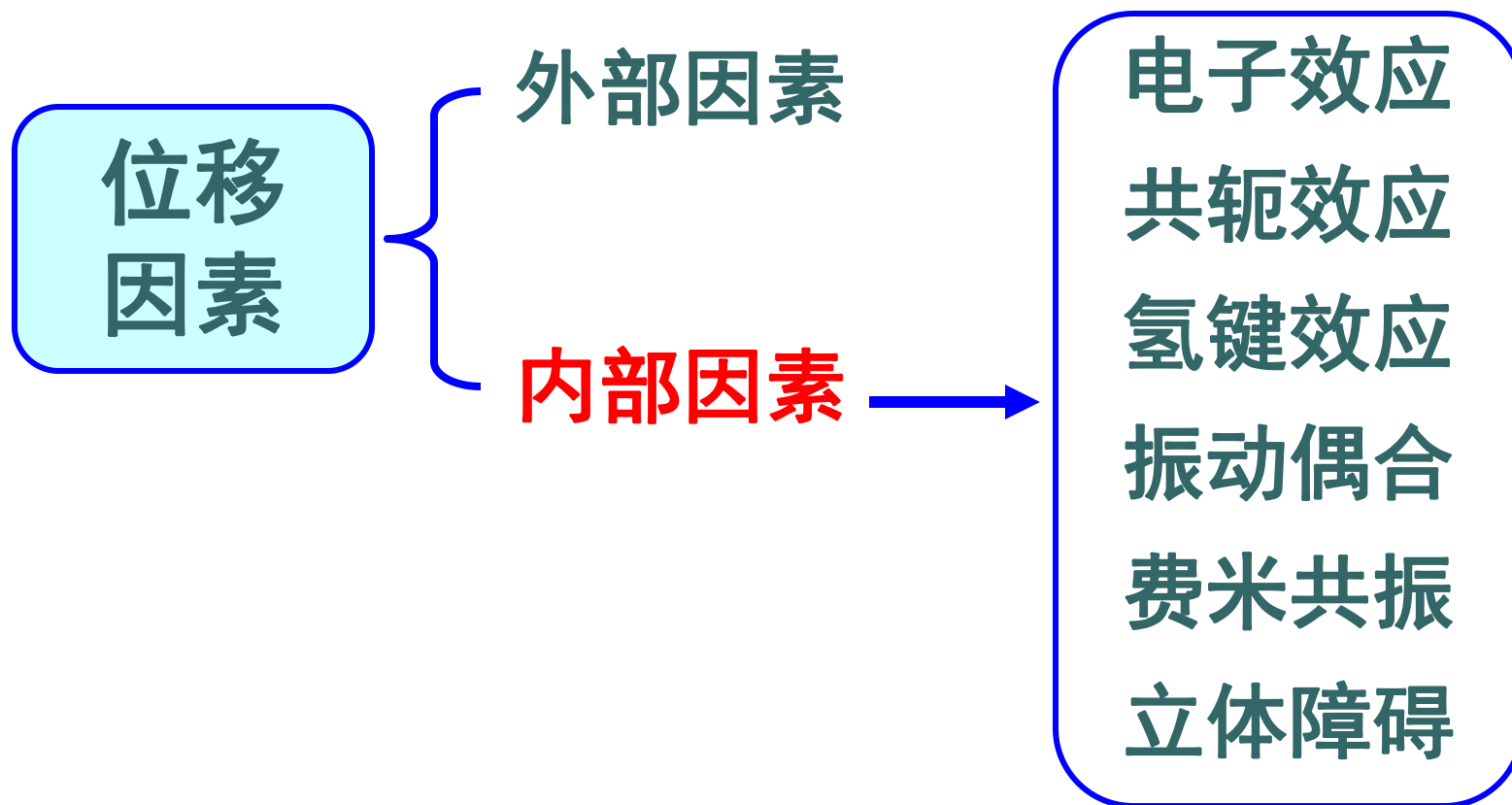
例



乙基异丙基酮和甲基丁基酮的IR

10.7影响基团频率位移的因素

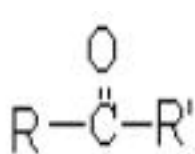
试样状态，测试条件，溶剂效应，制样方法等



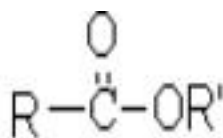
2、影响基团频率位移的因素

○ 电子效应

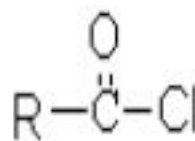
- **诱导效应** 通过静电诱导作用使分子中电子云分布发生变化引起 K 的改变，从而影响振动频率。如 $\nu_{C=O}$



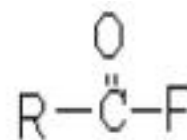
1715 cm^{-1}



1735 cm^{-1}



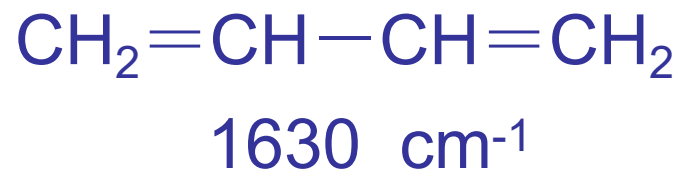
1800 cm^{-1}



1870 cm^{-1}

吸电子诱导效应使羰基双键性增加，振动频率增大。

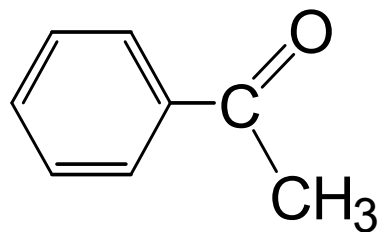
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}'$ 1715cm^{-1}
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$ 1690cm^{-1}
- $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$ 1665cm^{-1}



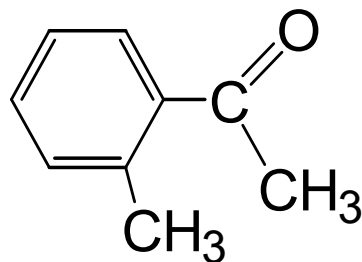
若考虑共轭体系中的单键，情况如何？

空间效应

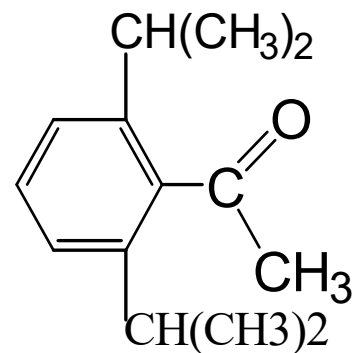
- 空间位阻 破坏共轭体系的共平面性，使共轭效应减弱，双键的振动频率蓝移。



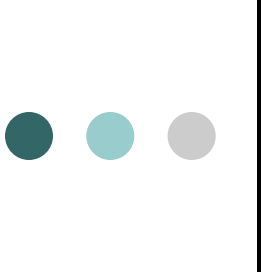
1663cm⁻¹



1686cm⁻¹



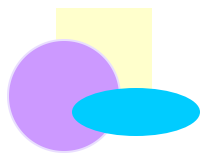
1693cm⁻¹



– 环的张力

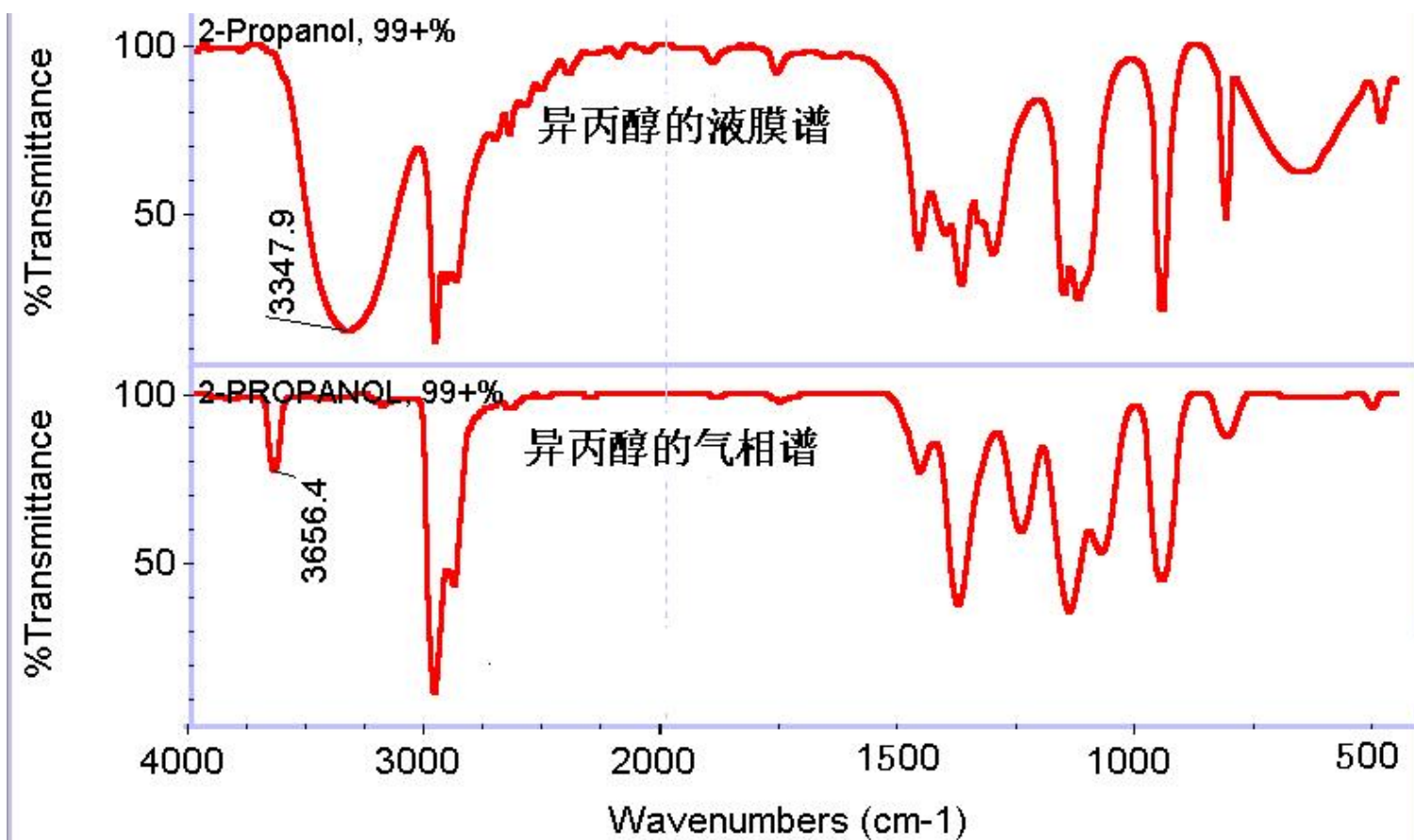
基团	六元环	五元环	四元环	三元环
环酮 $\nu_{C=O}$	1715	1745	1780	1850
环外烯 $\nu_{C=C}$	1651	1657	1678	1781
环烷烃 ν_{C-H}	2925	—	—	3050
环丙烯 $\nu_{C=C}$	1639	1623	1566	—

环外基团振动频率蓝移，环内基团振动频率红移。



- 氢键

氢键的形成使O-H或N-H的键长增大， K 变小，振动频率红移。氢键形成与测定条件有关。



3、影响谱带强度的因素

谱带强度与振动时偶极矩变化有关，偶极矩变化愈大，谱带强度愈大；偶极矩没有变化，谱带强度为0，即为红外非活性。

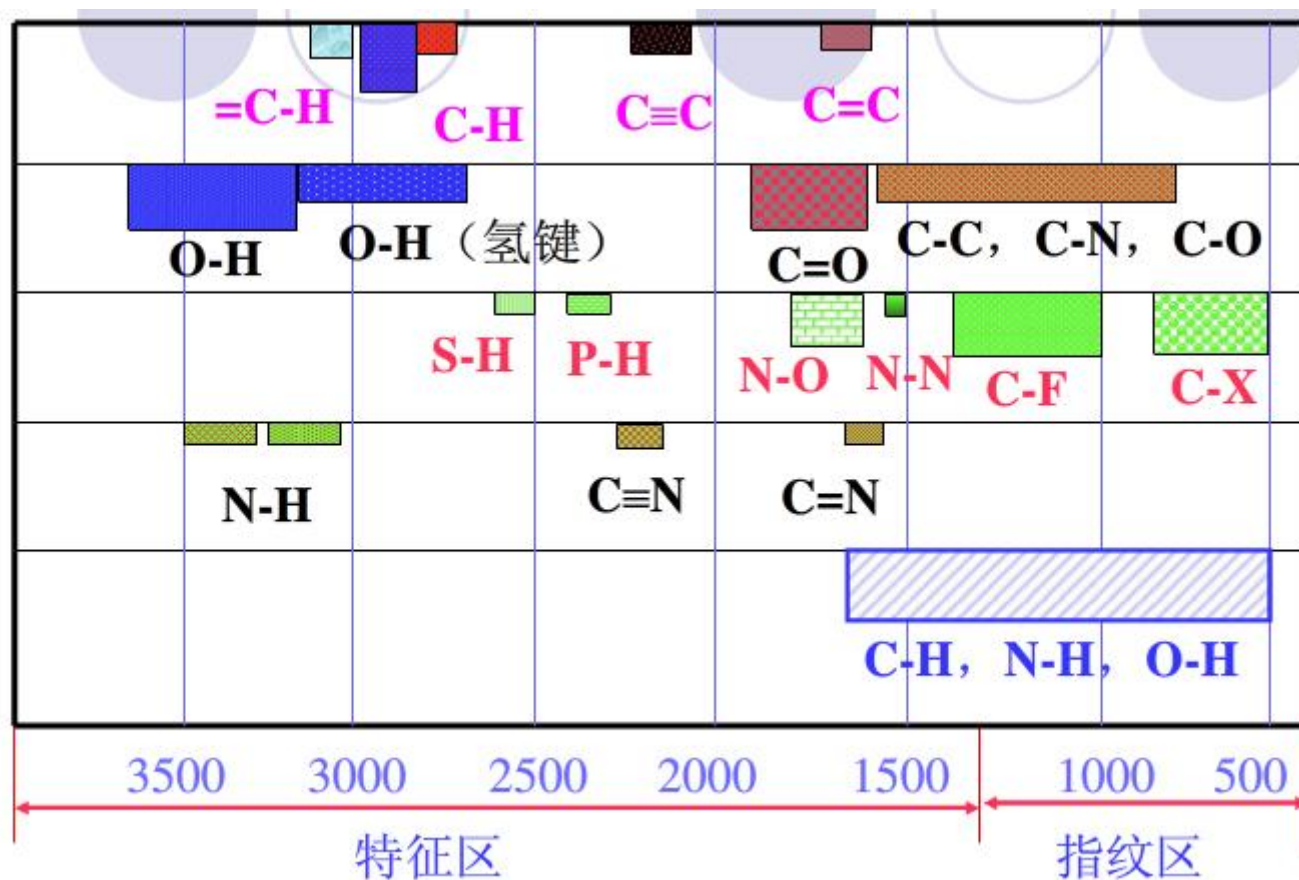
- 与分子(或基团)本身的极性(即偶极矩)大小有关；
- 与结构的对称性有关。

例如： $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\varepsilon = 40$

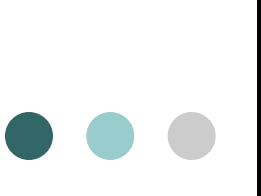
顺式 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ $\varepsilon = 10$

反式 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ $\varepsilon = 2$

4、常见基团的红外吸收带



具体见教材上的表11-1：317页



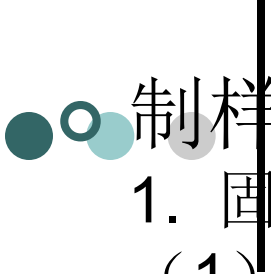
§ 10-8 试样的制备

红外光谱的试样可以是液体、固体或气体，一般应要求：

1、**试样应该是单一组份的纯物质**，纯度应>98%或符合商业规格，才便于与纯物质的标准光谱进行对照。多组份试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶或色谱法进行分离提纯，否则各组份光谱相互重叠，难于判断。

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%~80%范围内。



制样的方法

1. 固体试样

(1) 压片法

将1~2mg试样与200mg纯KBr研细均匀，置于模具中，用 $(5\sim 10) \times 10^7 \text{Pa}$ 压力在油压机上压成透明薄片，即可用于测定。试样和KBr都应经干燥处理，研磨到粒度小于2微米，以免散射光影响。

(2) 石蜡糊法

将干燥处理后的试样研细，与液体石蜡或全氟代烃混合，调成糊状，夹在盐片中测定。

(3) 薄膜法

主要用于高分子化合物的测定。可将它们直接加热熔融后涂制或压制成膜。也可将试样溶解在低沸点的易挥发溶剂中，涂在盐片上，待溶剂挥发后成膜测定。

- ● 当样品量特别少或样品面积特别小时，采用光束聚光器，并配有微量液体池、微量固体池和微量气体池，采用全反射系统或用带有卤化碱透镜的反射系统进行治疗量

2. 液体和溶液试样

(1) 液体池法

沸点较低，挥发性较大的试样，可注入封闭液体池中，液层厚度一般为0.01~1mm。

(2) 液膜法

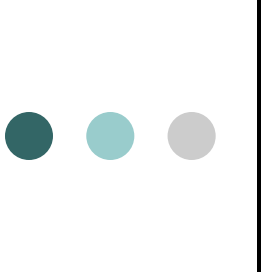
沸点较高的试样，直接滴在两片盐片之间，形成液膜。



对于一些吸收很强的液体，当用调整厚度的方法仍然得不到满意的谱图时，可用适当的溶剂配成稀溶液进行测定。一些固体也可以溶液的形式进行测定。常用的红外光谱溶剂应在所测光谱区内本身没有强烈的吸收，不侵蚀盐窗，对试样没有强烈的溶剂化效应等。

3. 气体样品

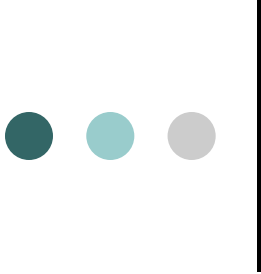
气体样品可在玻璃气体池内进行测定，它的两端粘有红外透光的NaCl或KBr窗片。先将气体池抽真空，再将试样注入。



四、红外光谱图的解析

1、红外光谱图解析的一般步骤

- 确定化合物的类型
- 判断可能含有的官能团
- 探讨细则，即根据吸收峰的准确位置推测基团所处的环境
- 参考其他信息列出可能结构
- 对照标准



• 确定化合物的类型

• 区分有机物还是无机物

- 3000 cm^{-1} 附近是否有饱和或不饱和C—H
- 谱图中峰形和峰的个数。

• 区分饱和与不饱和化合物

- 以3000 cm^{-1} 为界限，大于3000 cm^{-1} 的尖峰为不饱和C—H；
- 三键和双键区是否有吸收峰。

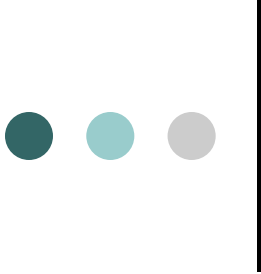
• 区分脂肪族化合物和芳香族化合物

- 1600~1450 cm^{-1} 是否有2~4个苯环骨架振动吸收峰。

○ 判断可能含有的官能团

主要利用官能团特征频率区提供的信息

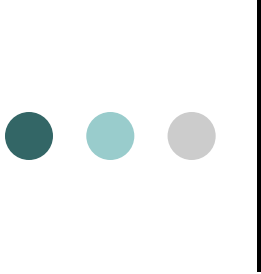
- $4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 的氢键区：O—H、N—H、C—H等
- $2500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 的三键和累积双键区：C≡C、C≡N、C=C=C、N=C=O等
- $2000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 的双键区：C=C、C=O、N=O苯环等
- $1500 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ：C—H的弯曲振动；
- $1300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ：C—O、C—X、苯环和双键取代类型等。



○ 探讨细则

将已确定的基团相互连接，对于简单化合物可列出可能结构。

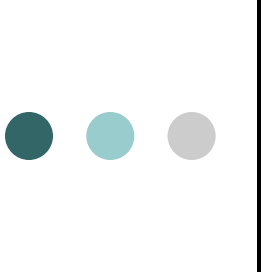
- 从吸收峰的准确位置推测基团所处环境。如相邻是否有产生共轭或诱导效应的基团；
- 从 $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的信息确定烯烃或芳烃的取代类型；
- 从 1380 cm^{-1} 的存在、是否裂分以及相对强度等判断甲基的情况，等等。



○ 参考其他信息列出可能结构

- 样品来源和用途，熔点、沸点及其他物理化学性质
- 其他波谱信息
- 根据元素组成计算不饱和度

$$f=1+n_4+\frac{1}{2}(n_3-n_1)$$



○ 对照标准

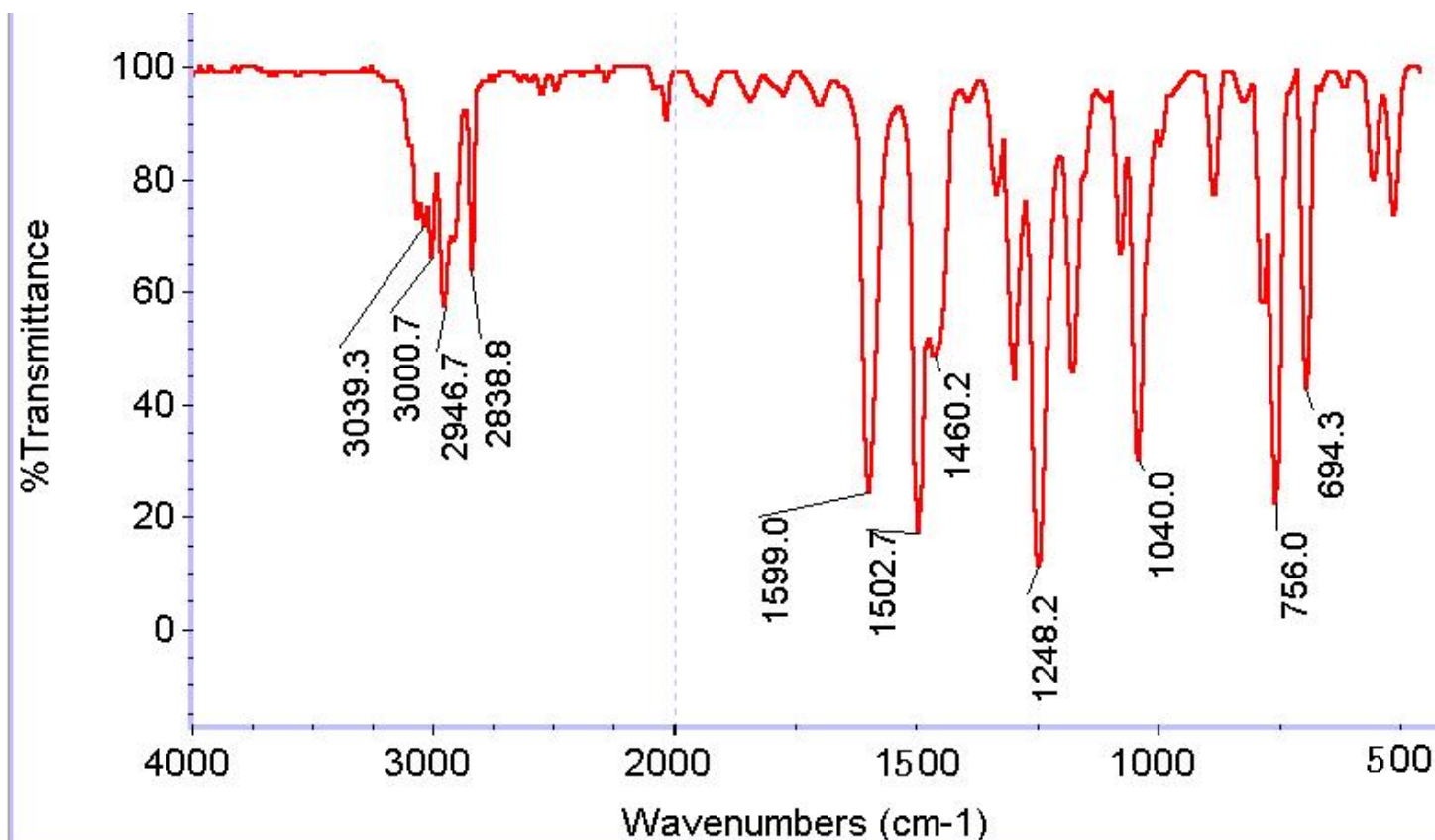
红外光谱比较复杂，特别是指纹区的吸收无法一一归属，但整体特征性强。

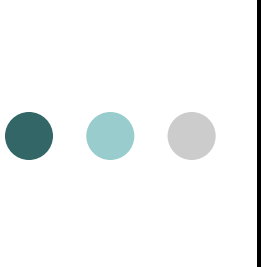
- 在相同条件下测定标准化合物的红外光谱，然后进行比较；
- 与红外标准谱图进行比较(注意测定条件)

○

2、谱图解析示例

已知该化合物的元素组成为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 。



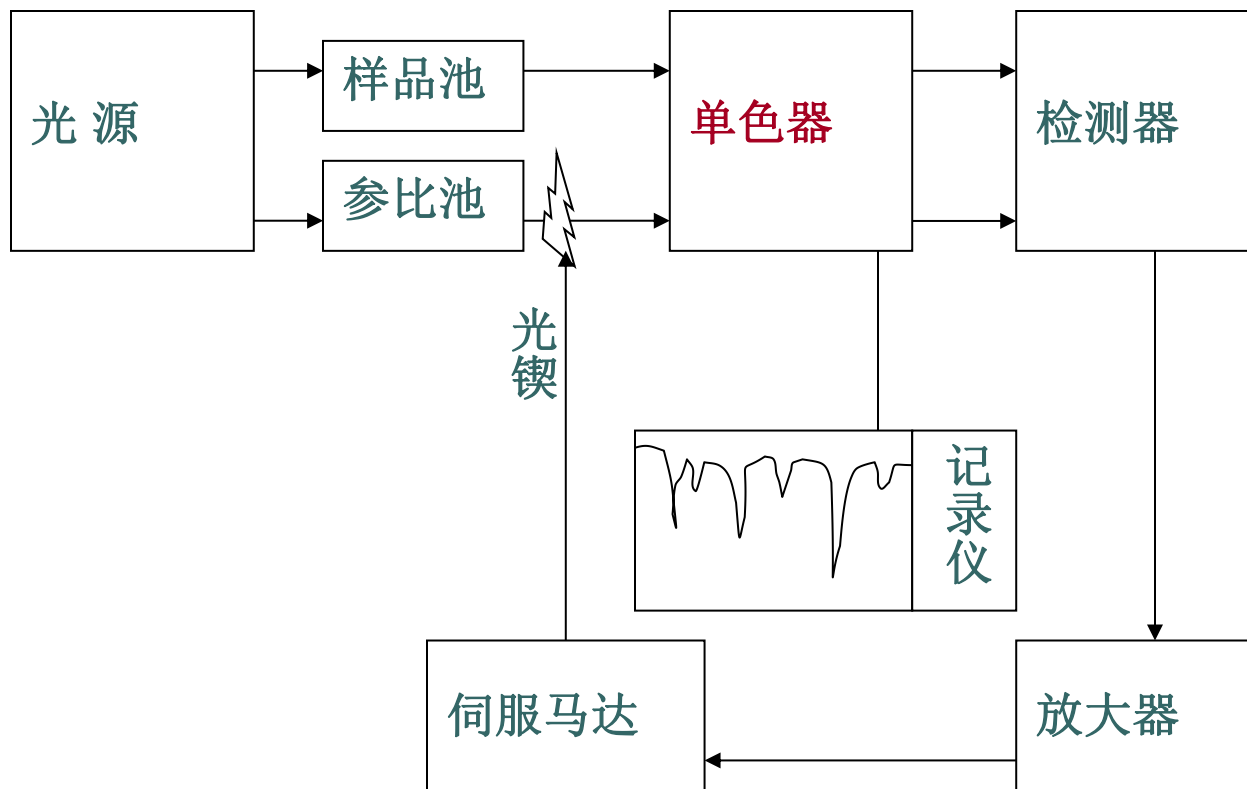


3、红外谱图解析的注意事项

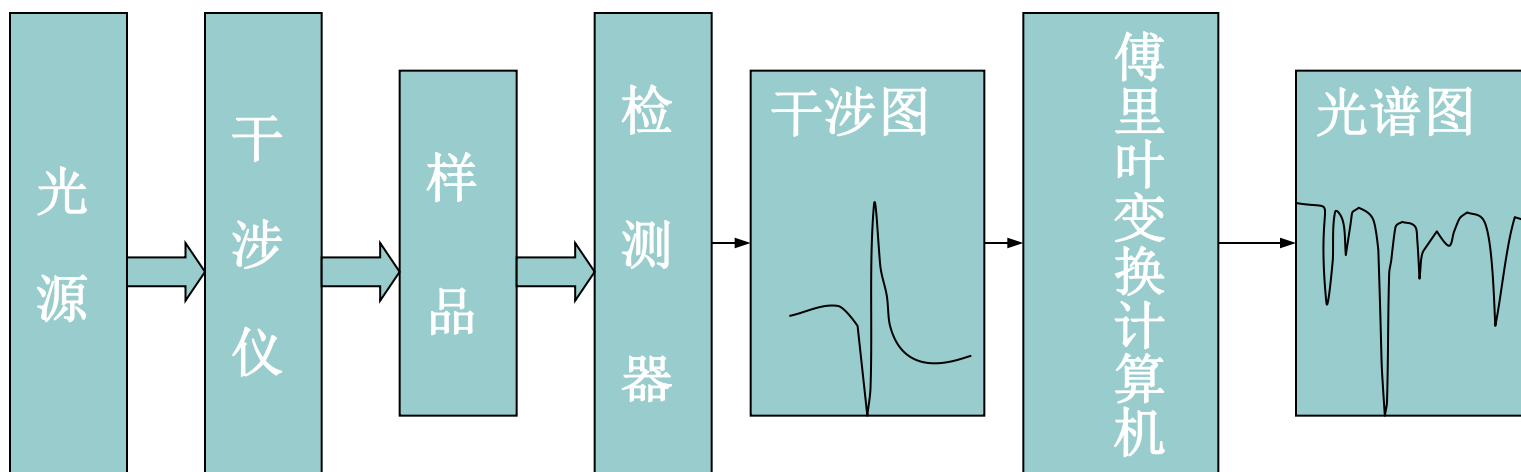
- 兼顾吸收峰的位置、强度和峰形，其中以峰的位置最为重要；
- 注意相互映证；
 - 一个基团的几种振动吸收峰的相互映证，如烯烃
 - 相关基团振动吸收峰之间的相互映证，如醛、酸
- 不忽略一些有结构特征的弱峰；
- 注意区别和排除非样品谱带的干扰；
- 解析只是对特征有用的谱带而言，并非谱图中每一个吸收峰都能得到归属；单凭红外光谱解析很难确定有机物结构。

五、红外光谱仪

1、色散型红外光谱仪

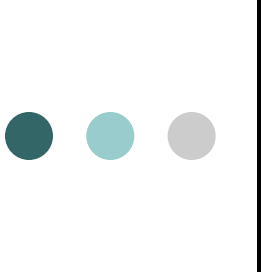


2、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)



傅里叶变换红外光谱仪结构



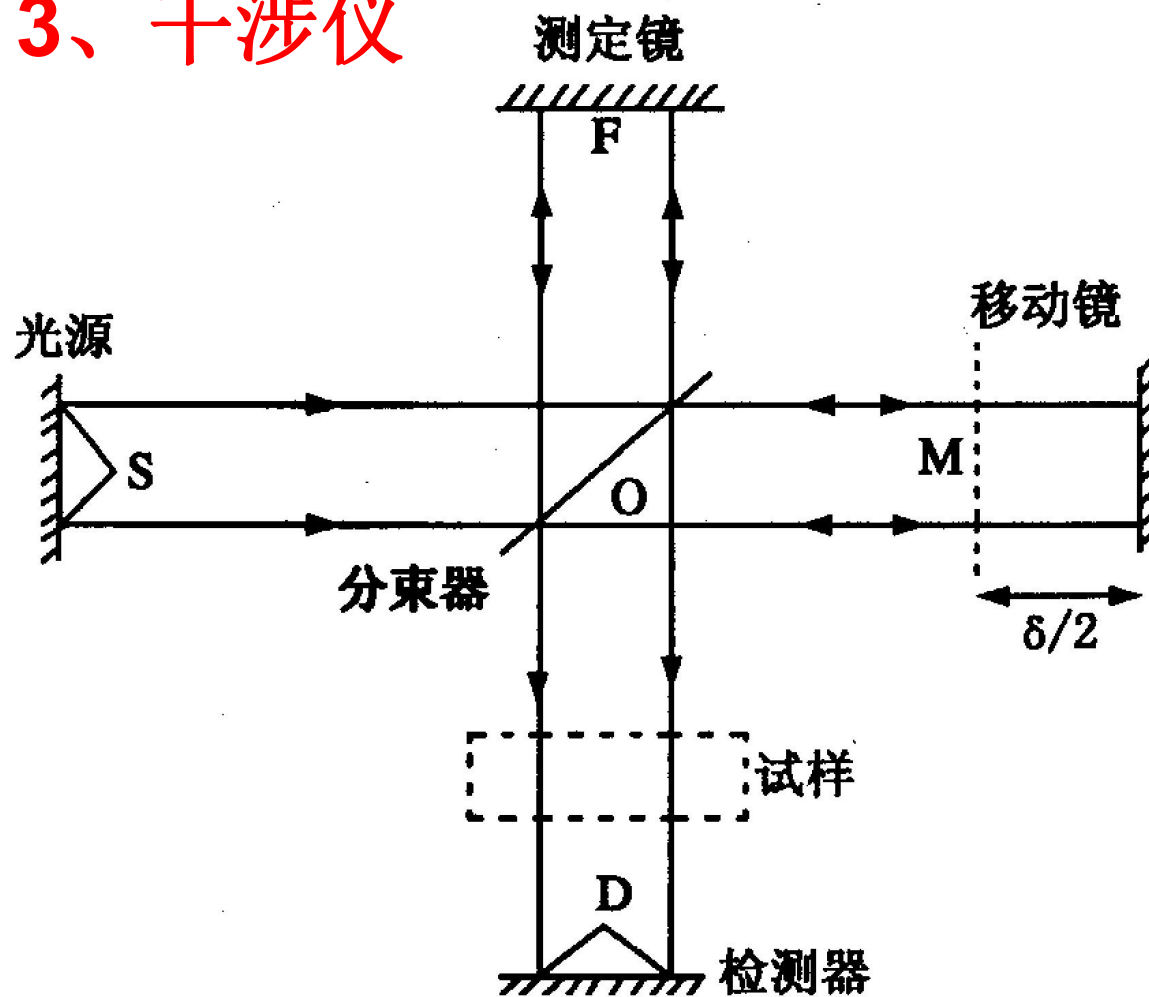


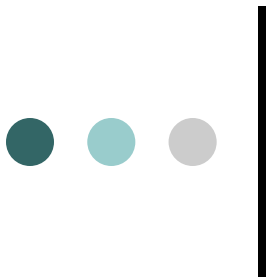
1、光源：能斯特灯，硅碳棒，陶瓷光源

2、检测器：

- 真空热电偶
- 热释电检测器
 - DTGS（氘代硫酸三甘肽）
 - DLATGS（L-丙氨酸DTGS）
- 光导检测器
 - HgTe—CdTe碲化汞镉（MCT）检测器

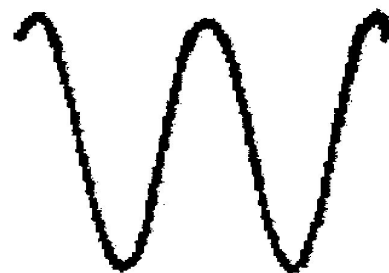
3、干涉仪





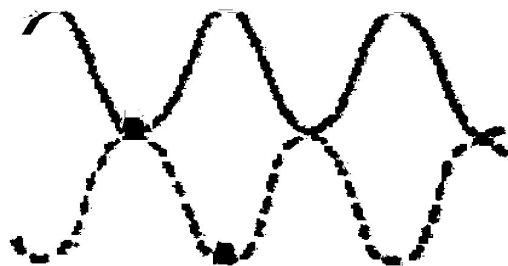
光程差

干涉图



相长干涉

$$\delta = 0$$

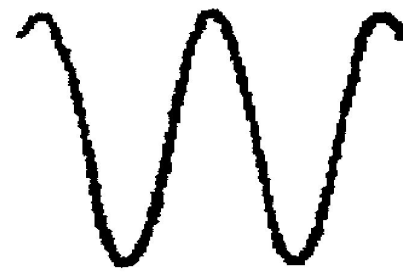


恒定值



相消干涉

$$\delta = \lambda/2$$

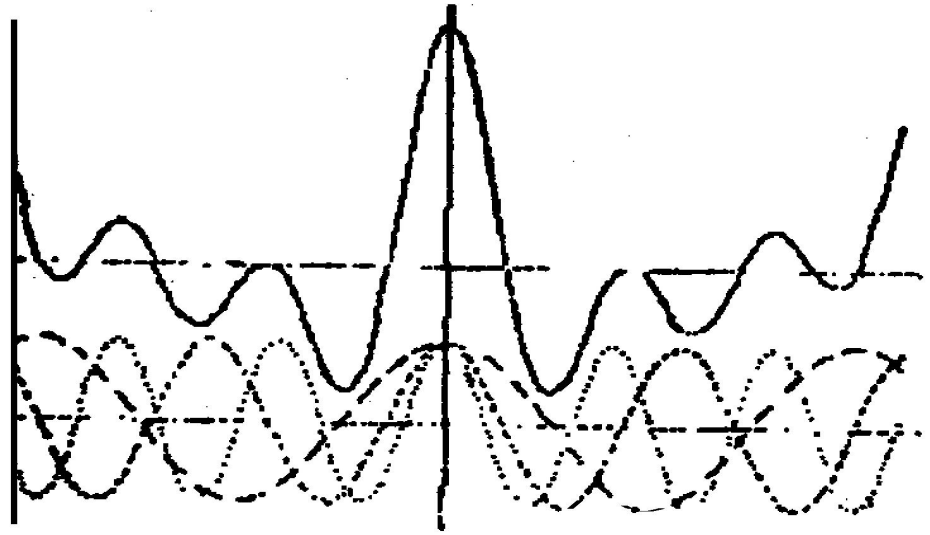


相长干涉

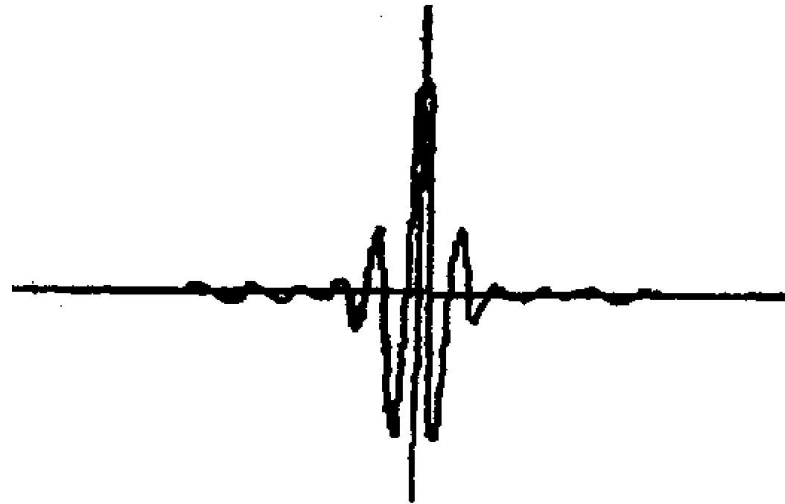
$$\delta = \lambda$$

单色光的干涉图

三种不同频率光的干涉图

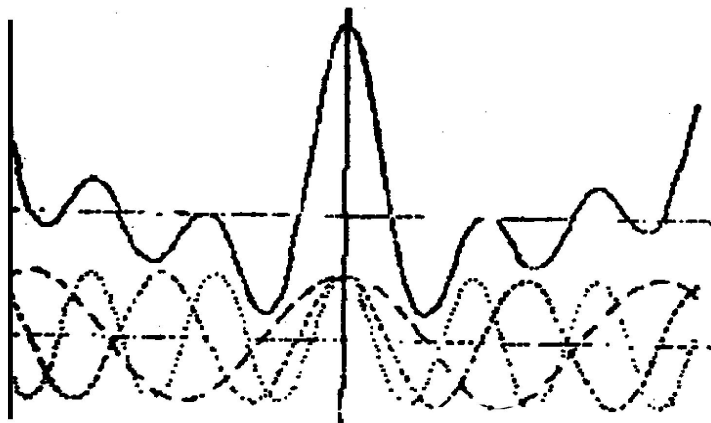


连续光的干涉图



傅里叶变换原理

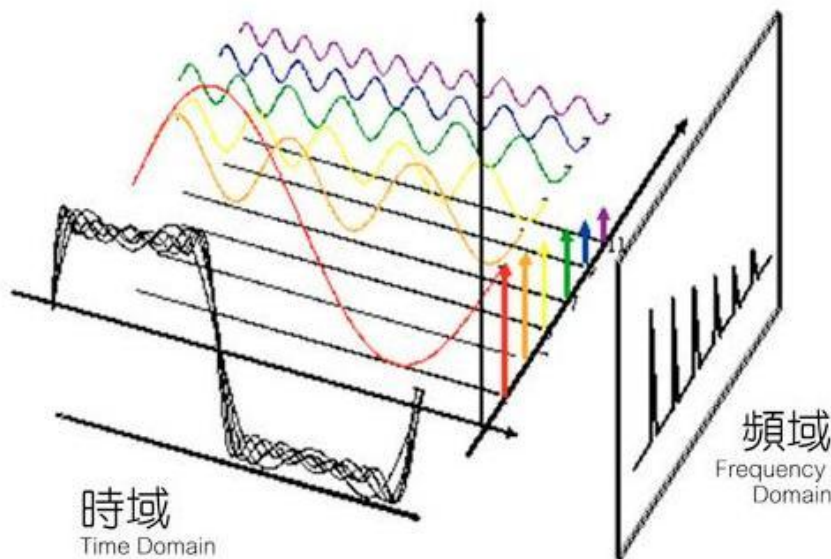
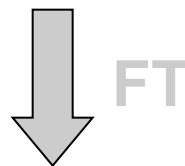
任何连续测量的时序或信号，都可以表示为不同频率的正弦波信号的无限叠加



逆傅里叶变换

将时域谱转换为频域谱

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$



4、吸收池

• 透射型

- 固体——压片、石蜡糊
- 液体——涂膜、液体吸收池
- 气体——吸收池、光管

• 衰减全反射（ATR）

