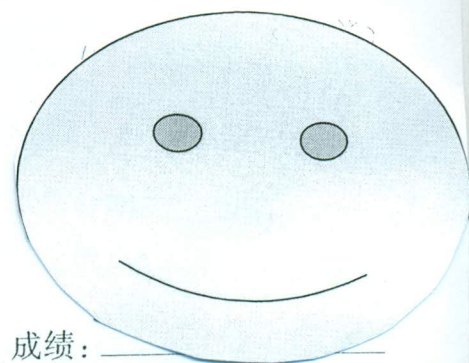


浙江大学实验报告



课程名称: 基础化学实验II 指导老师: 成绩:
 实验名称: 乙酰苯胺的合成 实验类型: 制备实验 同组学生姓名:

- 一、实验目的和要求 (必填)
- 三、主要仪器设备 (必填)
- 五、实验数据记录和处理
- 七、讨论、心得

- 二、实验内容和原理 (必填)
- 四、操作方法与实验步骤
- 六、实验结果与分析 (必填)

一、实验目的和要求

1. 了解乙酰苯胺的制备
2. 熟悉分馏装置的搭建及分馏操作
3. 熟悉b型管熔点测定

二、实验原理

1. 制备原理:



2. 分馏原理

两组分理想溶液有:

$$P_A = P_A^* \chi_A \quad ; \quad P_B = P_B^* \chi_B$$

其中 P_A, P_B 为 A, B 分压, P_A^*, P_B^* 为纯 A 与纯 B 的蒸气压, χ_A, χ_B 为 A, B 在溶液中摩尔分数在气相中:

$$\chi_A^g = \frac{P_A}{P_A + P_B} \quad ; \quad \chi_B^g = \frac{P_B}{P_A + P_B}$$

那么 B 中气相与溶液中相对浓度为:

$$\frac{\chi_B^g}{\chi_B} = \frac{P_B}{P_A + P_B} \cdot \frac{P_B^*}{P_B} = \frac{1}{\chi_B + \frac{P_A^*}{P_B^*} \chi_A}$$

故当 $\frac{P_A^*}{P_B^*} > 1$ 时, 沸点低的 B 在气相中浓度为高, 故可多次气液冷凝来分离 A, B.

影响分馏效率的因素主要有:

(1) 理论塔板数

相当于一次简单蒸馏的分离效果, 理论塔板数越高, 分离效果越好.

实验名称: 乙酰苯胺的合成

姓名:

学号:

12) 理论板层高度 (HETP)

表示一个理论塔板在分馏柱中的有效高度。

$$HETP = \frac{\text{分馏柱有效高度}}{\text{全回流时的理论塔板数}}$$

其值越小, 说明分离效率越高。

13) 回流比

单位时间内, 流回柱内的液量与馏出液量之比, 即为回流比。

回流比越高, 分馏效率高, 但所得馏出液少, 所消耗能量越多, 一般选用回流比为理论塔板数的 $1/5 \sim 1/10$ 。

14) 蒸发效率

单位时间到达分馏柱顶的液量, 其值越大, 分馏速度越快。

15) 压力降差

分馏柱两端的蒸气压力之差, 其数值越小越好。

16) 滞留液

指分馏时滞留在柱内不能被蒸出的液量, 其值越小越好。

最理想状况是柱内由下至上形成稳定的温度梯度、浓度梯度和压力梯度。

三. 主要试剂及主、副产物物理常数。

1. 反应物

物质	CAS号	$M_r / (g \cdot mol^{-1})$	$m.p / ^\circ C$	$b.p / ^\circ C$	$\rho^{25^\circ C} / (g/mL)$
<chem>Nc1ccccc1</chem>	62-53-3	93.13	-6.02	184	1.022
<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	64-84-4 64-19-7	60.05	16.2	117.9	1.045

2. 生成物

物质	CAS号	$M_r / (g \cdot mol^{-1})$	$m.p / ^\circ C$	$b.p / ^\circ C$	$\rho^{25^\circ C} / (g/mL)$
<chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem>	103-84-4	135.16	114.03	304	1.121



实验名称: 2-苯胺的合成

姓名:



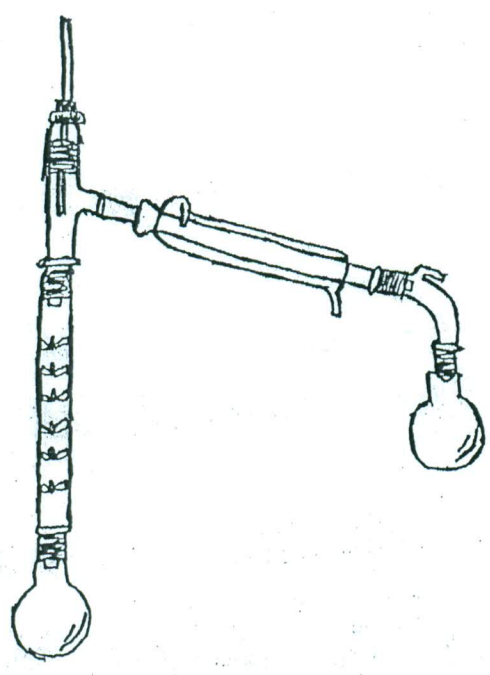
学号:



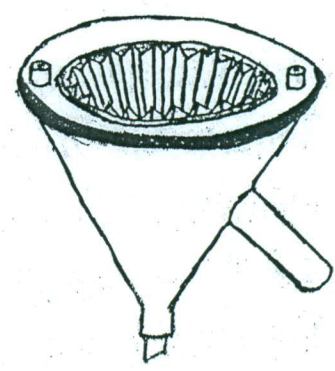
3. 副产物

苯胺氧化物是主要的副产物

四. 实验装置图.



反应装置



热过滤装置.

五. 粗产品提纯方案.

本实验中粗产品使用重结晶的方法进行纯化, 其一般过程为:

- (1) 将不纯的固体在溶剂沸点或接近沸点的温度下溶解在溶剂中, 制成接近饱和的浓溶液
- (2) 若溶液含活性炭, 可加适量活性炭煮沸脱色.
- (3) 过滤热溶液以除去其中不溶性杂质及活性炭
- (4) 过滤液冷却, 使结晶析出, 而可溶性杂质仍留在母液中.
- (5) 减压过滤, 干燥测定熔点.

其原理是固体物质在溶剂中溶解度与温度有密切关系, 温度升高溶解度增大, 而杂质在其中溶解度非常大或非常小, 前者可留于母液中而不与它物质一同析出, 后者可热过滤时除去.

本次实验采用水与水: 乙醇 = 3:1 两种溶剂进行重结晶, 具体步骤见后.

装
订
线

实验名称: 乙酰苯胺的制备

姓名

学号

六、实验步骤、现象及记录

1. 50mL 圆底烧瓶中加入 5mL 苯胺, 7.5mL 冰醋酸及少许锌粉($\sim 0.05g$)、沸石, 装上刺形分馏柱, 其上端装一温度计, 支管通过冷凝管与接收瓶相连。
2. 圆底烧瓶加热微沸约 15min, 然后提高温度, 100°C 左右支管即有液体流出, 维持 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 之间反应。
3. 温度计读数下降, 反应完成, 搅拌下趁热将反应物倒入 100mL 冰水中, 冷却后抽滤析出的固体, 冷水洗涤。
4. 粗产品分为两份, 分别用尽量少 H_2O 与 $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}=3:1$ (80°C) 溶解, 加入少量活性炭煮沸 5min, 保温漏斗过滤, 滤液经冰水浴结晶后减压抽滤, 结晶真空烘箱中去除溶剂, 称重测定熔点。

时间轴: 11:50 投入反应 $\longrightarrow$ 13:14 支管流出液体 $\longrightarrow$ 13:38 温度开始下降。

项目	$M_{\text{粗}}/g$	$M_{\text{水}}/g$	$M_{\text{水}}/g$	纯度	$M_{\text{粗}}/g$	$M_{\text{水}}/g$	纯度	产率	熔点($^{\circ}\text{C}$)
数值	6.72	3.70	2.13	57.6%	3.02	1.82	60.3%	58.0%	114.0~119.0

七、实验产率及结论

理论产量 6.82g, 实际产量 3.96g, 产率 58.0%。

八、实验讨论

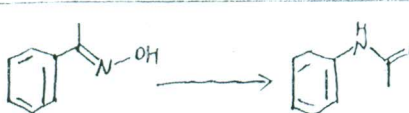
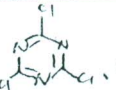
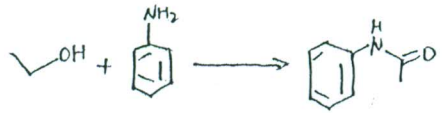
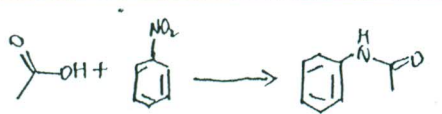
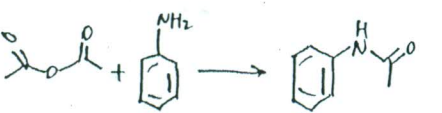
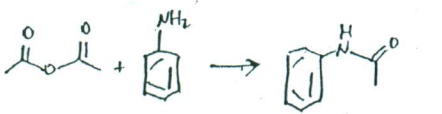
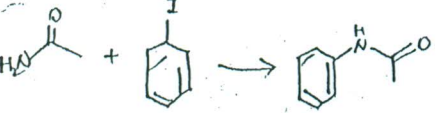
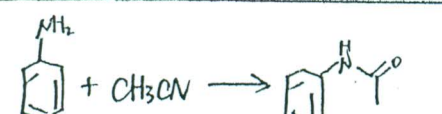
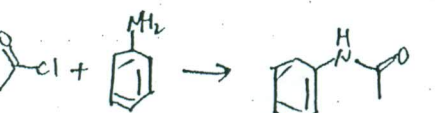
1. 制备方法

合成乙酰苯胺有较多方法, 本实验中采用的是较难控制的一种, 以下列出文献中报道的合成方法。

实验名称: 乙酰苯胺的制备

姓名:

学号:

反应式	产率	反应条件	文献来源
	99%	 ZnCl ₂ 加入 CH ₃ CN 中加热 2h Beckmann 重排	Furuya Yoshio, JACS, 127, 32 (2005) 11240-11241
	99%	O ₂ , NaOH 水溶液, 40°C 下反应 18h 绿色化学	Zhang Leilei, Green Chemistry, 15, 10 (2013) 2680-2684
	95%	CO, TiCl ₄ , Pt[(PPh ₃) ₂ Cl ₂] 于 [C ₆₀] 中 180°C, 4500 托反应 4h	Watanabe Yoshihisa, JOC, 49, 23 (1984) 4451-4455
	100%	吡啶, Al ₂ O ₃ , 93~95°C 微波反应 1h	Paul Sotye, Tetrahedron letter, 43, 23 (2002) 4261-4265
	100%	CH ₂ Cl ₂ , 20°C 惰性气氛	Stuart David R, JACS, 130, 49 (2008) 16474-16475
	99%	K ₃ PO ₄ , CuI, 精氨酸于 [C ₆₀] 中 100°C 反应 24h Goldberg 反应	Deng Wei, Tetrahedron letter, 45, 11 (2004) 2311-2315
	87%	亚硝酸叔丁酯, 溴化四丁基铵, 水, 对甲苯磺酸, 60°C 下反应 2h	Lee Young Min, Tetrahedron, 66, 37 (2010) 7418-7422
	99%	Ru(acac) ₃ , 25°C 反应 0.0833h	Varala Ravi, Green Chemistry, 8, 5, 2 (2007) 148-152

以上反列出产率最高, 引文献影响因子最高的相应例子, 其中以醋酸酐与乙酰氯反应的文献最多, 其产率也较高。

2. 重结晶中溶解度

重结晶中使用两种溶剂, 本次实验中得出的产物相差不多, 现将文献中各种情况下的溶解度情况列出讨论。

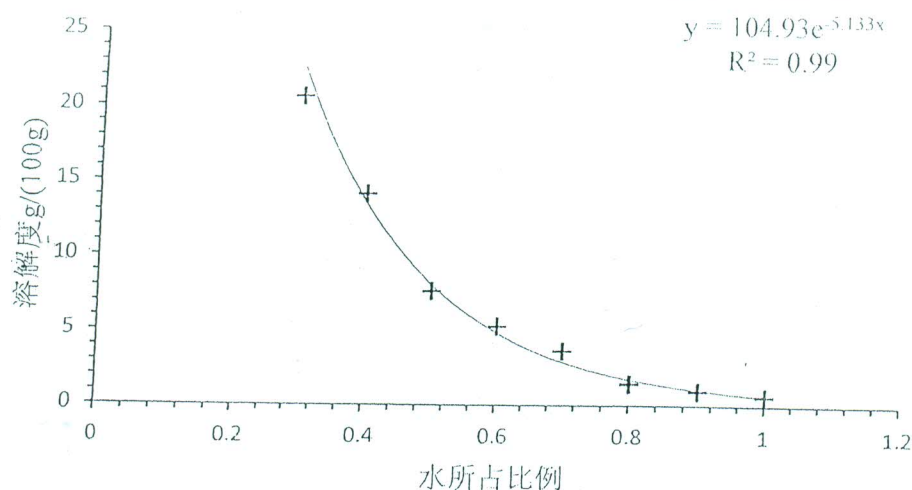
实验名称: 乙酰苯胺的制备

姓名:

学号:

(1) 25°C 下混合溶剂溶解情况

乙酰苯胺于水-乙醇混合溶剂中溶解度变化曲线



装

比例(EtOH:H ₂ O)	0:10	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3
S	0.638	0.964	1.44	3.63	5.26	7.65	14.1	20.6

订

1. Manzo; Ahumada; Luna; Journal of Pharmaceutical Sciences, 1984, vol 73, #8 P. 1074-1097

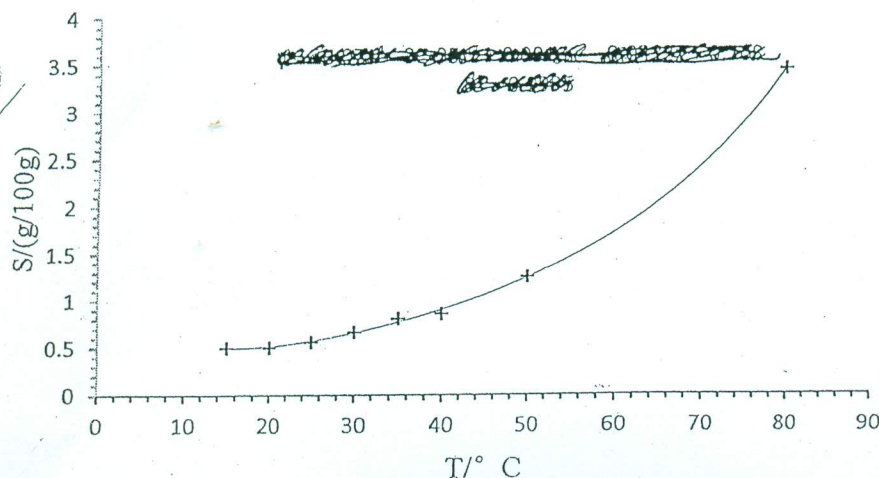
线

上述曲线中拟合公式无理论支持, 只用于该范围内不同比例溶剂溶解度的估算;

估算 25°C 时 1:3 乙醇:水溶解度 $S = 2.23g$

2. 各温度下水溶剂中乙酰苯胺溶解度.

水溶剂乙酰苯胺 S-T 变化曲线



实验名称: 乙酰苯胺的制备

姓名:

学号:

T/°C	15 ^a	20	25	30	35	40	50 ^a	80 ^b
S	0.5	0.504	0.563	0.665	0.808	0.86	1.25	3.45

未注明的数据来源: Bradfield; Williams, Journal of the Chemical Society, 1929, P.2544

a. Schoonk; de Weerd; Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1922, vol. 41, p. 20

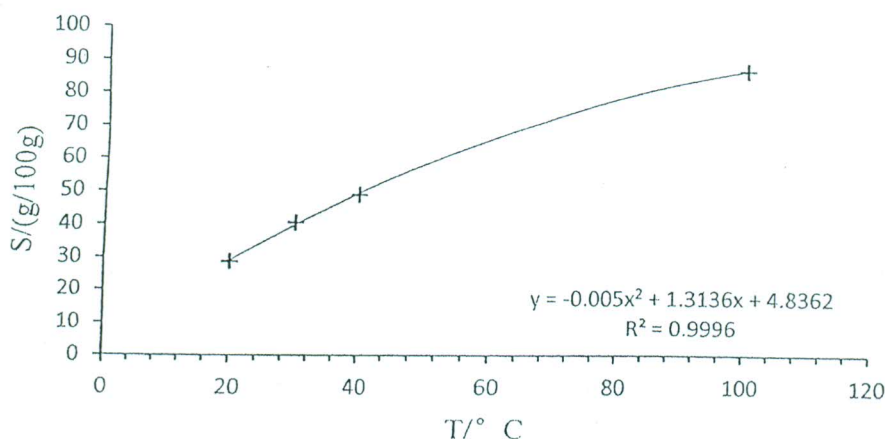
b. Paul; Chemische Berichte, 1989, vol. 32, P.1425.

拟合曲线公式 $S = 0.2732e^{0.0307x}$, $R^2 = 0.9874$, 同上文只可用于估算, 则 0°C 时水中溶解度

$$S = 0.273 \text{ g/100g}$$

3. 各温度下乙醇溶剂中乙酰苯胺溶解度.

乙醇中乙酰苯胺 S-T 变化曲线



T/°C	20 ^a	30 ^a	40 ^b	100 ^b
S	28.8	40.5	49	86.5

a. Wright, Journal of the Chemical Society, 1927, P.1336

b. Carroll; Rollefson; Mathews, Journal of American Chemical Society, 1925, vol. 47, P.179.

以上亦只为拟合曲线且数据来源少, 估算乙醇 0°C 溶解度 $S = 4.83 \text{ g/100g}$.

4. 讨论.

以上数据及估算可看出乙醇比水是最好的乙酰苯胺溶剂, 实验中使用约 100mL 水溶解乙酰苯胺重结晶收损失大约为 0.273g, 而使用 1:3 的混合溶剂时, 溶解时由于加入了乙醇使得乙酰苯胺溶解度提高很多, 只需少量溶剂即可溶解, 而在加热及煮沸过程中乙醇沸点较低蒸发使得乙酰苯胺溶解度急剧下降, 只要稍稍冷却就会出现大量结晶, 如果过滤稍慢就会残留在滤纸上较

实验名称: 乙酰苯胺的制备

姓名:

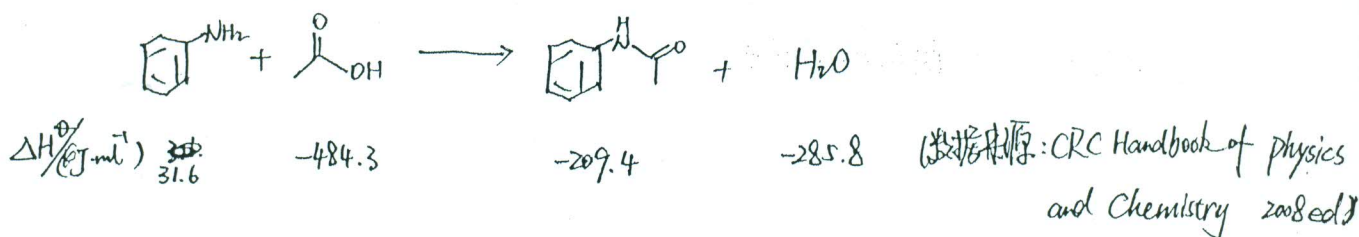


学号:



与这也是采用水-乙醇混合溶剂但其回收率与使用水的较接近的原因之一。但可以看出这是重结晶减少损失的方法之一, 重结晶要求尽量少的溶剂, 将乙醇加入可减少溶剂量, 而加热又会蒸出部分乙醇, 乙酰苯胺溶解在母液中的量会减少许多, 其中的问题就只有热过滤中维持温度与苯质量不能太多, 温度在热过滤中下降太多会致使乙酰苯胺在滤纸上析出, 苯太多会一同析出影响纯度。

3. 反应焓变:



$$\Delta H = -42.5 \text{ kJ/mol}$$

反应放热, 加热虽使平衡左移, 但加热有利于产物的析出并加快反应速度, 对于整体反应而言是有利的。

装

订

线