

微型有机 化学实验

吴若峰 陈雅丽 华林娣 孙思文 编著

上海大学出版社

微型有机化学实验

吴若峰 陈雅丽 编著
华林娣 孙思文

上海大学出版社

内 容 提 要

化学实验的微型化是当今国内外化学实验教学改革的方向之一。微型化学实验既能节省经费,又能减少污染,而且现象明显,有良好的教学效果,受到广大师生的欢迎。

本书简要介绍微型有机化学实验的概念、特点和发展方向,重点介绍微型有机化学实验的仪器、基本操作和合成技术。

全书分三个部分。第一部分为绪言,介绍了微型有机化学实验的概念、仪器、技术优点以及注意事项等。第二部分为微型有机化学实验的基本操作,介绍了微型有机化学实验中有机的化合物的干燥、熔点测定、重结晶和过滤、升华、蒸馏和分馏、水蒸气蒸馏、减压蒸馏等。第三部分是微型有机合成和反应,根据高等学校有机化学实验教育的基本要求,选编了23种基本有机化学实验类型,共32个具体的有机合成和反应实验,内容有一定的覆盖面,涉及有机合成上有代表性的典型反应和常用的人名反应,也适当地引入有机合成的较新方向和方法。

本书可作为理工科院校、师范院校化学化工及相近专业有机化学实验教学改革的参考教材,也可供化学化工领域的科技人员参考。

微型有机化学实验

吴若峰 陈雅丽 编著
华林娣 孙思文

上海大学出版社出版发行

(上海市延长路149号 邮政编码200072)

各地新华书店经销 常熟市印刷八厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:5.75 字数:128千字

1998年12月第1版 1998年12月第1次印刷

印数:1—1000

ISBN 7-81058-078-7/O·006

定价:8.00元

如遇印装质量问题,可直接向承印厂调换

地址:常熟市梅李镇通江路21号 邮编:215511

前 言

目前,许多高校都在积极开展面向 21 世纪的高等教育课程体系及教学内容的改革。微型化学实验的出现,是化学实验教学改革的眼目成果,被称为“化学实验室的一场革命”,在国内外教育界引起普遍重视。微型化学实验不但使化学实验室环境改善,安全性加强,实验成本降低,实验水平提高,有良好的教学效果,更重要的是能帮助学生树立“绿色化学”的新观念,即在利用化工原料获取所需产品的同时,必须使所产生的化学废物减少到最低程度,给人类的生存环境以最小的影响。在高等化学实验教育中引入微型化学实验,有助于提高新一代化学工作者的素质,以迎接新世纪的挑战。

微型有机化学实验是上海大学化学系承担的上海市教委重点课程项目“大学化学实验”建设内容之一,也是上海大学批准立项的“面向 21 世纪化学专业人才培养暨高等化学教育课程体系和教育内容改革计划”中的实验改革内容。一部分微型有机化学实验曾在 94、95 级等数届学生中试行开设,引起学生浓厚兴趣,教学效果显著,现在已经正式列入 97 级学生的实验课程计划。

本书是根据高校有机化学理论和实验课程的要求,在原有讲义的基础上修订、补充而成的。选编了 23 种基本有机化学实验类型共 32 个具体的有机合成和反应实验,覆盖面比较广,并吸收了若干成熟的、较新的合成反应,以拓宽学生视野。本教材所编实验,一部分移植自国内外有关专著,并经适当修改,一部分由教师自行设计、试做、编写。所有实验均经复核。

本教材编写过程中,参考了以下著作: *Microscale Organic Laboratory (2nd Edition)*, Dana W. Mayo, Ronald M. Pike, Samuel S. Butcher, 1989; *Experiments in Organic Chemistry—From Microscale to Macroscale*, Jonathan S. Nimitz, 1991; 微型化学实验,周宁怀、宋学梓主编,浙江科学技术出版社,1992; 有机化学实验(第 2 版),兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室编,高等教育出版社,1994; 有机化学实验,北京大学化学系有机教研室编,北京大学出版社,1990; 有机化学实验,奚关根等编,华东理工大学出版社,1995; 有机化学(第 2 版),徐寿昌主编,高等教育出版社,1993。

参加本教材编写工作的有吴若峰、陈雅丽、华林娣、孙思文等,最后由吴若峰统稿。编写工作得到上海大学化工学院领导的大力支持。

编 者

1998 年 9 月

目 录

第一部分 绪言	1
一、微型化学实验简介	1
二、微型有机化学实验仪器	2
三、微型有机化学实验技术的优点	5
四、微型有机化学实验的注意事项	6
五、微型有机化学实验的准备、记录和报告	7
第二部分 微型有机化学实验的基本操作	8
一、干燥	8
二、熔点的测定	9
三、重结晶和过滤	10
四、升华	13
五、蒸馏和分馏	14
六、水蒸气蒸馏	16
七、减压蒸馏	17
第三部分 微型有机合成和反应	19
一、烯烃的制备	19
实验 1 环己烯的制备	19
二、卤代烃的制备	21
实验 2 溴乙烷的制备	23
实验 3 9-溴代蒽的制备	25
三、醇的制备	27
实验 4 樟脑的还原	28
实验 5 Grignard 反应——三苯甲醇的制备	30
四、醚的制备	33
实验 6 苯乙醚的制备	34
五、醛和酮的制备	36
实验 7 环己酮的制备	36
六、羧酸的制备	38
实验 8 苯甲酸的制备(方法 1).....	38
实验 9 苯甲酸的制备(方法 2).....	40
七、羧酸酯的制备	41
实验 10 苯甲酸乙酯的制备	41

八、Fridel-Crafts 反应	43
实验 11 叔丁基氢醌的制备	44
实验 12 二苯甲酮的制备	45
九、芳香族硝基化合物的制备	47
实验 13 硝基水杨酸的制备	47
实验 14 邻硝基苯酚和对硝基苯酚的制备	48
十、胺的制备	50
实验 15 乙酰苯胺的制备	51
十一、羟醛缩合反应	53
实验 16 α, α' -二(亚苄基)丙酮的制备	53
实验 17 肉桂酸乙酯的制备	55
十二、重氮盐及其反应	56
实验 18 甲基红的制备	57
十三、Perkin 反应	59
实验 19 肉桂酸的制备	59
十四、Cannizzaro 反应	62
实验 20 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	62
十五、杂环化合物的制备	64
实验 21 巴比吐酸的制备	64
十六、Diels - Alder 反应	66
实验 22 顺丁烯二酸酐与蒽的加成反应	66
十七、重排反应	68
实验 23 己内酰胺的制备	68
十八、安息香缩合反应	70
实验 24 安息香的辅酶合成	70
十九、Wittig 反应	71
实验 25 1, 2 -*二苄乙烯的制备	71
二十、有机反应中的几何异构效应	73
实验 26 顺丁烯二酸及反丁烯二酸的制备	73
二十一、天然产物的提取	75
实验 27 咖啡因的提取	75
实验 28 咖啡因水杨酸衍生物	77
实验 29 从黑胡椒中提取胡椒碱	77
二十二、聚合反应	78
实验 30 苯乙烯的聚合	78
实验 31 苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚物的制备	80
二十三、大分子化学反应	82
实验 32 三乙酸纤维素的制备	82

第一部分 绪 言

一、微型化学实验简介

微型化学实验(Microscale Chemistry Experiment)的出现被称为是“化学实验室的一场革命”,在国际化学教育界引起普遍重视,近十多年来,发展极为迅速。在国内,微型化学实验也得到普遍关注,是面向 21 世纪“绿色化学教育”的重要组成部分。

微型化学实验受到化学界的重视有着非常现实的原因,在过去的 30 年中,化学工业的迅速发展带来了化学废物对环境的严重污染,成为危害人类生存的严峻问题。化学工业每年产生数以万吨计的化学废料。传统上,这些废物是通过焚烧法处理的,从而造成空气的严重污染;有的废物进入下水道,又造成水资源的严重污染。在科学研究机构和学校,化学实验产生的废物虽然少些,但日积月累也相当可观。如果实验室的通风条件不好,化学实验室的空气质量对研究人员、教师和学生的健康造成严重威胁。同样,如果实验室处理化学废物的条件不完善,难免一部分化学废物进入下水道造成环境污染。按照“绿色化学”的精神,消除环境污染的根本办法是将化学废物消灭在源头,也就是首要的问题是使废物尽可能少产生或不产生。因此在化学实验室里大幅度地减少化学实验药品的用量,成为减少化学废物污染的重要措施。

当化学实验的药品用量减少到原来的几分之一,也就是反应物只涉及几百毫克以下的固体试剂、几个毫升以下的液体试剂时,就被称为“微型化学实验”。

如果追根溯源,早在本世纪 60 年代,就出现了最早的微型化学实验技术。那时的微型化学实验主要是用于天然产物的研究,并不普及。到了 80 年代,环境污染上升为重要的社会问题,同时,毫克级的电子天平成为一般实验室的常规仪器,微型化学实验的发展由此得到极大的推动,从而产生了现代形式的微型化学实验。

现代形式的微型化学实验由美国 Bowdoin 学院的 Dana W. Mayo 和 Samuel S. Butcher 等首先引入化学实验室。Bowdoin 学院曾经面临着严重的困扰,其有机化学实验室空气污染十分严重,学生在做实验时感到头痛和恶心。该院的化学系曾经计划改善实验室的通风条件,但需投入巨额资金,经济上的困难迫使他们认真考虑将微型化学实验代替常量化学实验。经过反复探索和试验,终于解决了如何用最少量的化学药品使得学生仍能观察到实验现象这一技术关键。1983 年, Bowdoin 学院推出了第一批微型化学实验,这些实验被证明是非常成功的,二年级大学生中很快采用了这一新的实验手段。微型化学实验作为实验改革的成果有关人员在 1984 年美国化学会的全国会议上作了报告,1986 年出版了第一本微型化学实验技术的专著 *Microscale Organic Laboratory*,至今已出到第三版。20 世纪 80 年代末,在美国各类院校中掀起了化学实验微型化的热潮,到 90 年代,已有 80% 的美国大学的基础有机化学实验实现了微型化,甚至连一些以培养研究生为主的著名学府,如加州大学、密执安

大学都采用了微型化学实验。在 1994 年 8 月召开的第 13 届国际化学教育会议上,美国、日本、印度等国的科学家再次介绍了微型化学实验的推广工作。

我国的微型化学实验的推广应用,最早是由周宁怀等于 1988 年底在北京大学举行的高等院校化学教育研究中心第二次学术会议上作介绍的,引起与会者的广泛重视,这以后微型化学实验在各高等院校蓬勃开展起来。1990 年国内首次微型化学实验研讨会在杭州举行。1992 年周宁怀、宋学梓主编的《微型化学实验》一书出版,该书收集了 35 个无机化学、普通化学微型实验和 25 个有机化学微型实验。越来越多的高校在化学实验中引进微型实验,并把它作为面向 21 世纪化学实验教育改革的重要内容。

微型有机化学实验是上海大学化学系承担的上海市教委重点课程项目“大学化学实验”建设内容之一,也是上海大学批准立项的“面向 21 世纪化学专业人才培养暨高等化学教育课程体系和教育内容改革计划”中的实验改革内容。微型有机化学实验曾在 94、95 级等数届学生中试行开设,引起学生浓厚兴趣,教学效果极好,现已正式列入 97 级学生的实验课程计划。由于 21 世纪上海将重点发展精细化工、生化新药等高新产业,同时也将更注意环境保护,因此,化学化工专业学生应该很好掌握微型有机化学实验技术,以提高自己的实验操作能力,增强环境保护意识,适应上海社会、经济和科学技术的迅速发展。

二、微型有机化学实验仪器

实验方法的革新导致了相应的化学实验玻璃仪器的革新,微型化学实验问世后出现了多种不同功能的微型化学实验仪器。这里主要介绍微型有机化学实验仪器。

(一) 成套微型有机化学实验仪器

微型化学实验的主要特征是使用尽可能少的试剂,因此其实验仪器必须是微型化的,其结构应该十分紧凑,才能避免反应物和产物的过多损失。参照国外流行的几种微型化学仪器,结合国内条件,国内先后出现多种成套微型化学实验仪器。本书采用的这一套仪器共计有 24 种部件(共 31 件)。表 1.1 列出了这套仪器各个部件的名称和规格,图 1.1 是一些主要部件的示意图。

表 1.1 成套微型有机化学实验仪器中各个部件的名称和规格

编 号	名 称	口 径	容 量	件 数
1	干燥管	10		1
2	Y 形管	10 × 3		1
3	蒸馏头	10 × 3		1
4	真空指形冷凝器	10		1
5	两通活塞	10		1
6	真空接尾管	10 × 2		1
7	圆底烧瓶	10	10ml	2
8	锥形瓶	10	10ml	1
9	抽滤瓶	10	10ml	1
10	大小接口	14 × 10		1
11	玻璃塞	10		4
12	微型分馏头	10 × 3		1

(续表)

编 号	名 称	口 径	容 量	件 数
13	玻璃漏斗(附玻璃钉)		20ml	1
14	直形冷凝器	10 × 2		1
15	温度计套管	10		1
16	搅拌珠			1
17	圆底烧瓶	10	5ml	2
18	抽气试管	10	5ml	1
19	空气冷凝管	10 × 2		1
20	离心试管	10	5ml	2
21	离心试管	10	3ml	2
22	分液漏斗	10	15ml	1
23	两口烧瓶	10 × 2	10ml	1
24	微型蒸馏头	10 × 3		1

这套仪器结构简单,功能较全,使用方便,价格适中,比较适合学生实验用。采用这套仪器,可进行主要原料试剂在 1mmol 左右的有机化学制备实验,分馏 50 μ l 左右的馏液,升华提纯几个 mg 的固体样品。

下面对一些有别于常量化学实验仪器的特殊部件作简单的说明。

1. 微型蒸馏头

微型蒸馏头的上、下、侧三个端口均为标准磨砂接口,上端口可接干燥管、回流冷凝管等,下端口可接反应瓶,侧端口可接温度计、滴液漏斗等。这样可组成微型蒸馏装置,蒸馏时蒸气在管内凝结为馏液,微型蒸馏头下部的胖肚可起收集馏液的作用。这和常量的蒸馏有显著的区别。

2. 微型分馏头

微型分馏头外形和微型蒸馏头十分相似,但在其下端即胖肚和下端口之间有一段特殊结构,可起到分馏的作用。

3. 真空指形冷凝器

真空指形冷凝器又叫真空冷指,它有三个端口,上面两个端口进出冷凝水,下面一个端口接减压抽空装置。

4. 离心试管

离心试管可用于微量物质的固液分离和萃取操作,同时也可以作为锥形反应瓶使用。

微型玻璃仪器的其他部件,基本上是常量仪器的缩小,其构造和操作规程和常量仪器基本相同,在此不再赘述。

(二) 配套的仪器和设备

由于微型实验处理的物料量少,因而反应物的转移、搅拌等都不能采用通常的仪器和设备。可以考虑利用实验室现有的一些玻璃仪器和设备代替使用。

1. 移液管或注射器

微型化学实验中液体的计量,一般不使用量筒,而用小容量的移液管或注射器来代替,也可以自制毛细管,经过标定容量刻度后使用。

2. 温度计

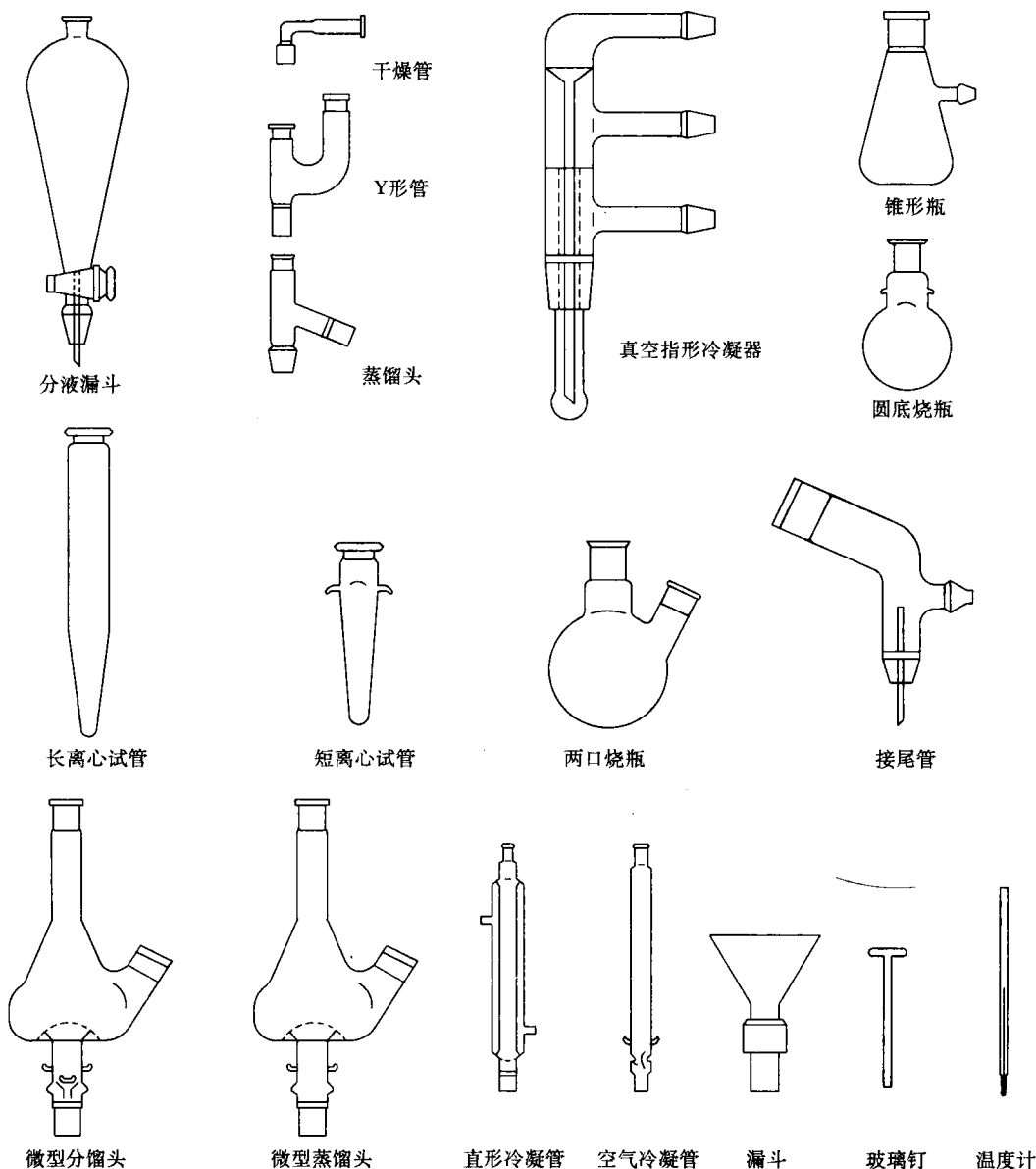


图 1.1 微型有机化学实验仪器的主要部件

目前适合微型实验的专用温度计较难购到,可选择较短较细的普通规格温度计来代替。

3. 搅拌装置

由于玻璃仪器微型化,普通规格的电动搅拌机不能使用,反应的搅拌多采用磁力搅拌,成套仪器中的磁性搅拌珠如感不适用,可以用细玻璃管和短铁丝自制,最好做成橄榄形,在圆底烧瓶中也能使用。

4. 加热和控温装置

常用的磁力搅拌器一般都带有加热和控温系统,但磁力搅拌器的加热系统容易损坏,控温不精确,温度升降惯性很大,不宜采用,因此可自制加热控温装置。用一个结晶皿,放适量

的石蜡油或硅油(绝对不能用水),用一根短尺寸的 300W 电炉丝,将其均匀拉长后套上若干个绝缘小瓷管,电炉丝的两端则穿过玻璃管桥,通过瓷接线柱与控温仪相接,这样就组成了加热和控温装置(见图 1.2)。控温系统也可由电子继电器和水银接触温度计组成。为了使加热平稳,避免温度波动过大,电源最好经过调压变压器降压。

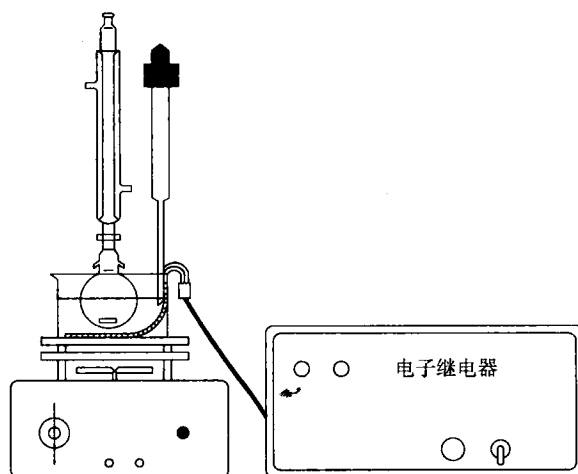


图 1.2 加热和控温装置

三、微型有机化学实验技术的优点

微型有机化学实验有以下主要优点:

(1) 实验室环境改善,安全性提高。采用微型有机化学实验以后,实验室空气质量显著提高,因为溶剂和其他挥发性物质已减少到原来的几百分之一,实验室内几乎觉察不到试剂的气味,这对于没有高效通风系统的实验室来说,是尤为重要的。同样道理,气体中毒、着火、爆炸事故发生的可能性也大大减小。

(2) 实验成本降低。实验成本包括药品和玻璃仪器消耗、能源费用、废物处理费用等,微型有机化学实验使用的药品的量只是常量实验的几百分之一,这样几十个实验所节约的药品量极为可观。另外微型玻璃仪器的耐冲击性远高于常规玻璃仪器,实验中的破损率较低。在目前实验室经费普遍紧缺,而药品、玻璃仪器价格上涨幅度居高不下的情况下,这两个优点十分突出。由于反应物料极少,消耗的能源及处理废物的费用也大大减少。

(3) 实验水平提高。面向 21 世纪的高等化学教育改革,要求在基础有机化学实验教学中能及时反映有机化学学科的最新发展,如金属有机化学、催化合成、组合化学等。然而这些反应涉及的试剂多而价格贵,反应的步骤多而时间长,在本科生中开设困难较大。有了微型有机化学实验这种形式,药品费用降低,反应时间也有望缩短,因而在本科生化学教育中开设这类高水平的实验是完全可以做到的。

(4) 有助于学生树立“绿色化学”的新观念。学生通过微型实验技术的训练,接受了一种“绿色化学”的新观念,即用尽可能少的化学原料,最大程度地获取所需的产品和信息,同时给环境以最小的影响。这种对人类所依赖的自然资源和环境的重视,是新一代化学工作者应

该具备的新素质。

(5) 良好的教学效果。微型有机化学实验使用的玻璃仪器小巧玲珑,使学生产生浓厚的兴趣,学习的积极性大大提高。同时微型有机化学实验也要求学生更加认真地操作,更加仔细地观察,这有助于培养学生养成良好的科学实验习惯和提高精细操作的能力。

四、微型有机化学实验的注意事项

微型有机化学实验和普通有机化学实验有很大的不同,微型有机化学实验涉及的实验仪器是微小型的,所处理的化学试剂及反应得到的产物都是微量级的,这给操作带来了特殊性。除了应遵守一般的有机化学实验守则以外,对下面几点还应予特别注意。

(1) 认真做好实验预习。在进行微型有机化学实验之前,认真做好实验预习是十分重要的。微型实验的节奏很快,如果不事先充分预习,就会在实验过程中陷入被动。

(2) 注意玻璃仪器的清洁。在开始做实验之前,必须非常仔细地洗涤所用的微型玻璃仪器。由于实验所用的试剂量极为微量,不洁净的玻璃仪器所造成的阻滞效应或副反应远较在常量反应中严重,会导致反应产率过低,甚至失败。

(3) 实验试剂称量必须准确。许多有机化学反应对反应物的配比极为敏感,这种情况在微型实验中尤为突出。因为微型实验中化学试剂绝对量为减少,为保持正确的配比,对称量准确性的要求更高。

(4) 注意防潮。当处理对水敏感的试剂时,要特别注意防潮。

(5) 玻璃仪器小心轻放。虽然微型玻璃仪器的壁厚体积比大于常量玻璃仪器,不易破损,但仍然应小心拿放,特别是其中的真空指形冷凝器、温度计、分液漏斗的旋塞都比较娇嫩脆弱,必须特别注意。

在微型有机化学实验中,除了上述几点应该特别注意外,普通有机化学实验室的一般守则也应严格遵守。

附:“普通有机化学实验室守则”

实验室所有试剂均应保持标签的完整,有脱落倾向时,必须及时贴好。反应过程中的中间产物,也应及时贴好标签,以免弄错。如错轻则影响实验结果,重则造成严重后果。

在实验室中不要放食物、饮料,以免和化学药品接触。

注意易燃试剂的保管,应在教师的指导下使用这类试剂,特别注意在室内处理易燃试剂时,切勿同时使用明火。

尽量减少化学药品和大气的接触,反应后产生的废液应妥善倒入废液缸并盖好。

防止皮肤和任何化学药品接触,如果不慎沾上,应立即用清水冲洗干净。

玻璃仪器必须轻拿轻放,防止破碎。

实验过程中发现异常或发生事故,应立即报告指导老师,以便指导老师及时采取必要措施。

实验结束后,应把用过的仪器仔细清洗干净,妥善保管,离开实验室前整理好实验桌上的所有设施。

不要单独一人在实验室做实验,以免万一发生事故而无法得到救助。

五、微型有机化学实验的准备、记录和报告

(一) 微型仪器的清洗

微型仪器使用前应仔细清洗。清洗玻璃仪器的一般方法是用湿毛刷蘸取肥皂粉或洗涤剂刷洗玻璃仪器的内外壁,除去污物后,用清水冲洗干净。若要求洁净度较高时,可依次用洗涤剂及去离子水洗净。

(二) 微型仪器的干燥

在有机化学反应中,水的存在往往会影响反应的速率和产率,有些反应必须要求在水条件下才能进行,微型有机化学实验对无水的条件要求更高,因此玻璃仪器洗涤后一定要干燥。最简单的干燥方法是把玻璃仪器倒置,使水自然流下、晾干,但这种自然干燥法需要较长时间。最常用的干燥方法是將玻璃仪器放入烘箱中或气流干燥器上烘干。如果急用,也可以先倒尽玻璃仪器中的存水,用少量 95% 乙醇荡涤,倒掉乙醇,用电吹风把玻璃仪器吹干。

(三) 实验预习

学生在实验之前必须认真预习,写好预习报告。对实验目的、实验原理要充分领会,对反应物和生成物的物性要详细了解,对实验步骤和注意事项要很好掌握。

(四) 实验记录

实验记录是实验报告的第一手材料,也是科学研究的重要依据。实验时一定要详细记录实验的全过程,对实验现象和结果应仔细观察,如实地记录所用试剂的级别、用量、反应温度、反应时间、现象的变化以及产物的状态。

(五) 实验报告

实验报告是通过对实验记录的整理、分析、讨论,对实验中出现的现象从理论上加以认识,从而使感性认识提高到理性认识的必要手段。实验报告的内容包括:实验目的、实验原理、反应式、主要试剂用量及规格、主要试剂及产物的物理常数、实验装置、实验步骤、实验记录、产物物理状态、产量、产率、总结和讨论。在有机化学反应中产率(或称百分产率)的高低和质量的好坏常常是评价实验方法及实验者实验技能的重要指标。理论产量和产率的计算方法如下:

$$\text{产率} = (\text{实际产量} / \text{理论产量}) \times 100\%$$

实际产量是指实验中实际得到的纯粹产物的数量,简称产量。理论产量是假定反应物完全转化成产物,而根据反应方程式(按投料比摩尔数小的为基准物)计算得到的产物数量。有机化学反应中,常因为副反应、反应不完全以及分离提纯过程中引起的损失等原因,而使实际产量低于理论产量。产率是指实际产量和理论产量的比值。

第二部分 微型有机化学实验的基本操作

一、干 燥

在有机化学实验中,有许多反应需要在无水条件下进行。例如制备 Grignard 试剂,在反应前要求卤代烃、乙醚绝对干燥,液体有机物在蒸馏前也要进行干燥,因为水与某些有机物会形成共沸物,水与某些有机物在加热情况下可能发生反应而影响产品纯度。固体有机物在测定熔点及有机化合物进行波谱分析前也要进行干燥,否则会影响测试结果的准确性。前已述及,微型实验对干燥要求很高。因此了解各种干燥剂的特性和用途,掌握常用的干燥方法是十分重要的。

干燥的方法有物理方法和化学方法两种。

物理方法有共沸蒸馏、吸附、分离等。近年来较常使用的多孔性离子交换树脂和分子筛脱水,就是典型的吸附分离方法。这类脱水剂是固体,利用晶体内部的空穴吸附水分子,而一旦加热到一定温度时又释放出水分子,故可重复使用。

化学方法是干燥剂去水。根据去水作用不同又可分为两类:

- (1) 与水可逆地结合成水合物,如氯化钙、硫酸镁和硫酸钠等。
- (2) 与水起化学反应,生成新的化合物,如金属钠、五氧化二磷和氧化钙等。

(一) 液体有机化合物的干燥

1. 形成共沸混合物去水

利用某些有机化合物与水能形成共沸混合物的特性,在待干燥的有机物中加入共沸组成中某一有机物,因共沸混合物的共沸点通常低于待干燥有机物的沸点,所以蒸馏时可将水带出,从而达到干燥的目的。

2. 使用干燥剂干燥

(1) 干燥剂的选择。液体有机化合物干燥,一般是把干燥剂直接放入有机物内,因此选择干燥剂时必须考虑到,干燥剂与被干燥有机物不能发生化学反应,不能溶解于该有机物中,并且要吸水量大,干燥速度快,价格低廉。

对于干燥含水量较多而又不宜干燥的有机物时,常先用吸水量较大的干燥剂干燥,以除去大部分水,然后用干燥性强的干燥剂除去微量水分。各类有机物常用的干燥剂见表 2.1。

表 2.1 有机物常用的干燥剂

有机物类型	干 燥 剂
烃	CaCl_2 、 Na 、 P_2O_5
卤代烃	CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 P_2O_5

(续表)

有机物类型	干燥剂
醇	K_2CO_3 、 $MgSO_4$ 、 CaO 、 Na_2SO_4
醚	$CaCl_2$ 、 Na 、 P_2O_5
醛	$MgSO_4$ 、 Na_2SO_4
酮	K_2CO_3 、 $CaCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 Na_2SO_4
酸、酚	Na_2SO_4 、 $MgSO_4$
酯	$MgSO_4$ 、 Na_2SO_4 、 K_2CO_3
胺	KOH 、 $NaOH$ 、 K_2CO_3 、 CaO
硝基化合物	$CaCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 Na_2SO_4

(2) 干燥剂的用量。干燥剂的用量可根据干燥剂的吸水量和水在有机物中的溶解度来估计,一般用量都要比理论量高,同时也要考虑分子的结构。极性有机物和含亲水性基团的化合物干燥剂用量需稍多。干燥剂的用量要适当,用量少干燥不完全,用量过多,因干燥剂表面吸附,将造成被干燥有机物的损失。一般用量为 10ml 液体放入 0.5~1g 干燥剂。

(3) 操作方法。干燥前要尽量把有机物中的水分净,加入干燥剂后,振荡片刻,静置观察,若发现干燥剂粘结在瓶壁上,应补加干燥剂。有些有机物在干燥前呈浑浊状态,干燥后变为澄清,一般可认为水分基本除去,但对某些在水中溶解度大的有机物还不能就此确定为完全干燥。干燥剂的颗粒大小要适当,颗粒太大表面积小,吸水缓慢;颗粒过细,吸附有机物较多,且难分离。

(二) 固体有机化合物的干燥

(1) 晾干。固体化合物在空气中自然晾干,这是最方便、最经济的干燥方法,该方法适用于被干燥固体物质在空气中必须是稳定、不易分解和不吸潮的。干燥时,把待干燥的物质放在干燥洁净的表面皿或滤纸上,将其薄薄摊开,上面再用滤纸覆盖起来,放在空气中晾干。

(2) 烘干。适用于熔点高且遇热不易分解的固体。把待干燥的固体置于表面皿或蒸发皿中,放在水浴上烘干,也可用红外灯或恒温箱烘干,但必须注意加热温度一定要低于固体物质的熔点。

二、熔点的测定

熔点的严格定义,是固体物质在大气压下达达到固液平衡时的温度。纯净的固体有机化合物一般都有固定的熔点,固液两相之间的变化非常敏锐,从初熔到全熔的温度范围称熔程,一般不超过 0.5~1℃(除液晶外)。当混有杂质后,熔点降低,熔程扩大。通过测定熔点,可以鉴别未知的固态有机化合物和判断有机化合物的纯度。

测定熔点的方法较多,目前应用最广泛的是毛细管熔点测定法,该方法所用仪器简单,样品量少,操作方便。测定步骤如下:

(1) 熔点管的准备。拉制一根毛细管,一截为二,即得两根熔点管(也可用市售毛细管)。

(2) 样品的装填。把 0.1~0.2g 已干燥并研成粉末的样品放在表面皿上,聚成一堆,将

熔点管开口一端垂直插入样品粉末中,使样品进入管内,然后把熔点管倒转过来,开口向上,竖立在桌面上墩几下,使样品进入管底,如此反复数次,然后准备一根长约 40~50cm 的玻璃管,垂直于桌面上的另一干净表面皿上,把开口向上的熔点管放入此玻璃管中,让其自然落下,重复几次,把样品装得均匀、结实,使样品高度为 2~3mm。一个试样最好同时装三根熔点管,以备测定时用。

(3) 仪器装置。毛细管法测定熔点最常用的仪器是提勒管,将提勒管固定在铁架台上,倒入导热油,导热油通常可用液体石蜡、甘油、硫酸、硅油等,视待测物熔点高低而定。导热油的液面应在提勒管的叉管处,管口安装插有温度计的塞子,毛细熔点管用橡皮圈套在温度计上(注意橡皮圈应在导热油液面之上),使试样位于水银球的中部,然后调节温度计位置,使水银球处于提勒管上下叉管中间。

(4) 熔点测定。仪器和样品安装好后,用小火加热。粗测时,开始升温速度可快些,约 5~6 °C/min,认真观察并记录现象,直至样品融化。这样可测得一个近似的熔点,然后让热浴慢慢冷却到上述试样的近似熔点以下 10~15 °C,在冷却同时换上一根新的装有试料的熔点管,作第二次测定用。精测时,开始升温速度为 5~6 °C/min,当离近似熔点 10~15 °C 时,调整火焰,使上升温度约 1 °C/min,并密切注意熔点管中试样变化情况,当试样开始塌落、润湿接着出现液滴时表示开始熔融,当全部熔液呈透明时,则表示完全熔融,记下始熔和全熔的两点温度,其差值为熔程,熔程越短表明试样越纯。写实验报告时一定要写出这两点温度。

对每种试样至少要测两次。测定已知物熔点时,要测定两次,两次测定的误差不能大于 1 °C。测定未知物时,要测三次,一次粗测,两次精测,两次精测的误差也不能大于 1 °C。

三、重结晶和过滤

重结晶是提纯固体有机化合物常用的方法之一。从有机反应中分离出的固体有机物往往是不纯的,常夹杂有反应的副产物、未反应完的原料及催化剂等。纯化这类物质的有效方法通常是用合适的溶剂进行重结晶。

固体有机化合物在溶剂中的溶解度随温度变化而改变,一般温度升高,溶解度增大。如果把固体有机物溶解在热的溶剂中制成饱和溶液,然后冷却到室温或室温以下,则溶解度下降,原溶液变成过饱和溶液,这时就会有结晶固体析出。利用溶剂对被提纯物质和杂质的溶解度不同,使杂质在热滤时被除去或冷却后被留在母液中,从而达到去除杂质、提纯产物的目的。重结晶提纯方法主要用于提纯杂质小于 5% 的固体有机物,杂质过多常会影响结晶速度或妨碍结晶的生长。

(一) 重结晶的溶剂

重结晶的关键是选择适宜的溶剂。合适的溶剂必须具备下列条件:

(1) 与被提纯的物质不起化学反应。

(2) 被提纯物质在热溶剂中溶解度大,冷却时溶解度小,而杂质或者在冷热溶剂中溶解度都较大,因而杂质始终留在母液中。或者杂质在热溶剂中也不溶解,因而杂质可在热过滤时除去。

(3) 溶剂易挥发,便于与结晶分离。

(4) 价格低,毒性小,易回收,操作安全。

常用的重结晶溶剂及有关性质见表 2.2。

表 2.2 重结晶常用溶剂

溶剂名称	沸点(°C)	相对密度	溶剂名称	沸点(°C)	相对密度
水	100.0	1.00	乙酸乙酯	77.1	0.90
甲 醇	64.7	0.79	二氧六环	101.3	1.03
乙 醇	78.0	0.79	二氯甲烷	40.8	1.34
丙 酮	56.1	0.79	二氯乙烷	83.8	1.24
乙 醚	34.6	0.71	三氯甲烷	61.2	1.49
石油醚	30~60, 60~90	0.68~0.72	四氯化碳	76.8	1.58
环己烷	80.8	0.78	硝基甲烷	120.0	1.14
苯	80.1	0.88	甲乙酮	79.6	0.81
甲 苯	110.6	0.87	乙 腈	81.6	0.78

最终确定重结晶的合适溶剂必须通过试验。方法是:取 0.1g 结晶固体于试管中,用滴管逐滴加入溶剂,不断振荡试管,待加入溶剂约为 1ml 时,观察是否溶解,若完全溶解,不适用;若间接加热至沸完全溶解,但冷却后无结晶析出,也不适用;若试样不溶于或不完全溶于 1ml 沸腾的溶剂中,尝试逐步添加溶剂,每次约加 0.5ml,并继续加热至沸,当溶剂总量达 4ml,加热后样品仍未全溶(注意未溶的是否是杂质),此溶剂也不适用。若该物质能溶于 4ml 以内热溶剂中,冷却后仍无结晶析出,必要时可用玻璃棒摩擦试管内壁或用冷水冷却,促使结晶析出,若晶体仍不能析出,则此溶剂也不适用。若物质能完全溶于 1ml 沸腾的溶剂中,冷却后析出大量结晶,这种溶剂一般认为是最合适的。

按上述方法对几种溶剂逐一试验比较,可选出较为理想的重结晶溶剂。当难以选出一种合适溶剂时,常使用混合溶剂。混合溶剂一般由两种彼此可互溶的溶剂组成,其中一种较易溶解结晶,另一种较难或不能溶解。常用的混合剂有乙醇-水、乙醇-乙醚、乙醇-丙酮、乙醚-石油醚、苯-石油醚等。

(二) 重结晶的操作方法

把样品放入锥形瓶或圆底烧瓶中,加入比需要量稍少些的溶剂,瓶上安装回流冷凝管以防止溶剂蒸气逸出而造成危险,此装置称为回流装置。根据溶剂的沸点和易燃性,选择适当的热浴,使加热至微沸并进行摇动,若试样未完全溶解,再分次添加溶剂,再加热至沸,直至完全溶解。溶剂的用量必须从两方面考虑,既要防止溶剂过量造成溶剂的损失,又要考虑到在后面饱和溶液热过滤时,因溶剂的挥发、温度下降使溶液变成过饱和,造成过滤时在滤纸上析出结晶,从而影响收率。因此溶剂量一般比需要量多 15%~20%。

溶液若含有带色杂质时,可加入适量活性炭脱色,加入的量根据杂质多少而定,用量一般为粗品质量的 1%~5%,微型实验中尽量不要多加,以免产品被活性炭吸附。

加活性炭时,应待重结晶固体全部溶解及溶液稍冷后方可加入,然后煮沸 5~10min,并立即趁热过滤。必须注意切勿把活性炭加到正在沸腾的溶液中,以免引起暴沸。

(三) 热过滤

热过滤时要迅速,要尽量不使溶液温度降低,并尽快地使其通过漏斗。可将微型三角漏