


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

10. 羧酸、酸酐、酯、酰胺、酰卤

重要特征性质在于其酸性。

★ 酸酐、酯、酰胺、酰卤为羧酸的衍生物，
一般都能水解成羧酸等。

👉 后面分别介绍其有关检定方法 ➡

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

4

① 酸性试验：

羧酸溶度分组属于 Sa 或 A1 组。

☞ 水溶性的羧酸可以用指示剂（如：pH试纸、刚果红、酚酞等）检出。

★ 酸的特性并不能证明其就为羧酸，如磺酸、某些硝基取代的酚等也能给出酸的特征结果。

例：在元素分析中检出不含有S、N等杂元素，又能溶于5%的NaHCO₃溶液并放出CO₂，则就可以认为这个化合物就是羧酸。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

5

② 碘酸钾-碘化钾试验：

羧酸具有一定的酸性，在羧酸介质中碘酸能氧化碘化钾析出游离的碘。

反 应：



现 象：半分钟内有棕色出现为（+）；
若不明显可加淀粉溶液变兰为（+）。

☞ 不溶于水的液体样品可先用乙醇溶解，再取几滴溶液作试验；固体样品可取5mg与干燥的碘化钾碘酸钾5mg各于研钵中一起研细，若碘的棕色出现识为正反应。

河北医科大学药学院

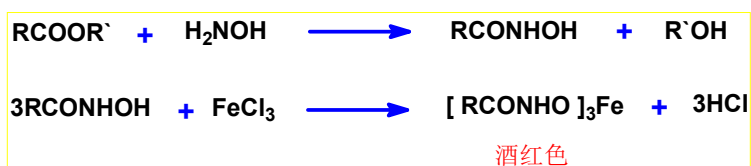
天然药物化学室 李力更 教授

6

③ 异羟肟酸铁试验：

酸酐、酰卤、酯和酰胺都能与羟胺作用生成异羟肟酸，再与三氯化铁在弱酸下作用形成紫红色而且溶于水的异羟肟酸铁。

反应示意：

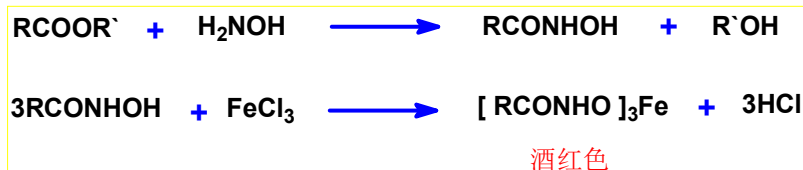


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

7

例：



*羧酸酯（包括多元酯、内酯）、酰卤、酸酐、酰胺、酰化亚胺等得正结果。

*芳香酰胺较难形成异羟肟酸，在本此条件下一般为负反应。

*对于羧酸要先制成酯再做此实验来检验。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

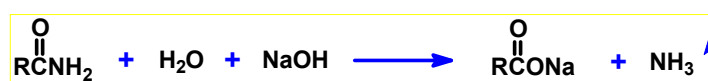
8

④ 酰胺的水解试验：

伯酰胺在碱性介质中水解放出氨气。

☞ 用湿润的pH试纸检验，试纸变兰表明样品为伯酰胺。

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

9

⑤ IR :

羧酸 (Carboxylic acids) :

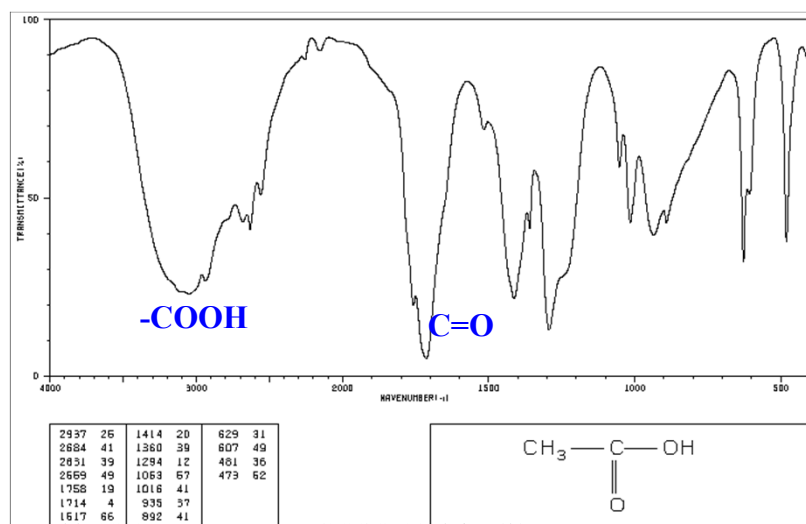
- A. 3333~2500 cm^{-1} 范围内有强的宽的吸收带 (缔合羟基)，可作为羧基的佐证。
- B. C=O伸缩，1720~1706 cm^{-1} ，强带。
- C. α,β -不饱和酸 (共轭) 中，C=O 伸缩其带移到 1710~1680 cm^{-1} 。
- D. C-O伸缩，1320~1212 cm^{-1} ，强带。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

10

例：acetic acid 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

11

酯 (Esters) :

A. C=O伸缩 RCOOR' 1750~1735cm⁻¹

ArCOOR' 1730~1715cm⁻¹

C=C-COOR' (同上)

RCOO-C=C ~1775cm⁻¹

B. C-O-C伸缩 1300~1140cm⁻¹

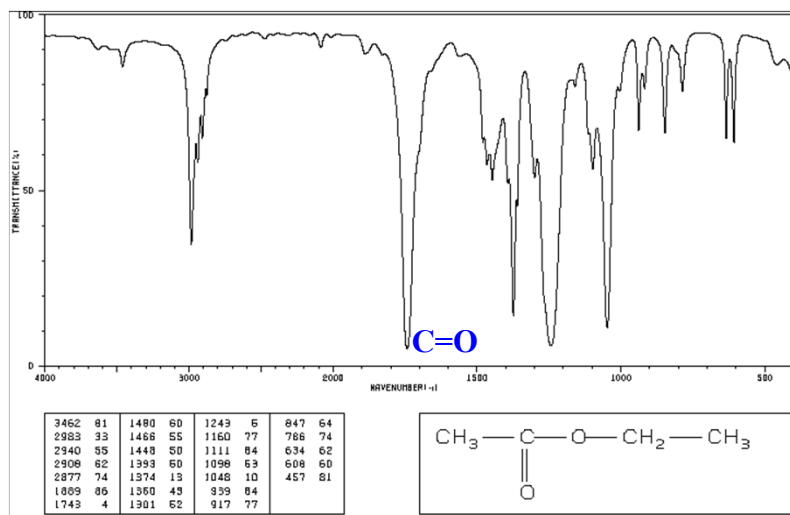
C. O-C-C伸缩 1030~1100cm⁻¹

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

12

例：ethyl acetate 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

13

酸酐 (Acid anhydrides) :

特点是两个羧基强伸缩频带。

对称伸缩
~1758cm⁻¹

反对称伸缩
~1825cm⁻¹

脂肪族酰氯 (Aliphatic acyl chlorides) :

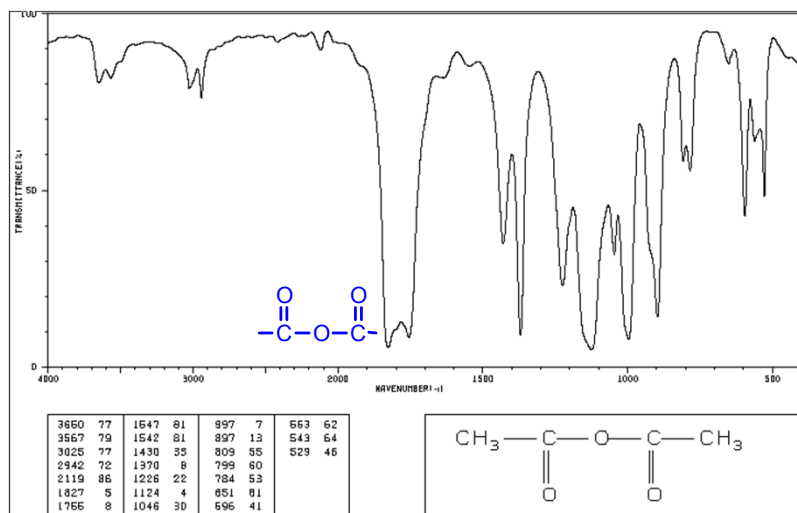
C=O 伸缩 1815~1780cm⁻¹

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

14

例：acetic anhydride 的 IR。

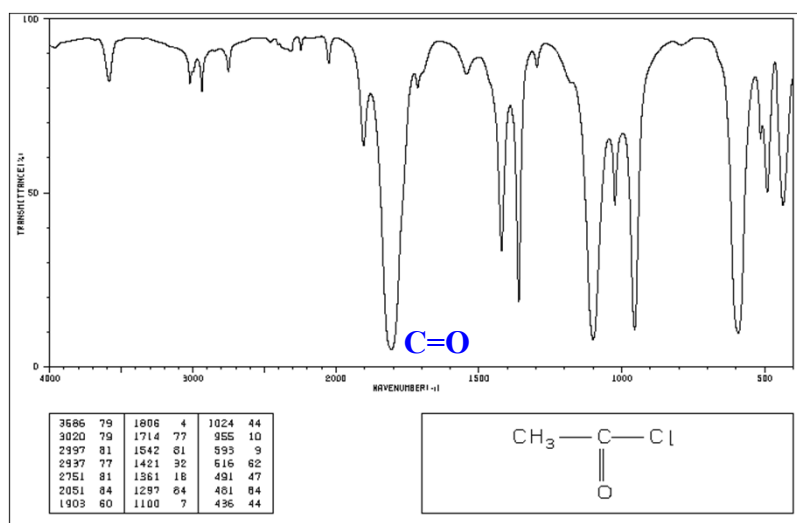


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

15

例：acetylchloride 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

16

酰胺 (Acidamides) : 对于分析其特别有用, 可从N-H的伸缩和峰数看出是否伯、仲、叔酰胺。

N-H 的伸缩谱带:

3000~3300cm⁻¹ (不涉及H键)

3320~3550cm⁻¹ (H键影响)

RCO-NH₂
两个N-H谱带

RCO-NHR'
一个N-H谱带

RCO-NR'₂
无N-H谱带

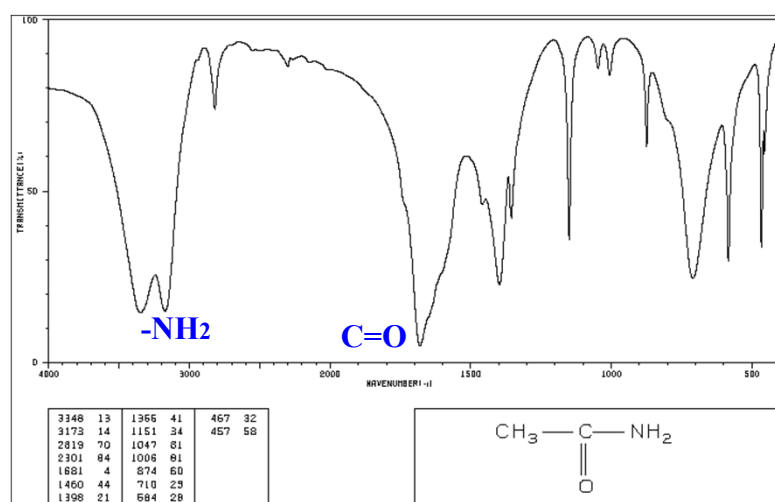
 与胺的谱带类似。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

17

例: acetamide 的 IR。



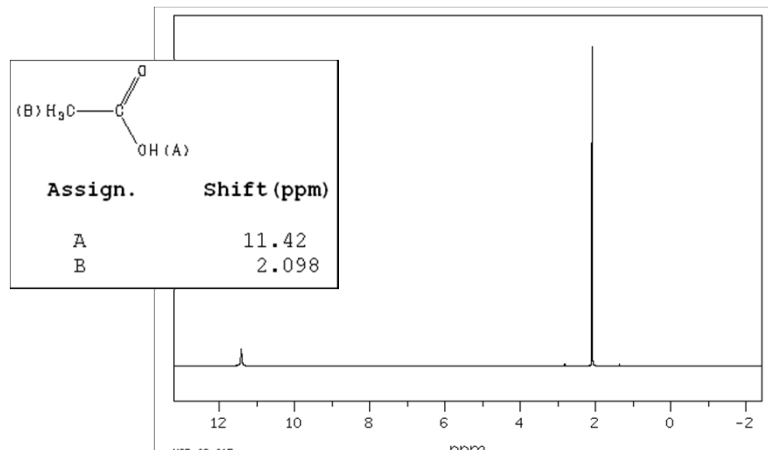
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

18

⑥ NMR :

例: acetic acid 的 NMR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

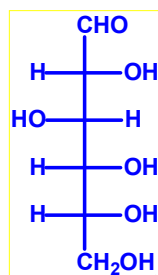
19

11. 糖 (Saccharides)

结构特征为多羟基醛、酮的化合物。

☞ 可分别表现出各自官能团的性质，也有官能团互相影响所表现出的特有性质。

例:



乙酰化
高碘酸氧化
吐伦试剂
本尼地试剂
.....

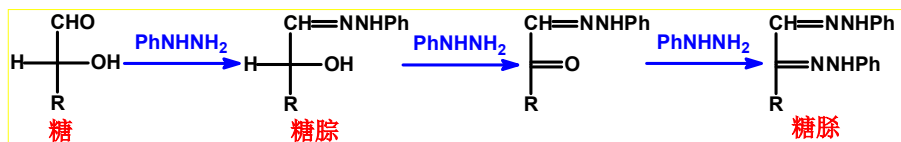
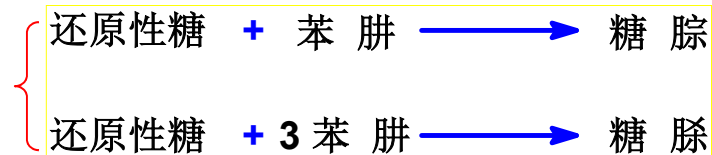
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

20

① 成脞试验：为糖的官能团相互影响所产生的特征反应。

反应：

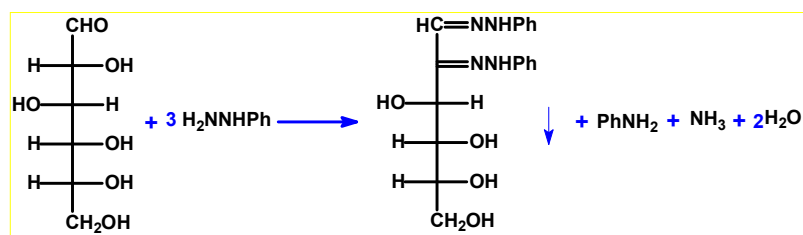


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

21

例：



★ 不同的糖在沸水浴中成脞会在成脞时间、脞的晶型、脞的熔点等不同。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

22

★ 不同的糖在沸水浴中成脎会在成脎时间、脎的晶型、脎的熔点等不同。
可观察这些变化或不同来鉴别糖。

👁️ 在沸水浴中成脎时间：

果糖 2min，葡萄糖 4~5min，木糖 7min，
阿拉伯糖 10min，半乳糖 15~19min，
蔗糖 30min（因先水解生成葡萄糖脎），
棉子糖 60min；
乳糖脎、麦芽糖脎溶于热水。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

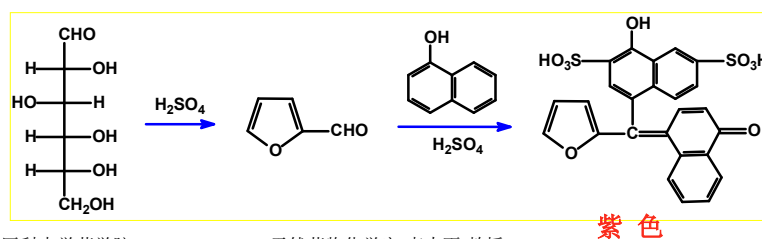
23

② Molish 试验（与 α -萘酚/浓硫酸反应）：

反应示意：

样品 $\xrightarrow[\text{(浓H}_2\text{SO}_4+\alpha\text{-萘酚)}]{\text{Molish试剂}}$ 在样品的交界面呈现紫色或棕色环，
同时放热，几分钟或振荡后消失

例：



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

24



★ 常利用 Molish 反应来检测糖的存在，或在 PC、TLC 中做为糖的显色剂。

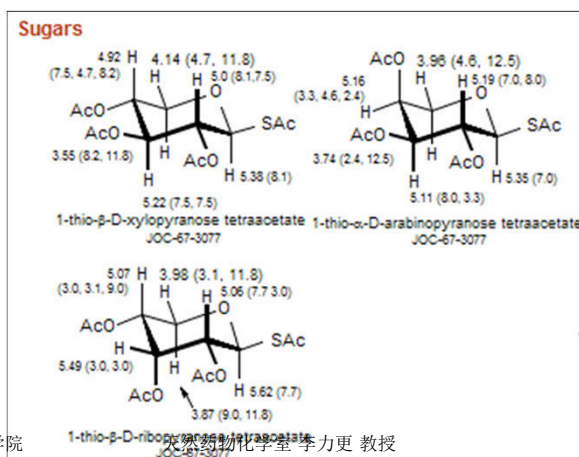
☞ 多糖、低聚糖、单糖、苷类等均与 Molish 试剂呈正性反应。



③ 糖的 IR 和 NMR

(比较复杂，暂不做介绍)

例：



12. 硝基化合物 (Nitro compounds)

① 氢氧化亚铁还原试验：

硝基具有一定的氧化性，能在碱性条件下氧化二价铁为三价铁。



现象：所有硝基化合物在30秒内反应，得棕色沉淀为阳性反应，得绿色沉淀为负反应。

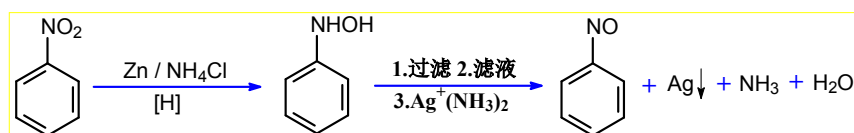
(反应速度决定于样品的溶解度，试验应快速，避免被空气中的氧或其它氧化剂干扰而得出错误结论。)

27

② 与锌-氯化铵的还原反应：

硝基物被还原为羟氨、肼或氨基酚，再取反应后的滤液与土伦试剂反应。

例：



若样品本身能还原土伦试剂则不能用本试验。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

28

③ 氢氧化钠-丙酮试验：

10ml 丙酮中加 0.1g 样品，再加 2~3ml 10%NaOH 溶液，振荡，观察颜色变化。

结果：

- *苯环上有一个硝基不产生颜色或仅为淡黄色。
- *苯环上同时有两个硝基，产生兰紫色。
- *苯环上同时有三个硝基，产生血红色。
- *苯环上同时有氨基、取代胺基、羟基时可能阻滞产生紫色或红色。

例：3,5-二硝基水杨酸，黄色。

2,4-二硝基苯酚，黄橙色。

河北医科大学药学院

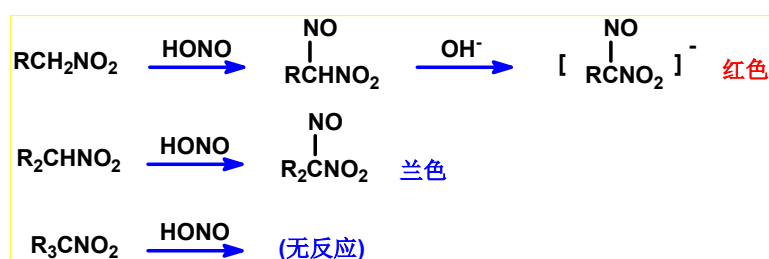
天然药物化学室 李力更 教授

29

④ 亚硝酸试验：

亚硝酸在碱性介质中与硝基烷反应，根据颜色的不同可以区分伯、仲、叔硝基化合物。

反应示意：



*实验：将5滴样品加入2ml10%NaOH中，混合静置3min，再加入1ml10%NaNO₂，滴加10%的H₂SO₄，观察溶液颜色变化。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

30

⑤ IR:

由于强极性的 N=O 键偶合作用，硝基有两个强吸收带。

不对称 N(=O)₂ 伸缩

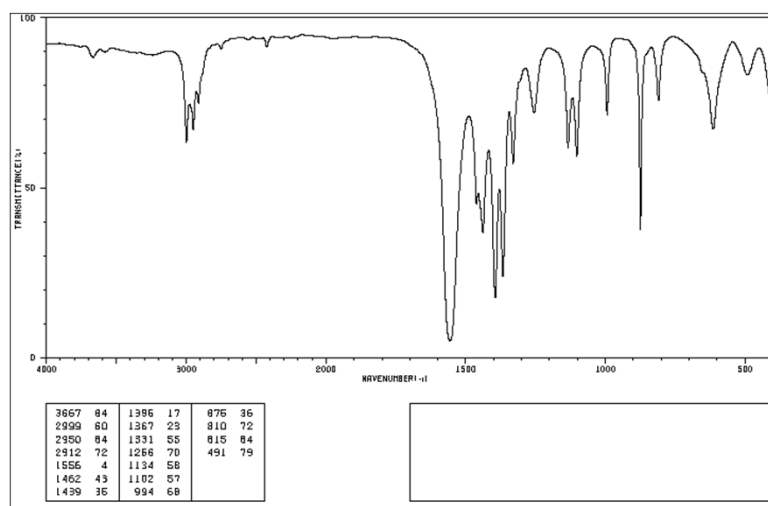
1661~1499 cm⁻¹

对称 N(=O)₂ 伸缩

1389~1259 cm⁻¹

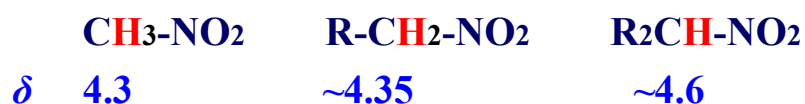
👉 见下页例 →

例：nitroethane 的 IR。



⑥ NMR:

☞ 对于脂肪族硝基化合物， α -质子的化学位移与该质子相连的 C 原子有关。



☞ 对于芳香族硝基化合物，硝基使苯环质子向低场区移动。

邻-质子: $\delta \sim 8.22$

间-质子: $\delta \sim 7.44$

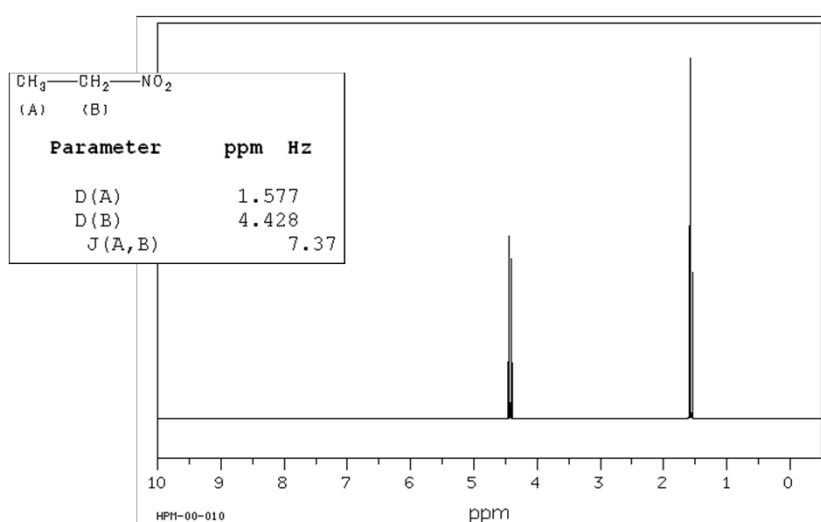
对-质子: $\delta \sim 7.60$

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

33

例: nitroethane 的 NMR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

34

13. 腈 (Carbonitriles)

属中性化合物，溶度分组一般在 MN 组。

注意：

☞ 纯的腈常有醛的香味，不纯的腈可能含有痕量的异腈而有异臭味。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

35

① 腈的化学检验：

常使其水解生成其它化合物，再进一步鉴定转化后的化合物。

如：

用无机酸或碱可以使腈水解为羧酸（盐）。

控制水解可以使腈变为相应酰胺。

腈与 Grignard 试剂反应再水解生成酮。

.....

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

36

② IR:

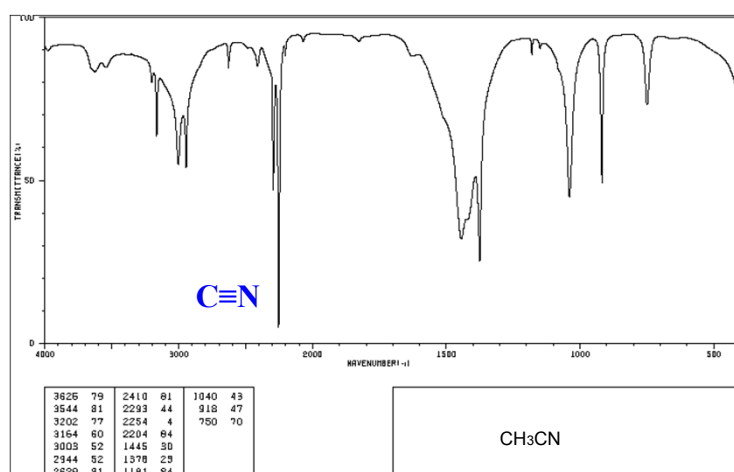
$C\equiv N$ 伸缩在 $2260\sim 2210\text{ cm}^{-1}$, 中强或弱吸收带。

★ 在此范围内只有少数可能基团, 如 $N=C=O$, 所以容易辨认。

见下页例




例: acetonitrile的IR。



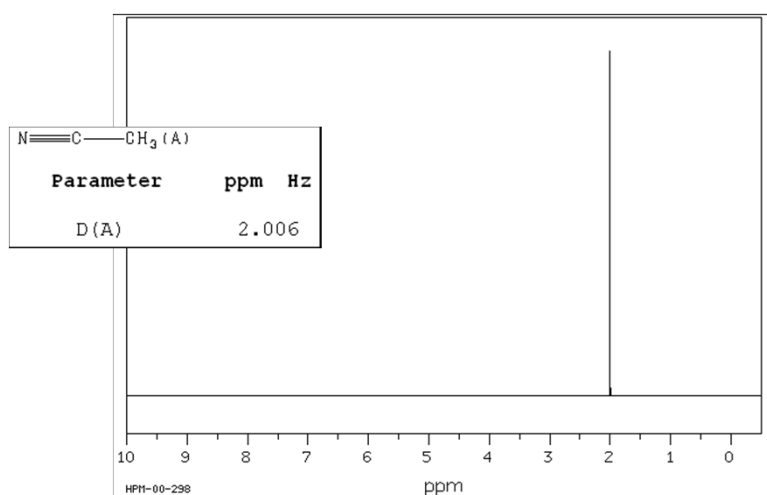
③ NMR:

与腈基相连的 C 上质子稍受去屏蔽作用。



见下页例 

例: acetonitrile 的 NMR。

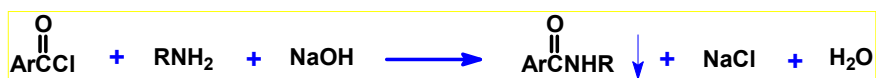


14. 胺 (Amines)

① 舒登-包曼 (Schotten-Baumann) 反应:

发生剧烈化学反应生成酰胺固体, 可通过重结晶提纯测定生成物熔点以及检验生成物。

反应通式:



具体实验: 在带磨口塞的小试瓶中加入2~3ml样品、10ml水和2ml 苯甲酰氯, 再加入10ml 20%NaOH溶液, 激烈振荡几分钟。加完后用石蕊试纸检验以确保碱性状态。

河北医科大学药学院

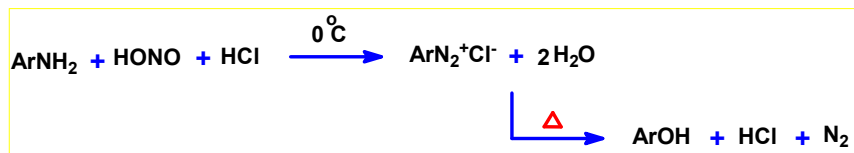
天然药物化学室 李力更 教授

41

② 亚硝酸试验~重氮化反应:

检验伯胺, 观察是否有气体放出。

反应通式:



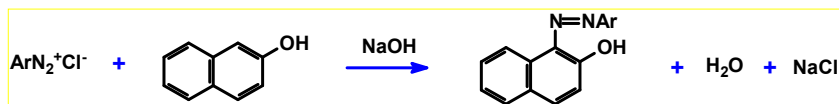
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

42

③ 亚硝酸试验~偶合反应:

反应通式:



注意:

☞ 芳香族伯胺的重氮盐与β-萘酚发生偶合反应，生成有色（黄~红）偶氮化合物。

☞ 脂肪族伯胺与亚硝酸反应放出N₂，不能发生偶合反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

43

④ 亚硝酸试验~生成N-亚硝基化合物:

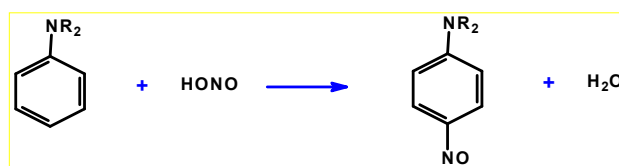
脂肪或芳香仲胺与亚硝酸的反应，生成黄色固体或油状沉淀。

脂肪叔胺与亚硝酸成盐。

反应通式:



★ 芳香叔胺与亚硝酸发生芳核上亲电取代反应。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

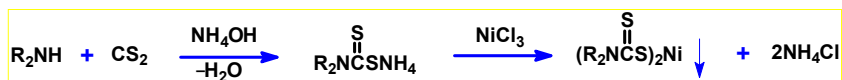
44

绿色片状结晶

⑤ 氯化镍/二硫化碳试验：

主要用来检验仲胺。

反应通式：



注意：

- ✎ 析出沉淀者为仲胺。伯、叔胺不反应。
- ✎ 如溶液仅为混浊不能判为正性结果，可能是样品中含少量仲胺所致。
- ✎ 商品叔胺中往往混有仲胺，有可能误判。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

45

⑥ 异腈试验：

主要用来鉴别脂肪或芳香伯胺。

反应通式：



现象：生成特殊臭味的异腈，很特征、灵敏。对脂肪/芳香伯胺均有效，但分子量大的伯胺形成的异腈蒸汽压太低，不易嗅出。



✎ 异腈奇臭且有毒，试验后要用 HCl (浓) 破坏掉，然后倒入水槽冲走。

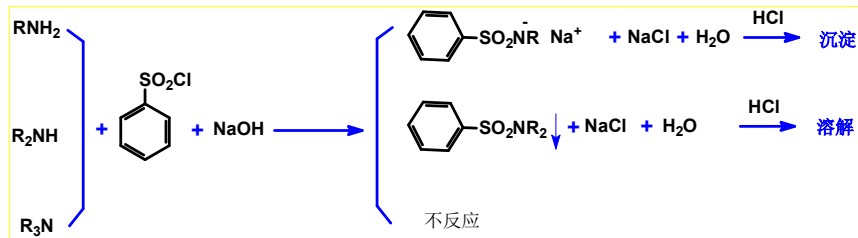
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

46

⑦ 兴斯堡 (Hinsberg) 试验:

反应通式:



★ 可用于胺类的分离、提纯，制备（将生成的苯磺酰胺在酸性条件下水解即可）。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

47

⑧ IR :

N-H的伸缩频率：形成H键者 $3300\sim3000\text{cm}^{-1}$
不形成H键者 $3550\sim3320\text{cm}^{-1}$

伯胺：经常可观察到两个N-H峰



仲胺：一般在 $3000\sim3300\text{cm}^{-1}$ 仅显示一个N-H吸收带。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

48

叔 胺： 无 N-H 吸收带。

**胺的盐酸盐： N-H 吸收带在 $3175\sim 2381\text{cm}^{-1}$
相当宽的区域。**

*** 注 意：**

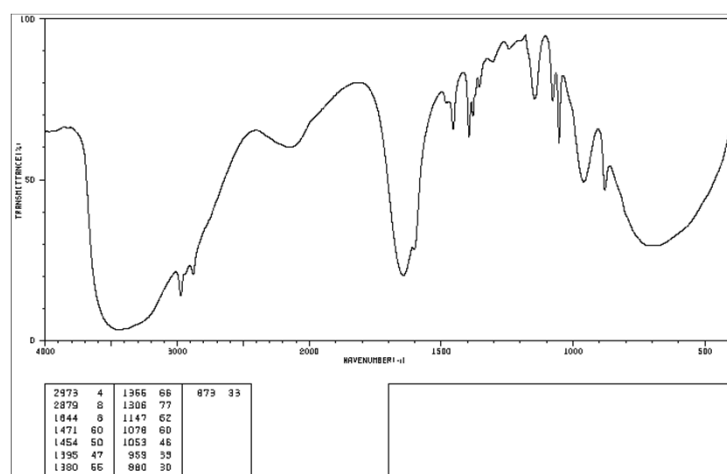
有时伯胺仅给出一个 N-H 吸收带，而仲胺在特殊情况下又给出两个吸 N-H 收带，因此判断胺的类型时应结合光谱与分类试验考虑，切忌简单化。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

49

例： ethylamine 的 IR。

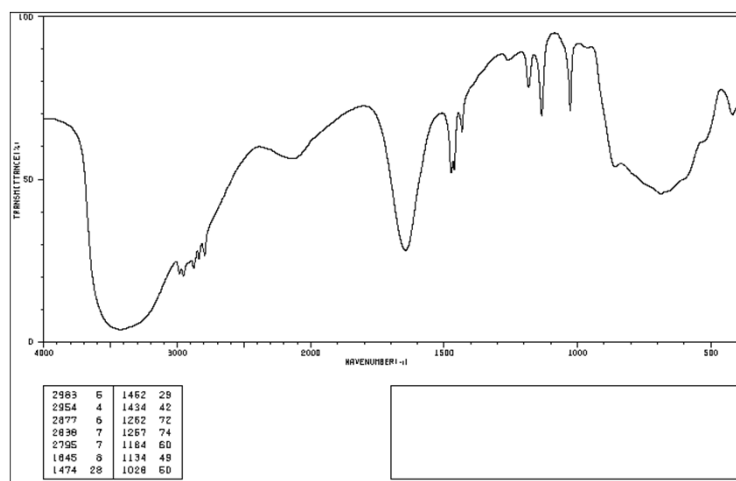


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

50

例：dimethylamine 的 IR。

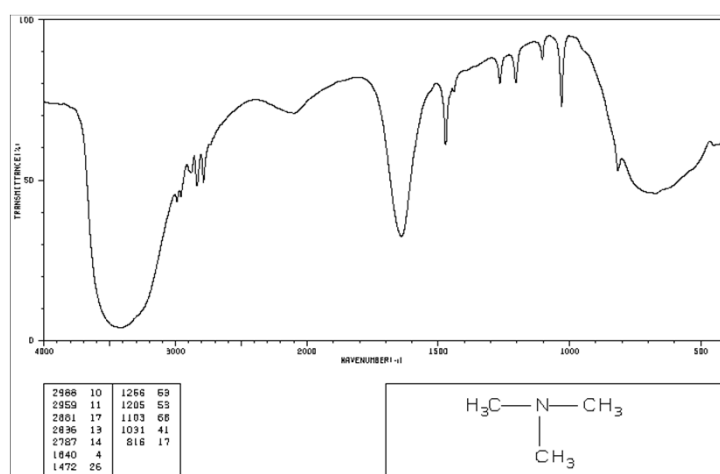


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

51

例：trimethylamine 的 IR。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

52

⑨ NMR:

由于N上质子迅速交换及N的四极矩（正四面体结构）的因素，伯、仲胺N上H在0.5~3.0ppm范围内表现为不裂分的宽峰。

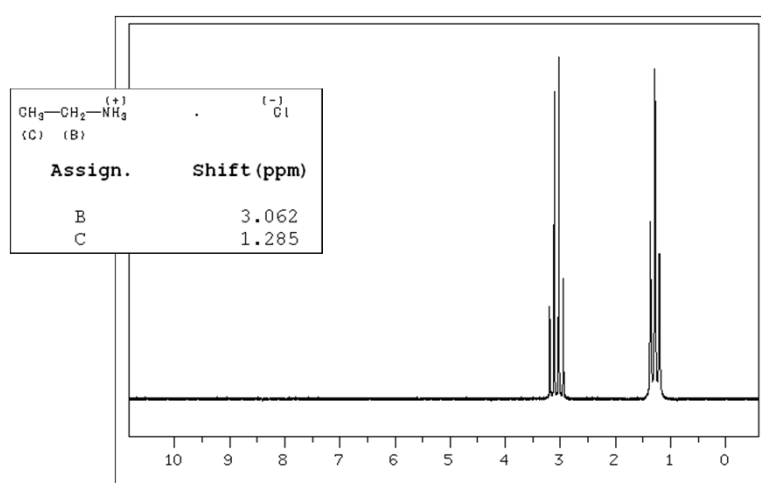
👉 如果用 Na-K 合金仔细干燥样品或把胺基转化为乙酰胺基（ $\text{CH}_3\text{CONH-}$ ），则质子的交换停止，可以观察到CH-NH偶合，C-H质子发生裂变（ $J=5\text{Hz}$ ），而N-H由于N的四极矩仍为宽单峰。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

53

例：ethylamine hydrochloride 的 IR。

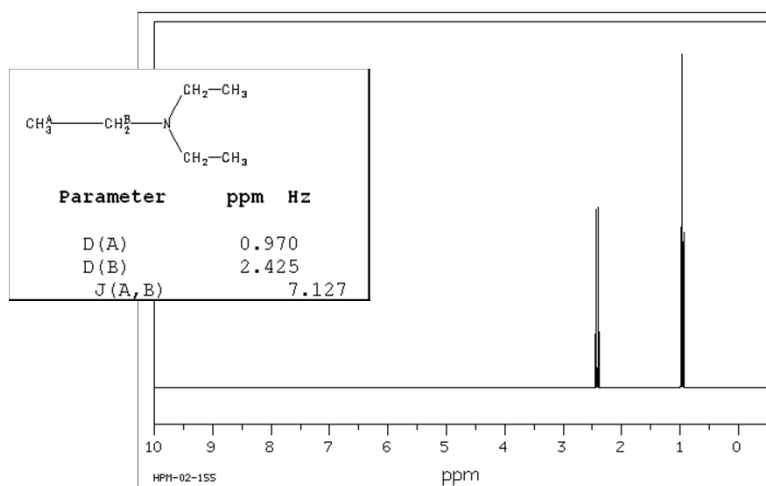


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

54

例：triethylamine 的 IR。



河北医科大学药学院

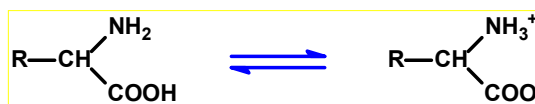
天然药物化学室 李力更 教授

55

15. 氨基酸 (Amino acids)

为两性化合物，其结构特点碱性的 NH_2 和酸性的 COOH 。

互变结构：



★ 官能团对物质的化学、物理性质有很重要的影响。

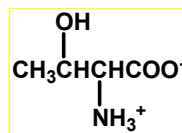
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

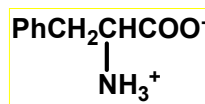
56

根据氨基酸的酸碱性以及分子的电性，可将其又分为以下四类：

a.亲水（电中）性的：带有极性官能团（羟基），水溶度颇大，如：苏氨酸。



苏氨酸



苯基丙氨酸

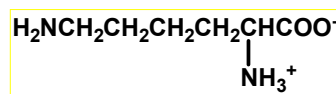
b.疏水性的：水溶性明显比上类小，属溶度A2（或B）组，如：苯基丙氨酸。

河北医科大学药学院

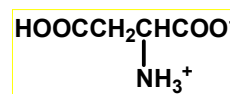
天然药物化学室 李力更 教授

57

c.正电荷（碱性）的：具有一定的碱性，含N官能团质子化，如：赖氨酸。



赖氨酸



冬氨酸

d.负电荷（酸）性的：分子中含有酸性基团，在细胞pH范围内该基团解离，如：冬氨酸。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

58

氨基酸的熔点或分解点与加热速度有关，因此根据此数据推测可能化合物时要放宽范围。

从天然产物或蛋白质水解时得到的 α -氨基酸具有光学活性（甘氨酸除外）且属于L-构型，所以它们的比旋光度可作为鉴定指标。



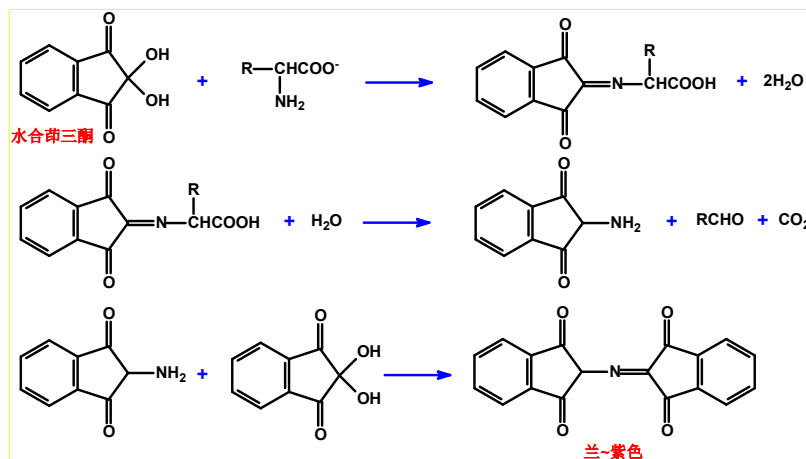
★ 具体数据可参阅有关文献手册，如：《Table for Identification of Organic Compounds》（Chemical Rubber CO. Cleveland, Ohio, USA）

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

59

① 水合茚三酮试验：



注： α -与 β -氨基酸给出兰紫色结果；其它颜色（黄、橙、红）为负结果。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

60

② IR :

主要显示 NH_2 、 COOH 各自的频带。

*** 注意:** NH_3^+ 变形与 CO_2^- 伸缩频带有重合；但在盐酸介质中将抑制羧基的解离，有助于它们红外吸收的分离。

NH_3^+ 伸缩:		3130~3030 cm^{-1}
NH_3^+ 摇摆:		1295~1090 cm^{-1}
NH_3^+ 变形:	反对称	1860~1600 cm^{-1}
NH_3^+ 变形:	对 称	1550~1588 cm^{-1}
CO_2^- 伸缩:		1600~1560 cm^{-1} , ~1470 cm^{-1}
C=O 伸缩 (盐酸中):		1700~1755 cm^{-1}

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

61

③ NMR: (略)



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

62

16. 含硫化合物 (Sulfur-containing compounds)

硫可以形成二价及高氧化态等多种有机物，主要类型及重要 IR 红外光谱数据如下。

硫醇 R-S-H S-H伸缩 2660~2550cm⁻¹ (弱)

硫醚 R-S-R C-S伸缩 极弱

硫酚 Ar-S-H S-H伸缩 2560~2550cm⁻¹ (弱)

二硫化物 R-S-S-R C-S, S-S 一般无用

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

63

亚砷 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ S=O 伸缩 1070~1030 cm⁻¹(强)

砷 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{R}$ S(=O)₂ 伸缩 反对称 1350~1300cm⁻¹ (强)
对 称 1160~1120cm⁻¹ (强)


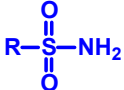
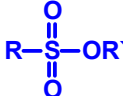
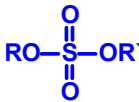
亚磺酸 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ O-H 伸缩 游离 ~3650 (强)
S=O 伸缩 ~1050 (强)

磺酸 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{OH}$ O-H 伸缩 3500~3100cm⁻¹ (中)
S=O 伸缩 反对称 1350~1342cm⁻¹ (强)
对 称 1165~1150cm⁻¹ (强)

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

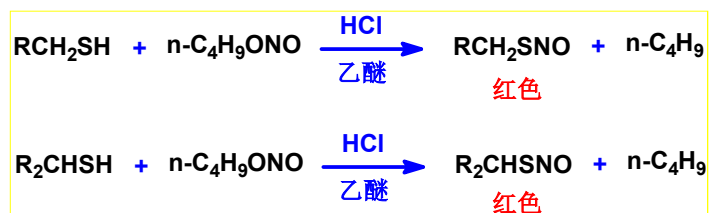
64

磺酰氯		S-O伸缩 700~610cm ⁻¹ (中) S=O伸缩 反对称1410~1380cm ⁻¹ (强) 对 称1204~1177cm ⁻¹ (强)
磺酰胺		S=O伸缩 反对称1370~1320cm ⁻¹ (强) 对 称1170~1140cm ⁻¹ (强)
磺酸酯		S=O伸缩 反对称~1375cm ⁻¹ (强) 对 称1195~1168cm ⁻¹ (强)
硫酸酯		S=O伸缩 反对称1415~1380cm ⁻¹ 对 称1200~1185cm ⁻¹

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授 65

① 硫醇 (Thio alcohols)、硫酚 (Phenylsulfhydrates)

A. 硫醇的亚硝化:



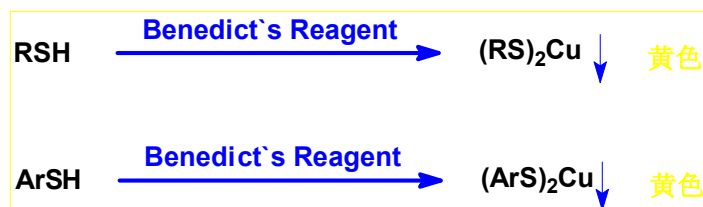
伯、仲醇在醚层显示红色反应。叔硫醇R₃C-SH、硫醚及二硫化物使醚层显绿到黄色。亚砷、砷、亚硫酸酯、硫酸酯均给出负结果。

注：亚硝酸及可能产生 NO⁺ 的其它试剂，如：N₂O₄、NOBr、NOCl均与硫醇发生此反应。也可用

亚硝酸乙酯代替亚硝酸正丁酯。

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授 66

B. 硫醇与硫酚与本尼迪试剂反应：



现象：硫醇或硫酚给出黄色沉淀，煮沸后聚集成滑润的黄色小球。叔硫醇、二硫化物仅给出兰色溶液。有几种含巯基的化合物，如巯基乙酸、巯基乙醇、硫代水杨酸等给出无色溶液。

巯基丙氨酸、双巯基丙氨酸（胱氨酸）等会产生黑色溶液CuS。二烷基砷、二芳基砷、磺酸酯等不与本尼迪试剂反应。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

67

C. IR:

S-H 的伸缩频带较弱， $2660\sim 2550\text{cm}^{-1}$ ，故只有足够浓度的样品才可观察到该吸收峰。

D. NMR:

巯基质子不发生迅速交换，可以显示与邻碳上质子的偶合（ $J=8\text{Hz}$ ），表现为多重的尖峰。但硫醇中的S-H质子信号常被脂肪C-H质子信号所掩盖。

	CH ₃ -SH	R-SH	Ar-SH	RCH ₃ -SH	R ₂ CH-SH
δ	2.1	1.2~1.6	2.8~3.6	~2.6	~3.5

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

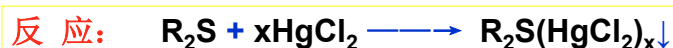
68

② 硫醚 (Thioethers)

IR 光谱鉴定硫醚不甚有效。

NMR 数据却是有用的。

A. 与饱和氯化汞乙醇溶液反应:



B. 被氧化成高价硫化物:



氧化剂:

V_2O_5 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 、 KmnO_4/HAc 、 $\text{NaIO}_4/\text{EtOH}$ 等。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

69

C. NMR:

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	2.05
$(\text{RCH}_2)_2\text{S}$	2.55
$(\text{R}_2\text{CH})_2\text{S}$	3.0
CH_3SPh	2.45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SR}$	1.25
$\text{R}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}$	~1.6
$\text{R}'_2\text{CHCH}_2\text{SR}$	~1.9

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

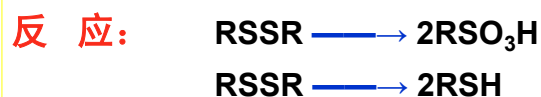
70

③ 二硫化物 (Bisulfides)

用化学方法直接鉴定二硫化物比较困难，
但可以用排除-SH基的方法提供旁证。

IR光谱对二硫化物鉴定也不甚有效，
NMR 数据有一定用处。

A. 双硫键被氧化或还原断裂：



*反应产物可用相应的分类反应检验。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

71

B. NMR:



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

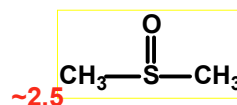
72

④ 亚砷 (Sulphoxides)

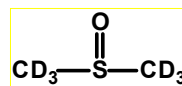
特别是低分子量的亚砷容易吸潮，结果使其 IR 谱中出现 O-H 吸收带。

在NMR测定中最常用的溶剂：

二甲亚砷 (DMSO)



全氘代二甲亚砷 (DMSO_d₆)



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

73

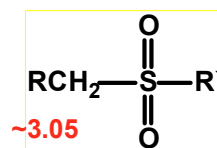
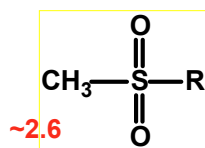
⑤ 砷 (Sulphones)

一般无色无味，化学惰性，这与硫醇、硫醚大不相同。

☞ 多用 IR 光谱中一对 S=O 吸收带检出砷。

☞ NMR 数据也有参考价值。

NMR:

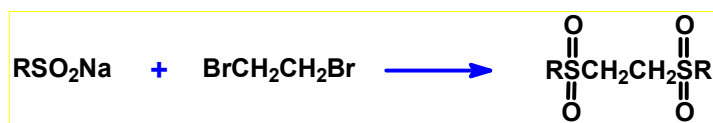
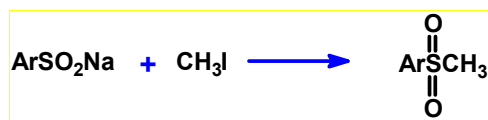


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

74

亚磺酸盐与卤代烷可生成砒，而不是磺酸酯：



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

77

⑦ 磺酸 (Sulfonic acids)

*磺酸易吸潮，所以解释光谱时要注意。

*磺酸的特点为强酸性，所以溶度分组一般属于S₂组，分子量较大的则属于A₁组。

*如果元素分析发现样品中含有 S，溶度分组属于 A₁ 或 S₂ 组，又显强酸性，则很可能是磺酸。



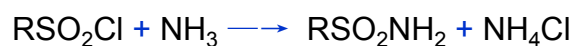
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

78

磺酸与它们的盐类可与五氧化磷反应制成酰氯，酰氯再氨解可制成磺酰胺。

反应示意：

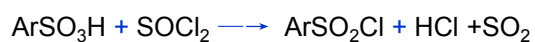


河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

79

异羟肟酸铁试验：



紫红色



👉 紫红色溶液+红棕色沉淀，表明样品为磺酸。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

80

六、制备衍生物




河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

81

未知物从几种可能化合物中最后确定一种，可以通过制备其适当的衍生物再进行鉴定分析衍生物的方法，为最后确定提供证据。

 如果能将未知物谱图与可能化合物标准谱图相对照比较，作出的判断可能会更可靠。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

82

★适当的衍生物应符合以下要求：

- a. 制备容易，反应迅速，提纯方便。衍生物的熔点最好在 50~250℃ 范围；
- b. 衍生物熔点至少与母体物熔点相差 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ ；
- c. 制备中没有重排及副反应，产率高；
- d. 可能化合物的同一类衍生物之间的熔点至少相差 5°C 以上。

★有关衍生物制备的文献很多，
可查相应文献。



👉 以下仅举几例介绍

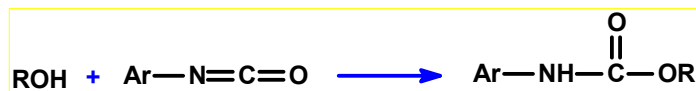


1. 醇衍生物的制备

① 醇与异氰酸苯酯或异氰酸- α -萘酯反应

生成取代的氨基甲酸酯，产物用石油醚或四氯化碳重结晶，测熔点比较。

反应示意：



河北医科大学药学院

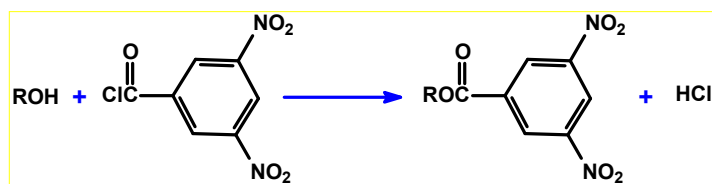
天然药物化学室 李力更 教授

85

② 醇与 3,5-二硝基苯甲酰氯反应

生成相应固体酯，产物用乙醇-水重结晶，测熔点比较。

反应示意：



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

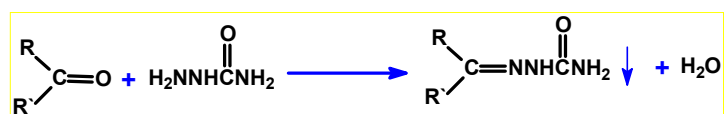
86


2. 醛和酮衍生物的制备

① 醛与酮

制成 2,4-二硝基苯肼的衍生物，或与氨基脲反应制成固体缩氨基脲衍生物。

反应示意：



 所有醛、酮的缩氨基脲都是固体，甚至有些不用重结晶即可以直接得到纯品。

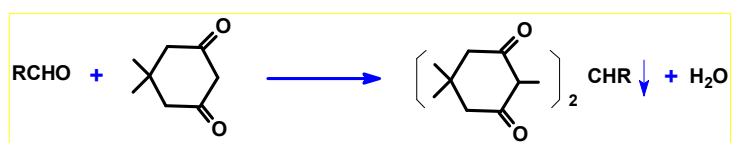
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

87

② 醛与双甲酮反应制成固体衍生物

反应示意：



5,5-二甲基环己-
1,3-二酮

固体衍生物



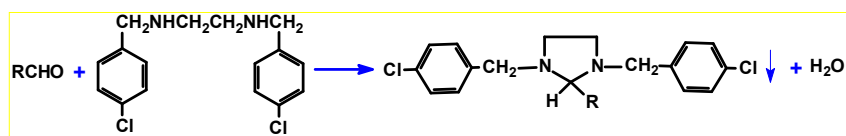
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

88

③ 醛与1,2-双(对-氯苄胺基)乙烷反应

反应示意:



固体衍生物



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

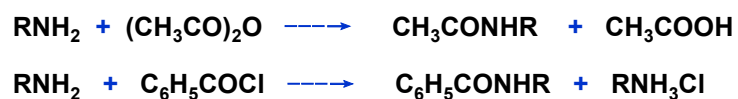
89

3. 伯（仲）胺衍生物的制备

① 制成相应的乙酰胺或苯甲酰胺

几乎所有的伯、仲胺的此类衍生物均已知。

反应示意:



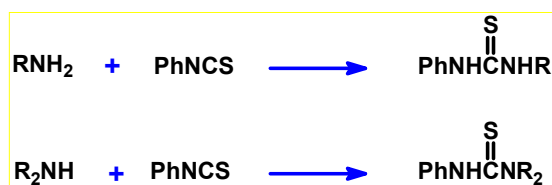
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

90

② 低分子量、水溶性的胺制成取代硫脲衍生物

反应示意：



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

91

4. 芳烃衍生物的制备

① 芳烃可制成硝基物，对于多烷基苯还可以进行下一步还原、酰化

反应示意：



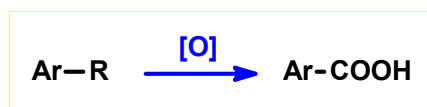
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

92

② 仅有一个侧链的芳烃可氧化成相应酸

反应示意：



👉 有两个侧链的芳烃，也推荐氧化成邻苯二甲酸。

5. 有关衍生物表

★ 在实际工作中可以查阅有关工具书及文献。

如：

Handbook of Tables for Organic Compounds
3rd. ed. CRC Press, Inc, 1967

👉 衍生物表按化合物的类型，分别按沸点、熔点次序排列，查找十分方便。

七、系统分析法的灵活应用举例

(习题)



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

95

课堂练习题：

一个A1组化合物，能使冷的高锰酸钾稀溶液褪色，可能具有什么结构？

一个S1组化合物，能与乙酰氯反应，并能与次碘酸钠反应得黄色沉淀，可能具有什么结构？



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

96

课堂练习题：

一个化合物溶于水，灼烧试验后有残渣，残渣加水后显碱性，可能具有什么结构？

一个碱性化合物，MS ($m/e121$, M^+)，经猛烈氧化后变为酸 ($m/e122$, M^+)，可能具有什么结构？



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

97

课堂练习题：

一个仅含碳、氢、氧的化合物与乙酰氯反应，但不与苯肼反应；该化合物用高碘酸钾氧化后，得到的产物与苯肼反应但又不与乙酰氯反应。

该化合物可能具有什么结构？



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

98



