

红外吸收光谱法模块之

任务 3: 红外吸收光谱的解谱及应用

教学任务

- 解析红外谱图，获得各官能团的基本信息，推导未知物的可能结构。

教学方法

- 练习法，讲授与讨论相结合

学时

- 每 20 人一个学习组，整个任务需 4 学时。

教学设计

教师引导，学生分析红外图谱的特点



教师展示图谱，讲解解谱的一般步骤



示范如何对特征吸收频率进行归属



学生分组对其他习题讨论，分析



学生分组到讲台讲解解析过程



教师总结，评价解析结果



提出新任务

- 分析红外图谱的特点：
- 样品的红外吸收曲线称为红外吸收光谱。
 - 多用百分透射比与波数 ($T \sim \bar{\nu}$)
 - 百分透射比与波长 ($T \sim \lambda$) 曲线来描述
 - $T \sim \bar{\nu}$ 或 $T \sim \lambda$ 曲线上的“谷”是光谱吸收峰，
- 横坐标，纵坐标、图形特点
- 谱图解析的程序无统一的规则，一般可归纳为两种方式：

- 一种是按光谱图中吸收峰强度顺序解析，即首先识别特征区的最强峰，然后是次强峰或较弱峰，它们分别属于何种基团，同时查对指纹区的相关峰加以验证，以初步推断试样物质的类别，最后详细地查对有关光谱资料来确定其结构；
- 另一种是按基团顺序解析，即首先按 C=O、O-H、C-O、C=C（包括芳环）、C≡N 和—NO₂ 等几个主要基团的顺序，采用肯定与否定的方法，判断试样光谱中这些主要基团的特征吸收峰存在与否，以获得分子结构的概貌，然后查对其细节，确定其结构。
- 注意：在解析过程中，要把注意力集中到主要基团的相关峰上，避免孤立解析。
- 具体官能团的区域划分

区域	基 团	吸收频率 (cm ⁻¹)	振动形式	吸收 强度	说 明
第 一 区 域	—OH（游离）	3650—3580	伸缩	m, sh	判断有无醇类、酚类和有机酸的重要依据
	—OH（缔合）	3400—3200	伸缩	s, b	
	—NH ₂ , —NH（游离）	3500—3300	伸缩	m	
	—NH ₂ , —NH（缔合）	3400—3100	伸缩	s, b	
	—SH	2600—2500	伸缩		
	C—H 伸缩振动 不饱和 C—H				不饱和 C—H 伸缩振动出现在 3000cm ⁻¹ 以上
	≡C—H（叁键）	3300 附近	伸缩	s	末端=C—H ₂ 出现在 3085cm ⁻¹ 附近 强度上比饱和 C—H 稍弱，但谱带较尖锐 饱和 C—H 伸缩振动出现在 3000cm ⁻¹ 以下（3000—2800cm ⁻¹ ），取代基影响较小
	=C—H（双键）	3010—3040	伸缩	s	
	苯环中 C—H	3030 附近	伸缩	s	
	饱和 C—H				
	—CH ₃	2960±5	反对称伸缩	s	三元环中的 CH ₂ 出现在 3050cm ⁻¹ —C—H 出现在 2890cm ⁻¹ ，很弱
—CH ₃	2870±10	对称伸缩	s		
—CH ₂	2930±5	反对称伸缩	s		
—CH ₂	2850±10	对称伸缩	s		
第 二 区 域	—C≡N	2260—2220	伸缩	s 针状	干扰少 R—C≡C—H, 2100—2140; R—C≡C—R', 2190—2260; 若 R'=R, 对称分子无红外谱带
	—N≡N	2310—2135	伸缩	m	
	—C≡C—	2260—2100	伸缩	v	
	—C=C=C—	1950 附近	伸缩	v	

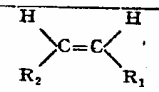
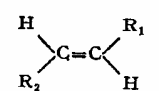
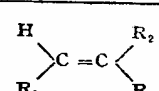
第三区域	C=C	1680—1620	伸缩	m, w	苯环的骨架振动 其他吸收带干扰少, 是判断羰基(酮类、酸类、酯类、酸酐等)的特征频率, 位置变动大	
	芳环中 C=C	1600, 1580	伸缩	v		
	—C=O	1500, 1450				
	—C=O	1850—1600	伸缩	s		
	—NO ₂	1600—1500	反对称伸缩	s		
第四区域	—NO ₂	1300—1250	对称伸缩	s	C—O 键(酯、醚、醇类)的极性很强, 故强度强, 常成为谱图中最强的吸收 醚类中 C—O—C 的 $\nu_{as}=1100\pm 50$ 是最强的吸收。C—O—C 对称伸缩在 900—1000, 较弱 大部分有机化合物都含有 CH ₃ 、CH ₂ 基, 因此此峰经常出现	
	S=O	1220—1040	伸缩	s		
	C—O	1300—1000	伸缩	s		
	C—O—C	900—1150	伸缩	s		
	—CH ₃ , —CH ₂	1460±10	—CH ₃ 反对称变形, CH ₂ 变形	m		
	—CH ₃	1370—1380	对称变形	s		
	—NH ₂	1650—1560	变形	m, s		
	C—F	1400—1000	伸缩	s		
	C—Cl	800—600	伸缩	s		
	C—Br	600—500	伸缩	s		
	C—I	500—200	伸缩	s		
	=CH ₂	910—890	面外摇摆	s		
—(CH ₂) _n —, n>4	720	面内摇摆	v			

注: s—强吸收, b—宽吸收带, m—中等强度吸收, w—弱吸收, sh—尖锐吸收峰, v—吸收强度可变。

利用红外吸收光谱鉴定有机化合物结构, 必须熟悉重要的红外区域与结构(基团)的关系。通常中红外光区又可分为上表中四个吸收区域或八个吸收段。

- O-H, N-H 键伸缩振动段
- 不饱和 C-H 伸缩振动段
- 饱和 C-H 伸缩振动段
- 三键与累积双键段
- 羰基伸缩振动段
- 双键伸缩振动段
- C-H 面内变形振动段
- 不饱和 C-H 面外变形振动段

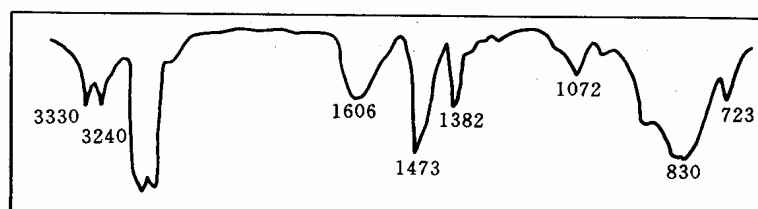
用红外光谱来确定化合物中某种基团是否存在时，需熟悉基团频率。先在基团频率区观察它的特征峰是否存在，同时也应找到它们的相关峰作为旁证。常见官能团的特征吸收频率

名 称	4000~2500cm ⁻¹	2500~2000 cm ⁻¹	2000~1500cm ⁻¹	1500~600cm ⁻¹
醇 酚	游离的O—H伸缩 多分子缔合O—H伸缩 3610~3640(w,尖) 3400~3200(s,宽) 同上			O—H面内 叔醇ν _{C—O} 弯曲 1260 1410 ~1150 (m宽) (s宽) 仲醇ν _{C—O} 伯醇ν _{C—O} ~1100 ~1050 (s宽) (s宽) O—H面内弯曲 ν _{C—O} 1310—14(m10宽) ~1230 (s宽)
胺类: —NH ₂ —NH	游离的NH ₂ ν _{as} ν _s 3550~ 3450~ 3300(m) 3250(m) 游离ν _{NH} 缔合ν _{NH} 3500~ 3460~ 3300 3420		NH ₂ 剪式振动 1650~1590(s-m)	NH ₂ 扭曲振动 950~650(宽, m, 特征) NH非平面摇摆 750—700(s)
C—CH ₃ R—CH(CH ₃) R—C(CH ₃) ₃	CH ₃ ν _{as} CH ₃ ν _s 2960±10 2870±10 (s) (s)			CH ₃ 反对称变形 CH ₃ 对称变 形 1450±20(m) 1375±5(s) 同上 CH ₃ 对称变形分裂 1389~ 1372~ 1381(m) 1368(m) 同上 CH ₃ 对称变形分裂 1391~ 1368~ 1381(m) 1366(s)
—(CH ₂) _n	CH ₂ ν _{as} CH ₂ ν _s 2926±5 2853±5 (s) (s)			CH ₂ 剪式 非平面摇 CH ₂ 平面摇摆 振动 摆, 扭曲 n≥4 724~722 1465±20 1200~ n=3 729~726 (m) 1300(w) n=2 743~734 n=1 785~770
CH≡CR R—C≡N	≡C—H伸缩 3310~3200(m, 尖锐)	C≡C伸缩 2140~2100 (m) C≡N伸缩 2260~2240 (s尖锐)		≡C—H弯曲 700—600
RHC=CH ₂	CH: ν _{as} CH伸缩 3095~3075 3040~ (m) 3010(m)		≡CH ₂ 非平 C=C伸缩 面摇摆之倍频 1648~ 1840~1805 1638(m) (m)	=CH ₂ 剪式 反式CH非平面 =CH ₂ 振动 摇摆 非平面 1420~ 995~ 摇摆 1412(m) 985(s) 910~ 905(s)
R ₁ R ₂ C=CH ₂	CH ₂ ν _{as} 3100~3077 (m)		同上 ν _{C=C} 1792~ 1658~ 1775(m) 1648(m)	=CH ₂ 剪式振动 同上 1420~1400(m) 895~885(s)
	=CH伸缩 3050~3000(m)		ν _{C=C} 1662~1652 (m)	=CH平面摇摆 顺式CH非平面摇摆 1420~1397(m) 730~650(m)
	=CH伸缩 3050~3000 (m)		ν _{C=C} 1678~1668 (w)	反式CH非平面摇摆 980~965(s)
	=CH伸缩 3050~2990(w)		ν _{C=C} 1692~1667 (w)	CH非平面摇摆 840~790(m-s)

名 称	4000~2500cm ⁻¹	2500~2000 cm ⁻¹	2000~1500cm ⁻¹	1500~600cm ⁻¹
羰基化合物 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{(伯酰胺)} \end{array}$	游离NH ₂ 结合NH ₂ $\begin{array}{cc} \nu_{\text{as}} & \nu_{\text{s}} \\ \sim 3520 & \sim 3400 \end{array}$ $\begin{array}{cc} \nu_{\text{as}} & \nu_{\text{s}} \\ \sim 3350 & \sim 3180 \end{array}$		$\nu_{\text{C=O}}$ NH ₂ 剪式振动 1690~1650 (酰胺 I 峰) 1640~1610 (酰胺 II 峰)	C—N伸缩振动 1420~1400(酰胺 III 峰)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2\text{R}' \\ \text{(仲酰胺)} \end{array}$	游离NH 结合NH 伸缩 伸缩 ~3440 ~3300		$\nu_{\text{C=O}}$ C—N—H 弯曲振动 1680~1665 (酰胺 I 峰) 1550~1530 (酰胺 II 峰)	C—N伸缩+N—H弯曲 1330~1260(酰胺 III 峰)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}'\text{R}'' \\ \text{(叔酰胺)} \end{array}$			$\nu_{\text{C=O}}$ ~1650(酰胺 I 峰)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$			$\nu_{\text{C=O}}$ 1720~1710(s)	C—C—C弯曲振动+C—C伸缩 ~1100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	CH伸缩振动(特征, 区分醛酮) ~2720(m)		$\nu_{\text{C=O}}$ 1735~1715(s)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$			$\nu_{\text{C=O}}$ ~1740(s)	其它饱和酯 乙酸酯 C—O—C ν_{as} C—O—C ν_{as} 1160~1210(s) 1260~1230(s) 1050(s)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	游离OH 二聚体 ν_{OH} 伸缩 伸缩 3580~3500 (m) 3200~2500 (宽, 特征)		游离 $\nu_{\text{C=O}}$ 二聚体 $\nu_{\text{C=O}}$ 1770~1750(s) 1720~1710(s)	二聚体OH面内弯曲和 C—O伸缩的偶合 ~1430(M)和~1250(s) 二聚体OH非平面摇摆 ~920(宽, 强, 特征)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$			$\nu_{\text{C-X}}$ 1810~1790(s)	
酸酐(线状)			$\nu_{\text{asC=O}}$ $\nu_{\text{sC=O}}$ 1800~1850(s) 1790~1740(s) (M—S)	C—O—C伸缩 1175~1045(s)
酸酐(环状)			$\nu_{\text{asC=O}}$ $\nu_{\text{sC=O}}$ 1875~1825(m) 1800~1750(s)	C—O—C伸缩 1310~1210(s)
芳 烃	C—H伸缩 3100~3000(m, 尖锐)		各种取代类型的特征图样 2000~1667	苯核骨架振动 ~1500, ~1600 苯环面外变形 670 单取代 770~730(s) 710~690(s) 1,2取代 770~735(s) 1,3取代 810~750(s) 710~690(s) 1,4取代 833~810(s)

□ 具体的谱图分析训练

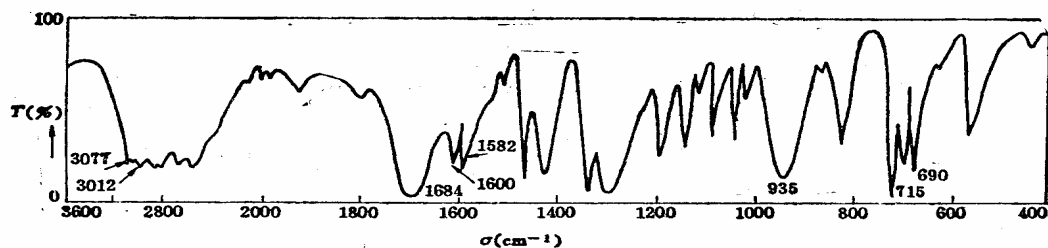
1、未知化合物 C₆H₁₅N，下图给出其红外吸收光谱图，推测其结构。



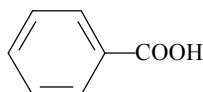
计算得不饱和度 $U=0$ ，为饱和化合物， 3330cm^{-1} 及 3240cm^{-1} 结合分子式考虑不难看出有一 NH_2 。 723cm^{-1} 表明有基团，其中 $n>4$ ，所以该化合物即为直链伯胺： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ 。

其中 $1473, 1382$ 为 δ_{CH_3} ， 1072 为 $\nu_{\text{C-N}}$ ， 1606 为 δ_{NH_2} 。

2、有一分子式为 $C_7H_6O_2$ 的化合物，其红外光谱如图所示，试推断其结构。



计算不饱和度 $U=5$ ， 1684 cm^{-1} 强峰是 $\nu_{C=O}$ 的吸收，在 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 区域有宽而散的 ν_{O-H} 峰，并在约 935 cm^{-1} 的 ν_{C-O} 位置有羧酸二聚体的 ν_{O-H} 吸收，在约 1400 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 处有羧酸的 ν_{C-O} 和 δ_{O-H} 的吸收，因此该化合物结构中含 $-\text{COOH}$ 基团； 1600 cm^{-1} 、 1582 cm^{-1} 是苯环 $\nu_{C=C}$ 的特征吸收， 3070 cm^{-1} 、 3012 cm^{-1} 是苯环的 ν_{C-H} 的特征吸收， 715 cm^{-1} 、 690 cm^{-1} 是单取代苯的特征吸收，所以该未知化合物中肯定存在单取代的苯环。因此，综上所述可知其结构为：



3、某化合物分子式为 $C_{10}H_{10}O$ ，由核磁共振波谱指出一 CH_3 与它相连的碳的不带 H，根据的 IR 光谱图推导其结构。

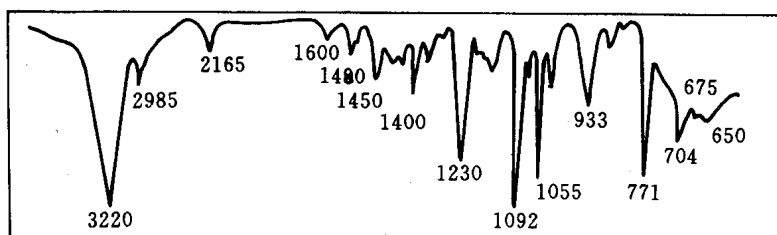
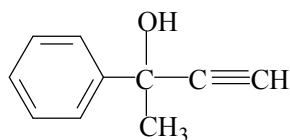
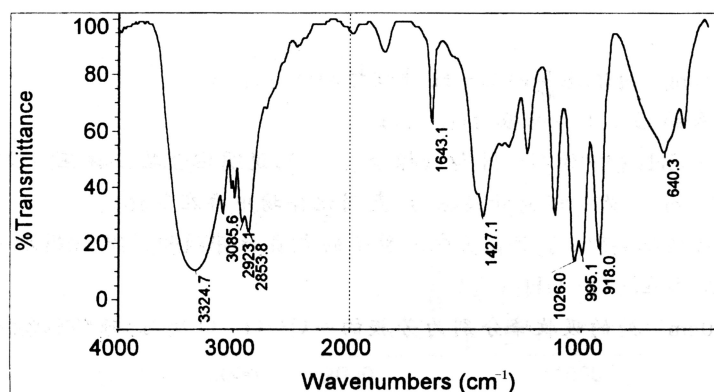


图 3

由式计算得不饱和度 $U=6$ ，从 771 cm^{-1} ， 704 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} ， 1480 cm^{-1} ， 1450 cm^{-1} 的吸收可以看出存在单取代苯环；由 2165 cm^{-1} 和 675 cm^{-1} ， 650 cm^{-1} 的吸收可估计出有一 $\text{C}\equiv\text{CH}$ （高波数的尖峰被掩盖）； 3220 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 处的吸收指出有一 OH ，进一步查表得知为叔醇（ 1092 cm^{-1} ），旁边 α 位有不饱和取代，结合核磁共振波谱所指出的甲基与季碳相连，故可得出该未知化合物的结构为：



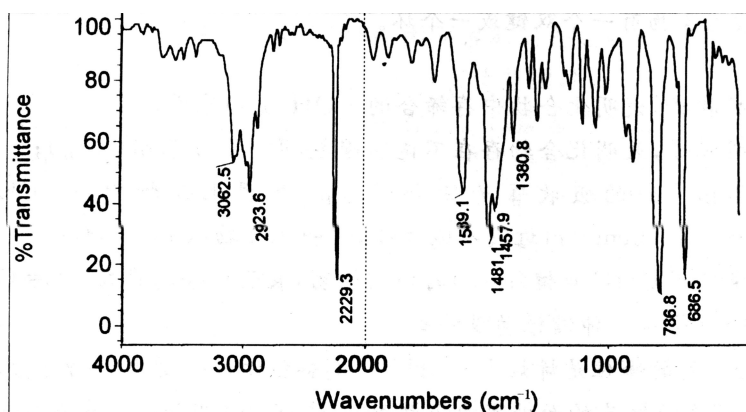
4、某未知物的分子式为 C_3H_6O ，测得红外光谱如下所示，试推断其化学结构式？



由式计算得不饱和度 $U=1$ ，从 3325 cm^{-1} 判断其存在缔合-OH， 3085 cm^{-1} 判断其存在不饱和=CH， 2923 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 为饱和的 C-H，表明化合物中有 -CH₃ 或 -CH₂，但从 1427 cm^{-1} 存在吸收峰， 1380 cm^{-1} 附近没有吸收峰，说明化合物只有 -CH₂， 1643 cm^{-1} 的伸缩振动峰说明存在 C=C 双键， 1026 cm^{-1} 是 C-O 伸缩振动吸收峰， 995 cm^{-1} 、 918 cm^{-1} 处的峰位是烯烃 R-CH=CH₂ 的面外弯曲振动。 640 cm^{-1} 为吸收峰为 -OH 的面外弯曲振动。故可得出该未知化合物的结构为：

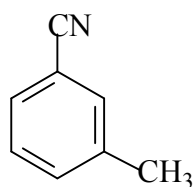


5、未知物的分子式为 C_8H_7N ，根据其红外光谱图，试推测此化合物的结构？



根据分子式计算不饱和度为 $U=6$ ，说明未知物中可能含有一个苯环，两个双键；一个苯环，三个三键。 3063 cm^{-1} 为不饱和 C-H 伸缩振动=C-H， 2924 cm^{-1} 为饱和 C-H 伸缩振动峰， 2229 cm^{-1} 为 C≡N 伸缩振动峰， 1589 cm^{-1} 、 1481 cm^{-1} 、 1458 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰， 1381 cm^{-1} 为甲基的面内弯曲振动峰， 787 cm^{-1} 、 687 cm^{-1} 为苯环间二取代的面外弯曲振动峰。

故可得出该未知化合物的结构为：



谱图的解析过程可以让学生自行思考，解析，也可让部分学生到讲台前面给其他同学讲解，大家一起讨论，分析，最终得出正确结论。

下次课任务：

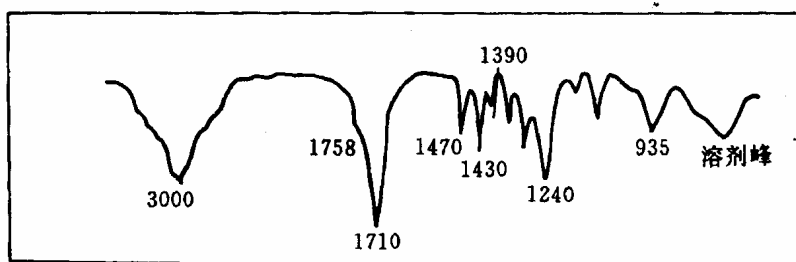
如何实现固体样品的红外吸收光谱绘制与解析？

练习题

(1) 计算下列分子的不饱和度：

- ① C_8H_{10} ② $C_8H_{10}O$ ③ $C_4H_{11}N$ ④ $C_{10}H_{12}S$ ⑤ $C_8H_{17}Cl$ ⑥ $C_7H_{13}O_2Br$

(2) 化合物 $C_3H_6O_2$ ，IR 光谱如图所示，推测其结构。



(3) 某化合物分子式为 C_8H_8O ，测得其红外光谱如图所示，试推测其结构；

