

## 实验 己二酸和己二酸二乙酯的制备

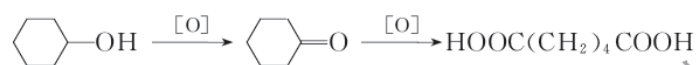
### 一、实验目的

- (1) 学习用硝酸或高锰酸钾氧化环己醇制备己二酸的原理和方法。
- (2) 学习己二酸二乙酯的制备原理和方法。
- (3) 掌握气体吸收的操作技术,掌握分水器的使用方法,掌握减压蒸馏的原理、系统和操作技术。

### 二、实验原理

#### 1. 己二酸的合成

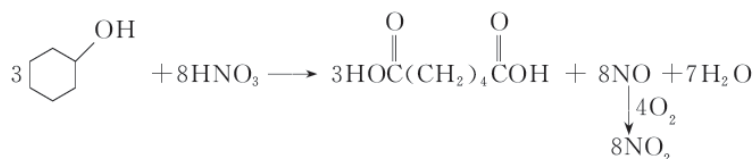
氧化反应是制备羧酸的常用方法。通过硝酸、高锰酸钾、重铬酸钾的硫酸溶液、过氧化氢、过氧乙酸等的氧化作用,可将醇、醛、烯等氧化为羧酸。己二酸是合成尼龙-66 的重要原料之一,可用硝酸或高锰酸钾直接氧化环己醇来制备。



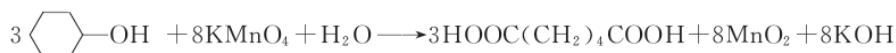
方法一:硝酸氧化环己醇

以 50% 硝酸为氧化剂,并以钒酸铵为催化剂,环己醇先氧化成环己酮,后者再通过烯醇

式被氧化开环,生成己二酸。在反应过程中产生的一氧化氮极易被空气中的氧气氧化成二氧化氮气体,用碱液吸收。



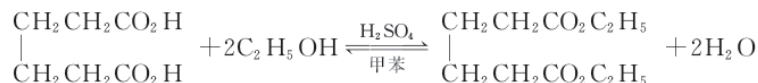
方法二:高锰酸钾氧化环己醇



氧化反应一般为放热反应,因此必须严格控制反应条件,既避免反应失控造成事故,又能获得较好的收率。

## 2. 己二酸二乙酯的合成

己二酸二酯最直接的合成方法就是以己二酸和乙醇为原料,以酸为催化剂,利用羧酸和醇的酯化反应来完成。酯化反应是可逆反应,为了提高收率,本实验利用价廉易得的乙醇过量 and 共沸蒸馏除水的两个措施使可逆平衡向正反应方向移动,促使酯化完全。



## 三、仪器与药品

### 1. 仪器

电子天平、电热套、水浴锅、磁力加热搅拌器、普通玻璃仪器、常量或半微量标准口玻璃仪器、减压蒸馏系统。

### 2. 药品

环己醇、50%硝酸或高锰酸钾、钒酸铵、稀氢氧化钠溶液、10%的碳酸钠溶液、乙醇、甲苯、浓硫酸、无水氯化钙。

## 四、实验步骤

### 1. 己二酸的合成

方法一 100 mL 三颈烧瓶,分别安装温度计、回流冷凝管和恒压滴液漏斗,尾气用稀氢氧化钠溶液吸收。向反应瓶中加入 6 mL(0.06 mol) 50%的硝酸<sup>[1]</sup>和少许钒酸铵<sup>[2]</sup>,水浴加热至 50℃后移去水浴<sup>[3]</sup>,缓慢滴加 5~6 滴环己醇<sup>[4]</sup>,加以振摇至反应开始,即有红棕色二氧化氮气体逸出,维持反应温度 50~60℃,将剩余的环己醇滴加完毕,总量为 2 mL<sup>[5]</sup>。加完后继续振摇,并用 80~90℃水浴加热 10 min,直至几乎无红棕色气体逸出,反应结束。将反应液倒入 50 mL 烧杯中<sup>[6]</sup>,充分冷却、结晶、抽滤收集析出的晶体,并用 3 mL 冷水洗涤,干燥后得粗产物并称重。用水重结晶可得约 2 g 产品。

本方法约需 2 h。

方法二 在 250 mL 三颈烧瓶中加入 2.6 mL(0.027 mol)环己醇和碳酸钠水溶液(3.8 g 碳酸钠溶于 35 mL 温水<sup>[7]</sup>)。搅拌下<sup>[8]</sup>,分四批加入研细的 12 g(0.051 mol)高锰酸钾,约需

2.5 h。加入时,控制反应温度始终大于 30℃<sup>[9]</sup>。加完后继续搅拌,直至反应温度不再上升为止,然后在 50℃ 水浴中加热并不断搅拌(30 min)<sup>[10]</sup>。反应过程中有大量的二氧化锰沉淀产生。

将反应混合物抽滤,用 10 mL 10% 的碳酸钠溶液洗涤滤渣<sup>[11]</sup>,合并滤液和洗涤液,在搅拌下,慢慢滴加浓硫酸,直至使溶液呈强酸性(pH 为 1~2),己二酸沉淀析出,冷却,抽滤,晾干,产量约 2.2 g。

纯己二酸为白色棱状晶体,熔点 153℃,其红外图谱见附录 7(图 21)。

本方法约需 4 h。

### 2. 己二酸二乙酯的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入己二酸 1.8 g (12 mmol),乙醇 5 mL,甲苯 5 mL 和 1 滴浓硫酸<sup>[12]</sup>。按实验装置图 1~9 装上油水分离器<sup>[13]</sup>,冷凝管口连接一内装无水氯化钙的干燥管,用小火加热回流 40 min<sup>[14]</sup>。

冷却,改回流装置为蒸馏装置,小火常压蒸馏,除尽甲苯,乙醇和水的恒沸物(77~78℃),待无馏分馏出或者温度计示数下降为止<sup>[15]</sup>。将上述蒸馏残液倒入克氏烧瓶进行减压蒸馏<sup>[15]</sup>,收集沸点为 138℃/2.68 kPa(20 mmHg)或者 98℃/0.66 kPa(5 mmHg)的馏分。称重,产量约 2.2~2.4 g,产率 89~95%。

纯己二酸二乙酯为无色透明油状液体,bp 245℃,mp -19.8℃,折射率  $n_D^{20}$  1.427 2,其红外图谱见附录 7(图 22)。

本实验约需 4 h。

### 【注释】

[1] 浓硝酸和环己醇切不可用同一个量筒取用,以防两者相遇剧烈反应发生爆炸。

[2] 钒酸铵不可多加,否则产品发黄。不加钒酸铵也可以反应。

[3] 实验中要同时监测水浴温度和反应液的温度,严格控制温度。

[4] 为防止反应过快,环己醇要慢加,并注意控温,防止太多有毒的二氧化氮气体产生,来不及被碱液吸收而外逸到空气中。

[5] 此反应为强放热反应,切不可大量加入,以免反应过于剧烈,引起爆炸。另外,环己醇的熔点为 25.15℃,通常为黏稠的液体。为了减少转移损失,可用少量水冲洗量筒,并入到滴液漏斗中,这样既降低了环己醇的凝固点,也可避免漏斗堵塞。

[6] 反应结束后,装置中还有残留的二氧化氮气体,拆卸装置请至通风橱内。

[7] 水太少影响搅拌效果,使高锰酸钾不能充分反应。

[8] 可以手摇或者机械搅拌。

[9] 加入高锰酸钾后反应可能不立即开始,可用水浴温热。当温度升到 30℃ 时,必须立即撤开温水浴,该放热反应自动进行。

[10] 反应是否结束的检验方法:取一滴反应混合物于滤纸上检验是否还有高锰酸钾存在。若有,则会在棕色的二氧化锰固体周围出现紫红色环。

[11] 在二氧化锰残渣中易夹杂己二酸钾盐,故须用碳酸钠溶液把它洗下来。

[12] 加料时,最后不要忘加浓硫酸,没有催化剂反应很难进行。加好以后要摇匀,防止局部炭化。

[13] 分水器的使用建议用甲苯查漏,要确保不漏,否则使用中装置下方有明火,会有危险。开始反应前油水分离器中要装入约(V-1)mL 的甲苯。

[14] 反应开始时升温应快些,待己二酸全部溶解后,应控制好加热速度,保持回流。

[15] 减压蒸馏前,应确保低沸点的馏分已全部蒸除,否则减压蒸馏时易暴沸。

[16] 减压蒸馏必需严格遵守操作规范,佩戴护目镜。

## 五、思考题

- (1) 制备羧酸的常用方法有哪些?
- (2) 在方法一中,为什么要将硝酸溶液加热至  $50^{\circ}\text{C}$  后才开始滴加环己醇? 否则会产生什么后果?
- (3) 方法二的反应体系中两次加入碳酸钠,有何作用?
- (4) 为什么必须控制氧化反应的温度和环己醇滴加速度?
- (5) 酯化反应是一个平衡反应。本实验采取哪些措施提高己二酸二乙酯的收率?
- (6) 在怎样的情况下才用减压蒸馏?
- (7) 使用油泵减压时,有哪些吸收和保护装置? 其作用分别是什么?
- (8) 在进行减压蒸馏时,为什么必须用热浴加热,而不能用直接火加热? 为什么进行减压蒸馏时须先抽气才能加热?
- (9) 当减压蒸完所要的化合物后,应如何停止减压蒸馏? 为什么?