



药品



# 第十一章

## 红外分光光度法

# 目录



**第一节 基础知识**



**第二节 基本原理**



**第三节 红外光谱仪与制样**



**第四节 红外光谱法的应用**

# 学习目标

- ☑ **掌握** 1.红外吸收光谱产生的条件；吸收峰的类型；吸收峰的位置、强度及影响因素2. 红外光谱的重要区域
- ☑ **熟悉** 1.试样的制备2. 红外光谱法的应用
- ☑ **了解** 红外光谱仪的主要部件、工作原理



# 第一节

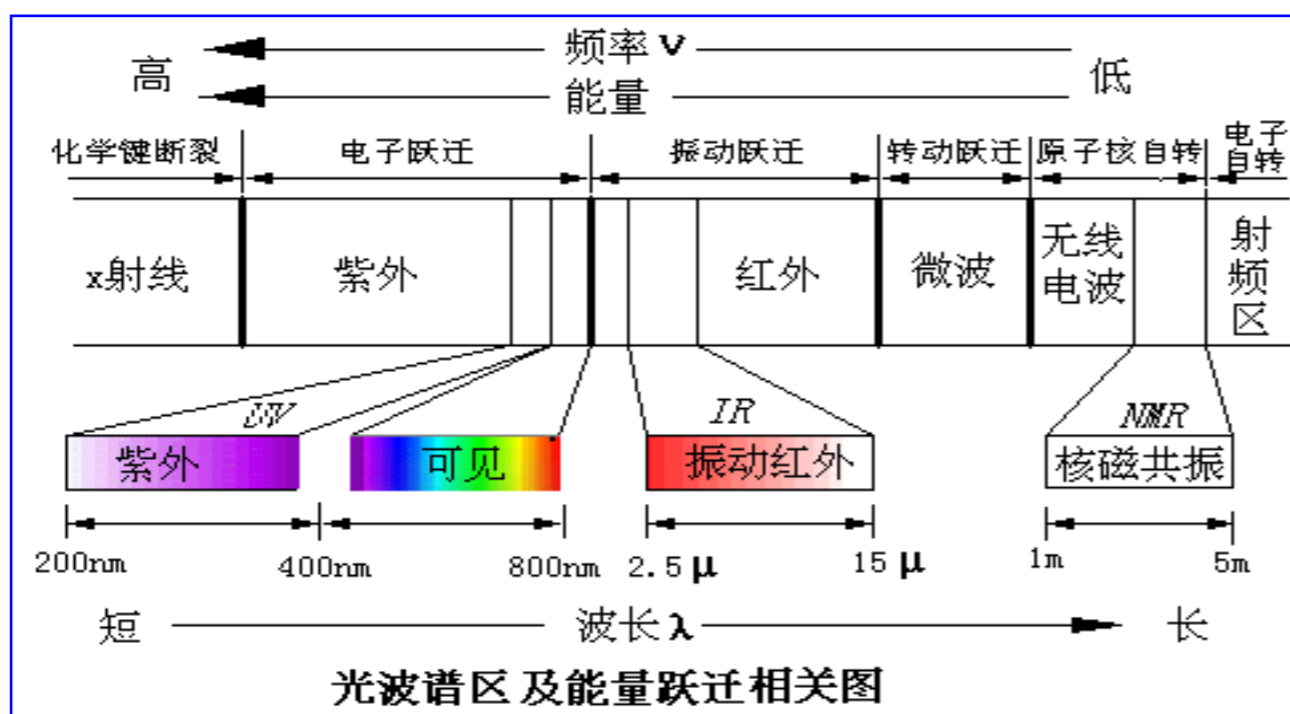
# 基础知识





# 1. 红外线及红外吸收光谱

(1) 红外线：0.76 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 。



红外线区域	波长
近红外区	0.76 ~ 2.5 $\mu\text{m}$
中红外区	2.5 ~ 50 $\mu\text{m}$
远红外区	50 ~ 1000 $\mu\text{m}$

## (2) 红外吸收光谱

① 红外吸收光谱 (IR)：物质分子因吸收中红外区的电磁辐射得到的吸收光谱，又称分子振-转光谱。

② 表示方法：常用  $T-\sigma$  或  $T-\lambda$  表示。



## 2. 红外光谱与紫外-可见光谱法的区别

区别	红外光谱	紫外-可见光谱
吸收辐射	红外辐射	紫外-可见光
跃迁类型	振-转能级	外层电子能级
别名	分子振-转光谱	电子光谱
适用范围	振动中伴随有偶极矩变化的有机物及某些无机物	不饱和的，特别是具有共轭体系的有机物
特征性	峰较密集，信息量多，特征性强	峰一般较少，较简单
主要用途	定性、结构鉴定	定量



## 第二节

# 基本原理





# 1. 分子的振动和红外吸收

---

**红外光谱产生的条件：**

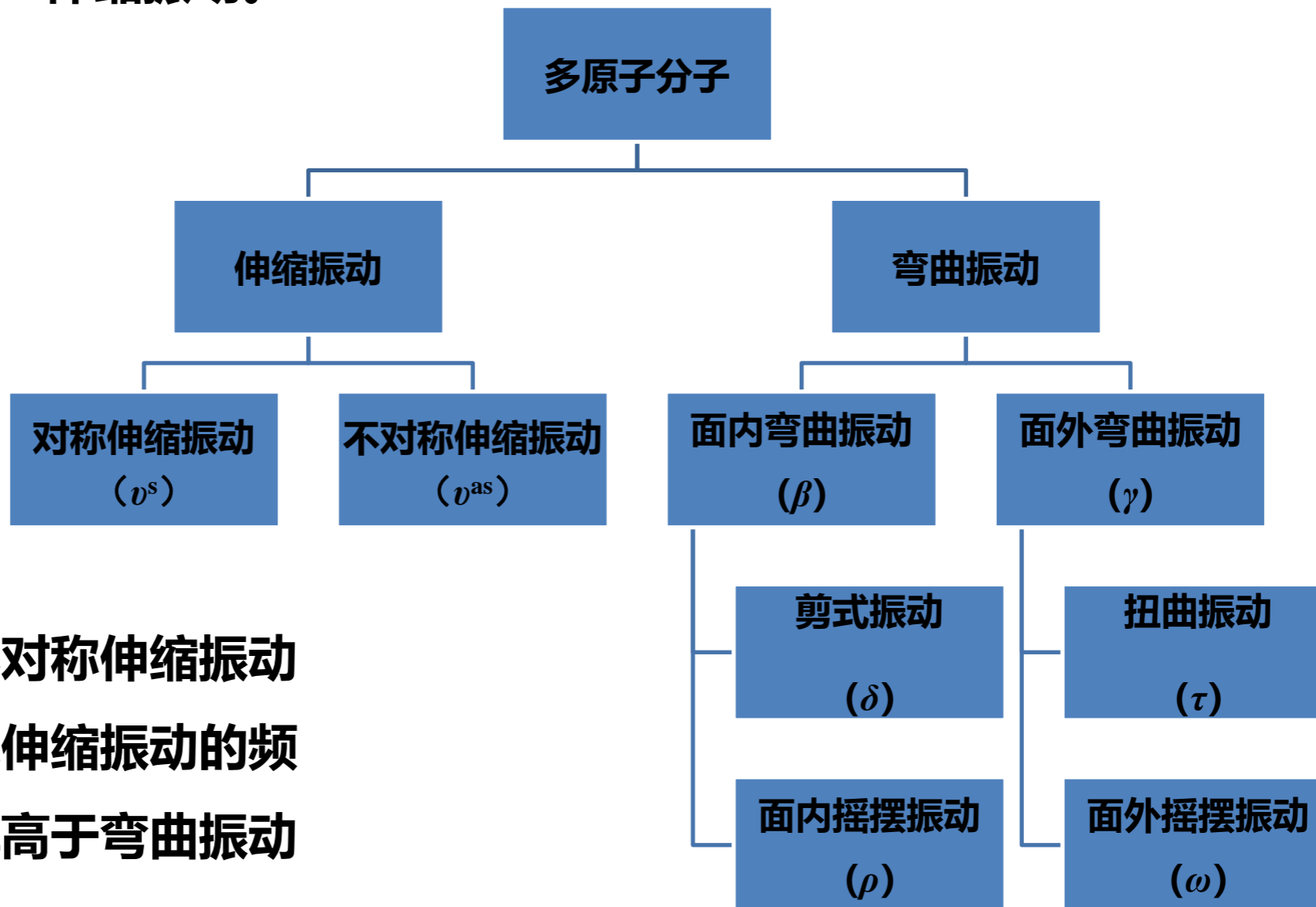
- (1) 红外辐射应具有能满足物质产生振动跃迁所需的能量。只有当红外辐射的能量与分子的振动能级跃迁所需要的能量刚好相等时，分子才会吸收红外辐射。**
- (2) 辐射与物质间有相互耦合作用。只有发生偶极矩变化的振动才能与红外辐射发生共振吸收，产生红外吸收光谱。**





## 2. 振动形式

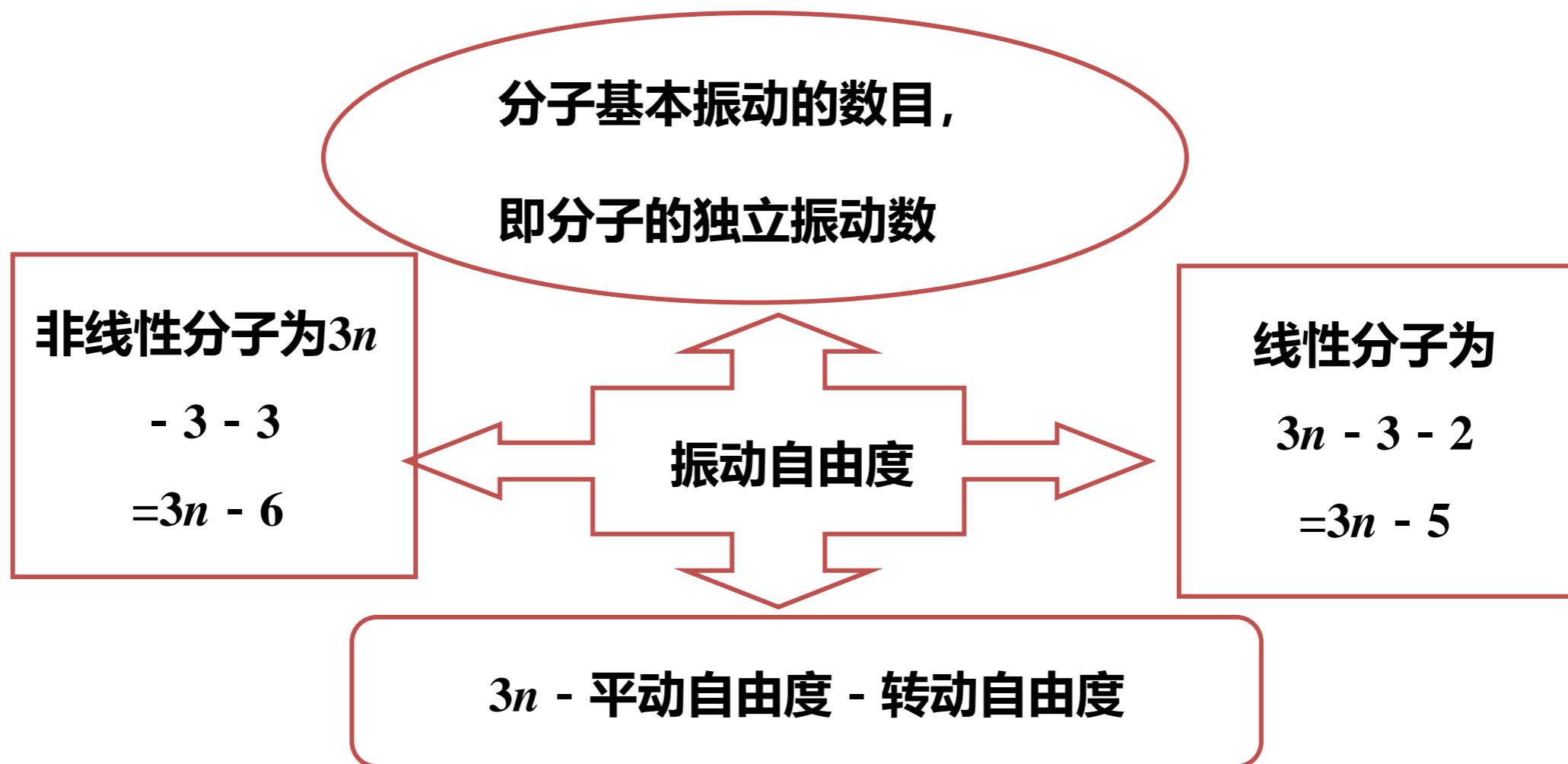
双原子分子的振动形式：伸缩振动。



◆ 对同一基团而言，不对称伸缩振动的频率要稍高于对称伸缩振动的频率，伸缩振动的频率高于弯曲振动的频率。



### 3. 振动自由度与峰数



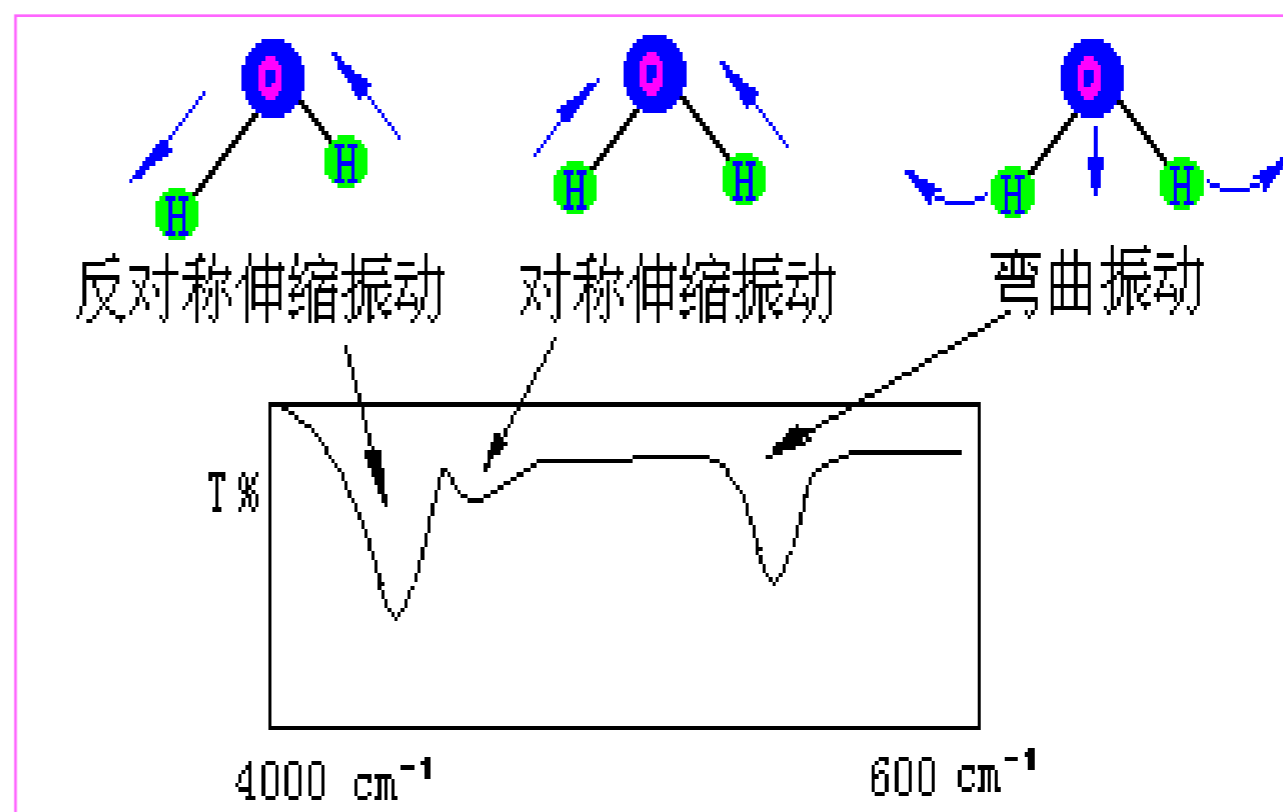
### 3. 振动自由度与峰数

$\text{H}_2\text{O}$ 为非线性分子，有3种基本振动形式，即：

$$\nu_{\text{OH}}^{\text{as}} \quad 3756\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} \quad 3652\text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}}^{\text{s}} \quad 1595\text{cm}^{-1}$$





### 3. 振动自由度与峰数

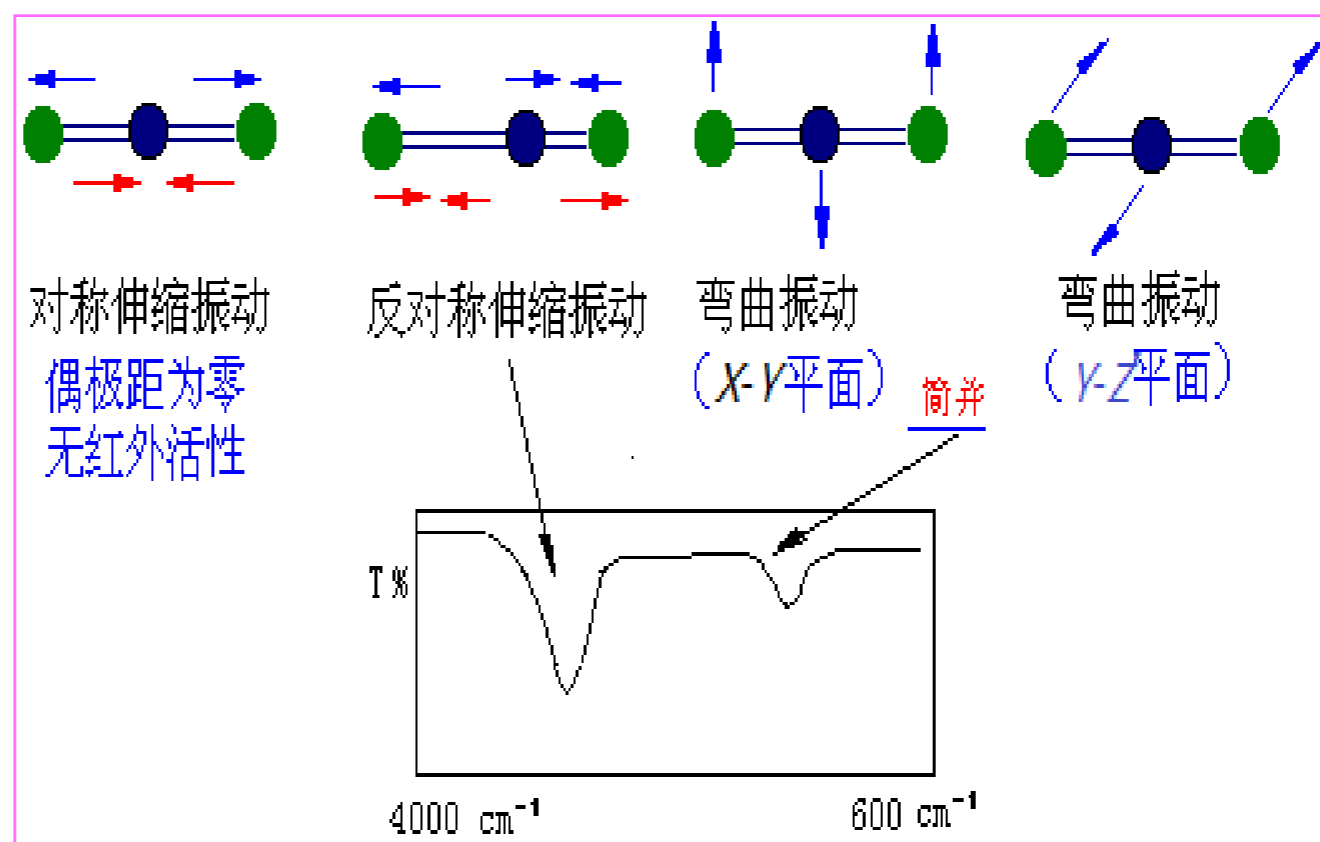
CO<sub>2</sub>为线性分子，有4种基本振动形式，即：

$$\nu_{\text{C=O}}^{\text{as}} \quad 2349\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}}^{\text{s}} \quad 1388\text{cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{C=O}} \quad 667\text{cm}^{-1}$$

$$\beta_{\text{C=O}} \quad 667\text{cm}^{-1}$$





### 3. 振动自由度与峰数

---

**红外光谱的基本振动吸收峰数小于振动自由度的原因：**

- (1) 简并：频率相同的不同振动形式的吸收峰重叠的现象。**
- (2) 红外非活性振动：偶极矩不发生变化的振动。**
- (3) 仪器性能的限制。**



## 4. 红外吸收峰的类型

### (1) 基频峰与泛频峰

- ①基频峰:  $V=0 \rightarrow V=1$
- ②泛频峰
- 倍频峰
    - 二倍频峰 ( $V=0 \rightarrow V=2$ )
    - 三倍频峰 ( $V=0 \rightarrow V=3$ )
  - 合频峰  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $2\nu_1 + \nu_2$ , ...
  - 差频峰  $\nu_1 - \nu_2$ ,  $2\nu_1 - \nu_2$ , ...

### (2) 特征峰与相关峰

- ①特征峰: 能够用于鉴别官能团存在并具有较高强度的吸收峰。
- ②相关峰: 由一个官能团所产生的一组具有依存关系的吸收峰。

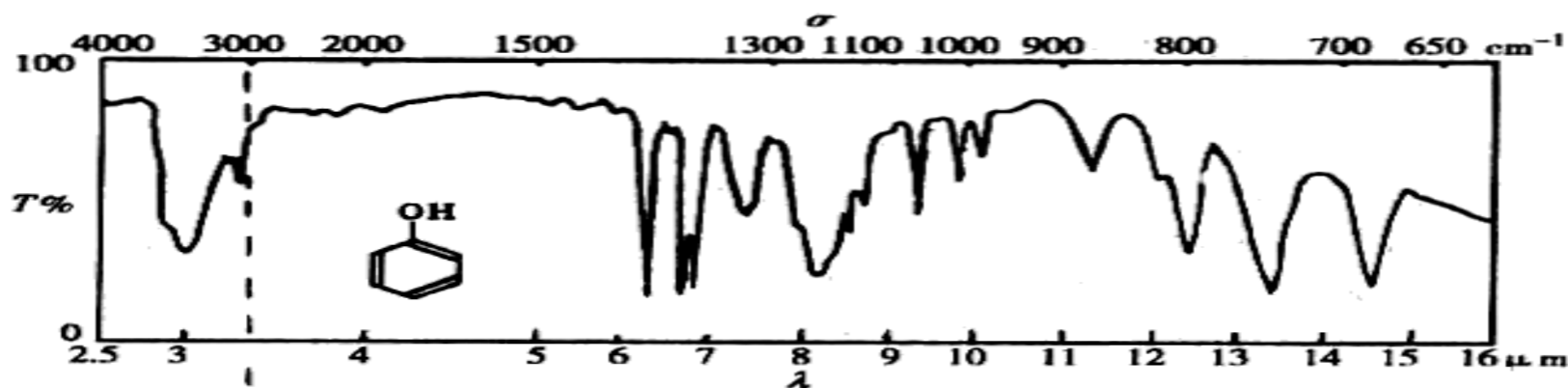


## 5. 吸收峰的峰位及影响峰位的因素

峰位：吸收峰的位置。

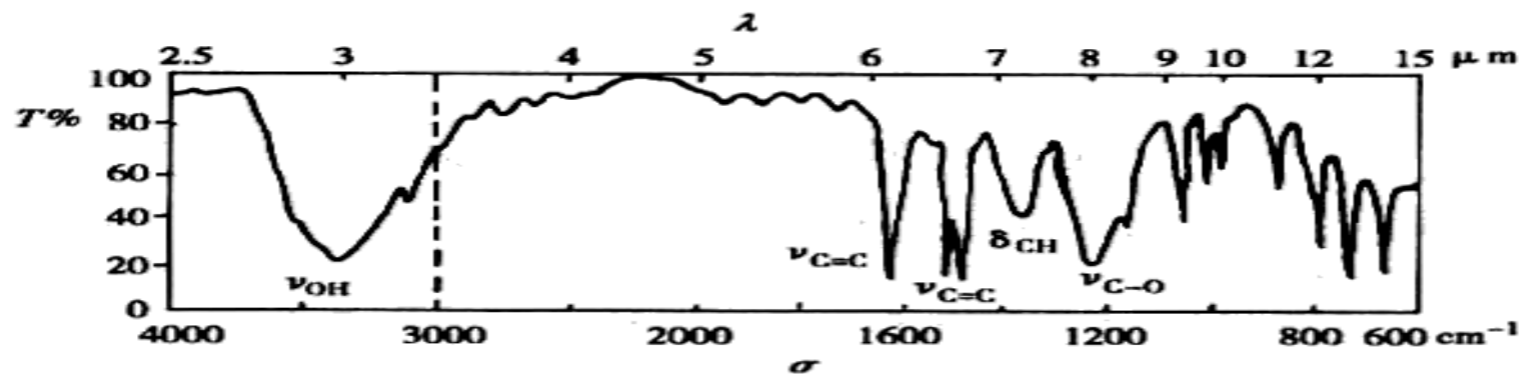
表示形式：吸收的红外光的 $\lambda_{\max}$  (或 $\sigma_{\max}$ 、 $\nu_{\max}$ )。

T- $\lambda$  曲线



苯酚的红外棱镜光谱 (T- $\lambda$  曲线)

T- $\sigma$  曲线



苯酚的红外光栅光谱 (T- $\sigma$  曲线)



## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

影响因素:

### (1) 内部因素

#### ① 电子效应

◆ 吸电子基团的诱导效应：常使吸收峰向高频方向移动。

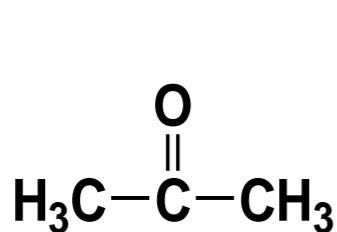
化合物	( $\text{cm}^{-1}$ )
R-COR	1715
R-COH	1730
R-COCl	1800
R-COF	1920
R-CONH <sub>2</sub>	1928



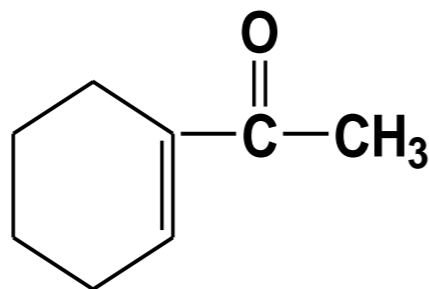


## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

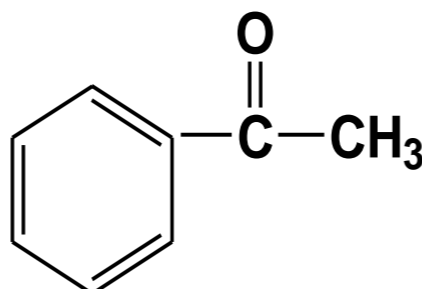
◆共轭效应：常使吸收峰向低频方向移动。



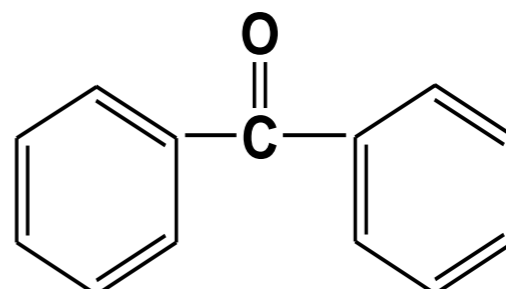
$1715\text{cm}^{-1}$



$1685\text{cm}^{-1}$



$1685\text{cm}^{-1}$



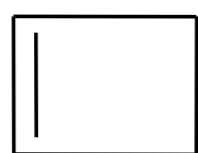
$1660\text{cm}^{-1}$



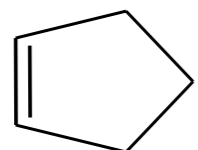
## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

### ②空间效应

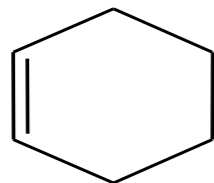
◆环张力：使环内双键伸缩振动频率降低，环外双键伸缩振动频率升高。



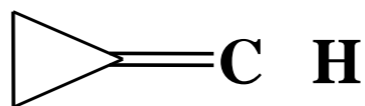
$1576\text{ cm}^{-1}$



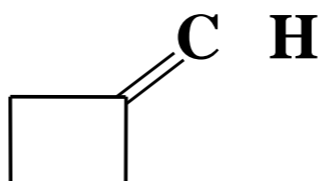
$1611\text{ cm}^{-1}$



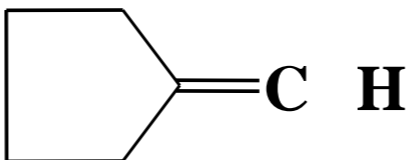
$1644\text{ cm}^{-1}$



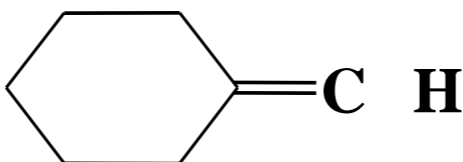
$1781\text{ cm}^{-1}$



$1678\text{ cm}^{-1}$



$1657\text{ cm}^{-1}$

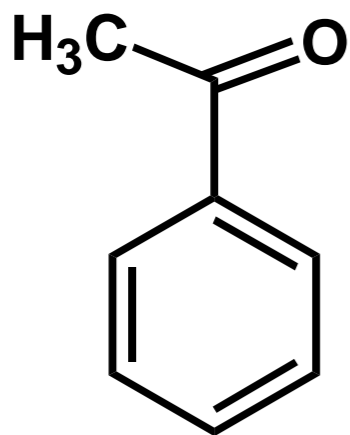


$1651\text{ cm}^{-1}$

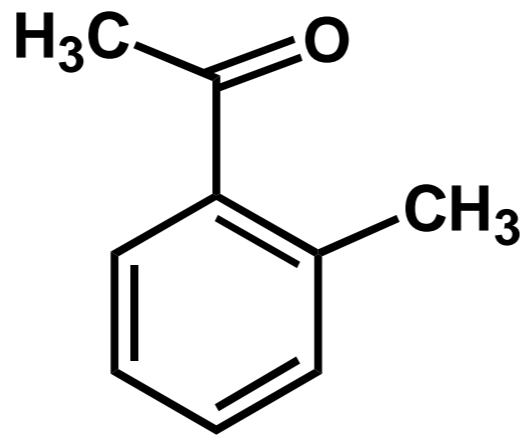
## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

### ②空间效应

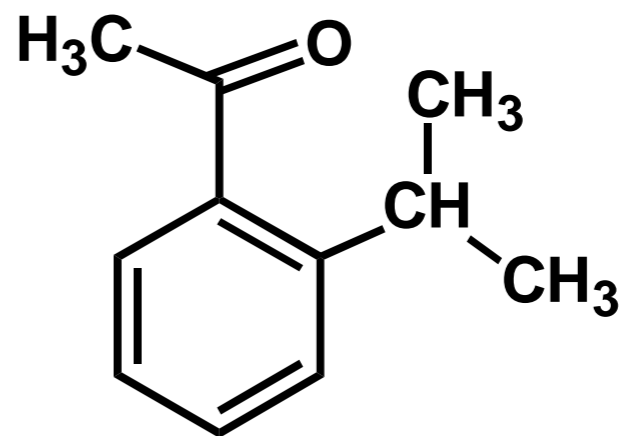
◆空间位阻：使吸收峰向高频方向移动。



1663cm<sup>-1</sup>



1686cm<sup>-1</sup>

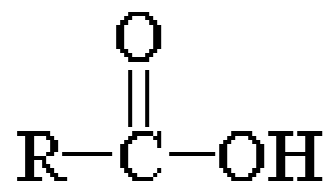


1693cm<sup>-1</sup>



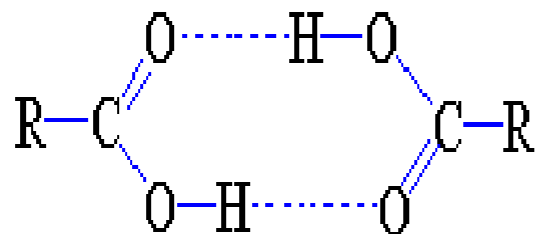
## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

③氢键：使伸缩振动频率降低。



$$\nu_{\text{C}=\text{O}} \sim 1760\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{O}-\text{H}} 3600 \sim 3500\text{cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C}=\text{O}} \sim 1710\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{O}-\text{H}} 3200 \sim 2500\text{cm}^{-1}$$

④互变异构、费米共振等。



## 5. 吸收峰的峰位及影响因素

---

### (2) 外部因素

#### ①物质的状态

- ◆同一化合物的聚集状态不同，吸收频率和强度不同。
- ◆晶型不同，红外光谱不同。

#### ②溶剂效应

- ◆极性溶剂中，极性基团的伸缩振动频率常随溶剂极性的增大而降低。



# 6. 吸收峰的强度及影响因素

红外光谱中，吸收峰的强度通常用摩尔吸光系数 $\epsilon$ 来描述。

$E[\text{L}/(\text{cm} \cdot \text{mol})]$	吸收峰的强度
$\epsilon > 100$	非常强峰 (vs)
$20 < \epsilon < 100$	强峰 (s)
$10 < \epsilon < 20$	中强峰 (s)
$1 < \epsilon < 10$	弱峰 (w)
$\epsilon < 1$	非常弱峰 (vw)



## 6. 吸收峰的强度及影响因素

影响因素：

(1) 振动过程中的偶极矩变化： $\Delta\mu$ 越大， $\epsilon$ 越大。

影响偶极矩变化大小的因素：

①原子电负性：化学键两端的原子电负性相差越大， $\Delta\mu$ 越大， $\epsilon$ 越大。

②振动形式：一般 $\epsilon_{\text{vas}} > \epsilon_{\text{vs}} > \epsilon_{\delta}$ 。

③分子结构的对称性：对称性越差， $\Delta\mu$ 越大， $\epsilon$ 越大。

(2) 振动能级的跃迁概率

跃迁概率：达到动态平衡时，激发态分子占总分子的百分数。

◆跃迁概率越大，吸收峰的强度越大。



## 7. 红外光谱的重要区域

### (1) 官能团区

① X—H伸缩振动区 (4000 ~ 2500cm<sup>-1</sup>) , 代表O、N、C、S等原子。

◆ O—H伸缩振动: 游离羟基在3700~3500cm<sup>-1</sup>处有尖峰。

◆ N—H伸缩振动:  $\overset{\curvearrowright}{\text{N—H}}$  位于3500~3300cm<sup>-1</sup>。

◆ C—H伸缩振动: 以3000cm<sup>-1</sup>为界, 区分饱和烃与不饱和烃。

② 三键和累积双键伸缩振动区 (2500 ~ 2000cm<sup>-1</sup>) :

主要是三键伸缩振动与累积双键的不对称伸缩振动。





## 7. 红外光谱的重要区域

### (1) 官能团区

#### ③ 双键伸缩振动区

双键伸缩振动区	2000 ~ 1500cm <sup>-1</sup>
羰基	1870 ~ 1550cm <sup>-1</sup>
碳碳双键	1690 ~ 1500cm <sup>-1</sup>
芳环骨架	1600 ~ 1500cm <sup>-1</sup>

#### (2) 指纹区：波数低于1500cm<sup>-1</sup>的区域。

◆ 主要由化学键的弯曲振动和部分单键 (C—X, X = C、O、N等) 的伸缩振动引起。



## 第三节

# 红外光谱仪与制样





## 1. 红外光谱仪的主要部件

---

### (1) 色散型红外分光光度计

#### ①光源

- ◆ 常用的有硅碳棒和能斯特灯。

#### ②吸收池

- ◆ 气体池：气体试样及易挥发的液体试样。
- ◆ 液体池：常温下不易挥发的液体试样及固体试样。

#### ③单色器

- ◆ 目前主要采用反射光栅作为色散元件。

#### ④检测器

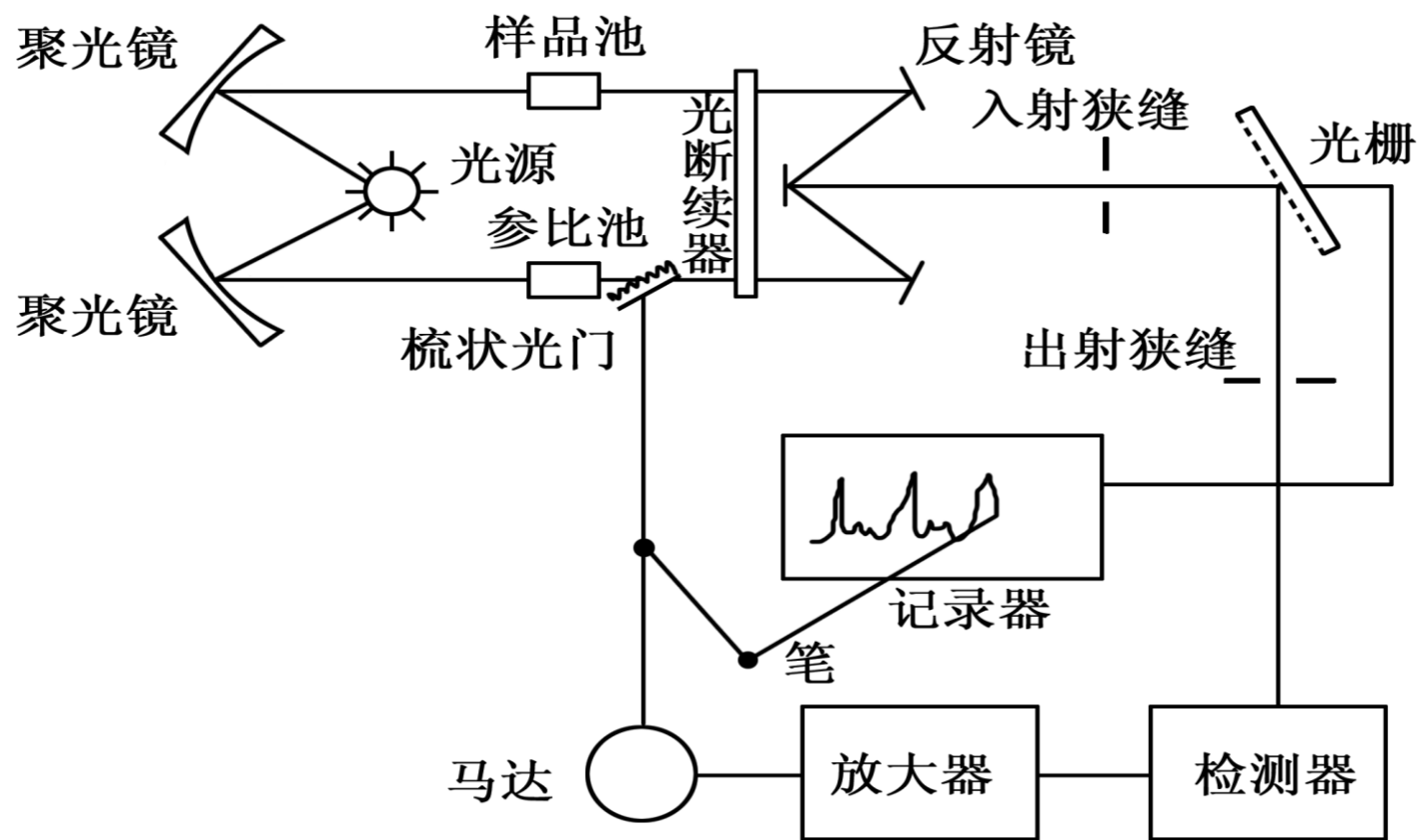
- ◆ 常用真空热电偶。

#### ⑤记录仪



## 2. 红外光谱仪的工作原理

### (1) 色散型红外分光光度计

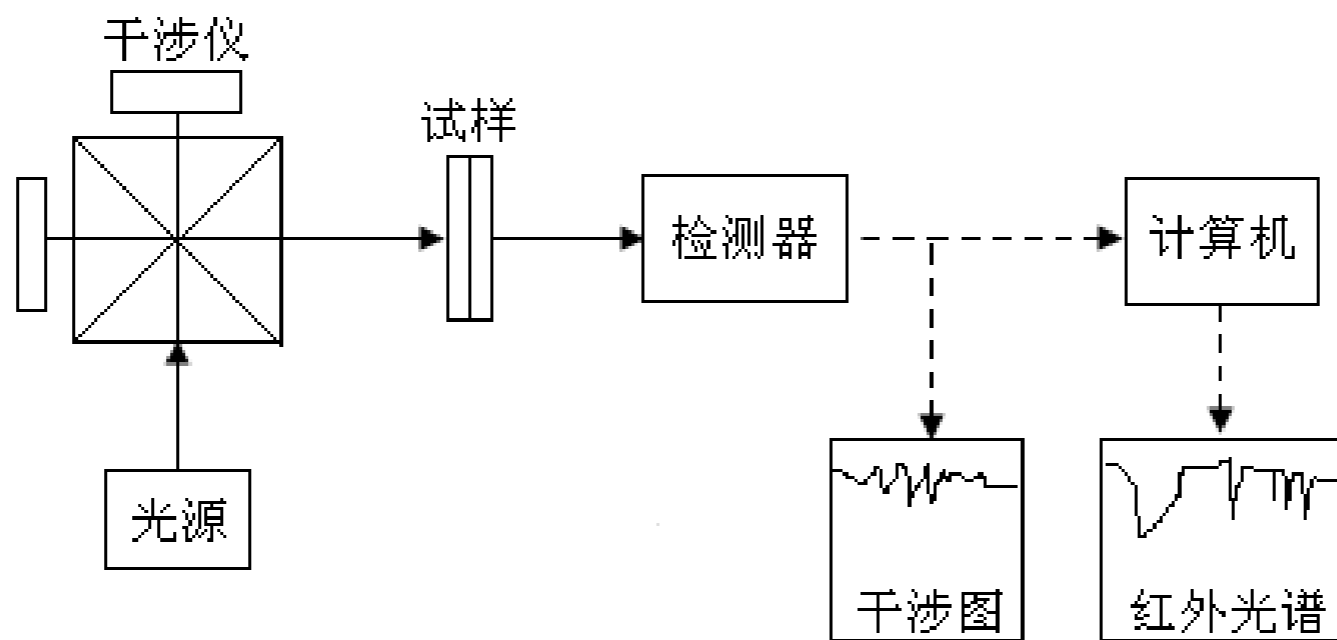


双光束红外分光光度计工作原理图



## 2. 红外光谱仪的工作原理

### (2) 傅里叶变换红外光谱仪





## 3. 试样的制备

---

### (1) 气体试样

◆ 气体试样可在玻璃气槽内进行测定。进样时，先将气槽抽成真空，再注入试样。

### (2) 固体试样

① 薄膜法。

② 糊法。

③ 压片法。

◆ 应用最广，KBr为最常用的固体分散介质。



## 3. 试样的制备

---

### (3) 液体试样

#### ①液膜法

◆适用于对高沸点及不易清洗的试样进行定性分析。

#### ②溶液法

◆适用于定量分析，一般液体试样及有合适溶剂的固体试样均可采用溶液法。

◆对于红外吸收很强、用液膜法不能得到满意图谱的液体试样的定性分析也可用此法。



## 第四节

# 红外光谱法的应用







## 1. 定性分析与结构分析

### (1) 结构分析

①收集待分析物质的相关数据和资料。

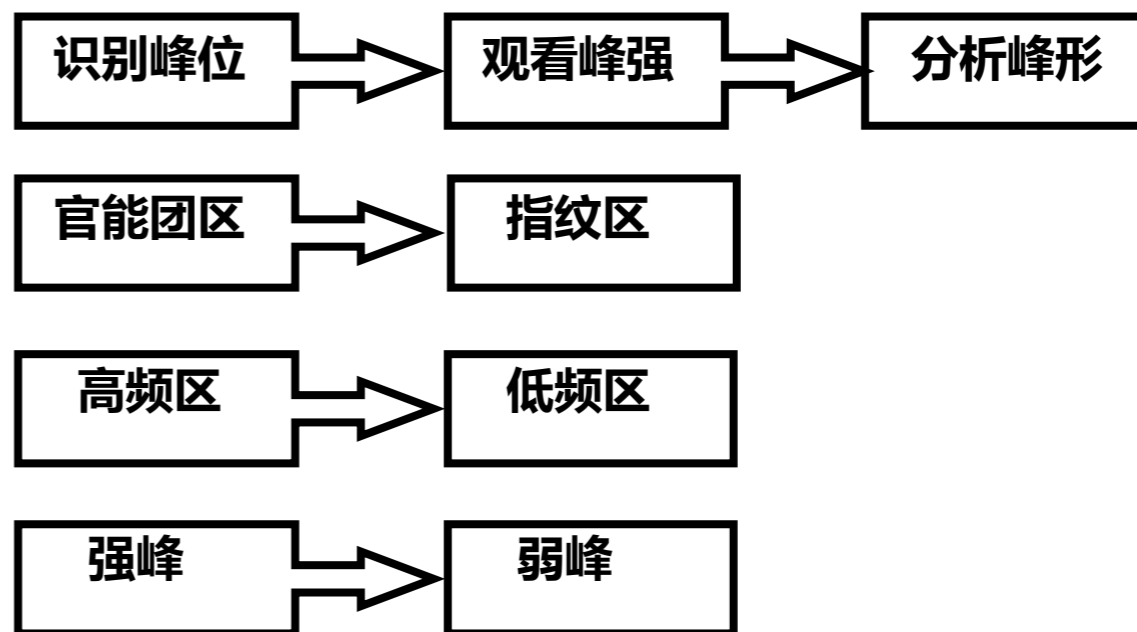
②计算未知物的不饱和度。

$$\Omega = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2}$$

③图谱解析。

### (2) 定性分析

- 已知物图谱对照
- 标准图谱对照
- 药物杂质检查





## 1. 定性分析与结构分析

### (2) 结构分析

**例1** 已知某未知化合物的分子式为 $C_4H_{10}O$ ，测得其红外吸收光谱如图所示，试推断该化合物的分子结构。

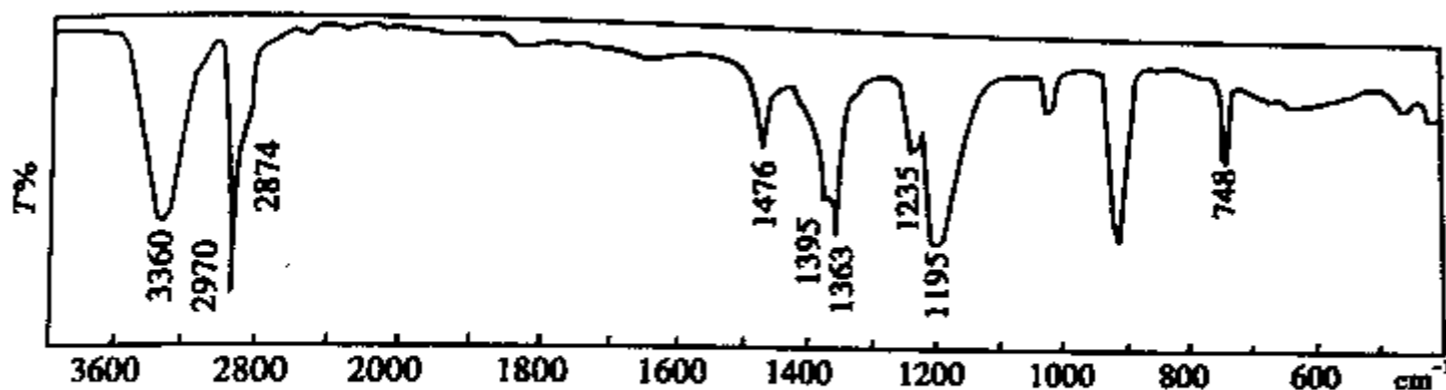


图 13-23  $C_4H_{10}O$  的红外吸收光谱



## 1. 定性分析与结构分析

解:

①根据  $\Omega = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2} = 1 + 4 + \frac{0 - 10}{2} = 0$  可知, 该化合物为饱和脂肪族类化合物。

②特征区内的第一强峰为  $2970\text{cm}^{-1}$ , 从峰位及峰强判断可能是  $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$  峰 ( $2962\text{cm}^{-1} \pm 10\text{cm}^{-1}$ ), 其与  $2874\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$ )、 $1476\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$ )、 $1395$ 和 $1363\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$ ) 构成烷烃类甲基的一组相关峰。其中,  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$  分裂为  $1395$ 与 $1363\text{cm}^{-1}$  不等强度的双峰, 表明存在— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  结构。 $1235\text{cm}^{-1}$  为叔丁基的  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  骨架振动 ( $1300 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ )。据此, 可证实为— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  结构。因谱图中未见— $\text{CH}_2$ —的一组相关峰, 分子式提示仅含有4个碳, 故进一步证实存在叔丁基结构。



### 1. 定性分析与结构分析

③特征区内的第二强峰为 $3360\text{cm}^{-1}$ ，位于 $3500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 区间，峰的强度大且为钝峰，故判断该峰可能是醇的 $\nu_{\text{OH}}$ 峰，其与 $1195\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}^{\text{as}}$ )、 $748\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}^{\text{s}}$ ) 构成饱和叔醇的一组相关峰。因 $\nu_{\text{C-O}}$   $1195\text{cm}^{-1}$ 峰位于饱和叔醇 $\nu_{\text{C-O}}$   $1205 \sim 1124\text{cm}^{-1}$ ，且分子式提示含1个氧，故进一步证实为叔醇类化合物。

④综上所述，推测该化合物的可能结构为

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

⑤将该化合物的红外吸收光谱与Sadtlar标准红外光谱（光栅号2）中叔丁醇（ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ）的红外吸收光谱对照完全一致，故所推断的化学结构式正确。

### 2. 定量分析

- 可用于气体、液体和固体试样的定量分析。
- 依据：朗伯-比尔定律。

# 小结

## 红外光谱

产生原因：物质分子吸收红外辐射引起分子振动能级伴随转动能级跃迁而产生

产生条件：偶极矩变化；吸收的辐射能等于能级跃迁所需能量

表示方法： $T-\sigma$ 、 $T-\lambda$ 曲线

峰数：可通过振动自由度计算可能出现的峰数

峰位：受内部因素（如电子效应、空间效应、氢键等）和外部效应（如物质的状态、溶剂效应等）的影响

峰强：受原子的电负性、振动形式、分子结构的对称性、振动能级的跃迁概率等影响

吸收峰类型：基频峰、泛频峰；特征峰、相关峰

重要区域：官能团区， $4000 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ ；指纹区， $<1500\text{cm}^{-1}$

分析应用：定性分析、结构分析、定量分析



药品

## 第十一章 红外分光光度法

# THANKS

谢谢观看