

内容提要

本书是根据 1999 年制定的全国中学教师进修高师本科(专科起点)教学计划编写的,是化学专业专科升本科的有机合成实验课程的教材。全书分为两部分:一、常用的具有代表性的单元反应及基本操作;二、多步有机合成实验。

学生在完成基础有机化学实验的情况下,以半微量或微量的规模合成、分离和鉴定某些有机化合物,并能利用一些著名有机反应进行多步骤合成等。

本书可作为化学专业专升本的有机合成实验课的教材,也可供高等师范院校及其他院校选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成实验/麦禄根主编. —北京:高等教育出版社,2001.6
专科升本科
ISBN 7-04-010337-0

I. 有... II. 麦... III. 有机合成—实验—高等学校—教材 IV. 0621.3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 070233 号

有机合成实验
麦禄根 主编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
排 版 高等教育出版社照排中心
印 刷 北京铭成印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 16
字 数 380 000

版 次 2002 年 7 月第 1 版
印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷
定 价 18.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

有机合成实验是化学系化学专业(或有机合成专业)高年级学生的必修实验课,也是专科升本科化学专业学生专业必修课程之一。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合成反应,在半微量或微量的规模下,合成、分离和鉴定某些有机化合物,以及利用一些常见的著名有机反应进行多步骤合成等。通过有机合成实验课的教学进一步培养学生良好的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谨认真的科学态度,使学生既有一颗善于分析和思考的头脑,又有一双勤劳能干会做实验的手。

本课程内容主要分为两个部分:第一部分为常用的具有代表性的单元反应及基本操作,使学生掌握各类反应原理,强化基本操作的训练;第二部分为多步骤合成实验,使学生连续地综合运用各单元操作方法和技能,达到巩固提高的目的。

本书是根据 1999 年制定的全国中学教师进修高师本科(专科起点)教学计划编写而成,供化学专业专升本的必修课——有机合成实验课——使用,也可供高等师范院校及其他院校选用。

本书共分六章:第一章有机合成实验的基本知识,第二章有机合成实验的基本技术,第三章有机合成单元反应,第四章微型实验,第五章多步骤合成实验,第六章有机合成路线设计。

在有机合成实验的基本知识中,把有机合成实验室的安全知识放在重要的位置,通过安全教育告诉学生应该如何预防事故的发生,以及事故发生以后如何进行必要的处理以致把损失减少到最小程度。指出实验预习、实验记录和实验报告是锻炼实验工作作风以及分析和实际问题能力的三个重要环节,同学对此应予以足够的重视。在常用仪器和设备一节中介绍了有机合成实验中的基本反应装置,对在惰性气体中进行无水无氧以及低温反应等的实验装置也作了简要介绍。同时,把有机溶剂的纯化处理提高到了较突出的地位,让学生尽早了解溶剂处理的方法和必要性。

实验基本技术部分介绍了与合成实验有关的知识和技术,包括实验的基本原理和仪器的构造、正确的使用方法、操作要点等,突出强调操作的规范性。有机化合物的分离和鉴定是进行有机合成研究必不可少的手段,除了介绍几种基本的分离提纯方法外,还重点介绍了近年来有机合成上用得较多的色谱法(包括柱色谱、薄层色谱、气相色谱等)技术和一些常用的反应进程的监测手段,有些比较经典的方法近年来也有新的发展,如快速柱色谱、制备色谱等也作了简要的叙述。至于普通有机化学实验书中已作了详细介绍的波谱技术,本书不再赘述。

实验部分则是根据科学性、先进性和效益性的原则,收录了一些比较成熟的、切合课程基本要求的实验。同时,本着提倡绿色化学和走可持续发展道路的宗旨和精神,删除了一些方法陈旧、毒性较大的实验,增补了一些环境友好性实验,在用量上除了多步骤合成中保留一些中、常量实验外,尽量缩小实验的规模,采用小量或半微量的形式。微型实验作为单独一章列出,体现当前化学实验改革的方向。由于波谱技术已经成为鉴定有机化合物的主要手段,本书对典型的化合物大多附有 NMR 和 IR 谱图。希望能结合制备实验给学生提供更多的训练机会,提高他们解

析谱图和通过波谱鉴定有机化合物的能力。

制备及合成实验具有以下特点:

1. 有机合成上有代表性的典型反应和实验。
2. 常用的著名反应和方法。
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”和“特殊试剂”的合成反应。

属于第一种情况的有:氧化和还原、Grignard反应、羟醛缩合反应、烯胺反应、安息香缩合等。

属于第二种情况的有:Perkin反应、Wittig反应、Claisen缩合、Skraup反应和Ritter反应等。属于第三种和第四种情况的有类格氏反应、光化学反应、电化学反应、硼氢化钠还原、卡宾反应、苯炔反应、外消旋体的合成和拆分以及微波实验等。此外,还安排了七个系列的多步骤合成实验,与色谱、红外、核磁等鉴定手段结合起来,让学生受到较全面的训练。

我们尝试在多步骤合成实验之后对有机合成路线设计(又称有机合成的方法论)作了简要的叙述,通过介绍有机合成设计中的一项技巧——倒推法以及某些反应在合成中的应用,对某一合成中拟采用的多种方法,进行评价和比较,从而确定一条最佳的合成路线。希望通过这一章的学习,让学生体会到科学与艺术相结合所产生的魅力,从而建立起有机合成的初步概念、思维方法等,以提高有机合成设计的能力和学习有机合成化学的兴趣。最后,还介绍了文献实验及选题,由各校酌情安排取用。

本书由麦禄根(华东师范大学)任主编,鲁淑华(湖北教育学院)、冯金城(天津师范大学)参编。具体分工如下:鲁淑华编写第一章和第二章;麦禄根编写第三章和第四章,其中张娜、刘颖斌参加了部分工作;冯金城编写第五章和第六章,其中陈煦参加了部分工作。全书由麦禄根统稿和定稿。

本书参考了兄弟院校的某些实验内容,谨表谢意。

由于水平所限,错误和不妥之处在所难免,祈望读者不吝指正。

编 者

2000年6月

目 录

第一章 有机合成实验的基本知识	1
§ 1.1 实验室的安全	1
1.1.1 实验室安全指南	1
1.1.2 事故的预防和处理	1
1.1.3 急救常识	3
§ 1.2 实验预习、实验记录和实验报告	4
1.2.1 实验预习	4
1.2.2 实验记录	4
1.2.3 实验报告	4
§ 1.3 常用实验仪器和设备	5
1.3.1 玻璃仪器	5
1.3.2 金属用具	6
1.3.3 电学仪器及小型机电设备	6
1.3.4 其它仪器设备	8
§ 1.4 常用有机合成反应装置	9
1.4.1 回流装置	9
1.4.2 蒸馏装置	9
1.4.3 气体吸收装置	11
1.4.4 搅拌装置	11
1.4.5 在惰性气体中反应的装置和设备	11
§ 1.5 常用有机溶剂及纯化	13
§ 1.6 有机合成手册、参考书及文献简介	17
1.6.1 工具书	17
1.6.2 有机实验参考书	18
1.6.3 有机合成参考书	18
1.6.4 一般化学杂志	19
1.6.5 化学文摘	20
第二章 有机合成实验的基本技术	22
§ 2.1 加热与冷却	22
2.1.1 加热	22
2.1.2 冷却	23
§ 2.2 干燥和干燥剂	23
2.2.1 液体有机化合物的干燥	23
2.2.2 固体有机化合物的干燥	25
§ 2.3 熔点及其测定	26
2.3.1 熔点	26
2.3.2 熔点的测定	27
§ 2.4 沸点及其测定	29
2.4.1 沸点	29
2.4.2 沸点的测定	29
§ 2.5 折射率及其测定	30
2.5.1 折射率	30
2.5.2 Abbe 折射仪的构造	30
2.5.3 Abbe 折射仪的使用与维护	31
§ 2.6 旋光度及其测定	32
2.6.1 旋光度及比旋光度	32
2.6.2 旋光度的测定	33
§ 2.7 有机合成后处理的重要手段—— 分离和提纯	35
2.7.1 重结晶和过滤	35
2.7.2 升华	37
2.7.3 蒸馏	39
2.7.4 分馏	40
2.7.5 水蒸气蒸馏	42
2.7.6 减压蒸馏	44
2.7.7 萃取	47
2.7.8 色谱	49
第三章 有机合成单元反应	58
§ 3.1 氧化反应	58
实验一 环己酮	58
实验二 己二酸	61
实验三 对硝基苯甲酸	64
实验四 乙醇的生物合成	66
§ 3.2 还原反应	67
实验五 二苯甲醇	68
实验六 异冰片	70
实验七 二苯羟哪醇——二苯酮的碘化 镁还原	73
§ 3.3 Grignard 反应	73
实验八 2-甲基-2-己醇	75
实验九 三苯甲醇	76
附:三苯甲基正离子试验	78

§ 3.4 醚化反应	79
实验十 β -萘乙醚(橙花油——一种香水添加剂)	80
实验十一 二苯甲基正丙基醚——二苯甲醇的醚化及其反应机理	80
§ 3.5 Friedel-Crafts 反应	83
实验十二 对甲基苯乙酮	84
实验十三 2-叔丁基对苯二酚——食品抗氧化剂 TBHQ 的合成	86
§ 3.6 Perkin 反应	87
实验十四 肉桂酸	88
实验十五 香豆素-3-羧酸	89
§ 3.7 羟醛缩合反应	91
实验十六 2-乙基-2-己烯醛	91
实验十七 苯亚甲基苯乙酮	92
实验十八 1-对甲苯基-3-苯基-2-丙烯-1-酮	94
§ 3.8 Cannizzaro 反应	95
实验十九 苯甲醇和苯甲酸	96
实验二十 苯甲醇	98
§ 3.9 Skraup 反应	98
实验二十一 8-羟基喹啉	99
§ 3.10 Wittig 反应	100
实验二十二 1,2-二苯乙烯	102
§ 3.11 重排反应	104
实验二十三 邻氨基苯甲酸——Hofmann 重排	104
实验二十四 苯频哪酮——Pinacol 重排	106
§ 3.12 相转移催化和卡宾反应的应用	107
实验二十五 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	109
附:氯化三乙基苄基铵(TEBAC)的制备	110
§ 3.13 苯炔反应	111
实验二十六 三蝶烯	111
§ 3.14 烯胺类反应	113
实验二十七 2-乙酰基环己酮	114
§ 3.15 金属有机化合物的合成	116
实验二十八 二茂铁	116
实验二十九 乙酰二茂铁	118
实验三十 金属钡与谷氨酸的螯合物	120
§ 3.16 光化学反应	120

• 2 •

实验三十一 偶氮苯的光化异构	121
实验三十二 苯频哪醇——二苯酮的光化还原	122
实验三十三 3-氨基邻苯二甲酰肼	123
附:化学发光及发光能量转移试验	127
§ 3.17 天然产物的提取	127
实验三十四 从红辣椒中分离红色素	127
第四章 微型实验	130
§ 4.1 微型实验常用仪器和实验装置	130
§ 4.2 卤化反应	135
实验三十五 4-溴乙酰苯胺	135
实验三十六 3-溴环己烯	136
§ 4.3 Ritter 反应	137
实验三十七 <i>N</i> -叔丁基苯甲酰胺	137
§ 4.4 类格氏反应	138
实验三十八 1-苯基-3-丁烯-1-醇	139
§ 4.5 Pechmann 反应	140
实验三十九 4-甲基-7-羟基香豆素	140
§ 4.6 电化学反应	141
实验四十 碘仿——丙酮-碘化钾溶液的电解合成	141
§ 4.7 其它反应和制备	142
实验四十一 亚甲基双苯甲酰胺	142
实验四十二 2,2'-二羟基-1,1'-联萘	143
实验四十三 巴比妥酸	145
§ 4.8 微波实验	146
实验四十四 1-乙酰基-2-羟基萘	147
实验四十五 9,10-二氢蒽-9,10-内桥- α,β -丁二酸二甲酯	148
实验四十六 β -萘甲醚	149
第五章 多步骤合成实验	151
§ 5.1 [系列一] Claisen 酯缩合和乙酰乙酸乙酯合成法	151
实验四十七 乙酰乙酸乙酯	152
实验四十八 4-苯基-2-丁酮(止咳酮)	154
§ 5.2 [系列二] 安息香缩合及转化	156
实验四十九 安息香的辅酶合成	159
实验五十 二苯乙二酮	160
实验五十一 二苯乙醇酸	161
实验五十二 5,5-二苯基乙内酰脲	161

(苯妥英钠,抗癫痫药)·····	162	6.2.2 保护基及其应用·····	207
§ 5.3 [系列三] 磺胺药物的合成·····	163	§ 6.3 碳链的增长和减少·····	209
实验五十三 乙酰苯胺·····	164	6.3.1 增加一个碳的试剂和反应·····	209
实验五十四 对氨基苯磺酰胺(SN)·····	167	6.3.2 成倍增长碳链的反应·····	211
实验五十五 磺胺甲基异噁唑(SMZ)·····	169	6.3.3 减少一个碳的反应·····	212
§ 5.4 [系列四] 局部麻醉药苯佐		§ 6.4 环状化合物的合成·····	213
卡因的合成·····	172	6.4.1 三元环的形成方法·····	213
方法一 对硝基甲苯法·····	173	6.4.2 四元环的形成方法·····	214
实验五十六 对硝基苯甲酸乙酯·····	173	6.4.3 五元环的形成方法·····	215
实验五十七 对氨基苯甲酸乙酯		6.4.4 六元环的形成方法·····	216
(苯佐卡因)·····	174	6.4.5 七元环的形成方法·····	218
方法二 对甲基苯胺法·····	174	§ 6.5 合成设计的初步训练——文献实验·····	229
实验五十八 对氨基苯甲酸·····	174	6.5.1 目的·····	229
实验五十九 对氨基苯甲酸乙酯		6.5.2 实施方法·····	229
(苯佐卡因)·····	176	6.5.3 实例·····	230
方法三 微量法·····	176	6.5.4 文献实验参考选题·····	230
实验六十 苯佐卡因·····	176	附录 ·····	233
§ 5.5 [系列五] 羰基化合物的缩合·····	179	一、常用元素相对原子质量表·····	233
实验六十一 5,5-二甲基-1,3-环		二、常用有机溶剂沸点、密度表·····	233
己二酮·····	180	三、不同温度下水的饱和蒸气压表·····	234
实验六十二 亚乙基双甲酮·····	181	四、有机化合物中数字字头的西文名称·····	234
实验六十三 亚乙基双甲酮酐·····	181	五、常见的英文缩略语及中英文字头	
§ 5.6 [系列六] 外消旋苦杏仁酸的		对照·····	235
合成与拆分·····	182	六、部分共沸混合物·····	236
实验六十四 苦杏仁酸的合成·····	182	七、各类有机化合物于 3600~1650cm ⁻¹	
实验六十五 外消旋苦杏仁酸的拆分·····	184	区域内的红外伸缩振动·····	237
§ 5.7 [系列七] 外消旋 α -苯乙胺的		八、苯系芳烃 C-H 面外弯曲振动	
合成与拆分·····	186	结构与频率相关图·····	238
实验六十六 α -苯乙胺的合成·····	186	九、各类有机化合物的 ¹ H核磁共振	
实验六十七 外消旋 α -苯乙胺的拆分·····	190	振化学位移图示(CDCl ₃)·····	238
第六章 有机合成路线设计 ·····	192	十、常见有机酸和无机酸的 pK _a 值·····	239
§ 6.1 倒推法介绍·····	192	十一、索引(有机反应类型、合成方法)·····	239
6.1.1 倒推法常用的几个术语·····	193	十二、合成实验基本操作一览表·····	240
6.1.2 切断策略·····	194	十三、常见化学物质的毒性和易燃性·····	244
6.1.3 常见的目标分子拆开方法·····	198	十四、学时分配(36 学时)·····	246
§ 6.2 合成中常用的导向基和保护基·····	203	参考书目及文献 ·····	247
6.2.1 导向基及其应用·····	203		

第一章 有机合成实验的基本知识

§ 1.1 实验室的安全

有机合成实验所用的药品多为易燃、易爆和有毒的,所用的仪器大部分是玻璃仪器,若学生在实验中粗心大意,就易发生事故,如割伤、烧伤乃至火灾、中毒和爆炸等。有机实验有时是在做前人所未进行过的事情,必然会包含有可能失败或发生危险的因素。为了防止实验事故的发生,保证实验正常进行,学生必须高度重视实验的安全操作,严格遵守操作规程,养成良好的实验室工作习惯。只要思想上提高警惕,加强安全措施,事故是可以避免的。

1.1.1 实验室安全指南

1. 实验开始前首先检查仪器是否完整无损,装置是否正确稳妥。
2. 实验进行时,不得随便离开工作岗位,经常注意反应进行的情况,装置有无漏气、破裂等现象。
3. 当进行有可能发生危险的实验时,根据实验情况采取必要的安全措施,如戴防护眼镜、面罩、手套或穿防护服等。有机合成反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性、刺激性气体的实验一定要在通风橱内进行。
4. 实验中所用药品,不得随意散失、遗弃,不要把大量挥发性有机物倒入水槽中。
5. 使用电器时不能用湿手或手握湿物接触电源插头,实验完毕应先切断电源再拆卸装置。
6. 充分熟悉安全用具如灭火器材、消防布、砂桶以及急救箱的放置地点及使用方法,并妥善爱护,安全用具和急救药品不准移作它用。
7. 严禁在实验室内吸烟或吃食物和饮料。

1.1.2 事故的预防和处理

1. 火灾

- (1) 处理易燃试剂时,应远离火源。当处理大量的可燃性液体时,应在通风橱内或指定地点进行,室内应无明火。
- (2) 对易挥发的易燃物,切勿乱倒,应专门回收处理。
- (3) 蒸馏、回流时尽量用热水浴或热油浴。加热过程中不得加入沸石或活性炭。如要补加,必须移去热源,待液体冷却后才能加入。
- (4) 火柴梗应放在指定的瓶内,不能乱丢,以免引起危险事故。

一旦发生着火事故,不必惊慌失措。首先,关闭煤气灯,熄灭其它火源,切断总电源,搬开易燃物。接着立即采取灭火措施。锥形瓶、蒸馏瓶内溶剂着火可用石棉网或湿布盖熄,不能口吹,更不能泼水。油类着火或较小范围内的火灾,可用消防布或消防砂覆盖火源。千万不要扑打,扑

打时产生的风反而会使火势更旺。另外,消防砂、干燥的碳酸钠或碳酸氢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。若火势较大时,应根据具体情况采用下列灭火器材。

二氧化碳灭火器。它的钢筒内装有干冰,使用时,拔出销子,按动把柄开关,二氧化碳气体会喷出,用以扑灭有机物及电器设备的着火,是有机实验室最常用的灭火器。其优点是灭火剂无毒性,使用后不留痕迹。但使用时应注意,手只能握在把手上,不能握在喇叭筒上,否则喷出的二氧化碳因气化吸热,温度骤降,把手冻伤。

1211 灭火器。灭火剂为一氟一溴二氯甲烷。液体,易挥发,不导电,适用于高电压火灾、油类等有机物品着火。灭火能力比二氧化碳高四倍,空气中体积分数达 6.75% 就能抑制燃烧。

泡沫灭火器。内部分别装有含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液,使用时将筒身颠倒,两种溶液即反应生成硫酸氢钠、氢氧化铝及大量二氧化碳。灭火器内压力突然增大,大量二氧化碳泡沫喷出。非大火通常不用泡沫灭火器,因后处理较麻烦,且不能用于扑灭电器设备和金属钠的着火。

注意,无论何种灭火器,皆应从火的四周开始向中心扑灭。

2. 爆炸

(1) 易燃有机溶剂(如乙醚等)在室温时具有较大蒸气压。空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气达到某一极限时,遇有明火或一个电火花即发生燃烧爆炸。而且,有机溶剂的蒸气都较空气为重,会沿着桌面飘移至较远处,或沉积在低洼处。因此,不能将易燃溶剂倒入废物桶内,更不能用开口容器盛放易燃溶剂。操作时应在通风较好的场所或在通风橱内进行,并严禁明火。

(2) 使用易燃易爆气体如氢气、乙炔等时要保持室内空气畅通,严禁明火,并应防止一切火星的发生,如由于敲击、鞋钉摩擦、电动机炭刷或电器开关等所产生的火花。

(3) 煤气管道应经常检查,并保持完好。煤气灯及橡皮管在使用时应注意检查,发现漏气立即熄灭火源、打开窗户,用肥皂水检查漏气的地方,若不能自行解决,应急告有关单位马上抢修。

(4) 常压操作时,应使实验装置有一定的地方通向大气,切勿造成密闭体系。减压蒸馏时,要用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器,不可用锥形瓶,否则可能会承受不起外压而发生炸裂。

(5) 对于易爆的固体,如重金属乙炔化物、苦味酸金属盐、三硝基甲苯等不能重压或撞击,以免引起爆炸。对于危险残渣,必须小心销毁。例如,重金属乙炔化物可用浓盐酸或浓硝酸使它分解,重氮化合物可加水煮沸使它分解等等。

(6) 卤代烷切勿与金属钠接触,否则会因反应剧烈发生爆炸。

(7) 开启贮有挥发性液体的瓶塞和安瓿时,必须先充分冷却后再开启(开启安瓿时需用布包裹),开启时瓶口必须指向无人处,以免由于液体喷溅而导致伤害。如遇瓶塞不易开启时,必须注意瓶内贮物的性质,切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。

(8) 实验进行过程中,必须戴好防护眼镜,防止腐蚀性药品或灼热溶剂及药物溅入眼睛。在量取化学药品时应将量筒置于实验台上,慢慢加入液体,眼睛不要靠近。不要在反应瓶口或烧杯的上方观察反应现象。

3. 防毒

(1) 在使用有毒药品时应认真操作,妥为保管。实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发,并向使用毒物者提出必须遵守的操作规程,实验后的有毒残渣必须作妥善而有效的处理,不准乱丢。

(2) 有些有毒物质会渗入皮肤,因此,接触这些物质时必须戴上橡皮手套,操作后立即洗手,切勿让毒品沾染五官及伤口,例如氰化钠沾及伤口后就会随血液循环全身,严重者会造成中毒死亡事故。

(3) 在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱内进行。使用后的器皿应及时清洗。在使用通风橱时,实验开始后不要把头伸入橱内。

4. 触电

使用电器时,应防止人体与电器导电部分直接接触,不能用湿的手或湿的物体接触电插头。为了防止触电,装置和设备的金属外壳等都应连接地线。实验桌应保持干燥,以免电器漏电。实验后应切断电源,再将电源插头拔下。

1.1.3 急救常识

1. 烫伤

轻伤涂以玉树油、万花油或鞣酸软膏,重伤涂以烫伤软膏后送医院治疗。

2. 割伤

玻璃割伤后要仔细观察伤口有没有玻璃碎粒,若伤势不重则涂上红药水,用绷带扎住或敷上创可贴药膏;若伤口很深,血流不止时,可在伤口上下 10 cm 处用纱布扎紧,减慢流血或按紧主血管止血,急送医院诊治。

3. 灼伤

浓酸:用大量水洗,再以质量分数 3%~5% 碳酸氢钠溶液洗,最后用水洗,轻拭干后涂烫伤油膏。

浓碱:用大量水洗,再以质量分数 2% 醋酸液洗,最后用水洗,轻拭干后涂上烫伤油膏。

溴:用大量水洗,再用酒精轻擦至无溴液存在为止,然后涂上甘油或鱼肝油软膏。

钠:可见的小块用镊子移去,其余与浓碱灼伤处理相同。

4. 异物入眼

如试剂溅入眼内,应立刻用洗眼杯或洗眼龙头冲洗并及时送医院治疗。

如碎玻璃飞入眼内,则用镊子移去碎玻璃,或在盆中用水洗,切勿用手揉,并及时送医院治疗。

5. 中毒

溅入口中尚未吞下者应立即吐出,用大量水冲洗口腔。如已吞下,应根据毒物性质给以解毒剂,并立即送医院。

腐蚀性毒物:对于强酸先饮大量水,然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋白;对于强碱,也应先饮大量水,然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白。不论酸或碱中毒皆再给以牛奶灌注,不要吃呕吐剂。

刺激性毒物及神经性毒物:先给牛奶或鸡蛋白使之冲淡并缓和,再用一大匙硫酸镁(约 30 g)溶于一杯水中催吐。有时也可用手指伸入喉部促使呕吐,然后立即送医院。

吸入气体中毒者,将中毒者移至室外,解开衣领及钮扣。吸入少量氯气或溴者,可用碳酸氢钠溶液漱口。

6. 急救药箱

红药水,紫药水,碘酒,双氧水,3%~5% 饱和碳酸氢钠溶液,2% 醋酸溶液,70% 酒精,玉树

油,红花油,烫伤油膏,鞣酸油膏,甘油,凡士林,磺胺药粉,消毒棉花,纱布,胶布,护创膏布,剪刀,镊子,橡皮管等。

§ 1.2 实验预习、实验记录和实验报告

1.2.1 实验预习

实验预习认真与否,是实验成功的关键之一。每个学生都应准备一本实验记录本,做好实验预习和实验记录。实验记录本应是一装订本,空出头几页,留作编目用,并编上页码;每做一个实验,应从新的一页开始;记录的文字要简明,书写要整齐,字迹要清楚。

预习笔记的具体要求如下:

1. 将实验目的和要求,反应式、有关参考文献、试剂和产物的物理常数(查阅手册或辞典得到)以及主要试剂的用量和规格、试剂的纯化等摘录于实验记录本中。
2. 将有机合成实验内容改写成简单明了的实验步骤(不是照抄实验内容!),画出反应装置简图,实验的关键之处和安全问题应加以注明。
3. 列出粗产物纯化过程原理,计算理论产量,明确每步操作的目的和要求。

1.2.2 实验记录

实验记录是原始资料,写好实验记录是从事科学实验的一项重要训练。在实验过程中,实验者必须养成边进行实验边直接在实验记录本上作记录的习惯,不许用零星散纸暂记再转抄,更不许事后凭记忆补写“回忆录”。

实验记录应记上:实验的题目、日期、气候,试剂的规格和用量,仪器的名称、牌号,每步反应或操作的时间,实验现象和数据等。对于观察的现象应忠实而详尽的记录,不能虚假。此外,产物的分离、提纯的方法以及原理、流程,产品的分析、鉴定包括元素分析、光谱分析和其它物理常数也应详细记录。

1.2.3 实验报告

总结实验进行的情况,分析实验中出现的問題,整理归纳实验结果,写好实验报告是完成实验不可缺少的重要环节,是把直接的感性认识提高到理性思维阶段的必要一步,因此务必认真写好实验报告。

实验报告应包括以下内容:

1. 实验目的
2. 实验原理(包括主反应和副反应)
3. 主要试剂及产物的物理常数
4. 主要试剂规格及用量
5. 仪器装置图
6. 实验步骤和现象记录
7. 产品外观、质量及产率计算

8. 讨论

9. 回答思考题

注意,实验报告应有个人特色,反映各人的体会、思维的创造性。

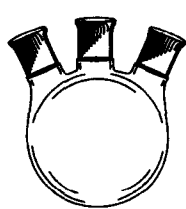
§ 1.3 常用实验仪器和设备

进行有机合成实验时,常常接触到很多玻璃仪器、金属用具、电学仪器及其它一些仪器设备,每个学生必须熟悉并掌握如何使用和保养的方法。

1.3.1 玻璃仪器

1. 标准口仪器

也称磨口仪器。这种仪器可以和相同口径的标准磨口相互连接。图 1.1 为一些常用的磨口仪器。



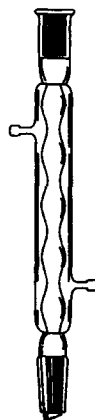
三颈烧瓶



圆底烧瓶



直形冷凝管



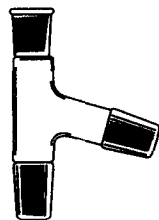
球形冷凝管



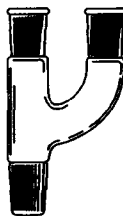
分液漏斗



温度计套管



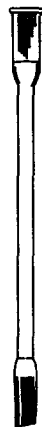
蒸馏头



Y形管



布氏漏斗



空气冷凝管

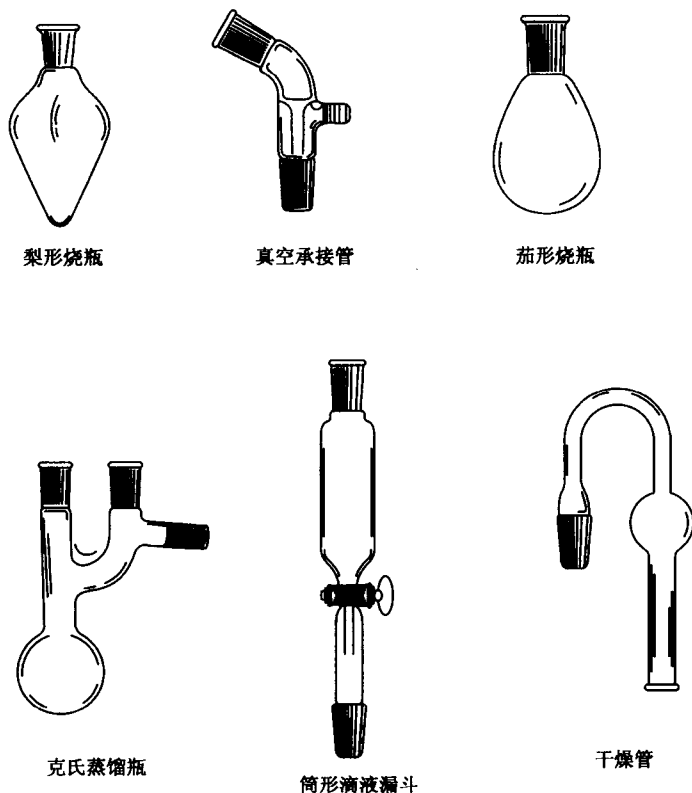


图 1.1 有机合成实验常用玻璃仪器

磨口仪器全部为硬质料制造,配件比较复杂,品种类型以及规格较多。根据口径大小不同有 10 mm,14 mm,19 mm,24 mm,29 mm,34 mm 等多种。相同口径的内外磨口可以紧密相接。有时因磨口口径不同无法直接连接,则可借助于不同口径的磨口接头(见图 1.2)使之连接。

2. 普通仪器

普通仪器是指烧杯、锥形瓶、分液漏斗、量筒等非磨口仪器。这类仪器一般比磨口仪器使用更为广泛。

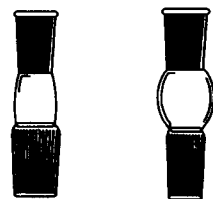


图 1.2 磨口接头

1.3.2 金属用具

铁夹, 十字夹, 铁圈, 铁架台, 升降台, 三脚架, 水浴锅, 镊子, 剪刀, 三角锉, 打孔器, 压塞机, 煤气灯(或电炉), 不锈钢刮刀。

1.3.3 电学仪器及小型机电设备

1. 电吹风

可吹热风或冷风,能方便快速地干燥玻璃仪器。宜放干燥处,防潮、防腐,注意不要将反应液

等洒落到机壳的孔洞里,每学期末加油检修一次。

2. 气流烘干机

原理与电吹风基本相同,是电吹风的一种改进形式,不同在于冷风和热风由一根粗细长短不等且带有多个小孔的金属管中吹出。玻璃仪器洗净沥干后,按其口径套在合适的管上,可同时干燥许多仪器。气流烘干机应专门安放在一个台面上,每次课后擦拭干净,学期末进行检修备用。

3. 烘箱(恒温干燥箱)

烘箱通常用来干燥玻璃仪器或烘干无腐蚀性、加热时不分解的固体物质。挥发性易燃物或以酒精、丙酮淋洗过的玻璃仪器切忌放入烘箱,以免发生爆炸。烘箱的加热开关一般分 1、2 两档,升温时可调至 2,说明有两组电热丝加热;升至恒温定点时,可调至 1,使其一组电热丝加热为宜。

4. 调压变压器

是一种调节电源电压的装置,常用来调节电炉或其它加热器的温度,也用来调节电动搅拌器的转速等。

使用时要注意输入线和输出线不要接错,并有良好的接地;调节旋钮时应均匀缓慢,防止因剧烈磨擦而引起火花及炭刷接触点受损;炭刷及绕线组接触表面应保持清洁;用毕应将旋钮调回零位并切断电源,放在干燥通风处,不得靠近有腐蚀性物质;搬动时不要手提旋钮,以免损坏变压器。

5. 电动搅拌器

作搅拌用,以调压变压器控制转速。一般适用于油水等非均相溶液,不适用于过粘的胶状溶液,以免超负荷运转因发热而烧毁。使用时必须接上地线,平时应注意保持清洁干燥,防潮防腐蚀。轴承应经常保持润滑,每季加润滑油一次。

6. 磁力搅拌器

由一颗搅拌转子(包有玻璃或聚四氟乙烯塑料的软铁)和一个可旋转的磁铁组成。将搅拌转子投入反应物容器中,将容器置于内有旋转磁场的搅拌器托盘上,接通电源,由于内部磁场不断旋转变化,容器内的转子亦随之旋转,达到搅拌的目的。恒温磁力搅拌器有加热和调温调速装置,可用于液体恒温搅拌,使用方便,噪声小,搅拌力也较强,搅速平稳。

7. 旋转蒸发仪

由电动机带动可旋转的蒸发器(圆底烧瓶)、冷凝器、接受器和封闭式电炉加热水浴槽组成(见图 1.3),可在常压或减压下操作。可一次进料,也可分批吸入蒸发料液。由于蒸发器的不断旋转,可免加沸石而不会暴沸,同时,料液的蒸发面大大增加,加快了蒸发速率,因此,它是浓缩溶液、回收溶剂的理想装置。

8. 冰箱

贮存药品并可制冰供实验用。使用时切忌将易挥发易燃的药品敞口放在冰箱内,以免发生爆炸。

9. 真空泵(油泵小车)

油泵小车用以安放油泵及保护、测压设备。车

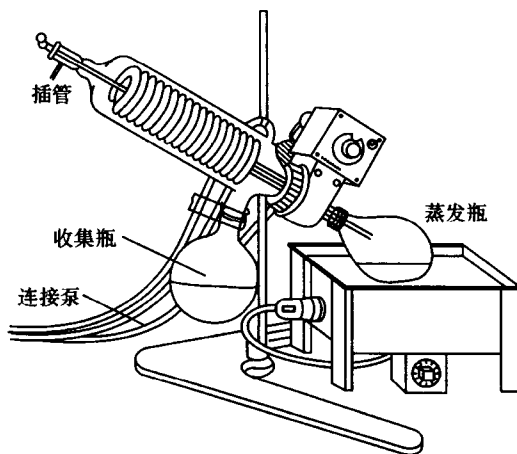


图 1.3 旋转蒸发仪

中分两层,下层放置油泵和电动机,上层放置冷却阱、安全瓶、干燥塔等设备。一年最少检修一次,并换泵油。长期不用,须套上套子以防灰尘,不要放置在有腐蚀性的物质附近。

10. 循环水泵

有落地式和台式两种,常与旋转蒸发仪联用,可加快蒸发的速率。也常用于减压蒸馏和有机合成中固体产物的抽滤。此水泵的优点是方便,且节水节能,用少量的循环水,可供多个学生实验同时使用,但要经常换水,否则易被锈蚀而损坏。

1.3.4 其它仪器设备

1. 台秤

台秤应经常保持清洁,所称物体不能直接放在盘上,而应放在清洁干燥的表面皿中进行称量。

2. 电子天平

将药品放在称盘上,电子显示器即把质量显示出来,能称准到 $0.001 \sim 0.0001\text{g}$ 。电子天平称量迅速、正确、方便,但由于价格较贵,故目前还不能普及使用。

3. 钢瓶

又称高压气瓶,是一种在加压下贮存或运送气体的容器,通常有铸钢、低合金钢和玻璃钢等不同类型。氢气、氧气、氮气、空气等在钢瓶中呈压缩状态;二氧化碳、氨、氯气、石油气等在钢瓶中呈液化状态。为了防止各种钢瓶混用,全国统一规定了瓶身、横条以及标字的颜色、以资区别。常用的几种钢瓶的标色摘录如下:

气体类别	瓶身颜色	横条颜色	标字颜色
氮	黑	棕	黄
空气	黑		白
二氧化碳	黑		黄
氢	灰		黑
氧	天蓝		黑
氩	深绿	红	红
氯	草绿	白	白
氨	黄		黑
其它可燃气体	红		
其它不可燃气体	黑		

使用钢瓶时应严格遵守操作规程,必须注意以下几点:

(1) 钢瓶应放置在阴凉、干燥、远离热源的地方,避免日光直晒。氢气、乙炔等可燃性气体钢瓶应放在与实验室隔开的气房内,决不能与氧气钢瓶同处一室。

(2) 搬运时要旋上瓶帽,轻拿轻放,避免摔碰或剧烈振动。使用时应有支架固定或铁丝绑住,以免摔倒。

(3) 钢瓶使用时要用减压表,一般可燃性气体(氢、乙炔等)钢瓶气门螺纹方向是反向的,不燃或助燃性气体(氮、氧等)钢瓶气门螺纹是正向的。各种减压表不得混用。开启气门时应站在减压表的一侧,以防减压表脱出而被击伤。

(4) 钢瓶中的气体不可用完,应留有 0.5% 表压以上的气体,以防止重新灌气时发生危险。

(5) 用可燃气体时一定要防止回火装置(有的减压表带有此种装置)。在导管中塞细铜丝

网,管路中加液封可起保护作用。

(6) 钢瓶应定期试压检验(一般钢瓶三年检验一次,玻璃钢瓶每年检验一次),逾期未经检验或锈蚀严重以及漏气的钢瓶不得使用。

减压表由指示钢瓶压力的总压力表、控制压力的减压阀和减压后的分压力表三部分组成。使用时应把减压表与钢瓶连接好(勿猛拧)后,将减压表的减压阀旋到最松位置(即关闭状态)。然后打开钢瓶总气阀门,总压力表即显示瓶内气体总压。再缓慢旋转减压阀,调节到所需的输出压力(由分压力表显示)。再慢慢打开针型阀,使气体缓慢送入系统,使用完毕时,应首先关紧钢瓶总阀门,排空系统中的气体,待总压力表与分压力表均指到0时,再旋松减压阀门,关上针型阀。如钢瓶与减压表连接的部分漏气(用肥皂水检验),应加垫圈使之密封,切不能用麻丝等物堵塞。氧气钢瓶及减压表绝对不能涂油,这更应特别注意。

§ 1.4 常用有机合成反应装置

1.4.1 回流装置

有机合成实验常用的回流装置如图1.4所示。图1.4(1)是可以防潮的回流装置,图1.4(2)连有一气体吸收装置,适用于反应时有水溶性气体(如氯化氢、溴化氢、二氧化硫等)产生的实验。图1.4(3)是回流时可以同时滴加液体的装置。回流加热前应先加入沸石,根据瓶内液体的沸腾温度,可用水浴、油浴、空气浴加热等方式。回流的速度应控制在液体蒸气浸润不超过两个球为宜。

1.4.2 蒸馏装置

图1.5(1)是最常用的蒸馏装置。若用于易挥发的低沸点液体的蒸馏,则需将承接管的支管连上橡皮管,通向水槽或室外。若支管口接上干燥管,可用于防潮的蒸馏。图1.5(2)是应用空

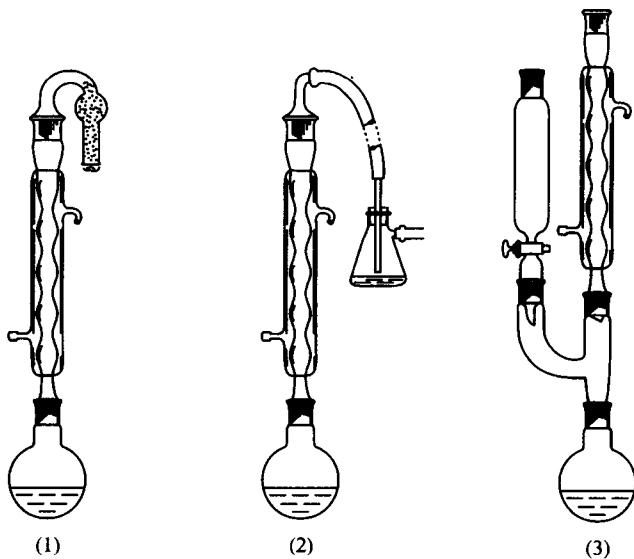
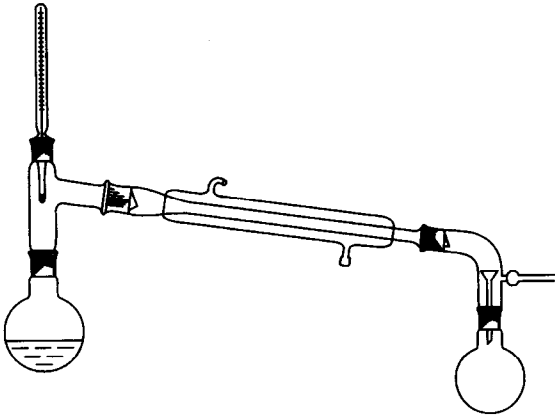
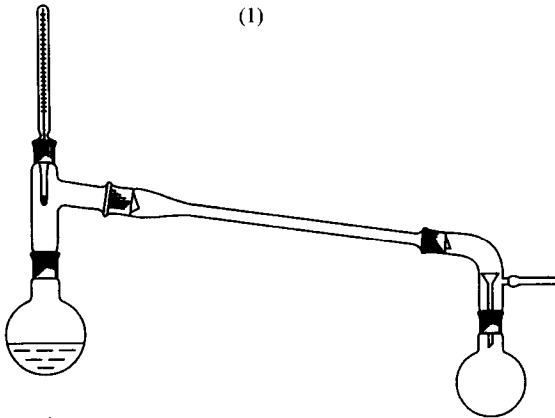


图 1.4 回流装置

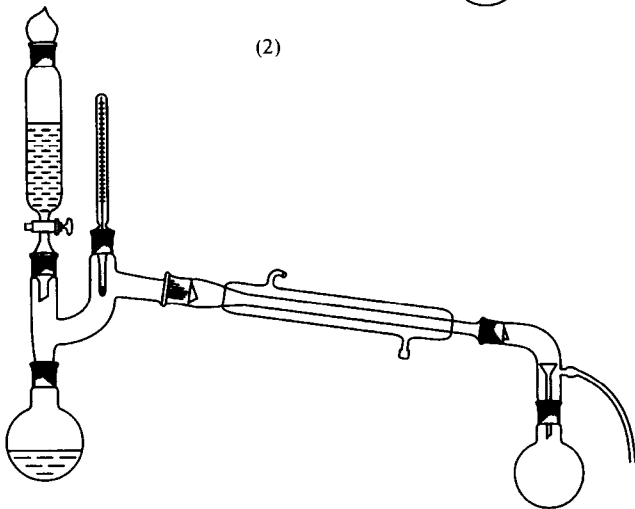
气冷凝管的蒸馏装置,常用于蒸馏沸点在 130℃ 以上的液体。图 1.5(3)为蒸除较大量溶剂的装置,液体可自滴液漏斗中方便地加入。如果改用衡压漏斗,便可调节滴入和蒸出的速度,避免使用较大的蒸馏瓶。以上装置可根据具体情况加以适当的变动。



(1)



(2)



(3)

图 1.5 蒸馏装置

1.4.3 气体吸收装置

图 1.6 为气体吸收装置,用于吸收反应过程中生成的有刺激性和水溶性的气体(例如氯化氢等)。其中图 1.6(1)和 1.6(2)可用作少量气体的吸收装置。烧杯中的玻璃漏斗应略微倾斜使漏斗口一半在水中,一半在水面上,以避免造成密闭装置,这样,既能防止气体逸出,又可防止水被倒吸至反应瓶中。若反应过程中有大量气体生成或气体逸出很快时,可使用图 1.6(3)的装置,水从上端流入(可利用冷凝管流出的水)抽滤瓶中,在恒定的平面上溢出,粗的玻璃管恰好伸入水面,被水封住,以防止气体逸入大气中。图 1.6(3)中的粗玻璃管也可用 Y 形管代替。若反应在锥型瓶中进行,则可采用图 1.6(4)的简易吸收装置。

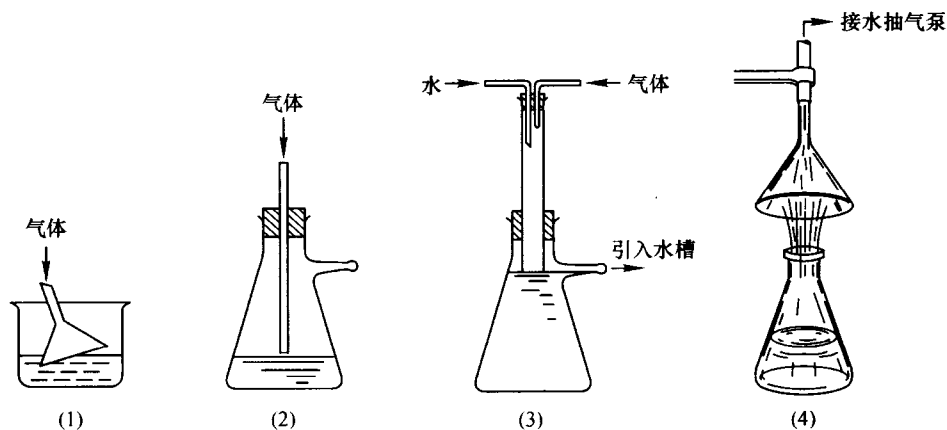


图 1.6 气体吸收装置

1.4.4 搅拌装置

有机反应常使用搅拌装置,如图 1.7 所示。图 1.7(1)是可同时进行搅拌回流和滴加液体的装置。图 1.7(2)的装置还可同时测量反应温度,如有四颈烧瓶则可免去 Y 型管。

图 1.7 中的搅拌器采用了简易密封装置[图 1.8(1)(2)],在加热回流情况下可避免蒸气或生成的气体直接逸至大气中。如密封要求较高,则可使用图 1.8(3)(4)的装置。图 1.8(3)是由聚四氟乙烯制成的搅拌密封塞。图 1.8(4)是用一般的医用微型注射器经过改装成的搅拌装置,即将截断的针筒套上橡皮管与磨口套管相连固定在烧瓶上,利用一小段橡皮管将搅拌棒与截断的针筒芯连接,即成为一个转动灵活、气密性良好的精密磨口搅拌器了。只要替换磨口套管,就可以安装在不同大小口径的反应瓶上。

1.4.5 在惰性气体中反应的装置和设备

在有机化学反应中许多试剂要和水或氧发生作用,有些反应只有在无水条件下才能进行。因此,无水无氧的操作是有机合成实验的重要操作之一。

在无水无氧操作中使用的仪器设备与常用的普通仪器相比,只是多了一些附件。如惰性气体导管、翻口橡皮塞(类似医用盐水瓶塞),具支管的接头,注射器、注射接头和不锈钢导管等。