

目 录

- 第一章 绪 论
-  第二章 有机化合物系统鉴定法
- 第三章 有机化合物元素定量分析
- 第四章 有机化合物官能团定量分析
- 第五章 仪器分析及波谱解析*
- 第六章 有机混合物的分离*
- 第七章 有机化学文献简介

第二章 有机化合物系统鉴定法

Systemic Identification of Organic Compounds



五、官能团检验 Functional Groups` Test



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

3

有机化合物的官能团 (functional groups) :

分子中具有一定结构特征并可反映该化合物某些物理、化学特性的原子或原子团。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

4

采用：分类试验（化学法）
波谱法（仪器法）



二者相互配合检定未知物所含**官能团的种类**，对于确定分子结构非常重要。

👉 下面将按化合物的类型分别讨论，在实际工作时应全面考虑、灵活应用。



河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授

5

1. 烷 烃 (Alkanes)

以化学惰性为特征，主要靠物理常数和波谱方法来进行检定。

👉 烷烃的物理常数和波谱都很特征。



👉 见后详细介绍 

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授

6

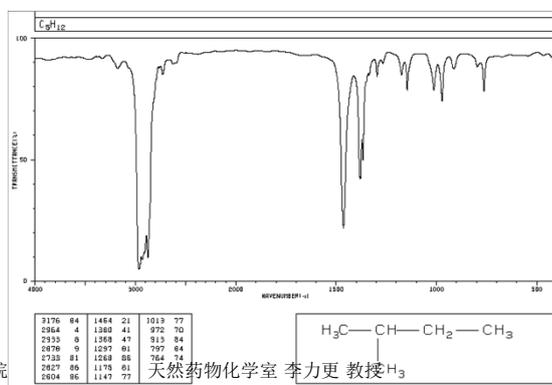
① 某些烷烃可通过与硫酰氯反应生成氯代烃、再鉴别氯代烃的方法来检定。



☞ 此反应产物不单一，检定比较困难。

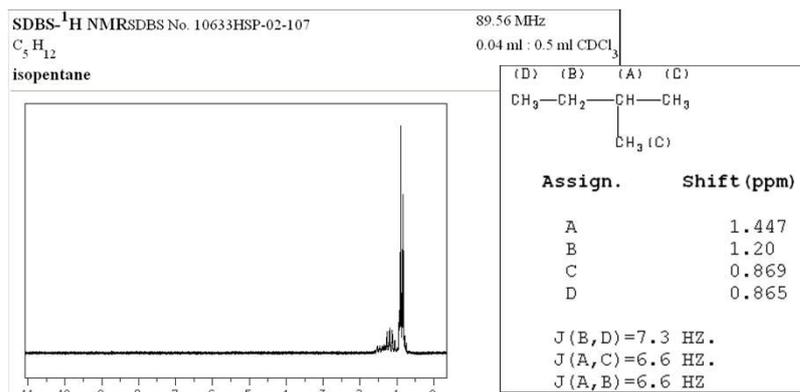
② IR: 烷烃的 C-H 伸缩频率 2800~3000 cm^{-1} ,
C-H变形频率 1370~1480 cm^{-1} 。

例: 2-methylbutane 的 IR。



③ NMR: 烷烃的质子化学位移在 0~2 ppm。

例: 2-methylbutane 的NMR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

9

2. 烯 烃 (Alkenes)

化学特征为含不饱和双键，易被氧化。



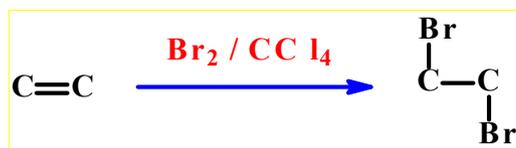
👉 见后详细介绍 ➡

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

10

① 溴-四氯化碳溶液试验：使溴的红棕色褪色。



👉 干扰：苯酚、苯胺、苄胺、脂肪胺、吡啶等。

② 中性高锰酸钾溶液（Baeyer' Reagent）试验：

烯烃的双键使高锰酸钾紫红色褪掉。



★ 干扰：炔、醇、醛、酚、芳胺、甲酸、甲酸酯、低价硫化合物等。
乙醇不反应（室温5min内）。

👉 某些四取代烯对此试验为负结果，如：



 一般羰基化合物使溴-四氯化碳溶液褪色，但 Baeyer 试验为 (-)，如：丙酮。

 醛类：Baeyer 试验 (+)。

 苯甲醛、甲醛不与溴-四氯化碳溶液反应。

 甲酸、甲酸酯可以还原 Baeyer' Reagent。

Oc1ccc(O)cc1 $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$ O=C1C=CC(=O)C=C1 $\xrightarrow{[\text{O}]}$ CO_2

NCCc1ccccc1 $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ N#Cc1ccccc1 + NCC[NH3+]Br-

Nc1ccc(N)cc1 $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ [NH3+]c1ccc(N)cc1 $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ Nc1c(Br)cc(Br)cc1

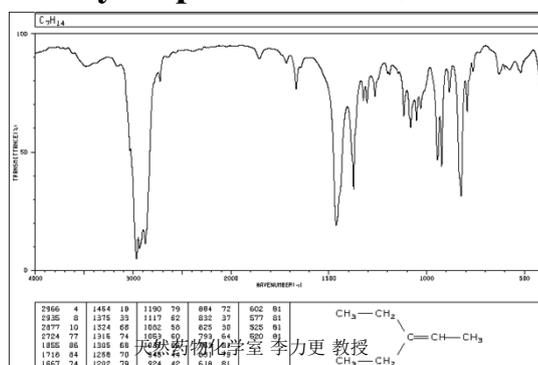
Nc1ccccc1 $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$ 褪色

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授

③ IR:

烯烃的 C-H 伸缩频率 3000~3080 cm^{-1} ，
C=C 伸缩频率 1590~1650 cm^{-1} 。

例：3-ethyl-2-pentene 的 IR。



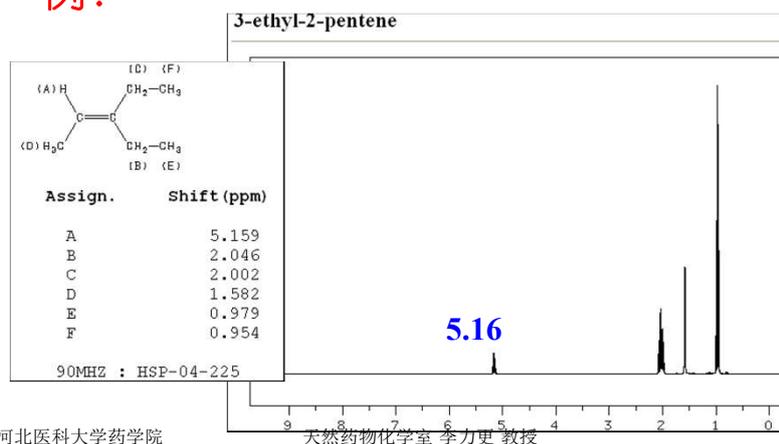
河北医科大学药学院

14

④ NMR:

烯烃双键上质子化学位移在 4.2~7.5 ppm。

例:



河北医科大学药学院

15

3. 炔 烃 (Alkynes)

其特征为含不饱和叁键，易被氧化。

👉 检定烯烃的试验同样适用于炔烃。



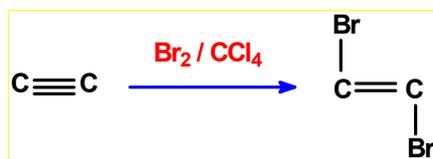
👉 见后详细介绍 ➡

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

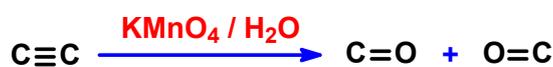
16

① 溴-四氯化碳溶液试验：使溴的红棕色褪色。



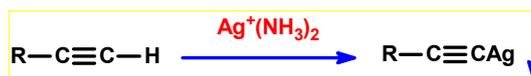
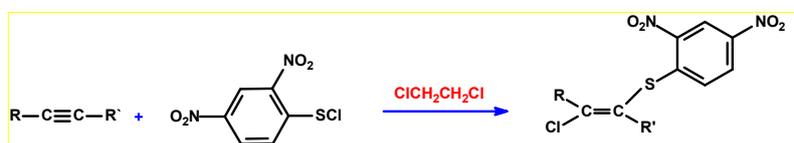
👉 干扰：苯酚、苯胺、苄胺、脂肪胺、吡啶等。

② Baeyer' reagent（中性高锰酸钾溶液）试验：
炔烃的叁键使高锰酸钾紫红色褪掉。



★ 干扰：炔、醇、醛、酚、芳胺、甲酸、
甲酸酯、低价硫化物等。

③ 以下试验只适用于炔烃:



★ 产物易爆炸，操作时要小心，
避免大剂量及高温回流。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

19

④ IR:

☞ 对称取代的C≡C难以检出，无吸收带。

☞ 不对称的C≡C:

端基炔烃 C≡C 伸缩频带 2140~2100cm⁻¹
非端基炔烃C≡C 2190~2260cm⁻¹ (弱)。

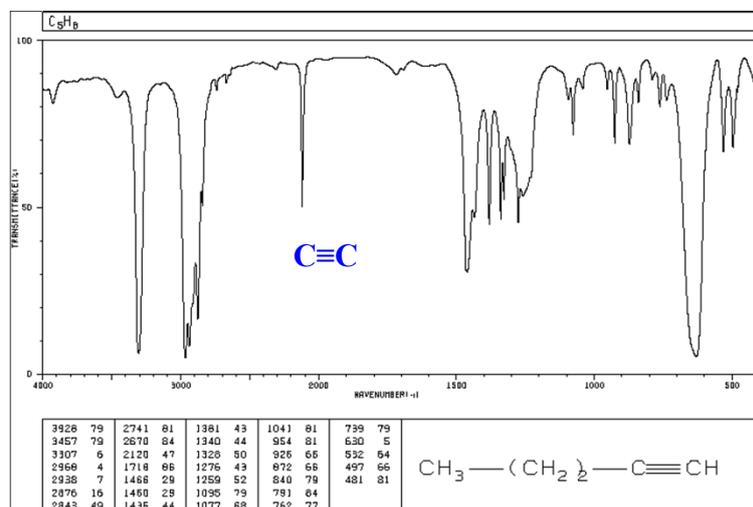
☞ 见下页例 

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

20

例：1-pentyne 的 IR。



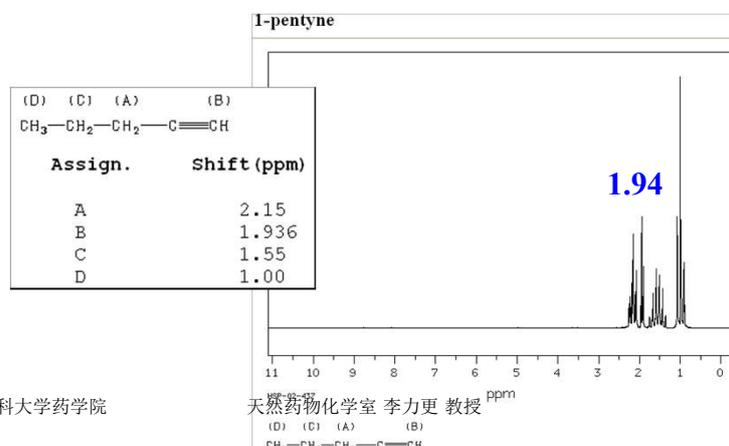
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

21

⑤ NMR:

端基炔质子化学位移在 1.9~3.5 ppm。

例：1-pentyne 的 ¹H-NMR。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

22

4. 芳香烃 (Arenes)

其特征反应为亲电取代反应，藉此反应可以区别芳香烃与脂肪烃。

👉 结构中含其它官能团的芳香族化合物将另外分别讨论。

👉 详见后面介绍 

① 发烟硫酸试验：

观察样品是否溶解及可能放热，有时可能发生炭化。



👉 只适用惰性I组（烷烃、卤代烃、未取代芳烃、带致钝基团的芳香族等）化合物。

👉 若苯环上有活泼基团（如：OH、NH₂）则可能发生分解。

👉 烷烃及环烷烃不发生反应。

② 氯仿-无水三氯化铝试验：

反应产物的颜色很特征，尤其与脂肪烃区别。

☞ 反应原理：Friedel-Crafts reaction。

苯及同系物	卤代芳烃	萘	联苯	蒽	菲
橙-红	橙-红	兰	紫	绿	紫

☞ 放置一段时间后变为深浅不同的棕色。

☞ 用 CCl_4 代替 CHCl_3 有类似的颜色反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

25

③ 氧化偶氮苯-无水三氯化铝试验：

反应产物的颜色很特征。

苯及卤代物	萘、蒽、菲	脂肪烃
橙或褐红色 溶液或沉淀	棕	无色或淡黄色



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

26

④ IR:

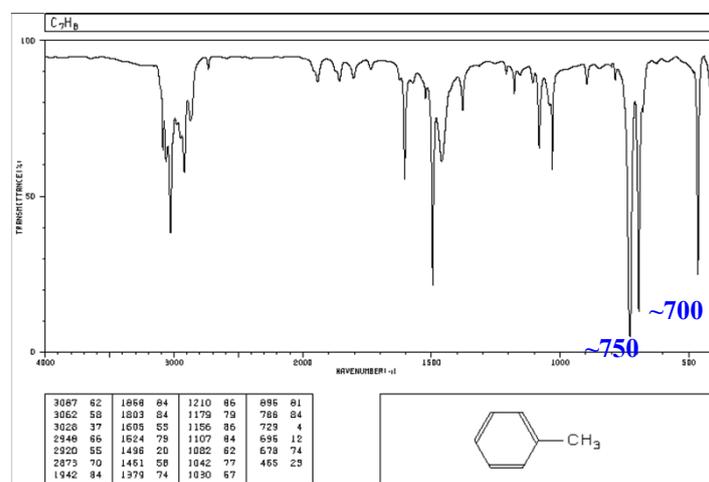
★ 芳环上 $C=C$ 伸缩频带 $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$ ，一般容易与烯键相区别。

★ 900 cm^{-1} 以下（指纹区）有 $C-H$ 面外变形频带，从这些吸收带的位置可推断出取代基的位置和数量。

 见下页例 

- ◆ 单取代（有5个邻近H）： $\sim 750, \sim 700$
- ◆ 1,2-二取代（有4个邻近H）： ~ 750
- ◆ 1,3-二取代（有3个邻近H）： $\sim 880, \sim 780, \sim 700$
(700处有时无峰)
- ◆ 1,4-二取代或1,2,3,4-四取代（有2个邻近H）： ~ 810
- ◆ 1,2,3-三取代（有3个邻近H）： $\sim 780, \sim 700$
- ◆ 1,2,4-三取代（有2个邻近H）： $\sim 880, \sim 810$
- ◆ 1,3,5-三取代（单H）： ~ 880 （有时 $\sim 840, 700$ ）
- ◆ 1,2,3,5-或1,2,4,5-四取代（单H）： ~ 880 。

例：toluene 的 IR。

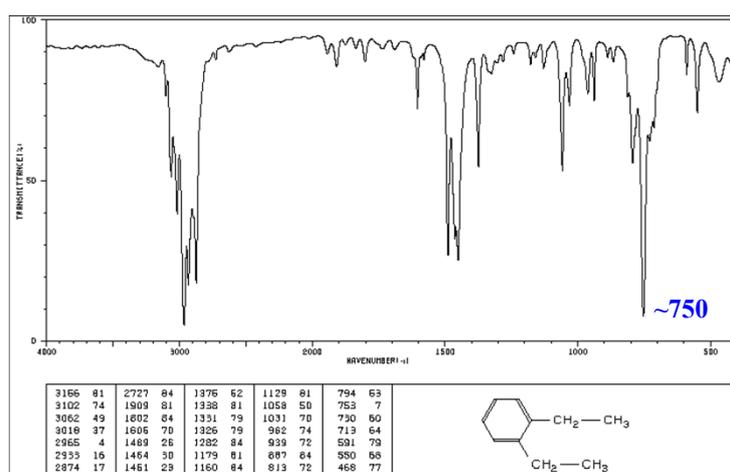


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

29

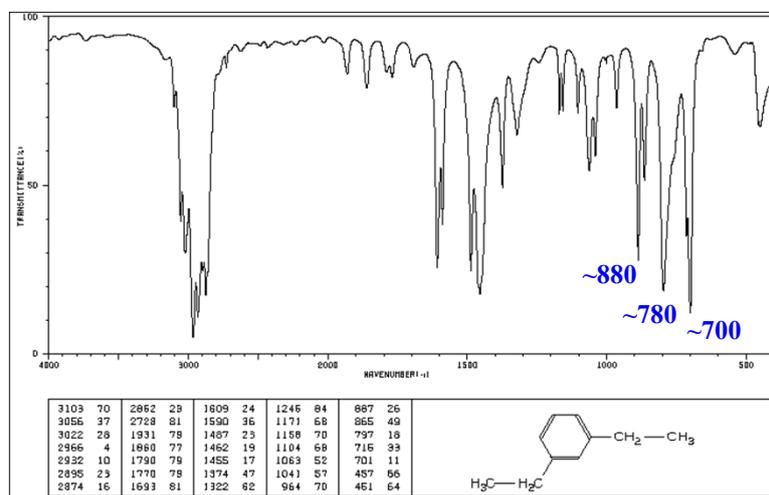
例：o-diethylbenzene 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

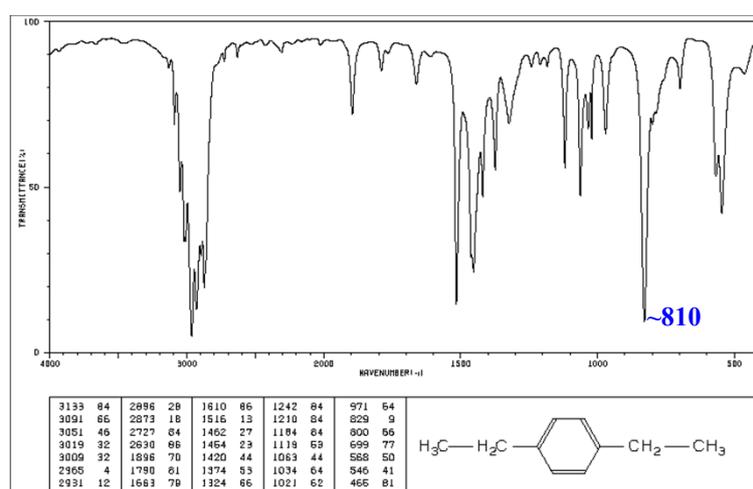
30

例：*m*-diethylbenzene 的 IR。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

31

例：*p*-diethylbenzene 的 IR。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

32

⑤ NMR:

芳烃质子的化学位移一般在~7ppm附近。

根据芳核上取代基的种类和位置其位移值有一定变化规律。



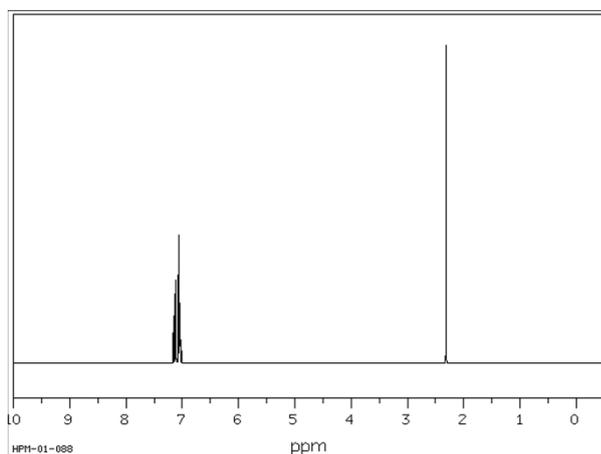
★ 这些信息是化学法所不及的。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

33

例: toluene 的 NMR。



Parameter	ppm	Hz
D (A)	7.061	
D (B)	7.138	
D (C)	7.042	
D (D)	2.318	
J (A, A')		1.97
J (A, B)		7.68
J (A, B')		0.62
J (A, C)		1.27
J (A, D)		-0.75
J (A', B)		0.62
J (A', B')		7.68
J (A', C)		1.27
J (A', D)		-0.75
J (B, B')		1.49
J (B, C)		7.48
J (B, D)		0.36
J (B', C)		7.48
J (B', D)		0.36
J (C, D)		-0.62

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

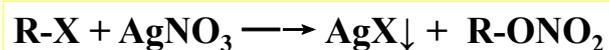
34

5. 卤代烃 (Halocarbons)

利用含卤原子的特性进行检测。

① 硝酸银-乙醇溶液试验

产生卤化银沉淀且不溶稀硝酸。



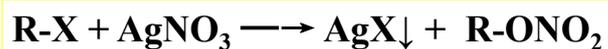
👉 不同结构的卤代烃产生卤化银沉淀的快慢或难易程度不同。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

35



判断此反应快慢或难易程度顺序

👉 按烃基考虑:

烯丙基型卤~叔卤 > 仲卤 > 伯卤 >> 乙烯基型卤

👉 按卤原子考虑:

碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃, 氟代烃不反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

36



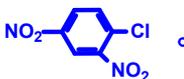
有关说明

a. 室温立即生成沉淀者：有机胺的氢卤酸盐、卤化氧盐、碳正离子卤化物、低分子量酰卤。

b. 以下水不溶性化合物也立即生成沉淀：

RI 、 $RCOCl$ 、 $RCHClOR$ 、 R_3CCl 、 $RCH=CHCH_2X$ 、 $RCHBr-CH_2Br$ 。

c. 室温反应缓慢但加热煮沸容易生成沉淀者：

RCH_2Cl 、 R_2CHX 、 $RCHBr_2$ 、。

d. 即使加热至沸也难反应者：

ArX 、 $CHCl_3$ 、 $RCH=CHX$ 、 $ArCOCH_2Cl$ 。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

37

② 与碘化钠-丙酮溶液反应

根据氯化钠、溴化钠在丙酮中溶解度很小，而碘能置换卤代烃中的氯或溴。

反 应：



★ 反应快慢顺序 (S_N2反应历程)：

☞ 烯丙基型卤~伯卤 > 仲卤 > 叔卤

☞ 乙烯基型卤很难反应

☞ α-卤代酮也反应



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

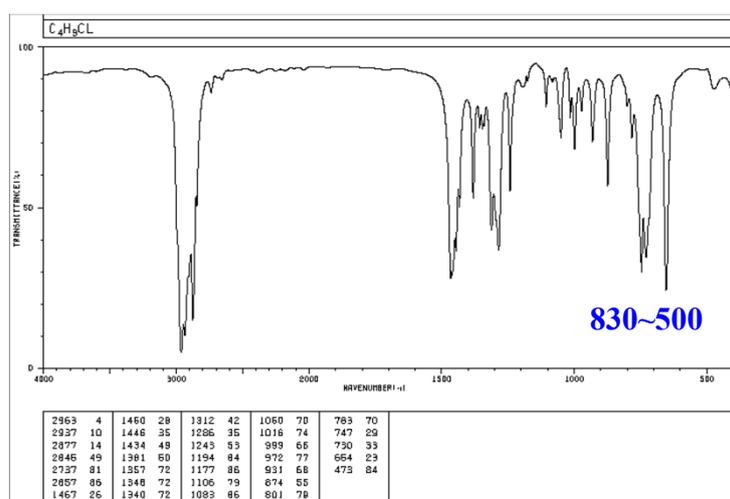
38

③ IR:

C-F	1250~960 cm⁻¹
C-Cl	830~500 cm⁻¹
C-Br	667~290 cm⁻¹
C-I	500~200 cm⁻¹

☞ 见下页实例 →

例：1-chlorobutane 的 IR。



④ NMR:

质子化学位移值受同碳原子上所连卤素及烃基支链结构影响非常大。

	δ (TMS = +/- 0.00 + a) ppm			
X	CH ₃ X	RCH ₂ X	R ₂ CHX	R ₃ X
F	4.25	4.50	4.05	b
Cl	3.05	3.45	4.05	b
Br	2.70	3.40	4.10	b
I	2.15	3.15	4.25	b

a: +/-0.05ppm, CCl₄溶剂

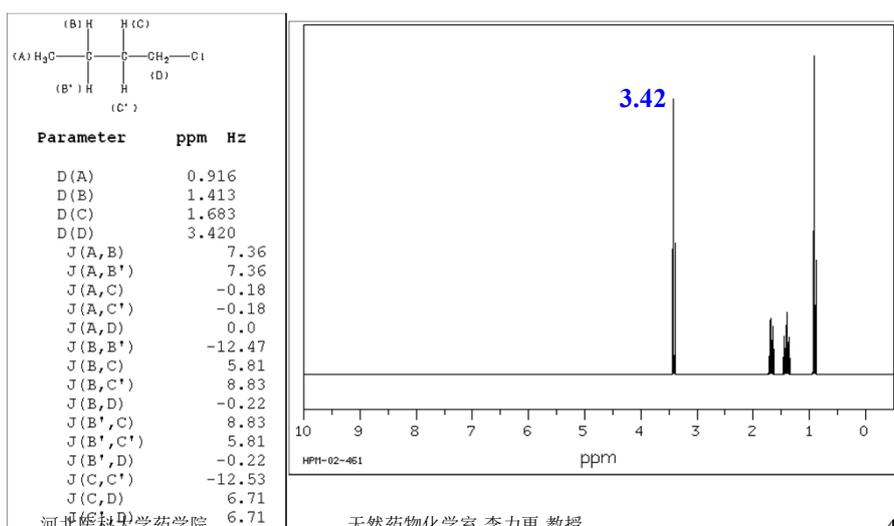
b: β -H 信号一般出现在 δ 2.2 ppm以上高场区

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

41

例: 1-chlorobutane 的 NMR。



天然药物化学室 李力更 教授

42

6. 醇 (Alcohols)

主要基于羟基的性质进行检测。

① 与金属钠反应：

根据羟基上的活泼氢来检验羟基。

反 应：



☞ 此试验对检验中性含氧物最有价值。

☞ 有关说明见下页。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

43

有关说明



☞ 反应活性随碳链的增加而降低，一般适用 2~4 C 醇的检验。高级醇反应太慢。

☞ 甲醇、乙醇很难获得无水状态。

☞ 胺、硫醇或样品含水也可能与钠反应产生氢气，应避免简单下结论。

☞ 炔氢和活泼亚甲基（如：三乙）可与钠反应，但产生的氢立即与原化合物反应，故很难观察到氢气的溢出。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

44

② 与 Lucas's reagent (盐酸-氯化锌) 反应:

根据产物为卤代烃不溶于水、且比重大于水以及反应快慢来鉴定。

反 应:



*适用: 6C以下一元醇及某些多元醇、苄醇。

*反应快慢顺序: 叔醇立即反应, 溶液分层或混浊
仲醇 5~10 分钟反应
伯醇反应很慢

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

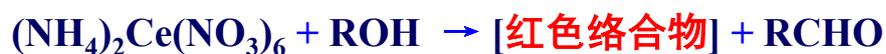


45

③ 硝酸铈(IV)铵试验:

生成红色络合物, $\text{Ce}(+3) \rightarrow \text{Ce}(+4)$ 。

反 应:



*红色物放置一段时间后会消失, 因 $\text{Ce}(+4)$ 又被还原为 $\text{Ce}(+3)$ 。

*适用于3~10个碳以内的醇。高碳醇由于不溶于硝酸铈铵溶液中而不易反应。

*多元醇、糖、羟基醛、羟基酮也有红色反应。

*纯净醛、酮、酸、酯、醚无红色络合物生成。

河北医科大学药学院

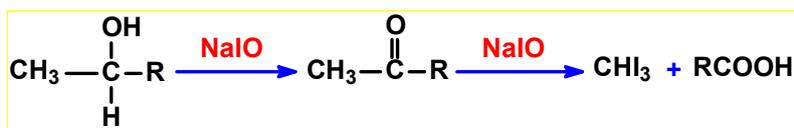
天然药物化学室 李力更 教授

46

④ 碘仿试验：

含甲基的仲醇及甲基酮等能与次碘酸钠（ $I_2/NaOH$ ）反应生成黄色碘仿沉淀。

反应：



通过测沉淀熔点（ $119\sim 121^\circ\text{C}$ ）进一步确定。

⑤ 高碘酸试验：

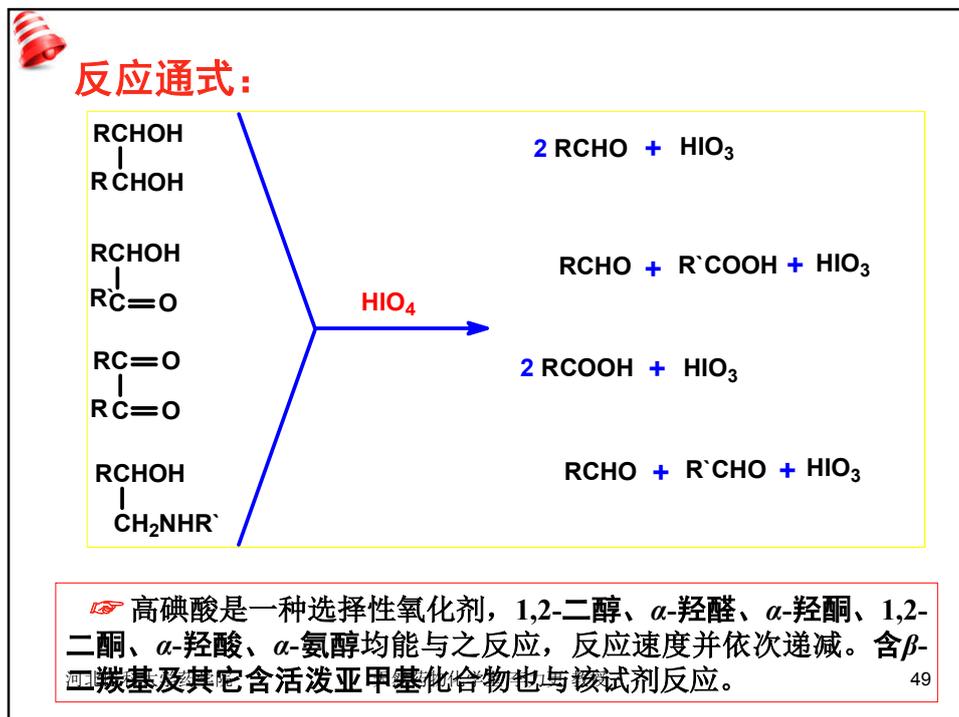
邻二醇与高碘酸反应生成的碘酸，再继续与硝酸银反应产生碘酸银白色沉淀。

具体操作：

100 毫升水溶解 0.5 克高碘酸配成溶液。取 2 毫升试剂加 1 滴浓硝酸，再加试样；

振荡 10~15 秒；加 1 滴 5% 硝酸银溶液，能立即产生白色沉淀者为正性结果。

在规定条件下，烯、一元醇、1,3-二醇、醛、酮都不反应。



⑥ IR:

O-H 及 C-O 伸缩频率对结构确定很有价值。

O-H 伸缩频带:

游离伯醇 $\sim 3640\text{cm}^{-1}$

游离仲醇 $\sim 3630\text{cm}^{-1}$ (只在气相或稀溶液中出现)

游离叔醇 $\sim 3620\text{cm}^{-1}$

分子内缔合 $3400\sim 3200\text{cm}^{-1}$ (宽带, 稀释变弱)

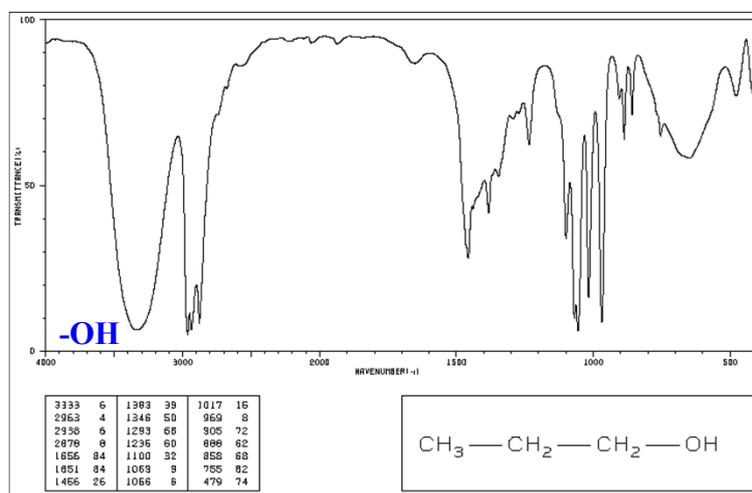
C-O 伸缩频带:

伯醇 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$

仲醇 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ (强带, 稀释变弱)

叔醇 $\sim 1150\text{cm}^{-1}$

例：1-propanol 的 IR。

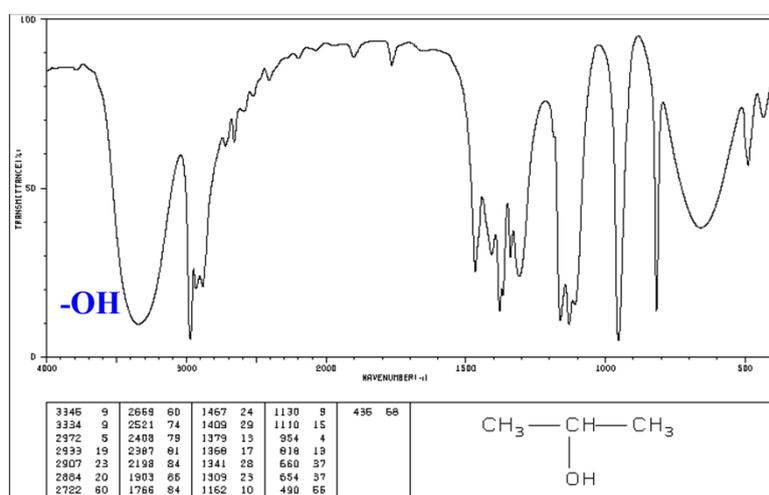


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

51

例：2-propanol 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

52

⑦ NMR:

一般情况下，由于羟基上质子彼此迅速交换，-OH 仅单峰（不显示邻位偶合）。

☞ 若完全除去溶剂中痕量酸杂质或在DMSO中扫描，不同类型的醇出现不同的-OH裂分峰。

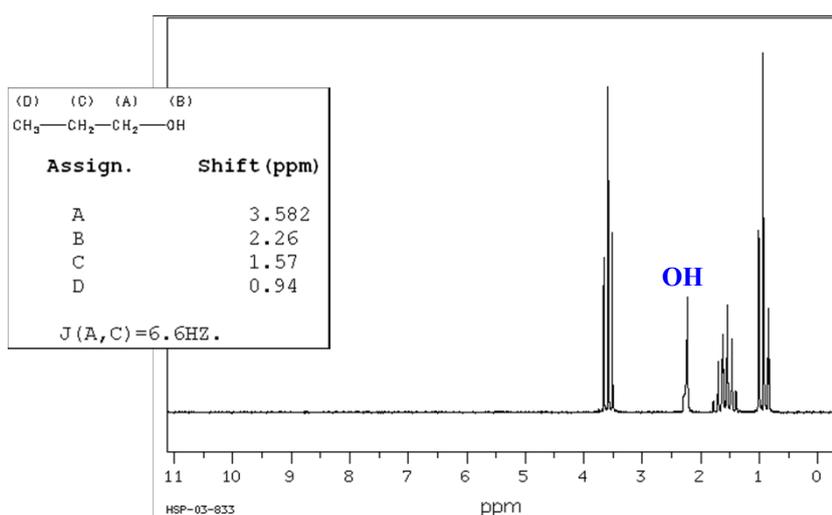
DMSO溶剂	伯醇	仲醇	叔醇
结构单元	RCH_2OH	R_2CHOH	R_3COH
OH质子峰型	三重峰	双峰	单峰

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

53

例：1-propanol 的 NMR。

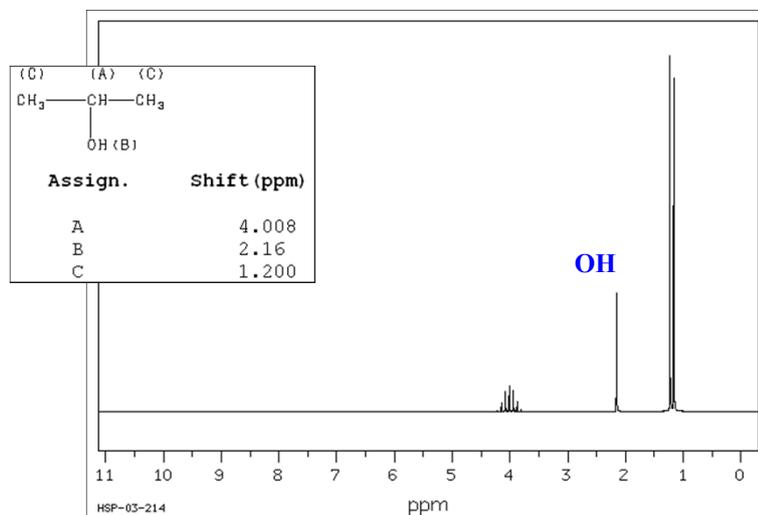


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

54

例：2-propanol 的 NMR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

55

7. 醛 & 酮 (Aldehydes & Alkones)

主要结构特点是含有羰基。

★ 主要表现为羰基以及 α -H 的特殊性质。



👉 具体反应见后



河北医科大学药学院

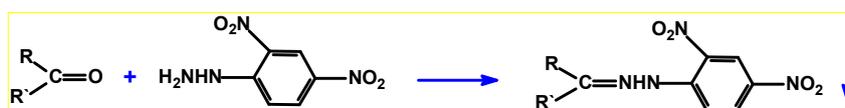
天然药物化学室 李力更 教授

56

① 2,4-二硝基苯肼试验-鉴别羰基:

与大多数醛、酮生成不溶于水的 2,4-二硝基苯腙固体。

反应通式:



有时先生成油状物，放置后再生成结晶。

个别的生成物是油状物，如：甲基正辛基酮、二正戊基酮等。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

57



注 意-1

★ 通过2,4-二硝基苯腙的颜色或熔点还可推测相应醛和酮的结构特点。

如:

羰基与碳-碳双键共轭者，生成物为橙红色；

不共轭者，为黄色；

查相应腙类的熔点也可以推出醛或酮。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

58



注 意-2

★ 某些烯丙醇衍生物可被试剂氧化成醛或酮，因而也得正性反应。

如：肉桂醇、4-苯基-3-丁烯-2-醇，可得到以上产率的相应脞。

★ 醇中因常含有少量的醛或酮也可能得正性反应，如果生成的脞很少时可怀疑是否杂质所致。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

599

② 羟胺盐酸盐试验-鉴别羰基：

反应通式：



👉 生成的脞释放出盐酸，盐酸又使溴酚兰指示剂（pH=4.5）由兰紫色变黄色（做对照实验）。

👉 所有醛及大部分酮在室温下立即显示颜色变化。

👉 有些大分子酮需加热后才反应，如二苯甲酮、联苯甲酰樟脑等。

👉 糖类、醌类、某些具有空间障碍的化合物（如：邻苯甲酰苯甲酸）为负反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

60

③ 饱和亚硫酸氢钠试验：

反应通式：



★ 生成白色沉淀，且为可逆反应。

☞ 此法是检验醛的一般方法。

☞ 大部分甲基酮、低分子量环酮（碳原子数一般不超过7个）以及含活泼性羰基的化合物也能得正结果。

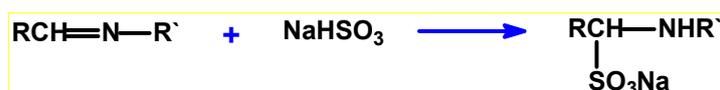
☞ 有些甲基酮与亚硫酸氢钠的加成进行得极慢或不起反应，例如：片呐醇、异丙叉丙酮、芳香基甲基酮等。⁶¹



注意

羰基与亚硫酸氢钠的加成物只在中性溶液中稳定，酸或碱都会使其分解，变回醛或酮。可利用此性质来提纯醛或酮。

☞ 醛的含氮物（如：Schiff碱）也可与亚硫酸氢钠加成：



④ 碘仿试验：

反应通式：



生成异臭的黄色碘仿沉淀。

☞ 可测沉淀熔点进一步确证，碘仿在 119~121℃ 熔化（分解）。

☞ 甲基酮及能被试剂氧化为甲基酮的化合物得正结果。如得正性结果的主要化合物有： CH_3CHO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COR 、 CH_3CHOHR 、 RCOCH_2COR 、 $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ ，碘代甲基酮（ $\text{CH}_2\text{ICO-}$ 、 CH_2CO ）也为正结果。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

63



注 意：

样品中虽含有所需官能团，但在发生碘代反应前能被试剂水解或破坏者得负结果。

☞ 以下化合物得负结果：



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

64

⑤ 杜伦 (Tollen's reagent) 试验:

鉴别醛、酮效果很好, 生成所谓“银镜”。

★ 醛为正结果 (脂肪醛、芳香醛均反应)

酮为负结果。

反应通式:



👉 可在沸水浴中加热。

👉 除醛外, α -羟酮、二苯胺、 α -萘酚、氨基酚等也得正性结果; α -烷氧基酮、N,N-二烷基- α -氨基酮也还原杜伦试剂。

河北医科大学药学院

65

⑥ 品红 (Schiff's reagent) 试验:

醛类使品红试剂在 3~4 分钟内变红。

👉 可区别醛与酮, 且能区别甲醛与其它醛。

👉 灵敏度很高。

★ 甲醛与其它醛的区别: 在加入品红试剂后的红紫色溶液中, 再加 1 滴浓盐酸。

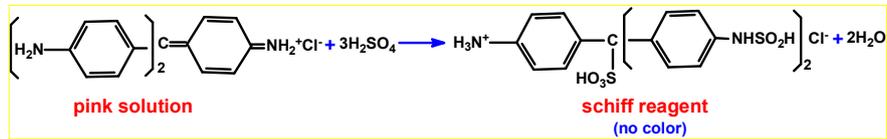
👉 很快褪色的是其它醛, 颜色不褪的是甲醛。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

66

品红试剂配法：



◆品红试剂的制备：

500 ml 蒸馏水中溶解 0.5g 品红（对蔷薇苯胺盐酸盐），过滤。

另取 500 ml 蒸馏水，以 SO₂ 饱和。

将二溶液混和，过夜，即得无色品红试剂。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

67

⑦ 本尼地（Benedict` reagent）试验：

用于检验脂肪醛、还原性糖。

★ 生成红色或黄、黄绿色沉淀（决定于反应物性质及用量）。

反应通式：



👉 本尼地试剂为柠檬酸盐与铜(II)生成的络合物，是一种选择性氧化剂，碱性较强。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

68



★ 本尼迪试剂还可以氧化：

α -羟醛、 α -羟酮、 α -酮醛。

★ 但不能氧化酮、芳香醛、醇及多元醇。

☞ 肼衍生物、氢化偶氮苯、苯胍氨基酚及类似显影剂、硫醇均干扰此试验。

⑧ IR:

☞ 醛/酮羰基在 $1650\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收带。

☞ 醛在 2800 和 2700 cm^{-1} 处有特征的双峰，据此可以与酮相区别。

☞ 羰基与 π -体系共轭，吸收向低波数位移。

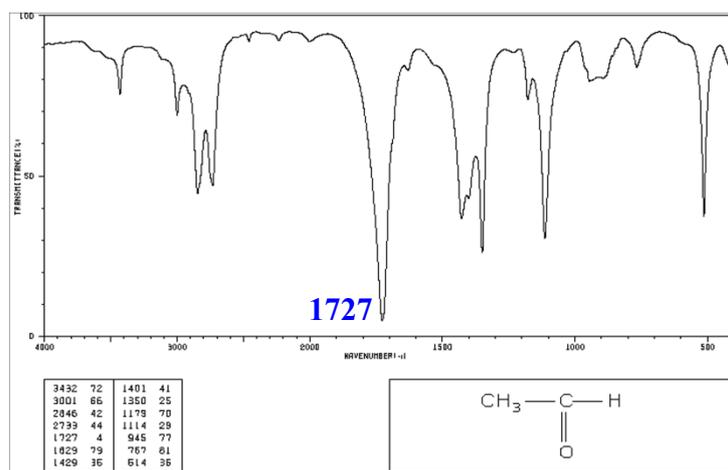
☞ 环酮基的吸收带与环张力有关。

如：环己酮 1715 cm^{-1}

环戊酮 1740 cm^{-1}

环丁酮 1780 cm^{-1}

例：acetaldehyde 的 IR。

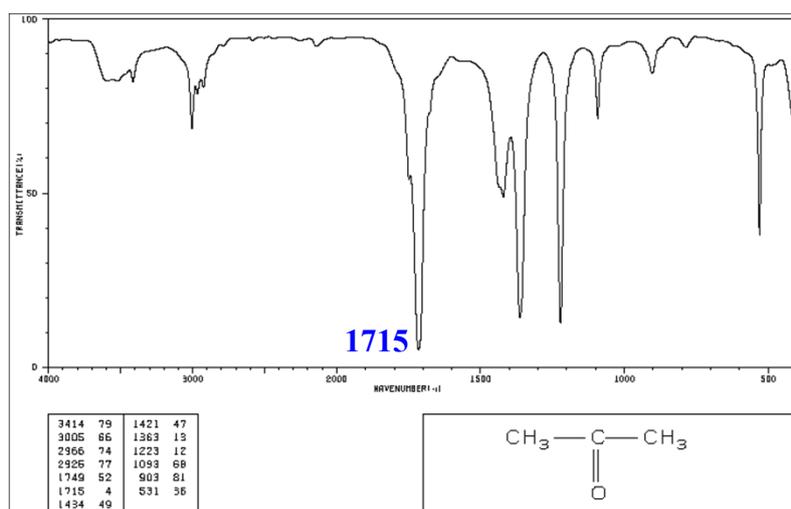


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

71

例：acetone 的 IR。

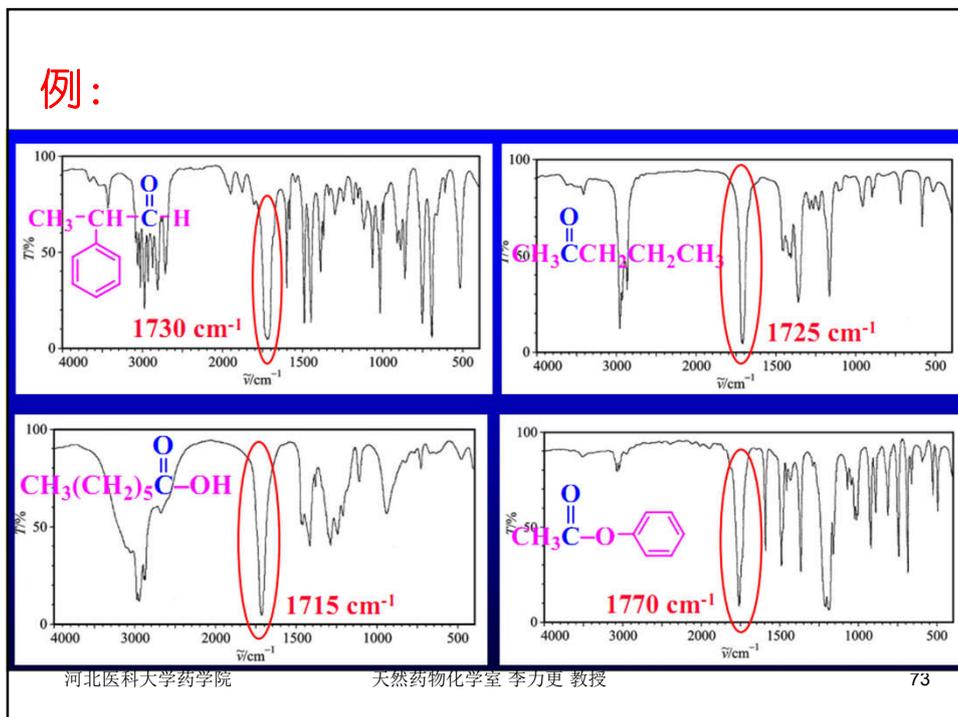


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

72

例:

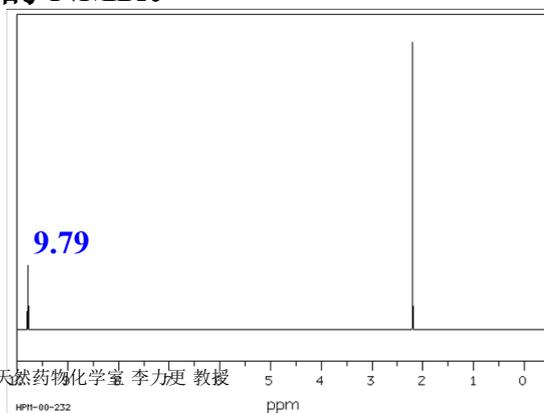


⑨ NMR:

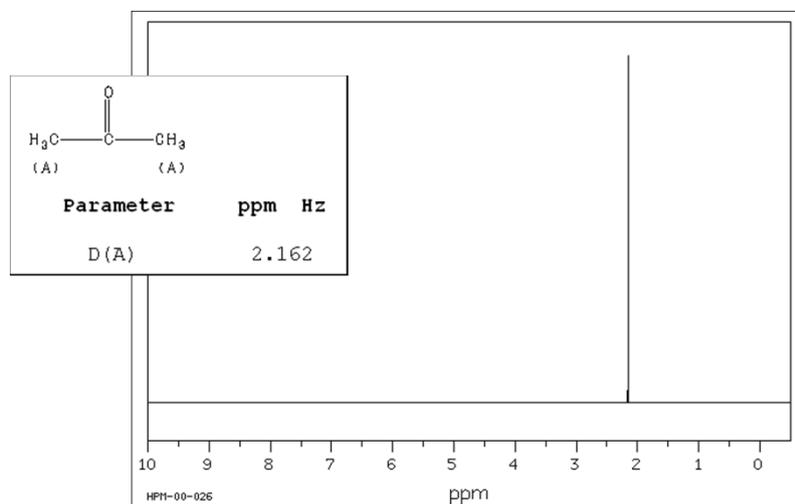
醛基质子吸收峰在低场区 ($\delta=9\sim10\text{ppm}$)。

例: acetaldehyde 的 NMR。

(B)	(A)
H ₃ C	—CHO
Parameter	ppm Hz
D(A)	9.789
D(B)	2.206
J(A,B)	2.9



河北医科大学药学院

例：acetone 的 NMR。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

75

8. 醚 (ethers)

醚仅比烷烃和卤代烃有稍大的反应活性。

 样品是否醚类，与其依化学反应不如根据与许多试剂不反应性来作判断更为方便。

★ 注意：

醚长期放置会产生极强爆炸性的过氧化物，特别是当有光照并暴露在空气中。



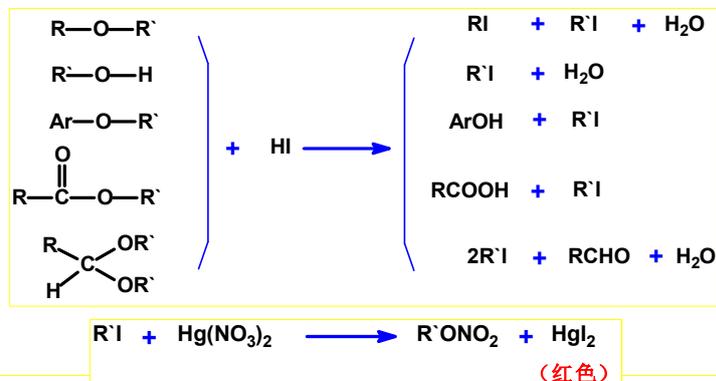
当发现醚中有固体沉淀时，必须立即停止使用并处理掉。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

76

① 氢碘酸试验 (Zeisel 试验) :



具体试验方法及现象:

*A: 纱布卷用 $\text{Pb}(\text{Ac})_2/\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浸湿塞在试管口。

*B: 试管口最外面放 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 含的试纸。

★ 十分钟内试纸出现明显的朱红色为阳性。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

77



注 意

- ☞ 本试验主要用于 1~3 C 的烷氧基的检验。
- ☞ 化合物类型包括: 醚、酯、缩醛、醇等, 也可用于甲基糖、生物碱中烷氧基的检验。
- ☞ 4C 以上的烷基由于断裂困难及相应碘代烷难挥发, 为负反应。
- ☞ 有些含 S 化合物可能会与 HI 产生 H_2S , 干扰此试验。

河北医科大学药学院

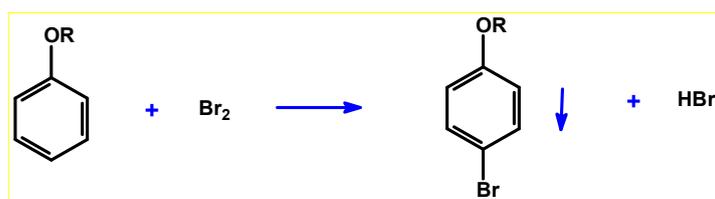
天然药物化学室 李力更 教授

78

② 溴水试验:

芳香醚类易与溴水反应，生成溴代物沉淀。

反应通式:



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

79

③ IR:

醚的光谱对其结构确定十分重要。

醚的 C-O-C 红外伸缩频带

醚	振动方式	波数 (cm ⁻¹)
ROR	不对称伸缩	1150~1085 (强)
ROR	对称伸缩	~1125 (弱)
ArOR	不对称伸缩	1275~1200 (强)
ArOR	对称伸缩	1075~1020 (强)
乙烯基醚	不对称伸缩	1225~1220 (强)
乙烯基醚	对称伸缩	1075~1020 (强)

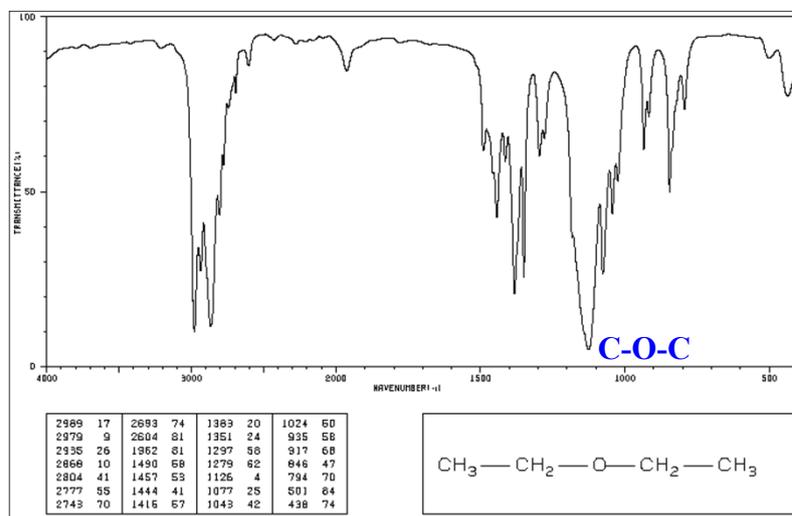
★当O上孤对电子与π-体系共轭时此频带有明显的红移。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

80

例：diethyl ether 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

81

④ NMR:

醚的 α -质子信号很明显。**CH₃OR**

~3.2

R'CH₂OR

~3.4

R'₂CHOR

~3.6

当Ar-取代R-时， α 质子信号向低场区位移。**CH₃OAr**

~3.85

R'CH₂OAr

~4.0

R'₂CHOAr

~4.55

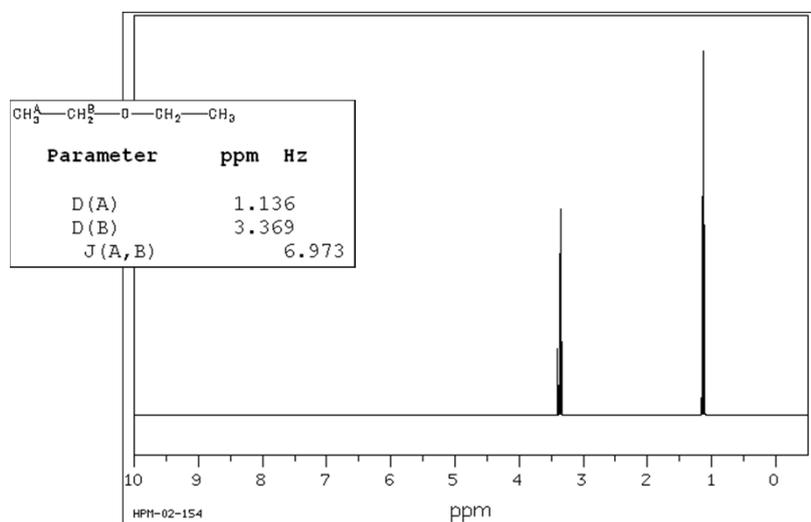
☞ 苯环上烷氧基还可使苯环质子的化学位移向高场区移动。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

82

例：diethyl ether 的 NMR。



河北医科大学药学院

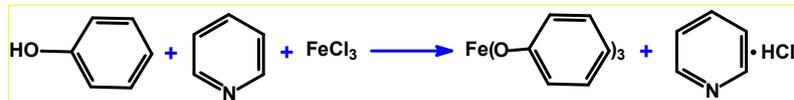
天然药物化学室 李力更 教授

83

9. 酚 (Phenols)

① 三氯化铁-吡啶试验：

反应通式：



现象：如溶液几分钟内变兰、紫、绿、红棕色均为正性结果。

 有关说明见下页



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

84



说 明

☞ 用纯氯仿做溶剂有效率达 90%，用水或醇/氯仿做溶剂有效率仅 50%。

☞ 酚类、取代苯酚类化合物鉴别特别有价值，均能呈正性反应。对于不溶于水的苯酚、壬基酚、酚酞等也能呈 (+) 反应。

☞ 苦味酸、2,6-二叔丁基酚、酚磺酸、对羟苯基甘氨酸、对羟苯基苯甲酸、对苯二酚等为(-)。

☞ 对-羟苯甲酸酯、对-羟苯甲醛、水杨酸却能显示紫红色，应判为 (+) 反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

85



注 意

★ 在水或水-醇溶液中，某些烯醇、脞、异羟肟酸可与三氯化铁水溶液产生红、棕色。

☞ 上述类型的化合物在氯仿（无水）中这些化合物仅给出黄或淡黄褐色，很容易与酚的颜色区别。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

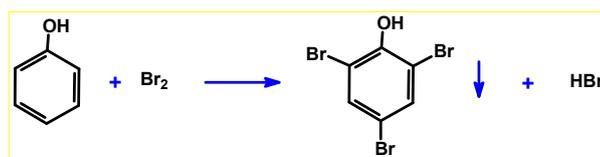
86

② 溴水试验：

使溴的紫红色褪去并不断生成沉淀物。

☞ 此试验可作为前一个试验的补充。

反应通式：



***干扰：**某些易被氧化的化合物可能有干扰。
例如硫醇可被溴水转化为二硫化物。



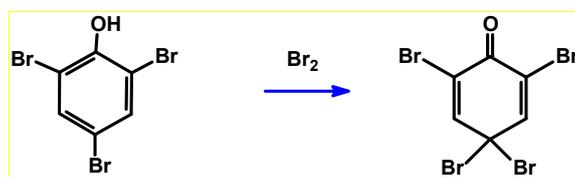
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

87



★ 若溴水过量，则三溴苯酚可能转化为黄色的四溴衍生物：



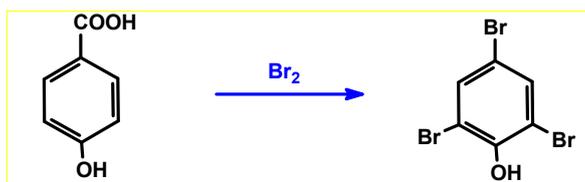
2,4,4,6-四溴环己二烯酮

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

88

例：对-羟基苯甲酸在三氯化铁试验中为(-)，
但与溴水反应。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

89

③ IR:

酚与醇类似，均含有C-O-H结构单元。

酚的重要吸收带

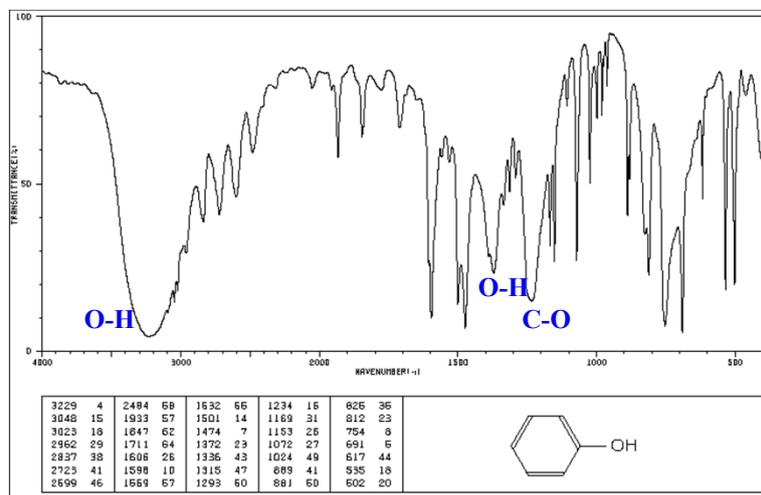
键及振动方式	吸收带位置 (cm ⁻¹)
O-H伸缩	~3610 (强, 宽)
O-H弯曲	1416~1310 (中, 宽)
C-O伸缩	~1230 (强, 宽)

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

90

例：phenol 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

91

④ NMR:

酚羟基质子的位置变化较大。

★ 芳环质子受取代羟基的影响各有不同程度的位移。

👉 见下页例

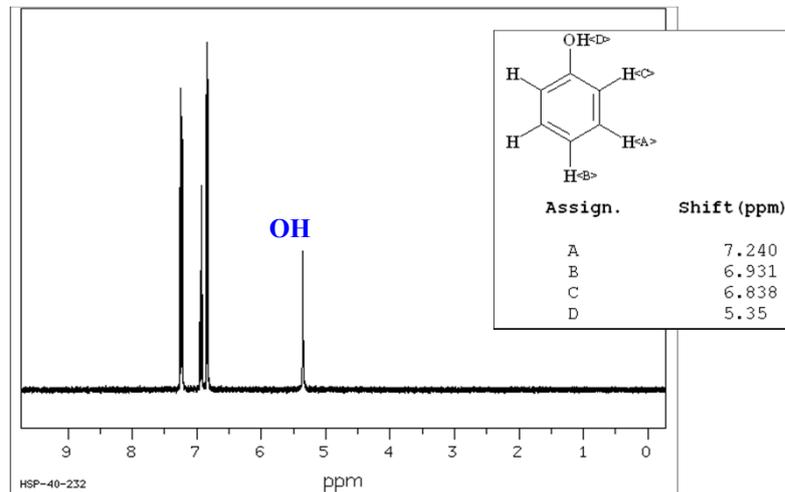


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

92

例：phenol 的 NMR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

93

⑤ UV:

对酚的鉴定特别有价值。

★ 酚转化为相应的负离子后，最大吸收波长向长波方向移动，同时摩尔吸光系数增大。

例：

化合物	$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max})$		溶剂
	E ₂ 带	B带	
	210.5 (6200)	270 (1450)	水 (PH=3)
	235 (9400)	287 (2600)	水 (PH=11)

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

94