

第十二章 红外光谱

分子中基团的振动和转动能级跃迁产生：振-转光谱

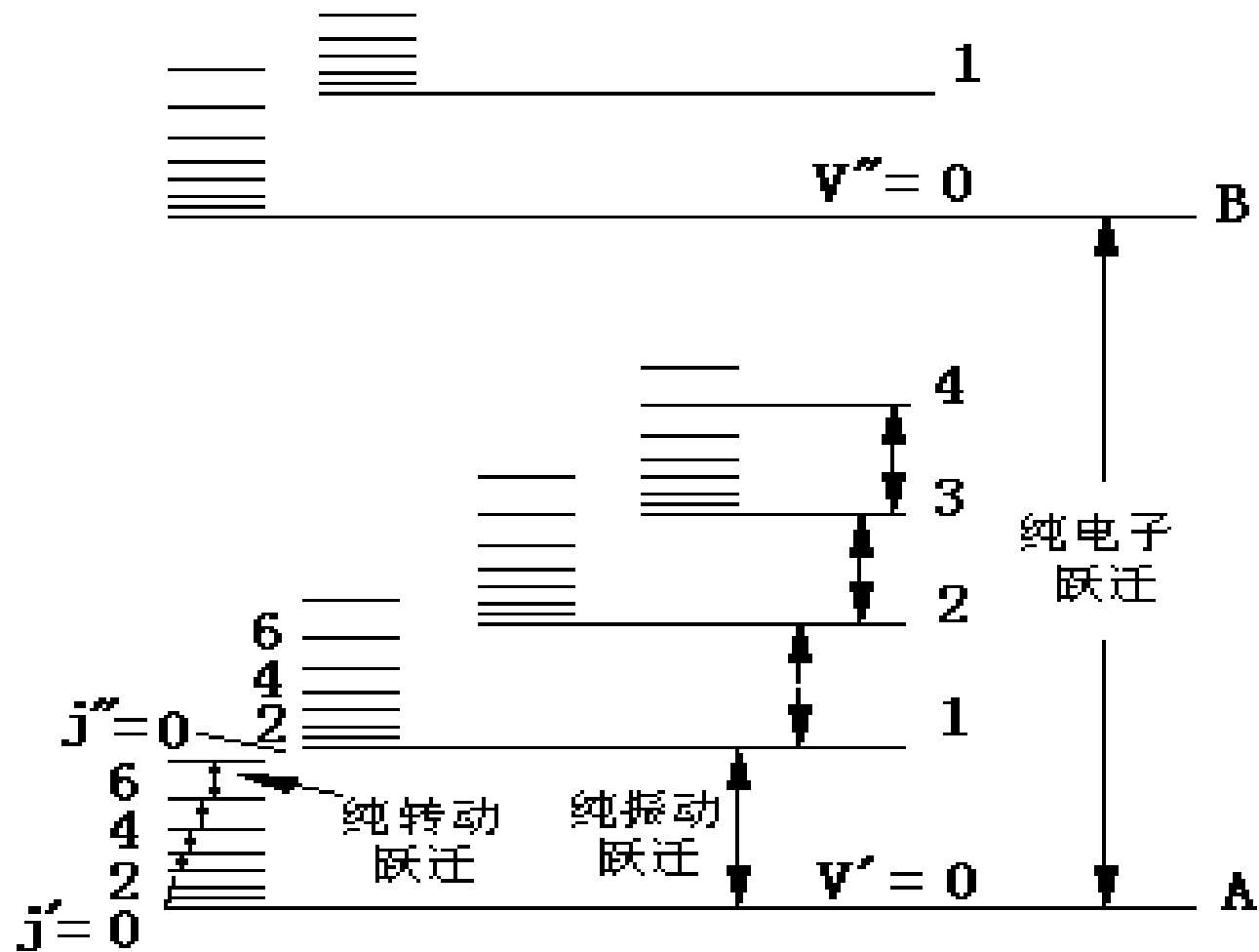
辐射→分子振动能级跃迁→红外光谱→官能团→分子结构

近红外区(泛频区) 0.76-2.5 μm

中红外区(基频区) 2.5-50 μm 即：波数 4000-200 cm^{-1}

远红外区(转动区) 50-1000 μm

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



双原子分子的三种能级跃迁示意图

红外光谱与有机化合物结构

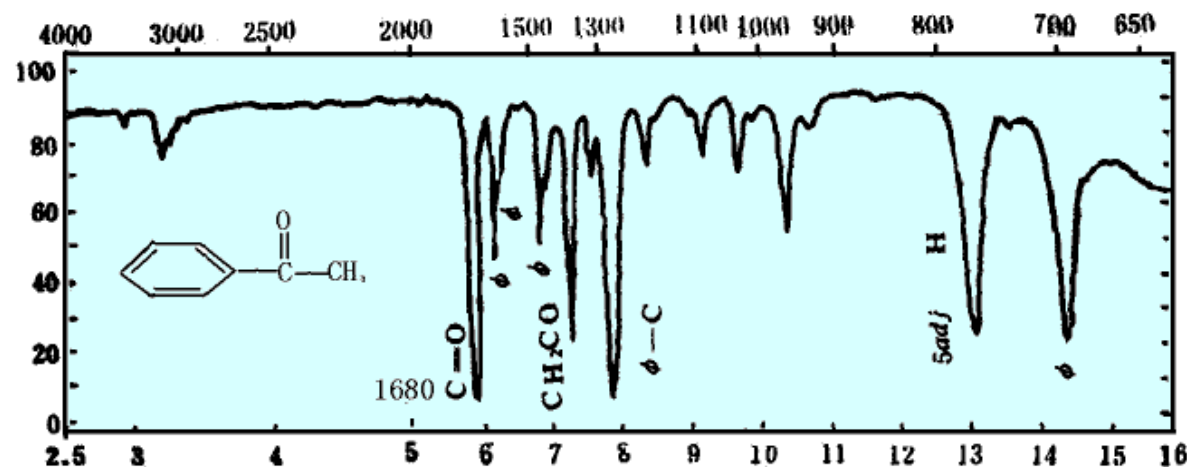
红外光谱图：

纵坐标为透射比，

横坐标为波数 σ

单位： cm^{-1}

可以用峰数，峰位，
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；

12.1.1 红外吸收光谱产生的条件

满足两个条件：

- (1) 辐射应具有能满足物质产生振动跃迁所需的能量；
- (2) 分子振动过程中能引起偶极矩变化的红外活性振动才能产生红外光谱；

对称分子：没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性。 如：N₂、O₂、Cl₂ 等。

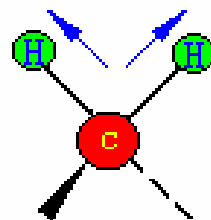
非对称分子：有偶极矩，红外活性。

12.1.2分子的振动

1. 两类基本振动形式

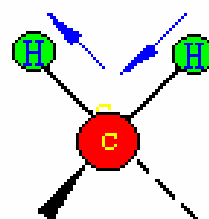
伸缩振动 (键长变化)

亚甲基:



对称伸缩振动

$\sigma_s: 2853 \text{ cm}^{-1}$



反对称伸缩振动

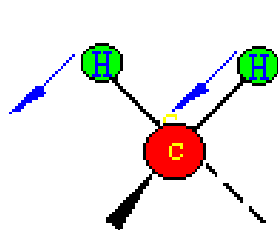
$\sigma_{as}: 2926 \text{ cm}^{-1}$

(强吸收 S)

变形振动

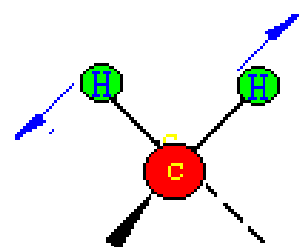
(键角变化)

亚甲基



摇摆 (面外)

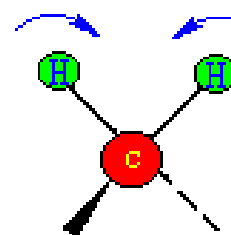
$\nu: 1306-1303 \text{ cm}^{-1}$



扭曲

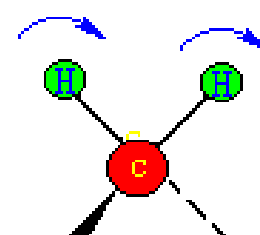
$\tau: 1250 \text{ cm}^{-1}$

(弱吸收 W)



剪式 (面内)

$\delta: 1468 \text{ cm}^{-1}$

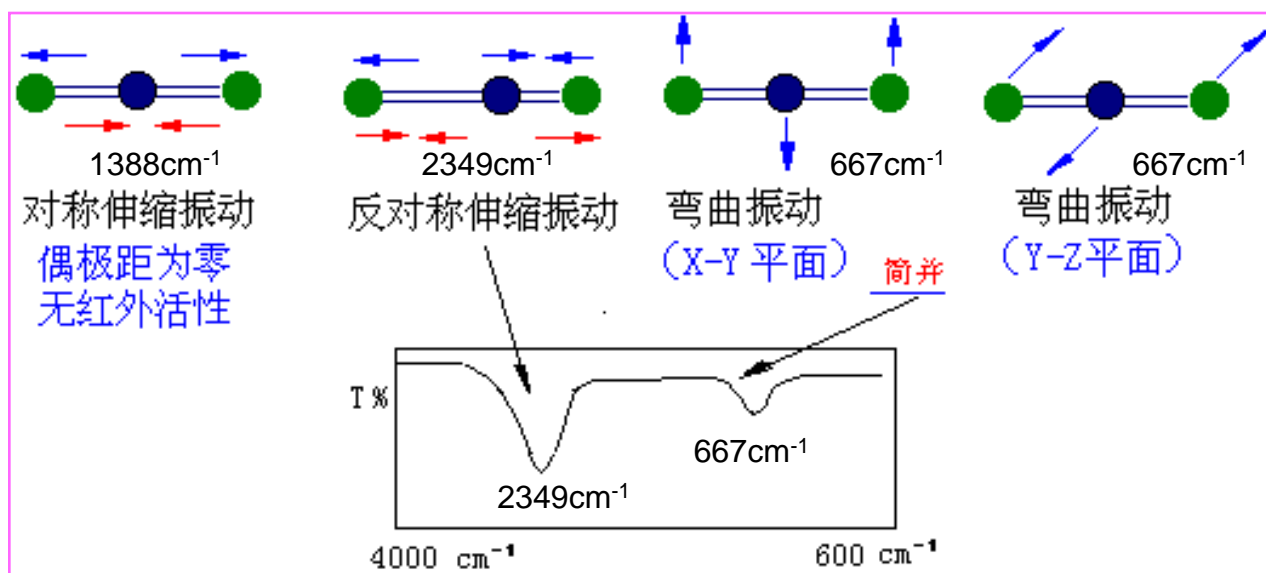


摇摆

$\rho: 720 \text{ cm}^{-1}$

(中等吸收 M)

CO₂的红外光谱图



双原子分子的分子振动方程式：

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

其中：

σ ：基团振动频率

c ：光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

k ：连接原子的化学键力常数 ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)，与键能和键角有关。

μ ：基团中原子的折合质量 (g)，若组成基团的两个原子质量分别为 m_1 和 m_2 ，

则

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

表1 某些键的伸缩力常数(N/cm)

键	分子	k	键	分子	k
H—F	HF	9.7	H—C	CH ₂ —CH ₂	5.1
H—Cl	HCl	4.8	H—C	CH≡CH	5.9
H—Br	HBr	4.1	C—Cl	CH ₃ Cl	3.4
H—I	HI	3.2	C—C		4.5 ~ 5.6
H—O	H ₂ O	7.8	C=C		9.5 ~ 9.9
H—S	H ₂ S	4.3	C≡C		15 ~ 17
H—N	NH ₃	6.5	C—O		12 ~ 13
H—C	CH ₃ X	4.7 ~ 5.0	C=O		16 ~ 18

键类型	—C≡C—	>	—C=C—	>	—C—C—
力常数	15 ~ 17		9.5 ~ 9.9		4.5 ~ 5.6
峰位	2222cm ⁻¹		1667cm ⁻¹		1429cm ⁻¹

化学键键强越强（即键的力常数 K 越大），原子折合质量越小，化学键的振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区。

12.1.3 红外吸收光谱的特征性

组成分子的各种基团，都有自己特定的红外吸收区域，分子其它部分对其吸收位置影响较小。通常把这种能代表基团存在，并有较高强度的吸收谱带称为基团频率，其所在位置又称为特征吸收峰。

例： 2800 ~ 3000 cm^{-1} — CH_3 特征峰；

1600 ~ 1850 cm^{-1} — $\text{C}=\text{O}$ 特征峰；

基团所处化学环境不同，特征峰出现位置变化：

$\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—}$	1715 cm^{-1}	酮
$\text{—CH}_2\text{—CO—O—}$	1735 cm^{-1}	酯
$\text{—CH}_2\text{—CO—NH—}$	1680 cm^{-1}	酰胺

除了特征峰外，还应找出其他的相关峰作为旁证。

例：-OH	$3700\sim3600\text{cm}^{-1}$	O-H
	$1450\sim1300\text{cm}^{-1}$	O-H

红外光谱信息区

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

根据化学键的性质，分为四个区：

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

(2) $2500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 三键，累积双键伸缩振动区

(3) $2000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 双键伸缩振动区

(4) $1500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 单键区

根据吸收的特征：又可分为

}	$4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$	基团特征频率区 (官能团区)	伸缩振动				
	$1300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$	指纹区	<table><tr><td rowspan="2">}</td><td>$1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$</td><td></td></tr><tr><td>$900 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$</td><td>变形振动</td></tr></table>	}	$1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$		$900 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$
}	$1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$						
	$900 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$	变形振动					

12.1.4 仪器类型与结构

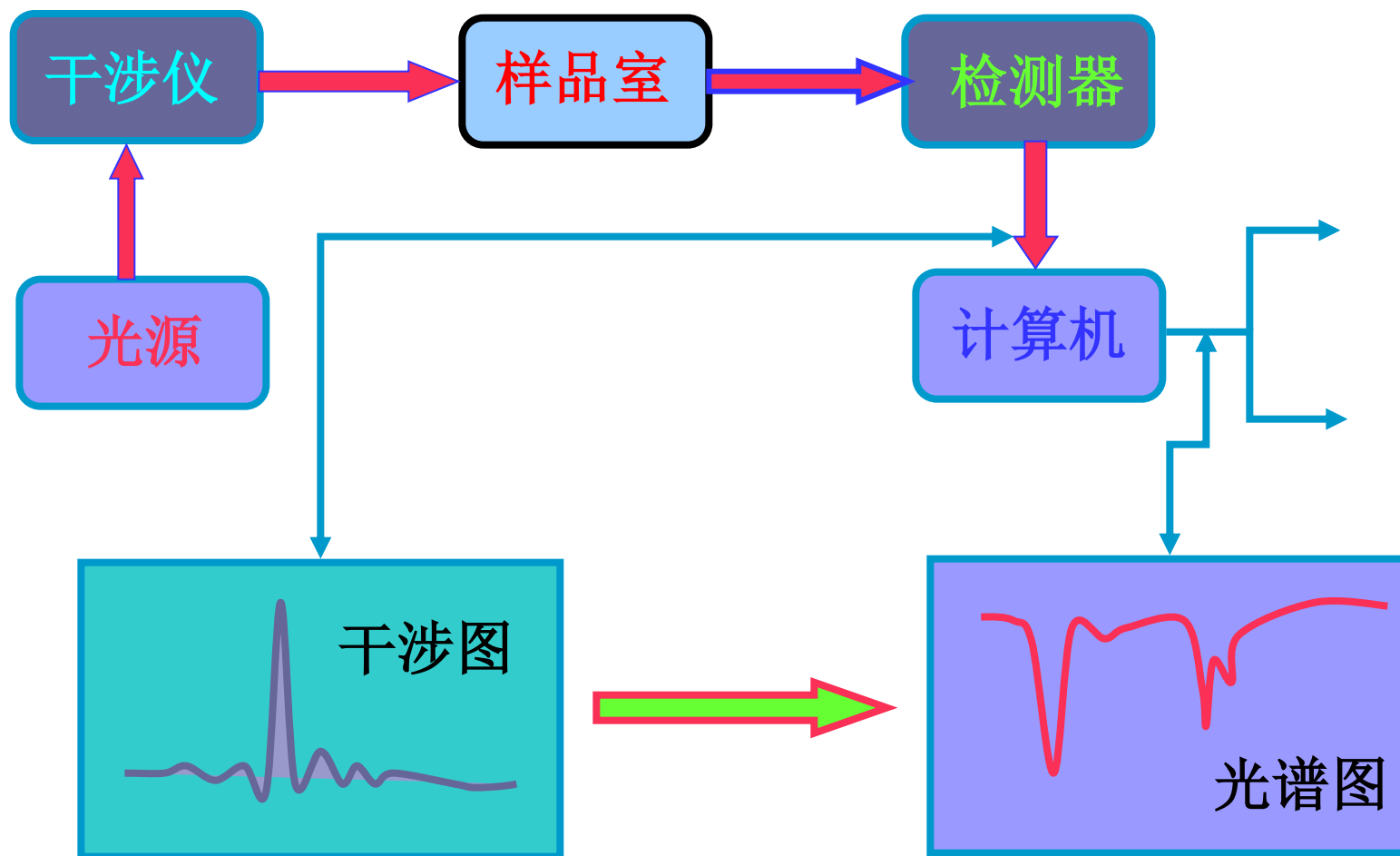
1、两种类型：

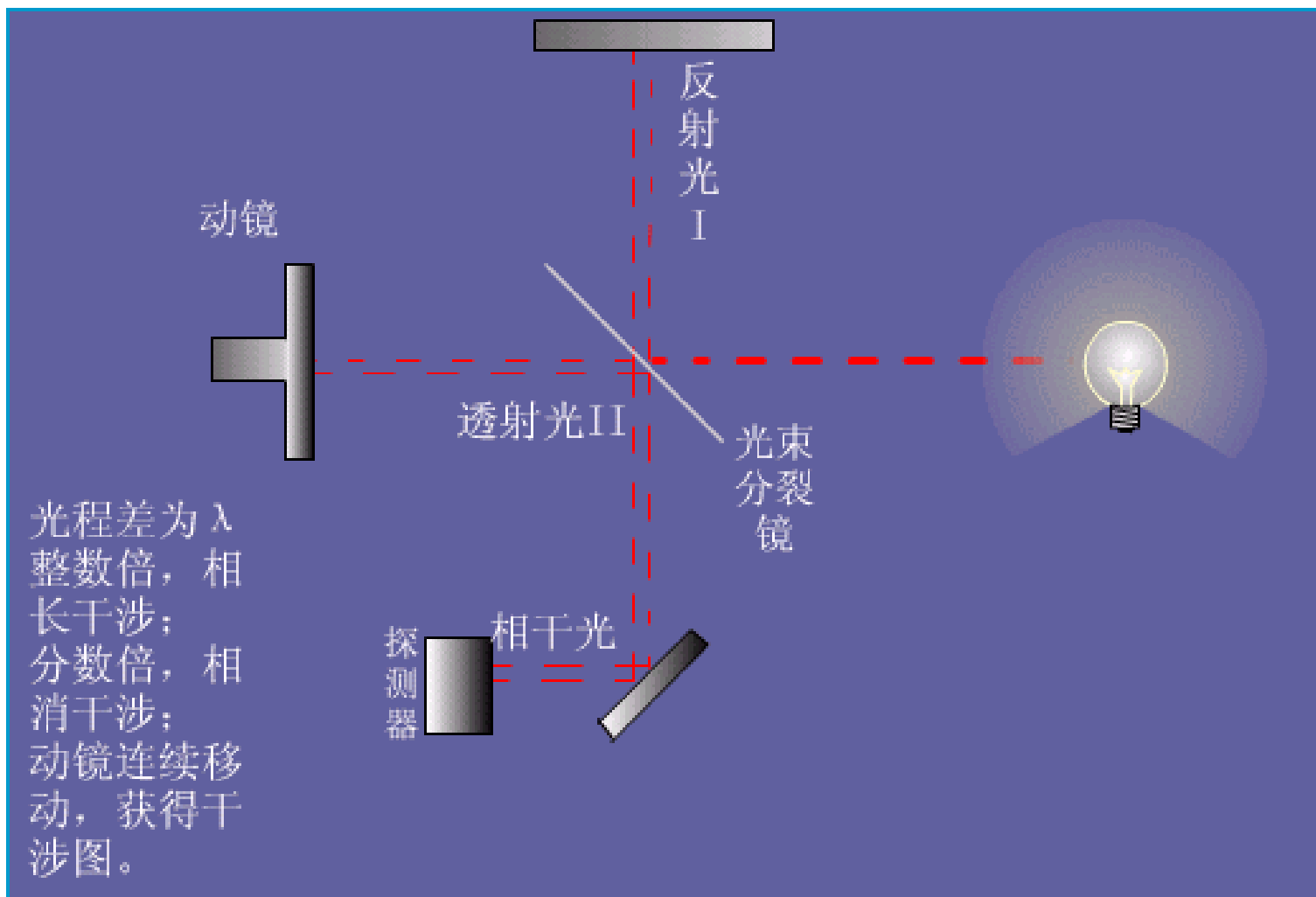
色散型：光源-试样-单色器-检测器-记录仪

干涉型：傅立叶变换红外光谱仪



2. 傅里叶变换红外光谱仪结构框图





3. 傅立叶变换红外光谱仪的原理与特点

原理：光源发出的辐射经干涉仪转变为干涉光，通过试样后，包含的光信息需要经过数学上的傅立叶变换解析成普通的谱图。

特点：由于傅立叶变换红外吸收光谱仪可以在任何时间内都能够获得辐射源的所有频率的所有信息，同时消除色散型光栅仪器的狭缝对光谱能量的限制，使光能的利用率大大提高，因此具有许多优点。

测量时间短：在不到1秒钟的时间内可以得到一张谱图，比色散型光栅仪器快数百倍；可以用于GC-IR联用。

分辨率高：波数精度达到 0.01 cm^{-1}

测量精度高：重复性可达0.1%

杂散光小：小于0.01%

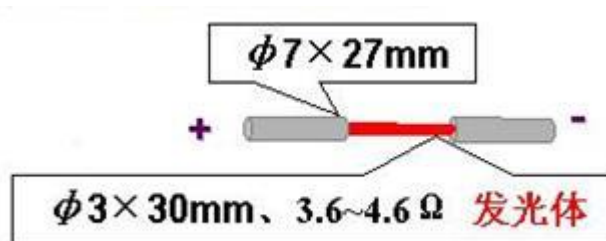
灵敏度高：在短时间内可以进行多次扫描，多次测量得到的信号进行累加，噪音可以降低，灵敏度增大。 $10^{-9} \sim 10^{-12}$

测定光谱范围： $10000 \text{ cm}^{-1} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$

仪器体积小巧。

4. 色散型红外光谱仪主要部件

(1) 光源



硅碳棒：由SiC加压在2000K烧结而成；

供电电流4~5A；工作温度：1300 ~1500° C；使用寿命1000 h

能斯特灯：由稀土金属氧化物烧结的空心棒或实心棒（氧化锆（75%），氧化钇，氧化钽等，并含有少量的氧化钙，氧化钠，氧化镁等。）

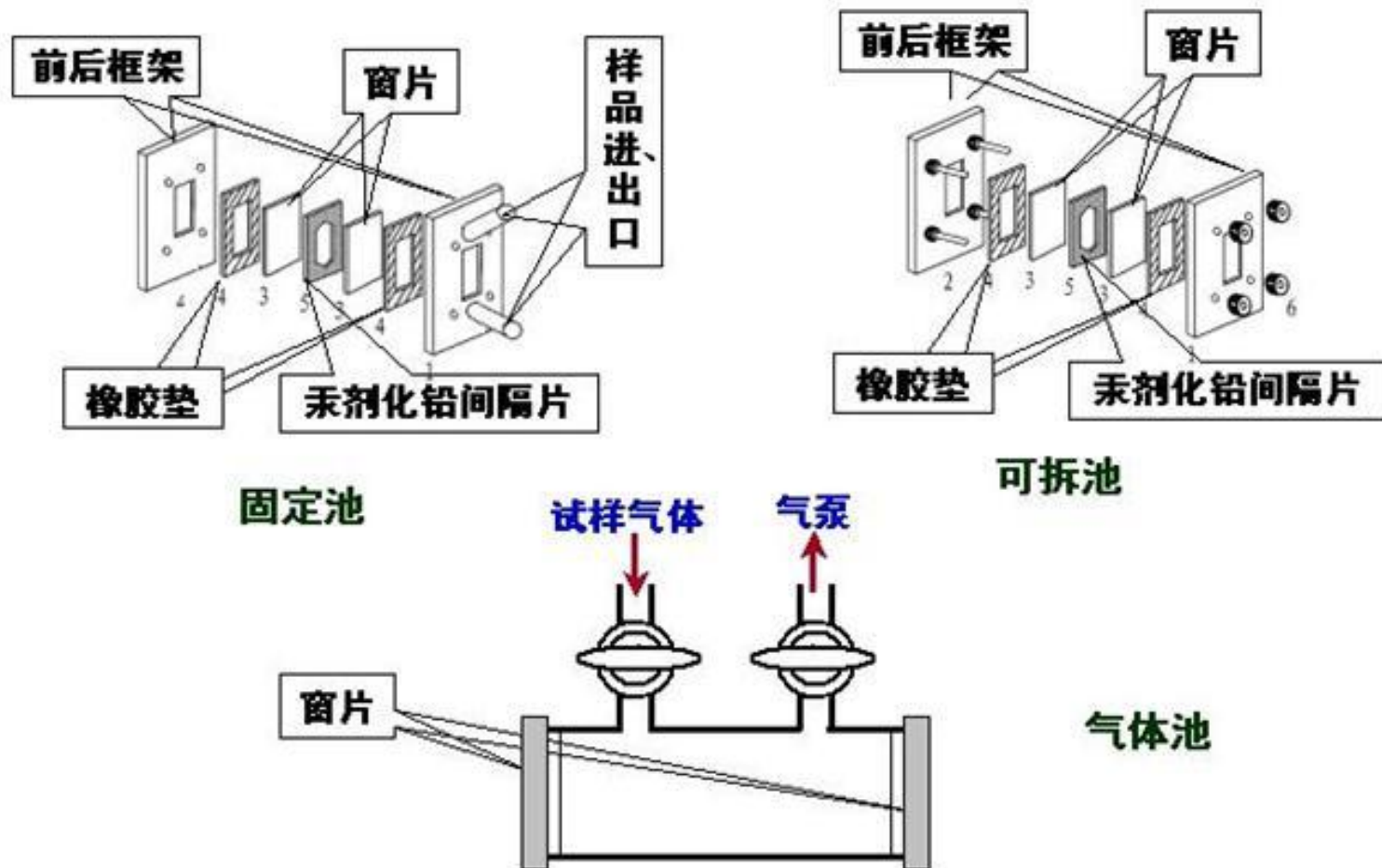
供电电流0.5~1.2A；工作温度：1300 ~1700 °C；使用寿命2000 h

(2) 样品池

近红外光谱取的透光材料：石英、玻璃

中红外光谱取的透光材料：KBr, CsI, NaCl.....

远红外光谱取的透光材料：KRS-5(TlBr+TlI)



(3) 检测器

真空热电偶：不同导体构成回路时，温差电动势与辐射强度成正比。（适用色散型IR）

热释电检测器：（适用傅立叶变换IR）

TGS：硫酸三苷肽单晶为热检测元件；极化效应与温度有关，温度高表面电荷减少(热释电)；

光导电检测器：（适用傅立叶变换IR）

碲镉汞：需液氮冷却使用，抑制因热产生的噪音。

12.1.5 定性分析

(一) 已知物及其纯度的定性鉴定

将试样的红外谱图同纯物质的红外谱图进行对照，如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同，峰的相对强度一样，就可认为试样是该已知物。

(二) 未知物结构的确定

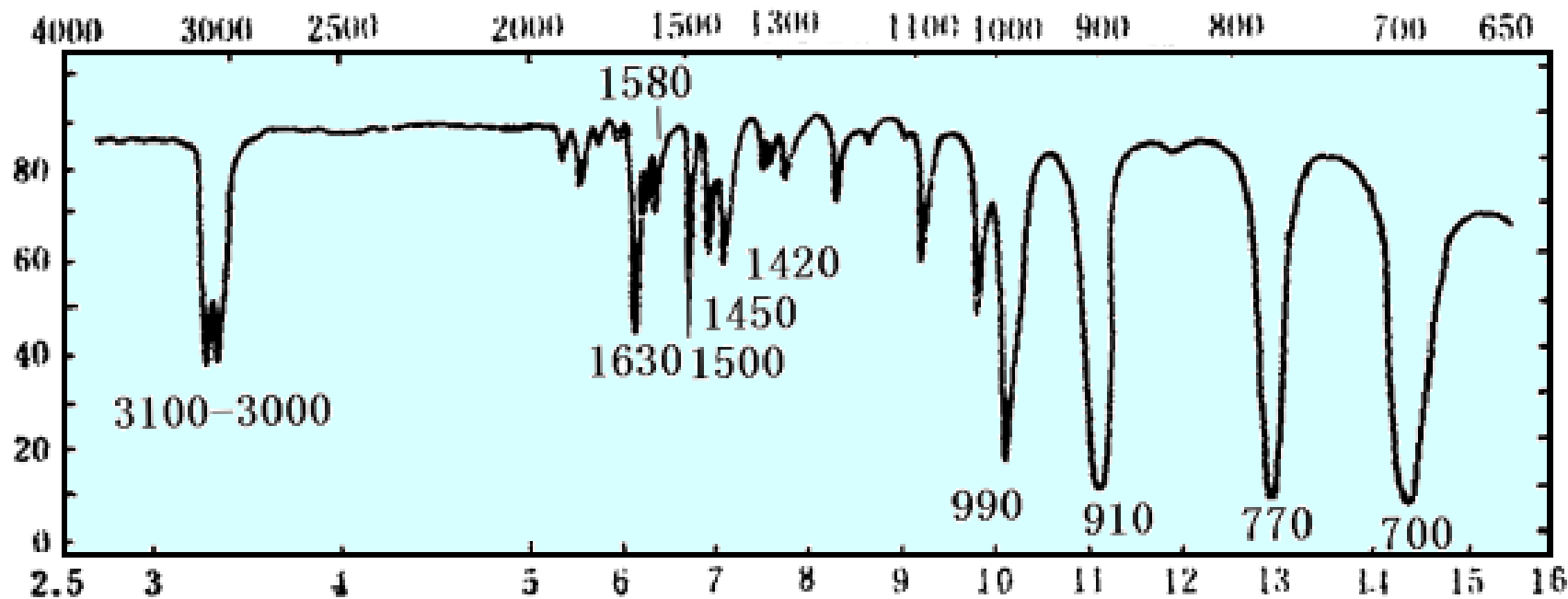
(1) 根据质谱、元素分析结果得到分子式，由分子式计算不饱和度；

$$\Omega = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2}$$

(2) 先观察官能团区，找出存在的官能团，再看看指纹区。如果是芳香族化合物，应定出苯环取代位置，确定所含的化学键或基团；

(3) 根据频率位移值考虑邻接基团及其连接方式，根据官能团及化学合理性，拼凑出可能的结构；

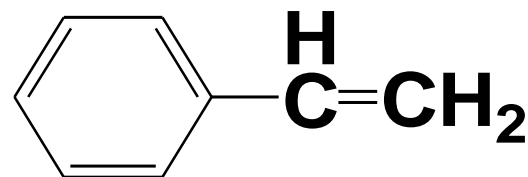
例 推测C₈H₈纯液体



解: 1) $\Omega = 1 + 8 - 8/2 = 5$

2) 峰归属

3) 可能的结构



12.1.6 定量分析

- 有利因素：红外吸收峰多，选择的余地大；
- 不利因素：
 - 摩尔吸收系数小，灵敏度低；
 - 吸收光程较难控制，测量误差大；
 - 吸收峰受化学环境、溶剂效应的影响较大；

- 定量分析的**依据**:

- 朗伯-比尔定律

- 定量分析的**方法**:

- 吸收强度比较法、补偿法

- 定量分析的**应用**:

- 空气中 CO_2 等气体的快速测量，微量水分的快速测量