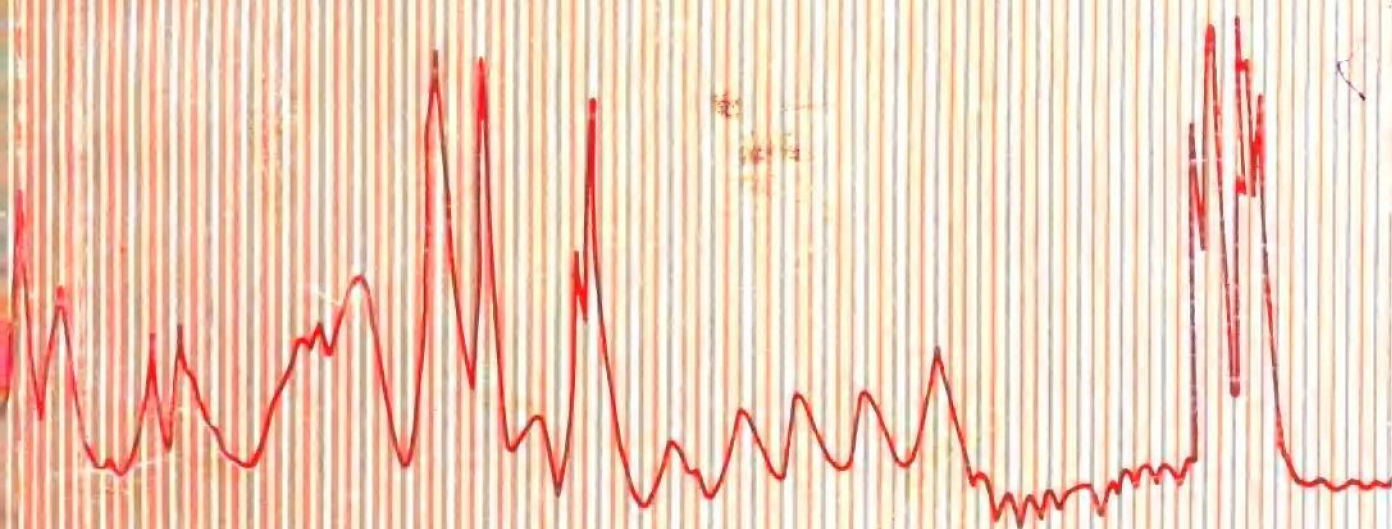


红外吸收光谱法 及其应用

陈允魁 编著



上海交通大学出版社

红外吸收光谱法及其应用

陈允魁 编著

上海交通~~大学~~出版社

内 容 提 要

本书较为全面系统地介绍了红外吸收光谱法及其在各方面的应用。本书共分七章，第一章至第四章从实用角度出发系统地介绍了红外吸收光谱法的基本原理；色散型红外光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪及其主要部件的结构与原理；样品混合组分的溶剂萃取、薄板层析、柱层析等分离与制备技术，固体、液体与气体样品的制样技术，红外光谱的测绘技术以及特殊红外技术等红外光谱实验技术。第五至第七章叙述了红外光谱法在有机化合物、高分子聚合物以及无机化合物研究中定性结构与结构分析，定量分析以及反应机理研究等方面的实际应用。

本书可作为高等院校应用化学专业的教材或教学参考书，也可作为从事仪器分析工作技术人员的参考书。

(沪)新登字 205 号

红外吸收光谱法及其应用

出版：上海交通大学出版社

(上海市华山路1954号·200030)

字数：229000

发行：新华书店上海发行所

版次：1993年11月 第1版

印刷：上海交通大学印刷厂

印次：1993年12月 第1次

开本：787×1092(毫米)1/16

印数：1—1700

印张：9.5

科目：305—269

ISBN 7-313-01261-6/TN-21

定 价：10元

前 言

随着光谱技术、电子技术的迅速发展和应用,红外吸收光谱法已成为一种卓有成效的现代仪器分析方法。由于其样品不受固体、液体和气体状态的限制,并且具有样品用量少、制样简便、光谱测绘快速等特点,因此红外吸收光谱法已被广泛用于有机化合物、高分子聚合物和无机化合物等各种天然及人工合成产物的定性、定量分析。红外吸收光谱法的另一个突出的优点是大部分物质的红外吸收光谱图都具有高度的特征性,与拉曼光谱、核磁共振谱以及质谱法等相比,它的光谱资料最为丰富、成熟,它的仪器设备费较低而易于普及,所以它已成为现代结构分析方法中的常规分析手段。

红外吸收光谱法具有许多突出的优点,因而得到了迅速发展和广泛的应用。其基本原理、实验技术以及它在各方面的应用,尤其对各种物质的红外光谱图的识别,已成为化学工作者在教学、科研和生产过程中所必须掌握的基础知识和基本技能。因此它在高等学校的教学中受到了普遍重视。在我校已将它作为化学系应用化学专业的必修课程之一。为了配合教学需要,根据应用化学专业对本课程的教学基本要求,编写了本教材。因教学计划学时数所限(48学时),本教材着重讨论分子振动光谱方面的内容,其中第一至第四章系统地叙述了红外吸收光谱法的基本原理、仪器及其主要部件、实验技术等内容。这些内容都是红外吸收光谱法在各方面应用时所碰到的基本知识和基本技能。第五至第七章分别叙述了红外吸收光谱法在有机化合物、高分子聚合物以及无机化合物研究中有关定性、定量和结构分析以及反应机理推断等方面的应用。本书可作为教材,也可作为从事仪器分析工作技术人员的参考书。

翁臻培教授提供了有关资料并审阅了本教材有关部分,在此表示衷心感谢。

本教材自1988年以来收集了各届应用化学专业学生的使用意见并经修改和补充,但由于作者水平有限,书中错误和缺点仍在所难免,恳请读者批评指正。

作者

1993年8月

于上海科学技术大学

目 录

第一章 概论	1
第一节 红外吸收光谱法的创立和发展	1
第二节 红外吸收光谱分析的基本概念	2
第三节 红外吸收光谱法的特点和应用概况	3
思考题	4
第二章 基本原理	5
第一节 分子振动的类型	5
第二节 分子振动的频率	6
第三节 分子振动的自由度	7
第四节 吸收峰的强度	10
第五节 影响基团频率位移的因素	10
思考与练习题	15
第三章 仪器及其主要部件	17
第一节 色散型红外光谱仪	17
第二节 干涉型红外光谱仪	20
第三节 红外光谱仪的主要部件	25
第四节 红外光谱仪的安装和性能检查	27
思考题	31
第四章 实验技术	32
第一节 样品预处理技术	32
第二节 制样技术及其附件	36
第三节 红外光谱测绘技术	49
第四节 红外特殊技术及其附件	53
思考与练习题	61
第五章 红外吸收光谱法在有机化合物研究中的应用	63
第一节 有机化合物的红外特征吸收频率	63
第二节 有机化合物的定性分析	71
第三节 有机化合物的结构分析	74
第四节 有机化合物的定量分析	84
第五节 有机合成反应机理的研究	88

思考与练习题	89
第六章 红外吸收光谱法在高聚物研究中的应用	92
第一节 高聚物结构与红外光谱的关系	92
第二节 相近结构高聚物的鉴别	98
第三节 高聚物的结构分析	104
第四节 高聚物的定量分析	110
第五节 高聚物反应机理的研究	112
第六节 高聚物链结构与聚集态结构的研究	114
思考与练习题	119
第七章 红外吸收光谱法在无机材料研究中的应用	121
第一节 无机化合物的结构与红外光谱的关系	121
第二节 红外吸收光谱法在陶瓷材料研究中的应用	123
第三节 高聚物中常见无机填料的红外光谱鉴定	132
第四节 红外吸收光谱法在其他无机材料研究中的应用	138
思考与练习题	143

第一章 概 论

第一节 红外吸收光谱法的创立和发展

在1800年英国天文学家赫谢尔(Herschel)用温度计测量太阳光可见光区内、外温度时,发现红色光以外黑暗部分的温度比可见光部分的高,从而认识到在可见光谱长波末端还有一个红外光区,这种人类视觉看不见的红外光,称为红外辐射或红外线。

红外线发现以后,逐步被应用到各个方面,例如工业部门利用红外辐射能与热能、电能的相互转换性能,制成了红外检测器、红外瞄准器、红外遥测遥控器和红外理疗机等等。而许多化学家则致力于研究各种物质对不同波长红外辐射的吸收程度,从而用于推断物质分子的组成和结构。例如在1892年发现凡是含有甲基的物质,都会强烈地吸收 $3.4\mu\text{m}$ 波长的红外光,从而可推断凡在该波长处产生强烈吸收的物质都含有甲基。这种利用观察样品物质对不同波长红外光的吸收程度,进行研究物质分子的组成和结构的方法,称为红外分子吸收光谱法,简称红外吸收光谱法或红外光谱法。常以 IR(Infrared 的缩写)表示。在这种原始的红外吸收光谱法基础上,人们观察了各种物质对红外线的吸收情况,到1905年前后,已系统地研究了数百种化合物的红外吸收光谱,并总结了一些物质分子基团与其红外吸收带间的关系。同时人们应用量子力学的方法研究红外光谱,1930年有人用群论方法计算了许多简单分子的基频和键力常数,发展了红外光谱的理论研究。但是对于大量的复杂物质的红外光谱吸收带,至今还不能从理论上清楚地阐明它与分子结构间的关系。因此长期以来化学工作者致力于总结各种物质红外吸收光谱的实验资料,为化合物的基团鉴定和分子结构分析,提供了许多实用的经验规律。

在仪器方面,于1936年制成了世界上第一台棱镜分光的单光束手录式红外光谱仪,大约在1946年制成了棱镜分光的双光束自动笔录式红外光谱仪。从40年代中到50年代末的商品红外光谱仪,多用棱镜分光、电子管放大的被称为第一代红外光谱仪。用于红外色散的棱镜用卤化物晶体制成,它易潮解分辨率也低,对环境湿度、温度要求严格。60年代由于光栅的刻制和复制技术的进步和半导体工业的迅速发展,生产出以光栅为色散元件、晶体管为放大器件的被称为第二代红外光谱仪。它提高了仪器分辨率、展宽了测量波段、降低了环境要求。70年代随着大规模集成电路的研制成功和计算机技术的发展,出现了以干涉分光和计算机处理的傅里叶变换红外光谱仪。这种被称为第三代的红外光谱仪,具有极高的分辨率、极快的扫描速度和极宽的光谱范围等优点,因此为红外光谱的应用开辟了新领域,特别适于微量样品和微弱信号测定,跟踪化学反应过程和色谱——红外联用,以及用来研究吸收波长长达 $1000\mu\text{m}$ 的远红外吸收光谱等方面。所以这种干涉型仪器正在取代色散型仪器。70年代末发展起来的激光红外光谱,它的单色性极好、灵敏度极高,可调激光既作光源又省去了分光部件,这种被称为第四代的红外光谱仪将成为今后研究的重要方向。

80年代以来,电子计算机技术在红外吸收光谱分析工作中发挥了重要作用,不但用来数据

处理,记录分析结果,通过求解线性方程对多组分混合物进行定量分析,而且用来识别图像、进行光谱检索等定性分析与结构分析以及承担起红外光谱仪的其他许多自动化、多功能的任务。使仪器的性能大大提高,红外光谱仪的应用也日趋普及。同时目前已系统地总结了各类物质大量的红外光谱资料,因此红外吸收光谱法已成为定性和结构分析的常规分析方法。

第二节 红外吸收光谱分析的基本概念

各种物质对不同波长(或波数)红外辐射的吸收程度是不同的,因此当不同波长(或波数)的红外辐射依次照射到样品物质时,由于某些波长的辐射能被样品选择吸收而减弱于是形成红外吸收光谱。通常用透过(或吸收)与波长(或波数)所作的红外吸收光谱曲线来表征各种物质的红外吸收光谱,简称红外图谱或红外谱图。如图 1-1 所示,图中纵坐标以百分透过率($T(\%)$)标度,定性分析时多用这种标度,而定量分析时多用吸光度(A)标度。横坐标以波数($\sigma(\text{cm}^{-1})$)标度,目前光栅光谱和傅里叶变换光谱多用这种标度。而以前的棱镜光谱一般以波长($\lambda(\mu\text{m})$)标度。波数是指每厘米长度上波的数目,它与波长成倒数关系,即

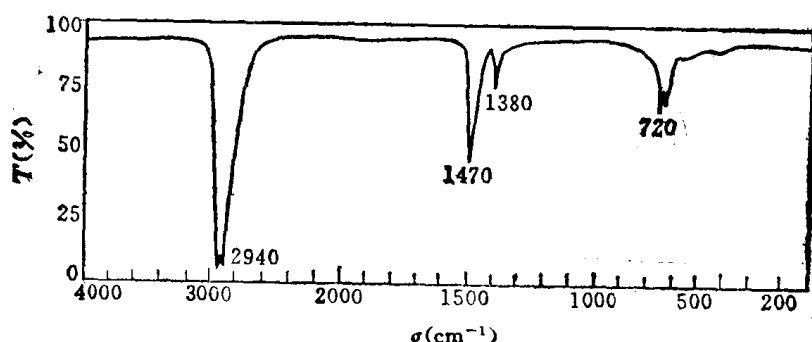


图 1-1 聚乙烯的红外吸收光谱

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

由于不同物质具有不同的分子结构,就会吸收不同的红外辐射能量而产生相应的红外吸收光谱,因此用仪器测绘试样物质的红外吸收光谱,然后根据各种物质的红外特征吸收峰位置、数目、相对强度和形状(峰宽)等参数,就可推断试样物质中存在哪些基团,并确定其分子结构,这就是红外吸收光谱的定性和结构分析的依据;同一物质不同浓度时,在同一吸收峰位置具有不同的吸收峰强度,在一定条件下试样物质的浓度与其特征吸收峰强度成正比关系,这就是红外吸收光谱的定量分析依据。

红外光谱的范围很广,为 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$ ($13300 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$)。按应用波段不同,红外光谱划分为三个区域:

- { 近红外(NIR)区: $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ($13300 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$),
- { 中红外(MIR)区: $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$),
- { 远红外(FIR)区: $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ ($400 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$)。

其中远红外光谱主要由小分子的转动能级跃迁产生的转动光谱。此外还包括离子晶体、原子

晶体和分子晶体产生的晶格振动光谱以及原子量较大或键力常数较小分子的振动光谱；中红外和近红外光谱是由分子振动能级跃迁产生的振动光谱。在各类分子中只有简单的气体或气态分子才产生纯转动光谱，而对于大量复杂的气、液、固态物质分子主要产生振动光谱。并且目前被广泛用于化合物定性、定量和结构分析以及其他化学过程研究的红外吸收光谱，主要是波长处于中红外区的振动光谱，因此本教材主要讨论中红外吸收光谱。

在红外光谱分析中， $2.5\sim 15\mu\text{m}$ ($4000\sim 667\text{cm}^{-1}$)的中红外区域是应用最广泛的光谱区。其中 $2.5\sim 7.5\mu\text{m}$ ($4000\sim 1330\text{cm}^{-1}$)称为特征谱带区。因为羟基、胺基、甲基、亚甲基、各类碳基和羧酸盐基等官能团的特征吸收峰都出现在这区域，所以又称它为基团区； $7.5\sim 15\mu\text{m}$ ($1330\sim 667\text{cm}^{-1}$)称为指纹区，物质分子的红外吸收峰在这一区域特别多，像人的指纹一样稠密，又有一定的特征性，所以称它为指纹区。它的特征性虽然比特征谱带区差些，但当物质分子结构有细微变化时，就会引起它的光谱明显变化，因此在鉴定物质分子的官能团时，指纹区的一些吸收峰常用作旁证，这在结构分析时，尤其对同系物或异构体的鉴别特别有用。

物质的分子振动，即为分子的基团或化学键的振动，而每种分子基团或化学键振动，往往在特征区和指纹区产生若干个吸收峰，这些互相依存和可以相互佐证的吸收峰称为相关峰。例如图 1-1 中聚乙烯在 2940 、 1470 、 1380 和 720cm^{-1} 四个吸收峰，是聚乙烯中 CH_3 和 CH_2 的各种振动方式产生的相关峰。辨认和识别由分子基团和化学键振动产生的相关峰，对于判断分子中某些基团的存在与否和推断分子结构具有重要意义。

第三节 红外吸收光谱法的特点和应用概况

红外吸收光谱具有高度的特征性，除光学异构外，没有两种化合物的红外光谱是完全相同的。红外光谱中往往具有几组相关峰可以相互佐证而增强了定性和结构分析的可靠性，因此在官能团定性方面，是紫外、核磁、质谱等结构分析方法所不及的。红外光谱法可测定链、位置、顺反、晶型等异构体，而质谱法对异构体的鉴别则无能为力；红外光谱测定的样品范围广，无机、有机、高分子等气、液、固态样品都可测定。而核磁样品需配在特定的试剂(氘代试剂)中，质谱样品需有一定蒸气压；红外光谱测定的样品用量少(一般只需数毫克)，测定速度快(干涉型红外全程扫描谱图仅需数秒钟)，仪器操作简便、重现性好；设备费比核磁、质谱的低得多，并且已积累了大量标准红外光谱图(已有十多万张标准红外光谱图，还以每年二千张的速度递增)可供查阅，所以它在有机物和高聚物的定性及结构分析中已得到普及应用。

红外吸收光谱法也有其局限性，即有些物质不能产生红外吸收峰。例如原子(Ar 、 Ne 、 He 等)，单原子离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)，同质双原子分子(H_2 、 O_2 、 N_2 等)以及对称分子都无吸收峰；有些物质不能用红外光谱法鉴别，例如旋光异构体，不同分子量的同一种高聚物往往不能鉴别。因此一些复杂物质的结构分析，还必须用拉曼光谱、核磁、质谱等方法配合。此外，红外光谱中的一些吸收峰，尤其是指纹峰往往不能作理论上的解释，它不像核磁谱峰那样都有其归属。定量分析的准确度和灵敏度低于可见和紫外吸收光谱法。

由于红外吸收光谱法具有许多突出的优点，因此它在与化学有关的许多领域都有广泛应用。在煤和石油化工产品以及染料、药物、生物制品、食品、环保等有机化合物的研究方面，用于产品纯度或基团的鉴定，异构体的鉴别，分子结构的推断，化学反应机理的研究以及定量分析；在合成纤维、橡胶、塑料、涂料和粘合剂等高聚物研究方面，用于单体、聚合物、添加剂的定

性、定量和结构分析。立规度、端基、支化度、共聚物系列分布等链结构的研究,以及结晶度、取向性等聚集态结构的研究。还用于高聚物力学性能、聚合反应和光热老化机理等研究;在无机化合物研究方面,用于粘土、矿石、矿物等类型的鉴别及其某些加工工艺过程的研究,用于某些新型无机材料的测试,例如 Si_3N_4 中杂质 SiO_2 及 Si/N 比的测定,光纤中杂质 OH 基的测定,半导体材料中 O_2 、 C 等杂质元素的测定和 GaAs 外延层厚度的测定,高聚物中无机填料的鉴别、催化剂表面结构、化学吸附和催化反应机理的研究以及络合物性质与结构研究等方面。此外,红外吸收光谱法还用于分子结构的基础研究,例如通过测定分子键长、键角来推断分子的立体构型。通过测定简振频率、计算力常数来推测化学键的强弱等等。

思 考 题

1. 何谓红外吸收光谱法? 它和红外探测、红外干燥等方法对红外线的利用有何本质上的区别与共同之处?
2. 何谓第一、二、三、四代红外光谱仪? 各有何特点?
3. 为什么红外吸收光谱图的纵坐标在定性分析时以百分透过率 $T(\%)$ 标度而在定量分析时以吸光度 A 标度? 波长为 $10\mu\text{m}$ 的红外吸收峰它的波数是多少 cm^{-1} ?
4. 何谓红外光谱的特征区、指纹区和相关峰?
5. 试述红外吸收光谱法的主要优点和局限性。

第二章 基本原理

对于极大部分有机化合物、高分子聚合物等分子,主要产生吸收带处于中红外区的分子振动光谱。因此这里着重讨论分子振动光谱的吸收峰位置、数目、相对强度以及影响吸收带位移的因素等定性与结构分析的因素。

第一节 分子振动的类型

通过讨论产生振动光谱的各种分子振动类型,可以了解红外光谱中各种吸收峰的归属,即各种吸收峰是由何种类型分子振动的能级跃迁产生的,以便推测分子中存在哪些基团和推断分子结构。分子基团的振动实质是化学键的振动,它分为伸缩振动和变形振动(又称弯曲振动或变角振动)两类。每类又分为几种不同的振动方式。这里以亚甲基为例加以说明,如图 2-1 所示。各种振动方式分别用各种符号表示。

伸缩振动 ν : 相邻两原子直线方向的价键振动,即键长发生变化的振动。其中对称伸缩 ν_s , 在振动过程中各键同时伸长或缩短; 反对称伸缩振动 ν_{as} , 在振动过程中某个键伸长的同时另一个键缩短。

变形振动 δ : 振动时键角发生变化或基团作为一个整体在其所处平面内、外振动。它又分

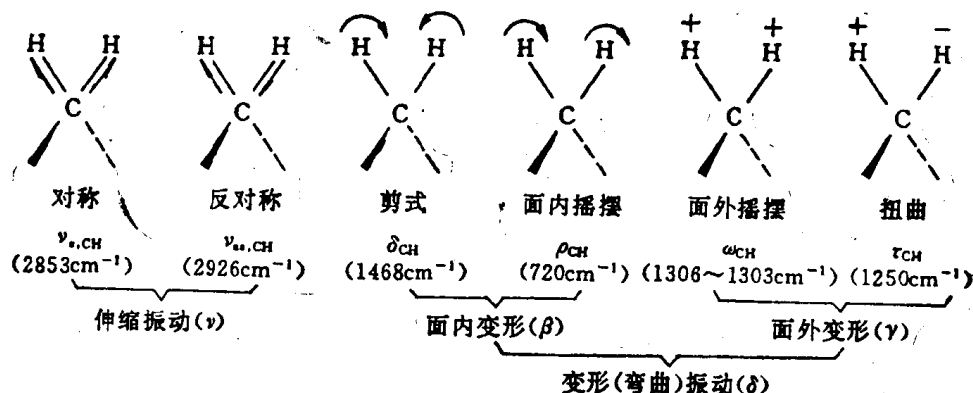


图 2-1 亚甲基的各种振动方式及其表示法(“+”、“-”分别表示由纸面向上和向下振动)

为面内变形振动 β 和面外变形振动 γ 。前者包括剪式振动 δ 和面内摇摆振动 ρ , 后者包括面外摇摆振动 ω 和扭曲振动 τ 。其中剪式振动时,键角发生周期性变化;面内摇摆振动时,基团作为一个整体在它所处平面内左右摇摆;面外摇摆振动又称扇形振动,振动时基团作为一个整体,在垂直于它所处平面内前后摇摆;扭曲振动又称扭转振动或卷曲振动,在振动时基团围绕它与分子其他部分相连的价键前后扭动。

表示各种振动方式的符号,在不同文献资料中往往不一致,例如面内变形振动通常用 β 表示,但也有将变形振动、面内变形振动和剪式振动都用 δ 表示。对于 CH_3 和 NH_3 的变形振动都有对称振动 δ_s 和反对称振动 δ_{as} 之分。此外,苯环还有呼吸振动和折叠振动等名称。

第二节 分子振动的频率

在分子振动过程中,同一类型化学键的振动频率是非常接近的,它们总是出现在某一范围内,但是相互又有区别。即所谓特征频率或基团频率。它实际上就是化学键或基团振动所产生的吸收峰位置。

分子中原子以平衡点为中心,以非常小的振幅(与原子核间距离相比)作周期性的振动,即所谓简谐振动。根据这种分子振动模型,把化学键相连的两个原子近似地看作谐振子,则分子中每个谐振子(化学键)的振动频率 ν (基本振动频率),可用经典力学中虎克定律导出的简谐振动公式(也称振动方程)计算

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (2-1)$$

式中振动频率 ν 用波数 σ 表示,则

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (2-2)$$

式中: c 为光速; K 为化学键力常数,即化学键强度; μ 为两个原子的折合质量,即 $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$;根据原子质量和原子量的关系,式(2-2)可改写为

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (2-3)$$

式中: N 为阿佛加得罗常数(6.024×10^{23}); M 为两个原子的折合质量,即 $M = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)$;如化学键力常数 K 的单位以N/cm表示,则式(2-3)化简为

$$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (2-4)$$

上式称为分子振动方程式,则根据化学键的力常数(如表2-1所示)由此可计算出双原子分子或复杂分子中化学键的振动频率。

表 2-1 一些化学键的力常数

化 学 键	K (N/cm)	化 学 键	K (N/cm)
HF	9.65	C—Cl	3.5
HCl	5.16	C—C	5.0
HBr	4.11	C=C	10.0
HI	3.14	—C=O	12.0
C—H	5.0	—N=O	15.9
C—F	6.0	C≡C	15.6
N—H	6.3	C≡N	17.7
O—H	7.7		

例 1 计算 HCl 的伸缩振动频率。

解 查表 2-1 得 $K_{\text{HCl}} = 5.16 \text{ N/cm}$,

$$M = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2) = 1 \times 35.5 / (1 + 35.5) = 0.9726,$$

$$\sigma_{\text{HCl}} = 1307 \sqrt{K/M} = 1307 \sqrt{5.16/0.9726} = 3010 \text{cm}^{-1}.$$

实测 HCl 的红外吸收峰为 2885.9cm^{-1} , 因此计算值与实验值较为接近。

例 2 计算复杂分子中 CH 键的伸缩振动频率。

解 查表 2-1 得 $K_{\text{CH}} = 5.0 \text{N/cm}$,

$$M = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2) = 12 \times 1 / (12 + 1) = 0.9231,$$

$$\sigma_{\text{CH}} = 1307 \sqrt{K/M} = 1307 \sqrt{5.0/0.9231} = 3042 \text{cm}^{-1}.$$

实际上在烯烃和芳烃中的碳氢键伸缩振动频率 ν_{CH} 在 3030 附近; 在饱和碳氢化合物中, $-\text{CH}_3$ 的 ν_{as} 在 2960cm^{-1} , ν_{s} 在 2860cm^{-1} 。 $-\text{CH}_2$ 的 ν_{as} 在 2930cm^{-1} , ν_{s} 在 2850cm^{-1} 。

例 3 计算羰基的伸缩振动频率。

解 查表 2-1 得 $K_{\text{C=O}} = 12 \text{N/cm}$,

$$M = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2) = 12 \times 16 / (12 + 16) = 6.86$$

$$\sigma_{\text{C=O}} = 1307 \sqrt{K/M} = 1307 \sqrt{12/6.86} = 1729 \text{cm}^{-1}.$$

实际上羰基化合物的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为: 羧基 $\sim 1760 \text{cm}^{-1}$, 酯基 $\sim 1735 \text{cm}^{-1}$, 醛基 $\sim 1725 \text{cm}^{-1}$, 酮基 $\sim 1715 \text{cm}^{-1}$ 。因此在羰基化合物的红外光谱解析过程中, 如发现羰基的伸缩振动频率, 实测值高于此计算值时, 则存在羧基或酯基等羰基。而实测值低于此计算值时, 则存在醛基或酮基等羰基。由此可区别羰基化合物的类型。

由分子振动方程可知, 影响化学键基本振动频率的直接因素是化学键的力常数 K 和折合原子量 M 。对于同类原子组成(即折合原子量相同)的不同化学键, 其伸缩振动频率随化学键的强度增大而升高, 即

$$\nu_{\text{单键}} < \nu_{\text{双键}} < \nu_{\text{叁键}}.$$

对于同类化学键的不同原子团, 其伸缩振动频率随原子量的增大而降低, 例如

$$\nu_{\text{O-H, N-H, OH}} \text{ 在 } 3700 \sim 2800 \text{cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{C-O, C-N, C=O}} \text{ 在 } 1300 \sim 1000 \text{cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{C-Cl, C-Br, C-I}} \text{ 在 } < 1000 \text{cm}^{-1}.$$

对于化学键和折合原子量都相同的基团, 由于键长变化比键角变化需要更多的能量, 故伸缩振动频率出现在高波数区, 而变形振动频率出现在低波数区, 即

$$\nu_{\text{as}} > \nu_{\text{s}} > \delta.$$

由于分子中各种化学键间相互有影响, 因此化学键或基团的基本振动频率除了与化学键强度、化学键两端的原子量以及化学键的振动方式外, 还与邻近基团的电效应、空间效应、氢键效应等内部因素, 以及物态效应、溶剂效应等外部因素有关。

第三节 分子振动的自由度

双原子分子只有伸缩振动方式, 多原子分子的振动虽然复杂, 但可分解为许多简单的基本振动(伸缩振动和变形振动)。其基本振动的数目称为振动的自由度, 即基频吸收峰的数目。

分子中每个原子都沿着空间三个互相垂直的坐标 X 、 Y 、 Z 方向运动, 即每个原子的运动有三个自由度。一个有 N 个原子的分子有 $3N$ 个自由度, 其中三个属于平移, 三个属于转

动。因此非线性分子(如 H_2O)的振动自由度为

$$3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3,$$

所以水有三种振动方式,其红外吸收光谱如图 2-2 所示。

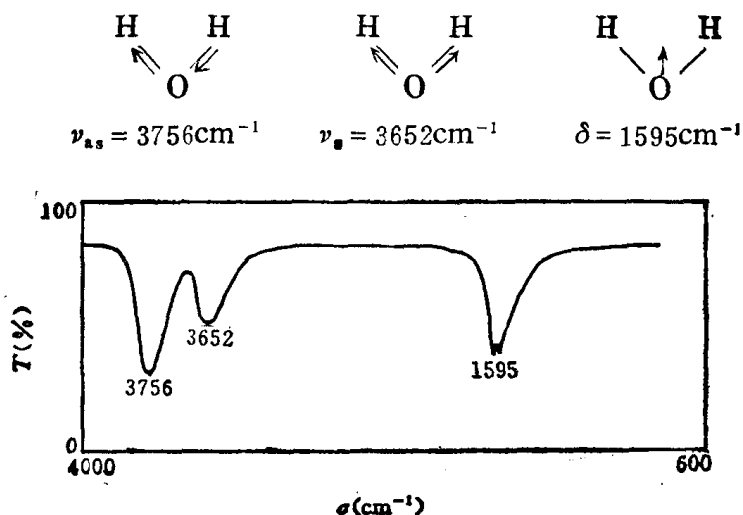


图 2-2 水的红外吸收光谱

由图 2-2 可知,水有三个红外吸收峰,恰等于由计算得到的基本振动数。

对于线性分子(包括双原子分子)例如 CO_2 ,它只有两个转动自由度,因为以键轴为轴的转动惯量为零,不发生能量变化,所以它的自由度为

$$3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4.$$

因此二氧化碳有四种振动方式,其红外吸收光谱如图 2-3 所示。

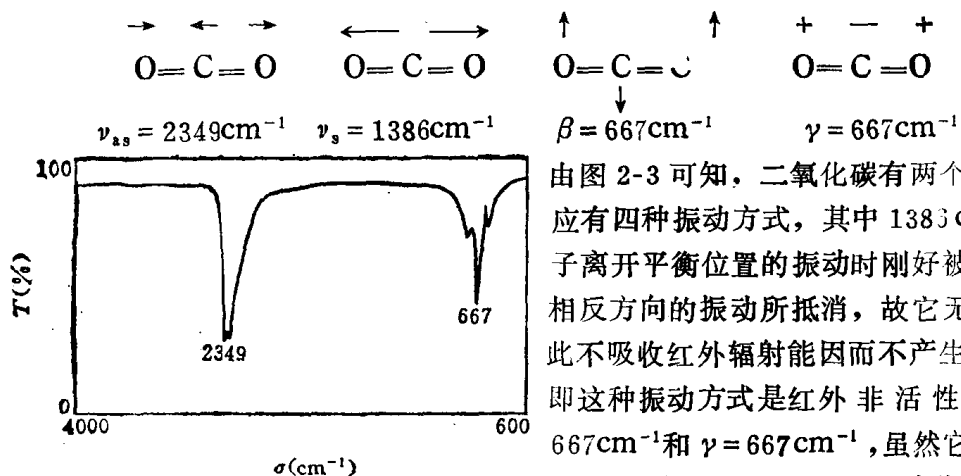


图 2-3 二氧化碳的红外吸收光谱

由图 2-3 可知,二氧化碳有两个吸收峰。但它应有四种振动方式,其中 1386 cm^{-1} 当一个原子离开平衡位置的振动时刚好被另一个原子在相反方向的振动所抵消,故它无偶极变化,因此不吸收红外辐射能因而不产生红外吸收峰,即这种振动方式是红外非活性的。另外 $\beta = 667 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\gamma = 667 \text{ cm}^{-1}$,虽然它们的振动方式不同,但其振动频率相同而彼此简并。

除了红外非活性振动方式和红外谱峰简并而使红外吸收峰少于其基本振动数外,当分子结构的对称性强时,振动产生的瞬间偶极矩变化小,则产生的红外吸收峰弱而不能检出。或者因仪器的分辨率不高而使一些弱吸收峰不能与相邻吸收峰分开。也可能因吸收峰处于仪器工作波段范围以外而不能检出。因此往往产生吸收峰数少于其基本振动数。

分子吸收一定频率的红外光后,其振动能级由基态($v=0$)跃迁到第一激发态($v=1$)时所产生的吸收峰称为基频峰。而由基态跃迁到第二激发态($v=2$)、第三激发态($v=3$)等所产生的吸收峰,称为二倍频峰、三倍频峰等。三倍频峰以上因其跃迁几率很小,一般都很弱往往不能

被检测。

在讨论分子的基频振动时,把双原子分子近似地当作谐振子模型来处理,但是实际上双原子分子也并非理想的谐振子,其势能曲线也不是数学抛物线。分子的实际势能随着核间距离增大而增大,当核间距离增大到一定值后,核间引力不再存在,分子离解成原子,势能为一常数。其势能曲线如图2-4所示。正是由于分子的非谐振性质,使振动能级间隔逐渐减小,因此它的倍频峰并非基频峰的整数倍,而是略小一些。以HCl为例:

基频峰($\nu_{0 \rightarrow 1}$),	2885.9cm ⁻¹ ,	最强;
二倍频峰($\nu_{0 \rightarrow 2}$),	5668.0cm ⁻¹ ,	较弱;
三倍频峰($\nu_{0 \rightarrow 3}$),	8347.0cm ⁻¹ ,	很弱;
四倍频峰($\nu_{0 \rightarrow 4}$),	10933cm ⁻¹ ,	很弱;
五倍频峰($\nu_{0 \rightarrow 5}$),	13397cm ⁻¹ ,	很弱。

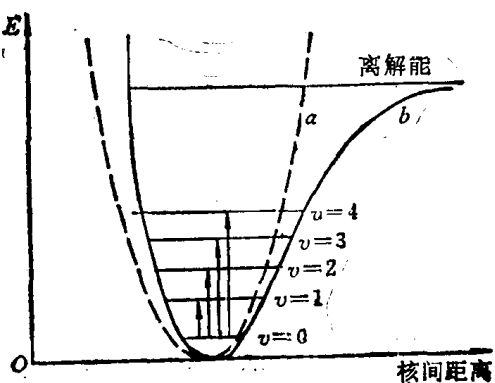


图 2-4 谐振子(a)非谐振子(b)的势能曲线

由于多原子分子振动的非谐振性,因此各种振动模式的能级间可能存在着相互作用,当光子的能量等于两种基频跃迁能量总和时,则可能同时激发两种基频振动到激发态,在光谱中就产生两种频率之和的谱带,这种谱带的频率称为和频或合频,以 $\nu_1 + \nu_2, 2\nu_1 + 2\nu_2$ 等表示。合频吸收带的强度与倍频带的强度属于同一数量级,但更弱些;同样当光子的能量等于两种基频跃迁能量之差时,则两种振动互相作用而也可能被吸收,在光谱中就产生差频谱带。差频吸收的过程实际上是一种振动模式 ν_1 由基态跃迁到激发态,同时另一种振动模式 ν_2 由激发态回到基态,这一过程所产生的谱带频率称为差频,以 $\nu_1 - \nu_2, 2\nu_1 - 2\nu_2$ 等表示。因处于激发态振动的分子数目很少,故差频吸收强度比合频强度更弱。合频峰和差频峰统称为组频峰,而倍频峰和组频峰统称为泛频峰。因此当红外光谱中某些泛频峰的出现,都会使吸收峰数多于根据分子振动方程计算得到的基本振动数。这就增加了红外光谱的复杂性,但也增加了红外光谱对分子结构的特征性。

有时振动能级的跃迁也可能在第一至第二激发态之间发生,这种情况所产生的吸收带称为热带。在室温下处于第一激发态的分子比例很小,所以热带的强度很弱。由于分子振动的非谐性,热带的波数要比基频稍低些。通常热带被基频所掩盖,只有在高分辨的气体或蒸汽光谱中才能观察到。

分子在振动过程中,并非任意吸收红外辐射就能产生其吸收光谱的,而是遵循一定的规律,即分子发生偶极矩变化以及分子吸收的辐射能与其能级跃迁所需的能量相当时才能产生红外吸收峰,这是物质吸收电磁辐射而产生红外吸收光谱的两个基本条件。

对于双原子极性分子(如HCl),在振动时随着原子间距离的变化而引起偶极矩的改变,结果产生一个稳定的交变电场,它的频率等于其振动频率。这个稳定的交变电场将和运动着的具有相同频率的电磁辐射磁场相互作用,从而吸收红外辐射而发生能级跃迁,产生红外光谱。

对于双原子非极性分子(如N₂、O₂),在振动时无偶极矩变化,因而不会产生交变的偶极电场,因此这种分子振动不会与红外辐射相互作用,也就不会产生红外光谱。

对于多原子分子,如分子具有一定的对称性,则可能有一些振动无偶极矩变化,因而不能吸收红外辐射。只有那些能产生偶极矩变化的振动,才能吸收一定的红外辐射而被激发,发生

能级跃迁而产生红外光谱。例如 $R_1-C\equiv C-R_2$ 型分子,如 R_1 与 R_2 相同,则由于分子的对称性,它的炔基伸缩振动就无对应的红外吸收带;如果 R_1 或 R_2 中一个烷基被氢原子取代时,就破坏了分子的对称性,则炔基在 2100 cm^{-1} 附近产生很强的吸收峰。由此可见,多原子分子的各种振动模式的红外活性或非红外活性,是由分子及其振动模式所具有的对称性质所决定。这些关系构成了对称性选择定则。

第四节 吸收峰的强度

一、吸收峰强度的表示方法

分子吸收光谱的吸收峰强度,可用摩尔吸光系数 ϵ 表示。由于红外吸收带的强度比紫外、可见的弱得多,即使是强极性基团振动产生的吸收带,其强度也比紫外、可见的低2~3个数量级。并且红外辐射源的强度也比较弱,这就要求仪器的狭缝较宽。因此受仪器狭缝宽度的影响,同一物质的 ϵ 值随不同仪器而变,从而使 ϵ 值在定性鉴定中用处不大,所以红外吸收峰的强度通常粗略地用以下五个级别表示:

$v \cdot s$	s	m	w	$v \cdot w$
极强峰	强峰	中强峰	弱峰	极弱峰
$\epsilon > 100$	$\epsilon = 20 \sim 100$	$\epsilon = 10 \sim 20$	$\epsilon = 1 \sim 10$	$\epsilon < 1$

二、影响峰强的因素

吸收峰的强度与分子跃迁几率有关。跃迁几率是指激发态分子所占分子总数的百分数。基频峰的跃迁几率大,倍频峰的跃迁几率小,组频峰的跃迁几率更小。

峰强还与分子偶极矩有关,而分子的偶极矩又与分子的极性、对称性和基团的振动方式等因素有关。一般极性较强的分子或基团,例如 $C=O$ 、 OH 、 $C-O-C$ 、 $Si-O$ 、 $N-H$ 、 NO_2 、 $C-F$ 、 $C-Cl$ 等振动产生的吸收带均为强峰。而极性较弱的分子或基团,例如 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $S-S$ 、 $C-C$ 、 $C-H$ 等振动产生的吸收带均为弱峰;分子的对称性越低,则所产生的吸收峰越强,例如三氯乙烯的 $\nu_{C=C}$ 在 1585 cm^{-1} 处有一中强峰,而四氯乙烯因它的结构完全对称,故它的 $\nu_{C=C}$ 吸收峰消失;当基团的振动方式不同时,其电荷分布也不同,其吸收峰的强度依次为

$$\nu_{as} > \nu_s > \delta。$$

但是苯环上的 ν_{C-H} 为强峰,而 ν_{C-H} 为弱峰。

第五节 影响基团频率位移的因素

基团的伸缩振动频率主要取决于基团的折合原子量和化学键的力常数。但基团的振动不是孤立的,它还受到邻近基团和化学键的影响,使基团频率在一定范围内变化,例如 $\nu_{C=O}$ 吸收按振动方程求得的计算值为 1729 cm^{-1} ,但在不同类型的羰基化合物中,该频率将在 $1930 \sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 范围内变化。此外,基团频率还受到样品的物态和溶剂种类等外部因素的影响。

一、内部因素

1. 诱导效应(I 效应)

由于不同取代基具有不同的电负性,因此分子中的电子云分布通过静电诱导作用而发生

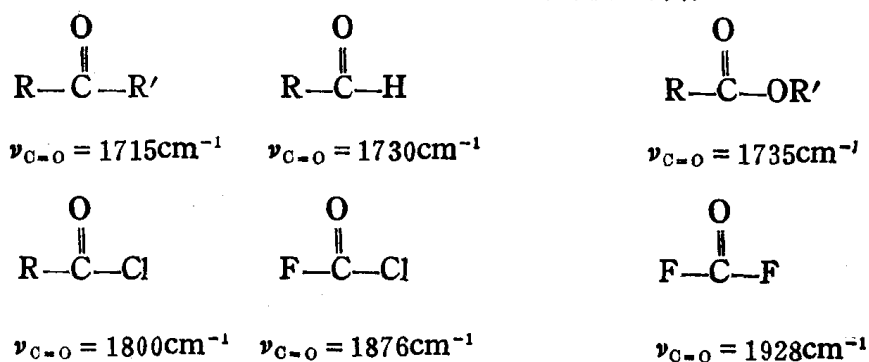
改变,从而使键力常数改变而导致基团频率位移。这种作用称为诱导效应或 I 效应。由卤素等吸电子基团引起的诱导效应称为 -I 效应,而由甲基等斥电子基团引起的诱导效应称为 +I 效应。一些基团引起的 -I 效应顺序如下:



在红外吸收光谱法中,诱导效应一般是指吸电子基团的影响(即 -I 效应),它使吸收峰向

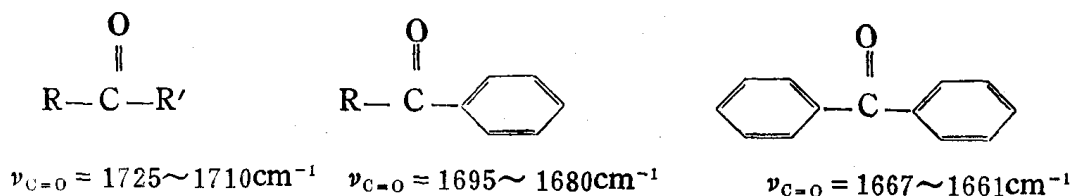
高波数方向移动。以羰基化合物为例, $\begin{array}{c} \text{X} \\ \curvearrowright \\ \text{R} \end{array} \text{C}=\ddot{\text{O}}:$ 因 X(卤素)为吸电子基,所以电子云

密度按箭头方向移动,以便使 C=O 键上的电子云密度变得对称些,从而使它的双键特性增强,即双键缩短极性降低,结果使羰基的力常数增大,吸收峰向高波数移动,并且随着吸电子基数目增加或它的电负性增大,使 $\nu_{C=O}$ 的吸收峰移向更高的波数,例如



2. 共轭效应(M 效应)

分子中形成大 π 键所引起的作用称为共轭效应或 M 效应(也称 C 效应),在 $\pi-\pi$ 共轭体系中,由于共轭效应(+M 效应)使其电子云密度平均化,结果使原来双键伸长,力常数减小,因此伸缩振动频率向低波数方向移动,例如



含有 n 电子的原子接在具有多重键的原子上时,也起类似的共轭作用,称它为 $n-\pi$ 共轭效应或中介效应(属于 +M 效应)。其电子云密度取决于所含 n 电子基团的斥电子性能。含 n 电子的原子对 $n-\pi$ 共轭效应的贡献大小为



例如



以上分子中直箭头符号表示 -I 效应,弯箭头符号表示 +M 效应。箭头的大小表示相应效应的强弱。因此当分子中含有 X、O、S、N 等杂原子取代基时,既产生吸电子的诱导效应,又具有 $n-\pi$ 共轭效应。一般来说卤素和氧原子的诱导效应占优势,而氮及硫原子的共轭效应占优势。在