

实验一 研磨法制备 5-芳叉巴比妥酸

一、实验目的

1. 在无溶剂研磨条件下完成合成，获得产物，并学会用薄层层析监测反应进程。
2. 学会用红外光谱、核磁共振氢谱、熔点、质谱、元素分析等数据确定产物结构。
3. 了解固相化学反应的概念及研磨法在固相有机合成中的应用。
4. 锻炼学生查阅文献资料的能力。

二、实验原理

固相化学反应，从广义上讲只要有固体参加的反应，都属于固相反应。反应直接发生在两相界面上，且没有溶剂的参与。狭义的讲是指发生在固体与固体之间的反应。由于没有溶剂分子的介入，反应体系的微环境不同于溶液中，造成了反应部位局部高浓度，提高了反应效率。同时，在固体状态下，反应分子有序排列，可实现定向反应，提高反应的选择性。生物体内的酶催化有序反应兼有固液相反应的双重特征。因此，研究固态有机反应不仅对有机化学的发展有重要的理论和实际意义，也将为生命科学的研究提供理论依据。

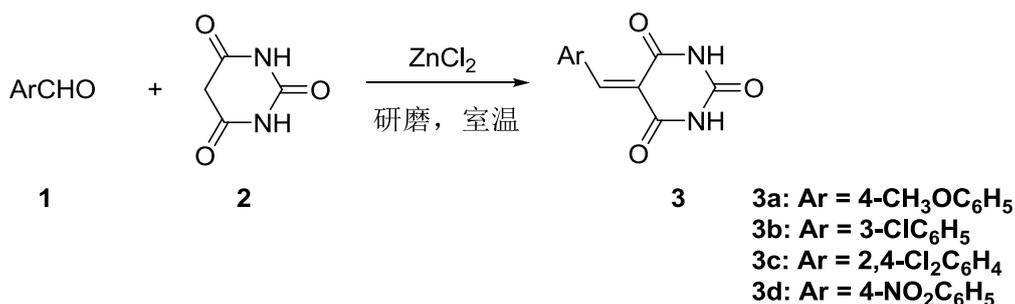
固相反应一般分为固相光化学反应和固相热化学反应两种。固相光化学反应采用光照的方法加速反应进行，固相热化学反应则采用加热、研磨、超声波或微波辐射等方法加速反应进行。

研磨法之所以能够加速反应的进行，其原因在于外力通过磨擦生热和以下两个效应使反应体系的总自由能增加而使体系活化：(1)表面自由能增加，这是因为固体在外力作用下破碎，颗粒减小；(2)储存的弹性张力能，这是因为粒子在反应的静力、剪切力的共同作用下发生形变。这种活化将通过不同形式能量之间的转换而耗散，例如通过固体的破碎、聚集、无定型化、同质多晶转变以及化学分解或合成等过程。基于此，不少研究者将研磨法应用于固态有机合成，取得

了一些成效。

有机合成中，一般都采用有机溶剂作为反应介质，用以溶解物料，使物料混合均匀，保证反应过程中有效的传质和传热。大多数有机溶剂具有毒性，回收困难，且价格比较昂贵，对环境也有不同程度上的污染，加上近年来地球人口增加，人类生产生活加剧，资源越来越匮乏，环境污染也越来越严重，这其中很大一部分是有机化学合成所导致的，致使人类的生存面临着巨大的威胁。面对传统化学合成所带来的这些问题，人们提出了绿色化学的概念。经过科学家们不懈的努力，现在已获得了很多绿色化学的方法，比如以水为介质、以超临界流体为溶剂等，但最彻底的方法是无溶剂有机合成。由于没有溶剂的参与，避免了因使用溶剂而造成的能耗高、污染环境、毒害性和爆燃性等缺陷，降低了合成成本，具有高产率、工艺操作简单、节约溶媒、减少能源消耗、不污染环境等优点。无溶剂合成，是未来精细化工生产中重要的绿色生产方式，发展前景十分广阔，是一种理想的合成方法。

5-芳叉巴比妥酸是合成安眠镇静类药物和杂环化合物的重要中间体，还可用作药物抗氧化剂和非线性光学材料。通常在溶液中由巴比妥酸与芳香醛缩合而得。本实验在无溶剂条件下，将巴比妥酸、芳香醛与无水 $ZnCl_2$ 于研钵中室温研磨5 min后放置，即可得到缩合产物5-芳叉巴比妥酸，收率90%-97%。具有反应条件温和、操作简便、收率高的特点。



三、仪器和试剂

1. 仪器

研钵、干燥器、重结晶装置、抽滤装置、傅立叶红外光谱仪、质谱仪、核磁共振波谱仪、元素分析仪。

2. 试剂

4-对甲氧基苯甲醛、3-氯苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、4-硝基苯甲醛、巴比妥酸、无水氯化锌、95%乙醇、乙酸乙酯、石油醚（30-60 ℃）。所有试剂均为分析纯。

四、实验步骤

1. 5-芳叉巴比妥酸的绿色合成。

称取巴比妥酸(2.1 mmol)、芳香醛(2.0 mmol)于研钵中，研磨均匀之后，加入无水氯化锌 280 mg，室温研磨5 min后，于干燥器中放置，薄层层析（TLC）跟踪反应，并记录反应时间。待反应结束后，用沸水洗去未反应的巴比妥酸和氯化锌，95% 乙醇除去未反应的芳香醛。用乙酸乙酯 / 正己烷重结晶。

2. 用红外光谱、核磁共振氢谱、熔点、质谱、元素分析确定产物结构。

3. 将反应结果列表并讨论芳环上取代基对反应的影响。

编号	产物	反应时间(小时)	产物外观	收率 (%)
1	3a			
2	3b			
3	3c			
4	3d			

五、思考题

- 1.根据反应结果试讨论芳环上取代基对反应的影响，并试解释原因。
2. 此反应须加入无水氯化锌才能有效进行，试解释其在反应中起的作用。

六、参考文献

- [1] 李晓陆，王永梅，孟继本. *有机化学*. 1998, 18, 20.
- [2] 黄培强，高景星. *化学进展*. 1998, 10, 265.
- [3] 王兰明, *化学通报*. 1992, 55(6), 14.
- [4] 余训民, *精细化工*. 2000, 17, 424.
- [5] Toda F. *Synlett*. 1993, 5, 303.

- [6] Meng, J. B., Wang, W.G., etc. *Photochem Photobiol. A: Chem* .**1993**, 74, 43.
- [7] 李晓陆, 杜大明, 王永梅, 孟继本. *中国科技B辑*. **1997**, 27, 104.
- [8] Desiraju, G.R.(Ed.)“Organic Solid State Chemistry”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987, p179.
- [9] 耿丽君, 李记太, 王书香. *有机化学*. **2005**, 25(5), 608.
- [10] 张应鹏, 徐志刚, 罗少辉. *江西化工*. **2008**, 2, 13.
- [11] Reijo, B. ; Erkld, H. WO 9117151, 1991[Chem. Abstr. 1992, 116, 59398c].
- [12] Ikeda, H .; Ka wabe, Y.; Salkai, T.; Kawasaki, K. *Chem. Lett*. **1989**, 1803.
- [13](a)Speer, J. H.; Dabovich, T. C. *Org. Syn. Coll.* **1955**, 3, 39.
- (b)Prousek, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, 58(12), 3014.
- [14] 李敬慈, 李贵深, 王春, 冯硕. *河北大学学报(自然科学版)*.**2001**, 21(3), 269.
- [15] 耿丽君, 王书香, 李记太, 刘春红. *有机化学*. **2002**, 22(12), 1047.

实验二 含铜金属配合物的合成与电喷雾质谱表征

一、实验目的

1. 了解金属配合物的研究进展和应用。
2. 学习含铜金属配合物的合成方法。
3. 学会用电喷雾质谱技术对金属配合物进行表征。

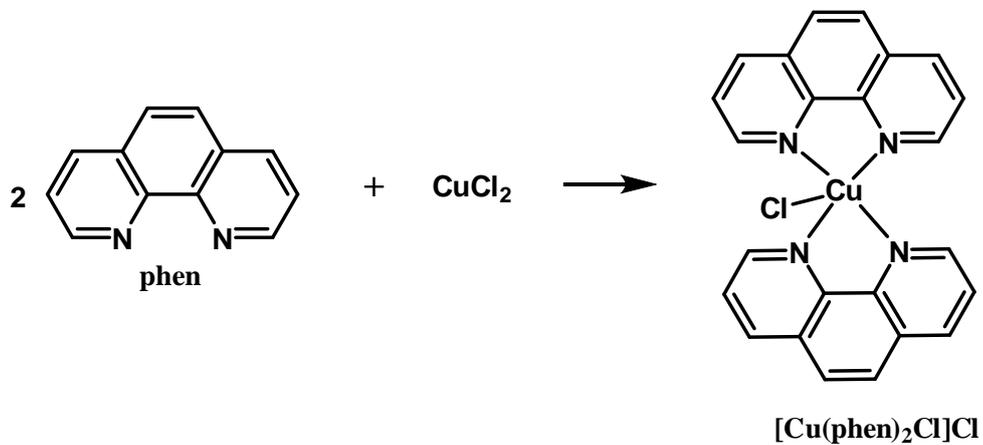
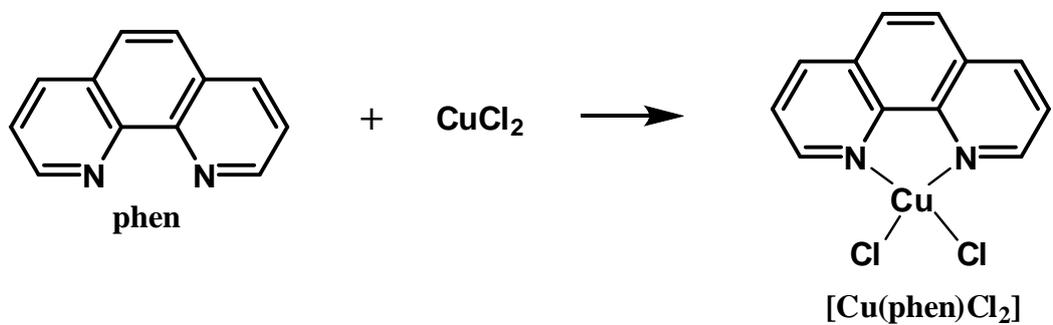
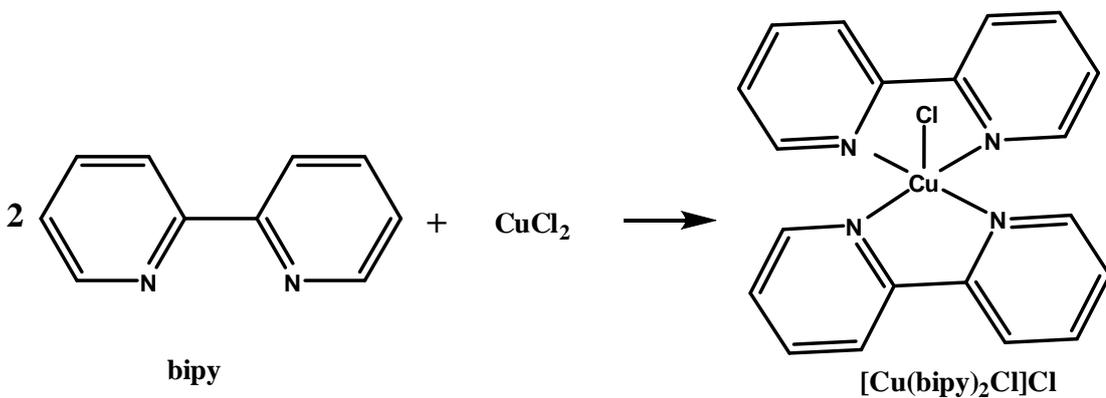
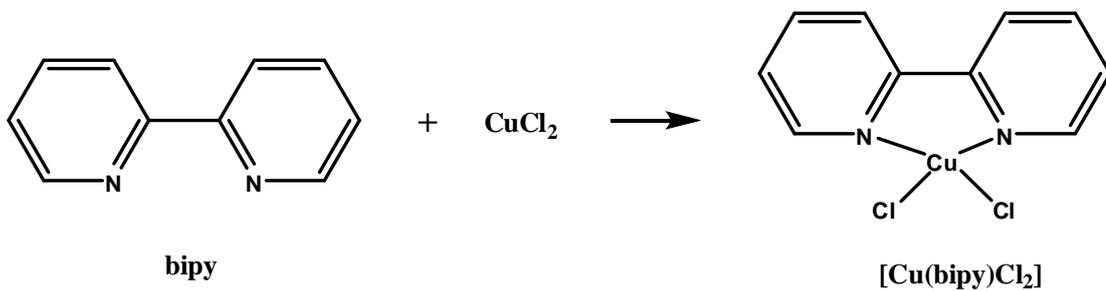
二、实验原理

配位化学是无机化学学科的重要组成部分，它所研究的主要对象为配位化合物（Complex，简称配合物）。配合物是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子（统称为中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。1893年，诺贝尔奖获得者 A. Werner 教授发表了第一篇关于配位学说的论文，提出了配位理论，标志着配位化学的创立。此后，配位化学始终处于无机化学的发展前沿，并且在深度和广度上都发生了很大的变化。

配位化合物已广泛应用于日常生活、工业生产及生命科学中。制镜工艺是以银氨配合物溶液为原料，利用银镜反应，在玻璃后面镀上一层光亮的银图层。配位催化中催化反应的机理常会涉及到配位化合物中间体。另外在生物学中，很多生物分子都是配合物，位于生物体微量金属元素前三位的铁、锌和铜存在于多种金属蛋白、金属酶的活性位点中，如铜在体内的主要作用是参与氧化还原反应，约有 10 多种酶含有铜，这些酶的功能范围从铁的利用到皮肤色素的形成。合成含铜等金属酶的模型化合物，模拟酶的活性，将为阐明酶的结构与功能之间的关系，揭示催化机理提供基础和依据。

鉴于含铜等功能金属配合物的重要性，本实验选用 2,2'-联吡啶及 1,10-菲啰啉作为配体，分别与氯化铜合成四个含铜单核金属配合物，并利用电喷雾质谱技术对其进行表征。

相关反应式如下：



三、主要仪器和试剂

1. 主要仪器:

电子天平、磁力搅拌器、离心机、过滤装置、圆底烧瓶等反应装置、容量瓶、美国 Aglient LC-MS(TOF)液质联用仪。

2. 主要试剂

2,2'联吡啶 (bipy, 分析纯); 1,10-菲罗啉 (phen, 分析纯); $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); 乙醇 (分析纯); 乙醚 (分析纯);

四、实验步骤

1. $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ 的制备

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0426g, 0.25mmol) 溶解在 10 mL 乙醇溶剂中, 在搅拌条件下向该金属溶液中加入 2,2'联吡啶(bipy) (0.0390g, 0.25mmol) 的乙醇溶液 25 mL, 该混合液在室温下搅拌半个小时。过滤收集亮绿色的固体产物, 用乙醇、乙醚洗涤干燥。元素分析: 计算值, $\text{CuC}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 41.27; H, 2.75; N, 9.63; 实验值: C, 41.10; H, 2.59; N, 9.52。红外光谱: $\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$ (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}}$ 1602, 1551。

2. $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0426g, 0.25mmol) 溶解在 30 mL 乙醇溶剂中, 在搅拌条件下向该金属盐溶液中加入 2,2'联吡啶(bipy) (0.0781g, 0.5mmol) 的固体样品, 该反应液在室温下搅拌半个小时, 离心除去不溶固体, 滤液放置在乙醚氛围中静置。一星期后过滤收集亮蓝色的固体产物, 用乙醚洗涤干燥。元素分析: 计算值, $\text{CuC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$: C, 44.69 H, 4.84; N, 10.43; 实验值: C, 44.75; H, 4.70; N, 10.35。红外光谱: $\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$ (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}}$ 1604, 1597。

3. $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ 的制备

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0426g, 0.25mmol) 溶解在 10 mL 乙醇溶剂中, 在搅拌条件下向该金属盐溶液中加入 1,10-菲罗啉(phen) (0.0450g, 0.25mmol) 的乙醇溶液 25 mL, 该混合液在室温下搅拌半个小时。过滤收集亮绿色的固体产物, 用乙醇、乙醚洗涤干燥。元素分析: 计算值, $\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 45.78; H, 2.54; N, 8.9; 实验值: C, 45.59; H, 2.53; N, 8.78。红外光谱: $\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$ (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}}$ 1607, 1586。

4. [Cu(phen)₂Cl]Cl·5H₂O 的制备

CuCl₂·2H₂O (0.0426g, 0.25mmol) 溶解在 30 mL 乙醇溶剂中, 在搅拌条件下向该金属盐溶液中加入 1,10-菲罗啉(phen) (0.0901g, 0.5mmol) 的固体样品, 该反应液在室温下搅拌半个小时, 离心除去不溶固体, 滤液放置在乙醚氛围中静置。一星期后过滤收集绿色的固体产物, 用乙醚洗涤干燥。元素分析: 计算值, CuC₂₄H₂₆N₄O₅Cl₂: C, 49.26 H, 4.44; N, 9.58; 实验值: C, 49.25; H, 4.40; N, 9.43。红外光谱: $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ (KBr): $\nu_{\text{C=N, C=C}}$ 1606, 1587。

5. 单核铜配合物的电喷雾质谱表征

取单核铜配合物样品 2mg 溶于 2mL 的高纯水中, 离心, 配置成浓度为 1000ppm 的样品浓溶液, 接着移取该溶液 10 μ L 到质谱测试瓶中, 再加入 0.5mL 高纯水, 在正离子模式下利用电喷雾质谱测试样品的分子离子峰。

五、思考题

- 1.为什么不同配体所形成的配合物的电荷不同?
- 2.查阅资料并结合实验, 简单介绍含铜配合物中铜中心的配位数通常有几种?

六、参考文献

- [1] 郭子建、孙为银 《生物无机化学》科学出版社, 2006年2月。
- [2] P. Majumdar, A. K. Ghosh, L. R. Falvello, S.M. Peng, S. Goswami, *Inorg. Chem.*, 1998, 37,1651-1654.
- [3] B. Louis , C. Detoni , N. M. F. Carvalho , C.D. Duarte , O.A.C. Antunes, *Applied Catalysis A, General* 2009, 360, 218-225.

实验三 相图计算和相图测定

一、实验目的

1. 用 FactSage 软件分析二元固液体系相图和热力学数据,以获得一系列描述各相热力学性质和温度、组成关系的方程,计算二元固液体系的相图。
2. 用差热分析法测定二元固液体系相图。
3. 了解差热分析的原理和差热分析仪的构造,学会操作技术。

二、实验原理

目前相图计算主要利用两种方法:热力学方法和化学键参数方法。热力学方法计算相图是随着热力学、统计力学与计算技术的发展而逐渐形成的一门介于热化学、相平衡原理和计算技术之间的边缘学科分支——CALPHAD (Computer Coupling of Thermochemistry and Phase Diagram)。热力学的研究和 CALPHAD 技术的发展已经可以同时分析体系的相图和热力学数据,以获得一系列描述各相热力学性质和温度、组成关系的方程,并可确保相图和其他热力学数据的热力学自相一致性。

加拿大蒙特利尔综合工业大学Pelton A.D和Bale W.C教授领导的研究组及德国GTT公司的Hack K 和Eriksson G博士研制的相图软件FactSage,是集化合物和多种溶液(尤其是炉渣、熔铈和熔盐)体系的热化学数据库与先进的多元多相平衡计算程序ChemSage为代表的多种功能计算程序为一体的综合性集成热力学计算软件。具有数据库内容丰富、计算功能强大以及Windows平台下的操作简易等优势。FactSage主要由三种模块构成,即数据库模块、计算模块及处理模块。数据库模块包括View Data、Compound及Solution模块;计算模块包括Reaction、Predom、EpH、Equilib、Phase Diagram及OptiSage模块;处理模块包括Results、Mixture及Figure模块等。我们实验所采用的是FactSage 5.5。

差热分析法(DTA)是热分析的一种。它是一门在一定条件下同时加热或冷却样品和参比物,并记录二者之间的温度差的技术。因此,它是一种动态分析。物质在加热或冷却过程中,当达到某一温度时,往往会发生熔化、凝固、晶型转化、化合、分解、脱水、吸附等物理或化学变化。在发生这些变化时伴有焓变,

因而产生热效应。这时在体系的温度—时间曲线上会发生停顿（平台）、转折，但在许多情况下，体系中发生的热效应相当小，不足以引起体系温度有明显的变化，从而曲线顿、折并不显著，甚至根本显示不出来。在这种情况下，常将有物相变化的物质和一个参比（或称基准）物质（它在实验温度变化的整个过程中不发生相变，没有任何热效应产生，如 Al_2O_3 ， MgO 等）在程序控温条件下进行加热或冷却，一旦被测物质发生相变，则在被测物质和参比物之间会产生温度差。差热分析就是测定这种温度差与温度关系的一种技术，它可用于分析物质变化的规律，确定其结构、组成或测定其转化温度、相变温度、热效应等物理化学性质。

实验时，将被测物质和热稳定参比物同置于导热良好的坩埚里，坩埚放在一个可以按所规定的速度程序升温或降温的电炉中，然后分别用热电偶和温差电偶记录坩埚温度以及被测物质与参比物间的温差，随着测定时间的延续可得一张温差随温度变化的变化图，称为差热图或热谱图，图 1 即为一张理想的差热图。当

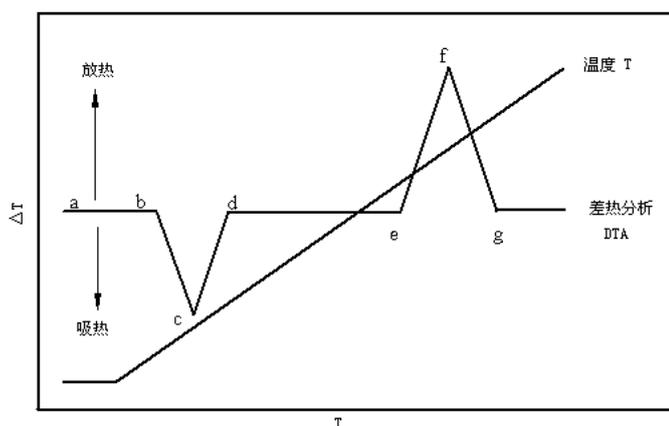


图 1 理想的差热图

被测物质没有发生变化时，被测物质与参比物温度相同，二者温度差 ΔT 为零，在差热图上显示水平线段（如图 1 中的 ab、de、gh 线段，此线称为基线）。当被测物质发生变化时，即有吸热或放热现象产生，此热效应就会使被测物质的温度与参比物的温度不一致，这时差热图的曲线上就会出现峰（efg）或谷（bcd），通常规定放热峰 ΔT 为正，吸热峰 ΔT 为负，直到过程变化结束，经热传导被测物质与参比物间的温度又趋一致，又复现水平线段（见图 1 中的 de、gh）。在实际测量中，由于被测物质与参比物的比热、导热系数、装填的疏密程度不可能完全相同，再加上样品在测定过程中可能发生收缩或膨胀，还有两支热电偶的热电

势也不一定完全等同，因而差热基线就会发生漂移，峰（或谷）的前后基线不一定在一条直线上。差热峰可能较平坦，使 e、f、g（或 b、c、d）三个转折点不明显，这时可以通过作切线的方法来确定转折点及峰的面积（见图 2）。图中的阴影部分就为校正后的峰面积。

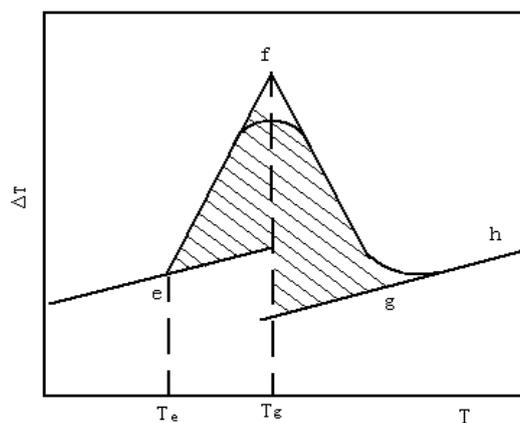


图 2 基线漂移的校正

理论计算与实验测定相结合是以较少的实验工作量构筑高精度相图，并获得一套与相图热力学自相一致的热力学数据的最佳方法。

三、仪器与试剂

WCT-1D 型微机差热天平， α - Al_2O_3 (A.R)，氧化铝坩埚，电子天平，所测相图体系的试剂（如熔盐、金属或氧化物等）、计算机、FactSage 5.2 软件等。

四、实验步骤

(一) 相图计算

1. 打开计算机，进入 5.4 软件。在软件首页，选择 **Calculate** 模式下的 **Phase Diagram**。
2. 打开计算机窗口上的 **PhasSage** 快捷方式，打开 **PhasSage** PPT 文件，对照软件，学习软件的操作。
3. 根据指导教师的要求，利用软件计算选定的二元熔盐及三元氧化物体系的相图，并记录计算所得数据。

(二) 相图测定

1. 根据计算的二元熔盐体系，将两个纯组分熔盐试剂在烘箱中烘干、研磨备用。

2. 按照不同的组成比，在电子天平上分别称取所需试剂的量（控制总量在 5 克），记录所称取的各样品的实际质量并计算其实际组成。将称取的试剂放入玛瑙碾钵中碾磨混匀。

3. 称量空坩锅，记录质量。用仪器配置的药品勺将配制好的待测样品加入称量好的坩锅中，加入量不超过坩锅的三分之一，轻轻抖实使之分布均匀，称量并记录数据。

4. 差热天平操作：抬起炉体，将装有参比样品及被测样品的氧化铝坩坩分别置于相应的热偶板上；放下炉体，开启冷却水。（注意：操作时轻上、轻下）。

5. 启动微机，从系统主菜单进入热分析数据站。参照 WCT-D 热分析系统使用说明书，进行仪器系统操作。

6. 微机系统操作：屏上箭头指向“新采集”，按压鼠标左键一次。进入“参数设定”封面。

输入“基本实验参数”：操作键盘及鼠标，对试验名称、试验序号、操作者姓名、式样重量等参数正确输入。

输入“升温参数”：设置起始温度（输入数据应小于当前炉温约 10°C ）及采样间隔，升温速率一般设为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，选择适当的终值温度（一般应高于所选择体系中熔点最高值）。输入完毕，按“确定”钮。将采集的数据保存在 E 盘“相图差热分析实验”文件夹里，保存文件。

7. 采集结束，屏上箭头指向“停止”钮，并确认。

8. 利用热分析数据分析菜单操作，对所采集的数据进行 DTA、TG 数据标示，并记录下各个峰的 DTA、TG 实验数据（即质量损失率、 T_e 、 T_m 等数据），确定是否有失重，如有确定各失重峰的温度。并打印热谱图。

9. 实验结束，按仪器说明进行操作，将仪器复原。

五、数据处理

根据所测体系的差热曲线，确定该体系各组成样品的相变温度，结合相平衡原理和相图知识绘制该体系的相图，并与计算相图比较。

六、思考题

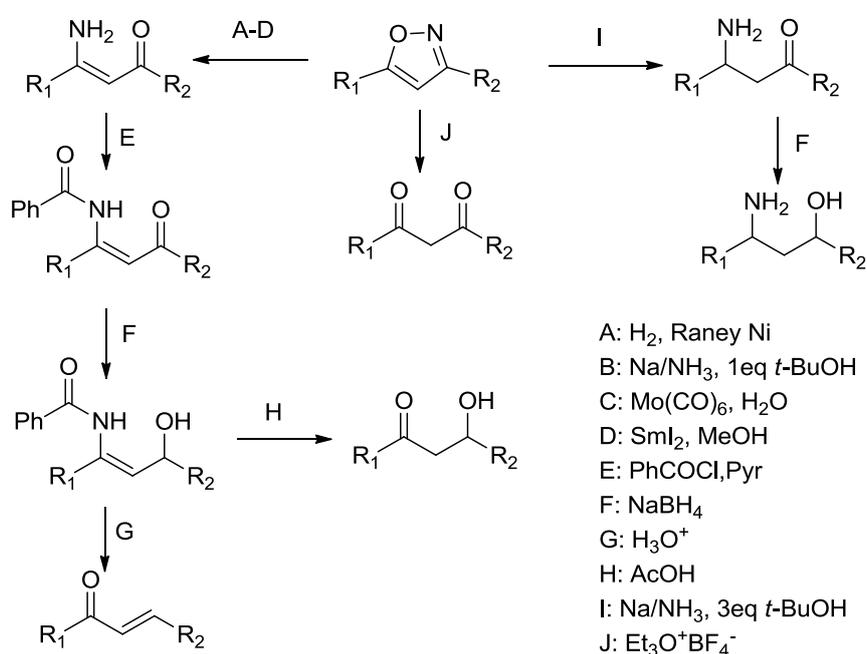
- 1.DTA 实验时选择参考物有什么要求？为什么？
- 2.普通热电偶与温差热电偶有何不同？
- 3.影响差热分析结果的主要因素有哪些？

实验四 3- (4-氰基苯基)异噁唑甲酸乙酯的合成

一、实验目的

1. 了解异噁唑化合物的应用和制备方法。
2. 掌握电磁搅拌、加热、旋转蒸发仪、薄层层析、重结晶等操作方法

二、异噁唑化合物的研究背景及实验原理



Scheme 1

1.异噁唑化合物的应用和研究背景：异噁唑类化合物是含有 N，O 的五元杂环化合物，它们是一类具有三个可变点的环分子骨架。由于异噁唑类衍生物结构中含有 N，O 杂原子的杂环的存在，为生物碱和相关天然化合物的全合成提供了特别有效而便捷的途径。此类化合物常常作为关键中间体用于合成生物碱和一些复杂天然产物。许多异噁唑类化合物还被开发成除草剂、杀菌剂、杀虫剂等多种农用化学品，对稗草表现出极好的除草活性，从出芽前到长成四叶阶段施药都非常有效，并且对转基因水稻有很好的兼容性；另外，异噁唑还可与金属离子组成共扼体系，利用氧化还原开关效应，选择性传感识别阳离子客体，这类氧化还原开关材料在电致变色、光电记忆和光通讯领域具有较大的应用价值。异噁唑类化

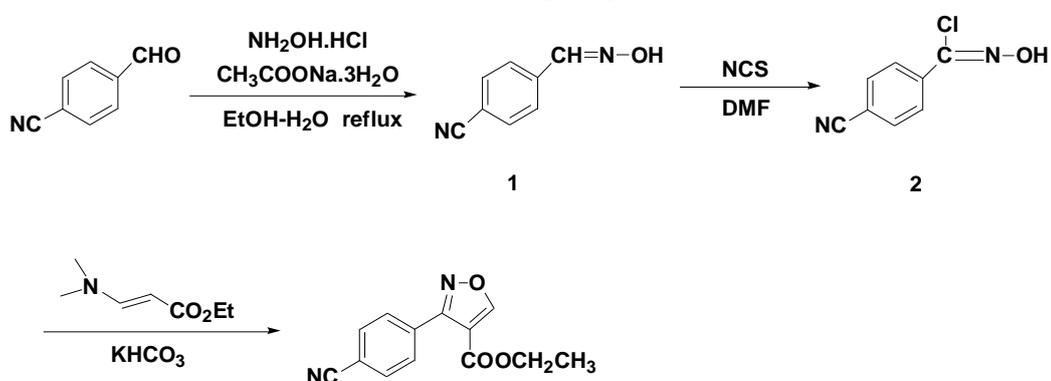
合物在有机合成中还是一种有多种功用的构建砌块，可以转化为多种重要的合成基团如 β -羟基酮， γ -氨基醇， α,β -不饱和羧， β -羟基腈等，如 **Scheme 1**。

2. 异噁唑化合物的合成方法：

异噁唑环的合成方法很多，从反应类型上，异噁唑衍生物的合成方法可以归纳为：

- 腈氧化合物与不饱和键的偶极环加成反应；
- 羟胺与 1,3-二羰基和 β -酮酸酯类化合物的环加成反应；
- 分子内羟肟与不饱和键的反应；
- 其它的一些特殊合成方法。

3. 本实验采用 1,3-偶极体与烯烃进行[2+3]反应的合成路线：



三、仪器与试剂

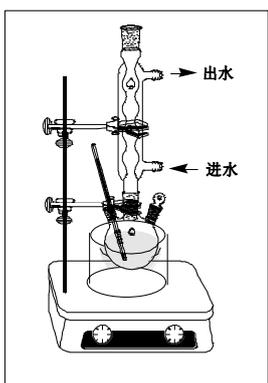
1. 实验仪器

带电磁搅拌的加热套，三口烧瓶，冷凝管，旋转蒸发仪，循环水泵，布氏漏斗 抽滤瓶 烧瓶 烧杯 温度计 表面皿，不锈钢勺，三角漏斗，铁夹等。

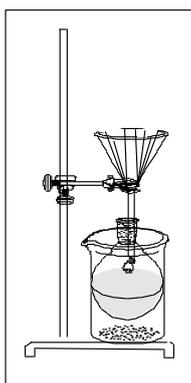
2. 试剂

对甲酰基苯甲腈 盐酸羟胺盐 乙酸钠 N-氯代丁二酰亚胺 (NCS)，3-二甲氨基丙烯酸乙酯，碳酸氢钾，95%乙醇,N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，乙酸乙酯，活性炭，石油醚 (60-90 $^{\circ}\text{C}$) 等

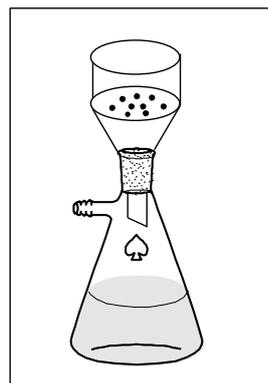
3. 实验装置图：



亲核加成-消除反应步骤装置图



热过滤装置图



抽滤装置图

4. 实验试剂的结构式

化合物名称	分子简式	分子结构式	分子量	备注
对甲酰基苯甲腈	C_8H_5NO		131.04	
三水合乙酸钠	$C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	108.06	
N-氯代丁二酰亚胺	$C_4H_4ClNO_2$		133.53	
对氰基苯甲醛肟	$C_8H_6N_2O$		146.15	
氯代对氰基苯甲醛肟	$C_8H_5ClN_2O$		180.58	
3-二甲氨基丙烯酸乙酯	$C_7H_{13}NO_2$		143.18	
碳酸氢钾	$KHCO_3$	$KHCO_3$	100.25	
3-(4-氰基苯基)异噁唑甲酸乙酯	$C_{13}H_{10}N_2O_3$		242.23	

四、实验操作步骤:

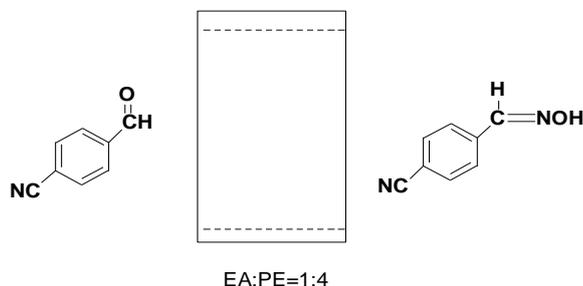
(一) 亲核加成-消除反应

1. 在装有回流冷凝管的 100mL 三口瓶中倒入 16mL 95% 乙醇, 搅拌条件下加入对甲酰基苯甲腈 (5.00g, 0.0382 mol), 将盐酸羟胺(3.9g, 0.0573mol)、乙酸钠 (7.80g, 0.0573mol) 溶于 10mL 水后与之前溶液混合, 加热到 80℃ 反应 40 分钟。

2. 将反应液冷至室温后, 转移到 150mL 圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪旋去乙

醇，反应液中有白色固体析出，冷却后，抽滤，水洗后得对氰基苯甲醛肟固体。

3.将少量的固体放在样品管中，加乙酸乙酯溶解，与原料对甲酰基苯甲腈的乙酸乙酯溶液进行薄层层析，展开剂为石油醚：乙酸乙酯=4:1.，在紫外灯下观察层析板上原料反应的情况。



4.记录此步骤产物的量

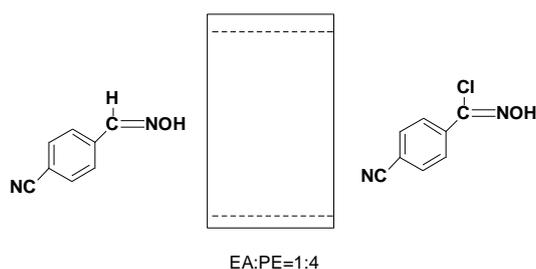
注：反应得到的固体样品含水，按样品 70%的量作为标准进行下个步骤的反应。

(二)、氯代反应：

1.将上个步骤得到的固体样品投入到 100mL 三口瓶中，加入 30mLDMF 溶剂搅拌使其溶解，装上回流管及温度探头。

2.按折算后的对氰基苯甲醛肟：NCS=1：1(摩尔比)的关系称取 NCS，在室温条件下，10 分钟内分批加入到反应瓶中，加完后，控制温度在 80℃条件下继续搅拌反应 30 分钟。停止反应，在上述反应液中，补加 15mLDMF，冷却至室温。

3.取少量溶液放在样品管中，加乙酸乙酯溶解，与原料对氰基苯甲醛肟的乙酸乙酯溶液进行薄层层析，展开剂为石油醚：乙酸乙酯=4:1.，在紫外灯下观察层析板上原料反应的情况。



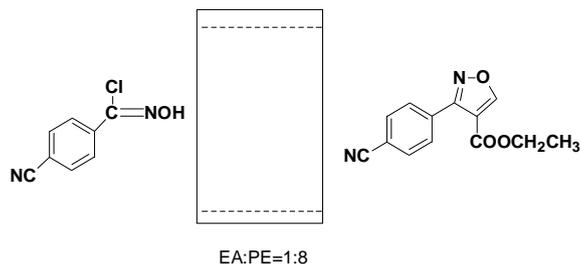
(三)、环加成反应：

1.用针筒抽去 6mL 3-二甲氨基丙烯酸乙酯加入到在上述步骤的 DMF 溶液中，搅拌条件下在 20min 内向反应瓶中加入 2.0 克的碳酸氢钾固体，加毕，继续搅拌反应 20min。

2.将上述反应液，倒入盛有 200mL 水的 600mL 烧杯中，并不断搅拌。在大量固体析出后，抽滤，水洗，得到固体初产物。

3.将少量的固体放在样品管中，加乙酸乙酯溶解，与氯代反应的乙酸乙酯溶

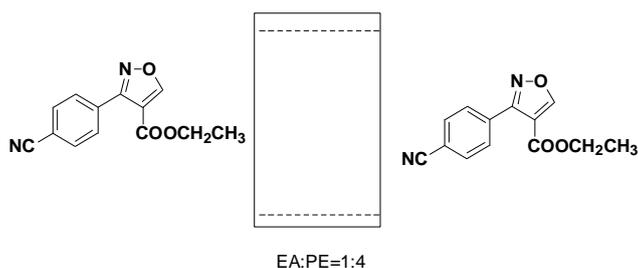
液进行薄层层析对比，展开剂为石油醚：乙酸乙酯=8:1，在紫外灯下观察层析板上原料反应的情况。



(四)、重结晶

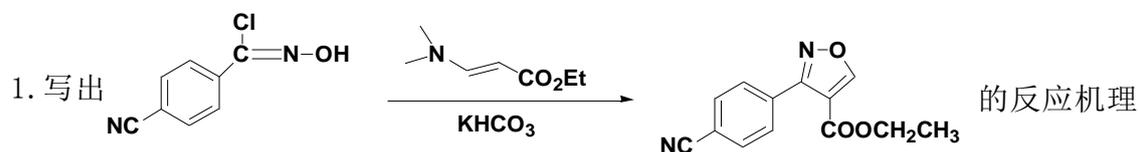
1.将固体初产物称重后投入到 150mL 的圆底烧瓶中，以固体样品（质量）：乙酸乙酯（体积）=1:3-4 的比例加入乙酸乙酯，进行初产物的重结晶。重结晶后的产物用少量石油醚洗涤，抽干。

2.将少量重结晶后的固体放在样品管中，加乙酸乙酯溶解，与初产物进行薄层层析对比，展开剂为石油醚：乙酸乙酯=8:1，在紫外灯下观察层析板上纯化的效果。



3.产品经自然晾干后称重，计算总的反应的产率。

五、思考题



2、在重结晶溶液进行热过滤时，为什么要尽可能减少溶剂的挥发？如何减少？

3.简述旋转蒸发仪的操作步骤和使用注意事项

实验五 线性电位扫描法测定

镍在硫酸溶液中的钝化行为

一、实验目的

1. 掌握用线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的阳极极化曲线及其钝化电位。
2. 了解金属钝化行为的原理和测量方法。
3. 测定 Cl^- 的浓度对镍钝化的影响。

二、实验原理

1. 金属的钝化一般可分为两种。若把铁浸入浓硝酸 ($d > 1.25$) 中，一开始铁溶解在酸中并置换出 H_2 ，这时铁处于活化状态，经过一段时间后，铁几乎停止了溶解，此时铁也不能从硝酸银溶液中置换出金属银，这种现象被称之为化学钝化。还有一种钝化被称之为电化学钝化，即用阳极极化的方法使金属发生钝化。金属处在钝化状态时，其溶解速度极小，一般为 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

金属之所以会由活化状态转变为钝化状态，至今还存在二种不同的观点。有人认为金属的钝化是由于在金属表面上形成了一层氧化层（物）因而阻止了金属的进一步溶解。也有人认为是由于金属表面上吸附了氧而使金属溶解速度大大降低。前者称为氧化物理论，后者称为表面吸附理论。

2. 影响金属钝化过程的几个因素

(1) 溶液的组成

溶液中存在的 H^+ 、卤素离子以及某些具有氧化性的阴离子，对金属钝化现象起显著的影响。在中性溶液中，金属一般是比较容易钝化的，而在酸性溶液或某些碱性溶液中要困难得多。这是与阳极反应产物得溶解度有关的。卤素离子，特别是氯离子的存在，则明显地阻止金属的钝化过程。已经钝化了的金属也容易被它破坏（活化），这是由于 Cl^- 的存在破坏了金属表面钝化膜的完整性。溶液中如果存在某些具有氧化性的阴离子（如 CrO_4^{2-} ），则可以促进金属的钝化。溶液中的溶解氧则可以减少金属上钝化膜遭受破坏的危险性。

(2) 金属的化学组成和结构

各种纯金属的钝化能力很不相同，以 Fe、Ni、Cr 三种金属为例，易钝化的顺序为 Cr > Ni > Fe。因此，在合金中添加一些易钝化的金属，则可大大提高合金的钝化能力和钝态的稳定性。

(3) 外界因素

当温度升高或随着搅拌的加剧，都可以推迟或防止钝化过程的发生。这显然是与离子的扩散有关。在进行测量前，对研究电极活化处理的方式及其程度也将影响金属的钝化过程。

3. 研究金属钝化的方法

研究金属钝化的方法常有两种：恒电流法和恒电位法。由于恒电位法能测到完整的阳极极化曲线，因此在金属钝化现象的研究中恒电位法比恒电流法更能反映电极的实际过程。用恒电位法测量金属钝化可有下列两种手段。

(1) 静态法——将研究电极的电极电位恒定在某一数值，同时测量相应极化情况下达到稳定后的电流。如此逐点测量一系列恒定电位时所对应的稳定电流值，将测得的一组数据绘制成图。从图中即可得到钝化电位。

(2) 动态法——将研究电极的电位随时间线性地连续变化。同时记录下随电位改变而变化的瞬时电流值，就可得到完整的极化曲线图。所采用的扫描速度（单位时间电位变化的速度）需要根据研究体系的性质而定。一般来说，电极表面建立稳态的速度越慢，而扫描的速度越慢，这样才能使所测得的极化曲线与采用静态法的接近。

上述两种方法，虽然静态法的测量结果较接近稳态值，但测量时间太长，所以在实际工作中，常采用动态法来测量。本实验亦采用动态法。

用恒电位法测量金属的阳极极化曲线时，对于大多数金属均可得到如图 1 所示的图形。图中的曲线可分为四个区域。

(1) AB 段为活性溶解区。此时金属进行正常的阳极溶解。阳极电流随电位的改变服从 Tafel 公式。

(2) BC 段为过渡钝化区。电位达到 B 点时，电流为最大值，此时电流成为钝化电流 I_{pp} 。此时所对应的电位称为临界电位或钝化电位 Ψ_{pp} 。 Ψ_{pp} 电位过 B 点后，金属开始钝化，其溶解速度不断降低并过渡到钝化状态（C 点之后）。

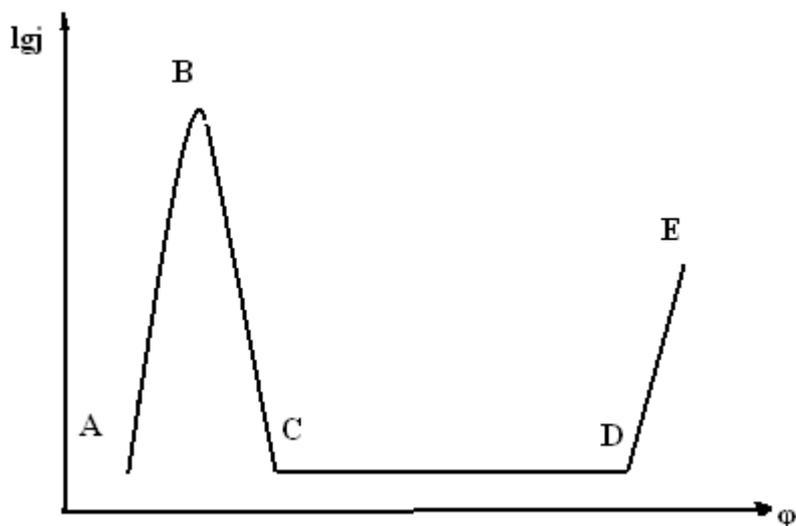


图1 恒电位法测量金属的阳极极化曲线

(3) CD为钝化区。在该区域中金属的溶解速度基本上不随电位而改变。此时的电流密度称为维钝电流密度 I_p 。C点的电位维持金属钝态所必须电位，称为维钝电位 Ψ_p 。

(4) DE段为过钝化区，D点之后阳极电流又重新随电位的正移而增大。D点的电位称为过钝化电位 Ψ_{pt} 。此时可能是高价金属离子的产生，也可能是水的电解而析出 O_2 ，还可能两者同时出现。

三、仪器和试剂

CHI660c 电化学工作站，电解池，100ml 烧杯（内装饱和 KCl 溶液），盐桥，金相砂纸 2 号，金相砂纸 6 号，参比电极（饱和甘汞电极），研究电极 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的 Ni 片)，辅助电极 (Pt 片)，丙酮 (A.R)

溶液：

- (1) 0.05 M H_2SO_4 (A.R)溶液
- (2) 0.05 M H_2SO_4 (A.R)+ 10^{-3} M KCl (A.R)溶液
- (3) 0.05 M H_2SO_4 (A.R)+ 10^{-2} M KCl (A.R)溶液

四、实验步骤

1、洗净电解池，电解池内注入适量上述（1）被测溶液，采用三电极体系，

Ni 电极作为研究电极，饱和甘汞电极作为参比电极，Pt 片电极作为辅助电极。再将“CHI660c 电化学工作站”上的四根“电极连线”与待测电解池正确连接（注意：防止电解池倾倒，电解液漏出）。

2、准备 Ni 研究电极：

(1) 裁剪 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的金属镍片以及适当长度和宽度的镍条，将二者点焊为一体；

(2) 截取一定长度的玻璃管，套住镍条，随后用 504AB 胶封住镍片一端以及玻璃管下端电解液入口；

(3) 先用 2 号，后用 6 号金相砂纸打磨 Ni 研究电极，直至电极表面呈镜面，用蒸馏水冲洗干净；

(4) 用脱脂棉沾丙酮除油，用蒸馏水冲洗；

(5) 用稀 HCl 除去氧化膜。自来水冲洗后再用蒸馏水冲洗后立即将电极插入被测溶液中。

3. 饱和 KCl 盐桥的制作

分别称取 3g 琼脂和量取 97ml 蒸馏水，一同置于烧杯中，再把烧杯放在电热套上加热至琼脂完全溶解，随后加入 30 克 KCl 充分搅拌至完全溶解。趁热用滴管或注射器将此溶液注入已事先准备好的 U 型玻璃管中（注意在注入过程中，U 型管中不可产生气泡）。注好溶液的 U 型玻璃管竖直静置，待琼脂凝结后便可使用。平日里不用的饱和 KCl 盐桥应该浸泡在饱和 KCl 溶液中。

4. 测量

(1) 打开计算机，打开“CHI660c 电化学工作站”后面板上的电源“开关”，仪器预热 10 分钟。

(2) 在 Windows 桌面上启动测试软件“CHI660c”，选择线性扫描伏安法（Linear Sweep Voltammetry）测试方法。

(3) 先测定 Ni 研究电极相对于参比电极的开路电位（Open Circuit Potential） $\varphi_{i=0}$ （待开路电位达到足够稳定后），再设置测试参数。

(4) 设置电位扫描的起始电位（Initial Potential）为开路电位 $\varphi_{i=0}$ ，终止电位（Final Potential）为极化值 1.3 V（相对于(1)号和(2)号电解液）或 0.7V（相对于(3)号电解液）；设置的电位值为相对于参比电极（Reference）的电位。在 Scan

Rate 框中设置扫描速率 10mv / s。注意选中自动灵敏度 (Auto sens) 复选框。

(5) 在启动测试前，在控制工具栏中选择“电极预处理 (Preconditioning)”项，选择启用预处理 (Enable Precondition) 复选框后，用恒电流法对研究电极施加-0.5V 的电势进行阴极活化 2 分钟。

(6) 全部设置完成后，点击测试软件中的运行按钮，开始运行。

(7) 运行结束后，测试软件界面右上角的倒计时会消失，把测试数据命名保存后断开电解池的连接线。(特别注意：电解池没有连接或没有正确连接时，不能启动测试软件运行；或运行没有结束时，不能断开电解池的连接线，否则“悬空”运行会烧坏仪器。)

(8) 分别调换成上述 (2)、(3) 溶液，重复上述 2、3 步骤进行测量。

4、测试结束后，应先关闭仪器电源，再关闭计算机，然后关闭插线板电源“开关”。拆断线路，取出研究电极，清洗干净备用。

五、数据处理

- 1、标出 Ni 电极阳极极化曲线 $\Psi_{\text{钝}}$ 和 $I_{\text{钝}}$ 等参数
- 2、比较三条曲线，并讨论所得实验结果及曲线的意义

六、思考题

- 1、在测量前，为什么 Ni 电极在进行打磨、除油处理后，还要进行阴极活化处理？
- 2、分析氯离子浓度对阳极钝化曲线的影响。

七、注意事项

- 1、连接线路时要注意研究电极、辅助电极和参比电极三根线的颜色
- 2、测定前必须检查线路的导通情况
- 3、电极使用前必须进行处理，要进行阴极活化处理使其处于还原态
- 4、合理调整扫描速度，注意扫描速度对曲线的影响