

高等学校教学参考书

有机分析

陈耀祖 编著

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机分析

陈耀祖 编著

高等教育出版社

前 言

人类各种科学活动与生产活动的最终目的是为了改造客观世界,而要达到这个目的,首先必须认识客观世界。有机分析是人类认识有机物质世界的手段。

从有机化学及其相关科学的发展历史可以看出,在这些学科的兴起和发展过程中,有机分析起了多么重要的作用。例如,只有当十九世纪上半叶,由盖-吕萨克(J. Gay-Lussac, 1778~1850)、柏尔蔡留斯(J. J. Berzelius, 1779~1848)、李比希(J. Liebig 1803~1873)和杜马(J. B. Dumas, 1800~1884)等先驱者创建了有机元素定量分析方法以后,有机化学才正式成为一门新的科学崛起起来;当本世纪十年代普瑞格(F. Pregl, 1869~1930)创立有机微量分析方法以后,对于一些含量极微的甾族激素等天然有机化合物的研究才成为可能;蛋白质是生命的起源,关于蛋白质化学的研究早已为人所重视,也只是当本世纪五十年代马丁(A. T. P. Martin)和辛吉(P. L. M. Synge)首创纸上色谱和气相色谱等方法,为分析氨基酸和蛋白质结构提供了有力的工具以后,才使蛋白质化学有了新的突破,能够大踏步前进。

今天,在分子生物学、天然有机化学、有机合成、医药学以及石油化工、环境科学、材料科学和国防科学各领域中,无论从基础研究方面或是从生产控制方面,有机分析所起的作用是毋庸置疑的。

因此,有机分析已成为各综合性大学化学专业、医学院药学专业和工科大学化工有关专业必修的专业课。但是长期以来,缺乏这方面的教材和教学参考书。编者写的《半微量有机分析》一书(高等教育出版社,1965),其内容已不适应目前有机分析学科发展的水平,而有更新重写的必要,正是基于这种要求而编写了本书。

本书共分四个部分:(1)分离与提纯;(2)定量分析法;(3)化学鉴定法;(4)波谱鉴定法。现分别说明于下:

第一部分分离与提纯共分四章,除了介绍实验室常用的重结晶、升华、蒸馏、萃取、层析等半微量方法外,还新写了薄层色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法三章。后面这三种色谱新技术是近十多年来发展极迅速的有效分离方法。由于它们的重要性,被如此广泛地应用,其内容如此丰富,使得编者不得不考虑另辟专章加以介绍。

第二部分定量分析法,包括有机元素和官能团的半微量定量分析。微量分析固然是较先进的,但是在这里却没有介绍微量法而介绍半微量法。这是基于这样些考虑:半微量分析法操作接近常量法,其技术比微量法易于掌握,设备也易获得,而分析速度却较常量法快,并且可节约试剂药品,对于那些毕业后并不专门从事有机分析工作,而是搞有机合成等研究却必须兼顾解决所遇到的一些有机定量分析问题的学生特别合适。所以我们保留了原书的这部分内容。读者如果对微量法感兴趣,不妨阅读我们与中国科学院上海药物研究所最近合作编著的《有机微量定量分

析》一书(科学出版社,1978)。至于仪器分析法,例如,用气相色谱法或质谱法测定有机元素组成,用气相色谱法或波谱法测定有机官能团等新技术将结合有关章节举例介绍,在这部分中将不涉及。

利用有机官能团化学反应测定有机化合物的所谓官能团分析法在最近十多年也有了极大的发展。由于篇幅所限,本书不能较全面地叙述,只是择要介绍了几种常见官能团的分析方法,以示一般。为了使初学者对官能团分析各种方法类型有所了解,并且能了解有机分子结构和实验因素对官能团分析反应影响的基本理论,以利于在分析一个具体对象时能选用或设计合适的方法和最佳实验条件,在这部分加写了一章官能团分析概论,以供参考。

第三部分化学鉴定法;自从波谱鉴定法被推广以来,有机化合物化学鉴定法的重要性明显下降了。因此有人曾提出了这样的问题:在大学教材中是否有必要介绍有机化合物化学系统鉴定法?编者的回答是肯定的。理由有三:(1)仪器鉴定法就其应用与发展来看,是以化学分析法为基础的;(2)从教学角度考虑,有机化合物化学鉴定法对于培养学生逻辑思考能力,系统掌握各类有机化合物的性质,有其独到之处;(3)化学鉴定结果实际上往往用作波谱鉴定结果的补充印证。因此决定将原书的这一部分保留。

第四部分波谱鉴定法,包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱。这四种波谱法是测定有机化合物结构的强有力的工具,为现代有机化学实验室所不可缺少。为了使初学者懂得如何运用这些分析方法来解决有机化合物的鉴定和结构测定问题,在介绍了这四种波谱法之后,加写了一章综合运用波谱法测定有机物结构,其中由简到繁,循序渐进地列举了应用实例。

各章之后附录了参考文献并有习题,以便读者自习。

本书在叙述技术性的操作规程时,试图尽可能联系到分子结构与理化性能的依赖关系上来讨论,一方面从理论上阐明这些方法应用的可能性与局限性;另一方面使初学者明了该方法建立的理论基础,这样便于在教学过程中收到举一反三的效果,有可能选取一部分教材内容进行讲授,其余留待同学自学,得以在有限学时之内完成这门课程的教学任务。

由于编者思想水平和业务水平所限,本书谬误之处在所难免,恳请读者批评指正。

陈耀祖

1982年于兰州

目 录

前言

第一部分 分离与提纯

第一章 半微量分离提纯技术	2	丙、色谱仪的一些基本术语	70
§ 1-1 重结晶	2	§ 3-3 实验技术	72
§ 1-2 蒸馏	5	甲、基本操作	72
§ 1-3 升华	7	乙、操作条件选择	72
§ 1-4 萃取	8	1. 载气的选择及流速控制	72
§ 1-5 色谱法	8	2. 色谱柱	73
甲、基本原理	8	3. 进样	73
乙、实验技术	10	丙、填充剂的选择	74
1. 柱上吸附色谱法	10	1. 吸附剂	74
2. 柱上离子交换法	13	2. 担体	75
3. 纸上色谱法	15	3. 固定液	76
参考文献	18	丁、故障的排除	78
习题	18	§ 3-4 应用	79
第二章 薄层色谱法	20	甲、定性分析	79
§ 2-1 基本原理	21	乙、定量分析	84
§ 2-2 仪器装置	23	丙、反应气相色谱法在测定	
§ 2-3 实验技术	27	有机物结构方面的应用	89
§ 2-4 应用	38	参考文献	98
甲、定性分析	38	习题	98
乙、定量分析	40	第四章 高效液相色谱法	100
丙、制备薄层色谱法	43	§ 4-1 基本原理	100
丁、实验示例	45	§ 4-2 仪器装置	102
附录 显色剂	47	§ 4-3 实验技术	110
参考文献	55	甲、高效液相色谱用填充剂	110
习题	55	乙、分离方法选择	114
第三章 气相色谱法	56	丙、填充剂与冲洗液的处理	114
§ 3-1 基本原理	58	丁、色谱柱的填装	117
§ 3-2 仪器装置	62	戊、溶剂的纯化和脱气	118
甲、气相色谱仪一般介绍	62	§ 4-4 应用	119
乙、检测器	64	参考文献	122
		习题	122

第二部分 定量分析法

第五章 半微量有机定量

分析的基本操作技术	124	§ 5-2 在普通分析天平上称量样品	
§ 5-1 半微量天平的构造与操作技术	124	至小数点后五位数值的操作程序	132
		§ 5-3 样品的称量方法	134

§ 5-4 半微量容量分析中 常用的仪器及操作技术	138	乙、官能团定量分析法的应用	191
§ 5-5 半微量重量分析中 常用的仪器及操作技术	139	丙、各种官能团的分析方法	197
第六章 元素定量分析	142	§ 7-2 官能团定量分析法的原理	197
§ 6-1 碳和氢的测定	142	甲、酸碱中和法	198
§ 6-2 氮的测定	150	乙、氧化还原法	206
甲、杜马法	150	丙、滴定测水法	212
乙、克达尔法	156	丁、形成沉淀法	213
§ 6-3 卤素的测定	159	戊、气体测量法	214
甲、氧瓶燃烧法	160	己、比色法的应用	218
乙、卡里乌斯法	163	§ 7-3 影响官能团分析反应的各种因素	221
丙、改良的斯切潘诺夫法	165	甲、影响分析反应的实验因素	221
丁、过氧化钠熔融法	167	乙、影响分析反应的分子结构因素	225
戊、氟的测定	169	§ 7-4 干扰的克服和混合物的分析	228
1. 钠熔法	169	参考文献	232
2. 氧瓶燃烧法	172	习题	233
§ 6-4 硫的测定	175	第八章 各类官能团的测定	234
甲、氧瓶燃烧法	175	§ 8-1 非水溶液中半微量滴定碱性基团	234
乙、卡里乌斯法	175	§ 8-2 非水溶液中半微量滴定酸性基团	234
丙、过氧化钠熔融法	176	§ 8-3 活泼氢的测定	235
§ 6-5 磷的测定	177	甲、采列维齐诺夫法	235
甲、湿法氧化法	177	乙、氢化锂铝法	240
乙、氧瓶燃烧法	178	§ 8-4 不饱和度的测定(催化加氢法)	241
丙、过氧化钠熔融法	179	§ 8-5 炔键氢的测定	244
§ 6-6 砷的测定	181	§ 8-6 羟基的测定	246
甲、湿法氧化法	181	甲、一般羟基的测定(酸催化乙酰化法)	246
乙、氧瓶燃烧法	182	乙、位于相邻碳原子上的羟基的测定	247
丙、过氧化钠熔融法	183	§ 8-7 烷氧基的测定(蔡塞尔法)	249
§ 6-7 汞的测定	183	§ 8-8 羰基的测定(羟胺法)	252
§ 6-8 硅的测定	185	甲、酸碱滴定法	253
§ 6-9 硼的测定	185	乙、氧化-还原滴定法	254
§ 6-10 金属元素的测定	187	§ 8-9 乙酰基与碳甲基的测定	257
习题	188	§ 8-10 皂化当量的测定	261
第七章 官能团定量分析概论	190	§ 8-11 硝基的测定	262
§ 7-1 概述	190	§ 8-12 巯基的测定	266
甲、官能团定量分析法的特点	190	甲、碘量法	266
		乙、汞盐滴定法	267
		习题	267

第三部分 化学鉴定法

第九章 初步试验	270	乙、颜色的审察	270
§ 9-1 初步审察	270	丙、气味的审察	270
甲、物理状态的审察	270	丁、灼烧试验	271

§ 9-2 物理常数的测定	271	丙、共轭烯烃的检验	336
甲、熔点的测定	271	试验 4 顺式丁烯二酐试验	336
乙、沸点的测定	279	丁、炔烃的检验	336
丙、比重的测定	282	试验 5 重金属炔化合物试验	336
丁、折光率的测定	283	试验 6 加水反应试验	337
戊、分子量的测定	286	戊、芳烃的检验	337
1. 熔点降低法	286	试验 7 甲醛-硫酸试验	337
2. 沸点升高法	290	试验 8 无水三氯化铝-三氯甲烷试验	338
己、比旋光度的测定	292	§ 11-2 卤代物的检验	338
庚、物理性质与分子结构的关系	295	试验 9 硝酸银醇溶液试验	338
1. 熔点与分子结构的关系	295	试验 10 碘化钠丙酮溶液试验	339
2. 沸点与分子结构的关系	297	§ 11-3 羟基化合物的检验	340
3. 比重与分子结构的关系	298	甲、醇类的检验	340
4. 折光率与分子结构的关系	298	1. 一般醇羟基的检验	340
5. 比旋光度与分子结构的关系	299	试验 11 金属钠试验	340
§ 9-3 元素定性分析	303	试验 12 硝酸铈试验	340
甲、钠熔法	303	试验 13 酰氯试验	340
乙、氧瓶燃烧法	307	试验 14 黄原酸盐试验	341
丙、其他方法	316	试验 15 钒-8-羟基喹啉试验	342
1. 镁-碳酸钠熔融法	316	试验 16 高锰酸钾-2,4-二硝基苯肼试验	342
2. 锌-碱金属碳酸盐熔融法	316	试验 17 碘酸试验	343
3. 分散钠粒法	317	试验 18 硝基铬酸试验	343
习题	317	2. 伯、仲与叔醇的区别检验	343
第十章 分组试验	319	试验 19 N-溴代丁二酰亚胺试验	343
§ 10-1 溶解度分组法	319	试验 20 卢卡试验	344
甲、分组系统	319	试验 21 高锰酸钾-冰醋酸试验	344
乙、溶解度的测定	320	3. 特殊结构的醇的检验	344
丙、溶解行为与分子结构的关系	321	试验 22 高碘酸试验(鉴定邻二醇)	345
1. 在水中的溶解行为与分子结构的关系	321	乙、酚类的检验	346
2. 在乙醚中的溶解行为与分子结构的关系	323	试验 23 溴水试验	346
3. 在 5% NaOH 溶液与 5% NaHCO ₃ 溶液 中的溶解行为与分子结构的关系	324	试验 24 三氯化铁试验	346
4. 在 5% 盐酸中的溶解行为与分子结构的关系	324	试验 25 亚硝酸试验(李伯曼试验)	347
5. 在浓硫酸中的溶解行为与分子结构的关系	326	§ 11-4 醚类的检验	348
丁、各组包括的化合物类型	327	试验 26 氢碘酸试验(蔡塞尔试验)	348
§ 10-2 指示剂分组法	329	试验 27 酯化试验	349
习题	332	§ 11-5 羰基化合物的检验	349
第十一章 官能团检验	333	甲、醛与酮的一般检验	349
§ 11-1 烃类的检验	334	试验 28 2,4-二硝基苯肼试验	349
甲、烷烃的检验	334	试验 29 偶氮苯苯肼磺酸试验	350
乙、烯烃的检验	334	试验 30 次碘酸钠试验(碘仿试验)	351
试验 1 溴的四氯化碳溶液试验	334	乙、醛类的检验	351
试验 2 高锰酸钾试验	334	试验 31 铜离子还原试验	351
试验 3 四硝基甲烷试验	335	(1) 巴弗试剂法	351
		(2) 本尼迪克特试剂法	352
		(3) 斐林试剂法	352

试验 32 银离子还原试验(托伦试验).....	352	§ 11-14 亚硝基化合物的检验.....	364
试验 33 希夫试验.....	353	试验 59 靛酚试验.....	364
试验 34 1,2-二苯氨基乙烷试验 (检验水溶性醛).....	354	§ 11-15 胺类的检验.....	364
试验 35 苯磺羟肟酸试验.....	354	甲、一般检验.....	364
§ 11-6 糖类的检验.....	355	试验 60 酰肼试验.....	364
甲、一般检验.....	355	试验 61 氯脲试验.....	365
试验 36 蒽酮试验.....	355	试验 62 氟硼酸对硝基苯重氮盐试验.....	365
试验 37 苯胺醋酸盐试验.....	355	乙、伯、仲及叔胺的区别检验.....	365
乙、水溶性糖类的检验.....	356	试验 63 兴士堡试验.....	365
试验 38 莫利希试验.....	356	试验 64 N-卤代丁二酰亚胺试验.....	366
试验 39 间苯二酚试验.....	356	丙、伯胺的检验.....	367
丙、还原性糖的检验.....	356	1. 脂肪族伯胺的检验.....	367
试验 40 四唑盐试验.....	357	试验 65 李米尼试验.....	367
丁、酮糖的检验.....	357	试验 66 2,4-二硝基氟苯试验.....	367
试验 41 塞利瓦洛夫试验.....	357	2. 芳香族伯胺的检验.....	367
试验 42 氨基胍试验.....	358	试验 67 戊二醛试验.....	367
戊、戊糖的检验.....	358	试验 68 重氮化试验.....	368
试验 43 间苯三酚试验.....	358	试验 69 异脲试验.....	368
§ 11-7 羧酸的检验.....	358	丁、仲胺的检验.....	368
试验 44 碘酸钾-碘化钾试验.....	358	试验 70 二硫代氨基甲酸镍试验.....	369
试验 45 羟肟酸试验.....	359	试验 71 西门试验.....	369
§ 11-8 酰卤的检验.....	359	戊、叔胺的检验.....	369
试验 46 苯胺试验.....	360	试验 72 柠檬酸-乙酸酐试验.....	369
§ 11-9 酯的检验.....	360	§ 11-16 氨基酸的检验.....	369
§ 11-10 酸酐的检验.....	360	试验 73 水合三酮茚试验.....	369
试验 47 羟肟酸试验.....	360	§ 11-17 巯基化合物的检验.....	370
§ 11-11 酰胺的检验.....	360	试验 74 亚硝酸试验.....	370
试验 48 羟肟酸试验.....	360	试验 75 硫化铅试验.....	371
试验 49 区别芳香酰胺与脂肪酰胺的试验.....	360	试验 76 吡啶试验.....	371
试验 50 酰胺水解试验.....	361	试验 77 亚硝酰铁氰化钠试验.....	371
试验 51 脲、取代脲及硫脲的试验.....	361	试验 78 1-(4-氯汞基苯基偶氮)-2-萘酚 试验.....	371
§ 11-12 腈的检验.....	361	§ 11-18 硫醚及二硫醚的检验.....	372
试验 52 羟肟酸试验.....	361	甲、硫醚的检验.....	372
§ 11-13 硝基化合物的检验.....	362	乙、二硫醚的检验.....	373
甲、一般硝基化合物的检验.....	362	试验 79 锌粉-盐酸羟胺还原试验.....	373
试验 53 氢氧化亚铁试验.....	362	§ 11-19 磺酸的检验.....	373
试验 54 锌粉-醋酸试验.....	362	试验 80 羟肟酸试验.....	373
试验 55 锡-盐酸试验.....	363	§ 11-20 磺酰氯与磺酰胺的检验.....	373
乙、二硝基及三硝基芳烃的检验.....	363	甲、磺酰氯的检验.....	373
试验 56 氢氧化钠丙酮溶液试验.....	363	乙、磺酰胺的检验.....	374
丙、硝基脂肪烃的检验.....	363	试验 81 N,N-二甲基- α -萘胺试验.....	374
试验 57 亚硝酸试验.....	363	习题.....	374
试验 58 三氯化铁试验.....	364		

第十二章 衍生物的制备	377
§ 12-1 烃类衍生物的制备	379
甲、烷烃衍生物的制备	379
乙、烯烃衍生物的制备	380
制备 1 与溴加成	380
制备 2 与其他试剂加成	380
制备 3 氧化法	381
丙、共轭双烯衍生物的制备	381
制备 4 与顺丁烯二酸酐的加成	381
丁、炔烃衍生物的制备	382
制备 5 汞炔化物的制备	382
制备 6 羰基化合物的制备	382
戊、芳烃衍生物的制备	382
制备 7 硝化法	383
方法 A 浓硝酸法	383
方法 B 发烟硝酸法	383
制备 8 邻芳酰胺甲酸的制备	383
制备 9 与多硝基化合物形成分子加合物	384
制备 10 氧化法	384
方法 A 高锰酸钾氧化法	384
方法 B 重铬酸钠氧化法	384
§ 12-2 卤代烃衍生物的制备	385
甲、脂肪族卤代烃衍生物的制备	385
制备 11 S-烷基异硫脲苦味酸盐的制备	385
制备 12 酰胺、对甲酰胺、 α -酰肼胺 及烷基卤化汞的制备	385
方法 A 酰胺的制备	386
方法 B 烷基卤化汞的制备	386
制备 13 β -萘酰及其苦味酸盐的制备	387
制备 14 其他衍生物的制备	387
乙、芳香族卤代烃衍生物的制备	388
§ 12-3 羟基化合物衍生物的制备	388
甲、醇衍生物的制备	388
制备 15 3,5-二硝基苯甲酸酯的制备	388
制备 16 3-硝基邻苯二甲酸酐的制备	390
制备 17 α -萘氨基甲酸酯的制备	391
制备 18 醇类衍生物的其他制备方法	392
乙、酚衍生物的制备	393
制备 19 芳氧乙酸的制备	393
制备 20 溴化物的制备	393
制备 21 酚类衍生物的其他制备方法	394
制备 22 酚类的色谱鉴定	394
§ 12-4 醚类衍生物的制备	395
甲、脂肪醚衍生物的制备	395
制备 23 3,5-二硝基苯甲酸酯的制备	395
乙、芳香醚衍生物的制备	396
制备 24 芳香醚的溴化	396
制备 25 芳香醚的磺酰氯化并制备磺酰胺	396
制备 26 芳香醚苦味酸加成物的制备	396
§ 12-5 醛类与酮类衍生物的制备	399
制备 27 2,4-二硝基苯腙的制备	397
制备 28 缩氨基脲及缩氨基硫脲的制备	397
制备 29 肟的制备	398
制备 30 醛类衍生物的专属制备方法	399
方法 A 5,5-二甲基环己二酮 -1,3 衍生物的制备	399
方法 B 二(苯氨基)乙烷衍生物的制备	399
制备 31 羰基化合物的色谱鉴定	400
§ 12-6 糖类衍生物的制备	400
制备 32 苯腈及取代苯腈的制备	402
制备 33 脲的制备并转化为脲三唑	402
制备 34 糖类的色谱鉴定	403
§ 12-7 羧酸衍生物的制备	403
制备 35 酰胺的制备	404
制备 36 酯的制备	404
制备 37 其他衍生物的制备	405
制备 38 羧酸的色谱鉴定	405
§ 12-8 酰卤衍生物的制备	406
§ 12-9 酯类衍生物的制备	406
制备 39 水解后制备醇及酸的衍生物	406
制备 40 酰肼胺的制备	406
§ 12-10 酸酐衍生物的制备	407
§ 12-11 酰胺衍生物的制备	407
制备 41 酰胺水解鉴定	407
制备 42 N-黄料母基酰胺的制备	407
§ 12-12 腈类衍生物的制备	408
制备 43 还原成为胺	408
制备 44 水解成为羧酸	408
制备 45 α -亚氨基烷基硫基乙酸的制备	408
制备 46 腈类其他衍生物的制备	409
§ 12-13 硝基化合物衍生物的制备	409
制备 47 借金属与酸作用进行还原	409
制备 48 催化加氢法	410
制备 49 其他鉴定方法	410
§ 12-14 亚硝基化合物衍生物的制备	410
§ 12-15 胺类衍生物的制备	411
制备 50 酰胺的制备	411
制备 51 苯磺酰胺的制备	411

制备 52 取代脲与硫脲的制备.....411	§ 12-18 硫醚衍生物的制备.....417
制备 53 季铵盐的制备.....412	制备 64 氧化成为砷.....417
制备 54 其他衍生物的制备.....413	§ 12-19 磺酸衍生物的制备.....418
制备 55 胺类的色谱鉴定.....413	制备 65 S-苄基异硫脲盐的制备.....418
§ 12-16 氨基酸衍生物的制备.....414	制备 66 芳胺盐的制备.....418
制备 56 N-酰基衍生物的制备.....414	制备 67 磺酰胺的制备.....419
制备 57 N-脲基衍生物的制备.....414	§ 12-20 磺酰氯与磺酰胺衍生物的制备.....419
制备 58 N-2,4-二硝基苯基衍生物的制备.....415	制备 68 磺酰胺的水解.....420
制备 59 氨基酸盐的制备.....416	制备 69 染料母基磺酰胺的制备.....420
制备 60 氨基酸的色谱鉴定.....416	制备 70 对氨基苯磺酰胺的氯化.....420
§ 12-17 烷基化合物衍生物的制备.....416	制备 71 对氨基苯磺酰胺的乙酰化.....420
制备 61 2,4-二硝基苯硫醚的制备.....416	习题.....421
制备 62 硫醇酯的制备.....417	附录 衍生物表.....422
制备 63 硫醇其他衍生物的制备.....417	
第四部分 波谱鉴定法	
第十三章 紫外光谱法543	第十五章 核磁共振谱法629
§ 13-1 基本原理.....546	§ 15-1 基本原理.....629
甲、光谱的形成.....546	甲、核的磁性.....629
乙、比耳-朗伯特定律.....547	乙、核磁共振现象.....630
丙、几种常用光谱术语.....548	丙、饱和与弛豫.....632
丁、电子跃迁的类型.....548	§ 15-2 仪器装置.....633
§ 13-2 仪器装置.....550	§ 15-3 实验技术.....634
§ 13-3 实验技术.....553	§ 15-4 化学位移.....634
甲、分光光度计的校正.....553	甲、化学位移的来源.....634
乙、溶剂的选择.....553	乙、化学位移的量度.....635
§ 13-4 紫外吸收与分子结构.....554	丙、化学位移与分子结构.....636
§ 13-5 应用.....569	丁、化学位移的估量.....641
甲、测定有机分子结构.....569	§ 15-5 自旋-自旋偶合.....648
乙、定量分析.....574	甲、自旋-自旋偶合的起因.....648
参考文献.....579	乙、核的不等价性.....650
习题.....579	丙、核磁共振谱的类型.....653
第十四章 红外光谱法582	1. 一级谱.....653
§ 14-1 基本原理.....582	2. 高级谱.....656
§ 14-2 仪器装置.....585	丁、偶合常数与分子结构的关系.....663
§ 14-3 实验技术.....586	戊、远程偶合.....667
§ 14-4 各种官能团的特征吸收.....587	§ 15-6 核磁共振谱的解析.....670
§ 14-5 应用.....611	参考文献.....685
甲、定性鉴定.....611	习题.....685
乙、定量分析.....613	第十六章 质谱法694
丙、测定有机化合物结构.....619	§ 16-1 基本原理.....694
参考文献.....624	§ 16-2 仪器装置.....696
习题.....625	§ 16-3 色谱-质谱联用技术.....698
	§ 16-4 质谱裂解表示法.....701

§ 16-5 质谱中离子的类型	703	附录: 附表 16-1 C、H、N、O 各种组合的质量 与同位素丰度比例	747
§ 16-6 分子离子峰和分子式的测定	706	第十七章 综合运用波谱法	
§ 16-7 影响裂片离子形成的结构因素	711	测定有机物结构	774
§ 16-8 各类化合物的质谱	716	参考文献	841
§ 16-9 质谱的解析	729	习题	842
参考文献	743		
习题	744		

第一部分

分离与提纯

第一章 半微量分离提纯技术

在进行有机化合物的结构测定时, 首先必须进行分离提纯。本书所介绍的分析方法大都是半微量法, 所以这一章也只限于讨论半微量分离提纯技术。

在有机分析中所谓的常量、半微量、微量和超微量, 一般的大致标准如表 1-1 所示。

表 1-1

名 称	固体样品约略重量	液体样品约略体积
常量: 克	0.1 克以上	10 毫升以上
半微量: 厘克	0.1~0.01 克	10~0.5 毫升
微量: 毫克	10~0.1 毫克	500~20 微升
超微量: 微克	100~0.1 微克	20~0.2 微升

表 1-1 中, 在分类界限两旁的数量, 可以划入上一类或下一类。如果是用于合成步骤(如制备衍生物), 那么样品取量标准还可以放大一些, 上限大到 50 毫克为微量, 100 毫克至 1 克范围为半微量, 这以上是常量。在包含有几步过程的合成实验中, 往往从最后产品的处理量, 而不是从原料取用量来衡量操作规模属于哪一范围。

本章讨论的分离与提纯技术包括重结晶、蒸馏、升华、萃取和柱上色谱法(吸附色谱与离子交换)。纸上色谱法处理量在微克数量级也将在本章中附带介绍。

§ 1-1 重 结 晶

重结晶首先遇到的是选择溶剂。重结晶用的溶剂应该具备以下的条件: ①在较高温度时(溶剂沸点附近)试样在其中的溶解度比在室温或较低温度下的溶解度大许多(至少大三倍); ②杂质与样品在这个溶剂中的溶解度相差很大, 例如, 在较高温度时, 杂质在溶剂中的溶解度很小, 借趁热过滤的办法可以将它除去; 或者在较低温度时, 杂质在该溶剂中溶解度很大, 溶液冷却后它不致随样品一同结晶析出; ③它与待纯化的样品不发生化学反应; ④试样在其中能形成良好的晶体析出; ⑤沸点在 30~150°C 之间, 沸点过低则溶剂易挥发逸失, 以致造成过滤等操作时的麻烦; 沸点太高则不易将结晶表面附着的溶剂除去; ⑥价廉, 无剧毒。溶剂的选择往往凭经验决定, 目前还没有十分可靠的明确规律可循。大致说来, 物质易溶解在结构相似的溶剂中。当找不到符合上述诸条件的单纯溶剂时, 可以考虑混合使用一种“良溶剂”(即样品在其中溶解度较大的溶剂)和一种“劣溶剂”(即样品在其中溶解度较小的溶剂), 这两种溶剂本身应该是互溶的。操作方法是: 先将样品溶解在少量良溶剂中, 加热, 向这个热溶液中, 逐滴加入已预热的劣溶剂, 直到溶液刚好出现混浊时为止。然后再滴入一滴良溶剂使混浊消失。冷却, 待结晶析出。

重结晶操作一般在试管中进行, 用图 1-1 所示的微量烧杯(50×15 毫米)尤为合适。也可用梨

形瓶或小锥形瓶(5 或 10 毫升, 口径 15 毫米)。不要将溶剂量加到超过容器容量的 $\frac{2}{3}$ 。加热时,

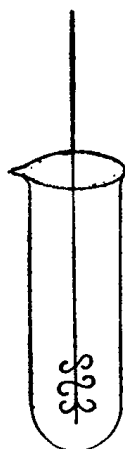


图 1-1 微量烧杯及搅拌棒

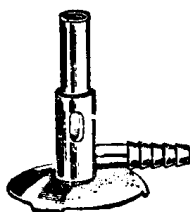


图 1-2 半微量煤气灯

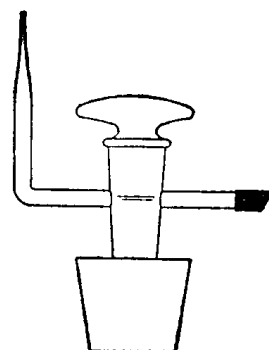


图 1-3 用玻璃旋塞制成的微量煤气灯

可以用试管夹夹住试管在半微量或微量煤气灯上加热, 半微量煤气灯如图 1-2 所示。如果手边没有现成的微量煤气灯, 可以用一个玻璃旋塞来自制, 如图 1-3 所示。制法是将旋塞一侧的玻璃管向上弯成直角, 并将管端拉成口径为 1~2 毫米的毛细管, 然后把旋塞底端固定插入一只橡皮塞做成的底座中。如果要控制加热的温度, 可以用水浴或金属浴来加热。水浴是一只 50×60 毫米的铜质筒或者一只 150 毫升的烧杯, 口上架有一块挖有圆洞的铝片桥架, 将待热的试管或小锥形瓶悬挂在这桥架的圆洞中, 插入水内。金属浴是由一块直径约 100 厘米, 高约 75 毫米的铝块或铜块制成, 块上凿有各种不同口径, 不同深度的圆柱槽, 以便插入各种不同口径的试管或小锥形瓶或梨形瓶以及温度计。可以用微量煤气灯在金属块下加热, 或者在金属块周围裹上电热丝加热。在后一情况下, 温度可以由电子继电器来控制, 如图 1-4 所示。

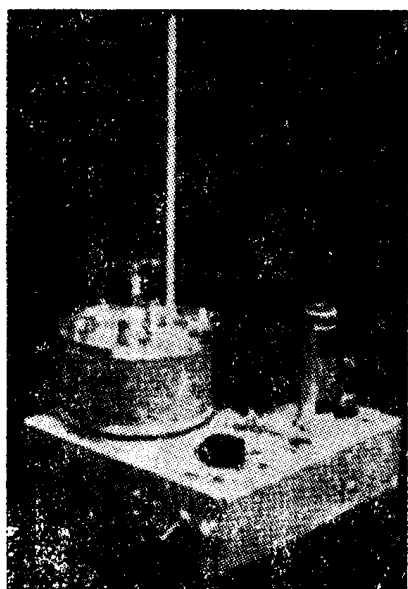


图 1-4 小规模实验加热用金属浴(马祖圣-雷克式)

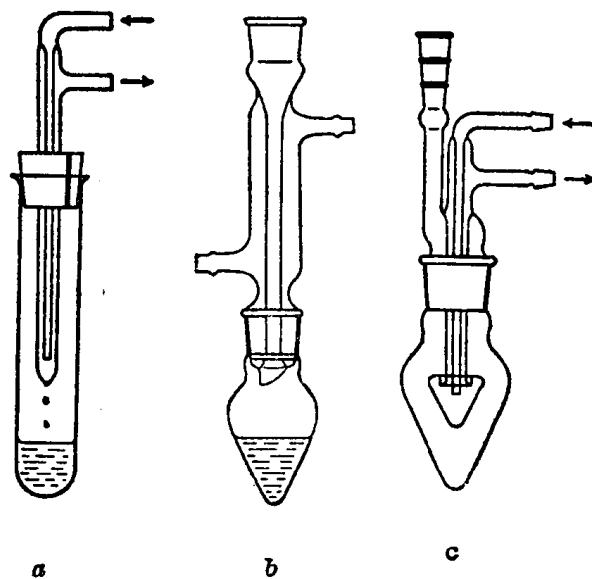


图 1-5 半微量回流加热装置

有时为了避免溶剂挥发逸失,而需要采用回流装置。半微量回流装置常采用在试管口插入一支指形冷凝管(有的文献上称之为冷凝指, Cooling finger),如图 1-5a 所示,也可以用一般冷凝管插在磨口梨形瓶上(瓶容积 5, 10 或 25 毫升),如图 1-5, b 及 c 所示。

在溶解过程中应不停振荡或搅拌,以防暴沸。为了避免晶体析出太快,致使下一步过滤发生困难,可以适当多加入一些溶剂,使大约在比溶剂沸点低 10°C 的温度时形成饱和溶液。必要时,可加入样品重量 1~10% 的活性碳粉脱色。加碳粉时,必须待试样完全溶解,并且溶液温度已冷至沸点以下时再加入,然后再煮沸 1~2 分钟,过滤。

趁热过滤时,可用多摺滤纸。先将漏斗(口径 20~30 毫米,颈长 10 毫米)烘热,铺上滤纸。用预热过的溶剂淋洗滤纸一遍,立即倒入热溶液。滤毕,用少量预热溶剂淋洗滤纸。趁热过滤时,也可用吸滤法。吸滤时用 25×150 毫米带有侧管的吸滤管,漏斗用口径 20~30 毫米、柄长 35 毫米的普通玻璃漏斗,漏斗中安放一块细孔磁漏板或玻璃钉作承滤板,如图 1-6 所示。也可以用如图 1-7 所示的过滤器直接将滤液收集于锥形瓶中。这种吸滤器高 100 毫米,内径 45 毫米。用各种不同高度的软木塞作底座,可以随意安放 5、10 或 25 毫升锥形瓶接受滤液。

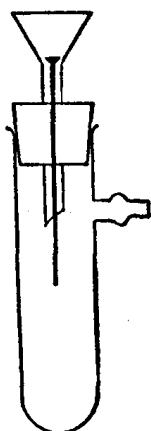


图 1-6 半微量吸滤装置之一

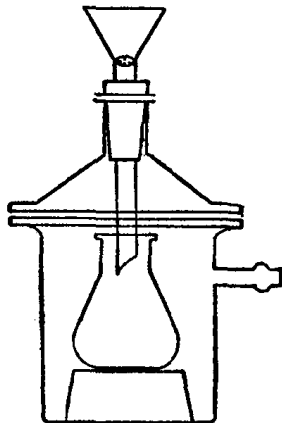


图 1-7 半微量吸滤装置之二

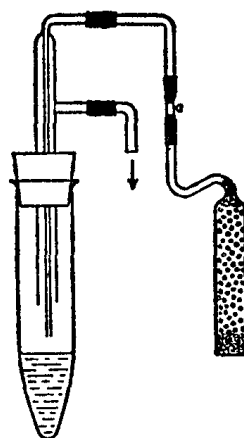


图 1-8 蒸发浓缩装置

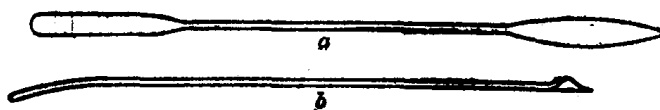


图 1-9 刮匙

过滤完毕,将盛滤液的锥形瓶松松塞上瓶塞,在室温或冰箱中冷却。为了促使结晶析出,必要时可用刮匙摩擦器壁,或加入几颗“晶种”。若溶剂太多,结晶不易析出时,可在水浴上或金属浴中加热蒸发以除去一部分溶剂(注意暴沸),或者用如图 1-8 所示的蒸发装置,借干燥空气流在室温下来吹走液体。

结晶析出后,用上述吸滤装置过滤收集。待母液吸干后,停止抽气,用滴管滴几滴溶剂于结晶上,用不锈钢刮匙(由 3×150 毫米不锈钢丝制成,形状如图 1-9)将结晶轻微拌动(注意勿抓破滤纸!),使全部晶体均受润湿,再吸滤。如此拌洗二三遍,最后用平头玻棒将晶体挤压干。将漏斗取下,用持着漏斗的手的小指轻轻顶一下玻璃钉末端即可将整块压紧的晶体饼块顶出,然后用刮

匙拨入表面皿中,如图 1-10 所示。

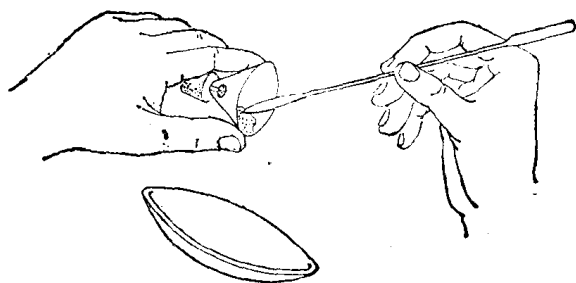


图 1-10 自漏斗中取出结晶的操作

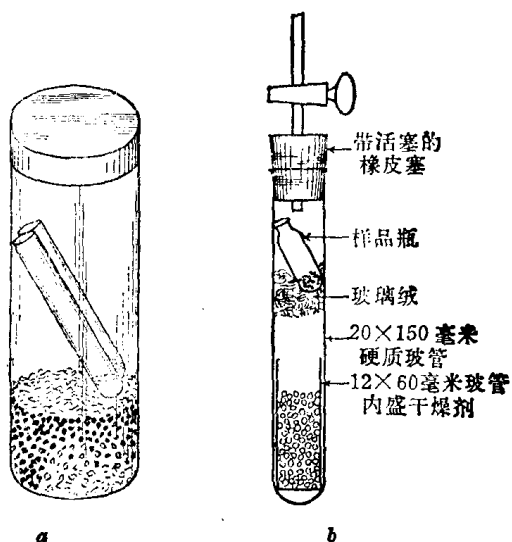


图 1-11 简易微量干燥器

少量结晶样品的干燥可以在如图 1-11 所示的简易干燥器中进行。这种干燥器是用 20 毫米口径的硬质试管或玻管改装制成。图 1-12 所示是手枪形恒温减压干燥器。曲颈甬 2 中放有干燥剂(五氧化二磷)。烧瓶 4 中盛有机液体, 它的沸点刚好是所要维持的温度(例如, 用甲苯可以得到 110°C 的加热温度)。样品盛于磁舟皿 3 内, 放在加热管 4 中。借旋塞 1 联接抽气泵进行减压。这种干燥器的干燥效率高, 除了能除去结晶表面附着的溶剂及水分外, 还可以使含有结晶水的晶体脱去结晶水。

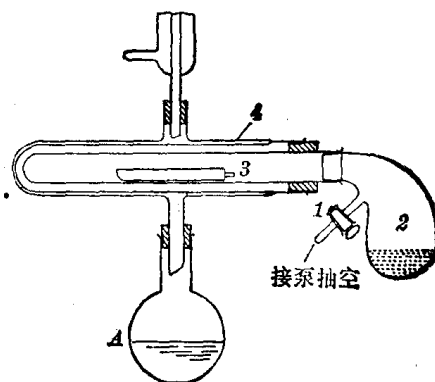


图 1-12 真空恒温干燥器

§ 1-2 蒸 馏

图 1-13 所示为各种半微量蒸馏仪器。用这些仪器可蒸馏 5~25 毫升的液体。如果操作细致小心, 也可以处理 2~5 毫升的液体。

进行较精密的分馏时, 液样取量要多一些。容积在 2 毫升以下的液体的分馏操作, 对于初学者说来是较困难的, 因为滞留量小, 分馏效率高的分馏仪器很难做到。必要时, 只好采用吸附分离法来代替分馏操作。图 1-14 所示是一般半微量分馏仪器。图 1-15 所示是编者实验室中设计的一种半微量分馏器, 滞留量较小, 效率颇高, 能蒸馏 5~25 毫升液体, 构造较简单。分馏柱全长 465 毫米, 外径 12 毫米。装填充料部分长 370 毫米。填充料是用镍铬丝(截径约 0.2 毫米)先弯曲成 2 毫米见方的螺旋状, 然后将它盘绕在一根截径均匀的玻棒上。玻棒截径的大小, 刚好可使缠上镍铬丝后能处处密合地紧插入分馏柱中。分馏柱外用绕着电热丝的玻璃套管保温, 保温套一直将蒸馏头套住。蒸馏头由双臂管制成, 当填充料装妥后, 再将蒸馏头与柱身熔焊结合。蒸馏头的

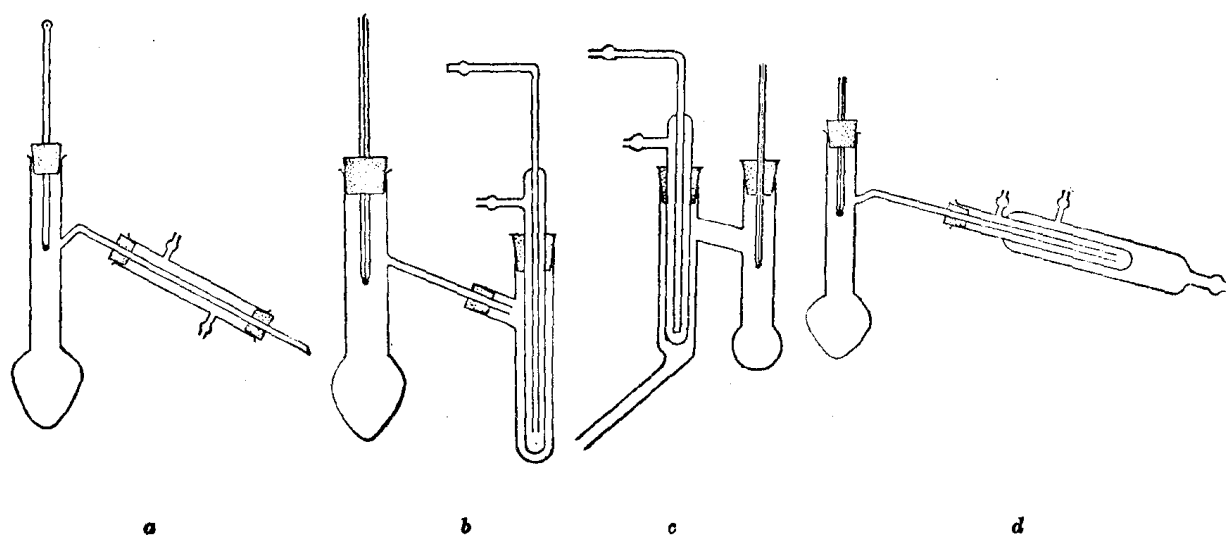


图 1-13 半微量蒸馏装置

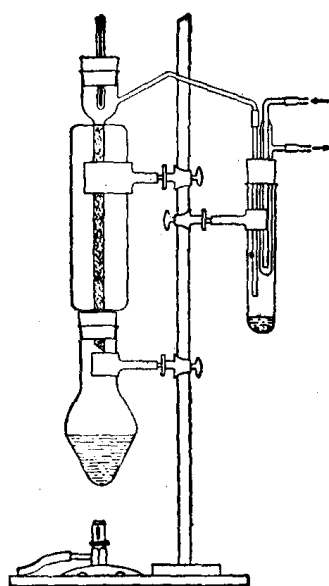


图 1-14 半微量分馏装置

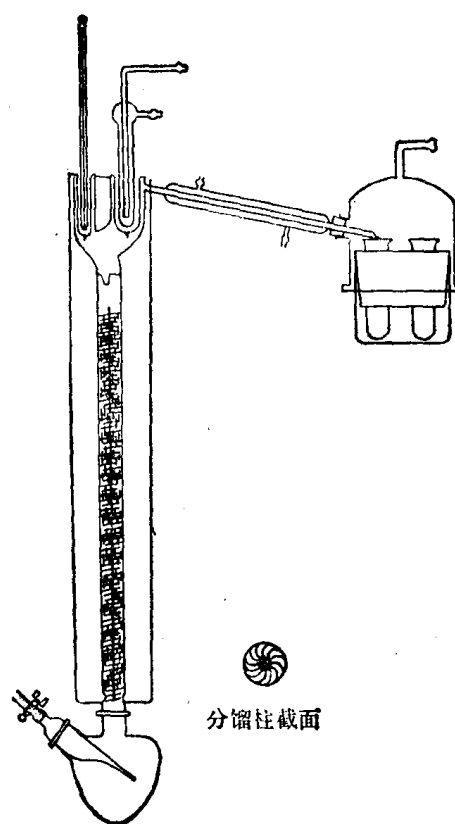


图 1-15 半微量精馏装置

一个臂管作为插温度计的阱(内盛数滴甘油)。另一臂管插入冷凝指。借冷凝指中水的温度、水