

没有理论上的总结和提高，  
几乎所有的研究工作都是低水平  
上的模仿或简单的重复。



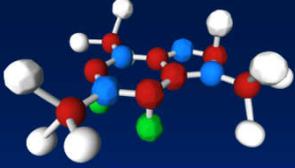
**有机分析**

河北医科大学药学院 李力更  
天然药物化学教研室

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授

2

The slide features a dark blue background. At the top left is a ball-and-stick molecular model. At the top right is a cartoon illustration of a scientist in a lab coat working in a laboratory. The title '有机分析' is written in large yellow characters. Below the title, the author's name and affiliation are listed in red and white. At the bottom, there is a decorative border with silhouettes of birds and a small cyan rectangle containing the page number '2'.



# Organic Analysis

Li Ligeng

Department of Medicinal Natural Product Chemistry  
College of Pharmaceutical Science  
Hebei Medical University

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授 3



主讲：李力更 教授

河北医科大学药学院  
天然药物化学教研室

Department of Medicinal Natural Product Chemistry  
College of Pharmaceutical Science  
Hebei Medical University

河北医科大学药学院 天然药物化学室 李力更 教授 4



## 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\* (略)
- 第六章 有机混合物的分离\* (略)
- 第七章 有机化学文献简介

# 第一章 绪 论

## Introduction



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

7

## 一、有机分析研究的主要内容



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

8

## 有机分析 (organic analysis)

是研究有机化合物的分离、提纯、鉴定、确定结构、含量测定等方面内容的一门学科。



自1904年发展以来，现已具有一套完整的理论及实验体系。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

9

### 有机分析主要应用于：

有机合成  
天然有机化学  
医药学  
分子生物学  
石油化工  
环境科学  
材料科学  
国防科学

.....



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授



**有机分析**无论从基础研究、开发方面，或是从生产控制方面，其所起的作用是毋庸置疑的。

★ 已成为各综合性大学化学专业、医学院校药学专业和工科大学化工有关专业必修的专业课。



## 大致发展历史

- 👉 19世纪初主要通过简单的化学反应来对比一下化合物的共同点和不同点。
- 👉 19世纪30年代建立碳、氢定量分析法。
- 👉 19世纪90年代建立氮的定量分析法。
- 👉 19世纪末有机化合物中各种元素的常量分析法基本齐全。
- 👉 20世纪20年代建立有机微量定量分析法。
- 👉 20世纪70年代出现自动化分析仪器。

1923年，奥地利科学家 F. Pregl  
荣获本年度诺贝尔化学奖。



**Fritz Pregl**  
(1869 -1930)  
(Austria, Graz University)

*For his invention of the method of micro-analysis of organic substances.*

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

13

A vertical stack of four decorative icons: a clock, a clock, a stack of books, and a stack of books.

通过本课程的学习，要求  
学习者掌握有机化合物的系统  
鉴定及定量分析的基本原理、  
方法和技能，并具有一定解决  
实际问题的能力。

A cartoon illustration of a scientist in a white lab coat and glasses, standing next to a chalkboard.An illustration of laboratory glassware, including a beaker and a flask.A stylized green icon of a chemical flask or beaker.An illustration of a stack of three books with a pen resting on top.

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

14

目前，我校此课程主要为药学院药学专业本科生开设。

要求学生必须具备较高水平的**基础有机化学**和**基础波谱学**知识。

从实际现状考虑，主要讲述有机分析中的系统鉴定法部分，实验部分暂缓开设。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授



15



## 学习方法及要求

- 👉 复习有关**基础有机化学**和**波谱学**知识。
- 👉 课上认真听讲、记笔记。
- 👉 课下多看有关参考书，多做习题。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

16

## 二、学习有机分析的目的和意义



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

17

### (一) 有机分析是检验和控制工业原料 和产品质量的有效方法



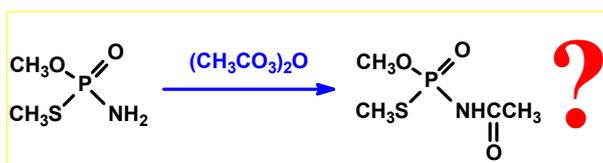
河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

18

## (二) 有机分析是进行科研工作的重要手段

**例：**甲胺磷为农药，可杀螟虫、粘虫等，但对人的毒性也很大。若考虑将基团-NH<sub>2</sub>换掉，有可能对人的毒性较小。



要进行各种定性、定量、波谱分析等试验来确证产物。

此化合物由南开大学首次合成。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

19

## (三) 有机分析是研究天然产物的有力工具

**例：**吗啡（morphine, mp254~256℃）存在于鸦片中，是最早（1805年）取得的一个生物碱，于1952年确定了它的结构式，并由全合成所证实。吗啡族中其它两个重要成员为可待因（codeine, mp155℃）及蒂巴因（thebaine, mp176℃）。

morphine	R=R'=H	△7(8)
codeine	R=CH <sub>3</sub> R'=H	△7(8)
thebaine	R=R'=CH <sub>3</sub>	△6(7),8(14)
heroin	R=R'=CH <sub>3</sub> CO	△7(8)



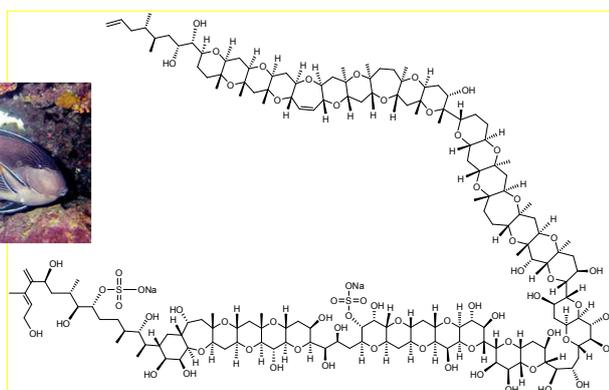
\*海洛因（heroin, mp171~172℃）是吗啡经乙酸酐处理后生成的二乙酸酯，毒品。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

20

**例：** 1992 年完成刺尾鱼毒素（maitotoxin）的结构鉴定。



 将现代结构鉴定技术推上一个崭新高度。

河北医科大学药学院

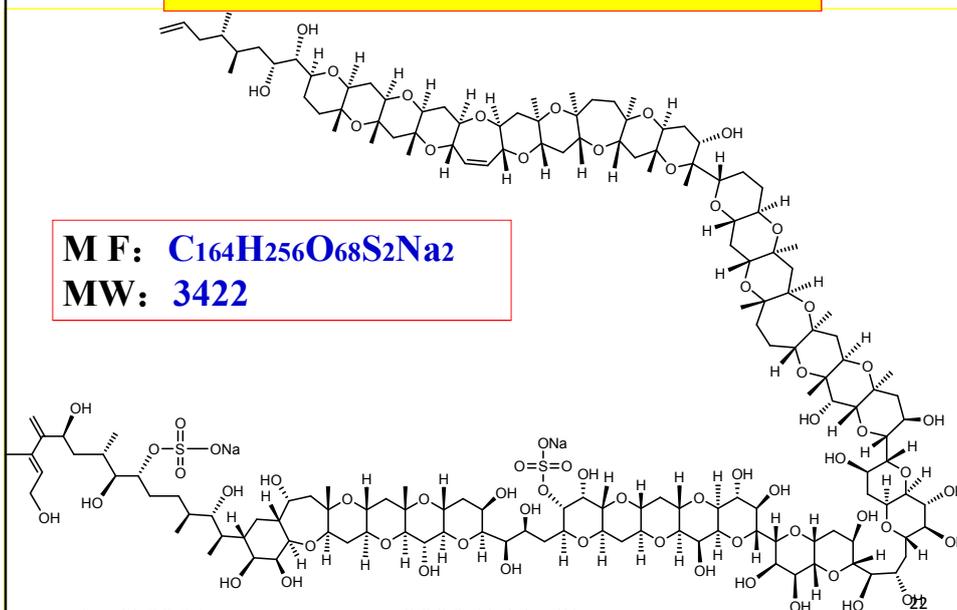
天然药物化学室 李力更 教授

21

### The chemical structure of maitotoxin

**M F:** C<sub>164</sub>H<sub>256</sub>O<sub>68</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>

**MW:** 3422



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

#### (四) 药物研发离不开有机分析

无论西药还是中药，不论寻觅天然药物还是开发化学全合成药物，其有效成分绝大部分为有机化合物。



 要求药物研究者对于有机分析方面的知识和水平具有相当高的标准。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

23

### 三、有机分析的一般程序

#### —— 有机化合物系统鉴定法



河北医科大学药学院

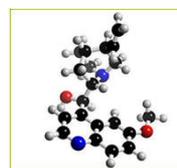
天然药物化学室 李力更 教授

24

所谓**系统鉴定法**，即“**叠符原则**”：

当被鉴定的“**未知**”化合物的一切物理性质和化学性质都与某“**已知**”物相同时，即可断定它们为相同的化合物。

★ 实际上只要两个化合物在某些关键性质上相同就可认定其为同一化合物。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

25

对于“**未知化合物**”有两个含义：

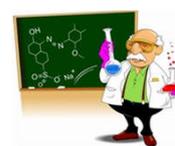
👉 文献未见报道，属分析者首次发现。

👉 文献已有报道，但对分析者是属“未知”。

**理论依据：**

物质内部的化学结构决定其外部的物理、化学性质。

换言之，物质的外部性质反映了其内部的化学结构。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

26

## 有机化合物系统鉴定法 主要包括以下具体步骤

### 1. 初步检验

样品的物态、晶型、颜色、气味、灼烧试验等。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

27

### 2. 物理常数测定

熔点

沸点

比重

折光率

比旋光度

分子量

.....



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

288

### 3. 元素定性分析

主要检定样品中是否含有氮、硫、卤素、磷、砷等杂元素。



若在灼烧试验中留有残渣，应再检定其中的金属元素。

### 4. 溶度试验

分别样品在7种溶剂（水、乙醚、5%氢氧化钠、5%碳酸氢钠、5%盐酸、冷浓硫酸、85%磷酸）中是否溶解。

溶度试验结果与元素分析结果配合使用，可缩小寻找未知物的类别范围。

可进一步试验样品在有机溶剂中溶解情况，这对光谱分析、色谱分析、重结晶等优选溶剂有重要价值。

## 5. 官能团检验

通过实验检验样品含有哪些官能团，这对样品的分类和进行下一步工作非常重要。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

31

## 6. 仪器分析

主要进行如：紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱、X-衍射、圆二色散、旋光谱分析等。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

322

## 7. 查阅文献

以上各步工作基本完成后，未知物的可能性已限于少数化合物，此时可根据已知信息查阅并对照有关文献找出可能的化合物。

如：熔点或沸点相近的化合物？  
含有相同元素的化合物？ 红外光谱相一致的化合物？ 等。



 若查文献找不到对照化合物（如：工作未做完全、文献记录不全或可能为新的化合物等），则应进一步做衍生物制备及分析、元素及官能团定量分析等，最终推断未知样品的结构和性质。



## 8. 衍生物制备

通过制备及分析衍生物，来确定未知物的结构。



## 9. 元素及官能团定量分析

对有机物的结构确定有重要意义，结合分子量可确定其分子式。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

3535

## 特别注意

以上分析工作基本上是在建立在纯净化合物基础上的。



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

## 四、化学试剂分级



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

37

中文	缩写	英文
优级纯试剂	GR	Guaranteed reagent
分析纯试剂	AR	Analytical reagent
化学纯试剂	CP	Chemical pure
实验试剂	LR	Laboratory reagent
超纯试剂	UP	Ultra pure
生化试剂	BC	Biochemical
光谱纯	SP	Spectrum pure
气相色谱	GC	Gas chromatography
指示剂	Ind	Indicator
层析用	FCP	For chromatograph purpose
工业用	Tech	Technical grade

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

## 还有一些特殊用途试剂：

中文	缩写
特纯	EP
分析用	PA
合成	FS
基准	PT
生物试剂	BR



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

## 五、分析实例



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

40

## 举例：未知物鉴定报告

■ 未知物编号：001      日期：1984年05月10日  
报告人：XXX

### 1. 初步检验：

- a. 物态：液体
- b. 颜色：无
- c. 气味：醇类香
- d. 灼烧试验：可燃，兰色火焰，无残渣
- e. 薄层色谱：未做
- f. 气相色谱：GDX-401柱，单峰

### 2. 物理常数：

- a. 熔点：未做
- b. 比重：0.812(20℃)
- c. 沸点：观测值114~117℃，  
校正值115~118℃
- d. 折光： $n_{20}^D = 1.3988$

**3. 元素分析:**

F(-); Cl(-); Br(-); I(-); N(-); S(-); 金属(-)

**4. 溶度试验:**

水(+); 乙醚(+); 组别: S1

\*其水溶液对石蕊及酚酞均不变色

**5. 分子量测定: (未做)**

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

43

**6. 初步分类试验:**

反应试剂	现象	推论
2,4-二硝基苯肼	无沉淀	无羰基
乙酰氯	反应-发热-水果香	有羟基
硝酸铈	红色	有羟基
卢卡斯试剂	溶于试剂-无油层	可能为伯醇

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

44

## 7. 波谱分析:

波谱类型(溶剂)	特征(重要)峰	推论
红外( $\text{CCl}_4$ )	3600, 3300 $\text{cm}^{-1}$ 1025 $\text{cm}^{-1}$ (宽)	—O-H —C—O—
核磁( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta=0.95$ , 3H, t	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$
	1.25~1.90, 4H, m	脂肪烃
	2.15, 1H, s	—OH
	3.65, 2H, t	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

45

## 8. 检索文献:

可能化合物	沸点( $^{\circ}\text{C}$ )	进一步试验建议
异丁醇	108	
3-甲基-2-丁醇	113	碘仿试验应(+)
3-戊醇	116	
正丁醇	117	
2-戊醇	119	碘仿试验应(+)
3,3-二甲基-2-丁醇	120	碘仿试验应(+)

未知物碘仿试验为(-)。

**推论:** 未知物不含 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{—}$ 结构。

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

46

## 9. 文献查阅可能化合物:

有用的衍生物及其熔点性质等 (文献值)

名称	3,5-二硝基 苯甲酸酯(°C)	$\alpha$ -萘氨基甲 酸酯(°C)	p-苯氨基 甲酸酯(°C)	比重
正丁醇	64	71	61	0.810
异丁醇	86	104	86	0.805
3-戊醇	97	71	49	0.820

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

47

## 10. 制备衍生物:

衍生物名称	熔点测定值(°C)
3,5-二硝基苯甲酸酯	62~63
$\alpha$ -萘氨基甲酸酯	68~69
p-苯氨基甲酸酯	57~59

## 11. 结论:

综合以上信息, 确定此化合物为: **正丁醇**

By: Huntressand Mulliken

《Identification of Pure Organic Compound》 Order I.

河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

48

## 五、有关参考文献



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

49

### 1. 《有机化合物系统鉴定法—实验室手册》

(美) R. L. Shriner 等著

丁新腾 等译

### 2. 《有机化合物系统鉴定手册》

(美) R. L. Shriner 等著

张书圣 等译



河北医科大学药学院

天然药物化学室 李力更 教授

50

3. 《有机化合物系统鉴定法》 余仲健
4. 《半微量有机分析》 陈耀祖
5. 《有机分析》 高等教育出版社 陈耀祖



## 课下作业：

写出“有机化合物系统鉴定法”中主要工作步骤。



★ 下次上课时交上。

