


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

第四章 官能团定量分析

Analysis of Quantitative Groups



第一节 概 述

General Introduction



天然药物化学室李力更教授

3

河北医科大学

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。

👉 官能团定量分析 是根据官能团的物理特性或化学特性来进行研究的。

★ 官能团定量分析 是有机化合物定量分析中应用最广泛的方法。

官能团定量分析:

analysis of quantitative groups

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

4

★ **官能团定量分析** 比元素组成测定更能显示出化合物的特性。

☞ 如：可以确定某种化合物的含量，或由此了解某种化合物的纯粹程度。

官能团定量分析 包括：

物理分析法 **化学分析法**



★ **物理法是发展方向。**

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

5

物理分析法：

UV、IR、NMR、GC、HPLC，等。

例：

☞ 利用**UV**测定共轭多烯、芳烃、多核稠环芳烃以及它们的衍生物。

☞ 利用**IR**测定羟基、羰基、酯基等。

☞ 利用**NMR**测定羟基、活泼H、醚基、环氧基及过氧化物等。

☞ 利用**GC**测定活泼H、羰基、羧基、胺基等。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

6

近年随着各个学科、各方应用等蓬勃发展，要求分析方法快速、灵敏、自动化，同时绿色化学要求达到微量和超微量的水平，促使了物理分析方法的发展的研究。



★ 目前，已越来越多地采用物理方法测定有机官能团。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授



化学分析法 (methods for chemical analysis) :

是有机化合物分析的基础，是不可缺少的重要分析方法，至今在生产科研中仍占相当重要的地位。

- ▲ 所用仪器设备简单；
- ▲ 大多数情况下无须纯样品做对照；
- ▲ 有助于对初学者实验技能训练。

★ 本章仅限于讨论化学分析法。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授



8

一、官能团定量分析法应用目的

1. 产品的中间控制分析

有效成分的纯度

杂质的含量分析



★ 多采用直接自混合物样品中测定待测组分，而不必预先分离。

☞ 见下页例

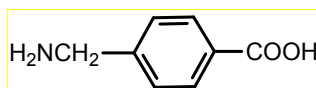


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

9

例：某药厂合成得到的一种止血药物
对-氨基苯甲酸的质量研究。



***p*-aminomethylbenzoic acid, PAMA**

☞ 因药品片剂中还含有淀粉等，不能通过测定 C、H、N 的含量来确定有效成分的含量。

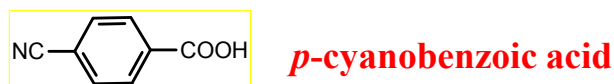
☞ 可通过测 $-NH_2$ 或 $-COOH$ 的办法来完成。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

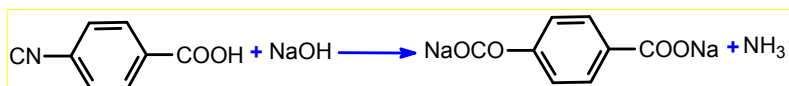
10

👉 另：成品中还可能含有害杂质对-氰基苯甲酸，必须严格控制在 0.05% 以下。



在大量PAMA的存在下测定如此低浓度的杂质，最简便的途径是借氰基的特征反应。

★ 如：用碱水解析出氨，用比色法或酸碱滴定测定杂质的含量。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

11

2. 有机反应理论及有机反应历程的研究

如：跟踪检查反应物浓度或生成物浓度的变化，计算反应速度、找出反应速度与反应物浓度的关系，最终推断出反应机理。

👉 如何从反应混合物中测定出反应物和产物的浓度，解决的办法往往也是借助官能团定量分析法实现。

👉 见下页例

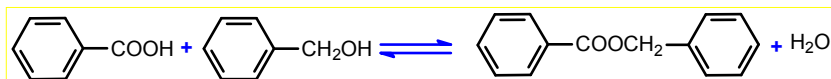



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

12

例：研究酯化反应的机理。



 每隔一段时间抽取一定量反应液，通过羧基或羟基的测定，以了解试剂反应或通过酯基或水分的测定来研究反应速度。

★ 根据测出的反应速度，发现与两种反应物的浓度的乘积成正比，于是推断出此反应的机理为双分子二级反应。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

13

3. 有机化合物的结构解析

包括已知物及未知物的鉴定。

 此工作经常在天然产物研究、有机合成及国防化学、商品检验、法医化学等遇到。

★ 结构鉴定属于有机分析中定性分析，一般经过系统鉴定法测定，再结合官能团定量分析，这对于判断一个“可能化合物”是非常有用的数据。

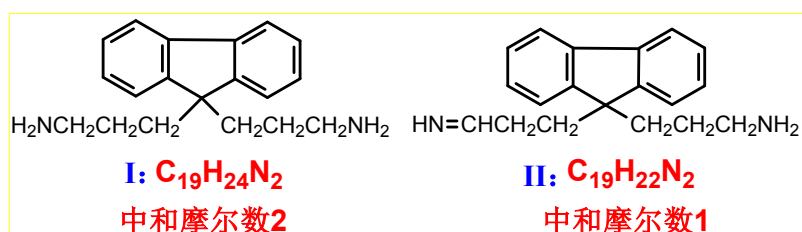



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

14

例：在合成一种特殊的有机玻璃的单体**9,9-二氨基芴（I）**时，得到另一种副产物**（II）**。



 采用标准酸滴定碱性氨基的办法，计算其中和的摩尔数可以很迅速地区别它们。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

15

二、有机官能团定量分析的特点

1. 有机元素定量分析一般需要纯品，而官能团定量分析很多情况下不需要纯品。

在许多情况下可直接用于测定混合物中某一组分的官能团，从而确定该组分的含量。



 见下页例

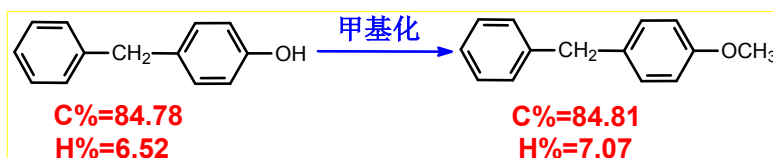


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

16

例：测定反应转化。反应物与产物的 C、H 含量相近，难用元素定量分析法来鉴别其反应转化情况。



而采用测定甲氧基，则很容易鉴别反应前后的化合物的转化情况。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

17

2. 对于同分构体，官能团测定却体现出优点。若用元素定量分析则更是无能为力。

例：1,3-丙二醇与 1,2-丙二醇的测定。

此两个化合物的原子组成完全相同，C、H 的含量也完全相同。

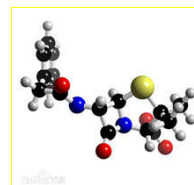
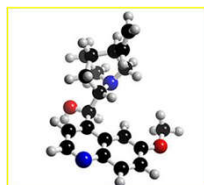
如果用 HIO_4 氧化法测定相邻羟基的方法，就能将 1,2-丙二醇方便地鉴定出来（包括定性与定量）。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

18

3. 在纯化合物的结构鉴定，官能团定量分析也有特殊价值。



 准确、快速确定未知物结构。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

19

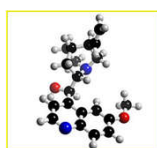
注 意

尽管官能团定量分析有很多优势，但是其分析主要是利用试剂与有机化合物中的官能团的化学反应进行测定。

因此，要考虑分子中其余部分的结构对被测官能团活性的影响。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授

20



提 示

严格说，没有一种分析方法能普遍适用于含某官能团的全部化合物，必须根据具体情况选择不同的方法。



由于有机化合物种类繁多、化学反应多样性，加之化学法、仪器法各有优点和局限性，要在实际工作中相互补充。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

21

第二节 有机化合物 官能团定量分析的化学基础

(简介)



天然药物化学室 李力更 教授

22

河北医科大学

官能团化学分析法 是以测定试剂的消耗量或产物的生成量来完成的。

► 测量的物质包括：

酸，碱
氧化剂，还原剂
水分，沉淀物
气体，有色物
.....

👉 **官能团定量分析** 中常用的
化学方法大致有以下六类。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授



23

1. 酸碱中和法

关键是选择合适的溶剂介质。

如：质子溶剂、极性溶剂、**酸性溶剂**、非水滴定等。



2. 氧化还原法

重点介绍**碘量法**。

如：测烷氧基、不饱和键的测定等。

河北医科大学

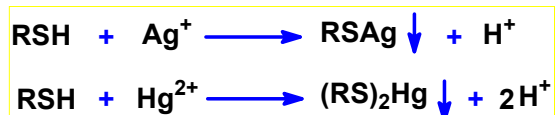
天然药物化学室 李力更 教授

24

3. 形成沉淀法

如：硫醇等可以用银盐或汞盐滴定。

如：二硫化物可以还原成硫醇后，再用银盐或汞盐滴定或测定沉淀重量。



例：羰基化合物可与 2,4-二硝基苯肼反应生成腙的重量，来测定羰基的含量。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

25

4. 滴定测水法

通过反应产生的水或消耗的水的量，来测定官能团的含量。



如：Karl Fisher 测水法。

河北医科大学

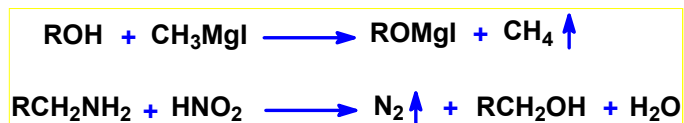
天然药物化学室 李力更 教授

26

5. 气体测量法

某些有机官能团可以借测定化学反应中产生或消耗的气体来测量。

例：



河北医科大学

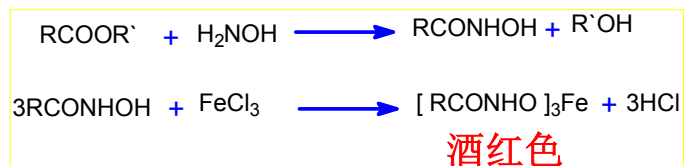
天然药物化学室 李力更 教授

27

6. 比色法

通过化学反应，生成有色物质，再进行比色法测定。

例：酯与羟胺反应生成羟肟酸，再与铁离子络合生成有色的异羟肟酸铁。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

28

第三节 常见官能团的定量测定方法

Quantitative determination of some functional groups



天然药物化学室李力更教授

29

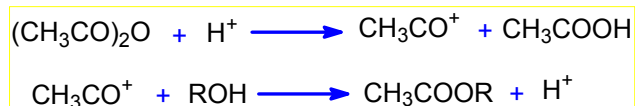
河北医科大学

一、羟基的测定

1. 一般羟基的测定---酸催化乙酰化

用高氯酸催化乙酰化反应，室温下 20 分钟左右即可完成反应。

反应示意：




☞ 反应完毕后，用水分解剩余的酸酐，以标准碱溶液滴定生成的乙酸，同时进行空白对照试验。

☞ 空白滴定与样品滴定的差值，即代表试样乙酰化所消耗的酸酐值，从而计算出样品的含量。

河北医科大学

天然药物化学室李力更教授


30

 **2. 相邻碳原子上的羟基的测定----高碘酸氧化法**


反应示意：

$$\begin{array}{c} | \\ \text{---C---OH} \\ | \\ \text{---C---OH} \\ | \end{array} + \text{HIO}_4 \longrightarrow \text{C=O} + \text{C=O} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

再采用碘量法测定： HIO_4 、 HIO_3 在酸性条件介质中均能将 KI 氧化，但二者氧化 KI 后析出 I_2 的数量不同。


反应原理见下页 

河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 31

 **碘量法测定原理：**

$$\text{HIO}_4 + 7\text{KI} + 7\text{H}^+ \longrightarrow 7\text{K}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{I}_2$$

$$\text{HIO}_3 + 5\text{KI} + 5\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{K}^+ + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$$

 每氧化1分子邻-二羟基化合物，要消耗1分子高碘酸，同时产生1分子碘酸，即相当于少产生1分子碘。

所以，可得出下列关系：

$$1 \text{ 分子邻二羟基化合物} = 1 \text{ 分子 } \text{HIO}_4 = 1 \text{ 分子 } \text{I}_2$$

(空白试验的差值)


河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 32

 **碘量法测定反应原理：**

先用**定量**（但需**过量!**）的**高碘酸/乙酸**处理样品，然后加入**KI**，再用**Na₂S₂O₃**标准溶液滴定反应析出的**I₂**。

★ **同时平行做一空白滴定。**

$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$$

 **由差值算出样品中所含邻-位羟基的数量。**

★ **通过反应可得出定量关系：**


$$2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (差值)} = 1 \text{分子 I}_2 \text{ (差值)}$$


$$= 1 \text{分子邻-二羟基化合物}$$


河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 33

其它说明-1

此法除可用来测定乙二醇、甘油等含邻二醇的样品外，也可测定羟基酸（如：酒石酸）、糖类、甘露醇、环氧乙烷类等化合物。

 测定时反应时间适当延长至**60~90**分钟。

 分析环氧乙烷类时，**HIO₄**应过量八倍左右。



河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 34

其它说明-2

HIO_4 通常不能氧化烯类、醇类、醛类。

但有些不含邻羟基的化合物，如：甲醛及甲酸在室温下仍能被缓慢地氧化，因此在分析反应后能产生甲醛及甲酸的含有邻羟基的化合物时，必须特别小心。

此外，如： $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ 也能被缓慢地被氧化，大多数胺类也能略被氧化一些。

3. 酚羟基的测定（略）

由于酚中羟基直接与苯环相连，它们之间相互影响的结果使酚具有许多不同于醇的化学性质。

酚羟基的测定方法主要有：

{ 非水酸碱滴定
 分光光度法测定
 卤代法

.....



在实际工作中可查可有关文献详文。

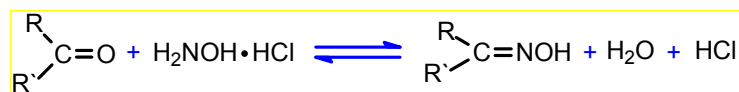
二、羰基的测定

1. 羟胺盐酸盐法

此法适用于测定醛和酮。

不适用于测定羧基、酯基、酰胺中的羰基。

反应示意：



为使反应向生成肟的方向进行，必须用过量的试剂（一般过量 100%），同时在反应混合物中加入二乙氨基乙醇，以中和反应后析出的盐酸。

根据羟胺的消耗量可以算出样品中羰基的含量。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

37

测定所消耗的羟胺量一般采用两种方法：

① 酸碱滴定法

剩余的羟胺用标准高氯酸回滴，指示剂为马休黄-甲基紫混合。同时进行空白试验。

★ 二者差值计算出羟胺的消耗量。

反应示意：



★ 水溶性样品则可以用 NaOH 中和试剂，再用标准酸回滴。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

38

② 氧化-还原滴定法

用氧化滴定剂铁氰化钾溶液、采用电位滴定法测定未反应的羟胺，终点时能观察到的电位转折点。

同时作空白滴定。

反应示意：



河北医科大学

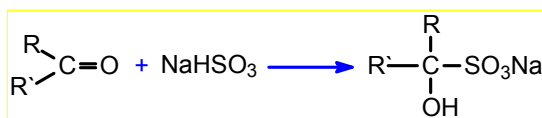
天然药物化学室 李力更 教授

39

2. 亚硫酸氢钠加成法

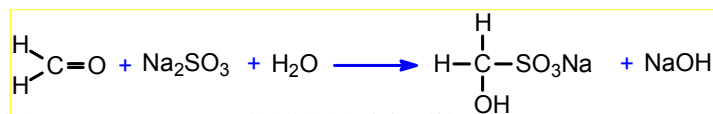
此法适合定量测定醛及甲基酮。

反应示意：



☞ 对于甲醛，可直接和亚硫酸钠反应，再用标准盐酸溶液滴定产生的 NaOH。


反应示意：

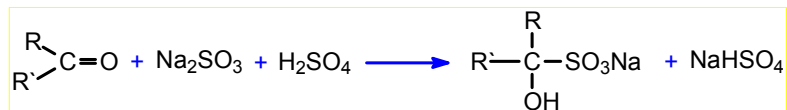


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

40

 因亚硫酸钠不稳定，所以常使用亚硫酸钠/硫酸两种试剂与醛/酮反应：



▲ 反应完成后，用标准碱溶液来滴定剩余的硫酸的量。同时做空白。

★ 应用此法克服了亚硫酸氢钠的不稳定性，同时可加大亚硫酸钠的用量，使反应完全。

河北医科大学

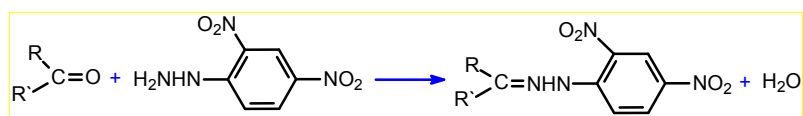
天然药物化学室 李力更 教授

41

3. 比色法

对于微量的羰基化合物，可采用 2,4-二硝基苯肼比色法。

反应示意：



 生成的腙在 NaOH/CH₃OH 溶液中，呈特征酒红色，样品的浓度可在 10⁻⁴~10⁻⁶ M 之间。

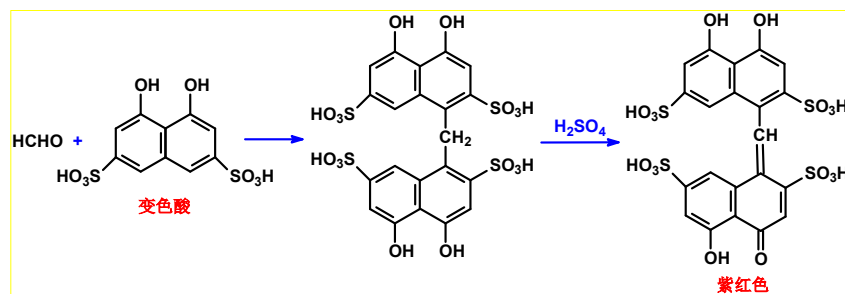
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

42

甲醛可采用变色酸法进行UV定量测定：
生成紫红色化合物，在 570nm 下进行光度分析。此方法能测定100 μ g以下的样品。

反应示意：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

43

三、酯基的测定

1. 皂化法 (Saponification analysis)

此为酯基的测定最常用的方法。

☞ 最常用的皂化剂是强碱溶液。

反应示意：



☞ 皂化完全后，用标准酸滴定
剩余的碱，同时做空白试验。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

44

皂化值 (saponification value) :

皂化 1 克样品所需要 KOH 的毫克数。

注意:

☞ 皂化反应是双分子历程，碱的强度与浓度与皂化速度成正比，因此增加碱的浓度有利反应加速进行。

☞ 若加碱过浓时，难于精确计量，而且对于最后滴定的酸消耗量过大，使误差加大。

河北医科大学

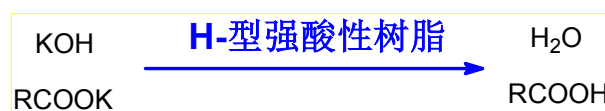
天然药物化学室 李力更 教授

45

★ 离子交换法测定酯的含量:

酯在皂化完全后，将反应物用 50% 的乙醇溶液稀释，与强酸性离子交换树脂进行中和交换，此时羧酸盐转变为羧酸。

反应示意:



☞ 最后用 NaOH 标准溶液进行滴定羧酸。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

46

离子交换法测定酯含量的优点：

- ☞ 皂化剂的浓度和用量可适当增大，有利于皂化反应完全，缩短分析时间。
- ☞ 碱液的用量无需精确计算。
- ☞ 溶液稍有颜色也不影响测定。

注意：

样品或试剂中若有无机盐的存在将影响分析结果。

河北医科大学

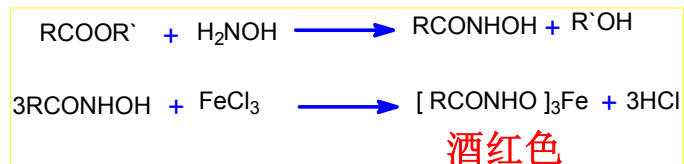
天然药物化学室 李力更 教授

47

2. 比色法 (Colorimetry)

对于微量的酯，可先使样品与羟胺反应生成异羟肟酸、再加三氯化铁生成酒红色络合物，再采用比色法来测定。

反应示意：



- ☞ 此法测定样品中含酯量在 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{M}$ 。
- ☞ 羧酸、酰卤、内酯、酰胺等有干扰。

河北医科大学

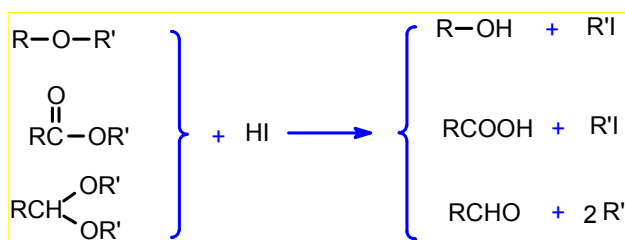
天然药物化学室 李力更 教授

48

四、烷氧基的测定

含烷氧基的化合物主要有：醚、酯、缩醛、半缩醛及醇类。

1. 碘量法测定烷氧基



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

见下页有关说明



49

有关说明

★ 如果 R' 为 -CH₃、-C₂H₅，则产生 CH₃I、C₂H₅I，沸点分别为 42℃、72℃，可以从反应混合物中蒸馏出来，但要通入惰性气体保护。

★ 反应产生的 CH₃I 或 C₂H₅I 蒸气通过洗涤，除去其中随带的 I₂ 或 HI，再用含 Br₂ 的 NaAc-HAc 溶液吸收，最后用碘量法测定，即可计算出含甲氧基或乙氧基的量。

测定原理见下页



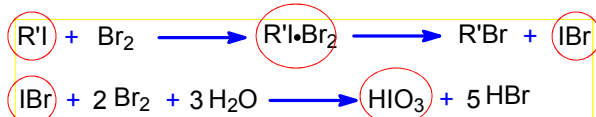
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

50



测定原理-1



加入HCOOH除去过量的Br₂：



再加入过量的KI/H₂SO₄，与HIO₃反应：



析出的I₂用Na₂S₂O₃标液滴定（容量法）：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

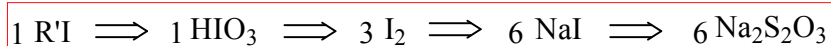
51



测定原理-2

从上反应过程可以看出：最初的1个R'I变成3个I₂（即6个I原子），正好放大了6倍，此法又称谓：**放大碘量法（碘倍增量法）**。

即：



★ 从而提高了灵敏度和精确度。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

52

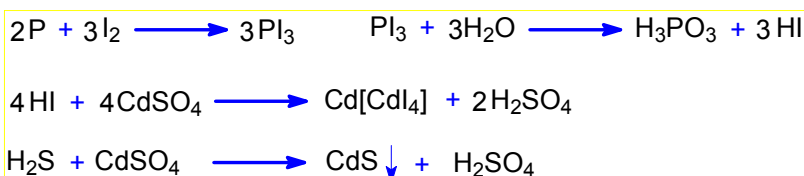


其它说明

干扰物 I₂、HI、H₂S 的除去：

反应产生的R'I蒸气通过含有5% CdSO₄/Na₂S₂O₃或红磷的溶液，将可能的干扰物质吸收除掉。实际操作中最好要有氮气保护。

反应示意：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

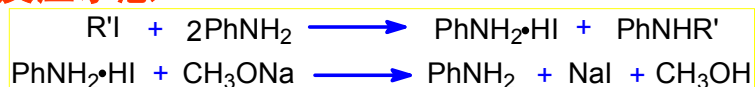
53



对于高级烷氧基，其相应的碘代烷沸点较高，所以不适宜用蒸馏法。

可用苯萃取R'I，再加碱中和过量的HI，然后将萃取出的R'I与苯胺一起回流，用甲醇钠溶液滴定生成的苯胺碘化氢盐。

反应示意：



曾用此法测定了含C₃~C₁₀醇基的酯类，获得了满意结果。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授



54

2. 重量法测定烷氧基

通过上反应蒸出的 RI 也可用 AgNO_3 溶液吸收，生成 AgI 沉淀，称重计算烷氧基含量。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

55

3. 比色法测定烷氧基

此法特别适用于微量分析，以及高级烷氧基的测定。

👉 样品经 HI 分解后，用环己烷萃取出 RI，在 $\lambda_{\text{max}} = 257\text{nm}$ 处测定吸光度，从标准曲线上查出含量。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

566

五、烯键的测定

大多是利用其可**加成**特性来完成的。

常用的方法有卤代、催化加氢、氧化等。

碘值 (iodine value) :

100 克样品吸收碘的克数。

用来反映物质的不饱和度。



1. 卤化法测定烯键

氯很活泼，加成时伴随严重的取代反应。

碘活泼性较差。

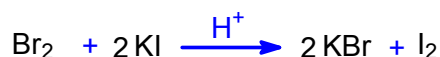
溴是应用较多的卤化剂。

用**溴**作加成试剂时，可以用游离的溴试剂（稳定性较差），也可用**溴酸钾/溴化钾**的酸性混合液（反应时临时混合）。

★ 实际上 ICl 、 IBr 也广泛应用。



反应原理



定量（但过量）的溴酸钾/溴化钾在酸性下产生溴，然后与双键加成。

未反应的溴与加入的碘化钾反应生成碘，最后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定碘。同时做空白实验。其差值即可计算出不饱和双键的数量或碘值。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

59

若使用 ICl 测定双键：

此反应不发生取代反应且反应完全、快速。



I_2 /乙醇溶液（定量）与 HgCl_2 /乙醇溶液反应生成 ICl ， ICl 再与双键加成。反应完全后加 KI ，未反应的 ICl 与 KI 反应生成 I_2 ，最后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定未反应的 I_2 。同时做空白实验。其差值即可计算出不饱和双键的数量或碘值。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

60

注 意

含有芳烃、多核芳族化合物及双键碳原子连有吸电子基团时，测定其碘值来研究烯属化合物无多大意义。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

61

2. 催化加氢法测定烯键

在催化剂的存在下，烯键吸收 H 成为饱和的化合物，测量反应前后的 H₂ 的体积变化值即可计算出样品中烯键的数目。

反应示意：



催化剂： Pt, Pd-C, Raney-Ni, 等。

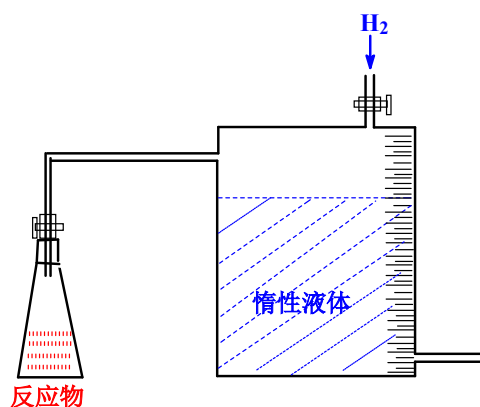
此反应一般无负反应，即选择性很好。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

62

反应装置示意图：



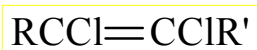
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

63

★ 当样品中因某些官能团的影响而卤代法效果不好时，如：空间位阻或活性问题使加卤困难等，可用催化氢化常能解决问题。

例：



另：芳核的存在有可能发生卤代反应等，但对加氢无影响。

 此方法要求专用设备及熟练技巧。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

64

六、胺基的测定

胺基为碱性基团，可分为脂肪胺与芳香胺。

常用以下几种测定方法 

1. 酸碱滴定法测定胺基

★ 强碱性或中等碱性的胺类，可以在水或醇溶液中用标准酸或盐酸溶液进行滴定。

★ 弱碱性的胺类可在冰乙酸、乙腈、硝基甲烷溶剂中，用高氯酸标准溶液进行非水滴定。

★ 对于碱度不同的胺类混合物，可用非水滴定电位差示滴定，此法操作简便，应用较广。

2. 亚硝化---气量法 (Van Slyke定氮法)

(略)

3. α -氨基酸可用利用与茚三酮反应后比色测定

(略)

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

67

4. 亚硝化---比色法

芳香伯胺与亚硝酸生成重氮盐，再与酚或芳胺偶联生成有色物质，可用于比色法测定。

反应示意：(略)

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

688

5. 三种胺类混合物的测定

- ① 非水溶液中用高氯酸滴定总量。
- ② 用乙酸酐与样品中的伯胺、仲胺反应，生成碱性极弱的伯酰胺和仲酰胺，再用高氯酸滴定叔胺。
- ③ 混合物中伯胺可先与水杨醛反应，形成甲酰胺，其碱性较弱，不能被高氯酸滴定，因此可用高氯酸滴定仲胺和叔胺。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

69

七、硝基与亚硝基的测定

此类化合物含两种官能团，常见于炸药、染料中间体、合成药物等化合物中。

★ 此类官能团的化学分析法一般基于它们的还原反应及比色分析等。

(略)

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

70

八、有机化合物中的水份测定 ——卡尔-费休（Karl-Fisher）测水法

(略)

版权所有 谢绝转录

