

化学教学中的阴与阳： 傅里叶红外光谱与核磁共振波谱的互补性

Matthew Gundlach, Katherine Paulsen, Michael Garry, Steve Lowry
赛默飞世尔科技, 美国威斯康辛州麦迪逊市

关键词

阿司匹林, 化学教学, FT-IR, 红外, NMR, 冬青油

摘要

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 与核磁共振波谱 (NMR) 这两种分析技术虽然在本质上不同, 但是在教学实验室中两者能够成功互补。本文以本科化学实验中一个最基本的反应为例进行演示, 将这两种技术结合起来使用, 所用的分析仪器是Thermo Scientific™傅里叶红外光谱仪和核磁共振波谱仪。该实验的目的是通过酯化反应合成阿司匹林 (乙酰水杨酸) 和冬青油 (水杨酸甲酯)。阿司匹林是通过水杨酸和乙酸酐反应合成的; 冬青油是通过水杨酸和甲醇合成的, 见图1。

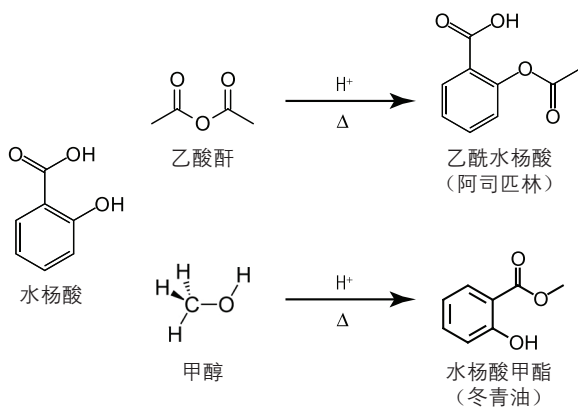


图1 阿司匹林和冬青油的反应路径



实验反应物和产物是通过Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™ 5 FT-IR光谱仪与Thermo Scientific™ picoSpin™ 45和80核磁共振波谱仪进行分析。FT-IR和NMR谱仪采集的数据能够提供关于原子结构的有用信息, 最终确认合成反应是否成功。

理论

FT-IR和NMR光谱技术的理论基于电磁能与分子之间的相互作用。FT-IR光谱学通常用于确认分子内所含的官能团, 以及定量确定样品中某一类分子的含量。核磁共振波谱则主要用于确定分子的化学结构。

红外光谱技术源于入射红外光的能量与分子中共价键之间的相互作用。在红外光谱中，照射在分子上的光的频率必须与分子振动的自然频率一致。这种共振频率取决于一系列因素，包括成键原子的质量和键级¹。键的振动必须能够引起分子偶极矩的改变，以便能够吸收红外光。FT-IR光谱的优点是能够同时检测所有波长的光，与传统吸收光谱仪相比，其能够节省大量的分析时间。要进行这样的分析，光源的光在到达样品之前必须通过一个精密的光学器件，即干涉仪。干涉仪利用光源发出的光生成干涉条纹。干涉条纹图是与内镜的运动有关的，利用傅里叶变换方程将其经过数学转换，成为可识别的FT-IR谱图²。

要采集样品的谱图，谱仪首先要在光路中不存在样品的情况下，检测每一个波长的光对应的强度，此时采集的谱图作为背景图。然后将样品插入到光路中，光源的部分红外光就被分子中共价键的振动所吸收。谱仪采集样品的谱图，并且按比例扣除背景图，得到只与样品组成有关的谱图，见图2。核磁谱图中的化学位移关系可以用于确定分子化学结构，与此类似，红外光谱中的特征红外光吸收频率能够确定分子中的化学官能团³。

核磁共振波谱则是源于入射射频脉冲的能量与分子中原子核之间的相互作用。原子核是一个自旋粒子，当原子核具有不成对的质子或者中子时，自旋正电荷就会产生电磁场，因此具有不成对质子和中子的原子核就被称为具有磁性的核。例如具有不成对质子的氢原子就是核磁共振光谱中经常研究的原子。

当没有外部磁场时，氢原子核自旋产生的大量的磁矢量是无序的。当存在外部磁场时，磁矢量就会顺着或者逆着外部磁场方向排列⁴，见图3。磁矢量有序排列后，发射射频脉冲将低能级的核激发到更高的能级上，磁化矢量就从z轴转到xy平面上进动，见图4。

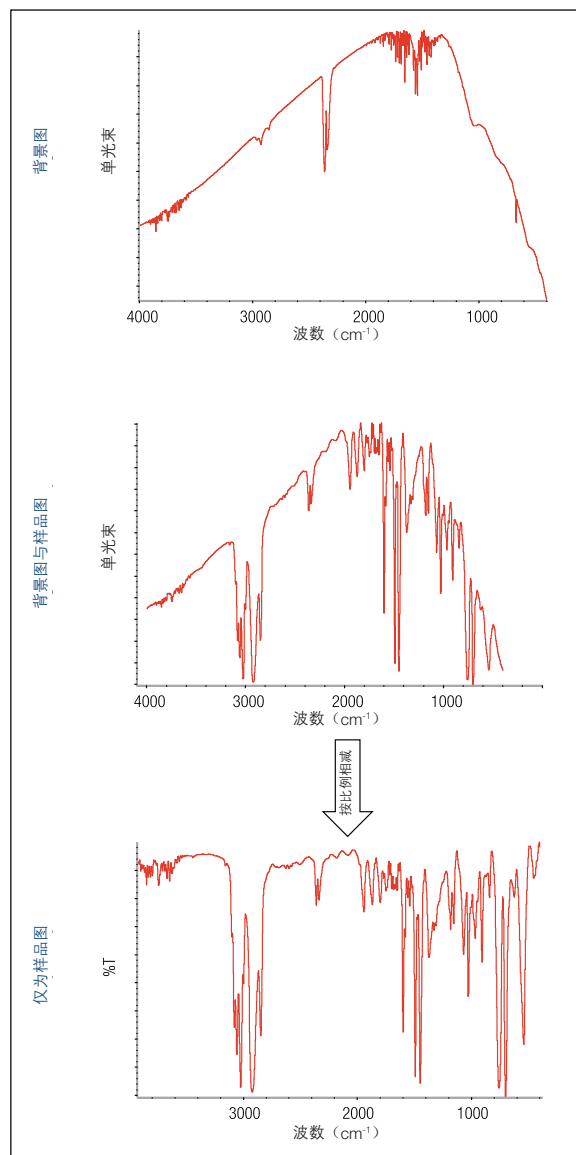


图2 将“背景与样品图”与“背景图”相减得到样品谱图

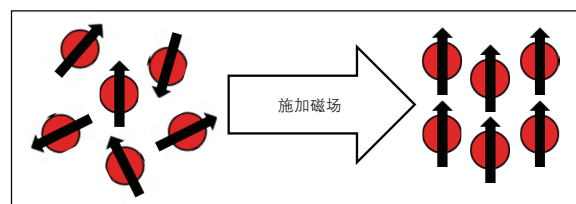


图3 施加磁场前后磁矢量的取向

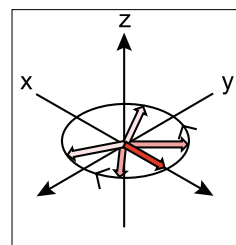


图4 施加射频脉冲后的总磁化矢量

当关掉射频脉冲后，自旋氢核的磁化矢量就开始弛豫回z轴平衡态。进动与弛豫引起整个体系磁场的波动，从而在接收线圈中感应出电流，此电流也即信号，检测信号，然后通过数学转换，即傅里叶变换，从随时间变化的时域函数转换为随频率变化的频域函数⁵。最后经过数学转换得到可识别的核磁谱图。

如果一个分子中的所有氢都处在相同的磁场环境中，那么核磁谱图中就不会有不同的谱峰。谱图中出现不同谱峰是因为氢原子处在不同的电子云环境中。分子中某一原子周围微小的、局部的磁场是由分子内 σ 键的旋转、 π 键以及孤对电子产生的。这些局部磁场会影响邻近氢核所感受到的外磁场，导致其吸收的射频脉冲的波长不同。这就是屏蔽现象，该现象使不同的氢出现不同的谱峰，而利用核磁谱图中这些不同的谱峰就可以解析化学结构，见图5。

实验

阿司匹林和冬青油的合成反应都是酸催化的酯化反应。由水杨酸和乙酸酐合成阿司匹林，而由水杨酸和甲醇合成冬青油^{6,7}。两个反应都是由浓硫酸催化。

采集红外光谱的谱仪是Nicolet iS5 FT-IR谱仪，使用的是带金刚石晶体的iD5单次反射ATR附件。红外光谱的采集范围从 4000cm^{-1} 到 600cm^{-1} ，每张谱图10次扫描，分辨率 4.00cm^{-1} 。采集核磁共振谱图用的是picoSpin 45和80核磁共振谱仪，谱仪场强分别为45/82 MHz，是傅里叶变换的永磁 ^1H NMR谱仪，配有毛细管进样系统。所有谱图使用的是 90° 激发脉冲，采样时间750 ms，弛豫恢复时间8 s。每张最终谱图都是多次扫描的平均结果，纯样品扫描次数为16次，固体溶解样品扫描次数为64次。数据采用Mest-ReNova™ NMR软件处理，使用标准处理参数设置，包括充零，相位校正，谱峰识别和谱峰积分。

结果与讨论

FT-IR谱图用于识别反应物和产物中的官能团，核磁谱图用于确定分子的有机结构。首先采集阿司匹林合成反应的红外光谱，见图6，从上到下的谱图依次属于反应物水杨酸，反应物乙酸酐，实验合成的阿司匹林以及参考物阿司匹林。

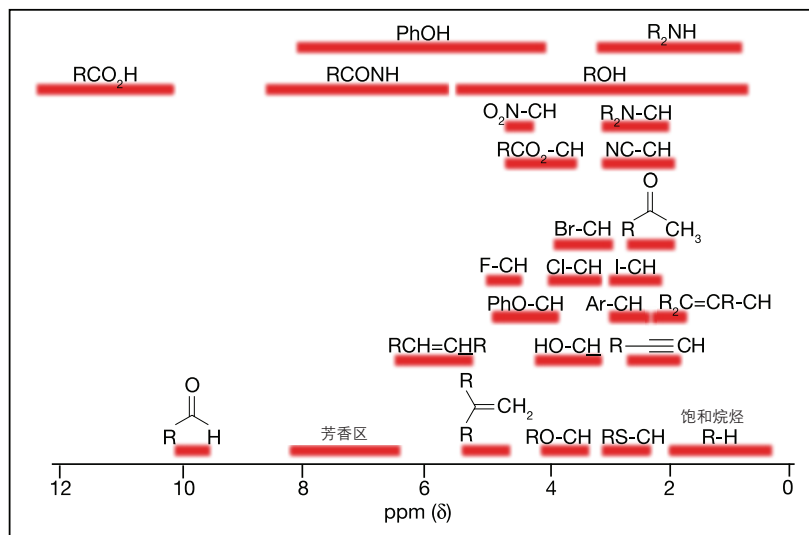


图5 ^1H NMR 谱图中典型的化学位移

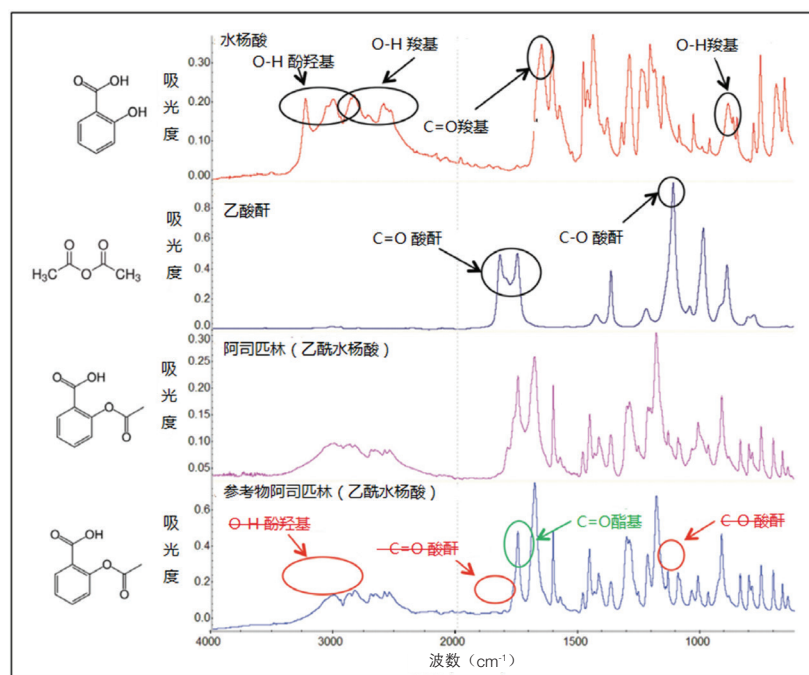


图6 阿司匹林合成反应的红外光谱

起始原料水杨酸有两个特征官能团：一个羧基集团和一个酚羟基集团。第一张图中标出了酚羟基O-H (3230-3000 cm^{-1})，羧基 O-H (3000-2500 cm^{-1} , 881 cm^{-1}) 和羧基 C=O (1652 cm^{-1})。反应物乙酸酐官能团上的酸酐 C=O (1822 cm^{-1} , 1751 cm^{-1}) 和酸酐 C-O (1113 cm^{-1}) 的峰也在图中标出。产物阿司匹林官能团酯基的峰在两个反应物的谱图中都不存在。酯基上C=O的拉伸峰 (1749 cm^{-1}) 在最后一张图中用绿色标出，该峰可用于证明反应形成了新的官能团。反应物水杨酸中的酚羟基被酯基替换后生成阿司匹林。水杨酸谱图中的酚羟基O-H峰 (3230-3000 cm^{-1}) 标为红色，该峰在阿司匹林图中就不存在了。进一步分析可见，反应物酸酐中C=O (1822 cm^{-1} , 1751 cm^{-1}) 和C-O (1113 cm^{-1}) 的吸收带在阿司匹林谱图中也消失了，这是因为阿司匹林中不含酸酐基团。

在实验合成的阿司匹林谱图 (粉色) 中可以看出产物中含有杂质。例如图中1749 cm^{-1} 处的酯基峰因叠加了酸酐C=O的拉伸峰 (1822 cm^{-1} , 1751 cm^{-1}) 而显得较宽，这说明在合成出的阿司匹林中有余的酸酐。合成阿司匹林谱图的大部分还是与纯的参考物阿司匹林的谱图相吻合的。

可将红外谱图与核磁共振谱图结合分析，进一步证明反

应成功合成了阿司匹林，见图7。水杨酸核磁谱图显示其羧酸基氢 (a) 的化学位移在低场11.75 ppm处，该峰的存在确认了红外谱图得到的结论，证明水杨酸中存在羧酸基官能团。水杨酸中其他五个氢原子有相似的化学位移，都在7~8.5 ppm之间，这一区间内的众多谱峰属于芳环和酚羟基，这与红外谱图提供的信息相符合。图7中间的谱图是乙酸酐的谱图。乙酸酐分子是一个对称分子，含有六个相同的氢质子，这些质子都是甲基上的，对应2.25 ppm处的单峰。这个单峰进一步确认了酸酐红外光谱的相关信息。在核磁谱图中，羰基 O=C-C-H 中 α -C 上的氢化学位移在2.1-2.6 ppm之间⁷。乙酸酐谱图中2.25 ppm处的峰说明反应物结构上只有一种与酸酐官能团相连的甲基。

图7最下面的图是合成的阿司匹林核磁共振图。10.5 ppm处的峰是羧酸基上氢的峰，与阿司匹林红外谱图上的峰相对应 (羧酸基O-H的峰在3000-2500 cm^{-1})。同样地，2.25 ppm处的峰属于羰基 α -C上的氢。6.5-8.5 ppm处的一组峰说明分子中含有芳香氢。苯环的取代情况 (对位、邻位、间位) 可以通过分析芳香区的耦合常数来推断。水杨酸和阿司匹林都是邻位取代，邻位取代常见的J耦合常数约为7-9 Hz¹。

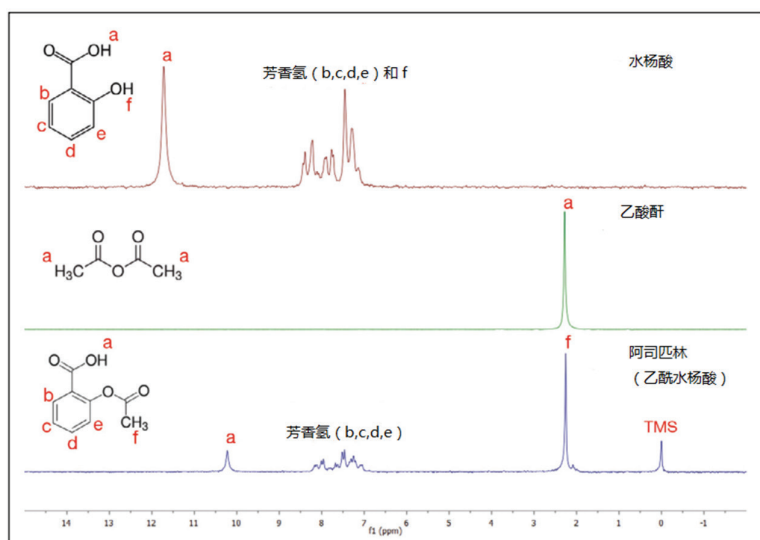


图7 阿司匹林合成反应的核磁谱图 (picoSpin 45 核磁共振谱仪)

冬青油的合成反应也进行了红外表征，见图8。图中从上而下分别是反应物水杨酸、反应物甲醇、实验合成冬青油和参考物冬青油的谱图。同样地在起始原料水杨酸的谱图中也能观察到三组官能团的峰。在甲醇的谱图中能够清楚地观察到羟基 O-H (3327 cm^{-1}) 和 C-O (1023 cm^{-1}) 的吸收带。甲醇谱图中能够清楚看到 sp^3 杂化的 C-H 的拉伸峰 ($2944, 2832\text{ cm}^{-1}$)，这是因为在这一区域内没有宽的吸收带遮挡。图8最下面的是参考物冬青油的谱图，在图中能看到新形成的酯基 C=O 的拉伸峰 (1674 cm^{-1})。图中已经不存在反应物水杨酸羧基上 O-H 的拉伸吸收峰 ($3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, 881 cm^{-1}) 和 C=O 的吸收峰 (1652 cm^{-1})。

在合成冬青油的谱图（粉色）中能明显观察到产物中存在一定量的杂质。首先，冬青油谱图上有甲醇的醇羟基 O-H 较宽的吸收带，证明产物冬青油中存在残余甲醇。如果将冬青油进一步干燥一定时间后，该峰很有可能会逐渐变小直至消失。在 1023 cm^{-1} 处同样能观察到杂质甲醇的存在，此峰因为有甲醇 C-O 吸收峰的叠加，因此峰高明显增加。最后谱图中 $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 处有较宽的吸收峰，说明产物中还存有残余的水杨酸杂质。

同样地也可将红外光谱中获得的官能团信息与 picoSpin 45 和 picoSpin 80 核磁共振波谱仪得到的结构信息相结合进行分析。与 picoSpin 45 核磁共振波谱仪相比，picoSpin 80 核磁共振波谱仪的灵敏度更高、分辨率更好。可以从 picoSpin 80 采集的阿司匹林谱图中观察到 picoSpin 80 谱仪性能的增强，见图9。从 $6.5\text{--}8.5\text{ ppm}$ 之间芳香区的谱峰最能看出 picoSpin 80 分辨率的提高，与 picoSpin 45 采集谱图的相同区域相比，picoSpin 80 采集的谱峰更尖锐，更容易识别。在 picoSpin 80 谱图上方放大的芳香区谱峰中能观察到一级和二级耦合。

核磁共振谱图最大的用途是结构解析，解析结构需要将谱峰的裂分情况和相对应的氢原子数结合起来分析。谱峰峰面积的积分值能够反映分子中氢原子的相对个数。标号为“a”的峰峰面积大约为1，对应着羧酸基团上的一个氢原子。芳香区谱峰 (b,c,d,e) 总的积分值为4，对应着四个芳香氢。标号为“f”的峰积分值为3，对应着与酯基相连的甲基上的三个氢。

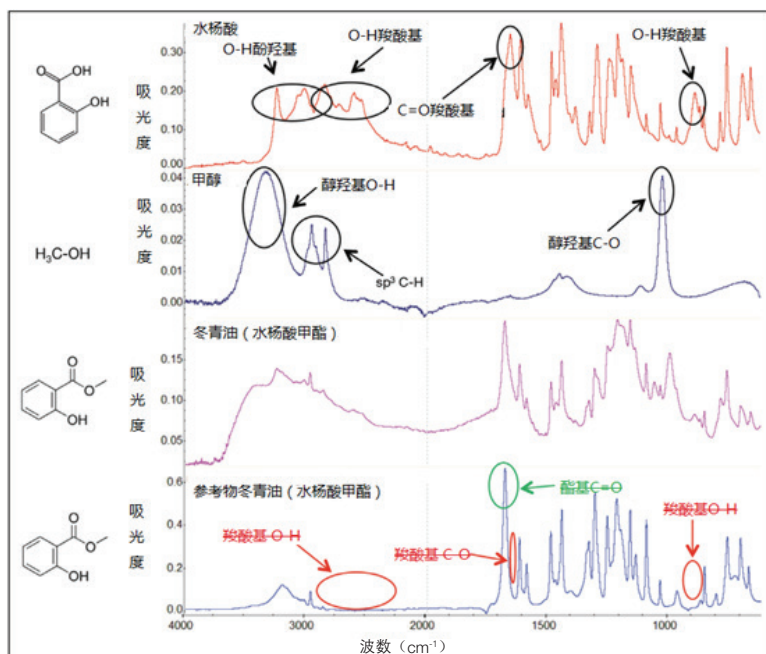


图8 冬青油合成反应的红外光谱

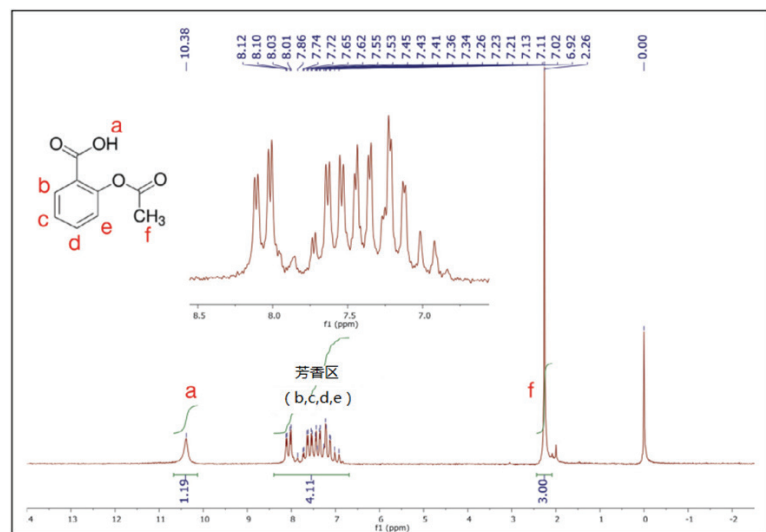


图9 阿司匹林 picoSpin80 核磁共振谱图

结论

FT-IR与NMR能够为研究分子提供互补的化学信息。傅里叶红外光谱能够有效地确定分子中是否含有某一官能团，而核磁共振光谱技术则可用于有机结构确认。在本科实验教学中，Thermo Scientific FT-IR光谱仪和NMR波谱仪不但可以为分子表征和结构确认提供有用的分子信息，而且两者可以有效联用，为学生展示这两种有力分析技术的区别点和相似处。

参考文献

1. Parker, F. S. (1971). Applications of Infrared Spectroscopy. New York, NY: Plenum Press.
2. Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (1986). Fourier Transform Infrared Spectrometry. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.
3. Thermo Scientific provides a basic organic functional group reference chart - Part Number XX51346_E 02/15M
4. Nelson, J. H. (2003). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, Inc.
5. Hornak, J. P. (1997–1999). The Basics of NMR. Rochester, NY: J.P. Hornak.
6. Slayden, Suzanne. Synthesis of Aspirin (Acetylsalicylic Acid). 3rd ed. 1999. 211–12. Laboratory Manual. George Mason University.
7. Steehler, Gail A. Synthesis of Aspirin and Oil of Wintergreen. Roanoke College. Web. 4 June 2015

©2015赛默飞世尔科技。版权所有。所有商标属于赛默飞世尔科技及其子公司。规格、条款和定价或按情况改变。不是所有的国家都能购买到所有的产品。欲知详情，请咨询您当地的销售代表。

赛默飞世尔科技

热线电话：
800 810 5118
400 650 5118
sales.cad@thermofisher.com
www.thermofisher.com

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific