第七课：振动光谱

Thursday, September 26, 2019 2:54 AM

1. 红外光谱：绝大多数的有机物和无机离子的化学键基频吸收都出现在中红外区，通常说的红外光谱实指中红外光谱区；
   a. 波长：$2.5\sim50\mu m$；
   b. 来源：分子对入射光子能量的吸收而产生振动能级的跃迁；
2. 不同有机分子基团具有不同的共振频率；
3. 分子中基团特性与共振频率关系：
   a. 双原子分子：
      i. 折合质量：$\mu=\frac{m_1\times m_2}{m_1+m_2}$；
      ii. 共振频率：$\sigma=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，$k$为分子键参数；
      iii. 化学键越强，相对原子质量越小，共振频率越高；
4. 多原子分子的振动方式：

$$\text{分子振动方式}\begin{cases}\text{伸缩振动v(键长变，键角不变)}\begin{cases}\text{对称伸缩振动}v_s\\\text{不对称伸缩振动}v_{as}\end{cases}\\\text{弯曲振动δ(键长不变，键角变)}\begin{cases}\text{面内弯曲振动β}\begin{cases}\text{剪式振动}\\\text{平面摇摆震动r}\end{cases}\\\text{面外弯曲振动γ}\begin{cases}\text{纽绞振动t}\\\text{面外摇摆震动w}\end{cases}\end{cases}\end{cases}$$

5. 偶极矩：μ = q · d, d: 正负电荷中心距离, μ: 用于描述分子极性大小;
   a. 对称分子：振动时无偶极矩变化，显示红外非活性；
   b. 红外光谱研究对象：极性基团和非对称分子；
6. 红外吸收光谱的强度取决于：
   a. 偶极矩变化的大小：变化大的，吸收强度越大；
   b. 分子或基团的浓度：浓度越高，吸收强度越大；
7. 非基本吸收谱带：倍频、组合频、偶合和费米共振；
8. 基团特征频率：具有相同化学键或官能团的一系列化合物有近似共同的吸收频率；
9. 光谱大致分区：
   a. 官能团区：$4000-1330\ \text{cm}^{-1}$；
      i. X-H伸缩振动区：$4000-2500\ \text{cm}^{-1}$，醇、酚、酸等；
         1) O-H：3650-3100；
            a) 低浓度(峰形尖锐)：3650-3580；
            b) 高浓度(强宽峰)：3400-3200；
         2) N-H：3500-3100，胺、酰胺等，可干扰O-H峰；
            a) 饱和：3000以上；
            b) 不饱和：3000以下；
         3) C-H：3000左右；
            a) 饱和-C-H：3000-2800；
               i) $-CH_3$：2960，2870；
               ii) $-CH_2$：2930，2850；
            b) 不饱和=C-H：3010-3040；

b) 不饱和=C-H：3010-3040；
    i) 末端=CH：3085；
c) 不饱和≡C-H：2890-3300
    i) 较弱：2890；
    ii) 较强：3300；
d) ArC-H：3030；
    i) 比饱和C-H峰弱，但峰形却更尖锐；

ii. 三键及积累双键(反对称伸缩振动)区：$2500-2000\ \mathrm{cm}^{-1}$；
1) RC≡CH：2100-2140；
2) RC≡CR'：2196-2260，R=R'则无红外吸收；
3) C≡N：
    a) 非共轭：2240-2260，分子中有N、H、C，峰强且锐；
    b) 共轭：2220-2230，有O则弱，离基团越近则越弱；

iii. 双键伸缩振动(及苯环的骨架振动和芳香族化合物的倍频谱带)区：$2000\text{-}1500\ \mathrm{cm}^{-1}$；
1) C=O：1900-1650，强峰。是判断酮、醛、酸、酯及酸酐的特征吸收峰，其中酸酐因振动耦合而具有双峰；
2) C=C：1680-1620，峰较弱(但对称性较高)。在1600和1500附近有2-4个峰(苯环骨架振动)，用于识别分子中是否有芳环；
3) 苯衍生物的泛频：2000-1650，C-H面外、C=C面内变形振动，很弱，但很特征(可用于取代类型的表征)；

iv. 部分单键振动及指纹区(伸缩振动及芳环的C-H弯曲振动)：$1500-600\ cm^{-1}$；
1) 在红外分析中，通常一个基团有多个振动形式，同时产生多个谱峰(基团特征峰及指纹峰)，各类峰之间相互依存、相互佐证。通过一系列峰才能准确确定一个基团的存在；
2) 单、双键伸缩振动(不含氢)：C-O(1300-1000)，C-(N、F、P)，P-O，Si-O；
3) 面外弯曲振动：用于顺反式结构、取代类型的确定；

b. 指纹区：$1330-400\ \mathrm{cm}^{-1}$；