

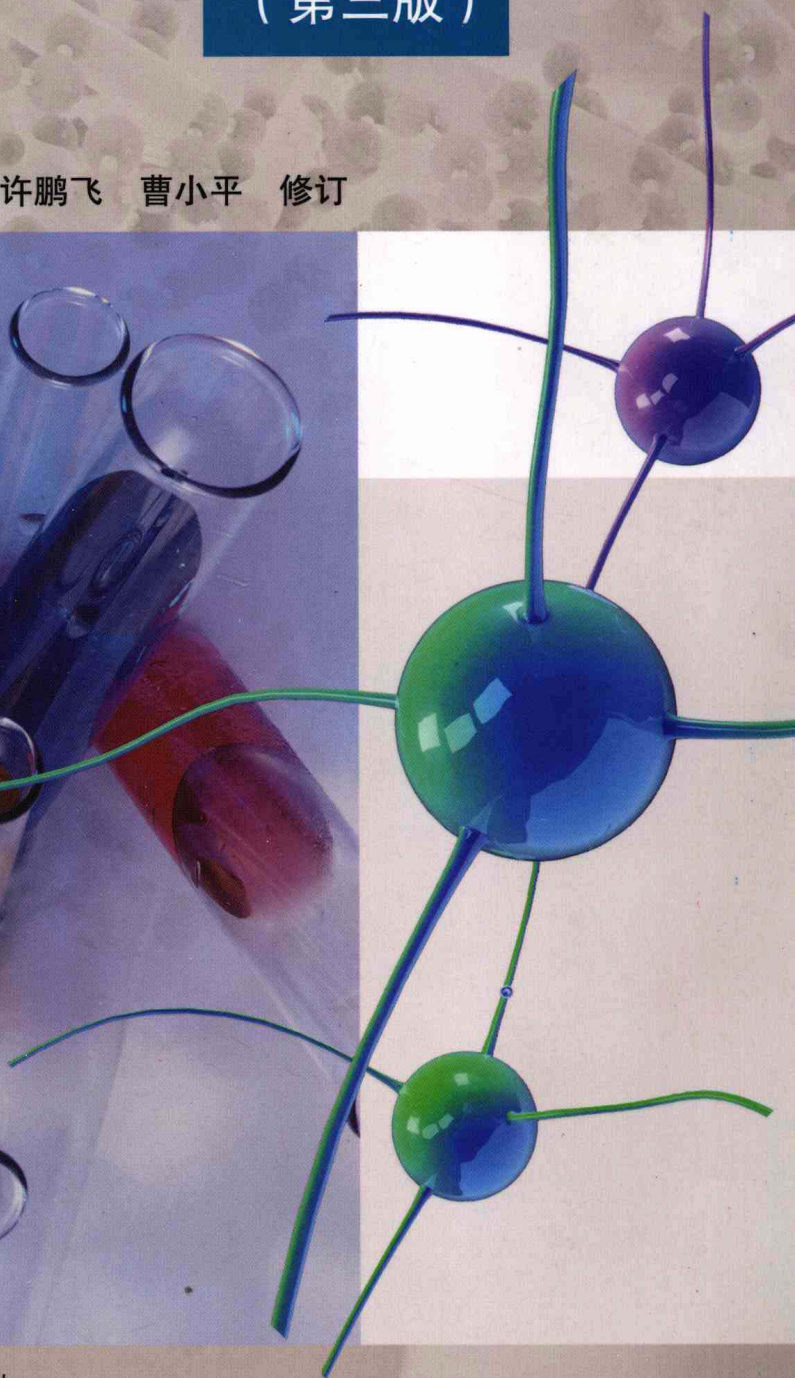
高等学校教材

有机化学实验

(第三版)

兰州大学 编

王清廉 李瀛 高坤 许鹏飞 曹小平 修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

有机化学实验

Youji Huaxue Shiyān

(第三版)

兰州大学 编

王清廉 李 瀛 高 坤 许鹏飞 曹小平 修订



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本教材是在《有机化学实验》(第二版)的基础上进行修订的。全书分为有机化学实验的一般知识、有机化学实验基本操作、有机化合物的制备与反应、有机化合物的鉴定和附录五个部分。

本次修订将过去的常量制备改为以小量和半微量为主,兼顾微量制备,并对微量物质的分离提纯技术给予了特别的关注,以体现“绿色化学”的时代特色。一般知识、基本操作部分叙述更为翔实,增补了必要的数据、图表和插图,新增了化学试剂的取用和转移、无水无氧装置和操作技术与高效液相色谱等。制备实验由原来的75个增加到96个,并增补了“微波辐射合成”等新的合成方法。波谱一章新增加了质谱、碳谱、二维核磁和X射线单晶结构分析在有机化学中的应用等内容,谱图也进行了更新,使教材更具时代感和适用性。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校化学专业、应用化学专业及相关专业本科生和研究生的实验教材,也可供从事有机化学和相关专业研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/兰州大学编.—3版.—北京:高等教育出版社,2010.6

ISBN 978-7-04-029181-0

I. ①有… II. ①兰… III. ①有机化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第060621号

策划编辑	殷 英	责任编辑	赵 熙	封面设计	于 涛
责任绘图	尹 莉	版式设计	王艳红	责任校对	王 超
责任印制	陈伟光				

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京市鑫霸印务有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 29.75
字 数 730 000

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1978年8月第1版

2010年6月第3版

印 次 2010年8月第2次印刷

定 价 38.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29181-00

第三版前言

由兰州大学王清廉、沈凤嘉修订的《有机化学实验》再版以来,与第一版一样,继续被读者广泛采用和受到好评。该书第二版从1994到2009年,已先后28次印刷,发行数量超过30万册。此期间有机化学实验的教学内容已经发生了较大变化,现代波谱手段在有机化学领域中更加广泛地应用,教学仪器、设备不断更新和完善,半微量、微量实验已成为国内外化学教育及研究领域关注的热点,创新型人才的培养受到普遍重视。为适应科学技术发展和实验教学改革的趋势,我们广泛参阅了近年来国内外出版的有机化学实验教材,通过教学实践,对《有机化学实验》(第二版)一书进行了修订和增补。修订后的教材保持了原书的体系和特色,具体内容做了修订、增补和调整,使之更具时代感和适用性。

半微量和微量实验的研究和推广正在受到普遍的关注,成为未来实验教学的发展趋势。它有利于减少环境污染,体现了“绿色化学”的时代特色。试剂用量少,降低了教学成本,安全省时,能更好地体现当代实验技术的水平,但难度也随之提高,对实验教学的指导和学生的实验技能都提出了更高的要求。考虑到本教材的读者和使用院校的现状,教材中安排的大多数制备实验由常量变为以小量和半微量为主,即固体和液体产物分别保持在1g和5g左右。我们认为,常规的操作训练仍然是基本和必须掌握的,实验的有效性对树立学生的学习信心也是至关重要的。教材中专门安排“微量制备”一节并在相关部分加入或并列了微量制备,以适应不同院校的需要。在基本操作部分对微量固体和液体的分离提纯技术,如重结晶、蒸馏、萃取、升华、柱色谱、蒸发等都做了较为详细的叙述,以适应实验教学改革的的发展趋势。

教材中第一部分增加了“化学试剂的取用和转移”,并对“实验室的安全,事故的预防、处理与急救”、“有机化学实验常用仪器、设备和应用范围”和“手册的查阅和有机化学文献简介”等有关内容做了修订。

第二部分“有机化学实验基本操作”比第二版更为翔实,更新了有关内容并增补了新的技能,增加和更新了必要的数字、图表和插图,测试仪器也以介绍当前流行、常用的为主。鉴于色谱技术已成为分离鉴定有机化合物的主要手段,书中除对传统的薄层色谱、柱色谱、纸色谱和气相色谱作了修订外,还较详细地介绍了高效液相色谱。增补了“无水无氧操作技术”及微量物质的提纯技术等有关内容。相关训练的思考题的数量也比过去有所增加,旨在提高学生解决实际问题的能力。波谱技术部分增加了质谱、碳谱、二维核磁共振及相关技术,以及X射线单晶结构分析在有机化学中的应用等内容,力求使本书不仅成为一本教科书,而且成为一本从事有机化学研究工作者手头的工具书和参考书。

第三部分“有机化合物的制备与反应”在保持原来体系安排的基础上进行了增补和调整,增加了一些新实验。实验数量由原来的75个增加到96个,以适应不同院校的需要,也可为研究生的实验训练提供选做内容。书中删去了一些开设较少的实验,如乙醚、乙醇的生物合成,1-甲基叔戊醇的制备与脱水等。新增加的实验大多数是近年来国内外教材普遍采用的,有典型性、实用

性和趣味性的化合物,如甲基叔丁基醚、樟脑的还原,鲁米诺、乙酸葡萄糖酯、辣椒红素的提取等。教材中删去了原来耗时和难度较大的动力学测定,改为更为简单易行的 S_N1 和 S_N2 活性比较和速率控制与平衡控制实验。教材在聚合反应中增加了加成聚合的各种实验方法,以适应化学学科融入大学科的发展趋势。书中对波谱技术一章重新进行了修订,谱图数量由原来的 70 多张增加到 100 多张,并用新的分辨率更高的图谱代替了原来的图谱,以提高学生利用图谱鉴别化合物的能力。鉴于微波辐射制备已成为新的合成方法,书中增加了微波辐射合成一节及相关的实验内容。我们对新增加的实验均进行了认真的复核。

第四部分“有机化合物的鉴定”新增加了芳烃类、羧酸衍生物和氨基酸及蛋白质的鉴定,附录部分也修订了有关内容。

本书由王清廉、李瀛、高坤、许鹏飞和曹小平共同修订,王清廉负责全书的统稿。高等教育出版社的编辑同志对本书的出版付出了大量的心血和帮助;第二版的作者沈凤嘉教授对本书的再版给与了热情的鼓励和支持;二维核磁共振及相关技术和 X 射线单晶结构分析在有机化学中的应用简介分别由杨立和王欣教授撰稿;本版承蒙吉林大学刘在群教授认真仔细审阅,指出了疏漏之处,提出了宝贵的意见和建议,对此一并表示衷心的感谢。

本书参考了兄弟院校和国外教材的一些内容,谨表谢意。由于作者水平有限,疏漏欠妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者 于兰州
2009 年 12 月

第二版前言

由兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室编写的《有机化学实验》一书出版以来,一直被各校广泛采用并受到普遍好评。该书于1987年获国家教委优秀教材一等奖,发行量已超过25万册。鉴于近年来新反应,新技术和新合成方法的不断涌现,以及现代分析手段在有机化学领域中的广泛应用,有机化学实验教学内容已经发生了较大变化,教学仪器及设备也在不断更新与完善。根据近年来教学改革的使用该教材的学校所反映出的意见和要求,参考近期国内外出版的同类教材,我们对原书进行了修订。修订后的教材基本保持了原书的体系与特色,内容则做了较大的变动与补充,并对原书一些欠准确之处进行了纠正。

本书第一至三部分的内容在原书的基础上选择了理论和实际上必需的有机化学基本知识和基本操作。理论叙述尽量简明实用,偏重实验方法的讨论,对操作步骤均给予详尽说明,指出学生易出现的错误和问题,希望使学生的基本操作训练能够切实得到加强,并强调了安全操作在实验室工作中的重要性。考虑到目前大多数学校教学安排的实际情况,基本操作训练的大部分内容分别安排在相应的章节中,以使学生对操作原理和操作要点做深入了解并获得较深的印象,避免了本书第一版编排上的前后脱节,并作为有机化学实验最初阶段训练的主要内容。

第四部分是合成与制备实验。与原书相比,制备实验的数目由46个增加至75个。合成实验的编选原则,首先是考虑到重要的、有代表性的、典型的有机反应与类型,并兼顾到有机化学出现的新理论、新反应和新技术,其次考虑到安全和减少环境污染,以及药品与试剂是否易得,时间安排是否恰当,是否有利于加强学生的基本操作训练及科学方法的培养等诸方面,同时考虑到实验的趣味性与实用性。本书保留了原书经实践证明是行之有效的大多数实验,并对近年来在教学实践中采用的新实验及改进的合成方法与技术给予了特别关注。编选的实验数量较大,是为了适应不同培养目标(教学和科学研究人才培养基地、化学专业和应化专业等)的特殊要求。

合成与制备实验由三部分组成。第一部分是基本的化学转化,包括了一些典型的反应类型与化合物类型,以传统的训练内容为主。目的是使学生掌握与熟悉基本的操作技术和典型的制备方法。同一制备实验,有些安排了两种不同的实验方法,有利于学生进行对比,并提高他们的兴趣。

基本化学转化之后安排了几组多步骤合成实验,如磺胺药、局部麻醉剂苯佐卡因及苯偶姻的辅酶合成与转化等,使学生在掌握了最基本的操作技术和完成一定数量的典型制备之后,向着合成较复杂的分子方面跨进一步。

考虑到学科发展的趋势,制备与合成的第三部分选编了一些难度较大的新的合成方法与实验技术。如Wittig反应、烯胺在合成中的应用、光化学反应、相转移反应、催化氢化、旋光拆分,有机活性中间体及反应动力学的测定等。这部分内容可根据实际情况加以选用,也可穿插在有关部分。

文献实验在本部分最后一节提出,并列出了一些可供选择的例子。

根据实验独立设课的原则,对各类化合物及典型反应的制备方法均进行了适当的讨论,力求使本书成为实验教科书而不是单纯地作为实验教材。考虑目前国内化学实验教学的实际状况,实验步骤的叙述和注释较为详细,这对保证实验的有效结果和教学质量是必要的。

作为一门基础课实验,基本操作的训练与合成实验仍然以常量为主。为了节约药品和时间,提高对实验操作的要求,本书缩小了大多数实验的制备规模。固体产物一般保持 2 g 左右,液体产物 5~10 mL,并选用了个别半微量实验。考虑到目前试剂价格的不断上涨,除多步骤合成外,本书收集的合成实验能成龙配套,即前面实验的产物作为后面实验的原料,总共可组合 21 套(见附录 VI)。教师在组织实验内容时可单独安排,也可采用多步骤合成加以实施。

由于波谱技术已成为鉴定有机化合物的主要手段,本书对典型的化合物大多附有 NMR 和 IR 谱图,谱图数量由原书不到 10 个增加到 70 多个,希望能结合制备实验给学生提供更多的训练机会,提高他们解析谱图和通过波谱鉴定有机化合物的能力。

尽管仪器分析已成为鉴别有机化合物最重要的手段,但化学分析作为一种简单易行的方法是不可缺少的,并且是仪器分析无法完全代替的。本书的第五部分较系统地介绍了有机化合物的定性鉴定,增加了系统鉴定方面的内容,并对部分官能团的定性分析内容做了修改。

本书所列实验内容均进行过认真的复核,制备实验的产率是中等程度的学生所能达到的。

本书由王清廉、沈凤嘉修订,具体分工如下:王清廉编写第一至三部分基本操作训练实验内容,第四部分、第五部分和附录。沈凤嘉编写了第一至三部分除基本操作训练实验外的内容,本书的仪器装置图由吴海涛同志绘制。

兰州大学化学系有机化学教研室的蒋继宗、焦天权、蔡关兴、顾尚香、李瀛、曹小平、高坤、张炜、虞亚川、涂思龙等及编者参加了本书实验的复核工作,为本书的编写付出了辛勤的劳动。我们也感谢使用过本书第一版的历届学生,他们的实践和建议使本书得以不断完善。

南开大学、南京大学、四川大学、西北大学、郑州大学等院校的代表参加了本书的审稿,南开大学唐士雄教授担任主审,他们为本书的修订与完善提出了许多宝贵的建议。兰州大学张自义教授以及高等教育出版社对本书的编写给予了热情的指导和鼓励。在此,一并向他们表示衷心的感谢。

本书参考了兄弟院校某些实验内容,谨表谢意。

限于编者水平,本书疏漏和谬误之处在所难免,恳望读者不吝赐教。

编者
一九九二年十月

第一版编者的话

本书是根据一九七七年十月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学实验》教材编写大纲编写的。供综合大学化学系有机化学基础课实验使用,也可供高等师范院校及其他院校有关专业参考选用。主要包括四个方面:有机化学实验的一般知识、基本操作、合成实验和性质试验。

为了使学生牢固地掌握有机化学基本操作技术,一部分重要的基本操作单独安排了实验。

大部分操作结合合成实验进行。各校在根据具体情况选择合成实验时,应考虑使学生在必须掌握的基本操作方面有多次练习的机会,同时兼顾反应类型。

由于近年来色谱技术(柱色谱、薄层色谱、气相色谱)和波谱技术(紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱)等在有机化学实验中的广泛应用,因此本书中列入了这两个方面的内容,并在部分实验中增加了光谱解析的思考题。这两部分内容在安排实验时可根据实际情况参考选用。

为了培养学生独立工作能力,本书安排了文献实验。所谓文献实验就是学生在接到题目后,在教师指导下找寻资料,选择合成方法或步骤,进行实验操作,写出工作报告的实验。具体文献实验的题目由各校自己确定。

本书还简单介绍了一些有机化学方面的手册、字典、实验参考书、文献、文摘及其查阅方法,并在最后附有元素原子量、常用酸碱密度、百分组成等附表及常用有机溶剂的纯化方法,以供学生学习和查阅参考。

在本书编写过程中得到了各兄弟院校的鼓励和支持,特别是北京大学、南开大学、南京大学、吉林大学、中山大学、四川大学、北京师范大学等校的同志们向我们提供了他们的工作经验和实验步骤,对此我们衷心地表示感谢。

参加本书编写工作的有兰州大学沈凤嘉、蒋继宗、王清廉和复旦大学吴世晖、谷珉珉、黄乃聚、姚子鹏、张生勇等同志,刘子馨、何慧珠同志参加了本书的绘图工作。

本书初稿于一九七八年五月二十九日至六月六日在苏州召开的《有机化学实验》审稿会上进行了讨论。与会代表对本书提出了许多宝贵的修改意见。全书最后由沈凤嘉、吴世晖等同志整理定稿。

由于时间仓促和我们的水平有限,错误及不妥之处定然不少,请读者批评指正。

兰州大学
化学系有机化学教研室
复旦大学

一九七八年六月

目 录

第一部分 有机化学实验的一般

知识 1

1.1 实验须知	1
1.2 实验室的安全,事故的预防、处理与急救	2
1.2.1 着火	2
1.2.2 爆炸	3
1.2.3 中毒	4
1.2.4 灼伤	5
1.2.5 割伤	6
1.2.6 实验室常用急救药品	6
1.3 实验预习、记录和实验报告	6
1.3.1 实验预习	6
1.3.2 实验记录	7
1.3.3 实验报告	7
1.4 实验产率的计算	10
1.5 有机化学实验常用仪器、设备和应用范围	11
1.5.1 玻璃仪器	11
1.5.2 金属用具	15
1.5.3 常用电器与设备	16
1.5.4 其他仪器设备	17
1.6 有机实验常用装置	23
1.6.1 回流装置	23
1.6.2 蒸馏装置	23
1.6.3 气体吸收装置	24
1.6.4 搅拌装置	25
1.6.5 微量反应装置	28
1.6.6 仪器装置方法	28
1.7 仪器的清洗、干燥和塞子的配置	29
1.7.1 仪器的清洗	29
1.7.2 仪器的干燥	29

1.7.3 塞子的配置与钻孔	30
----------------------	----

1.8 化学试剂的取用和转移

1.8.1 化学试剂的规格	31
1.8.2 化学试剂的称量	31
1.8.3 液体试剂的量取	31
1.8.4 微量液体试剂的计量和转移	32

1.9 手册的查阅和有机化学文献简介

1.9.1 常用工具书	34
1.9.2 常用期刊文献	37
1.9.3 化学文摘	38
1.9.4 网络资源	39

第二部分 有机化学实验基本

操作

2.1 简单玻璃工操作	41
2.1.1 玻璃管的洁净和切割	41
2.1.2 拉玻璃管	42
2.1.3 拉制熔点管、沸点管、点样管及玻璃沸石	42
2.1.4 玻璃钉的制备	43
2.1.5 玻璃管(棒)的弯曲	43
2.2 加热和冷却	45
2.2.1 加热	45
2.2.2 冷却	47
2.3 干燥和干燥剂	47
2.3.1 基本原理	48
2.3.2 液体有机化合物的干燥	48
2.3.3 固体有机化合物的干燥	52
2.3.4 气体的干燥	53
2.4 有机化合物物理常数测定	54
2.4.1 熔点测定及温度计校正	54
2.4.2 沸点及其测定	62
2.4.3 液体化合物折射率的测定	63

2.4.4	相对密度及其测定	67	3.4	醇的制备 Grignard 反应	215
2.4.5	旋光度及其测定	67	实验八	2-甲基-2-己醇	217
2.5	固体有机化合物的分离与提纯	70	实验九	三苯甲醇	219
2.5.1	重结晶	70	实验十	二苯甲醇	222
2.5.2	升华	81	实验十一	樟脑的还原	224
2.6	液体有机化合物的分离和提纯	84	实验十二	9-苻醇	226
2.6.1	常压蒸馏	84	3.5	醚的制备 Williamson 反应	228
2.6.2	分馏	89	实验十三	正丁醚	230
2.6.3	减压蒸馏	95	实验十四	苯乙醚	231
2.6.4	水蒸气蒸馏	102	实验十五	甲基叔丁基醚	233
2.7	萃取	106	3.6	脂肪族醛和酮的制备	234
2.8	色谱分离技术	114	实验十六	环己酮	235
2.8.1	薄层色谱	115	实验十七	环戊酮	238
2.8.2	柱色谱	126	3.7	羧酸的制备	239
2.8.3	纸色谱	135	实验十八	己二酸	240
2.8.4	气相色谱	138	实验十九	对硝基苯甲酸	242
2.8.5	高效液相色谱	145	实验二十	烟酸	244
2.9	鉴别结构的波谱方法	154	3.8	羧酸酯的制备 酯化反应	245
2.9.1	红外光谱	154	实验二十一	乙酸乙酯	247
2.9.2	核磁共振谱	161	实验二十二	乙酸异戊酯	249
2.9.3	二维核磁共振及相关技术	172	实验二十三	苯甲酸乙酯	251
2.9.4	紫外与可见光谱	176	实验二十四	乙酰水杨酸	253
2.9.5	质谱	183	实验二十五	邻苯二甲酸二丁酯	256
2.9.6	X 射线单晶结构分析在有机化学 中的应用简介	192	实验二十六	五乙酸葡萄糖酯	258
2.10	无水无氧操作技术	194	3.9	Friedel - Crafts 反应	260
第三部分 有机化合物的制备与 反应			实验二十七	苯乙酮	261
3.1	烯烃的制备	198	实验二十八	二苯酮	263
实验一	环己烯	199	实验二十九	乙酰二茂铁	265
3.2	卤代烃的制备	201	实验三十	2-叔丁基对苯二酚	268
实验二	溴乙烷	204	3.10	芳香族硝基化合物	270
实验三	正溴丁烷	206	实验三十一	硝基苯	270
实验四	叔丁基氯	208	实验三十二	邻硝基苯酚和对硝基 苯酚	272
实验五	1,2-二溴乙烷	209	实验三十三	2-硝基-1,3-苯二酚	274
实验六	溴苯	211	实验三十四	3-硝基邻苯二甲酸	275
3.3	卤代烃 S _N 1/S _N 2 反应活性的比较	213	实验三十五	对硝基溴苯	277
实验七	卤代烃 S _N 1/S _N 2 的反应活性	214	3.11	芳香族硝基化合物的还原	278
			实验三十六	苯胺	279

实验三十七 间硝基苯胺	281	3.20 Hofmann 和 Beckmann 重排	324
实验三十八 偶氮苯	283	实验五十九 邻氨基苯甲酸	326
3.12 羟醛缩合 Claisen-Schmidt 反应	284	实验六十 ϵ -己内酰胺	327
实验三十九 2-乙基-2-己烯醛	285	3.21 多步骤有机合成	329
实验四十 苯亚甲基丙酮(4-苯基-3-丁烯-2-酮)和二苯亚甲基丙酮(1,5-二苯-1,4-戊二烯-3-酮)	286	[系列一] 磺胺药物	330
实验四十一 苯亚甲基苯乙酮	287	实验六十一 乙酰苯胺	331
实验四十二 反式对甲氧基苯亚甲基苯乙酮	289	实验六十二 对氨基苯磺酰胺	333
3.13 乙酰乙酸乙酯的制备、性质及在合成中的应用	290	[系列二] 局部麻醉剂	336
实验四十三 乙酰乙酸乙酯	291	实验六十三 对氨基苯甲酸	337
实验四十四 4-苯基-2-丁酮	295	实验六十四 对氨基苯甲酸乙酯	339
实验四十五 2-庚酮	296	[系列三] 安息香缩合及安息香的转化	340
3.14 重氮盐及其反应	297	实验六十五 安息香的辅酶合成	343
实验四十六 对氯甲苯(或邻氯甲苯)	298	实验六十六 二苯乙二酮	344
实验四十七 间硝基苯酚	301	实验六十七 二苯乙醇酸	346
3.15 染料与偶氮化合物	302	实验六十八 5,5-二苯基乙内酰脲	348
实验四十八 甲基橙	303	3.22 光化学反应	349
实验四十九 甲基红	305	实验六十九 偶氮苯的光化异构化	350
3.16 Perkin 反应	305	实验七十 苯频哪醇和苯频哪酮	351
实验五十 肉桂酸	306	实验七十一 鲁米诺与化学发光	353
实验五十一 香豆素-3-羧酸	308	3.23 Wittig 反应	355
3.17 Cannizzaro 反应	310	实验七十二 反-1,2-二苯乙烯	356
实验五十二 苯甲醇和苯甲酸	311	3.24 烯胺在合成中的应用	359
实验五十三 呋喃甲醇与呋喃甲酸	314	实验七十三 2-乙酰基环己酮	360
3.18 Skraup 反应	317	3.25 卡宾的反应和相转移催化剂	362
实验五十四 喹啉	317	实验七十四 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	364
实验五十五 8-羟基喹啉	318	实验七十五 扁桃酸	365
3.19 Diels-Alder 反应	319	3.26 苯炔的制备和反应	367
实验五十六 内型双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二羧酸酐	321	实验七十六 三蝶烯	368
实验五十七 [3,6]-亚甲基-4-环己烯-1,2-对苯二醌	322	3.27 催化氢化	369
实验五十八 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐	324	实验七十七 氢化肉桂酸	370
		3.28 外消旋化合物的拆分	372
		实验七十八 外消旋苦杏仁酸的拆分	373
		实验七十九 α -苯乙胺制备 Leuchart 反应	375
		实验八十 外消旋 α -苯乙胺的拆分	377

3.29 动力学与热力学控制	378	4.2 元素定性分析	413
实验八十一 环己酮、呋喃甲醛与氨基脲的 竞争反应	379	4.2.1 钠熔法	413
3.30 烯烃与溴亲电加成反应的立体 化学	382	4.2.2 元素的鉴定	413
实验八十二 溴对反式肉桂酸加成的立体 化学	383	4.3 溶解度试验	415
3.31 天然产物的提取	384	4.4 官能团的鉴定和衍生物的制备	418
实验八十三 从茶叶中提取咖啡因	384	4.4.1 烷、烯、炔的鉴定	418
实验八十四 菠菜色素的提取和分离	387	4.4.2 芳香烃的鉴定	420
实验八十五 从烟叶中提取烟碱	390	4.4.3 卤代烃的鉴定	420
实验八十六 从红辣椒中提取红色素	391	4.4.4 醇的鉴定	420
实验八十七 黄连素的提取	393	4.4.5 酚的鉴定	422
3.32 植物生长调节剂	394	4.4.6 醛和酮的鉴定	423
实验八十八 2,4-二氯苯氧乙酸	395	4.4.7 胺的鉴定	427
3.33 聚合反应	396	4.4.8 羧酸的鉴定	430
实验八十九 聚苯乙烯	397	4.4.9 羧酸衍生物的鉴定	431
实验九十 聚己内酰胺	399	4.4.10 糖的鉴定	433
3.34 微波辐射合成实验	401	4.4.11 氨基酸及蛋白质的鉴定	436
实验九十一 9,10-二氢蒽-9,10- α , β -马来酸酐	403	4.5 近代光谱分析法	437
实验九十二 对氨基苯磺酸	403	附录	442
实验九十三 苯甲酸甲酯	405	I. 常用元素相对原子质量表(附表 1)	442
3.35 微型有机制备实验	406	II. 常用酸碱溶液相对密度及组成表 (附表 2—附表 13)	442
实验九十四 间二硝基苯	406	III. 常用有机溶剂沸点、相对密度表 (附表 14)	448
实验九十五 马尿酸	407	IV. 水的蒸气压力表(0~100 °C) (附表 15)	448
实验九十六 对溴乙酰苯胺	408	V. 压力换算表(附表 16)	449
3.36 文献实验	409	VI. 常用有机溶剂的纯化	449
第四部分 有机化合物的鉴定	411	VII. 有机化学文献和手册中常见的英文 缩写	455
4.1 未知物鉴定的一般步骤和初步 观察	411	VIII. 多步骤合成及配套实验目录	459
4.1.1 未知物鉴定的一般步骤	411	主要参考书目	461
4.1.2 未知物的初步观察	412		

第一部分

有机化学实验的一般知识

1.1 实验须知

有机化学实验是化学学科重要的基础课,其教学目的是培养学生掌握有机化学的基本技能和基础知识,验证和加深对有机化学的基本理论、有机化合物和有机反应的理解,培养学生正确选择有机化合物的合成、分离与鉴定的方法。同时,也是培养学生创新思维和创新能力,理论联系实际、实事求是、细致严谨的科学态度与良好的工作作风的重要环节。

安全实验是化学实验的基本要求。实验前,学生必须阅读本书第一部分 1.2 实验室安全,事故的预防、处理与急救。掌握实验室安全及急救常识;熟悉实验室水、电、燃气的阀门,消防器材及紧急淋浴器的位置和使用方法;熟悉实验室安全出口和紧急情况下的逃生路线。

进入实验前必须认真预习有关实验内容,明确实验目的、要求、原理和方法,理清实验思路,了解实验中使用的药品的性质和有可能引起的危害及注意事项,写出预习报告。

实验过程中应养成仔细观察和及时记录的良好习惯,如实记录观察到的现象和有关数据。记录本不得使用合页本,应顺序编号,不能撕页缺号。实验结束后应将记录本和贴有标签的样品瓶交指导教师签字和核查。

实验台面应保持清洁和有序。不是立即要用的仪器,应放置在实验柜内,待用的仪器,也应整齐有序,使用过的仪器应及时清洗。所有废弃的固体和滤纸等应丢入废物桶内,绝不能丢入水槽或下水道,以免堵塞。有异臭或有毒物质的操作必须在通风橱内进行。

进入实验室应穿实验服,不得穿拖鞋、短裤及裸露皮肤的服装。不得将食物、饮品带入实验室。为了保证实验的正常进行和培养良好的实验作风,学生必须遵守下列实验室规则:

1. 实验前做好一切准备工作,检查仪器是否完好无损,装置是否正确。
2. 实验中应保持安静和遵守秩序。实验进行时思想要集中,操作要认真,不得擅自离开,要安排好时间,按时结束。
3. 遵从教师和实验室工作人员的指导,严格按照操作规程和要求进行实验。发生意外事故时,要保持镇静,及时采取应急措施,并立即报告指导教师。
4. 保持实验室整洁。实验时做到桌面、地面、水槽、仪器四净。实验完毕后应将实验台整理干净,关闭所用水、电和燃气。
5. 爱护公用仪器。公用仪器、工具及药品用后立即归还原处。节约水、电、燃气及消耗性药品,严格控制药品用量。
6. 轮流值日。值日生的职责为整理公用仪器,打扫实验室,清倒废物桶,并协助实验室管理

人员检查和关好水、电、燃气阀门及门、窗。

1.2 实验室的安全,事故的预防、处理与急救

在有机化学实验中,经常要使用易燃溶剂,如乙醚、乙醇、丙酮和甲苯等;易燃易爆的气体和药品,如氢气、乙炔和金属有机试剂等;有毒药品,如氰化钠、硝基苯、甲醇和某些有机磷化合物等;有腐蚀性的药品,如氯磺酸、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴等。这些药品若使用不当,就有可能产生着火、爆炸、烧伤或中毒等事故。此外,玻璃器皿、煤气、电器设备的使用或处理不当,也会产生事故。认真预习和了解所做实验中用到的物品和仪器的性能、用途、可能出现的问题及预防措施,并严格执行操作规程,就能有效地维护人身和实验室的安全,确保实验的顺利进行。下列事项应引起高度重视,并予以切实执行。

1.2.1 着火

着火是有机实验中常见的事故,预防着火要注意以下几点:

(1) 防火的基本原则是使火源与溶剂尽可能远离,尽量不用明火直接加热。盛有易燃有机溶剂的容器不得靠近火源。数量较多的易燃有机溶剂应放在危险药品橱内。

(2) 尽量防止或减少易燃气体的外逸,并注意室内通风,及时排除室内的有机物蒸气。

(3) 不能用烧杯或敞口容器盛装易燃物,加热时要根据实验要求及易燃物的特点选择热源,注意远离明火。

(4) 回流或蒸馏液体时应放沸石,以防溶液因过热暴沸而冲出。若在加热后发现未放沸石,则应停止加热,待稍冷后再放,否则在过热液体中放入沸石会导致液体突然沸腾,冲出瓶外而引起火灾。蒸馏易燃溶剂(特别是低沸点易燃溶剂)的装置,要防止漏气,接引管支管应与橡胶管相连,使余气口通往水槽或室外。

(5) 易燃及易挥发物,不得倒入废物桶内。量较大时要倒入指定容器进行回收处理,量少的可倒入水槽用水冲走(与水有剧烈反应者除外,金属钠的残液要用乙醇销毁)。

(6) 防止实验室燃气阀门或管道漏气。

一旦发生了着火事故,应沉着镇静,切勿惊慌失措,及时采取措施,控制事故扩大。首先,立即关闭附近所有火源,切断电源,移去未着火的易燃物,然后根据易燃物的性质及火势的大小设法扑灭。

地面或桌面着火,如火势不大,可用淋湿的抹布灭掉;反应瓶内有机物着火,可用石棉板或抹布盖住瓶口,即可熄灭;衣服着火时,切勿在实验室乱跑,用抹布等将着火部位包起来,或打开就近的自来水开关用水冲淋熄灭,较严重时应就地卧倒,以免火焰烧向头部,用防火毯等把着火部位包起来,或在地上滚动以熄灭火焰。

火势较大时,应视情况采用下列灭火器材:

二氧化碳灭火器 是有机实验室中最常用的一种灭火器,它的钢筒内装有压缩的液态二氧化碳,使用时打开开关,二氧化碳气体即会喷出,用以扑灭有机物及电器设备的着火。使用时应注意,一手提灭火器,一手应握在喷二氧化碳喇叭筒的把手上。因喷出的二氧化碳压力骤然降低,温度也骤降,手若握在喇叭筒上易被冻伤。

四氯化碳灭火器 用以扑灭电器内或电器附近之火,但不能在狭小和通风不良的实验室中应用,因为四氯化碳在高温时要生成剧毒的光气。此外,四氯化碳和金属钠接触也会发生爆炸。使用时只需连续抽动唧筒,四氯化碳即会由喷嘴喷出。

泡沫灭火器 内部分别装有含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液,使用时将筒身颠倒,两种溶液即反应生成硫酸氢钠、氢氧化铝及大量二氧化碳,灭火器筒内压力突然增大,大量二氧化碳泡沫喷出。非大火通常不用泡沫灭火器,因后处理较麻烦。

干沙、灭火毯和石棉布也是实验室常用的灭火器材。

实验室常用的灭火器及其适用范围见表 1.2.1。

表 1.2.1 实验室常用的灭火器及其适用范围

灭火器类型	药液成分	适用范围
泡沫灭火器	$Al_2(SO_4)_3$ 和 $NaHCO_3$	适用于油类起火
二氧化碳灭火器	液态 CO_2	适用于扑灭电器设备、小范围油类及忌水的化学物品的失火
四氯化碳灭火器	液态 CCl_4	适用于扑灭电器设备、小范围的汽油、丙酮等的失火
干粉灭火器	主要成分是碳酸氢钠等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂	扑救油类、可燃性气体、电器设备、精密仪器、图书文件和遇水易燃物品的初起火灾
1211 灭火剂	CF_2ClBr 液化气体	特别适用于扑灭油类、有机溶剂、精密仪器、高压电气设备的失火

1.2.2 爆炸

实验时,仪器装配不当造成堵塞,减压蒸馏使用不耐压的仪器;违章处理或使用易爆物如过氧化物、多硝基化合物、叠氮化物及硝酸酯等;反应过于猛烈难以控制都可能引起爆炸。预防爆炸应注意以下几点:

(1) 常压操作时,切勿在封闭系统内进行加热或反应,操作进行时,必须经常检查仪器装置各部分有无堵塞现象;需用密闭装置蒸馏、回流时,可在与空气相接处加一气球,既可使系统与空气隔绝,又可在体系压力过大时,使气球膨胀或破裂,而不致发生意外事故。

(2) 减压蒸馏时,不得使用机械强度不大的仪器(如锥形瓶、平底烧瓶、薄壁试管等)。必要时,要戴上防护面罩或防护眼镜。

(3) 加压操作时(如高压釜、封管等),要有一定的防护措施,并应经常注意釜内压力有无超过安全负荷,选用封管的玻璃厚度是否适当、管壁是否均匀。

(4) 使用易燃、易爆气体,如氢气、乙炔等时要保持室内空气畅通,严禁明火,并应防止一切火星的发生,如由于敲击、鞋钉摩擦、静电摩擦、电动机炭刷或电器开关等所产生的火花。使用遇水易燃易爆的物质(如钠、钾等)应特别小心,严格按照操作规程操作。苦味酸和某些过氧化物(如过氧化苯甲酰)必须加水保存。

(5) 反应过于猛烈,要根据情况采取冷却或控制加料速度等措施。

(6) 燃气开关应经常检查,并保持完好。燃气灯及其橡胶管在使用时亦应仔细检查。发现漏气应立即熄灭火源,打开窗户,用肥皂水检查漏气地方。若不能自行解决时,应及时报告指导教师,马上抢修。

常见的易燃气体爆炸极限见表 1.2.2。

表 1.2.2 易燃气体爆炸极限

气 体		空气中的含量(体积分数/%)
氢气	H ₂	4~74
一氧化碳	CO	12.50~74.20
氨	NH ₃	15~27
甲烷	CH ₄	4.5~13.1
乙炔	CH≡CH	2.5~80

1.2.3 中毒

化学药品通常具有毒性。有机实验室中种类繁多挥发性强的有机试剂和各种无机试剂使其比其他化学实验更具有危险性,如操作不当和缺少必要的防护措施,就可能引起中毒。毒性物质通常分为急性和慢性中毒两种,急性中毒是指一次性接触中突然引起的伤害(如 HCN);慢性中毒是指在反复的接触中出现明显的中毒症状,通常有一个潜伏期。其实二者之间并没有严格的界限,大多数化合物根据摄入的剂量可显示出急性或慢性中毒症状。

毒性物质根据产生的后果分为致癌物质及诱发性化合物等。产生中毒的原因主要是通过呼吸道和皮肤接触进入肺部和血液中。由于大多数有机溶剂在室温下有一定的蒸气压,在实验室吸入化学试剂是很难避免的,当空气中试剂的含量超过规定的上限时就可能引起中毒。

挥发性有机物的毒性通常用 PEL(允许接触限度)来表示,即按体积允许的空气中化学试剂平均浓度的最大值(ppm)。非毒性有机物如乙醇、丙酮、乙酸乙酯的 PEL 值为 $400 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$,而苯和氯仿的 PEL 值则为 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 。

需要特别提醒的是,以往经常作为溶剂使用的苯是一个重要的高毒性化合物,长时间接触可引起血小板减少甚至诱发白血病,目前已很少使用,代之以毒性较小的甲苯。如必须使用苯时,需戴上橡胶手套在通风橱内小心操作。

检验和评价化学毒性一种近似的方法是动物试验。LD₅₀(致死量 50)是指一次摄入或注射引起被试验动物(如小白鼠)50%死亡的量。LD₅₀通常以每公斤体重 mg 或 g 来表示,当然数值的大小与被试验的动物及试验条件有关。LC₅₀(死亡浓度 50)则用于空气和水的污染,指引起被试验动物 50%死亡的空气或水中化学试剂的浓度,通常用 mg/g、mg/m³ 或 μg/g 表示。要确定化学试剂对人类潜在的危害大小,LD₅₀ 与 LC₅₀ 只能提供一种参考,有些对动物相对安全的试剂对人类却可能显示毒性相反。更有意义的研究是摄入人体组织的影响,这方面的工作正在逐步和广泛的展开。

防止中毒最重要的是必须了解使用的化合物的性质。通过国际职业安全与健康组织(OSHA)的倡导,“材料安全数据表”(MSDS)已问世多年并不断加入补充,该书提供了关于物质

的物性、活性、着火、爆炸危险、毒性,对健康的危害及撒落和废水处理程序的最新信息,对不了解的药品,MSDS无疑是最好的向导。学生在进行实验前,应切实做到以下几点:

(1) 药品不要沾在皮肤上,尤其是极毒的药品。实验完毕后应立即洗手。称量任何药品都应使用工具,不得用手直接接触。一旦药品沾或溅到手上,通常用水洗去,用有机溶剂清洗是一种错误做法,会使药品渗入皮肤或引起皮炎。

(2) 使用和处理有毒或腐蚀性物质时,应在通风橱中进行,并戴上防护用品,尽可能避免有机物蒸气扩散到实验室内。

(3) 对沾染过有毒物质的仪器和用具,实验完毕应立即采取适当方法处理以破坏或消除其毒性。

(4) 严防水银等有毒物质流失而污染实验室。温度计破损后水银撒落,应及时向教师报告,可用水泵尽量收集洒落的水银,最后再用硫黄或三氯化铁溶液清除。水银压力计应采取稳妥的安全措施。

实验时若有中毒症状,应到空气新鲜的地方休息,最好平卧,出现其他较严重的症状,如斑点、头昏、呕吐、瞳孔放大时应及时送往医院。

1.2.4 灼伤

皮肤接触了高温如热的物体、火焰、蒸气等,低温如固体二氧化碳、液体氮和腐蚀性物质如强酸、强碱、溴等都会造成灼伤。因此,实验时,要避免皮肤与上述能引起灼伤的物质接触。取用有腐蚀性化学药品时,应戴上橡胶手套和防护眼镜。

实验中发生灼伤,要根据不同的灼伤情况分别采取不同的处理方法。

被酸或碱灼伤时,应立即用大量水冲洗。酸灼伤用1%碳酸氢钠溶液冲洗;碱灼伤则用1%硼酸溶液冲洗。最后再用水冲洗。严重者要对灼伤面消毒,并涂上软膏,送医院就治。

被溴灼伤时,应立即用2%硫代硫酸钠溶液洗至伤处呈白色,然后用甘油加以按摩。

如被灼热的玻璃烫伤,应在患处涂以红花油,然后擦一些烫伤软膏。

任何药品溅入眼内,都要立即用大量水冲洗。冲洗后,如果眼睛仍未恢复正常,应立即送医院就治。

化学危险品的标识见图1.2.1。



图 1.2.1 化学危险品的标识