

全国高等院校规划教材

当代有机合成化学实验

主编 申东升



科学出版社

全国高等院校规划教材

当代有机合成化学实验

主 编 申东升

副主编 詹海莺 刘环宇

编 者 (以姓氏笔画为序)

申东升 刘丰收

刘环宇 曹 华

詹海莺

科 学 出 版 社
北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303 (打假办)

内 容 简 介

本书为高等学校有机合成化学实验教材, 涵盖当代最重要和最常用的有机反应操作程序。全书分为四章, 包括当代有机合成化学实验技术、当代有机合成化学实验、当代有机合成单元反应实验、当代有机合成多步反应实验。在实验技术和实验内容上进行了认真筛选, 涉及减压、加压、光化学、电化学、单晶培养、相转移催化、碳氢活化、不对称合成、超临界反应、无水无氧操作、超声波和微波辐射促进反应等各种当代有机合成操作技术, 以及分子蒸馏、薄层色谱法监测反应进程等当代分离与检测技术, 精选了42个合成实验, 安排了8个目标分子的多步合成综合实验。本书力求反映当代有机合成化学的最新技术成果, 提供具普遍意义的可靠实验程序, 培养解决实际问题的创新型人才。

本书可作为高等学校化学、化工、药学和材料类专业高年级本科生和研究生的有机合成、有机合成化学、中高级有机化学、高等有机化学、药物合成反应等课程的实验教学用书, 也可作为医药、农药等精细有机化工相关科研人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

当代有机合成化学实验 / 申东升编. —北京: 科学出版社, 2014.5

全国高等院校规划教材

ISBN 978-7-03-040688-0

I. ①当… II. ①申… III. ①有机合成-化学实验-高等学校-教材
IV. ①0621.3-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第105396号

责任编辑: 周万灏 王 颖/ 责任校对: 刘亚琦

责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 范璧合

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年5月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000) 1/16

2014年5月第一次印刷 印张: 12 1/2

字数: 240 000

定价: 38.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

有机合成化学发展日新月异。有机合成就是利用来源广泛、价格便宜、结构简单的化合物，经化学反应和物理分离提纯得到价值更大、结构更复杂、用途更具体的化合物的过程。其目的在于用最有效和最简便的方法获得目标分子，实现有价值的已知化合物的高效生产和新化合物的创造。过去30年，有关合成新方法、新技术、新试剂不断涌现，许多新药物、新材料和新能源不断开发和利用。有机合成正在为人类面临的人口、资源、环境和健康等问题的解决做出巨大的贡献。

有机合成化学是一门艺术，又是一种创造。有机合成涉及碳架的建立，官能团的保护、引入和转换，涉及化学选择性、区域选择性和立体选择性的控制，以及有机合成新理论、新试剂和新技术的应用。首选的合成方法应该是反应路线短、反应产率高、原料价廉易得、反应条件温和、对环境友好，符合绿色化学和清洁生产要求。

为满足化学、化工、药学和材料类各专业高年级本科生和研究生有机合成化学实验教学和科研需要，我们编写了这本当代有机合成化学实验教材。本书力求反映当代有机合成化学的最新技术成果，提供具普适意义的可靠实验程序，培养解决实际问题的创新型人才。

本书涵盖当代最重要和最常用的有机合成化学技术和合成反应操作程序。全书分为四章。第一章为当代有机合成化学实验技术，包括减压、加压、光化学、电化学、单晶培养、相转移催化、碳氢活化、不对称合成、超临界反应、无水无氧操作、超声波和微波辐射促进反应等各种当代有机合成技术，分子蒸馏、薄层色谱法监测反应进程等当代分离与检测技术，重点介绍了相关反应仪器装置与应用操作。第二章和第三章为当代有机合成化学实验和当代有机合成单元反应实验，分别按当代有机合成实验技术类型和有机合成单元反应编写，精选了42个合成实验，这些合成实验基本反映了当代有机合成的新技术和新方法，每个实验包含实验提要、反应式、仪器与试剂、实验步骤、附注与注意事项等五个部分。第四章为当代有机合成多步反应实验，安排了8个目标分子的多步合成，合成步骤多的达

9步。应该指出的是, 这些多步实验, 有些并不是最佳设计, 合成路线未必最短, 合成条件未必温和, 合成工艺未必最优, 有些也不符合绿色化学要求, 目的还是在于训练学生的合成策略, 提高学生的操作技能。全书精选的大多数实验, 都是编者和他们的同事们亲自做过的成熟实验, 像噻吩乙醇、甲基四氢菲酮等合成技术还是编者们近十年的科研成果。

本书可作为高等学校化学、化工、药学和材料类各专业高年级本科生和研究生的有机合成、有机合成化学、中高级有机化学、高等有机化学、药物合成反应等课程的实验教学用书, 也可作为医药、农药等精细有机化工相关科研人员的参考资料。编者期望, 受过有机化学基础理论和基本实验训练的高年级学生和研究生, 通过本实验教材的操作训练, 都能在合成实验技能上得到较大提高。

本书由申东升担任主编, 詹海莺、刘环宇担任副主编, 参加编写的还有曹华、刘丰收、祝宝福、赵红等教师, 谭诚、程涛、黄英堂、刘雪红和汤潇等研究生, 也参与了部分编写工作。除书末列出的参考文献以外, 还参考了国内外大量文献资料, 在此谨向所有著作者深深地致以谢意。

有机合成化学实验技术内容丰富, 发展迅速, 因编者水平所限, 书中定有不妥之处乃至谬误之论, 恳请读者批评指正。

申东升
2014年2月

目 录

前言

第一章 当代有机合成化学实验技术	1
第一节 真空的产生与减压操作	1
第二节 高压釜与加压操作	7
第三节 超声波反应仪及操作	16
第四节 微波反应仪及操作	20
第五节 光化学反应仪及操作	26
第六节 电化学反应装置及操作	29
第七节 超临界反应装置与操作	36
第八节 旋转蒸发仪与溶液浓缩	40
第九节 分子蒸馏装置与应用	43
第十节 无水无氧装置与应用	45
第十一节 敏感化合物实验操作	49
第十二节 气体的纯化、导入与计量	56
第十三节 反应混合物的分离与纯化	61
第十四节 单晶培养操作与晶体结构解析	68
第二章 当代有机合成化学实验	79
第一节 薄层色谱法监测反应进程实验	79
实验一 安息香的氧化反应	79
附 薄层板的制备	80
实验二 乙酸对硝基苄酯的合成	81
第二节 加压反应操作实验	82
实验三 2-甲基-1,3-环己二酮的合成	82
附 加氢催化剂Raney镍的制备	83
实验四 4-苯基-2-丁酮的合成	84
实验五 对硝基苯酚的合成	85
第三节 光化学反应实验	86
实验六 三环癸烯四羧酸二酐的合成	87
实验七 笼状化合物五环十一烷-3,6-二酮的合成	88
第四节 超声波化学反应实验	89
实验八 苯氧乙酸的合成	90
实验九 3-羟基己酸乙酯的合成	91

第五节 微波辐射合成实验	92
实验十 肉桂酸的合成	92
实验十一 5,10,15,20-四苯基卟啉的合成	93
第六节 有机电化学反应实验	95
实验十二 十二烷的电解偶合法合成	96
实验十三 丁二酸的电解还原法合成	97
第七节 相转移催化反应实验	99
实验十四 苯甲腈的合成	100
附 相转移催化剂苄基三乙氯化铵的合成	101
实验十五 苦杏仁酸的合成	101
第八节 不对称合成与拆分实验	103
实验十六 外消旋苦杏仁酸的拆分	104
实验十七 外消旋 α -苯乙胺的合成与拆分	105
实验十八 1,1-联-2-萘酚的合成与拆分	107
实验十九 (-)-异丙烯基-2,3-二羟基-1,4-双二苯基膦丁烷的不对称合成	111
第九节 有机反应动力学研究	116
实验二十 叔丁基氯水解反应速率测定	116
第十节 单晶培养实验	119
实验二十一 邻菲罗林类铜配合物的合成、单晶培养与结构解析	120
实验二十二 中性脒基镍配合物的合成、单晶培养与结构解析	121
第三章 当代有机合成单元反应实验	124
第一节 卤化反应实验	124
实验二十三 2-溴噻吩的合成	124
实验二十四 4-硝基-2,6-二氯苯胺的合成	125
第二节 Diels-Alder双烯合成反应实验	127
实验二十五 环戊二烯与对苯醌的环加成	127
实验二十六 环戊二烯与顺丁烯二酸酐的环加成	129
第三节 磺化反应实验	129
实验二十七 对氨基苯磺酸的合成	130
实验二十八 三硝基苯磺酸钠的合成	131
第四节 催化加氢反应实验	132
实验二十九 丁二酸的合成	133
实验三十 氢化肉桂酸的合成	135
第五节 Wittig反应实验	136
实验三十一 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的合成	137
实验三十二 反-1,2-二苯基乙烯的合成	138

第六节 Brich还原反应实验	140
实验三十三 2,5-二氢苯甲醚的合成	141
实验三十四 5,8-二氢-1-萘酚的合成	142
第七节 缩合反应实验	144
实验三十五 乙酰乙酸乙酯的合成	145
实验三十六 4-苯基-3-丁烯-2-酮的合成	148
第八节 重排反应实验	148
实验三十七 3,4-二甲氧基苯甲酰胺的降解重排	149
实验三十八 二苯基乙醇酸重排反应	150
第九节 羰基还原为亚甲基反应实验	152
实验三十九 乙苯的合成(克里门森羰基还原法、黄鸣龙羰基还原法)	153
第十节 交叉偶联构建碳-碳键反应实验	154
实验四十 Suzuki-Miyaura反应合成4-硝基联苯	155
实验四十一 Heck反应合成肉桂酸乙酯	156
实验四十二 碳氢活化反应合成2-(3-硝基苯基)-3-咪唑甲酸乙酯	157
第四章 当代有机合成多步反应实验	159
实验四十三 以乙酸乙酯为原料经三步合成2-庚酮	159
第一步 乙酸乙酯经缩合制乙酰乙酸乙酯	160
第二步 乙酰乙酸乙酯经烷基化制丁基乙酰乙酸乙酯	160
第三步 丁基乙酰乙酸乙酯经酮式分解得2-庚酮	161
附 绝对无水乙醇的制备	161
实验四十四 以噻吩为原料四步合成噻吩乙胺	162
第一步 噻吩经溴化制2-溴噻吩	162
第二步 2-溴噻吩经格氏反应制2-噻吩乙醇	162
第三步 2-噻吩乙醇经酯化制对甲基苯磺酸噻吩乙酯	164
第四步 氨解法制备2-噻吩乙胺	164
实验四十五 以环己醇为原料经环戊酮五步合成环戊胺	165
第一步 环己醇经氧化制环己酮	166
第二步 环己酮经氧化制己二酸	167
第三步 己二酸经缩合制环戊酮	167
第四步 环戊酮经脞化制环戊酮脞	168
第五步 环戊酮脞经还原制环戊胺	168
实验四十六 衣康酸和萘为原料经五步反应合成甲基四氢萘酮	169
第一步 衣康酸催化氢化(甲基丁二酸的制备)	169
第二步 脱水成酐(甲基丁二酸酐的制备)	170

第三步 茛丁酮酸的制备	171
第四步 茛丁酮酸的羰基还原	172
第五步 催化环化成甲基萘酮	172
实验四十七 以氯苄为原料经苯甲醛六步合成二苯基乙酸	173
第一步 氯苄经水解制苯甲醇	174
第二步 苯甲醇经氧化制苯甲醛	175
第三步 苯甲醛在维生素B ₁₂ 催化下缩合得安息香	175
第四步 安息香经硝酸氧化得二苯基乙二酮	176
第五步 二苯基乙二酮经重排得二苯基乙醇酸	176
第六步 二苯基乙醇酸经还原得二苯基乙酸	177
实验四十八 以苯甲醛为原料三步合成尼群地平	177
第一步 苯甲醛经硝化制间硝基苯甲醛	178
第二步 间硝基苯甲醛经烷基化得间硝基亚苄基乙酰乙酸乙酯	178
第三步 间硝基亚苄基乙酰乙酸乙酯经缩合得尼群地平	179
附 β-氨基巴豆酸甲酯的制备	179
实验四十九 以苯为原料经乙酰苯胺六步合成对苯二胺	180
第一步 苯经硝化制硝基苯	180
第二步 硝基苯经还原制苯胺	181
第三步 苯胺经酰化得乙酰苯胺	182
第四步 乙酰苯胺经硝化得对硝基乙酰苯胺	183
第五步 对硝基乙酰苯胺经酸性水解得对硝基苯胺	184
第六步 对硝基苯胺经还原得对苯二胺	184
实验五十 以邻硝基氯苄为原料经香兰素九步合成3,4-二甲氧基苯胺	185
第一步 硝基氯苄经醚化制邻硝基苯甲醚	186
第二步 邻硝基苯甲醚经还原制邻氨基苯甲醚	187
第三步 邻氨基苯甲醚经重氮盐水解制邻羟基苯甲醚	188
第四步 邻羟基苯甲醚经甲酰化制香兰素	189
第五步 香兰素经醚化得3,4-二甲氧基苯甲醚	189
第六步 二甲氧基苯甲醚经肟化得二甲氧基苯甲醛肟	190
第七步 二甲氧基苯甲醛肟经脱水得二甲氧基苯甲腈	191
第八步 二甲氧基苯甲腈经碱性水解得二甲氧基苯甲酰胺	191
第九步 二甲氧基苯甲酰胺经降解重排得二甲氧基苯胺	191
参考文献	192

第一章 当代有机合成化学实验技术

第一节 真空的产生与减压操作

在有机合成化学中，真空是一种重要的实验方法。具有挥发性的物质以及对空气和氧敏感的化合物的合成和分离，都需要在真空条件下进行。真空是指压力小于标准大气压的气态空间。真空状态下气体的稀薄程度通常用压强值来表示，简称真空度。真空一般分为五个等级：真空 $0.1\sim1000\text{Pa}$ ；低真空 $10^{-3}\sim0.1\text{Pa}$ ；高真空 $10^{-6}\sim10^{-3}\text{Pa}$ ；超高真空 $10^{-10}\sim10^{-6}\text{Pa}$ ；极高真空 10^{-10}Pa 以下。在真空下的操作主要有真空蒸馏、真空升华和真空干燥等。

一、真空的产生

通常使用真空设备来获得真空。常用的真空泵有扩散泵、机械泵等，要达到超高真空的泵有离子泵、升华泵、吸附泵和低温泵等；用液氮和液氦作为冷凝剂组成的低温泵可以达到超高和极高真空。一般实验室常用的是水泵、机械泵、扩散泵和各种冷凝泵。表1-1列出了各种方法获得的真空度范围。

表1-1 各种真空泵不同的真空范围

真空度/Pa	主要真空泵
$10^3\sim10^5$	水泵、机械泵、各种一般的真空泵
$10\sim10^3$	机械泵、油泵或机械增压泵、冷凝泵
$10^{-6}\sim10$	扩散泵、吸气离子泵
$10^{-12}\sim10^{-6}$	扩散泵加阱、涡轮分子泵、吸气剂离子泵
$<10^{-12}$	深冷泵、扩散泵加冷冻升华阱

一般化学实验室中水泵可以达到较低的真空度，用机械泵可以得到一定的真空度，而机械泵和扩散泵并用可以得到较高的真空度。

1. **机械泵** 在实验室为了获得高真空度，机械泵经常作为前级泵使用。其作用是使体系从大气压抽到 1.33Pa 左右的压力，从而产生一定的前级真空。使用机械泵时，因被抽气体中多少都含有可凝气体，所以在进气口前应接一冷阱和吸收塔（如用氯化钙或分子筛吸收水蒸气，用活性炭或石蜡吸收有机蒸气等），除去水气和有机溶剂，防止泵油乳化。当停泵时，应先使泵与大气相通，避免停泵后因存在压差而把泵内的油倒吸入系统中。

2. **扩散泵** 为了获得高真空，可以将扩散泵作为后级泵和作为前级泵的机械泵一起使用。前级泵将系统抽到 1.33Pa 以后，扩散泵的作用是继续将系统中气体排出，使系统达到高真空度。在前级真空泵所造成的低真空条件下，加热泵内硅

油,使受热沸腾蒸发,生成蒸气,以极高速度通过该泵的各级喷口的缝隙喷出,使容器内部的气体分子扩散到蒸气中被带到前级真空泵所能作用的位置,由前级真空泵迅速抽出,使系统达到高真空的要求。

3. 其他类型的泵 如果想获得超高真空,必须使用工作介质不使用油的真空泵,如分子泵、分子筛吸附泵、钛升华泵等。

分子泵是通过机械高速旋转以很高抽速达到 10^{-6} Pa的超高真空设备,其极限真空在 10^{-9} ~ 10^{-7} Pa。分子筛吸附泵是利用气体物理吸附的可逆性质,制成分子筛吸附泵。通常把分子筛吸附泵和钛泵组成排气系统,用其作为前级泵。吸附泵要用液氮冷却,其极限真空主要取决于系统中的惰性气体含量,一般为 10^{-7} Pa。钛升华泵是一种吸气泵,其工作过程是将钛加热到足够高的温度,钛不断升华而沉淀在泵壁上,从而形成一层新鲜的钛膜,气体与新鲜的钛膜相碰撞而化合成为固相化合物,即相当于气体被抽走,其极限真空一般可以达到 10^{-7} Pa。

二、真空的测量

为了检测真空系统的真空度(压强),可以采用不同的真空检测仪表。由于真空范围很广,因而不可能用一种真空计来测量,每一种真空计只能测量有限的真空范围,如表1-2所示。

表1-2 不同真空表的测量范围

仪表类型	测量范围	仪表类型	测量范围
薄膜真空计	0.133~13.3Pa	麦氏真空计	1.33×10^{-4} ~133Pa
U型真空计	$(1.33 \sim 13.3) \times 10^4$ Pa	电离真空计	1.33×10^{-9} ~ 1.33×10^{-2} Pa

在进行高真空度的测量之前,首先进行低真空度测验。一般是使用真空枪,利用低压压强的气体在高频电场感应放电时所产生的不同颜色,估计真空度的数量级。一般情况下,真空度为103Pa时为无色;真空度为10Pa时为紫色;真空度为1Pa时为淡红色;真空度为0.1Pa时为灰白色;真空度为0.01Pa时为微黄色;真空度为<0.01Pa时为无色。

三、真空的应用

1. 真空蒸馏 真空蒸馏也叫减压蒸馏。常压下蒸馏某些高沸点及低熔点有机物时,在达到沸点前,化合物常因受热而发生部分分解甚至全部分解,或者发生氧化、重排、聚合等副反应。这些物质必须在外压降低到物质的沸点低于发生分解等副反应的温度条件下蒸馏,即真空蒸馏。

一些化合物具有很高的沸点。要使这类化合物沸腾,最好是降低化合物沸腾时的压力而不是提高温度。一旦压力降低到化合物的蒸气压(在一定的温度下),

化合物就开始沸腾，蒸馏作用就可进行。这项技术对于大气压下沸点超过其分解温度的化合物是很有用的，在大气压下让这类化合物沸腾的尝试，都会使其分解。

2. 真空升华 固体物质在其熔点下受热，直接转化为蒸气，然后蒸气又直接冷凝为固体的过程叫做升华。由于在常压下就具有适宜升华蒸气压的有机物不多，因此常常需要在减压下进行升华操作以加快固体升华的速度，这一方法与高沸点液体的减压蒸馏相似。进行升华操作时，把物质在减压下加热（温度在熔点以下）气化，接着气体在冷的容器壁上冷凝下来成为固体。例如，咖啡因、樟脑和蒽醌等常采用真空升华提纯。

3. 真空干燥 真空干燥是在低于常压条件下使物料干燥的方法。真空干燥又名解析干燥，是一种将物料置于负压条件下的沸点降低，或者通过降温使得物料冻结成固态后将其中固态水分直接升华为气态而除去的干燥过程。物料内水分在负压状态下熔点沸点都随着真空度的提高而降低，同时辅以真空泵间隙抽湿降低水气含量，使得化合物中的水分等溶剂获得足够的动能脱离物料表面。由于真空干燥处于负压状态下，隔绝空气使得部分在干燥过程中容易发生氧化等化学变化的物质，更好地保持了原来的特性，也可以通过注入惰性气体后抽真空的方式更好地保护干燥物品。常见的干燥设备有真空干燥箱、连续真空干燥设备等。

四、减压蒸馏

1. 基本原理 当有机化合物在常压蒸馏时容易发生分解或氧化、聚合等反应时，可以采用减压蒸馏的方法；有些化合物沸点很高，不易蒸出时，也可以用减压蒸馏的方法降低蒸馏温度、缩短蒸馏时间。由于物质的沸点是与外界压力有关的，用真空泵降低液体表面压力，可以使液体在较低的温度下达到沸腾，从而使液体气化而与其他未达到沸点的物质分离。许多有机化合物的沸点当压力降到10~15mmHg（1mmHg=133.322Pa）时，可以比常压下的沸点低80~100℃。这种在较低的压力下进行的蒸馏叫减压蒸馏。低压下物质的沸点可以通过图1-1的经验曲线近似求得。

在进行减压蒸馏之前，应先查阅文献，熟悉该化合物在所选择的压力下相应的沸点。如果文献中缺乏这种数据，可以用下述经验规律大致推算，以供参考。当蒸馏在10~15mmHg下进行，压力每相差1mmHg，沸点相差1℃。也可以用图1-1“物质沸点与压力近似关系图”来查找。如某有机物常压下沸点为250℃，当压力为10mmHg时，由10mmHg与250℃两点连线，并延长交于左边线上的交点可以得到10mmHg时，该化合物的沸点约为115℃。也可以通过这两组的沸点和压力值利用公式（1-1）求得低压下该物质的沸点。

$$\lg p = A + B/T \quad (1-1)$$

式中， p 为蒸气压， T 为沸点（绝对温度）， A 、 B 为常数。以 $\lg p$ 为纵坐标， $1/T$ 为横坐标作图，可以近似的得到一条直线。因此可从两组一直的压力和温度推算出

A 与 B 的数值。再将所选择的压力代入上式算出液体的沸点。

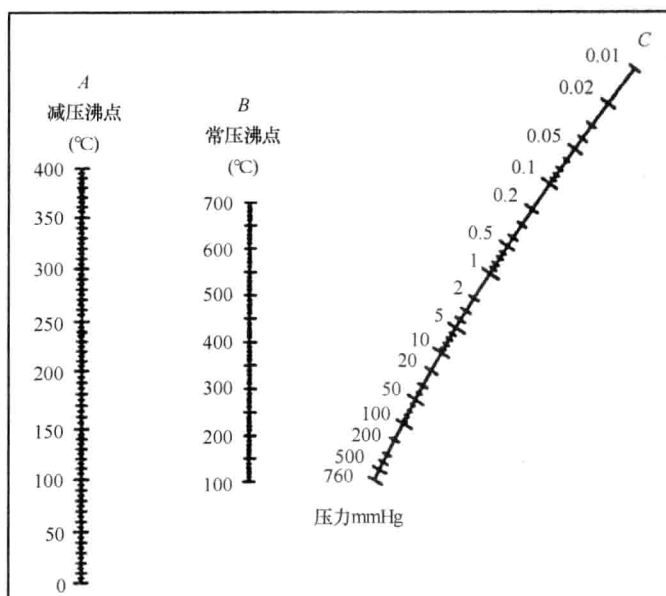


图1-1 物质沸点与压力的近似关系图

2. 实验步骤 减压蒸馏装置分为蒸馏、减压、保护和测压装置等四部分，减压蒸馏装置如图1-2所示。

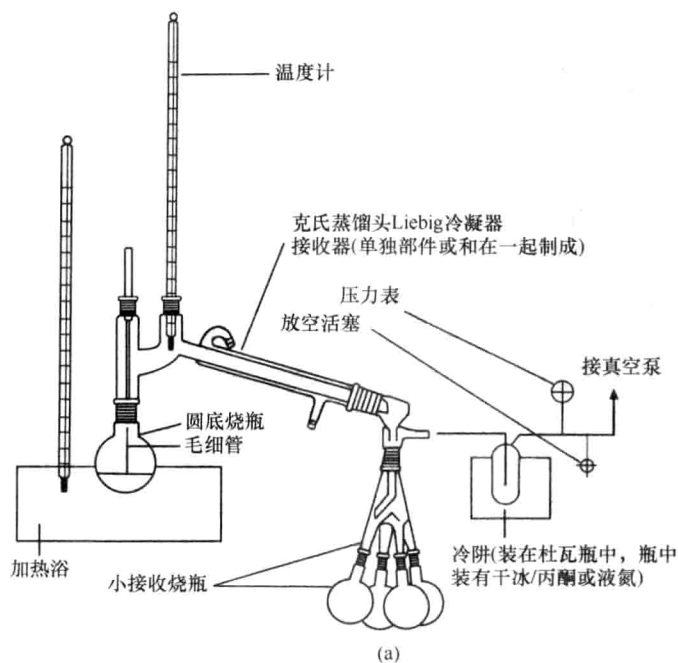


图1-2 常用的减压蒸馏装置

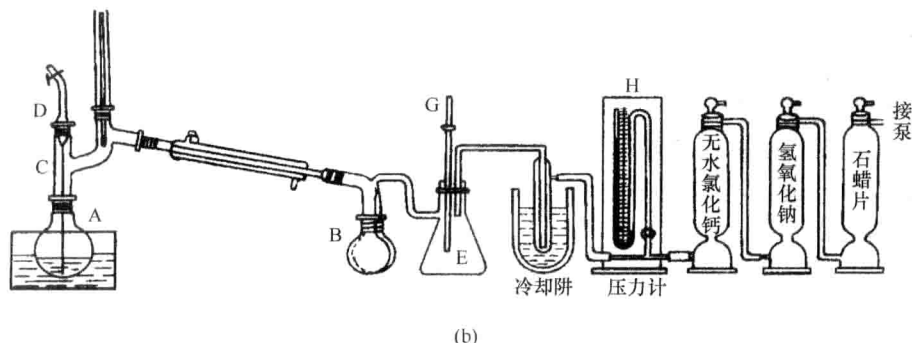


图1-2 常用的减压蒸馏装置 (续)

(1) 蒸馏部分: 蒸馏装置中用克氏蒸馏头代替一般的蒸馏头, 它有两个作用: 一是防止减压条件下液体沸腾而冲入冷凝管; 另一个作用是它的支管C可以插入毛细管, 毛细管上端用霍夫曼夹控制气体的速度, 毛细管下端插入液体中, 距离瓶底1~2mm, 使少量空气进入液体, 作为沸腾的气化中心, 可以使蒸馏平稳进行。如果使用磁力搅拌装置, 则不需要另外插毛细管。

接收器用蒸馏瓶或抽滤瓶。蒸馏时若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏, 则可以用两尾或多尾接液管。多尾接液管的末端通常用圆底烧瓶来接收馏分, 切不可用平底烧瓶或锥形瓶。转动多尾接液管, 就可使不同的馏分流入指定的接收器中。

根据蒸出物的沸点, 使用合适的热浴或冷凝管。如果蒸馏的液体量不多而且沸点很高, 或是低熔点的固体, 也可不用冷凝管, 而是将克氏瓶的支管直接插入接受瓶的球形部分中。蒸馏沸点较高的物质时, 最好用石棉布或其他保温材料包裹蒸馏瓶的两颈, 以减少散热。控制热浴的温度比液体的沸点高出20~30℃。

(2) 减压部分: 减压通常用水泵或油泵来完成。水泵达到的最低压力为该温度下水的饱和蒸气压, 例如, 水温在6~8℃时, 水蒸气压为931~1064Pa (7~8mmHg)。在夏天, 若水温为30℃, 则水的蒸气压为4189.5Pa (31.5mmHg) 左右; 油泵能达到更高的真空度, 好的油泵能抽至真空度13.3Pa (0.1mmHg)。一般使用油泵时, 系统的压力通常控制在665~1330Pa (5~10mmHg), 因为在沸腾液体的表面要获得5mmHg以下的压力比较困难, 这是由于蒸气从瓶内的蒸发面逸出而经过瓶颈和支管 (内径为4~5mm) 时, 需要1~8mmHg的压力差。如果要获得较低的压力, 需要使用短颈或较粗的克氏蒸馏瓶。

(3) 系统保护装置部分: 当用油泵进行减压时, 为了防止易挥发的有机溶剂, 酸性物质和水气进入油泵, 必须在馏液接收器与油泵之间顺次安装冷却阱和几种吸收塔, 以免污染油泵用油, 腐蚀机件, 致使真空度降低。将冷却阱置于盛有冷却剂的广口保温瓶中, 冷却剂的选择随需要而定, 例如可用冰-水、冰-盐、干冰。吸收塔又称干燥塔, 通常安装两个, 前一个装无水氯化钙或硅胶以脱除水气, 后

一个装粒状氢氧化钠，以脱除酸气。有时为了吸除烃类气体，可再加一个装石蜡片的吸收塔。

在泵前还应接上一个安全瓶，瓶上的两通活塞G供调节系统压力及放气之用。减压蒸馏的整个系统必须保持密封不漏气，所以选用橡皮塞的大小及钻孔都要十分合适。所有橡皮管最好用真空橡皮管。各磨口玻璃塞部位都应仔细地涂好真空脂。

(4) 真空度测量部分：实验室通常采用水银压力计来测量减压系统的压力。

图1-3为封闭式水银压力计，两臂水银高度之差即为大气压力与系统中压力之差，因此蒸馏系统内的实际压力（真空度）应是大气压力（以mmHg表示）减去这一汞差。

图1-4为开口水银压力计，两臂液面高度之差即为蒸馏系统中的真空度。测定压力时，可将管后木座上的滑动标尺的零点调整到右臂的Hg顶端线上，这时左臂的Hg顶端线所指示的刻度即为系统的真空度。开口式压力计较笨重，读数方式也较麻烦，但准确；封闭式的比较轻巧读数方便，但常常因为有残留空气，以致不够准确，常需用开口式的来校正。使用时应避免水或其他污物进入压力计内，否则将严重影响其准确度。

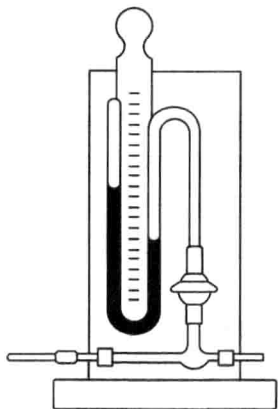


图1-3 封闭式水银压力计

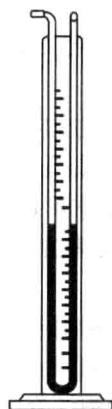


图1-4 开口式水银压力计

(5) 减压蒸馏的操作：当被蒸馏物中含有低沸点的物质时，应先进行普通蒸馏，然后用水泵减压蒸馏蒸去低沸点物，最后再用油泵减压蒸馏。

在克氏蒸馏瓶中，加入待蒸馏液体（不超过容器的1/2），按图1-2接好仪器后，逐渐关闭G，从压力计F上观察系统所能达到的真空度。开启冷凝水，选用合适的热浴加热蒸馏。加热时，克氏蒸馏瓶至少应有2/3浸入浴液中。在浴液中放一温度计，控制浴温比待蒸馏液体的沸点高20~30℃，使每秒钟馏出1~2滴。在整个蒸馏过程中，都要密切注意瓶颈上的温度计和压力的读数。经常注意蒸馏情况和记录压力、沸点等数据。纯物质的沸点范围一般不超过1~2℃，假如起始蒸出的馏液比要收集的物质沸点低，则在蒸至接近预期的温度时需要调换接收器。此时，先移

去热源，取下热浴，待稍冷后，渐渐打开活塞G，使系统与大气相通（注意：一定要慢慢旋开活塞，使压力计中的汞柱缓缓地回复原状，否则，汞柱急速上升，有冲破压力计的危险），切断油泵电源，卸下接受瓶，装上另一洁净的接受瓶，再重复前述操作。如有多尾接管，只要转动其位置即可收集到不同馏分，就可避免这些繁琐的操作。

蒸馏完毕，和蒸馏过程中需要中断时一样，灭去热源，撤去热浴，待稍冷后缓缓解除真空，使系统内外压力平衡后方可关闭油泵。否则，由于系统中压力较低，油泵中的油就有吸入干燥塔的可能。

（6）注意事项：①减压蒸馏时不能直接使用明火，应该按照实际情况来选择热浴。②安装真空蒸馏的仪器时，必须选择大小合适的橡皮塞，最好选用磨口真空蒸馏装置。③蒸馏液内含有大量的低沸点物质，需先在常压下蒸馏，使大部分低沸物蒸出，然后用水泵减压蒸馏，使低沸点物除尽。④停止加热，回收低沸物，检查仪器各部分连接情况，使之密合。⑤开动油泵，再慢慢关闭安全阀，并观察压力计上压力是否到达要求，如达不到要求，可用安全阀进行调节。⑥待压力达到恒定符合要求时，再开始加热蒸馏。一般使用油浴，其温度高于蒸馏液沸点20~30℃，难挥发的高沸点物在后阶段可高出30~50℃。⑦蒸馏结束，先移去热源，待稍冷些，再同时逐渐打开安全活塞，等压力计内水银柱平衡下降时，停止抽气，等系统内外压力平衡后，拆下仪器，洗净。

第二节 高压釜与加压操作

大多数有机反应在常压下通过控制温度就可以进行，但是对于有气体参与的有机反应，如加氢，常常为了增加反应速度而提高加氢压力。显然，增加氢分压可以提高反应物浓度，从而加快反应速度，有利于使平衡向生成物方向移动。

在有机合成反应中采用加压技术是相当普遍的。通常在较高压力下操作的有一氧化碳加氢合成甲醇及其多碳醇类、酯加氢合成醇类和酸类、羰基合成、聚合反应等。在较低压力下操作的有加氢裂化、烯烃水合、芳烃歧化、芳烃异构化等，在有机合成反应中最常用的是载体催化剂存在下高压加氢进行氢化。

一、高压实验装置

1. 实验室常用压力釜的构造 实验室常用的压力釜为不锈钢材质，有一定的标定容积，其附属设施有电加热装置、温度自控装置及搅拌器。搅拌的形式有振荡式电磁搅拌或脉冲控制的搅拌，使用压力不高的也可用密封轴动搅拌。釜盖上有2个或4个手柄。热电偶温度计接自控仪表，压力表管线上要接压力表，出料、入料的插底管，进气和排空阀门。电磁搅拌高压釜如图1-5所示。

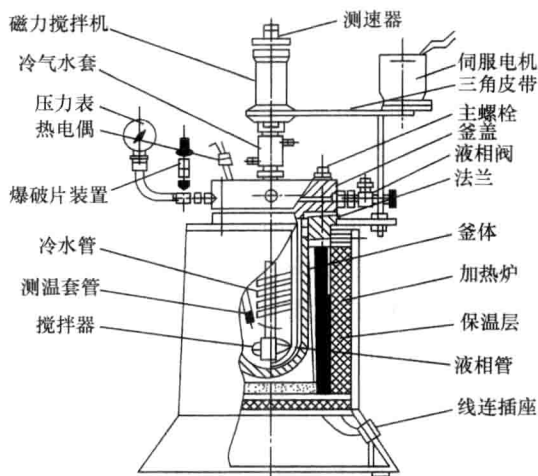


图1-5 高压釜结构示意图

高压釜由釜体和釜盖两部分组成。釜体为厚壁容器，釜盖上有针形阀、安全阀、压力表、热电偶及搅拌装置，容积大的高压釜还带有内部冷却的盘管。釜体和釜盖的密闭通过拧紧螺母来实现，它们的接触面要求粗糙度很小，由于二者是线接触，所以密封性能很好。

2. 使用高压釜的注意事项 对于高压釜一般应尽量避免打开釜盖，要靠插底管在搅拌的情况进出物料及洗涤反应釜。如每次进出打开封闭釜时，釜盖要垂直移上、移下，以免碰击接口，影响密封性能，要分次、对称地拖动或上紧螺栓，每一只螺栓都要上下对号入座，打开釜后，先用溶剂清洗釜盖接口，用吸管边搅动边减压吸出物料，然后洗釜或继续加入下一步反应的原料。

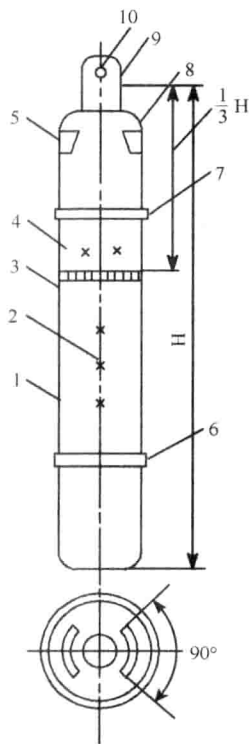


图1-6 气瓶的涂色、标志示意图

1. 整体涂色；2. 所属单位名称；3. 色环；
4. 全体名称；5. 制造钢印；6、7. 防震圈；
8. 检验钢印（涂清漆）；9. 安全帽；10. 泄气孔

二、气体钢瓶

1. 高压气体钢瓶的漆色与标志 实验室使用的许多气体，如氧、氮、空气、氩、氦、氨、氯、二氧化碳、乙炔、甲烷等，都是由气体工厂经压缩储存于专用气体钢瓶中的，国家对高压气体钢瓶的漆色与标志有统一规定，气瓶的漆色、标志示意图见图1-6。表1-3列出了我国部分高压气体钢瓶的漆色与标志。