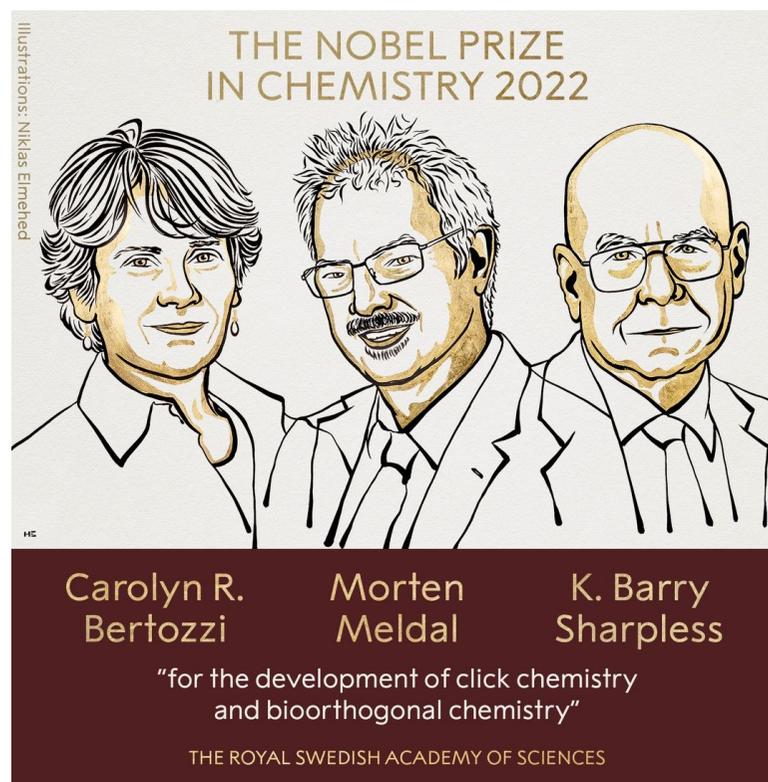


基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)



苏纪豪 October 6th 2022

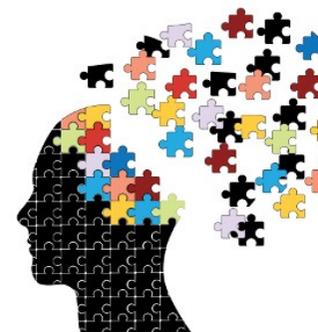


分子的测量与表征：何谓谱学？以及谱学的用途

Spectroscopy

Latin *specere*
“to look at”

Greek *skopia*
“to see”



- 分子式
- 官能团
- 碳骨架
- 杂原子的存在
- “不饱和度”（环、多重键）
- 立体化学关系

结构确认

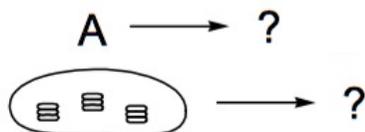


通过光谱确定已知物质

你是否真的得到了B而不是C？

确定样品的纯度

结构鉴定

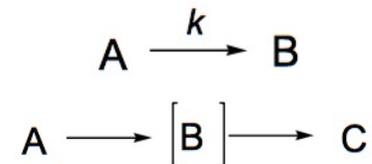


你做了什么反应？

确定未知结构

这个怪异的天然产物是啥？

反应机理研究



该反应的反应速率？

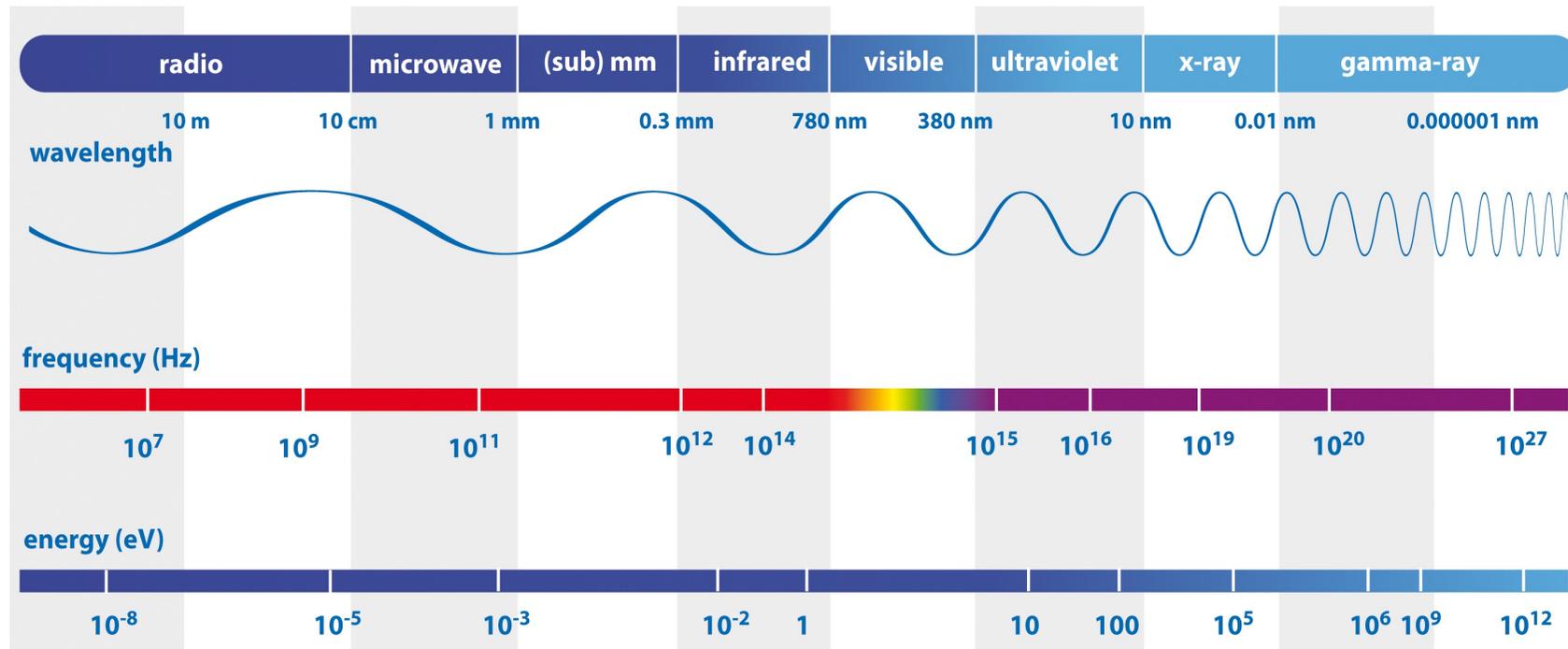
我想看看反应中间体



电磁波谱

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

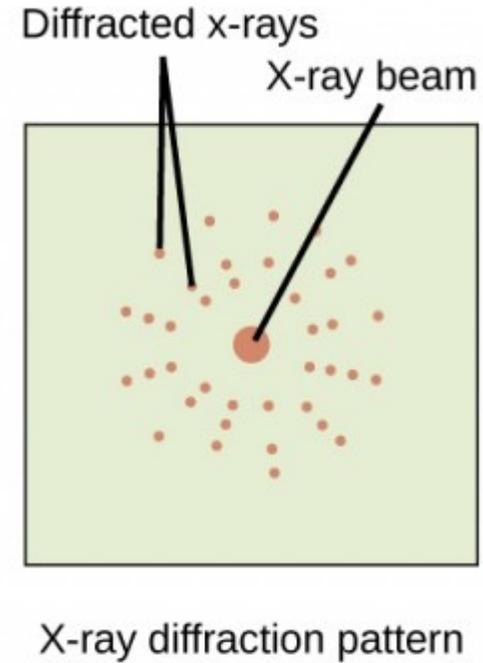
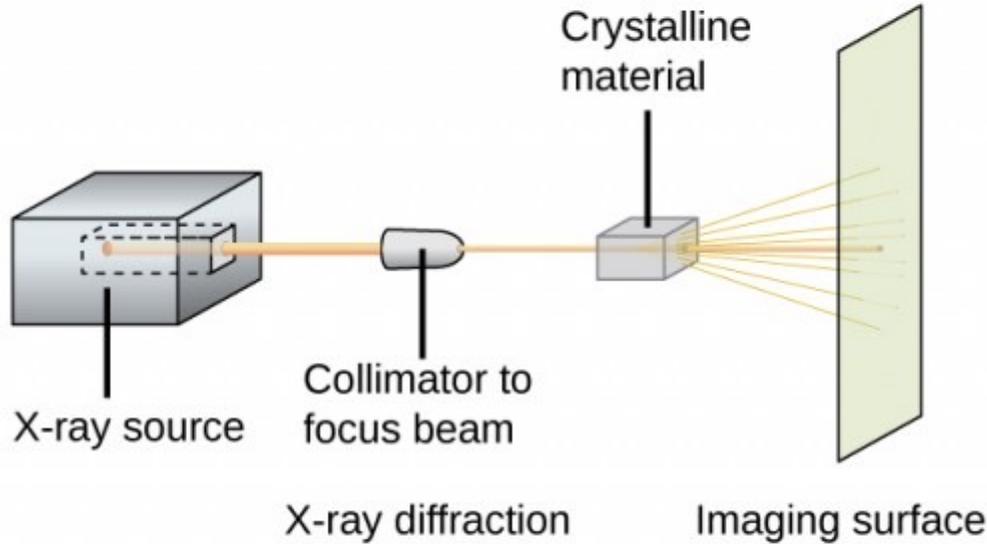
辐射种类	無線電	微波	紅外線	可見光	紫外線	X 射線	伽馬射線
波長 (m)	10^3	10^{-2}	10^{-5}	0.5×10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-12}



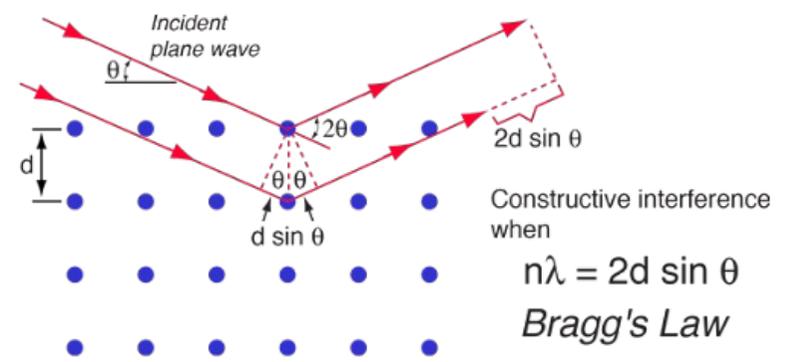
核自旋 转动跃迁 振动跃迁 电子跃迁 核过程
核磁共振光谱 红外光谱 可见紫外吸收光谱 X 射线衍射



X射线晶体学



大多数化合物中原子之间的间距与X射线的波长相当，两者都在 1 \AA (100 pm) 左右。结果，当一束 X 射线聚焦到单晶上时，光束会发生衍射。通过仔细分析这种衍射图，可以推断出晶体内原子的位置。这无疑是确定晶体材料结构的最强大的技术。





X射线晶体学优缺点

优点：

- 终极的结构信息
- 确定所有原子的位置

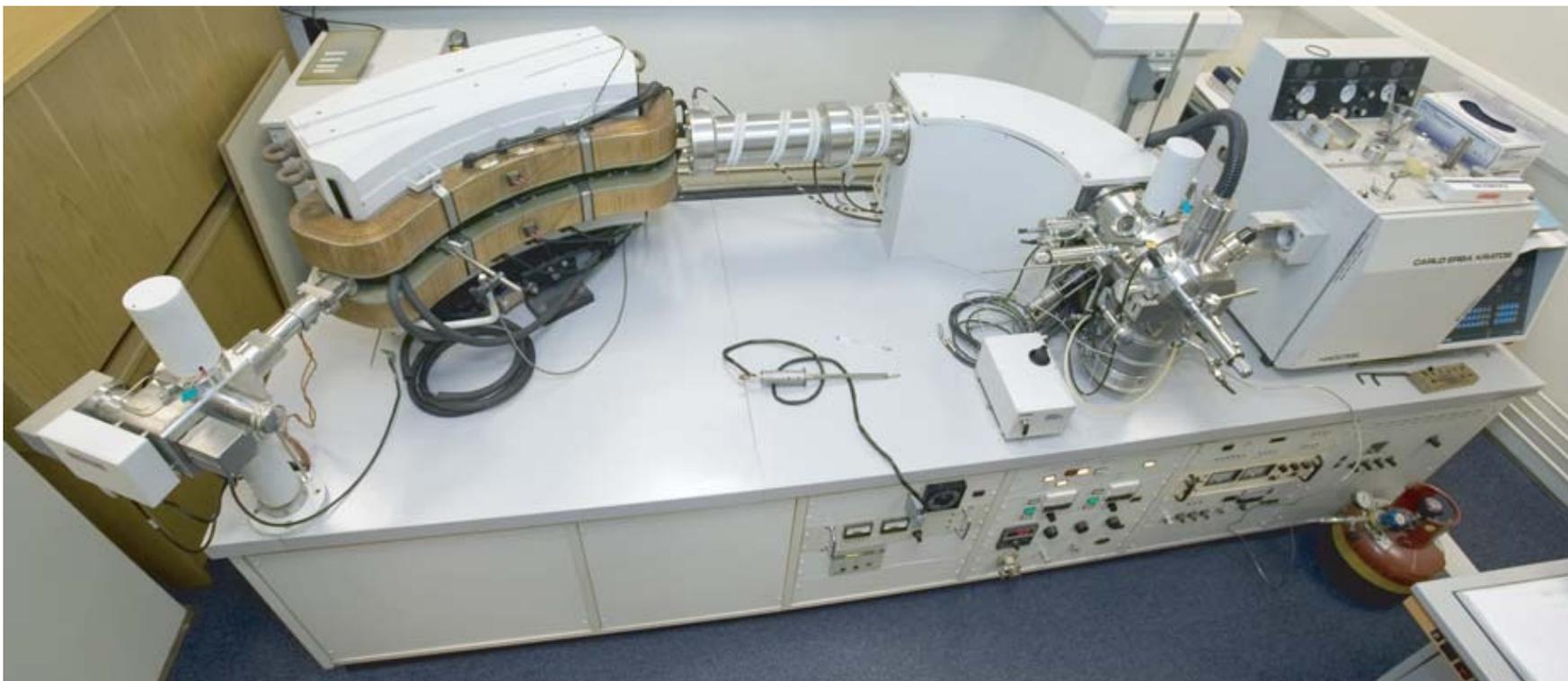
缺点：

- 需要高质量的晶体
- 有时很难确定氢原子的位置





质谱



这项技术有效地衡量了分子。样品被引入仪器，汽化和电离。通过利用磁场和电场将离子聚焦到探测器上，就有可能确定存在的离子的质量。结果非常准确，可以测量到千万分之一。



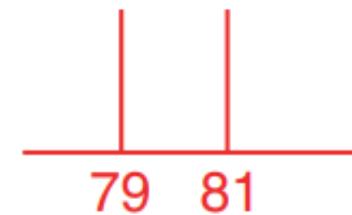
质谱

不同的技术被用于电离样品:最粗糙的是通过向蒸汽发射高能电子，将电子从样品中撞出。这种技术产生一个正离子， M^+ 。

一种更有效、更温和的电离技术是电喷雾。在这种技术中，样品以带电气溶胶液滴的形式引入仪器。溶剂在真空中蒸发，留下带电分子。被检测到的不是 M^+ 分子离子，而是带有离子的分子。所检测的离子可以是正离子(例如与钠离子相连)或负离子(例如与甲氧基离子或醋酸离子相连)。

当在质谱中计算不同离子的质量时，重要的是要使用特定同位素的原子质量，而不是通常的相对原子质量，即这些同位素质量的平均值。

天然的溴是 ^{79}Br 和溴的50:50混合物 ^{81}Br 。因此，Br的相对原子质量为80，但在 Br^+ 的质谱中，80处没有峰，79处和81处各有一个峰。





质谱

天然存在的碳、氢、氧和氮主要由一种同位素组成： ^{12}C 、 ^1H 、 ^{16}O 和 ^{14}N ，准确质量分别为 12（根据定义）、1.00782、15.99491 和 14.00307 g mol^{-1}

通过非常准确地测量离子的质量，可以确定它们的分子组成。例如，考虑分子 CO 、 N_2 和 C_2H_4 ，它们的质量均为 28 g mol^{-1} 。使用最常见同位素的精确质量数，我们可以计算这些不同分子离子的精确质量数：

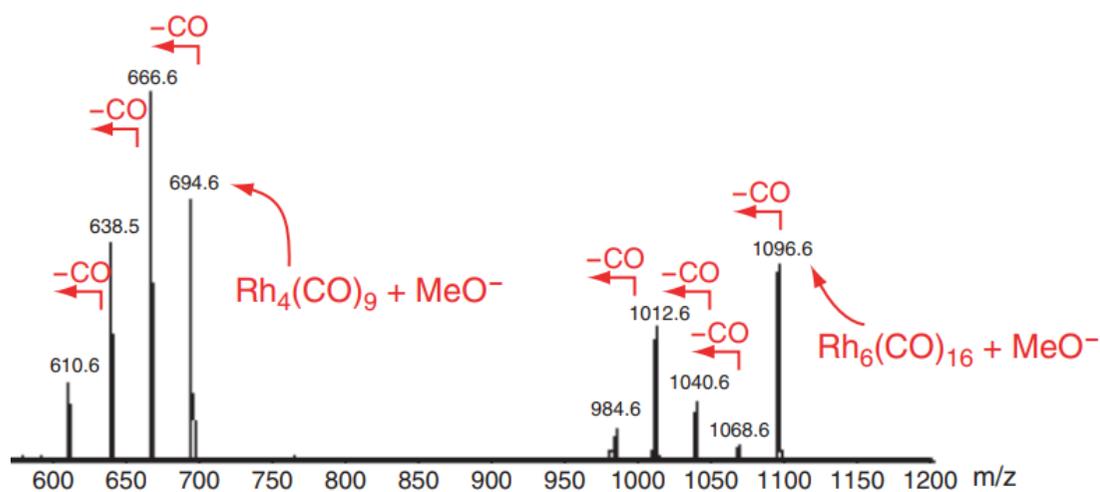


因此，28.031 处的峰值只能是 $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4$



质谱中的碎片

一旦电离，样品分子就开始裂解，因此典型的质谱包含许多峰。也许可以通过分析这些峰来获得分子结构的线索，但现在有许多更好的技术来进行结构测定。



[$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + \text{MeO}^-$] 的负离子质谱图

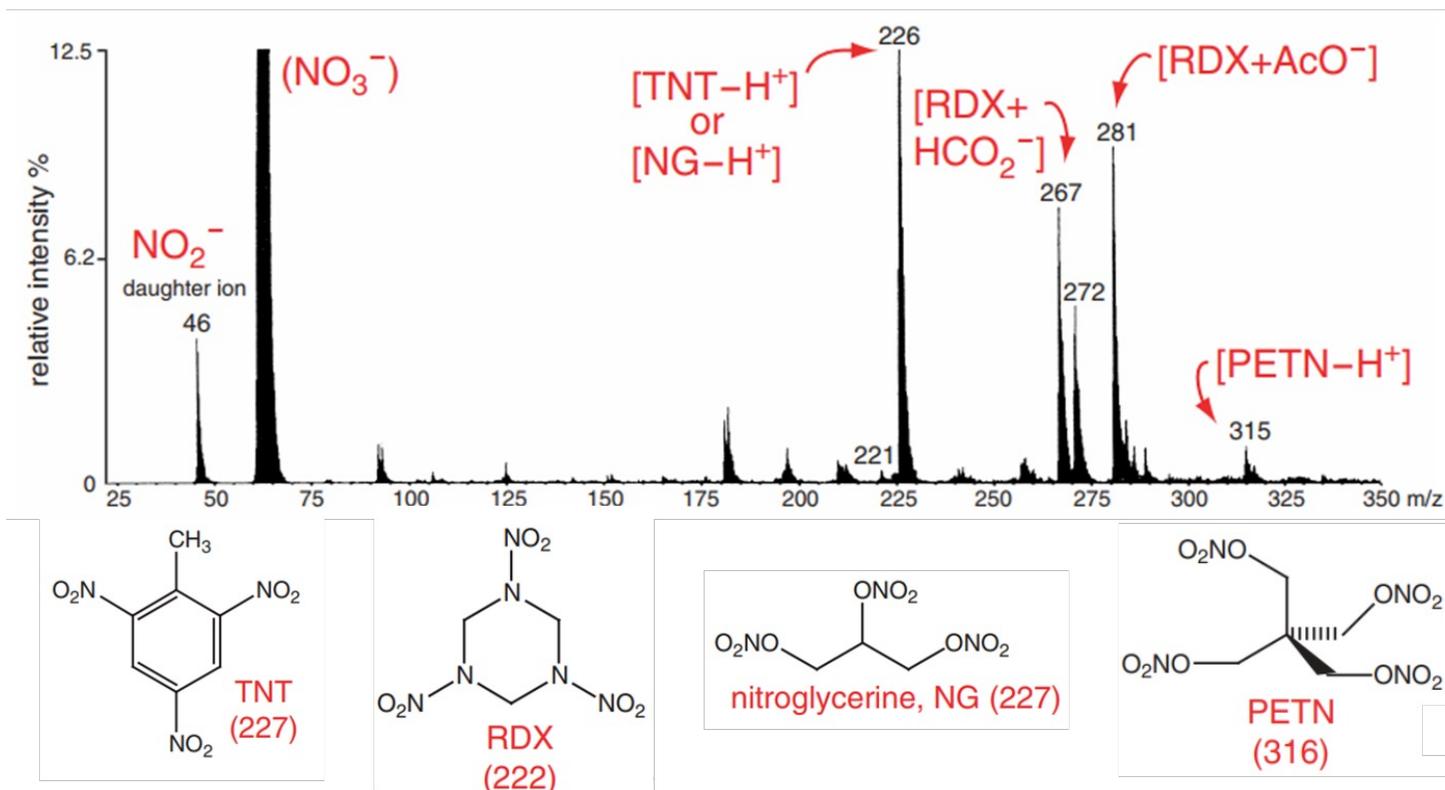
碎片图谱的复杂性意味着，对于不同的化合物，每一个碎片模式都非常不同——从某种意义上说，它就像那个化合物的指纹。这使得质谱仪成为一个优秀的分析工具，用于识别光谱已经被记录的化合物，特别是在只需要很小的样本(仅仅几百万个分子!)



质谱中的碎片

也有可能在仪器中裂解某些离子，然后跟踪这些单独的离子，看看它们是如何碎裂的。这种技术被称为MS/MS。在下面的负离子质谱/质谱的例子中，经过处理后的光谱只显示了分解后生成 NO_2^- 离子(称为子离子)的离子。

爆炸物混合物的质谱图





质谱的优缺点

优点：

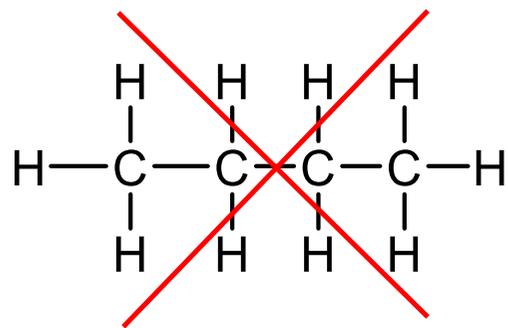
- 可以给出分子式
- 可以分析混合物
- 只需要很少的样品，比任何其他技术都要少

缺点：

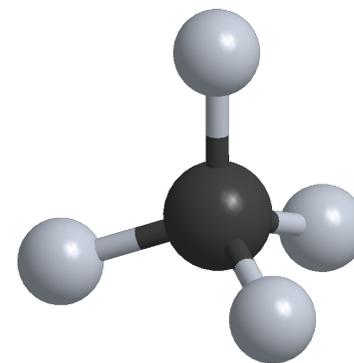
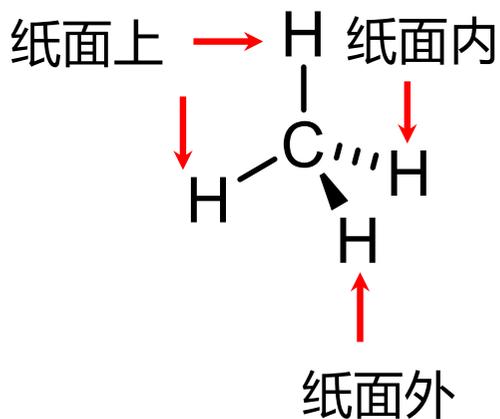
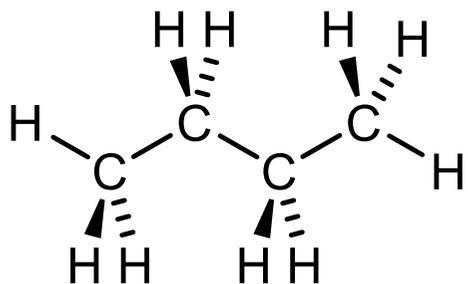
- 通常难以解谱，特别是在处理未知物时



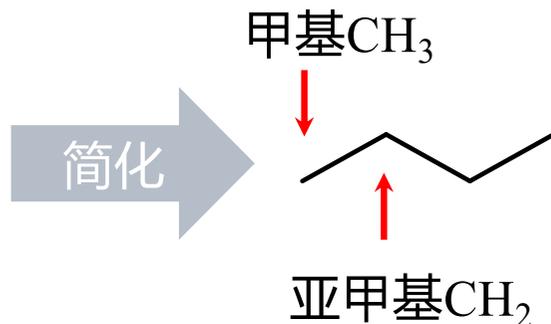
有机化合物表示方法



更合理



甲烷的四面体构型



Joseph Le Bel
约瑟夫·勒贝尔



J. H. Van't Hoff
雅可比·范霍夫

1874年，荷兰化学家范霍夫与法国化学家勒贝尔几乎同时独立提出**碳的正四面体构型**假说



分子形状与对称性简介

◆ 对称与视觉美感

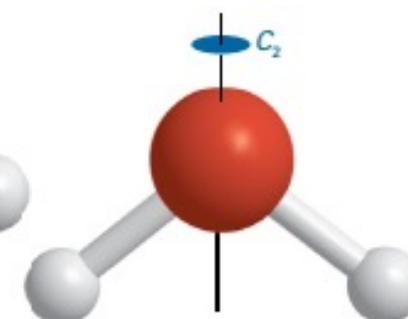
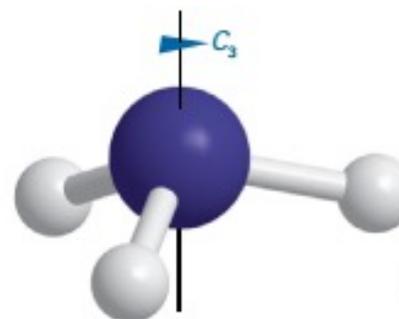
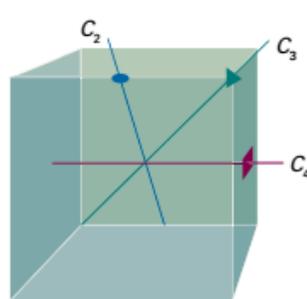
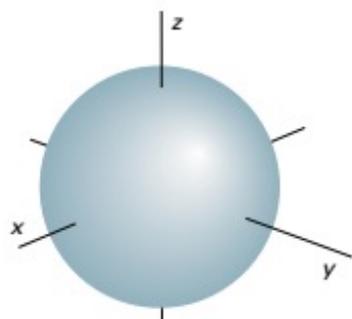
对称物体 -- 由完全等同部件组成

对称之美 -- 日常生活中随处可见

◆ “更对称” -- ?

球形 > 立方体

NH_3 > H_2O



◆ 分子对称性 – 因原子几何排列而具有一定的外形和对称性，可根据对称性特征对分子进行分类；

正四面体型： CH_4 vs SO_4^{2-}

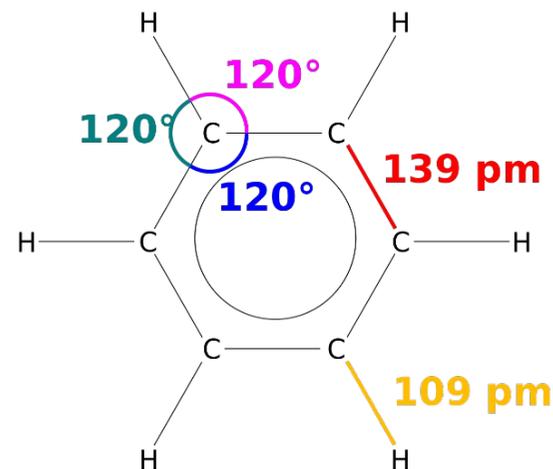
三角锥型： NH_3 vs SO_3^{2-}



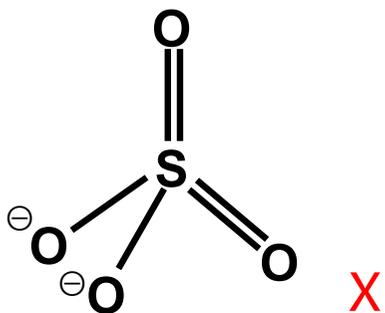
分子对称性的重要性

◆ 以苯(C₆H₆)为例

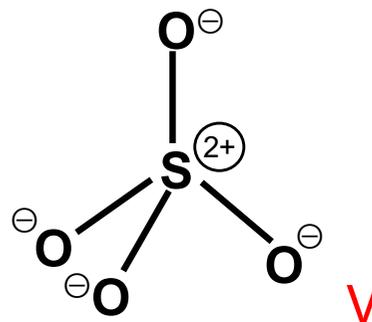
- 所有C原子等价，性质相同
- 所有H原子亦等价
- 可根据分子结构对称性快速判断理论计算或实验结果正误



◆ 以SO₄²⁻为例



正四面体结构

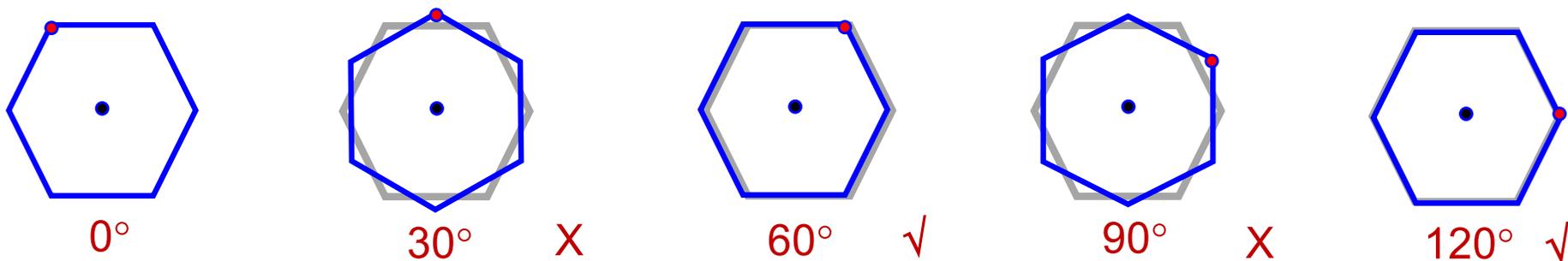




对称操作 (Symmetry Operation)

- ◆ 对物体做一个动作(操作)后，物体的每一点都与原始物体的等价点(或可能是相同的点)相重合！简言之，就是完成动作后物体看似不动！

例1：以通过苯环心且垂直分子平面的直线为轴，顺时针旋转 30° 、 60° 、 90° 、 120° ，哪个为对称操作？





对称操作 (Symmetry Operation)

◆ 对物体做一个动作(操作)后，物体的每一点都与原始物体的等价点(或可能是相同的点)相重合！简言之，就是完成动作后物体看似不动！

例2： 苯分子，以1,4位碳原子连线为轴，旋转 90° 或 180° 哪个为对称操作？ 后一动作

例3： 苯分子，以分子平面为镜面，做照镜子动作？ ✓

例4： 苯分子，以环心为原点，所有原子坐标均做 $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ 的反演变换 ✓



对称元素 (Symmetry Element)

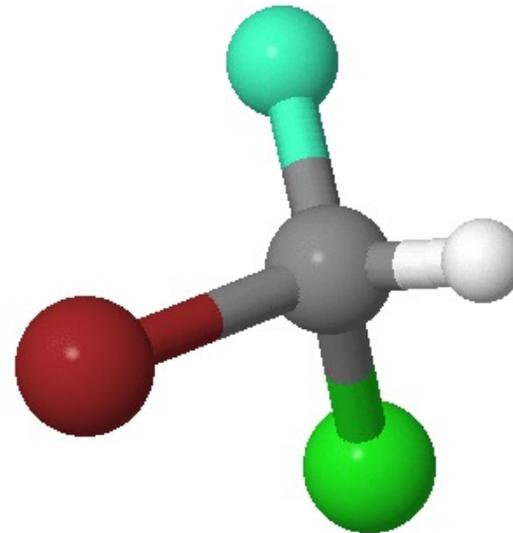
- ◆ 对称操作所据以进行的面 (**对称面或镜面**)、线 (**对称轴或旋转轴**)、点 (**对称中心或反演中心**) 等几何元素。

对称元素	符号	对称元素产生对称操作
对称心	i	i , 反演 (inversion) – 所有原子通过中心的反演
对称面	σ	σ , 反映(reflection) – 从镜面的一侧反映到另一侧
对称轴	C_n	C_n , 旋转(rotation) – 绕轴转动 ($360^\circ/n$) 或其倍数角度
映转轴	S_n	S_n , 旋转反映 (rotation-reflection) – 绕轴转动 $360^\circ/n$, 再在垂直轴的平面中反映
恒等	E	E , 恒等操作(identity) – 不动



恒等 (Identity)

- 恒等元素 E 生成的操作为恒等操作 E – 不动
- 所有物体均具恒等元素

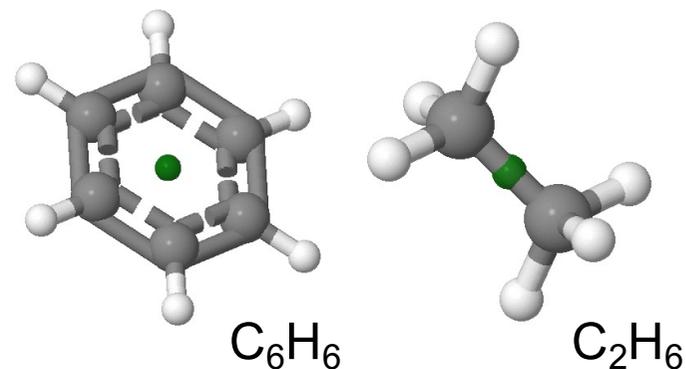
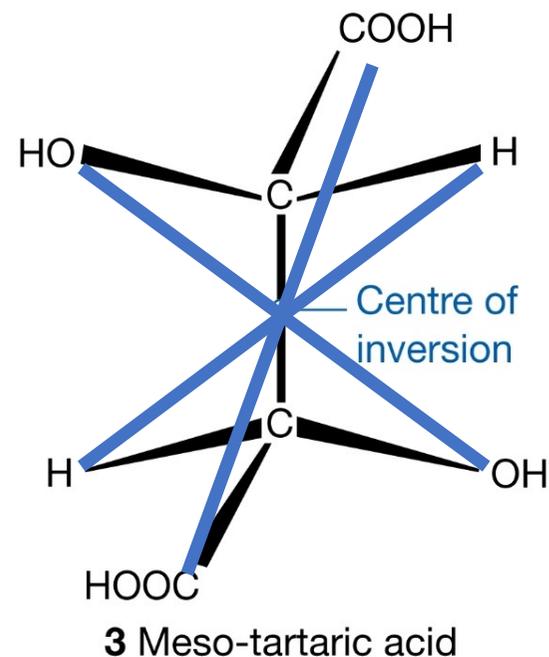


CHFCIBr (An asymmetric molecule)



对称中心/反演中心 (Center of symmetry/inversion)

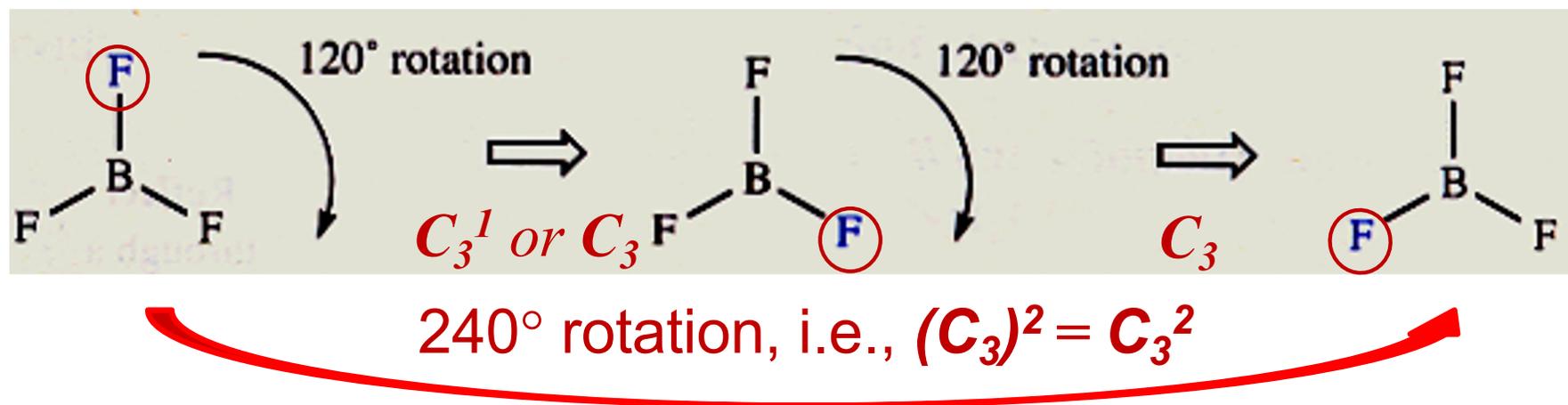
- 将坐标原点位于分子中的某一点时，若把分子中每个原子的坐标 (x,y,z) 变为 $(-x,-y,-z)$ 可使分子进入等价构型(看似不动!)，则原点所在点为对称中心或反演中心，符号为*i*。
- 反演中心只生成一个操作
 - 反演*i*: $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$





对称轴 (Axis of symmetry) 与 转动 (Rotation)

- 将物体围绕一根直线旋转 $360^\circ/n$ 后，看似未动，物体具有 C_n 轴 (n 重轴， n -fold axis of rotation)。例： BF_3 中的 C_3



- C_n 轴生成 n 个相互独立的旋转操作 C_n^m (转动 $m \times 360^\circ/n$, $m = 1, 2, \dots, n$), $C_n^n = E$ 。

$$(C_3)^3 = E$$



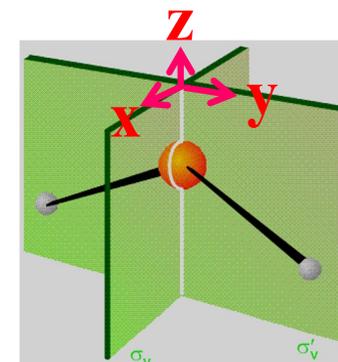
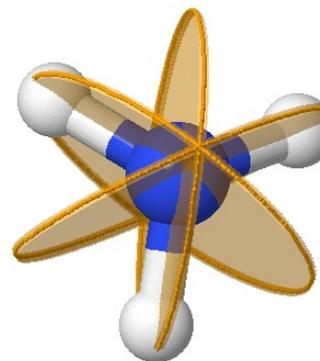
对称面(Plane of symmetry, σ) / 反映(reflection)

- 将分子相对于一个平面做**反映(reflection)**操作, 分子看似不动, 这个平面就是**对称面 (镜面)**。例: H_2O

- 一个对称面 σ 只生成一个**反映**操作。

- 一个分子中可存在多个**对称面**, 例: NH_3

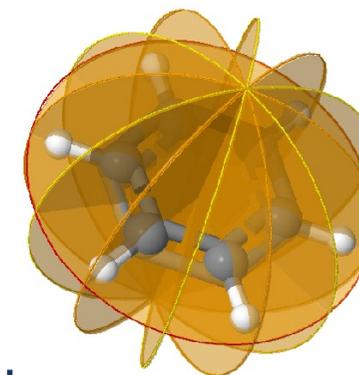
- 一个分子中还可能存在多种**对称面**, 例: 苯



i) 垂直镜面 σ_v : 包含主轴的镜面. (v ~ vertical)

ii) 水平镜面 σ_h : 垂直主轴的镜面. (h~ horizontal)

iii) 二面镜面 σ_d : 特殊 σ_v , 将垂直主轴的两个 C_2 轴夹角平分!



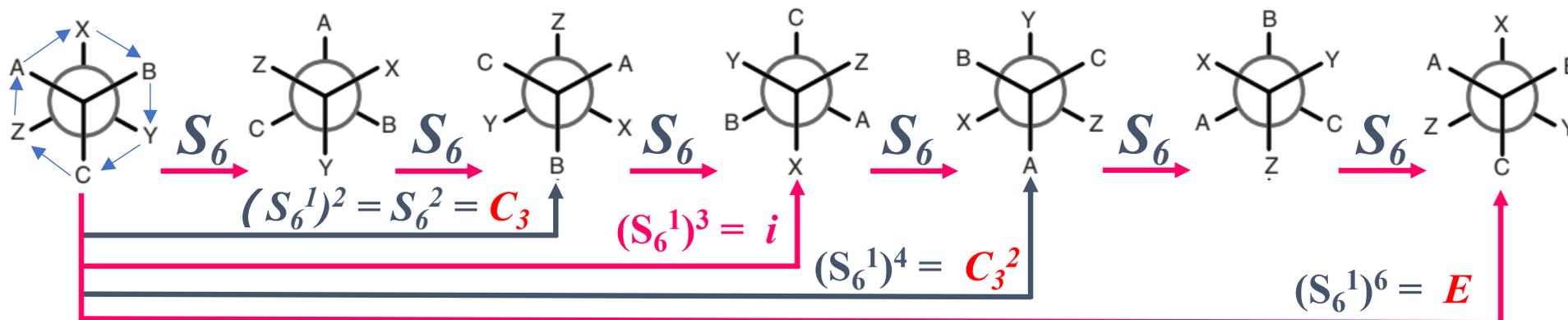
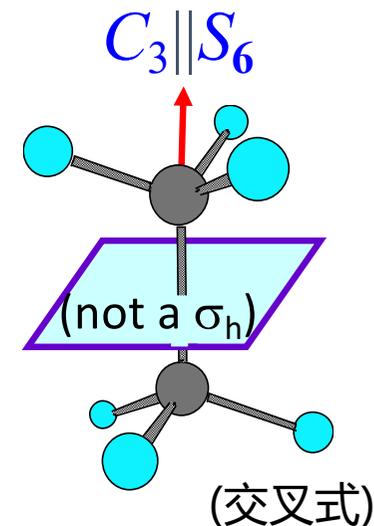


对映转轴(rotation-reflection axis) 非真转动轴(improper rotation axis)

- S_n : 将分子绕一根直线旋转 $360^\circ/n$, 再做垂直该直线的镜面反映后, 分子看似不动, 则分子具有映转轴 S_n 。
- 分子中有 S_n 轴时, 并不必要有 C_n 轴和 σ_h 。例: 乙烷。
- S_n 轴生成多个相互独立的映转操作:

S_n^m (n 为偶数时, $m = 1, 2, \dots, n$; n 为奇数时, $m = 1, 2, \dots, 2n$)

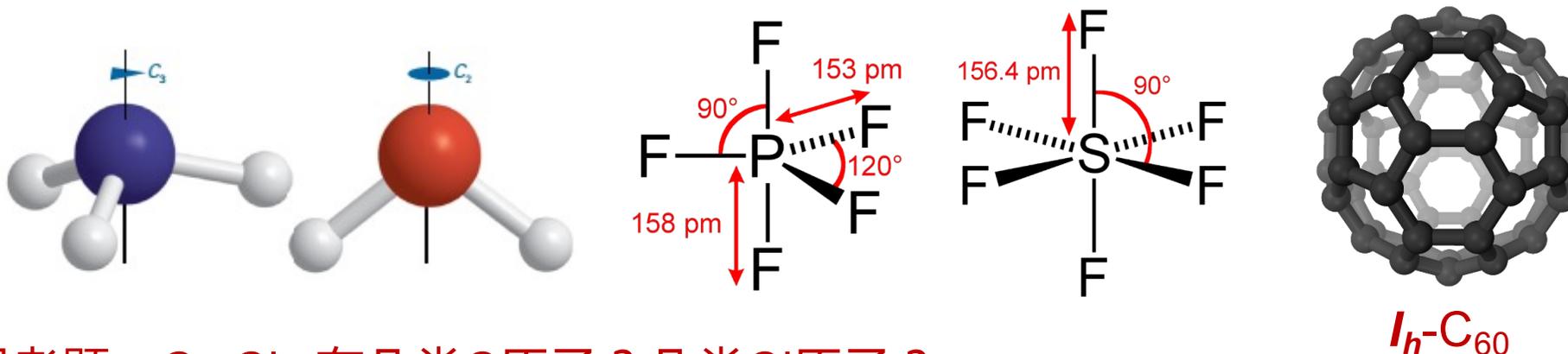
$S_n^m = (S_n)^m = (\sigma_h)^m C_n^m$ 注: $(\sigma_h)^m = \sigma_h$ (m =奇数) 或 E (m =偶数)



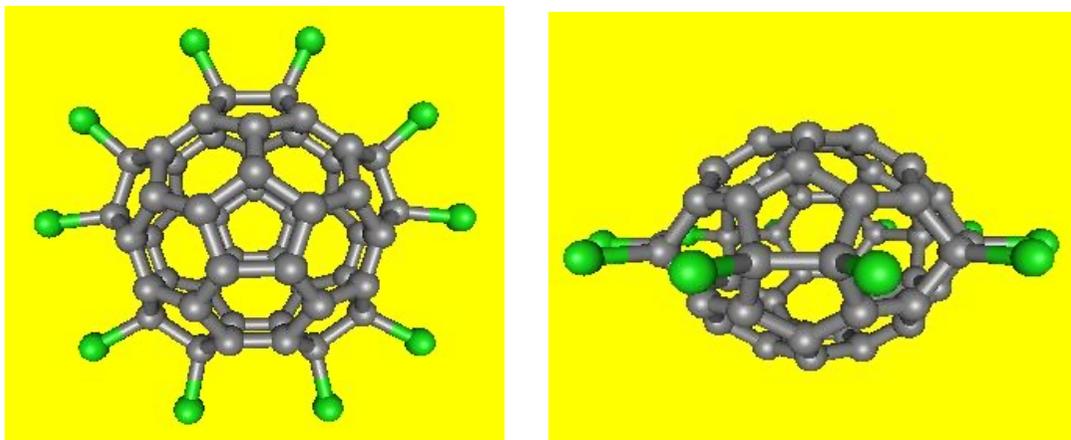


判断等价原子

- 等价原子--分子中所有可被对称操作互相交换的原子。



思考题：C₅₀Cl₁₀有几类C原子？几类Cl原子？



Zheng LS(郑兰荪), et al.
Capturing the labile
fullerene[50] as C₅₀Cl₁₀
Science, 2004, 304: 699-699.