

高等医药院校教材

有机化学实验指导

林友文 主编

33



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

有机化学实验指导

主 编 林友文

副主编 周孙英

编 委(以姓氏笔画为序)

王 艰	王 津	刘 洋	许秀枝
李柱来	苏燕评	陈 艳	陈莉敏
林 晨	林 媚	林友文	周孙英
柯 方			

厦门大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验指导/林友文主编. —厦门:厦门大学出版社, 2013. 11

ISBN 978-7-5615-4848-6

I. ①有… II. ①林… III. ①有机化学-化学实验-医学院校-教学参考资料
IV. ①O62-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 280726 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

xmup@xmupress.com

南平市武夷美彩印中心印刷

2013 年 11 月第 1 版 2013 年 11 月第 1 次印刷

开本:720×970 1/16 印张:8.5

字数:143 千字 印数:1~3 000 册

定价:21.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

前 言

有机化学是一门实践性很强的学科,有机化学实验对培养医药专业学生的基本实践技能、科研素质和创新能力起着至关重要的作用。各个学校开设的有机化学实验项目中除了基本操作项目外,均是结合本校的人才培养目标及实验教学仪器设备条件来开设实验项目,各校的教学环境、条件及学时数均参差不齐。在已经出版的同类有机化学实验教材中不能说没有好的,只是没有适合我们的教材可以选用。据了解,全国多数省属高等医药院校的教师在选用有机化学实验教材时面临同样的问题。

本教材经过不断改进和完善,已在我校药学本科专业及药学专升本学生中使用 11 届,七年制临床医学使用两届。本教材定位于省属高等医药院校的药学类本科专业学生用书,可兼顾药学专升本及七年制临床医学学生选用。全书分为五部分,包括 4 个物理常数测定实验、9 个基本操作实验、7 个合成制备实验、8 个综合性实验,并介绍了化学绘图软件的使用和有机物分子模型操作,涵盖了医学、药学等专业有机化学教学大纲中对有机化学实验的要求。同时,融入了有机化学近年来发展的新技术、新的合成方法,如微波辅助催化反应、新的合成试剂的应用、绿色化学与技术等。教材内容按基本技能实验、单元合成实验和综合性实验循序渐进的过程安排,从基本实验技能、单元合成实验,到系列有机物合成和产品的分析检验、有机化合物提取及分析鉴定等更复杂更有难度的综合性实验操作,或在实验中引入新技术、新方法等。每个实验项目包括实验目的、实验原理、仪器试剂、实验步骤、注意事项和思考题等内容,实验项目安排合理,既循序渐进,又注重课程内容设置的科学性与先进性,与理论内容衔接配合,各类操作装置布局合理,侧重实验方法和实验技术的学习和使用,培养学生动手操作能力。同时,注重灌输绿色化学理念,让学生领略到现代化学科学的新技术,介绍化学结构绘图软件和有机分子立体模型构建操作,激发学生的学习热情。

有机化学实验是医药专业学生的基础课,本教材的编写坚持基本知识、基

本理论、基本技能的基本原则,以规范化操作和基本技能训练为主,适当开设综合性实验项目。本教材不求“大而全”,力求简明,保持科学性、先进性,同时兼顾国内多数同类高等医药院校的人才培养目标及实验条件,强调教材的实用性,可供同类高等医药院校相关专业学生选用。

限于编者的水平,问题存在难免,恳请读者提出宝贵意见,批评指正。

作者

2013. 11

目 录

第一章 有机化学实验基本知识	1
1-1 有机化学实验室规则	1
1-2 实验室安全	2
1-3 有机化学实验常用玻璃仪器	5
1-4 有机化学实验预习、记录及报告书写要求	7
第二章 有机化学实验基本操作和实验技术	9
2-1 玻璃仪器的洗涤与干燥	9
2-2 加热与冷却	12
2-3 干燥及干燥剂的使用	14
2-4 重结晶和过滤	26
2-5 升华	36
2-6 常压蒸馏	39
2-7 减压蒸馏	43
2-8 萃取	48
2-9 色谱分析	52
第三章 物理常数的测定、化学绘图软件的使用及模型操作	62
3-1 熔点测定	62
3-2 微量法测定沸点	64
3-3 折光率的测定	66
3-4 旋光度的测定	70
3-5 化学绘图软件的使用	74
3-6 分子模型操作	83

第四章 有机化合物的合成	86
4-1 乙酰苯胺的合成	86
4-2 乙酰水杨酸的制备	89
4-3 乙酸乙酯的合成	91
4-4 环己酮的合成	94
4-5 己二酸的合成	96
4-6 1-溴丁烷的制备	97
4-7 肉桂酸的合成	100
第五章 综合性实验	103
5-1 从茶叶中提取咖啡因	103
5-2 八角茴香的水蒸气蒸馏及有效成分的鉴定	106
5-3 卵磷脂的提取及组成鉴定	110
5-4 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	113
5-5 甲基橙的制备	115
5-6 微波辐射合成苯并咪唑-2-硫	117
5-7 环己烯的绿色合成	118
5-8 二苯甲酮的绿色合成	120
附录	122
附录一 实验室常用有机试剂的物理常数	122
附录二 试剂规格和适用范围	123
附录三 常用酸碱试剂的密度和浓度	124
附录四 常用化学辞典、手册及网络信息资源	125
参考文献	127

第一章 有机化学实验基本知识

1-1 有机化学实验室规则

为了保证实验的顺利进行,培养严谨的科学态度和良好的实验习惯,学生必须遵守下列实验室规则。

一、实验前,必须做好预习,明确实验目的,熟悉实验原理和实验步骤。未预习不得进行实验。

二、实验开始前,首先检查仪器是否完整无损,仪器如有缺损,应及时补领登记。再检查仪器是否干净(或干燥),如有污物,应洗净(或干燥)后方可使用,否则会给实验带来不良影响。

三、实验时,要仔细观察现象,积极思考问题,严格遵守操作规程,实事求是地做好实验记录。

四、实验时,要严格遵守安全守则与每个实验的安全注意事项。一旦发生意外事故,应立即报告教师,采取有效措施,迅速排除事故。

五、实验室内应保持安静,不得谈笑,擅离岗位。不许将与实验无关的物品、书报带入实验室,严禁在实验室吸烟、饮食。

六、服从教师和实验室工作人员的指导,有事要先请假,必须取得教师同意后,方能离开实验室。仪器装置安装完毕,要请教师检查合格后,方能开始实验。

七、实验时,要经常保持台面和地面的整洁,实验中暂时不用的仪器不要摆放在台面上,以免碰倒损坏。沸石、滤纸等应放入废物桶中,不得丢入水槽或扔在地上。废酸、酸性反应残液应倒入指定容器中,严禁倒入水槽。实验完毕,应及时将仪器洗净,并放入指定的位置。

八、要爱护公物,节约药品,养成良好的实验习惯。要爱护和保管好发给的实验仪器,不得将仪器携出室外,如有损坏,要填写破损单,经指导教师签署

意见后,凭原物领取新仪器。要节约用水、电及消耗性药品。要严格按照规定称量或量取药品,使用药品不得乱拿乱放,药品用完后,应盖好瓶盖放回原处。公用的工具使用后,应及时放回原处。

九、学生轮流值日,打扫、整理实验室。值日生应负责打扫卫生,整理试剂架上的药品(试剂)与公共器材,倒净废物桶并检查水、电、窗是否关闭。

十、实验完毕,及时整理实验记录,写出完整的实验报告,按时交教师审阅。

1-2 实验室安全

有机化学实验所用药品种类繁多,多数易燃、易爆、有毒和有腐蚀性,使用不当就可能发生着火、中毒、烧伤、爆炸等事故。实验中所用仪器大部分是玻璃制品,加之燃气、电气设备等,增加了潜在危险性。但是如有适当的预防措施,实验者又具有实验基本常识及注重安全操作,掌握正确操作规程,遵守有机实验规则,事故的发生是完全可以避免的。

一、实验者进入实验室,首先了解、熟悉实验室电闸、燃气开关、水开关及安全用具如灭火器、沙箱、石棉布等放置地点及使用方法。不得随意移动安全用具的位置。

二、实验开始前,应仔细检查仪器有无破损,装置是否正确、稳妥。

三、实验室常用的易燃溶剂如乙醇、乙醚、二硫化碳、石油醚、苯、甲苯、丙酮、乙酸乙酯以及其他易燃液体,切勿在敞口容器中加热,要根据溶剂性质采用正确加热方法。

易燃有机溶剂,特别是低沸点易燃溶剂,在室温时即具有较大的蒸气压,当空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气达到某一极限时,遇有明火(甚至是因电器开关产生的火花,或由于静电摩擦、敲击引起火花)即发生爆炸,且有机溶剂蒸气较空气的密度大,会沿着火面或地面飘移或沉积在低处,因此切勿将易燃溶剂倒入废物缸中。实验室内不要存贮过量易燃有机溶剂,要防止冰箱电火花引爆而发生大面积着火、爆炸。蒸馏易燃溶剂时,装置要防止易燃蒸气泄漏,接收器支管应与橡皮管相连,使余气顺水槽排出。需要时,在通风橱内操作。切记:加热易挥发液要远离明火和尽可能不用明火,这是防火最基本的原则,如必须用明火时,应注意选择适合的加热浴,根据反应液沸点的高低选择油

浴、水浴、石棉网等。

四、常压操作,仪器装置中需有通向大气的装置,切不可加热密闭系统,否则会使体系压力增加而导致爆炸。

五、一旦发生着火事故,不要惊慌失措,首先应立即关闭燃气,拉下电闸,切断电源,迅速移去着火现场周围的易燃物。通常不用水灭火,防止化合物遇水发生反应引起更大事故。仪器内着火时,最好用大块石棉布将火熄灭,严防用沙土救火,以免打破玻璃仪器,造成火势更大范围蔓延。小火可用湿布或石棉布盖熄。如着火面积大,应根据具体情况采用以下灭火器材:

1. 二氧化碳灭火器

为有机实验室常用的一种灭火器。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气设备的着火。使用时正确操作的方法是,一手提灭火器,另一手应握在二氧化碳喇叭筒的把手上,不可将手握在喇叭筒上,因随着二氧化碳的喷出,压力骤然降低,温度也骤降,手握在喇叭筒上会冻伤。

2. 四氯化碳灭火器

用以扑灭电器内或电器附近着火。油浴用四氯化碳灭火在高温时会产生剧毒的光气,因而不宜在狭小和通风不良的实验室中应用;有金属钠存在时,由于四氯化碳与金属钠反应会引起爆炸,因而不宜用。使用该灭火器时只需连续抽动气筒,四氯化碳即会由喷嘴喷出。

无论使用何种灭火器,皆应从着火的四周开始向中心扑灭。

如果衣服着火,切勿惊慌乱跑,引起火焰扩大,应迅速脱下衣服将火扑灭,或用厚外套、石棉布裹紧,使火熄灭,严重者应立即躺在地上(以免火焰烧向头部)打滚将火熄灭,或就近打开自来水龙头用水灭火。

六、触及有腐蚀性化学药品(如强酸、强碱、溴等)均可使皮肤烧伤,应根据以下不同情况分别给予处理,严重者应立即送医院治疗。

1. 浓酸烧伤

立即用大量水冲洗,然后用3%~5%碳酸氢钠溶液洗,并涂烫伤油膏。

2. 浓碱烧伤

立即用大量水冲洗,再以1%~2%硼酸溶液洗涤,最后用水洗,涂以油膏。

3. 溴烧伤

溴引起的灼伤特别严重,应立即用大量水冲洗,冲洗后,用酒精擦洗至无溴液,然后再涂以鱼肝油软膏。

七、实验进行过程中,必须戴好防护镜,切勿将腐蚀性药品或灼烧溶剂及药物溅入眼睛。在量取化学药品时应将量筒置于实验台上,慢慢加入液体,不要接近眼睛。一旦溅入应立刻用大量水冲洗并及时送医院治疗。

八、割伤是实验室中经常发生的事故,常在拉制玻璃管或安装仪器时发生。当割伤时,首先应检查伤口处有无玻璃屑,如有,要将其取出,再用水洗净伤口,涂以碘酒或红汞药水,用纱布包扎,不要使伤口接触化学药品引起中毒。

九、使用有毒药品(如苯、硝基苯、联苯胺、亚硝基化合物等)和有腐蚀性药品时,要带胶皮手套和防护眼镜。对挥发性有毒药品,使用时一定要在通风橱内操作。任何药品不能用口尝!

十、使用电器时,应防止人体与电器导线部分直接接触,不能用湿的手或手握湿物接触电插头。为防止触电,装置和设备的金属外壳等都应连接地线。实验结束,应先关仪器电源开关,再拔下插头。如发生触电,应立即切断电源或用非导电物使触电者脱离电源,然后对触电者实施人工呼吸并立即送医院抢救。

十一、中毒

化学品溅入口中应立即用大量水冲洗口腔,如误吞化学品,应根据毒物性质给以解毒剂,并立即送医院。

1. 腐蚀性的毒物

对于强酸,先饮大量水,然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋白;对于强碱,也应先饮大量水,然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白。不论酸或碱中毒皆应灌注牛奶,不要吃呕吐剂。

2. 具有刺激神经性毒物

先大量饮用牛奶或鸡蛋白使之立即冲淡和缓解,再用一大勺硫酸镁(约30 g)溶于一杯水中催吐。有时也可用手指伸入喉部促使呕吐,并立即送医院。

吸入剧毒气体中毒者,立即将中毒者移至室外,揭开衣领及纽扣,根据吸入中毒气体类别给予处理。例如,吸入少量氯气或溴者,可用碳酸氢钠溶液漱

口。为处理事故需要,实验室应有急救箱,必备以下一些物品:

(1) 绷带、纱布、脱脂棉花、橡皮膏、医用镊子、剪刀等。

(2) 凡士林、创可贴、玉树油或鞣酸油膏、烫伤油膏及消毒剂等。

(3) 醋酸溶液(2%)、硼酸溶液(1%)、碳酸氢钠溶液(1%及饱和)、医用酒精、甘油、红汞、龙胆紫等。

1-3 有机化学实验常用玻璃仪器



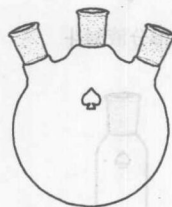
圆底烧瓶



长颈圆底烧瓶



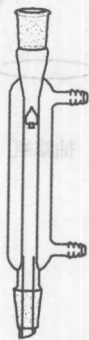
双颈烧瓶



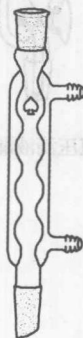
三颈烧瓶



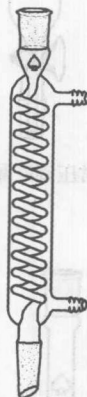
空气冷凝管



直形冷凝管



球形冷凝管



蛇形冷凝管



梨形分液漏斗



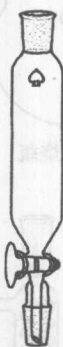
圆形分液漏斗



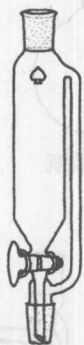
漏斗



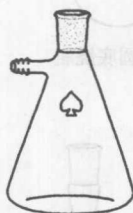
沙芯漏斗



常压滴液漏斗



恒压滴液漏斗



抽滤瓶



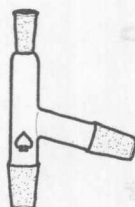
提取筒



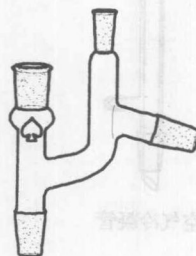
变径接头



标准接头



蒸馏头



分馏头



1-4 有机化学实验预习、记录及报告书写要求

一、实验预习

为了做好实验、避免事故,在实验前必须对所要做的实验有尽可能全面和深入的认识。这些认识包括实验的目的要求,实验原理(化学反应原理和操作原理),实验所用试剂及产物的物理、化学性质和规格用量,实验所用的仪器装置,实验的操作程序和操作要领,实验中可能出现的现象和可能发生的事故等。为此,需要认真阅读实验的有关章节(含理论部分、操作部分),查阅适当的手册,作出预习笔记。预习笔记也就是实验提纲,包括实验名称、实验目的、实验原理、主要试剂和产物的物理常数、试剂规格用量、装置示意图和操作步骤。在操作步骤的每一步后面都需留出适当的空白,以供实验时作记录之用。

二、实验记录

在实验过程中应认真操作,仔细观察,勤于思索,同时应将观察到的实验现象及测得的各种数据及时真实地记录下来。由于是边实验边记录,可能时间仓促,故记录应简明准确,也可用各种符号代替文字叙述。例如用“ Δ ”表示加热,“ $\downarrow$ ”表示沉淀生成,“ $\uparrow$ ”表示气体放出,“sec.”表示“秒”,“ $T \uparrow 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ”表示温度上升到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,“ $+\text{NaOH sol}$ ”表示加入氢氧化钠溶液,等等。

三、实验报告

撰写实验报告是将实验操作、实验现象及所得各种数据综合归纳、分析提高的过程,是把直接的感性认识提高到理性概念的必要步骤,也是向老师报告、与他人交流及储存备查的手段。有机化学实验报告的书写内容大致分为以下几项:(1)实验目的要求;(2)实验原理;(3)仪器与试剂;(4)实验步骤;(5)实验结果;(6)实验讨论。实验报告是将实验记录整理而成的,不同类型的实验有不同的格式。

四、实验报告的要求

1. 条理清楚。
2. 详略得当。陈述清楚,又不繁琐。
3. 语言准确。除讨论栏外尽可能不使用“如果”、“可能”等模棱两可的单词。
4. 数据完整。重要的操作步骤、现象和实验数据不能漏掉。
5. 实验装置图应避免概念性错误。
6. 讨论栏可写实验体会、成功经验、失败教训、改进的设想等。
7. 无论装置图或操作规程,如果自己使用的或做的与书上不同,应按实际操作的程序记载,不要照搬书上的,更不可伪造实验现象和数据。

第二章 有机化学实验基本操作和实验技术

2-1 玻璃仪器的洗涤与干燥

仪器的洗涤是化学实验中最基本的一种操作。仪器洗涤是否符合要求,直接影响实验结果的准确性和可靠性,所以实验前必须将仪器洗涤干净。仪器用过之后要立即清洗,避免残留物质固化,造成洗涤困难。

一、玻璃仪器的洗涤

1. 洗涤液的选择

洗涤玻璃仪器时,应根据实验要求、污物的性质及污染程度合理选用洗涤液。实验室常用的洗涤液有以下几种。

(1)水。水是最普通、最廉价、最方便的洗涤液,可用来洗涤水溶性污物。

(2)热肥皂液和合成洗涤剂。是实验室常用的洗涤液,洗涤油脂类污垢效果较好。

(3)用铬酸洗液洗涤。铬酸洗液由等体积的浓硫酸与饱和重铬酸钾溶液混合配制而成,它的强氧化性足以除去器壁上的有机物和油垢。对于前述洗法仍洗不净的仪器可用铬酸洗液先浸后洗进行清洗。对一些管细、口小、毛刷不能刷洗的仪器,采取这种洗法效果很好。用铬酸洗液清洗时,先用洗液将仪器浸泡一段时间,对口小的仪器可先往仪器内加入量为仪器容积 $1/5$ 的洗液,然后将仪器倾斜并慢慢转动仪器,目的是让洗液充分浸润仪器内壁,然后将洗液倒出。如果仪器污染程度很重,采用热洗液效果会更好些,但加热洗液时,要防止洗液溅出,洗涤时也要格外小心,防止洗液外溢,以免灼伤皮肤。洗液具有强腐蚀性,使用时千万不能用毛刷蘸取洗液刷洗仪器。如果不慎将洗液洒在衣物、皮肤或桌面时,应立即用水冲洗。废的洗液应倒在废液缸里,不能倒入水槽,以免腐蚀下水道和污染环境。

洗液用后,应倒回原瓶。可反复多次使用,多次使用后,铬酸洗液会变成绿色,这时洗液已不具有强氧化性,不能再继续使用。

(4)有机溶剂。乙醇、乙醚、丙酮、汽油、石油醚等有机溶剂均可用来洗涤各种油污。但有机溶剂易着火,有的甚至有毒,使用时应注意安全。

(5)实验室专门准备的酸缸或碱缸。酸缸使用 pH 大于 1 的单酸和混酸均可,碱缸使用体积比约 1:1 的 50% 氢氧化钠溶液和乙醇即可。

2. 洗涤的一般程序

洗涤玻璃仪器时,通常先用自来水洗涤,不能奏效时再用肥皂液、合成洗涤剂刷洗,仍不能除去的污物,应采用其他洗涤液洗涤。洗涤完毕后,都要用自来水冲洗干净,此时仪器内壁应不挂水珠,这是玻璃仪器洗净的标志。必要时再用少量蒸馏水淋洗 2~3 次。

3. 洗涤方法

洗涤玻璃仪器时,可采用下列几种方法。

(1)振荡洗涤。又叫冲洗法,是利用水把可溶性污物溶解而除去。往仪器中注入少量水,用力振荡后倒掉,连洗数次。

(2)刷洗法。玻璃仪器的洗涤,一般是用毛刷和去污粉或洗衣粉刷洗器壁,直至污物除去为止,再用自来水清洗。毛刷有不同形状和型号,可根据仪器的形状、大小选用。洗涤时,要注意不要让毛刷的铁丝摩擦仪器磨口。毛刷够不到的地方,可将毛刷的铁丝柄适当弯曲,直到可以刷到污物为止。有时去污粉的微粒会黏附在器壁上不易被水冲走,此时可用 1%~2% 盐酸摇洗一下,再用自来水清洗。当仪器倒置,器壁不再挂水珠时,即已洗净,否则需重新洗涤。

(3)浸泡洗涤。对不溶于水,刷洗也不能除掉的污物,可利用洗涤液与污物反应转化成可溶性物质而除去。如已知瓶中残渣为碱性时,可用稀盐酸或稀硫酸溶解;残渣为酸性时,可用稀氢氧化钠溶液除去;已知残渣溶于某种常用溶剂时,可用适量该溶剂溶解除去;先在酸缸或碱缸中浸泡后水洗;或先把仪器中的水倒尽,倒入少量洗液,转几圈使仪器内壁全部润湿,再将洗液倒入洗液回收瓶中,用自来水冲洗和去离子水润洗。用洗液浸泡一段时间效果更好。

(4)砂芯玻璃滤器在使用后必须立即清洗,针对滤器砂芯中残留的不同沉淀物采用适当的洗涤剂,先溶解砂芯表面沉淀的固体,然后用减压抽洗法反复