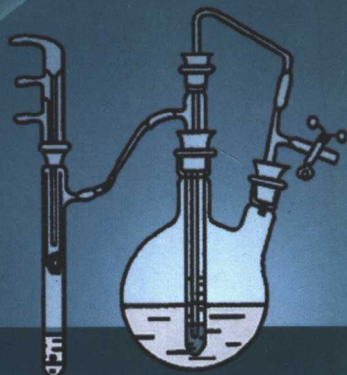


高等院校化学课实验系列教材

有机化学 实验

武汉大学化学与分子科学学院实验中心 编



全国优秀出版社
武汉大学出版社

90138588

高等院校化学课实验系列教材

有机化学实验

武汉大学化学与分子科学学院实验中心 编



90138588

武汉大学出版社

前 言

本书是以王福来编著的《有机化学实验》(武汉大学出版社, 2001年2月)为蓝本改编而成的,它保留了原书的如下特点:

(1)按照由易到难、循序渐进的认识规律将所选实验分为基本操作实验、简单制备实验、连续合成实验、有机化合物的定性鉴定等四个部分,各列专章,以利于教师分阶段组织教学。其中简单制备实验专章重在复习巩固基本操作技能,连续合成实验重在综合运用和强化提高。为了检索方便,书末编排了反应类型索引和实验技术索引。

(2)鉴于微型有机化学实验的优越性显著及其在最近二十年间的迅速发展,特辟了“微型有机化学实验”专章,重点介绍微型有机化学实验的常用仪器装置和操作方法。

(3)考虑到同一理论在不同的条件下应用可以形成几项基本操作,操作理论若分散在各项基本操作中去讲解,则难免重复且不易透彻,故将操作理论集中为一章讲述,以求较为深入,而在基本操作专章中就只讲述装置与操作要领,不再讲述原理。

(4)除经典实验外,书中收入了相当数量的新实验。这些新实验或来自其他教材,或来自教师的科研,或是为了深化实验教学而专门组织人力研究所得,都已被教学实践证明是有益的。书中绝大部分实验经过了复核。

本书新增的特点主要在于:

(1)根据化学实验绿色化的要求,将绝大部分常量实验改造成小量、半微量实验,仅在天然产物的提取及多步连续合成的初始

实验中才保留了为数极少的常量实验。

(2)考虑到培养能力型人才的需要,收入了设计实验及一批参考课题并简介了从计算机网络上查阅化学文献的方法。

此外,作为大学化学实验系列教材中的一个分册,为避免与其他分册的重复,已从原书中删去了以下内容:①“波谱技术简介”专章;②折光率的测定、比旋光度的测定、气相层析简介等部分的相关理论、操作及实验;③元素定性鉴定;④一部分过时的或不常开出的实验及一部分附录。

书中所引文献统一列在书末的参考书目中,恕不在各章中重复分列。书后附录的内容凡引自同一文献者,直接在该附录后注明;凡未注明者则是从多篇文献中分别摘取数据,经编者汇集整理所得。由于编者水平所限,书中缺点错误在所难免,恳请同行专家及师生批评指正。

本书第一、二、三、六章和“设计实验及参考课题”由王福来编写,第四、五、七章及附录由封孝华编写,第一章末尾的“涵盖化学学科的电子资源”部分由武汉大学图书馆张惠荣提供,第二章末尾的“电泳”理论部分的原文则直接取自胡泉源主编的原湖北医科大学内部教材《医学有机化学实验》,姜照慈、丁强、王晓玲等为复核和改进实验提供了许多方便,在此待致谢意。

编 者

2003年6月

目 录

前 言	1
第一章 有机化学实验常识	1
一、有机化学实验及其分类	1
二、有机化学药品常识	3
三、有机化学实验室的常用仪器	7
1. 玻璃仪器	7
2. 小型机电仪器	13
3. 其他仪器和器具	14
四、有机化学实验室安全常识	16
1. 着火	16
2. 爆炸	17
3. 中毒	18
4. 割伤	19
5. 烫伤和冻伤	19
6. 药品灼伤	20
7. 走水	20
五、有机化学实验室学生守则	21
六、有机化学实验中的常识性技能	21
1. 塞子的选择、打孔和装配	21
2. 加热	23
3. 冷却	25
4. 搅拌	26

七、实验预习、实验记录和实验报告	28
八、手册查阅和有机化学文献简介	34
1. 书面文献	35
2. 涵盖化学学科的电子资源	46
 第二章 有机化学实验中的操作理论	59
一、温度计的读数误差及其校正	59
二、液体的蒸气压及相关理论	60
1. 纯净液体的蒸气压	60
2. 二组分混合液体的蒸气压	62
3. 真空条件下液体的沸腾行为	77
4. 液体的蒸气压理论小结	80
三、晶体的蒸气压及相关理论	81
1. 纯净晶体的蒸气压、三相点和熔点	81
2. 晶体升华的条件	82
3. 含有杂质的晶体的熔融行为	84
四、溶解和结晶	87
1. 溶质、溶剂、溶解度	87
2. 固体物质的溶解和结晶	87
3. 含杂质固体的溶解和结晶	88
4. 理想溶剂和实用溶剂	90
五、溶解和分配	92
1. 分配和分配系数	92
2. 液-液萃取及其计算	92
3. 分配柱层析	95
4. 分配薄层层析和纸层析	96
六、吸附及相关理论	97
1. 吸附现象和吸附力	97
2. 脱色过程中的吸附作用	100

3. 层析过程中的吸附作用	101
4. 干燥过程中的吸附作用	105
七、结晶水、吸水容量和干燥效能	104
八、电泳	109
第三章 有机化学实验中的基本装置和基本操作	111
一、简单玻璃工操作	111
实验 1 简单玻璃工操作	116
二、晶体化合物的熔点测定	119
实验 2 熔点测定和温度计的校正	125
三、简单蒸馏	127
实验 3 工业乙醇的简单蒸馏	133
四、分馏	134
实验 4 甲醇-水的分馏	138
五、减压蒸馏	139
实验 5 呋喃甲醛的水泵减压蒸馏	147
六、水蒸气蒸馏	149
实验 6 从橙皮中提取柠檬烯	154
七、回流	156
实验 7 二苯甲醇	159
八、重结晶	160
实验 8 工业苯甲酸粗品的重结晶	167
实验 9 用乙醇-水混合溶剂重结晶萘	169
九、升华	170
十、萃取	172
实验 10 叔氯丁烷	178
实验 11 从茶叶中提取咖啡因	179
十一、柱层析	183
实验 12 偶氮苯与邻-硝基苯胺的柱层析分离	192

十二、薄层层析	193
实验 13 偶氮苯与邻-硝基苯胺的薄层分离和检测	203
实验 14 光化异构化和顺、反偶氮苯的分离	205
十三、纸层析	206
实验 15 头发蛋白中氨基酸的分离和鉴定	208
十四、干燥	211
实验 16 无水乙醚	223
十五、电泳仪及其使用	226
实验 17 氨基酸的纸上电泳	228
 第四章 简单制备实验	231
实验 18 正溴丁烷	231
实验 19 正丁醚	233
实验 20 己二酸	234
实验 21 内型降冰片烯-顺-5,6-二羧酸酐	236
实验 22 蒽与顺丁烯二酸酐的加成	238
实验 23 乙酰水杨酸(阿司匹林)	240
实验 24 苯亚甲基苯乙酮	241
实验 25 正己酸	242
实验 26 2-硝基-1,3-苯二酚	244
实验 27 邻-硝基苯酚和对-硝基苯酚	247
实验 28 二苯酮	248
实验 29 甲基橙	250
实验 30 驱蚊剂 <i>N,N</i> -二乙基-间-甲苯甲酰胺	252
实验 31 苯甲醇和苯甲酸	256
实验 32 8-羟基喹啉	257
实验 33 饱和碳原子上的亲核取代竞争	259
实验 34 脲醛树脂	265
实验 35 丙烯腈在无机盐水溶液中的光聚合	269

第五章 连续合成实验	271
一、相转移催化合成·卡宾及其反应	271
实验 36 环己烯	273
实验 37 7,7-二氯双环-[4.1.0]-庚烷	274
二、乙酰乙酸乙酯的合成与反应	276
实验 38 乙酸乙酯	278
实验 39 乙酰乙酸乙酯	280
实验 40 脱氢醋酸	282
实验 41 2-庚酮	284
三、肉桂酸的合成与氢化	285
实验 42 肉桂酸	287
实验 43 氢化肉桂酸	288
四、偶氮染料毛巾红	291
实验 44 硝基苯	294
实验 45 苯胺	296
实验 46 乙酰苯胺	298
实验 47 对-硝基乙酰苯胺	299
实验 48 对-硝基苯胺	300
实验 49 1-(对-硝基苯偶氮)-2-萘酚(毛巾红)	301
五、己内酰胺的合成与水解开环	302
实验 50 环己酮	303
实验 51 环己酮肟	304
实验 52 己内酰胺	305
实验 53 6-氨基己酸	306
六、碳正离子和自由基	307
实验 54 苯甲酸乙酯	310
实验 55 三苯甲醇	312
实验 56 三苯甲基碳正离子和自由基	314

七、去甲斑蝥素及其衍生物	315
实验 57 呋喃甲醇和呋喃甲酸	317
实验 58 呋喃甲酸的脱羧	318
实验 59 7-氧杂双环-[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酸酐	319
实验 60 7-氧杂双环-[2.2.1]-庚烷-2,3-二羧酸酐 (去甲斑蝥素)	320
实验 61 7-氧杂双环-[2.2.1]-庚烷-2,3-二酰亚胺 (去甲斑蝥酰亚胺)	322
实验 62 N-苄基去甲斑蝥酰亚胺	323
 第六章 微型有机化学实验	325
一、微型有机化学实验及其发展简况	325
二、微型有机化学实验的仪器	331
三、微型有机化学实验的常用装置和基本操作	336
1. 微型回流	337
2. 微型简单蒸馏	337
3. 微型分馏	340
4. 微型减压蒸馏和减压分馏	341
5. 微型水蒸气蒸馏	342
6. 微型过滤	343
7. 微型萃取	346
8. 微型重结晶技术	347
9. 微型升华	353
10. 微量样品的干燥	353
11. 少量液体的转移、计量、储存和蒸发	354
12. 微量法测定液体沸点	358
13. 微型的气体实验	361
四、微型有机制备实验	362
实验 63 工业苯甲酸的安瓿瓶法重结晶	362
实验 64 二苄叉丙酮	364

实验 65 苯甲醛的歧化	365
实验 66 乙酸异戊酯的合成	367
实验 67 环己烯的合成(微型法)	368
实验 68 甲基橙(微型法)	369
实验 69 脱氢醋酸(微型法)	371
实验 70 葱与顺丁烯二酸酐的加成(微型法)	372
实验 71 Synthesis of Aspirin (microscale procedure)	373
实验 72 Synthesis of the Insect Repellent DEET (microscale procedure)	374
实验 73 有机玻璃	376
第七章 有机化合物的定性鉴定	378
一、化合物鉴定的一般步骤	379
二、官能团的定性鉴定	382
(一)烷、烯、炔的鉴定	383
(二)卤代烃的鉴定	385
(三)醇的鉴定	387
(四)酚的鉴定	389
(五)醛和酮的鉴定	391
(六)乙酰乙酸乙酯的鉴定	397
(七)硝基化合物的鉴定	400
(八)胺的鉴定	401
(九)糖的鉴定	404
(十)氨基酸和蛋白质的鉴定	411
三、衍生物的制备	416
设计实验及参考课题	423
附录	431
附录 1 水的蒸气压力表(0~100℃)	431

附录 2	常用有机溶剂在水中的溶解度	431
附录 3	常见共沸混合物	432
1.	二元共沸混合物	432
2.	三元共沸混合物	433
附录 4	部分有机化合物的酸解常数	433
附录 5	常用有机溶剂的纯化	434
附录 6	常见有机基因的 IR 特征吸收频率	444
附录 7	取代苯在 IR 谱图中两个特征吸收区内出现吸收 峰的数目、形状和位置	446
附录 8	各种氢核化学位移的近似值范围	448
附录 9	商品氘代溶剂中残留质子的化学位移	449
附录 10	有机化学文献和手册中常见的英文缩写	450
附录 11	本书部分实验产物或原料的波谱图(或波谱数据)	452
附录 12	常见化学品的危险性特征	483
1.	本附录使用说明	483
2.	常见无机物的危险性特征	486
3.	常见有机物的危险性特征	496
反应类型索引		542
实验技术索引		544
主要参考文献		546

第一章 有机化学实验常识

一、有机化学实验及其分类

有机化学是一门实验科学。它的理论是在大量实验的基础上产生,并接受实验的检验而得到发展和逐步完善的。在高校中,有机化学实验课始终与有机化学理论课并存。很难想像一个不具备实验技能的人会在有机化学的科学研究和有机化工的生产指导中有重大造就。有机化学实验课的基本任务在于:①印证有机化学理论并加深对理论的理解;②训练有机化学实验的基本操作能力;③培养理论联系实际、严谨求实的实验作风和良好的实验习惯;④培养学生的初步科研能力,即根据原料及产物的性质正确选择反应路线和分离纯化路线,正确控制反应条件,准确记录实验数据及对实验结果进行综合整理分析的能力。

有机化学实验种类很多,有不同的分类方法,若从实验目的考虑,可分为以下四大类:

第一类为有机分析实验。它又可分为:

(a) 常数测定实验,以确定化合物的某项物理常数为目的,一般不发生化学反应;

(b) 化合物性质实验,以确定化合物是否具有某种性质或某种官能团为目的;

(c) 元素定性分析实验,以确定化合物中是否含有某种元素为目的;

(d) 元素定量分析实验, 以确定化合物中某种元素的含量多少为目的;

(e) 波谱实验, 通过测定化合物的某种特征吸收或化合物分子受到高能电子束的轰击时裂解出的碎片来确定化合物的结构特征。

以上 (b), (c), (d) 三类实验中都有化学反应发生, 但都不以获取反应产物为目的。(b) 和 (c) 都是通过观察化学反应的伴随现象 (如颜色的变化, 沉淀的生成或消失) 得出结论的, 而且一般都是在试管中进行的, 所以 (b) 和 (c) 也合称试管实验。(d) 的操作要求严格, 一般列入专业课实验。(e) 由于发展迅速, 已有许多精深的专著, 并逐渐形成了独立的学科, 故本书中对 (c)、(d)、(e) 不再作介绍。

第二类为有机合成实验, 以通过化学反应获取反应产物为目的。

第三类为分离纯化实验, 以从混合物中获得某种预期成分为目的, 一般不发生化学变化。被分离的混合物可以来自矿物 (如石油)、动物、植物或微生物发酵液, 但多数情况下则是化学反应后得到的反应混合物。

第四类是理论探讨性实验, 如对反应动力学、反应机理、催化机理、反应过渡态的研究等。此类实验在基础课教学实验中涉及较少。

以上第二、三两类实验有时合称为制备实验。制备实验在有机化学实验中占多数。但一次具体的实验又往往涉及到两类或三类实验, 例如, 通过有机合成得到的是产物、副产物、未反应的原料、溶剂、催化剂等的混合物, 需进行分离纯化才能得到较纯净的产物, 最后还需通过适当的有机分析实验来鉴定产物。

有机化学实验中所用到的操作技能是多种多样的, 其中那些反复使用的、具有固定规程和要点的操作单元称为基本操作。复杂的实验是基本操作的不同组合。因此, 基本操作能力训练是有机化学实验课程的核心任务。为训练基本操作能力而专门设计的

实验称为基本操作实验，其中多数是分离纯化实验。

有机实验的成功与否包括两个方面，一是实验结果（如预期的现象是否出现，预期的产品是否得到以及产品的质量和收率等）；二是实验过程中操作条件控制的准确性和记录的完整性。一般说来后者更为重要，因为实验结果不理想可以通过改变实验条件而逐步达到成功，而条件控制不准确则是一笔糊涂账，无法再现实验结果。

二、有机化学药品常识

实验中用到的有机化学药品称为有机化学试剂，它与一般的无机试剂在性质上有较大的差别，主要表现为：

(1) 易燃性

绝大多数有机化学药品是可燃的，一部分是易燃的，其中有少数还会由于燃烧过快而发生燃爆。对于起火燃烧危险性大小的标度方法，常见的有以下几种：

①闪点 (Flash point)。指液体或挥发性固体的蒸气在空气中出现瞬间火苗或闪光的最低温度点。若温度高于闪点，药品随时都可能被点燃。药品闪点在 -4°C 以下者为一级易燃品；在 $-4\sim 21^{\circ}\text{C}$ 之间者为二级易燃品；在 $21\sim 93^{\circ}\text{C}$ 之间者为三级易燃品。测定闪点有开杯和闭杯两种方式，文献中大都注明。查阅相关文献即可推测某种具体的有机试剂起火燃烧的危险性大小。实验室中常用的有机溶剂大多为一级易燃液体。

②火焰点。在开杯试验中若出现的火苗能持续燃烧，则可持续燃烧 5s 以上的最低温度称为火焰点，也叫着火点。当药品的闪点在 100°C 以下时，火焰点与闪点相差甚微，当闪点在 100°C 以上时，火焰点一般高出闪点 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

③自燃点。分为受热自燃和自热自燃两种情况。前者指样品受热引起燃烧的最低温度；后者指样品在空气中由于氧化作用产

生的热量积累,自动升温,终致起火燃烧的最低温度。自燃点越低,起火燃烧的危险性越大。

(2) 爆炸性

①燃爆。燃爆指易燃气体或蒸气在空气中由于燃烧太快,产生的热量来不及散发而导致的爆炸。易燃气体或易燃液体的蒸气与空气混合,在一定的浓度范围内遇到明火即发生爆炸,而低于或高于这个浓度范围则不会爆炸。这个浓度范围称为爆炸极限或燃爆极限。爆炸极限通常以体积百分浓度来表示,其浓度范围越宽广,则发生爆炸的危险性就越大。一些常见有机化合物的爆炸极限列于书末附录 12 中。

②自爆。亚硝基化合物、多硝基化合物、叠氮化合物在较高温度或遇到撞击时会自行爆炸;金属钾、钠在遇水时会猛烈反应而发生爆炸;重氮盐在干燥时自行爆炸;过氧化物在浓缩到一定程度或遇到较强还原剂时会剧烈反应而发生爆炸。此外,氯酸、高氯酸、氮的卤化物、雷酸盐、多炔烃等类化合物在一定的条件下也易发生爆炸。

(3) 化学毒性

实验室中所用的有机化学药品除葡萄糖等极少数之外都是有毒的。药品的化学毒性有急性毒性、亚急性毒性、慢性毒性和特殊毒性之分,此处只介绍急性毒性和慢性毒性的粗浅常识。

①急性毒性。急性毒性指以饲喂、注射、涂皮等方式对试验动物施药一次所造成的伤害情况。最常见的标度方法是 LD_{50} (Lethal Dose, 半(数)致死量),单位是 mg/kg 。其物理意义是施药一次造成半数(50%)试验动物死亡时,平均每公斤体重的试验动物所用的药品的毫克数,一般都同时注明动物种类和施毒方式。例如,三乙胺的 LD_{50} 为 460 mg/kg (Orally in mice)。不同种动物,不同的施药方式,则有一些近似的折算方法,可参看相关专著。根据半致死量的大小将急性毒性分为五个等级(见表 1-1)。一些常见有机化合物的半致死量数据列于书末附录 12 中,

也可从相关手册中查取。据此可知实验中所操作的试剂的急性毒性大小。

表 1-1 急性毒性的五个等级

毒性级别 名称	大鼠一次经口 LD ₅₀ (mg/kg)	6 只大鼠吸入 4h 死亡 2~4 只时 浓度 (ppm)	免涂皮时 LD ₅₀ (mg/kg)	对人的可能致死量	
				(g/kg)	总量, g, 60kg 体重
剧 毒	<1	<10	<5	0.05	0.1
高 毒	1~	10~	5~	0.05~	3
中等毒	50~	100~	44~	0.5~	30
低 毒	500~	1 000~	350~	5~	250
微 毒	5 000~	10 000~	2 180~	>15	<1 000

②慢性毒性。慢性毒性指长期反复接触的化学药品对人体所造成的伤害情况,用 TLV 来标度。这是 Threshold Limit Value 的缩写,一般译为极限安全值或阈限值,通俗点说就是车间空气允许浓度,即在工作环境的空气中含此毒物的蒸气或粉尘所能允许的最大浓度。在此浓度以下,操作者长期反复接触(以每天 8h,每周 5d 计)而不造成危害。其单位是 mg/m^3 ,即每立方米空气中含此毒物的毫克数。其数值越小,则慢性毒性越大。在较早的文献中,也有以 ppm 为单位的。如有必要,可按式折算:

$$\text{ppm} = \text{mg}/\text{m}^3 \times \frac{22.4}{\text{毒物的分子量}}$$

书末附录 12 给出了一些常见有机化合物的 TLV 值,也可从专业手册中查取。

(4) 酸碱性和腐蚀性

有机强酸如磺酸、冰醋酸等具有相当强的酸性和腐蚀性;有机强碱如胺类等具有很强的碱性并往往带有强烈的刺激性恶臭;许多有机化合物可以透过皮肤被吸收。

(5) 有机试剂取用常识