

第五章 红外吸收光谱



第一节 基本原理

1.1 红外吸收光谱

- 分子振动能级的跃迁产生IR。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad \text{由振动基态跃迁到第一振动激发态}(V_0 \rightarrow V_1)$$

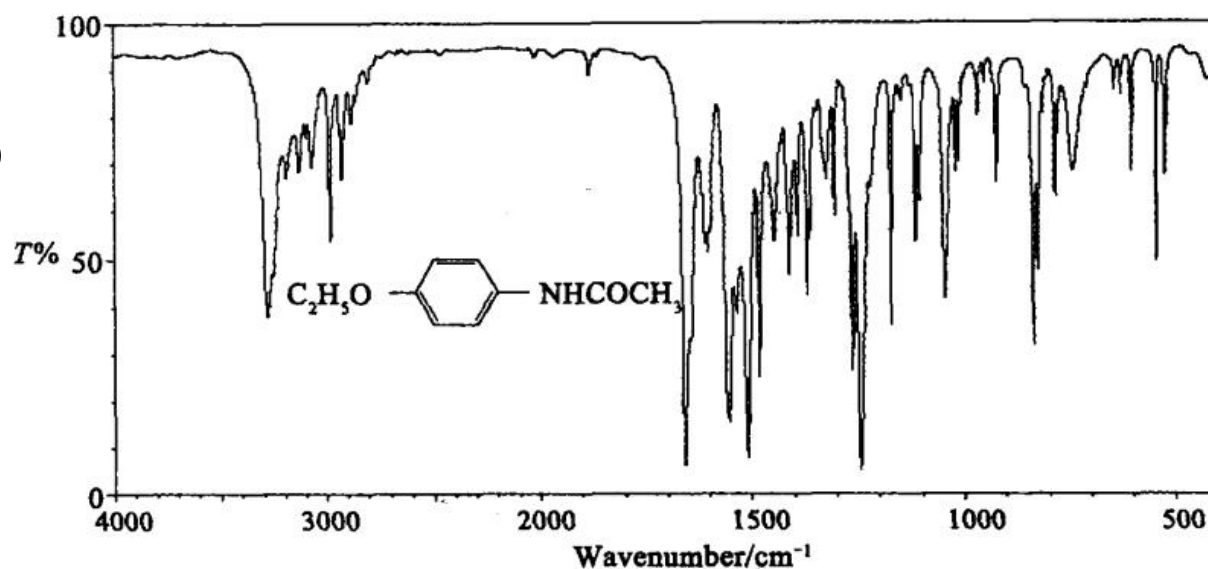
红外光吸收光谱	近红外光谱	中红外光谱	远红外光谱
波长 $\lambda/\mu\text{m}$	0.8~2.5	2.5~25	25~1000
波数 $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	12500~4000	4000~400	400~10

1.1 红外吸收光谱

■ 红外光谱图表示

- 横坐标 --- 波数 (cm^{-1}) 或 波长(μm)
- 纵坐标 --- 吸光强度 (A) 或透过率 ($T, \%$)
- 很强吸收带(**vs**, $T\% < 10$),
- 强吸收带(**s**, $10 < T\% < 40$),
- 中强吸收带(**m**, $40 < T\% < 90$),
- 弱吸收带(**w**, $T\% > 90$),
- 宽吸收带用**b**表示。

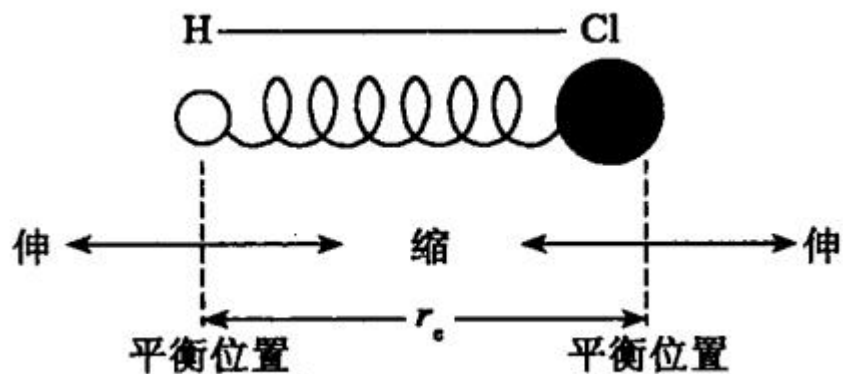
- 用途：提供分子中官能团的结构信息。



菲拉西丁的红外光谱谱图 (KBr 压片)

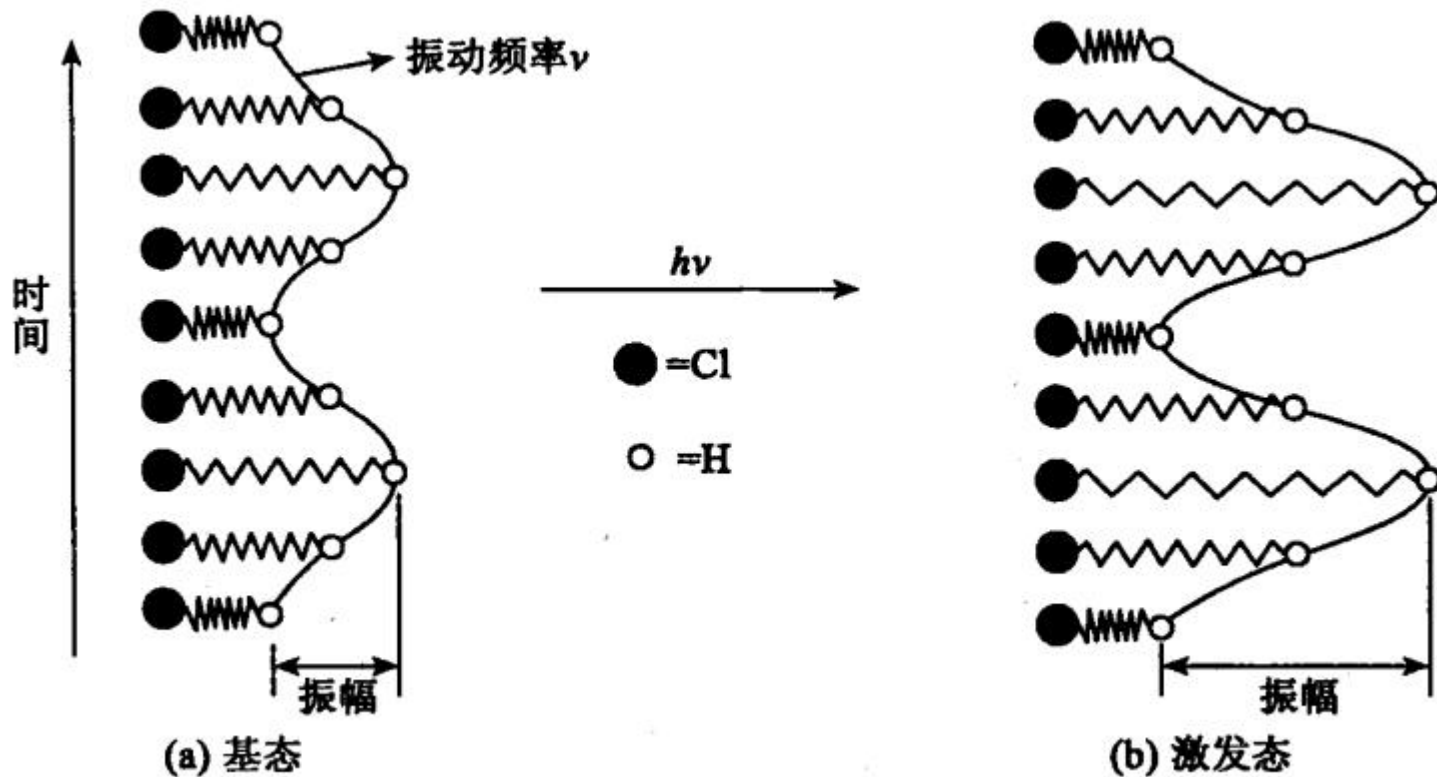
1.2 分子的振动方式与谱带

1. 谐振子振动模型



双原子分子 HCl 的简谐振动示意图

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k / \left(\frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \right)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



HCl 分子振动的基态和激发态示意图

k : 化学键力常数, 两个原子从平衡位置伸长 1\AA 后的回复力。 m_1, m_2 : 成键原子的真实原子质量;
 μ : 成键原子的折合原子质量

1. 谐振子振动模型

用 Hooke 定律计算出的基频及实测到的一些化学键的基频

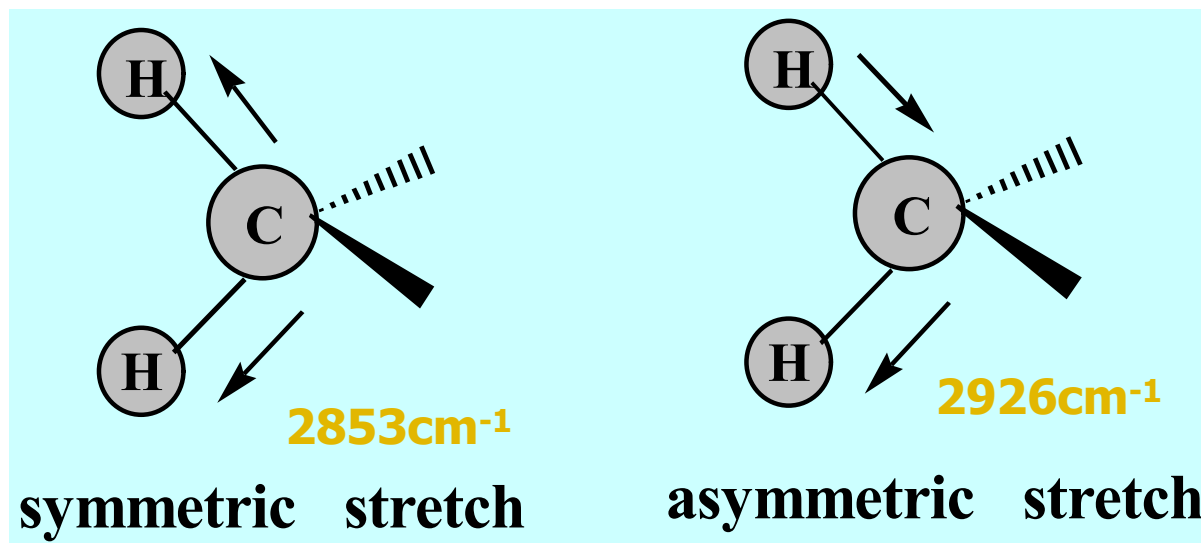
键的类型	键力常数 K /(N/cm)	基频/cm ⁻¹	
		计算值	实测基频范围
C—O	5.0	1116	1300 ~ 1000
C—C	4.5	1132	1300 ~ 800
C—N	4.9	1138	1400 ~ 1000
C=C	9.7	1662	1800 ~ 1500
C=O	12.1	1736	1900 ~ 1600
C≡C	15.6	2107	2150 ~ 2100
C—D	5.0	2235	2250 ~ 2080
C—H	5.0	3042	3300 ~ 2850
O—H	7.0	3565	3800 ~ 2700

2. 分子的振动形式

(1) 伸缩振动 (ν): 原子沿着键的轴线的伸展和收缩, 振动时键长变化, 键角不变。

① 对称伸缩振动 (ν^s)

② 不对称伸缩振动 (ν^{as})

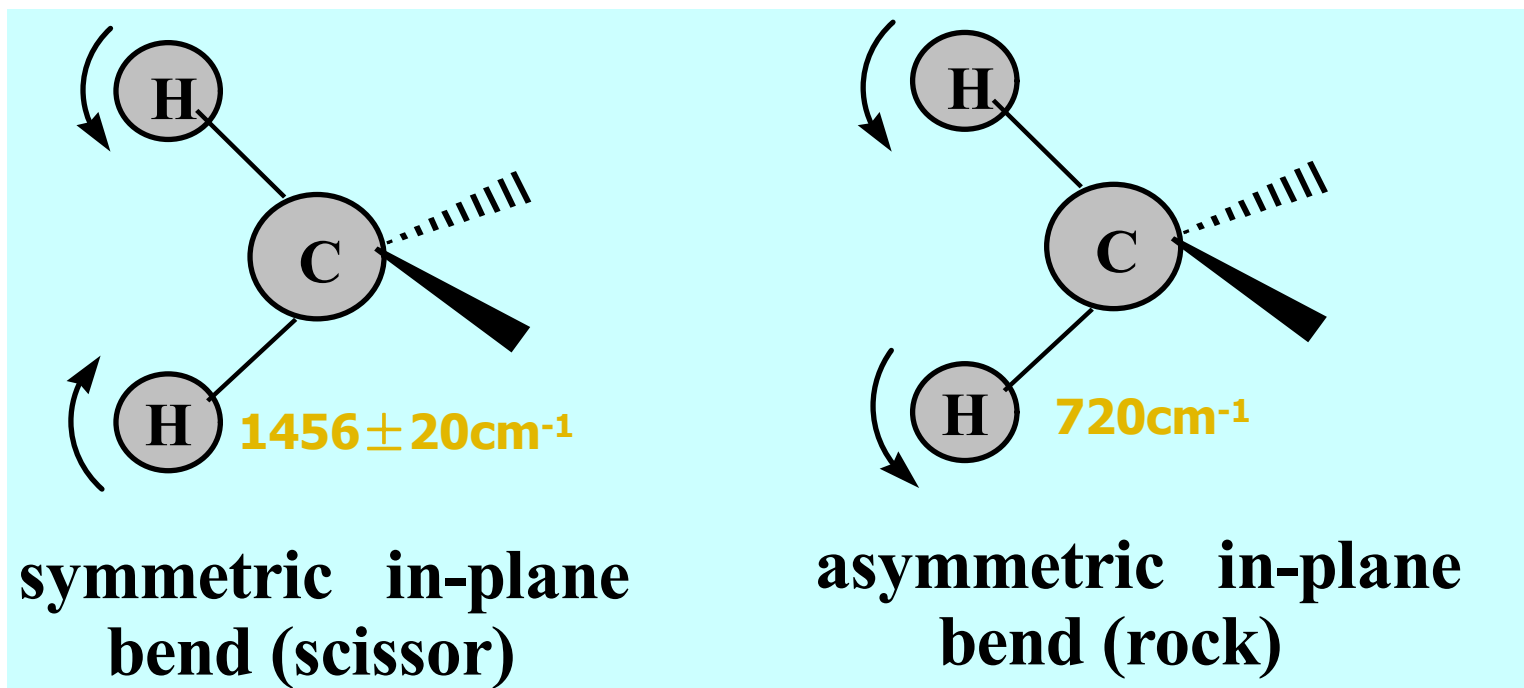


2. 分子的振动形式

(2) 弯曲振动 (δ) : 原子垂直于键轴方向的振动, 振动时键长不变, 键角变化。

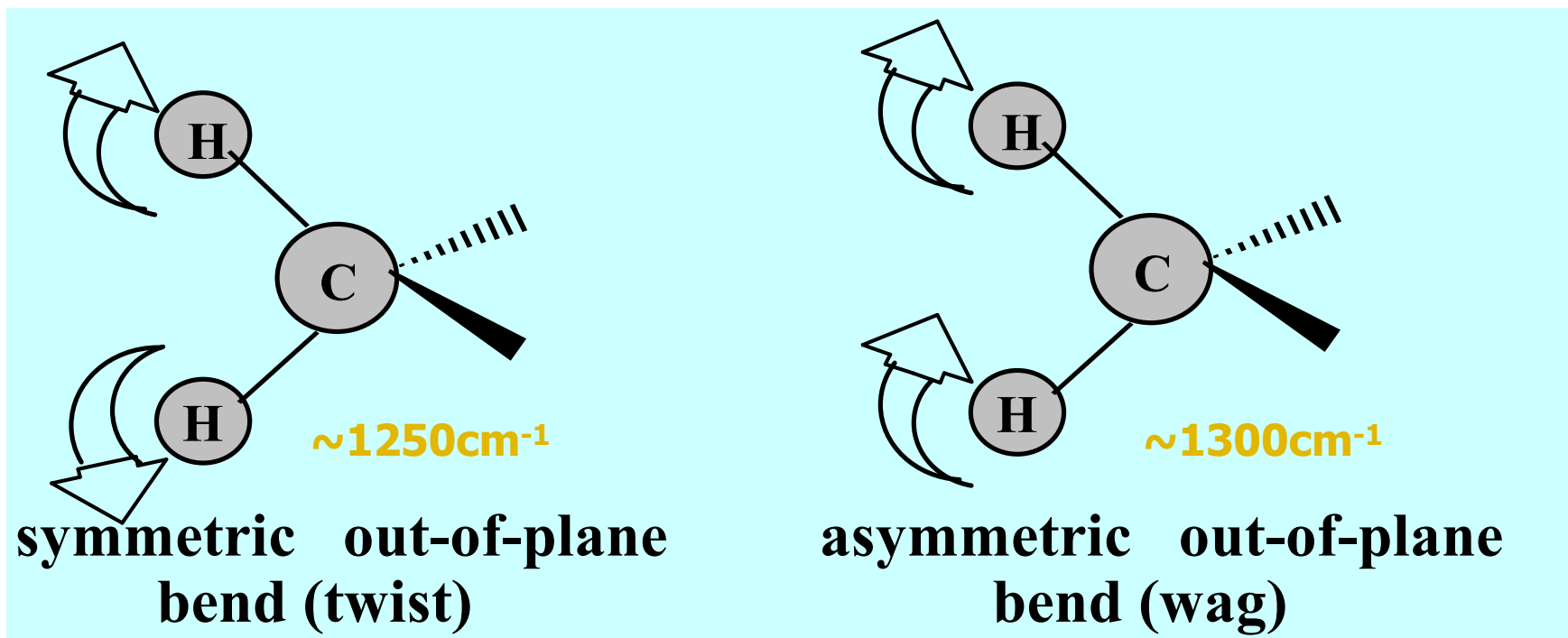
①面内弯曲: 剪式振动、平面摇摆振动

②面外弯曲: 卷曲振动、非平面摇摆振动



2. 分子的振动形式

②面外弯曲：卷曲振动、非平面摇摆振动



$$\nu_{as} > \nu_s \gg \delta$$

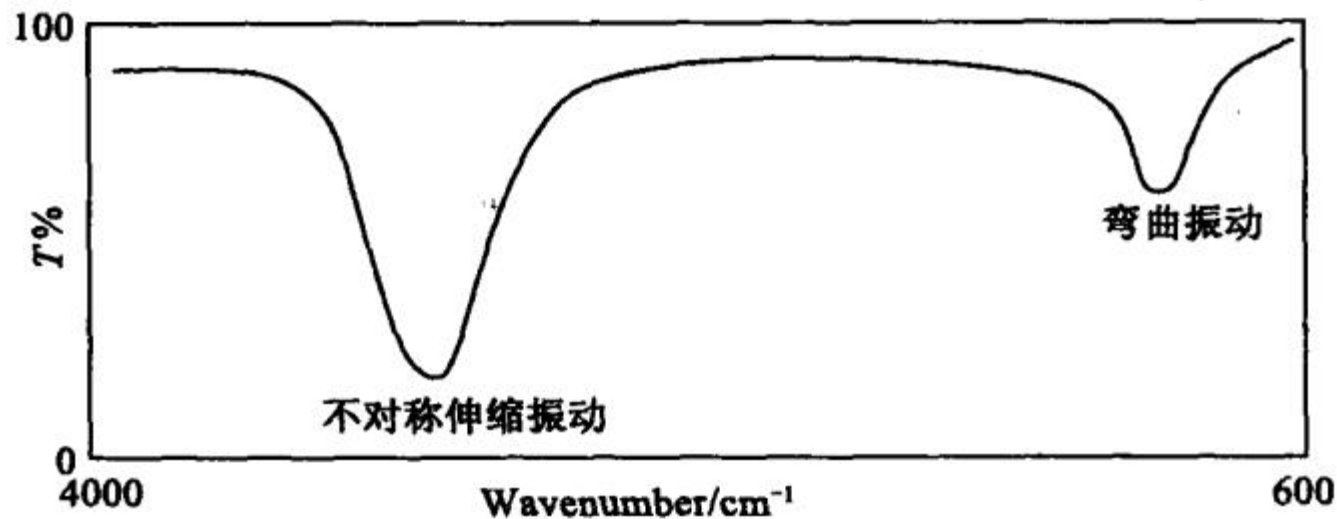
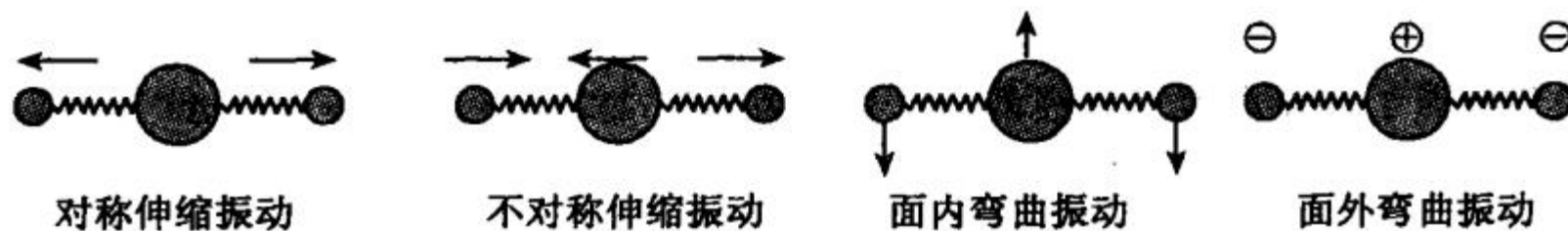


3. 分子的振动自由度

- 分子中每个原子的空间位置用三个独立坐标 (x, y, z) 确定, 即每个原子在空间的运动有三个自由度。
- 由 N 个原子组成的分子, 有 $3N$ 个运动自由度。
- 分子总自由度: $3N = \text{分子平动自由度} + \text{分子转动自由度} + \text{分子振动自由度}$
- 分子振动自由度 = $3N - \text{分子平动自由度} - \text{分子转动自由度}$
非线性分子: $3N - 6$; 线性分子: $3N - 5$
- 振动自由度的数目理论上与红外光谱中吸收峰的数目相同, 但实际上, 只有能引起分子偶极矩变化的振动才能产生红外吸收峰。

3. 分子的振动自由度

CO₂线性分子，有四个振动自由度，但红外吸收光谱图中实际只有两个吸收峰。



CO₂的振动形式及其红外光谱

4. 红外吸收峰类型

- **基频峰**：基团从基态跃迁到第一激发态 (V_0-V_1) 产生的强吸收峰。
- **倍频峰 (over tone)**： V_0-V_2 的振动吸收带，出现在强的基频带频率的大约两倍处(实际上比两倍要低)，跃迁几率小，一般都是弱吸收带。
- **合频峰 (combination tone)**：当电磁波的能量大约等于两个振动跃迁能量的总和时，由于振动能级间的相互作用，可能同时激发两个基态振动到相应激发态，产生合频峰，也是弱吸收带，其频率约等于两个基频频率之和。
- **差频峰**：当分子从某个振动激发态向另外一个振动激发态跃迁时，吸收相应的能量而产生的吸收峰。其频率大约等于两个相关振动频率之差，强度弱。

第二节 实验技术

- Fourier 变换红外光谱仪
- 样品池: NaCl、KBr、CaF₂、AgCl
- 红外样品制备
 - 气体: 气体池
 - 液体: 液体池或液膜
 - 固体: 糊状、压片或薄膜
- 波数校正



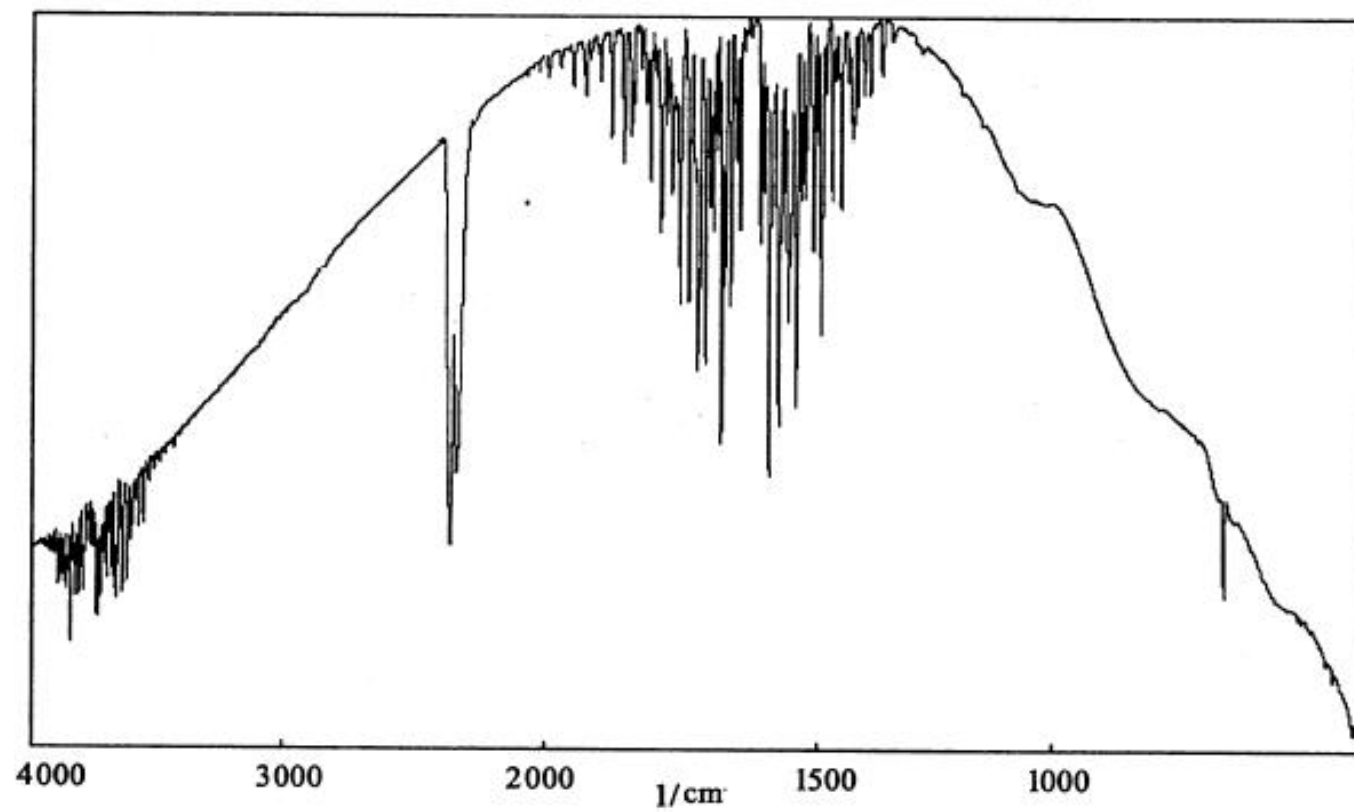


图5.5 空气背景的红外光谱图

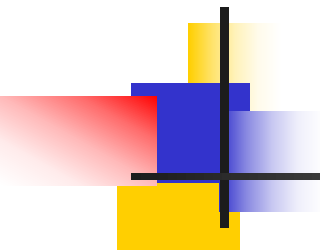
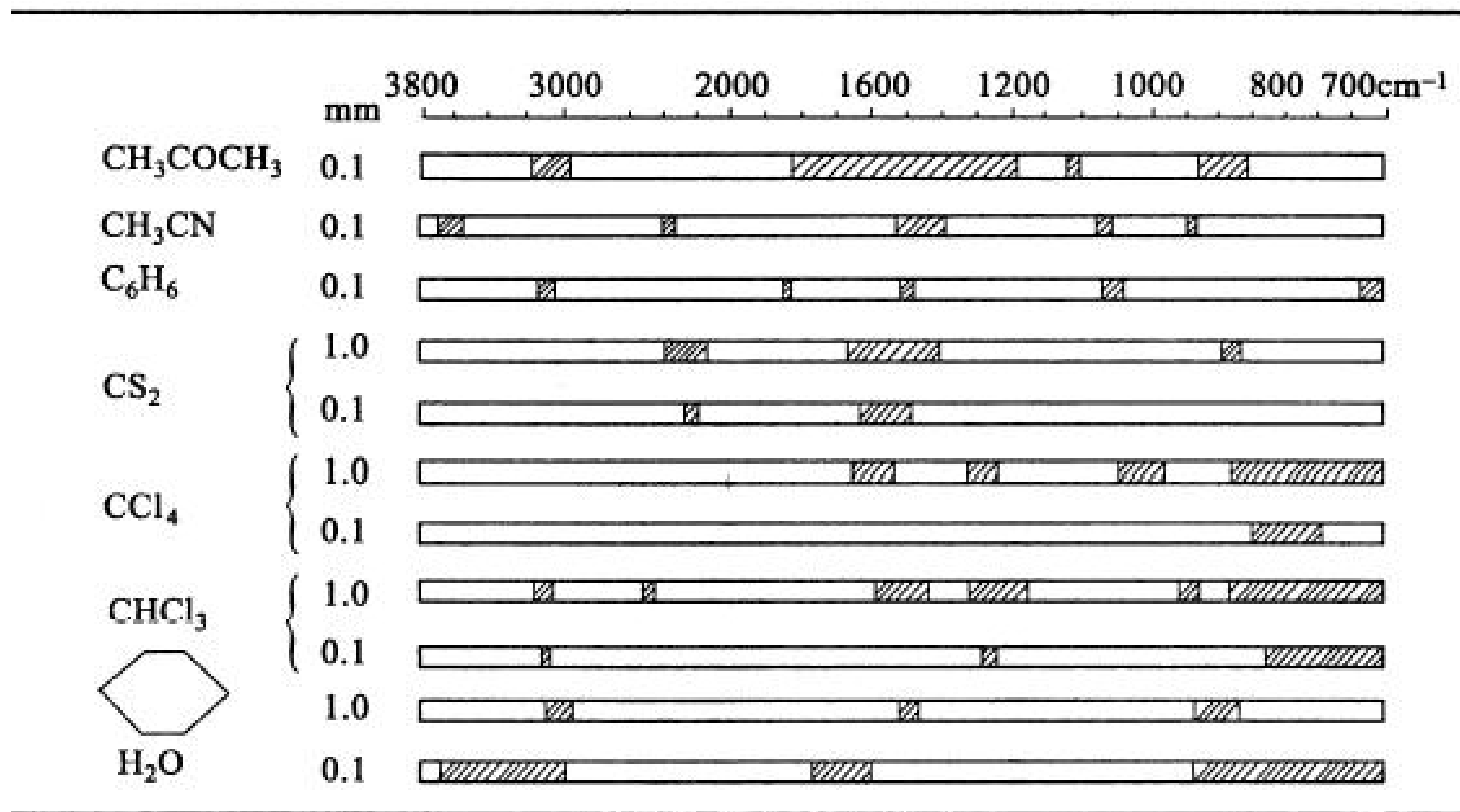


表5-1 一些溶剂的干扰范围



红外分光光度计的波数校正

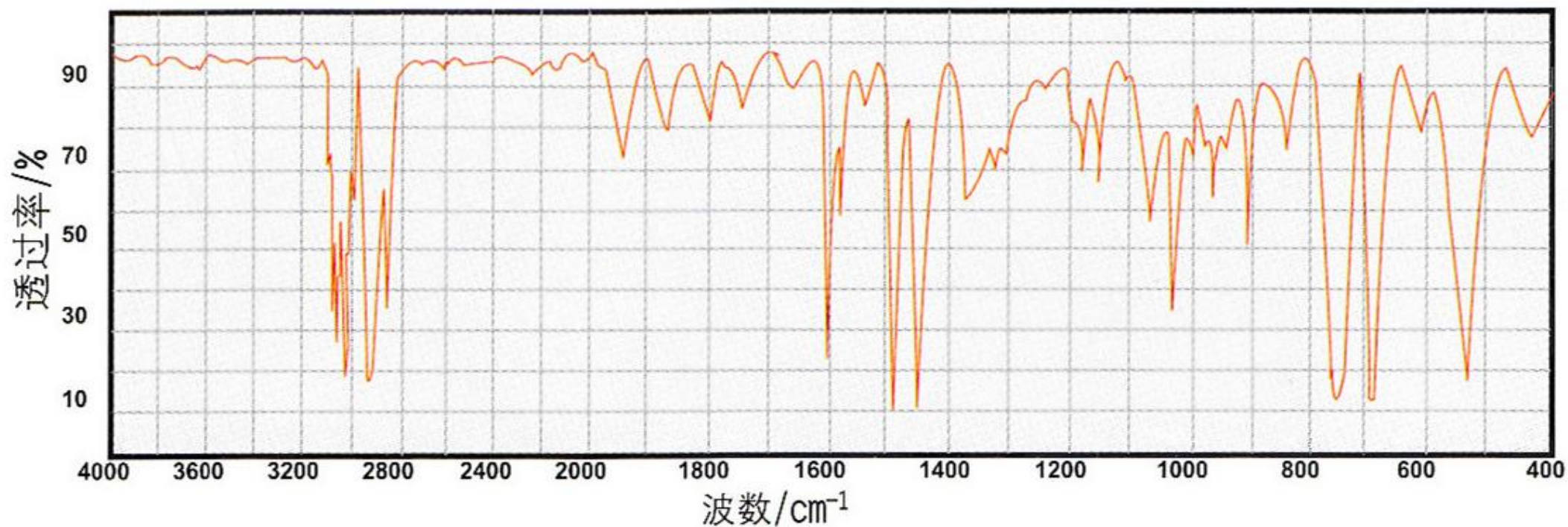


表5-2 聚苯乙烯主要谱带位置

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	3062	3027	2925	2851	1946	1802
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	1603	1494	1154	1028	906	700



第三节 影响振动频率的因素

3.1 外部因素：物态效应、制样方法、晶型和颗粒的大小、溶剂效应等。

1. 物态效应：分子在固体晶格中排列有序，形成的吸收峰较尖，同时分子间距离缩短，相互间引力大，基团的特征频率常低于液态样品。

丙酮 (-C=O吸收峰)：

气态：1738 cm^{-1}

溶液：1724~1703 cm^{-1}

液态：1715 cm^{-1}

2. 制样方法

固体样品：压片法，石蜡糊法，薄膜法，溶液法；

液体样品：溶液法，液膜法。

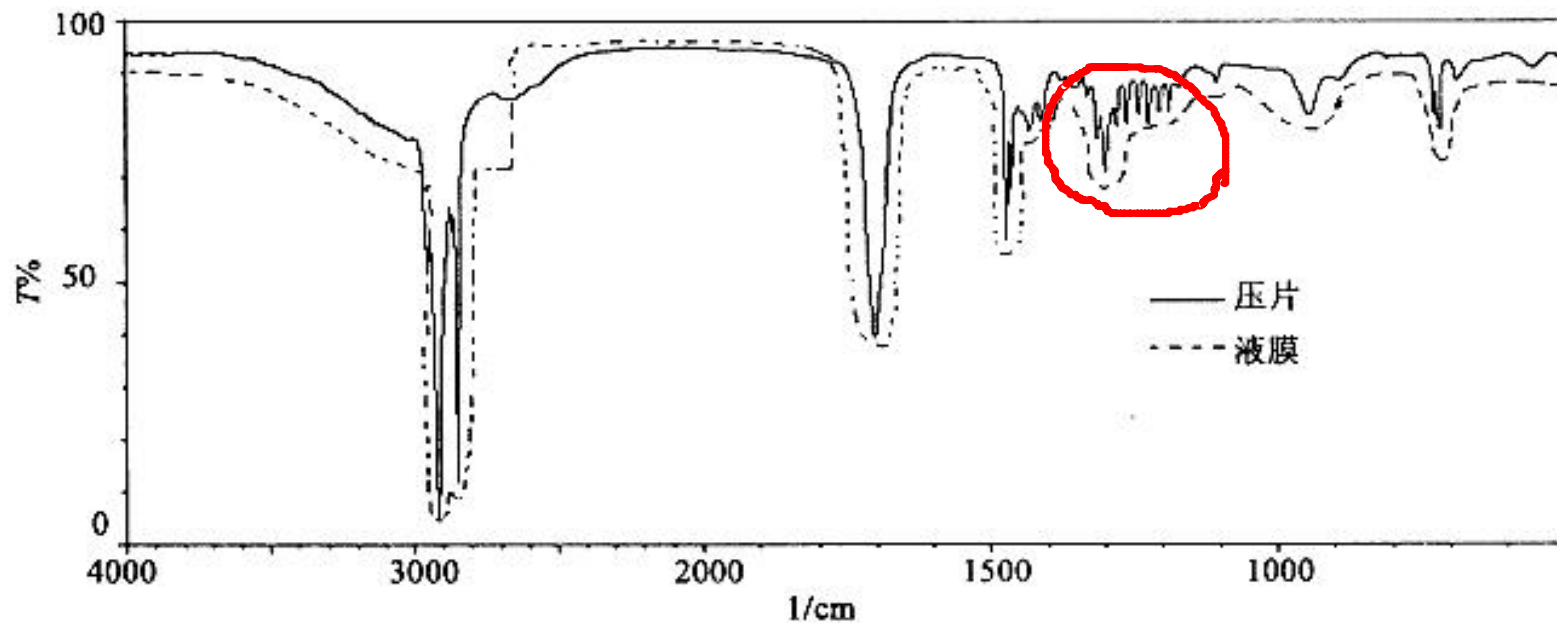
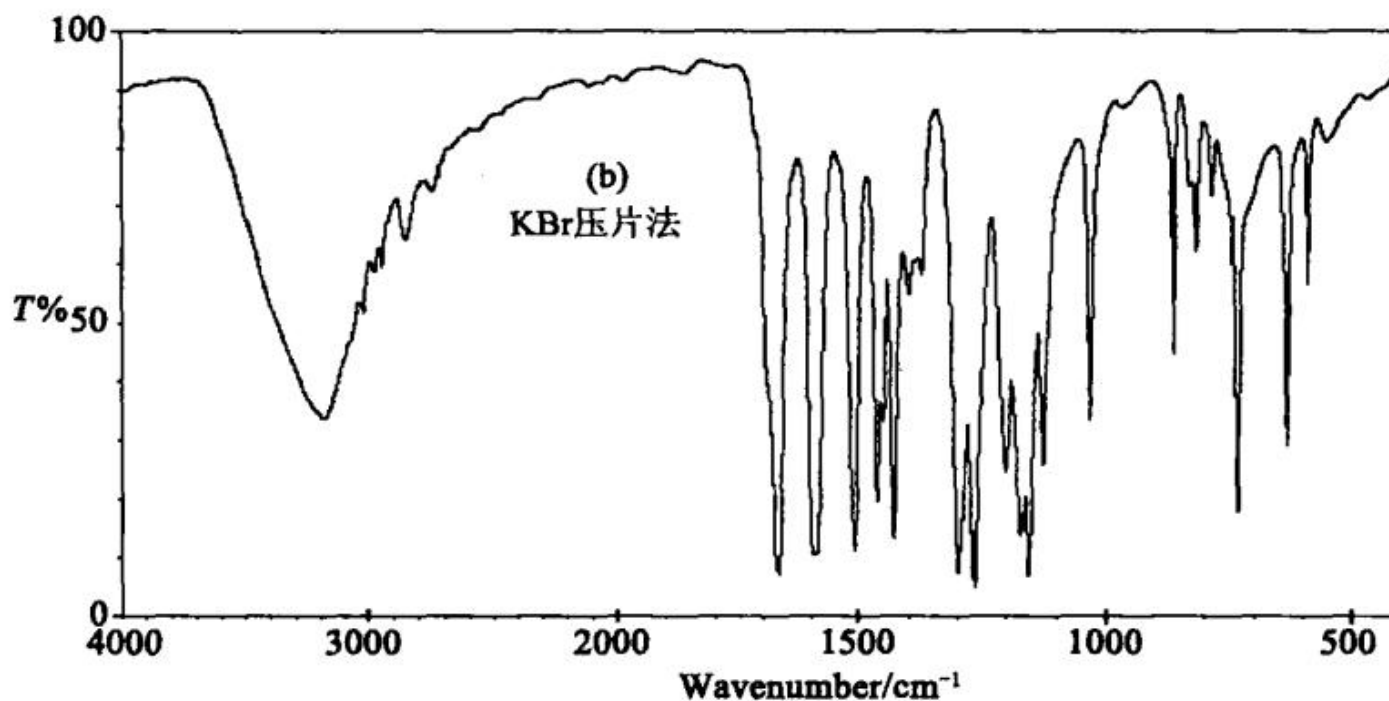
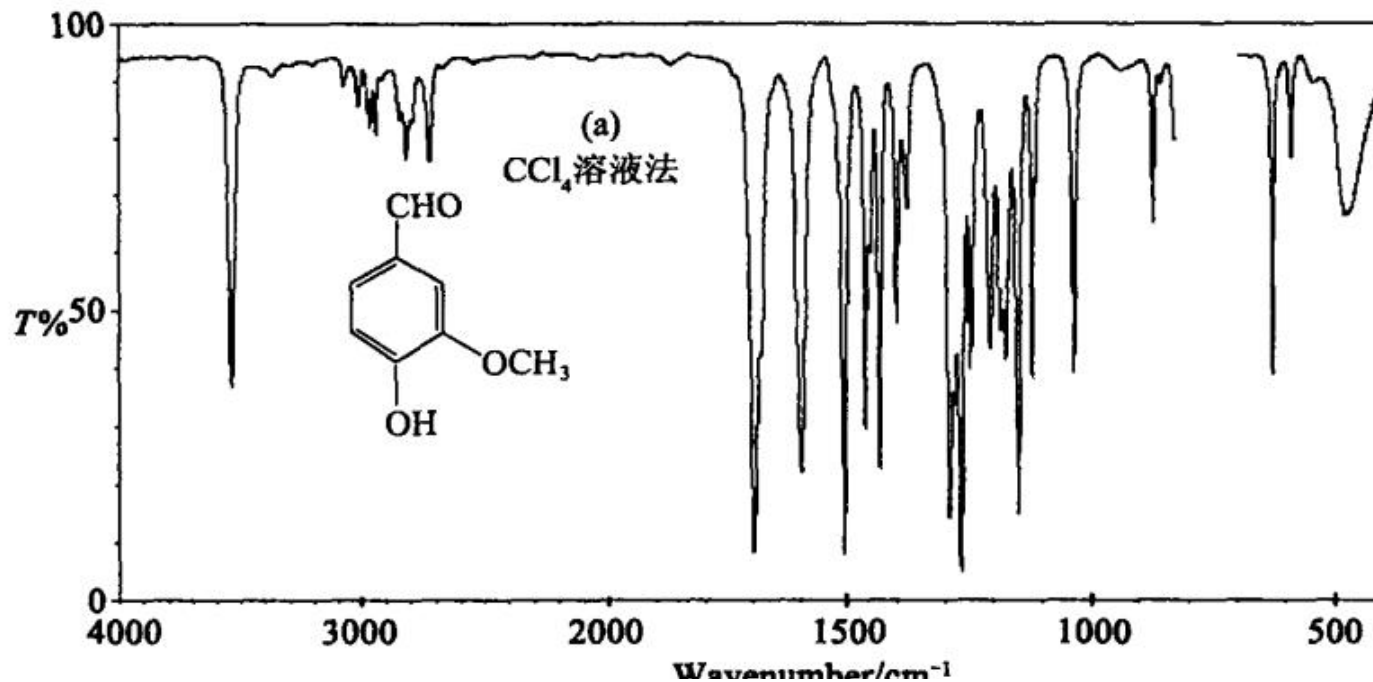


图5.6 硬酯酸的红外光谱

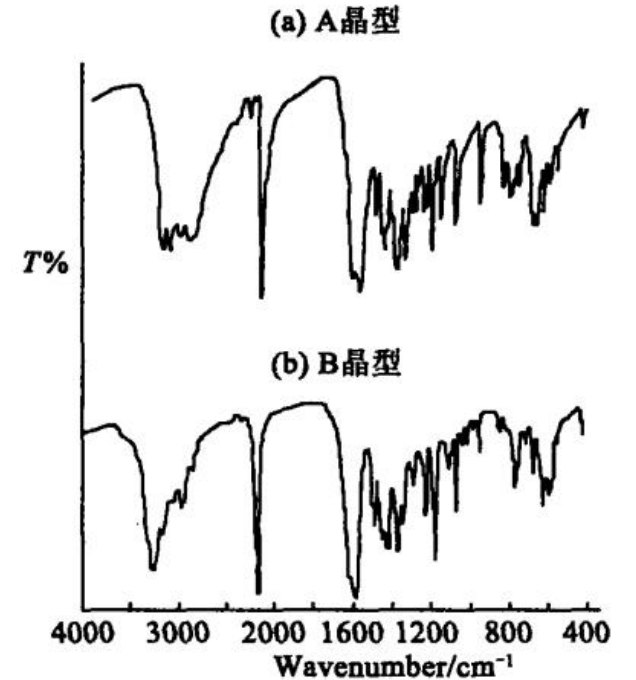
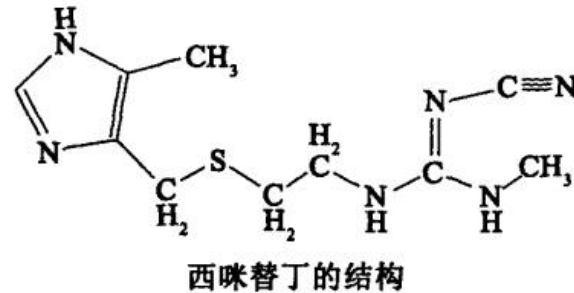
2. 制样方法

香草醛的两种不同制样方法的红外光谱图



3. 晶型和颗粒的大小

- 不同晶型分子中的某些化学键键长、键角会有所不同，导致振动跃迁能级不同，相应的红外光谱峰形、位置、强度等也会出现差异。
- 固体样品研磨程度不同，红外光谱也会有差异，颗粒粗影响透光率，应充分研磨。



4. 溶剂效应

溶剂的极性：极性基团的伸缩振动的频率随溶剂极性增加而降低。

浓度的影响：分子间氢键

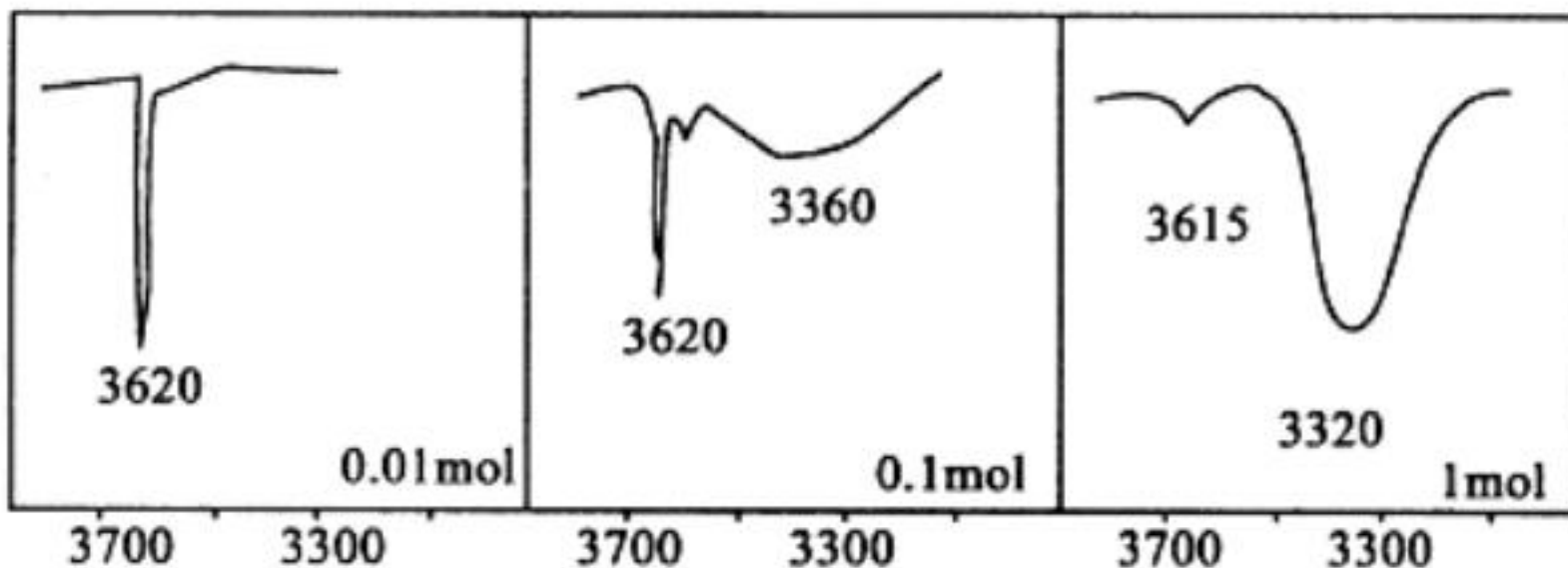


图5.7 不同浓度环己醇溶液的 ν_{OH} (溶剂: CCl₄)

3.2 内部结构因素

1. 键力常数K和原子质量的影响

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{K / \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}$$

✓ 振动频率与成键原子折合质量(μ)倒数的平方根成正比, 即原子质量愈轻, 振动频率愈高;

✓ 振动频率与键力常数(K)的平方根成正比, 即键能愈大, 键长愈短, 键力常数愈大, 振动频率愈高。

表5-3 一些化学键的键力常数 $K(10^5\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1})$

键型	K	键型	K	键型	K
H—F	9.7	$\equiv\text{C—H}$	5.9	C—C	4.5
H—Cl	4.8	—C—H	5.1	C—O	5.4
H—Br	4.1	—C—H	4.8	C—F	5.9
H—I	3.2	$\text{—C}\equiv\text{N}$	18	C—Cl	3.6
O—H	7.7	$\text{—C}\equiv\text{C}$	15.6	C—Br	3.1
N—H	6.4	>C=O	12	C—I	2.7
S—H	4.3	O=C	9.6		

表5-4 一些化学键的伸缩振动频率范围

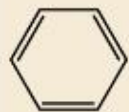
Type of bond	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C—O	1250–1050	strong
C—N	1230–1020	medium
O—H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O—H (acid)	3300–2500	strong, very broad
N—H	3500–3300	medium, broad
C—H	3300–2700	medium

表5-5 X—H键伸缩振动频率(cm^{-1})

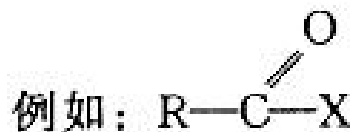
减小 ↓	B—H 2400	C—H 2900	N—H 3400	O—H 3600	F—H 4000
	Al—H 1750	Si—H 2150	P—H 2350	S—H 2570	Cl—H 2890
		Ge—H 2070	As—H 2150	Se—H 2300	Br—H 2650
		Sn—H 1850	Sb—H 1890		I—H 2310
			增大 →		

2. 电子效应

诱导效应(-I)使波数增大, 共轭效应 (C) 使波数减小:

引起化学键中电子云分布改变, 从而引起键力常数变化, 使特征频率变化。

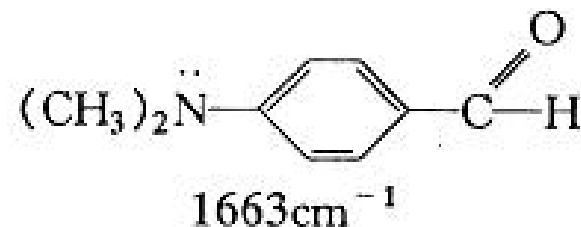
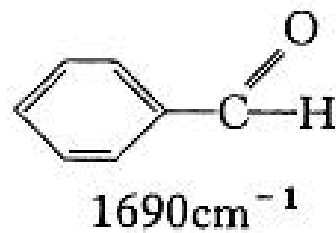
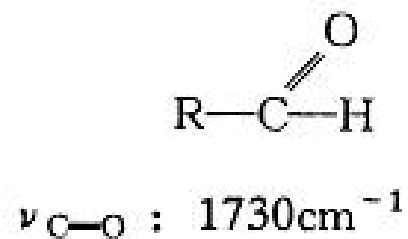
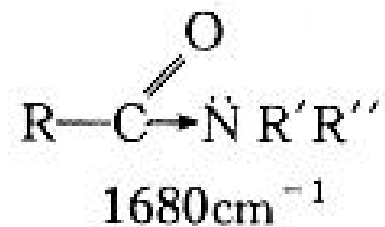
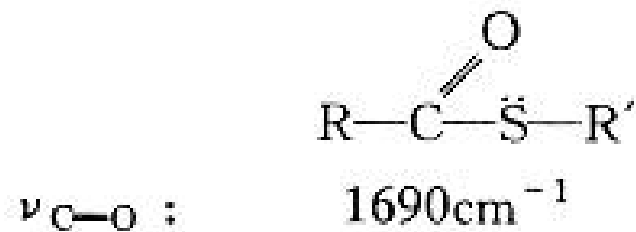
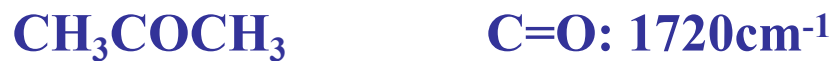
※诱导效应(Induction effect, I)



X 基:	R'	H	OR'	Cl	F
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1}):	1715	1730	1740	1800	1850

2. 电子效应

※ 共轭效应 (conjugation effect, C)



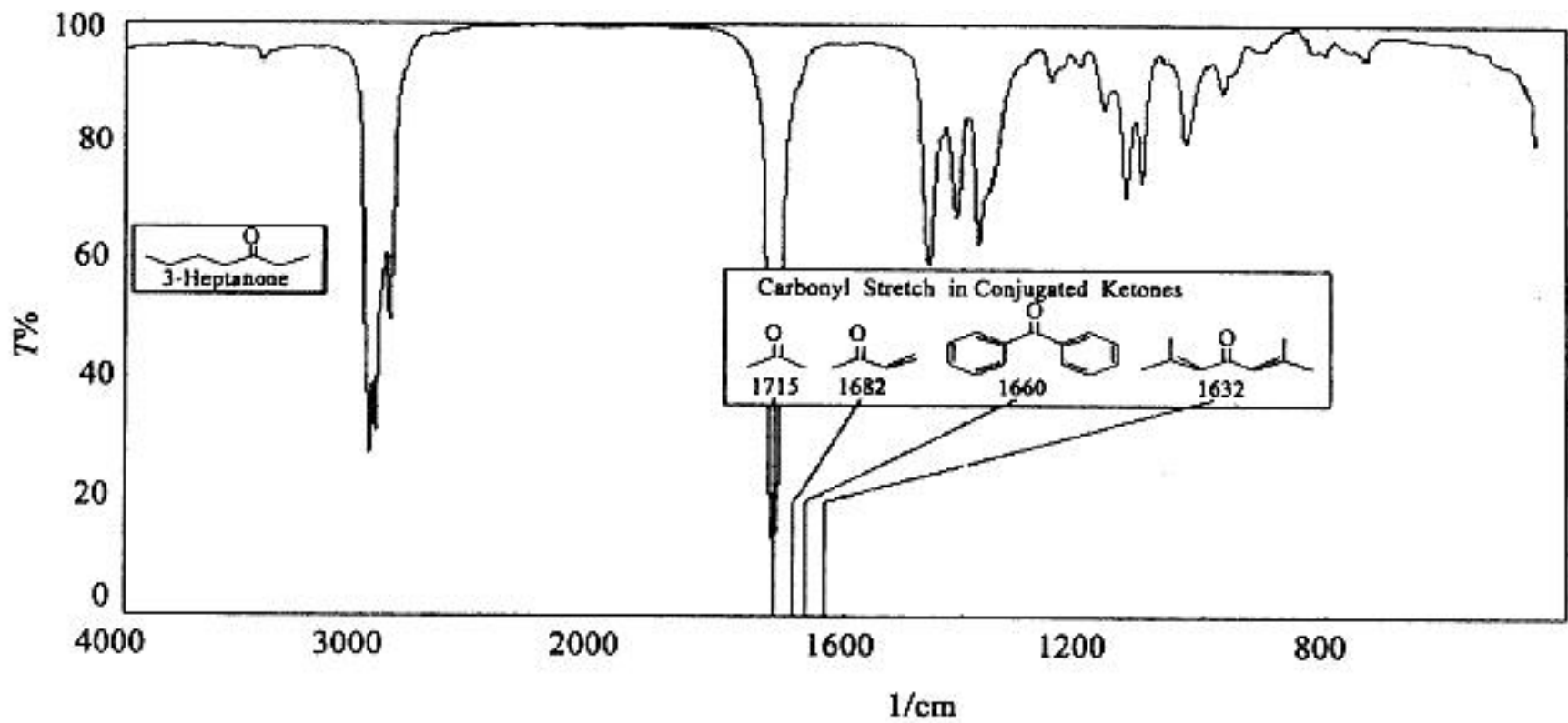


图5.9 3-庚酮的红外光谱

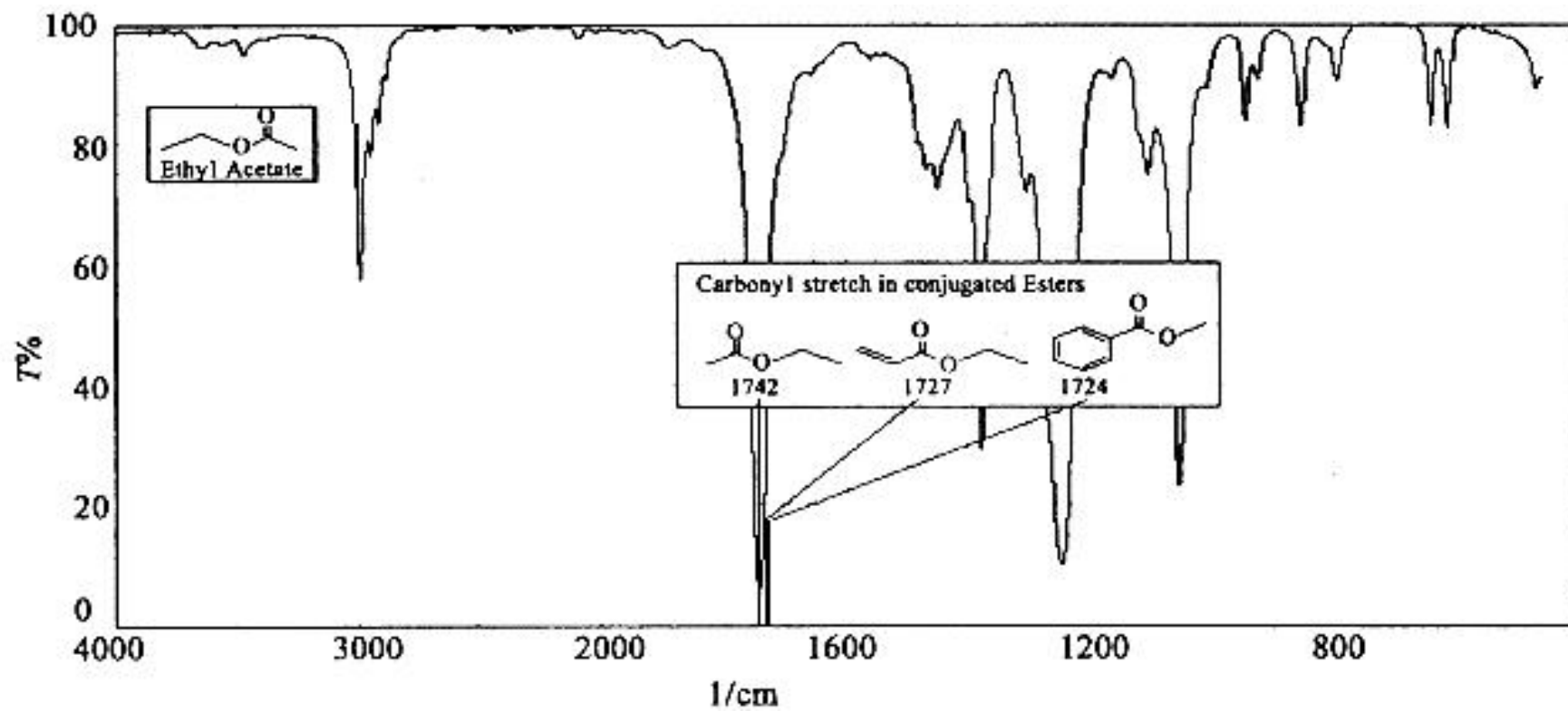
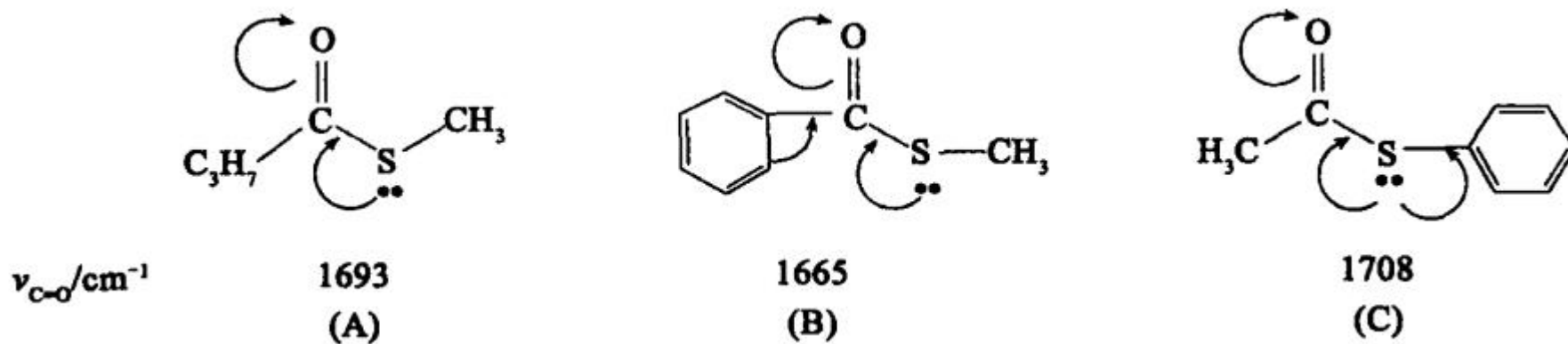
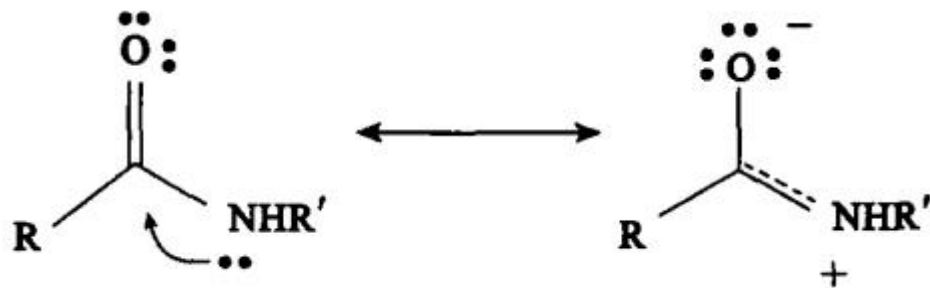


图5.10 醋酸乙酯的红外光谱

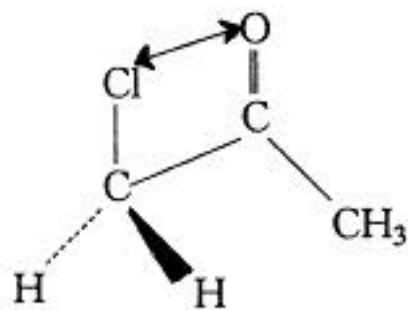
※ I和C两种效应共同影响

若两种作用一致，则相互加强；若两种作用相反，取决于作用强的基团。

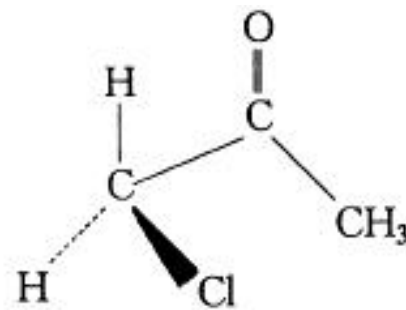


3. 场效应 (field effect, F)

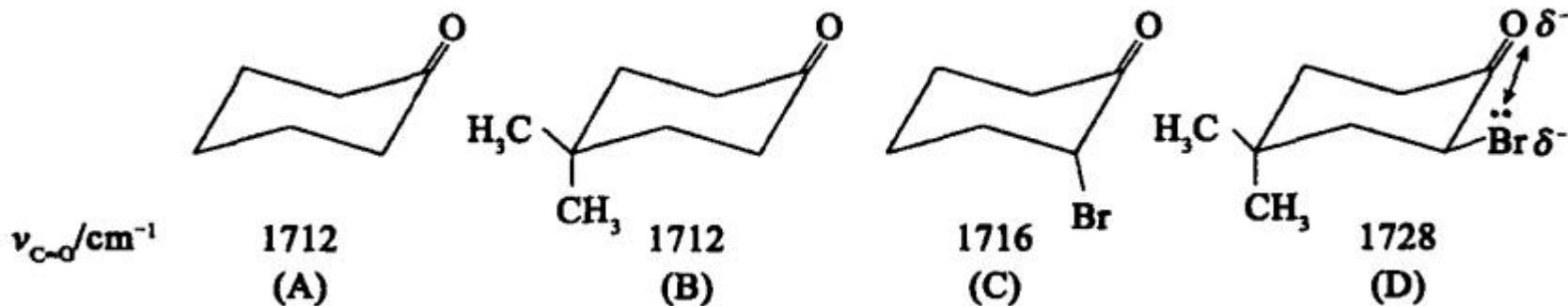
靠的很近的基团，以它们的静电场通过空间作用，使有关基团的电子云分布密度发生变化，从而引起振动频率发生变化的现象。



1750 cm⁻¹



1720 cm⁻¹

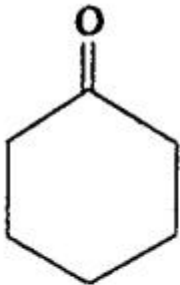
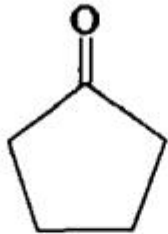
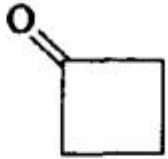

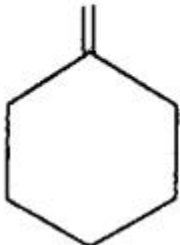

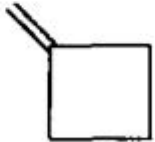

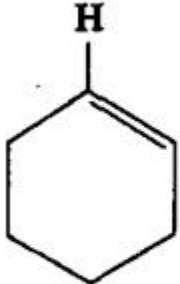

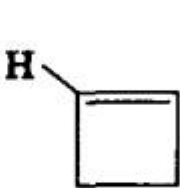
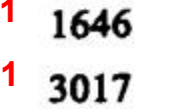
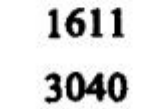
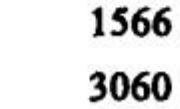



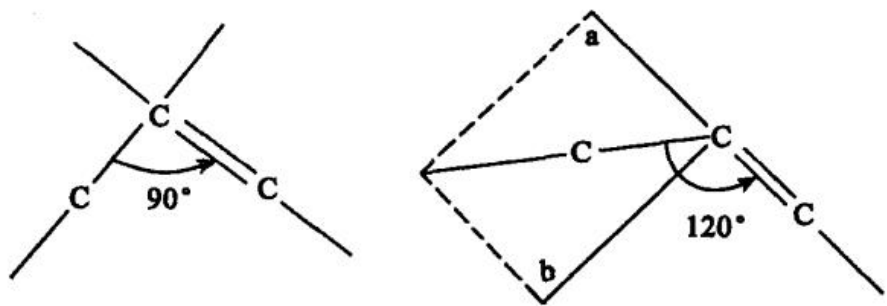
4. 环张力效应

环张力增大:

环外 $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$, ν_{C-H} 高波数位移;

环内 $\nu_{C=C}$ 低波数位移

$\nu_{C=O}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{C=C}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{C=C}/\text{cm}^{-1}$	ν_{C-H}/cm^{-1}
 1715	 1745	 1780	 1815
 1651	 1657	 1678	 1780
	 1646	 1611	 1566
	 3017	 3040	 3060
			 3080



环内角的大小对环内 C=C 双键振动的影响示意图

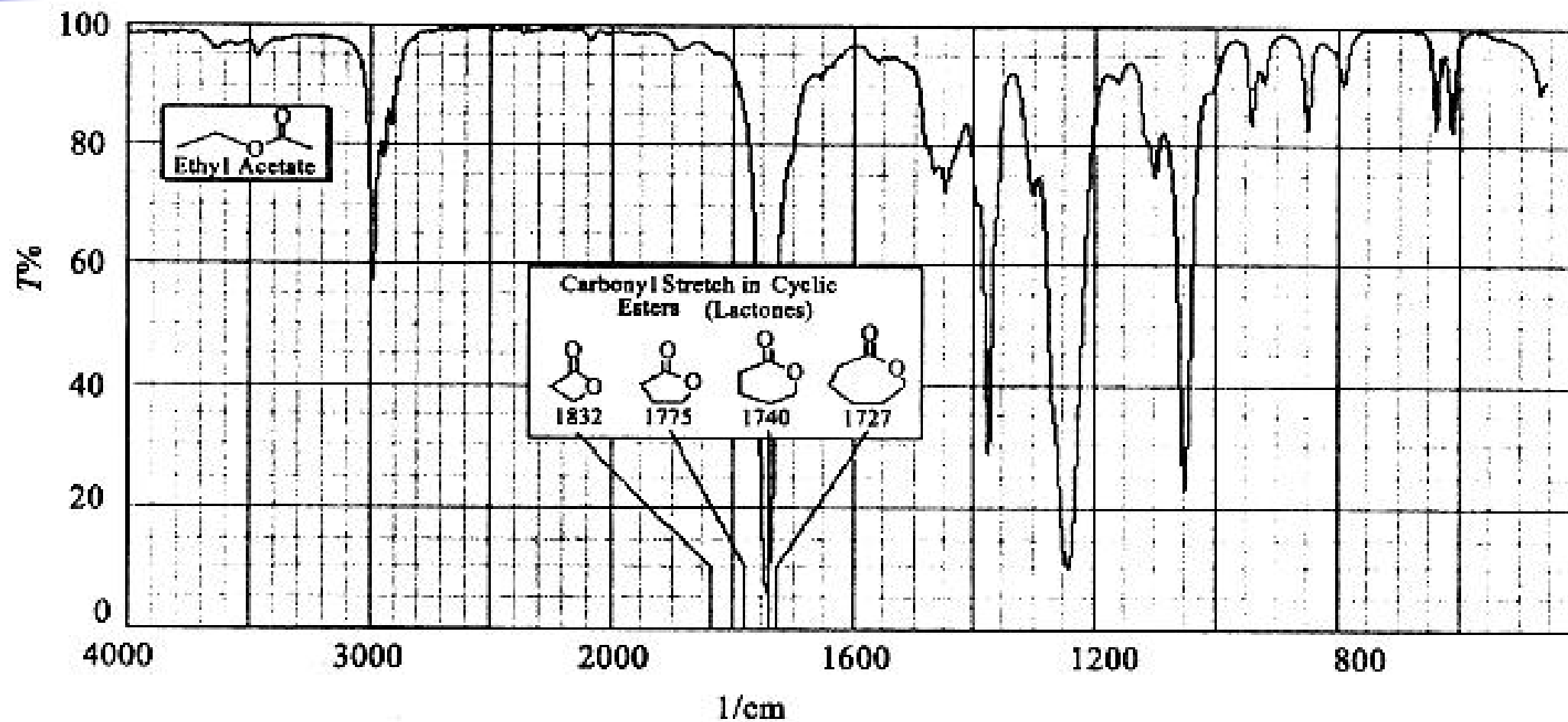
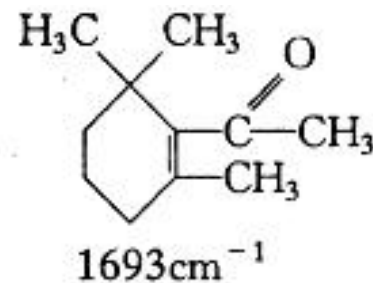
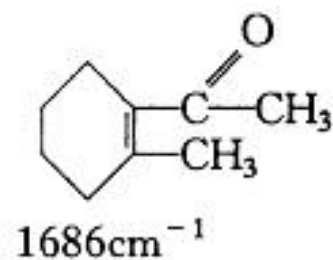
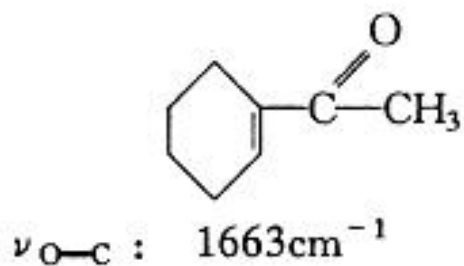


图5.11 环张力对羰基伸缩振动的影响

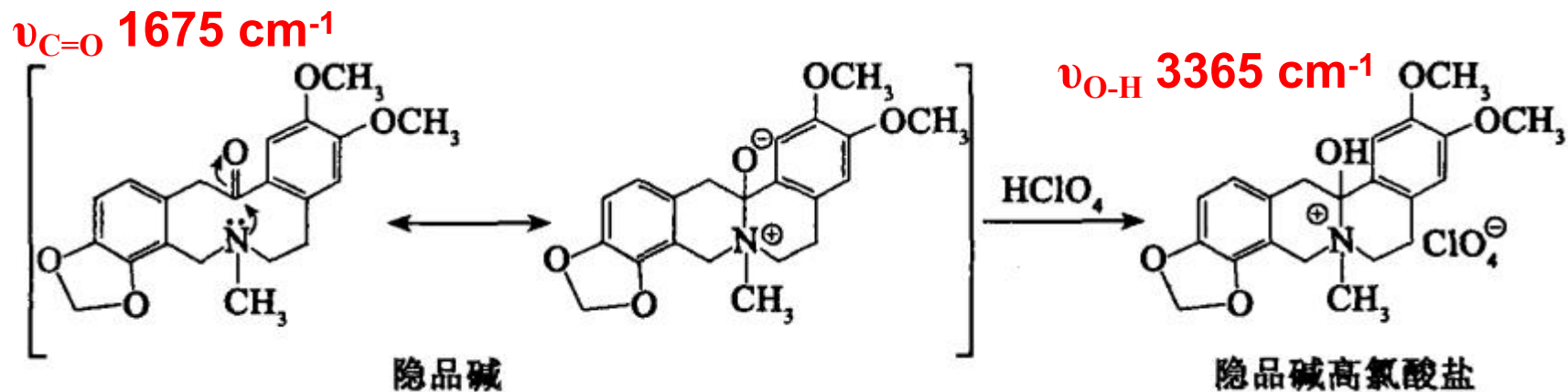
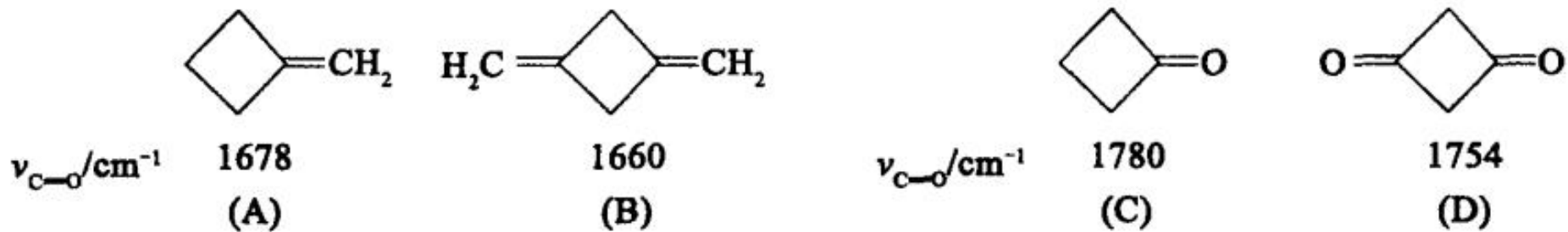
5. 空间位阻的影响

由于空间障碍，使有关基团不能处于同一平面或共平面性降低，未形成有效的共轭体系，共轭效应下降。



6. 跨环共轭效应

环状分子中两个不相邻的基团之间通过空间产生的共轭作用，其存在使特征频率减小。





7. 振动偶合

分子中靠的很近的基团，若它们的振动频率接近，则振动时会发生相互作用，造成谱峰分裂，一个吸收峰移向高波数，另一个移向低波数，这种现象称为振动偶合。包括：

- (1) 一个碳上含有两个或三个甲基，在 $1385\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 出现两个吸收峰；
- (2) 酸酐上两个羰基互相偶合产生两个吸收峰；
- (3) 二元羧酸及其酯类的两个羰基之间只有1~2个碳原子时会出现两个羰基的吸收峰，而相隔三个碳原子则没有这种偶合；
- (4) 具有 RNH_2 和 RCONH_2 结构的化合物，有两个N-H的吸收峰。



8. 费米共振 (Fermi resonance)

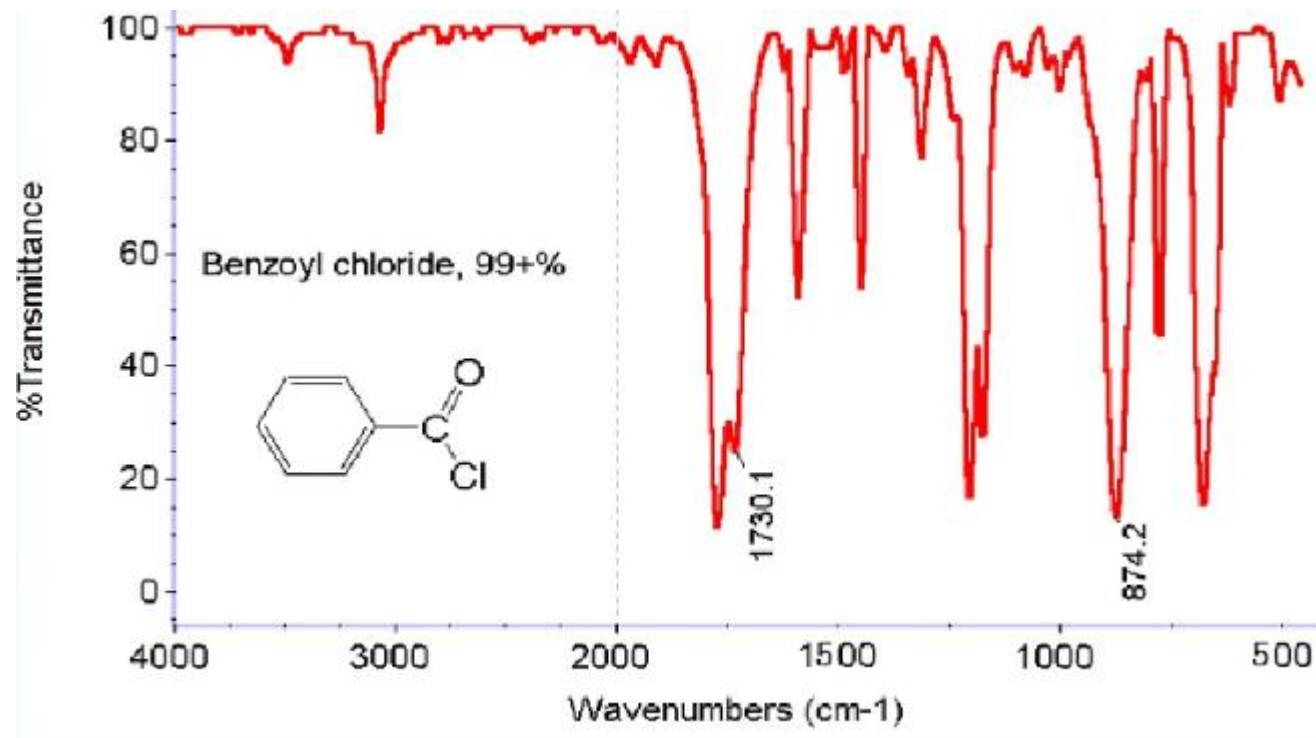
当强度很弱的倍频峰或组合频峰位于某一强基频峰附近时，弱的倍频峰或组频峰和基频峰之间发生偶合，产生费米共振。

如：正丁基乙烯基醚中：

δ_{CH} 810 cm^{-1} 的倍频与 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 发生费米共振出现两个强的谱带：1640 cm^{-1} 和1613 cm^{-1} 。

再如：环戊酮的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在1746 cm^{-1} 和1728 cm^{-1} 处出现双峰，为环戊酮骨架伸缩振动频率889 cm^{-1} 的倍频峰与 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰离得很近，两峰产生费米共振，使倍频峰的吸收强度大大加强。

例

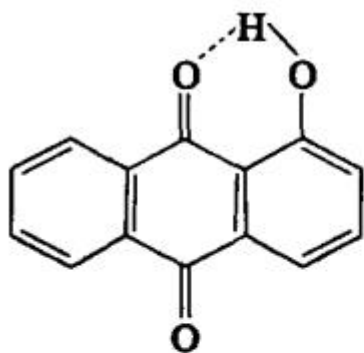


苯甲酰氯中： $\nu_{\text{C-Cl}}$ 在874 cm^{-1} ，其倍频在1730 cm^{-1} 左右，与 $\nu_{\text{C=O}}$ 发生费米共振，从而倍频峰吸收强度加强。

9. 氢键

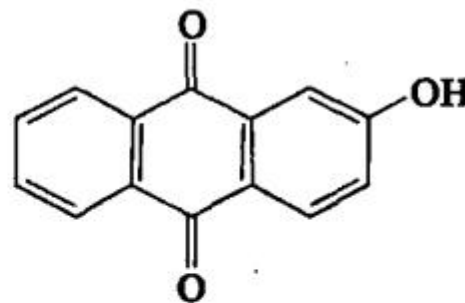
——使波数减小、波数范围变宽。

分子内氢键



(A)

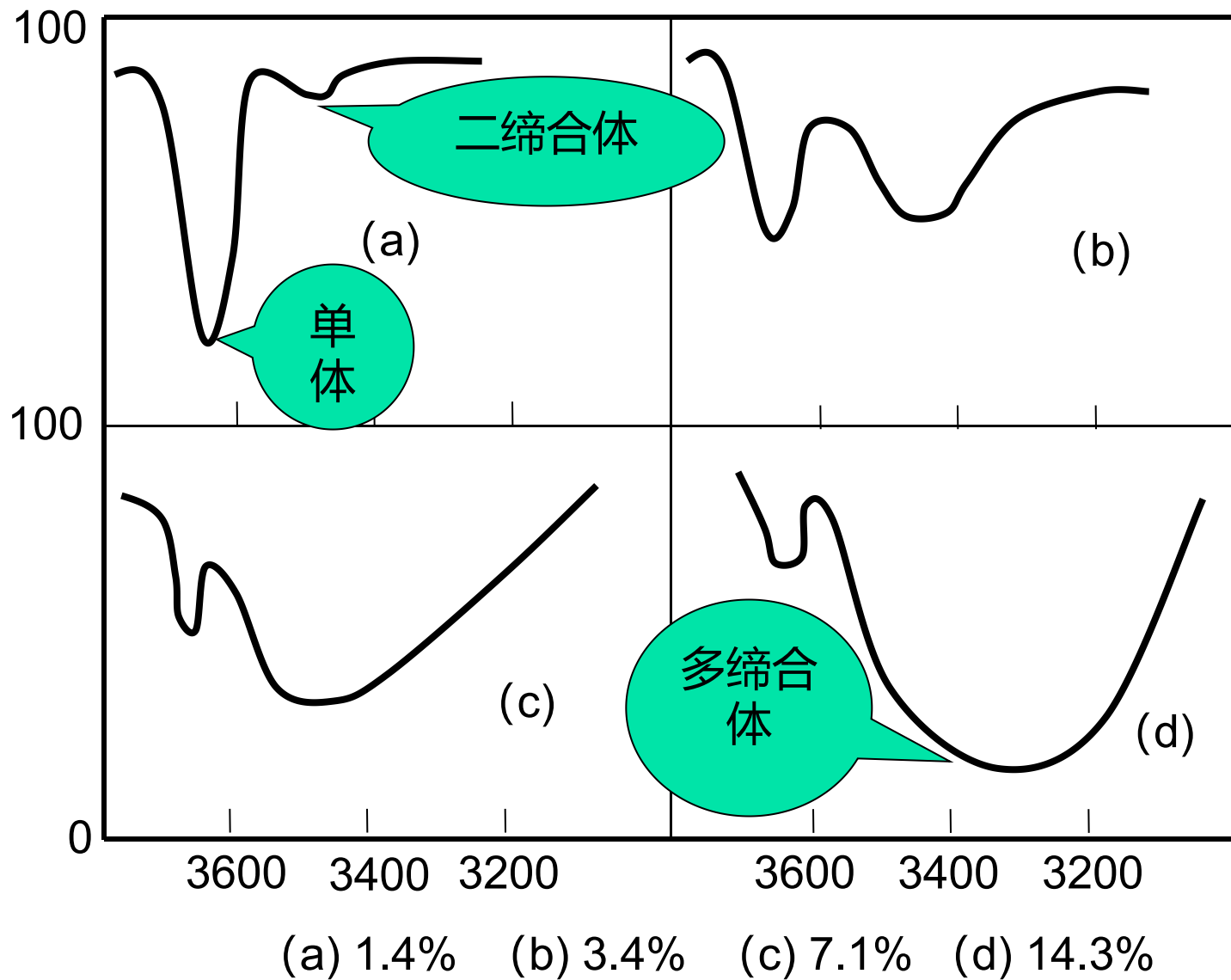
$\nu_{\text{C=O}}$ (缔合) 1622cm^{-1}
(游离) 1675cm^{-1}
 $\nu_{\text{O-H}}$ (缔合) 2843cm^{-1}



(B)

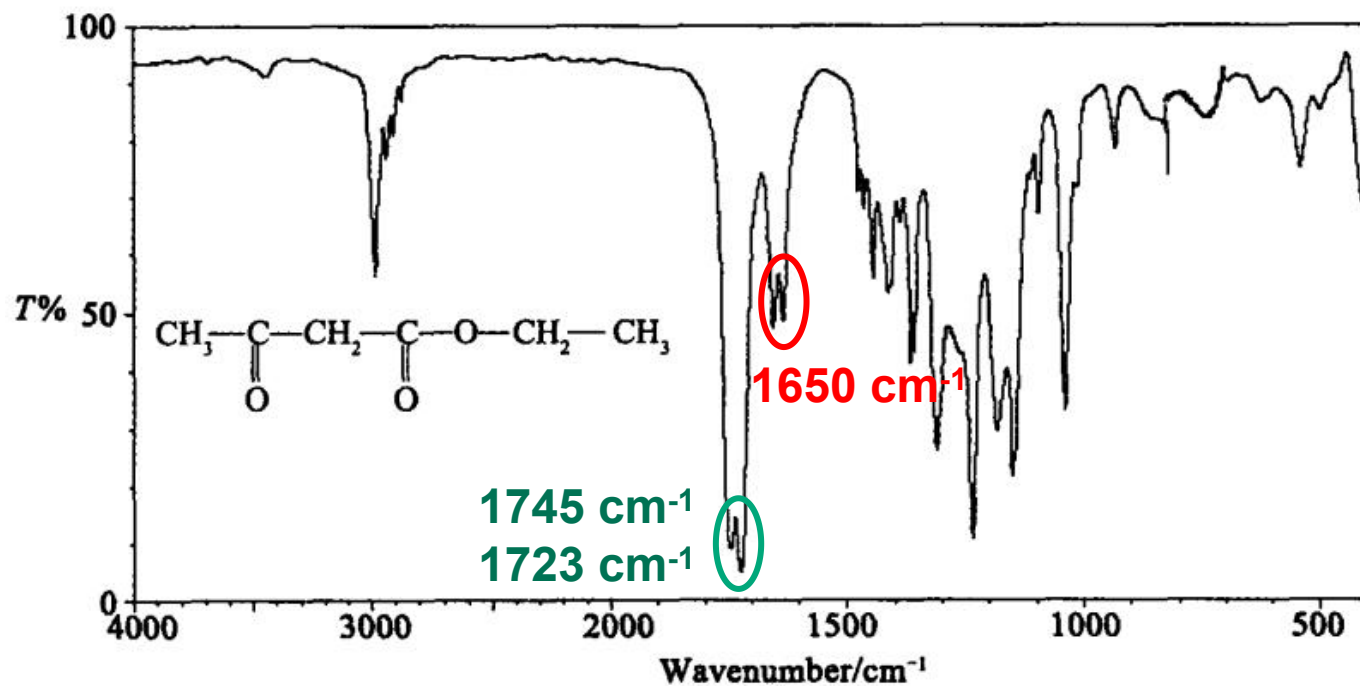
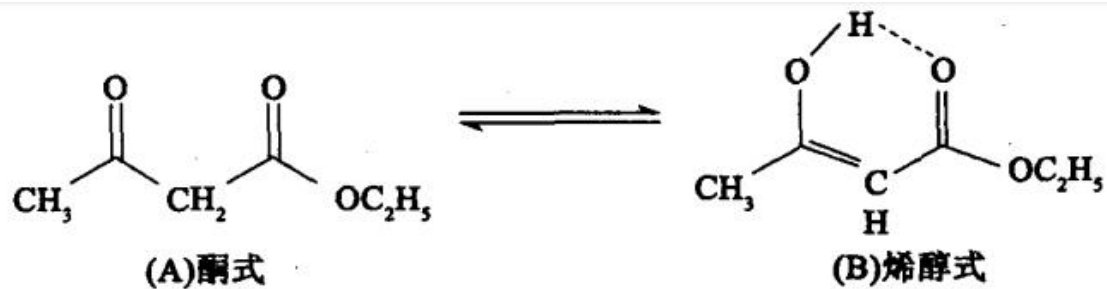
$\nu_{\text{C=O}}$ (游离) 1673cm^{-1}
 1676cm^{-1}
 $\nu_{\text{O-H}}$ (游离) 3610cm^{-1}

例：正丁醇在氯苯溶液中羟基的吸收光谱



分子间氢键

10. 分子互变异构的影响



乙酰乙酸乙酯的互变异构及红外光谱谱图(CCl₄溶液中)

第四节 各类有机化合物的红外特征吸收

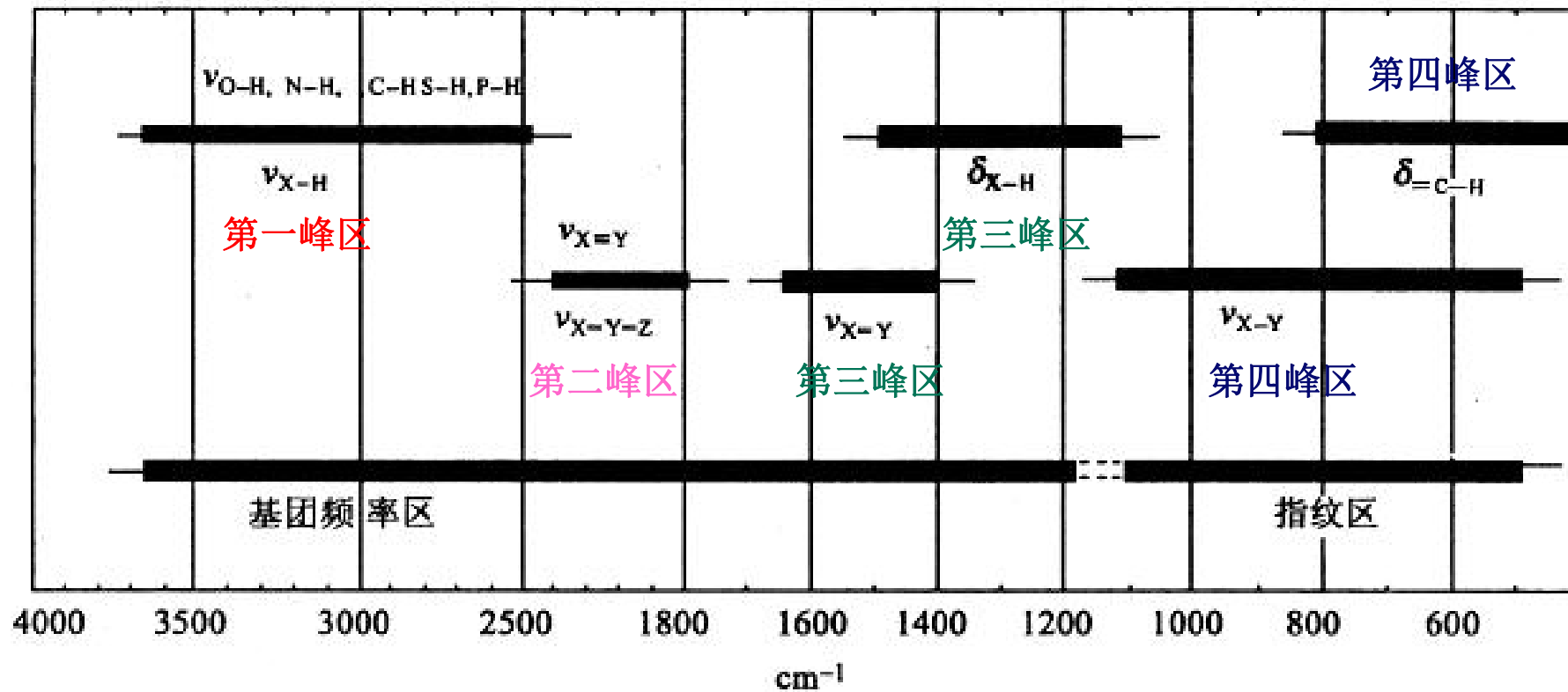


图5.13 各类振动的红外吸收频率范围

4.1 第一峰区(3700 ~ 2500cm⁻¹)

1. O—H伸缩振动

醇与酚：游离态， ν_{OH} 在3650 ~ 3590cm⁻¹，m。
多聚态， ν_{OH} 在~ 3350cm⁻¹，s，b。

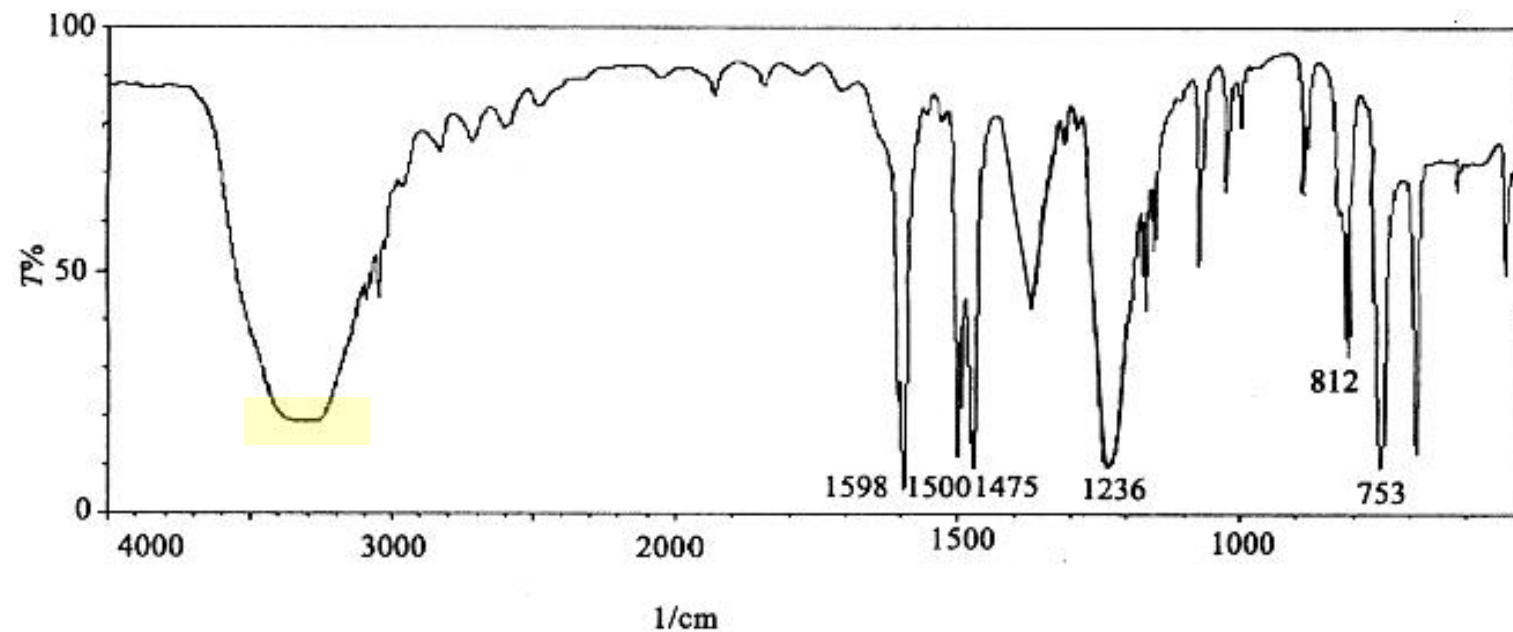


图5.12 液态苯酚的红外光谱

羧酸：常以二聚体形式存在， ν_{OH} 在 $3300 \sim 2500\text{cm}^{-1}$

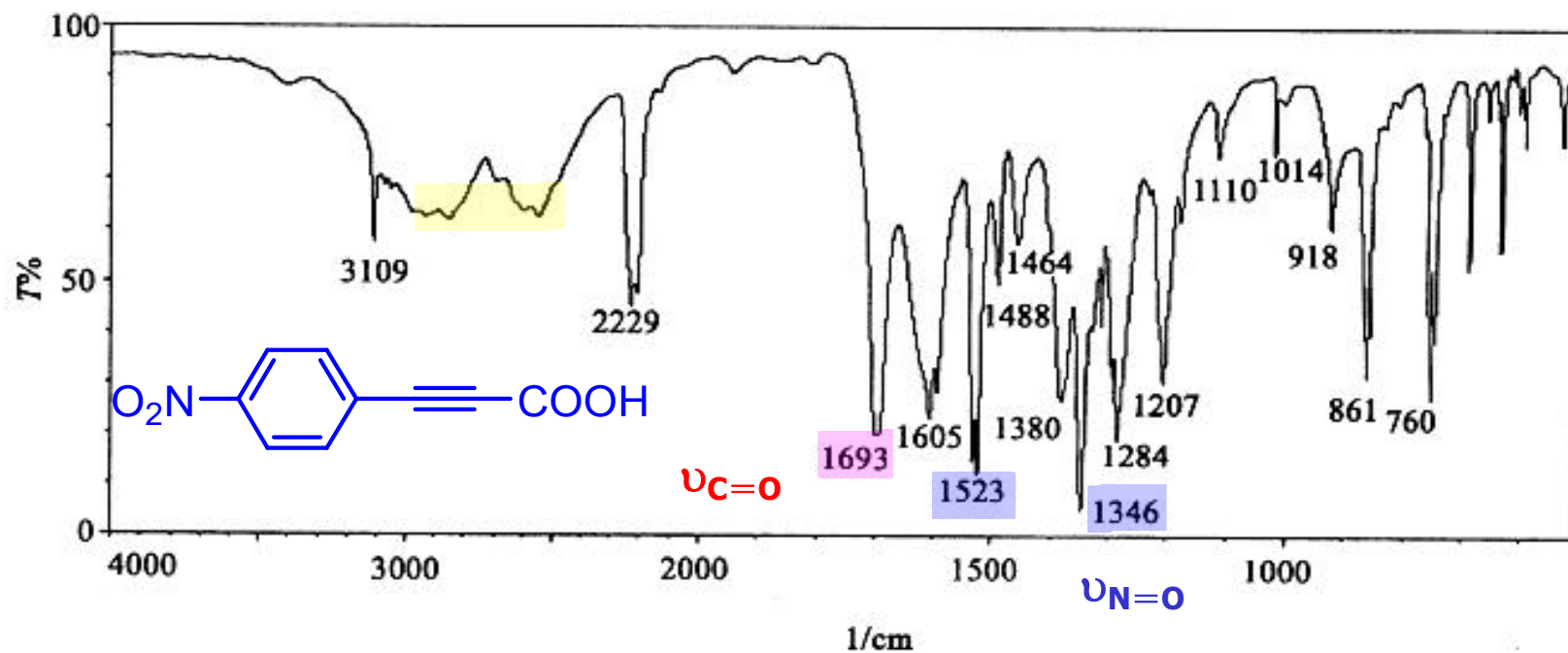


图5.14 对硝基苯基丙炔酸的红外光谱

2. N - H伸缩振动

胺类: ν_{NH} 在3500~3150 cm^{-1}

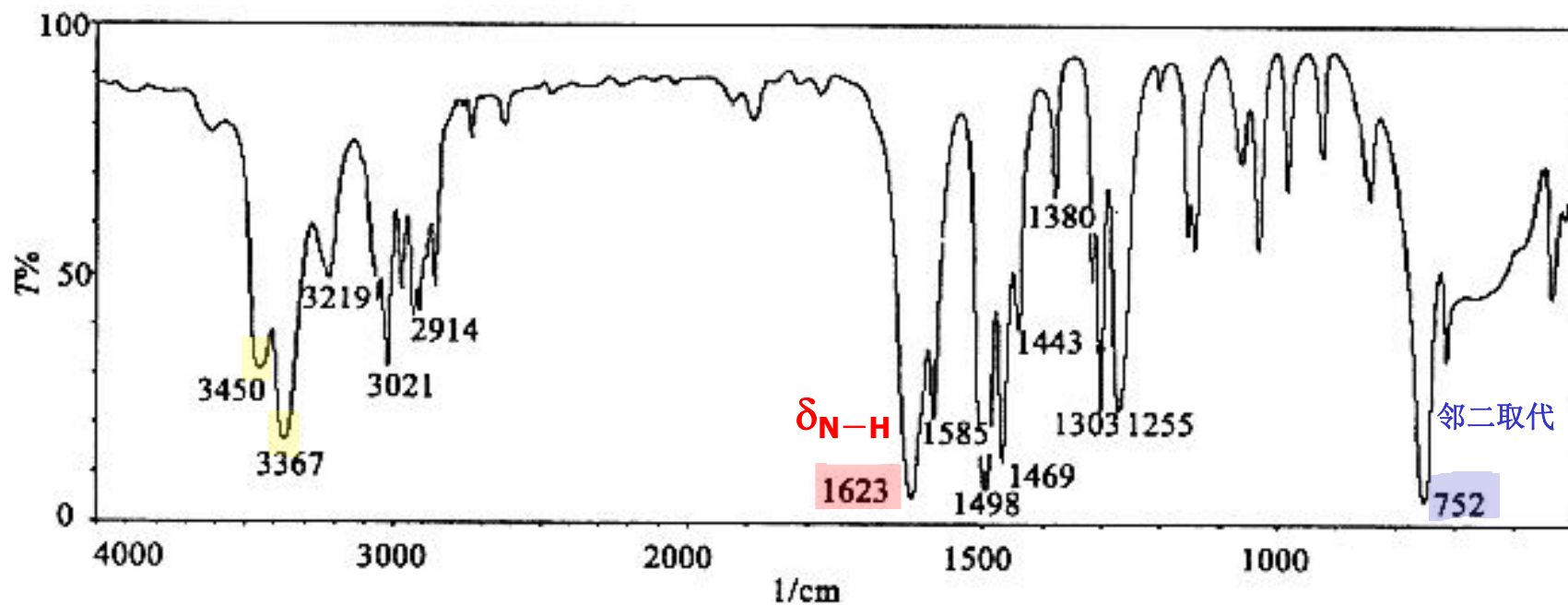


图5.15 邻甲基苯胺的红外光谱

酰胺类: ν_{NH} 在 $3500 \sim 3150\text{cm}^{-1}$

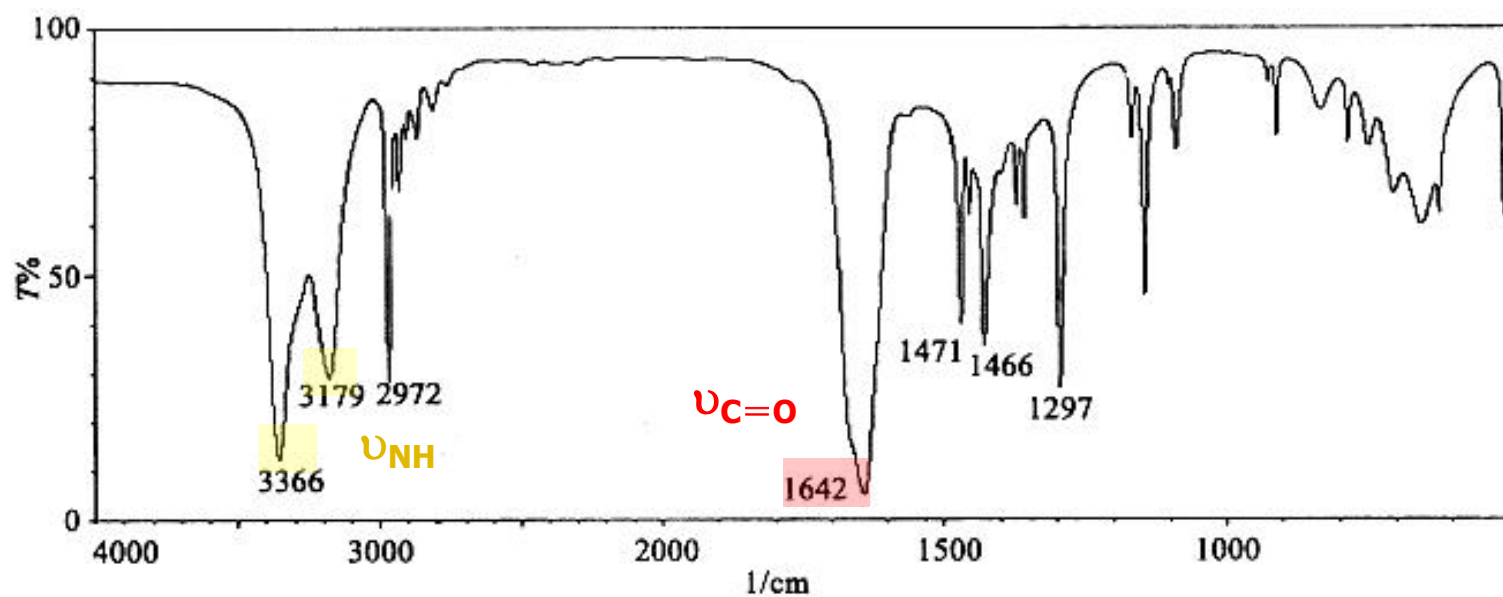


图5.16 2-甲基丙酰胺的红外光谱

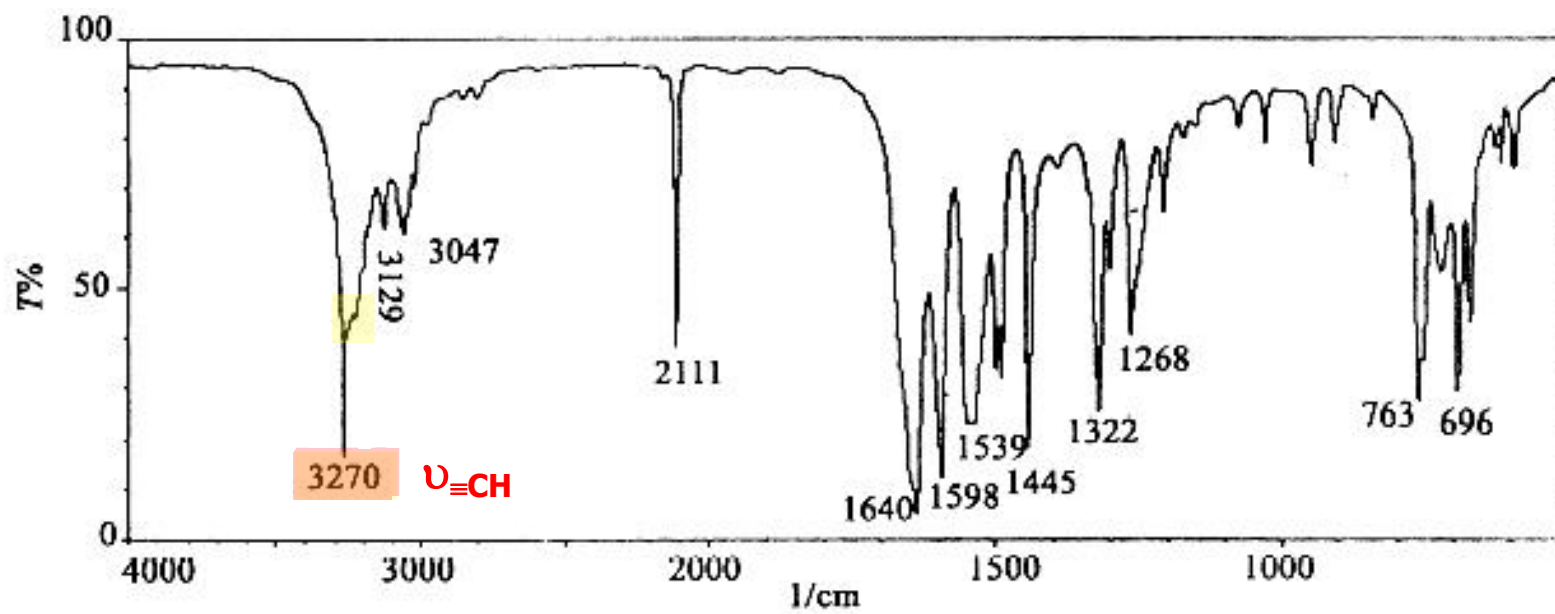


图5.17 N-苯基丙炔酰胺的红外光谱



铵盐

伯铵盐离子($-N^+H_3$): $3200 \sim 2250\text{cm}^{-1}$ 宽谱带

$2600 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 一个或几个中等强度谱带, 为泛频带, 有时不出现

$2200 \sim 2100\text{cm}^{-1}$ 弱谱带或不出现

仲铵盐离子($>N^+H_2$): $3000 \sim 2200\text{cm}^{-1}$ 强吸收, 宽谱带

$2600 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 有明显多重吸收带

叔铵盐离子($\equiv N^+H$): $2750 \sim 2200\text{cm}^{-1}$ 宽谱带

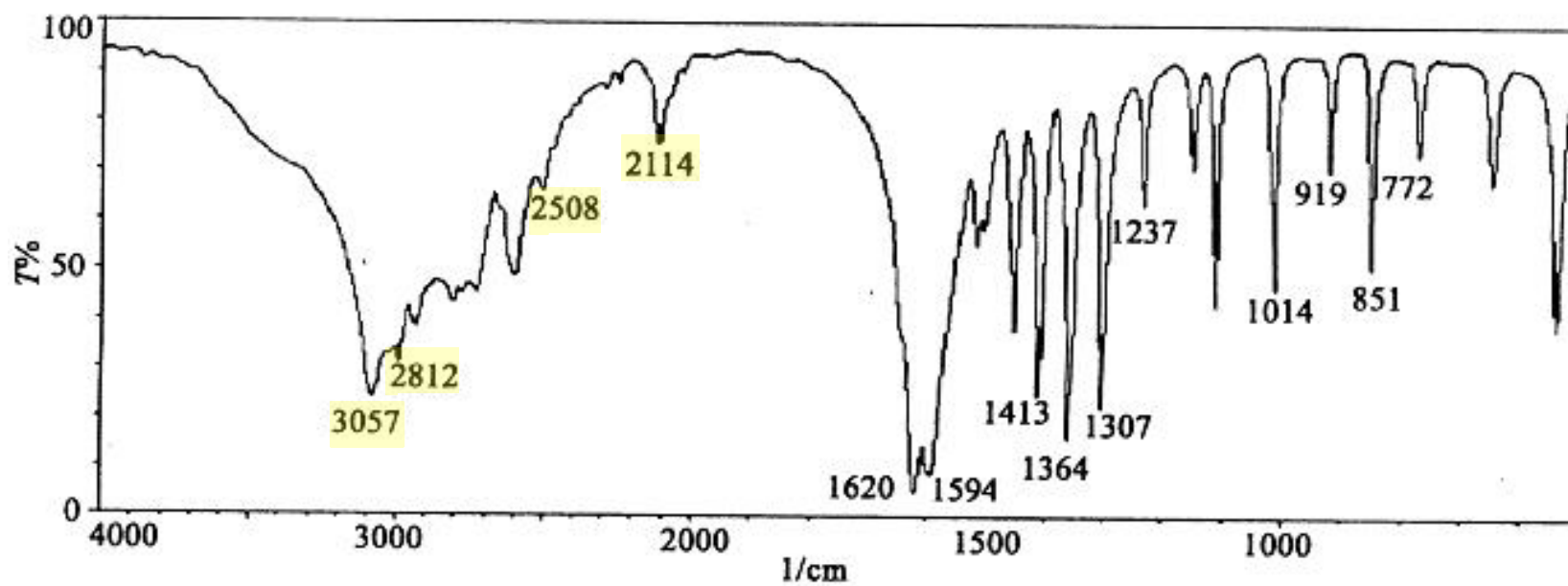
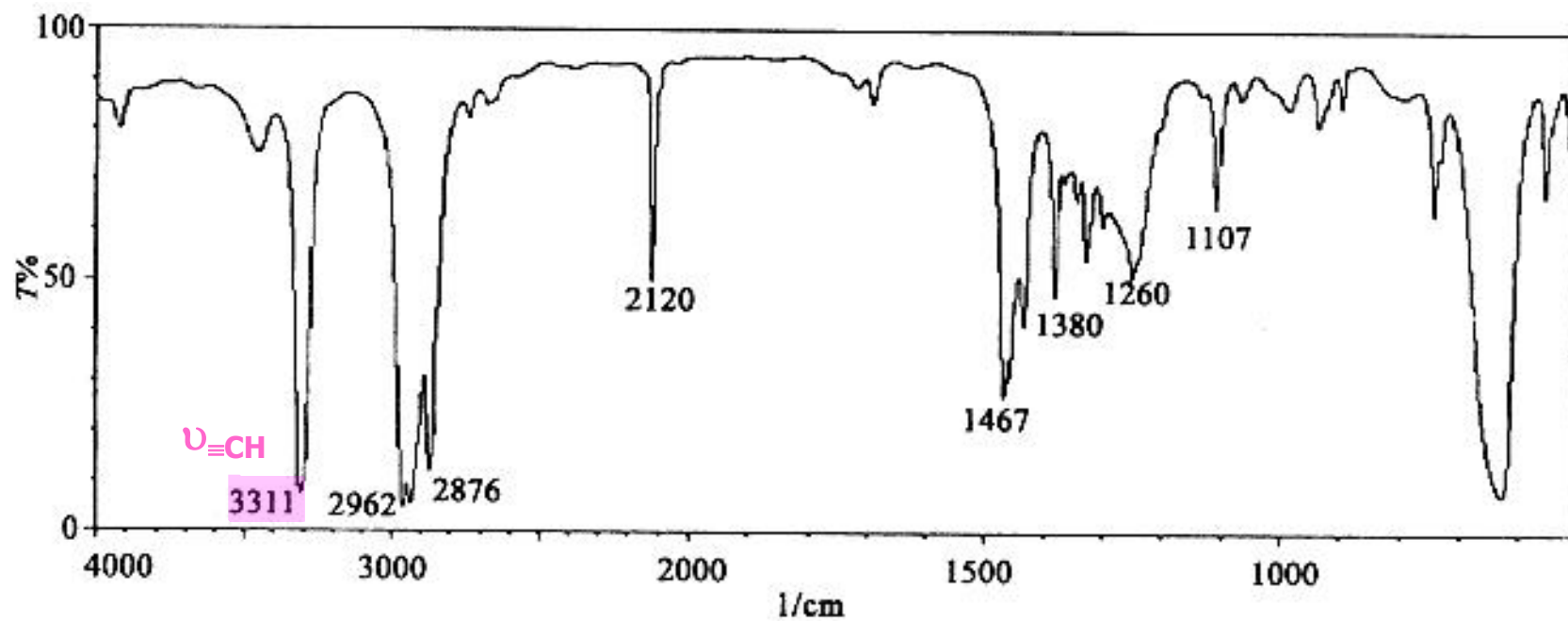


图5.18 L-丙氨酸的红外光谱

3. C - H伸缩振动

炔烃: $\nu_{\equiv\text{CH}} \sim 3300\text{cm}^{-1}$



5.19 1-己炔的红外光谱

烯烃: $\nu_{=CH}$ 3100 ~ 3000 cm^{-1}

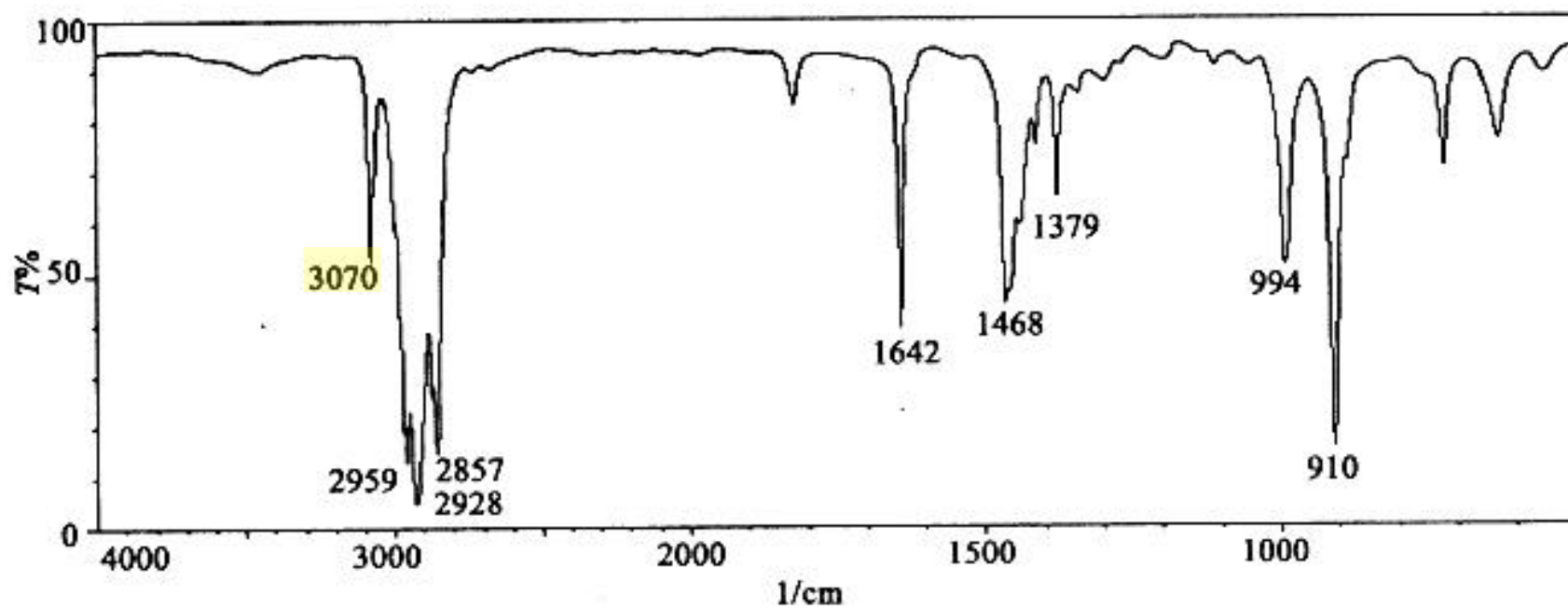


图5.20 1-辛烯的红外光谱

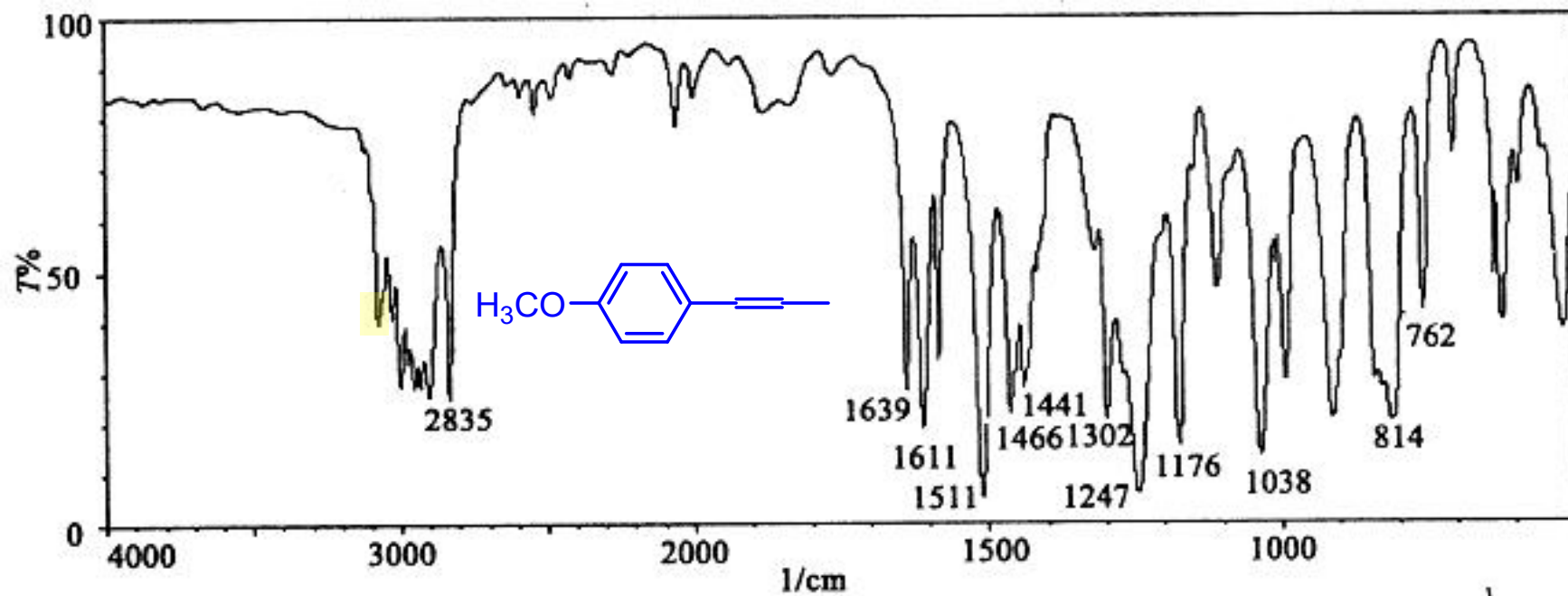


图5.21 对丙烯基苯甲醚的红外光谱

芳烃: $\nu_{\text{C-H}}$ 3100 ~ 3000 cm^{-1}

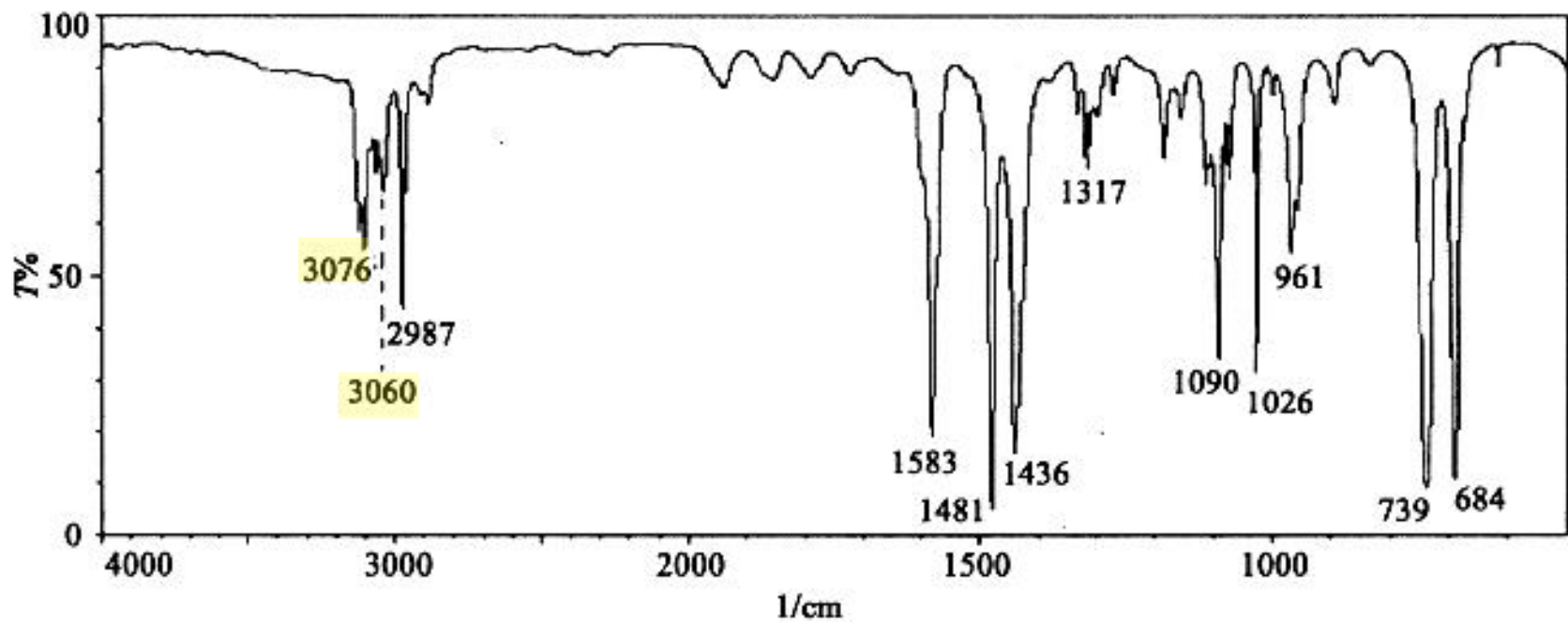



图5.22 硫代苯甲醚的红外光谱



饱和烃基: $\nu_{\text{CH}} 3000 \sim 2700 \text{cm}^{-1}$

$\text{C}-\text{CH}_3$: $\nu_{\text{as}} 2960 \pm 15 \text{cm}^{-1}(\text{s})$, $\nu_{\text{s}} 2870 \pm 15 \text{cm}^{-1}(\text{m})$

$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$: $\nu_{\text{as}} 2926 \pm 5 \text{cm}^{-1}(\text{s})$, $\nu_{\text{s}} 2850 \pm 5 \text{cm}^{-1}(\text{s})$

$>\text{CH}-$: $\nu \sim 2890 \text{cm}^{-1}$

醛基: ν_{CH} 2850 ~ 2720 cm^{-1}

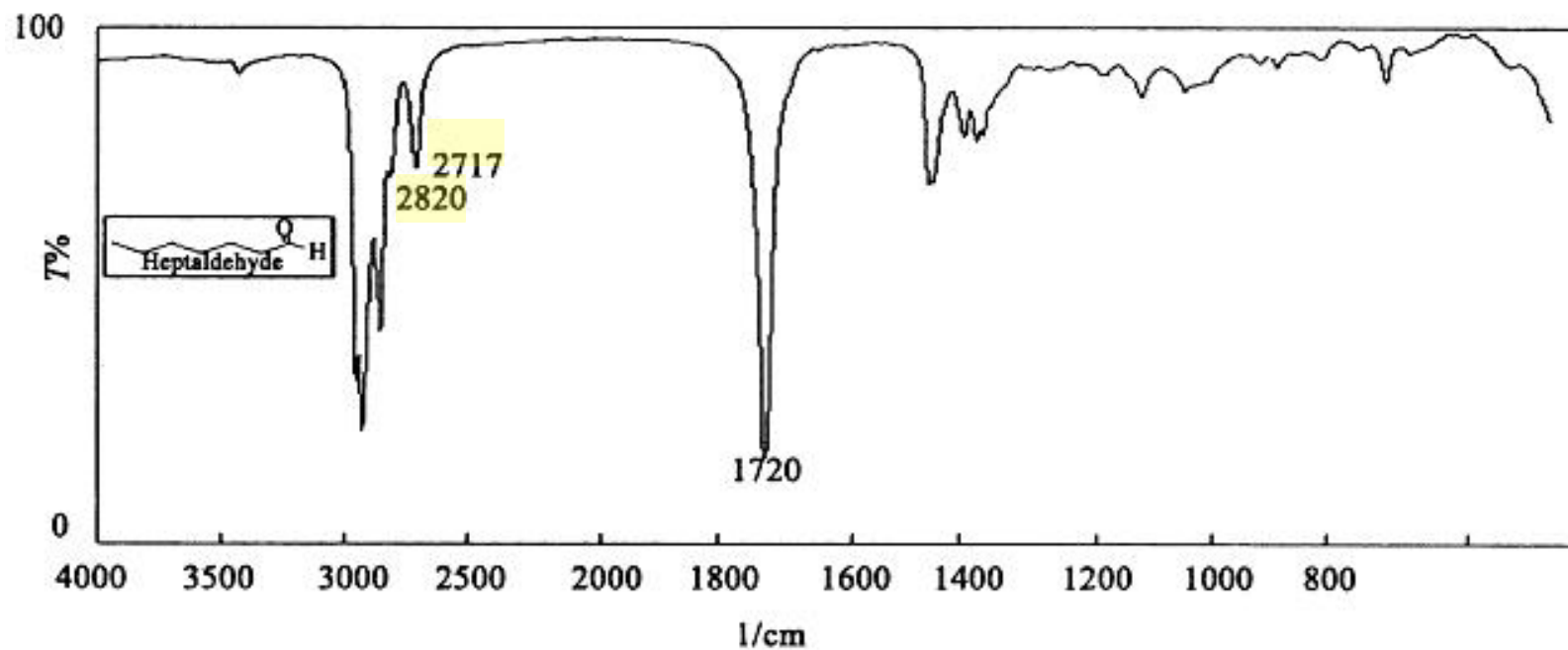


图5.23 庚醛的红外光谱

巯基: ν_{SH} 2600 ~ 2500 cm^{-1}

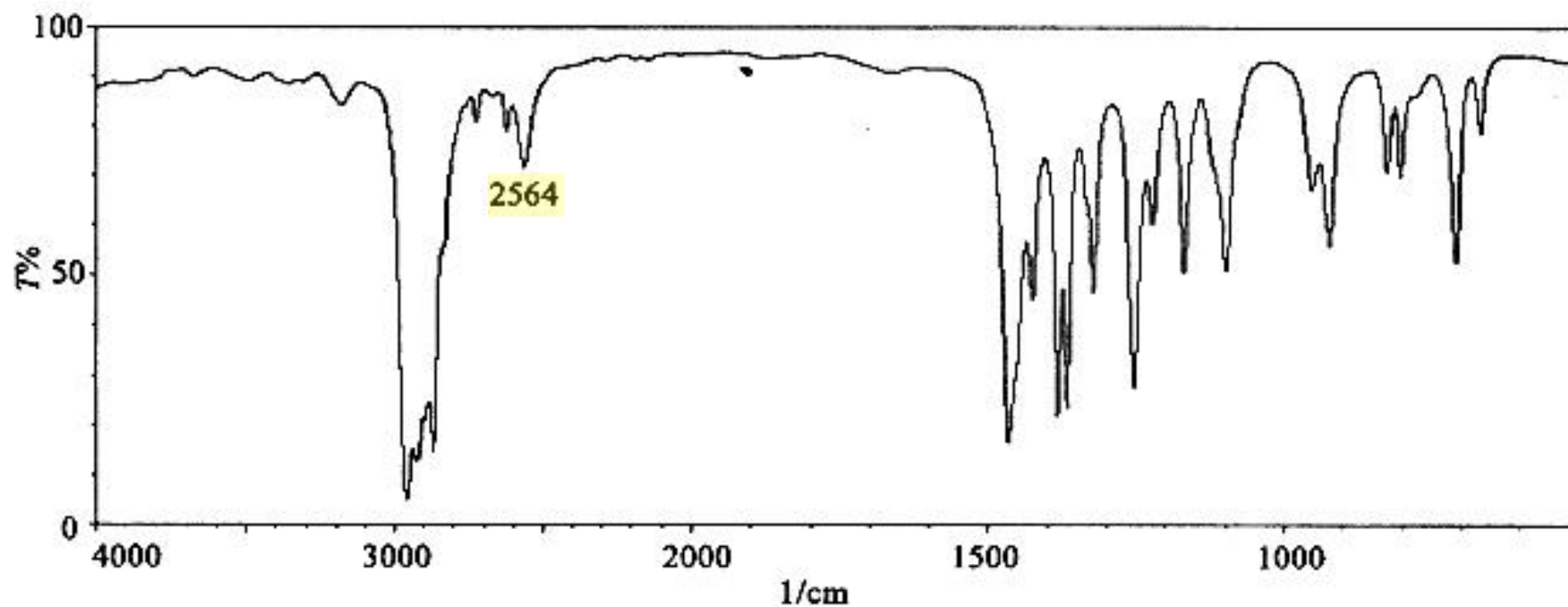


图5.24 2-甲基丙硫醇的红外光谱

4.2 第二峰区(2500 ~ 1900cm⁻¹)

1. C≡C伸缩振动: 2280 ~ 2100cm⁻¹

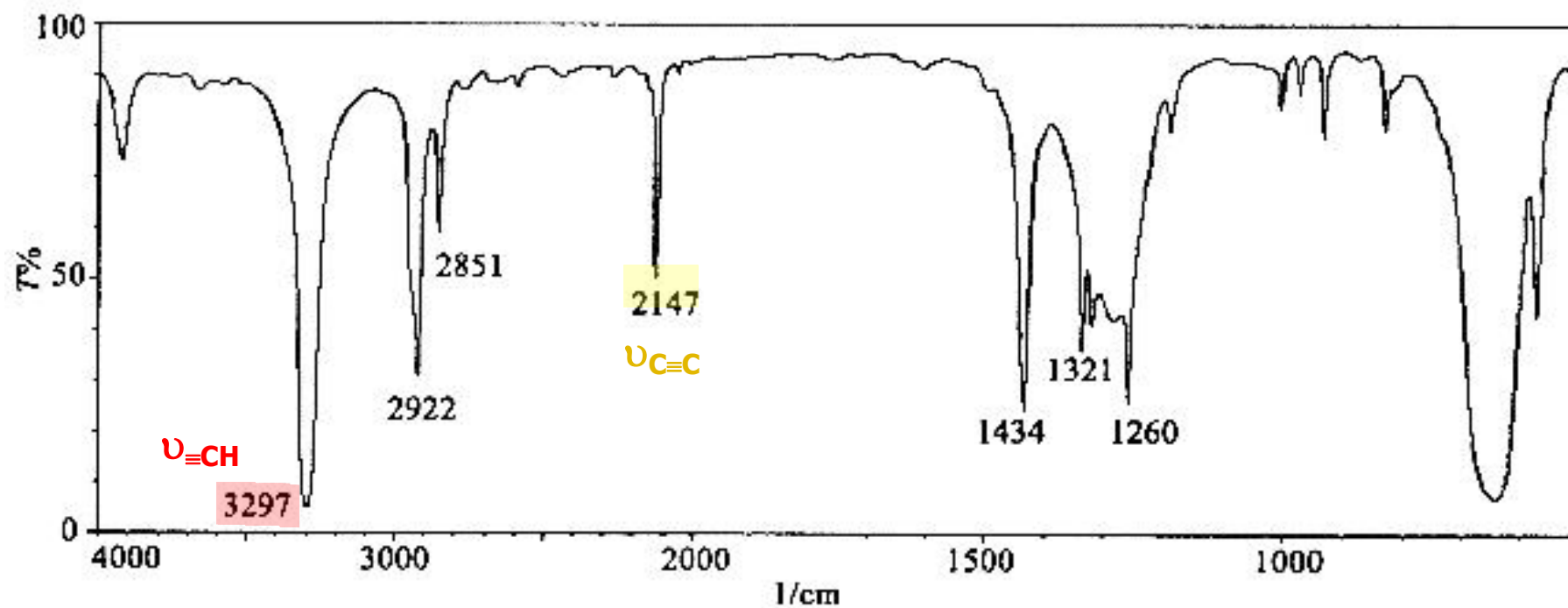


图5.25 1,5-己二炔的红外光谱

2. C≡N伸缩振动：2250 ~ 2240cm⁻¹

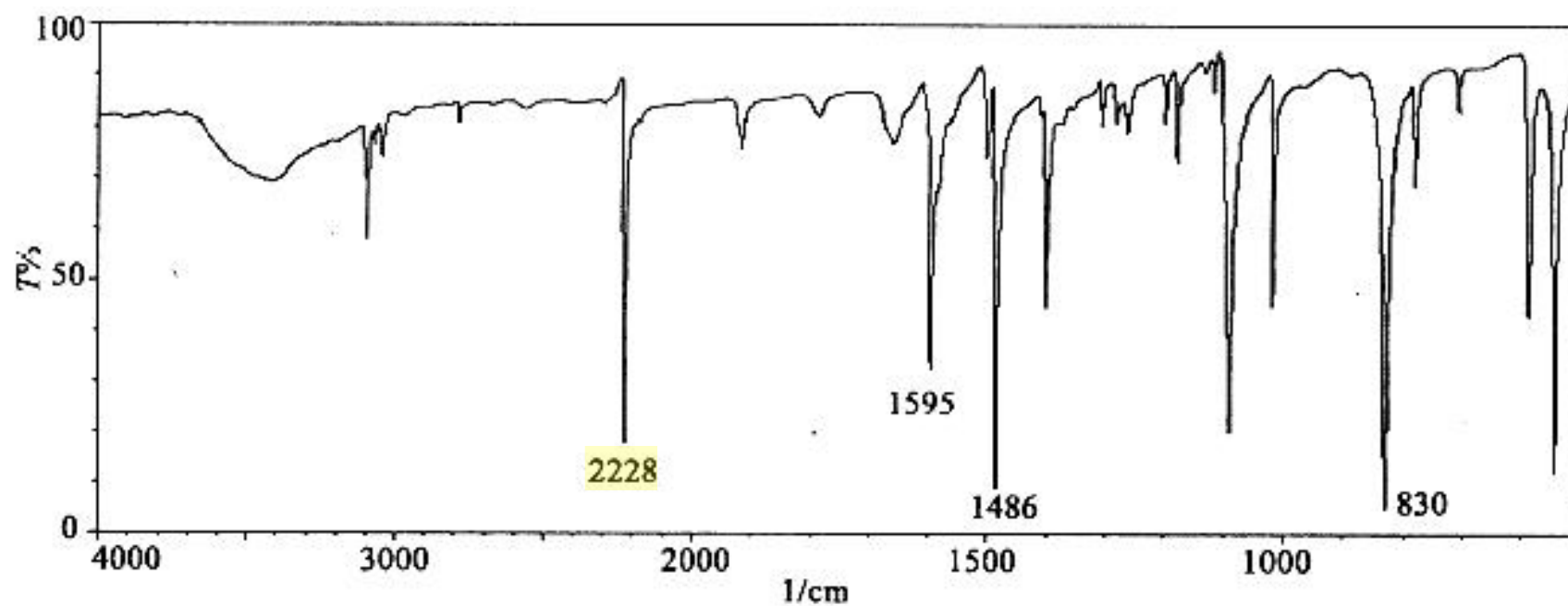


图5.26 对氯苯腈的红外光谱

3. 重氮盐的伸缩振动: $2290 \sim 2240\text{cm}^{-1}$
累积双键的伸缩振动: $2300 \sim 2100\text{cm}^{-1}$

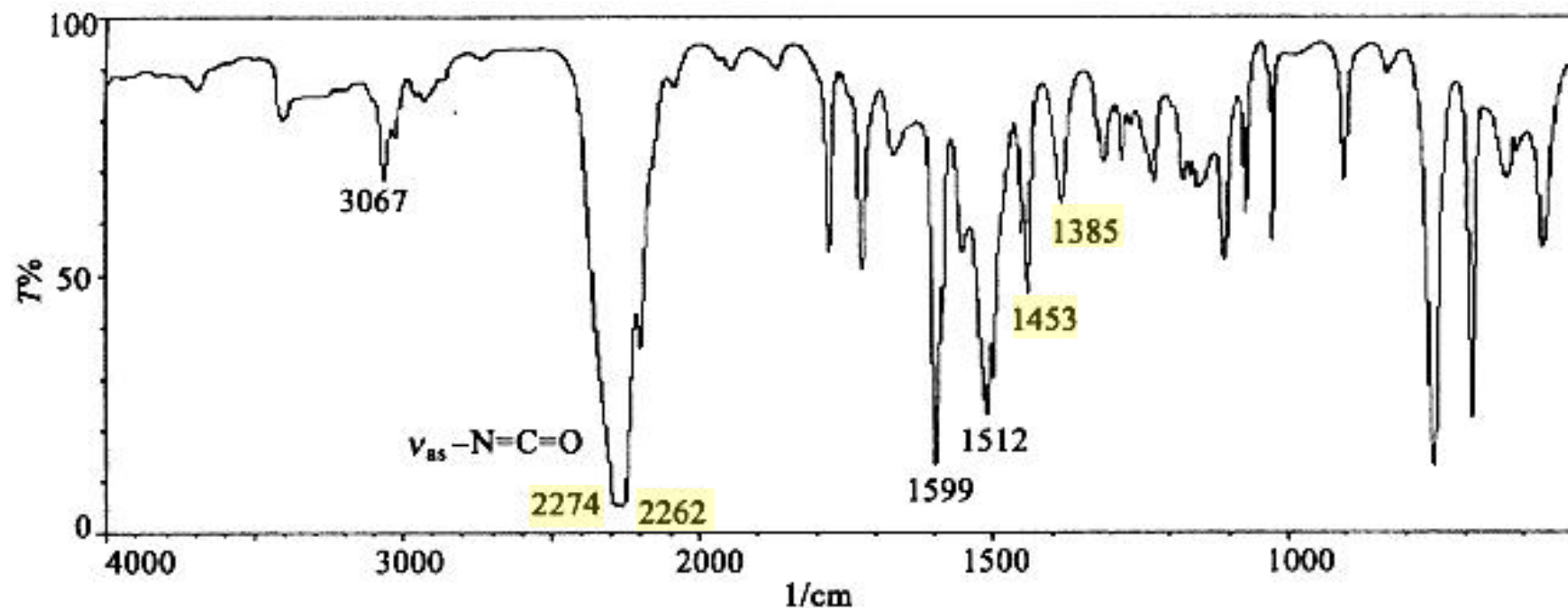


图5.27 异氰酸苯酯的红外光谱

表5-6 重氮盐及累积双键伸缩振动的特征吸收带

类别	基团	谱带位置(cm^{-1})	谱带强度	注
重氮盐	$-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$	2280 ~ 2240	s	
异氰酸酯	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2275 ~ 2250	s	ν_{as}
		1450 ~ 1370	w	ν_{s}
丙二烯	$\text{>C}=\text{C}=\text{C}<$	2100 ~ 1950	m	ν_{as}
		1070 左右	w	ν_{s}
烯酮类	$\text{>C}=\text{C}=\text{O}$	2150 左右		ν_{as}
		1120 左右		ν_{s}
异腈类	$-\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{-}{\text{C}}$	2200 ~ 2100	s	
叠氮类	$-\overset{-}{\text{N}}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$	2160 ~ 2120	s	ν_{as}
		1350 ~ 1180	w	ν_{s}
硫代氰酸酯	$-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	2175 ~ 2140	s	
异硫代氰酸酯	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	2140 ~ 1990	s	
烯亚胺	$\text{>C}=\text{C}=\text{N}$	2000 左右	m	



4. X - H(X: B, P, Se, Si)键的伸缩振动

ν_{BH} : 2640~2350 cm^{-1}

ν_{PH} : 2450~2280 cm^{-1}

ν_{SeH} : 2300~2280 cm^{-1}

ν_{SiH} : 2360~2100 cm^{-1}

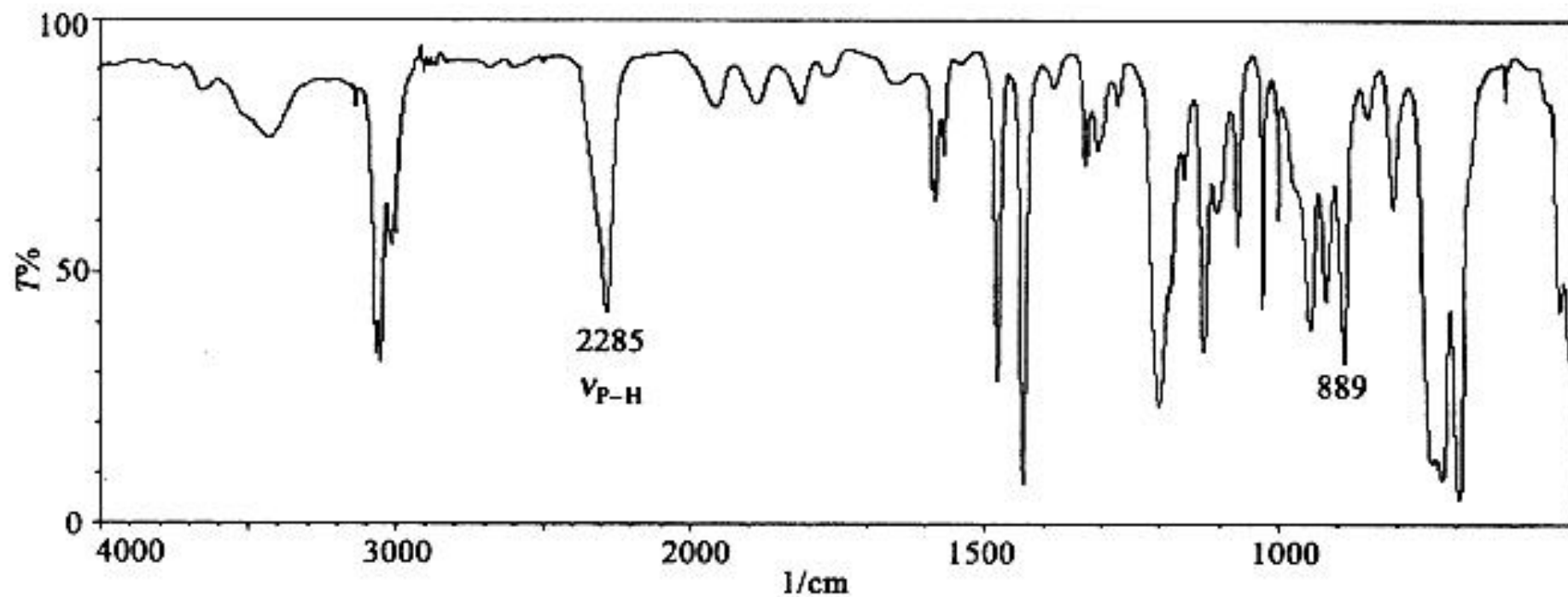


图5.28 二苯基膦化氢的红外光谱

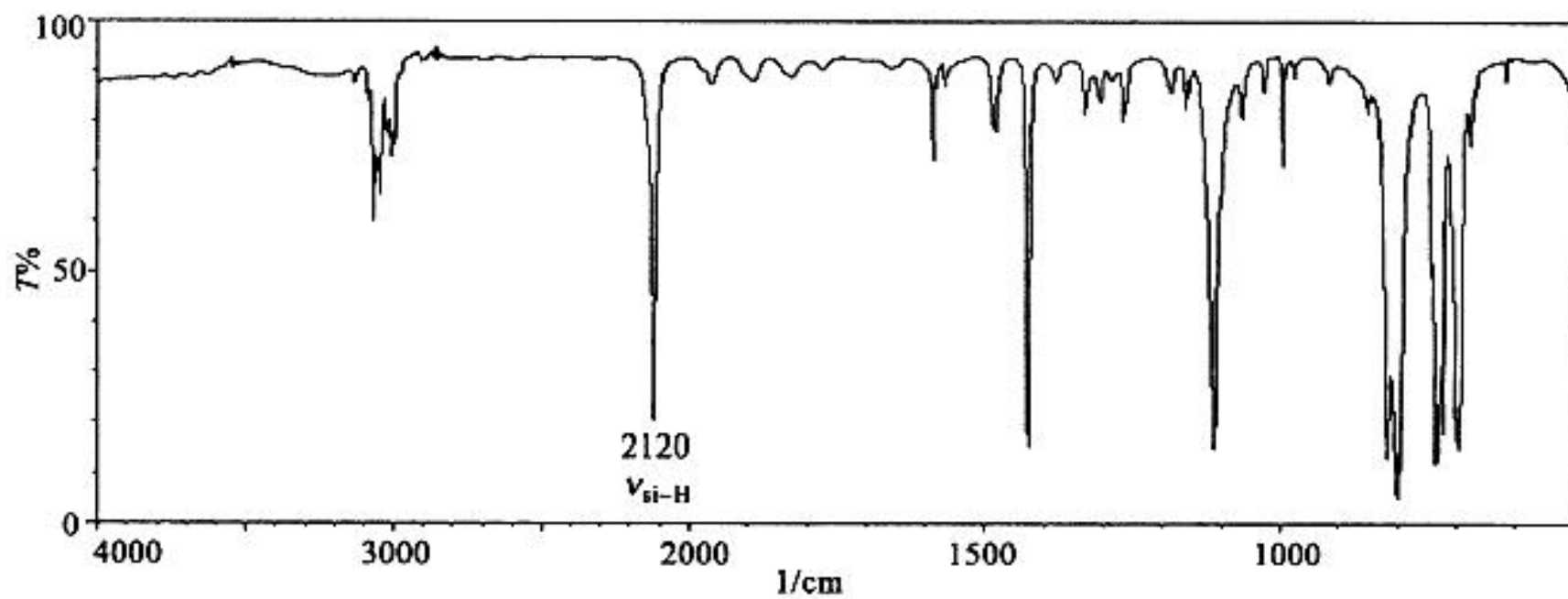
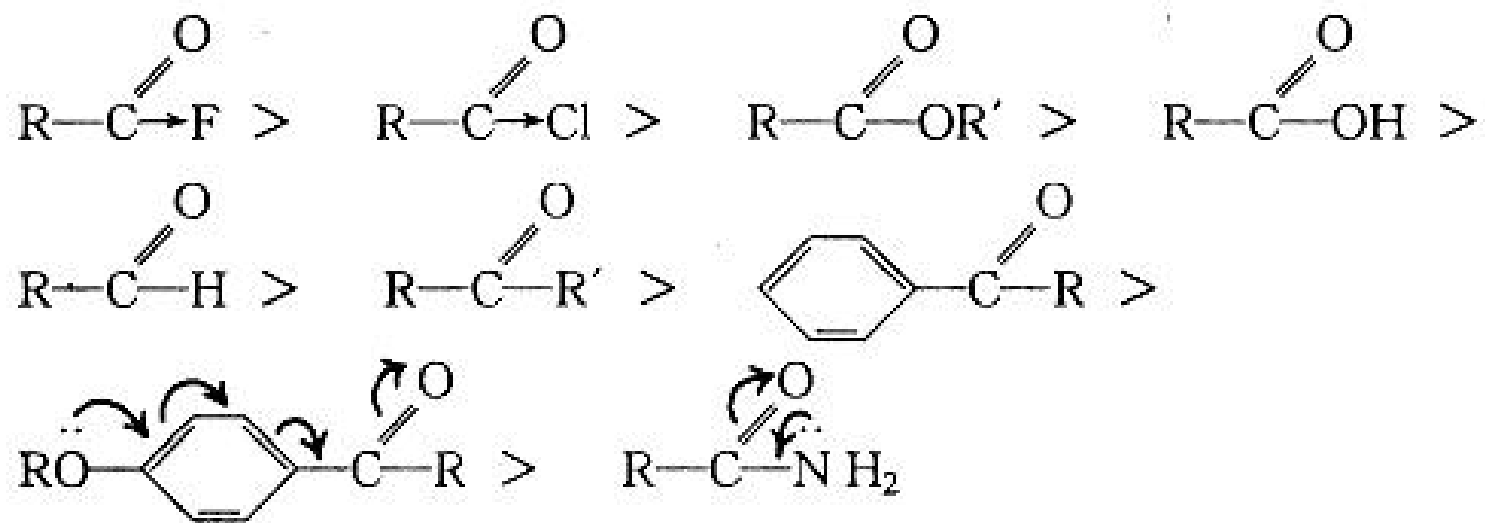


图5.29 三苯基硅烷的红外光谱

4.3 第三峰区(1900 ~ 1500cm⁻¹)

1. C=O伸缩振动



酰卤

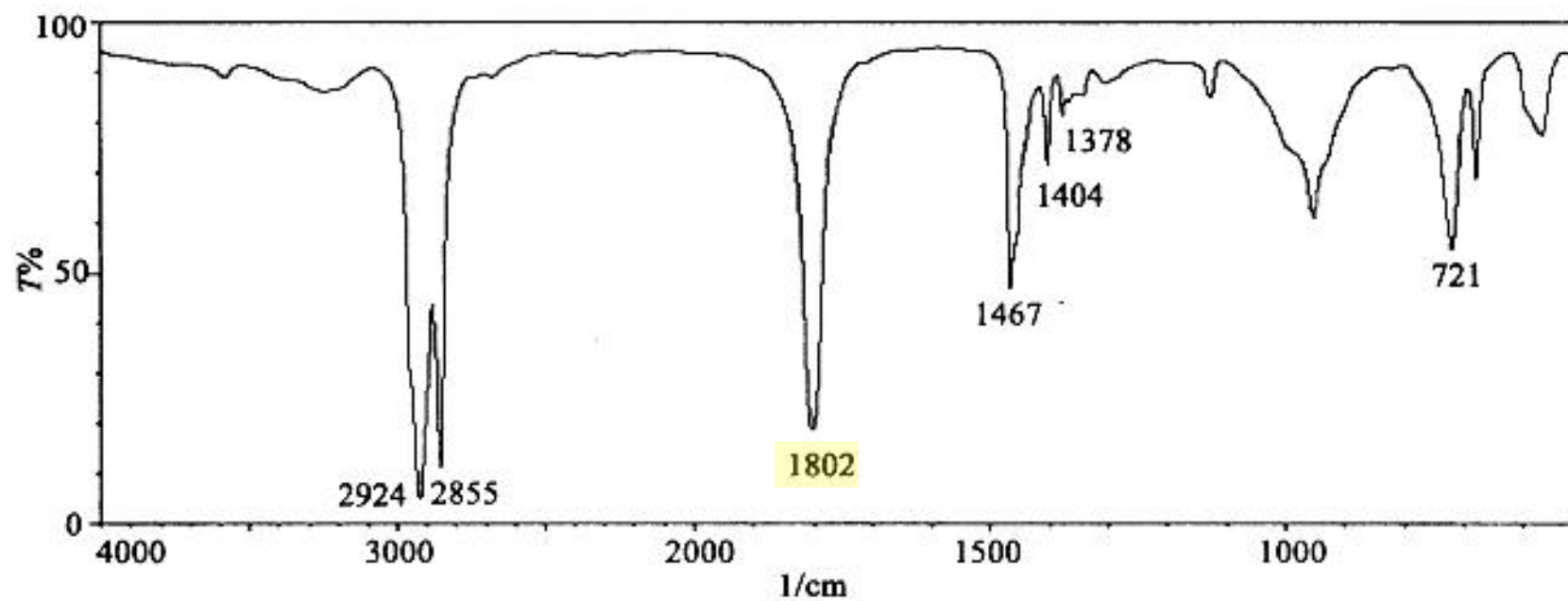


图5.30 硬酯酰氯的红外光谱

酸酐:

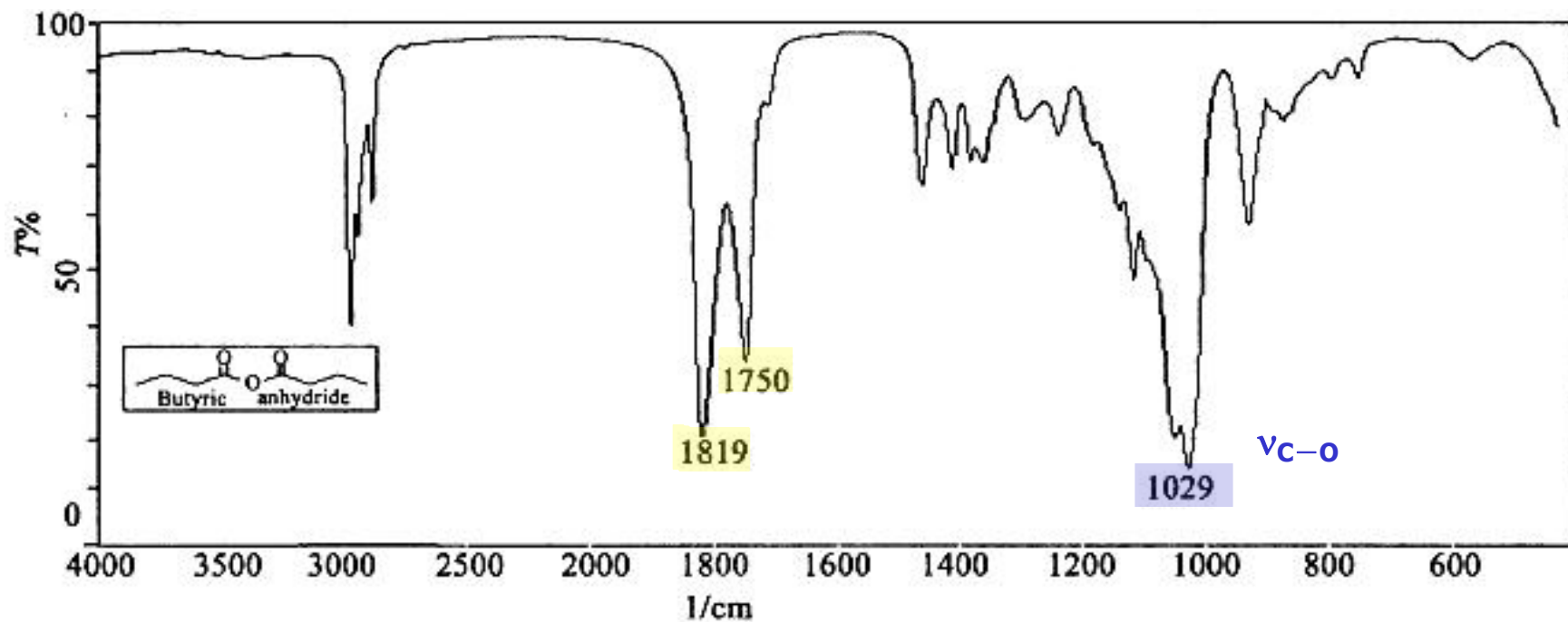


图5.31 丁酸酐的红外光谱

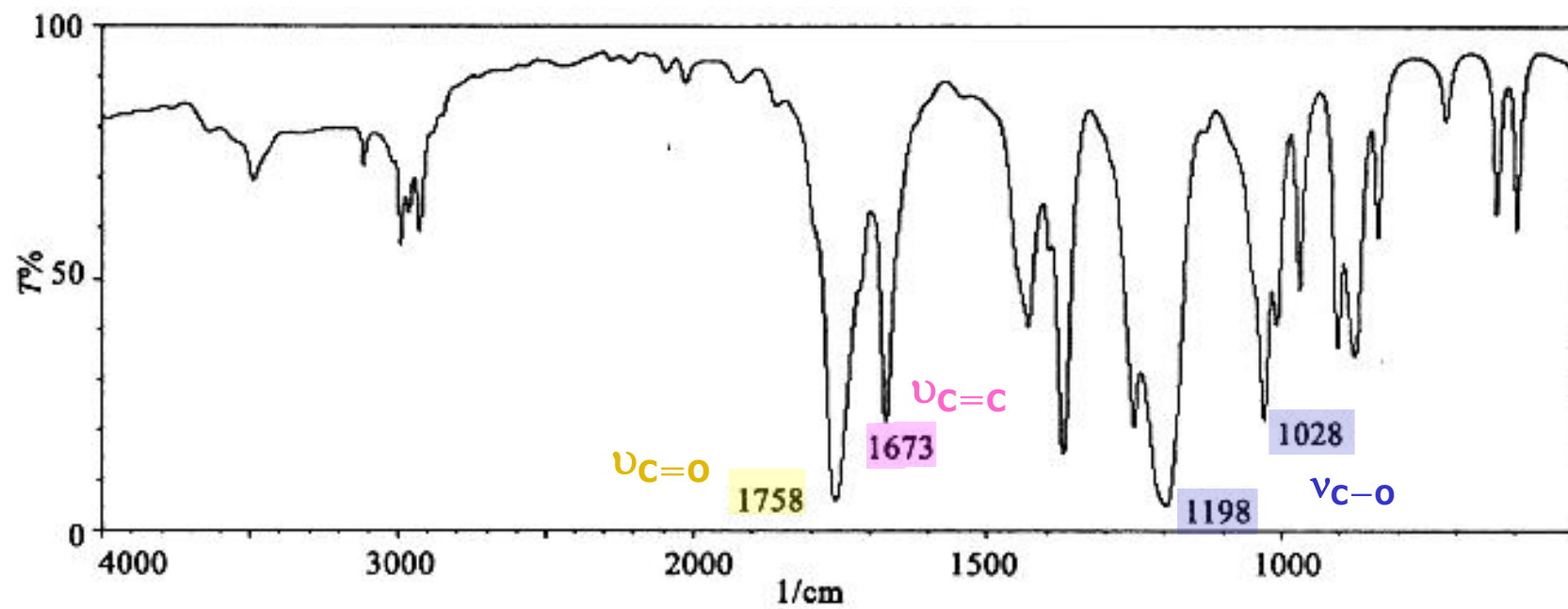


图5.32 醋酸异丙烯酯的红外光谱

醛

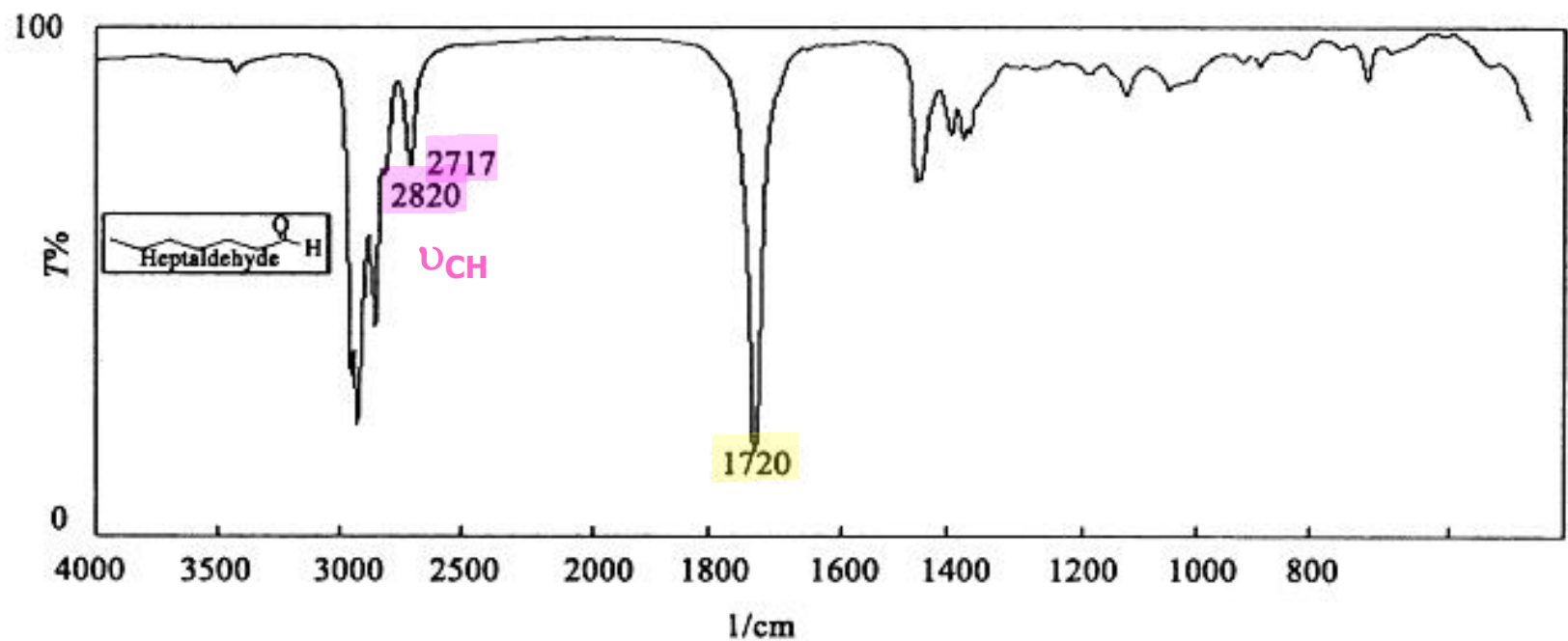


图5.23 庚醛的红外光谱

酮

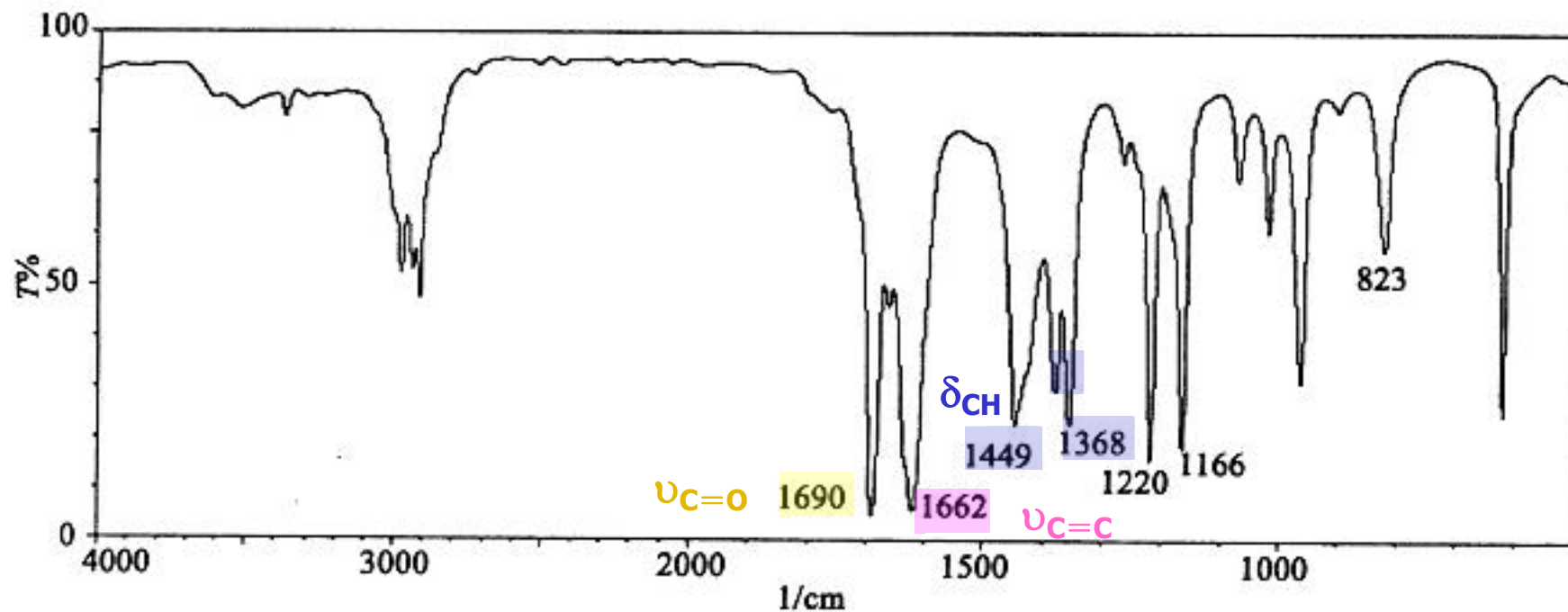


图5.33 异丙叉丙酮的红外光谱



酰胺

- 酰胺I带——C=O伸缩振动：
1690 ~ 1630 cm^{-1} ; ~ 1650 cm^{-1} (缔合)
- 酰胺II带——N - H弯曲振动：
 - ☯ 伯酰胺：~ 1600 cm^{-1} (游离) ; ~ 1640 cm^{-1} (缔合)
 - ☯ 仲酰胺：~ 1530 cm^{-1} (游离) ; ~ 1550 cm^{-1} (缔合)
- 酰胺III带——C - N伸缩振动：
~ 1260 cm^{-1} (游离) ; ~ 1300 cm^{-1} (缔合)



环羰基

表5-7 环羰基的伸缩振动(cm^{-1})

类 别	内 酯	环 酮	内酰胺
六元环	1735	1715	1670
五元环	1770	1745	1700
四元环	1840	1780	1745

2. C = C伸缩振动: 1680 ~ 1610 cm⁻¹

烯烃

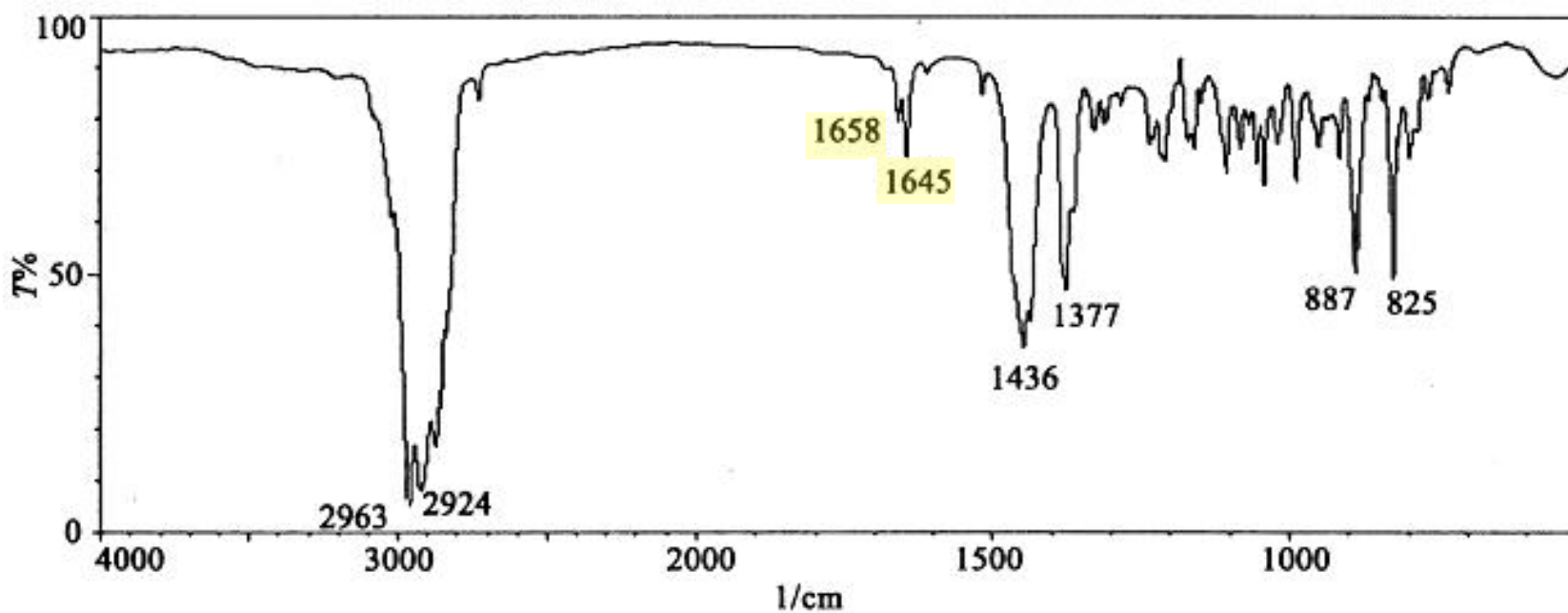
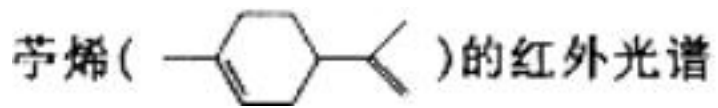


图5.34



3. 芳环骨架振动：1600 ~ 1450 cm^{-1}

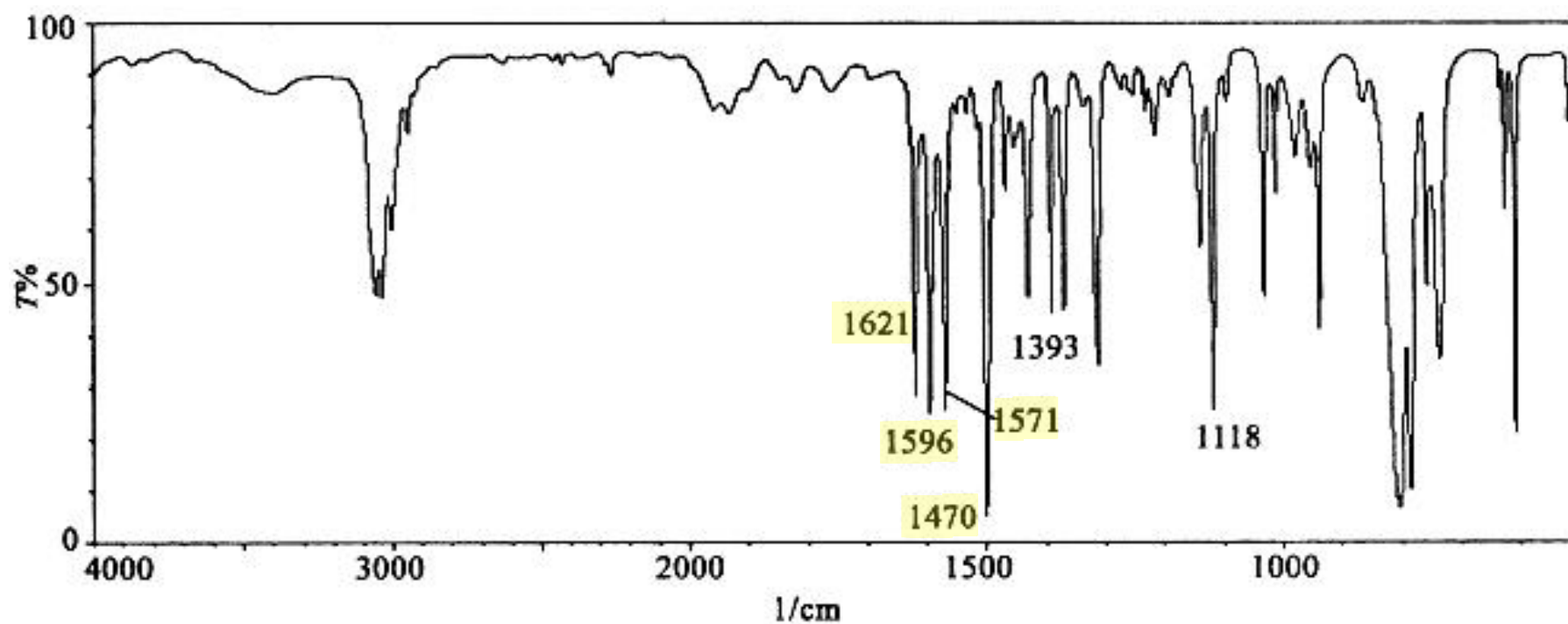


图5.35 喹啉的红外光谱



4. 硝基、亚硝基化合物: N = O伸缩振动

- 脂肪族硝基化合物:

ν_{as} 1580 ~ 1540 cm^{-1} ; ν_s 1380 ~ 1340 cm^{-1}

- 芳香族硝基化合物:

ν_{as} 1550 ~ 1500 cm^{-1} ; ν_s 1360 ~ 1290 cm^{-1}

- 亚硝基化合物:

1600 ~ 1500 cm^{-1}

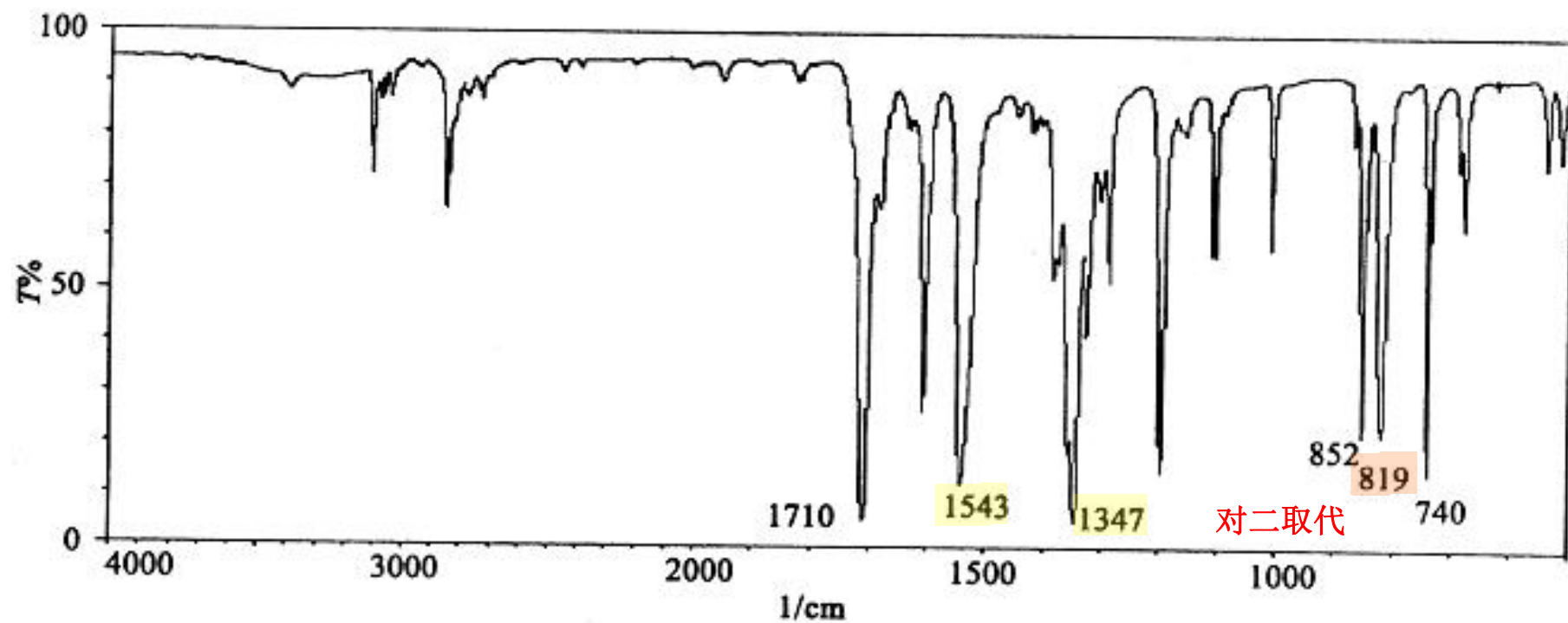


图5.36 对硝基苯甲醛的红外光谱



5. 胺类化合物: N - H弯曲振动

- **伯胺:**

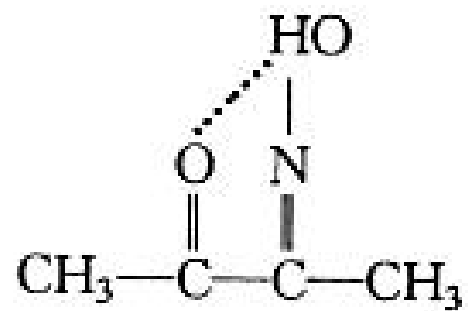
1640~1560 cm^{-1}

- **仲胺:**

1580~1490 cm^{-1}



6. C = N 伸缩振动: $1680 \sim 1640\text{cm}^{-1}$



$\nu_{\text{C=O}} 1676\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} 1642\text{cm}^{-1}$

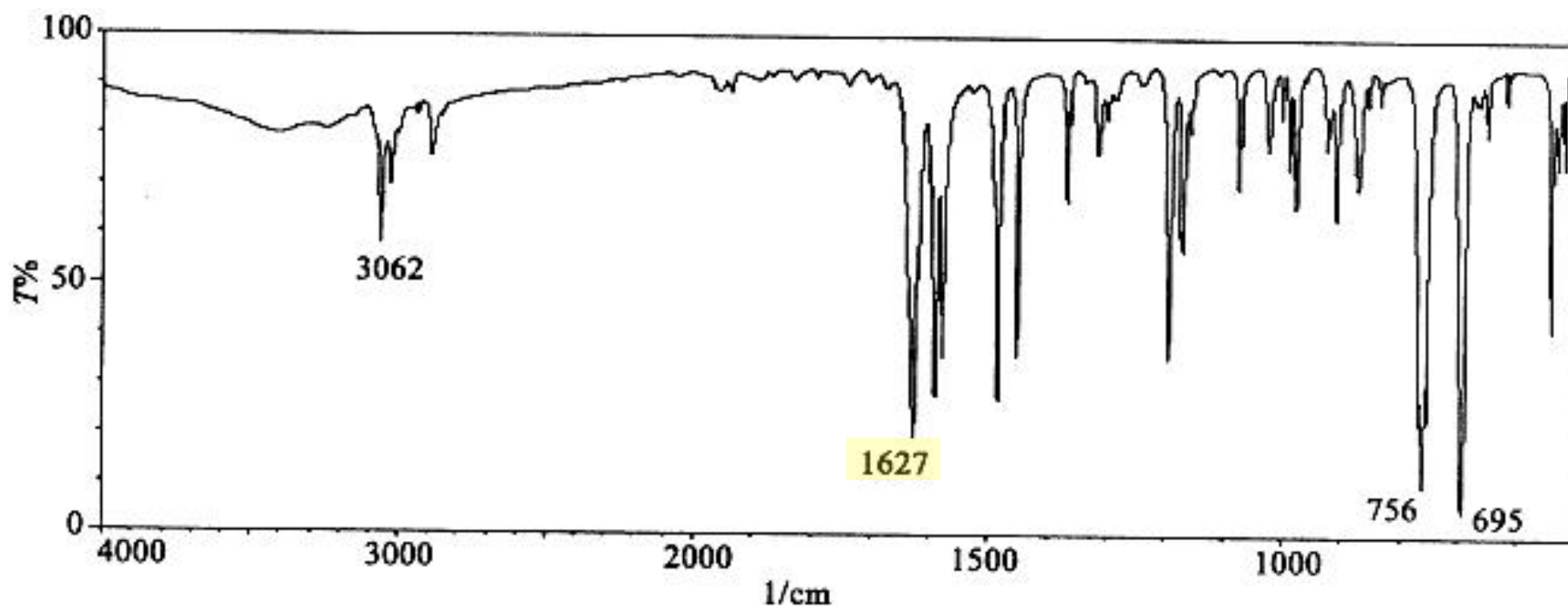


图5.37 苯甲叉基苯胺的红外光谱($\text{PhCH} = \text{NPh}$)



4.4 第四峰区($1500 \sim 600\text{cm}^{-1}$)—指纹区

虽然指纹区谱带短数目多，一般难以分清各个谱带的归属，但谱带的形状受分子结构的影响很大，可以反映出分子结构上的微小差别，除对映异构外，每种化合物都会有些不同，就如同人的指纹一样。这对用已知物鉴别未知物非常重要。



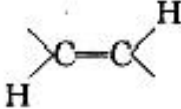
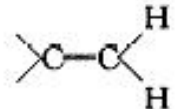
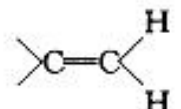
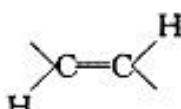
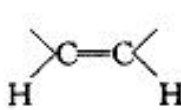
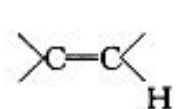
I. C - H弯曲振动

烷烃:

- ☼ -CH₃: $\delta^{as} \sim 1450\text{cm}^{-1}(\text{m})$, $\delta^s \sim 1380\text{cm}^{-1}(\text{w})$
- ☼ -CH(CH₃)₂: $\sim 1450\text{cm}^{-1}$, $\sim 1390\text{cm}^{-1}$, $\sim 1370\text{cm}^{-1}$
- ☼ >CH- : $\sim 1340\text{cm}^{-1}(\text{w})$

烯烃

表5-8 烯烃的 $\nu_{C=C}$ 及 $=C-H$ 面外弯曲振动(cm^{-1})

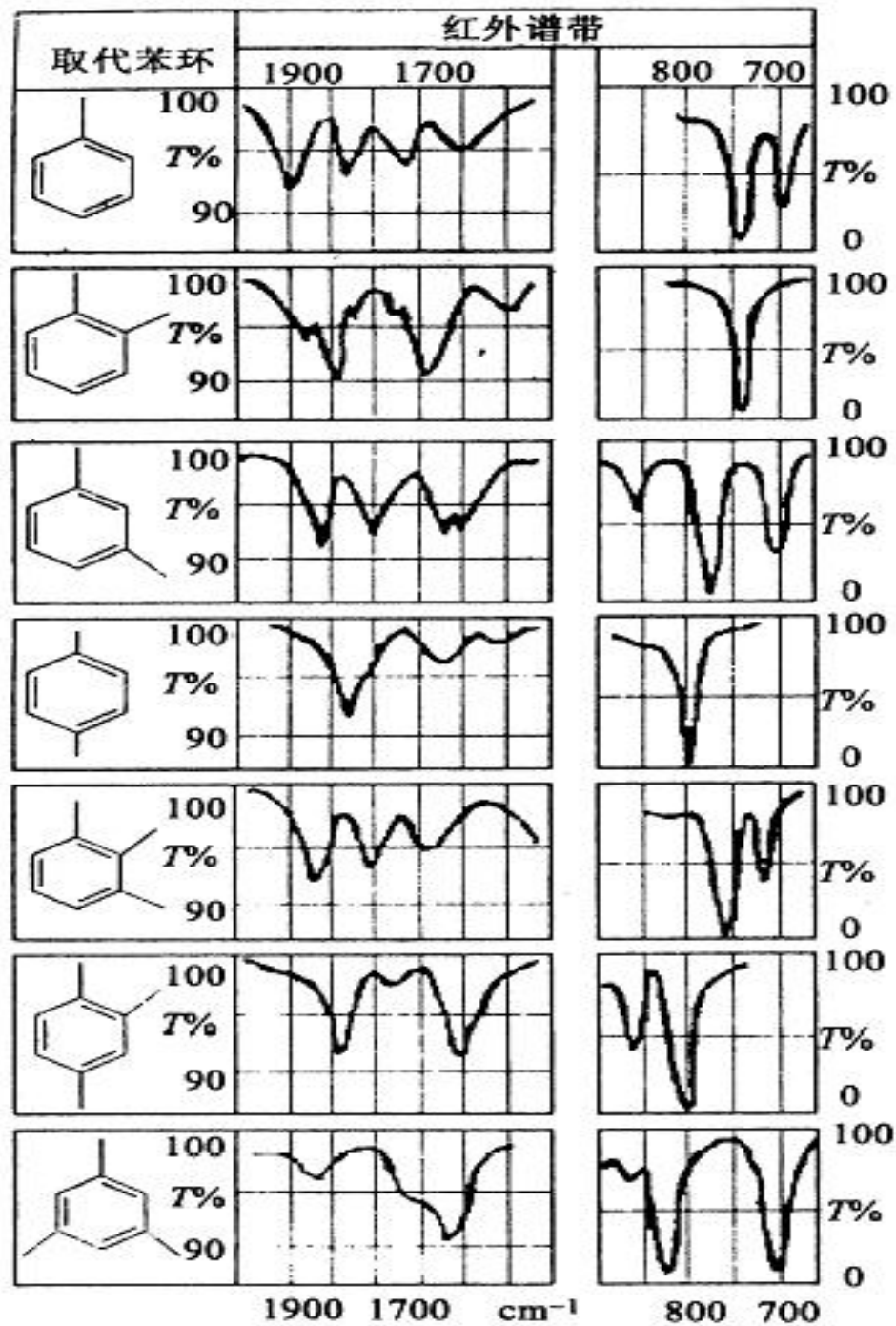
类别	$\nu_{C=C}$	$\delta_{=C-H}$ (面外)	注	图号
$RCH=CH_2$	$\sim 1645(m)$	$\sim 990(s)$		6.20
		$\sim 910(s)$		6.20
$RR'C=CH_2$	$\sim 1655(m)$	$\sim 890(s)$		6.32
$RCH=CHR'$ (反式)	$\sim 1670(w)$	$\sim 970(s)$		6.21
$RCH=CHR'$ (顺式)	$\sim 1600(m)$	$730 \sim 675(m)$		-
$RR'C=CHR'$	$\sim 1670(w \sim m)$	$840 \sim 800(s)$		6.34
$RR'C=CR''R''$	$\sim 1670(w)$			



芳烃

表5-9 芳烃的C - H面外弯曲振动(cm^{-1})

类 型	$\delta_{\text{C-H}}$
5 个氢相邻(单取代)	- 750(s), - 700(s)
4 个邻接的氢(邻二取代)	770 ~ 735(s)
3 个邻接的氢(间二取代)	810 ~ 750(s), 710 ~ 690(s)
2 个邻接的氢(对二取代)	860 ~ 800(s)





2. C - O伸缩振动

- 醇、酚：1250 ~ 1000 cm^{-1}

伯醇、 α -不饱和仲醇：~ 1050 cm^{-1}

仲醇及 α -不饱和叔醇：~ 1100 cm^{-1}

叔醇：~ 1150 cm^{-1}

酚：~ 1200 cm^{-1}



2. C - O伸缩振动

- 醚: 1250 ~ 1050 cm^{-1}
- 环醚: 1260 ~ 780 cm^{-1}
- 缩醛、缩酮: 1250 ~ 1050 cm^{-1}
- 酯: 1300 ~ 1050 cm^{-1}
- 酸酐: 1300 ~ 1050 cm^{-1}

醚

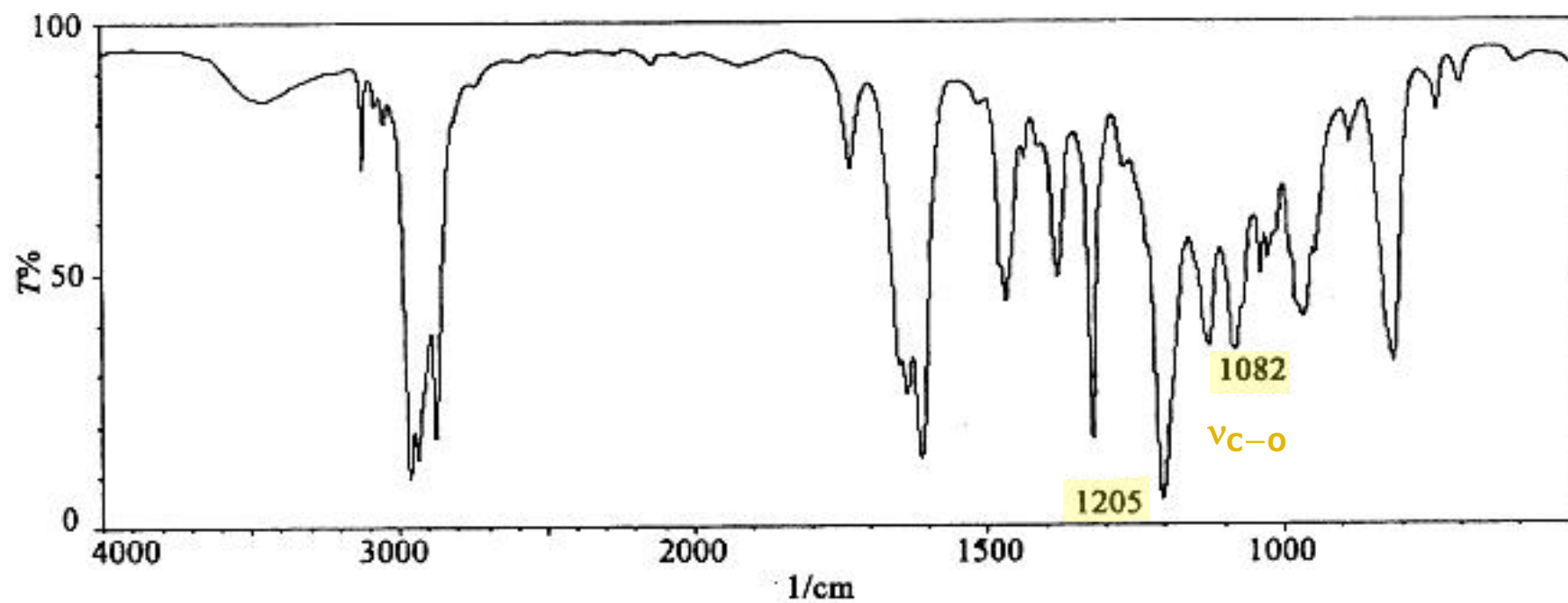


图5.39 正丁基乙烯基醚的红外光谱

酯

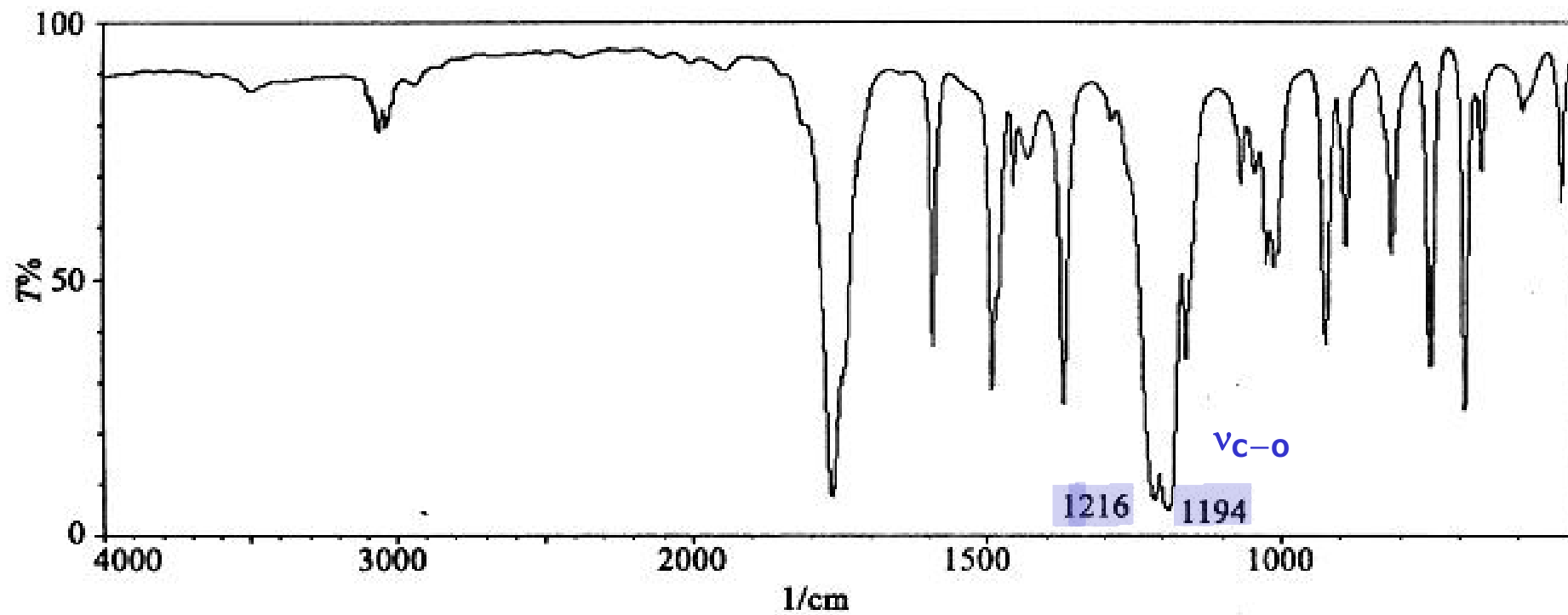
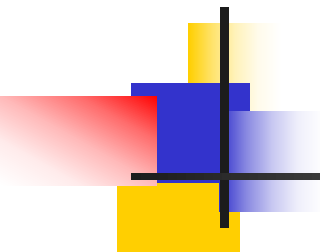


图5.40 乙酸苯酯的红外光谱

3. 其他键的振动

- C—C: 弱
- C—N: 1350~1100 cm⁻¹
- NO₂: 1400~1300 cm⁻¹
- COOH: 1420 cm⁻¹、1300~1200 cm⁻¹、920 cm⁻¹
- COO⁻: ~1400 cm⁻¹
- NH₂: 1650~1500 cm⁻¹, 900~650 cm⁻¹
- —(CH₂)_n—:

n:	1	2	3	≥4
δ _{CH₂} (cm ⁻¹)	785~770	743~734	729~726	725~722



- 硅化物:

$\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 1100~1000(s), $\nu_{\text{Si-O-C}}$ 1100~900(s), $\nu_{\text{Si-C}}$ 890~690(s),
 $\nu_{\text{Si-H}}$ 950~800(s)

- 硼化物:

$\nu_{\text{B-O}}$ 1500~1300(m~s), $\nu_{\text{B-C}} \sim 1435$, $\nu_{\text{C-B-C}} \sim 1265$ (s)

- 碳卤键:

$\nu_{\text{C-F}}$ 1400~1000(m~s), $\nu_{\text{C-Cl}}$ 800~600(s), $\nu_{\text{C-Br}}$ 600~500(s), $\nu_{\text{C-I}} \sim 500$ (s)



第五节 红外光谱解析及应用

5.1 红外光谱解析一般程序

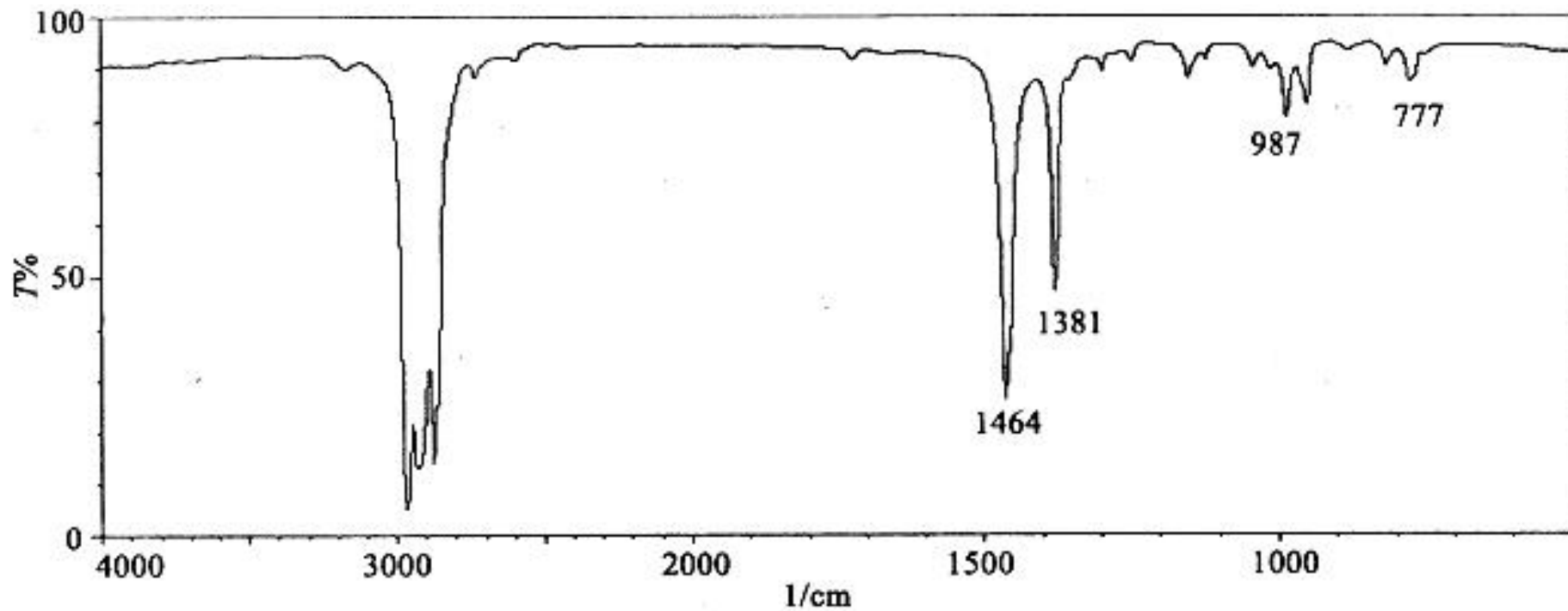
- ① 了解样品来源及测试方法, 排除杂质干扰
- ② 求分子式与不饱和数
- ③ 分析红外光谱图第一至三峰区(特征峰区, 干扰小)
- ④ 确认某种基团的存在
- ⑤ 分析红外光谱图的第四峰区
- ⑥ 综合以上分析提出化合物的可能结构

有机化合物基团的特征频率

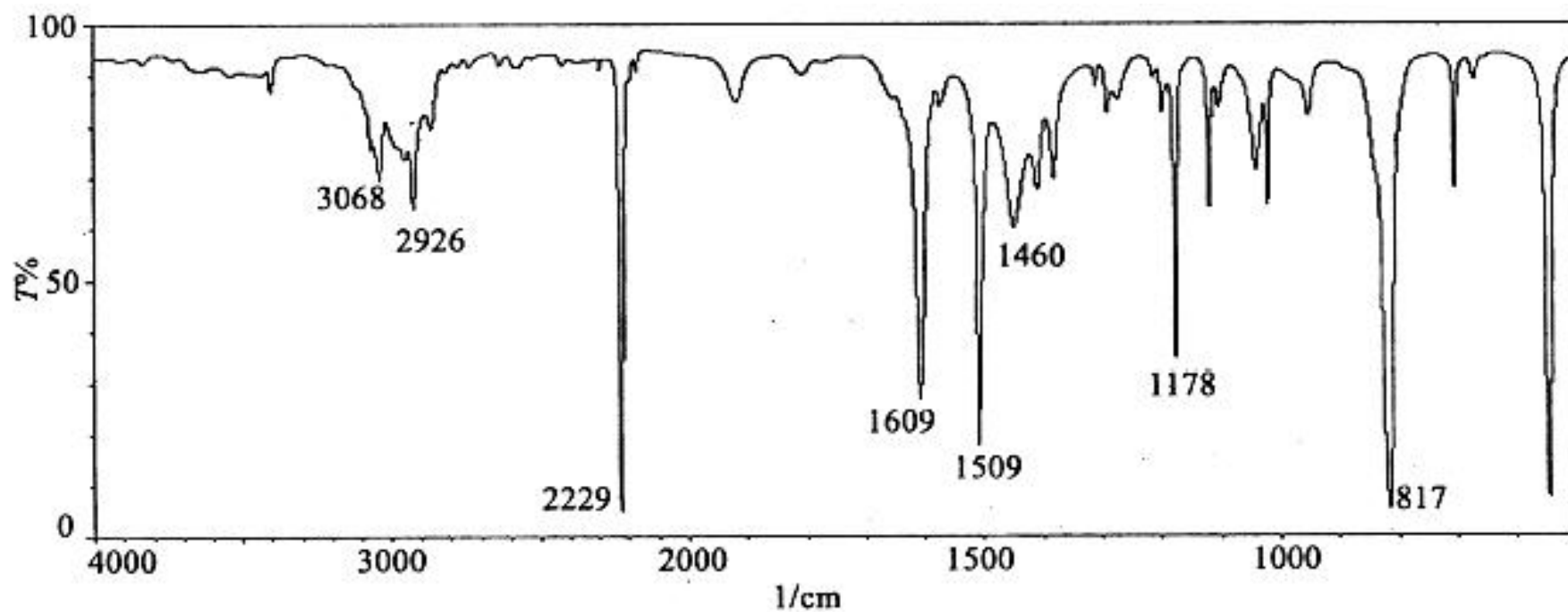
	化学键类型	频率/cm ⁻¹ (化合物类型)	化学键类型	频率/cm ⁻¹ (化合物类型)
伸缩振动	-O-H	3600~3200 (醇、酚) 3600~2500 (羧酸)	>C=C<	1680~1620 (烯烃)
	-N-H	3500~3300 (胺、亚胺, 伯胺为双峰) 3350~3180 (伯酰胺, 双峰) 3320~3060 (仲酰胺)	>C=O	1750~1710 (醛、酮) 1725~1700 (羧酸) 1850~1800, 1790~1740 (酸酐) 1815~1770 (酰卤) 1750~1730 (酯) 1700~1680 (酰胺)
	sp C-H	3320~3310 (炔烃)	C=N	1690~1640 (亚胺、肟)
	sp ² C-H	3100~3000 (烯、芳烃)		
	sp ³ C-H	2950~2850 (烷烃)		
	sp ² C-O	1250~1200 (酚、酸、烯醚)	-NO ₂	1550~1535, 1370~1345 (硝基化合物)
	sp ³ C-O	1250~1150 (叔醇、仲醚) 1125~1100 (仲醇、伯醚) 1080~1030 (伯醇)	-C≡C-	
			-C≡N	2280~2240 (腈)
弯曲振动	C-H面内弯曲振动	1470~1430, 1380~1360 (CH ₃) 1485~1445 (CH ₂)	Ar-H面外弯曲振动	770~730, 710~680 (五个相邻氢) 770~730 (四个相邻氢) 810~760 (三个相邻氢) 840~800 (两个相邻氢) 900~860 (隔离氢)
	=C-H面外弯曲振动	995~985, 915~905 (单取代烯) 980~960 (反式二取代烯) 690 (顺式二取代烯) 895~885 (同碳二取代烯) 840~790 (三取代烯)	≡C-H面外弯曲振动	660~630 (末端炔烃)

5.2 红外光谱解析实例

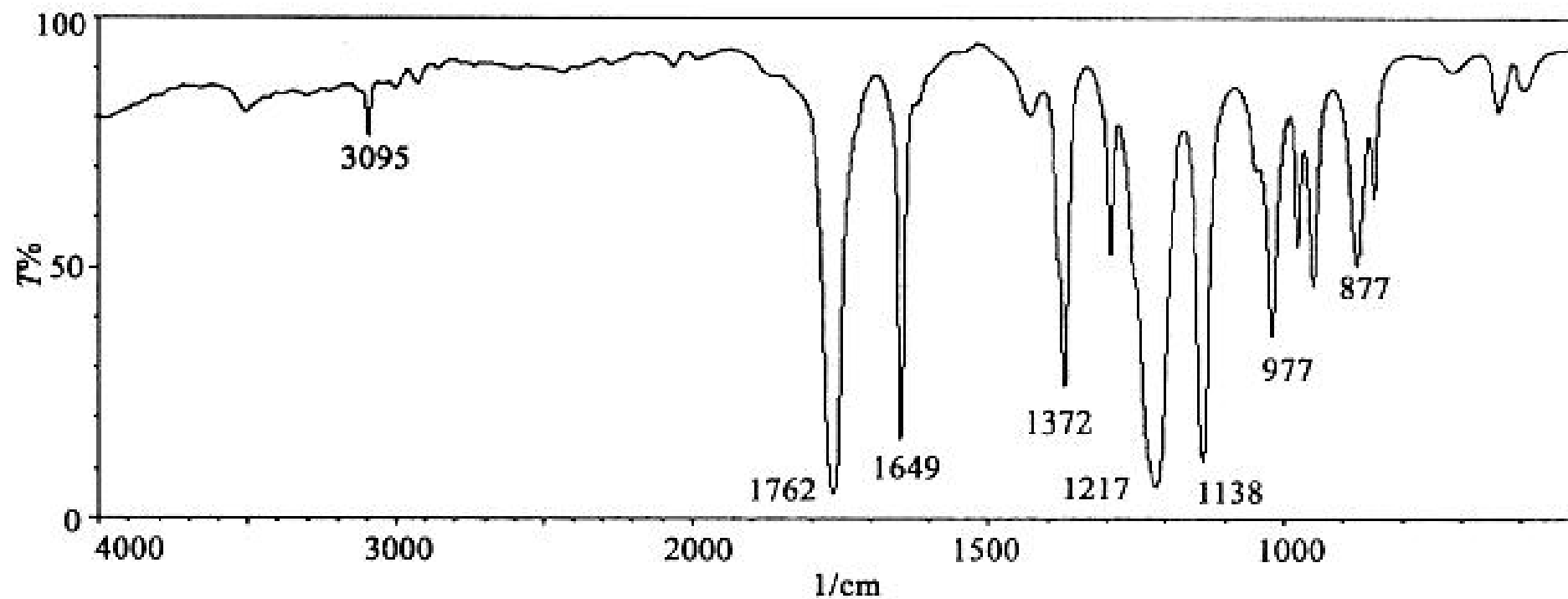
例1 分子式 C_6H_{14} ，红外光谱如下，推导其结构。



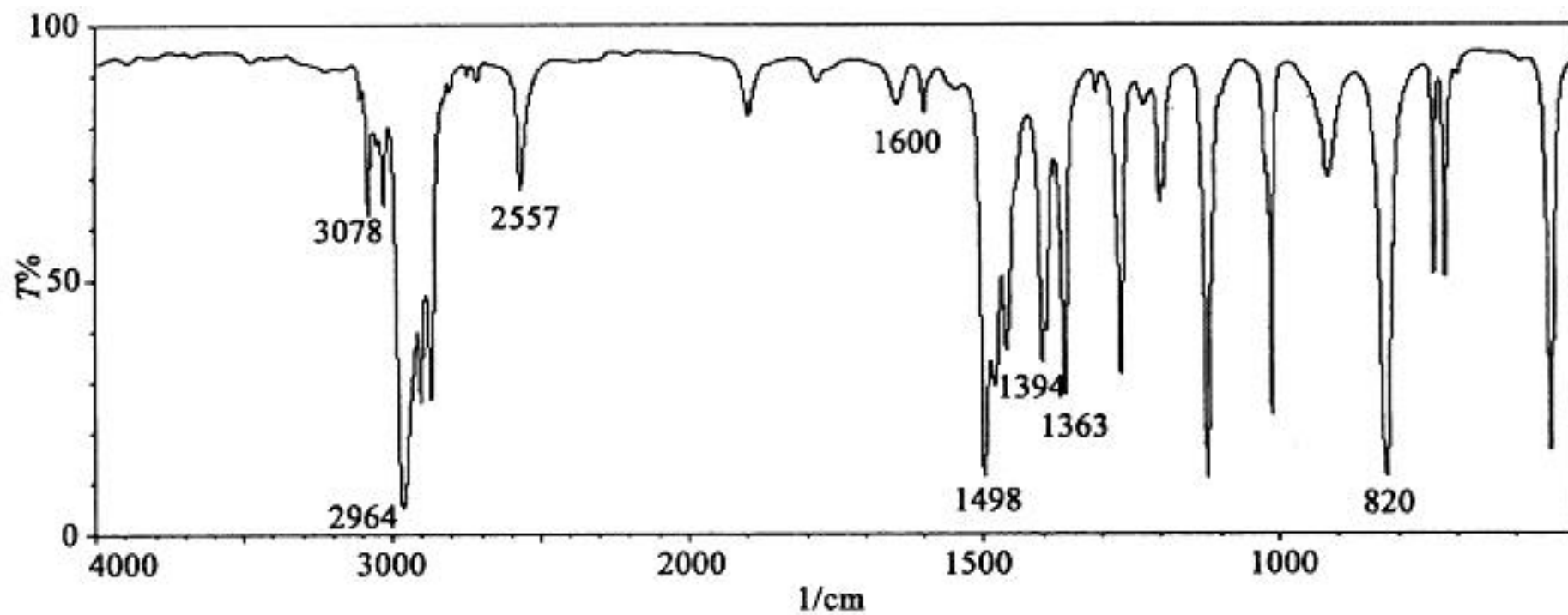
例2 分子式 C_8H_7N ，红外光谱如下，推导其结构。

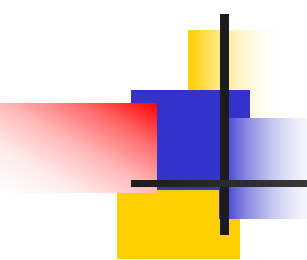


例3 分子式 $C_4H_6O_2$ ，红外光谱如下，推导其结构。

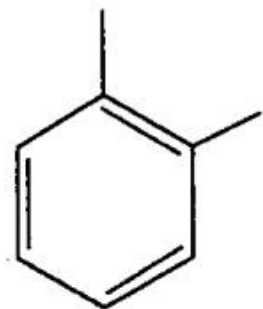


例4 化合物分子式 $C_{10}H_{14}S$, 红外光谱如下, 推导其结构。

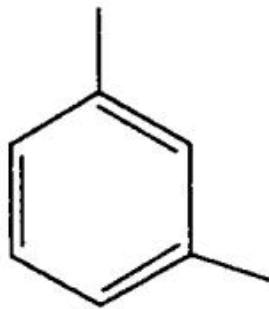




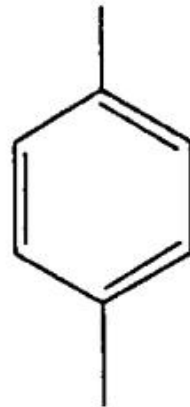
例5 如何用红外吸收光谱区分以下化合物?



(A)

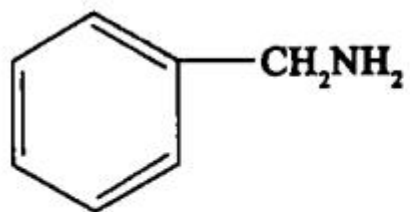


(B)

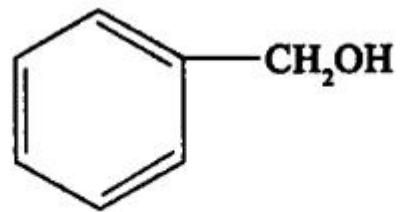


(C)

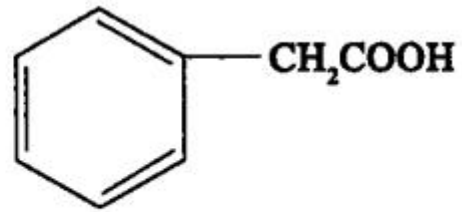
例6 如何用红外吸收光谱区分以下化合物?



(A)

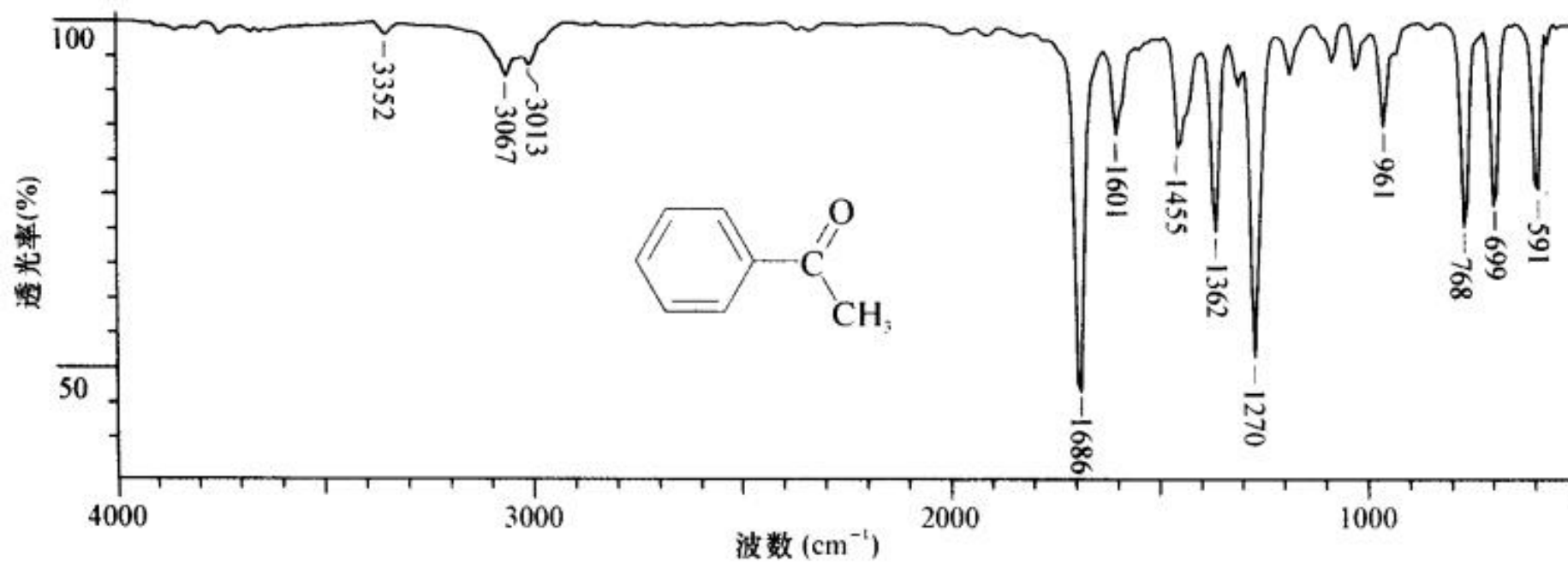


(B)

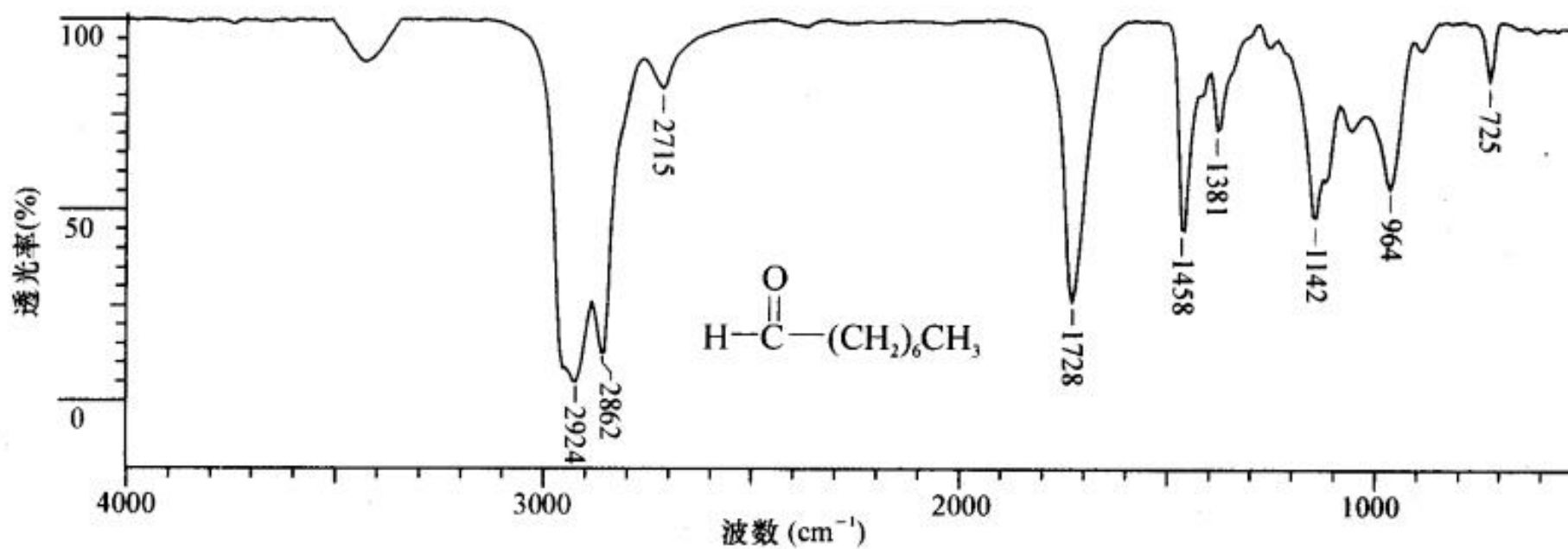


(C)

例7 根据化合物结构解析红外光谱图



例8 根据化合物结构解析红外光谱图



例9 根据化合物结构解析红外光谱图

