

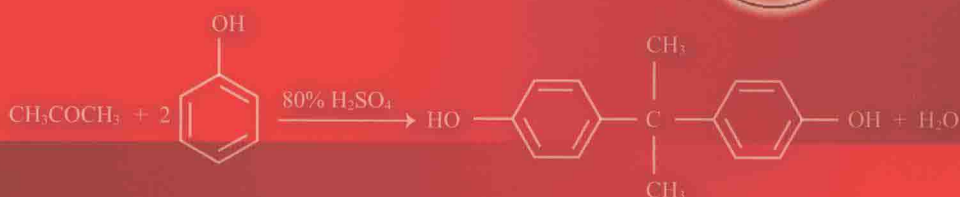
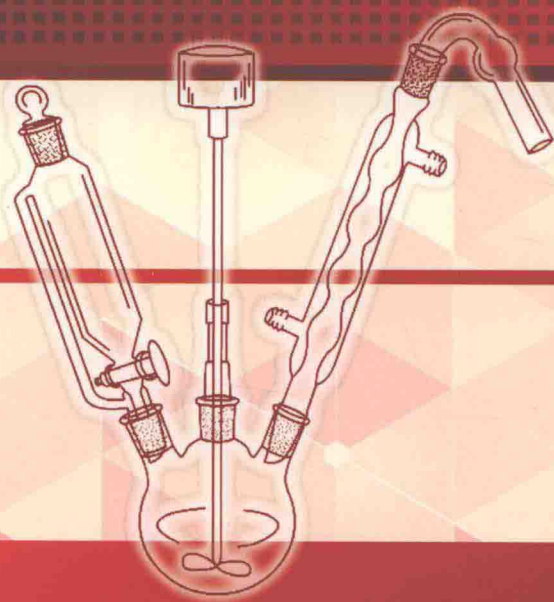
高等学校“十三五”规划教材

有机化学 微型实验

YOUJI HUAXUE
WEIXING SHIYAN

第三版

朱红军 刘 睿 主编
王锦堂 主审



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

有机化学 微型实验

第三版

朱红军 刘 睿 主编

王锦堂 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

《有机化学微型实验》(第三版)根据有机化学发展趋势和有机化学教学改革动态,结合有机化学实验微型化的特点,针对性地充实微型化、绿色化的课程内容。全书共分3章,分别介绍了有机化学微型实验的基本要求、基本操作和注意事项,以及24大类85个实验。第三版除增加英文有机化学实验内容外,还更新了SciFinder Scholar、Reaxys和Web of Science等网络检索资源和软件的介绍说明,更好地适应了有机化学实验的教学要求和有利于科研人员参考。

《有机化学微型实验》(第三版)可作为高等院校化学类专业或相关专业本科生的教材,也可作为广大从事医药、农药、应用化学、日化、轻化工、生物化工、材料化学等领域科学研究的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学微型实验/朱红军,刘睿主编;王锦堂主审.—3版.
—北京:化学工业出版社,2018.8
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-32599-0

I. ①有… II. ①朱…②刘…③王… III. ①有机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第149264号

责任编辑:宋林青

文字编辑:刘志茹

责任校对:王静

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市延风印装有限公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$ 字数307千字 2019年1月北京第3版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

前 言

有机化学微型实验 (Microscale Organic Experiment) 自 20 世纪 80 年代初在国际上崛起并取得成功之后, 因其具有简化仪器、节约化学试剂、节约动力消耗、节省时间、减少环境污染、实验条件易于控制、有利于培养学生严谨的科学态度、降低实验员的劳动强度等常规实验无法比拟的优越性, 在全球化学实验教学领域备受关注。本教材自 2001 年出版以来, 为许多高校有机化学实验的改革提供了素材。广大学生、教师和科技工作者在使用过程中本着对本教材的爱护, 提出了不少意见。在国际学术化交流日益广泛、学科间交叉渗透日益频繁的今天, 对有机化学微型实验教材进行双语化改革探索, 既顺应我国高等教育国际化趋势, 也是学科与时俱进的发展需要。为此我们对本教材进行了再版修订。

在第二版的基础上, 根据有机化学发展趋势和有机化学教学改革动态, 结合有机化学实验微型化的特点, 对传统实验教学内容进行了必要的取舍, 并针对性地充实微型化、绿色化的课程内容。遵循前沿化、国际化、微型化、绿色化的原则, 着重解决教学内容的先进性与实用性, 除增加一些英文有机化学实验项目外, 还更新了 SciFinder Scholar、Reaxys 和 Web of Science 等网络检索资源和软件的介绍说明, 以更好地适应有机化学实验教学的要求和有关院校、企业和科研院所的科研人员进行精细有机合成研究的参考要求。

南京工业大学朱红军、刘睿、解沛忠、宋广亮、邹冲和上海理工大学李钰皓等老师参加了本书的编写与修订工作, 南京工业大学化学与分子工程学院研究生陆佳鹏、胡锦阳也参与了本书的部分文字工作。

限于编者水平, 书中难免有疏漏和不妥之处, 希望各位读者给予批评指正。

编者

2018 年 4 月 8 日

第一版前言

有机化学微型实验是 20 世纪 80 年代在国际上崛起,近年来在国内外迅速发展起来的一种新颖的实验方法和实验技术,与常量实验相比,它具有以下突出的优点。

(1) 可节约实验的仪器费用和药品费用。微型实验仪器小,相对成本低,药品用量少,消耗少。仪器小,占空间少,大大提高了实验室利用率,缓解了实验室紧缺的困难。

(2) 微型实验仪器小,药品用量少,实验精度增加,它促使学生必须集中精力,规范操作,方能获得预期结果,提高了对学生的要求。有利于培养学生严谨的科学态度、规范化的操作技能,有利于提高实验课教学质量。

(3) 提高了学生的科研工作能力,避免了实验课中长期沿用的常量实验与科研工作中微量、半微量实验的脱节现象。

(4) 微型实验反应物用量少,反应及产品后处理时间也相应减少,又加上仪器装拆简单、操作方便,所以可缩短实验时间。

(5) 微型实验处理的药品量少,相应产生的废气、废水和废渣少,可大大减少对环境的污染。

因此,有机化学微型实验的开设具有显著的经济效益、环保效益和教学效果,代表了有机化学实验改革发展的方向,是传统有机化学实验的提高。本实验教材的主要目的是帮助学生通过进行有机化学微型实验,掌握有机化学实验的基本操作技能;在分析问题和解决问题方面得到更严格的训练,培养高素质人才,以更好地适应社会的要求,同时也节约一定的成本。本教材可作为高等院校有机化学实验的教材和参考书。

本教材既对原有的经典仪器进行了系统的介绍,同时也对新型的仪器作了介绍,如电子天平、数字式压力计、紧密大气压力计、电热套、磁力搅拌器等,这些仪器精确、使用方便,可以大大节约实验时间,代表了一种发展趋势,会逐步取代原有的仪器。

本教材也安排了有关药物的合成、农药的合成、光化学等方面的内容,因此本书同时也可作为“制药”、“应用化学”、“轻化工程”等专业课的实验教材,并且也可作为有关工矿企业和科研院所的科研人员进行精细有机合成研究的一本参考书。

实验指导教师、学生和研究人员在使用本教材时,应注意掌握有机化学微型实验仪器的正确使用方法、原理及其在有机合成实验中的应用,还要注意常量实验与微型实验两种类型仪器的异同。

南京工业大学应用化学系朱红军主编了本书,参加编写的还有汪海波、万嵘、殷峻、张荣。王锦堂教授对全书进行了审阅。

由于编者水平的限制和时间仓促等方面的问题,本书还存在着很多需要改进的地方。希望各位读者对本书的不足之处给予指正。

第二版前言

本教材自 2001 年出版以来受到广大读者的热爱，为许多高校有机化学实验的改革提供了素材。广大学生、教师和科技工作者在使用过程中本着对该教材的爱护，提出了不少意见，同时有机化学实验新技术也不断出现，为此我们对本教材进行了修订。

本教材第二版在第一版的基础上增加了 SciFinder、ChemFinder 和 Beilstein 等网络检索资源和软件，样品干燥、常量实验仪器的介绍、微波和超声波等非常规合成技术等，使本教材更具有先进性和实用价值，更好地适应有机化学实验教学的要求和有关工矿企业和科研院所的科研人员进行精细有机合成研究参考的要求。

南京工业大学朱红军教授和李玉峰等老师对本教材的修订进行了有关工作。

限于编者水平，本书还存在很多值得改进的地方，希望各位读者对本书的不足之处给予指正。

编 者

2007 年 2 月

目 录

1 绪论	1
1.1 有机化学实验基本要求	1
1.2 有机化学实验注意事项	1
1.2.1 安全注意事项	1
1.2.2 有机化学实验预习要求	2
1.2.3 有机化学实验要求	2
1.2.4 有机化学实验报告格式	2
1.3 有机化学微型实验常用仪器简介	4
1.3.1 玻璃仪器	4
1.3.2 常用仪器设备	7
1.3.3 微型实验药品的称量	12
1.4 手册的查阅及有机化学文献简介	12
1.4.1 工具书和参考书	12
1.4.2 期刊	13
1.4.3 化学文摘	13
1.4.4 网上资源	13
2 基本操作与注意事项	20
2.1 蒸馏和分馏	20
2.1.1 蒸馏和分馏装置	20
2.1.2 蒸馏和分馏操作	20
2.2 减压蒸馏	21
2.2.1 减压蒸馏装置	23
2.2.2 减压蒸馏操作	23
2.3 水蒸气蒸馏	27
2.4 熔点测定	28
2.4.1 毛细管法测定熔点	29
2.4.2 显微熔点测定仪测定熔点	30
2.4.3 Melting Point Determination of Benzoic Acid	32
2.5 重结晶	33
2.5.1 重结晶过程	33
2.5.2 溶剂的选择及用量	33
2.5.3 溶解及热过滤	35

2.5.4	结晶、抽滤和干燥	36
2.5.5	Recrystallization of Benzoic Acid	38
2.6	折射率的测定	40
2.7	萃取	42
2.7.1	分次萃取法	43
2.7.2	连续萃取法	43
2.8	干燥	44
2.8.1	液体的干燥	44
2.8.2	固体的干燥	45
2.9	升华	47
2.9.1	萘的常压升华	48
2.9.2	萘的减压升华	48
2.10	色谱	48
2.10.1	柱色谱	48
2.10.2	薄层色谱	50
2.10.3	气相色谱	51
2.10.4	高效液相色谱	52
2.11	波谱技术	53
2.11.1	红外光谱 (IR)	53
2.11.2	紫外光谱 (UV)	54
2.11.3	核磁共振谱 (NMR)	55
2.11.4	质谱 (MS)	57
2.12	Schlenk Technique and Glove Box Operation	58
2.12.1	Schlenk Technique	58
2.12.2	Glove Box Operation	60
2.13	Reaction Monitoring	62
2.13.1	Thin Layer Chromatography (TLC)	62
2.13.2	High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	67
2.13.3	Gas-liquid Chromatography (GC, GLC, VPC)	70
2.14	Some Methods of Separation	73
2.14.1	Azeotropic and Extractive Distillation	73
2.14.2	Supercritical Fluid Extraction	74
2.14.3	Liquid-Liquid Systems	75
2.14.4	Leaching	75
3	实验	77
3.1	烯烃的制备	77
	实验1 环己烯	77
	Experiment 2 Synthesis of 2-Methyl-2-butene	78
3.2	卤代烃的制备	79

实验 3 溴乙烷	79
实验 4 溴丁烷	80
实验 5 α, β -二溴苯乙烷	81
Experiment 6 Synthesis of <i>t</i> -Butyl Chloride	82
3.3 醇的制备	84
实验 7 苯甲醇	84
实验 8 二苯甲醇	85
Experiment 9 Synthesis of Triphenylmethanol	86
3.4 醚的制备	88
实验 10 乙醚	88
实验 11 正丁醚	90
Experiment 12 Synthesis of 4-Nitroanisole	91
3.5 醛酮的制备	92
实验 13 环己酮	92
实验 14 苯乙酮	93
实验 15 茴香基丙酮	94
Experiment 16 Synthesis of Benzophenone	95
Experiment 17 Synthesis of Diphenylethanedione (Benzil)	97
3.6 羧酸的制备	98
实验 18 苯甲酸	98
实验 19 对硝基苯甲酸	99
实验 20 己二酸	100
实验 21 香豆素-3-羧酸	101
Experiment 22 Synthesis of Cinnamic Acid	102
3.7 羧酸衍生物	103
实验 23 邻苯二甲酸二丁酯	103
实验 24 丁二酸酐	104
实验 25 苯甲酸乙酯	105
实验 26 巯基乙酸铵	106
Experiment 27 Synthesis of Ethyl Acetate	107
Experiment 28 Synthesis of Acetanilide	109
3.8 芳香族硝基化合物	110
实验 29 硝基苯	110
实验 30 间二硝基苯	111
Experiment 31 Synthesis of 2-Nitroresorcinol	112
3.9 胺及季铵盐	114
实验 32 间硝基苯胺	114
实验 33 邻氨基苯甲酸	115
实验 34 溴化四丁基铵	115
实验 35 溴化四乙基铵	116

Experiment 36	Synthesis of Benzyltriethylammonium Chloride	116
3. 10	重氮盐及其反应	117
实验 37	氯苯	117
实验 38	甲基红	119
实验 39	II 号橙	119
Experiment 40	Synthesis of Methyl Orange	120
3. 11	芳香族磺酸	121
实验 41	双酚-S	121
Experiment 42	Synthesis of <i>p</i> -Toluene Sulfonic Acid	123
3. 12	缩合反应	124
实验 43	双酚 A	124
实验 44	安息香	124
Experiment 45	Synthesis of Ethyl Acetoacetate	126
3. 13	Diels-Alder 反应	128
实验 46	9,10-二氢蒽-9,10- α,β -马来酸酐	128
3. 14	坎尼扎罗反应	128
实验 47	呋喃甲醇和呋喃甲酸	128
Experiment 48	Synthesis of Benzoic Alcohol and Benzoic Acid	130
3. 15	格利雅反应	131
实验 49	苯甲酸	131
实验 50	2-甲基-2-己醇	133
Experiment 51	Synthesis of Malachite Green and Crystal Violet	134
3. 16	催化氢化反应	135
实验 52	3-苯基丙酸(氢化肉桂酸)	135
Experiment 53	Synthesis of <i>cis</i> -4- <i>t</i> -Butylcyclohexanol	137
Experiment 54	Reduction of Camphor	137
3. 17	天然产物的提取和分离	139
实验 55	绿色植物色素的提取	139
实验 56	从西红柿中提取番茄红素和 β -胡萝卜素	140
实验 57	果胶的提取	142
Experiment 58	Extraction of Caffeine from Tea	143
3. 18	光学异构体的拆分	145
实验 59	苯乙胺的制备及外消旋体的拆分	145
3. 19	相转移催化和卡宾反应	147
实验 60	扁桃酸	147
实验 61	1-苯基-2,2-二氯环丙烷	148
Experiment 62	Synthesis of 7,7-Dichlorobicyclo [4. 1. 0] heptane	149
3. 20	碳水化合物及其衍生物	150
实验 63	五乙酸葡萄糖酯	150
实验 64	从牛奶中制取酪蛋白和乳糖	151

实验 65 食品增稠剂、保型剂乙酯淀粉的制备	152
3.21 氨基酸与肽	153
实验 66 L-酪氨酸甲酯 (L-Tyrosine methyl ester)	153
3.22 非常规有机合成方法	153
实验 67 化学发光指示剂 3-氨基邻苯二甲酰肼	153
实验 68 二苯甲酮的光化学还原	155
实验 69 微波辐射下的 Perkin 反应——肉桂酸的制备	156
实验 70 微波辐射下苯并吡喃-2-酮-3-甲酸乙酯的制备	156
实验 71 超声条件下 3-烯丙基-2,4-戊二酮的制备	157
Experiment 72 Synthesis of Methyl Benzoate under Ultrasonic Radiation	158
Experiment 73 Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole	159
3.23 金属有机化合物	160
实验 74 二茂铁的合成	160
实验 75 丁基锂的合成	162
Experiment 76 Synthesis of Acetyl Ferrocene	163
3.24 药物的合成	165
实验 77 局部麻醉剂苯佐卡因	165
实验 78 磺胺药物——磺胺	166
实验 79 解热镇痛药——非那西汀	167
实验 80 止咳酮	168
实验 81 抗癫痫药 5,5-二苯基乙内酰脲	169
Experiment 82 Synthesis of Aspirin (acetylsalicylic acid)	170
3.25 农药的合成	172
实验 83 杀灭菊酯 (氰戊菊酯)	172
实验 84 O,O-二甲基-O-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯——敌敌畏	173
Experiment 85 Synthesis of Anophelifuge N,N-Diethyl-m-toluamide	173
附录	175
附录 1 常用有机试剂的物理性质	175
附录 2 常用的酸和碱	176
附录 3 常用酸碱溶液密度组成表	177
附录 4 常用有机溶剂处理	181
附录 5 危险化学品使用知识	184
附录 6 典型的红外光谱吸收谱带	187
附录 7 一些常见基团质子的化学位移值	189
附录 8 实验单元操作一览表	189
参考文献	192

1 绪 论

1.1 有机化学实验基本要求

有机化学实验是有机化学教学的重要组成部分，目的是培养学生的基本操作技能，进行理论、原理运用到实践的训练，培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力，养成严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的工作作风，从而使学生在科学方法上得到初步的训练，为今后在实际工作中进行科学研究、生产管理等奠定良好的基础。

有机化学实验要求学生掌握玻璃仪器的清洗、干燥、装配和拆卸，加热和冷却，回流、蒸馏、分馏、减压蒸馏、萃取和洗涤，重结晶和过滤，液体和固体样品的干燥，沸点、熔点和折射率的测定等基本操作技能和文献检索技能；以及将这些基本操作技能运用到有机化合物的合成路线设计、方案确立与实施、分离提纯和物理常数的测定、结构鉴定等方面。

1.2 有机化学实验注意事项

1.2.1 安全注意事项

干任何事情，安全第一，有机化学实验尤其如此。这是因为有机化合物易燃、易爆、毒性高，有机反应的副反应多，难以控制。在有机化学实验过程中，在安全方面需要注意以下事项：

(1) 思想上要重视，不能松懈。

(2) 预习要充分，注意了解原材料和产物的性能，以及反应在安全方面的问题，做到心中有数。

(3) 实验者进入实验室，首先要了解、熟悉实验室电闸、煤气开关、水源开关及消防器材如灭火器、沙箱、石棉布等的放置地点，不得随意移动消防器材的位置。

(4) 实验时严格遵守实验室安全守则和实验室规章制度，穿好实验服、佩戴胶皮手套及防护眼镜等防护用品，严格按实验操作要求认真操作，不能马虎。

(5) 出现事故时，首先要冷静，正确处理，及时报告。

(6) 掌握常见的事故处理方法和常用消防器材的使用方法。

常见事故的预防和处理方法：

(1) 实验开始前，要仔细检查仪器有无破损、装置是否正确稳妥。

(2) 易燃溶剂在操作时应该远离明火，不能敞口加热。

(3) 在操作易挥发的液体、有毒气体时，必须在通风橱内进行，同时对有毒气体出口处应该进行吸收处理。

(4) 发生着火事故时，首先要冷静，及时关闭气源、电源，并报告指导教师，对小火可

用湿抹布或石棉布覆盖。对大面积着火,应该及时报警,并用二氧化碳灭火器、干粉灭火器或四氯化碳灭火器灭火。如果衣服着火,应立即就近使用喷淋器或立即在地面上打滚,将火熄灭。或将衣服迅速脱下扑灭,千万不能惊慌乱跑,以避免使火焰扩大和烧向头部。

(5) 如果发生腐蚀性药品溅到皮肤上或眼睛里,一般应该立即用大量的水进行清洗。如果是浓酸引起的,可用3%碳酸氢钠溶液清洗;如果是浓碱引起的,则用1%的硼酸溶液清洗。最后再水洗。对比较严重的情况初步处理后应该立即到医院进行治疗。

(6) 如遇割伤,首先将伤口的玻璃等碎渣清除干净,再用水和碘酒清洗伤口,包扎好伤口后到医院进行治疗。

1.2.2 有机化学实验预习要求

进行有机化学实验必须预习,没有预习,不能进行有机化学实验操作。充分、正确的预习是保证实验安全的前提之一,也是掌握实验技能、提高实验效率必不可少的一步。

实验预习时应该了解实验目的、实验原理、原材料及其物理常数、仪器名称及其使用方法和装置搭建方法、实验操作步骤及其注意事项。

预习方法和途径:预习实验教材和教辅书的有关内容;查阅有机化学教材中有关内容的基本原理;检索有关内容研究进展和有关背景知识;查阅有关原材料与产品等的物理常数;也可到相关网站上查阅有关实验的介绍和通过有关的测试与考核。

实验预习时应做好预习报告,报告应该包含以上内容。没有预习报告,不得进入实验室进行实验操作。

1.2.3 有机化学实验要求

- (1) 认真听指导教师的讲解,服从指导教师及实验员的安排。
- (2) 实验服、防护手套及眼镜穿戴齐全,严格按照实验操作步骤进行实验。
- (3) 仔细观察实验现象,并实事求是地记录实验数据及实验现象。
- (4) 实验时要开动脑筋,积极思考,不盲目操作。
- (5) 实验过程中不得随便离开实验场所,不得大声喧哗,不得看与实验无关的书籍、报纸等。
- (6) 实验过程中出现的异常现象应该及时报告给指导教师。
- (7) 实验时注意安排好前后次序,合理安排时间,做到既快又好,养成良好的工作作风。
- (8) 要爱护实验仪器、设备和环境。
- (9) 实验结束后,玻璃仪器要清洗干净,打扫卫生,把水、电、气、火和门窗关好。
- (10) 有关事项完成后,报告指导教师方能离开实验室。

1.2.4 有机化学实验报告格式

实验报告是对一个实验的全面总结,它包括以下部分:

- (1) 实验目的与要求。
- (2) 实验原理,包括主反应式与副反应式等。
- (3) 实验仪器与装置图。
- (4) 药品规格与用量。
- (5) 原材料与产品及副产物的物理常数。

- (6) 实验操作步骤与现象记录。
- (7) 实验结果。
- (8) 实验结果讨论。

有机化学实验英文报告的内容与中文实验报告类似，参考格式如下：

Experiment Report					
Name		Class		Student ID	
Laboratory Temperature		Laboratory Pressure		Date	
Title of Experiment					
1. Experimental Objectives					
2. Experimental Principles(Chemical Reactions)					
3. Apparatus and Reagents					
4. Apparatus Illustrations					
5. Key Operation Points					
6. Experimental Record					
Time	Operation		Data and Observation		Notes
7. Results and Discussion					

1.3 有机化学微型实验常用仪器简介

1.3.1 玻璃仪器

1.3.1.1 玻璃仪器名称

根据微型化学实验的特点，常见有机化学微型实验制备仪如图 1-1 所示（有机化学常量仪器也包括在其中）。



单口圆底烧瓶
round bottom flask



二口圆底烧瓶
two-necked round bottom flask



三口圆底烧瓶
three-necked round bottom flask



烧杯
beaker



茄形瓶
eggplant-shaped flask



锥形瓶
conical flask



热滤漏斗
hot filtration funnel



短颈漏斗
short stem funnel



布氏漏斗
Buchner funnel



磨口三角漏斗
powder funnel



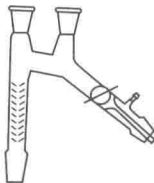
直形冷凝管
Liebig condenser



球形冷凝管
Allihn condenser



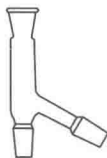
空气冷凝管
air reflux condenser



H形分馏头
H-type distillation adapter



分水器
Dean-Stark trap



蒸馏头
distillation adapter



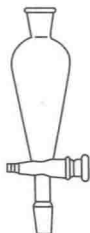
韦氏蒸馏头
Vigreux distillation adapter



索氏抽提器
Soxhlet extractor



固液提取器
solid-liquid extractor



分液漏斗
separatory funnel



图 1-1 常见有机化学微型实验仪器

Figure 1-1 Common apparatuses for microscale organic chemistry experiments

本套仪器用于有机化学微型实验的教学和科研中，具有装拆简单、使用方便、操作规范准确等特点。特别是 H 形分馏头，用于常、减压蒸（分）馏时，能准确测量各馏分温度，可以接收多馏分，能使单步及多步蒸、分馏操作连续进行。

利用本套仪器可以组合成反应装置（如图 1-2～图 1-6 所示）、分液装置、抽滤装置、升华装置、常压蒸（分）馏装置、减压蒸（分）馏装置、水蒸气蒸馏装置、固/液提取装置等有机化学实验中常用的装置。



图 1-2 回流反应装置
Figure 1-2 Reflux reaction apparatuses

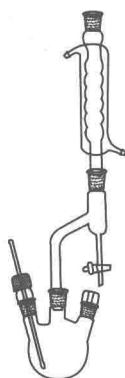


图 1-3 分水反应装置
Figure 1-3 Water segregator apparatus

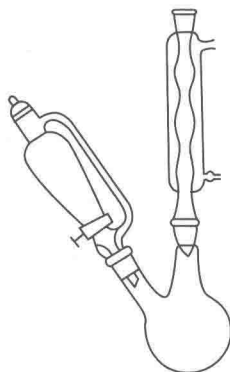


图 1-4 滴液反应装置
Figure 1-4 Dropping reaction apparatus

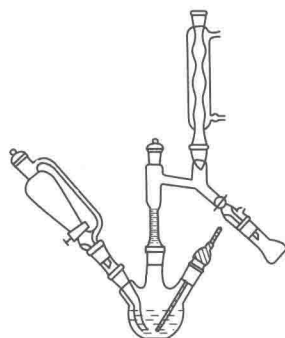


图 1-5 其他反应装置
Figure 1-5 Other reaction apparatus

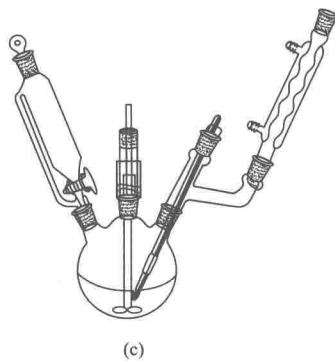
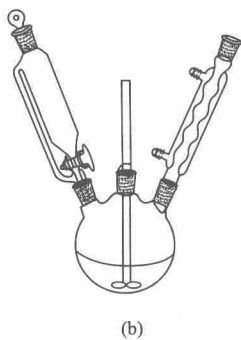
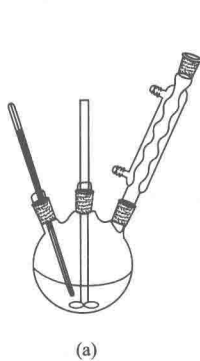


图 1-6 搅拌装置
Figure 1-6 Stirring apparatuses