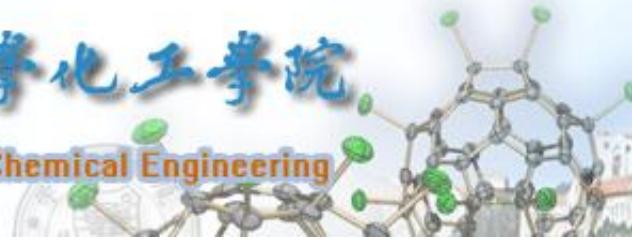




厦门大学化学化工学院

College of Chemistry & Chemical Engineering



对甲基苯甲酸的溴代反应

主讲：张慧君、周金梅
助教：于慧、赵朵



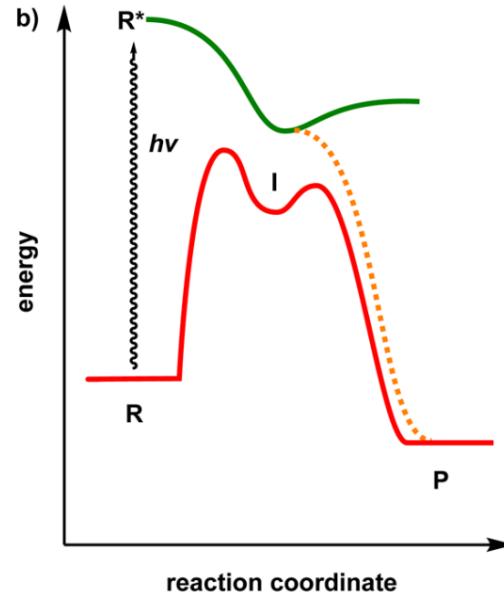
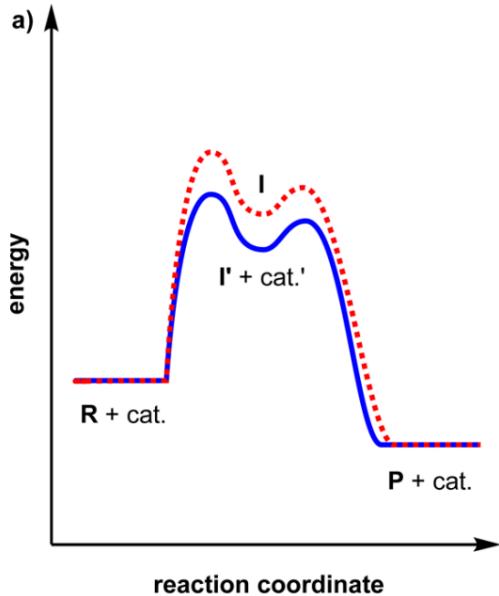
实验目的

1. 说明光催化技术的特点，采用该技术合成4-溴甲基苯甲酸；
2. 理解光催化的核心原理；
3. 学习紫外微波合成仪的操作；
4. 学习利用薄层色谱（TLC）监测反应进程、检测物质纯度；
5. 掌握使用核磁共振谱鉴定化合物结构的方法



实验背景——光催化

热催化 VS 光催化



热催化: 依赖热能，跨越热力学能垒中的能量，需较高的温度或压力

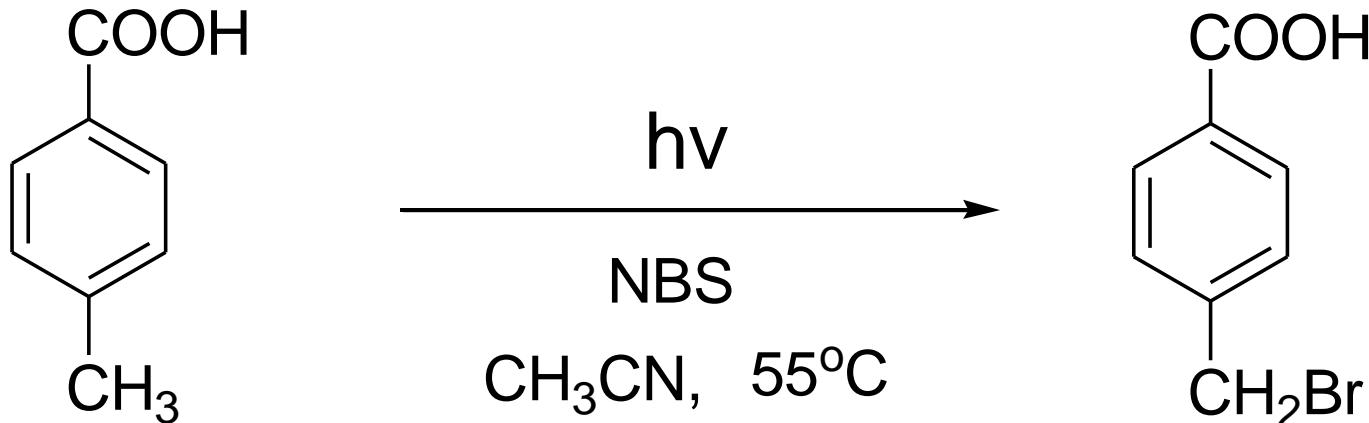
光催化: 依赖光能作为激发能量，光生载流子（光子）促进反应，常温常压

- 与传统热反应相比，可见光催化反应能在**温和条件**下实现惰性化学键的断裂与重组。
- 光催化具有**绿色清洁、低能耗、安全、易操作**等优点



实验原理

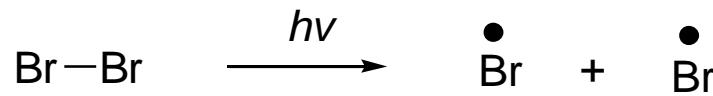
Wohl-Ziegler反应是NBS(N-溴丁二酰亚胺) 在自由基引发条件下对烯烃的烯丙位或芳烃的苯位进行取代得到烯丙基溴或苯溴的反应。常见的自由基引发条件有自由基引发剂，加热或光照。



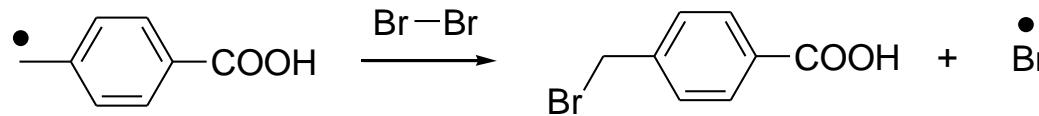
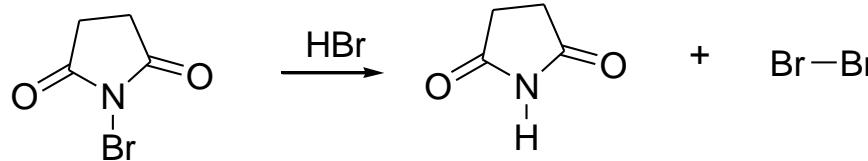
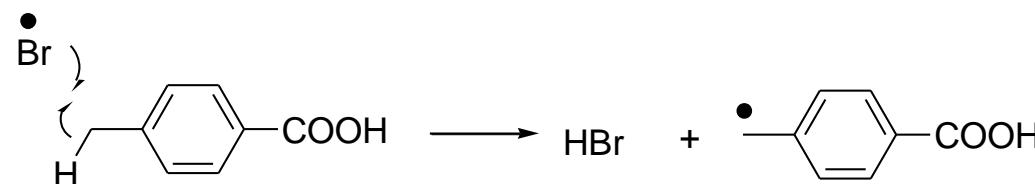


实验原理

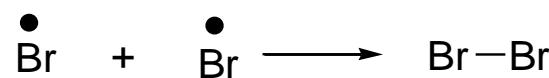
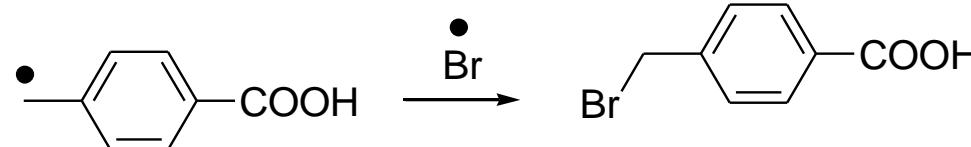
链引发



链增长



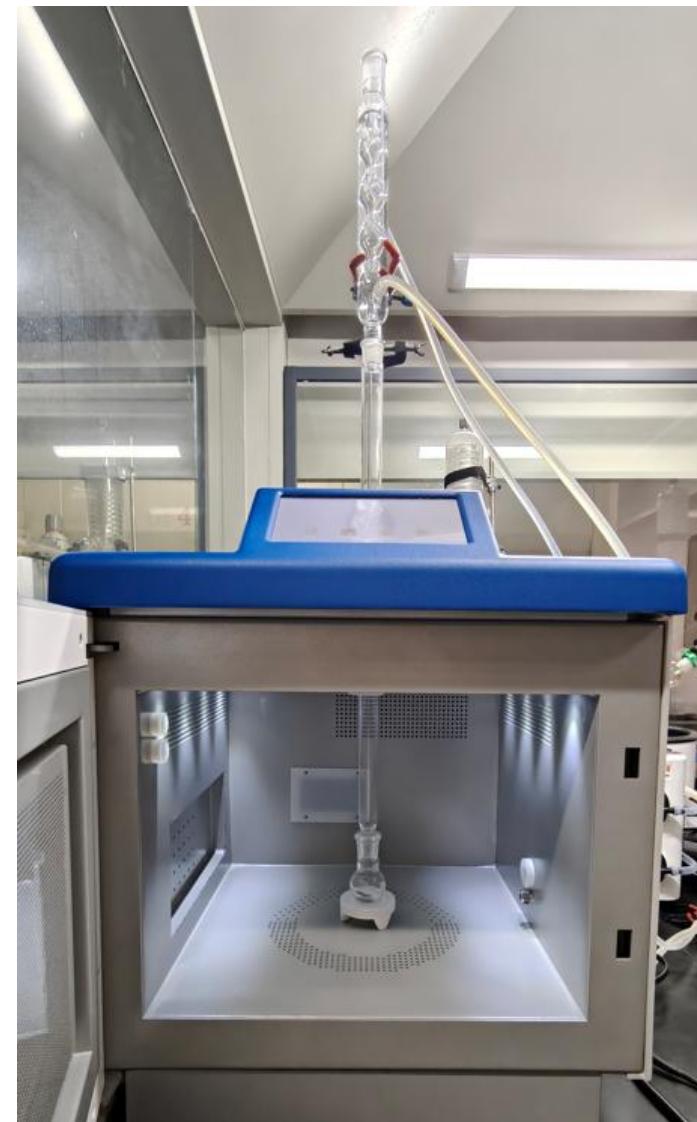
链终止





实验步骤及注意事项

- 在25mL圆底烧瓶中，依次加入4-甲基苯甲酸 0.54g (4mmol)、NBS 0.71g (4mmol)、乙腈 (5mL) 和磁力搅拌子，放入微波紫外光谱仪，烧瓶上先装上连接管，再装冷凝管。通冷却水。
- 设置微波功率250W，加热时间1min，至55度，保持时间8min。紫外100W， t_1 1min， t_2 8min，搅拌转速250rpm；开始反应直至大量沉淀生成。
- 室温冷却后，将烧瓶转移至冰水浴中冷却，抽滤，并用环己烷 (3×2 mL) 洗涤沉淀。





实验步骤及注意事项

4. 停止抽滤，用10 mL水溶解丁二酰亚胺，抽滤。
5. 重复上述操作（再用10 mL水溶解残留丁二酰亚胺），然后依次用水和环己烷（ 2×2 mL）洗涤固体。
6. 将产物转移至事先称好的表面皿，在60℃烘箱中烘干20分钟（至恒重，未恒重需继续干燥）。
7. 薄层层析初步检测产物纯度：体积比1:5的乙酸乙酯和石油醚混合液2mL和 2滴乙醇为展开剂，计算 R_f 值
8. 产物称重。
9. 测核磁共振氢谱



实验步骤及注意事项

核磁共振氢谱

1. 装样：装填5mg左右的待测样品
2. 溶解：用氘代DMSO约为500 μ L溶解待测样品。
3. 清洁：清洁样品测量管外壁，避免污染仪器。
4. 装载：使用辅助槽装载待测样品测量管。将待测样品管穿过套管，轻拉样品管至底部，再将套管（同样品管）小心压入辅助槽中，使样品管底部与辅助槽底部相切。
(注意：若溶剂量低于刻度线，需重新装样)
5. 装机测试：将准备好的样品管套管装入仪器测量（装入前，取出标准恒场试剂管），注意轻拿轻放，以防样品管碎裂，污染测量仪器。
6. 软件使用参考操作演示视频



实验安全风险评估

- 遵循实验室的安全规则。
- 二氯甲烷有较强的毒性，取用时请戴手套。
- 装柱时要注意个人防护，防止吸入硅胶粉尘。
- 节约试剂，杜绝浪费。



思考题

1. 该实验使用乙腈作为溶剂，而非传统的四氯化碳（ CCl_4 ）。请结合“绿色化学”理念，分析使用乙腈的优势，并推测能否使用乙醇做溶剂或水做溶剂？
2. 使用NBS进行溴化反应时具有反应条件温和、选择性好、收率高、产物容易分离等优点，为什么？若直接使用过量 Br_2 代替NBS，可能会生成哪些副产物？
3. 该反应在白光照射，水浴加热下也能进行反应，光照和加热分别作用是什么？
4. 实验后处理中，先用环己烷洗涤沉淀，再用水溶解丁二酰亚胺。请说明环己烷和水在洗涤步骤中的作用差异，洗涤顺序可以颠倒吗。
5. 对甲基苯甲酸的苄基溴化反应生成的苄基自由基具有共振结构。请画出该自由基的共振式，并结合共振理论解释为何该反应比简单烷烃的溴化反应更易在温和条件下进行。

