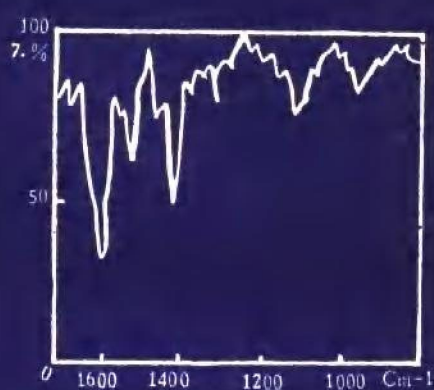


# 有机和生物化学 的物化实验方法

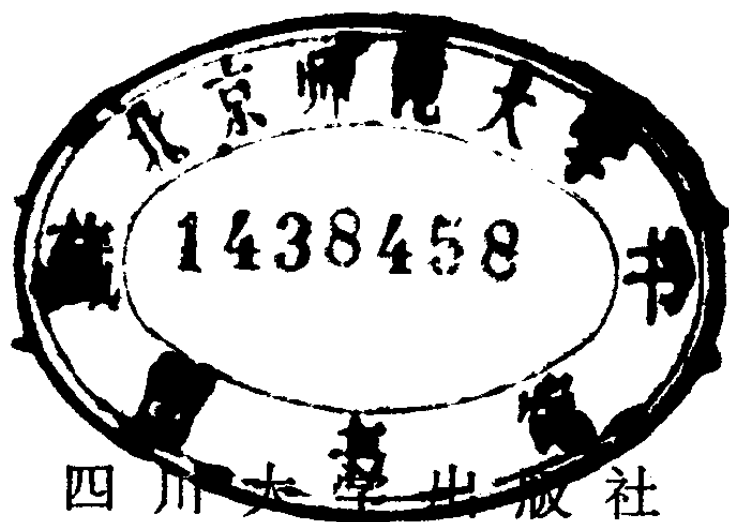


741/71/19

# 有机和生物化学的物化 实验方法

[苏] T. Я. 帕别尔洛等著

陈益钊译



1987 · 成都

## 内 容 简 介

本书作为学生教材用，以简要的篇幅对紫外光谱的主要方面作了介绍，同时介绍了拉曼光谱、核磁共振光谱及偶极矩法。在介绍原理和主要应用方法外，还为学生准备了一些基本的实验操作程序及有代表性的习题。最后列举了综合运用 UV、IR、HNMR 来解析结构的应用题。

本书可作综合大学、师范院校有关专业的教材或参考书，也可供中等专业学校的教师参考。

T.YA.paperno, V.P.pozdnyakov,  
Physico-chemical Laboratory Techniques in  
Organic and Biological Chemistry  
(Translated from the Russian)  
Mir Publishers Moscow

## 有机和生物化学的物化实验方法

[苏] T.Я.帕别尔洛等著

陈益钊译

\*

四川大学出版社出版 (四川大学内)  
四川省新华书店发行  
四川省卫生干部管理学院印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 6.38 字数: 130千

1987年6月第一版 1987年6月第一次印刷

印数: 0001—3000册

ISBN  $\frac{7-5614-0007-1}{0.1}$

统一书号: 13404·15 定价: 0.95元

## 译 者 的 话

苏联在大学教材的取材和编排上,历来注重质量和结合实际。“有机和生物化学的物化实验方法”一书原名“Физико-Химические Методы исследования в органической и биологической химий”,为Т.Я.Паперно等人所著,1977年由苏联教育出版社出版,并于1979年由苏联世界出版社(Издательство мира)以英译本出版,向许多国家出口。该书根据英译本译出。

作为学生用教材,该书以简要的篇幅对紫外光谱、红外光谱的主要方面作了介绍,同时扼要介绍了拉曼光谱、核磁共振光谱及偶极矩法。该书在介绍原理及主要应用外,还专门为学生准备了一些最基本的实验和操作系统;同时还列出了有代表性的习题。书的最后还列举了综合运用UV、IR、HNMR来解析结构的应用题。

由于译者水平有限,书中存在着一些不当和错误之处,敬请读者批评指正。吴德贤和谢明贵担任本书审校。

译 者

1986年12月

## 前 言

在有机和生物化学的现行教程里，已广泛使用由物理化学实验技术得到的结果。有机化学的分子结构数据就是采用物理方法如 UV, IR, NMR, EPR, ms 和折射率等推导出来的。这本书讨论了主要的分子光谱方法 (UV, IR, Raman 和 NMR 光谱) 和偶极矩方法。

本书将讨论的方法是根据它们在有机化学中测定合成产物的结构和物理化学性质的用途，及大学实验室中各种仪器的可得性来选择的。因此，本书的主要部分是介绍紫外和红外光谱技术。首先简要地论述了这些方法的基本原理和它们的应用，然后给学生开列了一些实验和习题。本书的最后部分则是综合使用几种物理和化学实验方法的习题。选择这些习题还考虑到了中等专业学校的教学大纲，以便那里的教师和准备从事教师职业的学生能从这些习题中得到裨益。

# 目 录

译者的话

前 言

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 第一章 电子吸收光谱学.....        | ( 1 ) |
| 电子光谱理论基础.....           | ( 1 ) |
| 电子光谱学习题.....            | (33)  |
| 实验.....                 | (48)  |
| 第二章 红外光谱学.....          | (71)  |
| 分子的振动.....              | (71)  |
| 红外光谱在光谱化学分析方面的主要应用..... | (79)  |
| 红外光谱学习题.....            | (92)  |
| 实验练习.....               | (109) |
| 第三章 拉曼 (RAMAN) 光谱学..... | (123) |
| 拉曼光谱在化学上的应用.....        | (127) |
| 第四章 核磁共振光谱学.....        | (131) |
| 核磁共振光谱法的要点.....         | (131) |
| 化学位移.....               | (134) |
| 用图表加成法计算质子的化学位移.....    | (137) |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 自旋——自旋耦合·····              | (138) |
| 核磁共振光谱在结构分析上的应用·····       | (140) |
| 核磁共振光谱学习题·····             | (145) |
| 第五章  偶极矩·····              | (152) |
| 永久偶极矩的性质·····              | (152) |
| 多原子分子的键和基团的偶极矩及其矢量合成·····  | (154) |
| 偶极矩方法习题·····               | (157) |
| 实验练习·····                  | (161) |
| 偶极矩的测量方法·····              | (161) |
| 红外、紫外拉曼光谱与核磁共振光谱的综合习题····· | (169) |
| 附录·····                    | (184) |
| 参考文献·····                  | (195) |

# 第一章 电子吸收光谱学

电子吸收光谱学类似于其它分子光谱方法，在有机化合物的结构和性质的研究方面应用非常广泛。例如测定化合物的结构，鉴别某种化合物，估计产物的纯度，进行化学反应的机理和动力学分析，对简单的和多组分的系统进行定量测定，精确测定酸碱电离常数，分析络合过程（特别是给予体——接受体性质的分析）等等都要用到电子吸收光谱学。

## 电子光谱理论基础

### 稳态、玻尔假设 (Bohr's Postulates)

分子光谱学（电子的、振动的、转动的和其它能级的）是研究电磁辐射和物质间的相互作用，其理论建立在玻尔提出的两个假设上。

按照玻尔的假设，只要原子（或分子）的能量不发生变化，也即，只要原子（或分子）不发射或吸收辐射，那么它就只能处于某种稳定状态存在下去。这些稳定状态的能量组成了一个不连续的系列，就是通常所说的能级体系 $E_1$ 、 $E_2$ 、… $E_x$ 。（图 1）

一个原子吸收或释放一定的能( $\Delta E$ )时，它就由一种稳

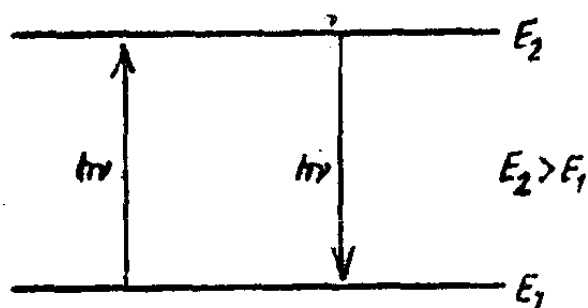


图1 玻尔(Bohr)假设的能级 (向下的箭头表示放射能量的跃迁, 向上的箭头表示吸收能量的跃迁)

定状态跳跃到另一种稳定状态。它所吸收或释放出光子的能等于体系能量的变化量( $\Delta E$ ), 因此, 只有当吸收(释放)的能量在数值上等于两个能级之差时, 才发生辐射的吸收或发射。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

而

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2)$$

这里  $c$ ——光速,

$\lambda$ ——辐射波长,

$\nu$ ——辐射频率,

$h$ ——Planch (普朗克) 常数。

将  $h$  和  $c$  值代入式(1)得:

$$\Delta E \approx 120000 \frac{1}{\lambda} = 120000 \overline{\nu}$$

这里  $\Delta E$  的单位是千焦耳/摩尔,  $\lambda$  的单位是毫微米,

$1/\lambda = \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  是波数，光谱学中常称为频率。波数和辐射能之间有一种线性关系： $1\text{cm}^{-1}$  相当于  $11.96$  焦耳/摩尔，或相当于  $1.24 \times 10^{-4}$  电子伏特。

从式(1)可以直接求得辐射频率  $\nu$ 。

### 电磁辐射能及分子光谱的类型

分子光谱比原子光谱有更为复杂的结构。这是因为分子里除开电子有自由度外，还有原子核的旋转自由度和振动自由度。因此，一个分子的总能量(不考虑各种类型运动间的相互作用)可以近似地表达为电子的能量( $E_{el}$ )、转动能量( $E_{rot}$ )、与振动能量( $E_{vib}$ )的总和：

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3)$$

分子的这三种形式的能都是量子化的，也就是说，它们只能有与普朗克(Planck)常数成比例的一定值，没有居间的能量值。由理论实验的结果，得到了上述三种形式能量之间的如下的关系式：

$$E_{el} : E_{vib} : E_{rot} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (4)$$

这里： $m$ ——电子的质量，

$M$ ——原子核的质量。

例如，对于氢分子( $M \approx 900m$ )，由式(4)有：

$$E_{el} : E_{vib} : E_{rot} = 1 : 1/30 : 1/900$$

氢分子的实验结果是： $E_{el} \approx 10\text{ev}$ ， $E_{vib} = 0.5\text{ev}$ ， $E_{ro} \approx 0.015\text{ev}$ ，所以

$$E_{el} : E_{vit} : E_{rot} = 1 : 1/20 : 1/700,$$

因此，分子的电子能量，振动能量和转动能量之间有一个明显的差异：

$$E_e \gg E_{vib} \gg E_{rot} \tag{5}$$

于是它们分别对应着不同的光谱范围（图 2）。

当一个分子吸收了少量的能量时（几百焦耳/摩尔），它就被激发到一个较高的转动状态，而它的振动状态，当然还有电子状态保持不变。这些能量就相当于吸收（或释放）了波长等于或大于1—0.1mm的辐射线，即波数是10—100cm<sup>-1</sup>或更小的辐射线。因此，在远红外范围，甚至在射频范围，就只有转动光谱。当分子吸收的辐射能较高时，振动能级就被激发，此时所吸收的能量就相当于吸收了波长为2.5—100μm 的辐射线，而其对应的波数是100—400cm<sup>-1</sup>。显而易见，分子振动能吸级的激发必然伴有转动能级的激发，所以最后得到的光谱是一种振动——转动光谱。这种光谱在红外范围内而非可见光范围。电子能级的激发一般发生在分子吸收的能量更高的时候（每摩尔几百千焦耳的数量级），其光谱相应于可见光和紫外线范围（100—800nm）。此时分子所吸收的辐射能也激发出振动的转动光谱。

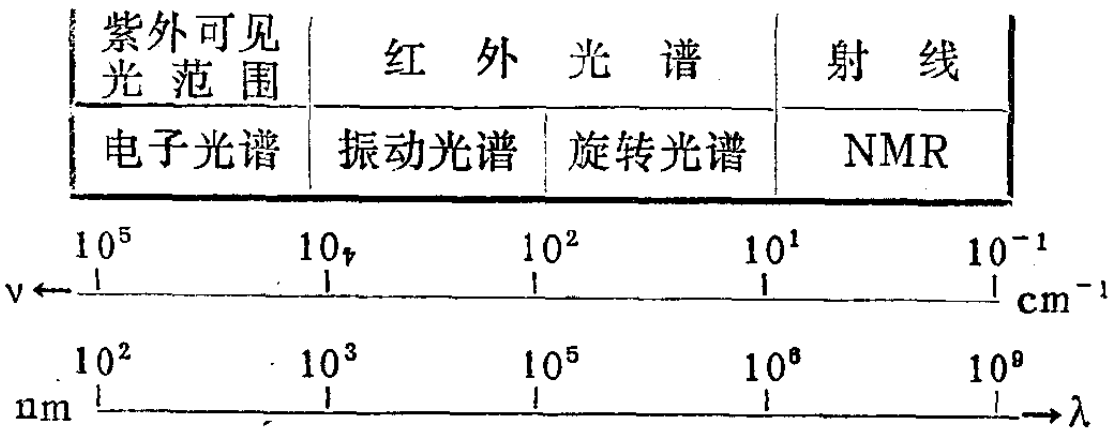


图2 变动、振动、电子跃迁的能级和辅射波长

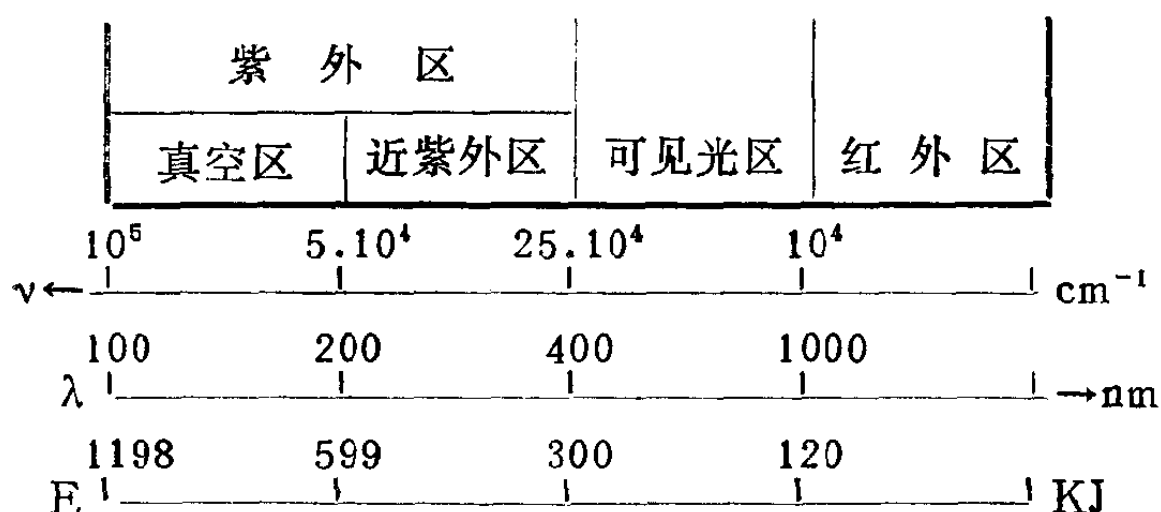


图3 电子跃迁的能级和辐射波长

图 2 中的电子光谱区间在图 3 中表示得更详细，分子的电子谱线大约在  $10^5 \text{cm}^{-1}$  (100nm) ——  $10^4 \text{cm}^{-1}$  (1000nm) 之间，并且又分成两个范围——介于 400—1000nm 的可见光谱范围和介于 400—100nm 的紫外线范围。这一分法是根据人眼不能看见紫外光线这一纯粹生理上的事实而产生的。而紫外线范围又被分成两个子区间——介于 200—400nm 的近紫外线子区间和介于 100—200nm 的远紫外线子区间或真空子区间，间。在后面这种子区间里因为空气具有吸收带，因而光谱研究必须在真空光谱仪上进行，这后一子区间也因此称为真空子区间。

### 光吸收的基本定律 (Beer—Lambert—Bouguer) 定律

某种物质由于吸收的辐射能转变成了内能，引起了光谱通量的减少，这种光通量的减少就是光的吸收。当光通量由于一小部分的偏射而引起它原来方向上光通量的减少时，应将光吸收与这种光的散射加以区别。

光学光谱（电子光谱、振动光谱、转动光谱）中，有一条普遍的辐射吸收定律把被吸收的辐射和吸光材料的数量联

系起来。

假设有一吸光材料的薄层（图4），入射到这一薄层上的光通量  $I_0$  被吸收了一部分，以至射出薄层的光通量是

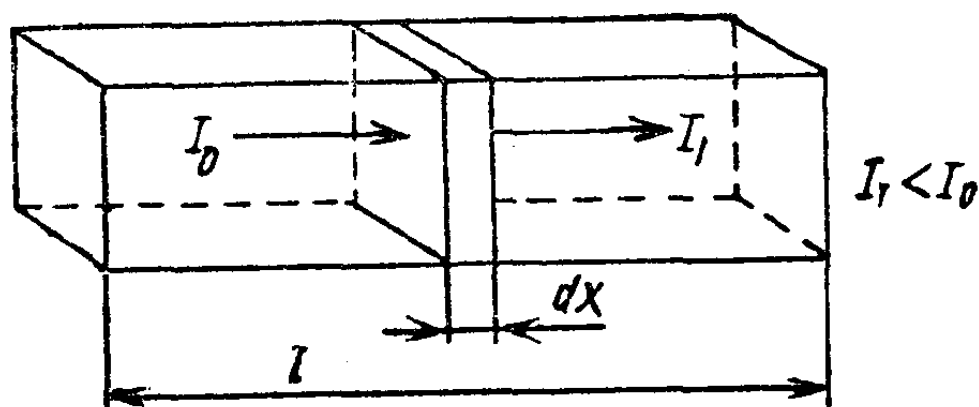


图4 Beer定律图解

$I_0 - dI_0$  Bouguer(鲍格尔) 和 Lambert(朗门贝尔) 已求出同种材料所吸收的光通量  $dI$  与吸光层的厚度  $dx$  成比例。根据 Beer (比尔) 定律,  $dI$  与吸光层  $dx$  里吸光粒子的数量, 即与它们的浓度成比例:

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon' \cdot c \cdot dx \quad (6)$$

这里:  $c$ ——吸光粒子的浓度 (摩尔/升)

$\epsilon'$ ——单位浓度的吸光微粒的每单位入射光通量的吸光率

对式(6)的  $x$  从 0 到  $l$  积分得:

$$\int_{I_0}^{I_1} \frac{dI}{I} = -\epsilon' \cdot c \cdot \int_0^l dx \quad (7)$$

或 
$$\ln \frac{I_1}{I_0} = -\epsilon' \cdot c \cdot l \quad (8)$$

引入常用对数便得：

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\epsilon = 2.3\epsilon') \quad (9)$$

参量  $D = \log(I_1/I_0)$  就是通常称呼的光密度。

$$T = \left( \frac{I_1}{I_0} \right) \times 100, \text{ 是百分透射率。}$$

( $D = -\log T$ )。这些参数可以通过实验求得。

因此，我们得到

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (10)$$

这里  $\epsilon$  ——摩尔消光系数。化学上大多数分光光度研究都应用式(10)。(应用式(10)所产生的误差及产生误差的原因将在以后讨论)。

### 双原子分子的能级

正常情况下分子中电子的能级是通常说的基态( $E_0$ )，而比正常能级的能量要高些的电子能级分别称为第一激发态，第二激发态等等( $E_1, E_2, \dots$ )。

电子的每一种状态，例如  $E_0$ ，都有由一个基础能级( $v_0$ )和几个受激能级( $v_1, v_2, \dots$ )组成自己的振动能级系；而每一个振动态(例如  $v_1$ )又有由一个基础能级( $I_{10}$ )和几个受激能级( $I_{12}, I_{13}, I_{14}, \dots$ )组成的自身的转动能级系。图5 示出了一个分子的两个电子能级( $E_0$ 和  $E_1$ )以及各自的振动和转动能级的图解(实际上不止两个电子能级)。从图中可以看到分子所具有的最低电子能级是基础振动能级  $v_0$  而不是

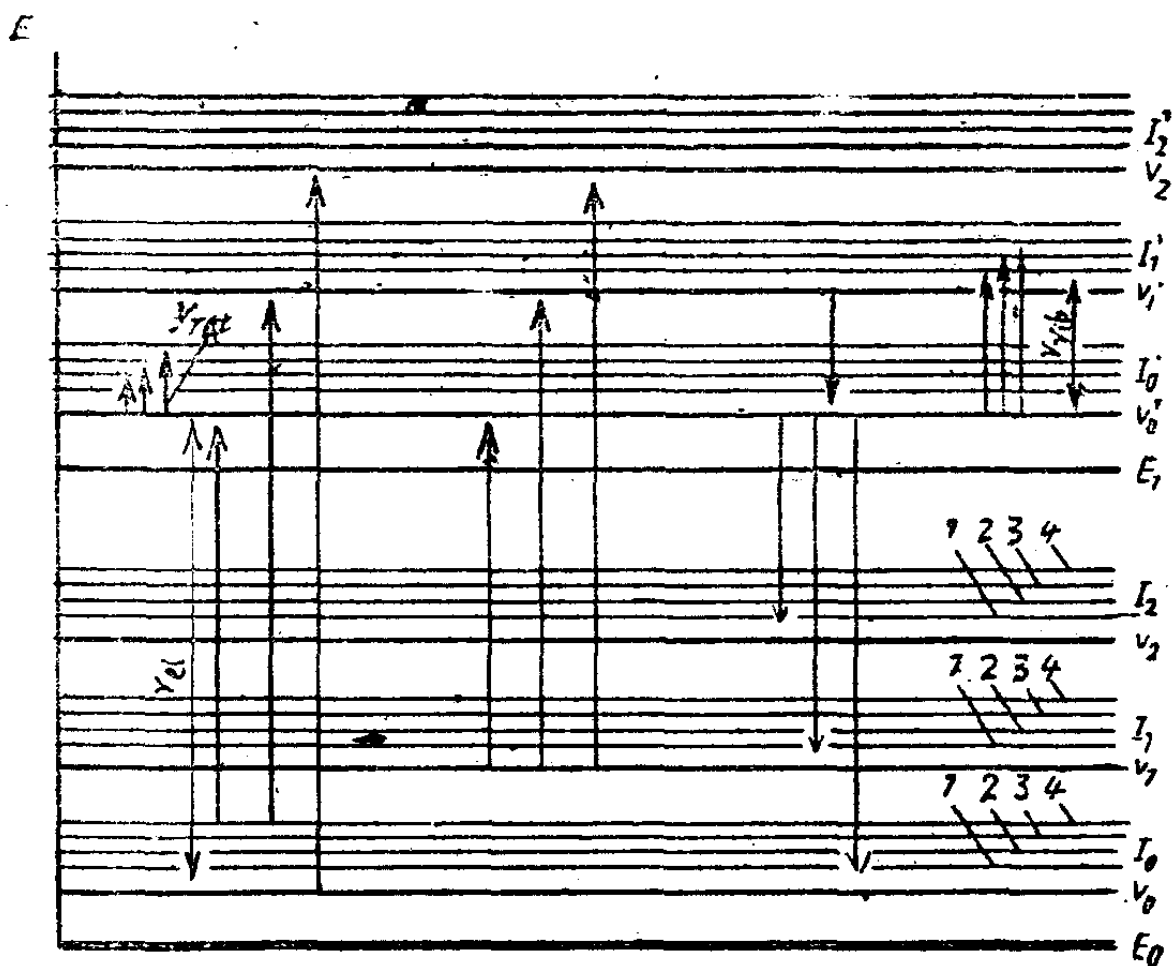


图5 电子能级、振动能级、转动能级及其跃迁

纯电子能级 $E_0$ 之所以如此是因为在双原子分子里(或多原子分子)即使在绝对零度时也总有某些振动发生,所以电子不可能具有基态能级  $E_0$ 。

### 弗朗克—康顿 (Frauk-Condon) 原理

分子的受激态与其基态在性质和结构上的重要区别,就意味着双原子分子的势能函数  $E(r)$  曲线的形状有变化(图6)。

例如,激发分子能使离解能 $D$ 增加或减少(通常是减少),使原子核之间的平衡距离  $r$  缩短或拉长(通常是拉长),而

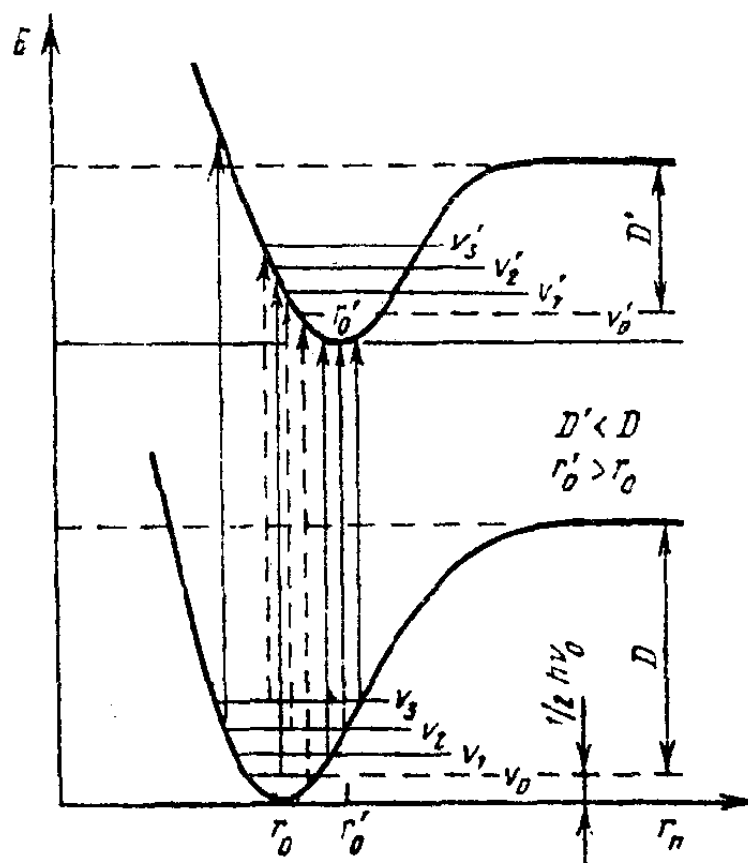


图6 按 Fank-Condon 原理的最可能的电子振动跃迁

最终可以证明激发态是不稳定的。

分析一个分子的电子光谱时遇到的一个主要问题可归纳如下。假定有一个分子处在基态电子能级且振动能级为  $v$ ，它吸收的辐射光子能量是  $h\nu$ ，那么吸收辐射光子后分子处于什么振动能级呢？或者说在势能曲线上哪一点最可能发现它呢？用 Frank-Condon 原理我们可以得到答案，这个原理以下面这一非常成功的想法为基础：电子跃迁（特征时间为  $10^{-14} - 10^{-15}$  秒）与原子核的振动跃迁（原子核的振动周期是  $10^{-12} - 10^{-13}$  秒）相比，进行得非常之快，因而当它发生跃迁时既不改变原子核的相对位置，也不改变它们的速度。换句话说就是，电子跃迁时原子核的位置固定不动。激发分子的

原子核之间的距离  $r$  与基态能级分子的势能曲线上找到代表受激分子振动状态的点（图 6 上面的曲线），这些点是势能曲线与一些垂线的交点，而这些垂线是过分子基态势能曲线上最可能的状态点作的。（也就是说，这些点通常是在原子核速度为 0 的地方，因为它们的运动方向相反）。图 6 中实线箭头所示的各个跃迁产生了光谱上强度最高的谱带，而虚线箭头所示的跃迁其跃迁的可能性小，甚至根本不发生。

Frank-Condon 原理和 Bohr 假设是分子光谱学理论的基本概念。

## 多原子分子的电子光谱

双原子分子的情形已讨论过了，由于其化学键简单，分析起来要容易些。然而，化学和生物学所研究的主要对象是多原子分子。这里我们将只考虑分子的部分电子，即（外层）价电子，这些价电子包含在化学键里并决定着分子的化学性质。（这里也包括杂原子的非共有电子对），

### 电子跃迁的分类

按照分子里价电子的类型对分子的电子跃迁进行分类。单键电子通常称为  $\sigma$  电子，而双键电子（或三键电子）通常称为  $\pi$  电子。此外，在含有如氧、氮等原子的分子里可能还有非共有的电子对（或称  $n$  电子）。分子里电子的分布用  $\sigma$ -、 $\pi$ -及  $n$  轨道来描绘。分子处于基态时，这些轨道上就有相应的电子；分子被光辐射激发时，电子就可以以一条成键轨道（ $\sigma$ 、 $\pi$ ）或非键轨道（ $n$ ）激发到一条能量较高的反键轨道（ $\sigma^*$ 、