

---

# 分子结构分析

● 周永洽 编著

● 化学工业出版社

---

# 分子结构分析

周永治 编著

化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书系统论述了四大谱——振动光谱、电子吸收光谱、磁共振波谱（包括核磁共振和电子自旋共振）、质谱的基本原理及其在分子结构分析中的应用。本书强调基本思路和概念的介绍，避免过多的数学推导，以较多篇幅讨论光谱变化与结构变化的关系，因而有较强的实用性和可读性，可以满足大量日常结构分析工作的需要。本书的读者对象是大学化学类各专业的高年级学生、硕士和博士研究生、教师和广大化学科研人员。本书可以用作教材，也适合自学和用作参考书。

## 分 子 结 构 分 析

周永洽 编著

责任编辑：叶铁林

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $21 \frac{1}{4}$ 字数585千字

1991年1月第1版 1991年1月北京第1次印刷

印 数 1—1,830

ISBN 7-5025-0659-4/0·21

定 价14.40元

# 前 言

本书系统论述四大谱——振动光谱、电子吸收光谱、磁共振波谱(包括核磁共振和电子自旋共振)、质谱的基本原理及其在分子结构分析中的应用,旨在为大学化学类各专业的高年级学生、硕士和博士研究生、教师和广大化学科研人员提供一本实用性的参考书。

结构分析是利用现代物理技术解决化学问题的一个化学分支,它涉及广泛的学科。不介绍足够的原理,只是堆砌一大堆实例,或限于利用“标准谱”解决化合物的结构鉴定,显然难以满足许多科研工作的需要,也无助于读者的继续学习。相反,如果满纸都是公式,写成属于物理学分支的光谱学或波谱学的某种简写本,或过多讨论作为分子结构理论基础的量子化学,显然也是不妥的。各种结构分析方法的原理有许多是相通的,但它们又各有自己的特点和适用范围。不可能只利用一种方法去解决所有可能碰到的问题。结构分析的成效极大地依赖于能否选择最适合的方法,取得最有说服力的证据。从这个意义上说,讨论结构分析的书籍理应同时介绍多种谱方法,而不应限于介绍一种谱方法,否则在学习上难收触类旁通之效。同时,在介绍足够和适度的原理之后,还应尽可能深入地讨论结构变化和光谱变化的关系,以便在观察到光谱变化时,能作出简单明了的化学上有用的解释,这正是大量日常结构分析工作要求解决的问题,这也是此书编写的宗旨。

本书的部分内容曾印成讲义作为研究生课程和其他有关人员的教材多次应用,基本上可以满足有关科研工作的需要,取材适当,实用性较强。

本书不仅可作为教材,同时也可作为自学参考书。正因为这样,对于涉及较多理论的部分,本书总是尽力避免过多繁复的推导,而着力于讲清思路、概念和具体的演算步骤。为便于自学,除

正文中的实例外，还附了若干例题，只有第五、第六两章因尚少简明的范例而例题较少。

本书的第一章介绍结构分析的一般原理，说明谱线位置、数目、强度、形状这些实验参数中包含的结构信息。第二和第三两章常被统称为分子光谱，这两章均以较大篇幅介绍了较少被注意的对过渡金属配位化合物的应用。随后三章介绍了磁共振波谱。对于核磁共振，除介绍常规应用外，还概要介绍了实验技术，这对于有效地应用NMR是极其重要的，专章介绍的顺磁性物种的NMR是一个越来越引人注意的研究领域。对于ESR，本书避免采用更复杂的分子轨道理论的处理途径，可能有助于提高介绍的实用性。质谱至今还主要被应用于有机化合物，本书也以此为介绍重点，同时还涉及无机物应用中的一些问题。

作者涉足结构分析完全出于申泮文教授的推荐和引导，从讲义到成书始终得到了他的关怀和指导，谨向他致以最诚挚的感谢。支持和鼓励本书编写工作的同行很多，不能一一列举，借此也向他们一并致谢。对于应用本书的读者，作者竭诚希望能对书中不妥之处提出批评指正。

周永洽

1987.11. 于南开大学

# 目 录

前言 .....	1
<b>第一章 导论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 分子和分子结构 .....	1
1.2 电磁波 .....	2
1.3 能级 .....	5
1.4 跃迁和能级集居数 .....	8
1.5 选律 .....	10
1.6 线型和线宽 .....	12
<b>第二章 振动光谱 .....</b>	<b>16</b>
2.1 引言 .....	16
2.2 双原子分子的振动和转动 .....	19
2.2.1 转子模型 .....	19
2.2.2 振子模型 .....	27
2.2.3 双原子分子的红外振-转光谱 .....	33
2.3 简正振动 .....	40
2.3.1 $3n-5$ 或 $3n-6$ 规则 .....	41
2.3.2 简正坐标和简正振动 .....	41
2.3.3 分子对称性 .....	45
2.3.4 简正振动分类 .....	52
2.3.5 选律 .....	57
2.3.6 对称坐标 .....	64
2.3.7 简正坐标分析 .....	69
2.4 振动光谱的解释和应用 .....	73
2.4.1 倍频、组频、差频 .....	74
2.4.2 配位效应 .....	77
2.4.3 晶态效应 .....	83
2.4.4 多原子分子的气体谱 .....	85
2.4.5 特征频率 .....	88

2.4.6	Fermi共振和振动偶合 .....	95
2.4.7	偏振分析 .....	96
2.4.8	共振Raman光谱 .....	102
2.4.9	基质隔离 .....	103
2.4.10	远红外光谱 .....	105
<b>第三章</b>	<b>电子吸收光谱 .....</b>	<b>107</b>
3.1	引言 .....	107
3.2	基本原理 .....	108
3.2.1	电子势阱 .....	108
3.2.2	Franck-Condon原理 .....	112
3.2.3	分子光谱项 .....	115
3.2.4	选律 .....	123
3.3	简单分子的光谱 .....	127
3.3.1	概述 .....	127
3.3.2	氮和氧的光谱 .....	131
3.3.3	跃迁的简化标记 .....	134
3.3.4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 .....	136
3.3.5	$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....	136
3.3.6	电荷转移跃迁 .....	144
3.3.7	振动分析 .....	146
3.4	过渡金属络合物的光谱 .....	152
3.4.1	概述 .....	152
3.4.2	自由离子光谱项 .....	154
3.4.3	晶体场光谱项 .....	159
3.4.4	晶体场参数 .....	165
3.4.5	光谱项图 .....	178
3.4.6	$d^n$ 离子的中心离子谱带 .....	183
3.4.7	非经典络合物的中心离子谱带 .....	204
3.4.8	谱带强度和半高宽度 .....	213
3.4.9	晶体场参数的计算 .....	216
3.4.10	电荷转移谱带 .....	222
3.4.11	偏振分析 .....	228

<b>第四章 核磁共振波谱</b> .....	<b>231</b>
4.1 引言 .....	231
4.2 基本原理 .....	232
4.2.1 磁场中的一个孤立原子核 .....	232
4.2.2 核磁共振条件 .....	238
4.2.3 原子核系综的NMR .....	240
4.2.4 Bloch方程 .....	246
4.2.5 两种NMR方式 .....	250
4.3 化学位移 .....	252
4.3.1 引言 .....	252
4.3.2 定义 .....	253
4.3.3 机理 .....	255
4.3.4 $^1\text{H}$ 化学位移 .....	257
4.3.5 其它核的化学位移 .....	265
4.3.6 介质效应 .....	270
4.4 偶合常数和NMR谱 .....	273
4.4.1 引言 .....	273
4.4.2 机理 .....	273
4.4.3 一级分析 .....	277
4.4.4 偶合常数的应用 .....	282
4.4.5 NMR谱的分类和解析 .....	293
4.4.6 化学交换和四极矩核的影响 .....	299
4.5 弛豫过程 .....	300
4.5.1 引言 .....	300
4.5.2 机理 .....	300
4.5.3 弛豫时间的测量 .....	309
4.5.4 结构研究 .....	313
4.6 实验技术 .....	315
4.6.1 引言 .....	315
4.6.2 双共振的主要类型 .....	316
4.6.3 NOE .....	317
4.6.4 自旋去偶 .....	319



4.6.5	门控去偶.....	323
4.6.6	固体“高分辨率”谱.....	325
4.6.7	二维FT-NMR .....	327
4.6.8	液晶溶剂和手征性溶剂.....	329
4.7	动态NMR .....	332
4.7.1	引言.....	332
4.7.2	两个位置间的交换.....	334
4.7.3	多个位置间的交换.....	337
<b>第五章</b>	<b>电子自旋共振波谱 .....</b>	<b>346</b>
5.1	引言.....	346
5.2	基本原理.....	348
5.2.1	ESR条件.....	348
5.2.2	超精细偶合.....	350
5.2.3	各向异性超精细偶合.....	358
5.2.4	各向异性 $g$ 因子.....	364
5.2.5	精细偶合.....	376
5.2.6	非定向试样.....	337
5.2.7	谱线形状.....	388
5.3	自由基研究.....	393
5.3.1	超精细偶合机理.....	393
5.3.2	单晶基质中的自由基.....	401
5.3.3	溶液中的自由基.....	419
5.3.4	固体中的随机取向自由基.....	437
5.4	三重态研究.....	449
5.4.1	单晶研究.....	449
5.4.2	溶液玻璃中的无序分子.....	455
5.4.3	三重态激子.....	458
5.5	过渡金属络合物研究.....	463
5.5.1	引言.....	463
5.5.2	$g$ 张量的计算.....	665
5.5.3	超精细偶合分析.....	480
5.5.4	精细偶合分析.....	487

5.5.5 ESR谱的解释	489
<b>第六章 顺磁性分子的核磁共振</b>	<b>500</b>
6.1 引言	500
6.2 基本原理	501
6.2.1 简单顺磁体系的NMR	501
6.2.2 假接触位移	504
6.2.3 接触和假接触贡献的分离	507
6.3 接触位移的分析	510
6.3.1 自旋密度	510
6.3.2 自旋离域和自旋极化	511
6.3.3 金属-配位体共价性	521
6.4 结构研究	526
6.4.1 一般应用	527
6.4.2 构象分析	534
6.4.3 位移试剂和弛豫试剂	541
<b>第七章 质谱</b>	<b>545</b>
7.1 引言	545
7.2 基本原理	545
7.3 元素组成	550
7.3.1 同位素簇	550
7.3.2 分子离子	556
7.4 质谱化学	560
7.4.1 概述	560
7.4.2 单分子离子分解	561
7.4.3 影响离子丰度的基本因素	562
7.4.4 介稳离子	576
7.4.5 有机质谱反应分类	581
7.4.6 含金属离子的裂解	606
7.5 分子结构的推断	617
7.5.1 初步考察	617
7.5.2 低质量离子系	620
7.5.3 特征离子	620

7.5.4 辅助技术.....	624
附录 I 基本物理常数 .....	627
附录 II 关于单位制 .....	628
附录 III 化学上重要点群特征标表 .....	631
附录 IV 直积表 .....	654
附录 V 简并振动模式的各级振动态 .....	657
主要参考书目 .....	658
索引 .....	659

# 第一章 导 论

## 1.1 分子和分子结构

直到本世纪初，一个优秀的化学家可能还不相信当真存在着分子。十九世纪中叶后发展起来的有机分子结构理论，在建立分子概念方面起了先驱作用。但是，在这一理论中，结构只是一种假说，全部证据都是间接的。例如，苯分子被看作是碳原子组成的规则六角形，每个碳原子还各同一个氢原子结合。这一优美的结构模型可以方便地说明苯的组成，苯取代物的数目、和若干其它简单的化学事实。但是，如果问，苯分子中的原子是不是确实这样排列的，可能会被看作一个怪问题。因为，没有一个人曾经看见过分子，而且当时的人可能普遍相信分子如果存在也是看不见的。正因为这样，Ostwald直到1907年还在著书立说否定原子、分子的存在，他的这种极端的观点是和当时分子结构理论的发展水平有关系的。

第一批关于分子结构的直接证据是用物理方法取得的。1913年英国物理学家Bragg在德国人Laue的工作基础上用X-射线衍射法测定了氯化钠和氯化钾的晶体结构；1928年印度人Raman发现了Raman散射现象，奠定了Raman光谱的基础；1929年荷兰物理学家Debye提出分子偶极矩的概念及其测定方法；质谱法经过英国人Thomson和Aston等人的工作也在20年代趋于实用。可以说，分子结构分析的理论和方法是从本世纪20年代开始发展的，是现代物理技术应用於化学研究的結果，而其中的许多技术直到60年代才臻于成熟。

在结构分析中，分子被看作一个孤立的实体，它由有限数原子结合而成。这样的分子，在气态是存在的，至少在理论上是容许存在的。把这个定义应用于固态，对许多物质（尤其是有机小分子）

仍然大体适用，因为这些物质的分子在晶体中仍然保持为结晶单元，而且受晶体环境的影响甚小。但是，许多无机物是离子化合物，它们在固态根本不存在上述意义下的分子。在液态和溶液中，事实上存在着类似的情况，在某些方面可能还更加复杂。正因为这样，分子结构及其测定结果是和物质的存在形态有关的。在报道结构分析结果时，应该说清楚分析时的条件，有时甚至需要说明“结构”一词的具体含义。

“结构”的经典含义是指几何结构，是指分子构型（对称性）、键长、键角等等；几何结构的完全测定要求确定分子中各原子的位置或坐标。在量子化学发展以后，结构的观念逐步发生变化。分子中原子的成键关系（包括局部结构）和分子的电子状态及能量（即电子结构）在化学中和结构分析中都显得日益重要。如今，除少数测定分子几何结构的专业工作外，大量日常的结构分析工作是结合各种化学工作进行的。它们汇集各种结构信息，为化学反应的历程，为物种的变化和鉴定，为各种理论预测和计算结果，提供观察手段，数据和证据（直接的和间接的）。离开了结构分析，许多现代化学工作就无法进行。

## 1.2 电 磁 波

现代结构分析中，应用最广的是四大谱（振动光谱、电子吸收光谱、磁共振波谱、质谱）。其中，除质谱外，都以电磁波与物质的相互作用为基础。因此，我们需要首先讨论电磁波。

电磁波又称电磁辐射。振荡着的电场分量和磁场分量都垂直于波的传播方向，它们在波的任何一点处都互相垂直。这种波称为横波。如果电场分量和磁场分量的振荡都被限制在一个平面内（例如分别在  $x-z$  平面和  $y-z$  平面内），称平面偏振波（图 1-1）。非偏振的电磁波可以看作由偏振平面各不相同的平面偏振波叠加而成。波上电场或磁场振荡相位相同的两点间距离称为波长  $\lambda$ ，在一秒钟内振荡的次数称为频率  $\nu$ （单位 Hz），它们的乘积就是光速  $c$  ( $c =$

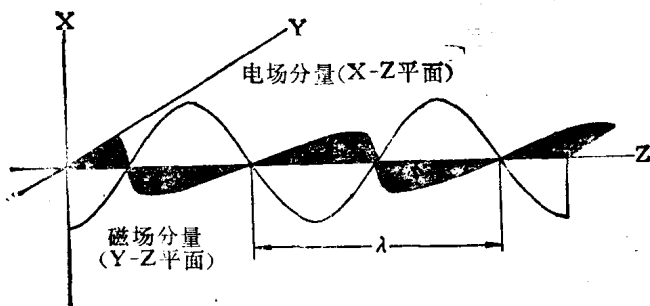


图 1-1 平面振动波的电场分量和磁场分量

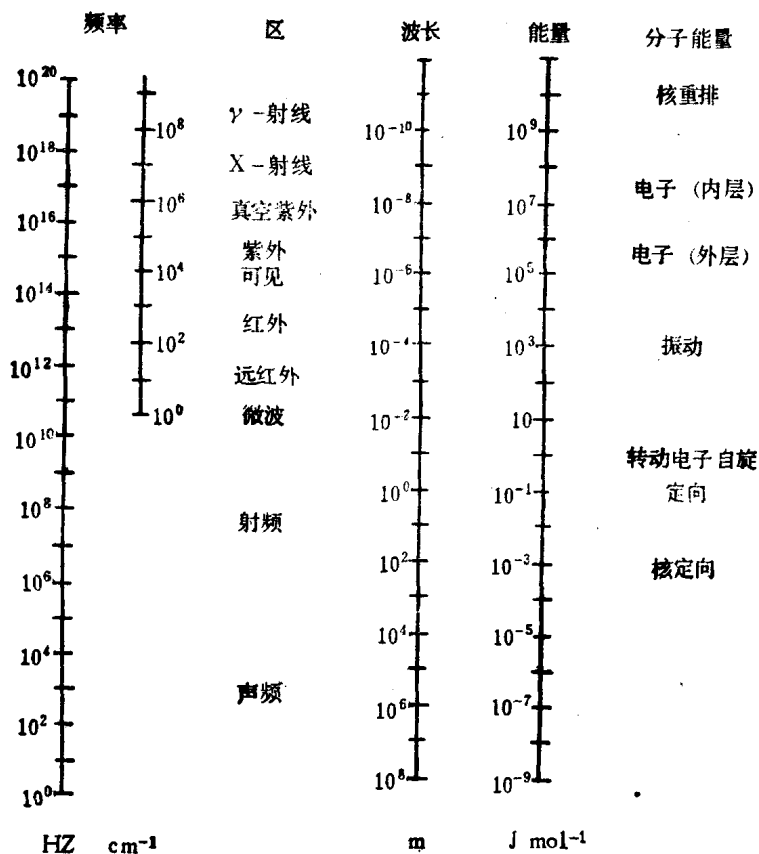
$3 \times 10^{10} \text{cm s}^{-1}$ );

$$c = \nu\lambda$$

电磁波通常按频率划分成若干个区, 尽管这种划分并没有截然分明的界限。现代结构分析利用的频率范围已经超出  $10^6$  到  $10^{18} \text{Hz}$ , 在这一复盖 12 个数量级的频率范围内未加利用的频段已经不多。频率高于  $3 \times 10^{18} \text{Hz}$  的称为  $\gamma$ -射线, 其能量和核内基本粒子重排时的能量变化相当, 利用这一过程的光谱方法称为 Mössbauer 谱。  $3 \times 10^{18}$  到  $3 \times 10^{16} \text{Hz}$  的频段是 X-射线, 其能量约为  $10^7 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\sim 10 \text{eV}$ ), 大体相当于原子内层电子(实电子)跃迁的能量变化, 有几种光谱方法活跃于这一频段。由  $3 \times 10^{14}$  到  $3 \times 10^{16} \text{Hz}$  为可见和紫外区(其中可见光只占  $4 \times 10^{14}$  到  $8 \times 10^{14} \text{Hz}$  一个极窄的频段), 其能量上限足以使分子中的外层电子(价电子)电离, 属光电子能谱的研究范围(其范围还扩展到 X-射线频段); 而整个频段的能量大体相当于价电子的跃迁能, 电子吸收光谱(或称紫外和可见光谱)就利用这个频段。这一频段用频率表示涉及的数字很大, 习惯上常表示成波长(nm,  $\text{\AA}$ , 或  $\mu\text{m}$  为单位)。所谓的红外区约为  $3 \times 10^{12}$  到  $3 \times 10^{14} \text{Hz}$ , 表示成波数(每厘米长度内的振荡次数, 单位  $\text{cm}^{-1}$ ) 约为  $100 \sim 10000 \text{cm}^{-1}$ , 其能量主要和分子振动有关; 远红外区大致为  $6 \times 10^{12}$  到  $3 \times 10^{11} \text{Hz}$  ( $200 \sim 10 \text{cm}^{-1}$ ), 它传递着含重原子分子的振动以及

晶格振动等信息。 $3 \times 10^{11}$ 到 $10^9$ Hz( $10\text{cm}^{-1}$ 波数 $\sim 30\text{cm}$ 波长)的频段属于微波区, 这里是研究分子转动能级(微波谱)和电子自旋定

表 1-1 电磁波谱分区及有关的分子能量



向(电子自旋共振波谱)的领域。最后, 我们来到射频区,  $3 \times 10^8$ 到 $10^9$ Hz( $10\text{m} \sim 30\text{cm}$ 波长), 这里有核磁共振波谱和核四极矩共振波谱。表1-1归纳了电磁波谱的划分, 以及有关的分子能量。本书将讨论的四大谱复盖了从紫外区至射频区的频段。

由于结构分析利用的频段极宽, 各种方法中习用的单位是很不

相同的。真正以频率 (Hz) 为单位的场合并不多, 反而常常把波

数称作频率。实际上频率需要乘上系数  $\frac{1}{c}$  ( $c$  为光速) 后才与波

数相等。波长单位有时用  $\text{\AA}$  ( $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm} = 10^{-10} \text{m}$ ), 还常用  $\text{nm}$ ,  $\mu\text{m}$  (有时写作  $\mu$ ),  $\text{pm}$  等。这些单位都代表能量, 在谱图上表示谱线或谱带的位置, 因此, 熟悉这些单位的换算在结构分析中极为重要。这类换算的基本关系是 Einstein 的频率关系:

$$E = h\nu$$

这里的  $h$  是 Planck 常数。对日常的应用可利用表 1-2。此外, 记住下列近似关系也是有用的:

$$\begin{aligned} 1 \text{cm}^{-1} &\approx 10 \text{J mol}^{-1} \\ &\approx 3 \times 10^{10} \text{Hz} \\ 1 \text{eV} &\approx 8000 \text{cm}^{-1} \\ &\approx 100 \text{kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表 1-2 光谱中常用的频率和能量单位

1Hz	1 $\text{cm}^{-1}$	1 $\text{J mol}^{-1}$	1eV	
1	$2.9979 \times 10^{10}$	$2.5053 \times 10^9$	$2.4182 \times 10^{14}$	Hz
$3.3356 \times 10^{-11}$	1	$8.3567 \times 10^{-2}$	$8.0663 \times 10^5$	$\text{cm}^{-1}$
$3.9915 \times 10^{-10}$	11.9660	1	$9.6652 \times 10^4$	$\text{J mol}^{-1}$
$4.1353 \times 10^{-15}$	$1.2397 \times 10^{-4}$	$1.0360 \times 10^{-5}$	1	eV

### 1.3 能 级

体系 (原子、分子、固体) 对电磁波的响应通常反映了体系内的某种能级。当电磁波的能量恰好等于分子内某两个能级间的能量差  $\Delta E$ , 分子就吸收或发射频率为  $\nu$  的电磁波, 并遵守类似 (1.2) 的关系式:



$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.3)$$

因此，了解体系内的能级对于解释光谱，从中取得结构信息，是至关重要的。

图1-2是双原子分子的电子、振动和转动能级的示意图。图中的  $n$ 、 $v$ 、 $J$  分别是标记电子、振动和转动能级的量子数。由图看到，电子基态 ( $n=1$ ) 和第一激发态 ( $n=2$ ) 各包含着一系列的振动和转动能级，或者说存在着精细的振动和转动能级结构，而且电子、振动和转动能级差存在着数量级的差别。

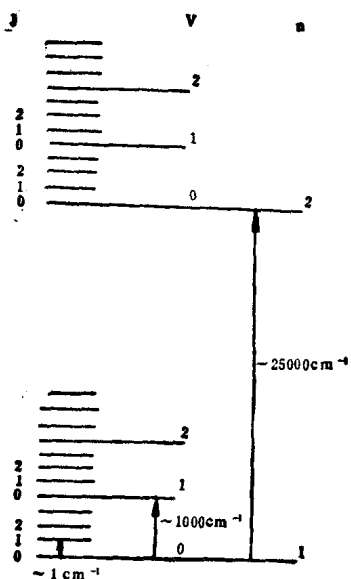


图 1-2 双原子分子的电子、振动和转动能级

描述分子能级的基本理论方法是量子力学。一般来说，完全不了解量子力学要掌握结构分析的理论和方法是不可能的。但是，在绝大多数场合下，我们在结构分析中的任务是要取得作为实验事实的结构信息并予以充分的解释和利用。在这个意义上说，结构分析是相对独立于量子力学的解决化学问题的一种途径或方法。在结构分析中过多地讨论和依赖量子力学是不必要的和不明智的。在本书介绍的四大谱

中，我们只在电子吸收光谱，尤其是在属于磁共振谱的ESR谱中，才较多地涉及量子力学；在其余谱的介绍中只简单交代有关的量子力学背景，以免喧宾夺主，转移了读者对结构分析本身内容的注意。

在量子力学中，体系的状态用波函数  $\psi$  或  $|n\rangle$  描述，每一种物理性质都对应于一个算符。写出这种算符的步骤是，先写出这种性质在直角坐标系中的经典理论表达式，然后按照如下两条规则把物