

分析化学手册



〔美〕J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

[Q-1616.1101]

责任编辑: 胡华强 操时杰
封面设计: 王 浩

第一本分析化学实用技术的综合指南

分析化学手册

Analytical Chemistry Handbook

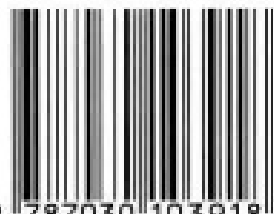
原书内容简介

选择最适宜于解决某专门问题的分析方法是分析化学中最棘手的问题之一。J. A. 迪安教授为帮助分析化学、生物化学、环境化学及化学工程专业人员评价和选择特定情况下最恰当的分析技术而编撰的《分析化学手册》, 是第一部单卷本式的实验室指南。书中提供了下述内容的权威性最新资料:

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1 分析的初级操作和预分离技术 | 11 质谱法 |
| 2 重量和容量分析 | 12 电分析和热分析 |
| 3 色谱法 | 13 磁化率 |
| 4 电子吸收、发光、红外、拉曼和原子光谱法 | 14 有机元素分析 |
| 5 光学活性和旋光色散 | 15 有机化合物中功能团的检测和定量 |
| 6 折射法 | 16 气、液、固态水的测定方法 |
| 7 X射线法 | 17 统计学 |
| 8 放射化学方法 | 18 地质和无机材料 |
| 9 核磁共振波谱法 | 19 水分析 |
| 10 电子顺磁共振 | |

经历过的事例、解决故障的技巧和众多的图表让化学家们可以方便地获得日常工作所需要的资料和数据。

ISBN 7-03-010391-2



9 787030 103918 >



第 6 章 红外光谱法与拉曼光谱法

表 6.1 波数-波长转换表	6.4
6.1 近红外区	6.5
6.1.1 近红外光谱与分子结构的关系	6.5
图 6.1 近红外区光谱-结构关系及平均摩尔吸光系数	6.7
表 6.2 近红外区吸收频率	6.8
6.1.2 近红外区的溶剂	6.9
图 6.2 近红外光谱仪用溶剂	6.10
6.2 中红外区	6.10
6.2.1 红外透明材料	6.10
表 6.3 红外透明材料	6.11
6.2.2 光源	6.11
6.2.3 红外光谱仪	6.12
6.2.4 检测器	6.13
6.2.5 样品制备	6.14
图 6.3 某些溶剂的红外透过特性	6.15
6.2.6 全反射	6.18
6.3 中红外区红外吸收光谱与分子结构的关系	6.19
6.3.1 C—H 频率	6.19
6.3.2 烯烃	6.19
图 6.4 中红外区光谱与结构关系图	6.20
表 6.4 烷烃的吸收频率	6.22
表 6.5 烯烃的吸收频率	6.23
6.3.3 炔烃	6.24
表 6.6 叁键的吸收频率	6.24
6.3.4 醇和酚	6.25
表 6.7 醇与酚的吸收频率	6.25
6.3.5 胺类	6.26
表 6.8 伯、仲、叔胺的吸收频率	6.26
6.3.6 羰基	6.28
表 6.9 羰基的吸收频率(所列峰均为强峰)	6.29

6.3.7 醚	6.31
6.3.8 其他官能团	6.31
表 6.10 醚与过氧化物的吸收峰	6.32
表 6.11 含硫化合物的吸收频率	6.32
表 6.12 芳香及杂环芳香峰的吸收频率	6.34
表 6.13 硝基化合物的吸收频率	6.37
表 6.14 含氮原子的双键化合物的吸收频率	6.38
表 6.15 多重双键的吸收频率	6.39
表 6.16 含硼化合物的吸收频率	6.40
表 6.17 含磷化合物的吸收频率	6.41
表 6.18 含硅化合物的吸收频率	6.42
表 6.19 卤素化合物的吸收频率	6.43
6.3.9 化合物鉴定	6.44
6.4 定量分析	6.44
图 6.5 透过率计算时的基线方法	6.45
6.5 远红外区	6.45
6.5.1 光源、光学材料和检测器	6.45
6.5.2 溶剂和制样技术	6.45
图 6.6 远红外区光学材料、光源及检测器适用区域	6.46
图 6.7 远红外区溶剂	6.47
6.5.3 光谱-结构的关系	6.47
图 6.8 远红外区烷、烯、环烷及芳香烃的结构与信号关系	6.48
图 6.9 杂环及金属有机化合物和烷基衍生物远红外区光谱与结构关系	6.50
图 6.10 无机离子远红外区光谱-结构关系	6.52
6.6 拉曼光谱	6.53
6.6.1 原理	6.53
6.6.2 色散型拉曼光谱仪	6.53
6.6.3 傅里叶变换拉曼光谱仪	6.54
6.6.4 样品制备	6.54
图 6.11 拉曼光谱仪常用溶剂的透明区	6.55
6.6.5 特征结构分析	6.55
表 6.20 烷烃的拉曼频率	6.56
表 6.21 烯烃的拉曼频率	6.57
表 6.22 叁键的拉曼频率	6.58
表 6.23 累积双键的拉曼光谱	6.59
表 6.24 醇及酚的拉曼频率	6.59
表 6.25 氨与酰胺的拉曼频率	6.60
表 6.26 羰基化合物拉曼频率	6.61

表 6.27 其他双键的拉曼频率	6.62
表 6.28 硝基化合物的拉曼频率	6.63
表 6.29 芳香化合物的拉曼频率	6.63
表 6.30 含硫化合物的拉曼频率	6.67
表 6.31 醚的拉曼频率	6.69
表 6.32 卤代化合物的拉曼频率	6.69
6.6.6 定量分析	6.70
参考书目	6.71
参考文献	6.71

电磁波谱中红外区域的波长范围在 $0.7 \sim 400 \mu\text{m}$, 以波数表示为 $14\,000 \sim 20\text{cm}^{-1}$, 波长与波数之间的转换关系列于表 6.1. 分子中红外特征频率对应于分子的振动与转动, 来源于分子中键的振转能级对红外频率的吸收, 若分子振动产生的转动偶极矩可以与照射的电磁场发生相互作用, 就会发生电磁耦合吸收辐射. 诸如氢气、氮气、氧气等同核双原子分子在键长任意变化时都不会产生偶极矩, 因此不会产生这种作用. 这种变化只与相邻原子或基团的共振结构、氢键、环链结构等有关, 这就使得每一个分子随波长不同得出的吸收变化的所谓红外吸收光谱具有特异性, 同时产生的多重振动也使得产生的光谱十分复杂, 并与构成分子的官能团及其构象相关, 这就是说可以用红外光谱进行分子鉴定¹⁾.

在进行定量分析时, 最好的办法就是利用红外光谱的吸收值或特定剪切或弯曲转动频率下的吸收, 以无吸收区值校正后的吸收值来进行, 有时这种吸收只与分子中的某些官能团相关. 因此在解释图谱时, 可以得出材料中存在某种官能团而不存在另一种官能团的结论. 红外光谱与分子结构的关系将在 6.3 节中予以叙述.

表 6.1 波数-波长转换表

转换公式: 波数/ $\text{cm}^{-1} \approx 10\,000/\text{波长}/\mu\text{m}$, 例如 $15.4 \mu\text{m} = 649\text{cm}^{-1}$.

波长 $/\mu\text{m}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	波数/ cm^{-1}									
1.0	10 000	9091	8333	7692	7143	6667	6250	5882	5556	5263
2.0	5000	4762	4545	4348	4167	4000	3846	3704	3571	3448
3.0	3333	3226	3125	3030	2941	2857	2778	2703	2632	2564
4.0	2500	2439	2381	2326	2273	2222	2174	2128	2083	2041
5.0	2000	1961	1923	1887	1852	1818	1786	1754	1724	1695
6.0	1667	1639	1613	1587	1563	1538	1515	1493	1471	1449
7.0	1429	1408	1389	1370	1351	1333	1316	1299	1282	1266
8.0	1250	1235	1220	1205	1190	1176	1163	1149	1136	1124
9.0	1111	1099	1087	1075	1064	1053	1042	1031	1020	1010
10.0	1000	990	980	971	962	952	943	935	926	917
11.0	909	901	893	885	877	870	862	855	847	840
12.0	833	826	820	813	806	800	794	787	781	775
13.0	769	763	758	752	746	741	735	730	725	719
14.0	714	709	704	699	694	690	685	680	676	671
15.0	667	662	658	654	649	645	641	637	633	629
16.0	625	621	617	613	610	606	602	599	595	592
17.0	588	585	581	578	575	571	568	565	562	559
18.0	556	552	549	546	543	541	538	535	532	529
19.0	526	524	521	518	515	513	510	508	505	503
20.0	500	498	495	493	490	488	485	483	481	478
21.0	476	474	472	469	467	465	463	461	459	457
22.0	455	452	450	448	446	444	442	441	439	437
23.0	435	433	431	429	427	426	424	422	420	418
24.0	417	415	413	412	410	408	407	405	403	402
25.0	400	398	397	395	394	392	391	389	388	386

波长 μm	续表									
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	波数/ cm^{-1}									
26.0	385	383	382	380	379	377	376	375	373	372
27.0	370	369	368	366	365	364	362	361	360	358
28.0	357	356	355	353	352	351	350	348	347	346
29.0	345	344	342	341	340	339	338	337	336	334
30.0	333	332	331	330	329	328	327	326	325	324
31.0	323	322	321	319	318	317	316	315	314	313
32.0	313	312	311	310	309	308	307	306	305	304
33.0	303	302	301	300	299	299	298	297	296	295
34.0	294	293	292	292	291	290	289	288	287	287
35.0	286	285	284	283	282	282	281	280	279	279
36.0	278	277	276	275	275	274	273	272	272	271
37.0	270	270	269	268	267	267	266	265	265	264
38.0	263	262	262	261	260	260	259	258	258	257
39.0	256	256	255	254	254	253	253	252	251	251
40.0	250									

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

6.1 近红外区

近红外区 (near-infrared, NIR) 与可见区相邻, 对应的波数范围为 $12\,500\text{cm}^{-1}$ (800nm) 至约 4000cm^{-1} ($2.5\mu\text{m}$), 包括主要谐波及 C—H, N—H, O—H 键的振动频率, 因而常用于研究有机化合物. 近红外区仪器一般使用熔融石英光学器件, 配有一个石英棱镜或光栅单色器及光学检测器等, NIR 可以使用覆盖 $700\sim 2500\text{nm}$ ($4000\sim 14000\text{cm}^{-1}$) 波长范围的钨灯光源, 从某种意义上来说, NIR 更接近于紫外-可见光谱, 例如都使用长样品池 ($0.1\sim 10\text{cm}$) 及稀溶液等. 石英、玻璃或 Corex 样品池使用上限可达 $2.4\mu\text{m}$, 高纯硅池使用上限更可达 $3\mu\text{m}$. 因为 NIR 键的吸收峰非常尖锐, 一般定量分析时建议使用高分辨率仪器, 狭缝宽度一般在数个波数数量级.

6.1.1 近红外光谱与分子结构的关系

近红外区的吸光率一般比中红外区低 10 到 1000 倍, 因此测定时必须使用厚一些的样品层 ($0.5\sim 10\text{cm}$), 当然另一方面样品中不纯物的干扰相对较小.

近红外区的分析应用主要集中在有机化合物, 特别是官能团定量分析方面, 这主要是因为近红外区主要涉及的是分子中氢原子的振动, 如 C—H, S—H, O—H 及 N—H 等, 而与分子中碳及无机骨架的相关性很小, 此区域中不同官能团的吸收范围及吸收键的平均强度列于图 6.1 及表 6.2. 图 6.1 所示的数据大部分是在四氯化碳溶液中得到的^[2].

主要的吸收光谱如下:

1. O—H, 振动在 7140cm^{-1} ($1.4\mu\text{m}$) 附近;
2. N—H, 振动在 6667cm^{-1} ($1.50\mu\text{m}$);
3. C—H, 烷烃上的振动在 4548cm^{-1} ($2.20\mu\text{m}$) 及 3850cm^{-1} ($2.60\mu\text{m}$);
4. 水的吸收峰为 2.76 , 1.90 及 $1.40\mu\text{m}$, 相应为 3623 , 5263 及 7143cm^{-1} ;
5. 芳香胺.

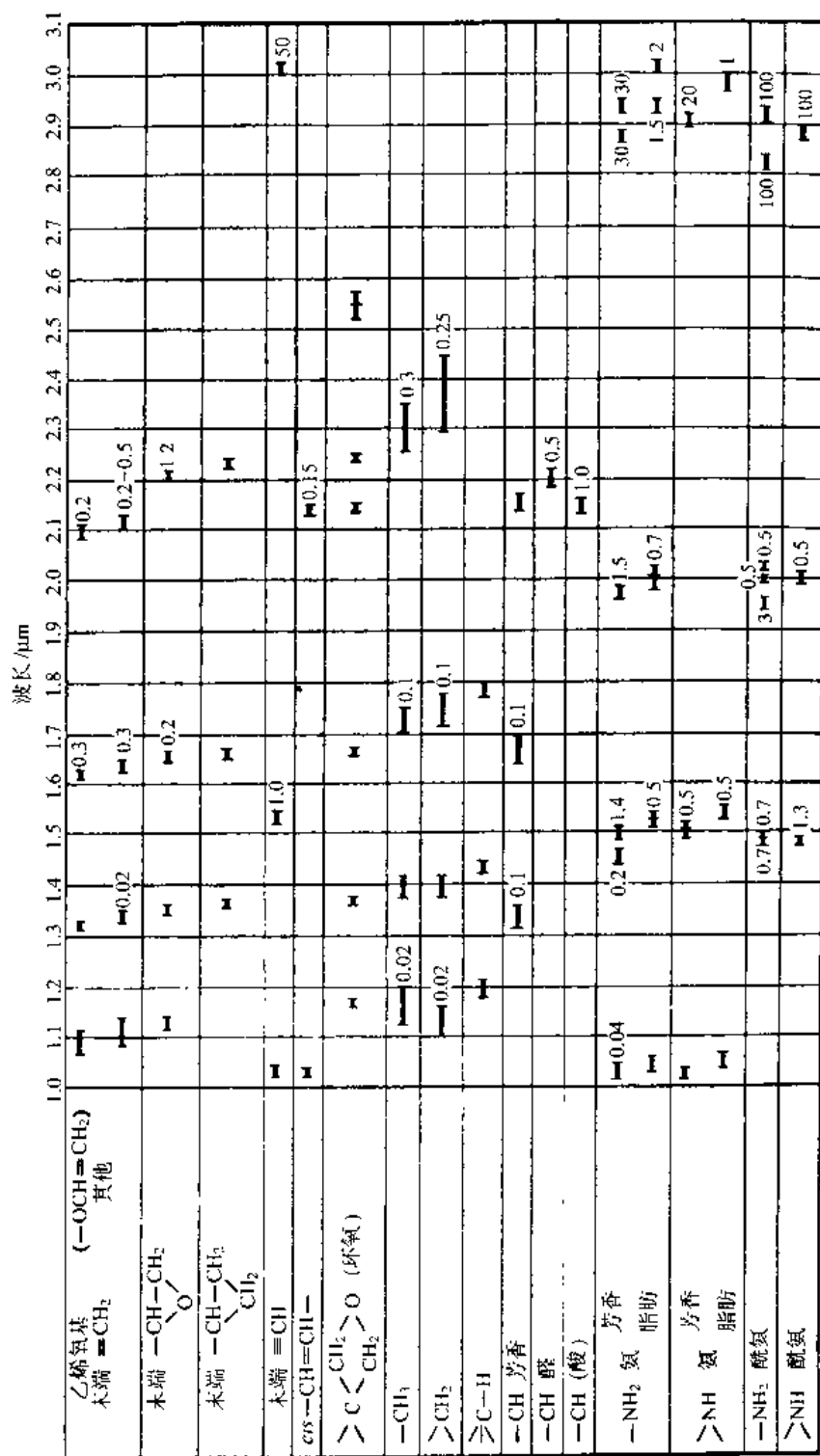


图 6.1 近红外区光谱-结构关系及平均摩尔吸光系数

[摩尔吸光系数单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (由 Analytical Chemistry 提供)]

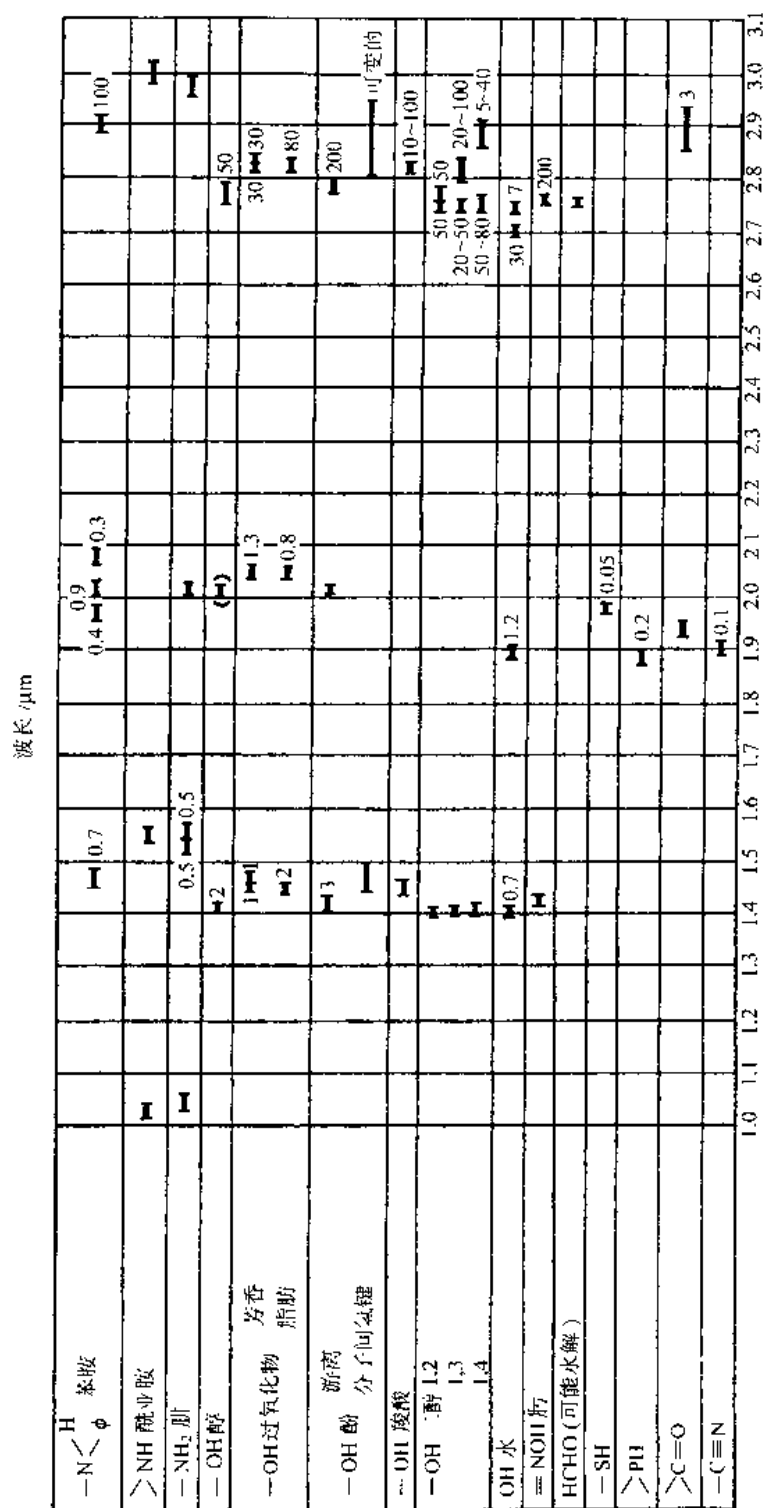
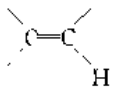
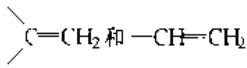
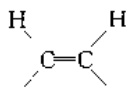


表 6.2 近红外区吸收频率
括号中的数据为摩尔吸光系数

类 型	波 数/cm ⁻¹	备 注
炔	9 800~9 430	
	6 580~6 400(1.0)	≡CH 的伸缩谐波
醇(无氢键)	7 140~7 010(2.0)	OH 的伸缩谐波
醛		
脂肪	4 640~4 520(0.5)	C=O 和 CH 伸缩振动组合
芳香	约 8 000	
	约 4 525	
	约 4 445	
甲酸盐	4 775~4 630(1.0)	
烷		
—CH ₃	9 000~8 350(0.02)	
	5 850~5 660(0.1)	
	4 510~4 280(0.3)	
—CH ₂ —	9 170~8 475(0.02)	
	5 830~6 640(0.1)	
	4 420~4 070(0.25)	
	8 550~8 130	所有吸收都弱
	7 000~6 800	
	5 650~5 560	
	4 500~4 400	
环丙烷	6 160~6 060	
烯		
	6 850~6 370(1.0)	
	7 580~7 300(0.02)	
	6 140~5 980(0.2)	
	4 760~4 700(1.2)	
	4 760~4 660(0.15)	反式异构体无特定峰
—O—CH=CH ₂	6 250~6 040(0.3)	
—CO—CH=CH ₂	7 580~7 410(0.02)	
	6 190~5 990(0.3)	
	4 820~4 750(0.2~0.5)	
酰胺		
伯	7 400~6 540(0.7)	双峰, NH 伸缩谐波
	5 160~5 060(3.0)	C=O 伸缩二次谐波; NH 变形的二次谐波;
	5 040~4 990(0.5)	C—O 与 NH 组合
	4 960~4 880(0.5)	
仲	7 330~7 140(0.5)	NH 振动谐波
	5 050~4 960(0.4)	NH 伸缩与弯曲振动组合
脂肪胺		
伯	9 710~9 350	NH 伸缩二次谐波

续表

类 型	波 数/cm ⁻¹	备 注
伯	6 670~6 450(0.5)	双键, NH 伸缩谐波
	5 075~4 900(0.7)	双键, NH 及弯曲振动组合
仲	9 800~9 350	NH 伸缩二倍频
	6 580~6 410(0.5)	NH 伸缩倍频
芳香胺		
伯胺	9 950~9 520(0.4)	
	7 040~6 850(0.2)	
	6 760~6 580(1.4)	
	5 140~5 040(1.5)	
仲胺	10 000~9 710	
	6 800~6 580(0.5)	
芳基—H	7 660~7 330(0.1)	
	6 170~5 880(0.1)	CH 伸缩倍频
羧基	5 200~5 100	
羧酸	7 000~6 800	
	6 135~5 960(0.2)	
环氧化物(端基)二元醇	4 665~4 520(1.2)	环丙烷的峰在同一范围
二元醇	7 140~7 040	
氢过氧化物	6 940~6 750(2.0)	
脂肪族	4 960~4 880(0.8)	
芳香族	7 040~6 760(1.0)	双峰
	4 950~4 850(1.3)	
酰肼胺	9 900~9 620	
	6 540~6 370	
腈	5 350~5 200(0.1)	
腈	7 140~7 050	
腈	5 350~5 260(0.2)	
醇		
末键合	7 140~6 800(3.0)	
	5 000~4 950	
分子内键合	7 000~6 700	
硫醇	5 100~4 950(0.05)	

(a) 伯胺吸收在 1.97 及 $1.49\ \mu\text{m}$ (5076 及 6711cm^{-1});

(b) 仲胺只在 $1.49\ \mu\text{m}$ 有峰;

(c) 叔胺在此区无吸收。

除了测量单一性质或浓度外,一般可以获得含有更多信息的全光谱,用更复杂的数学模型(化学计量学)可以进行多参数计算.通过标准参照法可以从测量的整个光谱的不同位置获得不同样品的校正曲线,每一个样品类型需使用不同的模型,因此实验室需要花费大量人力和时间来进行大量的类似样品分析来建立模型^[3].

6.1.2 近红外区的溶剂

除了 $2.7\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 区域外大多数溶剂都可以在近红外区使用,几种代表性溶剂的光谱区如图 6.2 所示,同时附有最佳使用光程^[3].因为分子间键合作用存在,近红外光谱带

受溶剂影响很大,因此在进行未知物分析时,标准物与样品必须使用同一种溶剂。

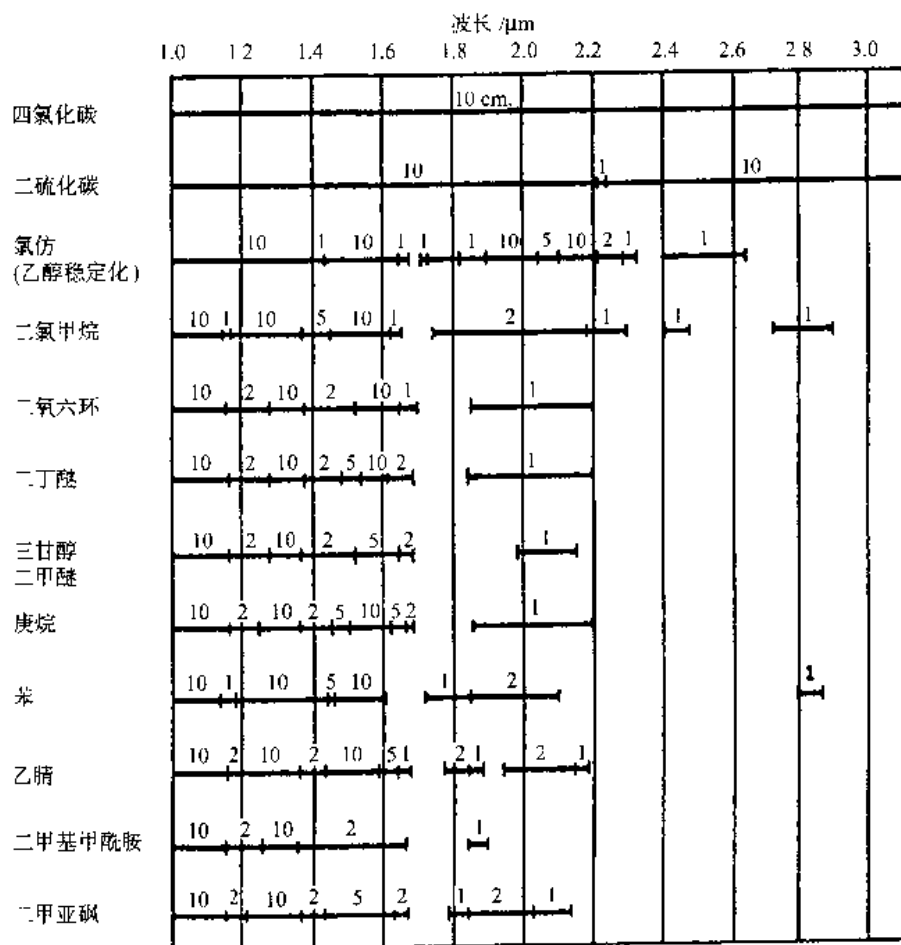


图 6.2 近红外光谱仪用溶剂

直线部分表示可用光谱区间,线上的数据表示最大合适光程,单位 cm.

(引自 Analytical Chemistry)

6.2 中 红 外 区

中红外区分成“官能团频率区”(4000~1300 cm^{-1})及指纹区(1300~650 cm^{-1}),在官能团区吸收峰的大小及位置主要与相应官能团相关而与整个分子无关,而指纹区则涉及取代基与分子其余部分之间的键运动,包括单键的伸缩振动及高分子体系里的弯曲振动等。

6.2.1 红外透明材料

红外光谱中主要使用卤化钾、钠等,都是吸湿性特强的物质,不用时应存放在保干器中.要进行湿润或水溶液样品分析时,使用石英、氟化钙或氟化钡,当然这些材料在长波区透明性不佳,使用 ZnS, ZnSe 或 CdTe 窗口可以在一定程度上克服透明性的限制。

虽然软性氯化银也可用于潮湿或水溶液样品分析,但低价且宽透过范围的溴化银更

为适用,而且溴化银光敏性比氯化银差.聚四氟乙烯材料因为只有 C—C 及 C—F 吸收带也可使用.红外透明材料的性质比较列于表 6.3.

在选择红外池窗口材料时,应考虑下述因素:

1. 必须记录的波长范围及此波长区窗口材料的透过率;
2. 窗口材料在样品及溶剂中的溶解度及其他可能产生的与样品的反应等,由卤化钠或卤化钾构成的窗口在潮湿环境中容易模糊而需要经常抛光;
3. 窗口材料的折光系数,在应用内反射方法时更应注意.高折射率材料会产生强烈、持续干涉条纹并在空气-晶体界面产生大量反射损失;
4. 窗口材料的机械特性,例如氯化银比较软,易变形及在可见光光照下易变黑等,掺锗的碲化锌片(Irtran IV)在酸性溶液中可能释放出 H_2Se . 没有一种既惰性又适用于全波段的材料可以用于制成比色池或应用于内反射法.

表 6.3 红外透明材料

材 料	波长范围/ μm	波数范围/ cm^{-1}	$2\mu m$ 处折射率
NaCl, 食盐	0.25~17	40 000~590	1.52
KBr, 溴化钾	0.25~25	40 000~400	1.53
KCl, 氯化钾	0.30~20	33 000~500	1.5
AgCl, 氯化银 ¹⁾	0.40~23	25 000~435	2.0
AgBr, 溴化银 ¹⁾	0.50~35	20 000~286	2.2
CaF ₂ , 氟化钙(Irtran-3)	0.15~9	66 700~1 110	1.40
BaF ₂ , 氟化钡	0.20~11.5	50 000~870	1.46
MgO, 氧化镁(Irtran-5)	0.39~9.4	25 600~1 060	1.71
CsBr, 溴化铯	1~37	10 000~270	1.67
CsI, 碘化铯	1~50	10 000~200	1.74
TlBr-TlI, 溴碘化铊(KRS-5) ¹⁾	0.50~35	20 000~286	2.37
ZnS, 硫化锌(Irtran-2)	0.57~14.7	17 500~680	2.26
ZnSe, 硒化锌 ¹⁾ (真空沉积)(Irtran-4)	1~18	10 000~556	2.45
CdTe, 碲化镉(Irtran-6)	2~28	5 000~360	2.67
Al ₂ O ₃ , 蓝宝石 ¹⁾	0.20~6.5	50 000~1 538	1.76
SiO ₂ , 熔融石英	0.16~3.7	62 500~2 700	
Ge, 锗 ¹⁾	0.50~16.7	20 000~600	4.0
Si, 硅 ¹⁾	0.20~6.2	50 000~1 613	3.5
聚乙烯	16~300	625~33	1.54

1) 用于内反射研究.

资料来源:J. A. Dean, ed., *Handbook of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1987.

6.2.2 光源

6.2.2.1 能斯特灯

能斯特灯是常用的光源之一,是由氧化锆、氧化钇或氧化钍混合物制成的长 2~5 cm 内径的空心棒,通过棒两头嵌上的铂头加热,当然棒材本身是易脆的,由于该材料的电阻随温度上升而减小,因此需要预热以保证其电导性能,而且必须在电路中加入一限流装置以避免灯管烧坏.能斯特灯操作温度在 900~1200 $^{\circ}C$,光强为其他光源的两倍.为避免漂移,必须装备合适的通风设备以带走余热及蒸发出的氧化物和黏合剂.

6.2.2.2 硅碳棒

硅碳棒尺寸一般为长 5cm、直径 5mm,工作温度 1300℃,其不足之处是需要水冷来避免放电现象,但在 $5\mu\text{m}$ 以下及 $15\mu\text{m}$ 以上的远红外区使用较能斯特灯为好。

6.2.2.3 白炽灯丝

这是将镍铬丝(丝外形成一层黑膜)缠绕在陶瓷芯上形成的光源,以其便宜、长寿及稳定性见长,由电阻加热至工作温度(1000℃),不需要冷却且维修容易,在要求可靠性好的场合,如过程控制、滤光片型及非色散型光谱仪中,推荐使用这种光源。与其他光源相比,镍铬丝辐射强度较低,若使用光栅或反射镜等可能进一步降低其强度。用铈丝可替代镍铬丝,其强度较高但较为昂贵。

白炽钨灯光源主要用于近红外区,其寿命可达 2000h,且价格低廉,输出范围在 750~2500nm($12\,800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。

6.2.2.4 二氧化碳激光

二氧化碳激光辐射范围为 $1100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ($9\sim 11\mu\text{m}$),在此范围内可产生约 100 条强且纯的光谱线,而且大多数化合物在此区域中都有吸收峰,此光源经改装可用于诸如环境监测等需要长光程的场合。

6.2.3 红外光谱仪

红外光谱仪分成色散型及傅里叶变换光谱仪,色散型仪器除光源及检测器不同之外,与紫外可见分光光度计构造十分相似。

6.2.3.1 色散型光谱仪

大多数色散型光谱仪都是双光束仪器,从光源发出的两束平行光分别通过参比及样品通道,在整个光学系统中,检测器只响应两束光的差异之处,在参比光路上连接一个光梳或复合快门,与记录笔联动,上下移动以保证光平衡。另外一种测量技术是电光束比方法,为尽量覆盖更宽的范围,需要使用几块不同闪耀强度并配上高阶过滤器的光栅,两块光栅背靠背安装,都使用其第一级,中红外仪器调整到 2000 cm^{-1} ($5.00\mu\text{m}$),用前置棱镜或合适滤光片减少其他级别光谱线的干扰,微处理器的大量应用使获取有用数据更为容易,使用者只需要选择简单的记录参数(扫描时间、狭缝设定及响应),微机自动优化其他测量参数。

6.2.3.2 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)

FTIR 测量速度快且灵敏度较高,其基本组成单元是两块反射镜及一分束器组成的迈克尔孙干涉仪(Michelson interferometer),分束器将所有共振光辐射的一半透过至动镜上,剩下的一半反射至固定镜上,经两镜反射的光束回到分束器上,形成波幅叠加或相消的干涉图纹并被检测器检测,干涉图谱经数学方法—傅里叶变换成频谱。

与传统的色散型光谱仪相比,傅里叶变换仪器有一些突出的优点:

1. 在中等分辨率时,获得一张图谱只需要几分之一秒,且全谱范围内分辨率一样,在需要快速、重复扫描(例如与气相色谱或 HPLC 联用)时,这一点十分重要;
2. 光谱仪同时获得全波长信息,可以多次扫描, N 次扫描后的信号增加 N 倍,噪声增加 $N^{1/2}$ 倍,信噪比增加了 $N^{1/2}$ 倍;

3. 干涉仪无需狭缝或光栅,光通量很高,则到达检测器的光能量更多。

6.2.4 检测器

在 $1.2\mu\text{m}$ 以下时,检测方法与紫外可见辐射测量方法相同,在长波区检测器分为两大类:(1) 热检测器;(2) 光子或量子检测器。

6.2.4.1 热检测器

热检测器是利用检测器受红外辐射后产生的加热效应而导致的某种物化性质变化,其受热元件往往经黑化处理以保证吸收最大,同时与支持体热隔离,当辐射消失之后,受热元件可以在极短的时间内(一般为数毫秒)放出热量并回到背景温度,这种回到基线的过程产生的延迟决定了响应速度并限制了信号的调制(脉冲或斩波),但这些不足为其可在室温并可在宽范围内工作的优点所弥补。

6.2.4.1.1 热电偶

热电偶由两种不同金属如铋和碲制成,当连续辐射照射到结点时,则相应结点温度变化时可产生一个小的电势,结点表面通常镀以氧化铋或铋黑以增加灵敏度,响应时间为 30ms 左右,一般热电偶阵由六组热电偶组成,其中一半作检测器,另一半作参比使用。

6.2.4.1.2 热敏电阻

由氧化锰、氧化钴及氧化镍烧结而成,其电阻温度响应系数很高,加热时电阻会发生变化,两块 $10\mu\text{m}$ 厚的热敏薄片置于检测器中,一块黑化并活化,另一块保护起来作为参比或置于不受室温变化影响的空里,以一定电压通过的桥路测量,响应时间为几毫秒。

6.2.4.1.3 压电检测器

压电传感器测量的是检测器温度变化的速率而不是温度本身,响应时间比上述检测器要快,是傅里叶变换光谱仪选用的检测器之一,但这也意味着压电检测器只对调制(斩波或脉冲)信号响应,同时压电检测器可以消除稳定的背景辐射的影响。

6.2.4.1.4 戈莱气动检测器

戈莱(Golay)池利用的是一密封腔内氘气的膨胀来进行检测,密封腔的一端为可伸缩的外涂银的薄膜,银膜将照射到其表面的光束反射到光电二极管上,由于密封腔受热膨胀导致膜变形时将减少反射到光电管上的光强,其响应时间约为 20ms ,是最适用于远红外区的检测器。

6.2.4.2 光子检测器

在光子检测器中,入射光子与一半导体作用,结果产生电子及空穴——内部光电效应,一具能光子轰击检测器中一个电子,使其由不导电状态变成导电状态,一般此类检测器需要外置制冷冷却,响应时间小子 $1\mu\text{s}$,在需要快速傅里叶变换或高灵敏度检测时,必须使用这种检测器。

6.2.4.2.1 光电检测器

在光电检测器中,导带中存在的电子将使其电阻下降,这种变化可以用一差分电流或电压进行测量。

6.2.4.2.2 光电压检测器

此类检测器中不同 p-n 结受辐照时产生一个小电势,液氮冷却的 InSb 单晶的响应范

围只到 $5.5\mu\text{m}$, 铅锡碲合物在液氮冷却条件下可以覆盖 $5\sim 13\mu\text{m}$ 区域, 用液氮冷却时最佳响应范围在 $6.6\sim 18\mu\text{m}$. 其中最灵敏的器件是由汞、镉及碲组成, 后者一般与一电流放大器耦合, 在与同类检测器灵敏度相当时响应速度可达 20ns .

6.2.5 样品制备

6.2.5.1 液体与溶液

纯液体样品可以装到一个具有合适厚度的样品池中直接分析, 样品厚度相当薄, 约为 $0.001\sim 0.05\text{ mm}$.

溶液样品则常用 10% 浓度, 0.1mm 样品厚度, 使用一些红外区没有吸收的溶剂, 其中一些溶剂的红外透过性能示于图 6.3. 在可能的情况下, 使用 0.1mm 池, $10\% \text{CCl}_4$ 溶液测定 $4000\sim 1333\text{cm}^{-1}$ ($2.50\sim 7.50\mu\text{m}$) 及 $10\% \text{CS}_2$ 溶液测定 $1333\sim 650\text{cm}^{-1}$ ($7.50\sim 15.38\mu\text{m}$) 区的吸收光谱, 若样品在上述溶剂中不溶, 可选用氯仿、二氯甲烷、乙腈或丙酮, 不管用何种溶剂都需要将一个充满溶剂且厚度与样品池一样的参比池置于参比光路上.

液体样品池一般非常易碎, 使用时必须十分小心. 装样一般用毛细现象, 而纯样或参比液以注射器装入, 每一个池都将其经干涉测得的池厚度标示出来, 固定的液体池为一夹有汞浸润的铜或铅薄片的一对窗片组成, 整个组件拧在一起置于一个架子中. 非固定池则使用 Teflon 作为分隔材料, 池子插入一个板夹中并用手拧螺丝固定.

微池则由一组螺丝、两片塑料池体及两块有 0.025 或 0.100mm 深圆型压槽的氯化银窗片组成, 窗口压入池的一侧, 再将第二片拧上, 形成一垫圈(氯化银在压力作用下可少许流动), 窗口可以是(1)膜或糊状时背靠背放置, (2)其中一片靠在压槽, 或(3)面对压槽放置.

6.2.5.2 池厚度

可用干涉法测量池的厚度, 将空样品池置于光谱仪的样品侧且参比侧空置, 池窗必须高度抛光, 在接近 100% 透过线附近进行测定, 进行多次测定产生 $20\sim 50$ 个条纹, 池厚度 b , 单位为厘米, 可由下式计算:

$$b = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{n}{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2} \right) \quad (6.1)$$

式中: n 为两波数 $\bar{\nu}_1; \bar{\nu}_2$ 之间的条纹数目(峰或谷), 注意第一峰数为 0 ; η 为样品物质的折射率, 若以波长来测量, 则

$$b = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{n\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \quad (6.2)$$

式中: λ_2 为起始波长; λ_1 为结束波长. 膜厚度也可用于干涉法测量.

标准吸收剂法可用于不同抛光、笼型或微池厚度测定, 在池中装入纯苯, 对 $\leq 0.1\text{mm}$ 池使用 1960cm^{-1} 吸收带测定, 每 0.01mm 厚吸收为 0.10 , 厚度较大时利用 845cm^{-1} 吸收峰, 此时的比例为 $0.24\text{ABS}/0.1\text{mm}$.

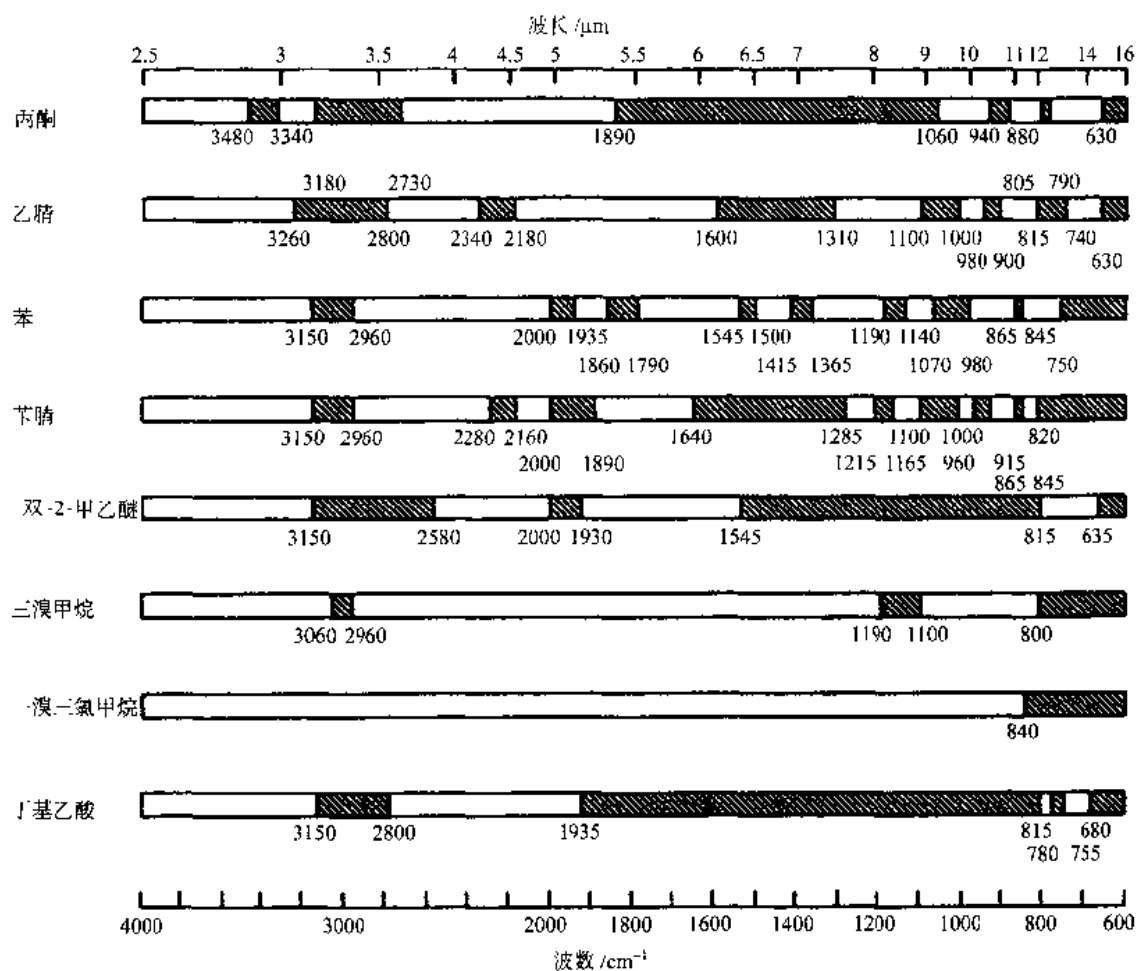


图 6.3 某些溶剂的红外透过特性
(0.10mm 厚度时透过率低于 80% 区用阴影表示)

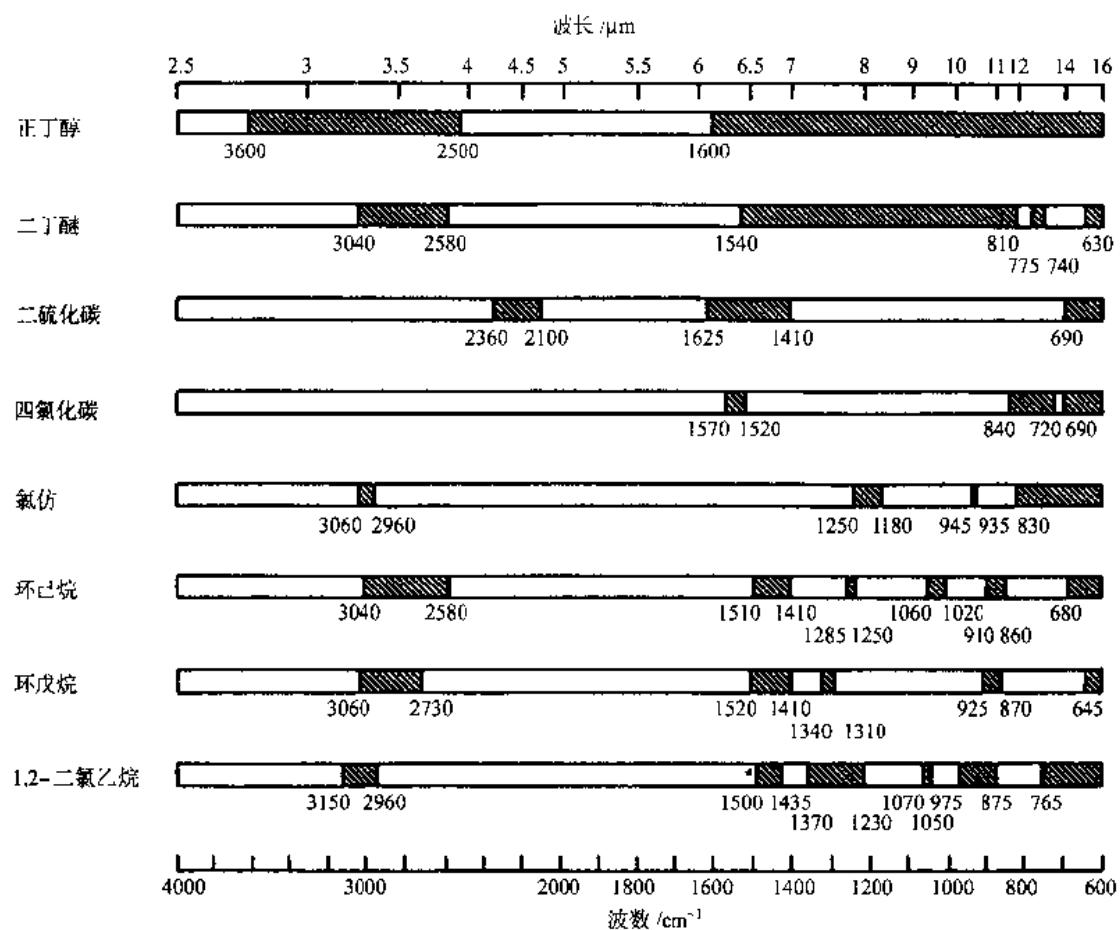


图 6.3 (续)

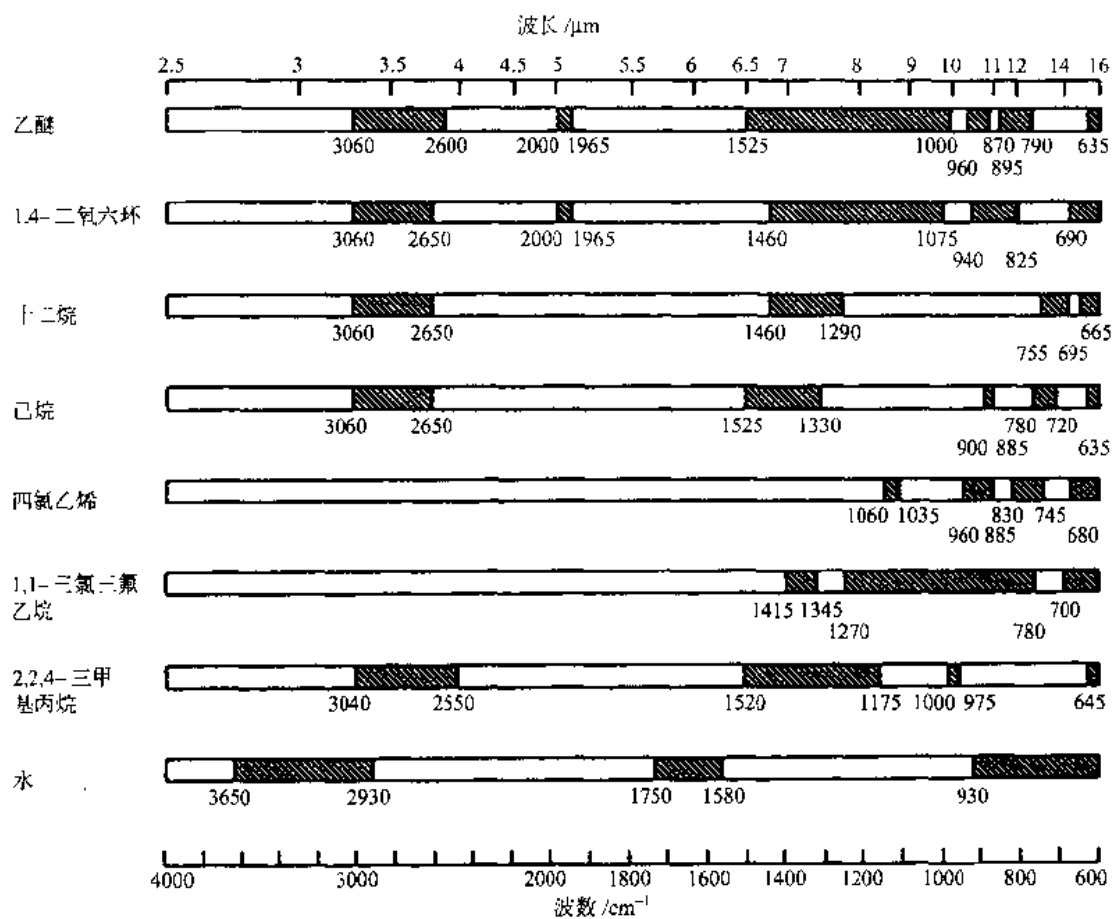


图 6.3 (续)

6.2.5.3 膜法

将一大滴待测液体滴于两块红外透明的窗口两侧,压紧并置于测量架上.高分子及非结晶固体可以将其溶于挥发性溶剂中,将所得溶液置于红外窗口材料上,加热挥发掉溶剂即可在窗口材料上得到一层待测物薄膜,有时候高分子材料可以热压成薄膜或用合适厚度的切片器切出薄膜来进行测量.

6.2.5.4 研磨法

研磨法由于其简单方便,特别适合于定性分析,但很难用于定量分析.将样品在干净的粉碎机或研钵中研细后,用少量研磨剂(一般是矿物油或 Nujol, 也使用全氟柴油或氟氯碳 grease)将粉末制成牙膏糊状,将样品池打开,在其中一片上涂上糊状样品,盖上另外一片,池的厚度由夹紧两片窗口的螺丝控制,合适的厚度为样品最强吸收处的透过率约为 20% 时的厚度.

测试完后,要将两片窗口材料向两边滑开,而不要试图将窗口材料掰开.

要注意研磨可能会使样品发生变化.

6.2.5.5 压片法

将数毫克粉状样品与约 1g 光谱纯溴化钾混合,在振动球磨机或玛瑙研钵中研细混匀,将样品置于成型器中施以 $60\,000\sim 100\,000\text{lb}\cdot\text{in}^{-21)}$ ($4082\sim 6805\text{atm}$) 压力下成型,压力可用油压机或旋转压力器产生,将上、下两块成型片卸去后插入至光度计中测量.

溴化钾片亦可在小型压力机上形成,将两片高度抛光的成型片的光面相对置于一圆柱形槽中,其中间加上溴化钾,压紧约 1min 即可得一透明片,带有压片的槽可插入光度计中直接测量,一般要使用 75~100mg 粉末,不能吸潮,否则光谱上可能有水峰出现.

在远红外区可使用碘化铯或溴化铯.

注意:在粉状样品未加入到模具中之前,一定不能加压.无样品时加压会使成型片表面或活塞杆损坏.

6.2.6 全反射

当一束辐射射入为样品所包围或浸入样品中的一片晶体时,若在晶体-样品界面的入射角比临界角(与折射率有关)大,则会在晶体内发生全反射,虽然能量全部反射,但光束仍会透过表层进入样品后再反射回晶体.若改变入射角,则光束透过样品的厚度亦会发生变化,在 30° 时透过的厚度比 60° 时的厚度约高一个数量级.这种技术在研究诸如化学添加剂可能迁移至表面层的薄膜或塑料及表面涂层等表面性质时非常有用.

当样品置于反射表面时,入射光束因为透过到样品并与样品作用而在某些波长失去能量,所产生的光谱与一般模式下获得的透射光谱类似,全反射法可以获得大多数固体材料及置于非透明支架上的材料的定性红外吸收光谱,这就省去了样品研磨或溶解成膜等步骤,而液体样品则可以无视溶剂强吸收的影响.

全反射附件一般插到红外光谱仪的样品室,一种设计配置有三个标准位置: 30° , 45° , 60° ,另外一种设计可以通过由四块镜片及样品台构成的剪刀形装置在一定范围内任意调节角度.2mm 厚晶体的标准反射率为 25%,反射晶体为高折射率材料,大多数液体和固体

1) $1\text{lb}\cdot\text{in}^{-2} = 7.03070 \times 10^2 \text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$,下同.

样品可使用溴化钾混合晶体(KRS-5),晶体必须耐压,因为有时需要将样品压紧在测量晶体的表面上,氯化银晶体较适合用于液体样品测定。

在一单通道晶体中辐射通过一有效狭缝从晶体的一端射入,通过晶体全长(1~10cm)时多次内反射后,以平行或垂直于入射光束的方向从晶体的另一狭缝射出。而双通模式中,辐射由一端射入后,经多次内反射后到达另一端,再为一反射镜反射,重新进入晶体经再次内反射后,由与入射相同的末端射出,全反射端可以插入到溶液、固体粉末或封闭体系中进行测量。

6.3 中红外区红外吸收光谱与分子结构的关系

近红外区对应关系已在6.1节中叙述,远红外区将在6.5节中说明。

中红外区常见的对应关系如图6.4及表6.4~6.19所示,采用将中红外区分成官能团区($4000\sim1300\text{cm}^{-1}$)和指纹区($1300\sim650\text{cm}^{-1}$)的办法更容易说明,在检索红外光谱时,首先注意官能团区的吸收峰,其吸收主要是根据其官能团的性质而不是整个分子结构,当然整体结构影响可由其影响官能团性能导致吸收位置的少量位移来表现出来。

6.3.1 C—H 频率

烷基的C—H振动频率小于 3000cm^{-1} (表6.4),烯烃及芳基的C—H频率则大于 3000cm^{-1} , CH_3 的不对称伸缩振动频率为 2960cm^{-1} ,对称伸缩振动频率为 2870cm^{-1} ,而 $-\text{CH}_2-$ 的相应频率在 2930 和 2850cm^{-1} ,伸缩振动频率为 2960cm^{-1} 。

$\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 频率在 3300cm^{-1} ($3.03\mu\text{m}$),芳基及不饱和化合物在约 $3000\sim3100\text{cm}^{-1}$ ($3.33\sim3.23\text{mm}$)。

在烷烃中,若有 1460cm^{-1} ($6.85\mu\text{m}$)及 1380cm^{-1} ($7.25\mu\text{m}$)吸收存在,则意味着有端甲基存在,若后一个吸收峰裂分成约 1397 及 1370cm^{-1} 两个峰,则有季位甲基存在;若甲基与一些基团相邻,则会向低频移动: $=\text{C}=\text{O}$ ($1360\sim1350\text{cm}^{-1}$), $-\text{S}-$ (1325cm^{-1}), $-\text{Si}-$ (1250cm^{-1})。而在 1470cm^{-1} 的峰则意味着有 $-\text{CH}_2-$ 存在,四个或更多的亚甲基线形排列时则可在 720cm^{-1} 处产生一个弱吸收,而固态时则在 1200cm^{-1} 附近呈现出一组尖锐的峰,每两个亚甲基产生一个吸收峰。

芳环上取代位置可由 $2000\sim1670\text{cm}^{-1}$ 区一系列弱的吸收及 $900\sim650\text{cm}^{-1}$ 区的强吸收共同推导出来。

6.3.2 烯烃

双键的频率在 $1540\sim2000\text{cm}^{-1}$ 区间(表6.5),不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 基团在 1650cm^{-1} 处有吸收,若分子对称,则此峰可能减弱甚至消失。当与第二个 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 相邻时,峰可能向低频位移 $40\sim60\text{cm}^{-1}$,且强度有所增大。

$\text{C}=\text{C}$ 上氢的弯曲振动吸收非常有用,乙烯基在约 900 及 910cm^{-1} 处产生两个吸收, $-\text{CH}_2$ 峰在 895cm^{-1} ,顺-、反-取代烯烃吸收峰分别在 $685\sim730\text{cm}^{-1}$ 及 965cm^{-1} ,三取代烯烃剩下的氢振动吸收在 820cm^{-1} 附近。

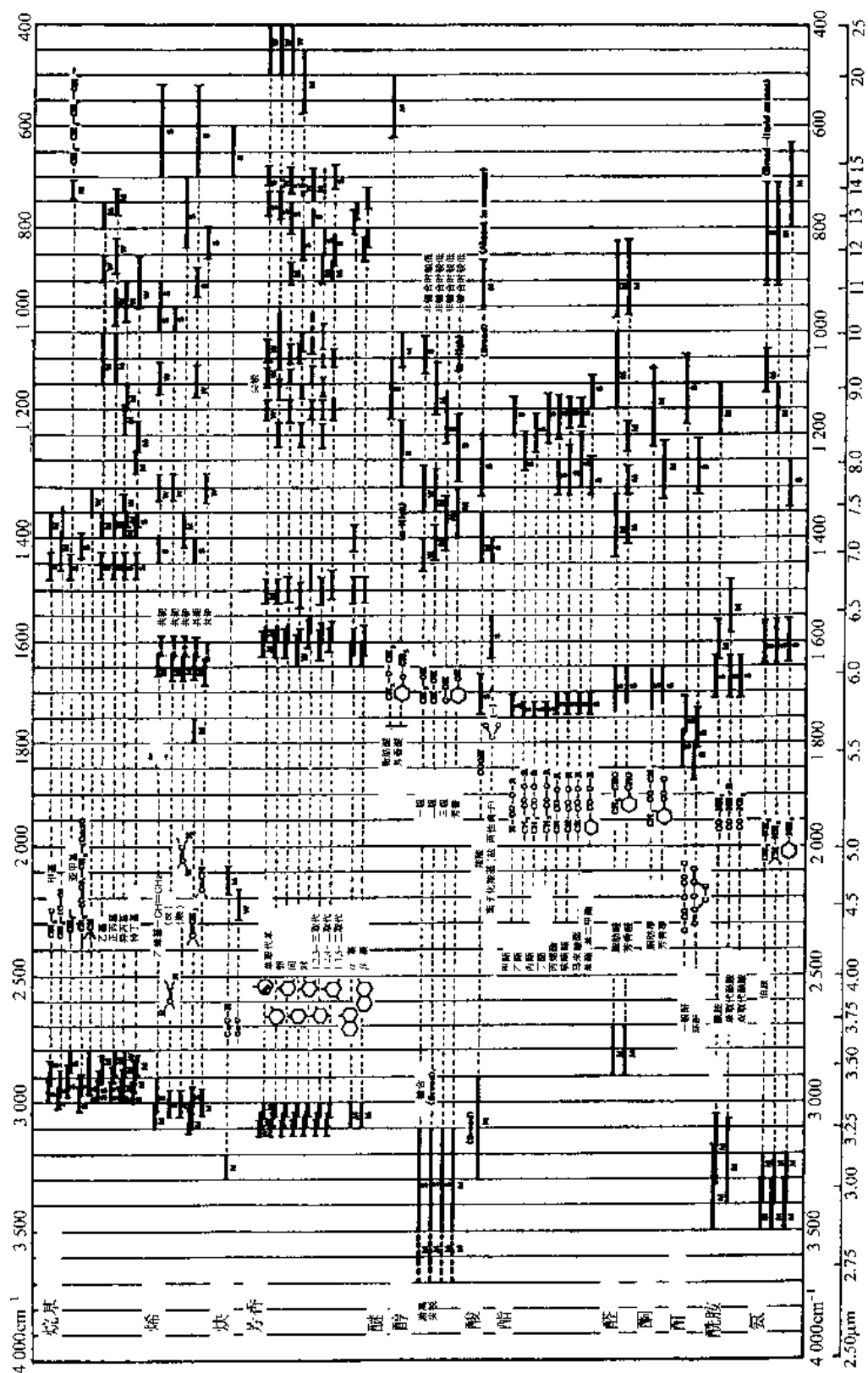


图 6.4 中红外区光谱与结构关系图

資料来源:N. B. Colthup, *J. opt. Soc. Am.* **40**:397(1950). Courtesy of N. B. Colthup and the editor of the Journal of the Optical Society of America.

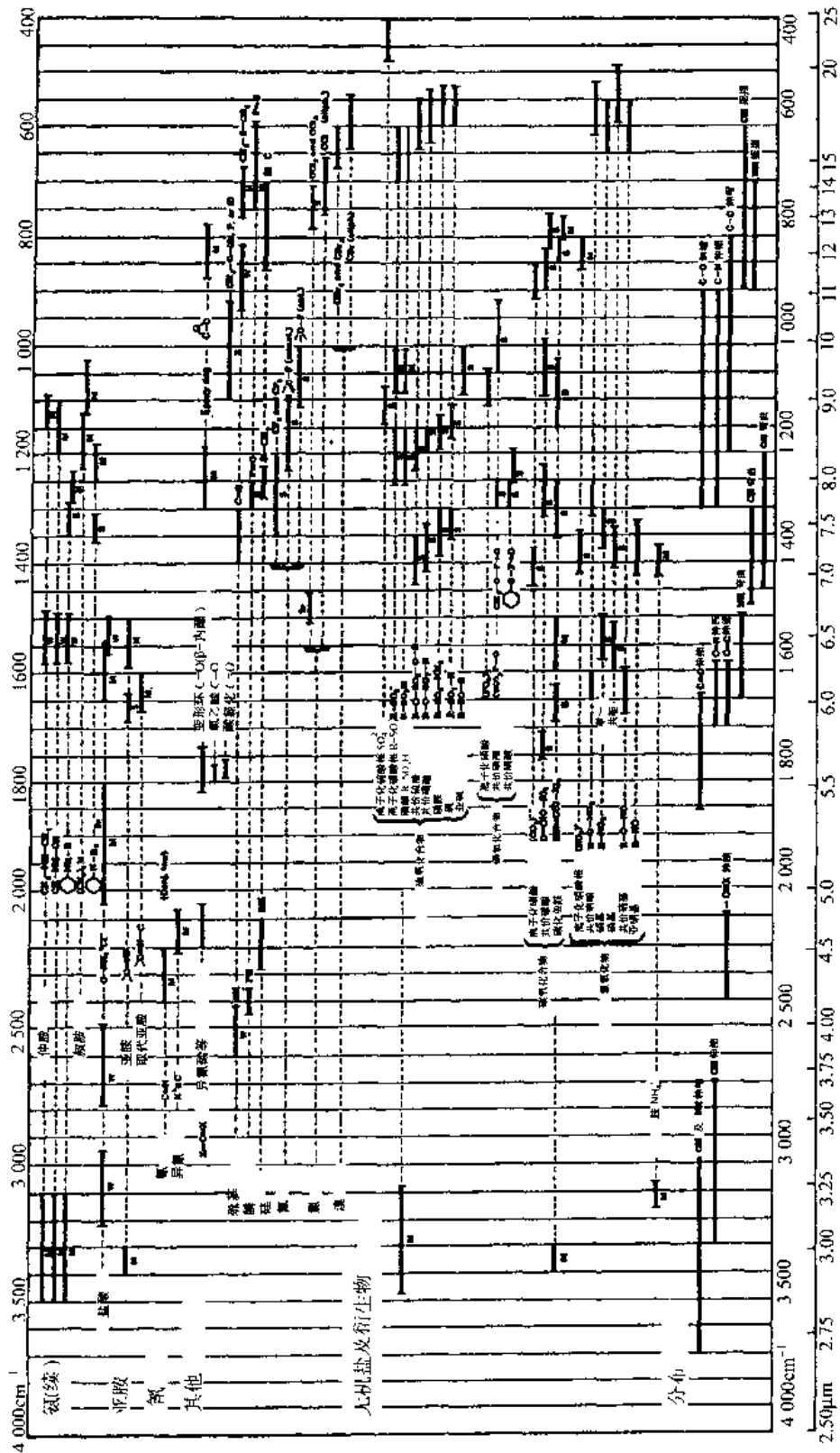


图 6.4(续)

表 6.4 烷烃的吸收频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
脂肪 $-\text{CH}_3$	2975~2950(vs)	非对称伸缩
	2885~2865(vs)	对称伸缩, 双键相邻时双峰
	1470~1440(ms)	非对称弯曲
	1380~1370(m)	$-\text{C}(\text{CH}_3)$ 对称弯曲
	1385~1380(m)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 对称弯曲
	1375~1365(m)	
	1395~1385(m)	
	1375~1365(ms)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 对称弯曲
芳香 $-\text{CH}_3$	2930~2920(m)	
$-\text{CH}_2-$	2870~2860(m)	
	2936~2915(vs)	非对称伸缩
	2865~2840(vs)	对称伸缩
	1475~1445(ms)	剪式
	760~720(m)	$-(\text{CH}_2)_n$ -中, $n > 4$ 时相内摇摆 $n = 3, 2$ 或 1 时, 在 729~726, 743~734 及 785~770 cm^{-1}
异丙基	1390~1380(m)	特征的几乎等高的弯曲振动双峰
	1372~1365(m)	
	1175~1165(w-m)	
	1170~1140(w-m)	
烷烃季双甲基	1391~1381(m)	特征的对称弯曲振动双峰 高低频峰之比在 4~5
	1368~1366(m)	
	1220~1206(w)	
	1191~1185(m)	
	1400~1393(m)	
叔丁基	1374~1366(s)	不等强度双峰, 非常特征
	约 1245(m-w)	
	约 1200(m-w)	
	约 930(m-w)	
	3102 和 3082(vs)	
环丙烷	3038 和 3024(vs)	反对称伸缩
	1438(m)	对称伸缩
	1188(w)	剪式振动
	1028(vs)	环呼吸振动
	868(vs)	摇摆
	2974 和 2965(vs)	环变形
环丁烷	2945(s)	CH_2 非对称伸缩
	1443(m)	CH_2 对称伸缩
	1260(s)	CH_2 剪式振动
	1224(m)	CH_2 摇摆
	901(s)	CH_2 卷曲
	626(m)	环呼吸
	2965~2960(s)	CH_2 摇动
环戊烷	2880~2870(s)	CH_2 非对称伸缩
	1490~1430(vs)	CH_2 对称伸缩
		CH_2 剪式振动

表 6.5 烯烃的吸收频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强
var, 变化

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
R ₂ C=CHR	3040~3010(w) 1680~1664(w)	=CH 伸缩 C=C 伸缩
R ₂ C=CH ₂ 亚乙烯基	850~790(m) 3090~3075(m) 3000~2980(m) 1810~1770(w) 1660~1640(ms) 1420~1400(w) 900~885(vs)	CH 摇摆 =CH ₂ 不对称伸缩 =CH ₂ 对称伸缩 CH ₂ 摇摆谐波 C=C 伸缩 CH ₂ 剪式变形 CH ₂ 摇摆
RHC=CHR 顺式二烷基取代	3020~2995(m) 1662~1631(m-w) 1429~1397(m) 1270~1250(w) 730~650(ms)	=CH 伸缩 C=C 伸缩 CH 非对称摇摆 CH 对称摇摆 CH 摇摆
RHC=CHR 反式二烷基取代	3010~2995(m) 1676~1665(vw) 1325~1300(vs) 1295(mw) 980~965(vs)	=CH 伸缩 C=C 伸缩 CH 非对称摇摆 CH 对称摇摆 CH 摇摆
RHC=CH ₂ 乙烯基	3095~3075(m) 3000~2980(m) 3020~2995(w) 1840~1805(w) 1650~1638(ms) 1420~1412(mw) 1309~1288(w) 995~985(vs) 910~905(vs) 688~611(w)	=CH ₂ 非对称伸缩 =CH ₂ 对称伸缩 =CH 伸缩 CH ₂ 摇摆的谐波 C=C 伸缩 CH ₂ 剪式变形 CH 摇摆 反式 CH 面内摇摆 CH ₂ 摇摆 顺式 CH 面内摇摆
R ₂ C=CR ₂ 非共轭, 四烷基	1680~1665(vs)	对称取代会减弱
C=C 上电负性取代使=C-H 及=CH ₂ 伸缩振动向高频位移 30~60cm ⁻¹		
C=C 两碳均在环内	CH=CH	CH=CR CR=CR
环上碳数:3	1656(w-m)	1788 1900~1865
4	1566(w-m)	1641 1675
5	1617~1611(w-m)	1660~1640 1686~1671
6 或更多	1655~1645(w-m)	1686~1671 1685~1677
外向环 C=C-(CH ₂) _n , n=2	1780~1730(m)	C=C 伸缩
=3	约 1680(m)	C=C 伸缩
=4	1655~1650(m)	C=C 伸缩

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1592(s)	反对称伸缩
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}_2$, R: 烷基	1642~1632(w)	对称伸缩, 特丁基在 <i>s</i> -顺式时 频率为 1611cm^{-1} (s)
	1596~1590(s)	反对称伸缩, 特丁基在 <i>s</i> -顺式 时频率为 1645cm^{-1} (w)
$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1703~1674(vs)	C=O 伸缩
	1648~1615(var)	C=C 伸缩
	995~980(s)	反式 CH 摆动
	965~955(m)	CH_2 摇动
与芳环共轭	1637~1616(m)	C=C 伸缩
	928~901	$=\text{CH}_2$ 摇动
2-和 6-环取代	1644~1623	C=C 伸缩
	947~918	$=\text{CH}_2$ 摇动
与腈基共轭	1635~1609(s)	C=C 伸缩

6.3.3 炔烃

$\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键本身的吸收在 $2500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区, 且吸收较小(表 6.6), 端基 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的吸收在 $2100\sim 2140\text{cm}^{-1}$, 不是端基时, 则在 $2260\sim 2190\text{cm}^{-1}$ 区. 非端基的 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸收随分子对称性增加而逐步减小甚至消失, 而与羰基共轭则可使吸收显著增加. 乙炔氢在 3300cm^{-1} 处有一个尖锐的强吸收.

表 6.6 叁键的吸收频率

表中缩写

w, 弱	s, 强
vw, 非常弱	m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱	ms, 中等强
m, 中等	s-vs, 强到非常强
var, 强度变化	vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
炔烃		
端基 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3320~3280(s)	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩
	2140~2100(w-m) ¹⁾	$\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩
	1375~1225(w-m)	
	681~610(vs)	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 弯折
	640~628(s)	烷基取代
	348~336(w)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$, $n=0\sim 5$
非端基 $\text{R}_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_2$	2260~2150(var) ¹⁾	对称取代减小
	540~465(m)	链越长频率越低
	1000~940(w)	$\equiv\text{C}-\text{C}$ 伸缩(单取代, 双取代)
	1160~1005(w)	
	2200~2170(s)	$\equiv\text{C}-\text{C}$ 弯曲
	2245~2175(s)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, (不)对称伸缩
腈 $-\text{C}\equiv\text{N}$	2260~2200(s)	$\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩
	378(s)	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 弯曲

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
腈 $\text{N} \rightarrow \text{C} \equiv \text{N}$	2225~2210(s)	$\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩, 氮上烷基取代降低频率
腓酸 $\text{O} - \text{C} \equiv \text{N}$	2256~2245(s)	$\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩
硫腓 $\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$	2157~2155(s)	$\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩(脂肪)
	2174~2160(s)	(芳香)
	513~453(w)	$\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ 弯曲
	416~405(m)	
硒腓 $\text{Se} - \text{C} \equiv \text{N}$	约 2160(s)	$\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩
	365~360(w)	$\text{Se} - \text{C} \equiv \text{N}$ 弯曲
异丙腓 $-\text{C} - \text{N} \equiv \text{C}$	2146~2134(s)	$\text{N} \equiv \text{C}$ 伸缩(脂肪)
	2125~2109(s)	(芳香)
	2152(s)	$\text{Aryl} - \text{CH}_2 - \text{N} \equiv \text{C}$ 伸缩
氧乙腓 $-\text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$	2305~2285(s)	芳基取代
	1395~1365(s)	
偶氮盐	2300~2230(m-s)	

1) 与烯烃及炔烃共轭时, 频率降低, 强度增加; 与羰基共轭时, 一般对吸收峰位置有一定影响。

6.3.4 醇和酚

O—H 键的伸缩振动产生的吸收十分重要, 若处在非结合状态时, 在 3600cm^{-1} 处出现一个弱而尖锐的吸收峰, 氢键会使该峰强度增加并向低频移动, 在氢键很强的情况下, 该峰可能变宽。

醇的不同类型可在 C—O 伸缩振动吸收峰上表现出差异, 饱和的叔醇在 $1200 \sim 1125\text{cm}^{-1}$ 区有一吸收, 仲醇的吸收在 $1125 \sim 1085\text{cm}^{-1}$, 伯醇的则在 $1085 \sim 1050\text{cm}^{-1}$ 区, 表 6.7 罗列了一些醇和酚的吸收频率。

表 6.7 醇与酚的吸收频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
var, 强度变化
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
脂肪伯醇	3644~3630(m)	游离 OH 伸缩, 只有在很稀的非极性溶剂中
	1430~1200(w)	C—O—H 弯曲
	1075~1000(s)	C—C—O 相外伸缩
	900~800(m)	C—C—O 相内伸缩
脂肪仲醇	3637~3620(m)	非极性溶剂中游离 OH 伸缩
	1430~1200(w)	C—O—H 弯曲
	1130~1075(s)	C—C—O 相外伸缩
	900~800(m)	C—C—O 相内伸缩
脂肪叔醇	3625~3610(m)	CCl_4 中游离 O—H 伸缩
	1410~1310(w)	C—O—H 弯曲

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
脂肪叔醇	1210~1110(s) 800~750(m)	C—C—O 相外伸缩 C—C—O 相内伸缩
双环叔醇	3612~3606(m)	CCl ₄ 中游离 OH 伸缩
酚	3612~3593(m) 1410~1310(m) 1260~1180(s)	CCl ₄ 中游离 OH 伸缩 C—O—H 弯曲 C—C—O 相外伸缩
形成氢键 OH 伸缩		
分子内		
二聚	3600~3450(m)	非常尖锐
多聚	3400~3200(vs)	宽
分子间		
单桥式	3600~3500(m)	尖峰
络合式	3200~2500(var)	宽峰,一般较弱,频率越低,分子间作用越强

6.3.5 胺类

伯、仲、叔胺的吸收频率列于表 6.8, 伯胺或酰胺在 3500 及 3400cm⁻¹ 的 N—H 伸缩振动、1610 cm⁻¹ 的 N—H 弯曲振动及 —NH₂ 在 830 cm⁻¹ 处的伸缩振动(伯胺峰很宽)都十分特征, 仲胺在 3350 cm⁻¹ 处有一单峰。

表 6.8 伯、仲、叔胺的吸收频率

表中缩写

w, 弱	s, 强
vw, 非常弱	m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱	ms, 中等强
m, 中等	s-vs, 强到非常强
var, 强度变化	vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
伯氨		
脂肪, RCH ₂ —NH ₂	3398~3381(mw) 3344~3324(mw) 1627~1590(m) 1090~1040(m-w) 854~778(s) 约 502 和 436	稀溶液, 非对称 NH ₂ 伸缩 稀溶液, 对称 NH ₂ 伸缩 NH ₂ 剪式 C—N 伸缩 液态、宽峰, NH ₂ 摇摆 CCN 骨架变形
脂肪, R—CHR—NH ₂	3370~3363(mw) 3285~3280(mw) 1627~1590(m) 1180~1170(s-m) 1163~1153(s-m) 1143~1130(s-m) 1090~1080(m-w) 1040~1000(m-w)	液态, NH ₂ 非对称伸缩 液态, NH ₂ 对称伸缩 NH ₂ 剪式 C—N 伸缩及骨架伸缩

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
脂肪, $\text{R}-\text{CR}_2-\text{NH}_2$	791 ~ 784(s)	宽峰, 液态 NH_2 摇摆
	约 502 和 436	CCN 变形
	约 3350(mw)	稀溶液 NH_2 非对称伸缩
	约 3280(mw)	稀溶液 NH_2 对称伸缩
	1627 ~ 1590(m)	NH_2 剪式
	1245 ~ 1235(ms)	C—N 伸缩及骨架伸缩
	1218 ~ 1195(ms)	
	1140 ~ 1110(m-s)	
	1080 ~ 1060(m-w)	
	1030 ~ 1000(m-w)	
芳基, $\text{Aryl}-\text{NH}_2$	897 ~ 848(m)	NH_2 摇摆
	约 502 和 436	CCN 变形
	3509 ~ 3460(ms)	稀溶液, NH_2 不对称伸缩
	3416 ~ 3382(ms)	稀溶液, NH_2 对称伸缩
	1638 ~ 1602(s)	NH_2 剪式
	1330 ~ 1260(s)	C—N 及骨架伸缩
	700 ~ 600(m)	液态 NH_2 摇摆
	约 350	面内 CN 弯曲
	约 200	面外 CN 弯曲
酰胺, $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	3475 ~ 3350	石蜡油中 NH_2 不对称伸缩
	3385 ~ 3180(s)	石蜡油中 NH_2 对称伸缩
	1650 ~ 1620(s)	石蜡油中 NH_2 剪式振动
	1430 ~ 1390	C—N 及骨架振动
	702 ~ 600(m)	NH_2 摇摆
	600 ~ 500	O=C—N 骨架变形
仲胺 脂肪, $\text{R}-\text{NHR}$	3320 ~ 3280(w)	液态 N—H 伸缩, 稀溶液中在 3360 ~ 3310 cm^{-1}
	1180 ~ 1130(ms)	C—N—C 非对称伸缩
	900 ~ 850(var)	C—N—C 对称伸缩
	415 ~ 377	C—N 变形
芳香, 苯基—NHR	约 3400(m)	N—H 伸缩液态; 稀溶液在约 3450 cm^{-1}
	约 1510(ms)	C—N—C 弯曲
	1350 ~ 1280(var)	C—N 伸缩
酰胺, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR}$	3320 ~ 3270(m)	液态反 N—H 伸缩, 稀溶液在 3480 ~ 3440 cm^{-1}
	约 3200(m)	液态顺 N—H 伸缩, 稀溶液在 3180 ~ 3140 cm^{-1}
	1550 ~ 1510(s)	C—N—H 弯曲, 反式酰胺 II, 稀溶液
	1490 ~ 1440(m)	顺式 C—N—H 弯曲
	1350 ~ 1310(ms)	顺式 C—N 伸缩, 反式见 N—H 下酰胺 II 和 III
	1300 ~ 1248(m)	酰胺 III
	约 630	C—N 变形
	1250 ~ 1000(s-m)	R—NR ₂ 中 C—N 非对称伸缩
叔胺 $-\text{NR}_2$	833 ~ 740	C—N 对称伸缩

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
酰胺	375~340	R—NR ₂ 中 C—N—C 变形
	870~820	HC(=O)NR ₂ 中 C—N 伸缩
	约 650	HC(=O)NR ₂ 中 O=C—N 变形
	750~700	R—C(=O)NR ₂ 中 C—N 伸缩
	620~590	RC(=O)NR ₂ 中 O—C—N 变形
铵盐		
伯—NH ₃ ⁺	3200~2800(s)	NH ₃ 伸缩
	约 2600(s-m)	组合峰
	2800~2100	系列峰, 高辨处强度高
	2070~2000(m-w)	芳香胺在 2000~1906 cm^{-1}
	1625~1560	非对称氮变形
	1550~1505	对称氮变形
仲氨盐—NH ₂ ⁺ —	3000~2700(s)	多重振动峰
	2700~2300	组合峰
	1620~1560(m)	NH ₂ ⁺ 变形
叔氨盐 >NH^+ —	3200(s)	游离 N—H 部分; 结合者在 3195 cm^{-1}
	2700~2300(s)	多重峰
特氨盐 R ₄ N ⁺		
四甲基铵盐	约 3020	CH ₃ 峰, 在 1485 及 1410 cm^{-1} 也有
	约 950	N—C ₄ 非对称振动, 四乙铵在 1060 - 1030 cm^{-1}
	约 750	N—C ₄ 对称振动, 四乙铵在 672 ~ 666 cm^{-1}
羟胺	3251~3237	NH ₂ 对称伸缩
	1595~1589	NH ₂ 剪式
	906	HO—NH ₂ 中 O—N 伸缩
	851~840	C—O—N 伸缩
肼	3336~3190	NH ₂ 伸缩
	1628	NH ₂ 剪式
	882	NH ₂ 摇动

6.3.6 羰基

羰基在光谱中一般是最强的吸收, 处在 1825 至 1575 cm^{-1} 之间, 其具体位置与其相连的基团密切相关(表 6.9). 醛的 C=O 将裂分成双峰并在 2720 cm^{-1} 处出现 CHO 中 C—H 伸缩振动峰. 而羧基则出现与羧基中—OH 相关的 2700, 1300 和 934 cm^{-1} 的峰, 若形成羧酸根离子, 这些峰将会消失. 若以二聚体形式存在, 则 2700 cm^{-1} 处的吸收消失.

有关羰基振动与结构的关系可以综合如下:

1. 在 R—CO—X 结构中, X 的电负性越强, 则频率越高;
2. α , β -不饱和基团的存在使其频率降低 15~40 cm^{-1} , 但酰胺除外, 酰胺的存在使吸收向高频位移一点;
3. 更多的共轭影响不大;

4. 环状结构会使吸收向高频移动,此位移可用于正确鉴定环的大小,四元、五元及大环酮、内酯及内酰胺之间的差异十分明显,六元及更大环酮、内酯及内酰胺与开链化合物吸收频率类似;

5. 羧基的氢键形成可使其吸收向低频位移 $40 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$,羧酸、胺、烯醇化 β -酮羧酸体系、邻羟基酚及邻氨基苯甲酸等化合物均有此效应,许多有机化合物在固态时 $\text{C}=\text{O}$ 振动频率比在稀溶液中之要低一些。

表 6.9 羰基的吸收频率(所列峰均为强峰)

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
酸酐, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$		
饱和	1850~1800 1790~1740	一般为相距 60 cm^{-1} 左右的双峰 线性酐中高频峰强,环酐则低频峰较强
芳基或 α, β -不饱和	1830~1780 1790~1710	
饱和五元环	1870~1820 1800~1750	
所有	1300~1050	由于 CO 伸缩振动有 1 到 2 个强峰
酰氯 $-\text{COCl}$		
饱和	1815~1790	氯酰氯在更高频,而溴碘化合物在低频
芳基及 α, β -不饱和	1790~1750	
过氧酸酐 $\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-$		
饱和	1820~1810 1800~1780	
芳基及 α, β -不饱和	1805~1780 1785~1755	
酯及内酯 $-\text{CO}-\text{O}-$		
饱和	1750~1735	
芳基及 α, β -不饱和	1730~1715	
芳基及乙烯酯		
$\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$ 烷基	1800~1750	$\text{C}-\text{C}$ 振动亦向高频移动
α 位电负性取代酯,例如 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CCl}-\text{CO}-\text{O}- \\ \diagdown \end{array}$	1770~1745	
α -酮酯	1755~1740	
六元环及大环内酯	与开链相近	
五元内酯	1780~1760	
α, β -不饱和五元内酯	1770~1740	当有 $\alpha\text{-CH}$ 存在时,双峰、强度与溶剂相关
β, γ -不饱和五元内酯	约 1800	
乙烯酯		
四元内酯	约 1820	
β -酮酯, 11 键烯醇形式	约 1650	酮基, 络合 H 键使其向比一般酯低处位移, $\text{C}=\text{C}$ 为强峰, 一般在 1630 cm^{-1}

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
所有 醛—CHO(见表 6.4C—H) 液态或固态时比所列低 10 ~ 20cm ⁻¹ , 气态的则高 20cm ⁻¹ 饱和 芳香 α, β -不饱和 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不饱和 烯醇式 β -酮醇	1300 ~ 1050 1740 ~ 1720 1715 ~ 1695 1705 ~ 1680 1680 ~ 1660 1670 ~ 1645	C=O 伸缩振动产生两个强峰 邻羟基氨基会形成分子内氢键使其位移至 1655 ~ 1625cm ⁻¹ 络合型氢键使其变低
酮  液态或固态时比所列低 10 ~ 20cm ⁻¹ , 气态的则高 20cm ⁻¹ 饱和 芳香 α, β -不饱和 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -不饱和及双烯 环丙 六元环酮或更大环酮 九元环酮 四元环酮 α -卤代酮 α, α' -双卤代酮 1,2-二酮, 顺反-开链 顺-顺-1,2-二酮, 六环 顺-顺-1,2-二酮, 五环 邻氨基苯或邻羟基芳香酮 醛 高级醛 环庚三烯酮	 1725 ~ 1705 1700 ~ 1680 1685 ~ 1665 1670 ~ 1660 1705 ~ 1685 1750 ~ 1740 约 1780 1745 ~ 1725 1765 ~ 1745 1730 ~ 1710 1760, 1730 1775, 1760 1655 ~ 1635 1690 ~ 1660 1655 ~ 1635 1650	 受构象影响, 当卤素与 C=O 共面时最高 两个 C=O 不对称伸缩, 红外中对称伸缩很弱, 但拉曼信号很强 分子间氢键存在会降低, 其他取代或空间位阻影响峰位 C=C 很强, 一般在 1600cm ⁻¹ H 键影响使其在 1600cm ⁻¹ 附近
羧酸 —CO ₂ H 全部 饱和 α, β -不饱和 芳基 α -卤代 羧酸根 —CO ₂ ⁻ 大多数	 3000 ~ 2500 1725 ~ 1700 1715 ~ 1690 1700 ~ 1680 1740 ~ 1720 1610 ~ 1550 1420 ~ 1300	 O—H 伸缩, 氢键聚合形成特定特征 单分子在 1760cm ⁻¹ 但很少能观察到 通过由氢键形成二聚体、单分子溶液中可观察到, 乙醚溶剂在 1730cm ⁻¹ 分别为对称及非对称伸缩
酰氨 —CO·N< 		

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
表 6.8 为 N—H 的伸缩与弯曲		
一级 $-\text{CONH}_2$		
溶液中	约 1690	酰胺 I : $\text{C}=\text{O}$ 伸缩
固体盐	约 1650	
溶液	约 1600	酰胺 II : 许多 N—H 弯曲
固体盐	约 1640	酰胺 I 比 II 强, 固体样品二者重叠
二级 $-\text{CONH}-$		
溶液	1700~1670	酰胺 I
固态	1680~1630	
气液	1550~1510	酰胺 II, 只在开链酰胺中观察到
固态	1570~1515	酰胺 I 比 II 强
三级	1670~1630	因无 H 键, 固体与溶液光谱相同
内脂胺		
六元及大环	约 1670	
五元环	约 1700	N 原子在桥式时向高频位移
四元环	约 1745	另有双键存在时位移 + 15cm^{-1}
$\text{R}-\text{CO}-\text{N}=\text{C}=\text{C}$		
$\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{N}$		另有双键存在时位移 + 15cm^{-1} , 这是由于 α, β -不饱和造成特异现象, 推测为 $\text{C}=\text{C}$ 对共轭很好的 $\text{CO}-\text{N}$ 体系诱导效应所致, 体系中一般共轭现象影响不大
	约 1710 和约 1700	α, β -不饱和时位移 + 15cm^{-1}
酰亚胺 $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$		
六元环		
五元环	约 1770, 约 1700	
脲 $\text{N}-\text{CO}-\text{N}$		
RNHCONHR	约 1660	
六元环	约 1640	
五元环	约 1720	
氨基甲酸酯 $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}$	1740~1690	N 上无取代时与酰胺 II 相同
羟基酮及酸 $\text{RCO}-\text{S}-\text{R}'$		
RCOSH	约 1720	α, β -不饱和及芳基酸或酯位移 - 25cm^{-1}
$\text{RCOS}-\text{烷基}$	约 1690	
$\text{RCOS}-\text{芳基}$	约 1710	

6.3.7 醚

最重要的一个强峰在 1100cm^{-1} , 有关数据列于表 6.10.

6.3.8 其他官能团

除了上述官能团外, 我们还列出了一些其他官能团存在时的吸收峰: 表 6.11, 含硫化合物; 表 6.12, 芳基及杂环化合物; 表 6.13, 含氮化合物; 表 6.14, 含氮双键化合物; 表 6.15, 多重双键化合物; 表 6.16, 含硼化合物; 表 6.17, 含磷化合物; 表 6.18, 含硅化合物; 表 6.19, 含卤素化合物.

表 6.10 醚与过氧化物的吸收峰

表中缩写

w, 弱
m, 中等
s, 强
vs, 很强
var, 强度变化

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
脂肪醚	1150~1060(vs)	C—O—C 不对称伸缩, α -支链降低频率, 常观察到多重峰; 双异丙醚 1169, 1112 或 1076cm ⁻¹ ; 特丁基, 1201, 1117, 1076cm ⁻¹
乙烯醚	890~820(w)	C—O—C 对称伸缩
	1225~1200(vs)	C—O—C 相外伸缩
	850~840(w)	C—O—C 相内伸缩
芳香醚		
芳基烷基	1310~1210(vs)	芳香基—O 伸缩
	1050~1010(s)	O—CH ₂ 或 O—CH ₃ 伸缩
二芳基	约 1240(s)	芳基—O 伸缩
乙缩醛		
二烷基氧甲烷	1140~1115(s)	C—O—C—O—C 反对称伸缩
	1050~1040(s)	
亚乙基二烷基醚	1140~1130(s)	C—O—C—O—C 反对称伸缩
	870~850(s)	
上述二者	1115~1080(s)	C—O—C—O—C 对称伸缩
	870~800(s)	
	660~600(vs)	C—O—C—O—C 变形
	540~450(s)	
	400~320(s)	
环氧化物	3075~3030(m)	CH ₂ 不对称伸缩
	3020~2990(m)	CH ₂ 对称伸缩
	1280~1230(m)	环对称伸缩
	950~815(s)	环不对称伸缩
	880~750(s)	环对称变形
过氧化物	900~800(w)	O—O 伸缩, Raman 更好

表 6.11 含硫化合物的吸收频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
硫醇		
—S—H	2600~2450(w)	S—H 伸缩
硫代羧酸 —C(=O)—SH	2580~2540(vs-m)	液体 S—H 伸缩
	726~626(m)	反式(高)及平面(低)形式 R > 2 个碳, 卤代后向低频方向
二硫代羧酸 —C(—S)—SH	2568~2552	溶液中双 S—H 峰

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
硫化物		
R—S—R	750~690(w-m)	
苯基—S—R	约 722(s)	
	约 698(s)	
苯基 —S—苯基	约 701(var)	
环—S—部分	705~656(var)	一般为双峰,频率愈低愈强
二硫化物	715~620(var)	C—S 伸缩, S—S 峰较弱
硫代羰基		
C=S	1200~1050(s)	与羰基峰相似
硫酰胺, N—C=S		
一级及二级	950~800(ms)	—C=S 伸缩
	750~700(m)	N—C=S 变形; 二级 700~550cm ⁻¹
	500~400(m)	
三级	1563~1524(vs)	C—N 伸缩
	1285~1210(s)	
	1000~700(var)	C—C, C=S, C—N—C 伸缩模式
	626~500(m)	N—C=S 变形
	448~338(m-w)	
S—C=S	约 580(s)	
硫羰 S=O	1075~1030(s)	S=O 伸缩, 硫上卤代增加频率
	730~690(var)	C—S 伸缩
	395~360(var)	C—S=O 弯曲
硫—卤素	801(vs)	S—F 伸缩
	721(vs)	
	492(vs)	S—Cl 伸缩
	455(vs)	
磺 >SO₂	1335~1290(vs)	不对称伸缩, 硫上卤代增加频率
	1160~1120(vs)	SO ₂ 对称伸缩
	586~505(s)	剪式
	550~438(s)	摇摆
	430~280	扭摆及卷曲模式
卤代磺 R—SO₂—X	1412~1365(m-w)	F 比 Cl 高频, 脂肪或苯基差异很小
	1197~1167(vs)	见上
	约 373(m)	S—Cl 伸缩
卤代磺 X—SO₂—X	1497~1414(var)	强度: F(w) 及 Cl(s)
	1263~1182(var)	强度: F(vs) 及 Cl(s)
酰磺 —SO₂—N	1380~1315(vs)	
	1170~1140(vs)	
	950~860(m)	
	715~700(w-m)	
亚硫酸 —SO₂—O	1410~1335(m)	不对称伸缩
	1200~1165(vs)	对称伸缩
硫代亚硫酸 —SO₂—S	1335~1305(s-m)	不对称伸缩
	1130~1125(s)	对称伸缩
硫酸 O—SO₂—O	1415~1380(s)	取代基电负性增加振动频率
	1200~1185(s)	
一级烷基盐	1315~1220(s)	两峰受金属离子影响
	1140~1075(m)	
二级烷基盐	1270~1210(vs)	双峰, 受金属离子影响
	1075~1050(s)	

表 6.12 芳香及杂环芳香峰的吸收频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
 vw, 非常弱 m-s, 中等到强
 m-w, 中等到弱 ms, 中等强
 m, 中等 s-vs, 强到非常强
 vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
苯衍生物		
C—H 伸缩, 取代衍生物	3100 ~ 3000(mw)	苯基有二峰
C—C 环伸缩		
单、双及三取代	1620 ~ 1585(m) 1590 ~ 1565(m)	比第二峰强 环共轭或卤代增强
单、邻及间位取代	1510 ~ 1470(m) 1465 ~ 1430(m)	
对位取代	1524 ~ 1480(m)	不同取代, 否则不活泼 有电子给予体时较强
单取代	1023 ~ 1003(m) 1420 ~ 1400(m) 1180 ~ 1170(w) 1166 ~ 1146(w)	
邻位取代	1170 ~ 1150(m) 1150 ~ 1100(m) 1055 ~ 1020(m)	
间位取代	1180 ~ 1145(w) 1140 ~ 1065(mw) 1100 ~ 1060(w)	
双位取代	1128 ~ 1100(w) 1023 ~ 1003(m)	
邻位氢摇摆区		
单(5个相邻氢)	900 ~ 860(w-m) 770 ~ 730(s) 720 ~ 680(s) 625 ~ 605(w-m)	特征峰 特征峰
1,2-二取代(4个相邻氢)	约 550(w-m) 770 ~ 735(s) 550 ~ 495(w-m)	特征峰
1,3-二取代(3个相邻氢)	470 ~ 415(m-s) 810 ~ 750(s) 555 ~ 495(w-m)	特征峰
1,4-二取代(两个相邻氢)	470 ~ 415(m-s) 860 ~ 800(s) 650 ~ 615(w-m)	特征峰
1,2,3-三取代(3个相邻氢)	460 ~ 415(m-s) 800 ~ 760(s) 720 ~ 685(s) 570 ~ 535(s) 约 485	吸电子基团取代时 490 ~ 460 cm^{-1} 特征峰
1,2,4-三取代(2个相邻氢)	900 ~ 760(m)	特征峰, 单 H

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明	
1,3,5-三取代	780~760(s)	特征峰,2个相邻 H	
	950~925(var)		
	865~810(s)		
	730~680(m-s)		
	535~495(s)		
	470~450(w-m)		
五取代(只有一个氢)	900~860(m-s)	特征峰	
	580~535(s)		
	415~385(m-s)		
六取代			
萘			
烷基取代	1520~1505	双峰	
	1400~1390		
氢摇摆			
1-萘	805~775	3个相邻 H	
	780~760	4个相邻 H	
2-萘	875~823	孤 H	
	825~800	两个相邻 H	
	760~735	4个相邻 H	
	905~835	孤立 H	
多取代萘	847~799	2个相邻 H	
	820~730	3个相邻 H,常为双峰	
	800~726	4个相邻 H,常为双峰	
蒽			
烷基取代	1640~1620	一般一个峰	
	约 1550		
	890~875(ms)		在 9-或 10-位孤立 H
	750~730(s)		至少 一个 4 个相邻 H 基团
菲			
烷基取代	约 1600	一般双峰	
	1500	与蒽不同	
取代类型	约 820	中间环上两个相邻 H	
吡啶	750~730(s)	至少一个 4 个相邻 H 基团	
2-取代	3100~3000	C—H 伸缩	
	1620~1570(s)		
	1580~1560(s)		
	1480~1450(s)		
	1440~1415(s)		
	1050~1040(m)		
	1000~985(m)		
	780~740(s)		
	740~720(m)		
	630~615(w)		
	3100~3000		
	1595~1570(m)		
	1585~1560(s)		
	1480~1465(s)		
3-取代		C—H 伸缩	

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
3-取代	1430 ~ 1410(s) 1030 ~ 1010(m) 820 ~ 770(s) 730 ~ 690(s) 630 ~ 615(w)	
4-取代	3100 ~ 3000 1605 ~ 1565(s) 1570 ~ 1555(m) 1500 ~ 1480(m) 1420 ~ 1410(s) 1000 ~ 985(m) 850 ~ 790(s) 730 ~ 720(m)	C—H 伸缩
氧化吡啶(啉啉及吡啶)	1300 ~ 1200(s) 880 ~ 845(m)	N→O 伸缩
1,3,5-三硝	3055(s) 1550(vs) 1410(vs) 1172(s) 730(vs) 685(vs)	
吡啶		
1-取代	3450 ~ 3208 3180 ~ 3090 1560 ~ 1540(w) 1510 ~ 1490 1390 ~ 1380 1095 ~ 1080(m) 1065 ~ 1055(mw)	成键 N—H 伸缩 C—H 伸缩 环伸缩峰
2-取代	3450 ~ 3200 3180 ~ 3090 1570 ~ 1545 1475 ~ 1460 1420 ~ 1400	成键 N—H 伸缩 C—H 伸缩 环伸缩峰
3-取代	3450 ~ 3200 3180 ~ 3090 1570 ~ 1560 1490 ~ 1480 1430 ~ 1420	成键 N—H 伸缩 C—H 伸缩 环伸缩峰
吡喃,2-取代	3180 ~ 3090 1605 ~ 1590(mw) 1515 ~ 1490(m) 1585 ~ 1560(mw) 1480 ~ 1460(m) 1400 ~ 1370 1163 ~ 1136(m)	C—H 伸缩 非共轭取代之环伸缩 共轭取代之环伸缩 C=C 或 C=O 取代

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
呋喃, 2-取代	1100~1072(mw) 1030~1010(m)	
噻吩	815~795(m)	C—H 摇摆
2-取代	约 755(s)	C—H 摇摆
	3120~3060	C—H 伸缩
	1535~1514	环伸缩峰
	1454~1430	
	1361~1347	
	867~842(m)	C—H 摇摆; 或 2,3-取代
3-取代	740~690(s)	C—H 摇摆
	3120~3060	C—H 伸缩
	1542~1492	环伸缩峰
	1410~1380	
	1376~1362	

表 6.13 硝基化合物的吸收频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
vw, 非常弱 m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱 ms, 中等强
m, 中等 s-vs, 强到非常强
var, 强度变化 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
C-NO ₂		
硝基烷	1601~1531(vs) 1388~1297(s) 894~847(m-w) 627~609(w) 857~830	NO ₂ 不对称伸缩 NO ₂ 对称伸缩 C—N 旁式伸缩 NO ₂ 剪式 NO ₂ 摇摆
芳香	1555~1487(vs) 1357~1318(s) 857~830(m)	NO ₂ 不对称伸缩 NO ₂ 对称伸缩 NO ₂ 剪式
与一个 C=C 共轭	1530~1510(s) 1360~1355(s)	不对称 NO ₂ 伸缩 对称 NO ₂ 伸缩
α -碳原子上 C=O、卤素或 NO ₂ 基团取代不对称伸缩频率位移 +10, +17 及 +29cm ⁻¹ , 伸缩振动向低频位移 -8, -23 及 -29cm ⁻¹		
硝基氮 $\diagup$ N—NO ₂	1300~1250(vs) 1634~1605(s) 1587~1575(s)	对称 NO ₂ 伸缩 非对称 NO ₂ 伸缩: 烷基 芳基
共价硝酸酯 —O—NO ₂	1650~1620(vs) 1285~1270(vs) 870~855(vs) 760~755(w-m) 710~695(w-m)	非对称 NO ₂ 伸缩 对称 NO ₂ 伸缩 O—N 伸缩 NO ₂ 面外弯曲 NO ₂ 面内弯曲

表 6.14 含氮原子的双键化合物的吸收频率

表中缩写		
w, 弱	s, 强	
vw, 非常弱	m-s, 中等到强	
m-w, 中等到弱	ms, 中等强	
m, 中等	s-vs, 强到非常强	
var, 强度变化	vs, 非常强	
振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
亚氮 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \cdots \text{N} \diagdown \end{array}$		
非共轭	1674~1638(w)	C=N 伸缩
与 C=C 共轭	1635, 1620(m)	C=N 伸缩
与苯共轭	1650~1600(m)	C=N 伸缩
与环共轭	1660~1600(var)	C=N 伸缩
肟		
脂肪	1670~1650(m-w)	C=N 伸缩
与 C=O 或芳基共轭	1650~1630	C=N 伸缩
脒 N=C=N	1675~1580(s)	C=N 伸缩; 有些为双峰
咪唑		
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	1655~1652	R, R' = 烷基
	1645~1630	R = 烷基; R' = 芳基
	1676~1660	R' = 苯基
脒 (RHN) ₂ C=NH	1592(s)	R = 烷基
	约 1630(s)	R = 烷基
碳酸咪唑 (RO) ₂ C=NH	约 1658	R = 烷基
氮羰基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}(\rightarrow \text{O}) \diagdown \end{array}$	1620~1540	C=N 伸缩
	1280~1067	N→O 伸缩
偶氮 —N=N—		
脂肪		
反	1576~1565(vw)	—N=N—伸缩; 与 C=O 共轭 约 1550cm ⁻¹ (w)
顺	1550~1540(s)	—N=N—伸缩
芳香		
反	1463~1380(vs)	—N=N—伸缩
顺	约 1510(vs)	—N=N—伸缩
氧化偶氮 R, R'N=N(→O)—	1530~1495(m-s)	C=N 伸缩; 反式 R, R' 烷基
	1413(vs)	C=N 伸缩; 反式 R, R' 苯基
	1468(vs)	C=N 伸缩; 顺式 R, R' 苯基
	1335~1250(m-s)	N→O 伸缩
硫代偶氮 —N=N(→S)—	1465~1445(w)	C=N 伸缩
	1070~1058(w)	N→S 伸缩
亚硝酸 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{O} \diagdown \end{array}$		
脂肪	1460~1425(m-s)	N=O 伸缩
	1150~1030	N=N 伸缩
芳香	1500~1450(m-s)	N=O 伸缩
	1025~925	N=N 伸缩

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
C-亚硝基化合物 $\text{C}-\text{N}=\text{O}$		
脂肪	1621~1539(s)	$\text{N}=\text{O}$ 伸缩
芳香	1523~1488(s)	$\text{N}=\text{O}$ 伸缩
亚硝基酯 $\text{O}-\text{N}=\text{O}$		
$\text{N}=\text{O}$ 反式伸缩		$A_{\text{反式}}/A_{\text{顺式}}$
伯	1681~1669(vs)	顺:1625~1613 cm^{-1} (vs) 0.95~3.5
仲	1667~1664(vs)	顺:1618~1613 cm^{-1} (vs) 4.7~10
叔	1655~1653(vs)	顺:1613~1610 cm^{-1} (vs) 35~50
$\text{N}-\text{O}$ 反式伸缩		
伯	814~790(s)	
仲	780~775(s)	
叔	764~751(s)	
$\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 反式弯曲		
伯	625~565	顺:691~617 cm^{-1}
仲	605~594	顺:688~678 cm^{-1}

表 6.15 多重双键的吸收频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
vw, 非常弱 m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱 ms, 中等强
m, 中等 s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	2349(s)	振动路径不一定出现
双烯 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1980~1915(ms)	相外伸缩, 端基双取代时双峰, 端基吸电子基团时双峰
	1096~1060(vw)	相内伸缩
	2153~2085(vs)	相外伸缩
烯酮 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	1420~1120(s-m)	相内伸缩
	675~668(m-w)	$\text{C}=\text{C}-\text{O}$ 弯曲
	541~486(ms)	
酮亚胺 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{N}- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$		
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	2060(s)	相外伸缩
	1233(m)	相内伸缩
$\text{Y}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Y}$ (Y: 烷基或芳基)	2050~2000(s)	相外伸缩
偶氮化合物		
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$	2102(vs)	相外伸缩
	1170(s)	相内伸缩
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$	2049~2012(vs)	相外伸缩(R= 烷基或 H); Ar(C=O)及 CF_3 取代增加频率
	1389~1333(s-vs)	相内伸缩, 见上说明
异氰基 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2300~2250(vs)	相外伸缩, 取代影响不大
异硫氨基 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	2200~2000(vs)	相外伸缩, 宽, 双峰
	936~925(m-s)	芳基取代相内伸缩

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
异硒基 —N=C=Se	2182(s)	相外伸缩: $\text{CH}_3\text{—N=C=Se}$
	2142~2100(s)	卤代升高
	983	相内伸缩 $\text{CH}_3\text{—N=C=Se}$
	559~504	卤代升高
碳化二亚胺 —N=C=N—	2155~2130(s)	烷基及芳香化合物相外伸缩
	2260~2180(s)	含硅化合物相外伸缩

表 6.16 含硼化合物的吸收频率

表中缩写

m, 中等

s, 强

m-s, 中等到强

vs., 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
—BH_2	2640~2350	B—H 伸缩, 一般双峰, B—H 上
		B—H
	1205~1140	变形
	975~920	左右摆动
$\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ 桥键	2220~1540	一组峰; 一般一个峰在 1900~1800cm ⁻¹ 处
烷基二硼烷 BH ₂ 端基	2640~2571(s)	非对称伸缩
	2532~2488(s)	对称伸缩
	1170~1140(m-s)	变形
	940~920(m)	左右摆动
BH 端基	2565~2481(s)	伸缩
	1180~1110(s)	面内弯曲
	920~900(m)	面外弯曲
环硼烷	2580~2450	B—H 伸缩
硼氢盐、胺基甲硼烷络合物	2400~2200(s)	B—H 伸缩, BH ₄ ⁻ 中双峰
B—O	1380~1310(vs)	B—O 伸缩, N 与 B 相连时, 无峰或弱峰(B 八面体完整)
B—OH	3300~3200	宽峰, 键合 O—H 伸缩
	约 1000(m)	一般宽峰, 在无水芳香硼酸中不存在
	800~700(m)	
B—N	1465~1330(s)	与 N 相邻脂肪基团强化变形键
	800~650	氮-硼络合物中 B←N 配位键
B—Cl	1090~890(s)	加上低频的其他峰
B—F		
—BF_2	1500~1410(s)	
	1300~1200(s)	
BF_3	1360~1300(s)	
BF_4^-	约 1030(vs)	
BF_3 络合物	1260~1125(s)	
	1030~800(s)	

表 6.17 含磷化合物的吸收频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
var, 强度变化

s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
PH 和 PH_2	2505~2222(s)	尖锐伸缩峰
	1090~1080(m-s)	剪式弯曲或变形
	840~810(m-s)	摇摆
P—O	1320~1140(s)	氟或 O—H 取代在 1415~1085 cm^{-1}
P—OH	2700~2500(m)	宽
	2350~2100(m)	宽
	1700~1630	当分子中一个 P—OH 和一个 P—OZ 存在
P—O—P	1040~910(s)	
	100~870(s)	
	约 700(w)	
P—O—C:		
脂肪	1050~970(vs)	P—O—C 不对称伸缩
	830~740(s)	甲氧基或乙氧基化合物
芳香	1260~1160(s)	
	994~914(s)	五价磷化物
	875~855(s)	三价磷化物
P=S	835~713(m)	
	675~568(var)	
P—SH	2480~2440	S—H 伸缩, 宽峰
	865~835	S—H 弯曲
P—N—C		
脂肪 C	1110~930	P—N 键
	770~680	
芳香 C	约 1290	苯基—N 键
	约 932	P—N 键
P=N	1320~1100(s)	环状化合物之 P=N 伸缩
	1385~1325(s)	(RO) ₃ P=N—C ₆ H ₅ 和 (RO ₂)P=N—C ₆ H ₅ 化合物
P—F	835~720	磷-氟盐
	890~805	五价磷
P—Cl	587~435	单键为 P—Cl, PCl ₂ 基团为双峰

表 6.18 含硅化合物的吸收频率

表中缩写

m, 中等

s, 强

vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
$-\text{SiH}_3$	2153~2142(s) 2157~2152(s) 2190~2170(s) 947~930(s) 930~910(s) 720~680	单烷基 $\text{R}-\text{SiH}_3$ 伸缩 单芳基 ArSiH_3 伸缩 $-\text{C}=\text{C}-\text{SiH}_3$ 非对称变形 对称变形 摇摆
$-\text{SiH}_2-$	2150~2117(s) 2200~2140 950~928(s) 900~843(s) 690~560(s) 540~480(s)	SiH_2 伸缩 环上取代 $\text{CH}_3-\text{SiH}_2-$ 卤素 剪切, 卤代 980~940 cm^{-1} 摇动, 卤代 955~875 cm^{-1} 卷曲, 卤代 740~630 cm^{-1} 摇摆, 卤代 520~460 cm^{-1}
$\text{Si}-\text{H}$ 基团	2131~2094(s) 2215~2171(s) 2285~2235 2205~2190(s) 842~800(s)	SiH 伸缩, 芳基取代上端 (CH_3) ₂ Cl、 CH_3Cl_2 取代之 SiH 伸缩 三卤代之 SiH 伸缩 —(OR) ₃ 取代之 SiH 伸缩 SiH 弯曲
$\text{Si}-\text{C}$ 基团 $\text{Si}-\text{CH}_3$	1280~1255(vs) 860~760	尖峰, CH_3 变形 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩 CH_3 摇动, 一甲基化约为 765 cm^{-1} , 二甲基化约 855, 800 cm^{-1} , 三甲基化约 840, 765 cm^{-1}
$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R}$	1250~1200(m)	长脂肪链在低端
$\text{Si}-\text{芳基}$	1125~1100(vs)	
$\text{Si}-\text{O}-\text{C}$	1110~1000(s) 850~800	$\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 非反称伸缩 对称伸缩
$\text{Si}-\text{O}-\text{苯}$	970~920	$\text{Si}-\text{O}$ 键伸缩
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	1130~1000(s)	至少一键, 非对称伸缩
$\text{Si}-\text{卤素}$		
SiF_3	980~945(s) 910~860(m)	
SiF_2	945~915(s) 910~870(m)	
SiF	920~820	
SiCl_3	620~570(s) 535~450(m)	
SiCl_2	600~535(s) 540~460(m)	
SiCl	550~470	

表 6.19 卤素化合物的吸收频率

表中缩写

w, 弱	s, 强
vw, 非常弱	m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱	ms, 中等强
m, 中等	s-vs, 强到非常强
var, 强度变化	vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
含氟化合物		
单 C—F		
脂肪	1110~900(vs)	双峰
芳香	1270~1100(m)	
—CF ₂ —	1280~1120(vs)	
—CF ₃		
脂肪	1350~1120(vs)	
芳香	1330~1310(m-s)	
HFH 离子	1700~1400(vs)	
	1260~1200(vs)	
含氯化合物		
C—Cl		
一级	730~720(s)	C, Cl 反式
	685~680(s)	H, Cl 反式
	660~650(s)	H', Cl 反式
二级	760~740(m)	两个 C, Cl 反式
	675~655(m-s)	C, H 与 Cl 反式
	637~627(mw)	双氢、Cl 反式
	615~605(s)	第二对氢与氯反式
三级	620~690(ms)	CHH, Cl 反式
	590(ms)	CHH, Cl 反式
	570~560(vs)	HHH, Cl 反式
	540(ms)	第二 HHH, Cl 反式
芳基		
1,2-双取代	1060~1035(m)	
1,3-双取代	1000~1075(m)	
1,4-双取代	1100~1090(m)	
—CCl ₃	840~740	
	730~660	
=CCl	695	反符合
	633	非圆滑
氯甲酸盐	约 690(s)	
	485~470(s)	
=CCl ₂	785	
	598	
HC=CCl	756	
XC=CCl(X=CH ₃ , CHO, C≡CH, CN)	579~473	
轴向 Cl	730~580(s)	
平面 Cl	780~740(s)	
C—Br		
一级	650~635(s)	碳与溴反式
	565~555(s)	氢与溴反式

续表

振动基团	频率/ cm^{-1}	说 明
二级	625~615(s)	第二氢与溴反式
	620~605(s)	CH与Br反式
	590~575(m-w)	HH'与Br反式
	540~530(s)	HH与Br反式
三级	590~580(s)	CHH与Br反式
	520~510(var)	HHH与Br反式
芳基		
1,2-双取代	1045~1025(m)	
1,3及1,4-双取代	1075~1065(m)	
=CBr	594	反向
	546	不圆滑
HC=CBr	618	
$\text{XC=CBr}(X=\text{CH}_3, \text{CHO}, \text{C}\equiv\text{C}, \text{CN})$	474~395	
轴向	690~550(s)	
平面	750~685(s)	
含碘化合物		
C—I		
一级	600~590(s)	二碳与碘反式
	590~580(s)	H,I反式
二级	595~585(s)	另一个H,I反式
	590~575(s)	HH',I反式
	495~480(s)	HH,I反式
	595~585(s)	CHH,I反式
三级	495~485(s)	HHH,I反式
	1060~1055(m-s)	
	310~160(s)	
芳环	265~185	
--C=CI	405~360	
轴向	约640(s)	
平面	约655(s)	

6.3.9 化合物鉴定^[4~6]

从红外光谱中可能无法将一个未知化合物结构准确地判断出来,但可以判断化合物所属的类型,当可以推测化合物中主要官能团存在(或不存在,这一点同样重要)时,可以将未知化合物图谱与已知化合物图谱进行比对,已有多种图谱集可以使用^[7,8]。

6.4 定量分析

定量分析中的基线方法是在吸收图谱中选择一个不与其他吸收峰重叠的峰(图6.5),画出吸收峰底的切线(如图所示),可以得出 P_0 和 P ,再以吸光度, $\log(P_0/P)$,对一系列标准溶液作出校正曲线,未知物的浓度则可由吸光度从校正曲线上得出,这种比值法消除了大多数可能的误差,如仪器灵敏度、光源及光路系统等的变化。

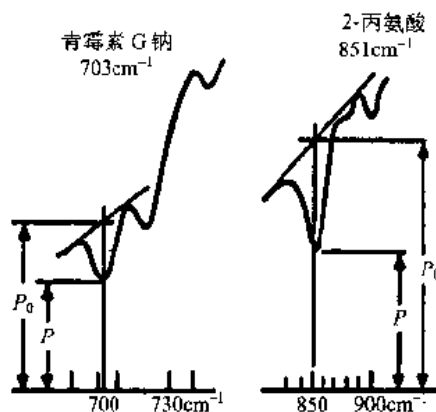


图 6.5 透过率计算时的基线方法

与内标法结合使用的溴化钾压片法,硫氰化钾是一个不错的内标.经研磨、干燥,精确称量出 KSCN 与 KBr 一起研磨成 0.2% KSCN 的粉末,称量出指定量的待测物(约 10%)与指定量的 KSCN-KBr 混合物混合研磨后制出校正曲线,用待测物特征吸收处吸光度与硫氰酸根 2125cm^{-1} 处吸光度之比作为定量依据.

6.5 远红外区

远红外区包括 $15\sim 35\mu\text{m}$ ($300\sim 700\text{cm}^{-1}$) 的电磁辐射,此区域的吸收是气态分子的纯转动及振动-转动传递、液态和固态的分子振动、晶体中晶格振动和分子振动等造成的.溴化铯棱镜可覆盖 $15\sim 35\mu\text{m}$ 全部区域,在 $15\sim 20\mu\text{m}$ 范围内溴化铯棱镜的色散性能并不比溴化钾棱镜差,而且可以方便地以一块棱镜覆盖整个 $15\sim 35\mu\text{m}$ 区域.

6.5.1 光源、光学材料和检测器

远红外仪器使用的窗口、样品池、棱镜及滤光片的各种材料的透明性能如图 6.6 所示.表中以对数刻度标示的黑线表示了光学材料的使用范围.一般最适用 15 至约 $50\mu\text{m}$ 区域使用的窗口、池及棱镜的材料有 KBr, CsBr 和 CsI. 这些材料都易受潮气的影响,因此应在低湿度地方使用.

图 6.6 中也包括了长波区使用的光源和检测器的特性,远红外区仪器面临的主要问题是光源的能量,最好在指定温度下可以在长波区产生最多的辐射的光源.在有些达到 $30\mu\text{m}$ 双光束仪器中可用能斯特灯,相对而言,高莱灯辐射更接近于黑体辐射而适应于长波研究,石英汞灯也是常用的光源之一.

热敏或气动检测器在远红外区都有应用:在宽机械狭缝的大型光栅仪器中使用高莱池,而热电偶或温差热堆检测器则用在小光栅或棱镜仪器中.

6.5.2 溶剂和制样技术

与一般红外技术相同,有时加以简化.很多常用溶剂都可使用(图 6.7),石蜡油在此

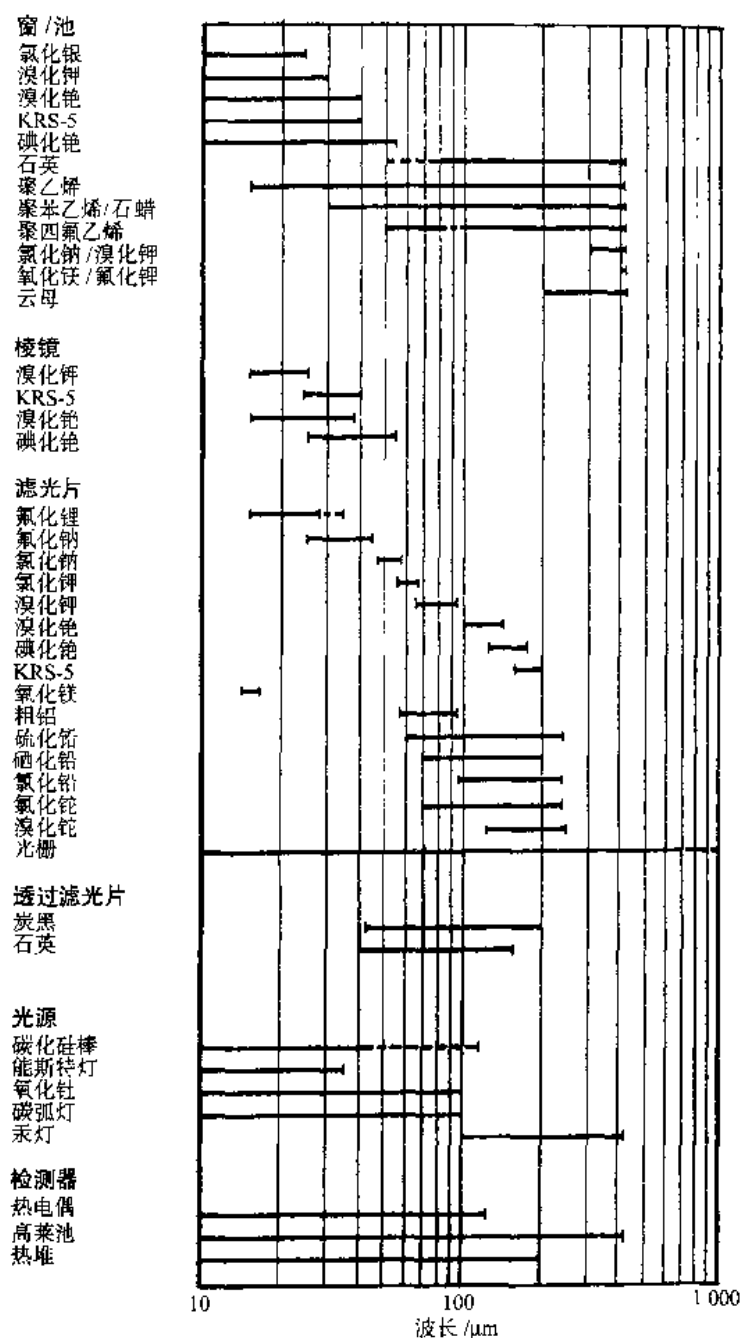


图 6.6 远红外区光学材料、光源及检测器适用区域

区域内没有明显的吸收,可用作固体物质的研磨剂,油脂、高分子化合物及一些对溴化铯片有腐蚀性的样品可使用聚乙烯或 KRS-5 作为支持材料,虽然很容易为大多数有机化合物找到合适的溶剂,但溴化铯压片法是在此区域更容易使用的定性和定量分析的方法.可用不含样品的溴化铯和溴化钾透明片用做获取光谱的可拆卸的样品池窗口.

橡皮、树脂及塑料等高分子物质可以以热解、膜或溶液态进行研究,液体样品可用溴化铯、碘化铯或 KRS-5 样品池进行,因为 KRS-5 材料会产生干涉及反射,使 30% 入射光

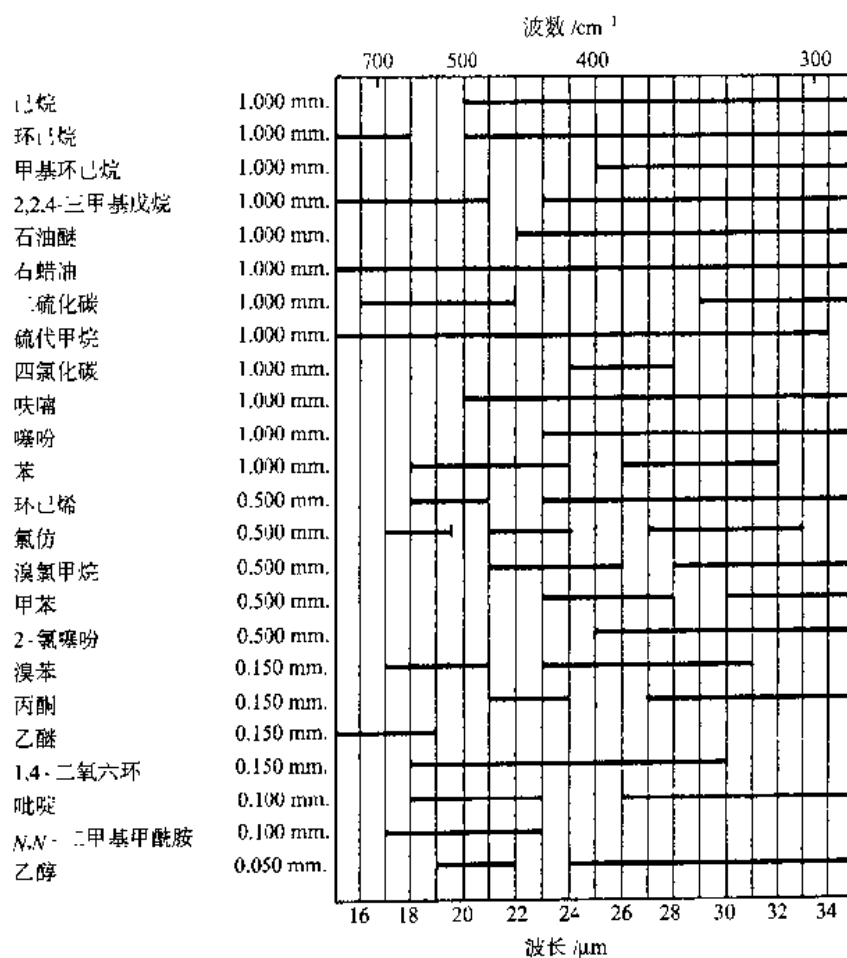


图 6.7 远红外区溶剂

黑线区指示最大可用处,这些溶剂在指定区域透过率在指定光程(毫米)透过能量>40%.

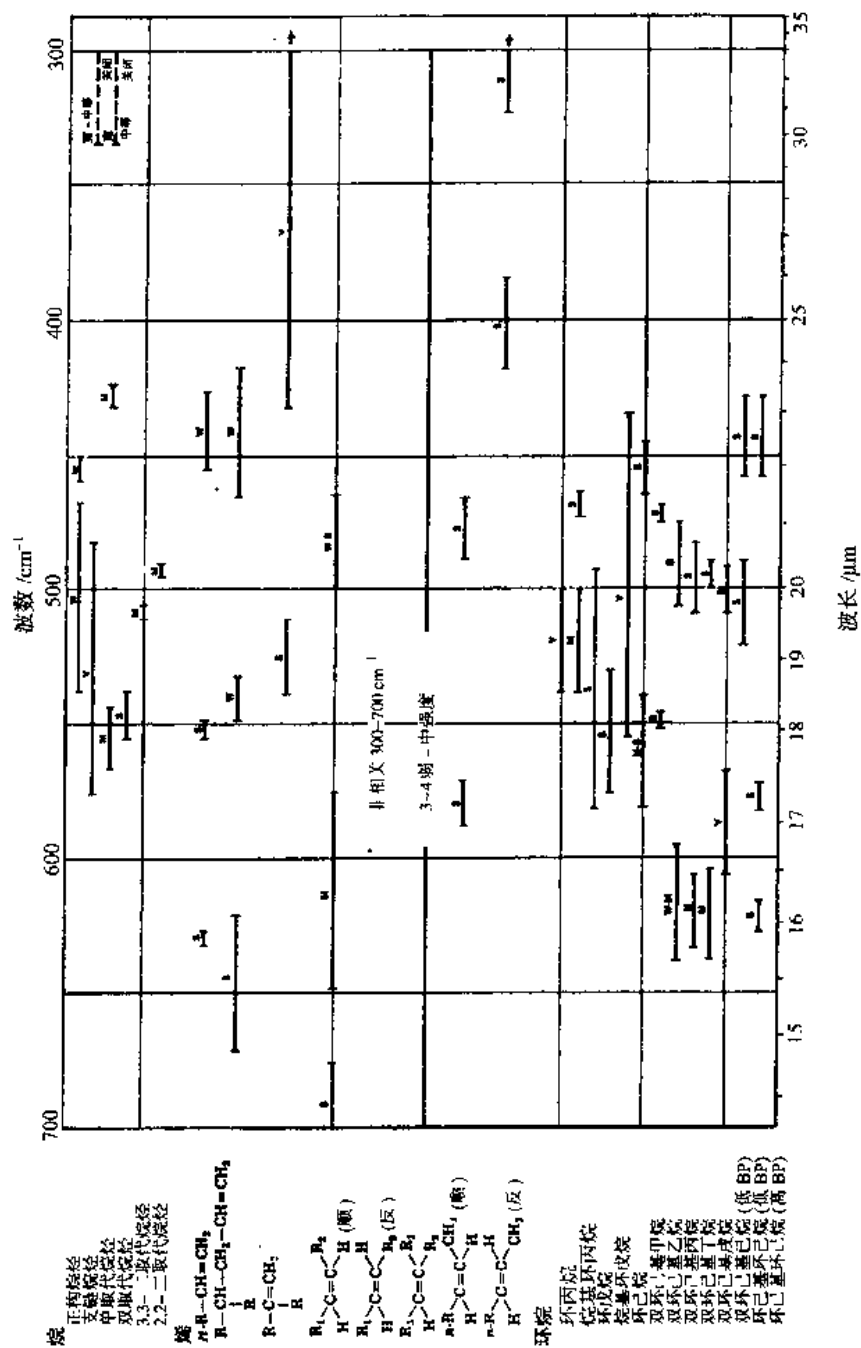
损失掉,所以用溴化铯或碘化铯更佳,这些材料很软,可以很容易用软纸抛光,在有空调的房间里,空气中的水分腐蚀并不厉害,溴化铯片的操作与溴化钾或氯化钠片的操作一样简单.在远红外区使用的窗口材料包括高密度聚乙烯、硅及石英(沿平行光轴面切割)等,聚乙烯在约 70cm^{-1} 处有一个弱且宽的吸收,其不足之处是其刚性不佳,而高强度的硅刚性虽然不差,但其高折射率会导致大量反射损失.

在远红外区常需要使用长光程样品池,在 $15\sim 35\mu\text{m}$ 区常使用 0.5mm 光程,高极性材料使用 0.05mm 或更短的光程,弱极性材料的光程为 2mm 或更长.

6.5.3 光谱-结构的关系

许多分子在远红外区都有振动频率,可以用于诸如取代苯、杂环、脂肪及脂环碳氢化合物的光谱-结构关系鉴定.同样分子中的如溴、碘、硫、硅及其他有机金属原子等重原子的伸缩及弯曲振动,还有无机自由基等都可以在远红外区观察到.

图 6.8 及 6.9 列出了一些脂肪及芳香化合物特征吸收频率与结构之间的关系,无机离子的特征则列于图 6.10,在长波区,结构的微小变化可能导致光谱明显变化,故可以得



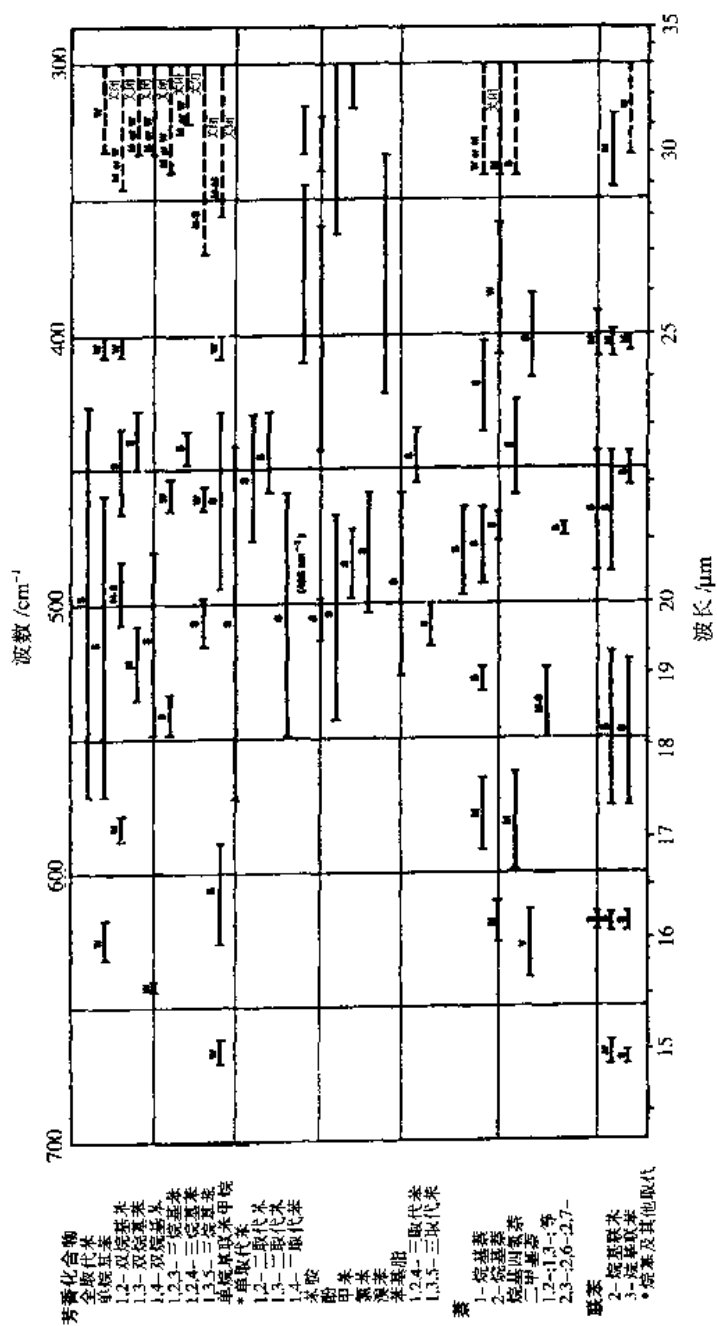


图 6.8 (续)

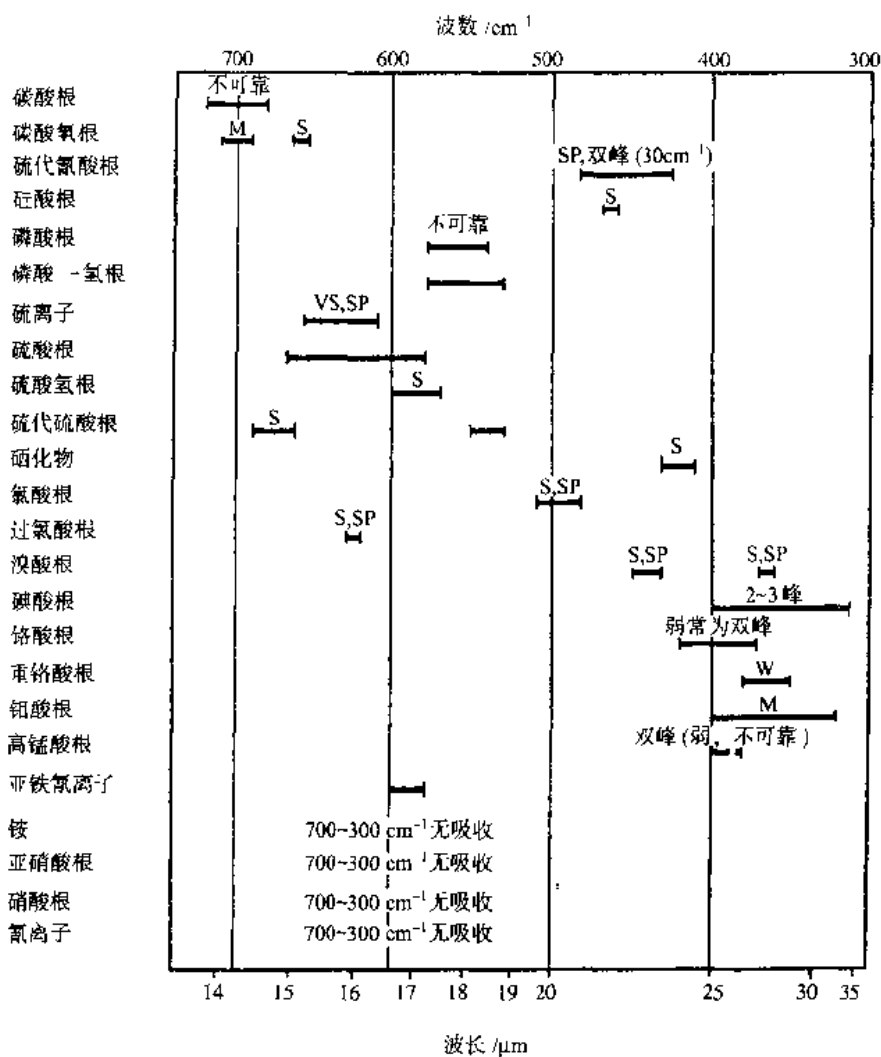


图 6.10 无机离子远红外区光谱-结构关系

出更特征的“指纹”谱,远红外区在分析和鉴定同系物及几何、光学(非对映体)及旋转异构体时十分有效.吸收峰的位移可以指示出分子结构的信息,在鉴定异构体时十分有效.重分子的振动频率在远红外区更为集中,所以此区在鉴定分析金属有机化合物、杂环化合物及含有溴、碘和硫的化合物时非常重要.

晶体结构的远红外区光谱更为灵敏,而且只差一个—CH₂—基团的分子可以从固态时的远红外光谱进行分辨,在许多情况下,许多分子固态时都因为有晶体—晶格振动而比液体样品灵敏度为高,当然待研究分子的物理状态研究也需要远红外区的光谱.溶液态不同长链脂肪酸的远红外光谱相同,但若以石蜡油稀释的固态测定时则有差别,在这些分子中光谱与晶体结构单元有关而与分子结构关系相对较小.

6.6 拉曼光谱

拉曼光谱可用于测定有机及无机材料的分子结构和组成,固态和液态材料测定比较容易,气态样品在特定条件下也可检测,一般最少样品量在十分之一克量级.用一台拉曼光谱仪即可获得全范围的振动光谱,而且可以进行水溶液样品分析,样品处理方法比红外光谱法要简单.

6.6.1 原理

在简单的拉曼仪器中,样品由高能单色光(一般为激光)照射,入射光子与样品中分子碰撞并以相同的能量向各个方向散射,大多数情况下发生的是弹性碰撞,因此散射光频率(ν)与入射光频率(ν_0)相同,这种现象称为瑞利散射(Rayleigh scattering),但也会有第二种频率会发生变化的拉曼散射产生,当一束高强度单色光与含有振动时极化率会发生变化分子的样品作用时会发生这种现象,换言之,分子的电子云在分子振动的极大和极小时会发生变形,与之对应红外光谱产生于分子振动时的偶极变化.

在拉曼散射中,分子可以从散射后的入射光子上吸收能量激发至高的振动能级(斯托克斯线),亦可将能量传递给入射光子而回到振动基态能级(反斯托克斯线),入射频率与散射频率之差产生我们感兴趣的振动光谱.

瑞利散射及拉曼散射均是低效率过程,瑞利散射的强度只有入射光的 10^{-3} ,而拉曼散射更低,只有 10^{-6} ,因此要测量拉曼光谱需要很强的激发光束,入射光束不会使分子激发到某一特定的能级,而且分子激发后产生的实际或瞬激发态与其初始状态之能量差与激发光相当,实际上入射辐射的频率不一定要与分子的吸收频率相同,入射辐射通过诱导待测分子振荡偶极变化来将能量传递给样品分子的振动能级,当电磁波通过时,极化分子停止振荡,此激发态通过向除入射光方向以外的所有方向辐射能量而回到其原来状态,能量的振动量子数一般与散射辐射的量子数一致,可以看到发出的辐射频率降低了 $\nu_0 - \nu_s$,但若散射分子处于分子电子能级基态的振动高能级时,散射子可以吸收一个振动量子数的能量,分子则回到振动低能级,而散射光出现频率增高(反斯托克斯线),后者不容易占上风,相应地反斯托克斯线的强度比斯托克斯线强度要低.不管如何散射的拉曼辐射产生的频率漂移与涉及能量转移的振动能级数目成正比,因此散射辐射光谱由相对强的非位移辐射(瑞利散射)及斯托克斯和反斯托克斯线组成,拉曼光谱中的斯托克斯和反斯托克斯线与一般红外光谱图形相同.

在一般拉曼光谱法中拉曼光源的激发频率选择在低于任何单线态-单线态电子传递能量而高于大多数振动能量.

6.6.2 色散型拉曼光谱仪

激光拉曼光谱仪有激发激光单元及使用 1200 刻线/毫米的光栅单色仪,激光束从单色仪的侧面进入去极化的自记录单元,通过此单元后照射到样品上,拉曼散射则在与激发光束成 90° 方向收集,聚焦至双光栅单色仪的狭缝上,在单色仪的出口处装有可改变极化

方向的极化器以消除由辐射极化产生的误差,当要测量拉曼光谱的极化度时,则要在聚光棱镜与极化器之间插入一极化分析装置.产生的散射光子由装有电制冷装置(-30°C)的光电管检测,低温是为了降低暗电流并减少噪音.通常检测器产生的信号经放大后有一光子计数系统计数——这是一种目前最为有效的获得低水平拉曼信号的方法.强信号可以选用通用的直流放大器记录.

6.6.2.1 激光光源

常规分析中一般选用波长在 632.8nm 的 He-Ne 激光作为光源,以减少荧光的干扰.有些仪器选用 Ar-Kr 激光器,具有两条 Ar 线 (488.0nm , 514.5nm) 和两条 Kr 线 (568.2nm , 647.1nm).

6.6.2.2 检测器

光电倍增管的选择与选用的激光波长密切相关,用 He-Ne 激光器时,若选用波长为 632.8nm , 3700cm^{-1} 的拉曼位移出现在 827nm ,而使用 Ar-Kr 激光器的 647.1nm 激发时此位移会更远,因此这些情况下要选用扩散红敏的复合碱金属-金属阴极及砷化镓光阴极,以提高远红外区电磁辐射的检测效率.当使用 488.0nm 激发时,则需要选用蓝敏光电倍增管.

6.6.3 傅里叶变换拉曼光谱仪

除光源及检测器外傅里叶变换拉曼光谱仪(FT-Raman)与傅里叶变换红外光谱仪结构大致相同,FT-Raman 一般选用近红外激发源,如红宝石激光器(Nb:YAG),一级波长为 $1.064\mu\text{m}$ (9394cm^{-1}),与其他短波激发源相比,应用这种长波激光的最大优点是没有荧光及热分解的干扰,因为很多样品中存在一些可被可见光激发产生荧光的现象.当然与可见光激发相比,长波激发时拉曼散射的强度会下降,与氩离子激光激发相比,强度下降了 16 倍,但由于傅里叶变换技术复合检测和高通量及高灵敏度近红外检测器的使用,克服了这些不足,而且在 9394cm^{-1} 处的几乎所有的瑞利散射都可以通过滤光技术消除,这点十分必要,因为瑞利散射的强度比拉曼散射高 1000 倍.而相对低价、方便的近红外光纤的应用是 FT-Raman 可以作为在线、过程控制监控的选择方法之一.

短波激发仪器需要更精密的光学调整,这也是 FT-Raman 的优点之一.

6.6.4 样品制备

拉曼光谱可以测量各种状态的样品:液体、溶液、透明或半透明固体、粉末、压片或气体.纯液体可以直接以激光垂直或轴向照射进行测定,若控制激光多次反复通过样品,可以提高拉曼光谱的强度,并可分析微升甚至低至 8nL 的样品分析,光或热不稳定材料研究可用旋转样品池进行,当然选用 FT-Raman 更好.

水的拉曼散射很弱,是一个非常不错的拉曼光谱研究溶剂,其他溶剂及不透明范围图示于图 6.11.

粉末样品则可倒入一开口腔中进行分析,可以从上面激发,也可以装入一透明的玻璃毛细管中进行横向激发,而在 180° 方向照射、直角观察样品可以改善拉曼散射与瑞利散射的比例,因此信噪比有所提高.

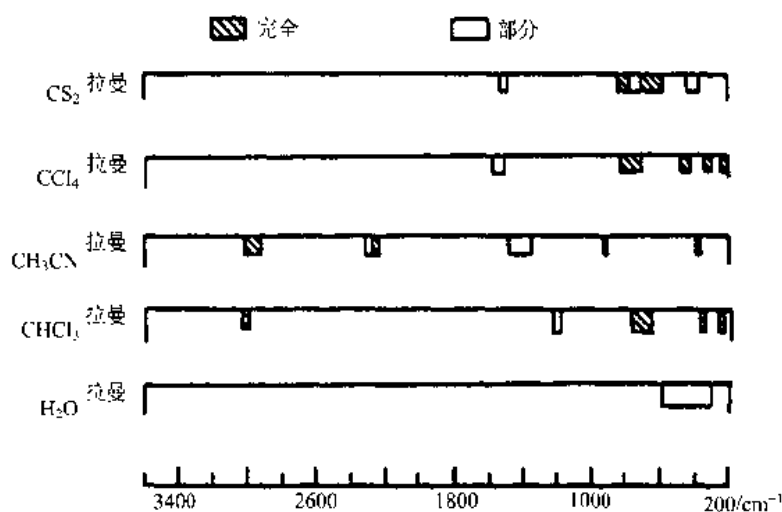


图 6.11 拉曼光谱仪常用溶剂的透明区

不透明固体测定时,要将激光束聚焦至样品腔中由粉末压制成的片或小珠状的样品表面。

因为气体的散射效率较低难以研究,所以气体样品需要高能激光光源,并使用多次反射增加光程或将气体至于激光的谐振腔中进行分析。

6.6.4.1 样品荧光

若样品中荧光由样品中不纯物产生,可以通过色谱分离、重结晶或沉淀分离来进行纯化处理。但在荧光由样品自身产生时,则要选用另一种激光波长——一种可以产生拉曼散射但不产生荧光光谱的波长,傅里叶变换拉曼光谱减少了许多荧光问题。

6.6.5 特征结构分析

拉曼光谱含有一系列特征的光谱信息,表 6.20 至 6.32 列出了许多特定键的拉曼信息,与红外光谱相比可以发现拉曼光谱许多强的吸收是由电荷比较对称、相对非极性键振动产生的,由 —C=C— , $\text{—C}\equiv\text{C—}$, $\text{—C}\equiv\text{N—}$, —C=S— , —C—S— , —S—S— , —N=N— 及 —S—H 键的振动都可以观察到,拉曼光谱在测定低频振动时非常有效,许多情况下可以获得与激发波长差 $20\sim 50\text{cm}^{-1}$ 附近的信息,这可以应用于在远红外区有很多振动信息的无机或金属有机化合物的研究。

特定链状及环状饱和和非饱和碳氢化合物的骨架振动频率在 $800\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区,在环型或芳香环、甾体及长链亚甲基化合物分析时十分有用,所有的芳香化合物在 $1600\pm 30\text{cm}^{-1}$ 区有一个强的吸收峰,单取代芳香化合物在 1000cm^{-1} 附近有一最强吸收,在 1025cm^{-1} 处有一强吸收,在 615cm^{-1} 附近有一弱吸收。邻位及 1,3,5-三取代芳香化合物在 1000cm^{-1} 处有一吸收峰,间位取代的吸收峰出现在 1037cm^{-1} ,而对位取代化合物在 640cm^{-1} 处有一弱吸收。

在 500cm^{-1} 左右的吸收意味着有 —S—S— 联接, —C—S— 基团吸收峰在 650cm^{-1} ,

而在 2500 cm^{-1} 处的吸收标志着一S—H 伸缩振动存在。

在进行—N—H 及—C—H 伸缩振动研究时,拉曼光谱比红外光谱更为有效,因为在红外光谱中这两种伸缩振动容易被—O—H 吸收干扰,而拉曼光谱中 O—H 的峰很弱,而—N—H 及—C—H 伸缩振动则有中等强度。

表 6.20 烷烃的拉曼频率

表中缩写

w, 弱	s, 强
vw, 非常弱	m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱	ms, 中等强
m, 中等	s-vs, 强到非常强
	vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
—CH ₃	2969~2952(vs) 2884~2860(vs) 1470~1440(ms) 约 1205(s) 1150~1135 1060~1056 975~835(s)	芳基化合物中 无支链烷烃中 无支链烷烃中
—CH ₂ —	2949~2912(vs) 2861~2843(vs) 1473~1443(m-s) 1305~1295(s) 1140~1040(m) 900~800(s-m) 425~150	强度与 CH ₂ 数目成正比 常为多峰
—CH(CH ₃) ₂	1360~1350(m-w) 1060~1040(m) 950~900(m) 830~800(s) 500~460(s-m) 320~250(s-m)	若与芳环相连, 740cm^{-1}
—C(CH ₃) ₃	1265~1240(m) 1220~1200(m) 760~650(s)	若与芳环或烯相连, $760\sim 720\text{cm}^{-1}$
内三级碳	855~650(s) 800~750(s) 350~250	
两个相邻的三碳	920~730	在 $530\sim 524\text{cm}^{-1}$ 处一峰表示存在一个三级碳与一个四级碳相邻
内四级碳原子	770~725 约 1250 约 1200 750~650(vs) 490~250	
环丙烷	3100~3080(s) 3038~3024(s)	

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
环丙烷	1438(m) 1188(s)	单烷基及 1,2-二烷基取代位移至 1200cm^{-1} , 1,1-二烷基取代位移至 1320cm^{-1}
环丁烷	868(s) 2965(s) 2945(m)	
环丁烷	1443(w) 1224(w) 1005(vs)	
环戊烷	926(s) 901(w) 626(w) 2965~2960(s) 2880~2870(s) 1490~1430(m-s) 910~880(vs)	单烷基位移至 933cm^{-1} , 顺-1,3-二烷基位移至 887cm^{-1} , 反-1,3-二烷基位移至 855cm^{-1}
环己烷	2933~2913(vs) 2897~2850(vs) 1460~1440(m) 825~815(vs) 810~795(vs)	
		环取代后变弱
		舟式构象 椅式构象

表 6.21 烯烃的拉曼频率

表中缩写

w, 弱

s, 强

m, 中等

vs, 很强

振动基团	波 数/ cm^{-1}
三烷基取代 $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	3040~2995(m) 1680~1664(vs) 1360~1322(w) 522~488(w)
1,1-二烷基取代, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	3095~3050(w) 2990~2983(s) 1660~1640(vs) 1420~1400(m) 900~885(w)
顺式-1,2-二烷基取代, $\text{RHC}=\text{CHR}$	3020~2995(m) 1662~1631(vs) 1270~1251(s)
反式-1,2-二烷基取代, $\text{RHC}=\text{CHR}$	3010~2995(m) 1676~1665(vs)

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹
乙烯基 H ₂ C=CHR	1325~1290(s)
	3090~3075(m)
	3020~2995(s)
	3000~2980(w)
	1650~1640(vs)
	1420~1410(s)
	1309~1288(s)
	995~985(w)
四烷基取代, R ₂ C=CR ₂	910~905(w)
	688~611(w)
	1680~1665(vs)

表 6.22 叁键的拉曼频率

表中缩写

w, 弱
 vw, 非常弱
 m-w, 中等到弱
 m, 中等
 s, 强
 m-s, 中等到强
 ms, 中等强
 s-vs, 强到非常强
 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
R—C≡C—H	3340~3290(w) 2160~2100(vs) 680~610(m-w) 356~335(m-w)	有时双键
R—C≡C—R	2300~2190(vs)	
—C≡C—C≡C—	2264~2251(vs)	
腈, —C≡N	2260~2230(vs) 2234~2200(vs) 约 385(vs) 约 240(s)	
HCN	2094(vs)	
偶氮盐	2300~2240(s)	脂肪取代 芳香取代 脂肪取代 芳香取代
氮腈, N—C≡N	2225~2210(vs)	
氧腈, O—C≡N	2256~2245(s)	
硫腈	2157~2155(s)	
S—C≡N	2174~2161(s)	
异腈, C—N≡C	2146~2134(s) 2124~2109(s)	

表 6.23 累积双键的拉曼光谱

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
双烯 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$	2000~1960(s) 1963~1953(vs-w) 1925(s) 625~592 548~485 356(s)	脂肪取代 卤素取代 芳基取代 肉烯 肉烯
唑	2104(ms) 1276(vs)	
偶氮化合物	1367(m) 2133~2087(m)	$\text{R}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{N}=\text{N}$
氮腈	1460(s) 1150~1140(vs)	脂肪取代 芳基取代
异腈, NCO 异硫氰基, NCS	1450~1400(s) 2220~2100(m) 1090~1035(s) 690~650(s)	双峰
烯酮, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$	2060~2040(vs) 约 1374(s) 1120(s)	脂肪衍生物 芳香衍生物
亚磺酰胺, $-\text{N}=\text{S}=\text{O}$	1306~1214(w) 1155~989(s)	

表 6.24 醇及酚的拉曼频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}
游离 $-\text{OH}$	3650~3604(w)
分子内氢键 $\text{OH}\cdots\text{O}$	3400~3200(w)
伯醇	3644~3635(w) 1430~1200(m-w) 1075~1000(m-s) 900~800(vs-m) 460~430(m-w)
仲醇	3637~3626(w) 1430~1200(m-w) 1150~1045(m-s)

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹
仲醇	约 820(s-m)
叔醇	约 500(m-w)
	3625~3614(w)
	1410~1310(m-w)
	1210~1100(m-s)
	约 1000(w-m)
	800~750(vs)
	约 360(w-m)
芳香醇	3612~3593(w)

表 6.25 氮与酰胺的拉曼频率

表中缩写

w, 弱
 vw, 非常弱
 m-w, 中等到弱
 m, 中等
 s, 强
 m-s, 中等到强
 ms, 中等强
 s-vs, 强到非常强
 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
脂肪伯氨		
α-碳无支链	3380~3361(w)	
	3310~3289(mw)	
	1090~1040(s-m)	
α-碳有二级支链	3370~3363(w)	
	3285~3280(mw)	
	1180~1130(m)	
	1040~1000(m)	
α-碳上有三级支链	约 3350(w)	
	约 3280(mw)	
	1245~1235(m-w)	
	1218~1195(m-w)	
	1140~1110(w)	
	1080~1060(w)	
	1030~1000(w)	
芳香伯氨	3500~3420(vw)	
	1638~1602(vw)	
	700~600(vw)	
脂肪仲胺	3320~3280(w)	R—NHR
	约 3400(w)	Ar—NHR
	3320~3270(w)	反式-C(=O)—NHR
	1570~1515(w)	固体, 酰胺 II
	1300~1250(vs-s)	酰胺 III
	1180~1130(m)	R—NHR C—N 伸缩
	900~850(vs-s)	
	1350~1280(var)	Aryl—NHR C—N 伸缩
脂肪叔胺	833~740(s)	R—NR ₂
	870~820(s)	HC(=O)NR ₂
	750~700(s)	RC(=O)NR ₂

表 6.26 羰基化合物拉曼频率

表中缩写		
w, 弱	s, 强	
vw, 非常弱	m-s, 中等到强	
m-w, 中等到弱	ms, 中等强	
m, 中等	vs, 非常强	
振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
酸酐		
饱和	1825~1815(m)	
	1755~1745(m)	
非环共轭	1780~1770(m)	
	1725~1720(m)	
环状不共轭	1870~1845(m)	
	1800~1775(m)	
环状共轭	1860~1850(m)	
	1780~1760(m)	
氟代酸	1840~1835	烷基
	1812~1800	苯基
	约 832(m)	
氯代酸		
烷基	1810~1795(s)	
	731~565(m-w)	
	450~420(vs)	
芳基	1785~1765	
	1750~1735	
溴代酸	1812~1788	烷基
	1775~1754	苯基
碘代酸	约 1806	烷基
	约 1752	苯基
醛	1740~1720(w)	脂肪
	1710~1630(vs)	芳香
	1666~1658(s)	C≡C-CHO
羧酸		下列元素 α-取代波数增加: F, Cl, Br, OH
单	1800~1740	
二聚体	1720~1680(w)	
芳香	1686~1625	
氨基酸	1743~1729	
羧酸根离子	1650~1550(w)	
	1440~1340(vs)	
酯		
甲酯	1730~1715(m)	
乙酯	1750~1735(m)	
饱和三个碳以上	1740~1725(m)	
苯基及 α,β-不饱和	1740~1714(m)	
二酯		
苯酸	1763~1761	
苯二甲酸	1738~1728	
氨基甲酸酯	1694~1688	

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
巯基		
不饱和	1710~1680	
饱和	1700~1640	
酮		
饱和	1725~1700(ms)	
单共轭	1700~1670(m)	
双共轭	1680~1650(m)	
苯基	1700~1650(m)	
脂环酸		
$n=4$	约 1782(m)	
$n=5$	约 1744(m)	
$n\geq 6$	1725~1699(m)	
内酯		
五元环	1850~1790	
六元环	1750~1715	

表 6.27 其他双键的拉曼频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
 vw, 非常弱 m-s, 中等到强
 m-w, 中等到弱 ms, 中等强
 m, 中等 s-vs, 强到非常强
 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
醛亚胺(甲亚胺)	1673~1639	
	1405~1400(s)	
醛肟和酮肟	1680~1617(vs)	
	1335~1330(w)	
吡嗪	1625~1608(s)	烷基、芳基相同
二苯氧化偶氮	1468(w)	顺式
	1413(s)	反式
乙二肟	1650~1627(s-vs)	
	1608~1500(s-m)	
脘	1660~1610(s-vs)	
咪唑(亚氨酸酯)	1658~1648	
半卡巴脘及硫代卡巴脘	1665~1642(vs)	脂肪衍生物; 硫代半卡巴脘在范围低端
	1630~1610(vs)	芳香衍生物
偶氮化合物	1580~1555(s)	
	1462~1380(vs)	与芳环共轭
	约 1140(s)	芳香化合物中

表 6.28 硝基化合物的拉曼频率

表中缩写		
w, 弱	s, 强	
vw, 非常弱	m-s, 中等到强	
m-w, 中等到弱	ms, 中等强	
m, 中等	s-vs, 强到非常强	
	vs, 非常强	
振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
脂肪亚硝酸	1680~1620(s)	
脂肪硝酸	1660~1622(w-m)	
	1285~1260(vs)	
	710~690(m)	
硝胺	1365~1290(s-w)	
	1030~980(vs)	
硝基烷烃		
一级	1560~1548(m-w)	取代时变化
	1395~1370(vs)	
	915~898(m-s)	
	894~873(m-s)	
	618~609(m-w)	
二级	494~472(w-m)	宽峰, 可因此与二级硝基烷烃区分
	1553~1547(m-w)	
	1375~1360(vs)	
	908~868(m)	
	863~847(s)	
三级	670~650(w)	尖峰
	625~613(m)	
	560~516(s)	
	1553~1533(m-w)	
	1355~1345(vs)	
硝基苯基化合物	1357~1318(vs)	
	857~830(m-w)	

表 6.29 芳香化合物的拉曼频率

表中缩写		
w, 弱	s, 强	
vw, 非常弱	m-s, 中等到强	
m-w, 中等到弱	ms, 中等强	
m, 中等	s-vs, 强到非常强	
	vs, 非常强	
振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
苯环上不同取代		
单取代	3100~3000(s)	二、三取代中亦有 二、三取代中亦有 二、三取代中亦有 特征谱, 在 1,3-和 1,3,5-取代中亦有
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1180~1170(w)	
	1035~1015(m)	
	1010~990(vs)	
	630~605(m-s)	

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
苯环上不同取代		
1,2-二取代	420~390(w)	单取代及三取代中亦有 单取代及三取代中亦有 单取代及三取代中亦有
	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1170~1150(w)	
	1060~1020(s)	
1,3-二取代	760~715(m-s)	
	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1180~1145(w)	
	1140~1065(w)	
	1100~1060(w)	
	1010~990(vs)	
1,4-二取代	750~640(v)	
	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1180~1150(m)	
	650~610(m-s)	
1,2,3-三取代	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1100~1050(m)	
	670~500(vs)	
1,2,4-三取代	490~430(w)	取代基越轻,波数越大
	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	750~650(vs)	
	580~540(var)	
	500~450(var)	
1,3,5-三取代	3100~3000(s)	
	1620~1585(m)	
	1590~1565(m)	
	1010~990(vs)	
孤立氢	1379(vs)	
	1290~1200(s)	
	745~670(m-vs)	
	580~480(s)	
全取代	1296(s)	
	550(vs)	
	450(m)	
	381(m)	

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
单取代吡啶峰		
2-取代	1620~1570(ms) 1580~1560(m) 1480~1450(m) 1440~1415(mw) 1050~1040(ms) 1000~985(vs) 850~800(ms) 630~615(m)	2,4-及 2,4,6-取代中亦有
3-取代	1595~1570(ms) 1585~1560(m) 1480~1465(m) 1430~1420(mw) 1030~1010(vs) 805~750(m) 630~615(m)	
4-取代	1605~1565(ms) 1570~1555(m) 1500~1480(m) 1420~1410(mw) 1000~985(vs) 805~785(ms) 670~660(m)	
二噻及三噻		
噻啉	1590~1555 1565~1520 1480~1400 1410~1375 1005~980(s) 约 1050(s) 645~625 685~660	2-,4-,2,4-,或 2,4,6-取代 5-取代峰 对 2-取代不敏感 对 4 位取代不敏感 各种取代方式
吡噻	1586~1559(m)	
单取代吡噻	1530~1517(m) 1060~1050(s) 1024~1003(vs) 840~788(s) 660~617(w)	
2,3-二取代吡噻	1570~1525(m) 1292~1252(m) 1100~1081(s) 758~686(vs)	
2,5-二取代吡噻	1540~1520(m) 865~838(vs) 650~642(m)	
2,6-二取代吡噻	1025~1021(m)	

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说明
噻及三噻		
2,6-二取代吡嗪	约 708(vs)	
三取代吡嗪	1540~1525(m)	
	955~915(m)	
	748~715(m)	
四取代吡嗪	710~695(m)	
	1550~1545(m)	
	720~710(s)	
1,3,5-噻	3042(vs)	
	1555(mw)	
	1410(w)	
	1176(w)	
	1132(s)	
	992(s)	
	676(ms)	
	340(m)	
五元杂环		
吡咯	1560~1540(var)	
1-取代	1510~1490(vs)	
	1390~1380(s)	
2-取代	1570~1545(var)	
	1475~1460(vs)	
	1420~1400(s)	
3-取代	1570~1560(var)	
	1490~1480(vs)	
	1430~1420(s)	
呋喃,2-取代	1605~1560(var)	
	1515~1460(vs)	
	1400~1370(s)	
	1230~1220(m)	
	1160~1140(m)	
	1080~1060(m)	
	1020~992(ms)	
噻吩		
2-取代	1535~1514(var)	
	1454~1430(vs)	
	1361~1347(s)	
	867~842(s)	
3-取代	1542~1492(var)	
	1420~1380(vs)	
	1376~1362(s)	
稠环芳烃		
1-萘	1580~1560(s)	
	1390~1370(vs)	
	1080~1030(w)	
	880~810(w-m)	

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
稠环芳烃		
1-萘	720~650(m-s) 535~512(w)	
2-萘	1585~1570(m) 1390~1380(vs) 775~765(s)	
蒽	525~515(ms) 1415~1385(vs) 426~390(vs)	

表 6.30 含硫化合物的拉曼频率

表中缩写

w, 弱
vw, 非常弱
m-w, 中等到弱
m, 中等
s, 强
m-s, 中等到强
ms, 中等强
s-vs, 强到非常强
vs, 非常强

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
C—S—H	2590~2560(s) 910~830(m-w) 465~430(vs-m)	脂肪及芳香化合物一样
硫醚 R—S—R 开环	750~690(m-s) 约 585(vs)	
C _n 环 n = 3	688(vs)	
n = 4	664(vs)	
双硫键—S—S—	750~630(vs-s) 527~507(vs-s)	芳基在 540~520 cm^{-1} (s-m)
C(=O)—SH	2580~2540(vs) 628~535(s-m)	
C=S	1065~1050(m) 735~690(vs)	
S=O R ₂ SO (RO) ₂ SO	1070~1035(w-m) 1209~1198(m-w) 732(s) 698(m)	芳基在低端 1个或2个峰
(R ₂ N) ₂ SO	1108(vs) 674(s) 657(s)	
SOF ₂	1308(vs) 801(m)	
SOBr ₂	1121(w) 405(s) 379(m)	

续表

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
磺—SO ₂ —		
脂肪	1330~1295(m-w) 1155~1135(s)	
芳基	586~504(var) 1334~1325(w) 1160~1150(w)	芳基也相同
磺酰胺—SO ₂ —NH ₂	约 1322(m) 1163~1138(vs)	芳基使强度降为中等
磺酸盐—SO ₂ —O	1363~1338(w-m) 1192~1165(vs)	芳基取代在高波数端
硫代磺酸盐—SO ₂ —S	589~517(w-m) 1334~1305(m-s) 1128~1126(s)	芳基取代在高波数端
卤代磺基 RSO ₂ F	1447(w) 1412~1402(mw) 1263(vs)	
RSO ₂ Cl	1197~1167(vs) 1414(w) 1384~1361(m-w) 1184~1169(vs-s)	
磺基—O—SO ₂ —O—	1388~1372(s) 1196~1188(vs)	
硫代醚—C(=S)—S—	1225~1203(s) 910~857(s) 585~572(vs) 450(w)	
硫代酰胺—C(=S)—NR ₂		
一级	950~800(ms) 750~700(vs) 500~400(vs)	
二级	950~800(ms) 700~550(vs) 500~400(s)	
三级	1563~1524(m) 1285~1210(w) 1000~700(var) 626~500(vs) 448~338(ms)	多重峰
三硫代碳酸酯 RSC(=S)SR		
二烷基, 无环	722(m) 517(s)	CH ₃ —S 伸缩 S—C—S 伸缩模式
五元环	1062(vs) 882(m) 832(w) 674(vs) 503(vs)	C=S 伸缩 C=S 加上非对称 S—C—S 伸缩 C=S 加上非对称 S—C—S 伸缩 CH ₂ —S 伸缩 C=S 加上非对称 S—C—S 伸缩

表 6.31 醚的拉曼频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
vw, 非常弱 m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱 ms, 中等强
m, 中等 s-vs, 强到非常强
var, 变化 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
脂肪线性 R—O—R	1150~1060(vs) 890~830(vw) 500~400(vs)	对称取代频率升高
芳基	1310~1210(w) 1050~1010(w)	
乙烯醚	1225~1200(w) 850~840(s)	
缩乙醚	1145~1129(var)	
R—O—CH ₂ —O—R	1115~1080(m) 870~850(m) 660~600(m) 540~450(m-s)	
环氧丙基	400~320(m-s) 3075~3030(s) 3020~2990(s) 1280~1240(s) 980~815(mw) 880~750(m)	
环醚(CH ₂) _n		
n=3	1040~1010(s)	
n=4	920~900(s)	
n=5	820~800(s)	
过氧化醚	900~800(var)	

表 6.32 卤代化合物的拉曼频率

表中缩写

w, 弱 s, 强
vw, 非常弱 m-s, 中等到强
m-w, 中等到弱 ms, 中等强
m, 中等 s-vs, 强到非常强
 vs, 非常强

振动基团	波 数/cm ⁻¹	说 明
C—Cl		
一级	730~720(s) 690~680(s) 660~650(s)	
二级	760~740(var) 675~655(ms) 670(s) 635~630(ms)	

续表

振动基团	波 数/ cm^{-1}	说 明
二级	615~605(vs)	
二级	620~590(ms)	
	570~560(vs)	
$=\text{C}-\text{Cl}$	约 805(m)	反式
	约 758(vs)	顺式
$=\text{CCl}_2$	928(w)	
	785	
	598	
	407(vs)	
$\text{C}-\text{Br}$		
二级	650~640(vs)	
	625~615(s)	
	565~560(vs)	
二级	620~605(m)	
	590~575(m)	
	540~535(s)	
三级	590~580(m)	
	520~510(vs)	
$-\text{CBr}_2-$	597(s)	
	486(s)	
$\text{C}-\text{I}$	600~590(vs)	
一级	590~580(s)	
	510~500(vs)	
二级	590~575(m)	双峰,等强
	495~485(s)	
三级	580~570(s)	
	495~485(s)	

红外光谱可以提供芳环上取代官能团的位置信息,例如,在 2280cm^{-1} 处出现最强的红外吸收峰说明很可能有一 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团存在,而拉曼光谱上则在 1510cm^{-1} 处出现由于 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团与芳环对称伸缩振动产生的强峰.虽然拉曼光谱与红外光谱吸收峰有非常多的一致性,但相对强度的差异也可能比较悬殊,例如 2280cm^{-1} 处的峰在红外光谱中很强,但在拉曼光谱中就很弱.

6.6.5.1 偏振测量

去偏比定义为偏振的散射光垂直于 XY 平面的强度与平行 XY 平面的强度之比.辐射源的偏振比可由将检偏器分别放置在 0° 和 90° 位置时来进行测定.去偏比可以由高对称性振动的 0 变到完全非对称振动的 0.75.

若入射光先为平行偏振光(平行照射)再变为垂直偏振光(垂直照射),去偏度可以由 0 变到最大至 0.86.仪器必须先用指定拉曼谱带进行检查校正, CCl_4 在 218cm^{-1} 的峰为最大值,在 459cm^{-1} 处则应为 0.

6.6.6 定量分析

拉曼峰的强度一般相对于任意一个选定的峰值来测定,一般选用 CCl_4 459cm^{-1} 为基

准,在测定样品前后分别测定一次.谱图的峰面积由所得峰的面积除以两次测得的 CCl_4 的峰面积转化成散射系数,记住所有测量应使用同样尺寸的样品池.

记录所得的指定峰峰面积转换成的散射系数直接与样品中化合物的浓度分数成正比.虽然有时在混合物的类型一样时也用峰高来计算,但使用峰面积可以减少峰展宽造成的影响.

参考书目

- Baranska, H., A. Labudzinska, and J. Tcipinski, *Laser Raman Spectrometry, Analytical Applications*, Wiley, New York, 1998.
- Colthup, N. B., L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3c ed., Academic, New York, 1990.
- Grasselli, J. G., and B. J. Bulkin, eds., *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1991.
- Grasselli, J. G., M. K. Snavely, and B. J. Bulkin, *Chemical Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1981.
- Lin-Vien, D., N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, New York, 1991.
- Parker, F. S., *Applications of Infrared, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry*, Plenum, New York, 1983.
- Spiro, T. G., *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987, Vols. 1 and 2.
- Strommen, D. P., and K. Nakamoto, *Laboratory Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1984.

参考文献

- [1] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic, New York, 1990.
- [2] R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem.* 32:140(1960).
- [3] S. J. Swarin C. A. Drumm, "Predicting Gasoline Properties Using Near-IR Spectroscopy," *Spectroscopy* 7: 42 (1992).
- [4] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Wiley, New York, 1991.
- [5] D. H. Williams J. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1993.
- [6] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, New York, 1991.
- [7] C. J. Pouchart, ed., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich, Milwaukee, WI. A series of dispersive and FT-IR spectra compilations.
- [8] Sadtler Research Laboratories, *Catalog of Infrared Spectrograms*, Philadelphia, PA. A continuously updated series.

(杨 屹译)

