

奚关根 赵长宏 赵中德 编著

有机化学实验

华东理工大学出版社

有机化学实验

奚关根 赵长宏 赵中德 等编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

有机化学实验

奚关根 赵长宏 赵中德 等编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海新文印刷厂

开本 850×1168 1/32 印张 7.375 字数 197 千字

1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷

印数 1-4000 册

ISBN 7-5628-0645-4/O·41 定价 10.50 元

前 言

本书根据 1992 年《高等工业学校有机化学教学基本要求》和目前多数高校的实际情况并考虑到今后发展的需要而编写。

本教材注重学生思维能力的培养和基本操作的训练,重要的基本操作除单独安排外还在制备实验中反复应用;制备实验以常量为主体,为充分利用药品,在安排上尽量以前面实验的产品作为后面实验的原料,考虑到半微量实验有用量少及反应时间短等优点,实验中还辅有少量半微量实验;在实验中还精选了多个综合实验(即多步反应实验)以提高学生独立工作能力和综合应用能力;本书收载了若干成熟的、较新的一些合成反应如碳烯反应、狄尔斯-阿尔德反应、相转移催化反应、光化学反应等,以拓宽学生视野,在制备实验中应用色谱、红外吸收光谱等分离分析技术,对每个实验产品都附有标准红外光谱图;书末还有附录,罗列了本书所用到的各种试剂以及常用有机化合物物理常数、查阅方法与《Handbook of Chemistry and Physics》相同。

本书所列的实验均经过教师反复预做并经长期教学实践考验,内容可靠。本书由奚关根编写 1、2 章,赵长宏编写 3.1~3.11、3.13~3.15、3.17、3.19、3.20、4.1(一)、4.2 章节及附录五,赵中德编写 3.12、3.16、4.1(二)、4.3~4.7 章节,高建宝编写 2.2.5、2.3.4、2.6.4、2.7.5 章节以及附录一至四。全书由奚关根统稿,在编写过程中得到华东理工大学有机化学教研组各位教师和实验人员的大力支持和帮助。全书由金寄春教授和严敦炅副教授仔细审阅并提出了中肯的意见和建议,编者对他们表示衷心感谢。

编者

1995.11

目 录

1 有机化学实验的一般常识	(1)
1.1 有机化学实验室规则	(1)
1.2 常见事故的预防和处理	(1)
1.3 有机化学实验常用玻璃仪器简介和仪器的清洗干燥	(4)
1.3.1 有机化学实验常用玻璃仪器	(4)
1.3.2 清洗仪器	(9)
1.3.3 仪器的干燥	(9)
1.4 实验预习、记录和实验报告基本要求.....	(9)
1.5 加热和冷却.....	(11)
1.6 干燥和干燥剂.....	(14)
1.7 有机化学实验常用工具书和参考书.....	(17)
2 基本操作.....	(19)
2.1 配塞和简单玻璃工操作.....	(19)
2.1.1 实验目的.....	(19)
2.1.2 概述.....	(19)
2.1.3 实验操作.....	(19)
2.1.4 实验.....	(23)
2.2 熔点的测定和温度计的校正.....	(25)
2.2.1 实验目的.....	(25)
2.2.2 实验原理.....	(25)
2.2.3 熔点测定方法.....	(25)
2.2.4 温度计的校正.....	(29)
2.2.5 实验.....	(30)
2.3 重结晶及过滤.....	(31)
2.3.1 实验目的.....	(31)
2.3.2 实验原理.....	(31)

2.3.3	实验步骤及操作	(32)
2.3.4	实验	(36)
2.4	升华	(39)
2.4.1	实验目的	(39)
2.4.2	实验原理	(39)
2.4.3	操作方法	(39)
2.5	蒸馏和分馏	(41)
2.5.1	实验目的	(41)
2.5.2	普通蒸馏	(41)
2.5.3	分馏	(44)
2.5.4	实验	(46)
2.6	水蒸气蒸馏	(48)
2.6.1	实验目的	(48)
2.6.2	基本原理	(49)
2.6.3	水蒸气蒸馏装置和操作	(50)
2.6.4	实验	(52)
2.7	减压蒸馏	(53)
2.7.1	实验目的	(53)
2.7.2	基本原理	(53)
2.7.3	减压蒸馏装置	(54)
2.7.4	减压蒸馏操作	(57)
2.7.5	实验	(58)
2.8	萃取和洗涤	(59)
2.8.1	实验目的	(59)
2.8.2	基本原理	(60)
2.8.3	操作方法(液-液萃取)	(61)
2.9	液体化合物折光率的测定	(64)
2.9.1	实验目的	(64)
2.9.2	基本原理	(64)
2.9.3	阿贝折光仪(Abbe)及操作方法	(65)

2.10	色谱法	(67)
2.10.1	实验目的	(67)
2.10.2	薄层色谱	(68)
2.10.3	柱色谱	(73)
2.10.4	气相色谱	(76)
2.11	红外光谱	(79)
2.11.1	实验目的	(79)
2.11.2	基本原理	(80)
2.11.3	仪器简介和测定方法	(82)
3	一般有机化合物的合成和提取	(84)
3.1	环己烯	(84)
3.2	二苯甲烷	(87)
3.3	1-溴丁烷	(90)
3.4	氯代环己烷	(95)
3.5	苯甲醇和苯甲酸	(97)
3.6	乙醚	(101)
3.7	苯丁醚	(105)
3.8	邻硝基苯酚和对硝基苯酚	(109)
3.9	二苯乙烯基甲酮(双苄叉丙酮)	(114)
3.10	对硝基苯甲酸	(117)
3.11	烯丙基丙二酸	(120)
3.12	肉桂酸及其乙酯	(122)
3.13	乙酸正丁酯	(127)
3.14	乙酰苯胺	(131)
3.15	对硝基苯胺	(134)
3.16	三乙基苄基氯化铵(TEBA)	(138)
3.17	甲基橙	(140)
3.18	扁桃酸	(143)
3.19	狄尔斯-阿尔德(Diels - Alder)反应	(145)
3.20	从茶叶中提取咖啡碱	(148)

1 有机化学实验的一般常识

1.1 有机化学实验室规则

为了确保有机化学实验安全、正确地进行,为了培养学生良好的实验习惯和严谨的科学态度,学生必须遵守以下规则:

(1) 学生进实验室后首先要了解实验室内水、电、煤气开关位置和放置灭火器材的地点及使用方法。

(2) 实验前必须认真预习实验内容,写好预习报告。

(3) 在实验过程中应保持桌面清洁整齐,有条不紊。要认真操作,仔细观察,详细记录,不得擅自离开。

(4) 实验中固体废物如火柴、废纸等和废液如废酸、废碱及废有机溶剂不得乱丢或乱倒。固体废物应放到废物箱中,废液要倒入指定的废液缸内,应养成良好的实验习惯。

(5) 尊重教师的指导,严格按照实验中规定的药品规格、用量和步骤进行实验。若要更改,须征得指导教师同意后才可实施。

(6) 爱护实验仪器。自管仪器用后必须洗净,妥善收藏,公用仪器用后放回原处。仪器若有损坏要及时办理登记、补领手续。公用药品不得任意挪动,用后立即盖好,注意节约使用。

(7) 实验结束后须经教师全面检查,待教师在实验本上签字后才能离开实验室。

(8) 值日学生在实验结束后,负责打扫实验室,复原公用仪器的位置,关闭水、电、煤气开关总阀,由教师检查后方可离去。

1.2 常见事故的预防和处理

1.2.1 火灾的预防和灭火

在有机化学实验中,常用的有机溶剂大多数是易燃的,而且多

数有机反应往往需要加热,因此在有机化学实验中防火就显得十分重要。要预防火灾的发生并须注重以下几点:

(1) 实验装置安装一定要正确,操作必须规范。

(2) 在使用和处理易挥发、易燃溶剂时不可存放在敞口容器内,要远离火源。加热时必须采用具有回流冷凝管的装置,且不能用直接火加热。

(3) 实验室内不得存放大量易燃物。

(4) 要经常检查煤气开关、煤气橡皮管及煤气灯是否完好。

一旦发生火患,一定要沉着、冷静。首先要关闭煤气,切断电源,然后迅速移开周围易燃物质,再用石棉布或黄砂覆盖火源或用灭火器灭火。当衣服着火时,应立刻用石棉布覆盖着火处或赶快脱下衣服,火势大时,应一面呼救,一面卧地打滚。

1.2.2 爆炸事故的预防

实验中发生爆炸其后果往往是严重的。为了防止爆炸事故的发生,一定要注重以下事项:

(1) 仪器装置应安装正确,常压或加热系统一定要与大气相通。

(2) 在减压系统中严禁使用不耐压的仪器,如锥形瓶、平底烧瓶等。

(3) 在蒸馏醚类化合物如乙醚、四氢呋喃等之前,一定要检查是否有过氧化物存在,如果有过氧化物,必须先要除去,再进行蒸馏,但蒸馏时切勿蒸干。

(4) 在使用易燃易爆物如氢气、乙炔等或遇水会发生激烈反应的物质如钾、钠等,要特别小心,必须严格按照实验规定操作。

(5) 对反应过于激烈的实验,应引起特别注意。有些化合物因受热分解,体系热量和气体体积突然猛增而发生爆炸,对这类反应,应严格控制加料速度,并采取有效的冷却措施,使反应缓慢进行。

1.2.3 中毒事故的预防

(1) 反应中产生有毒或腐蚀性气体的实验,应放在通风橱内进行或应装有吸收装置,实验室要保持空气流通。

(2) 有些有毒物质易渗入皮肤,因此不能用手直接拿取或接触化学药品,更不准在实验室内吃东西。

(3) 剧毒药品应有专人负责保管,不得乱放。使用者必须严格按照操作规程进行实验。

实验中如有头晕、恶心等中毒症状,应立即到空气新鲜的地方休息,严重的应马上送医院。

1.2.4 化学灼伤

强酸、强碱和溴等化学药品触及皮肤均可引起烧伤,因此在使用或转移这类药品时要十分小心。如果被酸、碱或溴灼伤,应立即用大量水冲洗,然后再用以下方法处理:

酸灼伤:皮肤灼伤可用5%碳酸氢钠溶液洗涤;眼睛灼伤可用1%碳酸氢钠溶液清洗。

碱灼伤:皮肤灼伤用1%—2%醋酸溶液洗涤;眼睛灼伤用1%硼酸清洗。

溴灼伤:应立即用酒精洗涤,然后涂上甘油或烫伤油膏。

灼烧严重的经急救后应速送医院治疗。

1.2.5 割伤和烫伤

在玻璃工操作或使用玻璃仪器时,因操作或使用不当,常会发生割伤。要预防割伤,玻璃工操作一定要规范,玻璃仪器使用要正确。如果被割伤,应首先要取出玻璃碎片,用蒸馏水或双氧水洗净伤口,然后涂上红药水,再用消毒纱布包扎。严重割伤,大量出血,应在伤口上方用纱布扎紧或按住动脉防止大量出血并立即送往医院医治。

在玻璃工操作中最容易发生烫伤,要预防烫伤,切勿用手去触摸刚加热过的玻璃管(棒)以及玻璃仪器。若发生烫伤,轻者涂烫伤膏,重者涂烫伤膏后立即送往医院。

1.3 有机化学实验常用玻璃仪器简介和仪器的清洗干燥

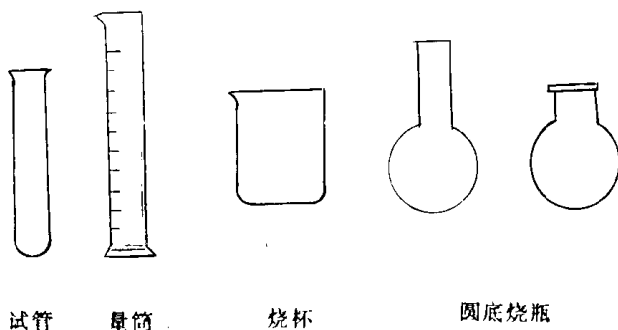
使用玻璃仪器时必须了解:

- (1) 玻璃仪器易碎,使用时要轻拿轻放。
- (2) 玻璃仪器中除烧杯、烧瓶和试管外都不能用直接火加热。
- (3) 锥形瓶、平底烧瓶不耐压,不能用于减压系统。
- (4) 带活塞的玻璃器皿如分液漏斗等用过洗净后在活塞和磨口间垫上小纸片,以防止粘结。
- (5) 温度计测量的温度范围不得超出其刻度范围,也不能把温度计当搅棒使用。温度计用后应缓慢冷却,不能立即用冷水冲洗,以免炸裂或汞柱断线。

1.3.1 有机化学实验常用玻璃仪器

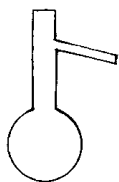
实验常用玻璃仪器分为两类,一类为普通玻璃仪器,另一类为标准磨口仪器。

(1) 普通玻璃仪器 目前在大部分学校中这类仪器都已被标准磨口仪器所取代,但有时它还有一定用途,因此这里仍作简单介绍。见图 1-1。

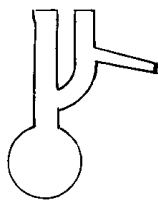




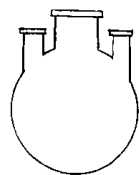
平底烧瓶



蒸馏烧瓶



克氏蒸馏烧瓶



三颈瓶



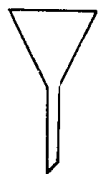
锥形瓶



吸滤瓶



具支试管



玻璃漏斗



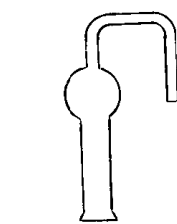
圆形分液漏斗



梨形分液漏斗



滴液漏斗



干燥管

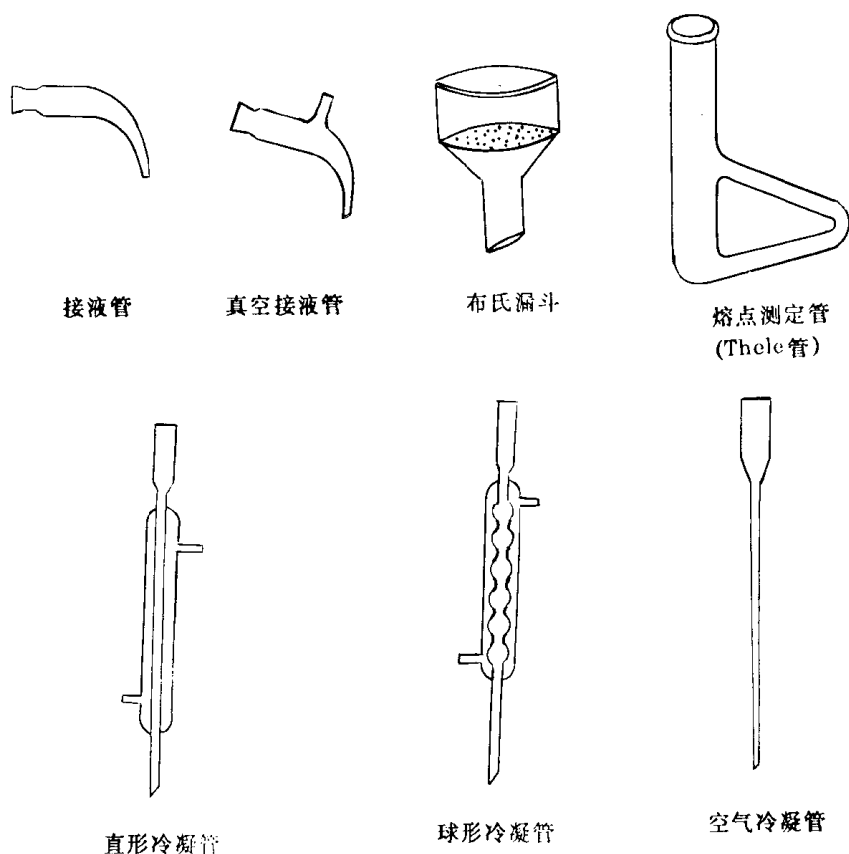
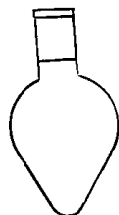


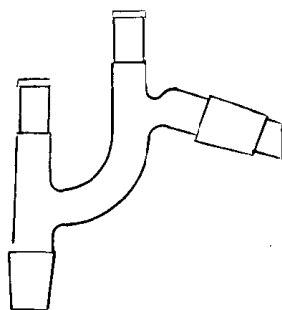
图 1-1 普通玻璃仪器

(2) 标准磨口玻璃仪器 标准磨口玻璃仪器是具有标准磨口或标准磨塞的玻璃仪器。这类仪器具有标准化、通用化和系列化的特点。见图 1-2。

标准磨口玻璃仪器均按国际通用技术标准制造，常用的标准磨口规格为 10、12、14、16、19、24、29、34、40 等，这里的数字编号是指磨口最大端的直径毫米数。有的标准磨口玻璃仪器用两个数字表示，如 10/30，10 表示磨口大端的直径为 10mm，30 表示磨口的高度。相同规格的内外磨口仪器可以相互紧密连接，而不同的规格则不能直接连接，但可以通过大小口接头，使它们彼此连接起来。



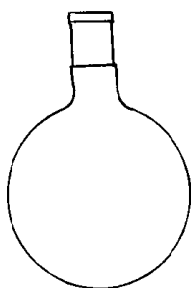
梨形烧瓶



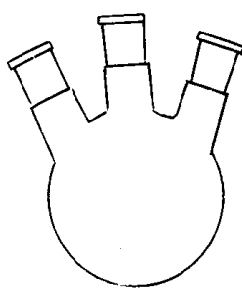
分馏头



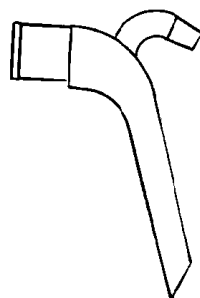
大小头接口



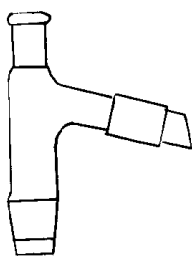
短颈圆底烧瓶



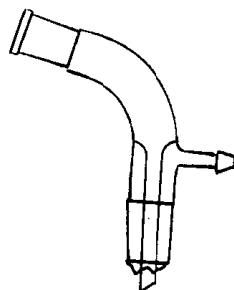
斜三颈烧瓶



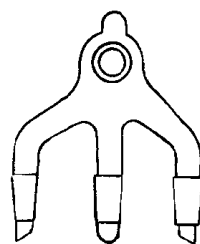
接受管(具小嘴)



蒸馏头



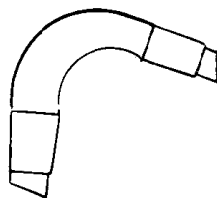
真空接受管



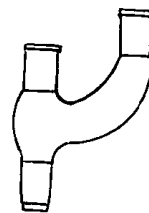
三叉燕尾管



弯形干燥管



蒸馏弯头75



二口接管

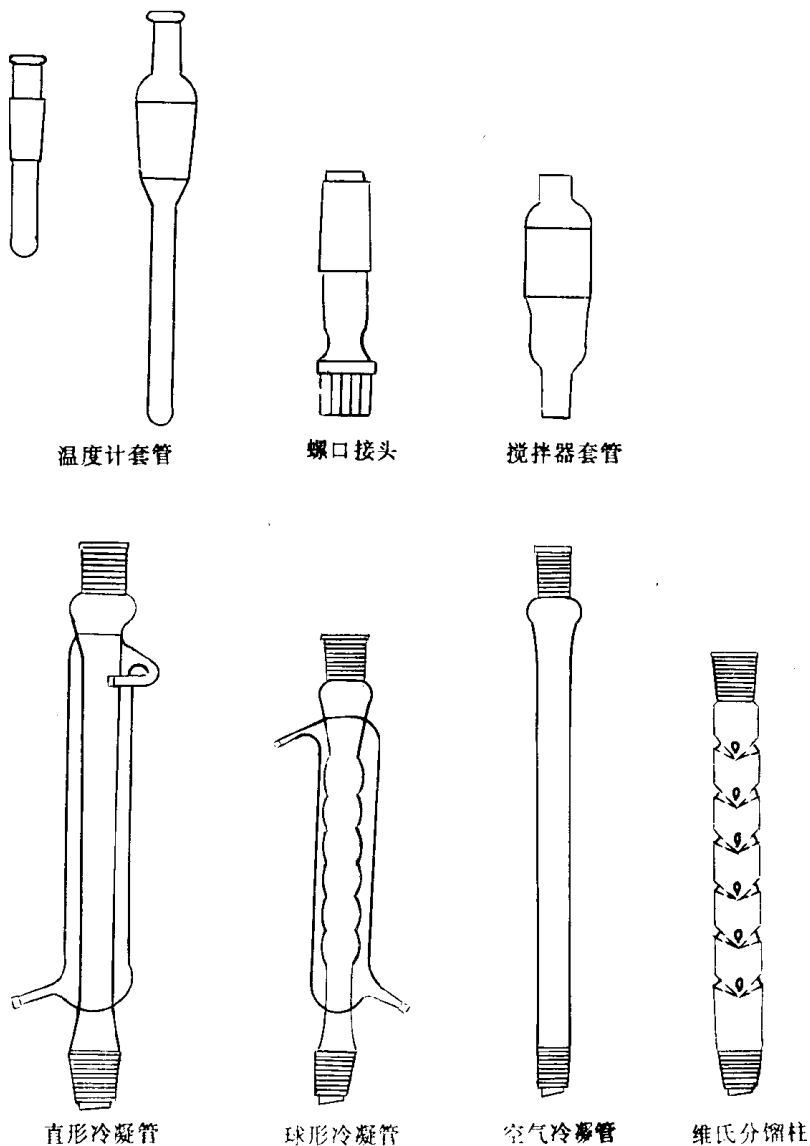


图 1-2 标准磨口玻璃仪器

使用标准磨口玻璃仪器可免去配塞子, 钻孔等手续, 又可避免塞子给反应带进杂质的可能, 而且磨砂塞、口可紧密配合, 密封性好。

使用标准磨口玻璃仪器时应该注意:

(1) 磨口表面必须保持清洁,若沾有固体物质,能导致接口处漏气,同时会损坏磨口。

(2) 使用磨口仪器时一般不需涂润滑剂以免沾污产物,但在反应中若有强碱性物质时,则要涂润滑剂以防粘结。减压蒸馏时也要涂一些真空脂类的润滑剂。

(3) 磨口仪器使用完毕后,应立即拆开洗净,以防磨口长期连接使磨口粘结而难以拆开。分液漏斗及滴液漏斗用毕洗净后,必须在活塞处放入小纸片以防粘结。

(4) 安装仪器时要正确,磨口连接处要呈一直线,不能歪斜以免应力集中而造成仪器的破损。

1.3.2 清洗仪器

仪器用毕后应养成立即清洗的习惯。清洗玻璃仪器的一般方法是把仪器和毛刷淋湿,蘸取肥皂粉或洗涤剂,刷洗仪器内外壁,除去污物后,用清水洗涤干净。若要求洁净度较高时,可依次用洗涤剂、去离子水清洗。

1.3.3 仪器的干燥

在有机反应中,水的存在往往会影响反应的速度和产率,有些反应必须要求在水条件下才能进行,因此仪器洗涤后常常要干燥。最简单的干燥是把仪器倒置,使水自然流下、晾干,也可将仪器放入烘箱或气流干燥器上烘干。若需要急用则倒尽仪器中的存水后,用少量 95% 乙醇或丙酮荡涤,把溶剂倒入回收瓶中后,用电吹风把仪器中残留的溶剂吹干。

1.4 实验预习、记录和实验报告基本要求

1.4.1 实验预习

实验之前学生必须要进行预习,并写好预习报告做到心中有