

## 第四章 红外吸收光谱分析

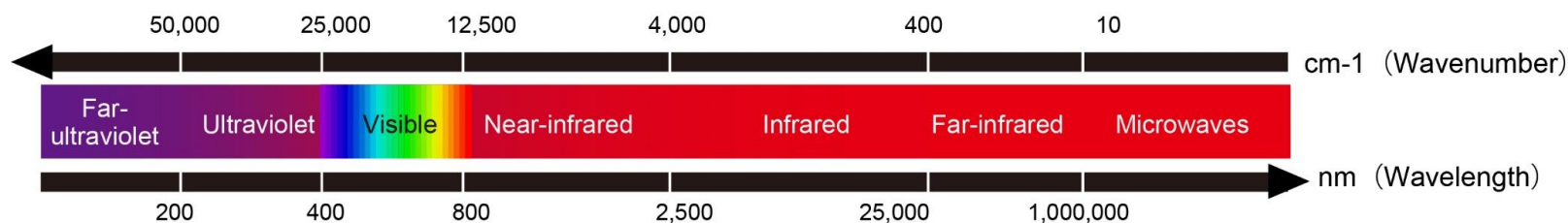
李哲 博士、副教授

药学院332

[lizhe5@mail.sysu.edu.cn](mailto:lizhe5@mail.sysu.edu.cn)

---

# 分子吸收光谱



电子跃迁

振动和转动  
能级跃迁

转动能级跃迁

紫外可见光区  
1.25-0.06  $\mu\text{m}$

红外线  
25-1.25  $\mu\text{m}$

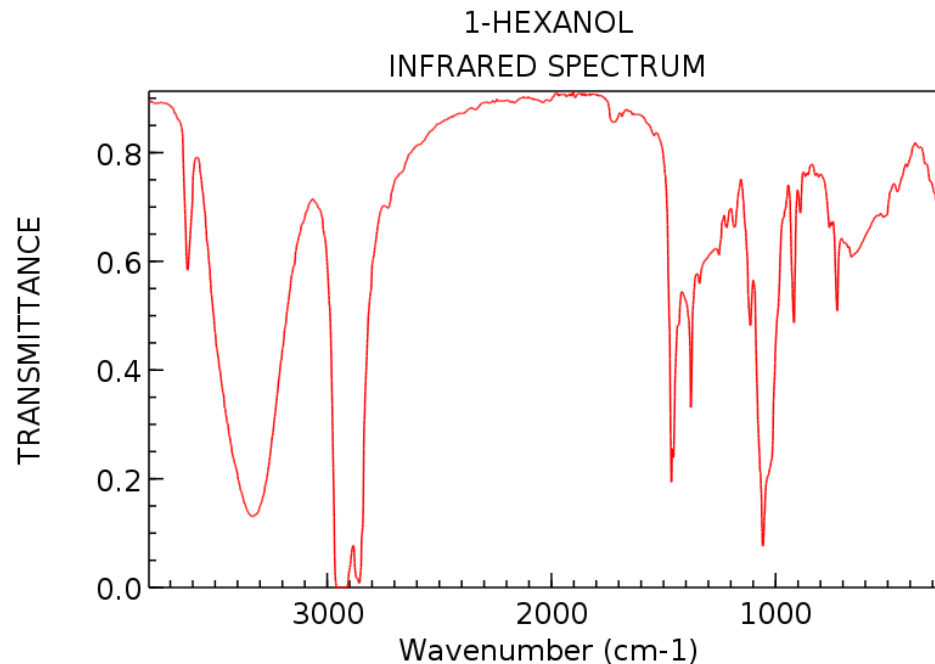
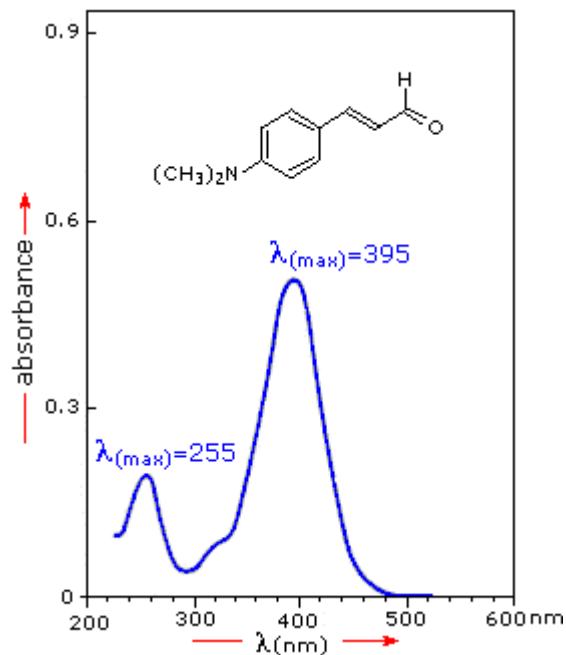
远红外光  
250-25  $\mu\text{m}$

紫外-可见吸收  
光谱

红外吸收光谱

远红外光谱  
(转动光谱)

# 紫外和红外吸收光谱



横坐标为波数 ( $\sigma/\text{cm}^{-1}$ ) ; 纵坐标为透射比 (T%) ; 吸收峰为倒峰。

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

## 4. 2产生分子红外吸收的条件

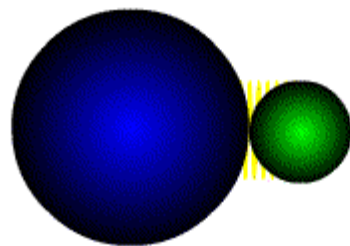
- (1) 红外辐射的能量**等于**分子振动能级跃迁所需要的能量。
- (2) 分子振动过程中必须伴随**偶极矩**的变化。

$$\mu = q \cdot r$$

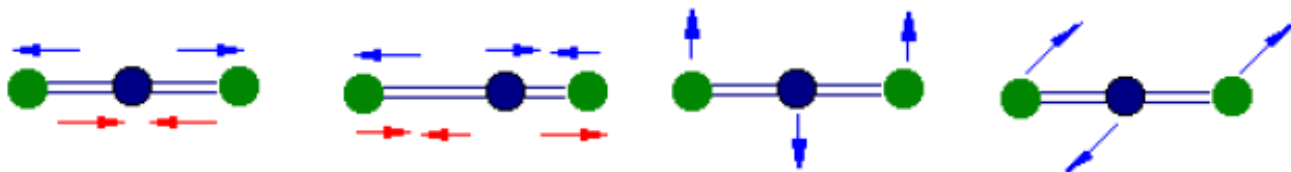
( **r**: 正、负电荷中心间的距离; **q**: 电荷中心所带电量)

$\Delta\mu > 0$ , 具有红外活性。H-Cl

$\Delta\mu = 0$ , 不具有红外活性。H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>



Vibration of a Diatomic Molecule  
Approximates an Oscillating Spring

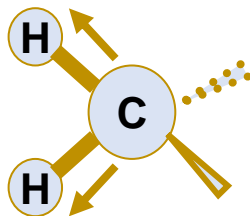


# 多原子分子振动

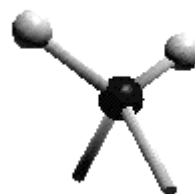
- 伸缩振动
- 弯曲振动



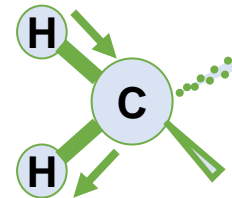
Copyright © 1997 Charles B. Abrams



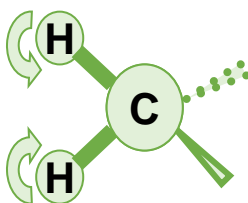
对称伸缩



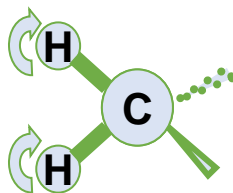
Copyright © 1997 Charles B. Abrams



非对称伸缩

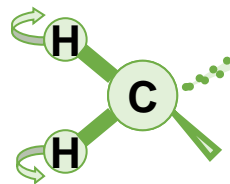


scissor

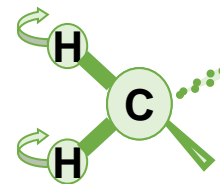


rock

面内弯曲



twist

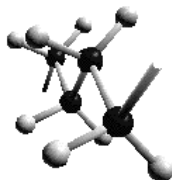


wag

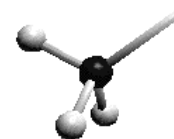
面外弯曲



Copyright © 1997 Charles B. Abrams



Copyright © 1997 Charles B. Abrams



Copyright © 1997 Charles B. Abrams

# 多原子分子振动

---

- **振动自由度**是分子基本振动的数目
- 分子的振动自由度 =  $3N$  - 平动自由度 - 转动自由度

**线型**分子, 振动自由度 =  $3N - 5$

**非线型**分子, 振动自由度 =  $3N - 6$

$\text{CO}_2$  为线型分子, 振动自由度 =  $3 \times 3 - 5 = 4$

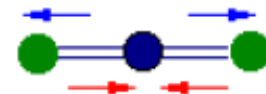
$\text{H}_2\text{O}$  为非线型分子, 振动自由度 =  $3 \times 3 - 6 = 3$

- 振动自由度反映**吸收峰数量**
-

# 吸收峰数

吸收峰数常**少于**振动自由度数

- **简并**:两个基本振动的振动形式不同, 但振动频率相同, 只能观测到一个吸收峰。
- **红外非活性振动**:不能引起偶极矩变化的振动。
- 强宽峰覆盖相近吸收峰
- 吸收峰弱
- 落在中红外区以外



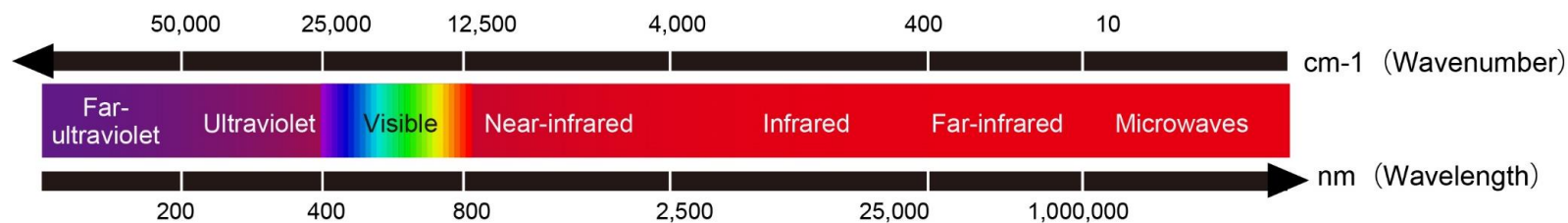
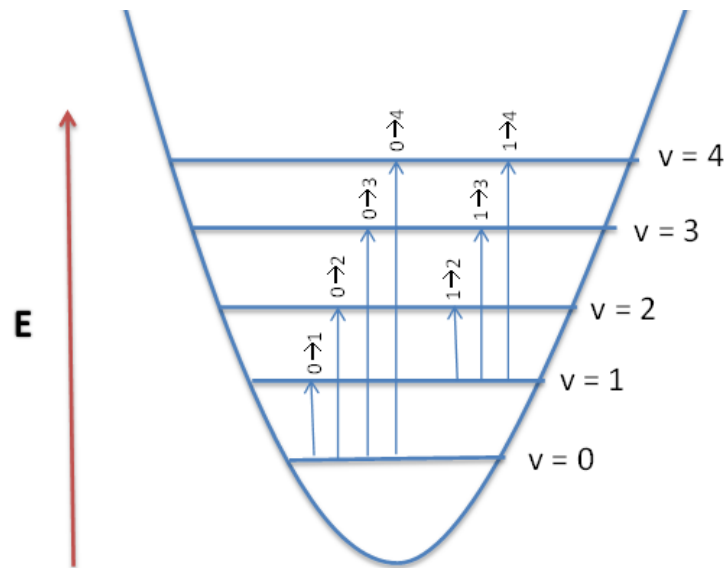
# 红外吸收峰

基频峰:  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$

倍频峰:  $\nu_0 \rightarrow \nu_2, \nu_3, \nu_4$

合频峰: 基频峰的和或差处出现的峰

泛频峰: 由倍频峰和合频峰组成。



倍频峰是**近红外光谱**的核心部分

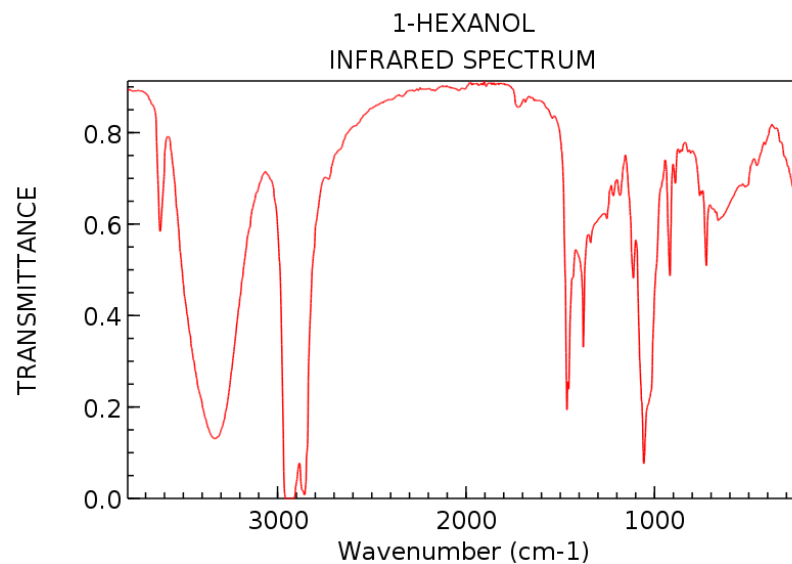


# 问题

**波的高度或面积 (定量)**

波峰位置 (定性)

怎样应用光谱?



# 吸收峰强度

朗伯-比尔定律：

$$A = -\lg \frac{I_t}{I_0} = \lg \frac{1}{T} = \varepsilon bc$$

$\varepsilon$  (L • mol<sup>-1</sup> • cm<sup>-1</sup>)

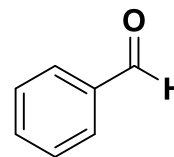
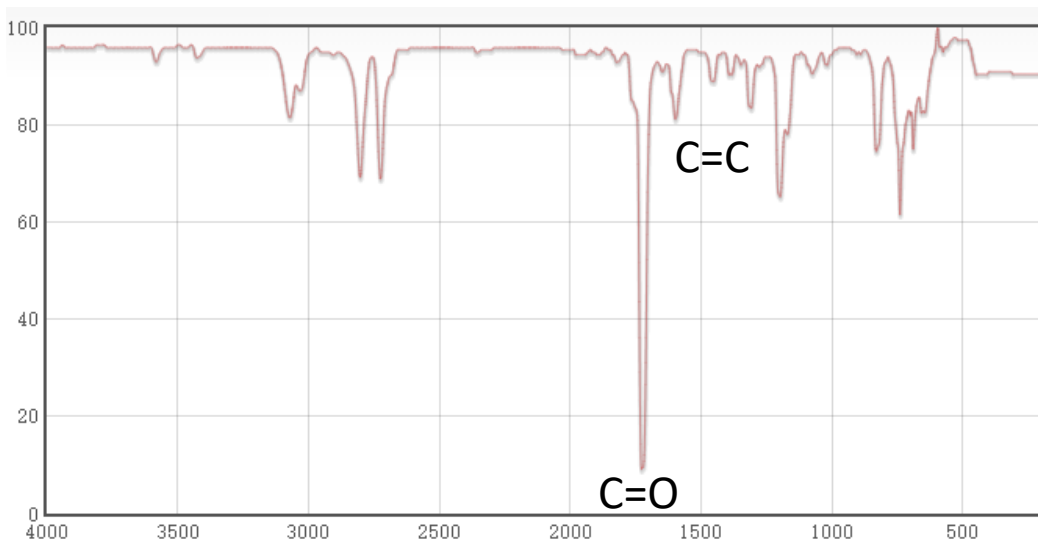
- 100, 非常强峰 (vs)
- 20~100, 强峰 (s)
- 10~20, 中强峰 (m)
- 1 ~ 10, 弱峰 (w)
- <1, 非常弱峰 (vw)

红外吸收  $\varepsilon$  **远小于** 紫外-可见光吸收，因而灵敏度较低。对于含量很低的组分，红外光谱法难于检测出来。

# 影响吸收峰强度的因素

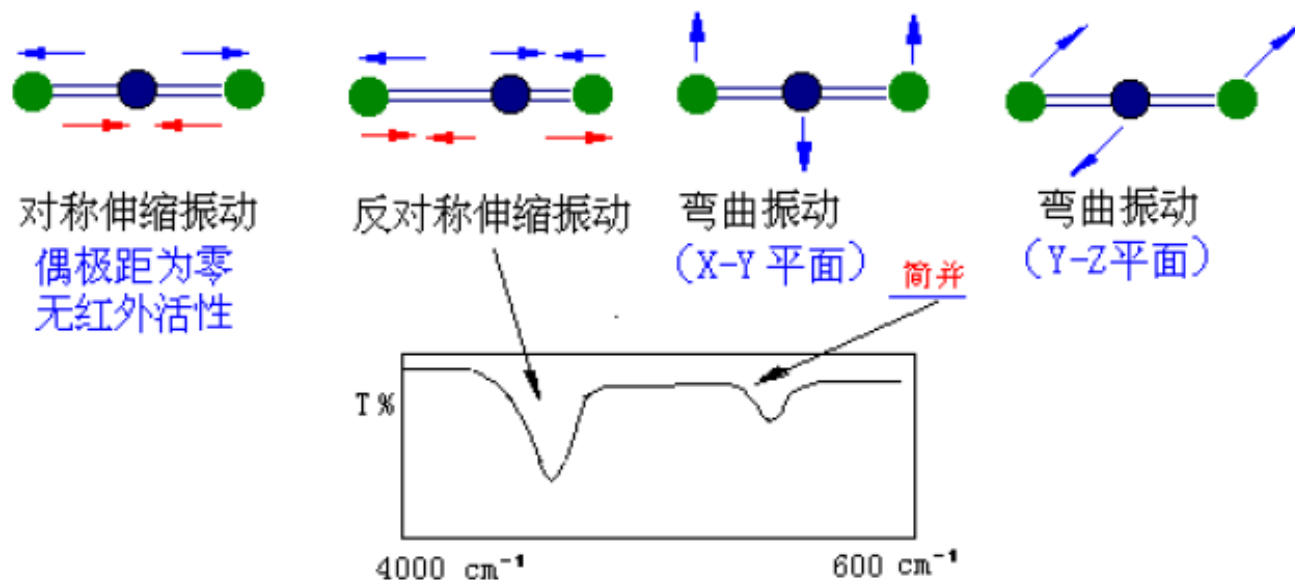
偶极矩变化值的平方  $\propto$  红外吸收峰强

- **电负性**：化学键两端连接的原子电负性**差别大**，则伸缩振动时引起的峰也越强。



# 影响吸收峰强度的因素

- **分子对称性**：对称性越高，峰越弱。
- **振动形式**：伸缩振动 > 面内弯曲振动 > 面外弯曲振动



# 问 题

波的高度或面积（定量）

**波峰位置（定性）**

怎样应用光谱？

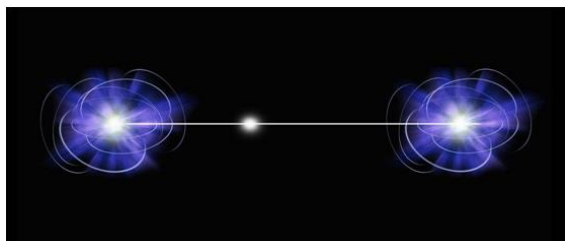
---

# 分子振动频率

分子的振动频率  $\longrightarrow$  分子吸收红外光频率  $\longrightarrow$  吸收峰位置

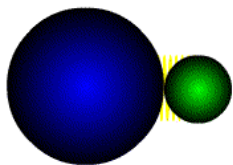
**胡克定律：**

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{或} \quad \sigma = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



K: 双原子形成的化学键力常数

$m_1, m_2$ : 为两个原子质量



Vibration of a Diatomic Molecule  
Approximates an Oscillating Spring

振动频率与**原子的质量**、**化学键强度**有关

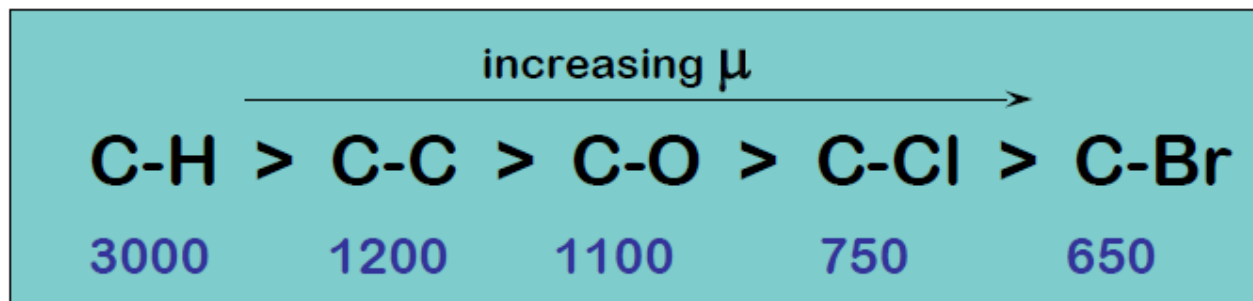
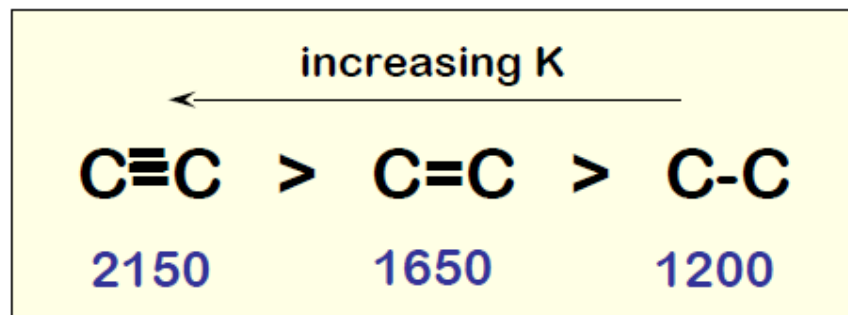
# 分子振动频率

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

larger K (bond strength)  
higher frequency

larger atom masses,  
lower frequency

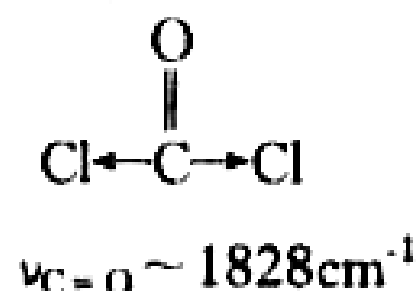
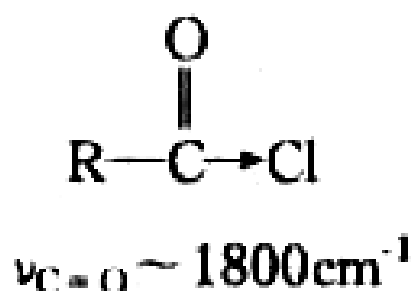
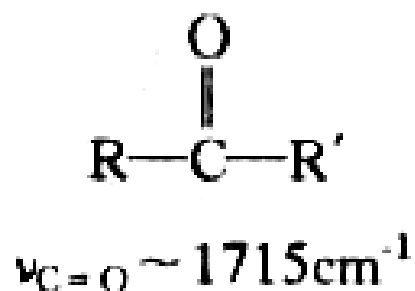
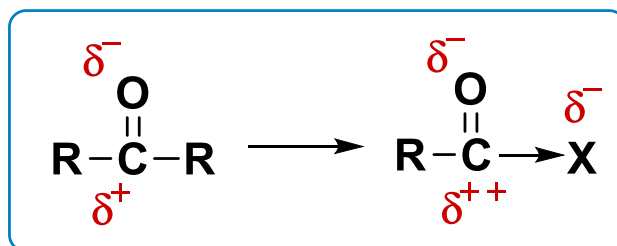
constants



# 影响吸收峰位置的因素

- 诱导效应

取代基电负性  $\rightarrow$  化学键极化(羰基碳更缺电子)  $\rightarrow$  力常数增大  $\rightarrow$  蓝移

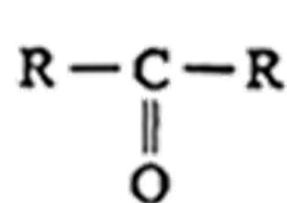
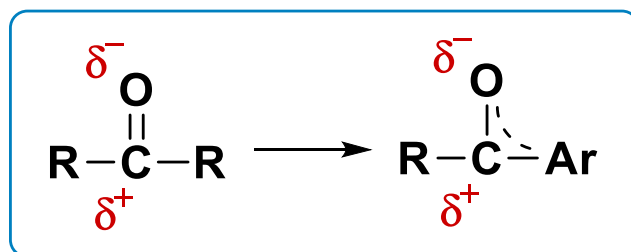




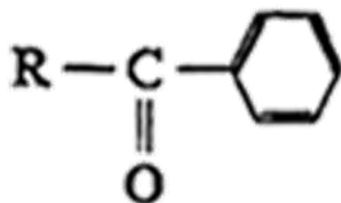
# 影响吸收峰位置的因素

## • 共轭效应

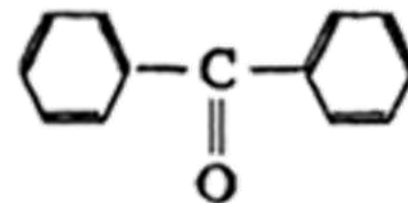
共轭效应  $\rightarrow$  电子云密度降低  $\rightarrow$  力常数减小  $\rightarrow$  **红移**



$\nu_{\text{C=O}}$  1710~1725



1680~1695

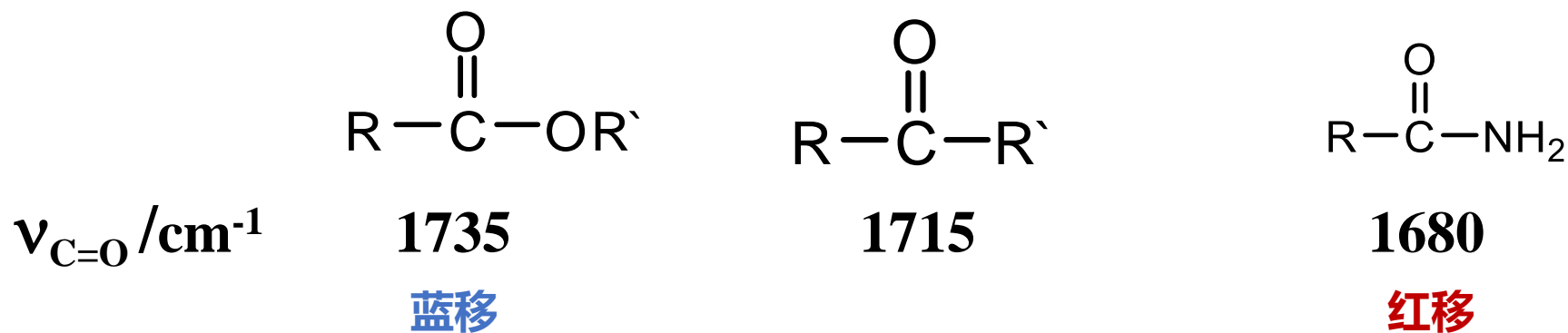


1667  $\text{cm}^{-1}$

# 影响吸收峰位置的因素

---

诱导效应和共轭效应同时存在时，吸收峰的位置由占主导作用因素决定。

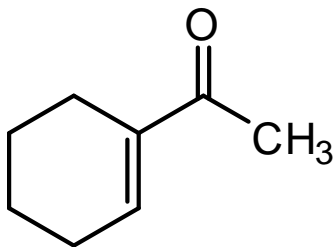


# 影响吸收峰位置的因素

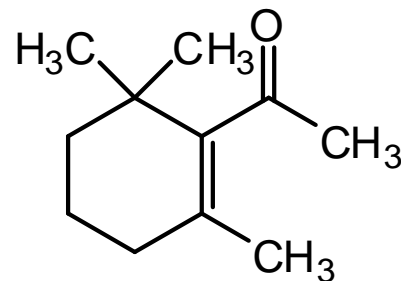
- 空间位阻

空间位阻 → 抑制共轭 → 蓝移

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



1663

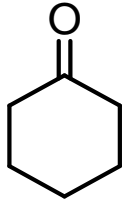
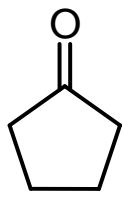
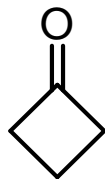

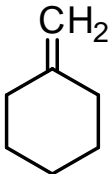
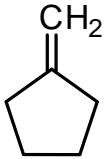
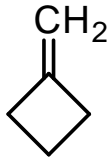
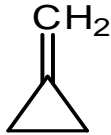
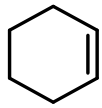
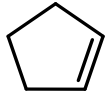



1693

# 影响吸收峰位置的因素

## • 环张力效应

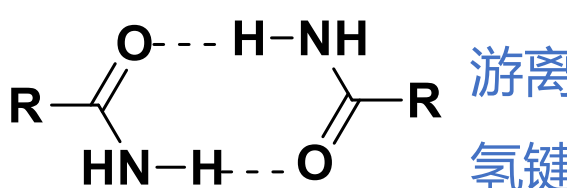
- 环张力增加，**环外**双键振动频率**升高**；**环内**双键振动频率**减低**。

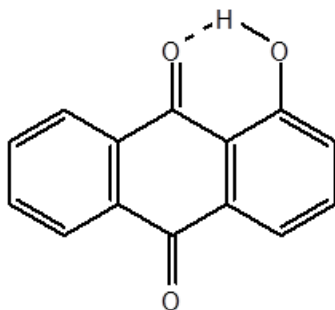
$\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1}$	 <b>1715</b>	 <b>1745</b>	 <b>1775</b>	 <b>1815</b>
$\nu_{\text{C=C}}/\text{cm}^{-1}$	 <b>1650</b>	 <b>1657</b>	 <b>1678</b>	 <b>1731</b>
$\nu_{\text{C=C}}/\text{cm}^{-1}$	 <b>1639</b>	 <b>1623</b>	 <b>1566</b>	

# 影响吸收峰位置的因素

## • 氢键效应

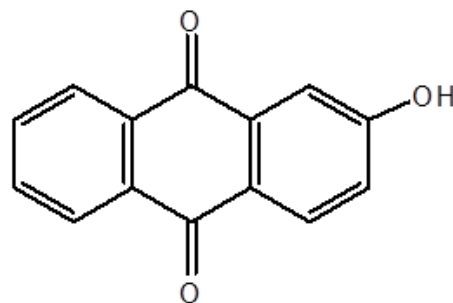
(分子内氢键; 分子间氢键): 削弱化学键, **红移**

	伸缩 C=O	伸缩 N-H
	1690	3500
	1650	3400



$\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1}$  1622, 1675

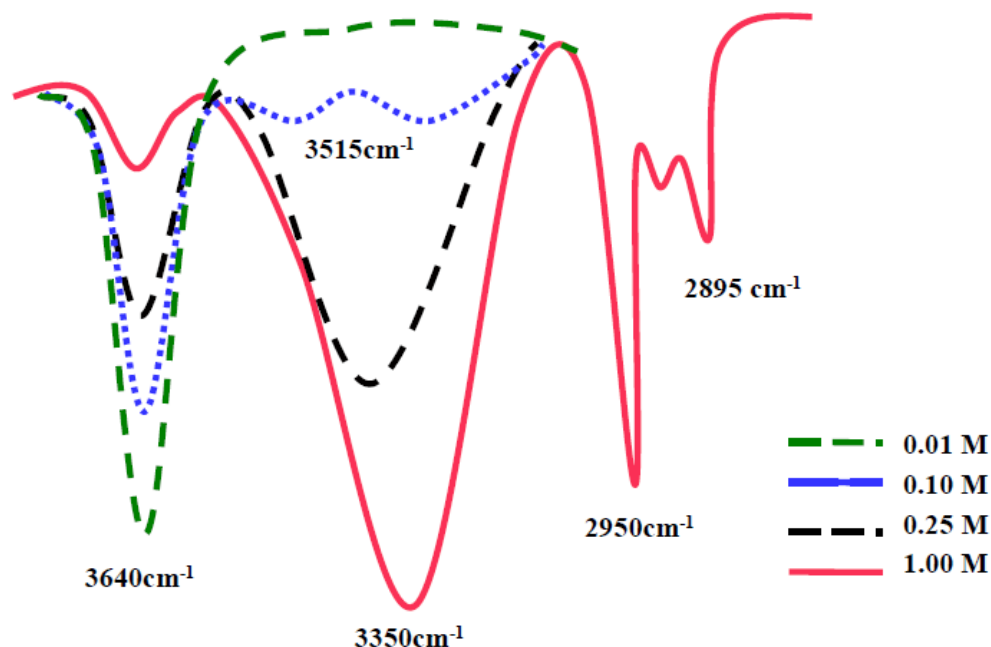
$\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$  2843



1673, 1676

3640~3605

# 影响吸收峰位置的因素



不同浓度的乙醇四氯化碳溶液之IR图

- 分子间不形成氢键，而只显示游离的-OH 的吸收(3640cm<sup>-1</sup>)
- 随着溶液中乙醇浓度的增加，二聚体(3515cm<sup>-1</sup>) 和多聚体(3350cm<sup>-1</sup>)的吸收相继出现，并显著增加，
- 当乙醇浓度为1.0mol · L<sup>-1</sup>时主要是以缔合形式存在。

# 影响吸收峰位置的因素

---

## • 其他因素

偶极场效应、振动耦合、费米共振、外部环境等

**振动耦合**：当两个振动频率相同或相近的基团相邻并具有一**公共原子**时，两个键的振动将通过公共原子发生相互作用，产生“微扰”。其结果是使振动频率发生变化，一个向高频移动，另一个向低频移动。

-CH<sub>3</sub>中的C-H伸缩振动耦合：2870 cm<sup>-1</sup>, 2960 cm<sup>-1</sup>

-CH中无振动耦合：2890 cm<sup>-1</sup>

---

# 影响吸收峰位置的因素

---

## 物态效应

气态：分子间相互作用很弱，可观察到振动光谱的精细结构

液态：分子间相互作用较强，导致吸收带频率低移、强度增加和峰形变宽。

固态：分子间相互作用介于气态与液态之间，红外吸收峰尖锐且丰富。

---



# 问题

定性和定量测量光谱的依据

为什么产生紫外-可见吸收光谱？

**怎样应用光谱？**

---

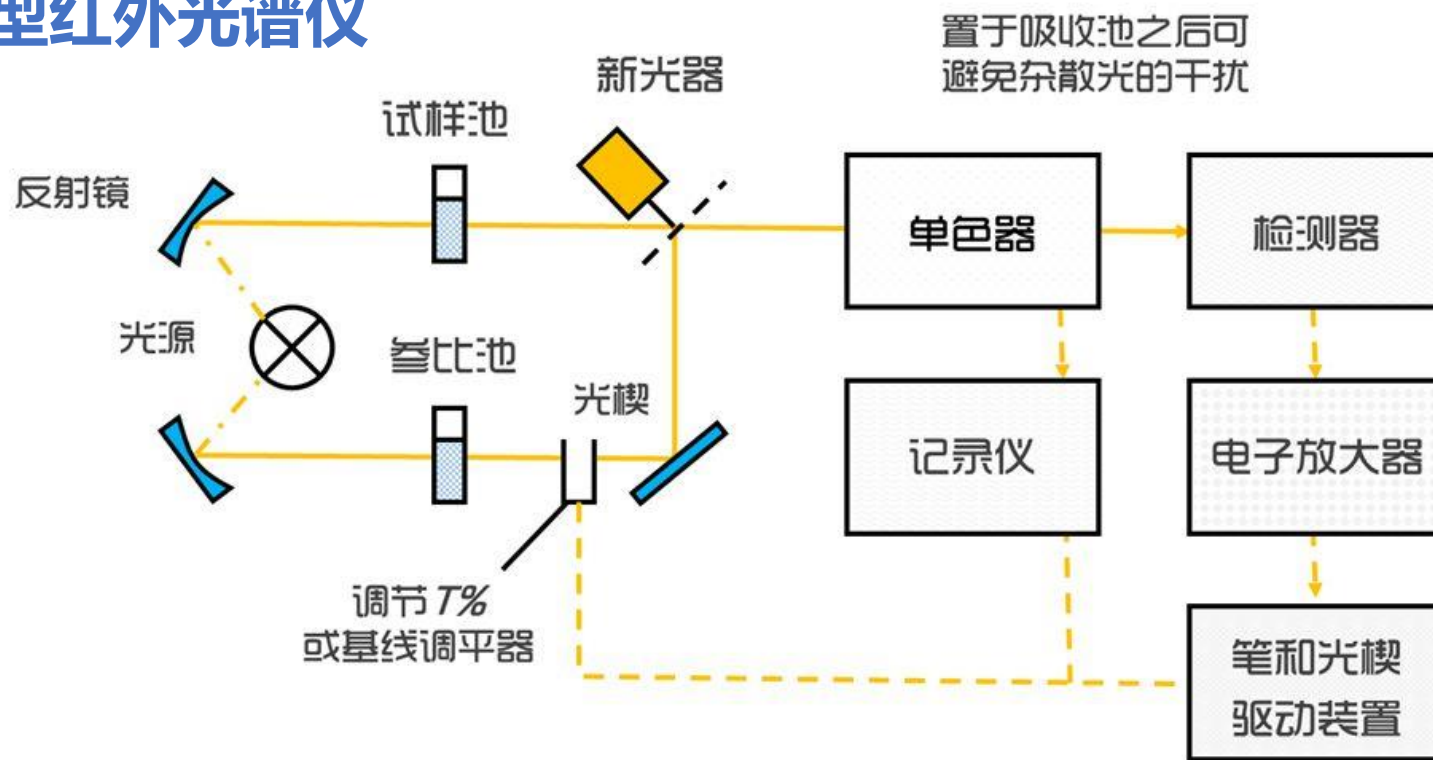
# 红外光谱的发展历史

---

- 19世纪末-20世纪初，发现了红外吸收与分子结构的联系。
  - 三十年代，第一台**棱镜**分光单光束红外光谱仪问世。
  - 四十至五十年代，实用的**双光束**自动记录的红外分光光度计问世。
  - 六十年代，用**光栅**代替棱镜作分光器的第二代红外光谱仪投入了使用
  - 七十年代后期，干涉型**傅里叶变换**红外光谱仪(**FT-IR**)投入了使用，这就是第三代红外分光光度计。
  - 七十年代末，**激光**红外光谱仪、**共聚焦显微**红外光谱仪。
-

# 红外光谱仪

## 色散型红外光谱仪



先经过样品池再分光

- 红外光源能量小，不会引起试样的分解；
- 可以减少来自试样和吸收池的杂散光对检测器的影响

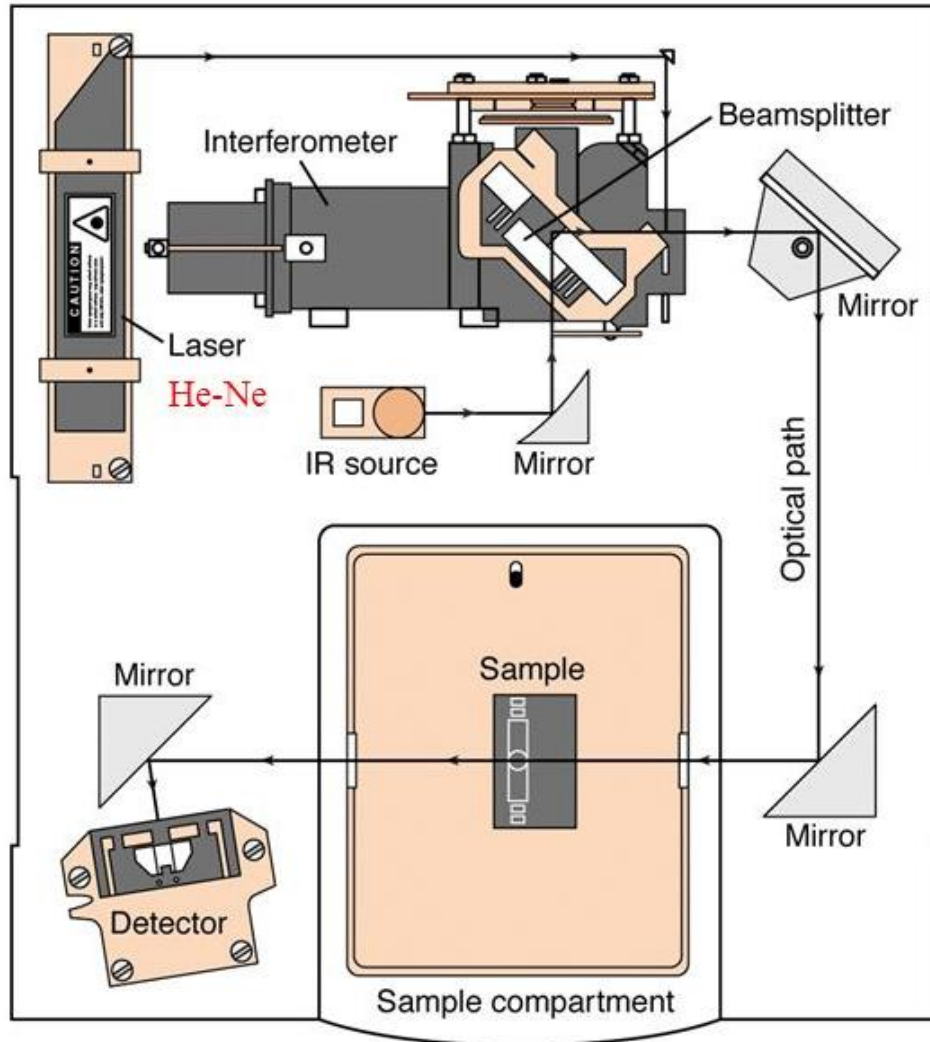
# 红外光谱仪

## 色散型红外光谱仪缺点

- 1) 需采用狭缝，光能量受到限制；
  - 2) 扫描速度慢，不适于动态分析及和其它仪器联用；
  - 3) 不适于过强或过弱的吸收信号的分析。
-

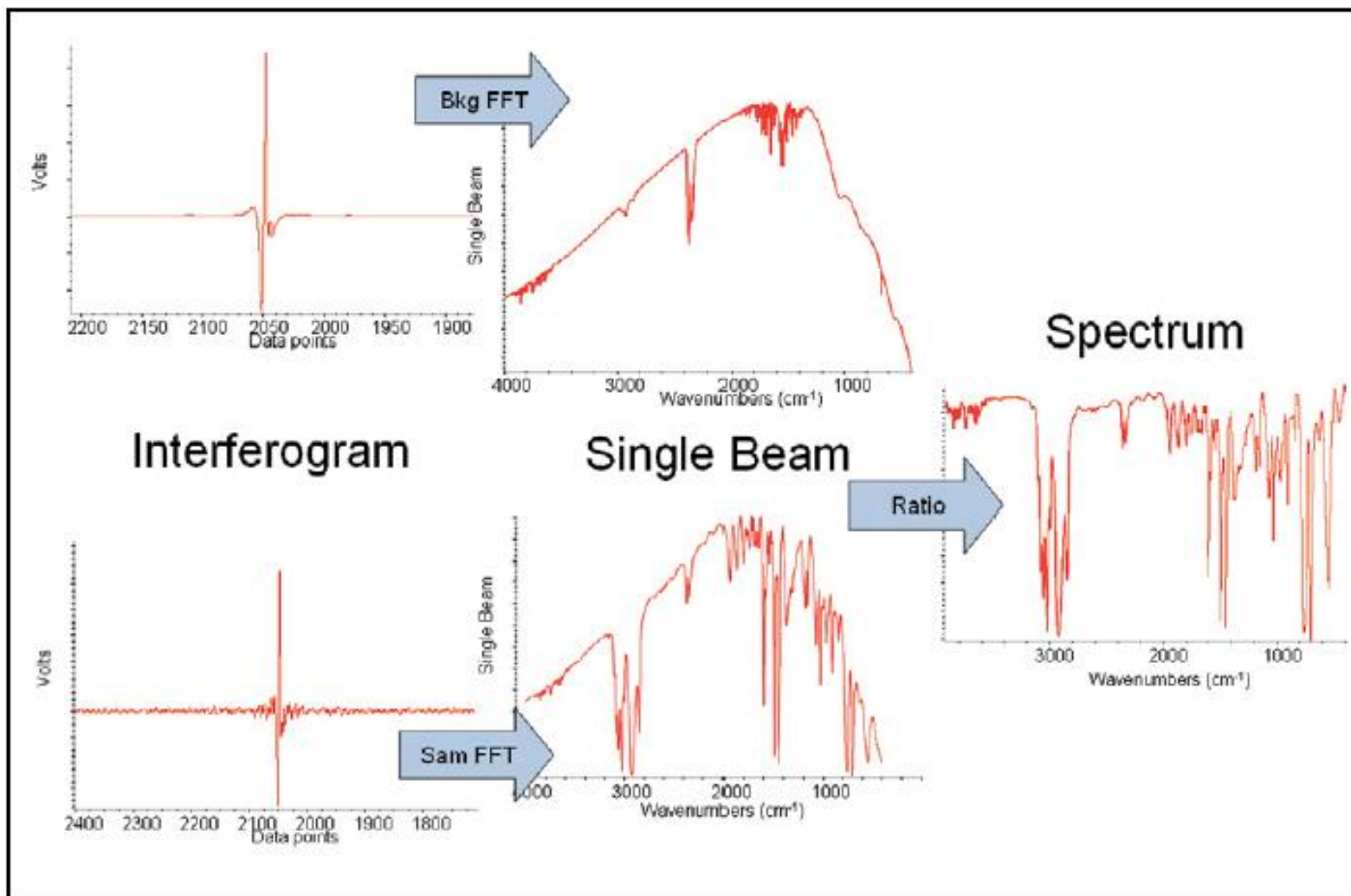
# 红外光谱仪

## 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)



- 没有光学分光元件

# 红外光谱仪

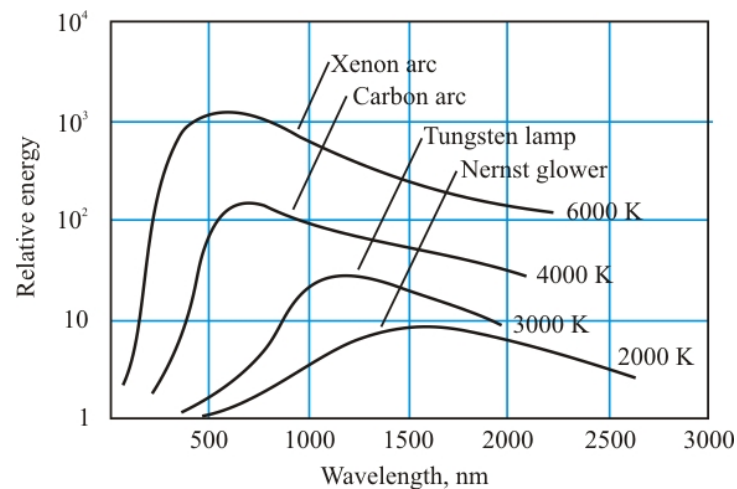


# 红外光谱仪

- **扫描速度快。**可用于测定不稳定物质；跟踪反应历程，作反应动力学研究，并可与GC、LC联用。
  - **分辨率高。**分辨率由反射镜的线性移动距离控制。
  - **灵敏度高。**废出的狭缝大大提高了光能利用率；样品置于全部辐射波长下，因此信噪比提高。
  - **光谱范围宽。**可达 $10-10^4\text{ cm}^{-1}$ 。
  - **样品不受热效应影响**
-

# 红外光谱仪

**光源：**碳棒灯、能斯特灯



**样品池：**

材 料	透光范围/ $\mu\text{m}$	注 意 事 项
NaCl	0.2-25	易潮解、湿度低于 40%
KBr	0.25-40	易潮解、湿度低于 35%
CaF <sub>2</sub>	0.13-12	不溶于水，用于水溶液
CsBr	0.2-55	易潮解
TlBr + TlI	0.55-40	微溶于水（有毒）



# 红外光谱仪

**KBr:**

- 在中红外区**无吸收**
- 折射率和大多数有机物折射率相同，**散射**大大降低。  
散射强度与样品和周围介质折射率差成正比。
- **易吸潮**，在干燥器中保存，红外灯下操作。

**单色器:** 光栅、傅里叶变换

**检测器:** 真空热电偶、测热辐射计

---

# 红外光谱仪

---

## 试样的制备

一般要求样品的纯度大于98%，且**不含水分**，防止干扰样品中羟基峰的观察。

**固体试样**：1、压片法 2、糊膏法 3、薄膜法

**液体试样**：1、液体池法 2、夹片法及涂片法

---

# 固态样品

**压片法：**将1-2mg试样与200mg经干燥处理的纯KBr混合，研细，在压片机上压成均匀透明的薄片，即可直接测定。KBr在整个中红外光区透明，因而被广泛用于压片法中。



# 固态样品

---

## 薄膜法：

将样品溶解在易挥发溶剂中，滴到盐片上，待溶剂完全挥发后即可测量。



# 液态样品

**液膜法**：将1-2滴试样直接滴在两片盐片之间，形成液膜。适用与沸点较高的液体或黏稠的液体。



# 气态样品

---

气体样品池窗片利用KBr盐片等。

将样品池抽成真空，冲入纯气体样品或者红外惰性的氮气等稀释。



# 学 习 重 点

- 红外光谱产生的条件
  - 影响吸收峰强度和位置的因素
-

# 红外波谱解析

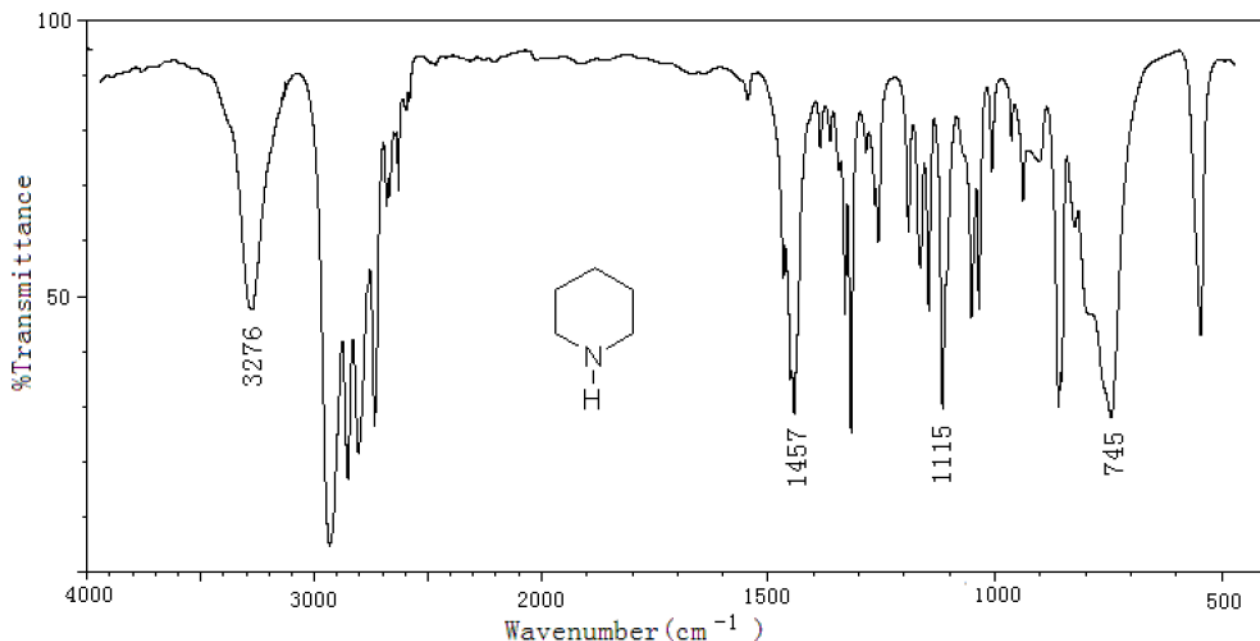
**官能团区:** (特征频谱区) :  $4000\sim1300\text{cm}^{-1}$

含H单键、双键和三键的伸缩振动.

**特 点:** 吸收峰稀疏、较强, 易辨认

**指纹区:**  $1300\sim400\text{cm}^{-1}$ , 不含氢单键的伸缩振动、各种变形振动

**特 点:** 吸收峰密集、难辨认→指纹





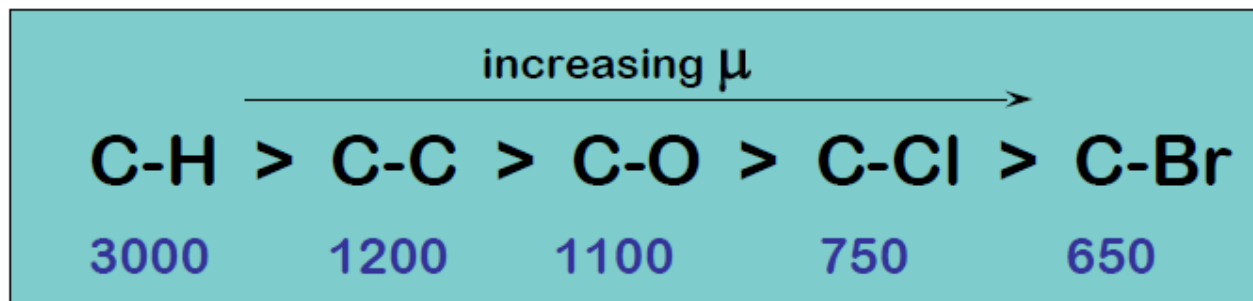
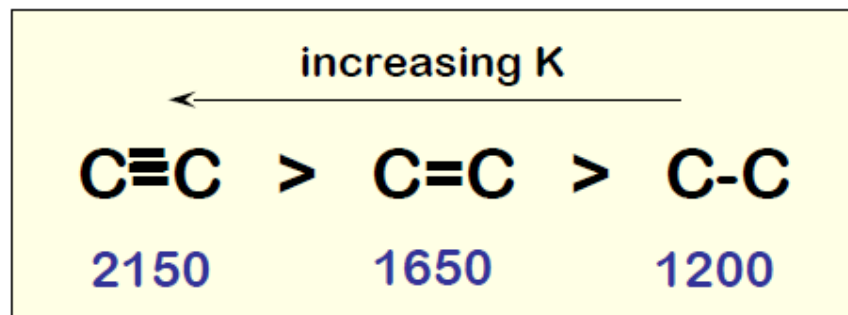
# 分子振动频率

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

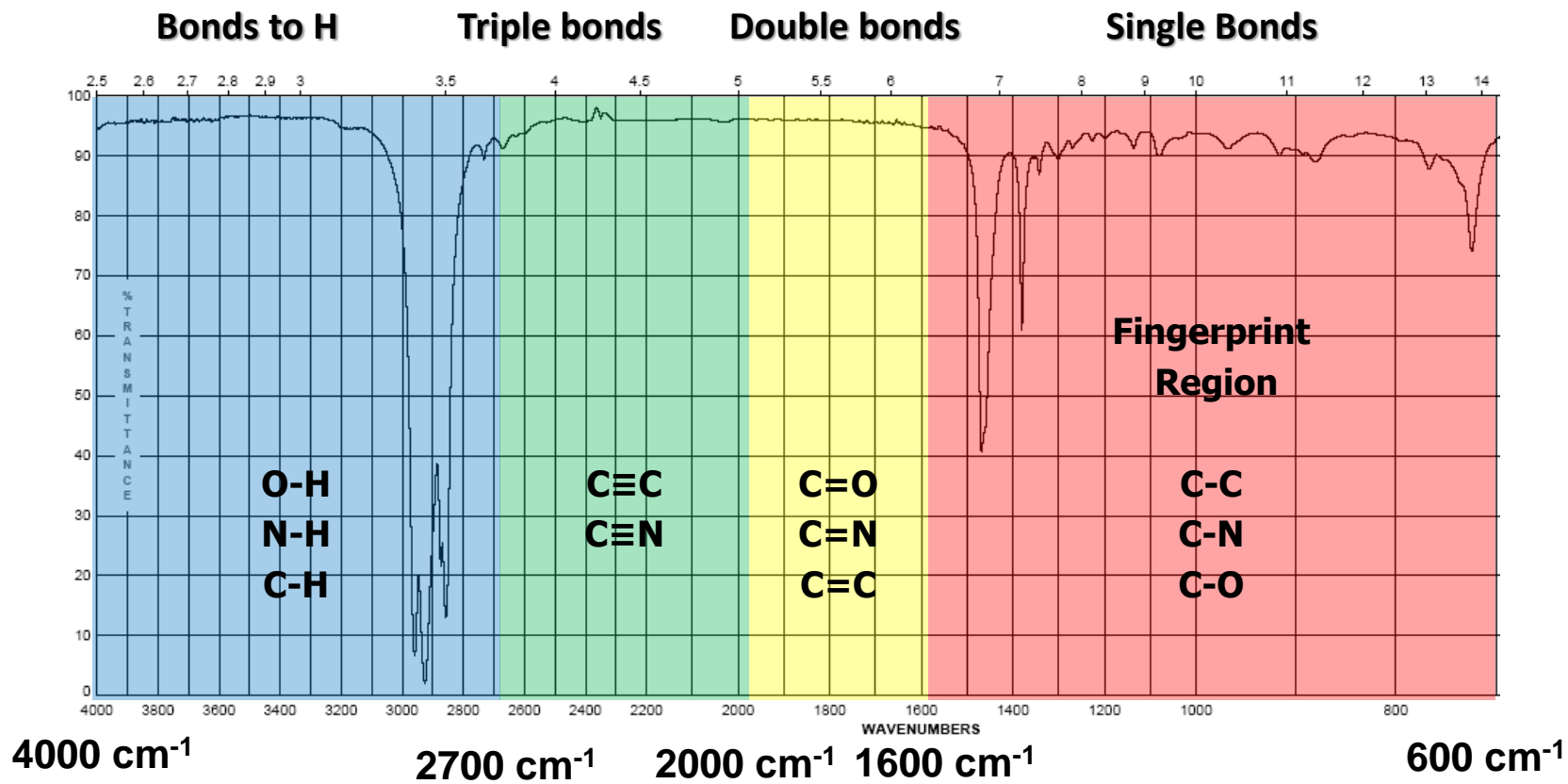
larger K (bond strength)  
higher frequency

larger atom masses,  
lower frequency

constants



# 红外波谱分区



# C-H键伸缩振动区

## 1. 活泼 X—H伸缩振动区 ( $4000 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ )

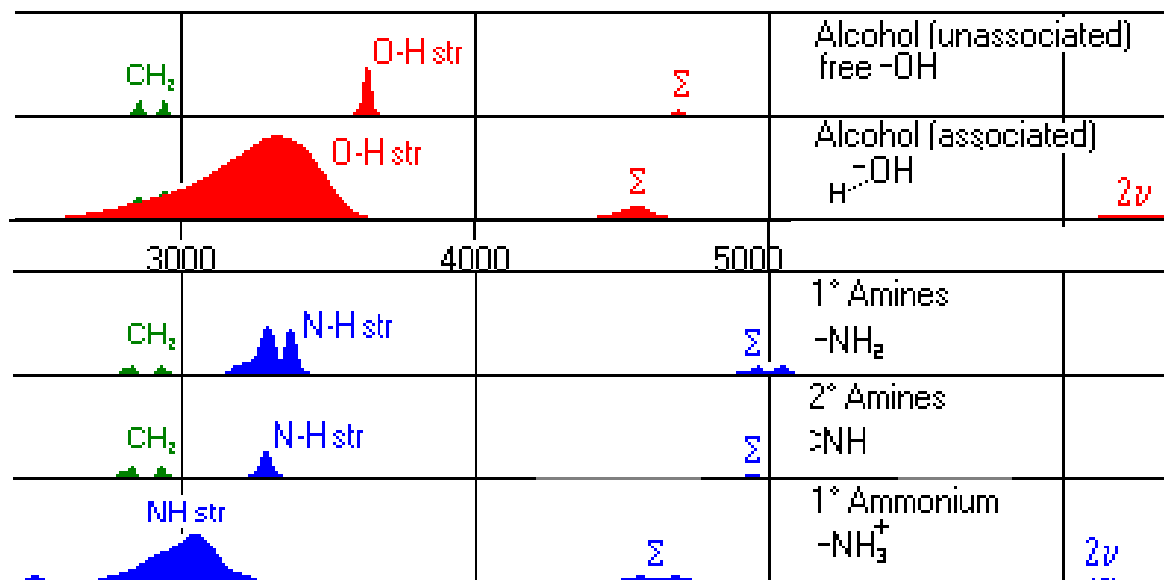
(1) —OH  $3650 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  确定 醇、酚、羧酸

游离-OH:  $3650\text{-}3580 \text{ cm}^{-1}$ ; 缔合-OH...X:  $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ 。

-NH伸缩振动  $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$

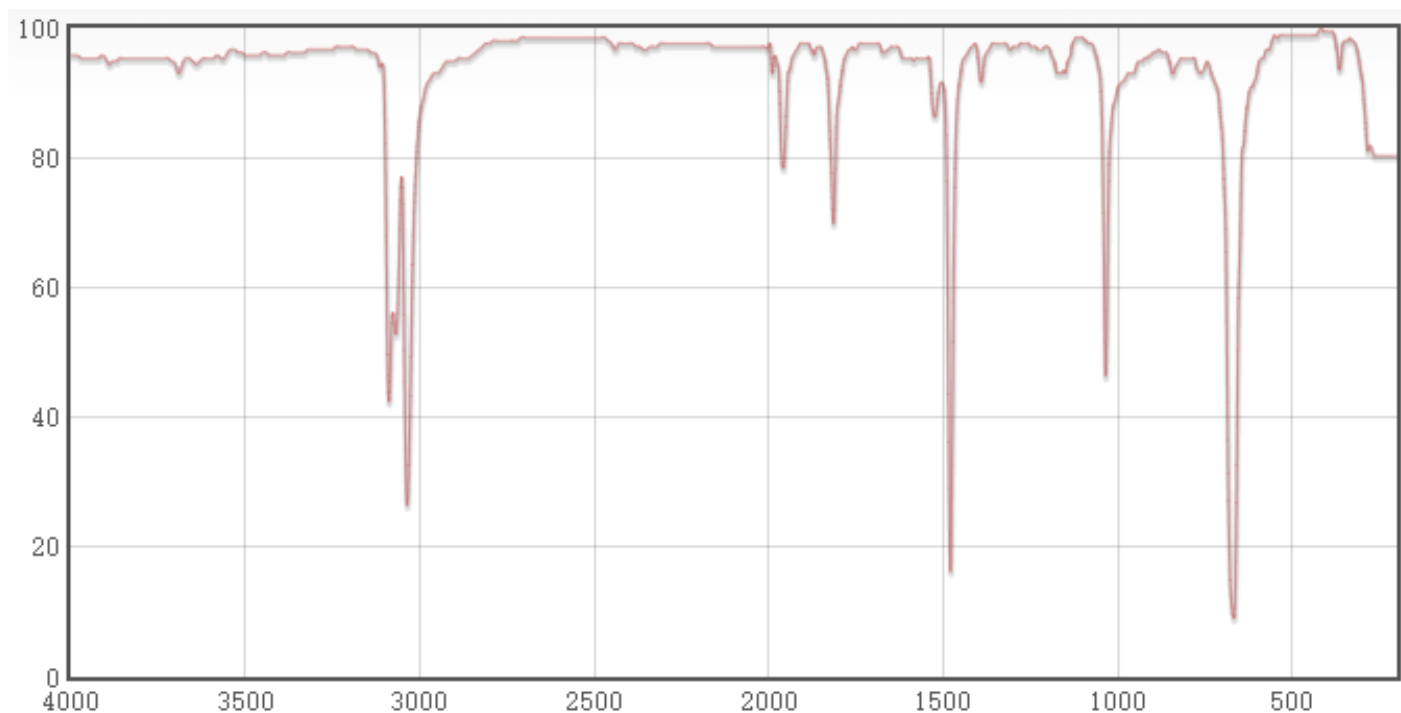
• -SH  $2600\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$

-NH<sub>2</sub> 两个峰; -NH 一个峰; -N 无峰



# C-H键伸缩振动区

## 2.芳环上的=C—H伸缩振动区 ( ~ 3100-3000 $\text{cm}^{-1}$ )

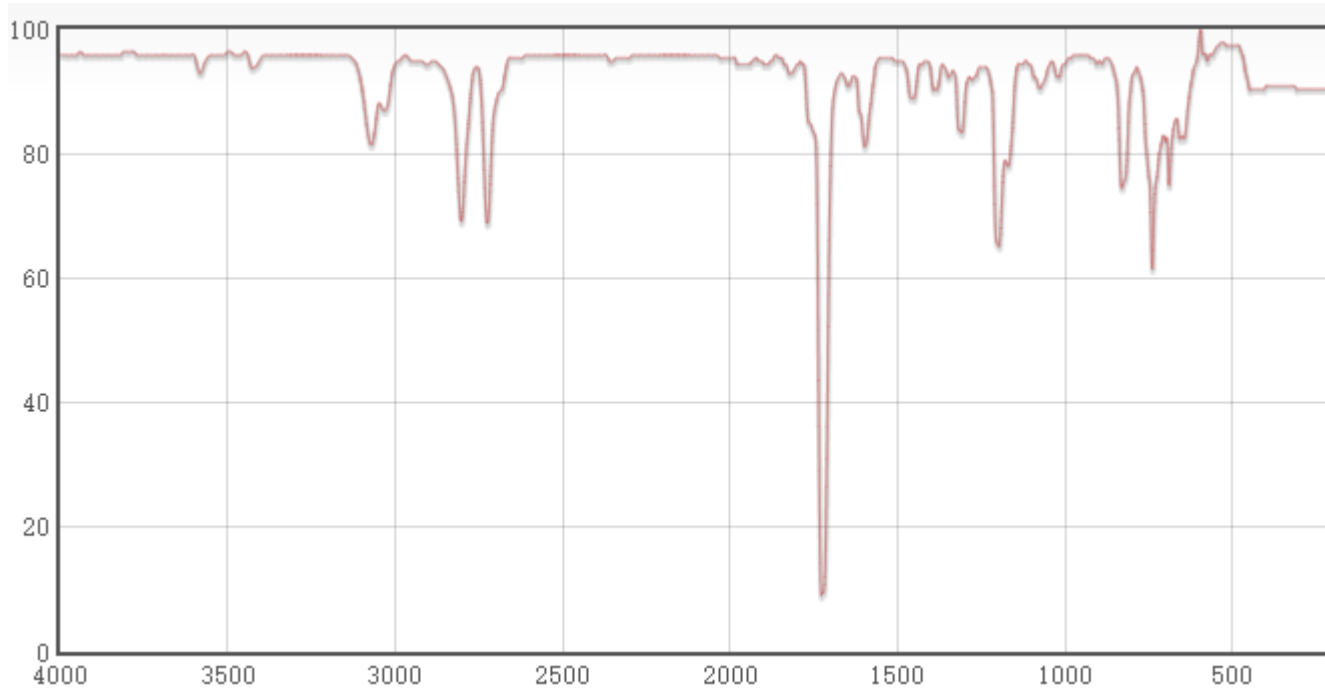


苯

# C-H键伸缩振动区

## 3.其他不饱和C—H伸缩振动区

- $\equiv \text{C}-\text{H} \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array} \sim 2820 \text{ cm}^{-1}, \sim 2720 \text{ cm}^{-1}$  (费米共振)



苯甲醛

# C-H键伸缩振动区

## 4.饱和C—H伸缩振动区 ( ~ 3000-2800 cm<sup>-1</sup> )

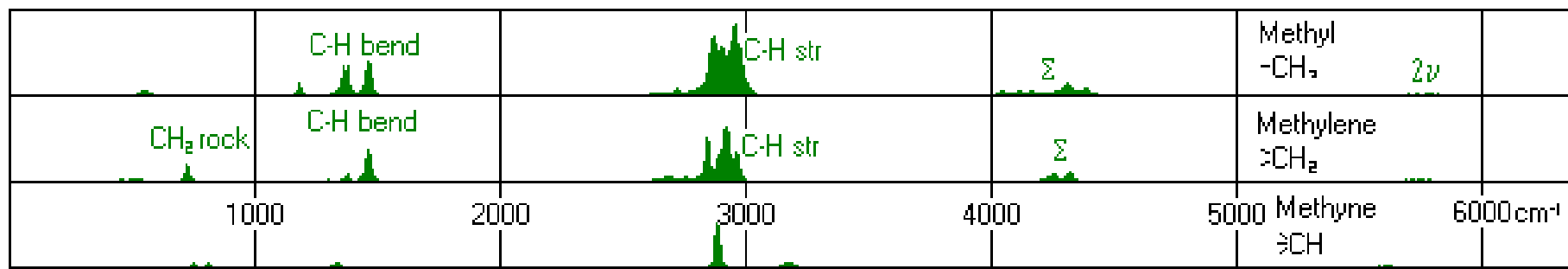
—CH<sub>3</sub>      2960 cm<sup>-1</sup>      反对称伸缩振动

2876 cm<sup>-1</sup>      对称伸缩振动

—CH<sub>2</sub>—      2930 cm<sup>-1</sup>      反对称伸缩振动

2850 cm<sup>-1</sup>      对称伸缩振动

—C—H      2890 cm<sup>-1</sup>      弱吸收

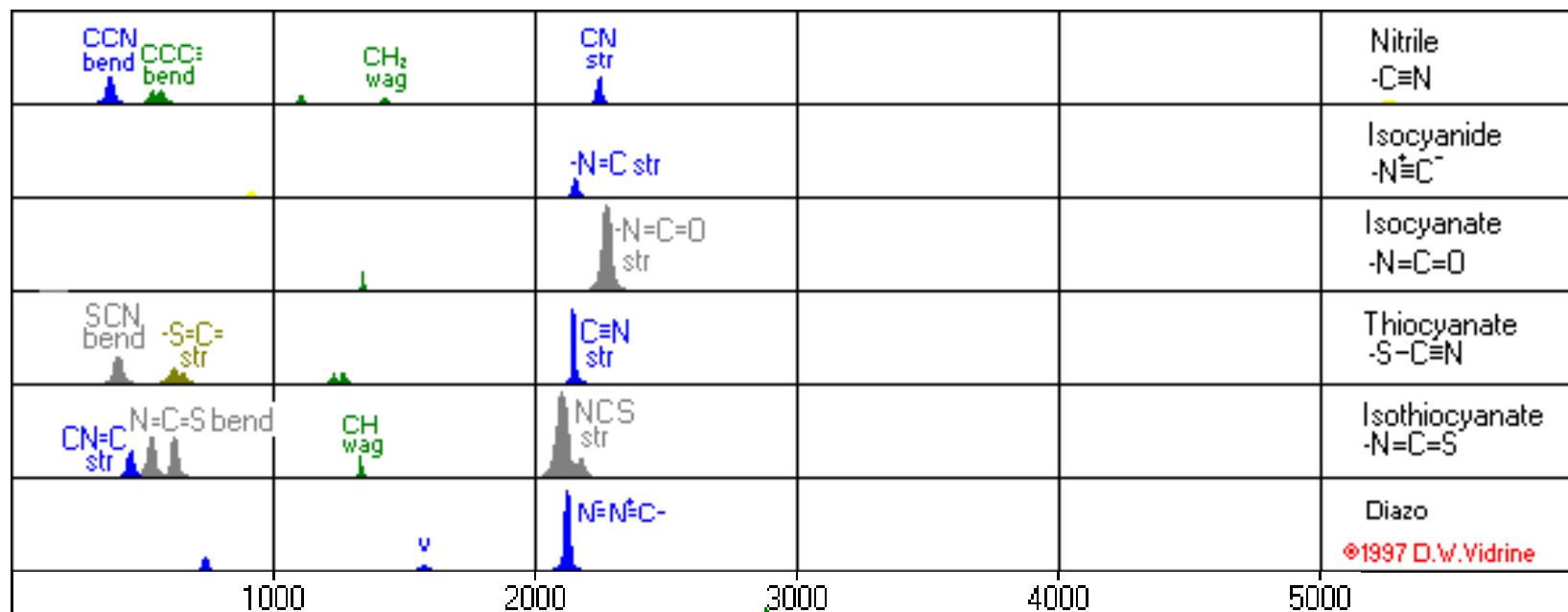


# 不饱和键伸缩振动区

## 1. 叁键和累积双键伸缩振动区 ( $\sim 2500-2000 \text{ cm}^{-1}$ )

在该区域出现的峰较少

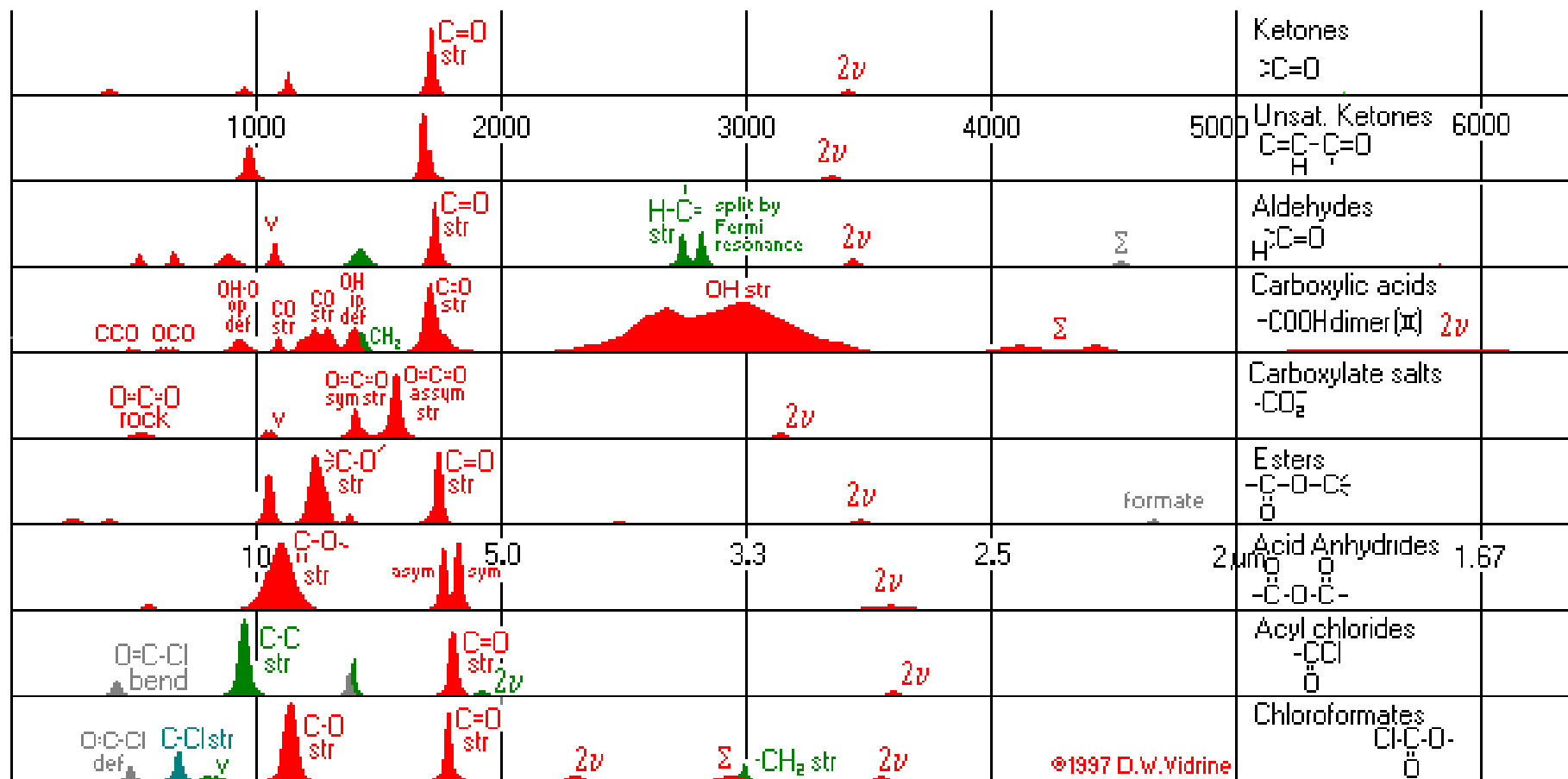
- $\text{RC}\equiv\text{CR}'$  ( $2190 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{R}=\text{R}'$  时, 无红外活性
- 累积双键  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ )



# 不饱和键伸缩振动区

## 2.双键伸缩振动区 ( 2000 - 1500 $\text{cm}^{-1}$ )

C=O: 1820 ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 碳氧双键的特征峰, 强度大, 峰尖锐。





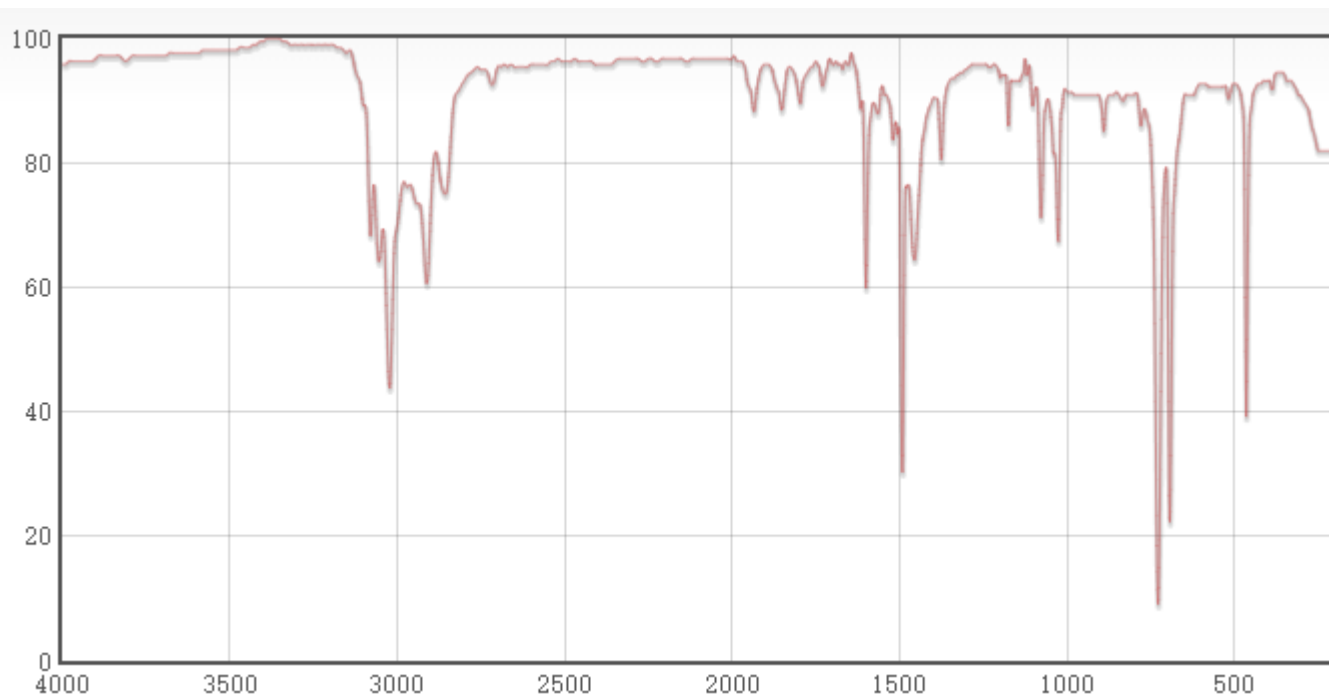
# 不饱和键伸缩振动区

(2)  $C=C$ ,  $C=N$ 和 $N=O$   $1680-1500\text{ cm}^{-1}$

$RC=CR'$   $1620 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$

强度弱,  $R=R'$  (对称) 时, 无红外活性。

(3) 芳环骨架伸缩振动, 一般为 $1600, 1580, 1500, 1450\text{cm}^{-1}$



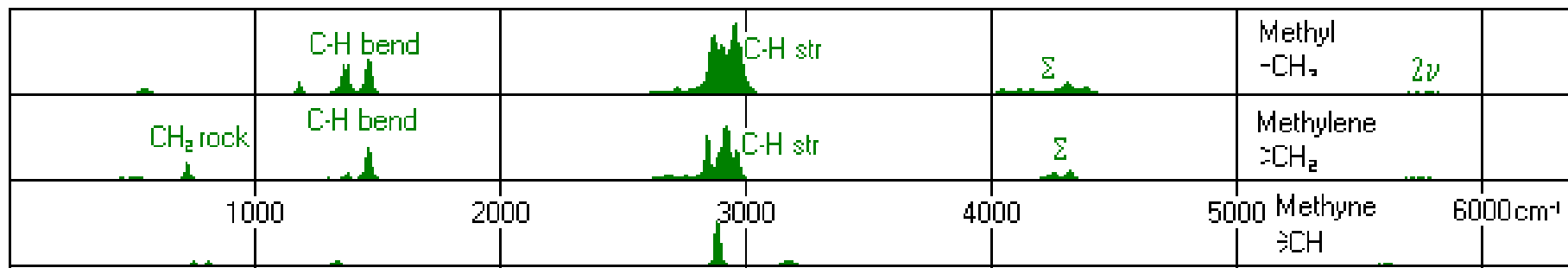
序号	峰位( $\text{cm}^{-1}$ )	透过率(%)
1	465	39
2	693	22
3	728	9
4	1027	67
5	1456	64
6	1492	30
7	1600	59
8	2911	60
9	3022	43
10	3054	64
11	3079	68

# C—H 弯曲振动区

## C—H 弯曲振动区 ( 1500 - 1300 $\text{cm}^{-1}$ )

-CH<sub>3</sub> 对称和反对称弯曲振动: 1375 $\text{cm}^{-1}$ 和1450 $\text{cm}^{-1}$  两个吸收峰

-CH<sub>2</sub> 的剪式弯曲振动: 1465  $\text{cm}^{-1}$ 与-CH<sub>3</sub>的反对称弯曲振动重合。

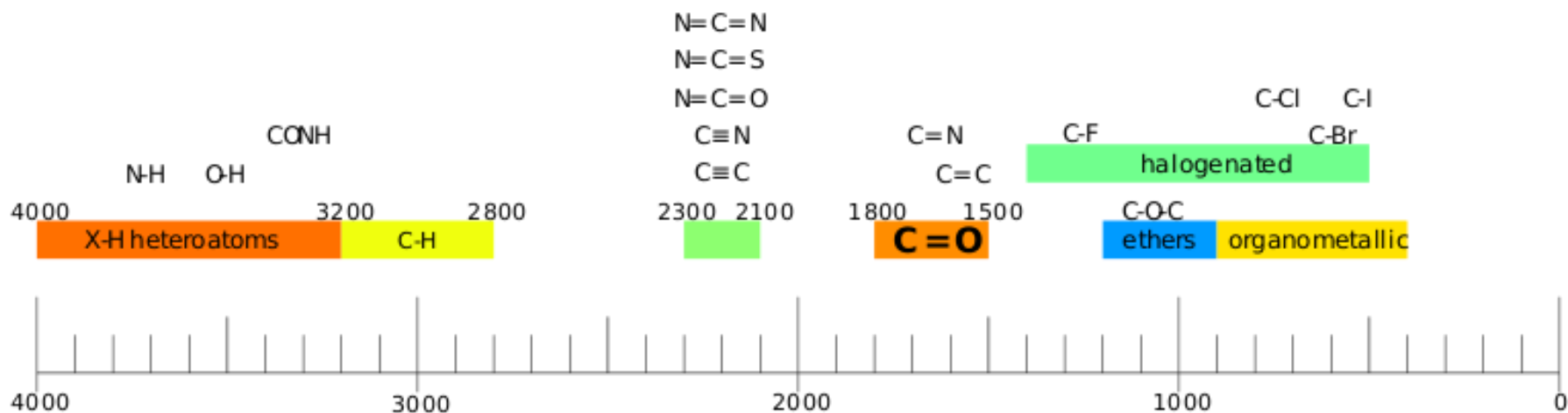


# 指 纹 区

## 指纹区 ( 1300 - 600 $\text{cm}^{-1}$ )

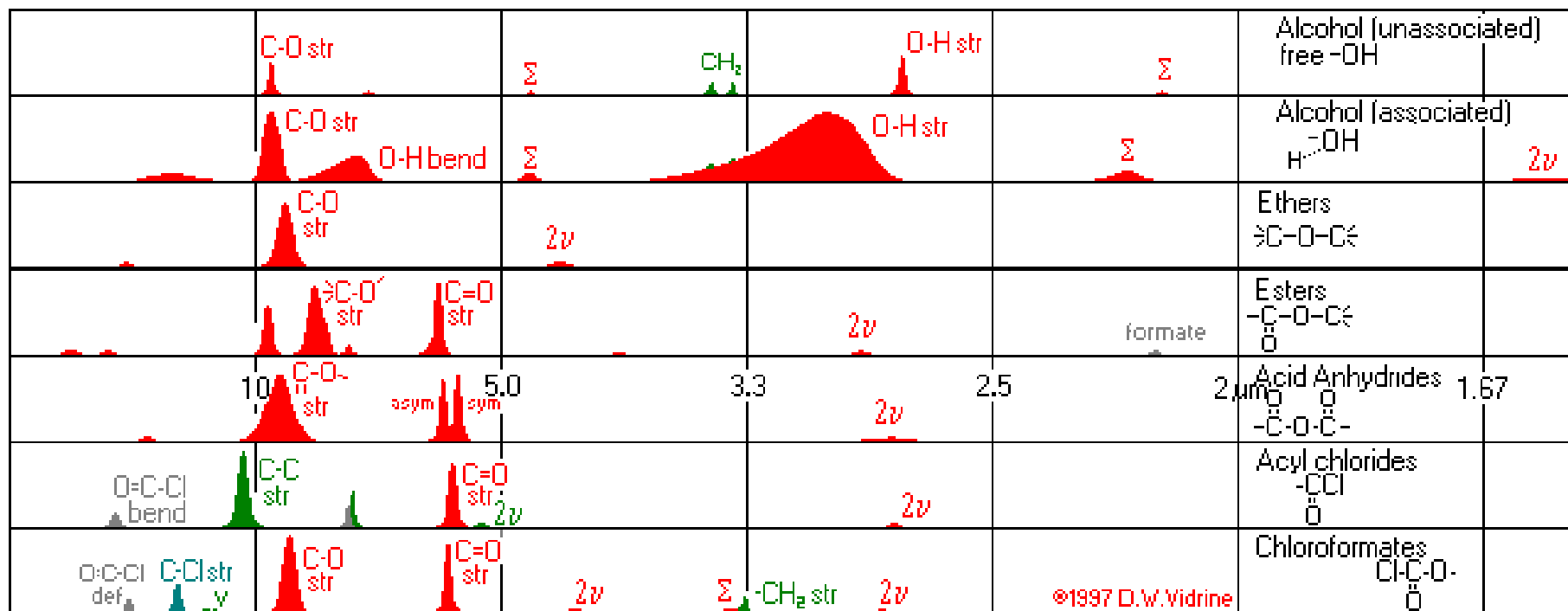
1300 ~ 900  $\text{cm}^{-1}$  – 单键伸缩振动区。

900-600  $\text{cm}^{-1}$  C-C 骨架振动，说明双键取代类型等



# 指 纹 区

## C-O 伸缩振动 ( 1300 - 1000 $\text{cm}^{-1}$ )



# 解谱要点

常用区域特征区和指纹区

一般原则

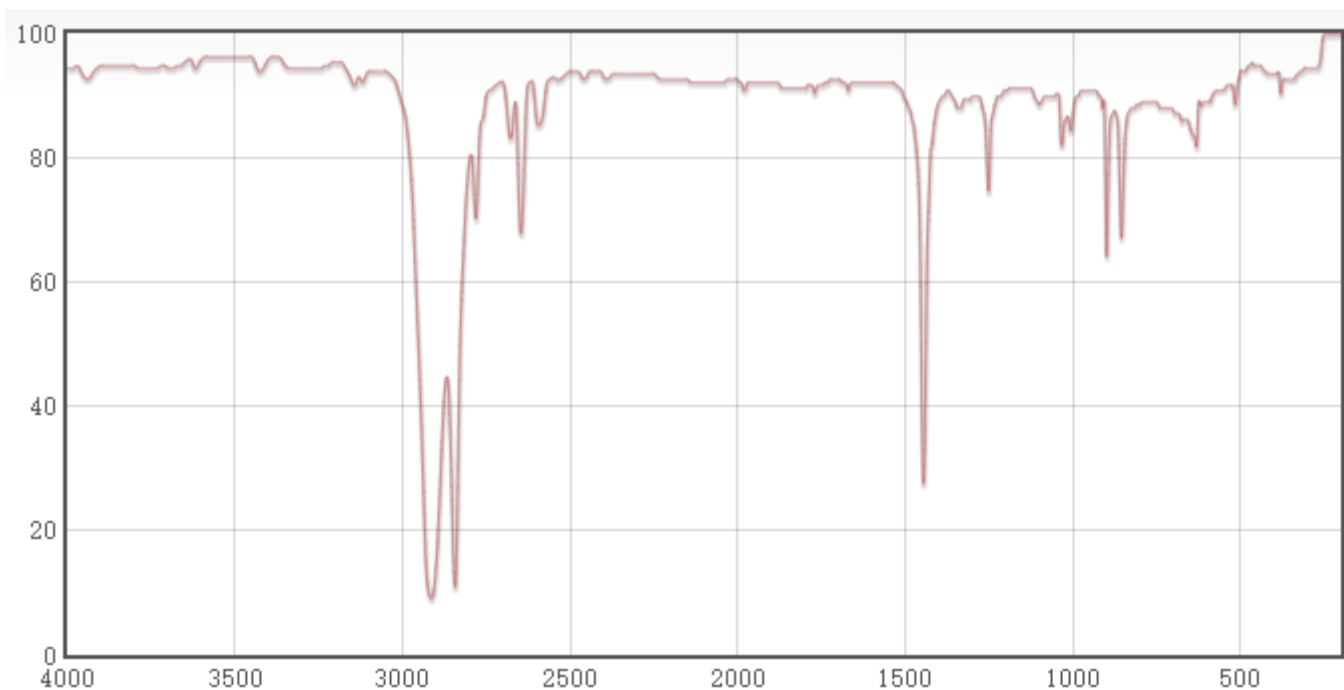
1. **三要素**：峰位、峰强、峰形。
2. 用**一组**相关峰确定一个基团
3. 解析顺序：先解析特征区，再解析指纹区。
4. 基团与特征峰的关系

查询数据库：<http://www.organchem.csdb.cn/scdb/default.asp>

---

# 烷烃类化合物

- 饱和C-H键伸缩振动 **3000-2850**  $\text{cm}^{-1}$
- 饱和C-H键弯曲振动 **1370-1470**  $\text{cm}^{-1}$
- 积累亚甲基面内摇摆  $\sim 720$   $\text{cm}^{-1}$



序号	峰位( $\text{cm}^{-1}$ )	透过率(%)
1	855	67
2	900	64
3	1446	27
4	2647	67
5	2843	11
6	2914	9

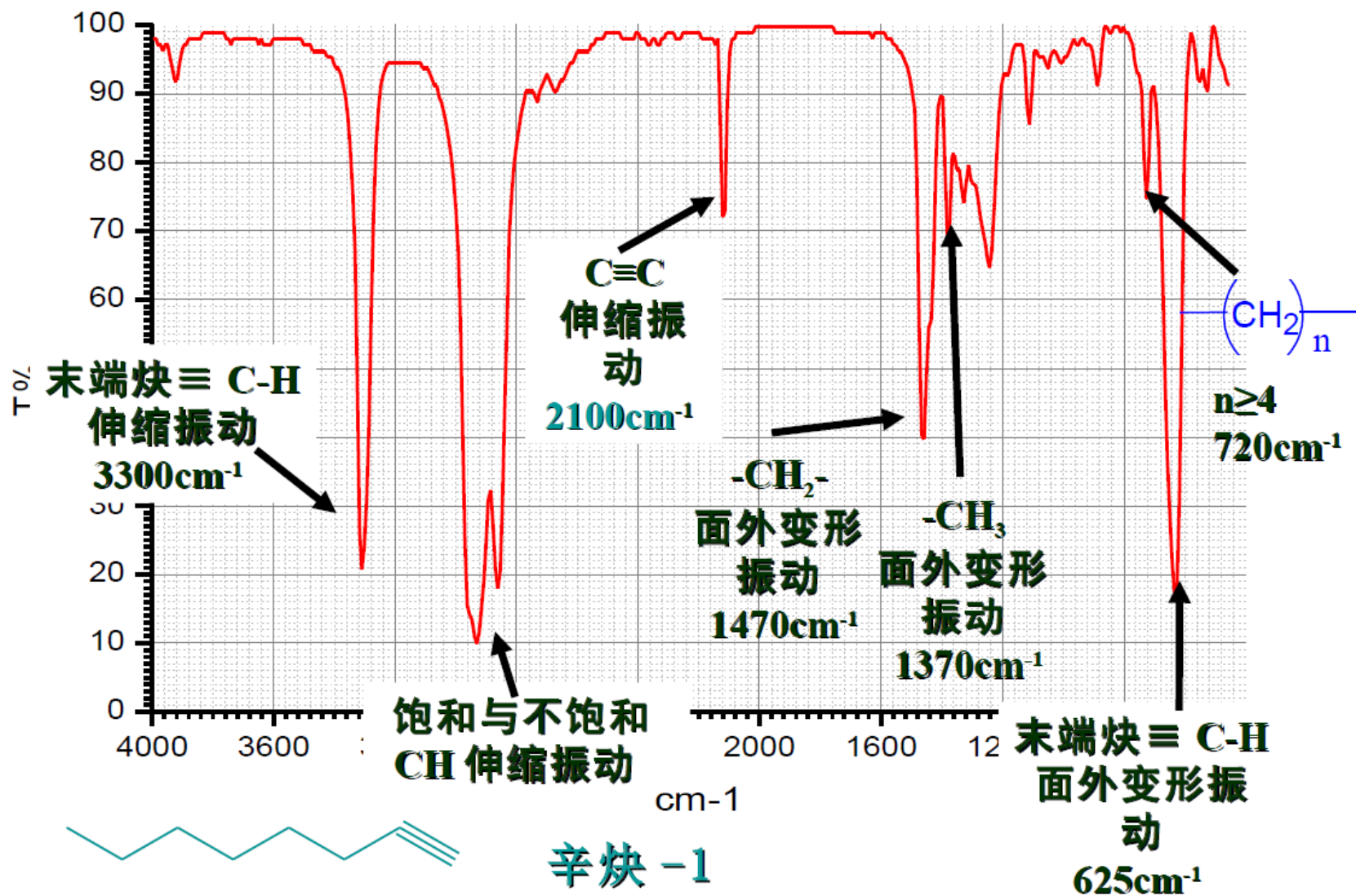
环己烷

# 炔 烃 化 合 物

---

- 炔键C-H伸缩振动：3340-3300  $\text{cm}^{-1}$ ，波数高于烯烃和芳香烃，峰形尖锐。
  - C-C叁键伸缩振动：2100  $\text{cm}^{-1}$ ，峰形尖锐，强度中到弱。干扰少，位置特征。末端炔基该吸收强。分子对称性强时，该吸收较弱。乙炔由于分子对称，没有C-C叁键伸缩振动吸收。
  - 腈类化合物，C-N叁键伸缩振动出现在2300-2220  $\text{cm}^{-1}$ ，波数比炔烃略高，吸收强度大。
-

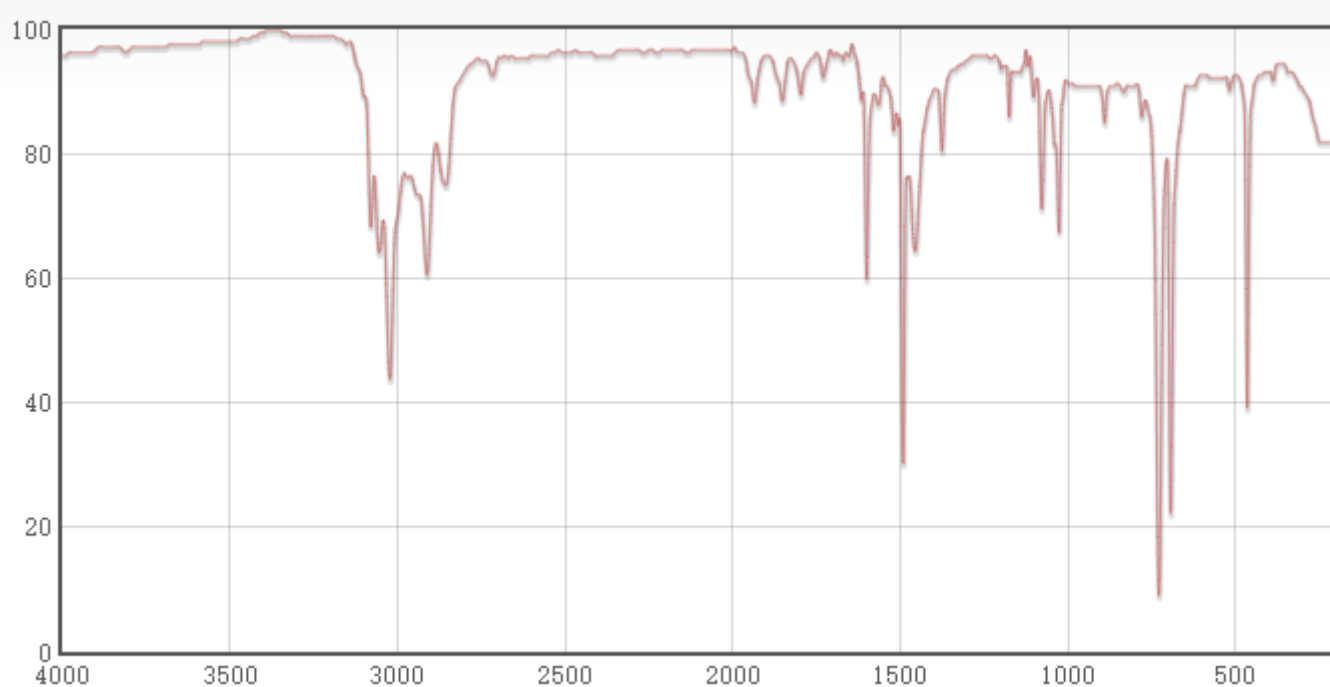
# 炔烃化合物





# 芳香和烯烃化合物

1. 芳氢伸缩振动, **3100~3000**  $\text{cm}^{-1}$
2. 芳环骨架伸缩振动, 一般为**1600, 1580, 1500, 1450** $\text{cm}^{-1}$
3. 芳氢弯曲振动: 面外弯曲振动910~665  $\text{cm}^{-1}$  (峰与取代基有关)

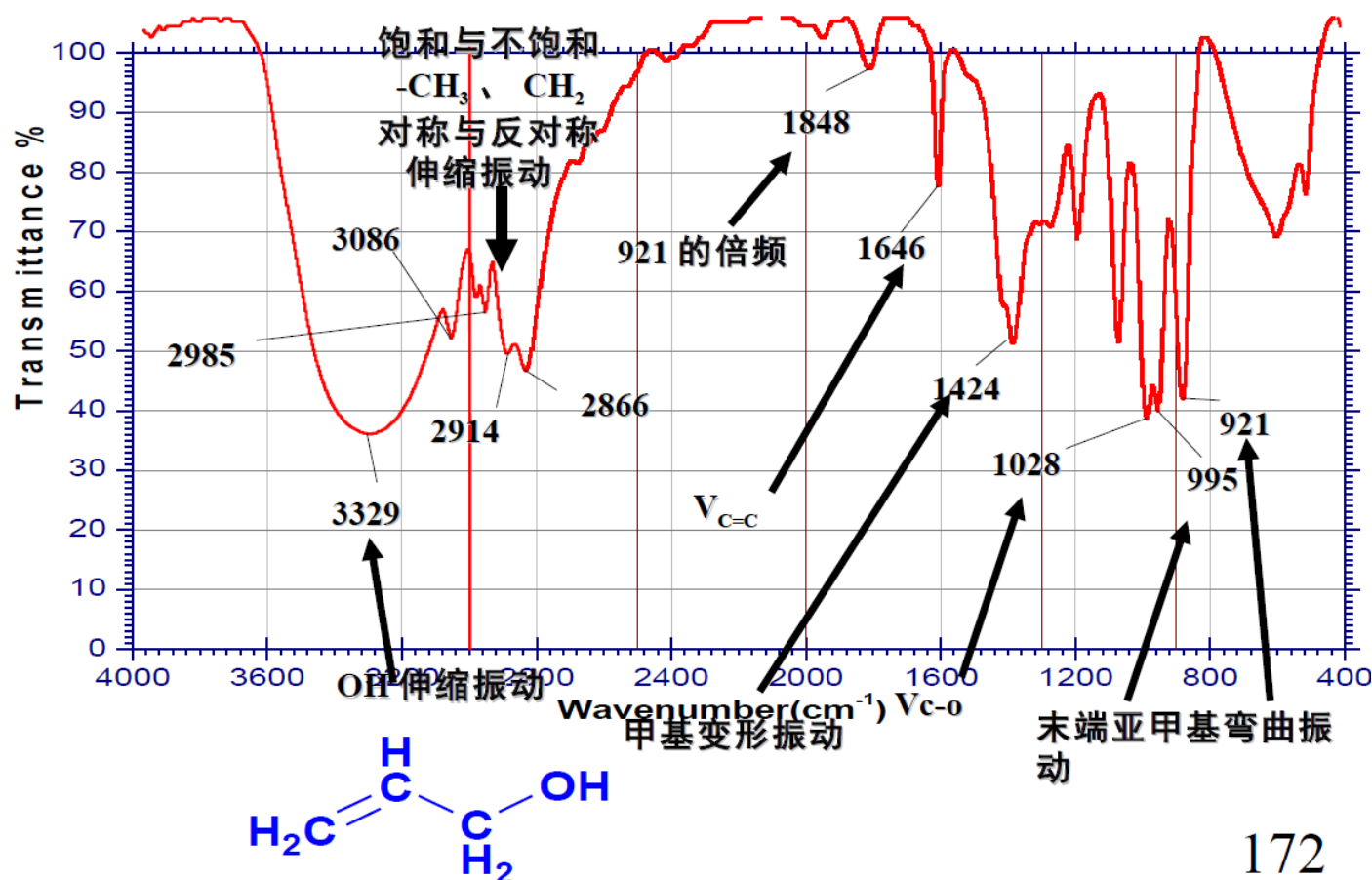


甲苯

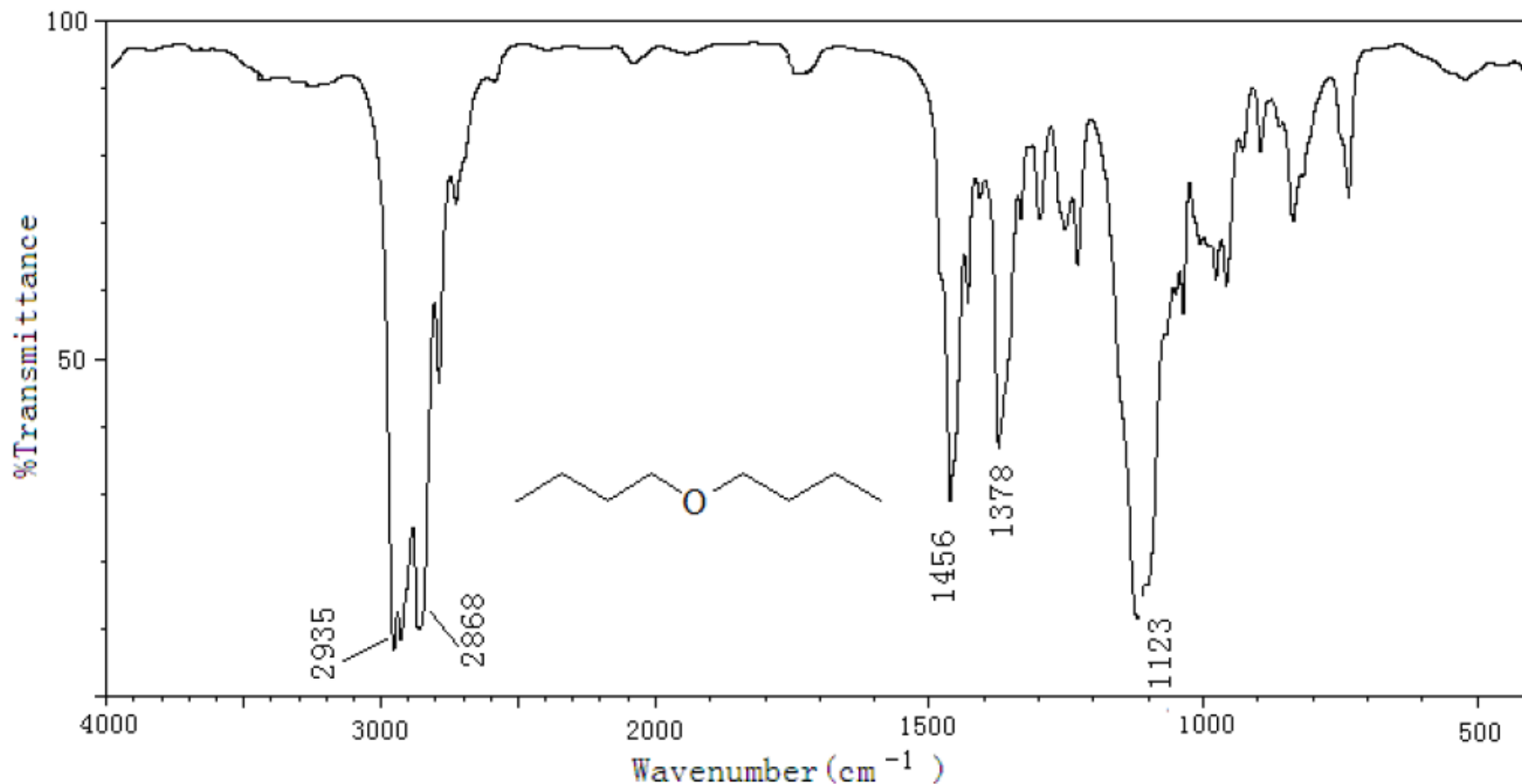
序号	峰位( $\text{cm}^{-1}$ )	透过率(%)
1	465	39
2	693	22
3	728	9
4	1027	67
5	1456	64
6	1492	30
7	1600	59
8	2911	60
9	3022	43
10	3054	64
11	3079	68

# 醇类化合物

- 羟基O-H伸缩振动 **3700-3100**  $\text{cm}^{-1}$
- 饱和C-H键伸缩振动 **3000-2850**  $\text{cm}^{-1}$
- 饱和C-H键弯曲振动 **1370-1470**  $\text{cm}^{-1}$
- C-O键伸缩振动 **1300-1000**  $\text{cm}^{-1}$



# 醚类化合物



**1123 cm<sup>-1</sup>: —C—O—C—**反对称伸缩振动

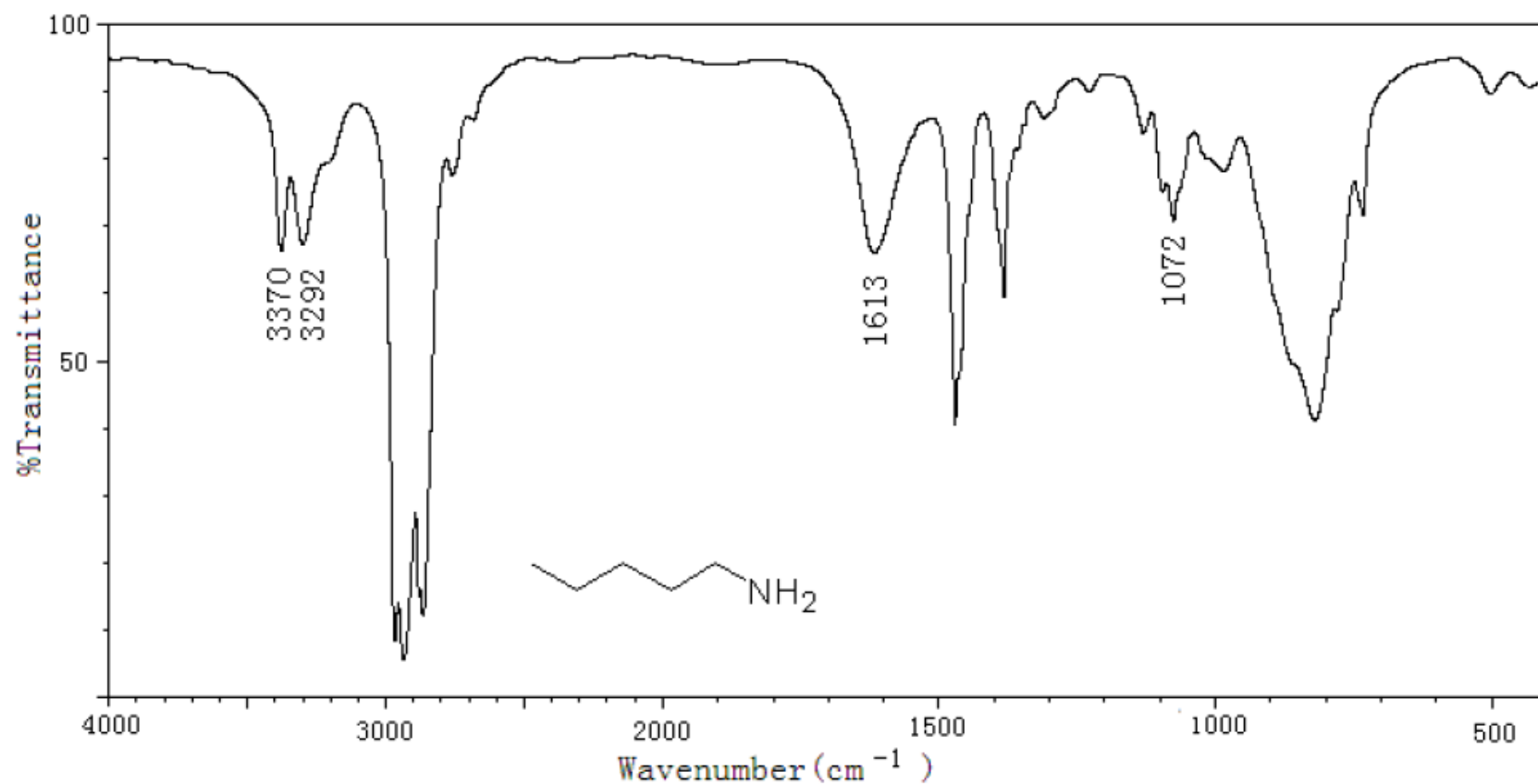
一般情况下，只用**IR**来判别醚是困难的。因其他一些含氧化合物，如醇、羧酸、酯类都会在**1100~1250cm<sup>-1</sup>**范围有强的吸收

# 胺类化合物

基 团	振动形式	吸收峰位置/cm <sup>-1</sup>	强度	备 注
$R-NH-R'$ 	$\nu_{NH}$	3600~3300	m	伯胺才有此峰
	$\nu_{C-N}$	脂肪 1250~1020 芳香 1360~1250	m	
	$\delta_{NH}$ (面内)	1650~1550	m	
	$\delta_{NH}$ (面外)	900~650	m,宽	

# 胺类化合物

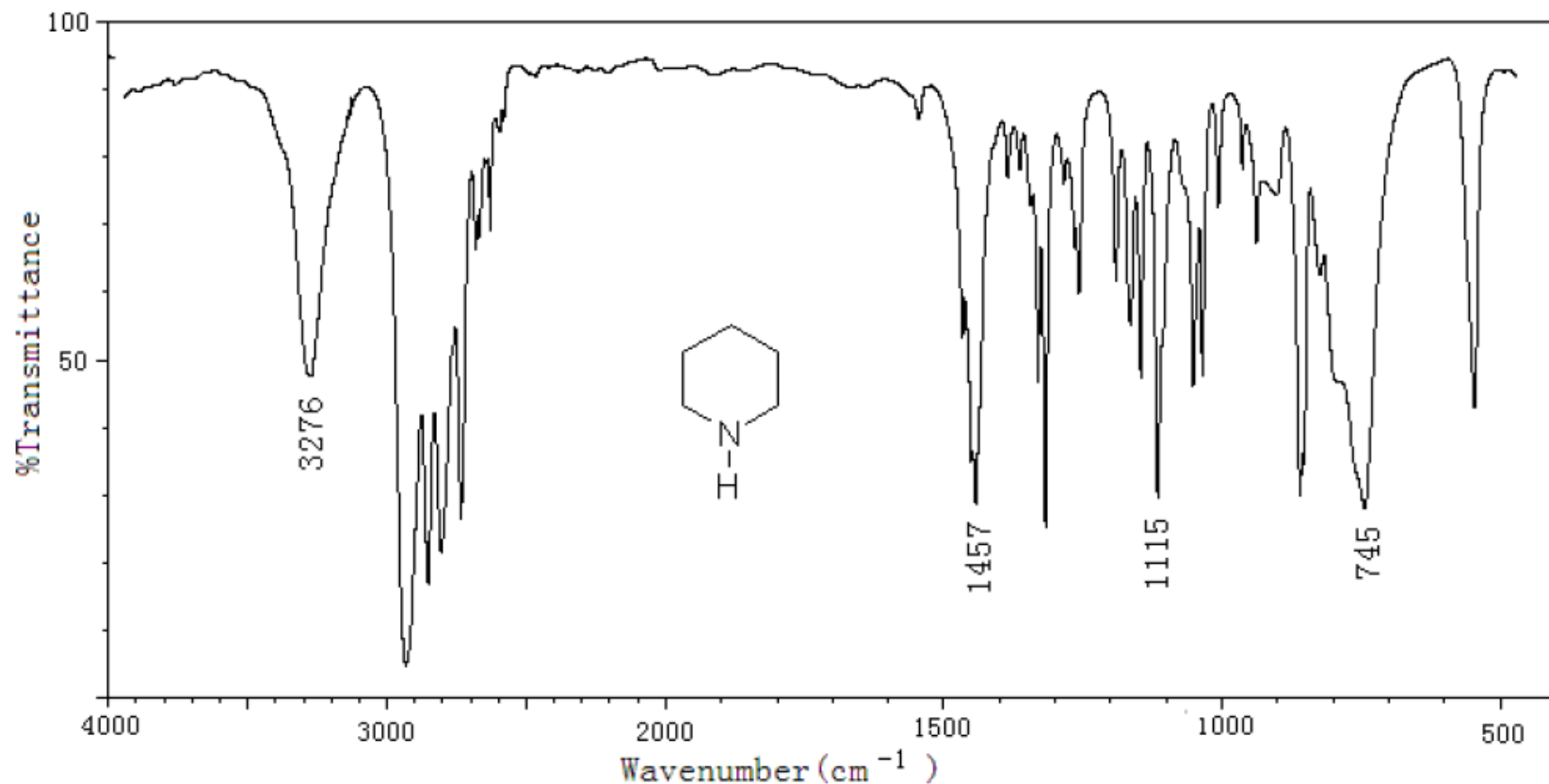
## 1-戊胺



$\sim 1613\text{cm}^{-1}$   $\text{NH}_2$  剪式（弯曲）振动；  $\sim 1072\text{cm}^{-1}$  : C—N 伸缩振动

# 胺类化合物

## 哌啶



$\sim 3276 \text{ cm}^{-1}$ : N-H 伸缩振动;  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ :  $\text{CH}_2$  剪式振动;  
 $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$ : C-N 伸缩振动;  $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$ : N-H 非平面摇摆振动

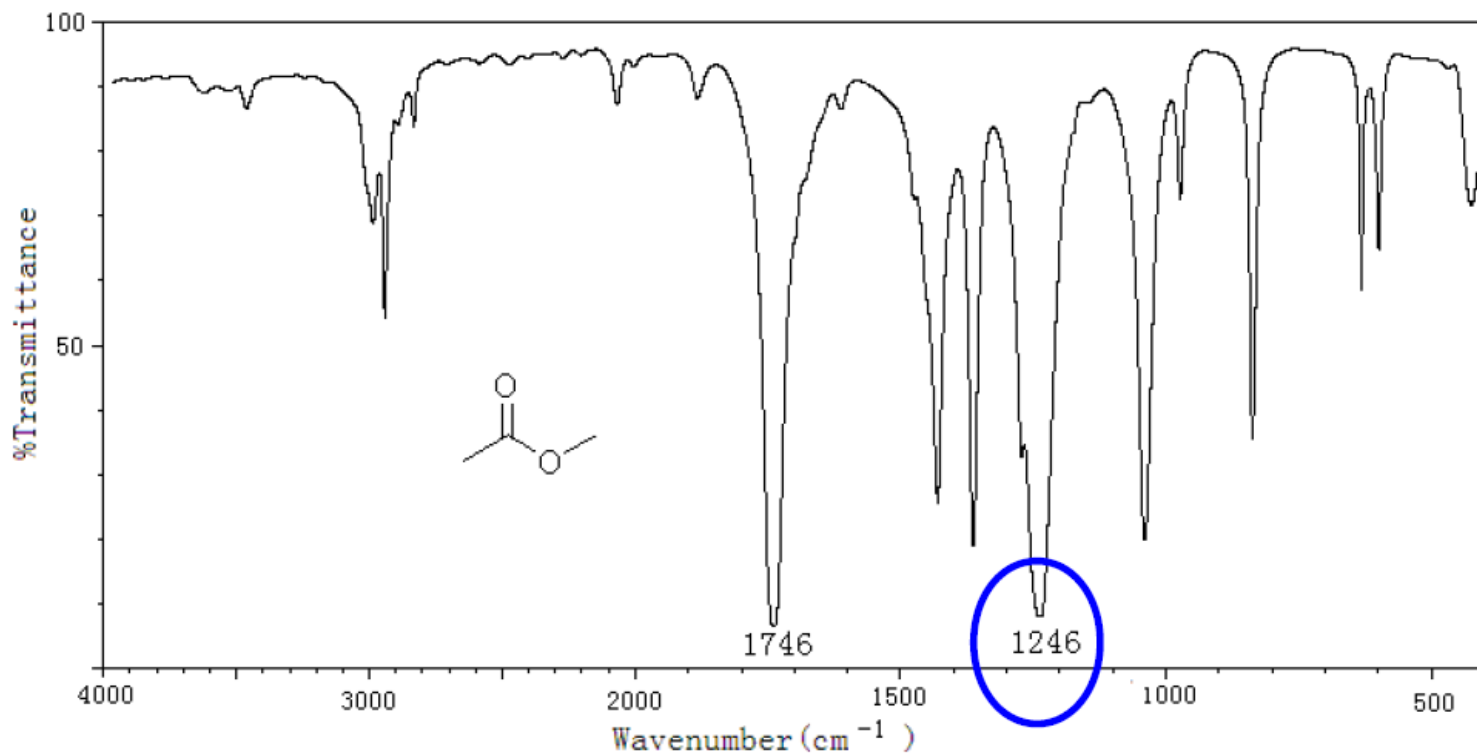
# 羰基化合物

羰基化合物 $\nu_{C=O}$ 吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )(vs), 非常明显:

化合物	$\nu_{C=O}$ (最强)	其它特征频率
脂肪酮	1730~1700	
脂肪醛	1740~1720	2850、2740左右费米共振2个峰
羧酸	1720~1680 (缔合)	$\nu_{OH}$ 3200~2500(宽) $\delta_{OH}$ ~930(宽)
羧酸盐	1650 ~ 1550	1440 ~ 1350, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ 的 $\nu_s$
酯	1750~1730	1300~1000两个峰 C-O-C的 $\nu_{as}$ (最强)和 $\nu_s$
酸酐	1825 ~ 1815和 1755 ~ 1745	
酰胺	1690 ~ 1650	3500 ~ 3050 $\nu_{NH}$ 双峰, $\delta_{NH}$ 1649 ~ 1570(叔酰胺无)
酰卤	1819 ~ 1790	

# 酯类化合物

C-O-C非对称伸缩振动很强，酯最有用的特征吸收，  
**1210-1160  $\text{cm}^{-1}$** ，区别酯与其他羰基化合物的主要依据。



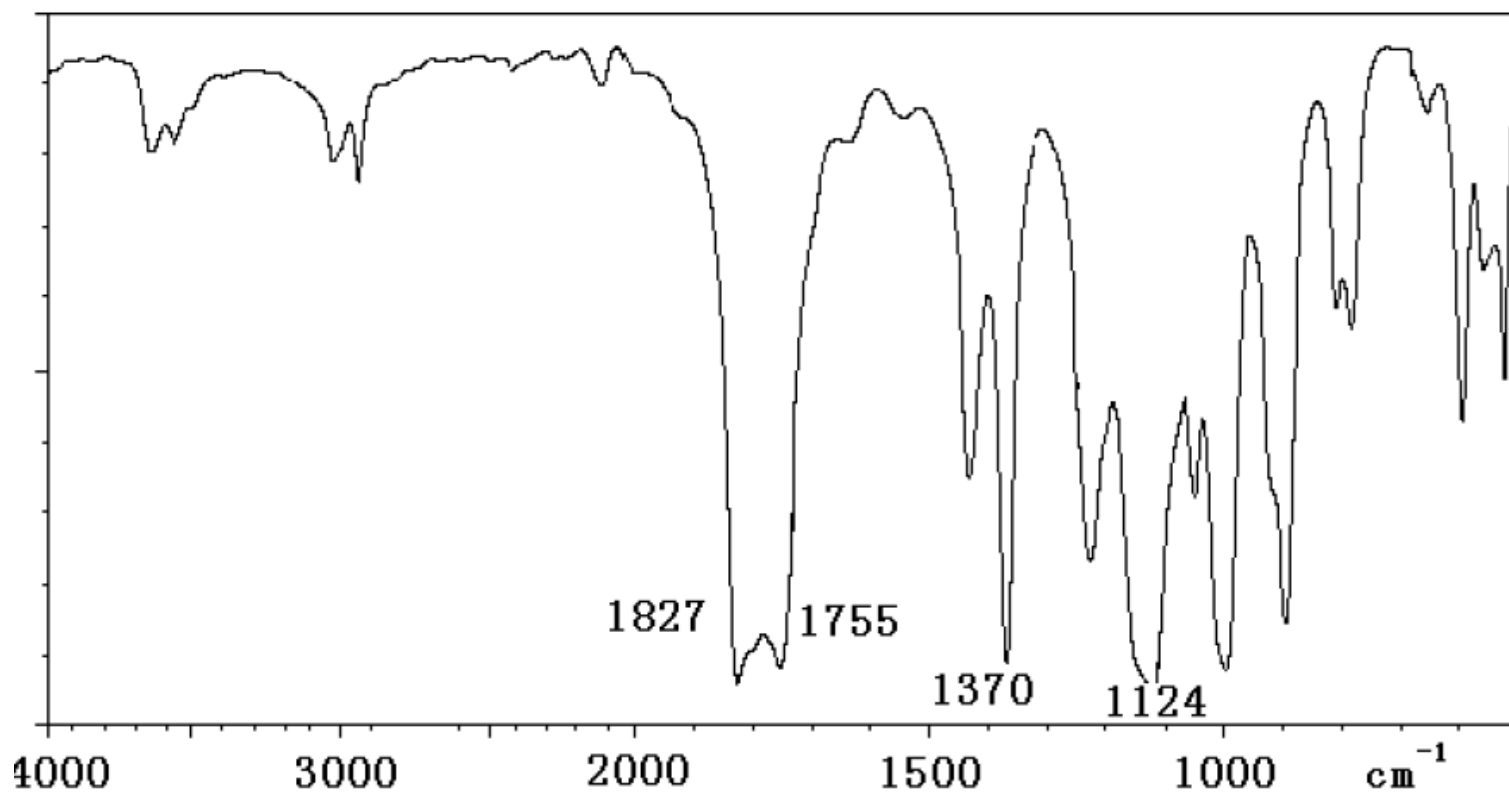
**$\sim 1746\text{cm}^{-1}$ : C=O**伸缩振动；  **$\sim 1246\text{cm}^{-1}$ : C-O-C** 非对称伸缩振动，均很强。



## 酸酐类化合物

**C=O**伸缩振动：在 $1850 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$   $1790 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 两处同时出现

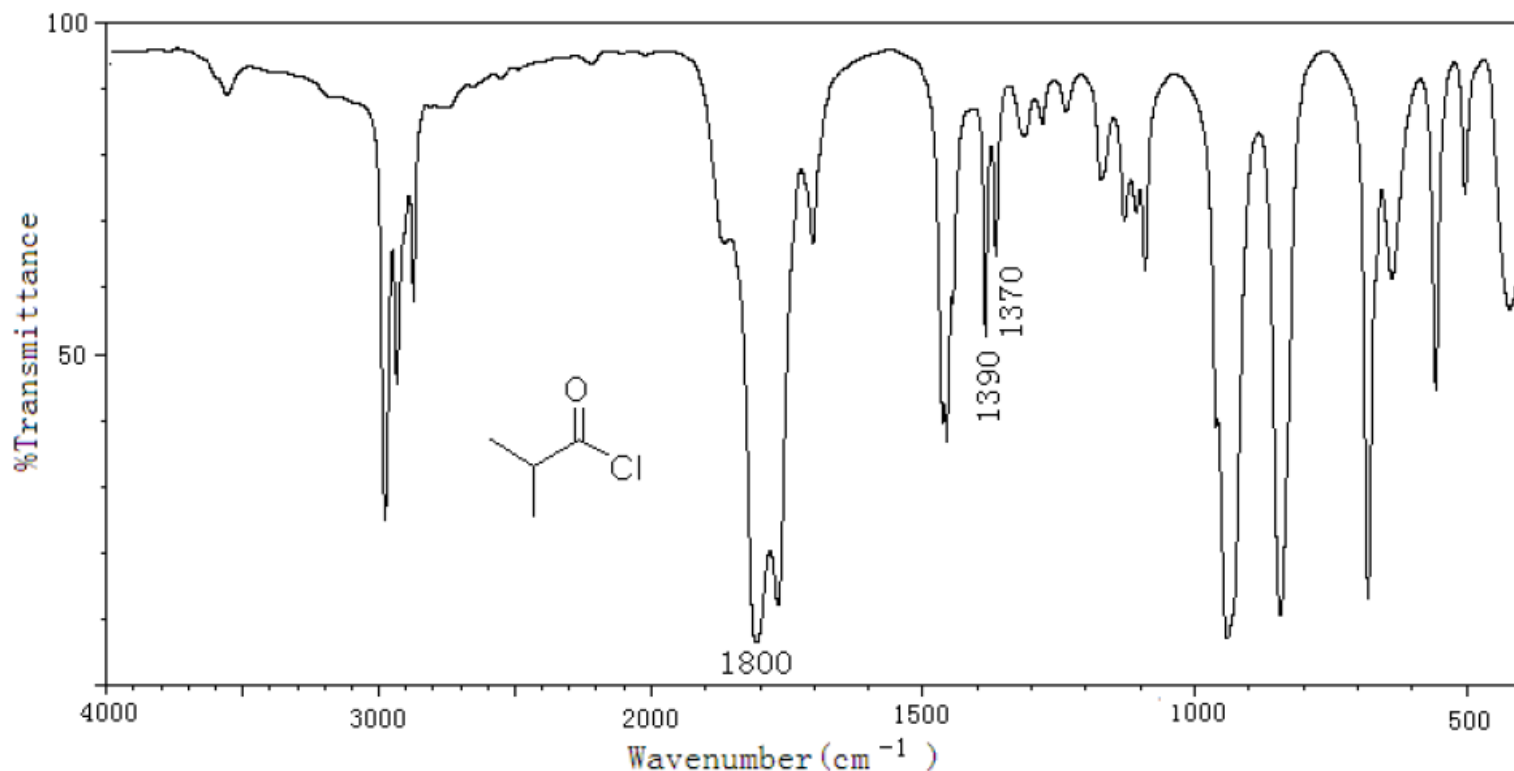
**C—O—C**伸缩振动：  $1300 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  （强吸收）。



乙酸酐的红外光谱图

# 酰卤类化合物

卤素原子直接与羰基相连，强诱导效应使羰基伸缩振动大大升高。



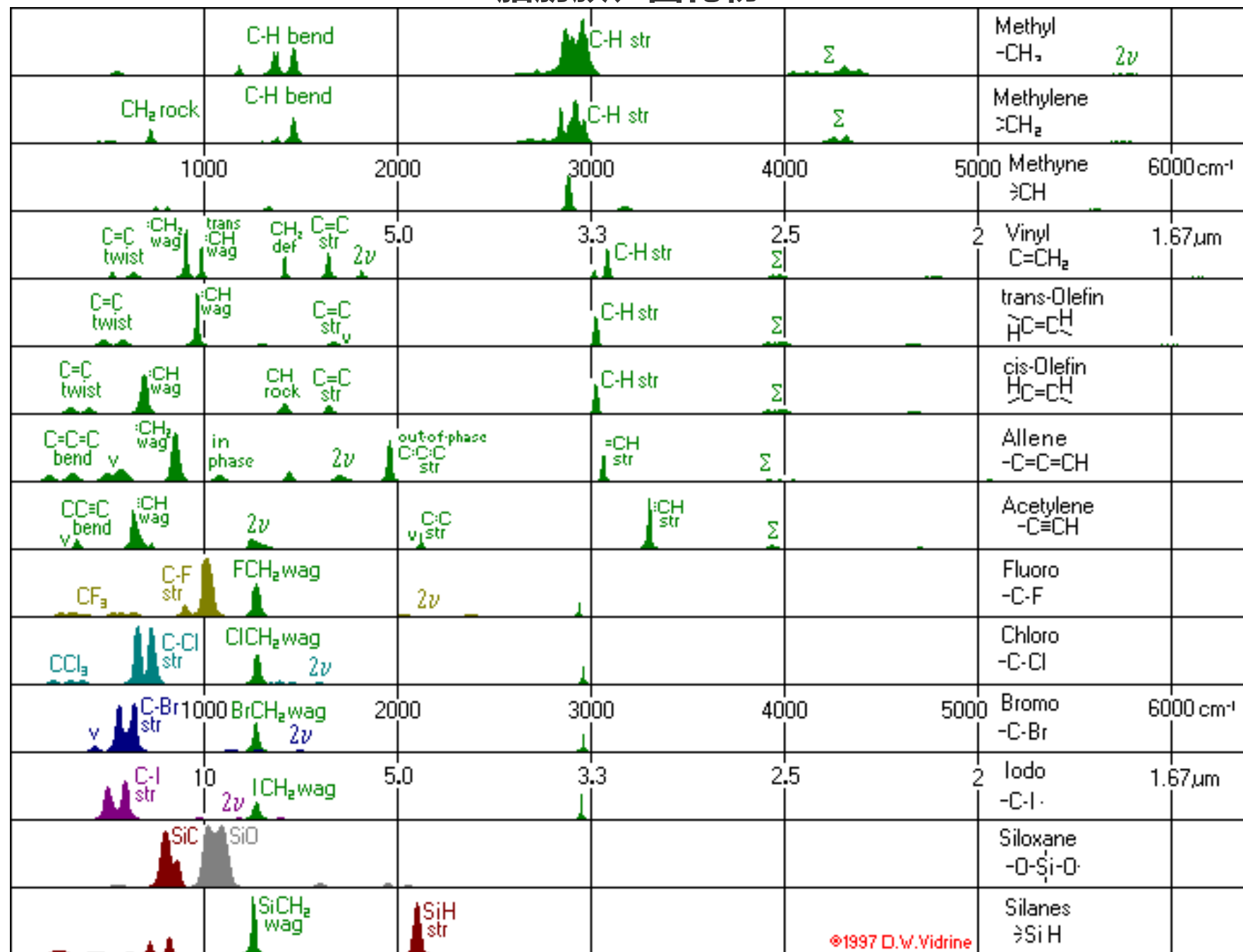
卤素原子对羰基电子的吸引非常强烈，使羰基的双键性增加，羰基伸缩振动向高频率方向位移。

# 酰胺类化合物

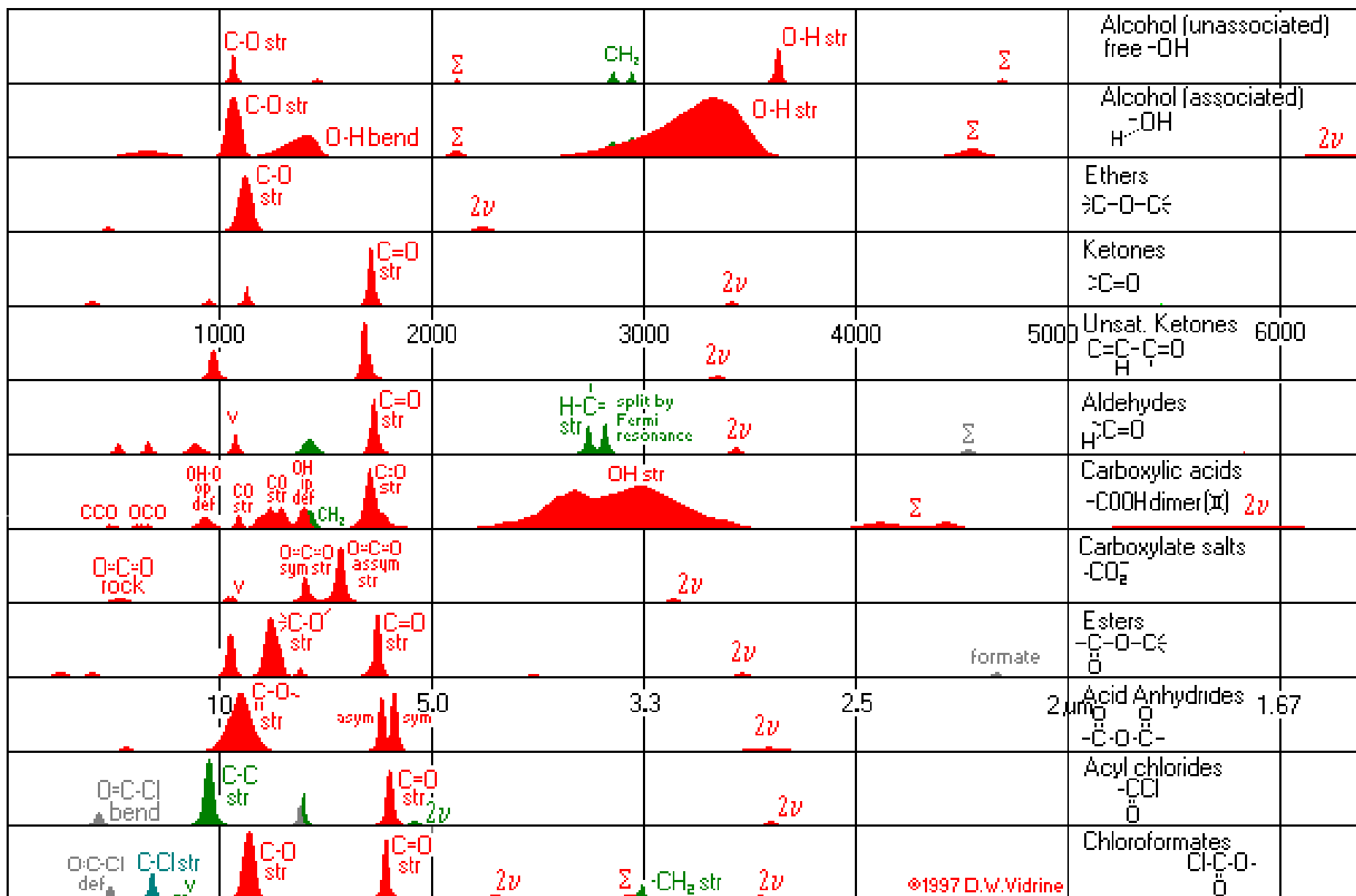
## 不同酰胺吸收峰数据

	谱带类型	谱带名称	游离	缔合
伯酰胺	$\nu$ (N-H)		3500 $\text{cm}^{-1}$ 3400 $\text{cm}^{-1}$	3350–3100 几个峰
	$\nu$ (C=O)	酰胺 I 谱带	1690 $\text{cm}^{-1}$	1650 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta$ (N-H) (面内)	酰胺 II 谱带	1600 $\text{cm}^{-1}$	1640 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu$ (C-N)	酰胺 III 谱带	1400 $\text{cm}^{-1}$	
	$\delta$ (N-H) (面外)	酰胺 IV 谱带	~700 $\text{cm}^{-1}$	
仲酰胺	$\nu$ (N-H)		3440 $\text{cm}^{-1}$	3330 $\text{cm}^{-1}$ 3070 $\text{cm}^{-1}$ $\delta$ (N-H) (面内) 倍频
	$\nu$ (C=O)	酰胺 I 谱带	1680 $\text{cm}^{-1}$	1655 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta$ (N-H) (面内)	酰胺 II 谱带	1530 $\text{cm}^{-1}$	1550 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu$ (C-N)	酰胺 III 谱带	1260 $\text{cm}^{-1}$	1290 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta$ (N-H) (面外)	酰胺 IV 谱带	~700 $\text{cm}^{-1}$	
	$\delta$ (OCN)	酰胺 V 谱带	~650 $\text{cm}^{-1}$	
叔酰胺	$\nu$ (C=O)		1650 $\text{cm}^{-1}$	1650 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu$ (C-N)		1180–1060 $\text{cm}^{-1}$	

# 脂肪族、卤化物



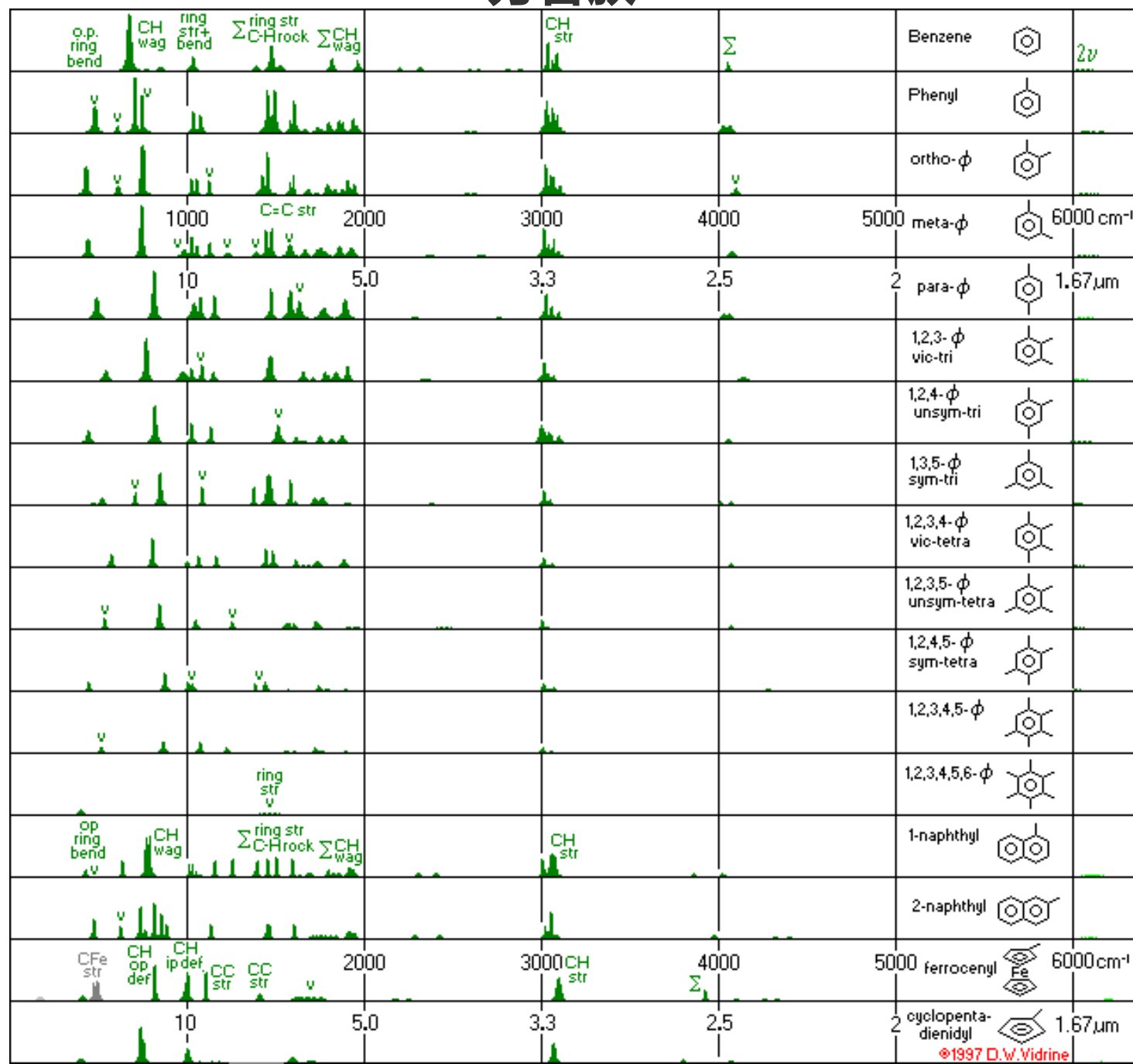
# 含氧官能团



# 含氮官能团

	<p>CCN bend</p> <p>NH wag</p> <p>C-N str</p> <p>N-H bend</p>	<p>CH<sub>2</sub></p>	<p>N-H str</p>	<p>Σ</p>	<p>1° Amines -NH<sub>2</sub></p>	
	<p>CNC bend</p> <p>NH wag</p> <p>C-N str</p>	<p>CH<sub>2</sub></p>	<p>N-H str</p>	<p>Σ</p>	<p>2° Amines &gt;NH</p>	
	<p>CCN</p> <p>N-H bend</p>	<p>Σ</p>	<p>NH str</p>	<p>Σ</p>	<p>1° Ammonium -NH<sub>3</sub><sup>+</sup></p>	<p>2ν</p>
	<p>NH def</p>	<p>ν</p> <p>NH str</p>	<p>ν</p>	<p>Σ</p>	<p>2° Ammonium &gt;NH<sub>2</sub><sup>+</sup></p>	
	<p>-O-N= str</p> <p>-N=O str</p>	<p>Σ</p>	<p>2ν</p>		<p>Nitrite -O-N=O</p>	
	<p>-O-N str</p> <p>-NO<sub>2</sub> sym str</p> <p>-NO<sub>2</sub> asym str</p>				<p>Nitrate -O-NO<sub>2</sub></p>	
	<p>10</p> <p>5.0</p> <p>3.3</p> <p>2.5</p> <p>2</p>				<p>N-Nitroso -N-NO</p>	<p>1.67 μm</p>
	<p>(dimers) trans</p> <p>(dimers) cis</p> <p>CN str</p> <p>NO str (monomer)</p>				<p>C-Nitroso C-NO</p>	
	<p>1000</p> <p>2000</p> <p>3000</p> <p>4000</p> <p>5000</p> <p>6000 cm<sup>-1</sup></p>				<p>Nitro -NO<sub>2</sub></p>	
	<p>NCO bend</p> <p>C=O str</p> <p>N-H str</p>	<p>ν</p>	<p>sym</p> <p>asym</p>	<p>Σ</p>	<p>Amide -C(=O)-NH<sub>2</sub></p>	
	<p>CCN bend</p> <p>CCC bend</p> <p>CH<sub>2</sub> wag</p>	<p>CN str</p>			<p>Nitrile -C≡N</p>	
	<p>-N=C str</p>				<p>Isocyanide -N≡C<sup>-</sup></p>	
	<p>-N=C=O str</p>				<p>Isocyanate -N=C=O</p>	
	<p>SCN bend</p> <p>-S=C= str</p> <p>C≡N str</p>	<p>CH<sub>2</sub> wag</p>			<p>Thiocyanate -S-C≡N</p>	
	<p>CN=C str</p> <p>N=C=S bend</p> <p>CH wag</p>	<p>NCS str</p>			<p>Isothiocyanate -N=C=S</p>	
	<p>N=N=C-</p>				<p>Diazo</p>	

# 芳香族



# 未知化合物的推断

- 首先依据谱图推出化合物碳架类型：根据分子式计算**不饱和度**

$$\Omega = C + 1 - (H - N) / 2; \Omega = (2C + 2 - H) / 2$$

$$C_4H_8O_2, \Omega = [(4 \times 2 + 2) - 8] / 2 = 1$$

- 分析3300~2800 cm<sup>-1</sup>区域C-H伸缩振动吸收；以3000 cm<sup>-1</sup>为界：高于3000 cm<sup>-1</sup>为**不饱和碳**C-H伸缩振动吸收，有可能为烯，炔，芳香化合物，而低于3000 cm<sup>-1</sup>一般为**饱和**C-H伸缩振动吸收；
-



- 若在稍高于 $3000\text{ cm}^{-1}$ 有吸收,则应在  $2250\sim1450\text{ cm}^{-1}$ 频区,分析不饱和碳碳键的伸缩振动吸收特征峰, 其中: **炔**  $2200\sim2100\text{ cm}^{-1}$ ; **烯**  $1680\sim1640\text{ cm}^{-1}$ ; **芳环**  $1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$ 。若已确定为烯或芳香化合物, 则应进一步解析指纹区, 即 $1000\sim650\text{ cm}^{-1}$ 的频区, 以确定取代基个数和位置 (顺反, 邻、间、对) ;
- 碳骨架类型确定后,再依据其他官能团, 如  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  等特征吸收来判定化合物的官能团。
- 解析时应注意把描述各官能团的相关峰联系起来, 以准确判定官能团的存在, 如 $2820, 2720$ 和 $1750\sim1700\text{ cm}^{-1}$ 的三个峰, 说明**醛基**的存在。

# 背一些常见常用的键值

---

**X-H:**  $3100-4000\text{ cm}^{-1}$

**烷烃:** C-H伸缩振动( $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ ); C-H弯曲振动( $1465-1340\text{ cm}^{-1}$ );

**烯烃:** 烯烃C-H伸缩( $3100\sim3010\text{ cm}^{-1}$ ); C=C伸缩( $1675\sim1640\text{ cm}^{-1}$ );

**炔烃:** 伸缩振动( $2250\sim2100\text{ cm}^{-1}$ ) ; 炔烃C-H伸缩振动( $3300\text{ cm}^{-1}$ 附近);

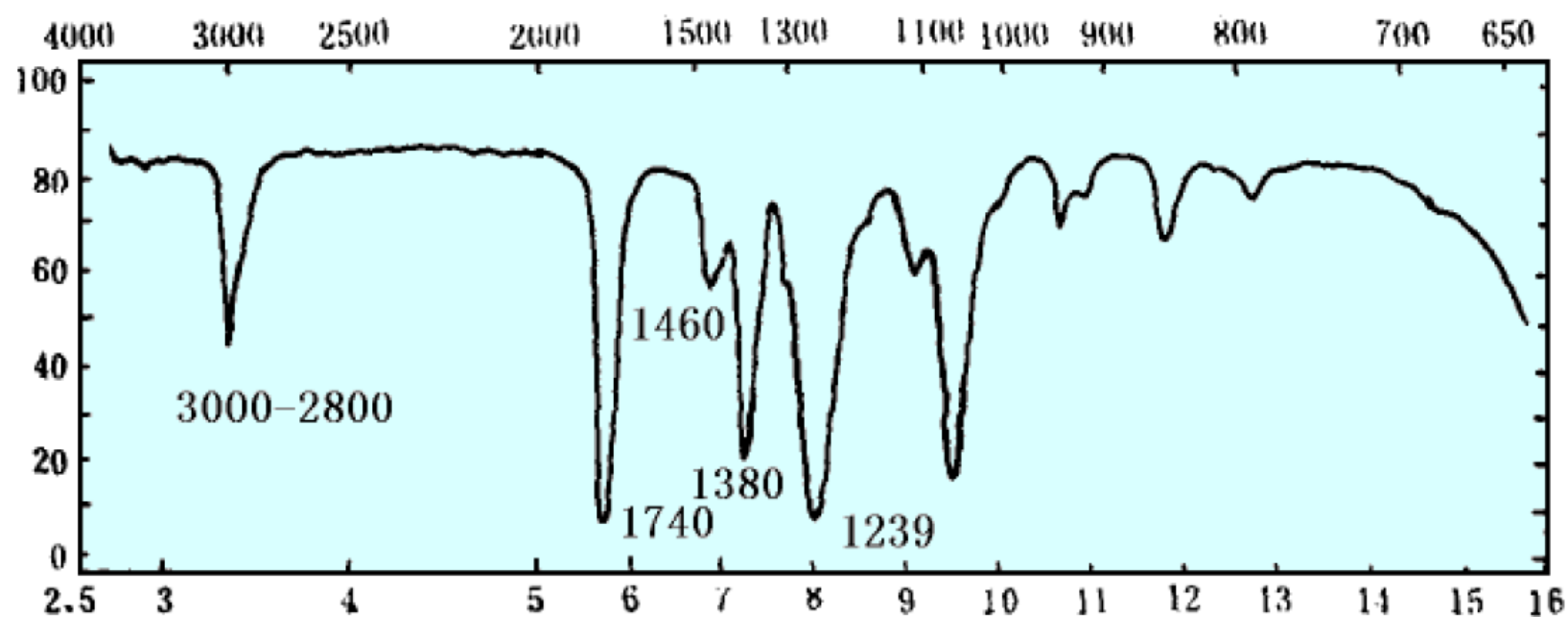
**芳烃:** 芳环上C-H伸缩振动( $3100\sim3000\text{ cm}^{-1}$ ); C=C骨架振动( $1600\sim1450\text{ cm}^{-1}$ );

**羰基:**  $1600-1800\text{ cm}^{-1}$

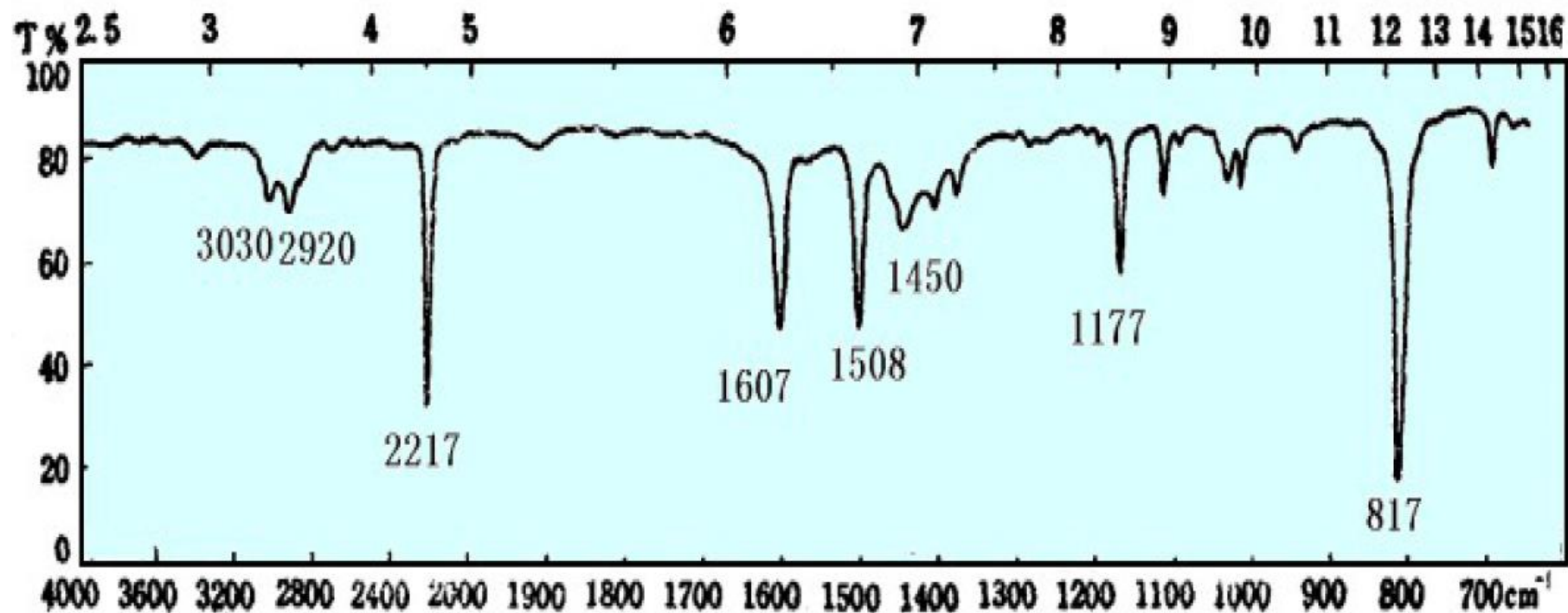
**碳-氧键:**  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$

---

例：推测  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  的结构



例：确定  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  的结构



# 学 习 重 点

- 各个官能团的特征峰
  - 能根据红外光谱推断简单化合物结构
-