

透析

有机化学实验条件

的选择

□ 张聪娜



有机化学实验条件的选择一直以来是学生理解上的难点、疑点和易错点,现就常见的反应条件做一简单总结,帮助学生理解和记忆。

一、反应时溶液的酸、碱性

1. 酸性条件

(1) 蔗糖、淀粉、纤维素水解通常在酸性条件下进行,添加的是难挥发的 H_2SO_4 ,而不是易挥发的 HNO_3 、 HCl 。

(2) 不饱和烃、苯的同系物、含醛基的有机物、酚及部分醇可以和酸性 $KMnO_4$ 溶液反应,酸性 $KMnO_4$ 溶液中加的也是 H_2SO_4 。

(3) 用溴水来检验有机物时,也要注意原体系是酸性,否则在碱性条件下 Br_2 会变成 Br^- 。类似的,卤

代烃水解产物的检验,也应是先加稀 HNO_3 酸化,再加入 $AgNO_3$ 溶液进行检验,防止 Ag_2O 的生成干扰实验现象。

2. 碱性条件

酸会破坏 $Ag(NH_3)_2OH$,因此在检验醛基时,必须先加 $NaOH$ 溶液使体系呈碱性,再加入银氨溶液。类似的,使用新制 $Cu(OH)_2$ 悬浊液时,操作上也应如此。比如在蔗糖水解产物还原性的检验实验中,蔗糖水解后需先加入 $NaOH$ 溶液中和和多余的酸,再加银氨溶液或新制 $Cu(OH)_2$ 悬浊液。另外,甲酸与上述两类物质反应时,都是先生成甲酸盐后再反应。

3. 酸性或碱性条件都可以反应

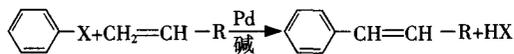
如酯的水解在酸性或碱性条件下都可以进行,在碱性条件下水解程度更大些。另外,蛋白质的变性

△”:醛的氧化;

⑩ “ Br_2 , 催化剂”:苯环的取代。

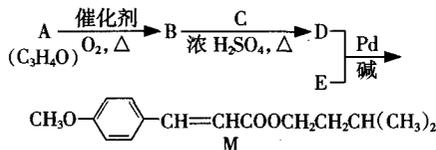
巩固训练

1. (2011山东理综卷)美国化学家R.F.Heck因发现如下Heck反应而获得2010年诺贝尔化学奖。



(X为卤原子,R为取代基)

经由Heck反应合成M(一种防晒剂)的路线如下:



回答下列问题:

- (1) M可发生的反应类型是_____。
- a. 取代反应 b. 酯化反应
- c. 缩聚反应 d. 加成反应

(2) C与浓 H_2SO_4 共热生成F,F能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,F的结构简式是_____。

D在一定条件下反应生成高分子化合物G,G的结构简式是_____。

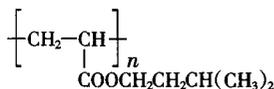
(3) 在 $A \rightarrow B$ 的反应中,检验A是否反应完全的试剂是_____。

(4) E的一种同分异构体K符合下列条件:苯环上有两个取代基且苯环上只有两种不同化学环境的氢,与 $FeCl_3$ 溶液作用显紫色。K与过量 $NaOH$ 溶液共热,发生反应的方程式为_____。



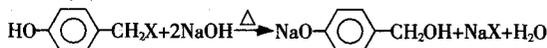
答案 (1) a、d

(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$



(3) 新制的氢氧化铜悬浊液或新制的银氨溶液

(4)





或水解在强酸、强碱条件下都可以发生。



二、反应时需要的温度

1. 高温使有机物分解。如甲烷的分解,石油的裂化、裂解,煤的干馏均需要高温条件。

2. 适当的温度控制。温度过高造成有机物挥发快、副反应增多,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和浓 H_2SO_4 混合在 140°C 制 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$,在 170°C 制 C_2H_4 ;石油分馏在适当的温度收集汽油、煤油等馏分;用小火加热 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3COOH 的混合物制 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$;用新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液检验醛基时,加热至沸腾。

3. 水浴加热或水浴冷却。适用于需要受热均匀,低于 100°C 的情况。如银镜反应、苯的硝化反应、蔗糖水解、酯的水解、某些卤代烃的水解。若在 100°C 以上,可采用油浴或沙浴。

4. 利用反应放出的热量,不需要另加热。如苯的溴代反应。



三、反应的催化剂

1. 常用的催化剂有浓 H_2SO_4 、 Fe 、 Cu 等。如酯化反应、硝化反应、纤维素水解用浓 H_2SO_4 作催化剂;苯的溴代反应用 FeBr_3 (或 Fe)作催化剂;乙醇的催化氧化用 Cu (或 Ag)作催化剂。

2. 酶作催化剂。如糖类、油脂、蛋白质的水解有对应的多种酶。

3. 聚合反应需要的物质引发催化。



四、浓度条件

1. 饱和溶液。如用饱和食盐水与电石反应,减慢反应速率;饱和 Na_2CO_3 溶液用于收集 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,同时除杂质 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3COOH ;饱和 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等可溶性的轻金属盐溶液对蛋白质进行盐析操作等。

2. 浓度较大的溶液。用 H_2SO_4 作催化剂需浓度较大的 H_2SO_4 ;硝化反应、蛋白质的显色反应需浓 HNO_3 ;乙酸乙酯的碱性水解需30%的 NaOH 溶液。

3. 较稀的溶液。如检验某种有机物是否存在时,酸性 KMnO_4 溶液、溴水等的浓度均要求很小才灵

敏,配制银氨溶液的氨水浓度也要小,以防止过量时影响银氨溶液的性质。检验苯酚是否存在时,要用稀的苯酚溶液,以防生成的三溴苯酚沉淀溶解。

4. 纯的反应物。如用 Cl_2 、 Br_2 等单质与烷烃在光照条件下发生取代反应,用乙醇和冰醋酸反应制取乙酸乙酯,用苯和液溴制取溴苯等。



巩固训练

下列实验操作中正确的是_____。

- ① 向稀氨水中逐滴加入 AgNO_3 溶液,制取银氨溶液;
- ② 在洁净的试管中加入0.5 g淀粉,再加入4 mL质量分数为20%的 H_2SO_4 ,加热3 min~4 min,再放入银氨溶液,水浴加热以检验水解产物;
- ③ 检验水溶液中含有少量 Br_2 ,可加入足量的苯酚;
- ④ 用铁粉、苯、溴水制取溴苯;
- ⑤ 做蛋白质盐析实验时,可用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CuSO_4 等溶液;
- ⑥ 用酒精灯加热甲烷,制取炭黑和氢气;
- ⑦ 用乙醇和稀硫酸混合加热至 170°C ,制取乙烯;
- ⑧ 用电石和饱和食盐水制取乙炔;
- ⑨ 用稀硝酸清洗做过银镜反应的试管。



解析 ① 应该向硝酸银溶液中滴加稀氨水,因为制银氨溶液时氨水不能过量,否则易产生易爆炸的物质。② 检验淀粉水解产物要先加碱,中和催化剂硫酸。③ 应该用少量苯酚,否则生成的三溴苯酚又溶于过量苯酚,无沉淀。④ 不能用溴水,要用液溴。⑤ 做蛋白质盐析实验时,应该用轻金属盐, CuSO_4 会使蛋白质变性。⑥ 酒精灯的温度达不到 1000°C 的高温。⑦ 应该用浓硫酸。⑧ 用饱和食盐水代替蒸馏水可使反应不太剧烈。⑨ 银与稀硝酸、浓硝酸均反应,故可行。



答案 ⑧⑨

