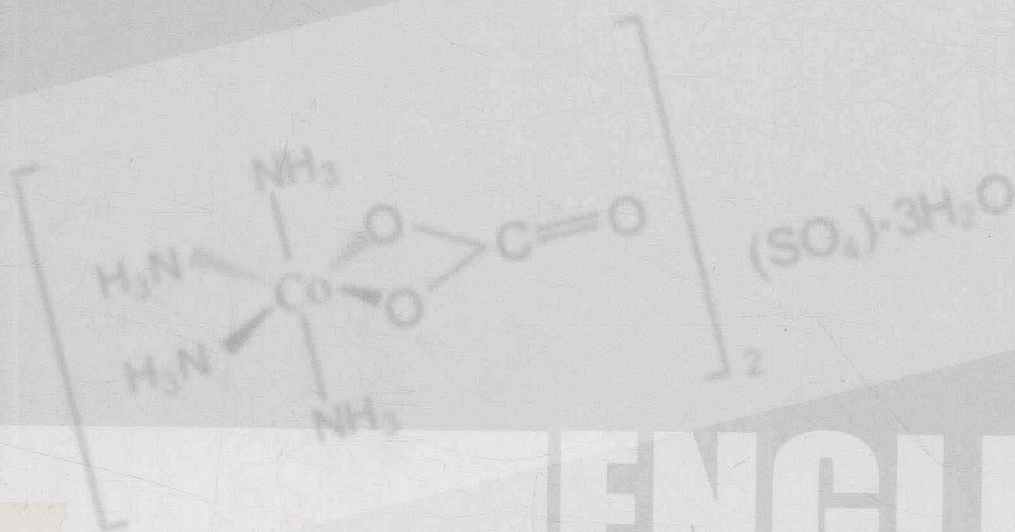


高等学校教材

郑净植 主编

应用化学实验

(双语版)



ENGLISH



化学工业出版社

高等学校教材

郑净植 主编

应用化学实验

(双语版)



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书根据高等学校应用化学专业高年级学生开设专业实验的基本教学要求，并在教学实践的基础上编写而成。全书共编写了16个实验，均为综合研究型实验，并采用中英文对照。实验内容涵盖天然产物分离、分析，有机合成、高分子合成、无机化合物制备及材料化学等学科，同时结合产物结构表征和性能测试，体现学科渗透交叉。每个实验包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验过程、结果与讨论、思考题及参考文献等几部分。

本书可供开设应用化学实验、综合化学实验等课程院校的化学类和近化学类专业学生使用，也可以作为化学、化工、材料等方面工作者的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

应用化学实验 (双语版) /郑净植主编. —北京: 化学工业出版社, 2012. 11
高等学校教材
ISBN 978-7-122-15407-1

I. ①应… II. ①郑… III. ①应用化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O69-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 231587 号

责任编辑: 宋林青	文字编辑: 孙凤英
责任校对: 边 涛	装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 8 字数 192 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

前言

应用化学实验是高等学校应用化学专业本科学生的必修实验课和主要实践环节。其目的不仅在于加深学生对所学理论知识的理解与深化，更重要的是培养学生运用化学的基本理论知识和技能来解决科研、生产实际问题的能力，特别是新产品研制、开发的能力。

编者在总结武汉工程大学应用化学专业多年实验教学改革和实践的基础上，借鉴和吸收其他高校在化学实验改革方面的经验，编写了这本《应用化学实验》教材。本教材在选择实验项目时，一是考虑反映应用化学发展的新成果；二是结合应用化学专业的特色，精选了近16个综合化学实验。实验内容涵盖天然产物分离、分析，有机合成，高分子合成，无机化合物制备，材料化学，同时结合产物结构表征和性能测试，体现学科渗透交叉。其中部分实验项目是从武汉工程大学应用化学教研室教师近年科研项目成果中提炼出来的。这些实验内容可以较为全面地训练学生的综合能力以及从事科学研究的能力。同时有助于学生了解学科前沿信息、掌握科学研究的规律以及培养开发新产品的兴趣及捕捉新产品信息的能力。另外，为了提高学生的专业英语水平，本教材采用中英文对照。

本教材可供开设应用化学实验、综合化学实验等课程院校的应用化学以及其他化学相关专业高年级本科生的实验教材。

本教材是武汉工程大学应用化学学部教学经验的集体总结并结合其他院校的实验素材编写而成，本书由郑净植主编，参加编写的人员还有黄齐茂、陈嵘、柏正武。由于编者水平有限，必定有许多不足之处，敬请读者批评指正，以督促我们不断修改、补充、完善。

编者
2012年12月

目 录

实验 1	植物叶绿体色素的提取、分离和鉴定	1
实验 2	阿司匹林的合成、鉴定与含量的测定	6
实验 3	对氨基苯甲酸乙酯的多步骤合成	9
实验 4	苯妥英钠的合成	11
实验 5	1,2-二苯基乙二胺外消旋体的拆分	14
实验 6	相转移催化合成外消旋扁桃酸及其拆分	17
实验 7	pH 敏感高分子的合成与相分离临界 pH 值的测定	20
实验 8	二氧化硅 / 聚甲基丙烯酸甲酯核 / 壳复合微球的制备及表征	24
实验 9	聚苯胺的制备及表征	28
实验 10	金属模板法制备四苯基卟啉铜	31
实验 11	2-硝基四苯基卟啉铜的合成、表征和性能测定	33
实验 12	二茂铁及其衍生物的合成与纯化	35
实验 13	三价钴配位化合物的合成及红外光谱表征	38
实验 14	铁的草酸盐配合物的制备、分析与性质	40
实验 15	纳米 TiO_2 的制备及光催化性能	43
实验 16	多壁碳纳米管的对氨基苯磺酸钠修饰及对 Cu^{2+} 的吸附性能	45
附录 1	常见基团和化学键的红外特征吸收频率	48
附录 2	常用有机溶剂的物理常数	49
附录 3	常用 pH 标准缓冲溶液	50
Experiment 1	Extraction, separation and characterization of chloroplast pigments	54
Experiment 2	Synthesis, characterization and content determination of aspirin	60
Experiment 3	Preparation of ethyl <i>p</i> -aminobenzoate	64
Experiment 4	Synthesis of phenytoin sodium	67
Experiment 5	Resolution of 1,2-diphenylethylenediamine	70
Experiment 6	Synthesis of mandelic acid by phase transfer catalysis and its resolution ...	75
Experiment 7	Synthesis of pH-sensitive polymer and the determination of the critical pH for phase separation	79
Experiment 8	Synthesis and characterization of core-shell SiO_2 -PMMA composite microsphere	84
Experiment 9	Preparation and characterization of polyaniline	88
Experiment 10	Preparation of copper tetraphenylporphyrin by metal formwork	92

Experiment 11	Synthesis, characterization and performance of 2-nitro-tetraphenylporphyrin	95
Experiment 12	Synthesis of ferrocene and its derivants	98
Experiment 13	Synthesis and characterization of trivalent cobalt complexes	103
Experiment 14	Preparation, analysis and characteristic of the complex of iron and oxalate	106
Experiment 15	Preparation of nano-TiO₂ and its photocatalytic activity	109
Experiment 16	Modification of carbon nanotubes with sodium <i>p</i>-aminobenzenesulfonate and its absorption on Cu²⁺	112
Appendix 1	The IR absorption frequencies of normal groups and chemical bonds_	115
Appendix 2	Physical properties of common solvents	116
Appendix 3	Preparation of pH buffer solutions	117

实验 1

植物叶绿体色素的提取、分离和鉴定

【实验目的】

1. 了解叶绿素、胡萝卜素、叶黄素的结构及性质；掌握有机溶剂提取叶绿体色素等天然化合物的原理和实验方法。
2. 掌握薄层色谱和柱色谱的分离原理和实验技术。
3. 对分离的天然色素进行紫外光谱鉴定。

【实验原理】

天然产物按照结构可分为四大类，即碳水化合物、类脂化合物、萜类和甾族化合物及生物碱。它们的分离、提纯和鉴定是一项颇为复杂而又特别重要的工作。有机化学中常用的萃取、蒸馏、结晶等提纯方法，仪器分析中的各种色谱手段如薄层色谱、柱色谱及气液色谱等已越来越多地用于天然产物的提取及分离。

高等植物体内的叶绿体色素有叶绿素（绿色）、胡萝卜素（橙色）、叶黄素（黄色）等多种天然色素。叶绿素分子吸收太阳能并利用此能量将二氧化碳和水合成碳水化合物，该过程被称作光合作用，是所有植物保持生命过程的基础。叶绿素包括叶绿素 a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$)、叶绿素 b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$)，在天然叶绿素中 a 的含量是 b 的 3 倍。叶绿素 a 和叶绿素 b 两种物质结构相似，其基本结构是一个卟啉环，中心有一个镁原子，差别仅是侧链的组成不同（叶绿素 a 中 R 为甲基，叶绿素 b 中 R 为甲酰基）。尽管两种叶绿素分子中都含有一些极性基团，但大的烷基结构使它们易溶于乙醚、石油醚等非极性有机溶剂。

胡萝卜素 ($C_{40}H_{56}$) 是一类不饱和的四萜类碳氢化合物，有三种异构体，即 α -、 β -和 γ -胡萝卜素，其中 β -胡萝卜素含量最多，也最为重要。 β 体具有维生素 A 的生理活性。叶黄素 ($C_{40}H_{56}O_2$) 是 β -胡萝卜素的羟基衍生物，其在绿叶中的含量约是胡萝卜素的两倍。与 β -胡萝卜素相比，叶黄素易溶于醇而在石油醚中的溶解度较小，而 β -胡萝卜素易溶于石油醚等非极性溶剂中。根据叶绿体色素在有机溶剂中的溶解特性，通常可用丙酮、乙醇、乙醚、丙酮-乙醚、甲醇-石油醚等有机溶剂提取。一般进行提取时采用混合溶剂进行。由于粗提取液中还可能包括残余植物组织和其他可溶性杂质，实验中应对粗提液进一步纯化。

叶绿素 a、叶绿素 b、 β -胡萝卜素和叶黄素的结构见图 1 和图 2。

色谱法（纸色谱、薄层色谱和柱色谱）是分离叶绿素等天然色素最有效的方法。色谱法分离叶绿体色素的基本原理是利用不同色素在各种有机溶剂中的分配系数，或在吸附剂上的吸附能力的不同，将它们一一分离开来。

被分离物质在图谱上的位置，可用比移值 R_f 表示，其示意图及计算方法见图 3。

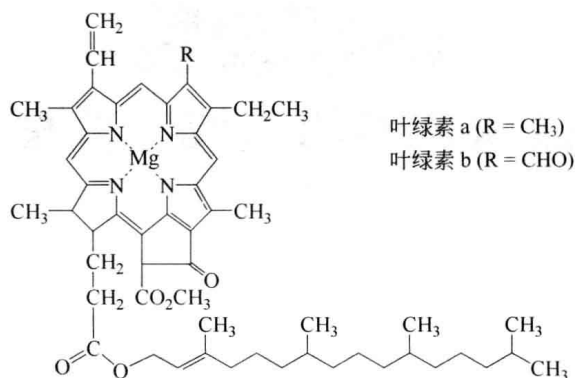


图 1 叶绿素 a 和叶绿素 b 的结构

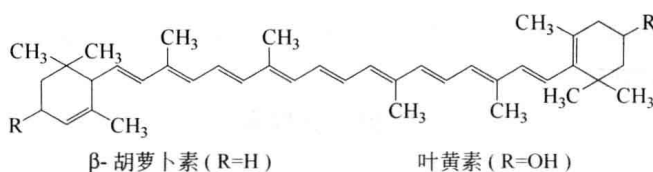


图 2 β -胡萝卜素和叶黄素的结构

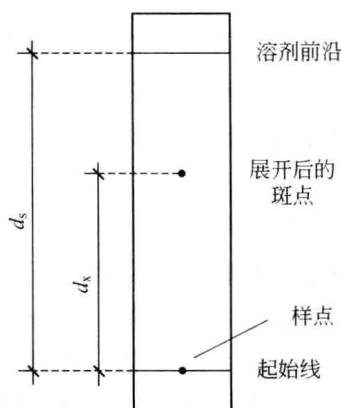


图 3 薄层色谱示意图

$$R_f = \frac{\text{原点至斑点中心的距离 } d_x}{\text{原点至溶剂前沿的距离 } d_s}$$

比移值是纸色谱法和薄层色谱法实验中唯一可用数值表示的重要参数。在一定的色谱系统中，在确定的温度下， R_f 是被分离物质的特征常数。 R_f 值差别越大，则分离越完全。在薄层色谱中展开快的组分，在柱色谱中先出峰。通过薄层色谱实验可以探索高效液相色谱合适的流动相组成。

叶绿素含量的测定可采用的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、荧光光谱法、高效液相色谱法等。分光光度法可在不分离叶绿素 a 和 b 的情况下同时测定叶绿素 a 和 b 的浓度。基本方法为分别测定 663nm 和 645nm（分别是叶绿素 a 和 b 在紫外波长处的吸收）的吸光度，且两吸收曲线相交于 652nm 处。然后根据朗伯-比尔定律，利用以下经验公式即可计算出提取液中两种色素的含量：

$$A_{663} = 82.04C_a + 9.27C_b \quad (1)$$

$$A_{645} = 16.75C_a + 45.60C_b \quad (2)$$

将上式整理，可以得到下式：

$$C_a = 0.0127A_{663} - 0.00269A_{645} \quad (3)$$

$$C_b = 0.0229A_{645} - 0.00468A_{663} \quad (4)$$

$$C_T = C_a + C_b \quad (5)$$

C_T 为叶绿素的总浓度。

式中， C_a 为叶绿素 a 的浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； C_b 为叶绿素 b 的浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；82.04 和 9.27 分别是叶绿素 a 和叶绿素 b 在 663nm 下的比吸收系数；16.75 和 45.60 分别是叶绿素 a 和叶绿素 b 在 645nm 下的比吸收系数（单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。式（1）和式（2）基于的

原理是混合液在某一波长下的光吸收等于各组分在此波长下的光吸收之和。

【仪器与试剂】

仪器：研钵、量筒、棕色容量瓶、滴管、分液漏斗，水浴等常用玻璃仪器一套，蒸馏装置，层析板、玻璃层析缸等常规层析装置，离心机，色谱柱，旋转蒸发器，紫外-可见分光光度计。

试剂：丙酮、乙醇、乙醚、石油醚等有机溶剂，饱和氯化钠水溶液，碳酸镁，无水硫酸钠，硅胶 G，中性氧化铝。

【实验过程】

1. 叶绿体色素的提取

新鲜绿叶蔬菜，洗净后弃除叶柄和中脉，然后用纱布或吸水纸将菜叶表面的水分吸干。称取处理过的菜叶 5g，剪碎后放在干净的研钵内，加入 0.1g 碳酸镁，先将菜叶粗捣烂，然后加入 10mL 的乙醇-石油醚（2：3，体积比，下同）混合溶剂，迅速研磨 5min。过滤，对菜叶残渣再研磨提取一次。

2. 粗提取液的纯化

将合并的滤液转入分液漏斗，沿分液漏斗内壁加入 5mL 饱和的 NaCl 溶液和 50mL 蒸馏水洗涤石油醚层 2~3 次，以彻底洗去乙醇。每次都要轻轻转动分液漏斗，使叶绿体色素保留在上层的石油醚层中，静置，待分层清晰后，收集上层的石油醚层。再往石油醚色素提取液加入少量无水 Na_2SO_4 除去残余水分。最后用旋转蒸发器，控制 30~35℃ 水浴进行适当浓缩至约 1mL，转入具塞的棕色瓶中置于暗处保存。

3. 皂化-萃取法提取 β -胡萝卜素

将 20mL 的植物色素甲醇-石油醚提取溶液移入 100mL 分液漏斗中，加入 5mL 30% 的 KOH-甲醇溶液，充分混合后避光放置 1h。叶绿素发生皂化反应脱去甲基和叶醇基，生成衍生叶绿素。然后，加水 25mL，轻轻振荡后静置 10min 分层，除去水溶液，即得黄色的 β -胡萝卜素石油醚溶液。然后将石油醚溶液用 100mL 蒸馏水分 3~4 次洗涤，再经过适当浓缩后移入分液漏斗，用 10mL 90% 甲醇洗涤，摇动后静置分离，叶黄素萃取进入甲醇中。重复处理三次，合并所得 β -胡萝卜素石油醚溶液。

往分离后的甲醇溶液中加入等体积的乙醚和等体积的水。振荡后用分液漏斗分出上层乙醚溶液，加入少量无水硫酸钠进行干燥。过滤后蒸去乙醚，即得深红色的叶黄素软膏状物质。

4. 叶绿体色素的色谱分离

（1）薄层色谱

薄层板的制备方法：取若干块洗净的载玻片（5cm×20cm），采用硅胶 G 加适量蒸馏水调制后制成薄层板，晾干后在 105℃ 活化 1h。或者直接从市场购买，然后切成小片。

用玻璃毛细管吸取浓缩的色素石油醚提取液，在薄层板底部进行点样，斑点不应超过 5mm，晾干。然后选择一定的溶剂做展开剂进行展开。

分离叶绿体色素的展开剂有：石油醚-丙酮-乙醚（3：1：1）；石油醚-丙酮（8：2）；

石油醚-乙酸乙酯 (6 : 4); 苯-丙酮 (7 : 3) 和石油醚-丙酮-正丁醇 (90 : 10 : 4.5) 等。以上比例均为体积比。从以上展开剂中分别选择两种展开剂进行层析。待展开剂前沿上升到距硅胶板上端 1.5~2cm 时, 取出硅胶板晾干, 可看到层析板上出现若干色素带, 从上到下排列顺序一般是 β -胡萝卜素、去镁叶绿素、叶绿素 a、叶绿素 b 和叶黄素等。计算各色素的比移值 R_f 。观察哪种展开剂的展开效果较好。将叶绿素 a 和叶绿素 b 的色带从玻璃板上刮下来并放在离心管中, 加入 5mL 乙醚, 摇晃, 离心分离后得澄清蓝绿色溶液。在紫外可见分光光度计上测定其在 400~600nm 波长范围内的吸收曲线, 并与已知图谱进行比较。

(2) 柱色谱

中性氧化铝应在 500℃ 烘干 4h, 然后冷却至 100℃, 迅速装瓶, 置于干燥器中待用。

将 20g 氧化铝和 25mL 石油醚装入色谱柱内。整个洗脱过程应保持液面高于氧化铝填料。当液面接近氧化铝填料时, 将 2.0mL 植物色素的浓缩提取液小心地加到色谱柱顶部。加完后, 打开下端活塞, 让液面下降到柱面以上 1mm 左右, 关闭活塞, 加 2mL 石油醚, 打开活塞, 使液面下降, 经几次反复洗涤, 使色素全部进入氧化铝柱体。待色素全部进入柱体后, 在柱顶小心加入 25mL 石油醚-丙酮 (9 : 1, 体积比) 溶液, 适当加压洗脱出第一个有色组分: 橙黄色的 β -胡萝卜素溶液。然后用石油醚-丙酮 (7 : 3) 溶液洗脱出第二个黄色带: 叶黄素溶液, 和第三个色带: 叶绿素 a (蓝绿色)。最后用石油醚-丙酮 (1 : 1) 溶液洗脱叶绿素 b (黄绿色) 组分。分别收集各色带的物质, 转入棕色瓶低温保存。将分离得到的物质进行薄层色谱测定值 R_f , 与前面薄层色谱的结果进行比较。其纯度也可通过薄层色谱点板实验进行观察。把柱色谱分离得到的试样以石油醚作为空白试剂, 测定 400~600nm 范围内的吸收光谱, 与薄层色谱的结果或与文献值进行比较。

5. 分光光度法同时测定叶绿素 a 和 b 含量

准确称取 0.2g 新鲜蔬菜叶片, 用 95% 乙醇充分提取其中的叶绿素, 最后用乙醇定容至 25mL, 摇匀。以 95% 乙醇为空白, 在波长 663nm、645nm 下测定吸光度, 将测得的结果代入式 (3)~式 (5) 中可分别计算出叶绿素 a、叶绿素 b 以及总的叶绿素浓度, 由下式计算出叶绿素含量:

$$\text{叶绿素含量}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{叶绿素浓度} \times \text{提取液体积} \times \text{稀释倍数}}{\text{样品鲜重}}$$

【结果与讨论】

1. 观察提取过程溶液颜色的变化, 分析植物叶片中各种成分的去处。
2. 记录薄层色谱分离结果, 包括斑点的个数、颜色和形状、展开时间, 计算各色素的比移值, 并比较采用不同的展开剂展开时 R_f 的结果有什么不同。
3. 对柱色谱分离后收集到的各成分用紫外-可见分光光度计进行吸收光谱扫描 (400~600nm), 并与文献值对照, 确定为何种化合物并观察纯度。
4. 计算样品中叶绿素 a 与叶绿素 b 含量并计算两者的比值, 可以得到什么结论。

注意: 叶绿体色素对光、温度、氧气、酸碱及氧化剂都非常敏感, 实验应尽量在低温、避光及无干扰的情况下操作, 提取液也应放在棕色试剂瓶内低温保存。

【思考题】

1. 绿色植物叶片的主要成分是什么？提取液可能含有哪些化合物？研磨菜叶样品时为何要加入固体碳酸镁？
2. 色谱法分离物质的原理是什么？
3. 薄层色谱中的 R_f 值有何意义？为什么使用 R_f 值时必须注明所用的展开剂系统？
4. 试比较叶绿素、胡萝卜素和叶黄素三种色素的极性，为什么胡萝卜素在氧化铝色谱柱中移动最快？

【参考文献】

- [1] 浙江大学. 综合化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [2] 曾昭琼. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2000.

实验 2

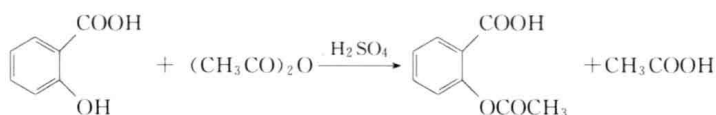
阿司匹林的合成、鉴定与含量的测定

【实验目的】

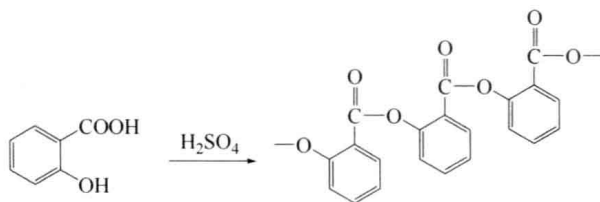
1. 掌握乙酰水杨酸的合成、鉴定及含量测定的方法。
2. 通过实践了解紫外光谱法、红外光谱法在有机合成中的应用。

【实验原理】

乙酰水杨酸，通常称为阿司匹林 (aspirin)，可由水杨酸 (邻羟基苯甲酸) 和乙酸酐合成：

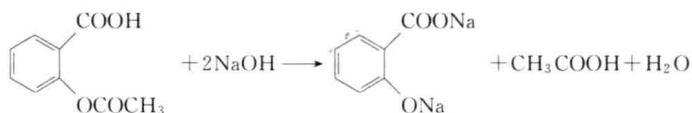


在生成乙酰水杨酸的同时，水杨酸分子之间可以发生酯化反应，生成少量的聚合酯：



乙酰水杨酸能与 NaHCO₃ 反应生成水溶性钠盐，而副产物聚合酯不能溶于 NaHCO₃，这种性质上的差别可用于阿司匹林的纯化。由于乙酰化反应不完全，在产物中可能含有水杨酸，它可以在各步纯化过程和产物的重结晶过程中被除去。与大多数酚类化合物一样，水杨酸可与 FeCl₃ 形成深色配合物，而阿司匹林因酚羟基已被酰化，不再与 FeCl₃ 发生颜色反应，因而未反应的水杨酸很容易被检出。

为了测定产品中乙酰水杨酸的含量，产物用稀 NaOH 溶液溶解，乙酰水杨酸水解生成水杨酸二钠：



该溶液在 296.5nm 左右有个吸收峰，测定稀释成一定浓度乙酰水杨酸的 NaOH 水溶液的吸光度值，并用已知浓度的水杨酸的 NaOH 水溶液做一条标准曲线，则可从标准曲线上求出相当于水杨酸的含量。根据两者的相对分子质量，即可求出产物中乙酰水杨酸的含量。

【仪器与试剂】

仪器：圆底烧瓶（100mL），锥形瓶（100mL），容量瓶，移液管，减压过滤装置，常压蒸馏装置，磁力加热搅拌装置，水浴，电热熔点仪，傅里叶变换红外光谱仪，紫外分光光度计。

试剂：水杨酸，乙酸酐， NaHCO_3 饱和水溶液，浓 HCl ，1% FeCl_3 溶液，浓 H_2SO_4 ， $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液， CHCl_3 。

【实验过程】

1. 乙酰水杨酸的制备及鉴定

在干燥的 100mL 圆底烧瓶中加入 3.2g 干燥的水杨酸、8mL 新蒸的乙酸酐和 5 滴浓 H_2SO_4 ，待水杨酸全部溶解后，在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 水浴上加热反应 $5\sim 10\text{min}$ 。冷至室温，即有乙酰水杨酸结晶析出。并将反应物置于冰水中冷却使结晶完全。减压过滤，用少量冷水洗涤结晶，得到粗产物。

粗产物转移到 150mL 烧杯中，在搅拌下加入 25mL NaHCO_3 饱和溶液，加完后继续搅拌几分钟，直至无 CO_2 气泡产生。抽滤，副产物聚合物应被滤出，用 $5\sim 10\text{mL}$ H_2O 冲洗漏斗，合并滤液，倒入预先盛有 5mL 浓 HCl 和 10mL H_2O 的烧杯中，搅拌均匀，即有乙酰水杨酸沉淀析出。将烧杯置于冰水浴中冷却，使结晶完全，抽滤，用少量冷水洗涤 2 次。

将粗产物放入 100mL 锥形瓶中，加入 10mL 乙醇，加热使产物全部溶解，将混合物倾入 20mL 热水中，搅拌，静置，冷却至室温，使产品重结晶，过滤。取几粒结晶加入盛有 5mL H_2O 的试管中，加入 $1\sim 2$ 滴 1% FeCl_3 溶液，观察有无颜色反应。若出现颜色反应，须再进行精制。将进行纯化后的产品干燥后在电热熔点仪上测定熔点，文献值 $133\sim 135^\circ\text{C}$ 。

将干燥的产品用 KBr 压片后录制产物的红外光谱图，指出各主要吸收特征峰的归属，并与乙酰水杨酸的标准谱图比较。

2. 产物中乙酰水杨酸含量的测定

准确称量 0.1000g （准确至 0.1mg ， m_0 ）水杨酸于 100mL 容量瓶中，加入 50mL 蒸馏水，使水杨酸溶解。溶解后加入蒸馏水至刻度，摇匀。

用 5.00mL 移液管，分别取 1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL 上述容量瓶中的溶液于五只 100mL 容量瓶中，并在每只瓶中各加入 1.00mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，最后加蒸馏水至刻度，摇匀，并计算每个标准溶液的浓度（单位为 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）。在紫外-可见分光光度计上扫描一标准溶液在 $250\sim 350\text{nm}$ 范围的紫外吸收光谱，记录最大吸收波长 λ_{max} ，然后在 λ_{max} 处测定五个标准溶液的吸光度，并绘制标准溶液工作曲线。

准确称取 0.1000g 本实验合成的乙酰水杨酸，加 40mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液搅拌数分钟，转移到 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。再取 2.0mL 上述溶液至一只 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上测出此稀释液在 λ_{max} 处的吸光度值，从工作曲线上查到该稀释液对应的水杨酸质量浓度（ C_1 ， $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ），然后换算成稀释液中乙酰水杨酸的浓度（ C_2 ， $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）。由以下公式可得到产品中乙酰水杨酸的质量（ m_2 ，mg）及其纯度（ ρ ，%）。

$$C_2 = C_1 \times \frac{180.15}{138.12}$$

$$m_2(\text{mg}) = C_2 \times \frac{100}{2} \times 100$$

$$\rho = \frac{m_2}{m_0} \times 100\%$$

【结果与讨论】

1. 确定合成的乙酰水杨酸的产率和熔点，并与文献值进行比较。
2. 将标准溶液的浓度及对应的吸光度值填入下表，并做出标准工作曲线：

编号	1	2	3	4	5
浓度/ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$					
吸光度					

3. 计算产物中乙酰水杨酸的含量，进一步分析其纯度，并讨论影响产品纯度的因素有哪些。

【思考题】

1. 本实验中，用紫外分光光度法测产品的乙酰水杨酸含量时，为什么要加入 NaOH 溶液溶解？
2. 在实验过程中如何提高乙酰水杨酸的收率和纯度？
3. 常用的乙酰化试剂有哪些？活性顺序如何？本实验选用乙酸酐作乙酰化试剂有何优点？
4. 简述酸碱滴定法测定阿司匹林含量的原理和步骤。如何提高测定的准确度？

【参考文献】

- [1] 曾昭琼. 有机化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [2] 兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室. 有机化学实验. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1994.

实验 3

对氨基苯甲酸乙酯的多步骤合成

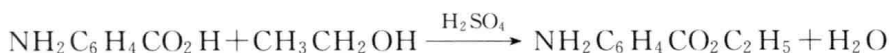
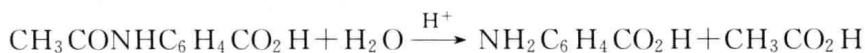
【实验目的】

通过对氨基苯甲酸乙酯的合成，了解药物合成的基本过程；掌握多步合成（氧化，酯化，乙酰化等）的反应原理及操作。

【实验原理】

对氨基苯甲酸乙酯又被称为苯佐卡因，作为一种简单的口服麻醉剂，有效低毒。苯佐卡因为白色晶体，在水中部分溶解，易溶于乙醇。熔点 $88\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，沸点 310°C ，密度 $1.17\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。它对光和高于 30°C 的温度比较敏感。

对氨基苯甲酸乙酯可以通过对氨基苯甲酸和乙醇的酯化反应得到，或者对硝基苯甲酸乙酯的还原得到。本实验以对甲苯胺为原料，通过乙酰化、氧化、酯化等步骤合成对氨基苯甲酸乙酯，反应过程如下：



【仪器及试剂】

仪器：500mL 烧杯，100mL 圆底烧瓶，回流冷凝管，125mL 分液漏斗，250mL 电热套，加热搅拌装置，抽滤装置，熔点仪，蒸馏装置，傅里叶变换红外光谱仪。

试剂：对甲苯胺，醋酐，结晶醋酸钠， KMnO_4 ，结晶硫酸镁，95%乙醇，盐酸，氨水，硫酸，10% Na_2CO_3 水溶液，乙醚，无水硫酸镁，pH 试纸，石蕊试纸。

【实验过程】

1. 氨基的乙酰化保护（对甲基乙酰苯胺的制备）

在 500mL 烧杯中，加入 7.5g 对甲苯胺、170mL 水和 7.5mL 浓盐酸，水浴温热促使水解。用活性炭脱色，脱色后的溶液加热至 50°C ，加入乙酸酐 8mL，并加入预先配好的醋酸钠溶液（12g 三水合醋酸钠溶于 20mL 水中）充分搅拌后冷却，出现白色沉淀，抽滤，洗涤，产品在红外灯下干燥，称重，测熔点（m. p. 154°C ）。

2. 甲基的氧化 (对乙酰氨基苯甲酸的制备)

在 500mL 烧杯中加入上述制得的对甲基乙酰苯胺、20g 结晶硫酸镁和 350mL 水，水浴加热到 85℃；在另一烧杯中加入 20.5g KMnO_4 和 70mL 水，加热使 KMnO_4 溶解。将 KMnO_4 溶液在半小时内分批加入对甲基乙酰苯胺混合物中，加完后继续搅拌 15min 得深棕色溶液；趁热抽滤，除去 MnO_2 沉淀，并用热水洗涤。若溶液显紫色，用 2mL 乙醇加热煮沸至紫色消失，过滤。滤液冷却后加 20% H_2SO_4 酸化，生成白色固体，抽滤，干燥后测熔点 (m. p. 250~252℃)。

3. 乙酰氨基苯甲酸的水解 (对氨基苯甲酸的制备)

将乙酰氨基苯甲酸加入圆底烧瓶，每克湿产物加入 5mL 18% 的盐酸，加热回流 30min 使乙酰氨基苯甲酸水解。反应物冷却后，加入 30mL 冷水并充分搅拌，然后用 10% 氨水中和，使反应混合物对石蕊试纸恰成碱性。最后每 30mL 溶液加 1mL 冰醋酸，搅拌后骤冷引发结晶。抽滤，洗涤，干燥，称重，计算产率，测熔点 (m. p. 186~187℃)。

4. 对氨基苯甲酸乙酯的制备

在 100mL 圆底烧瓶中加入 2g 对氨基苯甲酸、25mL 乙醇，搅拌使其溶解。加 2mL 浓 H_2SO_4 ，加热使其保持回流状态 1h。混合物冷却后用大约 12mL 10% Na_2CO_3 溶液分批中和，直至 pH 为 9 左右。将溶液倾倒入分液漏斗中，用少量乙醚洗涤剩余固体并入分液漏斗中。加 40mL 乙醚，振摇后分出醚层，用无水 MgSO_4 干燥后，蒸去乙醚和大部分乙醇，油状残余物用乙醇-水重结晶。干燥后称重，计算产率，测熔点 (m. p. 91~92℃)。

将产品与 KBr 混匀，压片，用傅里叶变换红外光谱仪做产品红外光谱图。

【结果与讨论】

1. 说明每一步产品的外观状态，初步分析得到的产物，测出每一步产物的熔点。
2. 确定乙酰氨基苯甲酸及对氨基苯甲酸乙酯的产率，如何提高每一步的产率？
3. 分析产品的红外光谱图，指出各主要吸收峰的归属，并与对氨基苯甲酸乙酯的标准图谱进行比较。

【思考题】

1. 对甲苯胺用醋酸酐酰化时加入醋酸钠的目的何在？
2. 高锰酸钾氧化步骤加入结晶硫酸镁的目的是什么？
3. 对氨基苯甲酸乙酯在工业生产中是以对硝基甲苯为原料生产的，请说出该工艺过程。

【参考文献】

- [1] 曾昭琼. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [2] 兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室. 有机化学实验. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1994.

实验 4

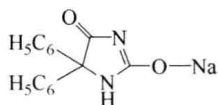
苯妥英钠的合成

【实验目的】

掌握药物合成反应中常用的杂环化合物合成方法；掌握缩合反应、重排反应以及有机物氧化反应的原理和应用；学习有害气体的排出方法。

【实验原理】

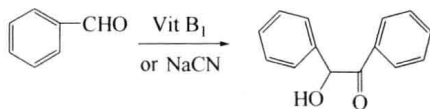
苯妥英钠化学名为 5,5-二苯基乙内酰脲钠 ($C_{15}H_{11}O_2N_2Na$)，又名大伦丁钠，是一种常用的抗癫痫药。其化学结构式为：



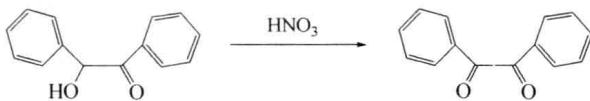
苯妥英钠是微有吸湿性的白色粉末，易溶于水、乙醇和热的异丙醇，在极性水溶液中部分水解生成苯妥英（碱性）而使溶液变浑浊。

制备过程如下。

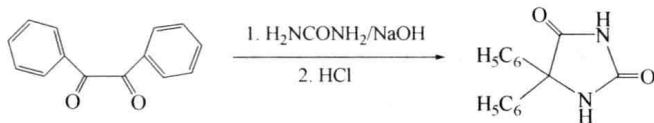
1. 安息香缩合反应（安息香的制备）



2. 氧化反应（二苯乙二酮的制备）



3. 二苯羟乙酸重排及缩合反应（苯妥英的制备）



4. 成盐反应（苯妥英钠的制备）

