

孔垂华 徐效华 编著

有机物的分离 和结构鉴定



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机物的分离和结构鉴定/孔垂华, 徐效华编著.
北京: 化学工业出版社, 2003.7
ISBN 7-5025-4519-0

I. 有… II. ①孔… ②徐… III. ①有机化合物-
分离②有机化合物-分子结构-鉴定 IV. 0621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 056906 号

有机物的分离和结构鉴定

孔垂华 徐效华 编著
责任编辑: 杜进祥 任惠敏
责任校对: 郑捷
封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 12 字数 322 千字
2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4519-0/TQ·1742
定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书详细介绍了有机物分离和结构鉴定技术的基本知识和常用实验技巧,包括如何利用经典和现代的分​​离技术获得所需的有机物,如何用光谱、波谱、质谱方法进行分析测试,如何完成图谱的初步解析等等。全书共十二章,分为导论,有机物的提取收集方法,有机物常规分离方法,薄层色谱和柱色谱,气相色谱,高效液相色谱,紫外可见光谱,红外和拉曼光谱,核磁共振谱,有机质谱,图谱综合解析,有机物分离和结构鉴定联用技术。

本书是介绍有机物分离和结构鉴定技术的入门参考书,可供化学专业初学者和广大非化学专业科技人员阅读,也可供大中专院校相关专业师生参考。

序

有机物的分离和结构鉴定是有机化学学科的基础技术。半个世纪以来，有机物的分离和结构鉴定技术不仅在有机化学学科中发挥着十分重要的作用，而且成功地解决了生命科学、环境科学和材料科学等学科中的许多重要问题。此外，有机物的分离和结构鉴定技术本身也迅速发展，新的方法和仪器不断涌现。近年来，生命科学、环境科学、材料科学以及农业科学取得的发展和一系列交叉学科的出现，离不开有机物的分离和结构鉴定技术的巨大进步，尤其是20世纪发展起来的色谱和光、波、质谱等技术已成为探究自然界中有机物质分子内部结构的最可靠和有效的手段。可以预测，在21世纪，有机物的分离和结构鉴定技术必将发挥愈来愈关键的作用。

孔垂华和徐效华两位教授作为有机化学博士，现从事化学生态学和天然有机物的研究。他们通过自己的教学和科研实践，根据非化学专业学生和广大科技工作者的要求和特点，编写了《有机物的分离和结构鉴定技术》这本书，将复杂的技术内容用简练的语言进行表达，使更多的科技工作者能够理解和掌握，值得大家予以支持和鼓励。

《有机物分离和结构鉴定》从有机物分离和鉴定的基本原理和方法到现代的色谱和光、波、质谱技术都进行了系统的介绍，全书编排条理清楚，结构紧凑，文笔流畅。非常适合生命科学、环境科学和农业科学及化学专业初中级人员阅读。我相信对相关专业的学生和广大科技工作者的学习和工作会有不小的帮助。

中国工程院院士、南开大学有机化学教授

李正名

2003年4月于天津

前 言

有机物的分离和结构鉴定技术是对生命、环境和农业科学发展有重要价值的技术手段之一。20 世纪色谱和光、波、质谱等技术的进步,根本性地改变了有机物的分离和结构鉴定技术。迄今为止,因发现和发明有机物分离和结构鉴定技术,或利用这些技术手段做出突出贡献而荣获诺贝尔奖的科学家已达 10 余人之多。现在有机物的分离和结构鉴定技术不仅是化学学科,而且也是生命、环境和农业等学科必不可少的技术手段。然而,对有机物分离和结构鉴定技术的掌握不仅需要坚实的化学理论基础,而且也需要一些实验和经验技巧。对绝大多数从事生命、环境和农业科学的学者和学生而言,不可能具有深厚的化学功底,但在具体的工作中又不可能回避有机物的分离和结构鉴定问题。自然,与化学家合作可以解决这些问题,但毕竟不能普遍实行。

作者孔垂华一直在高等农业院校给研究生讲授“有机物分离和结构鉴定”。课堂上生命科学、环境生态、植物保护和兽医药等专业的研究生和青年教师对这一技术掌握的渴望和化学背景的差异给作者留下深刻的印象。这些学生和教师在学位论文和研究中都要涉及有机物的分离和结构鉴定问题,他们看到期刊专著中的化学结构式,往往觉得非常难,具体工作中往往是回避或望洋兴叹,但听完课后,至少感到有机物的分离和结构鉴定并不是遥不可及的技术,许多人在研究中敢于面对有机物分离和结构鉴定的挑战,并取得成绩。这显示了即使没有很强的化学背景,只要掌握有机物分离和结构鉴定技术的基本方法,同样可以解决研究工作中的相关问题。

作者徐效华则是在综合性大学给有机化学专业的研究生讲授相关的课程,有机物的分离和结构鉴定技术是有机化学专业从本科生

到博士生都必修的课程，只是讲授的内容深浅不同而已。因此，我们经常就不同听课对象的授课内容进行讨论，并希望能找到一本适合非化学专业科技人员或化学专业初学者阅读的有机物分离和结构鉴定方面的书籍，结果发现虽然这方面国内外均出版了许多优秀的教材和专著，也有许多权威的学术刊物，但难以找到我们所需的教材。这样我们感到有必要给非化学专业背景的读者出版一本介绍有机物分离和结构鉴定技术方面的书籍，因而在近几年授课讲义的基础上，编写了这本书。

这本书主要给读者介绍有机物分离和结构鉴定技术的基本知识和一些实验技巧，使非化学背景的读者能够运用该技术解决一些学习和研究工作中遇到的问题以及知道解决问题的途径，至少知道如何利用经典和现代的分离技术获得所需的有机物，进而决定用什么样的光、波、质谱方法进行分析测试，甚至完成图谱的初步解析。当然，本书也适合化学专业初学者和相关专业广大初中级科技人员阅读，为他们进一步深入掌握该技术和阅读专业著作及文献奠定基础。

本书共十二章，其中第一～三章、第五章、第七～九章和第十二章由孔垂华撰写，第四章、第六章、第十章和第十一章由徐效华撰写，全书最后由孔垂华统一修改并定稿。由于有机物的分离和结构鉴定技术在不断地发展，尤其是新型的分析仪器不断出现，虽然作者力求能将主要的方面都给读者有所介绍，但事实上要将有机物分离和结构鉴定技术详尽阐明，本书的每一章内容都可以写出一本书。要解决这一问题，只能希望读者阅读进一步的专业书籍了。很显然，本书一定有许多不足和错误之处，在编排和深度方面是否能满足读者的要求也难以保证。作者衷心希望有关专家和读者提供宝贵的批评意见和建议。

最后，作者衷心感谢李正名院士多年来对我们研究工作的鼓励和支持，并欣然为本书作序。作者孔垂华的研究生杨晓、周兵、周勇军和朱红莲以及华南农业大学胡飞副教授和张茂新副教授完成了书稿的打印、作图等工作；中国农业大学植物营养系申建波博士和

华南农业大学昆虫系岑伊静博士提供了植物根分泌物和图谱方面的资料；南开大学、华南农业大学、南京农业大学、西北农林科技大学和福建农林大学的许多老师和研究生对本书的编写提出了有益的建议和要求；化学工业出版社大力支持和帮助本书的出版；在此，作者一并表示衷心感谢。

编著者

2003 年 3 月

目 录

第一章 导论	1
第一节 无机物、有机物、天然产物和次生物质	2
一、无机物和有机物	2
二、天然产物和次生物质	4
第二节 有机物的基本类型	5
第三节 天然产物和次生物质的基本类型	9
一、糖类	9
二、脂类和类脂化合物	11
三、氨基酸、肽、蛋白质和酶	13
四、树脂和鞣质	14
五、色素	15
六、挥发油和萜类	16
七、苷类有机物	18
八、生物碱	22
九、其它类型次生物质	24
第四节 有机物的分离和结构鉴定及其价值	25
第二章 有机物的提取收集方法	30
第一节 溶剂提取法	30
一、溶剂的选择	31
二、提取方法	35
三、常见有机物的溶剂提取通法	43
第二节 挥发性和气态有机物的提取富集	48
一、水蒸气蒸馏	48
二、直接采集	51
三、固体吸附	55
第三节 植物根分泌物的收集	61
第三章 有机物常规分离方法	68

第一节 蒸馏法	68
一、简单蒸馏	68
二、分馏(精馏)	71
三、减压蒸馏	73
第二节 结晶和沉淀法	78
一、基本原理和基本操作	78
二、应用实例	82
第三节 固相萃取和膜分离技术	87
一、固相萃取技术	87
二、膜分离技术	91
第四章 薄层色谱和柱色谱分离制备	93
第一节 薄层色谱分离制备	94
第二节 柱色谱分离制备	100
一、硅胶柱色谱	101
二、氧化铝柱色谱	103
三、离子交换柱色谱	105
四、聚酰胺柱色谱	110
五、凝胶柱色谱	112
第三节 特殊柱色谱分离制备	115
一、快速柱色谱	115
二、减压液相柱色谱	116
三、干柱色谱	117
第五章 气相色谱	120
第一节 基本概念和术语	120
一、气相色谱检测器	122
二、重要色谱术语	123
第二节 气相色谱柱	125
一、填充柱	125
二、毛细管柱	131
第三节 气相色谱衍生化试剂	134
一、类别	134
二、新型试剂	137
第四节 气相色谱的定性定量分析	139

一、气相色谱定性分析	139
二、气相色谱定量分析	142
第五节 顶空气相色谱	145
第六章 高效液相色谱	149
第一节 基本原理和术语	149
一、高效液相色谱法的特点	151
二、高效液相色谱基本术语	152
第二节 高效液相色谱仪系统	156
一、输液系统	157
二、高压输液泵	158
三、程序控制器	160
四、进样系统	161
五、色谱柱	161
六、检测器	163
七、数据处理装置	164
第三节 正相和反相高效液相色谱	164
一、正反相高效液相分配色谱	164
二、正反相化学键合相液相色谱法	165
第四节 其它高效液相色谱方法	172
一、液/固吸附色谱	172
二、离子交换色谱	174
三、凝胶色谱	174
四、亲和色谱	175
第七章 紫外可见光谱	178
第一节 光波谱学基本知识	178
第二节 紫外可见光谱的基本概念和原理	182
第三节 各类有机物的紫外可见特征吸收	186
一、饱和有机物	186
二、非共轭的不饱和有机物	187
三、共轭的不饱和有机物	189
四、芳香族化合物	190
第四节 Woodward-Fieser 规则	194
一、碳碳原子键共轭体系	194

二、碳氧双键共轭体系	198
三、Woodward-Fieser 规则的应用	199
第五节 紫外可见光谱的应用	200
第八章 红外和拉曼光谱	204
第一节 基本原理	204
第二节 各类基团的特征吸收频率和影响因素	207
第三节 红外光谱图谱解析	213
一、饱和 O—H, N—H, C—H 和 S—H 官能团	214
二、不饱和叁键或双重双键官能团 ($X\equiv Y$ 或 $X=Y=Z$)	217
三、不饱和碳氧和碳碳双键官能团 ($C=O$ 和 $C=C$)	219
四、红外光谱独立判断有机物结构	225
第四节 拉曼光谱	227
第九章 核磁共振谱	237
第一节 基本原理和术语	237
第二节 核磁共振氢谱	241
一、化学位移和影响因素	241
二、峰的分裂	247
第三节 核磁共振氢谱解析	253
一、氢谱解析一般方法	253
二、氢谱解析辅助技术	259
第四节 核磁共振碳谱	264
一、碳谱与氢谱的比较	264
二、碳谱的化学位移	267
第十章 有机质谱	272
第一节 有机质谱基本知识	272
一、主要术语	274
二、离子类型	275
第二节 质谱的电离方法	277
一、电子轰击和化学电离	278
二、快原子轰击	279
三、基质辅助激光解吸电离	280
四、电子喷雾电离	281
第三节 有机质谱的基本裂解方式	283

第四节 主要类型有机物的质谱	287
第五节 分子量确定及质谱解析要点	297
一、分子量确定	297
二、质谱解析要点	301
第十一章 谱图综合解析	304
第一节 有机物结构综合解析一般策略	304
一、一般步骤	306
二、注意事项	307
第二节 有机物分子式和官能团确定	312
一、分子式的确定	312
二、官能团的确定	315
第三节 有机物结构鉴定实例	317
第十二章 有机物分离和结构鉴定联用技术	329
第一节 色谱/色谱联用技术	329
一、概述	329
二、气相/气相二维色谱	332
三、液相/液相二维色谱	336
四、其它色谱联用技术	336
第二节 气相色谱/质谱联用技术	338
一、概述	338
二、气相色谱/质谱结果分析	342
第三节 液相色谱/质谱联用技术	353
一、液相色谱/质谱联用的接口装置	354
二、液相色谱/质谱样品处理和相关问题	355
三、液相色谱/质谱的结果分析	359
第四节 色谱/红外光谱和核磁共振谱联用技术	365
一、气相色谱/红外光谱联用	365
二、液相色谱/红外光谱联用	367
三、液相色谱/核磁共振谱联用	368
主要参考文献	370

第一章 导 论

生命科学、环境科学和农业科学是 21 世纪的关键学科，这些学科的发展离不开传统基础科学的基本理论和技术手段的支持和运用。20 世纪，科学技术突飞猛进，其中化肥农药和人工合成材料的发明应用根本性地改变了农业生产方式并影响到人类社会的各个方面，但所引起的环境污染、土壤退化、资源枯竭和病虫害抗性等问题也一直困扰着人类。另一方面，DNA 双螺旋结构的阐明，细胞中的生化过程和基本代谢为生命活动提供所需的物质、能量和信息关系被进一步澄清；长期被认为对生物生长发育无意义的次生代谢及其产物，也被证明是生命体之间、生命体和环境之间相互作用的纽带。所有这些成果不仅开拓了人类认识生命的视野，而且显示这些问题的中心都是有机化学物质，无论是生命代谢物质，还是人工合成农药和高分子材料，有机物质都是基础。

从生物体、环境或人工合成物质中分离单个有机物质并鉴定其分子结构，一直是人类科学技术发展面临的问题。不论所得有机物是多么简单，还是多么复杂，在没有分离和结构鉴定之前都是未知的东西。因此，有机物的分离和结构鉴定是相关科学研究的永恒主题。20 世纪由于现代色谱和光、波、质谱技术的进步，有机物的分离和结构鉴定方法已有了根本性的改善。迄今，因为发现和发明有机物分离和结构鉴定技术，或利用该项技术手段做出突出贡献而获诺贝尔奖的科学家达 10 余人之多。因此，现在有机物的分离和结构鉴定技术不仅是化学科学，而且是生命、环境和农业学科必不可少的工具。然而，有机物的分离和结构鉴定技术作为一项实验性强的技术手段不仅需要扎实的基础知识和良好的仪器，也需要一些实验技巧和经验，正像有机合成一样，不论技术手段发展多么迅速，永远离不开瓶瓶罐罐。本书不是阐明有机物的分离和结构鉴定

的理论著作，也不是为化学专业人士所写，而主要为非化学专业人员，在面对有机物分离和结构鉴定问题时知道如何利用经典和现代的分离技术获得所需有机物，进而决定用什么样的光、波、质谱技术进行分析测试和完成相应图谱的基本解析工作。为进一步深入掌握该技术和阅读专业著作奠定基础。为实现上述目标，本书将在解释有机物分离和结构鉴定的基本原理前提下，着重介绍有机物分离和结构鉴定的技术和实验技巧，尤其是针对如何从生物体和环境分离有机物并进行结构鉴定问题。因此，本书开篇就从“无机物、有机物、天然产物和次生物质”基本概念谈起。

第一节 无机物、有机物、天然产物和次生物质

世界是由物质组成的，无机物、有机物、天然产物和次生物质是我们非常熟悉的词汇，但非专业人士大多数可能并不能明白这些词汇的内涵，有必要首先予以解释。

一、无机物和有机物

最早的概念是认为生命体产生的物质就是有机物，而其它无生命的物质都是无机物。有机物只能由生命体合成，即所谓的只有生命力才能合成有机物，有机物和无机物之间有一条不可逾越的鸿沟。自 1828 年 Wohler 首次从无机物异氰酸盐合成有机物尿素打破了生命力学说后，有机物和无机物之间的鸿沟才不复存在。现在的有机物和最初命名的含义虽已完全不同，但有机物这一名称却从未改变。有机物是指一切含有碳元素的化合物，其它不含碳元素的全部化合物就是无机物。必须说明，有一个例外，就是一氧化碳、二氧化碳以及碳酸盐由于性质上与无机物接近而归入无机物，如果有人坚持认为一氧化碳等是有机物，这也没有什么问题。事实上，现在含有碳元素的“无机物”已经非常多了，而且是化学的前沿领域，常说的元素有机化合物或金属有机化合物，正是其它元素或金属与碳键合形成的化合物。

无机物和有机物在物理性质、化学性质以及结构和反应性上有着根本性的差别，理解这些差异对正确区分有机物和无机物是非常

重要的。

(1) 物理性质 有机物一般有较低的熔、沸点，难溶于水，而易溶于有机溶剂。相反大多数无机物的熔、沸点较高，不溶于有机溶剂，但许多无机物是溶于水的，也有许多无机物既不溶于有机溶剂也不溶于水。

(2) 化学性质 无机物反应产物专一，大多数情况不可逆。而有机物反应产物往往不专一，受反应温度、压力和催化剂等条件影响很大，且可逆反应较多。这是为什么写化学反应式时，无机反应写等号且要求配平，而有机反应只写箭头，不配平，而且必须注明反应条件的原因。也正因为有机物反应产物的多样化，大多数涉及有机物的反应都需要分离和结构鉴定才能确定产物。因此，有机物的分离鉴定工作必不可少。另外，大多数有机物能够燃烧，而无机物一般不易燃烧。应当说明，在生物体中，有机物的反应却是非常专一的。这是因为生物体内的每一步生化反应都是由酶（催化剂）所控制，而且在常温常压下进行，生物体的有机物生化反应和常说的有机反应不可以混淆。

无机物和有机物除了在物理和化学性质上的差异外，有机物还有独自的特点。对于无机物，化学元素组成基本决定其性质，有数十种元素组成众多的无机物。而有机物除了必须的碳元素外，组成有机物的元素非常少，但为什么会有种类繁多和性质各异的有机物呢？这是因为以碳元素为基础的有机物化学组成并不重要，重要的是有机物的结构。相同化学组成，但结构不同的有机物的性质和功能是完全不同的。有机物是结构决定性质和功能，同分异构是有机物的普遍现象。有机物之所以能够有众多的结构在于碳原子能够有多重排列，碳是与其它元素或自身原子以共用 4 个电子对构建结构的（特定情况下，碳也可以失去或得到电子）。这样，碳可以最多结合 4 个其它原子（含自身），大多数情况下是碳碳原子的相互结合。相同碳原子的不同排列，可以形成不同的有机分子。石墨、金刚石以及现在发现的 C_{60} 原子簇都充分体现了碳原子构建不同结构的功能。碳原子可以直链排列，也可以支链和环链排列。当有 3 个

碳原子时，环链排列就出现了，当有 4 个碳原子时又出现支链排列。碳原子正是以这样不同的排列方式构建了结构众多、性质各异的有机物。有机物的分离和结构鉴定的目的不仅是得到单一的有机物，更重要的是要将分离的纯有机物的结构给予确定。因此，充分理解有机物同分异构这一特性是非常重要的。

二、天然产物和次生物质

所谓天然产物很显然是指自然界存在的物质，广义地说，自然界存在的无机物如矿石、纯金属和无机盐都是天然的产物，但现今概念上的天然产物是指生命体产生的物质。因碳是构成生命体的基本要素，因此，天然产物是指生命体产生的有机物质。

人类从远古时代就开始寻找和利用来自自然环境的物质。当人类发现许多植物能产生药用物质和调味品、香料和染料后，从这些植物中提取这些物质并研究它们的效用就成为必须和有趣的工作。因此，可以说有机物的研究或有机化学是从天然产物的研究开始的。由于天然产物数目众多，这样根据天然产物的性质或结构进行分类是必要的。虽然对天然产物进行准确的分类是不可能的事情，但目前广泛接受的天然产物分类如下：①核酸类；②碳水化合物或糖类；③蛋白质和氨基酸类；④类脂化合物类；⑤维生素类；⑥萜类和类胡萝卜素类；⑦甾族化合物类；⑧生物碱类；⑨酚酸类。

对于核酸、糖、蛋白质、类脂和维生素五类天然产物现已证明是生命活动所必须的物质，它们在生命新陈代谢中发挥着不可替代的作用，因而称为基本物质，它们在生命体中的生化过程称为基本代谢，这些基本物质也都是大分子有机物（维生素除外）。对于萜及其衍生物、甾族、生物碱和酚酸等类天然产物，它们不是生命活动过程所必须的物质，原先一直认为是“废物”，因而称做次生物质，生命体产生这些物质的生化过程也称为次生代谢。相对于基本物质，次生物质都是小分子量的有机物。后来研究发现，次生物质并不是废物，而是具有重要生理和生态功能，次生物质是生命体之间相互作用的纽带。现在人类加以利用的天然产物大多数正是这些次生物质，目前天然产物的概念在一定程度上已经被次生物质所

代替。

综上所述，天然产物及次生物质都是有机物，它们均是从生命体资源中衍生而来，但次生物质是那些低分子量且对生命正常生长发育无重大影响的天然产物，不包括生命活动中必须的大分子基本物质。天然产物和次生物质都是有机物，但有机物并不都是天然产物和次生物质。有机物是指一切含碳的化合物，有着更加丰富的内涵。

第二节 有机物的基本类型

有机物普遍是以官能团 (functional group) 来分类的。所谓官能团是指有机物分子中主要决定有机物性质和功能的结构单元 (基团)。有机物是结构决定性质和功能，因此以官能团对有机物进行分类，有助于理解有机物，也有助于有机物的分离和结构鉴定。

有机物的基本类型有如下 7 种。

(1) 烃类 仅以碳和氢两种元素组成的有机物称为烃 (hydrocarbon)。烃类包括烷烃及环烷烃；烯烃及环烯烃；炔烃及环炔烃和芳烃，除芳烃外其它烃也俗称脂肪烃。烷烃的官能团是碳碳单键，因为碳碳单键是有机物的基本结构，所以也可以认为烷烃是没有任何官能团的有机物。由于烷烃没有官能团，所以化学性质稳定。烯烃的官能团是碳碳双键，而炔烃的官能团是碳碳叁键，碳碳双键和叁键较易断裂形成碳碳单键，因此烯炔烃的化学性质要比烷烃活泼得多。芳烃是指分子结构中含有苯环结构的碳氢有机物。苯环是六个碳形成的正六边形环状结构，非常稳定，芳烃的官能团一般指苯环。顺便一提，只要分子结构中含有苯环的有机化合物均可称为芳香化合物，不论是否含有其它元素。

(2) 卤化物 有机物分子中部分或全部氢原子被卤素 (氟、氯、溴、碘) 原子取代的化合物称为卤化物，卤化物的官能团是碳卤单键。必须指出：常见的卤化物均是人工合成的有机物，除少数海洋藻类能生物合成卤化物外，在陆生生态系统中很少发现生物能够合成卤代物质。人工合成的农药和高分子材料，如六六六，