

有机化学基础·一·「研究有机化合物的一般方法」

有机化合物的分离、提纯

蒸馏

1. **蒸馏原理**：利用有机物与杂质的沸点差异，将有机化合物以蒸汽的形式蒸出，然后冷凝得到产品
2. **适用对象**：互相溶解、沸点不同的液态有机混合物
3. **适用条件**：

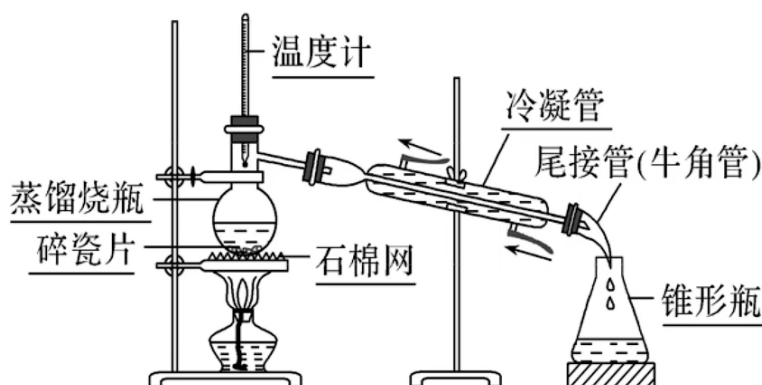
1. 用于分离互溶的液体混合物
2. 有机物的热稳定性较强
3. 有机物与杂质的沸点相差较大(一般约大于 30°C)

无水乙醇的制取：

会先加入 CaO （吸水剂） $\text{CaO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ，直接蒸馏出乙醇

4. 实验装置与注意事项

1. 使用 **直形冷凝管**（不得使用球形冷凝管）
2. 使用 **锥形瓶**（不用烧杯，口径较大，导致液体汽化）
3. 蒸馏烧瓶里盛液体的用量不超 $2/3$ ，不少于 $1/3$
4. 加入沸石或碎瓷片，**防止暴沸**，若忘记加沸石，应停止加热，待冷却之后再补加
5. 温度计水银球应与蒸馏烧瓶的支管口平齐
6. 冷凝水应**下口进入**，**上口流出**，与蒸汽流向相反，以充分冷凝
7. 蒸馏烧瓶需要垫石棉网加热
8. 实验开始时，**先通冷凝水**，**后加热**；实验结束时，**先停止加热**，**后停止通冷凝水**



萃取

1. 原理：

1. 液-液萃取：利用待分离组分在两种不互溶的溶剂中的**溶解性不同**，使待分离组分从**溶解度较小**的溶剂中转移到**溶解度较大**的溶剂中

2. 固-液萃取：用溶剂从固体物质中溶解出待分离组分

2. 萃取剂：

1. 选择原则：

1. 与原溶剂 **互不相溶**
2. 与溶质、原溶剂均不反应
3. 溶质在萃取剂中的溶解度远大于原溶剂

2. 常用萃取剂：乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、乙酸乙酯、二氯甲烷等

3. 检漏：

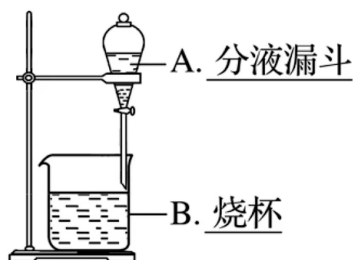
1. 关闭下方活塞，加入适量蒸馏水，静置，如没有水流下，说明活塞处不漏水
2. 塞上上方玻璃塞，倒置，如没有水流出，将分液漏斗正立，把玻璃塞旋转 180° ，再倒置，如仍没有水流出，说明玻璃塞处不漏水

4. 主要仪器：分液漏斗

5. 实验装置与注意事项

操作步骤：检漏 \rightarrow 加试剂振荡 \rightarrow 静置分层 \rightarrow 分液

1. 分液漏斗使用之前必须检漏
2. 使用时需将漏斗上口的玻璃塞打开，或使玻璃塞上的凹槽对准分液漏斗上的小孔
3. 漏斗下端管口紧靠烧杯内壁，分液时**下层液体从下口流出**，**上层液体从上口倒出**



6. 举例：

1. 用苯萃取溴水中的溴：溴水橙（红）色，苯无色，萃取后，苯密度小于水，溴的苯溶液处于上层橙（红）色，下层为水无色
2. 用苯萃取碘水中的碘：碘水为棕黄色，萃取后，碘的苯溶液在上层紫红色，水在下层无色
3. 用四氯化碳萃取溴水中的溴：萃取后，四氯化碳的密度大于水，溴的四氯化碳溶液处于下层橙（红）色，水在上层无色
4. 用四氯化碳萃取碘水中的碘：萃取后，碘的四氯化碳溶液在下层紫红色，水在上层无色

重结晶

1. 原理：利用被提纯物质与杂质在同一溶剂中的溶解度不同而将杂质除去

2. 适用对象：固体有机化合物


3. 溶剂选择：要求杂质在此溶剂中溶解度很小或溶解度很大，易于除去；**被提纯的有机化合物在此溶剂中的溶解度受温度的影响较大，能够进行冷却结晶**

4. 操作步骤

使用重结晶法分离固体化合物时，根据杂质的溶解度不同，应选择不同的操作步骤

1. 杂质的溶解度很小：加热溶解--趁热过滤（滤去部分杂质，目标产物在溶液中）--冷却结晶
2. 杂质的溶解度很大：加热溶解--蒸发浓缩--冷却结晶（杂质在溶液中，目标产物结晶析出）
5. 注意
1. 如果重结晶所得的晶体纯度不能达到要求，可以再次进行重结晶以提高产物的纯度
2. 若第一步「加热溶解」得到的是饱和溶液，过滤时会因溶液的温度降低而析出一部分溶质，造成损失，所以通常再加入少量蒸馏水，减少趁热过滤过程中的损失

以重结晶法提纯苯甲酸为例

1. 实验目的：提纯含有少量氯化钠和泥沙杂质的苯甲酸
2. 资料：纯净的苯甲酸为无色结晶，其结构可表示为  COOH
熔点 122°C ，沸点 249°C 。苯甲酸微溶于水，易溶于乙醇等有机溶剂。苯甲酸在水中的溶解度如下：

温度 $/^{\circ}\text{C}$	25	50	75
溶解度 $/\text{g}$	0.34	0.85	2.2

3. 实验操作：
- $\text{粗苯甲酸} \xrightarrow{\text{加热溶解}} \text{溶液} + \text{泥沙} \xrightarrow{\text{趁热过滤}} \text{溶液} \xrightarrow{\text{冷却结晶}} \text{苯甲酸晶体}$

趁热过滤：避免甲酸因降温析出，影响产率

除杂实验

有机物（杂质）	除杂方式
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ （乙醇、乙酸）	加入饱和碳酸氢钠溶液 ¹
苯（苯酚）	加入氢氧化钠溶液，分液 ²
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （甲醇、水）	先加氧化钙（不必过滤），然后蒸馏 ³
CH_4 （ C_2H_4 ）	通入高锰酸钾溶液，然后通过碱石灰 ⁴
苯（Br ₂ ）	先加氢氧化钠溶液，然后分液 ⁵
乙炔（硫化氢、磷化氢）	通过硫酸铜溶液 ⁶
乙烯（二氧化硫）	通过碱石灰或加入氢氧化钠溶液 ⁷

- ¹:乙醇溶于水；乙酸与碳酸氢钠反应，并降低乙酸乙酯的溶解度，分液后在上层
- ²: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa} + \text{H}_2\text{O}$ ；苯酚钠不溶于苯
- ³: CaO 作吸水剂；蒸馏以除去甲醇
- ⁴:由于甲烷可溶于四氯化碳因此不能用溴的四氯化碳溶液来除去乙烯，但是可以使用溴水
- ⁵: $\text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ， NaBr 、 NaBrO_3 可溶于水
- ⁶: $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\quad \text{PH}_3 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_3\text{P} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- ⁷: $2\text{NaOH} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$

实验设计

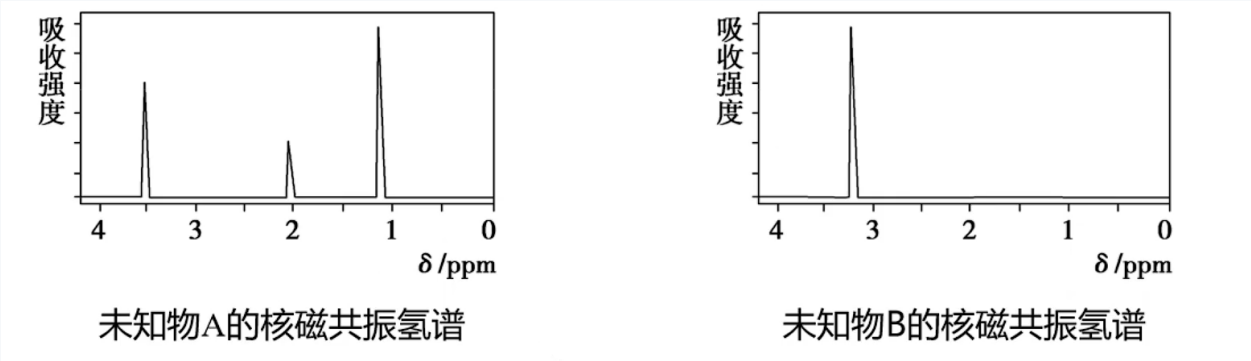
实验目标	实验设计
检测溴乙烷中的溴	加入 NaOH 溶液共热，然后加入足量硝酸酸化(该句考察时常被删去) 再加入 AgNO_3 溶液，产生淡黄色沉淀 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$
粗苯甲酸的提纯	重结晶（具体步骤：加热溶解，趁热过滤，冷却结晶）
检验淀粉是否水解完全	加入碘液，观察颜色，溶液出现蓝色
检验溴乙烷发生消去反应生成的乙烯	先通过水除杂，然后通过酸性溶液 KMnO_4 ，紫色逐渐褪去 （或通过 Br_2 的 CCl_4 溶液，橙色逐渐褪去）
鉴别甲烷、乙烯和乙炔	分别点燃，观察黑烟的浓度和火焰的亮度
乙烯的实验室制取	利用乙醇的消去反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{浓硫酸}, 170^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
工业制备乙烯	石油裂解

有机化合物的组成、结构、反应的研究

核磁共振氢谱

- 1. 应用：测定有机化合物分子中有几种不同类型的氢原子及它们的相对数目
- 2. 原理：氢原子核具有磁性，如用电磁波照射含氢元素的化合物，其中的氢核会吸收特定频率电磁波的能量而产生核磁共振现象。用核磁共振仪可以记录到有关信号，处在不同化学环境中的氢原子因产生共振时吸收电磁波的频率不同，相应的信号在谱图中出现的位置也不同，具有不同的化学位移（用 δ 表示），而且吸收峰的面积与氢原子数成正比
- 3. 关系：吸收峰数目 = 氢原子种类数，吸收峰面积比 = 不同种类的氢原子个数比

乙醇和二甲醚的核磁共振氢谱



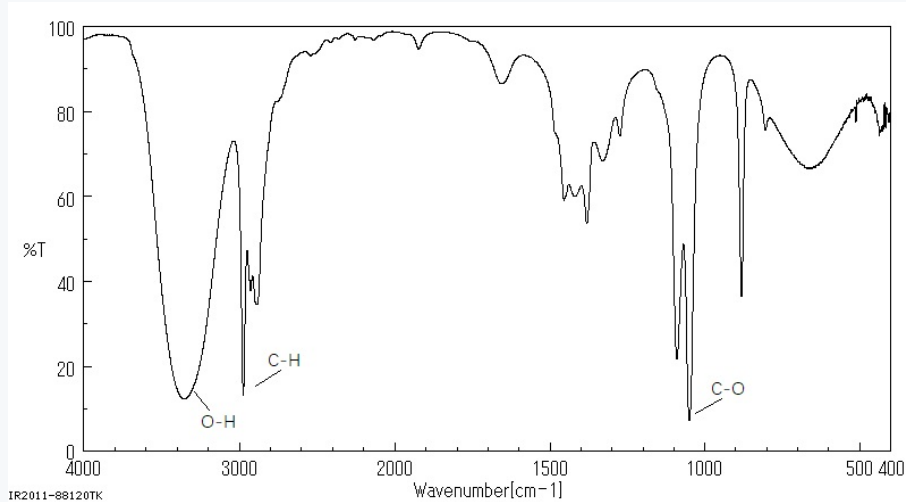
$\text{A:CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （乙醇）分子中有 3 种处于不同化学环境的氢原子，对应的核磁共振氢谱图中只有 3 个峰，强度比为 3:1:2

$\text{B:CH}_3\text{-O-CH}_3$ （二甲醚）分子中的 6 个氢原子的化学环境相同，对应的核磁共振氢谱图中只有一个峰

红外光谱法

1. 作用：初步判断某有机物分子中所含有的**化学键**或**官能团**
2. 原理：不同的化学键或官能团的吸收频率不同，在红外光谱图上将处于不同的位置

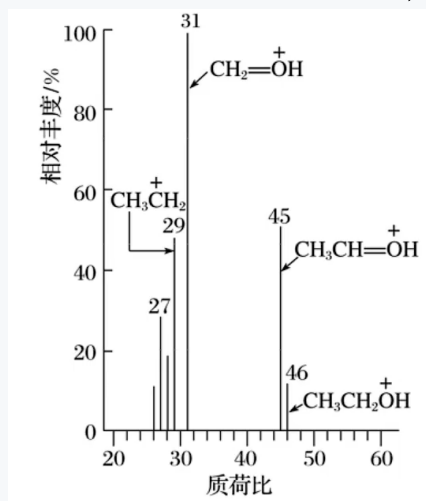
例如：分子式为 C_2H_6O 的红外光谱上发现有 $O-H$ 、 $C-H$ 和 $C-O$ 的吸收峰，可推知该分子的结构简式为 C_2H_5OH



质谱法

1. **原理**：用高能电子流等轰击样品，使有机分子失去电子，形成带正电荷的分子离子和碎片离子等，带正电荷的分子离子和碎片离子质量不同、电荷不同，因此它们在电场和磁场中的运动行为不同。它们在磁场的作用下到达检测器的时间不同，通过计算机分析得到质荷比，以质荷比为横坐标，以各类离子的相对丰度为纵坐标记录结果，得到质谱图
2. **质荷比**：质荷比是指分子离子或碎片离子的相对质量与其电荷效的比值。在有机化合物的质谱图中，**质荷比的最大值等于该有机化合物的相对分子质量**
3. **注意**
 1. 质荷比的最大值对应的相对丰度不一定最大
 2. 互为同分异构体的两种分子的质谱图中，虽然二者质荷比最大值相同但是质谱图并非完全相同

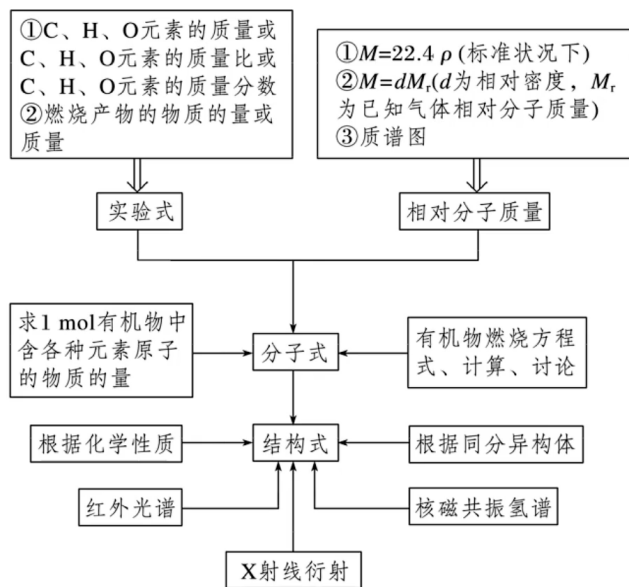
如图所示为未知物 A 的质谱图，质荷比最大值为 46 ，表示未知物 A 的相对分子质量为 46



X射线衍射

- 原理：X射线是一种波长很短（约 10^{-10}m ）的电磁波，它和晶体中的原子相互作用可以产生衍射图。经过计算可以从中获得分子结构的有关数据，**包括键长、键角等分子结构信息**
- 应用：将X射线衍射技术用于有机化合物（特别是复杂的生物大分子）晶体结构的测定，可以获得更为直接而详尽的结构信息

总结



谱图法在确定有机物分子结构中的应用：

- 核磁共振氢谱图**：峰的个数即氢原子的种类数，而峰面积之比为各类氢原子个数之比
- 红外光谱图**：推知有机物分子中含有哪些化学键、官能团，从而确定有机物的结构
- X射线衍射技术**：用于有机化合物（特别是复杂的生物大分子）晶体结构的测定