

借

全国高等医药

院校实验教材

主编 韦正友 郭荷民 黄勤安

医学有机化学

实验教程

YIXUE

YOUJI HUAXUE

SHIYAN JIAOCHENG

 安徽科学技术出版社

全国高等医药院校实验教材

医学有机化学实验教程

主 编 韦正友 郭荷民 黄勤安

编 委 (以姓氏笔画为序)

韦正友 王秀丽 吴运军

汪显阳 汪美芳 谷晓霞

胡瑞芳 唐 玲 郭荷民

陶 梅 黄勤安

 安徽科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

医学有机化学实验教程/韦正友,郭荷民,黄勤安
主编. —合肥:安徽科学技术出版社,2005.9

全国医学院校实验教材

ISBN 7-5337-3331-2

I. 医… II. ①韦…②郭…③黄… III. 医用化
学:有机化学-化学实验-医学院校-教材 IV. R313-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 071971 号

医学有机化学实验教程 韦正友 郭荷民 黄勤安 主编

出版人:朱智润

责任编辑:黄蕾

封面设计:王艳 李倩

出版发行:安徽科学技术出版社(合肥市跃进路1号,邮编:230063)

电话:(0551)2833431

网址:www.ahstp.com.cn

E-mail:yougoubu@sina.com

经销:新华书店

排版:安徽事达科技贸易有限公司

印刷:合肥华星印务有限责任公司

开本:787×1092 1/16

印张:7.25

字数:185千

版次:2007年1月第2次印刷

定价:12.80元

(本书如有印装质量问题,影响阅读,请向本社市场营销部调换)

前 言

有机化学是化学、医学和生物科学等专业的重要基础课,它又是一门实验科学。有机化学实验是有机化学教学中必不可少的重要环节之一,是创新能力培养的必由之路,它很强的实践性是有机化学理论课所不能代替的。

长期以来,我们一直希望能够编写一本适合临床医学、预防医学、临床检验、药学、护理学、生物科学、化学和化工等专业使用的有机化学实验教材,供普通高等院校使用。本书是根据教育部颁布的有关专业有机化学教学大纲中有机化学实验部分的要求而编写的。教材在编写时充分考虑到当前我国普通高等院校基础课的教学现状,各院校和不同专业对有机化学实验的不同要求,对实验内容进行了精选和重组。

本书共分六章:第一章“有机化学实验基础知识”,第二章“有机化合物的分离与纯化”,第三章“有机化合物物理常数测定”,第四章“有机化合物的合成实验”,第五章“有机化合物的性质实验”,第六章“有机化学综合性设计性实验”。全书在每个实验后附有思考题和注释,便于学生预习,掌握关键性的操作及方法。书后有本书使用的参考文献和附录,可以供学生查阅。

本书在编写过程中注重以下几个方面:

1. 强化基本操作训练,注重对学生观察实验现象能力、思维能力和动手能力的培养。

2. 在内容上加强了与医药学和生命科学等有关的有机化学实验基本操作技能的训练,为学生学习有机化学和后续的与有机化学有关的课程奠定必要的基础;适当增加了有机化合物性质的试验,使有机化学的基本理论得以验证。

3. 书中增加了综合性设计性实验内容。通过综合性实验培养学生综合运用所学知识分析和解决问题的能力。设计性实验主要是培养学生独立分析问题、解决问题的能力,提高学生面对工作和生活中的一些实际问题时设计解决方案并加以实施的综合能力。

参加本书编写的人员都是从事有机化学教学的教师。本书所选内容对某些专业学生来说可能略多,其目的在于使不同院校、不同专业师生在使用本书时有选择余地,各校各专业可根据自己的学时数、培养目标和实验室条件等自行取舍。

本书可作为临床医学、预防医学、临床检验、药学、护理学、生物科学、化学和化工等专业(包括大专、五年制本科、七年制本科及成人教育)的有机化学实验课的教材,也可作为有机化学实验教学参考书。

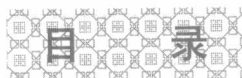
本书在编写过程中,陶兆林、顾志红、李祥子和张利民等老师及编者所在单位给

予了大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

虽然编写人员为本书的编写、出版做了大量的工作,但由于时间仓促和水平有限,书中可能有疏漏和不妥之处,敬请读者指正。

编 者

2005 年 4 月



第一章 有机化学实验基础知识	1
一、有机化学实验规则	1
二、常见玻璃仪器简介	3
三、有机反应常用装置	6
第二章 有机化合物的分离与纯化	10
实验一 液态有机化合物的分离与纯化	10
一、蒸馏	10
二、分馏	17
三、水蒸气蒸馏	19
实验二 固态有机化合物的分离与纯化	23
一、重结晶	23
二、升华	24
实验三 萃取	27
实验四 色谱法	33
一、柱色谱法	33
二、纸色谱法	36
三、薄层色谱法	38
实验五 纸上电泳	41
第三章 有机化合物物理常数测定	45
实验六 有机化合物熔点和沸点的测定	45
一、熔点的测定	45
二、沸点的测定	48
实验七 有机化合物旋光度和折光率的测定	52
一、旋光度的测定	52
二、折光率的测定	55

第四章 有机化合物的合成实验	58
实验八 溴乙烷的制备	58
实验九 乙酸乙酯的制备	60
实验十 甲基橙的制备	62
实验十一 阿司匹林(乙酰水杨酸)的制备	65
实验十二 甘氨酸的制备	67
第五章 有机化合物的性质实验	69
实验十三 有机化合物分子模型实验	69
实验十四 有机化合物元素定性分析	75
实验十五 有机化合物官能团性质实验	78
一、烃和卤代烃的化学性质	78
二、醇、酚、醛及酮的化学性质	80
三、羧酸及其衍生物和取代羧酸的化学性质	83
四、胺和酰胺的化学性质	86
五、油脂和甾族化合物的化学性质	88
六、碳水化合物的化学性质	90
七、氨基酸和蛋白质的化学性质	93
第六章 有机化学综合性设计性实验	96
实验十六 综合性实验	96
一、环戊酮的制备	96
二、从毛发中提取 L-胱氨酸	98
实验十七 设计性实验	100
一、有机化合物的结构鉴定	100
二、扑炎痛(苯乐来)的制备	100
附 录	102
附录一 常用干燥剂的性能及用途	102
附录二 常用有机化合物的物理常数	103
附录三 常用试剂的纯化与配制	104
参考文献	109

第一章 有机化学实验基础知识

有机化学是化学、医学和生物科学等专业的重要基础课,它又是一门实验科学。有机化学实验是有机化学的一个重要组成部分,其教学目的在于配合课堂教学,验证和巩固理论课所讲授的基本理论和基本知识;训练学生有机化学实验的基本操作技能,培养学生正确进行合成和鉴定有机化合物的方法;培养学生观察、分析和解决实际问题的能力,诚实记录的科学态度及理论联系实际的良好习惯。在进行有机化学实验教学之前,学生应了解与有机化学实验有关的一些基础知识。

一、有机化学实验规则

(一)有机化学实验一般规则

1. 遵守实验室的各项规章制度,听从教师指导,尊重实验室工作人员。
2. 实验前做好一切准备工作,包括实验预习、实验前仪器药品以及用品的检查。
3. 实验中应保持安静和良好秩序,注意安全,认真操作,仔细观察,如实记录,未经教师许可不得改变药品用量或实验内容,不得擅自离开实验室。
4. 整个实验过程中应保持仪器、药品、桌面、水槽和地面的整洁。固体物质不得投入水槽内,废酸、废碱液等应小心倒入废液缸内。
5. 公用仪器、药品等应在指定地点使用,或用后及时放回原处。如有仪器损坏按制度登记、赔偿。要节约水、电、药品及消耗性物品。
6. 实验完毕,及时做好实验后处理工作。清洗、整理仪器,处理废品,检查安全,上交实验报告,经教师允许后方可离开实验室。
7. 学生轮流值日,值日生应负责整理公用物品,打扫实验室,倒净废液缸,检查关闭水、电、火,关好门窗。

(二)有机化学实验安全知识

1. 实验事故的预防

(1)操作易燃易爆的液体和气体(如乙醇、乙醚、丙酮、苯、汽油、石油醚;氢气、乙炔等)要远离火源,禁止将易燃溶剂放在敞口容器内或直接在明火上加热。

(2)蒸馏或回流液体时,应放入数粒沸石或素烧瓷片,防止过热暴沸。若加热后发现忘记放入沸石等,须停止加热,待液体冷却后再补加。

(3)必须正确安装蒸馏装置,防止阻塞,特别是蒸馏易燃物,切勿漏气并禁用明火加热,醚类化合物严禁蒸干。

(4)减压蒸馏时,不得使用平底烧瓶或薄壁烧瓶,以防真空度较高时引起烧瓶破

裂而发生爆炸。所用胶塞不宜过小,否则易被吸入瓶内。

(5)金属钠等易燃品不应久置空气中,切下的金属钠或含有金属钠的残渣一定要及时销毁(如用乙醇分解),严禁倾入水槽或废液缸内。

(6)易爆的固体如乙炔的金属盐、干燥的重氮盐和多硝基物等切勿敲击或重压,其残渣不准乱丢。

(7)对有毒品应认真操作,妥为保管,不许乱放。在反应过程中可能生成有毒有腐蚀性气体的实验,要在通风橱内进行或开启排风装置及时排气,使用过的器皿应及时清洗。

(8)使用电器时要注意防止人体与电器导电部分直接接触,不用手或湿的物体接触电插头,要接好地线防止触电。实验后应及时切断电源,再拔下电插头。

(9)正确使用玻璃器皿和温度计等,防止碎裂,折断割伤。

2. 实验事故的处理

(1)实验室如发生失火事故,室内全体人员应积极而有秩序地参加灭火。应立即关闭电源,熄灭火源,移开易燃物品,防止火势蔓延。根据不同的起火原因采取不同的灭火措施,如使用砂、毛毡、石棉布、灭火器灭火。无论使用哪种灭火器材,都应从火的四周开始,向中心扑灭火焰。

(2)若被玻璃割伤,要小心除去伤口内的玻璃碎屑,再用消毒药品洗涤,搽上止血药物后包扎。

(3)若被药品灼伤,应立即用大量水冲洗,再用药品洗涤。如酸灼伤皮肤可用5%碳酸氢钠溶液洗涤,碱灼伤皮肤可用饱和硼酸溶液或1%醋酸溶液洗涤。

烧伤、割伤、灼伤或中毒较严重者,在简单处理后都应去医院就诊。

(三)预习、记录和做实验报告

学生在实验前必须认真预习,写出预习笔记,以做到实验前心中有数,科学安排时间和顺序。为了减轻负担,可以将预习笔记与实验报告相结合,即在预习中写出部分实验报告内容作为预习笔记,具体要求如下:

1. 阅读与实验有关的教材、资料及手册等,明确实验目的和要求,弄懂实验原理、方法和操作步骤,并预计可能出现的现象和问题。

2. 在预习笔记中写出实验题目、日期、目的与要求,简单明了的实验原理、实验步骤和化学反应,绘出仪器装置图。

3. 预习笔记应力求语言简练,充分运用通用符号(如g、ml、 $\triangle$ 、 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 等);试剂名称可写成分子式,有些文字叙述可用装置图代替;实验中要记录的现象或实验数据及结论可列出表格。

学生在进行实验时必须仔细观察,积极思考,实事求是地连续作好实验记录。记录观察的现象,测得的数据,特别应当记录与预期不同的现象和问题。

做完实验后,应及时完成实验报告。实验报告是实验的总结,必须认真写出并及时上交。一般实验报告应包括如下内容:

1. 题目、日期、目的、要求、简单原理(包括主反应和主要副反应)和装置图。
2. 操作步骤应尽量使用简图或表格,将实验现象或数据记录在表格中。
3. 根据实验现象或数据进行分析与解释,得出正确的结果和结论;如结果与理论上预期的不相同,要分析原因;在问题讨论中写出实验心得体会、意见和建议,并尽可能地分析实验的成败关键所在。

二、常见玻璃仪器简介

进行有机化学实验通常要使用玻璃仪器。玻璃仪器分为普通玻璃仪器和标准磨口仪器。常用普通玻璃仪器(图1~图4)与标准磨口仪器(图5)两者的形状和用途基本相同。



图1 试管、烧杯和烧瓶

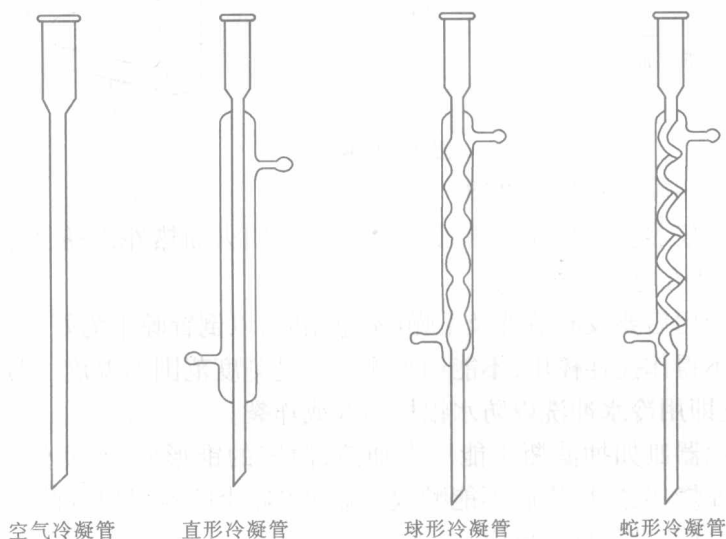


图2 各种冷凝管

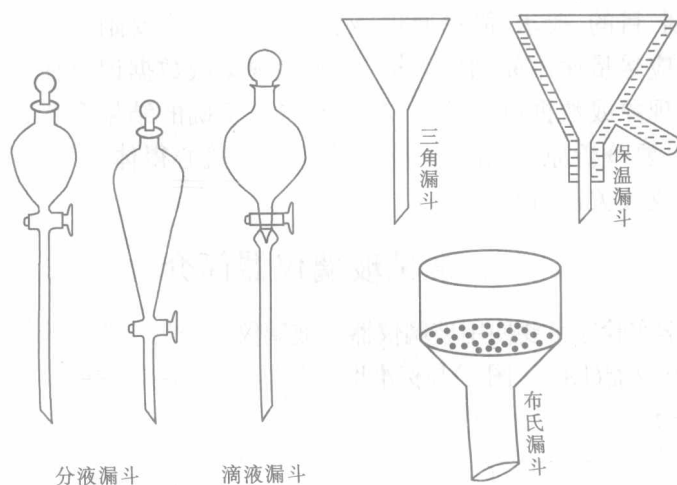


图3 各种漏斗

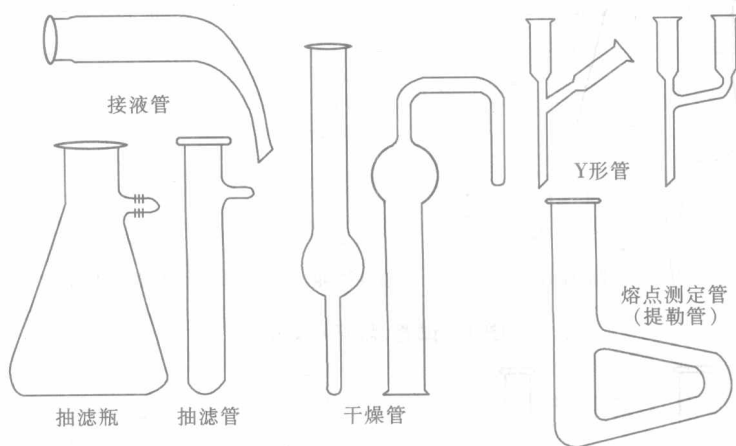


图4 其他仪器

玻璃仪器使用须注意如下事项：

1. 使用玻璃仪器要轻拿轻放，除试管可直接用明火加热外，一般加热玻璃仪器至少要垫石棉网，或在电热套内加热。
2. 玻璃仪器用后要及时清洗及干燥（不急用时，以倒置晾干为好）。
3. 温度计不得作搅拌棒用，不能用来测量超过刻度范围的温度，温度计用后要缓慢冷却，不可立即用冷水冲洗以防汞柱断线或炸裂。
4. 厚壁玻璃器皿如抽滤瓶不能用来加热，薄壁的锥形瓶、平底烧瓶不能作减压用。广口容器如烧杯、广口烧瓶不能贮放易燃液体，计量容器如量筒、量杯不能高温烘烤，不得代替试管进行化学反应。
5. 冷凝管是用于回流或蒸馏操作冷凝馏液的仪器，水冷凝管用于冷凝馏液沸点

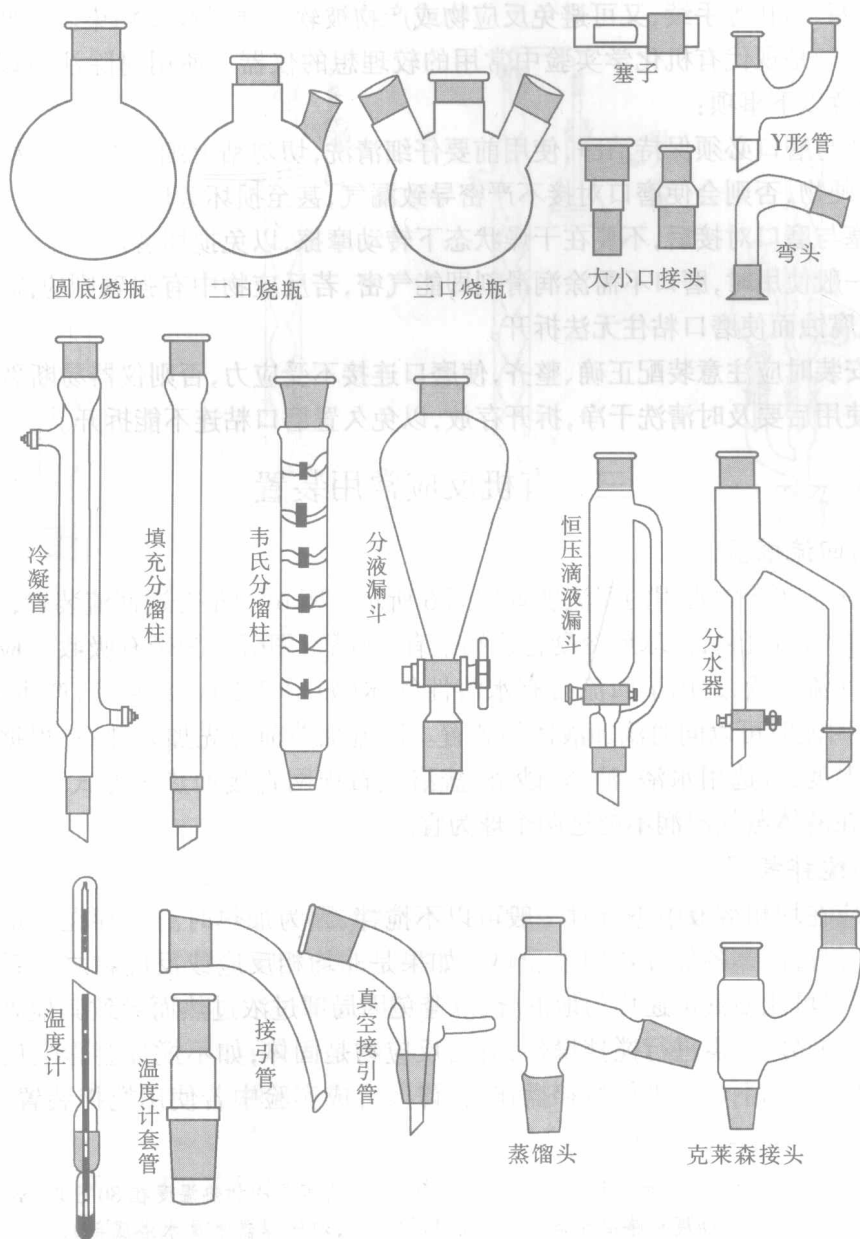


图5 标准磨口玻璃仪器

在 140°C 以下的液体,球形水冷凝管较直形的冷凝效果好。馏液沸点在 140°C 以上时应用空气冷凝管。

6. 具磨口塞的普通玻璃仪器如分液漏斗及标准磨口仪器等洗后久置应在活塞与磨口间垫上纸片,以防粘住。

7. 标准磨口仪器具有国际通用统一尺寸,组装方便,气密性好,可以互换使用,既

可免去配塞、钻孔等手续,又可避免反应物或产物被软木塞或胶塞污染。这些仪器虽价格较贵,却是现代有机化学实验中常用的较理想的仪器。使用时除注意以上各点外还应注意以下事项:

- (1) 塞与磨口必须保持洁净,使用前要仔细清洗,切勿粘上细小的固体物质,尤其是细小的硬物,否则会使磨口对接不严密导致漏气,甚至损坏磨口。
- (2) 塞与磨口对接后,不要在干燥状态下转动摩擦,以免损坏磨口。
- (3) 一般使用时,磨口不需涂润滑剂即能气密,若反应物中有强碱则应涂润滑剂,以免因碱腐蚀而使磨口粘住无法拆开。
- (4) 安装时应注意装配正确、整齐,使磨口连接不受应力,否则仪器易断裂。
- (5) 使用后要及时清洗干净,拆开存放,以免久置磨口粘连不能拆开。

三、有机反应常用装置

(一) 回流装置

有机化学实验中常用的回流装置如图6所示。图6(1)是普通回流装置;图6(2)是可以防潮的回流装置,球形冷凝管顶端带有干燥管;图6(3)为带有吸收反应中生成的气体的回流装置,适用于回流时有水溶性气体(如 HCl 、 HBr 、 SO_2 等)产生的实验;图6(4)为回流时可以同时滴加液体的装置。回流加热前应先加入沸石,根据瓶内液体的沸腾温度,可选用水浴、油浴、砂浴、盐浴或石棉网直接加热等方式^①。回流的速度应控制在液体蒸气浸润不超过两个球为宜。

(二) 搅拌装置

当反应在均相溶液中进行时一般可以不搅拌,因为加热时溶液存在一定程度的对流,从而保持液体各部分均匀地受热。如果是非均相反应或反应物之一系逐渐滴加时,为了尽可能使其迅速均匀地混合,以避免因局部过浓过热而导致其他副反应发生或有机物的分解,需进行搅拌操作;有时反应物是固体,如不搅拌会影响反应顺利进行,在这种情况下也应进行搅拌操作;在许多合成实验中若使用搅拌装置,不但可

^① 常使用热浴方式,可使加热均匀。常用的有:①水浴:当需要的加热温度在 80°C 以下时,可将容器浸入水浴中(注意:水面高度要略高于容器内待加热物液面,勿使容器触及水浴底部),小心加热以保持所需的温度。若需要加热到 100°C 时,可用沸水浴或水蒸气浴。②油浴: $100\sim 250^\circ\text{C}$ 的加热可用油浴。甘油: $100\sim 150^\circ\text{C}$, 石蜡(油): 小于 220°C , 硅油: 小于 250°C 。③酸浴: 浓硫酸, $250\sim 270^\circ\text{C}$ 。④砂浴: 加热温度必须达到数百摄氏度以上时往往使用砂浴。将清洁而又干燥的细砂平铺在铁盘上,盛有液体的容器埋入砂中,在铁盘下加热,液体即间接受热。砂对热的传导能力差而散热快,所以容器底部与砂浴接触处的砂层要薄些,使之易受热;容器周围与砂接触的部分,可用较厚的砂层,使其不易散热。砂浴使用不广。⑤盐浴: 当物质在高温加热时也可以使用熔融的盐加热。等重量的硝酸钠和硝酸钾混合物: 小于 700°C , 40%亚硝酸钠、7%硝酸钠和 53%硝酸钾的混合物: $150\sim 500^\circ\text{C}$ 。使用盐浴应小心,防止其溢出或飞溅而触及皮肤引起灼伤。此外,热浴方式还有空气浴、金属浴等。

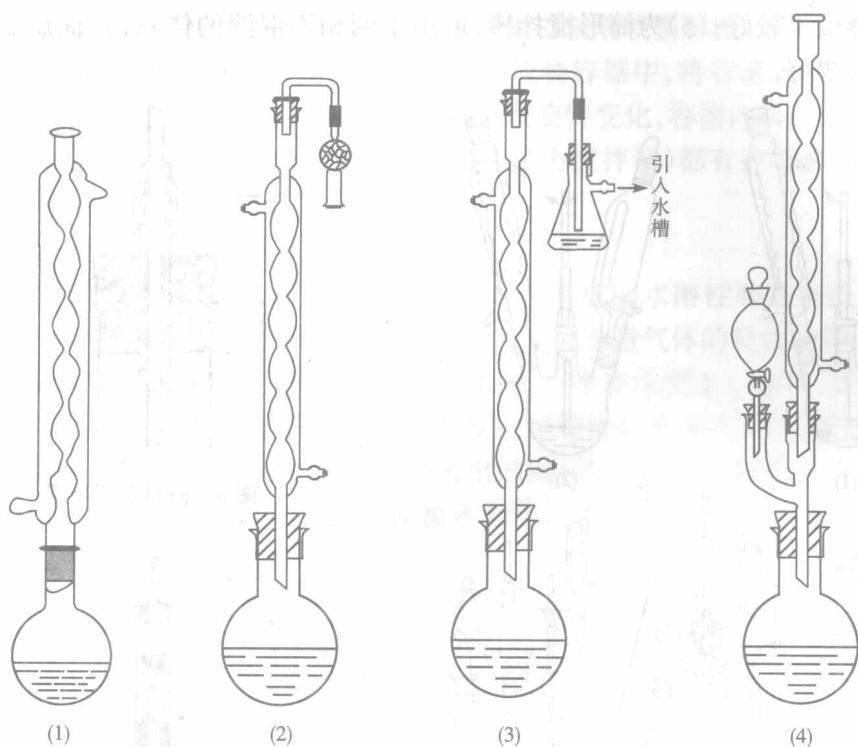


图6 回流装置

以较好地控制反应温度,同时也能缩短反应时间和提高产率。

常用的搅拌装置见图7。图7(1)、图7(3)是可同时进行搅拌、回流和测温的普通反应装置,图7(2)、图7(4)是可同时进行搅拌、回流和自滴液漏斗加入液体物料的反应装置,图7(5)的装置既能进行搅拌与回流,也能同时加料和测温。

图7中的搅拌器采用了简易密封装置或液封装置。在加热回流情况下进行搅拌可避免蒸气或生成的气体直接通至大气中。简易密封搅拌装置制作方法(以250 ml三颈瓶为例):在250 ml三颈瓶的中口配置软木塞,打孔(孔洞必须垂直且位于软木塞中央),插入长6~7 cm、内径较搅拌棒略粗的玻璃管。取一段长约2 cm、内径必须与搅拌棒紧密接触且弹性较好的橡皮管套于玻璃管上端,然后自该管下端插入已制好的搅拌棒。这样,固定在玻璃管上端的橡皮管因与搅拌棒紧密接触而达到了密封的效果。在搅拌棒和橡皮管之间滴入少量甘油,对搅拌可起润滑和密封作用。搅拌棒的上端用橡皮管与固定在搅拌器上的一短玻璃管棒连接,下端接近三颈瓶底部,但不要相碰。这种简易密封装置(图8)在一般减压(1.4 kPa)时也可使用。另一种密封装置为液封装置(图9),可用惰性液体(如石蜡油)进行密封,不易漏气,适用于有毒性气体产生的反应。

搅拌所用的搅拌棒通常由玻璃棒制成,式样很多,常用的见图10。其中,(1)与(2)两种可以方便地用玻璃棒弯制;(3)与(4)较难制作,其优点是可以伸入狭颈的瓶

中,且搅拌效果较好;(5)为筒形搅拌棒,适用于两相不混溶的体系,其优点是搅拌平稳,搅拌效果好。

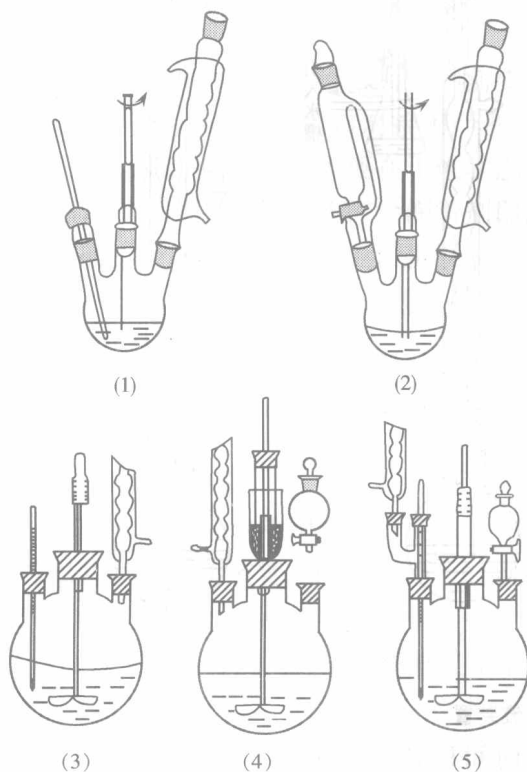


图7 机械搅拌装置

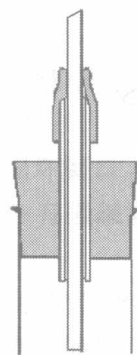


图8 简易密封装置



图9 液封装置

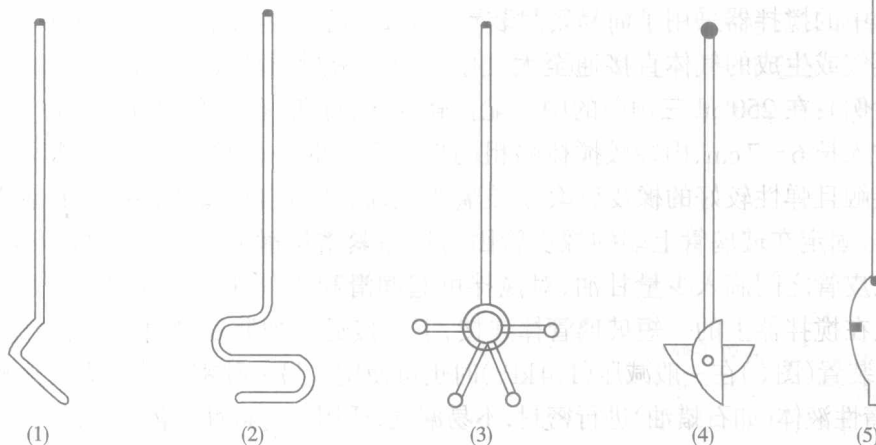


图10 搅拌棒

在有些实验中还要用到磁力搅拌器。它是由一根以玻璃或塑料密封的软铁和一个可旋转的磁铁组成。将软铁投入盛有欲搅拌的反应物容器中,将容器置于内有旋转磁场的搅拌器托盘上,接通电源,由于内部磁场不断旋转变化的,容器内软铁亦随之旋转,达到搅拌的目的。一般的磁力搅拌器(如681型磁力搅拌器)都有控制磁铁转速的旋钮及可控制温度的加热装置。

(三) 气体吸收装置

图 11 为气体吸收装置,用于吸收反应过程中生成的水溶性和有刺激性的气体(例如 HCl 、 SO_2 等)。其中图 11(1)和图 11(2)可作为少量气体的吸收装置。装置(1)中的玻璃漏斗应略微倾斜,使漏斗口一半在水中,一半在水面上。这样,既能防止气体逸出,亦可防止水被倒吸至反应瓶中。若反应过程中有大量气体生成或气体逸出很快时可使用装置(3),水(可利用冷凝管流出的水)自上端流入抽滤瓶中,在恒定的平面上溢出。粗的玻璃管恰好伸进水面被水封住,以防止气体逸入大气中。图中的粗玻璃管也可用“Y”形管代替。

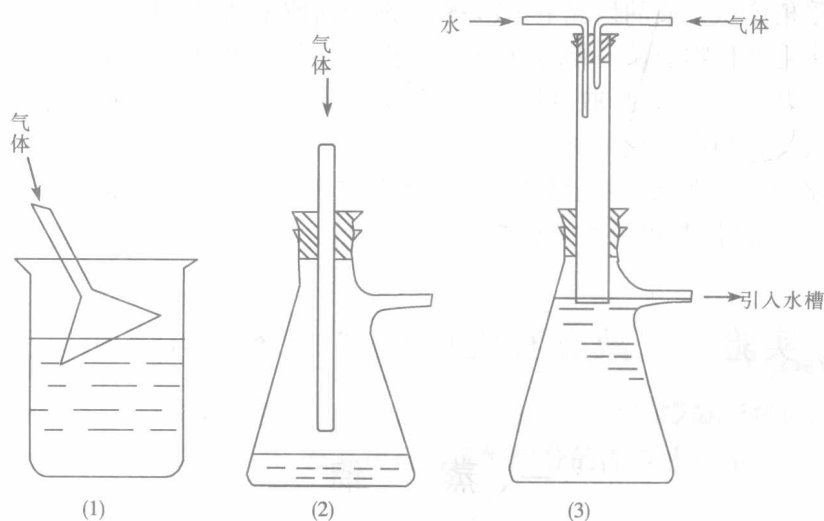


图 11 气体吸收装置

(蚌埠医学院 韦正友)

第二章 有机化合物的分离与纯化

有机混合物或有机合成产物,要获得高纯度的产品,对最终成品要进行提纯和精制。特别是化学合成药物,由于其纯度和质量是关系到人身安危的大问题,要得到合格的高纯度药品,对最终成品及关键中间体必须进行提纯和精制。

液态有机混合物或液态有机化合物其分离纯化一般采用蒸馏的方法。根据待分离物组分和理化性质的不同,蒸馏可以分为简单蒸馏和精馏(分馏);根据装置系统内的压力不同,又可分成常压蒸馏(分馏)和减压蒸馏(分馏)。

固态有机化合物其分离纯化一般采用重结晶或升华的方法。

水蒸气蒸馏法是分离和提纯液态或固态有机化合物的方法之一,尤其是在反应产物中有大量树脂状杂质的情况下,效果较一般蒸馏或重结晶为好。

萃取是指把某种物质从一相转移到另一相的过程,是提取、提纯或分离有机化合物的基本操作之一。萃取(提取)可从固体或液体混合物中提取出所需要的物质,而洗涤则可除去混合物中少量杂质。

当有机化合物的理化性质十分接近,上述几种方法均不能达到理想的分离效果时,用色谱法和电泳法却可得到满意的结果。

实验一 液态有机化合物的分离与纯化

一、蒸 馏

(一)基本知识

将液态物质加热到沸腾变为蒸气,然后再使蒸气冷凝为液体,这两个过程的联合操作称为蒸馏。常压下进行的蒸馏称为常压蒸馏或简单蒸馏,即通常所说的蒸馏。

液体受热时,其蒸气压随温度升高而增大,当液体的蒸气压增大到与外界施于液面的总压力(外压)相等时,就有大量气泡从液体内部逸出,即液体沸腾。此时的温度称为液体的沸点。通常所说的沸点指外压为 1.013×10^5 Pa下的沸点。

通过常压蒸馏可以提纯和分离沸点相差 30°C 以上的液态混合物,而且还可以测定液体的沸点和定性地检验其纯度:纯净的液态物质在大气压力下有一定的沸点,如果在蒸馏中沸点发生变动,说明物质不纯;纯物质的沸点距很小,约为 1°C ,而混合物