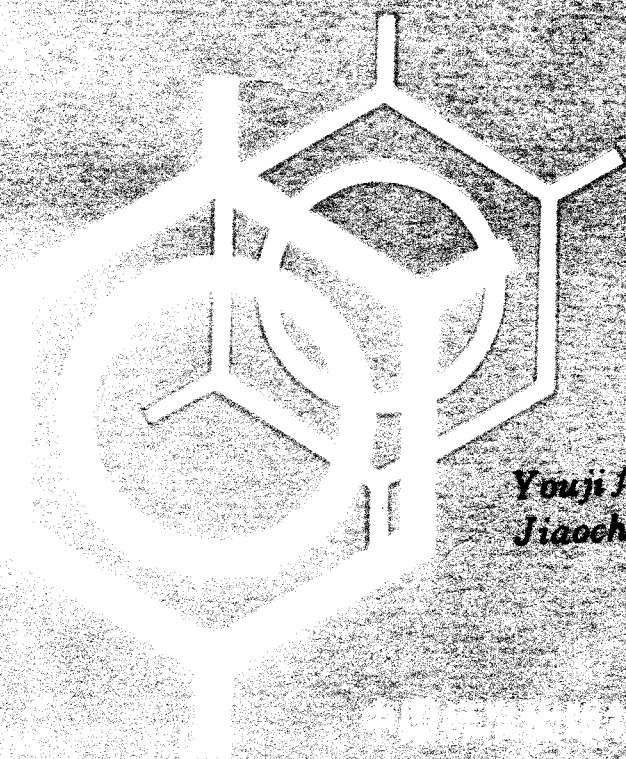


有机分析教程

张启峰 张世平 张启涛 编著



*Youji fenxi
Jiaocheng*

中国环境出版社

有机分析教程

张启峰 张世平 张启涛 编著
王天德 审

中国标准出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机分析教程/张启峰等编著. —北京:中国标准出版社,1996.4

ISBN 7-5066-1220-8

I. 有… I. 张… II. 有机分析—教材 N. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 00879 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码:100045

电 话:8522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 787×1092 1/16 印张 33½ 字数 800 千字

1996 年 3 月第一版 1996 年 3 月第一次印刷

*

印数 1—3 000 定价 55.00 元

前 言

随着科学研究和生产技术的发展,有机分析在有机合成、化学化工、天然有机化学、生物化学、环境科学、石油化学、医学、医药学、生命科学及其相关领域中的重要作用,已为世人所公认。有机分析已经成为综合大学化学系,医学院校药理学系,工科院校化工系和轻化工系,以及师范院校的相关专业的必修课或选修课。

特别是从本世纪中叶开始,由于波谱学、色谱学、电子学和计算机技术等学科的迅速发展和紧密结合,许多大型精密仪器问世,从根本上改变了研究有机化合物的方法,也使传统的有机分析学科的授课内容发生了很大变化。

这本《有机分析教程》是在张启峰于1982年编的《有机分析》(上、下册);1984年编的《有机化合物化学系统分析法》、《色谱学基础》和《有机波谱学导论》等讲义的基础上,经过多年的教学实践修订而成。用作化学及相关专业本科大学生的教材或研究生的教学参考书。

本教程采用板块式结构,全书分三篇共十七章。第一篇是有机化合物化学系统分析法。尽管化学分析法中的相当一部分工作可被仪器分析法所替代,且后者显得更加快速、准确和灵敏,但编者从教学和实用两方面考虑,化学分析法是仪器分析法的基础,它对于系统掌握有机化合物的性质,培养学生创造性的逻辑思维能力,功不可没。而且化学分析法仍被广泛采用,并经常被用来印证仪器分析的结果,因此这部分内容不能偏废。第二篇是色谱学基础。对于有机化合物,色谱技术是目前实验室中和生产控制过程中,应用最广泛,而且行之有效的分离分析方法,鉴于本教程篇幅所限,仅仅编写了气相色谱和薄层色谱等三章内容。第三篇是有机波谱学概论,讨论了紫外光谱、红外光谱、拉曼光谱、有机质谱、核磁共振氢谱、碳谱和一些新技术的基本原理及其在有机化合物结构分析中的应用。每一部分都附有习题,在掌握基本知识,理解基本原理的基础上,通过习题练习,以求达到融汇贯通、巩固教学成果之目的。

本教程的第一篇由张世平执笔;第二篇由张启涛执笔;第三篇由张启峰执笔;由东北林业大学王天德主审。黑龙江大学分析测试中心、教务处和曹林校长对本教程的出版给予了多方关怀和支持,在此表示致谢。

著名的化学家傅鹰先生曾经说过,编写教材既非发明创造,自不得不借助于前人,编者只在安排取舍之间略抒己见而已。本教程如有可取之处,应归功于国内外专家和教授的有关专著,编者概表由衷的谢意!

编 者

1995年秋于哈尔滨

目 录

第一篇 有机化合物化学系统分析法

第一章 绪论	1
§ 1-1 有机分析的任务	1
§ 1-2 有机分析的特点	1
§ 1-3 有机分析的原理	2
§ 1-4 有机化合物的分析步骤	2
第二章 初步分析	5
§ 2-1 初步检验	5
§ 2-2 物理常数的测定	7
§ 2-3 有机化合物元素定性分析	19
习题	23
第三章 溶度分组	24
§ 3-1 溶解度的涵义及溶剂分类	24
§ 3-2 化合物在惰性溶剂中的溶解性	24
§ 3-3 化合物在反应性溶剂中的溶解性	28
§ 3-4 溶度度分组法	32
习题	33
第四章 官能团定性分析——分类试验	34
§ 4-1 羧基及酰基化合物	34
§ 4-2 羟基化合物	36
§ 4-3 醚类化合物	40
§ 4-4 羰基化合物	41
§ 4-5 糖类化合物	44
§ 4-6 硝基及类似含氮化合物	46
§ 4-7 氨基及类似含氮化合物	47
§ 4-8 不饱和化合物	51
§ 4-9 卤素化合物	51
§ 4-10 烃类化合物	53

习题	54
第五章 衍生物的制备	56
§ 5-1 一个满意的衍生物应具备的条件	56
§ 5-2 羧基化合物衍生物的制备	56
§ 5-3 羟基化合物衍生物的制备	57
§ 5-4 羰基化合物衍生物的制备	59
§ 5-5 胺类衍生物的制备	60
§ 5-6 卤代烃衍生物的制备	61
§ 5-7 芳烃衍生物的制备	62
习题	63
第六章 元素定量分析	64
§ 6-1 碳和氢的测定	64
§ 6-2 氮的测定	68
§ 6-3 碳、氢、氮自动测定	70
§ 6-4 硫的测定	74
§ 6-5 卤素的测定	76
习题	78
第七章 官能团定量分析	80
§ 7-1 官能团定量分析的一般方法	80
§ 7-2 羟基的测定	89
§ 7-3 酯的测定	92
§ 7-4 烷氧基的测定	95
§ 7-5 羰基的测定	96
§ 7-6 胺类的测定	98
§ 7-7 硝基的测定	99
§ 7-8 不饱和化合物的测定	100
§ 7-9 活泼氢的测定	103
§ 7-10 环氧基的测定	104
§ 7-11 芳烃的测定	105
§ 7-12 含硫化合物的测定	105
§ 7-13 影响官能团定量反应的各种因素	106
习题	116
第八章 非水滴定	118
§ 8-1 非水溶液酸碱滴定	118
§ 8-2 非水溶液氧化还原滴定——卡尔费休滴定法	132

习题.....	135
第九章 结构式的推定	137
§ 9-1 分子式的不饱和度	137
§ 9-2 根据物理和化学性质推定结构式	141
习题.....	147
参考文献.....	149

第二篇 色谱学基础

第十章 色谱法简介	150
§ 10-1 简史	150
§ 10-2 分离分析基本原理	151
§ 10-3 色谱法分类	152
第十一章 气相色谱法	154
§ 11-1 气相色谱法基本过程	154
§ 11-2 气相色谱法特点	154
§ 11-3 气相色谱与其他方法的比较	155
§ 11-4 (填充柱)气相色谱仪的结构	156
§ 11-5 色谱图及色谱基本参数	161
§ 11-6 气相色谱理论基础	165
§ 11-7 固定相	182
§ 11-8 检测器	206
§ 11-9 色谱条件的选择	225
§ 11-10 定性方法	233
§ 11-11 定量方法	239
习题.....	249
参考文献.....	251
第十二章 薄层色谱法	253
§ 12-1 概述	253
§ 12-2 基本原理	254
§ 12-3 吸附剂、展开剂和显色剂	255
§ 12-4 薄层色谱操作	264
§ 12-5 薄层色谱定量	268
§ 12-6 薄层色谱的应用	272
习题.....	274
参考文献.....	274

第三篇 有机波谱学概论

第十三章 紫外光谱	275
§ 13-1 紫外吸收原理	275
§ 13-2 紫外-可见分光光度计、光谱测定及其表示方法	285
§ 13-3 紫外-可见光谱与有机化合物结构的关系	287
§ 13-4 紫外光谱的应用	302
习题	307
参考文献	309
第十四章 红外光谱	310
§ 14-1 红外吸收原理	310
§ 14-2 红外吸收与分子结构的关系	316
§ 14-3 有机化合物中基团的特征频率	325
§ 14-4 红外分光光度计及样品处理方法	336
§ 14-5 红外光谱法的应用	339
§ 14-6 拉曼光谱	351
§ 14-7 傅立叶变换红外光谱及其发展	358
习题	360
参考文献	366
第十五章 核磁共振波谱	367
§ 15-1 核磁共振基本原理	368
§ 15-2 核磁共振仪和核磁共振谱	375
§ 15-3 化学位移	381
§ 15-4 自旋-自旋偶合	395
§ 15-5 自旋系统	408
§ 15-6 谱图解析	417
§ 15-7 核磁共振碳-13 谱	427
习题	444
参考文献	447
第十六章 有机质谱	448
§ 16-1 质谱仪和基本原理	448
§ 16-2 质谱中离子的类型	460
§ 16-3 分子离子峰的识别和分子式的推定	464
§ 16-4 离子裂解的基本机理	469
§ 16-5 常见有机化合物的质谱	475

§ 16-6 有机质谱的重要进展	494
§ 16-7 有机质谱解析示例	498
习题	504
参考文献	507
第十七章 综合解析推定结构式	508
§ 17-1 综合解析的一般步骤	508
§ 17-2 综合解析示例	509
§ 17-3 综合解析练习题	517
附表 1 有机化合物质谱中一些常见裂片离子	523
附表 2 从分子离子丢失的中性裂片	524

第一篇 有机化合物化学系统分析法

第一章 绪 论

§ 1-1 有机分析的任务

有机分析是研究有机化合物分离、鉴定、含量的测定和分子结构的方法的一门科学,是同属于分析化学和有机化学的一个科学分支。

有机分析涉及了有机物质的研究和生产的各个方面,如:石油化工,有机合成,高分子材料合成、医药、农药、炸药、染料、食品工业等。在这些工业领域中,有机分析是不可缺少的。通过对有机产品的原料、半成品和成品的分析检验,不仅可指导生产的正常进行,而且为优质高产,创新产品探索新工艺流程提供条件;在科学研究方面,凡涉及到有机化合物的合成,或从天然物中提取某些新有机化合物,都必须分析鉴定,确定分子结构,从而指导合成工作;在新兴的科学领域中,如宇宙科学、环境科学、理论研究中的有机反应机理、反应动力学的研究,均需借助有机分析;此外,临床化验、药物检验、商品检验、食品化验和毒物分析等也要用到有机分析。

因此,随着自然界和科学研究不断发展和深化,将向有机分析不断提出新的课题,使有机分析不断得到发展和创新。

§ 1-2 有机分析的特点

有机分析和无机分析在基本原理和方法上有许多共同之处。在有机分析中,往往把有机化合物用燃烧、氧化、融熔或其他化学方法转变为无机化合物,然后再用无机分析的方法进行分析和鉴定。

但是,有机化合物的结构和性质不同于无机物,在进行分析时,必须考虑其本身的特点。

对无机物进行分析,主要是测定样品中元素(或原子团)的组成和含量,而有机化合物主要由于同分异构体的存在,不仅要测定元素的组成,更重要的是对它的一个官能团甚至一个具体化合物进行测定,如果是一个完全未知的新化合物,还要测定它的分子结构。

无机化合物为离子型化合物,一般熔点高,不易挥发,可溶于极性溶剂中生成离子,对它

们分析主要是藉离子反应,故无机化合物的分析即是离子的分析。

有机化合物的情况就不同了,由于大多数有机化合物具有共价结构,一般熔点低,易挥发,遇热易分解,在溶液中不电离,以分子的形式存在,且以分子形式互相反应,反应速度较为缓慢,反应机理复杂,副反应多。在选择分析方法时,必须充分估计这种因素的存在。

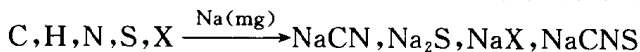
有机分析分为两大分支——有机定性分析(包括有机结构分析)和有机定量分析(包括有机成分分析)。每个分支又可分为元素分析与官能团分析。元素分析包括对碳、氢、氧、氮、卤素、硫等元素的定性和定量分析,分析结果显示化合物是由哪些元素组成的,不含哪些元素。对纯粹的化合物可以由元素的定量求出它的实验式。元素分析是有机分析中最古老的方法。而官能团分析则包括对:重键、活泼氢、羟基($-\text{OH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、硝基($-\text{NO}_2$)、羧基($-\text{COOH}$)、酯基($-\text{COOR}$)、羰基($\text{O}=\text{C}$),甲氧基($-\text{OCH}_3$)等的分析。因为官能团比元素组成更显示出有机化合物的特性,故官能团的定性、定量分析更具有重要意义。

在有机分析中,通常是利用官能团的特征反应来进行样品的鉴别与测定的。而同一官能团,在分子结构不同的化合物中,往往表现出不同的反应活泼性。例如,溴的四氯化碳溶液,能与含碳-碳双键的化合物发生加成反应,但1,2-二苯乙烯,虽然分子中同样含有双键,而由于苯环的影响,在室温下,与溴的加成反应很慢,甚至看不出反应的征象来,类似的例子举不胜举。因此,在有机分析中必须经常注意官能团的通性,和在不同场合下的不同性,及其在整个分子中相互影响的辩证关系。采用同一种方法,用于不同的分析对象时,还经常需要改变分析步骤,才能得到理想的分析结果。

进行有机分析时,一般都要求经过分离纯化,取得单一的纯化合物,然后才能分析。特别是对样品进行定性鉴定、元素分析和结构测定时,尤其是这样。因此有机混合物的分离,化合物的纯化,在有机分析中是一个相当重要的步骤。

§ 1-3 有机分析的原理

元素定性分析是根据一个化合物在一个强烈的反应情况下,使其中所含有的元素变为离子型化合物,然后用鉴定离子的方法,进行分析,如用金属钠或镁熔融则发生下列反应:



元素定量分析是使化合物发生氧化、分解等反应,定量地产生可用容量、重量、测气体体积等方法测定的产物。

在官能团的定性分析中,是选择那些反应简单迅速而有明显结果的反应。如颜色改变、沉淀生成,放出气体,特殊臭味等现象的产生而推断化合物是否含有某种官能团。

官能团的定量分析,是选择一适当的试剂使之与化合物中某官能团定量地反应,生成易于定量测量的产物,诸如,酸、碱、还原剂、水、气体等再进行测定,也可以在反应中测定消耗的这类物质来计算化合物的含量。

§ 1-4 有机化合物的分析步骤

对有机样品分析时,一般也是先作定性分析,在定性分析的基础上,再选择适当的方法

进行定量分析,然后再进行结构的测定。例如,一个化合物经过定性分析,知道它含有羟基和氨基后,才可以选择羟基和氨基的定量方法了解分子中羟基和氨基的个数,然后再测定分子的骨架和各基团的位置。当然,如果该化合物的结构较为简单,或者在文献中已经有过记载,则只要通过定性分析也有可能完全了解它的结构。

分析一个化合物,应该有的步骤是:

- ①初步试验:这包括对试样的物理状态、颜色、气味等的观察和灼烧试验。
- ②物理常数的测定:固体样品一般必须测定它的熔点,液体样品则测定其沸点和沸程、折光率。必要时还应测定比重、比旋光度。
- ③元素定性分析:一般不做碳、氢的定性分析,而主要检定氮、硫、磷和卤素等。如果样品灼烧时有残渣,还必须检定金属元素。为化合物类型和官能团定性提供线索和依据。
- ④溶解度分组试验:根据样品在一些溶剂中的溶解情况,初步判断它属于哪一类型的化合物,缩小探索范围。
- ⑤官能团定性检验:检验样品分子中含有哪些官能团。使化合物缩小到几种类型,再用几类化合物的特征官能团反应鉴定,确定化合物所属类型。
- ⑥查阅文献和制备衍生物:根据上面的分析结果与有关化合物的文献记录比较,可以推测未知物样品可能是哪几个化合物。再选择制备适当的衍生物,并测定该衍生物的物理常数与文献记录的某化合物的相应衍生物相比较,如果数值完全相符,就可确定这未知样品即为该化合物。但也可能遇到这种情况:在查阅文献时,查不到任何一种已知化合物与试样的结果相符。如在查阅文献时确实没有遗漏的话,那就很可能是遇到了一个全新的化合物,要确定这样新化合物的结构时,一般还要进行下面的步骤:
- ⑦元素定量分析及分子量的测定:由这一步的分析可以推算出试样的分子式。
- ⑧官能团定量分析:由官能团鉴定的特征反应知道分子中含有哪种官能团之后,可以借助官能团定量方法,测出该官能团所占百分比,并可根据已测知的分子量推算出分子中所含该官能团的个数。
- ⑨分子结构测定:近代许多仪器分析方法是确定分子结构极为有利的工具。例如,红外光谱可推测分子的骨架,及其所含有的官能团和官能团之间的相互位置。紫外光谱对研究芳香族、杂环及其他共轭体系的结构很有效。质谱仪可用来测定有机化合物的分子量和分子碎片的质量数。核磁共振波谱仪则可知有机分子中氢原子所处的环境。X-射线衍射已成功的用于有机物和天然高分子的晶体结构分析。

近年来在结构分析中,几种分析仪器的联用和联合装置的应用,是有机结构分析很重要的发展趋向。目前已有气体色谱-质谱、裂解色谱-质谱、气体色谱-红外光谱、红外光谱-质谱、核磁共振-质谱等联合仪器。同时引入了电子计算技术,其重要性不仅在于提高了仪器的精确性、重复性和可靠性,并使繁冗的数据处理自动化,由数据直接、全面地给出有机样品的结构形象。

在化学方法上降解分析是测定分子结构的经典方法。它是将试样经过水解、氧化、臭氧化、裂解、碱熔、锌粉蒸馏、彻底甲基化等适当的反应,使它转变成比较简单的化合物,然后再将这些化合物逐一加以鉴定,借此推测原来样品的结构。

通过上述步骤,将试样可能的结构推定后,还必须用熟知的合成反应来逐步合成符合这个结构式的新化合物,并测定它的物理常数,如一切均和原试样相符,即证明所推测的结构

无误。

由此可见,一个有机化合物的全面分析,也就是有机化合物的全面研究过程。它所使用的工具,既有化学方法,也有物理方法。它所用到的反应除了分析、鉴定反应以外,也包括许多合成反应。只有在掌握了有机化学全面知识后,才能比较顺利地解决有机分析的各种课题。

在有些情况下,由于分析对象,及所提出的分析要求不同,并不需要完全按照上述步骤系统的来进行分析。例如,某些药品检验和环境检验中,只需要确定试样中是否有某种化合物,或者该化合物(或杂质)的含量是否在规定的限量之内。在工厂生产中,对原料、中间产品、产品也常需要对其中所含的某种化合物及时作出定量分析。这就只需要对该化合物的特征元素或特征官能团进行鉴别或测定,就可以计算出它的含量。最理想的是能够设法避免其他物质的干扰,不须分离就能直接作出含量分析。这种分析任务,今后会经常遇到。

第二章 初步分析

§ 2-1 初步检验

初步检验一般包括物态、颜色、气味、水的存在、灼烧等几个方面。根据观察所得的信息能在确定化合物时提供佐证,并能帮助我们考虑用最简便的方法去得到正确的结果。

一、物态

观察未知物是固体还是液体。如为固体时,可用放大镜观察其结晶形状、透明程度及其光泽情况等。未知物的物理状态,在查阅文献时是有用的,因为很多文献都是把固体物和液体物分别列表,并对物态进行一定的描述。

二、颜色

有机化合物大多是无色的,也有相当数目是有颜色的。这类有机化合物的颜色大多数是由于分子中具有发色团所致,它们的吸收光谱在可见光部分,即:波长为 400~800nm。重要的发色团有:硝基($-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$)、亚硝基($-\text{N}=\text{O}$)、烯基双键($\text{C}=\text{C}$)、羰基

($\text{C}=\text{O}$)、偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)、硫羰基($\text{C}=\text{S}$)、亚甲胺基($-\text{CH}=\text{N}-$)、醌基($\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$)等。化合物的颜色籍分子中助色团更加明显,重要的助色团有: $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 等。

因此、假如我们观察到某一化合物有颜色,就可以推知它可能具有发色团的结构。就化合物的种类而言,某些烯烃、醌酐、取代苯胺、取代甲苯胺、取代多环胺、取代肼、硝基、亚硝基化合物、氨基酚、偶氮或重氮化合物都呈颜色。一般偶氮化合物常呈黄、橙或红色;含硝基、亚硝基、羰基或醌式结构者,常为黄色。

但应注意到上述的推论并不是绝对的,有些化合物的颜色是由于含微量杂质引起的。例如,苯胺在空气中很容易氧化成红棕色,但它并不含有发色团。因此,稳定的无色液体或白色晶体的有机化合物,其分子中必无发色团或易变成生色团的原子团。

烃类、醇类、简单的醛酮、醚、羧酸等,都没有颜色。

三、气味

各种有机化合物各有气味,虽然有时这些气味很难完全描述,但各类化合物间的气味还是容易识别的。例如,醇与醚的气味不同,硫醇、异腈、不饱和脂烃、吡啶各有不同的臭味。苯甲醛、硝基苯等有苦杏仁味。各种香料如香草醛、异戊酯、香皂内酯等都有芳香味,但各不相

同。烃类也有各自的气味,如甲苯、异戊二烯、茛、蒽烯及萘都有其独特的气味。

从化合物的气味,也可以概括的推断出它们与结构之间的关系:

①一般讲气味的强弱与分子的挥发性有关,在同系列中低分子量的液态化合物常较高分子量的固体化合物具有较强的气味。如,低分子量的脂肪酸、乙酸、丁酸都有气味,而碳原子数在 14 以上的酸无气味。

②不饱和性越大,气味越强。如不饱和烃的气味较饱和烃要强。

③芳香族常较脂肪族化合物气味弱。如低级脂肪酸有臭味,但芳香酸大多无味。脂肪族酸酐有刺激性臭味,而芳香族酸酐则没有。

④某些同系列有比较特殊的气味。如酯类大多具有类似水果的香味,低级酚类有类似苯酚之气味,胺类皆有氨之臭味。

但有时化合物的气味是由于含有少量杂质之故,须加注意。

四、水的存在

水影响物理常数的测定和许多分类试验,因此初步检验时,应了解样品中是否存在水。检验之方法是:

①于 50mg 无水硫酸铜加液体一滴,若呈蓝色,表明有水。

②取 0.5mL 液体试样,加干燥高锰酸钾晶体一小粒,液体呈现紫色时,表明有水。

五、灼烧实验

从样品在燃烧时的现象可以得到有关样品种类的线索,灼烧时应注意下列现象:

①样品是否爆炸,如为固体,是否熔化,是否升华;

②样品燃烧时其火焰的性质;

③是否有气体放出及有气体的气味(小心毒性气体!);

④灼烧后有无残渣,应在冷却后加几滴蒸馏水在残渣上,观看是否溶解,用石蕊试纸检验溶液的酸碱性,再加稀盐酸一滴,观察有无气体放出,用铂丝取此溶液做焰色试验。

一般有机化合物都能熔化,只有酸的金属盐或易分解的物质不能熔化,不熔化的物质不能测熔点。高分子化合物中热塑性的如醋酸纤维、尼龙、聚乙烯等能熔化,热固性的如淀粉等不能熔化。

燃烧时若爆炸,则多为硝基化合物。

含碳较多的化合物如苯、萘、蒽等芳香族化合物、糖、萜烯类、高分子化合物,燃烧时产生黑烟。

卤代烃灼烧时产生白烟,多卤化合物不燃烧,只放出白烟。

脂肪族烃类在灼烧时火焰是黄色的且黑烟很少,但含氧多的化合物,如醇醚酯等,灼烧时火焰呈淡蓝色。

灼烧时放出的气体若为:

水蒸气:说明样品潮湿、分解或含结晶水。

NH_3 气:可能为胺盐、脲、酰胺或其他含氮化合物。

HCl 气:有机卤碱的盐酸盐、聚氯乙烯等。

SO_2 气:可能为有机硫化物。

CO₂ 气:二元羧酸等。

HCHO 气:可能为酚醛树脂、甲醛缩合物。那么,是否有残渣呢?

金属有机化合物中,含有汞、砷者能挥发不留残渣外,其余都留有残渣。

残渣呈碱性,可能为钠、钾的碳酸盐或钙镁的氧化物。

残渣呈酸性:磷酸。

残渣呈中性:铝铁铅的氧化物或二氧化硅。

若灼烧时分解,则可能为高分子化合物或生物碱等。

总之,在灼烧实验时要仔细观察,详细记录,认真分析。

§ 2-2 物理常数的测定

某一有机物的物理性质与化学性质一样,是其分子结构的客观反映。同类有机化合物有共同的、类似的物理性质。但个别的有机物又有其特殊的物理性质。测定物理常数是鉴定有机化合物一个很重要的步骤。通过物理常数的测定可知被分析化合物的性质,再参考初步检验和元素定性分析的结果,有可能初步推定这个化合物的结构。

物理常数一般包括熔点、沸点、比重、折光率、比旋光度、吸收光谱和分子量等。特别是熔点、沸点应用非常广泛,是确定化合物最有效数据之一,制备衍生物就是靠测熔点来确定化合物的。

一、概述

在分子中,相邻原子间有强烈吸引的相互作用,这是由于电子的负电性和核的正电性的相互作用的结果,就是化学键。

在物质的聚集态中,分子与分子间还存在着一种较弱的相互吸引作用,这种分子与分子间的相互吸引作用称为范德华力。它是决定物质的沸点、熔点、溶解度、折光率等物理性质的主要因素,范德华力有三种表现形式:

①偶极-偶极相互作用:极性分子的永久偶极矩间存在着静电相互作用, ($\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \delta+ \\ \delta- \end{array}$)

或 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} + \\ - \end{array}$ 表示永久偶极子,这种相互作用导致液体和固体规则地排列在一起,加强了分子间力。

当分子结构对称时,偶极矩等于 0,这种分子仍能通过分子间极性键部分产生偶极-偶极相互作用。这种作用虽只在极性键部分产生,但作用也相当强,能使分子作有规律的排列,从而加强了分子间力。

②诱导偶极相互作用:在非极性分子间虽然没有静电作用力,但由于分子内核和电子不断的运动,能周期性的瞬间改变两者的相对位置。也就是说分子具有周期性变化的偶极矩,伴随这偶极矩,而产生一同步电场,于是诱导近邻分子极化。邻近分子的极化反过来会促使瞬变偶极矩的变化幅度增大,这样反复互相作用,诱导了分子极化,产生了非极性分子间的引力。它随分子中原子数目的增多或分子表面积的增大而增强,随分子间距离增长而减弱。

范德华引力是永远存在于分子或原子间的一种作用力,它比化学键小 1~2 个数量级,一般没有方向性和饱和性,作用范围只有十分之几个 nm。

③氢键:这是一种特殊形式的偶极-偶极间作用。连在强电负性原子上的氢原子,通常还可以同时和第二个电负性原子相结合,这种结合就称为氢键,用 $X-H\cdots Y$ 来表示。

$X-H\cdots Y$ 中 $X-H$ 是共价键, $H\cdots Y$ 是一种很强的有方向性的饱和的特殊范德华力。它的饱和性表现在 $X-H$ 只能和一个 Y 相结合;方向性表现在,只有 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上的时候,这种相互作用才最强烈。如:甲醇的偶极矩 $\mu=1.69D$,bp=65℃,而甲醚的 $\mu=1.29D$,bp=-24℃,甲醇和甲醚的偶极矩相差不大,但甲醇分子能产生氢键,分子间作用力增强,其沸点比甲醚高得多,而甲醚中的 $C-H$ 键不能形成氢键,没有氢键产生,故沸点低。

二、熔点

熔点常用作物质纯度的鉴定标准。它是物质在大气压力下成平衡时的温度。我们通常测出的熔点,实际是物质由固相转变成液相时的温度范围

多数纯有机物的晶体有特征的熔点,其熔点范围 $<1^{\circ}C$,容易测定,又能重复。

根据所测的熔点数据,不仅可以预测有机物的纯度,鉴定已知化合物,同时还可以用来作为确定未知物的一个步骤。如,将两种不同的纯固体有机化合物等量均匀混合,测混合物的熔点。测这种混合物的熔点,熔界很大,并且低于其中任何一种纯物质的熔点,一般约降低 $20^{\circ}C\sim 30^{\circ}C$ 。当混合物的熔点不降低,而且两种等量混合的有机化合物之中的一种是已知的,则可初步推断另一种未知物和已知物是相同的化合物。因此,熔点是有机化合物最常用的物理常数之一。

1. 熔点与结构的关系

熔点的高、低有赖于晶体的结构,原子间和分子间的吸引力和化学组成。即和分子中取代官能团、偶极矩、氢键作用等有密切关系。

①与分子量的关系:在同一系列中,高级的直链化合物之间相比较,碳链愈长即分子量增加,则熔点愈高,但逐渐达到一极限,见图 2-1 和表 2-1。

表 2-1 烷烃系列熔、沸点表

名称	分子式	分子量	熔点,℃	沸点,℃	名称	分子式	分子量	熔点,℃	沸点,℃
甲烷	CH_4	16.042	-182.48	-161.49	己烷	C_6H_{14}	86.127	-95.34	68.74
乙烷	C_2H_6	30.068	-183.27	-88.63	庚烷	C_7H_{16}	100.196	-90.60	98.43
丙烷	C_3H_8	44.094	-187.69	-42.07	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
丁烷	C_4H_{10}	58.120	-138.35	-0.50	癸烷	$C_{10}H_{22}$	142.276	-29.67	174.12
戊烷	C_5H_{12}	72.146	-129.72	36.07					

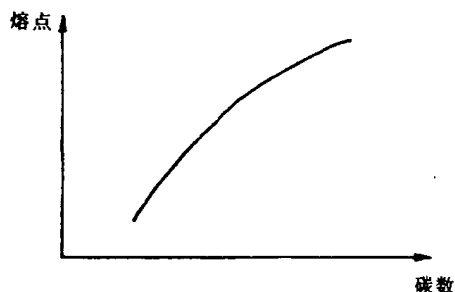


图 2-1 化合物熔点与碳数的关系

②卤化物的熔点:碘化物 $>$ 溴化物 $>$ 氯化物。(具有相同的烷基)

③碳氢化合物的衍生物的熔点较其本身为高。

2. 与原子间彼此排列的关系

①一般来说,直链化合物比带侧链化合物的熔点为高。庚烷($-90.60^{\circ}C$) $>$ 异庚烷($-118.27^{\circ}C$)。