

典型自编教材目录

一、《无机及分析化学实验》

1、封面	2
2、出版信息页	3
3、目录	4
4、精选内容	10
实验 96 草酸合铁(III)酸钾的制备及其组分确定的研究	10
实验 98 光催化剂二氧化钛的制备、表征和催化性能的研究	14
实验 99 新型水溶性蛋白探针试剂的合成及应用研究	16
实验 101 压电陶瓷用活性氧化锌的制备	18
实验 102 稀土掺杂的碱土铝酸盐蓄能发光材料的研制	24

二、《有机化学实验》

1、封面	30
2、出版信息页	31
3、目录	32
4、精选内容	36
实验 2 1-溴丁烷的制备	36
实验 13 乙酰乙酸乙酯的制备	40
实验 20 肉桂皮中肉桂醛的提取和鉴定	44
实验 22 三苯甲醇的制备	47
实验 35 S-(+)-3-羟基丁酸乙酯的生物合成	52



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机及分析化学 实验

倪静安 高世萍 李运涛 郭敏杰 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本书是为高等学校轻工、食品、纺织类专业开设无机及分析化学实验课程而编写的教材。全书充分反映了参编高校对无机化学实验、分析化学实验和仪器分析实验 20 余年教学改革的丰富经验和成果,主要包括:化学实验基础知识;常用仪器操作技术;实验数据的采集与处理;化学实验基本操作训练;重要元素的性质、分离和鉴定;定量化学分析;物性常数的测定;仪器分析实验;设计性实验和综合性实验等内容。

本书可作为高等学校轻工、食品、纺织类的食品科学与工程、生物工程、动物科学、环境工程、制药工程、化学工程与工艺、高分子材料工程、应用化学、轻化工程、造纸工程、皮革工程等专业的教材,也可供农、林、医等院校各相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学实验/倪静安等主编. —北京:高等教育出版社,2007.2(2008 重印)

ISBN 978-7-04-020551-0

I. 无... II. 倪... III. ①无机化学-化学实验-高等学校-教材②分析化学-化学实验-高等学校-教材 IV. O61-33 O65-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 002427 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 岳延陆 封面设计 于文燕 责任绘图 朱 静
版式设计 张 岚 责任校对 杨凤玲 责任印制 张泽业

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 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 中国农业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 21.75
字 数 410 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
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 2007 年 2 月第 1 版
印 次 2008 年 3 月第 3 次印刷
定 价 22.90 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 20551-00

目 录

第 5 章 定量化学分析	133
5.1 滴定分析	133
5.1.1 滴定分析概述	133
5.1.2 滴定分析的基本操作	134
5.1.3 滴定分析的应用	135
5.2 重量分析	136
5.2.1 重量分析概述	136
5.2.2 重量分析的基本操作	137
5.2.3 重量分析的应用	138
第 1 章 无机及分析化学实验基础知识	1
1.1 化学实验的目的、方法和规则	1
1.1.1 化学实验的目的和学习方法	1
1.1.2 化学实验室的工作规则	3
1.1.3 化学实验室的安全知识	3
1.2 无机及分析化学实验基本操作	5
1.2.1 常用玻璃仪器的洗涤和干燥	5
1.2.2 实验室常用加热方法	7
1.2.3 试剂的配制和取用	11
1.2.4 试纸和滤纸的使用	15
1.2.5 标准溶液及其配制	16
1.2.6 常用量器及其使用	18
1.2.7 溶解、熔融、蒸发和结晶操作	25
1.2.8 沉淀的生成、分离、洗涤、干燥和灼烧操作	26
1.2.9 纯水的制备和检验	35
第 2 章 无机及分析化学实验常用仪器操作技术	38
2.1 分析天平	38
2.1.1 分析天平的构造和原理	38
2.1.2 半自动电光分析天平	38
2.1.3 电子天平	41
2.1.4 试样的称量方法	42
2.2 酸度计	43
2.2.1 Sartorius PB-10 型酸度计	43
2.2.2 雷磁 pHs-25 型酸度计	46
2.2.3 pHs-25C 型酸度计	47
2.3 可见光分光光度计	49
2.3.1 721 型可见光分光光度计	49
2.3.2 723 型可见光分光光度计	51
2.4 电导率仪	56
2.4.1 电导率的基本概念	56

2.4.2 DDS-11A 型电导率仪	57
2.4.3 DDS-11 型电导率仪	59
第3章 实验数据的采集与处理	61
3.1 测定中的误差与有效数字	61
3.1.1 测定中的误差及其处理方法	61
3.1.2 有效数字及其有关规则	64
3.2 实验数据的采集处理与结果表达	65
3.2.1 实验数据的采集处理	65
3.2.2 实验报告的基本格式	68
3.3 实验数据的 Excel 图表处理	72
3.3.1 创建 Excel 数据表	72
3.3.2 图表的建立	73
3.3.3 图表的修改	77
第4章 化学实验基本操作训练	81
实验1 玻璃管加工	81
实验2 氯化钠的提纯	83
实验3 粗硫酸铜的提纯	85
实验4 硫酸亚铁铵的制备	86
实验5 非水溶剂重结晶法提纯硫化钠	88
实验6 解离平衡	89
实验7 缓冲溶液的配制与性质	91
实验8 胶体溶液	94
实验9 沉淀反应	97
第5章 重要元素的性质、分离与鉴定	100
实验10 氧化还原反应、电化学	100
方法一 氧化还原反应、电化学	100
方法二 电极电势的测定	103
实验11 氯、溴、碘	105
实验12 氧、硫、氮、磷	108
实验13 锡、铅、铋、铊微型系列实验	112
实验14 铬、锰微型系列实验	114
实验15 铁、钴、镍微型系列实验	117
实验16 铜、银微型系列实验	121
实验17 锌、镉、汞微型系列实验	123
实验18 常见阳离子混合溶液的分离与鉴定	126

第 6 章 定量化学分析	133
6.1 滴定分析	133
实验 19 分析天平称量练习	133
实验 20 滴定分析基本操作练习	134
实验 21 滴定分析容量器皿的校准	136
实验 22 酸碱标准溶液的配制与比较	139
实验 23 氢氧化钠标准溶液的标定	141
实验 24 醋酸溶液中 HAc 含量的测定	142
实验 25 盐酸标准溶液的标定	143
实验 26 混合碱试样含量的测定	144
方法一 双指示剂法测定混合碱的组分和含量	144
方法二 工业纯碱总碱量的测定	145
实验 27 食品总酸度的测定	147
方法一 直接滴定法和电势滴定法测定食品总酸度	147
方法二 电势滴定法测定酸牛乳总酸度	148
实验 28 可溶性氯化物中氯的测定(莫尔法)	149
实验 29 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	150
方法一 KIO_3 法	150
方法二 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	152
实验 30 胆矾中铜含量的测定	153
实验 31 高锰酸钾标准溶液的配制与标定	154
实验 32 钙盐中钙含量的测定	156
实验 33 纸浆高锰酸钾值的测定	158
实验 34 水样中化学需氧量(COD)的测定	159
实验 35 EDTA 标准溶液的配制与标定	161
实验 36 自来水硬度的测定	164
实验 37 铅铋混合液中铅、铋含量的连续测定	166
实验 38 石灰石中钙、镁的测定	168
实验 39 纸上色谱分离法分离铜、铁、钴和镍	169
实验 40 离子交换色谱法分离锌和镉	171
实验 41 离子交换色谱法分离测定镍、钴和铁	173
6.2 称量分析	175
实验 42 结晶氯化钡中水分的测定	175
实验 43 氯化钡中钡含量的测定	177
6.3 吸光光度法	178

实验 44 磺基水杨酸法测定铁的含量	178
实验 45 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	180
实验 46 光度分析法测定铬、锰的含量	182
方法一 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 混合溶液的分光光度分析	182
方法二 钢中铬、锰的测定	183
第 7 章 物性常数的测定	187
实验 47 二氧化碳相对分子质量的测定	187
实验 48 阿伏加德罗常数的测定	189
实验 49 摩尔气体常数 R 的测定	192
实验 50 化学反应摩尔焓变的测定	194
实验 51 化学反应速率、化学平衡常数和活化能的测定	197
方法一 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KI}$ 法	197
方法二 $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 法	202
实验 52 弱酸解离常数的测定	204
方法一 用酸度计测定醋酸的解离常数	204
方法二 电导率法测定醋酸的解离常数	206
实验 53 醋酸含量和解离常数的测定(电势滴定法)	208
实验 54 硫酸钙溶度积常数的测定(离子交换法)	211
实验 55 碘化铅溶度积常数的测定(分光光度法)	213
实验 56 磺基水杨酸合铁(III)配合物的组成和稳定常数的测定	216
实验 57 邻二氮菲亚铁配合物的组成和稳定常数的测定	218
第 8 章 仪器分析实验	222
实验 58 氯离子选择性电极法测定水样中微量氯	222
实验 59 循环伏安法判断电极过程	224
实验 60 紫外吸收光谱法测定苯的含量	226
实验 61 紫外吸收光谱与分子结构分析	228
实验 62 红外吸收光谱法结构分析初步	230
实验 63 液体和固体试样的红外光谱分析	231
实验 64 火焰原子吸收光度法连续测定自来水中钙、镁的含量	233
实验 65 异丁醇的气相色谱测定——内标法定量	235
实验 66 醇系物的气相色谱分析——归一化法定量	238
实验 67 酚类的液相色谱分析	240
第 9 章 设计性实验和综合性实验	243
实验 68 离子交换法制备纯水	243
实验 69 茶叶中微量元素的分离与鉴定	245

实验 70	植物中某些元素的分离与鉴定	247
实验 71	单质碘的提取与碘化钾的制备	248
实验 72	磷酸钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠的制备	250
实验 73	碳酸钠的制备与分析	251
实验 74	洗衣粉中活性组分和碱度的测定	254
实验 75	漂白粉中有效氯和固体总钙量的测定	255
实验 76	十二钨磷酸的制备	257
实验 77	水泥中铁、铝、钙、镁的测定	258
实验 78	含铬废水的处理与测定	261
方法一	溶剂萃取法	261
方法二	铁氧体法	264
实验 79	含银废液(渣)中金属银的回收	266
方法一	测定影液中金属银的回收	266
方法二	从含银废液(渣)中提取金属银和制备硝酸银	267
实验 80	金属的表面防腐处理	269
实验 81	电镀光亮锌	272
实验 82	焦磷酸钾的制备和无氰镀铜	273
实验 83	食品油脂酸价和过氧化值的测定	276
实验 84	维生素类物质的测定	278
实验 85	异戊巴比妥类药物的测定	279
方法一	酸碱滴定法	280
方法二	银量法	280
实验 86	含锌药物的制备与分析	281
实验 87	水热法合成沸石分子筛	283
实验 88	微波辐射法合成磷酸锌	286
实验 89	固体超强酸的制备与表征	287
实验 90	四氧化三铁纳米粒子的制备	289
实验 91	水合硼酸锌的合成与性质研究	290
实验 92	活性磷酸钙的制备与性质研究	292
实验 93	硫代硫酸钠的制备、定性和定量分析	293
实验 94	钴(Ⅲ)氨配合物的合成与分析研究	295
实验 95	化学分析法测定 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的配位数及稳定常数	297
实验 96	草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组分确定的研究	300
实验 97	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的二步法合成与表征研究	303
实验 98	光催化剂二氧化钛的制备、表征和光催化性能的研究	306

实验 99	新型水溶性蛋白探针试剂的合成及应用研究	308
实验 100	新型添加剂氨基酸锌的制备与性质研究	310
实验 101	压电陶瓷用活性氧化锌的研制	311
实验 102	稀土掺杂的碱土铝酸盐蓄能发光材料的研制	317
附录		323
1.	实验室常用洗液	323
2.	常用试剂溶液的配制	323
3.	常用指示剂溶液的配制	326
4.	常用缓冲溶液的配制	327
5.	pH 标准缓冲溶液	328
6.	常用基准试剂的准备	329
7.	常见无机离子的检出方法	330
8.	一些化合物的相对分子质量	332
9.	国际相对原子质量表	334
实验 51	用重量法测定硫酸铜的纯度	204
实验 52	用重量法测定硫酸铜的纯度	206
实验 53	用重量法测定硫酸铜的纯度	208
实验 54	用重量法测定硫酸铜的纯度	211
实验 55	用重量法测定硫酸铜的纯度	213
实验 56	用重量法测定硫酸铜的纯度	216
实验 57	用重量法测定硫酸铜的纯度	218
实验 58	用重量法测定硫酸铜的纯度	222
实验 59	用重量法测定硫酸铜的纯度	224
实验 60	用重量法测定硫酸铜的纯度	226
实验 61	用重量法测定硫酸铜的纯度	228
实验 62	用重量法测定硫酸铜的纯度	230
实验 63	用重量法测定硫酸铜的纯度	231
实验 64	用重量法测定硫酸铜的纯度	233
实验 65	用重量法测定硫酸铜的纯度	235
实验 66	用重量法测定硫酸铜的纯度	238
实验 67	用重量法测定硫酸铜的纯度	240
实验 68	用重量法测定硫酸铜的纯度	243
实验 69	用重量法测定硫酸铜的纯度	243
实验 70	用重量法测定硫酸铜的纯度	245

六、思考题

1. 根据 Ag^+ 的原子结构, 试解释为何其与配体形成的配位比 m 最可能为 2 或 4?
2. 为什么在本实验中要准确计量各试剂的用量?
3. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度预先选择在哪个范围? KBr 溶液的浓度预选值大约为多少? AgNO_3 溶液的浓度预选值又大约为多少?
4. 实验中为什么要反复预实验, 只有满足 $m \approx 2$ 或 4, $R^2 = 99.9$ 后, 再标定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度? 预配的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度和标定的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度二者接近程度如何? 这又说明什么问题?
5. 在实验中, 为何以 H_2O 、 KBr 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的顺序依次加入溶液? 为什么要轻轻摇匀? 滴加 AgNO_3 溶液时, 为什么速度不能太快? 滴加过程中应如何控制溶液均匀?
6. 根据获得曲线的情况, 如何改变 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KBr 或 AgNO_3 溶液的浓度, 方能使曲线趋于直线?
7. 为什么对 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{Br}^-]$ 及 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 进行前述的近似处理? 误差大致有多大? 是否合理?

(本实验编写 侯永根)

实验 96 草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组分确定的研究

一、实验目的

1. 掌握草酸合铁(Ⅲ)酸钾的一步合成及重结晶的方法。
2. 掌握 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的高锰酸钾定量分析方法。
3. 掌握 Fe^{3+} 的重铬酸钾定量分析方法、磺基水杨酸和邻菲咯啉光度比色法并比较它们的适用性、优缺点及准确性。
4. 掌握 K^+ 的离子选择性电极及火焰光度测量法, 且比较其特点。
5. 掌握热重法测定配合物中结晶水含量及产品的热分解情况。
6. 掌握磁天平测定产物中 Fe^{3+} 的磁化率, 以确定其 d 电子组态。
7. 掌握电导法测定配合物中阴、阳离子所带的电荷数(可选做)。

二、实验原理

草酸合铁(Ⅲ)酸钾可由 FeCl_3 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 制备而成, 要了解所得配合物的组成及性质, 必须综合应用各种化学和物理方法, 从而确定其分子式和基本结构式。

配合物中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 因其含量较高可通过高锰酸钾氧化法进行测定。 Fe^{3+} 的含量可在测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量后的溶液中, 加入 SnCl_2 还原剂, 以重铬酸钾滴定法测定或加入还原锌粉过滤后, 再以 KMnO_4 加以测量。由于含量不同而需选择的分析方法也不同。实验中还采用磺基水杨酸比色法测定作为对照, 同时, 为了掌握测定原理及灵敏性的差异, 还可选用羟胺将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 然后用邻菲咯啉光度法测定 Fe^{2+} 。 K^+ 的含量可用火焰原子光度法测定, 亦可用离子选

择性电极进行测量。

草酸合铁(Ⅲ)酸钾所含的结晶水用热重法加以测定。产物的热稳定性亦可以热重法加以了解。

草酸合铁(Ⅲ)酸钾配合物中心离子 Fe^{3+} 的 d 电子组态及配合物属高自旋还是低自旋,可由磁化率的测定来决定。

配离子电荷数的测定可进一步确定配合物的组成及其在溶液中的存在状态。

三、仪器和试剂

1. 仪器:原子吸光光度计,可见分光光度计,热分析仪,离子计,电导仪,磁天平,钾电极,甘汞电极,常用玻璃器皿。

2. 试剂: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , KCl , SnCl_2 , HgCl_2 , (以上均为 AR); $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (基准物), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (基准物), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (基准物), 盐酸羟胺, 邻菲咯啉, 磺基水杨酸, KMnO_4 , 还原 Zn 粉, 二苯胺磺酸钠等。

四、实验内容

1. 草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及重结晶。

称取 24 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 去离子水加热至近沸,此时边搅拌边加入约 16 mL $0.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ FeCl_3 溶液,将此溶液自然冷却至室温,然后置于冰水中,约 30 min 后,以布氏漏斗过滤即得绿色晶体粗产品。

将粗产品溶解在 40 mL 热水中,趁热过滤,将滤液在冰水中冷却,得到颗粒较大的晶体,用少量冰水洗涤晶体,然后将产品置于已恒重的称量瓶中,置于 105°C 烘箱中约 1.5 h 以除去吸附水。转移至干燥器内,冷却至室温,称量,得到一定质量的产物。

2. 化学分析法测定

(1) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定 称取若干克产物(自行计算),加少量水[防止 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出]和稀 H_2SO_4 若干(自行计算),于 250 mL 容量瓶中定容。吸取上述溶液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入稀 H_2SO_4 若干(KMnO_4 法测定所要求的酸度,请自行计算),用已标定过的 KMnO_4 溶液滴定至微红色,并于 30 s 内不褪色即为终点。

(2) Fe^{3+} 含量的测定 在上述测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 后的溶液中,加入适量 H_2SO_4 — H_3PO_4 混合酸($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe^{2+} 所要求的酸度及介质,自行计算)和若干 SnCl_2 溶液,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,过量的 SnCl_2 用 HgCl_2 加以破坏,滴加二苯胺磺酸钠指示剂,以配制好的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定,计算 Fe^{3+} 的含量。

若以高锰酸钾法测定 Fe^{3+} ,则测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 应改为在 250 mL 烧杯中进行,测定完毕,加入约 1~2 g 还原 Zn 粉,将溶液过滤至锥形瓶中,然后以稀 H_2SO_4 调节酸度,用 KMnO_4 溶液测定已被 Zn 粉还原的 Fe^{2+} 。

3. 仪器分析法测定

(1) 磺基水杨酸比色法测定 Fe^{3+} 含量 取若干毫升的试样溶液(自行计算),稀释至 100 mL,再从其中取若干毫升溶液(自行计算)于 25 mL 容量瓶中,以磺基水杨酸比色法测定 Fe^{3+} 。

(2) 邻菲咯啉比色法测 Fe^{3+} 含量 在含有试样溶液的 25 mL 容量瓶中(调节好适宜的酸度)加入盐酸羟胺溶液,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,然后与邻菲咯啉显色,以光度法测定。

注意,两种比色法的灵敏度相差至少一个数量级。

(3) 离子选择性电极测定 K^+ 含量 以钾电极作指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,连接到离子计上,测定 K^+ 含量。所用 KCl 标准溶液的浓度分别为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑到离子强度的影响,采用标准添加法测定。

(4) 火焰光度法测定 K^+ 含量 以标准曲线法测定 K^+ 含量,标准溶液的浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

注意:离子选择性电极法和火焰原子光度法灵敏度的差异及测定采用的不同方法。

4. 热重分析法测定

在瓷坩埚中,称取一定量磨细的试样,按规定操作步骤,在热天平上进行热分解测定,升温至 550°C 为止。可测定配合物中结晶水的含量,了解配合物的热稳定性。

5. 配合物磁化率测定

用磁天平测定配合物磁化率,了解中心离子 Fe^{3+} 的 d 电子组态及配合物的高、低自旋性。

6. 配离子电荷测定

用电导法测定配合物中阴、阳离子的电荷数。

五、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	介绍实验内容;查阅相关资料
第二单元	产物的制备, KMnO_4 溶液配制及标定
第三单元	吸附水、结晶水的测定,产物中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子测定
第四单元	铁离子的两种比色法测定,钾离子测定等
第五单元	产物热分解测定等;实验讨论总结,完成实验报告

六、结果和讨论

配合物中 K^+ 含量测定的计算

(1) 按下式计算 KCl 溶液中 K^+ 的活度系数:

$$\lg \gamma(K^+) = \frac{-0.51 \sqrt{I}}{1 + 1.30 \sqrt{I}} + 0.06 \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

式中, I 为离子强度; c_i 为 i 离子的浓度; z_i 为 i 离子的电荷数。

(2) 以 $a = c\gamma$ 计算活度, 以 $-\lg a(K^+)$ 为横坐标, 相应的测定电势 E 为纵坐标作图, 得斜率 S 。

(3) 将实验测得的 ΔE , S 及已知浓度 c_0 代入下式, 以确定配合物中 K^+ 的浓度:

$$c(K^+) = \frac{c_0}{10^{\pm \Delta E/S} - 1}$$

七、思考题

1. 以高锰酸钾法测定 $C_2O_4^{2-}$ 时, 溶液的酸度、反应温度和滴定速度应如何控制?
2. 以高锰酸钾法测铁时, 用 Zn 粉还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} 时, 其溶液的酸度应如何? 此时 Zn 粉是首先还原 Fe^{3+} 还是 H^+ ?
3. 用磺基水杨酸和邻菲咯啉比色法测定铁时, 两者测定铁的价态是否相同? 灵敏度和准确度又如何?
4. 以离子选择性电极和火焰原子光度法测定 K^+ 时, 两者的原理各是什么? 测定方法有何不同? 试比较两者的准确度和灵敏度。

(本实验编写 侯永根)

► 实验 97 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的二步法合成与表征研究

一、实验目的

1. 了解三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备原理, 设计由 Fe 粉制备三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的实验方案。
2. 掌握氧化还原滴定的原理, 利用高锰酸钾连续滴定法测定试样中 $C_2O_4^{2-}$ 和 Fe^{3+} 的含量。
3. 采用重量分析法测定试样中结晶水的含量。
4. 掌握分光光度法测定的原理, 用标准曲线法测定试样中 Fe 的含量。
5. 了解热重-差热法分析试样的原理, 分析试样的热重-差热图谱。
6. 了解电导率法测定产品解离类型的原理, 对试样的电导率数据进行

实验 98 光催化剂二氧化钛的制备、表征和光催化性能的研究

一、实验目的

1. 能运用已学知识查阅相关资料及工具书,熟悉实验原理。
2. 能独立设计实验方案(包括实验方法、主要仪器及试剂、主要实验步骤及实验装置图等)。
3. 了解纳米材料制备的一般原理及光催化降解典型有机污染物的原理。
4. 掌握制备纳米 TiO_2 的过程中反应条件的选择和控制在。
5. 掌握光催化降解典型有机污染物的操作过程和催化性能的评价(降解率、COD 去除率)。
6. 了解利用粒径分布仪测定固体微粒的粒径分布。
7. 综合训练有关实验的基本操作技能。

二、实验原理

当光子能量高于半导体带隙能(如 TiO_2 , 其带隙能为 3.2 eV)的光照射半导体时,半导体的价带电子发生带间跃迁,即从价带跃迁到导带。从而使导带产生高活性的电子(e^-),而价带上则生成带正电荷的空穴(h^+),形成氧化还原体系。对 TiO_2 催化氧化反应的研究表明,光化学氧化反应的产生主要是由于光生电子被吸附在催化剂表面的溶解氧俘获,空穴则与吸附在催化剂表面的水作用,最终都产生具有高活性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。而 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化性,可以氧化许多难降解的有机化合物(R)。

三、仪器和试剂

1. 仪器:10 mL、100 mL 量筒,50 mL、100 mL、250 mL、500 mL 烧杯,酸式滴定管,锥形瓶,25 mL、500 mL、1000 mL 试剂瓶,电磁搅拌器,循环水泵,恒流泵,超声波清洗机,光强度测定表,溶解氧测定仪,酸度计,空气泵,光催化反应器,气体流量计,紫外光灯(254 nm,365 nm),托盘天平,分析天平,紫外-可见光分光光度计,COD 快速测定仪,粒径分布仪,高速离心机,烘箱,马弗炉。
2. 试剂:异丙基氧化钛(AR), H_2SO_4 (AR), NaOH (AR), $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR), AgNO_3 (AR), Ag_2SO_4 (AR), NH_4FeSO_4 , FeSO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ (AR), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (AR), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (AR), H_2O_2 (AR), K_2CrO_4 (AR),乙醇(AR,95%),异丙醇(AR),丙酮(AR),亚甲基蓝(AR)。

四、实验内容

1. 纳米 TiO_2 的制备和表征
由异丙基氧化钛通过溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 ,并通过粒径分布测定确定其粒径分布。

2. 光催化降解亚甲基蓝反应条件的选择和控制

pH、光强度、光照波长和时间等。

3. 光催化剂光催化性能的评价

亚甲基蓝降解率、COD 去除率。

五、可供选择的试验条件

1. pH 的影响。

2. TiO_2 加入量的影响。

3. 降解物浓度的影响。

4. 通气量的影响。

5. 光照时间的影响。

6. 光强度的影响。

六、评价指标

1. TiO_2 的产率及粒径分布。2. TiO_2 的光催化性能的评价(降解率、COD 去除率)。

3. 粒径分布图解析。

七、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	检查预习报告,讲解实验内容、基本要求和注意事项,确定实验方案;实验试剂及仪器的清点和准备,实验装置的安装
第二单元	纳米 TiO_2 的制备
第三单元	光催化降解典型有机污染物——亚甲基蓝
第四单元	光催化剂光催化性能的评价*(亚甲基蓝降解率、COD 去除率)
第五单元	光催化剂 TiO_2 的表征(粒径分布测定);实验讨论总结,完成实验报告

* 降解率 = $(A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ (A_0 : 最大吸收波长处的吸光度); COD 去除率 = $(\text{COD}_0 - \text{COD}) / \text{COD}_0 \times 100\%$ 。

八、思考题

1. 纳米 TiO_2 制备过程中应注意哪些问题?

2. 分析各实验条件对光催化降解亚甲基蓝的影响。

3. 如何准确测量降解率和 COD 去除率?

附:

实验注意事项:

1. 紫外灯对人眼有强烈刺激作用,应避免长时间直接接触。露光处应用黑塑料纸包裹。

2. 加入 TiO_2 后,应超声分散 15~30 min,同时开灯 5~10 min 使光强度稳定。

(本实验编写 朱振中)

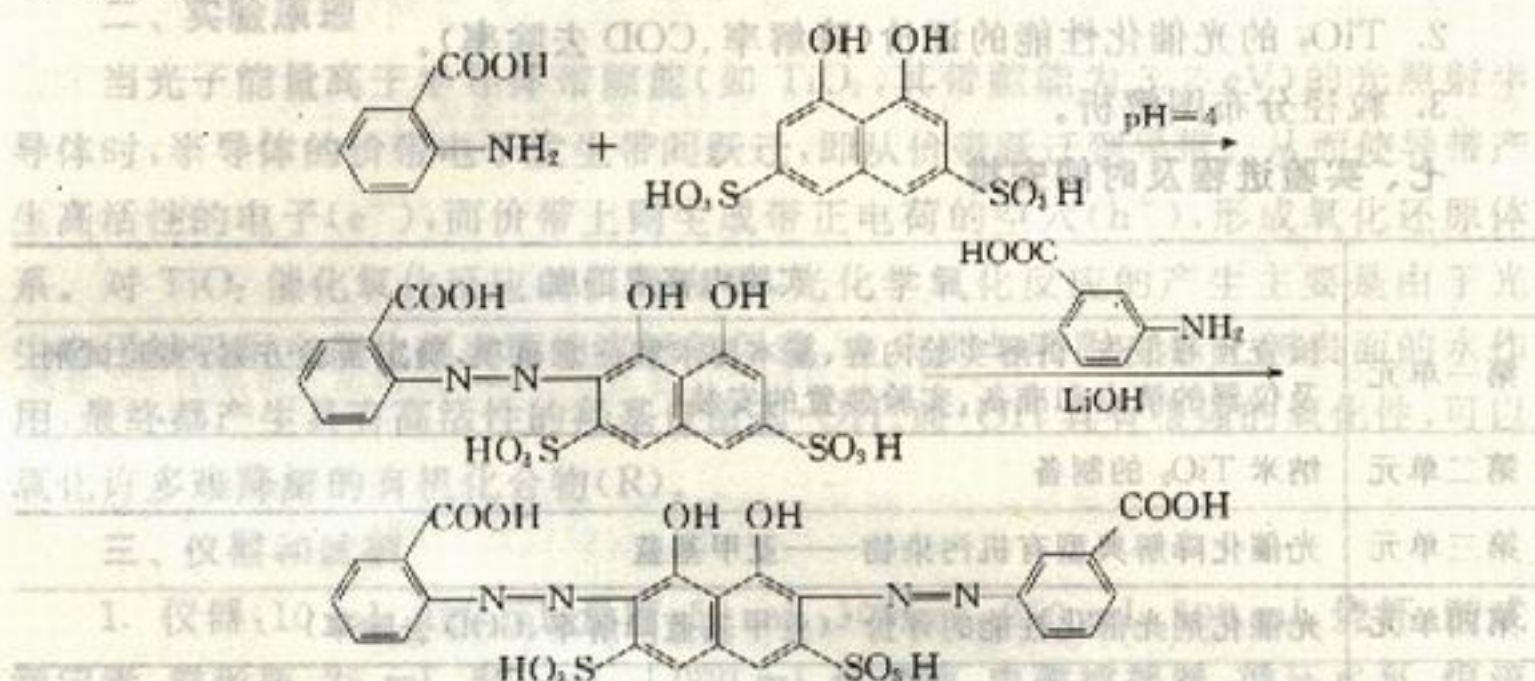
实验 99 新型水溶性蛋白探针试剂的合成及应用研究

一、实验目的

1. 掌握重氮化反应条件的控制。
2. 掌握有机化合物的提纯方法。
3. 了解有机化合物红外谱图解析方法。
4. 掌握利用现有文献资料对功能性有机化合物的性能测试,进一步掌握光度分析原理。
5. 初步建立精细化学品合成中的成本核算。
6. 初步掌握生物活性成分蛋白质的分析。

二、实验原理

1. 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸的合成路线如下:



2. 在柠檬酸介质中,试剂与蛋白质生成蓝色配合物,可用于生物试样中蛋白质浓度的测定。

三、仪器和试剂

1. 仪器:500 mL 布氏漏斗,50 mL、250 mL 量筒,50 mL、100 mL、200 mL、500 mL、3 000 mL 烧杯,培养皿,25 mL、250 mL 容量瓶,温度计(0~100 °C),磁力搅拌器,5 000 mL 水浴锅,红外分光光度计,721 型分光光度计,电化学分析仪,差热分析仪,台秤,水真空泵,250 W 红外灯,玻璃电极,铂电极,饱和甘汞电极。

2. 试剂:NaOH(AR),LiOH(AR),HCl(AR),NaAc(AR),NaNO₂(AR),变色酸(AR),间羧基苯胺(AR),邻羧基苯胺(AR),牛血清蛋白(AR),液体石蜡,石墨粉。

四、实验内容

1. 合成 3-[2-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸。
2. 合成并纯化 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸。
3. 牛血清蛋白标准溶液的配制。
4. 光度法测定蛋白质方法的建立,包括条件选择、工作曲线和摩尔吸收系数。
5. 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸红外光谱分析。
6. 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸循环伏安特性研究。
7. 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸差热分析。

五、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	讨论、确定实验方案,领取仪器;合成 3-[2-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸
第二单元	3-[2-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸的烘干;合成 3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸
第三单元	3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸的烘干、纯度和检验;牛血清蛋白标准溶液的配制,紫外-可见光吸收光谱的描绘
第四单元	牛血清蛋白光度测定方法的建立;3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸的红外和差热分析
第五单元	3-[2-羧基苯偶氮]-6-[3-羧基苯偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸循环伏安特性研究;实验讨论总结,完成实验报告

六、评价指标

1. 产率。
2. 纯度。
3. 光度法测定牛血清蛋白的摩尔吸收系数。
4. 红外光谱。

七、思考题

1. 在重氮化反应中,为什么要控制体系温度低于 5℃?
2. 影响产品质量的主要因素是什么?

(本实验编写 李在均)

(2) 红外分光光度计测定配合物、配体、锌盐的 IR 吸收光谱,并对各主要基团的吸收进行指认和说明。

3. TG、DTA 测定产品的热稳定性,记录各分解阶段的温度范围。可以通过不同的升温速率,求出各分解阶段的表现活化能。

五、评价指标

了解氨基酸锌制备的几种方法及主要参数,并进行比较,了解配位滴定法、碘量法测定实际样品的过程,了解红外分光光度计、TG、DTA 使用方法。主要指标包括:

1. 产率。
2. 成分分析结果。
3. 红外分光光度计、TG、DTA 分析结果。

六、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	布置任务;查资料、准备
第二单元	氨基酸锌合成;化学分析
第三单元	合成条件优化;化学分析
第四单元	化学分析;产品的 TG、DTA 测定
第五单元	红外分析;实验讨论总结,完成实验报告

七、思考题

1. 合成氨基酸锌有几种方法,各有何优缺点?
2. 水法和有机溶剂法如何提高产率?
3. 茚三酮法测定氨基酸的基本原理是什么?要注意哪些问题?
4. 如何用 TG、DTA 法计算各分解阶段的表现活化能?
5. 通过本实验的设计、合成、分析、表征,你对完成一个研究课题的整个过程有何认识 and 了解?

(本实验编写 宋健)

► 实验 101 压电陶瓷用活性氧化锌的研制

一、实验目的

1. 初步学会进行科学研究的基本步骤:研究工作的人手——工具书及资料等信息的查阅、综合及分析(开题);研究工作的开始——实验方案的设计及制订、实验的实施(实验);研究工作的结束——实验结果的讨论与分析、报告(结题)。

2. 综合应用所学化学基础知识设计实验方案,初步学会解决实际问题。
3. 综合应用所掌握的实验技能实施并完成实验方案。
4. 了解无机粉体材料制备的基本方法(液相合成法)。
5. 了解影响粉体颗粒大小及分布、分散性或流动性的因素。

二、实验原理

1. 活性氧化锌

活性氧化锌是 ZnO 压电陶瓷重要的主晶相材料,在磁性材料、显像管、医药、食品或饲料添加剂、油漆涂料、橡胶、催化剂等方面有广泛的用途。不同应用领域对活性氧化锌理化指标的要求有所不同。相对而言,压电陶瓷等电子元器件制造中对活性氧化锌的要求较高。对于功能陶瓷来说,活性氧化锌在与普通氧化锌相同用量的情况下能降低烧结温度、缩短烧结时间、提高材料性能。

活性氧化锌是淡黄色微细粉末,具有较大的比表面或较小的平均粒径。在空气中能缓慢吸收 CO_2 或 H_2O ,生成碱式碳酸锌。它难溶于水和醇,易溶于稀酸、氢氧化钠和氯化锌溶液。

工业上制备活性氧化锌的方法主要采用湿法路线,有硫酸法、盐酸法以及氨法等。这几种方法后道工序基本相同,都是通过“前驱体”碱式碳酸锌的分解得到活性氧化锌,前道工序主要在于锌原料溶解所用的溶剂不同,分别采用硫酸、盐酸、氨水溶解。另外,前驱体的合成上也稍有不同。相对而言,氨法对设备要求较高,投入较大;盐酸法对设备防腐要求较高,但设备利用率较高;硫酸法对设备防腐要求较低,但设备利用率也较低。

生产活性氧化锌所用原料主要有闪锌矿(ZnS)或菱锌矿(ZnCO_3)等锌矿的精矿粉、冶炼锌的锌灰(Zn 和 ZnO)、吊白块及保险粉生产的下脚料 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 、锌矿通过直接法所得的粗制氧化锌(ZnO)以及其他含锌废料等。

2. 无机粉体材料制备的一般方法

无机粉体材料制备的一般方法主要有气相合成法、液相合成法及固相合成法等。液相合成法(即工业上所谓的湿法路线)又可以分为常规沉淀法、化学共沉淀法、水热合成法,以及溶胶-凝胶法等。这些方法各有优缺点,一般来说,采用不同的方法或控制不同的条件都能改变粉体颗粒的大小及分布。问题的关键在于工业化过程中如何控制颗粒生长的形貌,使粉体材料满足功能材料的形貌要求;如何控制颗粒的团聚及生长,使颗粒具有良好的分散性或一定的分布;如何有效地实现沉淀后以及洗涤后的固液分离,以达到一定的纯度要求。

液相合成法一般包括溶样与除杂、合成与过滤及洗涤、干燥与后处理等基本过程。

溶样与除杂这步的关键在于除杂。除杂的基本方法有沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法等。在沉淀分离法中主要根据物质在水中或有机溶剂中

溶解度的不同实现分离。可以利用一些离子易于水解(如 Fe^{3+})或改变价态后易于水解(如 Fe^{2+}),调节溶液酸度使之沉淀除去;可以利用一些离子的氧化还原性质,使之转变为金属单质(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等)或形成沉淀、或可被其他沉淀物质共沉淀的组分(如 Mn^{2+})而实现分离。

合成与洗涤及过滤这环节中合成是控制颗粒大小及分布、颗粒分散性的关键步骤。就常规沉淀方式而言,控制沉淀条件就可能改变颗粒大小及分布(如加料方式、加料速率的大小、加料时浓度的高低、是否加有一定的表面活性剂以及加入方式等)。分散剂(如表面活性剂)的加入可阻止颗粒的团聚。另外,洗涤及过滤的效率高低,对产品的主体含量及纯度会有影响,对产品分散性或流动性也有一定影响(如含水量较高可能使产品在干燥过程中产生板结)。

干燥与后处理过程是影响粉体材料分散性或流动性的关键环节,同时也可能会改变粉体颗粒的大小及分布。一般来说,洗涤后用有机溶剂处理或采用动态干燥方式能使粉体颗粒具有较好的分散性或流动性。干燥温度的确定可以根据所需产品的情况,由差热分析、或主体含量与热分解温度的关系、或其他表征手段(如红外光谱法等)来确定。对于活性氧化锌,前驱体一般先烘干,再用高温灼烧(注意温度及时间对颗粒生长的影响)的办法获得产品。

三、仪器和试剂

1. 仪器:台秤,分析天平,称量瓶,烧杯,试剂瓶,滴瓶,漏斗,量筒,分液漏斗,滴定管,锥形瓶,容量瓶,移液管及吸量管,比色管,洗瓶,单孔恒温水浴锅,电动搅拌器, $\phi 70$ 布氏漏斗,抽滤瓶,水循环真空泵,高速分散机(3 万转),蒸发皿,坩埚,烘箱,高温炉,超声清洗器,差热分析仪,红外光谱仪,数码显微镜,粒度分析仪,比表面测定仪等。

2. 试剂:含锌废料, H_2SO_4 , HCl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4HCO_3 , Na_2CO_3 , H_2O_2 , NH_4Cl , ZnO , EDTA, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KSCN , NaCl , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 三乙醇胺,无水乙醇,锌片,铬黑 T,乳化剂 OP, $\phi 70$ 定性滤纸,层析滤纸, pH 试纸等。

四、实验内容

1. 内容

(1) 基本内容 给定以下主要原辅材料及参考价格,请选择并设计工艺简单、成本相对较低(主要考虑原辅材料的消耗及成本)的常规沉淀法工艺路线,制备出理化指标符合要求的活性氧化锌。

含锌废料(以纯锌计 6 500 元/t); H_2SO_4 (98% 计 800 元/t); HCl (36% 计 600 元/t); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15% 计 250 元/t); Na_2CO_3 (97% 计 1 800 元/t); NH_4HCO_3 (96% 计 550 元/t)。

(2) 研究性实验内容 主要研究常规沉淀方法中沉淀条件的改变对颗粒大

小及分布、颗粒分散性的影响。每一实验组(2~3人)选择以下某种情况进行比较研究(每组均只做两个条件比较,如选择①中的正加与反加;或选择⑤中沉淀前表面活性剂分别加在两种溶液中与表面活性剂沉淀后加。请注意各组之间的协调,不要重复),其他工艺条件则参考文献资料以及与指导老师讨论的结果。

① 不同的加料方式(在温度、加料速率、浓度基本相同条件下,正加——沉淀剂加到金属离子溶液中;反加——金属离子溶液加到沉淀剂中;并加——先加入少量底水之后,金属离子溶液与沉淀剂同时加入)。

② 确定某种加料方式情况下改变条件(温度、或加料速率、或浓度)。

③ 不同沉淀方式(温度、加料速率、浓度基本相同条件下,常规沉淀法、均相或准均相沉淀法、小体积或准小体积沉淀法——即高浓度合成等)。

④ 不同制备方式(溶液沉淀法、固相反应法——反应物研磨细化混匀后直接加热反应)。

⑤ 一定量非离子型表面活性剂(SAA)的添加方式(沉淀前加在一种溶液中、沉淀前分别加在两种溶液中、沉淀完毕后加入,乳化或不乳化)。

⑥ 不同量的非离子型表面活性剂(乳化或不乳化,沉淀前加或沉淀后加)。

⑦ 机械分散方式(合成时高速研磨、沉淀洗涤完成后高速研磨、不研磨)。

其他选择研究可根据文献资料以及小组讨论的结果与指导教师共同商定,如除杂方法与条件、洗涤方式与洗涤效果(如连续洗至 SO_4^{2-} 合格与数次洗涤后先干燥、粉碎,再洗至 SO_4^{2-} 合格)、前驱体分解温度的确定(分解温度与主体含量、粒度及分布、分散性、比表面等的关系)。

2. 有关要求

(1) 信息资料的获取、综合与分析 在实验前两周,查阅有关期刊近十年来活性氧化锌制备方面的论文、专著以及其他参考书等相关资料。对所得资料进行分析、综合和整理。主要包括:

该项目研究状况及进展,主要有哪些工艺路线;对杂质的分离所采取的主要措施;对材料分散性有无研究及措施;对主体含量及杂质含量的要求(或指标)及表征方法;对分散性或比表面要求(或指标)及表征方法等;研究的主要结论及希望进一步探讨的问题等。

(2) 实验方案的拟订

① 主要仪器及数量、实验装置、原料或试剂及其用量、溶液配制方法等。

② 采用何种路线——硫酸法或盐酸法,或氨法?所确定的工艺路线的每一环节如何实现?重点研究的内容如何做?

③ 精制锌液浓度确定;主体以及杂质含量的测定;粒度及其分布、分散性及比表面等的测定。

④ 分工与合作(组内与组外,如测定所需溶液不必每组都配,注意协调),以

及大致工作计划等。

(3) 结果报告 每组提交一份实验报告,同时提交每个人的实验记录本。

实验报告以小论文方式提交(格式参照一般科技论文格式)。

3. 实验提示(以下有关要求请在第二单元讨论前就准备好)

(1) 溶样与除杂、锌浓度的测定

① 含锌废料以含锌计 50%, 每组溶样 ≤ 200 g。请据水温查锌盐溶解度, 确定溶样最终体积。拟定溶样方法。

② 除杂质金属离子可据杂质性质, 采取水解或氧化水解(对 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} , 如可参考无机及分析化学实验)、还原法(对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等)、氧化与沉淀或共沉淀(对 Mn^{2+}) 等方式。拟定除杂方案。

③ 两次过滤所用滤纸的折叠参照有机化学实验。

④ 锌液浓度的测定采用 EDTA 法(建议采用基准氧化锌标定 EDTA 浓度, 参考无机及分析化学实验), 拟定 EDTA 标准溶液浓度标定方法、精制锌液浓度测定方法。

(2) 合成、研究性实验与过滤、洗涤

① 根据锌溶液的浓度及每份样品所用体积, 确定沉淀剂用量(建议沉淀剂浓度为 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 沉淀剂用量按过量 20% 计)。拟定沉淀剂配制方法。

② 测定问题, 沉淀或结晶生成、纯度等问题, 溶液或固体表面化学等问题请参阅“分析化学”、“无机化学”、“无机及分析化学”、“物理化学”、“表面化学”等教材或有关粉体材料专著中相关论述。

③ 除条件试验外, 建议每次合成时所用近饱和精制锌液体积 $100 \sim 150 \text{ mL}$ (若用氯化锌溶液取低限); 温度 $60 \sim 70^\circ\text{C}$; 搅拌速度 $100 \sim 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 平均加料速率 $10 \sim 15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 建议沉淀陈化方式为沉淀后加热搅拌 20 min (使用 SAA 的注意加热温度不要过高)。

④ 沉淀过滤请参照无机及分析化学实验或有机化学实验(减压过滤)。

⑤ 建议洗涤时料水比 1:10; 采用一次热洗(加热搅拌至沸, 并维持 10 min, 其他冷洗; 每次搅拌 10 min; 哪次热洗自行决定, 如使用 SAA, 建议不要前几次就热洗, 且温度不要过高)。洗涤完全与否的确定可参考无机及分析化学实验。拟定方法。

(3) 烘干与灼烧 建议烘干温度 $\leq 120^\circ\text{C}$ 。

取烘干后前驱体做差热与热重分析(查阅有关仪器分析教材或相关专著中热分析方法)或做红外光谱分析。

焙烧温度的确定可通过热分析或红外光谱法比较, 结合文献资料, 考虑并拟定焙烧温度。

- (4) 测定与比较
- ① 主体含量测定可参考精制锌液浓度的测定方法,拟定测定方法。
 - ② 除杂效果以残留 Fe 为代表,要求 $w(\text{Fe}) \leq 0.001\%$ (产品)。
 - ③ 采用限量法判断除铁效果。即配制最高允许量的 Fe 标准比色液(对本实验,若取样 0.5 g,则含铁量应 $\leq 5.0 \times 10^{-3} \text{ mg}$),将规定质量的试样比色液与之比较颜色深浅,若试液颜色浅于标准,说明除铁效果符合要求。拟定比色分析方法(参考无机及分析化学实验)。
 - ④ Fe 标准母液配成 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;标准操作液根据需要确定(由标准母液稀释而成)。拟定 Fe 标准溶液的配制方法、标准操作液配制方法。
 - ⑤ 粒度及其分布测定可采用粒度分析法(请参考物理化学实验),要求称样采用指定质量称量法,各称取 $(0.100 \pm 0.001) \text{ g}$ 。拟定测定方法。
 - ⑥ 前驱体及产品分散性比较可采用显微观察法。拟定比较方法。
 - ⑦ 比表面积测定参考有关物理化学实验教材或其他资料。拟定测定方法。

4. 主要参考资料

- (1) 期刊:《无机盐工业》,《精细化工》,《无机化工产品手册》。
- (2) 手册:《化学用表》,《化学手册》,《物理化学手册》。
- (3) 教材:《无机及分析化学》,《有机化学实验》,《物理化学》,《物理化学实验》。
- (4) 其他相关专著或期刊。

五、评价指标

1. 活性氧化锌产品主体含量 $w(\text{ZnO}) \geq 98\%$;杂质含量以 Fe^{3+} 为代表,要求 $w(\text{Fe}^{3+}) \leq 0.001\%$ 。
2. 粒度(初步要求 $D_{50}: 0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$)或比表面 $\geq 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

六、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	集中,沟通,各组汇报、交流项目资料查阅情况,确定每组所做工作以及分工
第二单元	各组汇报、交流实验方案拟订的情况,讨论并确定各组实验方案,领取仪器,明确各自实验地点、药品试剂;着手实验,建议实验进程至还原除杂
第三单元	前驱体制备完毕
第四单元	热重分析,得到产品,并进行部分比较及测定
第五单元	完成各种表征、测定工作;实验讨论总结,完成实验报告

七、实验注意事项

1. 安全第一,特别是室温较高时注意使用挥发性酸、碱的安全。

2. 溶样时注意所取酸不要一次性全部加入,以防过量太多。
3. 应事先查好溶解度,以确定合适的锌溶液浓度。
4. 除杂应注意控制条件。
5. 沉淀过程的两个试样条件除研究性条件外,其他条件应保持一致。

八、思考题

1. 在除去一些主要的重金属杂质时应注意些什么?
2. 应控制怎样的沉淀条件,才能将氧化锌做细?
3. 在络黑 T 配制时为何需要加入一定量的三乙醇胺或盐酸羟胺?
4. 做好本实验的关键是什么?

(本实验编写 商少明)

实验 102 稀土掺杂的碱土铝酸盐蓄能发光材料的研制

一、实验目的

1. 初步学会进行科学研究的基本步骤:研究工作入手——工具书及资料等信息的查阅、综合及分析(开题);研究工作的开始——实验方案的设计及制订、实验的实施(实验);研究工作的结束——实验结果的讨论与分析、报告(结题)。
2. 综合应用所学化学基础知识设计实验方案,初步学会解决实际问题。
3. 综合应用所掌握的实验技能实施并完成实验方案。
4. 了解无机蓄能发光材料制备的基本方法。
5. 了解发光材料的发光机理。

二、实验原理

1. 发光材料

发光是物体内部以某种方式吸收能量,然后转化为光辐射的过程。长余辉蓄能发光材料是 20 世纪 90 年代发现的,可吸收各种紫外线和可见光,并储存光能,在较暗的环境或夜晚以可见光的形式释放能量。

较为重要的能用于制备无机发光材料的化合物有:Ⅱ~Ⅳ A 族和Ⅲ~Ⅴ B 族化合物,碱土金属的硫化物、氧化物及硫氧化物、硅酸盐、磷酸盐、钒酸盐、硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐;碱金属的卤化物、氟化物、锗酸盐、铝酸盐等等。

通常,上述纯化合物是不易被激活发光的。但是,若在相应的纯化合物中掺入少量的一定杂质,所形成的材料就会产生明显的发光效果。在这种发光材料中,纯化合物被称为基质(本实验为铝酸锶),能使纯物质的发光强度明显增强的杂质被称为激活剂,这种激活剂常常是稀土元素,而且一种发光材料可以有一种以上的激活剂(本实验采用铕,或铕和镝)。发光材料一般用 A:B 表示,其中 A 为基质的化学式,B 为激活剂(如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)。

影响发光材料发光性能或发光强度的因素有许多。首先,发光材料的化学组成、晶体结构对发光性能的影响很大,而制备过程常会影响组成和结构;其次,一些有害杂质的存在会严重损害发光材料的发光性能(强度和寿命),这类杂质被称为淬灭剂或毒化剂,如重金属 Fe、Co、Ni 等,只需 10^{-5} 量级就会使发光强度大大降低;另外,激活剂的量也不是越大越好,超过一定量反而会使发光材料的发光强度会下降。还需注意的是,对于不同的发光材料,最佳激活剂的量一般也不一样,这是一个依赖于发光材料基质晶体和激活剂性质的特征。

发光材料及其器件的发光性能主要包含发光亮度(起始亮度)、发光效率、发射光谱、发光的余辉(余辉时间或余辉值)等。

2. 发光材料制备的一般方法

发光材料的制备方法很多,与一般无机材料的制备方法基本相同,除气相合成法外,主要有固相合成、液相合成等两大类。

这里所指的固相合成法主要是采用固相化学反应的制备方式。固相化学反应广义来说是指有固相反应物参加的反应。液相合成法(即工业上所谓的湿法路线)又可以分为常规沉淀法、化学共沉淀法、水热合成法、溶胶-凝胶法,以及燃烧合成法等,它们各有优缺点。一般来说,采用不同的方法或控制不同的条件都能得到具有一定发光性能的蓄能发光材料。问题的关键在于工业化过程中如何控制条件,得到起始亮度高、余辉时间长的蓄能发光材料;如何控制条件,在满足发光性能的前提下降低生产成本。

发光材料的制备一般包括原料提纯、前驱体的制备、灼烧、后处理等基本过程。

提纯主要是为了除去原料中的重金属杂质。除杂的基本方法有沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法、层析分离法等。在发光材料制备中稀土离子溶液常利用配位能力差别为基础的配位吸附柱层析法实现杂质的分离。例如,可以将 8-羟基喹啉与活性炭的混合物(一般质量比 1:10)装入层析柱的下层,柱的上层(柱另一半容积)再装填活性炭构成吸附层析柱,需纯化的溶液从下往上,即下行法通过层析柱便可实现提纯的目的。其他物质溶液的提纯一般可以采用沉淀分离法。沉淀分离法主要根据物质在水中或有机溶剂中溶解度的不同实现分离。如可以利用一些离子易于水解(如 Fe^{3+})或改变价态后易于水解(如 Fe^{2+}),调节溶液酸度使之沉淀除去。另外,在整个发光材料制备过程中还需注意所用水与其他溶剂的纯度、器皿,以及操作环境的清洁度。

前驱体的制备是获得发光材料的关键步骤之一,可以采用各种合成方式。在这一过程中,配料环节非常重要。所谓配料,就是将基质、激活剂、助熔剂以及其他必要的助剂按一定的比例混合均匀,并加以必要的处理,制成用于灼烧的生料。激活剂用量一般为基质的千分之几;助熔剂的加入可以加快固相反应速率,

点—① 激活剂用量。② 灼烧助熔剂和助剂。③ 灼烧方式。④ 灼烧温度。⑤ 灼烧时间。其他方面选择研究可根据文献资料情况以及小组讨论的结果与指导教师共同商定。

2. 有关要求

(1) 信息资料的获取、综合与分析 在实验前两周,查阅有关期刊近十年来蓄能发光材料制备方面的论文、专著以及其他参考书等相关资料。对所得到的资料进行分析、综合和整理。主要包括:该项目研究状况及进展,主要有哪些工艺路线;对杂质的分离所采取的主要措施;基本配比情况;对发光性能影响因素及其表征方法的研究;研究的主要结论及希望进一步探讨的问题等。

(2) 实验方案的拟订 主要包括:

① 主要仪器及数量、实验装置、原料或试剂及其用量、溶液配制方法等。

② 采用何种工艺路线?所确定的工艺路线的每一环节如何实现?重点研究的内容如何做?

③ 有关溶液浓度的确定;光谱测量、发光性能表征及测定。

④ 分工与合作(组内与组外,如测定所需溶液不必每组都配,注意协调),以及大致工作计划等。

(3) 结果报告 每组提交一份实验报告,同时提交每个人的实验记录本。实验报告以小论文方式提交(格式参照一般科技论文格式)。

3. 实验提示(以下有关要求请在第二单元讨论前就准备好)

(1) 原料的提纯、铈溶液浓度确定及含铁量测定

① 每组以最终产品 50 g(两个试样)的一倍准备各种原辅材料,拟定溶样方法。

② 确定除去 Sr^{2+} 溶液中的重金属离子的方案与条件,其他碱土金属的分离仅思考分离的方案。

③ 除杂后过滤所用滤纸的折叠参照有机化学实验。

④ 铈溶液浓度的测定采用 EDTA 法(建议采用碳酸钙标定 EDTA 浓度,参考无机及分析化学实验)。拟定 EDTA 标准溶液浓度标定方法、精制铈溶液浓度测定方法。

⑤ 除杂效果以残留 Fe 为代表,要求 $w(\text{Fe}) \leq 0.0005\%$ (基质)。

⑥ 采用限量法判断除铁效果。即配制最高允许量的 Fe 标准比色液(对本实验,若取样 1g,则含铁量应 $\leq 5 \times 10^{-3} \text{ mg}$),将规定质量(本实验取一定体积试

液,根据所测浓度换算成基质质量)的试样比色液与之比较颜色深浅,若试液颜色浅于标准,说明除铁效果符合要求。拟定比色分析方法(参考无机及分析化学实验)。

⑦ Fe 标准母液配成 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;标准操作液根据需要确定(由标准母液稀释而成)。拟定 Fe 标准溶液的配制方法、标准操作液配制方法。

(2) 前驱体的制备与研究性实验

① 激活剂与基质的共沉淀可以考虑普通共沉淀或均相共沉淀。根据铈溶液的浓度及每份试样所用体积,确定沉淀剂用量(若用一般共沉淀,建议碳酸铵沉淀剂浓度 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;沉淀剂用量按过量 20% 计)。共沉淀时参考温度 90°C (一般共沉淀温度可低些);系统酸度 $\text{pH}=8\sim 9$;滴液漏斗平均加料速率 $4\sim 5 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$;搅拌速度约 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;建议沉淀后放置 30 min。拟定沉淀剂配制方法。

② 共沉淀物与高纯氧化铝的混料采用高速分散机,湿法高速混料。

③ 其他测定问题,沉淀或结晶生成、纯度等问题,溶液或固体表面化学等问题请参阅《分析化学》、《无机化学》、《无机及分析化学》、《物理化学》、《表面化学》等教材或有关粉体材料专著中相关论述。

④ 沉淀过滤请参照无机及分析化学实验或有机化学实验(减压过滤)。

⑤ 建议洗涤时料水比 1:10。洗涤完全与否的确定可参考无机及分析化学实验。

(3) 烘干、灼烧与研究性实验 建议烘干温度 120°C 。取烘干后前驱体做热重分析(查阅有关《仪器分析》教材或相关专著中热分析方法)。

结合文献资料和有关热分析测定结果,考虑并拟定焙烧方式与焙烧温度。

(4) 比较与测定

① 采用分光光度计测定发光粉的光谱。

② 经 $\geq 365 \text{ nm}$ 的紫外光及可见光照射 10 min 后观察发光粉的颜色及光色。

③ 亮度及余辉的测定采用亮度计。

4. 主要参考资料

(1) 期刊:《高等学校化学学报》,《无机材料学报》。

(2) 手册:《无机化工产品手册》,《化学用表》,《化学手册》,《物理化学手册》。

2. 常用试剂溶液的配制

(3) 教材:《无机及分析化学》,《有机化学实验》,《物理化学》,《物理化学实验》。

(4) 其他相关专著或期刊。

五、评价指标

1. 经 $\geq 365 \text{ nm}$ 的紫外光及可见光照射,能产生发光峰值 520 nm 黄绿色光

或 490 nm 的蓝绿色光。 ≥ 365 nm 的紫外光及可见光照射 10 min, 后余辉时间 ≥ 2 h (起始亮度 ≥ 500 mcd $\cdot$ m $^{-2}$)。

六、实验进程及时间安排

	实验内容或进度
第一单元	集中, 沟通, 各组汇报、交流项目资料查阅情况; 确定每组所做工作以及分工
第二单元	各组汇报、交流实验方案拟订的情况, 讨论并确定各组实验方案; 领取仪器、明确各自实验地点、药品试剂; 着手实验, 建议实验进程至除杂
第三单元	前驱体制备完毕
第四单元	热重分析; 得到产品, 并进行部分比较及测定
第五单元	完成各种表征、测定工作; 实验讨论总结, 完成实验报告

七、实验注意事项

1. 安全第一, 特别是室温较高时注意使用挥发性酸、碱的安全。
2. 除杂应控制条件, 并注意整个实验过程中的整洁, 不引入重金属。
3. 基质与激活剂的配比、助熔剂加入量不能算错。
4. 共沉淀过程的两个样品条件除研究性条件外, 其他条件应保持一致。
5. 焙烧过程尽量注意保持还原性气氛。

八、思考题

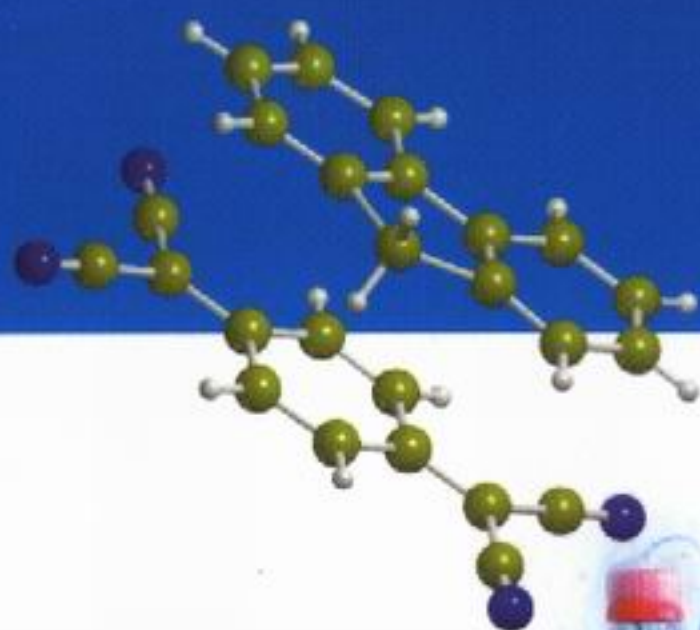
1. 做好本实验的关键是什么?
2. 如何做才能使前驱体中各种组分更好地混合均匀?
3. 在铬黑 T 配制时为何需要加入一定量的三乙醇胺或盐酸羟胺?
4. 为何在用碳酸钙标定 EDTA 溶液浓度时或 EDTA 滴定铈溶液时均需要先滴定硫酸铈或氯化铈溶液?

(本实验编写 商少明)

高等学校教材

有机化学实验

刘 湘 编
刘士荣



化学工业出版社

本书以制备—分离—鉴定为主线,主要内容有有机化学实验的一般知识、有机化合物合成的基本技术、有机化合物的分离和提纯、有机化合物物理性质测定和波谱分析、基础合成实验、天然产物的提取、提高性合成实验,其中提高性实验包含综合性、设计性和研究性实验三部分。全书有不同层次的合成和提取实验共36个,合成实验等附有红外光谱图。书后附录列出了进行各类实验可能需要的参考数据,以便查阅。同时将各类有机物官能团的定性鉴定方法单独作为附录,以供参考。

本书体现绿色化和减量化、基础性和提高性结合的原则。在实验内容、实验手段和编写方式上都做了许多有益的尝试。本书可作为高等院校应用化学、化学工程与工艺、食品科学、生物工程、轻化工程、环境工程、制药工程、材料工程等专业本科生的有机化学实验课程的教材,又可作为学生进行开放性实验和课余研究活动的主要参考书,也可供从事相关专业的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/刘湘,刘士荣编. —北京:化学工业出版社, 2007.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00502-1

I. 有… II. ①刘…②刘… 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(2007)第075170号

责任编辑:宋林青 胡全胜
责任校对:李 林

文字编辑:徐雪华
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张14 1/4 字数348千字 2007年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:23.00元

版权所有 违者必究

目 录

第 1 章 有机化学实验的一般知识	1
1.1 有机化学实验室规则	1
1.2 实验室安全、事故预防与处理	2
1.2.1 实验室的安全守则	2
1.2.2 实验室事故的预防与处理	2
1.2.3 急救器具	4
1.3 有机化学实验常用玻璃仪器和设备	4
1.3.1 常用玻璃仪器	4
1.3.2 玻璃仪器的洗涤、干燥和保养	5
1.3.3 常用设备	8
1.4 实验预习、实验记录和实验报告	12
1.4.1 预习	12
1.4.2 实验记录	13
1.4.3 实验报告的基本要求	13
第 2 章 有机化合物合成的基本技术	15
2.1 有机化学反应在实验中的实现	15
2.1.1 反应原料的选择	15
2.1.2 反应物料的摩尔比	16
2.1.3 反应温度	17
2.1.4 反应时间	17
2.1.5 反应介质	17
2.1.6 催化剂	18
2.1.7 提高反应产率的其他措施	18
2.2 有机合成反应常用装置	19
2.2.1 回流冷凝装置	19
2.2.2 滴加回流冷凝装置	20
2.2.3 回流分水冷凝装置	20
2.2.4 回流分水分馏装置	21
2.2.5 滴加蒸出反应装置	21
2.2.6 搅拌回流装置	21
2.2.7 有机合成装置的装配原则	22
2.3 加热、冷却和搅拌	22
2.3.1 加热技术	23
2.3.2 冷却技术	24

2.3.3 搅拌方法	25
2.4 干燥	26
2.4.1 气体的干燥	26
2.4.2 液体的干燥	26
2.4.3 固体的干燥	28
2.5 无水无氧操作技术	29
第3章 有机化合物的分离和提纯	31
3.1 蒸馏	31
3.2 分馏	35
3.3 水蒸气蒸馏	38
3.4 减压蒸馏	40
3.5 萃取和洗涤	46
3.6 重结晶	49
3.7 升华	55
3.8 色谱法	57
3.8.1 柱色谱	58
3.8.2 薄层色谱	62
3.8.3 纸色谱	67
3.8.4 气相色谱	69
3.8.5 高压液相色谱	72
第4章 有机化合物的物理性质测定和波谱分析	75
4.1 熔点的测定	75
4.2 沸点的测定	80
4.3 折射率的测定	81
4.4 旋光度的测定	85
4.5 紫外-可见吸收光谱法	89
4.6 红外光谱	92
4.7 核磁共振谱	97
第5章 基础合成实验	101
实验1 环己烯的制备	101
实验2 1-溴丁烷的制备	105
实验3 正丁醚的制备	108
实验4 对甲苯磺酸钠的制备	110
实验5 2-叔丁基对苯二酚的制备	114
实验6 茉莉醛的制备	117
实验6-1 常规化学合成法	117
实验6-2 微波辐射法	119

实验 7 苯乙酮的制备	120
实验 8 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	123
实验 9 己二酸的制备	126
实验 9-1 高锰酸钾氧化法	127
实验 9-2 过氧化氢氧化法	128
实验 10 肉桂酸的制备	131
实验 11 乙酸乙酯的制备	134
实验 12 乙酸异戊酯的制备	137
实验 13 乙酰乙酸乙酯的制备	140
实验 14 苯胺的制备	143
实验 15 乙酰苯胺的制备	146
第 6 章 天然产物的提取	150
实验 16 茶叶中咖啡碱的提取	150
实验 17 烟叶中烟碱的提取	153
实验 18 槐花米中芸香苷和槲皮素的提取	155
实验 19 番茄中番茄红素和 β -胡萝卜素的提取	158
实验 20 肉桂皮中肉桂醛的提取和鉴定	161
第 7 章 提高性合成实验	164
第 1 部分 综合性合成实验	164
实验 21 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷的制备	164
实验 21-1 三乙基苄基氯化铵 (TEBT) 的制备	165
实验 21-2 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷的制备	166
实验 22 三苯甲醇的制备	169
实验 22-1 苯甲酸乙酯的制备	170
实验 22-2 苯基溴化镁的制备	171
实验 22-3 三苯甲醇的制备	171
实验 23 2-庚酮的制备	173
实验 24 光学活性 α -苯乙胺的制备	176
实验 24-1 (±)- α -苯乙胺的制备	177
实验 24-2 (±)- α -苯乙胺的拆分	178
实验 25 安息香的辅酶合成及其转化	180
实验 25-1 安息香的辅酶法合成	181
实验 25-2 二苯乙二酮的制备	183
实验 25-3 二苯乙醇酸的制备	183
实验 26 化学发光剂鲁米诺的制备和发光现象	185
实验 26-1 鲁米诺的制备	187
实验 26-2 鲁米诺的化学发光	188

第2部分 设计性合成实验	190
实验 27 汽油抗震剂甲基叔丁基醚的制备	190
实验 28 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的制备	191
实验 29 甜味香料二苯甲酮的制备	192
实验 30 香料紫罗兰酮的制备	193
实验 31 药物中间体扁桃酸的制备	194
实验 32 驱蚊剂 <i>N,N</i> -二乙基间甲基苯甲酰胺的制备	195
第3部分 研究性实验	196
实验 33 香豆素及其衍生物的合成、表征与应用	196
实验 34 离子液体的合成及其在有机合成中的应用	197
实验 35 <i>S</i> -(+)-3-羟基丁酸乙酯的生物合成	199
实验 36 新型杂多酸催化剂制备及其在酯合成中的催化性能的研究	200
附录	202
附录 I 常用元素的相对原子质量	202
附录 II 常用酸碱溶液密度及组成表	202
附录 III 常用共沸物组成表	206
附录 IV 有机实验中常用有机化合物的物理常数	206
附录 V 各类有机产物的分离通法	209
附录 VI 常用有机试剂的纯化	210
附录 VII 常见有机官能团的定性鉴定	212
附录 VIII 常用有机化学资源	216
第4章 有机化合物的物理性质测定和波谱分析	217
4.1 熔点的测定	217
4.2 沸点的测定	218
4.3 折光率的测定	219
4.4 密度的测定	220
4.5 紫外-可见吸收光谱法	221
4.6 红外光谱	222
4.7 核磁共振	223
4.8 质谱	224
第5章 基础有机合成实验	225
实验 1 苯乙酮的制备	225
实验 2 正丁醇的制备	226
实验 3 正丁醚的制备	227
实验 4 邻苯二甲酸酐的制备	228
实验 5 4-叔丁基苯酚的制备	229
实验 6 苯胺的制备	230
实验 7 苯乙酮的制备	231
实验 8 苯乙酮的制备	232
实验 9 苯乙酮的制备	233
实验 10 苯乙酮的制备	234
实验 11 苯乙酮的制备	235
实验 12 苯乙酮的制备	236
实验 13 苯乙酮的制备	237
实验 14 苯乙酮的制备	238
实验 15 苯乙酮的制备	239
实验 16 苯乙酮的制备	240
实验 17 苯乙酮的制备	241
实验 18 苯乙酮的制备	242
实验 19 苯乙酮的制备	243
实验 20 苯乙酮的制备	244
实验 21 苯乙酮的制备	245
实验 22 苯乙酮的制备	246
实验 23 苯乙酮的制备	247
实验 24 苯乙酮的制备	248
实验 25 苯乙酮的制备	249
实验 26 苯乙酮的制备	250
实验 27 苯乙酮的制备	251
实验 28 苯乙酮的制备	252
实验 29 苯乙酮的制备	253
实验 30 苯乙酮的制备	254
实验 31 苯乙酮的制备	255
实验 32 苯乙酮的制备	256
实验 33 苯乙酮的制备	257
实验 34 苯乙酮的制备	258
实验 35 苯乙酮的制备	259
实验 36 苯乙酮的制备	260
实验 37 苯乙酮的制备	261
实验 38 苯乙酮的制备	262
实验 39 苯乙酮的制备	263
实验 40 苯乙酮的制备	264
实验 41 苯乙酮的制备	265
实验 42 苯乙酮的制备	266
实验 43 苯乙酮的制备	267
实验 44 苯乙酮的制备	268
实验 45 苯乙酮的制备	269
实验 46 苯乙酮的制备	270
实验 47 苯乙酮的制备	271
实验 48 苯乙酮的制备	272
实验 49 苯乙酮的制备	273
实验 50 苯乙酮的制备	274
实验 51 苯乙酮的制备	275
实验 52 苯乙酮的制备	276
实验 53 苯乙酮的制备	277
实验 54 苯乙酮的制备	278
实验 55 苯乙酮的制备	279
实验 56 苯乙酮的制备	280
实验 57 苯乙酮的制备	281
实验 58 苯乙酮的制备	282
实验 59 苯乙酮的制备	283
实验 60 苯乙酮的制备	284
实验 61 苯乙酮的制备	285
实验 62 苯乙酮的制备	286
实验 63 苯乙酮的制备	287
实验 64 苯乙酮的制备	288
实验 65 苯乙酮的制备	289
实验 66 苯乙酮的制备	290
实验 67 苯乙酮的制备	291
实验 68 苯乙酮的制备	292
实验 69 苯乙酮的制备	293
实验 70 苯乙酮的制备	294
实验 71 苯乙酮的制备	295
实验 72 苯乙酮的制备	296
实验 73 苯乙酮的制备	297
实验 74 苯乙酮的制备	298
实验 75 苯乙酮的制备	299
实验 76 苯乙酮的制备	300
实验 77 苯乙酮的制备	301
实验 78 苯乙酮的制备	302
实验 79 苯乙酮的制备	303
实验 80 苯乙酮的制备	304
实验 81 苯乙酮的制备	305
实验 82 苯乙酮的制备	306
实验 83 苯乙酮的制备	307
实验 84 苯乙酮的制备	308
实验 85 苯乙酮的制备	309
实验 86 苯乙酮的制备	310
实验 87 苯乙酮的制备	311
实验 88 苯乙酮的制备	312
实验 89 苯乙酮的制备	313
实验 90 苯乙酮的制备	314
实验 91 苯乙酮的制备	315
实验 92 苯乙酮的制备	316
实验 93 苯乙酮的制备	317
实验 94 苯乙酮的制备	318
实验 95 苯乙酮的制备	319
实验 96 苯乙酮的制备	320
实验 97 苯乙酮的制备	321
实验 98 苯乙酮的制备	322
实验 99 苯乙酮的制备	323
实验 100 苯乙酮的制备	324

三位科学家在烯烃复分解上的研究,使换位合成法在促进有机合成绿色化方面变得更加行之有效,该方法使有机合成反应步骤比以前简化、所需要的资源减少、材料浪费更少,同时操作起来也更加简单,只需要在正常温度和压力下就可以完成,更关键的是在有机合成中使用该方法对环境的污染程度大大降低。换位合成方法现在已成为化学化工研究中的常用手段和工艺,并给化工工业发展带来了宽阔的视野。为化学工业制造出更多新的化学分子提供千载难逢的机会,使得在理论层面上分子设计出的新型、新功能分子的合成与制造成为现实。

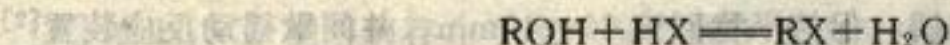
此外换位方法在医药工业、生物技术工业和食品生产上也有极大的商业潜力。专家们称只要能够想到,任何新的化学分子都可以被制造出来,这对研发药物并最终攻克艾滋病有很大帮助。同时可制造出廉价、清洁的化学物质如可抗高压、高温的各种新型塑料、燃料添加剂、杀虫剂、肥料甚至诱捕和驱赶蚊虫的合成分泌物等,极大地推动和促进了化学工业的发展。

实验2 1-溴丁烷的制备

1-溴丁烷(*n*-butylbromide)相对分子质量 137.03, m. p. -112.4°C , b. p. 101.6°C , d_4^{20} 1.2758, n_D^{20} 1.4401。无色透明有芳香味的液体。不溶于水,溶于醇、醚、氯仿等有机溶剂。1-溴丁烷可用作溶剂、稀有元素萃取剂等。在有机合成中常用作烷基化试剂。

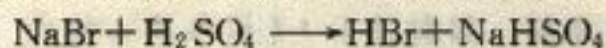
【实验原理】

在实验室中,一般是以醇与氢卤酸作用来制备饱和烃的一卤代烷:

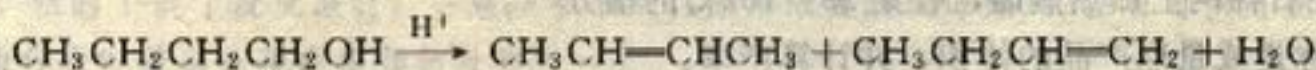
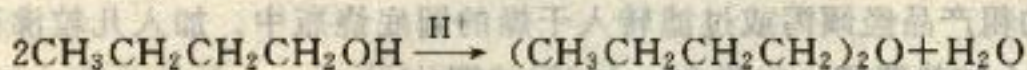


如果用此方法制备溴代烷,可以用 47.5% 的浓氢溴酸,也可以用溴化钠和硫酸作用制得氢溴酸。

醇和氢溴酸的反应是可逆反应。增加醇(或氢溴酸)的浓度,和设法不断地除去生成的溴代烷或水,或者两者并用都可以使平衡向生成卤代烃的方向移动。本实验是通过增加溴化钠的用量,同时加入过量的浓硫酸以吸收反应中生成的水来提高反应产率。主要的反应为:



在合成中,醇和无机物还可能发生副反应。主要的副反应为:



在合成得到的粗产物中,既有水溶性物质,又有非水溶性物质。本实验先用蒸馏方法蒸出易挥发组分和水,然后用水和浓硫酸洗去溴化氢和正丁醇与正丁醚,经过分离提纯以后的产品经干燥、蒸馏,最后得到纯的 1-溴丁烷。

【实验预习和准备】

(1) 查阅正丁醇、1-溴丁烷等物质的有关物理常数。预习回流、蒸馏、分液洗涤的原理和操作。

(2) 实验中为什么要用气体吸收装置?它主要吸收什么气体?在安装合成装置时,应注意哪些问题?

(3) 在 1-溴丁烷的合成中, 加热回流时要采用哪种冷凝管? 在 1-溴丁烷蒸馏时, 又要采用哪种冷凝管? 为什么?

(4) 在实验中加料时候, 能否先将溴化钠和浓硫酸混合, 然后再加正丁醇和水, 为什么?

(5) 第一次蒸馏出的粗产物中含有哪些杂质? 实验中是如何除去的?

(6) 用浓硫酸除去杂质以后, 为什么还要用饱和 Na_2CO_3 溶液洗涤? 为什么在用饱和 Na_2CO_3 溶液洗涤前后都要用水洗涤?

(7) 用分液漏斗洗涤粗产品时, 每一次洗涤时产品在哪一层? 你如何判断? 如果你不能完全确定产品在哪一层, 你将如何操作?

(8) 最后一次蒸馏时, 蒸馏用的仪器是否要预先烘干? 如果你用称量法计算产率, 锥形瓶是否要预先称重?

【实验试剂】

正丁醇 9.1mL (7.4g, 0.1mol), NaBr (无水) 13g (0.13mol), 浓 H_2SO_4 14mL (25.6g, 0.26mol), 饱和 Na_2CO_3 溶液, 无水 CaCl_2 。

【实验步骤】

(1) 合成

① 在 100mL 圆底烧瓶中, 加入 14mL 水, 在冷却和振荡下, 分批加入 14mL 浓 H_2SO_4 。待混合均匀并冷却后, 依次加入 9.1mL 正丁醇和 13g 研细的无水 NaBr 。充分振荡后再加入几粒沸石。

② 按图 2-1(c) 安装合成装置^[1]。

③ 小火加热反应混合物至沸腾, 保持平稳回流 30~40min, 并间歇摇动反应装置^[2]。

(2) 分离和提纯

① 反应液稍冷以后, 移去冷凝管。再加入几粒沸石以后, 在反应烧瓶口连接一弯接管或蒸馏头, 改为蒸馏装置 [见图 3-1(b)], 蒸出粗产物 1-溴丁烷^[3]。

② 将馏出液倒入分液漏斗中, 用 10mL 水洗涤^[4], 分出有机层。然后用 10mL 浓 H_2SO_4 洗涤有机层^[5], 分净酸层。有机层再依次用水、饱和 Na_2CO_3 溶液和水各 10mL 分别洗涤一次。

③ 将洗涤以后的粗产品转入干燥的锥形瓶中, 加入约 2g 小颗粒的无水 CaCl_2 干燥。间歇摇动锥形瓶直至液体清亮为止。

④ 干燥后的粗产品经倾泻或过滤转入干燥的圆底烧瓶中。加入几粒沸石。安装好蒸馏装置, 在石棉网上加热蒸馏, 收集 99~102℃ 的馏分^[6]。

⑤ 称量或量取产品的体积, 并计算产率。

(3) 产物鉴定

① 测产物的沸点或折射率。

② 测产物的红外光谱。1-溴丁烷的标准红外光谱见图 5-5。

【实验指导】

[1] 反应过程中将产生 HBr 、 Br_2 、 SO_2 气体。本实验采用简易气体吸收装置用水予以吸收。安装时应注意不要使漏斗全部埋在水中, 以免造成密闭体系而突然发生倒吸。也可用稀 NaOH 溶液为吸收剂。

[2] 合成反应的初期为固液反应。为加快反应速率, 需不时摇动。摇动时, 可抓住铁架

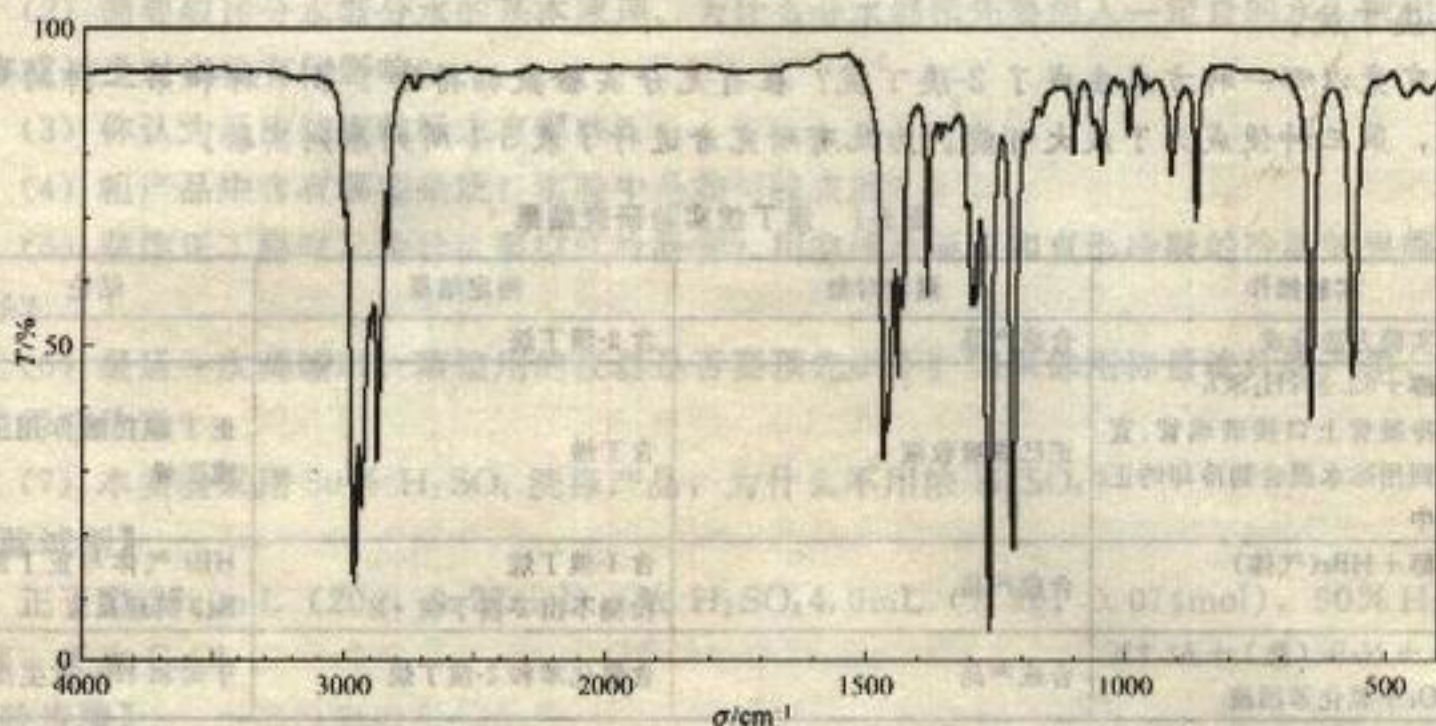


图 5-5 1-溴丁烷的标准红外光谱

台的铁柱，让底座后边触及实验台面，前边翘起，上下来回作轻微的摇动。注意勿使漏斗埋入水中和打翻仪器。本实验也可用电动搅拌或磁力搅拌。

[3] 1-溴丁烷是否蒸完，可以用以下方法判断：①反应瓶内上层油层是否消失；②馏出液是否由浑浊变清亮；③取一试管收集几滴馏出液，加少量水摇动，观察有无油珠出现。

[4] 如果经水洗涤以后的粗产品仍显红色，是由于含有溴的原因。可以加入几毫升饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤除去。

[5] 浓 H_2SO_4 能溶解存在于粗产品中的少量未反应的正丁醇及副产物正丁醚等杂质。正丁醇可与产物形成共沸物（沸点 98.6°C ，含正丁醇 13%），不能用蒸馏方法除去。如果体系有水，浓 H_2SO_4 被稀释，会影响洗涤效果。

[6] 蒸馏所得的产品应清亮透明。因此，在蒸馏已干燥的产物时，所用的蒸馏仪器应充分干燥。

【思考题】

1. 在 1-溴丁烷制备中，为什么要采用 1:1 的硫酸。硫酸浓度太高或太低会带来什么结果？
2. 粗产品能否改为一般的蒸馏装置进行？本实验为什么可以用弯管蒸馏或不带温度计的蒸馏？
3. 粗的 1-溴丁烷洗涤时，一般应在下层（除用浓硫酸洗涤外）。但有时候可能出现在上层，为什么？若遇此现象应如何处理？
4. 能否用异丁醇为原料，采用与本实验类似的步骤合成异丁基溴，为什么？
5. 请你设计一个用乙醇、溴化钠和浓硫酸为原料，合成溴乙烷的实验步骤。

【拓展和连接】

按本实验操作方法合成的 1-溴丁烷产品经气相色谱分析，含 1.5% 左右的 2-溴丁烷，且随着硫酸量的增加，2-溴丁烷的量有所增加。产生 2-溴丁烷的机理据推测有以下三种可能：①在硫酸作用下，正丁醇与溴化氢反应，主要将按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行，也伴随着少量的反应物按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行，结果得到 2-溴丁烷；②原料正丁醇中带有少量仲丁醇，结果生成 2-溴丁烷；③在反应条件下，正丁醇脱水生成丁烯，后者与溴化氢发生加成反应，生

成 2-溴丁烷。

究竟以哪一种方式生成了 2-溴丁烷？在有充分实验数据排除了第一种和第二种的可能性后，第三种便成为了最大可能。为此有研究者进行了表 5-1 所列系列实验。

表 5-1 溴丁烷实验研究结果

实验操作	测定对象	测定结果	结论
按本实验方法合成	合成产品	含 2-溴丁烷	
正丁醇 + 62.2% H_2SO_4 回流冷凝管上口接玻璃管，直接通到用冰水混合物冷却的正己烷中	正己烷吸收液	含丁烯	正丁醇在酸作用下生成丁烯
正丁醇 + HBr (气体) 回流	合成产品	含 1-溴丁烷 检测不出 2-溴丁烷	HBr 气体与正丁醇按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理反应
丁烯 + NaBr (热) + 62.2% H_2SO_4 + 氯化苯回流	合成产品	含氯化苯和 2-溴丁烷	丁烯和 HBr 发生反应

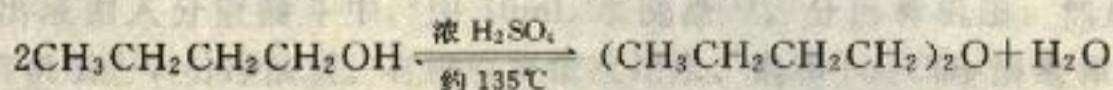
仔细分析以上实验可得到结论：用正丁醇、溴化钠和硫酸制备 1-溴丁烷时，正丁醇可以脱水生成丁烯，丁烯与溴化氢加成反应生成 2-溴丁烷。

实验 3 正丁醚的制备

正丁醚 (*n*-butylether) 相对分子质量 130.23, m. p. -95.3°C , b. p. 142.4°C , d_4^{20} 0.7689, n_D^{20} 1.3992。又称正二丁醚，性质比较稳定，不溶于水，与乙醇、乙醚混溶，易溶于丙酮。用作树脂、油脂、有机酸、生物碱、激素等的萃取和精制溶剂，还可作为分离稀土元素的溶剂。

【实验原理】

醇的分子间脱水是制备脂肪族低级单醚的主要方法。如：

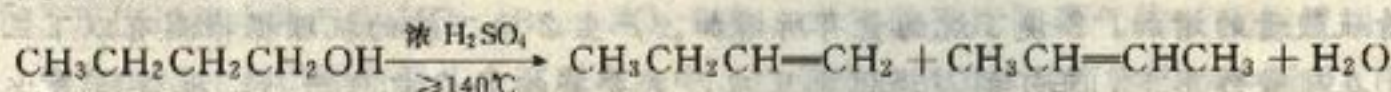


实验室常用的脱水剂是浓硫酸。除硫酸外，还可使用磷酸或离子交换树脂。由于反应是可逆的，根据反应体系的特点，可采用不同方法促使反应向有利于生成醚的方向移动。

在制取正丁醚时，由于原料正丁醇和产物正丁醚的沸点较高，故可以使反应在装有分水器的回流装置中进行，控制加热温度，将生成的水或水的共沸混合物不断蒸出。在蒸出的共沸混合物中，由于正丁醇等在水中溶解度较小且密度比水小，故浮在水层上面。因此，借分水器可使绝大部分正丁醇自动连续返回到反应烧瓶中，达到反应不断向生成醚方向移动的目的。根据蒸出的水的体积，还可估计反应进行的程度。

由于醇在较高温度下还能被浓硫酸脱水生成烯烃，为了减少这个副反应，在操作时必须控制好反应温度。

本实验的主要副反应为：



【实验预习和准备】

(1) 查阅正丁醇、正丁醚等物质的有关物理常数。预习回流、蒸馏、洗涤的原理和操作。

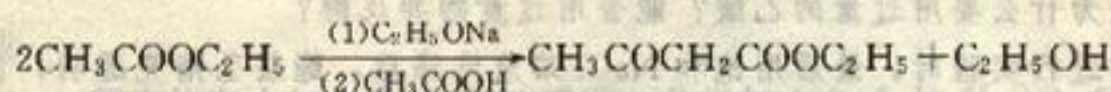
在酯化反应中,为了将反应生成的水及时移出反应体系,常常加入带水剂。按照化学基本原理,带水剂能与水或反应物之一形成二元或三元共沸物,而将水及时带出反应体系,从而使平衡向有利于生成酯的方向移动;同时,水移出反应体系后,反应物浓度提高,也加快了反应速率。但是,使用带水剂也存在一些弊端:①常用的带水剂如苯、二甲苯、甲苯、环己烷等具有不同程度的毒性,反应液经后处理所得产品中可能含有少许带水剂而影响产品品质。②带水剂用量太少起不到较好的效果,反应体系中化学平衡成为控制步骤;用量太多则导致反应温度过低,反而降低了反应速率。因而存在一个最佳的带水剂用量。如果反应物之一或产物酯可与水形成共沸物且前二者不溶于水,或与水的互溶性很小,也可不用带水剂。另外,用无水硫酸铜或分子筛等吸水剂也可实现从反应体系中将水移走的目的。

实验 13 乙酰乙酸乙酯的制备

乙酰乙酸乙酯(ethyl acetoacetate)相对分子质量 130.15, m. p. -45°C , b. p. 180.8°C , d_4^{20} 1.0282, n_D^{20} 1.4192。无色透明溶液,具有水果香味。能与乙醇、乙醚、苯等有机溶剂混溶,稍溶于水。

【实验原理】

含有 $\alpha\text{-H}$ 的酯在碱性催化剂,如醇钠作用下,能与另一分子酯发生 Claisen 酯缩合反应,生成 $\beta\text{-酮酸酯}$ 。乙酰乙酸乙酯就是由乙酸乙酯在乙醇钠作用下缩合制得的。其合成反应式为:



实验中直接使用金属钠,但真正的催化剂是钠与乙酸乙酯中残留的少量乙醇作用产生的乙醇钠。一旦反应开始,乙醇就可以不断生成并和金属钠继续作用生成乙醇钠。如果使用高纯度的乙酸乙酯和金属钠反应反而不能发生缩合反应。

由于乙酰乙酸乙酯的 $\alpha\text{-H}$ 具有酸性,因此反应得到的是乙酰乙酸乙酯的钠盐,所以要加醋酸使之转变为乙酰乙酸乙酯。

【实验预习和准备】

(1) 查阅乙酸乙酯、二甲苯、乙酰乙酸乙酯等物质的物理常数。预习回流、萃取、减压蒸馏的原理和操作。

(2) 金属钠为什么要熔融并振荡成为细小的钠珠?如不这样做,对实验有何影响?

(3) 熔融金属钠时为什么要选用二甲苯?根据二甲苯的沸点应选用何种冷凝管?

(4) 计算本实验产率时为什么要以金属钠为基准?如何通过金属钠的投料量计算产率?

(5) 在进行减压蒸馏前,为什么要先蒸馏除去乙酸乙酯?

(6) 你认为做好本实验的关键是什么?

【实验试剂】

金属钠 2.0g (0.09mol),二甲苯 20mL,乙酸乙酯 20mL (18g, 0.20mol), 50%醋酸溶液,无水 CaCl_2 , 无水 Na_2SO_4 , 饱和 NaCl 溶液。

【实验步骤】

(1) 合成

① 在干燥的 100mL 圆底烧瓶中,加入 20mL 二甲苯和 2g 金属钠^[1]。按图 2-1(b) 装上

带氯化钙干燥管的回流冷凝管，加热回流。

② 待金属钠熔融以后，停止加热。立即拆去冷凝管，用塞子塞紧圆底烧瓶，趁热用力振荡，使钠分散成小而均匀的细珠^[2]。待稍冷待钠珠沉于瓶底后，回收二甲苯。

③ 在盛有钠珠的圆底烧瓶中迅速加入 20mL 乙酸乙酯^[3]，并立即按原装置安装回流装置。

④ 反应开始后，有氢气逸出。如反应很慢可加热并保持微沸状态，直到金属钠全部作用完毕^[4]。

(2) 分离和提纯

① 待反应物稍冷却后，加入 12mL 50% 醋酸溶液，在振荡下使固体全部溶解^[5]。

② 将反应液移入分液漏斗，加入等体积的饱和 NaCl。用力振荡后静置分出酯层。水层用 10mL 乙酸乙酯萃取。萃取液和酯层合并，用无水 Na_2SO_4 干燥。

③ 将干燥后的粗酯液先常压蒸馏回收乙酸乙酯^[6]。然后进行减压蒸馏^[7]收集乙酰乙酸乙酯。

④ 称重或量取产品体积，并计算产率^[8]。

(3) 产物测定

① 测产物沸点或折射率。

② 测产物红外光谱。乙酰乙酸乙酯的标准红外光谱见图 5-17。

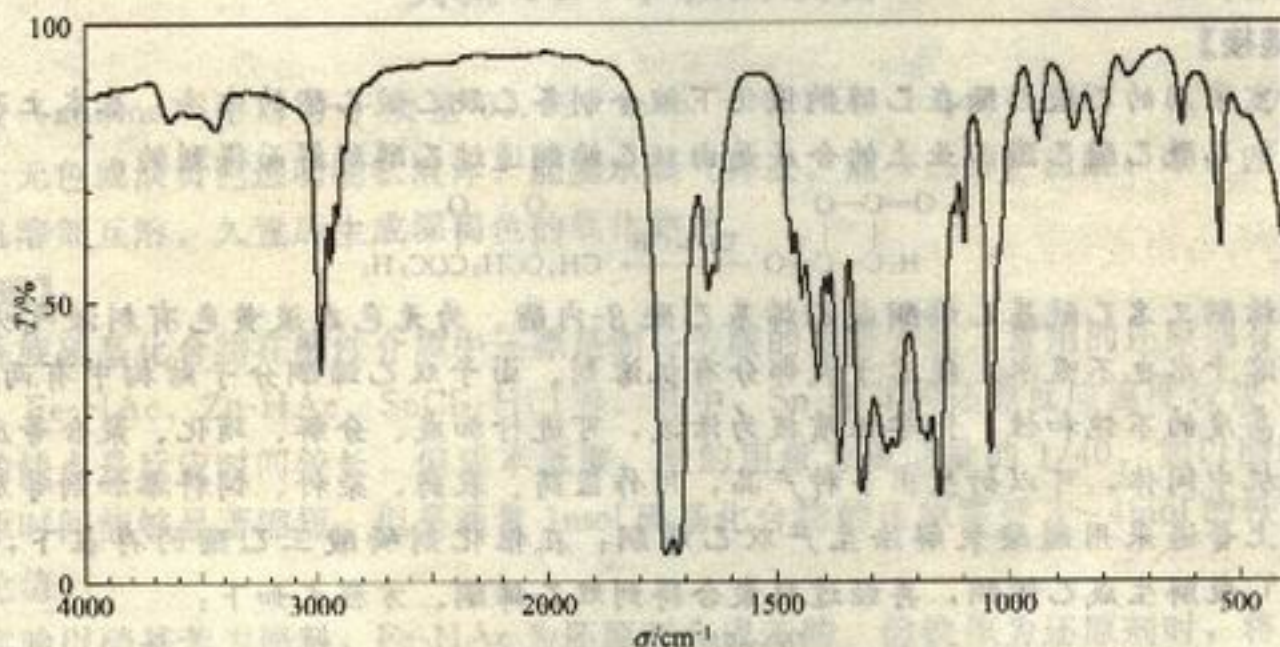


图 5-17 乙酰乙酸乙酯的标准红外光谱

【实验指导】

[1] 金属钠遇水即燃烧、爆炸，使用时应严格防止与水接触。一般储存在煤油中。在称量或切片时应当迅速。本实验合成中所有仪器均应干燥。

[2] 钠珠大小直接影响到反应速度，应尽量将熔融钠振荡成细小的钠珠。如不合格则重新熔融。振荡时可用布手套或干布裹住烧瓶颈。

[3] 乙酸乙酯应绝对无水，但其中应含有 1%~2% 的乙醇。若含较多的水或乙醇，可按照以下方法进行提纯：将普通的乙酸乙酯用饱和 CaCl_2 溶液洗涤两次，再用焙烧过的无水 Na_2CO_3 干燥，然后蒸馏收集 76~78℃ 的馏分。

[4] 一般要求金属钠全部反应完，但极少量未作用的金属钠并不妨碍下一步操作。有时候反应液会析出黄白色沉淀而非橘红色透明溶液，这是由于因饱和而析出的乙酰乙酸乙酯钠

盐,并非金属钠。

[5] 用 50% 醋酸溶液酸化时可一次加完,开始有固体析出,不断振荡摇动后固体逐渐消失,最后得到澄清液体。若尚有少量固体未溶解,可加少许水使之溶解。但不能加入过量醋酸,否则会因酯的溶解度增加而使产量降低,而且酸过量太多易生成去水乙酸,也使产量降低。

[6] 回收乙酸乙酯时,可先用水浴加热蒸馏,至无馏出液时,改为直接小火石棉网加热蒸馏,至 85~90℃ 时停止蒸馏。

[7] 乙酰乙酸乙酯在常压下蒸馏易分解生成去水乙酸。故只能采用减压蒸馏。

乙酰乙酸乙酯在不同压力下的沸点见表 5-7。

表 5-7 乙酰乙酸乙酯沸点与压力的关系

压力/kPa	101.3	8.0	4.00	2.67	2.40	1.90	1.60	0.666
压力/mmHg	760	60	30	20	18	14	12	5
沸点/℃	180.8	97	88	82	78	74	71	54

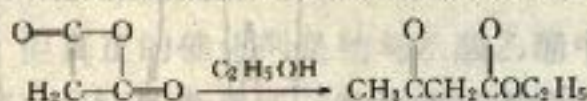
[8] 产率按金属钠计算。

【思考题】

1. 本实验中为什么要加饱和 NaCl 溶液? 是否可以用水洗涤? 为什么?
2. 试写出本合成反应的机理。
3. 已经证实,乙酰乙酸乙酯是酮式和烯醇式平衡的混合物。请你设计用简单的方法予以实验证明。

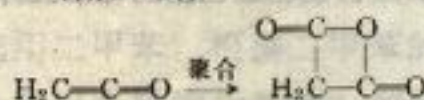
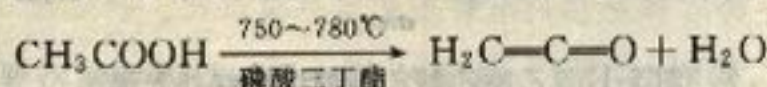
【拓展和链接】

实验室采用的乙酸乙酯在乙醇钠催化下缩合制备乙酰乙酸乙酯的方法,基本上不具有工业化价值,乙酰乙酸乙酯工业上的合成是由双乙烯酮通过乙醇醇解而得到的:

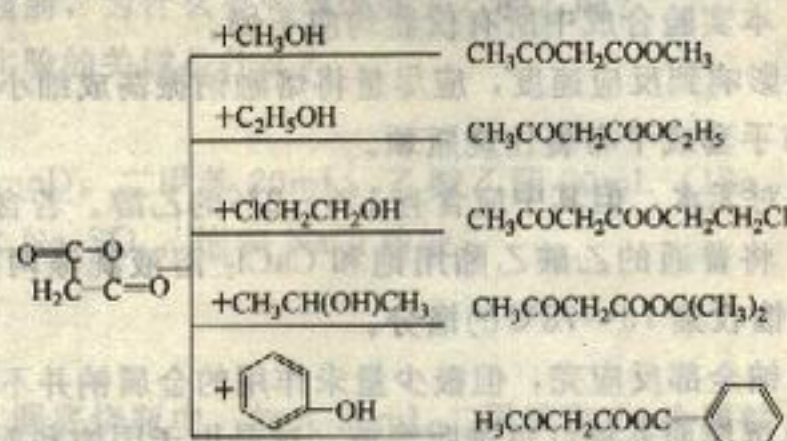


双乙烯酮又名乙酰基乙烯酮或乙烯基乙酰 β-内酯。为无色或淡黄色有刺激气味的可燃液体。不溶于水也不吸水,能溶于大部分有机溶剂。由于双乙烯酮分子结构中有两个双键,使其具有高度的不饱和性,化学性质极为活泼,可进行加成、分解、硝化、聚合等反应,是重要的有机中间体,可以衍生出多种产品,用作医药、农药、染料、饲料添加剂等原料。

工业上普遍采用醋酸裂解法生产双乙烯酮:在催化剂磷酸三丁酯的存在下,醋酸在 750~780℃ 裂解生成乙烯酮,再经过双聚合得到双乙烯酮。方程式如下:

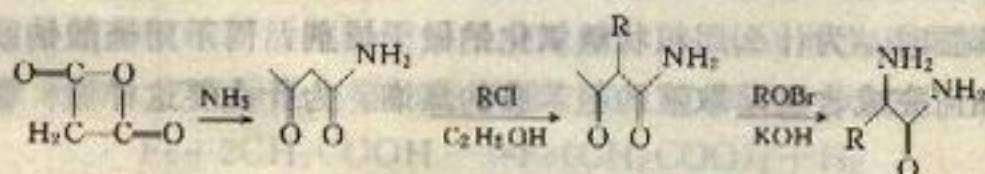


双乙烯酮在工业上的主要用途是将其与醇反应制备乙酰乙酸酯类:

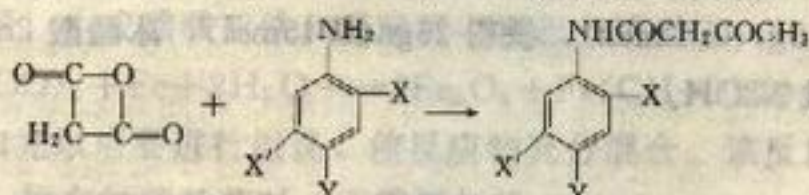


其中乙酰乙酸乙酯用途极广, 可用于合成抗过敏药、止咳药物、抗凝血药、血管扩张药等多种医药中间体, 还可用作香味剂。

以双乙烯酮为原料, 还可以合成多种氨基酸。例如将双乙烯酮氨化生成丁酮酰胺, 再进行烷基化, 然后低温下在氢氧化钾溶液中用次溴酸钠处理得到氨基酸。反应如下:



双乙烯酮可与各种芳胺缩合生成乙酰乙酰胺产品, 其反应通式为:



其中 X、X'、Y 可以为各种不同的取代基, 比较重要的产品有乙酰乙酰胺苯胺等。它们是有机颜料和有机染料以及杀菌杀虫的重要中间体。

双乙烯酮还能使许多聚合物发生乙酰乙酰胺化, 从而使其物理性质发生明显改变。例如双乙烯酮用于涂料合成中, 特别是纸张涂料, 可使纸获得防水或防火性能。

实验 14 苯胺的制备

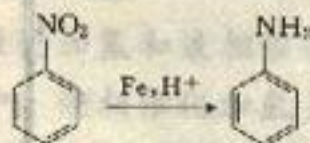
苯胺 (aniline) 相对分子质量 93.12, m. p. -6.3°C , b. p. 184.1°C , d_4^{20} 1.0217, n_D^{20} 1.5863。无色或淡黄色透明油状液体。能随水蒸气挥发。能与乙醇、乙醚、苯、四氯化碳等多种有机溶剂互溶。久置后生成深褐色的氧化物质。

【实验原理】

芳香族硝基化合物在酸性介质中还原是制备芳胺的主要方法。常用的还原剂有 Sn-HCl、Fe-HCl、Fe-HAc、Zn-HAc、SnCl₂-HCl 等。其中, Sn-HCl 的还原反应速度较快, Fe 作为还原剂的缺点是反应时间较长, 但成本低廉, 酸的用量为理论量的 1/40。如以醋酸代替盐酸, 还原时间能够显著缩短。但是通常 1mol 硝基化合物的还原需要 3~4mol 的铁屑, 大大超过理论值。

本实验以硝基苯为原料, Fe-HAc 为还原剂合成苯胺。但铁作为还原剂时, 将产生残渣铁泥, 难以处理污染环境。工业上已用 Ranny 镍为催化剂, 通过芳香族硝基化合物的催化氢化来生产苯胺。

本实验的主要反应式为:



反应分步过程如下:



【实验预习和准备】

(1) 查阅硝基苯、醋酸、苯胺等物质的有关物理常数。预习回流、水蒸气蒸馏、萃取的

2. 在柱色谱洗脱分离过程中, 色带不整齐而成斜带, 对分离效果有何影响, 应如何避免?

3. 番茄红素和 β -胡萝卜素进行薄层色谱时, 用环己烷和石油醚-环己烷 (体积比 1:1) 两种展开剂展开的结果 (R_f 值) 是否相同? 为什么?

【拓展与链接】

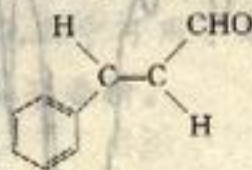
萜类化合物 (terpenoids) 为异戊二烯的聚合体及其含氧的饱和程度不等的衍生物。在天然界分布很广, 挥发油、类胡萝卜素及橡胶的组分多属于萜类化合物。有些具有生理活性, 如龙脑、山道年、穿心莲内酯和人参皂苷等。萜类化合物按异戊二烯单位的多少可分为单萜、二萜、三萜、四萜等。

重要的四萜化合物是类胡萝卜素 (carotenoids), 是指胡萝卜素和叶黄素两大类色素的总称, 多带有由黄至红的颜色, 因含有许多共轭双键, 故又叫多烯色素, 如 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、 γ -胡萝卜素、番茄红素、叶黄素、玉米黄素、虾黄素、辣椒红素等。类胡萝卜素都为晶体, 其中红紫色、暗红色的晶体占多数。稍有异味。不溶于水, 在丙酮、氯仿中可溶, 例 β -胡萝卜素在 100mL 氯仿中溶解 3g。类胡萝卜素在氧、光、一定温度条件下被破坏降解, 在酸中会异构化、氧化分解、水解, 在弱碱中较稳定, 遇金属离子会变色。

番茄红素易氧化变黑, 难保存, 具抗癌作用。番茄中含量较高, 南瓜、甘薯中也含有番茄红素。 β -胡萝卜素与 α -胡萝卜素、 γ -胡萝卜素相比其营养价值较高, 一分子 β -胡萝卜素在动物体内转化后可得两分子维生素 A, 而 α -胡萝卜素和 γ -胡萝卜素仅一半价值。 β -胡萝卜素是较好的营养物质, 具强肝、利尿、抗癌作用。除胡萝卜、番茄中可提取 β -胡萝卜素外, 许多野生植物的叶子中也可提取。

实验 20 肉桂皮中肉桂醛的提取和鉴定

肉桂醛 (cinnamaldehyde) 是肉桂树皮中肉桂油的主要成分, 肉桂油是一种重要的香精油。肉桂醛的沸点为 252℃, 为略带浅黄色油状液体, 难溶于水, 易溶于苯、丙酮、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、石油醚等有机溶剂。肉桂醛易被氧化, 长期放置, 经空气中氧慢慢氧化成肉桂酸。肉桂油中肉桂醛主要为反式异构体, 学名反-3-苯基丙烯醛, 结构式如下:



【实验原理】

许多植物的根、茎、叶、花中都含有香精油, 由于其中大部分都是易挥发性的, 所以常常使用水蒸气蒸馏的方法进行分离提取。由于肉桂油难溶于水, 能随水蒸气蒸发, 因此可用水蒸气蒸馏的方法提取出肉桂油。

利用肉桂醛具有加成和氧化的性质进行肉桂醛官能团的定性鉴定, 这种方法具有操作简单、反应快等特点, 对化合物鉴定非常有效。肉桂醛也可用薄层色谱、红外光谱等进一步鉴定。

【实验预习和准备】

- (1) 查阅香精油的概念、性质和主要用途。预习萃取、水蒸气蒸馏等的原理和操作。
- (2) 用图表形式表示实验步骤, 并说明实验中应注意哪些问题?

(3) 在肉桂醛官能团定性实验中, 哪些实验用来检验 C—C 键? 哪些用来检验 C—O 键?

【实验试剂】

肉桂皮 15g, 石油醚 (b. p. 60~90℃), 无水 Na_2SO_4 , 3% Br_2/CCl_4 , 2,4-二硝基苯肼, 0.5% KMnO_4 。

【实验步骤】

(1) 肉桂醛的提取

① 水蒸气蒸馏提取: 取 15 g 肉桂皮^[1]放入 250mL 三口烧瓶中, 加 50mL 热水和几粒沸石, 安装好水蒸气蒸馏装置, 进行水蒸气蒸馏^[2]。肉桂油与水的混合物以乳浊液流出, 当收集约 80mL 馏出液时, 停止蒸馏。

② 萃取: 将馏出液转移至分液漏斗, 用 30mL 石油醚分三次萃取。合并石油醚层, 加少量无水 Na_2SO_4 , 干燥 30min。

③ 蒸馏浓缩: 将干燥后的石油醚转入 50mL 圆底烧瓶中, 安装蒸馏装置, 水浴加热, 回收石油醚。当蒸馏瓶内只有 4~6mL 残留液体时, 停止蒸馏。将残液移入一已称重的小烧杯(或试管)中, 在通风橱中用沸水浴加热, 蒸发掉残余的石油醚。擦去烧杯(或试管)外部的水, 风干得肉桂油, 称重, 以肉桂皮为基准计算收率^[3]。

(2) 肉桂油中肉桂醛的鉴定^[4]

① 取 2 滴肉桂油于试管中, 加入 1mL CCl_4 , 再滴加 3% Br_2/CCl_4 溶液, 观察溴的红棕色是否褪去。

② 取 2 滴肉桂油于试管中, 加入 1mL 2,4-二硝基苯肼试剂, 水浴加热, 观察有无橘红色沉淀生成。

③ 取 2 滴肉桂油于试管中, 加入 4~5 滴 0.5% KMnO_4 溶液, 边加边振荡试管, 并注意观察溶液颜色的变化, 在水浴上稍温热, 观察有无棕黑色沉淀生成。

④ 取 2 滴肉桂油测其红外光谱, 与肉桂醛的标准红外光谱(图 6-7)比较, 对照其主要官能团的出峰位置。

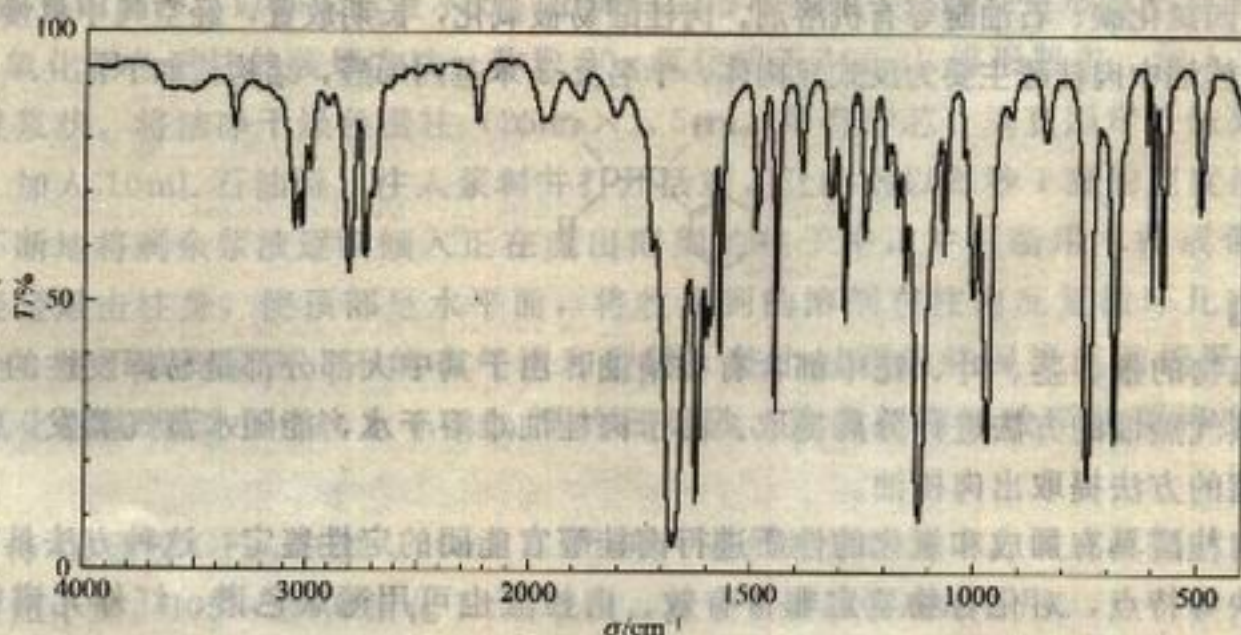


图 6-7 肉桂醛的标准红外光谱

【实验指导】

[1] 肉桂皮要用粉碎机粉碎或用研钵研碎。

[2] 水蒸气蒸馏时, 肉桂皮粉很容易堵塞水蒸气导气管。如果发生堵塞, 应先打开 T 形管上的铁夹, 使导气管畅通后再进行蒸馏。

[3] 用本法制得的肉桂油其中肉桂醛的含量达 90%, 还含有丁子香酚等。

[4] 肉桂油中肉桂醛的表征除了官能团的定性鉴定、红外光谱测定外, 还可与标样一起用薄层色谱鉴定, 或者制备其衍生物 (如与 2,4-二硝基苯肼生成的沉淀) 并测定熔点来鉴定。

【思考题】

1. 为什么可以采用水蒸气蒸馏的方法提取肉桂醛? 除了用水蒸气蒸馏的方法提取外, 还可用什么方法?

2. 是否可用索氏提取器提取肉桂醛? 如果可以, 请你设计一个实验方法。

3. 本实验中还可采取哪些方法来鉴定肉桂油中的主要成分?

【拓展与链接】

许多植物具有独特的令人愉快的气味, 植物的这种香气是由植物所含的香精油所致。香精油存在于许多植物的根、茎、叶、籽和花中, 大部分是易挥发性物质, 因此可以用水蒸馏的方法加以分离, 其他的分离方法还有萃取法和榨取法等。工业上重要的香精油已有 200 多种, 其中像杏仁油、茴香油、丁子香油、蒜油、玫瑰油、茉莉油、薄荷油、肉桂油等是一些熟悉的例子。

肉桂油是由肉桂的皮、枝和叶经蒸气蒸馏而得。露置空气中, 颜色变深, 质地变厚。有桂皮的特殊香气, 辛而甜, 并有杀菌作用。主要成分是肉桂醛, 其含量最高可达 95%, 还含有丁子香酚等。

肉桂醛具有促进血液循环, 紧实皮肤组织的作用。外用于按摩, 可使四肢、身体舒畅, 对水分滞留的现象可以得到充分的改善, 具有很强的脂肪化解作用。对皮肤的疤痕、纤维瘤的软化与清除皆具效果。有抗凝血酶效果, 具有镇静、镇痛、解热、抗惊厥等作用。

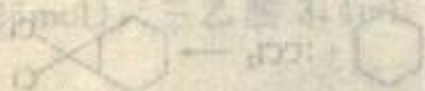
肉桂醛可在食品中起防腐保鲜作用, 作为防腐剂主要用于苹果、柑橘等水果在贮藏期的防腐。可将其制成乳液浸果, 也可将其涂到包果纸上, 利用肉桂醛的熏蒸性而起到防腐保鲜作用。据研究只需要在苹果汁里加入浓度为 0.2% 的肉桂醛溶液, 大肠杆菌、沙门杆菌、葡萄球菌甚至肠炎菌等造成食物中毒的细菌就会被杀灭。

肉桂醛是重要香料之一, 在日用化工中可用于皂用香精, 调制梔子、铃兰、玫瑰等香精。在食品香精中调制苹果、樱桃、水果香精。

【实验原理】

【实验试剂】 肉桂醛 (C₉H₈O) 相对分子质量 148.15, 沸点 248.2℃, 折光率 1.5115 (20℃), 密度 1.175 (20℃)。

氯化钠 2.5 mL (2.5 g, 0.035 mol), 乙醇 3.4 mL (2.5 g, 0.035 mol), 1,2-二氯乙烷 10 mL。



实验步骤: 将肉桂醛 (cinnamaldehyde) 与氯化钠、乙醇、1,2-二氯乙烷混合, 加热回流。

用萃取法分离肉桂醛, 将萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 将滤液置于干燥的圆底烧瓶中。

① 在 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入 2.5 g 氯化钠、2.5 mL 乙醇、10 mL 1,2-二氯乙烷。

1,2-二氯乙烷。

② 按照图 2-2(a) 安装带有磁力搅拌器的反应装置。

③ 在搅拌下加入肉桂醛。

④ 分离和提纯。

⑤ 反应液趁热倒入烧杯中, 将烧杯置于冰水中冷却, 用少量 1,2-二氯乙烷洗涤。

杯芳烃具有穴状结构, 在杯状结构的底部有规律的排列着酚羟基, 杯状结构上部是由疏水基团围成的空穴。杯芳烃杯底的羟基具有亲水性, 而杯口的基团具有亲油性, 因此能满足相转移催化剂的基本要求。

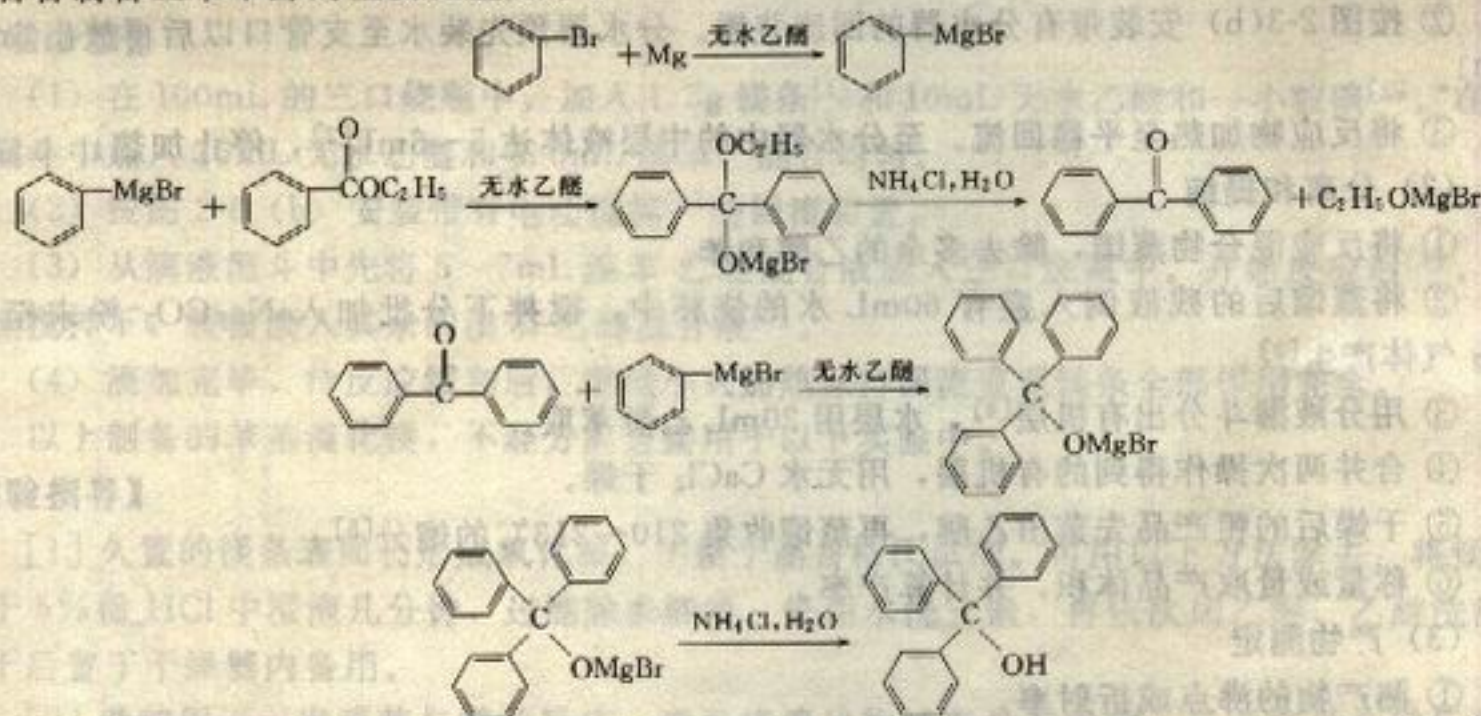
实验 22 三苯甲醇的制备

三苯甲醇 (triphenyl methanol) 相对分子质量 260.34, m. p. 164.2°C, b. p. 380°C, d_4^{20} 1.188。无色棱状晶体。易溶于醇、醚中, 不溶于水及石油醚。

【实验原理】

醇是有机合成中应用极广的一类化合物。除了羰基还原、烯烃的硼氢化-氧化和卤代烃水解等方法外, 利用格氏 (Grignard) 试剂反应是实验室制备各种结构比较复杂的醇的主要方法。

三苯甲醇既可以由苯基溴化镁和二苯甲酮反应制得, 也可以由苯基溴化镁与苯甲酸乙酯作用制得。这两种方法从本质上讲是一致的, 只是后者比前者要多消耗 1mol 的格氏试剂。用后者制备三苯甲醇的主要反应如下:



由于格氏试剂的活泼性, 反应必须在无水无氧条件下进行。无水乙醚是制备格氏试剂最常用的溶剂, 其优越性表现在: ①由于无水乙醚挥发性大, 蒸气压较大, 反应液可被乙醚蒸气包围而隔绝空气中的氧气, 从而获得无氧条件; ②乙醚分子中的氧原子具有孤对电子, 可以和格氏试剂形成可溶于溶剂的配合物, 从而使格氏试剂更加稳定; ③乙醚价格低廉, 沸点低, 反应结束后容易除去。

格氏试剂的反应是一个放热反应, 同时格氏试剂与卤烷形成联苯是制备格氏试剂时的主要副反应。因此在合成中, 应该控制卤苯的滴加速度不宜过快, 必要时可用冷水冷却。

【实验预习和准备】

(1) 查阅苯甲酸、苯甲酸乙酯、乙醇、乙醚、苯、溴苯、三苯甲醇等物质的有关物理常数。预习分水回流、水蒸气蒸馏、萃取、重结晶等的原理和操作。

(2) 在制备苯甲酸乙酯时, 为什么要加入苯? 如果不加入苯有何影响?

(3) 为什么苯基溴化镁不经分离直接使用? 在制备格氏试剂时应注意哪些问题?

(4) 在制备苯基溴化镁时, 为什么要将部分溴苯-乙醚混合物先加入烧瓶中, 待反应开始后, 再滴加其余混合液? 如果不这样操作, 将可能出现什么现象?

(5) 请你画出整个实验中, 反应混合物分离提纯的流程图。

(6) 在用乙醇-水混合溶剂进行三苯甲醇的重结晶时, 应该如何操作, 为什么?

(7) 你认为本实验的合成中, 应注意哪些问题? 你准备如何解决这些问题?

【实验试剂】

苯甲酸 8.0g (0.066mol), 无水乙醇 20mL (15.8g, 0.34mol), 镁条 1.5g (0.063mol), 溴苯 6.5mL (9.7g, 0.062mol), 乙醚, 无水乙醚, 浓 H_2SO_4 , 苯, 无水 CaCl_2 , 固体 NH_4Cl , 碘粒, Na_2CO_3 。

实验 22-1 苯甲酸乙酯的制备

【实验步骤】

(1) 合成

① 在 100mL 圆底烧瓶中, 加入 8.0g 苯甲酸、20mL 无水乙醇、15mL 苯和 3mL 浓 H_2SO_4 。摇匀后加入几粒沸石。

② 按图 2-3(b) 安装带有分水器的回流装置。分水器预先装水至支管口以后再放出 6mL 水^[1]。

③ 将反应物加热至平稳回流。至分水器中的中层液体达 5~6mL^[2], 停止加热。

(2) 分离和提纯

① 将反应混合物蒸馏, 除去多余的乙醇和苯。

② 将蒸馏后的残液倒入盛有 60mL 水的烧杯中, 搅拌下分批加入 Na_2CO_3 粉末至无 CO_2 气体产生^[3]。

③ 用分液漏斗分出有机层^[4], 水层用 20mL 乙醚萃取。

④ 合并两次操作得到的有机层, 用无水 CaCl_2 干燥。

⑤ 干燥后的粗产品先蒸出乙醚, 再蒸馏收集 210~213℃ 的馏分^[5]。

⑥ 称量或量取产品体积, 并计算产率。

(3) 产物测定

① 测产物的沸点或折射率。

② 测产物的红外光谱。苯甲酸乙酯的标准红外光谱见图 7-2。

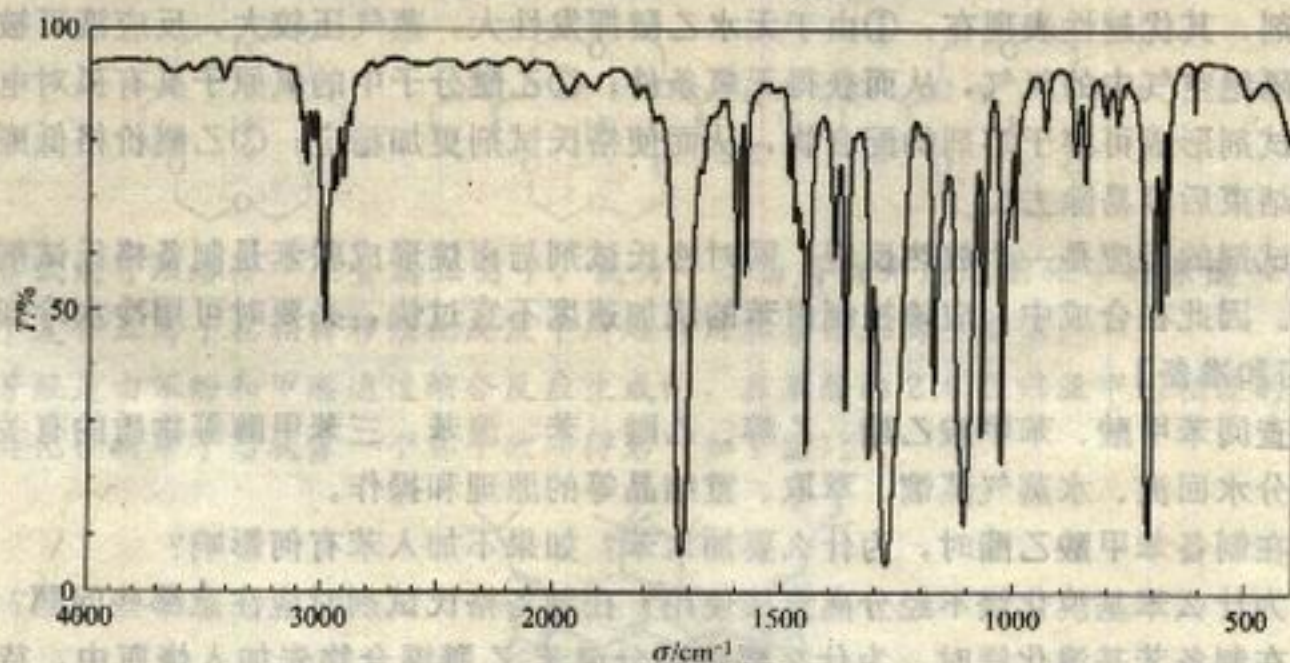


图 7-2 苯甲酸乙酯的标准红外光谱

【实验指导】

[1] 反应带出的水量经理论计算 2mL 左右。本实验是利用共沸蒸馏带走反应中生成的水, 根据计算, 含水共沸物的总体积约为 6mL。

[2] 随着回流进行, 分水器中出现上、中、下三层液体, 且中层越来越多。下层为原来的水。由反应烧瓶中蒸出的为三元共沸物 (沸点为 64.6℃, 含苯 74.1%, 乙醇 18.5%, 水 7.4%)。它从冷凝管流入分水器后分为两层, 上层占 84% (含苯 86%, 乙醇 12.7%, 水 1.3%), 下层 16% (含苯 4.8%, 乙醇 52.1%, 水 43.1%), 此下层即为分水器的中层。

[3] 加 Na_2CO_3 的目的是除去硫酸及未作用的苯甲酸。应分批加入, 以免产生大量泡沫, 可以用 pH 试纸检验呈中性。

[4] 若粗产品中含有絮状物难以分层, 可直接用乙醚萃取。

[5] 用减压蒸馏效果更好。但在减压蒸馏以前仍需先蒸出乙醚。

实验 22-2 苯基溴化镁的制备

【实验步骤】

(1) 在 100mL 的三口烧瓶中, 加入 1.5g 镁条^[1]和 10mL 无水乙醚和一小粒碘^[2]。在滴液漏斗中加入 15mL 无水乙醚和 6.5mL 溴苯, 混合均匀。

(2) 按图 2-6 (b) 安装带有电动搅拌^[3]的回流装置。

(3) 从滴液漏斗中先将 5~7mL 溴苯-乙醚混合液放入三口烧瓶中。开始反应后^[4], 在匀速搅拌下, 缓慢滴入其余的溴苯-乙醚混合液^[5]。

(4) 滴加完毕, 待反应缓和后, 继续小火加热保持回流直至镁条全部作用完全。

以上制备的苯基溴化镁, 不经分离直接用于以下实验中。

【实验指导】

[1] 久置的镁条表面会形成氧化膜, 不便于制备格氏试剂。可用以下方法除去: 将镁条置于 5% 稀 HCl 中浸泡几分钟, 过滤除去酸液。先用水洗三遍, 再依次用乙醇、乙醚洗涤, 抽干后置于干燥器内备用。

[2] 碘粒用于引发溴苯与镁的反应。碘可将溴代物转变为碘代物。后者容易与镁反应。但碘的用量不应过多, 否则须用亚硫酸氢钠稀溶液洗涤最终产物中的碘代物的颜色。

[3] 本实验也可用人工搅拌或磁力搅拌。

[4] 在反应烧瓶中加入部分溴苯-乙醚混合物数分钟后, 如果可见镁条表面有气泡产生, 溶液微微浑浊, 碘的颜色开始消失, 表明反应已经开始。若没有上述现象, 可将反应烧瓶温热, 促使反应的发生。

[5] 在反应初期, 为有利引发反应, 需保持溴苯在反应液中局部高浓度, 所以不需要搅拌。但是, 如果在整个反应过程中, 始终保持高浓度溴苯, 易发生偶联副反应形成联苯。所以, 大部分溴苯应在少量溴苯与镁反应开始以后加入, 并且滴加速度应缓慢, 同时要搅拌。

实验 22-3 三苯甲醇的制备

【实验步骤】

(1) 合成

① 继续使用以上实验装置。将盛有已制好的苯基溴化镁的三口烧瓶置于冷水浴中。滴

液漏斗中加入 6.3mL 苯甲酸乙酯和 10mL 无水乙醚混合液。

② 搅拌下缓慢滴加苯甲酸乙酯-无水乙醚混合液。

③ 滴加完毕后，将反应液小火回流 0.5h。

(2) 分离和提纯

① 反应完毕后，用冷水冷却三口烧瓶。在搅拌下，从滴液漏斗中滴加由 7.5g NH_4Cl 和 27mL 水配成的饱和溶液^[1]。

② 将混合液转入分液漏斗。分出水层，保留醚层。

③ 先将醚层蒸馏除去乙醚，再进行水蒸气蒸馏^[2]，至无油状物馏出。

④ 冷却后，在三口烧瓶中析出三苯甲醇固体。抽滤并用冷水洗涤。干燥后称重并计算产率。

⑤ 三苯甲醇粗产品可用 80% 的乙醇水溶液进行重结晶。

(3) 产物测定

① 测产物的熔点。

② 测产物的红外光谱。三苯甲醇的标准红外光谱见图 7-3。

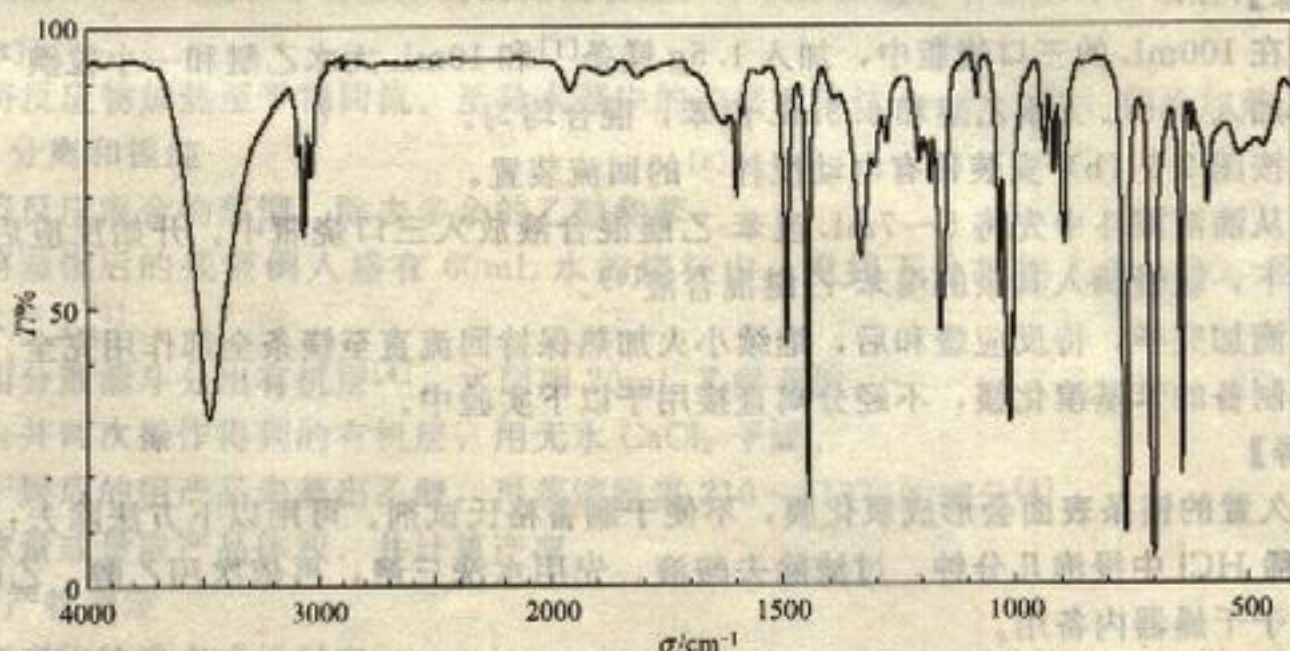


图 7-3 三苯甲醇的标准红外光谱

【实验指导】

[1] 采用 NH_4Cl 饱和溶液主要是使水解生成的不溶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转变为可溶性的 MgCl_2 。若 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 仍不能消失，可以加几毫升稀 HCl 。

[2] 进行水蒸气蒸馏的目的是除去未作用的溴苯和副产物联苯。本实验也可不进行水蒸气蒸馏，蒸完乙醚后，在反应液中加入 50mL 低沸点的石油醚，即可使三苯甲醇析出。

【思考题】

1. 用混合溶剂进行重结晶时，何时加入活性炭脱色？能否加入大量的不良溶剂，使产物全部析出？抽滤后的结晶应该用什么溶剂洗涤？

2. 如果在进行本实验时，只有一瓶已经使用过的乙醚。你将如何处理？为什么？

3. 在提纯三苯甲醇时，可以不用水蒸气蒸馏而用石油醚。你认为在这里石油醚主要起了什么作用？

【拓展和连接】

卤代烃在无水乙醚或四氢呋喃中和金属镁作用生成烷基卤化镁 (RMgX)，被称为格氏

试剂。格氏试剂可以与醛、酮、酯等化合物发生加成反应，经水解后生成醇，这类反应称为格氏反应。格氏试剂是有机合成中应用最为广泛的试剂之一。它是由法国化学家格利雅(V. Grignard)发现的。

当 Grignard 在法国里昂大学学习时，曾师从巴比埃教授。当时，巴比埃主要从事有机锌试剂化合物的研究。他用锌和碘甲烷反应得到的二甲基锌作为甲基化试剂。后来，巴比埃又以金属镁代替锌进行尝试，也获得相似的金属有机化合物，不过反应条件比较苛刻。巴比埃建议年轻的 Grignard 以此作为他的博士论文研究课题，进一步研究和探索镁与卤代烃的反应。Grignard 经过研究发现，用碘甲烷和金属镁在乙醚介质中反应可以方便地得到新的化合物，而且可以不经分离直接加入醛或酮进一步反应，反应产物经水解后可以得到相应的醇。后来的研究表明，格氏试剂可以用于许多反应，应用范围极广。他本人于 1901 年出色地完成了博士论文，获得了里昂大学的博士学位。在 1901~1905 年间，他发表了大约 200 篇关于有机金属镁化合物的论文。1912 年，由于在发现格氏试剂和研究格氏反应上的杰出贡献，Grignard 获得了诺贝尔化学奖。

然而，在取得辉煌成功的背后，Grignard 却有一段艰难曲折的人生道路。Grignard 的家庭极其富有，儿时的 Grignard 生活奢侈，基本上不求上进，过着花天酒地的日子。他 21 岁时，有一次参加一个朋友的宴会，他邀请一位美丽的姑娘跳舞。那位姑娘毫不犹豫地拒绝了他，并说出了令 Grignard 震惊的话：我最讨厌你这样的花花公子！他终于猛醒过来，决心抛弃恶习，奋发上进。他毅然离开家乡，来到里昂，潜心补习两年功课以后，终于考取了里昂大学化学系。

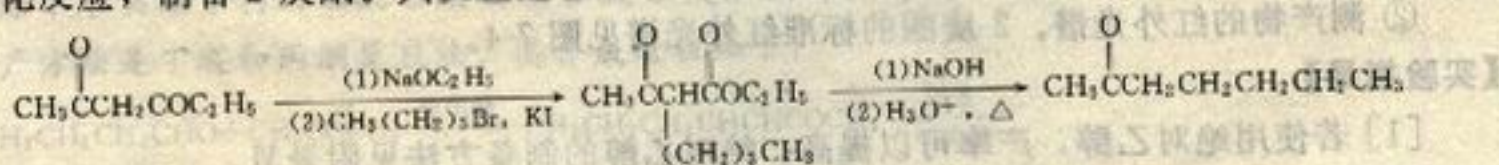
实验 23 2-庚酮的制备

2-庚酮(2-heptanone) 相对分子质量 114.77, b. p. 151.4℃, d_4^{20} 0.8052, n_D^{20} 1.4088。2-庚酮为有刺鼻的水果香味和轻微的药香味，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，极微溶于水。

【实验原理】

乙酰乙酸乙酯分子中有一个亚甲基夹在两个羰基之间，受两个羰基的共同影响，该亚甲基上的氢原子具有较大的酸性，在强碱作用下易形成碳负离子。发生碳负离子的一系列反应，如烷基化反应和酰基化反应等。反应生成的衍生物在稀碱作用下能够进行酮式分解制备得到取代的甲基酮。这是乙酰乙酸乙酯在有机合成中的主要应用。

本实验以实验 17 制得的 1-溴丁烷和实验 28 制得的乙酰乙酸乙酯为原料，以碘化钾催化烷基化反应，制备 2-庚酮。其反应过程如下：



【实验预习和准备】

- (1) 查阅乙酰乙酸乙酯、1-溴丁烷、二氯甲烷、乙醇等物质的有关物理常数。预习回流、萃取与洗涤、减压蒸馏等的原理和操作。
- (2) 本实验所需实验仪器是否需要干燥？为什么？
- (3) 画出本实验的分离提纯和分解过程的流程图，特别注明每一次萃取或洗涤时产品在 哪一层。

[4] Adams, C. J., Earle, M. J. Chem. Commun., 1998, 2097.

[5] 张保芳, 蒲敏等. 材料科学与工程学报, 2006, 24 (1).

实验 35 S-(+)-3-羟基丁酸乙酯的生物合成

【研究背景】

面包酵母 (baker's yeast) 是人类自古以来广泛利用的微生物之一, 它的还原作用早在 1872 年就已经被科学家发现。耐人寻味的是, 在历史的车轮碾过整整一个多世纪之后, 在石油化工取得辉煌成就的今天, 面对矿石资源不断枯竭、环境污染日益严重的局面, 化学家们再次把研究的兴趣转向可以再生的生物资源和高效专一、绿色节能的“生物转化” (bio-transformation) 技术。由于生物转化所利用的主要是微生物细胞或其酶的立体专一性催化作用, 因此它在手性化合物的不对称转化方面最能显现其特长。

在世界上目前所使用的合成医药品中, 有约 60% 为分子内含有不对称碳原子的手性药物, 且绝大多数为两种对映体的外消旋混合物。许多实例表明, 在手性药物中通常只有一种对映体具有药理活性, 而另一种对映体则没有治疗作用, 有的甚至具有严重的毒副作用。因此, 人们迫切希望能早日生产出仅含有效对映体的光学纯手性药物。统计表明, 在合成手性药物中, 单一对映体的比例正在以两位数的速度飞速增长。与此同时, 手性产业迅速发展, 手性产品的市场需求近几年以每年 20% 以上的速度递增, 2005 年全球销售额已达到 1800 亿美元的规模。

在手性合成的各种策略中, 利用生物催化方法制备各种光学纯“手性砌块” (chiral building blocks) 无疑具有重大的实际意义, 因为只要有了各式各样的“手性砌块”作为起始原料或中间体, 任何复杂的手性产品均可使用传统的有机化学方法进行大规模合成。而在合成“手性砌块”的各种生物催化方法中, 又以水解酶催化的酰基转移反应 (如酯化、酯交换、水解、醇解、氨解等) 和氧化还原酶催化的羰基还原反应最为常见、最为实用。其中, 氧化还原酶催化的羰基还原反应属于立体选择性合成反应, 其理论产率可高达 100%; 通常使用完整的微生物细胞 (例如面包酵母) 而非纯化的酶作为生物催化剂, 因此其成本甚至比脂肪酶等水解酶还要便宜。

本研究利用面包酵母催化还原乙酰乙酸乙酯来制备具光学活性的 S-(+)-3-羟基丁酸乙酯 [ethyl S-(+)-3-hydroxybutyrate]。其过程如下:



面包酵母通常用作面包和馒头制作的辅料, 内含有多种酶, 控制合适的反应条件, 可使其中的还原酶活性最高, 利用酶作用的不对称性, 使乙酰乙酸乙酯的还原产物中 S-3-羟基丁酸乙酯 (可用于合成昆虫性激素) 占多数, R-3-羟基丁酸乙酯占少数, 达到不对称还原 (asymmetric reduction) 的目的。由于面包酵母已有干燥的颗粒制剂出售, 不必自行培养; 而且生物反应器皿也无需进行灭菌消毒, 实际操作十分方便, 因此特别适合大多数没有受过微生物学专门训练的广大化学工作者使用。

【研究内容】

(1) 以本实验提供的文献为基础, 查阅相关文献资料。总结面包酵母催化羰基不对称还原合成手性醇的研究进展, 以及生物催化不对称合成 S-(+)-3-羟基丁酸乙酯的研究进展。

(2) 以面包酵母为生物催化剂, 选择合理的反应条件, 合成 $S-(+)-3$ -羟基丁酸乙酯, 并用合适方法评价生物催化还原结果的优劣。

(3) 利用旋光仪和气相色谱仪进行光学纯度和对映体过量值的测定研究。

(4) 研究反应条件对合成目标产物的影响, 包括底物量、酵母量、温度、反应时间、pH 值等。

(5) 总结实验研究结果, 撰写总结论文。

【参考文献】

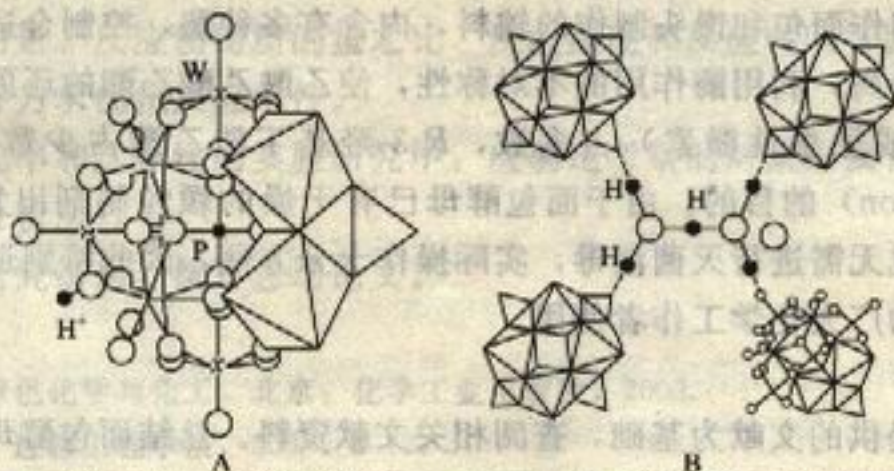
- [1] 朱文州, 许建和, 俞俊棠. 华东理工大学学报, 2000, 26 (2).
- [2] 于明安, 朱晓冰, 祁巍. 催化学报, 2005, 26 (7).
- [3] 同婕, 陈五岭, 秦蓉. 现代化工, 2004, 24 (4).
- [4] 刘湘, 孙培冬, 李明等. 分子催化, 2002, 16 (2).
- [5] 黄和, 杨忠华, 姚善泾. 生物加工过程, 2004, 2 (2).
- [6] 张玉彬. 生物催化的手性合成. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] 李再资. 生化工程与酶催化. 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [8] 林国强. 手性合成——不对称反应及其应用. 北京: 科学出版社, 2000.

实验 36 新型杂多酸催化剂制备及其在酯合成中的催化性能的研究

【研究介绍】

杂多酸及其盐类是一种多功能的新型催化剂。在催化研究的领域内越来越受到人们的重视。这是因为它在很多反应中都具有很高的催化活性, 而且可以减少对环境带来的污染问题和对设备的腐蚀问题。

杂多酸是由两种或两种以上不同含氧酸分子相结合, 同时脱水缩合而成的配位酸。配阴离子的配位体是多酸根, 其成酸原子 (也称多原子) 通过氧桥与中心原子 (杂原子) 配位。它们通常是由中心原子 (如 P、Si、As、Ge 等) 和配位原子 (如 Mo、V、W 等) 以一定的结构通过氧原子配位桥联而成。杂多酸结构种类繁多, Keggin 结构是最有代表性的杂多阴离子结构 (如下图)。它由 12 个 MO_6 ($M=Mo$ 、W) 八面体围绕一个 PO_4 四面体构成, 抗衡离子可以是质子、金属离子或它们的混合物。由杂多阴离子、阳离子和水或有机分子等三维排列的结构称为二级结构。无论是杂多酸的水溶液还是固态物, 均具有确定的分子结构, 它们是由中心配位杂原子形成的四面体和多酸配位基团所形成的八面体通过氧桥连接形成的笼状大分子, 其具有类沸石的笼状结构。



(A: $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 简记为 PW_{12} B: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$)