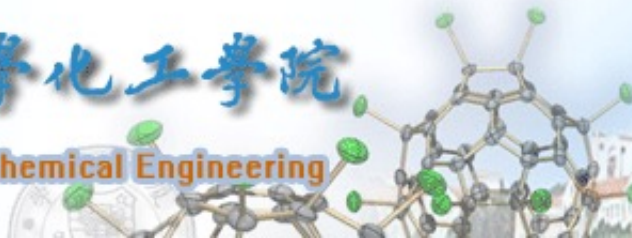




廈門大學化學化工學院

College of Chemistry & Chemical Engineering



基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)

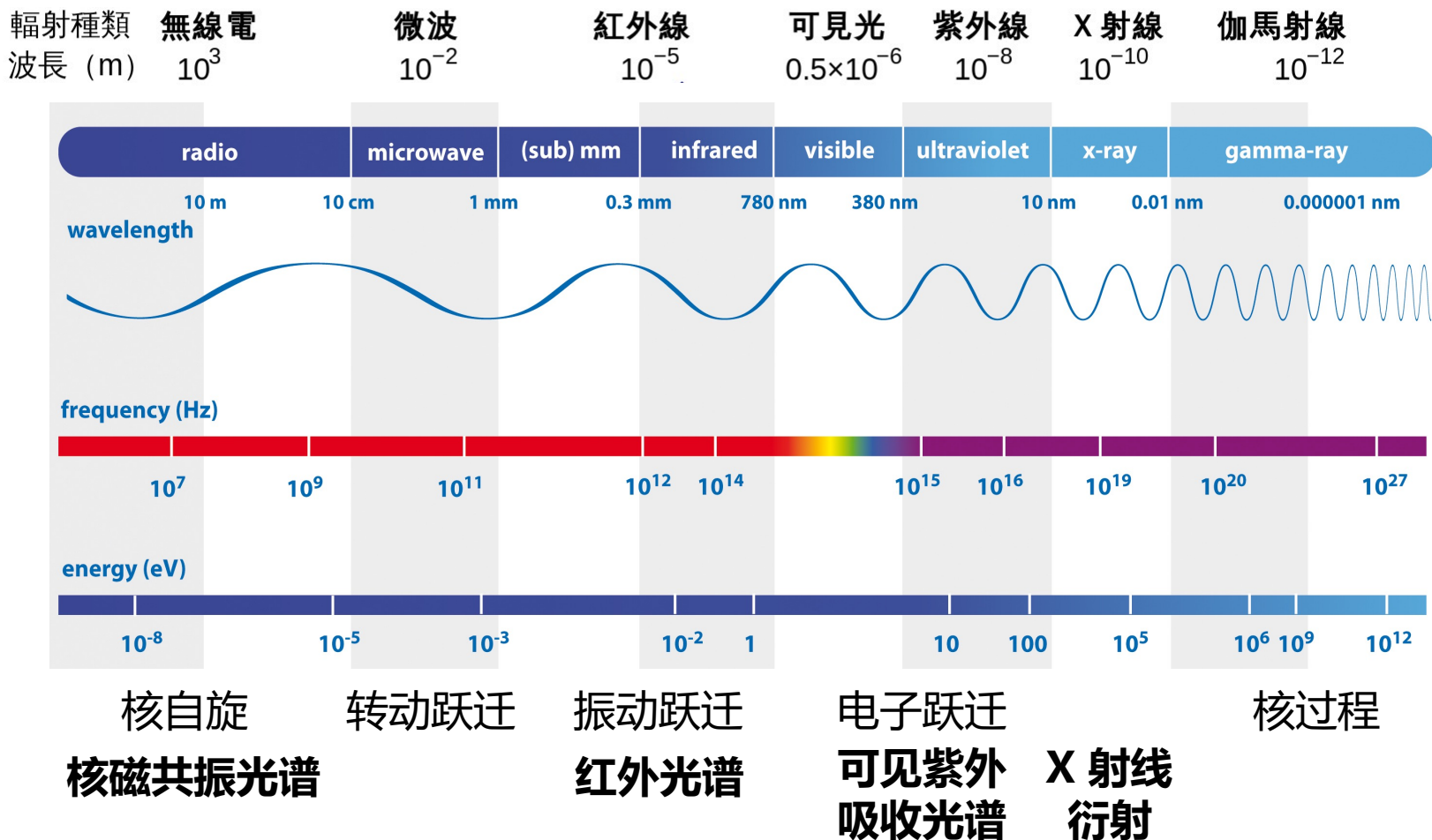
苏纪豪

Oct 20th 2022



电磁波谱

$$\text{能级差 } \Delta E = h\nu \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$





红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR Spectroscopy)

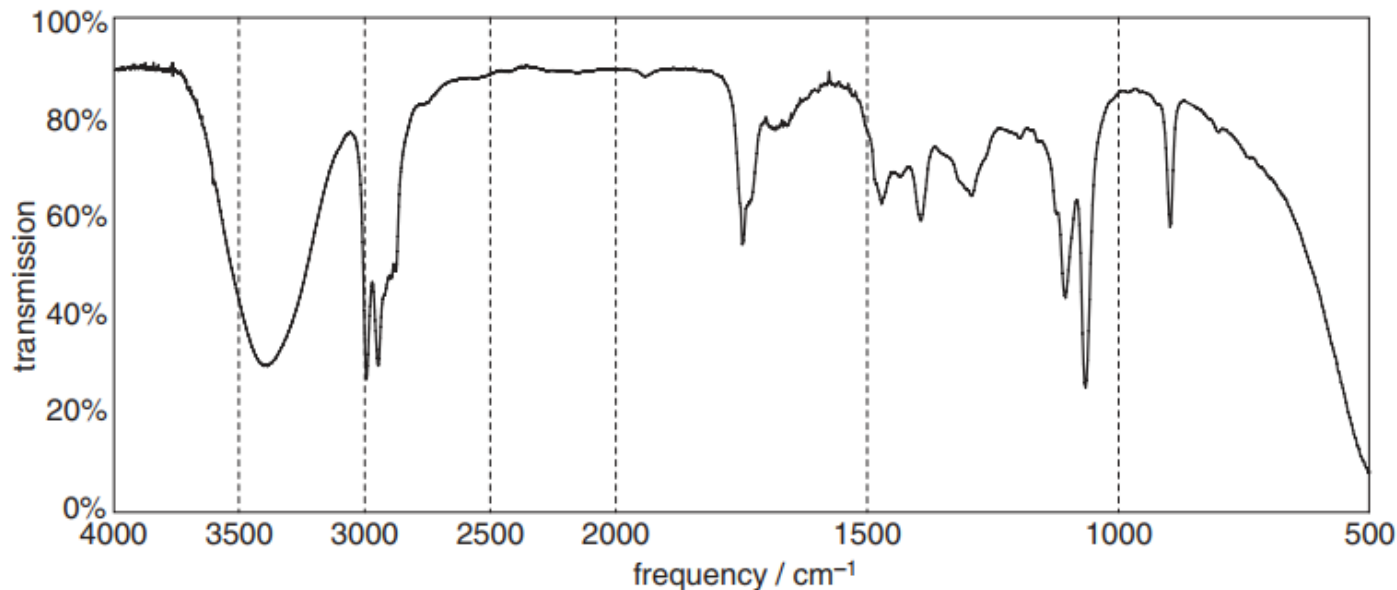


红外光谱观察分子中不同振动能级之间的跃迁，提供了化合物中化学键类型的信息。



红外光谱谱图

下面显示的是 Lynx “亚特兰蒂斯” 身体喷雾除臭剂样品的红外光谱：



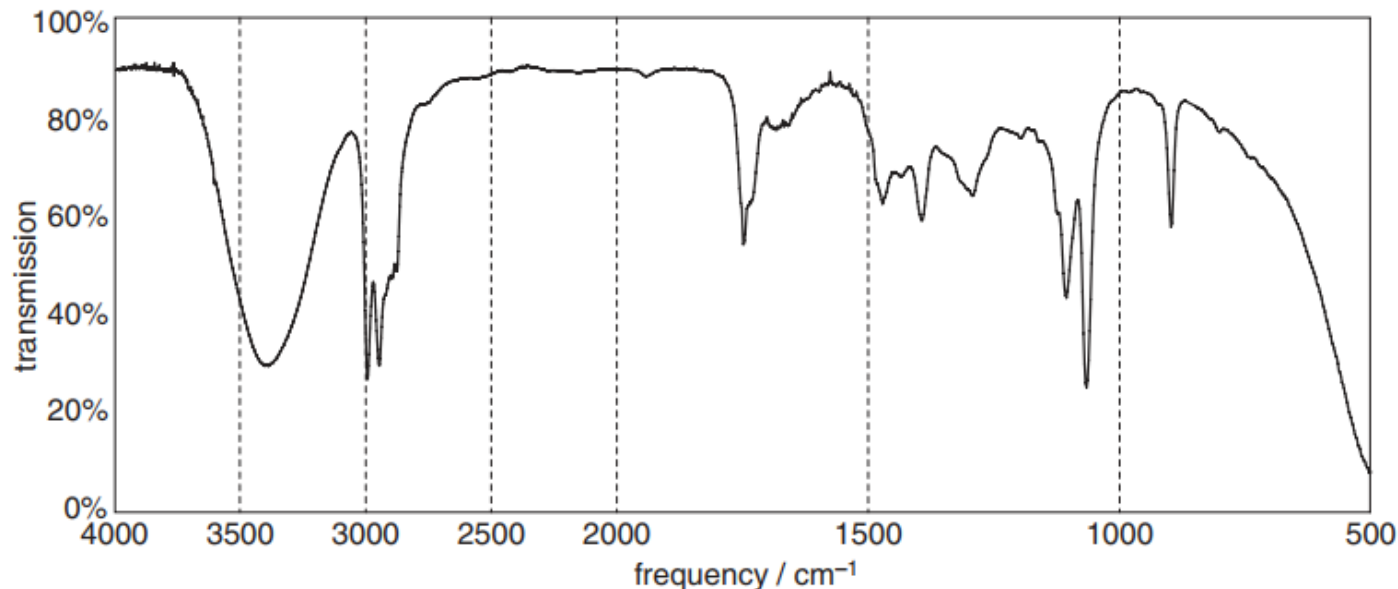
根据悠久的传统，红外光谱被绘制为**百分比透射率**与**频率**的关系。

当样品完全不吸收时，透射率为 100%，因此迹线出现在图的顶部。当样品确实吸收特定频率的光时，穿过样品的光量会下降，并且迹线向下移动。因此吸收峰对应于向下指向的特征



红外光谱谱图

下面显示的是 Lynx “亚特兰蒂斯” 身体喷雾除臭剂样品的红外光谱：



频率以波数 (cm^{-1}) 绘制。 这些是以一厘米为单位的完整波数，或以厘米表示的波长范围内的波数。波数与频率成正比，可以将其视为频率单位。

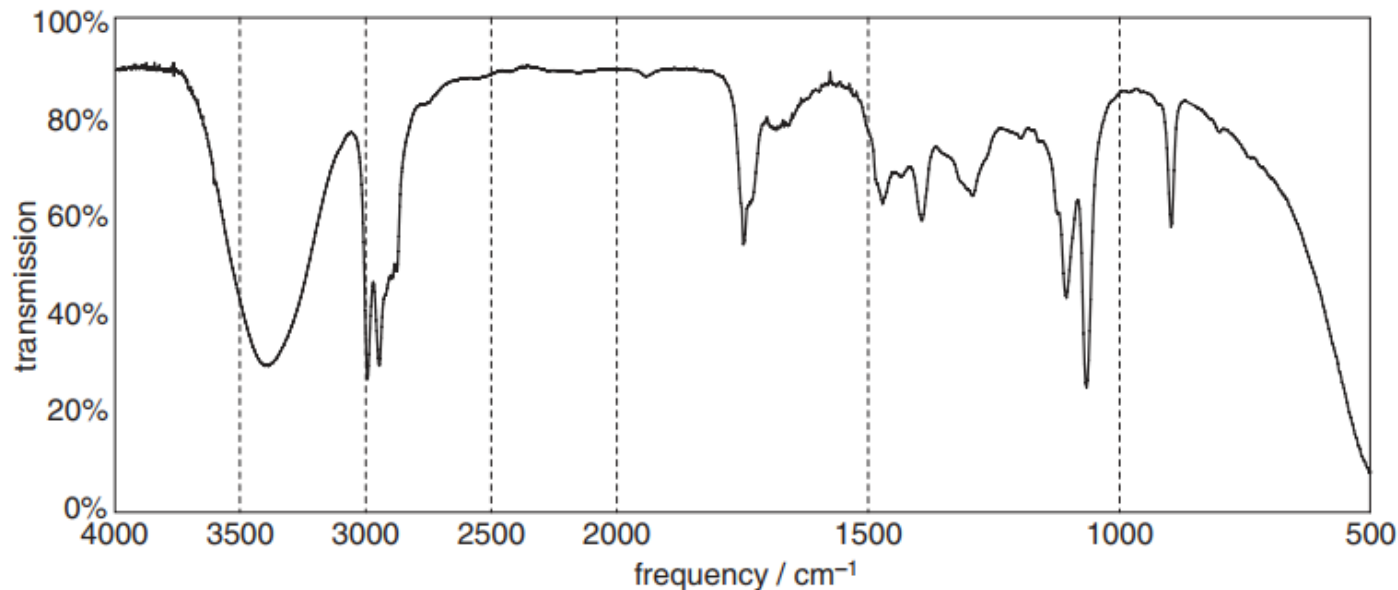
$$\text{wavenumber, } \tilde{\nu}, = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda \text{ in cm})$$

$$\begin{aligned} &\text{as } \nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ (where } c \text{ is the speed of light)} \\ &\nu \text{ (in Hz)} = c \text{ (in cm s}^{-1}\text{)} \times \tilde{\nu} \text{ (in cm}^{-1}\text{)} \text{ i.e. } \tilde{\nu} \propto \nu \end{aligned}$$



红外光谱谱图

下面显示的是 Lynx “亚特兰蒂斯” 身体喷雾除臭剂样品的红外光谱：

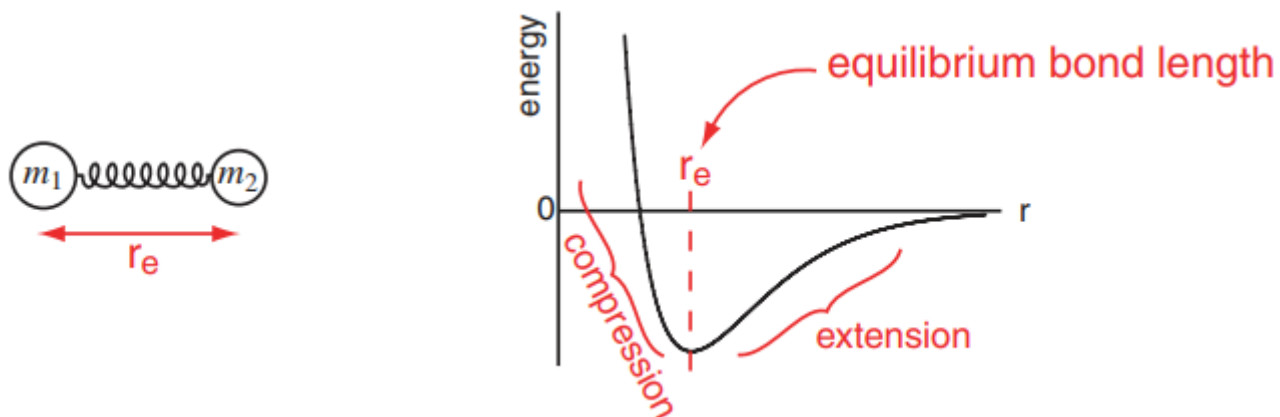


由于 $\Delta E = h\nu$ ，吸收频率与振动跃迁的能量成正比。因此，光谱左侧高波数处的峰值对应于需要更多能量的振动。红外光谱中最有用的振动是**拉伸**，这些通常需要最多的能量。几乎所有超过 1500 cm^{-1} 的峰都对应于键拉伸。



模拟双原子分子振动

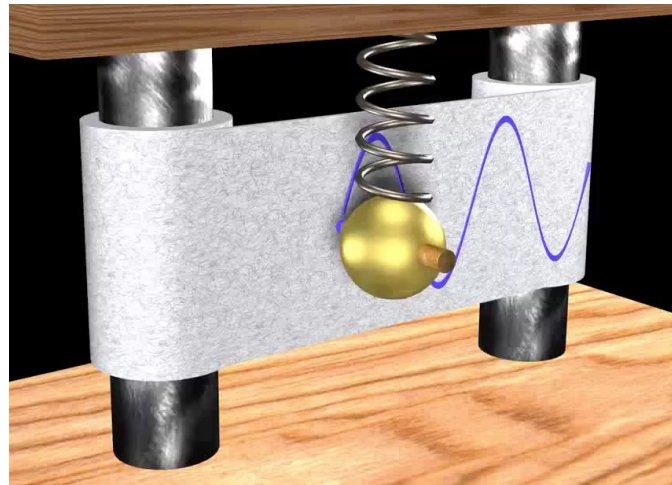
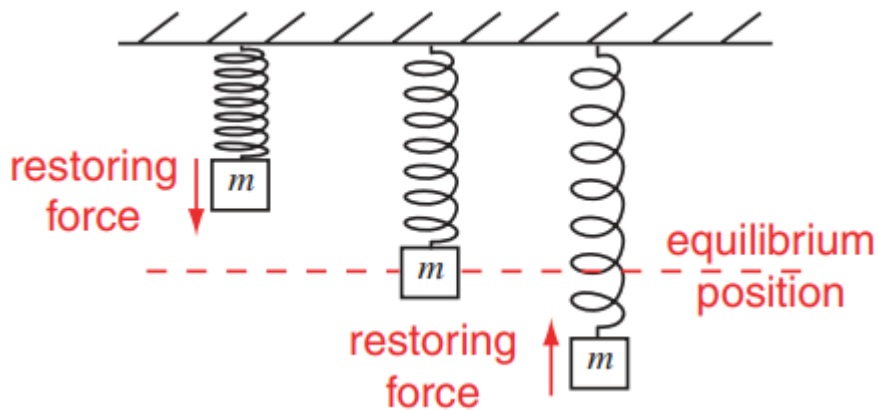
我们可以将一个简单的双原子分子视为与代表键的弹簧相连的两个质量。当键被拉伸或压缩时，系统的能量上升，并且存在试图将键恢复到其平衡长度的恢复力。



描述这种系统的一个有用的模型，至少对于小振荡，是谐振子。这种振荡器在机械世界中以悬挂在弹簧上的重物为代表。当重物被拉下，即从其平衡位置移位时，弹簧会施加一个力使其返回到原始位置。结果是重量围绕平衡位置振荡。



红外光谱理论基础—简谐振荡

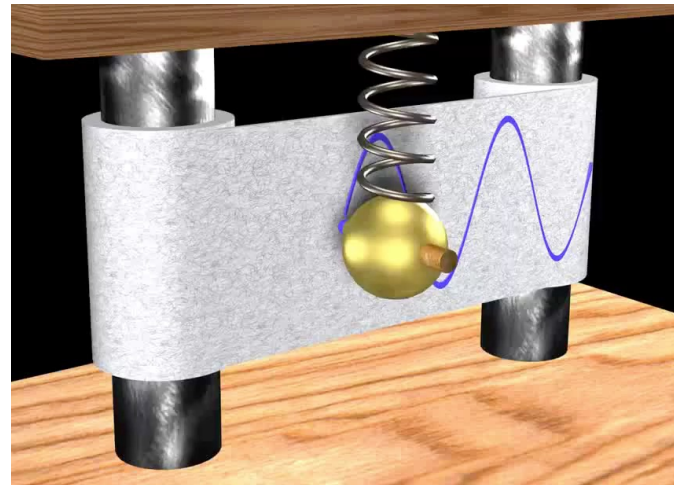
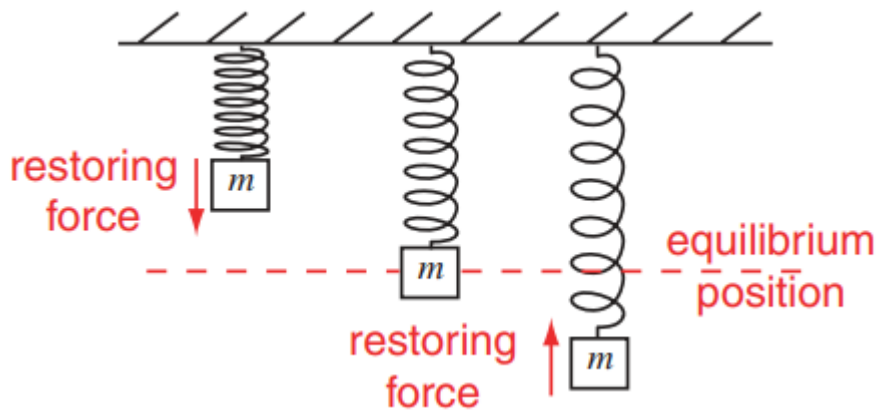


振荡的频率取决于两件事，即重量的重量和弹簧的强度，最快的振荡发生在刚度弹簧和质量较轻的情况下。这些参数之间的关系由胡克定律给出

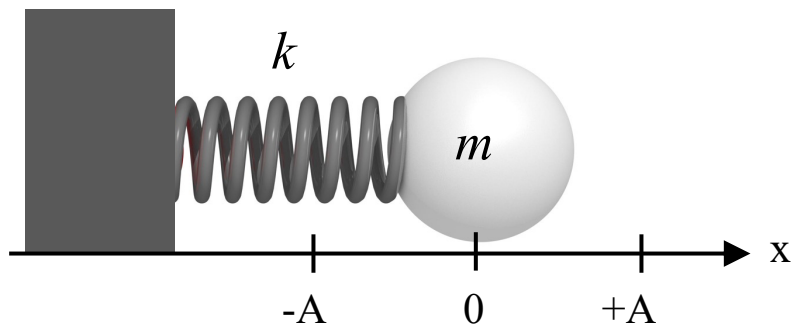
描述这种系统的一个有用的模型，至少对于小振荡，是谐振子。这种振荡器在机械世界以悬挂在弹簧上的重物为代表。当重物被拉下，即从其平衡位置移位时，弹簧会施加一个力使其返回到原始位置。结果是重量围绕平衡位置振荡。



红外光谱理论基础—简谐振荡



振荡的频率取决于两件事，即重量的重量和弹簧的强度，最快的振荡发生在刚度弹簧和质量较轻的情况下。这些参数之间的关系由胡克定律给出：

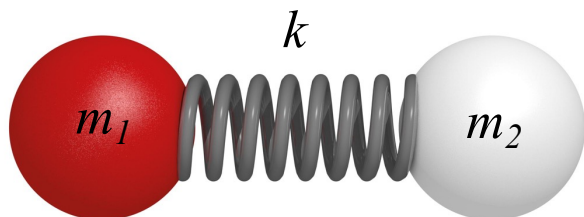


$$F = ma \quad (\text{牛顿第二运动定律})$$

$$F = -kx \quad (\text{胡克定律})$$



红外光谱理论基础—振动双原子模型



二个小球被一个劲度系数为 k 的弹簧连接

振动频率
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

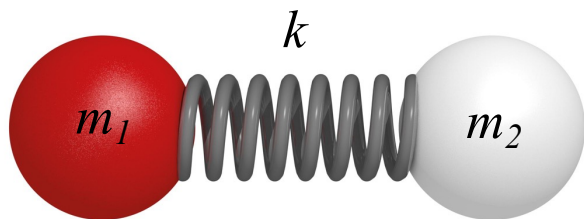
折合质量
$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

我们可以调整这个模型以应用于振动双原子。预期更强的键更难拉伸并因此具有更大的力常数是合理的。尽管拉伸键的难易程度与断裂键的难易程度不同，但键强度与力常数之间存在相当大的相关性，如下表所示：

diatomic	bond strength / kJ mol^{-1}	force constant / N m^{-1}
Br-Br	193	246
H-H	436	575
O=O	498	1177
C $\equiv$ O	1077	1902



红外光谱理论基础—振动双原子模型



二个小球被一个劲度系数为 k 的弹簧连接

振动频率
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

折合质量
$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

修改模型时我们需要考虑的第二件事是，与天花板悬挂质量的情况不同，当双原子分子振动时，两个原子都在移动。我们可以通过使用系统的折合质量 μ 来考虑这两个质量：

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

请注意，如果一个质量比另一个质量大得多，则折合质量的表达式可简化：

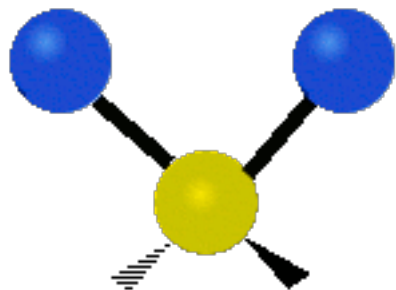
$$\text{when } m_1 \gg m_2 \quad \mu \approx \frac{m_1 m_2}{m_1} \approx m_2$$

$$\text{i.e. when } m_1 \gg m_2 \quad \mu \approx m_2 \text{ (lighter mass)}$$

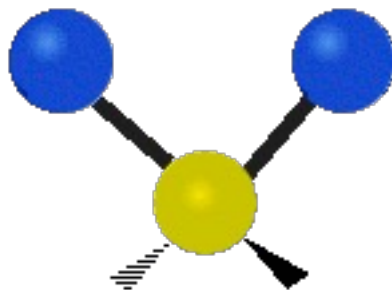


拉伸振动和弯曲振动

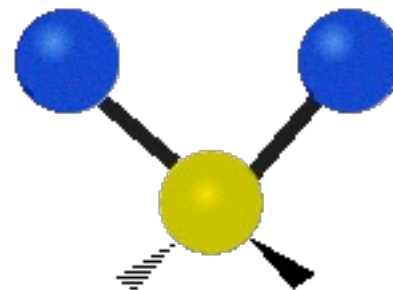
对称伸缩振动



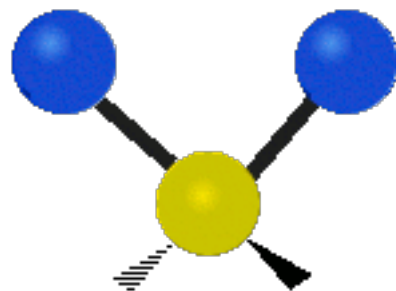
剪式摇摆



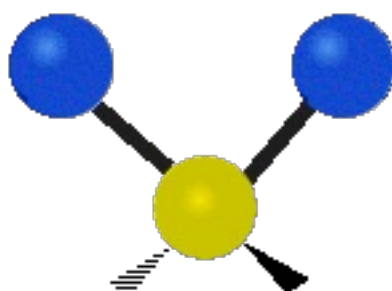
面内对称摇摆



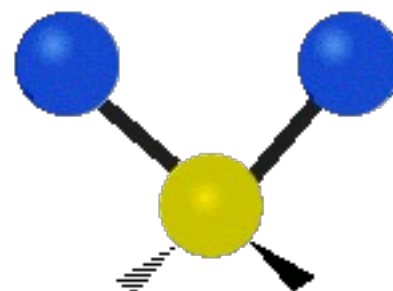
不对称伸缩振动



面上摇摆



面内不对称摇摆



拉伸振动

弯曲振动



基团振动

分子振动的实际方式可能相当复杂，涉及所有原子同时运动。但是，可以将这种复杂的运动分解为某些模式。



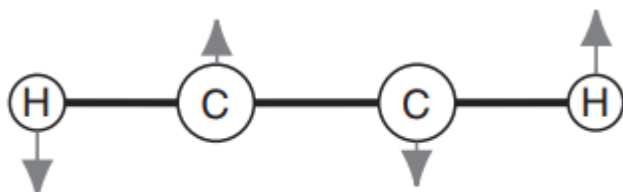
3374 cm^{-1}
'C-H symmetric stretch'



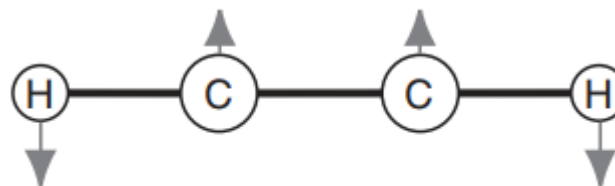
3287 cm^{-1}
'C-H antisymmetric stretch'



1974 cm^{-1}
'C-C stretch'



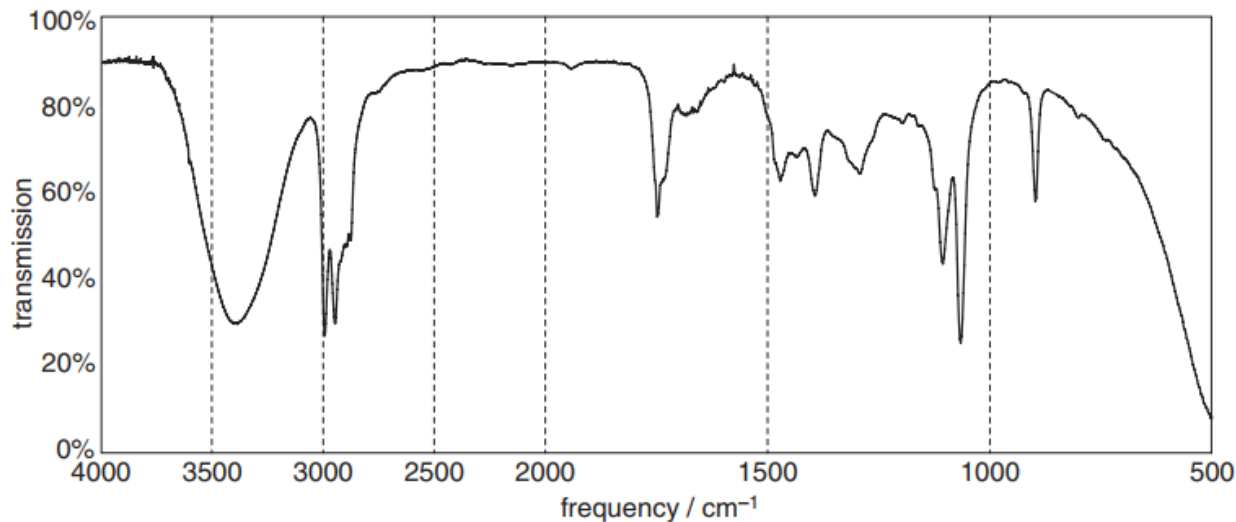
612 cm^{-1}
'trans bend'



729 cm^{-1}
'cis bend'



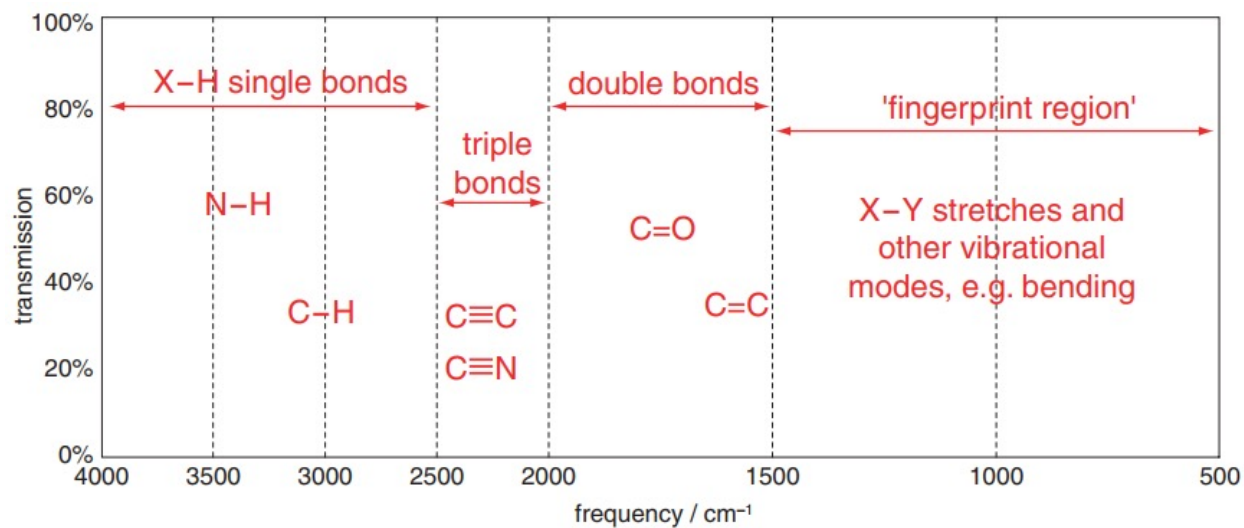
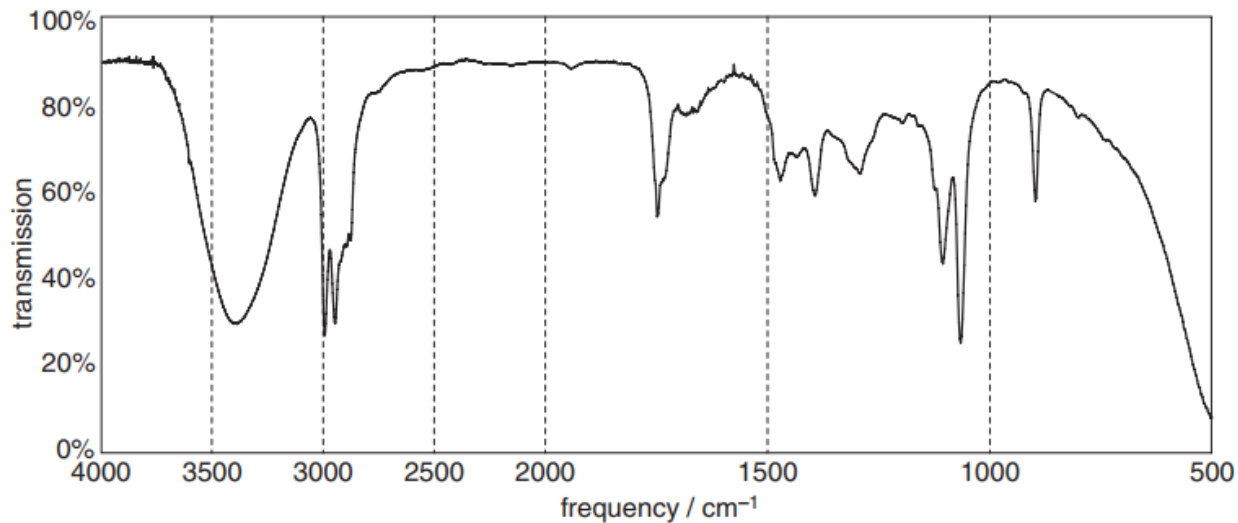
基团振动



正如我们所看到的，说每个键在 IR 光谱中都会有一个吸收是不正确的。很多时候，单一的吸收对应于同时振动的许多键。然而，通常情况下，给定的振动模式在很大程度上对应于分子振动的一个特定部分。例如，在上面的例子中， 3300 cm^{-1} 附近的振动主要是由于 C-H 键的拉伸。正是这一点使 IR 对识别有机化学中的官能团非常有用——所有酮羰基通常以大致相同的频率振动，与酯羰基通常振动的频率略有不同，等等。



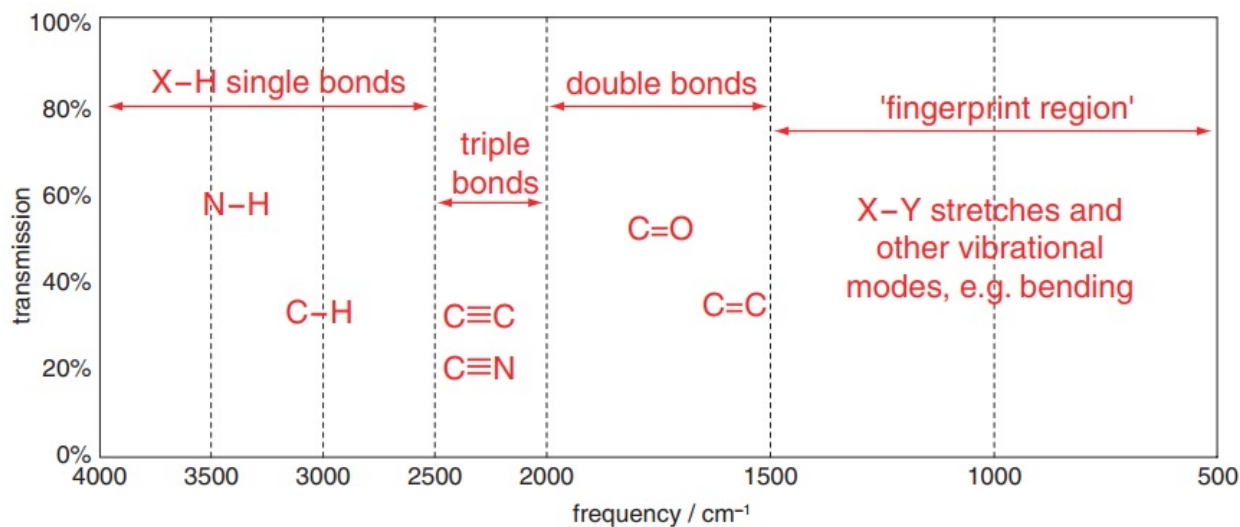
基团振动





基团振动

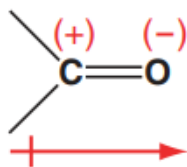
由于折合质量 μ 与频率之间的反比关系， μ 越小，振荡频率越高。正如我们所见，当我们有一个轻原子连接到一个重原子上时，折合质量会很小。这解释了红外光谱中的第一个区域：2500-4000 cm^{-1} 为 X-H 伸缩振动。光谱中的其他区域对应于键的不同强度（这反过来反映了 k_f 的变化）：三键 > 双键 > 单键。



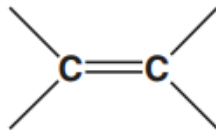


吸收强度

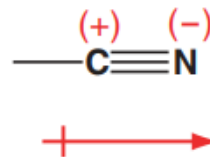
虽然键吸收的频率取决于其强度，但峰值的大小取决于键的偶极矩。光是一个振荡的电磁场，它可以与振动的偶极子相互作用——键中的偶极矩越大，吸收越强。如果键拉伸时偶极矩没有变化，则它根本不会吸收 IR。



strong dipole
moment, strong
absorption



If completely
symmetrical,
then no dipole
& no C=C
absorption



strong dipole
moment, strong
absorption



no dipole
moment, no
absorption
of IR



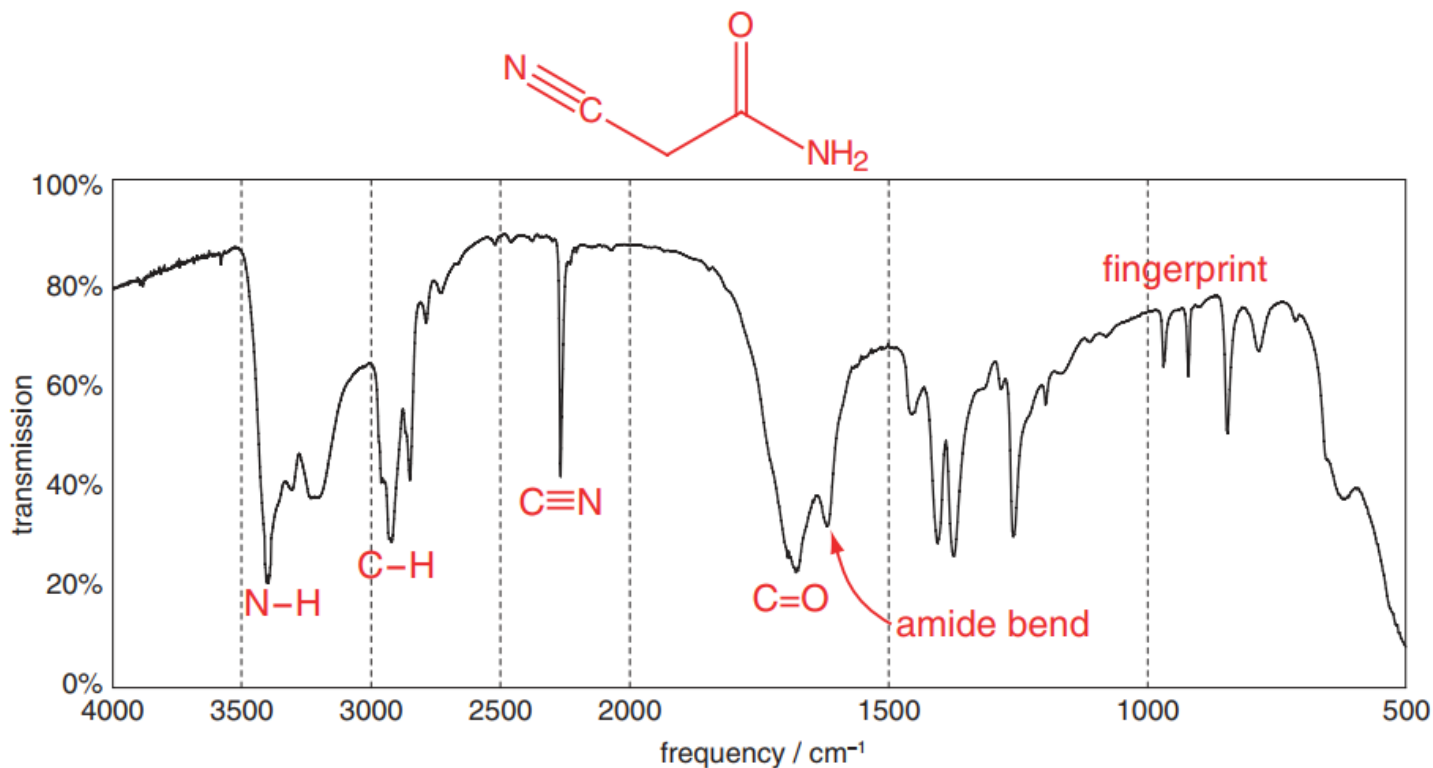
红外光谱 vs 拉曼光谱

仅仅因为像 N_2 这样的分子不能吸收红外线，并不意味着它没有振动。可以使用称为拉曼光谱的与红外光谱互补的技术来确定这种偶极矩没有变化的对称振动的频率。普通 IR 光谱观察样品吸收的光的频率，而拉曼光谱观察样品散射的光的频率。

给定的振动模式可以是仅红外激活、仅拉曼激活或红外和拉曼激活。然而，对于双原子分子，同核双原子如 O_2 和 N_2 将仅具有拉曼活性，而异核双原子如 HCl 和 CO 将同时具有拉曼和红外活性。



例：氰乙酰胺

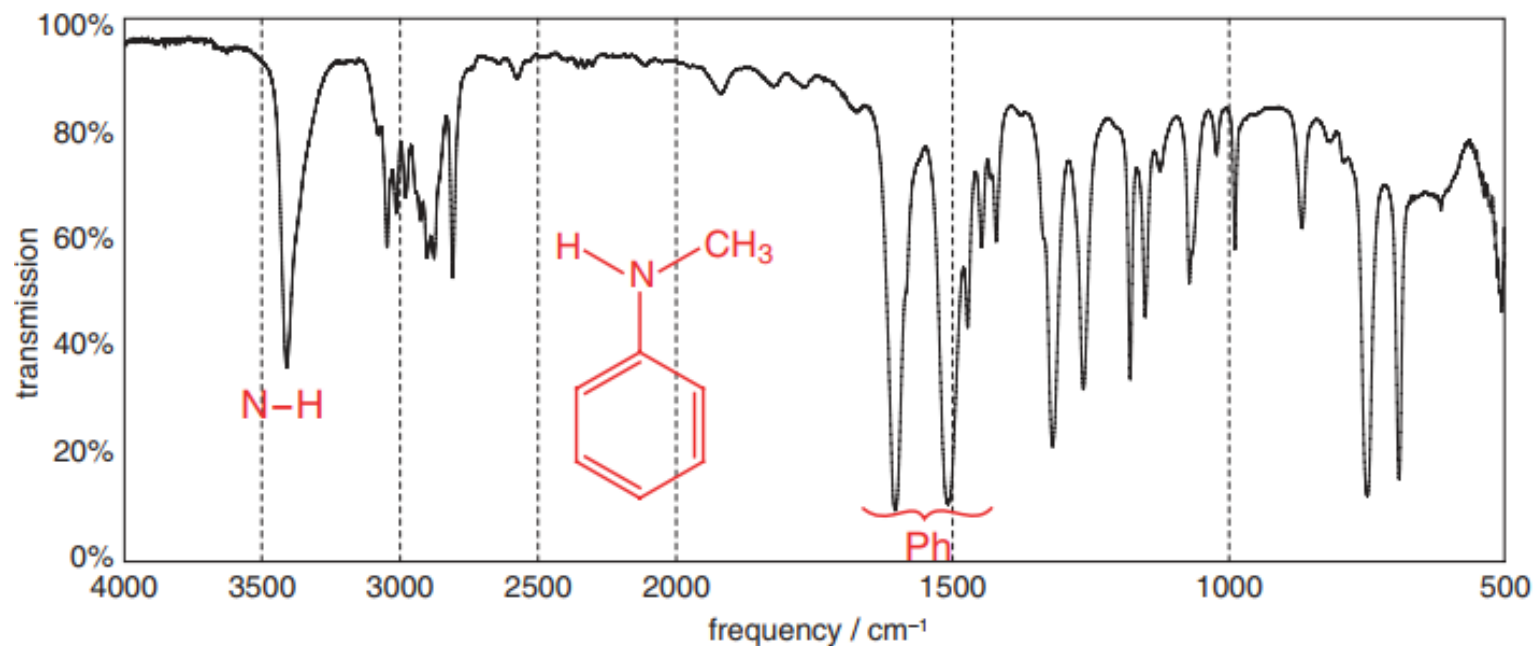


C-H 拉伸通常为 $2900 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ – 通常仅小于 3000 cm^{-1} 。

例外：C≡C-H 异常强，吸收锐利 $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 。



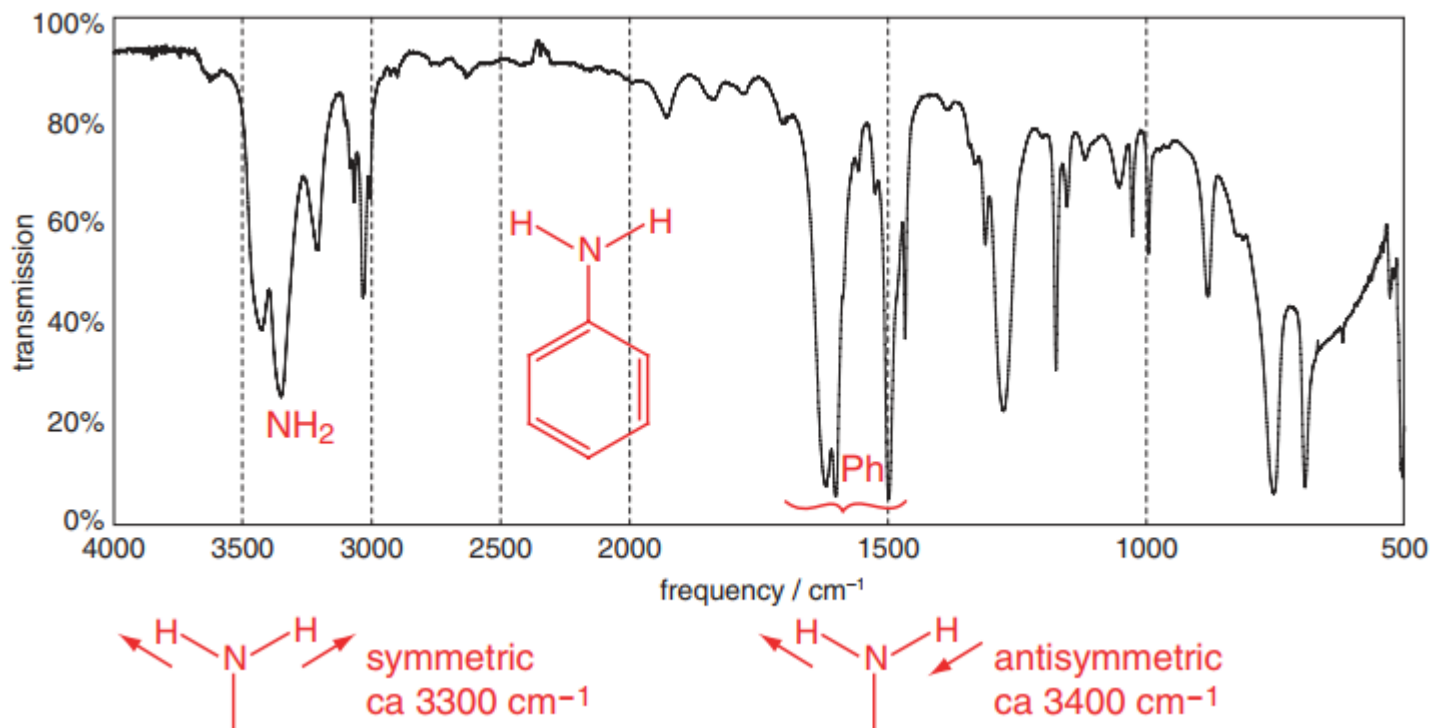
例：甲基苯胺



N-H 在 3300 cm^{-1} 附近有尖锐吸收峰



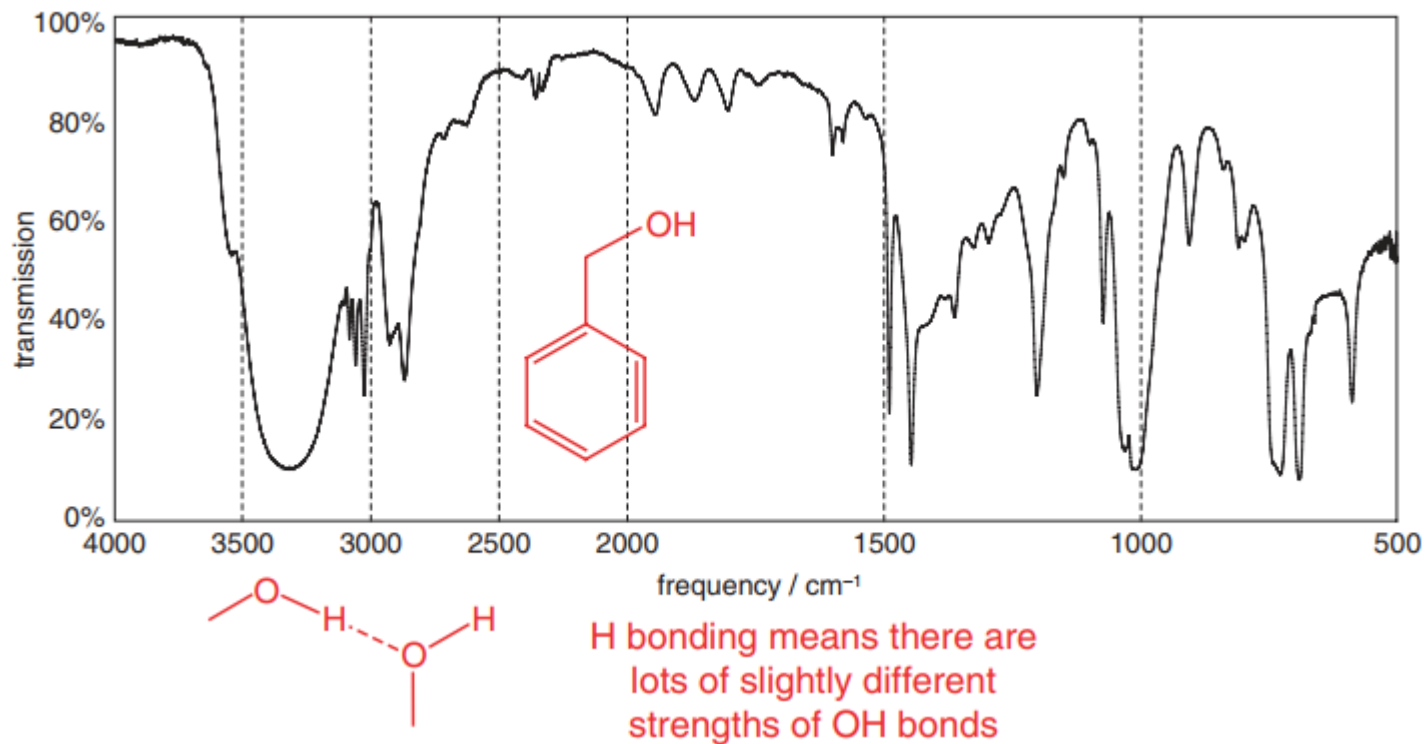
例：苯胺



由于对称拉伸和反对称拉伸，NH₂经常出现两种吸收



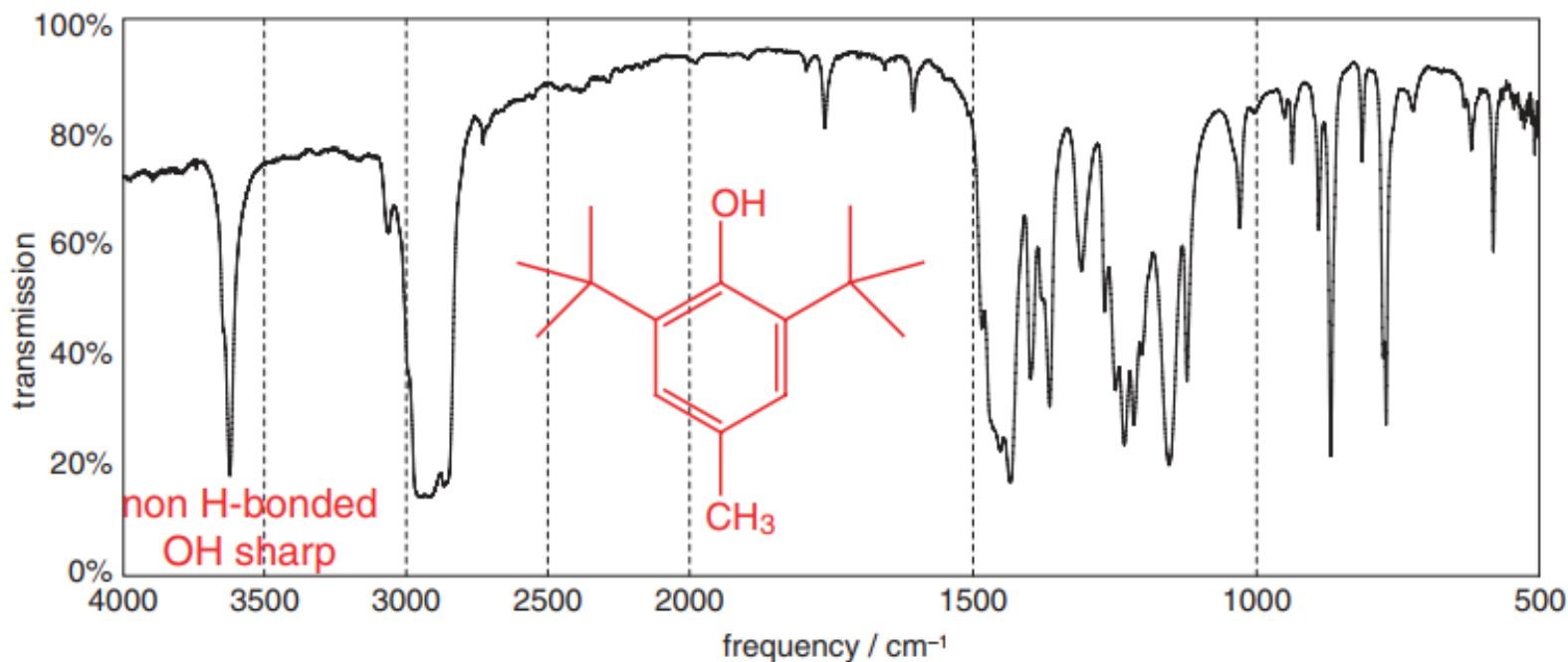
例：卞醇



O-H 拉伸的形状取决于样品中是否存在氢键。有了氢键，吸收范围很宽：



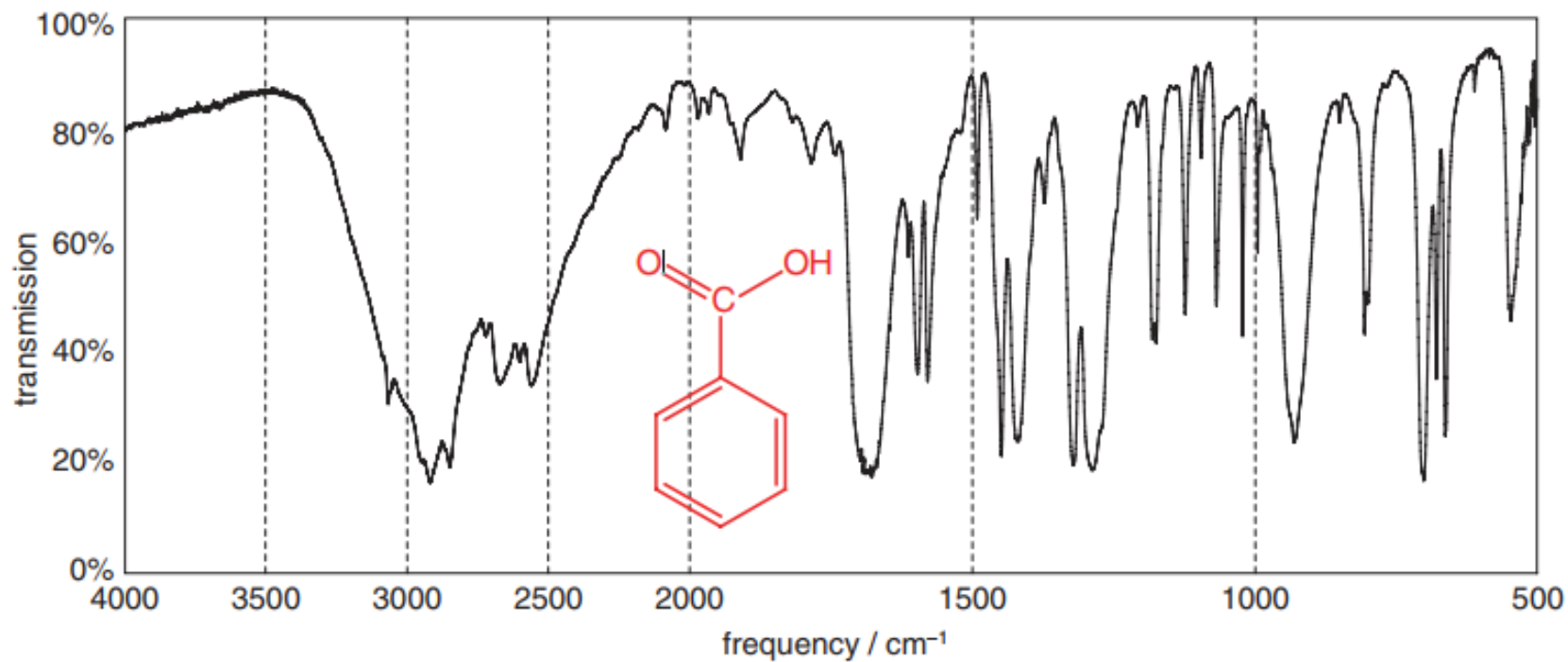
例：无氢键的酚类



这是一个不寻常的例子，其中 O-H 拉伸非常尖锐。由于庞大的 -CMe₃ 基团阻止了 OH 基团相互靠近，因此不可能产生氢键。



例：苯甲酸



羧酸通常更“V”形



三键和双键

三键 : $2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{N}$, strong absorption $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{C}$, weak absorption $\sim 2100\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$

双键 : $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}=\text{C}$, $1635\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$, generally weak



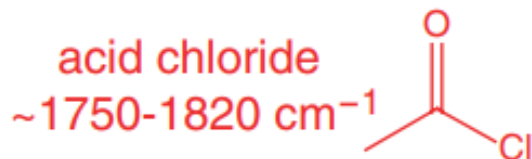
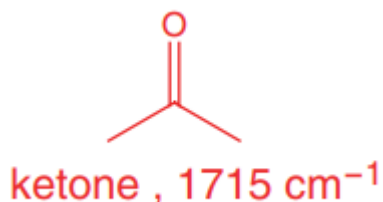
number of peaks in
range $1625\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$
medium or weak intensity



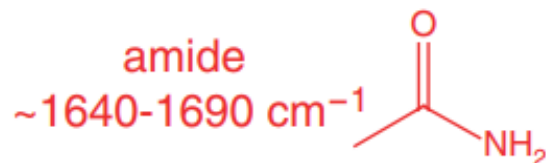
羰基

红外光谱在识别羰基方面特别有用。 由于大偶极矩，C=O 拉伸模式显示出强烈的吸收，并且这种拉伸的确切频率很好地表明存在什么样的羰基官能团。

任何加强羰基键的基团都会引起更高频率的吸收；任何削弱羰基键的基团都会引起低频吸收；羰基被任何吸电子的基团加强，被任何供电子的基团削弱。



Cl 吸电子，增强羰基

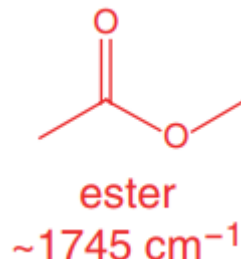
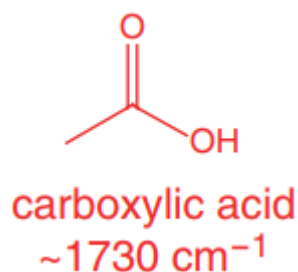


-NH₂给电子，削弱羰基

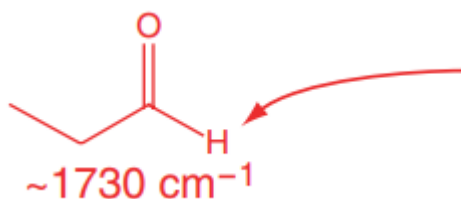


羰基

氧在吸电子和给电子的能力介于氮和氯之间。这反映在酯或羧酸中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收频率上——它位于酰胺和酰氯这两个极端之间。



醛类的吸收率略高于酮类。由于烷基可以微弱地向羰基系统提供电子，当烷基被氢取代时（不可能提供电子），观察到 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩频率增加。

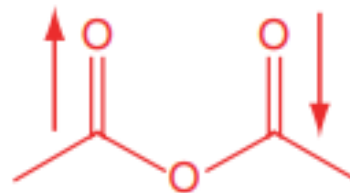
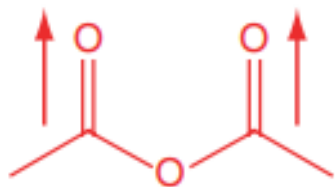
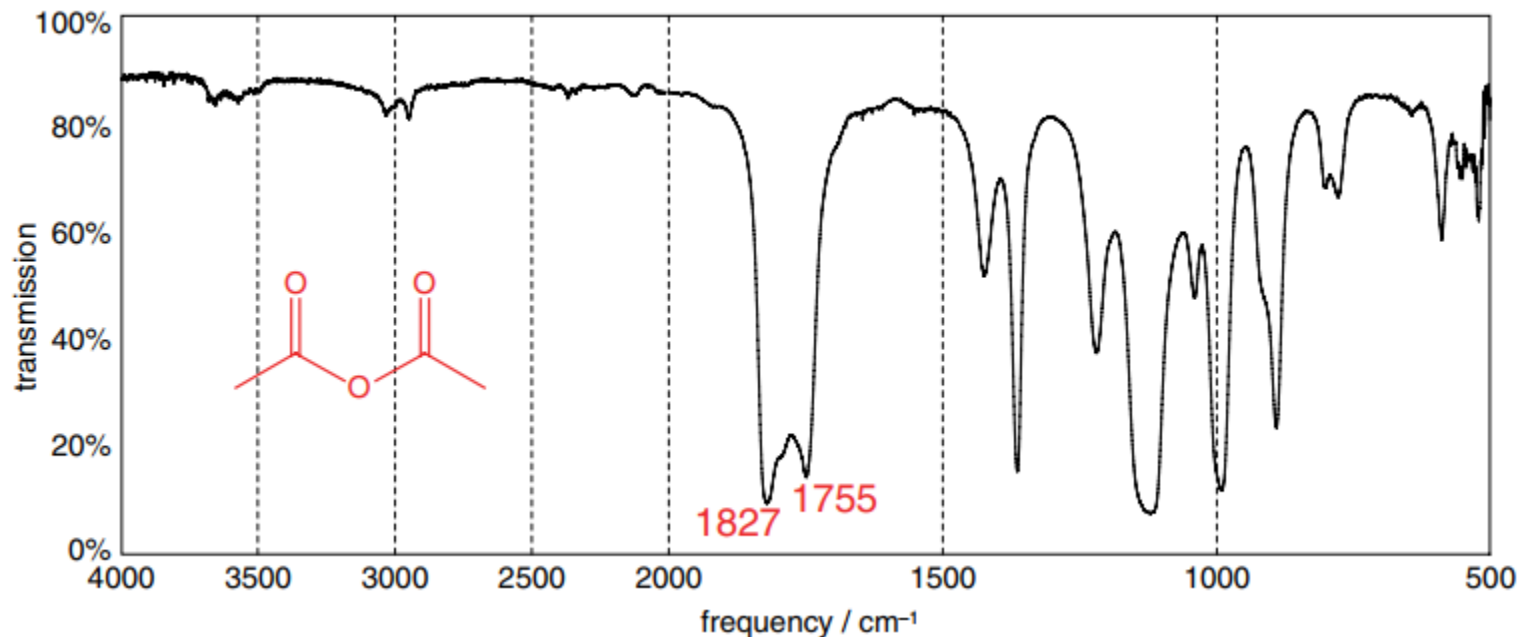


醛在这里有一个H而不是酮中提供电子的弱烷基



羰基

由于两个羰基的对称和反对称拉伸模式，酸酐显示出两次伸缩振动

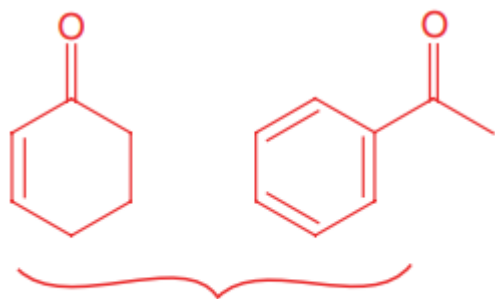


$\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ symmetric stretch $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ antisymmetric stretch

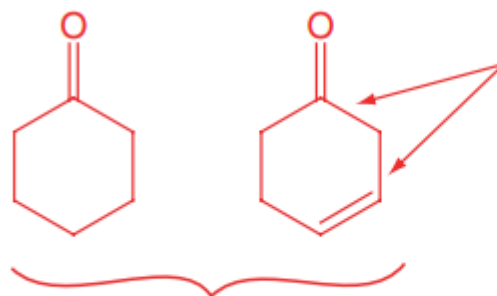


羰基

共轭也会削弱羰基键，如果两个双键仅由一个单键隔开，则称羰基与 C=C 双键共轭，共轭将基频降低 20-30 cm^{-1} 。



conjugated ketones
~ 1690 cm^{-1} C=O stretch

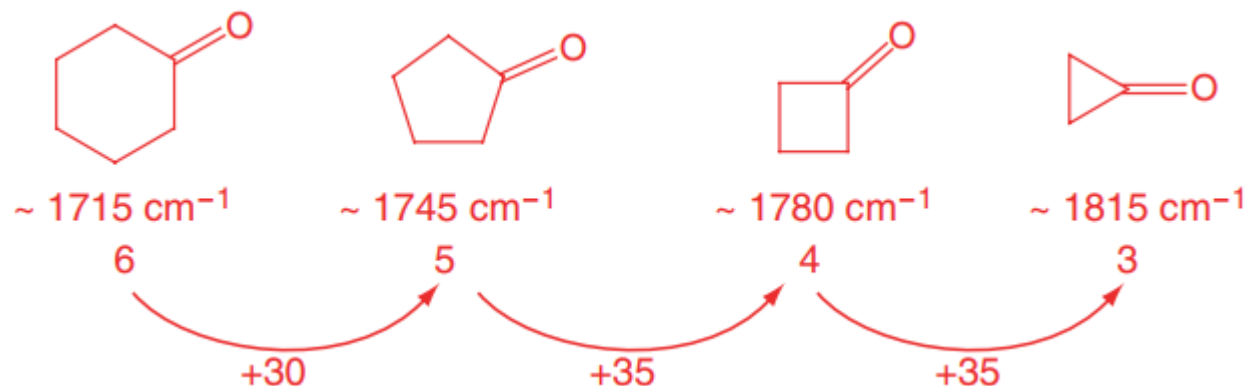


non-conjugated ketones
1715 cm^{-1} C=O stretch



羰基

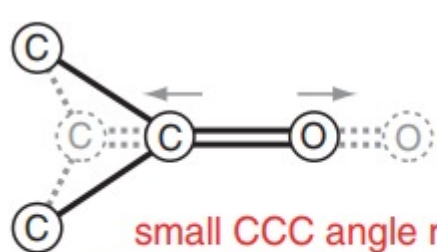
影响 C=O 拉伸频率的最后一个因素涉及羰基形成环的一部分的化合物。
环的尺寸越小，拉伸频率越高



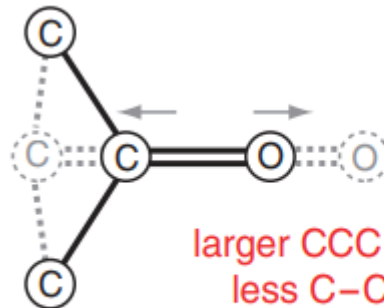


羰基

事实证明，环的大小不会显著改变 C=O 的强度。通过考虑 C=O 振动期间发生的情况，可以理解该效应的原因。氧原子和碳原子都在移动，但由于其他碳原子的排斥作用，碳原子会感觉到一些“阻力”。环中的角度越小，振动过程中需要压缩的 C-C 键就越多。这需要更多的能量，这反映在吸收的更高频率上。



small CCC angle requires
considerable C-C compression
as C=O stretches
∴ harder

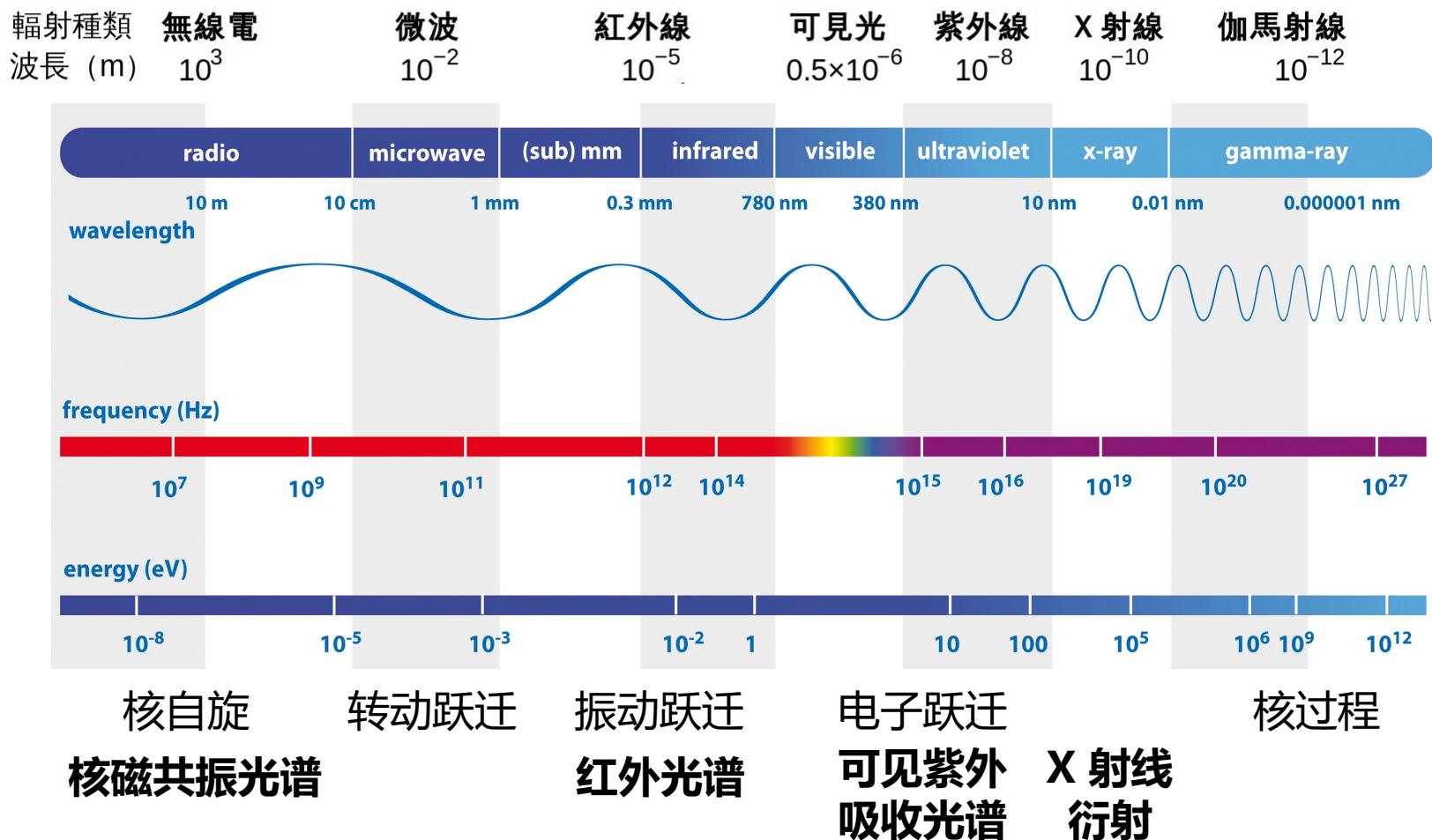


larger CCC angle requires
less C-C compression
as C=O stretches
∴ easier



电磁波谱

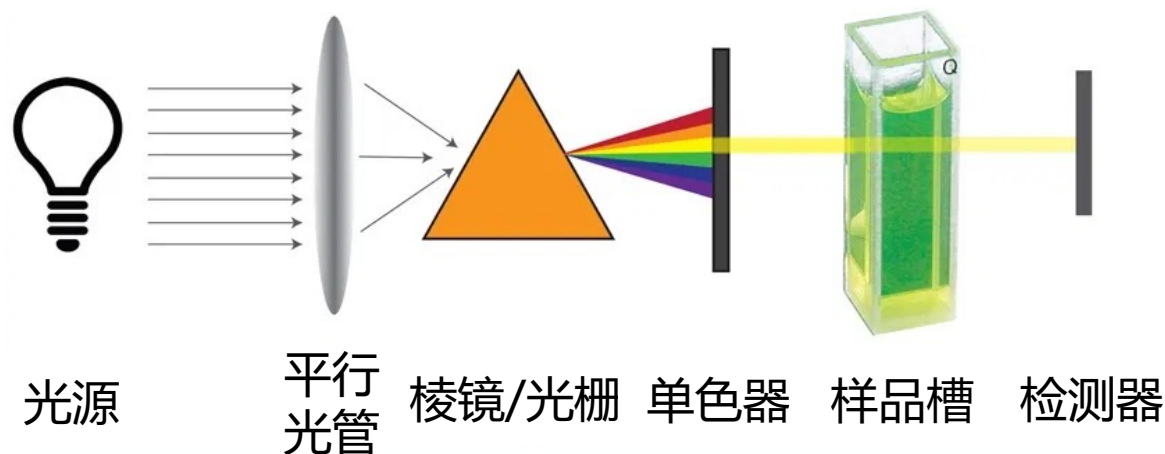
$$\text{能级差 } \Delta E = h\nu \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$





紫外可见(UV-Vis)吸收光谱 — 电子跃迁

紫外可见吸收光谱属于分子光谱，是由于价电子的跃迁产生。利用物质的分子或离子对紫外可见光的吸收程度，可对其组成、含量和结构进行分析、测定、推断



朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$$

A:吸光度

I:透过光强度

I_0 :入射光强度

ϵ :摩尔吸收系数($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

b:光在溶液中经过的距离
(比色池的厚度: cm)

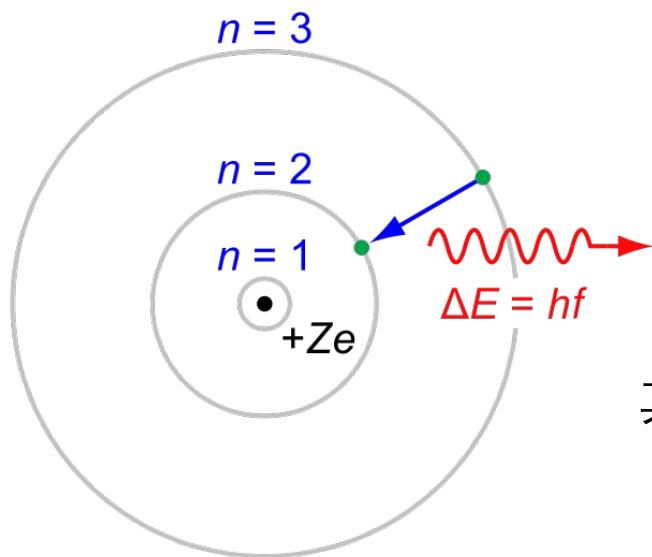
c: 溶液的浓度(mol/L)

在稀溶液中，吸光度与浓度之间为线性关系



玻尔氢原子模型

基态电子可以通过吸收光跃迁到激发态



$$\nu = \Delta E / h$$

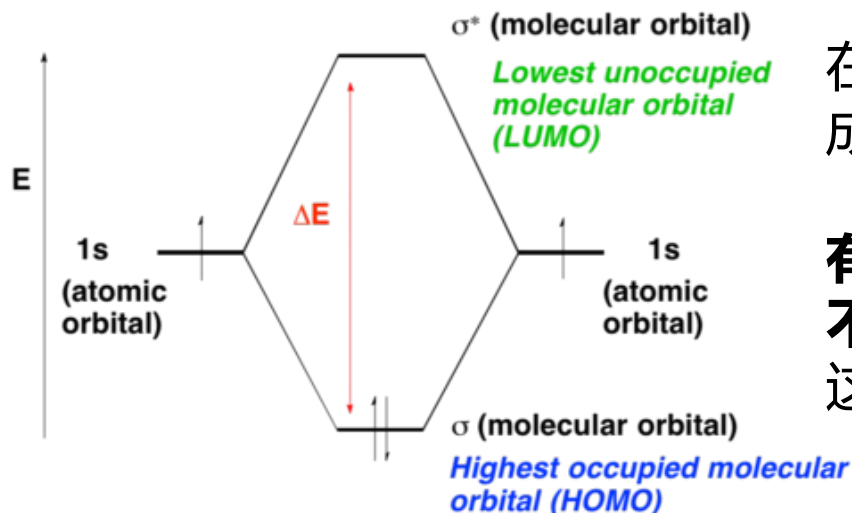
其中， ΔE 为基态与激发态之间的能量差

由于它是从一个能级提升到另一个能级的电子，我们称之为“电子跃迁”。通常，电子跃迁所需的辐射频率在电磁光谱的紫外线和可见光部分。



分子氢的能量图

Energy Diagram for Hydrogen (H_2)



ΔE is the energy gap between the two energy levels (the HOMO and LUMO)

A photon with frequency $\nu = \Delta E / h$ will promote an electron from the σ orbital (HOMO) to the σ^* orbital (LUMO)

在氢 (H_2) 中，两个 1s **原子轨道**重叠形成两个 **σ 分子轨道**。轨道数总是守恒的。

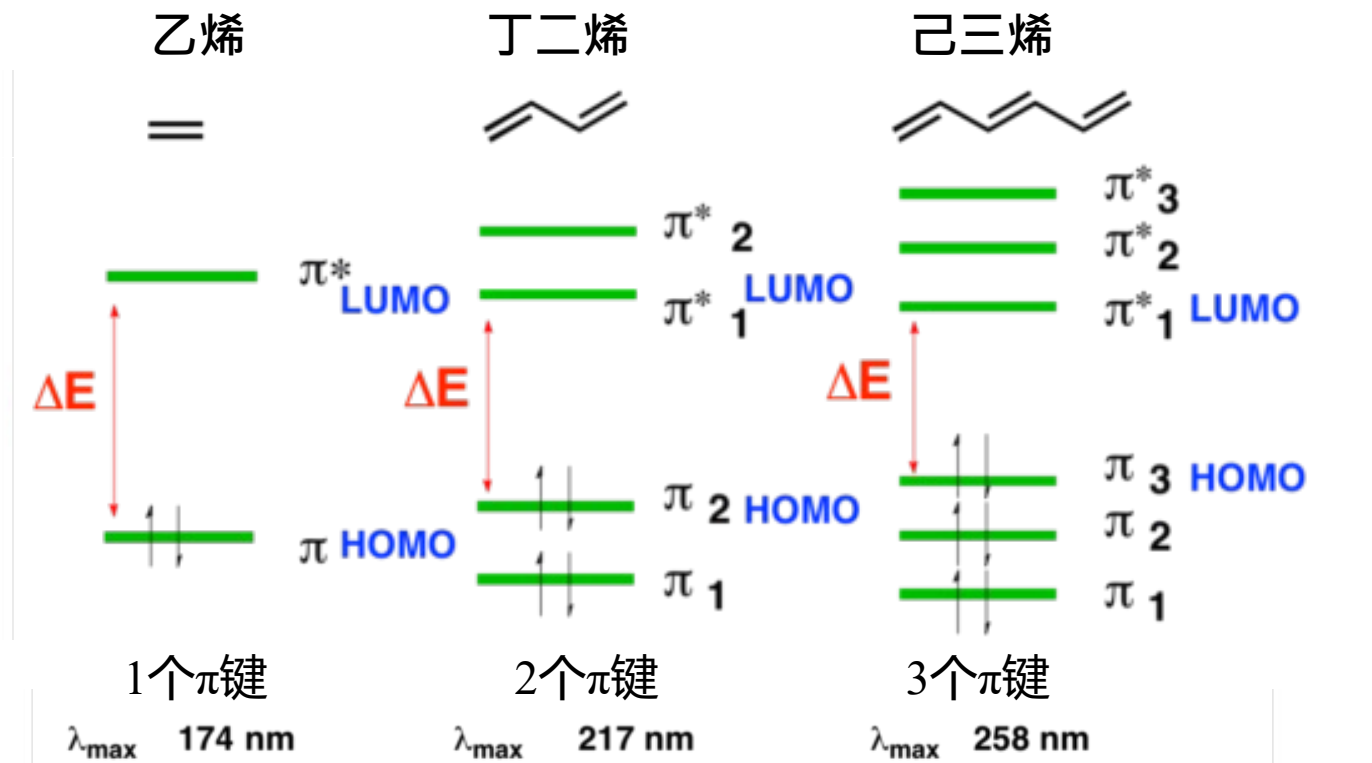
有利的重叠导致低能量 σ 轨道的形成。
不利的重叠导致形成更高能量的 σ^* 轨道。
这两个轨道的能量 ΔE 不同。

对于 H_2 中的 H-H 键， ΔE 对应于最大吸收波长 112 nm。

大多数单（即 σ ）键，例如 C-C、C-H、O-H 和 C-O 具有对应于光谱深紫外部分的 ΔE 值。我们通常不会观察 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。



π 键的共轭如何影响 $\lambda_{\max}$?

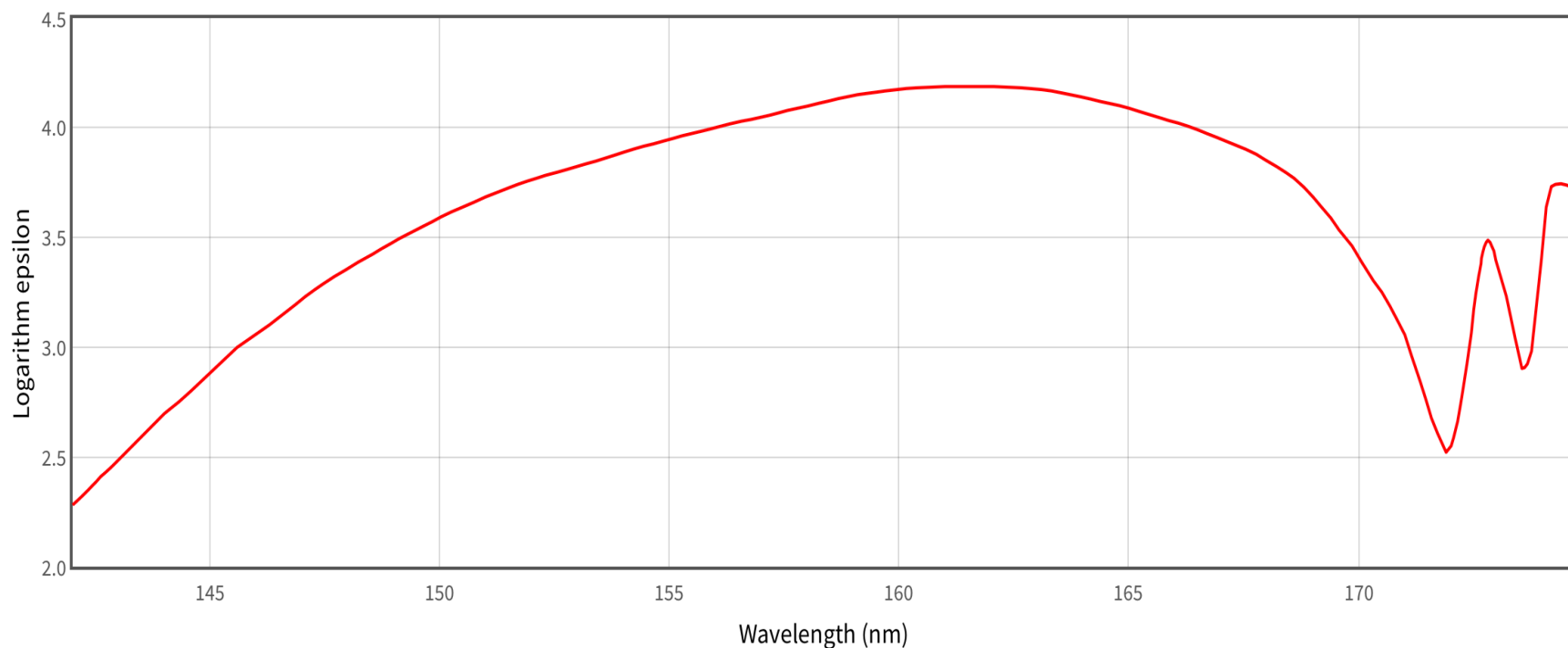


最高已占分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间的能隙 ΔE 随着共轭 π 键数量的增加而减小。

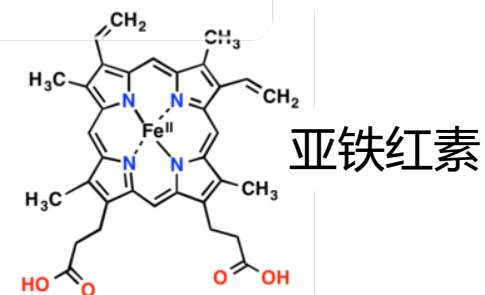
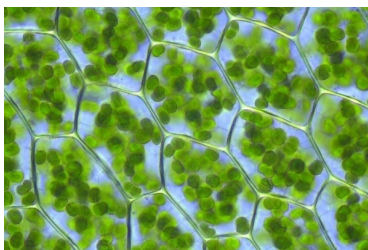
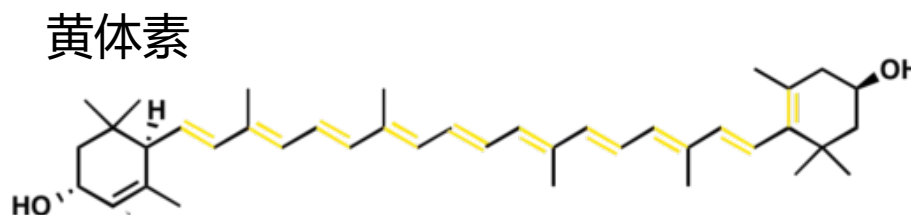
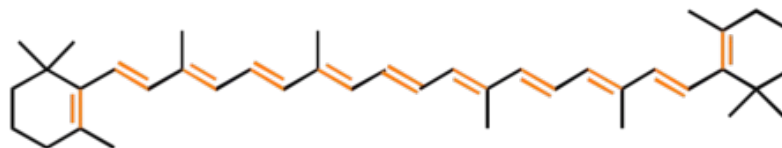
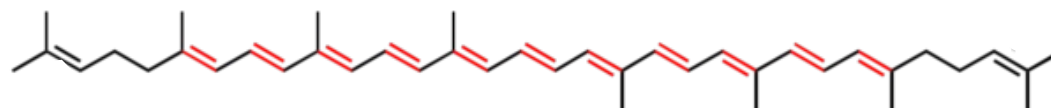
随着共轭 π 键数量的增加, $\lambda_{\max}$ 也会增加 !



乙烯的紫外-可见光谱

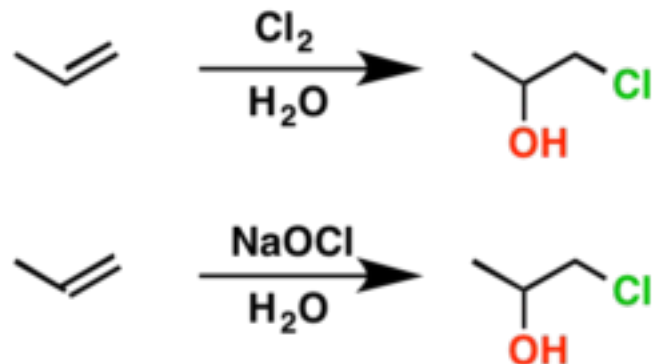


UV-Vis 光谱仪是一种有用的工具，因为它使我们能够准确确定样品吸收光的位置，从而量化电子跃迁。例如，知道乙烯的 $\lambda_{\max}$ 为 174 nm，我们可以计算能隙 ΔE ，结果约为 164 kcal/mol。





漂白剂如何工作？



漂白剂（次氯酸钠， NaOCl ）与烯烃的反应方式与我们之前见过的试剂（ H_2O 中的 Cl_2 ）类似。