

苏州大学化学化工学院课程教案

[实验名称] 对甲基苯乙酮的制备

[教学目标] 学习利用 Friedel-Crafts 酰基化反应制备芳香酮的原理和方法。了解无水实验的操作要点，初步掌握电磁搅拌器的使用，学习安装尾气吸收装置和使用空气冷凝管的实验操作，掌握分液漏斗的使用和萃取操作。

[教学重点] Friedel-Crafts 酰基化反应原理和特点，催化剂 Lewis 酸的种类和用量。

[教学难点] Friedel-Crafts 酰基化反应原理和特点，实验装置（含尾气吸收装置）的安装，分液漏斗的正确使用。

[教学方法] 启发式，讨论法，演示法，归纳法

[预习内容] p131, p84-87.

[仪器烘干] 实验前一天下午烘干仪器，请仔细预习要哪些仪器。

[教学过程]

[引言]

【实验内容】对甲基苯乙酮的制备。

【实验目的】学习利用 Friedel-Crafts 酰基化反应制备芳香酮的原理和方法；

了解无水实验的操作要点；

初步掌握电磁搅拌器的使用；

学习安装尾气吸收装置和使用空气冷凝管的实验操作；

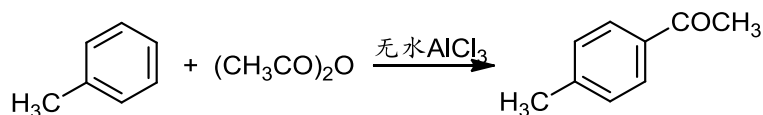
掌握分液漏斗的使用和萃取操作。

[提问] 本次实验原理是什么？

[讲述] （评价学生答案并复述原理）Friedel-Crafts 酰基化反应制备芳香酮的最重要和最常用的方法之一，可用 FeCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 等 Lewis 酸作催化剂。酰卤和酸酐是常用的酰化试剂，常用过量的液体芳烃等作为反应的溶剂。

Friedel-Crafts 酰基化反应是一个放热反应，通常将酰基化试剂配成溶液后慢慢滴加到盛有芳烃溶液的反应瓶中，并需密切注意反应温度的变化。

由于芳香酮可与 AlCl_3 形成配合物，故与烷基化反应相比，酰基化反应的催化剂用量要大得多。烷基化反应中 AlCl_3/RX （摩尔比）是 0.1，酰基化反应中两者摩尔比为 1.1。由于芳烃与酸酐反应产生的有机酸会与 AlCl_3 反应，所以 $\text{AlCl}_3/\text{RCOX}$ （摩尔比）是 2.2。



[演示] 【实验装置】参见 P.12 图 1-7, 1-11。

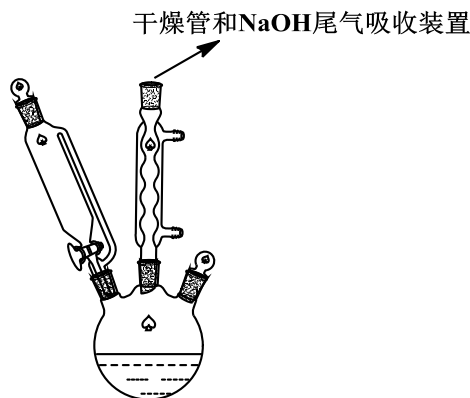


图1 苯乙酮制备装置图

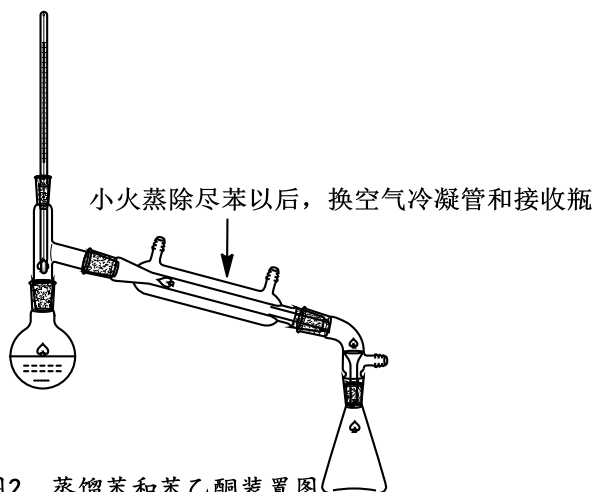


图2 蒸馏苯和苯乙酮装置图

[讲述] 【投料】无水甲苯 (25 mL, 过量); 无水 AlCl_3 (13 g, 0.097 mol); 乙酐 (3.7 mL, 约 4.3 g, 0.04 mol)。

[讲述] 【实验步骤】

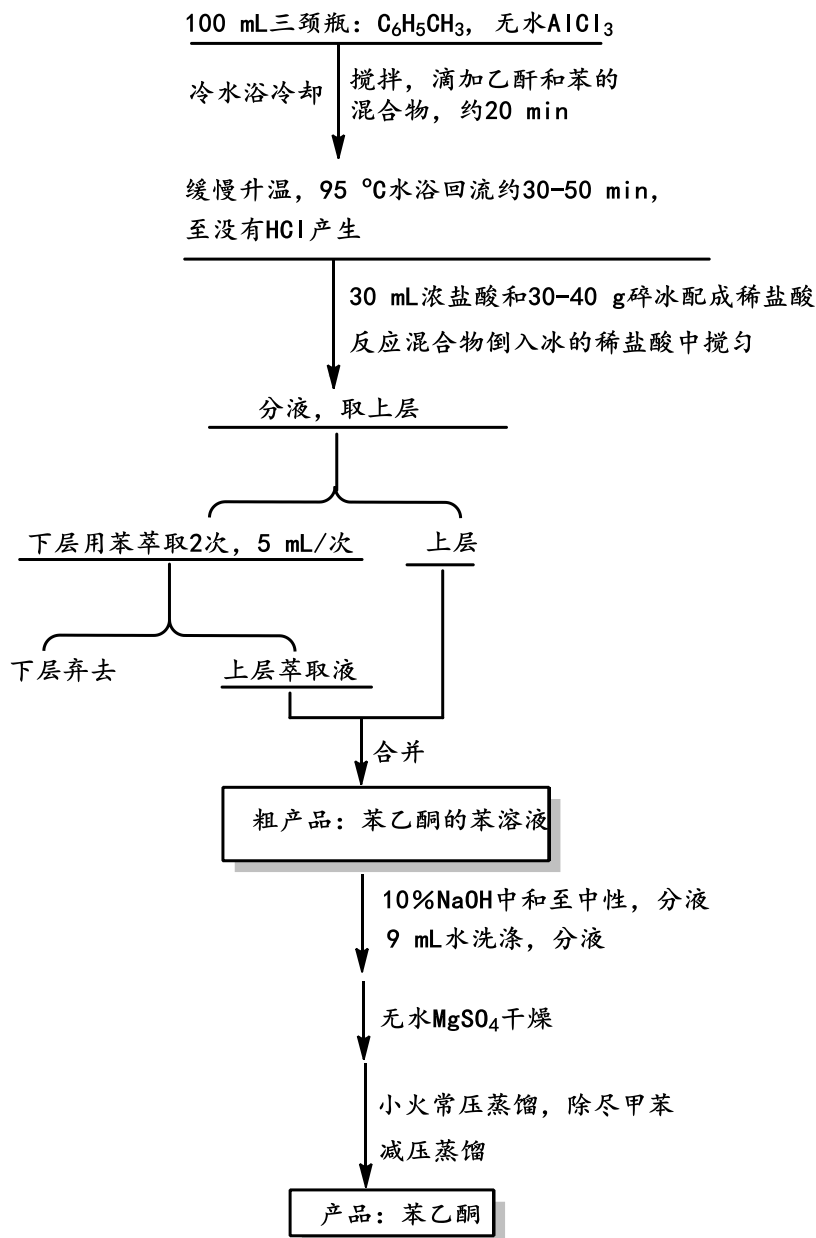
按实验装置图 1 搭好装置^[1-3], 尾气 HCl 用稀 NaOH 溶液吸收。加入 13.0 g 无水三氯化铝和 20 mL 无水甲苯^[4], 加入搅拌子, 开动电磁搅拌器^[5]。冷水浴冷却, 通过恒压滴液漏斗滴加乙酐 (3.7 mL) 和无水甲苯 (5 mL), 约 20 min 滴完。水浴缓慢升温, 直到 95°C , 当反应液 (草绿色) 回流至无 HCl 为止, 约 30-50 min^[6]。

冷却, 搅拌下将产物缓慢倒入 30 mL 浓盐酸和 30-40 g 碎冰中^[7]。分液取上层, 下层用甲苯^[8]萃取 2 次, 5 mL/次, 合并萃取液。用 10% NaOH 中和至 pH 值约为 7, 分液; 再用 9 mL 水洗涤, 分液。上层粗产品用无水 MgSO_4 干燥。

小火常压蒸馏, 除尽甲苯^[9]。改成减压蒸馏装置, 减压蒸馏得产物 (产率 50% 左右)。

纯对苯乙酮为无色透明油状液体, 沸点为 226°C 。

【实验操作流程圖】

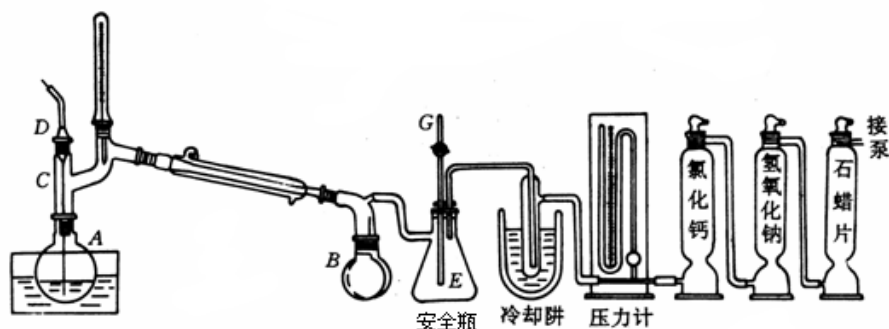


[讲述] （在学生都开始共沸回流时）介绍减压蒸馏原理、系统和操作规范。

【基本原理】减压蒸馏是分离和提纯高沸点和性质不稳定的液体以及一些低熔点固体有机物的常用方法。应用这一方法可将沸点高的物质以及在普通蒸馏时还没达到沸点温度就已分解，氧化或聚合的物质纯化。

【减压蒸馏装置】

减压蒸馏装置主要由蒸馏、抽气（减压）、安全保护和测压四部分组成。



1. 蒸馏部分

蒸馏部分由热源、热浴、蒸馏瓶 A、克氏蒸馏头 C、毛细管 D(带有橡皮管和螺旋夹)、温度计、冷凝管、双股(或多股)尾接管及若干个接收瓶 B 组成。

减压蒸馏瓶 (克氏蒸馏瓶) 有两个颈, 其目的之一是为了避免减压蒸馏时瓶内液体由于沸腾而冲入冷凝管中。蒸馏瓶的容积应为被蒸馏液体体积的 2~3 倍。

毛细管是穿过一个单孔橡胶塞安装在克氏蒸馏头的直口上的, 其尖端向下伸至距蒸馏瓶底 1~2mm 处, 上端套一段弹性良好的橡皮管, 并装上螺旋夹控制开闭。螺旋夹用以调节进入空气的量, 使极少量的空气进入液体, 呈微小气泡冒出, 作为液体沸腾的气化中心, 使蒸馏平稳进行, 又起搅拌作用 (减压蒸馏不加沸石)。

温度计安装在克氏蒸馏头的侧直口上, 其量程应高于被蒸馏物的减压沸点 30℃ 以上, 安装高度应使其水银泡上沿与克氏蒸馏头的支管口下沿在同一水平线上。

冷凝管是根据被蒸馏液的减压沸点选择的。由于减压蒸馏时一般将馏出温度控制在 50~100℃ 之间, 所以多用直形冷凝管。如果馏出温度在 50℃ 以下, 应选用双水内冷的冷凝管; 若在 140℃ 以上应选用空气冷凝管。如果被蒸馏的是低熔点固体, 则馏出温度可能甚高, 此时可不用冷凝管而直接将多股尾接管套接在克氏蒸馏头的支管上。

尾接管的股数由需要接收的组分数决定, 如需要接收一个、两个、或三个组分, 应分别选择两股、三股或四股尾接管。

接收瓶和蒸馏瓶均可选用圆底瓶、尖底瓶或梨形瓶, 但不可用锥形瓶或平底烧瓶。接收瓶的容积依馏分的体积选择。

2. 抽气部分

抽气部分实验室通常用水泵或油泵进行减压。

水泵 (水循环泵): 所能达到的最低压力为 1.33 kPa (10 mmHg)。

油泵：油泵的效能决定于油泵的机械结构以及真空泵油的好坏。好的油泵能抽至真空度为 0.133 Pa (0.001 mmHg)。油泵结构较精密，工作条件要求较严。蒸馏时，如果有挥发性的有机溶剂、水或酸的蒸气，都会损坏油泵，污染泵油并降低其真空度。因此，使用时必须十分注意油泵的保护。

3. 保护和测压部分

保护和测压部分略复杂一些。实验室中常将后两部分合装在一辆手推车上以便灵活推移，称为油泵车。减压蒸馏的保护和测压部分除了前述的安全瓶 K 和压力计 N 之外还包括有冷却阱 M 及四个干燥塔 O, P, Q, R。

安全瓶的活塞用来及时放气，调节系统压力的。

冷却阱通常置于装有冷却剂的广口保温瓶中，其作用在于将沸点甚低、在冷凝管中未能冷凝下来的蒸气进一步冷却液化，以免其进入油泵。安装冷却阱时应注意勿将进、出气口接反。所用冷却剂可以是冰水、冰盐、干冰或氯化钙-碎冰，依实验需要选定。

干燥塔是为吸收有害于泵油的气雾而设置的，如水汽可以使泵油乳化，有机气体可以溶解于泵油中，这两者都会增加油的蒸气压，降低油泵所能达到的真空度，而酸雾则会腐蚀泵体机件，破坏气密性，加速磨损等。四个干燥塔中依次装有无水氯化钙(吸收水汽)、粒状氢氧化钠(吸收水汽及酸雾)、变色硅胶(吸收水汽并指示保护系统的干燥程度)和块状石蜡(吸收有机气体)。

实验室通常利用水银压力计来测量减压系统的压力。水银压力计又有开口式水银压力计、封闭式水银压力计之分。（我们安装的是封闭式压力计。）

【操作要点及说明】

(1) 被蒸馏液体中若含有低沸点物质时，通常先进行普通蒸馏，再进行水泵减压蒸馏，而油泵减压蒸馏应在水泵减压蒸馏后进行。

(2) 装置停当后，先旋紧橡皮管上的螺旋夹，打开安全瓶上的二通活塞，使体系与大气相通，启动油泵（长时间未用的真空泵，启动前应先用手动转动下皮带轮，能转动时再启动）抽气，逐渐关闭二通活塞至完全关闭，检查系统能否达到所要求的压力。停止试压。

(3) 加入样品，旋紧橡皮管上的螺旋夹，启动油泵抽气，逐渐关闭二通活塞，从压力计上观察体系内压力应能符合要求（根据沸点与压力关系）；同时注意观察瓶内的鼓泡情况，调整毛细管导入的空气量，如发现鼓泡太剧烈，有冲料危险，立即将二通活塞旋开些。

(4) 在系统充分抽空并达到压力后开始通冷凝水，（一般用油浴）加热，逐渐升温，一旦减压蒸馏开始，就应密切注意蒸馏情况，调整体系内压，经常记录压力和相应的沸点值，根据要求，收集不同馏分，蒸馏速度 0.5~1 滴/秒。

(5) 蒸馏完毕，移去热源，慢慢旋开螺旋夹（防止倒吸），并慢慢打开二通活塞，平衡内外压力，使测压计的水银柱慢慢地回复原状，（若打开得太快，水银柱很快上升，有冲破测压计的可能），然后关闭油泵和冷却水。

[作业]

1. 在怎样的情况下才用减压蒸馏？
2. 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？
3. 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？
4. 当减压蒸完所要的化合物后，应如何停止减压蒸馏？为什么？

【注释】

[1] Friedel-Crafts 酰基化反应制备芳香酮是一个无水反应，要求仪器无水，试剂无水，反应过程中隔绝水汽。因而，本实验前一天要通知学生烘仪器：100 mL 三颈瓶，14 口 19 塞，球形冷凝管，干燥管，恒压滴液漏斗，3 个空心塞，25 mL 和 10 mL 量筒各一个。以上仪器全部放在一个 600 mL 的大烧杯中烘干。

[2] 为了撤换外浴方便，不用搅拌器自带的铁杆固定整个装置，而改用铁架台固定。

[3] 反应过程中隔绝水汽：干燥管中要装填块状的无水 CaCl_2 ，通过一个单孔塞和一段玻璃管连接尾气吸收部分。用单孔塞固定一个倒置的短颈漏斗，悬于烧杯中稀 NaOH （学生自己用固体 NaOH 配置）液面上，高度为离液面约 0.5 cm 左右。

[4] 试剂无水：无水纯苯；无水 AlCl_3 必须随用随开封，选用亮晶晶的，称量、敲碎和加料都要迅速。

[5] 电磁搅拌器的使用：先将调速开关调至最低，然后开启电源，再将搅拌速度调至合适的速度。防止因突然开启时由于搅拌过快，引起搅拌子剧烈跳动而撞碎三颈瓶。

[6] 利用这个时间段，安排学生再烘一套蒸馏用仪器，包括空气冷凝管和 2 个接收瓶。

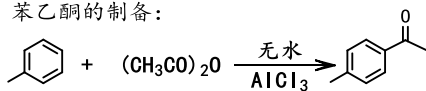
[7] 用冰的稀盐酸终止催化反应，因此过程剧烈放热，所以要加冰，且在通风橱中进行。如果催化剂多了，可以再滴加 HCl 以溶解。

[8] 用普通苯萃取，原则是少量多次。

[9] 蒸馏过程中，当甲苯已经除尽，温度计的示数会快速上升，超过 130 °C 时，暂时停止加热。然后减压蒸馏。

【作业】 P.132 第 1, 4 题

苯乙酮的制备：



反应：

08:20 装干燥管，接尾气吸收装置

08:40 取出烘箱中的仪器安装装置

08:50 排队称量 AlCl_3 （13 g）。

09:00 加入干燥的苯（20 mL）（ CaCl_2 ）

09:10 冰浴搅拌，滴加乙酸酐3.7mL苯5 mL混合物
20 min加完，出去冰水浴，搅拌片刻。

09:30 热水浴，反应到无氯化氢气体放出（30-50 min）

10:10 停止反应，铁架台到通风橱拆除。

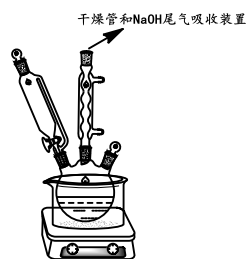


图1 苯乙酮制备装置图

10:25 倒入30mL 浓盐酸和35g冰（六块）中。
如有不溶物加少许盐酸。

10:45 分液（取上层），苯萃取（2*5mL，取上层）。

10:50 有机层用10%NaOH中和到pH~7。分液。

9 mL H_2O 洗涤。
无水硫酸镁干燥。

11:10 小火蒸馏。蒸馏出苯，待温度计温度下降再
上升时，停止蒸馏

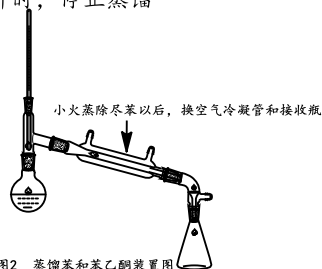


图2 蒸馏苯和苯乙酮装置图

减压蒸馏

[提问] 本实验的操作步骤？

[提问] F-C反应中路易斯酸的用量。

[讲述] 本实验的反应装置及其注意事项。

[讲述] 吸收装置。如有可能先加热一杯水。

[讲述] 必须迅速安装。

[讲述] 报纸包好后，用木头榔头敲碎。

[讲述] 本实验两次用苯的不同。

[讲述] 及时换水，热水再加热，不要倒掉。

[讲述] 氯化氢气体。

[讲述] 反应过程中，准备下一步蒸馏的仪器不干燥，需要烘干。

[讲述] 放热反应。

[讲述] 为干燥的苯，哪一层为产物？。

[讲述] 水洗及参见的洗涤操作。

[提问] 何时换冷凝管，为什么？

[习题] 课本p132，1-2