

21 世纪高等院校教材 · 化学类

综合化学实验

毛宗万 童叶翔 / 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材·化学类

综合化学实验

毛宗万 童叶翔 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在中山大学多年实验教学研究和改革与教学实践基础上编写而成的。它和《现代化学实验与技术》、《基础化学实验》构成化学和近化学专业实验教学的有机整体。全书分为5个专题:配位化学与化学生物学、主客体与超分子化学、纳米材料与固体化学、生物医药及分析化学、精细化学品合成及应用化学。每一专题包含5~7个实验,实验内容按化学研究的完整路线编写,包括合成或提取、分离和表征、物理化学性质测试以及应用研究。本书融入了化学的新兴研究领域以及与材料、生命、环境、医药等学科的交叉领域的实验,因此,在每一个实验后增加了背景知识介绍。

本书可作为高等院校化学类和近化学类(如生物、医药、冶金、轻工、食品、农林、材料科学与工程、环境科学与工程等)各专业本科生的高年级化学实验课教材,也可供相关研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/毛宗万,童叶翔主编. —北京:科学出版社,2008
21世纪高等院校教材·化学类
ISBN 978-7-03-022045-5

I. 综… II. ①毛…②童… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第101629号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞/ 责任校对:朱光光
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年9月第一次印刷 印张:14 1/4

印数:1—3 500

字数:267 000

定价:25.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

化学是一门实验科学，任何有关化学的创造发明都离不开实验，各类化学实验就成为学生提高自身综合素质和创新能力的一个重要环节。为此，在过去十几年里我国综合性大学对化学实验进行了一系列重大改革，其中之一是在本科高年级开设“综合化学实验”课程，这一举措无疑对实现高素质专业人才培养具有举足轻重的影响。为了提高学生的综合素质、培养学生的创新意识和能力，我们通过几年的研究和实践，逐步建立了综合化学实验体系，该体系是以合成化学、分离化学为基础，以化学物理方法和分析技术为工具，以吸取国内外优秀教材和我校的优秀科研成果为途径，以化学在材料、生命、环境、能源、信息等新兴学科的重要应用为内容，以突出化学作为中心学科的地位。

1. 打破学科的界限，开设综合化学实验

在课程改革初期，我们参照兄弟院校的做法，撤销了过去按二级学科划分的专门化实验，而按化学一级学科来独立开设“综合化学实验”，课程中既包括以研究物质为对象的无机化学或有机化学（包括高分子化学）的合成分离技术，也包括以化学物质分析和化学过程研究为目标的分析化学或物理化学的方法和手段。

然而，化学作为一门承上启下，与信息、生命、环境、能源、地球、空间和核科学有紧密联系、交叉和渗透的中心科学，关联到传统和新兴科学的发展及人们日常生活的方方面面。为了适应社会的发展和需求，在综合与创新化学实验新体系中，要求开设的综合性实验尽可能反映材料、生命、环境、医药、信息等学科的内容，了解和学习化学研究方法与现代实验技术在新科技学科中的应用成为我们新的建设目标。因此，我们不仅要打破专业的界限，还要打破学科的界限，使实验成为本科生跨学科、多技能的综合训练。本书中与材料、信息相关的实验有“纳米 SnO_2 气体敏感材料的水热合成及酒精检测”、“ GaN 基发光二极管用稀土荧光粉”、“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的制备”、“基于无机纳米粒子标记的鼠 IgG 免疫检测”、“导电高分子聚苯胺的化学合成、结构及性能表征”等；与生命科学相关的有“DNA 的提取及与金属离子的作用”、“用于药物包覆的聚乳酸微球的制备”、“基于溶胶-凝胶固定技术的生物组织传感器”、“丹参活性成分的提取及其指纹图谱研究”等；与环境科学相关的有“免疫分析法检测牛奶中的四环素类抗生素残留”等。通过这些综合化学实验来加强学科内外知识的联系，开阔

了视野,使学生能了解和掌握化学的实验原理和研究方法在相关领域的综合应用,面对各种情况下的化学问题,能独立进行资料查阅、实验设计、方案实施、结果分析、报告总结等,能初步具有分析问题、解决问题的独立工作能力和创新能力,并具有较强的社会适应能力。

2. 坚持“引进、发展、转化”相结合的原则,建设综合化学实验

如何使学生在实验教学方面尽可能受到国外发达国家同样的教育是我们长期思考的问题之一。比较国内与国外实验教材,不难发现实验的先进性、时代性、广泛性是国外教材的主要特色。因此,在建设综合化学实验初期,我们直接从国外的最新教材中选用了部分原版实验,如“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的制备”、“氨基酸配合物在溶液中的物种分布”等实验。随着教学改革的深入,我们对引进实验进行了改进和发展,如对于国内外教材上都有的“氨基酸配合物在溶液中的物种分布”实验,我们通过使用自动电位滴定仪代替普通滴定管,并在恒温 and 氮气下进行实验,购买了 Hyperquad 2000 程序,通过对实验数据的计算精确确定配合物的结合常数和溶液中各物种分布,使原本让学生完成的一个验证实验变成了对一种化学研究方法和技术的掌握。对于“用于 DNA 切割的金属配合物”实验,补充了 DNA 断裂的电泳实验,并以研究样品为参照物,从而使该实验成为一完整体系。因此,正确引导学生对化学实验的科学性的把握,这对于即将进行毕业论文的同学来讲非常重要,我们要求改进的实验方法不仅可用于教学,也可用于科学研究。与此同时,将中山大学化学与化学工程学院的一些优秀科研成果转化为实验教学内容是我们充实实验内容、发展拥有自主知识产权和地方特色的综合化学实验的另一种途径。例如,“纳米 TiO_2 粒径可控合成及其光催化性质研究”、“茶碱分子烙印聚合物的合成与应用”、“环糊精衍生物对核苷酸的包合作用”、“智能型水凝胶的合成及结构性能表征”等实验均来自我们的优秀科研成果,它们特色鲜明、综合性强,能够反映化学在材料和生命等学科的热点问题。

经过多年的整合、优化、扩充、提高,本书即将与读者见面。它的完成凝聚了许多老师的辛勤劳动,是学院多年实验教学改革和教学实践的成果。本书分为五个专题:配位化学与化学生物学、主客体与超分子化学、纳米材料与固体化学、生物医药及环境分析化学、精细化学品合成及应用化学,总计 32 个实验。编写分工如下:毛宗万(实验 1、3、4、6、9~11),姜隆(实验 2),赵存元(实验 5),刘岚(实验 7),闫素君(实验 8、26~30),乔正平(实验 12~17),张艺(实验 18、19、31、32),肖小华(实验 20~25)。钟增培、吴京洪、储向锋、李厚金老师为本书的编写做了重要的前期铺垫工作。许先芳、黄华珍老师对本书进行了整理、编排,全书最后由毛宗万、童叶翔统稿和审阅。

本书在编写过程中,参考了部分国内外化学实验教材和文献资料,得到了国

家基础科学人才培养基金（化学基地）、广东省高校教学改革项目、广东省精品课程建设项目、中山大学实验教学研究（改革）项目（实验教材建设专项）、中山大学实验教学改革研究开放基金的支持；得到了许多其他老师的大力支持和热情帮助，其中曾参加实验教学和教材编写工作的马志玲、王静、戴宗、全大萍、杨薇、洪惠玲、李淑君、陈映新、李慧敏、张伟庆等老师为本书的完成付出了大量辛勤劳动，部分研究生同学也参与了有关工作。在此向所有给予支持和帮助的人们表示衷心的感谢！

由于水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，恳请有关专家和读者批评指正。

编 者

2008 年 7 月于康乐园

目 录

前言

专题 1 配位化学与化学生物学

实验 1	切割 DNA 的金属配合物	3
实验 2	氨基酸铜配合物的晶体生长和结构分析	9
实验 3	氨基酸配合物在溶液中的物种分布	14
实验 4	DNA 的提取及与金属离子的作用	22
实验 5	金属配合物与核酸作用机理的理论计算	31
实验 6	有机铁化学:二茂铁衍生物	36

专题 2 主客体与超分子化学

实验 7	茶碱分子烙印聚合物的合成与应用	45
实验 8	番茄红素的分离、异构化及 β -环糊精包合物制备	51
实验 9	修饰环糊精的合成	56
实验 10	环糊精衍生物对核苷酸的包合作用	61
实验 11	环糊精衍生物对氨基酸的手性识别	66

专题 3 纳米材料与固体化学

实验 12	纳米 TiO_2 粒径可控合成及其光催化性质研究	75
实验 13	纳米 SnO_2 气体敏感材料的水热合成及酒精检测	81
实验 14	GaN 基发光二极管用稀土荧光粉	87
实验 15	基于无机纳米粒子标记的鼠 IgG 免疫检测	92

实验 16	用于药物包覆的聚乳酸微球的制备	98
实验 17	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的制备	104
实验 18	导电高分子聚苯胺的化学合成、结构及性能表征	111

专题 4 生物医药及分析化学

实验 19	智能型水凝胶的合成及结构性能表征	119
实验 20	基于溶胶-凝胶固定技术的生物组织传感器	125
实验 21	丹参活性成分的提取及其指纹图谱研究	131
实验 22	天然色素的分离及其结构鉴定	137
实验 23	免疫分析法检测牛奶中的四环素类抗生素残留	143
实验 24	水体中 Cd、Pb、Cr 含量测定	149
实验 25	荔枝皮中多酚类物质的提取分离及其抗氧化性研究	154

专题 5 精细化学品合成及应用化学

实验 26	甜味剂安赛蜜的合成	163
实验 27	驱蚊剂 N,N -二乙基间甲基苯甲酰胺的合成	166
实验 28	化学发光材料的合成	170
实验 29	超声波条件下的二苯甲酮还原和光化学还原反应	178
实验 30	激光染料 7-羟基-4-甲基香豆素及其衍生物的合成	182
实验 31	苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚及结构性能表征	186
实验 32	水溶性高分子聚乙烯醇的制备及其应用	192
附录		200
附录 1	常用溶剂的性质	200
附录 2	各类有机化合物的红外光谱特征吸收频率	203
附录 3	核磁共振谱特征数据	206
附录 4	质谱相关特征数据	208

附录 5 常用缓冲液的 pK_a 值	209
附录 6 核酸的部分数据	209
附录 7 典型半导体禁带宽度(E_g)	210
附录 8 常见单体的物理常数	211
附录 9 常见聚合物的英文名称、缩写	212
附录 10 一些聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)	213
附录 11 自由基共聚的竞聚率	214
附录 12 常用引发剂的重要数据	215
附录 13 常见聚合物的溶剂和沉淀剂	216
附录 14 子程序 XP 的一些常用的命令表	218
附录 15 与结构解析有关的常用网址	218

专题 1

配位化学与化学生物学

实验 1 切割 DNA 的金属配合物

Experiment 1 Metal Complex Used for DNA Cleavage

(本实验需 10 学时)

【关键词】

模板合成(template synthesis), 金属配合物(metal complex), 红外光谱(IR spectrum), 紫外-可见光谱(UV-vis spectrum)

【实验目的】

1. 了解具有 DNA 切割能力的金属配合物特征;
2. 掌握制备大环化合物的模板合成方法;
3. 掌握 IR 光谱技术表征配合物结构;
4. 了解 UV-vis 光谱检测氢氧自由基方法。

【实验原理】

在病理学上, DNA 链的断裂可导致活体组织的死亡, 因此无论是在研究 DNA 的修复机理, 还是寻求新的化疗药物, 对 DNA 断裂的研究都是非常重要的。在天然物质中, 博来霉素(bleomycins)可导致 DNA 链的断裂, 这是由于博来霉素分子的一部分是铁或铜的配合物, 这类配合物能够产生导致 DNA 链断裂的自由基, 其作用过程为: ①配合物与未受损的 DNA 表面结合并诱导其断裂; ②进一步在新的断裂处结合; ③断裂反应; ④互补链的断裂。

由于博来霉素能够有效地使 DNA 双链断裂, 人们一直试图合成一种与之类似且更为简单的化合物。到目前为止, 已成功合成许多化合物, 其中如图 1-1 所示的两个氨基酸的铜配合物引起了人们的关注, 特别是配合物 2 能使 DNA 双链非随机地断裂。从结构上看: 两个化合物是通过叔丁基胺的桥联作用将两分子苯丙氨酸的氨基联结起来形成配体与铜配位的化合物。在酸

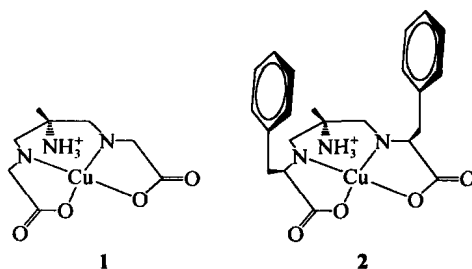
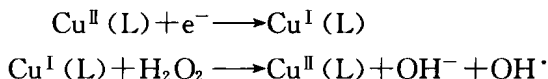


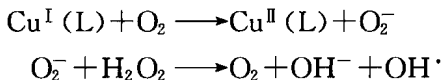
图 1-1 合成配合物结构示意图

性环境中,“桥”上的氨基能形成铵离子,与负电性的 DNA 链有静电吸引作用;而在配合物 2 中,作为疏水基团的苯环,可以跟双螺旋 DNA 的疏水沟或碱基对通过疏水作用和堆积作用相结合;在 H_2O_2 和还原剂存在下,可产生 $\text{HO}^\cdot$ 自由基, $\text{HO}^\cdot$ 可与 DNA 中糖环部分的 H 原子进一步反应从而使 DNA 双链断裂。该配合物这些结构特点对其与 DNA 的结合和断裂起着决定性的作用。由于配合物 1 没有疏水基团,所以其作用的范围不能深入到链内,只能使 DNA 单链断裂。通过比较配合物 1 和 2 与 DNA 的作用,可以更加清楚 DNA 的断裂机理。当然,双链断裂的 DNA 比单链断裂的 DNA 更难修复。因为单链断裂的 DNA 其互补链仍存在,可以通过还原互补的碱基对的方法来修复,而双链断裂将使碱基顺序无法恢复。所以,对那些可以使 DNA 双链断裂的化合物的研究比那些可以使 DNA 单链断裂的化合物的研究具有更深远的意义。

自由基 $\text{HO}^\cdot$ 如何产生可以用两种机理来解释,即 Fenton 机理和 Haber-Weiss 机理。在 Fenton 机理中, $\text{Cu}(\text{II})$ 被还原成 $\text{Cu}(\text{I})$,再与 H_2O_2 反应生成 $\text{HO}^\cdot$:



在 Haber-Weiss 机理中, $\text{Cu}(\text{I})$ 先与分子氧(O_2)生成超氧离子 O_2^- , O_2^- 再与 H_2O_2 反应生成 $\text{HO}^\cdot$:

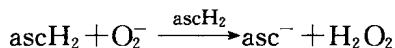


在上述两种机理中我们发现都有 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 出现。研究表明,当 L 为苯丙氨酸时为 Haber-Weiss 机理。有证据显示,生物活体自身可产生 H_2O_2 ,由 Haber-Weiss 机理可以看出: O_2 可与活体中的一些金属配合物作用产生 O_2^- , O_2^- 易歧化生成 H_2O_2 :



因此反应中加入 H_2O_2 并不是实验者的凭空想像,而是基于实验事实。

实验中加入的抗坏血酸也叫维生素 C,是一种抗氧化剂,它可以防止 $\text{Cu}(\text{I})$ 转化为 $\text{Cu}(\text{II})$,还可以作为催化剂,加速超氧离子转化为过氧化氢的反应:



由于罗丹明 B 可与 $\text{HO}^\cdot$ 迅速反应,并在 553 nm 有强吸收,因此我们可以利用此反应采用分光光度法检验 $\text{HO}^\cdot$ 的生成。

【仪器与试剂】

仪器:100 mL 圆底烧瓶,恒温磁力搅拌器,玻璃棒,布氏漏斗,抽滤瓶,移液管,冷凝管,250 mL 圆底烧瓶,pH 试纸,紫外分光光度仪,比色皿。

试剂:硝酸铜,氨基乙酸,苯丙氨酸,三乙胺,硝基乙烷,甲醛(35%),甲醇,锌粉,浓 HCl,罗丹明 B,抗坏血酸钠(可用抗坏血酸与 NaOH 制备),过氧化氢(3%),DMF,氢氧化钠。

【实验步骤】

1. 配合物 1 的制备和表征

(1) 5-硝基-5-甲基-3,7-二氨基乙酸合铜

称取 1.16 g(5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.75 g(10 mmol)氨基乙酸加入到有 30 mL 甲醇溶液的 100 mL 圆底烧瓶中,并在 60℃ 搅拌下回流 10 min。用吸量管或移液器取 2.1 mL(15 mmol)三乙胺从回流冷凝管加入,待溶液变成浅紫色后,再加入 0.36 mL(5 mmol)硝基乙烷,回流 5 min 后暂停回流,在热溶液中缓慢滴加甲醛-甲醇混合溶液(0.80 mL 35% 的甲醛+5 mL 甲醇),再继续回流 2 h。停止反应,将反应液抽滤,用少量甲醇洗涤固体产物,干燥后得蓝色粉末,称量,计算产率,用红外光谱对所得配合物进行表征。

(2) 氯化-5-胺基-5-甲基-3,7-二氨基乙酸合铜

将步骤(1)所得产物放入一个 250 mL 圆底烧瓶中,加入 10 mL 10% (体积分数)的盐酸和 15 mL 水。再加入 3.27 g(50 mmol)锌粉,轻轻搅动烧瓶使固体完全浸湿,水浴加热(60~65℃) 30 min 后,过滤除去固体。用浓 NaOH 将滤液的 pH 调节到 12,过滤除去氢氧化锌。再用少量浓 HCl 将滤液 pH 调节到 9,随后加入计算量(2.32 g, 10 mmol)的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,搅拌下用浓 HCl 将 pH 调到 3,此时溶液变为蓝紫色,静置直到析出蓝色沉淀或晶体(如果溶液过多可通过旋转蒸发除去部分溶剂或将溶液静置过夜等待晶体析出),抽滤,称量,计算产率,用红外光谱对所得配合物进行表征。

2. 配合物 2 的制备和表征

(1) 5-硝基-5-甲基-2,8-二苄基-3,7-二氨基乙酸合铜

称取 1.16 g(5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 1.654 g(10 mmol)苯丙氨酸加入到 30 mL 的甲醇溶液中,并在 60℃ 下回流 0.5 min 后,再加入 2.10 mL(15 mmol)三乙胺、0.36 mL(5 mmol)硝基乙烷、甲醛-甲醇混合溶液(0.80 mL 35% 的甲醛+5 mL 甲醇),继续回流 2 h,有浅蓝色沉淀生成,溶液为蓝紫色。反应结束后,将反应液冷却,抽滤,用少量甲醇洗涤固体产物,干燥后得浅蓝色粉末,称量,计算产率,用红

外光谱对所得配合物进行表征。

(2) 氯化-5-氨基-5-甲基-2,8-二苄基-3,7-二氨基乙酸合铜

步骤与配合物 1 的合成相同。将步骤(1)所得产物加入稀盐酸(体积分数为 10%, 10 mL)和蒸馏水(15 mL)中,再加入锌粉(3.27 g, 50 mmol),轻轻摇动烧瓶使固体完全浸湿,在 60~65℃加热 30 min 后,滤去沉淀得无色溶液。用浓 NaOH 调此滤液 pH 至 12,滤去白色沉淀,再用浓 HCl 把滤液的 pH 调回为 9。然后加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2.32 g, 10 mmol),再用浓 HCl 把 pH 调到 3,此时溶液为蓝紫色,静置,几天后得蓝紫色固体,收集固体,称量,计算产率,用红外光谱对所得配合物进行表征。

3. 氢氧自由基的检测

将 17.2 mg 罗丹明 B 溶于 1000 mL 水中,取 1 mL 加入比色皿中;将 10.6 mg 配合物 1 或 2 溶于 50 mL 的水中,取 1 mL 加入比色皿中;溶解 0.259 g 抗坏血酸钠于 1 L 水中,取 1 mL 加入比色皿中;量取 1.36 mL 3%的过氧化氢溶液稀释到 1 L,取 1 mL 加入比色皿中;再加入 2 mL 水,混匀后立即用紫外分光光度计开始记录 553 nm 最大吸收峰随时间的变化,如果时间允许,记录吸收变化直到稳定态。

【注意事项】

1. 有机试剂有不同程度的毒性,实验在通风橱进行。
2. 模板反应在无水条件下进行,所用玻璃仪器需干燥,试剂储存要避免吸潮。

【分析讨论】

1. 在合成过程中,氨基酸与铜离子先后生成顺式和反式两种异构体配合物,由于反式异构体更稳定,为了提高产率分析,实验设计是如何控制反应条件的?并写出各步化学反应方程式及机理。
2. 归属 IR 光谱中的特征峰,根据配合物前后光谱的变化,确定配合物的生成。
3. 判断氧自由基的生成。查阅文献,讨论它们在生命体系中的作用和危害。

【背景知识】

20 世纪 60 年代,人们发现在合成冠醚化合物中加入特定种类的金属离子能够显著提高冠醚化合物的产率,其原因是碱金属离子与开链的原料起配位作用,促进分子内的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应的进行,对环合反应有利,而避免分子间反应生成线型聚合物。这就是经典的模板效应(template effect)。利用模板效应进行的各种化学合成,都可以称为模板合成(template synthesis)。除了金属离子外,非金属离子、中

性分子甚至聚合物都可以作为模板,从超分子的观点来看,任何可以作为客体的离子、分子或聚集体都可以作为模板,如图 1-2 所示。

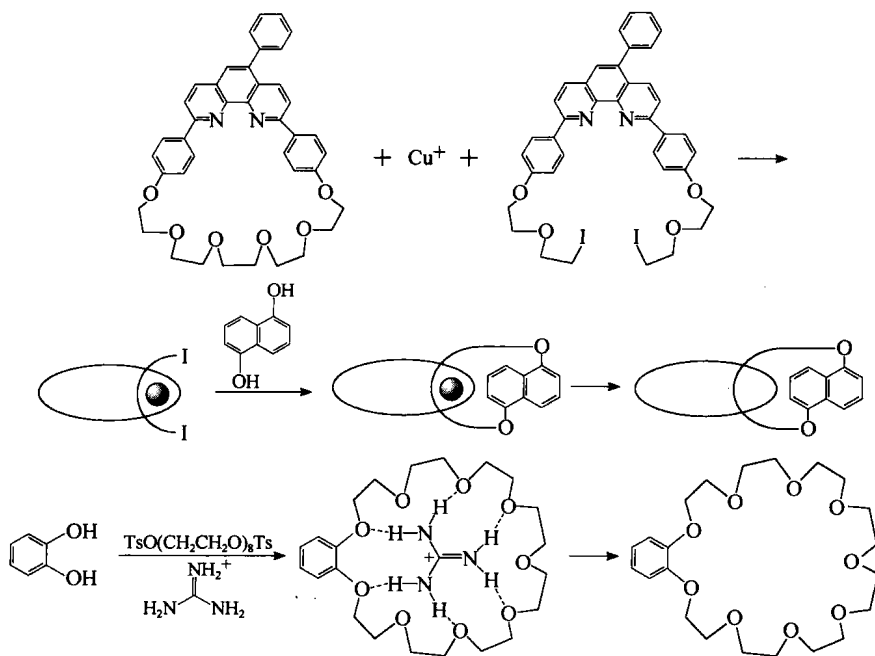


图 1-2 大环和套环化合物的模板合成

近年来模板合成在纳米材料制备发展迅猛,模板自组装能合成多种材料,如导电聚合物材料、金属、半导体、碳和其他材料的纳米管和纳米纤维等。模板自组装是指在模板约束下,若干分子自动排列成有序的图形或复杂的功能体系,形成纳米结构材料。模板本身既是定型剂,又是稳定剂,改变其形状和尺寸即可实现结构的预期调控。模板合成的基本思路如图 1-3 所示。可以作为模板的材料有很多,如沸石、硅凝胶、DNA 分子和细菌、多孔分子筛、碳纳米管、天然或合成的表面活性剂和高聚物分子等。不同形状、大小、功能的模板适用于制备不同结构的纳米多孔材料。

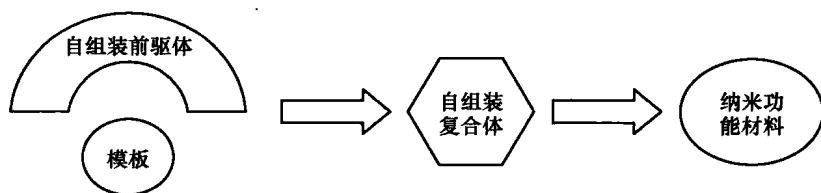


图 1-3 纳米材料的模板合成示意图

参 考 文 献

- Gerbeleu N V, Arion V B, Burgess J. 1999. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. New York: Wiley-VCH
- He J, Hu P, Wang Y J, et al. 2008. Double-strand DNA cleavage by copper complexes of 2,2'-dipyriolyl with guanidinium/ammonium pendants. Dalton Tran, 3207
- Pamatong F V, Detmer C A III, Bocarsly J R. 1996. Double-Strand Cleavage of DNA by a Monofunctional Transition Metal Cleavage Agent. Am Chem Soc, 118:5339
- Tanaka J, Suib S. 1999. Experimental Methods in Inorganic Chemistry Englewood Cliffs. Prentice-Hall Inc, 294
- Tanaka K, Shionoya M. 2007. Programmable metal assembly on bio-inspired templates. Coord Chem Rev, 251:2732
- Wan Y, Zhao D-Y. 2007. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. Chem Rev, 107:2821