第一章　红外光谱

1.1　概　述

红外光谱[1-18]具有测定方法简便、迅速、所需试样量少，得到的信息量大的优点，而且仪器价格比核磁共振谱和质谱便宜，因此红外光谱在结构分析中得到广泛的应用。

红外光谱主要用于有机和无机物的定性和定量分析，其应用领域十分广泛 如石油化工、高聚物(塑料、橡胶、合成纤维)、纺织、农药、医药、环境监测、矿物甚至司法鉴定等。近二十年来精细化工发展很快，红外光谱是分析鉴定精细化工产品的有力工具。

1.1.1　红外光谱的功能

1. 鉴定有机物官能团

根据特征吸收峰的位置和强度可鉴定有机物分子所含的化学键和官能团，推断化合物属于饱和或不饱和，是脂肪族还是芳香族？是否含有双键、叁键、羟基（OH）、氨基（NH、NH_2）或羰基（C═O）等。

2. 推断分子结构

根据存在的化学键和官能团以及其他结构信息，通过与标准谱图的对比推断分子结构，进行定性分析。

3. 定量分析

红外光谱适用于一些异构体和特殊体系的定量分析，它们的红外光谱尤其是指纹区的光谱各有特征，因此可利用各自特征吸收峰的强度定量。

4. 鉴定无机化合物

不要认为红外光谱只能鉴定有机物，它也是鉴定无机物很好

的手段之一，例如络合物的研究，地矿科学的研究也普遍采用红外光谱。

无机化合物的红外光谱是酸根离子的特征。对其特征性和规律性的研究不及有机化合物成熟，不过有些无机物的特征却是很明显的，例如 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$。它们结构上的差异仅仅是所带结晶水的多少不同，可红外光谱有较大差异，很容易区分它们。

1.1.2 红外光谱基本知识

1. 各种光谱区域(图 1-1)

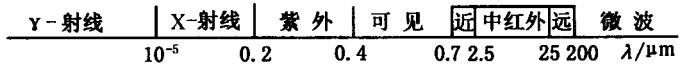


图 1-1 各种光谱区域示意图

光是电磁波的一种，红外光与 X光、紫外光、可见光以及无线电波一样都是一种电磁波，不过它们的波长不同而已。红外光是一种波长大于可见光的电磁波。

红外光区可分作三个区域：近红外区波长范围 $0.7 \sim 2.5\mu m$，其波长靠近可见光故称为近红外，低能量的电子跃迁及 X-H 的伸缩与弯曲振动的倍频与组合频都在此区，与基频相比强度较弱，相差约两个数量级之多，测定时需要加大样品的浓度。可用于定性定量分析，适用于测定含—OH、—NH、或 CH 基团的水、醇、酚、胺及不饱和碳氢化合物的组成。此外在研究氢键和分子间相互作用等方面也已被广为利用。中红外区波长范围 $2.5 \sim 25\mu m$ $(4000 \sim 400 cm^{-1})$，分子中原子振动的基频谱带在此区。所谓基频是分子从基态（$v' = 0$）跃迁到第一激发态（$v' = 1$）的共振吸收频率。此区适用于有机化合物的结构分析和定量分析。远红外区波长范围 $25 \sim 200\mu m$ $(400 \sim 50 cm^{-1})$，主要是分子的骨架弯曲振动及无机化合物重原子之间的振动，金属有机化合物、金属络合物的伸缩和变角振动等，主要用于研究分子结构及气体的

纯转动光谱。各类化合物在远红外区的吸收规律不如中红外区成熟。

2. 波动的基本关系式

由于光具有波粒二象性，光是电磁波可用频率和波长来描述：

$$\lambda \cdot \nu = c \tag{1-1}$$

式中 λ——波长（μm）；

ν——频率(s^{-1})或(Hz)；

c——光速 3×10^{10}($cm \cdot s^{-1}$)。

光又具有微粒性，光量子的能量为：

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{1-2}$$

式中 E——光量子的能量，(J)；

h——普朗克常数 6.62×10^{-34}J·s。

3. 红外光谱的产生

物质分子是不断运动的，分子本身的运动很复杂，作为一级近似可分为平动、转动、振动和分子内电子相对于原子核的运动。与产生红外光谱有关的运动方式是原子的振动和分子的转动。

用红外光照射化合物分子，分子吸收红外光的能量使其振动能级和转动能级产生跃迁。通常振动能级间的能量差在 $\Delta E = 0.05 \sim 1.0$eV 范围内，转动能级间的能量差则更小， < 0.05eV。分子吸收能量后在振动运动状态发生改变的同时必然伴随着若干转动能量的变化，故红外光谱亦称为振-转光谱。但并非任何大小的能量都能被分子吸收而产生跃迁，通常情况下分子都处于基态，只有当外来电磁辐射的能量恰好等于基态与某一激发态的能量之差时($\Delta E = h\nu$)，这个能量才能被分子吸收产生红外光谱，或

者说只有当外来电磁辐射的频率恰好等于从基态跃迁到某一激发态的频率时，则产生共振吸收——产生红外光谱。

4. 红外光谱的基本概念

(1) 谱带的位置——特征频率

各种基团和化学键的特征频率与化学结构有关，出现的位置是有规律的(见图 1-2)。

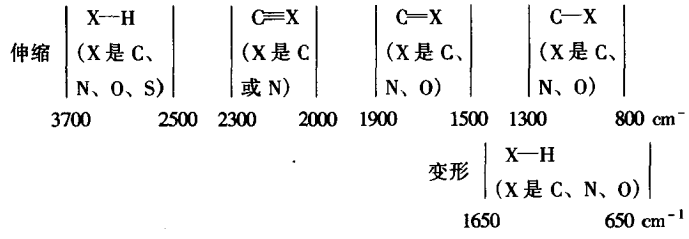


图 1-2　基团与化学键频率范围

图 1-2是基团与化学键的频率范围：

3700 ~ 2500cm^{-1}是 X—H (X = C、O、N、S) 的伸缩振动；2300 ~ 2000cm^{-1}是 C≡X (X = C、N)的伸缩振动；1900 ~ 1500cm^{-1}是 C=X (X = C、O、N) 的伸缩振动；1300 ~ 800cm^{-1}是 C—X (X = C、O、N)的伸缩振动；1650 ~ 650cm^{-1}是 X—H (X = C、O、N)的变形振动。

由于不同分子化学结构不同，其能级分布不同，因此从基态跃迁至激发态所需的能量不同 ($\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$)，特征频率($\bar{\nu}$)也不同。

(2) 谱带的强度

红外光谱谱带的强度与跃迁几率成正比。通常从基态到第一激发态的跃迁几率最大，故基频峰最强。跃迁到其他激发态的几率就较小，所以倍频是弱峰。而跃迁几率又与分子的偶极矩有关，极性分子或基团的基频谱带都是强峰，同核双原子分子没有红外光谱。谱带的摩尔消光系数与强度的关系见表 1-1。

表 1-1 摩尔消光系数与谱带强度[3]

基　团	摩尔消光系数(ε)/ $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$	谱带强度	基团	摩尔消光系数(ε)/ $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$	谱带强度
羧酸酯中的C═O	>200	极强(v.s)	C—C	5~25	弱(w)
酮羰基C═O	75~200	强(s)	C≡C	0~5	极弱(v.w)
C≡N、C═C	25~75	中(m)			

(3) 简正振动的数目

所谓简正振动的数目即一个化合物分子的红外光谱可以出现多少个吸收峰。

对于一个原子而言，它具有 X、Y、Z 三个自由度。含 N 个原子的分子其自由度为 $3N$ 个，其中包括非红外活性的整个分子的三个平动自由度和三个转动自由度。非线性分子的振动自由度(简正振动的数目)＝分子自由度 －(平动自由度＋转动自由度)＝ $3N-6$；线性分子只有两个转动自由度，故线性分子振动自由度＝$3N-5$。

以HCl和CO为例，它们简正振动的数目为： $3\times2-5=1$，各出现一个强吸收峰(亦称谱带)。

苯的简正振动的数目：$3\times12-6=30$ ，应有30个吸收谱带。但实际上出现的基频谱带要少于这个数目。其原因是：①分子的对称性，使某些基频简并；②在振动过程中无偶极矩的改变，故无红外活性；③强度太低，峰不出现；④分辨率差而与其他吸收峰重叠；⑤吸收谱带出现在测试的波数范围以外；也有某些振动如倍频和组合频又增加了简正振动的数目，所以实际出现的吸收峰的数目并不等于 $3N-6$，多数情况下少于 $3N-6$。

1.2 分子振动与基团特征频率

1.2.1 双原子分子的振动

双原子分子中原子是通过化学键联结起来的，可以把两个原子看成是两个小球，把化学键看作质量可以忽略不计的弹簧，如

图 1-3 所示。它们在平衡位置附近作简谐振动。

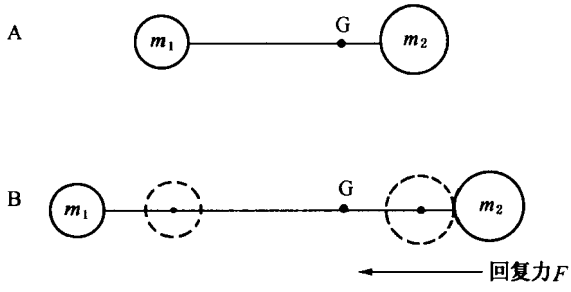


图 1-3 双原子分子振动示意图

A—平衡状态；B—伸展状态

根据虎克定律双原子分子的频率公式为：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{1-3}$$

式中 K——化学键的力常数(Nm^{-1})。通常，单键 $K_1 = (4 \sim 6) \times 10^2\ Nm^{-1}$；双键 $K_2 = (8 \sim 12) \times 10^2\ Nm^{-1}$；叁键 $K_3 = (12 \sim 18) \times 10^2\ Nm^{-1}$。

μ——分子的折合质量 $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$，$m_1$、$m_2$ 是两个相对原子质量(amu)。

由(1-3)式可见基团和化学键的特征频率取决于化学键的强弱和化学键所连接的两个原子的质量。

波数($\bar{\nu}$)是波长的倒数 $\nu = \dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{\nu}{c}$，单位为 cm^{-1}，把双原子分子频率公式(1-3)改写成用波数表示的式子：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} = 130.3\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{1-4}$$

通常所指的基团特征频率实际指的是波数。常见双原子基团的 K，μ 和 $\bar{\nu}$ 值，参见表 1-2 和表 1-3。

表 1-2 单键双原子基团的 K μ 与 $\bar{\nu}$ 的关系

	F—H	O—H	N—H	C—H	Cl—H	S—H	P—H
K/Nm^{-1}	967	780	650	470 ~ 500	478	430	310
μ/amu	0.950	0.941	0.933	0.923	0.972	0.970	0.969
$\bar{\nu}$/cm^{-1}	4156	3750	3438	2940 ~ 3032	2888	2740	2330
	M①—H	C—C	C—O	C—N	N—N	O—O	C—Cl
K/Nm^{-1}	~200 (M 较小)	500	500 ~ 580	490 ~ 560	350 ~ 550	350 ~ 500	340
μ/amu		6.0	6.857	6.462	7.0	8.0	8.936
$\bar{\nu}$/cm^{-1}	1842	1189	1112 ~ 1198	1134 ~ 1212	921 ~ 1154	861 ~ 1030	803

① M表示金属原子。

表 1-3 μ 相近时双原子基团 K 与 ν 的关系

	C≡N	C≡C	C=O	C=N	C=C	C—C
K/Nm^{-1}	1600 ~ 1800	~1500	1180 ~ 1340	1000 ~ 1100	~1000	500
μ/amu	6.462	6.0	6.857	6.462	6.0	6.0
$\bar{\nu}$/cm^{-1}	2062 ~ 2186	2059	1709 ~ 1821	1620 ~ 1699	1681	1189

1.2.2 多原子分子的振动

多原子分子的振动主要有两种形式，一是伸缩振动，二是变形振动（弯曲振动或变角振动）以亚甲基为例见图 1-4。

1. 伸缩振动：沿键轴伸展和收缩，振动时键长发生变化，键角不变。伸缩振动又可分为对称伸缩（ν_s）和不对称伸缩 ν_a）。一般不对称伸缩频率比对称伸缩高。

2. 变形振动：振动时键长不变，键角改变。变形振动又可细分为：①剪式振动（δ）δ = 1470cm^{-1}(m)；② 平面摇摆振动（ρ 或 r）ρ ~ 720cm^{-1}，强度随相邻 CH_2 数目的增加而增大；③非平面摇摆振动（ω）ω = 1306 ~ 1303cm^{-1}(w)； ④卷曲振动（τ 或 t）τ = 1300cm^{-1}(w)，如图 1-4 所示。

亚甲基（CH_2）主要有六种基本振动方式，每一种红外活性振

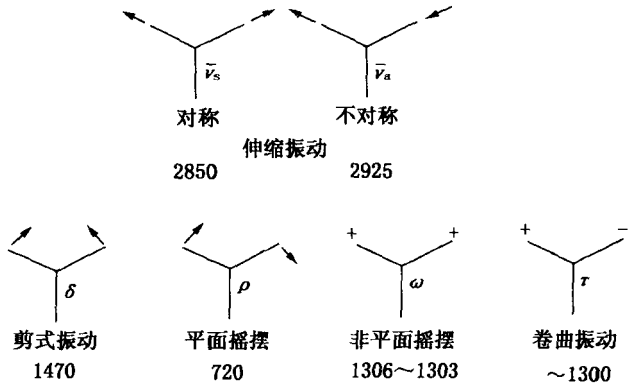


图 1-4 亚甲基的伸缩和变形振动

动都对应一个吸收峰，CH_2 基团的存在不能从单一特征峰来确定，必须考虑一组相关峰，对亚甲基而言其主要相关峰是它的 $\nu_a = 2925cm^{-1}(s)$，$\bar{\nu}_s = 2850cm^{-1}(s)$，$\delta = 1470cm^{-1}(m)$，只要当这三个峰同时存在方能确认 CH_2 的存在。另外从 $\rho = 720cm^{-1}$ 峰的位置和强度判断相邻 CH_2 基团数目的多少，其非平面摇摆及卷曲振动吸收峰强度较弱价值不大。

多原子简正振动的频率需要运用群论和矩阵来计算，比较复杂本书略。

1.2.3 常见基团的特征频率

基团的特征频率（实际上是指波数值，习惯用 ν 表示）是红外光谱用以定性的基础。

1. 饱和烃(CH_3、CH_2)

(1) 饱和烃的伸缩、变形及骨架振动 ν_{CH}、δ_{CH})

$3000cm^{-1}$ 是区分饱和与不饱和 C—H 伸缩振动频率的一个分界线，饱和烃的 ν_{CH} 小于 $3000cm^{-1}$，只有环丙烷的不对称伸缩振动 $\nu_a = 3060 \sim 3040cm^{-1}$，及卤代烷是例外，见表 1-4 所示。

表 1-4 卤代烷的 C—H 伸缩振动频率

基团	频率/cm^{-1}					基团	频率/cm^{-1}				
	C	F	Cl	Br	I		C	F	Cl	Br	I
CH_3—C	$\bar{\nu}_a$2962 $\bar{\nu}_s$2872					CH_2—X_2	$\bar{\nu}_a$ $\bar{\nu}_s$	3012 2949	3048 2985	3065 2988	3049 2967
CH_3—X	$\bar{\nu}_a$ $\bar{\nu}_s$	2982 2964	3042 2966	3056 2972	3060 2970	CH—X_3		3031	3040	3040	

由表 1-4 可见大部分卤代烷的不对称伸缩振动频率 ν_a)都超过 $3000cm^{-1}$，在 $3030 \sim 3060cm^{-1}$之间。

烷烃的特征吸收谱带[5]见表 1-5 所示：

表 1-5 烷烃的特征吸收谱带

伸缩振动 CH_3 2962 ± 10(70) 2872 ± 10(30)	$\bar{\nu}_a$ CH_3 不对称伸缩振动(s) $\bar{\nu}_s$ CH_3 对称伸缩振动(m)
CH_2 2926 ± 5(75) 2853 ± 5(45)	$\bar{\nu}_a$ CH_2 不对称伸缩振动(s) $\bar{\nu}_s$ CH_2 对称伸缩振动(s)
CH 2890 ± 10	CH 伸缩振动(w)无实用意义
变形振动(弯曲振动) C—CH_3 1450 ± 20(< 15) 1375 ± 5(15)	δ CH_3 不对称变形振动(m) CH_3 对称变形振动(m)特征
异丙基 R—CH(CH_3)(CH_3) 1389 ~ 1381 1372 ~ 1368	CH_3 对称变形振动裂分双峰强度相等
偕二甲基 R—C(CH_3)(CH_3)—R 1391 ~ 1381 1368 ~ 1366	低波数峰是高波数峰强度的 5/4 倍

续表

叔丁基 $R-C(CH_3)_3$	1401 ~ 1393 1374 ~ 1366	低波数峰是高波数峰强度的两倍
CH_2	1465 ± 20(8)	CH_2 剪式振动(m)与 CH_3 不对称变形振动频率相重叠
$-(CH_2)_n^-$ $n \geqslant 4$ $n = 3$ $n = 2$ $n = 1$	 724 ~ 722 729 ~ 726 743 ~ 734 785 ~ 770 (~3)	CH_2 的平面摇摆振动(w)也称骨架振动，当 $n \geqslant 4$ 时，722cm^{-1}(液态一个峰，固态或晶态裂分双峰)
CH	~1340	CH 弯曲振动(w)
骨架振动 $-CH(CH_3)_2$	1170 ± 5 1155 ± 5 815 ± 5	1155 是 1170 峰的肩部
$-C(CH_3)_3$	1250 ± 5 1250 ~ 1200	1250 峰更恒定
$-C(CH_3)_3$	1215 1195	1215 是 1195 峰的肩部

基团接近电负性原子时，数据不可靠

注：表中括号内数字为摩尔消光系数 ε.

(2) 由饱和烃特征频率所得的信息

根据甲基(CH_3)、亚甲基(CH_2)的伸缩振动、变形振动和骨架振动的频率数据可获得关于饱和烃许多结构上的信息。

①区分饱和与不饱和化合物

在小于 3000cm^{-1}(~2900, ~2800cm^{-1}) 有强吸收峰是饱和烃的特征，光栅光谱能将 CH_3、CH_2 的伸缩振动分辨为四个吸收峰

见图 1-5。

②提供异构化的信息

甲基对称变形振动（δ_s）1380cm^{-1}的裂分提供了烷烃异构化的信息，裂分双峰的强度相等时表明有异丙基；双峰强度为 1:5/4 时表明存在偕二甲基；双峰强度比为 1:2 时表明存在叔丁基。实际上异丙基和偕二甲基往往不易区分，但可借助骨架振动的频率来区分它们，异丙基骨架振动频率为 1170，1155cm^{-1}，而偕二甲基骨架振动频率为 1215，1195cm^{-1}。当然最好采用核磁共振谱来确定。

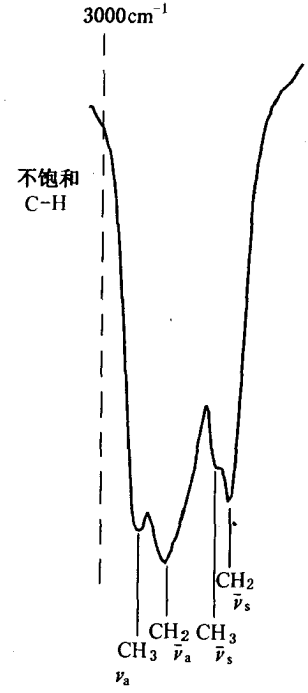


图 1-5 烷烃 C—H伸缩振动

③提供碳链长短的信息

CH_3，CH_2 的相对含量可由 1380 和 1460cm^{-1}吸收峰的相对强度来判断，如图 1-6[6]所示，正构的 C_7、C_{13}、C_{28}烷都有两个甲基，故 1380cm^{-1}（δ_{s,CH_3}）吸收峰的强度相近，而 1460cm^{-1}亚甲基的 δ_{CH_2}强度却相差很多，可见碳链越长 1460cm^{-1}吸收峰越强。

长碳链的存在还可以从 ρ_{CH_2}720cm^{-1}吸收峰的位置和强度来判断（见表 1-5），ρ_{CH_2}值随碳链的增长低波数位移，趋近于 720cm^{-1}，且强度随 n 增大而增强。

④羰基（C═O）对 CH_3、CH_2 伸缩振动和变形振动的影响见表 1-6。

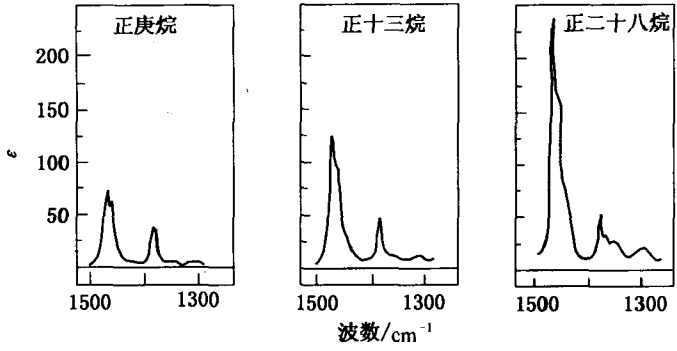


图 1-6　正庚烷、正十三烷、正二十八烷 C—H 变形振动谱带

表 1-6　邻接羰基的 CH_3、CH_2 的伸缩、变形振动谱带

基　团	频　率	强　度
伸缩振动		
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	伸缩振动 $\bar{\nu}$：3000～2900cm^{-1}（略升高）	大大下降（特征）
$-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	伸缩振动 ν 没有显著位移	大大下降（特征）
变形振动		
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	变形振动 δ_s　1360cm^{-1}（低移）	增加很多（特征）
$-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	变形振动 δ　1420cm^{-1}（低移）	增加

当红外光谱图中甲基伸缩振动谱带相对较弱时应考虑到除结构中甲基很少以外，甲基是否与羰基相邻接，从而进一步考察它的变形振动吸收峰是否低移，强度是否增强。

⑤当甲基与杂原子相连时（$X-CH_3$）的对称变形振动谱带 1380cm^{-1}的位置发生明显的改变（见表 1-7）。

表 1-7　X—CH_3对称变形振动谱带

基　团	频率/cm^{-1}	基　团	频率/cm^{-1}
$^{19①}F^{4.0②}$—CH_3	1475	$^{80}Br^{2.8}$—CH_3	1305
$^{16}O^{3.5}$—CH_3	1450	$^{11}B^{2.0}$—CH_3	1320～1285
$^{14}N^{3.0}$—CH_3	1425	$^{31}P^{2.1}$—CH_3	1295
$^{35.5}Cl^{3.0}$—CH_3	1335	$^{28}Si^{1.8}$—CH_3	1265
$^{32}S^{2.5}$—CH_3	1310	$^{127}I^{2.5}$—CH_3	1252

①系指质量数。

②系指电负性。

这些谱带的位置是由与甲基相连的杂原子的电负性和质量效应决定的。其规律是：相连杂原子电负性增大则 δ_{s,CH_3} 值增大，质量增大时 δ_{s,CH_3} 值减小。

举例：a. 两个质量相近的元素电负性大者 δ_{s,CH_3} 值大，$^{31}P^{2.1}$ 和 $^{32}S^{2.5}$ 质量数相近，S 的电负性为 2.5，大于 P 的电负性 2.1，故 $\delta_{P-CH_3} = 1295 < \delta_{S-CH_3} = 1310cm^{-1}$。

b. 两个电负性相同的元素质量大者 δ_{CH_3} 值小。$^{35.5}Cl^{3.0}$ 和 $^{14}N^{3.0}$ 电负性相同，而 Cl 的质量大，故 $\delta_{Cl-CH_3} = 1335cm^{-1} < \delta_{N-CH_3} = 1425cm^{-1}$。

当发现 δ_{s,CH_3} 值发生改变时，应当考虑到有杂原子与甲基相邻接。

(3) 烷烃的红外光谱图

图 1-7 是正己烷的红外光谱，确认一个正构的饱和烃必须找到饱和烃的相关峰，同时峰位和强弱次序必须与标准谱图一致。

由图 1-7 可见，$< 3000cm^{-1}$ 有四个强峰，它们的频率值为 $\nu_{a,CH_3} = 2962cm^{-1}$、$\bar{\nu}_{s,CH_3} = 2872cm^{-1}$、$\bar{\nu}_{a,CH_2} = 2926cm^{-1}$ 及 $\nu_{s,CH_2} = 2853cm^{-1}$；$1460cm^{-1}$ 中等强度是 δ_{CH_2} 和 δ_{a,CH_3}；$1380cm^{-1}$ 弱

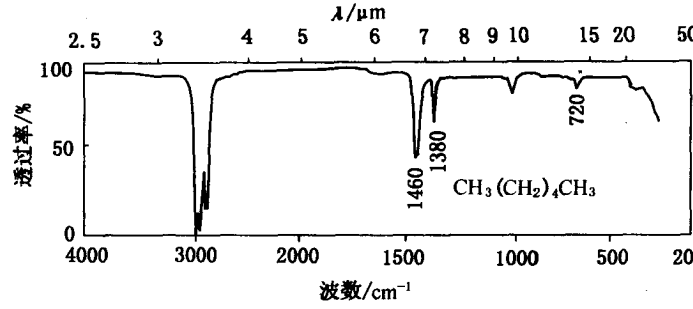


图 1-7 正己烷的红外光谱（液膜）

1—<3000cm^{-1}(s) $\bar{\nu}_{CH_3,CH_2}$；2—1460cm^{-1} δ_{CH_2}，δ_{a,CH_3}；

3—1380cm^{-1} δ_{s,CH_3}；4—720cm^{-1} ρ_{CH_2} —$(CH_2)_4$—

吸收是 δ_{s,CH_3}，1380cm^{-1} 没有发生裂分，表明不存在异丙基和偕二甲基等；720cm^{-1}谱带是—$(CH_2)_4$—时的 ρ_{CH_2}，表明至少有四个 CH_2 相连接。

2. 烯烃(C═C)

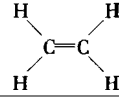
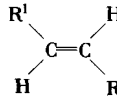
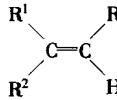
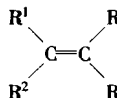
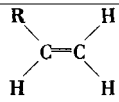
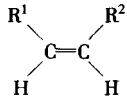
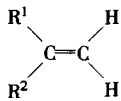
烯烃的特征频率包括： ═CH 伸缩振动、变形振动和 C═C 伸缩振动。

（1）烯烃 ═CH 伸缩振动频率有两个波段：$\bar{\nu}_{=CH_2}$（3080cm^{-1} w）和 $\nu_{=CH}$（～3030cm^{-1} w），乙烯基（—CH═CH_2）是 3080、3030cm^{-1}两个吸收峰兼有。

（2） C═C 伸缩振动 $\nu_{C=C}$）

C═C 伸缩振动和 ═CH 面外弯曲振动谱带列于表 1-8。由表可见，开链烷基烯烃的 C═C 伸缩振动也有两个波段，以 1660cm^{-1}为分界线，$\nu_{C=C}$ 出现在大于 1660cm^{-1} 即在 1680～1665cm^{-1}范围内的弱吸收峰表明取代情况可能是反式、三取代或四取代结构。若是顺式、乙烯基或亚乙烯基结构，则其 $\nu_{C=C}$ 谱带出现在小于 1660cm^{-1}，在 1660～1630cm^{-1}之间，强度中一强，是尖峰．

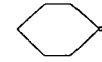
表 1-8　开链烯烃的 $\nu_{C=C}$和 ═CH面外弯曲振动谱带

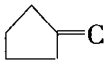
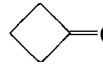
化　合物	C═C伸缩振动频率 $\nu_{C=C}/cm^{-1}$	═CH面外弯曲频率②/cm^{-1}
 乙烯	无	950
 反式 (~2)	1680 ~ 1665（弱尖），当 C═C邻接 O、N原子被极化，四取代的 C═C才能被检测出来	967(90 ~ 110)
 三取代		820(30 ~ 50)
 四取代		无
 乙烯基 (~35)	1660 ~ 1630(中、强尖)	990①(25 ~ 150) 910(vs)
 顺式 (~10)		740 ~ 690(m ~ w) 宽峰常接近 690 不如反式稳定
 亚乙烯基 (~35)		890(100 ~ 150)

①邻接极性基团 -OR、-CN、-COOR 使该带位移。
②面外弯曲频率范围为 1000 ~ 700cm^{-1}。

$\nu_{C=C}$的强度变化很大，具有对称结构的 C═C伸缩振动时偶极矩没有改变，$\nu_{C=C}$是红外非活性的，不出现 $\nu_{C=C}$谱带，只有当 C═C结构不对称 $\nu_{C=C}$才是红外活性的，不对称性越强，其吸收带也越强。

影响 $\nu_{C=C}$的因素很多，主要有①共轭使 $\nu_{C=C}$下降约 20 ~ 30cm^{-1}；②键角效应的影响有两种情况： C═C在环外，随 α 角

变小，环张力增大，$\nu_{C=C}$增大，例如  1651cm^{-1}、

 1657cm^{-1}、 1678cm^{-1}、 1781cm^{-1}；

双键在环内，随 α 角变小，环张力增大，$\bar{\nu}_{C=C}$变小，例如

 1639cm^{-1}、 1623cm^{-1}、 1566cm^{-1}。

（3）═CH弯曲振动（变形振动）

═CH面内弯曲振动是弱峰，无实用价值。

═CH面外弯曲振动在 1000～700cm^{-1}范围内，根据此区域内谱带的位置及强度可以进一步确定烯烃的取代类型及构型（见表 1-8）。

必须指出：顺式结构 740～690cm^{-1}谱带特征性差，受取代基性质的影响较大，峰位值是变化的。顺式 1，4-聚丁二烯的═CH 面外变形振动谱带还会受顺式含量的影响。当含量为 95% 时该谱带在 738cm^{-1}，当含量减少到 25% 时该峰便位移到 724cm^{-1}，因此在确定烯烃取代类型时，只有在排除了其他取代类型的存在后，在 740～690cm^{-1}范围内有吸收才能定为顺式结构。

1000～700cm^{-1}烯烃═CH面外变形振动谱带是特征的，较恒定，基本上不受共轭的影响，但极性取代基—Cl、—CN、—NO_2、—OR、—COOR等会使它发生位移。

图1-8和图 1-9分别为 1-己烯和反式-2-己烯的红外光谱。特征频率见图下注。

3. 叁键化合物（C≡C、C≡N）

叁键化合物的特征频率主要是：≡CH伸缩振动、C≡C伸缩振动和 C≡N 伸缩振动。

（1）≡CH伸缩振动 $\nu_{\equiv CH}$）

≡CH基团伸缩振动频率比═CH 和 Ar－H 基团的伸缩振动

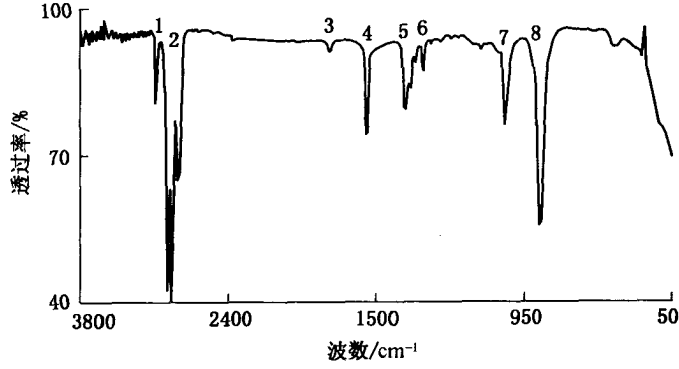


图 1-8　1-己烯的红外光谱（液膜）

1—3080cm^{-1} $\bar{\nu}_{=CH_2}$；2—2926cm^{-1} $\bar{\nu}_{a,CH_2}$；3—1821cm^{-1}是 993cm^{-1}的倍频；

4—1641cm^{-1} $\bar{\nu}_{C=C}$；5—1466cm^{-1} δ_{CH_2}；6—1379cm^{-1} δ_{s,CH_3}；

7，8—993.909cm^{-1}　CH═CH_2 面外变形振动（特征）

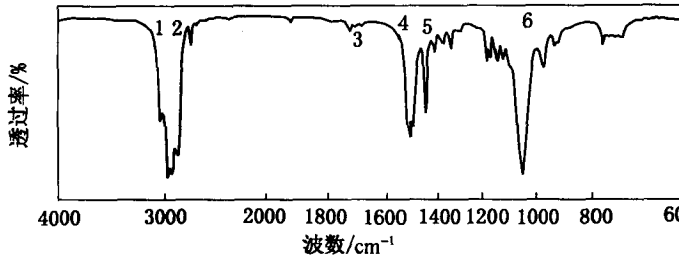


图 1-9　反式-2-己烯的红外光谱（液膜）

1—3030cm^{-1} $\bar{\nu}_{=CH}$；2—2963cm^{-1} $\bar{\nu}_{a,CH_3}$；3—～1670cm^{-1} $\bar{\nu}_{C=C}$；

4—1455cm^{-1} δ_{CH_2}；5—1378cm^{-1} δ_{s,CH_3}；

6—965cm^{-1}═CH 面外变形振动（反式构型特征）

频率高，接近于 3300cm^{-1}，谱带较强而尖。乙炔的 $\nu_{\equiv CH}$ = 3287cm^{-1}，乙炔衍生物的 $\nu_{\equiv CH}$ 在 3315～3270cm^{-1}，氰化氢 HCN 中 $\nu_{N\equiv CH}$ 为 3312cm^{-1}。