


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

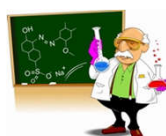
天然药物化学室 李力更 教授

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

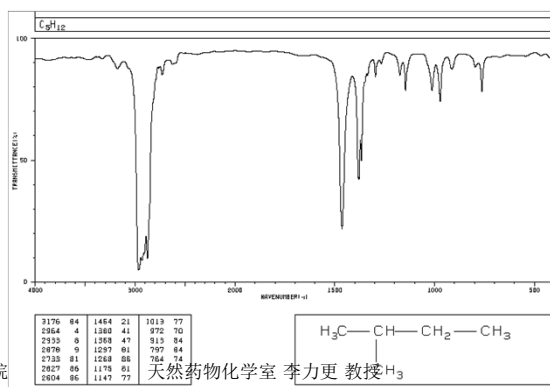
① 某些烷烃可通过与硫酰氯反应生成氯代烃、再鉴别氯代烃的方法来检定。



☞ 此反应产物不单一，检定比较困难。

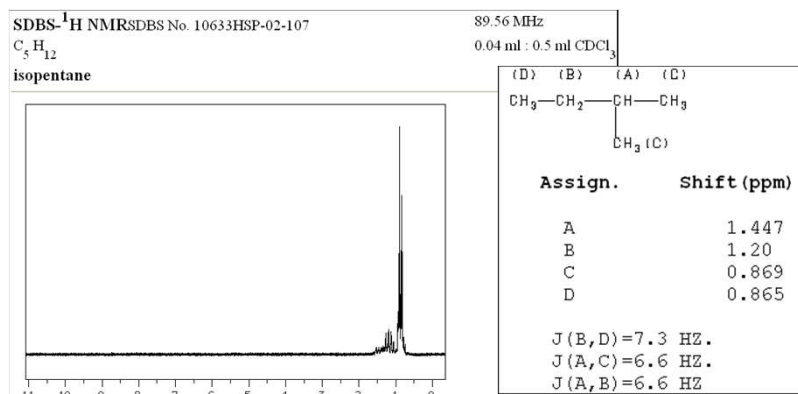
② IR: 烷烃的 C-H 伸缩频率 2800~3000 cm^{-1} ,
C-H 变形频率 1370~1480 cm^{-1} 。

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。



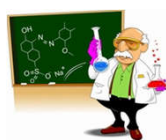
河北医科大学药学院

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。



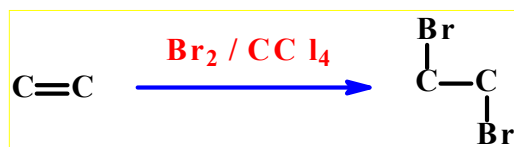
👉 见后详细介绍 ➡

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

10

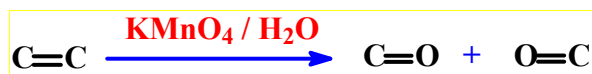
① 溴-四氯化碳溶液试验：使溴的红棕色褪色。



👉 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：

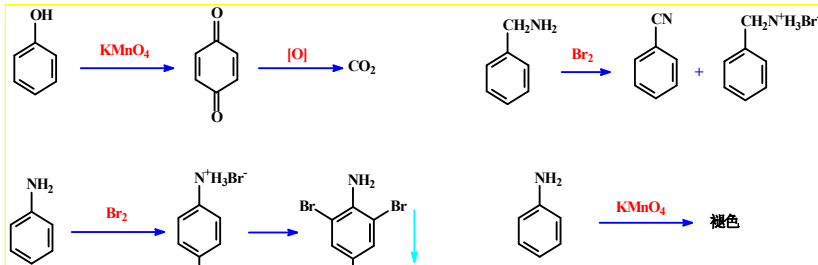


 一般羰基化合物使溴-四氯化碳溶液褪色，但 Baeyer 试验为 (-)，如：丙酮。

 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。



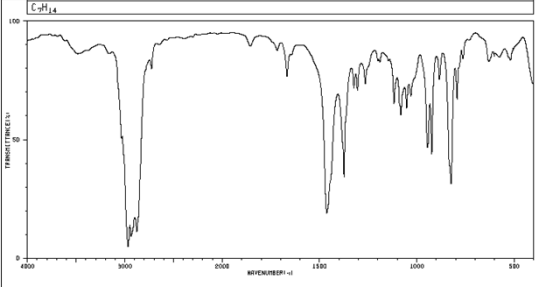
河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授

3

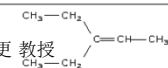
③ IR:

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。



2966	4	1454	18	1390	79	884	72	602	81
2935	8	1376	25	1117	62	832	37	577	81
2879	10	1324	66	1062	50	825	30	525	81
2724	77	1316	74	1053	60	799	64	500	91
1855	86	1306	68	924	42	818	81		
1718	84	1288	70	884	72	602	81		
1657	74	1222	79	924	42	618	81		

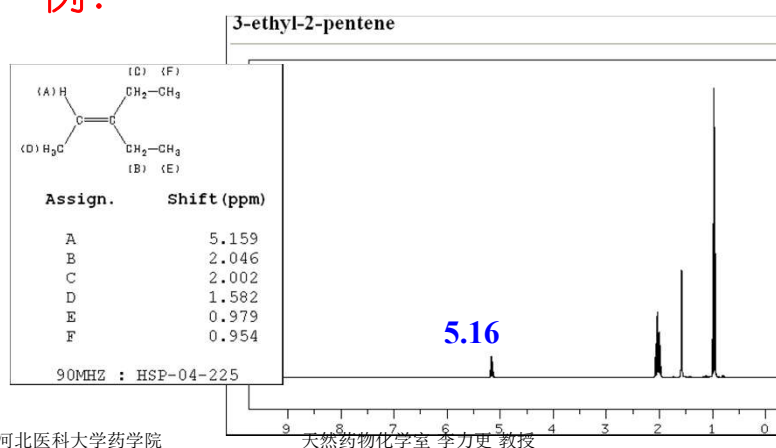


14

④ NMR:

烯烃双键上质子化学位移在 4.2~7.5 ppm。

例:

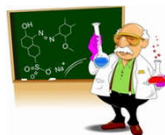


15

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。



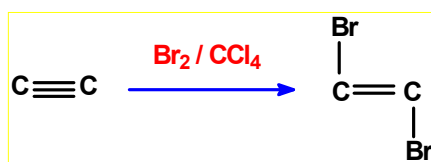
👉 见后详细介绍 ➡

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

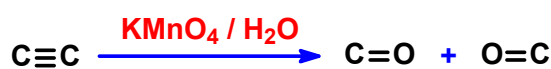
16

① 溴-四氯化碳溶液试验：使溴的红棕色褪色。



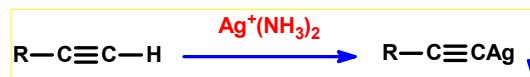
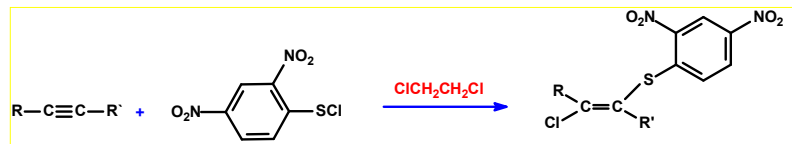
👉 干扰：苯酚、苯胺、苄胺、脂肪胺、吡啶等。

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)。

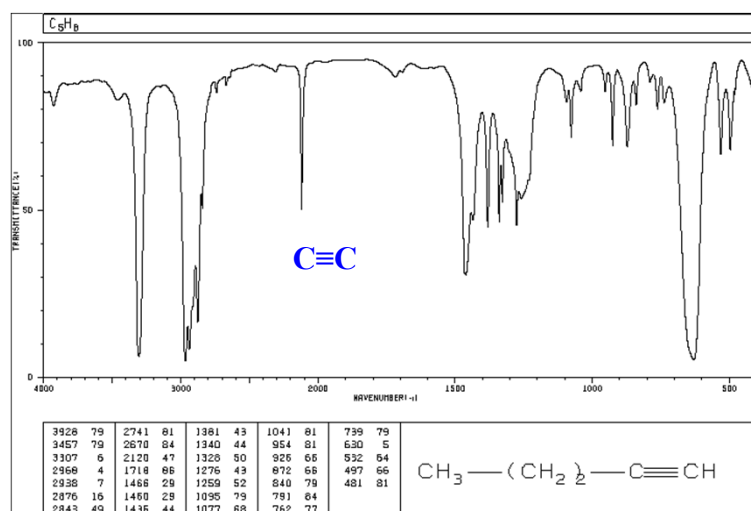
☞ 见下页例 

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。



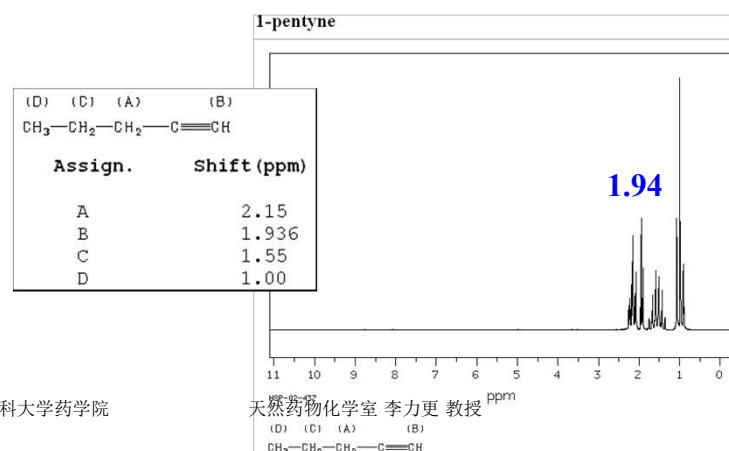
河北医科大学药学院

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:

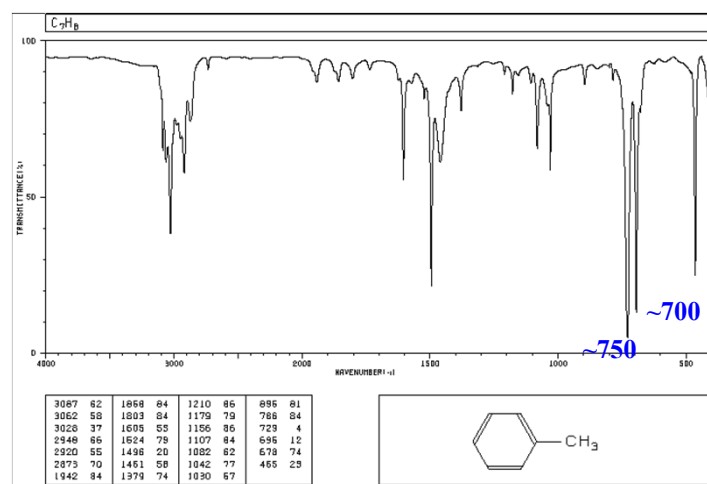
★ 芳环上 $C=C$ 伸缩频带 $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$ ，一般容易与烯键相区别。

★ 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。

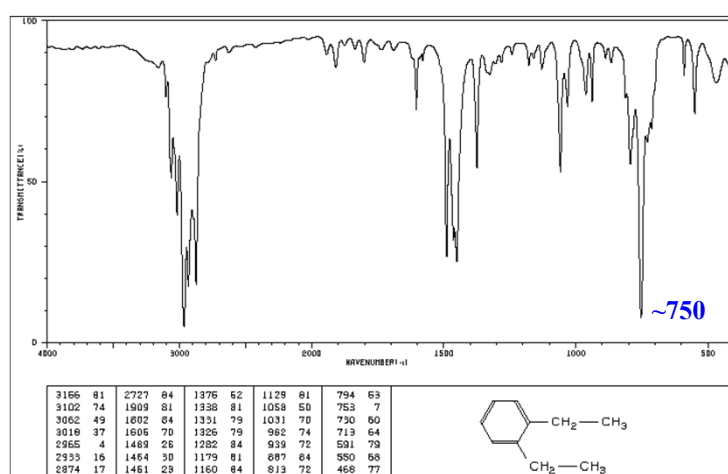


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

29

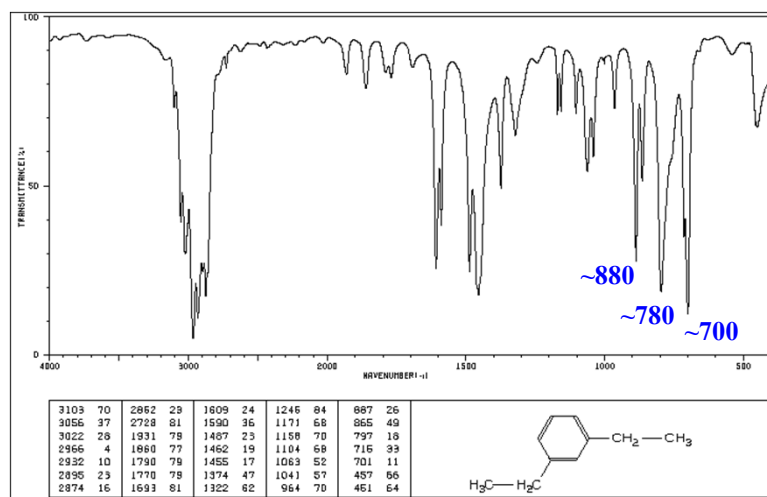
例：o-diethylbenzene 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

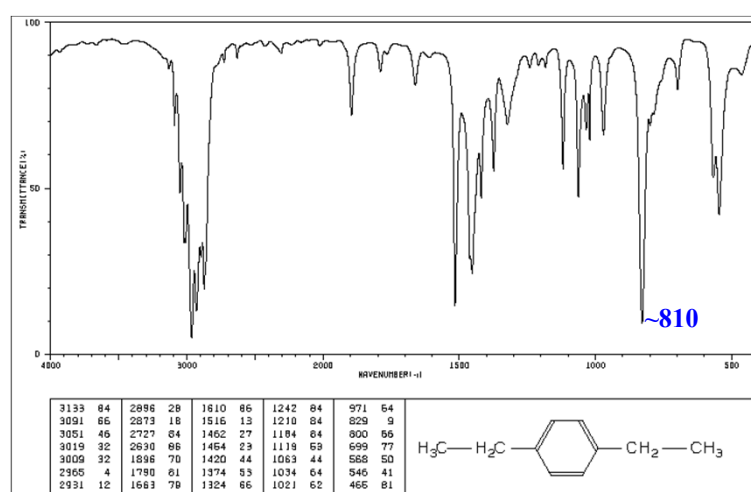
30

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。



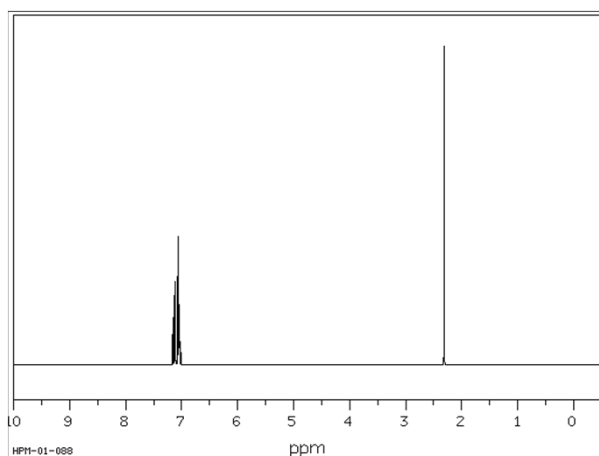
★ 这些信息是化学法所不及的。

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

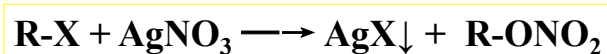
34

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。



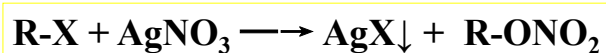
👉 不同结构的卤代烃产生卤化银沉淀的快慢或难易程度不同。



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

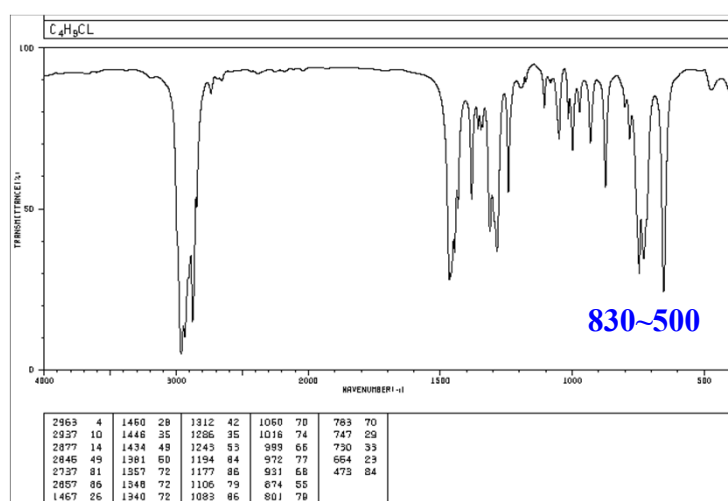
38

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。

X	δ (TMS = +/- 0.00 + a) ppm			
	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

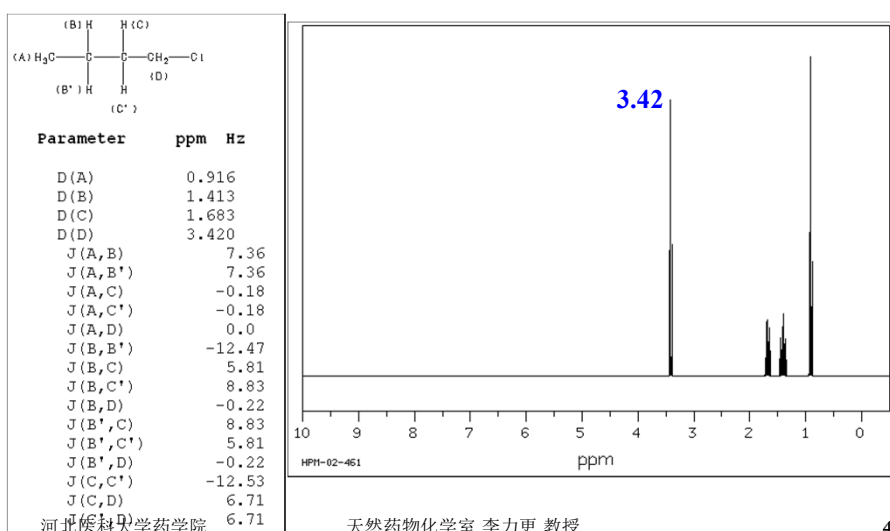
b: β -H 信号一般出现在 δ 2.2 ppm以上高场区

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。

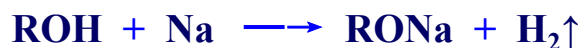
☞ 有关说明见下页。

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

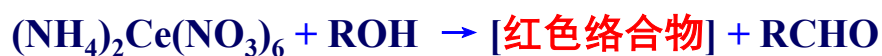


45

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

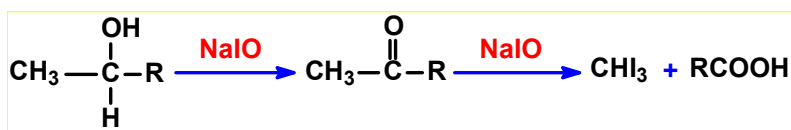
天然药物化学室 李力更 教授

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：

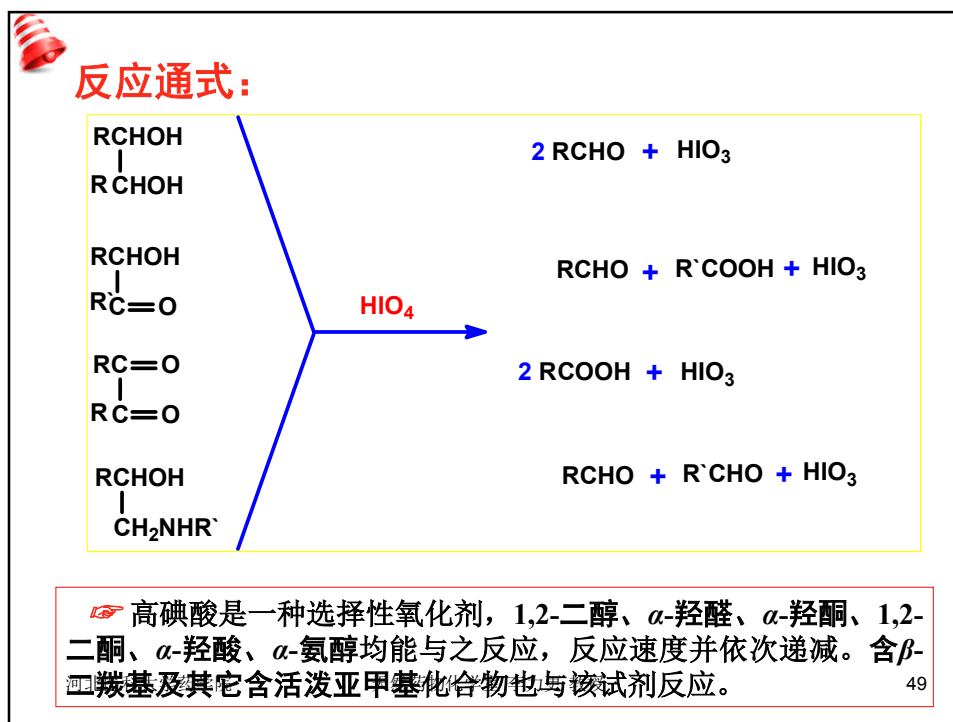
邻二醇与高碘酸反应生成的碘酸，再继续与硝酸银反应产生碘酸银白色沉淀。

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)

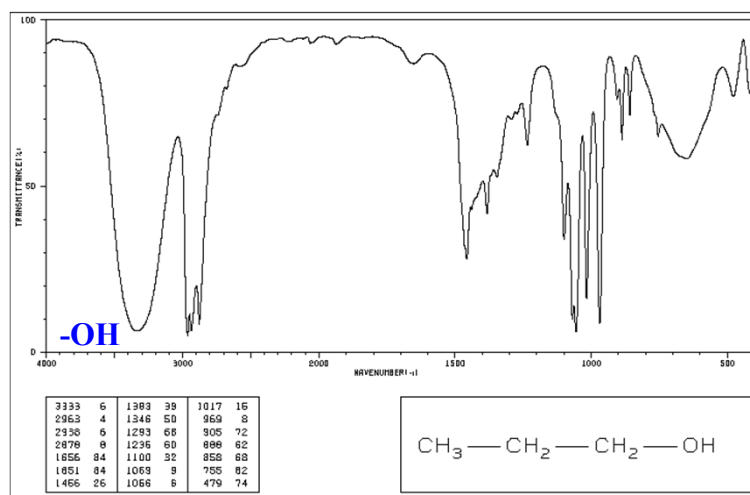
C-O 伸缩频带:

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。

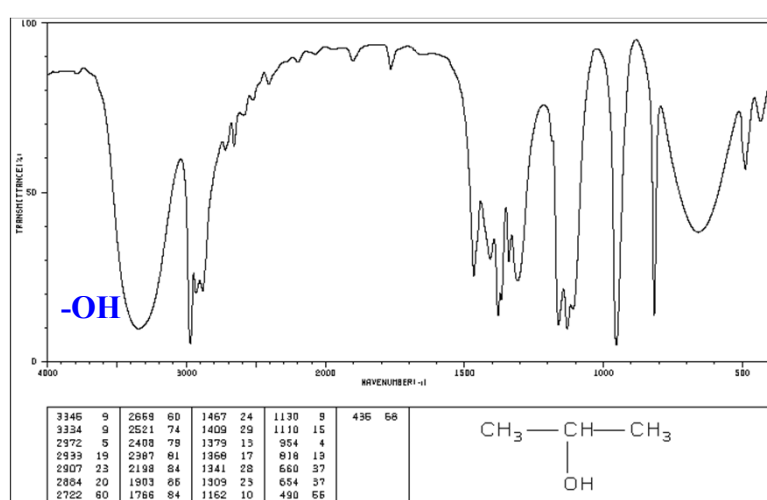


河北医科大学药学院

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。

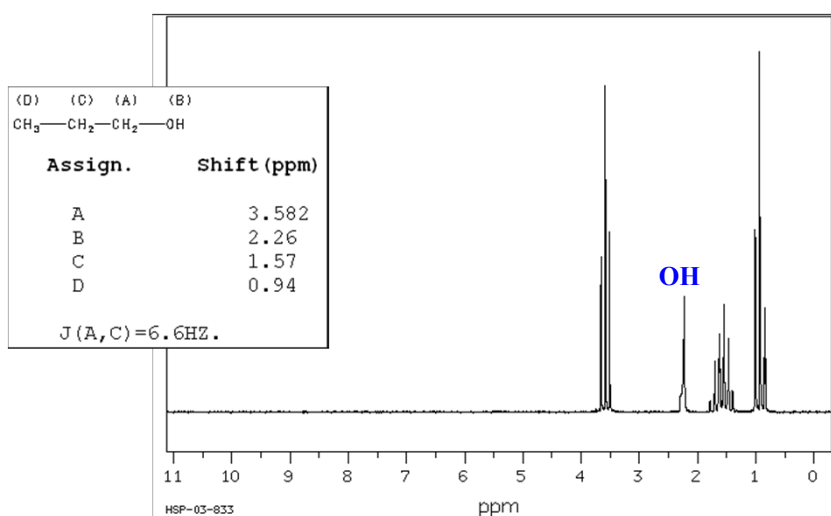
DMSO溶剂	伯醇	仲醇	叔醇
结构单元	RCH_2OH	R_2CHOH	R_3COH
OH质子峰型	三重峰	双峰	单峰

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。

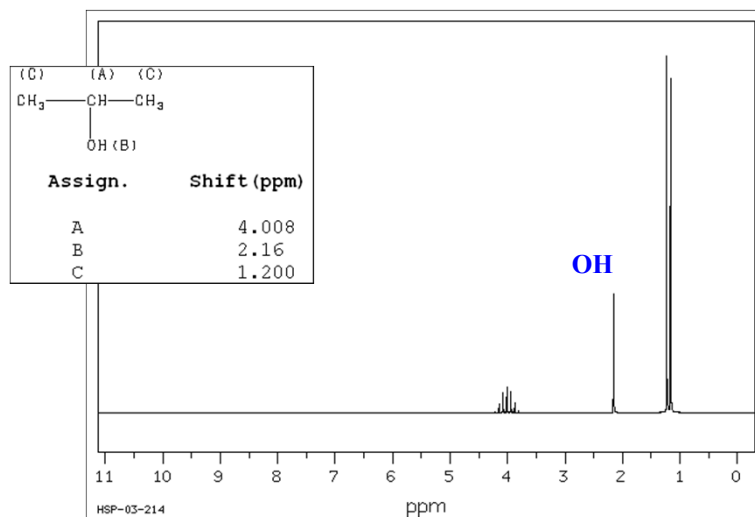


河北医科大学药学院

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

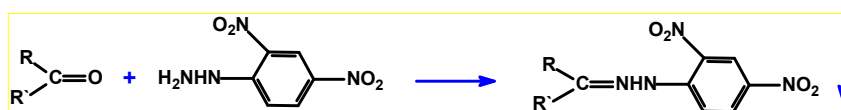
天然药物化学室 李力更 教授

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。

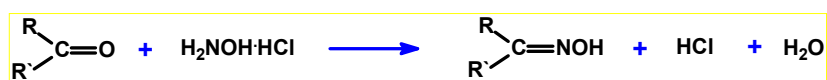
河北医科大学药学院

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。

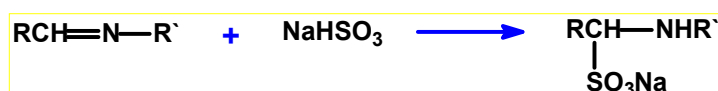
☞ 有些甲基酮与亚硫酸氢钠的加成进行得极慢或不起反应，例如：片呐醇、异丙叉丙酮、芳香基甲基酮等。⁶¹



注意

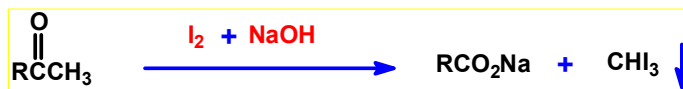
羰基与亚硫酸氢钠的加成物只在中性溶液中稳定，酸或碱都会使其分解，变回醛或酮。可利用此性质来提纯醛或酮。

☞ 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（ $\text{CH}_2\text{ICO-}$ 、 CHI_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。

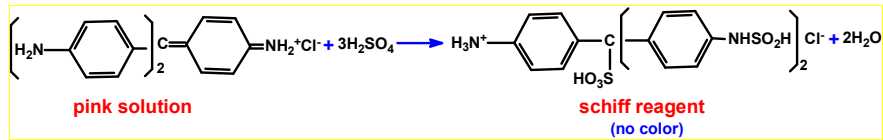
👉 很快褪色的是其它醛, 颜色不褪的是甲醛。

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。

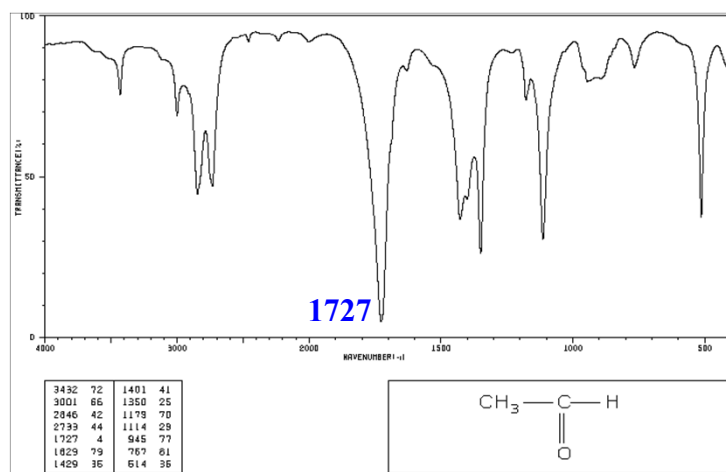
☞ 环酮基的吸收带与环张力有关。

如：环己酮 1715 cm^{-1}

环戊酮 1740 cm^{-1}

环丁酮 1780 cm^{-1}

例：acetaldehyde 的 IR。

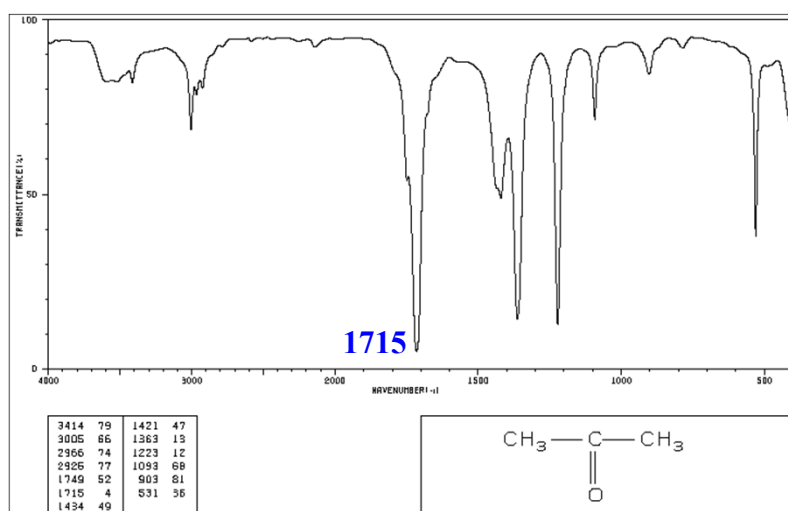


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

71

例：acetone 的 IR。

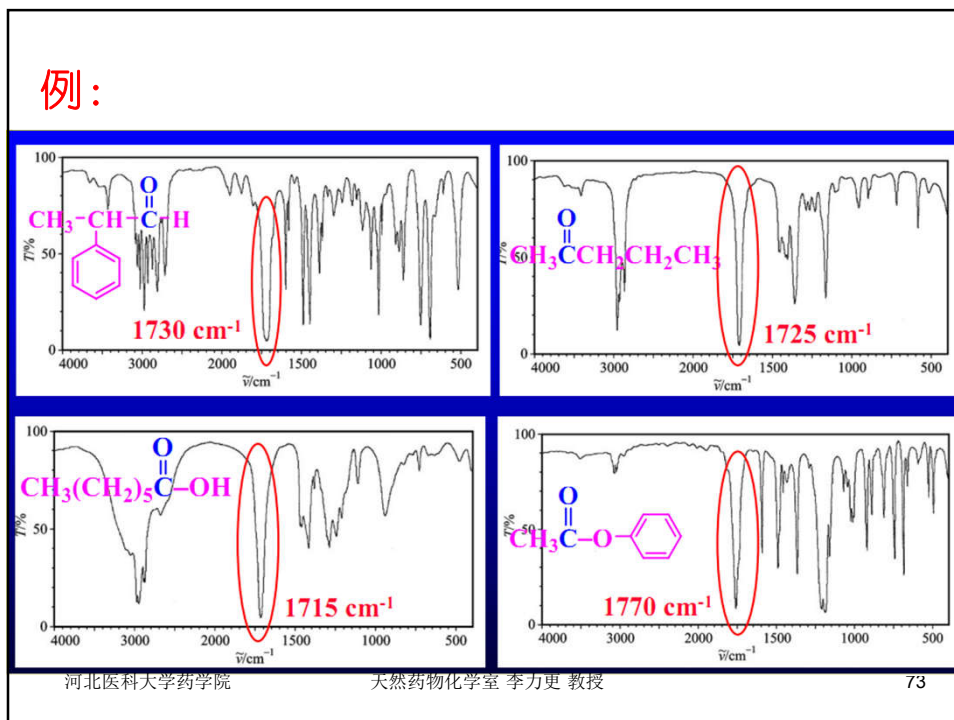


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

72

例:

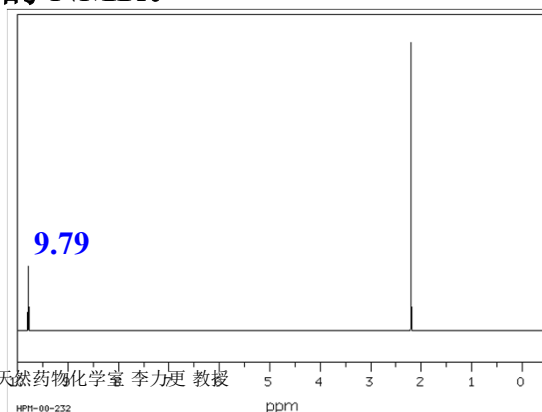


⑨ NMR:

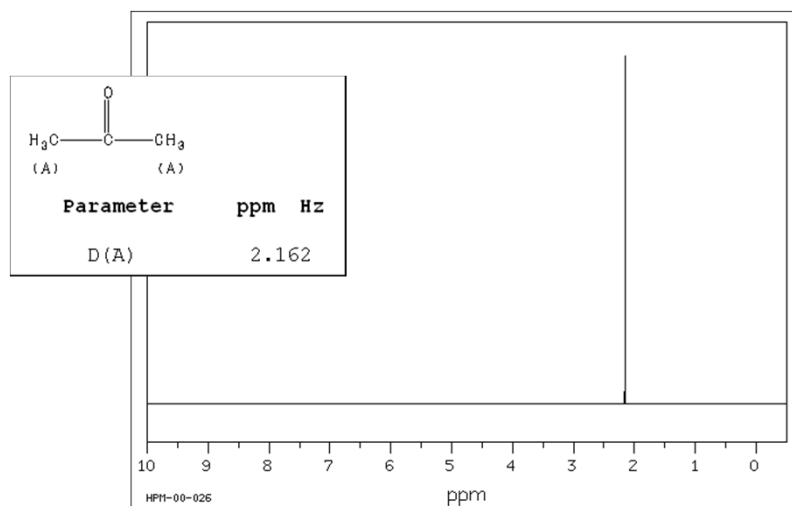
醛基质子吸收峰在低场区 ($\delta=9\sim10\text{ppm}$)。

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。



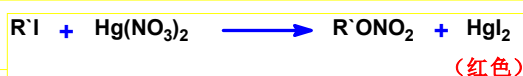
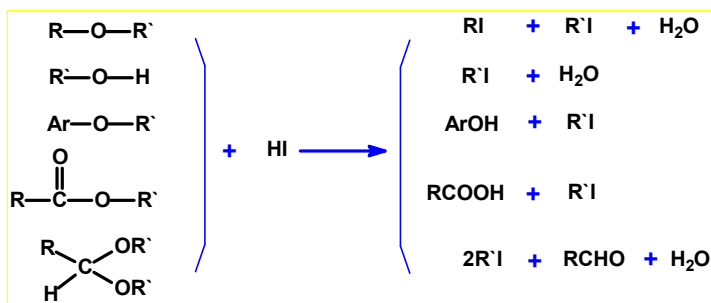
当发现醚中有固体沉淀时，必须立即停止使用并处理掉。

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

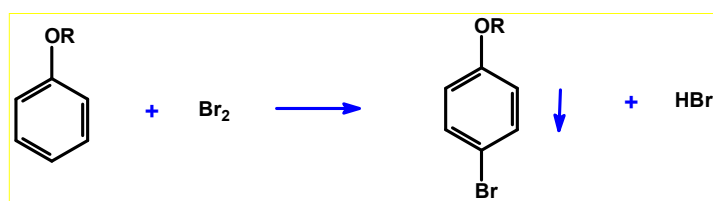
天然药物化学室 李力更 教授

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)

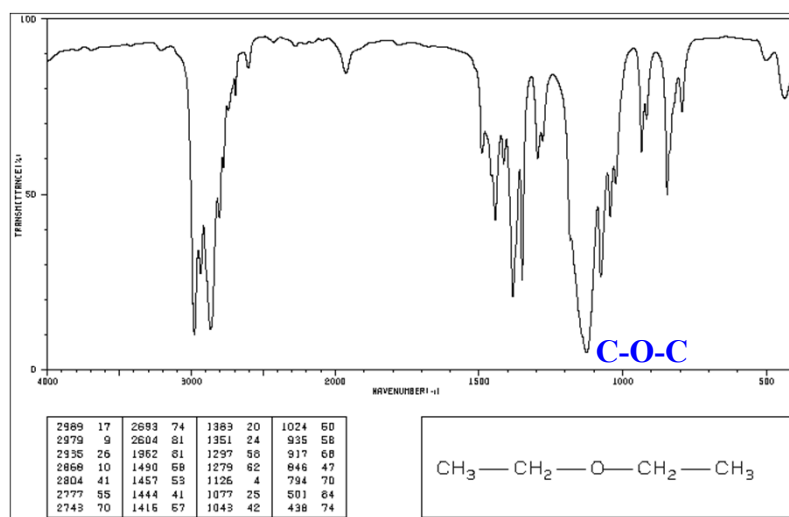
★当O上孤对电子与π-体系共轭时此频带有明显的红移。

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

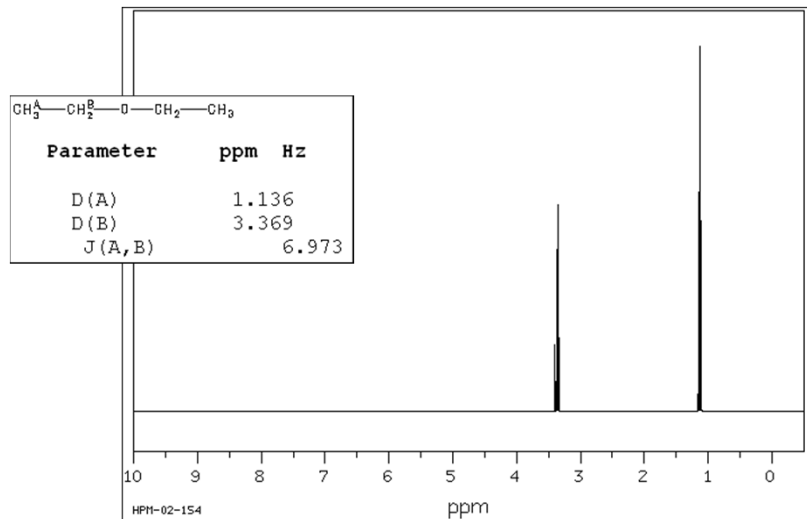
☞ 苯环上烷氧基还可使苯环质子的化学位移向高场区移动。

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

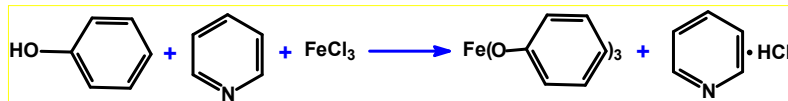
天然药物化学室 李力更 教授

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

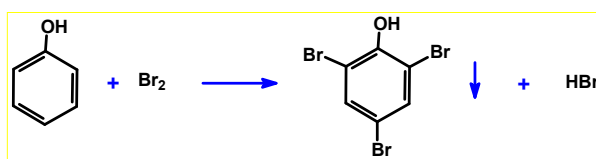
86

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。



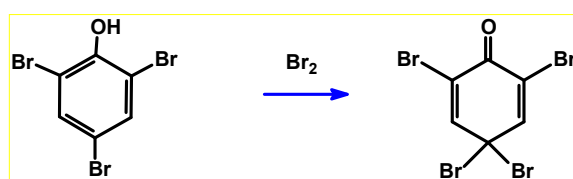
河北医科大学药学院

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：



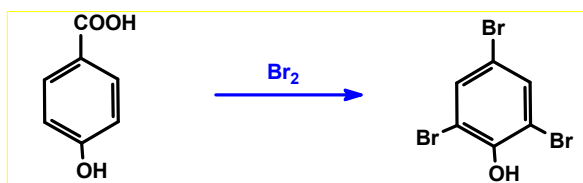
2,4,4,6-四溴环己二烯酮

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

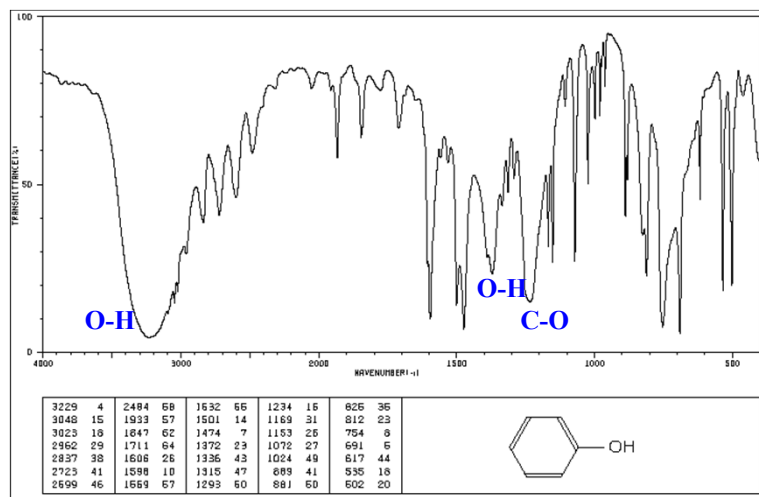
键及振动方式	吸收带位置 (cm ⁻¹)
O-H伸缩	~3610 (强, 宽)
O-H弯曲	1416~1310 (中, 宽)
C-O伸缩	~1230 (强, 宽)

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

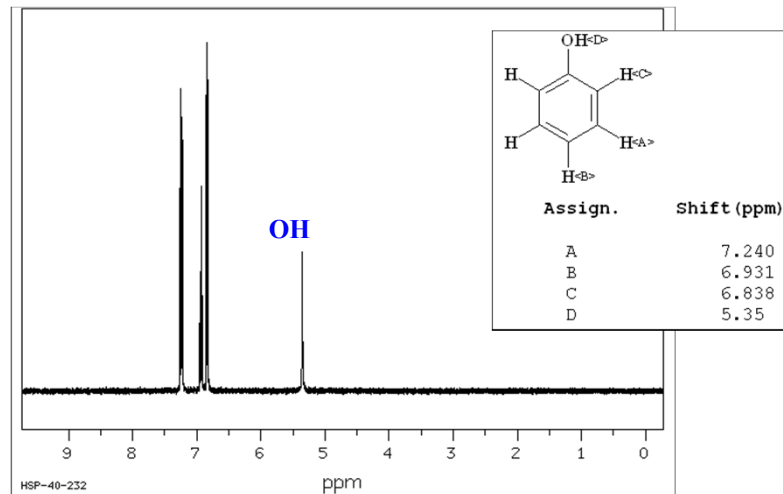


河北医科大学药学院

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