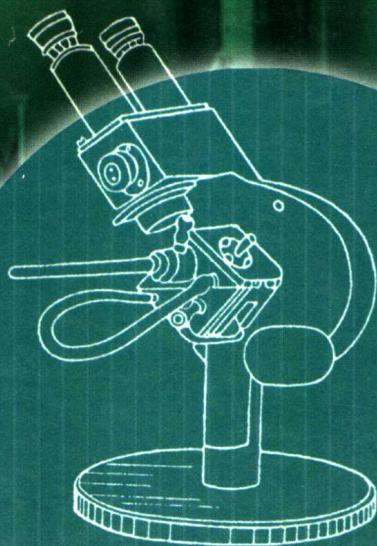
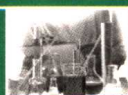
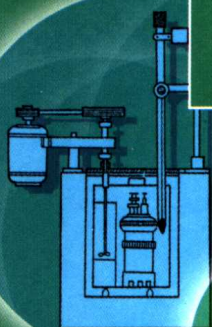


高等院校化学课实验系列教材

综合化学 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

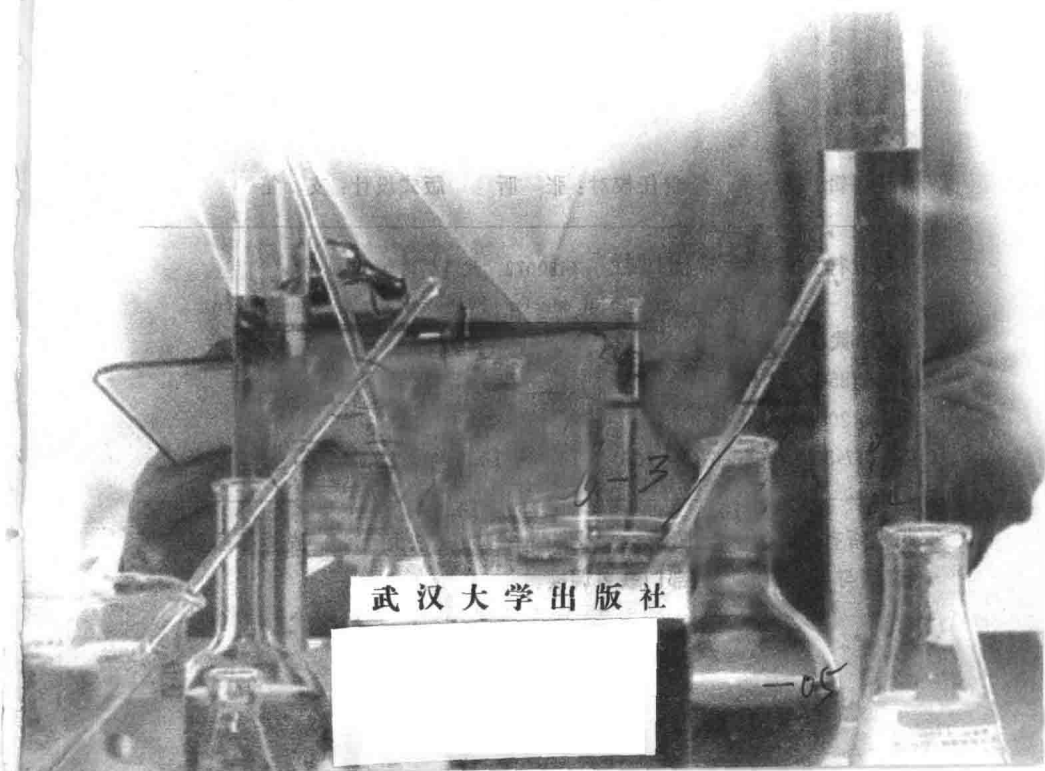
3

高等院校化学课实验系列教材

综合化学实验

武汉大学化学与分子科学学院实验中心 编

武汉大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/武汉大学化学与分子科学学院实验中心编. —武汉: 武汉大学出版社, 2003. 1

高等院校化学课实验系列教材

ISBN 7-307-03660-6

I. 综… II. 武… 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(2002)第 052556 号

责任编辑: 刘 争 责任校对: 张 昕 版式设计: 支 笛

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 武汉大学出版社印刷总厂

开本: 850×1168 1/32 印张: 7 字数: 178 千字

版次: 2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-03660-6/O · 266 定价: 10.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

改革开放,经济腾飞,我国的科学技术和工业生产迅速发展。基础理论扎实、知识面广、实际操作技能强、有创新能力的人才倍受社会的欢迎。高等学校为适应这一形势,深化教育改革,调整了专业设置。综合化学实验是对基础化学实验完成后的高年级学生开设的一门新实验课。其课程内容涵盖无机化学、分析化学、物理化学、有机化学、高分子化学、生物化学等专业知识和前沿领域,并介绍了现代大型仪器的使用操作。目的是扩大学生的知识面,增强学生的实际操作技能,提高他们的综合素质和动手能力,以便更能适应现代科技发展和人才市场的需要。

综合化学实验既要体现内容的新颖性和综合性,又要适应学生课程安排的特点。本书的实验内容主要来自三个方面:一是我院各科研课题组研究成果的改进,由各科研组的老师和博士生设计;二是各二级学科专业实验重要内容的扩展和更新,由各专业实验老师根据学科发展需要而设计;三是根据教学大纲的总体要求,从科研文献资料中选择和改进了少量实验内容。书后有必要的附录。本书体现了教学与科研相结合的特色,也综合了化学专业所需要的主要知识。根据教学的需要,各学科的科研仪器也对做综合实验的学生开放,同时也补充购进了一些新仪器,以使操作手段更先进,使学生能学到更多、更新的知识,有利于培养学生扎实的实验基础和对新仪器、新技术的应用能力。

由于实验内容较新,涉及知识面较广,大多数实验都是综合性的,每个实验约需 32 学时才能完成。每个实验所需要的药品、仪

器也各有不同,若对大量学生同时开一个实验,药品、仪器的闲置和浪费将会很大,因此有必要采取大循环的办法。实验带来的新问题是条件是否最佳,对于条件要求特别严格的操作,学生是否都能重现结果,是否都能按课时安排做得适当。为此需要学生以更严格、科学的态度要求自己,做好预习工作并查阅相关资料,安排好时间,严格掌握好操作。每个实验的后面都列有数篇主要参考文献可供实验者查阅。学生根据自己查阅的资料和掌握的知识,在征得教师同意的情况下,对某些实验步骤、实验装置和条件可以作某些改进或设计。使用过的试剂或溶剂要求学生回收,以保护环境或再利用。学生所做的实验报告要求按正式发表论文的格式写出,以锻炼自己的写作能力。这对培养学生的科研能力和创新精神是有益的。

每个综合实验,设计者都付出了艰辛的劳动。在每个实验的后面都注上了他们的姓名,以便与他们讨论和研究,我们十分感谢他们在百忙之中的大力支持。本书的大部分实验内容经有关教师和学生验证,也提出过建议并做出过改进。本书的编写和出版得到学校教务处、院领导和学校出版社的大力支持,并听取了吴成泰教授、秦金贵教授等的修改意见。在此一并表示衷心的感谢。

本书由杨廷贤、张丙广、席美云、封孝华主持编写,经过多次协商修改定稿。由于内容涉及知识面较广,专业性较强,难免有错漏和不妥之处,敬请老师和同学们批评指正。

编 者

2002年3月

目 录

第一部分 综合性实验

实验一	6-硝基 1'3'3'-三甲基吡啶螺苯并吡喃的合成 和光致变色性质.....	1
实验二	对映纯(S)-(-)-和(R)-(+)-1,1'-联-2-萘酚的 制备.....	7
实验三	富勒烯乙二胺铂配合物的合成及其催化硅氢化 性能	14
实验四	苯乙烯的自由基和阴离子聚合及聚苯乙烯的 表征	22
实验五	酞菁铁(Ⅱ)的制备及光电导性能测试	30
实验六	纤维素柱填料的制备及其在超氧化物歧化酶提纯 中的应用	39
实验七	二氯化六氨合镍(Ⅱ)的制备、组成分析及物性 测定	51
实验八	卟啉化合物的合成及物理化学性质	56
实验九	中药中微量元素和有机成分的分析	63
实验十	高光亮无氰碱性锌酸盐镀锌	77
实验十一	光折变多功能化高分子材料的合成	83
实验十二	电极活性材料钴酸锂的制备及性质研究	90
实验十三	高分子量聚乳酸的制备	94
实验十四	纳米 TiO_2 、 Fe_2O_3 的制备、表征及在降解环境	

	污染物中的应用	99
实验十五	掺杂 Tb^{3+} 的 α 水杨酸锌的流变相反应合成 及发光特性	108
实验十六	DNA 在 SAM/金表面的共价固定	114
实验十七	抗光晕染料 1,2-二萘胺-5,7-二磺酸络铁的 合成	121
实验十八	毛细管电泳分离铁、钴和镍离子	129
实验十九	微波辐射合成和水解乙酰水杨酸	136

第二部分 研究性实验

实验二十	新型染料中间体 2-甲基-5-氯-1,4-对苯二胺的 合成	141
实验二十一	碱性体系中锌电极的可充性研究	147
实验二十二	电化学合成聚苯胺	153
实验二十三	核酸烷基化剂的合成及与脱氧鸟苷的相互 作用	159
实验二十四	高效毛细管电泳拆分心得安手性对映体	162
实验二十五	具有抗癌活性的金属有机化合物的合成	168
实验二十六	四氮大环配体及其镍(II)配合物的合成和 构型研究	173
实验二十七	一种穴状分子的异核铜锌配合物的合成及 其作为超氧化物歧化酶模型的性质	178

第三部分 附录

附 1	无水无氧操作	188
附 2	实验室部分仪器设备使用说明	192
	I. X-6 显微熔点测定仪	192
	II. X-4 数显双目显微熔点测定仪	195
	III. TDL-5 型低速台式大容量离心机仪器控制系统操作 ...	199

IV. 恒流泵(HL-1 型与 HL-2 型)	202
V. 自动部分收集器	203
VI. QM 系列球磨机	205
VII. KSJ 管式电阻炉	207
VIII. 旋转蒸发仪操作规程	208
IX. 常用加热线路图	209
附 3 常用溶剂及其物理、化学与生理性质	210
附 4 各实验主要仪器设备及学时一览表	214

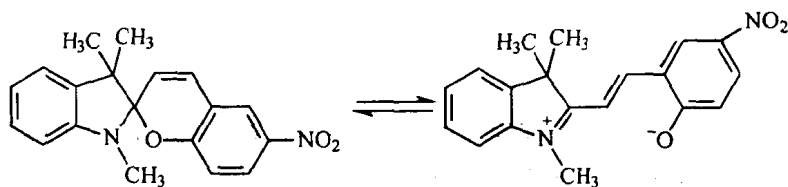
第一部分 综合性实验

实验一 6-硝基-1',3',3'-三甲基吲哚啉螺 苯并吡喃的合成和光致变色性质

一、实验意义及原理

吲哚啉螺吡喃是一种重要的有机光致变色化合物,在紫外光和可见光照射下发生可逆的异构化作用(见下式)。多年来的研究表明,它在非银材料、各相异性玻璃、非线性光电器件以及高分辨的信息存储和再现等方面具有应用价值^[1]。

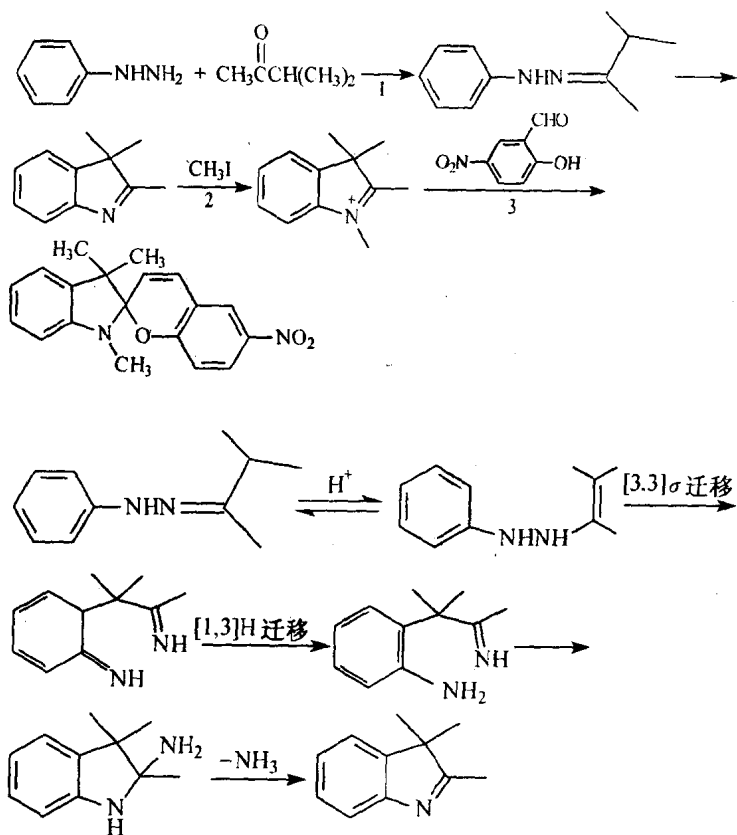
吲哚啉螺吡喃化合物可逆的异构化作用如下:



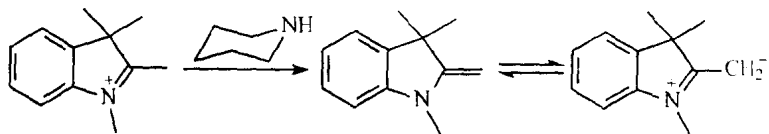
合成路线:

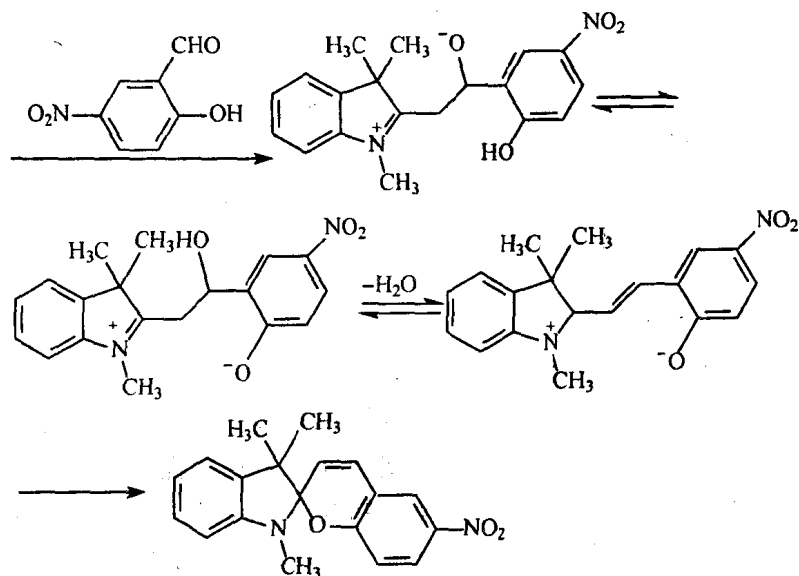
1. 酮和苯胼发生亲核加成,然后失水形成脞,再在酸作用下发生 $[3,3]\sigma$ 迁移、 $[1,3]H$ 迁移以及环化脱胺反应,其机理可参考文献^[2]。

2. 饱和碳原子上的亲核取代。



3. 反应在六氢吡啶存在的条件下进行, 这个有机碱的作用是将碘化物转变为 1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚啉:





2-亚甲基吲哚啉具有烯胺结构,是个很好的亲核试剂,它与5-硝基水杨醛的反应和一般醇醛缩合类似,再通过质子交换脱水,环化,得到目标物。

所得产物的苯溶液为无色,当用紫外光照射时,瞬间即转变为蓝色,暗处放置后蓝色很快褪去,这种着色-褪色过程可重复许多次。

二、实验目的

1. 熟悉吲哚啉光致变色化合物的合成和性质;
2. 学习基本的有机合成原理和操作技术。

三、试剂与仪器

1. 试剂

苯肼, 3-甲基-2-丁酮, 冰醋酸, 浓硫酸, 无水硫酸镁, 碘甲烷, 六氢吡啶, 水杨醛, 发烟硝酸, 氢氧化钠, 乙醚, 无水乙醇, 苯, 盐酸。

2. 仪器

三口烧瓶(100mL), 恒压滴液漏斗(25mL), 圆底烧瓶(25mL、

50mL 各 2 个),分液漏斗(100mL),量筒(10mL、50mL),2mL 注射器,烧杯(200mL、50mL 各 2 个),锥形瓶(50mL 3 个),蒸馏装置(回流冷凝管、直形冷凝管、油泵、克氏蒸馏头、蒸馏头、双股尾接管、尾接管),加热装置(变压器、控温仪、电热圈、水浴),抽滤装置(抽滤瓶、布氏漏斗、水泵),冰浴,电磁搅拌器,台秤,砂芯漏斗(4cm),试管(5mL),熔点仪,紫外灯。

四、实验步骤

1. 2,3,3-三甲基-3H-吡啶的制备^[3]

将 5.4g (5mL, 0.05mol) 苯肼^① 和 4.6g (5.7mL, 0.053mol) 3-甲基-2-丁酮加入到 50mL 的圆底烧瓶中,在磁力搅拌作用下,再加入 12mL 无水乙醇,使两种有机物互溶,得到均一的浅黄色溶液。在恒压滴液漏斗中加入 4.8mL 浓硫酸,再在滴液漏斗上加装回流冷凝管,在搅拌条件下,慢慢地将浓硫酸滴入混合溶液,局部有白色混浊出现,液体的粘度增加,逐渐变得无法搅拌,继续滴加,放出大量的热,乙醇沸腾,并且有局部变黑,但粘度下降,溶液渐渐变成深红色(过程中可适当地补加一些乙醇),然后用水浴加热至 90℃,回流反应 2.5h。蒸出溶液中的乙醇,冷却后蒸馏液用 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 9~10,分离水相和有机相,然后用 20mL 乙醚萃取,并将萃取液与有机相合并,用无水硫酸镁干燥,常压蒸馏回收乙醚,再减压蒸馏收集 102~105℃/4mmHg 的馏分,得淡黄色的液体约 4.7g^②。

2. 5-硝基水杨醛

在 100mL 三口烧瓶中,装上搅拌器,加入 4mL (4.6g, 0.038mol) 水杨醛和 20g 冰醋酸,搅拌使水杨醛溶解,此时溶液为浅红色。冰浴下缓慢滴加 5.6mL 发烟硝酸并保持反应液温度在 0~5℃(温度稍高有棕黄色气体逸出),约 1~2h 加完(加入约 2/3 时,有浅黄色固体析出)。加完后用水浴加热至 40℃,固体完全溶解,溶液为暗红色,快速倒入 40mL 冰水中,析出浅黄色固体,过

滤。所得固体在加热条件下溶解在 3mol/L NaOH 水溶液(约 120mL)中,冷却,放入冰箱中过夜,用砂芯漏斗过滤,所得固体溶解在水中,然后用盐酸调节 pH 值至 2,析出浅黄色固体,过滤,干燥得固体约 3g,熔点为 128~130℃。

3. N-甲基碘化物制备

取上述制得的 2,3,3-三甲基-3H-吡啶 3.2g(0.02mol)与 4.5g (0.03mol)碘甲烷及 10mL 无水乙醇加入到 25mL 圆底烧瓶中,装上回流管,在水浴上回流 30min^③,冷却后滤出固体粗产品,用无水乙醇洗涤,干燥,得近于无色的结晶 3.6g,熔点为 242~245℃。为获得纯品,可用无水乙醇重结晶一次(每克粗产品约需 25mL 无水乙醇),纯品熔点为 250~251℃。

4. 6-硝基-1',3',3'-三甲基吡啶螺苯并吡喃的合成

在 50mL 锥形瓶中加入 1.5g(0.005mol)N-甲基碘化物和 0.84g(0.005mol)5-硝基水杨醛,使之溶于 25mL 无水乙醇中,在溶剂回流温度下由冷凝器上口用滴管加入 0.6mL 六氢吡啶。反应液很快由棕红色变为紫色,15min 左右便会有结晶析出。继续反应 1h,稍冷后,滤出结晶,用乙醇洗涤,干燥,得黄色晶体约 1.3g(产率 80%),熔点为 178~180℃。

5. 光致变色性质试验

用试管取少许制得的螺苯并吡喃,溶于约 2mL 无水苯中,用紫外光(光源可用紫外灯或其它汞灯)照射数分钟,即可见原来的无色溶液变为深蓝色。置于暗处,蓝色很快褪去。用紫外光再照射,又变为蓝色,如此可重复多次^④。

注释

① a)苯肼密度约为 1.1g/mL,暴露在空气中易变质,应密封避光保存,若已氧化为棕黑色,使用前应重新蒸馏;b)3-甲基-2-丁酮加入到苯肼时,有放热现象,故需慢慢加入。

② a)两个同学实验的产物合并后进行减压蒸馏;b)2,3,3-三

甲基-3H-吡啶久置于空气中会变为棕红色,需蜡封冷藏。

③ 若将反应时间增加到 1.5h,产率可提高到 80% 以上。

④ 也可测定溶液的吸收光谱,并将光照前后所得谱图加以比较分析。

思考题

1. 实验中所用浓硫酸的作用是什么?
2. 最后一步合成,除得到目标物外,溶液中可能存在的副产物有哪些?
3. 从结构上解释目标物在光照条件下及暗处的颜色。
4. 解释目标物在乙醇中比在苯中颜色深的原因。

参考文献

[1] R Guglielmetti. in Photochromism, Molecules and Systems ed. H Durr & H Bouas-Laurent, Amsterdam, Elsevier, 1990 (8): 314~466

[2] J March. Advanced Organic Chemistry. Kingsport Press Inc. 2nd Ed. 1997. 1055

[3] 何炜,周金渭,隋强等. 两种新型阳离子吡啶螺吡喃的合成、表征和光致变色性质的研究. 感光科学与光化学. 1999(17):246

建议时间安排

第一天:制备 2,3,3-三甲基-3H-吡啶至无水硫酸镁干燥。

第二天:制备 5-硝基水杨醛至放入冰箱中过夜。

第三天:减压蒸馏收集 2,3,3-三甲基-3H-吡啶,制备 N-甲基碘化物及 5-硝基水杨醛后处理。

第四天:合成 6-硝基-1',3',3'-三甲基吡啶螺苯并吡喃,进行光致变色性质试验。

(有机化学研究所:刘盛华,吴成泰)

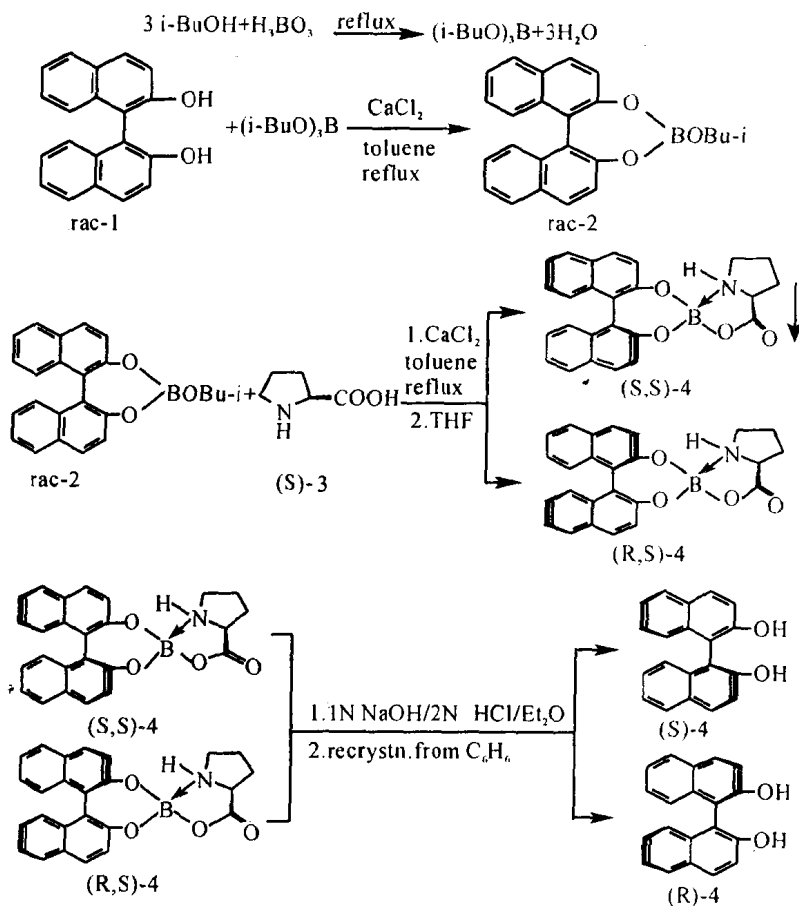
实验二 对映纯(S)-(-)-和(R)-(+)-1, 1'-联-2-萘酚的制备

一、实验意义及原理

手性化合物对生命科学、材料科学、信息科学等的发展有非常重要的意义。手性合成即不对称合成,是获取光活性化合物的重要手段,也是当代化学发展的前沿领域之一。对映纯(S)-(-)-和(R)-(+)-1,1'-联-2-萘酚(1,1'-bi-2-naphthol or 2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl)是在不对称合成(羰基化物不对称还原,烯烃不对称氢化,不对称烯反应,不对称 Diels-Alder 反应,不对称 aza Diels-Alder 反应,不对称 Michael 加成,不对称氢甲酰化,不对称烷基化,不对称氧化,不对称环氧化,不对称 Aldol 反应等)中广泛使用的手性配体和手性辅助剂。由于 1,1'-联-2-萘酚具有阶次最低的 C_2 对称轴,两个萘环平面可以在一定范围内绕轴旋转,并且具有很高的化学稳定性和热稳定性等,故在众多不对称反应中都能显示出很高的手性诱导。就光活性(S)-(-)-和(R)-(+)-1, 1'-联-2-萘酚的制备而论,外消旋体拆分法^[1]最具实际意义。其中,环磷酸酯法^[2]应用较广,但这种方法制备周期长,环磷酸酯的生成以及从非对映的环磷酸盐中释放出 1,1'-联-2-萘酚对映体需要无水条件并需使用昂贵的氢化铝锂。近年新开发的制备方法有选择包合法^[3]和环硼酸酯法^[4]。现有的包合法中大多需使用昂贵的手性试剂或生物碱(辛可尼啉或辛可宁)为基本手性材料,故

制备成本较高。本实验选用环硼酸酯法。这种方法具有操作简单、原料易得、制备周期短、成本低廉、光学纯度和化学收率高等特点。

制备原理可表示如下：



二、实验目的

1. 了解硼酸酯、具有 B-O 的三配位硼化合物和具有 N→B 键的四配位硼化合物的制备方法与性质。

2. 加强对有机立体化学基本概念(手性,轴手性,非手性,光活性,光活化,消旋化,构型,对映体,非对映体,外消旋体,拆分,光学纯度,对映体过量等)的理解,掌握多用途手性配体对映纯(S)-(-)-和(R)-(+)-1,1'-联-2-萘酚的一种制备方法。

3. 进一步熟悉萃取、干燥、抽滤、分馏、油水分离等有机合成基本操作,了解 B-O-C 键, N→B 键的特征吸收,旋光度的测定,光学纯度的判定及光学纯化方法。

三、试剂与仪器

1. 试剂

硼酸,正丁醇(或异丁醇、仲丁醇),(S)-脯氨酸,外消旋 1,1'-联-2-萘酚,苯,甲苯,四氢呋喃,乙醚,石油醚(60~90℃), $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$,金属钠,无水硫酸钠,无水氯化钙,pH 试纸。

2. 仪器

WZZ-1S 旋光仪 1 台,熔点测定仪 1 台,天平 1 台,水泵、油泵各 1 套,电磁搅拌器 1 台(含转子),加热油浴锅(配备变压器)或电热套(可配用电磁搅拌)1 套,5mL 注射器 1 套,100mL 恒压滴液漏斗($19^\# \times 2$)1 支,25cm 韦氏柱 1 支($19^\#$),油水分离器 1 支($19^\# \times 2$),100mL 两口瓶($19^\# \times 2$)1 支,100mL 抽滤瓶 1 支,40mm 布氏漏斗(或与抽滤瓶配套的 40mm $19^\#$ 磨口的砂芯漏斗)1 支,100mL、50mL 和 25mL 圆底瓶($19^\#$)各 2 支,蒸馏头($19^\# \times 2$)1 支,具塞油鼓泡器($19^\#$)1 支,回流冷凝管和直型冷凝管($19^\# \times 2$)各 1 支,尾接管($19^\# \times 2$)1 支,200℃ 磨口温度计 1 支($14^\#$),弯管塞($19^\#$)1 支,磨口塞($19^\#$)3 支,100mL 分液漏斗 1 支,50mL 量筒 1 支,干燥管 1 支,脱脂棉或玻璃毛(布)适量。

四、实验步骤

1. 硼酸三丁酯的制备^①