

石油大学出版社

# 光谱导论

INTRODUCTION

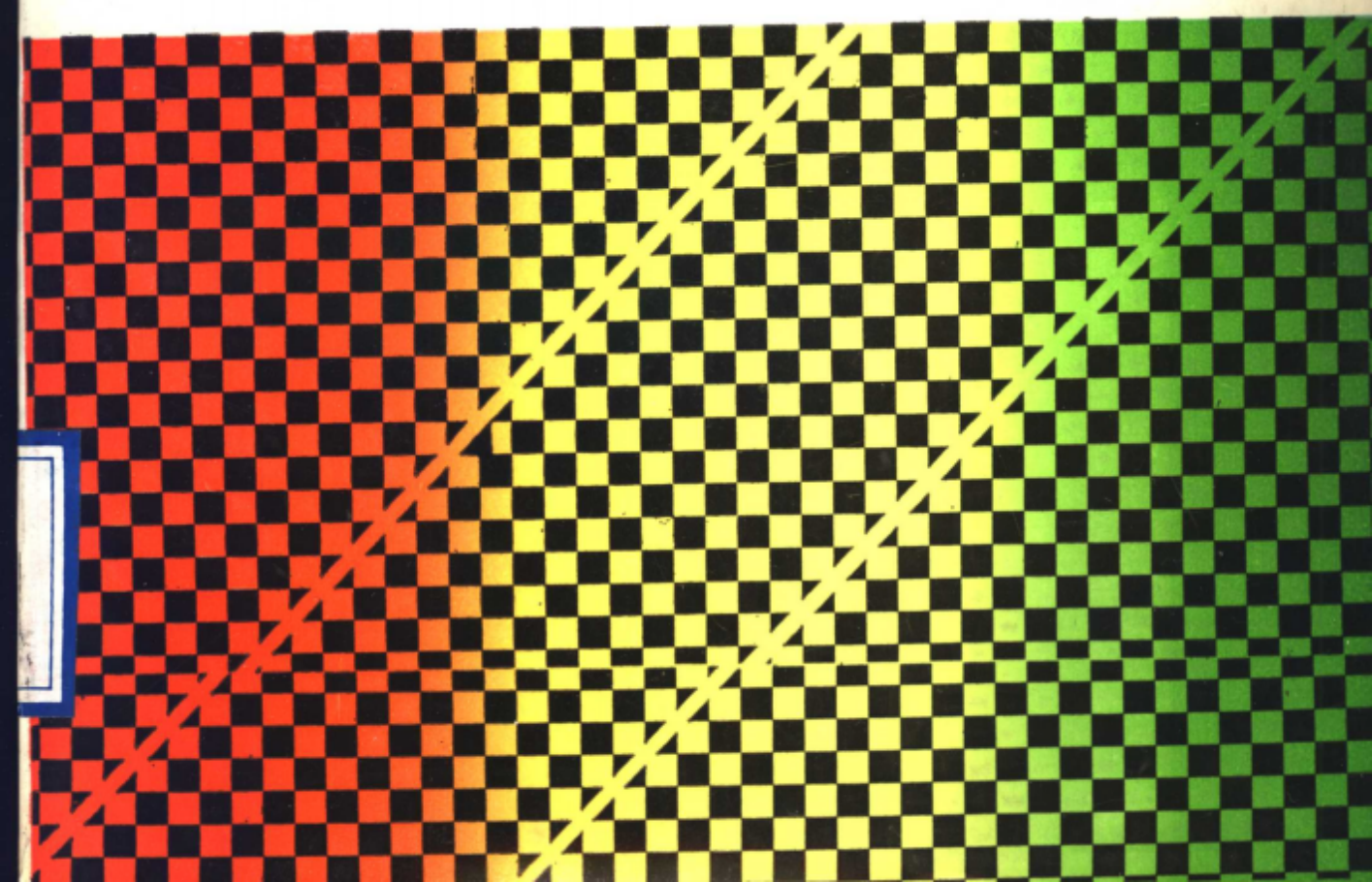
TO SPECTROSCOPY

● 唐纳德 L·帕维亚

● 加里 M·兰普曼 著

● 小乔治 S 柯利兹

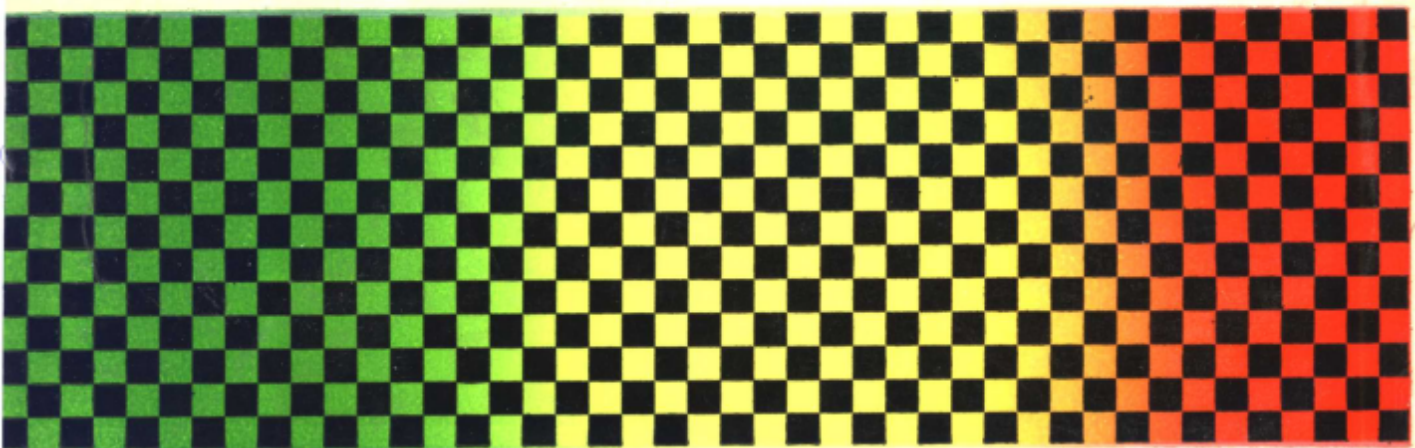
李新安 韩哲茵 译 郑明祥 校



封面设计 / 郑宝森  
责任编辑 / 郑明祥

# 光谱导论

INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY



ISBN7-5636-0209-7/O·10

定价： 9.60 元

# 光谱导论

唐纳德	L.	帕维亚	
加里	M.	兰普曼	著
小乔治	S.	柯利兹	
李新安		韩哲茵	译
郑明祥			校

石油大学出版社

鲁新登字 10 号

INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY:

A Guide for students of Organic Chemistry

DONALD L. PAVIA

GARY M. LAMPMAN

GEORGE S. KRIZ, Jr.

Saunders College Publishing / Holt, Rinehart and Winston, 1979

光 谱 导 论

唐纳德 L. 帕维亚

加里 M. 兰普曼

小乔治 S. 柯利兹

李新安 韩哲茵 译

郑明祥 校

石油大学出版社出版

(山东省东营市)

全国新华书店发行

石油大学出版社照排室排版

山东电子工业印刷厂印刷

(淄博市周村)

787×1092 1/16 开本 21 印张 500 千字

1992 年 1 月第 1 版 1992 年 1 月第 1 次印刷

印数 1-2000 册

ISBN7-5636-0209-7/O. · 10

定价: 9.60 元

## 前 言

本书可作为基础有机化学教材中有关光谱章节的补充内容。本书也可单独作为有机化学光谱结构测定课程或有机定性分析课程的教材。我们希望本书能写成一部难度适中的教材,而不是把重点放在详细研究理论难点方面,但又能包括每种光谱技术领域的主要内容。

本书中所论述的内容都是在我们多年经过课堂教学,逐渐积累资料的基础上形成的。这本书已用在开设一学年的有机化学课程、有机定性分析课程、光谱法课程和一些研究生的课程。这种尝试在我们学生中收到良好的教学效果。我们相信这部教材对其它院校也是适用的。

书中的每一章均有大量的习题,以供学生运用所学的原理进行更多的练习。最后一章是综合性练习题,通过综合运用每种光谱法的方法来推断结构。编入大量的练习题也是为了巩固和加深理解书中所论述的内容。书后附有练习题的答案。

借此,对帮助我们准备手稿的同仁表示感谢。奈法·金·巴维亚测定了一些红外光谱图;罗伯特·卡特测定了质谱图,亦校对了各章的图。

感谢巴里安联合公司和阿尔得瑞化学公司允许使用他们图册中的核磁共振谱。特别要感谢威廉·特拉格教授慷慨地提供了多巴胺质谱图,以及阿诺德·克鲁勃萨克教授和托马斯·柯格道尔教授审阅了某些章节的初稿。

我们还要感谢罗伯特·拉利维耶先生为本书插图做了不少工作,使我们的想法展现为清晰的图形。乔·达布内还重新绘制了多巴胺质谱图。

最后,对作者的夫人奈娃·吉恩、玛莉安和黛安的耐心和理解表示感谢。由于她们的支持终于使我们的构想变成了精美的书稿。

唐纳德 L. 帕维亚

加里 M. 兰普曼

小乔治 S. 柯里兹

## 译者前言

近年来,在有机化合物结构测定上广泛使用了红外光谱、核磁共振波谱、质谱和紫外光谱方法,使有机化合物的结构鉴定工作达到了新的水平。建立在有机波谱学基础上的有机物结构鉴定已成为化学的前沿学科之一。这些谱学方法与经典的分析方法相比,具有快速、灵敏、准确和需用样品量少等优点,已在石油化工、橡胶、食品以及其它轻、重工业部门获得了广泛的应用。这四谱已成为鉴定有机化合物和测定其结构的强有力的工具。

本书从实际应用的角度出发,分别对每一种谱学方法都作了简明扼要的介绍,其特点是深入浅出、叙述精炼,图文并茂,难度适中,既避开了烦琐的数学推导和复杂的理论讨论,却又均涉及到每一种谱学方法的关键重要部分,是一本很好的了解四谱的参考书。书中并给出了大量的谱图和重要数据。本书红外光谱、质谱、紫外光谱各设一章,核磁共振波谱内容较丰富设为两章。每章后均附有习题供读者练习以掌握该章的主要内容,第七章则共给出 28 个综合解析的练习题,对读者掌握谱图解析方法大有裨益。

本书对于从事有机化学、石油加工、生物化学、药物化学及分析化学等方面的科技人员和高等院校有关专业的教师和研究生来说,是一本很有价值的参考书。

全书七章,李新安翻译了核磁共振波谱学两章以及本书附录与习题答案,韩哲茵翻译了其它五章。限于译者水平,定有错译与不足之处,望读者批评指正。

译者

1991年10月

# 目 录

第一章 分子式及其含义	1
1.1 元素分析和计算	1
1.2 分子量测定	4
1.3 分子式	6
1.4 缺氢指数	6
1.5 用质谱仪确定分子量	8
参考文献	9
习题	9
第二章 红外光谱法	10
2.1 红外辐射吸收过程	11
2.2 红外谱图的使用	11
2.3 振动和弯曲方式	12
2.4 键性和吸收	14
2.5 从红外谱图获得什么信息	16
2.6 红外光谱计	18
2.7 相关图和表	19
2.8 如何进行谱图解析	21
2.9 烃类: 烷烃, 烯烃, 炔烃	22
1. 烷烃	22
2. 烯烃	22
3. 炔烃	25
2.10 芳环	30
2.11 醇和酚	33
2.12 醚	37
2.13 羰基化合物	38
1. 影响C=O伸缩振动的因素	40
2. 醛	41
3. 酮	43
4. 羧酸	45
5. 酯( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ )	46
6. 酰胺	50
7. 酰氯	51
8. 酸酐	52
2.14 胺	53

2.15	腈、异腈、和亚胺 .....	55
2.16	硝基化合物 .....	57
2.17	羧酸盐、胺盐和氨基酸 .....	58
2.18	硫化物 .....	58
2.19	烷基卤和芳香卤 .....	61
	参考文献 .....	63
	习题 .....	63
<b>第三章</b>	<b>核磁共振光谱学基本概念 .....</b>	<b>71</b>
3.1	核的自旋态 .....	71
3.2	核磁矩 .....	71
3.3	能量的吸收 .....	73
3.4	吸收(共振)机制 .....	75
3.5	化学位移与屏蔽作用 .....	76
3.6	核磁共振波谱仪 .....	77
3.7	化学等价-积分 .....	79
3.8	化学环境与化学位移 .....	80
3.9	局部抗磁屏蔽 .....	81
1.	电负性效应 .....	81
2.	杂化效应 .....	82
3.	酸的质子与可交换的质子;氢键 .....	83
3.10	磁的各向异性 .....	84
3.11	自旋-自旋裂分的(n+1)规律 .....	87
3.12	自旋-自旋裂分的起因 .....	89
3.13	乙基官能团(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -) .....	91
3.14	帕斯卡(Pascal)三角形 .....	92
3.15	偶合常数 .....	92
	习题 .....	95
<b>第四章</b>	<b>核磁共振谱学详尽的研究 .....</b>	<b>100</b>
4.1	偶合机理;偶合常数 .....	100
4.2	磁等价 .....	102
4.3	一个基团内有磁不等价性时不遵守 n+1 律 .....	105
4.4	烯烃 .....	108
4.5	烯烃中的偶合机理;丙烯偶合 .....	110
4.6	氧上的质子;醇 .....	112
4.7	酸/水和醇/水混合物 .....	115
4.8	氮上的质子;胺 .....	116
4.9	氮上的质子;四极加宽和去偶作用 .....	119
4.10	酰胺 .....	122
4.11	在接近于等价核向的自旋-自旋裂分;	



另一种不能应用 $n+1$ 规律的情况—二级谱 .....	124
4.12 芳香化合物—被取代的苯环 .....	130
1. 单取代环 .....	130
2. 对位—双取代环 .....	131
3. 其它的取代 .....	132
4.13 构象和立体化学效应对 NMR 谱的影响 .....	134
4.14 非对映异构质子 .....	136
4.15 $n+1$ 规律在什么条件下真正有效? .....	138
4.16 长链烃和饱和环; 虚假偶合 .....	139
4.17 长程偶合 .....	141
4.18 化学位移试剂; 100MHz 和 220MHz 的谱 .....	143
4.19 自旋去偶方法; 双共振 .....	146
4.20 碳- $^{13}$ NMR 谱 .....	148
参考文献 .....	152
习题 .....	152
<b>第五章 紫外光谱</b> .....	<b>165</b>
5.1 电子激发的本质 .....	165
5.2 紫外光谱带状结构的起因 .....	166
5.3 吸收光谱的原理 .....	167
5.4 紫外光谱的表达方式 .....	168
5.5 溶剂 .....	168
5.6 什么是生色基 .....	170
5.7 共轭效应 .....	172
5.8 烯烃的共轭效应 .....	173
5.9 构象和几何异构体对多烯紫外光谱的影响 .....	176
5.10 二烯的 Woodward-Fieser 规则 .....	178
5.11 多烯的 Fieser-Kuhn 规则 .....	180
5.12 羰基化合物; 烯酮 .....	181
5.13 烯酮的 Woodward 规则 .....	183
5.14 不饱和醛 .....	184
5.15 $\alpha$ - $\beta$ -不饱和酸和酯的 Nielsen 规则 .....	185
5.16 溶剂效应——较详细的讨论 .....	185
5.17 芳族化合物 .....	187
1. 带未共电子的取代基 .....	188
2. $\pi$ 共轭的可能取代基 .....	189
3. 释电子和吸电子效应 .....	190
4. 二取代苯的衍生物 .....	190
5. 多核芳烃和杂环化合物 .....	192
5.18 典型化合物研究 .....	193

5.19 可见光谱;化合物的颜色 .....	194
5.20 从紫外光谱中能得到些什么信息? 实践指南 .....	196
参考文献 .....	197
习题 .....	197
<b>第六章 质谱法</b> .....	<b>201</b>
6.1 质谱计 .....	201
6.2 质谱图 .....	205
6.3 分子量测定 .....	208
6.4 从同位素比值得到分子式 .....	210
6.5 一些开裂类型 .....	213
1. 烷烃 .....	215
2. 烯烃 .....	219
3. 炔烃 .....	222
4. 芳烃 .....	223
5. 醇和酚 .....	228
6. 醚 .....	233
7. 醛 .....	234
8. 酮 .....	236
9. 酯 .....	239
10. 羧酸 .....	241
11. 胺 .....	243
12. 有选择的氯化物和硫化物 .....	247
13. 卤化物 .....	250
6.6 专论 .....	254
参考文献 .....	255
习题 .....	255
<b>第七章 综合结构习题</b> .....	<b>268</b>
例子 .....	268
问题 .....	275
问题的分子式 .....	303
参考文献 .....	303
<b>习题答案</b> .....	<b>304</b>
<b>附录</b> .....	<b>311</b>
附录 1 常见官能团的红外吸收频率 .....	312
附录 2 各种类型质子的一些代表性的化学位移值 .....	314
附录 3 典型的质子-质子偶合常数 .....	317
附录 4 含碳、氢、氮和氧和 100 质量以下分子离子的质量和同位素 丰度比值表 .....	321
附录 5 105 质量以下的通常碎片离子 .....	324

# 第一章 分子式及其含义

试图从一种未知有机化合物的光谱来推断它的结构之前,人们能够通过测定该化合物的分子式使问题得以简化。本章的目的就是描述如何测定化合物的分子式和从分子式获得结构信息。

## 1.1 元素分析和计算

测定一种化合物分子式的过程包括三步。第一步是作元素的定性分析,目的在于找出分子中存在哪些原子。第二步是作元素的定量分析,目的在于测定分子中各种原子的相对数。这样可推出一个经验式。第三步是测定分子量,与经验式结合表示出不同原子的真实数。这就是分子式。

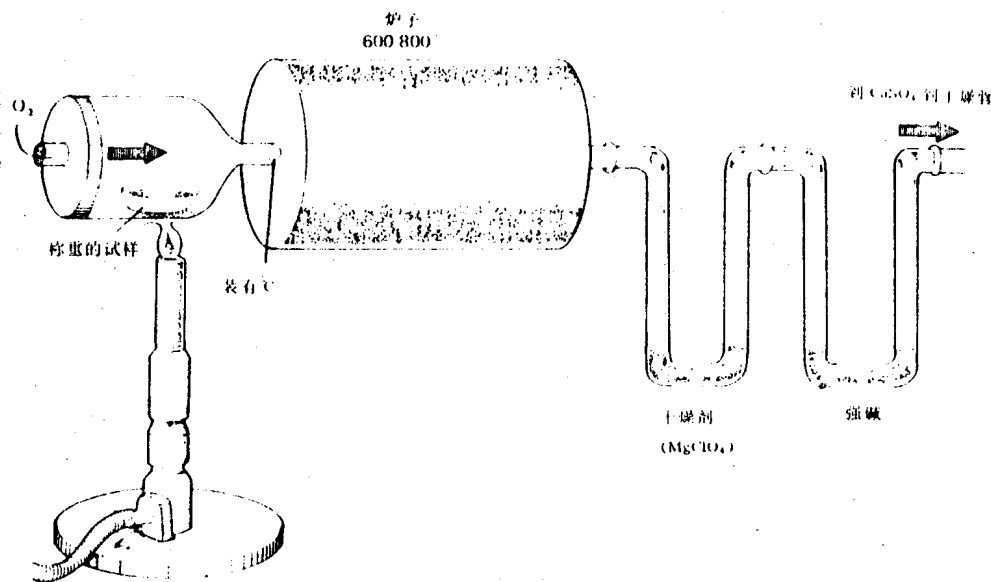
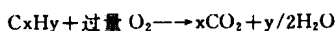


图 1-1 燃烧过程的设备



实际上,所有有机化合物都含有碳和氢。多数情况下,测定这些元素是否存在没有必要,假定这些元素是存在的。但是,如果有必要说明化合物中存在碳和氢,可利用在氧气存在下燃烧那个物质。如果燃烧后产生二氧化碳,在未知物中一定有碳存在;如果燃烧中生成水,在未知物中一定有氢存在。

氮、氯、溴、碘、硫都可以通过类似钠熔实验来鉴定。有关实验的细节,可参考有机定性分析实验书。本章未有适当的实验例证。

应该说明的是没有一个合适的方法直接用来测定一个物质中氧的存在这点是十分重要的。因此,在定量分析中不用说明氧的存在。

为了测定一未知物中碳和氢的准确含量,则需要定量分析。实际上,实验室经常作这些分析,但在此值得讲一下测定过程。测定物质中碳,氢含量的方法是用燃烧生成二氧化碳和水。在定量分析中收集二氧化碳和水并进行称量。图 1-1 是用来作这种燃烧分析的设备。燃烧在加热到 600—800℃ 石英管中的氧化铜上发生。燃烧产物通过两个 U 形管。第一个 U 形管充填干燥剂,另一个装有强碱。将 U 形管连到燃烧设备之前先称量它们的重量。燃烧中产生的水被干燥剂(通常是高氯酸镁)吸收。将燃烧后 U 形管的重量与燃烧前的相比来测定燃烧产生水的克数。在第二个 U 形管中,强碱吸收燃烧产生的二氧化碳。典型的强碱是工业产品烧碱石棉剂,即将氢氧化钠分散在石棉上。U 形管增加的重量是由于燃烧中产生的二氧化碳的克数。

原则上,可以用相同的步骤测定分子中所含其它元素的毫克数。例如,可以通过将共价键结合的卤素转化为离子键卤离子来测定卤素的含量。这可以通过加热,用发烟硝酸或过氧化钠处理有机化合物来达到。这一处理将卤氧化成卤离子,它与银离子生成卤化银沉淀,然后称量沉淀的重量,卤化银的克分子数等于原有机样品中卤的克分子数。硫也可用相同的氧化步骤来测定。硫被氧化成硫酸根离子,它与钡离子生成沉淀,然后对沉淀进行称量,硫酸钡的克分子数等于原样品中硫的克分子数。测定存在的氮含量可用燃烧装置将共价键氮转化为氮气。可以从收集的氮气重量,压力,体积,温度得到氮气的克分子数。可以用理想气体定律获得标准温度和压力下气体的克分子数。在这种情况下,对收集的每克分子氮气,在原有机化合物中必须有 2 克原子的氮原子。

为了说明如何使用燃烧法,让我们看一个特殊例子。在这个例子中有一未知物,它具有香蕉的气味,其作用就像一只蜜蜂报警放出的外激素,用燃烧法对它进行分析。称取未知物 9.83 毫克。燃烧后生成 23.26 毫克二氧化碳和 9.52 毫克水。

从测得二氧化碳的量,我们就可以计算出试样中碳的含量。二氧化碳的分子量为 44.01 克/摩尔。燃烧中所产生的二氧化碳的毫摩尔数是:

$$\frac{23.26 \text{ 毫克 CO}_2}{44.01 \text{ 毫克/毫摩尔}} = 0.5285 \text{ 毫摩尔 CO}_2$$

在燃烧过程中,对样品中每摩尔碳产生一摩尔二氧化碳,所以样品中碳一定是 0.5282 毫摩尔。这个值可以换算成碳的毫克数。

$$0.5285 \text{ 毫摩尔} \times 12.01 \text{ 毫克/毫摩尔} = 6.35 \text{ 毫克碳(原样中)}$$

从产生水的量也可以用相同的方法获得原样中氢的含量。可是在这种情况下,必须记住对试样中存在每 2 摩尔氢才产生一摩尔水。必须对水的毫摩尔数乘 2 才能得到原试样中氢原子毫摩尔数:

$$\frac{9.52 \text{ 毫克 H}_2\text{O}}{18.02 \text{ 毫克/毫摩尔}} = 0.528 \text{ 毫摩尔 H}_2\text{O} = 1.056 \text{ 毫摩尔 H}$$

$$(1.056 \text{ 毫摩尔})(1.008 \text{ 毫克/毫摩尔}) = 1.06 \text{ 毫克(原样中 H)}$$

下一步是要得到未知物组成的百分含量。试样中每一原子的百分含量等于该原子的重量除以试样的重量,乘以 100。

$$\%C = \frac{6.35 \text{ 毫克 C}}{9.83 \text{ 毫克试样}} \times 100 = 64.6\%$$

$$\%H = \frac{1.06 \text{ 毫克 H}}{9.83 \text{ 毫克 试样}} \times 100 = 10.8\%$$

在此,你可能注意到碳和氢的百分含量总和为 75.4%,而不是 100%。并非分子中存在的所有原子都已通过燃烧分析确定了。从这个例子来看,我们认为元素定性分析没有揭示除碳和氢以外的元素存在。但是,必须记住没有简单化学分析法来测定氧的存在。因此,必须假定未知物中剩下的原子是氧原子。从 100% 中减出后得出氧含量为 24.6%。试样中氧的百分含量一般用差值测定,如这里表明的一样。计算的百分组成总结在表 1-1。

表 1-1 从燃烧数据计算百分组成

$C_xH_yO_z + \text{过量 } O_2 \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O$	
9.83 毫克	23.26 毫克 9.52 毫克
毫克分子 $CO_2 = \frac{23.26 \text{ 毫克 } CO_2}{44.01 \text{ 毫克/毫克分子}} = 0.5285 \text{ 毫克分子 } CO_2$	
毫克分子 $CO_2 = \text{原试样中毫克分子 C}$	
$(0.5285 \text{ 毫克分子 C}) \times (12.01 \text{ 毫克/毫克分子 C}) = 6.35 \text{ 毫克 C (原试样中)}$	
毫克分子 $H_2O = \frac{9.52 \text{ 毫克 } H_2O}{18.02 \text{ 毫克/毫克分子}} = 0.528 \text{ 毫克分子 } H_2O$	
$(0.528 \text{ 毫克分子 } H_2O) \left( \frac{2 \text{ 毫克分子 H}}{1 \text{ 毫克分子 } H_2O} \right) = 1.056 \text{ 毫克分子 H (原试样中)}$	
$(1.056 \text{ 毫克分子 H}) \times (1.008 \text{ 毫克/毫克分子 H}) = 1.06 \text{ 毫克 H (原试样中)}$	
$\%C = \frac{6.35 \text{ 毫克 C}}{9.83 \text{ 毫克 试样}} \times 100 = 64.6\%$	
$\%H = \frac{1.06 \text{ 毫克 H}}{9.83 \text{ 毫克 试样}} \times 100 = 10.8\%$	
$\%O = 100 - (64.6 + 10.8) = 24.6\%$	

在实验室里象这样作元素分析是相当少见的。可以将样品送到商业分析实验室进行元素定量分析,或者使用现代化仪器。无论那种情况,本节所描述的原理仍然适用,但是过程用时间太长不能在每个有机实验室进行。

商用的元素分析仪可以测定一个化合物中 C、H、N 的百分含量。这些测定是同时进行的。在这些仪器中,试样在氧气流中燃烧气体产物为二氧化碳、水、氮气。每种气体分别用像气相色谱仪中使用的热导检测器来检测。有些仪器能作氧的分析。

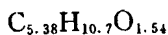
可以用百分含量的结果来计算被测物质的经验式。为了说明如何进行这种计算,以计算百分组成的未知物为例。如果有 100 克这样的物质,它含有 64.6 克碳,10.8 克氢,24.6 克氧。将这些克数分别换算成相应元素的克原子数,人们得到:

$$\text{克原子 C} = \frac{64.6 \text{ 克}}{12.01 \text{ 克/克原子}} = 5.38 \text{ 克原子}$$

$$\text{克原子 H} = \frac{10.8 \text{ 克}}{1.008 \text{ 克/克原子}} = 10.7 \text{ 克原子}$$

$$\text{克原子 O} = \frac{24.6 \text{ 克}}{16.0 \text{ 克/克原子}} = 1.54 \text{ 克原子}$$

从这些结果,可以得到经验式为:



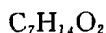
但是这个式子不是我们习惯上使用的。最好将它转换为一种最简单的整数比关系。这是通过除以其中最小公倍数来完成的：

$$\frac{5.38}{1.54} = 3.49 \approx 3.50 (\text{碳})$$

$$\frac{10.7}{1.54} = 6.95 \approx 7.00 (\text{氢})$$

$$\frac{1.54}{1.54} = 1.00 (\text{氧})$$

在这个过程中为了得到一个整数关系，还必须给每个数乘以 2。这样就得到了未知物的实验式。实验式是以正确比例标明物质中每个元素的最简单式子。实验式不是所测物质的真实式分子式。分子式可能是实验式的一些倍数。在我们处理的实例中，实验式是：



实验式的计算结果总结在表 1-2 中。

表 1-2 实验式计算

---

用 100 克试样：
64.6% C = 64.6 克
10.8% H = 10.8 克
24.6% O = $\frac{24.6 \text{ 克}}{100.0 \text{ 克}}$
克原子 C = $\frac{64.6 \text{ 克}}{12.01 \text{ 克/克原子}} = 5.38 \text{ 克分子 C}$
克原子 H = $\frac{10.8 \text{ 克}}{1.008 \text{ 克/克原子}} = 10.7 \text{ 克分子 H}$
克原子 O = $\frac{24.6 \text{ 克}}{16.0 \text{ 克/克原子}} = 1.54 \text{ 克分子 O}$
得出结果： $\text{C}_{5.38}\text{H}_{10.7}\text{O}_{1.54}$
转换为最简单比值：
$\text{C} \frac{5.38}{1.54} \quad \text{H} \frac{10.7}{1.54} \quad \text{O} \frac{1.54}{1.54} = \text{C}_{3.49}\text{H}_{6.95}\text{O}_{1.00}$
近似为： $\text{C}_{3.50}\text{H}_{7.00}\text{O}_{1.00}$
或者 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

---

## 1.2 分子量测定

测定完一种物质的分子式后，下一步就是测定一克分子该物质的重量。这一步可用不同方法来完成。如果不知道未知物分子量，人们就无法告诉由元素分析直接测得的实验式是否是物质的真实分子式，或者是否要必须乘上一个整数倍才得到分子式。如上例中，不知道未知物的分子量，告诉分子式是  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  或是  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$  是不可能的。

最简单测定一个物质分子量的方法是蒸气密度法。在这种方法中，在已知温度下称量已知体积的气体。再将气体体积换算成标准温度和压力下的体积，人们就可以用测定体积表示一克分子分数。由此，很容易测定一个物质的分子量。

可以用在 1.1 节已讨论的未知物实例来说明蒸汽密度法。假设温度为  $142^\circ\text{C}$  压力为

750 毫米 Hg 柱的未知物的蒸汽充填 500 毫升量瓶中。蒸汽重 1.886 克。第一步将压力, 体积和温度换算为标准状态下测定的标准温度和压力下的蒸汽体积。

$$\text{标准体积} = \frac{(750 \text{ 毫米})(500 \text{ 毫升})(273^\circ)}{(760 \text{ 毫米})(273^\circ + 142^\circ)} = 324.6 \text{ 毫升}$$

为了测定体积中蒸汽的克分子数, 有必要知道在标准状态下每克分子任何气体体积为 22,400 毫升。

$$\frac{324.6 \text{ 毫升}}{22,400 \text{ 毫升/克分子}} = 0.0145 \text{ 克分子}$$

现在已知 0.0145 克分子的蒸汽重 1.886 克。一克分子蒸汽重:

$$\frac{1.886 \text{ 克}}{0.0145 \text{ 克分子}} = 130 \text{ 克/克分子}$$

这就是未知物的分子量。

测定物质分子量的另一种方法是当加入已知量试样时, 测定溶剂的冰点下降。这就是所谓的“冰点测定法”。这个方法的关系式是:

$$\text{分子量} = \frac{(k)(w)(1000)}{(\Delta t)(W)}$$

其中 k 为克分子冰点下降常数, w 为以克表示的溶质重量,  $\Delta t$  为所测得的溶剂的冰点(或熔点)下降值, W 为溶剂的重量。

水的 k 值为 1.86°C, 即一个物质的一克分子水溶液将出现冰点为 -1.86°C。在本例中, 假设溶质在溶剂中不分解为离子。

用冰点下降法测定分子量则需测定溶剂冰点下降量的过程是非常辛苦的。因此将这个办法改进为 Rasf 法。在 Rasf 法中, 使用的溶剂是樟脑(m. p. 178°C)。因为溶剂是固体, 樟脑和溶质必须熔化形成均一混合物。再将混合物冷却至再凝固, 然后测定混合物的熔点。使用樟脑的优点是它有 40.0°C 的克分子冰点下降常数。由于溶质引起的熔点变化值相当大, 可以在熔点管中测定混合物的熔点, 其结果的精确度足可以满足要求的。

如果未知物是羧酸, 可以用已知当量浓度的氢氧化钠滴定。用下面等式可以测定中和当量。

$$\text{中和当量} = \frac{\text{酸的毫克数}}{(\text{NaOH 当量浓度})(\text{消耗 NaOH 毫升数})}$$

中和当量和酸的当量质量是一致的。如果酸中仅有一个羧基, 中和当量和分子量是等同的。如果酸中有多个羧基, 中和当量等于酸的分子量除以羧基数。许多酚, 特别是有吸电子基团取代的酚, 有足够酸性可用这个相同方法进行滴定, 如磺酸。

有时使用另一种测定分子量的方法, 即蒸汽压渗透法。在这种方法中, 当测试物溶解在溶剂中时, 测定溶剂的蒸汽压变化。当蒸发含有溶质的溶液时, 蒸汽所含溶质比液相所含溶质要少。这是拉乌尔定律(Raoult's Law)的结论, 并且与液体混合物蒸发过程中所观察到的效果非常相似。当蒸汽再冷凝为液相时, 由于溶剂蒸发释放出潜热, 使得液体温度升高。在蒸汽压渗透法中, 在热敏电阻表面建立了液相和蒸汽之间的平衡, 热敏电阻能够测量液相增加的温度, 液体温度和溶液的重量克分子浓度之间的定量关系是克-克定律(Clausius-Clapeyron)。不用详细推导, 将拉乌尔定律和克-克等式合并即得出这一方法的有价值等式。根据等式, 从温度改变得到被测物质的分子量

$$\text{分子量} = \frac{RT^2C}{(\Delta T)(\Delta h)(1000)}$$

其中 R 是气体常数, T 是纯溶剂的温度, C 是每 1000 克溶剂中所含溶质的克数,  $\Delta T$  是溶液的液相温度变化,  $\Delta h$  是每克溶剂的蒸发潜热。在有测量仪器的地方, 这一方法证明是既快速又准确的。

最后, 用质谱法测定分子量。这一方法的细节和可以测定分子量的装置详见第六章中 6.2 节。

### 1.3 分子式

一旦知道了分子量和经验式, 人们就可以直接写出分子式。常常经验式量与分子量是相同的。在这种情况下, 经验式就是分子式。但还有很多情况, 经验式量小于分子量。在这种情况下, 有必要测定用经验式量除分子量得多少倍。用这一方法测的系数是由经验式得到分子式应乘的系数。一个简单的例子, 如乙烷。在元素定量分析后, 人们可以写出乙烷的经验式是  $\text{CH}_3$ 。分子量测定结果表明乙烷的分子量是 30。乙烷经验式量为 15, 除分子量 30, 得 2 倍。因此, 乙烷的分子式一定是  $2(\text{CH}_3)$  或  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。

最初在 1.1 节引入的例子中, 得到的经验式是  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。经验式量是 130。在 1.2 节中, 测定的这个物质的分子量是 130。因此, 人们一定得出经验式和分子式是相同的而且分子式一定是  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。

### 1.4 缺氢指数

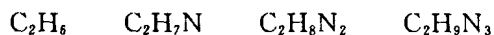
通常, 可以简单从分子式知识学到大量有关未知物的信息。这种信息是基于下面的通式:

烷烃	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	相差两个氢
环烷烃或烯烃	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	
炔烃	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	相差两个氢

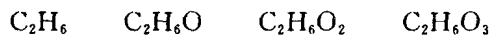
应该指出, 在一个分子中每引入一个环或一个  $\pi$  键, 分子式中氢的数目减少 2 个。在分子中每引入一个三键 (2 个  $\pi$  键), 分子式中氢的数目减少 4 个。

当一个化合物的分子式含有非碳氢元素时, 碳氢比可能改变。可以用简单规律预示这个比率如何改变。

1. 把开链饱和碳氢分子式转化成含有第 V 族元素的式子 (N、P、As、Sb、Bi), 对存在有每个这样第 V 族元素的分子式必须再加一个氢原子。在下面的例子中, 对二个碳, 非环的饱和化合物, 每个式子是正确的。



2. 将一个开链饱和碳氢的分子式转化成含有第 VI 族元素的式子 (O、S、Se、Te), 不需要改变氢原子数。在下面的例子中, 对二个碳非环的饱和化合物, 每个式子是正确的:



3. 将开链饱和碳氢分子式转化成含有第 VII 族元素的式子 (F、Cl、Br、I), 对存在有每



个这样每Ⅶ族元素的分子式必须减去一个氢。在下面的例子中,对二个碳,非环的饱和化合物,每个式子是正确的:



缺氢指数(有时称不饱和度)是测定分子中 $\pi$ 键数和/或环数。从测定未知物的分子式和将该分子式与相当非环的,饱和化合物的分子式进行比较来测定缺氢指数。这些分子式之间氢原子数目之差除以2便是缺氢指数。

缺氢指数在测定结构问题是相当有用的。在检查单张谱图之前,可以获得许多有关分子的信息。举例来说,有一个缺氢指数的化合物一定含一个双键或一个环。快速检查红外光谱图可以证实一个双键存在。如果不存在双键,该物质应肯定是环状饱和的化合物。有两个缺氢指数的化合物可能有一个叁键或有两个双键,或两个环,或一个双键一个环。知道了一个物质的缺氢指数,我们就能直接在谱图的适当区段证实 $\pi$ 键或环存在与否。苯含有一个环和三个“双键”,这相当四个缺氢指数。任何有四个或四个以上缺氢指数物质可能包含芳环;少于四个缺氢指数物质不可能含有这样的环。

为了测定一个化合物的缺氢指数,应遵照下列步骤:

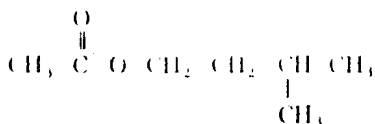
1. 测定与未知物含有同数碳原子的饱和非环烃的分子式。
2. 检查这个分子式是否有未知物中存在的非碳氢元素。对每存在一个第Ⅴ族元素加一个氢原子,对每存在一个第Ⅶ族元素减一个氢原子。
3. 将这个分子式与未知物的分子式相比较,确定这些分子式之间相差氢的数目。
4. 用2除相差氢数目以得到缺氢指数。这个数等于未知物中 $\pi$ 键和/或环数。

下面的例子表明如何确定缺氢指数,以及如何将这个信息运用到测定未知物的结构。

1. 在1.1节中介绍的未知物分子式是 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。

1. 7个碳,饱和的,非环烃的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。
2. 校正氧给出分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。
3. 最后一个分子式比未知物分子式多两个氢。
4. 缺氢指数等于1。这个未知物一定有一个环或一个双键。

有了这些信息,我们便可立即预见红外光谱的双键区。在谱图上,我们找到碳氧双键的依据(羧基)。因此,未知物可能的异构体数显著地受到限制。对光谱资料进一步分析鉴定未知物是乙酸异戊酯。



1. 烟碱(尼古丁)的分子式是 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 。

1. 10个碳,饱和的,非环烃是 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 。
2. 校正氮给出分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$ 。
3. 最后的分子式比原分子式多10个氢。
4. 缺氢指数等于5。在这个分子式中一定有5个 $\pi$ 键和/或环组合。因为指数大于4,在分子中可能含有芳环。

光谱分析很快能表明在烟碱中的确存在芳环。光谱中没有鉴定出其它的双键,建议在