

# 第十届全国大学生化学实验邀请赛

## 有机化学实验试题

成绩：\_\_\_\_\_

阅卷人签名：\_\_\_\_\_

### 注意事项

1. 实验总分 100 分，竞赛时间为 6.5 + 0.5 小时，包括午餐及完成实验报告。超过 6.5 小时，每 5 分钟扣 1 分，最长不得超过 30 分钟。请选手仔细阅读实验内容，合理安排时间。
2. 仪器设备清单置于实验台上，请选手开始实验前仔细检查所提供的仪器及设备，如有问题请及时向监考老师报告。
3. 实验时务必注意安全，规范操作。请穿着实验服、佩戴防护眼镜，必要时可使用乳胶手套。
4. 若操作失误，在开考一小时内，可向监考老师索取原料重做，但要扣 5 分。损坏仪器，按件扣 1 分。
5. TLC 板每人使用最多不超过 10 块；快速柱层析操作方法见附录 2。
6. 实验报告书写要规范整洁，实验记录请记在实验报告指定的位置上。记在其它地方未经监考老师签字确认或原始数据记录错误，修改前未经监考老师签字确认，均按无效处理。伪造数据者取消竞赛资格。
7. 实验完成后，将装有产品的茄型瓶（瓶上贴好标签，并写上产品名称、空瓶重和产品净重、选手编号）和实验报告（包括问题回答）交给监考老师，并请监考老师签字确认。
8. 实验中产生的废弃物投放于指定的容器内。实验结束后，清洗仪器，整理台面并将所用器材归还原处（不计入实验时间）。经监考老师同意方可离开考场。

题  
答  
勿  
请  
内  
线  
订  
装

选手号：\_\_\_\_\_

## 4, 4', 5-三甲氧基-[1,1'-联苯]-2-甲醛的制备

### 一、实验内容

1. 4, 4', 5-三甲氧基-[1,1'-联苯]-2-甲醛的制备：以 4-甲氧基苯硼酸和 2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛为原料制备 4, 4', 5-三甲氧基-[1,1'-联苯]-2-甲醛。

2. 产品表征：用  $^1\text{H NMR}$  波谱技术表征所得产物。

### 二、仪器和试剂

#### 1. 玻璃仪器和器材

No.	名称	规格	数量	备注
1	两颈烧瓶	100 mL/19#	1	玻璃仪器均已洗净干燥，置于塑料框中，可直接使用。
2	三通接头	19#	2	
3	茄型瓶	100 mL/19#	1	
4	茄型瓶	500 mL/19#	1	
5	球形冷凝管	30 cm/19#	1	
6	锥形瓶	50 mL/19#	2	
7	锥形瓶	100 mL/19#	2	
8	锥形瓶	250 mL/24#	1	
9	分液漏斗	125 mL	1	
10	长颈漏斗	6 cm	3	
11	固体漏斗	6 cm/19#	3	
12	量筒	10 mL	1	
13	量筒	50 mL	1	
14	量筒	100 mL	1	
15	烧杯	250 mL	1	
16	培养皿	6 cm	1	
17	试管	150 mm	30	
18	试管	75 mm	5	
19	储液瓶	250 mL/24#	1	
20	层析杯		1	
21	层析柱	20 cm/24#	1	
22	磨口塞	19#	2	
23	磨口塞	24#	1	
24	缓冲球	24#/19#	1	
25	塑料卡	19#	3	
26	塑料卡	24#	1	

续上表

No.	名称	规格	数量	备注
27	四氟搅拌子	中	1	玻璃仪器均已洗净干燥，置于塑料框中，可直接使用。
28	氮气球		1	
29	注射器	1 mL	2	
30	加压球		1	
31	玻棒		2	
32	滴管		2	
33	洗瓶	500 mL	1	
34	翻口塞	19#	1	
35	洗耳球		1	
36	封口膜	3 cm × 10c m	3 条	
37	TLC 板	30 mm × 50 mm	10	
39	层析杯衬滤纸		2	
40	多功能控制器		1	
41	电加热油浴锅		1	
42	温控探头		1	
43	烧瓶垫		1	
44	十字夹		5	
45	二钳夹		2	
46	三钳夹		3	
47	木块		2	
48	铁架台		2	
49	铁圈		1	
50	升降台		1	
51	橡皮水管	110 cm	2	
52	不锈钢镊子		1	
53	直尺		1	
54	铅笔		1	
55	剪刀		1	
56	手套		1	
57	护目镜		1	
58	记号笔		1	
59	称量纸		3	
60	试管架	大	1	
61	试管架	小	1	

## 2. 公共仪器

No.	名称	规格	数量
1	循环水泵		
2	真空泵		
3	电子台秤	0.01/200	2
4	旋转蒸发仪		5
5	紫外灯		6
6	熔点仪		
7	定性滤纸	9cm/中速	
8	脱脂棉花		
10	真空硅胶	7501	
11	载玻片		
12	扁形称量瓶	75×75	
13	点样毛细管	0.3mm	
14	注射器	30ml	
15	吸水纸		1
16	碎冰		

## 3. 主要试剂用量及性质

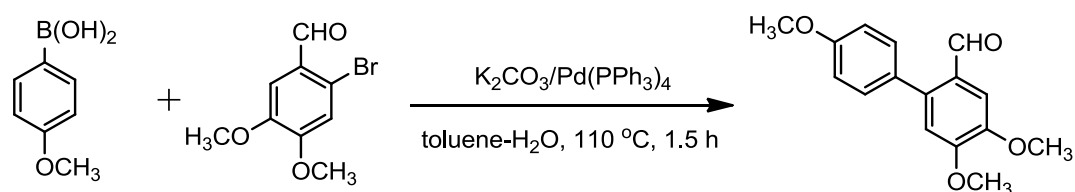
名称	用量	相对分子量	性质
2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛	0.66g	245.07	白色或淡黄色结晶性粉末。熔点 150-151℃ (lit.)
4-甲氧基苯硼酸	0.50g	151.96	白色针状晶体, mp 196℃(ca), 有刺激性。熔点 204-206℃ (lit.)
碳酸钾	0.56g	138.21	白色结晶粉末。密度 2.428g/cm <sup>3</sup> 。熔点 891℃, 沸点时分解。溶于水, 水溶液呈碱性, 不溶于乙醇、丙酮和乙醚。
甲苯	20mL	92.14	无色澄清液体。有苯样气味。有强折光性。能与乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、二硫化碳和冰乙酸混溶, 极微溶于水。相对密度 0.866。凝固点-95℃。沸点 110.6℃。折光率 1.4967。闪点(闭杯) 4.4℃。易燃。
四(三苯基磷)钯 Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.0312g	1155.56	黄褐色粉末。熔点 103-107℃。溶于苯、甲苯, 不溶于醚和醇, 对空气敏感, 避光冷藏保存。
石油醚(60~90℃)			无色透明液体, 有煤油气味。主要为戊烷和己烷的混合物。不溶于水, 溶于无水乙醇、苯、氯仿、油类等多数有机溶剂。易燃易爆。与皮肤接触有刺激性。
乙酸乙酯		88.1	无色透明液体, 相对密度 0.9006 g/mL, 沸点 77.1℃, 能与醇、醚等多数有机溶剂混溶, 微溶于水。

无水硫酸钠		142.04	无色透明晶体。易溶于水。水解过程吸热；暴露于空气中易吸湿成为含水硫酸钠。
二氯甲烷		84.93	无色透明易挥发液体。相对密度 1.3266 (20/4℃)。自燃点 640℃。沸点 39.8℃。不溶于水，溶于酚、醛、酮、冰醋酸、磷酸三乙酯、乙酰乙酸乙酯、环己胺。
柱层析硅胶 300-400 目			
石英砂			
饱和食盐水			

### 三、实验原理

铃木 (Suzuki) 反应, 也称作铃木-宫浦 (Suzuki-Miyaura) 反应, 由铃木章在 1979 年首先报道。它是在钯配合物催化下, 芳基 (或烯基) 硼酸 (或硼酸酯) 与芳基 (或烯基) 卤化物的交叉偶联反应。有机硼试剂具有无毒、易于制备、官能团容忍度高、对水和氧气稳定等优点, 该反应具有较强的底物适应性及官能团容忍度, 常用于合成多烯烃和联二芳基化合物。Suzuki 因在研发“有机合成中的钯催化的交叉偶联”而获得 2010 年度诺贝尔化学奖。

本实验通过 4-甲氧基苯硼酸与 2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛在无氧条件下发生铃木偶联反应, 并用快速柱层析分离纯化产物。反应式如下:



### 四、实验步骤

在放有磁子的 100 mL 两颈烧瓶中依次加入 0.66 g (2.70 mmol) 2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛 (已称好, 由监考教师发), 0.50 g (3.25 mmol) 4-甲氧基苯硼酸, 0.56 g 无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.0312 g  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  以及 4 mL 去离子水。然后在二颈瓶倾斜磨口上用翻口橡胶塞塞紧; 竖直磨口上依次安装球形冷凝管, 接有氮气的磨口三通接头 (使用方法见附录 1); 将三通接头的水平接口与水泵相连。所有磨口接口处用烧瓶夹或塑料卡固定。通过旋转三通阀, 用水泵抽换氮气 3 次, 最后按磨口三通接头上的标识将氮气球与冷凝管相通。再将 20 mL 甲苯用注射器从橡胶翻口塞处注入反应瓶中。将反应瓶放入油浴中。控制油浴温度为 110 °C (多功能搅拌器以及温控探头的使用方法见实验台前方说明书)。

反应在 110 °C 进行 40 分钟时, 用 1 mL 注射器取 50 微升反应液, 并加两滴二氯甲烷稀释, 进行 TLC 分析, 判断反应是否达到终点 (展开剂为  $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙酸乙酯}} = 5/1$ )。若反应未完全, 继续反应 30 分钟, 再次 TLC 分析。在实验报告上按比例画出 TLC 分析结果, 标出各点所代表的化合物, 分别计算  $R_f$  值。在 TLC 板标上选手编号, 交给监考老师。

反应结束后停止加热，冷却后拆除装置。

将烧瓶中的反应液转移至 125 mL 分液漏斗中，分出水相；有机相用饱和食盐水（10 mL × 2）洗涤，无水硫酸钠干燥。

干燥后的溶液滤至 100 mL 茄形烧瓶，用旋转蒸发器蒸除溶剂（水浴温度约 50 °C）。浓缩物采用快速柱层析（见附录 2）进行分离纯化。

称取 20g 300-400 目柱层析硅胶，用 100 mL 石油醚（60~90°C）-乙酸乙酯溶液（V<sub>石油醚</sub>: V<sub>乙酸乙酯</sub> = 5: 1）溶胀后湿法装柱（ $\phi=2.5$  cm）。将浓缩后的粗产品用二氯甲烷溶解，缓慢加入装好的层析柱中（二氯甲烷用量不超过 4 mL）。用石油醚（60~90 °C）-乙酸乙酯溶液（V<sub>石油醚</sub>: V<sub>乙酸乙酯</sub> = 5: 1）淋洗，通过加压球来调整洗脱速度为 3-4 滴/秒。用大试管收集，并依次编号和分组，TLC 分析（展开剂同前）。直至产品完全洗脱出（用毛细管蘸取色谱柱下端滴出液体，点样于用过的薄层板空白处。若红色斑点消失，说明产物已被完全洗出）。

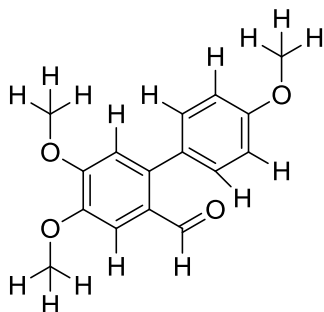
根据 TLC 分析结果，将所有含有产品的溶液合并至 500 mL 茄型瓶中，旋转蒸发蒸除溶剂。用二氯甲烷（用量不超过 20 mL）将产品转移至 100 mL 茄型瓶中，再次旋干。最后用真空泵抽去残余溶剂。

**称重；计算产率；测产物熔点**（显微熔点仪使用方法见仪器旁说明书）。

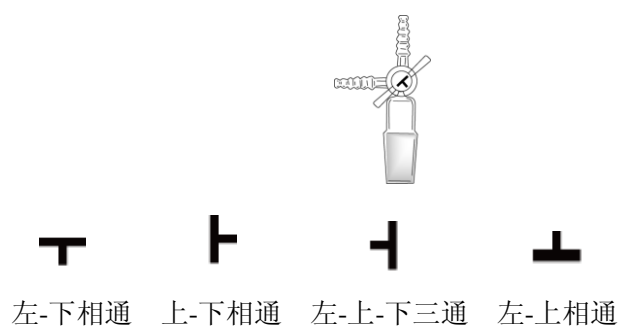
称重完成后，将装有产物的烧瓶贴好标签交给监考人员，用于 <sup>1</sup>H NMR 谱图鉴定产物是否正确和测试产物纯度。

## 五、思考题

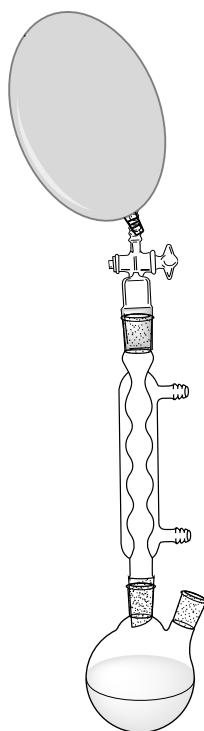
1. 请写出可能有的副产物结构式。
2. 附录 3 给出了产物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图（400 M）。根据该图回答以下问题：
  - 1) 该 <sup>1</sup>H NMR 谱图使用何种氘代溶剂？化学位移 1.594 和 0.000 分别为何种氢的信号。
  - 2) 指认化学位移 9.833 的氢。在以下化学结构式中圈出对应的氢原子。



## 附录 1. 三通阀的原理（以下图三通阀照片为参照物）



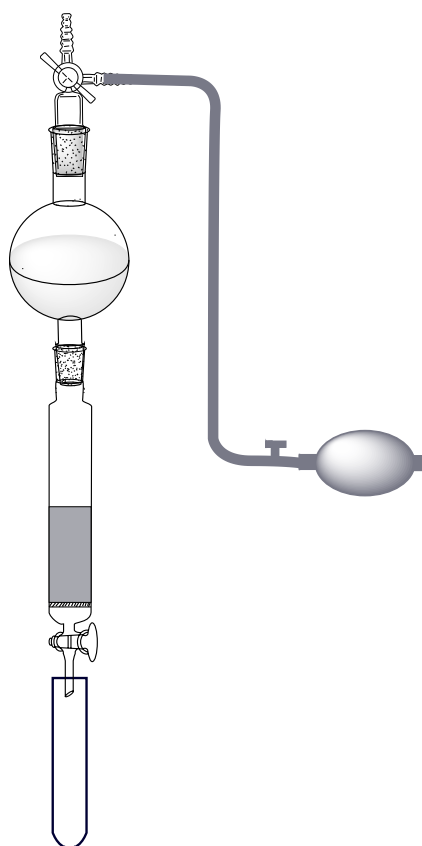
三通阀阀体有三个通口，当内部阀芯在不同位置时，出口不同。阀芯在上图不同位置时，有不同的流通方式。本实验中只采用左-下和上-下相通方式。左接口与水泵相连，上接口与氮气球相连。开始时，阀芯调为左-下相通，氮气出口被封住。开启水泵，将反应瓶内气体抽出；旋转阀芯至上-下通时，氮气球内氮气充入反应瓶内，抽气口被封住。这样通过旋转阀芯，可以达到抽换气的目的。



## 附录 2. 快速柱层析 (Flash Column Chromatography) 简介

快速柱层析是一种广泛应用的快速、有效分离有机化合物的方法。与传统柱层析相比，快速柱层析所用硅胶粒度更细（如：300~400目），用量较少，并多了一个加压体系。色谱柱顶端连有储液瓶、三通阀和加压球。储液瓶、三通阀玻璃磨口连接处要用卡子扣紧以免加压时脱开。

**注意事项：**装柱和洗脱过程中不能使硅胶干裂，以免影响分离效果。





附录 3. 产品的标准  $^1\text{H}$  NMR 图谱

