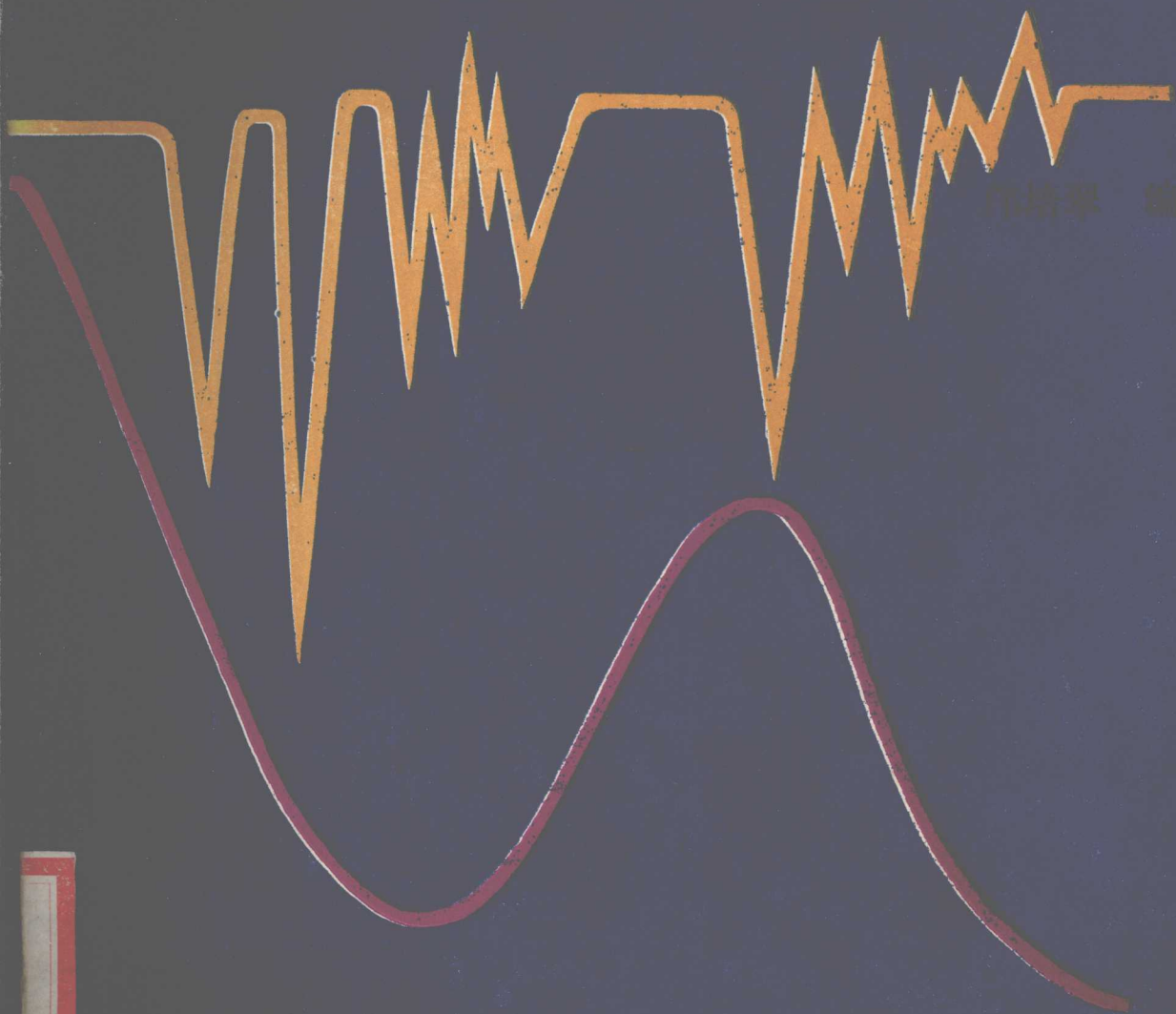


有机化合物 波谱分析



邱培翠 编

华中师范大学出版社

有机化合物波谱分析

邝培翠 编

张景龄 审定

波谱分析是测定有机化合物结构的重要手段，与经典的分析化学相比，具有准确、灵敏、快速等优点，广泛应用于化学、物理、生物、医药、农业、地质、环境等科学及生产部门。

本书包括红外光谱、核磁共振谱、质谱、紫外光谱、X射线衍射分析、激光拉曼光谱、顺磁共振谱、微波光谱、电子自旋共振谱等方面内容的新书尚不多见，因此，本书以较大的篇幅介绍这些方面的基础知识。

本书既有一定的深度，又便于自学。全书附有大量的插图、例题及习题，并附习题答案。

本书既可作为高等院校有机化合物波谱分析课程教材，也可供从事有机化学研究的科研人员和工程技术人员参考。

本书在编写过程中，主要参考了 D. L. Jaffe et al., Introduction to Spectroscopy (1978) 和周中成之《有机化合物的构造决定法》(1979) 等著作。1981年全稿完成后，蒙张耀祖教授、陈文治教授、王树文教授提出许多宝贵意见，经高张景龄教授审定，在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中，曾得到许多同志的帮助，谨此表示衷心的感谢。

华中师范大学出版社

地址：武汉市洪山区珞珈山

0005-1 电话

011 份多

有机化合物波谱分析

邝培翠 编

张景龄 审定

★ *

华中师范大学出版社出版

(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所发行

华中师范大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 15.125 字数 36.5 万

1986年11月第1版 1986年11月第1次印刷

印数 1—2000

统一书号 13406·06 定价 4.15 元

前 言

波谱分析是测定有机化合物结构的重要手段。与经典的分析方法相比，它具有快速、灵敏、准确等优点，而且样品用量少（一般只需几微克到20毫克），因而广泛地被应用于理、工、农、医、药学等科研及生产部门。

本书包括红外光谱、 ^1H -核磁共振谱、 ^{13}C -核磁共振谱、紫外光谱、质谱、综合解析等部分。考虑到近年来 ^{13}C -核磁共振谱在有机化合物结构鉴定中的重要性，而目前国内介绍这方面内容的新书尚不多见，因此，本书以较大的篇幅介绍 ^{13}C -核磁共振谱。

本书既有一定的深度，又便于自学，为了增加感性认识，达到学以致用目的，各章列有较多的谱图、例题及习题、并附习题答案。

本书既可作为高等院校有机化合物波谱分析课程教材，也可以作为有关科研人员和实际工作人员的参考读物。

本书在编写过程中，主要参考了D. L. Pavia et al, Introduction to Spectroscopy (1979) 和田中誠之，有機化合物の構造決定法 (1979) 等著作。1981年全稿完成后，蒙陈耀祖教授，陈世智和万学适副教授提出许多宝贵意见，最后请张景龄教授审定，在此表示衷心的感谢。

因编者水平所限，书中错误和遗漏之处在所难免，请读者予以指正。

编 者

目 录

第一章 红外光谱	1
§1-1 引言.....	1
§1-2 红外吸收过程.....	2
§1-3 红外光谱的作用.....	2
§1-4 振动形式.....	3
§1-5 键的性质和吸收频率.....	5
§1-6 红外光谱图.....	7
§1-7 红外分光光度计和样品的处理.....	8
§1-8 各类有机化合物的特征基团频率.....	9
一、烃.....	9
1. 烷.....	9
2. 烯.....	10
3. 炔.....	12
讨论.....	12
二、芳环.....	15
讨论.....	16
三、醇和酚.....	18
讨论.....	19
四、醚.....	20
讨论.....	21
五、羰基化合物.....	21
1. 影响羰基伸缩振动的因素.....	21
(1) 邻位取代基的影响.....	22
(2) 氢键.....	22
(3) 共轭效应.....	23
(4) 环大小的影响.....	23
2. 醛.....	23
讨论.....	24
3. 酮.....	24
讨论.....	25
4. 羧酸.....	26
讨论.....	27
5. 酯.....	27
讨论.....	30
6. 酰胺.....	32
讨论.....	32
7. 酰氯.....	33

目 录

讨论	33
8. 酸酐	33
讨论	34
六、胺	34
讨论	36
七、腈、异氰酸盐和亚胺	36
讨论	37
八、硝基化合物	37
讨论	38
§1-9 红外光谱的解析	38
§1-10 缺氢指数	41
习题	42
第二章 核磁共振氢谱	47
§2-1 基本原理	47
一、原子核的自旋及其磁性质	47
二、核磁共振现象	49
§2-2 弛豫过程	50
§2-3 化学位移和屏蔽	51
§2-4 核磁共振仪	53
§2-5 化学等价和积分曲线	54
§2-6 化学位移和影响化学位移的因素	55
1. 电负性	56
2. 杂化效应	56
3. 酸氢和氢键	57
4. 磁各向异性效应	57
5. 计算质子化学位移的经验公式	58
§2-7 自旋-自旋偶合	61
一、自旋-自旋偶合的起因	61
二、 $n+1$ 规律	63
§2-8 偶合常数	65
§2-9 磁等价核	66
§2-10 烯	70
§2-11 醇	71
§2-12 氮上质子:胺	72
§2-13 氢(^1H)和其他核的偶合	74
§2-14 二级分裂	75
§2-15 芳香化合物——取代的苯环	79
§2-16 远程偶合	81
§2-17 简化谱图的一些方法	82
§2-18 核 Overhauser 效应 (简称 NOE)	84

§2-19	核磁共振谱解析的大致程序	84
	习题	86
	附表	92
第三章	碳-13核磁共振谱	96
§3-1	概述	96
§3-2	测定方法	96
一、	脉冲傅立叶变换法	96
二、	各种测定法	97
1.	质子宽带去偶法	97
2.	偏共振去偶法	99
3.	门控去偶法	99
4.	反转门控去偶法	99
§3-3	化学位移	100
一、	烷烃	104
二、	烯烃	106
三、	炔烃	106
四、	芳烃	108
五、	羰基碳的化学位移	109
§3-4	偶合常数	110
§3-5	信号强度	111
§3-6	碳谱的解析	115
	习题	118
	附表	135
第四章	紫外光谱	135
§4-1	前言	135
§4-2	基本知识	135
一、	紫外光谱的产生和表示方法	135
二、	溶剂的选择	136
三、	在阐述紫外光谱中常用的几个术语	137
§4-3	有机化合物的特征吸收	137
一、	饱和碳氢化合物	137
二、	饱和的醇、醚、胺、硫化物和卤化物	137
三、	烯	140
四、	羰基化合物	145
五、	芳香族化合物	148
§4-4	应用	148
一、	在有机定量分析方面的应用	148
二、	在鉴定有机化合物结构方面的应用	148
	习题	150

第五章 质谱	152
§5-1 简介	152
§5-2 基本原理及仪器	152
§5-3 质谱	154
一、质谱的表示方法	154
二、质谱中离子的类型	155
1. 分子离子	155
2. 同位素离子	155
3. 碎片离子	156
4. 亚稳离子	156
§5-4 分子量的测定	157
§5-5 分子式的决定	159
一、利用同位素峰与分子离子峰相对强度决定分子式	159
二、测定化合物的精确分子量决定分子式	162
§5-6 各类有机化合物的质谱	163
一、烃类	165
二、醇和酚	170
三、醚	174
四、醛	175
五、酮	177
六、酯	179
七、羧酸	182
八、胺	182
九、某些氯化物和硫化物	184
1. 酰胺	184
2. 腈	185
3. 硝基化合物	185
4. 含硫化合物	186
十、含卤素的有机化合物	186
§5-7 质谱解析的程序	188
习题	190
附表	197
综合解析 例题及习题	205
各章习题答案	230
主要参考书目	234

第一章 红外光谱

§1-1 引言

自从赫芝用电磁振荡方法产生电磁波，并证明电磁波的性质和光的性质完全相同以后，物理学家们又做了许多实验，不仅证明光是电磁波，而且证明 X 射线 γ 射线等也都是电磁波。所有这些电磁波本质完全相同，只是波长或频率不同。按照波长或频率的次序排列成的谱，称为电磁波谱。在电磁波谱中，红外光谱 (IR) 与其他吸收光谱之间的关系表示在图 1-1 中。

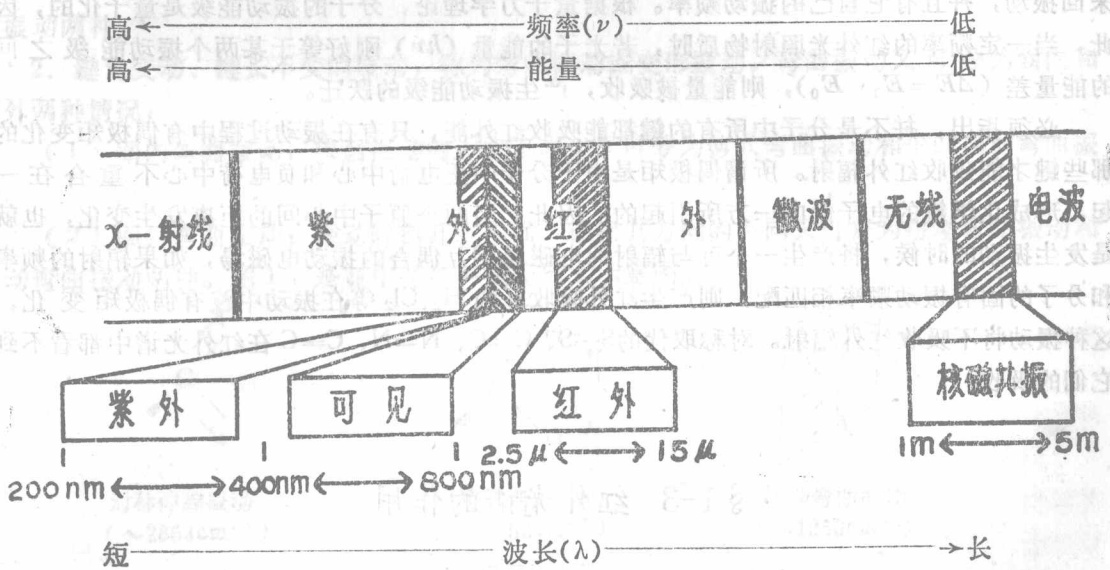


图1-1 红外光谱与其他吸收光谱的关系

任何一种波长的光，其波长 (λ) 和频率 (ν) 之间的关系为 $\nu = c/\lambda$ ， c 是光速。频率的单位是周/秒或赫 (Hz)，它表示在一秒钟的时间内经过某一点的波的个数。表示光波波长的单位很多，它们的换算关系是：

$$1 \text{ 纳米}(\text{nm}) = 10^{-3} \text{ 微米}(\mu) = 10^{-7} \text{ 厘米}(\text{cm}) = 10 \text{ 埃}(\text{\AA})$$

在红外光谱中频率用波数 ($\bar{\nu}$) 表示，波数是指每厘米距离中通过波的个数。波数是波长的倒数 ($\bar{\nu} = 1/\lambda$)。红外光谱图的上下两个横坐标分别用波长 (以 μ 为单位) 和波数 (以 cm^{-1} 为单位) 标记。两种单位的换算关系如下：

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu)} \quad (1-1)$$

光具有两重性，即波动性和粒子性。从粒子性的角度看，光是由称为光子的一粒种子组成的。每一种频率的光子的能量 (E) 可以用数学式表示为： $E = h\nu$ 。式中 h 为普朗克 (Plank) 常数。

不同频率的电磁波所具有的能量不同，可以引起分子内各种不同能级间的跃迁，这些跃迁具有量子化的特征。分子中电子能级之间的能量差最大，能级间的跃迁需要较大能量的光子来激发，所以它的吸收出现在紫外或可见光区。振动能级间的能量差次之，振动能级间的跃迁需要吸收较长波长的光，振动光谱出现在中红外区 (波长 $2.5\mu \sim 15\mu$)。转动能级间能量差更小，纯转动光谱一般在远红外区出现。无线电波能量最小，在 $1 \sim 5m$ 波长范围的无线电波能引起核自旋能级的跃迁而产生核磁共振谱。

§ 1-2 红外吸收过程

组成分子的原子不是固定不动的，它是在不断地振动。例如双原子分子，原子沿着价键来回振动，并且有它自己的振动频率。根据量子力学理论、分子的振动能级是量子化的，因此，当一定频率的红外光照射物质时，若光子的能量 ($h\nu$) 刚好等于某两个振动能级之间的能量差 ($\Delta E = E_1 - E_0$)，则能量被吸收，产生振动能级的跃迁。

必须指出，并不是分子中所有的键都能吸收红外能，只有在振动过程中有偶极矩变化的那些键才能吸收红外辐射。所谓偶极矩是由于分子中正电荷中心和负电荷中心不重合在一起，形成化学键的电子偏向一方所引起的。因此，当两个原子中心间的距离发生变化，也就是发生振动的时候，将产生一个可与辐射的电磁场相互偶合的振动电磁场，如果辐射的频率和分子的固有振动频率相匹配，则产生红外吸收。象 H_2 、 Cl_2 等在振动中没有偶极矩变化，这种振动将不吸收红外辐射。对称取代的 $S-S$ 、 $C=C$ 、 $N=N$ 、 $C=C$ 在红外光谱中都看不到它们的吸收。

§ 1-3 红外光谱的作用

每个不同类型的键有不同的振动频率，并且在两个不同的化合物中，即使有相同类型的键，但化学环境并不相同，所以不同结构的分子，一般没有完全相同的红外光谱。因此运用红外光谱可以确定两个化合物是否相同。

红外光谱另一个重要的作用是它可以比较可靠地鉴定 $-OH$ 、 $>NH$ 、 $-COOR$ 、 $-CONH_2$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $>C=C<$ 、 $>C=O$ 、 $-NO_2$ 等官能团。这些官能团都有着自己独特的红外吸收区域，分子的其它部分对其吸收位置的变化仅有较小的影响。例如在 $3000 \pm 150cm^{-1}$ 波数范围内的吸收几乎总是由于分子中 $C-H$ 键引起的； $1700 \pm 100cm^{-1}$ 波数范围内的吸收，通常表明分子中存在 $C=O$ 。图 1-2 表示不同类型的键在红外光谱中出现的范围。

波长 (μ)

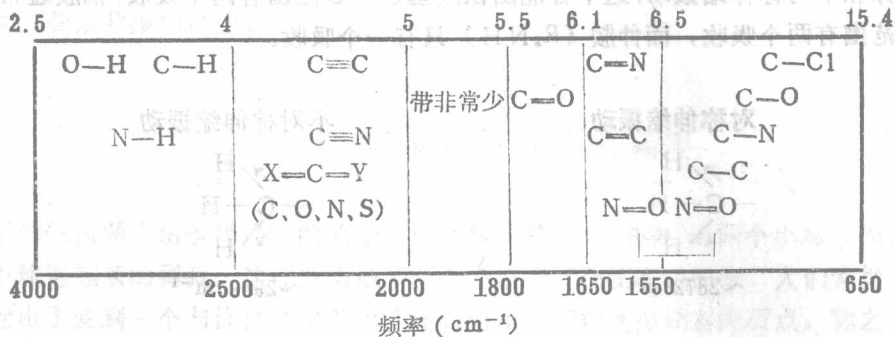


图 1-2 各类键的吸收范围

§ 1-4 振动形式

有机化合物分子中各种化学键的振动形式，大体可分为两种类型。

1. 键长变动、键角不变的振动，称为伸缩振动，伸缩振动又分对称伸缩振动和不对称伸缩振动两种。

2. 键角变动、键长不变的振动，称为弯曲振动或变形振动。弯曲振动又可分为面内和面外两种情况：

(1) 面内弯曲振动：根据振动的方式不同，又可分为剪式弯曲振动和平面摇动弯曲振动。

(2) 面外弯曲振动：振动时离开纸平面，根据其方向的不同又可分为扭动弯曲振动和摆动弯曲振动两种。图 1-3 是亚甲基各种振动形式示意图。

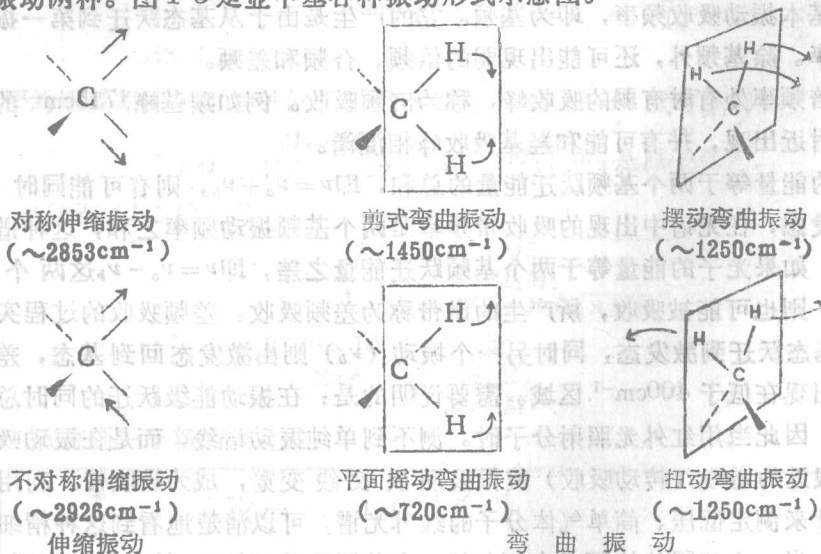
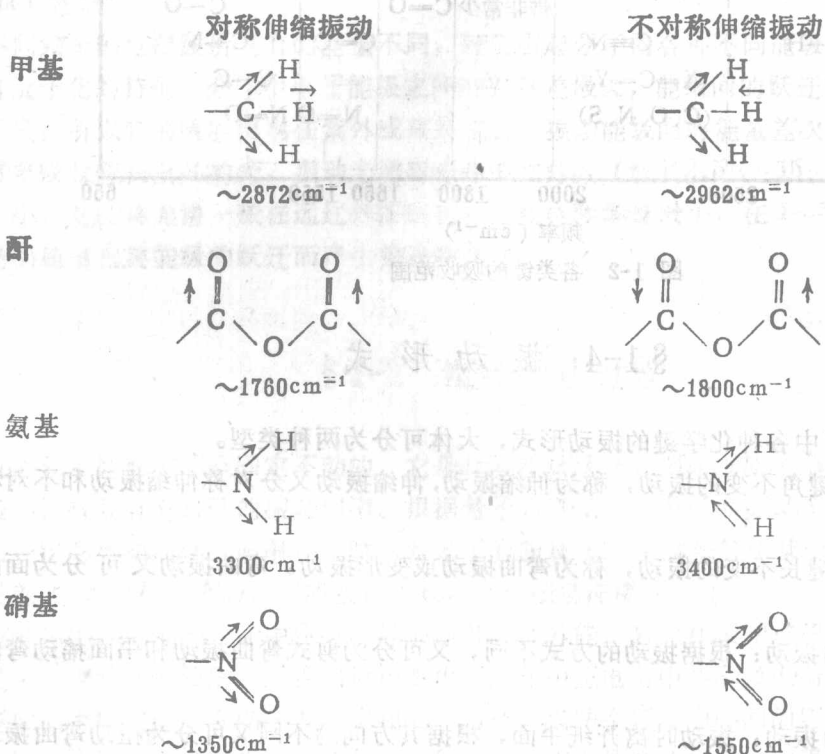


图 1-3 亚甲基各种振动形式示意图

不对称伸缩振动频率比对称伸缩振动频率高，对称伸缩振动频率比弯曲振动频率高。

凡含有两个以上相同原子的基团都有对称和不对称振动形式。如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 。甲基对称伸缩振动频率 $\sim 2872\text{cm}^{-1}$ 和不对称伸缩振动频率 $\sim 2962\text{cm}^{-1}$ 。

羰基因为对称和不对称伸缩振动, 这个官能团在羰基C—O范围有两个吸收。伯胺通常在N—H伸缩振动范围有两个吸收, 而仲胺 (R_2NH) 只有一个吸收。

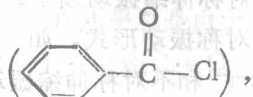


以上都是基本振动吸收频率, 即为基频。它的产生是由于从基态跃迁到第一振动激发态的红外吸收频率。除基频外, 还可能出现弱的倍频、合频和差频。

在基频两倍频率处有时有弱的吸收峰, 称为倍频吸收。例如羰基峰1715cm⁻¹的倍频吸收可在3430cm⁻¹附近出现, 并有可能和羟基吸收峰相混淆。

如果光子的能量等于两个基频跃迁能量的总和, 即 $\nu = \nu_a + \nu_b$, 则有可能同时激发两个基频振动到激发态, 在光谱中出现的吸收带频率是两个基频振动频率之和, 这种谱带称为合频吸收。同样, 如果光子的能量等于两个基频跃迁能量之差, 即 $\nu = \nu_a - \nu_b$, 这两个振动也存在着相互作用, 则也可能被吸收, 所产生的谱带称为差频吸收。差频吸收的过程实际上是一个振动(ν_a)由基态跃迁到激发态, 同时另一个振动(ν_b)则由激发态回到基态, 差频吸收强度很弱, 一般出现在低于400cm⁻¹区域。需要说明的是: 在振动能级跃迁的同时总伴随有转动能级的跃迁, 因此当用红外光照射分子时, 测不到单纯振动谱线, 而是在振动吸收线的附近有多根相隔很近的谱线(转动吸收)使得振动吸收线变宽, 成为吸收带。利用高分辨的红外分光光度计来测定低压、简单气体分子的红外光谱, 可以清楚地看到这种精细结构。

费米共振: 当一个基团的倍频或合频与另一个基团的基频相近, 并且具有相同的对称性, 由于发生相互作用, 使弱的倍频或合频谱带明显地增强或谱带发生分裂。这种现象称为费米

共振。例如苯甲酰氯() , 羰基的伸缩振动频率为1773cm⁻¹和1736cm⁻¹,

这是由于羰基的伸缩振动频率 1774cm^{-1} 与苯基碳和羰基碳的弯曲振动频率($880\sim 860\text{cm}^{-1}$)的倍频发生费米共振而产生。

§ 1-5 键的性质和吸收频率

分子内任何两个由价键连结的原子，可看作质量为 m_1 和 m_2 的两个小球。而价键则看作将这两个球连起来的弹簧，这样便构成了一个谐振子（在宏观现象中，人们常把一个在平衡位置附近由于受到一个与位移成比例的恢复力的作用而往复振动着的质点，称之为谐振子）。谐振子的振动频率，根据虎克定律：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-2)$$

式中， $\bar{\nu}$ 是波数； c 是光速； K 是力常数（单键的力常数为 5×10^5 达因/cm，双键和三键的力常数分别是单键的二倍和三倍）； μ 是折合质量。

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-3)$$

式中， m_1 、 m_2 分别为两个原子的质量（克）。

运用(1-2)式可计算红外光谱中谱带的大致位置，如计算C—H伸缩振动频率：

$$\text{C原子质量} = \frac{12}{6.02 \times 10^{23}} = 19.9 \times 10^{-24} \text{克}$$

$$\text{H原子质量} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} = 1.66 \times 10^{-24} \text{克}$$

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{19.9 \times 10^{-24} + 1.66 \times 10^{-24}}} \\ &= 2993 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

若原子的质量用原子质量单位（AMU）表示，则(1-3)式可改写为：

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2) \times 6.02 \times 10^{23}} \quad (M_1, M_2 \text{ 是原子量}) \quad (1-4)$$

把(1-4)式代入(1-2)式得：

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) \times 6.02 \times 10^{23}}}} \\ &= \frac{7.76 \times 10^{11}}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2}} \\ &\quad \frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2} \end{aligned}$$

代入 π 和 c 值得到一个新的表达式：

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) &= 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \\ \mu &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \end{aligned} \quad (1-5)$$

K ：力常数，达因/cm。

计算C=C键和C—D键伸缩振动频率。

(1-5) C=C 键: $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ 达因/cm}$$

$$\mu = \frac{M_c M_c}{M_c + M_c} = \frac{12 \times 12}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (实验值为 } 1650 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

芳香酮 C=O 键: $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

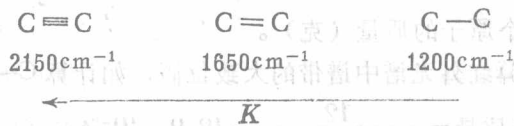
$$K = 5 \times 10^5 \text{ 达因/cm}$$

$$\mu = \frac{M_c M_D}{M_c + M_D} = \frac{12 \times 2}{12 + 2} = 1.71$$

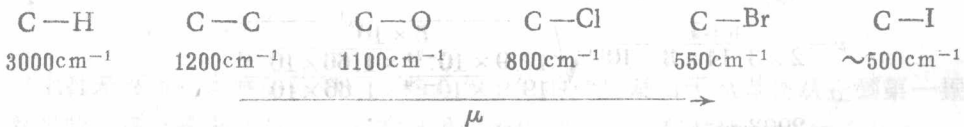
$$(9-1) \quad \bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (实验值为 } 2206 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

由 (1-5) 式可看出凡影响 K 和 μ 的因素, 都将影响振动频率。

1. 较强的键有较大的力常数, 因而有较高的振动频率。原子的质量越大, 振动频率越低。在相同两个原子之间, 三键比双键强, 双键比单键强, 其振动频率:



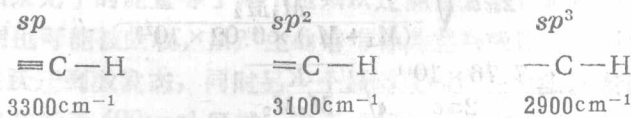
C-H 伸缩振动吸收大约为 3000 cm^{-1} 。当与碳原子相连的不是 H, 而是质量较大的原子, 由于 μ 增大, 振动频率变低。如:



2. 弯曲振动比伸缩振动容易, 力常数 K 比较小。



3. 杂化影响力常数, 键的强度按照 $(sp-s) > (sp^2-s) > (sp^3-s)$ 递减。实际观察的 C-H 伸缩振动频率:



4. 共振的影响: 例如酮分子中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率为 1715 cm^{-1} , 当有一个双键与它共轭时, 吸收频率在 $1675 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$, 这是因为共振使 $\text{C}=\text{O}$ 键伸长, 使它具有较多的单键性质, 力常数 K 减小, 吸收移向低波数。



§ 1-6 红外光谱图

当用一束具有连续波长的红外光照射一物质时，该物质的分子就要吸收一部分光能，变为分子的振动能和转动能。若将其透过的光用单色器进行色散，就可得到一暗条的谱带。如果以波长或波数为横坐标，以百分吸收率或透光率为纵坐标，把这谱带记录下来，就得到了该物质的红外光谱图。图 1-4 是甲基异丙基酮的红外光谱。在光谱的中间位置有一个强吸收，它是 C=O 键吸收产生的，羰基 C=O 除它的特征吸收位置外，这个峰的形状和强度也具有特征性。当两个不同类型的键吸收频率有重叠时，可以用形状和强度加以区分。例如，C=O 和 C=C 键的红外吸收范围：

C=O 1850~1630 cm^{-1}

C=C 1680~1620 cm^{-1}

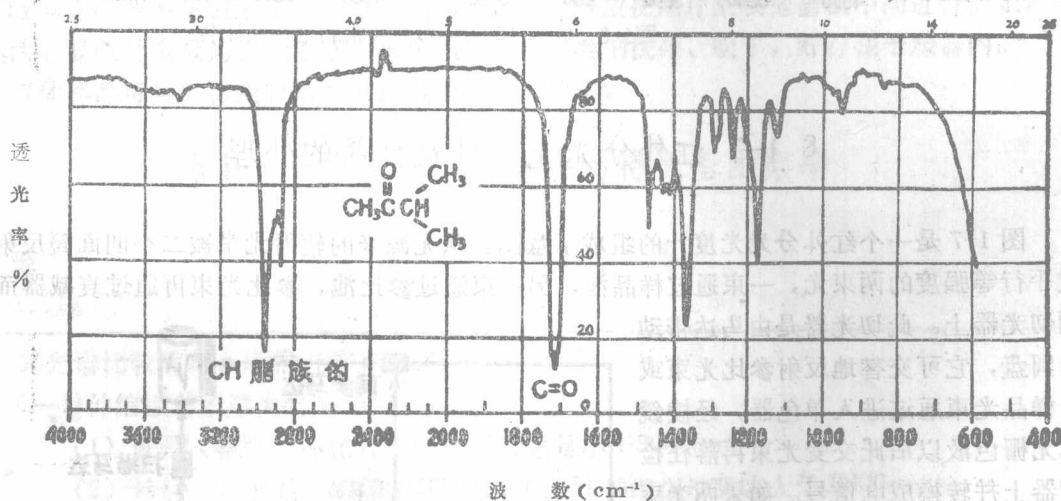


图 1-4 甲基异丙基酮的红外光谱 (液膜法)

由于 C=O 键是强吸收，而 C=C 键吸收比较弱，如图 1-5。因此，若在波数 1670 cm^{-1} 处有一强吸收，就不应该认为是 C=C 键，如果这个峰比较弱，也不应该认为是 C=O 的吸收。

又如 N-H 和 O-H 的红外吸收范围也有重叠的情况：

O-H 3650~3200 cm^{-1}

N-H 3500~3300 cm^{-1}

N-H 吸收通常有一或二个尖而强度比较弱的吸收带，而 O-H 当它的吸收在 N-H 的吸收区域时，通常有一个宽的吸收峰。而且伯胺在这个区域有两个吸收，而纯的醇只有一个吸收峰 (图 1-6)。

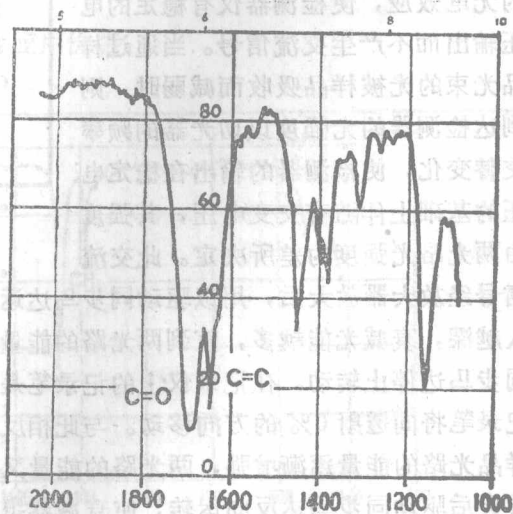


图 1-5 C=O 和 C=C 吸收带强度的比较

因此，当我们看一张红外光谱图时，除注意吸收频率外，也应该注意吸收峰的形状和强度。在读有机化学文献时常看到表示吸收强度的符号：s(强)、m(中)、w(弱)、b(宽)、sh(肩状吸收峰)。

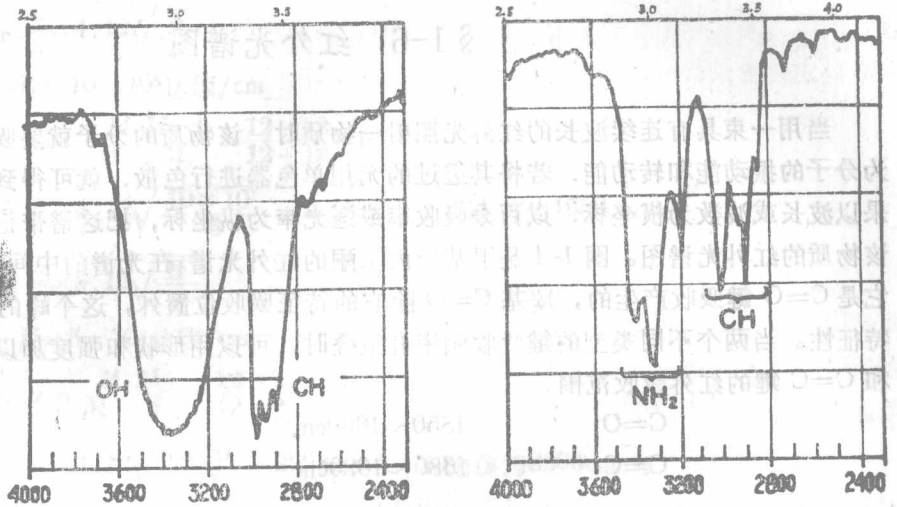


图1-6 O—H和N—H吸收带的形状的比较

§ 1-7 红外分光光度计及样品的处理

图1-7是一个红外分光光度计的组成示意图。从光源来的辐射光束被二个凹面镜反射成平行等强度的两束光，一束通过样品池，另一束通过参比池，参比光束再通过衰减器而射到切光器上。此切光器是由马达带动的圆盘，它可交替地反射参比光束或让样品光束通过进入单色器，经棱镜或光栅色散以后此交变光束再落在检测器上并转换成电信号。如果两光束的强度相等，则在检测器上产生相等的光电效应，使检测器仅有稳定的电压输出而不产生交流信号。当通过样品光束的光被样品吸收而减弱时，则到达检测器的光强度以切光器的频率交替变化，使检测器的输出在稳定电压的基础上伴随有交变电压，其强度由两光路光强度的差所决定。此交流

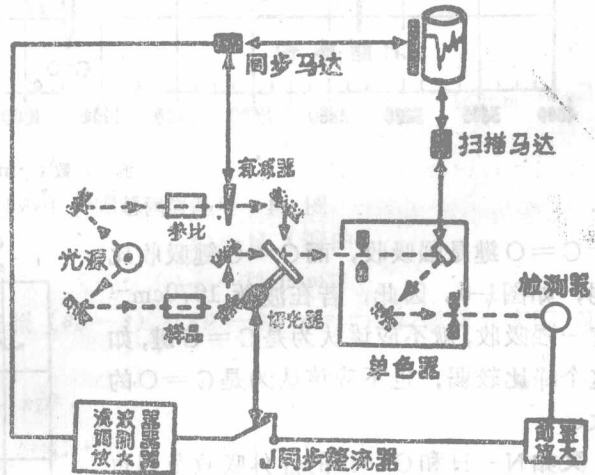


图1-7 双光束分光光度计示意图

信号经放大器放大后，用以驱动同步马达运转，使一个衰减器插入参比光路以降低其光能，插入越深，衰减光能越多，直到两光路的能量趋于平衡为止。这时检测器没有交流信号输出，同步马达停止转动。在记录仪上的记录笔是和衰减器连动的。在衰减器插入参比光路的同时记录笔将向透射0%的方向移动。与此相反，当进一步扫描到超过吸收最大的波数位置时，样品光路的能量逐渐增强，两光路的能量又变得不平衡，则检测器产生相反的交流信号，经放大后驱动同步马达反向运转，使衰减器退出参比光路，记录笔也相应向透射100%的方向移动，完成对一条吸收谱带的记录。很明显，参比光路中衰减器所削弱的能量，就是样品所

吸收的能量。因此如果记录笔和衰减器作同步运动，就可直接记下样品的吸收百分率。

波数的扫描是靠扫描马达转动波数凸轮，进而控制光栅的转角，使色散的单色光按波数依次通过出射狭缝到达检测器。扫描马达同时使记录纸同步等速移出。当把各种频率的光依次逐个扫描完时，样品在这一区域吸收也就全部描绘出来了，得到一张红外光谱图。

样品的处理：

红外光谱测定所需样品一般为1—10mg。样品在测定前应进行一定的处理。首先样品纯度应在95%以上，其次样品应干燥，防止和减少吸收池板被侵蚀。通常是将样品放在盛有五氧化二磷的真空干燥器中，干燥24小时。

固体样品有三种处理方法：(1) 配成溶液；(2) 与饱和烃如医用石蜡油研成糊状，装入两片吸收池窗板中进行测定；(3) 与粉状溴化钾压片。溴化钾压片法是固体样品应用最广的方法。一般用1—2 mg 样品，与200mg溴化钾压制成片，可避免溶剂干扰。

液体样品若不配成溶液，一小滴就够了，可直接放在两片吸收池窗板中间进行测定，叫液膜法。吸收池窗板为岩盐制成。每次用完后，以溶剂洗净、吹干，贮存在干燥器内。

气体样品可用气体吸收池，其厚度为1至30厘米。

§ 1-8 各类有机化合物的特征基团频率

一、烃

1. 烷

其光谱比较简单，通常只有几个峰。

C—H伸缩振动频率大约为 3000cm^{-1} 左右。

(1) 烷烃（除张力环化合物外）吸收总是小于 3000cm^{-1} ；

(2) 烯烃、芳香烃、炔烃和环丙烷，C—H 伸缩振动吸收大于 3000cm^{-1} 。

CH_2 亚甲基有一个特征吸收 $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ ；

CH_3 甲基有一个特征吸收 $\sim 1375\text{cm}^{-1}$ ；

C—C 伸缩振动吸收对于鉴定结构没有太大的应用价值。

例：正癸烷（图1-8）和环己烷（图1-9）。

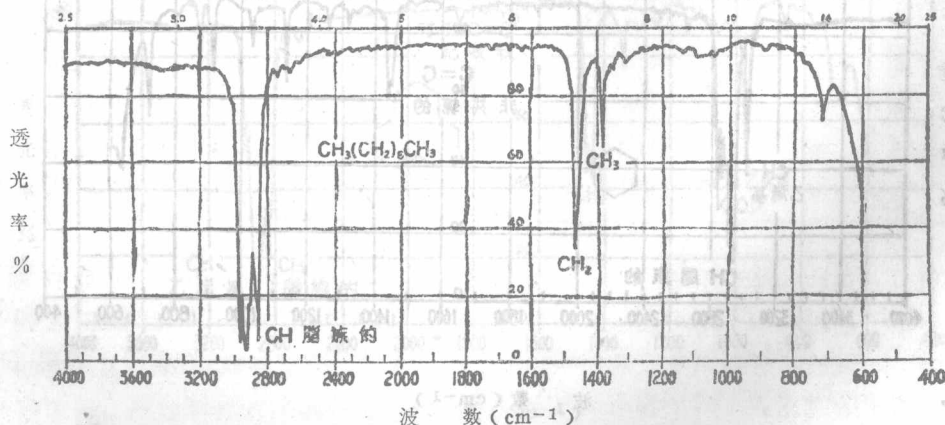


图1-8 正癸烷的红外光谱（液膜法）