



孙琢琰 董振温 编著

有机光波谱 分析的原理和应用

大连理工大学出版社

有机光波谱分析的原理和应用

孙琢琰 董振温 编著



大连理工大学出版社

(辽)新登字 16 号

内 容 提 要

测定有机物的结构在理工农医各领域都是不可缺少的工作。本书较系统地介绍了紫外、红外、核磁、电子轰击和化学电离质谱的基本原理、谱图解释方法和若干新技术,同时对采用光的吸收、发射、反射、散射和偏振等不同原理的有关光波谱分析方法之间的理论联系和应用特点进行了扼要介绍,为进一步研究各种方法提供基础。

本书可供化学、化工类院校学生和研究生阅读,也可供从事结构分析的科研和现场科技工作者参考。

有机光波谱分析的原理和应用

Youjiguangbopu Fenxideyuanli He Yingyong

孙琢琰 董振温 编著

大连理工大学出版社出版发行 (邮政编码:116024)
大连理工大学印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:8 字数:205 千字
1993 年 2 月第 1 版 1993 年 2 月第 1 次印刷
印数:1—2000 册

责任编辑:于明珍 封面设计:姜严军
责任校对:玉 洁

ISBN 7-5611-0625-4/O·90

定价:2.70 元

序 言

有机化合物结构研究在理工农医各领域都是不可缺少的工作。由于光波谱分析方法具有高效率、高灵敏度、高精度和高选择性等特点,随着仪器的普及和技术的发展,不但是分析工作者,很多与化学有关的研究人员也需要利用光波谱手段去解决化合物的结构等问题,以保证各种研究和实践活动的顺利进行。为了适应这一现实需求,本书以紫外、红外、核磁和质谱(合称四大谱)为重点,介绍了有关光波谱分析方法的基本原理和应用问题。

本书是从谱图解析角度为大学生和研究生编写的参考教材。由于教师常需要根据具体情况利用文献资料、个人的研究经验或与本书配套的练习谱图集去充实讲课内容,所以本书没有列举更多的谱图实例,以便于按照对象和要求的差异,对学习内容和重点进行调节。自学者可以在文献中收集适当的实例,从横向和纵向(例如按化合物的类型或不同的光波谱方法)以多种形式总结并掌握谱图解析的原理、步骤和方法。由于很多光波谱分析方法在理论上有着密切的内在联系,技术和应用上是互相补充的,所以本书穿插介绍了有关方法的简单原理和特点(例如光的吸收、发射、反射、折射、散射和偏振等),以收触类旁通之效,并为扩展视野和深入了解有关方法提供基础。

定量分析一般是在化合物已知的条件下进行的,具体方法不难从有关专著中查到。另外,从谱图解析角度一般也不需要有关仪器和操作的详细知识,所以本书删去了这两方面的内容。随着分析仪器计算机化和联用化技术的发展,近年来在定性和定量分析等方面都产生了一些革命化的变化,为了跟上技术进步的步伐,提高

分析研究工作的效能,有必要适当了解有关技术及其应用特点,但由于篇幅限制,本书无力涉及其具体内容,读者可以参考书末有关文献,自行研究和学习。

本书在编写过程中得到了曹忠民教授的热心帮助和有关方面的大力支持,并参阅了多种文献,在此一并致谢。由于编者水平有限,错误和不当之处在所难免,诚望读者不吝教正。

编著者

1991.10 于大连

目 录

第一章 绪论	(1)
一、有机光波谱分析方法	(1)
二、电磁波谱图的表征	(5)
三、各种光波谱分析方法应用性能的比较	(11)
第二章 紫外吸收光谱	(13)
一、分子轨道和电子跃迁	(13)
二、有机化合物的紫外吸收光谱	(23)
三、导数分光光度法	(42)
四、荧光和磷光分析简介	(44)
五、旋光色散和圆二色性简介	(47)
第三章 红外吸收光谱	(51)
一、分子振动和特征振动频率	(51)
二、有机化合物的红外吸收光谱	(65)
三、红外反射和发射光谱	(84)
四、喇曼光谱简介	(85)
第四章 核磁共振波谱	(88)
一、核磁共振现象	(88)
二、核磁共振氢谱(^1H NMR)	(93)
三、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)	(144)
四、顺磁共振简介	(160)
第五章 质谱	(163)
一、有机质谱的基本理论	(163)

二、电子轰击质谱(EIMS)	(178)
三、化学电离质谱(CIMS)	(204)
四、亚稳离子测定和质谱/质谱简介	(231)
五、气相色谱/质谱联用(GC/MS)简介	(236)
第六章 综合分析	(239)
参考文献	(245)

第一章 绪 论

本章提要:有机化合物结构分析的常用光波谱方法为紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱和质谱。结构不同的有机化合物各有其特征的光波谱图,光波谱图的基本构成要素是:谱峰的位置(定性指标)、强度(定量指标)和形状,有机结构分析的任务就是利用化合物的光波谱图,通过谱图解析正确而无遗漏地提取隐含在谱图中的分子结构信息。由于不同光波谱方法所能提供的分子部分结构信息的种类和数量不同,所以应注意根据样品特点和分析要求,选择适当的方法或将不同方法配合使用,以提高结构分析工作的质量和效能。

一、有机光波谱分析方法

1. 谱图解析在光波谱分析中的地位

有机结构分析作为化学的一个分支,主要研究认识或区别有机分子中原子的种类、数量、结合方式和运动的方法。虽然电子显微镜和 X-衍射等方法已发展到能使人类直接观测到分子或原子的形状或结构,但这些方法只有在分子处于“静止”的单结晶等状态下才能被测量,实际上由于绝大多数有机物不但可以是气、液或固态,而且常以混合物或溶液状态存在,并处于不断变化的“运动”状态,所以还需要利用一些间接的方法去研究分子的结构、状态或行为,其中光波谱分析方法主要包括紫外·可见吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱和质谱。本书的主要目的是讨论谱图解析——即如何利用四大谱谱图间接地证明或推测有机分子结构的方法,在具体讨论各种方法之前,首先从分析化学基本过程的角度

了解一下谱图解析在分析过程中的地位。

为了认识或区别不同的物质,必须在运动和变化过程中利用物质性质的差异即某种物质能与其它所有物质相区别的特殊性来进行分析工作。分析化学的一般过程见图 1-1,为使被分析物质产生运动或变化的外界条件称为探测信号(例如照射样品的紫外光),在探测信号作用下试样显示出的某种性质称为应答信息,应答信息是多种类(如光的吸收、发射或散射等)、多层次(如分子中的电子运动、原子振动和分子的转动等)的,一种分析方法区别于其它方法的实质就在于它们选用的探测信号和应答信息的种类不同。应答信息通过检测器转换为电信号后记录下来成为测量信息,再经过去伪存真(去掉噪音及干扰信号等)的处理过程就得到分析信息即谱图,例如紫外吸收光谱图是记录物质吸收紫外光的能量(波长)和数量(摩尔吸光系数)的二维谱。不同的物质有不同的谱图,信息识别即谱图解析的任务就是正确而无遗漏地提取隐含在谱图中的有机分子结构信息,必要时还应利用由实践或其它渠道反馈来的信息不断深化或修正已有的结果,逐步达到对化合物结构和性质的最终完善认识。

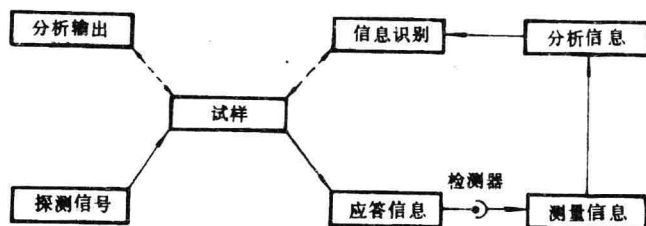


图 1-1 分析化学信息的获取和处理过程

图 1-1 所示分析化学的基本过程可分为两部分:由发出探测信号到获得测量信息属于仪器部分,虽然同一种分析方法往往有多种型式不同的仪器,但它们都给出相同的测量信息。从处理测量

信息开始到分析结果的输出 属于信息处理部分,其核心是信息识别即谱图解释工作。由人工进行谱图解析需要专门的知识、丰富的经验和大量的时间,为了提高谱图解析工作的质量和速度,可以使用计算机辅助谱图解析——谱图库检索和人工智能谱图解释等方法,但它们只能给出若干个可能性最大的结构,最后仍需人工判断其中哪一个是正确的结构,所以谱图解析的基本知识和技能仍然是必要的。此外,虽然用量子化学等理论方法可以计算某些简单化合物的谱图,但在多数情况下理论只能给出一些定性的指示,而不能对所有化合物的谱图都给出准确的定量结果,所以谱图解析工作目前一般是在理论的原则指导之下,以实验事实和经验规则为基础进行的。分子结构的复杂性和测试条件的多样性必然导致化合物的谱图呈现千变万化的变化形态,谱图解析的质量理所当然地取决于对理论的理解程度和对应掌握的规则和数据的运用程度,只有通过反复实践,才能不断提高正确进行谱图解析工作的能力。

2. 光波谱分析方法的分类和特征

乙苯的四种光波谱图见图 1-2,横轴指示谱峰的位置,是用于区别不同物质的定性指标(有时也参考峰的形状),纵轴指示谱峰的强度,可以作为物质的定量指标。除非某种方法对特定的样品具有选择性,一般而言各种光波谱方法在有机结构分析中的地位首先取决于它所能提供的信息量(谱峰的数目及其精细结构),如在紫外吸收光谱图(a)中相对而言谱峰的数目较少而宽,所以作为泛用工具它在有机结构分析中的作用不如其它方法重要。

除质谱的横轴为质荷比(m/z)外,在图 1-2(a)~(c)中横轴都表示光或电磁波的能量,统称为电磁波谱。电磁波谱的分类和相应的分子运动形式(提供结构信息的跃迁类型)见图 1-3,以下从谱图的基本要素——峰位置、形状和强度角度介绍一些共同有关的基本概念。

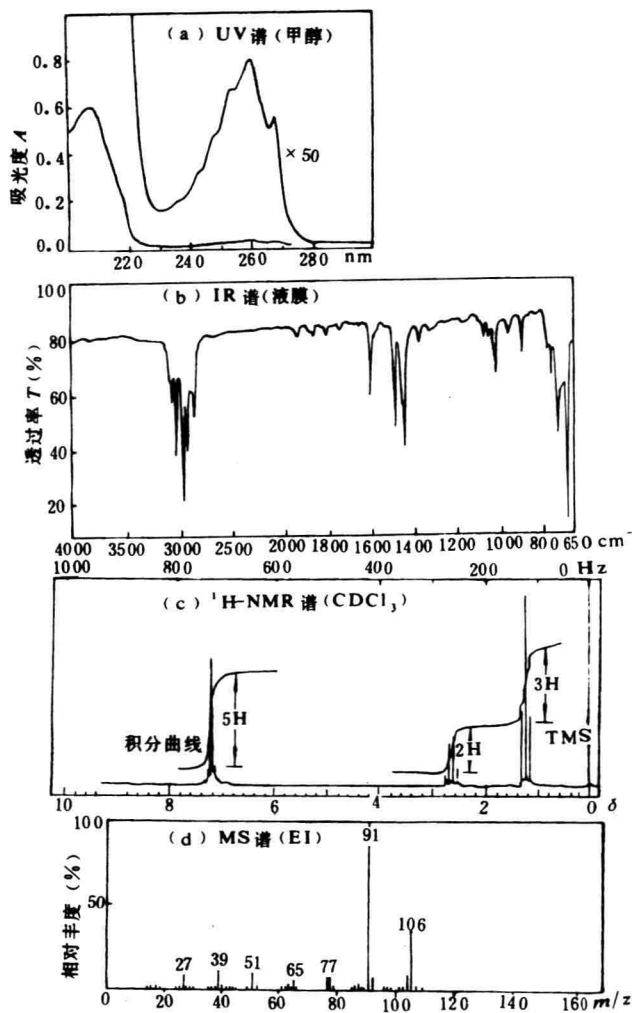


图 1-2 乙苯的紫外(a) 红外(b) 核磁(c) 和质谱(d)图

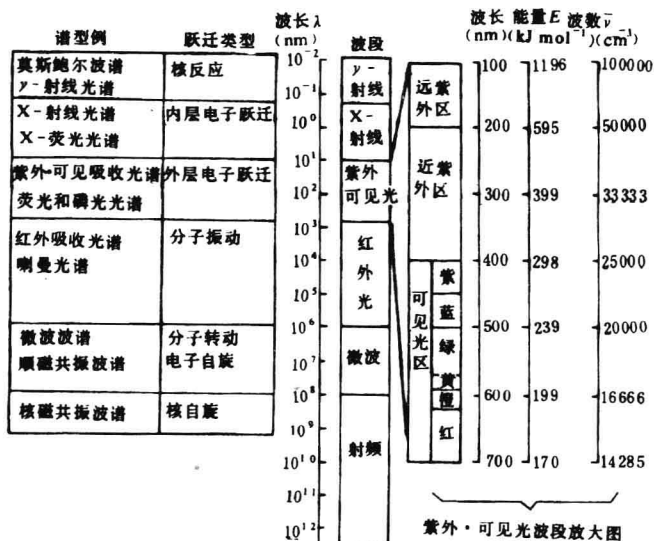


图 1-3 电磁波谱的分类

二、电磁波谱图的表征

1. 谱峰的位置

(1) 电磁波的性质

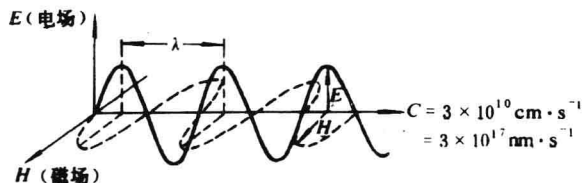


图 1-4 电磁波的传播

光具有波粒二象性,从波动性角度如图 1-4 所示,光和电磁波一样可以认为是沿波前方向传播的交变磁场和电场,所以它可以对带电粒子、电和磁偶极子施加电力或磁力。电磁波的波长一般用 λ 表示 ($1\text{nm} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-7}\text{cm} = 10\text{\AA}$),由此导出的其它表达方

式和单位为:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{波数} & \bar{\nu} = 1/\lambda \quad (\text{cm}^{-1}) \\ \text{频率} & \nu = c/\lambda \quad (\text{Hz}) \\ \text{能量} & E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \end{array} \right\} \quad (1-1)$$

其中光速 $c \approx 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ($6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$)。电磁波的能量一般用电子伏特等表示 ($1\text{eV} = 1.60210 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.60210 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.827 \times 10^{-20} \text{ cal}$), 例如 $\lambda = 310\text{nm}$ 的紫外光子的能量 $E = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} / 310 \times 10^{-7} \text{ cm} = 6.4122 \times 10^{-12} \text{ erg} \approx 4.0\text{eV}$ 。

在电磁波谱图中, 依波谱区域不同横轴习惯采用不同的表示方式, 例如紫外·可见光区用波长 $\lambda(\text{nm})$ 、红外光区用波长 (μm) 或波数 $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 、核磁共振波谱中化学位移 δ 的实际单位为频率 $\nu(\text{Hz})$, 由式(1-1), 它们都是电磁波能量高低的尺度, 以下先集中讨论分子光谱($\lambda = 10 \sim 10^8 \text{ nm}$)的情况。

(2) 分子的能级和能级跃迁

通过分子内部运动, 化合物分子吸收或发射光量子时产生的光谱称为分子光谱。分子的内部运动可分为分子内价电子(外层电子)运动、分子内原子的振动和分子绕其重心的转动三种形式。根据量子力学原理, 分子内部的每种运动形式都有一定的能级而且是量子化的, 分子所处的能级状态可以用量子数表示: 电子量子数 ($n = 1, 2, 3, \dots$) 表示各种电子能级, 振动量子数 ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$) 表示振动能级, 转动量子数 ($j = 0, 1, 2, 3, \dots$) 表示转动能级, 分子在一定状态下所具有的总内部能量为其电子能量(E_e)、振动能量(E_v)和转动能量(E_r)之和:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-2)$$

当分子从一个状态 E_1 变化到另一个状态 E_2 时, 必然伴随有能级(即量子数 n, v 和 j)的变化, 两个状态能级之间的能量差:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (1-3)$$

在吸收光谱分析法中,只有照射光的能量 $E=h\nu$ 等于两个能级间的能量差 ΔE 时,分子才能由低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 ,即能被分子吸收的光的频率为:

$$\nu = \Delta E/h \quad (1-4)$$

由于不同有机分子在发生能级跃迁时 ΔE 即它所吸收光的频率(或能量)不同,所以可根据 ν 和分子结构的相关关系——光谱图中谱峰在横轴上的位置认识或区别不同的化合物。如图 1-3 所示,不同分析方法利用的探测信号和应答信息的种类不同,例如紫外·可见吸收光谱记录的是产生电子跃迁时分子所吸收的紫外或可见光的能量(常用波段为 $\lambda=200\sim 700\text{nm}$,划定其短波界限是出于技术上的考虑,即波长小于 200nm 的光不能透过石英玻璃和有机溶剂,而规定其长波界限则是基于理论上的原因,即激发电子跃迁所用光的波长一般小于 700nm),得到的是电子光谱,红外吸收光谱记录的是产生振动跃迁时吸收红外光的能量(常用波段为 $\lambda=2.5\sim 25\mu\text{m}$ 或 $\bar{\nu}=400\sim 4000\text{cm}^{-1}$),得到的是振动光谱,分子的转动能级发生跃迁时可得到转动光谱,其波段范围为 $\lambda=0.1\sim 30\text{cm}$ 。

2. 谱峰的形状

(1) 分子内部运动的时间标度

如图 1-4 所示, $\lambda=300\text{nm}$ 的紫光子在传播时通过空间某一点所需要的时间 $t\approx 300\text{nm}/3\times 10^{17}\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}=10^{-15}\text{s}$, 已知电子在 Bohr 轨道上运动的速度为 $10^{15}\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 常见吸光基团(发色团)的大小约为 1nm , 所以电子在 10^{-15}s 内正好可在其 Bohr 轨道上作一次完整的循环,即光子作用和电子运动这两者的时间标度是同数量级的,光波的振动频率和电子波的振动频率互相作用,在满足共振条件时电子就会从振动着的光波中吸收能量由低能级跃迁到高能级。电子发生跃迁运动所需时间为 $\sim 10^{-15}\text{s}$, 但如图 1-5 所示,有机分子完成一次振动需要 10^{-13}s (如 C—H 键的伸缩振动) $\sim 10^{-12}\text{s}$

(如 C—C 键的弯曲振动)的时间,比电子运动慢 2~3 个数量级,不同的运动(动态学事件)所需时间的差异反映在谱图上会出现什

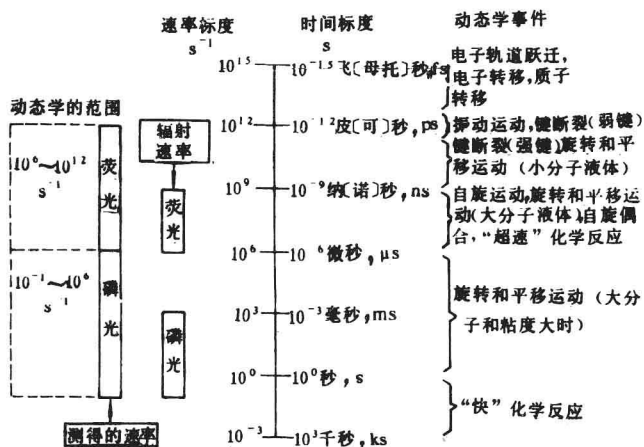


图 1-5 与电磁波谱有关事件的时间标度

么现象呢?

(2) Franck-Condon 原理

仍以紫外吸收光谱为例,当分子吸收照射光的能量 $h\nu$ 后,它本身将从稳定的基态分子 M 跃迁到不稳定的激发态分子 M^* 的状态:



双原子分子的势能曲线见图 1-6,在电子基态曲线 S_0 上分布有振动能级 $v=0, 1, 2, \dots$,各振动能级之间还都分布有转动能级 $j=0, 1, 2, \dots$ (图中没画出),电子激发态曲线 S_1 比 S_0 稍向右移, S_1 上的能级分布情况与 S_0 相似。在受光辐射之前分子处于基态(S_0 的 $v=0$ 线段上),发生电子能级跃迁时由于电子跃迁的速度比分子内原子振动的速度快 2~3 个数量级,所以在电子激发的瞬间可以认为核间距 r 不变,即电子跃迁是从 S_0 的 $v=0$ 状态垂直向上跃迁到与

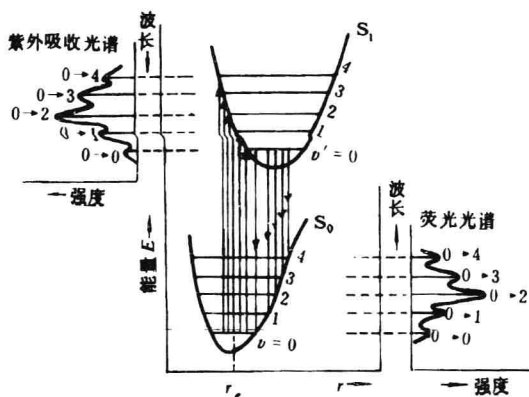


图 1-6 Franck-Condon 原理和紫外及荧光光谱

S_1 相交的某一能级处。基态分子在 S_0 的 $v=0$ 线段上有一定的几率分布,处于平衡位置 r_e 处的分子个数最多,所以在图 1-6 所示情况下,由 S_0 的 $v=0$ 跃迁到 S_1 的 $v'=2(0 \rightarrow 2)$ 状态的分子数目最多,由此产生的光吸收信号也最强。其紫外吸收光谱如图 1-6 左上侧所示,是由 $0 \rightarrow 0 \sim 4$ 的多条谱线叠加而成的(每条谱线上还可能有由转动能级不同而产生的更精细裂分),即电子跃迁同时伴有多种振动和转动能级的变化($\Delta v=0, 1, 2, \dots, \Delta j=0, 1, 2, \dots$),所以紫外吸收光谱并非预想那样是 $0 \rightarrow 0$ 单线峰,而是叠加了不同振动和转动能级变化的复杂峰,其精细结构(即各肩峰处)的频率由式(1-4)应写为

$$\nu = (E_2 - E_1)_e/h + (E_2 - E_1)_v/h + (E_2 - E_1)_r/h \quad (1-5)$$

Franck-Condon 原理从理论上解释了电子光谱的峰形和强度分布等问题的实质,实测的光谱图由于振、转能级相差太小,彼此重叠而形成宽峰,或受溶剂等的影响使其精细结构被进一步“抹平”成为圆滑的单峰,所以紫外吸收光谱所能提供的结构信息相对而言就较少而粗,但它从电子跃迁侧面反映分子结构信息,而且紫外光谱仪器普及、测试方便,所以仍有一定的应用价值。

红外光谱所用照射光的能量小于电子跃迁所必需的能量,但在引起振动能级跃迁的同时会伴有转动能级的变化($\Delta j=0,1,2,\dots$),所以这时得到的吸收光谱实际上是振动-转动光谱,振动谱线将由转动能级变化的叠加而被加宽,但振动光谱被加宽的程度轻微且其谱峰数目较多,所以红外光谱仍能提供大量的分子结构信息。转动光谱所用微波照射源的能量小于电子和振动能级跃迁所要求的能量,所以在分子光谱中理论上只有转动光谱才能不受其它能级变化的影响而得到“纯”的单谱线。实际上除了仪器本身的分辨能力之外,各种分析方法都有一定的自然谱线宽度,另外,受内部(如分子结构、构象异构和互变异构)和外部因素(如样品状态、溶剂种类和浓度)的影响,常会引起峰形甚至整个谱图形状的变化,但它们并不改变分析方法本身所能提供的分子结构信息的性质和质量,只要其结果是可以解读的,反而可以提供认识分子结构或运动形态的工具。

3. 谱峰的强度

在紫外和红外吸收光谱分析方法中,谱峰的强度可用 Lambert-Beer 定律描述:

$$A = \lg I_0/I = \lg 1/T = kbc \quad (1-6)$$

其中 A 称为吸光度, I_0 为入射光的强度, I 为透射光的强度, T 称为透光度(用 % 表示时称为百分透光率), b 为样品溶液的厚度, c 为样品的浓度, k 为比例常数。 k 不但与样品的性质、入射光的波长等有关,而且依 b 和 c 的单位不同其表达方式也不相同。

当 c 以 $[g/l]$ 而 b 以 $[cm]$ 表示时, k 以 $a[l/g \cdot cm]$ 表示称为吸光(或消光)系数;当 c 以 $[mol/l]$ 而 b 以 $[cm]$ 表示时, k 以 $\epsilon[l/mol \cdot cm]$ 表示称为摩尔吸光系数。 ϵ 值可由实验测定,例如取 97.3mg 的 2,4-二甲基-1,3-戊二烯(分子量 $M=96$)溶于 100ml 乙醇后,取出 1ml 稀释到 100ml 作为样品溶液,用 $b=1cm$ 的样品池测得吸收峰最大处 $\lambda_{max}=231nm$ 的吸光度 $A=1.02$, 则其摩尔吸光系数 $\epsilon_{max}=$