



GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校专业教材 •

[高校教材]

香料分析

李 琼 主编

THE SPICE ANALYSIS



中国轻工业出版社

高等学校专业教材

香料分析

主 编 李 琼

副主编 张 健

编 者 蔡宝国 武晓剑

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

香料分析/李琰主编. —北京: 中国轻工业出版社,
2007. 9

高等学校专业教材

ISBN 978 - 7 - 5019 - 6019 - 4

I. 香… II. 李… III. 香料 - 分析 - 高等学校 -
教材 IV. TQ651

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 090055 号

责任编辑: 涂润林

策划编辑: 姚怀芝

责任终审: 滕炎福

封面设计: 武 佳

版式设计: 马金路

责任校对: 李 靖

责任监印: 胡 兵 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 河北省高碑店市鑫昊印刷有限责任公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2007 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 12.5

字 数: 277 千字

书 号: ISBN 978 - 7 - 5019 - 6019 - 4/TQ · 288

定 价: 25.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010 - 65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010 - 85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

61357J4X101ZBW

前 言

香料分析课程在香料香精学科以及相关化学研究中起着重要作用。随着自然科学的进步,紫外光谱、红外光谱、气相色谱、液相色谱、质谱、核磁共振和碳谱,以及化学分析鉴定已成为化学工作者常用的分析工具。因此,掌握这门课程对调香工作者具有非常重要的作用。

本书是在十多年的教学实践和参考部分有机化合物结构和分析教材的基础上编写而成的。全书共分八章,前三章分别讲述香料物理性质测定、官能团定性及定量分析的基本原理和实验方法,内容侧重有机化合物物理性质鉴定。从第四章开始,每一章介绍一类分析方法的基本原理、应用。其中侧重气相色谱、气相色谱-质谱的介绍。也讲述了香料香精行业中其他常用到的各种分析方法、仪器的原理以及使用中的实用知识。在编写时我们遵循以下原则:

(1) 尽量避开复杂的推导,以适应本科阶段教学。

(2) 多数选用典型化合物的谱图,增加学生对各种图谱、化合物的认识,提高识别谱图的能力。

(3) 以应用为中心,不脱离理论与实际的结合。

本书第一、二、三、七章由张健编写,第六章由蔡宝国编写,第四、五、八章由李琼、武晓剑编写,实验部分由李琼、武晓剑、张健和蔡宝国编写。在编写过程中得到学院领导、顾梓培先生的大力支持。上海应用技术学院多位老师以及香料研究所林燕对本稿仔细审阅后,也提出了许多修改意见,余洁晓为本书编排及打印做了许多工作,在此特向他们表示衷心的感谢。

本书可作为化学、化工和轻化工程学科有关专业本科生教材,对从事相关专业的科研人员、工程技术人员亦有一定的参考价值。

由于我们水平所限,而且编写工作完全是在业余时间进行,时间仓促,书中错误难免,恳请读者指正。

编 者
上海应用技术学院

目 录

第一章 香料的初步检验和物理性质测定	1
第一节 初步检验	1
第二节 相对密度的测定	1
第三节 熔点的测定	2
第四节 沸点的测定	4
第五节 凝固点的测定	4
第六节 溶解度的测定	5
第七节 旋光度的测定	5
习题	6
第二章 官能团定性分析	7
第一节 烃类的检验	7
第二节 羟基化合物的检验	12
第三节 醚类的检验	14
第四节 羰基化合物的检验	15
第五节 羧酸及其衍生物的检验	17
第六节 硝基化合物的检验	18
习题	19
第三章 官能团定量分析	22
第一节 概述	22
第二节 不饱和化合物的测定	23
第三节 羟基化合物的测定	24
第四节 羰基化合物的测定	29
第五节 羧酸及其衍生物的测定	33
习题	36
第四章 紫外光谱法	38
第一节 紫外吸收光谱的形成	38
第二节 朗伯 - 比耳定律 (Lambert - Beer)	40
第三节 紫外分光光度计	42
第四节 有机化合物的紫外光谱	43
习题	48
第五章 红外光谱法	49
第一节 概述	49
第二节 基本原理	49

第三节 红外光谱仪	53
第四节 试样的处理与制备	54
第五节 常见有机官能团的红外特征吸收	56
第六节 各类有机化合物的红外吸收光谱	59
第七节 红外光谱解析及应用	83
习题	89
第六章 气相色谱法	92
第一节 概述	92
第二节 色谱分离原理	94
第三节 常用术语及气相色谱图	95
第四节 色谱法基本理论	99
第五节 分离度	101
第六节 色谱定性和定量分析	104
第七节 气相色谱仪器	109
第八节 气相色谱固定相	115
第九节 气相色谱条件的选择	119
习题	123
第七章 高效液相色谱法	125
第一节 高效液相色谱法概述	125
第二节 高效液相色谱仪	127
第三节 高效液相色谱的类型及选择	133
第四节 高效液相色谱固定相	136
第五节 高效液相色谱流动相	138
第六节 高效液相色谱的应用	141
习题	144
第八章 气相色谱 - 质谱联用	145
第一节 概述	145
第二节 气相色谱 - 质谱联用仪	146
第三节 色谱柱	149
第四节 质谱图及其解析	151
第五节 分析方法的建立	160
第六节 日常维护	164
第七节 应用实例	165
习题	171
实验	173
参考文献	193

第一章 香料的初步检验和物理性质测定

第一节 初步检验

一、物理状态

要观察未知物是液体还是固体,物相与熔融性和挥发性有关,又关系到实验方法的选择。如固体物质测其熔点很重要,而液体样品则常需要测其沸点和相对密度等。

二、颜色

某些液体和固体有着固有的颜色,因为分子中有发色基团。许多硝基化合物、醌类、偶氮化合物都有颜色,如果未知物是一种稳定、无色的液体或白色晶状固体,这一重要信息便排除了发色基团的存在,也排除了许多能通过氧化而成为发色基团的结构的存在。

三、气味

许多香料有其特征气味,如果熟悉一般香料化合物的气味,与未知物的气味作比较便能进行初步判断。醇类的气味与酯类不同;酚类气味与胺类不同;醛的气味与酮不同;苯甲醛、硝基苯和苯腈都有苦杏仁油气味。丁香酚、香豆素、香草醛、水杨酸甲酯以及醋酸异戊酯等都有特征性气味。在香料、调香课中有专门闻香训练,在此不再列举。

第二节 相对密度的测定

一、定义

物体的相对密度是指在给定条件下某一物体的密度与另一参考物体的密度之比。旧称比重,比重是指该物体的质量与 4℃ 或其他特定温度 T_2 (℃) 时等体积水的质量之比。相对密度表示方法为: $d_4^{T_1}$ 或 $d_{T_1}^{T_2}$ 。其中 T_1 表示水温, T_2 表示物体的温度。

$$d_{T_1}^{T_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad (1-1)$$

式中 m_1 ——水的质量;

m_2 ——物体的质量。

各国药典和各种芳香油的检验对温度规定各不相同。如有 15℃/15℃、20℃/20℃ 或 25℃/25℃,原轻工业部部颁标准香料试验方法规定为 25℃/25℃。某些芳香油在上述温度下不是液体,则可提高温度,如玫瑰油用 30℃/15℃ 或 30℃/20℃ 等。如测定温度与规定温度相差 10℃ 以上,不宜在室温测定,一般芳香油每差 1℃ 的校正值,即校正系数

为 0.00067 ~ 0.00084, 一般单体香料的校正系数在 0.00067 ~ 0.00114。若实测温度高于规定温度, 则应加上校正系数乘温差; 低于规定温度, 则减去。校正系数可查阅有关标准表。

二、相对密度的测定

相对密度的测定见实验一。

相对密度是芳香油检验的重要项目之一, 对于纯度的评定具有一定作用。芳香油相对密度常为 0.692 ~ 1.188 (15℃), 一般药典规定为 0.842 ~ 1.182 (25℃)。

纯净单体香料的相对密度与分子组成, 分子形状和分子间相互作用力有关, 一般有如下规律。

(1) 物质的相对分子质量越大, 相对密度越大。

(2) 分子中引入形成氢键官能团后相对密度增大, 当碳原子数相同时, 相对密度大小的次序是: $\text{RCOOH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{RNH}_2 > \text{ROR} > \text{RH}$

(3) 在不饱和烃类中, 相同碳原子数的炔烃相对密度大于烯烃; 在烯烃中, 双键越向链中央集中, 相对密度越大。

第三节 熔点的测定

一、熔 点

物质的熔点是在一定压力下该物质的固液两相蒸气压相等时的温度, 也就是固相与液相共存时的温度。

固态物质(晶体)在一定压力下, 加热到近熔点时, 固液两相之间的变化非常灵敏, 由开始熔融到全部熔融, 温度变化一般不超过 1.0℃。含有杂质的物质的熔点较纯物质的低, 而且熔融过程中温度的变化也较大, 这一特征可作为鉴别物质纯度的一种依据。

二、测 定 方 法

1. 样品的装入

取少许待测熔点的干燥样品(约 0.1g), 置于干净的表面皿上, 用玻璃棒将它研成粉末。取一根长约 6cm, 内径约 2.1mm 的毛细管(一端封闭), 将其开口端向下插入粉末中, 然后把毛细管开口端向上, 轻轻在桌面上敲击; 或取一支内径 0.8cm, 长为 40cm 的两端开口玻璃管, 将毛细管封闭端向下使其在玻璃管中下落, 毛细管底部碰着桌上即上下弹跳, 可使晶体粉末落至底部而不粘附在内壁上。如此反复几次, 至管内装有样品 2 ~ 3mm 为止, 试样不可过多, 否则熔点范围增大或熔点偏高。

2. 熔点的测定过程

将提勒管(Thiele 管, 又称 b 型管)垂直夹在铁架上, 在管口配有缺口的单孔软木塞; 插入已校正过的温度计, 温度计的刻度应面向软木塞口, 调节温度计的水银球位置使其在提勒管上下两叉管口之间(图 1-1), 取出软木塞及温度计, 小心加入浓硫酸(或其他加热介质), 至高度超过上叉管口即可。把装好样品的毛细管借少许介质粘附于温度计下端

(或用橡皮圈把毛细管固定在温度计上,但橡皮圈不能浸在浓硫酸内),然后将温度计缓缓地插入提勒管中。

在提勒管的弯曲支管底部缓缓加热,开始时升温速度可较快,约每分钟上升 5°C ,到距离熔点 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 时,调整火焰使每分钟上升 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ (可垫以石棉网,必要时可将火源移开一下),越接近熔点,升温速度越慢。控制好升温速度是测准熔点的关键。

记录样品开始低陷并有液相产生(初熔)时的温度计读数和固体完全消失(全熔)时的温度计读数。

待浓硫酸冷却至熔点以下 30°C 左右,另取一根已装好样品的毛细管,重复以上操作,并取平均值。

每次熔点测毕,将温度计取出(注意切勿将浓硫酸滴溅在实验桌或衣物上),待其冷却后,用滤纸碎片擦去附着于表面的硫酸,再用水冲洗之。待提勒管中浓硫酸冷却后,倒入回收瓶(用硅油代替浓硫酸作加热介质时操作较为安全)。

以快速升温的办法预测一下熔点,往往可以节约时间。测得近似熔点值后,即可进行第二次测定,其测法是快速地提高温度直至达到距近似值 5°C 以下,然后再缓慢加热。每次测定熔点务必使用化合物的新鲜样品。

除提勒管式熔点仪(图1-1)外,也可用测定熔点的简易装置(图1-2)。

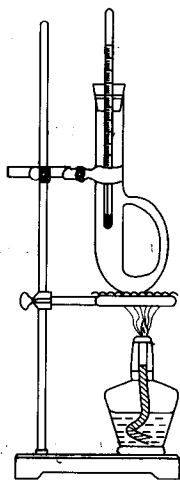


图 1-1 提勒管熔点仪

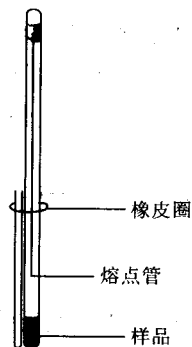


图 1-2 熔点管

三、熔点与分子结构的关系

1. 分子间作用力对熔点的影响

分子与分子间的吸引力通常叫范德华力,它是决定物质熔点、沸点和溶解度等物理性质的主要因素。固体的熔化过程就是供给足够的热能,部分地克服范德华力的过程。分子间范德华引力大,熔点就高。分子间氢键的存在,使熔点和沸点都比没有氢键的同类化合物高。

2. 分子大小和形状对熔点的影响

分子的对称性越高,熔点也越高。在顺反异构体中,反式异构体的熔点高。同系物中各化合物的熔点随着分子量的增加、分子体积的增大而升高。

第四节 沸点的测定

一、沸 点

液体受热时其蒸气压升高,当液体蒸气压与标准大气压相等时的温度称为液体的沸点。

纯单体的香料具有一固定沸点。对精油来说组分复杂,不像纯物质有一个固定沸点,但大都都有一个比较固定的沸程(或馏程),即在一定范围内,能馏出大部分或一定百分率的油样。

二、测 定 过 程

苯甲醛沸点的测定见实验四。

三、沸点与分子结构的关系

- (1) 在同系物中,沸点随相对分子质量的增大而升高。
- (2) 在饱和烃中,某个氢被另一个原子或基团取代,导致沸点升高,因此,卤代烃、醇、酮等沸点均较碳架相同的烃高。
- (3) 分子中引入生成氢键的基团如—OH、—COOH时,沸点显著上升。
- (4) 在异构体开链化合物中,直链异构体总比支链异构体沸点高,链分支越多,沸点越低。在顺反异构体中,顺式化合物有较高的沸点。
- (5) 同样碳链的异构醇,伯醇沸点高于仲醇,仲醇的沸点又高于叔醇。

第五节 凝固点的测定

一、凝固点(冻点)

液体温度降低过程中,液体会部分直至全部转变为固体,液体与固体共存时的温度为凝固点。

对于许多天然精油、单体香料及合成香料,测定它们的冻点具有重要意义。利用冻点的测定可以判断这些物质的纯度和质量的优劣。纯度高冻点高,反之冻点低。

苯乙酮凝固点的测定见实验三。

二、注 意 事 项

- (1) 温度计下端应放在离试管约 10mm 处。
- (2) 油样必须充分干燥,微量的水分常使冻点偏低。
- (3) 某些难以凝固的油,例如黄樟油、苯甲酸苄酯等。可待温度下降至预期冻点

以下 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 时,用温度计蘸取少量预先凝结的试样引入作为晶种,以使试样迅速结晶。

(4) 测定苯甲酸苄酯冻点时,当温度开始回升时,仍应继续搅拌,不可停止。否则冻点要偏低。

(5) 玫瑰油的冻点不能按上法测定,因在结晶后回升的温度是不固定的。测定玫瑰油冻点时,可将烧杯中的水冷却到比预期的凝固点低 10°C ,搅拌到有晶体析出即为凝固点。

第六节 溶解度的测定

溶解度的测定见实验二。

第七节 旋光度的测定

一、概 述

当偏振光通过光学活性物质时,如大多数芳香油,能使偏振光的偏振面旋转一定的角度,这种现象称为旋光。表示偏振光的偏振面偏转程度的数值叫旋光度。

旋光度的测定是利用光学活性物质的旋光性。光是一种电磁波,光波振动的方向与其前进的方向垂直,在自然光或单色光的光线里,光波在一切可能的平面上振动。若使自然光或单色光通过一种特制的玻璃片——偏振片或尼科尔棱镜,则光线就改变为只在一个平面上振动,这种光称为偏振光,偏振光振动的平面称为偏振面。

如果使通过尼科尔棱镜的偏振光射在另一个尼科尔棱镜上,只有当两个棱镜的轴平行时,偏振光才能完全通过,视野明亮;若相互垂直,则完全不能通过,视野黑暗。如果在两个尼科尔棱镜之间放入被测的光学活性物质,则偏振光不能通过第二个棱镜,而必须把第二个棱镜旋转一个角度后,视野重新恢复原来的明亮,根据旋转的角度即可求出被测物的旋光度。

有些物质使偏振面向顺时针方向旋转(右旋,常用“+”表示);有些物质使偏振面向逆时针方向旋转(左旋,常用“-”表示),旋光度的大小除与光学活性物质的结构有关,还与光学活性物质溶液的浓度,液层的厚度成正比。偏振光的波长越短,旋光度越大。温度升高,旋光度增大。同一旋光性物质,在不同溶剂中,有不同的旋光度和旋光方向。为了比较各物质的旋光能力,常以比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^t$ 表示。 $[\alpha]_{\text{D}}^t$ 是指溶液浓度为每毫升 1g,溶液厚度为 10cm,温度为 $t(^{\circ}\text{C})$,所用的光线波长为钠光的 D 线($5893\text{\AA}$)时测得的旋光度,在测一芳香油旋光度时,常用液层厚度 10cm,温度 25°C ,以黄色钠光 D 线为光源,测得的旋光度以 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 表示之。如不注明温度,就表示在室温时观测的。

二、仪器——旋光仪

测定物质使偏振光偏振面旋转的角度的仪器叫做旋光仪。从理论上讲,偏振光通过空(没装任何溶液或液体)盛液管后,旋转检偏镜至最亮处或最暗处作为零点。装入试样

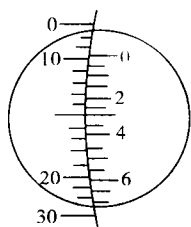


图 1-3 旋光仪刻度盘

后,由检偏镜转回到最亮点或最暗点时所指出的旋转角度即可求出试样的旋光度。但事实上,人的眼睛对于寻找最亮点或最暗点并不很灵敏,这样做难以定出准确的旋转角度。为此,在起偏镜后装上一块半荫片(或三荫片),旋转检偏镜至目镜视野中两个半圆(或三影)的亮度完全相同时,定为旋光仪的零点(旋光仪的视野见图 1-3),当测定试样时,将检偏镜再旋转至镜视野中两个半圆(或三影)的亮度完全相同,便可测出旋转角度。

检偏镜旋转的角度,可以在刻度盘上读出,刻度盘旁有游标尺,因此可以准确读出第二位小数。如图 1-3 所示,旋光仪的读数为 9.30。

习 题

1. 简述相对密度瓶法测芳香油相对密度的实验过程及计算方法。
2. 用毛细管法测定熔点时应注意哪些事项?
3. 在测定样品凝固点时应注意哪些事项?
4. 简述熔点、沸点与分子结构的关系。
5. 液体样品的沸程很窄,是否能判断它是纯粹化合物?为什么?
6. 将 1.5g 的某一有旋光性物质溶于乙醇中,制成 50mL 溶液,然后在 10cm 的盛液管中,在 20℃ 钠光灯中($\lambda = 5893\text{\AA}$)测得其比旋光度为 $+95^\circ$ 。问:①在 5cm 盛液管中进行测量;②溶液由 50mL 稀释至 150mL,并在 10cm 的盛液管中进行测量,观察旋光度将是多少?

第二章 官能团定性分析

香料化学中的化合物有各种类型,如醇、酚、醚、醛、酮、酸、酯及硝基化合物,各种类型的化合物所含有的官能团是不同的,因此可利用官能团的特有反应来检验各类化合物。

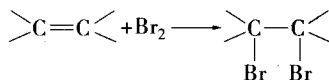
官能团的检验反应,一般是根据反应中颜色的变化,沉淀的生成和特有气体的产生来判断正负结果,因此作为官能团的检验反应必须具有以下条件:①试剂与样品要迅速发生作用;②反应要有明显的外观变化;③对鉴定的官能团要有专一性。

第一节 烃类的检验

一、烯烃的检验

1. 溴的四氯化碳溶液试验

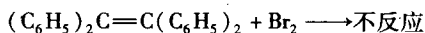
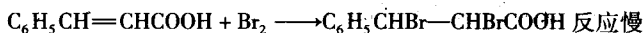
绝大多数含有碳碳双键或叁键的化合物能将溴的四氯化碳溶液的棕红色褪去,这主要是因为发生了加成反应。



实验方法:溶解 50 ~ 100mg 试样于 1 ~ 2mL 四氯化碳中。逐滴向此溶液中加入 2% 溴的四氯化碳溶液,红棕色消失则为正结果。

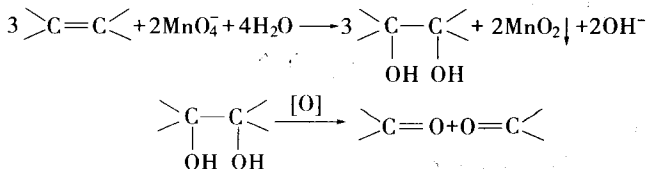
讨论:一般容易与溴发生取代反应的化合物:如酚类、胺类、醛类、酮类或含有活泼亚甲基的其他化合物均在上述实验条件下能使溴溶液褪色。取代反应与加成反应不同之处在于前者伴随有 HBr 生成,若向试管吹一口气,便有白色烟雾出现,借此可与加成反应区别开来。不过胺类发生取代反应生成的 HBr,立即与胺形成盐,故不放出。

在不饱和键两端连有吸电基—COOH, —Ar 时,将使反应减慢甚至不反应。原因是烯烃上电子云减少,而不易发生亲电进攻。



2. 高锰酸钾试验

含有不饱和键的化合物能与高锰酸钾反应,使后者的紫色褪去而形成棕色二氧化锰沉淀。



实验方法：将 20 ~ 25mg 试样溶于 2mL 水或丙酮中，向此溶液逐滴加入 1% 的高锰酸钾水溶液，边加边剧烈振荡。如果有多于 1 滴的试剂被还原，即表示有反应发生。

讨论：一些易被氧化的化合物，如酚、醛等，能使高锰酸钾溶液褪色，其他化合物对于本实验的干扰，与对溴的四氯化碳溶液实验的干扰不完全相同。所以两个实验可同时进行以减少干扰物的影响，两个实验的结果比较如表 2-1 所示。

表 2-1 高锰酸钾试验与溴四氯化碳实验结果比较

化合物类型	高锰酸钾试验	溴四氯化碳试验	
		加成反应	取代反应
烯烃与炔烃	+	+	
$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CAr}_2^{\text{①}}$	+	-	
酚类	+		+
胺类	+		+
酮类	+		+
醛类 ^②	-		+
伯醇与仲醇 ^③	+		-
硫醇	+		-

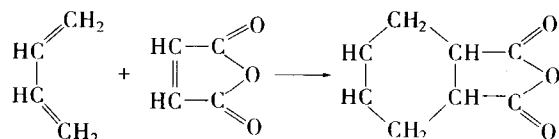
注：① 带有电负性取代基位于双键两端的烯烃，在实验条件下反应缓慢（如二苯乙烯，肉桂酸）；

② 甲醛、甲酸酯、苯甲醛与溴无显著反应；

③ 仲醇比伯醇反应快，高级醇反应慢。

二、共轭烯烃的检验

含共轭双键的化合物与顺式丁烯二酐反应生成加成物。这就是狄尔斯 (Diels) 双烯合成反应的一例：



所生成的加成物往往是有固定熔点的结晶，能够借以鉴别原来的双烯。

实验方法：将 0.1g 双烯烃加到 0.5mL 的顺式丁烯二酐在苯中的饱和溶液内，将混合物温热数分钟。然后放在室温下冷却。若有沉淀析出，即表明正性结果。过滤收集析出的晶体，测定它的熔点。

开链状不饱和碳氢化合物一般很少用作香原料如异戊二烯、苯乙烯等，而萜烯类既是重要的香原料又可用于配制香精，如 α -蒎烯、 β -蒎烯、石竹烯和长叶烯等，这些物质的定性鉴定可用上述几种方法。

三、芳烃的检验

1. 甲醛-硫酸试验

这个实验可以区别芳烃与非芳烃。

实验方法：将 30mg 试样溶于 1mL 非芳烃溶剂（如己烷、环己烷或四氯化碳）中，取此溶液 1~2 滴加到 1mL 试剂中。试剂是临时配制的，配法为：取 1 滴福尔马林（37%~40% 甲醛水溶液）加到 1mL 浓硫酸中，加以轻微摇荡即成。当加入试样后，注意观察试剂表面所发生的颜色变化，并观察摇荡后试剂的颜色。

讨论：具有正性反应的化合物，往往显示出各种颜色。各种芳烃在本实验中产生的典型颜色有：苯、甲苯及正丁苯显红色；仲丁苯粉红色；叔丁苯及三甲苯显橙色；联苯、三联苯、萘、菲及蒽显蓝绿色；卤代芳烃显粉红至紫红色；开链烷烃、环烷烃及它们的卤代衍生物不发生颜色反应，或显淡黄色；与开链不饱和烃反应生成棕色沉淀。

2. 无水三氯化铝 - 三氯甲烷试验

具有芳香结构的化合物通常在水三氯化铝存在下与氯仿反应生成有颜色的产物。

实验方法：取约 100mg 无水三氯化铝放入一干燥的 15mm × 150mm 的试管中，用强火灼热，使三氯化铝升华至管壁上，冷却。将 10~20mg 试样溶于 5~8 滴氯仿中。所得溶液沿管壁倒入上述试管中。观察当溶液与三氯化铝接触时的颜色变化。

讨论：

（1）本反应是芳烃的特征反应。芳烃所产生的颜色为：苯及同系物为红色，卤代烃为橙色或红色，联苯和菲为紫红色，萘为蓝色，蒽为绿色。

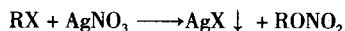
（2）三氯化铝应用新鲜的，久置因吸水不灵敏。

芳香烃用于直接调香的极少，如具有香叶气息的二苯甲烷， β -2-二甲基-5-异丙基苯乙烯具有近似兰草油、格蓬油、当归气息，可用于配风信子和橙叶等香精。二苯甲烷及 β -2-二甲基-5-异丙基苯乙烯都可用上述检验芳香烃的方法来鉴定，后者有双键，又具有共轭烯烃的特性。

四、卤代烃的检验

1. 硝酸银醇溶液试验

卤代烃或其衍生物与硝酸银作用生成卤代银沉淀：



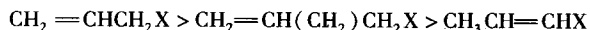
实验方法：将 30~40mg 试样加到 0.5mL 饱和硝酸银醇溶液中，注意观察在 2min 之内是否有卤代银沉淀生成。如果没有沉淀，温热反应混合物 2min，再观察结果。

讨论：

（1）该反应机理为 S_N1 ，反应速度叔卤 > 仲卤 > 伯卤。

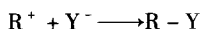
（2）双键对卤原子的影响是：与双键相邻的碳原子上卤素原子最活泼，直接与双键连的最不活泼即：

烯丙基型 > 孤立型 > 乙烯基型



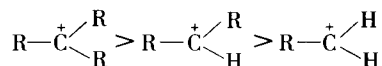
（3）当烃基相同时，卤原子的反应活性是 $I > Br > Cl > F$ 。

（4）碳原子上有卤素又有氧时，则卤素的活泼性很大，因此在室温下立即反应产生沉淀的化合物有离子型（胺的氢卤酸盐 $(RNH_3)^+X^-$ 等盐）、酰卤、叔卤代烃、碘代烷。在室温下无反应或反应极慢但加热时易产生沉淀者有：伯卤、仲卤等。在加热下也无沉淀产



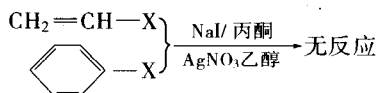
这一机理不受 R 背后空间阻碍的抑制。第二阶段改变有助于稳定 R 的正电荷,必然显著地有利于反应的进行。一般说来,能与碘化钠溶液起反应的卤化物一定按 S_N2 机理,而那些与硝酸银乙醇溶液反应者一定按 S_N1 机理进行。这是由试剂本性决定的。 I^- 是一个强亲核试剂;而就离子化作用来讲丙酮则是一个非常不良的溶剂。因此这一试剂有利于 S_N2 机理。另一方面硝酸根离子是一种很差的亲核试剂,但乙醇是中等良好的离子化溶剂;由于银离子和离子卤素配位,它对离子化有很好的帮助作用,因此有助于 S_N1 反应机理。下面简述几类卤代化合物的反应活性。

(1) 饱和卤化物 叔正碳离子由于烷基分散正电荷能力强,因而最稳定,仲正碳离子次之,伯正碳离子最不稳定。



因此烷基卤与硝酸银的反应顺序为叔 > 仲 > 伯。由于空间位阻效应,卤化物与碘化物碱金属的取代反应活泼性次序为伯 > 仲 > 叔。

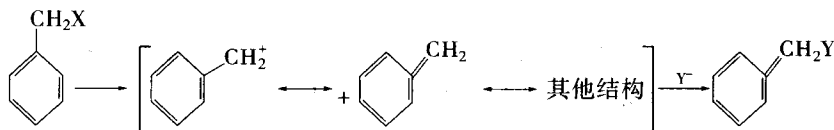
(2) 芳基卤和乙烯基卤 乙烯基卤和那些直接连在芳核上的芳基卤,对直接取代或溶剂分解机理都显得不活泼:



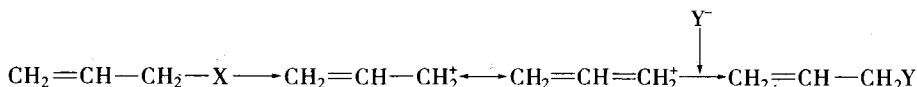
由于 C—X 的高强度和正碳离子中间体的不稳定性阻止了反应的进行。

(3) 苄基卤和烯丙基卤 苄基和烯丙基正碳离子具有如下共振稳定作用,因此,苄基和烯丙基卤代物与硝酸银反应时比相应的饱和卤代烃有更快的反应速率,苄基和烯丙基对于碘化钠丙酮溶液也易起反应。

苄基卤:



烯丙基卤:



含卤素化合物多有刺激气息,因此在香料生产中含卤中间体净化特别重要。但个别含卤有机物有一定香气,用于调配香精。如 β -溴代苏合香烯 ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$),

