

普通高等教育化学类专业规划教材

有机合成技术 与综合设计实验

夏 敏 韩益丰 周宝成 © 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

有机合成技术与综合设计实验

夏 敏 韩益丰 周宝成 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机合成技术与综合设计实验/夏敏,等编著. —上海:华东理工大学出版社,2012.5

普通高等教育化学类专业规划教材

ISBN 978-7-5628-3253-9

I. ①有… II. ①夏… III. ①有机合成-化学实验-高等学校-教材
IV. ①O621.3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 055655 号

有机合成技术与综合设计实验

编 著/夏 敏 韩益丰 周宝成

责任编辑/徐知今

责任校对/李 晔

封面设计/陆丽君 裘幼华

出版发行/华东理工大学出版社有限公司

社址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/10

字 数/237 千字

版 次/2012 年 5 月第 1 版

印 次/2012 年 5 月第 1 次

书 号/ISBN 978-7-5628-3253-9/TQ·166

定 价/38.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

有机合成作为有机化学的一个中心领域,对实验技能的要求很高,基础有机合成的实验技能往往无法满足高级和复杂合成反应的操作需要,因此系统和全面地了解 and 掌握一些重要和实用的高级有机合成操作技能对学生能力和素质的培养显得十分必要。本书体现了这一指导思想,较为系统和详细地介绍了一些实验室条件下的有机合成的高级操作技术。

随着有机合成的日益发展,合成方法已不再局限于经典的溶液相反应与传统有机溶剂的使用,一些物理手段可以有效地促进和改善有机反应,如微波、超声波等;一些新颖的绿色溶剂介质,如水、离子液体、氟碳液体、超临界液体等也逐渐崭露头角;一些近代出现的先进合成技术,如组合合成、固态合成、电合成、光合成等也凸显出各自的优势与特点。这些新兴的技术与手段在现代有机合成领域中发挥了重要的作用,本书对它们的原理作了简单扼要的介绍。

此外,本书还以实验项目的形式将高级实验操作技能与新兴合成技术融合在一起,有代表性地汇编了部分实验,力求在内容选取上注重时效性与可操作性,在结构安排上突出综合性与探索性。希望通过这些实验项目的训练,使学生掌握有机合成的高级实验技能,了解有机合成发展的学科前沿,具备有创新能力的科研素质。

本书的出版受到浙江省科协育才工程、浙江省高校重点建设专业以及浙江省应用化学与生态染整工程重中之重学科建设项目的经费支持,在此一并表示感谢!

鉴于作者水平有限,时间仓促,书中不妥之处恳请同行与读者批评指正!

作者

2012 年 5 月

目 录

1 高级有机合成实验技术	1
1.1 常压催化加氢技术	1
1.2 低温实验技术	3
1.3 无水无氧操作技术	6
1.4 惰性气体的纯化	11
1.5 溶剂的纯化	15
1.6 惰性气氛下的操作技术	17
1.7 色谱层析技术	21
1.8 高压反应技术	27
1.9 高真空技术	30
2 现代有机合成新技术	35
2.1 有机声化学合成法	35
2.2 有机微波化学合成法	42
2.3 有机光化学合成法	50
2.4 有机电化学合成法	59
2.5 绿色溶剂的种类与特性	69
3 综合设计性实验项目	89
3.1 锌粉催化 Fries 重排反应	89
3.2 β -内酰胺衍生物的电化学合成	92
3.3 超临界 CO_2 介质中 1-癸烯的氢化	96
3.4 仲醇的光促催化氧化动力学拆分	99
3.5 二芳醚衍生物的合成	103
3.6 超声促进丙酮酸乙酯的不对称氢化	106
3.7 N-全氟代癸酰基六氢异烟酰苯胺的合成与分离	109
3.8 取代苄醇的催化氧化反应	112
3.9 乙基香兰素的电化学合成	115
3.10 手性离子液体中苯乙酮的不对称氢化	119
3.11 芳基硼酸与芳醛的不对称加成反应	122

3.12	超临界二氧化碳中固相负载钯试剂催化的 Suzuki 反应	126
3.13	咪唑酮衍生物的 Norrish-Yang 光环化反应	129
3.14	水介质中环戊二烯与丙烯酸甲酯的 Diels-Alder 反应	133
3.15	氟-水两相介质中氟代 Lewis 酸催化扁桃酸的合成	137
3.16	分子印迹法提取花生木犀草素	140
3.17	金催化炔烃氧化合成 1,2-二羰基化合物	143
3.18	1,3-二羰基化合物的选择性亲电氟化反应	147
参考文献		151

1 高级有机合成实验技术

1.1 常压催化加氢技术

在有机合成的特殊技术中,催化加氢是还原烯烃和炔烃的一种特别有用的方法。而提高选择性加氢还原方法是相当有必要的,譬如在 Lindlar(林德拉)催化还原炔烃到烯烃,或是选择性还原分子结构中某个不饱和键的过程中,通常使用常压催化实验系统(图1-1),该系统能够在大气压下准确测定气体的吸收量,同时还允许一定量的过压强(大约 50 kPa)进入反应混合物中。由于氢气具有爆炸性,催化加氢时必须确保安全,因此在常压下催化加氢时,安全反应显得更加重要。事实上,不论压强有多高,也不管使用的氢气量有多大,实验过程中都应严格避免使用明火,邻近的电器也都必须是防火的。

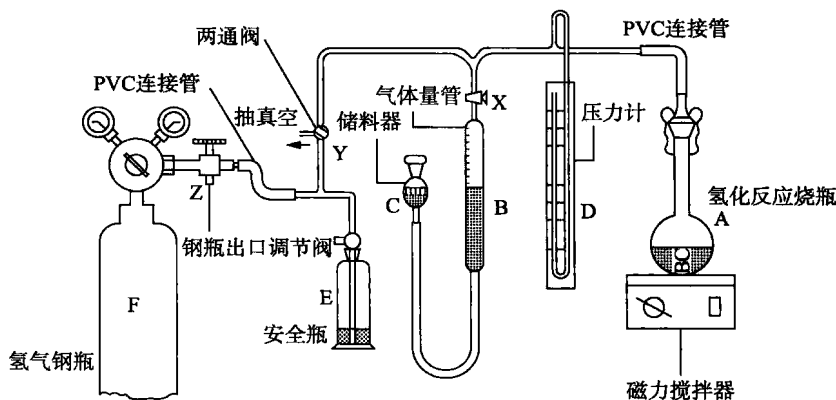


图 1-1 常压催化加氢反应实验装置

1. 氢气量管

氢化反应烧瓶(A)上连接一个可活动的气体量管(B)和储料器(C),该计量管体积通常为 100 mL~2 L,具体大小取决于反应物的量和填入系统中的液体是水还是水银。通过调节储料器(C)的高度来控制反应混合物上方氢气的压力。可在储料器(C)中使用水银来获得比较高的内压,但因为水银的密度大,在储料器(C)中使用水银不太方便。如果使用水,可在水中溶解少量的硫酸铜来阻止藻类的生长,并使凹液面的读数更加明显。附在系统上的

还有一个压力计(D)和压力释放安全瓶(E)。在大气压下,通过调节加压氢气钢瓶(F)上的减压阀来获得氢气。所有传输氢气的活动导管都必须是不透气的,最好是由纯的聚氯乙烯制成。这些导管应被紧紧地固定在装置上。

2. 氢化实验操作

在使用氢气的任何实验操作中都必须时刻记住两条原则:一是附近不能有明火,二是避免空气-氢气混合气体的形成。在公共实验室应特别注意,最好能将催化加氢的实验装置安排在一个单独的实验室。

在常压氢化操作前,先需估计氢化物质的吸氢量。常压氢化的吸氢量是以容积计算的。由于氢在常温常压时接近理想气体,因此在氢化及氢解反应中可以简单地按下列计算公式来估计:

$$V = n \times 22414 \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{760}{P - p}$$

式中, V 为氢化或氢解过程中被吸收的氢气体积(毫升); n 为反应需要的氢的物质的量, t 为氢气的温度($^{\circ}\text{C}$),可简单地用氢化室的温度代替; P 为压力计的读数(mmHg), p 为水在温度 t 时的蒸气压。

实验具体操作:打开活塞X,在量管里加入水或水银,再把储料器C提高,使量管里的液面达活塞处。然后关闭活塞X,降低储料器至先前的位置。把待氢化的样品放入到带有磁力搅拌棒的烧瓶A中,并用一定体积的反应溶剂溶解。添加催化剂到此混合物中,用移液管取微量的溶剂洗涤瓶壁以确保无固体粘在上面,连接烧瓶到装置系统中,并用金属弹簧丝或橡皮筋把管状的适配器和烧瓶固定好。打开两通阀T,把系统与吸水器连通,抽真空直到压力计基本稳定为止。打开氢气钢瓶阀门,调节减压阀使工作压力保持在2~3 Pa之间。缓缓打开阀门Z,通过安全瓶E中的气泡观察氢气流速。连通抽真空系统与氢气罐。慢慢地打开阀门Y,观察压力计中水银面的降落情况。重复操作一次,连通氢化系统与抽真空系统,抽真空直到压力计显示稳定真空状态,然后再通入氢气。重复充气与抽真空循环至少三次以上,来确保系统中原有的空气全部排掉(注意:如果氢气和空气混合物接触到催化剂有可能会使催化剂燃烧)。

循环操作五次后,打开量管活塞X,在量管里充入适量的氢气,如果有必要可降低C的位置。关闭活塞Y以隔离真空系统与氢气钢瓶。为得到原始体积读数,在大气压下上下移动C来平衡压力计中水银面,读取量管中水银的体积。根据样品量,在大气压和室温下就可计算出氢气的吸取量。搅拌反应烧瓶中的混合物,抬高C使得在系统内的氢气产生过压强。通常,摇动烧瓶可增加反应物和氢气的接触面积,从而达到加速氢化反应的目的。若使用摇动而不是搅拌,必须使用长颈的烧瓶以免反应液进入PVC导管。周期性地降低C使系统回到大气压强,测量管中氢气的吸入量,这个过程在反应开始时比较快,随着反应接近完全,速度变慢。由于很难排除仪器中氢气的泄漏,氢气的实际吸入量略高于计算值。有时为得到准确的结果,有必要用氢气预先饱和和催化剂,这是一个相当繁复的过程。当加氢反应完成后,抽空系统;在重新通入空气前必须除去剩余的氢气,以避免空气-氢气混合气的形成造成

的爆炸危险。切记,不能让过多的空气接触干的催化剂表面,以免引起催化剂着火。

3. 微量加氢

微量使用氢气时,氢气的制取也是可行的。在标准温度和大气压下,1 mmol 的气体仅为 22.4 mL。在小烧瓶或试管中加入硫酸和金属锌制取氢气,用聚丙烯管道传送,并用一倒置的量筒或试管收集氢气。很明显这种装置应避免氢气和空气的混合以及接触明火。在脱色木炭的存在下,用硼氢化钠还原氯化铂(IV)产生活性催化剂。在原位发生器中,硼氢化钠和酸作用产生氢气,并通过固定在反应器上的滴管气球把氢气保留在反应器中。

4. 氢化操作时的安全问题

(1) 氢气本身是最易燃的气体,而其与空气的混合物又是一个爆炸混合物;

(2) 储存氢气的高压钢瓶在灌足氢气时有 140~160 个标准大气压左右,而钢瓶上的阀门如果漏气,使氢气逸出产生氢气和空气的混合物将增加引起爆炸的可能性;

(3) 氢化反应不论在灌氢时还是在反应过程中,或阀门的衬垫不好都有可能出现漏气现象而产生氢气和空气的混合物;

(4) 开始灌氢时为了排除空气而需通入氢气以及反应结束后放出多余的氢气,也可能生成氢气和空气的混合物。

为了预防安全事故的出现,应采取相应的措施:

(1) 不在普通的化学实验室中进行氢化反应,而在远离普通实验室的专用氢化室中进行。

(2) 氢化器应放置在特制的防火防爆室内,并装置良好的通风设备;

(3) 氢化器不应和氢气钢瓶放在一个房间内,两者可用高压导气管连接起来;

(4) 整个氢化室,包括氢气钢瓶储藏室严禁烟火;

(5) 在灌氢时用放氢法排去氢化器内空气时、发现氢化器漏气时和反应完毕放氢时,都应开启通风设备;

(6) 在反应进行时,实验人员不能停留在氢化器旁,而应在防火防爆室外,留心反应是否正常进行,至多只能间歇地进入防火防爆室观察一下储氢筒上刻度的变化;

(7) 反应完毕离开氢化室前,除照明系统外的所有电源应切断。氢化室和存放氢气钢瓶的房门均要上锁。

上述这些措施,都是在进行氢化时所必须注意的,切不可有任何疏忽!

1.2 低温实验技术

有机化学实验中,有些反应大量放热而难以控制,有些反应中间体在室温下不稳定,所以反应必须在低温下进行。常见的低温反应温度为 $-100\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$,通常将物质的温度降低到低于环境温度的实验技术,称为低温或制冷技术。一般来说,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下称为低温,根据其

获得的方法和应用情况的不同,可将室温到 173.15 K 称为普通冷冻(简称普冷),将 4.2~173.15 K 称为深度冷冻或深冷,将 4.2 K 以下称为极冷(超低温)。一般化学实验的制冷方法较为简单,通常的冷源为冰盐浴、干冰浴、液氨、液氮。

1. 冰-盐浴

冰加食盐或氯化钙可降低水的凝固点,将碎冰块和细盐充分混合可以达到较低的温度,一些冰盐混合物所达到的温度见表 1-1。

表 1-1 冰-盐浴温度

冷却剂	冷却温度/℃	冷却剂	冷却温度/℃
水+冰(1:1)	0	NaCl+碎冰(1:3)	-22~-20
NH ₄ Cl+碎冰(1:4)	-15	六水 CaCl ₂ +碎冰(1:1)	-50~-20
NaNO ₃ +碎冰(1:2)	-18		

2. 干冰-溶剂浴

这是有机化学实验经常采用的一种低温浴,二氧化碳干冰升华温度为-78.3℃,使用时应加入凝固点低于-80℃的液体,例如丙酮、乙醇或正己烷等,以增进反应瓶和冷浴的热传导。使用不同的溶剂可以得到-78~-15℃的低温(表 1-2)。

表 1-2 干冰-溶剂浴温度

溶剂	制冷温度/℃	溶剂	制冷温度/℃
乙二醇	-15	乙醇	-72
正庚烷	-38	丙酮	-78
氯仿	-61	乙醚	-100

3. 液氮-有机溶剂浴

氮气液化温度为-196℃,有时将其与干冰调和起来使用,是一种很好的低温浴。将液氮加到不同的有机溶剂中可以得到-196~-13℃的低温(表 1-3)。

表 1-3 液氮-有机溶剂浴温度

溶剂	温度/℃	溶剂	温度/℃
苯甲醇	-15	环己醇	-104
正辛烷	-56	乙醇	-116
氯仿	-63	正戊烷	-131
乙酸乙酯	-84	异戊烷	-160
异丙醇	-89	液氮	-196

4. 液氨

液氨的正常沸点是 -33.4°C ，需要在一个通风良好的实验室中使用。值得提出的是实验室需要配备少量液氨、液氧和其他液化气体的贮存和气化的设备。贮存液化气体的贮槽应当具有容积大、表面积小、机械强度高、冷消耗小、冷却周期短、承载压力高等优点。液化气体贮槽由贮存液化气体的内容器、外壳体、绝热结构以及连接内外壳体的机械构件所组成。除此之外，贮槽上还设有测量压力、温度、液面高压的仪表，液-气排注回收系统以及安全设施等。盛装液氧、液氮和液氨的小型容器通常用杜瓦容器，一般由双层夹层的硅硼玻璃制成，中间填以绝热材料，使冷浴和周围空气绝热，可有效延长冷却剂的保存时间。

5. 低温控制技术

低温控制方法有恒温冷浴和低温恒温器。

(1) 恒温冷浴

恒温冷浴通常是干冰浴，是在杜瓦容器里慢慢加入碎干冰和有机溶剂而得到的，可选用一些低沸点的有机溶剂用作导热介质。制好的干冰浴的溶剂液面应高于干冰层表面 $1\sim 2\text{ cm}$ ，随着干冰的升华，干冰块逐渐减少，应不断补充新的干冰块以维持冷浴的低温。此外，液氮或者液氨和干冰混合可以制作温度更低的冷浴。

(2) 低温恒温器

一种液体浴低温恒温器如图1-2所示，可以保持 -70°C 以下的温度。其制冷方法是通过一根铜棒作为冷源，一端与液氮接触，可以借助铜棒浸入液氮的深度来调节温度，使得冷浴温度比所需的温度低大约 5°C 。此外还有一个控制加热器范围内，经冷热调节可使冷浴温度始终保持在恒定的 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 范围内。

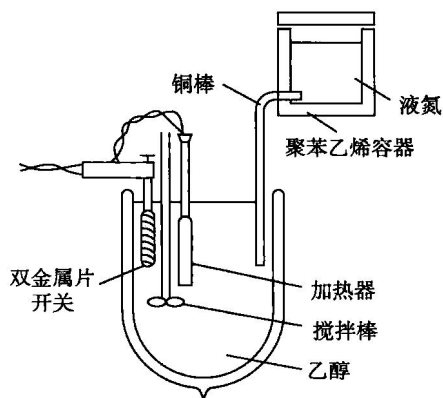


图 1-2 低温恒温器装置

6. 低温的测量

在低温测量时，如果温度不低于 -38.9°C ，即汞的凝固点温度时，可以用水银温度计进行测量。如果温度低于 -38.9°C ，则可以用酒精温度计测量；当温度低于 -117°C 即乙醇的凝固点时，可用正戊烷温度计，可测定 -150°C 左右的低温。尽管这些玻璃温度计使用方便，但温度测量的误差是比较大的，一般有 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的误差范围，因此若需要对低温体系的温度进行精确测量时，则要使用热偶温度计或蒸气压温度计，而後者的构造与测量方式使之在实验室中的使用更为普及。

蒸气压温度计的其中一臂与凝结在探头中的某种纯物质的蒸气相通，测量温度时只需比较观测的蒸气压与该凝结物质在不同温度下的标准蒸气压即可获知测量样品的实际温

度,其结构见图 1-3 所示。作为工作物质的某种纯物质在凝结状态下由 A 点注入探头内,而后在真空状态下将 A 点密封。需要提醒的是,若该工作物质的沸点低于室温时,温度计内该物质切不可灌注得太满。作为工作物质的凝结物质可用氧气、甲烷、乙烯、二氧化碳、二氧化硫、氨气、氯化氢、二硫化碳等。

7. 低温分馏

常见的低温分馏柱如图 1-4 所示,该装置适合于分离纯化沸点在 $-160\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的少量物质。分馏前柱子内的空气要先抽尽,待分馏样品冷凝在下方的 U 形管中,冷却的惰性气体从柱上方通入并将 U 形管加热使待纯化样品的蒸气进入柱内。柱温的控制依靠液氮从杜瓦瓶中蒸发的速度,当温度达到第一组分的馏出温度时,该组分沿柱内缓慢上升直至在上方的 U 形管中再次凝结下来并收集于此。一般当待分离各组分的沸点相差大于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,该装置具有良好的分馏效果。

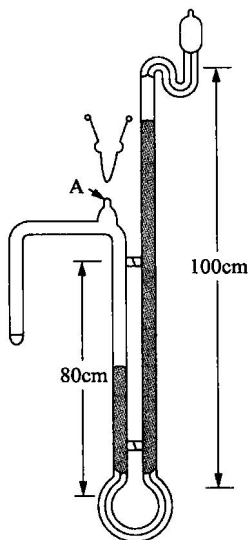


图 1-3 蒸汽压低温温度计

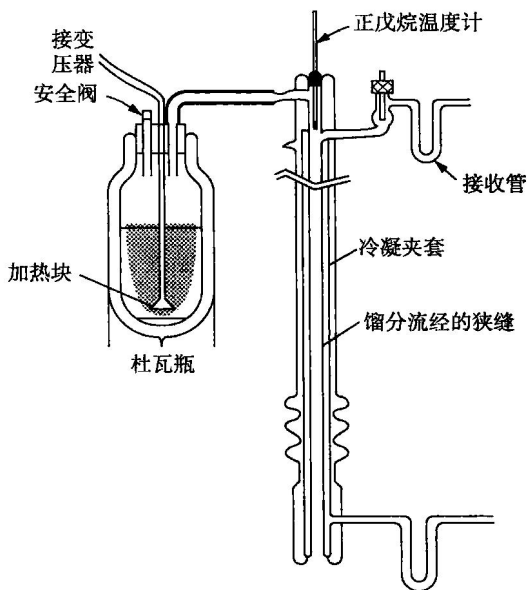


图 1-4 低温分馏柱

1.3 无水无氧操作技术

对于许多在水分与氧气环境下无法稳定存在的物质,其称量、转移、反应、分离及鉴定都需要在无水、无氧的严格条件下进行,因而建立和发展了无水无氧操作技术以满足上述的实验要求。根据实验操作的难易程度以及设备需求的复杂程度,可将其分为基本操作、中级操作和高级操作。随着有机合成化学研究对象的不断深入和扩展,无水、无氧操作已日益成为有机合成实验技术中必不可少的一项重要内容。

1. 基本操作技术

(1) 双排管

如图 1-5 和图 1-6 所示。两支分别接通真空泵与惰性气体的玻璃管间用一个斜式三通活塞连接,通过转动活塞可使真空与惰性气流分别进入反应瓶中。在真空系统与泵之间至少需要安装一个低温阱以收集冷却反应体系中逸出的挥发性气体,当在需要使用扩散泵以达到 10^{-6} mmHg 柱的高真空条件下,安装低温阱更为必要,以防止泵油的污染而延长泵的使用寿命。接通惰性气体的一支玻璃管上需前后安装两个鼓泡器,前端鼓泡器(又称为减压鼓泡器)可缓冲从钢瓶中出来的气体的压力使之平缓进入反应瓶中,后端鼓泡器可防止空气和水分的侵入。一般情况下从钢瓶中释放的高纯惰性气体的杂质含量和水分含量足以满足实验的要求,若反应对水分和杂质含量的要求非常严格,则气体在进入反应瓶前需经过脱水和脱氧洗气柱(具体见惰性气体纯化)。实验前应同时打开惰性气源和真空泵,通过转动斜式三通活塞以对反应瓶内进行抽空—注气操作,一般需反复操作 3~5 次,待瓶内通入惰性气体正压后,打开真空一路上的泄压活塞以解除负压,进而开始其他反应操作。需要注意的是,在抽真空后进行注气时,应小心缓慢转动斜式三通活塞以防止因体系内负压而将鼓泡器中的封端液体倒吸入双排管里。

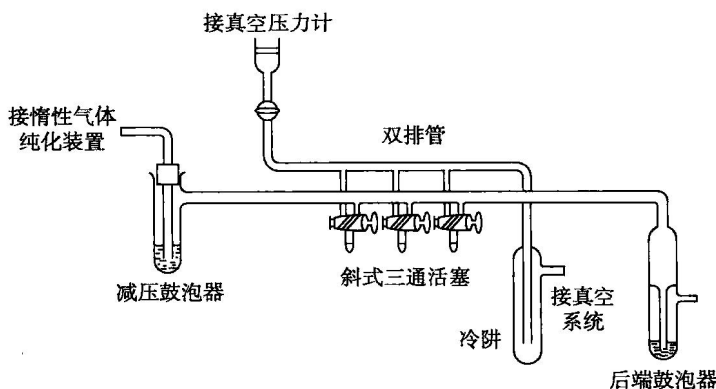


图 1-5 双排管装置图

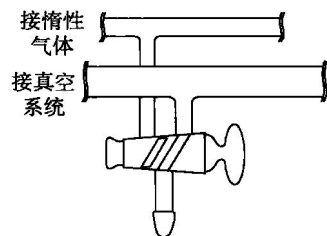


图 1-6 斜式三通活塞

(2) 手套袋

如图 1-7 所示为可充入惰性气体的简易手套袋,由气密性良好的透明聚乙烯薄膜制成。使用前先将待处理样品放入袋中,然后将袋口用细圆棍卷紧并用铁夹夹紧使袋口密封,缓慢挤压手套袋以尽量赶尽袋中残余的空气,而后注入惰性气体,待其鼓胀后再次挤压驱气,如此反复操作数次后可把手从侧面的手套部位伸入进行所需的操作。对于在微量水分和空气下有一定稳定寿命的物质来说,用手套袋方法处理是非常方便实用的,该法也常用于空气敏感或吸湿性强的物质的启封。

(3) 气球法

如图 1-8 所示为常用的气球法操作示意图。用来盛装惰性气体的气球一般用橡胶制成,可用橡皮筋在注射器或带有磨口的二通活塞上扎紧,从气体钢瓶中将惰性气体灌满气球后用针头扎入橡胶瓶塞或与二口瓶的支口相接。在此之前最好事先将瓶内空气抽除并用惰

性气体置换若干次。只要气球保持充盈状态,瓶内就维持惰性气体的正压,外界的水分和空气就不会侵入瓶内,但气球内气体的维持时间不长,需要间隔一段时间更换。尽管此法对许多空气敏感的有机金属化合物的处理效果不理想,但由于操作简单且无需特殊设备,因而广泛应用于有机合成反应中。

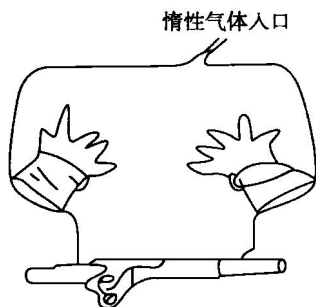


图 1-7 手套袋示意图

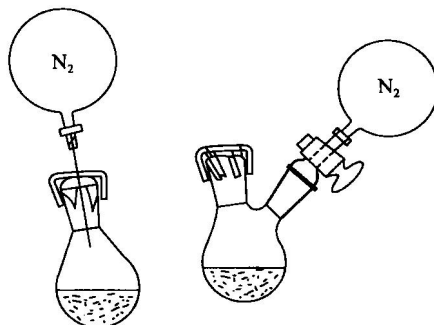


图 1-8 气球法操作示意图

2. 中级操作技术

(1) 三针法

如图 1-9 所示为常用的三针法操作示意图,此法可方便地用于空气敏感液体物质的吸取与转移。操作前先通过针头扎入橡皮翻口塞将惰性气体导入瓶内,随后即刻在塞上插入

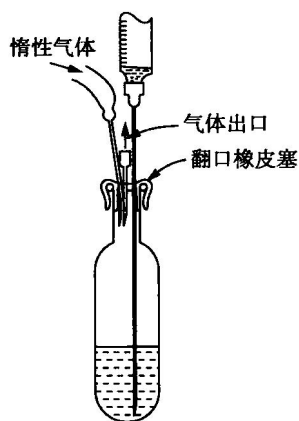


图 1-9 三针法操作示意图

两支针头,其中一支作为惰性气体的出口,另一支用于装配注射器,这样可确保瓶内惰性气体的压力平衡而不会在吸取液体时液体在注射器内溅射。为了防止由于注射器管体与抽杆间的缝隙而引起空气和水分的侵入,可适当调节惰性气体的流量,使储液瓶内略有一定的正压。在使用注射器进行液体吸取前,应尽量排除管内残余空气,即所谓的“死体积”,可将带有针头的注射器插入通有稳定惰性气流的密封瓶中,反复在瓶内进行抽气和排气操作,最终将“死体积”排出。需要注意的是,注射器的抽气速度不能大于惰性气流输入密封瓶内的速度。此外,由于橡皮翻口塞的老化或弹性恢复能力的限制,使用一段时间后的塞子边缘或针眼处会产生缝隙,因而需要经常更换。

(2) Schlenk 技术

Schlenk 技术中需要使用一类特殊构造的玻璃仪器,其主要特点是在普通玻璃仪器上安装一个带有活塞的侧管,通过转动活塞可方便地进行仪器内抽真空和注气操作。一般 Schlenk 仪器与双排管联合使用,可方便地提供真空与惰性气体。当需要转移 Schlenk 仪器中的物质时,可打开侧管活塞接通惰性气流以使仪器内保持惰性气体的正压,从而阻止外界空气的进入。由于可方便地实现抽气和注气的操作,因此对真空度的要求不是非常高,经过三次操作循环后,仪器内的残余空气压力一般达到 10^{-5} mmHg,普通的机械泵即可达到该要求。因此, Schlenk 技术对设备的要求不高,是一种理想的无水、无氧操作技术,因而广泛

用于涉及空气敏感物质的实验中。

根据实验操作的目不同,以及使用时的个人习惯,合理地 Schlenk 仪器和普通磨口仪器进行组合,可以满足各种不同实验与操作的需要,如图 1-10 所示为一些常见的 Schlenk 玻璃仪器。

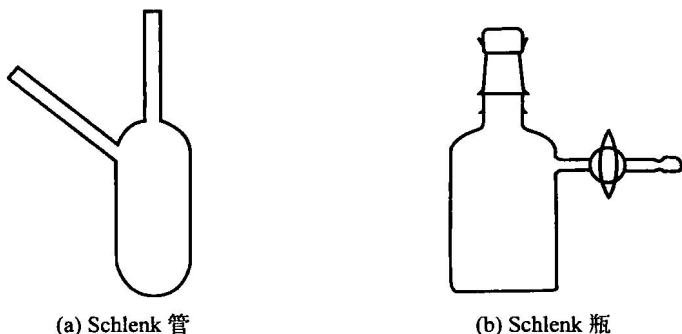


图 1-10 常用 Schlenk 玻璃仪器

3. 高级操作技术

(1) 手套箱

尽管现在手套箱的使用已较为普遍,但它仍然是非常昂贵的设备,尤其是附加了一些功能配件后,一般价格都在 30 万元以上。然而手套箱毕竟具有操作空间大、操作流程短、操作自由度大等优点,无须经历复杂频繁的抽气与注气间的切换,因此空气敏感物质的贮存、称量、转移、配制、反应等均可在箱内进行。手套箱的基本组成部分包括具有透明前窗的钢质材料的密封箱体(可根据工作需要设计箱体空间的大小)、真空系统、惰性气体纯化系统(包括若干个串联的脱氧柱和脱水柱)、水分和氧气检测系统、箱内气体循环系统、操作橡胶手套等。若箱体内工作空间不够,还可以在箱体一侧加挂尺寸不同的过渡仓。目前先进的多配置手套箱中的内置低温冰箱可在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下储藏热敏物质,静电消除器可减少箱内称量时的误差,颗粒吸附器与溶剂吸附器可消除箱内的固体尘粒与挥发性蒸气,内置 CCD 摄像头可对箱内物质的快速变化进行跟踪拍摄,内置显微镜可用于观测熔点或晶体的生长,外置气体冷却器可往箱内输送冷至液氮温度的惰性气体,大面板液晶屏显示箱内各项指标以及数百种逻辑程序的输入等。如图 1-11 所示为标准配置的 MBRAUN Labmaster-100 型手套箱工作站,它已将用于惰性气体纯化的脱水柱和脱气柱与工作箱体集成在一起,并安置于箱体的下方,机械泵安装在过渡仓下方对箱体内抽

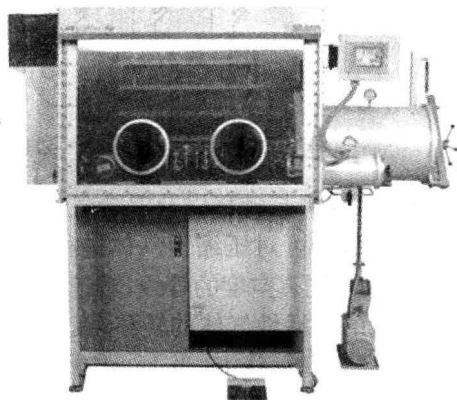


图 1-11 MBRAUN Labmaster-100 型手套箱工作站

真空,圆柱形过渡仓与箱体相通,液晶显示的控制面板用于系统各项指标的监测与工作程序的输入,水氧监测器安装在箱体左侧。该集成化的安装大大减少了设备的占地面积,也使操作更加方便。

(2) 高真空管线

尽管普通的双排管装置可以方便地提供真空与惰性气体的切换,但对于真空度要求非常高的实验,即便是残留的痕量空气也会对物质产生破坏;此外,惰性气体中残存的痕量水分与杂质也不可忽视,在此情况下则不得不需要建立高真空管线装置。如图 1-12 所示为多用途高真空管线系统,它主要由真空源、真空操作单元和各种辅助工作单元组成,其中包括串联的 U 型阱、气体和溶剂储存瓶、高真空反应瓶或功能化设备、高真空活塞、真空计以及需要对气体进行定量收集时使用的托普勒泵等。

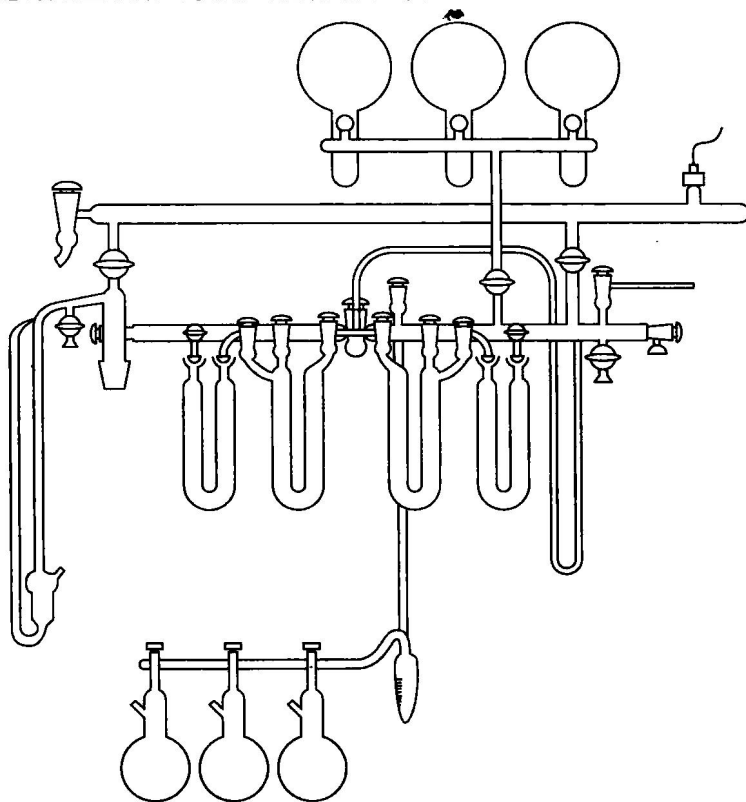


图 1-12 多用途高真空管线系统

气体的定量收集与转移以及混合气体的分离等操作都需要在高真空管线中进行,利用蒸发与冷凝的原理,可对压缩性气体进行上述操作。根据转移气体的量及其反应性的大小,需要配置可达到不同真空度的管线,对于大量的低活性气体的转移,真空度达到 10^{-3} mmHg即可,而对于少量的高活性气体的转移,真空度需要达到 10^{-5} mmHg才行。如图 1-13 所示,将该装置接在高真空管线上,当 U 型阱浸没在盛有液氮的杜瓦瓶中之后,缓慢开启储气瓶上的活塞使之逐渐冷凝收集在 U 型阱中。需要特别注意的是,当有大量沸点低于室温的气体引入高真空管线时,应时刻关注压力计中的读值变化以防止产生系统内过压现象,从而导致活塞栓弹出甚至玻璃仪器的爆裂。

对于不可压缩气体的转移,如 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 等,由于它们在液氮温度时仍具有很大的蒸气压,因而需要使用特殊的装置来完成转移操作。通常可用托普勒泵,它是一种用汞来替代待处理气体的线性往复泵(如图 1-14 所示),由气体的压力来推动泵中汞面的上升和下降,通过观测汞面升高的体积即可定量地计算出在真空体系中收集的气体的体积。该泵的详细工作原理可参见其他一些相关的文献与书籍。

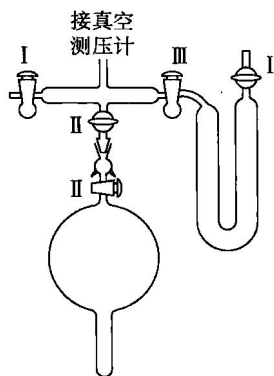


图 1-13 可压缩气体的转移装置

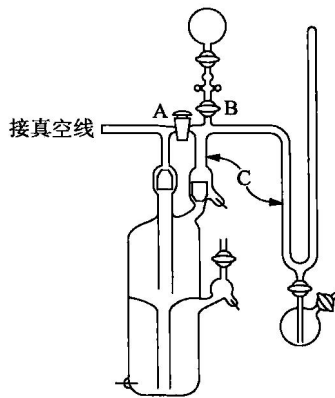


图 1-14 托普勒泵示意图

对于具有显著蒸气压差异的混合物的分离,可使混物流经一系列不同温度的冷阱而实现定量分离,即所谓“阱-阱分馏”技术(如图 1-15 所示)。一般说来,要使混合物达到优异的分离效果,混合物中各组分在某一低温下至少应具有 10^3 倍的蒸气压差别,否则即使是经过反复多次的操作也只能达到部分分离纯化的效果。此外,在操作中还需要考虑蒸馏速度,因为低蒸气压的物质会随着高蒸气压物质的冷凝而产生积聚作用,为防止该现象应采取快速蒸馏;但是如果流速过快,则会引起低蒸气压物质被高蒸气压物质夹带流走,此时应降低蒸馏速度。因此,需要根据实情与要求采取折中的蒸馏速度。

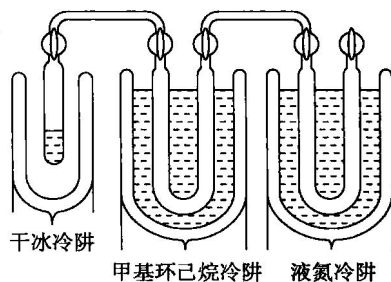


图 1-15 “阱-阱分馏”装置示意图

1.4 惰性气体的纯化

常用的惰性气体主要是氮气、氩气和氦气。由于氮气价廉易得,大多数有机金属试剂在其中均能保持稳定,因此最为常用。它还有密度与空气相近的优点,所以在氮气中称量物质时无需校正。一般说来,含量达 99.998% 的氮气能保护大多数对空气敏感的化合物。对于特别敏感的物质,需要更加纯粹的氮气时,可以采用惰性气体净化系统。但是,氮在室温下即能与金属锂反应,对一些金属配合物也有影响,此时就不得不使用较为昂贵的氩气或氦气。由于氩气比空气重,它对空气敏感化合物的保护作用比氮气更好,目前在研究有机金属化合物特别是有机稀土金属化合物时均采用氩气。惰性气体的纯化需要将气体流经装有固体吸收剂的流化床。一般来说,固体吸收剂的颗粒越小,吸收效果越好;使用长而细的流化