

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

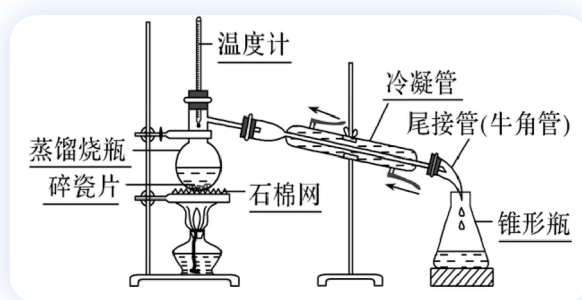
1. **蒸馏原理**：利用有机物与杂质的沸点差异，将有机化合物以蒸汽的形式蒸出，然后冷凝得到产品
2. **适用对象**：互相溶解、沸点不同的液态有机混合物
3. **适用条件**：
 1. 用于分离互溶的液体混合物
 2. 有机物的热稳定性较强
 3. 有机物与杂质的沸点相差较大(一般约大于 30°C)

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($C_2H_5OC_2H_5$)、乙酸乙酯、二氯甲烷等

3. 检漏:

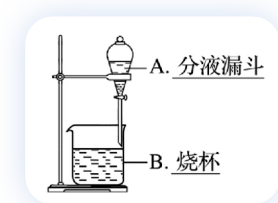
1. 关闭下方活塞, 加入适量蒸馏水, 静置, 如没有水流下, 说明活塞处不漏水
2. 塞上上方玻璃塞, 倒置, 如没有水流出, 将分液漏斗正立, 把玻璃塞旋转 180° , 再倒置, 如仍没有水流出, 说明玻璃塞处不漏水

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 → 加试剂振荡 → 静置分层 → 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℃，沸点 249℃。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 /℃	25	50	75
溶解度 /g	0.34	0.85	2.2

- 3. 实验操作：
粗苯甲酸 $\xrightarrow{\text{加热溶解}}$ 溶液 + 泥沙 $\xrightarrow{\text{趁热过滤}}$ 溶液 $\xrightarrow{\text{冷却结晶}}$ 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
CH ₃ COOC ₂ 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
C ₂ H ₅ OH（甲醇、水）	先加氧化钙（不必过滤），然后蒸馏 ³
CH ₄ （C ₂ H 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 : C₆H₅-OH + NaOH = C₆H₅-ONa + H₂O；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 : Br₂ + NaOH = NaBr + NaBrO₃ + H₂O, NaBr、NaBrO₃可溶于水

⁶ : H₂S + CuSO₄ = CuS ↓ + H₂SO₄ PH₃ + CuSO₄ → Cu₃P + H₃PO₄

⁷ : 2NaOH + SO₂ = Na₂SO₃ + H₂O; CaO + SO₂=CaSO₃

气体杂质不得使用气体除杂

实验设计

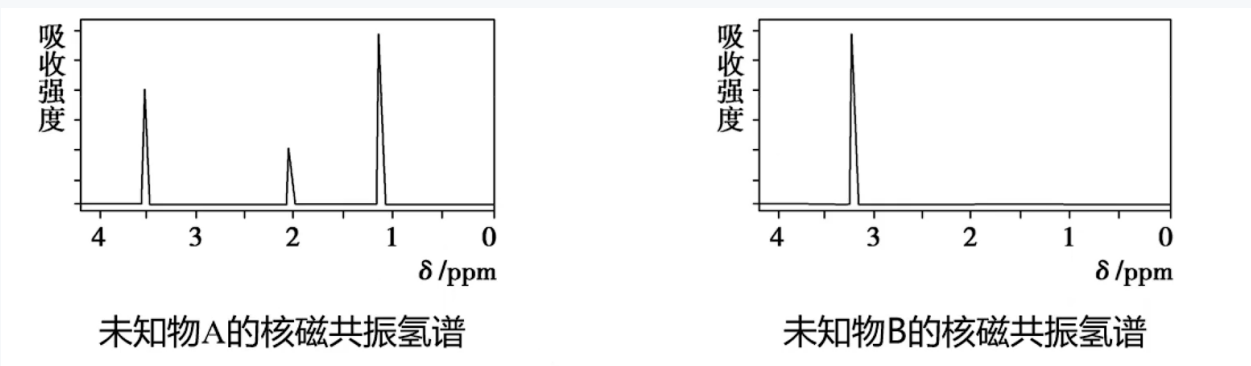
实验目标	实验设计
检测溴乙烷中的溴	加入 $NaOH$ 溶液共热，然后加入足量硝酸酸化(该句考察时常被删去) 再加入 $AgNO_3$ 溶液，产生淡黄色沉淀 $C_2H_5Br + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} C_2H_5OH + NaBr$
粗苯甲酸的提纯	重结晶（具体步骤：加热溶解，趁热过滤，冷却结晶）
检验淀粉是否水解完全	加入碘液，观察颜色，溶液出现蓝色
检验溴乙烷发生消去反应生成的乙烯	先通过水除杂，然后通过酸性溶液 $KMnO_4$ ，紫色逐渐褪去 （或通过 Br_2 的 CCl_4 溶液，橙色逐渐褪去）
鉴别甲烷、乙烯和乙炔	分别点燃，观察黑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 $CH_3CH_2OH \xrightarrow[170\text{ }^{\circ}C]{\text{浓硫酸}} CH_2=CH_2 + H_2O$
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



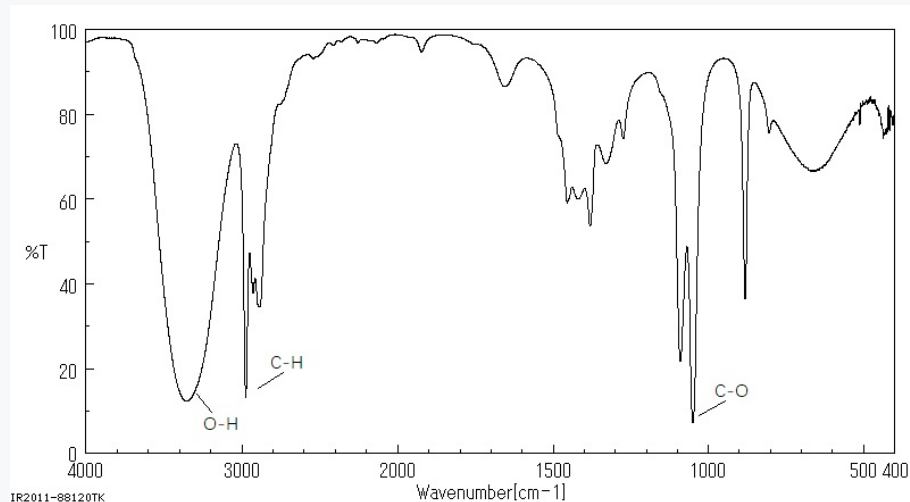
A： CH_3CH_2OH （乙醇）分子中有 3 种处于不同化学环境的氢原子，对应的核磁共振氢谱图中只有 3 个峰，强度比为 3：1：2

B： CH_3-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

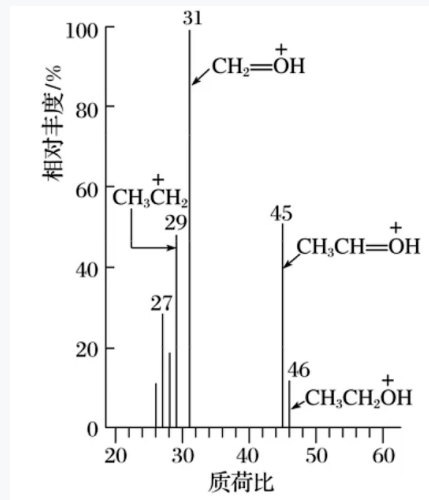
例如：分子式为 C_2H_6O 的红外光谱上发现有 $O-H$ 、 $C-H$ 和 $C-O$ 的吸收峰，可推知该分子的结构简式为 C_2H_5OH



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

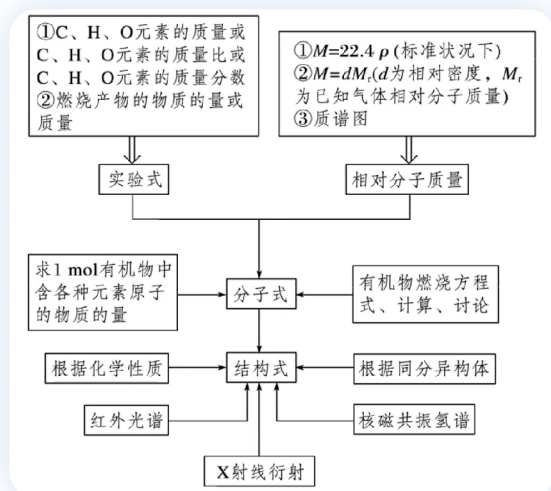
如图所示为未知物 A 的质谱图，质荷比最大值为 46，表示未知物 A 的相对分子质量为 46



X 射线衍射

- 1.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**
- 2.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：

- 1.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
- 2.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
- 3.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