

● 现代有机分析

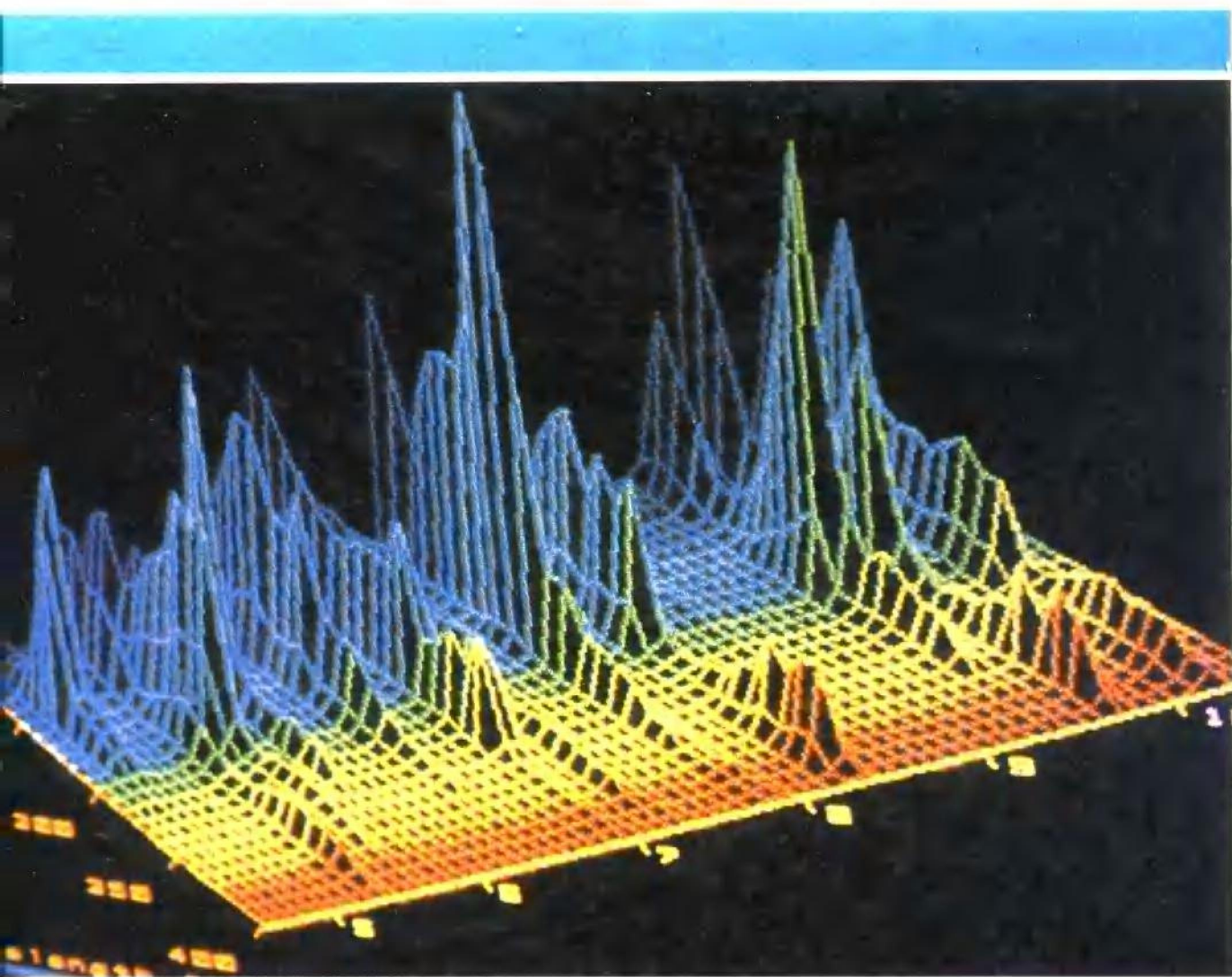
● XIANDAI

● YOUJI

● FENXI

余仲建 李松兰 张殿坤 编著

天津科学技术出版社



现代有机分析

余仲建 李松兰 张殿坤 编著

天津科学技术出版社

津新登字 (90) 003号

责任编辑: 吴孝钧

现代有机分析

余仲健 李松兰 张殿坤 编著

*

天津科学技术出版社出版

天津市张自忠路189号 邮编300020

天津武清永兴印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092毫米 1/16 印张38.5 字数 932 000

1994年7月第1版

1994年7月第1次印刷

印数: 1-2 000

ISBN 7-5308-1466-4

O·69 定价: 28.00元

内 容 提 要

本书系统地叙述了有机分析化学原理, 试样制备技术; 混合物的分离, 特别是色谱法的基础理论、应用技术和最近进展, 例如: 毛细管电泳法等。定性分析论述了系统鉴定的核心, 仪器分析法除了UV、IR、MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR的精华外, 并介绍近年来的新成就, 例如: 导数吸收光谱、负离子MS、MS/MS、2D NMR、固体高分辨NMR、NMR成像等。

本书内容新颖、结构严谨、不仅适用于综合性理工科大学、师范院校、医学院等大学生教材, 而且是从事有机分析、医药、农药、石油化工等科技工作者的参考书。

前言

自18世纪后期人们开始认识天然有机化合物组成、19世纪30年代首次合成有机化合物以来，到目前已发展的有机化合物数目已达数百万种，并且每年有数以万计新的有机化合物在国内外有关期刊上发表。数量如此庞大的有机化合物，它们的结构式是如何确定的？或者在文献上已有记载，而对分析者尚是“未知物”的有机化合物是怎样鉴定的？全靠有机分析。有机分析科学地和巧妙地把传统的有机化合物系统鉴定法与近代的仪器分析结合起来，弥补了单一用化学分析方法或仪器分析方法在结构分析中的不足。例如：钠熔法确定有机化合物中存在有卤素比用仪器法简便，而仪器分析法在确定复杂的大分子有机化合物结构方面比化学分析法准确、快速。有机分析化学主要分为以下几个方面：（1）试样的制备；（2）混合物的分离；（3）物理常数的测定；（4）元素分析；（5）有机化合物的溶度分组；（6）官能团和结构分析，包括化学分析法和仪器分析（UV、IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS等）法；（7）衍生化技术等。定性分析与定量分析，化学分析与仪器分析互相交织，相辅相成。通常仪器分析需用单一组分的试样，样品经过一定的化学或物理化学处理才能成为试样。色谱法虽然是本世纪中期兴起的分离有机化合物的最有效的技术，并且日新月异，目前较快地朝向智能化方向发展，但也要与化学分析技术相结合才能发挥更大的作用。例如气相色谱法中难以汽化的试样和高效液相色谱法中对紫外检测器没有响应的物质需要衍生化后才能进行。红外光谱法虽是鉴定官能团的有效方法，但鉴于它的复杂性，往往需要与化学鉴定的结果相对照。质谱法对同系物判断有效，但对异构物的分析需要与红外光谱法、核磁共振法等技术相结合。众所周知，有机化合物的系统鉴定法是鉴定已知的有机化合物行之有效的方法；在有机分析化学教学中对于培养学生的逻辑思维能力，灵活应用有机化学知识，系统地掌握有机化合物的性质与鉴定方法更具有独到之处。

本书着眼于教学与实践相结合，内容除有机化合物系统鉴定法的

核心，仪器分析法的精华外，还吸取国内外近年的新进展，例如：超临界流体色谱法及其和傅里叶红外光谱或质谱的联用技术，导数吸收光谱，用双波长分光光度法的定量分析，负离子质谱、串联质谱、固体高分辨核磁共振、二维核磁共振以及核磁共振成像等，并适当地引入一些必要的微量分析化学知识。其中紫外可见光谱法、红外光谱法和质谱法由李松兰执笔、核磁共振法由张殿坤执笔，其余由余仲建完成。

本书体现80年代有机分析的新水平，语言简练、结构严谨、内容新颖、系统性强，不仅适用于综合性理工科大学、师范院校、医学院、农学院等大专院校的大学生教材，而且是从事有机分析、有机化学、有机合成、高分子化学、生物化学、食品、医药、农药、石油、化工、染料、橡胶、环境保护与公共卫生等科学工作者非常有用的参考书。

本书内容涉及面广，但限于篇幅不可能面面俱到，作者限于水平，难免有不妥之处，敬请广大读者不吝珠玉，批评指正，以便在今后再版中订正。

作 者

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 有机定性分析的重要性	(2)
1.2 有机定性分析的方法	(2)
第二章 初步检验	(4)
2.1 试样均匀性的考察	(4)
2.2 颜色	(4)
2.3 气味	(5)
2.4 味觉	(6)
2.5 包装形式	(6)
2.6 灼烧试验	(6)
2.7 塑料的燃烧试验	(7)
2.8 纤维的燃烧试验	(8)
第三章 试样的制备	(10)
3.1 试样纯度的检验	(10)
3.2 试样的提纯	(12)
3.2.1 分拣法	(12)
3.2.2 蒸馏与分馏	(12)
3.2.3 减压蒸馏	(16)
3.2.4 沸点与压力的关系	(20)
3.2.5 分子蒸馏	(24)
3.2.6 水蒸气蒸馏	(26)
3.2.7 萃取	(28)
3.2.8 水蒸气蒸馏—萃取联用	(35)
3.2.9 重结晶	(35)
3.2.10 升华	(41)
3.2.11 干燥	(44)
第四章 混合物的分离	(50)
4.1 物理或物理化学方法	(50)
4.1.1 非均相的混合物	(50)
4.1.2 均相的混合物	(51)
4.1.3 选择性吸附	(52)
4.1.4 高分子合成树脂	(53)
4.1.5 逆流分布法	(56)
4.1.6 色谱法	(56)

4.2 化学方法	(56)
4.2.1 二元混合物	(57)
4.2.2 多元混合物	(58)
4.3 混合物的初步检验	(60)
4.3.1 液体的混合物	(60)
4.3.2 固体的混合物	(61)
4.4 合成有机化合物时所产生的混合物的分离	(62)
第五章 色谱法	(65)
5.1 色谱法的分类	(67)
5.2 基本概念和基础理论	(70)
5.2.1 色谱图	(70)
5.2.2 死体积 (V_M)	(72)
5.2.3 保留体积 (V_R)	(72)
5.2.4 调整保留体积 (V_R')	(72)
5.2.5 校正保留体积 (V_R^0)	(72)
5.2.6 净保留体积 (V_N)	(73)
5.2.7 比保留体积 (V_g)	(73)
5.2.8 相对保留值 (r_{is})	(73)
5.2.9 保留指数	(73)
5.2.10 亚甲基单位	(78)
5.2.11 分离因子 (α)	(78)
5.2.12 比移值 (R_f 值)	(78)
5.2.13 分配平衡	(82)
5.2.14 容量因子	(83)
5.2.15 等温线	(84)
5.2.16 拖尾因子	(86)
5.2.17 孔隙度	(87)
5.2.18 流动相的流速	(87)
5.2.19 柱效	(90)
5.2.20 塔板理论	(90)
5.2.21 速率理论	(98)
5.2.22 柱外效应	(110)
5.2.23 分离度	(110)
5.2.24 分离数与有效峰数	(123)
5.2.25 峰容量	(125)
5.2.26 分析时间	(126)
5.3 离子交换色谱法	(128)
5.4 离子对色谱法	(129)
5.5 凝胶色谱法	(131)

5.6 亲和色谱法	(136)
5.7 纸上色谱法	(137)
5.8 薄层色谱法	(139)
5.9 空心柱气相色谱—傅里叶变换红外光谱联用技术(CGC/FTIR)	(144)
5.9.1 应用举例	(145)
5.9.2 本底分离技术	(149)
5.9.3 厚液膜空心柱色谱/FTIR	(150)
5.9.4 键合相空心柱色谱/FTIR	(150)
5.9.5 二维色谱/FTIR	(151)
5.10 空心柱超临界流体色谱—傅里叶变换红外光谱联用技术 (CSFC/FTIR)	(152)
5.10.1 在线检测	(152)
5.10.2 去除溶剂法	(152)
5.11 超临界流体色谱—质谱联用技术	(153)
5.11.1 超临界流体	(154)
5.11.2 物质在超临界流体中的溶度	(154)
5.11.3 超临界流体色谱法	(155)
5.11.4 空心柱超临界流体色谱—质谱 (CSFC/MS) 联用技术	(161)
5.12 毛细管电泳	(170)
5.12.1 毛细管区带电泳	(170)
5.12.2 毛细管胶束电动色谱法	(172)
5.12.3 应用	(172)
第六章 物理常数的测定	(174)
6.1 熔点	(174)
6.1.1 熔点与分子结构的关系	(175)
6.1.2 毛细管法	(177)
6.1.3 显微测定法	(180)
6.1.4 马昆铜块法	(182)
6.1.5 低熔点的测定	(182)
6.1.6 混合熔点	(184)
6.2 凝固点	(186)
6.3 沸点	(187)
6.3.1 沸点与分子结构的关系	(187)
6.3.2 沸点对大气压力的校正	(189)
6.3.3 溶液的沸点	(190)
6.3.4 常量法	(191)
6.3.5 半微量法	(192)
6.3.6 微量法	(192)
6.3.7 减压下沸点的测定	(193)

6.4 比重	(194)
6.4.1 比重管或比重瓶法	(194)
6.4.2 比重计	(195)
6.4.3 比重与分子结构的关系	(197)
6.5 折光率	(200)
6.5.1 阿贝折光计	(200)
6.5.2 尼科折光计	(203)
6.5.3 微量测定方法	(204)
6.5.4 分子折光度	(205)
6.5.5 色散和 ρ 值	(206)
6.5.6 比色散	(209)
6.6 比旋光	(209)
6.6.1 溶液的制备	(210)
6.6.2 旋光管的用法	(210)
6.6.3 旋光计与分光旋光光度计	(211)
6.6.4 旋光计的用法	(211)
6.6.5 比旋光的计算	(212)
6.7 分子量	(213)
6.7.1 拉斯特法	(213)
6.7.2 等温蒸馏法	(215)
第七章 元素分析	(219)
7.1 元素定性分析	(219)
7.1.1 试样的分解	(220)
7.1.2 元素的鉴定	(222)
7.1.3 其它方法	(226)
7.2 微波等离子体发射光谱法	(228)
7.3 有机元素定量分析仪	(230)
第八章 有机化合物的溶度分组	(231)
8.1 水中的溶度试验	(234)
8.2 乙醚中的溶度试验	(235)
8.3 5%氢氧化钠溶液中的溶度试验	(235)
8.4 5%碳酸氢钠溶液中的溶度试验	(235)
8.5 5%盐酸中的溶度试验	(236)
8.6 冷浓硫酸中的溶度试验	(236)
8.7 85%磷酸中的溶度试验	(236)
8.8 正性结果	(236)
8.9 溶度概论	(237)
8.9.1 物理的溶解	(237)
8.9.2 物理—化学的溶解	(240)

8.9.3 化学的溶解	(242)
8.10 有机化合物在七种溶剂中的溶度概括	(246)
8.10.1 有机化合物在水中的溶度	(246)
8.10.2 有机化合物在乙醚中的溶度	(247)
8.10.3 有机化合物在 5 % 氢氧化钠溶液和 5 % 碳酸氢钠溶液中的溶度	(248)
8.10.4 有机化合物在 5 % 盐酸中的溶度	(248)
8.10.5 有机化合物在 85 % 磷酸中的溶度	(249)
8.10.6 有机化合物在冷浓硫酸中的溶度	(249)
8.11 临界物	(250)
8.12 溶度表	(250)
第九章 分类试验	(254)
9.1 分类试验的选用	(254)
9.1.1 不饱和键	(254)
9.1.2 含卤素的化合物	(254)
9.1.3 对 pH 试纸呈中性反应, 不含氮的 S ₁ 组化合物; N ₁ 和 N ₂ 组化合物	(254)
9.1.4 对 pH 试纸呈酸性反应, 并且不含氮的 S ₁ 组和 S ₂ 组化合物	(255)
9.1.5 对 pH 试纸呈碱性反应, 并且含氮的 S ₁ 组和 S ₂ 组化合物; B 组化合物	(255)
9.1.6 S ₂ 组化合物	(255)
9.1.7 A ₁ 组化合物	(255)
9.1.8 A ₂ 组化合物	(255)
9.1.9 M 组化合物	(256)
9.1.10 I 组化合物	(256)
9.2 烃	(256)
9.2.1 发烟硫酸试验	(256)
9.2.2 硫酸甲酯试验	(257)
9.2.3 氯化铝和氧化偶氮苯或三氯甲烷试验——弗利得 (Friedel) —克来服 (Crafts) 反应	(257)
9.3 不饱和键	(258)
9.3.1 溴的四氯化碳溶液试验	(258)
9.3.2 高锰酸钾溶液试验——贝尔 (Baeyer) 试验	(259)
9.4 醇	(260)
9.4.1 金属钠试验	(260)
9.4.2 硝酸铈溶液试验	(260)
9.4.3 三氧化铬试验——琼斯 (Jones) 氧化作用	(261)
9.4.4 盐酸—氯化锌试验——卢卡斯 (Lucas) 试验	(261)
9.4.5 过碘酸试验	(261)
9.4.6 酰氯试验	(261)
9.5 酚	(262)
9.5.1 氯化铁试验	(262)

9.5.2	溴水试验	(262)
9.6	胺	(263)
9.6.1	亚硝酸试验	(263)
9.6.2	胂试验	(265)
9.6.3	苯磺酰氯试验——邢思伯 (Hinsberg) 反应	(265)
9.7	醛和酮	(266)
9.7.1	吐伦 (Tollen) 试剂试验	(266)
9.7.2	洋红试验	(266)
9.7.3	本尼地 (Benedict) 溶液试验	(267)
9.7.4	亚硫酸氢钠溶液试验	(267)
9.7.5	黄碘试验	(268)
9.7.6	胍氯化氢盐试验	(268)
9.7.7	对-硝基苯肼试验	(268)
9.7.8	2, 4-二硝基苯肼试验	(268)
9.8	碳水化合物	(269)
9.8.1	α -萘酚溶液试验——莫利希 (Molisch) 试验	(269)
9.8.2	糖脎试验	(269)
9.8.3	巴弗 (Barfoed) 试剂试验	(269)
9.8.4	间-苯二酚溶液试验	(269)
9.9	醚	(270)
9.9.1	氢碘酸试验——蔡思乐 (Zeisel) 法	(270)
9.10	环氧化合物	(270)
9.11	酸	(270)
9.12	氨基酸的茚三酮试验	(271)
9.13	酯、酰卤、酸酐、酰胺和腈	(271)
9.13.1	酰胺铁试验	(271)
9.13.2	酯的皂化试验和皂化当量的测定	(272)
9.13.3	酰胺、N-取代酰胺和腈等的水解试验	(273)
9.14	硝基物和相关的含氮物	(273)
9.14.1	氢氧化钠溶液试验	(273)
9.14.2	氢氧化亚铁试验	(273)
9.14.3	锌—氯化铵试验	(273)
9.15	铵盐和胺盐	(274)
9.16	卤素化合物	(274)
9.16.1	硝酸银的酒精溶液试验	(274)
9.16.2	碘化钠的丙酮溶液试验	(275)
9.17	含硫化合物	(276)
9.17.1	亚硝酸酯试验	(276)
9.17.2	本尼地溶液试验	(276)

第十章 化学衍生法	(278)
10.1 有机化合物系统鉴定法中的衍生物	(278)
10.2 气相色谱法中的衍生物	(278)
10.2.1 衍生化反应	(293)
10.3 高效液相色谱法中的衍生化反应	(299)
10.3.1 紫外衍生反应	(300)
10.3.2 荧光衍生反应	(301)
10.3.3 电化学衍生反应	(301)
10.3.4 旋光异构物的衍生反应	(303)
第十一章 紫外—可见光谱	(304)
11.1 引言	(304)
11.2 电磁辐射和各种跃迁类型的关系	(304)
11.3 电磁波能量单位间的关系	(305)
11.4 有机化合物电子光谱的起源和紫外—可见光谱	(306)
11.4.1 价电子能级的跃迁	(306)
11.4.2 紫外—可见光谱的分类	(306)
11.4.3 紫外—可见光谱的测定原理、光谱图	(307)
11.4.4 有机化合物键的类型和电子跃迁的关系	(310)
11.4.5 紫外—可见吸收光谱的其它术语	(312)
11.4.6 紫外—可见光谱常用溶剂的选择	(314)
11.5 各类有机化合物的紫外吸收光谱	(314)
11.5.1 孤立烯烃、多共轭烯烃、多元共轭炔烃	(314)
11.5.2 羰基化合物	(320)
11.5.3 芳烃化合物	(325)
11.5.4 杂环化合物	(331)
11.6 紫外—可见光谱在有机化学上的应用	(332)
第十二章 红外光谱	(339)
12.1 引言	(339)
12.2 红外光谱的基本原理	(340)
12.2.1 模拟分子振动、谐振子振动模型	(340)
12.2.2 多原子分子振动	(342)
12.2.3 非红外活性振动和红外活性振动吸收	(343)
12.2.4 红外光谱中吸收峰的增加和减少	(344)
12.2.5 红外光谱中谱带的吸收强度	(344)
12.2.6 影响各振动基团吸收峰位置变化的因素	(344)
12.3 双光束红外分光光度计、傅里叶变换红外光谱仪、GC/FTIR、LC/FTIR 简介	(348)
12.4 制样和测定技术	(350)
12.4.1 透射法	(350)

12.4.2	衰减全反射 (a 、 t 、 r) 技术	(351)
12.5	有机化合物的红外光谱	(351)
12.5.1	有机化合物基本键 (基团) 的振动频率	(351)
12.5.2	各类有机化合物的红外光谱	(352)
12.6	红外光谱的解析	(377)
12.7	红外光谱在有机化学中的应用	(378)
12.7.1	有机化合物结构的定性鉴定	(378)
12.7.2	鉴别异构体	(382)
12.7.3	定量分析	(384)
第十三章	核磁共振基础	(388)
13.1	核磁共振研究对象及核的性质	(388)
13.1.1	核磁共振研究对象	(388)
13.1.2	原子核的自旋、磁矩和电四极矩	(388)
13.1.3	核的进动和塞曼能级	(389)
13.1.4	核磁共振及其观测	(390)
13.1.5	原子核系统的磁化强度矢量	(390)
13.1.6	弛豫	(391)
13.2	化学位移	(392)
13.2.1	化学位移与屏蔽常数	(392)
13.2.2	化学位移的理论	(392)
13.2.3	化学位移表示方法	(393)
13.2.4	标准物质和溶剂	(394)
13.3	自旋-自旋偶合与分裂	(395)
13.3.1	自旋-自旋偶合理论	(395)
13.3.2	自旋偶合选择定则和偶合常数	(396)
13.3.3	多自旋系统的分裂	(396)
13.3.4	二级谱	(397)
13.4	脉冲傅里叶变换核磁共振	(398)
13.4.1	灵敏度问题	(398)
13.4.2	旋转坐标系中的核磁共振	(399)
13.4.3	自由感应衰减和傅里叶变换	(400)
13.4.4	脉冲傅里叶变换核磁共振谱测定	(401)
第十四章	氢谱	(404)
14.1	有机化合物的 ^1H 化学位移	(404)
14.1.1	影响化学位移的因素	(404)
14.1.2	^1H 化学位移规律	(406)
14.2	偶合常数与结构的关系	(410)
14.2.1	偶合常数的一般规律	(410)
14.2.2	同碳偶合常数	(411)

14.2.3	邻位偶合常数	(412)
14.2.4	含氮、氟、磷化合物的偶合常数	(414)
14.3	谱图解析	(415)
14.3.1	自旋体系表示法	(415)
14.3.2	一级谱	(416)
14.3.3	二级谱	(417)
14.3.4	苯环氢的解析	(422)
14.4	谱图解析中的一些问题	(429)
14.4.1	分子的对称性	(429)
14.4.2	假象简单图谱	(431)
14.4.3	虚假偶合	(432)
14.4.4	它核的影响	(433)
第十五章	碳谱	(436)
15.1	^{13}C 化学位移	(436)
15.1.1	^{13}C 化学位移的一般特征	(436)
15.1.2	饱和链烃及其衍生物	(439)
15.1.3	饱和环状烃	(441)
15.1.4	烯烃及其衍生物	(443)
15.1.5	炔烃	(445)
15.1.6	芳烃	(445)
15.1.7	羰基化合物	(448)
15.2	^{13}C , X自旋偶合常数	(453)
15.2.1	偶合常数的理论计算	(453)
15.2.2	碳—氢偶合常数	(454)
15.2.3	碳—碳偶合常数	(460)
15.2.4	碳与它核的偶合常数	(460)
15.3	弛豫和NOE	(467)
15.3.1	自旋—晶格弛豫机理	(467)
15.3.2	NOE和偶极弛豫	(469)
15.3.3	自旋—晶格弛豫时间的应用	(470)
15.4	动态核磁共振	(475)
15.4.1	速率过程的简单理论	(475)
15.4.2	单键的受阻旋转	(477)
15.4.3	环的翻转	(478)
15.4.4	氮的翻转	(479)
15.4.5	互变异构	(480)
15.4.6	氢交换平衡	(480)
第十六章	核磁共振新测定技术和应用	(481)
16.1	二维核磁共振	(481)

16.1.1	引言	(481)
16.1.2	J 分解二维核磁共振	(482)
16.1.3	化学位移相关二维核磁共振	(485)
16.1.4	自旋交换二维核磁共振	(488)
16.1.5	二维核磁共振谱测定	(490)
16.2	固体高分辨核磁共振	(491)
16.2.1	固体和液体核磁共振谱的区别	(491)
16.2.2	固体高分辨核磁共振的观测	(492)
16.2.3	化学位移各向异性	(493)
16.2.4	^{13}C CPMAS NMR的应用	(494)
16.3	核磁共振成像	(498)
16.3.1	核磁共振成像的基础	(498)
16.3.2	核磁共振成像仪器	(500)
16.3.3	核磁共振图象	(500)
第十七章	质谱	(504)
17.1	引言	(504)
17.2	仪器和质谱的基本原理	(504)
17.2.1	离子源	(504)
17.2.2	离子分析器	(508)
17.2.3	离子的检测和记录	(511)
17.3	质谱的表示	(511)
17.3.1	列表法	(512)
17.3.2	棒状图	(512)
17.4	分子和由电离产生的分子离子振动能量状态和Wahrhaftig图	(512)
17.5	分子量、分子式的确定	(513)
17.5.1	分子量的测定	(513)
17.5.2	分子式的确定	(514)
17.6	质谱中, 分子裂分的一般规律	(519)
17.6.1	奇电子离子、偶电子离子和质谱中常用的符号	(519)
17.6.2	偶电子数规律	(521)
17.6.3	消除和重排	(522)
17.6.4	影响离子峰丰度的因素	(526)
17.7	常见各类有机化合物的质谱	(528)
17.7.1	脂肪烃化合物	(528)
17.7.2	芳香族化合物	(551)
17.8	其它质谱技术	(556)
17.8.1	傅里叶变换离子回旋共振 (FTICR)	(556)
17.8.2	气相色谱/质谱 (GC/MS) 和液相色谱/质谱 (LC/MS)	(557)
17.8.3	串联质谱或质谱/质谱 (MS/MS)	(559)

17.8.4 负离子化学离解 (NICI)	(559)
17.9 二次离子谱	(561)
17.9.1 亚稳离子(MI) A_2^{+*} , MI谱和质量分析离子动能谱 (MIKES)	(561)
17.9.2 碰撞诱导分解 (CID) 或碰撞活化 (CA)	(567)
17.9.3 二次 (级) 质谱—亚稳离子谱或碰撞活化谱的应用	(569)
17.10 质谱解析	(570)
17.11 质谱解析实例	(572)
第十八章 综合解析确定有机化合物的结构	(580)
部分汉英名词对照	(589)