

无机合成化学

# 第二章 无水无氧操作技术

Schlenk线/双排管的使用

张文华

苏州大学材料与化学化工学部

Email: whzhang@suda.edu.cn

日期: 2024-03-19

# Schlenk装置/真空线/双排管



# Schlenk装置/真空线/双排管



# Schlenk装置/真空线/双排管



## Schlenk装置/真空线/双排管

Who hasn't spent days making an aggressive and capricious compound, only to watch it decompose before your eyes?

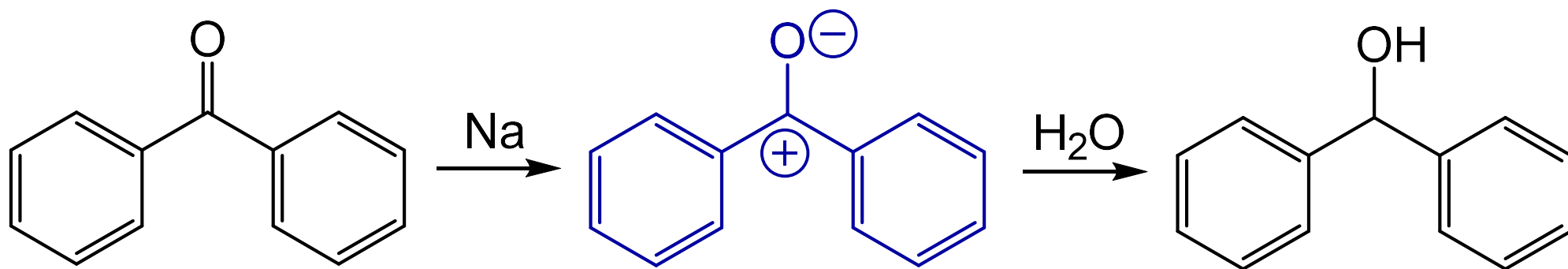
**谁没有花过几天时间制备高活性和不稳定的化合物，而只是看着它在你眼前分解？**

As far back as the early 1850s English chemist Edward Frankland described flasks exploding, throwing bright green flames across his lab, as he heroically distilled dialkylzinc compounds under an atmosphere of hydrogen.

**早在1850年代初期，英国化学家Edward Frankland就描述了他实验室中在氢气氛下英勇地蒸馏二烷基锌化合物发生烧瓶爆炸而发出明亮的绿色火焰。**

## 一些对空气/H<sub>2</sub>O敏感的化合物

CuCl, CuBr, EtMgBr, Et<sub>2</sub>Zn, LiBu, PEt<sub>3</sub>

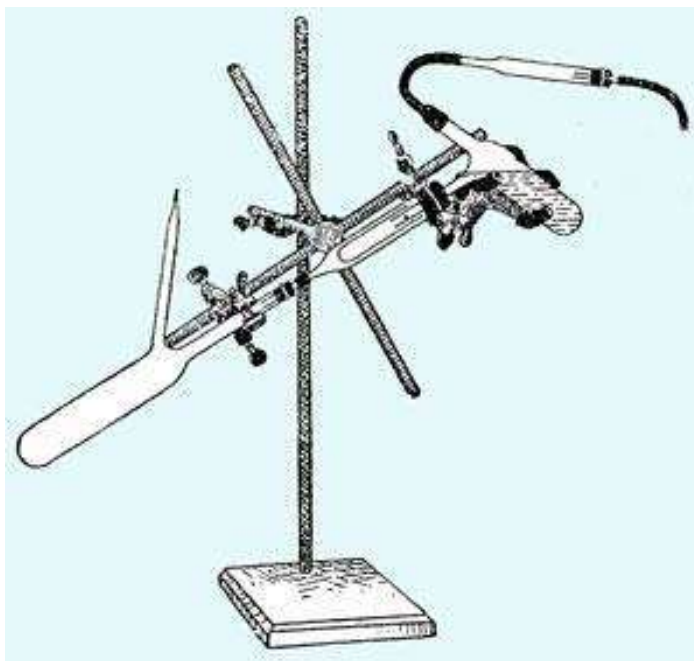




# Wilhelm Johann Schlenk



**Wilhelm Johann Schlenk  
(1879-1943)**



**德国化学家，他制备了一些最早的有机钠和有机锂化合物，并开发了现在许多实验室中常见的惰性气氛技术。（第一个金属-烯醇化合物，分离Na-二苯甲酮蓝色中间体），提名诺贝尔奖。**



**Carl von Linde  
1895, 空气分离**

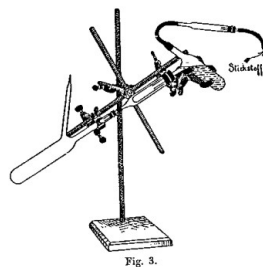
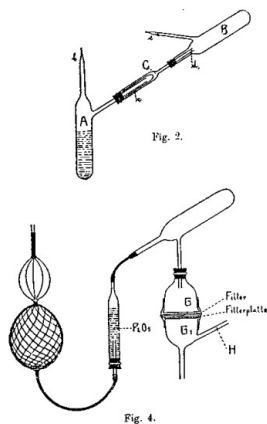
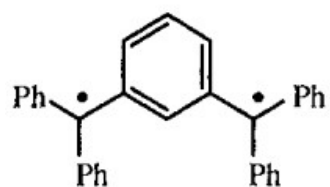
# Wilhelm Johann Schlenk

Schlenk有三个儿子，都是化学家：两个和他们的父亲一起攻读博士学位。他与小威廉（Wilhelm Jr.）一起发表了一篇关于格氏试剂性质的精湛论文，以其简洁和没有参考文献而著称。他转到维也纳，并于1921年转到柏林。但Schlenk在纳粹党上台时几乎没有同情心，他在柏林的地位变得越来越不舒服，因为他拒绝切断与Fritz Haber等犹太同事的联系。1935年，他搬到了图宾根，那里的气氛不那么压抑，但那时他做的化学反应更少，管理工作更多。他于1943年去世，前一年被德国化学学会开除。



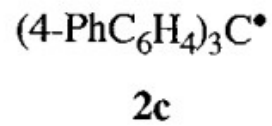
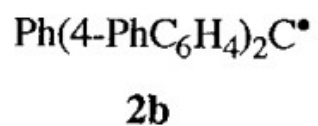
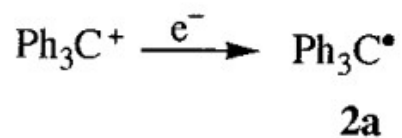
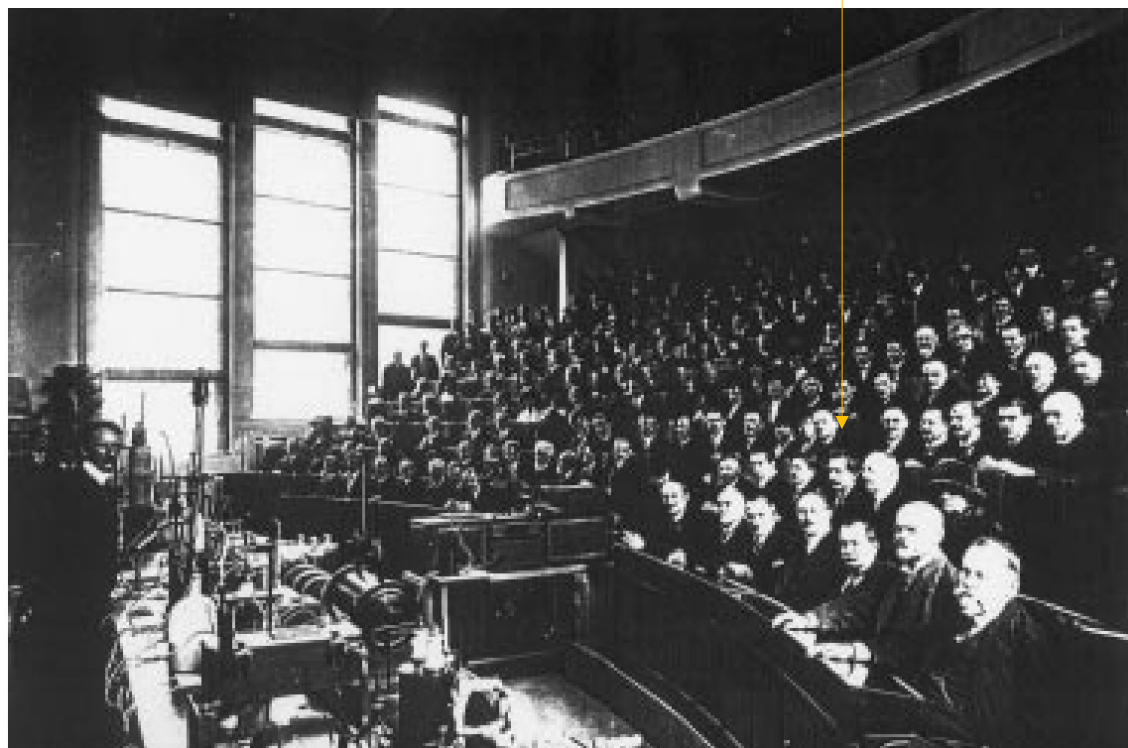
# Wilhelm Johann Schlenk

DOI: 10.1002/1521-3773(20010119)40:2<331::AID-ANIE331>3.0.CO;2-E.



1921

Albert Einstein



惰性气体  
口和调节阀

排气阀

压力计

惰性气体歧管

Vacuum manifold

真空歧管

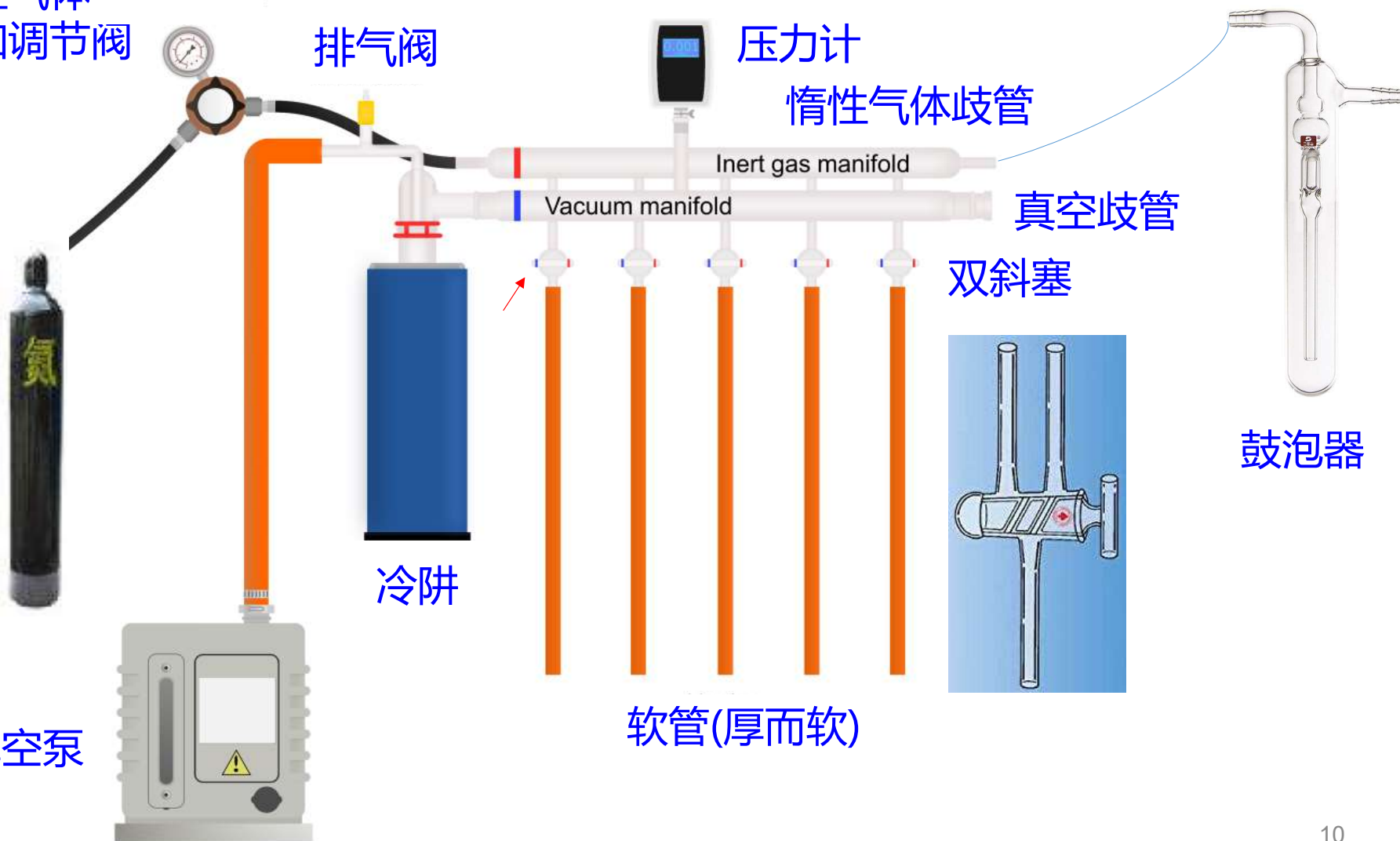
双斜塞

鼓泡器

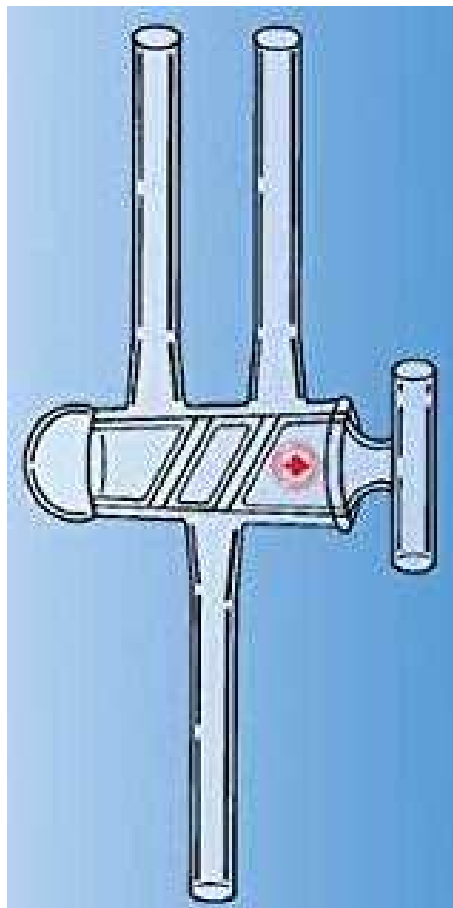
冷阱

真空泵

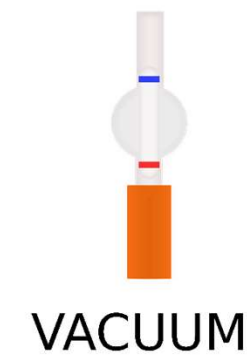
软管(厚而软)



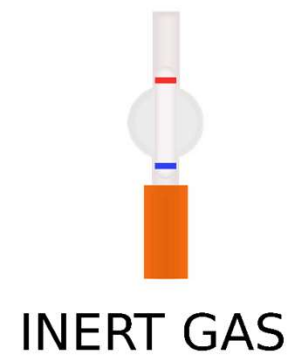
# 双斜塞



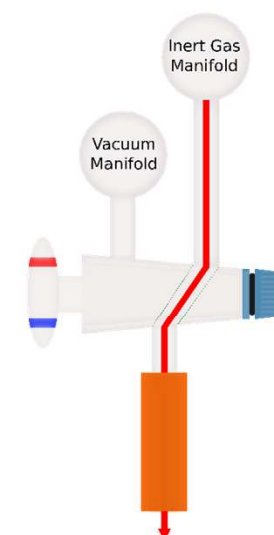
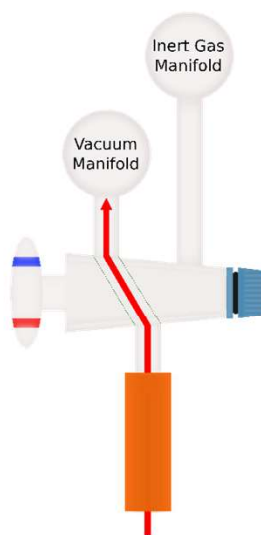
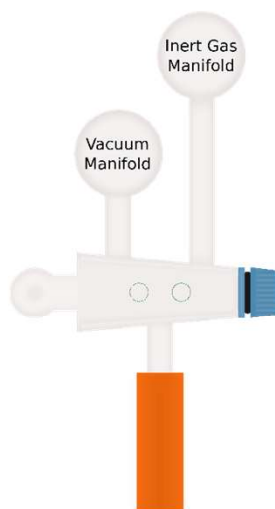
CLOSED



VACUUM



INERT GAS



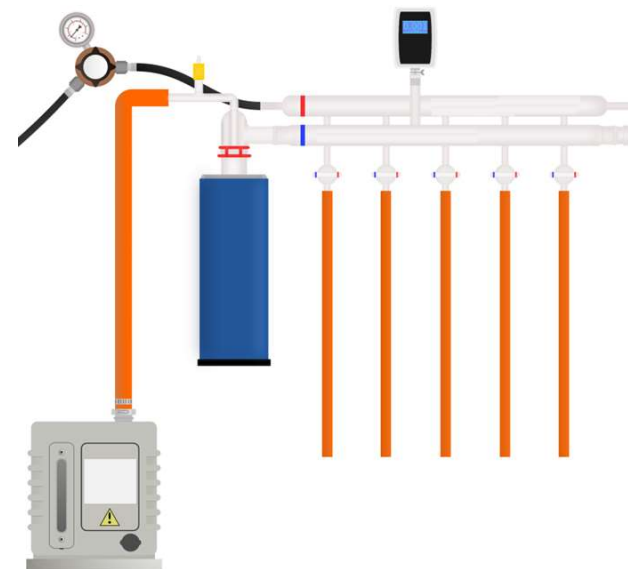
# Schlenk装置的用途

## 无水无氧状态下

1. 化学反应（常温、回流）
2. 干燥样品（挥发溶剂）
3. 干燥样品（除去溶剂中的气体）
4. 转移溶剂
5. 过滤
6. 制备测试样品
7. ....

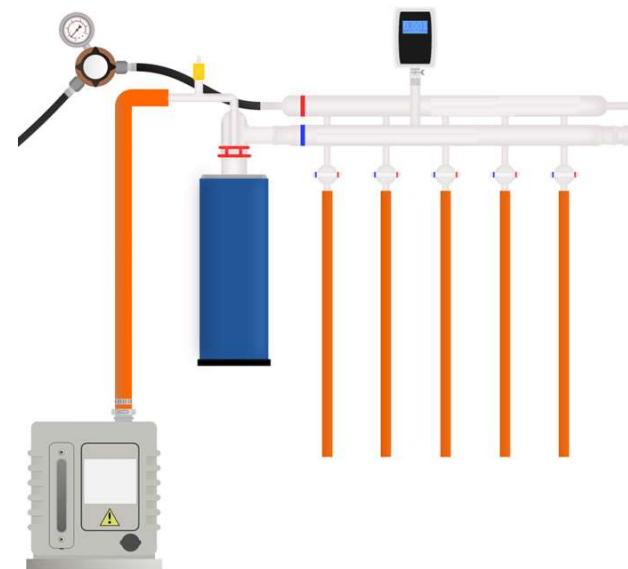
## (一) Schlenk装置的准备工作

1. 玻璃仪器的清洗，干燥，磨口仪器均匀涂抹油脂
2. 双斜塞关闭状态（水平），打开真空泵预热10-15 min
3. （建议）杜瓦瓶中加入一半容积的液氮，浸入冷阱后补加液氮。用干毛巾盖住杜瓦瓶口（注意在实验过程中补加）
4. 真空度到达 $1 \times 10^{-3}$  mbar（约0.1 Pa），使用装置



## (二) Schlenk装置的关闭

1. 确保多有使用的仪器中充满 $N_2$ ，双斜塞关闭状态（水平）
2. 打开排气阀后立刻关闭真空泵（听到气体吸入的声音）
3. 移除杜瓦瓶，让冷阱中的溶剂缓慢恢复至室温
4. 断开并移除冷阱，处理废液



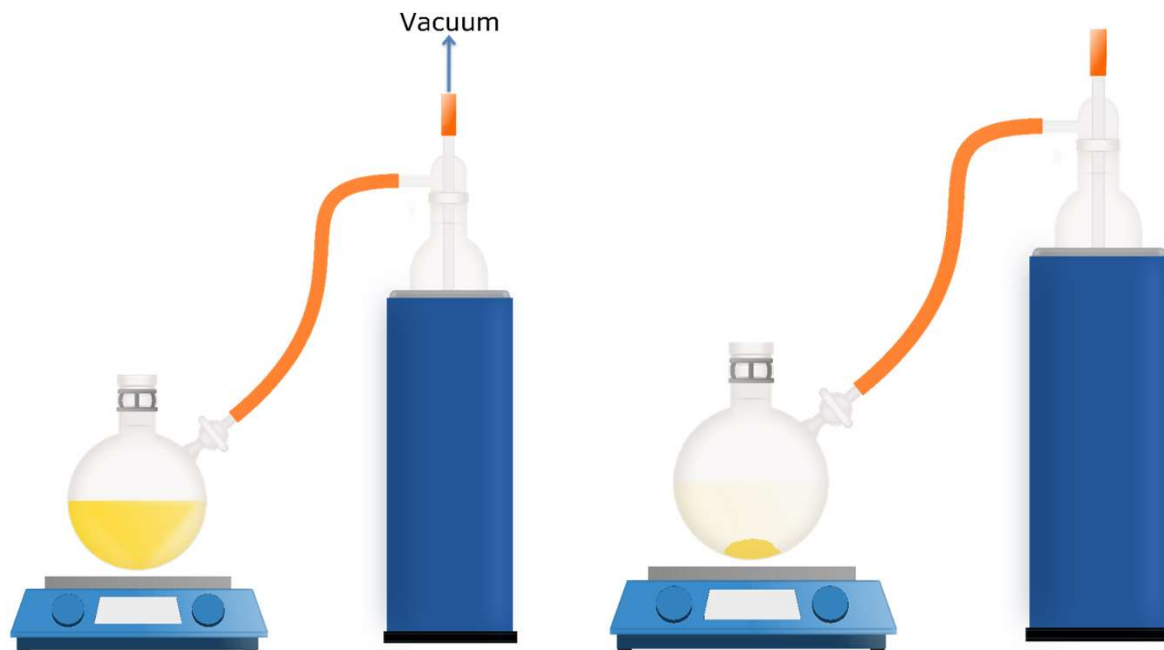


### (三) 干燥及保存样品

1. 烘干仪器 ( $>100^{\circ}\text{C}$ , 包括其他辅助材料如磁力搅拌子等) (用棉手套取仪器)
2. 冷却后涂抹油脂
3. 链接装置至Schlenk装置, 抽真空 (搅拌、油浴/电吹风机加热)
4. 小心向体系中冲入 $\text{N}_2$
5. 关闭旋塞, 断开装置



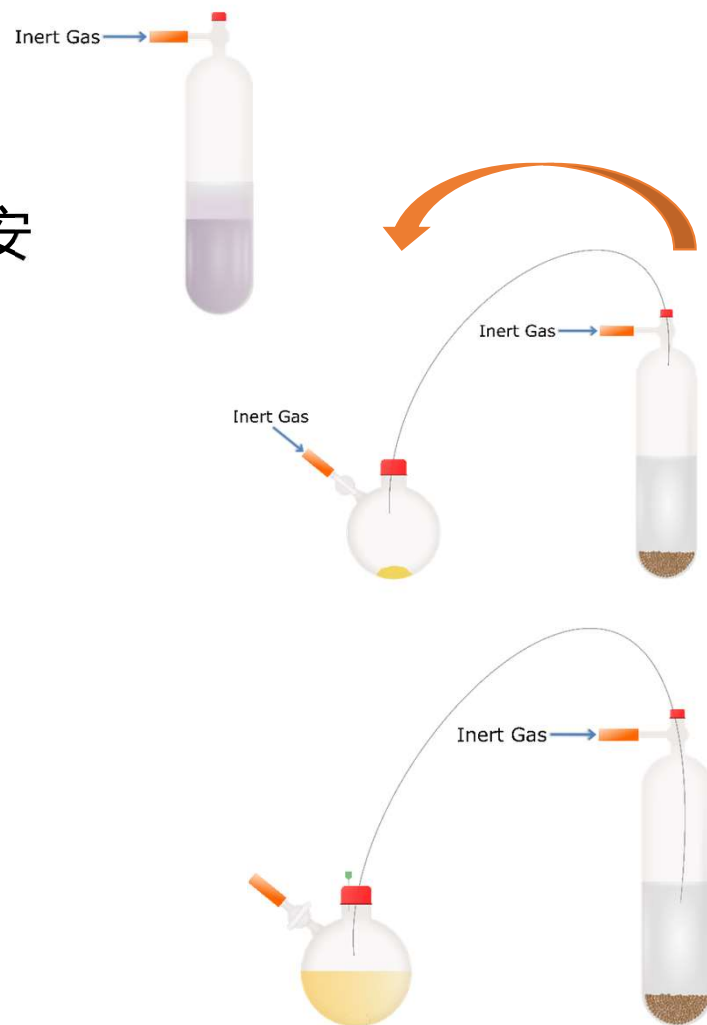
### (三) 干燥及保存样品



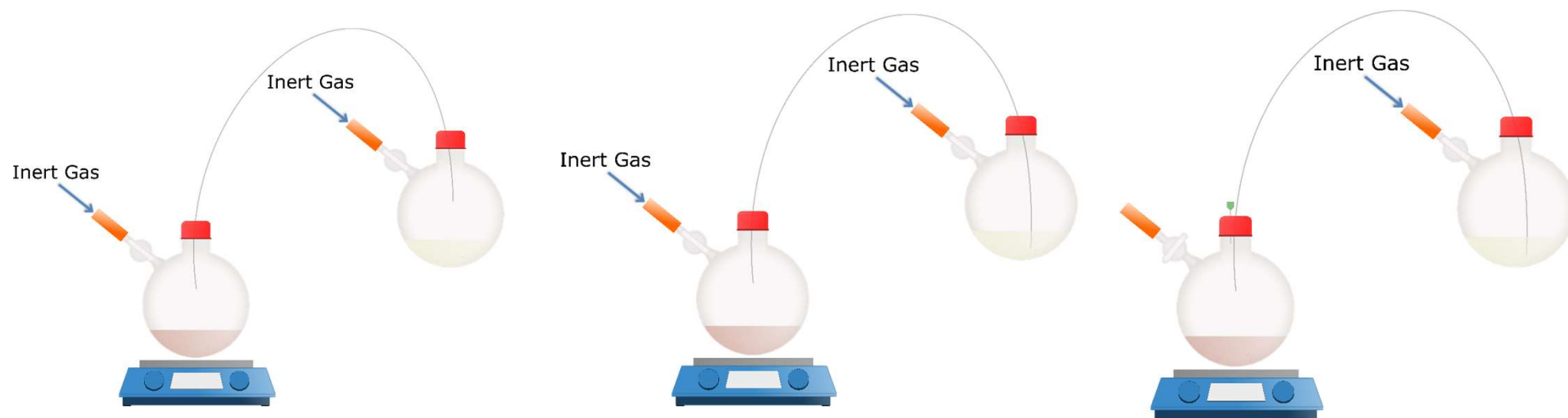
用Schlenk装置除溶剂时量尽量小（堵塞冷阱、耗费液氮、污染油泵）。可用于除去少量高沸点溶剂（真空+温水/热水浴）

## (四) 针管转移溶剂

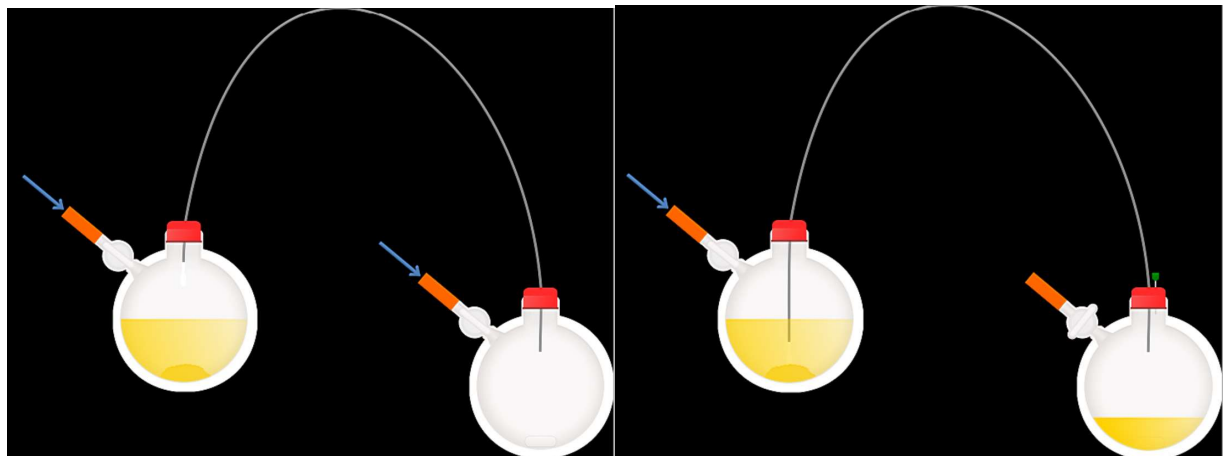
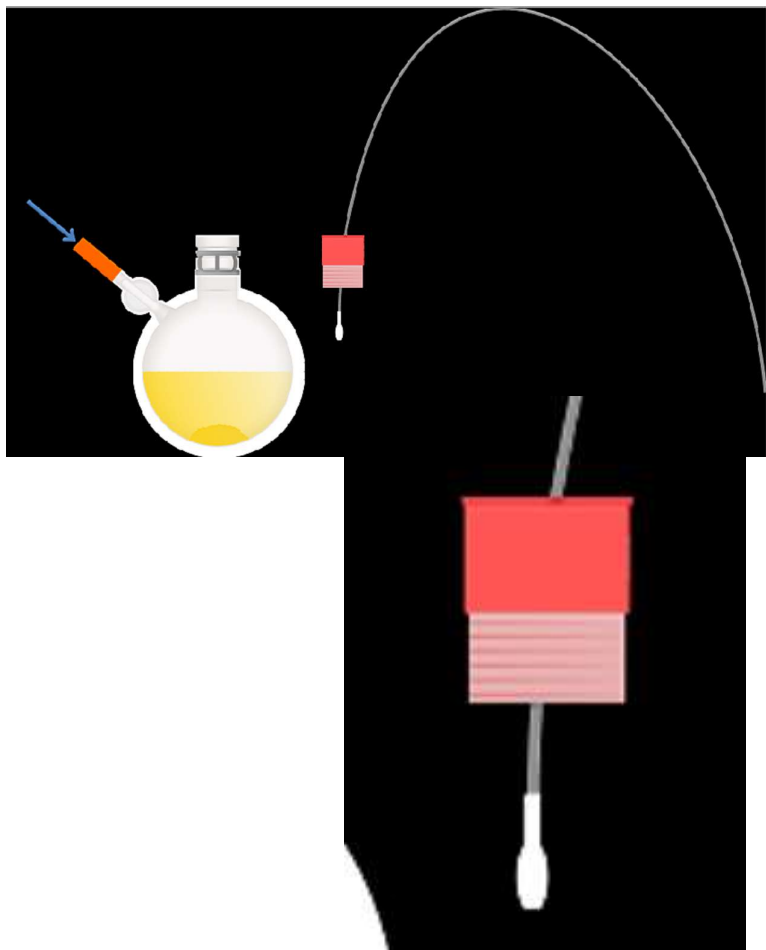
1. 安培瓶关闭状态，抽冲三次除去真空线及连接安培瓶软管内气体
2. 充气状态下，将旋塞替换为乳胶塞
3. 插入针尖（5-15s）排出针尖内气体
4. 将针尖刺入接收瓶（接收瓶内维持较小气压）
5. 将安培瓶内的针尖浸入溶剂，加大气压
6. 关闭接收瓶 $N_2$ ，刺入一个针头平衡压力
7. 结束后上提安培瓶中针头，打开接收瓶 $N_2$
8. 接收瓶中穿刺的乳胶塞换为磨口玻璃塞
9. 安培瓶中溶剂相同方法处理



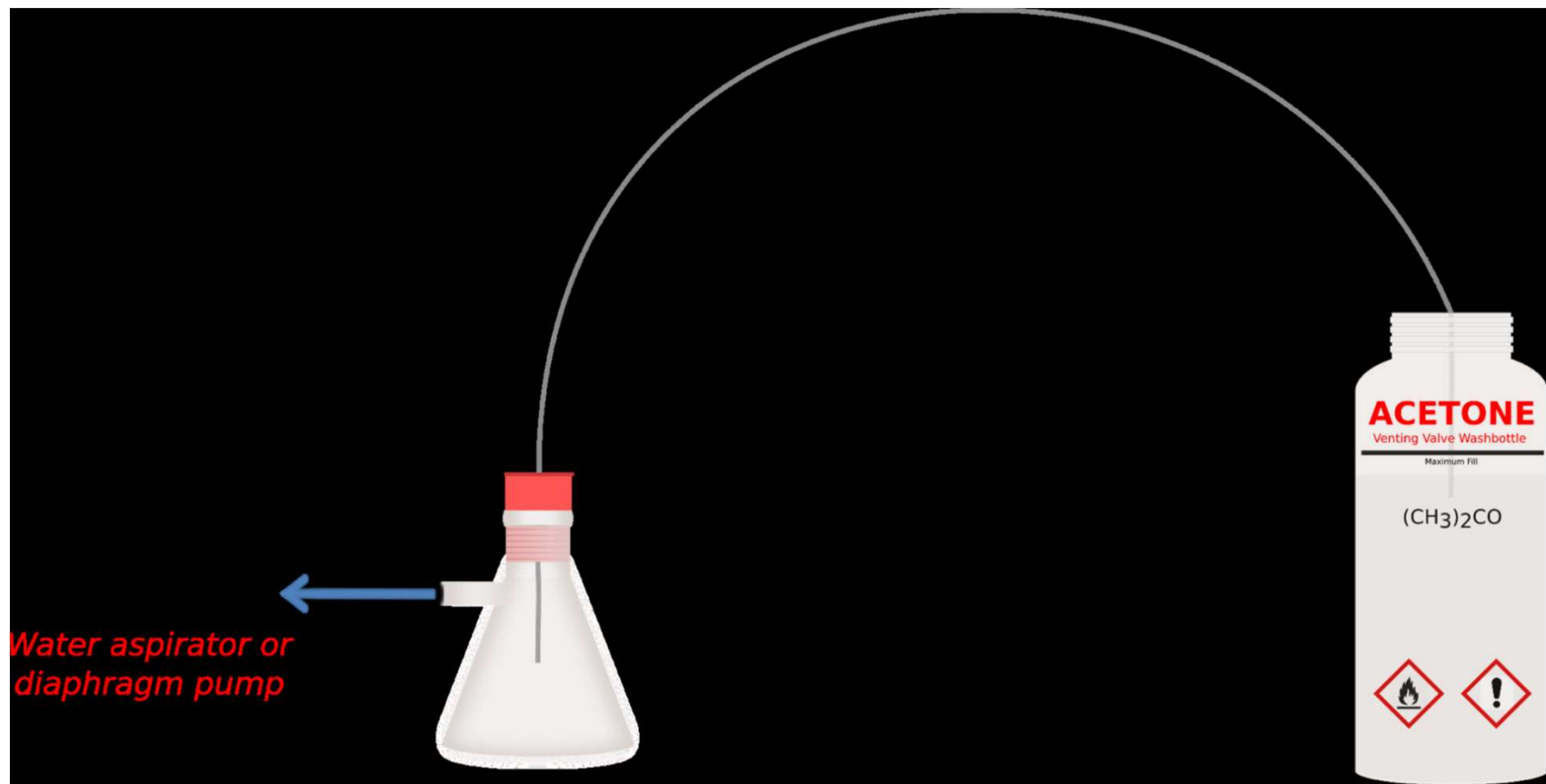
## (四) 针管转移溶剂



## (五) 过滤

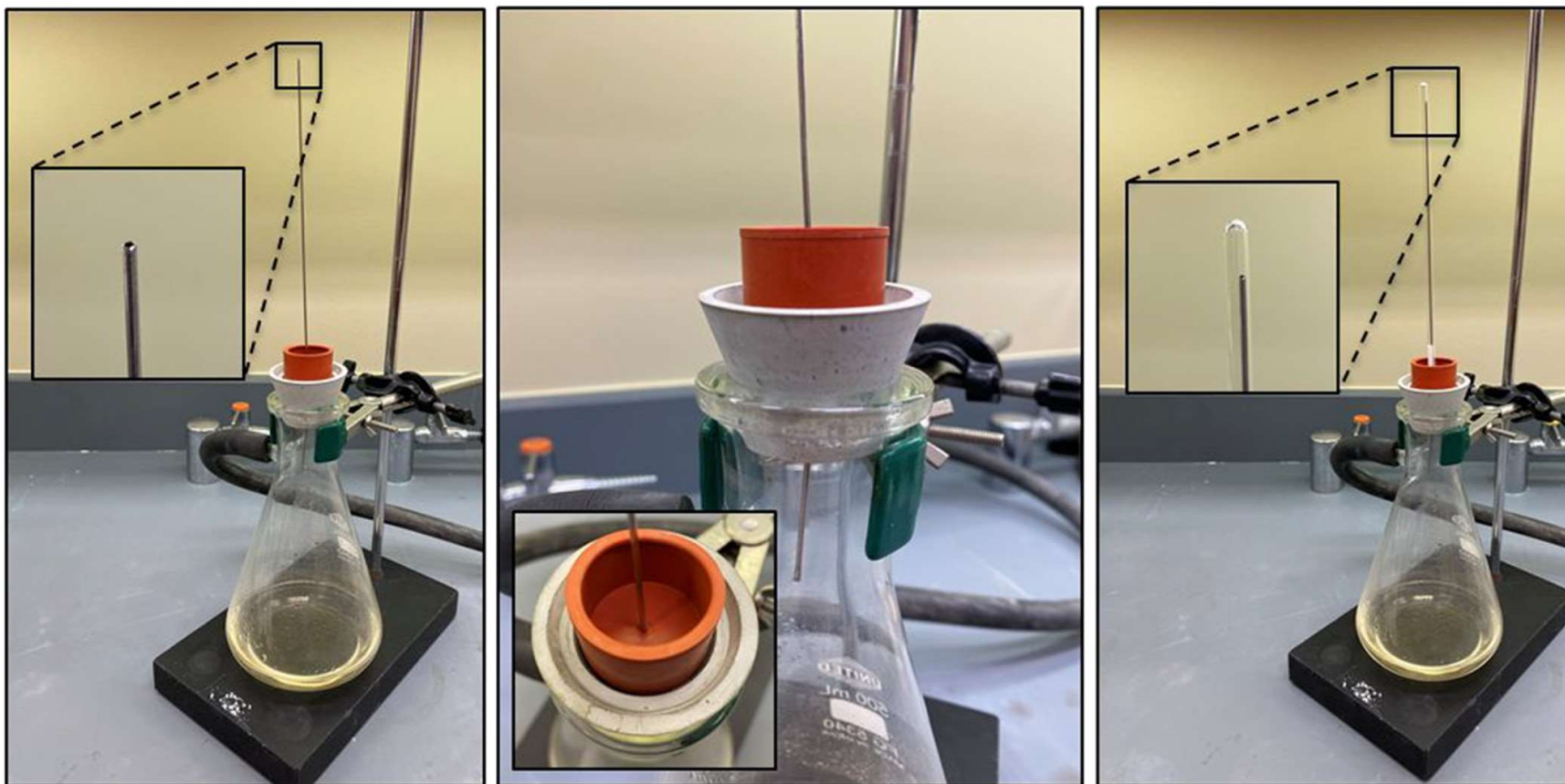


## (五) 清洗针管

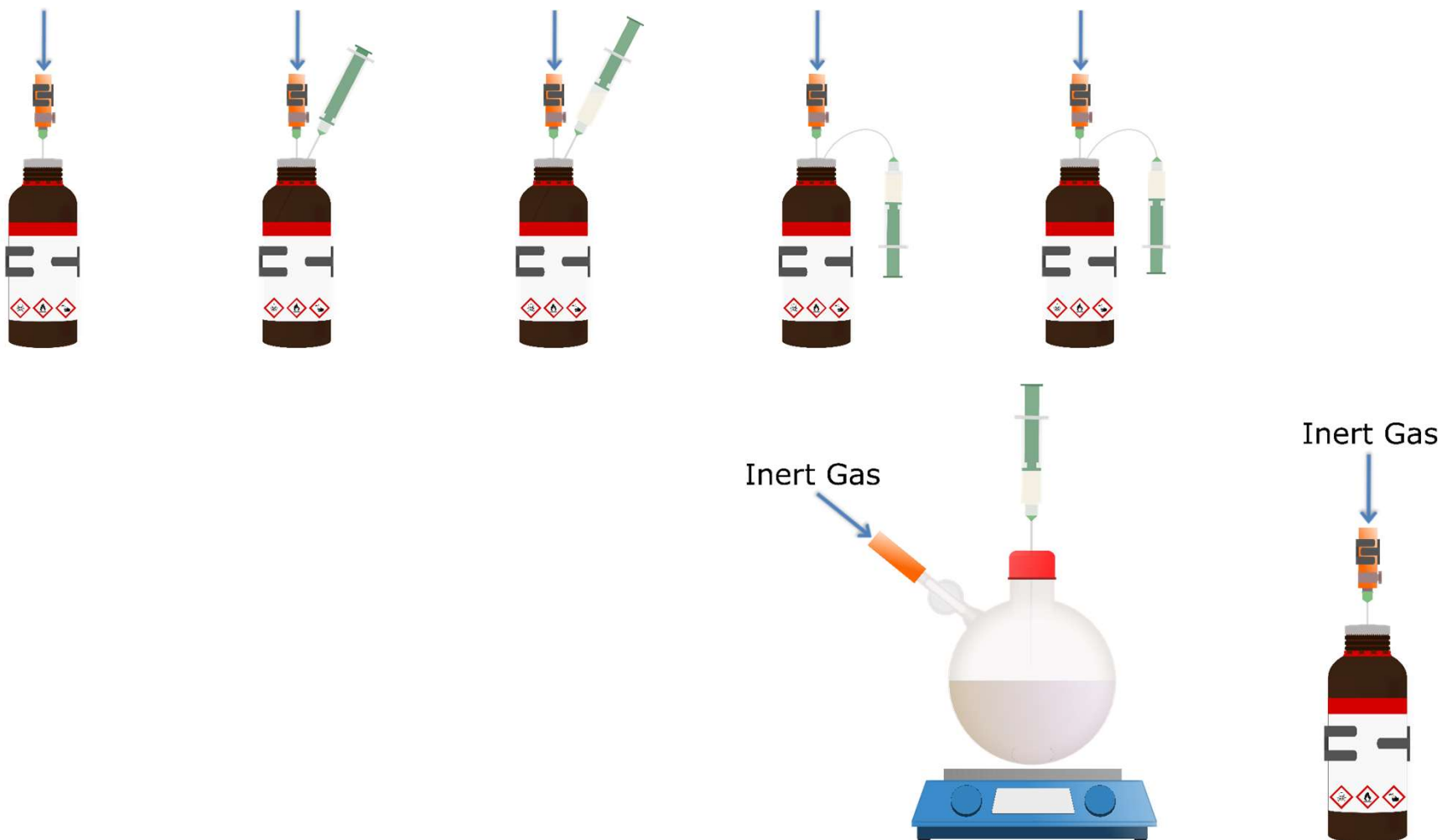




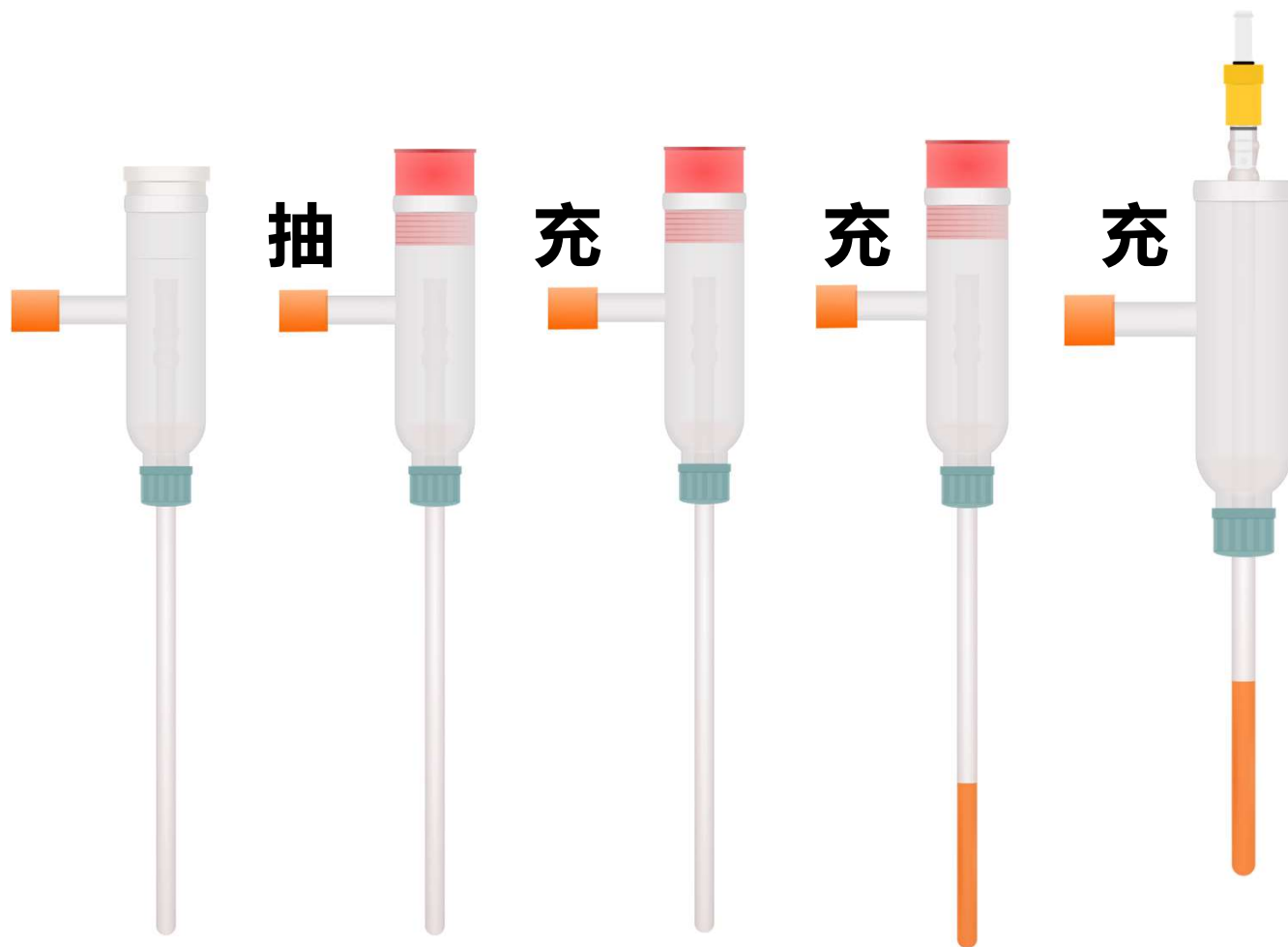
## (五) 利用针管在真空下快速清洗细玻璃管及核磁管



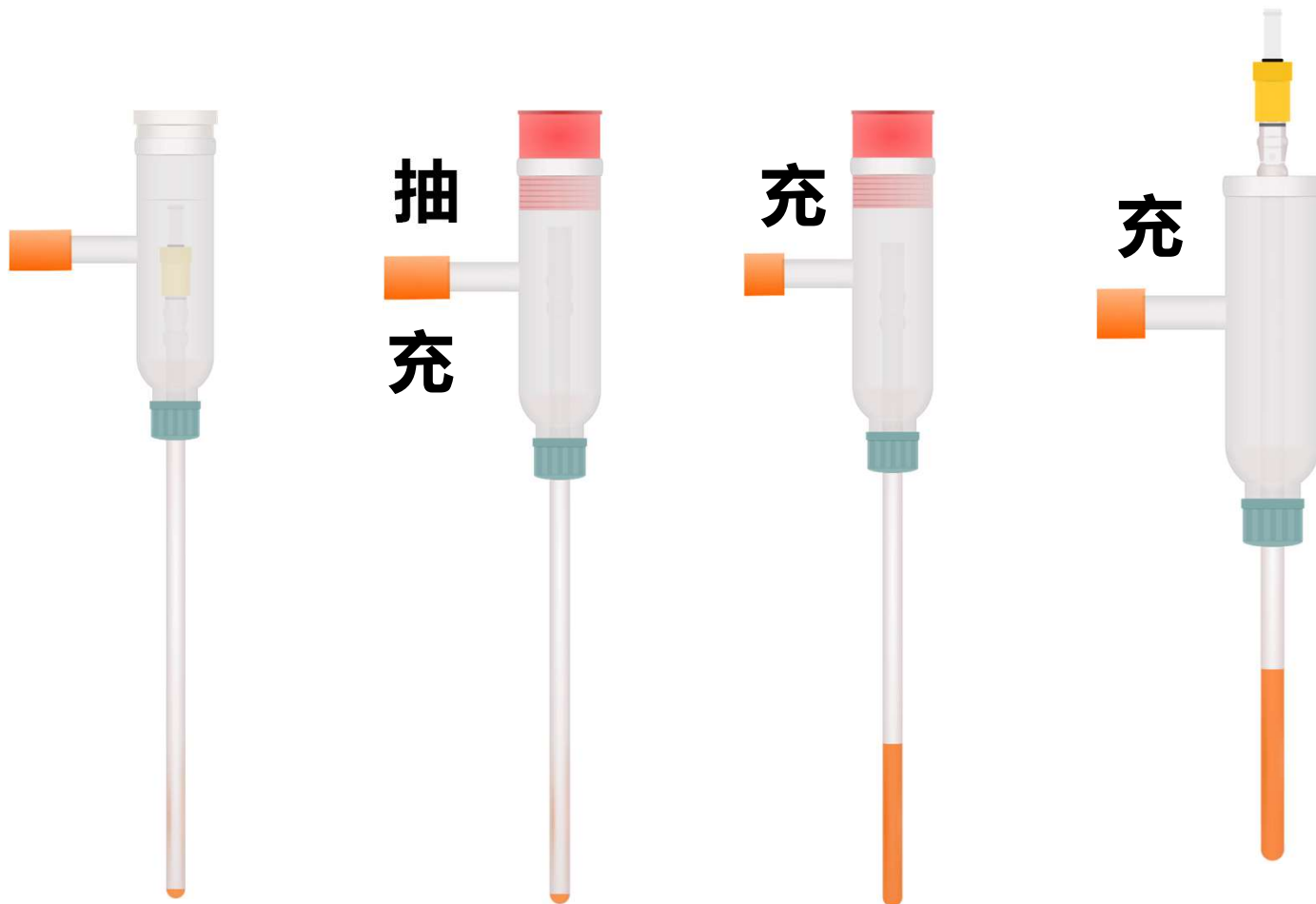
## (五) 利用针管取溶剂



## (六) 准备核磁样品 (反应液)



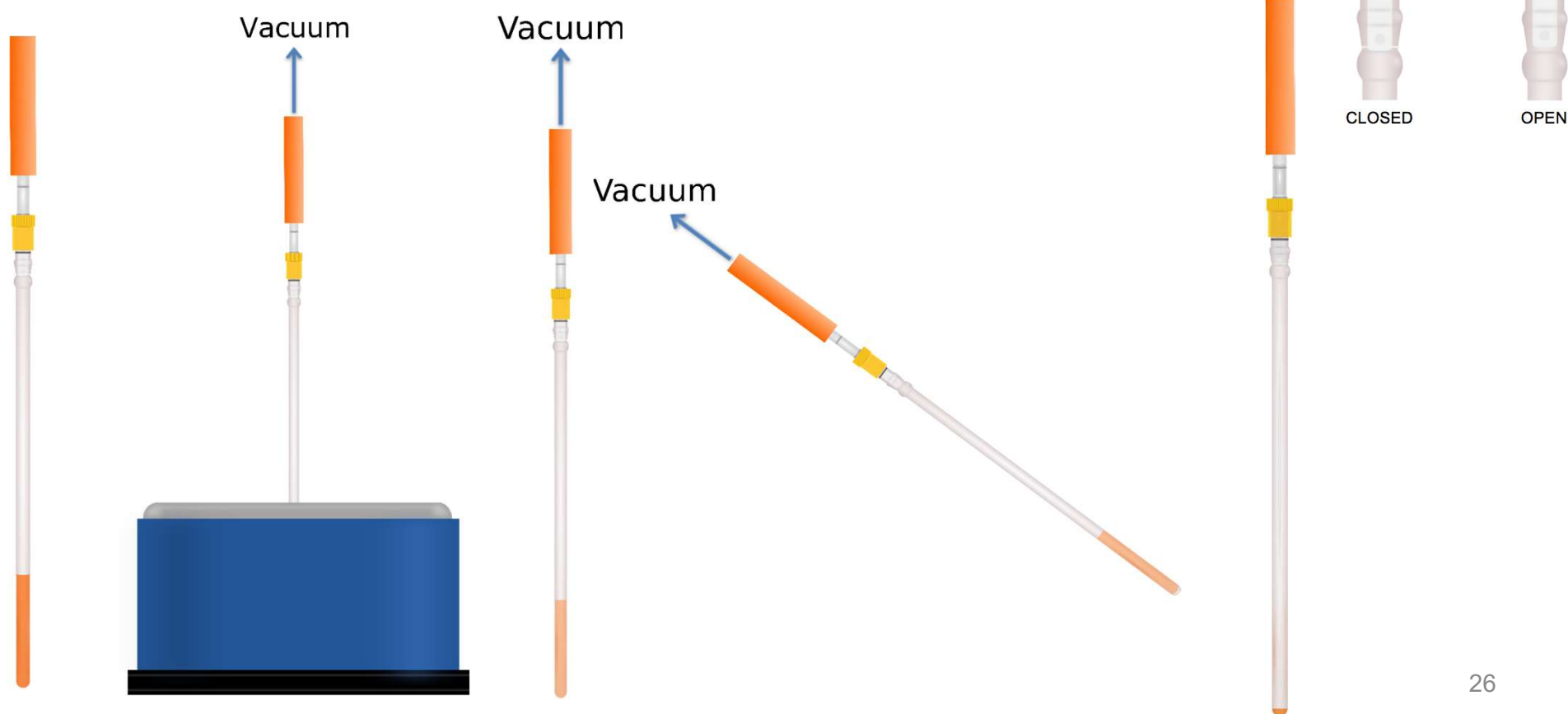
## (六) 准备核磁样品 (固体样品)



## (六) 除去核磁管中的溶剂

1. 通过合适接口连接核磁管
2. 液氮冷冻，稳定后打开接口抽真空 (freeze/除去溶解的气体)
3. 关闭接口，移出核磁管，可用手从上至下亲抹核磁管解冻  
(thaw/气体在低压下气化)
4. 重复2/3
5. 冷冻后移出核磁管，直接抽真空（无须用手解冻，核磁管倾斜一定角度增加挥发面积，防暴沸）。
6. 溶剂完全挥发后充N<sub>2</sub>，关闭接口，保存。

## (六) 除去核磁管中的溶剂 (0.4 mL) freeze-thaw cycle(冷冻-解冻循环+冻干)



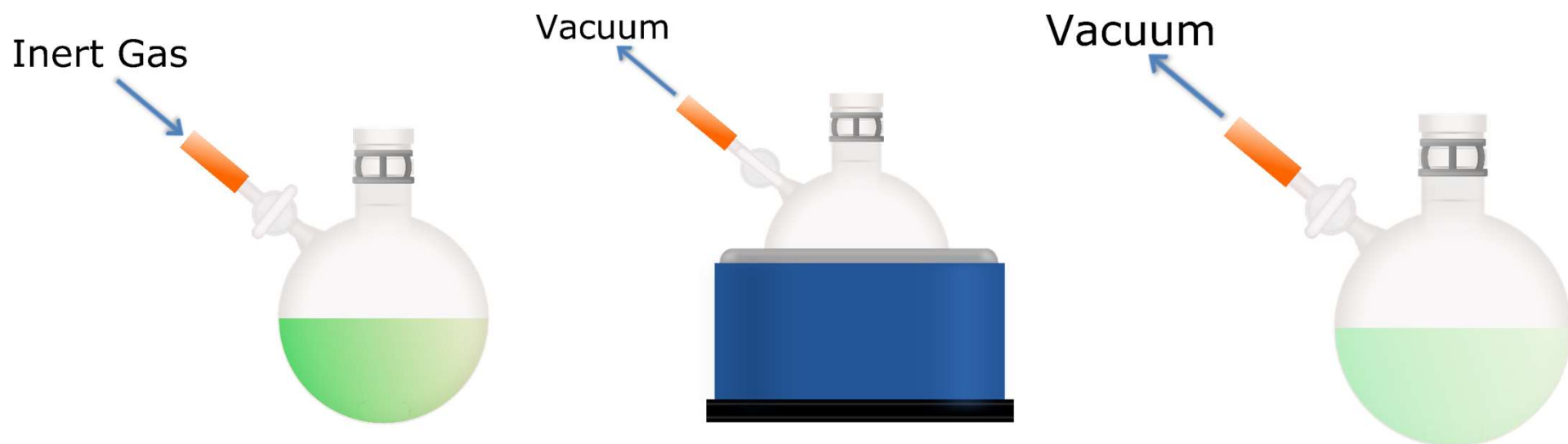


## (七) 冷冻-挥发-解冻 (freeze-pump-thaw)

1. 关闭活塞（最好不要在气流下冷冻？）
2. 将烧瓶浸入液氮，充分冷却后打开活塞抽气
3. 关闭活塞，将烧瓶移出液氮，缓慢溶化，气体气化
4. 重复2-3至3个freeze-pump-thaw循环
5. 最后一个循环结束时，解冻后充入 $N_2$

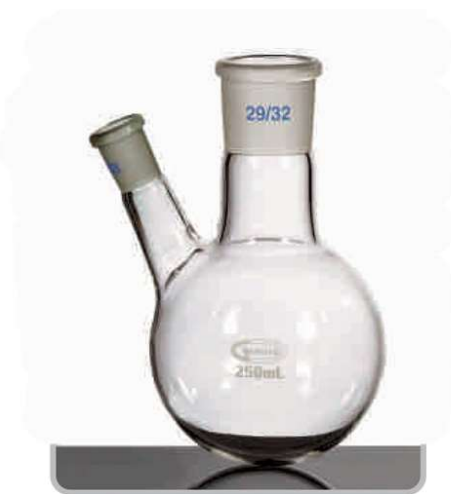
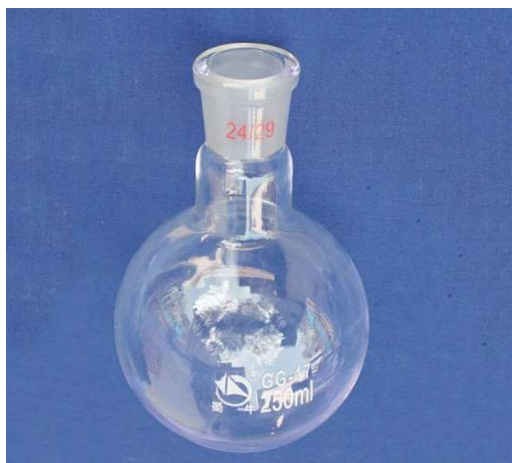
## (七) 冷冻-挥发-解冻 (freeze-pump-thaw)

冷冻-挥发-解冻法是溶剂、溶液脱气的有效方法



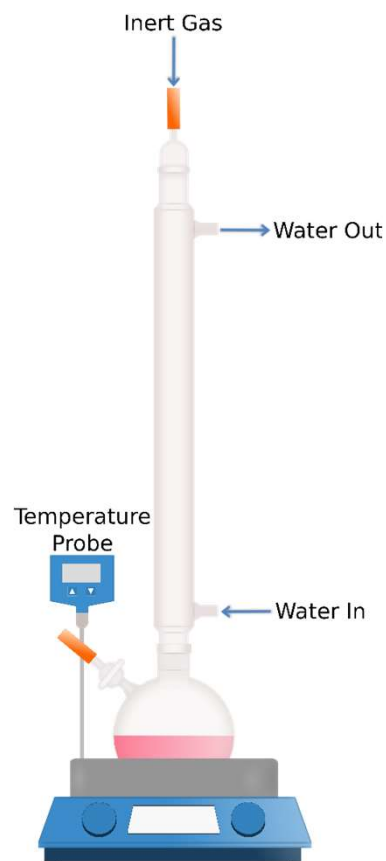
## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

1. 思考所需要的仪器（根据加料方式及过程合理选择大小不同的单颈/双颈/三颈烧瓶）



## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

2. 连接烧瓶和回流冷凝管，加入搅拌磁子，固体药品，将装置浸入油浴



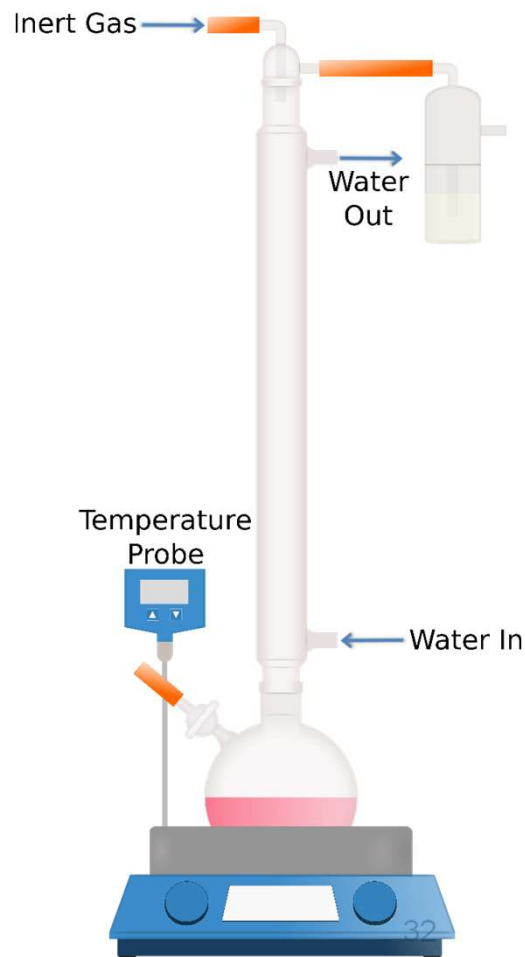
## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

3. 抽充三次后，在 $N_2$ 下向圆底烧瓶内注入或加入溶剂。
4. 打开冷凝水，
5. 打开加热装置
6. 调节 $N_2$ 流至尽量小，仅起气封的作用
7. 待反应（温度、冷凝水、回流、气流）稳定后离开

## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

### 注意事项：时刻关注反应

1) 不建议回流和其他实验一起进行（抽充），回流产生大量热的溶剂蒸汽进入惰性气体歧管，容易经过充气过程污染别的反应。若不可避免可以在反应开始时单独接入鼓泡器





## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

### 注意事项:

- II) 保护气流不宜过大, 易通过 $N_2$ 带走溶剂, 且浪费 $N_2$
- III) 选择合适的温度, 恰好回流即可
- IV) 冷凝水尽量小, 防止水压过大 (特别是夜间) 酿成水灾

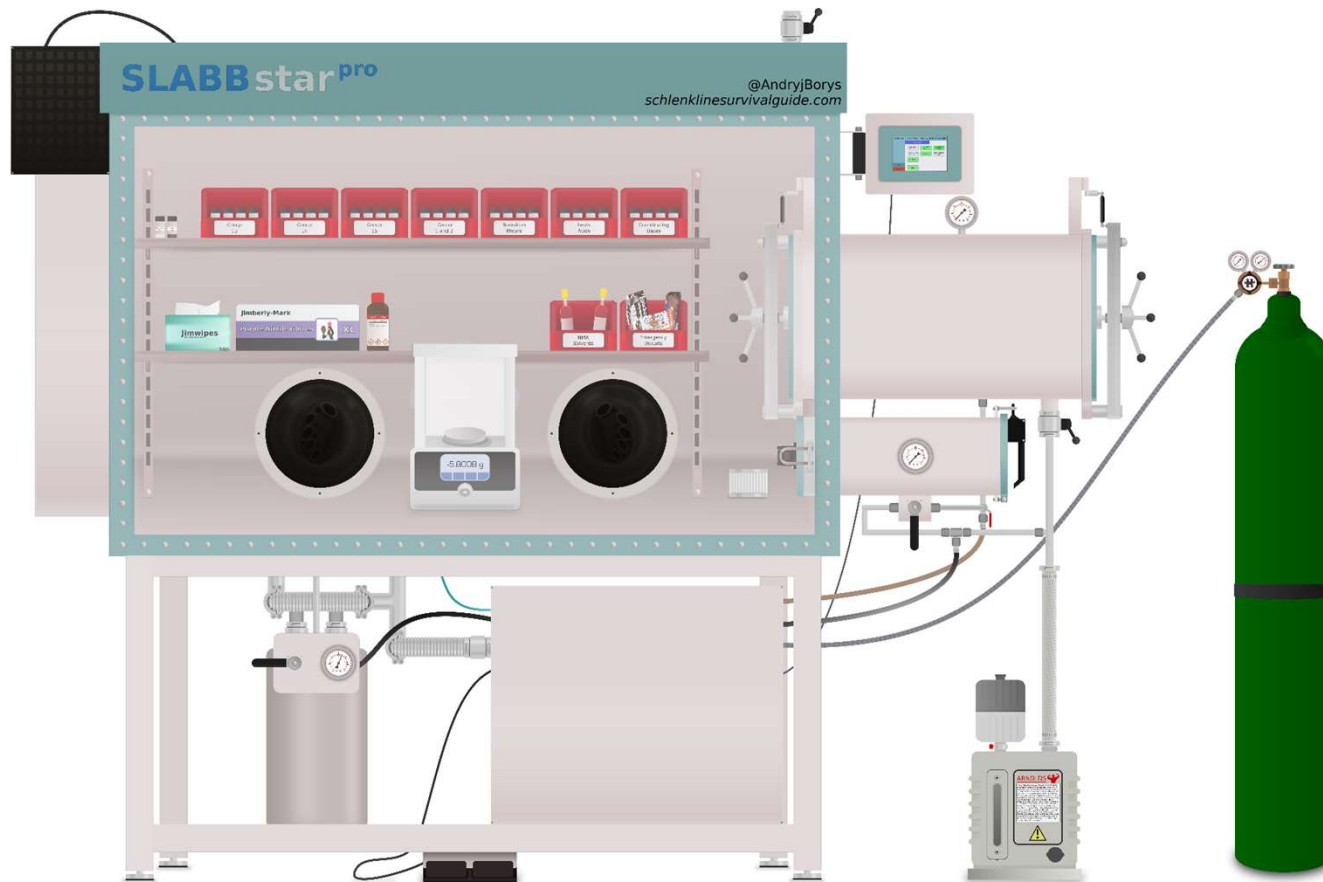
## (八) 在Schlenk装置下搭建一个回流反应

### 注意事项:

- V) 在仪器的接口处，用磨口夹辅助连接，保证反应的安全性
- VI) 反应结束降温前将 $N_2$ 流调大，防止鼓泡器中的油倒吸



# 手操箱



## 本节作业 (2024-03-19)

固体化合物A和B可在氯仿中进行回流反应生成沉淀C和产物D。反应方程式可表示为 $A+B = C \downarrow + D$ ，其中产物D对水汽和氧气均敏感。试简述如何利用Schlenk装置搭建此反应，并进一步分离获得纯净的固体产物C和D。



Schenk  
技术 Youtube  
视频