

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

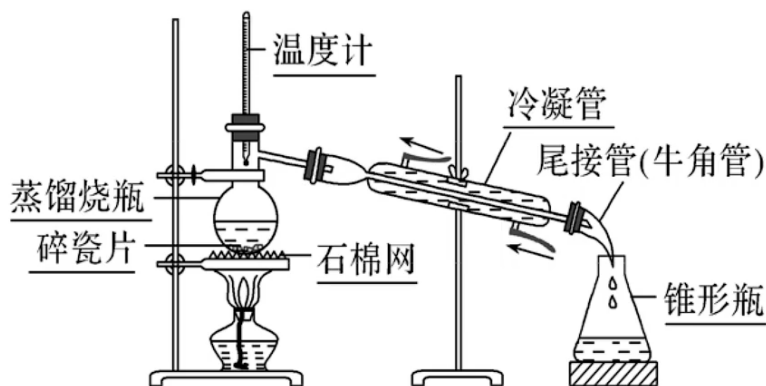
1. **蒸馏原理**：利用有机物与杂质的沸点差异，将有机化合物以蒸汽的形式蒸出，然后冷凝得到产品
2. **适用对象**：互相溶解、沸点不同的液态有机混合物
3. **适用条件**：
 1. 用于分离互溶的液体混合物
 2. 有机物的热稳定性较强
 3. 有机物与杂质的沸点相差较大(一般约大于 30°C)

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:

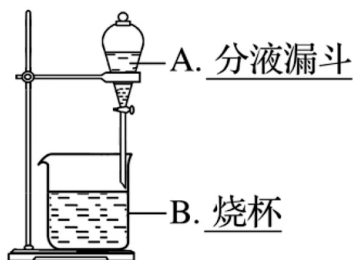
1. 关闭下方活塞, 加入适量蒸馏水, 静置, 如没有水流下, 说明活塞处不漏水
2. 塞上上方玻璃塞, 倒置, 如没有水流出, 将分液漏斗正立, 把玻璃塞旋转 180° , 再倒置, 如仍没有水流出, 说明玻璃塞处不漏水

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 \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**



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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

熔点 $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $249\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。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 / 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

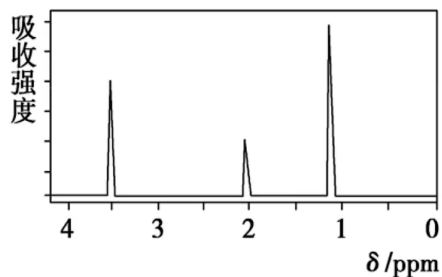
趁热过滤：避免甲酸因降温析出，影响产率

有机化合物的组成、结构、反应的研究

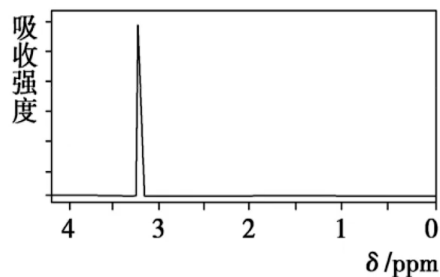
核磁共振氢谱

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

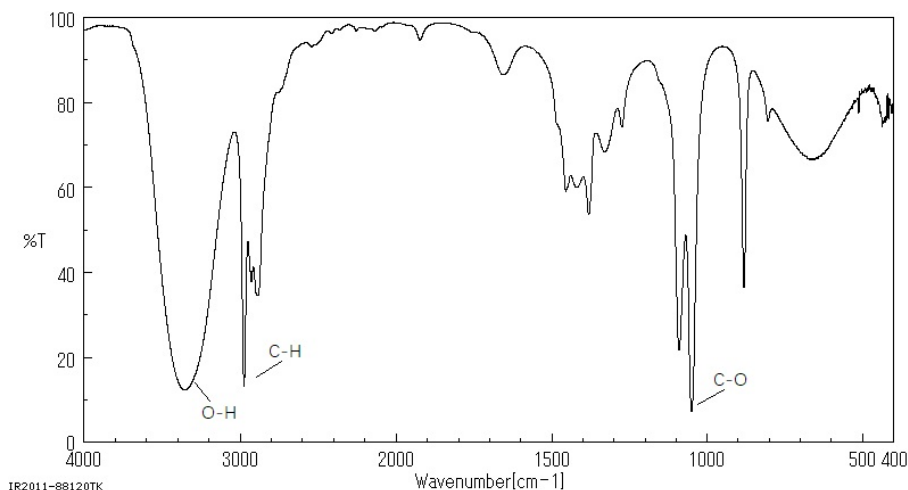
A : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (乙醇) 分子中有 3 种处于不同化学环境的氢原子，对应的核磁共振氢谱图中只有 3 个峰，强度比为 3 : 1 : 2

B : $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ (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

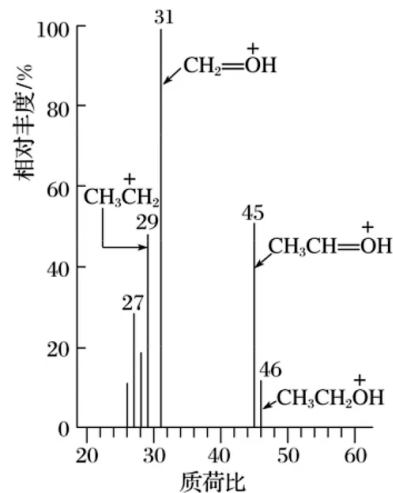
例如：分子式为 C_2H_6O 的红外光谱上发现有 $O-H$ 、 $C-H$ 和 $C-O$ 的吸收峰，可推知该分子的结构简式为 C_2H_5OH



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

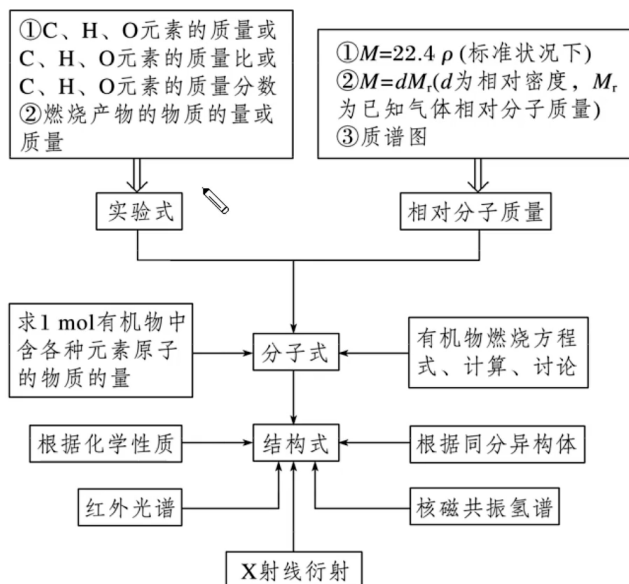
如图所示为未知物 A 的质谱图，质荷比最大值为 46，表示未知物 A 的相对分子质量为 46



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