

全国兽医毒物检验
讲习班讲义

红外光谱及其应用

闫进盈

陕西省畜牧局
陕西省畜牧兽医总站

印

1983.8. 西安

红外光谱及其应用

一、原理

1. 基础知识

(1) 什么是光?

光是一种电磁波，它的范围非常宽，从波常非常长的如无线电波波长可达几千米，一直到波长非常短的如 γ 射线，宇宙射线的波长在 10^{-8} 厘米以下。人们实践上把电磁波的分布划为若干区域，如图所示：

宇 宙 线	γ 射 线	X 射 线	远 紫 外 光	紫 外 光	可 见 光	近 红 外 光	远 红 外 光	无 线 电 波
			0.05	0.2	0.4	0.7	2.5	15

2000

—————→ 波长

电磁波的划分

(2) 什么是红外光?

可见光分为红、橙、黄、绿、青、兰、紫。紫以外的光波是紫外光，红以外的光波是红外光。

红外光一般定义就是波长范围为 $2.5\mu-15\mu$ ，也有的把波长 $1-25\mu$ 的范围统称为红外光。

(3) 什么是红外光谱

由于分子内原子处于不停地振动状态，在振动过程中(δ)是不变的，而正负电荷的中心距离(μ)会发生变化，因此分子的偶极矩也发生改变。

当一定频率的红外光照射分子时，如果分子中某个基团的振动频率和它一样，则二者就会产生共振，光的能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子，这个基团就吸收了一定频率的红外光。分子吸收光能量后，使振动加激(振幅加大)，即分子由原来的基态振动级跃迁到较高的振动能级。把分子吸收红外光的状况用仪器记录下来，得到了红外光谱。

由此可见，红外光谱是运动的物质与外部交换能量的表现，同时必须指出：并非所有的振动都会产生红外吸收，只有发生偶极矩变化的振动，才能与电磁场发生相互作用，产生共振吸收。如完全对称的分子 N_2 ， H_2 ， O_2 等就不会产生红外吸收光谱。

(3) 分子振动的能级

分子从外界吸收能量后，能引起分子产生电子能级、振动能级和转动能级的跃迁，由于三种能级跃迁所需能量不同。

三种不同跃迁所需能量范围如下：

电子跃迁：20—200千卡/克分子

振动跃迁：5、千卡/克分子

转动跃迁：0.1~0.01千卡/克分子

所以需要用不同波长的光才能使它们跃迁，即在不同的电磁光谱区域出现吸收谱带，其中：

电子光谱包括在可见光和紫外范围；

转动能级包括远红外与雷达短波段；

振动能级包括红外区；

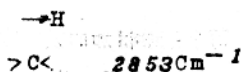
红外光谱则主要是研究分子振动光谱。

3. 分子振动的类型

多原子的分子振动形式极为复杂，当分子体系吸收能量时，原子之间产生各种各样的振动，当一种振动伴随有偶极矩变化时，都相应于一定频率的吸收，所以每一种频率都反映了一定的原子或化学键的本质，因此可以利用红外光谱推测化合物的结构。

分子振动类型可分为两大类，即伸缩振动（用 ν 表示）和变角振动（用 δ 表示）。伸缩振动又可分为对称（ ν_s ）和逆对称（ ν_{as} ）。变角振动有面内和面外两种，而内变角振动又可分为剪式振动和平面摇摆，面外变角振动也可分为非平面摇摆和扭曲振动。以 CH_2 举例说明：

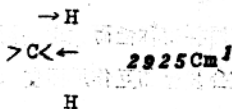
对称伸缩（ ν_s ）：二个 C—H 键同时向里或向外振动。



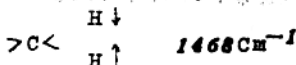
1 伸缩振



动（ ν ）非对称伸缩（ ν_{as} ）：二个 C—H 键一向内，一个向外振动。

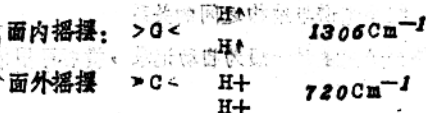


剪式振动：二个 C—H 键之间的键角发生变化。



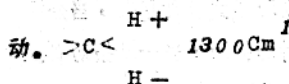
2 变角振（ δ ）

摇摆振动



“+”表示出于平面同方向振动。

扭转(扭曲)振动:二个C—H键出于平面相反方向振



伸缩振动就是相邻原子直线方向的价键振动,也就是键长度的改变。变角振动就是相邻原子键角发生变化。上述振动形式中,伸缩振动和剪式振动是基团内部的振动,摇摆振动和扭转振动是基团以外的振动,前者出现在较高的频率范围。

4. 基频:红外线的频率与某一个键的振动频率相等时,这个频率的红外线被吸收,叫做基频。

倍频基频为 ν 时,在 2ν 附近有时会出现较弱的吸收带,叫做倍频。

结合频:两个基频相加的吸收带,叫做结合频。

费米(Fermi)共振:某一个振动的基频与另一个振动的倍频或结合频接近时,由于相互作用而在那个基频附近出现两个吸收带。叫做费米共振。

偶合:具有同样对称性而靠近的两个功能团,如果它们的吸收带频率接近,就会发生相互作用而使原来的频率发生较大的变化,这叫做偶合。例如丙二酸的两个 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收带(1740 和 1710 cm^{-1})和虎白酸的两 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收带(1700 和 1780 cm^{-1})都是由偶合产生的。

二、红外光谱与结构之间的关系

红外分光光度计一般为自动记录,横标可用波长(μ)表示。

也有用波数 (cm^{-1}) 表示, 其关系如下:

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

谱图纵坐标为透射百分率。原子基团的振动频率取决于上述的振动形式。也与原子的质量和它们之间的价键力有关。

假设两原子质量为 M_1 及 M_2 被弹性力 K 连结系统的特征频率, 由虎克 (Hookes) 定律给出:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{其中: } \mu = \frac{1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}$$

由上式可以看出: 以轻原子或是强键连结的基团的吸收位于高频率范围, 而由重原子或弱键所连结的基团吸收则位于低频范围。

各官能团的特征吸收

1. 烷烃化合物的特征吸收 (包括直链、支链、环烷)

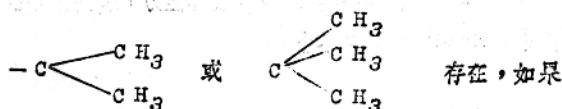
有机化合物常有甲基, 次甲基大部分红外光谱在 ν 2950~2850 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} 显示出来。

$\nu_s - \text{CH}_3$	2870 cm^{-1}	$\nu_s - \text{CH}_2$	2850 cm^{-1}
$\nu_{as} - \text{CH}_3$	2960 cm^{-1}	$\nu_{as} - \text{CH}_2$	2930 cm^{-1}
$\delta_s - \text{CH}_3$	1375 cm^{-1}	$\delta - \text{CH}_2$	1460 cm^{-1}
$\delta_{as} - \text{CH}_3$	1470 cm^{-1}	$-(\text{CH}_2)_n$	720 cm^{-1}
	cm^{-1}		$n > 4$

(1) 在 3000 cm^{-1} 附近: 烷烃中直链和支链 C-H 吸收在 3000 cm^{-1} 以下, 环烷 C-H 吸收在 3050 cm^{-1} 。烯烃、芳烃烷烃

均在 3000cm^{-1} 以下。

(2) 在 $1460\sim 1470\text{cm}^{-1}$ 处于 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 的共同变角振动如何区别 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 与 $-\text{CH}_2-$ 要看 1470cm^{-1} 和 1380cm^{-1} 同时存在两个峰可推断有 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 存在，如果 1380cm^{-1} 处裂分两个峰则推断有



只有 1460cm^{-1} 左右的吸收而无 1370cm^{-1} 左右的吸收，则可推断不含甲基而有 $-\text{CH}_2-$ 的存在。

(3) $-\text{CH}_2-$ 的摇摆振动：这种振动介于 $700\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间不能用于工作定性用（指纹区峰极多）仅当 CH_2 在四个以上时 $-\text{CH}_2-$ 的摇摆振动在 720cm^{-1} 处出现一中等强度的吸收。可用于鉴定长链的存在，除此外 $-\text{CH}_2-$ 的面外摇摆振动以扭曲振动变化范围不大强度亦弱，用于定性鉴定无价值。

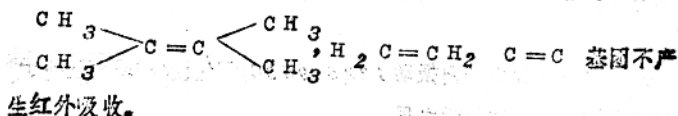
2. 烯烃与炔烃化合物的吸收

(1) 烯烃化合物的特征吸收：烯烃化合物的特征吸收主要表现为三个区域。

第一区域： $3050\sim 3090\text{cm}^{-1}$ $\text{u}=\text{CH}$ 用来鉴定 $=\text{CH}$ 的存在，但在以后讨论芳烃时可看到芳烃 $=\text{CH}$ 同样在 $3050\sim 3090\text{cm}^{-1}$ 附近，因此仅由这一特征不足说明烯烃双键的存在。

第二区域：一般位于 $1600\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动，该处在鉴定 $\text{C}=\text{C}$ 存在是有一定限度的，因有些含 C

$=C$ 的化合物在该处没有吸收，这是因为分子在振动时没有发生偶极矩的变化，其化学键是对称的，故没有红外吸收，例如：



第三区域： $700-990\text{cm}^{-1}$ 之间为 $=CH$ 的面外变角振动，这一振动的吸收在烯烃的鉴定中十分重要，其特点是各种不同类型的烯烃有独特的波数而且比较固定，不受其它取代基的变化而发生很大变化，同时这一吸收的强度特别强，因此判断烯烃是十分有用的。

(2) 炔类化合物的特征吸收

对于 $-C\equiv C$ 基团来说存在两种特征吸收：第一， $\nu_{C\equiv C}$ 位于 $2262-2100\text{cm}^{-1}$ 之间其强及确切的位置决于 $R_1-C\equiv C-R$ 中的 R_1 和 R_2 基团。R 愈多波数愈高，且强度变化大。这一区域除了 $C\equiv N$ 基以及特殊基团 $S-H$ 、 $G-C\equiv N$ 吸收外，在此范围无有更多的干扰，因此较易鉴定。第二， $\nu_{=CH}$ 位于 3300cm^{-1} 左右处吸收，该处只有 $-NH$ 与 $-OH$ 存在干扰吸收但 $-OH$ 峰较宽容易辨认。

3. 芳烃化合物的特征吸收

芳烃化合物归纳有五种振动形式

(1) $\nu_{=CH}$ $3100-3000\text{cm}^{-1}$ 之间在有较多的甲基和次甲基时则成为一吸收带的肩峰。

(2) $C-H$ 面外振动倍频位于 $2000-1600\text{cm}^{-1}$ 该区域的干扰少，但吸收强度弱，须极浓的样才能描绘出来，一般不作为鉴定

之用。

(3) $1650 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ (1650 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1500 cm^{-1}) 苯核骨架振动, 峰形明显波数较固定, 用于鉴别苯核的存在主要依据。

(4) C—H 面内变角振动 $1225 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 吸收较弱而且处于指纹区干扰多, 仅作参考之用。

(5) $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 为 CH 面外变角振动, 该区吸收较强, 苯核的不同取代有不同位置, 例:

苯	670 cm^{-1}
单取代	$770 \sim 730 \text{ cm}^{-1}$
邻位双取代	$770 \sim 735 \text{ cm}^{-1}$
间位取代	$810 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$
对位取代	$860 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$

芳环的存在与否首先是通过 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1650 \sim 1450$ 二个区域检查而予以确定的, 当肯定芳环的存在后, 再观察 $2000 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 及 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 二个区域以推测其取代的形式。

4. 醇、酚及醚类的特征吸收

(1) 醇类与酚类的吸收

醇类及酚类的—OH 具有三个特征吸收:

一是 O—H 的伸缩; 二是 C—O 的伸缩;

三是 O—H 的弯曲。

羟基尽管有三个特征吸收, 但要断定它的存在仍然是不容易的, 主要原因是羟基易形成氢键, 由于氢键形成的程度不同, 使这三个吸收位置变化较大, 峰形漫散, 且易受温度、浓度、溶剂性质及试样所处的物理状态等因素影响。在分析谱图时这些因素都要考虑的。

羟基特征吸收，不同醇吸收峰位置也不一样；

化合物	振动形式	波数 C.m^{-1}	特征
伯醇	O—H 伸缩	3640	尖锐而弱
	C—O 伸缩	1050	宽而强
	O—H 弯曲	1350—1260	宽中等强
仲醇	O—H ν	3630	尖锐
	C—O ν	1100	宽强
	O—H δ	1350—1260	宽、中强
叔醇	O—H ν	3620	尖锐
	C—O ν	1150	宽强
	O—H δ	1410—1310	宽、中强
酚类	O—H ν	3610	宽、中强
	C—O ν	1280	宽、中强
	O—H δ	1410—1310	宽、中强

1、由表中可看出，不同醇类，其羟基的吸收频率也有区别，可区别伯、仲、叔醇，但—OH由于受上述各因素的影响，实际上大多数条件下很少以自由离态形式存在。在我们所测醇和酚的光谱中，羟基往往以分子间氢键或以分子内氢键的缔合形式存在而使羟基吸收向低频移动^{3500—3400}之间，所谓分子内氢键，是羟基与^{3400—3200 Cm^{-1}}

自身分子中，另一羟基或其它含有孤电子对元素如卤素、O、N等形成氢键。而分子间氢键又分双分子缔合与多分子缔合等形式，一般单元醇在液态时是以双分子缔合O—OH在 $3550—3450 \text{Cm}^{-1}$ 。

多元醇除可形成分子内氢键外尚可借分子间的氢键形成多分子

金 $\text{U}-\text{OH}$ 在 $3400-3200\text{cm}^{-1}$ 之间。

1.1. 表中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动一般属于最强的第一吸收，吸收带位于 $1250-1000\text{cm}^{-1}$ 之间，由于这一吸收位于指纹区干扰较多，特别是醚类的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动，亦在这一区域且为第一吸收，因此必须检查 $-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩与弯曲振动是否存在（下(3)讲）以区别是属于烃化合物是醚不同醇 $\delta\text{C}-\text{O}$ 位置也不同，峰受散是由氢键影响。

1.1.1. 表中 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动存在面外与面内两种形式，面外受氢键影响大，位于 650cm^{-1} ，位置极不固定，不作判断之用，面内 $\delta\text{O}-\text{H}$ 位于 $1500-1300\text{cm}^{-1}$ 之间，由于受氢键影响，峰形甚宽。这一吸收可用作判断 $-\text{OH}$ 存在。

(2) 醚类特征吸收

醚的特征是含有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的结构，由于氧的质量与碳甚为接近，因此使的 $\text{C}-\text{O}$ 键与 $\text{C}-\text{C}$ 键十分相似。这样 $\text{C}-\text{O}$ 的特征位置变化不定，而大量的 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动在红外指纹区，否则 $\text{C}-\text{O}$ 键吸收强度大，有时能区别 $\text{C}-\text{C}$ 键的吸收，但其它类型化合物如醇、酸、酯等亦含有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的强吸收，极易产生混淆，因此通过红外光谱要确证醚是比较困难的。通常饱和醚在 1127cm^{-1} 处有一个强吸收，这是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的非对称伸缩贡献的。

5. 羰基吸收的共同特征

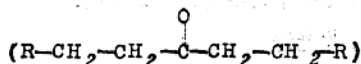
羰基是红外光谱中应用很广，研究最多的一个基团，羰基多属于强基的一种，由于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动所产生的偶极矩变化大，因此吸收较强，在多数情况下均为第一吸收，含羰基化合物的种类就很多，诸如酮、醛、羧酸、酰胺、酯、酰卤、酰胺等均有 $\text{C}=\text{O}$

的特征吸收，其波数介于 $1900-1580\text{ cm}^{-1}$ 间。影响羰基的吸收因素甚多，而且各类化合物有共同影响，例：物理状态、分子结构、溶剂等因素。

下面分头谈 $\text{C}=\text{O}$ 化合物的吸收

(1) 酮与醛的红外光谱

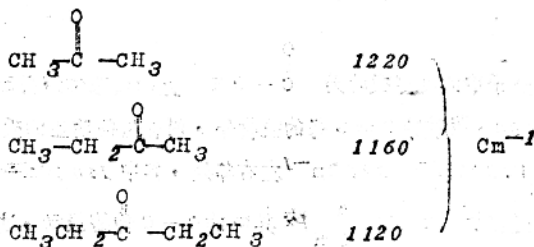
酮类 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$ 在液态时通常在 $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的强吸收，一般表为第一吸收，对于两个 R 相同的直链烷基酮吸收峰位置一般在 1715 cm^{-1}



酮类除了 $\text{C}=\text{O}$ 的强吸收，还应存在 $\text{R}-\text{C}-\text{R}$ 中的 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 骨架的不对称伸缩振动位于 $1300\text{ cm}^{-1}-1100\text{ cm}^{-1}$ 之间有一较强的吸收，是鉴别酮类的另一个比较主要的依据。

某些酮类随 R 愈大，波数愈小：

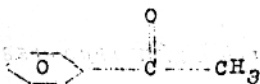
例



当 R 为苯基时这一振动波数变高

例

苯甲醛为 1270



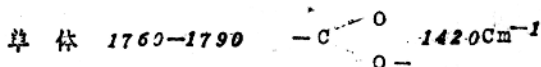
二苯甲醛为 1280

至于醛类其羰基吸收频率与相应酮类一般要高 10 cm^{-1} 左右，强反弱，所以光凭这个吸收是无法对两者进行区别的，所以必须再检查醛类的特有的 C-H 因基中 C-H 伸缩振动。醛类在 2820 cm^{-1} 及 2700 cm^{-1} 存在着两个吸收，特别是 2700 cm^{-1} 处由于它明显地与甲基、次甲基的 C-H 伸缩振动得到分离，因此是鉴别醛类的一个重要吸收，至于为什么出现两个吸收原因尚不明了，有人认为是一个是 C-H 伸缩，另一个为某一吸收的倍频。

(2) 羧酸的红外吸收光谱

羧酸的分子红外吸收要注意二点，一是要考虑分子是否存在有缔合作用，而使基团产生某些变化。二是考虑羧酸分子是否离解成为羧酸离子

缔合形成二聚体 1690 cm^{-1} 离子态 1550 cm^{-1}



羧酸分子中的主要吸收为 C=O 上的羰基伸缩振动位于 $1680-1790$ ，羧酸除 C=O 基的吸收外，尚有几条明显的吸收，分别位于 1400 cm^{-1} 920 cm^{-1} 左右等处，其中 1400 cm^{-1} 处的吸收可能是由于 C-O 键其中的 C-O 伸缩振动，这一振动一般在位于较低的频率处，但在 酸分子中由于 C=O 和 C-O 产生共轭，而使 C-O 双键性增强，这样就要导致波数增加到 1400 cm^{-1}

左右。同型羧酸中 $C=O$ 双键减低，其 $C=O$ 吸收降低至相应酮的位置， 1690cm^{-1} ， 1250cm^{-1} 是由 $C-O-H$ 的面内变角振动引起的。 920cm^{-1} 是由 $O-H$ 的面外变角振动引起的。

除了上述四条谱带 ($1690, 1400, 1250, 920$) 外，还应存在 $O-H$ 基的伸缩振动。羧酸单体位于 3600cm^{-1} 左右二巨体和多巨体位于 $3000-2500\text{cm}^{-1}$ 左右之间呈一广阔的吸收带。

综上所述羧酸的特征吸收是比较多的，因此要断定羧基的存在用红外光谱法还是比较容易的，如遇到某种复杂情况不能作出决定时，可加少量碱使其离子化，其 $C=O$ 的吸收都发生位移 (1550cm^{-1}) 进行识别。再加矿物酸其吸收恢复原状，则该化合物肯定是羧酸无疑。

羧酸盐的红外吸收光谱：羧酸高介时以下列形式进行使 $C=O$ 的双键性消失，因此看不到 $R\text{COOH} \rightleftharpoons R\text{COO}^- + H^+ + C=O$ 的吸收对

于 $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ 基振动 $[R \begin{smallmatrix} \diagup O^- \\ \diagdown O \end{smallmatrix}] + H^+$ 可分对称和非对称形

式



非对称 1578cm^{-1}

这两个峰是鉴别

羧酸盐的主要依据



对称 1408cm^{-1}

(3) 酯类的红外光谱

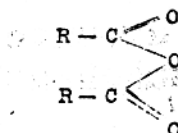
酯类化合物 $R-C(=O)-OR$ 除了含有 $C=O$ 基面外，同时还

含有 $C-O-C$ 的非对称与对称伸缩振动的吸收，后两者的吸收是酯类区别其它羧基化合物的主要依据。

酯类的 $C=O$ 位于 $1735-1750\text{cm}^{-1}$ 左右比酮高 20cm^{-1} 。这是因为氧原子的负电作用大于原子上孤电子对羰基的共轭作用，因此这两效应使 $C=O$ 基双键性能有所增加所致。使 $C=O$ 的吸收不属酯类第一吸收，因为酮、醛、酸的 $C=O$ 强吸收均在这一附近，影响大。不同酯类的吸收位于 $1300-1050\text{cm}^{-1}$ 的两个强吸收，也就是 $C-O-C$ 结构的对称与非对称，其中 $\nu_{as}C-O-C$ 吸收最强，往往是酯类的第一吸收。其频率较醇类或醚类的 $C-O$ 键略高于 $1300-1150\text{cm}^{-1}$ ，这是因为酯类与 $C-O$ 相连而增加 $C=O$ 键的双键性缘故，这一吸收与酮类 $C-O-C$ 几乎位于同一区域，所幸的是酯类 $C-O-C$ 吸收强度远远小于 $C-C-C$ 的非对称振动，所以也是能够区分的。酯类 $C-O-C$ 对称吸收较非对称强度弱。

第一吸收 ν 非对称	$C-O-C$	$1300\sim1150\text{cm}^{-1}$
第二吸收 ν_s	$C-O-C$	1100cm^{-1}

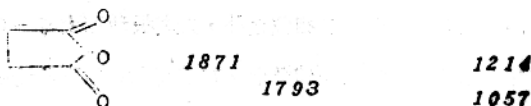
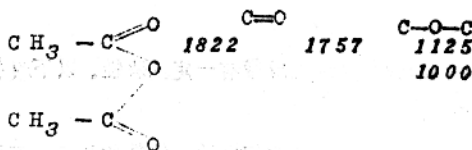
6. 酸酐的红外吸收



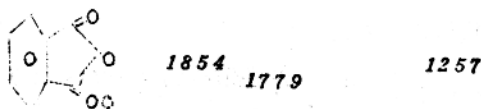
酸酐的特点含有两个羰基，但其吸收频

率并不在一个频率，而是由于振动偶合原因使其裂分两个峰，而且两个峰分的比较开。一般相隔 60cm^{-1} 左右。

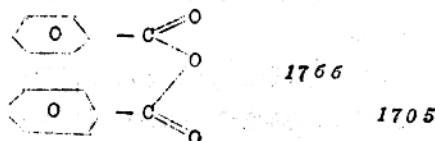
例如：酞酐



邻苯二甲酸酐



苯甲酸酐



这一特点有利于 $C=O$ 的判断，二个峰的相对强度亦因酞酐的类型不同而有所变化。对于开环状酞酐二个峰当中较高频率的一个羰基吸收强度较强。（环状酞酐）则低频的谱带较强。

酞酐除了存在 $C=O$ 吸收外，还存在 $C-O-C$ 对称伸缩位于 $1175-1045\text{cm}^{-1}$ 之间，在环状酞酐中由于存在环的张力，使这一频率升高到 $1310\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间。

7. 胺类、亚胺与铵盐的红外光谱吸收

胺、亚胺等化合物的红外光谱特征吸收有 $N-H$ 基伸缩 $C-N$ 基的伸缩以及 $N-H$ 的变角振动，由于 $-NH$ 与 $-OH$ 类似也能形成氢键，而且与胺生成铵盐，这些因素都能使其吸收峰产生位移，