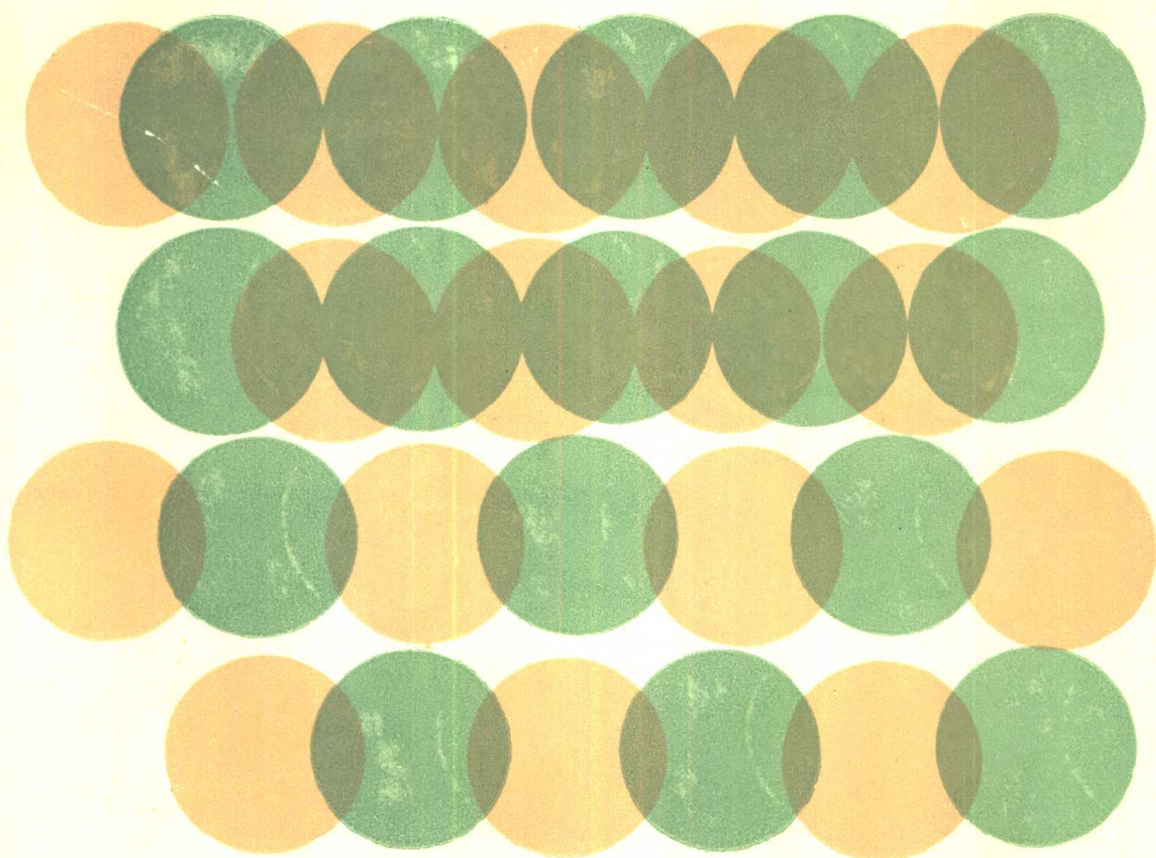


高等学校教学参考书

中级 有机化学 实验

吴世晖 周景尧 林子森等 编著 高等教育出版社



高等学校教学参考书

中级有机化学实验

吴世晖 周景尧 林子森等 编著

高等教育出版社

内 容 简 介

本书共由三部分组成。第一部分为基本知识；第二部分是对重要实验技术的叙述，其中包括层析、气相色谱、红外光谱、 ^1H 核磁共振谱、 ^{13}C 核磁共振谱、质谱等。第三部分为实验，共列入62个实验，涉及到合成化学上有代表性的典型反应和实验，常用的著名反应和操作，当前有机合成的较新方向和在操作上有特点的合成反应。把有机合成、波谱分析和反应机理三部分内容融为一体是本书的一个特点。

本书可作为综合大学、师范院校等的有机化学专业或专门组中级有机化学实验课的教材或参考书。

高等学校教学参考书

中级有机化学实验

吴世晖 周景尧 林子森等 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂 印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 13.5 字数 307,000

1986年11月第1版 1986年11月第1次印刷

印数 00,001-5,140

书号 13010·01315 定价 2.30 元

前 言

中级有机化学实验是化学系有机化学专业高年级学生的必修实验课。它的目的是使学生在完成普通有机化学实验的基础上,训练学生使用现代仪器和实验方法研究有机化学反应(反应过程的动力学测量、反应机理);在半微量或微量规模下分离和鉴定合成产物,分离和鉴定性质相近的有机化合物;以及利用一些常用的著名有机反应进行多步骤合成等。通过中级有机化学实验的教学来进一步培养学生的良好实验室工作方法和工作习惯,实事求是的实验室工作作风和严格认真的科学态度。使用《中级有机化学实验》一书的对象是化学系有机化学专业的高年级学生及研究生。上述中级有机化学实验课程的要求也是本书编写的目的。

为了达到上述要求,本书内容包括以下几个方面:

一、有机化学实验室的基本知识:在这部分中我们把有机化学实验室的安全问题,提到了较重要的地位。书中不仅告诉读者应该如何预防事故的发生,而且讨论了发生事故以后如何把损失减到最小和如何进行必要的初步处理等。实验记录应是实验工作忠实的、原始的描述。做好实验记录是培养实事求是的实验室工作作风的重要一环。因此,我们对这项内容也进行了一定的叙述。在惰性气体中进行的无氧、无水操作是完成微量实验必不可少的手段。这也是在基础有机化学实验中未能加以训练的内容。本书对此也做了适当的介绍。

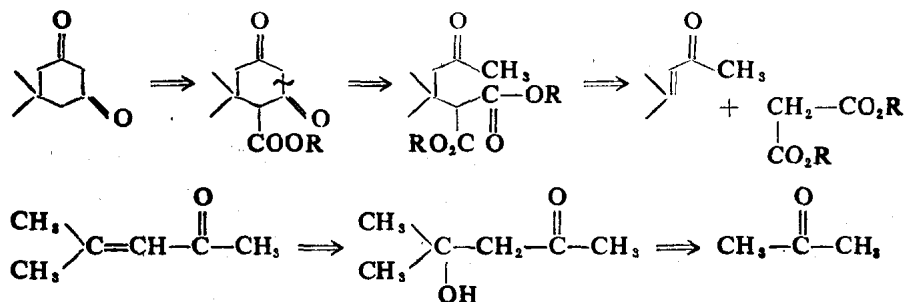
二、有机化合物的分离和鉴定是进行有机化学研究必不可少的实验手段。本书介绍了一些常用的监测反应进行、分离反应混合物以及纯化和转移样品的方法和技术。除在普通有机化学实验中已经介绍过的减压蒸馏以外,在本书中又介绍了在减压下蒸馏微量液体时采用的球-球(或球-管)蒸馏以及微量固体物质的复结晶等。有些比较经典的方法最近也有新的发展,如快速柱层析,离心板层析等。有关波谱技术,本书除介绍了红外光谱、 ^1H 核磁共振谱以外,还介绍了已逐渐发展成为常规结构分析手段的 ^{13}C 核磁共振谱和质谱。书中除介绍这些技术外,还使用这些技术来鉴定化合物的结构、控制反应的进行、确定产物的立体构象等。

三、有机合成实验是根据以下原则来挑选的:

1. 在合成化学上有代表性的典型反应和实验;
2. 常用的著名反应和操作;
3. 当前有机合成化学的较新方向;
4. 在操作上有特点,使用一些“特殊仪器设备”的合成反应。

属于第一种情况的有:羰基化合物的缩合反应、烯胺反应、安息香缩合反应等。属于第二种情况的有:Wittig反应、Diels-Alder反应、Birch反应、催化氢化反应等。属于第三种和第四种情况的有:光化学反应、电化学反应、有机反应的卡宾活性中间体及不对称合成等。此外,我们也还尽量使各类反应能串在一起组成几套多步骤合成课题,以利读者掌握反合成分析(retro synt-

thesis)法推导起始原料,设计合成路线。以5,5-二甲基-1,3-环己二酮为例,通过反合成分析可以推导出应使用丙酮为起始原料进行合成,于是我们安排了以下一套多步骤合成实验。



1. 丙酮的缩合——二丙酮醇的合成;
2. 异丙叉丙酮的合成;
3. Michael 加成反应;
4. Claisen 酯缩合反应(Robinson Annellation);
5. 5,5-二甲基-1,3-环己二酮与醛的反应。

四、有机化学反应的动力学测量和有机反应机理方面,我们选用了几个有一定典型性、也较易实现的实验。如用紫外光谱测量产物成分,从而确定反应是动力学控制或是热力学控制。利用测定折光率,或用气相色谱法或使用¹H核磁共振谱来测定反应混合物中各组分的比例,从而研究亲核试剂的竞争反应。以及用¹H核磁共振谱确定产物的结构,从而推断其反应机理等。

按照以上内容本书包括六十二个实验,可以配成十二套多步骤合成课题。

此外,在本书附录中还收录了一些有实际使用价值的方法、数据等。

本书编写过程中得到了各兄弟院校的鼓励和支持,特别是在一九八四年夏天教育部举办的“中级有机化学实验研究班”上,来自全国三十五所高等院校的四十位从事有机化学专业实验教学有经验的教师对此书的初稿进行了认真的研究讨论和核对,并提出了许多宝贵的建议。复旦大学化学系有机专业四年级学生,自1981年以来多次使用了本书的讲义稿。他们在使用中也提出了一些很好的意见。对此,我们表示衷心的感谢。

参加本书编写工作的有吴世晖、周景尧、林子森、谷珉珉、张生勇、陶凤岗、邵秋宜、吴家骏、王丽芬、李妙葵等同志。

本书初稿于一九八四年十月在四川成都召开的审稿会议上进行了讨论,与会代表对本书提出了许多宝贵的修改意见。全书由吴世晖整理定稿。

由于我们的水平有限,错误及不妥之处定然不少,请读者批评指正。

一九八四年·于上海

目 录

<p>第一部分 有机化学实验室的基本知识1</p> <p> §1.1 实验室安全1</p> <p> §1.2 如何处理安全事故3</p> <p> §1.3 实验记录4</p> <p> §1.4 常用仪器和设备6</p> <p> §1.5 在惰性气体中反应时的仪器和设备11</p> <p> §1.6 手册的查阅及有机化学文献简介16</p> <p>第二部分 有机化学实验技术27</p> <p> §2.1 层析27</p> <p> §2.2 柱上层析和快速柱层析29</p> <p> §2.3 高压液相层析31</p> <p> §2.4 薄层层析、薄层层析扫描仪和离心薄层层析32</p> <p> §2.5 气相色谱36</p> <p> §2.6 红外光谱44</p> <p> §2.7 ¹H核磁共振谱52</p> <p> §2.8 ¹³C核磁共振谱61</p> <p> §2.9 质谱简介67</p> <p>第三部分 实验76</p> <p> §3.1 羰基化合物的缩合76</p> <p> 实验一 4-苯基-3-丁烯-2-酮的合成78</p> <p> 实验二 4-羟基-4-甲基-2-戊酮的合成79</p> <p> 实验三 4-甲基-3-戊烯-2-酮的合成81</p> <p> 实验四 5,5-二甲基-1,3-环己二酮的合成82</p> <p> 实验五 5,5-二甲基-1,3-环己二酮与乙醛的缩合——未知物 U₁的合成84</p> <p> 实验六 未知物 U₂的合成85</p> <p> §3.2 烯胺在有机合成中的应用86</p> <p> 实验七 N-(1-环己烯基)六氢吡啶的合成88</p> <p> 实验八 α-乙酰基环己酮89</p> <p> 实验九 ω-乙酰基己酸的合成90</p>	<p> §3.3 酰基负碳离子等价物91</p> <p> 实验十 辅酶催化合成安息香94</p> <p> §3.4 安息香的氧化和二苯基乙醇酸重排——薄层层析法监测反应的进程95</p> <p> 实验十一 安息香的氧化96</p> <p> 实验十二 二苯基乙醇酸重排97</p> <p> §3.5 Wittig反应99</p> <p> 实验十三 三苯基苄基氯化磷的制备101</p> <p> 实验十四 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的合成101</p> <p> 实验十五(A) 亚磷酸三乙酯的合成103</p> <p> 实验十五(B) 苄基磷酸二乙酯的合成103</p> <p> 实验十六 反-1,2-二苯基乙烯的合成103</p> <p> §3.6 Diels-Alder反应105</p> <p> 实验十七 环戊二烯单体的制备107</p> <p> 实验十八 环戊二烯与顺丁烯二酸酐的环加成108</p> <p> 实验十九 环戊二烯与苯醌的环加成109</p> <p> 实验二十 1,4-二苯基-1,3-丁二烯与顺丁烯二酸酐的环加成111</p> <p> §3.7 卡宾的产生及反应112</p> <p> 实验二十一 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的合成115</p> <p> 实验二十二 苦杏仁酸的合成115</p> <p> 实验二十三 7,7-二溴双环[4.1.0]庚烷的合成116</p> <p> 实验二十四 重氮甲烷十氢萘溶液的制备116</p> <p> 实验二十五 2,7,7-三甲基三环[4.1.1.0^{2,4}]辛烷的合成117</p> <p> §3.8 络合氢化物的还原117</p> <p> 实验二十六 二苯甲醇的合成120</p> <p> 实验二十七 樟脑的还原121</p> <p> §3.9 二茂铁的合成及其亲电取代反应124</p>
--	--

实验二十八 二茂铁的合成	125
实验二十九 乙酰基二茂铁的合成	126
§3.10 有机化合物的芳香性	
——环庚三烯正离子的生成	127
实验三十 环庚三烯的合成	130
实验三十一 氟硼酸苯胺	131
§3.11 化学反应的动力学控制和热力学控制	131
实验三十二 环己酮和糠醛与氨基脲的反应	133
§3.12 饱和碳原子上的亲核取代反应	
——亲核试剂的竞争	134
实验三十三 氯负离子和溴负离子在饱和碳原子上的亲核取代竞争	136
§3.13 亲核取代反应的动力学测量	
——叔丁基氯的溶剂解	142
实验三十四 叔丁基氯的溶剂解	144
§3.14 取代基的电子效应	
——取代基对酸度的影响	145
实验三十五 取代基对酸度的影响	147
§3.15 二苯甲醇的醚化及其反应机理	148
实验三十六 二苯甲醇的醚化	149
§3.16 薄层层析法对药物的剖析	150
实验三十七 镇痛药片APC各组分的剖析	151
§3.17 有机合成中的电化学方法	
——Kolbe电解反应合成烷烃	153
实验三十八 Kolbe电解法合成十二烷	155
§3.18 催化氢化	157
实验三十九 钨-碳催化剂的制备	158
实验四十 氧化铂的制备	159
实验四十一 Raney镍的制备	160
实验四十二 3,6-桥亚甲基六氢邻苯二甲酸酐的合成(常压催化氢化)	162
实验四十三 4-苯基-2-丁酮的合成(加压催化氢化)	163
§3.19 Birch还原反应	164
实验四十四 2,5-二氢苯甲醚的合成	166
实验四十五 5,8-二氢-1-萘酚的合成	168

§3.20 光化学反应	170
实验四十六 光化学反应合成笼状化合物	172
实验四十七 光化学反应合成三环[4.2.2.0]-9-癸烯-3,4,7,8-四羧酸二酐	173
实验四十八 二苯酮的光化学还原(光化学反应机理)	176
§3.21 旋光异构体的拆分	177
实验四十九 外消旋苦杏仁酸的拆分	178
实验五十 外消旋 α -苯乙胺的制备	179
实验五十一 外消旋 α -苯乙胺的拆分	180
§3.22 不对称合成	181
实验五十二 2,2-二乙氧基丙烷的合成	185
实验五十三 酒石酸二乙酯的合成	185
实验五十四 2,3-O-异丙叉酒石酸乙酯的合成	185
实验五十五 2,3-O-异丙叉-2,3-二羟基-1,4-丁二醇的合成	186
实验五十六 2,3-O-异丙叉-2,3-二羟基-双(对甲苯磺酸)酯的合成	186
实验五十七 2,3-O-异丙叉-2,3-二羟基-双(二苯基膦基)丁烷(DIOP)的合成	186
实验五十八 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ 的制备	187
实验五十九 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 的制备	188
实验六十 原位催化剂(Catalyst in situ)的制备	188
实验六十一 $[\text{RhCOD}(-)\text{DIOP}]\text{BF}_4$ 的制备	188
实验六十二 α -乙酰氨基肉桂酸的不对称常压氢化	189

附录	192
一、元素周期表	192
二、常用元素原子量表	194
三、常用元素原子量的倍数	194
四、各类有机化合物的 ^1H 核磁共振化学位移图示(CDCl_3)	195
五、压力与沸点关系图	196
六、核磁共振使用的氘代溶剂数据简表	196
七、各类有机化合物于 $3600-1650\text{cm}^{-1}$ 区域内的红外伸缩振动	197

八、苯系芳烃 C—H 面外弯曲振动结构与 频率相关图·····198	比重表·····203
九、常用酸碱溶液比重及百分组成表····198	十三、常见有机含碳基团的中、英文名称、 结构和缩写字对照表·····204
十、常见有机酸和无机酸的 pK_a 值····202	十四、常见各类有机功能团中、英文名称、 结构对照表·····205
十一、不同 pH 下的缓冲溶液·····203	
十二、普通有机溶剂中、英文对照及沸点	

第一部分 有机化学实验室的基本知识

§ 1.1 实验室安全

实验是进行科学研究和发现自然规律的必要手段。通过总结、归纳可以形成这样或那样的概念,做出这样或那样的推论或结论。但是这些概念、推论、结论是否恰当、正确,就必须通过实验来检验、验证。正因为所进行的实验时常是个人没有做过的事情,甚至有时是在做一些前人所未进行过的事情,因此必然地会包含有可能失败或发生危险的因素。而养成良好的实验室工作习惯,了解可能发生的危险及其预防方法,则是消灭潜在危险因素并使实验顺利进行的必要条件。

首先,必须认真做好准备工作,在开始实验以前不仅要把所需要的仪器找全,免得临时慌乱,而且要对将要进行的实验有仔细的分析和考虑。最好在实验记录本上写好一个操作大纲,记下你将如何一步一步地操作,可能遇上什么问题,如何处理等。

其次,在进行实验的全部过程中要牢记你正在做什么和为什么要这么做!并将实验现象忠实地、全面地记录下来。这是把自己培养成为一个化学家必不可少的素养。

那么在有机化学实验室中究竟有哪些不安全因素呢?这就是化学试剂的毒性,着火、爆炸,酸性、碱性物质引起烧伤或玻璃的割伤等等。我们需要对上述不安全因素有一定的了解并在开始工作以前学习一些避免发生事故的知识。

如果化学家来到一个全新的环境从事工作,在他开始实验以前,首先要熟悉周围的环境以及各项急救设备的使用方法。如实验楼有哪些出口,有几个楼梯,灭火器具和急救药品放在什么地方,急救用淋水龙头在什么地方及使用方法等。并应弄清楚一旦发生了事故,可以在什么地方和如何迅速地获得急救等。

下面是我们在实验室工作中需要经常注意的几个问题。

一、眼睛的保护

1. 在实验室进行实验的所有时间内都要戴好防护眼镜。如果你已经戴了一般的矫正视力的眼镜时,在一般情况下可以不必加戴防护眼镜。但是你一定要知道无形眼镜(或称接触型眼镜)要比不戴眼镜还要危险,因此配戴这种无形眼镜的实验工作者,必须再配戴防护眼镜。

2. 不要对着反应瓶口直接观察反应进行情况,也不要使反应瓶口对着自己或邻近的实验人员。

3. 量取酸、碱或其他危险性化学品时,不要凑在眼睛附近进行。应将量筒放在实验台上,慢慢地加入液体物质。

二、火灾的预防

1. 点燃煤气灯以前要将附近实验台上的易燃溶剂移开,不在使用的火源要随时熄灭。
2. 实验前要了解灭火器的位置、种类和使用方法。木头、纸张、纺织品着火时可使用任何灭火器。油类着火时不要用水浇,否则会使火种蔓延。电器设备着火可用二氧化碳灭火器。活泼金属(钠、钾、锂等)和金属氢化物可用黄沙或碳酸钠敷盖灭火。
3. 衣服着火后,切勿惊慌失措到处乱跑。可以用防火毯将身体裹住使火熄灭。也可以使身体在地板上滚动将火扑灭或用急救淋浴水龙头将火熄灭。

三、化学药品的使用

首先,任何一个从事有机化学实验的人都应该对化学试剂有一定的了解,即应知道哪些化学药品是易燃的、易爆的,哪些化学药品有致癌变的可能性,哪些可以烧伤身体等。随着科学事业不断的发展,人类对化学试剂的认识越来越清楚。美国职业安全与健康事务管理局(Occupational Safety and Health Administration, 简称 OSHA) 颁布了有致癌变性能的化学物质(Chemistry and Engineering News, July 31, 1978, P. 20)。现将其中在有机化学实验室中常见者摘录如下:

乙酰胺	氨基甲酸乙酯
石棉	重氮乙酸乙酯
1-氮杂环丙烯(Aziridine)	甲磺酸乙酯
苯	1,2,3,4,5,6-六氯环己烷
联苯胺	胂及其盐类
4-氨基联苯	醋酸铅(二价)
双-(2-氯乙基)硫	N-甲基亚硝基脲
双-(氯甲基)醚	α -萘胺
四氯化碳	4-硝基联苯
氯仿	苯胂及其盐类
三氧化二铬	多氯联苯
香豆素(Coumarin)	硫代乙酰胺
重氮甲烷	硫脲
1,2-二溴-3-氯丙烷	邻甲苯胺
1,2-二溴乙烷	三氯乙烯
硫酸二甲酯	氯乙烯
对二氧六环	

若按化学物质的类型来分类时,以下几类物质的致癌活性较高。

烷基化试剂	铍及其化合物
砷及其化合物	镉及其化合物
偶氮化合物	雌性及雄性激素甾体

肼的衍生物

N-亚硝基化合物

二价铅的化合物

多氯代化合物

镍和它的化合物

多环芳香族胺

氮代芥子气(β -卤代胺)

多环芳烃

硫代芥子气(β -卤代硫)

上述这些物质, 在实验室中应尽量少与其直接接触。使用时应带好防护手套并尽量在通风橱中进行操作。其中特别要注意的是苯、四氯化碳、氯仿、二氧六环这些常见溶剂。因此, 现在实验室中常用甲苯代替苯, 用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿, 用四氢呋喃代替二氧六环。

此外, 每一个实验工作者在使用化学试剂时也必须注意下列事项:

1. 当你处理化学试剂时, 尤其处理你了解很少的化学试剂时, 必须特别小心。
2. 尽可能在通风橱内进行化学反应, 尤其是处理有毒、腐蚀性及具有不愉快气味的药品时, 必须在通风柜内进行。
3. 使用橡皮手套或塑料手套, 避免直接接触有害化学物质。
4. 穿实验衣, 这可以保护你的身体和你的衣服。切不可在夏天身着背心、凉鞋从事化学实验工作。
5. 搬运压缩气体钢瓶时要用小车, 使用时将钢瓶用绳或带固定在使用位置。
6. 不要将大量的挥发性有机物质倒入水槽中。
7. 使用封管时要特别小心。封管升温要慢, 切忌迅速升温 and 降温! 尤其是商品装化学试剂的安瓿切勿直接放至干冰浴中降温。
8. 进行有危险性反应时使用防护装置。戴防护面罩和眼镜。
9. 切勿在实验室中吸烟、吃食物和饮料。

§ 1.2 如何处理安全事故

在 § 1.1 中我们从防患于未然的角度讨论了如何防止事故的发生。如果按照上述方法去做确实可以防止许多安全事故, 但即使如此, 我们仍然有必要讨论事故发生以后的急救和处理方法。

首先和最重要的是遇事不慌! 有些小的事故发生以后(如着火或化学烧伤等)很容易处理使之恢复正常; 但是如果当事人或他的附近同学惊慌失措, 反而会使事态扩大。其次, 在处理许多事故中经常用到水, 决不可在没有充分水源的情况下勉强地进行实验! 在这种情况下, 一旦发生事故, 将会不可收拾。

1.2.1 眼睛受伤的处理

眼睛是人体最重要的感觉器官, 一定要注意保护不使受伤。如果眼睛受伤必须及时处理。

如果是化学药物灼伤, 最有效的急救方法是立刻用大量水冲洗受伤的眼睛。需知化学药物

侵入眼睛后最初几秒钟能不能及时用大量水冲洗对以后的治疗效果影响极大。动作要迅速，力争尽快用水冲洗，并且至少冲洗十五分钟，然后再尽快送医院治疗。如果有异物误入眼睛，不要用手搓揉，要立即送医院取出异物。

1.2.2 火灾的处理

如遇较小范围的火灾，可用湿抹布或其他衣物覆盖火源即可，千万不要扑打，扑打时有风，反而会使火势更旺。若火势较大时，要先切掉电源和煤气，移去易燃物，然后用灭火器灭火。目前实验室常用的灭火器有三种：二氧化碳灭火器、泡沫灭火器和细砂。使用二氧化碳灭火器时，要对准火根喷射，用二氧化碳气体（比空气重）隔绝氧气而灭火。它的优点是气体没有毒性，灭火后不留痕迹，故是实验室中常用的灭火器。细砂或碳酸钠粉末可扑灭金属钾、钠或氢化锂铝等金属氢化物引起的火灾。对于火势较大，引起室内傢俱门窗等木制品起火时，可用泡沫灭火器或消防用水来灭火。

1.2.3 烧伤的处理

如系化学烧伤必需立刻用大量水充分冲洗患处。如系有机化合物灼伤，用乙醇擦去有机物是特别有效的。溴的灼伤要用乙醇擦至患处不再有黄色时为止，然后再涂上甘油以保持皮肤滋润。

轻度的火烧伤，用冰水冲洗是一极有效的急救方法，如皮肤并未破裂，可再涂擦治疗烧伤用药物玉树油，可以使患处及早恢复。

严重烧伤时，可将伤口用清洁纱布覆盖防止感染。然后使患者躺下，急送医院诊治。

1.2.4 割伤和创伤

未经熔烧过的玻璃管截面很锋利，极易将手割伤。将玻璃管向橡皮塞中塞进时用力不当，也是造成实验室玻璃割伤的常见原因。如割伤不深，将伤口清洗后涂上消毒红药水，再用护创胶布包裹即可。若伤势较大，宜首先用清洁纱布将伤口覆盖，用手（或双手）压住有关血管止血。同时切莫耽搁时间，及时将受伤者送医院治疗。途中尽量使患者采取躺卧姿势以避免发生休克。

§ 1.3 实验记录

实验记录是实验工作忠实的、原始的描述。做好实验记录是培养良好的实验室工作方法和工作习惯的重要内容，也是培养实事求是的实验室工作作风的重要环节。我们经常说的“严谨的科学作风”，其中一项重要内容就是忠实、完整、准确地做好实验记录。

做好实验记录的一条基本原则是：“忠实地、及时地记下观察到的每一个现象”。任何从事实验室工作的人员都必须遵守这条原则。不管是实验课程还是研究工作都不能例外。

实验记录应尽量详细、清楚，不仅自己几年后能看懂，也还要使别人看得懂，能照你的记录重复地进行实验。就是在实验课程中进行文献上早已报导的操作，也应仔细记录。任何实验数据，包括有用的或你认为是“无用”的，都要忠实地记录下来。有些数据宁可在总结工作中未被采用，

也不要因漏记而在总结工作时又花更多时间去补数据!

实验记录的内容主要有以下几点:

一、实验目的、反应式和有关参考文献。

二、反应物和试剂或溶剂的用量、分子量。所用溶剂或液体反应物除重量外,可能时也应指出使用的体积。对反应物和试剂、溶剂的来源和纯化方法也应指出。

三、所用仪器的必要数据,如仪器名称、出产厂的名称、仪器规格、型号等。

四、反应操作步骤及现象观察等。

五、产物的分离、提纯的方法。

六、纯产品的分析、鉴定。如元素分析、光谱分析和其他物理常数等。

实验记录的格式可以因每个人的喜爱不同而异,但有几条是共同需要的:

一、目录 每本记录本的最初 10 页留作编目录用。每次实验以后将实验项目编入目录,并注明页号。

二、编写页号和行号 依次在每页右上角编页号。最好一页记录纸只记一个实验,如一页不够可用两页或三页,但决不要一页记录纸记两个实验。另外,在每页记录纸的左面留一条宽 10 cm 的页边空白,用于编行号和记录日期以及各种谱图的图号,以便查考。

三、谱图编号 在现代有机化学研究中,各种波谱技术使用得较多。在谱图中不仅要记录取得谱图的条件,被测定化合物的结构或可能的结构,而且为了便于查找,各种谱图要编写顺序号,并整理存放。此顺序号记载在记录纸的左面 10cm 空白处。其他如操作日期、气候等也记在这里。

按上述要求,下面例举了一份实验记录

	页码
	4-甲基-3-戊烯-2-酮 (Mesityl Oxide) 的合成
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{I}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} $
	116.16 98.15
	反应物:
	4-羟基-4-甲基-2-戊酮, 40g (0.34mol), 自制(第××页)
	碘: 约50mg, 试剂纯
	参考文献:
	Organic Synthesis, Coll. I., P345;
	中文译本《有机合成》第一集, 第 277 页。
日 期	实验步骤:

IR
NMR

§ 1.4 常用仪器和设备

要提高实验工作效率，必需选择合适而有效的仪器和设备。有机化学实验室中常用的普通玻璃仪器、金属设备、电器设备等已在普通有机化学实验中介绍过了，这里将从以下三个方面做进一步的讨论：温度的控制；少量或微量物质的蒸馏和结晶；在惰性气体中反应时的仪器和设备。

1.4.1 温度的控制

温度是进行有机化学反应的极为重要的条件之一。有些反应在常温下不能进行，因此需要加热；而另一些反应则由于反应过分激烈或产物在常温下不稳定，或反应物、溶剂等易挥发，需要在较低温度下进行。因此对反应温度的控制就十分必要了。

一、加热：

实验室中除用煤气灯(或酒精灯)明火加热以外，常用的加热手段还有以下几种。

电热套法 电热套与调压变压器结合起来使用可以比较方便地调节和控制温度。一般电热套最高可加热至 400°C 。由于电热套中的电热丝是用玻璃纤维包裹着，故比较安全。电热套使用时大小要合适，否则影响加热效果。电热套主要用作回流加热时的热源。进行蒸馏或减压蒸馏时最好不用电热套。因为随着蒸馏的进行，瓶内物质逐步减少，这时使用电热套加热就会造成瓶壁过热现象。

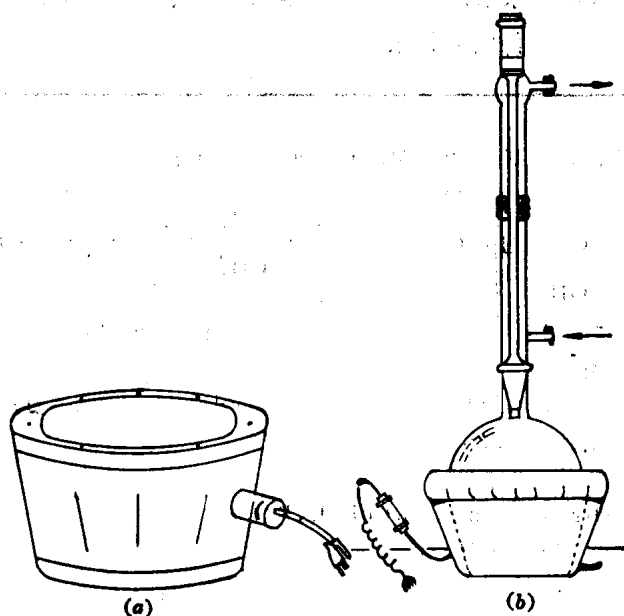
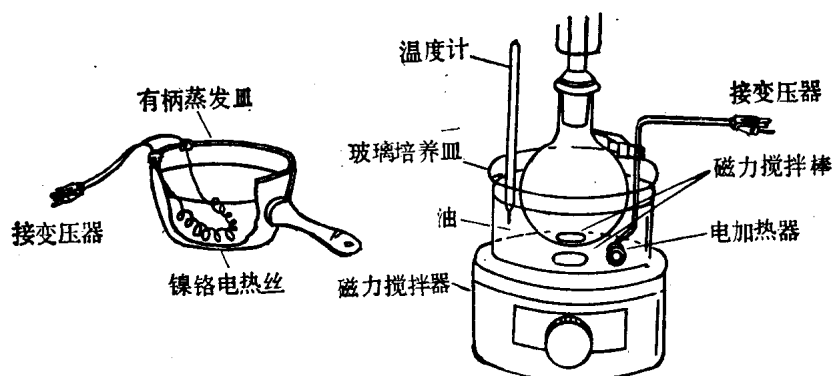


图 1.4-1 (a) 具有铝外壳的，或 (b) 由玻璃纤维编成的电热套

油浴 油浴槽是由玻璃或瓷的盛器及套在玻璃管里的电热丝组成的。电热丝通过螺旋夹与调压变压器相连接。在 150°C 以下使用时，可用石蜡油做加热介质，在 200°C 以上使用时最好用硅油(最高使用温度为 250°C)。油浴的优点是：传热均匀，可用温度计直接测量浴温，温度的控

制也容易;使用时也较安全。如果在油浴槽底部放一个磁力搅拌子与电磁搅拌器联用时,更可以使加热均匀。在半微量或微量蒸馏操作中,最好使用油浴加热。



(a) 简单油浴 (b) 油浴与电磁搅拌器

图 1.4-2 油浴

恒温水浴 一般市场上出售的是电加热双孔恒温水浴槽。它的特点是温度可用温度计直接测量,用双弹簧片控温装置调节所需要的使用温度。如果化学反应需要在 100°C 以下长时期加热,使用恒温水浴是比较安全和方便的。

二、冷冻

实验室规模下进行反应时常用的致冷手段主要是利用各种冷剂。

冰 冰是最普通的致冷剂。冰-水的混合物可以维持 0°C 。如果需要更低的温度则需使用冰与无机盐组成的冰-盐混合物。表 1.4-1 中列举了各种盐类与碎冰混合后可以达到的最低温度。应该指出的是,通常很难达到这种低共熔的平衡温度。只有做到了以下条件才能达到:冰要碎;冷浴的体积要大而且隔热性能良好;要使冰-盐混合物有充分地搅拌并不时将融化的水排除。

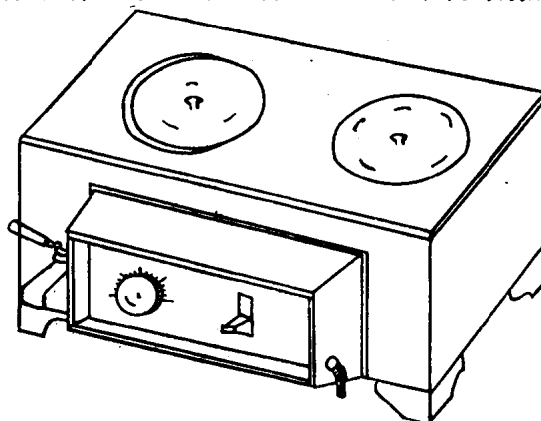


图 1.4-3 电热双孔恒温水浴槽

表 1.4-1 冰和无机盐的平衡温度

无机盐	每 100g 冰中加盐的量 g	平衡温度 $^{\circ}\text{C}$
KNO_3	12	-3.0
KCl	24.5	-10.7
NH_4Cl	23	-15.8
NaCl	30.7	-21.2
NaBr	67	-28
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	84	-33.6
K_2CO_3	65	-36.5
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72.5	-54.9

即使如此,由于反应放热和热量传递等因素,也很难使反应瓶内温度达到并维持此最低平衡温度。因此,在一般情况下实验室使用的冰盐浴是指碎冰和食盐(NaCl)组成的冰-盐混合物。可用作 $-5\sim-5^{\circ}\text{C}$ 间的反应冷浴。

干冰 二氧化碳在适当的条件下可形成固态的干冰,经压缩后可形成粉末状或块状的干冰。由于它吸热后经升华变成气态二氧化碳,故称干冰。使用时常与其它有机溶剂混合组成冷剂,如与丙酮混合可达 -78°C ,与乙醚混合可达 -100°C 。使用过程中需不时补充加入干冰,以保持冷浴的温度。

液氮 液化后的氮气,其沸点为 -196°C ,可储藏于特制低温保温瓶内,或热水瓶中。使用时将液氮倒于保温瓶(亦称 Dewar 瓶)内并不时补充液氮以保持冷浴的温度。如果保温瓶的瓶壁没有外壳保护时,最好用土工使用的黑胶布将瓶外壁包好,以免保温瓶破裂时碎玻璃片伤人。

应该指出的是,不要使用液态空气代替液氮。因为液态空气(其中的液态氧)和有机物混合时,有发生爆炸的可能。

1.4.2 少量物质的蒸馏、复结晶

蒸馏和减压蒸馏 将常用的蒸馏瓶或减压蒸馏瓶稍加改进就可以得到一种小量液体的蒸馏装置。图 1.4-4A 给出的是一个可以处理 10—0.5 g 液体物质的蒸馏头。它的特点是将测定温度、冷凝、抽真空、收集等几项功能集中在一个小型设备中,若再配上小型磨口圆底烧瓶(或梨形烧瓶)和磨口温度计就可以进行蒸馏操作了,如图 1.4-4B。进行减压蒸馏时,可以不用毛细管,而

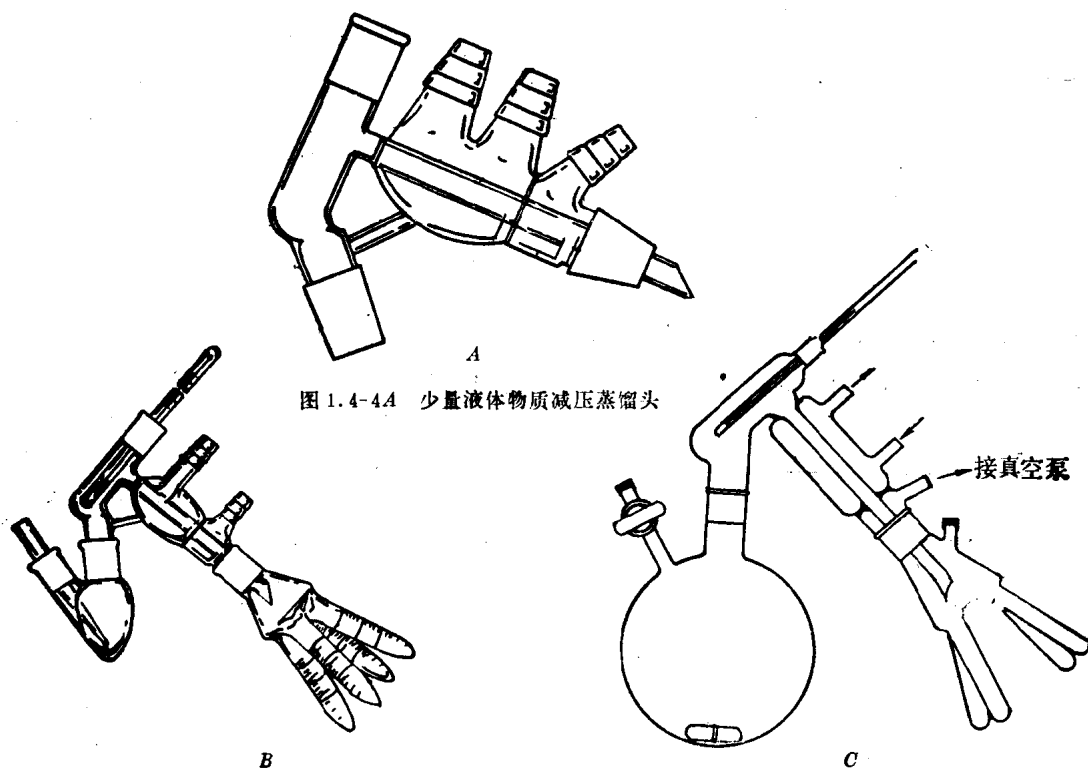


图 1.4-4A 少量液体物质减压蒸馏头

图 1.4-4B、C 微量减压蒸馏装置

用一个小型的磁力搅拌子，用油浴加热，在电磁搅拌器上进行操作。这样一方面既可以避免暴沸，更可以避免空气中的氧气在高温下的氧化反应。如图 1.4-4C 所示。

处理更少量液体时，尤其是需要将可挥发物质与聚合物或焦油状物分开时常用球-球蒸馏装置。此装置可由图 1.4-5 示意表示。图中加热部分是由远红外加热元件或电热丝组成的空气浴，一般可加热到 250°C 左右。圆底烧瓶 1 中放有要蒸馏的物质(约 1/3 满)，圆底烧瓶 2 和 3 是接

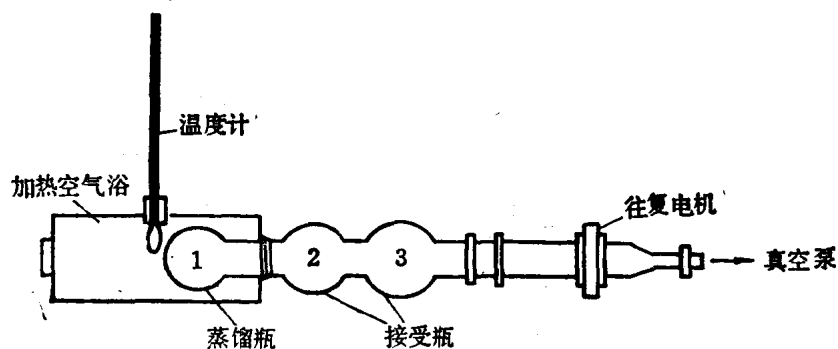


图 1.4-5 球-球蒸馏装置示意图

收瓶，视被蒸馏物的沸点可用空气浴冷却或水冷却。全部仪器在一电动机带动下可作约 300° 角的往复旋转，以使加热均匀且易挥发，又可以避免暴沸。用此法进行减压蒸馏时，可视需要蒸馏物的量来决定用圆底烧瓶的大小，最多一次可处理约 200g 物质，最少可以处理几十 mg 液体物质。由于全部装置是在旋转中加热，各玻璃磨口之间保持相对的固定不变，故可以在较高的真空度下进行减压蒸馏。使用油扩散泵可以达 133.32×10^{-5} Pa 的真空度，因此是处理微量高沸点液体的一个重要手段。

微量物质的复结晶 几 mg 或几十 mg 固体物质进行复结晶纯化时，最好是在离心试管中进行。在离心试管中得到的晶体经离心作用，很易使其集中到管的尖形底部，母液则用吸管将其吸出。见图 1.4-6。晶体也可以用少量溶剂洗涤。最后移出离心试管干燥。这是一个简单易行的方法，很多实验室中采用。

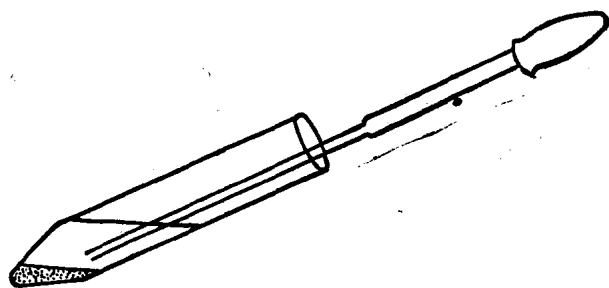


图 1.4-6 用离心试管进行复结晶

另外一个处理微量固体物质复结晶的方法是将溶剂和固体物放入一个小试管中，在略低于固体熔点的温度下加热。待固体完全溶解后，用一吸管其尖端包扎一小团棉花代替滤纸，将热的溶液吸入试管中，不溶物或固体杂质留在棉花团表面。将吸管中的热溶液注入另一平口的小试