

21 世纪高等院校教材

有机化学实验

丁长江 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要是以有机物和有机化学反应为实验对象,整合原有机化学实验和部分仪器分析实验的教学内容编写而成。全书共 15 章,收录了 51 个实验项目,主要包括:烃类及其衍生物,醇、酚、醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,含氮化合物和杂环化合物等基本有机化合物的性质、制备、鉴定和分析实验,以及有机化学实验研究的新技术和新方法实验、有机物立体化学研究实验、生物分子和天然产物的性质、制备和分析实验等。本书配套有《实验化学技术教程》,可参考使用,或与其他含有相关化学实验技术理论和方法学内容的教学参考书配套使用。

本书可作为高等院校化学与化工专业以及与化学关系密切的生命、医药、农林、师范等专业的有机化学实验课的教学用书,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/丁长江主编.—北京:科学出版社,2006

21 世纪高等院校教材

ISBN 7-03-017604-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 075583 号

责任编辑:杨向萍 / 责任校对:赵桂芬
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006 年 9 月第一次印刷 印张:31 3/4

印数:1—3 000 字数:601 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

前 言

化学是一门建立在实验基础上的科学。在化学研究中,实验与理论一直是相互依赖、彼此促进的。20 世纪 20 年代以前,化学分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等 4 个分支学科。20 年代以后,由于世界经济的高速发展、化学键的电子理论和量子力学的诞生、电子技术和计算机等技术的兴起,化学研究在理论上和实验技术上都获得了新的技术支持,使化学学科从 20 世纪 30 年代以来获得了飞速发展。在广泛应用当代科学的理论、技术和方法的基础上,化学学科不仅在认识物质的组成、结构、应用、合成和测试等方面都有了长足的进展,而且在理论方面也取得了许多重要成果,不仅产生了许多新的化学分支学科,而且使现代化学学科呈现出明显的“理论化学”和“实验化学”的特征。这一特征必将影响传统的化学课程教学体系并使之发生转变。

为体现现代化学的发展特征,总结和归纳现代化学在实验化学方面所取得的成就,使学生更深刻地认识实验在化学科学中的重要地位,系统掌握化学实验技术的基本理论和基本方法,全面培养学生的创新精神和实践能力,我们对传统化学课程体系中的实验教学内容进行了整合与重组,制订了“实验化学系列教材”的编写计划。

系列教材总体规划是:①以实验化学中具有普遍意义的化学实验技术理论和方法为内容主线,编写《实验化学技术教程》,主要整合实验技术和分析化学中的主要内容;②以各分支学科领域的实际问题为具体的学生实验项目,编写《化学原理与无机化学实验》和《有机化学实验》等。

系列教材的主要特色是:①教材分为两部分,一部分将实验技术理论和方法单独编写为《实验化学技术教程》,集中用于解决所有化学问题的基本技术和方法,打破原化学分析和仪器分析的内容,使之整合到实验化学中来,使实验化学教学具有明显的理论性、系统性、完整性和相对独立性;另一部分是学生具体实验项目,结合化学原理(含物理化学)、无机化学和有机化学的理论化学教学,实现学生在这些化学分支学科领域的具体实验体验和学习。这两部分内容配套使用,突出体现了实验化学理论与实践相结合的特性和本质。实验化学并不仅仅指学生的具体实验,还应该包括实验技术理论和方法。实验化学技术理论和方法是实验化学发展过程中的理性认识,是实验化学的普遍规律和一般认识,是实验化学的核心内容。这是该套教材在思想认识和具体规划上最突出的创新之处。②通过该套教材的教学,配合理论化学的阶段性的教学,可以实现以具体的实验项目为平台,以实验技术

理论和方法为指导,以理论化学知识为基础,全面系统地将实验化学和理论化学的教学内容有机整合到一起,从而更有利于实现对学生知识理论、方法技能和素质的综合培养。这样既可以使学生系统学习到化学实验技术理论和方法,又有助于学生对理论化学知识的学习,从而可以从根本上克服学生实验操作的机械性,使学生实验时达到“既知其然,又知其所以然”的境界。③在编排风格上参考了科学研究的一般程序和科技论文的写作格式,也引入了一些化学发展史方面的内容,有助于培养学生的实验兴趣和科研素质。④学生实验项目尽可能保持原有实验研究题目的复杂性和客观性,因此具有一定综合性和复杂性,如此可以使学生更真切地体会到科研实验的本质,有利于培养学生的科学精神和科学态度。⑤出于与理论化学阶段教学的相互适应,尽管有《化学原理与无机化学实验》以及《有机化学实验》等不同分册,但在具体学生实验项目的内容体现上并无分支学科的严格限制,而是以化学问题本身的实验内涵为实验内容的选择依据。因此,该套教材并不附属于传统的化学二级学科。它与理论化学既相对独立,又互相关联,可以适应和满足化学实验课教学单独开课的教学要求。

本书为实验化学系列教材之一——《有机化学实验》,主要以有机化学反应、有机物性质、有机物的制备、有机物的分离纯化和有机物的定性定量分析为主要内容,共包括 15 章内容:第 1 章为概述;第 2~8 章以最基本的有机化合物和化学反应为主。按照烃及其衍生物,醇、酚、醚,醛和酮,羧酸、取代羧酸及羧酸衍生物,含氮化合物和杂环化合物进行分章编排,共收录了 26 个学生实验题目。各章除所选择的实验项目外,还扼要归纳和总结了各类有机化合物的基本反应、基本性质和常见的制备方法。第 9~15 章,结合有机化学实验的新技术和新发展以及有机化学的前沿研究领域,选择安排了 25 个综合性和研究性的实验项目,主要包括:①有机化学实验的新技术和新方法,如光化学、超声化学、微波化学、电化学、相转移催化、仿生合成等;②有机物的立体化学研究;③生物分子(脂类、糖类、氨基酸、肽、蛋白质、核酸)的性质、制备、分离与分析实验;④生物碱、黄酮、皂苷等天然产物的提取、分离和鉴定实验。

本书兼顾了“教材”和“学材”的双重功能,设计了许多环节为教、学双方服务,如预习指导、实验准备、教学指导与要求、安全提示、实验记录与数据处理、资料阅读与文献检索等;为培养学生的科研能力和素质,实验项目的编排方式和设计参考了科技论文写作的格式和标准,如内容摘要、关键词、实验结果和结论、思考和讨论等。通过这些设计可以使学生实验前的自学和预习、实验中的观察与记录、实验后的讨论总结和报告等教学环节进入科学的教学程序,养成良好的科学实验习惯和态度,得到文献查阅、实验设计、实验记录、科学思维、科技写作等多方面的科研能力和素质的培养和锻炼。这些环节的设计也可以在一定程度上协助教师进行多种模式的教学方法的开展和组织。

自 1994 年以来,笔者一直致力于实验课教学改革/system研究与实践,并先后获得了校级优秀教学成果奖、吉林省优秀教学成果奖。本书的编写既是这些研究成果的体现,也是实验课教学研究的一个新的延续和尝试。本书在内容整合、编排风格和教学理念上进行了一些大胆的创新和尝试,虽然这些改革和尝试具有一定的研究基础,但尚未得到更普遍的教学实践的检验和评价。

本书的编写得到了“吉林大学十五规划教材建设基金”的支持。吉林大学化学学院的刘晓东、李绪文、陈艳萍、安胜姬、赫奕、刘磊、毛世忠、王陆黎、周明娟等同志参加了部分实验项目的编写和校对工作。在编写过程中,得到了科学出版社的帮助和支持,参考、借鉴和引用了其他兄弟院校和老师编写的相关教材和参考书籍。在此一并表示深深的谢意!

由于受编写水平和学识水平的限制,书中若有不当和笔误之处,恳请广大专家和读者批评指正,并将您的宝贵意见和建议反馈给我,以便不断修正和提高,更好地服务于实验课教学。我的联系方式:dcjiang@163.com。

丁长江

2006 年于吉林大学

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 关于有机化学实验的再认识	1
1.1.1 有机化学实验的性质和地位	1
1.1.2 有机化学实验的教学目的和教学任务	1
1.1.3 有机化学实验的教学组织、教学管理和教学方法	1
1.1.4 有机化学实验的特点	2
1.2 有机化学实验的主要内容	4
1.2.1 有机物的获取和创造	4
1.2.2 有机物的性质和有机化学反应	4
1.2.3 有机物的分离和纯化	4
1.2.4 有机物的结构分析和结构确证	5
1.2.5 有机物的开发和利用	5
1.3 有机化学实验的常用装置和仪器	6
1.3.1 有机化学实验常用装置	6
1.3.2 有机化学实验装置的组装	8
1.4 有机化学实验中的加热和冷却	8
1.4.1 有机化学实验中的加热	9
1.4.2 有机化学实验中的冷却	9
1.5 有机化学实验中的干燥和无水操作	9
1.5.1 液体有机物的干燥	9
1.5.2 固体有机物的干燥	9
1.5.3 气体的干燥	10
1.5.4 有机化学实验中的无水操作	10
第 2 章 烃和卤代烃的性质、制备和分析	11
2.1 烃和卤代烃的基本性质与化学鉴别	11
2.1.1 烃和卤代烃的性质概览	11
2.1.2 烃和卤代烃的性质与化学鉴别实验	13
2.2 烃和卤代烃制备的一般方法	14
2.2.1 烃的一般制备方法	14

2.2.2 卤代烃的一般制备方法	14
实验 2-1 环己烯的制备及其结构鉴定和分析	15
实验 2-2 叔丁基氯的制备及其水解反应速率的测定	22
实验 2-3 卤代烃的亲核取代制备及卤离子亲核能力的实验研究	28
第 3 章 醇、酚、醚的性质、制备和分析	37
3.1 醇、酚、醚的基本性质和化学鉴别	37
3.1.1 醇、酚、醚的基本性质概览	37
3.1.2 醇、酚、醚的性质与化学鉴别试验	39
3.2 醇、酚、醚制备的一般方法	41
3.2.1 醇的一般制备方法	41
3.2.2 醚的一般制备方法	42
实验 3-1 2-甲基-2-己醇的制备及其结构鉴定	43
实验 3-2 β -萘乙醚(橙花油)Williamson 法制备及其结构鉴定	52
实验 3-3 2-叔丁基对苯二酚(TBHQ)的 Friedel-Crafts 烷基化制备	57
第 4 章 醛和酮的性质、制备和分析	65
4.1 醛和酮的基本性质和化学鉴别	65
4.1.1 醛和酮的基本性质概览	65
4.1.2 醛和酮的性质与化学鉴别实验	66
4.2 醛和酮制备的一般方法	68
4.2.1 醛的一般制备方法	68
4.2.2 酮的一般制备方法	68
实验 4-1 2-乙基-2-己烯醛的羟醛缩合法制备及其结构鉴定	69
实验 4-2 对甲基苯乙酮的 Friedel-Crafts 酰基化制备和分析	75
实验 4-3 环己酮的氧化法制备及其结构鉴定	81
实验 4-4 苯甲醛的 Cannizzaro 反应及其产物的分离和鉴定	88
第 5 章 羧酸、取代羧酸和羧酸衍生物的性质、制备和分析	96
5.1 羧酸、取代羧酸和羧酸衍生物的基本性质和化学鉴别	96
5.1.1 羧酸、取代羧酸和羧酸衍生物的主要性质概览	96
5.1.2 羧酸、取代羧酸和羧酸衍生物的化学性质与鉴别实验	98
5.2 羧酸及其衍生物制备的一般方法	100
5.2.1 羧酸的一般制备方法	100
5.2.2 羧酸衍生物的一般制备方法	101
实验 5-1 己二酸的氧化法制备及其结构鉴定	103
实验 5-2 肉桂酸的 Perkin 合成及其波谱分析	109
实验 5-3 乙酸乙酯的制备和波谱分析	115

实验 5-4 解热镇痛药——阿司匹林的制备和结构鉴定	123
实验 5-5 乙酰乙酸乙酯的制备及其性质实验和结构鉴定	130
实验 5-6 乙酰苯胺的制备和结构鉴定	137
第 6 章 含氮化合物的性质、制备和分析	144
6.1 含氮化合物的基本性质与化学鉴别	144
6.1.1 含氮化合物的基本性质	144
6.1.2 含氮化合物的性质与鉴别试验	145
6.2 含氮化合物制备的一般方法	147
6.2.1 胺的一般制备方法	147
6.2.2 重氮化反应及其应用	147
实验 6-1 亲电取代硝化法制备对硝基苯胺	149
实验 6-2 偶氮苯的制备、光化异构和薄层实验研究	156
实验 6-3 重氮盐的制备与性质实验研究	164
实验 6-4 甲基橙的制备及其性质实验	167
实验 6-5 重氮化法制备对(或邻)氯甲苯	175
实验 6-6 酰胺的 Hofmann 重排(降解)反应的实验研究	181
第 7 章 杂环化合物的性质、制备和分析	188
7.1 杂环化合物的基本性质	188
7.2 杂环化合物制备的一般方法	191
7.2.1 五元杂环和六元杂环的一般合成方法	191
7.2.2 稠杂环的一般合成方法	192
7.2.3 利用 Diels-Alder 反应合成环状化合物	193
实验 7-1 Diels-Alder 反应制备内次甲基四氢苯二甲酸酐	194
实验 7-2 巴比妥酸(或硫代巴比妥酸)的制备和结构鉴定	200
实验 7-3 喹啉化合物的 Skraup 制备和结构鉴定	207
实验 7-4 香豆素-3-羧酸的 Knoevenagel 制备及其结构鉴定	213
第 8 章 有机化学的前沿领域与创新研究导读	220
8.1 20 世纪化学的辉煌历史	220
8.1.1 化学基础研究的重大突破	220
8.1.2 化学工业的大发展	226
8.2 有机化学的发展动向和趋势	227
8.2.1 有机合成化学	228
8.2.2 金属有机化学和有机催化	229
8.2.3 天然有机化学	231
8.2.4 物理有机化学	234

8.2.5	生物有机化学	235
8.2.6	超分子化学	237
8.2.7	药物化学	238
8.3	展望 21 世纪化学学科的发展	240
8.3.1	化学学科发展的总体趋势	240
8.3.2	未来化学的研究模式	241
8.3.3	化学学科的主要发展方向	242
第 9 章	有机合成设计方法学	246
9.1	有机合成设计的逻辑和方法	246
9.1.1	常用术语	246
9.1.2	合成设计的文献方法	248
9.1.3	合成设计的策略	248
9.1.4	合成路线的评价	249
9.1.5	逆向合成分析法	249
9.1.6	仿生合成设计方法	250
9.2	有机合成设计中的常用技巧和方法	251
9.2.1	切断策略和目标分子的拆分方法	252
9.2.2	导向基及其应用	253
9.2.3	保护基团及其应用	254
9.2.4	碳链的增长和减少	255
9.2.5	环状结构的形成	257
9.3	合成设计的工艺和条件控制	259
实验 9-1	逆向合成分析方法练习	260
实验 9-2	运用导向基和保护基的合成设计方法练习	261
第 10 章	实验有机化学的创新技术和方法	262
10.1	有机物的光化学反应	262
10.1.1	光化学的实质及其与热化学的区别	263
10.1.2	光化学反应的主要类型	265
实验 10-1	苯频哪醇的光化学制备与重排反应的研究	266
10.2	有机物的超声化学反应	271
10.2.1	超声化学反应的本质	272
10.2.2	对有机反应施加超声影响的主要途径	272
实验 10-2	超声辐射进行蜂蜡皂化反应的实验研究	272
10.3	有机物的微波化学反应	276
10.3.1	微波加热原理及其特点	277

10.3.2	微波反应的原理及微波效应	278
10.3.3	微波设备	279
10.3.4	微波化学发展概况	279
实验 10-3	微波辐射法合成苯基苄基砷	280
10.4	有机物的电化学反应	283
10.4.1	有机电化学发展历程	284
10.4.2	电化学研究的主要内容和发展方向	285
实验 10-4	碘仿的电解制备与结构鉴定	286
10.5	相转移催化技术	291
10.5.1	相转移催化的基本原理	291
10.5.2	相转移催化剂的主要类型及其结构特点	291
实验 10-5	相转移催化法制备二茂铁	292
实验 10-6	相转移催化卡宾反应制备苦杏仁酸	298
10.6	仿生合成与酶的催化和利用	304
10.6.1	酶及其催化特性	305
10.6.2	酶的研究和利用	306
实验 10-7	安息香的辅酶合成	309
第 11 章	有机物的立体化学	316
11.1	立体化学的发展历史简介	316
11.1.1	静态立体化学的发展	316
11.1.2	动态立体化学的发展	317
11.2	立体化学的基础知识	317
11.2.1	旋光性	318
11.2.2	碳原子价键的方向性产生了有机分子的立体构型	319
11.2.3	旋光异构现象	319
11.3	构型与构型联系	323
11.3.1	构型的判断与测定方法	323
11.3.2	构型联系的标准和 D/L 构型命名法	323
11.3.3	构型的 <i>R/S</i> 命名与标记	324
11.4	外消旋体及其拆分技术	325
11.4.1	外消旋固体的三种情况	325
11.4.2	光学纯度与外消旋化和差向异构化作用	326
11.4.3	外消旋体的拆分技术	327
11.5	手性技术的发展与应用	332
实验 11-1	外消旋 α -苯乙胺的拆分	333

实验 11-2 外消旋苦杏仁酸的拆分	340
第 12 章 脂类化合物的性质、制备和分析	345
12.1 脂类化合物的种类和分类	345
12.2 脂类化合物的一般性质	346
12.2.1 脂类的物理性质	346
12.2.2 脂类的化学性质	347
实验 12-1 血清胆固醇的波谱测试与定量分析	348
实验 12-2 尿液中 17-羟皮质类固醇激素的提取与分析	356
实验 12-3 绿色植物中萜类色素和叶绿素的制备与分析	362
实验 12-4 橙皮中挥发油——柠檬油的制备与色谱分析	371
第 13 章 糖类化合物的性质、制备和分析	377
13.1 糖类化合物的一般性质和化学鉴别	377
13.1.1 糖的主要性质	377
13.1.2 糖类化合物的性质与鉴别实验	379
13.2 糖类化合物制备的一般方法	381
13.2.1 糖的化学合成制备	381
13.2.2 天然糖类物质的提取制备	382
实验 13-1 五乙酸葡萄糖酯的制备及其构型转化	384
实验 13-2 葡萄糖酸- δ -内酯的制备与应用	391
实验 13-3 奶粉中乳糖的分离和鉴定	396
第 14 章 氨基酸、肽、蛋白质和核酸的性质、制备和分析	402
14.1 氨基酸、肽、蛋白质和核酸的一般性质和化学鉴别	402
14.1.1 氨基酸、肽和蛋白质的主要性质	402
14.1.2 氨基酸、肽和蛋白质的鉴别实验	404
14.1.3 核酸的重要性质	407
14.2 氨基酸、肽、蛋白质和核酸的制备和分析	409
14.2.1 肽和蛋白质的制备	409
14.2.2 氨基酸的制备	410
14.2.3 核酸的制备	411
14.2.4 生物活性物质的检测和分析	412
实验 14-1 混合氨基酸的制备与胱氨酸的分离纯化和鉴定	413
实验 14-2 混合氨基酸溶液的高效液相色谱分析	418
实验 14-3 蛋白质等电点的电导法测定实验	423
第 15 章 天然产物的提取分离与结构鉴定	428
15.1 天然产物概述	428

15.1.1	天然产物所包括的主要化学成分	428
15.1.2	研究天然产物的一般过程	431
15.1.3	天然产物的提取、分离和纯化	431
15.1.4	天然产物的鉴别与结构确定	435
15.2	生物碱的一般性质和制备	436
15.2.1	生物碱的理化性质和检查鉴别	436
15.2.2	总生物碱提取分离的一般方法	437
15.3	黄酮类化合物的一般性质和制备方法	438
15.3.1	黄酮类化合物的理化性质和检查鉴别	439
15.3.2	黄酮类化合物的紫外光谱结构表征	440
15.3.3	黄酮类化合物提取分离的一般方法	442
15.4	皂苷类化合物的一般性质和制备方法	442
15.4.1	皂苷的结构特征与分类	442
15.4.2	皂苷类化合物的理化性质和检查鉴别	444
15.4.3	皂苷的结构测定	445
15.4.4	皂苷类化合物提取分离的一般方法	446
实验 15-1	茶叶中咖啡因和茶多酚的提取、分离和鉴定	446
实验 15-2	黄连中黄连素的提取分离和鉴定	455
实验 15-3	槐花米中芦丁和槲皮素的提取分离和结构鉴定	460
实验 15-4	人参皂苷 Re 的提取分离和鉴定	467
参考文献		473
附录		475
附录 1	常用药品和试剂资料	475
附录 2	实验题目与内容一览表	488

第 1 章 概 述

1.1 关于有机化学实验的再认识

1.1.1 有机化学实验的性质和地位

在传统的课程结构体系中,有机化学实验归属于二级学科——有机化学。而随着化学学科的深入发展,在学科继续分化的同时,又出现了学科之间和学科之内的综合趋势,现代化学发展中“理论化学”与“实验化学”的特征已经十分明显。着眼于现代化学的发展趋势和特征,我们应该重新考虑有机化学实验的内容与课程结构的归属问题。从现代化学发展的特征和趋势审视传统的化学实验课,有机化学实验不应再从属于二级学科有机化学,而应该是一级化学学科基础上的实验化学课程体系的一个构成要素。如果对有机化学实验课进行重新定义,有机化学实验课应该是一门以有机物和有机化学反应为实验对象,应用实验技术理论和方法解决和分析化学实际问题的实验化学课。从二级学科的角度分析,有机化学实验是学习有机化学的另一种途径和方法;从一级学科角度分析,有机化学实验是实验化学的一个部分和阶段。其教学应以理论有机化学为基础,以有机物和有机化学反应为实验对象,以掌握和学习实验技术理论和方法并以此为指导解决化学实际问题为教学目的。因此,有机化学实验是实验化学教学的组成部分,它既不隶属于理论有机化学课,也不能为理论有机化学课所替代,与理论有机化学课是平等相对、相辅相成的关系。

1.1.2 有机化学实验的教学目的和教学任务

有机化学实验的教学目的是依据不同专业人才的培养要求,使学生具备必要的解决有机化学实际问题的基本技能和素质,为专业课和专业技能的继续学习和深造奠定基础。因此,有机化学实验的主要教学任务是:①使学生掌握必要的解决有机化学问题的基本技术理论、技术方法和实验技能;②通过有机化学实验的学习,巩固和促进理论有机化学的学习;③养成良好的科学实验习惯,锻炼和培养学生的科学素质和能力。

1.1.3 有机化学实验的教学组织、教学管理和教学方法

实验化学课在教学内容、教学目标、教学环境和教学条件上,都有着与理论化

学课截然不同的内涵和要求。实验化学的教学是一种肩负着多种教学任务的复杂的综合性的教学过程。其教学内容既有理论知识,也有实际操作;既需要学生具有一定的理论化学知识基础,还需要学生具备一定的实验化学技术理论和方法作为指导;其教学的完成既需要有一定的教学空间和地点,还需要有较好的实验条件和实验环境;其教学过程不仅仅是学生的实际操作,还包括实验操作过程中的理性思考、实验操作前的准备和教学指导,以及实验结束后的总结和评价。因此,有机化学实验在教学组织、教学管理和教学方法上要进行系统科学的规划、设计和安排。其中需要特别注意处理好下列关系:①有机化学实验与有机化学理论的教学关系;②学生实验操作与有机化学理论、实验技术理论的关系;③教学内容、教学目标与教学方法的关系;④实验内容与教学环境、教学条件的关系;⑤学生实验前、实验中和实验后的不同教学阶段与教学方法、教学考评的关系;⑥知识理论、技术技能与能力素质培养的关系;⑦实验化学教学与专业教育的关系;⑧有机化学实验与其他化学实验课教学的关系。

在实际教学中,经常存在两种简单片面的认识:一种观点认为实验课就是实验室内的学生操作,学生自己做就可以了,没有必要讲解;另一种观点认为实验可以不做或简做,讲讲怎么做就可以了,还可以节约实验经费。这种“只讲不做”或“只做不讲”的实验课教学认识都是片面的和不科学的。讲是为了使学生系统地掌握、理解和运用实验技术理论和方法,是为了避免学生的操作“照葫芦画瓢”而流于形式;做是为了使学生亲身体会科学实验的过程和实质,在实验中消化吸收所学的理论知识、技术和方法,提高实验技巧和实验技能,养成良好的实验习惯和科学态度,培养科学的实验精神和实验情操。因此,只有讲练结合、理论与实验结合,才能使学生既知其然又知其所以然,才能使学生的实验成为真实的科学实验,才能切实达到实验课的教学目的。

为此,在教学组织上要特别注意:既要重视学生实验操作的教学环节,还要重视学生实验前的教学指导和学生实验后的教学总结;既要讲实验原理、实验过程和实验技术理论进行必要的讲解、讨论和提问,也要对实验操作和实验技巧进行必要的演示和指导;既要有效利用课堂教学时间,也要充分调动学生课外自学和教学准备的积极性、主动性。

只有处理好实验课教学中的各种关系,正确认识实验课教学的教学地位和作用,合理有效地运用多种教学方法,才能切实实现实验课教学的目的和任务。

1.1.4 有机化学实验的特点

有机化学实验中所学习的实验技术理论和知识,仅仅是化学实验技术理论和方法在有机化学分支学科中的具体应用。由于其应用的对象主要是有机化合物,所以又使有机化学实验具有和其他化学实验明显不同的特点。

1. 有机化学制备实验特点

有机化学实验研究的对象主要是有机化合物。有机化合物的性质具有与无机化合物和高分子化合物不同的特点,有机化学反应也与无机化合物的反应特点迥然不同,如反应时间长、副产物多、产率低、反应条件要求严格等,这些特点也就是有机化学制备实验的特点。

2. 有机化合物分离纯化和结构鉴定的实验特点

尽管有机物的构成元素种类很少,但由于同分异构现象和同系物的存在,使得有机物的结构十分复杂和多样。物质之间的分离纯化和鉴别主要根据组分之间的结构和性质上的差异。同系物和同分异构体之间,由于结构的相似性和相近性,其理化性质差异很小,因此这样的有机物之间的分离纯化和结构鉴别十分复杂和困难,常常成为实验成败的关键。

通常情况下,对于结构和性质差别较大的有机物的分离纯化,可以考虑采用蒸馏、萃取、升华、重结晶、过滤等经典实验技术。对于结构性质相近、很难用经典技术分离的有机物,则要依靠色谱和电泳等近代化学技术才能达到较好的分离纯化效果。而且大多数情况下只采用一种方法很难达到满意的分离纯化效果,还需要综合运用这些实验技术。

鉴于有机物结构层次的多样性,以及结构间的相似性和复杂性,有机物的结构鉴定和鉴别也十分困难和复杂,不但要依据元素分析、物理常数测定和化学性质鉴别,还要综合运用色谱分析、质谱分析和光学分析等多种近现代实验技术,才能最终得到比较确切的实验结论。对于蛋白质、核酸、多糖等生物大分子以及超分子有机化合物,其结构层次更加多样和复杂,而且其结构与功能密切相关。因此,这些物质的结构分析更具挑战性,在医药和生物学领域更加重要。

可见,各种分离纯化技术和结构鉴定技术在有机化学实验中都有十分广泛和深入的具体应用,是有机化学实验中十分重要的教学内容。

3. 有机化学实验环境和实验条件的特点

有机化学反应存在着速度较慢、历程复杂、副产物多等特点,大多数有机物又具有沸点低、易挥发、易燃易爆等特性,有机物的化学性质也易受光、热、磁、空气、微生物等外界因素的影响而发生变化。因此,有机化学实验的环境和条件常需要进行严格的操控,才能保证实验的正常运行。与无机物化学实验相比,其明显特点是:①实验条件和环境的控制要求更加严格,否则很容易导致实验的失败;②出于对实验的各种控制,实验反应的装置常更加复杂;③用到的实验设备和仪器更多;

④要随时注意实验安全和环保问题。

1.2 有机化学实验的主要内容

1.2.1 有机物的获取和创造

有机化学实验以有机物为主要研究对象,有机化合物也是有机化学实验的物质基础。有机化合物的获取是有机化学实验的主要内容之一。有机物的获取有两个主要途径:一是从自然界中的有机材料中分离得到;二是通过化学技术合成创造。生物合成具有一定的定向性和方向性,但生物体内的化学反应十分复杂和微妙,很难人为控制。因此,生物技术的人为控制和化学合成技术的发展是有机化学发展的一个重要方向和标志。

1.2.2 有机物的性质和有机化学反应

要研究有机化合物,就必须掌握其性质和化学反应规律。有机物的性质常因其特征结构的不同而不同,也会因为结构特点的多样性共存而存在多种化学特性。因此正确理解和掌握化合物的结构及其性质是研究有机化合物所必须具备的前提。这些内容常常是理论有机化学的主要内容。离开有机化学理论教学的基础内容,有机化学实验也是不可想像的。对这些性质的发现和掌握也只有通过实验才能得以实现和确认。因此,研究和控制有机化合物的性质和化学反应是有机化学实验的重要内容之一。

有机物性质和化学反应的主要特点是:①有机化合物的极性整体上都小于无机物,有机物之间很小的极性差异常常会引起其性质和行为上的较大变化。因此,有机物的性质与选择的溶剂系统有着十分密切的关系。②有机物的性质多样,化学反应常多方向并存,常常因反应环境和条件的不同而不同,因此化学反应的产物常为混合物,合成产率一般较低。③有机化学反应大多数速度较慢,一般需要较长的反应时间。④大多数有机化合物易燃、易爆、易挥发,因此其实验安全问题尤为重要。

1.2.3 有机物的分离和纯化

化学合成或是从天然材料中提取的有机物,都是有机物的混合体。因此有机化学实验中经常需要使用各种分离纯化技术对有机物进行分离纯化。因此,分离纯化也就成为有机化学实验中的一项重要内容。分离纯化的理论和实验技术在有机化学实验中占有相当重要的地位,应重点掌握和学习。

有机物的分离具有非常明显的特点:①大量的有机物存在着异构体和同系物的问题,异构体和同系物之间的性质差别不十分显著,因此对其进行分离和纯化十分关键和困难,常常要求特别精细。②有机物的稳定性一般比较弱,因此在分离纯化过程中很容易被破坏,分离纯化条件的选择和控制相当重要。③任何分离纯化技术都是利用组分之间的差异,所以有机物之间任何差异都可以作为分离的依据。因此,分离纯化技术不仅涉及化学技术,还与物理、机械、数学、电子、生物等其他学科的技术密切相关,尤其是近现代的色谱分离纯化技术。

常用的有机物分离纯化技术主要有以下几类:①用于分离纯化固体或固-液有机混合物的重结晶和过滤技术、膜分离技术、升华技术、沉淀和离心技术等;②用于液体有机物分离纯化的蒸馏技术、萃取技术等;③用于精细分离纯化的色谱和电泳技术。

有关分离纯化技术的详细内容参见配套教材《实验化学技术教程》。

1.2.4 有机物的结构分析和结构确证

有机物结构的复杂多变和结构层次的多样性,正是有机物化学组成简单而其性质和生物学功能多样的根本原因。有机物的结构变化异常丰富,尤其是其空间结构的变化更是丰富多彩。结构是化学性质的决定性因素,不同的结构,常常有着不同的性质和生物功能,相似的结构也具有相近的性质。因此,研究有机化合物的结构问题显得十分重要而又富有挑战性。有机化合物的结构分析和确证是有机化学实验的另一个重要任务和内容。由于具有相同官能团和类似结构的化合物,具有极为相近的性质和外部特征,因此区分结构相近的有机物会比较困难。

有机物的结构研究主要有两个方面。一方面是理论上的结构分析,即运用结构化学的研究理论和方法,如原子轨道理论、电子轨道理论、分子轨道理论、电子效应、空间效应、立体化学等,阐述有机物的结构特征和本质;另一方面是从实验角度鉴定和表征有机物的结构,以确证有机物。有机物的结构千差万别、千变万化,尤其是有机物的立体结构和空间构象更加重要和复杂。因此,有机物的结构表征和确证十分繁杂和艰难,常常要借助于化学和非化学的手段和技术进行综合分析和推断,尤其要依靠紫外光谱、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱、X射线衍射法、旋光法、圆二色谱法等各种光学分析法和质谱等现代分析技术。关于有机物的结构鉴定与表征技术的详细内容参见配套教材《实验化学技术教程》。

1.2.5 有机物的开发和利用

研究有机化合物的最终目的是为人类的发展和进步做出贡献,为人类认识世

界和改造世界做出贡献。因此,有机物的开发和利用是有机化学实验的一个主要目的和任务。如对生命物质的研究可以揭示生命的本质,从而为人类和生物体的发展提供技术支持和可靠保障。有机化合物的获取和创造可以为人类的生存提供大量的物质基础和条件,满足人类生存和发展的需要。

1.3 有机化学实验的常用装置和仪器

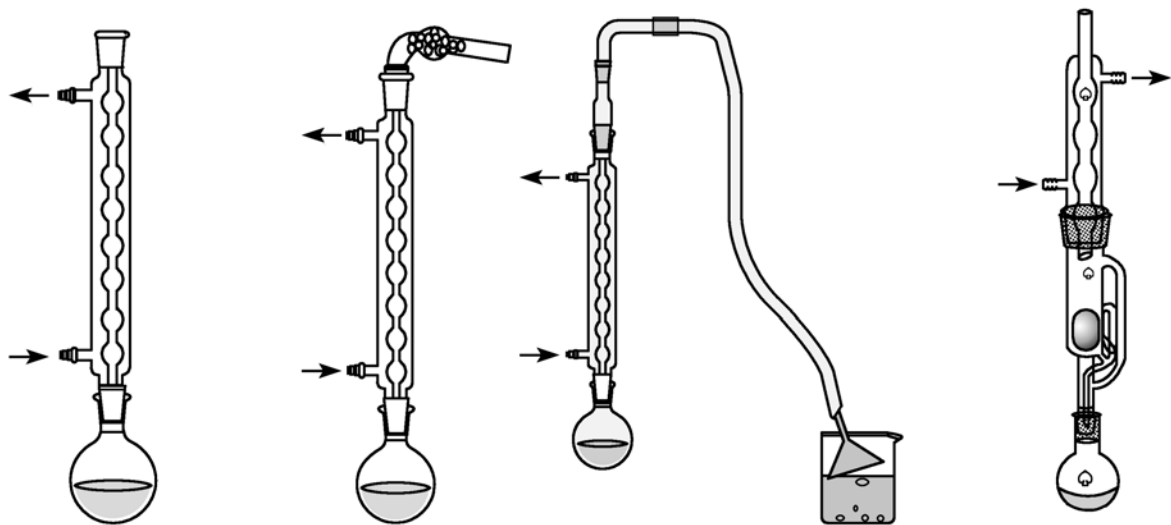
有机化学反应的完成常常需要特定的实验装置和条件。一个设计科学、合理的实验装置可以克服有机反应中的不利因素,保证实验条件的有效控制,从而大大加快反应速度、提高产率、便于后续工作的开展。了解并掌握常用的有机化学实验装置的安装和使用方法是体现有机化学实验技能的一个重要方面。

1.3.1 有机化学实验常用装置

有机化学实验装置较多,在具体应用时常常根据具体情况进行必要的调整。

1. 回流装置

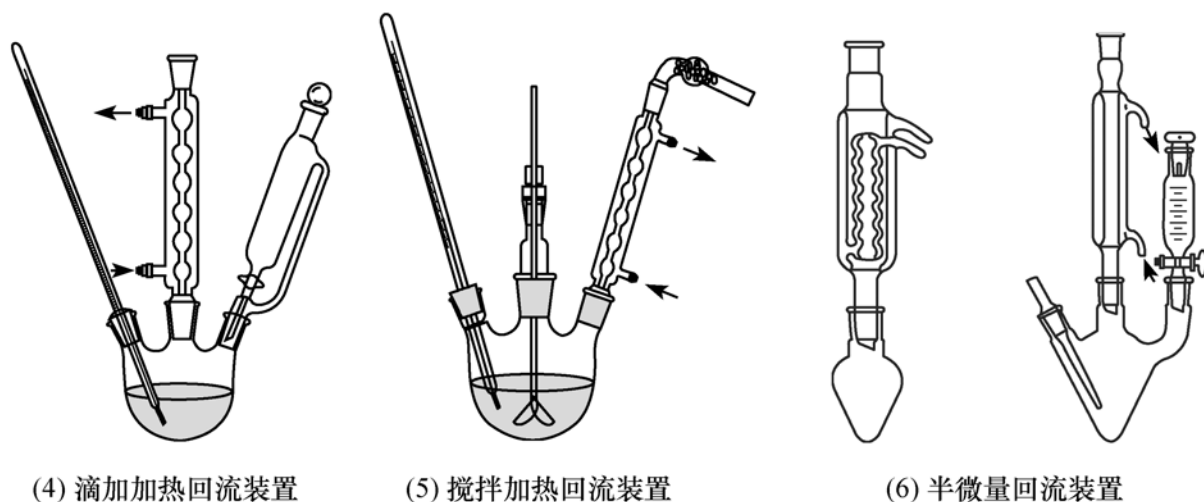
在有机化学实验中,回流常常用于加热煮沸液体一段时间而又不使反应物蒸气逸出的情况。为此,普通回流装置的基本构成是在加热烧瓶上安装一个冷凝管。此外,为满足其他实验方面的要求,回流装置也常与其他装置相互结合使用。回流装置常用于重结晶、回流提取和某些加热化学反应。常用装置如图 1.1 所示。



(1) 普通回流装置

(2) 带干燥管和气体吸收的回流装置

(3) 索氏回流提取装置



(4) 滴加加热回流装置

(5) 搅拌加热回流装置

(6) 半微量回流装置

图 1.1 各种回流装置图

2. 蒸馏装置

蒸馏装置常用于有机物的分离、沸点测定和溶剂回收,有时也可用于某些化学合成反应,主要由气化、冷凝和接收三大部分组成。(具体装置和技术要点参见配套教材《实验化学技术教程》中的“蒸馏技术”)

3. 旋转蒸发器

旋转蒸发器是有机实验中常用的蒸馏和蒸发仪器,如图 1.2 所示。旋转蒸发器的工作原理是:

在负压条件下,蒸发瓶

在恒温水浴锅中旋转,溶液在瓶壁上形成薄膜,加大蒸发面积。使液体溶剂在低温下高效蒸发,经冷凝回收或浓缩达到分离混合物的目的。

各型旋转蒸发器均有良好的耐腐蚀性和密封性。2L、3L、5L 机器适合于实验室及小样试验;5L、10L、20L 适合于中试;20L、50L 适合于中试及生产,尤其适用于需避免金属离子污染物料的提取。

4. 反应釜

玻璃反应釜的工作原理是:在恒温、常压或负压条件下,在密闭的容器内,进行搅拌、反应,并能控制反应溶液的蒸发与回流,是现代化学小样实验、生物制药及新材料合成的理想设备,如图 1.3 所示。



图 1.2 旋转蒸发器



图 1.3 反应釜

1.3.2 有机化学实验装置的组装

玻璃仪器的安装是有机化学实验的重要基本操作,如安装不正确,不仅影响装置的整齐美观,而且会损坏仪器,甚至造成事故。因此,仪器的装配是否科学和正确,既决定着实验的成功与失败,也反映出一个实验者的基本素质。

要完成仪器的装配和实验装置的安装,需要注意以下几点:

(1) 所选玻璃仪器和配件要干净、配套、大小恰当。

(2) 选择合适的组装仪器的地点,考虑水源、电源、气源以及通风、排毒和防火安全等方面的要求。

(3) 注意安装复杂仪器和装置的安装顺序。一般从热源开始自下而上,再自左向右或自右向左进行安装。同类器件同线同面,稳固美观,如图 1.4 所示。拆卸时的次序一般与安装时次序相反。

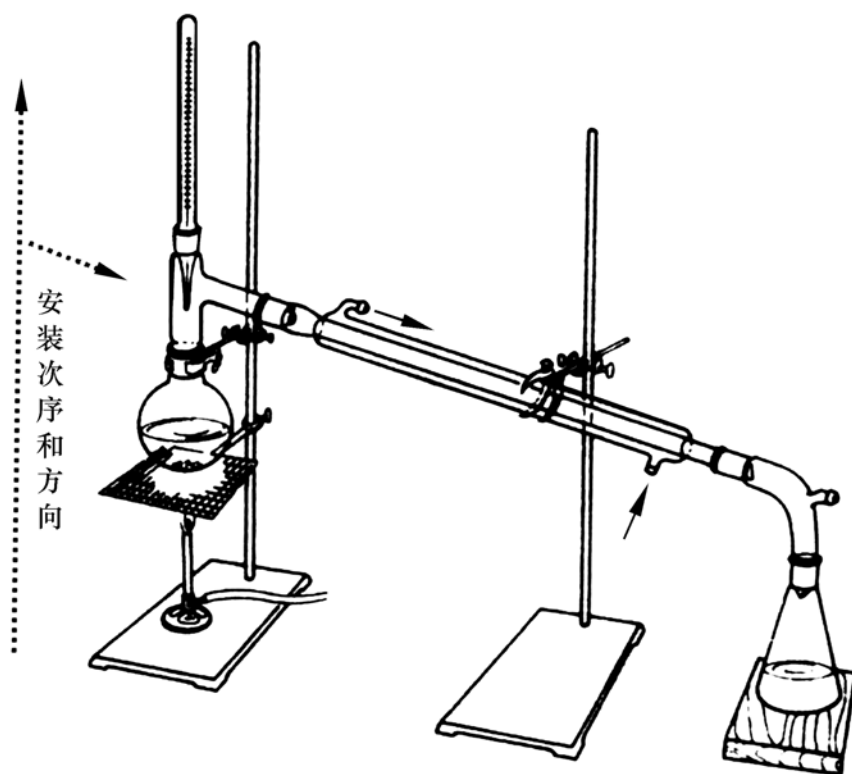


图 1.4 实验装置安装要求范例(蒸馏装置)

(4) 安装完装置后,不要马上进行下一步实验,要仔细检查各仪器部件之间的安装和连接是否妥当,确认无误后方可继续进行实验。

1.4 有机化学实验中的加热和冷却

温度是有机化学实验中最主要的控制条件和常用技术之一,选择适当的加热

和冷却的方式和方法常常成为实验成败的主要因素。关于加热和冷却技术的详细内容请参见配套教材《实验化学技术教程》。

1.4.1 有机化学实验中的加热

鉴于有机物加热的安全性和稳定性,有机化学实验中除了一些试管鉴别实验和元素分析实验以外,很少采用直接加热方式加热有机物,而常常采取间接加热的方式,如空气浴、水浴、油浴、沙浴等。出于特殊要求和目的,也可采取某些无明火的加热方式,如电热套、电热板、红外线加热、微波加热等新型加热方式。

1.4.2 有机化学实验中的冷却

制冷技术在科学实验和生产、生活实际中都有广泛的应用,近年来制冷技术也有了较大的发展和进步,在化学领域同样也离不开制冷技术和方法。比如,有些反应中间体在室温下是不稳定的,必须在低温下进行,如重氮化反应、亚硝化反应等;有些不能在室温下进行的反应,如负离子反应、某些金属有机化合物的反应,利用深度冷却可以很顺利地进行;有些反应虽然不要求低温环境,但会在反应过程中放出热量,需要将产生的多余热量通过制冷技术进行转移才能更好地控制反应过程;在蒸馏、回流操作中需要将热蒸气冷却为液体;重结晶过程中,为了减少固体化合物在溶剂中的溶解度,使其易于析出结晶,也需要冷却。有机反应的化学实验中常用的冷却方式主要是利用冷凝管进行空气冷却或水冷却。

1.5 有机化学实验中的干燥和无水操作

液体有机化合物(包括溶剂)的干燥是有机化学实验的一个很重要的操作,这不仅因为某些有机反应需在严格无水的条件下进行,而且因为液体有机化合物在蒸馏提纯前也常需要干燥,水分的存在会大大增加蒸馏时的前馏分,造成不必要的损失。为了保证分析结果的准确性,在进行各种分析(定性、定量、波谱分析)以前也必须设法使样品完全干燥(关于干燥技术的详细理论和方法参见配套教材《实验化学技术教程》)。

1.5.1 液体有机物的干燥

液体有机物的干燥常常先采取萃取、吸附、蒸馏等分离实验手段除去大部分水分,再采取化学干燥法除去剩余的少量水分。采用干燥剂进行干燥需要了解干燥剂的干燥特性和干燥性能及其使用时的注意事项。

1.5.2 固体有机物的干燥

干燥固体有机物对干燥技术的要求也十分严格。这是由于有机物耐热性一般

不如无机物,易受到空气中氧气的影响使得化学性质不稳定,有机物的物质形态一般不很牢固,容易在干燥过程中改变其物理性状。因此,有机物的干燥多根据具体情况选择合适的干燥方法。

一般首先考虑选择加热干燥法,自然干燥也是一种简便廉价的干燥方法。对耐热性较差及对空气敏感的样品可采取真空干燥和冷冻干燥。若想避免物料与干燥设备的接触也可以采取远红外线干燥和微波干燥方法。

利用普通干燥器和真空干燥器干燥是实验室保存容易吸潮固体的常用方法。如果在烘箱和普通干燥器中都不行,则可以采用真空恒温干燥器进行干燥,该法干燥效率高,尤其适合于除去结晶水或结晶醇的小量固体样品。

1.5.3 气体的干燥

气体干燥常用吸附剂或干燥剂来吸收水分。

某些吸附剂对水有很大的吸附力,且不与水发生化学变化,加热后还可再生重复使用。如氧化铝吸水量可以达到其质量的 15%~20%,硅胶的吸水量可以达到其质量的 20%~30%,干燥效果较好。含少量钴盐的硅胶为变色硅胶,干燥时为蓝色,吸水后为玫瑰色,常用于气体干燥而置于干燥器或防潮仪器内,便于鉴别。

干燥剂干燥气体,一般放于干燥管、干燥塔、U 形管、玻璃导气管或洗气瓶中。值得注意的是:用无水氯化钙、生石灰、碱石灰(氧化钙和氢氧化钠按比例混合而成)干燥气体时,均应该使用颗粒状的,切忌使用粉末,以防吸潮后结块堵塞;装填时应尽量紧密而又有空隙。用浓硫酸干燥时,用量要适当,太少影响干燥效果,过多则压强大,气体流通不畅。如果干燥要求高,可以同时连接多个干燥装置;如果气体压强过大应在干燥装置之前安装一压强缓冲瓶。

1.5.4 有机化学实验中的无水操作

相对于有机化合物和有机化学反应,水作为一种常见极性试剂,常常对有机物的性质和有机化学反应产生很大的负面影响。因此在诸如使用格氏(Grignard)试剂、金属钠等有机化学反应中,要求进行无水操作。无水操作要求原料试剂经过除水干燥;反应过程中的仪器、设备也要进行干燥处理;在反应仪器的进出口处还要连接干燥管等干燥装置;在操作中也不得让水及其蒸汽混入系统。因此,在无水操作的过程中常常要综合利用各种干燥方法和技术。

第 2 章 烃和卤代烃的性质、制备和分析

2.1 烃和卤代烃的基本性质与化学鉴别

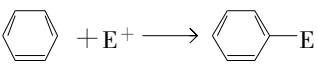
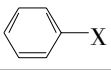
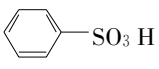
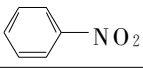
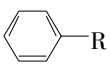
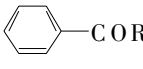
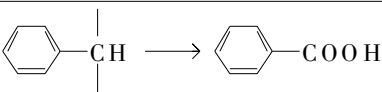
2.1.1 烃和卤代烃的性质概览

烃类化合物分为脂肪烃和芳香烃,脂肪烃中又分为烷烃、烯烃和炔烃。不同烃和卤代烃主要化学性质如表 2.1 所示。

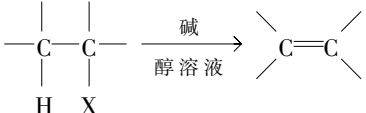
表 2.1 烃和卤代烃的部分主要性质

	性 质	说明与备注
烷 烃	游离基取代: $X_2 \xrightarrow{h\nu} 2X\cdot$ $RH + X\cdot \longrightarrow R\cdot + HX$ $R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$	反应活性: $Cl_2 > Br_2 > I_2$; 选择性: $Br_2 > Cl_2$; 自由基稳定性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$; 卤化反应选择性: 叔氢 > 仲氢 > 伯氢
	光谱特征	IR: ν_{C-H} 伸缩 $3000 \sim 2840 cm^{-1}$, 弯曲 $1470 \sim 1370 cm^{-1}$; $^1H NMR$: $-CH_2-$ δ_H $0 \sim 2$
烯 烃	① 氧化: $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + KMnO_4 (\text{稀、冷}) \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ C-OH \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \\ HO-C \\ \diagup \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + KMnO_4 (\text{酸或碱加热}) \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \\ O=C \\ \diagup \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + O_3 / Zn - H_2O \longrightarrow \text{醛或酮}$ ② 加成: $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + X_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ C-C \\ \diagdown \end{array} + H_2 \longrightarrow \text{催化加氢}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + HX \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ C-C \\ \diagdown \end{array} + H_2O / H_3O^+ \longrightarrow \text{醇}$	① 顺式氧化, 生成顺二醇。KMnO ₄ 溶液褪色可用于鉴别 生成酮或酸 生成醛或酮 ② 反式加卤, 使溴的四氯化碳溶液褪色用于鉴别 顺式加氢 不对称烯烃加成产物符合马氏规则 不对称烯烃加成产物符合马氏规则, 易重排
	光谱特征	IR: 双键 ν_{C-H} 伸缩 $3125 \sim 3030 cm^{-1}$, ν_{C-H} 弯曲 $1000 \sim 700 cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ 伸缩 $1695 \sim 1540 cm^{-1}$; $^1H NMR$: 双键质子 δ_H $4.6 \sim 7.6$
炔 烃	① 氧化: $-C \equiv C- + [O] \longrightarrow$ ② 加成: $-C \equiv C- + X_2 \longrightarrow$ $RC \equiv CR + H_2O / H_3O^+ \longrightarrow RCH_2COR$ $R-C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]NO_3 \longrightarrow (R-C \equiv CAg) \downarrow$ $R-C \equiv CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow (R-C \equiv CCu) \downarrow$	① KMnO ₄ 溶液褪色可用于鉴别 ② 使溴的四氯化碳溶液褪色可用于鉴别 产物为酮 鉴别端炔 鉴别端炔
	光谱特征	IR: 叁键 ν_{C-H} 伸缩 $3300 cm^{-1}$, $\nu_{C \equiv H}$ 伸缩 $2260 \sim 2100 cm^{-1}$; $^1H NMR$: 叁键质子 δ_H $1.8 \sim 3$

续表

	性 质	说明与备注		
		亲电试剂	取代产物	反应特点
芳香 香 烃	亲电取代： 	$X^+ (X_2 + FeX_3)$		反应不可逆, 常用 Cl_2 、 Br_2
		SO_3 (浓硫酸)		反应可逆, 稀酸加热可脱去磺基, 合成时可用于占位
		NO_2^+ (浓硝酸+浓硫酸)		反应不可逆
		R^+ $RX + AlX_3$ $ROH + H^+$ $RCH=CH_2 + H^+$		Friedel-Crafts 烷基化可逆, R^+ 有重排。会发生多烷基化。芳环上有钝化基团难发生
		RCO^+ $RCOX + AlCl_3$ ($RCO)_2O + AlCl_3$		Friedel-Crafts 酰基化不可逆, 无重排。用于制备烷芳混合酮, 不发生多酰基化产物。芳环上有钝化基团难发生
	取代苯氧化： 	可使 $KMnO_4$ 溶液褪色, 用于鉴别		
光谱特征		IR: 芳环 ν_{C-H} 伸缩 $3100 \sim 3000 cm^{-1}$, 芳环 ν_{C-H} 弯曲 $900 \sim 650 cm^{-1}$, 芳环碳骨架 ν_{C-C} $1650 \sim 1450 cm^{-1}$; $^1H NMR$: 芳香环质子 δ_H $6 \sim 9.5$		
卤代 烃	亲核取代： $R-X + Nu^- \longrightarrow R-Nu + X^-$	亲核试剂	取代产物	特点
		HO^-	ROH	若卤代烃易得, 可用于制备醇
		CN^-	RCN	制备腈和多一个碳的羧酸
		$R'O^-$	$R-O-R'$	Williamson 法制备醚
		$R'COO^-$	$RCOOR'$	制备酯
		$R'C \equiv C^-$	$RC \equiv CR'$	制备炔
		O_2NO^-	$RONO_2$	与 $AgNO_3$ /乙醇生成 $AgX \downarrow$, 可鉴别卤代烃烯丙型或苄基型 $>3^\circ >2^\circ >1^\circ$
		I^- (丙酮)	RI	NaI -丙酮可鉴别卤代烃: 苄基型 $>3^\circ >2^\circ >1^\circ$ (出现沉淀的时间)
		HS^- H_2O $R'OH$	$R-SH$ $R-OH$ $R-OR'$	制备硫醇
		NH_3	$R-NH_2$	NH_3 大大过量可制备 1° 胺

续表

	性 质	说明与备注
卤 代 烃	亲核取代： $\text{R}-\text{X} + \text{Nu}^- \longrightarrow \text{R}-\text{Nu} + \text{X}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$ 历程：叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷 (电子效应) $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程：伯卤代烷 > 仲卤代烷 > 叔卤代烷 (空间效应)
	消除反应： 	β -消除, 主要得到 Saytzeff 烯烃 叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷
	与金属反应： $\text{RX} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{RMgX} (\text{Grignard 试剂})$	$1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ 卤代烃都可用于制备 Grignard 试剂
	光谱特征	IR: $\nu_{\text{C-F}}$ 伸缩 $1350 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Cl}}$ 伸缩 $750 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Br}}$ 伸缩 $700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-I}}$ 伸缩 $610 \sim 485 \text{ cm}^{-1}$ $^1\text{H NMR}$: $\text{X}-\text{H}$ δ_{H} $1.4 \sim 4.5$, X_2-H δ_{H} $3.5 \sim 5.5$, X_3-H δ_{H} $5 \sim 7.5$

2.1.2 烃和卤代烃的性质与化学鉴别实验

1. 烯、炔、芳香烃的性质鉴定

实验样品：环己烷、环己烯或松节油(环烯混合物)、液体石蜡(18~24 个碳原子的液体烷烃的混合物)、苯、甲苯。

(1) 溴的四氯化碳溶液加成实验

取试管 2 支, 分别加入液体石蜡、环己烯或松节油 5 滴, 再加入含 1% 溴的四氯化碳 5 滴, 振荡后静置, 观察、记录并解释实验现象。

(2) 高锰酸钾氧化实验

① 取试管 2 支, 分别加入液体石蜡和松节油 5 滴, 再各加入 0.5% 酸性高锰酸钾 5 滴, 振荡, 观察、记录、解释实验现象。

② 取试管 2 支, 分别加入苯和甲苯各 2 mL, 再各加酸性高锰酸钾 2 滴, 振荡, 观察、记录解释实验现象。

2. 卤代烃的性质鉴定

实验样品：正溴丁烷、叔丁基溴、氯苄、溴苯。

(1) 硝酸银实验

取试管 4 支编号, 各加入 1.0 mL 5% 硝酸银乙醇溶液, 再分别加入 2~3 滴试样(固体试样配成乙醇溶液), 振荡, 观察、记录实验现象和产生沉淀的时间。若无沉淀, 加热煮沸后再观察, 若有沉淀生成, 再加入 2 滴 5% 硝酸, 沉淀不溶, 实验为

阳性。解释实验现象。(试管需用蒸馏水冲洗 2 次,且经干燥,否则自来水中的阴离子会干扰此实验结果)

(2) 碘化钾实验

取试管 4 支编号,各加入 1mL 15% 碘化钾-丙酮溶液,分别加入 2~4 滴试样振荡。观察现象、记录产生沉淀的时间、解释实验现象。若 5min 内仍无沉淀生成,可用水浴加热试管,在 6min 末将试管冷却至室温,观察反应情况,记录实验结果。

2.2 烃和卤代烃制备的一般方法

2.2.1 烃的一般制备方法

烷烃主要来自于天然气和石油。

烯烃在工业上主要由石油裂解和催化脱氢制取。在实验室中,烯烃主要用醇脱水消去的方法制备,反应可逆,脱水剂常用硫酸、磷酸等。醇脱水生成的烯烃一般遵照 Saytzeff 规则。不同结构类型的醇脱水难易程度为:叔醇>仲醇>伯醇。

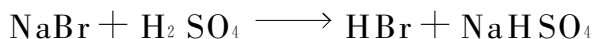
芳香烃主要来源于煤焦油和石油。

2.2.2 卤代烃的一般制备方法

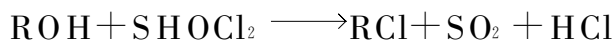
卤代烃一般很少存在于自然界中,主要靠化学合成制备。

1. 卤代烷的制备

(1) 由醇和氢卤酸反应制备卤代烃:该反应为可逆反应,常用于制备溴代烷,一般不适于制备氯代烷和碘代烷。

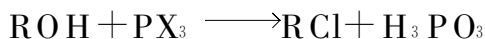


(2) 醇和卤化亚砷反应:



该法较好,便于产物分离。

(3) 醇与卤化磷反应:



红磷加溴或碘可制得 PBr_3 和 PI_3 。

2. 卤代芳香烃的制备

(1) 由芳香烃直接卤化制备

(2) 由重氮盐卤代制备

实验 2-1 环己烯的制备及其结构鉴定和分析

【实验目的】

- (1) 复习烃的化学性质,熟悉烃的鉴别方法。
- (2) 学习烯烃的制备方法和醇在酸性条件下消去脱水成烯的反应历程和反应特点。
- (3) 学习液液萃取、蒸馏、分馏、干燥等实验技术。
- (4) 通过具体实验操作,掌握相关的实验技术和技能,学会运用所学知识和理论进行实验分析和实验操作的能力,养成良好的实验素质和习惯。

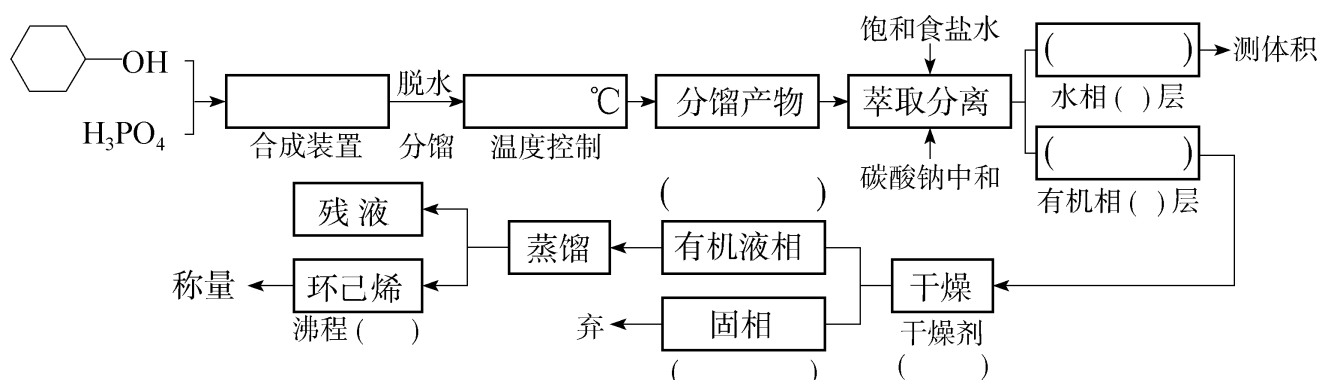
【实验预习】

(1) 查阅资料填写下列数据:

化合物	M_r	m. p. / °C	b. p. / °C	$\rho / (\text{g}/\text{cm}^3)$	n_D^{20}	水中溶解度	投料量			理论产量/g
							体积/mL	质量/g	物质的量/mol	
环己烯							—	—	—	
环己醇										—
85%磷酸					—					—

(2) 本实验的反应原料的投料比为多少? 反应介质和催化剂是什么? 反应温度和反应时间是多少?

(3) 填写本实验下列流程图:



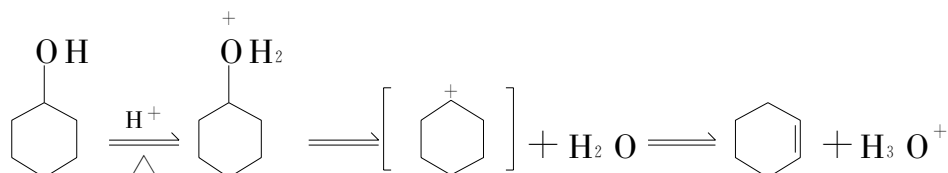
- (4) 为什么要采取分馏装置进行合成反应?
- (5) 为什么要控制分馏柱顶端温度不超过 90°C?
- (6) 合成后的混合物是如何进行分离纯化的?
- (7) 萃取时为何用饱和的食盐水? 用水不行吗?
- (8) 用蒸馏法进一步纯化时为什么一定要干燥彻底? 干燥彻底了为什么还要蒸馏纯化?

- (9) 蒸馏纯化后的环己醇的纯度可以达到 100% 吗? 为什么?
- (10) 蒸馏纯化前需要做哪些必要准备? 如何称量产品?
- (11) 整个实验过程中, 哪些步骤会对最终产率有较大影响?
- (12) 实验中使用的试剂在安全和环保方面应注意哪些问题?

【实验设计与原理】

采用酸催化醇脱水制备烯烃的反应为可逆反应, 生成的烯烃在同样条件下能够发生水合反应, 因此必须把烯烃产物从反应混合物中不断移出。

反应历程经过一个二级碳正离子, 该碳正离子可以失去质子而成烯, 也可与酸的共轭碱反应或与醇反应生成醚。环己烯沸点较低, 可采取一边反应一边蒸出产物的方法, 提高产率, 抑制副反应的发生。



催化酸, 可以用硫酸, 也可以用磷酸。用硫酸易使有机物碳化而产生黑色物, 但反应速度较快, 产率相对较高。

【实验材料与方方法】

1. 实验材料

药品试剂: 环己醇 26 mL (25 g, 约 0.25 mol), 磷酸 (85%) 10 mL (17 g, 约 0.173 mol), 饱和食盐水适量, 无水氯化钙适量 (需经马弗炉高温处理), 10% 碳酸钠适量, 沸石, 碎冰。

仪器设备: 圆底烧瓶 (100 mL, 25 mL), 分馏柱, 蒸馏头, 直形冷凝管, 接引管, 磨口具塞锥形瓶, 温度计 (150℃), 合适的加热浴, 冰浴, 折光仪, 红外光谱仪。

2. 实验方法

(1) 加料与安装装置

将 25 g 环己醇、10 mL 85% 磷酸和几粒沸石装入干燥的 100 mL 圆底烧瓶内, 充分振荡, 使之混合均匀。如图 2.1 安装装置。用 25 mL 圆底烧瓶或三角烧瓶接收, 并置于冰水浴中。分馏柱顶端的温度计用于监测顶部的温度。

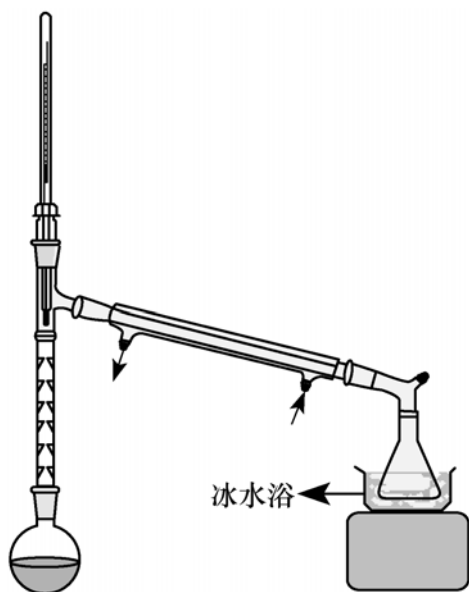


图 2.1 环己烯制备装置图

(2) 开始反应

检查装置无误后,通冷凝水,小火徐徐加热升温使混合物沸腾(加热方式可选择油浴、空气浴、电热套加热等),此时会有含水的浑浊状液体馏出。控制分馏柱顶部温度不超过 90°C (过高,流速会过快,环己醇与水易形成恒沸点为 97.8°C 的共沸物),大部分时间为 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。至无馏液馏出或烧瓶内有白色烟雾出现时停止加热,移去热源。用量筒测量馏出液中水层与油层的体积数,并记录。

(3) 分离纯化

① 萃取分离并干燥:将馏出液先用食盐水饱和(利用盐析效应降低环己烯在水中的溶解度并有利于分层),再用 10% 碳酸钠水溶液中和微量的酸。将液体移入分液漏斗,静止分层,分出水层(下层)后,将油层由分液漏斗上口倾入干燥的 50 mL 小锥形瓶内,加入 $1\sim 2\text{g}$ 块状无水氯化钙,塞紧瓶塞放置 0.5h 干燥(干燥一定要彻底,否则环己烯与水形成恒沸点为 70.8°C 的共沸混合物,不利于下一步蒸馏纯化),得澄清透明液体。

② 蒸馏精制:将干燥后的环己烯液体,滤入干燥的 25 mL 蒸馏瓶,投入几粒沸石后水浴加热蒸馏,用浸入冷水浴的干燥接收瓶接收,收集 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 的馏分(若 81°C 以下馏液较多或蒸出物浑浊,说明干燥不彻底,应重新干燥后再蒸馏)。称取环己烯馏液质量(称量时要塞紧瓶塞),并记录。

(4) 产品鉴定和分析

① 产品外观与形状:

② 化学性质鉴别:溴的四氯化碳溶液实验、高锰酸钾溶液实验。

③ 测定折光率:

④ 测定红外光谱(液膜法):

⑤ 气相色谱分析:(固定液可用聚乙二醇、邻苯二甲酸二壬酯,具体条件参考仪器型号和其他文献择定)。

(5) 实验整理

整理实验物品和实验室卫生,处理废液、废渣。检查水、电、煤气是否关好。

【实验结果与结论】

纯化收率:

产量和产率:(预期产量约 $12\sim 13\text{g}$,产率 60%左右)

折光率测定:

红外光谱鉴定:

色谱分析产品纯度:

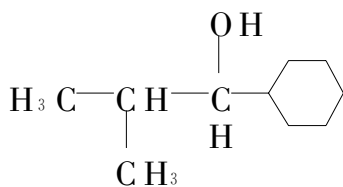
鉴定分析结论:

【思考与讨论】

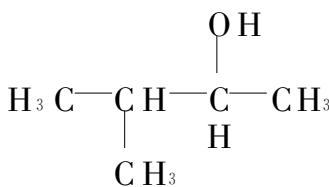
- (1) 本合成实验在反应原理上有何特点? 此消去反应机理属于 E1 还是 E2?
- (2) 还有哪些方法可以用于合成环己烯? 与此法相比有何不同和特点?
- (3) 如果采用回流装置、普通蒸馏装置替代本实验的分馏装置进行合成, 结果会如何?
- (4) 本实验中如果干燥后不进行分离, 将干燥剂与有机物一起蒸馏会有什么结果?
- (5) 无水氯化钙作为干燥剂, 除了除去水分, 还有其他作用吗? 可以选用无水硫酸钠作为本实验的干燥剂吗?
- (6) 下列伯醇中哪个容易进行 E1? 哪个容易进行 E2?



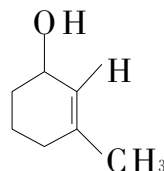
- (7) 写出下列醇脱水产物的结构并指出主要产物。



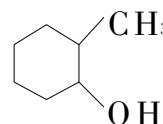
(A)



(B)



(C)



(D)

- (8) 写出环己烯与溴加成的立体化学方程式, 所得的产物能够拆分吗?

【实验记录与数据处理】

实验时间:	室温:	大气压强:
实验地点:	指导教师:(签字)	
投料比:	反应温度:	反应时间:
实验步骤	实验现象与备注	
反应馏出物体积/mL:	水层:	油层:
环己烯质量:	馏程:	
产率计算:		
产品鉴定:		
(1) 产品外观:		
(2) 化学鉴别:		
四氯化碳实验:		
高锰酸钾实验:		
(3) 折光率测定		
实测:		校正:
(4) 红外光谱:		