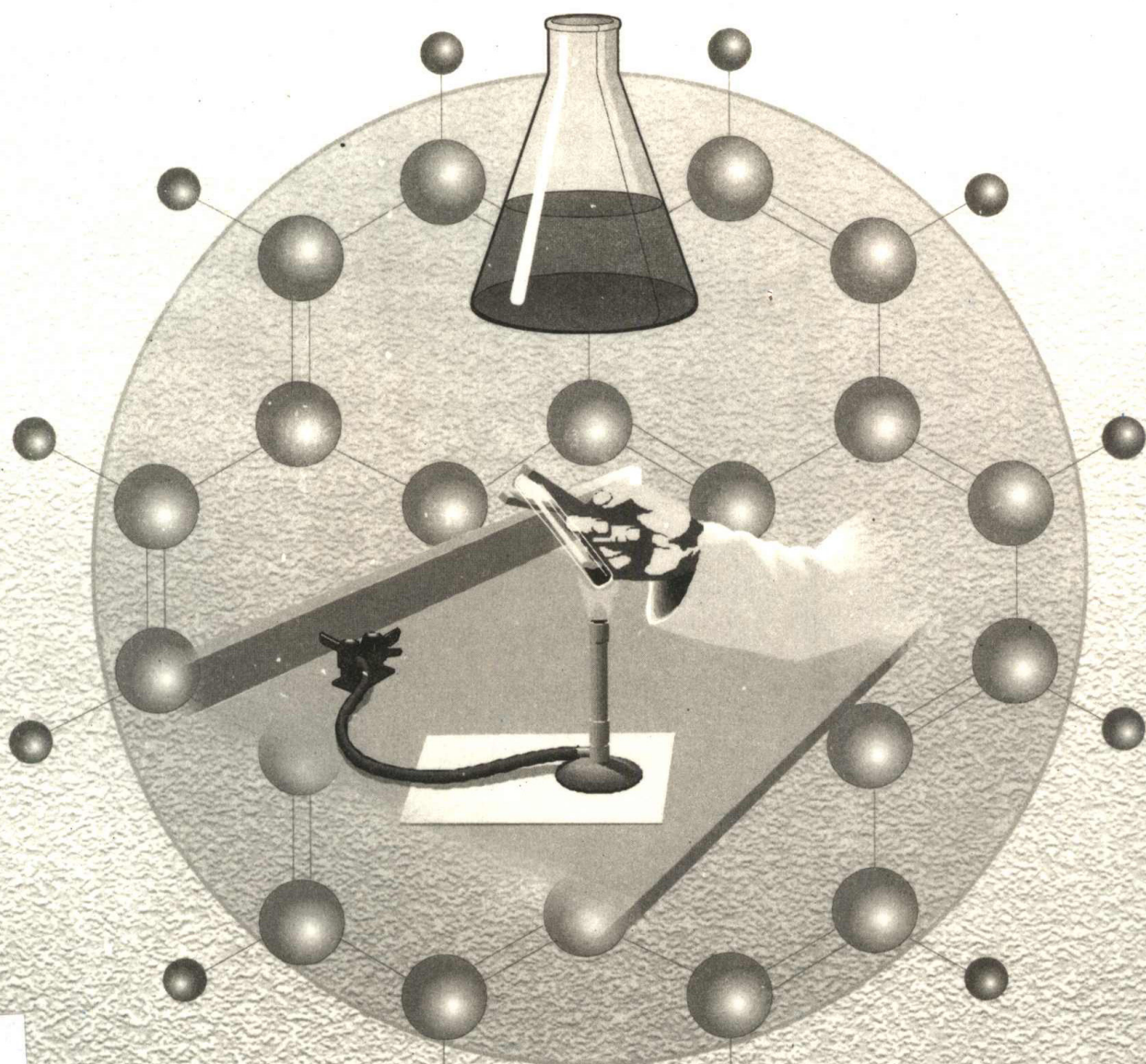


# 中级化学实验

邹明珠 张寒琦 主编



吉林大学出版社

**中级化学实验**  
邹明珠 张寒琦 主编

---

责任编辑、责任校对：陈 铮

封面设计：张沐沉

---

吉林大学出版社出版  
(长春市解放大路 125 号)

吉林大学出版社发行  
长春市东方印刷厂印刷

---

开本：787×1092 毫米 1/16

2000 年 7 月第 1 版

印张：13.625

2000 年 7 月第 1 次印刷

字数：322 千字

印数：1—1000 册

---

ISBN 7—5601—2383—X/O·255

定价：17.00 元

# 前 言

为适应我国经济建设和科学技术发展的需要,制定人才培养方案的指导思想是加强基础、淡化专业、拓宽知识面、侧重能力培养,以培养创新能力为目的。化学专业实施教学改革之后,原来按无机、分析、有机、物化等各专业方向开设的专业选修课已取消,与之配合的专业方向实验课必须进行改革,整个化学实验课改革的思路是实验课将不依附理论课而独立设课,按基础训练实验、综合实验、设计和开放实验三个层次来安排,在目前实验课改革还不能一步到位的情况下,先开设综合实验是可行的。因此,我系自1998年开始在化学专业开设了中级化学实验课,在实验项目的选择上主要考虑培养学生全面考虑化学问题的综合知识能力。化学合成、表征和合成产品的实际应用是化学科学研究和应用中最重要的三个方面,当然也包括天然物的表征和应用。合成根据对象可分为无机合成、有机合成和高分子合成等,而表征可分为化学表征、物理表征,在化学表征中又可分为定性、定量和结构表征等。中级化学实验的目的就是想要让学生受到这三方面的训练,并将合成、表征和合成产品的实际应用结合起来,形成系列实验,更有益于培养学生综合知识的能力和各方面的实验技能,锻炼学生的科学思维和解决问题的能力,同时培养学生的创新意识和创新能力。

该书部分内容取自各专业方向的实验讲义,部分内容是将我系的科研成果转化为学生实验,在此对多年来曾做出过贡献的同志表示诚挚的感谢。参加中级化学实验课教学改革实践并执笔撰写的同志有郭阳虹(编实验1.1,1.2)、师同顺(编实验1.3~1.8)、赵建章(编实验2.1~2.3,2.5~2.11,2.17)、赵英英(编实验2.1)、卢士香(编实验2.4,2.12~2.16)、张萍(编实验2.9)、罗旭阳(编实验2.17)、张刚(编写第三章)、高歌(编写第四章)、孙书菊(编写实验5.1~5.3)、赵丽巍和张寒琦(编写实验5.4)、张忆华(编写实验5.5)、宋文波(编写实验5.6)、杨任飞(编写实验5.7)、张武阳(编写第六章),由邹明珠、张寒琦组织编写及统稿。由于水平有限,实践经验不足,书中错误难免,敬请读者批评指正。

吉林大学化学系中级化学实验组

2000年3月

# 目 录

前言	( 1 )
第一章 无机化合物的合成与表征	( 1 )
实验 1.1 杂多化合物 $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ 的合成与鉴定	( 3 )
实验 1.2 ZSM-5 沸石的合成与鉴定	( 6 )
实验 1.3 四(1-萘基)四苯并卟啉的合成	( 10 )
实验 1.4 四(1-萘基)四苯并卟啉钴配合物的合成	( 17 )
实验 1.5 四(1-萘基)四苯并卟啉钴的电化学性质	( 25 )
实验 1.6 四(1-萘基)四苯并卟啉钴的紫外-可见光谱电化学	( 30 )
实验 1.7 四(1-萘基)四苯并卟啉钴的红外光谱电化学	( 34 )
实验 1.8 $[Co(II)(Salen)]$ 配合物的合成与载氧作用	( 37 )
第二章 有机化合物的合成与表征	( 41 )
实验 2.1 二茂铁的制备	( 43 )
实验 2.2 抗痉挛药物——苯妥英的合成	( 46 )
实验 2.3 局部麻醉药物——利度卡因的合成	( 49 )
实验 2.4 $(\pm)\alpha$ -氨基乙苯的合成及拆解	( 51 )
实验 2.5 昆虫信息素 2-庚酮的合成	( 54 )
实验 2.6 化学发光化合物——鲁米诺(Luminol)的合成	( 57 )
实验 2.7 香料“结晶玫瑰”的合成	( 60 )
实验 2.8 香料 $\alpha$ -紫罗兰酮的合成	( 62 )
实验 2.9 电化学有机合成——邻氨基苄醇的制备	( 64 )
实验 2.10 相转移催化二氟卡宾的产生与反应	( 67 )
实验 2.11 循环伏安法测定配合物电化学性质	( 69 )
实验 2.12 烷氧基的测定(Zeisel 法)	( 73 )
实验 2.13 卤素的测定(氧瓶法)	( 76 )
实验 2.14 高氯酸催化乙酰化法测定羟基	( 79 )
实验 2.15 氨基的测定(重氮化法测定芳香伯胺)	( 81 )
实验 2.16 红外光谱	( 83 )
实验 2.17 核磁共振波谱法	( 86 )
第三章 高分子合成化学	( 89 )
实验 3.1 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	( 91 )
实验 3.2 自由基共聚合竞聚率的测定	( 94 )
实验 3.3 溶液聚合制备聚乙酸乙烯酯及转化为聚乙烯醇及其缩醛的制备	( 98 )
实验 3.4 聚醚砜缩聚反应速率常数的测定	( 104 )
实验 3.5 界面缩聚	( 109 )
实验 3.6 苯乙烯的悬浮聚合和共聚合反应	( 112 )



实验 3.7 苯乙烯的乳液聚合 .....	(115)
实验 3.8 丙烯腈的离子型聚合 .....	(118)
实验 3.9 丙烯腈沉淀聚合 .....	(120)
实验 3.10 双酚 A 型环氧树脂的制备和固化 .....	(122)
<b>第四章 高分子化合物的表征</b> .....	<b>(130)</b>
实验 4.1 聚合物的热谱图分析 .....	(132)
实验 4.2 聚合物的应力-应变曲线 .....	(137)
实验 4.3 聚合物熔体流动速率的测定 .....	(141)
实验 4.4 偏光显微镜研究聚合物的晶态结构 .....	(144)
实验 4.5 毛细管流变仪测定聚合物的流变性能 .....	(149)
实验 4.6 聚合物溶度参数的测定 .....	(153)
<b>第五章 定量分析化学</b> .....	<b>(156)</b>
实验 5.1 双波长法测定混合物中非那西汀含量 .....	(158)
实验 5.2 配合物的组成和不稳定常数的测定 .....	(161)
实验 5.3 有机溶剂萃取、荧光法测定铝 .....	(164)
实验 5.4 原子发射光谱定量分析法 .....	(166)
实验 5.5 石墨炉原子吸收光谱法测定水及土壤中的镉含量 .....	(173)
实验 5.6 阳极溶出微分脉冲极谱法连续测定人发中的铜、铅、镉、锌 .....	(175)
实验 5.7 高压液相色谱法分析水中醇系物 .....	(178)
<b>第六章 化学物质的物理化学性质和结构</b> .....	<b>(184)</b>
实验 6.1 脉冲色谱法测定固体催化剂的吸附性能 .....	(186)
实验 6.2 程序升温脱附法——乙烯部分氧化 Pd-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> 催化剂的研究 .....	(190)
实验 6.3 指示剂法测定催化剂的表面酸分布 .....	(193)
实验 6.4 平均孔半径的测定——四氯化碳凝聚法 .....	(196)
实验 6.5 微型反应色谱测定异丙苯裂解催化活性 .....	(199)
实验 6.6 空气吸附法测比表面 .....	(203)
实验 6.7 氧化物催化剂氧化还原性能的研究——TPR 的应用 .....	(206)
<b>附录 相对原子质量</b> .....	<b>(209)</b>

# 第一章 无机化合物的合成与表征

无机化学是化学科学中发展最早的一个分支学科。它承担着研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的重大任务。从 20 世纪 50 年代开始,无机化学进入了一个新的、兴旺的发展时期。无机化学以其现代的实验技术和科学理论为基础,立足于天然资源的开发、新型材料的合成、高新技术广泛的应用,为人类的文明和社会发展做出了重要贡献。

当前无机化学的发展有两个明显特点。一是在广度上拓宽。在化学科学范围内与有机化学相互渗透,形成元素有机化学、金属有机化学;与物理化学学科大面积交叉而形成物理无机化学。在化学科学范围之外,与材料科学结合形成固体无机化学和固体材料化学、无机结构材料及无机功能材料,有极广阔的发展和前景。向生物化学渗透,形成生物无机化学。根据国际上最新的进展,当前无机化学形成的六个主要分支是:元素无机化学、固体无机化学、配位化学、生物无机化学、物理无机化学和核化学。另一特点是深度上的推进。在无机化学研究中现在广泛采用物理学和物理化学的实验手段和理论方法,深入到原子、分子和分子集聚体层次去弄清物质的结构及其与性能的关系,化学反应的微观历程和宏观化学规律的微观依据。

近 20 年来,无机材料化学的发展受到了广泛的重视。当前社会生产的发展迫切要求开发各种新型无机功能材料,其中大部分是无机固体物质。当前的热点是光学材料和光功能材料,如高能激光材料,高效的非线性光学材料,发光材料以及具有光电、光声、光磁、光存储及其他光学功能特性的材料,固体离子导体,高  $T_c$  超导材料,半导体材料,强磁性材料,储氢材料,储能材料,低维固体材料,纳米材料,分子导体,膜材料,分子筛,催化剂,智能材料,固体配合物材料,仿生材料等。这是时代赋予无机化学家艰巨而光荣的使命。

在无机化学研究中,无机合成是基础。大多数研究工作都是以合成为其第一步,因为只有通过合成工作才能得到新的物质,才可能用以研究其性能,发现新性质,理论预测或设计的化合物也只有通过合成工作才能成为现实。在合成中,除了用常规方法合成外,还在特殊或极端条件下合成,包括高温、超高压、低温、高真空、无水无氧体系、超声合成、气相沉积、水热法、模板法、非水溶剂等,不胜枚举,而且新的合成方法还在不断被开拓和发展之中。合成后用现代化的研究方法,如 X 射线结构分析、电镜、电子探针、光电子能谱、红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振谱、顺磁共振谱、质谱、差热分析等来研究这些化合物的组成、结构与性质、性能的关系,并进行理论分析。

中级化学实验无机化学部分主要取材于我系无机化学专业多年的科研成果,在内容安排上加强系列研究。我们编写的 ZSM-5 沸石的合成实验;编写了卟啉配体的合成、卟啉配合物的制备、卟啉配合物电化学性质、紫外-可见光谱电化学和红处光谱电化学 5 个实验构成的系列研究;还选编了生物无机化学方面具有可逆载氧性质的“模型化合物”的合成和性质实验,及元素无机化学方面的具有催化功能的“杂多酸”的合成实验。在实验过程中学生可学到水热合成、无水无氧体系、高纯制备、原位光谱等实验技术和广泛应用的红外、紫外、X 射线衍射,核磁共振,磁天平等结构测定和谱学方法。通过这种锻炼可使学生早日接触无机化学前

沿和我系无机化学专业科研的部分内容；进行无机物的合成、表征、性质和功能研究的综合训练，有助于培养学生独立进行科研的能力，为将来进一步学习和工作打下良好的扎实的基础。

## 实验 1.1 杂多化合物 $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ 的合成与鉴定

杂多类化合物的合成最早起源于 1826 年, 科学家 Berzelius 发现将钼酸铵加到磷酸中产生黄色沉淀, 这就是现在人们熟知的  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ 。1848 年, 生成这种黄色化合物的沉淀法被应用到分析化学上。但直到 1862 年, Marignac 发现了钨硅酸及其盐后, 这些杂多化合物的组成才被确定下来。到 20 世纪初, 已发现了近 60 种不同的杂多酸及几百种盐。现在, 人们已经发现有近 70 种元素可做杂多酸中的杂原子。杂多化合物已形成了一类庞大而重要的化合物。杂多酸作为高效的均相催化剂早已应用于有机化工生产中, 杂多类化合物在医学、药学、抗病毒、生物化学等领域的潜在应用价值引起了科学家们极大的兴趣。多年来, 人们对杂多化合物的研究长盛不衰。不过, 近年来杂多化合物的概念有被“金属氧酸盐”或“金属氧原子簇”取代的趋势。

### 一、实验目的

1. 了解杂多化合物的组成和结构。
2. 了解杂多化合物的一般合成方法。
3. 合成杂多化合物  $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ , 并由红外光谱法鉴定产物。

### 二、实验原理

在经典的杂多化合物的合成中, 人们研究较多的二种常见组成类型为具有 Keggin 结构的阴离子  $[XM_{12}O_{40}]$  和具有 Dawson 结构的阴离子  $[X_2M_{12}O_{62}]$ 。具有 Keggin 结构的阴离子有五种异构体, 其中  $\alpha$ -Keggin 结构中的杂原子  $XO_4$  四面体以桥氧被四个  $M_3O_{13}$  单元包围在中间。在  $M_3O_{13}$  单元中, 三个  $MO_6$  八面体之间两两共边后, 三个单元又共一个顶点构成  $M_3O_{13}$  (考虑到共边和共顶点因素, 属于每个单元只有 10 个氧原子, 故可写成  $M_3O_{13}$  单元)。四个  $M_3O_{13}$  单元之间靠共顶点氧而构成  $\alpha$ -Keggin 结构, 见图 1.1.1。

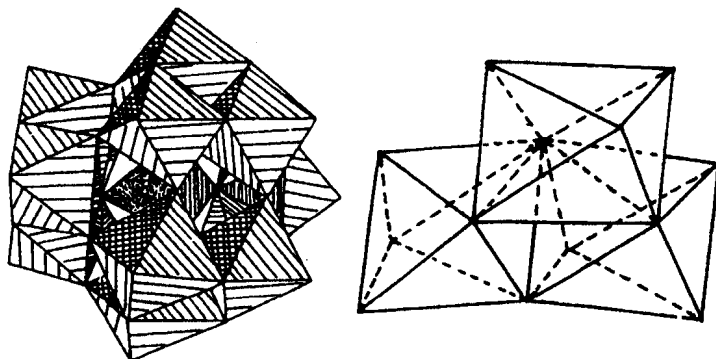
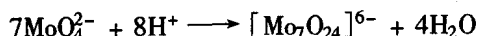
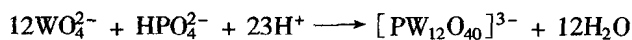


图 1.1.1  $M_3O_{13}$  单元和  $\alpha$ -Keggin 结构

常用来合成杂多化合物的方法是酸化简单含氧阴离子和所含杂原子的水溶液:







加入合适的阳离子,杂多酸盐从水溶液中析出。在实验中,试剂的加入顺序、控制合适的温度和溶液的 pH 值都是非常重要的。

本实验合成杂多化合物  $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  做氧化剂,将  $\text{Co}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$ , 分别用醋酸和硫酸酸化反应产物,产物中有较多杂质,经重结晶后控制合适的结晶速度,可得到纯净的金黄色大棒状晶体。

产物可由红外光谱(IR)鉴定。杂多化合物往往都有特征的红外光谱,  $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  的 IR 谱除  $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  和  $1620 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  二个结晶水的特征吸收峰外,  $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$  阴离子有 4 个特征吸收峰。其中  $955 \text{ cm}^{-1}$ ,  $895 \text{ cm}^{-1}$ ,  $758 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰与 W—O 键振动有关,而  $433 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可能与 Co—O 键振动有关。

### 三、仪器与试剂

#### 1. 仪器

抽滤装置,煤气灯,台秤,精密 pH 试纸,三角架,生物显微镜(或放大镜)和红外光谱仪。

#### 2. 试剂

钨酸钠  $\text{NaWO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (C. P.), 硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A. R.), 过二硫酸钾  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (A. R.), 醋酸钴  $\text{CoAc}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A. R.), 氯化钾 KCl (A. R.), 冰醋酸 HAc (A. R.) 和冰块  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

### 四、实验步骤

#### 1. $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 的合成

向 13 mL 去离子水中加入 2 滴冰醋酸后,再加入 2.5 g 醋酸钴 ( $\text{Co}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 搅拌溶解得醋酸钴溶液。

将 19.8 g 钨酸钠 ( $\text{NaWO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于 40 mL 去离子水,以醋酸 (HAc) 调 pH 值至 6.5 ~ 7.5, 得钨酸钠溶液。

将醋酸钴溶液加入到已加热近沸的钨酸钠溶液中,小火煮沸混合物 15 min,趁热加入 13 g KCl 固体,溶解后将混合物冷却至室温,抽滤,以少量滤液洗涤沉淀物。

称取 23 ~ 25 g 滤出的沉淀物,加入 40 mL 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 小火加热几分钟后过滤,弃去沉淀物。将滤液加热至沸,搅拌下每次加入约 0.5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (注意不要加入太快,以免溶液爆炸)直至溶液由蓝绿色转为橙色(约需 5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ),煮沸 5 ~ 8 min 以分解过量的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

将上述混合物冷却至室温,若析出的晶体较少可用冰浴冷却(不要过冷,以免  $\text{K}_2\text{SO}_4$  等杂质析出过多),得不纯的  $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  晶体,显微镜下(或放大镜)观察到黄色棒状晶体和无色透明杂晶。吸滤,将粗产品以 10 mL 热去离子水重结晶。

若冷却速度慢或溶液较稀,可得较大的黄色棒状(或柱状)晶体。

#### 2. $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 红外光谱鉴定

取少量较纯净的、空气中自然干燥的晶体产物,加入 100 ~ 200 倍的 KBr, 按要求研细后压片,测其红外光谱,以鉴定其纯度及结构。

若产物含有杂质,则 IR 图上在  $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  有几个吸收峰,杂质较多时,该区域的吸收峰较强甚至会掩盖 W—O 在  $\sim 955 \text{ cm}^{-1}$  特征吸收峰,并且在  $570 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$  处出现强吸收峰。

此外,  $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$  在 IR 谱中的四个特征吸收峰可能有较小的位移, 这是正常现象。  
 $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  的标准谱见图 1.1.2。

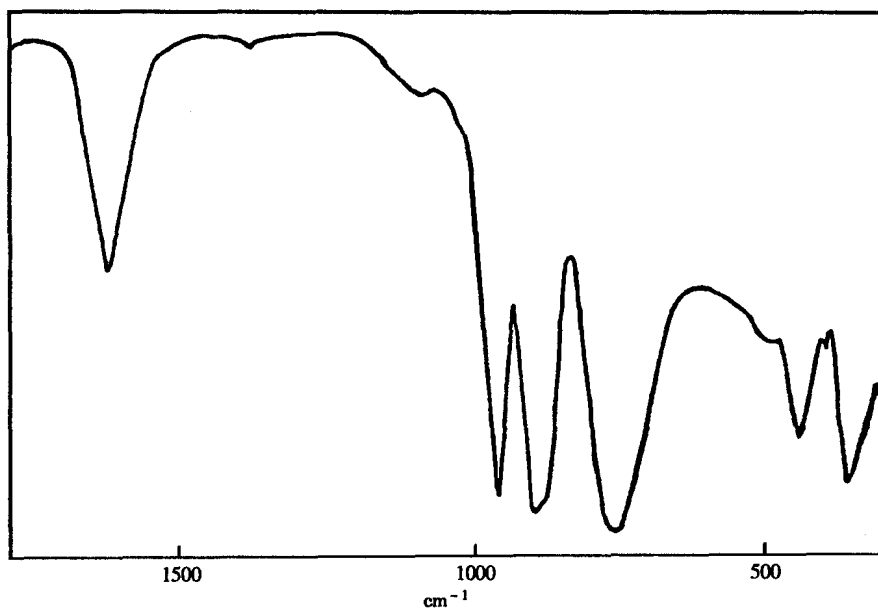


图 1.1.2  $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  的红外光谱

### 五、思考题

1. 如何使晶体长得大而杂质尽可能少?
2. 为什么化合物的特征 IR 吸收峰有时会有些位移?
3. 为什么在醋酸钴溶解前先向水中加两滴冰醋酸?

### 六、参考文献

1. Frank W., et al., *J. Chem. Edu.*, 1992, 69(11):963
2. Baker L. C. W., Mc Cutcheon T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78(18):4503

## 实验 1.2 ZSM-5 沸石的合成与鉴定

1756 年, Crosted 发现将一种不寻常的硅铝酸盐矿物加热时出现了类似沸腾的现象, 因此将这类硅铝酸盐矿物称为沸石。沸石是具有空旷骨架的硅铝酸盐, 其骨架由  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体共用顶点氧连接而成, 具有规则的笼和孔道结构, 其孔径与一般分子大小相当而具有筛分分子的功能, 因而沸石也是分子筛的一种, 有时人们也将沸石称为分子筛或沸石分子筛。

沸石分子筛的人工合成工作从 19 世纪末就开始了, 目前已合成出百余种沸石, 比较典型的硅铝沸石有 A 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、ZSM-5 型沸石、 $\beta$  型沸石等。沸石分子筛具有特殊的吸附性、离子交换性和催化性能, 有着广泛的用途。如沸石分子筛可用做干燥剂、有机物的分离纯制、石油加工的催化剂和催化剂载体, 特别是在石油炼制和石油化学工业中, 沸石分子筛已成为重要的原料。

### 一、实验目的

1. 了解水热法合成的一些基本操作和实验手段。
2. 掌握合成 ZSM-5 沸石的方法, 并用粉末 X-射线衍射法进行物相分析。

### 二、实验原理

ZSM-5 型沸石分子筛于 70 年代问世以来, 因其具有独特的孔道结构和择形催化性能, 引起沸石合成化学界及石油化工应用方面的广泛兴趣, ZSM-5 型沸石结构中硅(铝)氧四面体连接成比较特殊的二维孔道结构, 其结构见图 1.2.1。由于它具有宽的硅铝比范围和具有十元环孔径的直线形与 S 形孔道并存的结构体系, 从而形成了 ZSM-5 型沸石的疏水性、精致的择型选择性以及良好的水热稳定性能。ZSM-5 型沸石的合成方法很多, 一般多用有机胺为模板剂进行合成, 如四烷基氢氧化物、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  烷基二胺、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$  正烷基胺等, 此外还有使用 ZSM-

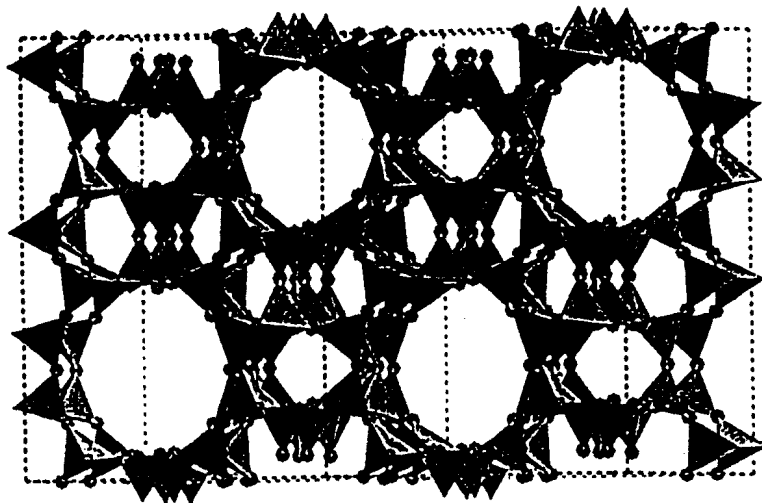
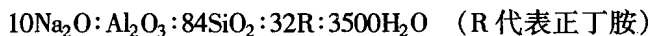


图 1.2.1 ZSM-5 沸石平行于[100]面的结构

5 晶种在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系统中, 以及在无机铵、醇类等系统中合成 ZSM-5 沸石的方法。

合成 ZSM-5 沸石的反应混合物组成范围较宽, 本实验采用正丁胺作为模板剂, 反应物摩尔组成为:



本实验采用直接配料的方法, 采用的原料为氢氧化钠、硫酸铝、白炭黑、氯化钠等固体试剂和去离子水直接配成反应混合物, 然后加入正丁胺, 搅拌均匀, 在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  晶化 54 小时左右即得 ZSM-5 沸石, 经洗涤、过滤、干燥成为 ZSM-5 沸石原粉。ZSM-5 沸石的粉末 X-射线衍射图见图 1.2.2。

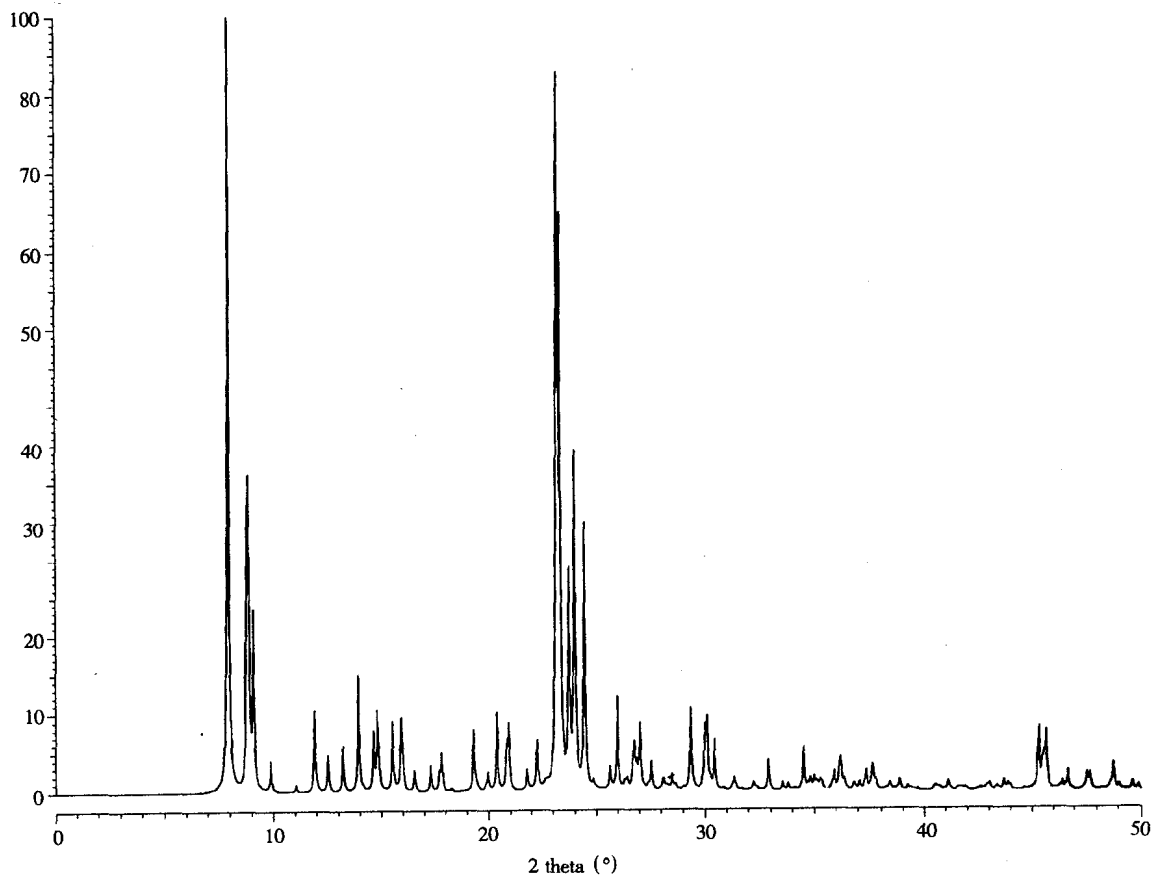


图 1.2.2 ZSM-5 沸石的粉末 X-射线衍射图

### 三、仪器与试剂

#### 1. 仪器

电热恒温箱, 电磁搅拌器, 吸滤装置和 X-射线衍射仪。

#### 2. 试剂

氢氧化钠  $\text{NaOH}$  (A. R.), 硫酸铝  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (A. R.), 白炭黑  $\text{SiO}_2$  (C. P.), 正丁胺  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  (A. R.), 硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A. R.) 和氯化钠  $\text{NaCl}$  (A. R.)。

## 四、实验步骤

### (一) ZSM-5 沸石的合成

#### 1. 溶液的配制

A 溶液：称取 0.375 g NaOH 和 3.21 g NaCl，溶于 20 mL 去离子水中，然后加入 2.47 g 白炭黑，以磁搅拌器搅拌成均匀胶体。

B 溶液：称取 0.326 g 硫酸铝，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 去离子水，搅拌至全部溶解。

#### 2. 成胶

将 A 溶液分几次转入正在搅拌的 B 溶液中(注意不要加得太快，以免骤凝)，搅拌 10 min 至均匀为止，然后加入 1.36 mL 正丁胺，搅拌均匀。

#### 3. 晶化与产物处理

把成胶的混合物装入不锈钢反应釜中，拧紧釜盖，放于电热恒温箱中于 180℃ 晶化 54 小时后，取出，以水冷至室温后，将产物吸滤，水洗至 pH = 8~9，于 110℃ 干燥得 ZSM-5 沸石原粉。

#### 4. 结构鉴定

将合成的粉末产物进行粉末 X-射线衍射结构分析，所得的 X-射线衍射谱图与标准谱图对比，以确定晶化产物是否为 ZSM-5 沸石。

### (二) 反应釜的处理

用过的不锈钢反应釜用水洗净后，放入不锈钢锅中，以氢氧化钠溶液煮沸 2 h 后，以水浸泡数小时，洗净备用。

## 五、数据处理

将产品 ZSM-5 沸石粉末压片后做粉末 X-射线衍射慢扫描，按  $\lambda = 2d\sin\theta$  公式将对应的衍射峰的  $2\theta$  角换算成  $d$  值，再与 ZSM-5 沸石标准衍射数据表的  $d$  值比较(见表 1.2.1)。

## 六、思考题

1. 晶化用的不锈钢反应釜为什么要用氢氧化钠溶液煮?
2. 产物的鉴定为什么用粉末 X-射线衍射法而不用红外光谱法?

## 七、参考文献

1. 中国科学院大连化学物理研究所编写，沸石分子筛，科学出版社，1978。
2. 徐如人、庞文琴等，沸石分子筛的结构与合成，吉林大学出版社，1987。
3. 全国分子筛学术会论文集(一)，江苏石油，1981 年 3、4 期。

表 1.2.1. ZSM-5 沸石的粉末 X-射线衍射数据

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{cel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{cel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{cel}}$
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	0	1	3	20.41	4.350	4	1.9	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1
0	1	1	7.91	11.132	4	100.0	1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-2	3	2	20.72	4.287	4	0.3	2	5	2	27.45	3.250	4	0.1
0	2	0	8.80	10.053	2	47.8	-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	1	4	27.47	3.246	4	0.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-1	1	3	20.85	4.260	4	0.1	3	3	3	27.67	3.224	4	0.3
-1	1	1	9.07	9.763	4	13.9	-2	4	1	20.85	4.259	4	2.3	1	6	1	27.82	3.206	4	0.1
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	2	3	2	20.85	4.259	4	0.3	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	2	0	4	28.27	3.157	2	0.2
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	1	1	3	20.95	4.240	4	0.3	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	6	1	28.87	3.092	4	0.2
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	1	3	22.21	4.002	4	0.3	-4	5	1	29.29	3.049	4	0.2
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-1	2	3	22.23	3.999	4	0.2	-5	4	1	29.35	3.043	4	0.1
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	1	3	22.40	3.969	4	0.3	0	3	4	29.87	2.991	4	0.1
1	1	2	14.17	6.023	4	0.2	-1	4	2	22.55	3.943	4	0.1	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	-4	1	2	22.61	3.933	4	0.1	-4	3	3	29.91	2.987	4	0.3
-3	0	1	14.85	5.965	2	2.7	1	4	2	22.61	3.932	4	0.3	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	-3	3	2	23.00	3.866	4	0.3	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	-3	1	4	30.14	2.965	4	0.2
3	1	1	15.63	5.670	4	5.0	3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	1	6	2	30.19	2.960	4	0.4
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	-6	1	2	30.30	2.950	4	0.4
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	-6	3	1	30.77	2.906	4	0.3
-2	1	2	16.50	5.374	4	1.5	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0
-1	2	2	16.50	5.374	4	0.3	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4
1	2	2	16.58	5.346	4	0.3	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	2	3	4	31.32	2.856	4	0.2
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	3	2	4	31.41	2.848	4	0.2
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	-2	3	3	25.54	3.487	4	1.5	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	7	1	31.86	2.808	4	0.2
4	0	0	17.85	4.969	2	5.4	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	-4	0	4	32.10	2.788	2	0.1
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
0	3	2	18.75	4.733	4	0.2	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	1	7	1	32.20	2.780	4	0.2
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-1	4	4	32.44	2.760	4	0.1
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	4	0	4	32.46	2.758	2	0.2
1	3	2	19.31	4.595	4	1.5	1	5	2	26.27	3.392	4	0.3	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
-1	4	1	19.37	4.583	4	0.2	-5	1	2	26.32	3.386	4	0.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
-4	1	1	19.49	4.554	4	0.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
4	1	1	19.63	4.522	4	0.2	0	0	4	26.67	3.342	2	0.1	3	5	3	33.00	2.714	4	0.1
2	4	0	19.79	4.486	4	0.3	1	6	0	26.98	3.305	4	0.2	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
-3	3	1	19.93	4.456	4	0.2	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
3	3	1	20.03	4.432	4	0.2	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	0	1	5	33.82	2.650	4	0.2
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	-3	3	3	27.43	3.251	4	0.3	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4

组 成:  $H_{0.32}(Si_{95.63}Al_{0.32}O_{192})$

晶体数据: P1  $2_1/n1$  (No. 14) unique axis b, cell choice 2

$$a = 19.879 \text{ \AA} \quad b = 20.107 \text{ \AA} \quad c = 13.369 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 90.67^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

资料来源: Van Koningsveld H., Jansen J. C. and Van Bekkum H., Zeolites, 1990, 10:235



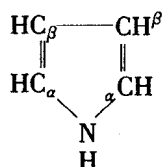
## 实验 1.3 四(1-萘基)四苯并卟啉的合成

### 一、实验目的

1. 了解卟啉类大环化合物的基本合成方法。
2. 熟练掌握柱层析的原理、应用范围和实验技术。
3. 掌握如何表征一个新合成的化合物。

### 二、实验原理

生物体内的生物金属元素(特别是过渡金属元素)主要是通过形成配合物来完成生物化学功能的。因而,研究生物体内的金属配合物是生物无机化学的一个重要内容,具有特殊的意义。细胞中能与金属配位生成配合物的离子或分子称为生物配体。最重要的生物配体有三类:蛋白质、聚核苷酸和糖类。不少蛋白质成分内含有卟啉环,卟啉是一类大环化合物,它是卟吩的各种衍生物的总称。每个卟吩分子包含四个吡咯环(见图 1.3.1(a)),这个吡咯环是通过它们的  $\alpha$ -碳原子与四个次亚甲基  $>CH$  桥接起来。吡咯的化学结构是:



由卟吩分子为母体,其吡咯环上的八个  $\beta$ -碳上的 H 原子及 *meso* 位次亚甲基上的氮原子均可被其他基团取代,得到一系列卟吩衍生物。生物体中常见的卟啉有八种,其中以原卟啉为最重要。由金属离子与卟啉配位组成的配合物称为金属卟啉。生物体的多种金属,如 Fe、

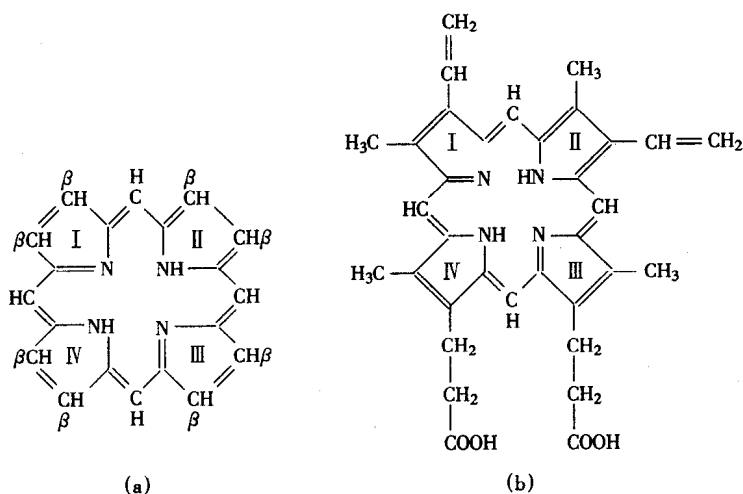


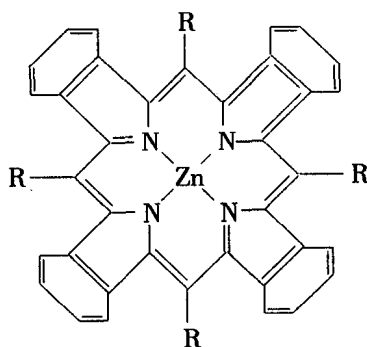
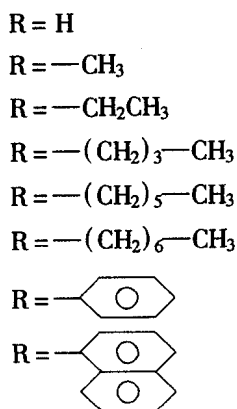
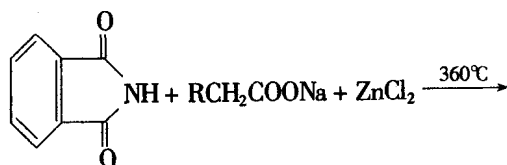
图 1.3.1 卟吩和卟啉的分子结构

(a) 卟吩, (b) 卟啉 IX

Mg、Cu、Zn、Mn、Ni、Co 等，均可与卟啉形成配合物，分别称为铁卟啉、镁卟啉等。生物体内负担载氧和贮氧功能的血红蛋白、肌红蛋白，在生物氧化过程中担负电子传递作用的各种细胞色素酶类，以及过氧化氢酶和过氧化酶都含有以原卟啉 IX 铁为辅基的组成部分(见图 1.3.1(b))。

卟啉类化合物在生物体中具有奇特的功能。近年来，对于卟啉化合物结构与功能的关系进行了广泛的研究，合成出许多配合物，如桩栏式(Picked fence)、帽式(Capped)、提篮式(Strapped)、冠醚式(Crowned)、尾式桩栏式(Taited picked fence)、尾式(Trated)、蚌式(Oystered)、苯并式(Tetrabenzoporphyrin)等。进一步发现了功能卟啉配合物的许多重要性质，如液晶性质、高选择性的有机催化、光储存等。其中苯并卟啉配合物作为新型的光储存材料正在引起各国计算机界的高度重视。目前的信息储存基本上采用磁储存，如以光储取代磁储存，由于其储存速度快、容量大，能够大大提高人们对信息处理的速度和能力。这将使计算机信息处理速度提高，信息储存设备容量增大，体积减小。苯并卟啉类新型光储材料是美国 IBM 公司首先提出来的，日本 Sony 公司和很多国家都在大力开发这种光储材料。

苯并卟啉是一种在吡咯环上并有苯环的卟啉衍生物。由于并有苯环，从而扩展了卟啉的共轭体系，丰富了  $\pi$  电子。与多数卟啉的合成不同，苯并卟啉可通过“模板效应”直接进行固相合成，从而提高了产率。1981 年原苏联科学家用邻苯二甲酰亚胺与取代醋酸盐在模板剂醋酸锌的存在下于 340 ~ 360°C 直接进行缩合反应，得到了苯并卟啉锌配合物。经过改进，用这种方法已经合成出很多种苯并卟啉配合物。



为了得到苯并卟啉配体，多采用干燥的 HCl 气体通入苯并卟啉锌的氯仿溶液中，破坏锌的配位生成苯并卟啉配体。

卟啉化合物的纯度非常重要。通常用柱色谱法和结晶法分离提纯，个别情况下用升华法。

卟啉类化合物的提纯多用柱色谱法。柱色谱法包括以氧化铝、硅胶等为吸附剂的吸附色谱分离和以纤维素等为载体的分配色谱分离。现主要介绍以氧化铝为吸附剂的柱色谱的操作

方法。色谱用的氧化铝分为碱性、中性及酸性三种。碱性氧化铝用于碳氢化合物、生物碱以及其他中性化合物的分离。中性氧化铝应用最广，适用于醛、酮、醌以及酯等化合物的分离。酸性氧化铝适用于有机酸类的分离。氧化铝的活性分 I ~ V 五级。一般用 II ~ III 级的。I 级的吸附作用太强，V 级的吸附作用太弱，都不适用。吸附剂的活性和它的含水量有关。如将氧化铝放在高温炉(350 ~ 400℃)烘烤 3 h，得无水物。加入不同量的水分，即得不同程度活化的氧化铝(见表 1.3.1)。

表 1.3.1 吸附剂的活性和它的含水量的关系

活 性	I	II	III	IV	V
氧化铝加水量 (%)	0	3	6	10	15
硅胶加水量 (%)	0	5	15	25	38

色谱柱装置如图 1.3.2 所示。玻璃管的大小和粗细，依要分离的样品用量而定。一般来说，管的高度约为直径的 20 ~ 30 倍。分离 1 g 样品，需氧化铝 20 ~ 30 g。先用洗液洗净玻璃管，用水清洗后，用蒸馏水清洗，干燥。在玻璃管底铺一层玻璃丝或脱脂棉，而后将氧化铝和溶剂调成浆状，慢慢地倒入管中。此时应将管的下端活塞打开，使溶剂缓缓流出，吸附剂即渐渐沉于管底。加完氧化铝后，溶剂继续流出，直到氧化铝的沉淀不再变动。装柱不能使氧化铝中有裂缝和气泡，其高度为玻璃管高度的 3/4。装好的氧化铝柱上面覆盖一层滤纸、玻璃丝或棉花，以保证氧化铝顶部平整，不受流入溶剂的干扰。如果氧化铝顶部不平，将来易产生不规则的色带。

将要分离的样品溶在一定体积的溶剂中配成样品溶液，将氧化铝上的多余溶剂放出，直到柱内液体表面到达氧化铝的表面时，停止放出溶剂。沿管壁加入样品溶液，不要使溶剂将氧化铝冲松浮起。样品溶液加毕后，放开活塞使液体逐渐放出，至溶剂液面和氧化铝表面相齐(勿使氧化铝表面干燥)，即可用溶剂洗脱。

样品吸附在氧化铝柱上后，用合适的溶剂进行洗脱，这种溶剂称为洗脱剂。如果用溶解样品的溶剂淋洗柱后，不能达到分离的目的，可改用其他溶剂。一般极性较大的溶剂容易破坏样品和氧化铝之间的吸附现象。溶剂极性大，易将样品洗脱下来，但不易达到样品中多组分分离的目的。因此常用一系列极性渐次增大的溶剂，如石油醚、苯、乙醚、氯仿及甲醇等顺次洗脱。样品中各组分在氧化铝上经过吸附、溶解，再吸附、再溶解……规律地自上向下移动而互相分离。如果样品各组分有颜色，在氧化铝柱上的分离情况就能直接观察出来。可用洗脱剂洗脱后，分别收集各个组分，合并相同的部分，蒸去溶剂，即可得单一的化合物。在洗脱和分离过程中，不能使氧化铝表面溶液流干，一旦柱面溶液流干后，再加溶剂则影响分离效果。应控制洗脱剂流出的速度，速度不应太快。若速度太快，柱中交换来不及达到平衡，影响分离效果。

任何一种新合成出的未见文献报导的化合物都要经过一系列的表征，确证其组成和结构。

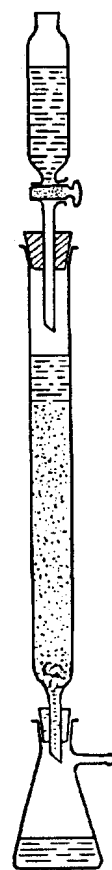


图 1.3.2 柱色谱装置