

21

世纪高等院校教材
国家理科基地教材

综合化学实验

浙江大学化学系 组编
杜志强 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材·国家理科基地教材

综合化学实验

浙江大学化学系 组编

杜志强 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是浙江大学国家理科人才培养基地编写的系列实验教材之一。全书共编写了48个实验,分为基础性、设计性和探索性三个层次的实验。实验内容具有综合性(包括物质的制备、分离提纯和结构表征)、新颖性和实用性,部分实验来自于近期的科研成果;对于设计性和探索性实验,本书略去了详实的实验步骤,给出了一定数量的参考文献,学生需在查阅文献、设计实验方案和进行小组讨论交流后再来开展实验。

本书可供开设综合化学实验课程院校的化学类和近化学类专业(材料、生物、化工、药学等)学生使用,也可作为化学、化工、材料等方面工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/杜志强主编. —北京:科学出版社,2005
(21世纪高等院校教材·国家理科基地教材)

ISBN 7-03-014566-6

I. 综… II. 杜… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第432410号

责任编辑:王志欣 刘俊康 吴伶伶 王国华 / 责任校对:刘小梅
责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100047

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年2月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年2月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:1—3 000 字数:249 000

定价:20.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

自 1985 年起,浙江大学化学系对原无机化学、分析化学、有机化学和物理化学(简称“四大化学”)实验课教研室管理体制进行改革,在全国率先组建了化学实验中心,实验教学独立设课,同时对实验课程体系和教学内容进行了重大改革,将原来的四门实验课改为三门实验课,即“基础化学实验”、“中级化学实验”和“综合化学实验”,分三个阶段实施,其教学内容包括了基本实验、提高型实验和研究创新型实验三个层次。这项重大改革曾荣获“国家级教学成果特等奖”等奖项,并在全中国范围内推动了化学实验教学大改革。目前,我国大部分高校的化学实验教学都实行了实验中心管理体制,并采用了三个阶段或两个阶段(包括“基础化学实验”和“综合化学实验”)的课程体系。尽管已有近 20 年的实践,但迄今能够系统地体现这一重要改革成果的教材却极为少见。为此,浙江大学在国家理科人才培养基地的“十五”建设规划中计划编写和出版一套包括《基础化学实验》、《中级化学实验》和《综合化学实验》在内的系列实验教材,并将它列为重点建设内容之一。这套教材是我们在原有讲义的基础上,经过精心整理、删改、充实、提高,同时汲取了国内外同类教材的优点编写而成的。它是我们多年从事化学实验教学改革的成果,也是我们多年教学实践的结晶。希望这套教材的出版不仅会促进浙江大学化学实验教学质量的提高,而且能通过它与同行交流,在全国高等院校的化学实验教学中起到积极的作用。

本书以培养学生的创新意识和创新能力为指导思想,注重综合性和研究性实验训练,强调开放式教学。全书共选编了 48 个实验,分为基础性、设计性和探索性三个层次。基础性实验配有详细的实验操作步骤,设计性和探索性实验则略去实验操作步骤,但给出必要的参考文献。本书在实验内容上具有综合性(包括物质的制备、分离提纯和结构表征)、新颖性、实用性和多学科性。大多数实验都涉及大型分析测试仪器的应用,从而使学生能够在中级化学实验的基础上进一步掌握大型仪器的操作技能和波谱解析能力。

本书力图将教学与科研相结合,除把一些科研成果转化为实验外,对设计性和探索性实验略去了详实的实验步骤,学生需在查阅文献、设计实验方案和进行小组讨论交流活动后方可开展实验。编者认为,通过这样的训练,能够很好地构

架从实验教学到科研的桥梁。

本书由杜志强、李宁、朱龙观、封子先等编写，由杜志强主编对编者提供的实验进行了增删和修改。全书由杜志强、朱龙观统稿。

本书在编写过程中，得到了浙江大学国家理科人才培养基地和国家工科化学教学基地以及浙江大学化学系王彦广、姜玄珍、贾之慎、李浩然、吕萍、陈卫祥等教授的大力支持和帮助，在此深表衷心的感谢。

由于编者水平所限，在选材和编写中虽然尽了最大的努力，但书中的错误和不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2004. 12

目 录

前言

第一部分 基础性实验

实验 1 汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成、分离和鉴定	(3)
实验 2 电化学方法合成有机化合物	(6)
选择性实验 电解法制碘仿	(10)
实验 3 草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及表征	(12)
实验 4 氧载模拟化合物的制备、表征和载氧作用	(18)
实验 5 乙酰二茂铁的制备、分离和表征	(24)
实验 6 单晶的制备及其结构的计算机解析	(28)
实验 7 消炎镇痛药——奥沙普秦的合成与表征	(31)
实验 8 三(乙二胺)合钴(Ⅲ)盐光学异构体的制备与拆分	(34)
实验 9 特定化学配方的解(剖)析方法	(38)
实验 10 无水无氧操作——氨基钠的制备	(41)
实验 11 呋喃和呋喃衍生物的制备与表征	(46)
实验 12 天然药物大黄游离蒽醌的提取与鉴定	(50)
实验 13 嘧啶苄胺类超高效油菜田除草剂的合成	(54)
实验 14 吡唑啉的液相合成方法学	(57)
实验 15 药物渗透促进剂——氮酮的合成和表征	(61)
实验 16 γ - Al_2O_3 催化剂制备、表征及活性测定	(64)
实验 17 非离子表面活性剂——聚醚的合成及表征	(69)
实验 18 一氯丙酮羰基化合成乙酰乙酸甲酯	(75)
实验 19 无水三氯化铬的制备	(79)
实验 20 二(乙酰丙酮)氧钒(Ⅳ)合成和波谱研究	(83)
实验 21 双(甲基环戊二烯基)二氯化钛及其衍生物的合成和催化性质	(87)

第二部分 设计性实验

- 实验 22 医药中间体——乙氧亚甲基丙二酸二乙酯的合成与表征 (93)
- 实验 23 纳米材料制备与表征 (96)
- 实验 24 连续流动气固相催化合成吡啶 (98)
- 实验 25 新型催化剂杂多酸在酯合成中的催化性能研究 (101)
- 实验 26 水体中有机污染物光催化降解 (103)
- 实验 27 5-亚烷基硫代巴比妥酸的合成 (106)
- 实验 28 食品添加剂——甘氨酸钠碳酸盐的合成及表征 (110)
- 实验 29 共沉淀法合成磁性纳米镁铝水滑石及表征 (112)
- 实验 30 氟芬那酸丁酯的合成与表征 (115)
- 实验 31 葡萄糖电化学氧化制葡萄糖酸锌 (117)
- 实验 32 草酸电还原制取乙醛酸的研究 (119)
- 实验 33 负载型 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫催化剂的催化性能评价 (123)
- 实验 34 磷酸铝类化合物模板固相合成及其吸附性质研究 (126)
- 实验 35 植物水解蛋白的提取与表征 (129)

第三部分 探索性实验

- 实验 36 茶多酚提取及抗氧化作用的研究 (133)
- 选择性实验 儿茶素的高效液相色谱法分离与测定 (138)
- 实验 37 水热法合成微孔材料研究 (139)
- 实验 38 2-噻吩醛的合成与表征 (141)
- 实验 39 热力学数据测定与估算 (144)
- 实验 40 微波加热的多元醇技术合成 Pt/C 纳米催化剂及其在燃料电池中的应用研究 (146)
- 实验 41 超分子主体化合物——杯[4]芳烃的合成、表征及应用 (152)
- 实验 42 光电导化合物的合成、表征和光电导性能测试 (157)
- 实验 43 固相合成二茂铁基 α, β -不饱和酮 (161)
- 实验 44 直链醚-氨基酸类 Schiff 碱及其配合物的催化和生物活性 (163)
- 实验 45 离子液体中的裂解反应研究 (167)

实验 46	组合化学——异噻唑啉的固相合成方法学	(170)
实验 47	分子开关的合成与性能表征	(174)
实验 48	酶催化水解制备手性氨基酸及表征	(177)

附 录

附录 1	开放式、设计性《综合化学实验》操作规程	(183)
附录 2	设计实验的基本步骤	(185)
附录 3	常见化合物基团的红外光谱特征峰表	(188)
附录 4	化学位移 NMRS δ 数据表	(198)
附录 5	开放式、设计性《综合化学实验》实验预约网络管理系统	(201)

第一部分

基础性实验

实验 1 汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成、分离和鉴定

实验目的

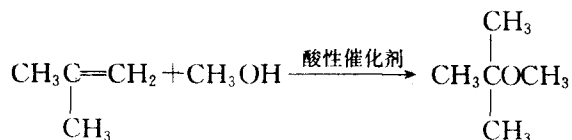
- (1) 通过甲基叔丁基醚的合成, 掌握均相催化反应技术。
- (2) 进一步巩固蒸馏、洗涤等基本操作技术。
- (3) 掌握用气相色谱、红外光谱等大型仪器对产品的鉴定。

实验原理

城市汽车废气造成的环境污染日益严重, 需要治理。传统的有毒含铅汽油将逐渐被停止使用, 取而代之的是含甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE) 等的无铅汽油。甲基叔丁基醚价格低廉, 所以它较后者获得更广泛的应用。

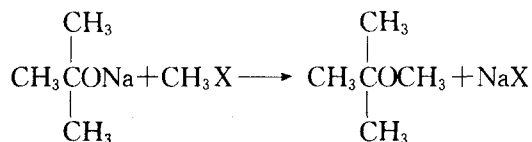
甲基叔丁基醚为低沸点液体 (b. p. 55.2℃), 主要用作汽油添加剂, 代替四乙基铅, 提高汽油的辛烷值。它的毒性很小, 也是一种较理想的溶剂。1985 年, Allen 等首次报道了用甲基叔丁基醚溶解胆结石的实验, 在体外溶解胆结石仅需 60~100min, 动物试验及临床试验经皮肝穿刺胆囊插管或经内窥镜胆管插管溶解胆囊或胆管结石效果也较满意。

目前生产甲基叔丁基醚的工艺主要是由异丁烯和甲醇在低压下通过离子交换树脂催化反应而得, 但也有用改性沸石或固载杂多酸作催化剂, 以异丁烯和甲醇为原料气固相催化合成, 其反应为

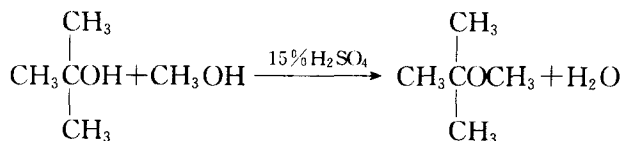


由于 MTBE 需求量的急剧膨胀, 异丁烯原料远远满足不了需求。因此, 需要开发制取 MTBE 的非异丁烯原料路线。从甲醇和叔丁醇制取 MTBE 是一条极有价值的工艺路线, 因为叔丁醇很容易通过丁烷氧化得到。国内外大量报道了甲醇和叔丁醇反应制 MTBE 的醚化催化剂, 如 ZSM-5、负载的 ZSM-5、负载的 Y-沸石和用氟磷改性的 Y-沸石以及杂多酸盐等。

在实验室制备中, 甲基叔丁基醚可用威廉森制醚法制取, 反应式如下



也可用硫酸脱水法合成, 反应式如下



本实验以甲醇和叔丁醇为原料, 用液体酸(硫酸)为催化剂, 进行均相催化合成甲基叔丁基醚。

仪器与试剂

仪器 磁力搅拌器, 水浴锅, 三口烧瓶(250mL), 恒压滴液漏斗(100mL), 温度计, 刺形分馏柱, 冷凝管, 气相色谱仪, 折光率仪, 红外光谱仪。

试剂 叔丁醇, 甲醇, 硫酸, 无水碳酸钠, 甲基叔丁基醚。

实验步骤

(1) 在带有磁力搅拌器, 装有恒压滴液漏斗、刺形(维氏)分馏柱(约20cm长)的250mL三口烧瓶中, 加入15%稀硫酸100mL、甲醇35mL及叔丁醇10mL。搅拌并逐渐加热升温, 控制反应温度在80~85℃范围内, 使馏出物温度保持在40~60℃, 产物缓慢地蒸出并收集。约1h后, 从恒压滴液漏斗中逐滴滴加另外25mL叔丁醇, 1h内滴加完毕。继续收集馏出物, 直至无馏出物为止(约2h)。

(2) 将馏出物移入分液漏斗中用水反复洗涤, 每次用水25mL。用水多次洗涤以除去所含的醇, 除醇后, 醚层清澈透明。分出醚层, 加入少量无水碳酸钠干燥。

(3) 将回流装置改为蒸馏装置, 蒸出甲基叔丁基醚, 收集54~56℃的馏分, 称量, 求产率。

(4) 所得产品分别用气相色谱仪、折光率仪和红外光谱仪进行鉴定。

(5) 改变催化剂(硫酸)的量进行合成, 找出最佳催化剂用量。

结果与讨论

(1) 计算叔丁醇的转化率和产物的产率。

(2) 分析产物的红外光谱图谱。

(3) 用折光率仪和气相色谱仪鉴定产物的纯度和分析气相色谱图。

思考题

(1) 叔丁醇的熔点为25.5℃, 当室温低于该温度时, 如何能保证叔丁醇从

滴液漏斗中逐滴加入？

(2) 试述汽油添加剂的目的和作用机理。

(3) 通过查阅文献，总结国内外合成甲基叔丁基醚的方法，并比较其优缺点。

参 考 文 献

金晓农，徐国春，孙君坦等．1995．合成甲基叔丁基醚催化剂的研究．离子交换与吸附，11 (6)：562～570

李添魁．1995．红外光谱法测定汽油中的 MTBE 含量．石油化工，24 (3)：198～200

殷学锋．2002．新编大学化学实验．北京：高等教育出版社

赵景联，苏科峰等．2000．固体酸催化甲醇和叔丁醇合成甲基叔丁基醚的研究．精细石油化工进展，1 (6)：14～17

(杜志强编写)

实验 2 电化学方法合成有机化合物

实验目的

- (1) 掌握有机合成中的电化学合成方法。
- (2) 了解用电解氧化法制备有机化合物的特点及应用。
- (3) 熟练掌握不同形态有机物的分离提纯方法及鉴定（折光率、红外光谱、气相色谱、薄层色谱）方法。

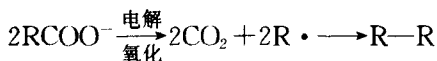
实验原理

化学反应的本质是反应物外层电子的运动，从这一意义上说，似乎所有的反应都有可能通过电化学方法来进行，人们在长期的实践中确实已经在电解池内完成了加成、取代、裂解、消除、环合、偶合以及氧化和还原等各种反应。极性反应和自由基反应的概念在电化学中也是适用的，而某些有机反应之所以不能用电化学方法完成，只是因为它们所要求的电极电势超越了介质电化学势的范围，所以在实验上无法实现罢了。

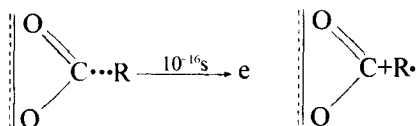
有机化学中的电化学合成方法很早就被人们发现，1849 年，Kolbe 发现乙酸钾电解可生成乙烷和二氧化碳，后来还发现长链烷基酸盐也能发生偶联反应生成烃，该反应称为 Kolbe 反应，这是一个很著名的反应。但是，直到目前为止，在工业生产上或在实验室中，电化学有机合成的应用还不是很多，具体应用的例子有电解还原丙烯腈制己二腈以及制备某些含氟有机化合物等。

在电化学合成的机理上也有不同的观点，就阳极氧化法制备有机化合物而言，就有两种不同的机理：一种是作用物在电极上直接失去电子，转变为产物；另一种则相当于在电极上先生成某些活泼的试剂，再与有机物质进行反应得到产物。

Kolbe 反应可在水中或在甲醇中进行，对大多数有机酸而言，甲醇是较优的溶剂。电解反应通常是将酸溶于含有一定量甲醇钠的甲醇中，在铂电极间电解，酸根阴离子 RCOO^- 移向阳极，在阳极产生 CO_2 ，发生烷基的偶联。正十二烷（或正十烷）的电解氧化法制备是 Kolbe 电解反应合成烷烃的典型实例，原理是羧酸盐负离子在电解池的阳极作用下发生电子转移反应而放出一个电子，同时发生解离而放出二氧化碳和烷基自由基，当生成的两个烷基自由基发生偶联时就得到了反应物长链烷烃，即



经过大量的研究以后, 目前比较广泛接受的反应机理是: 羧酸盐负离子吸附在阳极表面上, 使烷基和 COO^- 之间的键强变弱, 键长变长, 在发生电子转移放出一个电子的同时, COO^- 的键角发生变形, 示意如下



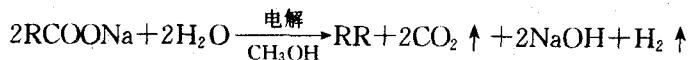
当这种变形分子发生电子转移以后, 得到 CO_2 分子和烷基自由基。由于上述几步过程是协同地一步完成, 因此没能分离得到 RCOO^- 自由基。

在适当的条件下, 这个反应进行迅速, 反应一开始, 立即放出大量二氧化碳气体, 脱羧后的烷基自由基在阳极表面附近形成一个浓度较高自由基层, 造成了自由基偶联的良好环境。两个自由基偶联后即得到反应产物——烷烃。

Kolbe 电解反应适用于直链的饱和脂肪酸或饱和脂肪二元酸单酯等化合物, 如果用一种酸进行电解反应, 产物比较单纯 (如对称分子), 效率也高; 如果用两种不同的酸进行电解反应时, 就会形成某种酸脱羧后自身偶联的产物及某两种不同酸脱羧后交叉偶联的产物。因此, 至少可以有三种产物生成, 这样就降低了我们需要的产物的产率。

Kolbe 电解氧化反应的影响因素较多, 主要的有电极材料、羧酸盐的浓度、电流密度、反应温度、电解液的 pH 及导电介质等。

本实验用正己酸 (或正庚酸) 在甲醇体系中进行 Kolbe 电解偶联反应, 得到产物是正十二烷 (或正十烷), 其反应 (通) 式为



仪器与试剂

仪器 可调直流稳压电源 (0~100V, 0~5A), 换相开关, 滑线电阻, 高脚烧杯和电解槽, 温度计, 铂电极, 磁力搅拌器, 折光率仪, 红外光谱仪, 气相色谱仪。

试剂 正己酸 (或正庚酸) (C. P.), 甲醇 (C. P.), 金属钠, 乙醚 (A. R.), 乙酸 (A. R.), 10% 碳酸钠, 无水氯化钙。

实验步骤

1. 实验装置

如图 2.1 所示, 用高脚烧杯作电解槽, 把电解槽置于冰水浴中; 电极均为铂片

(3cm×2cm)，两个铂片间的距离约 3mm，事先加以固定，防止在搅拌时电极变形或短路；可调直流稳压电源通过一换相开关接至电极；用磁力搅拌器搅拌。

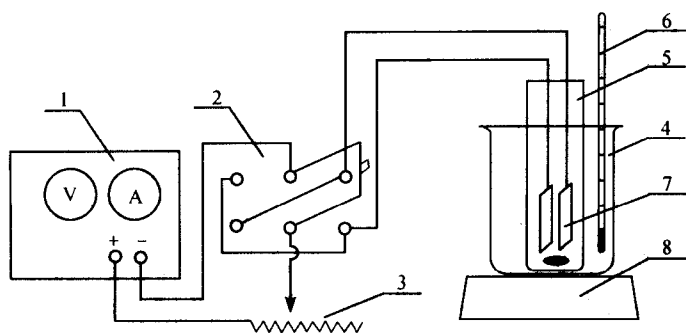


图 2.1 实验装置图

1. 可调直流稳压电源（0~100V，0~5A）；2. 换相开关；3. 滑线电阻；
4. 冰水浴；5. 高脚烧杯和电解槽；6. 温度计；7. 铂电极；8. 磁力搅拌器

2. 实验操作

向电解槽中加入 50mL 甲醇，在搅拌下加入 0.35g 金属钠，待溶解后，将 11.0mL（约 10g）正庚酸（或正己酸）加入到电解槽中，搅拌均匀后，测电解液的 pH，然后装好铂电极，接好通电线路，调节冰水浴温度在 10℃ 左右，接通电源并调节电压及滑线电阻，使电解电流控制在 1.5A 左右〔在电压尽量低（约 30V）的情况下电流达到 1.5A〕，开始电解反应。同时每隔 10min 改变电流方向一次，在电解反应中，注意水浴温度，并及时用冰块调节。当电流明显地减小（趋近于零），再测一下 pH，若 pH 接近 8 时，说明反应已达终点，即可切断电源，停止电解的进行，然后用几滴乙酸中和电解槽内的电解液，使之呈中性。接着蒸除大部分溶剂（甲醇）后将剩余物倒入 50mL 水中，用乙醚（2×30mL）萃取两次（注意你究竟要哪一层？应该如何操作？），再用 5% Na₂CO₃ 液洗两次，然后，用去离子水洗两次，洗涤后的乙醚液用无水氯化钙干燥后蒸去乙醚，再减压蒸出产品（收集多少温度的馏分？），称量并计算产品的产率。

结果与讨论

- (1) 测定产品的折光率。
- (2) 测产品的红外光谱谱图并与标准谱图对照，说明产品的纯度。
- (3) 薄层层析法鉴定产品纯度。
- (4) 用气相色谱鉴定产品的纯度。

思 考 题

- (1) 分析讨论每步操作的作用原理。
- (2) 总结通过实验对你有什么启发和提高。
- (3) 比较用电解法制备有机化合物与用化学法合成有机化合物各有什么特点？

参 考 文 献

黄宪, 王彦广, 陈振初. 2003. 新编有机合成化学. 北京: 化学工业出版社

马淳安. 2002. 有机电化学合成导论. 北京: 科学出版社

麦肯济 C A. 1980. 实验有机化学. 大连工学院和浙江大学有机化学教研组译. 北京: 人民教育出版社

王葆仁. 1981. 有机合成反应. 北京: 科学出版社

周科衍等. 1992. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社