

《有机化学实验》教案

主讲教师：张丽萍

总学时数：50 学时

实验地点：化工实验楼 517 房间

有机化学实验项目

| | 内容 | 学时 |
|------|---------------|----|
| 实验一 | 安全教育和仪器洗涤认领 | 3 |
| 实验二 | 蒸馏及沸点测定 | 3 |
| 实验三 | 重结晶 | 4 |
| 实验四 | 蒸馏 | 3 |
| 实验五 | 1-溴丁烷的制备 (一) | 4 |
| 实验六 | 1-溴丁烷的制备 (二) | 4 |
| 实验七 | 乙酸异戊酯的制备 | 4 |
| 实验八 | 水蒸气蒸馏 | 4 |
| 实验九 | 从茶叶中提取咖啡碱 | 5 |
| 实验十 | 乙酰苯胺的制备 | 5 |
| 实验十一 | 乙酰乙酸乙酯的制备 (一) | 4 |
| 实验十二 | 乙酰乙酸乙酯的制备 (二) | 3 |
| | 理论考试/还仪器 | 3 |

实验名称：重结晶

一、实验目的

- 1、学习重结晶的基本原理。
- 2、掌握重结晶的基本操作。
- 3、学习常压过滤和减压过滤的操作技术。

二、实验原理

固体有机物在溶剂中的溶解度一般随温度的升高而增大。把固体有机物溶解在热的溶剂中使之饱和，冷却时由于溶解度降低，有机物又重新析出晶体。——利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，使被提纯物质从过饱和溶液中析出。让杂质全部或大部分留在溶液中，从而达到提纯的目的。

重结晶只适宜杂质含量在 5% 以下的固体有机混合物的提纯。从反应粗产物直接重结晶是不适宜的，必须先采取其他方法初步提纯，然后再重结晶提纯。

三、基本操作训练：（含仪器装置和主要流程图）

1、溶剂的选择

理想溶剂具备的条件，查阅手册或辞典中的溶解度及相似者相溶原理选择合适的溶剂

2、饱和溶液的配制

在溶剂沸点温度下，将被提纯物制成饱和溶液。怎么制？然后再多加 20% 的溶剂。（过多会损失，过少会析出。有机溶剂需要回流装置）。若溶液含有色杂质，要加活性炭脱色（用量为粗产品质量的 1%—3%）。待溶液稍冷后加活性炭，煮沸 5~10 分钟。

3、热过滤

方法一：用热水漏斗趁热过滤，见装置。（预先加热漏斗，叠菊花滤纸，准备锥形瓶接收滤液，减少溶剂挥发用的表面皿）。若用有机溶剂，过滤时应先熄灭火焰或

使用档火板。方法二：可把布氏漏斗预先烘热，然后便可趁热过滤。可避免晶体析出而损失。上述两种方法在过滤时，应先用溶剂润湿滤纸，以免结晶析出而阻塞滤纸孔。

4、结晶滤液放置冷却，析出结晶。

5、抽滤

介绍循环水泵，安全瓶，滤纸的直径应小于布氏漏斗内径。抽滤后，打开安全阀停止抽滤。用少量溶剂润湿晶体，继续抽滤，干燥。

6、结晶的干燥。

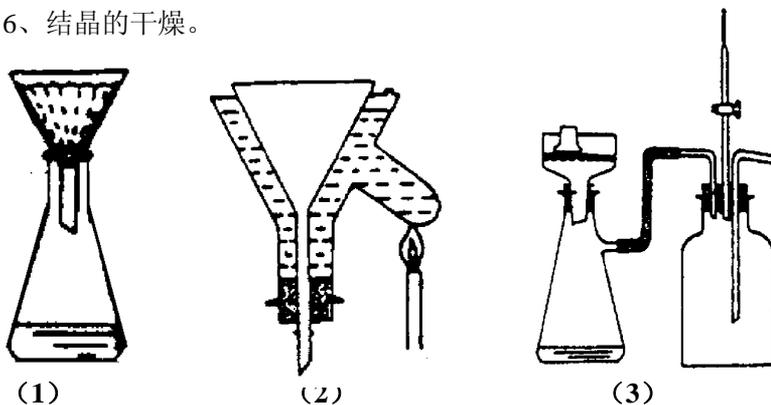


图 热滤及减压过滤装置

四、实验关键及注意事项

- 1、溶剂的选择及用量（常多 20%）
- 2、活性炭脱色时，不能把其加入到已沸腾的溶液中，“防暴沸”，用量为干燥粗产品质量的 1%—3%。
- 3、抽滤时防止倒吸。

五、主要试剂及产品的物理常数：（文献值）

| 名 称 | 分子量 | 性 状 | 折光 率 | 比 重 | 熔点 °C | 沸点 °C | 溶解度：克/100ml | | |
|-----|-----|-----|------|-----|-------|-------|-------------|---|---|
| | | | | | | | 水 | 醇 | 醚 |
| | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|------|--------|----|--|-------|-------|-----|---------|--|--|
| 乙酰苯胺 | 135.17 | 固体 | | 1.214 | 114.3 | 305 | 0.46/20 | | |
| 苯甲酸 | 122.12 | 固体 | | | | | | | |

六、产品性状、外观

白色结晶

七、产率计算：

八、提问纲要

- 1、理想溶剂应具备的条件是什么？
- 2、活性炭使用时应注意什么？
- 3、抽气过滤时应注意什么？

九、主要试剂用量、规格

乙酰苯胺 0.5g

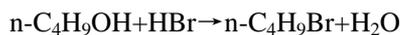
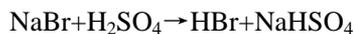
实验名称:正溴丁烷的制备

一、实验目的

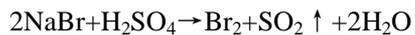
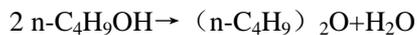
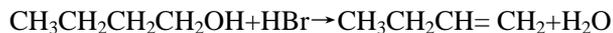
- 1 掌握由醇制备正溴丁烷的原理和方法
- 2 掌握回流及气体吸收装置和分液漏斗使用方法

二、实验原理和反应

主反应:

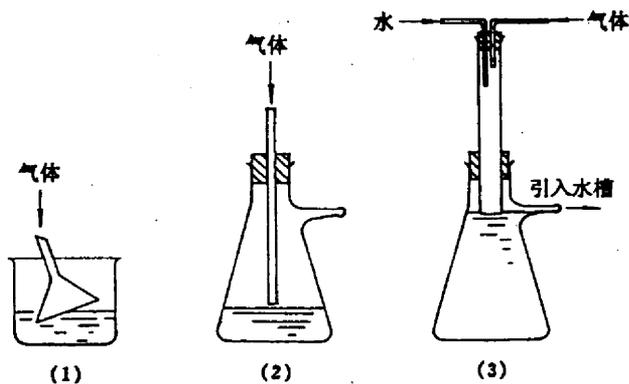


副反应:



三、基本操作训练: (含仪器装置和主要流程)

气体吸收装置的正确使用, 萃取、洗涤、测折光



[操作步骤]

1、投料 在圆底烧瓶中加入 2ml 水，再慢慢加入 2.8ml 浓硫酸，混合均匀并冷至室温后，再依次加入 1.84ml 正丁醇和 2.6g 溴化钠，充分振荡后加入几粒沸石。

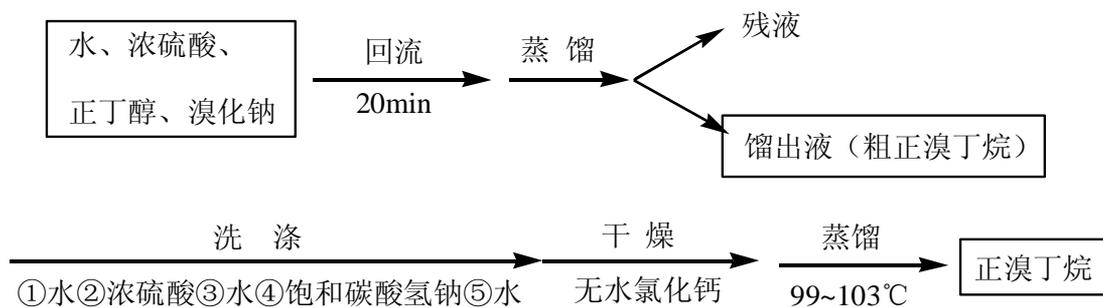
2、加热回流 以电磁加热搅拌器为热源，安装回流装置（含气体吸收部分）。加热至沸，调整加热速度，以保持沸腾而又平稳回流，并时加摇动烧瓶促使反应完成。反应约 20min。

3、分离粗产物 待反应液冷却后，改回流装置为蒸馏装置，蒸出粗产物。（注意判断粗产物是否蒸完）。

1) 洗涤粗产物 将馏出液移至分液漏斗中，加入等体积的水洗涤（产物在下层），静置分层后，将产物转入另一干燥的分液漏斗中，用等体积的浓硫酸洗涤尽量分去硫酸层（下层）。有机相依次用等体积的水（除硫酸）、饱和碳酸氢钠溶液（中和未除尽的硫酸）和水（除残留的碱）洗涤后，转入干燥的锥形瓶中，加入 0.5g 的无水氯化钙干燥，间歇摇动锥形瓶，直到液体清亮为止。

2) 收集产物 将干燥好的产物移至小蒸馏瓶中，在石棉网上加热蒸馏，收集 99—103℃ 的馏分。

[实验流程]:



四、实验关键及注意事项

- 1、掌握气体吸收装置的正确安装和使用
- 2、浓硫酸要分批加入，混合均匀。
- 3、反应过程中不时摇动烧瓶，或加入磁力搅拌 搅拌反应，促使反应完全。
- 4、正溴丁烷是否蒸完，可以从下列几方面判断：①蒸出液是否由混浊变为澄清；②蒸馏瓶中的上层油状大物是否消失；③取一试管收集几滴馏出液；加水摇动观察无油珠出现。如无，表示馏出液中已无有机物、蒸馏完成。
- 5、洗后产物呈红色，可用少量的饱和亚硫酸氢钠水溶液洗涤以除去由于浓硫酸的氧化作用生成的游离溴。

五、主要试剂及产品的物理常数：（文献值）

| 名 称 | 分子量 | 性状 | 折光率 | 比重 | 熔点℃ | 沸点℃ | 溶解度：克/100ml | | |
|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-------------|---|---|
| | | | | | | | 溶剂 | | |
| | | | | | | | 水 | 醇 | 醚 |
| | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|-------|-------|----------|----------|
| 正丁醇 | 74.12 | 无色透明液体 | 1.3993 | 0.80978 | -89.12 | 117.7 | 7.920 | ∞ | ∞ |
| n-C ₄ H ₉ Br | 137.0 | 无色透明液体 | 1.4398 | 1.299 | -112.4 | 101.6 | 不溶 | ∞ | ∞ |

六、产品性状、外观、物理常数：（与文献值对照）

无色液体 $n^{20}_D=1.04398$

七、产率计算

理论产量：4.6g 实际产量：2.5g

产率 = $(2.5/4.6) \times 100\% = 54\%$

八、提问纲要

- 1、反应后的粗产物中含有哪些杂质？各步洗涤的目的何在？
- 2、用分液漏斗时，正溴丁烷时而在上层，时而在下层，如不知道产物的密度时，可用什么简便的方法加以判别？
- 3、为什么用饱和碳酸氢钠溶液洗涤前先要用水洗一次？

九、主要试剂用量、规格

正丁醇 1.84ml、溴化钠 2.6g、浓硫酸 2.8ml

实验名称: 乙酰苯胺的制备

一、实验目的

- 1、了解酰化反应的原理和酰化剂的使用;
- 2、掌握易氧化基团的保护方法。

二、实验原理

胺的酰化在有机合成中有着重要的作用。作为一种保护措施,一级和二级芳胺在合成中通常被转化为它们的乙酰基衍生物以降低胺对氧化降解的敏感性,使其不被反应试剂破坏;同时氨基酰化后降低了氨基在亲电取代反应(特别是卤化)中的活化能力,使其由很强的第 I 类定位基变为中等强度的第 I 类定位基,使反应由多元取代变为有用的一元取代,由于乙酰基的空间位阻,往往选择性的生成对位取代物。

用冰醋酸为酰化剂制备乙酰苯胺。



芳胺可用酰氯、酸酐或与冰醋酸加热来进行酰化,使用冰醋酸试剂易得,价格便宜,但需要较长的反应时间,适合于规模较大的制备。酸酐一般来说是比酰氯更好的酰化试剂。用游离胺与纯乙酸酐进行酰化时,常伴有二乙酰胺[ArN(COCH₃)₂]副产物的生成。但如果在醋酸-醋酸钠的缓冲溶液中进行酰化,由于酸酐的水解速度比酰化速度慢得多,可以得到高纯度的产物。但这一方法不适合于硝基苯和其它碱性很弱的芳胺的酰化。

三、基本操作训练

【操作步骤】

按要求搭建好装置。在 10mL 圆底烧瓶中装入 2.0mL 苯胺、3.0mL 冰醋酸以及少许锌粉（约 0.02g），加热使反应物微沸 15min。然后逐渐缓慢升温，并将温度维持在 100-110℃ 之间约 1 小时。当温度计读数下降，表示反应已经完成。趁热将反应物倒入 20mL 冷水中，冷却析出固体。将固体过滤，然后重新用热水溶解进行重结晶，即得到乙酰苯胺。

【实验流程】



四、实验关键及注意事项

- 1、圆底烧瓶上加装短的刺形分馏柱，实验效果好。
- 2、反应过程中，温度的控制利于反应进行。
- 3、重结晶基本操作的熟悉及使用。

五、主要试剂及产品的物理常数：（文献值）

| 名称 | 分子量 | 性状 | 折光率 | 比重 | 熔点 ℃ | 沸点 ℃ | 溶解度：克/100ml 溶剂 | | |
|-----|--------|----|--------|-------|---------|---------|-------------------|---|---|
| | | | | | | | 水 | 醇 | 醚 |
| 苯胺 | 93.13 | 液体 | 1.5860 | 1.02 | -6 | 184 | 3.6 ¹⁸ | | |
| 乙酰苯 | 135.17 | 固体 | | 1.214 | | 305 | | | |

| | | | | | | | | | |
|-----|-------|----|-------|---|--|--|-------------------|----|--|
| 胺 | | | | | | | | | |
| 冰醋酸 | 60.05 | 液体 | 1.049 | 1 | | | 3.5 ⁸⁰ | 21 | |

六、产品性状、外观、物理常数：（与文献值对照）

白色结晶

七、产率计算

理论产量： $0.022 \times 135.17 = 2.97\text{g}$

实际产量：1g

产率 = $(1/2.97) \times 100\% = 33.7\%$

八、提问纲要

- 1、实验方法(一)中,反应时为什么要控制分馏柱上端的温度在 100–110℃之间?
- 2、实验方法(一)中,根据理论计算,反应完成时应产生几毫升水?为什么实际收集的液体远多于理论量?
- 3、用醋酸直接酰化和用醋酸酐进行酰化各有什么优缺点?除此之外,还有哪些乙酰化试剂?
- 4、实验方法(二)中,用醋酸酐进行乙酰化时,加入盐酸和醋酸钠的目的是什么?

九、主要试剂用量、规格

苯胺 2.0mL 冰醋酸 3.0mL

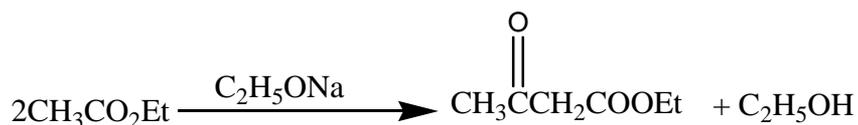
实验名称：乙酰乙酸乙酯的制备

一、实验目的

- 1、了解 Claisen 酯缩合反应的机理和应用；
- 2、熟悉在酯缩合反应中金属钠的应用和操作注释；
- 3、复习液体干燥和减压蒸馏操作。

二、实验原理

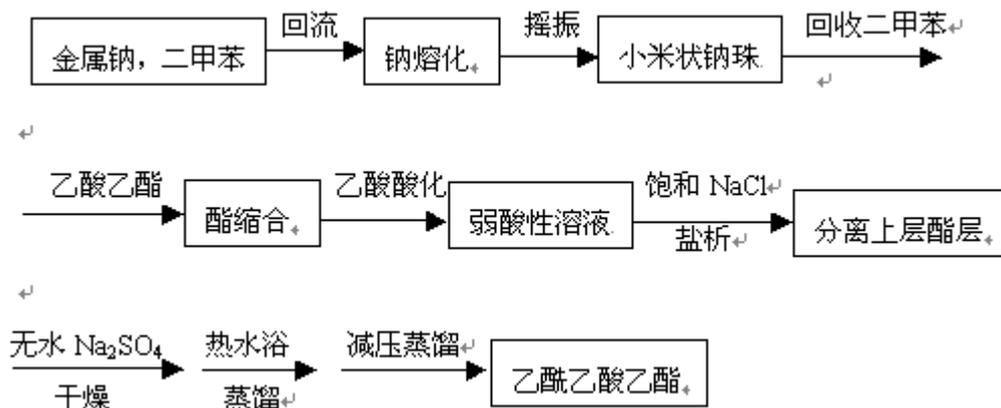
含 α - 活泼氢的酯在强碱性试剂（如 Na ， NaNH_2 ， NaH ， 三苯甲基钠或格氏试剂）存在下，能与另一分子酯发生 Claisen 酯缩合反应，生成 β - 羰基酸酯。乙酰乙酸乙酯就是通过这一反应制备的。虽然反应中使用金属钠作缩合试剂，但真正的催化剂是钠与乙酸乙酯中残留的少量乙醇作用产生的乙醇钠。



乙酰乙酸乙酯与其烯醇式是互变异构（或动态异构）现象的一个典型例子，它们是酮式和烯醇式平衡的混合物，在室温时含 92% 的酮式和 8% 的烯醇式。单个异构体具有不同的性质并能分离为纯态，但在微量酸碱催化下，迅速转化为二者的平衡混合物。

三、基本操作训练：（含仪器装置和主要流程）

蒸馏、萃取、洗涤、干燥



【操作步骤】

- 1、熔钠和摇钠。在干燥的 25mL 圆底烧瓶中加入 0.5g 金属钠和 2.5mL 二甲苯，装上冷凝管，加热使钠熔融。拆去冷凝管，用磨口玻塞塞紧圆底烧瓶，用力振摇得细粒状钠珠。
- 2、缩合和酸化。稍经放置钠珠沉于瓶底，将二甲苯倾倒入二甲苯回收瓶中（切勿倒入水槽或废物缸，以免着火）。迅速向瓶中加入 5.5mL 乙酸乙酯，重新装上冷凝管，并在其顶端装一氯化钙干燥管。反应随即开始，并有氢气逸出。如反应很慢时，可稍加温热。待激烈的反应过后，置反应瓶于石棉网上小火加热，保持微沸状态，直至所有金属钠全部作用完为止。反应约需 0.5h。此时生成的乙酰乙酸乙酯钠盐为桔红色透明溶液（有时析出黄白色沉淀）。待反应物稍冷后，在摇荡下加入 50%的醋酸溶液，直到反应液呈弱酸性（约需 3mL）。此时，所有的固体物质均已溶解。
- 3、盐析和干燥。将溶液转移到分液漏斗中，加入等体积的饱和氯化钠溶液，用力摇振片刻。静置后，乙酰乙酸乙酯分层析出。分出上层粗产物，用无水硫酸钠干燥后滤入蒸馏瓶，并用少量乙酸乙酯洗涤干燥剂，一并转入蒸馏瓶中。
- 4、蒸馏和减压蒸馏。先在沸水浴上蒸去未作用的乙酸乙酯，然后将剩余液移入 5mL 圆底烧瓶中，用减压蒸馏装置进行减压蒸馏。减压蒸馏时须缓慢加热，待残留的低沸点物质蒸出后，再升高温度，收集乙酰乙酸乙酯。产量约 1.1g（产率 40%）。

乙酰乙酸乙酯沸点与压力的关系如下表：

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|------|----|------|-----|
| 压力 /mmHg* | 760 | 80 | 60 | 40 | 30 | 20 | 18 | 14 | 12 | 10 | 5 | 1.0 | 0.1 |
| 沸点/ °C | 181 | 100 | 97 | 92 | 88 | 82 | 78 | 74 | 71 | 67.3 | 54 | 28.5 | 5 |

* 1mmHg= 1 Torr = 133.322Pa

乙酰乙酸乙酯的沸点为 180.4℃，折光率 n_D^{20} =1.4199。

附：乙酰乙酸乙酯的性质：

- 1、取 1 滴乙酰乙酸乙酯，加入 1 滴 FeCl₃溶液，观察溶液的颜色（淡黄→红）。
- 2、取 1 滴乙酰乙酸乙酯，加入 1 滴 2,4-二硝基苯肼试剂，微热后观察现象（橙黄色沉淀析出）。

四、实验关键及注意事项

- 1、仪器干燥，严格无水。金属钠遇水即燃烧爆炸，故使用时应严格防止钠接触水或皮肤。钠的称量和切片要快，以免氧化或被空气中的水气侵蚀。多余的钠片应及时放入装有烃溶剂（通常二甲苯）的瓶中。
- 2、摇钠为本实验关键步骤，因为钠珠的大小决定着反应的快慢。钠珠越细越好，应呈小米状细粒。否则，应重新熔融再摇。摇钠时应用干抹布包住瓶颈，快速而有力地来回振摇，往往最初的几下有力振摇即达到要求。切勿对着人摇，也勿靠近实验桌摇，以防意外。

五、主要试剂及产品的物理常数：（文献值）

| 名称 | 分子量 | 性状 | 折光率 | 比重 | 熔点℃ | 沸点℃ | 溶解度：克/100ml 溶剂 | | |
|----|--------|----|--------|----|---------|---------|----------------|---|---|
| | | | | | | | 水 | 醇 | 醚 |
| 二甲 | 106.16 | 无色 | 1.0550 | | -25--23 | 143-145 | | | |

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|------|-------------------|-------|-------|------|----|---|---|
| 苯 | | 液体 | | | | | | | |
| 乙酸乙酯 | 88.10 | 无色液体 | 1.3727 | 0.905 | -83.6 | 77.3 | 85 | ∞ | ∞ |
| 乙酰乙酸乙酯 | 130.14 | 无色液体 | n_D^{20} 1.4190 | 1.021 | -43 | 181 | | | |

六、产品性状、外观、物理常数：（与文献值对照）

无色液体

七、产率计算：

$$\text{产率} = \frac{\text{实际}}{\text{理论}} * 100\%$$

八、提问纲要

- 1、什么是 Claisen 酯缩合反应中的催化剂？本实验为什么可以用金属钠代替？为什么计算产率时要以金属钠为基准？
- 2、本实验中加入 50% 醋酸和饱和氯化钠溶液有何作用？
- 3、如何实验证明常温下得到的乙酰乙酸乙酯是两种互变异构体的平衡混合物？

九、主要试剂用量、规格

金属钠 0.5g (0.022mol) ， 乙酸乙酯 5g (5.5mL, 0.057mol) ， 二甲苯 2.5mL ， 醋酸， 饱和氯化钠溶液， 无水硫酸钠

实验名称: 咖啡因的提取

一、实验目的

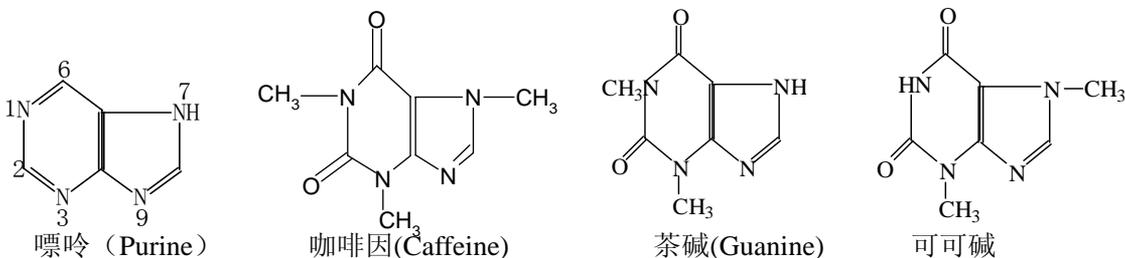
- 1、学习生物碱提取及其衍生物的制备方法；
- 2、学会升华操作。

二、实验原理

咖啡碱具有刺激心脏，兴奋大脑神经和利尿等作用。主要用作中枢神经兴奋药。它也是复方阿斯匹林（A. P. C）等药物的组分之一。现代制药工业多用合成方法来制得咖啡碱。

茶叶中含有多种生物碱，其中咖啡碱（或称咖啡因，*caffeine*）含量约 1%~5%，丹宁酸（或称鞣酸）约占 11%~12%，色素、纤维素、蛋白质等约占 0.6%。咖啡碱是弱碱性化合物，易溶于氯仿、水、热苯等。

咖啡碱为嘌呤的衍生物，化学名称是 1, 3, 7-三甲基-2, 6-二氧嘌呤，其结构式与茶碱，可可碱类似。



(Adenine)

含结晶水的咖啡碱为白色针状结晶粉末，味苦。能溶于水、乙醇、丙酮、氯仿等。微溶于石油醚，在 100℃时失去结晶水，开始升华。120℃时升华显著，178℃以上升华加快。无水咖啡碱的熔点为 238℃

从茶叶中提取咖啡因，是用适当的溶剂（氯仿、乙醇、苯等）在脂肪提取器中连续抽提，浓缩得粗咖啡因。粗咖啡因中还含有一些其它的生物碱和杂质，可利用升华进一步提纯。咖啡碱是弱碱性化合物，能与酸成盐。其水杨酸盐衍生物的熔点为 138℃，可借此进一步验证其结构。

三、基本操作训练

索氏提取器进行连续抽提、升华操作

【操作步骤】

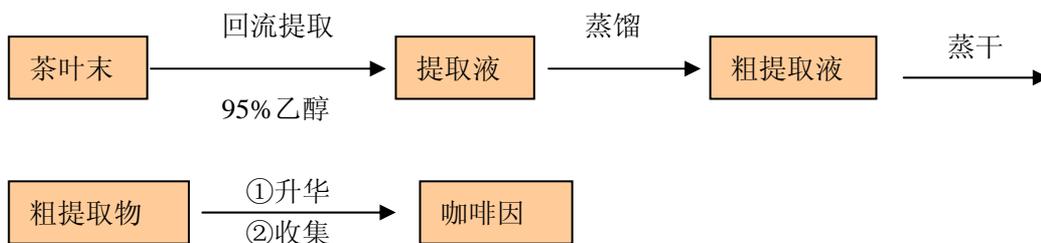
1、提取

称取 2g 茶叶，研细后，放入脂肪提取器的滤纸套筒中，在圆底烧瓶中加入 25mL 95% 乙醇，用水浴加热，连续提取约 0.5h 到提取液为浅色后，停止加热。稍冷，改成蒸馏装置，回收提取液中的大部分乙醇。

2、升华

趁热将瓶中的粗提液倾入蒸发皿中，拌入 0.8g 生石灰粉，在蒸气浴上蒸干，其间应不断搅拌，并压碎块状物。将口径合适的玻璃漏斗罩在隔以刺有许多小孔滤纸的蒸发皿上，用砂浴小心加热升华。控制砂浴温度在 220℃ 左右(此时纸微黄)。当滤纸上出现许多白色毛状结晶时，停止加热，自然冷却至 100℃ 左右。小心取下漏斗，揭开滤纸，用刮刀将纸上和器皿周围的咖啡因刮下。残渣经拌和后用较大的火再加热片刻，使升华完全。合并两次收集的咖啡因，称重并测定熔点。

【实验流程】



四、实验关键及注意事项

1、滤纸套筒大小要合适，以既能紧贴器壁，又能方便取放为宜，其高度不得超过虹吸管；要注意茶叶末不能掉出滤纸套筒，以免堵塞虹吸管；纸套上面折成凹形，以保证回流液均匀浸润被萃取物，也可以用塞棉花的方法代替滤纸套筒。用少量棉花轻轻阻住虹吸管口。

2、瓶中乙醇不可蒸得太干，否则残液很粘，转移时损失较大。

- 3、生石灰起吸水和中和作用，以除去部分酸性杂质。
- 4、在萃取回流充分的情况下，升华操作是实验成败的关键。升华过程中，始终都需用小火间接加热。如温度太高，会使产物发黄。注意温度计应放在合适的位置，使正确反映出升华的温度。

五、主要试剂及产品的物理常数：（文献值）

| 名 称 | 分子量 | 性 状 | 折 光 率 | 比 重 | 熔 点 | 沸 点 | 溶解度：克/100ml | | |
|----------------------------|--------|---------|-------|--------|---------|-----|-------------|---|---|
| | | | | | | | 水 | 醇 | 醚 |
| 咖 啡 因 $C_8H_{10}N_4O_2$ | 194.19 | 白 色 结 晶 | | 1.2300 | 234-239 | | | | |

六、产品性状、外观

白色结晶状粉末

七、提问纲要

- 1、提取咖啡因时，方法（一）中用到生石灰，方法（二）中用到碳酸钠，它们各起什么作用？
- 2、从茶叶中提取出的粗咖啡因有绿色光泽，为什么？

八、主要试剂用量、规格

2g 茶叶、25mL 95%乙醇、 0.8g 生石灰