

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

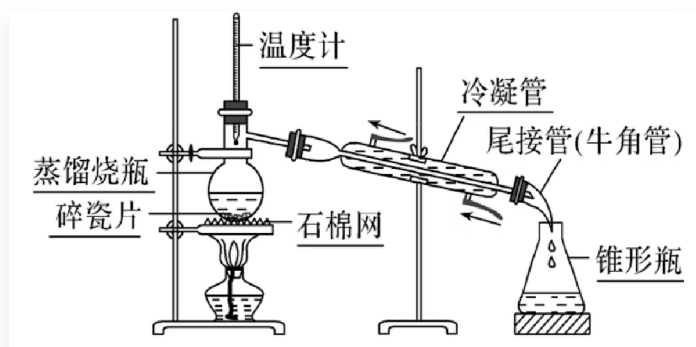
1. **蒸馏原理**：利用有机物与杂质的沸点差异，将有机化合物以蒸汽的形式蒸出，然后冷凝得到产品
2. **适用对象**：互相溶解、沸点不同的液态有机混合物
3. **适用条件**：
 1. 用于分离互溶的液体混合物
 2. 有机物的热稳定性较强
 3. 有机物与杂质的沸点相差较大(一般约大于 30°C)

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) (回流直形、球形都可以)
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

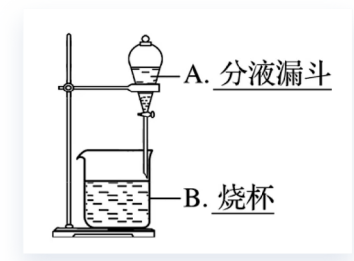
1. **原理**：
 1. 液 — 液萃取：利用待分离组分在两种不互溶的溶剂中的 **溶解性不同**，使待分离组分从 **溶解度较小** 的溶剂中转移到 **溶解度较大** 的溶剂中
 2. 固 — 液萃取：用溶剂从固体物质中溶解出待分离组分
2. **萃取剂**：
 1. 选择原则：
 1. 与原溶剂 **互不相溶**
 2. 与溶质、原溶剂均不反应
 3. 溶质在萃取剂中的溶解度远大于原溶剂
 2. 常用萃取剂：乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、乙酸乙酯、二氯甲烷等
3. **检漏**：
 1. 关闭下方活塞，加入适量蒸馏水，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 → 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 c1ccccc1C(=O)O
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
- ⁷：2 NaOH + SO₂ = Na₂SO₃ + H₂O; CaO + SO₂=CaSO₃

气体杂质不得使用气体除杂

实验设计

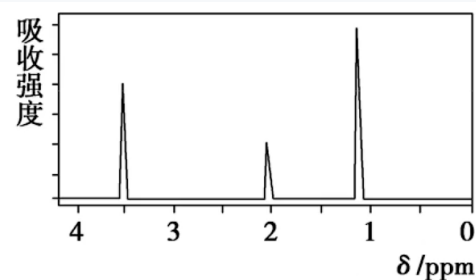
实验目标	实验设计
检测溴乙烷中的溴	加入 <i>NaOH</i> 溶液共热， 然后加入足量硝酸酸化(该句考察时常被删去) 再加入 AgNO ₃ 溶液，产生淡黄色沉淀 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$
粗苯甲酸的提纯	重结晶（具体步骤：加热溶解，趁热过滤，冷却结晶）
检验淀粉是否水解完全	加入碘液，观察颜色，溶液出现蓝色
检验溴乙烷发生消去反应生成的乙烯	先通过水除杂，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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170\text{ }^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
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

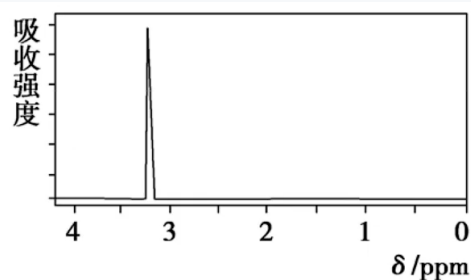
核磁共振氢谱

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



未知物A的核磁共振氢谱



未知物B的核磁共振氢谱

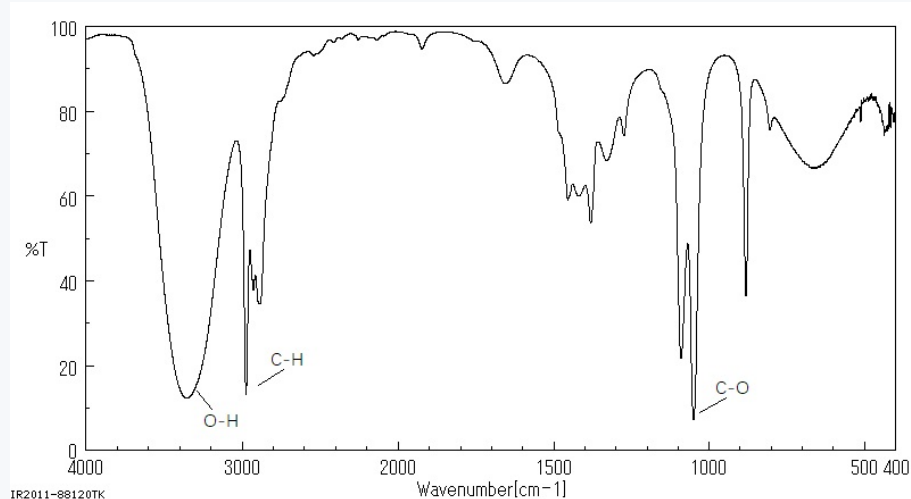
$A: CH_3CH_2OH$ (乙醇) 分子中有 3 种处于不同化学环境的氢原子，对应的核磁共振氢谱图中只有 3 个峰，强度比为 3 : 1 : 2

$B: CH_3 - O - CH_3$ (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

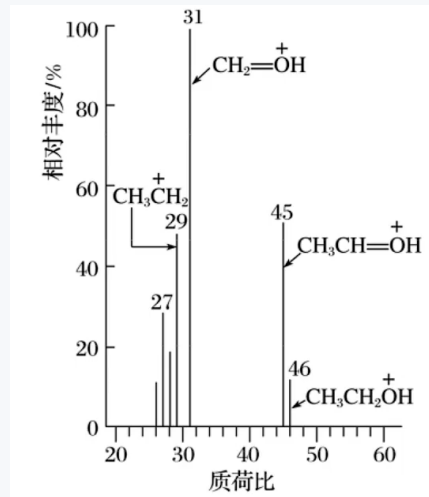
例如：分子式为 C, H, O 的红外光谱上发现有 $O-H$ 、 $C-H$ 和 $C-O$ 的吸收峰，可推知该分子的结构简式为 C_2H_5OH



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

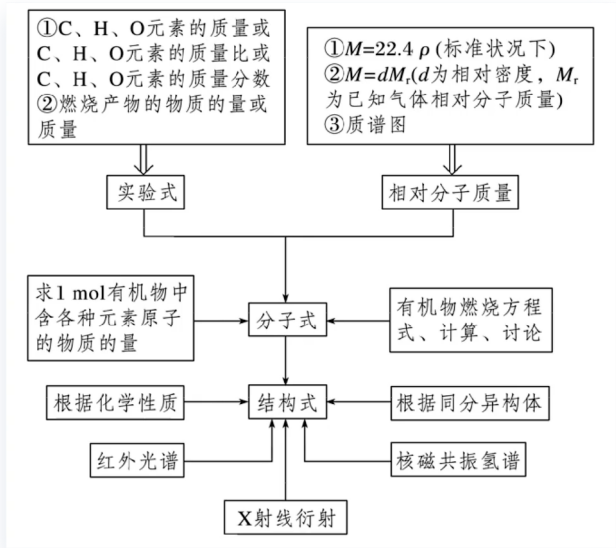
如图所示为未知物 A 的质谱图，质荷比最大值为 46，表示未知物 A 的相对分子质量为 46



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